

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**AZOT VE OKSİJEN İÇEREN KORONANDLARIN SENTEZİ VE
KOMPLEKSLERİ-YAPILARININ SPEKTROSKOPİK (¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR, MS,
IR) VE KRİSTALLOGRAFİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

Elif Ece İLTER

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANKARA
2006**

Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Zeynel KILIÇ danışmanlığında, Elif Ece İLTER tarafından hazırlanan bu çalışma 25 / 04 / 2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Birgül ERK *İmza* :

Üye : Prof. Dr. Zeynel KILIÇ *İmza* :

Üye : Prof. Dr. Birgül KARAN *İmza* :

Üye : Prof. Dr. Hamza YILMAZ *İmza* :

Üye : Prof. Dr. Ali Osman SOLAK *İmza* :

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Ülkü Mehmetoğlu
Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

AZOT VE OKSİJEN İÇEREN KORONANDLARIN SENTEZİ VE KOMPLEKSLERİ YAPILARININ SPEKTROSKOPİK (¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR, MS, IR) VE KRİSTALLOGRAFİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Elif Ece İLTER

Ankara Üniversitesi
Fen bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Zeynel KILIÇ

Bu çalışmada, öncelikle alifatik oligo(etilen)dihalojenür bileşikleri DMF ve/veya EtOH ortamında salisilaldehitte etkileştirilerek dibenzo-dialdehit bileşikleri (**1-3**) elde edildi. Bu bileşiklerin, çeşitli oligo(etilen)diamin bileşikleriyle alkol ortamında kondenzasyon reaksiyonu sonucu dibenzo-diaza diimin bileşikleri (**4-8**) sentezlendi. Diimin bileşiklerinden çıkılarak metil alkol ortamında sodyum borhidrür ile indirgeme yoluyla diamin bileşikleri (koronandlar) (**9-16**) elde edildi. Diimin bileşiği (**4**)' ün kadmiyum nitrat ile etkileştirilmesinden bileşik (**18**), diamin bileşiklerinden bazılarının nikel asetat, kobalt klorür ve palladyum asetat ile etkileştirilmesinden ise mononükleer koordinasyon bileşikleri (**19-23**) elde edildi. Bileşik (**12**)' nin nikel nitrat ile reaksiyonundan anyon taşıyıcı koronand bileşiği (**17**), bileşikler (**4**) ve (**7**)' nin dimetil fosfite reaksiyonlarından ise mezo ve rasem formlarının birarada olduğu diastereomerik katılma bileşikleri (**24**) ve (**25**) elde edildi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları element analizi, FTIR, ¹H-, ¹³C-, ³¹P-, COSY, HETCOR-NMR ve MS verilerinden faydalanılarak aydınlatıldı. Bileşikler (**7,10,13,14,17** ve **21**)'in kristal yapıları, X-ışınları kırınımı yöntemi ile belirlendi.

2006, 355 sayfa

Anahtar Kelimeler : Dibenzo-diaza diimin bileşikleri, koronandlar, koronandların geçiş metal kompleksleri, fosfor içeren koronandlar

ABSTRACT

Ph.D.Thesis

THE SYNTHESIS AND COMPLEXES OF CORONANDS CONTAINING NITROGEN AND OXYGEN-THE INVESTIGATION OF THEIR STRUCTURES BY SPECTROSCOPIC (^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR, MS AND IR) AND CRYSTALLOGRAPHIC METHODS

Elif Ece ILTER

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Zeynel KILIÇ

In this work, dibenzo-dialdehyde compounds (**1-3**) were prepared via the reaction of salicylaldehyde with oligo(ethylene)dihalogens in DMF and/or EtOH. The condensation reaction of dialdehydes with oligo(ethylene)diamines in alcohol led to the formation of dibenzo-diaza diimines (**4-8**). Subsequently, these diimines were reduced in MeOH by sodium borohydride to afford the corresponding diamines (**9-16**). The diimine (**4**) and as well as some of the diamines were reacted with cadmium nitrate, nickel acetate, cobalt chloride and palladium acetate to give the complexes (**18**) and (**19-23**), respectively. The anion selective reagent (**17**) was obtained by the reaction of compound (**12**) with nickel nitrate. Besides, the phosphorus containing and diastereomeric compounds (**24**) and (**25**) which were found to be a mixture of meso and rasem forms, were obtained from the reaction of dimethyl phosphite with compounds (**4**) and (**7**). The structures of the compounds have been elucidated on the basis of elemental analysis, FTIR, ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -, HETCOR-, COSY-NMR and MS data. In addition, the solid state structures of (**7**, **10**, **13**, **14**, **17** and **21**) have been investigated by X-ray diffraction techniques.

2005, 355 pages

Key Words: Dibenzo-diaza diimines, coronands, the transition metal complexes of coronands, phosphorus containing coronands

TEŞEKKÜR

Öncelikle Anorganik Kimya Anabilim Dalı bünyesinde akademik kariyer yapma konusunda beni yönlendiren, hem benim hem de bölümümüzdeki herkes için kılavuz olmuş değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Necla GÜNDÜZ ve Sayın Prof. Dr. Turgut GÜNDÜZ'e şükranlarımı ve saygılarımı sunuyorum.

Hem yüksek lisans hem de doktora tezimde danışmanım olan, çalışacağım konuları belirleyen ve yön veren, bana özgür bir araştırma olanağı sağlayarak çalışmanın her aşamasında hem bilimsel hem de manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen kıymetli hocam, Sayın Prof. Dr. Zeynel KILIÇ'a teşekkürlerimi ve saygılarımı sunuyorum.

Doktora tez çalışmaları boyunca vakitlerini ayırarak değerli önerileri ile bana yön veren Tez İzleme Komitesi üyeleri Sayın Prof. Dr. Hamza YILMAZ'a ve Sayın Prof. Dr. Birgül ERK'e, Anorganik Kimya Anabilim Dalı'ndaki çok değerli hocalarıma ve değerli çalışma arkadaşlarıma çok teşekkür ediyorum.

Sentezlenen bileşiklerin spektrumlarının kaydedilmesinde emeği geçen tüm TÜBİTAK-ATAT Temel Bilimler Araştırma Grubu Görevlilerine ve sentezlenen bileşiklerin yapılarının X-ışınları kristallografisi ile tayin edilmesini sağlayan, Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Tuncer HÖKELEK'e şükranlarımı sunuyorum.

Çalışmalarım süresince bana gösterdikleri engin anlayış ile önce manevi sonra maddi desteklerinden dolayı hem kendi aileme hem de eşimin ailesine ve sevgili eşim Uğur İLTER'e teşekkürlerimi sunuyorum.

Elif Ece İLTER

Ankara, Nisan 2006

Kızım' a...

“Eline diken batmadan gül toplayamazsın!”
Benjamin Franklin

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	15
2.1. Makrohalkalı Taç (Crown) Eterlerin Tanımı	15
2.1.1. İç-dış bisiklik aminler ve kriptandlar	16
2.1.2. Lariat eterler	18
2.2. Taç Eter Yapılarındaki Çeşitlilikler	19
2.2.1. Kaliksarenler ve kalikscrownlar.....	24
2.2.2. Kalikstüpler	25
2.3. Fosfor İçeren Taç Eterler.....	26
2.3.1. Dialkil Fosfonatlar.....	26
2.3.2. Heteromakrohalkalı Bileşiklerde Katyon Bağlama Özellikleri.....	28
2.3.2.1. Lariat Eterler, Kompleksleşme ve Bağlanma dinamikleri	33
2.3.3. Koronandlarla İlgili Kompleksleşme Çalışmaları.....	35
2.3.4. Ni(II) Kompleksleri	36
2.3.4.1. Ni(II) komplekslerinin termodinamik kararlılığı.....	38
2.3.4.2. Co(II), Cu(II) ve Zn(II) kompleksleri ile Ni(II) komplekslerinin karşılaştırılması	39
2.3.4.3. Pd(II) kompleksleri	41
2.3.5. Koronandlarda Gözlenen Halka İçi Hidrojen Bağları	46
2.3.6. Polar Molekül ve Katyonların Taç Eterlerle Kompleksleşmesi	48
2.3.7. Diamonyum ve Dış-Küre Kompleksleri.....	51
2.3.8. Amonyum katyonlarının kiral seçiciliği	52
2.3.9. Moleküler kompleksler	54
2.3.10. Anyon bağlanması	59
2.4. Moleküler Açma-Kapama Reseptörleri	60
2.4.1. Azobenzenler ve fotokimyasal açma-kapama	60
2.4.2. Redoks ve elektrokimyasal açma-kapama	62
2.4.3. Ferrosen	64
2.5. İyon Seçici Taç Eterler	65
2.5.1. Heteromakrohalkalı bileşiklerin kütle spektrumları	70
2.5.2. Moleküler tuzaklar	71
2.6. Biyolojik Model Sistemler	73
2.6.1. Katyon- π etkileşimi reseptörleri	73
2.6.2. Taç eterlerin membran oluşumunda amfifil olarak rolü	76
2.6.3. İyon kanalı model sistemleri	77
2.6.4. Taç eterlerin biyolojik aktiviteleri	78
2.7. Taç Eter Polimerleri.....	81
2.7.1. Taç eterlerin kromatografide kullanımı	82
2.7.2. Genel olarak polieter bileşiklerinin adlandırılmaları	84
2.7.3. Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin adlandırılması.....	86

2.7.4	Makrohalkalı polieter bileşiklerinin sentezlenmesi.....	90
3	MATERYAL VE YÖNTEM	97
3.1	Materyal.....	97
3.1.1	Kullanılan Cihazlar	97
3.1.1.1	Erime noktası cihazı	97
3.1.1.2	Infrared spektrometresi	97
3.1.1.3	Element analizi cihazı.....	97
3.1.1.4	NMR spektrometresi	98
3.1.1.5	Kütle spektrometresi	98
3.1.1.6	X-Işınları difraktometresi	98
3.1.1.7	Gouy terazisi.....	98
3.1.2	Kullanılan kimyasal maddeler	99
3.2	Yöntem.....	101
3.2.1	Çıkış Maddelerinin Sentez Yöntemi	101
3.2.1.1	Dibenzo-dialdehit podand bileşiklerinin sentez yöntemi	101
3.2.2	Dibenzo-diaza diimin bileşiklerinin sentez yöntemi	102
3.2.3	Dibenzo-diaza diamin bileşiklerinin sentez yöntemi	105
3.2.4	Dibenzo-diaza diamin nitrat tuzunun sentez yöntemi.....	109
3.2.5	Koronandların metal komplekslerinin sentez yöntemleri	111
3.2.6	Fosfor İçeren Koronand Bileşiklerinin Sentez Yöntemi	114
4	DENEYSEL BÖLÜM	116
4.1	Çıkış Maddelerinin Sentezi	116
4.1.1	1,5-Bis(2'-formilfenil)-1,5-dioksapentan (1)	116
4.1.2	1,6-Bis(2'-formilfenil)-1,6-dioksaheksan (2).....	116
4.1.3	1,10-Bis(2'-formilfenil)-1,4,7,10-tetraoksaheksan (3)	117
4.2	Dibenzo Diaza Diimin Bileşiklerinin Sentezi.....	119
4.2.1	2,6-Dioksa-14,17-diazatrisiklo-[17.4.0.0 7,12]-trikosa-7, 9, 11 ,13, 17, 19, 21, 23(1)-oktaen (4)	119
4.2.2	2,6-Dioksa-14,18-diazatrisiklo-[18.4.0.0 7,12]-tetrakosa-7, 9, 11, 13, 18, 20, 22, 24(1)-oktaen (5)	120
4.2.3	2,6-Dioksa-14,19-diazatrisiklo-[19.4.0.0 7,12]-pentakosa-7, 9, 11, 13, 19, 21, 23,25(1)-oktaen (6)	121
4.2.4	2,7-Dioksa-15,19-diazatrisiklo-[19.4.0.0 8,13]-pentakosa-8, 10, 12, 14, 19, 21, 23,25(1)-oktaen (7).....	122
4.2.5	2,7-Dioksa-15,20-diazatrisiklo-[20.4.0.0 8,13]-heksakosa-8, 10, 12, 14, 20, 22, 24,26(1)-oktaen (8).....	122
4.3	Koronandların (Dibenzo-Diaza Diamin Bileşiklerinin) Sentezi	123
4.4	Dibenzo-Diaza Taç Eter Nitrat Tuzunun Sentezi.....	127
4.5	Komplekslerin Sentezi.....	127
4.6	Fosfor İçeren Koronand Bileşiklerinin Sentezi	131
5	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	133
5.1	Sentezlenen Bileşiklerin Element Analizi Sonuçları	133
5.2	Spektral Analiz Yorumları.....	135
5.2.1	FTIR Spektrumları ile İlgili Yorumlar	135
5.2.1.1	Dibenzo-dialdehit podand bileşikleri.....	135
5.3.1.1.	Dibenzo-diaza diimin bileşikleri	140
5.3.1.2.	Dibenzo-diaza diamin bileşikleri (koronandlar)	148
5.3.1.3.	Dibenzo-diaza diamin dinitrat tuzu	160

5.3.1.4.	Koronandların metal kompleksleri	162
5.3.1.5.	Fosfor İçeren Koronand Bileşikleri	174
5.3.2.	¹ H-NMR Spektrumları ile İlgili Yorumlar	178
5.3.2.1.	Dibenzo-diaza diimin bileşikleri	178
5.3.2.2.	Dibenzo-diaza diamin (koronand) bileşikleri	193
5.3.2.3.	Dibenzo-diaza diamin nitrat tuzu	205
5.3.2.4.	Koronandların metal kompleksleri	207
5.3.2.5.	Fosfor içeren koronand bileşikleri.....	217
5.3.3.	¹³ C-NMR Spektrumları ile İlgili Yorumlar	235
5.3.3.1.	Dibenzo-diaza diimin ve dibenzo-diaza diamin (koronand) bileşikleri.....	235
5.3.3.2.	Nitrat tuzu ve fosfor içeren koronand bileşikleri	251
5.3.4.	Kütle Spektrumları ile İlgili Yorumlar	271
5.3.4.1.	Dibenzo-diaza diimin, dibenzo-diaza diamin (koronand) ve fosfor içeren koronand bileşikleri.....	271
5.3.4.2.	Koronandların metal kompleksleri	283
5.3.4.3.	Metal Komplekslerinin TGA Verileri ile İlgili Yorumlar.....	292
5.3.5.	Metal Komplekslerinin Magnetik Süseptibilite Verileri ile İlgili Yorumlar	301
5.3.6.	Bileşiklerin X-Işınları Kristallografik Verileri ile İlgili Yorumlar.....	305
5.3.6.1.	Bileşik (7)' nin kristallografik yapısı	305
5.3.6.2.	Bileşik (10)' un kristallografik yapısı	308
5.3.6.3.	Bileşik (13)' ün kristallografik yapısı	310
5.3.6.4.	Bileşik (14)' ün kristallografik yapısı	313
5.3.6.5.	Bileşik (17)' nin kristallografik yapısı	315
5.3.6.6.	Bileşik (21)' in kristallografik yapısı.....	318
6	SONUÇLAR.....	321
	KAYNAKLAR.....	322
	ÖZGEÇMİŞ.....	336

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A) Genel ve Fiziksel Simgeler

Å	Angström
ES	Elektronsprey metodu (kütle spektrumu için)
e.n.	Erime Noktası
Hz	Hertz
M ⁺	Moleküler İyon
mL	Mililitre
mmol	Milimol
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
t	Tek pik
i	İkili pik
pç	Pik çokluğu
b	Beşli pik
ii	İkilinin ikilisi pik
ü	Üçlü pik
⁰ C	Santigrad
(⁰)	Derece
COSY (¹ H- ¹ H)	Korrelasyon spektroskopisi
HETCOR (¹³ C- ¹ H)	Heteronükleer korrelasyon spektroskopisi

B) Kimyasal Kısaltmalar

DMF	Dimetilformamit
THF	Tetrahidrofuran
BuOH	Bütanol
MeOH	Metanol
Ph	Fenil
ⁿ J	n bağ öteden eşleşme sabiti

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Polieter bileşiklerine ait genel bir sınıflandırma.....	1
Şekil 2.1 Dioksan'dan 21-crown-7'ye kadar etilenoksidin halkalı oligomerleri.....	15
Şekil 2.2 Pedersen'in elde ettiği kompleksleşmeye yatkın ligand (üstte) Dibenzo-18-crown-6 ve 21C7'nin potasyum kompleksi (altta).....	16
Şekil 2.3 İç-dış bisiklik aminler: dış-dış (üstte) ve iç-iç (altta) konfigürasyonları.....	17
Şekil 2.4 [1. 1. 1]- ve [2. 2. 2] kriptandların şekilleri (üstte). Farklı yan gruplar içeren [2. 2. 2] kriptandlar (altta).....	18
Şekil 2.5 Lariat eterlerin bükülmüş (üstte) ve açılmış (altta) konformasyonları.....	19
Şekil 2.6 Heterohalkalı bileşikler grubundaki çeşitliliği gösteren yapılar.....	20
Şekil 2.7 Dibenzo-18-crown-6 izomerlerinin moleküler modelleri.....	22
Şekil 2.8 Bir spiro merkez içeren taç eter.....	24
Şekil 2.9 (A) Kalikstüp yapısı (B) Kalikscrown yapısı.....	25
Şekil 2.10 (a) Kompleksleşmemiş 18-crown-6'nın paralelkenar şeklindeki yapısı (b ve c) Katyon bağlandığında 18-crown-6'da konformasyon değişimi (d) 18C6'nın KMoO ₄ kompleksinin yapısı.....	31
Şekil 2.11 [2. 2. 2]'nin potasyum kompleksinin yapısı (Burns <i>et al.</i> 1981).....	32
Şekil 2.12 Valinomisin bileşiğinin yapısı.....	33
Şekil 2.13 Lariat eter (a) ve kriptandların (b) potasyum komplekslerinin oluşumu.....	34
Şekil 2.14 Taç eterlerde amonyum iyonu ile kompleksleşme.....	35
Şekil 2.15 N ₂ O ₂ türü makrohalkalar.....	35
Şekil 2.16 14-17 üyeli çeşitli koronand bileşikleri.....	36
Şekil 2.17 makrosiklik (3*) ve (3) ligandlarının nikel bromür kompleksleri.....	37
Şekil 2.18 Zn (II) kompleksinin X-ışınları yapısı.....	40
Şekil 2.19 15 üyeli makrohalkanın Cu kompleksinin X-ışınları yapısı.....	41
Şekil 3.1 Dibenzo-dialdehit bileşiklerinin sentez yöntemi.....	101
Şekil 3.2 Dibenzo-diaza diimin bileşiklerinin oluşum mekanizması.....	102
Şekil 3.3 Bileşik (4)'ün sentez yöntemi.....	103
Şekil 3.4 Bileşik (5)'in sentez yöntemi.....	103
Şekil 3.5 Bileşik (6)'nin sentez yöntemi.....	104
Şekil 3.6 Bileşik (7)'nin sentez yöntemi.....	104
Şekil 3.7 Bileşik (8)'in sentez yöntemi.....	104
Şekil 3.8 Bileşik (9)'un sentez yöntemi.....	105
Şekil 3.9 Bileşik (10)'un sentez yöntemi.....	106
Şekil 3.10 Bileşik (11)'in sentez yöntemi.....	106
Şekil 3.11 Bileşik (12)'nin sentez yöntemi.....	107
Şekil 3.12 Bileşik (13)'ün sentez yöntemi.....	107
Şekil 3.13 Bileşik (14)'ün sentez yöntemi.....	107
Şekil 3.14 Bileşik (15)'in sentez yöntemi.....	108
Şekil 3.15 Bileşik (16)'nin sentez yöntemi.....	108
Şekil 3.16 Bileşik (17)'nin sentez yöntemi.....	109
Şekil 3.17 Nitrat tuzunun oluşum mekanizması.....	110
Şekil 3.18 Bileşik (18)'in sentez yöntemi.....	111
Şekil 3.19 Bileşik (19)'un sentez yöntemi.....	112
Şekil 3.20 Bileşik (20)'nin sentez yöntemi.....	112
Şekil 3.21 Bileşik (21)'in sentez yöntemi.....	113
Şekil 3.22 Bileşik (22)'nin sentez yöntemi.....	113
Şekil 3.23 Bileşik (23)'ün sentez yöntemi.....	114

Şekil 3.24 Diimin bileşiğiyle dialkil fosfonat arasındaki reaksiyonun mekanizması	114
Şekil 3.25 Bileşik (24)' ün sentez yöntemi	115
Şekil 4.1 Dialdehit bileşiğinin oluşum reaksiyonu	116
Şekil 4.2 Dialdehit bileşiği eldesinde uygulanan yöntem	117
Şekil 4.3 Dialdehit bileşiği eldesinde literatür yöntemi (1)	118
Şekil 4.4 Dialdehit bileşiği eldesinde literatür yöntemi (2)	118
Şekil 4.5 Dialdehit bileşiği eldesinde birleştirilmiş yöntem	118
Şekil 4.6 Bileşik (4)' e ait sentez yöntemi	119
Şekil 4.7 Bileşik (5)' e ait sentez yöntemi	120
Şekil 4.8 Bileşik (6)' ya ait sentez yöntemi	121
Şekil 4.9 Bileşik (8)' e ait sentez yöntemi	122
Şekil 4.10 Diamin bileşiklerine ait sentez yöntemi	123
Şekil 4.11 Değişen alkil gruplarına göre diamin bileşiklerinin numaralandırılması	124
Şekil 4.12 Bileşikler (14-16)' ya ait sentez yöntemi	126
Şekil 4.13 Bileşik (17)' ye ait sentez yöntemi	127
Şekil 4.14 Bileşik (18)' e ait sentez yöntemi	128
Şekil 4.15 Bileşik (19)' a ait sentez yöntemi	128
Şekil 4.16 Bileşik (20)' ye ait sentez yöntemi	129
Şekil 4.17 Bileşik (21)' e ait sentez yöntemi	129
Şekil 4.18 Bileşik (22)' ye ait sentez yöntemi	130
Şekil 4.19 Bileşik (23)' e ait sentez yöntemi	130
Şekil 4.20 Bileşik (24)' e ait sentez yöntemi	131
Şekil 5.1 Bileşik (1)' in FTIR spektrumu	137
Şekil 5.2 Bileşik (2)' nin FTIR spektrumu	138
Şekil 5.3 Bileşik (3)' ün FTIR spektrumu	139
Şekil 5.4 Bileşik (4)' ün FTIR spektrumu	141
Şekil 5.5 Bileşik (5)' in FTIR spektrumu	142
Şekil 5.6 Bileşik (6)' nin FTIR spektrumu	145
Şekil 5.7 Bileşik (7)' nin FTIR spektrumu	146
Şekil 5.8 Bileşik (8)' in FTIR spektrumu	147
Şekil 5.9 Bileşik (9)' un FTIR spektrumu	150
Şekil 5.10 Bileşik (10)' un FTIR spektrumu	151
Şekil 5.11 Bileşik (11)' in FTIR spektrumu	152
Şekil 5.12 Bileşik (12)' nin FTIR spektrumu	153
Şekil 5.13 Bileşik (13)' ün FTIR spektrumu	156
Şekil 5.14 Bileşik (14)' ün FTIR spektrumu	157
Şekil 5.15 Bileşik (15)' in FTIR spektrumu	158
Şekil 5.16 Bileşik (16)' nin FTIR spektrumu	159
Şekil 5.17 Bileşik (17)' nin FTIR spektrumu	161
Şekil 5.18 Bileşik (18)' in FTIR spektrumu	165
Şekil 5.19 Bileşik (19)' un FTIR spektrumu	166
Şekil 5.20 Bileşik (20)' nin FTIR spektrumu	167
Şekil 5.21 Bileşik (21)' in FTIR spektrumu	171
Şekil 5.22 Bileşik (22)' nin FTIR spektrumu	172
Şekil 5.23 Bileşik (23)' ün FTIR spektrumu	173
Şekil 5.24 Bileşik (24)' ün FTIR spektrumu	176
Şekil 5.25 Bileşik (25)' in FTIR spektrumu	177
Şekil 5.26 Bileşik (4)' ün ¹ H-NMR spektrumu	181
Şekil 5.27 Bileşik (5)' in ¹ H-NMR spektrumu	182
Şekil 5.28 Bileşik (6)' nin ¹ H-NMR spektrumu	183

Şekil 5.29 Bileşik (7)' nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	184
Şekil 5.30 Bileşik (8)' in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	185
Şekil 5.31 Bileşik (7)' nin HETCOR spektrumu (ana spektrum)	187
Şekil 5.32 Bileşik (7)' nin HETCOR spektrumu (alifatik bölge)	188
Şekil 5.33 Bileşik (7)' nin HETCOR spektrumu (aromatik bölge)	189
Şekil 5.34 Bileşik (7)' nin COSY spektrumu (ana spektrum)	190
Şekil 5.35 Bileşik (7)' nin COSY spektrumu (alifatik bölge)	191
Şekil 5.36 Bileşik (7)' nin COSY spektrumu (aromatik bölge)	192
Şekil 5.37 Bileşik (9)' un $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	197
Şekil 5.38 Bileşik (10)' un $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	198
Şekil 5.39 Bileşik (11)' in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	199
Şekil 5.40 Bileşik (12)' nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	200
Şekil 5.41 Bileşik (13)' ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	201
Şekil 5.42 Bileşik (14)' ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	202
Şekil 5.43 Bileşik (15)' in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	203
Şekil 5.44 Bileşik (16)' nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	204
Şekil 5.45 Bileşik (17)' nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	206
Şekil 5.46 Bileşik (18)' in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	211
Şekil 5.47 Bileşik (19)' un $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	212
Şekil 5.48 Bileşik (20)' nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	213
Şekil 5.49 Bileşik (21)' in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	214
Şekil 5.50 Bileşik (22)' nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	215
Şekil 5.51 Bileşik (23)' ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	216
Şekil 5.52 Bileşik (24)' ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (ana spektrum)	220
Şekil 5.53 Bileşik (24)' ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (1,2-2,9 ppm aralığı)	221
Şekil 5.54 Bileşik (24)' ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (1,5-2,2 ppm aralığı)	222
Şekil 5.55 Bileşik (24)' ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (2,35-2,65 ppm aralığı)	223
Şekil 5.56 Bileşik (24)' ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (3,20-4,90 ppm aralığı)	224
Şekil 5.57 Bileşik (24)' ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (3,40-4,20 ppm aralığı)	225
Şekil 5.58 Bileşik (24)' ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (3,70-4,65 ppm aralığı)	226
Şekil 5.59 Bileşik (24)' ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (6,80-7,60 ppm aralığı)	227
Şekil 5.60 Bileşik (24)' ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (6,90-7,50 ppm aralığı)	228
Şekil 5.61 Bileşik (25)' in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	229
Şekil 5.62 Bileşik (25)' in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (açılmış hali)	230
Şekil 5.63 Bileşik (25)' in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (aromatik bölge)	231
Şekil 5.64 Bileşik (24)' ün $^{31}\text{P-NMR}$ spektrumu	233
Şekil 5.65 Bileşik (25)' in $^{31}\text{P-NMR}$ spektrumu	234
Şekil 5.66 Bileşik (4)' ün $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	238
Şekil 5.67 Bileşik (5)' in $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	239
Şekil 5.68 Bileşik (6)' nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	240
Şekil 5.69 Bileşik (7)' nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	241
Şekil 5.70 Bileşik (8)' in $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	242
Şekil 5.71 Bileşik (9)' un $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	243
Şekil 5.72 Bileşik (10)' un $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	244
Şekil 5.73 Bileşik (11)' in $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	245
Şekil 5.74 Bileşik (12)' nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	246
Şekil 5.75 Bileşik (13)' ün $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	247
Şekil 5.76 Bileşik (14)' ün $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	248
Şekil 5.77 Bileşik (15)' in $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	249
Şekil 5.78 Bileşik (16)' nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	250

Şekil 5.79 Bileşik (17)' nin ¹³ C-NMR spektrumu	253
Şekil 5.80 Bileşik (24)' ün ¹³ C-NMR spektrumu (ana spektrum)	256
Şekil 5.81 Bileşik (24)' ün ¹³ C-NMR spektrumu (25-70 ppm aralığı)	257
Şekil 5.82 Bileşik (24)' ün ¹³ C-NMR spektrumu (25,8-67,6 ppm aralığı)	258
Şekil 5.83 Bileşik (24)' ün ¹³ C-NMR spektrumu (48-55 ppm aralığı)	259
Şekil 5.84 Bileşik (25)' in ¹³ C-NMR spektrumu	260
Şekil 5.85 Bileşik (18)' in ¹³ C-NMR spektrumu	265
Şekil 5.86 Bileşik (19)' un ¹³ C-NMR spektrumu	266
Şekil 5.87 Bileşik (20)' nin ¹³ C-NMR spektrumu	267
Şekil 5.88 Bileşik (21)' in ¹³ C-NMR spektrumu	268
Şekil 5.89 Bileşik (22)' nin ¹³ C-NMR spektrumu	269
Şekil 5.90 Bileşik (23)' ün ¹³ C-NMR spektrumu	270
Şekil 5.91 Bileşik (4)' ün kütle spektrumu	274
Şekil 5.92 Bileşik (7)' nin kütle spektrumu	275
Şekil 5.93 Bileşik (9)' un kütle spektrumu	276
Şekil 5.94 Bileşik (10)' un kütle spektrumu	277
Şekil 5.95 Bileşik (12)' nin kütle spektrumu	278
Şekil 5.96 Bileşik (13)' ün kütle spektrumu	279
Şekil 5.97 Bileşik (14)' ün kütle spektrumu	280
Şekil 5.98 Bileşik (17)' nin kütle spektrumu	281
Şekil 5.99 Bileşik (25)' in kütle spektrumu	282
Şekil 5.100 Bileşik (18)' in kütle spektrumu	286
Şekil 5.101 Bileşik (19)' un kütle spektrumu	287
Şekil 5.102 Bileşik (20)' nin kütle spektrumu	288
Şekil 5.103 Bileşik (21)' in kütle spektrumu	289
Şekil 5.104 Bileşik (22)' nin kütle spektrumu	290
Şekil 5.105 Bileşik (23)' ün kütle spektrumu	291
Şekil 5.106 Bileşik (18)' in TGA-DSC spektrumu	295
Şekil 5.107 Bileşik (19)' un TGA-DSC spektrumu	296
Şekil 5.108 Bileşik (20)' nin TGA-DSC spektrumu	297
Şekil 5.109 Bileşik (21)' in TGA-DSC spektrumu	298
Şekil 5.110 Bileşik (22)' nin TGA-DSC spektrumu	299
Şekil 5.111 Bileşik (23)' ün TGA-DSC spektrumu	300
Şekil 5.112 Bileşik (7)' nin X-ışınları yapısı	307
Şekil 5.113 Bileşik (10)' un X-ışınları yapısı	308
Şekil 5.114 Bileşik (13)' ün X-ışınları yapısı	310
Şekil 5.115 Bileşik (13)' ün katı hal paketlenme diyagramı	311
Şekil 5.116 Bileşik (14)' ün X-ışınları yapısı	313
Şekil 5.117 Bileşik (14)' ün paketlenme diyagramı	314
Şekil 5.118 Bileşik (17)' nin X-ışınları yapısı	315
Şekil 5.119 Bileşik (21)' in X-ışınları yapısı	318

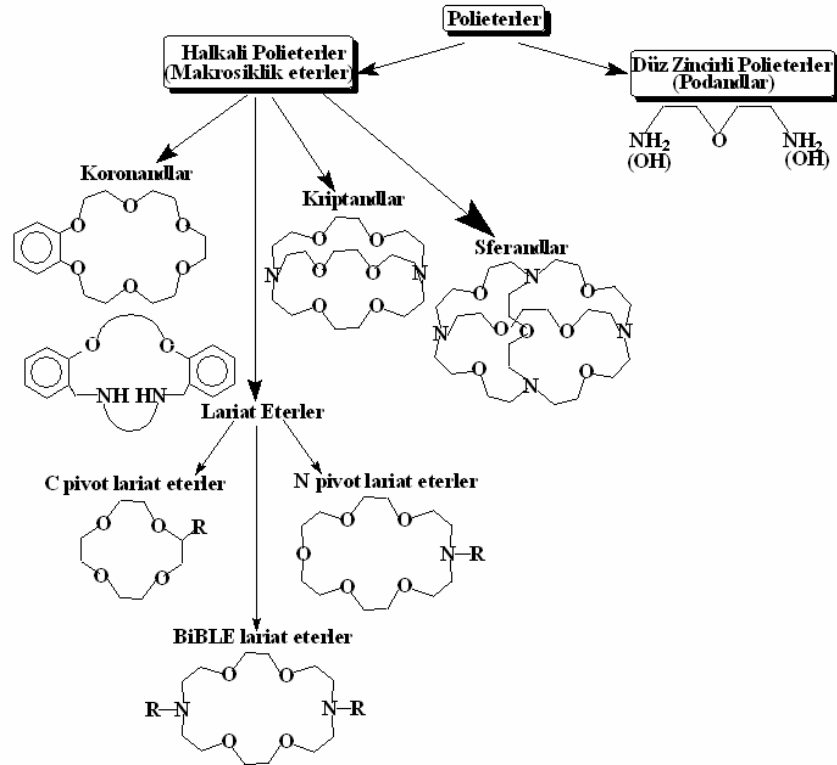
ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Tez kapsamında sentezlenen dibenzo-diaza taç eter ligandlarının genel bir sınıflandırması.....	7
Çizelge 1.2 Tez kapsamında sentezlenen ligandların ve metal komplekslerinin açık yapıları ve adlandırılmaları.....	9
Çizelge 2.1 Seçilmiş makrohalkalar için kararlılık verileri	39
Çizelge 2.2 Hidrojen bağlarının sınıflandırılması ve bazı özellikleri.....	47
Çizelge 2.3 Polieter bileşiklerinin adlandırılmalarına dair örnekler.....	85
Çizelge 2.4 Çeşitli çözücüler için hesaplanan veriler	93
Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler	99
Çizelge 3.2 Kullanılan çözücüler.....	100
Çizelge 5.1 Sentezlenen bileşiklerin element analizi sonuçları	133
Çizelge 5.2 Bileşikler (1-3)'ün karakteristik FTIR spektrum verileri (KBr disk, ν cm ⁻¹).....	135
Çizelge 5.3 Bileşik (4) ve (5)'in karakteristik FTIR spektrum verileri (KBr disk, ν cm ⁻¹).....	140
Çizelge 5.4 Bileşikler (6), (7) ve (8)' in karakteristik FTIR spektrum verileri (KBr disk, ν cm ⁻¹).....	144
Çizelge 5.5 Bileşikler (9), (10), (11) ve (12)' nin karakteristik FTIR spektrum verileri (KBr disk, ν cm ⁻¹).....	149
Çizelge 5.6 Bileşikler (13), (14), (15) ve (16)' nin karakteristik FTIR spektrum verileri (KBr disk, ν cm ⁻¹).....	155
Çizelge 5.7 Bileşik (17)' nin karakteristik FTIR spektrum verileri (KBr disk, ν cm ⁻¹).....	160
Çizelge 5.8 Bileşikler (18), (19) ve (20)' nin karakteristik FTIR spektrum verileri (KBr disk, ν cm ⁻¹).....	163
Çizelge 5.9 Bileşikler (4), (9) ve (10)' un FTIR spektrum verileri	163
Çizelge 5.10 Bileşikler (21), (22) ve (23)' ün karakteristik FTIR spektrum verileri (KBr disk, ν cm ⁻¹).....	169
Çizelge 5.11 Bileşikler (10), (12) ve (14)' ün FTIR spektrum verileri	169
Çizelge 5.12 Bileşik (7) ve bileşik (24)' ün karakteristik FTIR spektrum verileri (KBr disk, ν cm ⁻¹)	174
Çizelge 5.13 Bileşikler (4-8)' in ¹ H-NMR spektrum verileri (δ = ppm, J = Hz, CDCl ₃).....	179
Çizelge 5.14 Bileşikler (9-16)' nin ¹ H-NMR spektrum verileri (δ = ppm, J = Hz, CDCl ₃).....	194
Çizelge 5.15 Bileşik (17)' nin ¹ H-NMR spektrum verileri (δ = ppm, J = Hz, CDCl ₃).....	205
Çizelge 5.16 Metal kompleksleri (18-23) ve serbest ligandlarının ¹ H-NMR spektrum verileri [δ = ppm, J = Hz, yp = yayvan pik, çözücüler : DMSO (18), CDCl ₃ +MeOD (19), MeOD (20), CDCl ₃ (21-23)].....	208
Çizelge 5.17 Bileşikler (19, 21-23) için asetat gruplarına ait kimyasal kayma değerleri	209
Çizelge 5.18 Cd(II), Ni (II), Co(II) ve Pd (II) metallerinin paramagnetik izotopları	209
Çizelge 5.19 Bileşik (24) ve (25)' e ait ¹ H-NMR spektrum verileri.....	217

Çizelge 5.20 Bileşikler (4-16)' ya ait ¹³ C-NMR spektrum verileri (δ ppm, CDCl ₃)	236
Çizelge 5.21 Bileşik (7) ve (17)' nin ¹³ C-NMR spektrum verileri (δ = ppm, J = Hz, D ₂ O)	251
Çizelge 5.22 Bileşik (24 ve 25)' e ait ¹³ C-NMR spektrum verileri [δ = ppm, J = Hz, CDCl ₃].....	254
Çizelge 5.23 Metal kompleksleri (18-23) ve serbest ligandlarının ¹³ C-NMR spektrum verileri [δ = ppm, çözücüler : DMSO (18), CDCl ₃ +MeOD (19), MeOD (20), CDCl ₃	262
Çizelge 5.24 Bileşikler (21-23) için asetat gruplarına ait kimyasal kayma değerleri	263
Çizelge 5.25 Bileşikler (4, 7, 9, 10, 12, 13, 14, 17 ve 25)' e ait kütle spektrumu verileri.....	271
Çizelge 5.26 Bileşikler (18, 19, 20, 21, 22 ve 23)' e ait kütle spektrumu verileri	284
Çizelge 5.27 Bileşikler (18-23) için termal bozunma süreçlerine bağlı olarak gözlenen GA kütle kayıpları, sıcaklık aralıkları ve gözlenen DSC pikleri.....	293
Çizelge 5.28 Bileşik (7)' ye ait bazı bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (o) değerleri	306
Çizelge 5.29 Bileşik (10)' a ait bazı bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (o) değerleri	309
Çizelge 5.30 Bileşik (13)' e ait seçilmiş torsiyon açıları (o).....	312
Çizelge 5.31 Bileşik (13) için hidrojen bağlarının bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (o) değerleri	312
Çizelge 5.32 Bileşik (14)' e ait bazı bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (o) değerleri	314
Çizelge 5.33 Bileşik (17)' ye ait bazı bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (o) değerleri	316
Çizelge 5.34 Bileşik (17)' ye ait seçilmiş torsiyon açıları (o).....	317
Çizelge 5.35 Bileşik (21) için hidrojen bağlarının bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (o) değerleri	319
Çizelge 5.36 Bileşik (21)' e ait bazı bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (o) değerleri	320

1. GİRİŞ

Makrosiklik ligandlar; etilen, propilen, ...vb. köprüleri ile dörtten yirmiye kadar heteroatomun (O, N, S, P) birbirine bağlandığı halkalı bileşiklerdir. Makrohalkada yalnız oksijen atomu içeren ligandlar taç (crown) eterler, yalnız azot atomu içerenler makrosiklik aminler, hem oksijen hem de azot atomlarını içerenler ise aza-taç eterler olarak bilinmektedir. Şekil 1.1' de genel polieter bileşikleri başlığı altında sınıflandırılmaları verilmiştir:



Şekil 1.1 Polieter bileşiklerine ait genel bir sınıflandırma

İlk olarak Pedersen tarafından taç eterler sentezlenmiş ve böylece yeni bir çalışma alanı doğmuştur (1967). Bisiklik polieter ligandları (kriptanlar), Lehn ve arkadaşları tarafından hazırlanmıştır (1969). Lariat eterler, aza-taç eter bileşiklerindeki azot atomu ve/veya atomlarına fonksiyonel grupların bağlı olduğu kollu monosiklik eter

bileşikleridir (Gokel 1991). Taç eterler, IA ve 2A grubu katyonlarıyla kararlı ve kristal yapıda kompleksler oluştururlar (Pedersen 1967, Pedersen 1970). Çözeltide ise bu katyonları seçimli olarak bağlarlar (Tagaki *et al.* 1984). Bazı durumlarda, bir organik çözücü ile ekstrakte ederek kompleksteki katyonu ayırmak mümkündür. Alkil amonyum tuzları ve nötral organik moleküller ile konut (host) – konuk (guest) türünde seçimli kompleksler oluşturma özelliklerinden faydalanılarak, optikçe aktif aminoasitler ve organik moleküller izomerlerinden kolon kromatografisi yoluyla ayrılabilir (Cram *et al.* 1974, Newcomb *et al.* 1977, Kyba *et al.* 1977, Johnson *et al.* 1985, Cram 1988, Schneider *et al.* 1993). Bunun için silikaya bağlanmış taç eter dolgu maddeleri hazırlanmış ve kromatografik ayırma işlemlerinde olumlu sonuçlar alınmıştır.

Taç eterlerin alkali, toprak alkali ve geçiş metal katyonlarıyla oluşturduğu homo ve heteronükleer kompleksler, inorganik kimyada metal proteinler ve enzimler konusunda model teşkil etmiştir (Beer *et al.* 1991). Taç eterler, alkali metallerini kompleks vererek çözer ve elektrik $[M^+(15C5)e^- ; M : Na, K, Cs]$ ve alkalit $[M^+(15C5)M^- ; M : Rb, Cs]$ olarak sınıflandırılan kristal yapıli kompleksler oluşturur (Dye *et al.* 1987). Bunun yanında, faz transfer katalizörü olarak ve iyon seçici elektrot yapımında kullanılabilirler (Wada *et al.* 1979, Guida *et al.* 1980, Montanari *et al.* 1982, Bartsch *et al.* 1984). Hücrelerde Na/K seçimliliğinin düzenlenmesinde önemli bileşiklerdir (Katayama *et al.* 1985). Aza-taç eterler birbirlerine bağlanarak poli-aza-taç eterleri oluşturur (Gokel *et al.* 1995, Gokel *et al.* 1996). Pb(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonlarına karşı seçici olan lariat eterler, tıpta görüntüleme maddeleri olarak kullanılır (Hancock *et al.* 1988, Hancock *et al.* 1996). Katalitik olarak aktif bir grubun aza-taç eter halkasına bağlanması, birtakım biyolojik reaksiyonları katalizleyebilen fonksiyonel bir molekül oluşturur. Bu moleküller ve kompleksler, hem lariat eterlerin hem de membran-biyopolimerlerin orijinal fonksiyonlarını değiştirir ve supramoleküler fonksiyonlar kazandırır (Tsukube 1996). Aza-taç eter halkasına bağlanan fonksiyonlu gruplar değiştikçe, oluşan lariat eterler de farklı özellik gösterir. Örneğin; nükleotid bazlarını içeren lariat eterlerin bir çift başlı reseptör sistemi oluşturduğu (Schall *et al.* 1994), yan kolda ferrosen içeren lariat eterlerin redoks aktif iyonoforlar olduğu ve elektrokimyasal olarak Na(I), K(I), Mg(II) ve Ba(II) konuk katyonlarını taşıdığı (Beer *et al.* 1994) ve

antrakinon süstitüe lariat eterlerin elektrokimyasal açma-kapama işlemlerinde kullanıldığı saptanmıştır (Echegoyen *et al.* 1994, Mendoza *et al.* 1994).

Makrosiklik halkaya bitişik aromatik halka içeren taç eterler, benzo-taç eter olarak isimlendirilmektedir. Dibenzo-taç eterler ilk defa 1975 yılında literatüre geçmiştir (Lindoy *et al.* 1975). Bu tür ligandlar geçiş metal katyonlarını seçimli olarak bağladığından (Adam *et al.* 1983, Lindoy *et al.* 1993); inorganik kimya, biyokimya ve koordinasyon kimyasında önemli bileşiklerdir. O_xN_y ($x=2,3$ ve $y=2,3$) donör atomlarından meydana gelen dibenzo-aza-taç eterlerin kompleks oluşturma özellikleri, üzerinde önemle durulan bir araştırma konusudur. Son yıllarda grubumuz tarafından sentezlenen dibenzo-aza-taç eter bileşiklerinin de (Hökelek *et al.* 2000, 2001, 2004, 2004, 2004) bazı geçiş metal katyonlarına karşı doğal bir seçicilik gösterdiği bulunmuştur. Bu konuda yapılan çalışmaların çoğu, (Izatt *et al.* 1985, Lindoy *et al.* 1994, Duckworth *et al.* 1994, Lindoy *et al.* 1996) makrosiklik boşluk büyüklüğü ve metal katyonunun yarıçapı arasındaki ilişkinin kompleks oluşumundaki önemi ile ilgilidir. Bu nedenle X-ışınları kristallografi yönteminden yararlanılarak makrosiklik boşluk büyüklüğünü hesaplamak için bir yöntem geliştirilmiştir (Goodwin *et al.* 1982, Drummond *et al.* 1982). Ayrıca bu tür ligandların özellikle geçiş metal katyonları ile verdiği komplekslerin termodinamik (Adam *et al.* 1980, Anderegg *et al.* 1980, Lindoy *et al.* 1980), kinetik ve yapısal (Ekstrom *et al.* 1979, Lindoy *et al.* 1980, Adam *et al.* 1980) özellikleri incelenmiştir. Aromatik bir dialdehit ile uygun bir diaminin birleştirilmesi ile oluşan dibenzo-diaza-diimin bileşiklerinin indirgenmesi, dibenzo-diaza-taç eterlerin sentezi için kolay bir yol sağlar (Grimsley *et al.* 1977). Düz zincirli ve çok dişli Schiff bazı komplekslerinin yapıları ayrıntılı olarak incelendiği halde (Adam *et al.* 1983, Tasker *et al.* 1993, Adam *et al.* 1994), makrosiklik dibenzo-diaza-diimin taç eterlerin yapısı ve kompleksleri hakkında fazla çalışma yoktur (Adam *et al.* 1983, Chia *et al.* 1991). O_xN_y donör atomlarından meydana gelen 16-üyelii diimin bileşiklerin metal iyonlarına karşı olan seçiciliği incelenmiştir (Goodwin *et al.* 1982, Lindoy *et al.* 1993). Bu incelemelerin büyük bir kısmı, dibenzo-aza-taç eterlerde olduğu gibi geçiş metal komplekslerinin sentetik, termodinamik ve yapısal özelliklerini içermektedir (Adam *et al.* 1983, Fenton *et al.* 1987). Bazı düz zincirli Schiff bazı

kompleksleri de katalitik indirgeme reaksiyonlarında ve sıvı kristal teknolojisinde kullanılmaktadır (Huili ve Chang 1990, Huili ve Chang 1991). Ayrıca, Schiff bazlarının kobalt komplekslerinin oksijen taşıyıcı model bileşikler olarak kullanıldığı (Chen ve Martell 1987, Chen *et al.* 1989), mangan ve rutenyum komplekslerinin suyun fotolizini katalizlediği (Salman *et al.* 1991), platin komplekslerinin antitümör aktivite gösterdiği bilinmektedir (Kuduk 1994).

Makrohalkalı taç eter türü bileşikler konusunda, özellikle son yıllarda yapılan çalışmalarda; piridilmetil grubu içeren yan kola ve $N_2O_2^-$ donör atomlarına sahip bileşiklerin metal iyonu seçicilikleri (Lindoy *et al.* 2000), tek veya iki makrohalkaya sahip podand türü açık halkalı bileşiklerin reseptör özellikleri (Lindoy *et al.* 1997), $N_2S_2^-$ donör atomları içeren makrohalkaların (Lindoy *et al.* 2002, 2002, Lai *et al.* 2003, Lindoy *et al.* 2005), N_4 -donör atomları içeren ve siklamlar (cyclam) adı verilen makrohalkaların (Lindoy *et al.* 2003, Fabrizzi *et al.* 2004, Lindoy 2004) ve dibenzodiazataç eter türü bileşiklerde alkil köprüleri yerine piridinil gruplarının geçtiği $N_4O_2^-$ türü makrohalkaların (Lindoy *et al.* 2004) iyon seçicilik özellikleri üzerinde durulmuştur.

Fosfor içeren ilk makrosiklik ligandlar $[(PNCl_2)_n, n=5,6,7]$ 1897 yılında Stokes tarafından hazırlanmıştır. Bu alandaki çalışmalar, taç eterlerin 1967 yılında Pedersen tarafından hazırlanması ile 1970' lerin ortasında artmaya başlamıştır. Reaksiyon basamaklarının fazlalığı, düşük verim ve bileşiklerin kararsızlığından kaynaklanan deneysel güçlükler, fosfor içeren makrosiklik ligandların önceden neden bu kadar ilgi çekmediğini açıklamaktadır. P-O veya P-C bağlarına sahip olan makrohalkaların senteziyle ilgili çalışmalar vardır (Camirade ve Majoral 1994). Fosfor atomunun kimyasal çevresi (P-O, P-N, P-S, P-N-N, P-Si) ve fosforun koordinasyon sayısı ne olursa olsun, fosfor içeren en az 9-üyelik makrohalkaların hazırlanışı Camirade ve Majoral (1994) tarafından bildirilmiştir. Buna göre, fosfor içeren makrosiklik ligandların sentezi, bir metal iyonunun kalıplaştırıcı etkisi (template effect) kullanılmadan veya kullanılarak gerçekleştirilebilir. İkinci yöntemde metal iyonunun

halkadan uzaklaştırılması güçlükler arz etmektedir. Yukarıdaki literatürde sentez yöntemi verilen tüm makrohalkalar, halka içinde fosfor bulunduran ligandlardır. Halkaya bağlı olan yan gruplarda fosfor bulunduran ligandlara literatürde rastlanmamıştır.

P-C-N bağlarını içeren ligandların Coates and Hoye (1960) tarafından sentezlenmesi ile orijinal fosfin ligandlarının sentezi için yeni bir kapı açılmıştır. Bu ligandların ilginç kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olabileceği düşünülmektedir (Christensen 1978, Power *et al.* 1984). Ayrıca 1980 yılında Markl ve Kellner tarafından bu tür makrosiklik ligandlar üzerinde çalışılmıştır. Bu ligandların geçiş metal kompleksleri, organik reaksiyonlardaki katalitik aktivitelerinin araştırılması için sentezlenmiştir (Grim *et al.* 1980). Yine de metal komplekslerinin kimyası tamamen incelenmemiştir. Fosfor içeren makrosiklik halkalar kimyası, Kyba (1981) ve Fox (1981) tarafından çalışılmıştır. Aminofosfin türündeki makrosiklik halkaların ilk örnekleri Powell ve Christopher (1982) tarafından sentezlenmiş ve bu konudaki çalışmalar McLain ve arkadaşları (1983) tarafından sürdürülmüştür. Power (1984), fosfor ve azot donör atomlarını içeren yeni makrosiklik ligandların sentezini tek basamakta gerçekleştirmiştir. Taç-P olarak gösterilen lariat eterler ile ilgili olarak son yıllarda Balch tarafından yapılmış iki yayına rastlanmıştır. Bu yayınlardan birisi fosfor içeren lariat eterlerin sentezi (Balch 1990), diğeri ise kompleksleri (Balch 1991) ile ilgilidir. Fakat dibenzo-taç-P türünde bir makrosiklik lariat eter ligandına ait herhangi bir çalışmaya raslanmamıştır.

P-C-N bağlarını içeren bir diğer ligand sınıfı da α -amino alkil fosfonatlardır. Fosfonatlar, H_3PO_3 kapalı formülüne sahip olan fosfonik asitten türeyen esterlerdir. C-P bağı ihtiva eden bu bileşikler, fosfor atomuna bağlı ve ilk karbona komşu NHR (R=H, alkil, aril) grubu bulunduyorsa α -aminoalkilfosfonat olarak adlandırılır. α -aminoalkilfosfonatlar, birçok organizmadaki etkilerinden ve biyolojik aktivitelerinden dolayı önemlidir. Antifungal (Cameron *et al.* 1993, antibakterial (Assche *et al.* 1991), antitümoral (Lavielle *et al.* 1981 , Zygmunt 1985) ve herbisidal etkilerinin yanı sıra antibiyotik özellik gösterirler (Kuemmerle *et al.* 1985, Yokata *et al.* 1981). İnsan

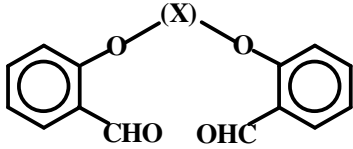
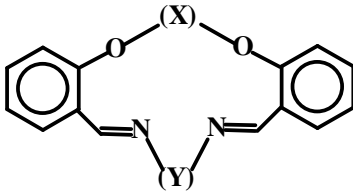
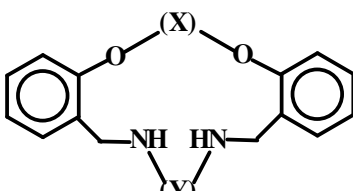
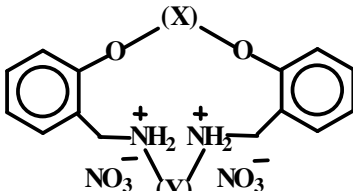
vücudunun farklı bölgelerine radyoizotopların nakledilmesinde bu tür ligandların uygun olup olmadığı araştırılmaktadır (Ochocki *et al.* 1992). Alkil fosfonatların geçiş metal katyonları ile verdiği kompleksler de biyolojik aktivite göstermektedir (Bozic *et al.* 1991, Sigel *et al.* 1994). Son yıllarda ise bu ligandların Pt (II) kompleksleri, antitümör aktivitelerinden dolayı dikkat çekmektedir (Bloemink *et al.* 1994). Kobaylar üzerinde yapılan deneylerde, Pt (II) komplekslerinin kemik erimesine (cytostatic activity) engel olduğu ve invitro deneylerde alkilleme aracı olarak kullanıldığı bulunmuştur. Literatürde oldukça sık rastlanan açık zincirli α -aminoalkil fosfonat ligandlarının sentezi; üzerinde önemle durulan bir araştırma konusu olduğu halde, makrosiklik halkadaki karbona bağlı fosfonat grubu içeren ligandlar ve sentezleri konusunda herhangi bir çalışmaya raslanmamıştır.

Son yıllarda da fosfaza-taç eterlerle ilgili çalışmalar literatürde yeralmaktadır. Özellikle 1999 yılından başlayarak heksaklorosiklotrifosfazatrien (trimer) ve oktaklorosiklotetrafosfazatetraen (tetramer) ile taç eterlerin ve lariat eterlerin reaksiyonu ile tıbbi açıdan oldukça önemli olan bileşikler sentezlenmiştir (Yıldız *et al.* 1999, Bartczak *et al.* 2001). Bu tür bileşiklerin yüksek seçicilik özelliklerine sahip ve antikarsinojenik ajanlar olduklarının belirlenmesi sonucunda (Brandt *et al.* 1999), bu yöndeki çalışmalar da hız kazanmıştır. Daha sonraki çalışmalarda bu bileşiklerin K^+ ve Ag^+ kompleksleri de elde edilmiştir (Brandt *et al.* 2000).

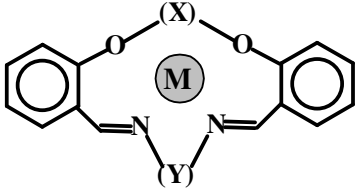
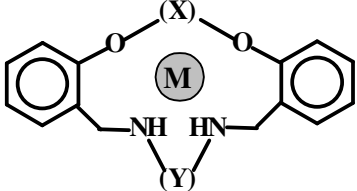
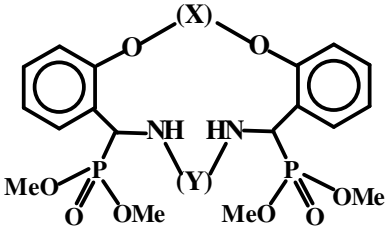
Yukarıda kısaca açıklanan ve ayrıntılı olarak da kaynak özetleri başlığı altında anlatılan makrosiklik taç eter bileşikleri ile ilgili olarak sunulan bu tez çalışmasının amacı; yapısında donör atom olarak sadece azot ve oksijen içeren dibenzo-diaza-taç eter ligandlarından şimdiye kadar sentezlenmemiş olanları sentezleyerek literatürde bulunanlarla karşılaştırma yapabilmek, daha önce sentezlenmiş olanları ise aynı veya farklı yöntemlerle sentezleyerek incelenmemiş özellikleri üzerinde durmak, çeşitli geçiş metalleriyle olan komplekslerini hazırlayarak yapılarını aydınlatmaya çalışmaktır. Tez çalışmaları boyunca, makrohalkadaki atom sayısı 15 ile 23 arasında değişen ve yedi farklı ana başlık altında sınıflandırabileceğimiz 25 adet makrosiklik ligand sentezlendi.

Ligandların genel bir sınıflandırması Çizelge 1.1’ de, açık yapıları ve IUPAC isimleri ise Çizelge 1.2’ de belirtilmiştir:

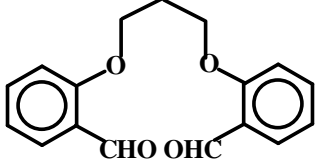
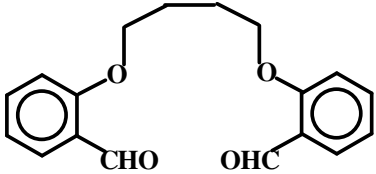
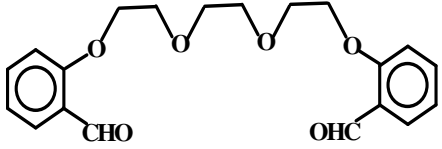
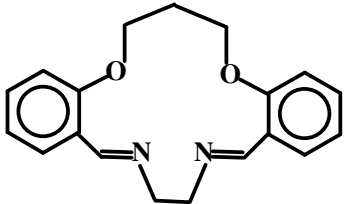
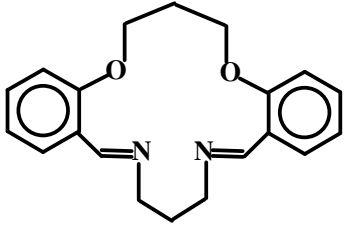
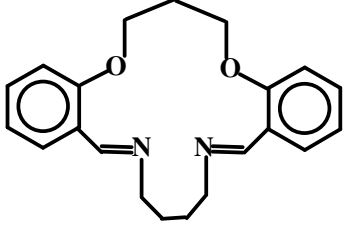
Çizelge 1.1 Tez kapsamında sentezlenen dibenzo-diaza taç eter ligandlarının genel bir sınıflandırması

Bileşiğin genel yapısı	(X)	(Y)	(R)	Metal katyonu
 <p>Dibenzo-dialdehit podand</p>	(CH ₂) ₃	-	-	-
	(CH ₂) ₄			
	[CH ₂ (OCH ₂ CH ₂) ₂] ₂			
 <p>Dibenzo-diaza-diimin</p>	(CH ₂) ₃	(CH ₂) ₂	-	-
	(CH ₂) ₄	(CH ₂) ₃		
	[CH ₂ (OCH ₂ CH ₂) ₂] ₂	(CH ₂) ₄		
 <p>Dibenzo-diaza-taç eter (koronand)</p>	(CH ₂) ₃	(CH ₂) ₂	-	-
	(CH ₂) ₄	(CH ₂) ₃		
	[CH ₂ (OCH ₂ CH ₂) ₂] ₂	(CH ₂) ₄ -NH (CH ₂ CH ₂) ₂		
 <p>Dibenzo-diaza-taç eter nitrat tuzu</p>	(CH ₂) ₄	(CH ₂) ₃	-	-

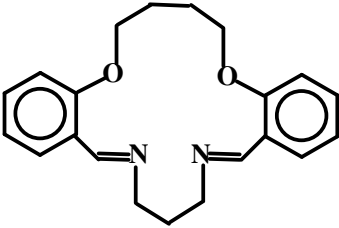
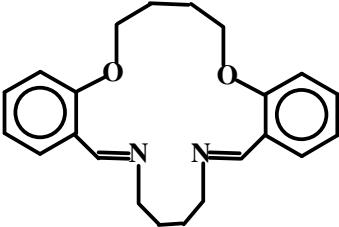
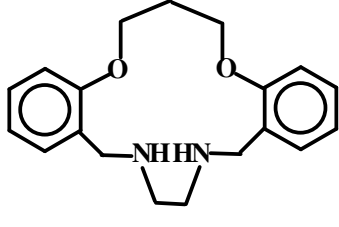
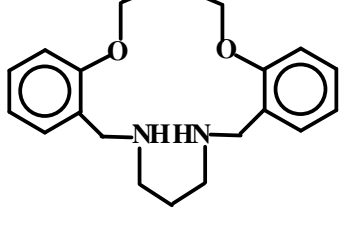
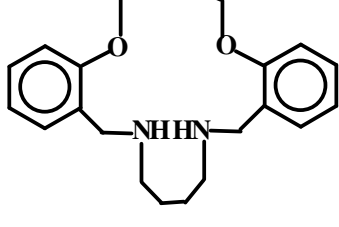
Çizelge 1.1 Tez kapsamında sentezlenen dibenzo-diaza taç eter ligandlarının genel bir sınıflandırması (devam)

 <p>Dibenzo-diaza-diimin metal kompleksi</p>	(CH ₂) ₃	(CH ₂) ₂	-	Cd(II)
 <p>Dibenzo-diaza-taç eter metal kompleksi</p>	(CH ₂) ₃	(CH ₂) ₂	-	Ni(II)
	(CH ₂) ₃	(CH ₂) ₃	-	Co(II)
	(CH ₂) ₃	(CH ₂) ₃	-	Pd(II)
	(CH ₂) ₄	(CH ₂) ₃	-	Pd(II)
	(CH ₂) ₄	$\begin{array}{c} \text{-NH} \\ \\ (\text{CH}_2\text{CH}_2)_2 \end{array}$	-	Pd(II)
 <p>Fosfor içeren koronand bileşiği</p>	(CH ₂) ₃	(CH ₂) ₂	-	-
	(CH ₂) ₄	(CH ₂) ₃	-	-

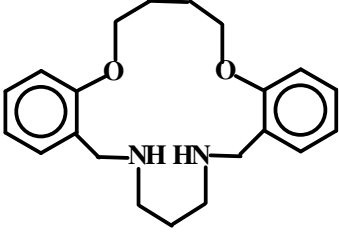
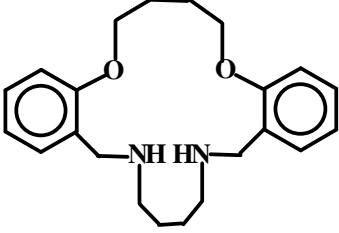
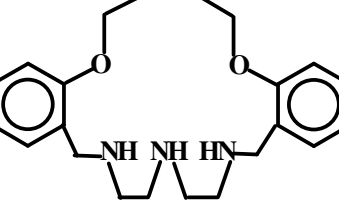
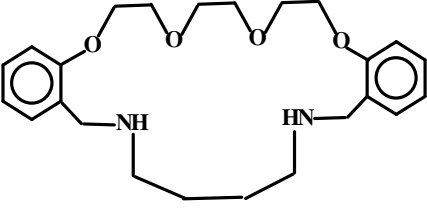
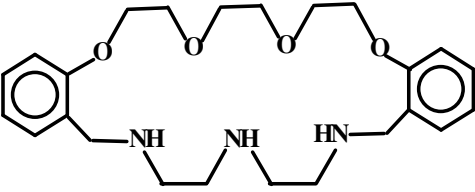
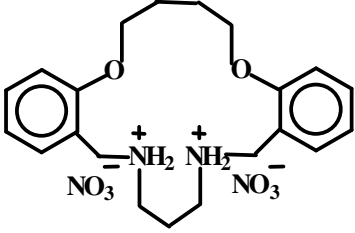
Çizelge 1.2 Tez kapsamında sentezlenen ligandların ve metal komplekslerinin açık yapıları ve adlandırılmaları

No	Bileşiğin açık yapısı	Adlandırılması
<u>1</u>		1,5-Bis(2'-formilfenil)-1,5-dioksapentane
<u>2</u>		1,6-Bis(2'-formilfenil)-1,6-dioksaheksan
<u>3</u>		1,10-Bis(2'-formilfenil)-1,4,7,10-tetraoksadekan
<u>4</u>		2,6-Dioksa-14,17-diazatrisiklo- [17.4.0.0 ^{7,12}]-trikosa- 7, 9, 11, 13, 17, 19, 21, 23(1)-oktaen
<u>5</u>		2,6-Dioksa-14,18-diazatrisiklo- [18.4.0.0 ^{7,12}]-tetrakosa- 7, 9, 11, 13, 18, 20, 22, 24(1)-oktaen
<u>6</u>		2,6-Dioksa-14,19-diazatrisiklo- [19.4.0.0 ^{7,12}]-pentakosa- 7, 9, 11, 13, 19, 21, 23, 25(1)-oktaen

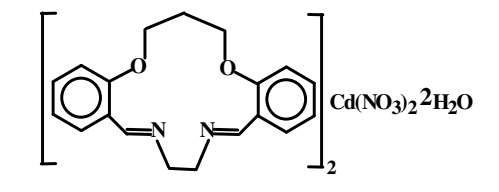
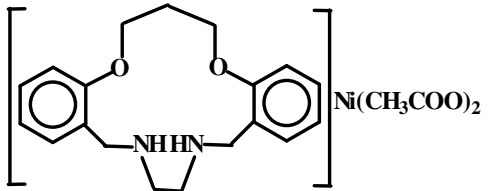
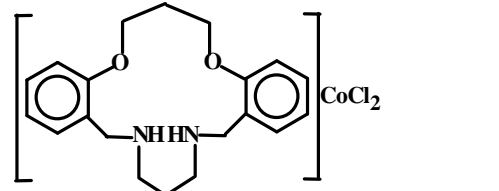
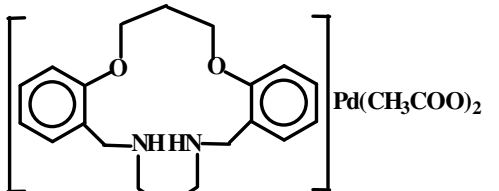
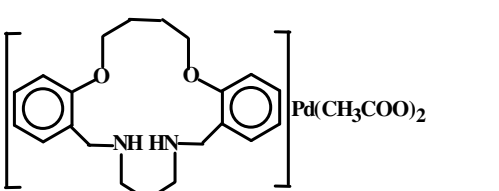
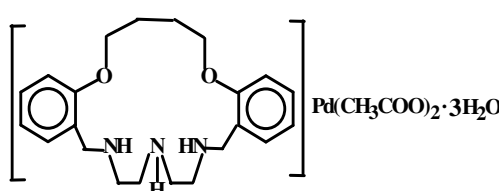
Çizelge 1.2 Tez kapsamında sentezlenen ligandların ve metal komplekslerinin açık yapıları ve adlandırılmaları (devam)

7		<p>2,7-Dioksa-15,19-diazatrisiklo- [19.4.0.0^{8,13}]-pentakosa- 8, 10, 12, 14, 19, 21, 23, 25(1)-oktaen</p>
8		<p>2,7-Dioksa-15,20-diazatrisiklo- [20.4.0.0^{8,13}]-hezkakosa- 8, 10, 12, 14, 20, 22, 24, 26(1)-oktaen</p>
9		<p>3, 4, 5, 13, 14, 15, 16, 17, 18-Nonahidro- 2,6-dioksa-14,17-diazatrisiklo- [17.4.0.0^{7,12}]-trikosa-7, 9, 11, 19, 21, 23(1)-hekzaen</p>
10		<p>3, 4, 5, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19- Dekahidro-2,6-dioksa-14,18-diazatrisiklo- [18.4.0.0^{7,12}]-tetrakosa-7, 9, 11, 20, 22, 24(1)-hekzaen</p>
11		<p>3, 4, 5, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20- Undekahidro-2,6-dioksa-14,19- diazatrisiklo- [19.4.0.0^{7,12}]-pentakosa-7, 9, 11, 21, 23, 25(1)-hekzaen</p>

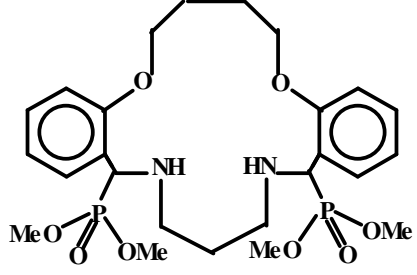
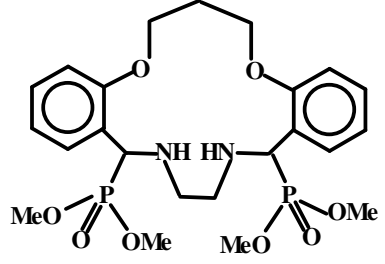
Çizelge 1.2 Tez kapsamında sentezlenen ligandların ve metal komplekslerinin açık yapıları ve adlandırılmaları (devam)

<p>12</p>		<p>3, 4, 5, 6, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20- Undekahidro-2,7-dioksa-15,19- diazatrisiklo- [19.4.0.0^{8,13}]-pentakosa-8, 10, 12, 21, 23, 25(1)-hekzaen</p>
<p>13</p>		<p>3, 4, 5, 6, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21- Dodekahidro-2,7-dioksa-15,20- diazatrisiklo- [20.4.0.0^{8,13}]-heksakosa-8, 10, 12, 22, 24, 26(1)-hekzaen</p>
<p>14</p>		<p>3, 4, 5, 6, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22- Tridekahidro-2,7-dioksa-15,18,21- triazatrisiklo- [21.4.0.0^{8,13}]-heptakosa-8, 10, 12, 23, 25, 27(1)-hekzaen</p>
<p>15</p>		<p>3, 4, 6, 7, 9, 10, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25-Tetradekahidro-2,5,8,11-tetraoksa- 19,24-diazatrisiklo- [24.4.0.0^{12,17}]-trikonta-12, 14, 16, 26, 28, 30(1)-hekzaen</p>
<p>16</p>		<p>3, 4, 6, 7, 9, 10, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26-Pentadekahidro-2,5,8,11-tetraoksa- 19,22,25-triazatrisiklo- [25.4.0.0^{12,17}]-monotrikonta-12, 14, 16, 27, 29, 31(1)-hekzaen</p>
<p>17</p>		<p>3, 4, 5, 6, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20- Undekahidro-2,7-dioksa-15,19- diazatrisiklo- [19.4.0.0^{8,13}]-pentakosa-8, 10, 12, 21, 23, 25(1)-hekzaen-diamonyum dinitrat</p>

Çizelge 1.2 Tez kapsamında sentezlenen ligandların ve metal komplekslerinin açık yapıları ve adlandırılmaları (devam)

<u>18</u>		2,6-Dioksa-14,17-diazatrisiklo- [17.4.0.0 ^{7,12}]-trikosa- 7, 9, 11, 13, 17, 19, 21, 23(1)-oktaen- kadmiyum (II) nitrat dihidrat
<u>19</u>		3, 4, 5, 13, 14, 15, 16, 17, 18-Nonahidro- 2,6-dioksa-14,17-diazatrisiklo- [17.4.0.0 ^{7,12}]-trikosa-7, 9, 11, 19, 21, 23(1)-hekzaen-nikel (II) asetat
<u>20</u>		3, 4, 5, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19- Dekahidro-2,6-dioksa-14,18-diazatrisiklo- [18.4.0.0 ^{7,12}]-tetrakosa-7, 9, 11, 20, 22, 24(1)-hekzaen-kobalt (II) klorür
<u>21</u>		3, 4, 5, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19- Dekahidro-2,6-dioksa-14,18-diazatrisiklo- [18.4.0.0 ^{7,12}]-tetrakosa-7, 9, 11, 20, 22, 24(1)-hekzaen-palladyum (II) asetat
<u>22</u>		3, 4, 5, 6, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20- Undekahidro-2,7-dioksa-15,19- diazatrisiklo- [19.4.0.0 ^{8,13}]-pentakosa-8, 10, 12, 21, 23, 25(1)-hekzaen- palladyum (II) asetat
<u>23</u>		3, 4, 5, 6, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22- Tridekahidro-2,7-dioksa-15,18,21- triazatrisiklo- [21.4.0.0 ^{8,13}]-heptakosa-8, 10, 12, 23, 25, 27(1)-hekzaen- palladyum (II) asetat trihidrat

Çizelge 1.2 Tez kapsamında sentezlenen ligandların ve metal komplekslerinin açık yapıları ve adlandırılmaları (devam)

<p><u>24</u></p>		<p>14,20-Bis(dimetilfosforil)-2,7-dioksa-15,19-diazatrisiklo[19.4.0.0^{8,13}]pentakosa-8,10,12,21,23,25(1)-hekzaen</p>
<p><u>25</u></p>		<p>13,18-Bis(dimetilfosforil)-2,6-dioksa-14,17-diazatrisiklo[17.4.0.0^{7,12}]trikosa-7,9,11,19,21,23(1)-hekzaen</p>

Dibenzo-dialdehit podand bileşikleri (1), (2) ve (3), DMF ortamında salisilaldehit ve Na₂CO₃' ın sırasıyla 1,3-dibromopropan, 1,4-dibromobütan ve 1,2-bis(2-kloroetoksi)etan ile reaksiyonundan elde edildi. Dialdehit bileşiklerinin etanol ve/veya 2-propanol ortamında sırasıyla 1,2-diaminoetan, 1,3-diaminopropan ve 1,4-diaminobütan ile etkileştirilmesi sonucunda dibenzo-diaza diimin bileşikleri (4-8) sentezlendi. Bileşik (4-8)' in metanol ortamında NaBH₄ ile indirgenmesi ile dibenzo-diaza diamin (koronand) bileşikleri (9-13) elde edildi. Diğer koronand bileşikleri (14, 15 ve 16) ise dialdehit ve diamin bileşiğinin etkileştirildiği reaksiyon ortamına doğrudan NaBH₄ katılarak indirgeme yöntemi (in situ process) ile elde edildi. Elde edilen diimin bileşiklerinin ve koronandların metal iyon seçiciliklerinin araştırılması çalışmaları sırasında bileşik (12)' nin bir anyon taşıyıcı olduğu, n-bütanol ortamında Ni(NO₃)₂·6H₂O ile etkileştirildiğinde Ni(II) kompleksi vermek yerine nitrat tuzu oluşturduğu görüldü. Cd(II), Ni(II) ve Co(II) kompleksleri (18-20) metal tuzu ve diamin bileşiğinin n-bütanol ortamındaki tepkimelerinden, Pd(II) kompleksleri (21-23) ise diklorometan ortamındaki tepkimelerinden elde edildi. Fosfor içeren koronand bileşikleri (24 ve 25), yapıdaki stereojenik karbon atomu dolayısıyla mezo ve rasem formlarının bir karışımını içermekte ve bileşik (4) ve bileşik (7)' nin dimetil fosfonat ile kuru etil alkoldeki

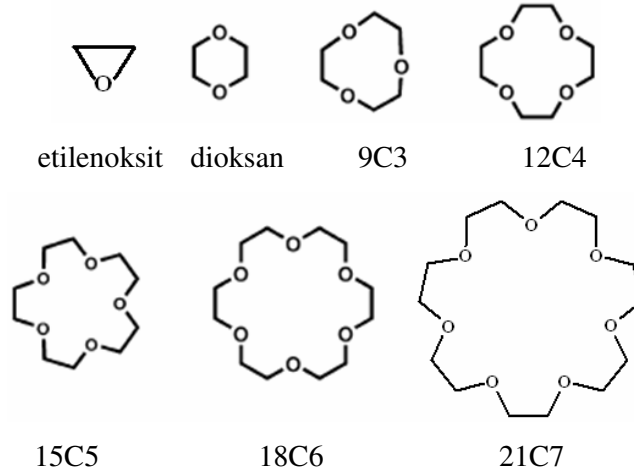
reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Sentezlenen tüm yeni bileşiklerin yapısı, element analizi, FTIR, MS, ^1H -, ^{13}C - ve ^{31}P -NMR verilerinden yararlanılarak aydınlatıldı. Diimin bileşiklerinden (7), koronandlardan (10, 13, 14), nitrat tuzu oluşturan (17) ve metal komplekslerinden (21)' in katı hal yapıları, X-ışınları kırınımı yöntemi ile incelendi ve NMR çalışmalarından elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldı.

Sunulan tez çalışması kapsamında elde edilen bileşiklerin büyük bir kısmı orijinal olup bundan sonra yine bu konuyla ilgili çalışmalar yapacak olan grubumuz ve konuyla ilgili diğer sentez kimyacıları için ışık tutacak niteliktedir. İnorganik kimya, koordinasyon kimyası ve biyokimyanın vazgeçilmez ilgi alanlarından biri olan kompleks oluşumu ve iyon seçiciliği çalışmalarımızın temel amacını oluşturmaktadır. Bu tez kapsamında, yeni ligandlar ve yeni komplekslerin sentezi konusunda literatüre önemli katkılarda bulunulduğu düşünülmektedir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Makrohalkalı Taç (Crown) Eterlerin Tanımı

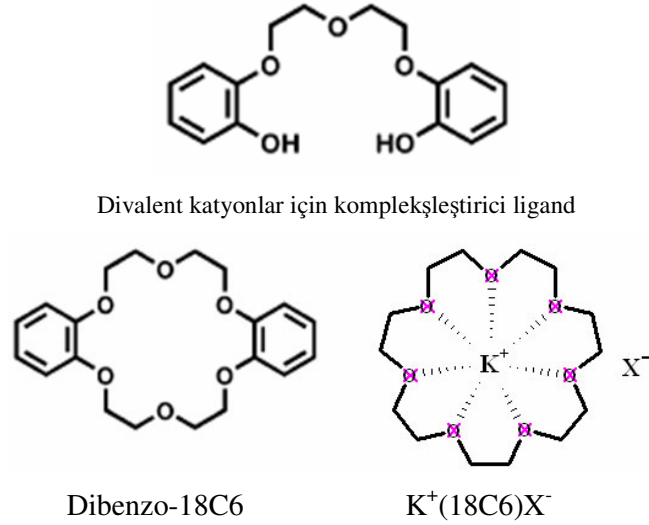
Taç (crown) eterler, en basit haliyle dioksan'ın halkalı oligomerleri olan heterohalkalı bileşiklerdir. Herhangi basit yapıya sahip bir taç eterin asıl tekrarlanan birimi -etilenoksi- ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) grubudur; bu grup dioksan'da iki kere, 18-crown-6'da altı kere tekrarlanır. 1, 4, 7-Trioksanonon (9-crown-3) en küçük taç eter olarak kabul edilir ve kationlarla kolaylıkla etkileşir. $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n$ tipi makrosiklik halkalar ($n \geq 4$), kendi sistematik isimleri yerine taç eterler olarak bilinir. Bunun nedeni, bu bileşiklerin heterohalkalı bileşikler içerisinde IA ve IIA grubu kationlarını bağlayan özel bileşikler olmalarıdır (Gokel 1990, Gokel 1991), (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Dioksan'dan 21-crown-7'ye kadar etilenoksidin halkalı oligomerleri

1960'ların ortalarında, DuPont'ta çalışan bir kimyager olan Charles Pedersen, divalent kationlar için bir kompleksleştirici bileşik elde etmeye çalıştı (Pedersen 1967). İzlediği prosedür, iki katekol molekülünü tek bir hidroksil grubuyla birleştirmektir. Bu kasyonu kısmen zarf gibi kapatan bir bileşik elde etmeyi umarken, potasyum kasyonu koordine etmiş fakat iyonlaşabilen hiçbir hidroksil grubu olmayan bir yan ürün izole etmiştir.

Pedersen, elde ettiği bu maddeye dibenzo-18-crown-6 adını vermiştir ve bu maddeyle birlikte izole ettiği kompleksleşmeye yatkın bileşik de Şekil 2.2’ de verilmiştir :



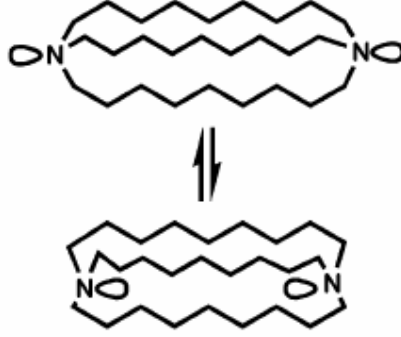
Şekil 2.2 Pedersen’in elde ettiği kompleksleşmeye yatkın ligand (üstte) Dibenzo-18-crown-6 ve 21C7’nin potasyum kompleksi (altta)

Pedersen, poliyeterlerin alkali ve toprak alkali metal katyonlarını bağlayabilen yeni bir kompleksleştirici sınıf olduğunu fark etti. Böyle bir kompleksleştirici elde etmek çok dikkate değer bir durumdu ve bu tarz bileşikler elde edebilmek çok önemliydi. Anyonik sentetik reaktifler, faz-transfer katalizörleri, biyolojik iyon taşınması ve diğer araştırma konuları büyük ölçüde taç eterlerin keşfinden sonra ortaya çıkmıştır.

2.1.1. İç-dış bisiklik aminler ve kriptandlar

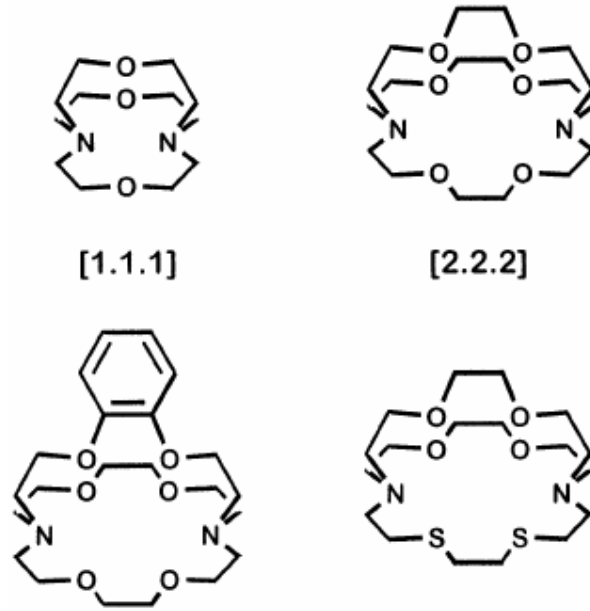
Amerika’dan Simmons (1968) ve Fransa’dan Lehn (1969) aynı zamanlarda zarf gibi kapanan heteromakrohalkaları fark etmişlerdir. Simmons; 3 hidrokarbon zincirinin bağlanma noktası olarak azot atomlarını kullanmış ve bu yapıları “iç-dış (in-out) bisiklik aminler” demiştir. “İç-dış” terimi, azot atomu elektron çiftlerinin halka içine veya dışına doğru yönelmelerini simgeler. Lehn tarafından sentezlenen bileşiklerde ise, azot atomlarına bağlanan birimler etilenoksi birimleridir. Sonuçta, Simmons’un

sentezlediği aminlerin üç boyutlu hali olan fakat aynı zamanda çoklu donör gruplar içeren bileşik grupları ortaya çıkmıştır. [9. 9. 9] amin bileşiğinin dış, dış ve iç, iç yapıları Şekil 2.3 ' te gösterilmiştir:



Şekil 2.3 İç-dış bisiklik aminler: dış-dış (üstte) ve iç-iç (altta) konfigürasyonları

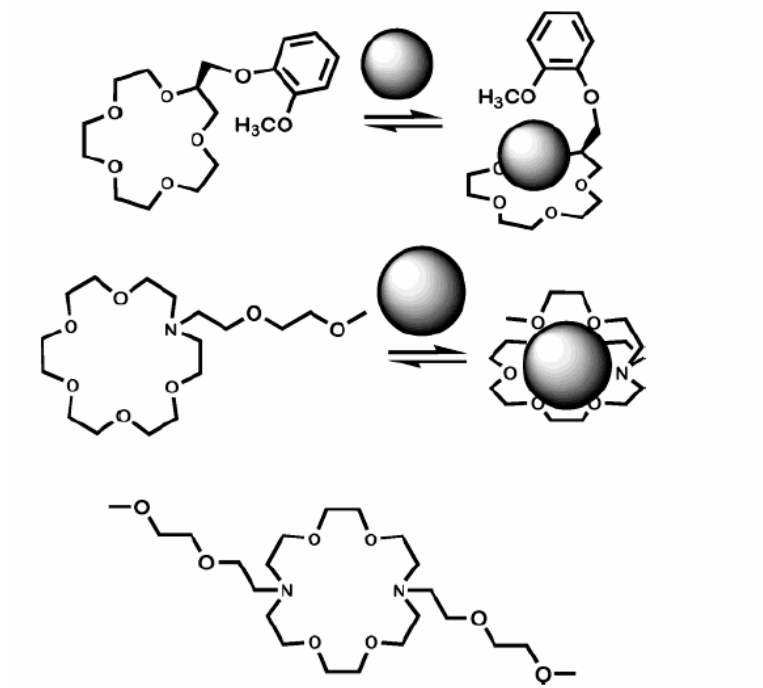
Taç eterler gibi, kriptandlarda da adlandırma konusunda bir karmaşıklık olmuştur. Lehn, bisiklik hidrokarbonların adlandırma metodunu biraz genişleterek kriptandlara da uyarlamıştır. Pedersen gibi; tersi belirtilmedikçe zincirlerin etilenoksi zincirleri olduğunu ve azot atomlarına bağlandığını kabul etmiştir. Kriptandları, atomların toplam sayısını ifade etmek yerine donörlerin sayısını vererek notasyonla ifade etmiştir. Dolayısıyla, Şekil 2.4' teki ilk yapıda her bir zincirde birer oksijen atomu olduğundan [1. 1. 1], ikincisi ise [2. 2. 2] kriptand veya [2. 2. 2] şeklinde gösterilir. Bu ifade açıkçası 4, 7, 13, 16, 21, 24-hekzaoksa-1, 10-diazabisiklo[8. 8. 8]heksakosan IUPAC uzun adına göre çok daha fazla tercih edilecek bir kısaltmadır.



Şekil 2.4 [1. 1. 1]- ve [2. 2. 2] kriptandların şekilleri (üstte) Farklı yan gruplar içeren [2. 2. 2] kriptandlar (altta).

2.1.2. Lariat eterler

Lariat eterler, taç eter ve kriptandların bir harmanıdır (Gokel 1992). Kriptandlardaki üç boyutlu yapıya ve taç eterlerdeki hızlı kompleksleştirme dinamiğine sahiptirler (Gokel 1980). Lariat eter yan kolları genellikle dönebilen ve yan kola azami esneklik verebilen azot atomlarına bağlanmıştır. Yan kolun halkadaki oksijene bağlanması kararlı bir düzenlenme değildir çünkü bir oksonyum iyonu oluşturur. Temelde, bir yan kol makrohalkadaki bir kükürt atomu ile sulfonyum tuzu halinde bağlantı yapabilir fakat bu çok kararlı bir yapı değildir. Başka bir durumda ise, bir etilenglikol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) parçasının yerine bir gliserol grubu ($\text{HOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$) geçer (Nakatsuji *et al.* 1983). İki gliserol grubuna bağlı hidroksil gruplarının heteromakrohalkaya dahil olduğu durumda, halkada bir hidroksimetil grubu ($-\text{CH}_2\text{OH}$) olur. Bu taç eter için bir yan kol haline gelir. Azottan bağlanmanın aksine, $-\text{CH}_2\text{OR}$ süstitüenti makrohalkanın ya bir ya da öbür tarafına bağlanacağından eşdeğerlik hali bozulacaktır. Bu durumda stereojenik karbon atomları içeren taç eterler meydana gelir. Yan kolda bir o-metoksifenil içeren lariat eterin stereokimyası aşağıda gösterilmiştir:



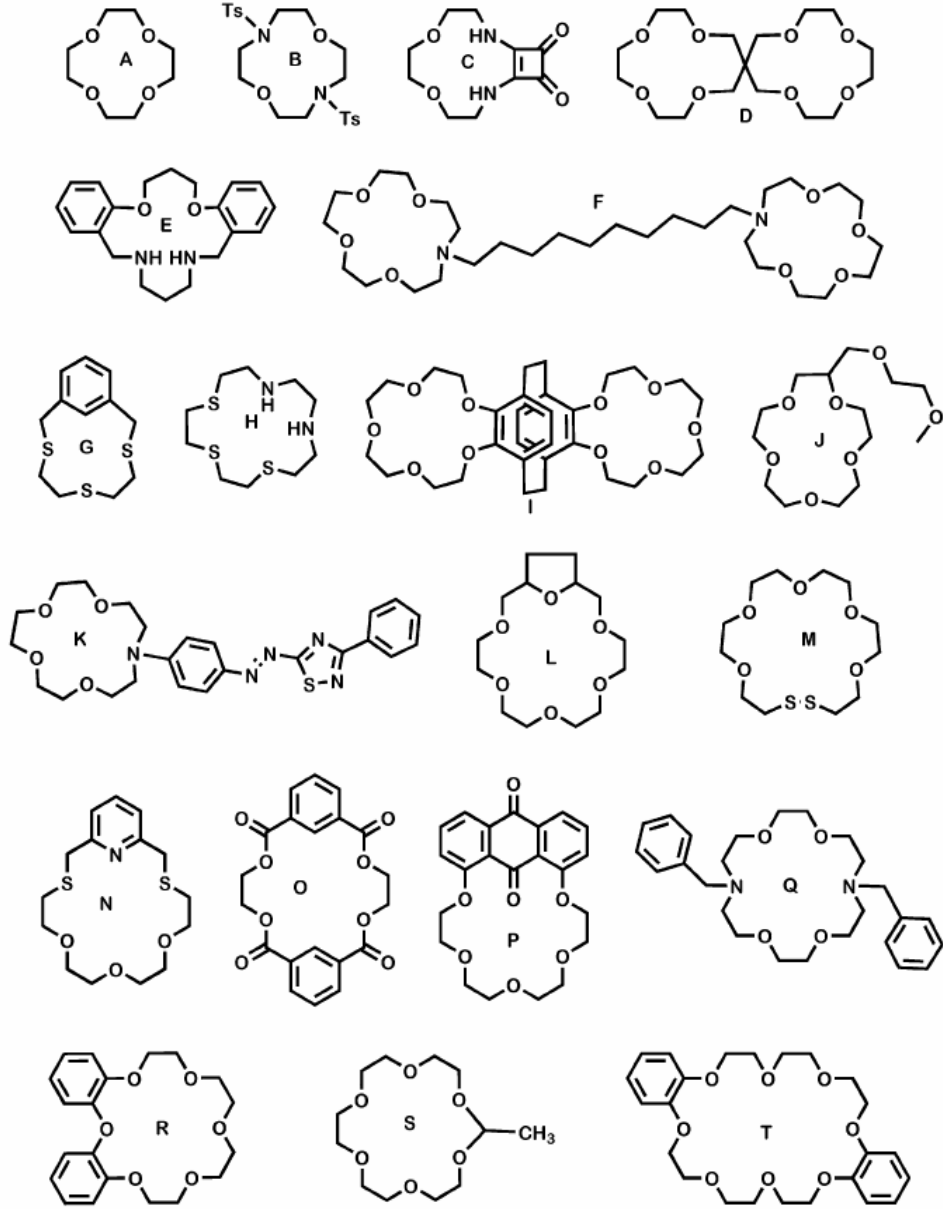
Şekil 2.5 Lariat eterlerin bükülmüş (üstte) ve açılmış (altta) konformasyonları

Şekil 2.5' te, bir lariat eterin bükülmüş ve açılmış konformasyonları görülmektedir. Uygun bir konuk grup bağlandığında bükülmüş konformasyonun tercih edildiği bilinmektedir. Benzer bir çift-kollu lariat eter de, (bibracchial, BIBLE lariat eter) (Şekil 2.5, alt kısım) bükülebilir (Gatto *et al.* 1984). Halkanın yapısına, yan kollara ve bağlanan gruba bağlı olarak donörleri aynı veya farklı taraflara bağlar. Bu durumda syn veya anti kompleksleşme olur (Kılıç *et al.* 1998).

2.2. Taç Eter Yapılarındaki Çeşitlilikler

Taç eter yapılarında çok fazla çeşitlilik gözlenmektedir. 1982 yılında yayınlanan bir taramada binlerce yapı olduğu bildirilmiştir. Yine daha sonra yayınlanan tarama yazılarında da bu konudaki çeşitliliği gözler önüne seren birçok madde bulunmaktadır

(Krakowiak *et al.* 1989, Bradshaw *et al.* 1993). Bu sayı yaklaşık 10.000.000 civarındadır. Şekil 2.6’ da A-T ile işaretlenmiş yaklaşık 20 tür gösterilmiştir:



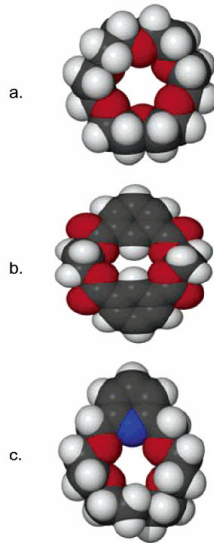
Şekil 2.6 Heterohalkalı bileşikler grubundaki çeşitliliği gösteren yapılar

Makrohalkalı bileşiklerin 9 üyeli den 60 üyeli ye kadar bütün halka boyutlarında olabildiği bilinmektedir. 12-crown-4 (A) en küçük ve en yalın yapılardan biridir, bu yapının çeşitli türleri B, C, D ve E' dir. Bir taç eter halkasında azot varsa ve süstitüe olmamışsa bu sekonderdir. C ve E'nin azotları, halkalar süstitüe olmuş olsa bile sekonderdir. B bileşigi, 12-crown-4'ün iki azotlu bir türevidir. 12-crown-4 için iki izomer yapısı mümkündür, birinde azot atomları komşu konumda bulunur (C), diğerinde ise halkada birbirine zıt pozisyonda bulunur (B). B de tosil grupları azotların daha fazla süstitüe olmasını engeller. Tosil grupları, yaygın olarak azacrown türevlerinin sentezinde kullanılır, fakat benzil gruplarına göre halkadan uzaklaştırılmaları daha zordur (Q yapısı). F ve K'da azot atomları tersiyerdir ve yan kolun bağlanma noktası durumundadırlar. Kükürt atomu da oksijen yerine geçen heteroatomlardan biridir (Cooper 1988, Cooper *et al.* 1990). G ve H'de bütün oksijen atomları yer değiştirmiştir. Tritiyaaza-15-crown-5 (1, 4, 7-tritiya-10, 13-diazasiklopentadekan, H), hem kükürt hem de sekonder azot atomları içerir. M'de de kükürt vardır ama bir disülfid köprüsü halindedir. Bu bağlantı, $\text{HS}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ bileşiginin yükseltgen şartlar altında halkalaşmasıyla oluşmuştur (Ramesha *et al.* 1994).

Taç eterlerde, benzen halkaları yaygın birer süstitüenttir. Pedersen tarafından elde edilen ilk taç yapısı da dibenzo-18-crown-6' dır. Mümkün izomerler açısından bakıldığında, bu bileşik T' nin yani 24-crown-8 makrohalkasının bir analogudur. Dibenzocrown R bileşigi de bir difenileter birimi içerir ve Pedersen bileşiginin (DB18C6) bir izomeridir. Bu izomerler, daha basit olarak psödo-orto (R), psödo-meta ve psödo-para olarak ifade edilebilir. Örneğin, T bileşiginin (DB24C8) uyduğu psödo-para izomeri en çok rastlanan izomerdir. Aynı zamanda O ve Q da psödo-para izomerler olarak düşünülebilir.

Etilenoksi birimleri yanında 1, 3, 4 ve daha fazla karbon içeren zincirler de mevcuttur. Heteroatomları bağlayan zincirler etilen grubundan daha uzun olduğunda; yapı etilenoksi türevlerinde görülmeyen konformasyonel etkileşimlere maruz kalır. O_xN_y -

türü makrohalkalar olarak bilinen bileşik E tipindeki dibenzo-diaza taç eter bileşikleri, 3 farklı türde 3 farklı karbon zinciri içerir. $(CH_2)_3$ zincirlerinden biri iki oksijen ile ve diğeri de iki azot atomu ile bölünmüştür. Üçüncü karbon zinciri ise benzen halkasının orto- pozisyonlarına bağlanmıştır. Bu durumda, benzen halkasının olduğu kısımda konformasyonel olarak esneklik kaybolur. Benzen halkası, aynı zamanda makrohalkaya heteroatom sunmayan ve ana (O-C-C)_n taç eter iskeletini değiştirmeyen bir halkalı alt birim de olabilir. Örneğin bileşik O, 18-üyelî bir makrohalkaya sahiptir, fakat benzen halkasına ait -CH- grubu, normalde yapı 18-crown-6 olsaydı heteroatom olacak iki pozisyonu işgal eder. Bu, yapı üzerinde 3 önemli etkiye sahiptir. Birincisi; $OCH_2-CH_2OCH_2CH_2O-$ grubu yerine $OCH_2C-CH-CCH_2O$ grubunun geçmesi molekülü rijit hale getirir. İkincisi, her bir yerdeğiştirme, dietilenoksi zincirine bağlı bir donör grubun kaybına yol açar. Üçüncü olarak ise, -CH- grubu oksijen atomundan daha büyüktür ve bağ yapma bakımından daha fazla yer kaplar. Bileşik O da; makrohalka içerisinde katyon bağlamaya uygun sadece 4 donör atom vardır. Dört ester karbonil grubu dışı doğru yöneldiklerinden, bağ yapma konusunda işlevleri kalmamıştır. Halkanın boşluk büyüklüğü de, örneğin benzer bir yapı olan 18-crown-6 ya göre hacimce küçülmüştür. Şekil 2.2.2 (a) da 18-crown-6, (b) de bileşik O ve (c) de pirido-18-crown-6 bileşiklerinin moleküler modelleri gösterilmiştir. Son yapı, bileşik N ye çok benzer, sadece makrohalkada 3 oksijen ve 2 kükürt yerine 5 oksijen içerir.



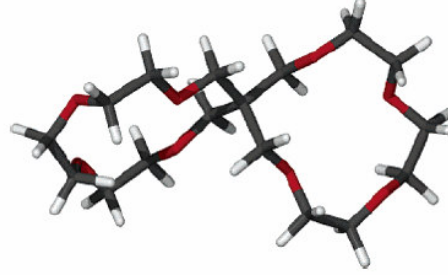
Şekil 2.7 Dibenzo-18-crown-6 izomerlerinin moleküler modelleri

Divalent kükürt atomları oksijen atomundan çok daha büyüktür. Bileşik G bir taç eter gibi çizilmiştir, fakat moleküler hesaplamalar yapıldığında, benzen halkalarının halkaya göre yukarı dönük, kükürt atomlarının ise dışa doğru dönük olduğu görülmüştür. Kükürtlerin ekzosiklik bir konformasyonu tercih ettiği, bir dizi X-ışını çalışmalarıyla da belirlenmiştir (Cooper 1988).

THF (bileşik L) veya piridin (bileşik N ve Şekil 2.7' deki c yapısı) gibi heterohalkalı alt birimler, taç eterlere çok uygundur. 2,5-Metilendioksifuran, 2,5-metilendioksitiyofen, 2,6-metilendioksipiperidin gibi heterohalkalı bileşiklerden de taç eter benzeri bileşikler oluşur. Heterohalkalı olmayan ama yine de donör atom içeren 9, 10-antraknon gibi birimler de taç eter yapısına başarılı olarak bağlanabilirler. Bu durumda, karbonil donör gruplarından biri doğrudan halka boşluğunun iç kısmına doğru yönelerek halkanın büyüklüğünü ve simetrisini 18-crown-6'ya göre değiştirir.

M ve S bileşikleri, makrohalka yapısı bakımından özel bir duruma sahiptir. M'in disülfid bağı, makrohalkalarda bilinen (Shinkai *et al.* 1985) fakat çok nadir görülen bir bağıdır. İndirgenmeye karşı duyarlı olması, kararlılığı etkileyen önemli bir durumdur. Bununla ilgili bazı makrohalkalı asetal örnekleri de vardır (Oshima 1989). Gold ve arkadaşları, katyon bağlanmasının bu tür bileşikleri kararlı hale getirdiğini söylemişlerdir (1978) fakat yine de bu yapıda çok az örnek vardır.

Makrohalkalı bileşikler, birçok değişik yolla bağlanabilirler. Şekil 2.8'deki bileşiklerden üçü bu konuda fikir vermektedir. Bileşik F'de iki aza-15-crown-5 molekülü köprülü bir bis(taç)eter oluşturmak üzere bağlanmıştır. Gokel'in bu tür bileşikler konusunda çalışmaları vardır (1993). Bu tür bileşiklere genellikle bola-amfifiller veya kısaca "bolitler" denir. Sulu süspansiyonda santrifüjlendiklerinde kararlı çökelekler oluştururlar. Bileşik D'de, iki 13-crown-4 bileşiği bir kuarterner karbon atomu üzerinden bağlanmıştır. Temelde bu durum bir katyonu koordine edebilecek sekiz alifatik donör oksijen atomu sağlar (Şekil 2.8) :



Şekil 2.8 Bir spiro merkez içeren taç eter

Bu durum bileşik F için geçerli değildir, çünkü dodesil halkası bükülebildiğinden iki halka bir sandviç oluşturabilir. Yine güçlü bağlanma yapamayan başka bir ilginç yapı örneği de bileşik I' dır. Bu bileşikte, iki benzo-15-crown-5 halkası etilen köprüleri ile [2. 2]-parasiklofan türevine bağlanmıştır. [2. 2]-parasiklofanın rijitliği, iki makrohalka arasında oluşabilecek molekül içi etkileşimleri engellemektedir.

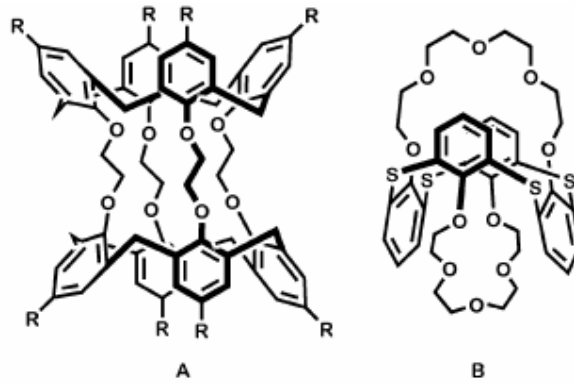
2.2.1. Kaliksarenler ve kalikscrownlar

Kaliksarenler, fenol ve formaldehitin siklooligomerizasyonu ile oluşur. Halka boyutu ve sübstütüsyon modeli yönünden çok çeşitlilik gösterirler. Katyon, anyon ve nötral molekülleri koordine edebilmeleri bakımından, supramoleküler konut bileşikleri arasında önemli bir yerleri vardır. Kaliksarenler, taç eterlerle birleştirilerek kalikscrownları oluşturur (Thuery *et al.* 2000). Kalikscrown konut moleküller, kalikse bağlı azacrownları (Harnada *et al.* 1995) ve tiyacrownları (Lee *et al.* 2003, van Leeuwen *et al.* 2002, Lamare *et al.* 2001 ve Narumi *et al.* 2002) içerecek şekilde değerlendirilir. Taç eterlerde olduğu gibi, bu bileşiklerin de bağlama özellikleri, çözelti ve kristal yapı çalışmalarıyla incelenmiştir. Kalikscrownların; H-bağı, elektrostatik etkileşimler ve özellikle kompleksleşmede ortaya çıkan katyon- π etkileşimlerini incelemek bakımından çok yararlı bileşikler olduğu bulunmuştur. Bundan dolayı, kalikscrownların temel uygulama alanları daha çok iyonlara duyarlılık ve seçicilik üzerine olmuştur. Sezyum katyonu, radyoaktif atıklarda bulunduğundan bu konuda önemli bir hedef olmuştur (Casnati *et al.* 2001, Gorbunova *et al.* 2003, Gullion *et al.* 2002, Haverlock *et al.* 1997

ve Talanov *et al.* 2002). Ayrıca taç eter içeren kaliksarenler; iyon-seçici elektrotlarda çeşitli katyonlar, alkali metaller, geçiş metalleri, ağır metaller, lantanitler ve alkilamonyum iyonları için iyonofor olarak kullanılmak üzere tasarlanmışlardır.

2.2.2. Kalikstüpler

Kalikstüpler, kaliksarenlerin ve taç eterlerin üç-boyutlu melez türleri olup kriptand benzeri bileşiklerdir (Şekil 2.9, sol kısım):



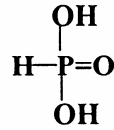
Şekil 2.9 (A) Kalikstüp yapısı (B) Kalixcrown yapısı

Bu alanda en çok çalışan Beer ve arkadaşları, alkali ve toprak-alkali metaller arasından sadece K^+ iyonuna duyarlı bir kalikstüp sistemi bulmuşlardır (2002). Kalixcrownları geliştirmek için yapılan ilk çalışmalarda, Şekil 2.9 da görülen kalikstüpün K^+ ile kompleksleşme hızının, kaliksarenin üst kısmında yapılacak yapısal modifikasyonlarla arttırılabileceği gösterilmiştir. Ayrıca, K^+ iyonunun kalikstüp halkası içine giriş rotasının etilenoksi zincirleri yönünden değil, aksiyel (kaliksarenler yönünden) olduğunu bildirmişlerdir. Bu çalışmalar devam ettirildiğinde, kalikstüplerin iyonları bağlamak yerine hapsettiği (shuttle) anlaşılmıştır (Lee *et al.* 2003, Koh *et al.* 1995). Lee ve arkadaşları, temeli tiyakaliks[4]crownlar olan (Şekil 2.9, sağdaki yapı) birkaç kalikstüp iyon taşıyıcının sentezini yapmışlardır. Kükürdün varlığı, sert katyonlara bağlanmayı zorlaştırmış ve tüp içine doğru iyon değişimine yol açmıştır.

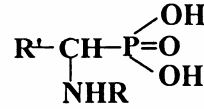
2.3. Fosfor İçeren Taç Eterler

2.3.1. Dialkil Fosfonatlar

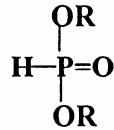
Fosfonik asit, +3 yükseltgenme basamağında fosfor atomu içeren ve H_3PO_3 kapalı formülüne sahip olan bir bileşiktir. Fosfonik asitlerin esterlerine fosfonat adı verilir. C-P bağı ihtiva eden fosfonik asitler, fosfor atomuna bağlı ilk karbona komşu NHR (R=H, alkil, aril) grubu bulunduruyorsa, α -aminoalkil fosfonik asit olarak adlandırılır. α -Aminoalkil fosfonik asitlerin esterleri de α -aminoalkil fosfonat veya α -aminoalkil fosfonik asit esterleri olarak bilinir. Fosfonik asit esterleri $[HP(O)(OR)_2]$ esas alındığında dialkil fosfit olarak adlandırılmaktadır. Fakat fosfonik asidin diesterleri, oda sıcaklığında fosfit değil fosfonat formundadır.



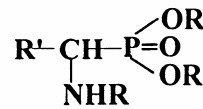
Fosfonik asit



α -Aminoalkil(aril) fosfonik asit

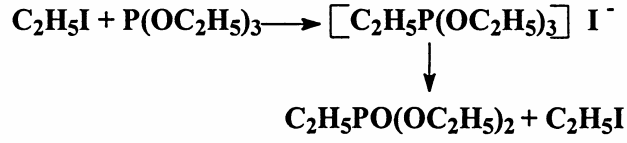


Dialkil(aril) fosfonat

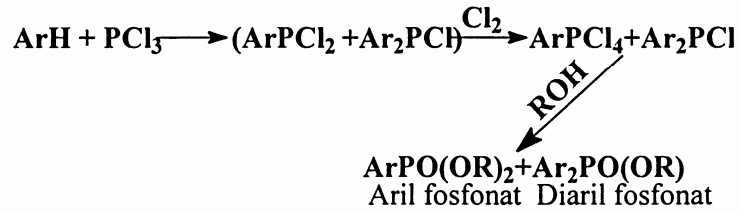


Dialkil(aril)[α -aminoalkil(aril)] fosfonat
 α -Aminoalkilfosfonik asit dialkil(aril) esterleri

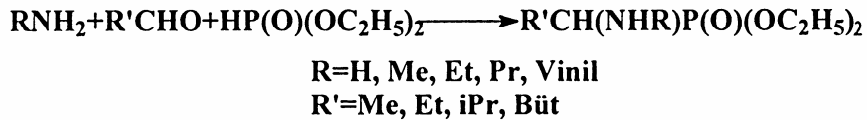
Fosfonik asit esterlerine ait ilk çalışma, Michaelis ve Kachne tarafından 1898 yılında gerçekleştirilmiştir (Kosolapoff 1951). Michaelis-Arbuzov reaksiyonu olarak bilinen ve bir alkil halojenür ile trialkilfosfitin etkileştirilmesi ile gerçekleştirilen sentez yöntemi, aşağıda verilmiştir:



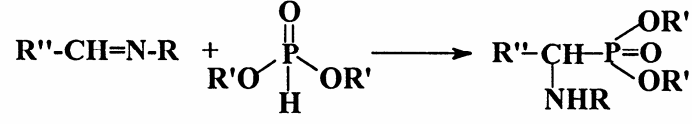
Daha sonraki çalışmalar, Kosolapoff tarafından 1947-1955 yılları arasında gerçekleştirilmiştir. Kosolapoff' un Friedel-Crafts ve Michaelis-Arbuzov (Michaelis 1879) reaksiyonlarını dikkate alarak yaptığı bu çalışmalardan sonra, konu üzerindeki ilgi artmış ve sentezler ile ilgili olarak yeni yöntemler literatürde yer almıştır (Kosolapoff ve Huber 1947, Dye 1948, Kosolapoff 1951). Kosolapoff tarafından gerçekleştirilen sentez yöntemi aşağıda verilmiştir :



Aldehitler ile primer aminlerin reaksiyon ürünleri, dietil fosfonatlar ile etkileştirilerek α -aminofosfonik asit dietilesterleri elde edilmiştir (Fields 1952) :



Fields (1952)' den sonraki ilk önemli çalışma, Jagodic (1960) tarafından gerçekleştirilmiştir. Jagodic, anilin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) ile benzaldehitin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$) Schiff bazı ürünlerini, dietil-, dibütül-, dioktil fosfonatlar ile etkileştirerek fosfonik asit diesterlerini elde etmiştir. Jagodic tarafından verilen bu sentez yöntemi, günümüzde halen kullanılmaktadır:



2.3.2. Heteromakrohalı Bileşiklerde Katyon Bağlama Özellikleri

Taç eter bileşiklerinin birçok dikkate değer özelliği bulunmakla birlikte en önemli özellikleri katyon bağlama özellikleridir. Bu konu ile ilgili olarak 1987 Nobel ödülünü paylaşan Pedersen, Lehn ve Cram çok uğraş vererek aydınlatıcı çalışmalar yapmışlardır. $-\text{O}_x\text{N}_y-$ tipi dibenzo-diaza-taç eter ligandları geçiş metallerine karşı iyon seçici özellikleri dolayısıyla hem koordinasyon kimyası hem de biyokimya alanında özellikle ilgi çekmektedirler (Lindoy 1997, Lindoy 1993, Adam 1983, Fenton 1987). Kompleks oluşumunun sentetik, termodinamik ve/veya yapısal özelliklerinin araştırılması amacıyla konuyla ilgili çok sayıda çalışmalar yapılmıştır (Lindoy 1987, Adam 1994, Chia 1991). Araştırma grubumuzun da özellikle bu tür ligandlarla ilgili olarak süregelen çalışmaları mevcuttur (Hökelek 1999, 2000, 2001, 2002). Bağlanma, birçok farklı makrohalı ve katyon için ayrıntılarıyla incelenmiştir. Kompleksleşmede çözücü önemli bir rol oynar ve bileşiğin kompleks yapabilme veya yapamama özelliğini etkiler. Fakat son yıllarda taç eterler ile organik bileşikler arasındaki supramoleküler etkileşimler çok daha ilgi çekici bir konu haline gelmiştir. Genel olarak kompleksleşme üzerine etki eden faktörler şunlardır:

* Makrohalıyla ilgili parametreler

(i) Boşluk büyüklüğü

Ligandın boşluk büyüklüğü katyonun çapına uygun olmalıdır. Katyonun bu boşluğa kolay girmesi, kararlı bir kompleks oluşmasını sağlar. Bu amaçla makrosiklik halının boşluk büyüklüğünün ölçülmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır.

(ii) Halkadaki donör atom sayısı ve türü

Halkada sadece oksijen varsa, halka alkali ve toprak alkali metallere karşı duyarlıdır. Halkada azot olursa, geçiş metallere özellikle Ni(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) kanyonlarına karşı duyarlı hale gelir, d^0 sistemindeki Sc(III) ve lantanitlere karşı duyarlılık, hem oksijen hem de oksijen-azot donörlerini içeren halkalarda gözlenmiştir.

(iii) Halkanın konformasyonu

Halkadaki oksijen atomlarının simetrik olup olmaması önemlidir. Oksijenler simetrik ise kompleksleşme daha iyi olur. Etilen köprülerinin yerine benzen halkası içerenlerde ve bunların indirgenmesiyle oluşan yapılarda cis-trans izomerisi gözlenir. Halkanın konformasyonu esnek olursa, halka kanyonları daha iyi bir şekilde saracağından kuvvetli bir kompleksleşme meydana gelecektir.

(iv) Halkadaki süstitüentlerin sayısı ve türü

Süstitüent olarak aromatik halka içeren gruplar varsa, bu halkalara yakın olan oksijenlerin bazığı delokalizasyondan dolayı azalır ve ligandın kasyon ile etkileşmesi zayıflar. Hacimli süstitüentlerin olması, kanyonların sarılmasını engelleyeceğinden, kompleksleşme zayıflar çünkü büyük hacimli süstitüentlerin sterik engelleri fazla olacaktır.

*** Kasyonla ilgili parametreler**

(i) Kasyonun büyüklüğü (iyon yarıçapı)

Yük/yarıçap oranı, yani iyonik potansiyeli büyük olan kanyonlar ligandı polarize ederken, iyonik potansiyeli küçük olan kanyonlar ligand tarafından polarize edilirler.

(ii) Katyonun türü

Katyonun alkali, toprak alkali veya geçiş metali olması kompleksleşme için önemlidir. Daha önce de belirtildiği gibi, ligandın özelliklerine bağlı olarak çeşitli katyonlara karşı farklı duyarlılıklar gösterecektir.

(iii) Katyonun yükü

Katyonun yükünün değişmesi iyonik potansiyelini değiştireceğinden kompleksleşmede etkili olacaktır. Katyon olarak sadece elementel katyonlar değil, NH_4^+ , UO_2^+ , ... gibi katyonlar da düşünülmelidir.

(iv) Katyonun çözücüyle sarılma kabiliyeti (solvatasyon)

Katyonun çözücü molekülleri tarafından sarılması, ligandla etkileşime girerek kompleks oluşturmasını zorlaştıracaktır.

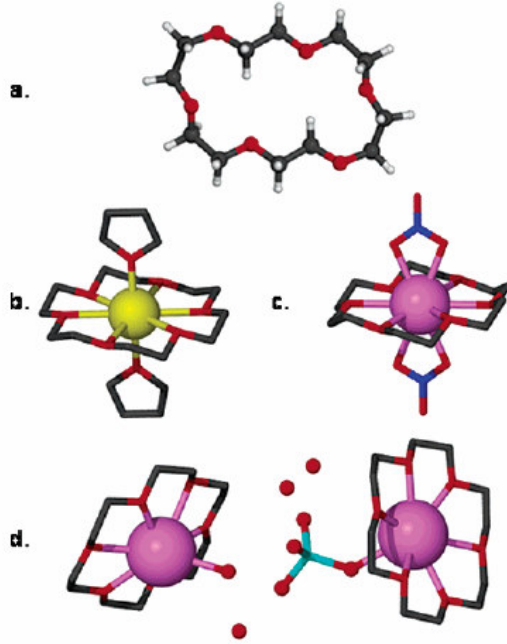
*** Yükü nötralleştiren anyonun etkisi**

Anyonun -1, -2 yüklü ve sert-yumuşak baz olup olmaması önemlidir. Anyonun yumuşak baz olması tercih edilir. Çünkü yumuşak bazlar, yüklerini kolay dağıtabildiklerinden kompleksleşmeyi kolaylaştırırlar. Yumuşak bazlara örnek olarak I^- , PF_6^- , BH_4^- , ClO_4^- , CH_3COO^- gibi anyonlar verilebilir. Büyük anyonlar pozitif yükü daha iyi stabilize ederler ve kompleks daha iyi çözünür. Anyonun küçük olması durumunda kompleks daha kararsız olur.

*** Çözücünün cinsi**

Apolar bir çözücüde kompleksleşme daha kuvvetli olur, yani ortamın polarlığı azaldıkça kararlılık sabiti büyür ve kompleksin kararlılığı artar. Bunun nedeni, çözücünün polarlığının azalmasıyla katyonun solvasyonunun da azalmasıdır. Ligandın çözücü ile solvasyon rekabeti kompleksleşme lehine gerçekleşmektedir. Verilen bir ligand için;

benzen,dioksan gibi apolar çözücülerde, su ve metanole göre daha büyük kararlılık sabitleri bulunur. Koronandlarda, taç eterlerde, kriptandlarda ve lariat eterlerde kompleksleşmeyi etkileyen faktörlerle ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Örneğin taç eterlerde tipik bir örnek olarak 18-crown-6 bileşiğinde altı donör atomu, halka içine doğru dönmüştür. Katı-hal yapıları, konuk bir katyon yoksa taç eterlerin paralelkenar düzenlenmede kristallendiğini göstermektedir. Bu Şekil 2.10'dan da açıkça görülebilir:

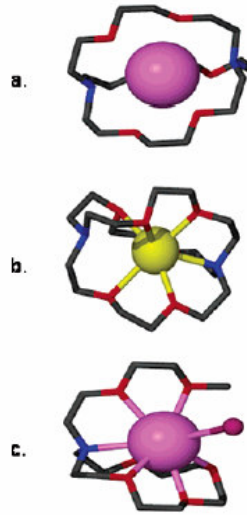


Şekil 2.10.a Kompleksleşmemiş 18-crown-6'nın paralelkenar şeklindeki yapısı, b, c. Katyon bağlandığında 18-crown-6'da konformasyon değişimi d. 18C6'nın KMoO₄ kompleksinin yapısı

Bu durumdan ötürü, konformasyonel yeniden düzenlenme aşaması muhtemelen gösterilen dengenin kurulmasından önce gerçekleşmektedir. Sonuçta, taç eter ve K⁺ iyonu arasında bir konut-konuk kompleksi oluşur. Katı-hal yapısı, merkezde bir K⁺ iyonu içeren simetrik bir kompleks olduğunu gösterir. Şekil 2.10.d yapısı, 18-crown-6'nın KMoO₄ kompleksinin yapısıdır (Nagano 1979). Birim hücrede iki farklı potasyum-taç eter kompleksi vardır. Bunların birinde potasyumu altı taç eter oksijeni ve bir su molekülü bağlar. Diğerinde ise, su molekülünün yerine MoO₄⁻ anyonunun bir oksijeni geçmiştir. Aynı zamanda birim hücrede birkaç su molekülü yer almaktadır. Şekil 2.10.b' de başka bir taç eter katyon bağlama durumu gösterilmiştir. Bu durumda,

anyon ve katyon kompleksi tamamen ayrılmış durumdadır. İki THF molekülü, taç eter kompleksinin aksiyel pozisyonlarını kaplar. Katyona komşu olan fakat şekilde görülmeyen $W(CO)_6$ anyonu, neredeyse taç eter kompleksinin kapladığı alan kadar yer kaplar. Şekil 2.10.c' de görülen 18-crown-6'nın KNO_3 kompleksinin yapısı da karşılaştırma yapma bakımından ilginç olabilir.

Taç eterler, Şekil 2.11'de görüldüğü gibi, özellikle iki boyutlu kompleksler oluştururlar. Genellikle çözücüler ve anyonlar koordinasyon küresinin dışında kalır.

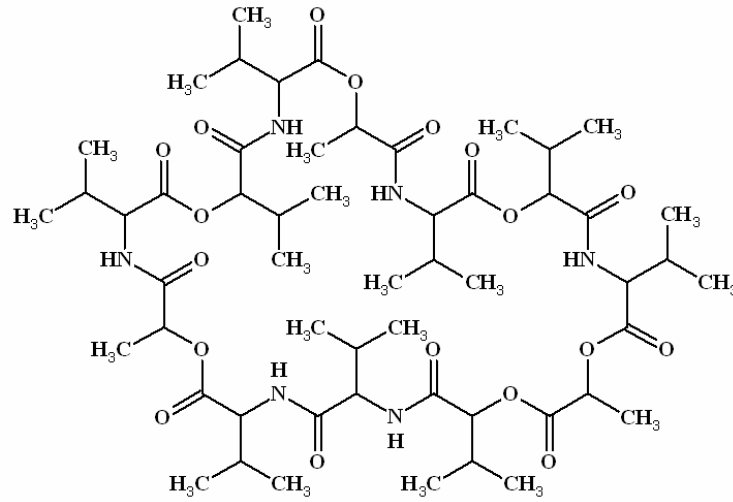


Şekil 2.11 [2. 2. 2]'nin potasyum kompleksinin yapısı (Burns *et al.* 1981)

Donör atomlar, konutun içine ve konuğun etrafına simetrik olarak dağılmıştır. Katyon tamamen zarf şeklinde kapatılmış haldedir. Na^+ iyonu, K^+ iyonundan daha küçük olduğundan (Shannon 1976), konut molekül daha kısa olan Na^+-O bağına uymak için şekil değiştirir (b paneli). Buna rağmen, kriptanın zarf şeklinde kriptat kompleksi oluşturma kabiliyeti açıkça görülmektedir. En alt panelde ise, bir lariat eterin koronat (Weber 1980) kompleksi gösterilmiştir. Makrohalka aza-18-crown-6 ve azota bağlı yan kol ise $(CH_2CH_2O)_2CH_3$ grubudur. Bu açık-zincirli eter, [2. 2. 2] ile aynı sayıda donör atoma sahipken iki azot ve altı oksijen yerine bir azot ve yedi oksijen içerir. Yapıda K^+ iyonu zarf şeklinde sarılmıştır fakat yükü denkleştiren I^- anyonu hala doğrudan etkileşime girecek kadar yakındır.

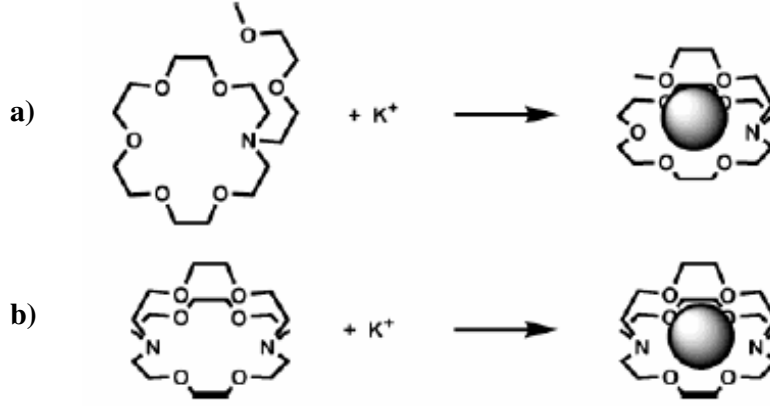
2.3.2.1. Lariat Eterler, Kompleksleşme ve Bağlanma dinamikleri

Taç eterler, iki-boyutlu kompleksler oluştururlar ve katyonları hem bağlama hem de ayrışma hızları yüksektir. Bunun tersi olarak, kriptandlar taç eterlere göre katyonu daha yavaş bağlar ve çok daha yavaş ayrılırlar. Sonuç olarak, kriptandların iyon seçicilikleri yüksektir, fakat iyon transferi için kullanışlı değildirler. Valinomisin benzeri iyonoforlar çok esnektir ve çoklu donör atomlarına sahiptir. Valinomisin, bir siklododekadepsipectittir, yani aminoasitler ve hidroksiasitlerden oluşan halkalı bir bileşiktir (Şekil 2.12). 36-üyelidir fakat seçiciliği olduğu halde halka içinde K^+ iyonunu bağlamaz. Onun yerine zarf şeklinde kapanarak potasyumu tutar.



Şekil 2.12 Valinomisin bileşiğinin yapısı

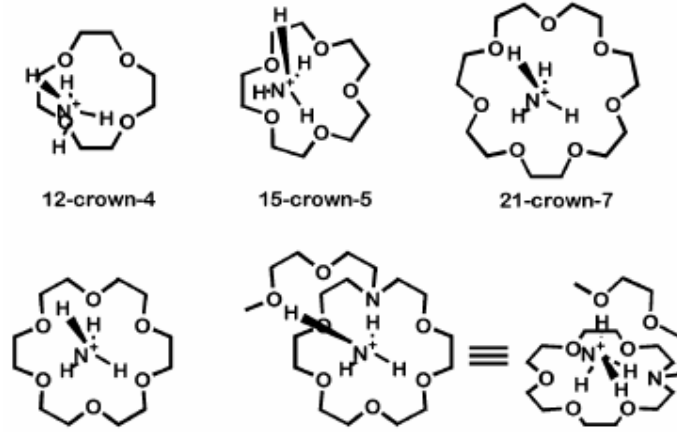
Lariat eterler, valinomisin gibi bağ yapmadıkları zaman esnek ve dinamik, kompleks oluştururken ise zarf şeklinde düzenlenebilecek yapıdadır. Şekil 2.13' de yan kolda $(CH_2CH_2O)_2CH_3$ grubu içeren bir aza-18-crown-6 bileşiği için bu durum gösterilmiştir:



Şekil 2.13 Lariat eter (a) ve kriptandların (b) potasyum komplekslerinin oluşumu

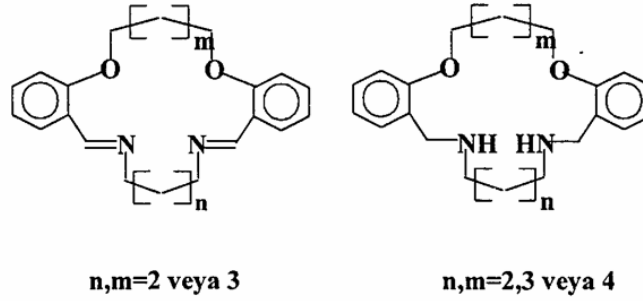
Yapısal olarak [2. 2. 2] kriptandla karşılaştırıldığında; ikisi de zarf şeklinde kompleksler oluşturur, fakat [2. 2. 2]' nin Şekil 2.10.c' de görülen kompleksinin yapısına bakıldığında, bu yapının daha kabul edilebilir olduğu açıktır. Kompleksleşmede yan kolun oynadığı rol çok belirgindir ve katı hal yapısı yanında çözeltide yapılan çalışmalarla da doğrulanmıştır. Kararlılık sabiti çalışmaları göstermiştir ki, yan kollarda bağlanmaya müsait halde yerleşmiş donörler varsa, kompleks oluşumu için ölçülen kararlılık sabitleri dikkate değer bir şekilde yüksek çıkmaktadır.

Başka bir çalışmada, amonyum iyonu kompleksleşmesine bakılmıştır. NH_4^+ iyonunda bulunan dört hidrojen bağının üçü, Şekil 2.14' da gösterildiği gibi 18-crown-6 halkasına bağlanır. Bu uyum, daha büyük taç eterlerde (örneğin 21-crown-7) veya daha küçük (örneğin 12-crown-4, 15-crown-5) bu kadar iyi değildir ve iki hidrojen bağından fazlasını oluşturamazlar. Amonyum iyonu kompleksleşmesi, farklı halka büyüklüklerine ve farklı yan kol uzunluklarına sahip birçok lariat eterle yapılmıştır. Bunlar arasında metanol çözeltisinde en yüksek kararlılık sabitine sahip olan Şekil 2.14' de alt sağ panelde iki farklı açıdan görülen bileşiktir. Bu komplekste, halka oksijenleri ile amonyumun $-\text{NH}-$ bağları arasında çok iyi bir bütünleşme vardır. Ayrıca, etilenoksi bulunan yan koldaki ikinci oksijen, makrohalkanın düzlemine dik olacak şekilde dördüncü $-\text{NH}-$ ile hidrojen bağı oluşturacak şekilde çok iyi konumlanmıştır :



Şekil 2.14 Taç eterlerde amonyum iyonu ile kompleksleşme

2.3.3 Koronandlarla İlgili Kompleksleşme Çalışmaları

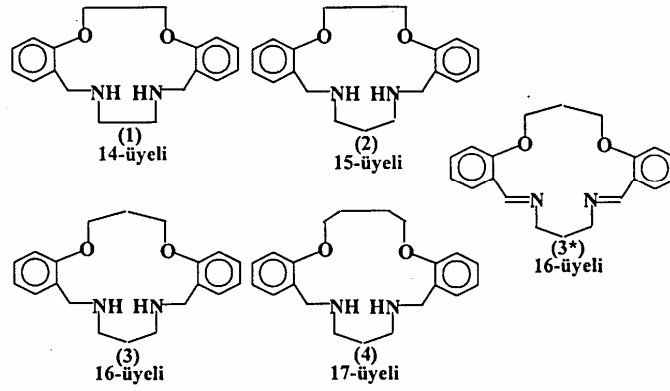


Şekil 2.15 N_2O_2 türü makrohalkalar

Yukarıdaki dibenzo-diaza taç eterlerin $Co(II)$, $Ni(II)$ (Armstrong and Lindoy 1975), $Cu(II)$, $Zn(II)$ ve $Cd(II)$ (Lindoy *et al.* 1976) kompleksleri elde edilmiştir. Yapılan NMR çalışmaları sonucunda; aynı şartlar altında serbest bis-imino-taç eterlerin, komplekslerine oranla daha kararlı olduğu belirlenmiştir. Çözeltide, koordine olan makrohalkaların disproporsinasyona uğramasından dolayı bu tür bileşiklerin sentezi üzerinde fazla durulmamış, bu ligandların yerine bunların indirgenmesi ile elde edilen ve daha kararlı kompleksler oluşturan dibenzo-diaza diamin bileşikleri hazırlanmıştır.

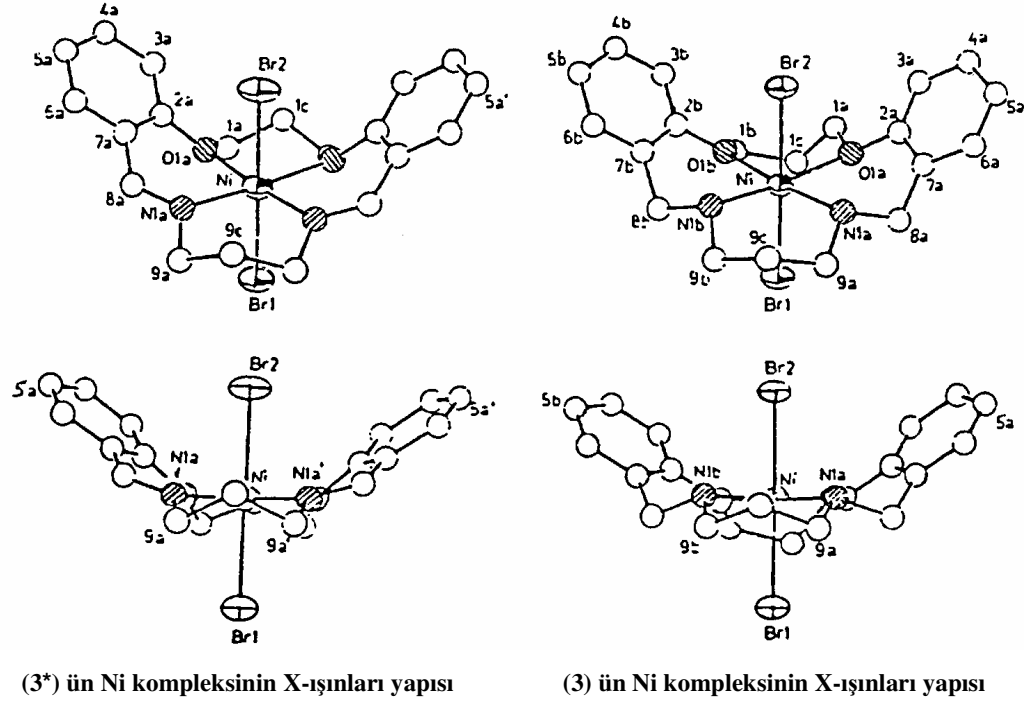
2.3.4 Ni(II) Kompleksleri

Makrosiklik koronandların nikel kompleksleri, detaylı olarak incelenmiştir. $[\text{Ni}(\text{dibenzo-diaza taç eter})\text{X}_2]$ ($\text{X}=\text{Halojen}$) şeklinde gösterilebilen 14–17 üyeli makrosiklik liganların nikel kompleksleri hazırlanmış ve yapıları IR spektroskopisi, magnetik moment çalışmaları ve iletkenlik incelemeleri ile aydınlatılmıştır (Lindoy 1987). Bütün komplekslerin yüksek spinli olduğu ve hem katı halde hem de çözeltide genellikle psödooktahedral geometri gösterdiği bulunmuştur. 14–17 üyeli makrosiklik liganların (1 ve 2)' nin boşluk büyüklüğü arttıkça ligan alan kuvvetinde bir azalma gözlenmiştir.



şekil 2.16 14-17 üyeli çeşitli koronand bileşikleri

$[\text{Ni}(\mathbf{1})\text{Cl}_2]$ (Tasker *et al.* 1984), $[\text{Ni}(\mathbf{2})\text{Cl}_2]$ (Ekstrom *et al.* 1979) ve $[\text{Ni}(\mathbf{3})\text{Br}_2]$ (Goodwin *et al.* 1982) komplekslerinin psödooktahedral geometriye sahip olduğu, yapılan X-ışınları kristallografi çalışmaları ile belirlenmiştir. 16-Üyeli makrosiklik ligan (3)' ün nikel bromür kompleksinin X-ışınları yapısı, (3)' ün diimini olan makrosiklik (3*) liganının nikel bromür kompleksi ile karşılaştırılarak açıklanmıştır (Goodwin *et al.* 1982).



Şekil 2.17 makrosiklik (3*) ve (3) ligandlarının nikel bromür kompleksleri

X-ışınları sonuçları ile $[\text{Ni}(\mathbf{3})\text{Br}_2]$ ve $[\text{Ni}(\mathbf{3}^*)\text{Br}_2]$ kompleksleri için beklenen altılı koordinasyon ve trans bromlar doğrulanmış ve yapıların psödooktahedral geometride olduğu belirlenmiştir (Armstrong and Lindoy 1975, Grimsley *et al.* 1977). Her bir komplekste; makrohalkanın boşluğunda bulunan nikel atomu, aromatik halkaların her ikisi ile birlikte kendi donör atom düzlemi ile aynı yöne doğru eğilmiştir. İmin zincirlerini içeren kelat halkalarında azalan O-N etkileşimlerinin bir sonucu olarak, diimin makrohalka (3*)' teki halka boşluk büyüklüğünün, bunun indirgenmiş şekli olan (3)' ün halka boşluk büyüklüğünden daha küçük olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte (3*)'ün kompleksinde sp^2 azotları için etkin kovalent yarıçapının (3)' ün kompleksindeki sp^3 yarıçapından daha küçük olması, halka büyüklüklerindeki farkı belirlemiştir (Busch *et al.* 1977).

Üç donör atom türü (O,N,Br) için nikel-atom bağ uzunluklarının farklı olmasından başka, oktahedral koordinasyondan (90°) sapmıştır, O_2N_2 halkası (3*) kompleksinde düzlemsel, (3) kompleksinde ise düzleme çok yakın bulunmuştur. Her iki komplekste

Ni-Br bağ mesafesinin dikkate değer olmadığı ve Pauling tarafından bulunan kendi kovalent yarıçaplarının toplamına (2,53 Å) yakın olduğu görölmüştür. [Ni(3)Br₂] kompleksindeki Ni-Br bağ uzunluğunun önemli ölçüde farklı olduğu görölmüştür. Bromür atomlarına olan en kısa mesafe, [Ni(3)Br₂] kompleksinde Br(2)...HN(1a) (2,77 Å); Br(2)...HN(1b) (2,68 Å); Br(1)...H(1c2) (2,68 Å), [Ni(3*)Br₂] kompleksinde, Br(1)...H(1c2) (2,92 Å) ve Br(2)...H(1al) (3,01 Å) olarak bulunmuştur. Diimin kompleksi için C(1c), Br(1), Ni, Br(2) ve C(9c)' yi içeren kristallografik bir ayna düzlemi bulunmuştur. [Ni(3)Br₂] kompleksindeki bağ uzunluklarının, [Ni(3)Cl₂] kompleksindeki değerlere genel olarak benzediği tespit edilmiştir (Ekstrom *et al.* 1979). Bununla birlikte [Ni(3)Br₂] kompleksinin kristallografik olarak simetrik olmadığı ve molekülün her iki yarı parçasında, kelat halkasının bölümleri arasındaki torsiyon açılarının çok farklı olduğu belirlenmiştir. Komplekslerdeki Ni-O bağ uzunluklarının hepsi, nikel (1,39 Å) ve oksijen (0,66 Å)' in Pauling kovalent yarıçaplarının toplamından daha uzun bulunmuştur. Diimin kompleksinde Ni-O bağ uzunluğunun CSSR adı verilen bir program (Adam *et al.* 1980) kullanılarak Cambridge kristallografik veri merkezinde atomik parametrelerden yararlanılarak bulunan değere çok yakın olduğu görölmüştür. [Ni(3)Br₂] kompleksindeki Ni-N bağ uzunlukları 2,058(9) ve 2,041(9) Å olarak bulunmuştur. Diimin kompleksinde 2,009(9) Å olan Ni-N bağ uzunluğu, sp² hibritleşmesi yapan azotların varlığından dolayı daha kısa gözlenmiş ve bu değerin imin ligandlarının nikel kompleksleri için bulunan 1,92-2,10 Å arasında yer aldığı görölmüştür. [Ni(3*)Br₂]' nin boşluk büyüklüğu [Ni(3)Br₂] ' ninkine göre daha küçük bulunmuştur.

2.3.4.1 Ni(II) komplekslerinin termodinamik kararlılığı

N₂O₂- türü koronandlardan meydana gelen makrohalkaların metal : ligand oranı 1:1 olan Ni(II) komplekslerinin termodinamik kararlılığı, %95' lik metanolde titrasyon ile ölçölmüştür (Anderegg *et al.* 1980). Sudaki çözünürlüğün daha az olmasından dolayı, ölçümlerin büyük çoğunluğu metanol/su karışımında gerçekleştirilmiş ve suda ölçölen değerlerin metanolde ölçölen değerlerden düşük olduğu gözlenmiştir. **1-4**

makrohalkaları için ölçülen log K değerleri (I=0,1, %95' lik MeOH, 25°C) sırası ile 3,7; 5,4; 5,8 ve 3,4 bulunmuştur. Dolayısı ile ligand serileri boyunca maksimum termodinamik kararlılık, 16-üyel makrosiklik halka (3)' ün kompleksinde gözlenmiştir. Bununla birlikte, X-ışınları verilerine dayanarak yapılan hesaplamalar, (3) halkasının Ni(II) için ideale en yakın boşluk büyüklüğüne sahip olduğunu göstermiştir (Drummond *et al.* 1982).

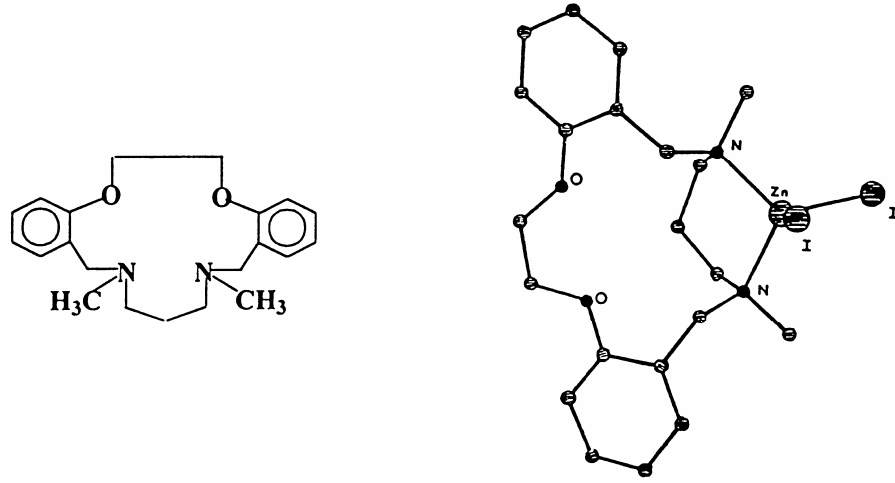
2.3.4.2 Co(II), Cu(II) ve Zn(II) kompleksleri ile Ni(II) komplekslerinin karşılaştırılması

Karşılaştırma çalışmaları için Co(II) (Lindoy *et al.* 1980), Cu(II) (Adam *et al.* 1980) ve Zn(II) (Lindoy *et al.* 1980) ile (1)-(4)' ün etkileşimi incelenmiştir. Aşağıdaki tabloda Ni(II) için bulunan log K değerleri ile Co(II), Cu(II) ve Zn(II) için bulunan değerler, listelenmiştir. Her durumda; verilen makrohalkalar için kararlılık sırası, Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II) olarak gözlenmiştir. [% 95' lik MeOH' de I=0,1, (CH₃)₄NCl, 25 °C]

Çizelge 2.1 Seçilmiş makrohalkalar için kararlılık verileri

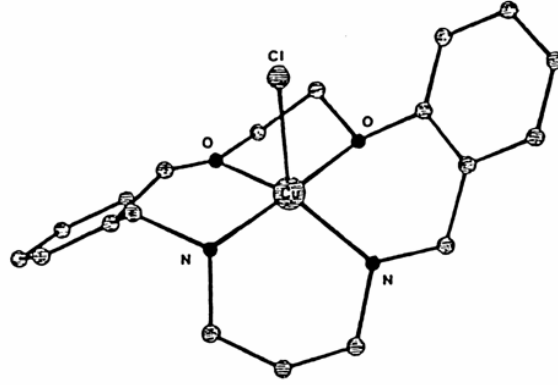
Makrohalka	Üye Sayısı	Log K: $M^{2+} + L \rightleftharpoons ML^{2+}$			
		Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)
(1)	14-üyel	---	3,7	8,2	~3,0
(2)	15-üyel	<4,5	5,4	7,2	4,1
(3)	16-üyel	<4,5	5,8	7,7	4,3
(4)	17-üyel	<4,5	~3,5	7,2	4,1

¹H-NMR titrasyonları, 15-üyel halka (2)' nin çinko kompleksinin oluşumunu takip etmek amacı ile kullanılmıştır. Titrasyon verileri, eterik oksijenlere bitişik olan metilen protonları için meydana gelen küçük kaymaların, amin azotlarına bitişik olan metilen protonlarındaki kaymalar ile ilişkili olduğunu göstermiştir. Aşağıda; (2)' nin N,N-dimetil türevinin çinko iyodür kompleksinin X-ışını yapısı verilmiştir (Lindoy *et al.* 1980). Makrosiklik boşluğun dışında bulunan ve eter grupları ile koordinasyona girmeyen çinkonun, halkanın iki amini ve iki iyodür iyonu ile koordinasyona girerek tetrahedral bir geometri oluşturduğu görülmektedir:



Şekil 2.18 Zn (II) kompleksinin X-ışınları yapısı

Kobalt kompleksleri için ya oktahedral ya da halkadaki oksijen donör atomlarının koordinasyona katılmaması sonucunda tetrahedral geometri gözlenmiştir. X-ışını difraksiyon çalışmalarının eksikliğinden dolayı komplekslerin stereokimyası incelenememiştir. Çözeltideki çalışmalar ile bütün makrohalkaların Cu(II) kompleksinin, $[Cu(\text{makrohalka})Cl]^+$ şeklinde olduğu ve beşli koordinasyon olduğu belirlenmiştir. 15-Üyeli makrosiklik ligand (2)' nin bakır kompleksinin $[Cu(2)Cl]ClO_4$ X-ışını difraksiyon yapısı, bu tür bir geometrinin katı halde de meydana geldiğini göstermiştir. Bu kompleksin aşağıda verilen X-ışını yapısından, bakırın makrohalkadaki O_2N_2 donör atomları ve aksiyel konumdaki klorür iyonu ile koordinasyona girdiği belirlenmiştir (Adam *et al.* 1980). Ayrıca (1)-(4) ligandlarının bakır komplekslerinin asit içerisindeki dissosiyasyon kinetiğinin hızlı olduğu, duruş-akış (stopped-flow) tekniği ile bulunmuştur.

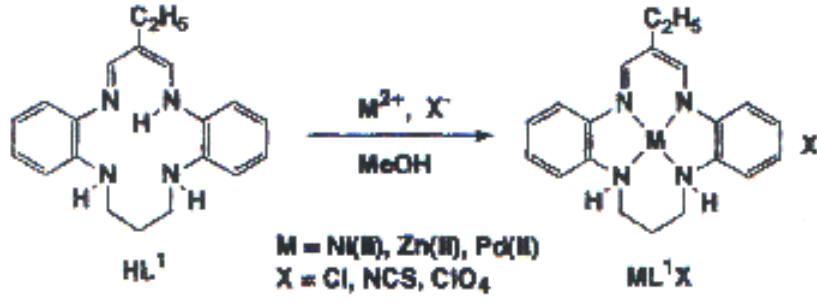


Şekil 2.19 15 üyeli makrohalkanın Cu kompleksinin X-ışınları yapısı

Sonuç olarak, makrosiklik ligand serilerinde, toplam koordinasyon sayısı bir kompleksten diğerine değişmediği halde, O₂N₂ türü makrosiklik halka serilerinin bakır komplekslerinin koordinasyon geometrilerinde farklılık meydana gelmiştir. Bakır kompleksleri için bulunan fazla sayıda koordinasyona girebilme esnekliği, birçok yüksek spinli Ni(II) kompleksleri için karakteristik olan rijidlik ile tezat oluşturmuştur.

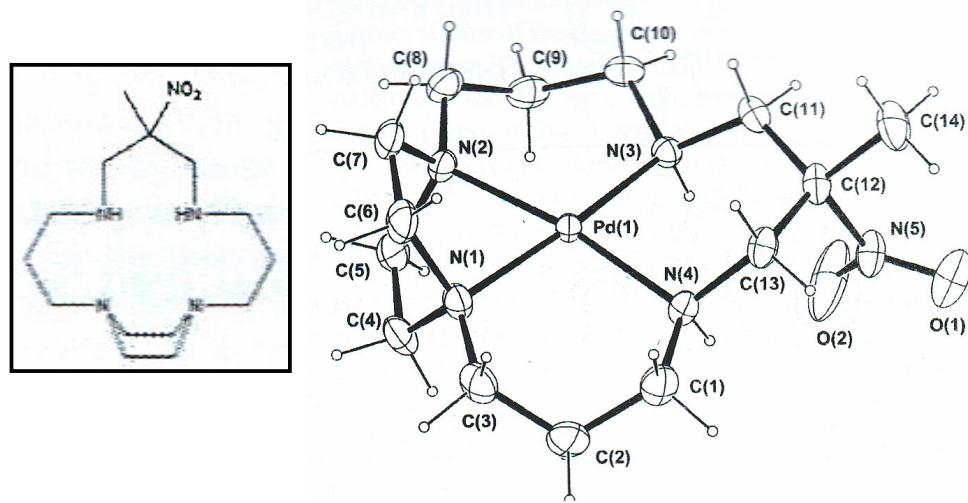
2.3.4.3 Pd(II) kompleksleri

Koronandlarla ilgili olarak yapılmış olan kompleksleşme çalışmalarında ağırlıklı olarak kullanılan metal katyonları; Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II) ve Cd(II)' dir. Bu metaller haricinde Pd(II) ve Pt(II) ile yapılan kompleksleşme çalışmalarında daha çok donör atomların hepsinin azot olduğu veya azot ve kükürt atomlarının bir arada bulunduğu karışık donörlü ligandlar kullanılmıştır (Sakata *et al.* 1997, Lai *et al.* 2004, Lawrance *et al.* 2005, Grant *et al.* 1996). Az sayıdaki çalışmada koronand bileşiklerinin Pd(II) kompleksleri görülmüştür (Bilge *et al.* 2004). Sakata *et al.* donör atomlarının hepsi azot olan makrohalkalarla çalışmış ve metalin her bir azota bağlı olduğu kare düzlem kompleksler elde etmiştir (Şekil 2.20):



Şekil 2.20 Azot donör atomlu makrohalkaların Pd(II) kompleksleri

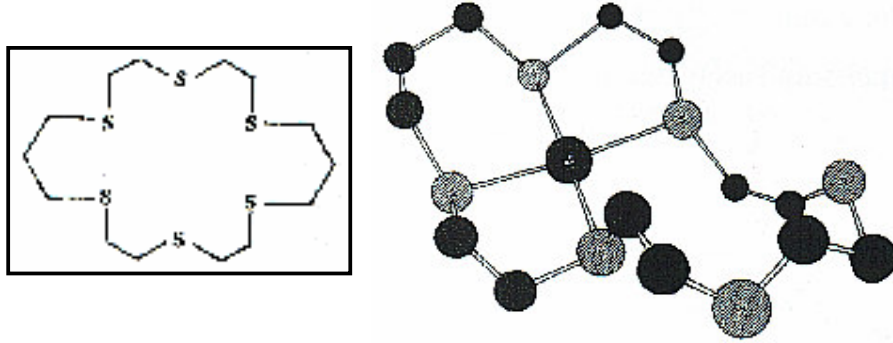
Benzer şekilde tetraaza makrohalkalı bileşiklerle (cyclam) (şekil 2.21) çalışılmış (Lawrence *et al.* 2005) ve bu halkalarla yapılan kompleksleşme çalışmalarında Pd(II) iyonunun hafif tetrahedrale kaymış bozulmuş kare düzlem özelliği kazandığı belirtilmiştir.



Şekil 2.21 Tetraaza makrohalkalı ligandın Pd kompleksinin ORTEP diyagramı

Metalin N1 ve N2 atomlarına olan uzaklıkları [2.063(3) ve 2.055(3) Å], N3 ve N4 atomlarına olan uzaklıklarına [2.074(3) ve 2.062(3) Å] göre daha kısadır. N3-Pd-N4 açısı [88.3(1)°] ölçülürken N1-Pd-N2 açısı oldukça daralmış ve [73.3(1)°] bulunmuştur. Bu daralmanın nedeni ise piperazin halkasının rijidliği ve oluşan 5-üyelî halkanın gerginliğidir. Pd iyonunun diğer azotlarla oluşturduğu halka 6-üyelî olduğundan böyle bir gerginlik söz konusu olmamaktadır.

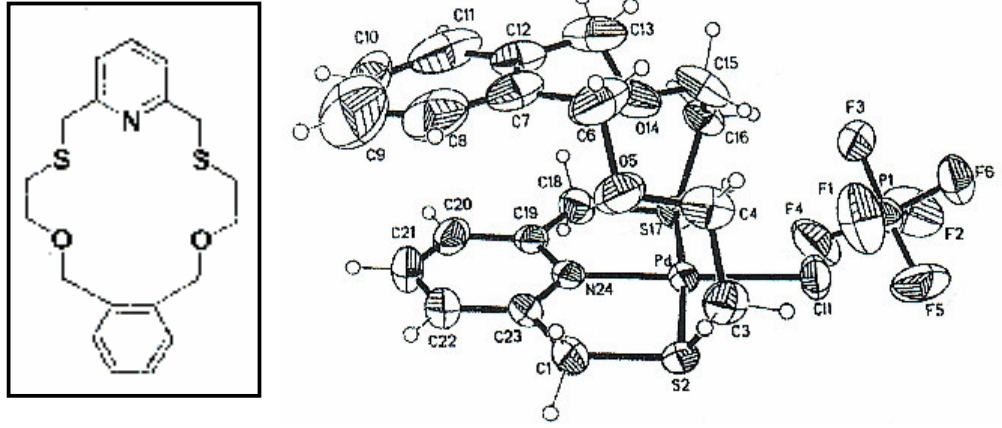
Bir başka çalışma ise tamamı kükürt donör atomlarından oluşan makrohalkayla yapılmış ve Pd(II) iyonunun yine benzer şekilde kare düzlem yapıda olduğu görülmüştür. Dört kükürt atomu metale bağlı olup ikisi bağ yapmamıştır. İki etilen köprüsü metal merkezine trans konumdadır. 6-üyelî kelat halkası sandalye konformasyonundadır. Koordinasyona girmemiş iki kükürt atomunun varlığı dolayısıyla makrohalka ikinci bir metal atomunu da koordine ederek dinükleer kompleks oluşturabilir. Pd-S bağ uzunlukları iki grup halindedir. Trimetilen halkasına bağlı kükürtler ortalama 2.289(20) Å bağ uzunluğuyla diğer iki kükürte göre [ort. 2.319(21)] Å metale daha yakındır. 6-üyelî halkanın esnekliği dolayısıyla buradaki açı 89.53(7)° ile 5-üyelî halkanıninkine göre, 88.46(8)°, daha büyüktür.



Şekil 2.22 Hekzatiyoeter ligandı ve Pd(II) kompleksinin yapısı

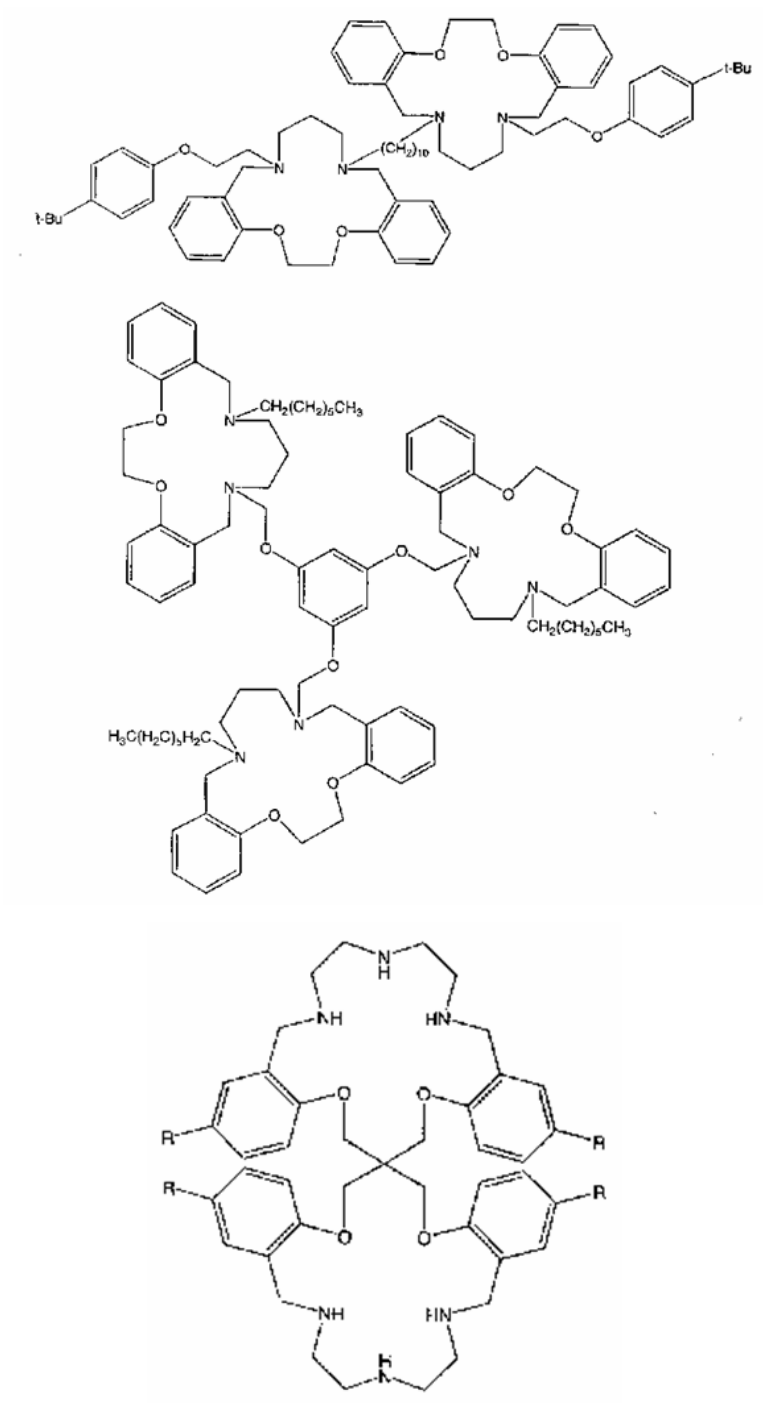
Kükürt ve oksijen içeren makrohalkaların bir örneğinin (Lai *et al.* 2004) Pd(II) kompleksi ise PdCl₂(CH₃CN)₂ ile NH₄PF₆ eşliğinde ve MeOH-CH₂Cl₂ ortamında gerçekleştirilmiş, [Pd(L)Cl][PF₆] kompleksi elde edilmiştir (şekil 2.23). X-ışını çalışmalarına göre kompleks bozulmuş kare düzlem geometrisindedir. Piridin azotu [Pd-N: 1.996(6) Å], iki kükürt atomu [Pd-S(2): 2.275(2) ve Pd-S17: 2.295(2) Å] ve metal tuzunun Cl atomuyla [Pd-Cl: 2.285(2) Å] bir kare düzlem oluşmaktadır. Kompleksteki metal-ligand etkileşimi tipik “sert-yumuşak asit baz” prensibine göre kuruludur, yumuşak asit olan Pd, yumuşak asit olan kükürt ile etkileşime girer ve sert baz olan oksijenle koordinasyona girmez. Pd-O uzaklıkları 3.222 ve 2.722 Å olup van der Waals yarıçaplarının toplamından bile daha uzundur. S2-Pd-N24, S2-Pd-Cl,

Cl-Pd-S17 ve S17-Pd-N24 açılımları sırasıyla 87.2(2), 91.7(1), 93.7(1) ve 87.6(2)^o olup kare düzleme çok yakındır.



Şekil 2.23 Karışık kükürt ve oksijen donör atomlu makrohalkanın Pd(II) kompleksinin yapısı

Kompleksleşme çalışmalarıyla ilgili son yıllarda; aşağıda gösterilen kovalent bağlarla birbirine bağlanmış iki veya daha fazla makrohalkalı sistemlerin geçiş metalleriyle olan kompleksleşmeleri de incelenmiştir (Lindoy *et al.* 2001) :



Şekil 2.24 Kovalent bağlarla birbirine bağlanmış koronand bileşikleri

N_xO_y tipi donör atomlu makrohalkalı bileşiklerin kompleksleşme çalışmalarında, piridil grubu içeren makrohalkalar üzerinde de durulmuş ve bu tür halkaların Co(II), Zn(II), Ni(II) ve Cd(II) metalleriyle olan kompleksleri incelenmiştir (Lindoy *et al.* 2002).

Başka bir çalışmada ise, N_2O_2 ve $N_2O_3^-$ türü, tek ve iki halkalı makrosiklik taç eterler, iyonofor olarak kullanılarak hacimli sıvı membranlardan geçiş metallerinin taşınması denenerek başarılı olunmuştur (Lindoy *et al.* 2000) .

Yine kompleksleşme özellikleriyle ilgili olarak 2002 yılında yapılan bir çalışmada ise, azot ve oksijen içeren karışık donörlü ligandlar ile azot atomu üzerinde N-benzil grubu bulunduran türevlerinin kompleks oluşturma özellikleri karşılaştırılmıştır (Lindoy *et al.* 2002).

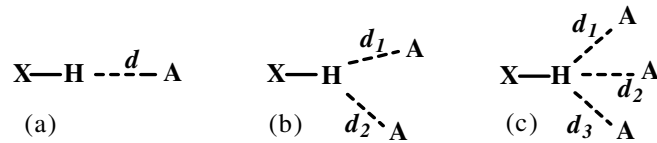
2.3.5 Koronandlarda Gözlenen Halka İçi Hidrojen Bağları

Klasik hidrojen bağı tanımında, hidrojen bağı X-H...A şeklinde gösterilir ve X : O, N gibi elektronegatif bir atom, A : N, O, S, F, Cl, Br, I gibi yine elektronegatif bir atomdur. X bir hidrojen donörü, A ise hidrojen akseptörüdür. Ayrıca, yine klasik tanıma göre hidrojen bağı oluşturulan atomlar (X-H...A) arasındaki açının en az 130° ile en fazla 180° arasında olması gerekmektedir. Oysa X-H...A arasındaki bağ açısı 130° 'nin altına indiğinde de yine hidrojen bağı oluşumu gözlenmiştir (Steiner 2002). Bu tür hidrojen bağları, çoğunlukla proteinlerin ve aminoasitlerin yapısında bulunan halka içi üç merkezli-iki kollu (bifurcate) ve dört merkezli-üç kollu (trifurcate) bağlardır. Bu durumda hidrojen bağları, bu bağları oluşturan atomların aralarındaki uzaklıklara, açılara, bağ uzunluklarına ve bağ enerjilerine göre güçlü, orta kuvvette ve zayıf hidrojen bağı olarak sınıflandırılabilir. Çizelge 2.2' de hidrojen bağlarının sınıflandırılması yapılmıştır (Jeffrey 1997).

Çizelge 2.2 Hidrojen bağlarının sınıflandırılması ve bazı özellikleri

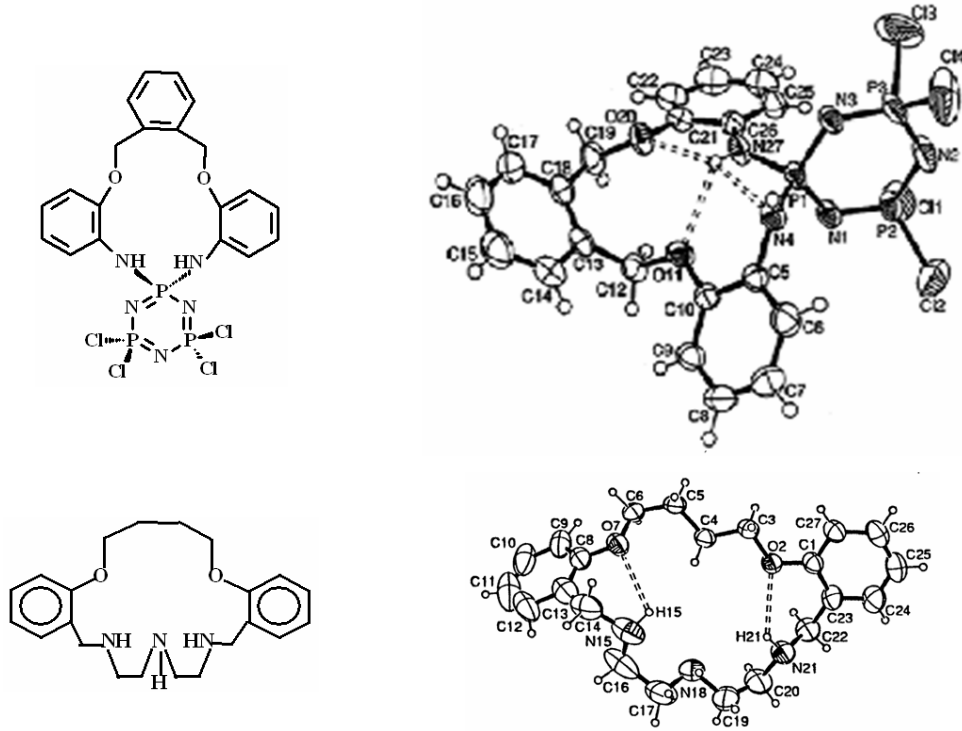
Hidrojen Bağları	Güçlü	Orta Kuvvette	Zayıf
Etkileşim tipi	Güçlü polar	Çoğunlukla elektrostatik	Elektrostatik, diğer etkileşimler (London kuvvetleri gibi)
Bağı uzunluğu (Å) (H...A)	1.2-1.5	1.5-2.2	>2.2
Bağı uzaması (Å) (X - H)	0.08-0.25	0.02-0.08	<0.02
(X - H), (H...A) karşılaştırması	X - H ~ H...A	X - H < H...A	X - H ≪ H...A
Bağ açısı (°)	170-180	>130	>90
Bağ enerjisi (kcal mol ⁻¹)	15-40	4-15	>4

Klasik hidrojen bağı ile üç merkezli ve dört merkezli hidrojen bağları Şekil 2.25'te görülmektedir.



Şekil 2.25 a) Klasik, b) bifurcate (üç merkezli-iki kollu) ve c) trifurcate (dört merkezli-üç kollu) hidrojen bağları

İki ve üç kollu hidrojen bağlarının gözlendiği koronand bileşiklerine ait aşağıda iki örnek verilmiştir (Şekil 2.26) :



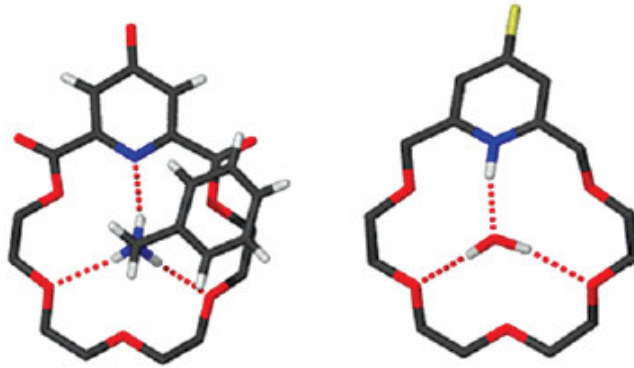
Şekil 2.26 Trifurcate ve bifurcate hidrojen bağlarının gözlemlendiği koronand bileşikleri (Özgüç *et al.* 2005, Hökelek *et al.* 2004)

2.3.6 Polar Molekül ve Katyonların Taç Eterlerle Kompleksleşmesi

Kompleksleşme çalışmalarının büyük çoğunluğu her ne kadar metal iyonları ile yapılmış olsa da birçok başka konuk türler de incelenmiştir. NH_4^+ (Kado *et al.* 2003) ve primer alkilamonyum iyonları, R-NH_3^+ , taç eterlerle kompleksleşme için özellikle uygundur (Helgeson *et al.* 1973, Izatt *et al.* 1978). Bölüm 2.3.4' te belirtildiği gibi, 18-crown-6' da halka oksijenleri üç N-H...O hidrojen bağı oluşturabilir. 18-crown-6 molekülünde üç oksijenin elektron çiftleri yukarı doğru, diğer üç tanesinininki de aşağı doğrudur. Sonuçta elektron çiftleriyle NH_4^+ iyonu hidrojenleri arasında mükemmel bir etkileşim oluşur ve kompleks kararlı hale gelir.

18-Üyeliden daha büyük esnek halkalar, en azından temelde NH_4^+ iyonunun $-\text{NH}-$ bağlarıyla etkileşir. Sadece iki hidrojen bağı donörüne sahip fakat benzer açılar içeren su molekülü de makrohalka içerisine girebilir (Gokel 1977). Halka 18-üyeliden küçükse, sadece iki hidrojen bağı mümkündür. Bu veriler, taç eterler ve alkilamonyum iyonları arasında çözelti ortamında yapılan çalışmalardan (Kyba *et al.* 1973) ve çözeltideki kalorimetrik ölçümlerden elde edilmiştir (Izatt *et al.* 1979).

Şekil 2.27' de; solda bir benzilamonyum katyonu kompleksinin (Bradshaw *et al.* 1985) ve sağda su molekülü kompleksinin (Bradshaw *et al.* 1986) yapısı görülmektedir. Her iki durumda da, kesikli çizgiler hidrojen bağlarını göstermektedir. Su ve amonyum iyonu kompleksleri, benzer sterik etkiye sahiptirler. Suyun oksijen atomu Lewis bazı ve hidrojen bağı akseptörüdür ve piperidintiyon halkasındaki $-\text{NH}-$ bağına koordine eder. Suyun trigonal olarak bağlanması, ayrıca hidronyum iyonu verecek şekilde protonasyon ile de elde edilir. 18-crown-6'nın hidronyum iyonunu koordine etmesi, IR (Chenevert *et al.* 1982, Heo *et al.* 1982) ve diğer spektroskopik tekniklerle açıklanmıştır. Katı hal yapı çalışmaları, bu simetrik düzenlenmeyi doğrular (Atwood *et al.* 1990), kütle spektrumu da kararlılığını sınamaya yarar (Sharma *et al.* 1984, Chevrier *et al.* 1987). Hidrazinyum katyonu gibi birçok protonlanmış türün taç eter kompleksleri de yapılmıştır.



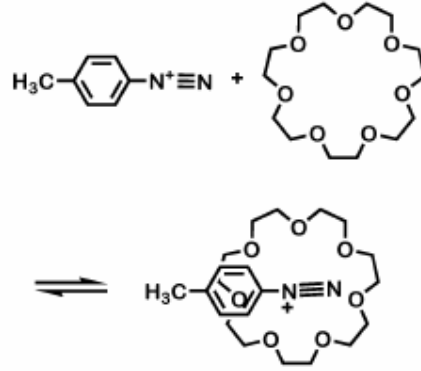
Şekil 2.27 Benzilamonyum (solda) ve su (sağda) molekülünün taç eter ile hidrojen bağı etkileşimleri

Taç eterler halkalı olmaları ve bir halka boşluğu içermeleri dolayısıyla, yukarıda açıklanan iyonlara ek olarak çok çeşitli moleküler türlerle kompleksler veya supramoleküller oluşturabilirler. Küçük moleküller kristal örgüleri arasında bulunan boşlukları kolayca doldurur. Kompleksleşme aslında bir de beraber kristallenme veya solvatlaşma olayıdır.

18-crown-6 ilk elde edilmeye çalışıldığı zamanlarda, saflaştırılması zor bir yağ halindeydi. Liotta, bu yağimsı maddenin asetonitril ile solvatize olduğunu ve böylelikle etkili bir şekilde saflaştırılabildiğini keşfetmiştir (Liotta *et al.* 1974). Sonuç olarak, bir çok başka maddenin, 18-crown-6 içeren kristaller içerisinde varolduğu bulundu (Van Zon *et al.* 1981, Elbasyouny *et al.* 1983). Nitrometan, dimetil karbonat ve dimetil okzalat bunların birer örneğidir. Bazı durumlarda, taç eter ile eşlik eden molekül arasında (mesela üre gibi) spesifik ve kararlılığı artıran etkileşimler görülmüştür (Uiterwijk *et al.* 1982). Bu tür sonuçlar en iyi katı-hal yapı analizlerinden (Goldberg *et al.* 1984) çıkarılabilir ve genellikle çözeltide geçerli değildir. Tiyöüre ve potasyum iyodür gibi çoklu bileşen kompleksleri de bilinmektedir (Hilgenfeld *et al.* 1981).

Çözelti ortamında bir taç eter boşluğu içerisine yerleşebilen diğer bir konuk bileşik de benzendiazonyum iyonudur ($\text{Ar-N}\equiv\text{N}^+ \text{BF}_4^-$). Diazonyum iyonları, hem termal hem de fotokimyasal olarak çok reaktiftir. Ayrıca, birçok nükleofilik ve radikalik reaksiyonlar verirler. Çözeltide, arendiazonyum iyonları kompleksleşmiş (Gokel *et al.* 1973, Kyba *et al.* 1977) ve kararlı hale gelmiştir (Izatt *et al.* 1978). Kararlılık gaz fazında da gözlenmiştir (Laali 1990). Çeşitli taç eterlerle yapılan çalışmalar 21-crown-7'nin, arendiazonyum katyonunun azot atomları için en uygun olduğunu ortaya çıkarmıştır. Sterik ve elektronik faktörlerden her ikisinin de kararlılığa olan etkisi ayrıntılarıyla incelenmiştir (Izatt *et al.* 1980). Bu kararlılığın özellikle ilginç bir sonucu, arendiazonyum tetrafloroboratlardan aril florür veren Schiemann reaksiyonunun taç eterler tarafından yavaşlatılmasıdır (Bartsch *et al.* 1977). Her ne kadar aromatik alt birimler içeren taç eterler katyonla reaksiyon vermeye meyilli olsa da benzoil ve

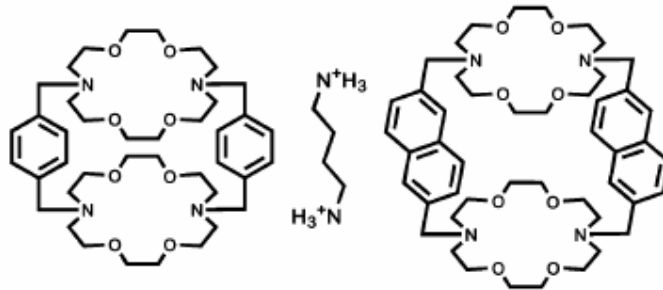
nitrozil katyonları da taç eterler tarafından kompleksleştirilir (Heo *et al.* 1982), Şekil 2.28:



Şekil 2.28 Çözeltide benzendiazonyum iyonunun taç eter halkası içine girmesi

2.3.7 Diamonyum ve Dış-Küre Kompleksleri

Diamonyum katyonlarının ve karışım halindeki moleküler ve katyonik türlerin kompleksleşmelerini incelemek amacıyla duyarlı reseptörler geliştirilmiştir (Kumar *et al.* 1986, Sutherland 1989). Şekil 2.29' daki sol kısımda Sutherland ve arkadaşları tarafından bildirilen ve $H_3N^+(CH_2)_nN^+H_3$ diamonyum tuzlarını bağlayabilen bir ditopik reseptör gösterilmiştir.

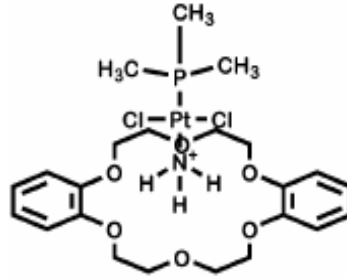


Şekil 2.29 Diamonyum tuzlarının ditopik olarak kompleksleşmesi

Aromatik gruplar reseptöre bağlanmış amonyum iyonlarının NMR spektrumlarını etkilediğinden, büyüklüğü halka boşluk büyüklüğüne uygun diamonyum tuzları çözelti

çalışmaları ile bulunur. Sağda görülen yapı, oluşan komplekslerin katı hal yapılarını bildiren Lehn ve arkadaşları tarafından hazırlanmıştır (Pascard *et al.* 1982). Lehn ve arkadaşları moleküler co-reseptör yapıların yanında (Hamilton *et al.* 1986) makrotri- ve pentasiklik ditopik reseptörler de geliştirmişlerdir (Behr *et al.* 1987). Shinkai ve arkadaşlarının geliştirdiği azo-bağlantılarıyla bağlanmış bis(crown) eterler, fotokimyasal kontrol altında diamonyum iyonlarını bağlar ve bırakır (1988).

Amin ligandları içeren metal komplekslerinde pozitif yüklü $-NH_3^+$ grupları vardır. Birçok taç eter ve çeşitli metaller arasında kararlı 1:1 kompleksler oluşur (Colquhoun *et al.* 1981). Bu bileşiklerde amonyak molekülünün rolü metal iyonunu solvatize etmek olduğundan ve taç eter molekülü metal iyonunun ikinci koordinasyon küresinde olduğundan “dış-küre” kompleksler olarak adlandırılırlar. Bir örneği Şekil 2.30’ da verilmiştir (Colquhoun *et al.* 1981) :

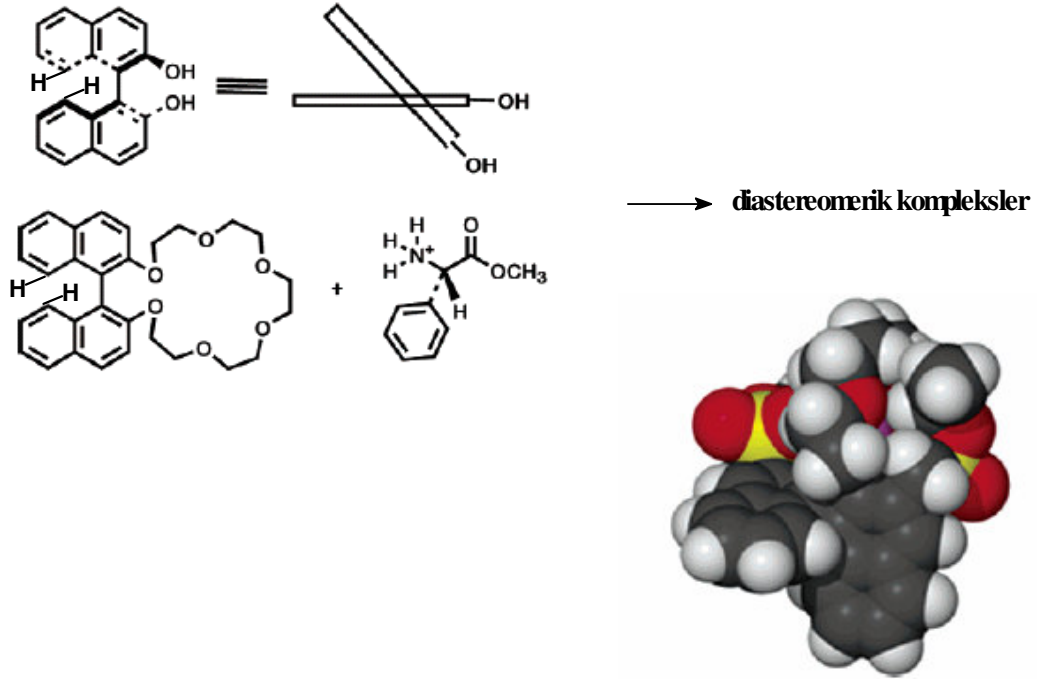


Şekil 2.30 Dibenzo-18-crown-6'nın metal amonyum tuzu kompleksleşmesi

2.3.8 Amonyum katyonlarının kiral seçiciliği

Taç eterlerin ilk geliştirildiği yıllarda; Cram, kiral amonyum tuzlarının seçici kompleksler oluşturduğunu bulmuştur (1975). Amonyum iyonlarının, kiral bir bariyere bağlanmış 18-crown-6'ya üç noktadan bağlanması olayını incelemiştir. Bu bariyer, kompleks içerisinde reseptörün enantiyomerleri yerine kiral tamamlayıcısını oluşturacak

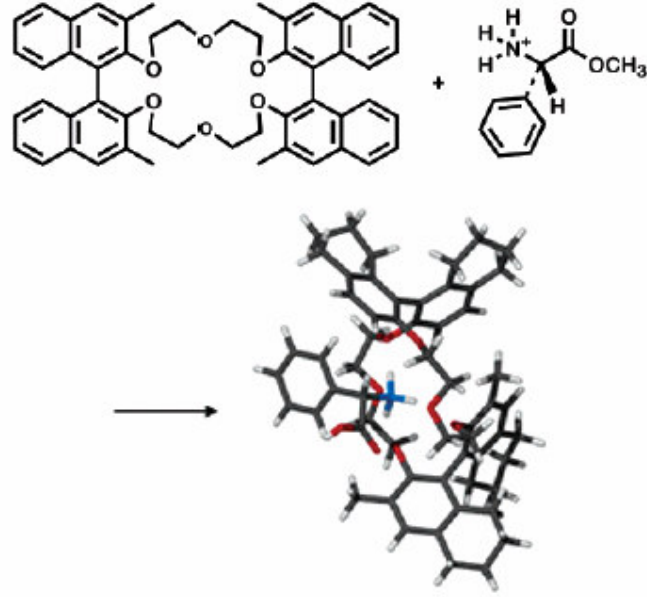
şekilde sterik bir baskı oluşturur. β , β' -Dihidroksi- α,α' -binaftil, şekil 2.31' de gösterildiği gibi iki kısma ayrılarak bir makrohalkaya bağlanır:



Şekil 2.31 Taç eterlerin kiral kompleksleşmesi. Kiral binaftillerin iki şekilde gösterimi (üstte). Fenilglisin metil ester ve dibinaftil-20-crown-6 arasındaki kompleksleşmeyi gösteren eşitlik (ortada). Kompleksin moleküler modeli (altta)

İki naftalin halkası α -pozisyonlarına bağlanmıştır, böylece iki peri-hidrojen kolaylıkla birbirini üzerinden geçemezler. Bu kiral bir bariyer oluşturur. Şekilde görülen kristal yapı amin kompleksi değil bir K^+ kompleksidir. Tek peri-hidrojenin ikinci naftalin halkası ile oluşturduğu bariyer, şekilde görülmektedir. İki halka, fenilglisin grubunu bir konfigürasyondaiken diğerine göre daha çok engeller. Bundan dolayı, yapılardan biri diğerine göre tercih edilir. Cram'ın çalışmalarının bir çoğunda, crown eterler kiraldi ve fenietilamin (Kyba *et al.* 1973) veya şekilde görülen fenilglisin metilester gibi amonyum tuzlarını çözmek için kullanılıyordu. Kiral seçiciliğe dair birçok değişik örnek literatürde verilmiştir (Zhang *et al.* 1997, Webb *et al.* 1993).

Cram, binaftilin kiral seçiciliğini bu iki alt birimi aynı makrohalkaya bağlayarak artırmıştır. İlave olarak, her bir binaftilin oluşturduğu sterik engeli de, 3-konumuna bir metil grubu ekleyerek artırmışlardır. Bu durumda, Şekil 2.32’ de görüldüğü gibi bir 22-crown-6 makrohalkası meydana gelmiştir:



Şekil 2.32 Dibinaftil-22-crown-6 içeren fenilglisin bileşiği

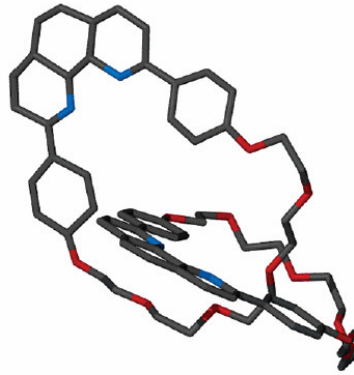
Maddenin kristal yapısından fenilglisini kompleksleştirdiği görülmektedir. Fenilglisinin amino grubu protonlanmıştır ve anyonu olan perklorat, şekilde karmaşıklığı önlemek için ihmal edilmiştir. Yapının merkezine bakıldığında, üç amino grubu hidrojeninin, makrohalkanın oksijenlerine yöneldiği açıkça görülmektedir. α -Karbonundaki en büyük sübstitüent olan benzen halkası, naftalin halkalarından dışa doğru dönmüştür ve istenmeyen sterik etkileşmeler azalmıştır.

2.3.9 Moleküler kompleksler

Katenan, içten kilitli halka yapısına sahip bir moleküldür ve doğada birçok örneği vardır. Bakteri ve virüslerde bulunan türleri, içten kilitli bir DNA zinciri içerir (Kreuzer

et al. 1980, Krasnov *et al.* 1983). Sentezlenmeleri konusunda birçok çalışma yapıldığı halde, 1960'lara, yani Frisch ve Wasserman metodu bulup ortaya çıkarana kadar (1960) bir sonuca varılamamıştır. Genel olarak, içten kilitli halkalar, halka içine çizgisel bir bileşiğin ip gibi dizilmesi ile ve ardından ikinci halkanın kapanmasıyla meydana gelir. İlk içten kilitli halka sistemi, Harrison (1967) tarafından sentezlenmiştir.

Bu tarz sistemlere olan ilgi; Sauvage ilk kez bir metal kompleksinin oluşturduğu içten kilitli halka sistemini sentezlediğinde birden artmıştır (1983). Bir taç eter halkası ile bir difenil fenantrolin bileşiğinin Cu^+ katyonu ile kompleksleşmesi, merkezinde bakır atomu olan iki otuzar atomlu halkadan meydana gelen içten kilitli halka sistemi meydana getirir. Kompleksin potasyum siyanür ile demetalasyonu, katenand adı verilen düğümlü sistemi verir. Katenand'ın yapısı Şekil 2.33' de gösterilmiştir:

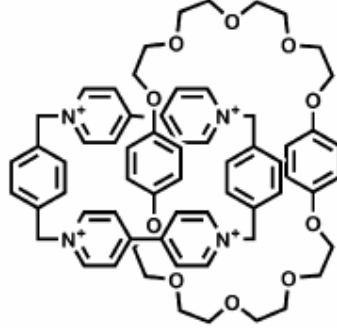


Şekil 2.33 İlk içten kilitli taç eter sistemi olan katenandın yapısı

İlk katenandın NMR çalışmaları sonucunda, halkalardan birinin diğerine göre serbestçe hareket etmesi durumuna bağlı olarak dikkate değer konformasyonel değişimler gözlenmiştir. Bunun sonrasında, hacimli yan kolları inceleyen çalışmalar başlamıştır. Birçok izomerik katenandlar geliştirilmiştir. Sauvage and Mitchell (1988), topolojik olarak ilk kirale katenand sentezini gerçekleştirmişlerdir.

Stoddart (1987), bis(parafenilen)taç eterlerle paraquat ($\text{CH}_3^+\text{NC}_5\text{H}_4-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+-\text{CH}_3$) arasında bir kompleks oluştuğunu buldular. Bir örnek, bisparafenilen-34-crown-10'un

oluşturduğu katılma kompleksidir. Bu kompleksin oluşumu bir katenand oluşumdur, oluşan spesifik [2] katenan, Şekil 2.34’ de gösterilmiştir:

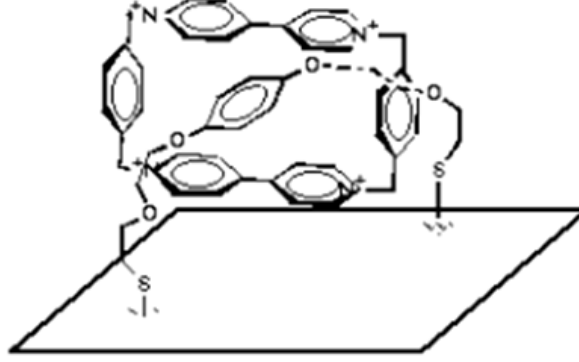


Şekil 2.34 Bir [2] katenan bileşiğinin yapısı

Kompleks oluşumunu tetikleyen kuvvetler, yük transferi veya elektron eksikliği olan paraquat ile elektronca zengin fenilendioksi kalıntıları arasındaki etkileşimlerdir. Bu kompleksin izole edilmesinden kısa bir süre sonra, paraquatın metil viyolojen bileşiği ile benzer özellikler gösterdiği anlaşılmıştır. Metil viyolojen elektrokimyasal olarak çok bilinen açılır-kapanır maddedir, yani tersinir olarak elektron transferi yapabilir. Bundan dolayı, elektrokimyasal bir açma kapama ajanı olarak görev yapabilir. Viyolojenlerle çalışan Anelli, bu fikri desteklemek ve kompleksleri aydınlatabilmek için çalışmışlardır (1992). Daha sonraki bir çalışmada, benzer denemeler rotaksanlara, psödorotaksanlara ve moleküler iyon taşıyıcılara da uygulanmıştır. Orijinal “parakuat kutusu” nun, elektronca zengin yan zincirlere sahip aminoasitleri kompleksleştirdiği bulunmuştur (Goodnow *et al.* 1991).

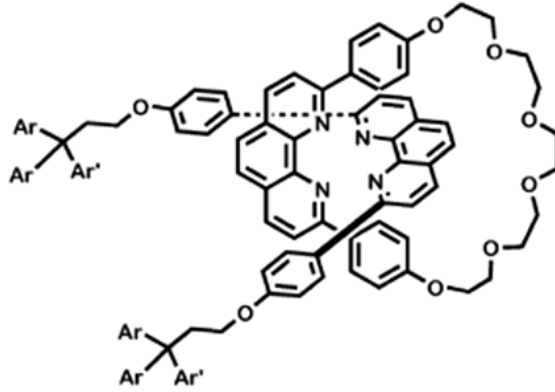
Basit katenan yapısı ile ilgili bir çalışma da 1993’te yapılmış ve bir organokükürt makrohalkası altın elektrot yüzeyi üzerine kaplanmıştır (Lu *et al.* 1993). Lu ve arkadaşları, π -donörleri ve π -akseptörleri arasındaki yük-transfer etkileşimlerini kullanmışlardır. Siklofan ve bir bis(tiyol)hidrokinol arasındaki yük-transfer kompleksinin dissosyasyon sabiti, $K_{dis} = 253 M^{-1}$ dir. Uçlardaki tiyol grupları, altın

yüzeyine katenanı kapatacak şekilde tutunur ve siklofan tersinmez bir şekilde altın yüzeyine kaplanmış olur (Şekil 2.35) :



Şekil 2.35 Bir organokükürt makrohalkasının altın yüzeyinde tutunması

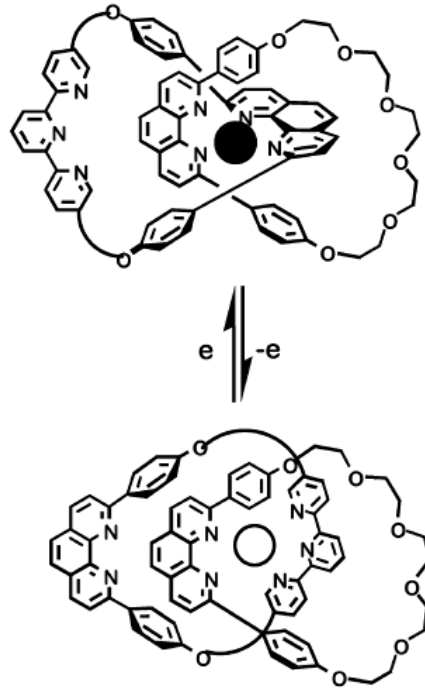
[2] Rotaksanın kalıplaştırma yoluyla ilk doğrudan sentezi Gibson tarafından yapılmıştır (1991) (Şekil 2.36) :



Şekil 2.36 Bir [2] rotaksan yapısı

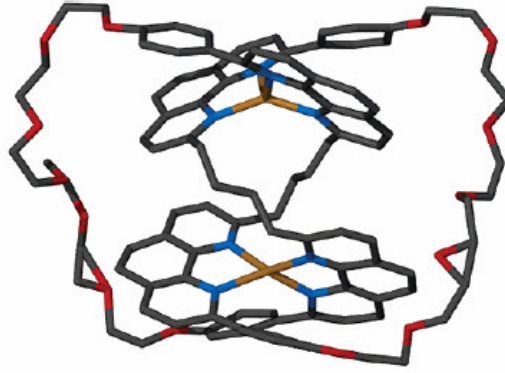
Katenanlar gibi rotaksanlar da bir makrohalka ve iki uçlu bir bileşenden meydana gelir. Bu bileşenin çizgisel kısmı, makrohalka tarafından termodinamik kontrol altında olacak şekilde çevrelenmiştir ve durdurucu olarak görev yapan iki hacimli sübstitüent içerir. Her ne kadar kovalent bağlı olmasalar da, bu iki bileşen birbirinden ayrılmazlar (Balzani *et al.* 2000).

Bu bileşiklerin sentezi, öncelikle metal kalıplama yoluyla yapılır (Dietrich-Buchecker *et al.* 1987, Sauvage 1990, Sauvage 1998, Colasson *et al.* 2002). Geçiş metalleri kullanılarak bağımsız birimler bir molekül içi veya moleküller arası reaksiyonu başlatabilecek şekilde konumlandırılabilir. Katenan ve rotaksanların kalıplama yoluyla doğrudan meydana gelebilmesi için, parçaların metale koordine olabilecek şekilde toplanması ve beraber hareket etmesi gerekmektedir. Kalıplama için geçiş metali olarak Fe^{3+} , Ni^{2+} ve Cu^{2+} kullanılmıştır. İlginç bir çalışmada da Sauvage ve arkadaşları Cu^{+} kationunun kalıplama etkisini kullanarak bir [2] katenan elde etmişlerdir (1994). Merkezdeki metal atomunun yükseltgenmesi sonucunda, bir halkanın diğeri üzerinden serbestçe hareketi gözlenmiştir (Şekil 2.37) :



Şekil 2.37 Redoks açma-kapama özelliğinin içten-kilitli sistem oluşumunda kullanımı

İlginç bir bileşik de Dietrich-Buchecker and Sauvage tarafından sentezlenmiştir (1989). Trefoil halkasının kristal yapısı Şekil 2.38' de gösterilmiştir :



Şekil 2.38 Dietrich-Buchecker ve Sauvage tarafından sentezlenen trefoil bileşiğinin kristal yapısı

Bu yapı %3 verimle sentezlenmiştir ve fenantrolin grupları tarafından kompleksleştirilmiş iki Cu^+ iyonu içeren 86-üyeli bir halkadır. İlginç olan, bu bileşiğin kristallendirme ile rezolüsyona tabi tutulabilmesidir ve kristal yapı sadece bir enantiyomerin yapısıdır. Demetallenmiş bileşiğin moleküler hareketini incelemek için NMR çalışmaları yapılmıştır (Dietrich-Buchecker *et al.* 1992). Oda sıcaklığında, ^1H -NMR sadece yayvan sinyaller verir, fakat 366 K'e ısıtıldığında proton pikleri dikkate değer bir şekilde keskinleşir. Bileşiğin hareketi "solucan-biçimli" olarak tarif edilmiştir (Amabilino *et al.* 1995). NMR verilerine bakılarak, oda sıcaklığında bir tam moleküler düzenlenme çevriminin 2 saniyede tamamlandığı bulunmuştur.

2.3.10 Anyon bağlanması

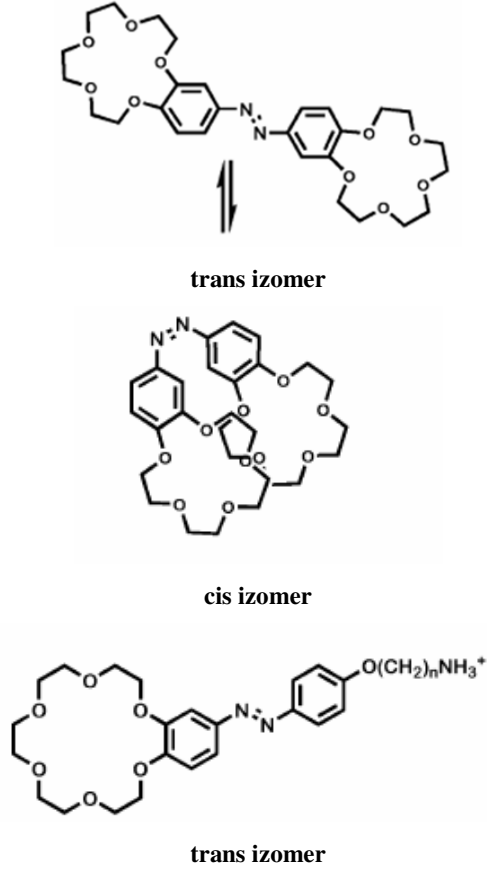
Heterohalkalı bileşiklerin katyonlar kadar anyonları da bağladığı bilinmektedir. Park and Simmons (1968), Cl^- anyonunun [9. 9. 9]- ve [10. 10. 10]-aminler tarafından asidik şartlarda bağlandığını göstermiştir. Lehn ise, makrobisiklik bis-tren kriptandın protonlandığında çizgisel azid anyonunu halka içinde tuttuğunu göstermiştir. Bu kompleks, köprübaşı azot atomlarının kriptandın halka boşluğunda oluşturduğu hidrojen bağı etkileşimleriyle kararlı hale gelir (Lehn *et al.* 1978). Anyon seçiciliği konusu, birçok sentetik reseptör molekül kullanılarak üzerinde çok çalışılan bir konu haline gelmeye başlamıştır (Beer *et al.* 2001).

2.4 Moleküler Açma-Kapama Reseptörleri

Taç eterlerin en çok dikkat çeken, en önemli özellikleri katyon bağlama özellikleridir. Kompleksleşme yetenekleri keşfedildiği zamanlardan itibaren, kompleksleşme gücünü ve seçiciliği kontrol etmek için birçok teknik kullanılmıştır. Moleküler açma-kapama ve seçicilik konuları, taç eterler alanında hemen hemen aynı zamanlarda çalışılmaya başlanmıştır. Moleküler açma-kapama; bir katyonu önceden bağlayabilen veya bağlayamayan bir konut yapının yükünde, konformasyonunda veya yapısında, o katyonu bağlaması veya bağlamaması amacıyla yapılan değişikliklerdir. Taç eterler, konuk için bir bağlanma iskeleti sağlayarak birçok sensörün integral kısmını oluştururlar.

2.4.1 Azobenzenler ve fotokimyasal açma-kapama

Moleküler açma-kapama konusunda ilk örneklerden biri azobenzen içeren moleküllerdir. Shinkai' nin (1980) yaptığı çalışmalar, bu bileşik sınıfının ışığa duyarlı bir açma-kapama vasıtası olarak uygun yetenekleri olduğunu göstermiştir. Azobenzendeki N=N bağının normal geometrisi trans (E)' dir. Uygun dalga boyuyla ışınlığında, çift bağın geometrisi trans'tan cis'e çevrilir (E'den Z'ye). Şekil 2.39' da bu duruma bir örnek gösterilmiştir:



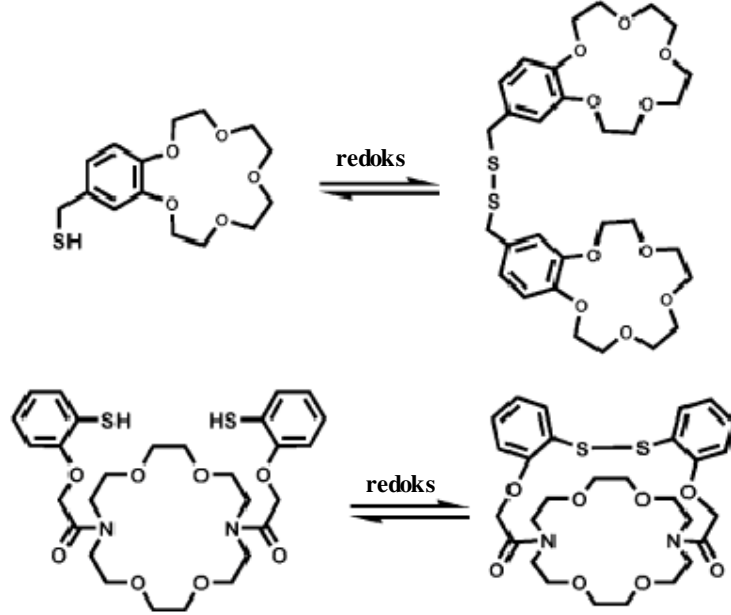
Şekil 2.39 Taç eter sistemlerinin fotokimyasal açma-kapama özelliği

Azo-bağı, iki benzo-15-crown-5 molekülünün aromatik halkalarını bağlamak için kullanılmıştır. Bis(taç eter) molekülü ışındığında, azobenzen indüklenerek E'den Z'ye dönüşür. İki makrohalka, ilk izomerde birbirine uzakken ikincide yakın olur. İki halkanın arasındaki boşluğa bir katyon bağlanabilir. Büyük bir katyonla E-izomerin iki molekülü bir sandviç kompleks oluşturur (Shinkai *et al.* 1982).

2.4.2 Redoks ve elektrokimyasal açma-kapama

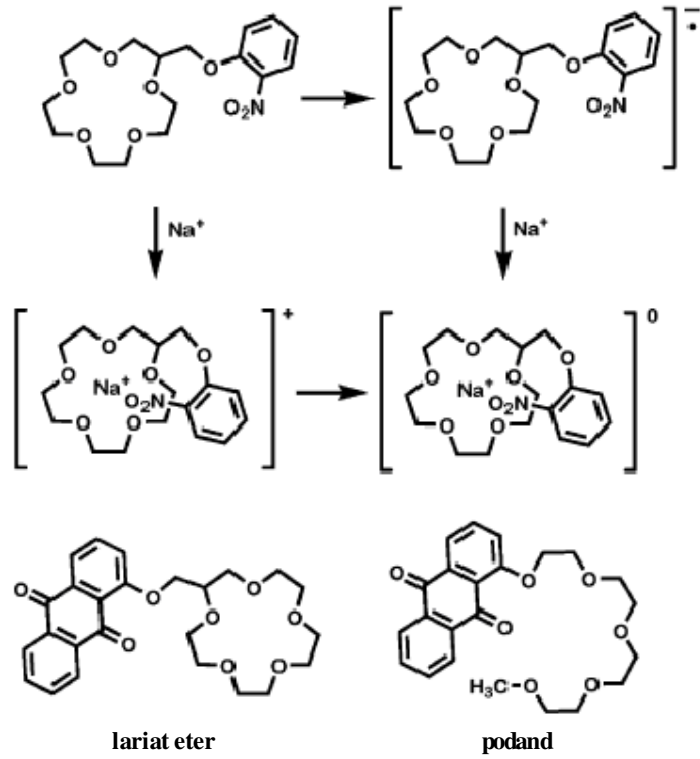
Shinkai, taç eter sentezinde ve spesifik olarak farklı bağlanma kabiliyetine sahip türler arasında açma-kapama özellikleri oluşturmada redoks kimyasının uygulanabilir olduğunu bulmuşlardır.

Şekil 2.2.1’ de disülfitten oluşan bir makrohalka M ile gösterilmiştir. Disülfid grubu, oksidatif eşleşme ile disülfid bağlı podand verir. Her iki durumda da, tiyol gruplarının redoks kimyası yapının oluşumunda rol oynar. Böylelikle konformasyon veya yapı değişir, Şekil 2.40:



Şekil 2.40 Taç eter sistemlerinin redoks açma-kapama özelliği

Lariat eterlerde elektrokimyasal metodlarla redoks açma-kapaması; ilk olarak Gokel tarafından yapılmıştır (1983). Konu üzerindeki çalışmalarda ilk olarak ucunda nitrobenzen bulunan yan kollara sahip 15-üyel halkalı lariat eterler kullanılmıştır. Yan kollar, makrohalkanın karbonuna bağlanmıştır. Bu tip lariat eterlere genellikle C- veya karbon-pivot lariat eterler denir. Şekil 2.41’ de bu durum gösterilmektedir:

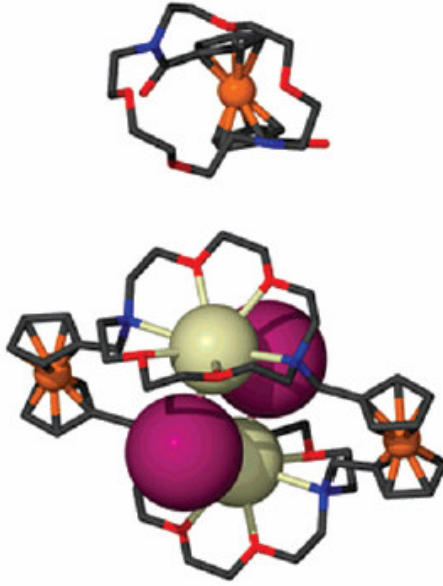


Şekil 2.41 Taç eter sistemlerinin elektrokimyasal açma-kapama özelliği

Taç eterde olabilecek değişiklik ya nitroaromatik yan kolun indirgenmesi veya makrohalkanın Na^+ iyonunu kompleksleştirmesidir. İndirgenmede, nitro grubunun oksijen atomları üzerine delokalize olan radikal anyon oluşur. Artan elektron yoğunluğu, nitro grubunu halkaya bağlanacak katyon için daha iyi bir donör haline getirir. Eğer önce Na^+ kompleksleşmesi olursa, nitroaromatik halkanın Lewis asidi katyonla koordinasyonu, aren halkasını daha indirgenebilir hale getirir. En son oluşan kompleks (şekilde ortada altta görülen) nötraldir. Daha sonraki çalışmalarda, N-pivot lariat eterlerin de benzer şekilde hatta çok daha etkili davranış gösterdiği bulunmuştur (Gustowski *et al.* 1984). Nitroaromatik radikal anyonların bir dezavantajı suyla çok hızlı bozunmalarıdır. Bu durum antrakinonlarda geçerli değildir, bunların radikal anyonları, hava oksijeninin olmadığı sulu çözeltilerde karardır. Antrakinon, lariat eterlere bir redoks açma-kapama yan kol elemanı olarak bağlanır (şekil 2.37, alt kısım) (Echegoyen *et al.* 1986). Antrakinon kalıntısının açık-zincirli bir kompleksleştirici moleküle (podand) bağlandığında; elektrokimyasal olarak kontrol edilen membran içerisinde Li^+ iyonunun taşınmasını sağlar (Echeverria *et al.* 1986).

2.4.3 Ferrosen

Ferrosen'in bir açma-kapama reseptörü olarak özelliklerini değiştirmesi ilk olarak Saji tarafından açıklanmıştır (1986). Hall'un ferrosiyani amit kriptandlarının indirgenmesi, mükemmel bir şekilde kompleks oluşturabilen ve redoks açma-kapama yapabilen moleküller meydana getirir (Medina *et al.* 1991). Gokel, Kaifer ve arkadaşları (1992), ferrosenil demirin alkali-metal katyonları için bir donör olarak davrandığı moleküller elde etmiştir. Şekil 2.42' de bir ferrosenil bis(amit)crown (Beer *et al.* 1988) (üstte) ve bir bis(ferrosenil) kriptand'ın RbI kompleksi (Plenio *et al.* 1995) görülmektedir:

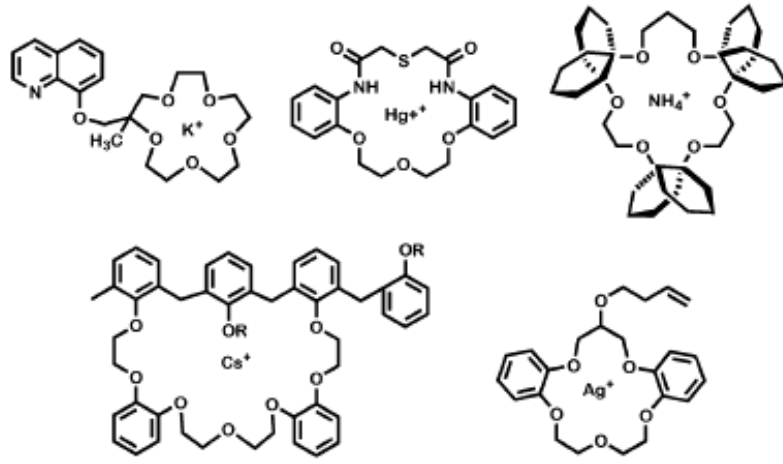


Şekil 2.42 Ferrosenil taç eterlerin sandviç kompleksleri

Ferrosenilamitlerin bir zayıf noktası, karbonil gruplarının güçlü donörler olmalarına karşın halka dışına doğru yönelmiş olmalarıdır. Şekilde alttaki ilginç yapı, bis(ferrosen) yapısındaki iki katyon-iki anyonlu düzenlenmeyi gösterir. Redoks açma-kapama yapabilen ferrosenler, diaminler için de genel kompleksleştiricilerdir (Medina *et al.* 1991, Li *et al.* 1997).

2.5 İyon Seçici Taç Eterler

Taç eterlerin çeşitli inorganik iyonlar için taşıyıcı olarak kullanıldığı sayısız örnek vardır. Taç eterlerin seçici reseptör özellikleri, sentez kolaylığı ve yapısal modifikasyonların uygulanabilirliği, bu bileşikleri iyonoforlar olarak çekici hedefler haline getirmektedir. Bu konuda son zamanlardaki örnek iyonoforlar ve kompleksleştirdikleri metaller Şekil 2.43' de gösterilmiştir:

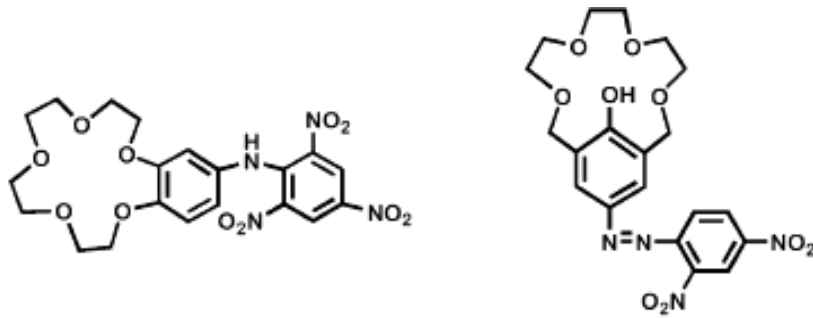


Şekil 2.43 Taç eter içeren bazı iyon seçici bileşikler

Her ne kadar birçok taç eter içeren sensör yapıp iyon seçici elektrotlar yapımında kullanılmış olsa da, bu konuda farklı uygulamalar da söz konusudur. 1980'lerin ortalarında, taç eter boyalarından bahseden birkaç çalışma yayınlanmıştır (Tagaki *et al.* 1984). Elde edilen ilk bileşikler, benzo-15-crown-5'in 4'-pikrilamino- süstitüe olmuş türevleridir (Nakamura *et al.* 1979, Tagaki *et al.* 1977). Birçoğu sulu çözeltide neredeyse hiç çözünmeyen bu boyalar, katyonları organik / sulu ara fazdan etkili bir şekilde ekstrakte edebilirler. Bu işlemden, spektrofotometrik olarak incelenebilir şekilde renk değişimi olmaktadır. Şekil 2.2' de sol kısımda görülen 15-crown-5 türevidir, K^+ veya Rb^+ katyonu bağlandığında turuncudan kırmızıya döner. Bu konudaki çalışmalar, büyük katyonlarla 2:1 ligand:metal yapısında kompleks oluşturduğunu göstermiştir. 18-

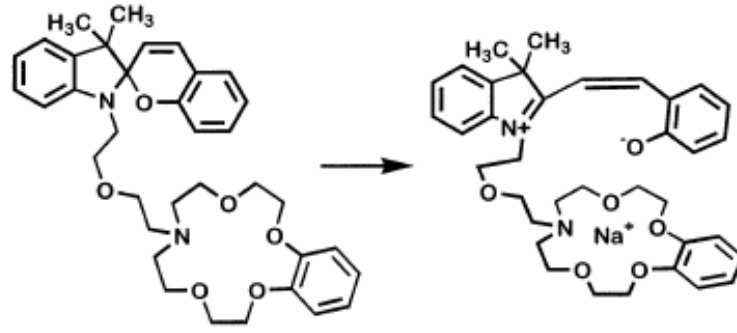
crowns-6 içeren benzer bileşik türevleri ise metalle 1:1 bağlanır fakat çok daha az seçicilik gösterir. Bu tür boyalar; azacrown eterlerle lariat eterleri birleştirilerek (Nakamura *et al.* 1982, Nishida *et al.* 1982) katyon seçiciliğini, suda çözünürlüğü ve pH'a bağlılığı değiştirebilir fakat yine de iyonları etkili bir şekilde ekstrakte edebilir.

Kaneda (1981), crown eter iskeletinde fenolik bir hidroksil grubu içeren bir boya sentezlemiştir (Şekil 2.44):



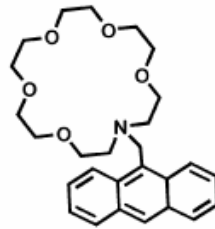
Şekil 2.44 Spektrofotometrik inceleme için sentezlenen taç eter içeren boyalar

Bu liganda LiCl ve piridin'in aşırısı eklendiğinde, renk mordan kırmızıya doğru değişir. Bu durum, diğer metal katyonlarının eklenmesinde gözlenmemiştir. Bu bileşikte, CHCl₃ / DMSO çözücü karışımlarında Li⁺ için 25-250 ppb'a kadar seçicilik değerlerine inilebilmiştir. Misumi (1980), Shono (1990), Bartsch (1997), Vaidya (1995), Biernat (1998), Kimura (2002), Kubo (1995) ve diğerleri (Dolman *et al.* 1996, Zheng *et al.* 1997, Klok *et al.* 1996, Smith-Palmer *et al.* 1992 ve Wilcox *et al.* 1991) birçok başka kromojenik reseptör moleküller elde etmişlerdir. Vicens, K⁺ katyonunu seçici olarak taşıyan bir kromojenik kaliks-crown sistemi bildirmişlerdir (2000). Shinkai ve arkadaşları da son zamanlarda bu konuda çok çalışma yapmışlardır (2000). Kromojenik taç eterler, fotokromik sensör yapımında yaygın olarak kullanılan spirobenzopiran alt birimi içerir. Şekil 2.45' te, yapısal ve fotofiziksel değişimlerin korelasyona girerek iyon seçicilik özelliği kazandırması gösterilmiştir:



Şekil 2.45 Spirobenzopiran içeren taç eter yapısında iyon seçicilik özelliği kazandıran değişimler

De Silva (1999), taç eter-bazlı iyonoforların floresans seçiciliği konusundaki kullanımına öncelik etmiştir. Bu teknoloji çok çalışılan bir konu olmuştur. Bu tip sensörler bir reseptör molekül (burada taç eter) ve bir florofor içerir. Işıkla indüklenen (foto-indüklenmiş) elektron transferi (FET) bu sistemlerde en çok kullanılan floresans tekniğidir. Bu teknikte, floresans kısmi bir yük ile tipik olarak azot atomu üzerindeki eşleşmemiş elektron çiftiyle sağlanır. Bu türden çalışılan ilk molekül (de Silva 1986), Şekil 2.46’ da gösterilmiştir:

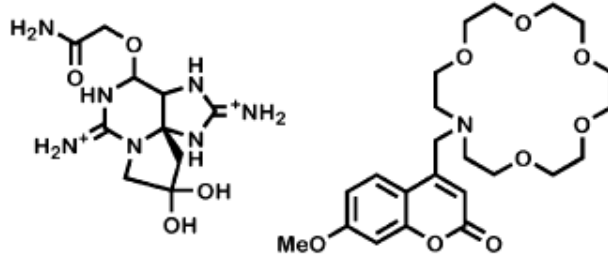


Şekil 2.46 de Silva’nın floresans sinyalizasyonu için kullandığı lariat eter

Bu bileşik, aza-18-crown-6’dan türetilmiş antra-lariat eterdir. Bu sistem içerisinde potasyum mükemmel bir açma-kapama floresans sinyalizasyonu verir ve katyonla floresan makrohalkanın kararlılık sabiti serbest makrohalkanınkiyle hemen hemen aynıdır. Zamanla bu konuda daha ileri çalışmalar literatürde yer almaya başlamıştır.

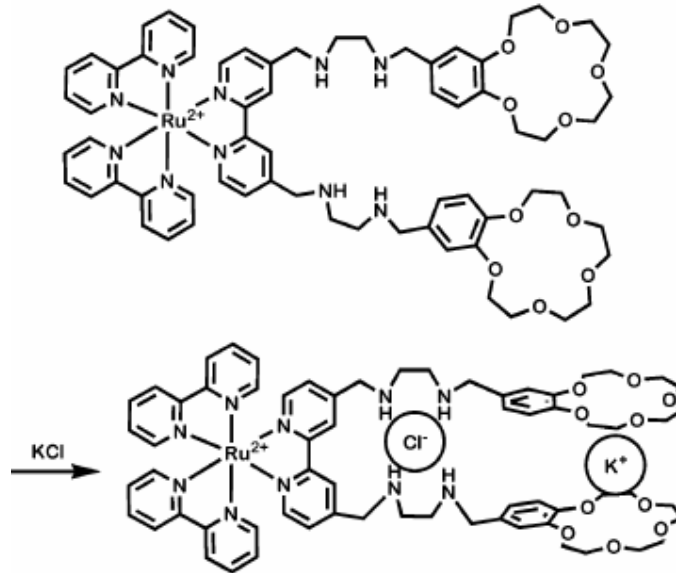
Saksitoksin bir bis(guanidinyum) iyonudur ve taç eterler guanidinyum iyonlarını bağlarlar (Kyba *et al.* 1977). Kumarin içeren makrohalka (Crozier *et al.* 1982),

saksitoksin için bir kemosenör olarak kullanılmaktadır (Gawley *et al.* 1999, Gawley *et al.* 2002 ve Kele *et al.* 2002). Bir floroforun taç eter iskeletine bağlanması, fotoindüklenmiş elektron transferi (FET) yoluyla bağlanma üzerinden floresans özelliği kazandırır (şekil 2.47) :



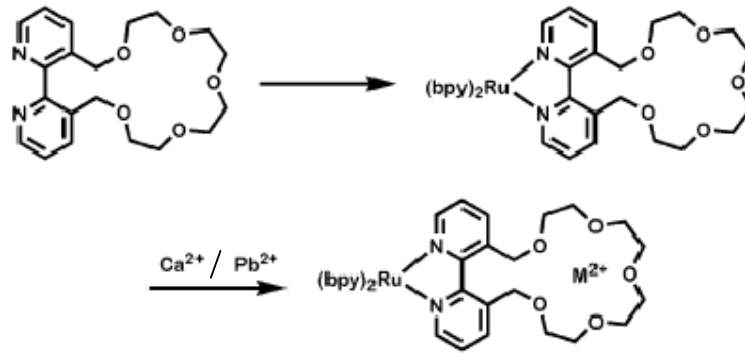
şekil 2.47 Saksitoksin (solda) ve saksitoksin sensörü (sağda)

Beer and Dent, iyon çiftlerine duyarlı ve iyon çifti bağlayabilen bir hibrid 2,2'-bipiridil-taç eter sistemi geliştirmişlerdir (1998). Bipiridil birimlerinden biri, ucunda bis(makrohalkalar) olan iskelete bağlanır. Floresan birim olan [rutenyumtris(bipiridil)kompleksi] ise sonradan daha fazla sayıda 2,2'-bipiridin birimlerle etkileştirildiğinde oluşur. Alternatif olarak, benzeri bir bipiridilrutenyum tetrakarbonil bileşiği de elde edilmiştir. İlk rutenyumbis(piridil) bileşiği şekil 2.48' de gösterilmiştir:



şekil 2.48 İyon çiftleri için luminesant sensör yapısı

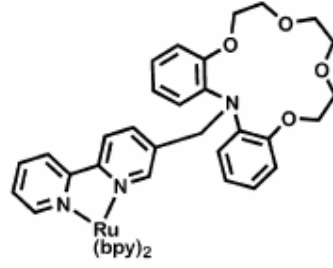
DMSO içerisinde KCl ile etkileştirildiğinde, bir iyon çifti kompleksi oluşur. Katyonun; molekülün rutenyum kompleksi lumiforunun zıt tarafında 15-crown-5 kalıntılarıyla sandviç kompleks oluşturduğu görülmektedir. Cl^- anyonunun ise dört amin $-\text{NH}$ - grubuyla kompleksleştiği düşünülmektedir. Cl^- bağlanmasıyla ilgili kararlılık sabitleri ^1H veya ^{13}C -NMR titrasyonlarıyla tayin edilmiştir. Konut molekülün, Bu_4NCl ile titre edildiğinde kararlılık sabiti 190 M^{-1} bulunmuştur. İki ekivalent KPF_6 eklendiğinde kararlılık sabiti 660 M^{-1} 'e çıkmıştır. Bu durum Cl^- iyonunun şekilde görüldüğü gibi koordine olduğunu göstermiştir. Rutenyumtribipiridil komplekslerinin asetonitril çözeltileri, taç eterlere bağlandığı zaman gözlenen iyon duyarlılıklarını tayin etmek için kullanılmıştır. $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ standart olarak kullanılarak, $\text{Ru}(\text{bipiridil})$ kompleksi için kuantum verimleri tayin edilmiştir (Şekil 2.49) :



Şekil 2.49 Divalent katyonlar için luminesent sensör

Divalent Ca^{+2} veya Pb^{+2} metal katyonları 19-crown-5'e ilave edildiğinde, emisyon dört katına çıkmaktadır. Mg^{+2} veya Na^+ katyonları ilave edildiğinde ise taç eter molekülünün tepkisi çok daha az olmuştur. Serinin crown-6 bileşiği kullanıldığında ise, benzer tepkileri elde edebilmek için yüksek iyon konsantrasyonları kullanma zorunluluğu ortaya çıkmıştır (McFarland *et al.* 2003).

Başka bir çalışmada ise rutenyumtris(bipiridil) lumiforu dibenzoaza-15-crown-5' e bağlanmıştır (Şekil 2.50) (Charbonniere *et al.* 2003) :



Şekil 2.50 Lumifor olarak rutenyumtris(bipiridil) kullanan taç eter sensörü

Bileşiklerin hem elektrokimyasal hem de fotofiziksel özellikleri incelenmiştir. Taç eter-bipiridil konut molekülü, ortam sıcaklığında zehirli gazlardan arınmış asetonitril ile ışınlandığında, 288 nm’de güçlü bir absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Çeşitli katyonların hem elektrokimyasal hem de fotokimyasal süreçlere olan etkileri incelenmiştir. Metal kompleksinden gelen luminesans özelliği, kısmen lityum katyonlarının ve protonların varlığıyla artırılabilir.

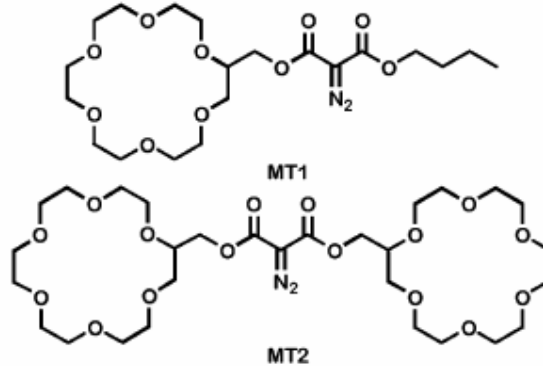
2.5.1 Heteromakrohalı bileşiklerin kütle spektrumları

Bir katyonun taç eter tarafından kompleksleştirilmesi, uygun koşullarda kütle spektrometresiyle incelenebilecek pozitif yüklü bir moleküler iyon meydana getirir. Kütle spektrometresi metodu, yeni reseptör yapıları karakterize etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır fakat bu tekniği kalibre edebilmek için bir seri fiziksel ve kimyasal çalışmalar yapılması gerekmektedir (Johnstone *et al.* 1983, Man *et al.* 1985, Bonas *et al.* 1989, Katritzky *et al.* 1992, Wang *et al.* 1995, Kempen *et al.* 1999, Kepmen *et al.* 2000 ve Dearden *et al.* 2001). Genellikle, düşük enerjili iyonizasyon teknikleri, analitik amaçlı çalışmalar için uygulanabilen en başarılı tekniklerdir ve supramoleküler kimyanın gaz fazındaki kullanımı üzerinde özellikle son yıllarda oldukça çalışılmıştır (Schalley 2001). Elektrosprey iyonlaşma (ESI) metodu, taç eter ligandlarının birçok farklı grup metallere karşı, örneğin alkali metaller (Dearden *et al.*

2001, Berlin *et al.* 2002, Blair *et al.* 1998, Brodbelt *et al.* 1999, Nicoll *et al.* 2001, Reyzer *et al.* 2001, Williams *et al.* 2001, Wu *et al.* 2002), geçiş metalleri (Brodbelt *et al.* 1999) ve ağır metaller (Blair *et al.* 2000, Williams *et al.* 2002, Williams *et al.* 2003), π -kompleksleri (Lamsa *et al.* 1998) ve amonyum-bazlı konuk gruplar (Blair *et al.* 1998) bağlanma seçiciliklerini incelemek için çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, gaz fazında ulaşılabilen kiral seçicilik, farklı birçok uygulamalar, örneğin aminoasit seçiciliği gibi birçok uygulama literatürde açıklanmış konulardır (Dearden *et al.* 1998, Liang *et al.* 2002, Nierengarten *et al.* 2000, Sawada *et al.* 1995, Sawada *et al.* 1998, Sawada *et al.* 1999, Sawada *et al.* 2001).

2.5.2 Moleküler tuzaklar

Taç eterlerin pozitif yüklenmiş lizin veya arginin (şekil 2.47) yan zincirleriyle bağ yapma kabiliyeti uzun zamandan beri bilinmektedir (Helgeson *et al.* 1973, Behr *et al.* 1976, Behr *et al.* 1982, Dotsevi *et al.* 1979). Julian ve Beauchamp, bu özelliği geliştirebilmek için bir seri reseptör sentezlemiş ve bunlara “moleküler tuzaklar” demişlerdir. Bunlar 18-crown-6 ve protonlanmış primer aminler arasındaki etkileşimi kolaylaştıran (Julian *et al.* 2001, Julian *et al.* 2002, Julian *et al.* 2003) taç eter-bazlı bileşiklerdir. Bu bileşikler katyonlarla çözeltide kompleks verirler (MT1 ve MT2, Şekil 2.51) :



Şekil 2.51 ESI-MS için moleküler tuzak yapısındaki sensörler

Karışımın sonra ESI-MS tekniği ile kütle spektrumu alınır. Beauchamp ve arkadaşları, 18-crown-6'nın moleküler yapı için duyarlı olduğunu göstermişlerdir. Sitokrom c ve bovin pankreatik tripsin inhibitörü (BPTI) ile yaptıkları ilk kütle spektrumu deneylerinde; 18-crown-6'nın, helisoidal proteinlerin yüzey fonksiyonlu grupları hakkında bilgi verici bir grup olduğunu bulmuşlardır. Sitokrom c 19 lizin grubu içerir ve bunların 11'i yüzeyde kalmıştır. 18-crown-6, sitokrom c'nin 80:20 metanol/su içerisindeki çözeltisine eklendiğinde, ESI-MS'e göre 4 kompleksleşmiş taç eter molekülü görünmektedir. 11 lizin grubundan 7'si tuz köprüleriyle bağlanırken, geriye kompleks oluşumuna uygun 4 tane kalır. Sitokrom c kısmen denature olduğunda, 11 taç eterin proteine bağlandığı görülür. BPTI ile de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Julian ve arkadaşları bu çalışmaların devamında, arginin ve dibenzo-30-crown-10 kullanmışlardır. Lizin seçiciliğinde azot süstitüsyonunun etkisini ve moleküler seçicilikte diazo gruplarının kontrollü aktivasyonunu takip etmişlerdir. ESI-MS deneyleri, dibenzo-30-crown-10'un arginin'in protonlanmış guanidinyum yan zinciri üzerinde, 27-crown-9'a göre daha yüksek bir seçicilik gösterdiği sonucunu ortaya çıkarmıştır. Dibenzo-30-crown-10 ve 18-crown-6'nın birleştirilmesi, sırası bilinmeyen bir peptit serisinin lizin veya arginin içerdiğini tayin etmek için kullanılabilir. Denaturizasyon deneyleri yanında, bu tür teknikler de, yapısı bilinmeyen bir proteinde lizin ve arginin'in nasıl dizildiğini açıklayabilirler.

Bu çalışmaların devamında, aza-18-crown-6'nın protona ilgisinin 18-crown-6'dan dikkate değer bir şekilde çok daha yüksek olduğu bulunmuştur (Lee *et al.* 1998). Protein ilgisinin daha yüksek olması, aza-18-crown-6'nın lizin seçimliliğini artıracaktır. MT1 ve MT2'nin yapılarında bulunan diazo grubu, gaz fazında çarpışmayla-aktiflenmiş dissosiyasyon (CAD) metodu yoluyla karbone dönüştürülebilir. ESI-MS deneyleri, gaz fazında m/z oranı 28 olan bir grubun çıktığını gösterir ki bu da diazo grubudur. Konut molekülünün daha fazla parçalanması sonucunda konuk molekülün ayrılmadığı görülmüştür. Bu durum konut ile konuk arasında, karben'in -CH- grubu vasıtasıyla moleküller arası bir etkileşim olduğunu göstermektedir.

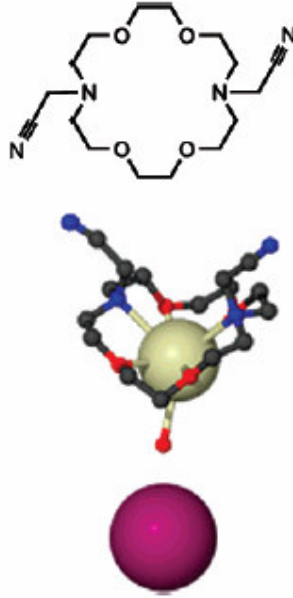
2.6 Biyolojik Model Sistemler

Yaşayan sistemlerin temel makroskopik elemanları olan hücreler ve organeller çok karmaşık sistemlerdir. Daha çok bilinen proteinler, RNA ve DNA zincirleri gibi kimyasal yapılar da kimyasal yönden oldukça karmaşıktır. Kimya bilimcileri, karmaşık biyolojik yapıların her bir bölümünü parçalara ayırmak ve üzerinde çalışmak için uzun zamanlardan beri çalışmaktadır. Uygulanan yaklaşımlardan biri, biyolojik fonksiyon içerisinde yer alan kimyasal etkileşimleri taklit edecek şekilde dizayn edilmiş olan yapılar sentezlemektir. Diğer bir yaklaşım ise, biyolojik olarak önemli bir moleküle benzer şekilde fonksiyon gösteren basitleştirilmiş modeller hazırlamaktır. Buna dair örnekler bir veya iki tip fosfolipit monomerlerinden oluşan lipozomlardır. Oluşan bu küçük kesecikler hücrelerden daha basit ve küçüktürler ama bir fosfolipit membran bariyerle birbirlerine bağlanmışlardır. Her iki yaklaşımda da taç eter bileşikleri rol oynamaktadır. Hatta bazı basit taç eterler biyolojik aktiflik gösterirler. Biyolojik fonksiyonları taklit eden basit moleküler yapılar birçok avantaj sağlar. Bu modeller düşük molekül ağırlıklı olduklarından kimyasal olarak kolay karakterize edilebilirler. Bu karakterizasyon, detaylı spektroskopik analiz ve X-ışınları ile kristal yapı tayini çalışmalarını içerir. Modeldeki yapısal modifikasyonlar doğrudan tahlil edilebilir. Burada tabii ki ana nokta modelin fonksiyon gösteriyor olmasıdır. Kimya bilimcileri bu konuda iki özelliği sağlamaya çalışırlar, bir tanesi daha karmaşık kimyasal yapılar gibi fonksiyon gösteren ve diğeri ise biyolojik olarak önemli etkileşimleri detaylı olarak analiz edebilme kolaylığı sağlayan kimyasal bileşiklerdir.

2.6.1 Katyon- π etkileşimi reseptörleri

Alkali-metal katyonlarının katyon- π etkileşimi en çok ilgi çeken etkileşim türüdür. Bilinen 20 aminoasidin 3 tanesinde, bir alkali metal katyonu için π elektron donörü olabilecek aromatik yan zincir vardır. Bu tür etkileşimler biyolojide iki nedenden dolayı yaygın olarak incelenememiştir. Birinci neden, Na^+ veya K^+ katyonları ile fenilalanin,

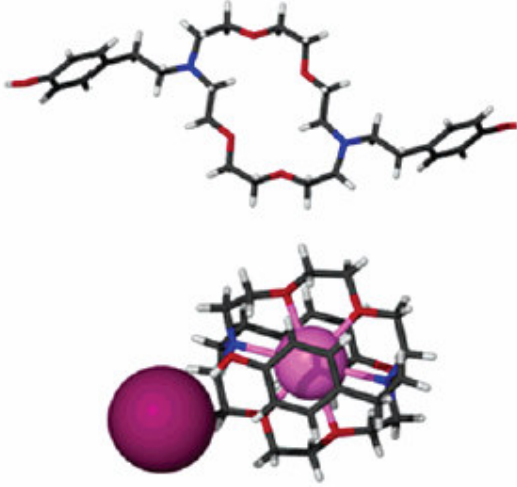
tirozin veya triptofan'ın nötral yan zincirleri arasında π etkileşimi olduğuna dair doyurucu bir kanıt yoktur. Sodyum ve potasyum düşünülmesinin nedeni, hücrelerde en fazla bulunan metaller olmalarıdır. İkincisi ise, katyon- π etkileşiminin açıkça gözlenebileceği düşünülen protein yapılarının gerekli rezolüsyonlarının yapılamamış olmasıdır. Ayrıca, su ve Na^+ katyonu yakın saçılma faktörlerine sahiptir, dolayısıyla X-ışını verilerini inceleyen yapı biyologları, sodyum yerine suyun elektron yoğunluk haritasını çıkarmaktadırlar. Böyle bir çalışma için lariat eterler ideal adaylardır. Taç eter katyonu makrohalkanın içine alır fakat katyonun dik konumları, yan kollar için içine girmedikçe solvatize olmaz. Bunun bir örneği bis(siyanometil)-diaz-18-crown-6 ile kompleksleşmiş RbI bileşiğinde görülür (Weber *et al.* 1983). Bu bileşikte halkadaki katyon için donör olabileceği düşünülen iki yan kol vardır. Fakat ilginç olan, hiçbir yan kol bu etkileşime girmemiştir. Allil, proparjil, siyanometil ve benzil yan kollara sahip diaza-18-crown-6 eterlerde de katı halde bir katyon- π etkileşimi gözlenememiştir (Gandour *et al.* 1986, Arnold *et al.* 1988). Siyanometil grubu varlığıyla ilgili problem, nitril gruplarının eğikliklerinden dolayı σ donörleri olarak davranmalarıdır, Şekil 2.52 (Hu *et al.* 2001) :



Şekil 2.52 Halka içindeki katyonla katyon- π etkileşimi vermeyen iki-kollu lariat eter

Bu konuda daha sonra yapılan çalışmalar; iki kollu lariat eterlerin, aromatik gruplar azota bir karbon yerine iki karbon uzaklıkta olduğu müddetçe uygun reseptörler

olduğunu göstermiştir. 2-Feniletıl (De Wall *et al.* 2000), 2-(4-hidroksifenil) etıl ve 2-(3-indolil)etıl (De Wall *et al.* 1999) yan kollara sahip diaza-18-crown-6 ile yapılan çalışmalarda, hepsinin Şekil 2.53' de gösterilen tipte katyon- π kompleksleri oluşturduğu grlmştr:



Şekil 2.53 Diaza-18-crown-6 türevlerinin katyon- π kompleksi oluşumu

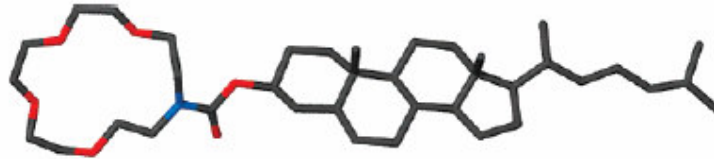
Katyon yokken (stte); taç eter halkaları, iki metilen grubunun halkanın merkezine doğru döndüğü tipik paralelkenar Şeklinde olurlar. Fakat kompleksleşme meydana geldiğinde katyon halka merkezine bağlanır ve katyonun her iki ucu arenler tarafından solvatize olur. Bu çalışmalarda vurgulanmak istenen arenlerdir (Gokel *et al.* 2002), çünkü fenilalanin, tirozin ve triptofan'ın yapısında mevcuttur. Her ne kadar 20 aminoasidin hepsinin yapısında olmasa da, çift ve cl bağlar (Hu *et al.* 2001) Na^+ ve K^+ katyonları için π -donörleri olarak görev yaparlar.

Katyon- π etkileşimleri konusu, özellikle her 11 aminoasitten birinde aromatik yan zincir bulunduğu için biyolojide çok önemlidir. Nötral bir aromatik grubun, bir membran gibi düşük polarlığa sahip bir ortamdaki etkileşimi çok gcldr. Hem sodyum hem de potasyum katyonlarının organizmalardaki bolluğu, doğanın bu etkileşim için bir uygulama alanı oluşturduğunu göstermektedir.

2.6.2 Taç eterlerin membran oluşumunda amfifil olarak rolü

Hidrokarbonlara bağlanmış poli(etilenglikol) (PEG) zincirleri, bildiğimiz deterjanlardır. Hatta, yüzey aktifliğini düşürme özelliği, PEG'lerin iyi bilinen özelliklerindedir. Bundan dolayı, taç eterlerin de benzer özellikler gösterdiği bilinmektedir. Kuwamura (1979), Okahara ve arkadaşları (Okahara *et al.* 1980, Ikeda *et al.* 1986), alkil-süstitüe olmuş taç eterlerin potansiyel amfifilik özellikleri olduğunu fark etmişlerdir.

Kolesterol, birçok memeli plazma membranının önemli bir bileşenidir ve iki katmanlı kısmı (bilayer) organize ederek rijit hale getirir. Kolesterol, bir aza-15-crown-5 birimine bağlandığında, kristallendirilebilecek ve katı-hal yapısı belirlenebilecek bir duruma gelir, Şekil 2.54:



Şekil 2.54 Bir kolesterol lariat eterin molekül yapısı

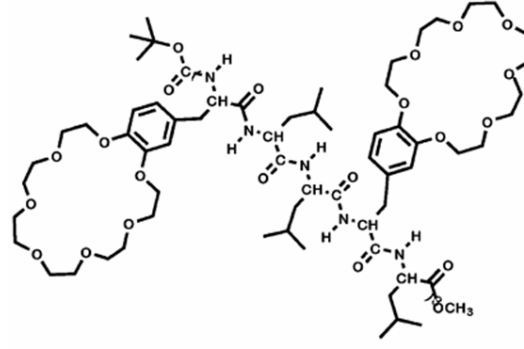
Hidrofobik kuyruk ile polar taç eter grupları kararlı kesecikler oluştururlar (Echegoyen *et al.* 1988). Bu kesecikler dikkate değer bir şekilde rijittirler. Taç eterlerin büyük bir çoğunluğu bu tarz kesecikler veya lipozomlar oluştururlar. Bunlar içinde, daha önce bilinen tek kollu makrohalkalar yanında iki ve üç kollu diaza-taç eterler de (De Wall *et al.* 1997) vardır. İki taç eter molekülü bir hidrokarbon zinciriyle birleştiğinde, bunlara bola-amfifiller denir ve bunlar da kararlı kesecikler oluştururlar (Munoz *et al.* 1993). İki aza-15-crown-5 birimini birleştiren zincir $(CH_2)_{12}$ yerine $(CH_2)_{16}$ ise, lipozomlar yerine miseller oluşur. Fuhrhop ve arkadaşları, bola-amfifilleri kobalt için iyon-taşıyıcılar olarak kullanmışlardır (1988). Fyles (1998) ise belirli taç eter-bola amfifillerin “membran bozucu” fonksiyon gösterdiklerini bulmuştur.

2.6.3 İyon kanalı model sistemleri

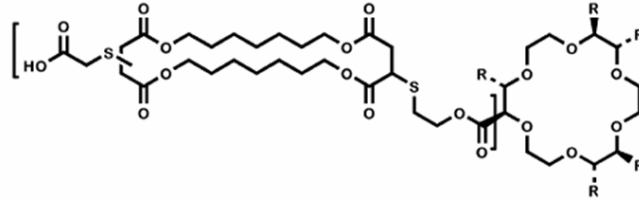
Membran-bağlayıcı proteinler; iyon dengeleme, hücre sinyalleme gibi hücre işlemlerinin düzenlenmesinde önemli roller oynarlar. Membranlar boyunca nötral moleküller yanında iyonları da taşıyan protein kanalları özellikle çok ilgi çekmiştir. Bunun nedeni, yüklü bir molekülün nasıl olup da 30 Å kalınlığındaki ve dielektrik sabiti yaklaşık 2-3 olan bir membrandan geçebildiğinin büyük bir merak uyandırmasıdır.

Organizmalar tam olarak hücre sel tuz konsantrasyonlarına sahiptir ve bu da iyon taşınma mekanizmalarının önemini gösterir. İyon kanalları yüzyıllardan beri çalışılan bir konu olmasına rağmen, yapısal ayrıntılar yeni yeni ortaya çıkarılabilmektedir (Doyle *et al.* 1998, Zhou *et al.* 2001, Dutzler *et al.* 2002, Jiang *et al.* 2003). Konunun önemi, 2003 Nobel kimya ödülünün bu alanda verilmiş olmasından anlaşılabilir. Geçtiğimiz 20 yıl süresince, protein kanallarının yapısını anlayabilmek için sentetik iyon kanalları hazırlamak ve terapötik ajanlar geliştirmek konusu üzerinde çok çalışılmıştır.

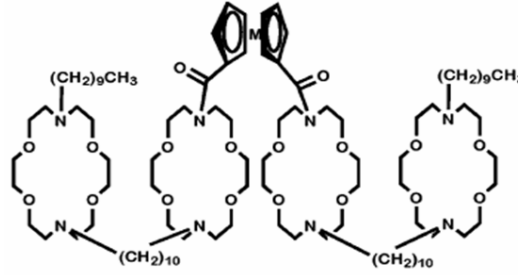
Tabushi'nin (1985), bu konuya öncülük eden dört zincirli siklodekstrin kanalı da dahil olmak üzere sayısız sentetik kanal hazırlanmıştır. Burada daha çok taç eter-bazlı olanlar üzerinde durulacaktır. Bunlar arasında önemli olanlar; Flyes tarafından sentezlenen bola-amfifiller (1993), Nolte tarafından sentezlenen polimerleşmiş izonitriller (1992), Voyer tarafından sentezlenen taç eter-süstitüe olmuş peptidler (1995), Hall tarafından sentezlenen redoks açma-kapama sistemleri (1999, 2003) ve Pechulis tarafından sentezlenen steroid-süstitüe olmuş taç eterlerdir (1997). Şekil 2.55' de bunlardan üçü görülmektedir:



Voyer Sistemi



Fyles Sistemi



Hall Sistemi

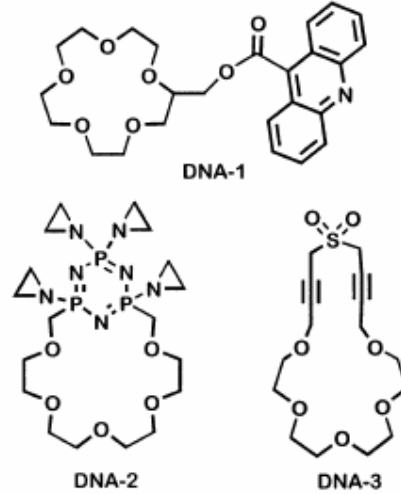
Şekil 2.55 Sentetik iyon kanalı sistemleri

2.6.4 Taç eterlerin biyolojik aktiviteleri

Taç eterler bilimsel anlamda birçok uygulamada karşımıza çıkar hale gelmişlerdir. Kimyadaki çok bilinen ve geleneksel yerlerinin yanında, biyolojide de enzim aktifliğini düzenlemek, DNA ile etkileşime girmek ve antimikrobiyal ajanların fonksiyonlarına sahip olmak gibi işlevleri vardır. Bu tarz işlevlerin bir kısmında çeşitli fonksiyonlu gruplara sahip taç eterler yer alsa da, basit heterohalkalı moleküller de faydalı biyolojik

etkileşimlere girerler. Örneğin 18-crown-6 ve 15-crown-5'in enzimlerle etkileşme kabiliyeti vardır. Bu etkileşim, organik çözücülerde enzimlerin aktifliğini çok yükseltir. Reaksiyonların biyo-katalizlenmesinde enzimlerin faydası bilindiğinden, bu yükselme çok önemli ve gerekli bir özelliktir. Taç eterlerin varlığından faydalanan bu enzimlerden bazıları lipaz (van Unen *et al.* 2002, Itoh *et al.* 1996) ve α -kimotripsin'dir (van Unen *et al.* 1998). Bu enzimleri araştırmış ve taç eter moleküllerinin lizin'in amonyum gruplarıyla etkileştiğini bulmuşlardır. Bu kompleks, molekül içi ve moleküller arası tuz köprüsü oluşumunu azaltır, termodinamik olarak daha kararlı ve katalitik olarak daha aktif bir enzim haline getirir.

Bazı taç eterler, DNA ile etkileşebilecek şekilde tasarlanmışlardır. Çok çeşitli yan kollara sahip taç eterlerin DNA ile bağlanma (Vogel *et al.* 2003) ve DNA zinciri aralarına girme (Basak *et al.* 1986, Fukuda *et al.* 1990) özelliği olduğu ortaya çıkarılmıştır. Zincir aralarına girme çalışmaları, Şekil 2.56' da DNA-1 ile gösterilen moleküllere benzer moleküller ortaya çıkarmıştır :

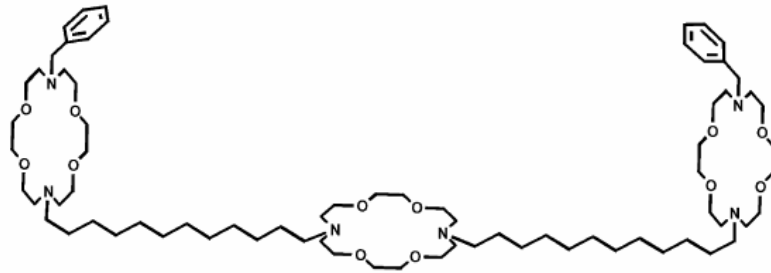


Şekil 2.56 Taç eter- DNA taklidi moleküller

Bu çalışmalarda, akrinin alt birimi DNA'yı bağlarken, taç eter ise fosfat omurgasıyla etkileşen katyonları bağlar ve böylece kompleks sağlamlaşır. Bağlanma, katyona duyarlıdır ve yaklaşık 3000 olan bir K_d değerine sahiptir. DNA'ya bağlanma örnekleri

yanında, DNA'yı bölmek için tasarlanan başka taç eterler de vardır. Karwin ve Brandt, sadece DNA'yı bölmeyen aynı zamanda kanser hücrelerinin büyümesini durduran bileşikler geliştirmişlerdir (Brandt *et al.* 2001, McPhee *et al.* 2000). Bu bileşikler, Şekil 2.56' da gösterilmiştir. DNA-2 molekülü öyle bir mekanizmaya sahiptir ki 1-aziridinil grupları hem DNA ile etkileşen hem de DNA'yı bölen karbokatyonlar oluştururlar. DNA'nın zarar görmüş olması da hücre üremesini durdurur. DNA-2 molekülü bilinen hücresel (sitolojik) bir ilaçtır.

Şekil 2.56' daki DNA-3 makrohalkası ise, DNA'nın fosfat omurgasıyla elektrofilik bir alkilasyon reaksiyonu verir ve sonuçta DNA zinciri bölünür. DNA-2 ve DNA-3' ün, kanser hücrelerinin büyümesini durdurma özelliği vardır. DNA-3' ün 57 farklı kanser hücresine karşı etkili olduğu, DNA-2' nin ise AIDS-taşıyan lenf hücrelerine karşı 0.64-1.79 μM konsantrasyonlarında çok etkili olduğu bulunmuştur. Bu nedenle DNA-3, Amerikan Ulusal Kanser Enstitüsü'nde deneylere tabi tutulmak üzere kabul edilmiştir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, taç eter sistemlerinin antimikrobiyal aktivite gösterdikleri bulunmuştur. 18-crown-6 gibi basit taç eterlerin zehirli olup olmadıkları araştırıldığında (Arenaz *et al.* 1992, Takayama *et al.* 1977, Tso *et al.* 1981), bunların ilaç olarak aspirinden bile daha güvenli olduğu bulunmuştur (Hendrixson *et al.* 1978). Sentetik hidrofil kanallar, membranlardan iyon transferi için kullanılırken (Murillo *et al.* 1995), aynı zamanda E.coli bakterisine karşı da yüksek oranda öldürücü oldukları bulunmuştur (Leevy *et al.* 2002). Benzil kanalı (Şekil 2.57), E.coli'yi 10 μM konsantrasyon seviyesinde öldürür.



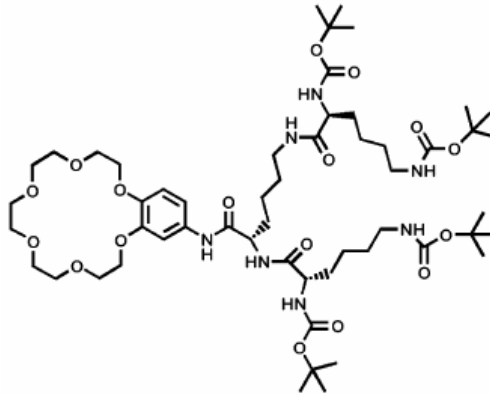
Şekil 2.57 Sentetik bir hidrofil olan benzil kanalı

Yeni ve etkili antimikrobiyal ajanlara olan gereksinim, bakterilerin yaygın antibiyotiklere olan dayanıklılığı arttıkça artmaktadır (Hughes 2003).

2.7 Taç Eter Polimerleri

Taç eter molekülleri ile ilgili sayısız bileşik elde edilmiştir. Bu bileşikler tür olarak nanotüplerden (Cui *et al.* 2003, Luo *et al.* 2003) LED'lere (Sun *et al.* 2003) kadar değişir. Polimerik taç eterler ise 1970'lerin başında sentezlenmeye başlanmıştır (Gokel 1982). Bu çalışmaların çoğu sınırlı uygulama alanına sahipti çünkü katyon bağlama özellikleri tam olarak bilinmiyordu. Bu alandaki çalışmalar ilerledikçe, taç eter polimer sistemlerinin uygulamaları çok artmıştır.

Dendrimerler, ağaç dalları gibi yayılan polimer türleridir ve jeller ve filmler gibi kullanım alanları vardır. Dykes and Smith (2002), taç eterlerin dendrimer kimyasında ilginç bir uygulamasını göstermişlerdir. Taç eter fonksiyonlu gruba sahip dendritik yapıları ditopik amonyum katyonu ile etkileştirdiklerinde, iki konut molekülün her bir ditopik konuk moleküle (amonyum) bağlandığı bir dendrimer topluluğu elde ettiler. Bu ortama potasyum ilave edildiğinde, dendrimer parçalarına ayrılmaktadır. Böyle bir sistem, kalıplaştırıcı katyonu sarma (encapsulation), davranışını değiştirme ve tekrar ortama salma konusunda çok büyük bir potansiyele sahiptir. Dykes, NMR ile bu kompleksleşme ve ayrışma işlemini incelemiştir. Şekil 2.58' de yapısı görülen bu sistem, katyonun çözeltiye kontrollü olarak salınımını ve tersinir olarak fonksiyonlu türlerin sarılmasını sağlar.



Şekil 2.58 Amonyum konuk molekülü ile dendrimer alt biriminin etkileşimi

Doğal L-aminoasitler ve D-şekerler için enantiyomerik saflıkları ölçme teknikleri genellikle çok zor ve uygulanan metodun duyarlılığına bağlı olarak bazen yetersiz olmaktadır. Nonokawa and Yashima (2003), enantiyomerik saflığı $\leq \% 0.005$ mertebesinde ölçebilecek bir taç eter polimeri bildirmişlerdir. Hem aza-18-crown-6 ve hem de aza-15-crown-5 kullanılarak; ICD (indüklenmiş dairesel çiftkırınım) metodu polimerik tek-kollu helisler oluşturan kompleksleşmiş L-aminoasitlere uygulanmıştır (Şekil 2.59) :



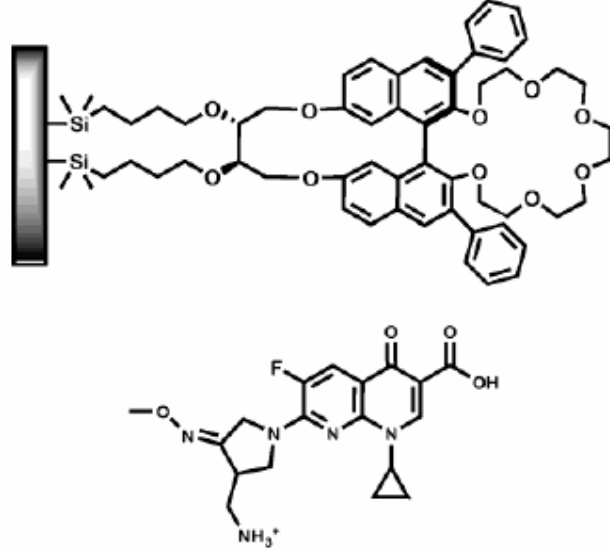
Şekil 2.59 Enantiyomerik saflık ölçümlerinde kullanılan lariat taç eterlerin helis oluşturmaları

Aminoasidin kirallığı, polimer omurgasına transfer edilir ve ICD ile izlenir. Hem organik çözücülerde hem de suda bu helisi oluşturabilen moleküller; aminoasitler, aminoalkoller ve kiral aminlerdir. Bu polimerler hem optik saflığı bulmada hem de biyolojik örneklerin mutlak konfigürasyonlarını tayin etmede kullanılırlar.

2.7.1 Taç eterlerin kromatografide kullanımı

Kromatografi, karışımları ayırmada kullanılan ve hem kimyada hem de biyolojide çok önemli olan bir yöntemdir. İlaçları (Hyun *et al.* 2003), proteinleri (Wu *et al.* 2003), iyonları (Ohta *et al.* 1999), rasemik karışımları (Gong *et al.* 2002) ve birçok farklı organik maddeyi (Leonard *et al.* 1998) saflaştırmada kullanılır. Cram, 1970'lerin sonunda silikaya bağlı kiral taç eterler yapmışlardır (Sousa *et al.* 1978). Bu çalışma

sonrasında, kromatografide sabit faz olarak kullanılabilen bir çok taç eter sentezlenmiştir. Örneğin silikaya bağlanmış difenil süstitüe 1,1'-binaftil taç eter (Şekil 2.59, üstte) HPLC ile florokinolon enantiyomerlerini (Şekil 2.60, altta görülen gemifloksazin) birbirinden ayırmaktadır (Hyun *et al.* 2002) :



Şekil 2.60 Kiral ayırma yöntemleri için taç eter içeren katı destek (üstte) Gemifloksazin molekülü (altta)

Bu ayırma işlemlerinde ana nokta, serbest aminin taç eter makro halkası tarafından kompleksleştirilmesidir. Taç eterler ayrıca alkali metal katyonları ile de kompleksleşebildiklerinden (Dumont *et al.* 1995), alkali metal katyonlarının iyon kromatografisiyle rezolüsyonlarını kolaylaştırırlar. İyon kromatografisinde taç eterler hem hareketli hem de durgun faz olarak denenmiş ve her iki durumda da çok etkin oldukları gözlenmiştir.

2.7.2 Genel olarak polieter bileşiklerinin adlandırılmaları

- **Podandların adlandırılması**

Fonksiyonel grubun bağı olduğu karbondan başlanarak diğer fonksiyonel grubun bağı olduğu karbona kadar düz zincirdeki tüm atomlar numaralandırılır. Fonksiyonel grubun bağı olduğu karbonun numarası ile fonksiyonel grubun sayısı ve adı belirtildikten sonra düz zincirdeki heteroatomların numarası ve sayısı verilir. Son numaraya karşılık gelen karbon, Latince olarak ifade edilir (King 1974, Pedersen 1988). Podandların adlandırılmasıyla ilgili örnekler Çizelge 2.1' de verilmiştir.

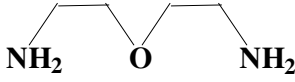
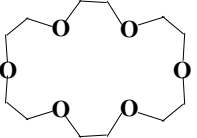
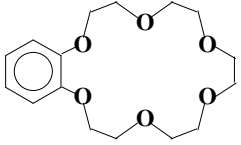
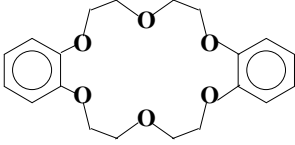
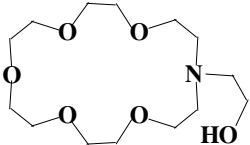
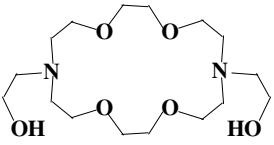
- **Koronandların adlandırılması**

Taç eter halkasına bağı olan gruplar varsa öncelikle bu grupların sayısı ve türü belirtilir. Heteroatomların sayısı ve adı verilir. Halkadaki toplam atom sayısı belirtildikten sonra crown kelimesi ve bunu takiben halkadaki heteroatom sayısı verilir (Kılıç 1983). Koronandların adlandırılmasına ait örnekler Çizelge 2.1' de verilmiştir.

- **Lariat eterlerin adlandırılması**

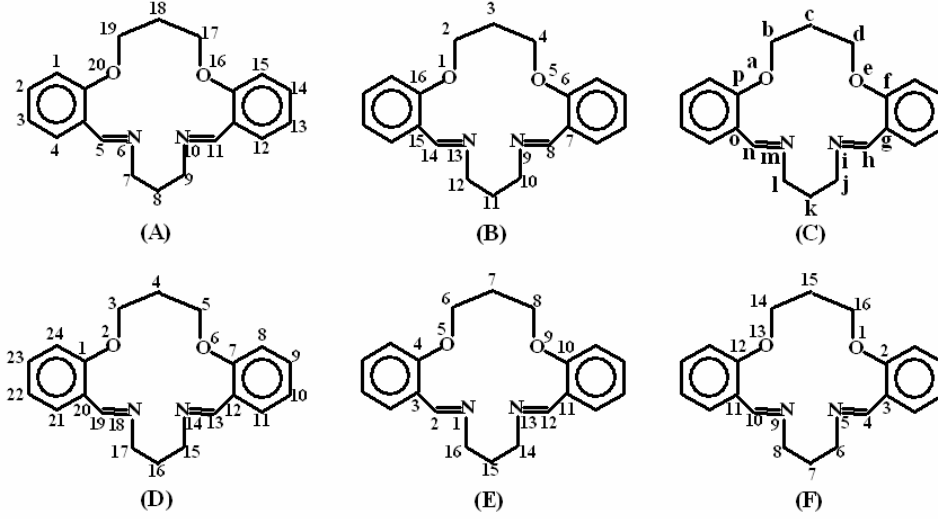
Fonksiyonel grubun bağı olduğu azota veya karbona en yakın olan heteroatomdan başlanarak, sırası ile halkadaki atomlara numara verilir. Azota veya karbona bağı olan fonksiyonel grubun sayısı ve türü belirtildikten sonra halkadaki heteroatom sayısı ve adı verilir. Halkadaki toplam atom sayısı belirtilerek crown kelimesi ve bunu takiben halkadaki heteroatom sayısı verilir (Gatto and Gokel 1984). Lariat eterlerin adlandırılmasına ait örnekler Çizelge 2.1' de verilmiştir.

Çizelge 2.3 Polieter bileşiklerinin adlandırılmalarına dair örnekler

Bileşik sınıfı	Örnek bileşik	IUPAC Adı	Pedersen Adı
Podand		1,5-Diamino-3-oksapentan	---
Koronand		1,4,7,10,13,16-Hekzaoksasiklooktadekan	18-crown-6 18C6
		2,3-Benzo-1,4,7,10,13,16-hekzaoksasiklooktadeka-2-en	Benzo-18-crown-6 B18C6
		2,3,11,12-Dibenzo-1,4,7,10,13,16-hekzaoksasiklooktadeka-2,11-dien	Dibenzo-18-crown-6 DB18C6
Lariat Eter		N-(2-Hidroksietil)-1,7,10,13,16-pentaoksa-4-azasiklooktadekan	N-(2-Hidroksietil)-monoaza-15-crown-5
		N,N'-Bis-(2-hidroksietil)-1,7,10,16-tetraoksa-4,13-diazasiklooktadekan	N,N'-Bis-(2-hidroksietil)-4,13-diaza-18-crown-6

2.7.3 Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin adlandırılması

* Dibenzo-diaza diimin bileşiklerinin adlandırılması



Şekil 2.61 Dibenzo-diaza diimin bileşiklerinin adlandırılması

Adlandırma, makrohalka altı farklı şekilde numaralandırılarak yapılır. Bu numaralandırma sistemlerinin biri veya birkaçının kombinasyonu kullanılır:

- [1]. 2,3,11,12-Dibenzo-5,9-diaza-4,9(10)-cisdiimino-16C4^F
- [2]. 1,13-Diaza-3,4,10,11-dibenzo-5,9-dioksasiklohekzadeka-1,12-dien^E
- [3]. 2,3,11,12-Dibenzo-5,9-diaza-1,13-dioksasiklohekzadeka-2,4,9,11-tetraen^F
- [4]. 5,7,8,9,11,17,18,19-Oktahidrodibenzo-(f,o)[1,5,9,13]-dioksadiazaheksadeka-8,13-dien^{A,B,C}
- [5]. 5,7,8,9,11,17,18,19-Oktahidro-6,7:15,16-dibenzo-1,5-dioksa-9,13-diazasiklohekzadeka-8,13-dien^{A,B}
- [6]. 2,6-Dioksa-14,18-diazatrisiklo-[18.4.0.0^{7,12}]-tetrakosa-7,9,11,13,18,20,22,24(1)-oktaen^D

Açıklamalar :

[1] :

- (i) Makrohalka (F)' ye göre numaralandırılır.
- (ii) Aromatik halkaya karşılık gelen numaralar belirtildikten sonra dibenzo ekinin kısaltılmış şekli getirilir.
- (iii) Azotlara karşılık gelen numaralar söylenir ve azot sayısına bağlı olarak –aza eki getirilir.
- (iv) İmin bağlarına karşılık gelen numaralar belirtilir.
- (v) Pedersen' e göre halkanın kod adı yazılır.

[2] :

- (i) Makrohalka (E)' ye göre numaralandırılır.
- (ii) Azotlara karşılık gelen numaralar söylenir ve azot sayısına bağlı olarak –aza eki getirilir.
- (iii) Oksijenlere karşılık gelen numaralar söylenir ve oksijen sayısına bağlı olarak oksasiklo yazılır, arkasından halkadaki üye sayısı eklenir.
- (iv) Benzen halkasındaki çift bağların yerleri hariç tutularak makrohalkadaki çift bağların numaraları belirtildikten sonra –en eki getirilir.

[3] :

- (i) Makrohalka (F)' ye göre numaralandırılır.
- (ii) Aromatik halkaya karşılık gelen numaralar belirtildikten sonra –dibenzo eki getirilir.
- (iii) Azotlara karşılık gelen numaralar söylenir ve azot sayısına bağlı olarak –aza eki getirilir.
- (iv) Oksijenlere karşılık gelen numaralar yazılır ve oksijen sayısına bağlı olarak oksasiklo yazılır, halkadaki üye sayısı belirtilir.
- (v) (v)Halkadaki çift bağların numaraları verilerek çift bağ sayısına –en eki getirilir.

[4] :

- (i) Makrohalka (A) ve (B)' ye göre numaralandırılır, (C)' ye göre harflendirilir.
- (ii) (A) numaralandırma sistemi dikkate alınır. Aromatik halka dışındaki hidrojenlere karşılık gelen numaralar verilir. Hidrojen sayısına karşılık gelen alkan adının bitişiğine –hidrodibenzo eki getirilir.
- (iii) (C) harflendirme sistemi dikkate alınır. Aromatik halkaya karşılık gelen harfler parantez içinde belirtilir.
- (iv) (B) numaralandırma sistemi dikkate alınır. Önce oksijenlere sonra azotlara karşılık gelen numaralar köşeli parantez içinde verilir. Oksijen sayısının sonuna –oksa, azot sayısının sonuna –aza eki getirildikten sonra siklo ekinin sonuna halkadaki üye sayısına karşılık gelen alkan adı eklenir. Halkadaki çift bağların numaraları verilerek çift bağ sayısına -en eki getirilir.

[5] :

- (i) Makrohalka (A) ve (B)' ye göre numaralandırılır.
- (ii) (A) numaralandırma sistemi dikkate alınır. Aromatik halka dışındaki hidrojenlere karşılık gelen numaralar verilir. Hidrojen sayısına karşılık gelen alkan adının bitişiğine –hidro eki getirilir.
- (iii) (B) numaralandırma sistemi dikkate alınır.
- (iv) Aromatik halkaya karşılık gelen numaralar belirtildikten sonra –dibenzo eki getirilir.
- (v) Oksijenlere karşılık gelen numaralar yazılır ve oksijen sayısına bağlı olarak –oksa eki getirilir.
- (vi) Azotlara karşılık gelen numaralar yazılır ve azot sayısına bağlı olarak –aza eki getirildikten sonra siklo kelimesini takiben halkadaki üye sayısına karşılık gelen alkan adı yazılır.
- (vii) Halkadaki çift bağların numaraları verilerek çift bağ sayısının sonuna –en eki getirilir.

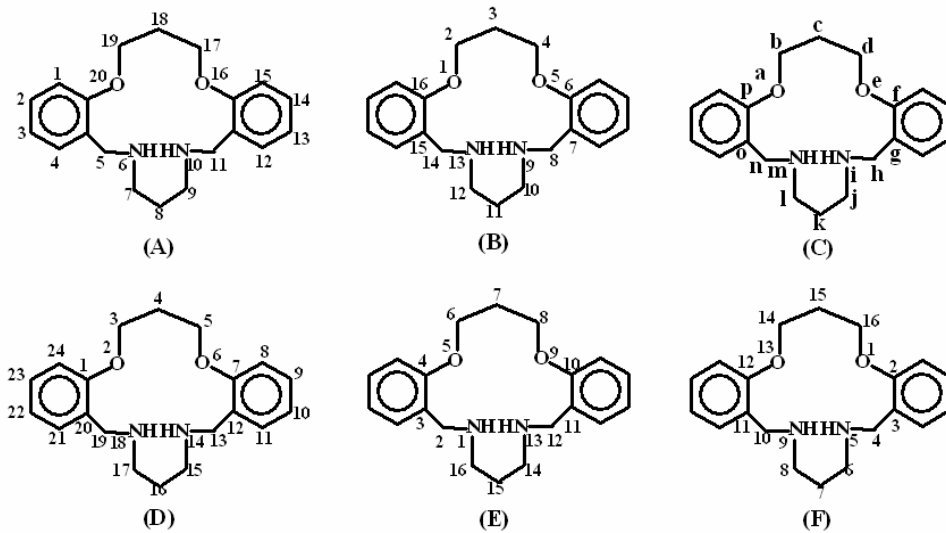
[6] :

- (i) Makrohalka (D)' ye göre numaralandırılır.
- (ii) Oksijenlere karşılık gelen numaralar yazılır ve oksijen sayısı belirtilerek –oksa eki getirilir.
- (iii) Azotlara karşılık gelen numaralar yazılır ve azot sayısı belirtilerek –aza ve – trisiklo ekleri birleştirilir. Benzen halkalarından biri kapatılarak halkadaki üye sayısı sayılır. Halkadaki üye sayısı, kapatılan benzen halkasını belirtmek amacıyla 4 sayısı, diğer benzen halkasını belirtmek için iki tane 0 ve son sıfırın üstüne de benzen halkasına karşılık gelen numaralar parantez içinde yazılır.
- (iv) Benzen halkası da dikkate alınarak, halkadaki üye sayısına karşılık gelen alkan adı yazılır. Çift bağlara karşılık gelen sayılar belirtilerek çift bağ sayısının yanına –en eki getirilir.

Bu adlandırma sistemlerinden günümüzde en çok kullanılanları [5] ve [6]' dır. Tez içerisinde adlandırma yapılırken de bu sistemler kullanılmıştır.

* Dibenzo-diaza diamin bileşiklerinin adlandırılması

Diimin bileşiklerinin indirgenmiş türevleri olan diamin bileşiklerinin adlandırılmasında kullanılan sistem ve halka numaralandırması aynen uygulanır, sadece imin bağı yazılmaz.



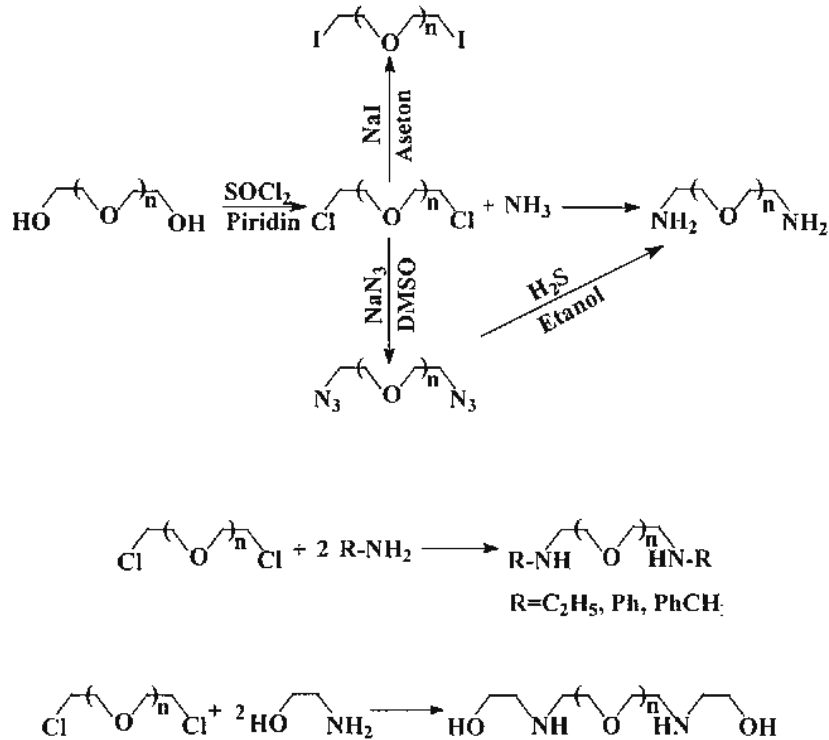
Şekil 2.62 Dibenzo-diaza diamin bileşiklerinin adlandırılması

- [1]. 2,3,11,12-Dibenzo-5,9-diaza-16C⁴ ^F
- [2]. 1,13-Diaza-3,4,10,11-dibenzo-5,9-dioksasikloheksadekan ^E
- [3]. 2,3,11,12-Dibenzo-5,9-diaza-1,13-dioksasikloheksadeka-2,11-dien ^F
- [4]. 5,7,8,9,11,17,18,19-Oktahidrodibenzo-(f,o)[1,5,9,13]-dioksadiazaheksadekan ^{A,B,C}
- [5]. 5,7,8,9,11,17,18,19-Oktahidro-6,7:15,16-dibenzo-1,5-dioksa-9,13-diazasikloheksadekan ^{A,B}
- [6]. 2,6-Dioksa-14,18-diazatrisiklo-[18.4.0.0^{7,12}]-tetrakosa-7,9,11,20,22,24(1)-hekzaen ^D

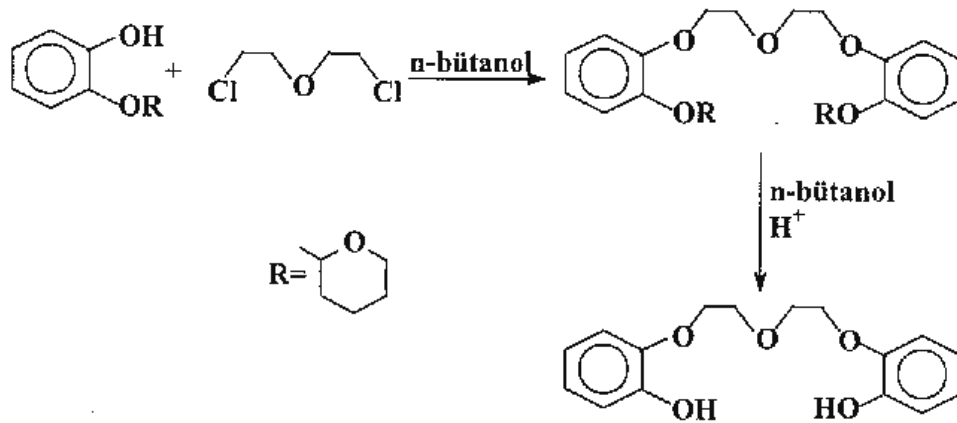
2.7.4 Makrohalkalı polieter bileşiklerinin sentezlenmesi

* Podand bileşiklerinin sentezi

Podandların sentezinde, oligo(etilen)glikoldiklorürler ile etanolamin, dietanolamin ve primer aminler kullanılır (King and Krespan 1974, Kulstad and Malmsten 1979, Gatto *et al.* 1986, Pedersen 1988). Aşağıda örnekleri verilmiştir :



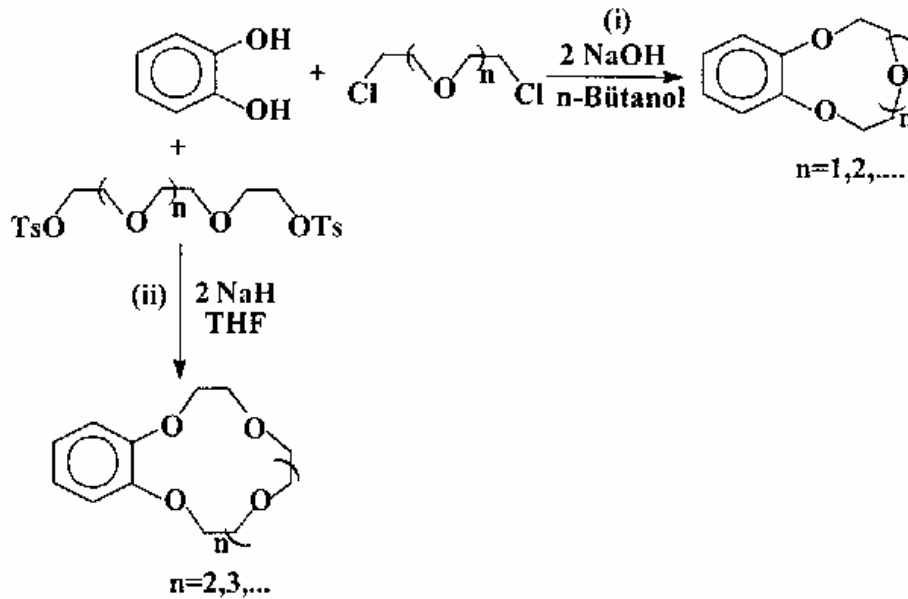
Şekil 2.63 Düz zincirli podandların genel sentez metotları



Şekil 2.64 Halkalı podandların genel sentez metotleri

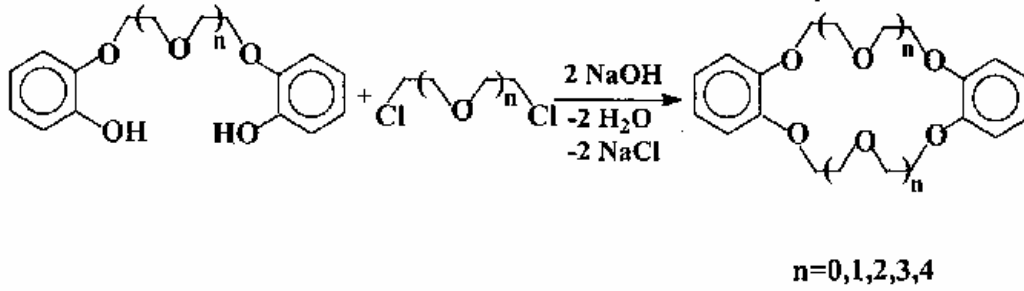
* Makrosiklik eterlerin sentezi

Pedersen (1967), makrosiklik eterlerin sentezi için Williamson eter sentezinden yararlanmış ve çeşitli sentez yöntemleri geliştirmiştir. Bu sentez yöntemleri, günümüzde hala kullanılmaktadır. Daha çok benzo- ve dibenzo-taç eter bileşiklerinin sentezi için uygulanan genel reaksiyon yöntemleri aşağıda verildiği gibidir :



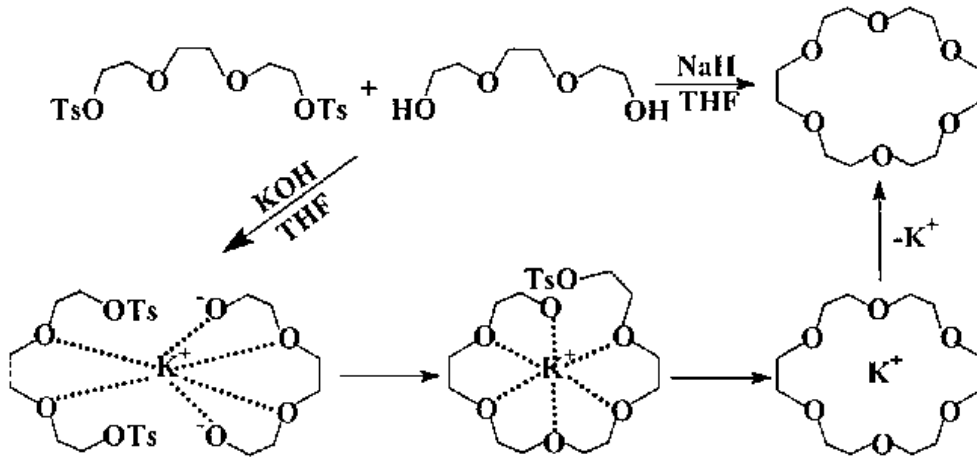
Şekil 2.65 (i) Pedersen tarafından gerçekleştirilen sentez yöntemi (1967)
(ii) Luis tarafından gerçekleştirilen sentez yöntemi (1990)

Aşağıdaki dibenzo-taç eterler, Pedersen (1988) tarafından sentezlenmiştir :



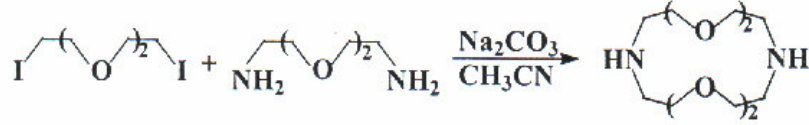
Şekil 2.66 Pedersen tarafından sentezlenen dibenzo-taç eterler

Bazı makrosiklik eterlerin sentezinde, sentezlenmesi düşünülen ligandın makrohalka boşluğuna uygun büyüklükteki alkali ve toprak alkali kationları kullanılır. Kationlar, koordinasyon küresi etrafında heteroatomların uygun bir pozisyona gelmesini sağlayarak halkalaşmaya yardımcı olur (Greene 1972, Kuo *et al.* 1980). Buna metal kationunun kalıplaştırma etkisi (template effect) denir (Gokel 1991). Kation ile oluşturulan komplekse kolon kromatografisi, ekstraksiyon veya destilasyon tekniklerinden birisinin uygulanması ile serbest makrosiklik eter bileşiği elde edilir. Bir kationun kalıplaştırma etkisi kullanılmadan ve kalıplaştırma etkisi kullanılarak gerçekleştirilen sentezin şematik olarak gösterilişi aşağıda verilmiştir :



Şekil 2.67 Kalıplaştırıcı kationun sentez reaksiyonundaki etkisi

Aşağıda verilen diaza-taç eter, bir metal katyonun kalıplaştırma etkisi kullanılarak sentezlenmiştir (Kulstad and Malmsten 1979) :



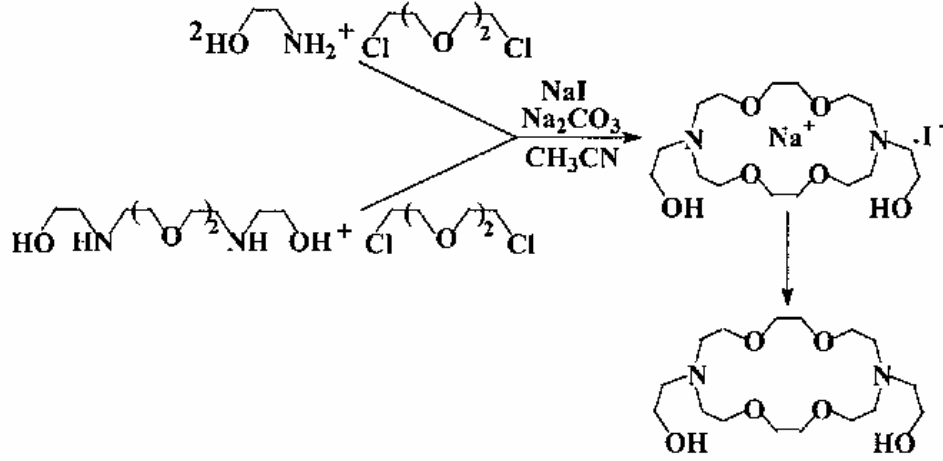
Şekil 2.68 Na⁺ iyonunun kalıplaştırıcı etkisiyle sentezlenmiş bir diaza-taç eter

Aynı ligand farklı alkali katyonları kullanılarak da sentezlenmiş ve çeşitli çözücülerdeki verimler karşılaştırılmıştır. Ancak en iyi verimi asetonitrilde Na⁺ iyonu vermiştir.

Çizelge 2.4 Çeşitli çözücüler için hesaplanan veriler

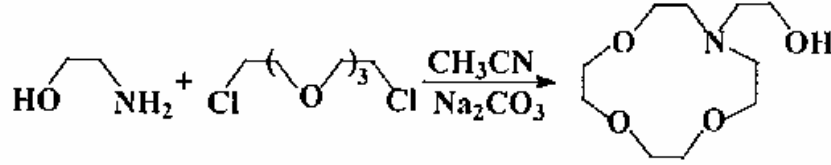
Çözücü	% Verim			
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺
Asetonitril	6	44	27	15
Dioksan	--	16	24	--
Glim	--	8	24	15
Metanol	--	--	< 5	--

Bazı lariat eterler ise primer aminler ve oligo(etilen)glükoldiklorürlerin kalıplaştırıcı bir katyonun varlığında etkileştirilmesi ile kompleksleri halinde elde edilir. Komplekslerin destilasyonundan ise serbest lariat eter bileşiği hazırlanır. BİBLE lariat eterlerin sentezine ait bir örnek aşağıda gösterilmiştir (Gatto and Gokel 1984, Gatto *et al.* 1986, Krakowiak *et al.* 1990) :



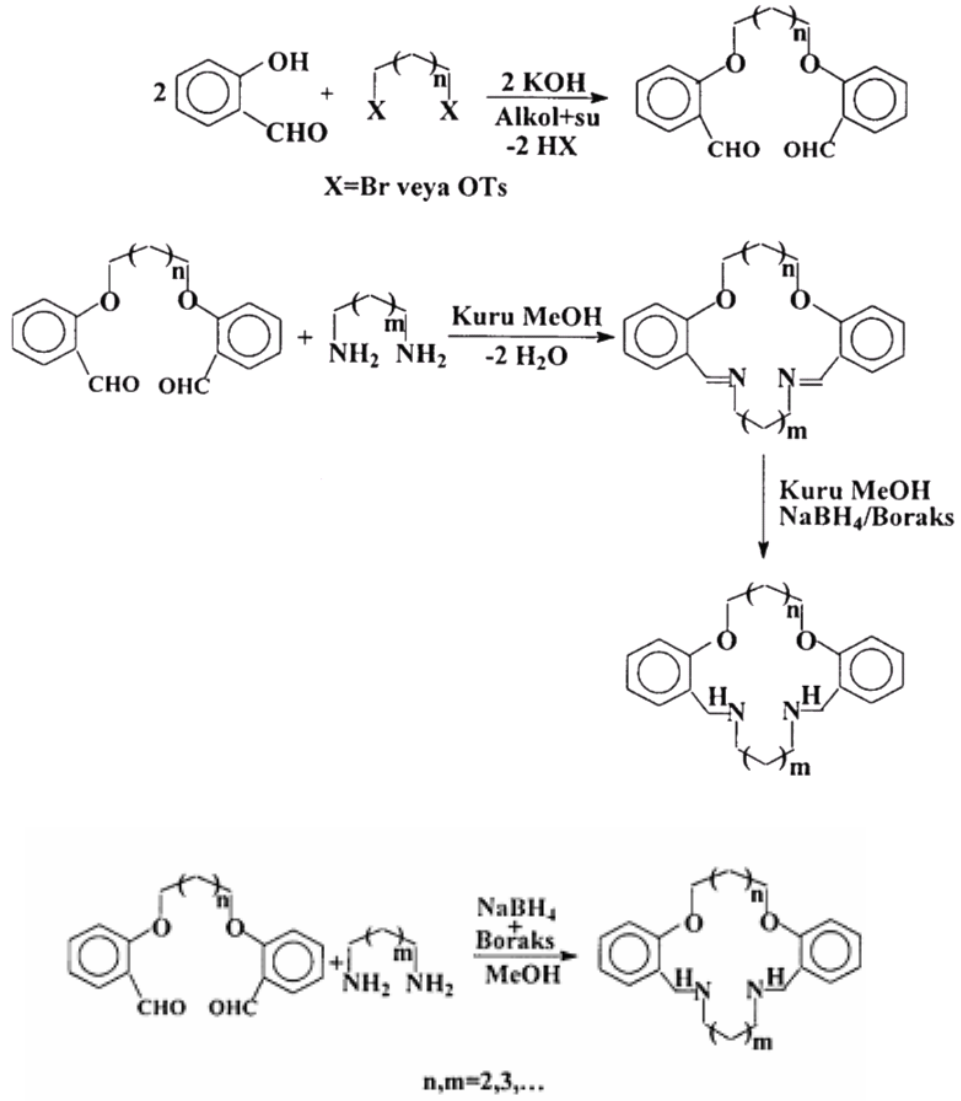
Şekil 2.69 BİBLE lariat eterlerin sentezine dair bir örnek

Aşağıda verilen N-pivot lariat eter bileşiği, bir katyonun kalıplaştırma etkisi kullanılmadan % 48 verimle sentezlenmiştir (Calverley and Dale 1982) :



Şekil 2.70 N-pivot lariat eter bileşiğinin sentezi

Dibenzo-diaza-taç eterlerin (koronandların) sentezi, Schiff bazı kondenzasyonu ve bunu takip eden indirgeme yöntemi kullanılarak iki basamakta gerçekleştirilmiştir (Grimsley *et al.* 1977). Bunun için salisilaldehitin alkol-su karışımında oligo(etilen)glikol türevleri ve KOH ile etkileştirilmesi sonucunda elde edilen dialdehitlerin, kuru metanolde diaminlerle reaksiyonundan diimin bileşikleri sentezlenmiştir. Diimin bileşiklerinin NaBH₄ ile kuru metanolde indirgenmesinden dibenzo-diaza taç eterler elde edilmiştir. Son yıllarda ise diimin bileşikleri izole edilmeden çözelti ortamında direkt indirgenmiş ve tek basamakta dibenzo-diaza taç eterler elde edilmiştir (Adam *et al.* 1994) :



Şekil 2.71 Dibenzo-diaza diimin ve diamin bileşiklerinin dolaylı ve doğrudan (in situ) sentez metotlarının gösterimi

Kısaca Schiff bazları (Schiff 1864) olarak adlandırılan imin, diimin ve makrosiklik diimin bileşiklerinin mono- ve dialdehit bileşikleriyle karbonil bileşiklerinin kondenzasyon reaksiyonu sonucunda elde edildiği bilinmektedir. Bu reaksiyonlar susuz çözücü ortamında yapılmakta ve ortamda su olmasının reaksiyonu tersine çevirdiği bilinmekteydi. Fakat son yıllarda yapılan bir çalışmada hem alifatik, hem de aromatik diimin bileşiklerinin su ortamında ve oda sıcaklığında elde edilebildiği bildirilmiştir

(Tashiro 2001). Yine bu tür bileşiklerin sentezinde yine son yıllarda yapılan bir çalışmada ise birkaç çözücü aynı anda kullanılmıştır (Vigato 2002). Alifatik diamin bileşiği çok az metanolde çözülerek eterle seyreltilmiş ve üzerine oda sıcaklığında dialdehit bileşiğinin çok az kloroformdaki çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Bu yöntemle oluşan diimin bileşiği ortamda çökmektedir.

Aşağıda verilen BİBLE lariat eterler, dibenzo-diaza taç eterlerden sentezlenmiştir (Chia *et al.* 1991, Lindoy *et al.* 1993) :



Şekil 2.72 Koronandlardan çıkılarak BİBLE lariat eterlerin sentezi

3 MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan Cihazlar

3.1.1.1 Erime noktası cihazı

Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları, kapiler tüplerde Gallenkamp erime noktası tayin cihazı kullanılarak tayin ölçüldü.

3.1.1.2 Infrared spektrometresi

FTIR spektrumları, KBr ile pellet haline getirilerek Mattson 1000 FTIR spektrofotometresi ile 4000-400 cm^{-1} aralığında, 4 cm^{-1} çözünürlük ve 30 tarama sayısı ile kaydedilerek FIRST ve SPECTRUM VIEWER programı ile değerlendirildi.

3.1.1.3 Element analizi cihazı

Element analizleri, TÜBİTAK-Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı'ndaki LECO-CHNS-932 cihazı kullanılarak tayin edildi.

3.1.1.4 NMR spektrometresi

^1H -NMR (400 Mhz, SiMe_4 iç standart), ^{13}C -NMR (101.6 Mhz, SiMe_4 iç standart) ve HETCOR spektrumları, TÜBİTAK-Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı'ndaki Bruker DPX FT-NMR spektrofotometresi ile kaydedildi.

3.1.1.5 Kütle spektrometresi

Kütle spektrumları, TÜBİTAK-Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı'ndaki VG ZabSpec Double Focusing Magnetic Sector spektrofotometresi ile kaydedildi.

3.1.1.6 X-Işınları difraktometresi

X-ışınları verileri, Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü'ndeki Enraf-Nonius CAD4 difraktometresi ve özel yazılım programı (CAD4 – EXPRESS Software, Version 1.1, 1993) kullanılarak kaydedildi.

3.1.1.7 Gouy terazisi

Manyetik susseptibilite verileri, Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ndeki Sherwood Scientific Magnetic Susceptibility Balance cihazı kullanılarak belirlendi.

3.1.2 Kullanılan kimyasal maddeler

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Maddenin adı	Firma adı	Özellik
Salisilaldehit	Aldrich	>%99,8
Sodyum hidroksit	Aldrich	>%99
Sodyum karbonat	Aldrich	>%99
Potasyum karbonat	Aldrich	>%99
Sodyum sülfat	Merck	>%98
1,3-Dibromopropan	Fluka	>%99
1,4-Dibromobütan	Fluka	>%99
1,2-Bis(2-kloroetoksi)etan	Fluka	>%99
1,2-Diaminoetan	Aldrich	>%99
1,3-Diaminopropan	Aldrich	% 99,0
1,4-Diaminobütan	Aldrich	>%98,0
Bis-(2-aminoetil)amin	Aldrich	% 99,0
Sodyum borhidrür	Merck	>%98,0
Nikel (II) asetat	Fluka	>% 99,0
Kadmiyum (II) nitrat tetrahidrat	Fluka	% 99,0
Kobalt (II) klorür heksahidrat	Aldrich	% 99,0
Palladyum (II) asetat heksahidrat	Aldrich	% 99,0
Dimetil fosfit	Aldrich	% 99,0

Kimyasal maddelerin büyük bir kısmı, ticari ambalajından doğrudan alınarak kullanıldı. Fakat salisilaldehit, 1,2-diaminoetan, 1,3-diaminopropan ve 1,4-diaminobütan kullanılmadan önce vakum altında destillenerek saflaştırıldı, sodyum karbonat, potasyum karbonat ve sodyum sülfat ise etkinliğini artırmak amacıyla fırında yaklaşık 500°C’ da kızdırılarak kullanıldı.

3.1.3 Kullanılan çözücüler

Çizelge 3.2 Kullanılan çözücüler

Maddenin adı	Firma adı	Özellik
Metil alkol	Carlo Erba	>%99,8
Etil alkol	Carlo Erba	>%99
İzopropil alkol	Riedel	>%99
n-Bütül alkol	Riedel	>%98
Dietil eter	Merck	>%99
Petrol eteri (40-60°C)	Riedel	>%99
Petrol eteri (100-140°C)	Riedel	>%99
Kloroform	Carlo Erba	>%99
Diklorometan	Carlo Erba	>%99
Tetrahidrofuran	Carlo Erba	>%99
Dimetil formamit	Carlo Erba	>%99
n-Hekzan	Merck	>%99
n-Heptan	Merck	>%99
Etil asetat	Riedel	>%99

Çözücülerin hepsi kullanılmadan önce destillendi. Özellikle kuru olması gereken çözücülerden; dietil eter sodyum teli çekilerek, dimetil formamit 500°C'ye kızdırılmış MgSO₄ ile bir gece bekletildikten sonra destillenerek, tetrahidrofuran nötral alümina kolondan iki kez geçirildikten sonra destillenerek, ve alkoller de kurutulmuş CaO ile kaynatıp destillenerek kullanıldı.

3.2 Yöntem

3.2.1 Çıkış Maddelerinin Sentez Yöntemi

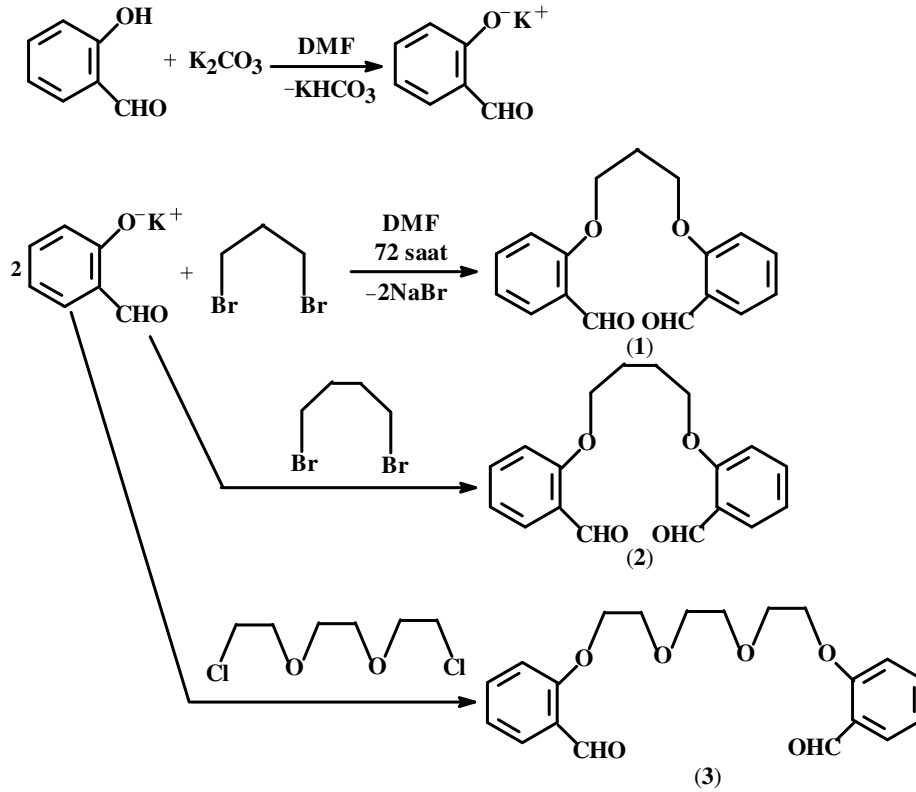
3.2.1.1 Dibenzo-dialdehit podand bileşiklerinin sentez yöntemi

* 1,5-Bis(2'-formilfenil)-1,5-dioksapentan (1)

* 1,6-Bis(2'-formilfenil)-1,6-dioksahekzan (2)

* 1,10-Bis(2'-formilfenil)-1,4,7,10-tetraoksadekan (3)

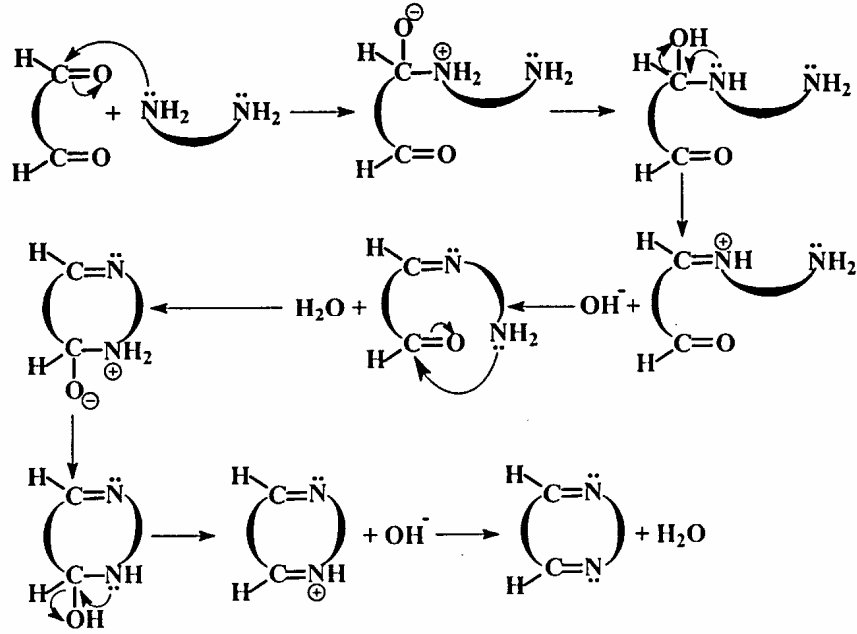
Salisilaldehitin argon atmosferinde ve DMF ortamında $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ ile etkileştirilmesinden sodyum salisilat, sodyum salisilatın sırasıyla 1,3-dibromopropan, 1,4-dibromobütan ve 1,2-bis(2-kloroetoksietan) ile Williamson kondenzasyonuna göre reaksiyonundan da dibenzo-dialdehit bileşikleri (1-3) elde edildi (Şekil 3.1) :



Şekil 3.1 Dibenzo-dialdehit bileşiklerinin sentez yöntemi

3.2.2 Dibenzo-diaza diimin bileşiklerinin sentez yöntemi

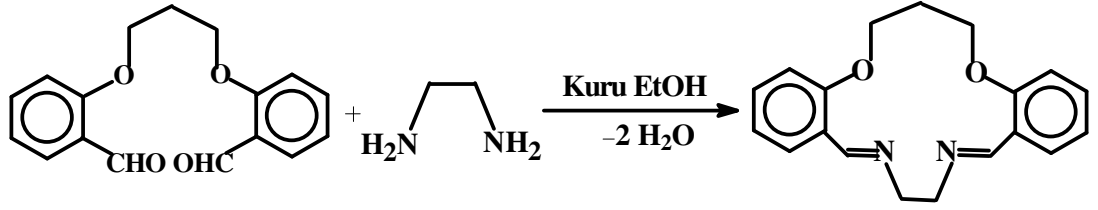
Dialdehit podand bileşiklerinin alifatik diaminlerle etkileşmesi ve Schiff bazı kondenzasyonu sonucunda, diimin bileşiklerinin oluşum mekanizması aşağıda verilmiştir (Şekil 3.2) :



Şekil 3.2 Dibenzo-diaza diimin bileşiklerinin oluşum mekanizması

* **2,6-Dioksa-14,17-diazatrisiklo-[17.4.0.0^{7,12}]-trikosa-7, 9, 11, 13, 17, 19, 21, 23(1)-oktaen (4)**

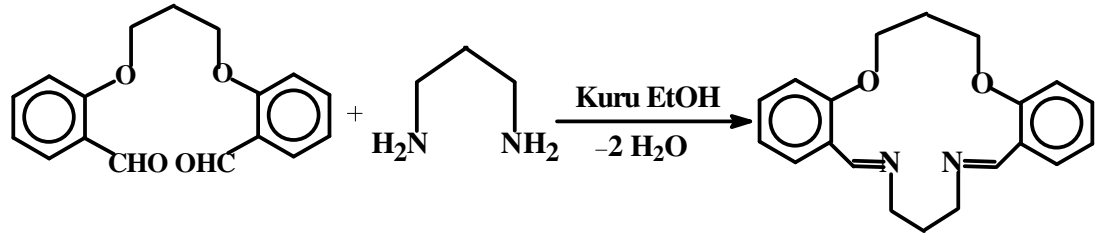
Bileşik (4), kuru etil alkol ortamında bileşik (1) ile 1,2-diaminoetan arasındaki kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edildi (Şekil 3.3) :



Şekil 3.3 Bileşik (4)' ün sentez yöntemi

* **2,6-Dioksa-14,18-diazatrisiklo-[18.4.0.0^{7,12}]-tetrakosa-7, 9, 11, 13, 18, 20, 22, 24(1)-oktaen (5)**

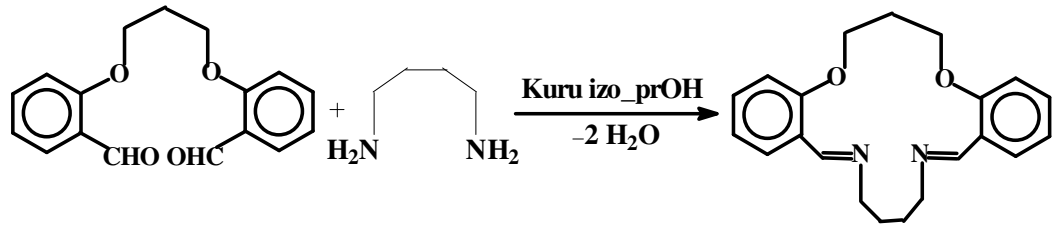
Bileşik (5), kuru etil alkol ortamında bileşik (1) ile 1,3-diaminopropan arasındaki kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edildi (Şekil 3.4) :



Şekil 3.4 Bileşik (5)' in sentez yöntemi

* **2,6-Dioksa-14,19-diazatrisiklo-[19.4.0.0^{7,12}]-pentakosa-7, 9, 11, 13, 19, 21, 23, 25(1)-oktaen (6)**

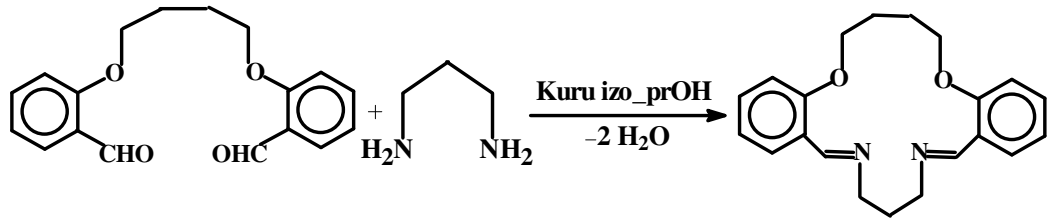
Bileşik (6), kuru izopropil alkol ortamında bileşik (1) ile 1,4-diaminobütan arasındaki kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edildi (Şekil 3.5) :



Şekil 3.5 Bileşik (6)' nin sentez yöntemi

* **2,7-Dioksa-15,19-diazatrisiklo-[19.4.0.0^{8,13}]-pentakosa-8, 10, 12, 14, 19, 21, 23, 25(1)-oktaen (7)**

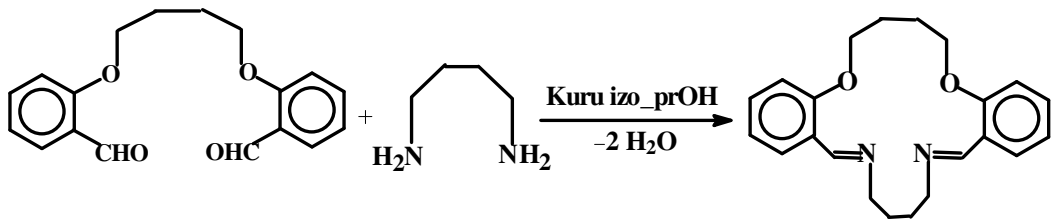
Bileşik (7), kuru izopropil alkol ortamında bileşik (2) ile 1,3-diaminopropan arasındaki kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edildi (Şekil 3.6) :



Şekil 3.6 Bileşik (7)' nin sentez yöntemi

* **2,7-Dioksa-15,20-diazatrisiklo-[20.4.0.0^{8,13}]-heksakosa-8, 10, 12, 14, 20, 22, 24, 26(1)-oktaen (8)**

Bileşik (8), kuru izopropil alkol ortamında bileşik (2) ile 1,4-diaminobütan arasındaki kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edildi (Şekil 3.7) :



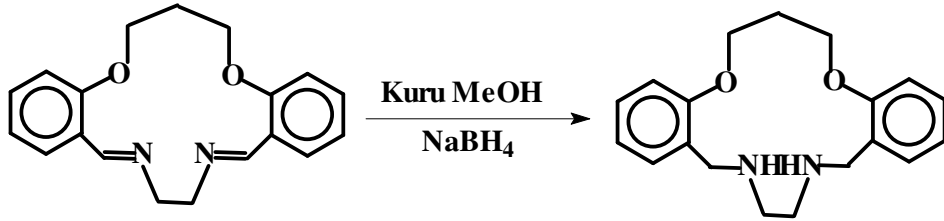
Şekil 3.7 Bileşik (8)' in sentez yöntemi

3.2.3 Dibenzo-diaza diamin bileşiklerinin sentez yöntemi

Dibenzo-diaza diamin bileşikleri, iki farklı şekilde elde edildi. Bunlardan ilkinde önceden sentezlenen diimin bileşiği metanol ortamında sodyum borhidrür ile indirgenildi, literatürde in situ peosesi olarak adlandırılan diğer yöntemde ise dialdehit bileşiğinden çıkılarak metanol ortamında önce diimin bileşiği oluşturulup aynı ortama sodyum borhidrür eklenerek diamin bileşiğine dönüştürüldü. Doğrudan diamin eldesine dayanan bu yöntem, özellikle diimin formu katılaştırmayan makrohalkalar için uygulanmıştır.

* 3, 4, 5, 13, 14, 15, 16, 17, 18-Nonahidro-2,6-dioksa-14,17-diazatrisiklo-[17.4.0.0^{7,12}]-trikosa-7, 9, 11, 19, 21, 23(1)-hekzaen (9)

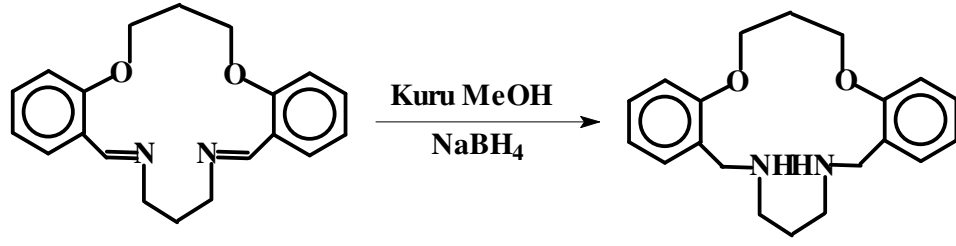
Bileşik (9), bileşik (4)' ün kuru metanol ortamında NaBH₄ ile indirgenmesi ile elde edildi (Şekil 3.8) :



Şekil 3.8 Bileşik (9)' un sentez yöntemi

* 3, 4, 5, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19-Dekahidro-2,6-dioksa-14,18-diazatrisiklo-[18.4.0.0^{7,12}]-tetrakosa-7, 9, 11, 20, 22, 24(1)-hekzaen (10)

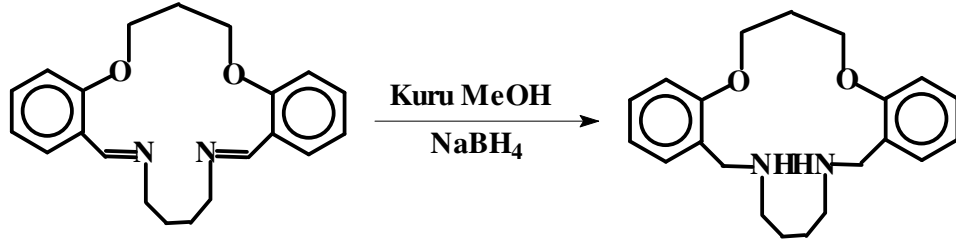
Bileşik (10), bileşik (5)' in kuru metanol ortamında NaBH₄ ile indirgenmesi ile elde edildi (Şekil 3.9) :



Şekil 3.9 Bileşik (10)' un sentez yöntemi

* 3, 4, 5, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20-Undekahidro-2,6-dioksa-14,19-diazatrisiklo-[19.4.0.0^{7,12}]-pentakosa-7, 9, 11, 21, 23, 25(1)-hekzaen (11)

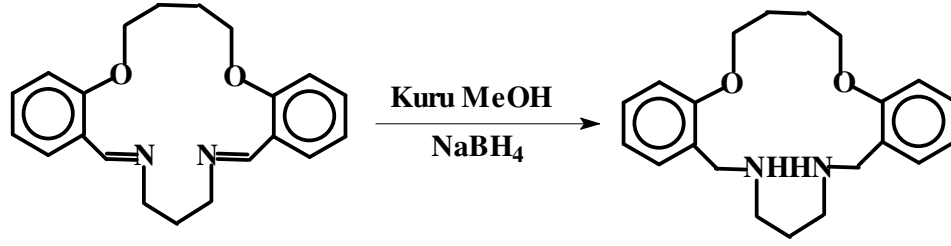
Bileşik (11), bileşik (6)' nın kuru metanol ortamında NaBH₄ ile indirgenmesi ile elde edildi (Şekil 3.10) :



Şekil 3.10 Bileşik (11)' in sentez yöntemi

* 3, 4, 5, 6, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20-Undekahidro-2,7-dioksa-15,19-diazatrisiklo-[19.4.0.0^{8,13}]-pentakosa-8, 10, 12, 21, 23, 25(1)-hekzaen (12)

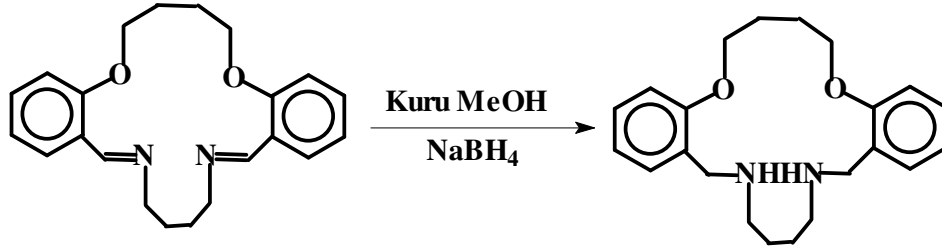
Bileşik (12), bileşik (7)' nin kuru metanol ortamında NaBH₄ ile indirgenmesi ile elde edildi (Şekil 3.11) :



Şekil 3.11 Bileşik (12)' nin sentez yöntemi

* 3, 4, 5, 6, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21-Dodekahidro-2,7-dioksa-15,20-diazatrisiklo-[20.4.0.0^{8,13}]-heksakosa-8, 10, 12, 22, 24, 26(1)-hekzaen (13)

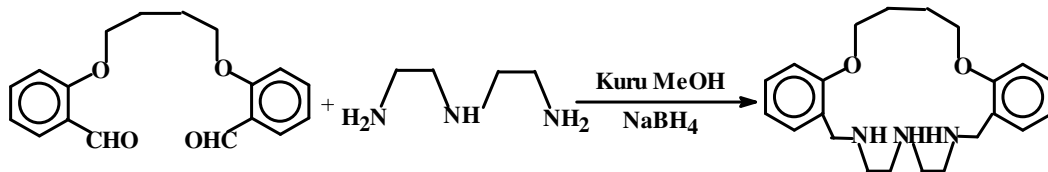
Bileşik (13), bileşik (8)' in kuru metanol ortamında NaBH₄ ile indirgenmesi ile elde edildi (Şekil 3.12) :



Şekil 3.12 Bileşik (13)' ün sentez yöntemi

* 3, 4, 5, 6, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22-Tridekahidro-2,7-dioksa-15,18,21-triazatri-siklo-[21.4.0.0^{8,13}]-heptakosa-8, 10, 12, 23, 25, 27(1)-hekzaen (14)

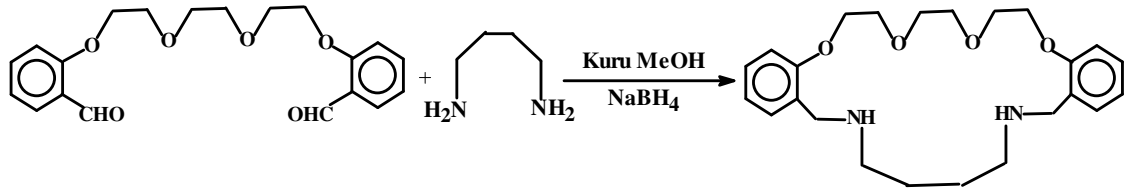
Bileşik (14), bileşik (2)' nin kuru metanol ortamında bis-(2-aminoetil)amin (dietilentriamin) ile etkileştirilmesi ve ardından ortama NaBH₄ ilave edilerek doğrudan indirgenmesi ile elde edildi (Şekil 3.13) :



Şekil 3.13 Bileşik (14)' ün sentez yöntemi

* 3, 4, 6, 7, 9, 10, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25-Tetradekahidro-2,5,8,11-tetraoksa-19,24-diazatrisiklo-[24.4.0.0^{12,17}]-trikonta-12, 14, 16, 26, 28, 30(1)-hekzaen (15)

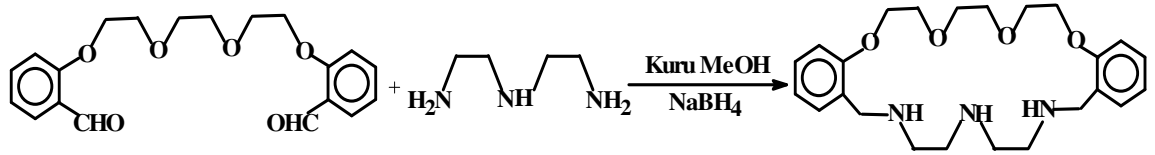
Bileşik (15), bileşik (3)' ün kuru metanol ortamında 1,4-diaminobütan ile etkileştirilmesi ve ardından ortama NaBH₄ ilave edilerek doğrudan indirgenmesi ile elde edildi (Şekil 3.14) :



Şekil 3.14 Bileşik (15)' in sentez yöntemi

* 3, 4, 6, 7, 9, 10, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26-Pentadekahidro-2,5,8,11-tetraoksa-19,22,25-triazatrisiklo-[25.4.0.0^{12,17}]-monotrikonta-12, 14, 16, 27, 29, 31(1)-hekzaen (16)

Bileşik (16), bileşik (3)' ün kuru metanol ortamında dietilentriamin ile etkileştirilmesi ve ardından ortama NaBH₄ ilave edilerek doğrudan indirgenmesi ile elde edildi (Şekil 3.15) :

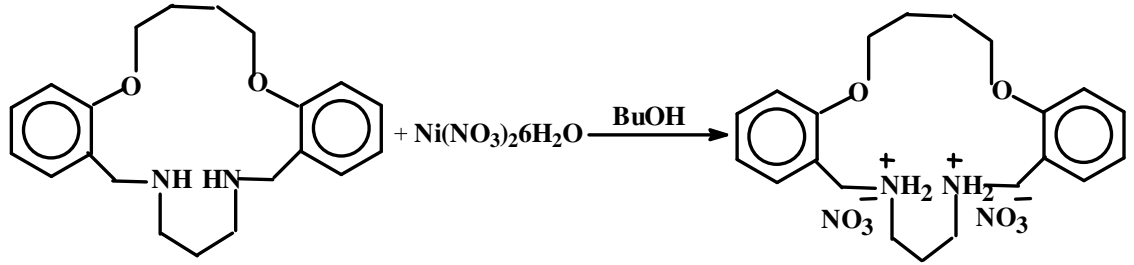


Şekil 3.15 Bileşik (16)' nın sentez yöntemi

3.2.4 Dibenzo-diaza diamin nitrat tuzunun sentez yöntemi

* 3, 4, 5, 6, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20-Undekahidro-2,7-dioksa-15,19-diazatrisiklo-[19.4.0.0^{8,13}]-pentakosa-8, 10, 12, 21, 23, 25(1)-hekzaen-diamonyum dinitrat (17)

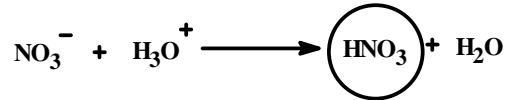
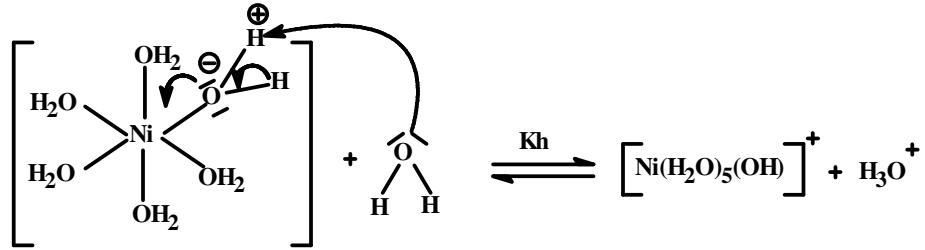
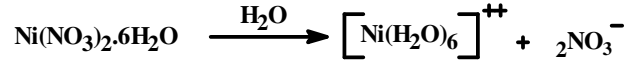
Bileşik (12)' nin nitrat tuzu olan bileşik (17), kompleks çalışmaları sırasında diamin bileşiği n-bütanol ortamında $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile etkileştirildiğinde oluştu. Hedeflenen bileşik bir kompleks olmasına rağmen tuz oluşumunun meydana gelmesi, bileşik (12)' nin bir anyon taşıyıcı olduğunu göstermiştir (Şekil 3.16) :



Şekil 3.16 Bileşik (17)' nin sentez yöntemi

*** Nitrat tuzunun oluşum mekanizması**

Bileşik (12)' nin nikel nitratla olan reaksiyonundan Ni (II) kompleksi yerine tuz elde edilmesine dair mekanizma, aslında bir Bronsted-Lowry asit-baz tepkimesine dayanmaktadır. Sulu ortamda su moleküllerini koordine eden nikel metali elektropozitif olduğundan bağ elektronlarını kendine doğru çeker. Kısmi negatif olan oksijen atomu ise O-H bağının elektronlarını kendine çektiğinden bağ zayıflar ve proton kolayca kopacak hale gelir (bronsted-lowry asidi olur). Ortamda su molekülleri olduğundan bu moleküllerden birinin oksijeni (bronsted-lowry bazı) asidik protonu alarak H_3O^+ haline gelir ve bu durumda da bazik nitrat anyonlarıyla etkileşir. Ortamda HNO_3 oluşur, koronand bileşiğindeki bazik amin gruplarıyla etkileşime girer ve protonunu amin grubuna verip nitrat anyonu haline gelir ve iyonik bir anyon taşıyıcı bileşik oluşur.



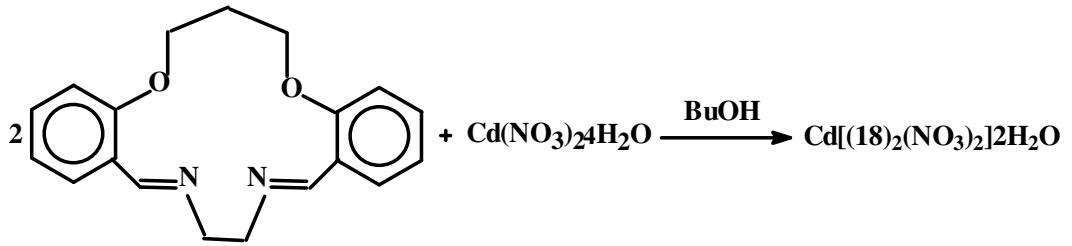
Şekil 3.17 Nitrat tuzunun oluşum mekanizması

3.2.5 Koronandların metal komplekslerinin sentez yöntemleri

Metal komplekslerinin sentezinde çözücü olarak n-bütanol kullanıldı ve ligand ile metal tuzu doğrudan bu ortamda etkileştirildi.

* **2,6-Dioksa-14,17-diazatrisiklo-[17.4.0.0^{7,12}]-trikosa-7, 9, 11, 13, 17, 19, 21, 23(1)-oktaen-kadmiyum (II) nitrat tetrahidrat (18)**

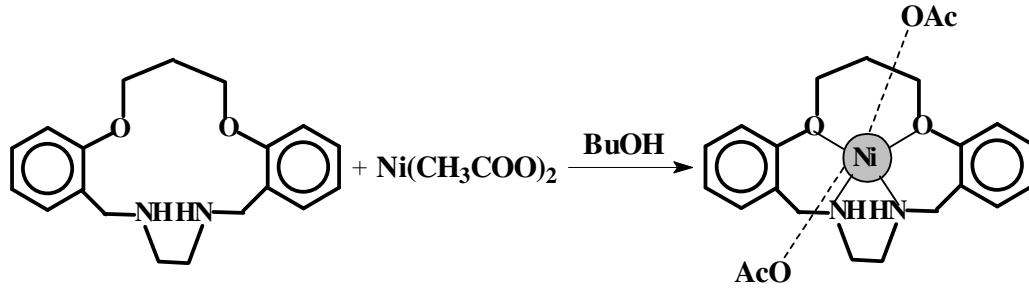
Bileşik (18), bileşik (4)' ün n-bütanol ortamında Cd(NO₃)₂.4H₂O ile etkileştirilmesi sonucunda elde edildi (Şekil 3.18) :



Şekil 3.18 Bileşik (18)' in sentez yöntemi

* **3, 4, 5, 13, 14, 15, 16, 17, 18-Nonahidro-2,6-dioksa-14,17-diazatrisiklo-[17.4.0.0^{7,12}]-trikosa-7, 9, 11, 19, 21, 23(1)-hekzaen-nikel (II) asetat monohidrat (19)**

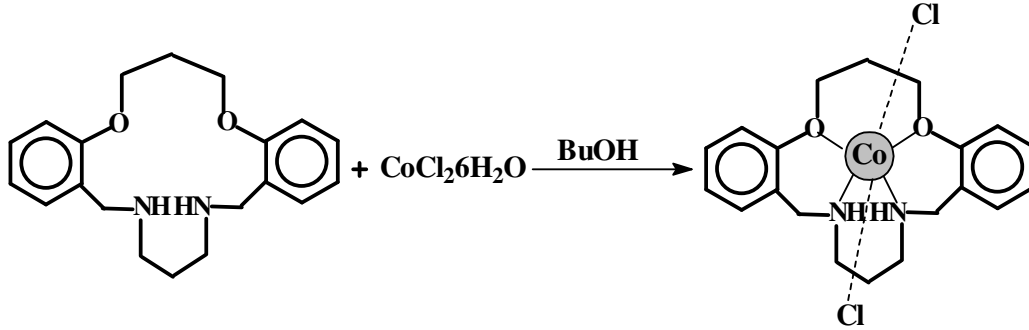
Bileşik (19), bileşik (9)' un n-bütanol ortamında Ni(CH₃COO)₂ ile etkileştirilmesi sonucunda elde edildi (Şekil 3.19) :



Şekil 3.19 Bileşik (19)' un sentez yöntemi

* 3, 4, 5, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19-Dekahidro-2,6-dioksa-14,18-diazatrisiklo-
[18.4.0.0^{7,12}]-tetrakosa-7, 9, 11, 20, 22, 24(1)-hekzaen-kobalt (II) klorür (20)

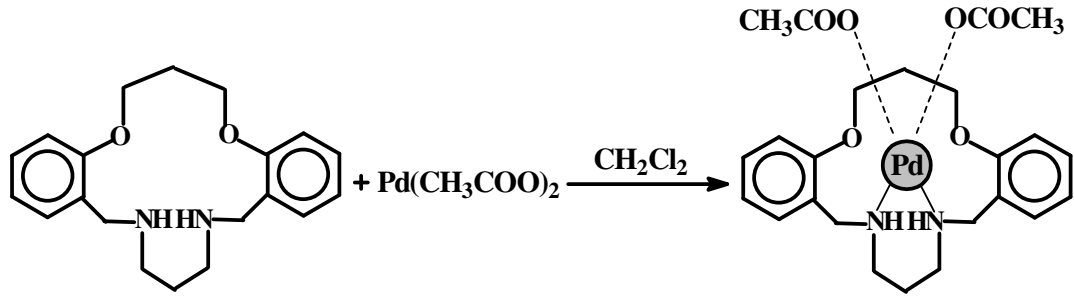
Bileşik (20), bileşik (10)' un n-bütanol ortamında $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile etkileştirilmesi sonucunda elde edildi (Şekil 3.20) :



Şekil 3.20 Bileşik (20)' nin sentez yöntemi

* 3, 4, 5, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19-Dekahidro-2,6-dioksa-14,18-diazatrisiklo-
[18.4.0.0^{7,12}]-tetrakosa-7, 9, 11, 20, 22, 24(1)-palladyum (II) asetat (21)

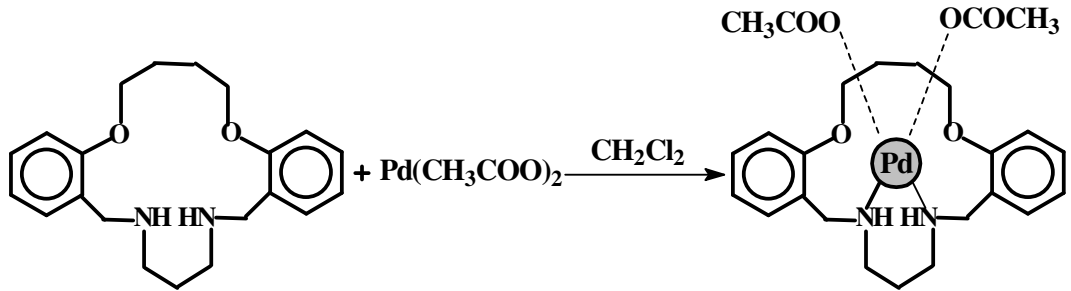
Bileşik (21), bileşik (10)' un diklorometan ortamında $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ile etkileştirilmesi sonucunda elde edildi (Şekil 3.21) :



Şekil 3.21 Bileşik (21)' in sentez yöntemi

* 3, 4, 5, 6, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20-Undekahidro-2,7-dioksa-15,19-diazatrisiklo-[19.4.0.0^{8,13}]-pentakosa-8, 10, 12, 21, 23, 25(1)-hekzaen- palladyum (II) asetat (22)

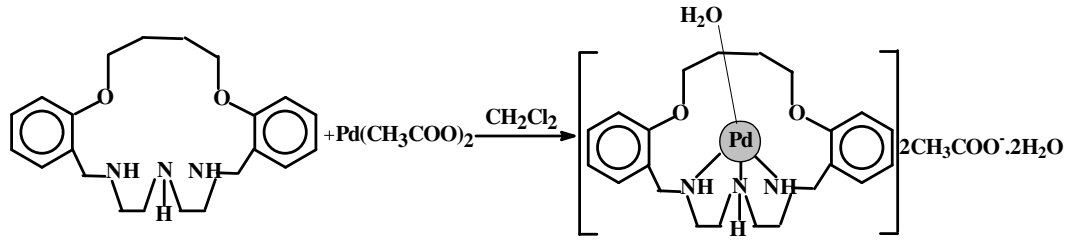
Bileşik (22), bileşik (12)' nin diklorometan ortamında Pd(CH₃COO)₂ ile etkileştirilmesi sonucunda elde edildi (Şekil 3.22) :



Şekil 3.22 Bileşik (22)' nin sentez yöntemi

* 3, 4, 5, 6, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22-Tridekahidro-2,7-dioksa-15,18,21-triazatrisiklo-[21.4.0.0^{8,13}]-heptakosa-8, 10, 12, 23, 25, 27(1)-hekzaen- palladyum (II) asetat trihidrat (23)

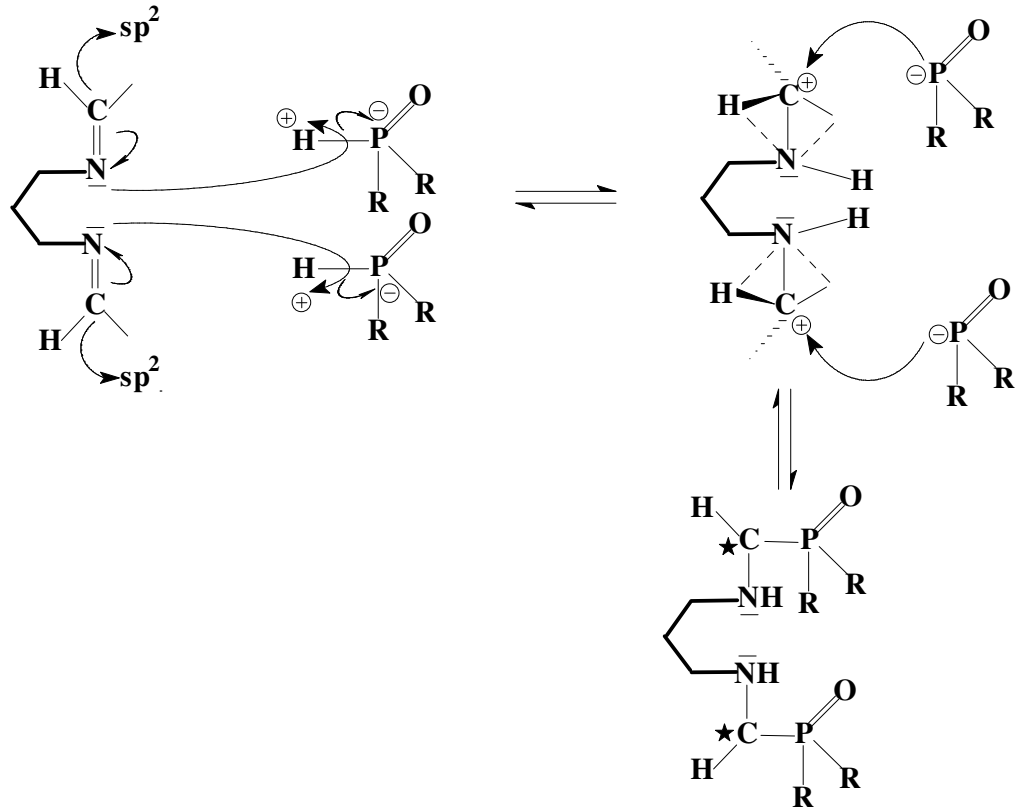
Bileşik (23), bileşik (14)' ün diklorometan ortamında $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ile etkileştirilmesi sonucunda elde edildi (Şekil 3.23) :



Şekil 3.23 Bileşik (23)' ün sentez yöntemi

3.2.6 Fosfor İçeren Koronand Bileşiklerinin Sentez Yöntemi

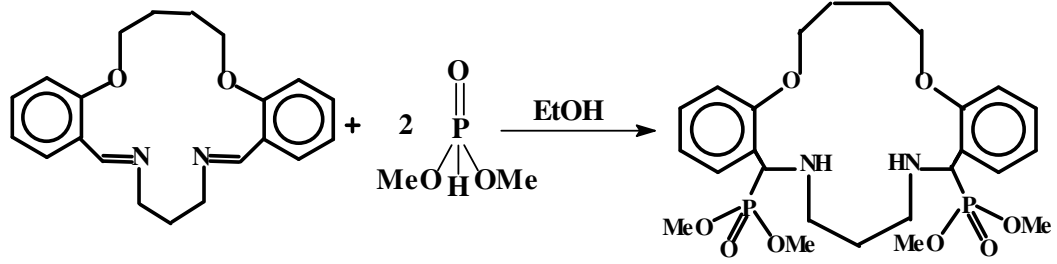
Dialkil fosfonat $[\text{HP}(\text{O})(\text{OR})_2]$ ' ın diimin bileşiğiyle reaksiyonunun katılmaya dayanan mekanizması aşağıda verilmiştir (Şekil 3.24) :



Şekil 3.24 Diimin bileşiğiyle dialkil fosfonat arasındaki reaksiyonun mekanizması

***14,20-Bis(dimetilfosforil)-2,7-dioksa-15,19-diazatrisiklo[19.4.0.0^{8,13}]pentakosa-8,10,12,21,23,25(1)-hekzaen (24)**

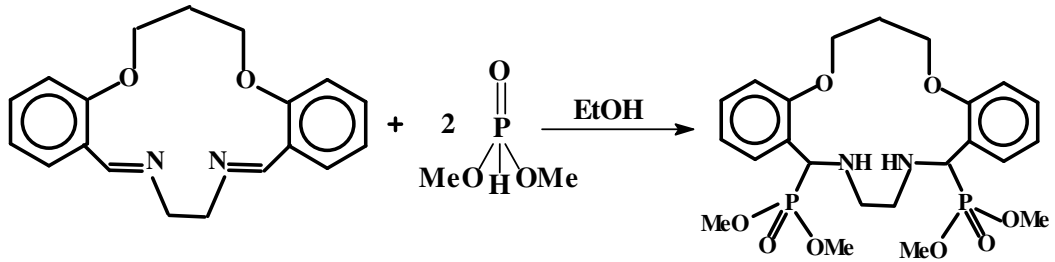
Bileşik (24), kuru etil alkol ortamında bileşik (7)' nin dimetil fosfonat ile olan reaksiyonu sonucunda elde edildi (Şekil 3.25) :



Şekil 3.25 Bileşik (24)' ün sentez yöntemi

***13,18-Bis(dimetilfosforil)-2,6-dioksa-14,17-diazatrisiklo[17.4.0.0^{7,12}]trikosa-7,9,11,19,21,23(1)-hekzaen (25)**

Bileşik (25), kuru etil alkol ortamında bileşik (4)' ün dimetil fosfonat ile olan reaksiyonu sonucunda elde edildi (Şekil 3.26) :



Şekil 3.26 Bileşik (25)' in sentez yöntemi

4 DENEYSEL BÖLÜM

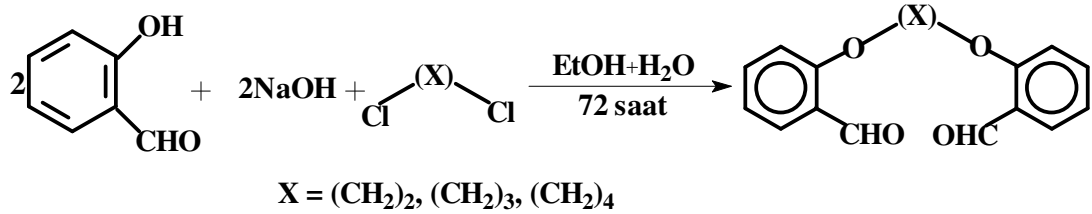
4.1 Çıkış Maddelerinin Sentezi

4.1.1 1,5-Bis(2'-formilfenil)-1,5-dioksapentan (1)

4.1.2 1,6-Bis(2'-formilfenil)-1,6-dioksahekzan (2)

İlk olarak Lindoy ve arkadaşları tarafından sentezlenen dialdehit podand bileşikleri (1 ve 2), literatürde verilen sentez yöntemi yerine, daha farklı ve verimin daha yüksek olduğu yeni bir yöntemle elde edildi (Şekil 4.1) :

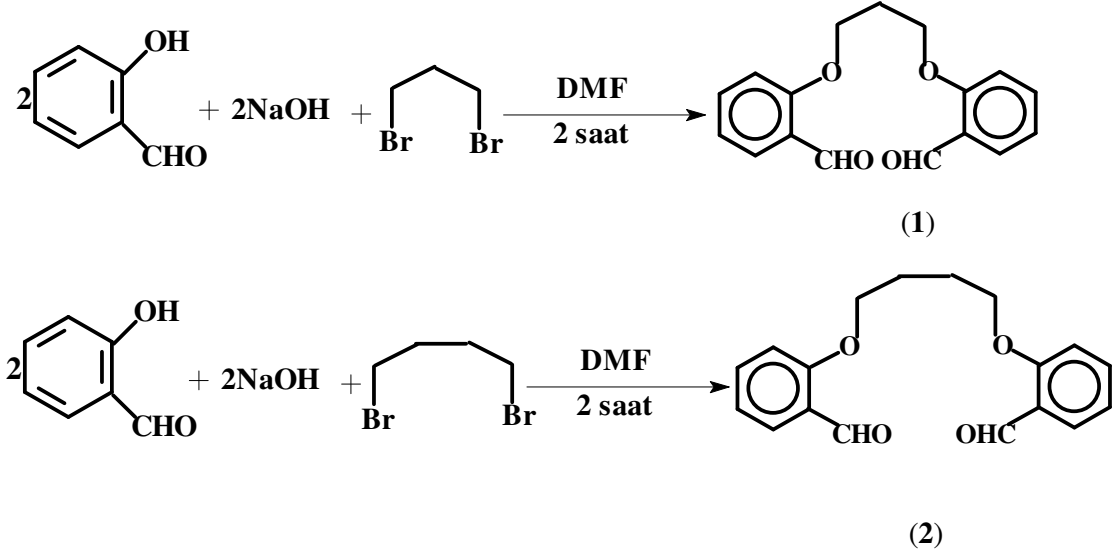
* Literatür yöntemi :



Şekil 4.1 Dialdehit bileşiğinin oluşum reaksiyonu

100 mL EtOH içerisinde çözülmüş olan 52 mL (5×10^{-4} mmol) salisilaldehite, 200 mL saf suda çözülmüş 20,0 g (5×10^{-4} mmol) sodyum hidroksit ilave edilir. Bu çözeltiye 100 mL EtOH içerisinde çözülmüş 35,8 g ($2,5 \times 10^{-4}$ mmol) 1,3-dikloropropan damla damla ilave edilir. Çözelti 72 saat geri soğutucu altında kaynatılır, sonra oda sıcaklığına kadar soğutulur. İçerisine buzun aşırısı konular, çöken ürün süzülür ve kloroform ile üç kez ekstrakte edilir. Kloroform fazının 40 mL' ye kadar deriştirilmesi ve sonra 0°C ' de bekletilmesi sonucu ürün çöker. Dialdehit, metanolden tekrar kristallendirilir, verim : % 75; 24 g, en. 97°C .

* Uygulanan yöntem :



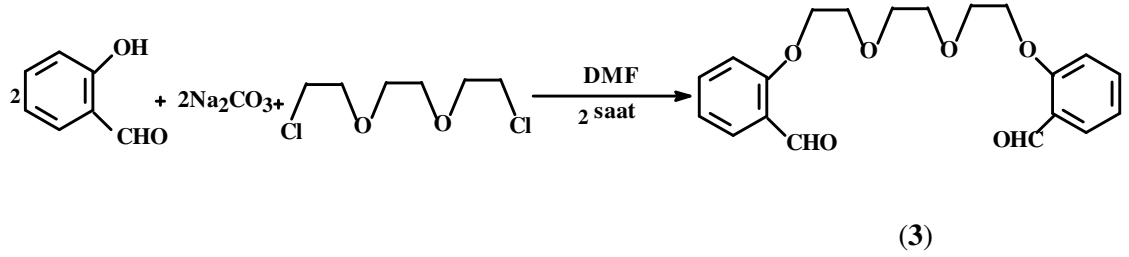
Şekil 4.2 Dialdehit bileşiği eldesinde uygulanan yöntem

1 L' lik üç ağızlı bir balona 8,56 g (214 mmol) NaOH, 15 mL (143 mmol) salisilaldehit ve 250 mL DMF konuldu ve sodyum salisilat tuzu oluşup renk koyulaşana kadar ısıtıldı. Daha sonra karışıma damlatma hunisi ile 30 dk içerisinde 100 mL DMF içerisinde çözülmüş 1,3-dibromopropan 7,6 mL (71 mmol) [bileşik (2) için ise 1,4-dibromobütan 8,37 mL (71 mmol)] damla damla ilave edildi. Geri soğutucu altında 2 saat kaynatılan karışım soğumaya bırakıldı. Oda sıcaklığına gelmesi beklendikten sonra balonun ağzı kapatılıp -15°C ' deki derin dondurucuda bir gece bekletildi. Bu ortamda çöken kahverengi ham ürün süzüldü ve $100-140^{\circ}\text{C}$ ' lik petrol eteriyle ekstrakte edildi. Bu işlem sonunda ürün beyaz kristaller halinde elde edildi, verim % 82; 12,0 g, en. 98°C [bileşik (2) için verim %79; 11,4 g, en. 110°C].

4.1.3 1,10-Bis(2'-formilfenil)-1,4,7,10-tetraoksadekan (3)

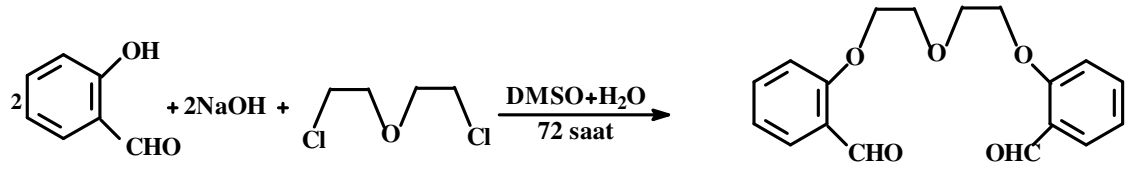
Bileşik (3), orijinal bir bileşik olduğundan sentezi literatürde bulunmamaktadır fakat benzer bir yapı olan 3 oksijenli dialdehit bileşiği ilk defa Adam ve arkadaşları (1983)

tarafından sentezlenmiş olup yöntem aşağıda verilmiştir. Literatür yöntemi birtakım değişikliklerle uygulanarak 4 oksijenli türevi de elde edilebilmiştir :



Şekil 4.3 Dialdehit bileşiği eldesinde literatür yöntemi (1)

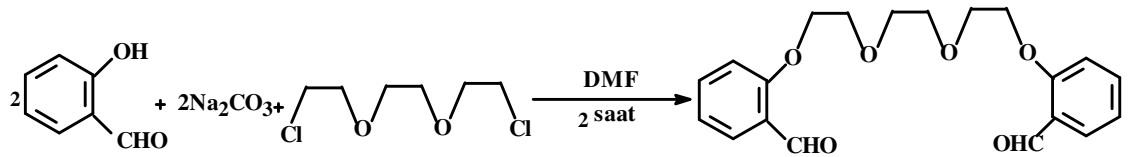
* Literatür yöntemi :



Şekil 4.4 Dialdehit bileşiği eldesinde literatür yöntemi (2)

100 mL dimetilsülfoksit içinde çözülmüş 52 mL (0,5 mol) salisilaldehite, 200 mL saf suda çözülmüş 20 g (0,5 mol) sodyum hidroksit ilave edilir. Bu çözeltiye 100 mL dimetilsülfoksit içinde çözülmüş dietilenglikoldiklorür (35,75 g, 0,25 mol) ilave edilir. Çözelti 72 saat boyunca azot atmosferinde geri soğutucu altında kaynatılır, sonra oda sıcaklığına soğutulur. Buzun aşırısı karıştırılan çözeltiye yavaş yavaş ilave edilir. Çöken ürün süzülür ve kloroform ile 3 kez ekstrakte edilir. Kloroform fazının 40 mL' ye kadar deriştirilmesi ve sonra 0°C' de bekletilmesi sonucu ürün çöker. Dialdehit, % 80' lik metanolden tekrar kristallendirilir, verim % 75; 24 g, en. 73,5°C.

* Uygulanan yöntem



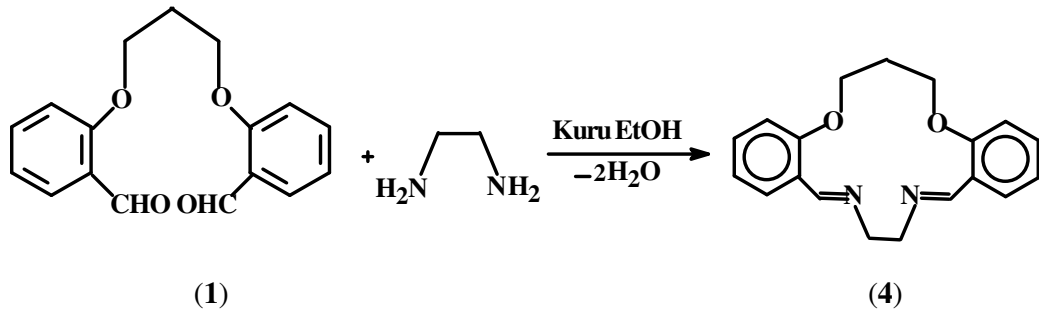
Şekil 4.5 Dialdehit bileşiği eldesinde birleştirilmiş yöntem

1 L' lik üç ağızlı bir balona 12,66 g (119 mmol) Na₂CO₃, 10 mL (79,5 mmol) salisilaldehit ve 250 mL DMF konuldu ve sodyum salisilat tuzu oluşup renk koyulaşana kadar ısıtıldı. Daha sonra karışıma damlatma hunisi ile 30 dk içerisinde 100 mL DMF içerisinde çözülmüş 1,2-bis(2-kloroetoksi)etan 7,47 mL (40 mmol) damla damla ilave edildi. Geri soğutucu altında 2 saat kaynatılan karışım soğumaya bırakıldı. Oda sıcaklığına gelmesi beklendikten sonra balonun ağzı kapatılıp -15°C' deki derin dondurucuda bir gece bekletildi. Bu ortamda çöken kahverengi ham ürün süzüldü ve 100-140°C ' lik petrol eteriyle ekstrakte edildi. Bu işlem sonunda ürün beyaz kristaller halinde elde edildi, verim % 77; 7,7 g, en. 54°C.

4.2 Dibenzo Diaza Diimin Bileşiklerinin Sentezi

Dibenzo-diaza diimin bileşiklerinden (4-8), bileşik (4) ve bileşik (5) literatürde varolan bileşiklerdir (Lindoy *et al.* 1975, 1982). Fakat literatürdeki yöntem biraz değiştirilerek kuru MeOH yerine kuru EtOH kullanıldı ve suyla çöktürme yerine etil alkolün tamamı uzaklaştırılarak tetrahidrofuran' dan kristallendirildi. Literatürde olmayan diiminler (6-8) için ise yine aynı yöntem uygulandı, etil alkolün iyi sonuç vermediği büyük halkalar için izopropil alkol kullanıldı.

4.2.1 2,6-Dioksa-14,17-diazatrisiklo-[17.4.0.0 7,12]-trikosa-7, 9, 11 ,13, 17, 19, 21, 23(1)-oktaen (4)



Şekil 4.6 Bileşik (4)' e ait sentez yöntemi

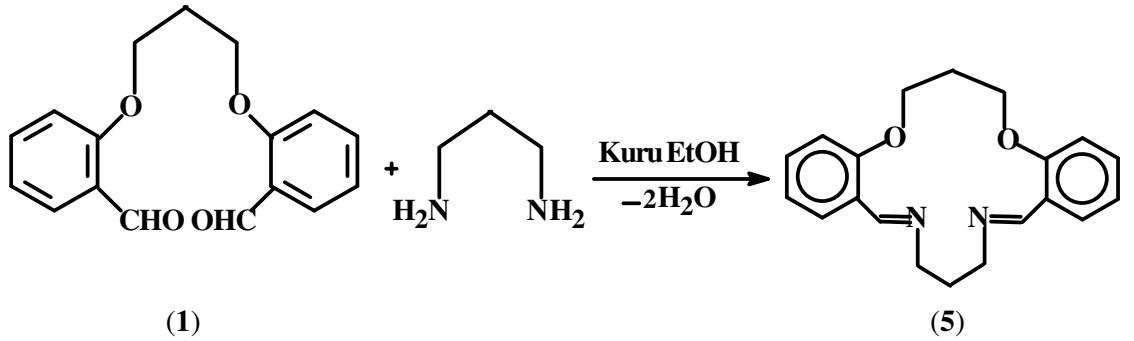
*** Literatür yöntemi**

150 mL MeOH içerisinde çözülmüş 3,0 g (10,5 mmol) dialdehit (1) bileşiği üzerine 50 mL MeOH' de çözülmüş 1,2-diaminoetan 1,06 mL (15,75 mmol) damla damla ilave edilir. Karışım 1 saat kaynatılır, sonra oda sıcaklığına kadar soğutulurak üzerine saf suyun aşırısı (yaklaşık 500 mL) konur ve 0°C' de bir gece bekletilir. Çöken ham ürün süzülür ve alkolden kristallendirilir, verim % 97; 2,91 g, en. 164°C.

*** Uygulanan yöntem**

200 mL EtOH içerisinde çözülmüş 3,0 g (10,5 mmol) dialdehit (1) bileşiği üzerine 50 mL EtOH' de çözülmüş 1,2-diaminoetan 1,06 mL (15,75 mmol) damla damla ilave edildi. Karışım 4 saat kaynatıldı, çözücünün hepsi döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra geride kalan beyaz ham ürün (4) tetrahidrofuran' dan kristallendirildi, verim % 95; 2,85 g, en. 165-167°C.

4.2.2 2,6-Dioksa-14,18-diazatrisiklo-[18.4.0.0 7,12]-tetrakosa-7, 9, 11, 13, 18, 20, 22, 24(1)-oktaen (5)



Şekil 4.7 Bileşik (5)' e ait sentez yöntemi

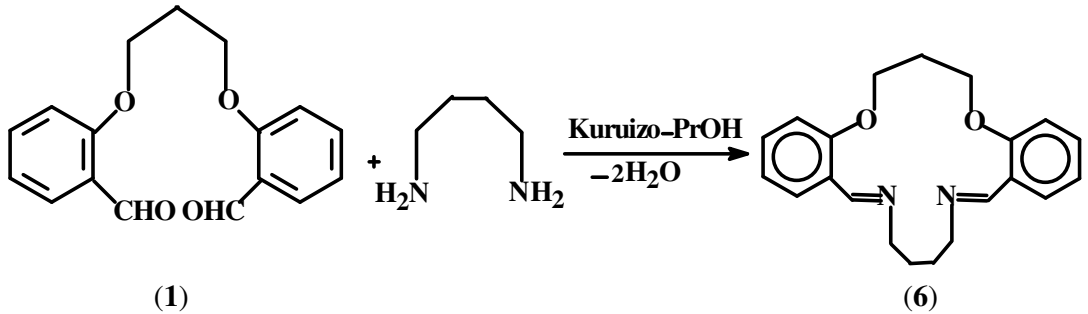
* Literatür yöntemi

150 mL MeOH içerisinde çözülmüş 3,0 g (10,5 mmol) dialdehit (1) bileşiği üzerine 50 mL MeOH' de çözülmüş 1,3-diaminopropan 1,32 mL (15,75 mmol) damla damla ilave edilir. Karışım 1 saat kaynatılır, sonra oda sıcaklığına kadar soğutulurak üzerine saf suyun aşırısı (yaklaşık 500 mL) konur ve 0°C' de bir gece bekletilir. Çöken ham ürün süzülür ve alkolden kristallendirilir, verim % 72; 2,16 g, en. 129°C.

* Uygulanan yöntem

200 mL EtOH içerisinde çözülmüş 3,0 g (10,5 mmol) dialdehit (1) bileşiği üzerine 50 mL EtOH' de çözülmüş 1,3-diaminopropan 1,32 mL (15,75 mmol) damla damla ilave edildi. Karışım 5 saat kaynatıldı, çözücünün hepsi döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra geride kalan açık sarı ham ürün (5) tetrahidrofuran' dan kristallendirildi, verim % 43; 1,2 g, en. 130-131°C.

4.2.3 2,6-Dioksa-14,19-diazatrisiklo-[19.4.0.0 7,12]-pentakosa-7, 9, 11, 13, 19, 21, 23,25(1)-oktaen (6)

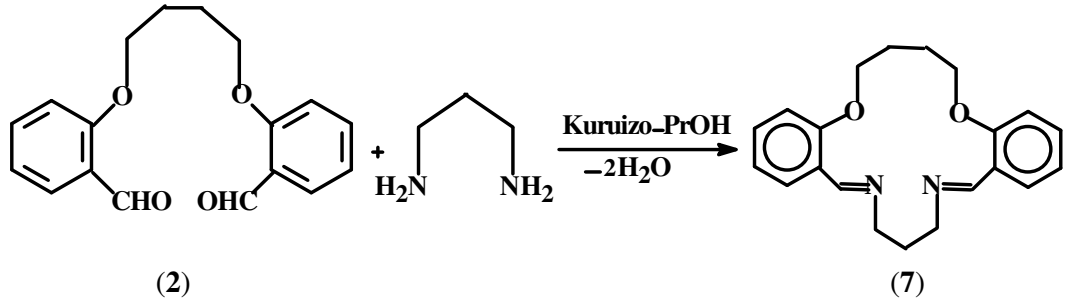


Şekil 4.8 Bileşik (6)' ya ait sentez yöntemi

Bileşik (6) literatürde olmamasına rağmen benzer yöntem uygulanarak elde edildi. Farklı olarak EtOH yerine izopropil alkol kullanıldı. Etil alkolde madde yağmsı halde elde edilip katılaştırılamadığı için onun yerine daha yüksek kaynama noktasına sahip olan izopropil alkol denendi ve katı halde elde edildi. 200 mL izopropil alkol içerisinde çözülmüş 3,0 g (10,5 mmol) dialdehit (1) bileşiği üzerine 50 mL izopropil alkolde çözülmüş 1,4-diaminobütan 1,50 mL (15,75 mmol) damla damla ilave edildi. Karışım

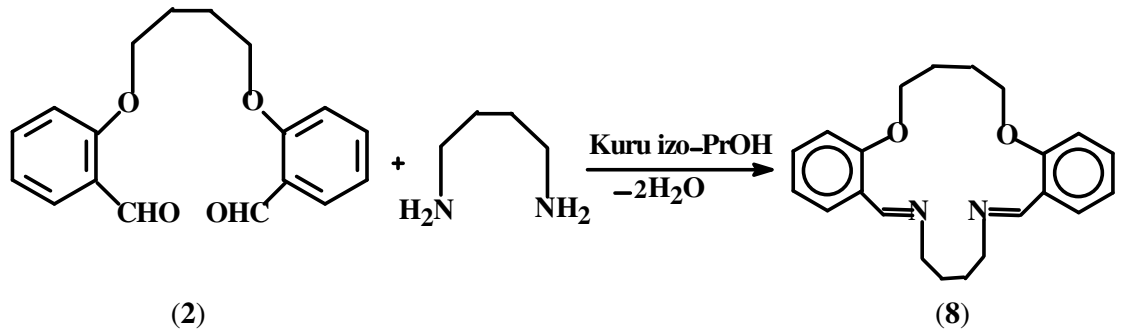
16 saat kaynatıldı, çözücünün hepsi döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra geride kalan sarı ham ürün (6) tetrahidrofuran’ dan kristallendirildi, verim % 46; 1,38 g, en. 146°C.

4.2.4 2,7-Dioksa-15,19-diazatrisiklo-[19.4.0.0 8,13]-pentakosa-8, 10, 12, 14, 19, 21, 23,25(1)-oktaen (7)



200 mL izopropil alkol içerisinde çözülmüş 2,0 g (6,71 mmol) dialdehit (2) bileşiği üzerine 50 mL izopropil alkolde çözülmüş 1,3-diaminopropan 0,84 mL (10,06 mmol) damla damla ilave edildi. Karışım 3 saat kaynatıldı, çözücünün hepsi döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra geride kalan beyaz ham ürün (7) etil asetat’tan kristallendirildi, verim % 82; 1,64 g, en. 167-168°C.

4.2.5 2,7-Dioksa-15,20-diazatrisiklo-[20.4.0.0 8,13]-heksakosa-8, 10, 12, 14, 20, 22, 24,26(1)-oktaen (8)

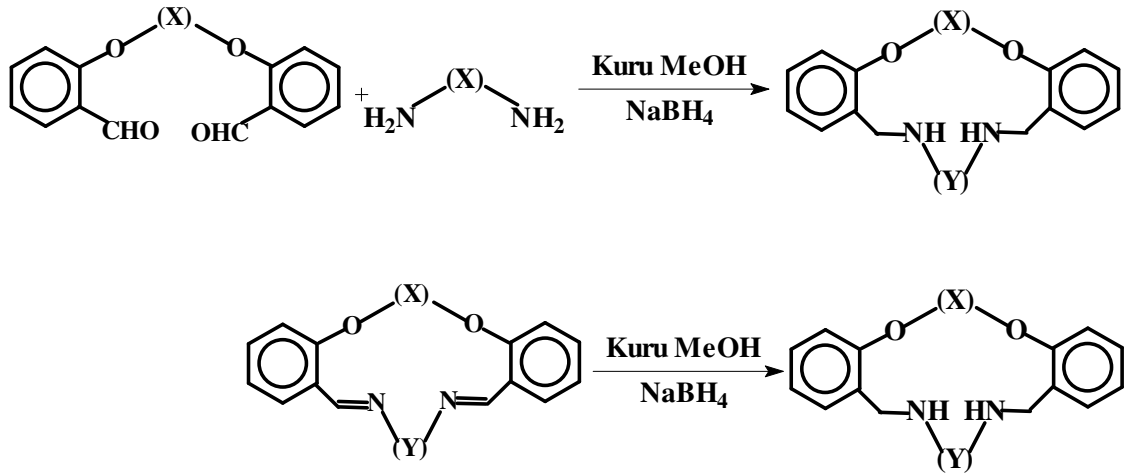


Şekil 4.9 Bileşik (8)’ e ait sentez yöntemi

200 mL izopropil alkol içerisinde çözülmüş 0,5 g (1,68 mmol) dialdehit (**2**) bileşiği üzerine 50 mL izopropil alkolde çözülmüş 1,4-diaminobütan 0,25 mL (2,52 mmol) damla damla ilave edildi. Karışım 5 saat kaynatıldı, çözücünün hepsi döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra geride kalan beyaz ham ürün (**8**) diklorometan : n-hekzan'dan kristallendirildi, verim % 62; 0,31 g, en. 179-181°C.

4.3 Koronandların (Dibenzo-Diaza Diamin Bileşiklerinin) Sentezi

Dibenzo-diaza diamin bileşiklerinden (**9-16**) bileşik (**9**), (**10**), (**12**) ve (**14**) literatürde varolan bileşiklerdir (Lindoy *et al.* 1977, 1978, 1987). Bunlardan bir kısmı doğrudan dialdehitten çıkılarak, diğer bir kısmı ise önce diimin türevi elde edilip daha sonra onun indirgenmesiyle elde edilmiştir.



Şekil 4.10 Diamin bileşiklerine ait sentez yöntemi

Koronandlardan (**9**), (**10**), (**11**), (**12**) ve (**13**)' ün önce diimin grubu içeren türleri sentezlendi, sonra bu bileşikler literatürdeki yöntem aynen uygulanarak indirgenildi. (**14**), (**15**) ve (**16**) ise literatürde bulunmayıp yeni maddeler olarak in situ (doğrudan) indirgeme ile elde edildi.

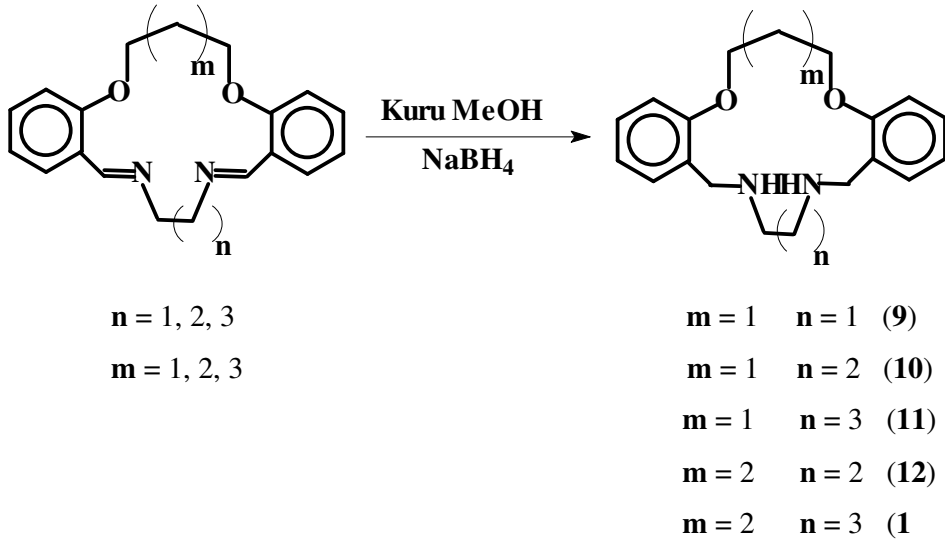
* 3, 4, 5, 13, 14, 15, 16, 17, 18-Nonahidro-2,6-dioksa-14,17-diazatrisiklo
[17.4.0.07,12]- trikosa-7, 9, 11, 19, 21, 23(1)-hekzaen (9)

* 3, 4, 5, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19-Dekahidro-2,6-dioksa-14,18-diazatrisiklo-
[18.4.0.0^{7,12}]-tetrakosa-7, 9, 11, 20, 22, 24(1)-hekzaen (10)

* 3, 4, 5, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20-Undekahidro-2,6-dioksa-14,19-diazatrisiklo-
[19.4.0.0^{7,12}]-pentakosa-7, 9, 11, 21, 23, 25(1)-hekzaen (11)

* 3, 4, 5, 6, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20-Undekahidro-2,7-dioksa-15,19-diazatrisiklo-
[19.4.0.0^{8,13}]-pentakosa-8, 10, 12, 21, 23, 25(1)-hekzaen (12)

* 3, 4, 5, 6, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21-Dodekahidro-2,7-dioksa-15,20-
diazatrisiklo-[20.4.0.0^{8,13}]-heksakosa-8, 10, 12, 22, 24, 26(1)-hekzaen (13)



Şekil 4.11 Değişen alkil gruplarına göre diamin bileşiklerinin numaralandırılması

İki ağızlı 500 mL' lik bir balona 200 mL kuru MeOH ve diimin bileşiği konuldu. Magnetik karıştırıcı ile karıştırılan çözeltiliye çok küçük parçalar halinde sodyum borhidrür ilave edildi. Her ilaveden sonra çözünmenin bitip gaz çıkışının kesilmesi beklendikten sonra diğer ilave yapıldı. İndirgenmenin bittiği ince tabaka ile izlendikten

sonra karışım 15 dakika geri soğutucu altında kaynatıldı, metanolün tamamı döner buharlaştırıcıda uçuruldu ve geride kalan kısım tuzlardan ayırmak amacıyla diklorometan/su ekstraksiyonuna tabi tutuldu. Organik fazlar toplandı, diklorometan uçuruldu ve yağimsı ürün petrol eterinden (40-60°C) kristallendirildi.

Bileşik (9) için : 6,00 g (1,90 mmol) diimin bileşiği (4), 1,43 g (3,80 mmol) NaBH₄ kullanıldı, verim % 72; 4,32 g, en. 114-116°C.

Bileşik (10) için : 6,00 g (1,91 mmol) diimin bileşiği (5), 1,44 g (3,82 mmol) NaBH₄ kullanıldı, verim % 71; 4,26 g, en. 91°C.

Bileşik (11) için : 6,00 g (1,82 mmol) diimin bileşiği (6), 1,37 g (3,64 mmol) NaBH₄ kullanıldı, verim % 69; 4,14 g, en. 87-88°C.

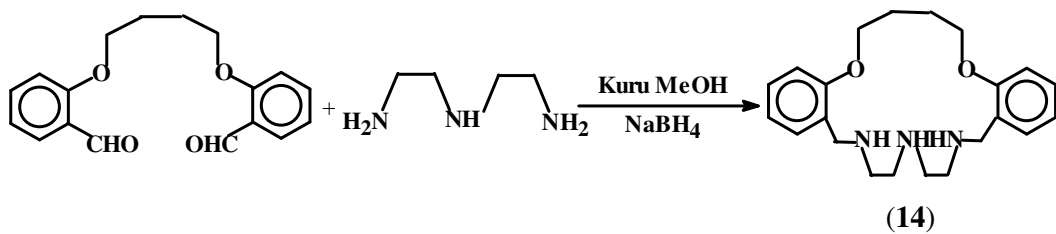
Bileşik (12) için : 6,00 g (1,75 mmol) diimin bileşiği (7), 1,32 g (3,50 mmol) NaBH₄ kullanıldı, verim % 65; 3,90 g, en. 78°C.

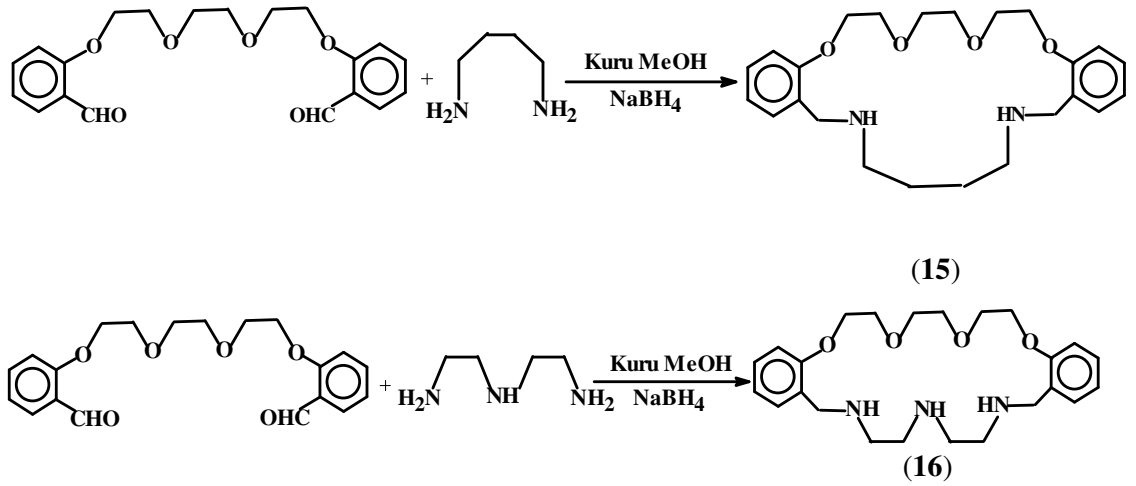
Bileşik (13) için : 6,00 g (1,68 mmol) diimin bileşiği (8), 1,27 g (3,36 mmol) NaBH₄ kullanıldı, verim % 63; 3,78 g, en. 80-81°C.

* 3, 4, 5, 6, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22-Tridekahidro-2,7-dioksa-15,18,21-triazatrisiklo-[21.4.0.0^{8,13}]-heptakosa-8, 10, 12, 23, 25, 27(1)-hekzaen (14)

* 3, 4, 6, 7, 9, 10, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25-Tetradekahidro-2,5,8,11-tetraoksa-19,24-diazatrisiklo-[24.4.0.0^{12,17}]-trikonta-12, 14, 16, 26, 28, 30(1)-hekzaen (15)

* 3, 4, 6, 7, 9, 10, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26-Pentadekahidro-2,5,8,11-tetraoksa-19,22,25-triazatrisiklo-[25.4.0.0^{12,17}]-monotrikonta-12, 14, 16, 27, 29, 31(1)-hekzaen (16)





Şekil 4.12 Bileşikler (14-16)' ya ait sentez yöntemi

400 mL metanolde çözülmüş olan dibenzo-dialdehit bileşiğinin ılık çözeltisine, 20 mL metanolde çözülmüş olan diamin bileşiği damla damla ilave edildi. Çözelti 5 dakika karıştırıldı ve sonra küçük parçalar halinde ilave edildi. İndirgenme bittikten sonra çözelti 15 dakika kaynatıldı, oda sıcaklığına soğutuldu, metanolün tamamı döner buharlaştırıcıda uçuruldu ve geride kalan kısım tuzlardan ayırmak amacıyla diklorometan/su ekstraksiyonuna tabi tutuldu. Organik fazlar toplandı, diklorometan uçuruldu ve yağimsı ürün petrol eterinden (40-60°C) kristallendirildi.

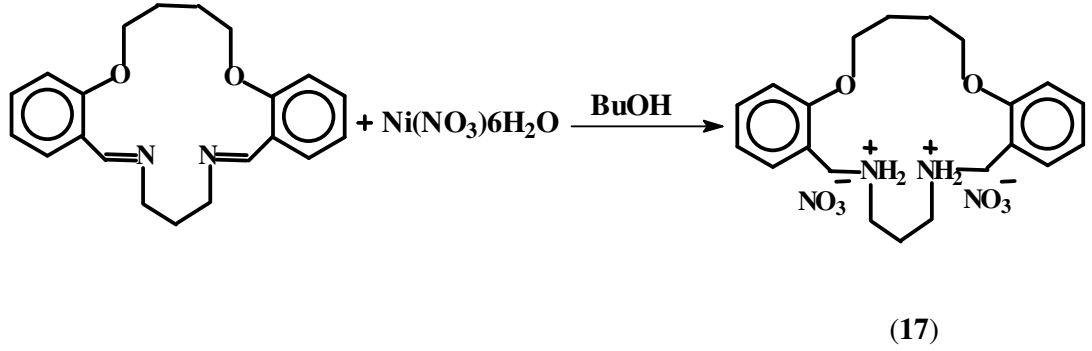
Bileşik (14) için : 3,00 g (1,00 mmol) dialdehit bileşiği (2), 1,63 mL (1,50 mmol) etilendiamin ve 0,75 g (2,00 mmol) NaBH_4 kullanıldı, verim % 33; 0,33 g, en. 142 °C.

Bileşik (15) için : 1,00 g (2,80 mmol) dialdehit bileşiği (3), 0,42 mL (4,20 mmol) 1,4-diaminobütan ve 1,36 g (3,60 mmol) NaBH_4 kullanıldı, verim % 30; 0,30 g, en. 68 °C.

Bileşik (16) için : 1,00 g (2,80 mmol) dialdehit bileşiği (3), 0,38 mL (4,20 mmol) etilendiamin ve 1,36 g (3,60 mmol) NaBH_4 kullanıldı, verim % 29; 0,29 g, en. 77°C.

4.4 Dibenzo-Diaza Taç Eter Nitrat Tuzunun Sentezi

Geri soğutucu takılmış 500 mL' lik üç ağızlı bir balona, 1,00 g (2,36 mmol) bileşik (7)' nin 100 mL kuru n-bütül alkoldeki çözeltisi konuldu ve bir su banyosunda kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldı. Kaynamakta olan çözeltiliye, 0,86 g (2,36 mmol) nikel nitratın 50 mL n-bütül alkoldeki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Karışım 3 saat kaynatıldı ve alkolün tamamı döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Geride kalan beyaz ürün metil alkolden kristallendirildi, verim % 67; 0,67 g, en. 232°C.



Şekil 4.13 Bileşik (17)' ye ait sentez yöntemi

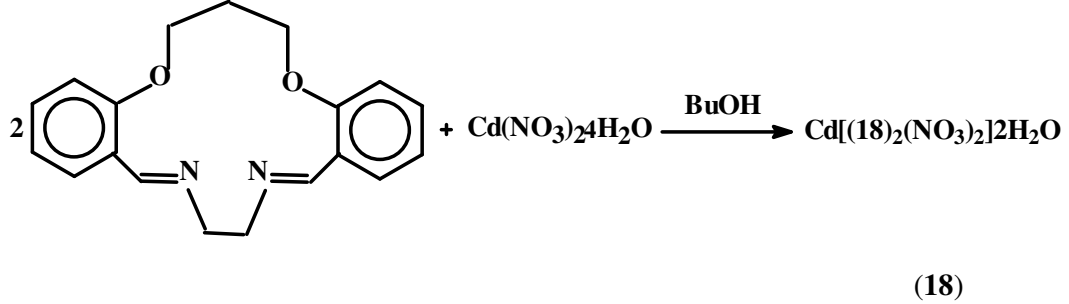
4.5 Komplekslerin Sentezi

Metal komplekslerinden (18-23), bileşik (20) literatürde bulunan bir komplekstir. Pd(II) kompleksleri haricinde kalan kompleksler (18-20) n-bütanol ortamında, Pd(II) kompleksleri (20-23) ise diklorometan ortamında elde edildi.

* **2,6-Dioksa-14,17-diazatrisiklo-[17.4.0.0^{7,12}]-trikosa-7, 9, 11, 13, 17, 19, 21, 23(1)-oktaen-kadmiyum (II) nitrat tetrahidrat (18)**

İki ağızlı 250 mL' lik bir balona, 0,140 g (4,54 mmol) bileşik (4)' ün 100 mL kuru n-bütanoldeki çözeltisi konuldu ve geri soğutucu altında kaynatıldı. 0,54 g (2,27 mmol)

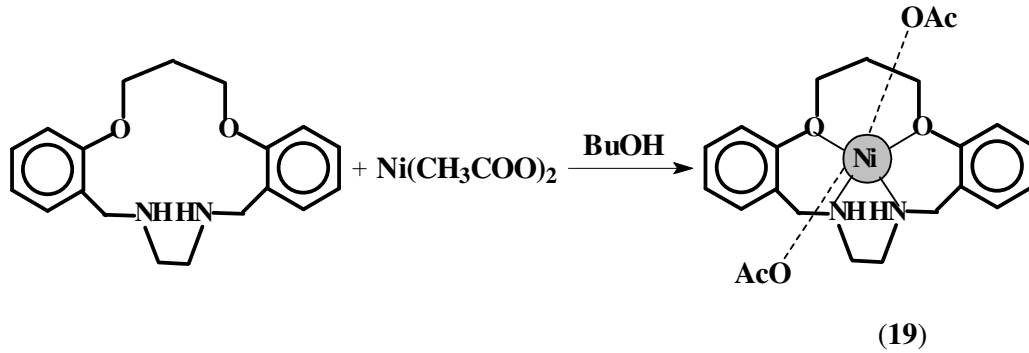
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzunun 20 mL kuru n-bütanoldeki çözeltisi damlatma hunisi ile yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 7 saat kaynatıldı. Sarı renkli ürün ortamda çöktü, süzüldü, verim % 40; 0,056 g, bozunma noktası : 330°C.



Şekil 4.14 Bileşik (18)' e ait sentez yöntemi

* 3, 4, 5, 13, 14, 15, 16, 17, 18-Nonahidro-2,6-dioksa-14,17-diazatrisiklo-[17.4.0.0^{7,12}]-trikosa-7, 9, 11, 19, 21, 23(1)-hekzaen-nikel (II) asetat monohidrat (19)

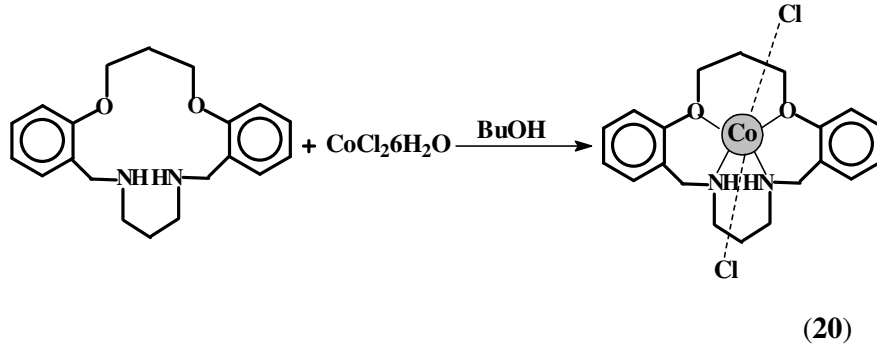
Bileşik (9) 1,00 g (3,35 mmol) ve $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0,83 g (3,35 mmol) yine aynı çözücü ortamında etkileştirildi, ürün ortamda mavi renkli olarak çöktü, verim % 30; 0,30 g, bozunma noktası : 232°C.



Şekil 4.15 Bileşik (19)' a ait sentez yöntemi

* 3, 4, 5, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19-Dekahidro-2,6-dioksa-14,18-diazatrisiklo-[18.4.0.0^{7,12}]-tetrakosa-7, 9, 11, 20, 22, 24(1)-hekzaen-kobalt (II) klorür (20)

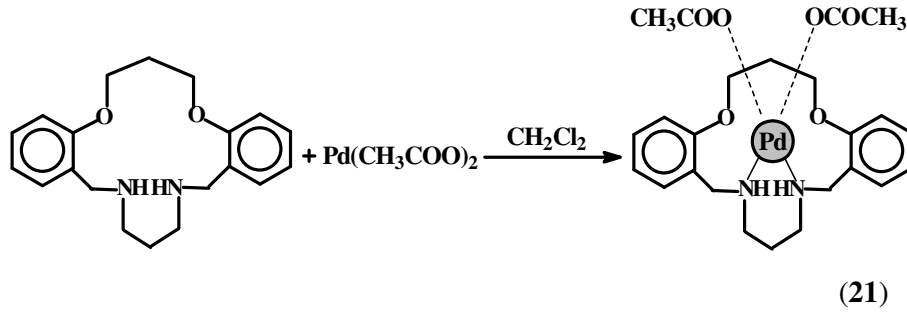
Bileşik (10) 0,83 g (2,53 mmol) ve $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,62 g (2,53 mmol) yine aynı çözücü ortamında etkileştirildi, ürün ortamda yeşil renkli olarak çöktü, verim % 51; 0,42 g, bozunma noktası : 267°C.



Şekil 4.16 Bileşik (20)' ye ait sentez yöntemi

* 3, 4, 5, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19-Dekahidro-2,6-dioksa-14,18-diazatrisiklo-[18.4.0.0^{7,12}]-tetrakosa-7, 9, 11, 20, 22, 24(1)-hekzaen-palladyum (II) asetat (21)

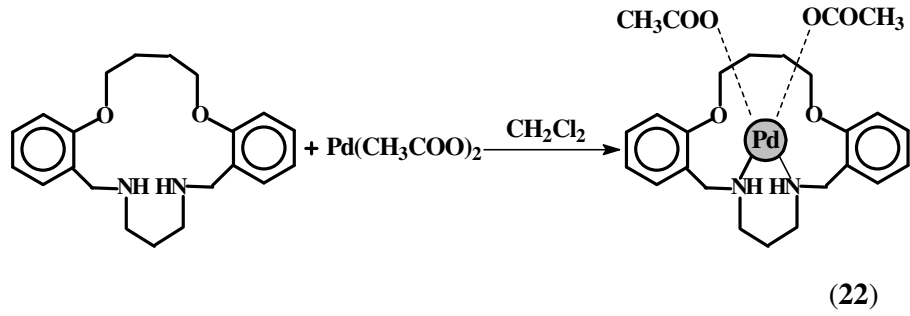
İki ağızlı 250 mL' lik bir balona, 0,88 g (2,69 mmol) bileşik (10)' un 50 mL diklorometandaki çözeltisi konuldu ve geri soğutucu altında kaynatıldı. 0,61 g (2,69 mmol) Pd(CH₃COO)₂ tuzunun 20 mL diklorometandaki çözeltisi damlatma hunisi ile yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Çözücünün tamamı döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı, geride açık sarı renkli ürün kaldı, kloroform : n-heptan karışımından (1 :1) kristallendirildi, verim % 80; 0,70 g, bozunma noktası : 310°C.



Şekil 4.17 Bileşik (21)' e ait sentez yöntemi

* 3, 4, 5, 6, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20-Undekahidro-2,7-dioksa-15,19-diazatrisiklo-[19.4.0.0^{8,13}]-pentakosa-8, 10, 12, 21, 23, 25(1)-hekzaen- palladyum (II) asetat (22)

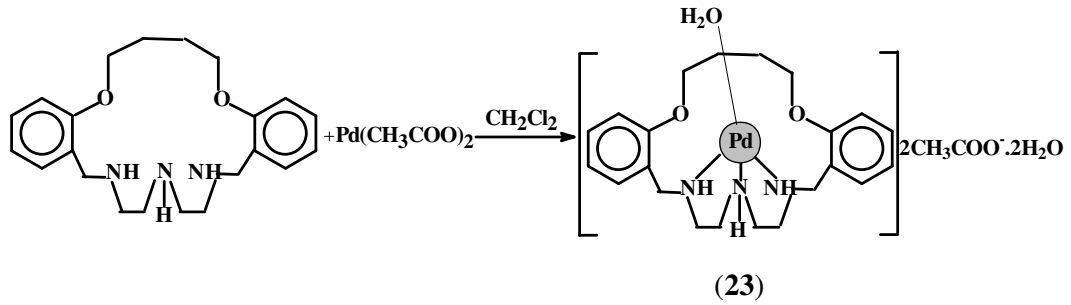
Bileşik (12) 1,00 g (2,94 mmol) ve Pd(CH₃COO)₂ 0,66 g (2,94 mmol) yine aynı çözücü ortamında etkileştirildi, ürün aynı yolla sarı renkli olarak elde edildi, verim % 76; 0,76 g, bozunma noktası : 290°C.



Şekil 4.18 Bileşik (22)' ye ait sentez yöntemi

* 3, 4, 5, 6, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22-Tridekahidro-2,7-dioksa-15,18,21-triazatrisiklo-[21.4.0.0^{8,13}]-heptakosa-8, 10, 12, 23, 25, 27(1)-hekzaen- palladyum (II) asetat trihidrat (23)

Bileşik (14) 0,23 g (0,64 mmol) ve Pd(CH₃COO)₂ 0,14 g (0,64 mmol) yine aynı çözücü ortamında etkileştirildi, ürün aynı yolla koyu sarı renkli olarak elde edildi, verim % 70; 0,16 g, bozunma noktası : 297°C.

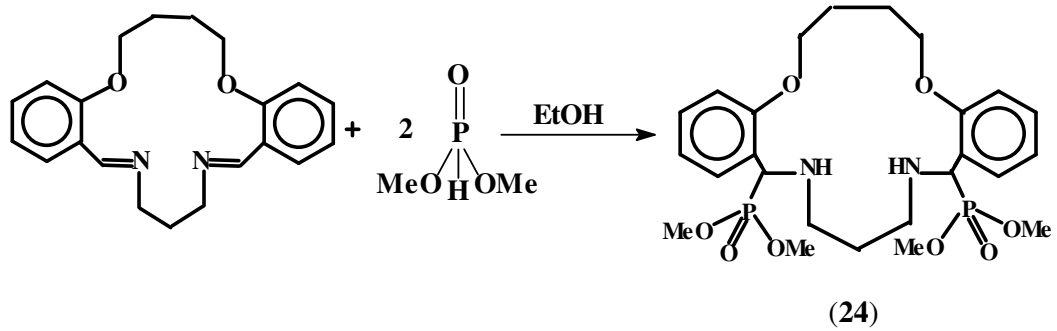


Şekil 4.19 Bileşik (23)' e ait sentez yöntemi

4.6 Fosfor İçeren Koronand Bileşiklerinin Sentezi

*14,20-Bis(dimetilfosforil)-2,7-dioksa-15,19-diazatrisiklo[19.4.0.0^{8,13}]pentakosa-8,10,12,21,23,25(1)-hekzaen (24)

Geri soğutucu takılmış 500 mL' lik üç ağızlı bir balona, 0,92 g (2,17 mmol) bileşik (7)' nin 300 mL kuru EtOH' deki çözeltisi konuldu ve bir su banyosunda kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldı. Kaynamakta olan çözeltiliye, 0,50 mL (4,34 mmol) dimetil fosfonatın 50 mL EtOH' deki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Karışım 9 saat kaynatıldı ve etil alkolün tamamı döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Geride kalan yağmsı kısım iki gün -15°C' da bekletildi ve ürün beyaz katı halinde elde edildi, verim % 41; 0,38 g, en. 143-145°C.

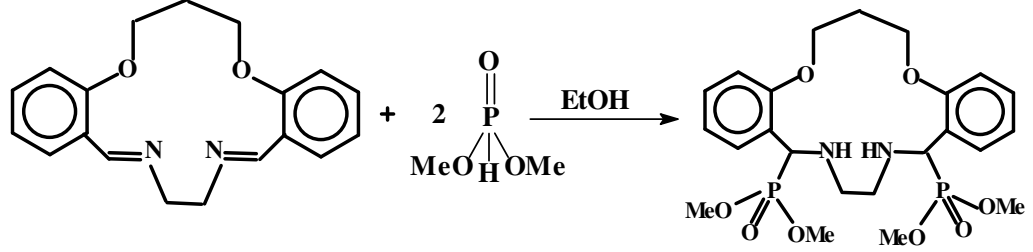


Şekil 4.20 Bileşik (24)' e ait sentez yöntemi

*13,18-Bis(dimetilfosforil)-2,6-dioksa-14,17-diazatrisiklo[17.4.0.0^{7,12}]trikosa-7,9,11,19,21,23(1)-hekzaen (25)

Geri soğutucu takılmış 500 mL' lik üç ağızlı bir balona, 0,66 g (2,17 mmol) bileşik (4)' ün 300 mL kuru EtOH' deki çözeltisi konuldu ve bir su banyosunda kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldı. Kaynamakta olan çözeltiliye, 0,50 mL (4,34 mmol) dimetil fosfonatın 50 mL EtOH' deki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Karışım 5 saat kaynatıldı ve etil alkolün tamamı döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı.

Geride kalan yağmsı kısım iki gün -15°C ' da bekletildi ve ürün beyaz katı halinde elde edildi, verim % 68; 0,45 g, en. $174-175^{\circ}\text{C}$.



Şekil 4.21 Bileşik (25)' e ait sentez yöntemi

5 ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

5.1 Sentezlenen Bileşiklerin Element Analizi Sonuçları

Sentezlenen bileşiklere ait element analiz sonuçları Çizelge 5.1’ de verilmiştir. Analiz sonuçları ile hesaplanan değerler arasında uyum sağlanmış olması, sentezlenen bileşikler için öne sürülmüş olan yapıları doğrulamaktadır :

Çizelge 5.1 Sentezlenen bileşiklerin element analizi sonuçları

Bileşik	Kapalı formülü ve mol kütlesi	% C	% H	% N
		Denel (hesaplanan)		
(1)	$C_{17}H_{16}O_4 = 284$	71,80 (71,40)	5,60 (5,82)	---
(2)	$C_{18}H_{18}O_4 = 298$	72,40 (72,10)	6,04 (6,00)	---
(3)	$C_{20}H_{22}O_6 = 358$	65,40 (65,70)	5,99 (5,70)	---
(4)	$C_{19}H_{20}N_2O_2 = 308$	74,02 (74,12)	6,49 (6,42)	9,09 (8,99)
(5)	$C_{20}H_{22}N_2O_2 = 322$	74,50 (73,90)	6,83 (6,91)	8,69 (8,60)
(6)	$C_{21}H_{24}N_2O_2 = 336$	75,00 (75,20)	7,14 (7,06)	8,33 (8,33)
(7)	$C_{21}H_{24}N_2O_2 = 336$	75,00 (74,80)	7,14 (7,10)	8,33 (8,30)
(8)	$C_{22}H_{26}N_2O_2 = 350$	75,40 (75,60)	7,42 (7,40)	8,00 (7,94)
(9)	$C_{19}H_{24}N_2O_2 = 312$	73,07 (73,12)	7,69 (7,88)	8,97 (8,88)
(10)	$C_{20}H_{26}N_2O_2 = 326$	73,60 (73,30)	7,97 (7,99)	8,59 (8,53)

Çizelge 5.1 Sentezlenen bileşiklerin element analizi sonuçları (devam)

(11)	$C_{21}H_{28}N_2O_2 = 340$	74,10 (74,00)	8,23 (8,30)	8,23 (8,11)
(12)	$C_{21}H_{28}N_2O_2 = 340$	74,10 (74,30)	8,23 (8,20)	8,23 (8,11)
(13)	$C_{22}H_{30}N_2O_2 = 354$	74,50 (73,90)	8,47 (8,52)	7,90 (7,81)
(14)	$C_{22}H_{31}N_3O_2 = 369$	71,50 (71,80)	8,40 (8,52)	11,38 (11,42)
(15)	$C_{24}H_{34}N_2O_4 = 414$	69,50 (70,00)	8,21 (8,26)	6,76 (6,50)
(16)	$C_{24}H_{35}N_3O_4 = 429$	67,10 (66,80)	8,15 (8,01)	9,79 (9,82)
(17)	$C_{21}H_{30}N_4O_8 = 466$	54,07 (53,80)	6,43 (6,45)	12,01 (11,91)
(18)	$C_{38}H_{44}N_6O_{12}Cd = 888$	51,30 (50,90)	4,95 (5,01)	9,45 (9,55)
(19)	$C_{23}H_{30}N_2O_6Ni = 489$	56,44 (56,70)	6,13 (6,03)	5,72 (6,02)
(20)	$C_{20}H_{26}N_2O_2CoCl_2 = 455$	52,74 (53,09)	5,71 (5,70)	6,15 (6,20)
(21)	$C_{24}H_{32}N_2O_6Pd = 550$	52,36 (52,21)	5,81 (5,85)	5,09 (6,07)
(22)	$C_{25}H_{34}N_2O_6Pd = 564$	53,19 (53,24)	6,02 (6,22)	4,96 (4,71)
(23)	$C_{26}H_{43}N_3O_9Pd = 647$	48,22 (48,42)	6,64 (6,82)	6,49 (6,47)
(24)	$C_{25}H_{38}N_2O_8P_2 = 556$	53,95 (53,65)	6,83 (6,89)	5,03 (5,22)
(25)	$C_{23}H_{34}N_2O_8P_2 = 528$	52,27 (52,25)	6,43 (6,79)	5,30 (5,31)

5.2 Spektral Analiz Yorumları

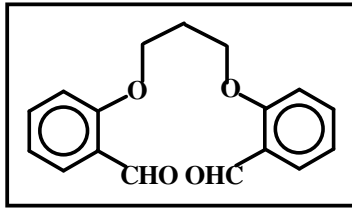
5.2.1 FTIR Spektrumları ile İlgili Yorumlar

5.2.1.1 Dibenzo-dialdehit podand bileşikleri

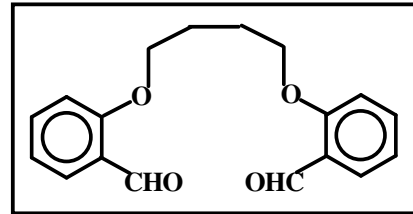
* 1,5-Bis(2'-formilfenil)-1,5-dioksapentan (1)

* 1,6-Bis(2'-formilfenil)-1,6-dioksaheksan (2)

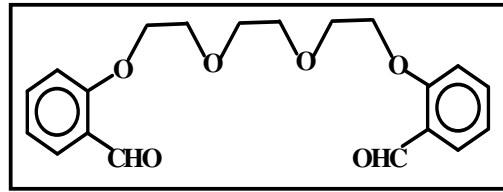
* 1,10-Bis(2'-formilfenil)-1,4,7,10-tetraoksadekan (3)



(1)



(2)



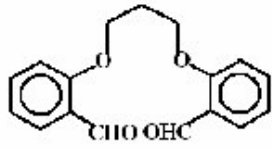
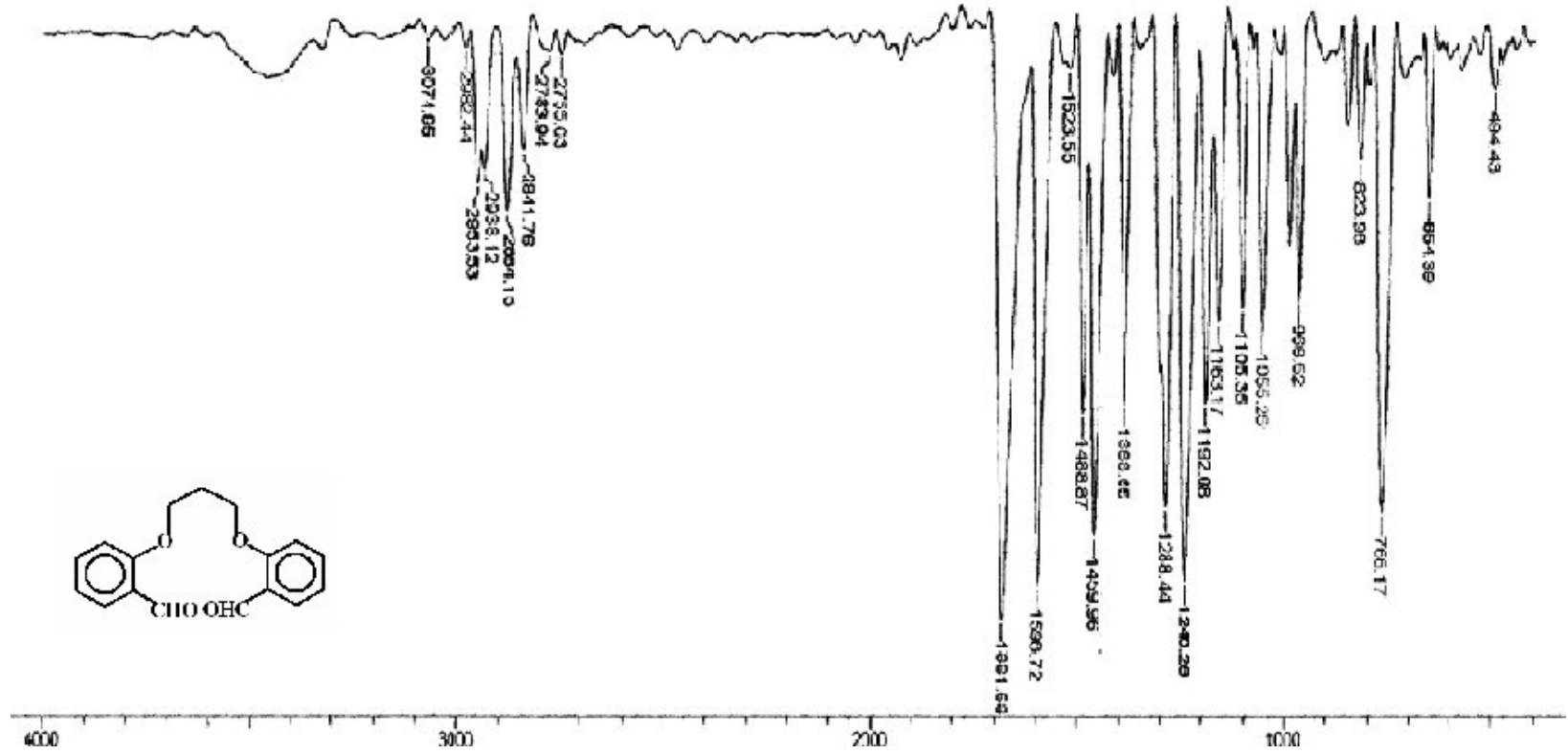
(3)

Bileşikler (1-3)' e ait FTIR spektrumları Şekiller 5.1, 5.2 ve 5.3' te ve gözlenen karakteristik pikler Çizelge 5.2' de verilmiştir :

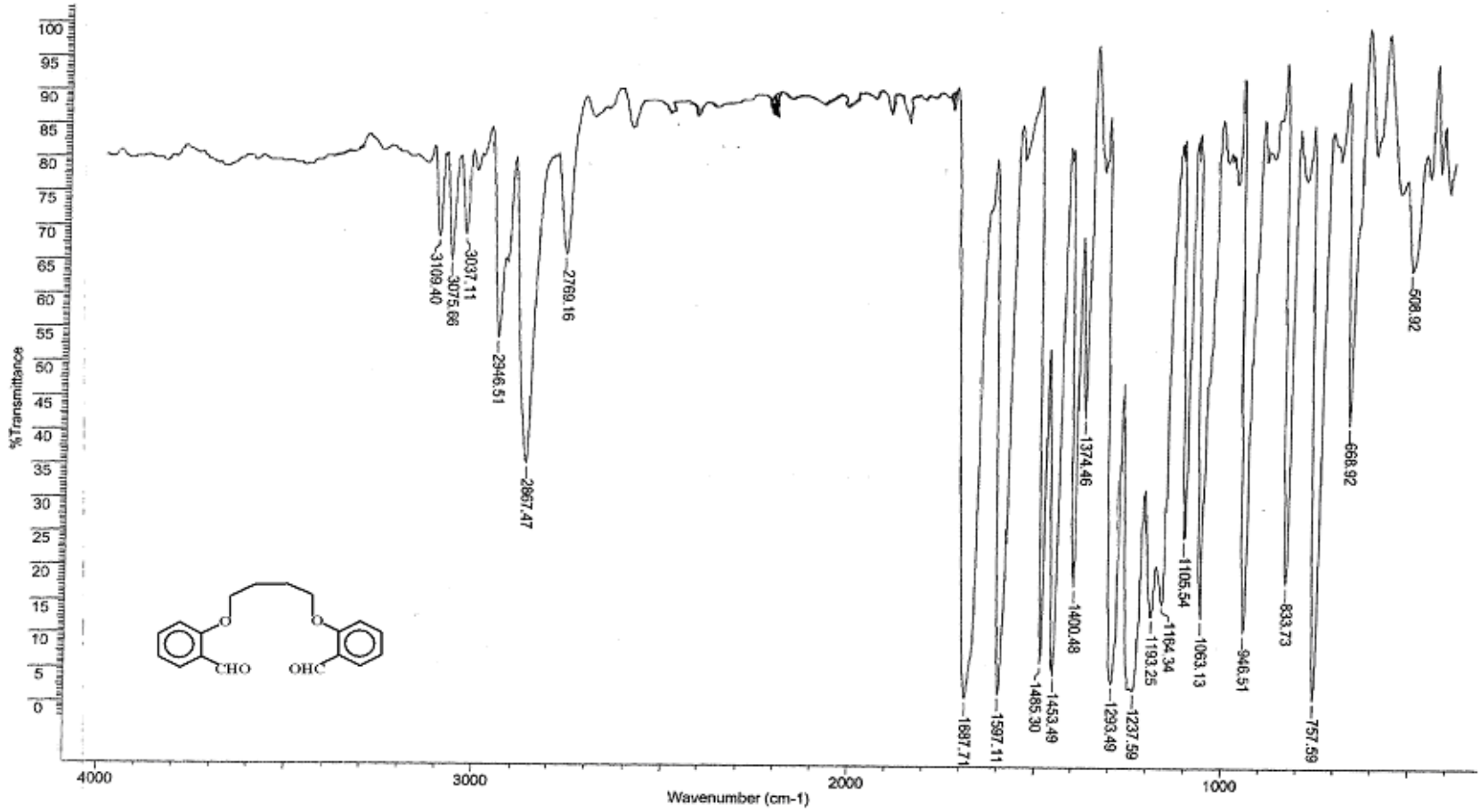
Çizelge 5.2 Bileşikler (1-3)'ün karakteristik FTIR spektrum verileri (KBr disk, ν cm^{-1})

	ν_{CHO}	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{C-H}}$			$\nu_{\text{C-O-C}}$			
			CHO	CH	ArH	Ar-O-R		R-O-R	
1	1681	1598	2841	2953	3074	1288	1240	1105	1055
2	1687	1597	2769	2946	3075	1293	1237	1105	1063
3	1687	1599	2762	2929	3074	1288	1240	1126	1051
						Simetrik	Asimetrik	Simetrik	Asimetrik

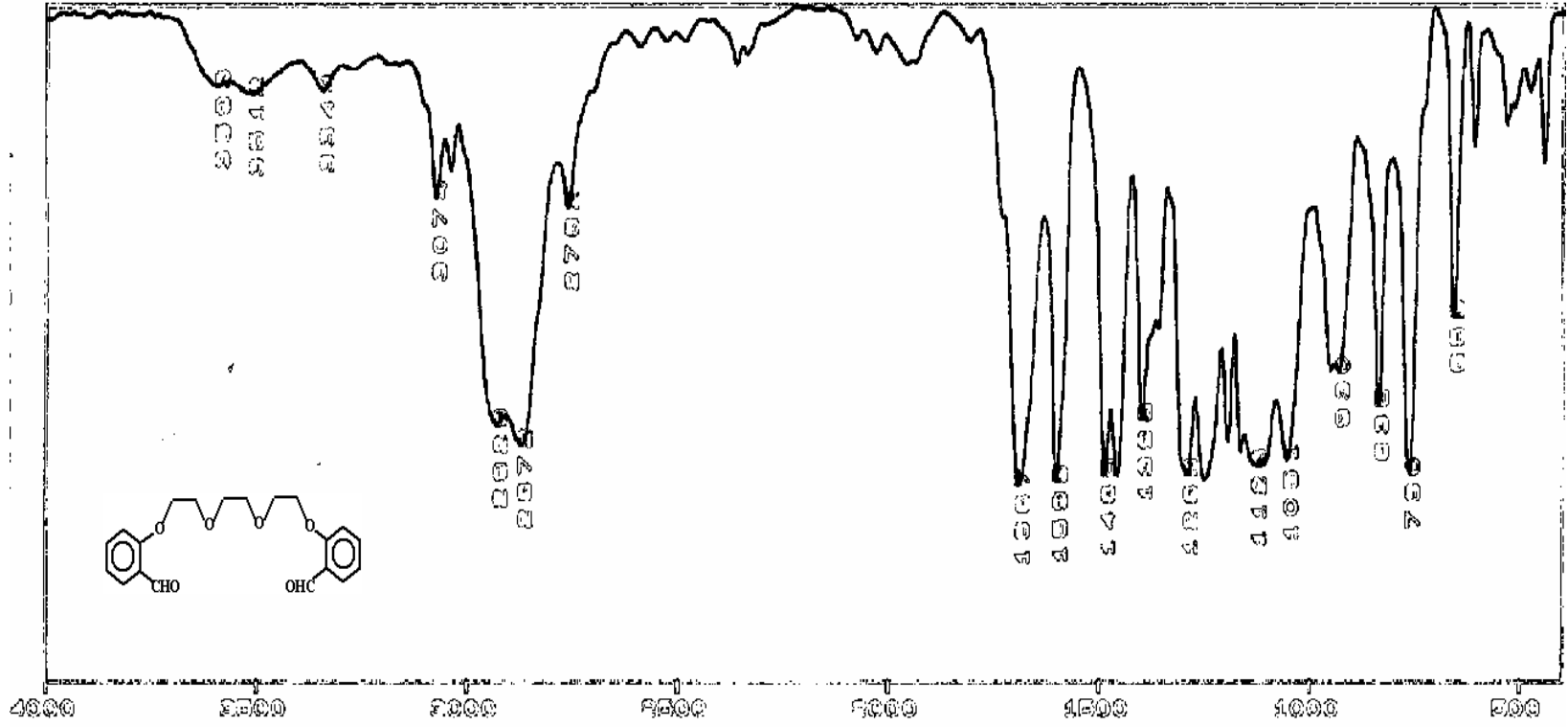
Bileşiklerin FTIR spektrumlarında sırasıyla 1681, 1687 ve yine 1687 cm^{-1} ' de gözlenen şiddetli pikler aldehit grubu $-\text{C}=\text{O}-$ gerilmelerine, 1598, 1597 ve 1599 cm^{-1} ' de gözlenen şiddetli pikler ise aromatik $-\text{C}=\text{C}-$ gerilmelerine aittir. $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ bağlarına ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri sırası ile alifatik eter bağları için 1105 ve 1055 cm^{-1} (1), 1105 ve 1063 cm^{-1} (2) ve 1126 ve 1051 cm^{-1} ' de (3); aromatik eter bağları için ise 1288 ve 1240 cm^{-1} (1), 1293 ve 1237 cm^{-1} (2) ve 1288 ve 1240 cm^{-1} ' de (3) gözlenmektedir. Ayrıca 3074 ve 3075 cm^{-1} ' de gözlenen zayıf pikler, aromatik $-\text{CH}-$ gerilmelerine; 2953 (1), 2946 (2) ve 2929 (3) cm^{-1} ' de gözlenen pikler alifatik $-\text{CH}-$ gerilmelerine; 2841 (1), 2769 (2) ve 2762 (3) cm^{-1} ' de gözlenen pikler ise aldehit gruplarının $-\text{CH}-$ gerilmelerine aittir.



Şekil 5.1 Bileşik (3)' ün FTIR spektrumu



Şekil 5.2 Bileşik (5)' in FTIR spektrumu

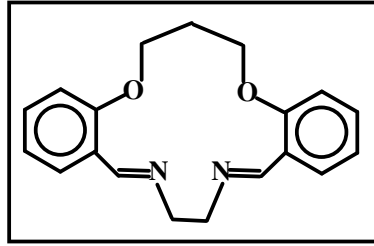


Şekil 5.3 Bileşik (3)' ün FTIR spektrumu

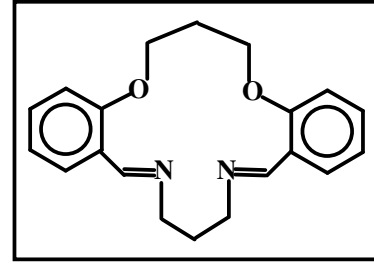
5.3.1.1. Dibenzo-diaza diimin bileşikleri

* 2,6-Dioksa-14,17-diazatrisiklo-[17.4.0.0^{7,12}]-trikosa-7, 9, 11, 13, 17, 19, 21, 23(1)-oktaen (4)

* 2,6-Dioksa-14,18-diazatrisiklo-[18.4.0.0^{7,12}]-tetrakosa-7, 9, 11, 13, 18, 20, 22, 24(1)-oktaen (5)



(4)



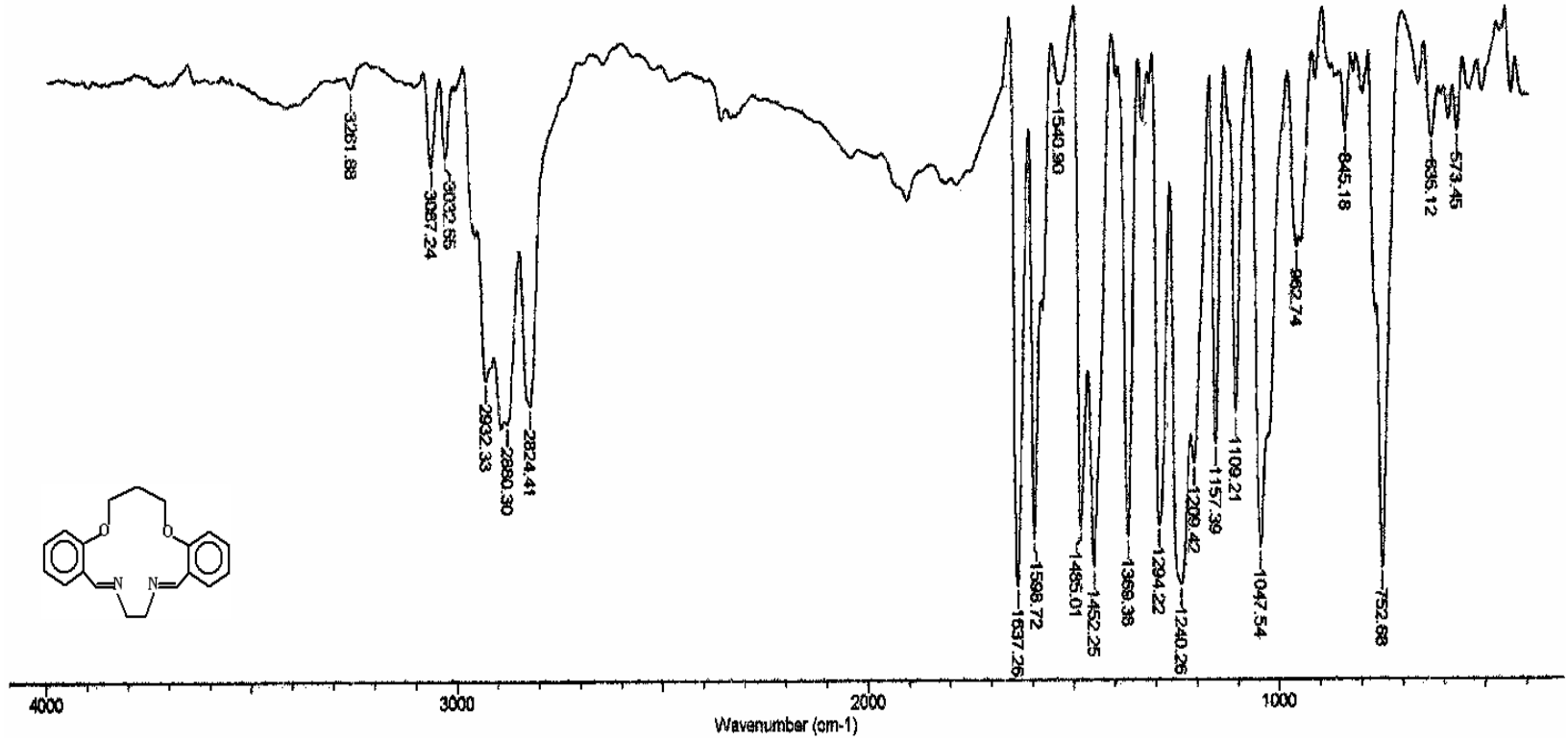
(5)

Diimin bileşiklerinden (4) ve (5)' e ait FTIR spektrumları Şekil 5.4 ve 5.5' te, gözlenen karakteristik pikler Çizelge 5.3' te verilmiştir :

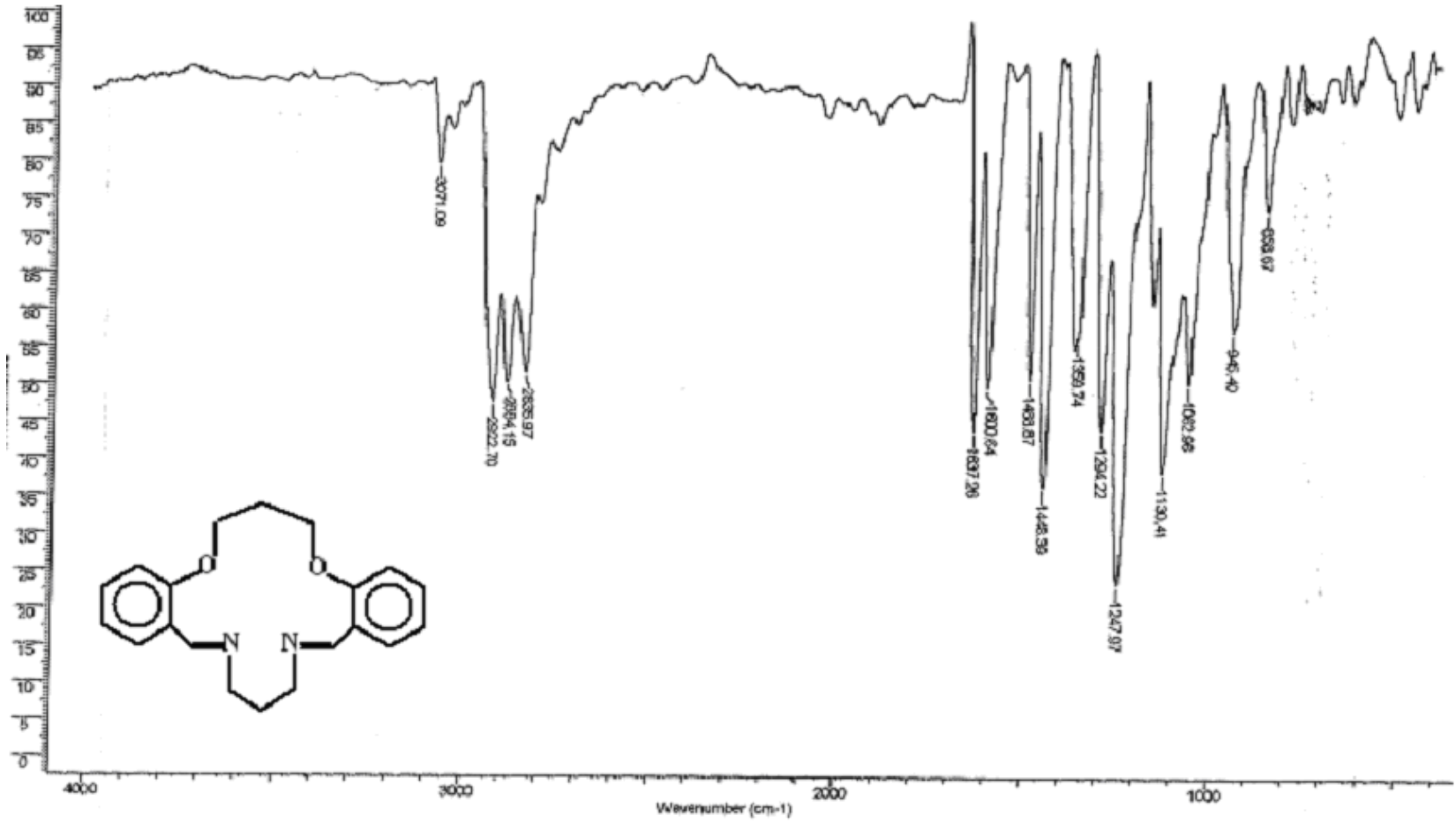
Çizelge 5.3 Bileşik (4) ve (5)'in karakteristik FTIR spektrum verileri (KBr disk, ν cm^{-1})

Bileşik	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	ν_{CH}	$\nu_{\text{C-O-C}}$			
				Ar-O-R		R-O-R	
				Asimetrik	Simetrik	Asimetrik	Simetrik
(4)	1637	1598	2932 ; 2824	1294	1240	1109	1047
(5)	1637	1600	2922 ; 2835	1294	1247	1130	1062

Dibenzo-diaza diimin bileşiklerine ait en karakteristik pik -C=N- bağının gerilme titreşimine ait piktir. Bu bileşiklerin FTIR spektrumlarında, çıkış bileşikleri olan dialdehitlere ait -C=O- pikleri kaybolmuş, (4) ve (5)' in her ikisi için de aynı olmak üzere 1637 cm^{-1} ' de -C=N- gerilmesine ait pikler görülmüştür. Bunun yanında; alifatik -CH- bağlarına ait gerilme titreşimleri $2932 ; 2824 \text{ cm}^{-1}$ (4) ve $2922 ; 2835 \text{ cm}^{-1}$ (5) , eter grupları için gerilme titreşimleri ise $1294\text{-}1047 \text{ cm}^{-1}$ aralığında değişmektedir.



Şekil 5.4 Bileşik (4)' ün FTIR spektrumu

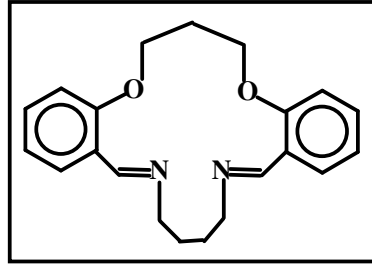


Şekil 5.5 Bileşik (5)' in FTIR spektrumu

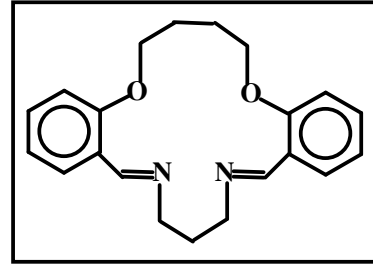
* 2,6-Dioksa-14,19-diazatrisiklo-[19.4.0.0^{7,12}]-pentakosa-7, 9, 11, 13, 19, 21, 23,
25(1)-oktaen (6)

* 2,7-Dioksa-15,19-diazatrisiklo-[19.4.0.0^{8,13}]-pentakosa-8, 10, 12, 14, 19, 21, 23,
25(1)-oktaen (7)

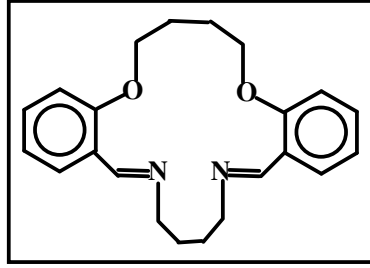
* 2,7-Dioksa-15,20-diazatrisiklo-[20.4.0.0^{8,13}]-heksakosa-8, 10, 12, 14, 20, 22, 24,
26(1)-oktaen (8)



(6)



(7)



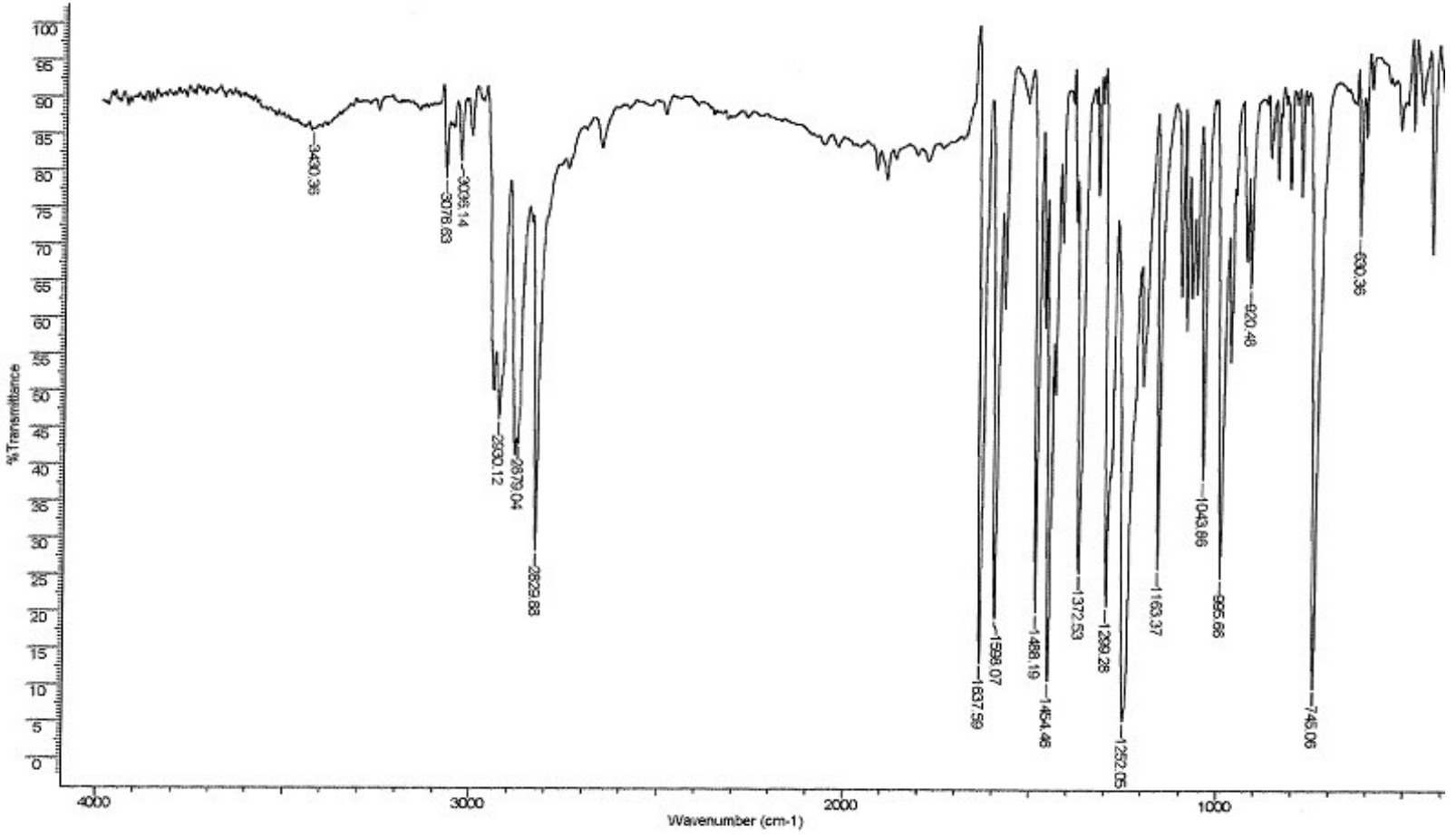
(8)

Diimin bileşiklerinden (6), (7) ve (8)' e ait FTIR spektrumları Şekil 5.6, 5.7 ve 5.8' de, gözlenen karakteristik pikler Çizelge 5.4' te verilmiştir :

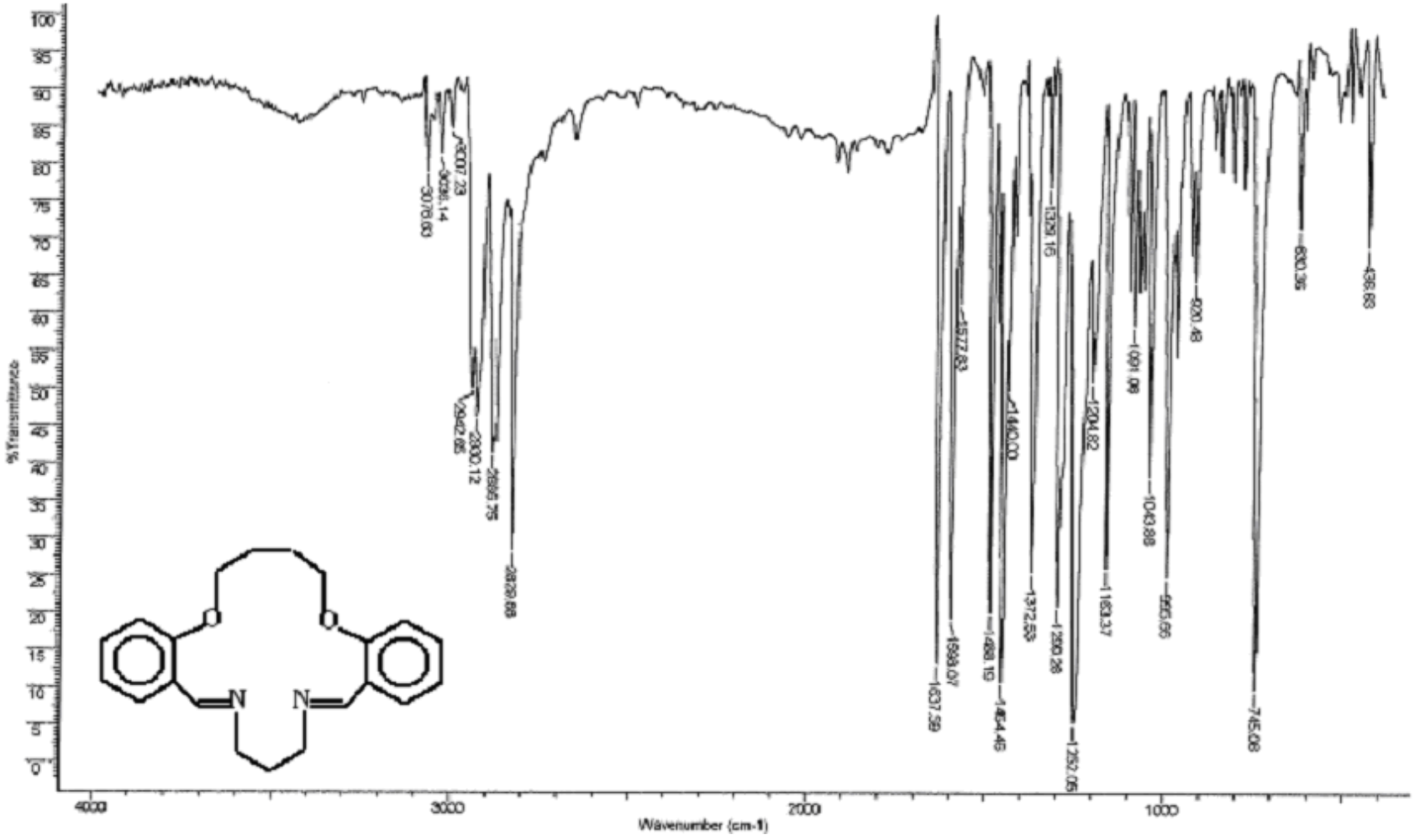
Çizelge 5.4 Bileşikler (6), (7) ve (8)' in karakteristik FTIR spektrum verileri (KBr disk, ν cm^{-1})

Bileşik	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	ν_{CH}	$\nu_{\text{C-O-C}}$			
				Ar-O-R		R-O-R	
				Asimetrik	Simetrik	Asimetrik	Simetrik
(6)	1637	1598	2930 ; 2829	1299	1252	1163	1043
(7)	1637	1598	2930 ; 2830	1299	1252	1163	1091
(8)	1637	1596	2924 ; 2884	1292	1244	1161	1055

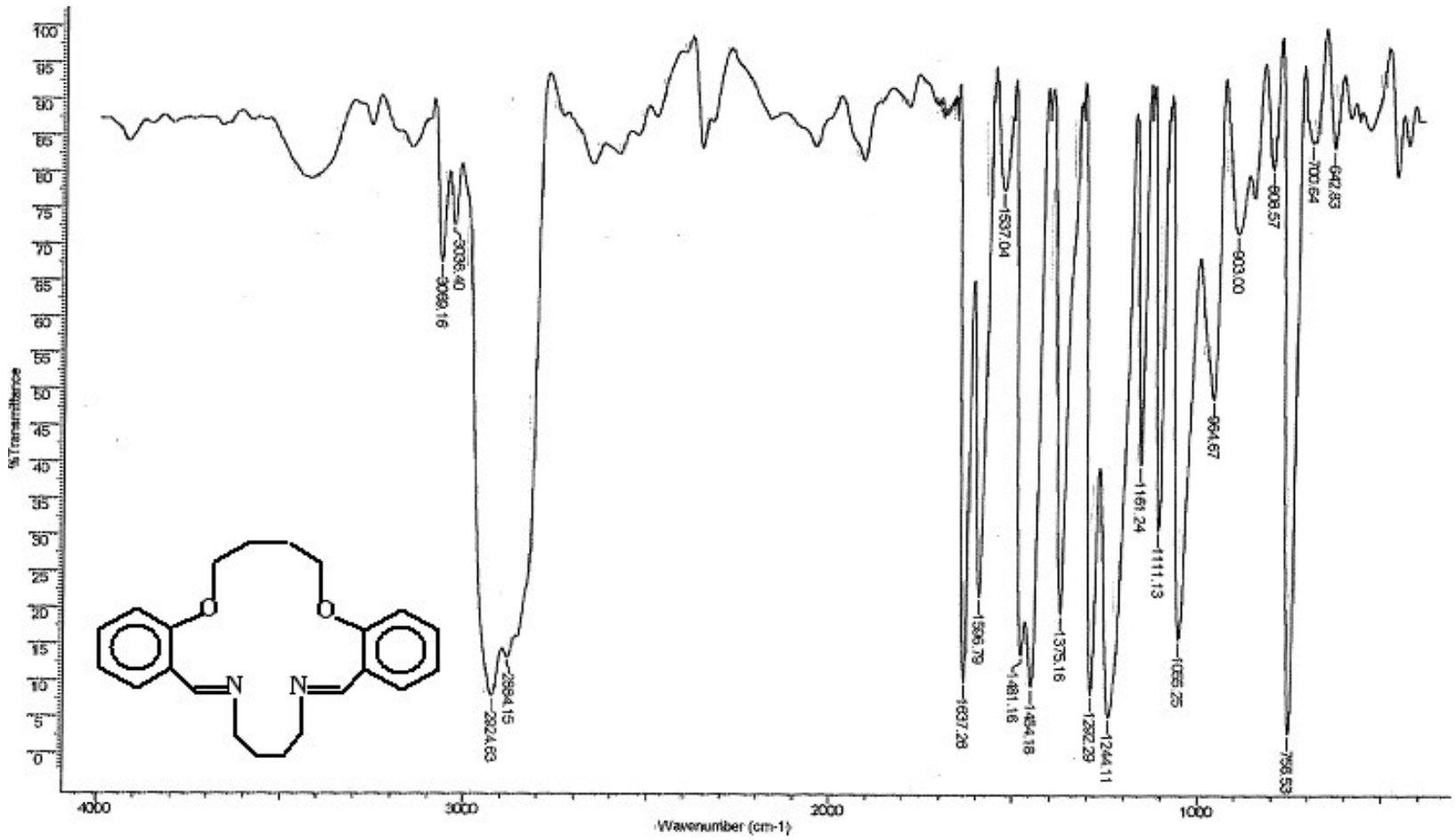
Bileşikler (6-8) için yine karakteristik pikler olan $-\text{C}=\text{N}-$ bağının gerilme titreşimine ait pikler aynı ve 1637 cm^{-1} ' dir. Çıkış bileşikleri olan dialdehitlere ait $-\text{C}=\text{O}-$ pikleri gözlenmemekte olup, $-\text{C}=\text{N}-$ gerilmesine ait pikler gözlenmektedir. Bunların dışında, alifatik $-\text{CH}-$ bağlarına ait gerilme titreşimleri $2930 ; 2829 \text{ cm}^{-1}$ (6), $2930 ; 2830 \text{ cm}^{-1}$ (7) ve $2924 ; 2884 \text{ cm}^{-1}$ (8) , eter grupları için gerilme titreşimleri simetrik ve asimetrik gerilmeler için ayrı ayrı olmak üzere her üç bileşik için $1299\text{-}1047 \text{ cm}^{-1}$ aralığında değişmektedir. Ayrıca yine aromatik halkaların varlığının bir kanıtı olarak da aromatik $-\text{C}=\text{C}-$ gerilme titreşimleri 1598 cm^{-1} (6 ve 7) ve 1596 cm^{-1} (8)' de gözlenmektedir.



Şekil 5.6 Bileşik (6)' nin FTIR spektrumu



Şekil 5.7 Bileşik (7)' nin FTIR spektrumu



Şekil 5.8 Bileşik (8)' in FTIR spektrumu

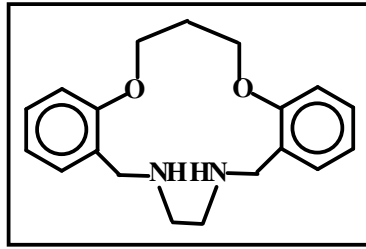
5.3.1.2. Dibenzo-diaza diamin bileşikleri (koronandlar)

* 3, 4, 5, 13, 14, 15, 16, 17, 18-Nonahidro-2,6-dioksa-14,17-diazatrisiklo-
[17.4.0.0^{7,12}]-trikosa-7, 9, 11, 19, 21, 23(1)-hekzaen (9)

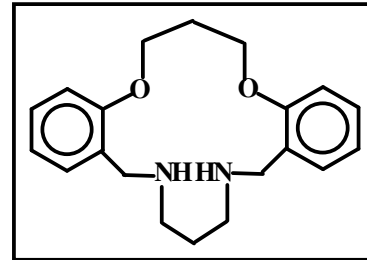
* 3, 4, 5, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19-Dekahidro-2,6-dioksa-14,18-diazatrisiklo-
[18.4.0.0^{7,12}]-tetrakosa-7, 9, 11, 20, 22, 24(1)-hekzaen (10)

* 3, 4, 5, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20-Undekahidro-2,6-dioksa-14,19-diazatrisiklo-
[19.4.0.0^{7,12}]-pentakosa-7, 9, 11, 21, 23, 25(1)-hekzaen (11)

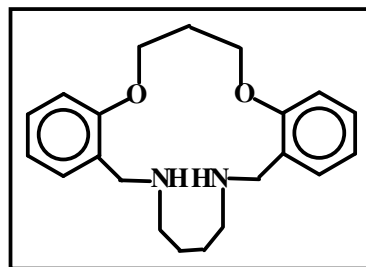
* 3, 4, 5, 6, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20-Undekahidro-2,7-dioksa-15,19-diazatrisiklo-
[19.4.0.0^{8,13}]-pentakosa-8, 10, 12, 21, 23, 25(1)-hekzaen (12)



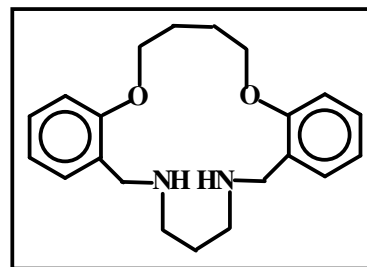
(9)



(10)



(11)



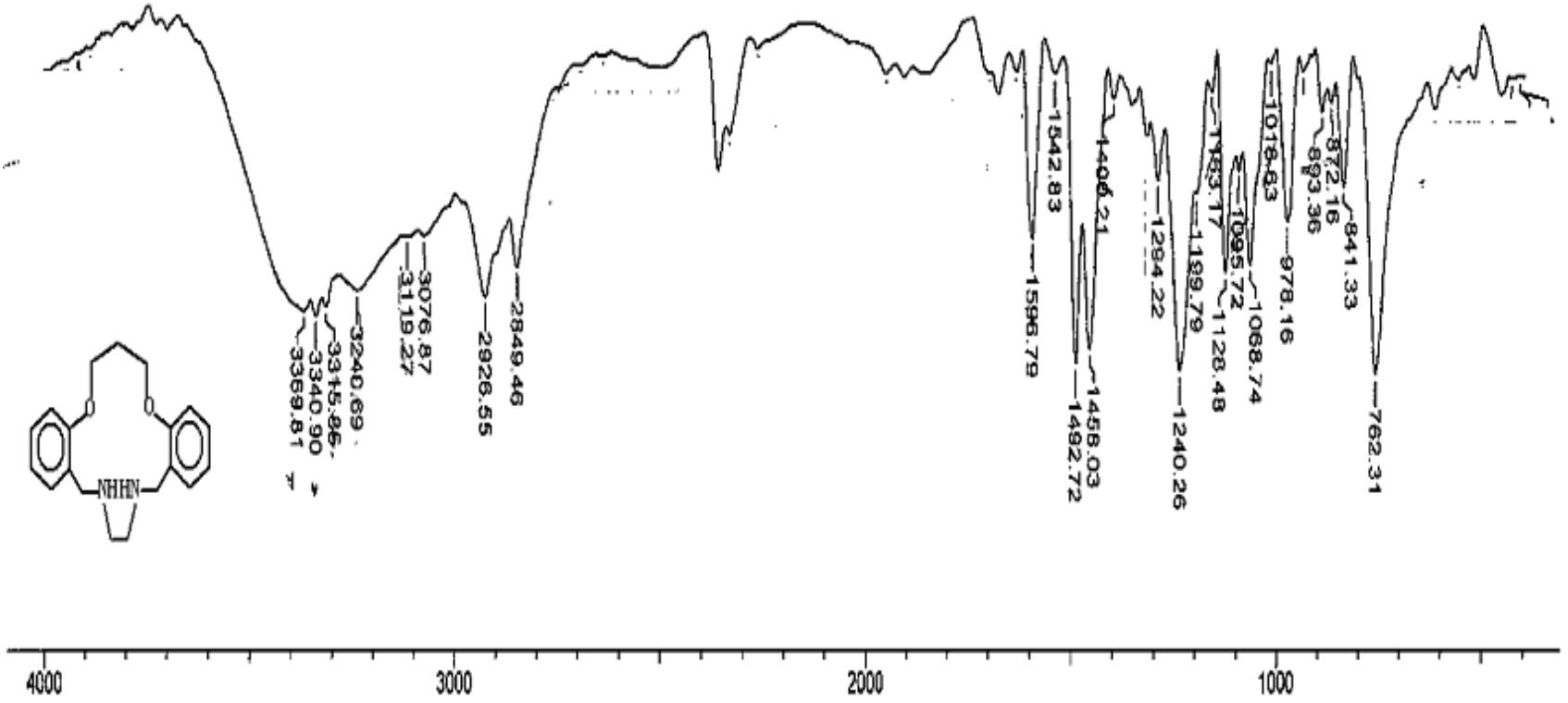
(12)

Koronandlardan (9), (10), (11) ve (12)' ye ait FTIR spektrumları Şekil 5.9, 5.10, 5.11 ve 5.12' de, gözlenen karakteristik pikler Çizelge 5.5' te verilmiştir :

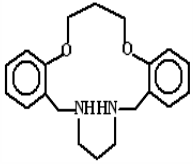
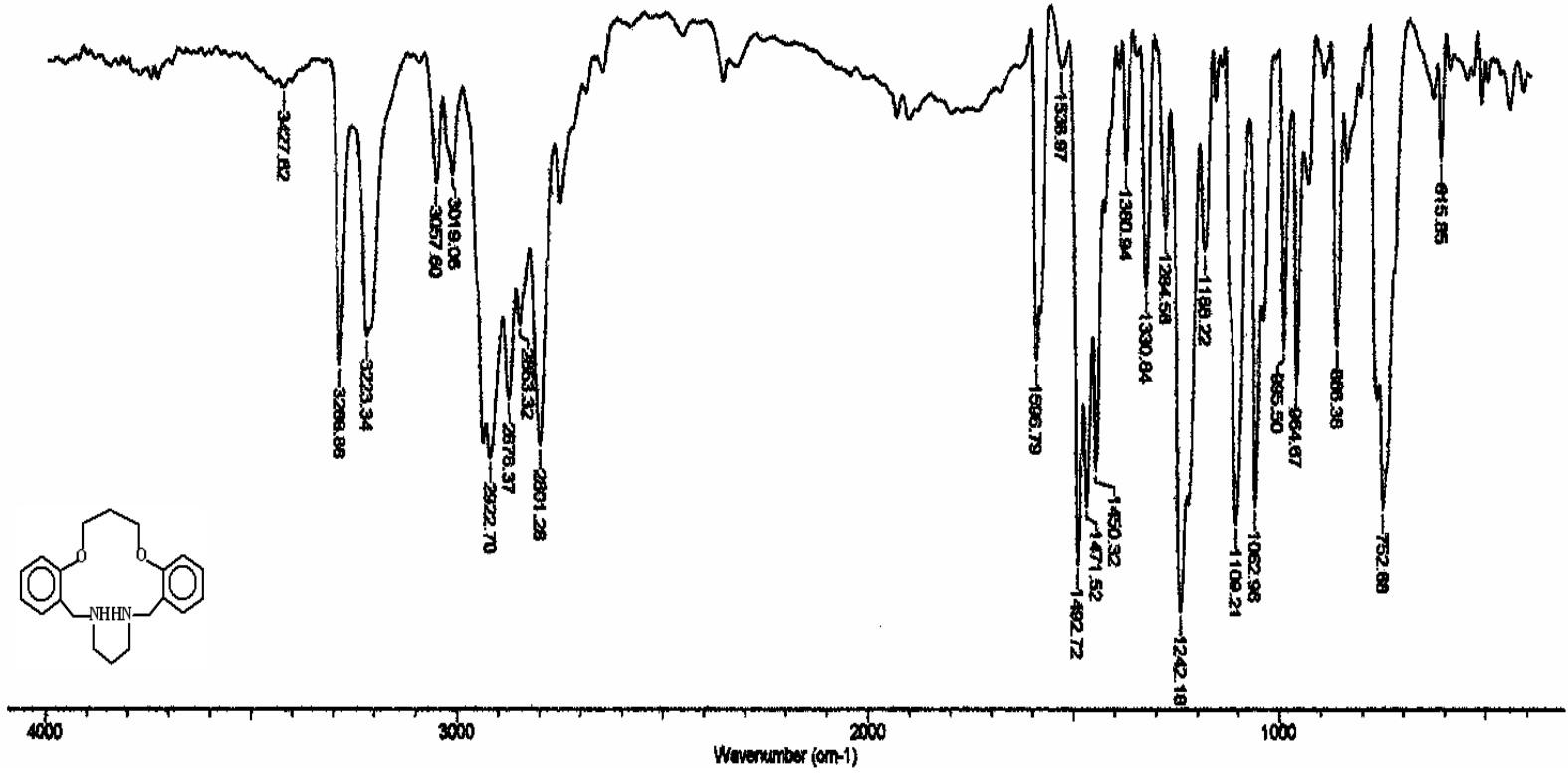
Çizelge 5.5 Bileşikler (9), (10), (11) ve (12)' nin karakteristik FTIR spektrum verileri (KBr disk, ν cm^{-1})

Bileşik	ν_{NH}	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	ν_{CH}	$\nu_{\text{C-O-C}}$			
				Ar-O-R		R-O-R	
				Asimetrik	Simetrik	Asimetrik	Simetrik
(9)	3340 3369	1596	2926 ; 2849	1294	1240	1128	1068
(10)	3288 3223	1596	2922 ; 2853	1284	1242	1109	1062
(11)	3412	1598	2919 ; 2853	1280	1246	1128	1082
(12)	3435 3368	1600	2918 ; 2854	1300	1252	1132	1098

Koronandların (9-12) FTIR spektrumlarında $-\text{C}=\text{N}-$ pikinin kaybolup, sırası ile (3340 ve 3369) cm^{-1} (9), (3288 ve 3223) cm^{-1} (10), 3412 cm^{-1} (11) ve (3435 ve 3368) cm^{-1} (12)' de $-\text{NH}$ gruplarına ait piklerin ortaya çıkması düşünülen yapıları doğrulamaktadır. Bileşiklerden (9), (10) ve (12), sekonder aminler olmalarına rağmen, spektrumda sekonder aminden beklenen tek pik yerine ikişer pik gözlenmektedir. Bu durum, yapılarında birer mol suyun varlığıyla açıklanabilir. Su molekülü halkadaki azot atomu veya atomlarıyla hidrojen bağı yapmaktadır. Bunun dışında; gözlenen diğer pikler bütün bileşikler için birbirine yakın değerlerde olup düşünülen yapıyı doğrular niteliktedir. Aromatik $-\text{C}=\text{C}-$ gerilmelerine ait pikler 1596 cm^{-1} (9 ve 10), 1598 cm^{-1} (11) ve 1600 cm^{-1} (12); alifatik $-\text{CH}-$ gerilmeleri (2926 ve 2849) cm^{-1} (9), (2922 ve 2853) cm^{-1} (10), (2919 ve 2853) cm^{-1} (11) ve (2918 ve 2854) cm^{-1} (12); eter grupları için gerilme titreşimleri simetrik ve asimetrik gerilmeler için ayrı ayrı olmak üzere her dört bileşik için 1294-1062 cm^{-1} aralığında değişmektedir.



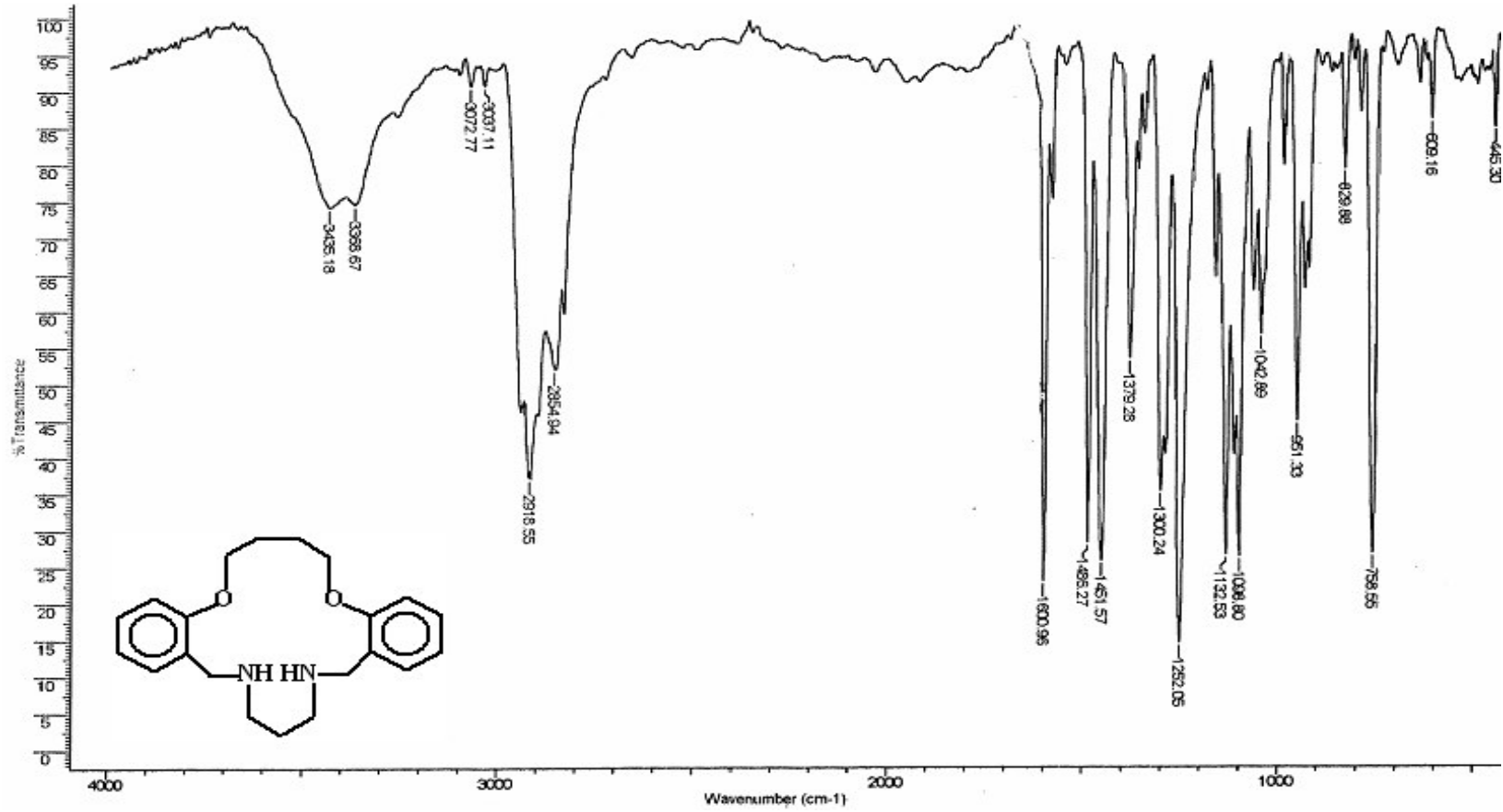
Şekil 5.9 Bileşik (9)' un FTIR spektrumu



Şekil 5.10 Bileşik (10)' un FTIR spektrumu



Şekil 5.11 Bileşik (11)' in FTIR spektrumu



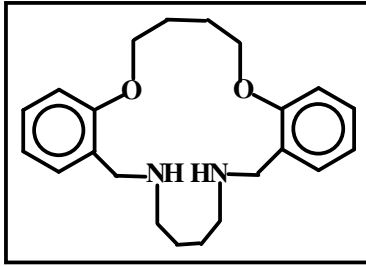
Şekil 5.12 Bileşik (12)' nin FTIR spektrumu

* 3, 4, 5, 6, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21-Dodekahidro-2,7-dioksa-15,20-diazatrisiklo-[20.4.0.0^{8,13}]-heksakosa-8, 10, 12, 22, 24, 26(1)-hekzaen (13)

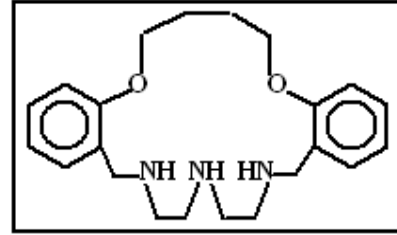
* 3, 4, 5, 6, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22-Tridekahidro-2,7-dioksa-15,18,21-triazatri-siklo-[21.4.0.0^{8,13}]-heptakosa-8, 10, 12, 23, 25, 27(1)-hekzaen (14)

* 3, 4, 6, 7, 9, 10, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25-Tetradekahidro-2,5,8,11-tetraoksa-19,24-diazatrisiklo-[24.4.0.0^{12,17}]-trikonta-12, 14, 16, 26, 28, 30(1)-hekzaen (15)

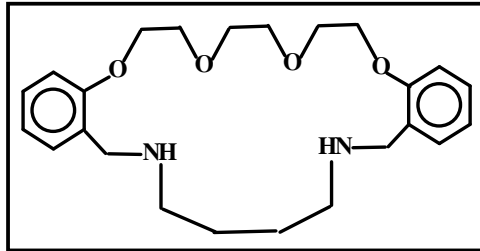
* 3, 4, 6, 7, 9, 10, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26-Pentadekahidro-2,5,8,11-tetraoksa-19,22,25-triazatrisiklo-[25.4.0.0^{12,17}]-monotrikonta-12, 14, 16, 27, 29, 31(1)-hekzaen (16)



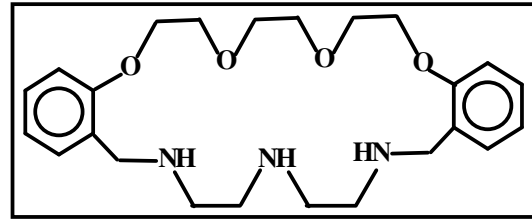
(13)



(14)



(15)



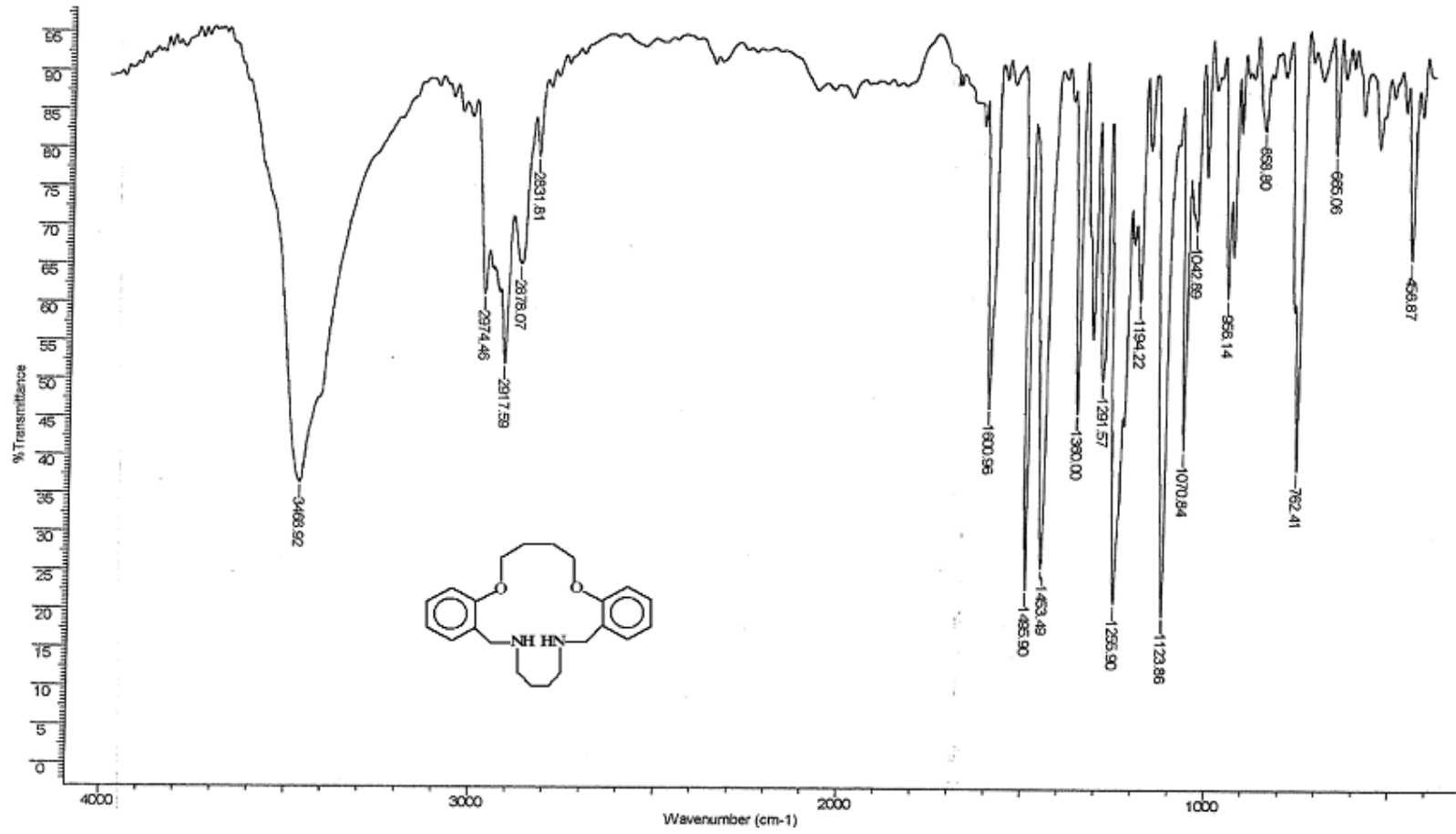
(16)

Koronandlardan (13), (14), (15) ve (16)' ya ait FTIR spektrumları Şekil 5.13, 5.14, 5.15 ve 5.16' da, gözlenen karakteristik pikler Çizelge 5.6' da verilmiştir :

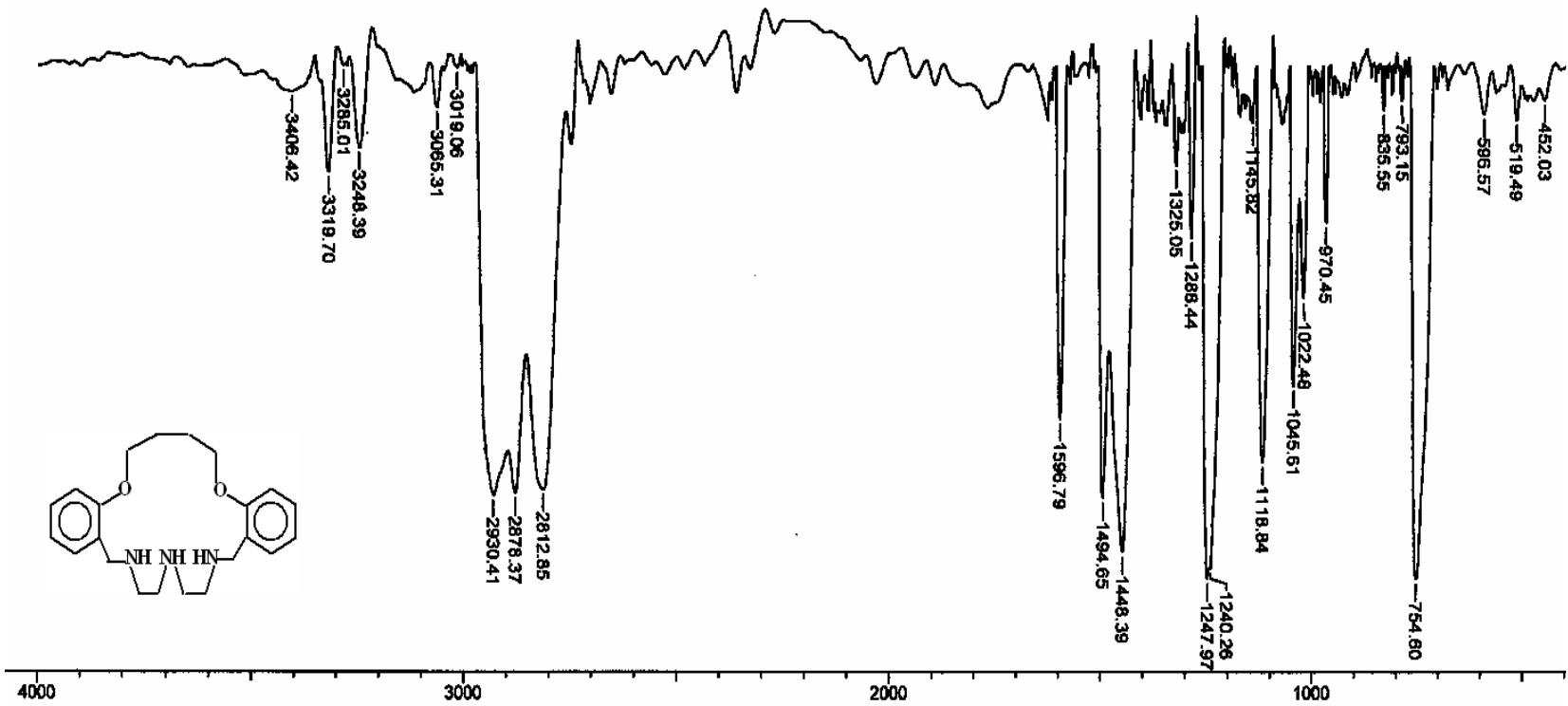
Çizelge 5.6 Bileşikler (13), (14), (15) ve (16)'nın karakteristik FTIR spektrum verileri (KBr disk, ν cm^{-1})

Bileşik	ν_{NH}	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	ν_{CH}	$\nu_{\text{C-O-C}}$			
				Ar-O-R		R-O-R	
				Asimetrik	Simetrik	Asimetrik	Simetrik
(13)	3468	1600	2917 ; 2878	1291	1255	1123	1070
(14)	3319	1596	2930 ; 2878	1288	1247	1118	1045
(15)	3325	1601	2921 ; 2852	--	1244	1122	1061
(16)	3325 3385	1593	2913 ; 2809	1292	1230	1125	1046

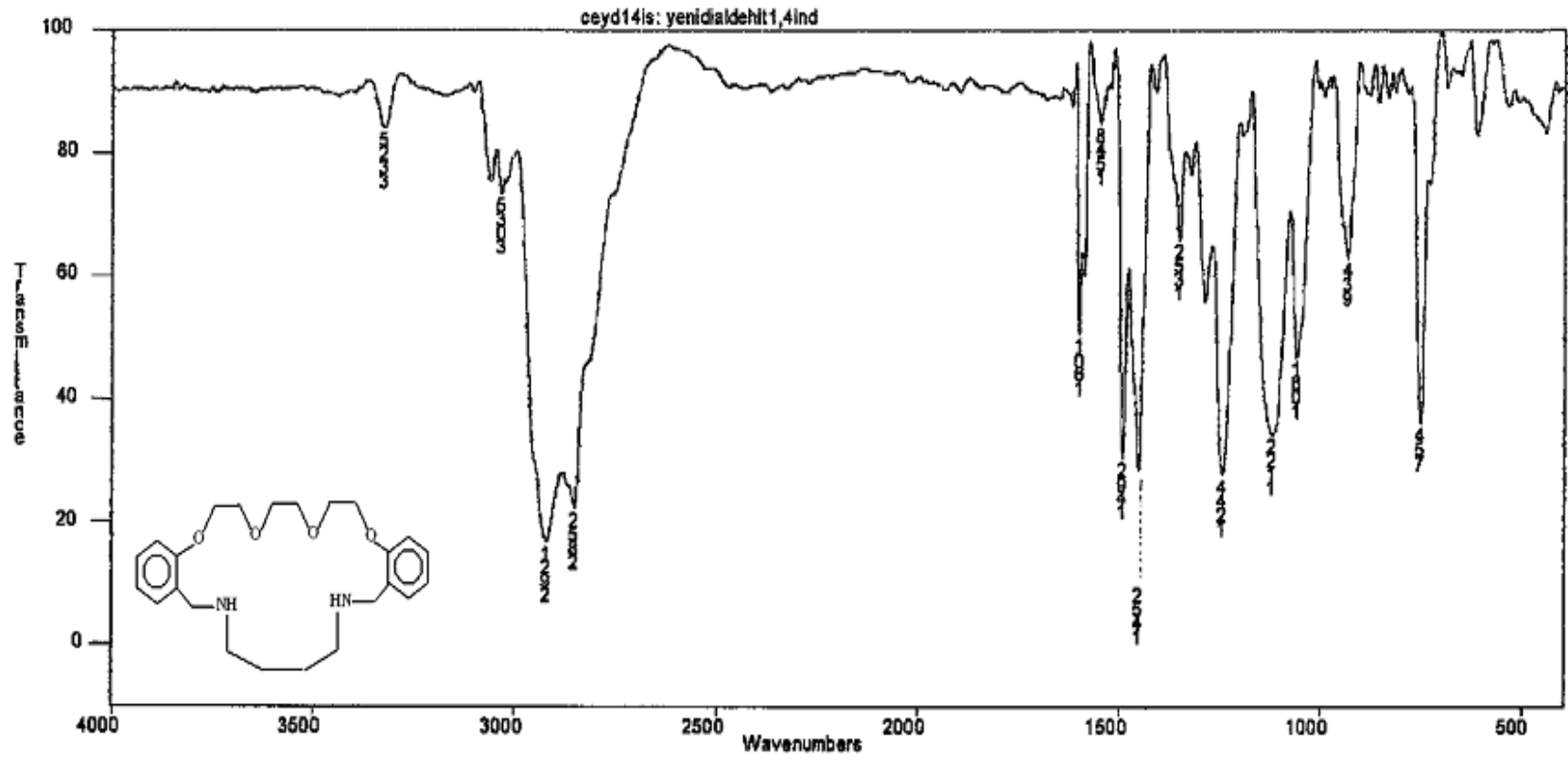
Koronandların (13-16) FTIR spektrumlarında $-\text{C}=\text{N}-$ pikinin kaybolup, sırası ile 3468 cm^{-1} (13), 3319 cm^{-1} (14), 3325 cm^{-1} (15) ve (3325 ve 3385) cm^{-1} (16)'da $-\text{NH}$ gruplarına ait piklerin ortaya çıkması düşünülen yapıları doğrulamaktadır. Bileşiklerden (16), diğerleri gibi sekonder amin olmasına rağmen, spektrumda sekonder aminden beklenen tek pik yerine iki pik gözlenmektedir. Bu durum, yapısında element analizi ile de doğrulanan bir mol suyun varlığıyla açıklanabilir. Su molekülü halkadaki azot atomu veya atomlarıyla hidrojen bağı yapmaktadır. Bunun dışında; gözlenen diğer pikler bütün bileşikler için birbirine yakın değerlerde olup düşünülen yapıyı doğrular niteliktedir. Aromatik $-\text{C}=\text{C}-$ gerilmelerine ait pikler 1600 cm^{-1} (13), 1596 cm^{-1} (14), 1601 cm^{-1} (15) ve 1593 cm^{-1} (16); alifatik $-\text{CH}-$ gerilmeleri (2917 ve 2878) cm^{-1} (13), (2930 ve 2878) cm^{-1} (14), (2921 ve 2852) cm^{-1} (15) ve (2913 ve 2809) cm^{-1} (16); eter grupları için gerilme titreşimleri simetrik ve asimetrik gerilmeler için ayrı ayrı olmak üzere her dört bileşik için 1292-1045 cm^{-1} aralığında değişmektedir. 18-üyelî halka ile (13) 23-üyelî halka (16) arasında frekans değerleri bakımından bir kıyaslama yapılmamıştır, çünkü değerlerin hepsi birbirine çok yakındır.



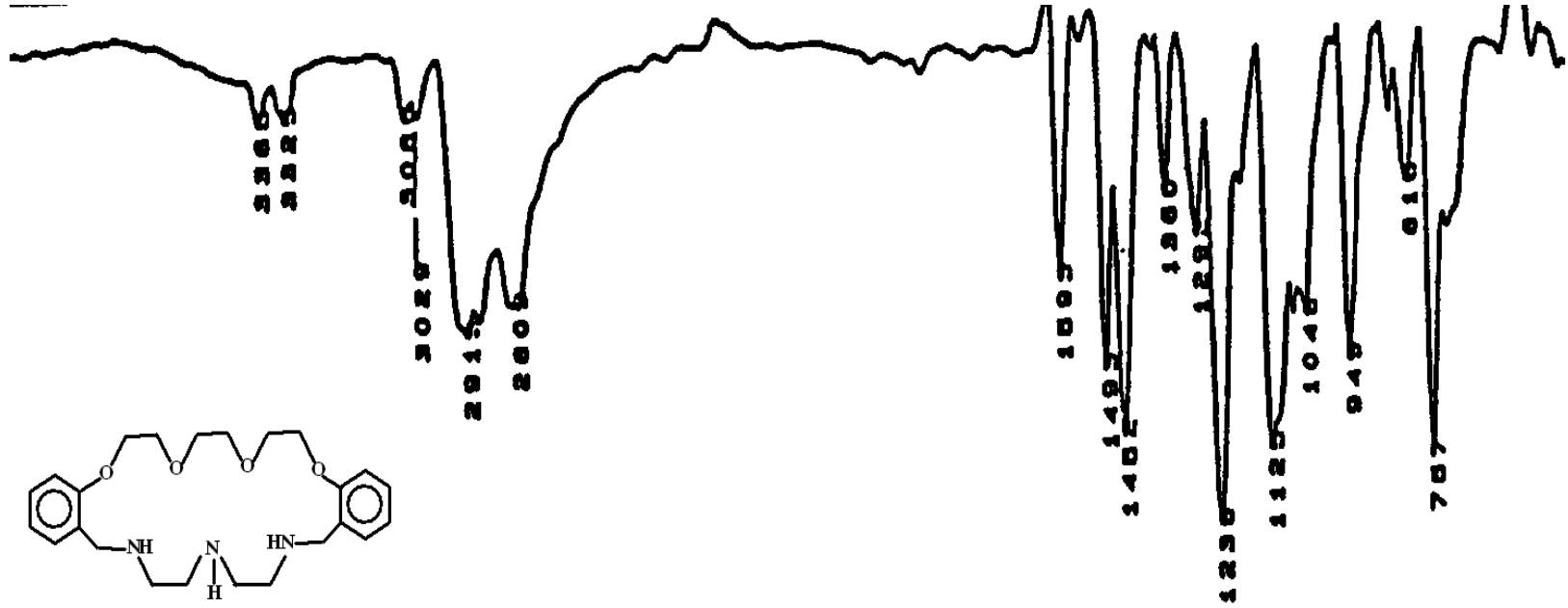
Şekil 5.13 Bileşik (13)' ün FTIR spektrumu



Şekil 5.14 Bileşik (14)' ün FTIR spektrumu



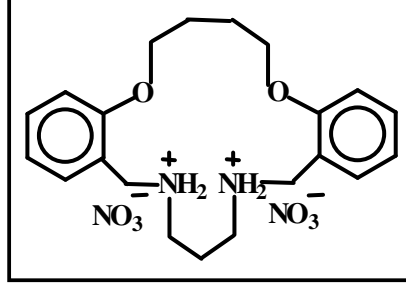
Şekil 5.15 Bileşik (15)' in FTIR spektrumu



Şekil 5.16 Bileşik (16)' nın FTIR spektrumu

5.3.1.3. Dibenzo-diaza diamin dinitrat tuzu

* 3, 4, 5, 6, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20-Undekahidro-2,7-dioksa-15,19-diazatrisiklo-[19.4.0.0^{8,13}]-pentakosa-8, 10, 12, 21, 23, 25(1)-hekzaen-diamonyum dinitrat (17)



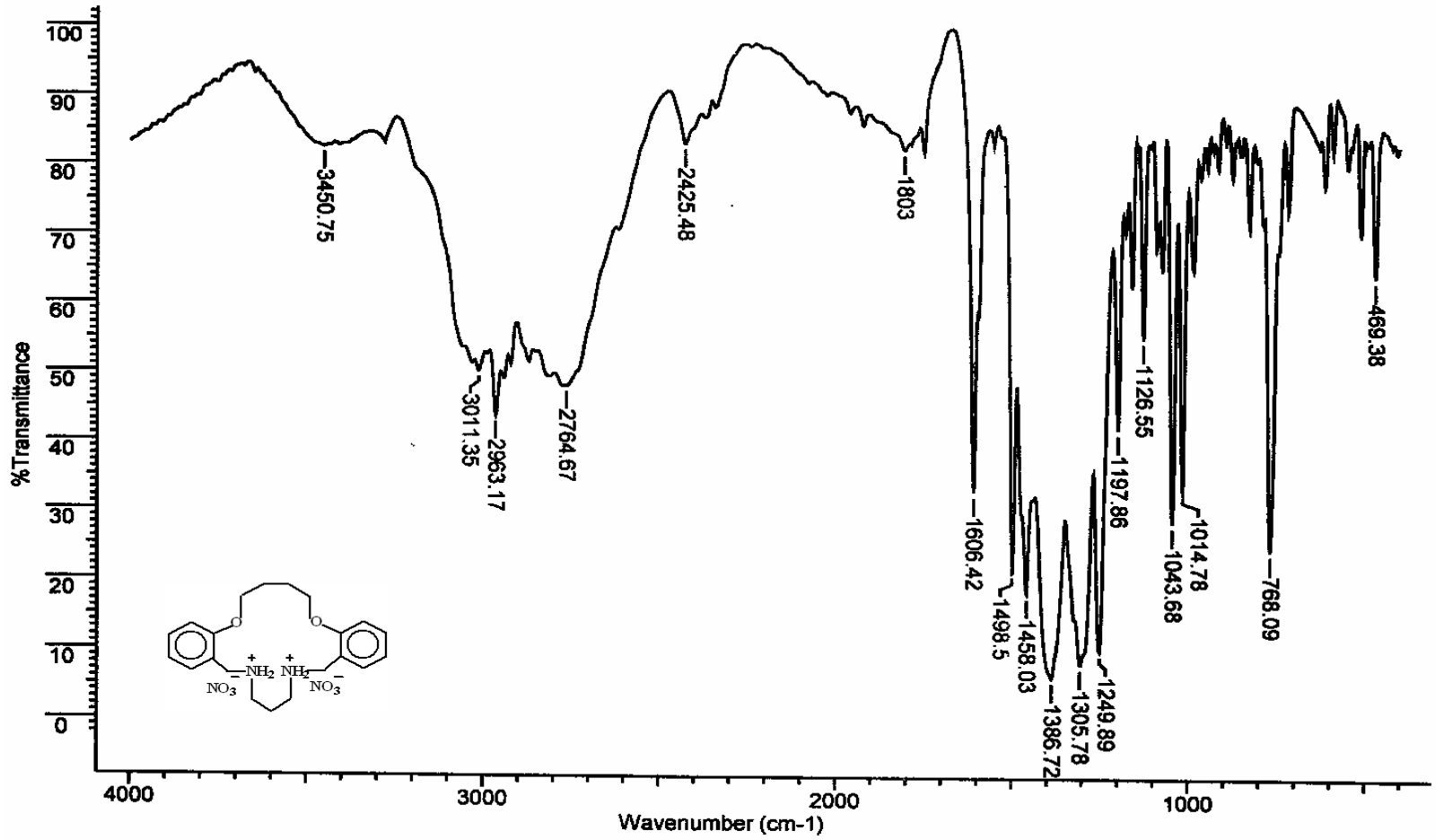
(17)

Dibenzo-diaza diamin dinitrat tuzu (17)' ye ait FTIR spektrumu Şekil 5.17' de, gözlenen karakteristik pikler ise Çizelge 5.7' de verilmiştir :

Çizelge 5.7 Bileşik (17)' nin karakteristik FTIR spektrum verileri (KBr disk, ν cm^{-1})

$\nu_{\text{NH}_2^+}$	$\nu_{\text{NO}_2^-}$	ν_{CH}	$\nu_{\text{C-O-C}}$			
			Ar-O-R		R-O-R	
			Asimetrik	Simetrik	Asimetrik	Simetrik
2425	1386 1305	2963 ; 2764	1249	1197	1126	1043

Bileşik (17)' nin FTIR spektrumundaki en karakteristik pikler, yapıyı doğrulayacak olan nitrat grubunun ve amin grubunun gerilme titreşimlerine ait piklerdir. Bu pikler sırasıyla (1386 ve 1305) cm^{-1} karakteristik $-\text{NO}_2^-$ gerilme titreşimi ve 2425 cm^{-1} $-\text{NH}_2^+$ gerilme titreşimidir. Bunların dışında; alifatik $-\text{CH}-$ gerilmesine ait pikler (2963 ; 2764) cm^{-1} de, $-\text{C-O-C}-$ bağlarına ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri pikleri ise sırası ile alifatik eter bağları için 1105 ve 1055 cm^{-1} de, aromatik eter bağları için ise 1288 ve 1240 cm^{-1} de gözlenmektedir.



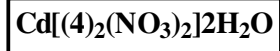
Şekil 5.17 Bileşik (17)' nin FTIR spektrumu

5.3.1.4. Koronandların metal kompleksleri

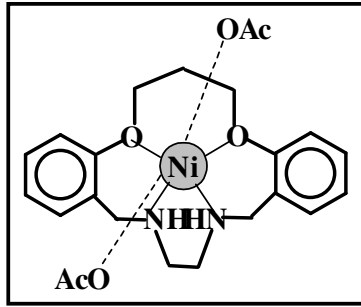
* Bis-(2,6-Dioksa-14,17-diazatrisiklo-[17.4.0.0^{7,12}]-trikosa-7, 9, 11, 13, 17, 19, 21, 23(1)-oktaen) kadmiyum (II) nitrat dihidrat (18)

* 3, 4, 5, 13, 14, 15, 16, 17, 18-Nonahidro-2,6-dioksa-14,17-diazatrisiklo-[17.4.0.0^{7,12}]-trikosa-7, 9, 11, 19, 21, 23(1)-hekzaen-nikel (II) asetat monohidrat (19)

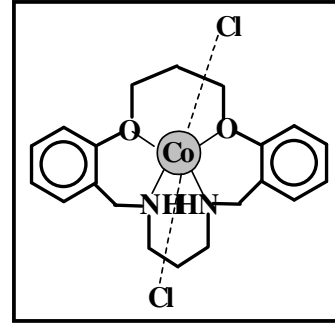
* 3, 4, 5, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19-Dekahidro-2,6-dioksa-14,18-diazatrisiklo-[18.4.0.0^{7,12}]-tetrakosa-7, 9, 11, 20, 22, 24(1)-hekzaen-kobalt (II) klorür (20)



(18)



(19)



(20)

Koronandların metal komplekslerinden (18), (19) ve (20)' ye ait FTIR spektrumları Şekil 5.18, 5.19 ve 5.20' de, gözlenen karakteristik pikler Çizelge 5.8' de verilmiştir:

Çizelge 5.8 Bileşikler (18), (19) ve (20)' nin karakteristik FTIR spektrum verileri (KBr disk, ν cm^{-1})

Bileşik	ν_{AcO^-}	$\nu_{\text{NO}_3^-}$	$\nu_{\text{C=N}}$	ν_{NH}	$\nu_{\text{C=C}}$	ν_{CH}	$\nu_{\text{C-O-C}}$	
							Ar-O-R	R-O-R
(18)	--	1384	1637	--	1598	2930 ; 2880	1298 ; 1242	1109 ; 1049
(19)	1567 1427	--	--	3439 3421	1594	2928 ; 2872	-- ; 1240	1120 ; 1061
(20)	--	--	--	3522 3458	1604	2928 ; --	1290 ; 1232	1126 ; 1068

Bu komplekslerin serbest ligandlarına ait veriler ise çizelge 5.9' da görülebilir :

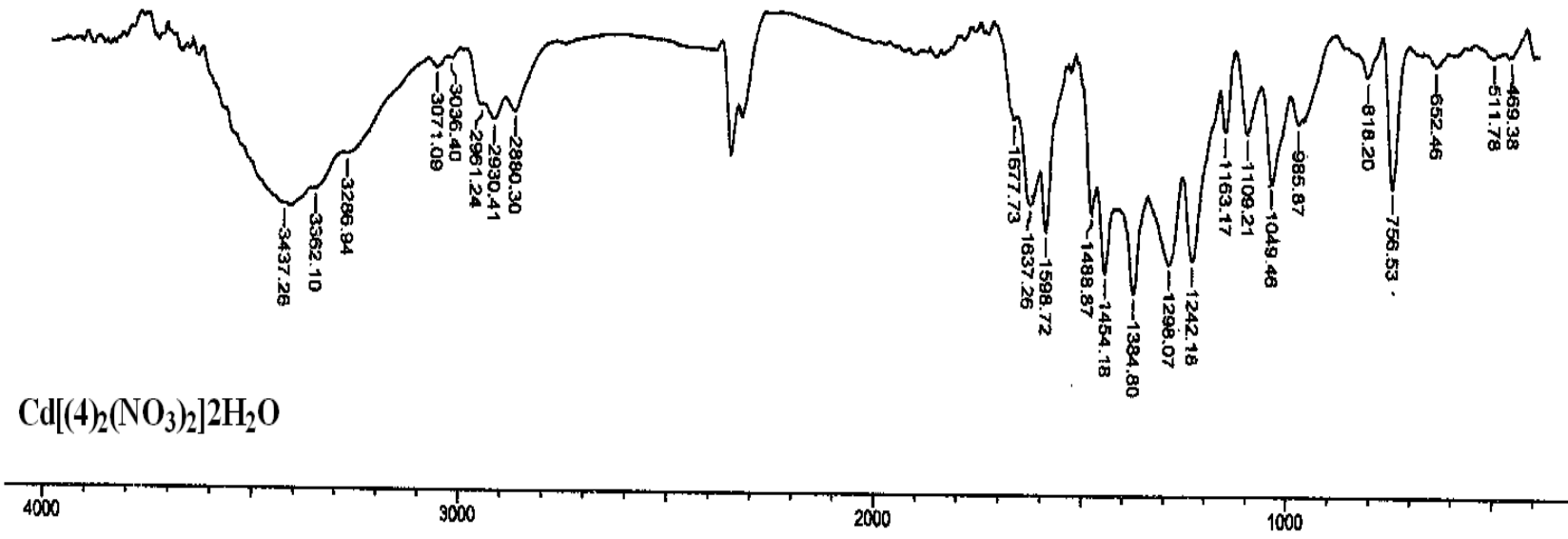
Çizelge 5.9 Bileşikler (4), (9) ve (10)' un FTIR spektrum verileri

Bileşik	$\nu_{\text{C=N}}$	ν_{NH}	$\nu_{\text{C=C}}$	ν_{CH}	$\nu_{\text{C-O-C}}$	
					Ar-O-R	R-O-R
(4)	1637	--	1598	2932 ; 2824	1294 ; 1240	1109 ; 1047
(9)	--	3340 3369	1596	2926 ; 2849	1294 ; 1240	1128 ; 1068
(10)	--	3288 3223	1596	2922 ; 2853	1284 ; 1242	1109 ; 1062

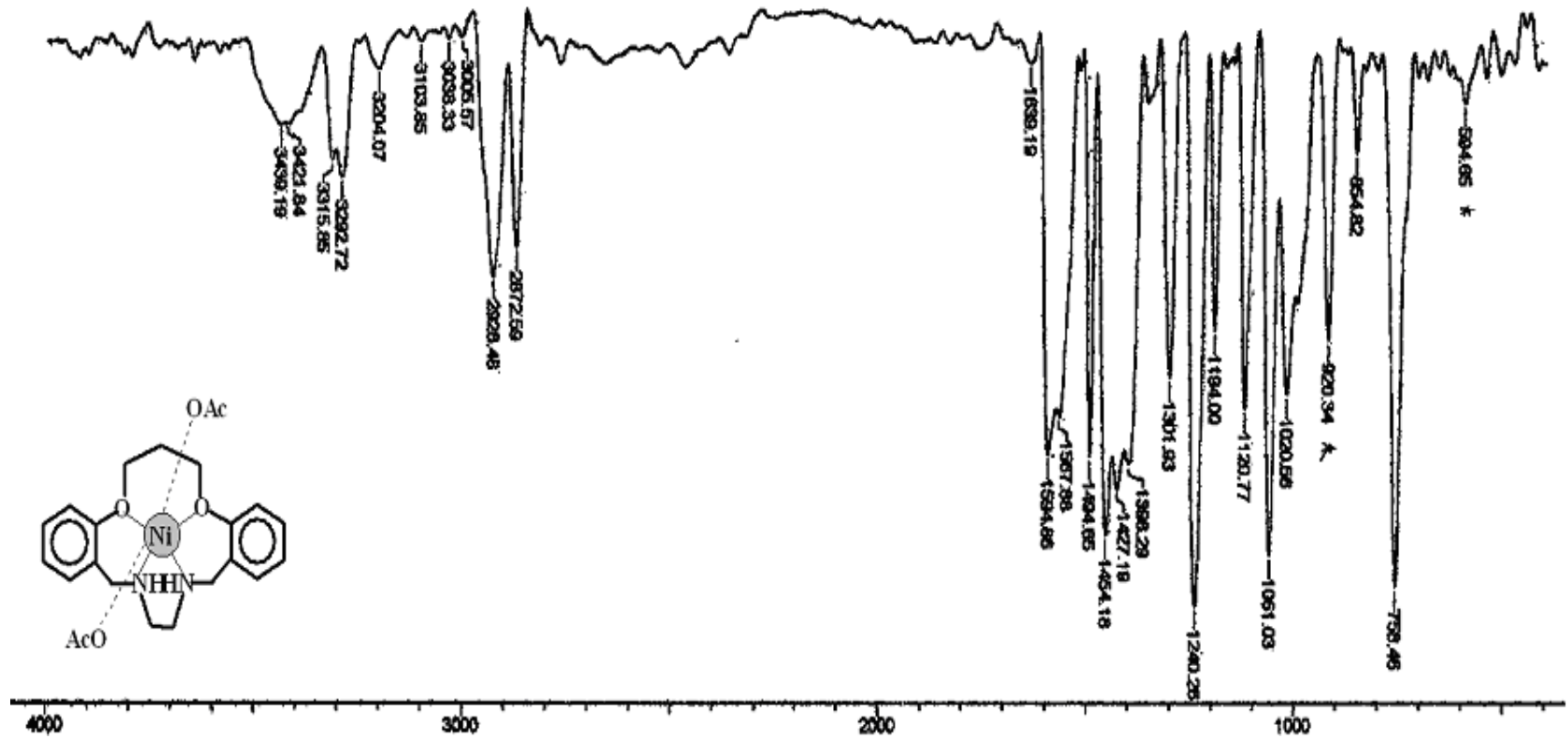
Cd(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin (18-20) FTIR spektrumlarında, ligandın varlığını kanıtlayan piklere ilave olarak kompleksin oluşup oluşmadığını anlamaya yönelik karakteristik pikler gözlenmiştir. Bu pikler Cd(II) kompleksi için $-\text{NO}_3^-$ grubunun spesifik gerilme titreşimi 1384 cm^{-1} (18) ve $-\text{CH}_3\text{COO}^-$ grubunun yine spesifik gerilme titreşimleri (1567 ve 1427) cm^{-1} (19) olarak spektrumda mevcuttur. Bunların dışında; $-\text{C=N}-$ grubu gerilme titreşimi 1637 cm^{-1} (18), $-\text{NH}-$ gerilme titreşimleri (3439 ve 3421) cm^{-1} (19), (3522 ve 3458) cm^{-1} (20), aromatik $-\text{C=C}-$ titreşimleri 1598 cm^{-1} (18), 1594 cm^{-1} (19) ve 1604 cm^{-1} (20), alifatik $-\text{CH}-$ grubu

gerilme titreşimleri (2930 ve 2880) cm^{-1} (**18**), (2928 ve 2872) cm^{-1} (**19**) ve 2928 cm^{-1} (**20**)' dir. Eter grupları için gerilme titreşimleri, simetrik ve asimetric gerilmeler için ayrı ayrı olmak üzere her üç bileşik için 1290-1049 cm^{-1} aralığında değişmektedir.

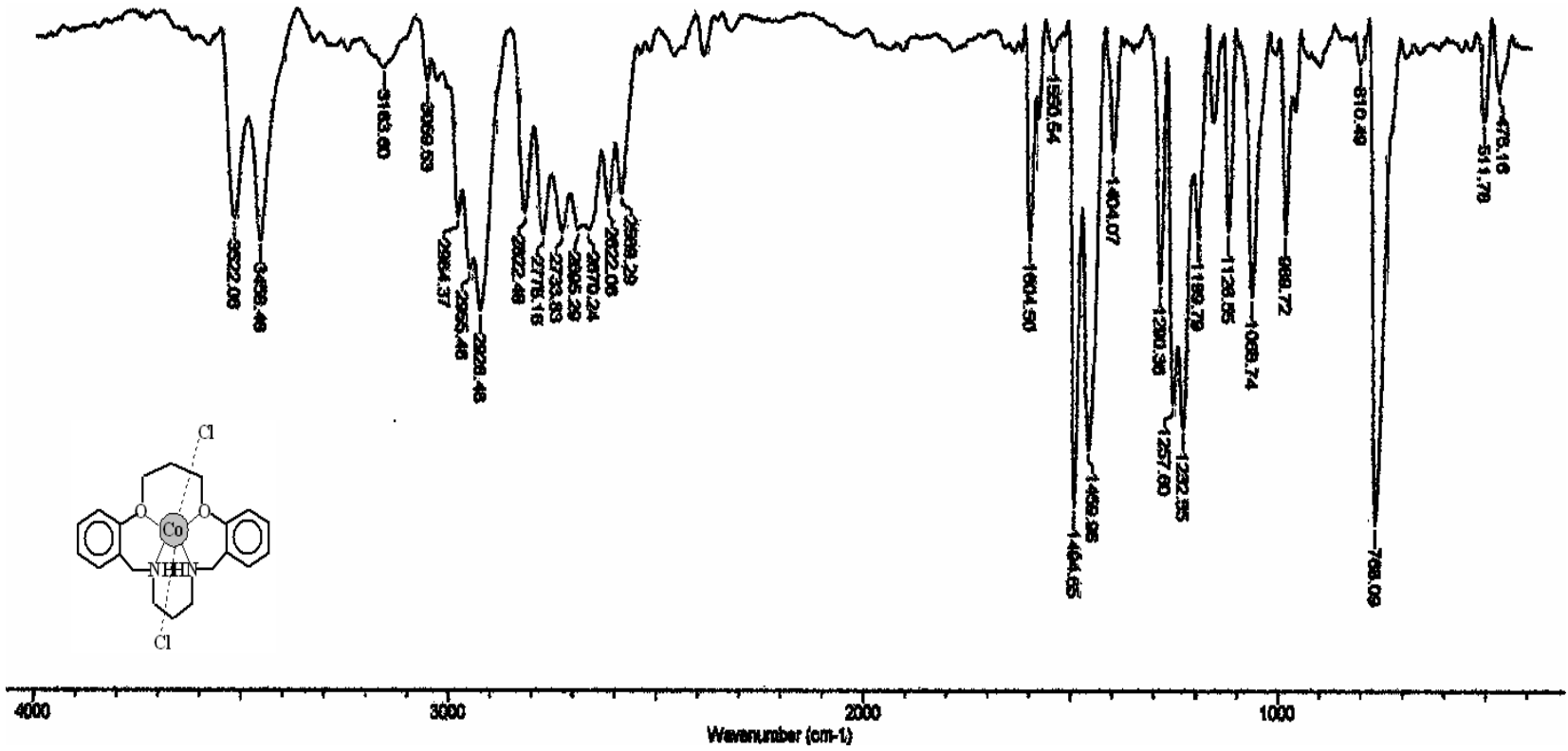
Bunların dışında çizelge 5.9' da karşılaştırma yapabilmek amacıyla verilen ve aynı komplekslerin serbest ligandlarına ait olan spektrum verilerine bakıldığında; bileşik (**18**)' in serbest ligandı olan bileşik (**4**)' ün piklerine göre frekans değerlerinde az da olsa bir artış göze çarpmaktadır. Aynı artış bileşik (**19**) ile serbest ligandı (**9**) ve bileşik (**20**) ile serbest ligandı (**10**) arasında da gözlenmiştir. Özellikle eterik oksijenler ve -NH- grupları piklerinde meydana gelen bu farklanmalar, azot ve oksijen atomlarının metal katyonlarıyla koordinasyona girdiğini ve bu nedenle de bağların kuvvet sabitlerinde değişiklikler meydana geldiğini açıkça ortaya koymaktadır.



Şekil 5.18 Bileşik (18)' in FTIR spektrumu



Şekil 5.19 Bileşik (19)' un FTIR spektrumu

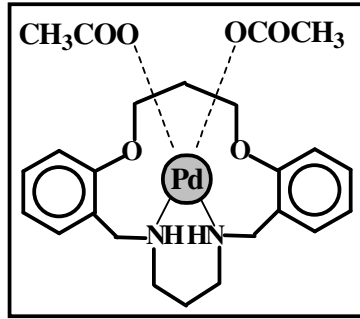


Şekil 5.20 Bileşik (20)' nin FTIR spektrumu

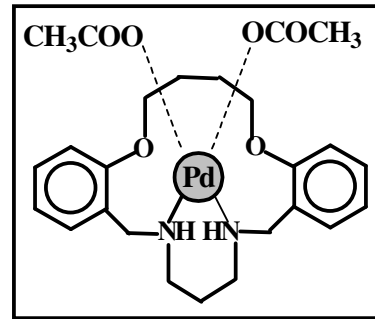
* 3, 4, 5, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19-Dekahidro-2,6-dioksa-14,18-diazatrisiklo-
[18.4.0.0^{7,12}]-tetrakosa-7, 9, 11, 20, 22, 24(1)-palladyum (II) asetat (21)

* 3, 4, 5, 6, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20-Undekahidro-2,7-dioksa-15,19-diazatrisiklo-
[19.4.0.0^{8,13}]-pentakosa-8, 10, 12, 21, 23, 25(1)-hekzaen- palladyum (II) asetat (22)

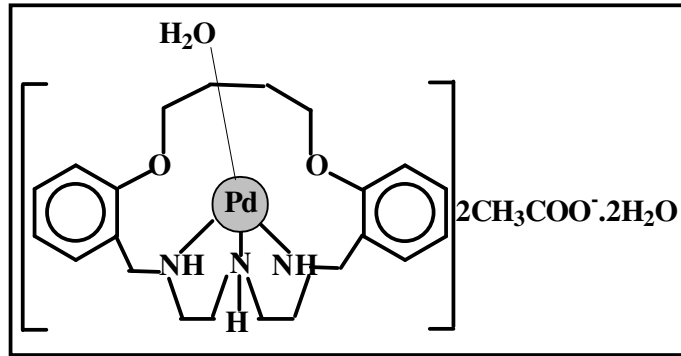
* 3, 4, 5, 6, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22-Tridekahidro-2,7-dioksa-15,18,21-
triazatrisiklo-[21.4.0.0^{8,13}]-heptakosa-8, 10, 12, 23, 25, 27(1)-hekzaen- palladyum
(II) asetat trihidrat (23)



(21)



(22)



(23)

Pd(II) komplekslerinin (21), (22) ve (23)' e ait FTIR spektrumları Şekil 5.21, 5.22 ve 5.23' de, gözlenen karakteristik pikler Çizelge 5.10' da verilmiştir :

Çizelge 5.10 Bileşikler **(21)**, **(22)** ve **(23)**' ün karakteristik FTIR spektrum verileri (KBr disk, ν cm^{-1})

Bileşik	ν_{AcO^-}	ν_{NH}	$\nu_{\text{C=C}}$	ν_{CH}	$\nu_{\text{C-O-C}}$	
					Ar-O-R	R-O-R
(21)	1569	3240	1594	2926 ; 2862	1292 ; 1240	1111 ; 1051
(22)	1577	3433	--	2930 ; 2870	-- ; 1244	1111 ; 1074
(23)	1579	3373 3169	--	2914 ; 2872	1296 ; 1249	1116 ; 1047

Bu komplekslerin serbest ligandlarına ait veriler ise Çizelge 5.11' de görülebilir :

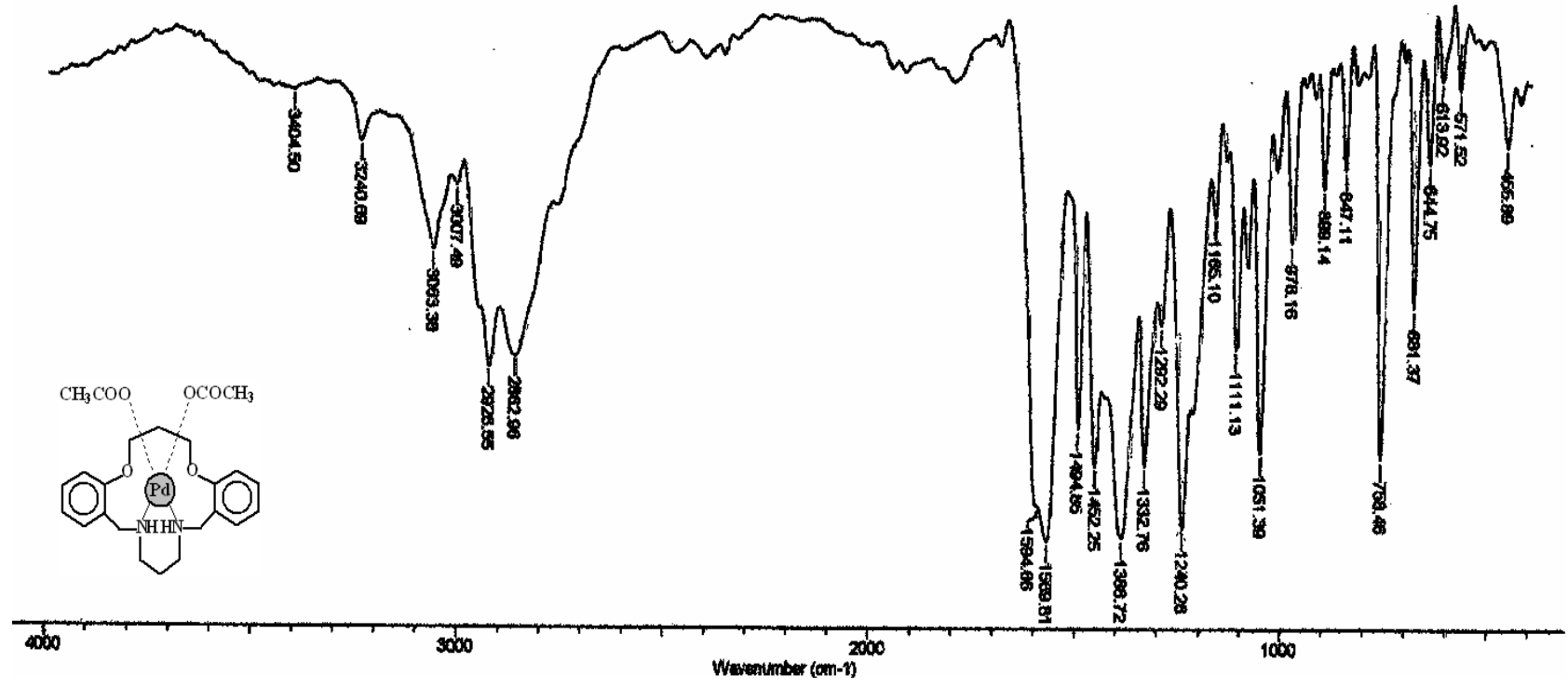
Çizelge 5.11 Bileşikler **(10)**, **(12)** ve **(14)**' ün FTIR spektrum verileri

Bileşik	ν_{NH}	$\nu_{\text{C=C}}$	ν_{CH}	$\nu_{\text{C-O-C}}$	
				Ar-O-R	R-O-R
(10)	3288 3223	1596	2922 ; 2853	1284 ; 1242	1109 ; 1062
(12)	3435 3368	1600	2918 ; 2854	1300 ; 1252	1132 ; 1098
(14)	3319	1596	2930 ; 2878	1288 ; 1247	1118 ; 1045

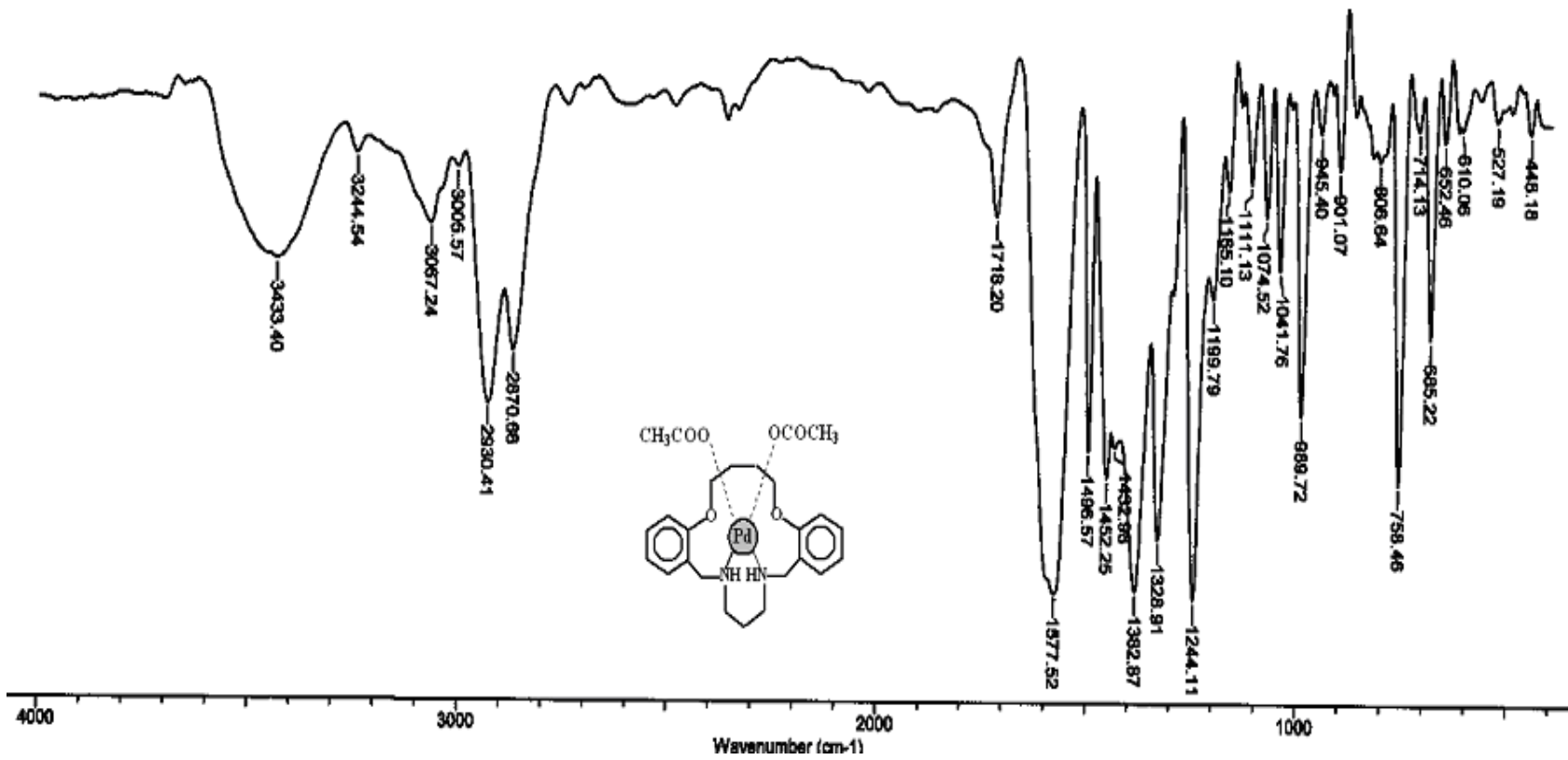
Serbest ligandları birbirinden farklı olan üç Pd(II) kompleksinin **(21-23)** FTIR spektrumlarında, ligandın varlığını kanıtlayan piklere ilave olarak kompleksin oluşup oluşmadığını anlamaya yönelik karakteristik pikler gözlenmiştir. Bu pikler, $-\text{CH}_3\text{COO}^-$ grubuna ait olan spesifik gerilme titreşimleri 1569 cm^{-1} (**21**), 1577 cm^{-1} (**22**) ve 1579 cm^{-1} (**23**) olarak spektrumda mevcuttur. Bunların dışında; $-\text{NH}-$ gerilme titreşimleri 3240 cm^{-1} (**21**), 3433 cm^{-1} (**22**) ve (3373 ve 3169) cm^{-1} (**23**), aromatik $-\text{C}=\text{C}-$ titreşimleri sadece bileşik **(21)** için 1594 cm^{-1} olarak spektrumda gözlenmiş, diğerleri için ise gözlenememiştir. alifatik $-\text{CH}-$ grubu gerilme titreşimleri (2926 ve 2862) cm^{-1}

(21), (2918 ve 2853) cm^{-1} (22) ve (2914 ve 2872) cm^{-1} (23)' dir. Eter grupları için gerilme titreşimleri, simetrik ve asimetrik gerilmeler için ayrı ayrı olmak üzere her üç kompleks için 1292-1047 cm^{-1} aralığında değişmektedir.

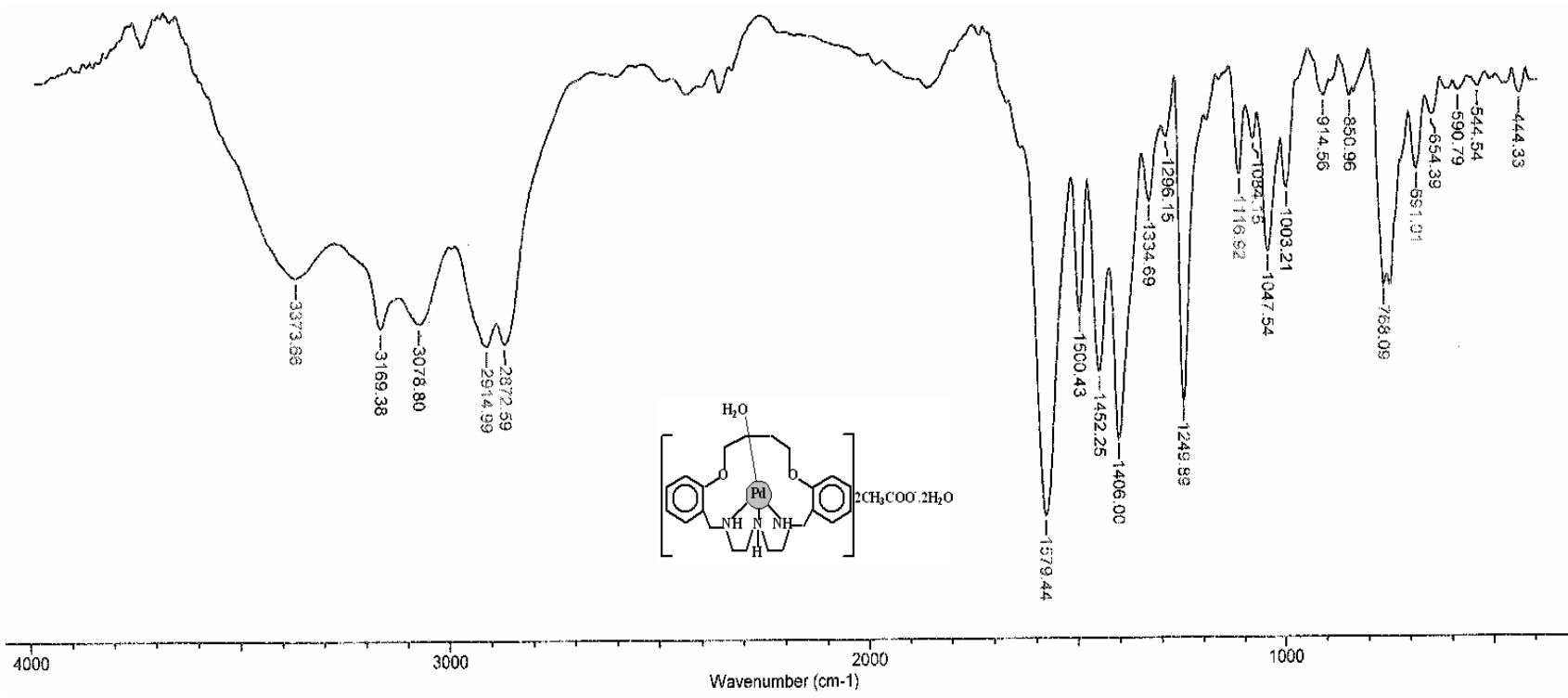
Bunların dışında Çizelge 5.11' de karşılaştırma yapabilmek amacıyla verilen ve aynı komplekslerin serbest ligandlarına ait olan spektrum verilerine bakıldığında; -NH-bağına ait gerilme titreşimleri bölgesi dışında, frekans değerlerinde ligandlar ve komplekslerde dikkate değer bir değişim gözlenmemiştir. Pd(II) katyonları ligandlarda sadece azot atomlarıyla koordinasyona girdiğinden, eterik pikler bölgesinde zaten önemli bir farklanma beklenmemektedir.



Şekil 5.21 Bileşik (21)' in FTIR spektrumu



Şekil 5.22 Bileşik (22)' nin FTIR spektrumu

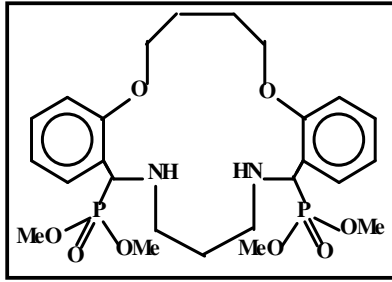


Şekil 5.23 Bileşik (23)' ün FTIR spektrumu

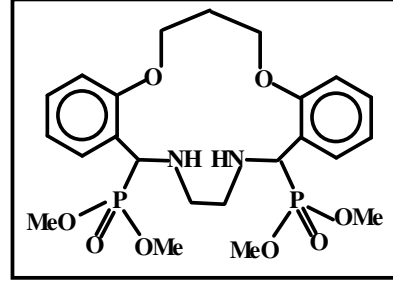
5.3.1.5. Fosfor İçeren Koronand Bileşikleri

*14,20-Bis(dimetilfosforil)-2,7-dioksa-15,19-diazatrisiklo[19.4.0.0^{8,13}]pentakosa-8,10,12,21,23,25(1)-hekzaen (24)

*13,18-Bis(dimetilfosforil)-2,6-dioksa-14,17-diazatrisiklo[17.4.0.0^{7,12}]trikosa-7,9,11,19,21,23(1)-hekzaen (25)



(24)



(25)

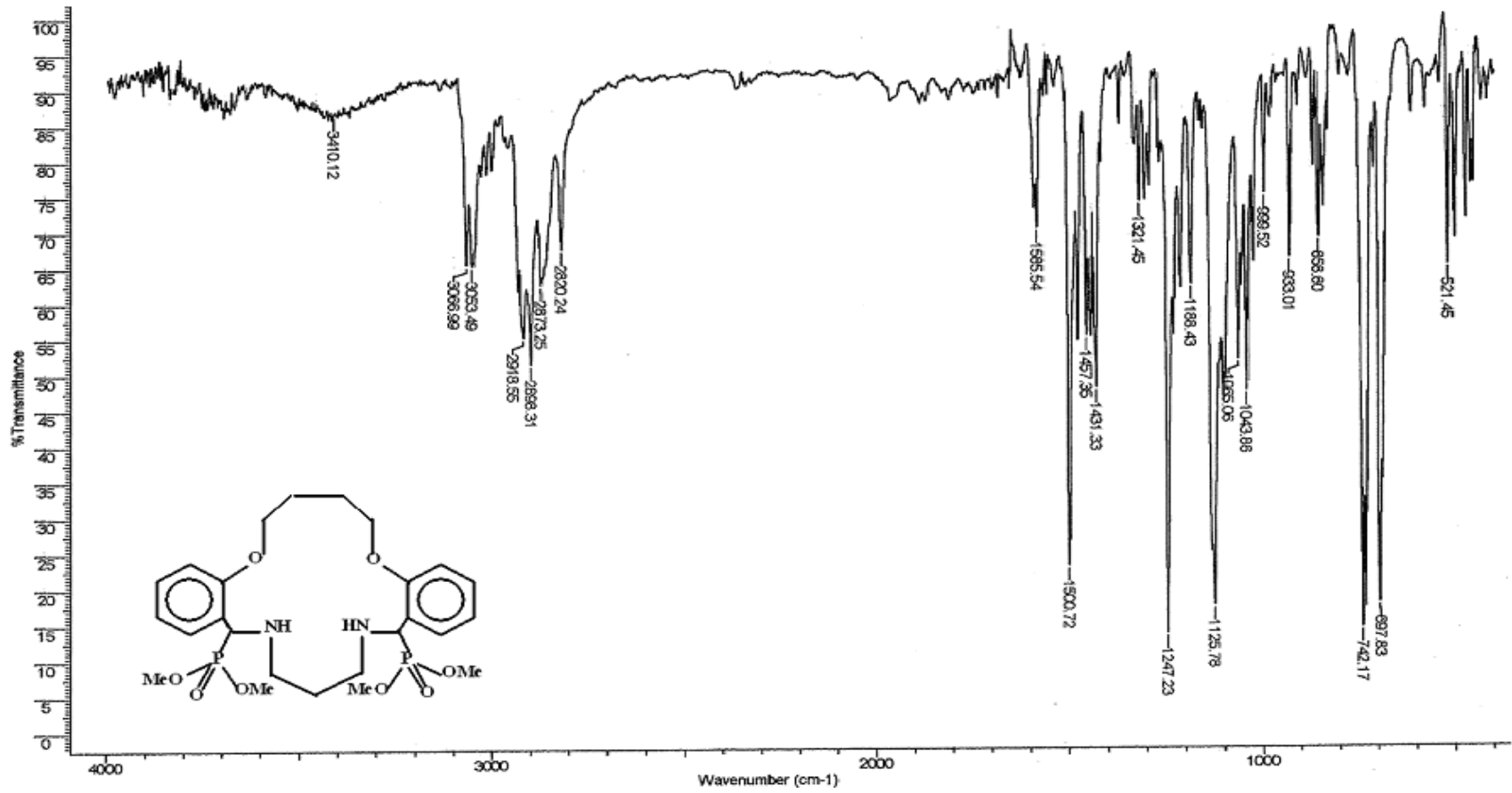
Fosfor içeren koronand bileşikleri (24) ve (25)' e ait FTIR spektrumları Şekiller 5.24 ve 5.25' de, bileşiğe ve bu bileşiklerin serbest ligandları olan (7) ve (4)' e ait gözlenen karakteristik pikler çizelge 5.12' te verilmiştir :

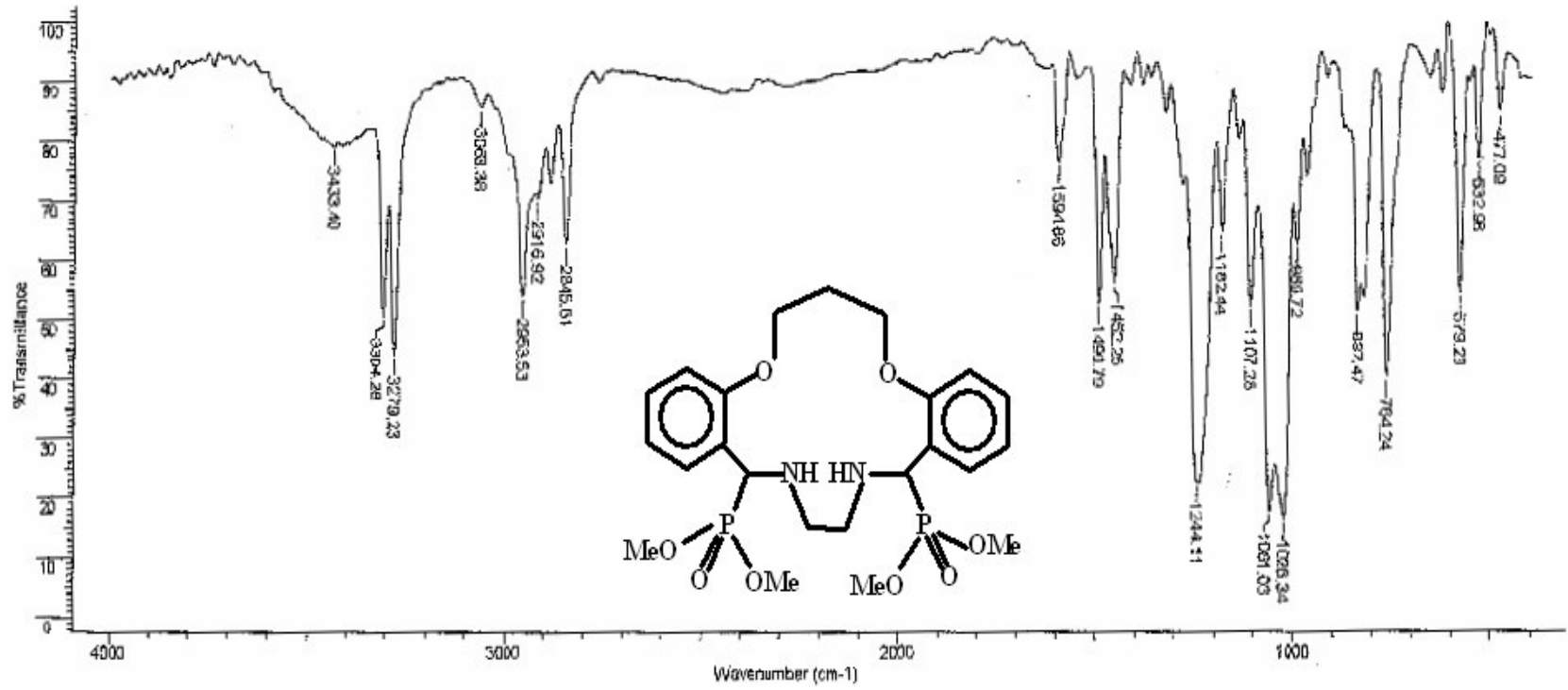
Çizelge 5.12 Bileşik (7) ve bileşik (24)' ün karakteristik FTIR spektrum verileri (KBr disk, ν cm^{-1})

Bileşik	$\nu_{\text{C=N}}$	ν_{NH}	$\nu_{\text{C=C}}$	ν_{CH}	P=O	P-OMe
(7)	1637	--	1598	2930 ; 2830	--	--
(24)	--	3410	1585	2918 ; 2873	1247	1043
(4)	1637	--	1598	2932 ; 2824	--	--
(25)	--	3433	1594	2953 ; 2845	1244	1061

Bileşik (24) ve (25)' in FTIR spektrumlarında üzerinde durulması gereken en karakteristik pikler, -NH- ve -P=O- grupları gerilme titreşimlerine ait piklerdir. Ayrıca -P-OMe- gerilme titreşimleri de belirgin şekilde gözlenmelidir. Spektrumunda -NH- gerilme titreşimlerine ait pikler 3410 ve 3433 cm^{-1} de gözlenmiştir. -P=O- gerilmesi

için karakteristik olan 1315-1180 cm^{-1} aralığında ve -P-OMe- için karakteristik olan 1100-950 cm^{-1} aralığında birçok pik mevcuttur. Ancak bu bölge, eterler için -C-O-C- simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri arasında yer almakta ve bu piklerin yerleri tespit edilememektedir. Bileşiklere ait -CH- gerilme titreşimleri (2918 ve 2873) ve (2953 ve 2845) cm^{-1} , aromatik halkaya ait -C=C- gerilme titreşimleri 1585 ve 1594 cm^{-1} , de gözlenmektedir. Serbest ligandlarla kıyaslandığında, -C=N- gerilme titreşimlerine ait piklerin kaybolduğu ve onların yerine -NH- gerilme titreşimine ait piklerin geldiği gözlenmektedir.

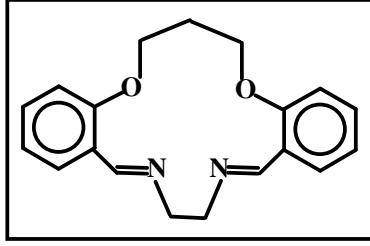
Şekil 5.24 Bileşik **(24)**' ün FTIR spektrumu



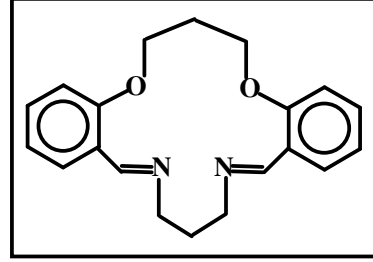
Şekil 5.25 Bileşik (25)' in FTIR spektrumu

5.3.2. $^1\text{H-NMR}$ Spektrumları ile İlgili Yorumlar

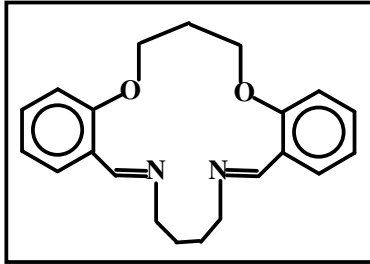
5.3.2.1. Dibenzo-diaza diimin bileşikleri



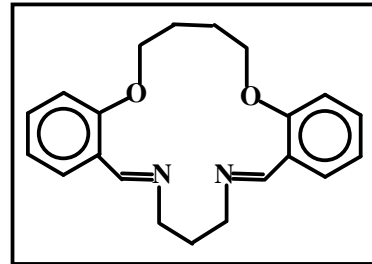
(4)



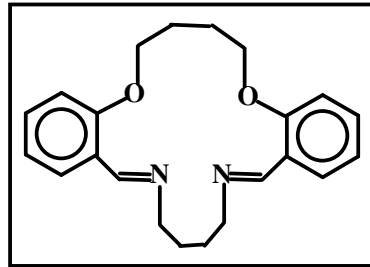
(5)



(6)

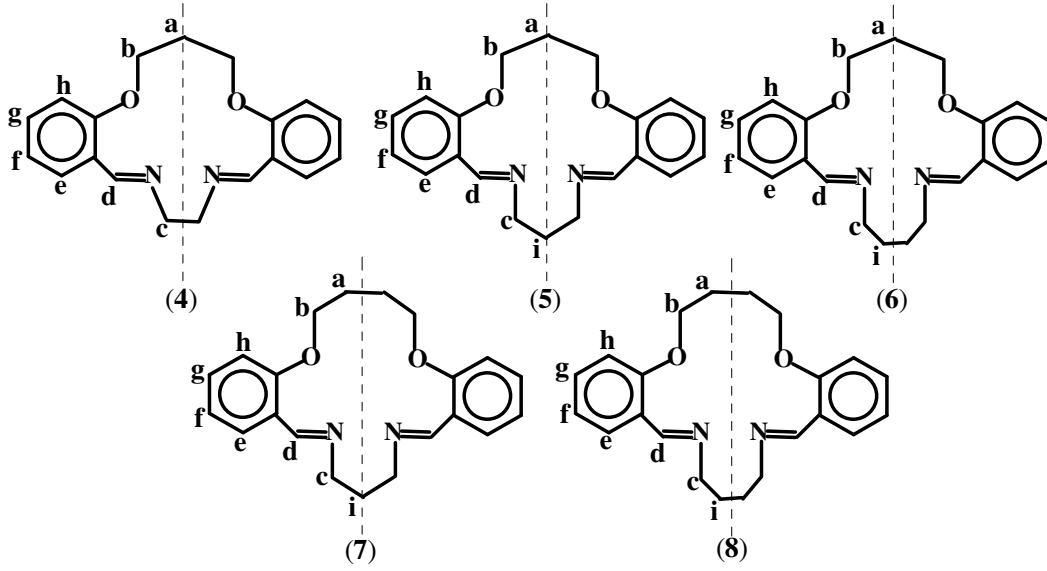


(7)



(8)

Dibenzo-diaza diimin bileşiklerinin (4-8) yapı aydınlatılmasında çok önemli verilerden olan $^1\text{H-NMR}$ spektrumları, Şekiller 5.26 (4), 5.27 (5), 5.28 (6), 5.29 (7) ve 5.30 (8)' da, yapıdaki protonlara ait kimyasal kayma değerleri ise Çizelge 5.13' te verilmiştir.

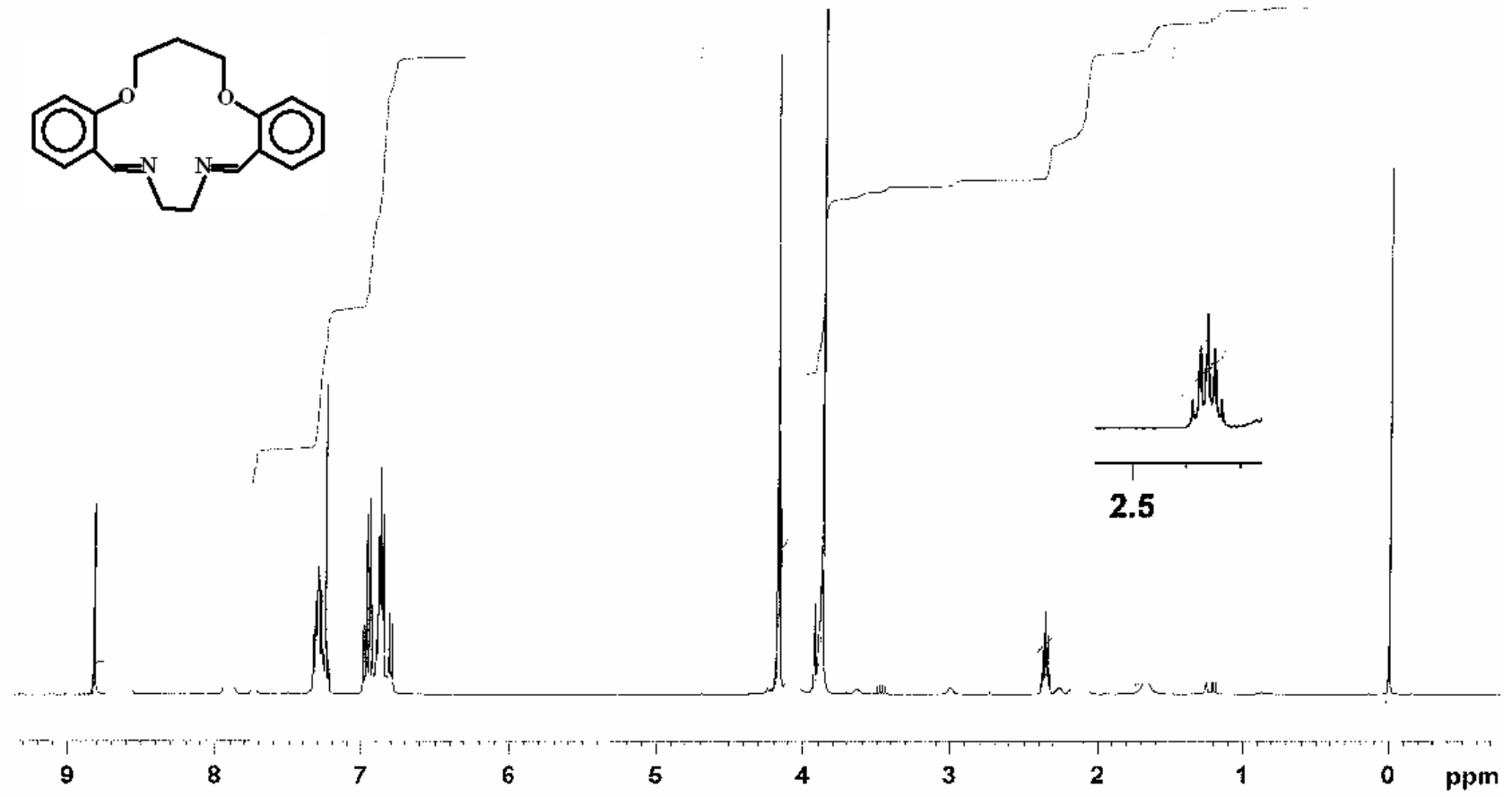


Çizelge 5.13 Bileşikler (4-8)' in $^1\text{H-NMR}$ spektrum verileri ($\delta = \text{ppm}$, $J = \text{Hz}$, CDCl_3)

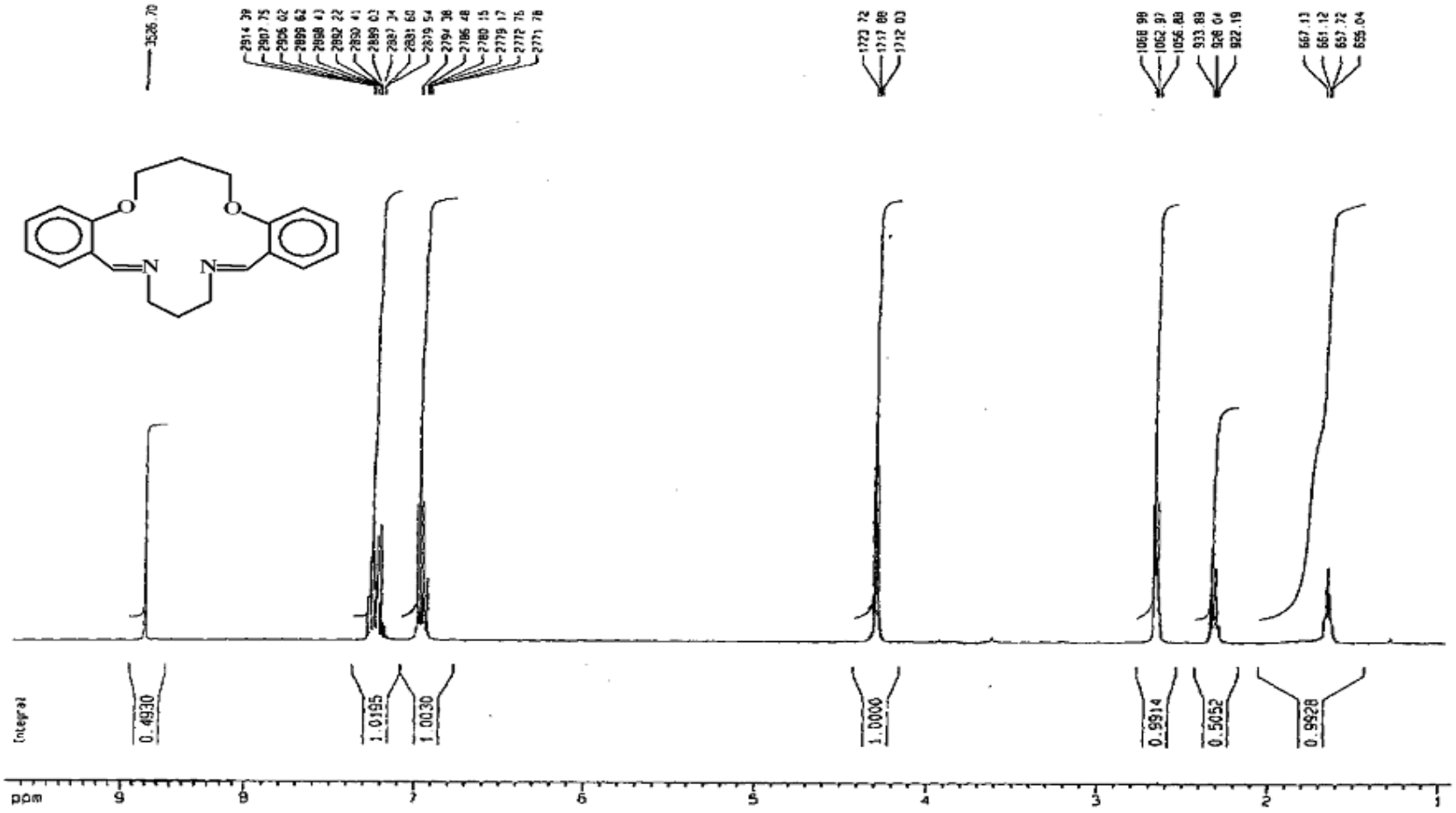
Bileşik	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ (a)	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ (b)	$-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$ (i)	$-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$ (c)	H-C=N- (d)	$-\text{Ar-H-}$ (e,f,g,h)
(4)	2,37 (b, 2H) $^3J_{\text{HH}} = 5,50$	4,20 (ü, 2H) $^3J_{\text{HH}} = 5,50$	---	3,85 (t, 2H) ---	8,82 (t, 1H) ---	6,80 – 7,92 (ç, 4H) $^3J_{\text{orto-}} = 6,00$ $^3J_{\text{meta-}} = 2,00$
(5)	2,30 (b, 2H) $^3J_{\text{HH}} = 5,85$	4,30 (ü, 2H) $^3J_{\text{HH}} = 5,84$	1,65 (b, 2H) $^3J_{\text{HH}} = 6,00$	2,65 (ü, 2H) $^3J_{\text{HH}} = 6,00$	8,50 (t, 1H) ---	6,80 – 8,00 (ç, 4H)
(6)	2,30 (b, 2H) $^3J_{\text{HH}} = 5,85$	4,30 (ü, 2H) $^3J_{\text{HH}} = 5,84$	1,65 (b, 2H) $^3J_{\text{HH}} = 4,00$	2,65 (ü, 2H) $^3J_{\text{HH}} = 6,00$	8,00 (t, 1H) ---	6,75 – 7,65 (ç, 4H)
(7)	2,28 (b, 2H) $^3J_{\text{HH}} = 5,25$	4,15 (ü, 2H) $^3J_{\text{HH}} = 2,55$	2,15 (b, 2H) $^3J_{\text{HH}} = 4,88$	3,60 (ü, 2H) $^3J_{\text{HH}} = 4,88$	8,80 (t, 1H) ---	6,80 – 7,90 (ç, 4H)
(8)	2,30 (b, 2H) $^3J_{\text{HH}} = 5,85$	4,00 (ü, 2H) $^3J_{\text{HH}} = 5,85$	1,62 (b, 2H) $^3J_{\text{HH}} = 4,03$	2,65 (ü, 2H) $^3J_{\text{HH}} = 6,05$	8,60 (t, 1H) ---	6,90 – 7,80 (ç, 4H)

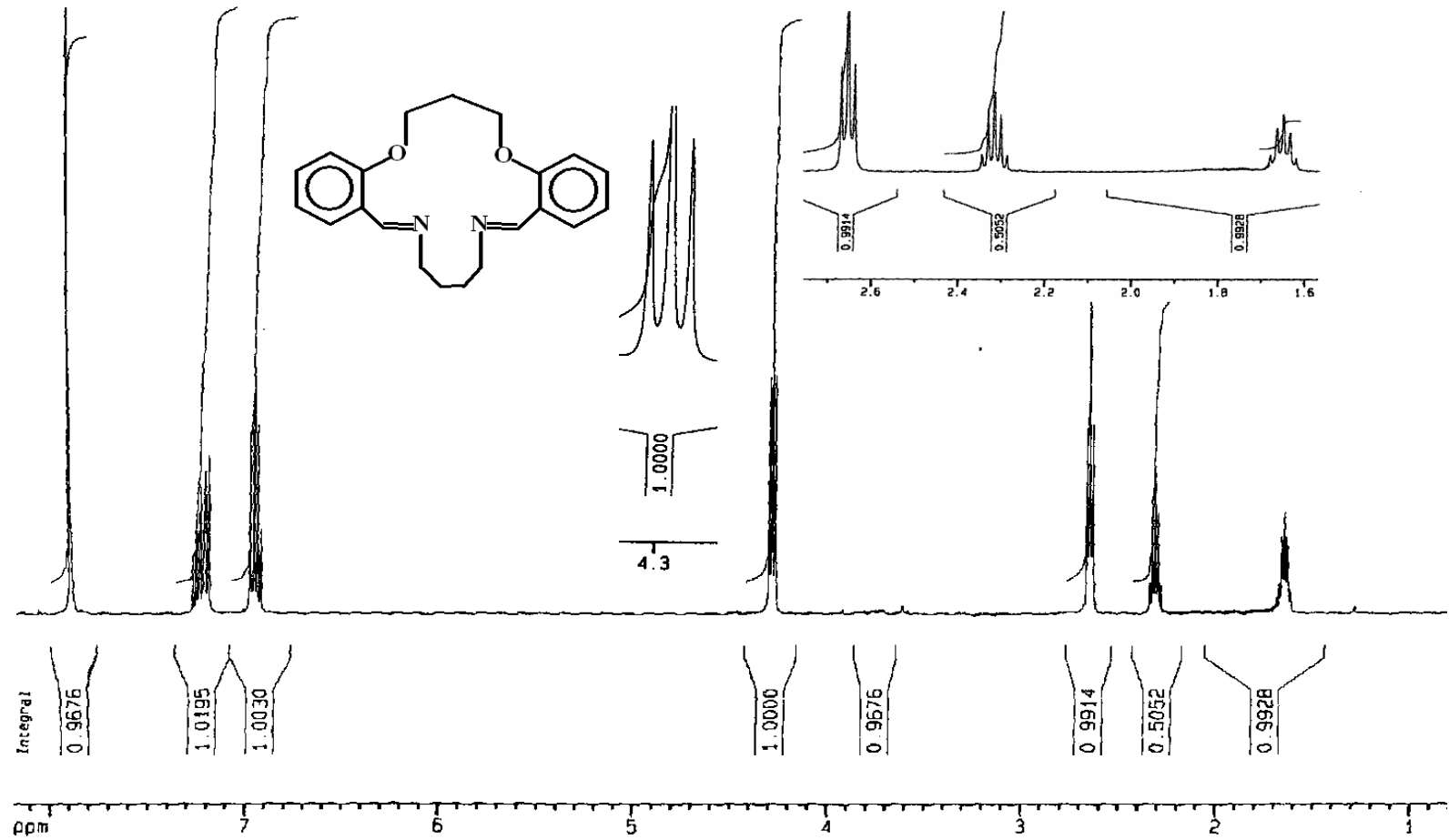
Spektrumu alınan bütün bileşikler çözelti ortamında simetrik olduklarından, spektrumların değerlendirilmesi molekülün yarısı dikkate alınarak yapılmıştır. Ayrıca molekülün yarısındaki proton sayısının spektrumdaki integrasyon toplamı ile uyum halinde olduğu görülmüştür. Bileşik (4)' te kimyasal çevresi farklı 8 proton, diğerlerinin

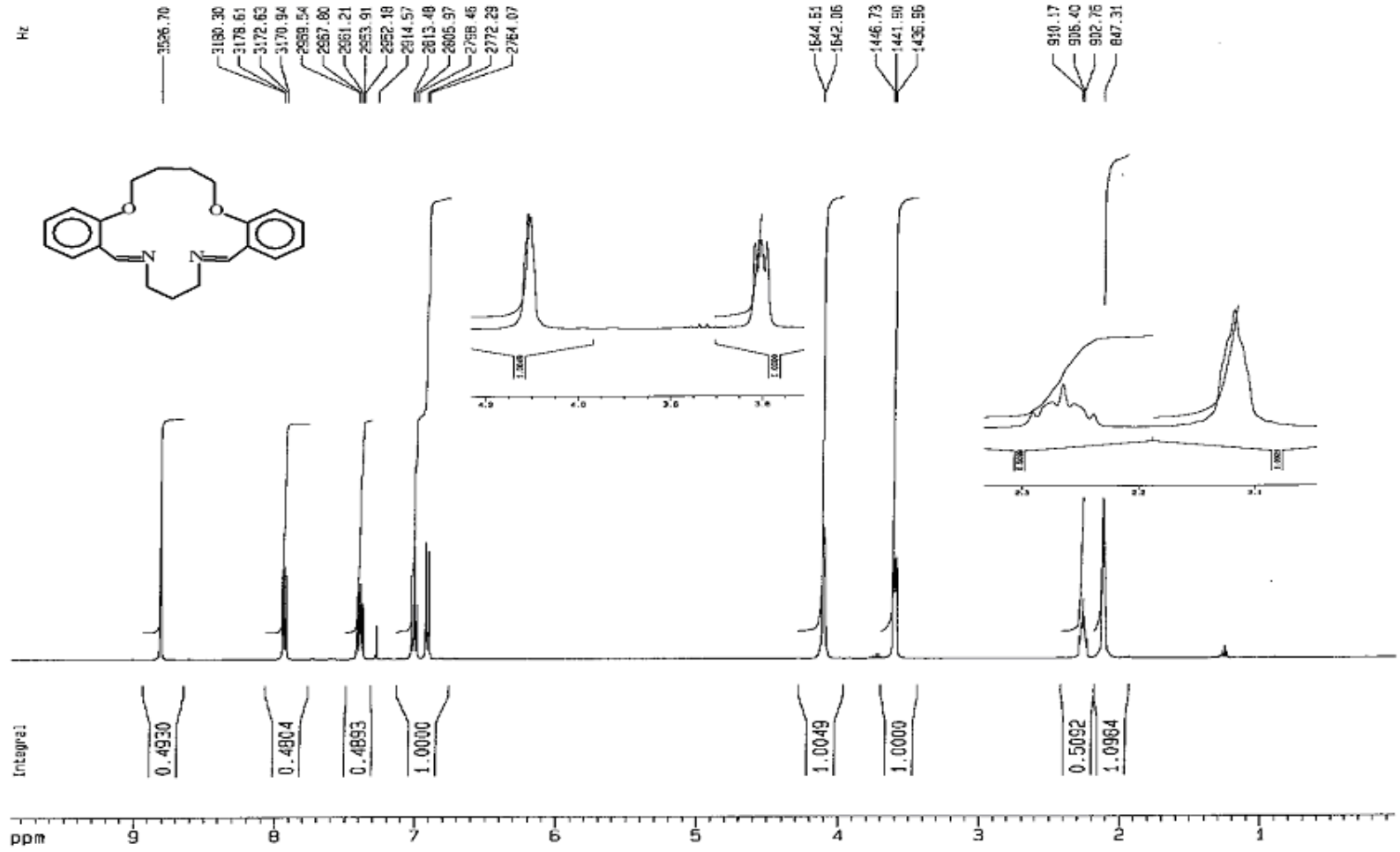
hepsinde (5-8) ise kimyasal çevreleri farklı 9 proton bulunmaktadır. (i) grubu protonları, bütün bileşiklerde kimyasal kayma değeri en küçük olan [1,65 ppm (5 ve 6), 2,15 ppm (7) ve 1,62 ppm (8)] grup olup, (c) grubu protonlar tarafından ortalama 5,00 Hz ile beşe yarılarak pik çokluğu şeklinde gözlenmektedir. Daha sonra gelen grup yine bütün bileşiklerde yakın kimyasal kayma değerlerinde gözlenen (a) grubu protonlarıdır [2,37 ppm (4), 2,30 ppm (5,6 ve 8) ve 2,28 ppm (7)]. Bu grup protonlar da (b) grubundaki protonlar tarafından ortalama 5,50 Hz ile beşe ayrılmıştır. Benzer şekilde yine (b) grubu protonlar da (a) grubunda bulunan protonlar tarafından ortalama 5,0 Hz ile üçe ayrılmaktadır. Burada dikkati çeken önemli bir nokta, bileşik (7)' de eşleşme sabiti değerinin diğerlerine oranla çok daha düşük olduğudur, benzer bir düşüş (c) grubu protonlara ait eşleşme sabitinde de görülmektedir. İmin grubundaki tek proton yarılmaya uğramadan tek pik verir ve 8,82 ppm (4), 8,50 ppm (5), 8,00 ppm (6), 8,80 ppm (7) ve 8,60 ppm (8)' de gözlenmektedir. Aromatik halkadaki protonlar, bütün bileşikler için beklendiği gibi 6,75 ile 8,00 ppm arasında gözlenmiş ve orto- eşleşmeleri için eşleşme sabitleri ortalama 6,00 Hz, meta eşleşmeleri için ise 2,00 Hz civarında hesaplanmıştır.

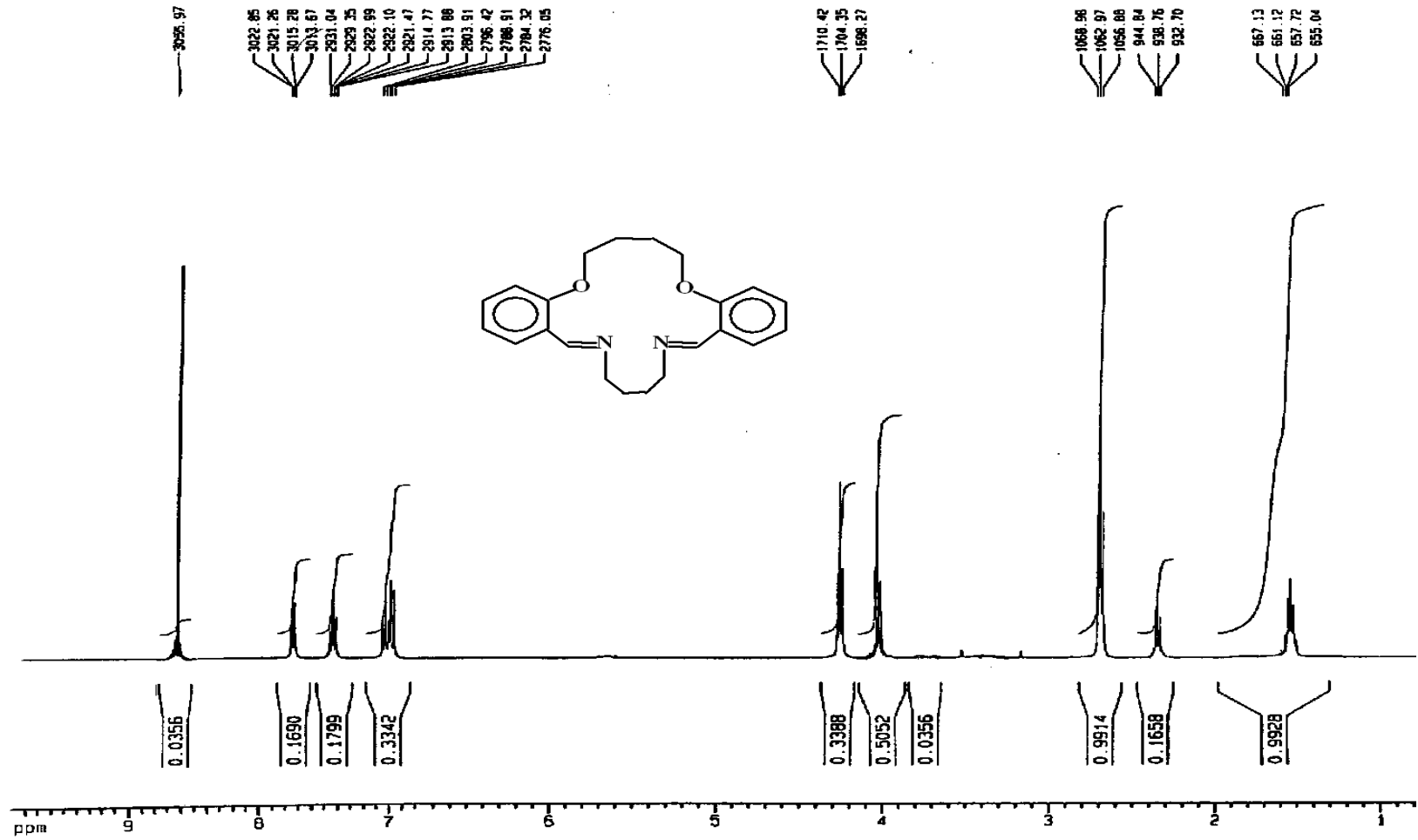


Şekil 5.26 Bileşik (4)' ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

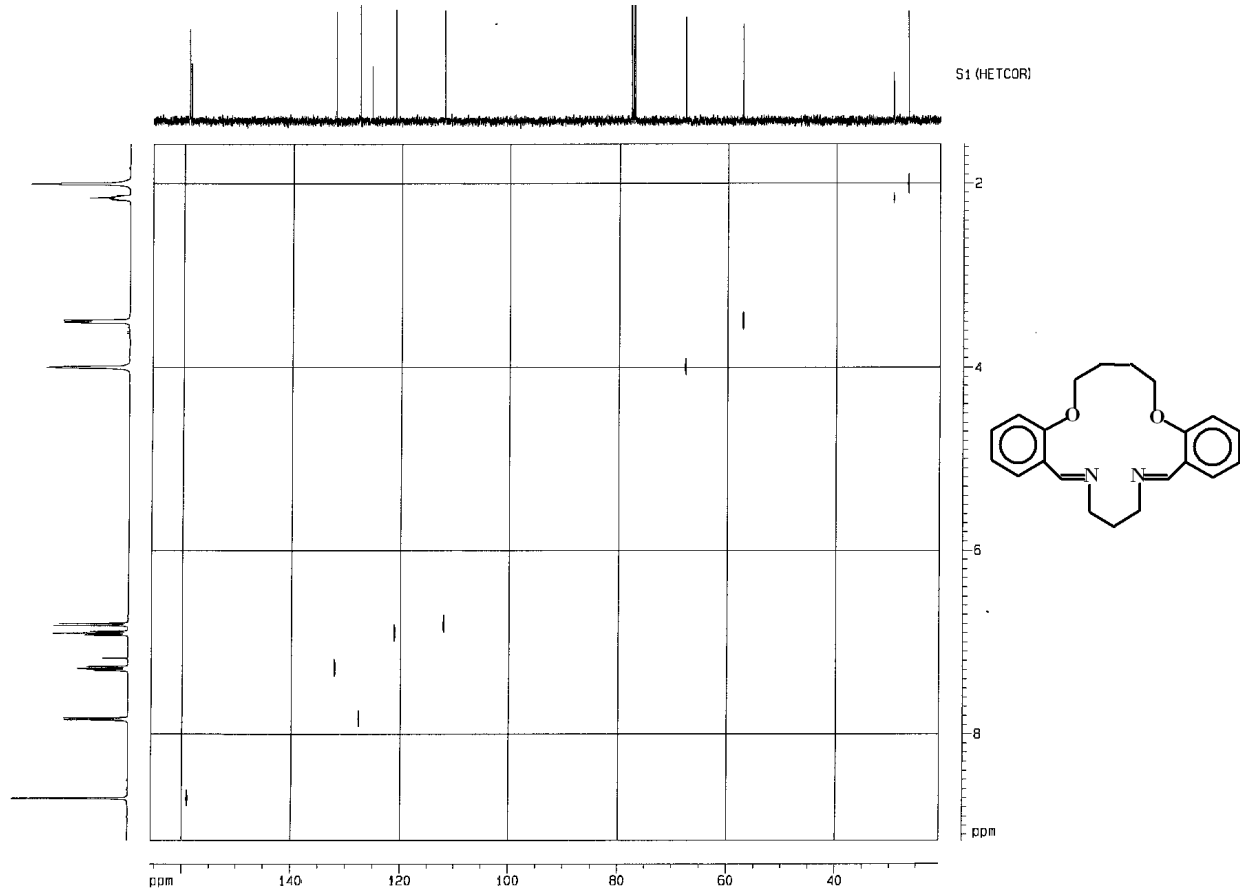
Şekil 5.27 Bileşik (5)' in ¹H-NMR spektrumu

Şekil 5.28 Bileşik (4)' ün ¹H-NMR spektrumu

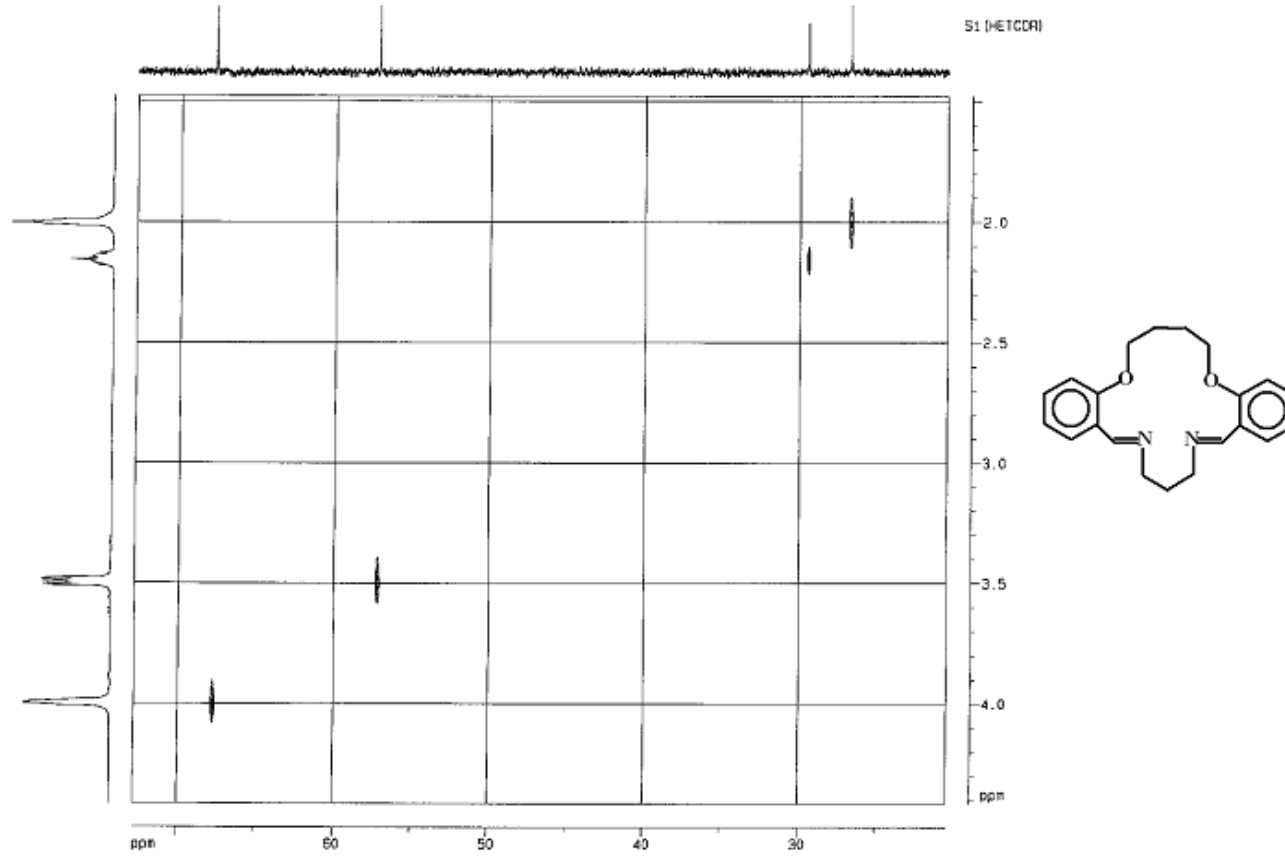
Şekil 5.29 Bileşik (7)' nin ¹H-NMR spektrumu

Şekil 5.30 Bileşik (8)' in ¹H-NMR spektrumu

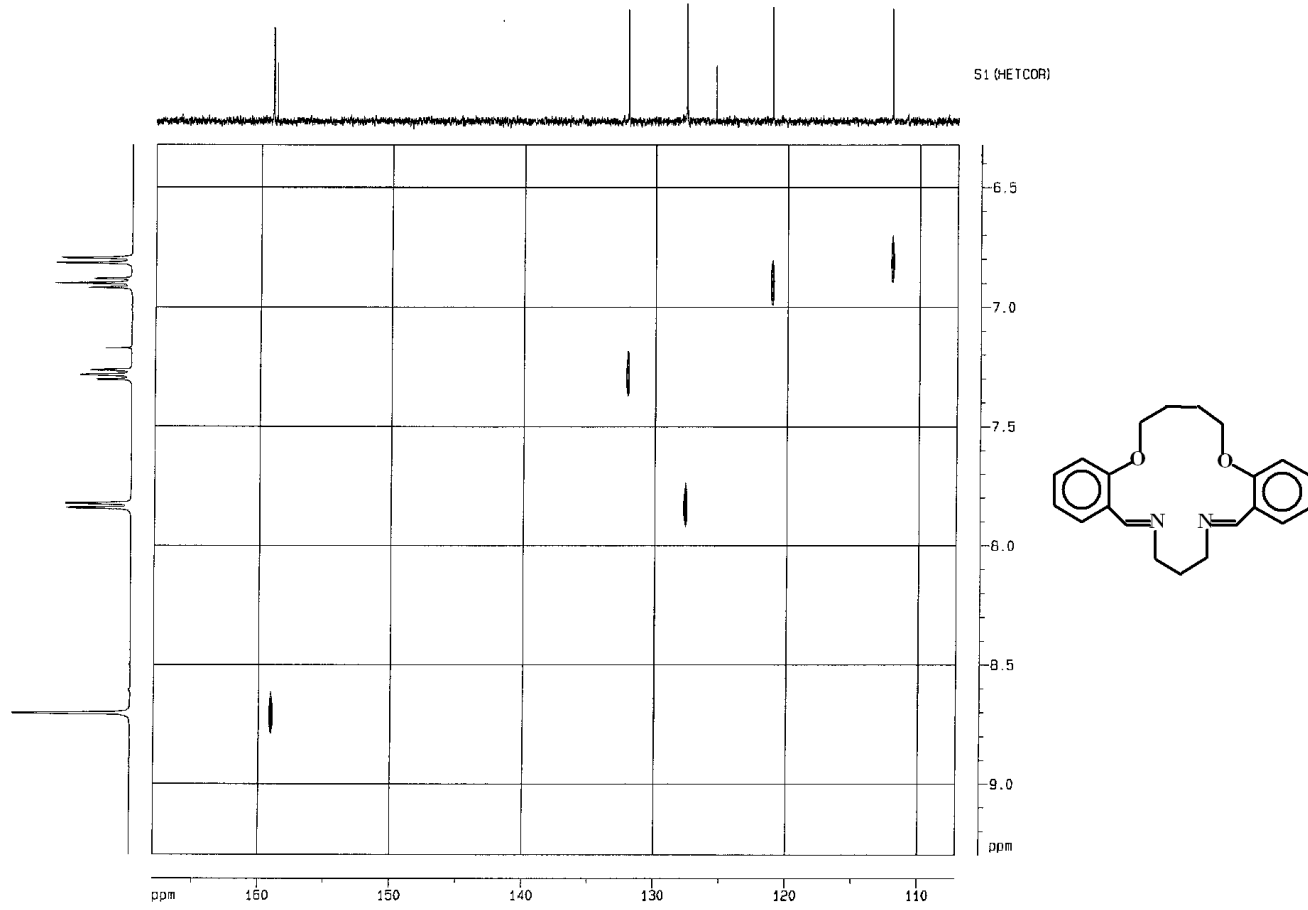
Benzer yapıdaki bu tür bileşikler için $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarının yorumlanmasına ışık tutmak ve grupların yerlerinin tam olarak tayin edilmesini sağlamak amacıyla bileşik (7) için ayrıca HETCOR ve COSY spektrumları da kaydedilmiştir. HETCOR spektrumu protonlu gruplarla karbonlu grupların eşleşmesini, COSY spektrumu da protonlu grupların birbiriyle eşleşmelerini göstermektedir. Bu sayede hangi piklerin hangi gruplara ait olduğu ve hangi grupların birbirine etki ettiği kolayca anlaşılabilir. Şekiller 5.31-5.36' te bileşik (7)' nin HETCOR ve COSY spektrumları (açılmış halleriyle birlikte) verilmiştir. HETCOR spektrumundan hangi protonun hangi karbon üzerinde olduğu ve COSY spektrumundan ise hangi protonlu grupların birbiriyle eşleştiği çıkarılmıştır.



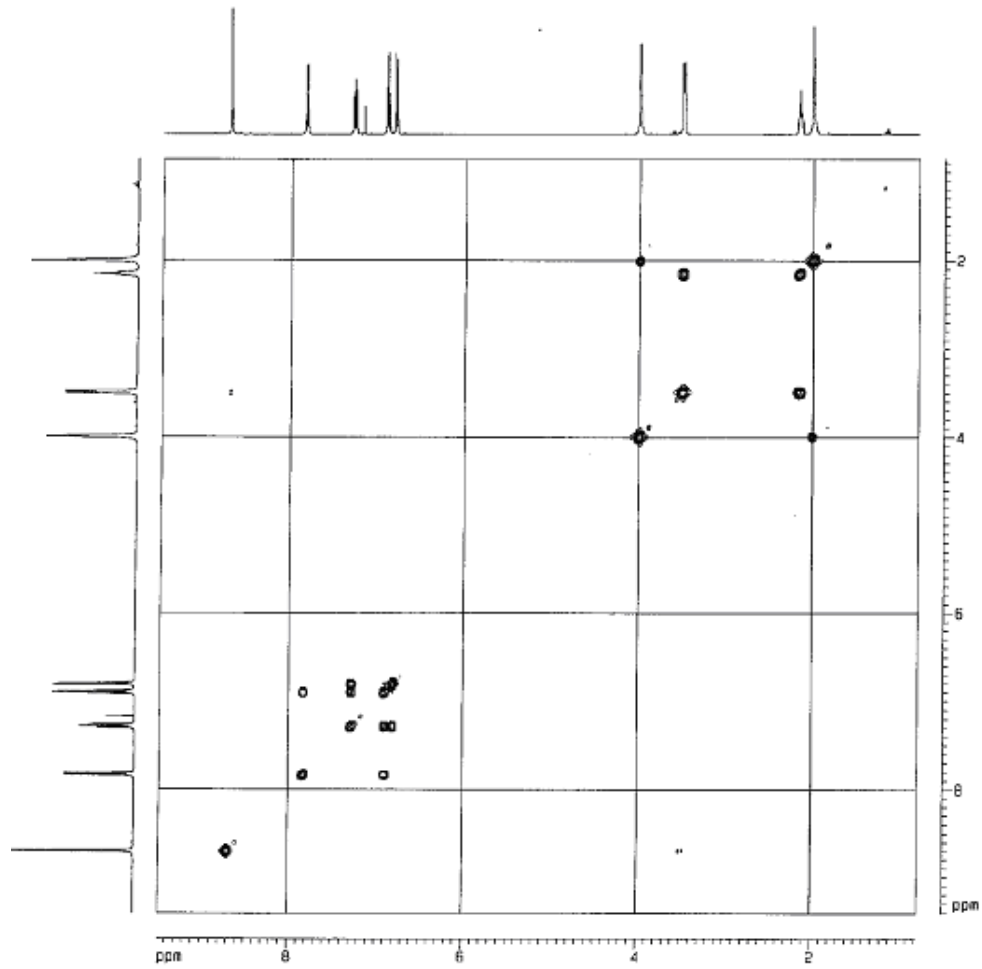
Şekil 5.31 Bileşik (7)' nin HETCOR spektrumu (ana spektrum)



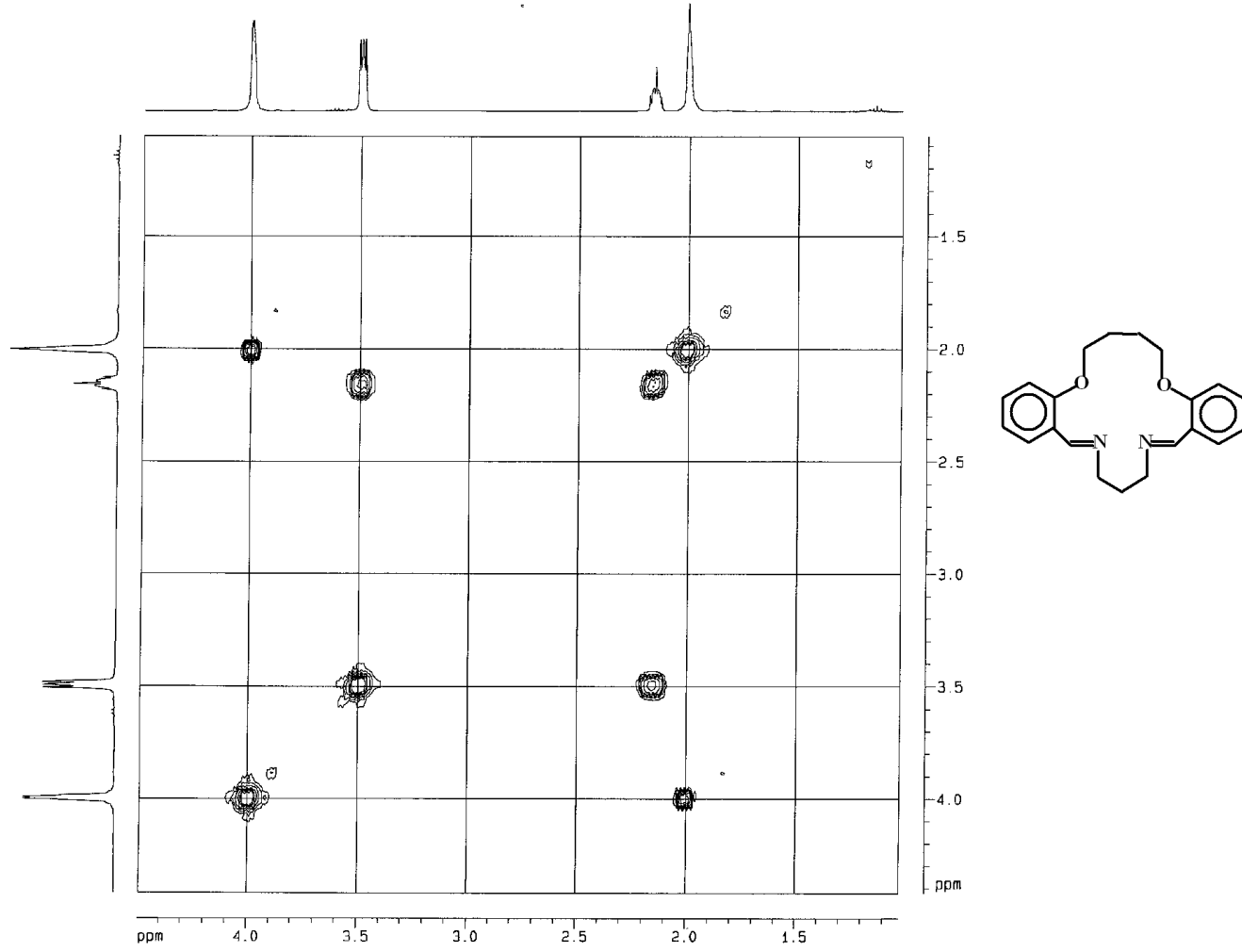
Şekil 5.32 Bileşik (7)' nin HETCOR spektrumu (alifatik bölge)



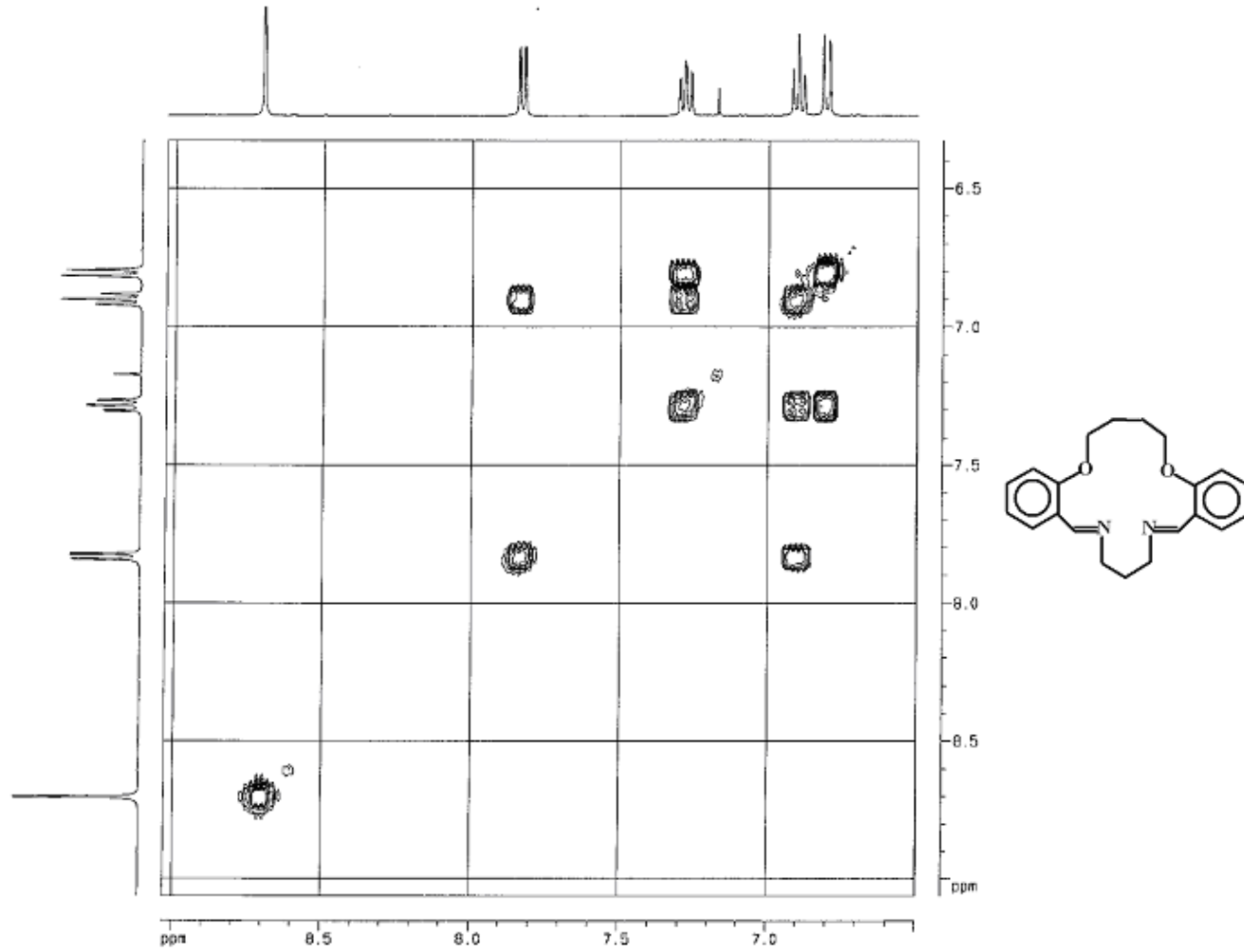
Şekil 5.33 Bileşik (7)' nin HETCOR spektrumu (aromatik bölge)



Şekil 5.34 Bileşik (7)' nin COSY spektrumu (ana spektrum)

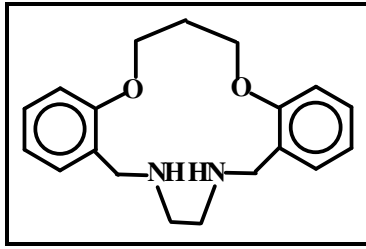


Şekil 5.35 Bileşik (7)' nin COSY spektrumu (alifatik bölge)

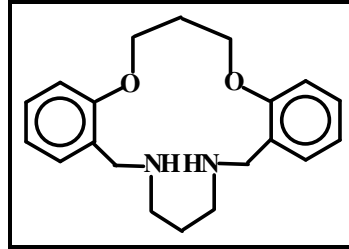


Şekil 5.36 Bileşik (7)' nin COSY spektrumu (aromatik bölge)

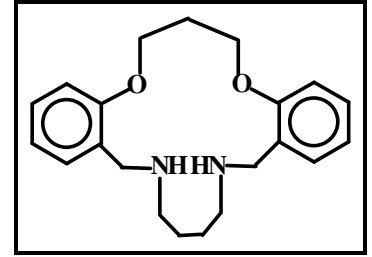
5.3.2.2. Dibenzo-diaza diamin (koronand) bileşikleri



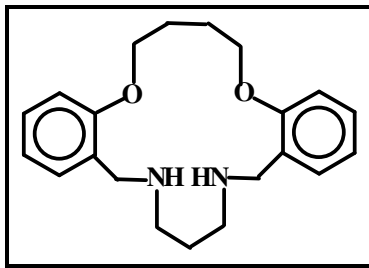
(9)



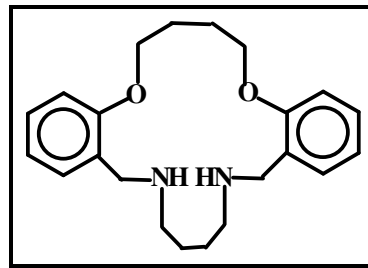
(10)



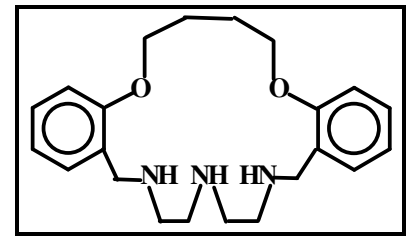
(11)



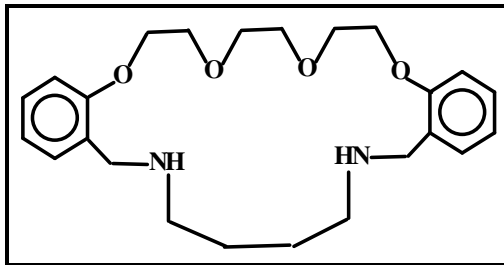
(12)



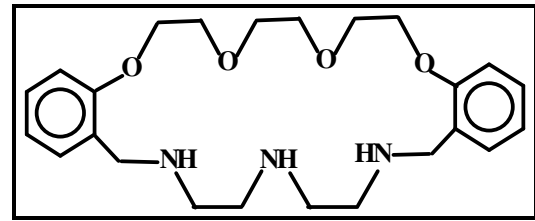
(13)



(14)

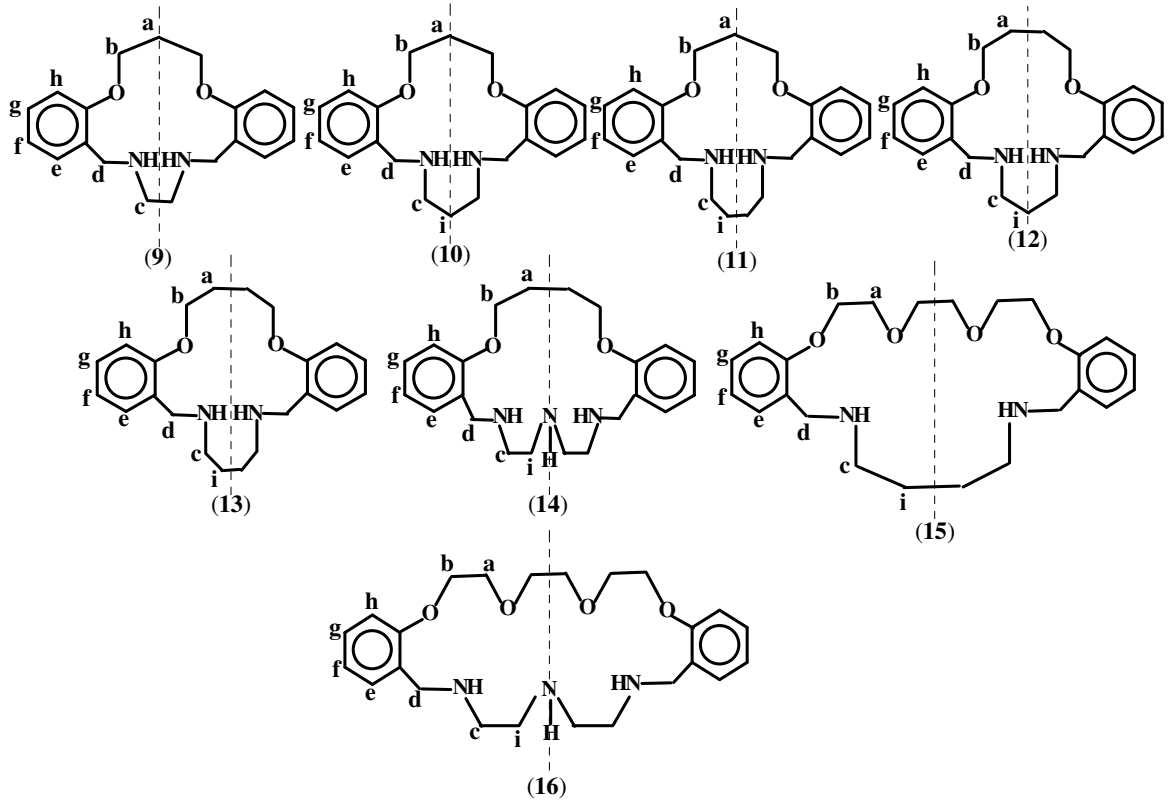


(15)



(16)

Koronand bileşiklerinin (9-16) $^1\text{H-NMR}$ spektrumları, Şekiller 5.37 (9), 5.38 (10), 5.39 (11), 5.40 (12), 5.41 (13), 5.42 (14), 5.43 (15) ve 5.44 (16)' de, yapıdaki protonlara ait kimyasal kayma değerleri ise Çizelge 5.14' te verilmiştir.



Çizelge 5.14 Bileşikler (9-16)'nın ¹H-NMR spektrum verileri ($\delta = \text{ppm}$, $J = \text{Hz}$, CDCl_3)

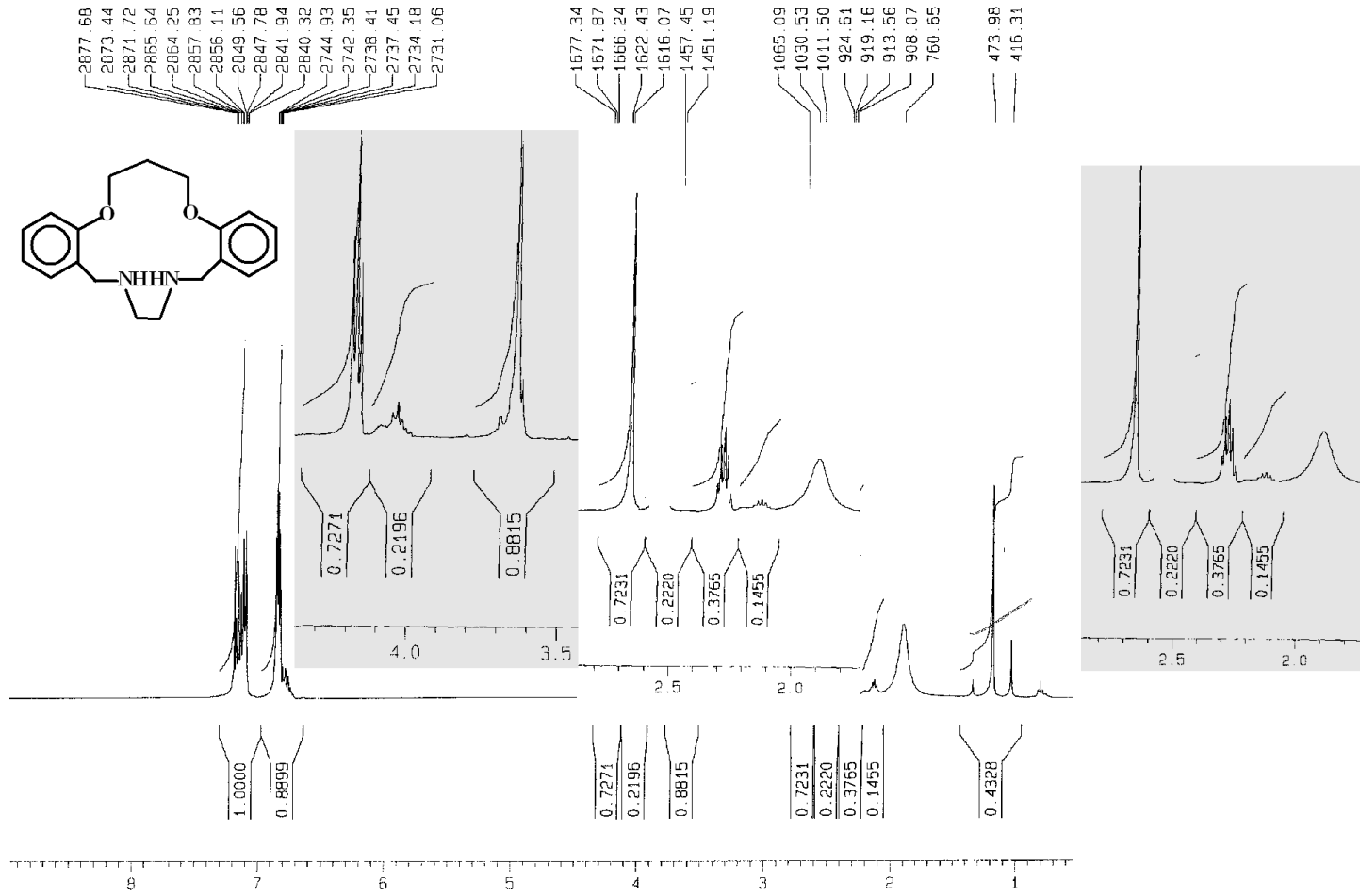
	-NH-	-OCH ₂ CH ₂ - (a)	-OCH ₂ CH ₂ - (b)	NCH ₂ CH ₂ - (i)	-NCH ₂ CH ₂ - (c)	Ar-CH ₂ - (d)	-Ar-H- (e,f,g,h)
(9)	1,90 (t, 1H)	2,30 (b, 2H) ³ J _{HH} = 5,50	4,25 (ü, 2H) ³ J _{HH} = 5,50	---	2,70 (t, 2H)	3,65 (t, 2H)	6,80 – 7,20 (ç, 4H) ³ J _{orto-} = 6,00 ³ J _{meta-} = 2,00
(10)	1,75 (t, 1H)	2,30 (b, 2H) ³ J _{HH} = 4,31	4,30 (ü, 2H) ³ J _{HH} = 4,31	1,63 (b, 2H) ³ J _{HH} = 6,24	2,65 (ü, 2H) ³ J _{HH} = 6,24	3,76 (t, 2H)	6,95 – 7,22 (ç, 4H)
(11)	---	2,30 (b, 2H) ³ J _{HH} = 5,85	4,30 (ü, 2H) ³ J _{HH} = 5,84	1,62 (b, 2H) ³ J _{HH} = 4,03	2,62 (ü, 2H) ³ J _{HH} = 6,05	3,78 (t, 2H)	6,90 – 7,30 (ç, 4H)
(12)	2,40 (t, 1H)	2,15 (b, 2H) ³ J _{HH} = ---	4,10 (ü, 2H) ³ J _{HH} = 5,40	1,85 (b, 2H) ³ J _{HH} = 6,43	2,85 (ü, 2H) ³ J _{HH} = 6,43	3,80 (t, 2H)	6,80 – 7,30 (ç, 4H)
(13)	2,45 (t, 1H)	2,05 (b, 2H) ³ J _{HH} = 2,70	4,15 (ü, 2H) ³ J _{HH} = 5,50	1,75 (b, 2H) ³ J _{HH} = ---	2,70 (ü, 2H) ³ J _{HH} = ---	4,60 (t, 2H)	6,80 – 7,50 (ç, 4H)

Çizelge 5.14 (devam)

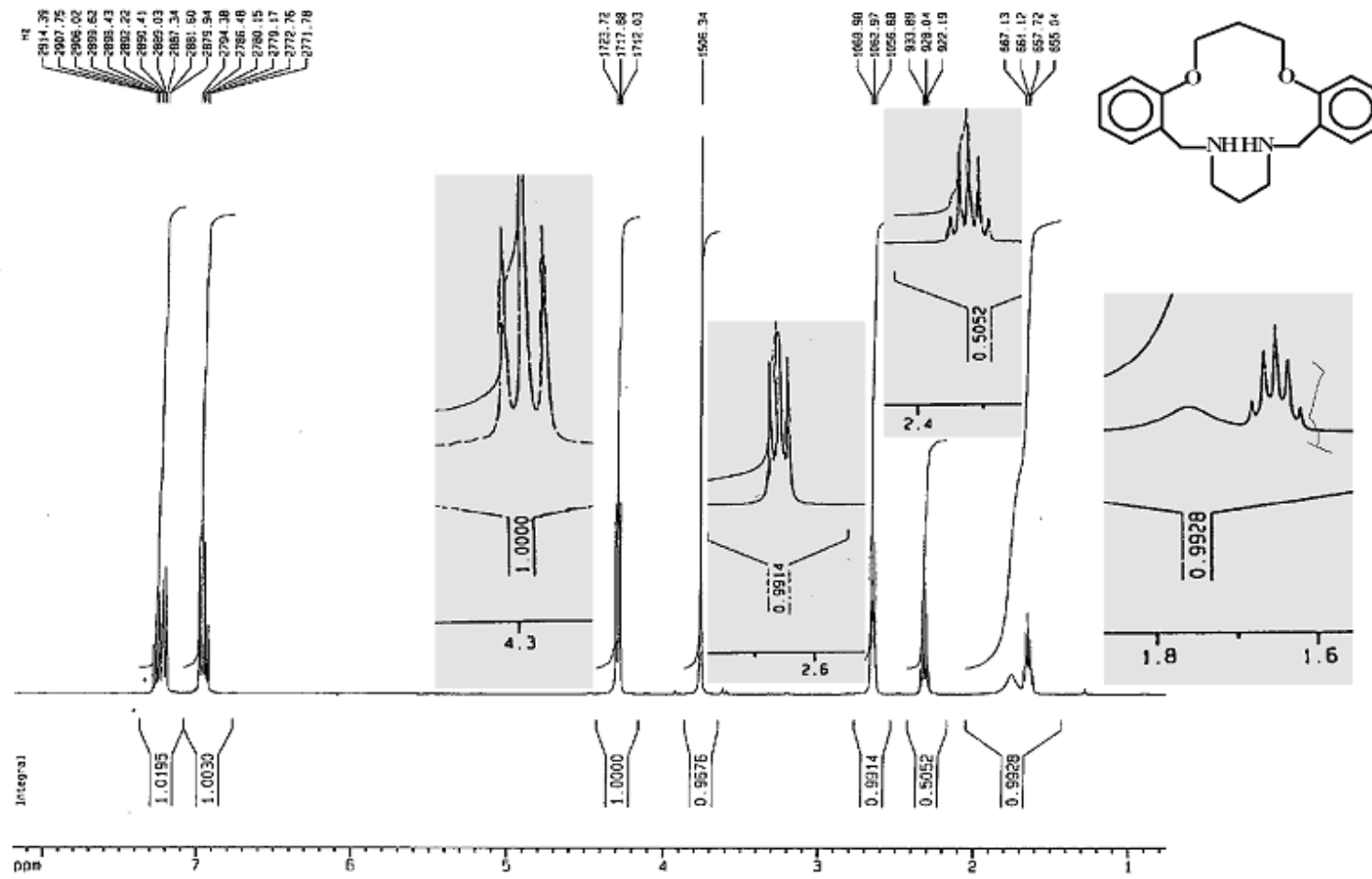
	-NH-	-OCH ₂ CH ₂ - (a)	-OCH ₂ CH ₂ - (b)	-NCH ₂ CH ₂ - (i)	-NCH ₂ CH ₂ - (c)	Ar-CH ₂ - (d)	-Ar-H- (e,f,g,h)
(14)		2,50 (ü, 2H) ³ J _{HH} = 3,17	3,90 (ü, 2H) ³ J _{HH} = ---	1,90 (ü, 2H) ³ J _{HH} = ---	2,65 (ü, 2H) ³ J _{HH} = 3,16	3,60 (t, 2H)	6,60 – 7,20 (ç, 4H)
(15)	1,70 (t, 1H)	4,05 (ü, 2H) ³ J _{HH} = 4,56	4,25 (ü, 2H) ³ J _{HH} = 4,56	1,45 (b, 2H) ³ J _{HH} = 6,50	2,35 (ü, 2H) ³ J _{HH} = 6,50	3,75 (t, 2H)	6,95 – 7,70 (ç, 4H)
		*O(CH ₂) ₂ OCH ₂ - 2,65 (ü, 2H) ³ J _{HH} = 6,09					
(16)	---	4,15 (ü, 2H) ³ J _{HH} = 4,25	4,55 (ü, 2H) ³ J _{HH} = 4,25	1,25 (ü, 2H) ³ J _{HH} = 6,40	2,60 (ü, 2H) ³ J _{HH} = 6,40	3,80 (t, 2H)	6,80 – 7,40 (ç, 4H)
		*O(CH ₂) ₂ OCH ₂ - 3,20 (ü, 2H) ³ J _{HH} = 6,01					

Spektrumu alınan bütün bileşikler çözelti ortamında simetrik olduklarından, spektrumların değerlendirilmesi molekülün yarısı dikkate alınarak yapılmıştır. Ayrıca molekülün yarısındaki proton sayısının spektrumdaki integrasyon toplamı ile uyum halinde olduğu görülmüştür. Bileşik (9)' da kimyasal çevresi farklı 9 proton, diğerlerinin hepsinde (10-16) ise kimyasal çevreleri farklı 10 proton bulunmaktadır. (i) grubu protonları, bütün bileşiklerde kimyasal kayma değeri en küçük olan [1,63 ppm (10), 1,62 ppm (11), 1,85 ppm (12), 1,75 ppm (13), 1,90 ppm (14), 1,45 ppm (15) ve 1,25 ppm (16)] grup olup, (c) grubu protonlar tarafından ortalama 6,00 Hz ile beşe (10-13 ve 15 için) ve üçe (14 ve 16 için) yarılarak pik çokluğu şeklinde (özellikle beşli pik grupları için) gözlenmektedir. (a) grubu protonları, bileşikler (9-14) için tek tip protonlar olduğu halde, bileşikler (15 ve 16) için spektrumda iki farklı pik grubu olarak gözlenmiştir. Bu gruplardan biri aromatik halkaya yakın olan Ar-O-CH₂CH₂- olup 4,05 ppm (15) ve 4,15 ppm (16)' de; diğeri ise Ar-O-CH₂CH₂-O-CH₂- grubu olup diğeri göre daha düşük kimyasal kayma değerinde 2,65 ppm (15), 3,20 ppm (16)' de gözlenmiştir. (b) grubu protonlar, 4,25 ppm (9 ve 15), 4,30 ppm (10 ve 11), 4,10 ppm

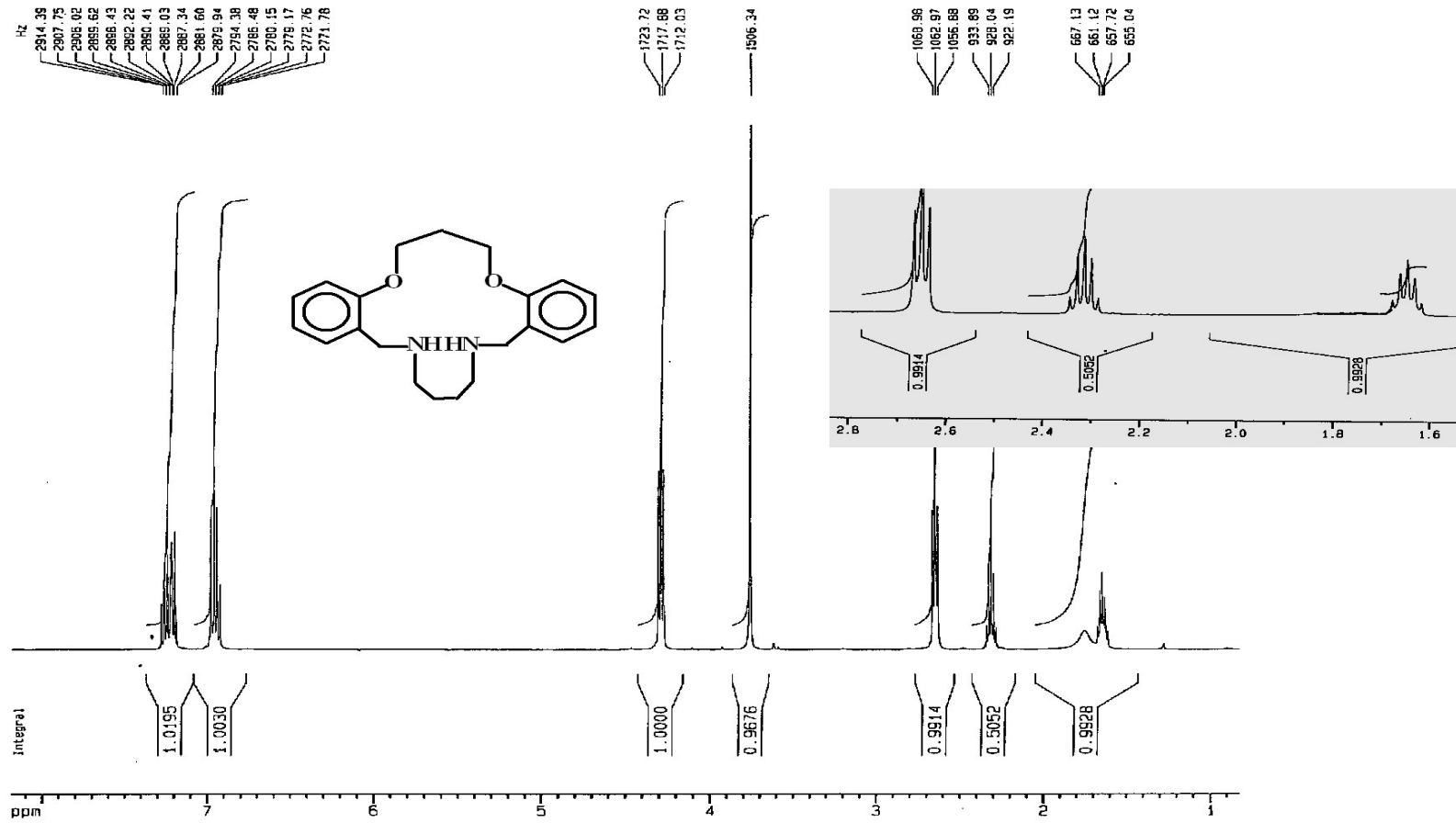
(**12**), 4,15 ppm (**13**), 3,90 ppm (**14**) ve 4,55 ppm (**16**)' de ortalama 5,00 Hz ile üçlü pik olarak gözlenmiştir. Burada dikkati çeken önemli bir nokta, -NH- protonları için kimyasal kayma değerleri (**9**, **10** ve **15** için) 1,70-1,90 ppm aralığında gözlenirken, bileşikler (**12** ve **13**) için 2,40 ppm (**12**) ve 2,45 ppm (**13**)' de gözlenmiş olmasıdır. Benzilik -CH₂- protonu, yarılmaya uğramadan 3,65 ppm (**10**), 3,76 ppm (**11**), 3,78 ppm (**12**), 3,80 ppm (**13** ve **16**), 3,60 ppm (**14**) ve 3,75 ppm (**15**)' de gözlenmektedir. Aromatik halkadaki protonlar, bütün bileşikler için beklendiği gibi 6,75 ile 8,00 ppm arasında gözlenmiş ve orto- eşleşmeleri için eşleşme sabitleri ortalama 6,00 Hz, meta eşleşmeleri için ise 2,00 Hz civarında hesaplanmıştır.

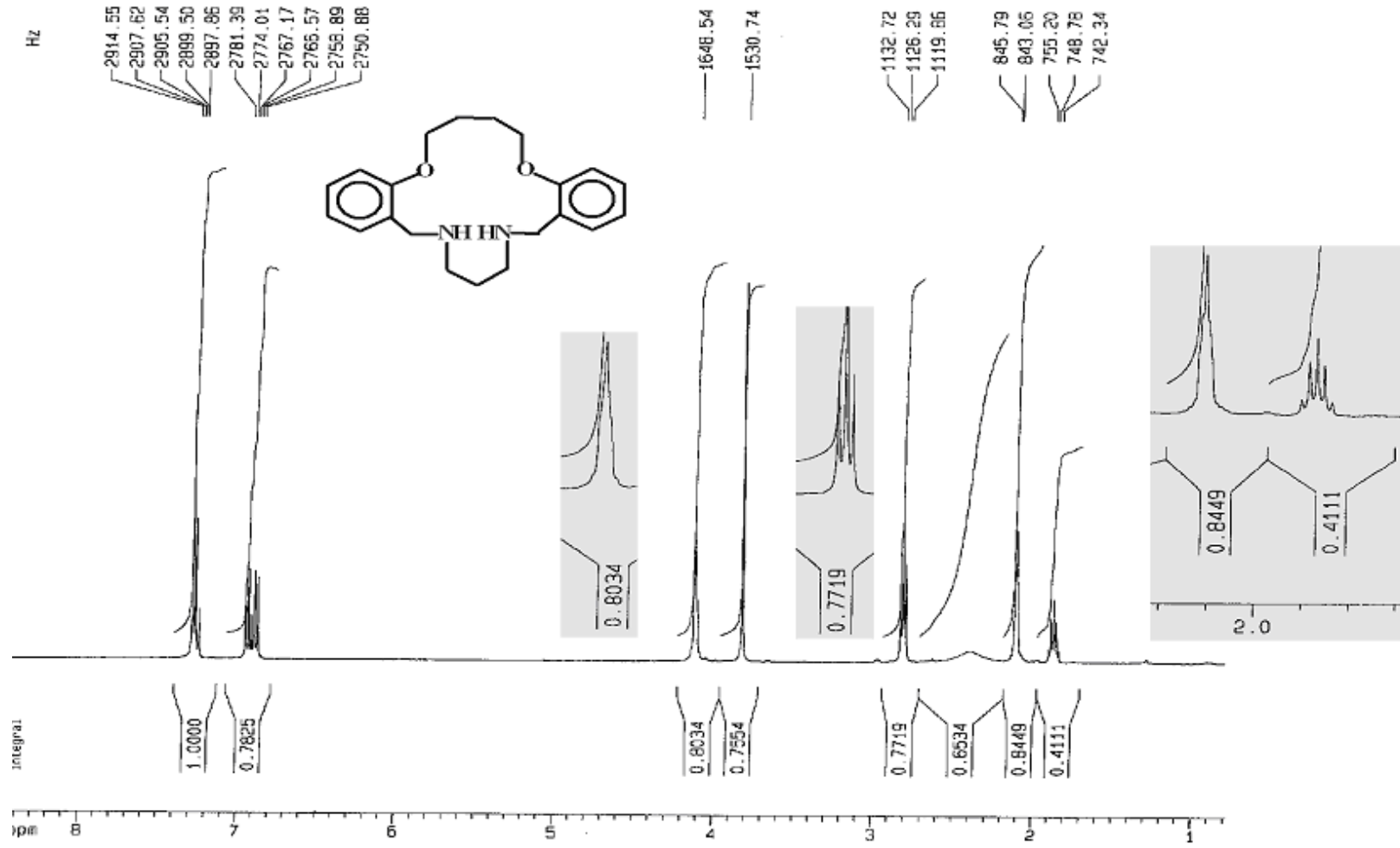


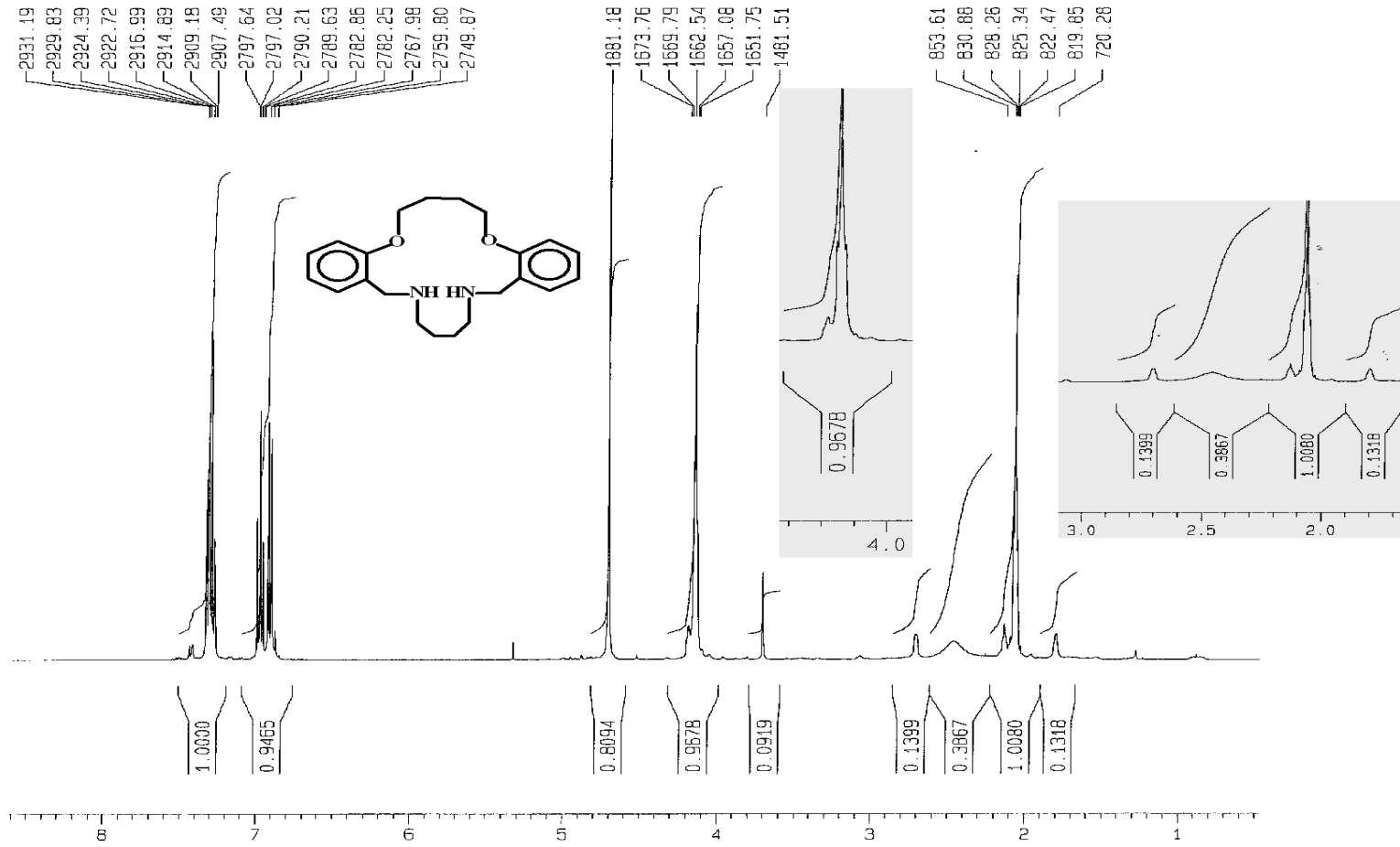
Şekil 5.37 Bileşik (9)' un ¹H-NMR spektrumu

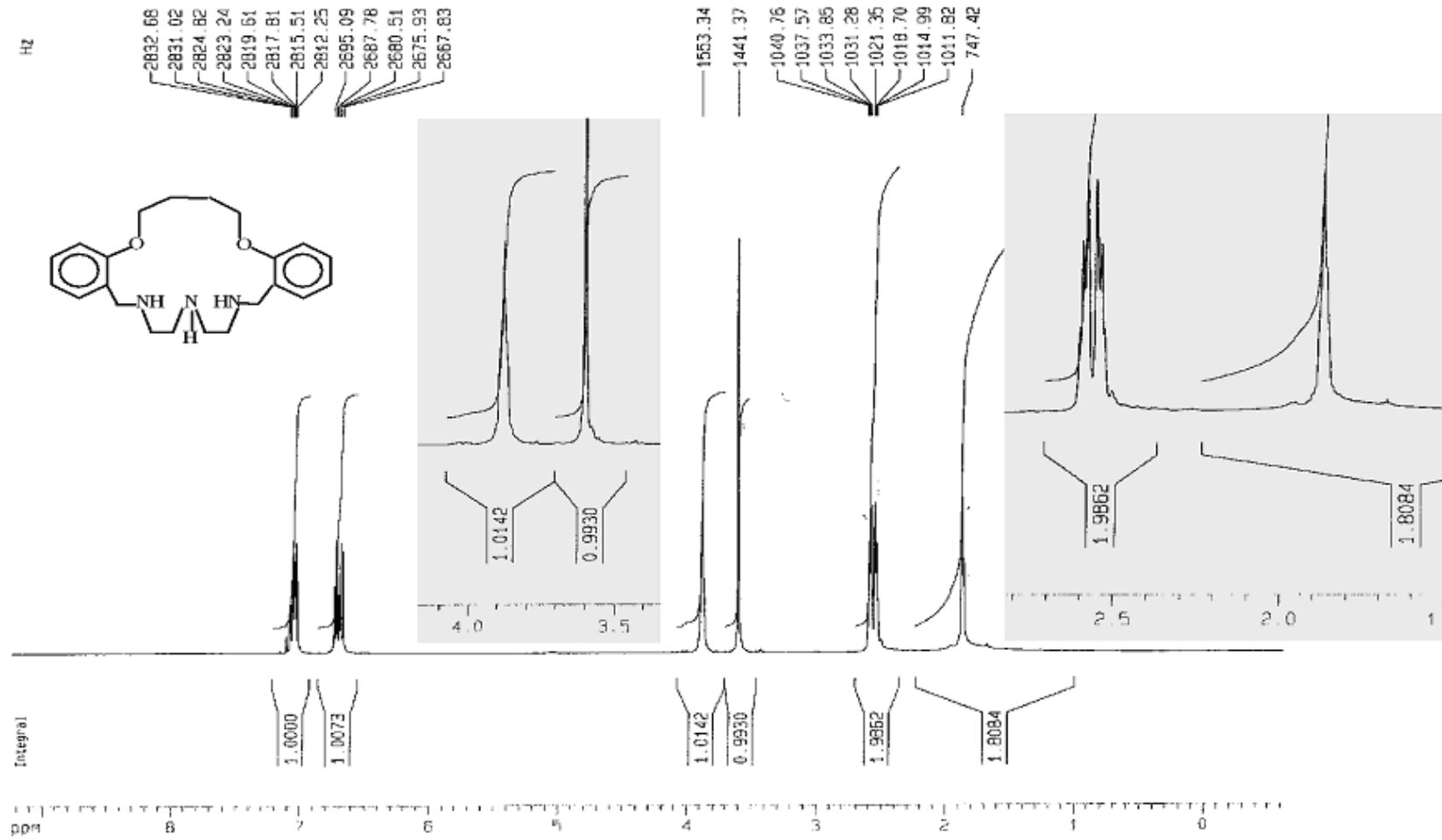


Şekil 5.38 Bileşik (10)' un ¹H-NMR spektrumu

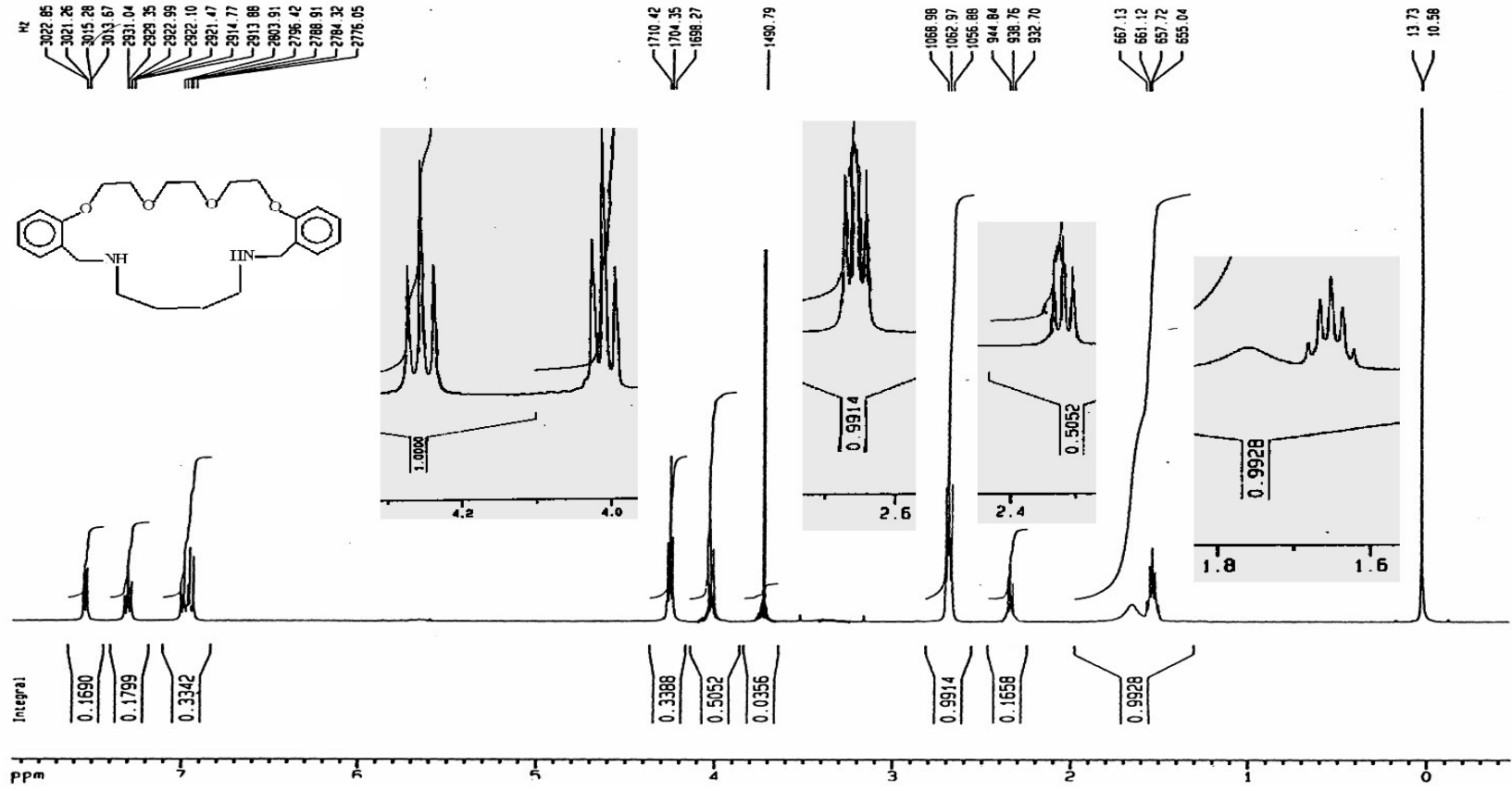
Şekil 5.39 Bileşik (11)' in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

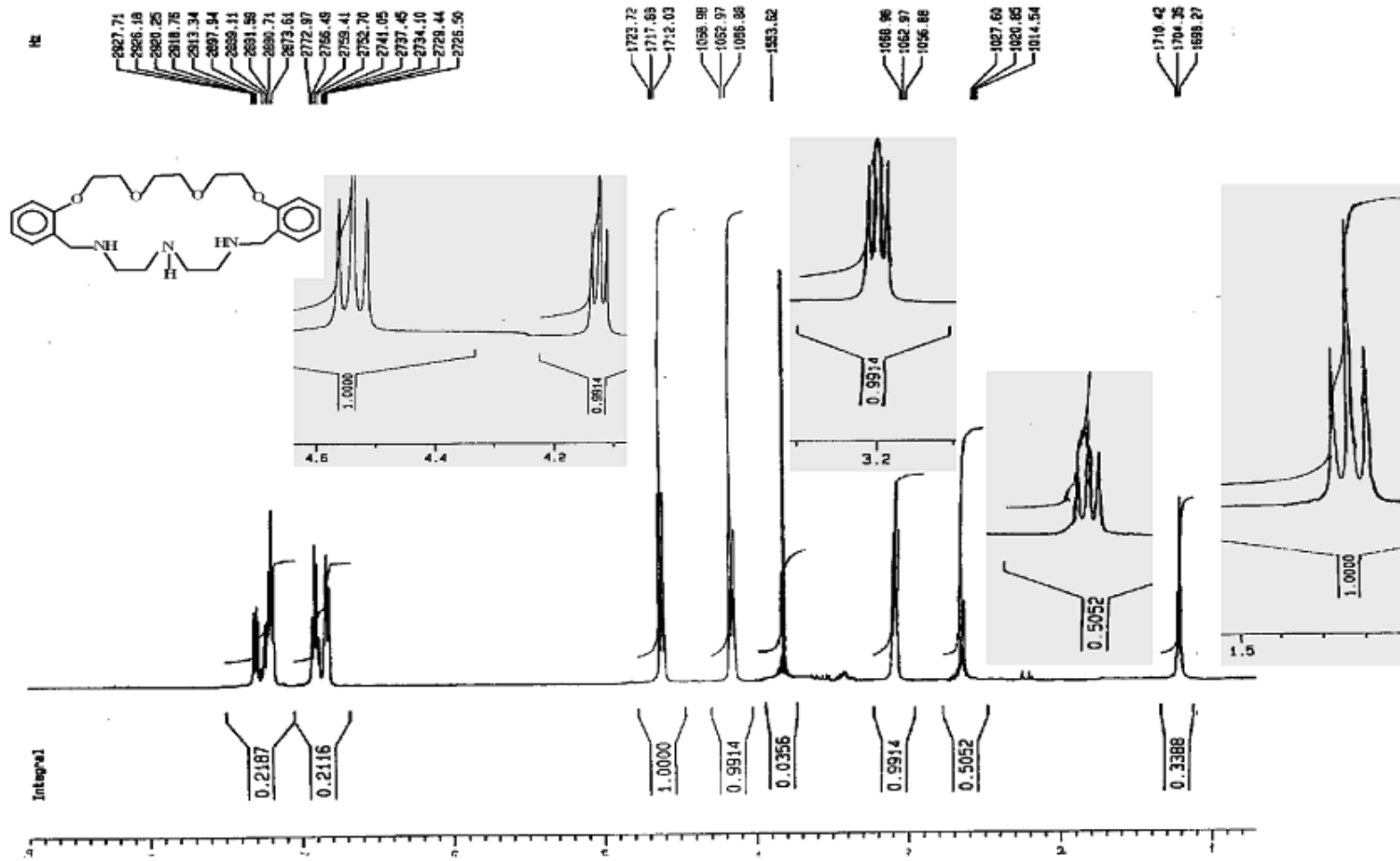
Şekil 5.40 Bileşik (12)' nin ¹H-NMR spektrumu

Şekil 5.41 Bileşik (13)' ün ¹H-NMR spektrumu

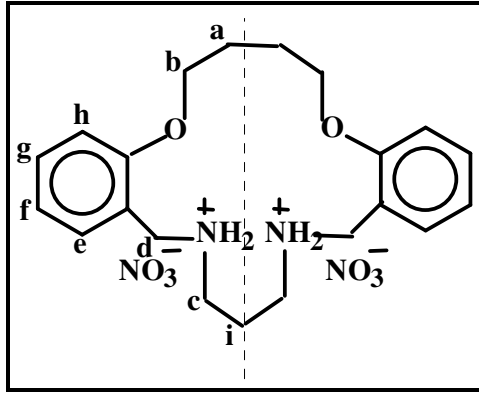


Şekil 5.42 Bileşik (14)' ün ¹H-NMR spektrumu

Şekil 5.43 Bileşik (15)' in ¹H-NMR spektrumu

Şekil 5.44 Bileşik (16)' nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

5.3.2.3. Dibenzo-diaza diamin nitrat tuzu

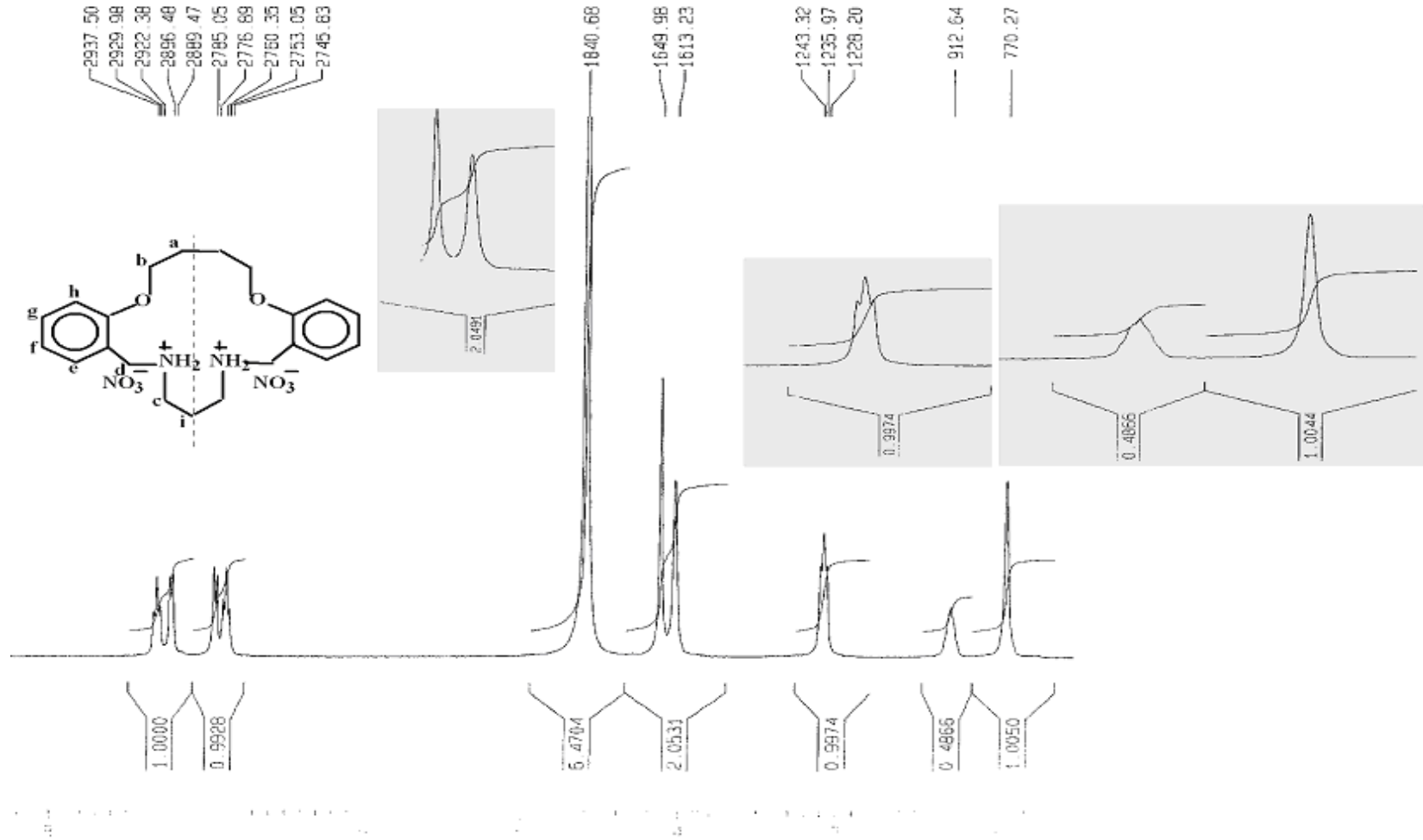


(17)

Nitrat tuzunun (17) ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.45’ de, yapıdaki ve serbest liganddaki protonlara ait kimyasal kayma değerleri ise Çizelge 5.15’ da verilmiştir.

Çizelge 5.15 Bileşik (17)’ nin ¹H-NMR spektrum verileri (δ = ppm, J = Hz, CDCl₃)

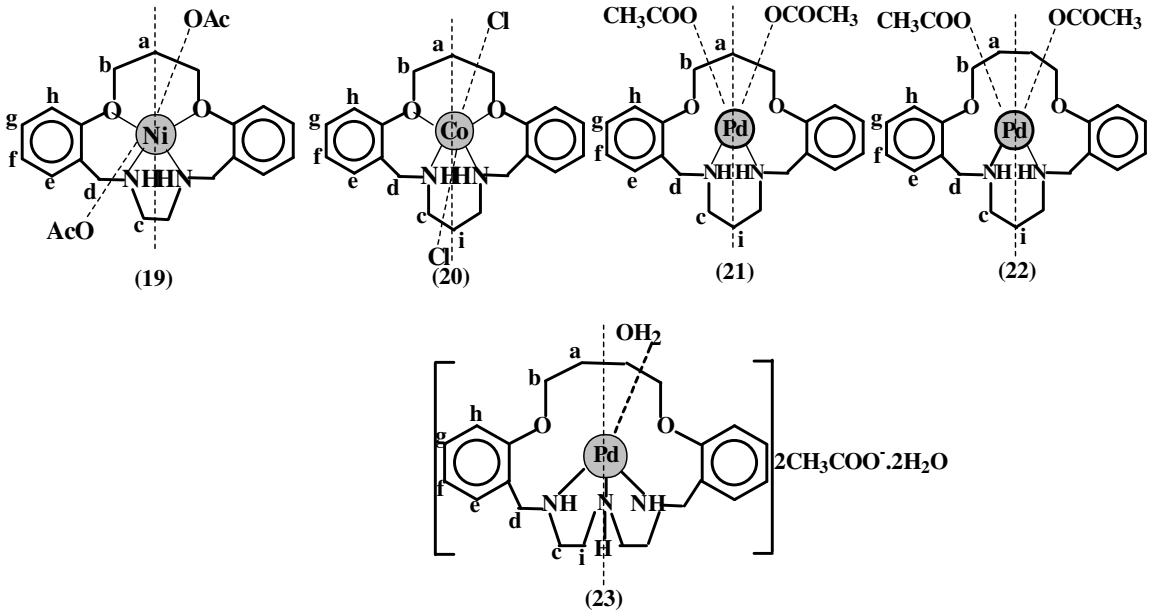
	H-C=N-	OCH ₂ CH ₂ - (a)	OCH ₂ CH ₂ - (b)	NCH ₂ CH ₂ - (i)	NCH ₂ CH ₂ - (c)	Ar-CH ₂ - (d)	-Ar-H- (e,f,g,h)
(7)	8,80 (t, 1H)	2,28 (b, 2H) ³ J _{HH} = 5,25	4,15 (ü, 2H) ³ J _{HH} = 2,55	2,15 (b, 2H) ³ J _{HH} = ---	3,60 (ü, 2H) ³ J _{HH} = 4,88	---	6,80 – 7,90 (ç, 4H)
(17)	---	2,25 (b, 2H) ³ J _{HH} = ---	4,05 (ü, 2H) ³ J _{HH} = ---	1,85 (b, 2H) ³ J _{HH} = ---	3,10 (ü, 2H) ³ J _{HH} = 7,0	4,15 (t, 2H)	6,85– 7,50 (ç, 4H)

Şekil 5.45 Bileşik (17)' nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

5.3.2.4. Koronandların metal kompleksleri



(18)



Koronand bileşiklerinin metal komplekslerinin (18-23) $^1\text{H-NMR}$ spektrumları, Şekiller 5.46 (18), 5.47 (19), 5.48 (20), 5.49 (21), 5.50 (22) ve 5.51 (23)' de, yapıdaki protonlara ait kimyasal kayma değerleri ise Çizelge 5.16' de verilmiştir.

Çizelge 5.16 Metal kompleksleri (**18-23**) ve serbest ligandlarının ¹H-NMR spektrum verileri [δ = ppm, J = Hz, yp = yayvan pik, çözücüler : DMSO (**18**), CDCl₃+MeOD (**19**), MeOD (**20**), CDCl₃ (**21-23**)]

	NH-	OCH ₂ CH ₂ - (a)	OCH ₂ CH ₂ - (b)	NCH ₂ CH ₂ - (i)	NCH ₂ CH ₂ - (c)	Ar-CH ₂ - (d)	-Ar-H- (e,f,g,h)
*(4)	---	2,37 (b, 2H)	4,20 (ü, 2H)	---	3,85 (t, 2H)	--- -H-C=N 8,82 (t,1H)	6,80 – 7,92 (ç, 4H)
*(18)	---	2,20 (yp)	4,25 (yp)	---	3,55 (t)	--- -H-C=N 8,55 (t)	6,60-7,90 (yp)
-(9)	1,90 (t,1H)	2,30 (b, 2H)	4,25 (ü, 2H)	---	2,70 (t, 2H)	3,65 (t, 2H)	6,80 – 7,20 (ç, 4H)
-(19)	---	2,20 (yp)	5.80 (yp)	---	3.30 (t)	4.80 (yp)	8.10-10.20 (yp)
(10)-	1,75 (t,1H)	2,30 (b, 2H)	4,30 (ü, 2H)	1,63 (b, 2H)	2,65 (ü, 2H)	3,76 (t, 2H)	6,95 – 7,22 (ç, 4H)
(20)-	---	3,10 (yp)	4,90 (yp)	2,20 (yp)	4,20 (yp)	4,90 (yp)	6,89-7,50 (ç)
(21)-	---	2,15 (ç)	4,65 (ü)	1,75 (ç)	2,40 (ü)	4,10 (t)	6,70-7,40 (ç)
(12)	2,40 (t,1H)	2,15 (b, 2H)	4,10 (ü, 2H)	1,85 (b, 2H)	2,85 (ü, 2H)	3,80 (t, 2H)	6,80 – 7,30 (ç, 4H)
(22)	---	2,48 (b)	4,60 (ü)	1,50 (ç)	2,60 (ü)	3,50 (t)	6,75-7,40 (ç)
(14)	---	2,50 (b, 2H) *O(CH ₂) ₂ OCH ₂ - 3,20 (ü, 2H)	3,90 (ü, 2H)	1,90 (ü, 2H)	2,65 (ü, 2H)	3,60 (t, 2H)	6,60 – 7,20 (ç, 4H)
(23)	---	2,25 (yp)	4,65 (yp)	1,25 (yp)	2,85 (ü)	4,15 (t)	6,80-7,50 (ç)

Bu veriler dışında, Ni (II) (**19**) ve Pd (II) (**21-23**) kompleksleri hazırlanırken, metallerin asetat tuzları kullanılmış olduğundan, spektrumda asetat grubunun varlığını kanıtlayan CH₃-C(O)-O protonlarına ait pik ve CH₃-C(O)O...H (amin azotuyla hidrojen bağı yaptığından) protonuna ait pikler de gözlenmektedir (Çizelge 5.17) :

Çizelge 5.17 Bileşikler (19, 21-23) için asetat gruplarına ait kimyasal kayma değerleri

Bileşik	CH ₃ -C(O)-O	CH ₃ -C(O)O...H
(19)	1,25 (t)	9,90 (yp)
(21)	1,90 (t)	9,80 (yp)
(22)	2,00 (t)	9,40 (yp)
(23)	1,55 (t)	9,42 (yp)

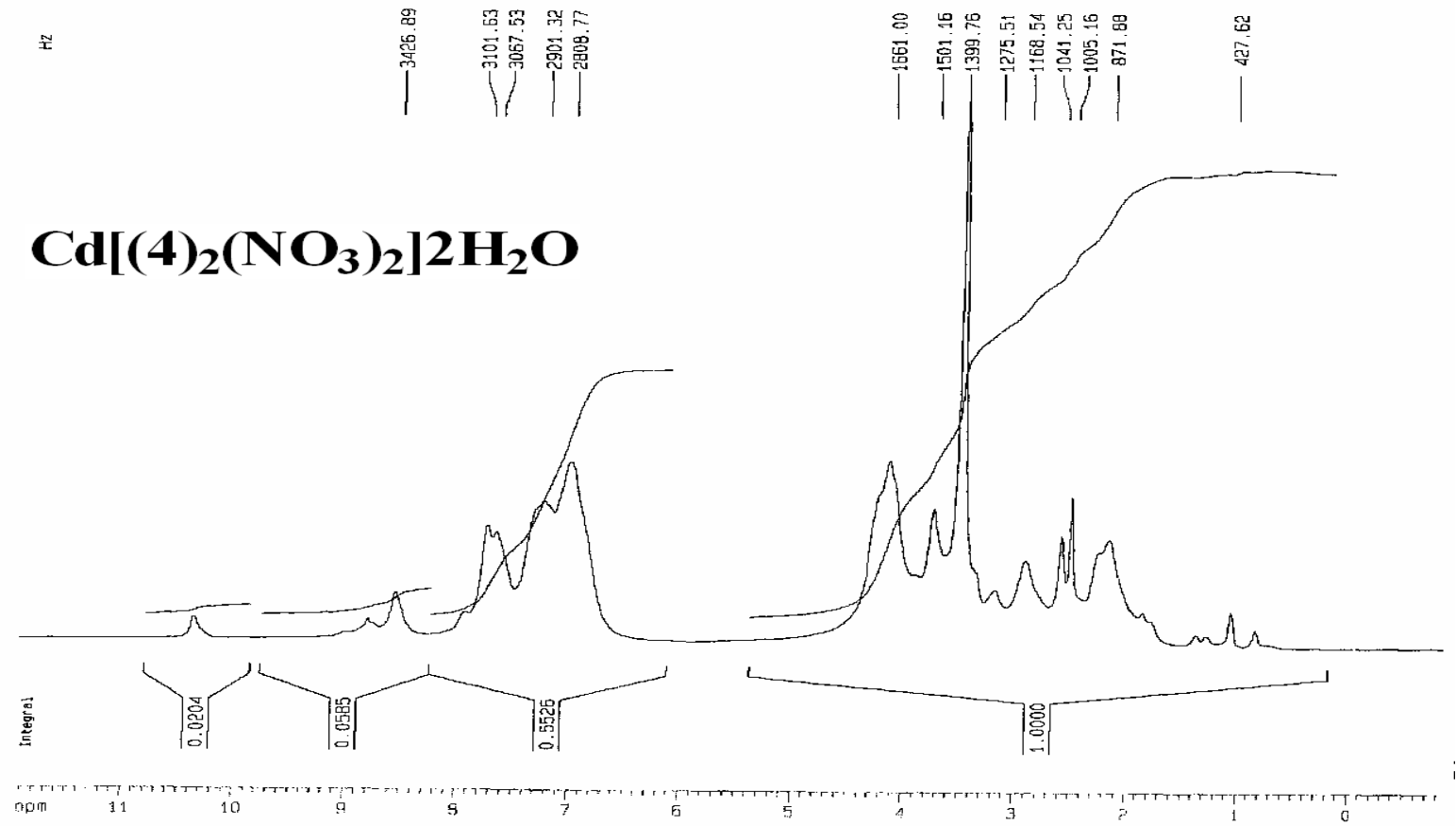
Komplekslerin spektrumlarına bakıldığında, genel olarak piklerin yayvanlaştığı ve birbirine yaklaşarak karmaşıklığın arttığı gözlenmiştir. Yayvanlaşmanın nedeni izotop etkisiyle açıklanabilir. Metal atomunun, paramagnetik olan ve belirli bir **I** (spin kuantum sayısı) değerine sahip olan izotoplarının hidrojenle etkileşime girmesi dolayısıyla, piklerde üstüste binmeler meydana gelir ve yayvanlaşma ortaya çıkar. Metal atomlarının paramagnetik izotopları Çizelge 5.18’ da verilmiştir :

Çizelge 5.18 Cd(II), Ni (II), Co(II) ve Pd (II) metallerinin paramagnetik izotopları

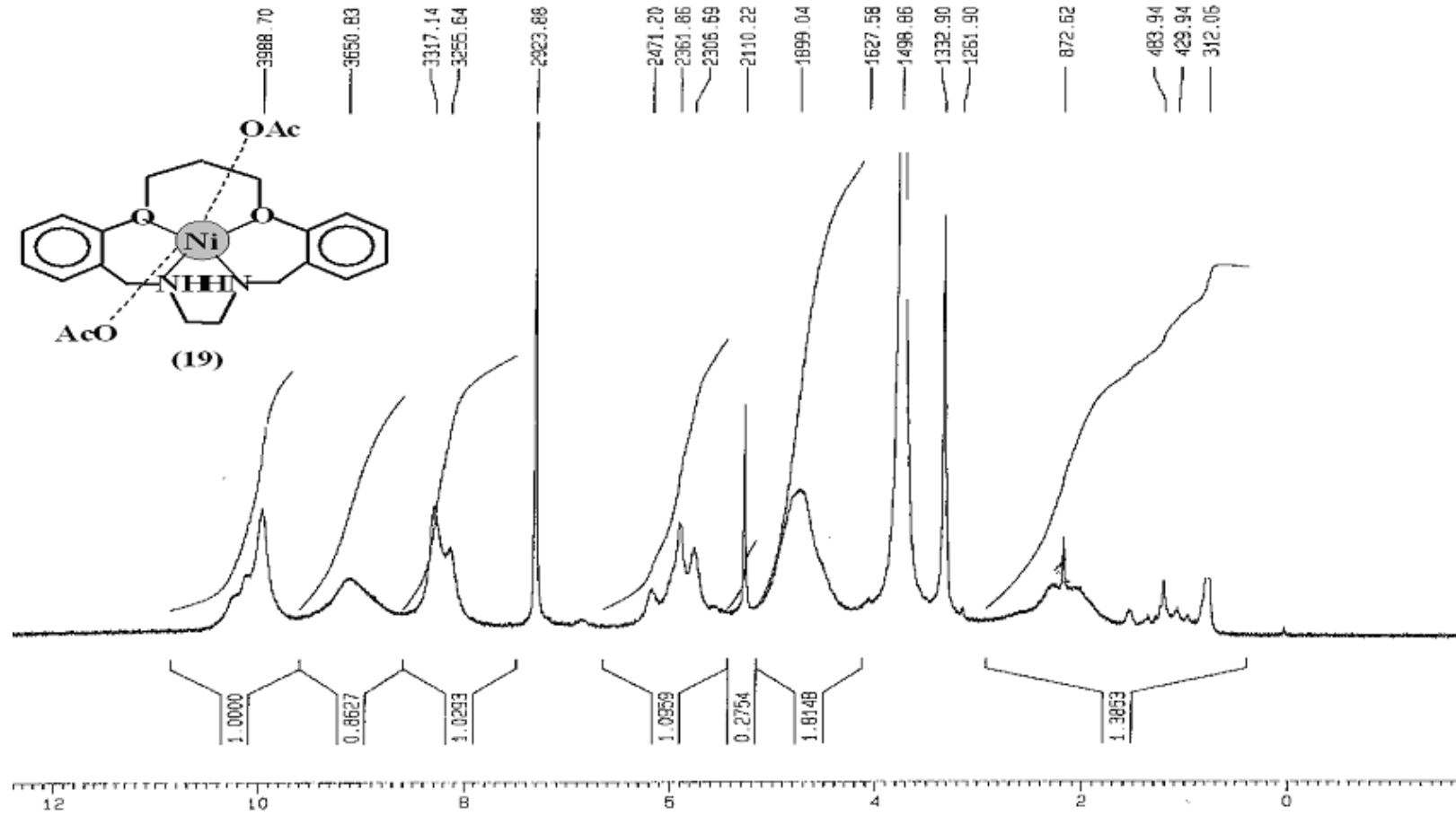
Metal atomu	Paramagnetik İzotopları	Bağıl bolluğu (%)	Spin kuantum sayısı (I)
⁴⁸ Cd ¹¹²	* ⁴⁸ Cd ¹¹¹ * ⁴⁸ Cd ¹¹³	* 12,75 * 12,26	* 1/2 * 1/2
²⁸ Ni ⁵⁸	* ²⁸ Ni ⁶¹	* 1,14	* 3/2
⁴⁶ Pd ¹⁰⁶	* ⁴⁶ Pd ¹⁰⁵	* 22,23	* 5/2

Metallerin yukarıdaki çizelgede görülebilen aktif izotopları hidrojenle etkileşime girmekte ve spektrumların çok iyi analiz edilebilmelerine olanak tanımamaktadır. Fakat belirli pikler yine de gözlenmektedir. Aynı ligandların serbest halleri ile kompleksleşmiş hallerinin karşılaştırılması yapılırsa ; bileşik (4)’ e göre onun Cd(II) kompleksinde (18) kimyasal kayma değerlerinde düşüş göze çarpmaktadır. Buna karşın bileşik (9) ve onun Ni(II) kompleksine (19) bakıldığında, kompleksleşme sonucu grupların kimyasal kayma değerlerinin arttığı görülmektedir. Benzer şekilde bir artış bileşik (10) ve onun her iki kompleksi [Co(II) (20), Pd(II) (21)] için de geçerlidir. Fakat

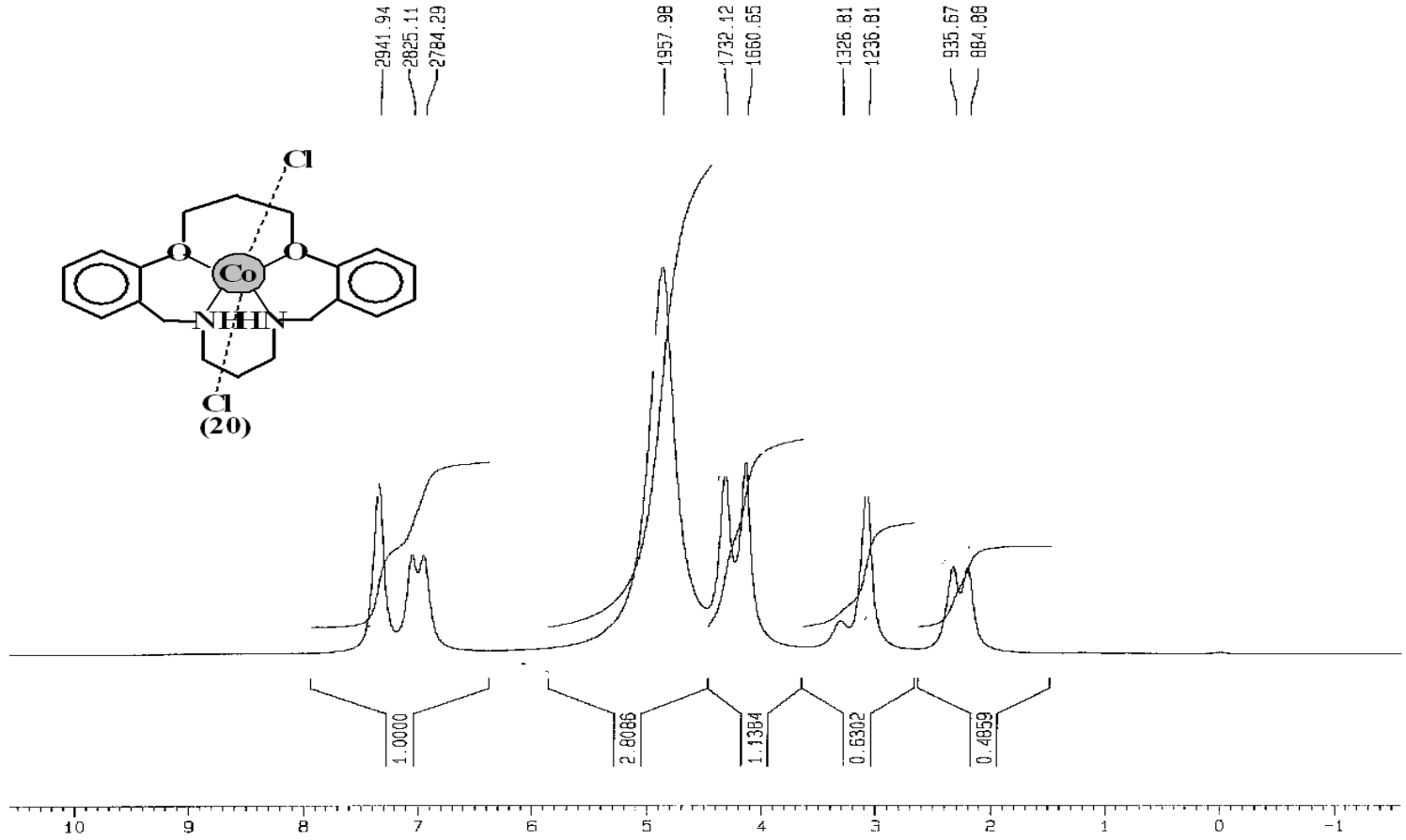
bu artış yine de çok belirgin değildir. Örneğin Pd(II) metalinin sadece azot atomlarıyla koordinasyona girdiği düşünülürse, özellikle azota yakın proton gruplarından birinde artma olurken diğerinde ise azalma vardır. Yine bileşik (12) ve onun Pd(II) kompleksi (22) ile bileşik (14) ve onun Pd(II) kompleksi (23) arasında da kimi piklerdeki kimyasal kayma değerlerinde artış, kimilerinde ise belirgin bir azalma gözlenmiştir. Beklendiği şekilde komplekslerin spektrumlarında meydana gelen bu farklanmalar, ligandların metal atomlarıyla koordinasyona girdiğinin bir göstergesidir.

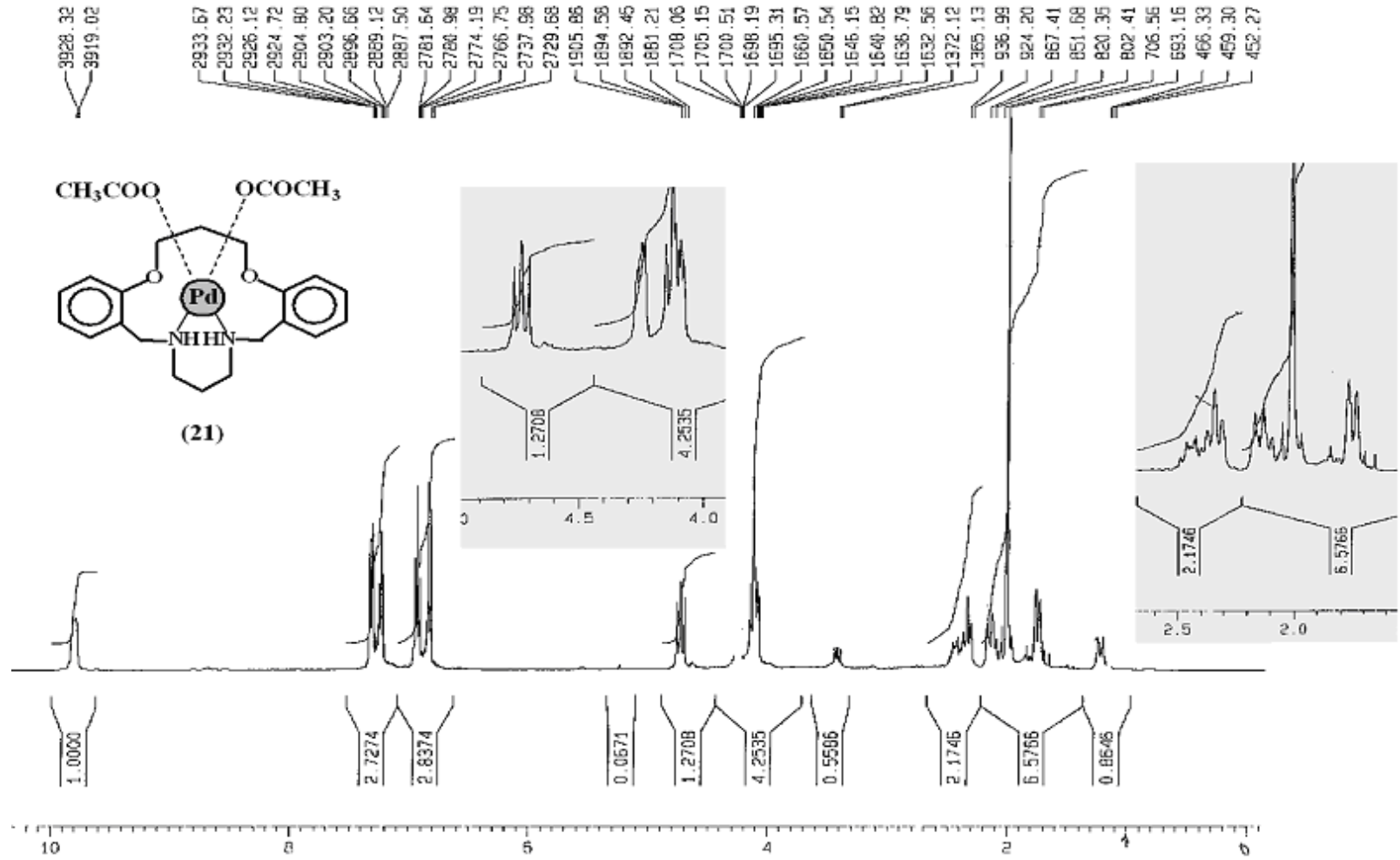


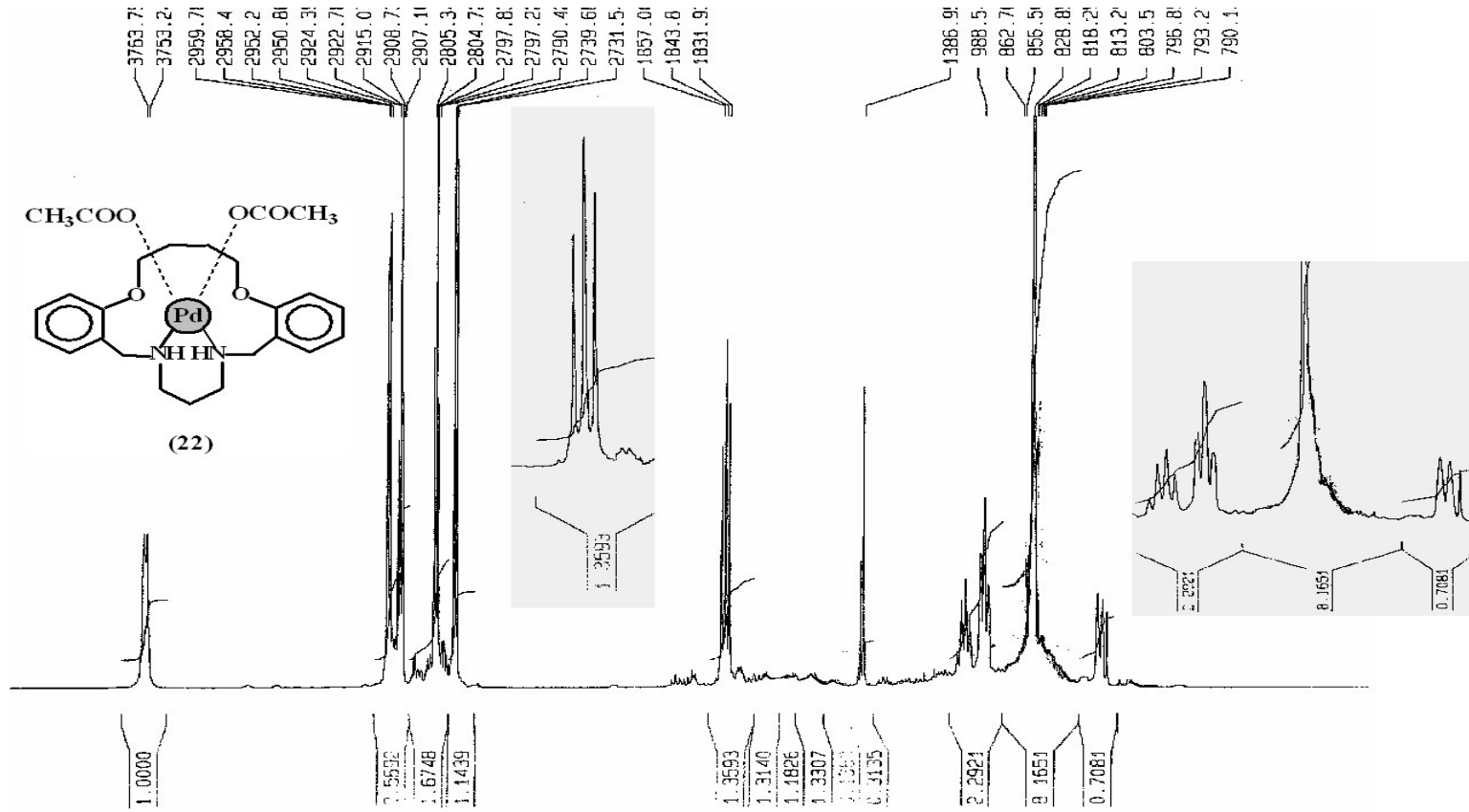
Şekil 5.46 Bileşik (18)' in ¹H-NMR spektrumu

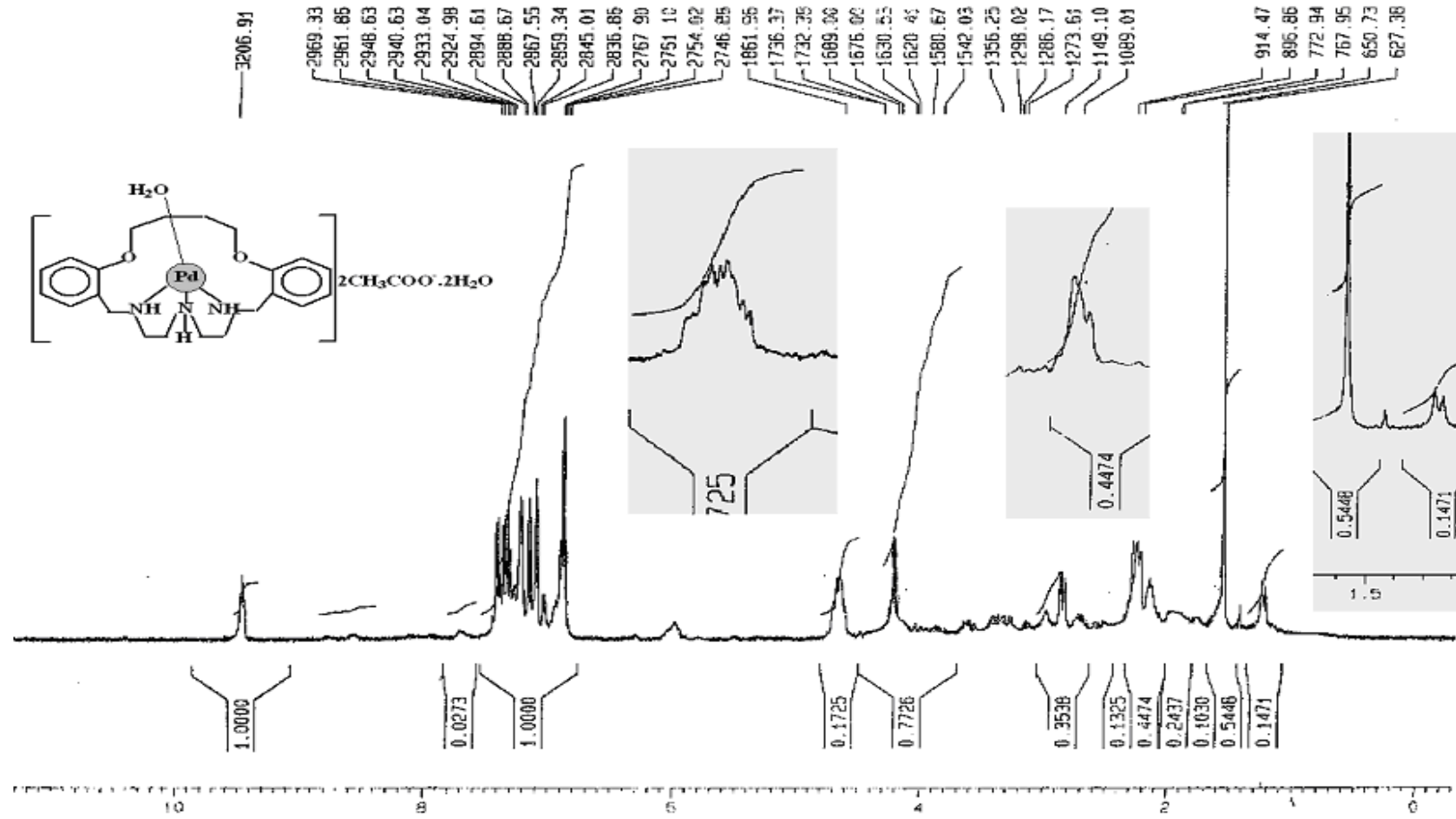


Şekil 5.47 Bileşik (19)' un ¹H-NMR spektrumu

Şekil 5.48 Bileşik (20)' nin ¹H-NMR spektrumu

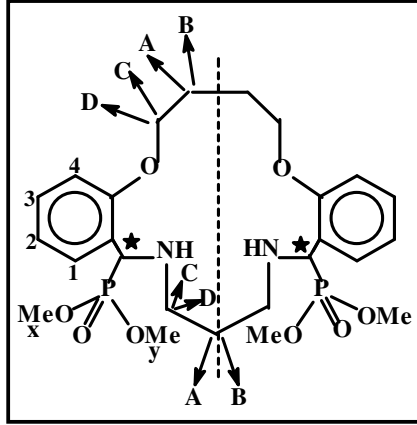
Şekil 5.49 Bileşik (21)' in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Şekil 5.50 Bileşik (22)' nin ¹H-NMR spektrumu

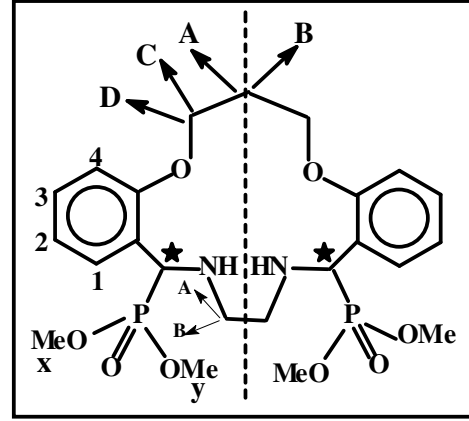


Şekil 5.51 Bileşik (23)' ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

5.3.2.5. Fosfor içeren koronand bileşikleri



(24)



(25)

Fosfor içeren koronand bileşiklerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları karmaşıklığın giderilmesi bakımından her bir bölgenin açılmış hallerinin de bulunduğu Şekiller 5.52-5.63' de, yapıdaki protonlara ait kimyasal kayma değerleri ise çizelge 5.19' de verilmiştir.

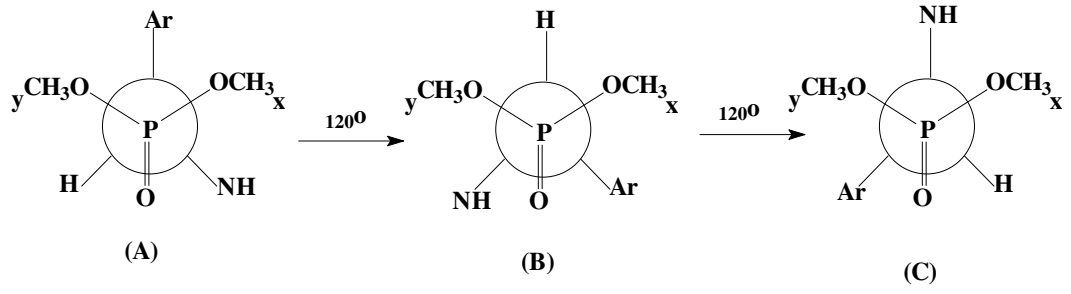
Çizelge 5.19 Bileşik (24) ve (25)' e ait $^1\text{H-NMR}$ spektrum verileri

Proton türü		Bileşik (24) / (25)	
		Mezo formu	Rasemat formu
-NCH ₂ -CH ₂	CH ₂ A	1,56 / ---	1,66 / ---
	CH ₂ B	1,77 / ---	--- / ---
	² J _{AB}	--- / ---	--- / ---
-NCH ₂ -CH ₂	CH ₂ C	2,38 / 2,45	2,51 / 2,50
	CH ₂ D	2,59 / 2,51	--- / ---
	² J _{CD}	12,1 / 8,0	12,1 / 8,0
-NH-		--- / ---	--- / ---
-P-O-CH ₃	[³ J _{P-H}]	3,48[---] / 3,35[9,9]	3,50[---] / 3,45[10,4]
		3,70[10,5] / 3,50[10,7]	3,75[10,5] / 3,70[10,5]
-P-C-H	[² J _{P-H}]	4,60[22,2] / 4,50[20,2]	4,62[22,1] / 4,65[20,2]
ArOCH ₂ -CH ₂	CH ₂ A	2,00 / 2,20	2,02 / 2,25
	CH ₂ B	2,11 / ---	--- / ---
	² J _{AB}	--- / ---	--- / ---

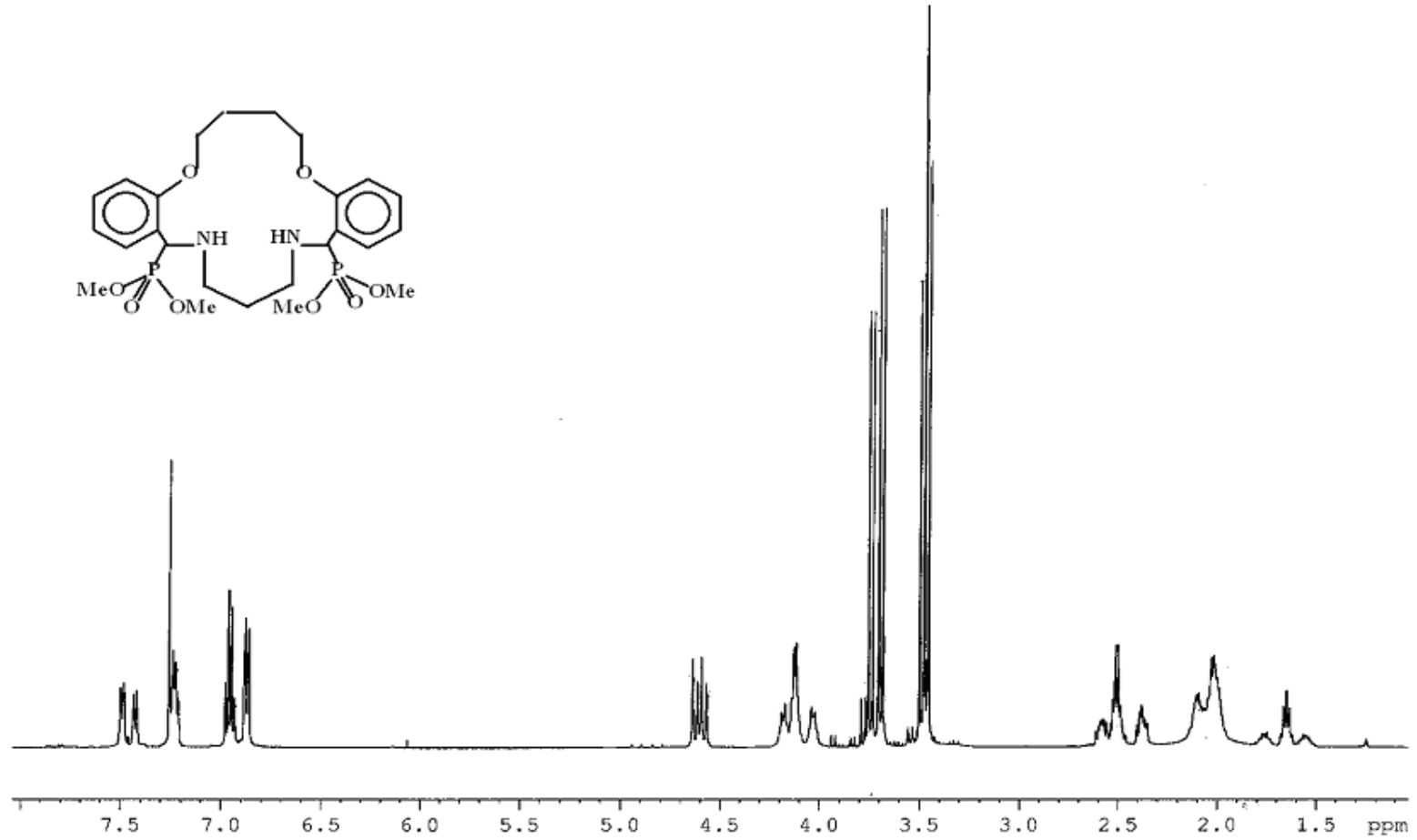
Çizelge 5.19 (devam)

ArOCH ₂ -CH ₂	CH ₂ C	4,04 / 4,10	4,13 / 4,20
	CH ₂ D	4,19 / ---	--- / ---
	² J _{CD}	--- / ---	--- / ---
Ar-H ₁	[⁴ J _{1,p}]	6,88[1,3] / 6,81[---]	6,88[1,3] / 6,81[---]
Ar-H ₂	[⁵ J _{2,p}]	7,24[1,2] / 7,18[---]	7,23[<1] / 7,20[---]
Ar-H ₃	[⁶ J _{3,p}]	6,97[<1] / 6,97[---]	6,95[<1] / 6,97[---]
Ar-H ₄	[⁴ J _{4,p}]	7,50[2,0] / 7,50[---]	7,43[2,0] / 7,50[---]
	[³ J _{2,3}]	[8,3] / [8,2]	[8,3] / [8,1]
	[³ J _{3,4}]	[7,4] / [7,5]	[7,4] / [7,5]
	[³ J _{4,5}]	[6,0] / [6,0]	[7,6] / [7,5]
	[⁴ J _{2,4}]	[1,2] / [1,5]	[1,2] / [1,5]
	[⁴ J _{3,5}]	[2,0] / [2,2]	[2,0] / [2,2]

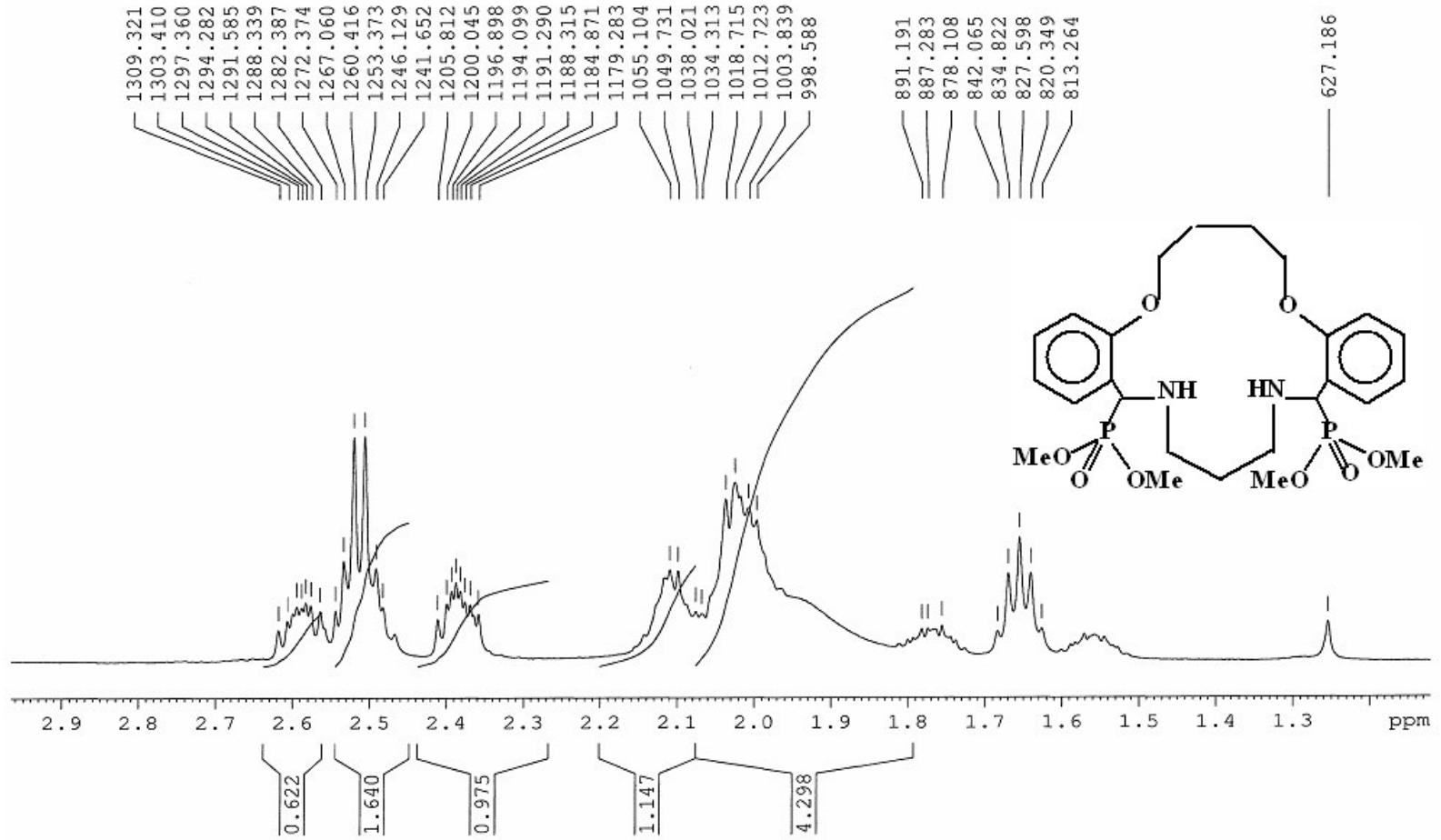
Bilindiği gibi, karbon atomu etrafındaki dört grubun herbiri birbirinden farklı olduğunda karbon atomu asimetrik bir merkez oluşturur ve yapısında bulunduğu bileşiğe ise optikçe aktiflik özelliği kazandırır. Optikçe aktif bileşikler, ayna görüntüleri birbiri üzerine çakıştırılmayan ve polarize ışık düzlemini enantiyomerleri vasıtasıyla çeviren bileşiklerdir. Enantiyomerler ise ışık düzlemini sağa veya sola çevirmelerine göre R veya S olarak sınıflandırılan izomerlerdir. Bileşikler (**24** ve **25**), yapıda bulunan iki asimetrik (stereojenik) karbon atomu dolayısıyla optikçe aktif olup mezo formu ile diastereomer karışımının (R ve S) %50-%50 eşit miktarda olduğu rasem formu aynı anda mevcuttur. Bu durum sonucunda, spektrumun aydınlatılması sırasında dikkate değer noktalar gözlenmiştir. Yapıdaki stereojenik merkez dolayısıyla alifatik -CH₂-gruplarındaki eşdeğer olması beklenen her bir proton birbirinden farklılaşmış, diastereotopik protonlar haline gelmiştir. Bu durum ise spektrumun karışmasına yol açmış, protonlar önce birbirleri, sonra komşu grup protonları ve en son da fosfor tarafından yarılmaya uğradıkları için pikler üstüste binmiştir. Ayrıca fosfora bağlı metil gruplarının gördükleri alanlar farklı olduğundan, birbirlerine eşdeğer olmayıp farklı kimyasal kayma değerlerinde rezonansa gelmektedirler.



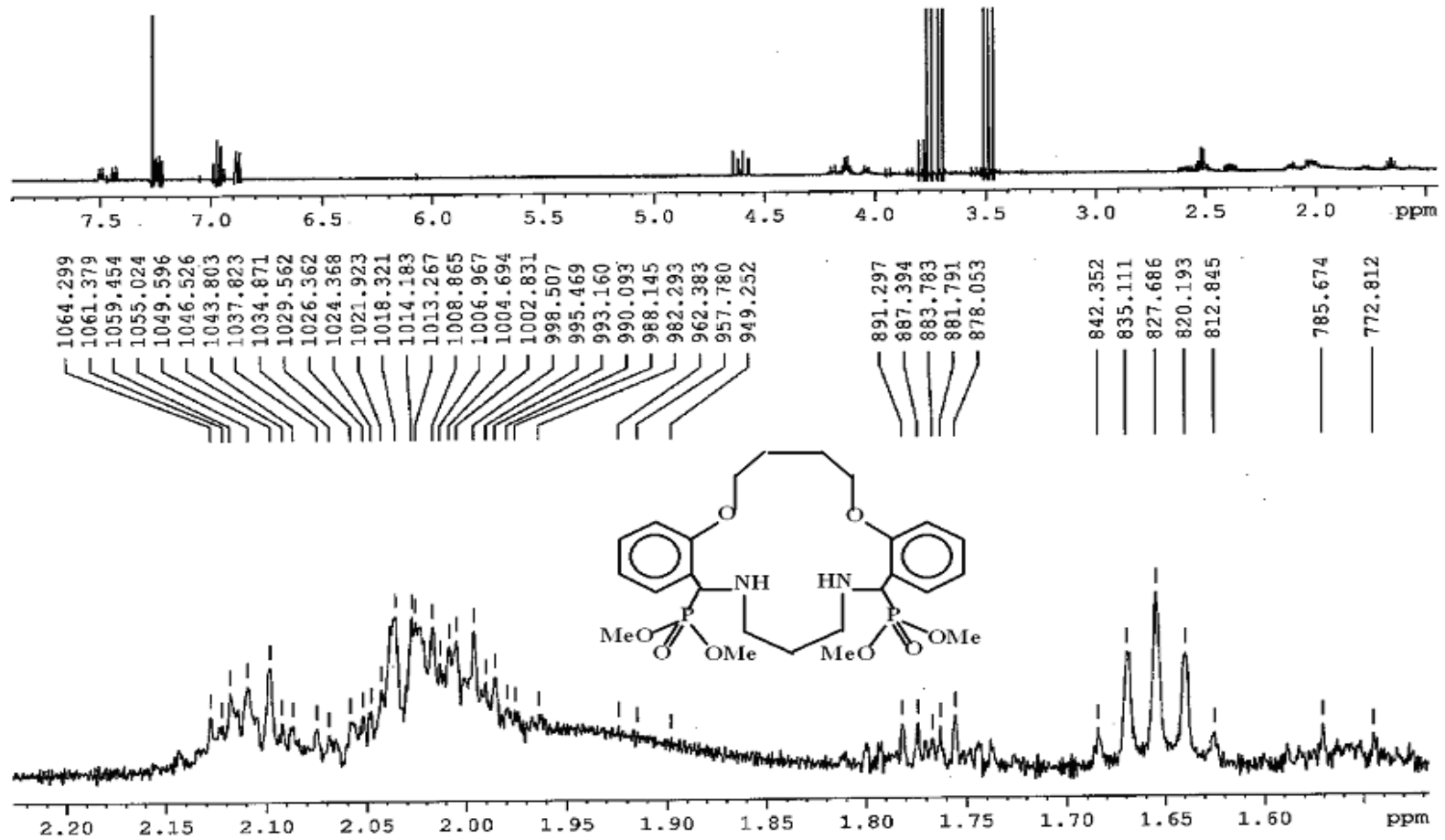
Metil gruplarının kimyasal çevrelerinin farklı olduğu, molekülün konformerlerinin Newman projeksiyon gösterimlerinden de kolayca anlaşılabilir. Yukarıdaki şekle bakıldığında, x ve y ile gösterilen metil gruplarının kimyasal çevrelerinin her 120 derecelik dönüş sonrasında aynı kalmadığı, farklı grupları gördükleri gözlenmektedir.



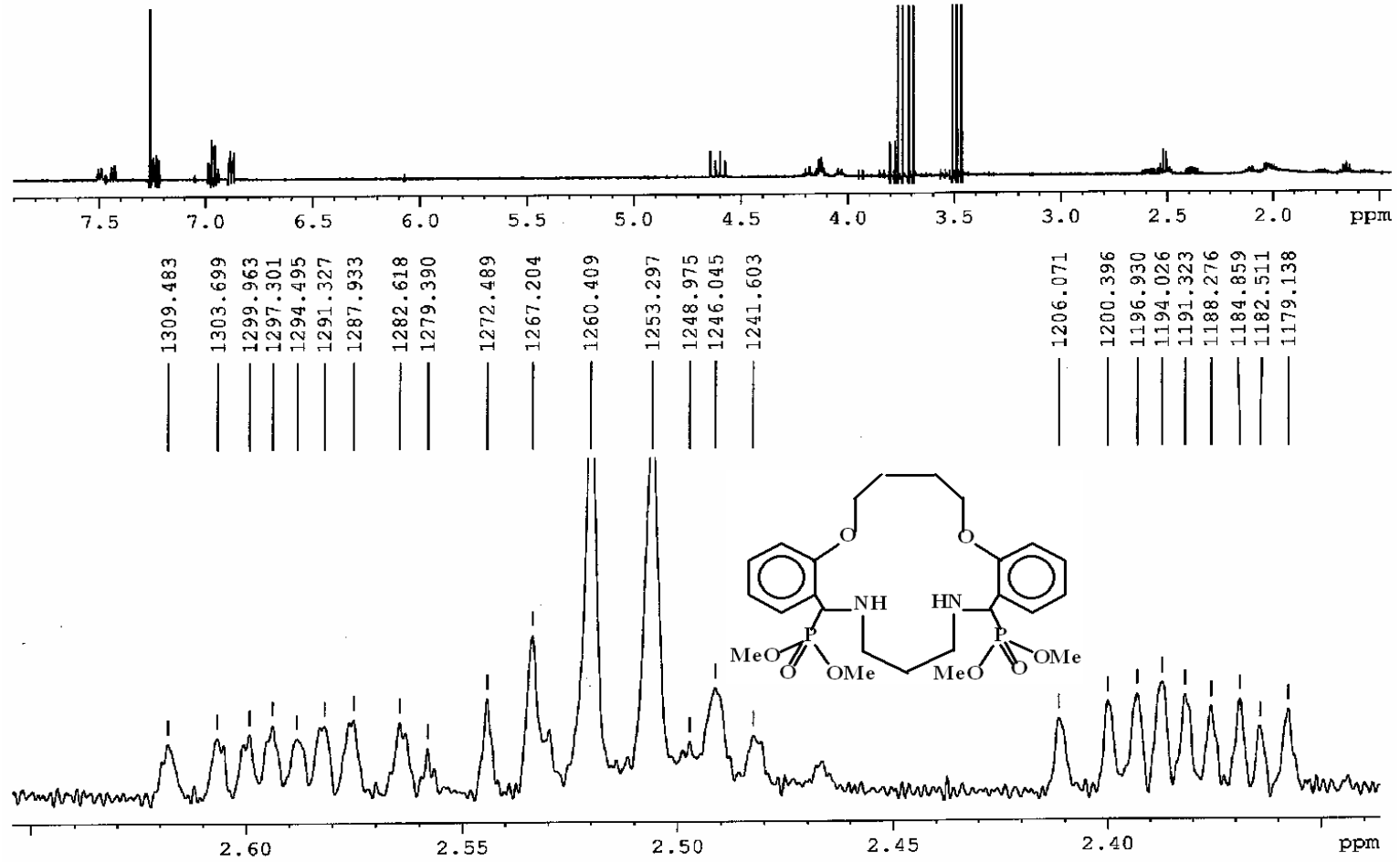
Şekil 5.52 Bileşik (24)' ün ¹H-NMR spektrumu (ana spektrum)



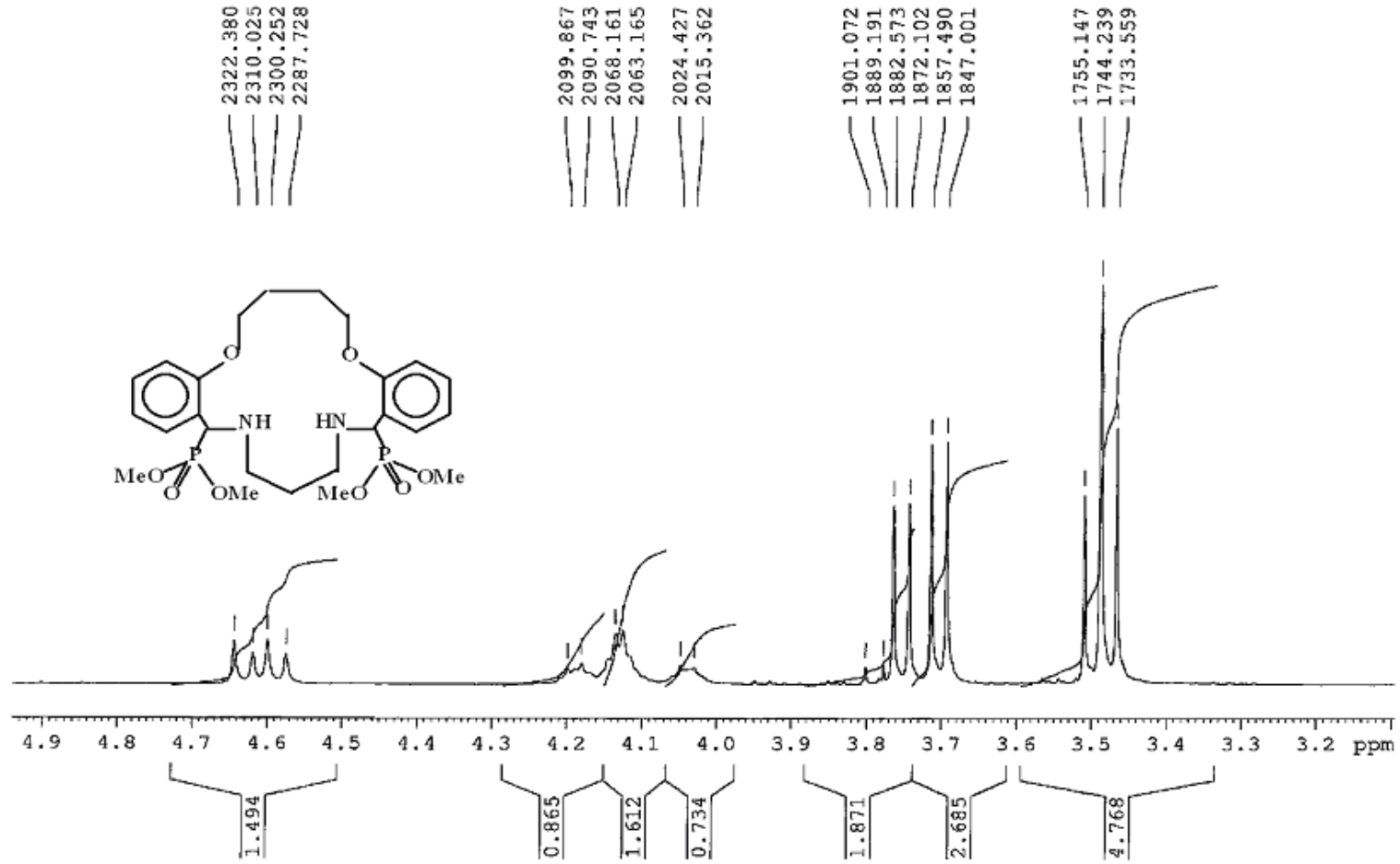
Şekil 5.53 Bileşik (24)' ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (1,2-2,9 ppm aralığı)



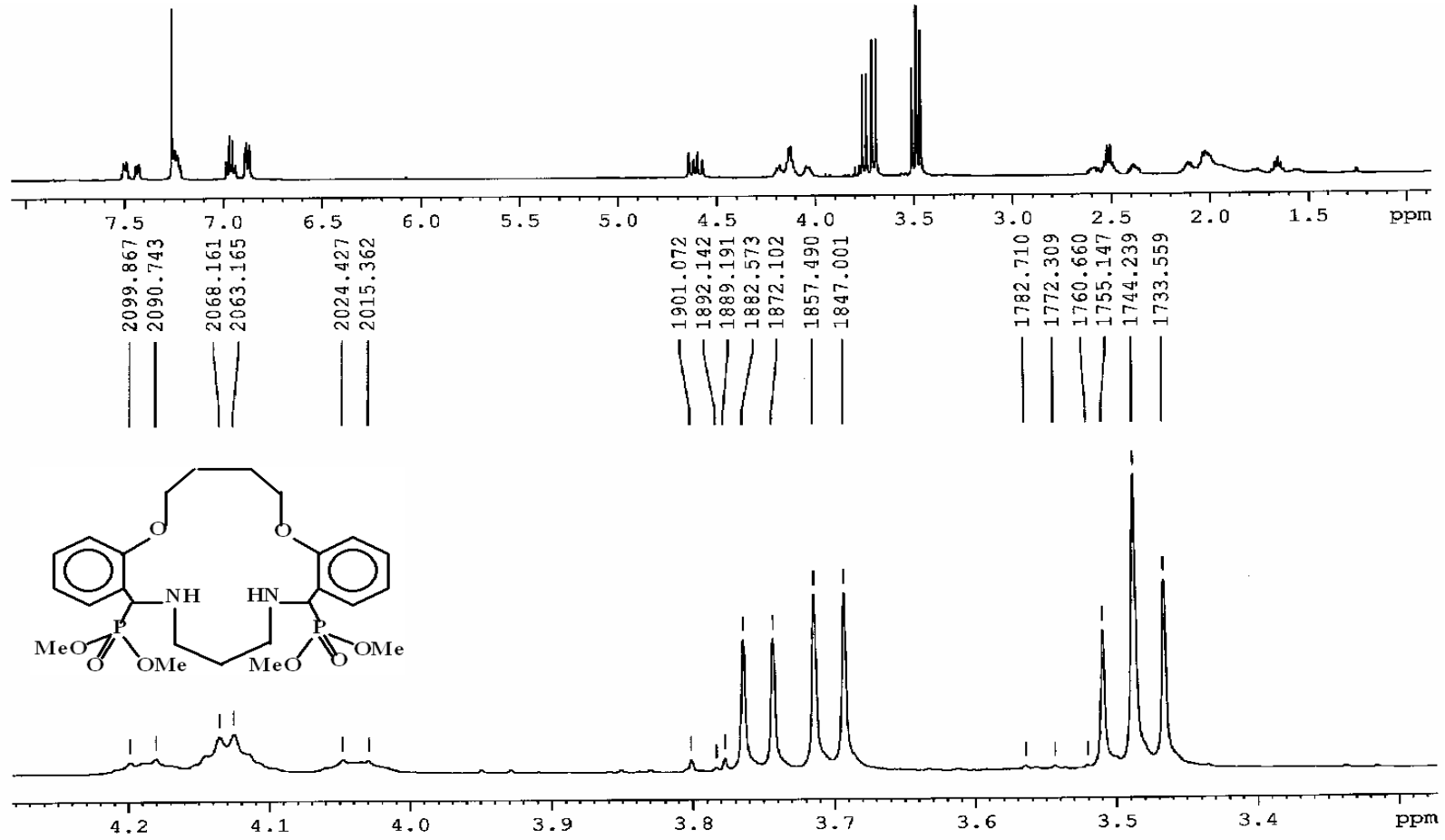
Şekil 5.54 Bileşik (24)' ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (1,5-2,2 ppm aralığı)



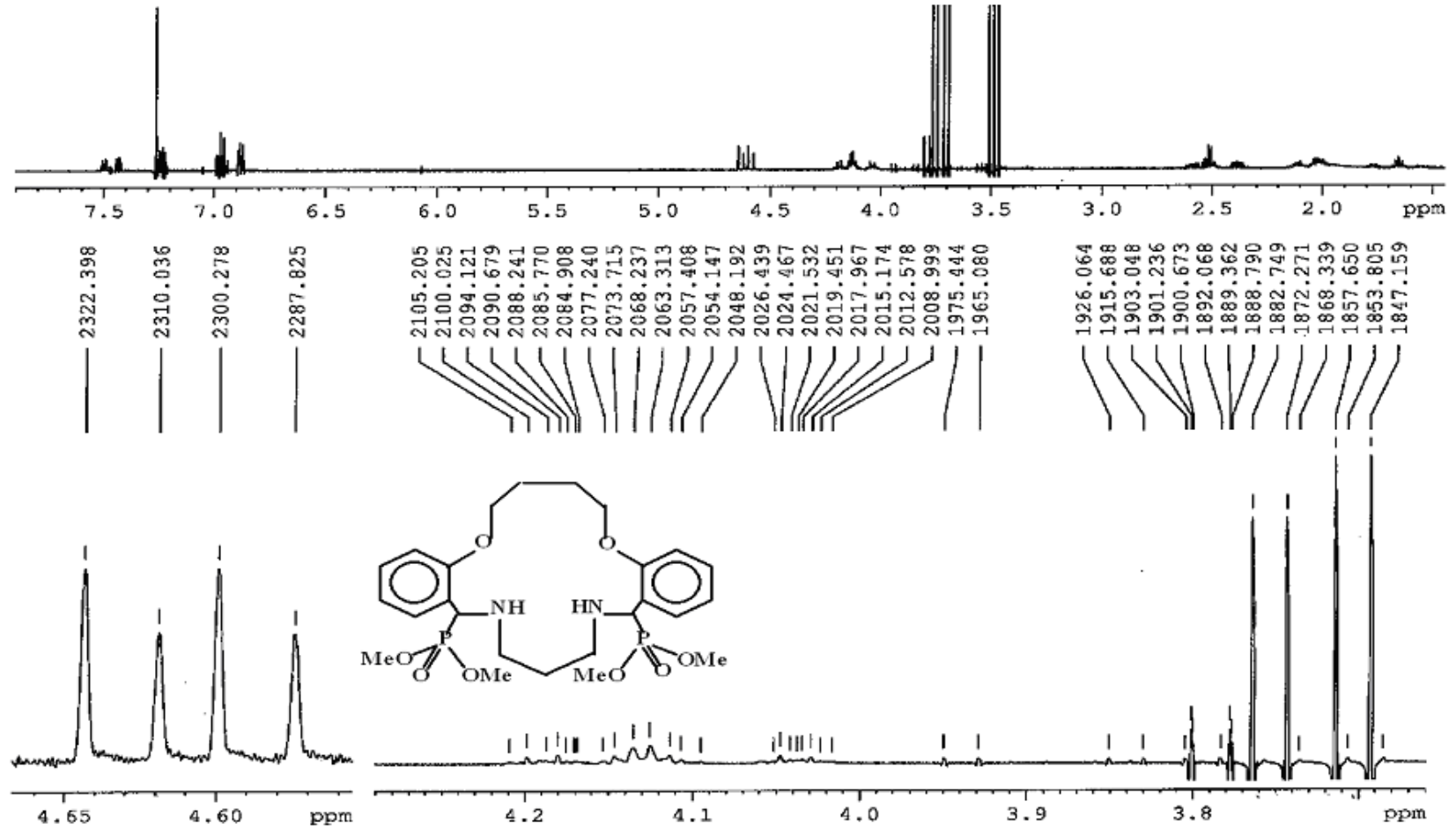
Şekil 5.55 Bileşik (24)' ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (2,35-2,65 ppm aralığı)



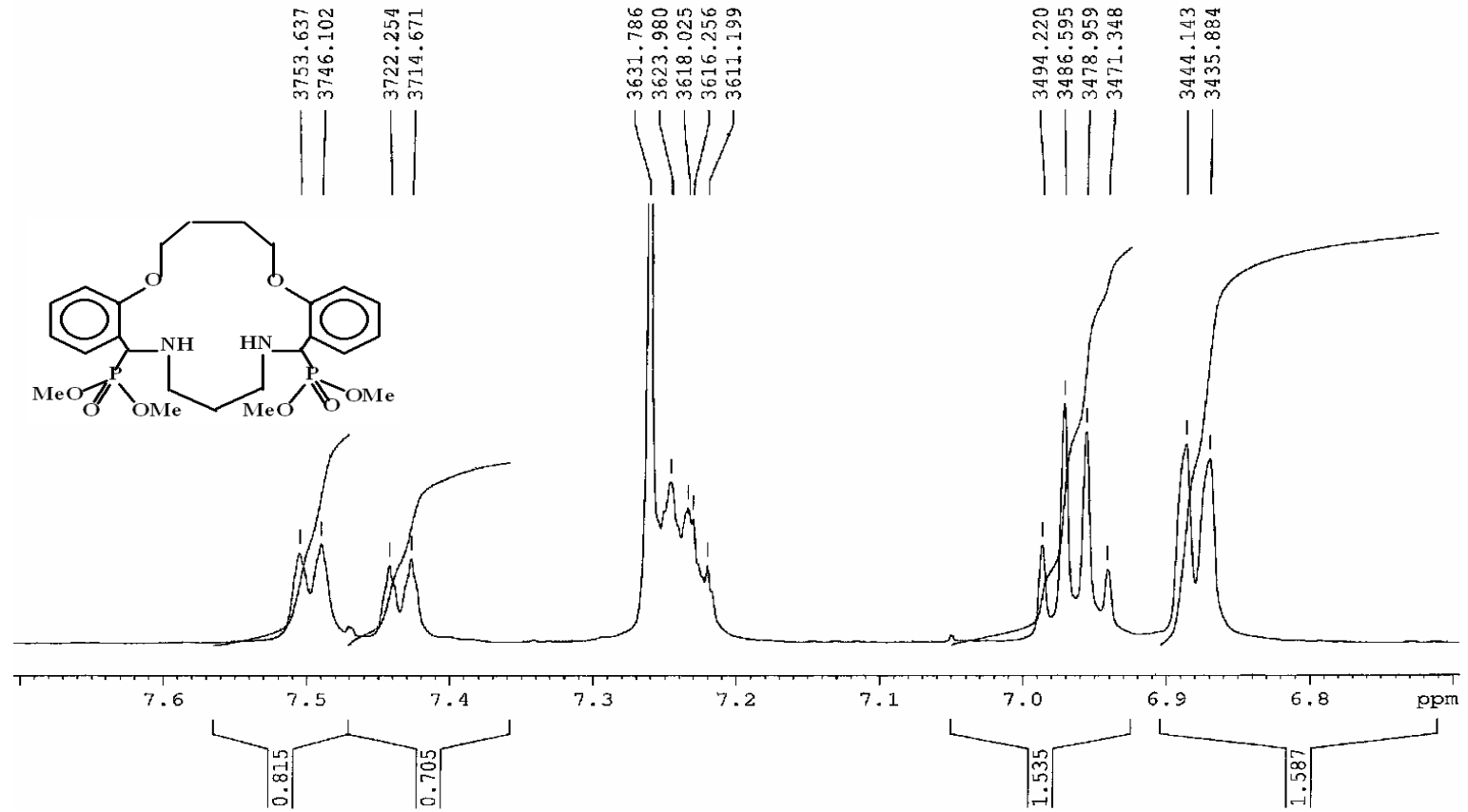
Şekil 5.56 Bileşik (24)' ün ¹H-NMR spektrumu (3,20-4,90 ppm aralığı)



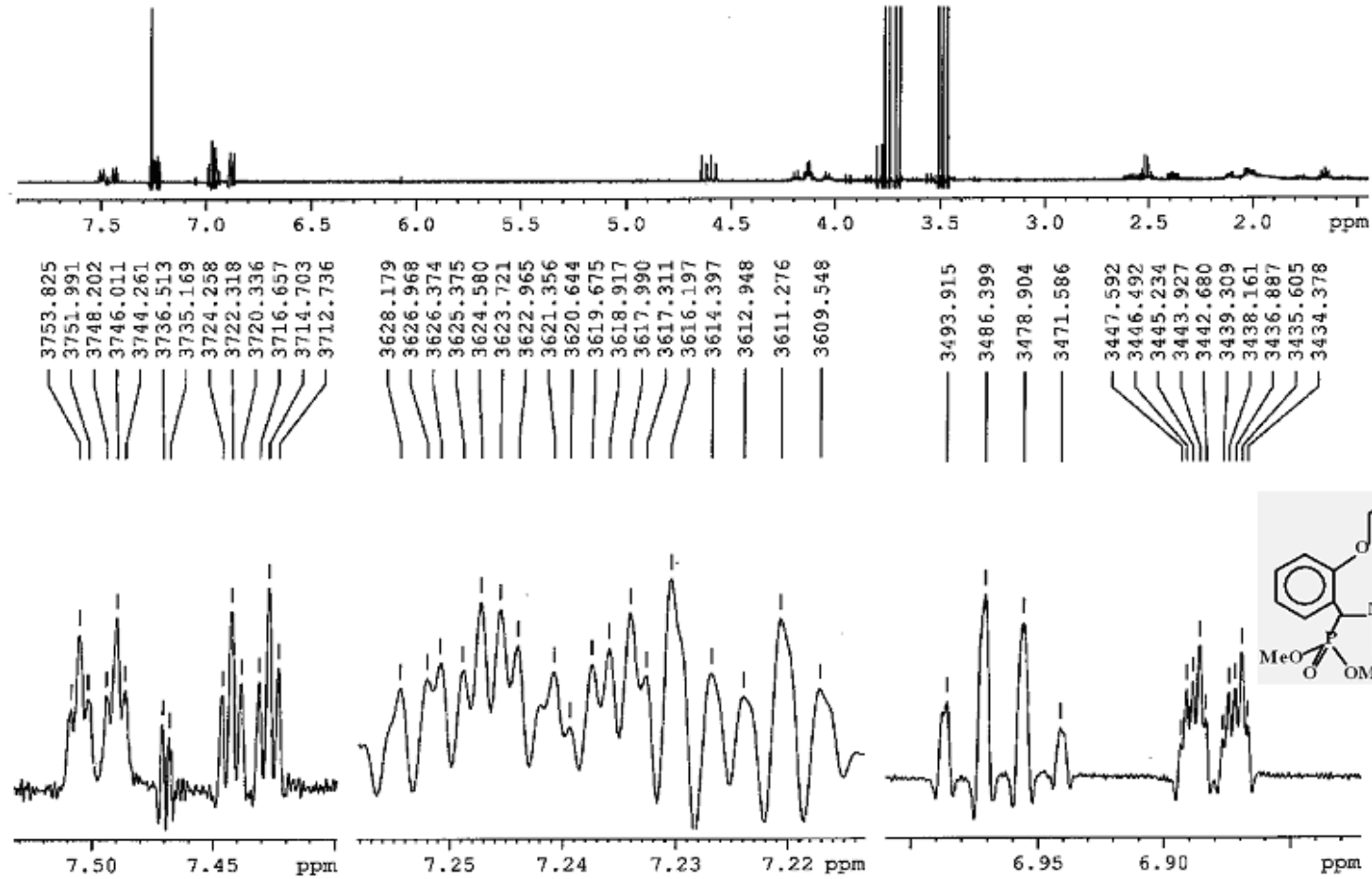
Şekil 5.57 Bileşik (24)' ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (3,40-4,20 ppm aralığı)



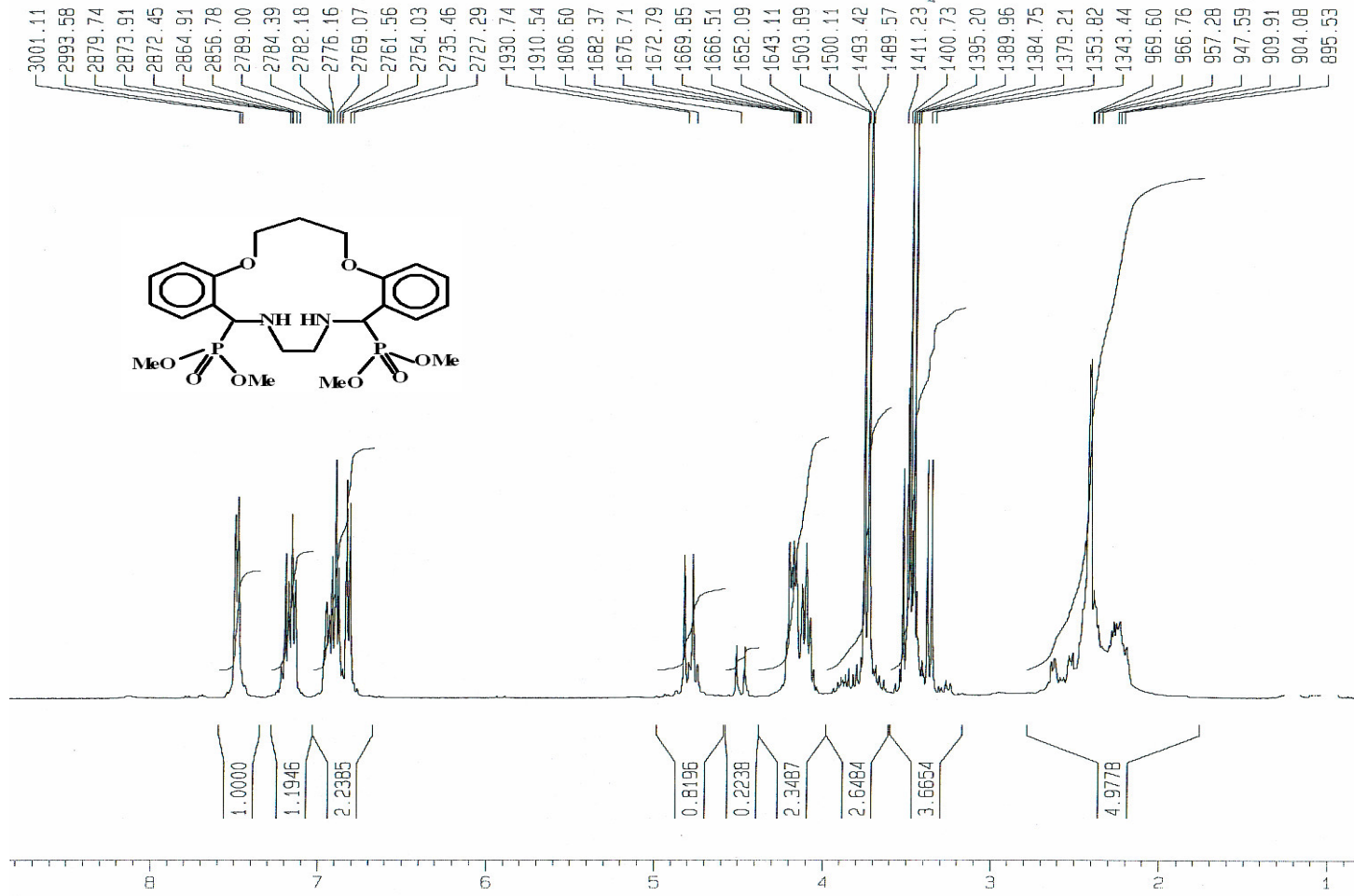
Şekil 5.58 Bileşik (24)' ün ¹H-NMR spektrumu (3,70-4,65 ppm aralığı)

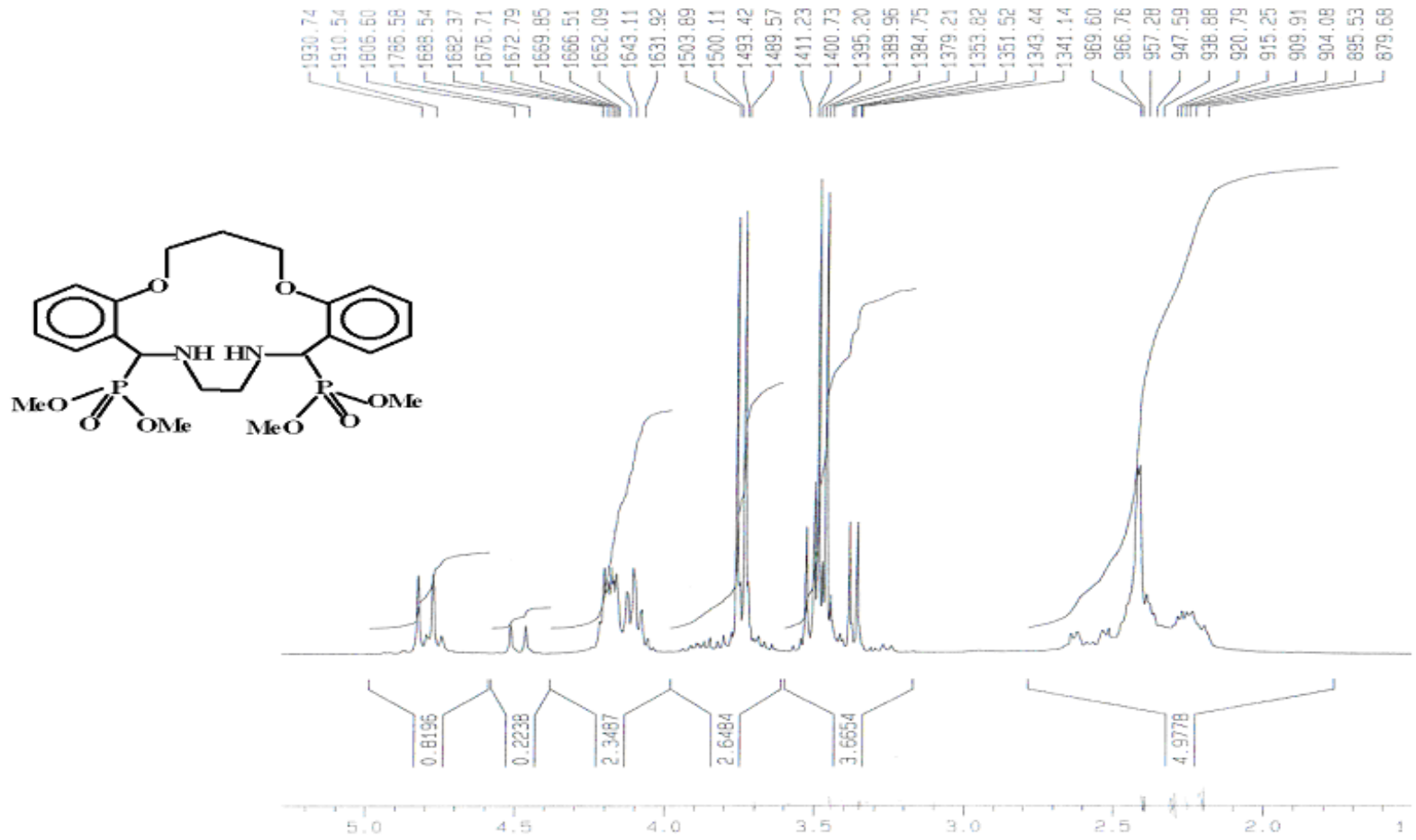


Şekil 5.59 Bileşik (24)' ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (6,80-7,60 ppm aralığı)

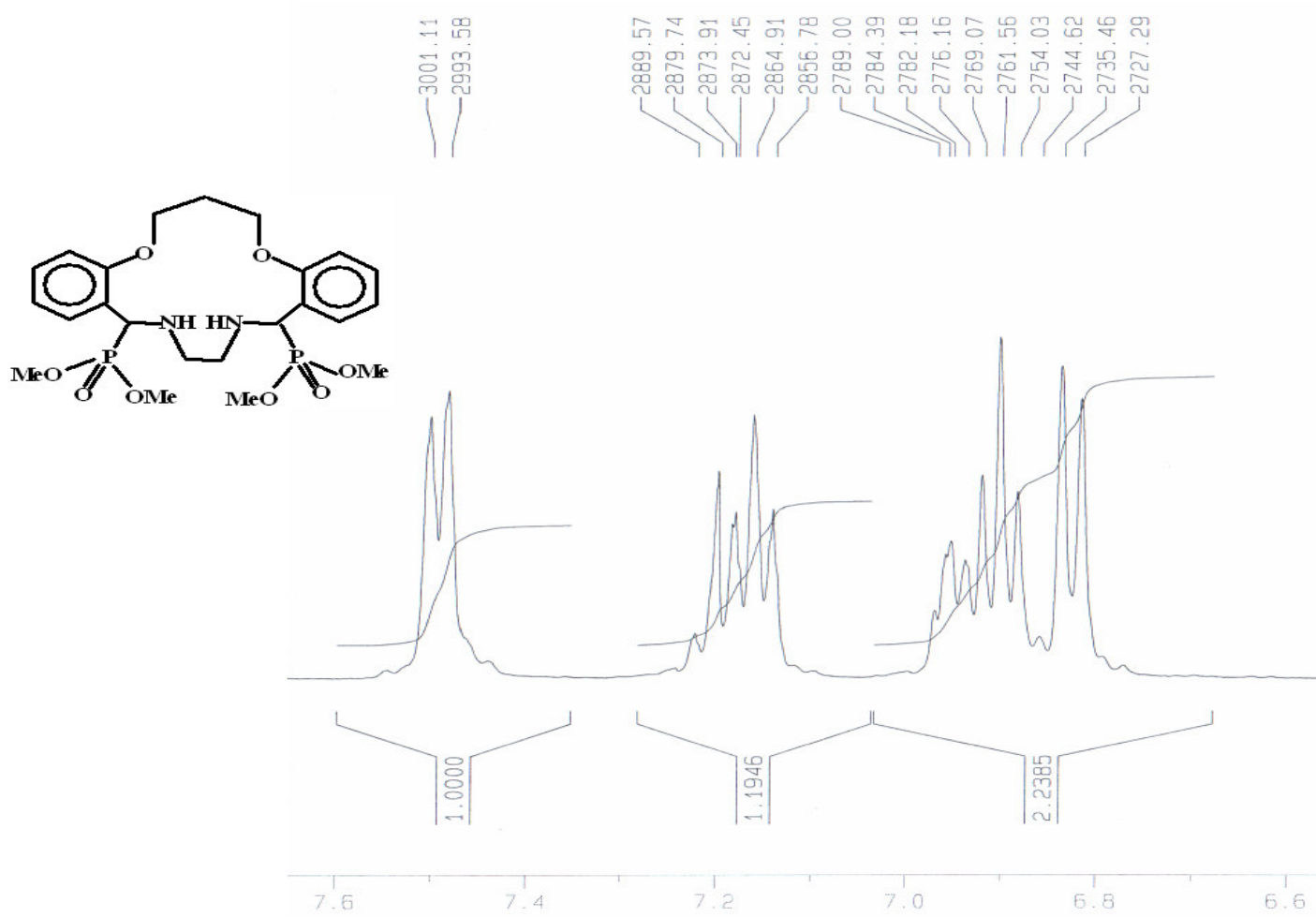


Şekil 5.60 Bileşik (24)' ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (6,90-7,50 ppm aralığı)

Şekil 5.61 Bileşik (25)' in ¹H-NMR spektrumu

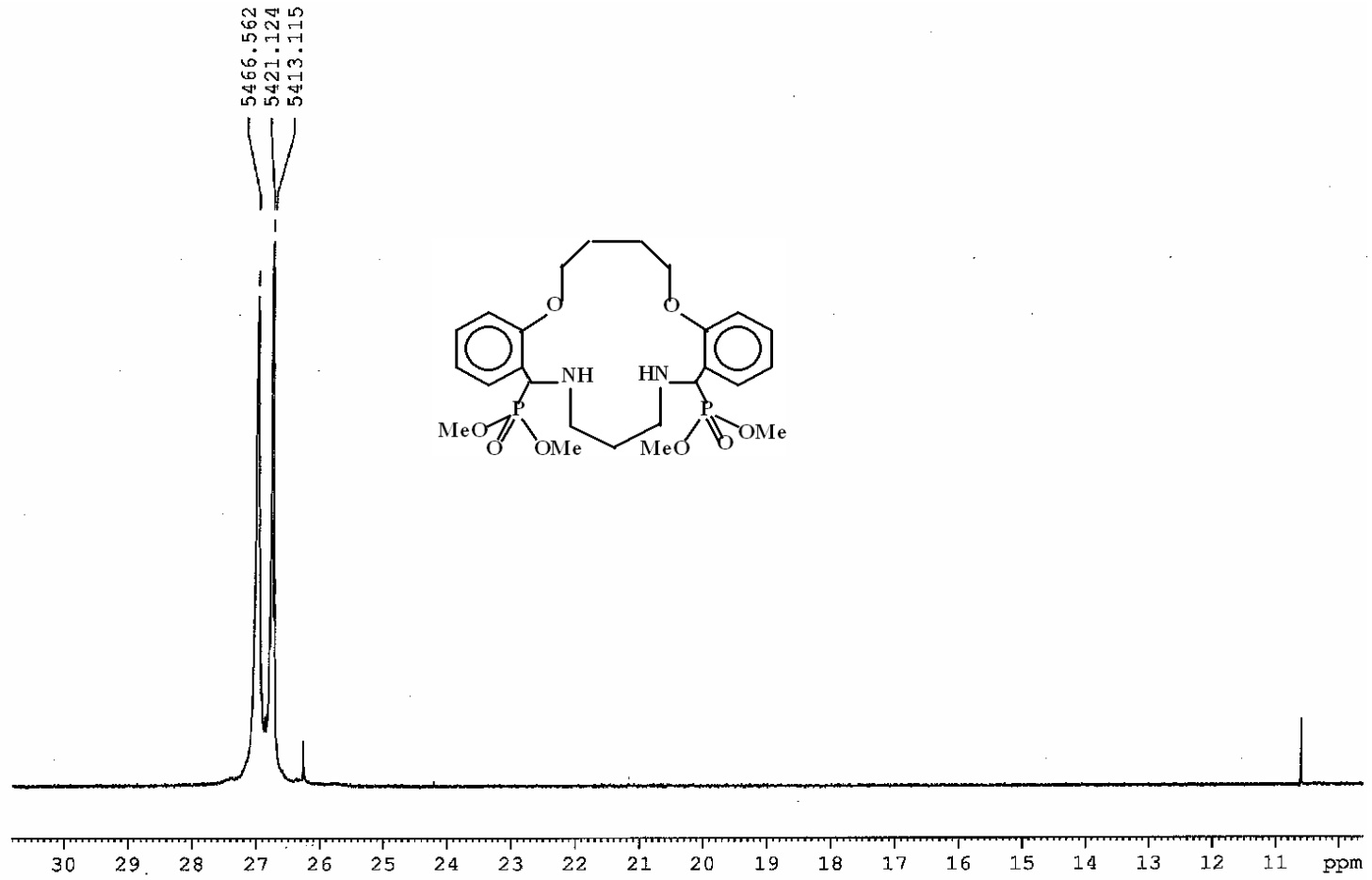


Şekil 5.62 Bileşik (25)' in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (açılmış hali)

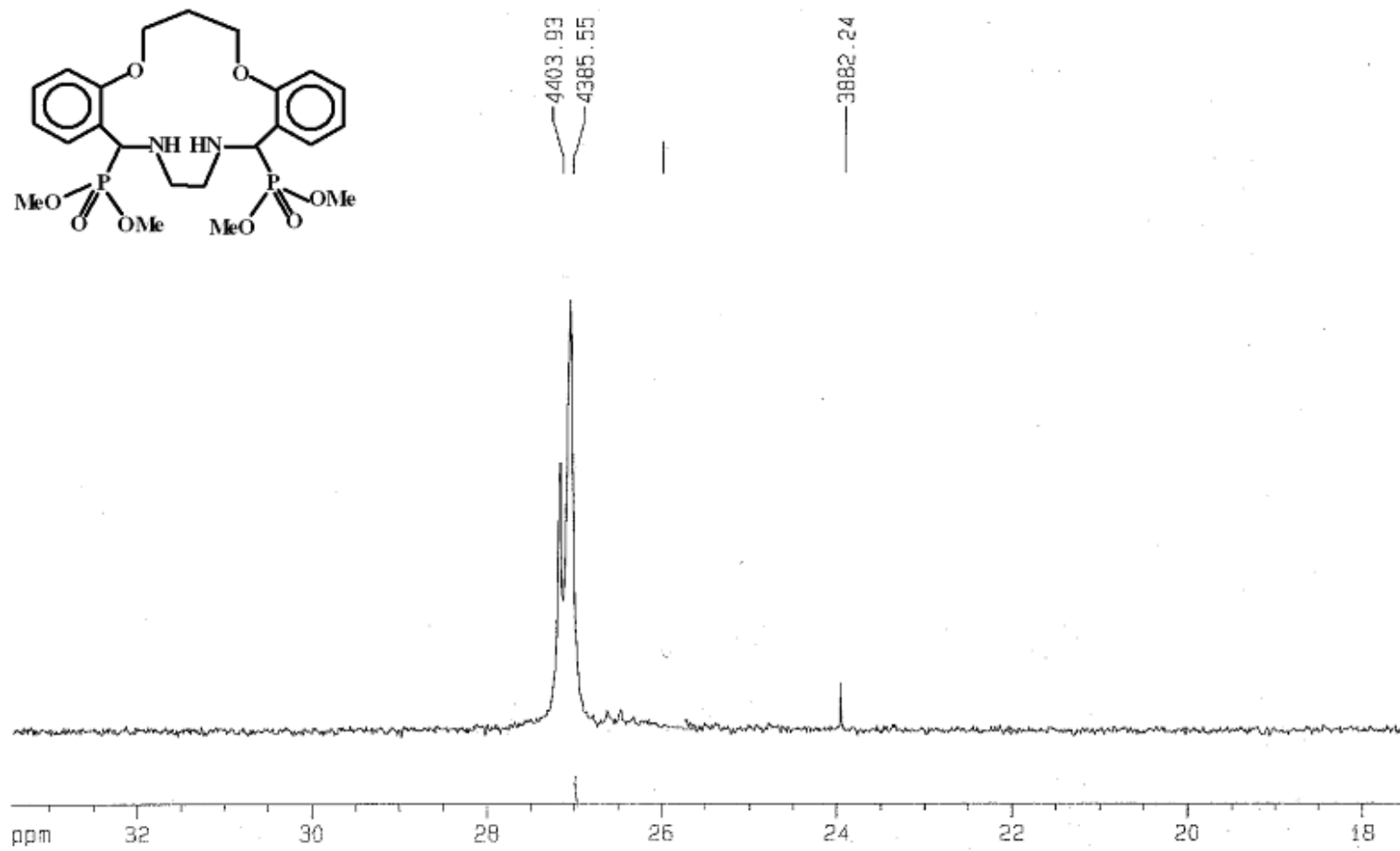


Şekil 5.63 Bileşik (25)' in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (aromatik bölge)

Bileşiklerin yapısında fosfor atomları de bulunduğundan yapının doğruluğunun kanıtlanması açısından, bir de ^{31}P -NMR spektrumu kaydedilmiştir (Şekiller 5.64-5.65). Hidrojenle eşleşmemiş ^{31}P -NMR spektrumunda yapının gerçekten mezo ve rasem formlarının bir karışımı olduğunu kanıtlayacak durum söz konusudur. Eğer böyle bir karışım söz konusu olmasaydı fosfor atomları birbirine eşdeğer olacağından tek bir pik beklenirdi. Fakat spektrumda 26,7 ve 27,0 ppm' de (**24** için) ve 26.2 ve 27.1 ppm' de (**25** için) tek pikler gözlenmiş olması, bu piklerden birinin mezo formuna, diğerinin ise rasem karışımı formuna ait olduğunu göstermektedir.



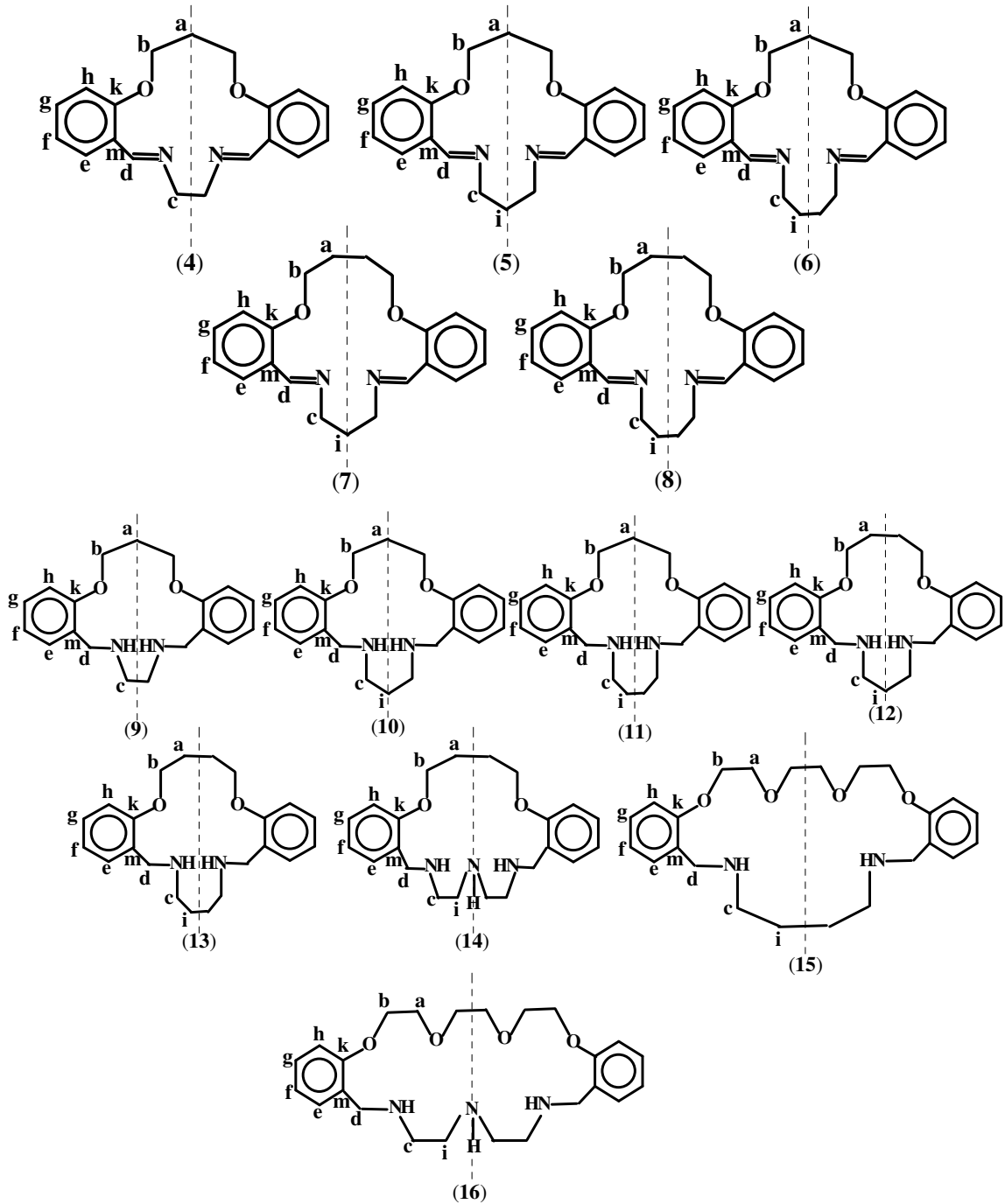
Şekil 5.64 Bileşik (24)' ün ^{31}P -NMR spektrumu



Şekil 5.65 Bileşik (25)' in ^{31}P -NMR spektrumu

5.3.3. ^{13}C -NMR Spektrumları ile İlgili Yorumlar

5.3.3.1. Dibenzo-diaza diimin ve dibenzo-diaza diamin (koronand) bileşikleri



Bileşiklere ait ^{13}C -NMR spektrumları sırasıyla Şekiller 5.66-5.78' de, kimyasal kayma değerleri ise sırasıyla önce ilgili diimin bileşiği ve ardından indirgenmiş hali olan diamin bileşiği olmak üzere birarada Çizelge 5.20' de verilmiştir.

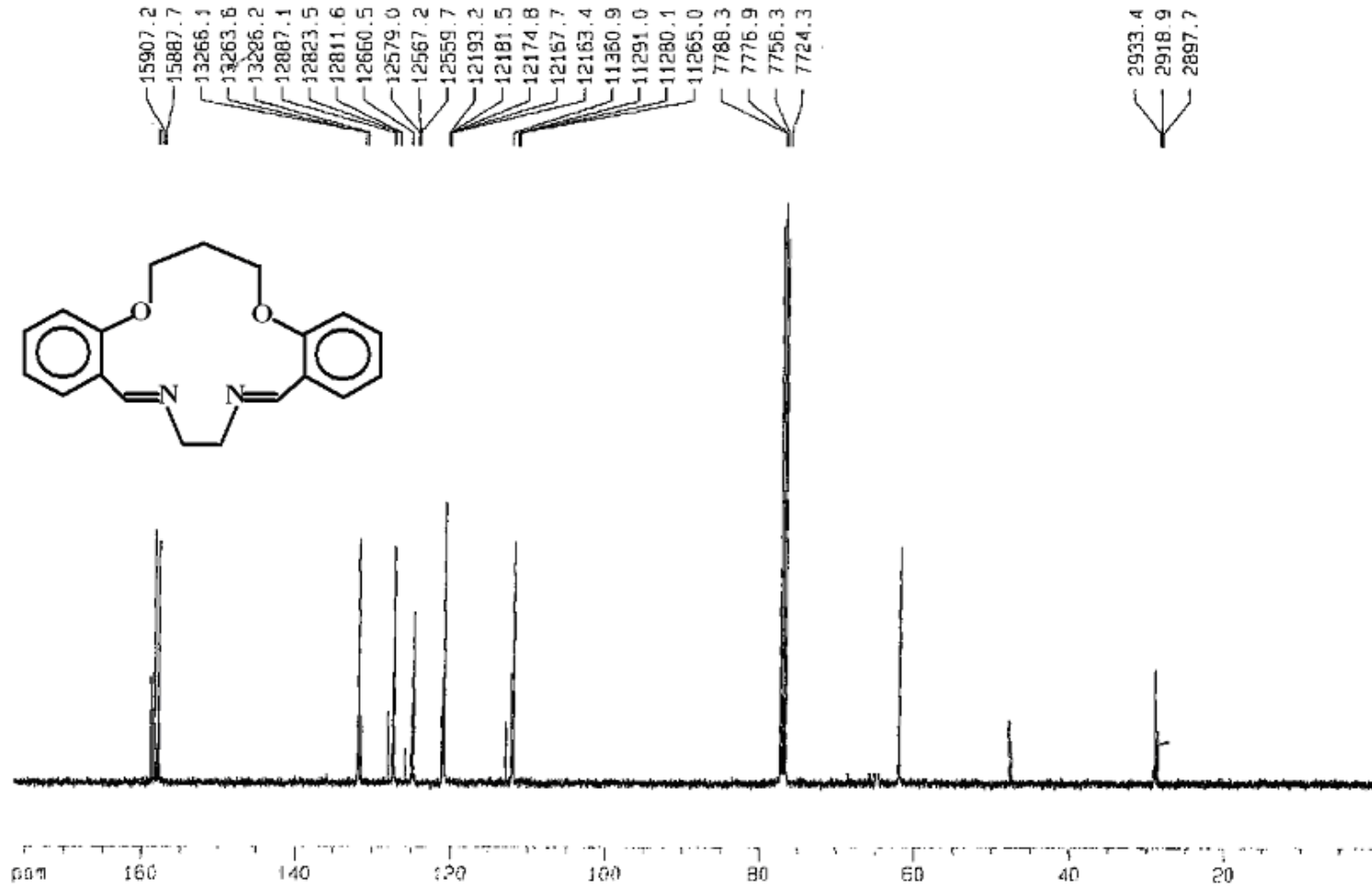
Çizelge 5.20 Bileşikler (4-16)' ya ait ^{13}C -NMR spektrum verileri (δ ppm, CDCl_3)

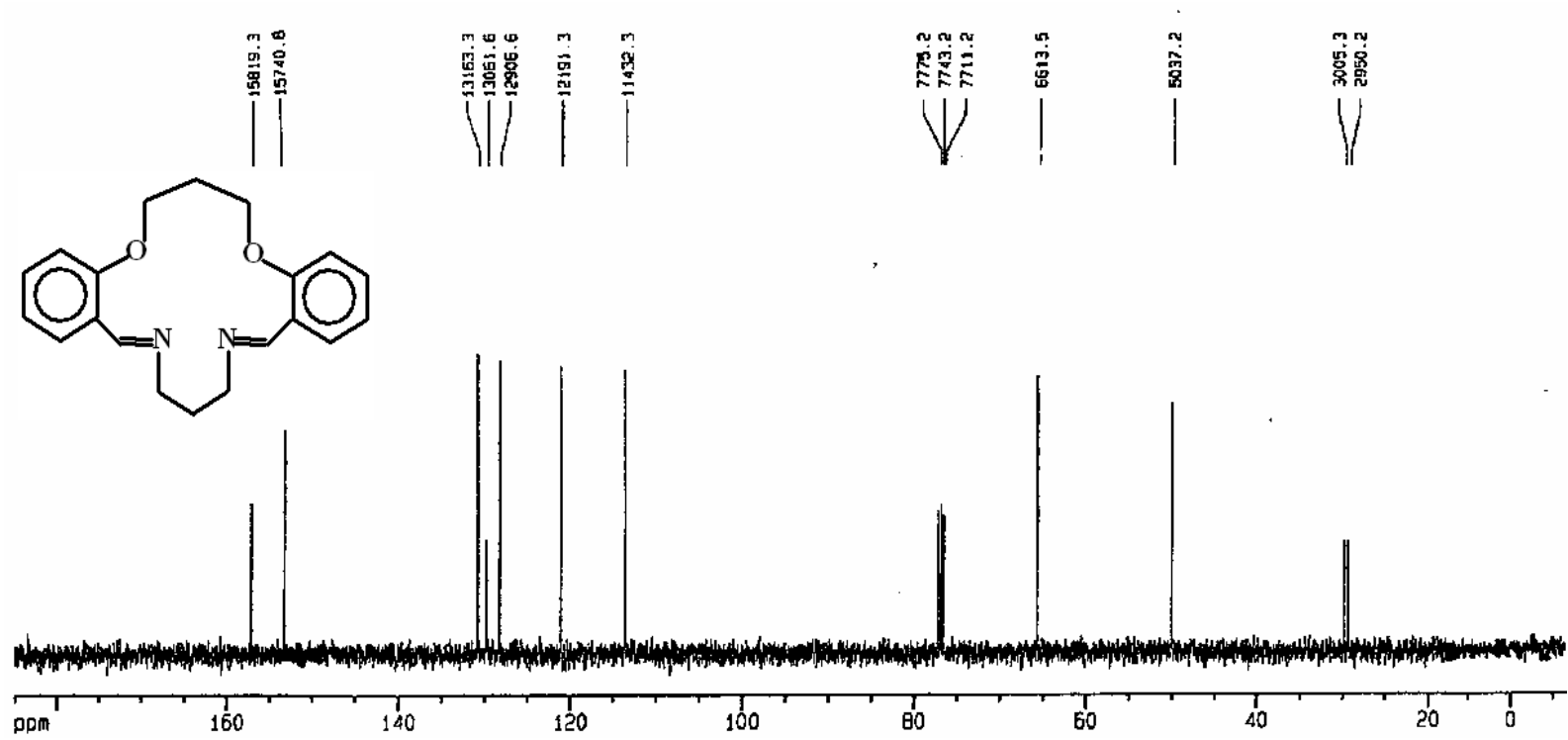
Bileşik	-OCH ₂ CH ₂ -	-OCH ₂ CH ₂ -	-NCH ₂ CH ₂ -	-NCH ₂ CH ₂ -	H-C=N-	-Ar-C-	
	(a)	(b)	(i)	(c)	(d)	(e,f,g,h,k,m)	
(4)	29,1	65,2	---	47,5	158,8	159,0 (k)	112,6 (h)
						132,2 (g)	121,8 (f)
						132,6 (e)	128,8 (m)
(9)	29	65	---	47	---	158,2 (k)	113,3 (h)
					Ar-CH ₂ -	129,8 (g)	121,7 (f)
					49	131,9 (e)	129,3 (m)
(5)	30	66	29	50	157,4	158,1 (k)	114,3 (h)
						130,6 (g)	121,9 (f)
						131,6 (e)	129,0 (m)
(10)	29,8	65,7	29,3	47,6	---	157,2 (k)	113,6 (h)
					Ar-CH ₂ -	130,8 (g)	121,1 (f)
					50,1	132,2 (e)	129,8 (m)
(6)	29	66	24	53	157,8	159,0 (k)	112,8 (h)
						131,3 (g)	122,0 (f)
						131,6 (e)	129,6 (m)
(11)	30	67	24	48	---	158,4 (k)	112,6 (h)
					Ar-CH ₂ -	130,4 (g)	122,0 (f)
					54	132,6 (e)	127,1 (m)
(7)	29,9	67,5	26,5	57,2	157,4	159,0 (k)	112,3 (h)
						127,5 (g)	120,9 (f)
						132,0 (e)	125,3 (m)
(12)	30,11	67,8	27,2	48,1	---	158,6 (k)	111,9 (h)
					Ar-CH ₂ -	129,8 (g)	121,8 (f)
					50,9	132,1 (e)	129,3 (m)

Çizelge 5.20 (devam)

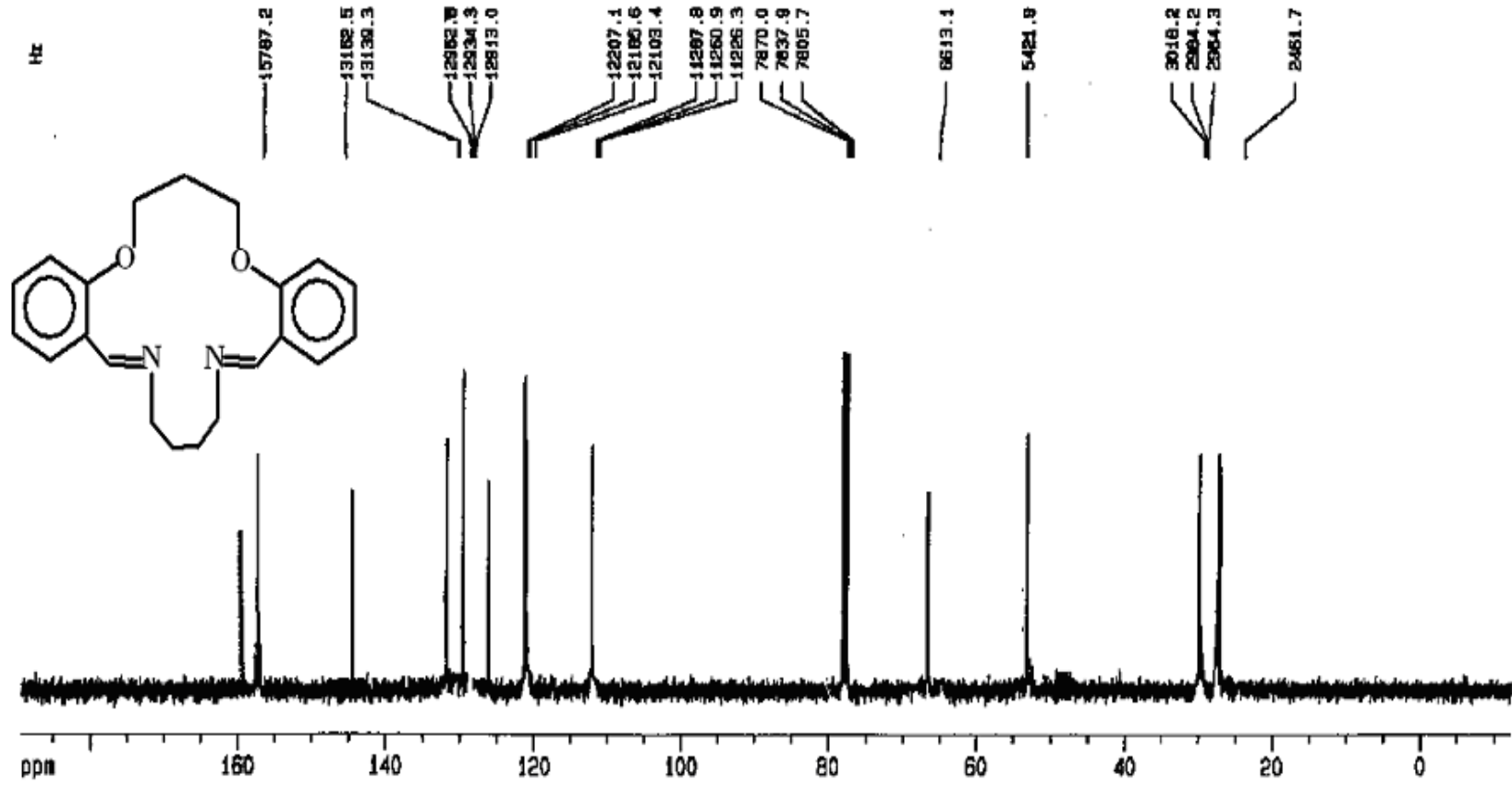
(8)	29,4	67,6	26,6	45,6	158,7	159,1 (k)	112,0 (h)
						127,6 (g)	121,1 (f)
						132,1 (e)	125,3 (m)
(13)	27,1	67,8	26,3	48,9	---	157,4 (k)	111,8 (h)
					Ar-CH ₂ -	129,6 (g)	121,4 (f)
					49,5	130,2 (e)	129,3 (m)
(14)	49	68	26	50	---	158,3 (k)	111,5 (h)
					Ar-CH ₂ -	129,4 (g)	121,2 (f)
					52	131,6 (e)	128,9 (m)
(15)	42,5	71,2	27,1	48,6	---	158,4 (k)	112,3 (h)
	ArO(CH ₂) ₂ OCH ₂				Ar-CH ₂ -	131,6 (g)	122,1 (f)
	30,2				53,7	126,7 (e)	129,0 (m)
(16)	47,2	68,7	35	50,3	---	157,5 (k)	112,0 (h)
	ArO(CH ₂) ₂ OCH ₂				Ar-CH ₂ -	131,4 (g)	121,1 (f)
	53,1				54,1	128,6 (e)	129,5 (m)

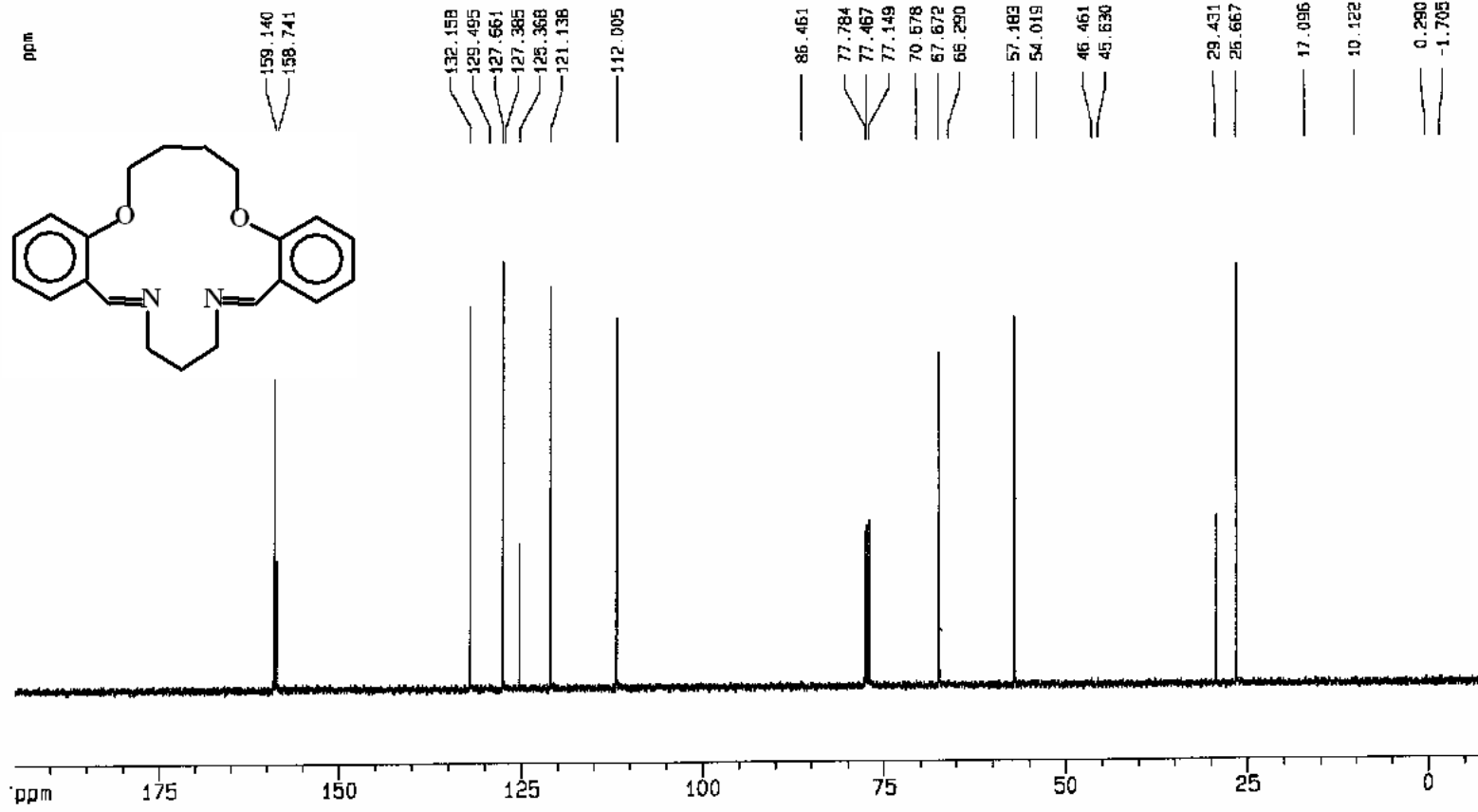
Diimin bileşiklerinin ve indirgenmiş türevlerinin ¹³C-NMR spektrumlarına bakıldığında, kimyasal çevreleri farklı 11 (**4-14**) ve 12 (**15** ve **16**) karbon türü olduğu ve bu karbonlara ait kimyasal kayma değerlerinin bileşiklerin hepsinde hemen hemen çok yakın değerlerde oldukları gözlenmiştir. Örneğin -OCH₂CH₂- grubu için bileşik (**14**)' e kadar kimyasal kayma değerleri 29-30 ppm aralığında genelde sabitken, daha büyük halkalı bileşikler olan (**14-16**)' da bu değerler 49,0, 42,5 ve 47,2 ppm' e kadar çıkabilmektedir. Benzer şekilde -OCH₂CH₂- ve -NCH₂CH₂- gruplarında da bileşikler (**14-16**) için 3-5 ppm' lik artışlar gözlenmiştir. Aynı durum -NCH₂CH₂- karbonları için gözlenmemekle beraber, Ar-CH₂- karbonlarında az bir artışla tekrarlanmaktadır. İmin bağına ait karbonun kimyasal kayma değerleri ise 158,8 (**4**), 157,4 (**5** ve **7**), 157,8 (**6**) ve 158,7 ppm (**8**) olarak bulunmuştur.

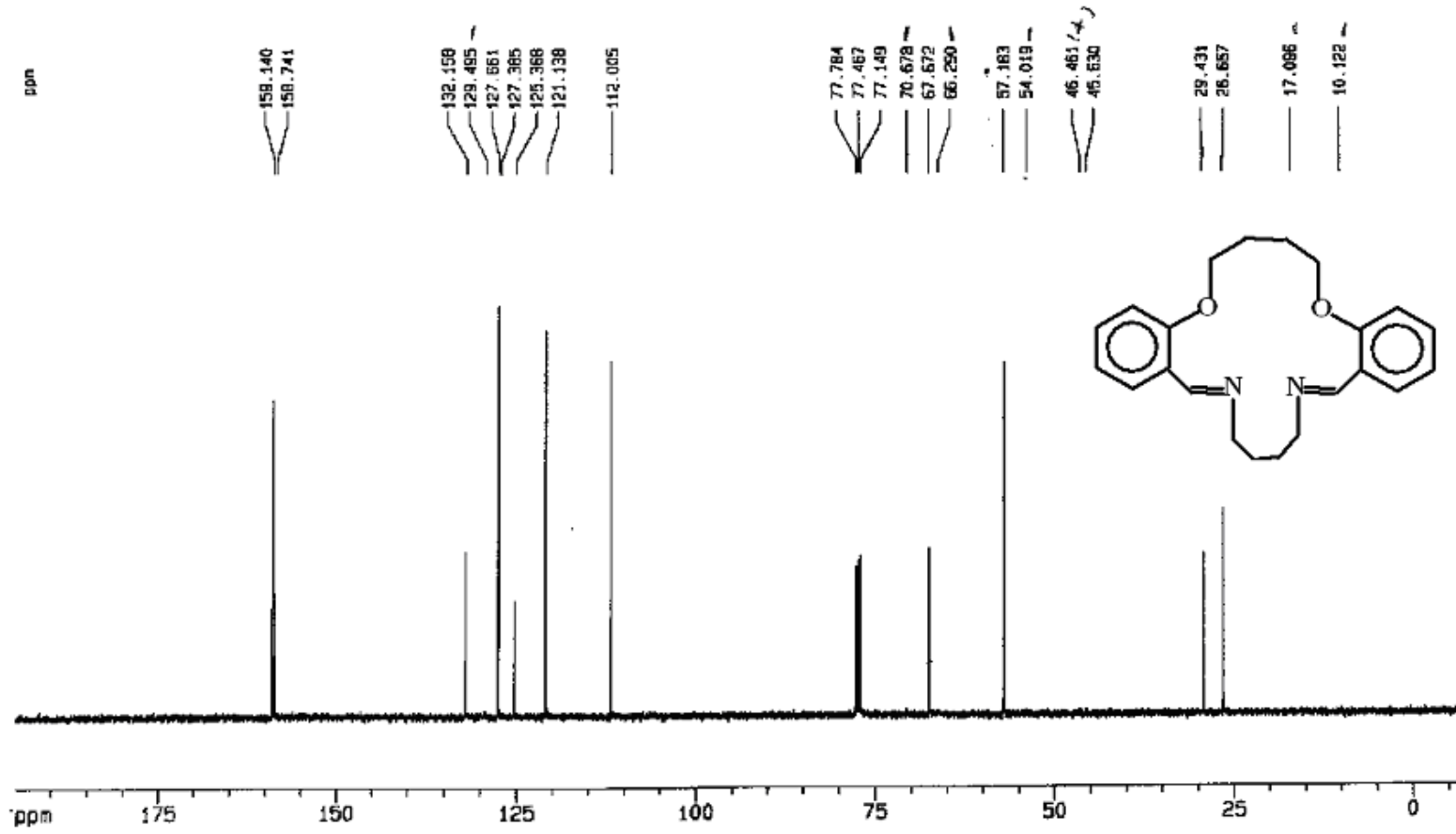
Şekil 5.66 Bileşik (4)' ün ¹³C-NMR spektrumu

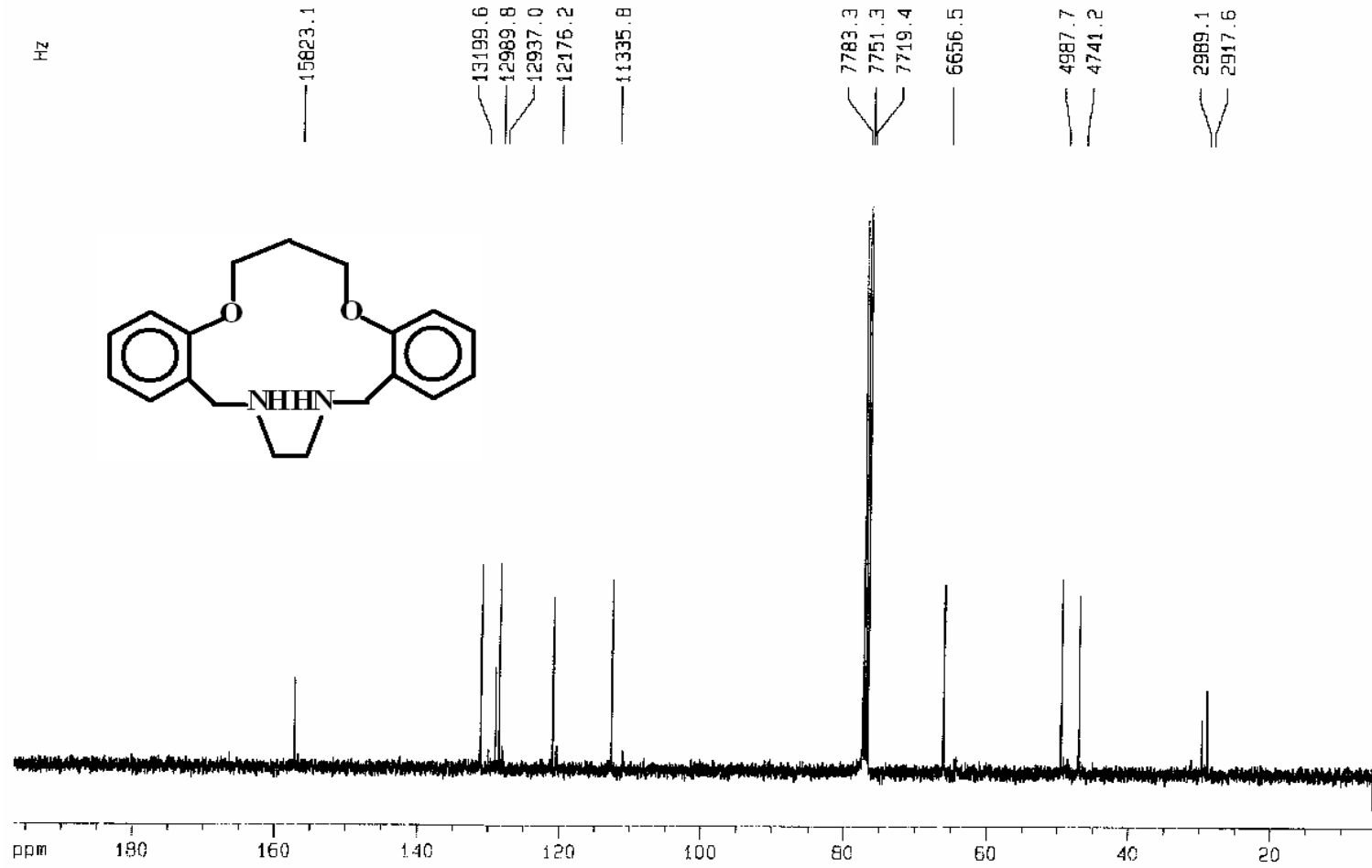


Şekil 5.67 Bileşik (5)' in ^{13}C -NMR spektrumu

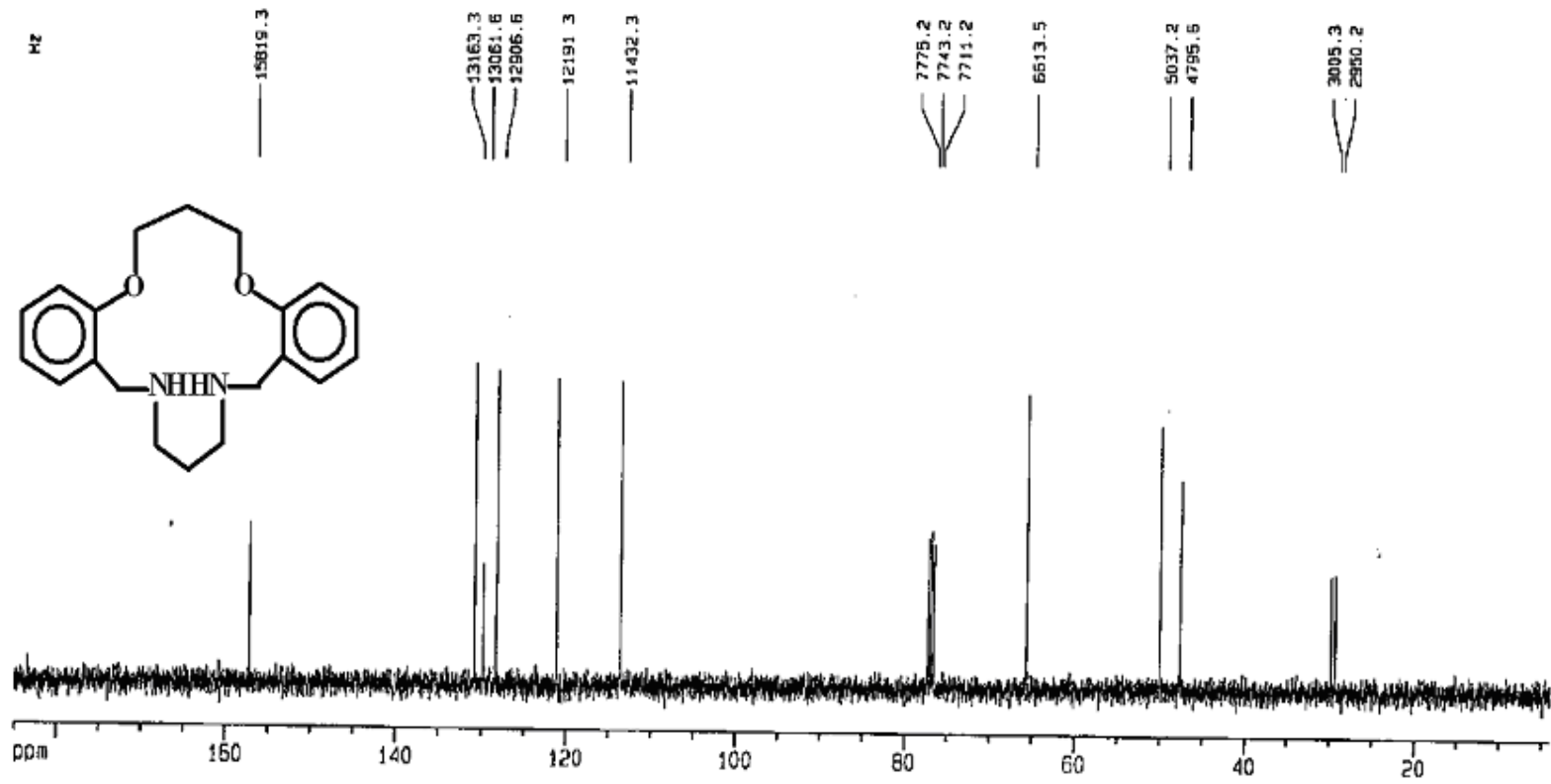
Şekil 5.68 Bileşik (6)' nin ^{13}C -NMR spektrumu

Şekil 5.69 Bileşik (7)' nin ^{13}C -NMR spektrumu

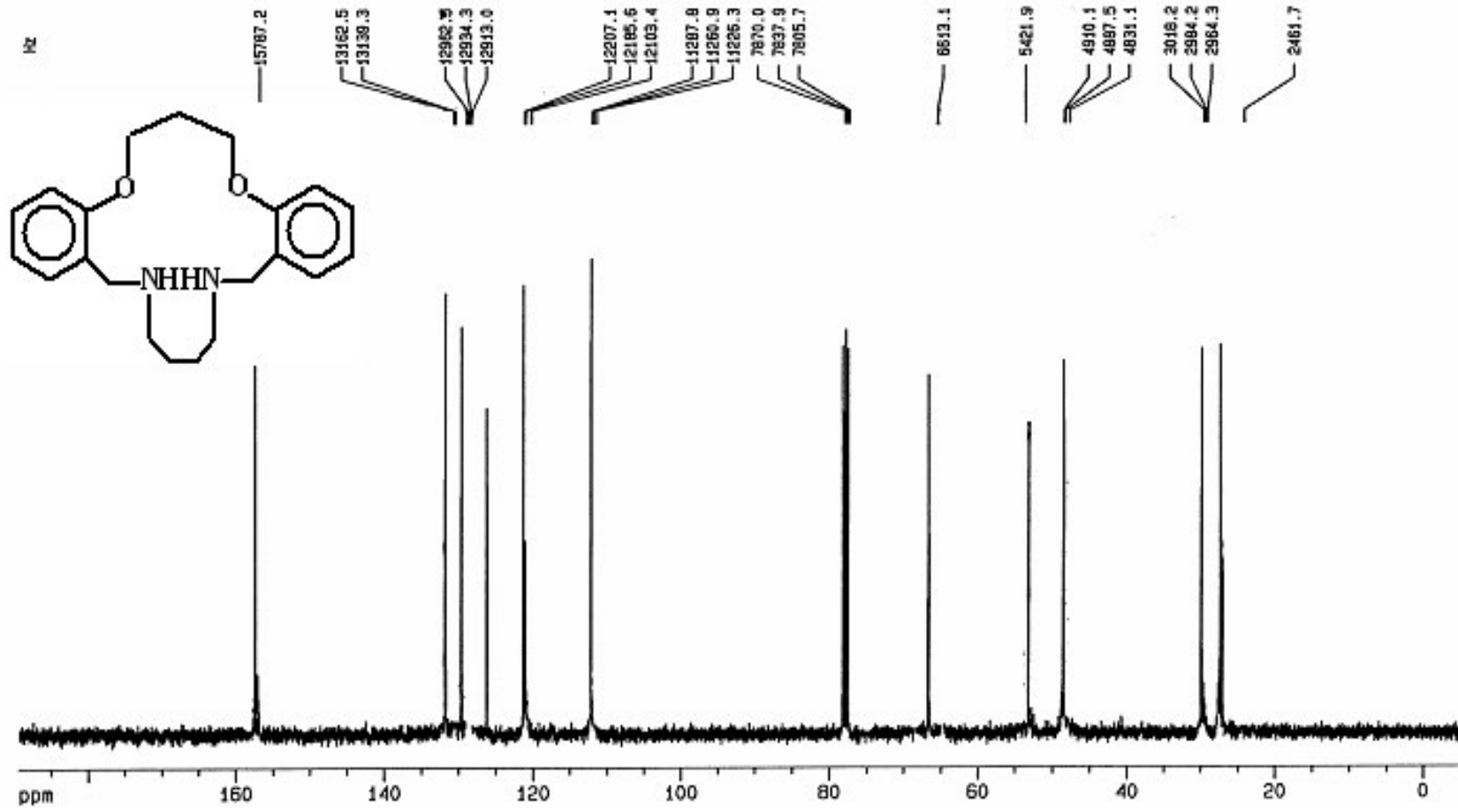
Şekil 5.70 Bileşik (8)' in ^{13}C -NMR spektrumu



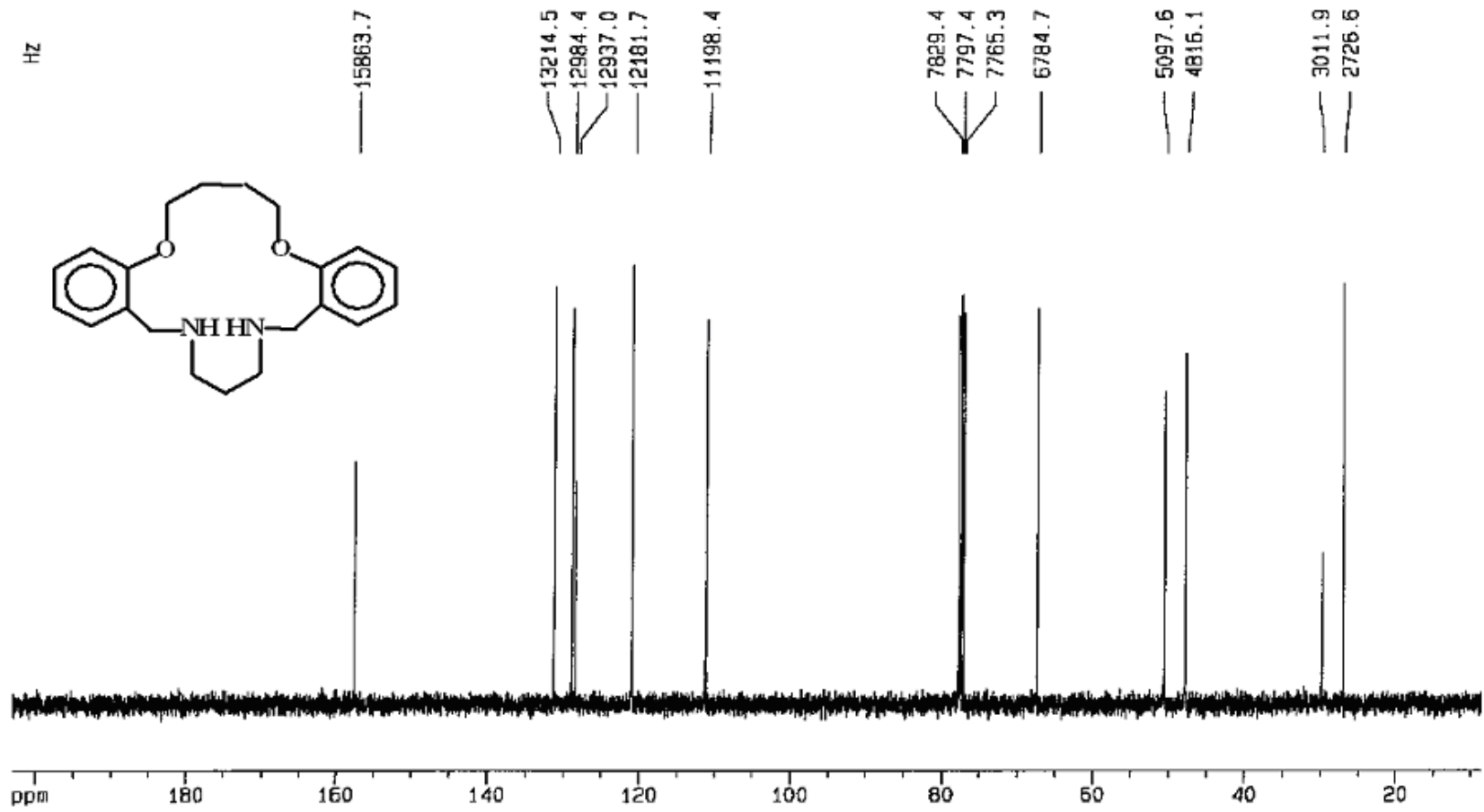
Şekil 5.71 Bileşik (9)' un ^{13}C -NMR spektrumu

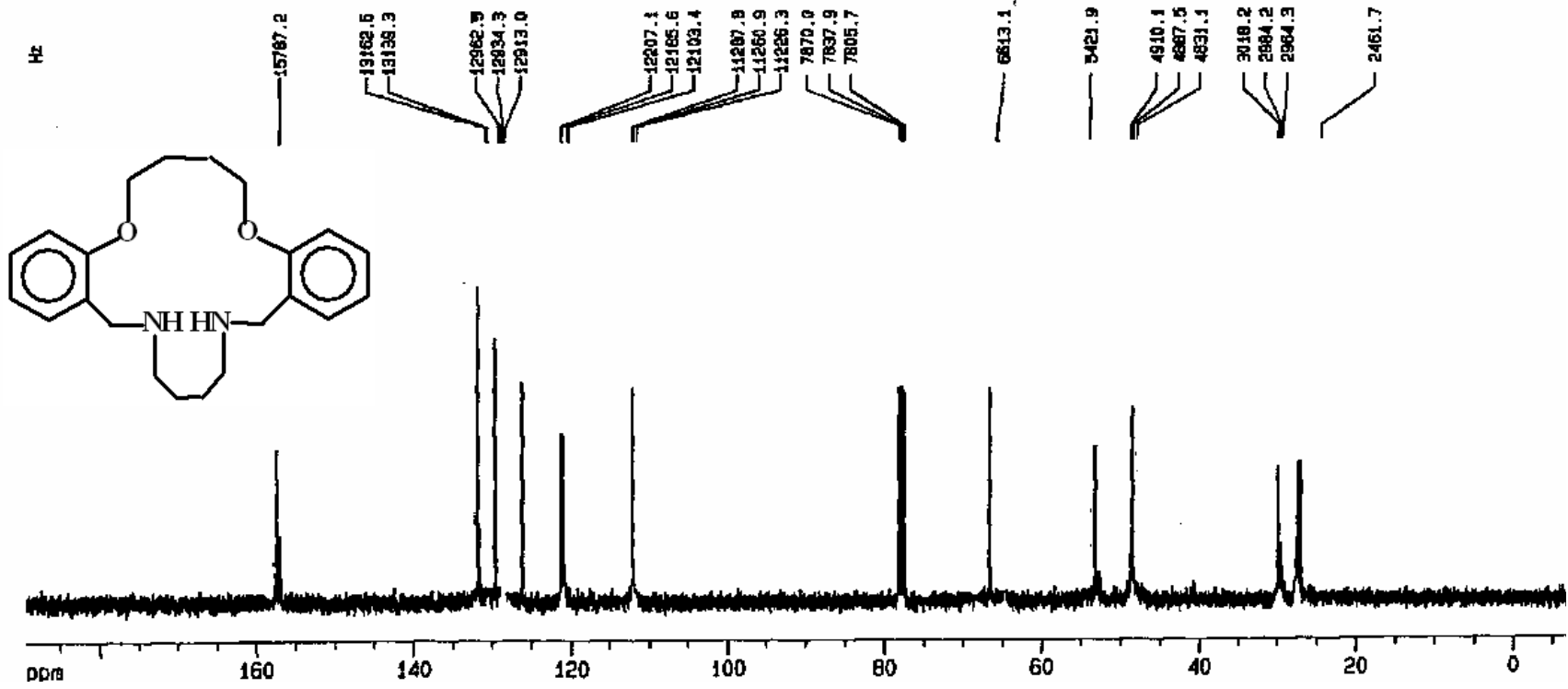


Şekil 5.72 Bileşik (10)' un ^{13}C -NMR spektrumu

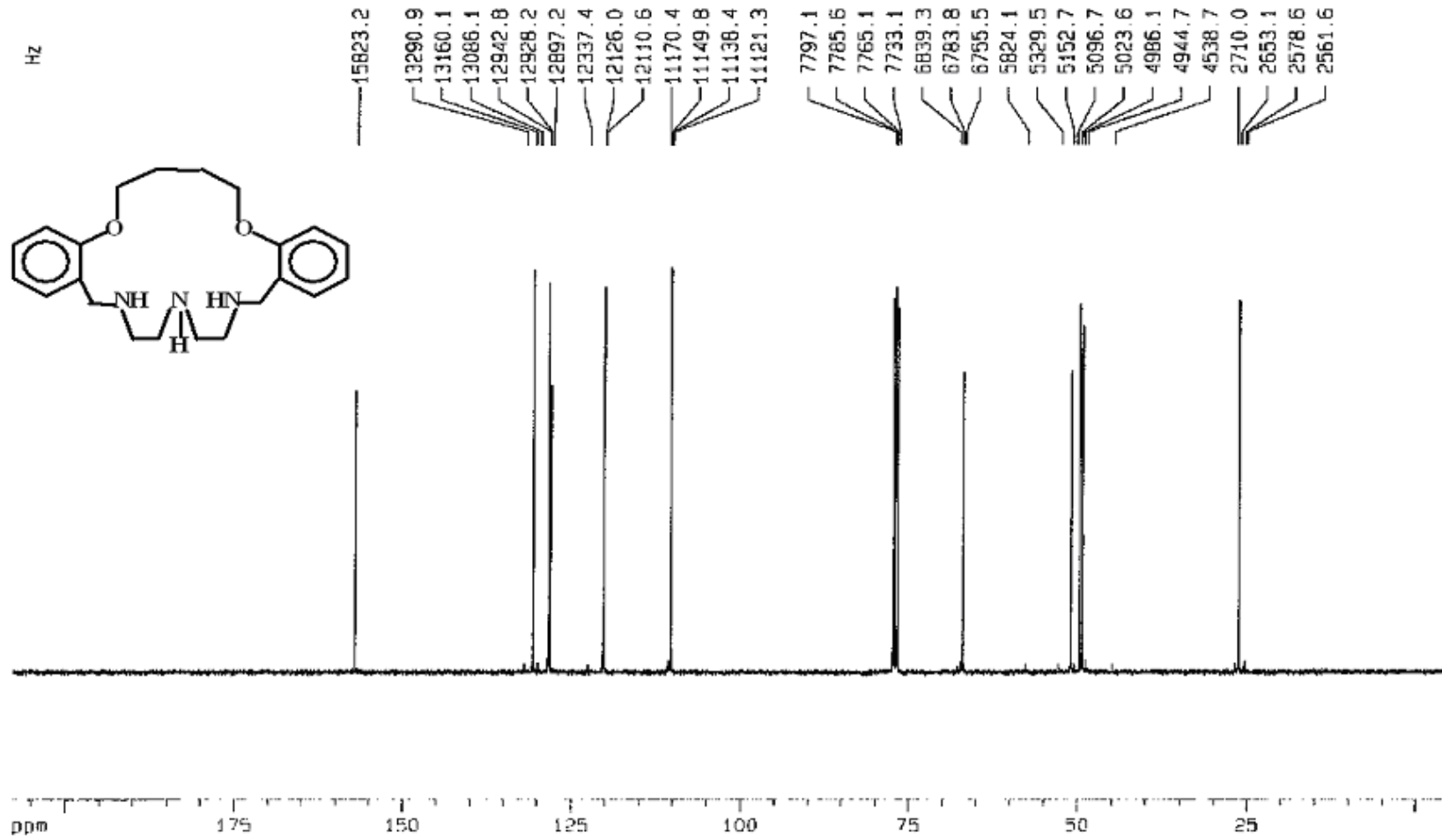


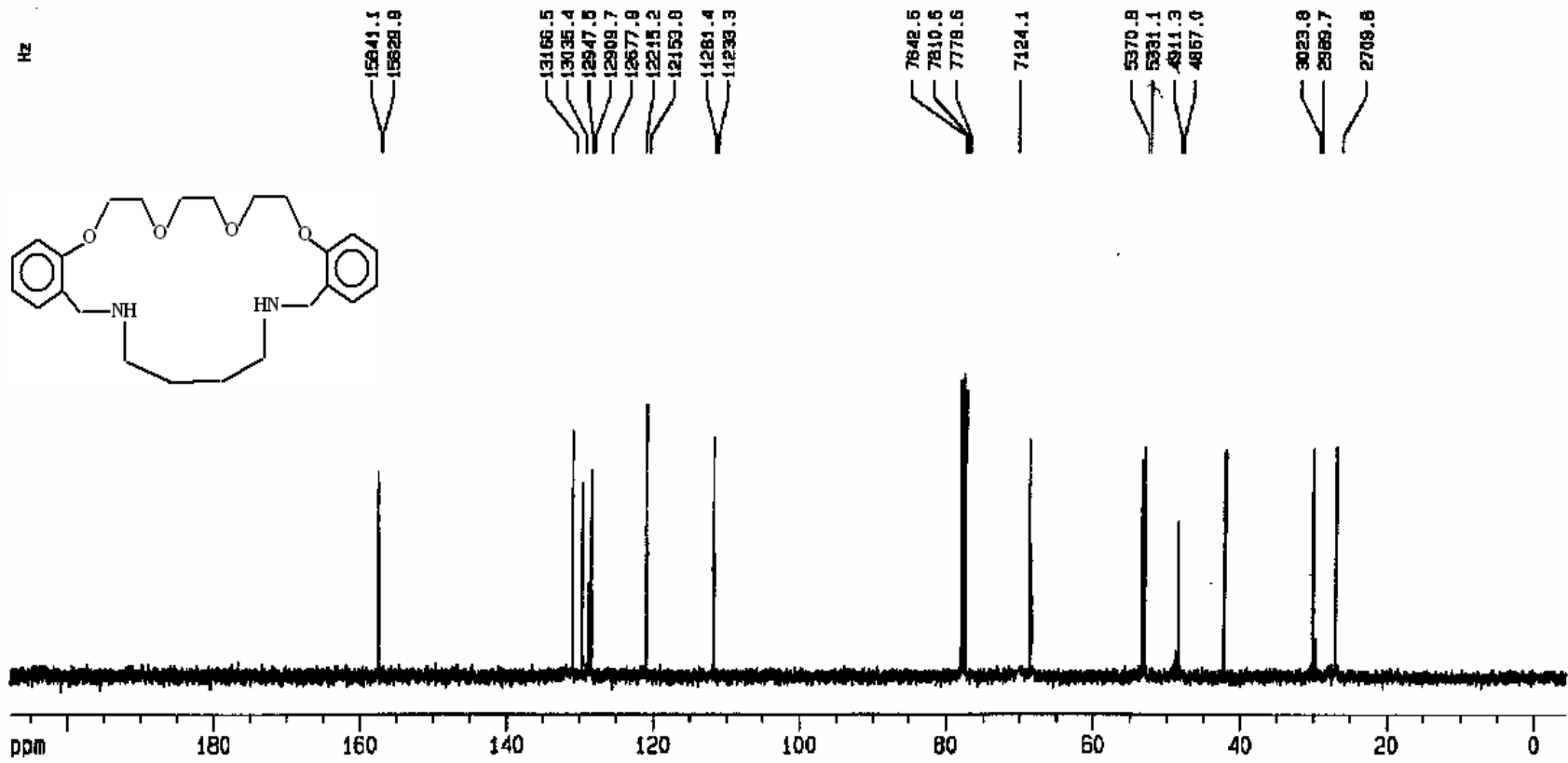
Şekil 5.73 Bileşik (11)' in ^{13}C -NMR spektrumu

Şekil 5.74 Bileşik (12)' nin ^{13}C -NMR spektrumu

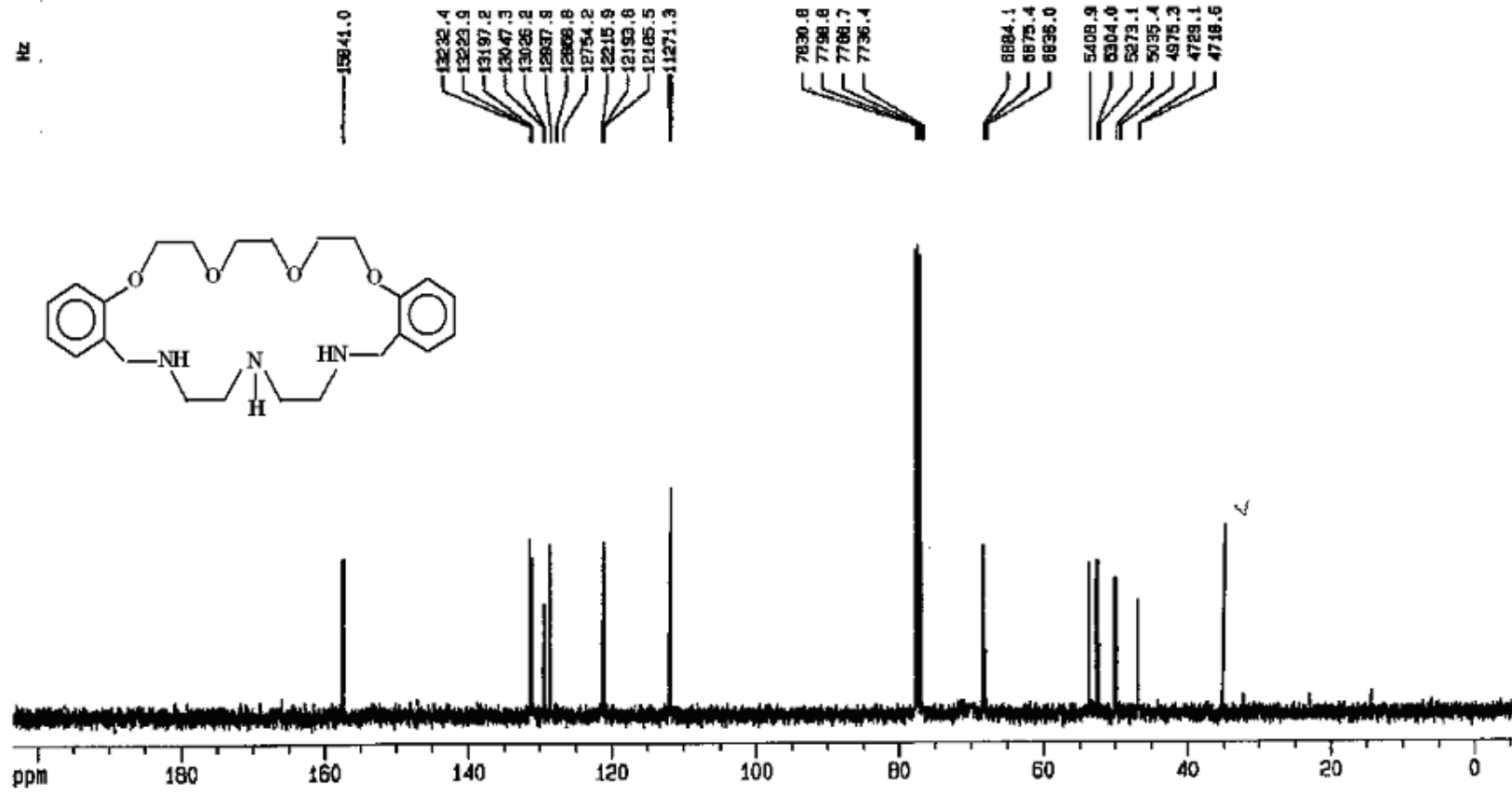


Şekil 5.75 Bileşik (13)' ün ¹³C-NMR spektrumu

Şekil 5.76 Bileşik (14)' ün ^{13}C -NMR spektrumu

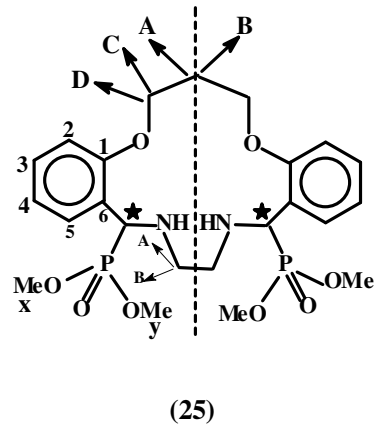
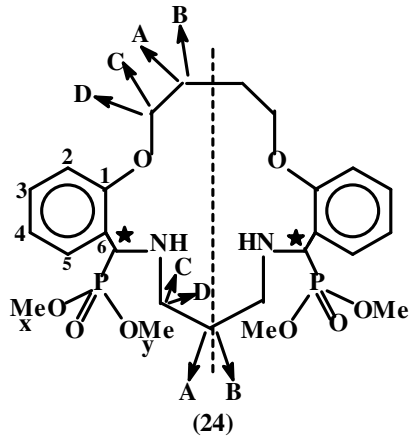
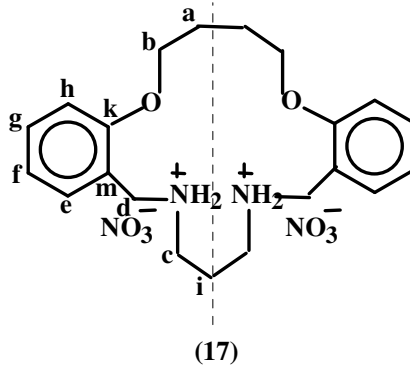


Şekil 5.77 Bileşik (15)' in ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 5.78 Bileşik (16)' nın ^{13}C -NMR spektrumu

5.3.3.2. Nitrat tuzu ve fosfor içeren koronand bileşikleri

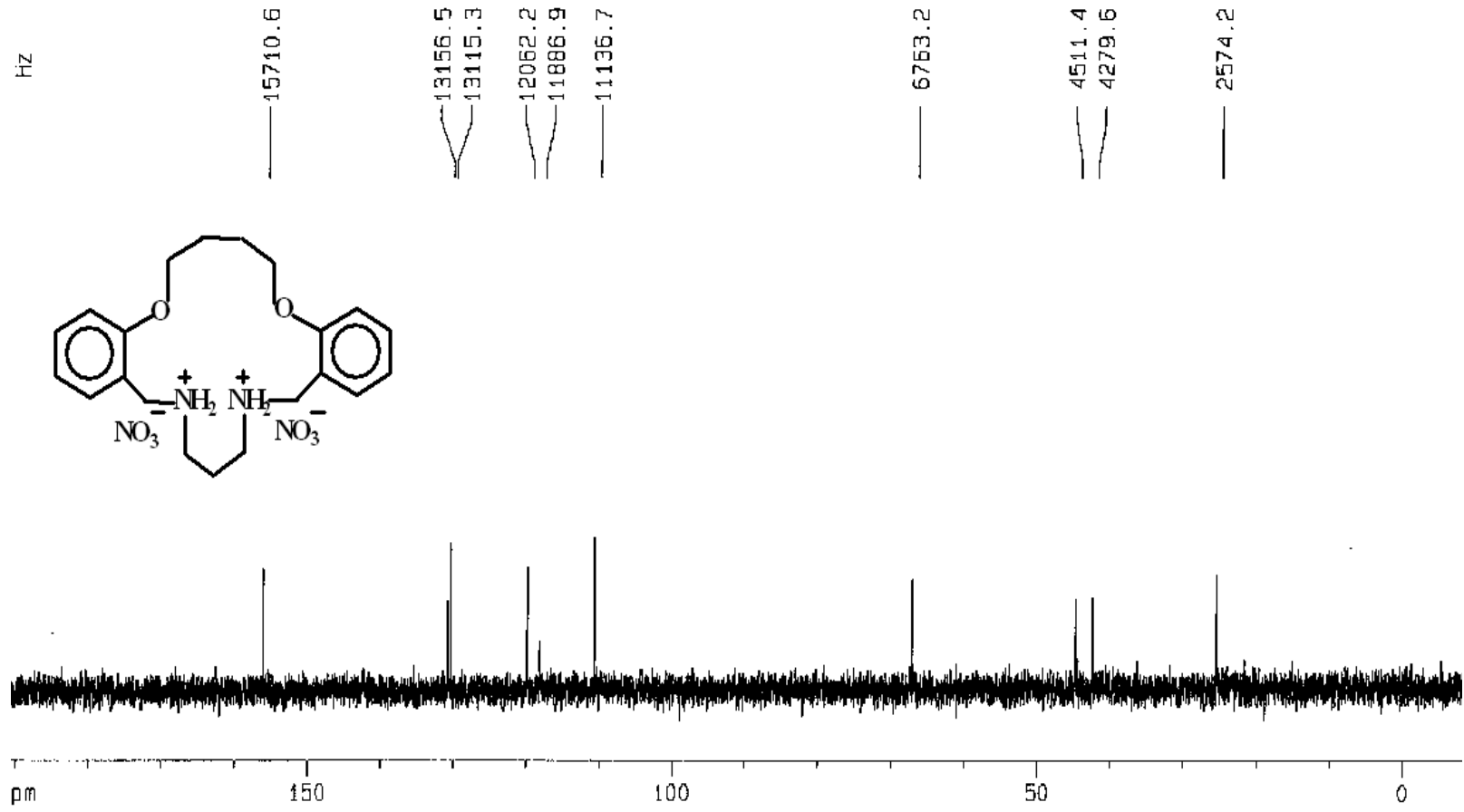


Nitrat tuzu olan bileşik (17)' nin ^{13}C -NMR spektrumu, Şekil 5.79' da, spektrum verileri ise Çizelge 5.21' de verilmiştir.

Çizelge 5.21 Bileşik (7) ve (17)' nin ^{13}C -NMR spektrum verileri ($\delta = \text{ppm}$, $J = \text{Hz}$, D_2O)

Bileşik	-OCH ₂ CH ₂ -	-OCH ₂ CH ₂ -	-NCH ₂ CH ₂ -	-NCH ₂ CH ₂ -	H-C=N-	-Ar-C-		
	(a)	(b)	(i)	(c)	(d)	(e,f,g,h,k,m)		
(7)	29,9	67,5	26,5	57,2	157,4	159,0 (k)	112,3 (h)	
						127,5 (g)	120,9 (f)	
						132,0 (e)	125,3 (m)	
(17)	35,5	67,6	25,7	42,7	---	157,1 (k)	111,3 (h)	
						Ar-CH ₂ -	131,1 (g)	118,8 (f)
						45,2	131,5 (e)	120,6 (m)

Nitrat tuzu haline gelince -C=N- bağının açılarak -CH₂-NH- haline gelmesi dolayısıyla bileşik (17)' de imin karbonu yerine benzilik karbona ait 45,2 ppm' de pik gözlenmiştir. Bunun dışında, diğer kimyasal kayma değerlerinde de serbest liganda göre kaymalar mevcut olup bu kaymalar kimi karbon türleri için artma, kimileri için ise azalma yönünde olmuştur.



Şekil 5.79 Bileşik (17)' nin ¹³C-NMR spektrumu

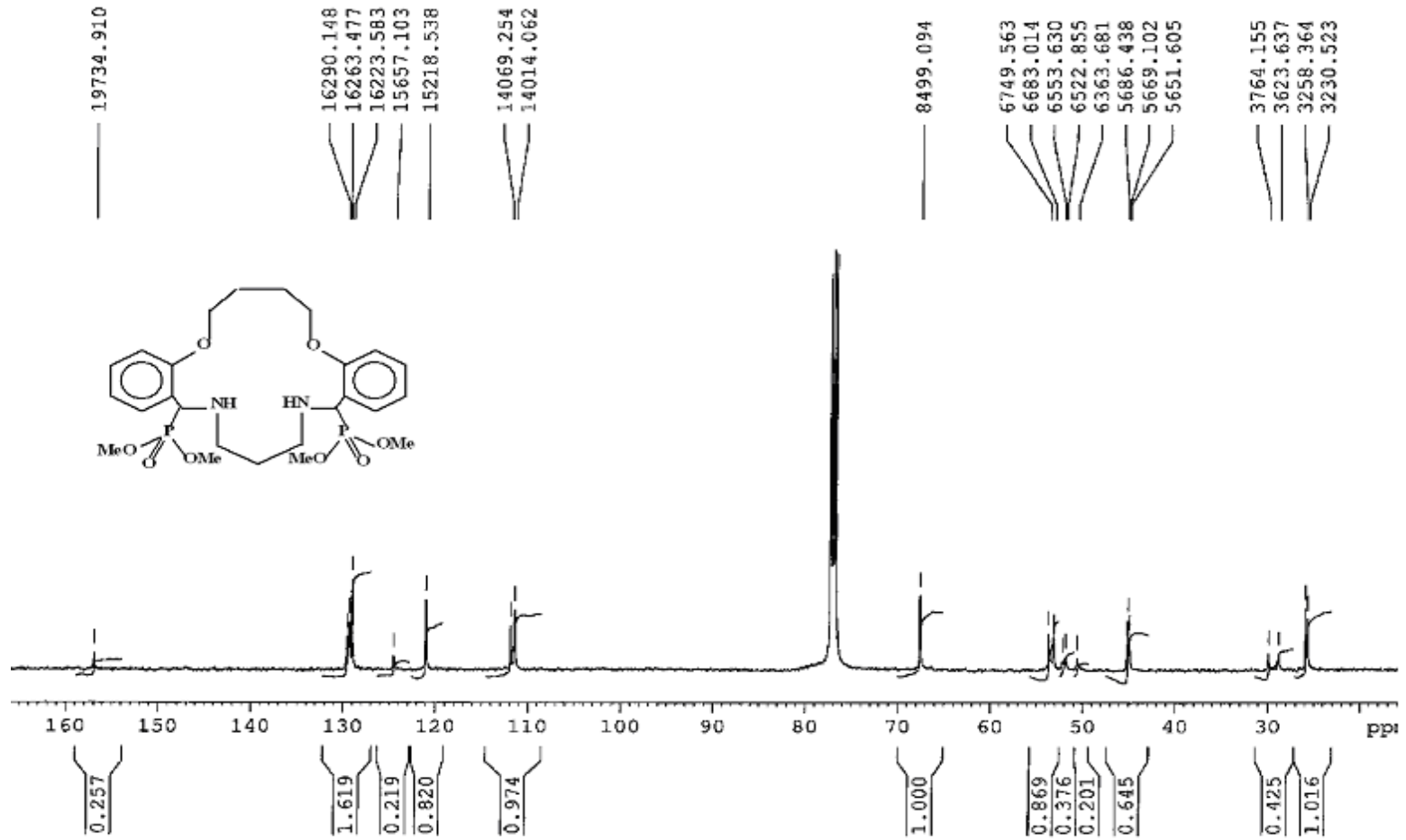
Fosfor içeren koronand bileşiklerinin ^{13}C -NMR spektrumları karmaşıklığın giderilmesi bakımından her bir bölgenin açılmış hallerinin de bulunduğu Şekiller 5.80-5.84' de, yapıdaki karbonlara ait kimyasal kayma değerleri ise Çizelge 5.22' de verilmiştir.

Çizelge 5.22 Bileşik (**24** ve **25**)' e ait ^{13}C -NMR spektrum verileri [δ = ppm, J = Hz, CDCl_3]

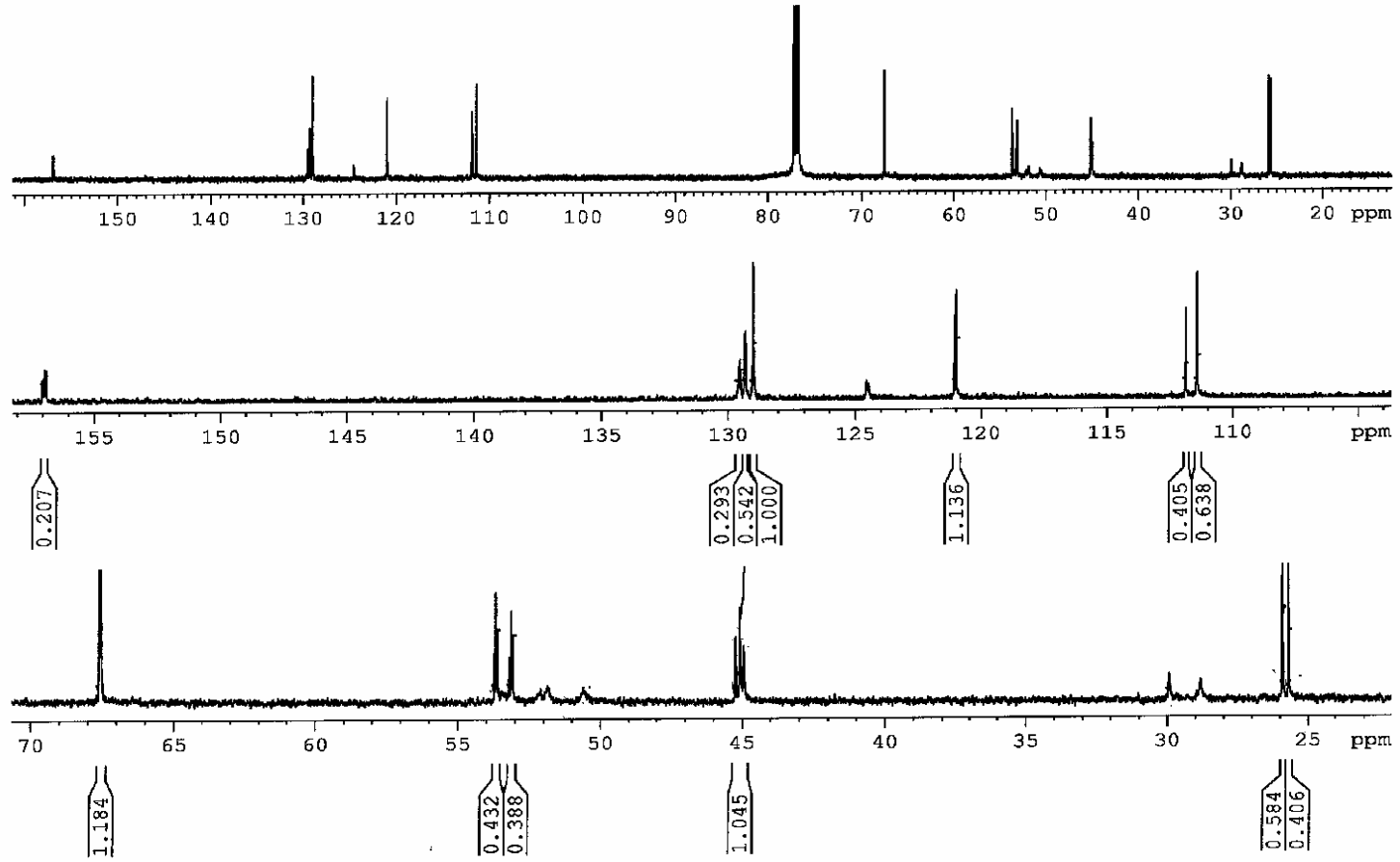
		Bileşik (24) / (25)	
Karbon türü		Mezo formu	Rasemat formu
-NCH ₂ -CH ₂	[⁴ J _{PC}]	25,75 [---] / ---	25,85 [---] / ---
-NCH ₂ -CH ₂	[³ J _{PC}]	45,0[17,2] / 44,9	45,15[16,7] / 46,4
-P-C-H	[¹ J _{PC}]	51,3[159,2] / 51,04	52,6[---] / 51,04
-P-O-CH ₃	[² J _{PC}]	53,12 [6,7] / 53,4	53,17 [6,8] / 53,5
		53,65 [6,7] / 53,9	53,70 [6,7] / 53,9
ArOCH ₂ -CH ₂		53,1 / 53,6	53,7 / 53,6
ArOCH ₂ -CH ₂		67,53 / 67,2	67,59 / 69,1
Ar-C ₁	[² J _{PC}]	129,54[5,7] / 130,55	129,32 [4,9] / 130,50
Ar-C ₂	[³ J _{PC}]	129,0 [2,5] / 129,8	129,0 [2,5] / 129,8
Ar-C ₃	[⁴ J _{PC}]	121,01 [2,3] / 121,9	121,07 [2,2] / 121,9
Ar-C ₄	[⁵ J _{PC}]	124,5 [---] / 124,6	124,5 [---] / 124,6
Ar-C ₅	[⁴ J _{PC}]	111,4 [1,5] / 112,7	111,9 [1,7] / 112,7
Ar-C ₆	[³ J _{PC}]	156,89 [7,7] / 158,0	156,99 [7,2] / 157,9

Bileşiklerin özellikleri ^1H -NMR spektrum yorumlarında açıklanmış ve her bir protonun diastereomerik proton özelliği kazandığı belirtilmiştir. Fosforla eşleşmiş ^{13}C -NMR spektrumlarında da benzer şekilde mezo formuna ve rasem formuna ait kimyasal kayma değerleri gözlenmiştir. -NCH₂-CH₂- grubu karbonlarında 4 bağ öteden fosfor atomunun etkisi ihmal edilebilecek kadar küçüktür, dolayısıyla spektrumda yayvanlaşmış yani yarılmaya uğramış gibi görünse de eşleşme sabitleri ölçülemedi. -NCH₂-CH₂- karbonlarına ait kimyasal kayma değerleri, mezo formu için 45,0, rasem formu için 45,15 ppm (**24**); 44,9 ve 46,4 ppm (**25**) olup, fosfor tarafından üç bağ öteden 17,2 ve 16,7 Hz ile yarılmıştır (sadece bileşik **24** için gözlenmektedir). -P-C-H- karbonunda

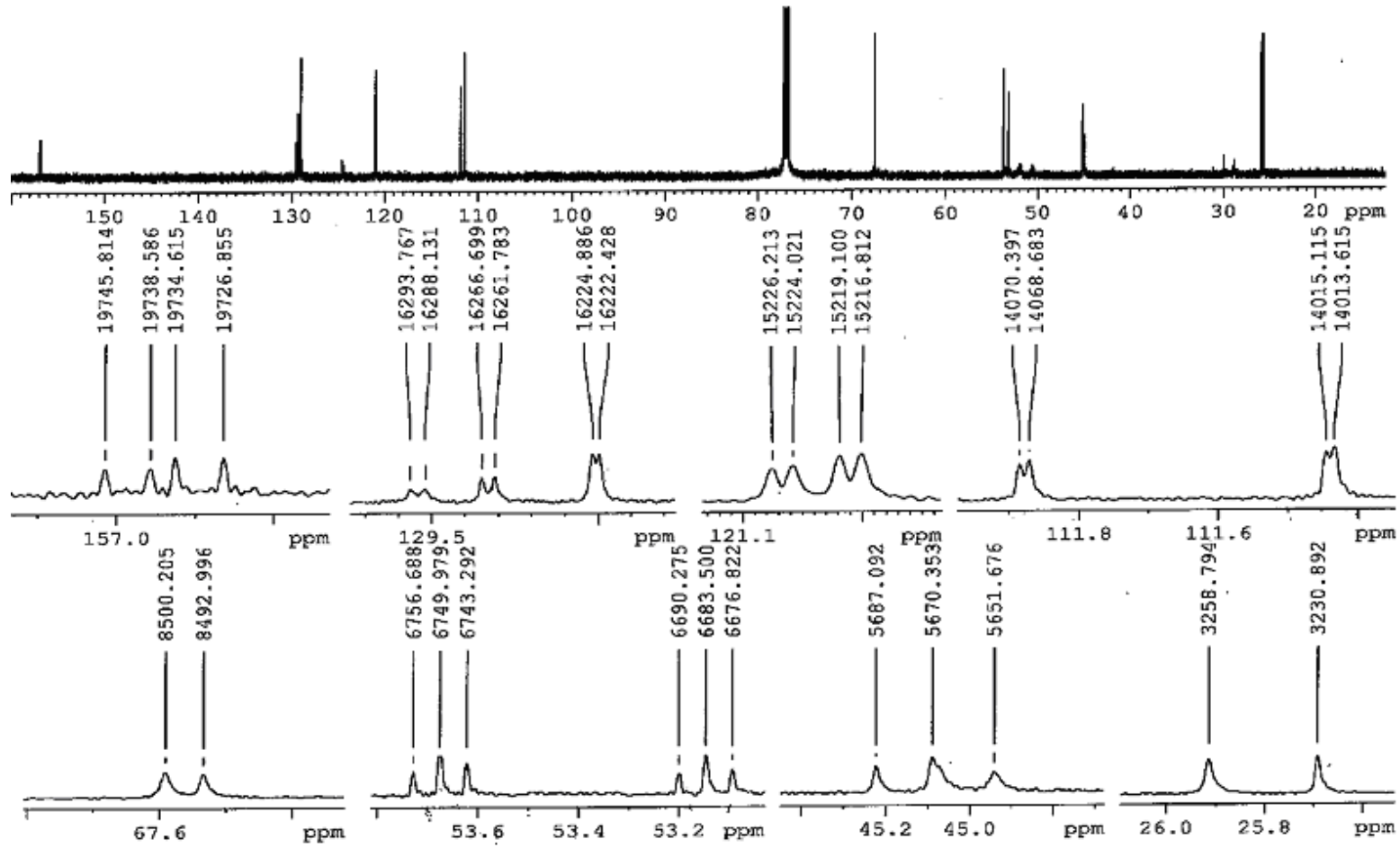
eşleşme sabiti en büyük değerine ulaşarak 159,2 Hz olarak gözlenmiştir. Yapıdaki metil gruplarının kimyasal eşdeğer olmamaları dolayısıyla, mezo formu için 2 ve rasem formu için 2 olmak üzere dört farklı pik grubu gözlenmiş olup fosfor tarafından ortalama 6,7 Hz ile yarılmaya uğramıştır. Bunların yanında, aromatik karbonlarda da benzer bir durum söz konusu olup benzen halkasındaki altı karbon atomunun hem mezo hem de rasem formu için pikleri mevcuttur. Eşleşme sabitlerinin bileşik **24** için gözlenmesi ama bileşik **25** için gözlenmemesinin nedeni, bileşik **24**' ün spektrumunun 500 MHz' lik spektrometrede (İngiltere' de) kaydedilmiş olmasıdır.



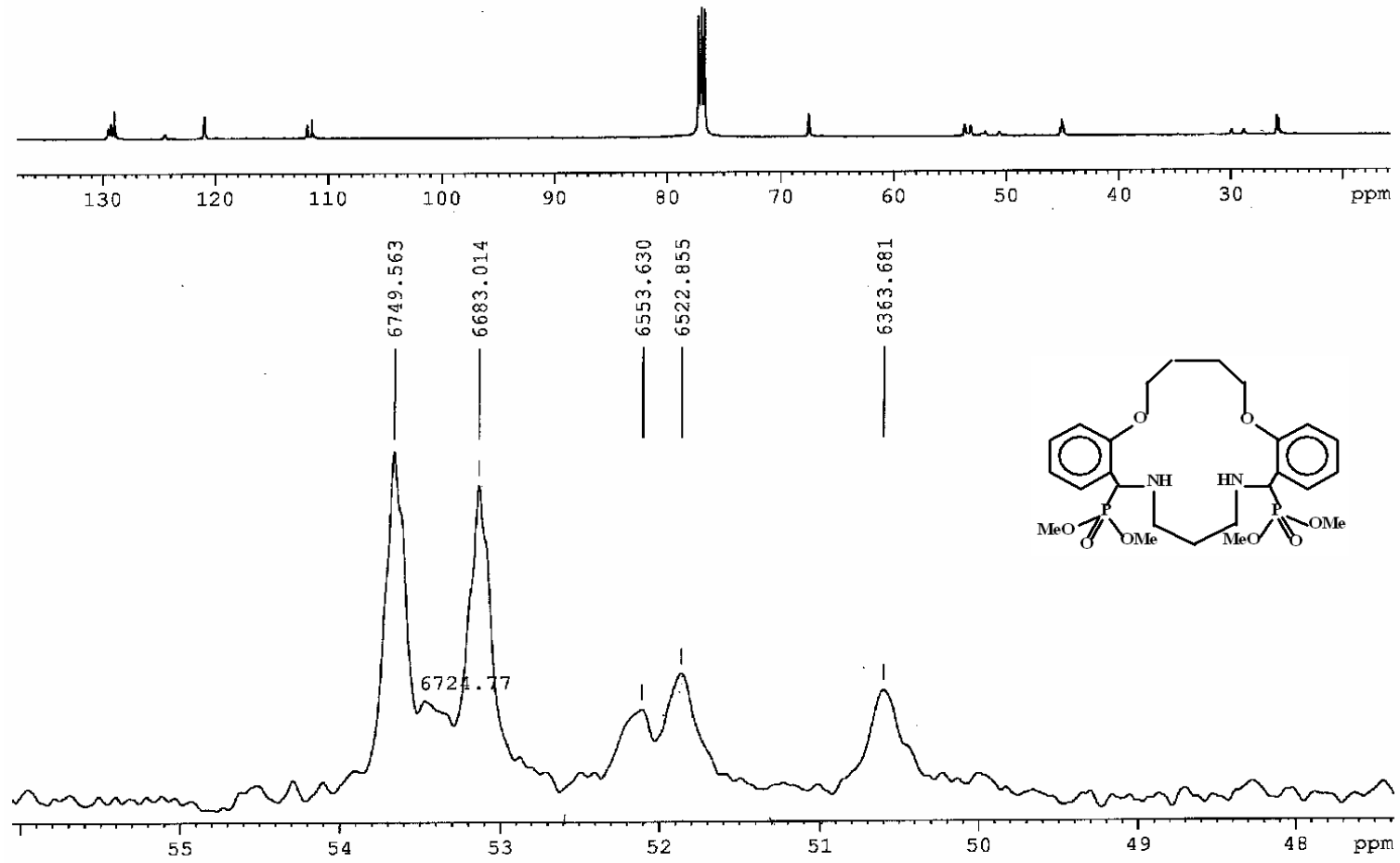
Şekil 5.80 Bileşik (24)' ün ^{13}C -NMR spektrumu (ana spektrum)



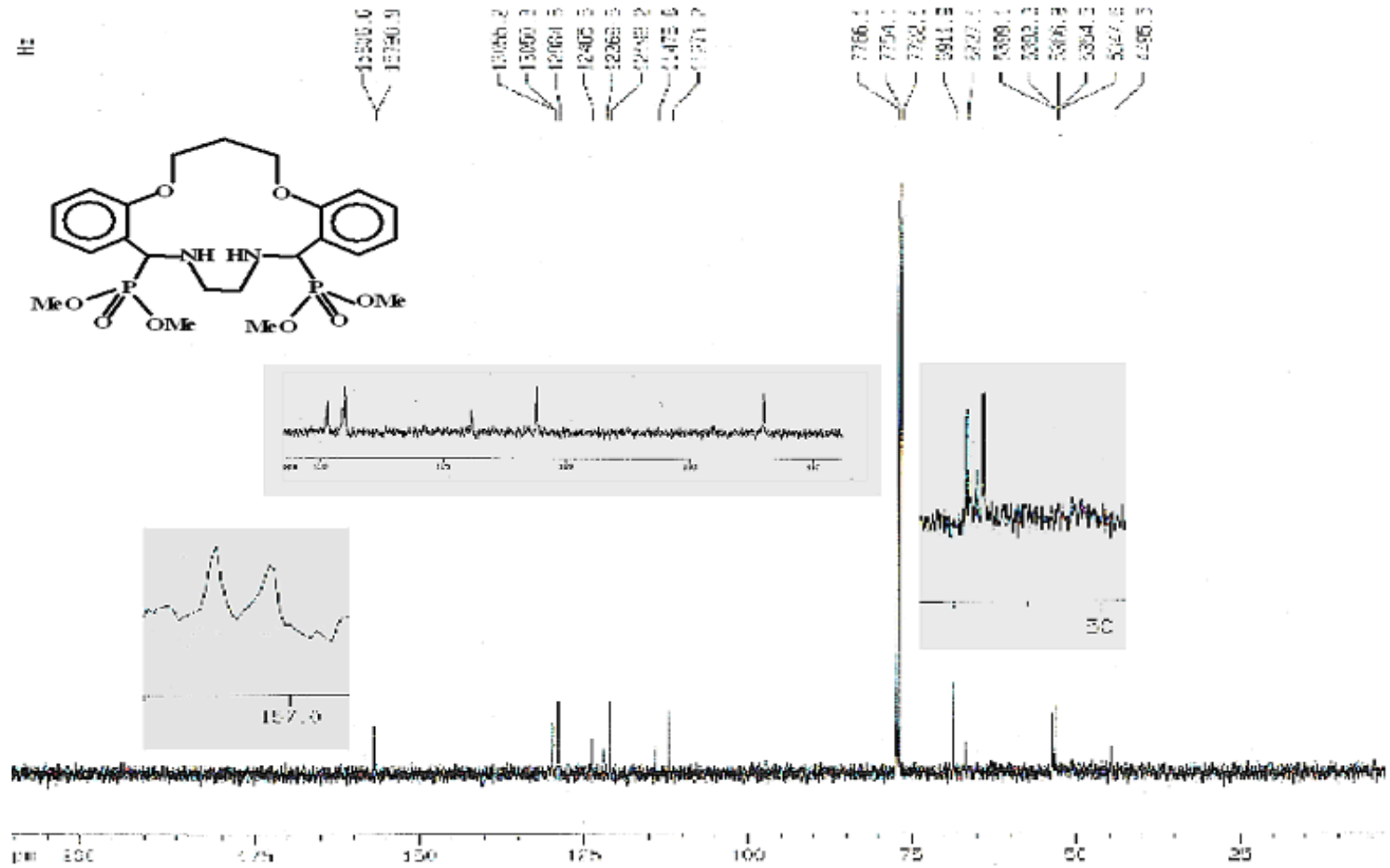
Şekil 5.81 Bileşik (24)' ün ^{13}C -NMR spektrumu (25-70 ppm aralığı)



Şekil 5.82 Bileşik (24)' ün ^{13}C -NMR spektrumu (25,8-67,6 ppm aralığı)



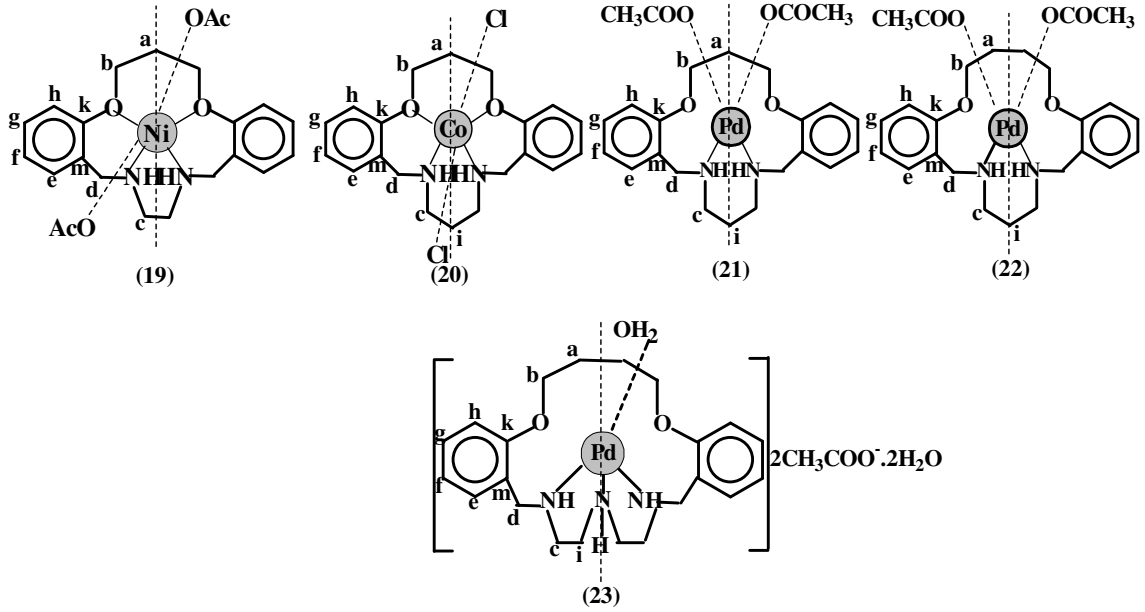
Şekil 5.83 Bileşik (24)'ün ^{13}C -NMR spektrumu (48-55 ppm aralığı)

Şekil 5.84 Bileşik (25)' in ¹³C-NMR spektrumu

5.3.3.3. Koronandların metal kompleksleri



(18)



Bileşiklere ait ^{13}C -NMR spektrumları sırasıyla Şekiller 5.85-5.90' da, kimyasal kayma değerleri ise sırasıyla önce ilgili serbest ligand ve ardından kompleksleşmiş hali olmak üzere birarada Çizelge 5.23' te verilmiştir :

Çizelge 5.23 Metal kompleksleri (**18-23**) ve serbest ligandlarının ^{13}C -NMR spektrum verileri [δ = ppm, çözücüler : DMSO (**18**), $\text{CDCl}_3+\text{MeOD}$ (**19**), MeOD (**20**), CDCl_3 (**21-23**)]

Bileşik	-OCH ₂ CH ₂ - (a)	-OCH ₂ CH ₂ - (b)	-NCH ₂ CH ₂ - (i)	-NCH ₂ CH ₂ - (c)	Ar-CH ₂ - (d)	-Ar-C- (e,f,g,h,k,m)		
*(4)	29,1	65,2	---	47,5	---	159,0 (k)	112,6 (h)	
					-H-C=N- 158,8	132,2 (g)	121,8 (f)	
						132,6 (e)	128,8 (m)	
*(18)	29,0	65,7	---	57,3	---	159,3 (k)	113,8 (h)	
					-H-C=N- 158,4	129,9 (g)	121,9 (f)	
						133,2 (e)	127,8 (m)	
-(9)	29	65	---	47	49	158,2 (k)	113,3 (h)	
						129,8 (g)	121,7 (f)	
						131,9 (e)	129,3 (m)	
-(19)	Kompleks çok az çözüldüğü için spektrumda sadece çözücü pikleri gözlemlenmiş olup, karbonlu gruplara ait kimyasal kayma değerleri tayin edilememiştir.							
(10)-	29,8	65,7	29,3	47,6	50,1	157,2 (k)	113,6 (h)	
							130,8 (g)	121,1 (f)
							132,2 (e)	129,8 (m)
(20)-	28,5	65,3	21,5	43,2	45,2	158,0 (k)	112,8 (h)	
							125,0 (g)	119,7 (f)
							132,3 (e)	121,9 (m)
(21)-	30,5	68,8	20,3	43,6	45,1	158,2 (k)	111,5 (h)	
							130,5 (g)	122,4 (f)
							131,4 (e)	122,5 (m)

Çizelge 5.23 (devam)

(12)	30,11	67,8	27,2	48,1	50,9	158,6 (k)	111,9 (h)
						129,8 (g)	121,8 (f)
						132,1 (e)	129,3 (m)
(22)	26,7	67,7	21,4	43,5	46,4	158,3 (k)	111,5 (h)
						130,7 (g)	122,4 (f)
						132,3 (e)	122,9 (m)
(14)	49	68	26	50	52	158,3 (k)	111,5 (h)
						129,4 (g)	121,2 (f)
						131,6 (e)	128,9 (m)
(23)	31,0	69,0	20,3	44,0	45,1	158,2 (k)	111,5 (h)
						130,5 (g)	122,4 (f)
						131,4 (e)	123,0 (m)

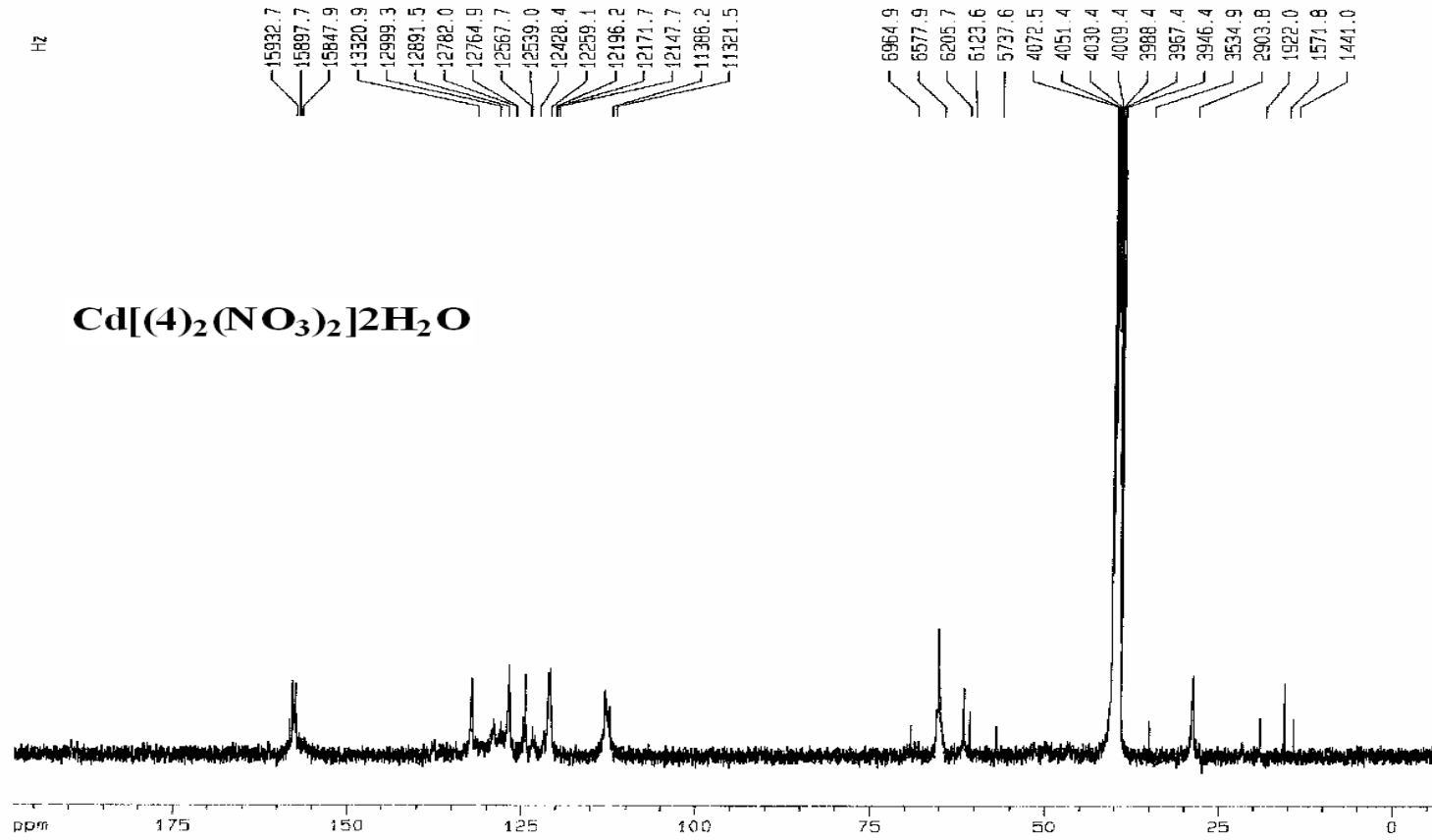
Bu verilerin yanında, $^1\text{H-NMR}$ spektrumları irdelenirken bahsedilen asetat gruplarının varlığını kanıtlayan pikler $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarında da gözlenmektedir. Bunlar, $\text{CH}_3\text{-C(O)-O}$ karbonuna ve $\text{CH}_3\text{-C(O)O-}$ karbonuna ait piklerdir (Çizelge 5.24) :

Çizelge 5.24 Bileşikler (**21-23**) için asetat gruplarına ait kimyasal kayma değerleri

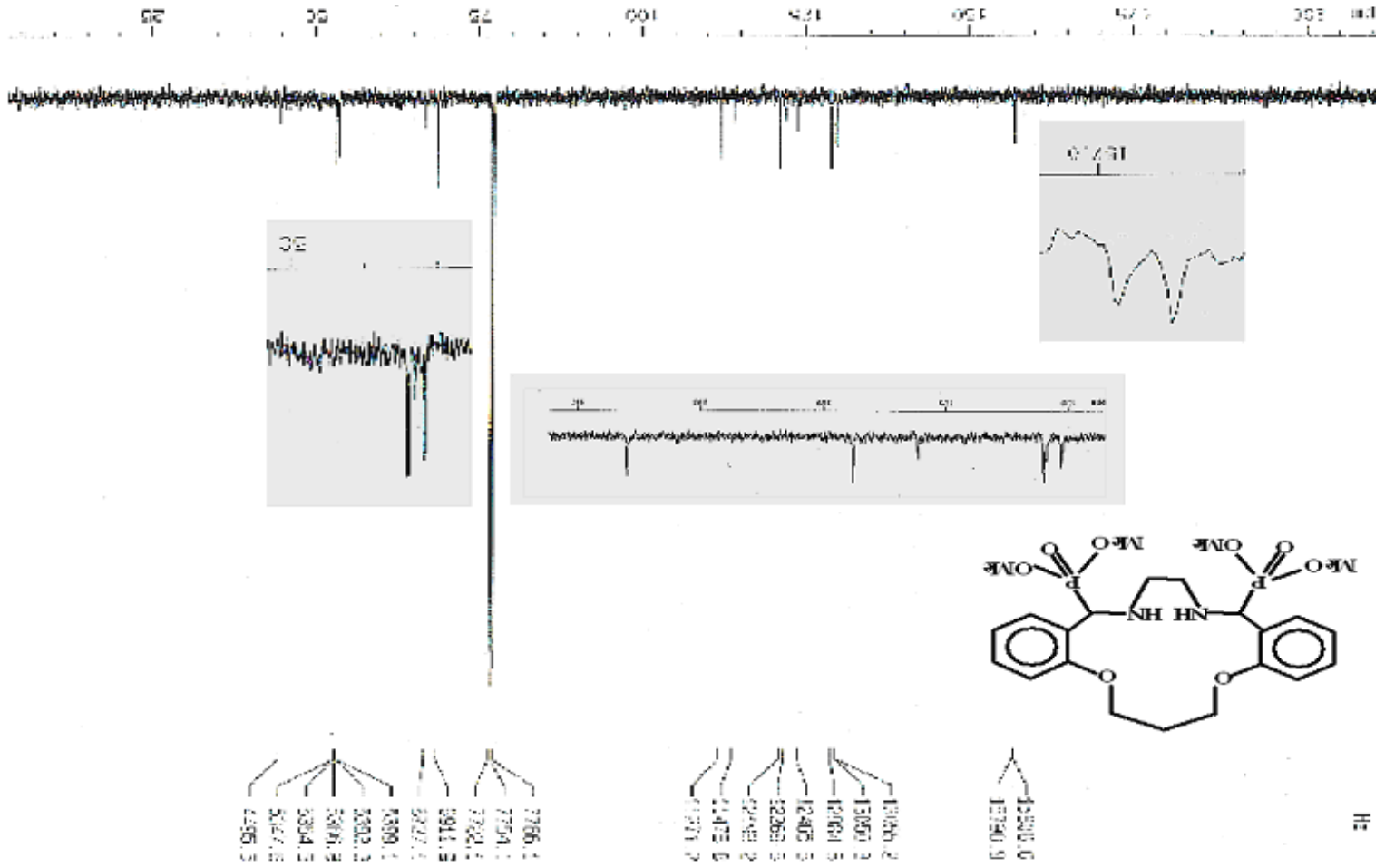
Bileşik	$\text{CH}_3\text{-C(O)-O}$	$\text{CH}_3\text{-C(O)O}$
(21)	25,0	183,7
(22)	24,8	183,2
(23)	25,2	183,7

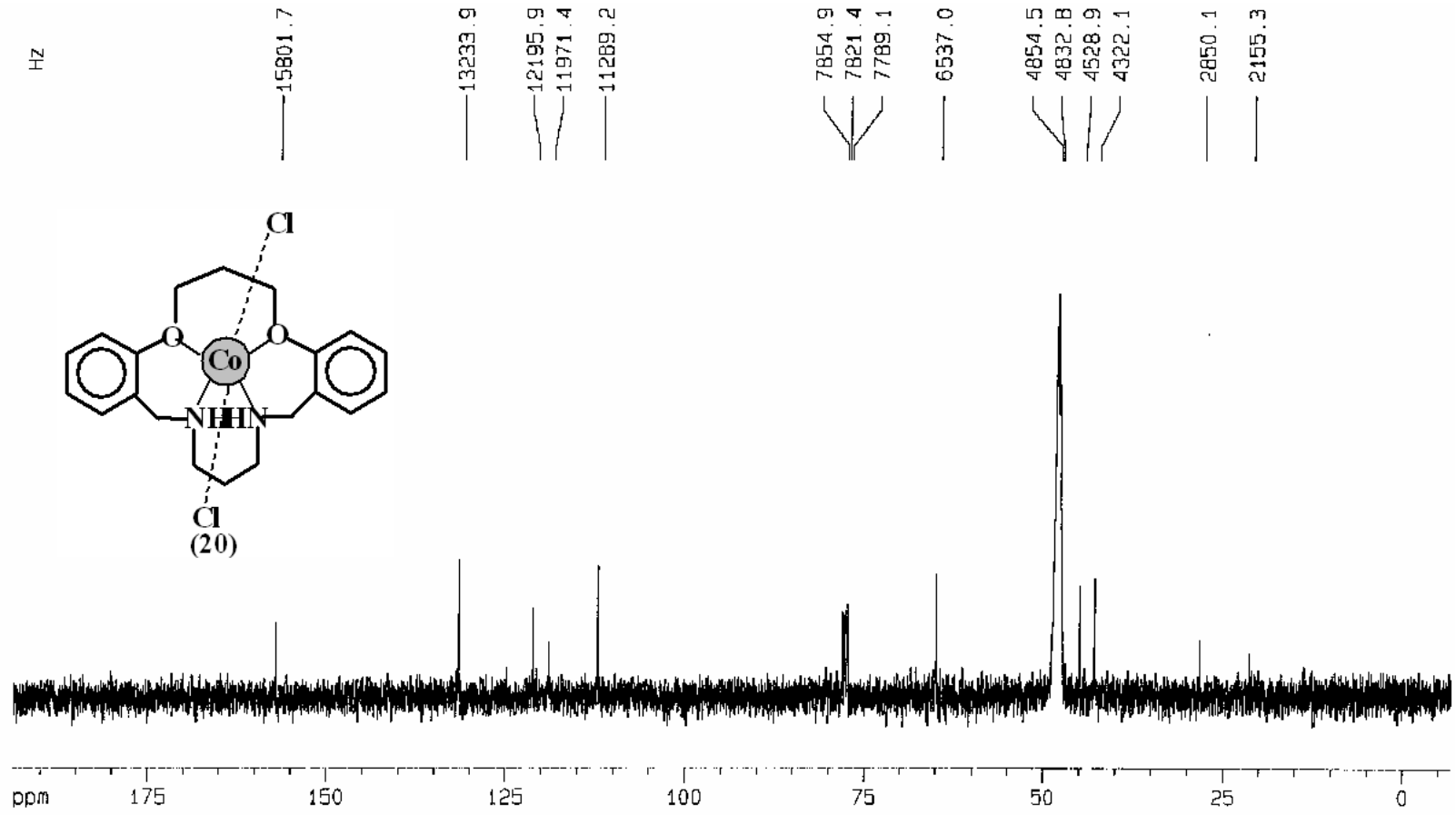
Genel olarak komplekslerin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları da $^1\text{H-NMR}$ spektrumları kadar karmaşık olsa da, Pd(II) komplekslerinin spektrumları çok daha rahat analiz edilebilecek durumdadır. Bunun da nedeni organik çözücülerde kolayca çözünmeleridir. Diğerlerinin karmaşıklığı için yine daha önce açıklanan izotop etkisinden de söz edilebilir. Metal atomunun, paramagnetik olan ve belirli bir **I** (spin kuantum sayısı) değerine sahip olan izotoplarının karbonla etkileşime girmesi dolayısıyla, piklerde üstüste binmeler meydana gelir ve yayvanlaşma ortaya çıkar. Metal atomlarının

paramagnetik izotopları Çizelge 5.18' da daha önce verilmişti. Fakat belirli pikler yine de gözlenebilmektedir. Aynı ligandların serbest halleri ile kompleksleşmiş hallerinin karşılaştırılması yapılırsa; serbest ligandlarla kompleksleşmiş haller arasında bütün pikler için sabit bir artma ya da sabit bir azalmadan söz edilemez. Fakat Pd (II) komplekslerine (21-23) bakıldığında, metalinin sadece azot atomlarıyla koordinasyona girdiği düşünülürse, özellikle azota bağlı proton gruplarının kimyasal kaymalarında liganda göre ciddi düşüşler gözlenmiş, buna karşın oksijenli grupların kimyasal kayma değerlerinde ise kayda değer bir farklılık olmamıştır. Örneğin bileşik (10)' da -NCH₂CH₂- ve -NCH₂CH₂- grupları için kimyasal kayma değerleri sırasıyla 29,3 ve 47,6 ppm iken; kompleksleşmiş hal olan bileşik (21)' de bu değerler 20,3 ve 43,6 ppm' e düşmüş, bileşik (12)' de 27,2 ve 48,1 ppm iken bileşik (22)' de 21,4 ve 43,5 ppm; bileşik (14)' te 26 ve 50 ppm iken bileşik (23)' te 20,3 ve 44 ppm' e kadar düşmüştür.

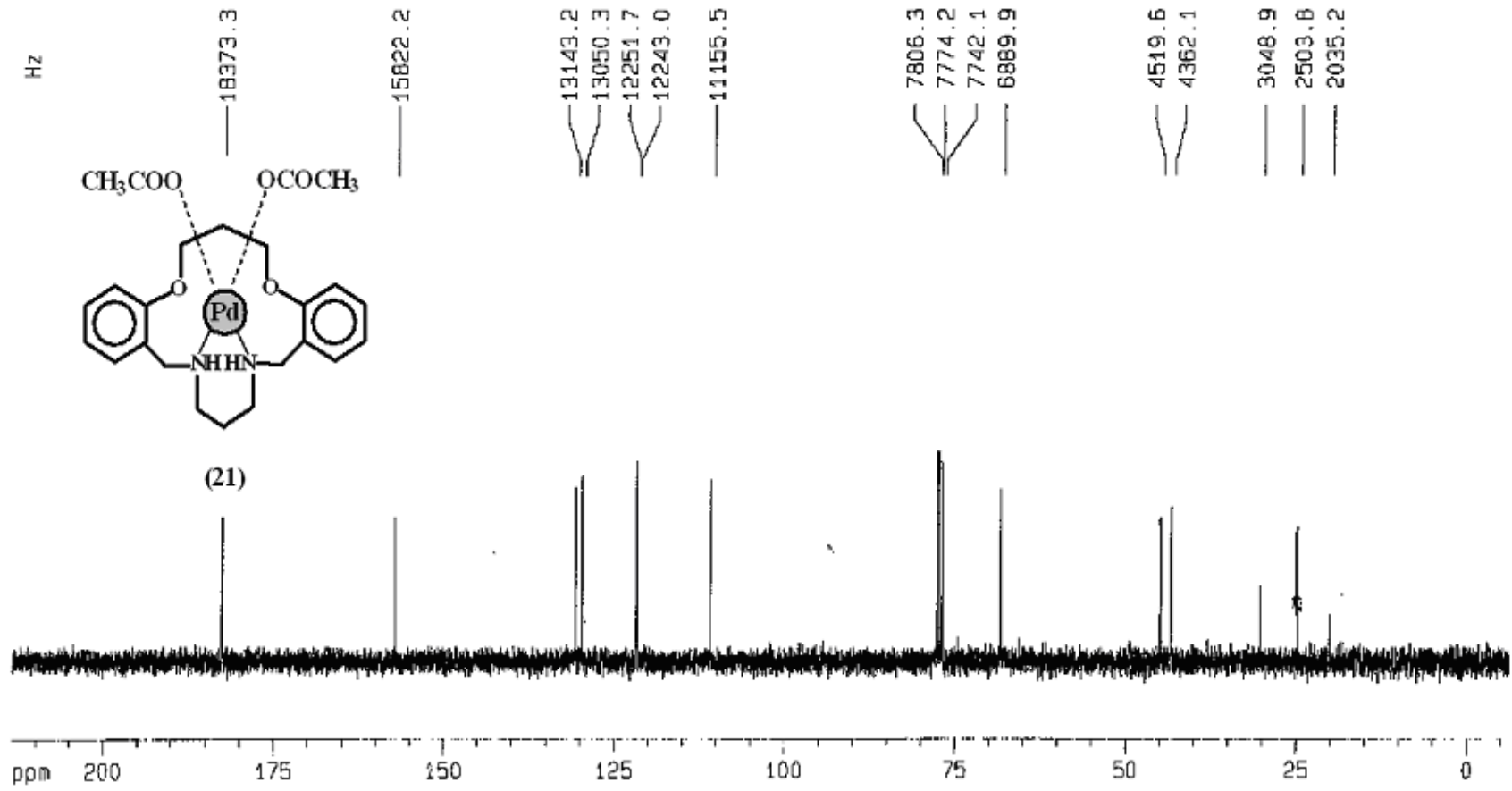
Şekil 5.85 Bileşik (18)' in ¹³C-NMR spektrumu

Şekil 5.86 Bileşik (19)' un ^{13}C -NMR spektrumu

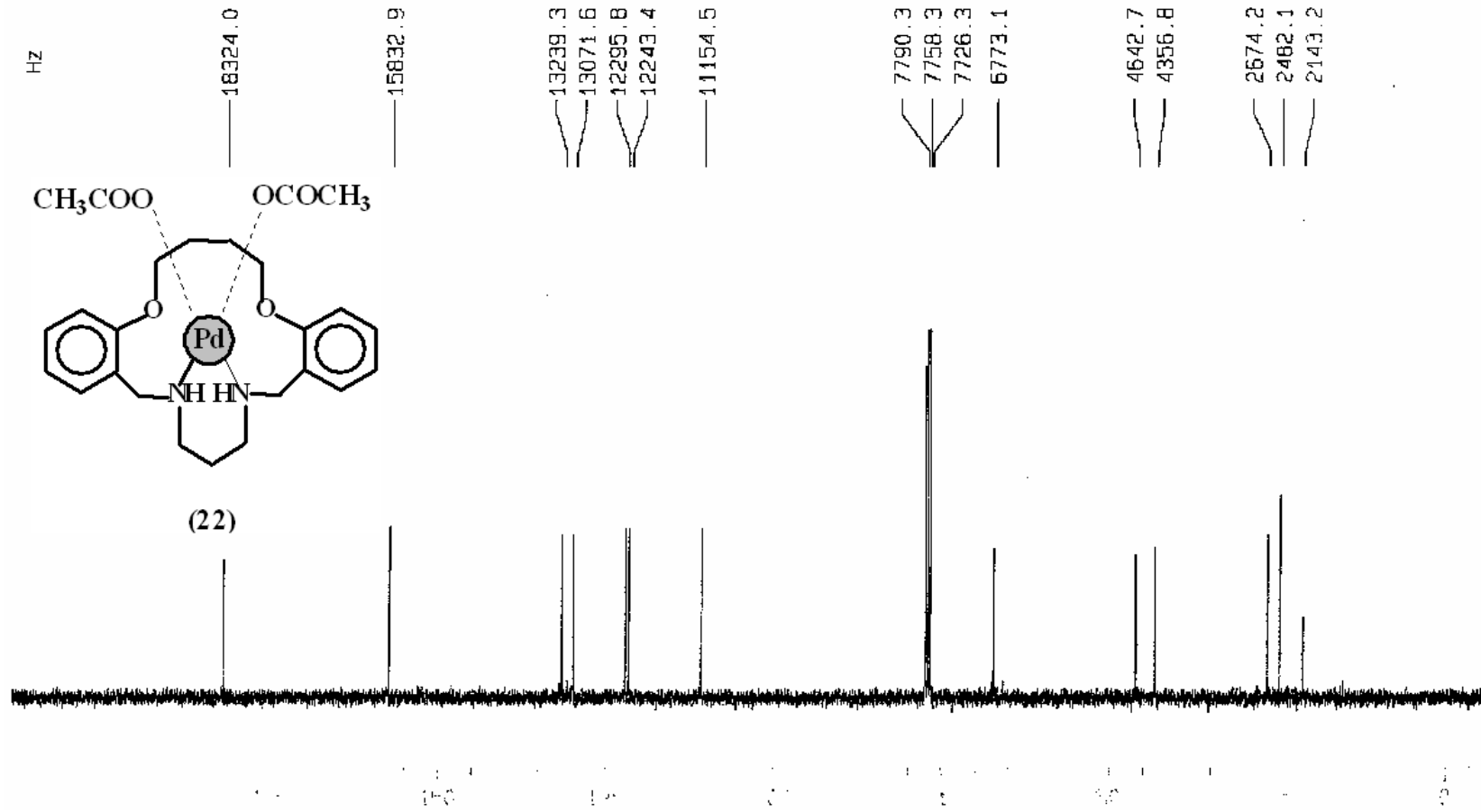




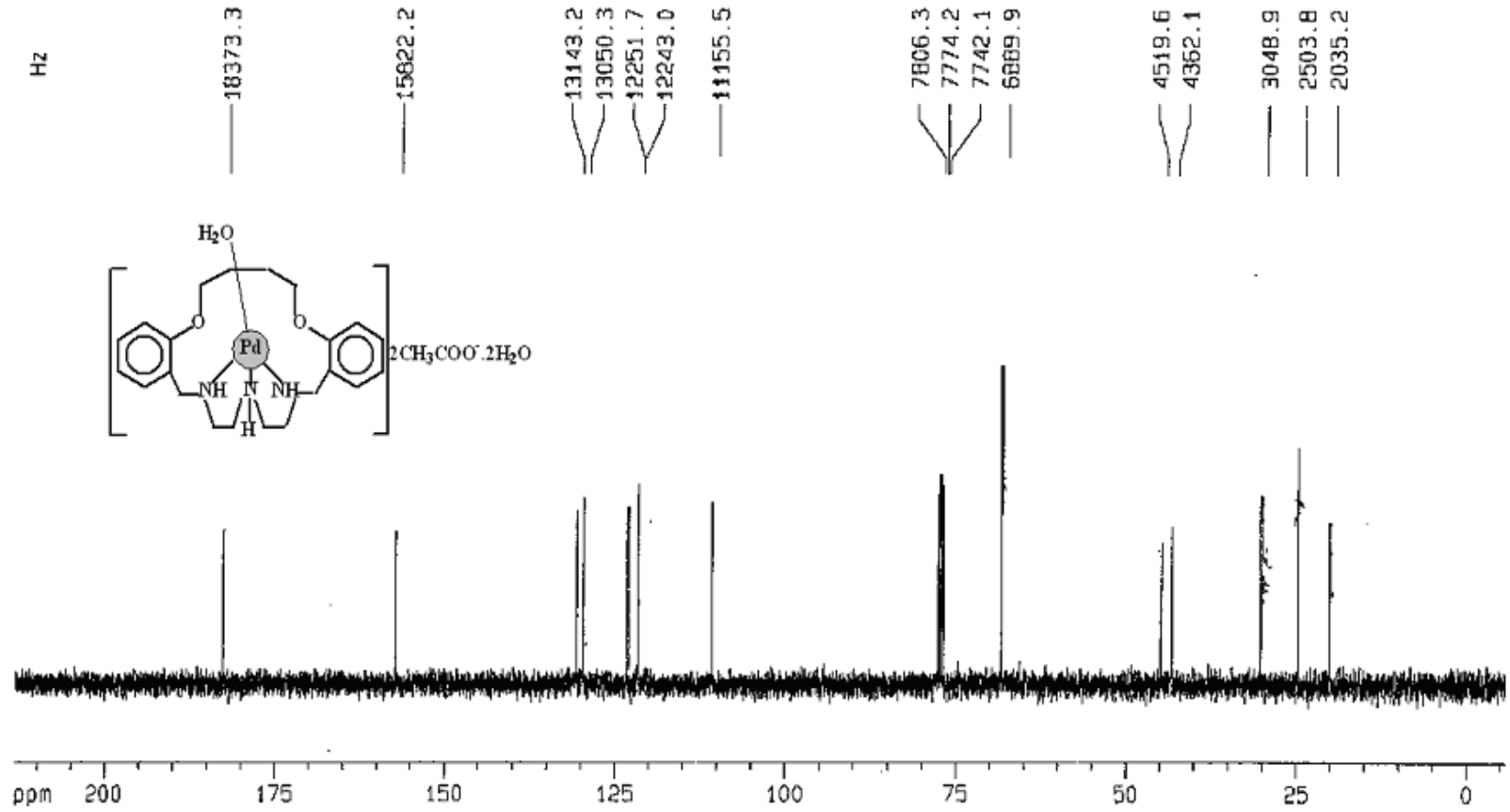
Şekil 5.87 Bileşik (20)' nin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 5.88 Bileşik (21)' in ¹³C-NMR spektrumu



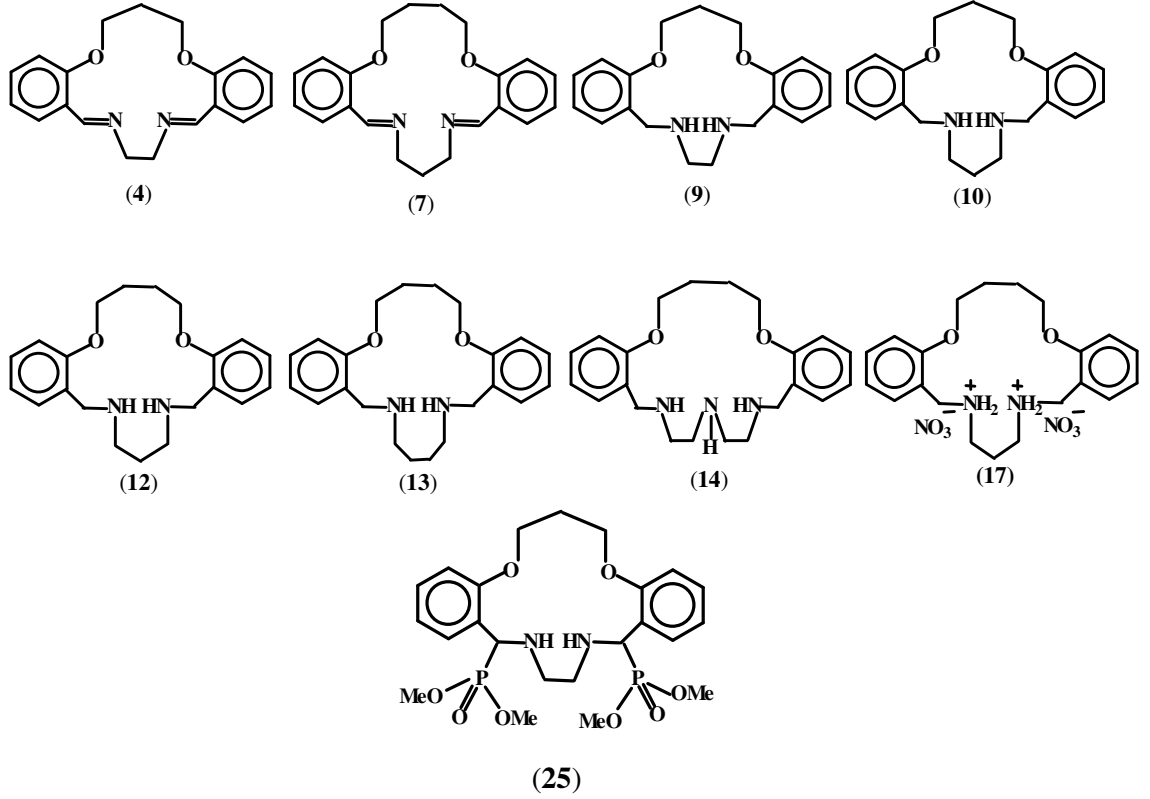
Şekil 5.89 Bileşik (22)' nin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 5.90 Bileşik (23)' ün ^{13}C -NMR spektrumu

5.3.4. Kütle Spektrumları ile İlgili Yorumlar

5.3.4.1. Dibenzo-diaza diimin, dibenzo-diaza diamin (koronand) ve fosfor içeren koronand bileşikleri



Kütle spektrumları kaydedilmiş olan yukarıdaki diimin, diamin ve fosfor içeren bileşiklerin spektrumları Şekiller 5.91-5.99’ da, spektrumlarda gözlenen molekül bölümleri ise Çizelge 5.25 de verilmiştir :

Çizelge 5.25 Bileşikler (4, 7, 9, 10, 12, 13, 14, 17 ve 25)’ e ait kütle spektrumu verileri

Bileşik	İyon	İyonun kütlesi	Ayrılan grup
(4) (ES)	$[M+1]^+$	309	---
	$[M+2]^+$	310	---
	$[M-28(C_2H_4)+H]^+$	281,5	-CH ₂ -CH ₂ -
	$[M-53(C_3H_5N)]^+$	255,5 (Temel pik)	-CH=N-CH ₂ -CH ₂ -

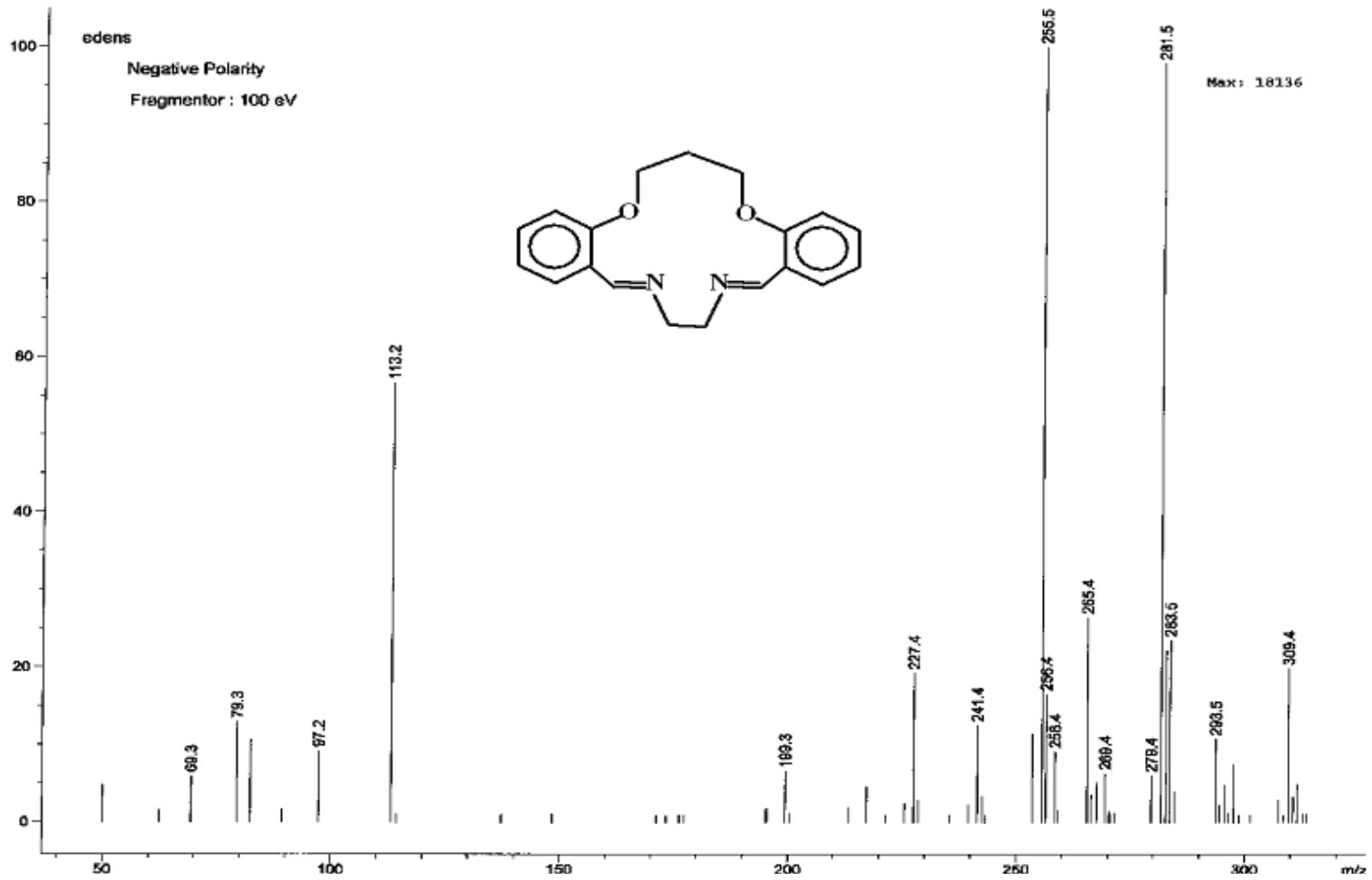
Çizelge 5.25(devam)

(7) (ES)	[M+1] ⁺	337 (Temel pik)	---
	[M+2] ⁺	338	---
	[M-28(C ₂ H ₄) ⁺	308	-CH ₂ -CH ₂ -
	[M-42(C ₃ H ₆) ⁺	294	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -
	[M-189(C ₁₃ H ₁₇ ON ₂) ⁺	147	-(CH ₂) ₃ O-C ₆ H ₄ -CH=N(CH ₂) ₃ N-
(9) (ES)	[M] ⁺	312	---
	[M-1] ⁺	311 (Temel pik)	H
	[M-93(C ₆ H ₅ O)] ⁺	219	C ₆ H ₄ -OH
	[M-107(C ₇ H ₇ O)] ⁺	205	C ₆ H ₄ -OH-CH ₂ -
	[M-135(C ₉ H ₁₁ O)] ⁺	177	C ₆ H ₄ -OH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -
(10) (ES)	[M+1] ⁺	327 (326,9)	---
	[M-43(C ₃ H ₆)+H] ⁺	283 (282,9)	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -
	[M-100(C ₃ H ₁₂ N ₂)+H] ⁺	225	-CH ₂ -NH-(CH ₂) ₃ -NH-CH ₂ -
	[M-235(C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O ₂)+H] ⁺	91 (90,9) (Temel pik)	-NH(CH ₂) ₃ NH-CH ₂ -C ₆ H ₄ - O(CH ₂) ₃ O-
(12) (ES)	[M+1] ⁺	341 (Temel pik)	---
	[M+2] ⁺	342	---
	[M-44(C ₃ H ₆)+2H] ⁺	296	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -
	[M-176(C ₁₁ H ₁₆ N ₂) ⁺	164	C ₆ H ₄ -CH ₂ -NH-(CH ₂) ₃ -NH-CH ₂ -
(13) (EI)	[M+1] ⁺	355	---
	[M+2] ⁺	356	---
	[M-15(NH)] ⁺	339	-NH-
	[M-56(C ₄ H ₈) ⁺	298	-(CH ₂) ₄ -
	[M-70(C ₄ H ₈ N)] ⁺	284	-(CH ₂) ₄ N-
	[M-190(C ₁₂ H ₁₈ N ₂)+H] ⁺	163 (Temel pik)	C ₆ H ₄ -CH ₂ -NH-(CH ₂) ₄ -NH-CH ₂ -

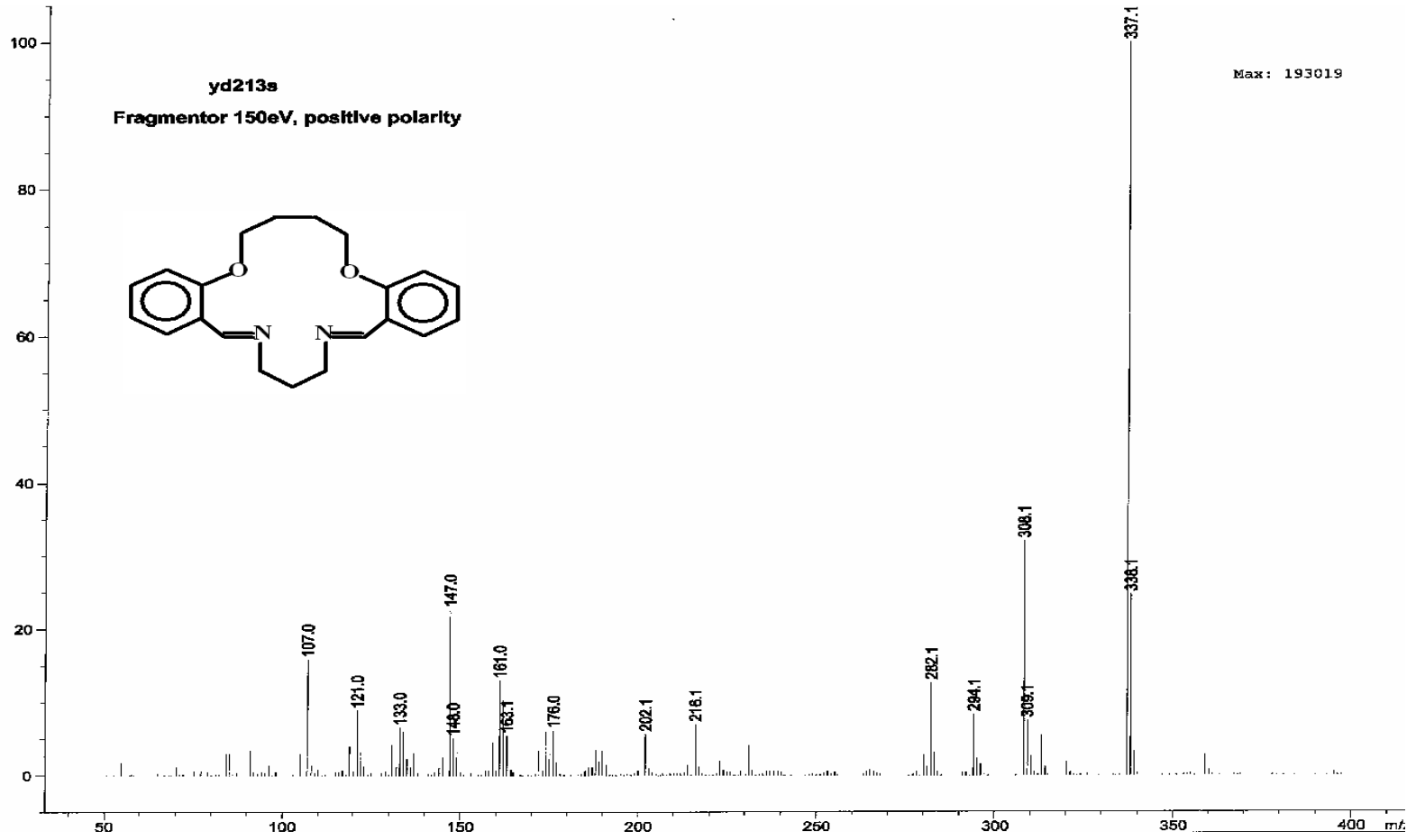
Çizelge 5.25(devam)

(14) (ES)	$[M+1]^+$	370	---
	$[M+2]^+$	371	---
	$[M-16(NH_2)]^+$	353	-NH ₂ -
	$[M-114(C_5H_{12}N_3)]^+$	255	-CH ₂ -NH-(CH ₂) ₂ -NH-(CH ₂) ₂ -N-
(17) (ES)	$[M-(NO_3)_2]^+$	342	-2NO ₃ ⁻
	$[M-(NO_3)_2+H]^+$	341 (Temel pik)	-2(NO ₃) ⁻ H ⁺ -
(25) (ES)	$[M+1]^+$	529	---
	$[M-109\{(P(O)OCH_3)_2\}]^+$	419	-P-O-(OCH ₃) ₂ -
	$[M-218\{(P(O)OCH_3)_2\}_2]$	310	-2[P-O-(OCH ₃) ₂]-

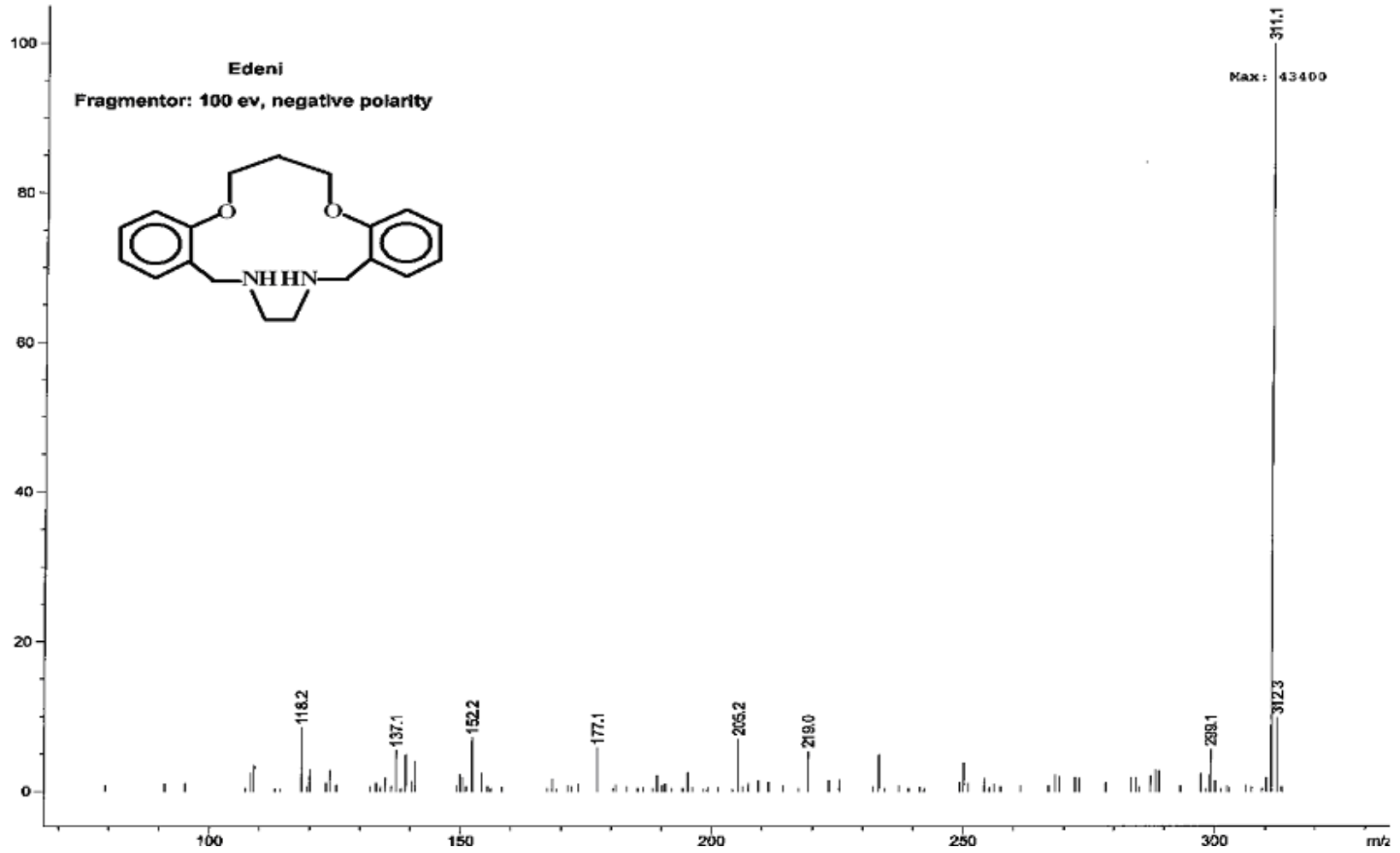
Bileşiklerin kütle spektrumlarına bakıldığında, hemen hemen hepsinde öne sürülen yapıyı doğrulayacak şekilde $[M]^+$ molekül iyonu piklerinin veya $[M+1]^+$ mol kütlelerinin bir fazlası olan piklerin bulunduğu gözlenmiştir. Bu durum sadece nitrat tuzu halindeki bileşik (17) için geçerli değildir, o da iyonik bir bileşik olduğundan nitrat anyonları spektrumda ilk olarak ayrılarak geride ligand kalmıştır. Bu pikler dışında bileşiklerde meydana gelen çeşitli molekül bölünmeleri çizelgede verildiği gibidir. Dikkati çeken en önemli nokta, moleküllerden önce azot atomlarına bağlı alkil gruplarının ayrıldığı ve sonra da benzen halkarından birini de kapsayacak şekilde büyük kopmaların olduğudur. Bu durum, hem diimin bileşikleri hem de diamin bileşiklerinde değişmemektedir. Dolayısıyla, imin (veya amin) kısmını oluşturan bağların daha zayıf olduğu ve spektrometrede daha kolay kopmaya uğrayarak ayrıldığı söylenebilir.



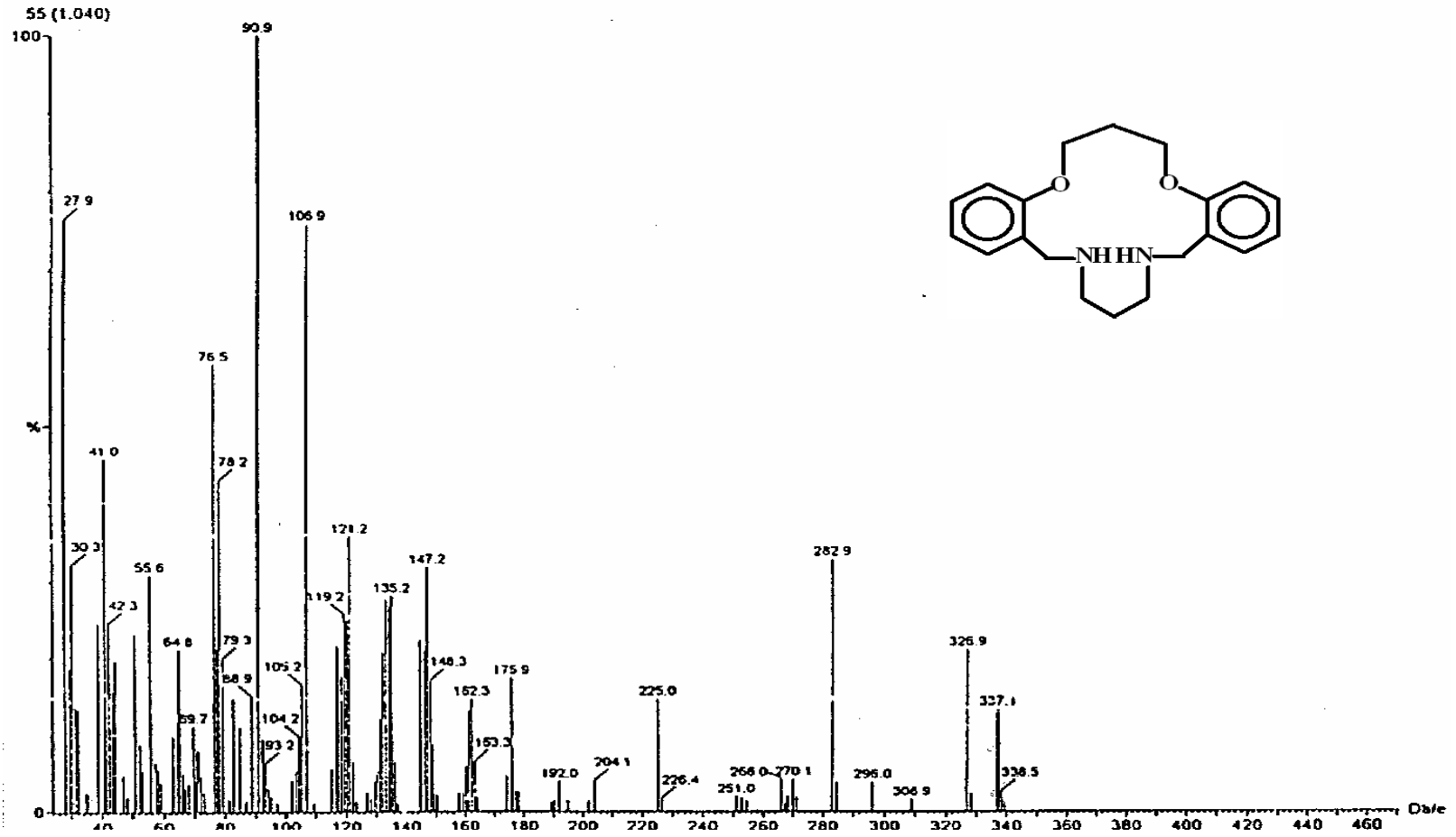
Şekil 5.91 Bileşik (4)' ün kütle spektrumu



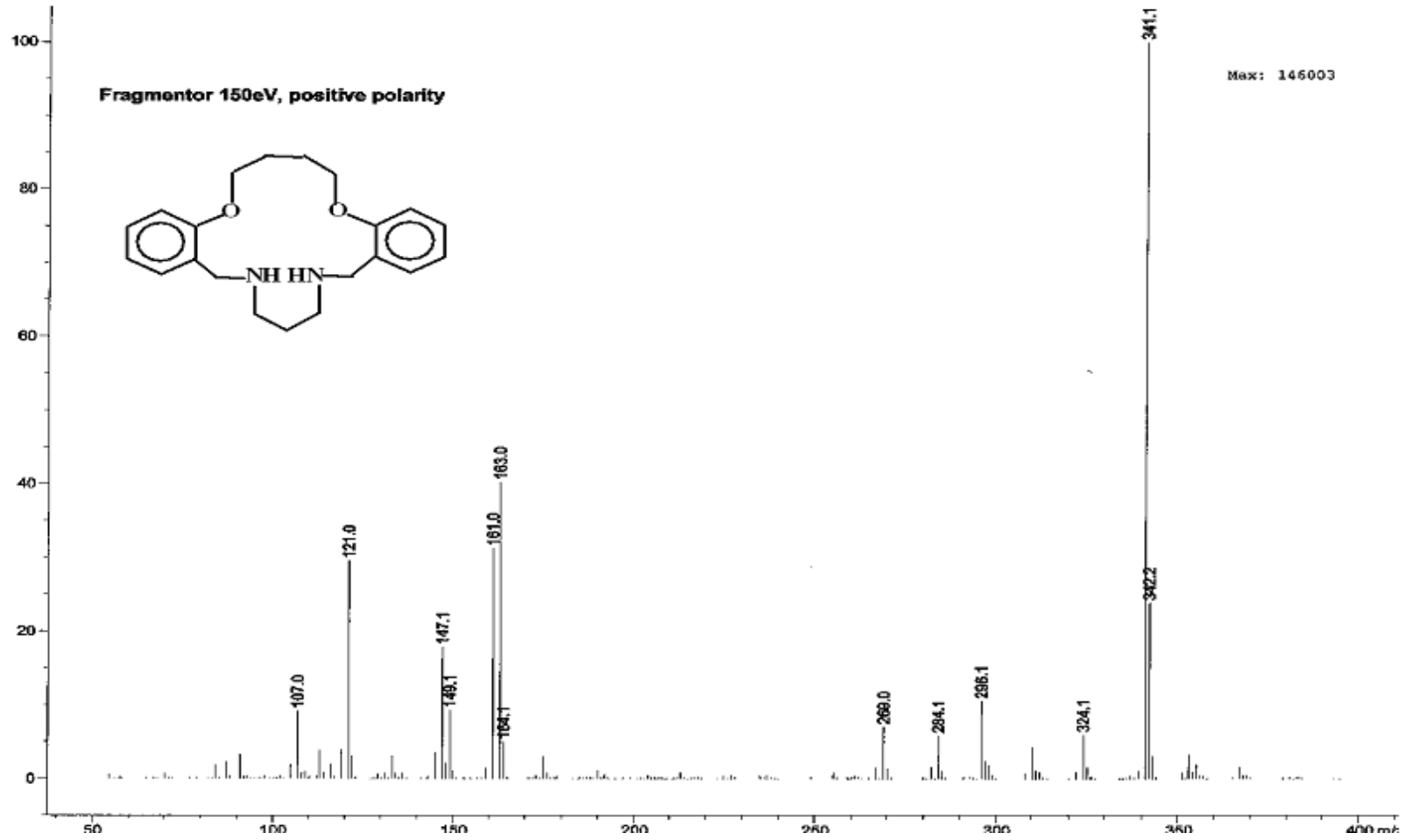
Ş Şekil 5.92 Bileşik (7)' nin kütle spektrumu



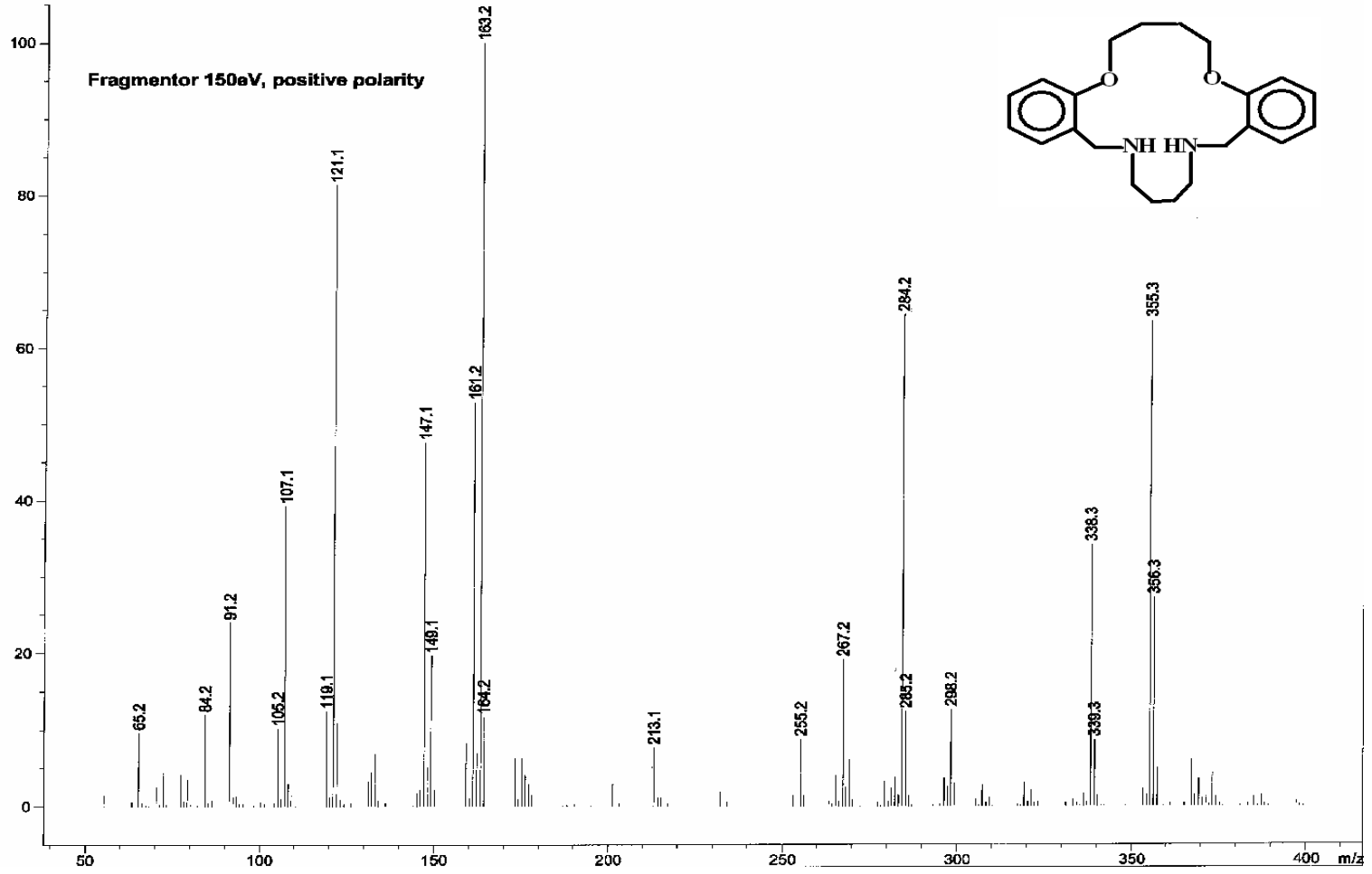
Şekil 5.93 Bileşik (9)' un kütle spektrumu



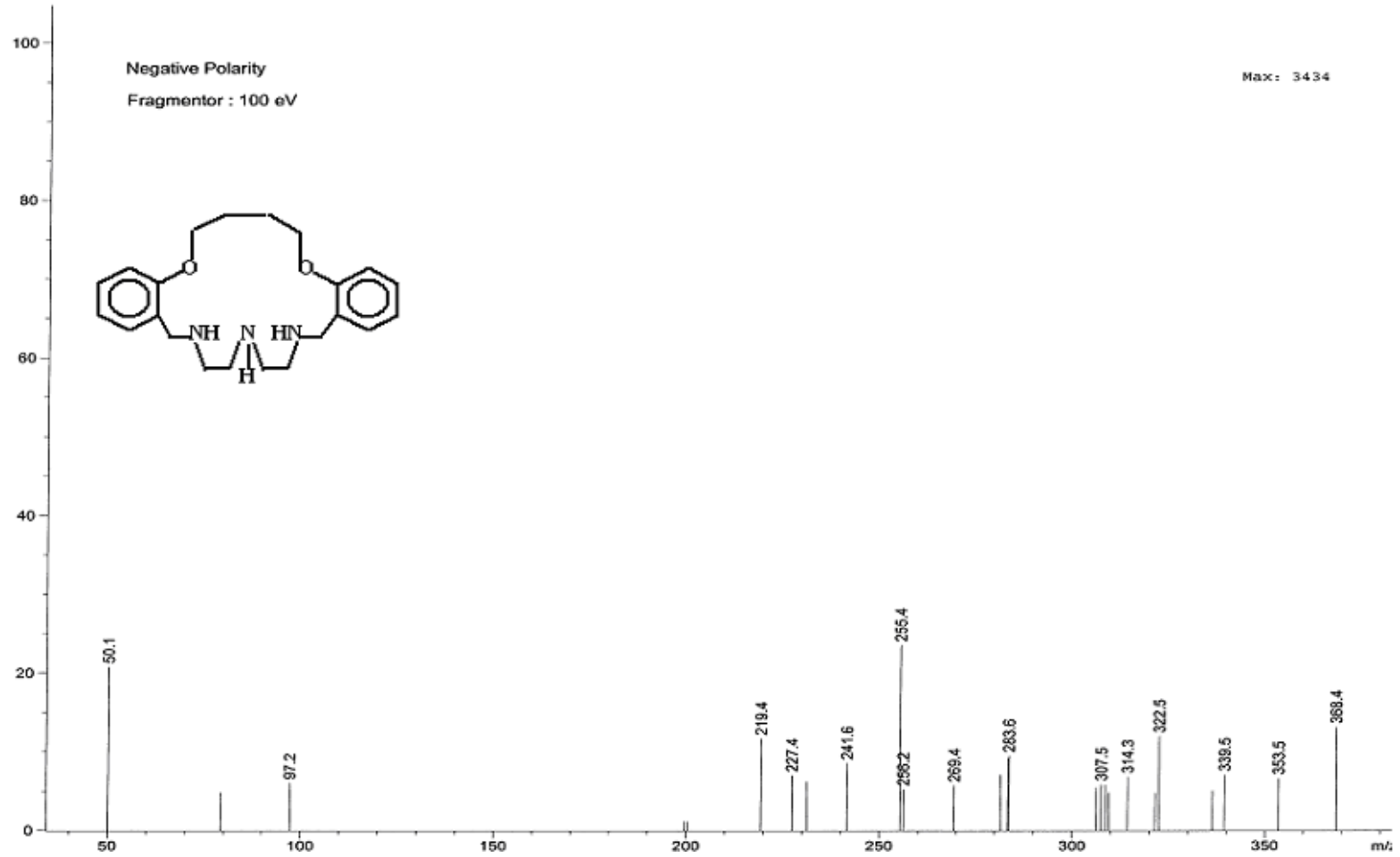
Şekil 5.94 Bileşik (10)' un kütle spektrumu



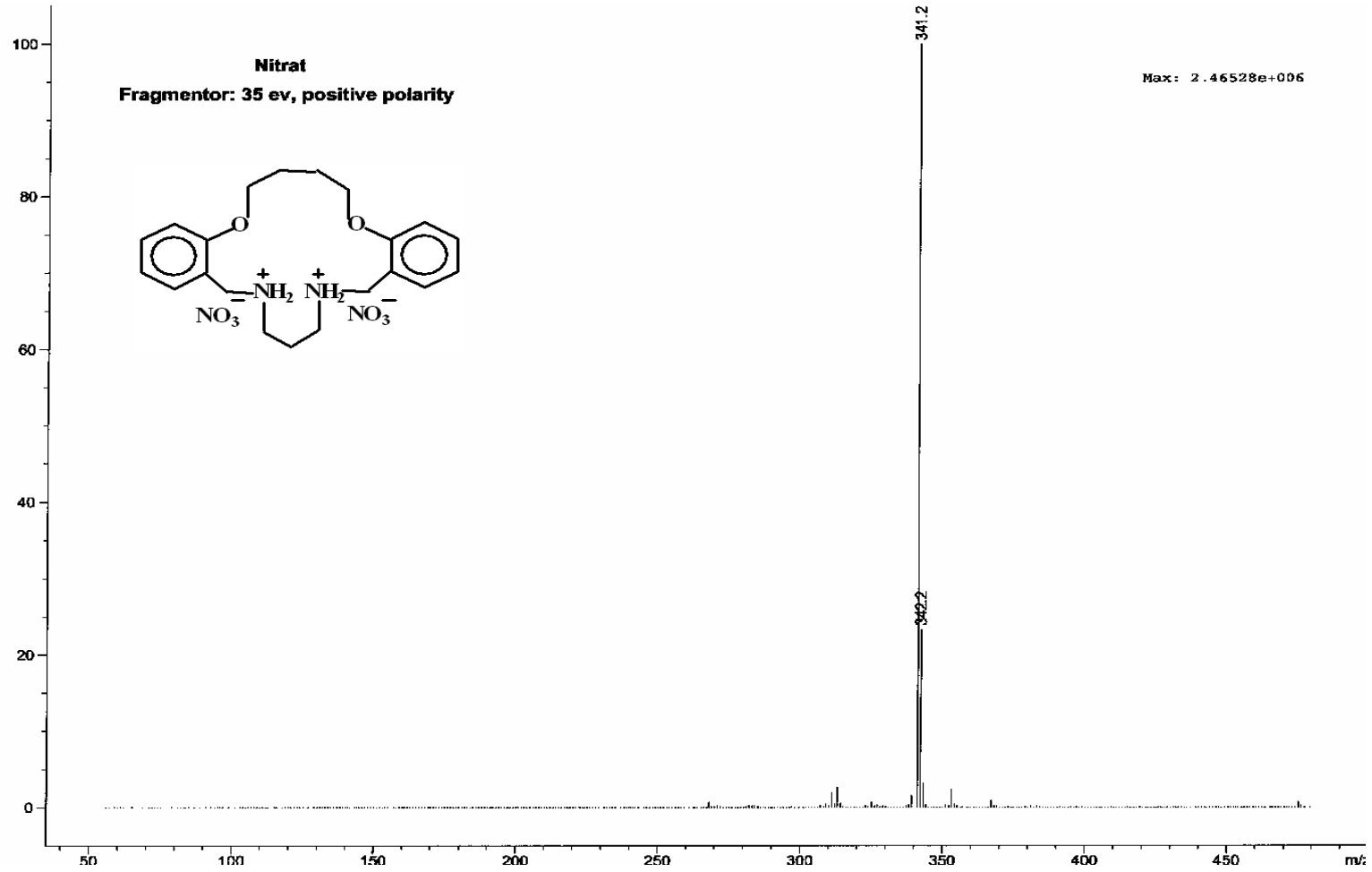
Şekil 5.95 Bileşik (12)' nin kütle spektrumu



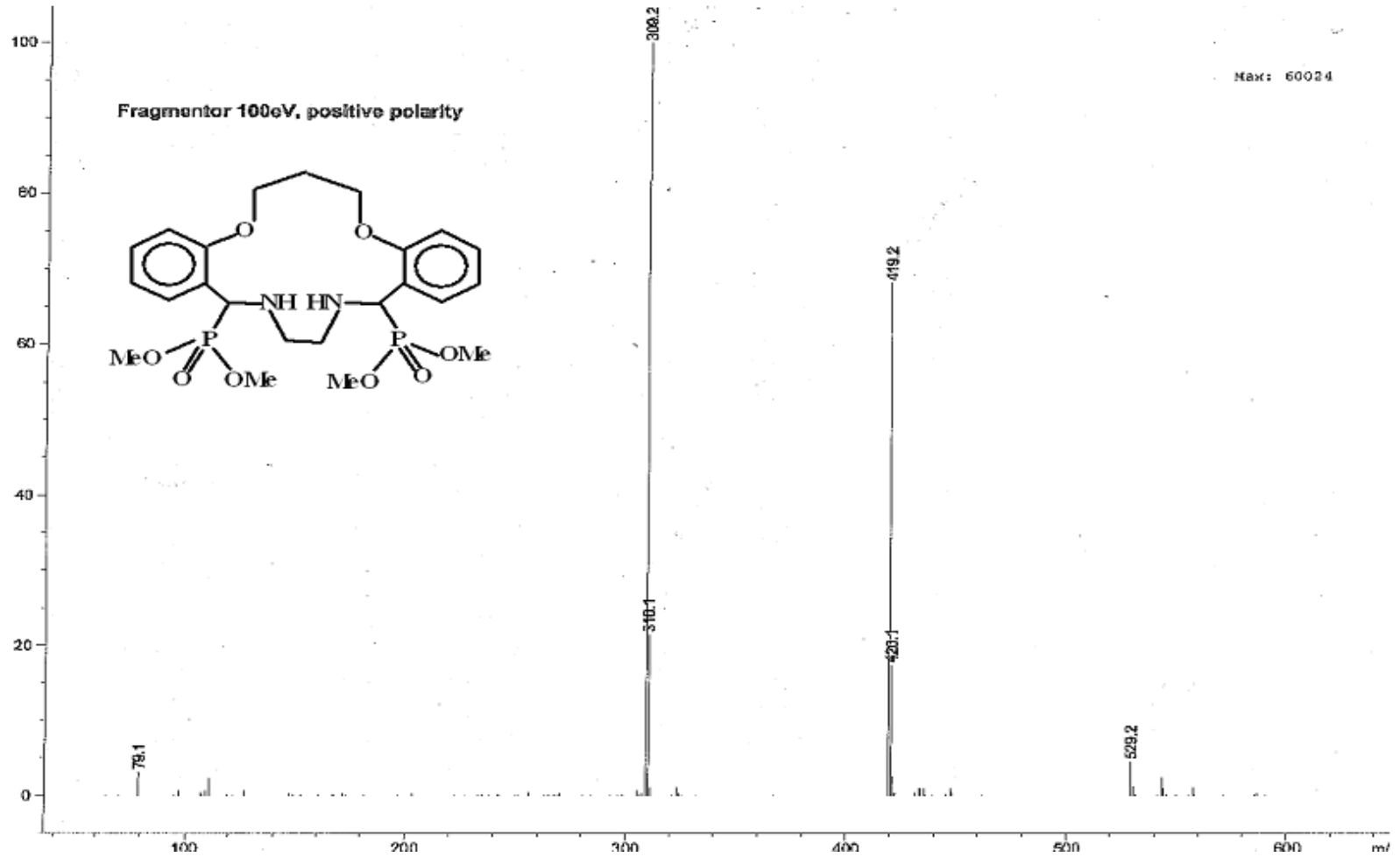
Şekil 5.96 Bileşik (13)' ün kütle spektrumu



Şekil 5.97 Bileşik (**14**)' ün kütle spektrumu



Şekil 5.98 Bileşik (17)' nin kütle spektrumu

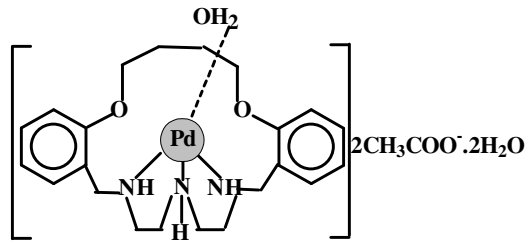
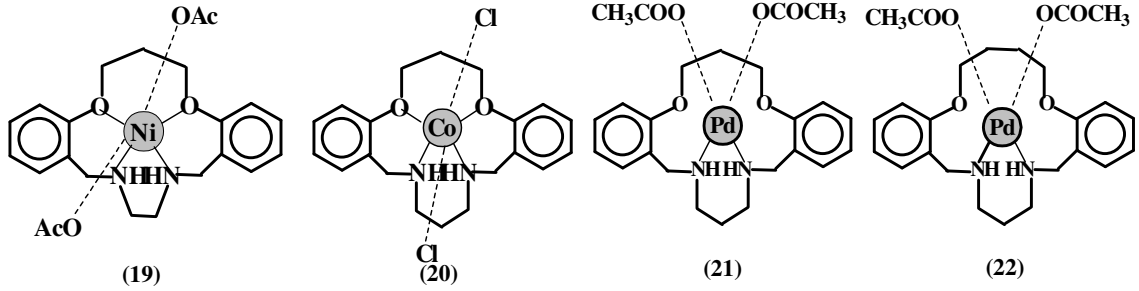


Şekil 5.99 Bileşik (25)' in kütle spektrumu

5.3.4.2. Koronandların metal kompleksleri



(18)



Metal komplekslerinin kütle spektrumları Şekiller 5.100-5.105' te, spektrumlarda gözlenen molekül bölünmeleri ise ait veriler ise Çizelge 5.26 de verilmiştir :

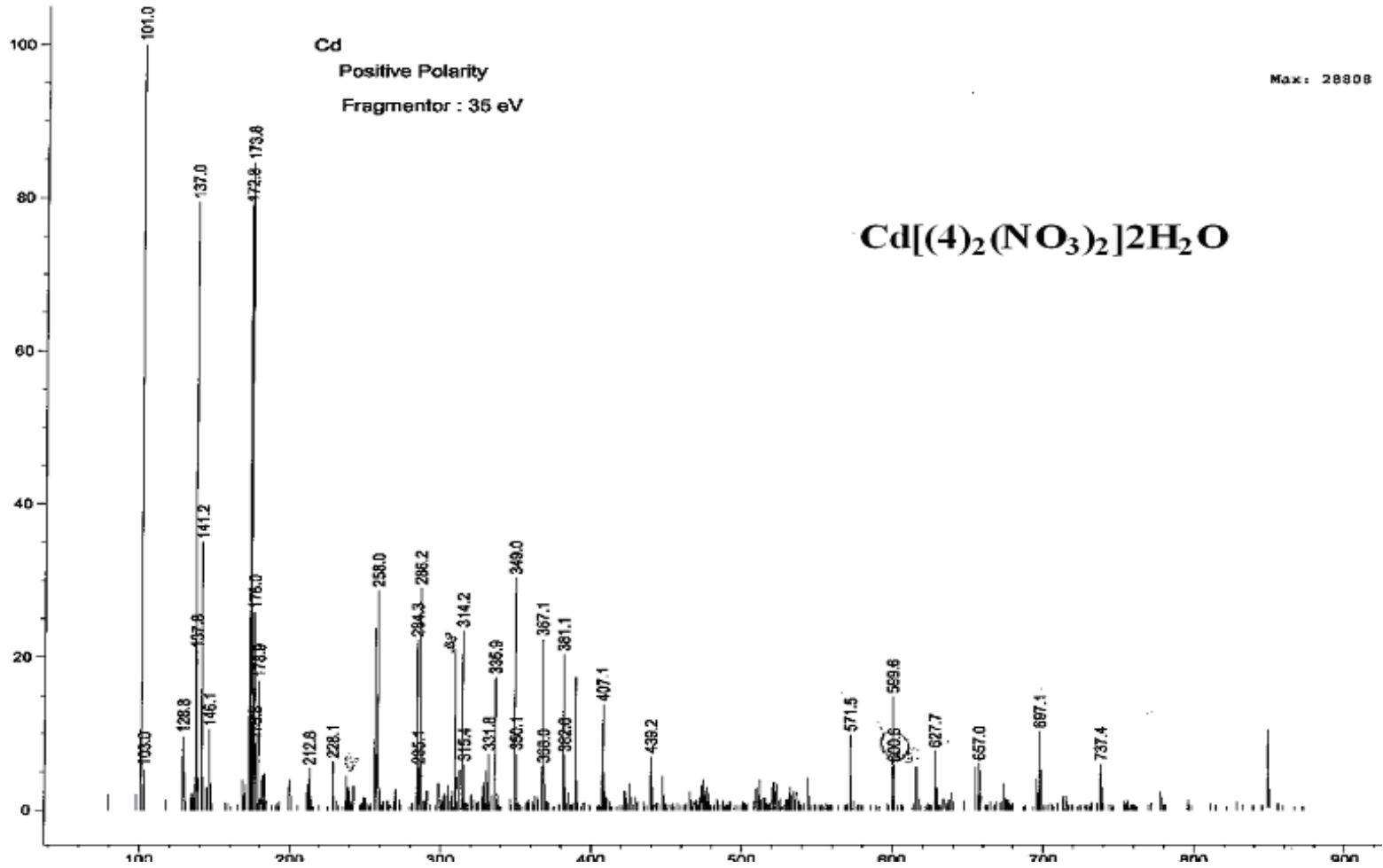
Çizelge 5.26 Bileşikler (18, 19, 20, 21, 22 ve 23)' e ait kütle spektrumu verileri

Bileşik	İyon	İyonun kütlesi	Ayrılan grup
(18) (ES)	$[M]^+$	852	---
	$[M-112(N_4C_4H_8)]^+$ (^{109}Cd izotopu ile)	737	$-(N-CH_2-CH_2-N)_2-$
	$[M-43(C_3H_6)+H]^+$	697	$-CH_2-CH_2-CH_2-$
	$[M-84(C_6H_{12})]^+$ (^{111}Cd izotopu ile)	657	$-(CH_2-CH_2-CH_2)_2-$
	$[M-252(CdN_2O_7)]^+$	600	$-Cd(NO_3)_2O-$
(19) (ES)	$[M]^+$ (^{62}Ni izotopu ile)	493	---
	$[M-28(C_2H_4)+H]^+$ (^{59}Ni izotopu ile)	460	$-CH_2-CH_2-$
	$[M-59(C_2H_3O_2)]^+$ (^{64}Ni izotopu ile)	436	$-CH_3COO-$
	$[M-88(C_4H_8O_2)]^+$ (^{59}Ni izotopu ile)	400-401 (Temel pik)	$-O(CH_2)_3O-CH_2-$
	$[M-147(C_6H_{11}O_4)]^+$ (^{59}Ni izotopu ile)	343	$-O(CH_2)_3O-CH_2-CH_3COO-$
(20) (ES)	$[M]^+$	455	---
	$[M-116(C_3H_8Cl_2)]^+$	339	$-(CH_2)_3-2HCl-$
	$[M-129(CoCl_2)]^+$	327 (Temel pik)	$-CoCl_2-$
(21) (ES)	$[M]^+$	550	---
	$[M-225(C_4H_6O_4Pd)]^+$	325 (Temel pik)	$-Pd(CH_3COO)_2-$

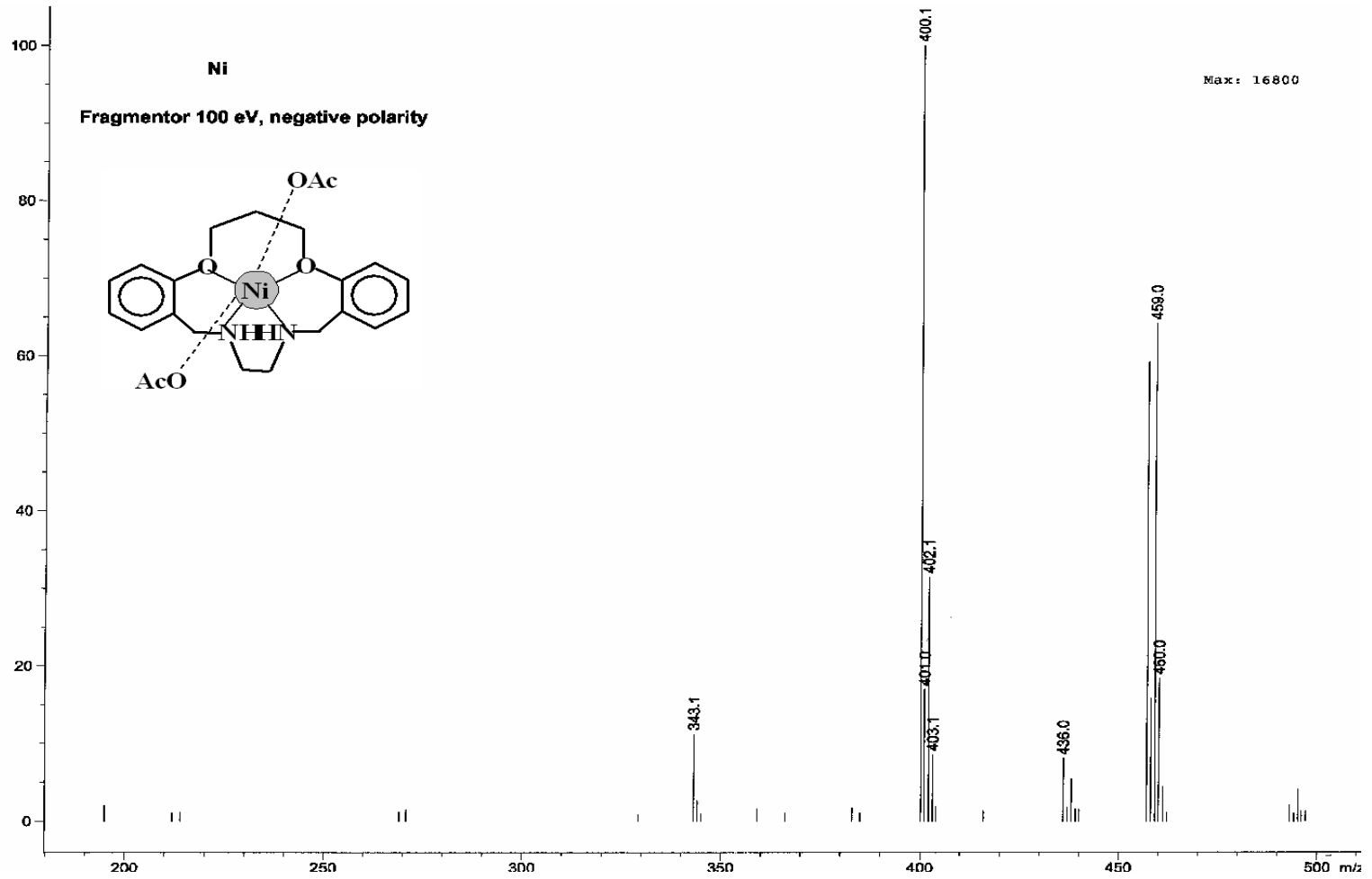
Çizelge 5.26(devam)

(22) (ES)	$[M-59(C_2H_3O_2)]^+$	505	-CH ₃ COO-
	$[M-225(C_4H_6O_4Pd)]^+$	339-340 (Temel pik)	-Pd(CH ₃ COO) ₂ -
(23) (EI)	$[M-18(H_2O)]^+$	474-475 (Temel pik)	-H ₂ O
	$[M-43(C_2H_4NH)]^+$	450	-CH ₂ -CH ₂ -NH-
	$[M-71(C_4H_8NH)]^+$	422	-(CH ₂) ₂ -(CH ₂) ₂ -NH-

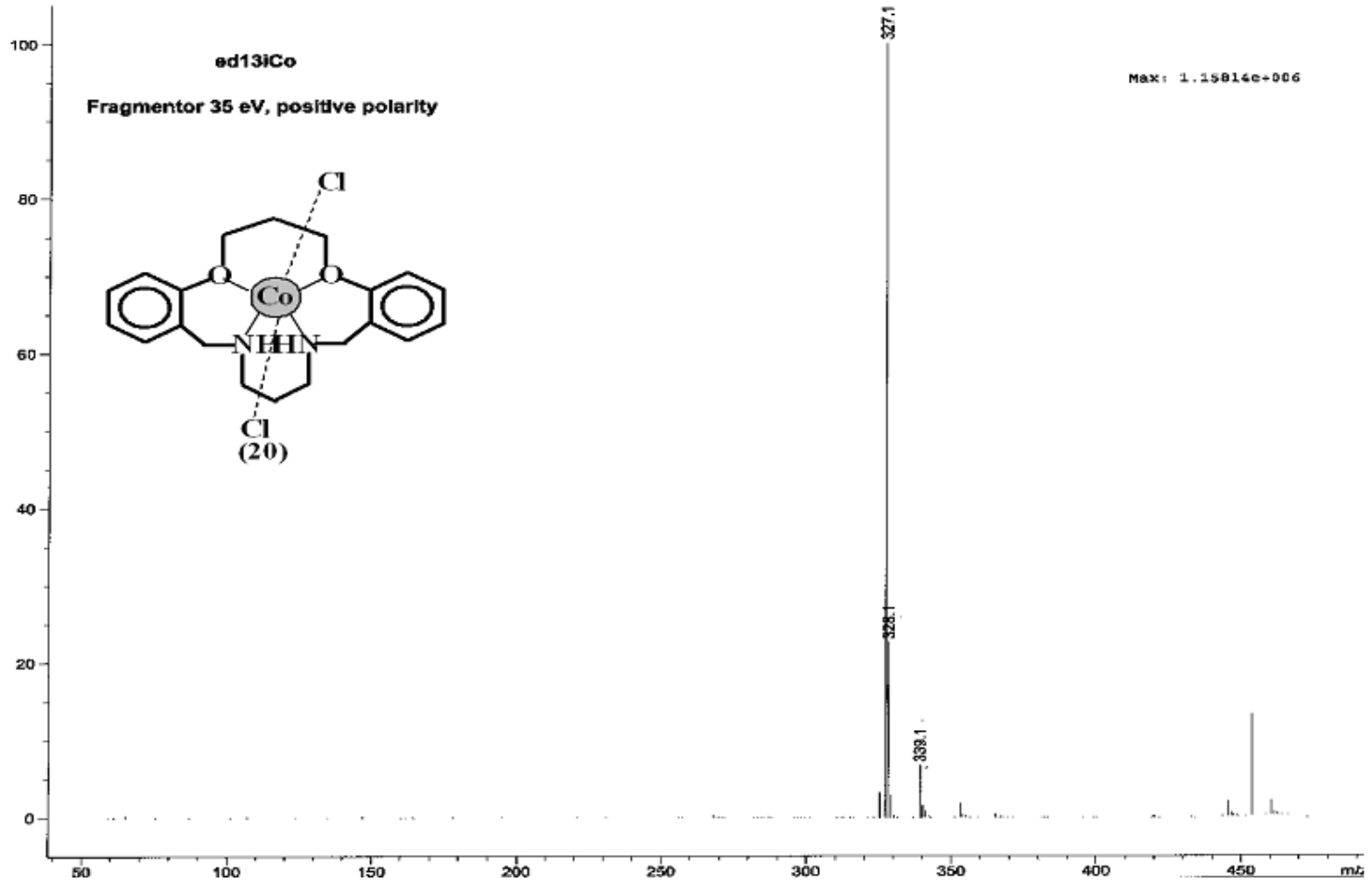
Bileşiklerin kütle spektrumlarına bakıldığında, hemen hemen hepsinde (bileşik **22** hariç) öne sürülen yapıyı doğrulayacak şekilde $[M]^+$ molekül iyonu piklerinin bulunduğu gözlenmiştir. Bu pikler dışında, bileşiklerde meydana gelen çeşitli molekül bölünmeleri çizelgede verildiği gibidir. Komplekslerdeki molekül bölünmelerinde, ligandlardan farklı olarak öncelikle anyon olarak bağlanmış gruplar ayrılmakta, sonra molekülde bazı bölünmeler meydana gelmektedir. Dikkati çeken en önemli nokta, kütle spektrometresinde izotopların varlığı net bir şekilde görüldüğünden metalin farklı izotoplarının da bulunabildiği molekül bölünmeleri gözlenmesidir. Sonra meydana gelen kopmalar, ligandlarda da görüldüğü gibi azot atomlarına bağlı alkil gruplarına aittir. Diğer önemli tekniklerin yanında kütle spektrumları da, metal komplekslerinin yapılarının ve metallerin ligandlara bağlanma tarzlarının önerildiği gibi olduğunu ortaya koymaktadır.



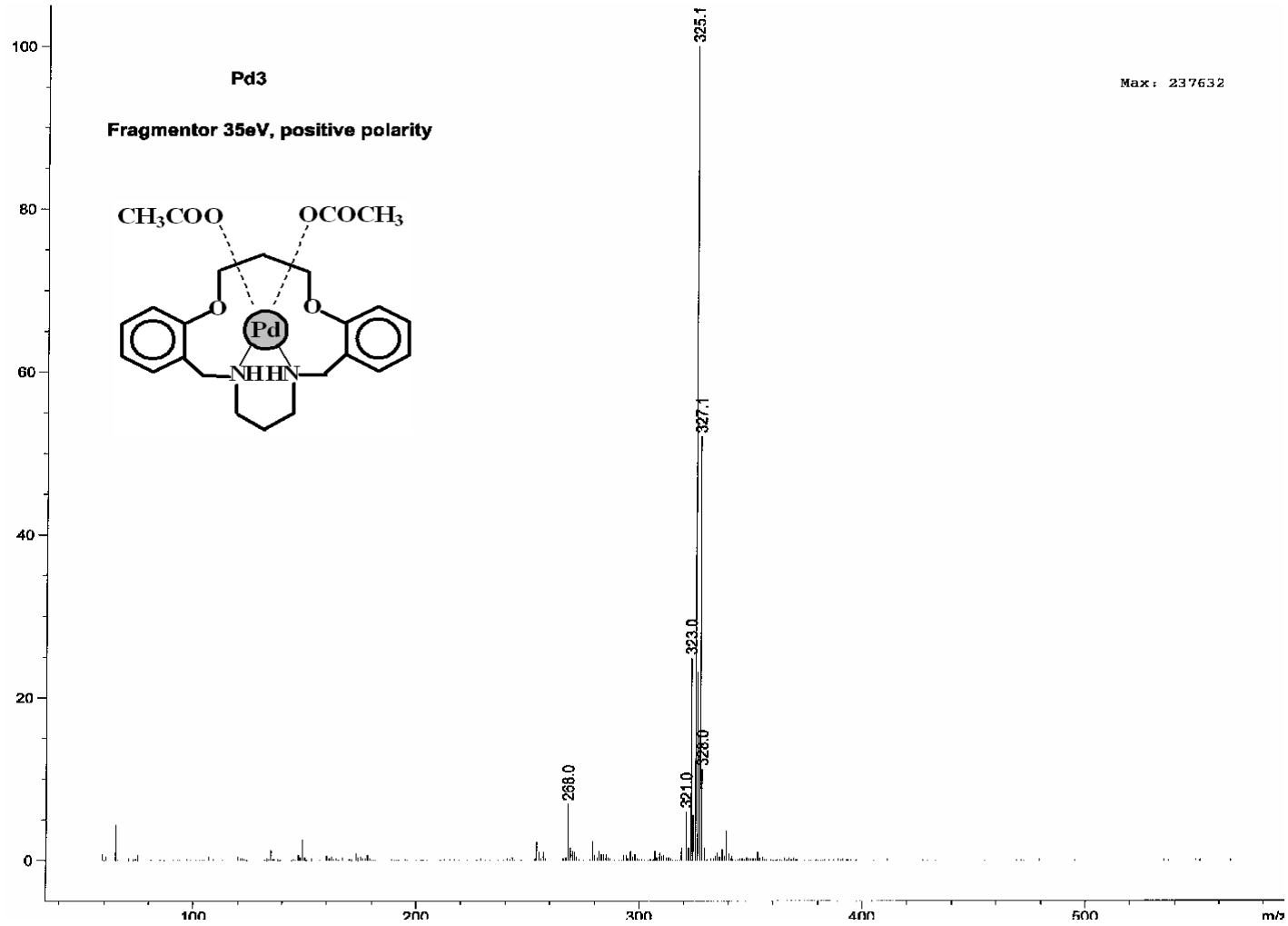
Şekil 5.100 Bileşik (18)' in kütle spektrumu



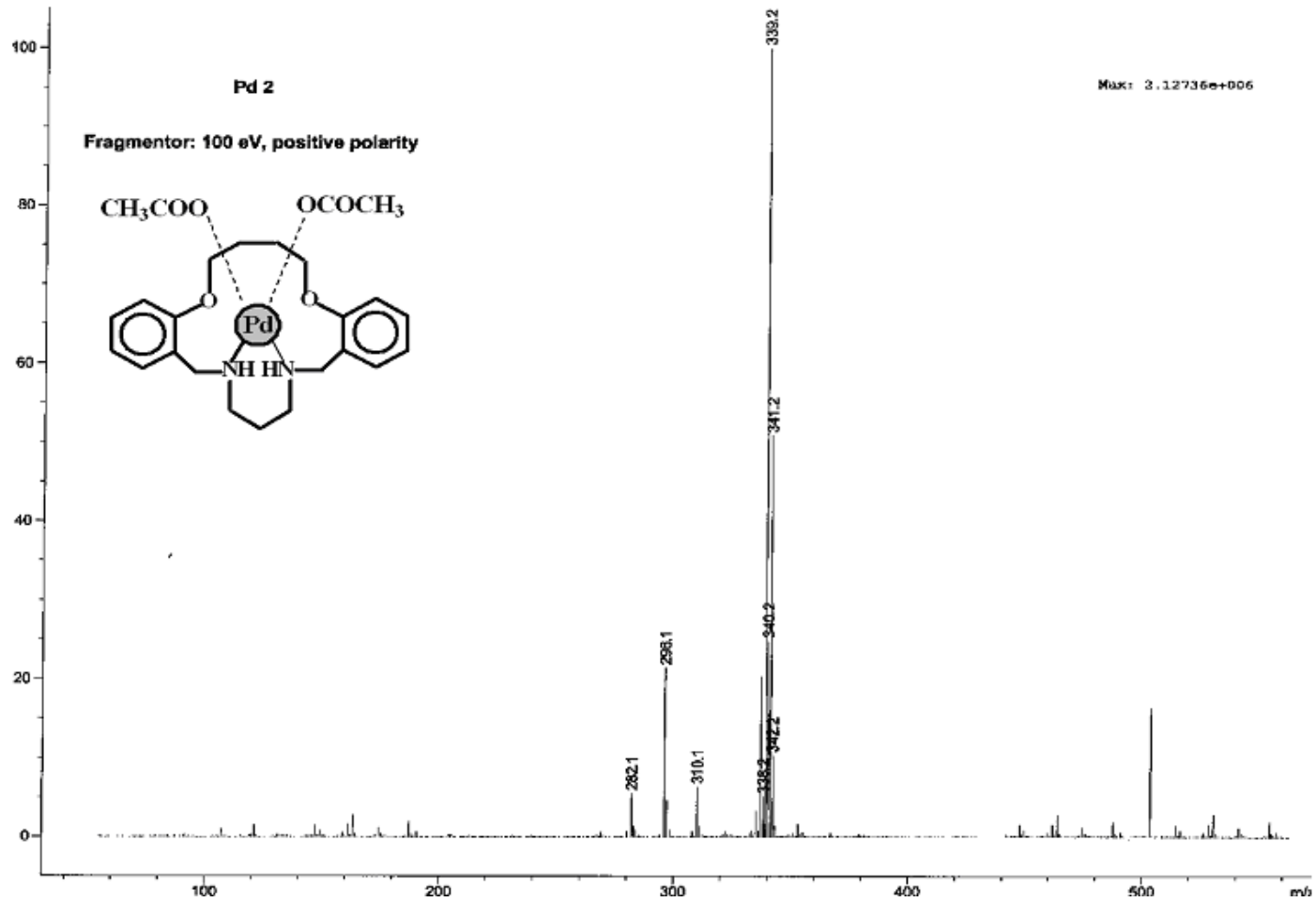
Şekil 5.101 Bileşik (19)' un kütle spektrumu



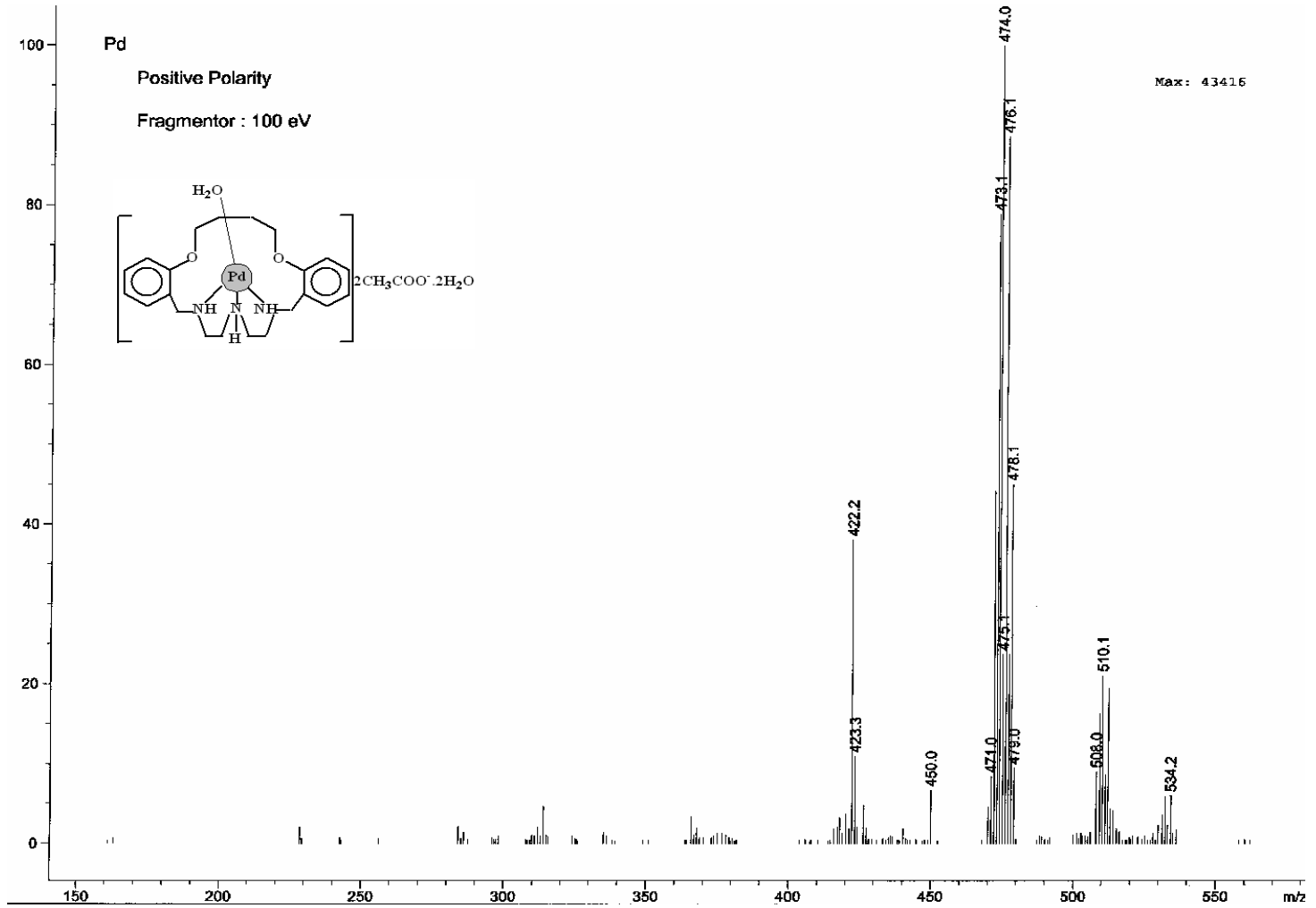
Şekil 5.102 Bileşik (20)' nin kütle spektrumu



Şekil 5.103 Bileşik (21)' in kütle spektrumu

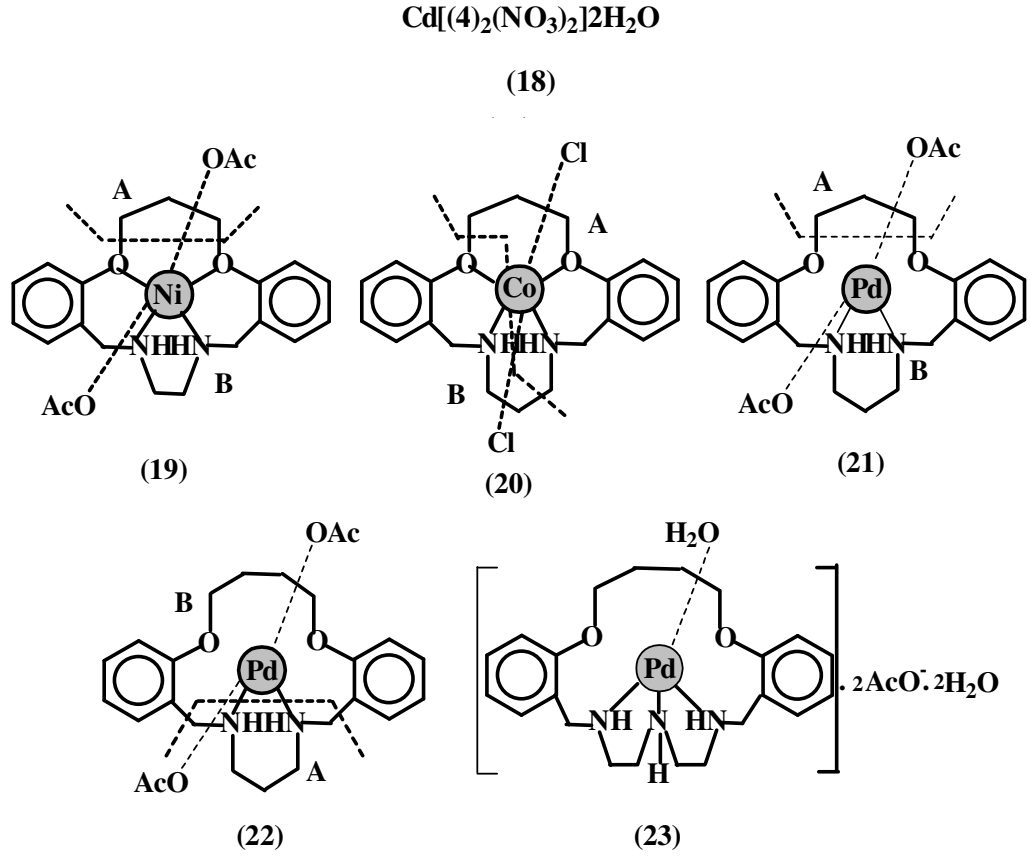


Şekil 5.104 Bileşik (22)' nin kütle spektrumu



Şekil 5.105 Bileşik (23)' ün kütle spektrumu

5.3.4.3. Metal Komplekslerinin TGA Verileri ile İlgili Yorumlar



Metal komplekslerinin yapılarının aydınlatılmasında yol gösterici tekniklerden olan termogravimetrik analiz teknikleri, sıcaklık yükselmesi ile yapıda meydana gelen değişikliklerin (kopmaların) incelendiği tekniklerdir. Koronand bileşiklerinin kompleksleri için de bu teknikler uygulanmış ve TGA-DSC spektrumları çektirilerek yapılarında meydana gelen değişiklikler aydınlatılmıştır. Elde edilen veriler çizelge 5.27 da belirtilmiş, spektrumlar ise şekiller 5.106-5.111' de verilmiştir.

Çizelge 5.27 Bileşikler (18-23) için termal bozunma süreçlerine bağlı olarak gözlenen GA kütle kayıpları, sıcaklık aralıkları ve gözlenen DSC pikleri

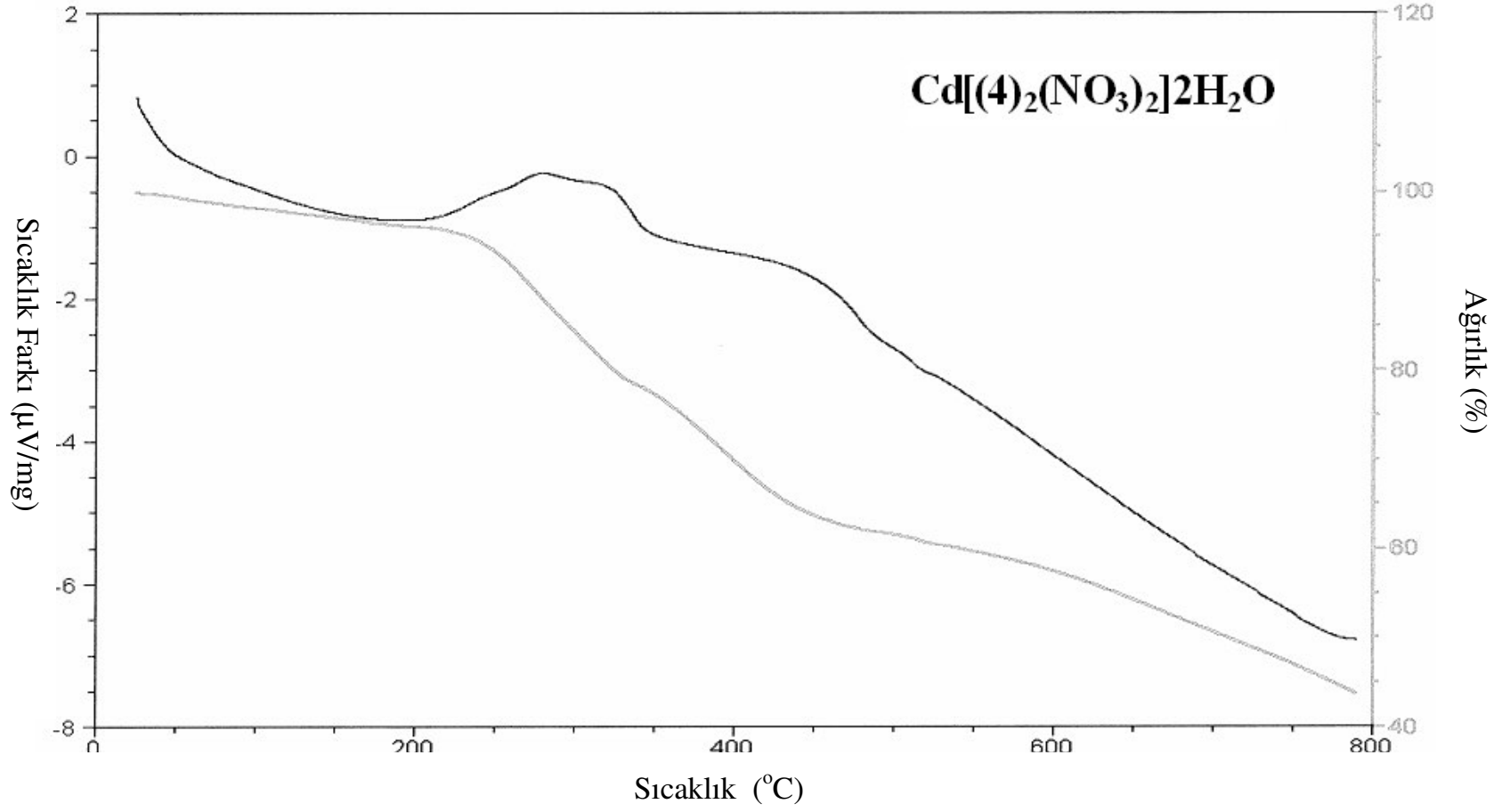
Bozunma süreci (gözlenen kopmalar)	TGA verileri		DSC verileri (°C)	
	Sıcaklık aralığı (°C)	Kütle kaybı a Kalan kütle b (%)		
		Denel	teorik	
<p>Cd (II) kompleksi (18)</p> <p>$[Cd(L)_2(NO_3)_2(H_2O)_2] \longrightarrow [Cd(L)_2(NO_3)_2] + 2H_2O$ $[Cd(L)_2(NO_3)_2] \longrightarrow [Cd\{(L_1)L_2-C\}] + 2NO_3 + C$ $[Cd\{(L_1)L_2-C\}] \longrightarrow [Cd\{(L_1)B\}] + A$ $[Cd\{(L_1)B\}] \longrightarrow [Cd(E)] + B + D$</p>	<p>30 – 225 225 – 350 350 – 465 465 – 800</p>	<p>4,00 a 18,4 a 14,5 a 19,5 a</p>	<p>4,05 19,4 14,9 19,9</p>	<p>175,0 (endo) 280,0 (exo) 450,0 (exo)</p>
<p>Ni (II) kompleksi (19)</p> <p>$[Ni(L)(AcO)_2] \longrightarrow [Ni(L)(AcO)(O)] + Ac$ $[Ni(L)(AcO)(O)] \longrightarrow [Ni(B)(AcO)(O_2)] + A$ $[Ni(B)(AcO)(O_2)] \longrightarrow Ni + B$</p>	<p>260 – 350 350 – 550 550 – 780</p>	<p>8.79 a 22.5 a 11.5 b</p>	<p>8.18 20.65 9.15</p>	<p>310.0 (exo) 460.20 (endo)</p>
<p>Co (II) kompleksi (20)</p> <p>$[Co(L)(Cl)_2] \longrightarrow [Co(B)(Cl)_2] + A$ $[Co(B)(Cl)_2] \longrightarrow Co + B + 2Cl$</p>	<p>275 – 350 350 – 780</p>	<p>38.9 a 11.0 b</p>	<p>39.0 12.9</p>	<p>300.0 (endo)</p>
<p>Pd (II) kompleksi (21)</p> <p>$[Pd(L)(AcO)_2] \longrightarrow [Pd(L)(O)_2] + 2Ac$ $[Pd(L)(O)_2] \longrightarrow [Pd(B)(O)] + A$ $[Pd(B)(O)] \longrightarrow PdO + B$</p>	<p>175 – 200 200 – 300 300 – 780</p>	<p>15.6 a 40.0 a 22.2 b</p>	<p>16.65 41.35 21.35</p>	<p>180.20 (endo) 430.50 (endo)</p>

Çizelge 5.27(devam)

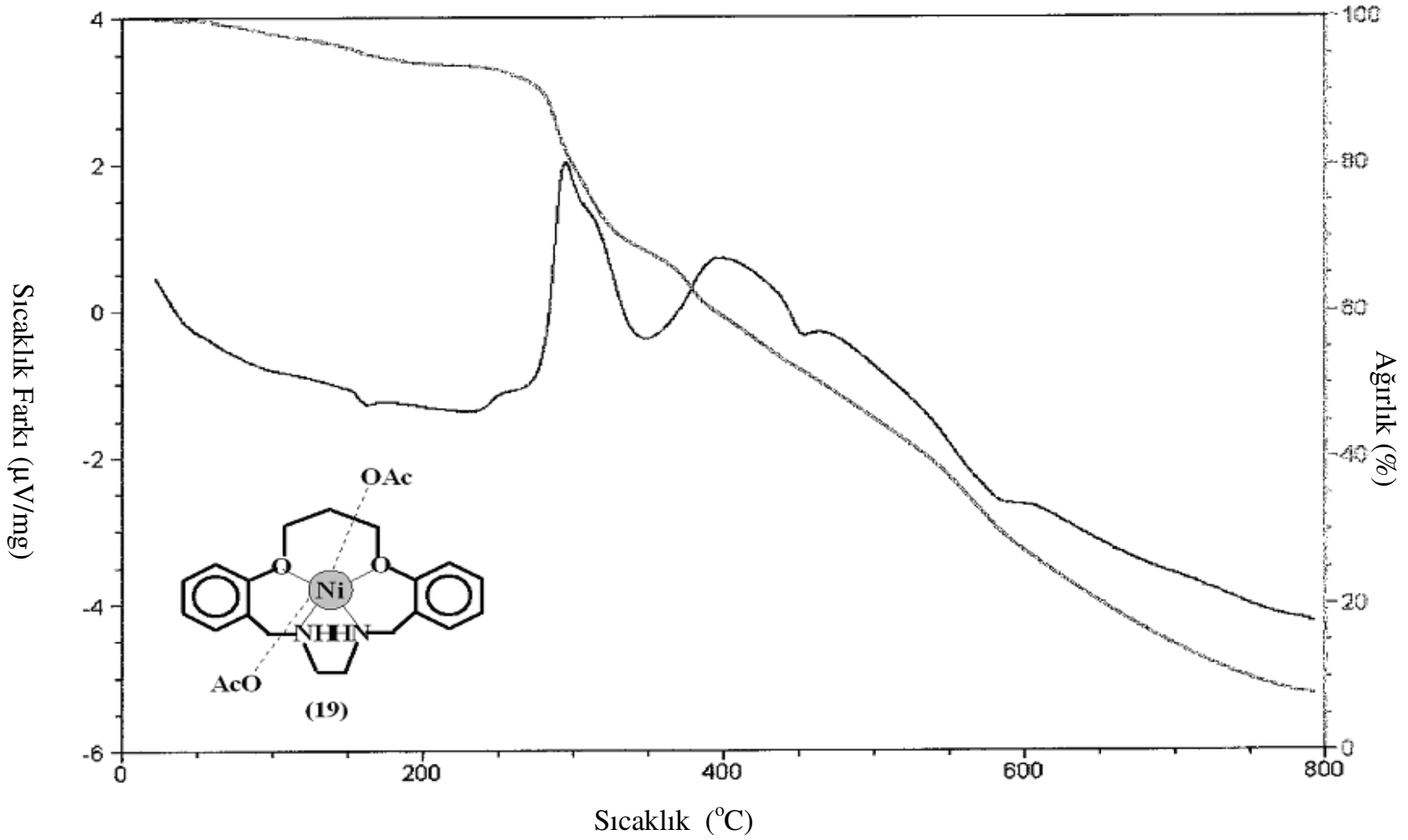
Pd (II) kompleksi (22)					
$[\text{Pd(L)(AcO)}_2] \longrightarrow [\text{Pd(L)(AcO)(O)}] + \text{Ac}$	180 – 200	5.95 a	7.62	180.50 (endo)	
$[\text{Pd(L)(AcO)(O)}] \longrightarrow [\text{Pd(B)}] + \text{A} + \text{AcO} + \text{O}$	200 – 230	31.0 a	29.55		
$[\text{Pd(B)}] \longrightarrow \text{Pd} + \text{B}$	400 - 780	16.22 b	18.20	550.60 (exo)	
Pd (II) kompleksi (23)					
$[\text{Pd(L)(H}_2\text{O)}]_2\text{AcO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow$	70 – 105	5.56 a	6.0	80.0 (endo)	
$[\text{Pd(L)(H}_2\text{O)}]_2\text{AcO} + 2\text{H}_2\text{O}$					
$[\text{Pd(L)(H}_2\text{O)}]_2\text{AcO} \longrightarrow [\text{Pd(L)}]_2\text{AcO} + \text{H}_2\text{O}$	105 – 180	2.78 a	3.65	121.50 (endo)	
$[\text{Pd(L)}]_2\text{AcO} \longrightarrow [\text{Pd(L)}] + 2\text{AcO}$	200 – 230	18.23 a	18.30		
$[\text{Pd(L)}] \longrightarrow \text{Pd} + \text{L}$	400 – 780	16.38 b	13.70	450.0 (exo)	

Metal komplekslerinin termal bozunma süreçleri içerisinde, yapıdan öncelikle su molekülleri ayrılmıştır. Cd (II) (**18**) ve Pd (II) kompleksleri için (**23**) bu ayrılma gözlenmektedir. İkinci adımda, bileşik (**18**) için, 225-350°C arasında nitrat grupları ve ligandlardan birinin propil grubu, üçüncü adımda 350-465°C arasında aynı ligandın yarı parçası, son adımda ise (465-800°C) ligandın kalan kısmı ile diğer ligandın propil grubu ayrılmaktadır. Ni (II) kompleksinde (**19**), yapıdan önce asetat grubu, sonra propil grubu ayrılmıştır, son adımda ise yapı tamamen parçalanarak geride nikel metali kalmıştır. Co (II) kompleksi (**20**) için nispeten daha basit bir TGA spektrumu elde edilmiş, önce molekülün yarısı ayrılırken ikinci adımda ise tamamen parçalanma meydana gelmiştir. Pd (II) kompleksleri olan bileşikler (**21-23**)' e bakıldığında; asetatın ligand olarak bağlı olduğu **21** ve **22**' de 175-200°C aralığında önce asetat gruplarının yapıdan ayrıldığı, sonra ise altta veya üstte bulunan propil gruplarının koptuğu gözlenmiştir. Bileşik (**23**)' te ise 70-105°C aralığında önce kristal suları, sonra 180-200°C aralığında koordinasyon suyu ve daha sonra da asetatlar ayrılmaktadır.

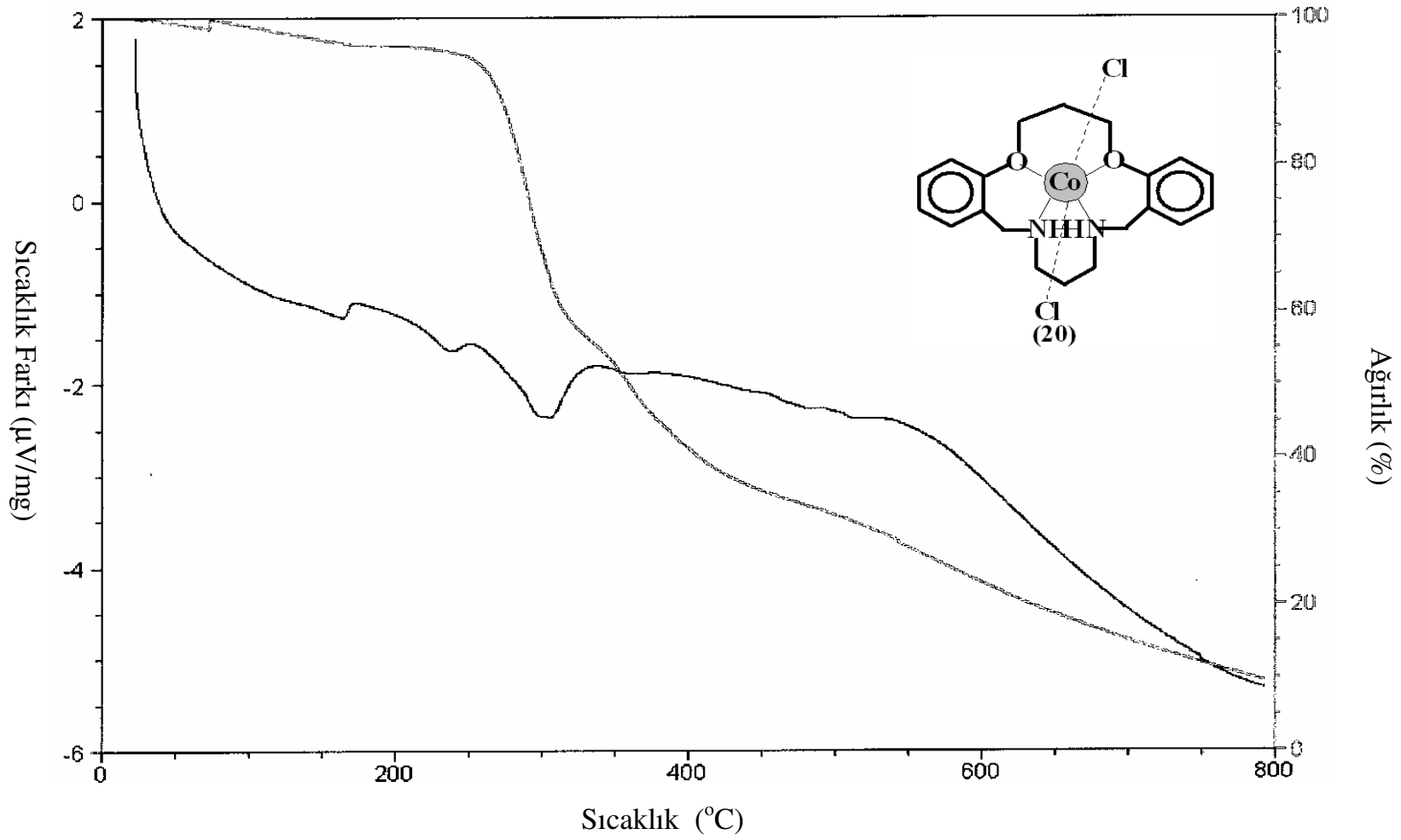
Bütün bu ekzotermik veya endotermik bozunma süreçlerine karşılık gelen DSC pikleri de çizelgede belirtilmiştir.



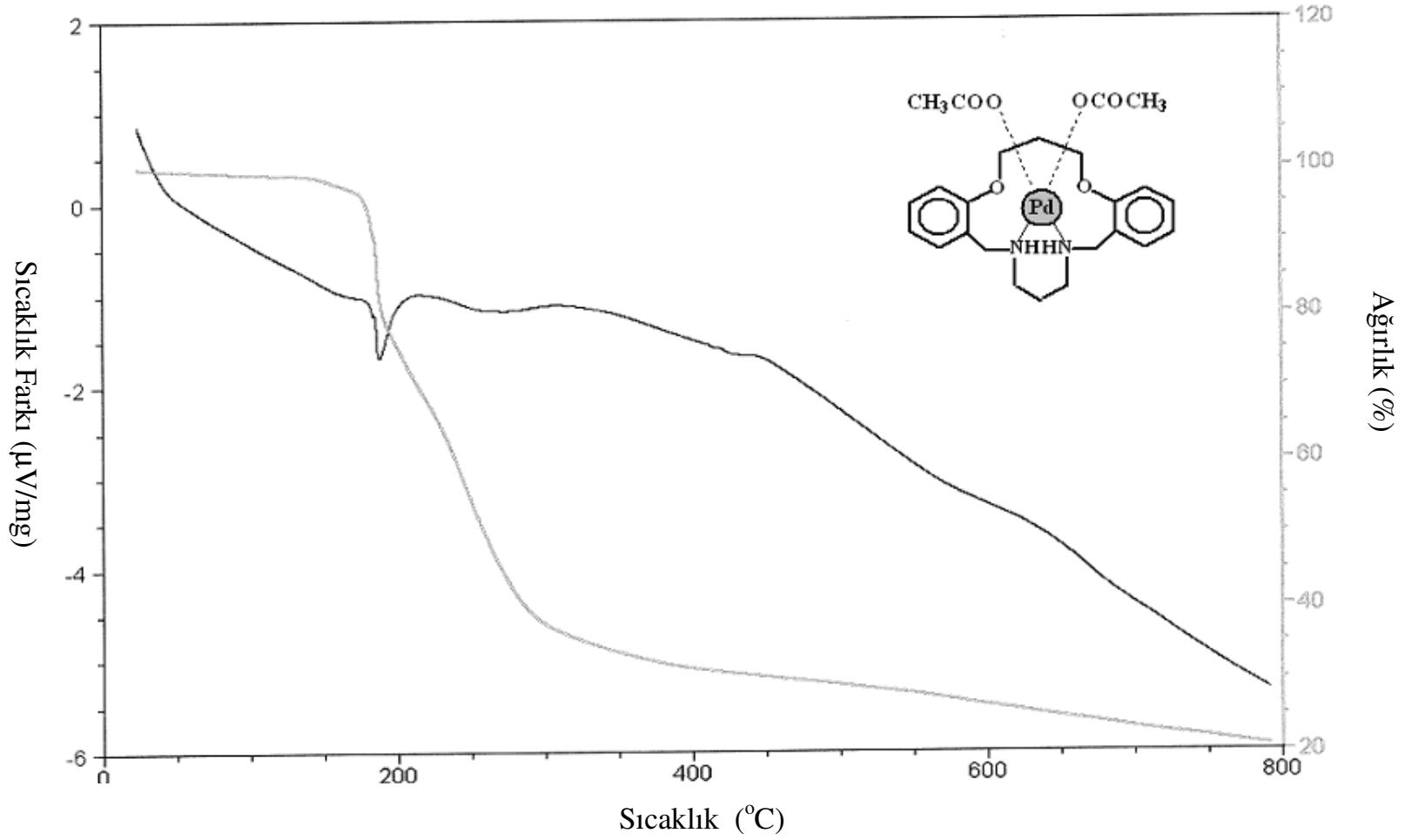
Şekil 5.106 Bileşik (18)' in TGA-DSC spektrumu



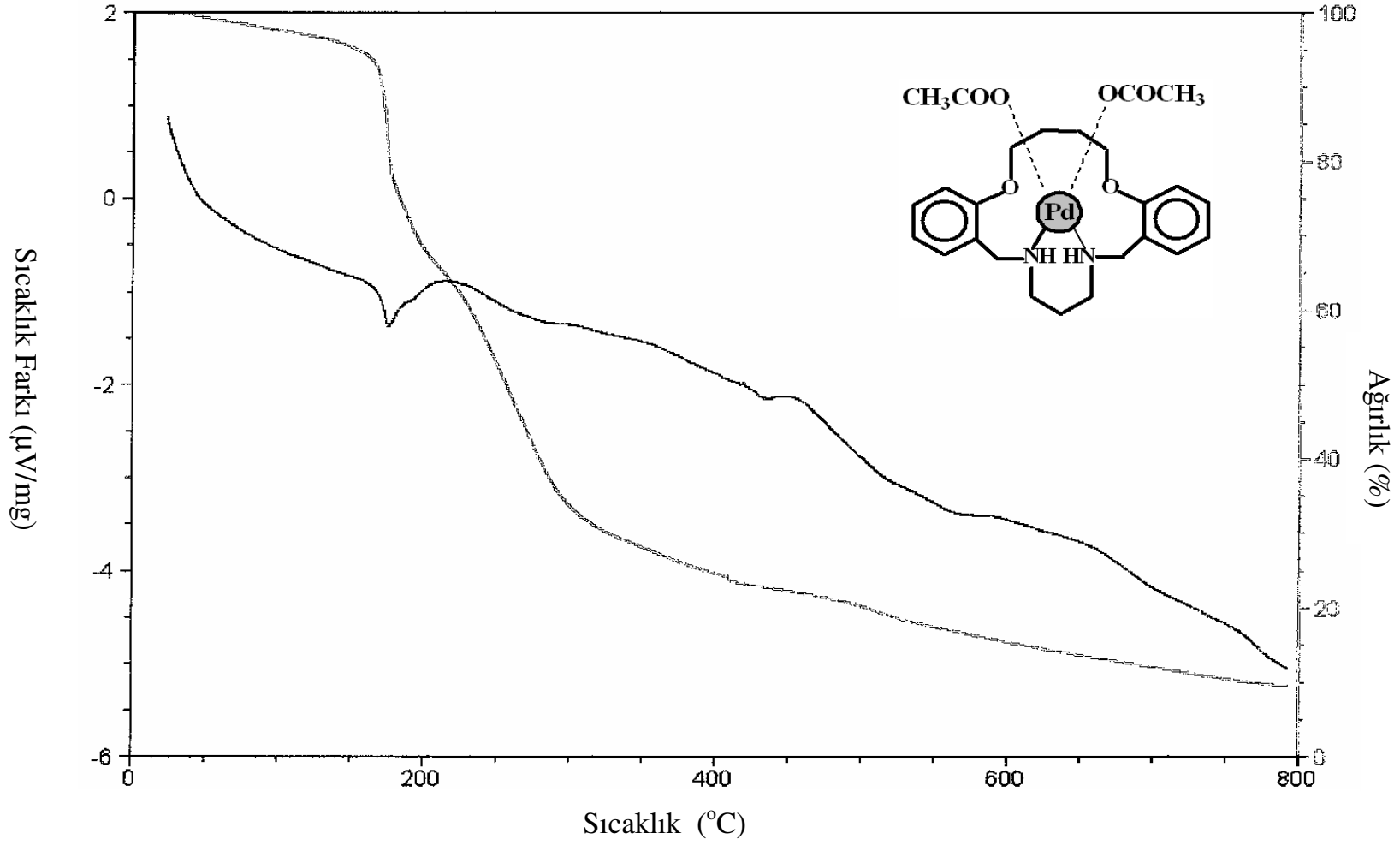
Şekil 5.107 Bileşik (19)' un TGA-DSC spektrumu



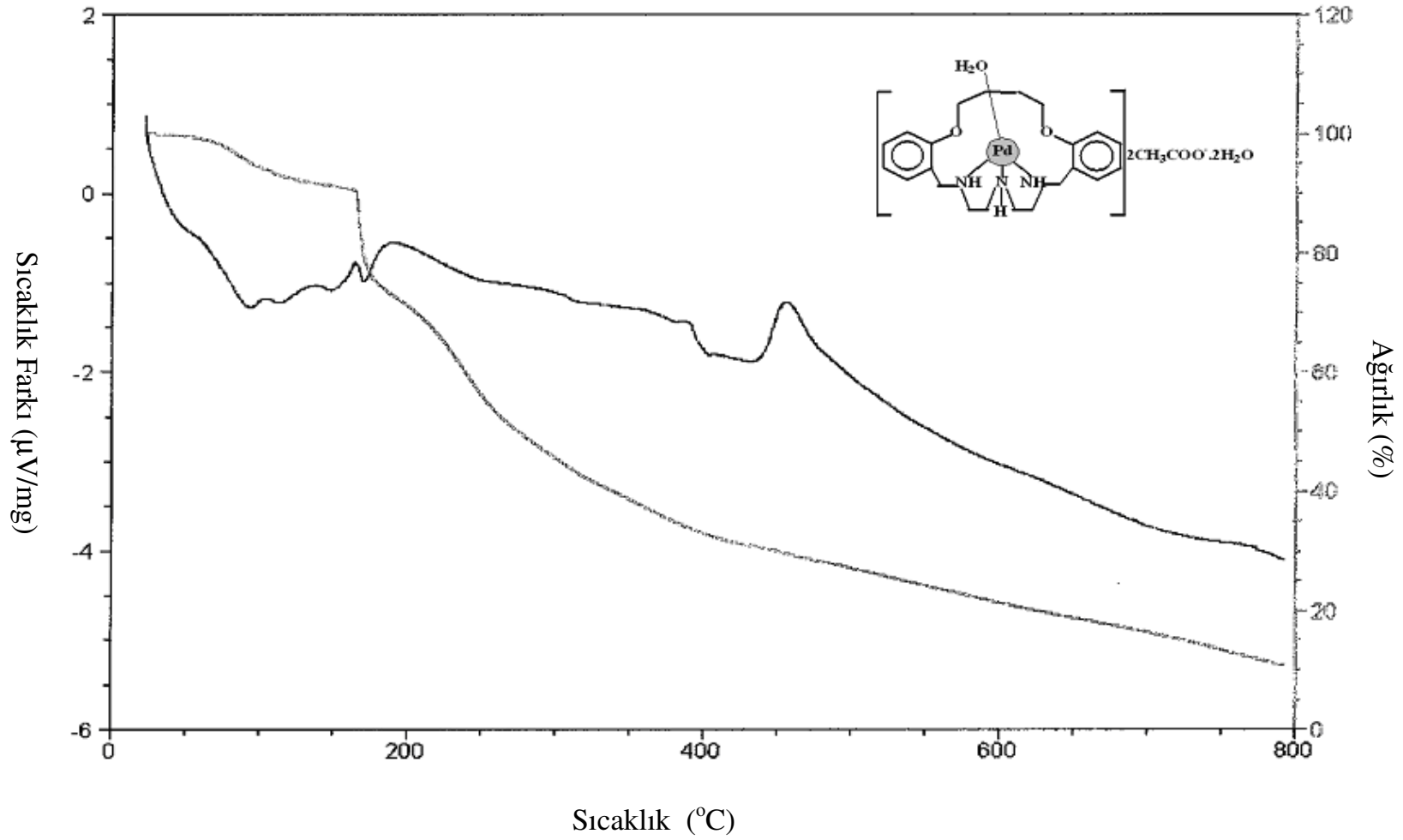
Şekil 5.108 Bileşik (20)' nin TGA-DSC spektrumu



Şekil 5.109 Bileşik (21)' in TGA-DSC spektrumu



Şekil 5.110 Bileşik (22)' nin TGA-DSC spektrumu



Şekil 5.111 Bileşik (23)' ün TGA-DSC spektrumu

5.3.5. Metal Komplekslerinin Magnetik Süsseptibilite Verileri ile İlgili Yorumlar

Bir maddenin magnetik özelliği, içinde bulunan elektronlar ve çekirdeklerin elektriksel özelliklerinden gelir. Ancak çekirdeklerden gelen magnetik özellikler, elektronlardan gelen magnetik özelliklerden binlerce defa daha küçük olduğundan, maddenin magnetik özelliği denince akla elektronlardan meydana gelen magnetik özellikler gelir. Bunlar arasında diyamagnetik özellik en yaygın görülendir. Diyamagnetik bir madde, mıknatıs alanı tarafından itilen maddedir. İtilme, alan şiddetiyle doğru orantılıdır. Diyamagnetik özellik, maddenin elektronca dolmuş tabakalarının bir özelliğidir. Elektronun kendi ekseni etrafında ve orbitalinde dönmesi nedeniyle bir spin ve bir de orbital momenti vardır. Dolmuş tabakalardaki elektronlar çiftleşmiş olduklarından, iki elektronun spin momentleri ters yönlüdür ve birbirinin etkisini yok ederler. Bunun yanında, paramagnetik maddeler ise uygulanan magnetik alanın şiddetiyle orantılı olarak çekilirler. Paramagnetik özellik, maddenin içinde bulunan çiftleşmemiş elektronlardan ileri gelir. Bir madde ister atom, ister iyon, ister molekül olsun yapısında ortaklanmamış bir veya birkaç elektron taşıyorsa paramagnetiktir. Madde magnetik alana konulunca içindeki paramagnetik tanecikler yönelirler ve bir kısmı alan yönüne, bir kısmı da alana zıt yöne gelir. Ancak, alan yönü daha düşük enerjili olduğundan, taneciklerden yarıdan fazlası alan yönüne gelir ve madde alan tarafından çekilir.

Hem diyamagnetik özellik hem de paramagnetik özellik kantitatif olarak magnetik süsseptibilite ile verilir ve X ile gösterilir. Diyamagnetik süsseptibilitenin işareti eksi ($-X$), paramagnetik süsseptibilitenin işareti ise artıdır ($+X$). Paramagnetik özellik kantitatif olarak magnetik momentle verilir. Bir kompleksin magnetik momenti doğrudan doğruya ölçülemez. Bu amaçla kompleksin önce magnetik süsseptibilitesi ölçülür, buradan da magnetik momenti hesaplanır :

X_g = gram magnetik süsseptibilite

X_m = molar magnetik süsseptibilite

M = mol kütlesi

$$X_m = X_g \times M$$

$$C = 1002 / R_{st} - R_o \quad C = \text{Her madde için farklı değerde olan bir sabit}$$

R_{st} = Standart madde için okunan değer

R_o = Boş tüp için okunan değer

$$X_g = C \times L / (R - R_o) \quad R = \text{numune için okunan değer, } L = \text{tüpteki maddenin yüksekliği}$$

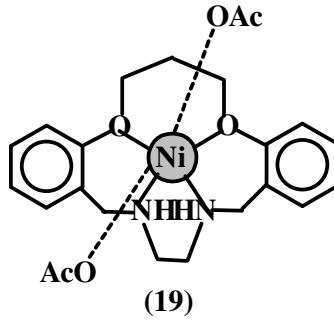
$$\mu = 2,82 (X_m \times T)^{1/2} \quad \mu = \text{magnetik moment, } T = \text{sıcaklık (K)}$$

$$\mu = [n(n+2)]^{1/2} \quad n = \text{Ortaklanmamış elektron sayısı}$$

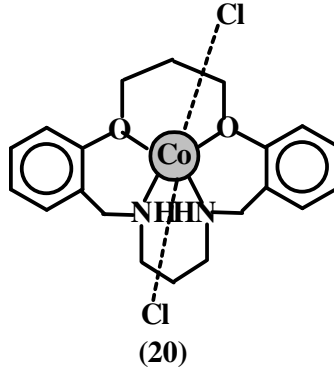
Bu hesaplamalar ışığında her bir kompleks için magnetik süsseptibilite ölçümleri yapılmış ve Cd (II) (18) ile Pd (II) kompleksleri (21-23) diyamagnetik, Ni (II) (19) ve Co (II) (20) kompleksleri paramagnetik bulunmuştur :



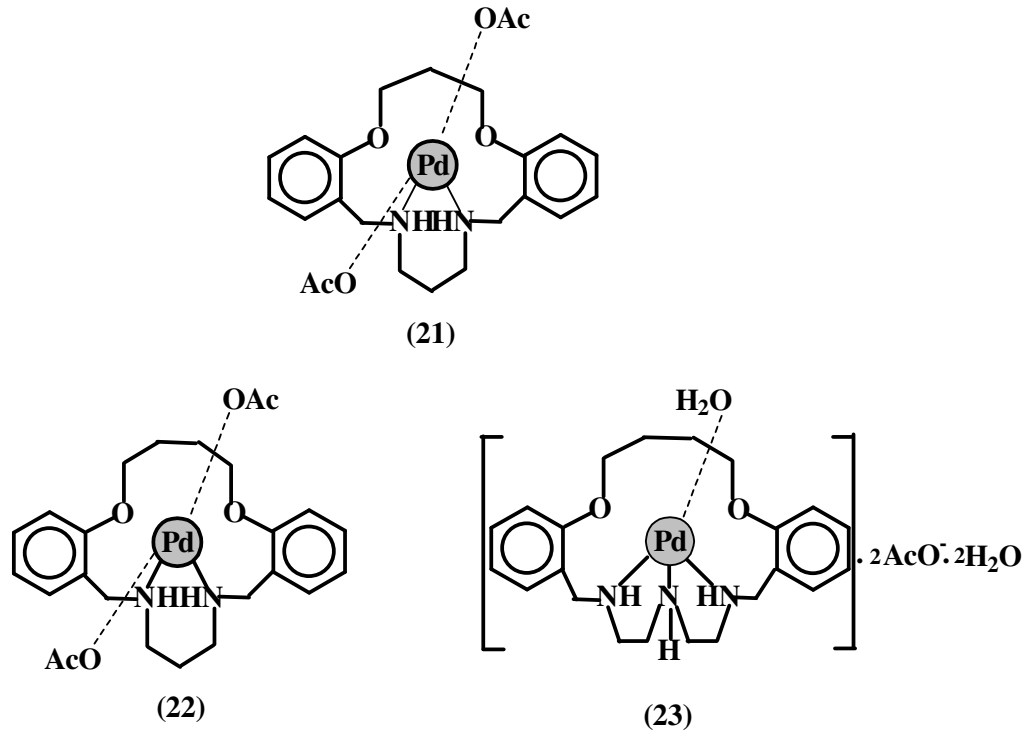
Bileşik (18) için $\mu = 0$ bulunmuştur, diyamagnetik bir komplekstir ve ortaklanmamış elektronu bulunmamaktadır. Cd (II) iyonu d^{10} sisteminde bir iyondur ve zaten yapısında ortaklanmamış elektronu bulunmamaktadır. Kompleksin bir sandviç tipi kompleks olabileceği, ağırlıklı olarak element analizi, kütle spektrumu ve TGA analizi sonucunda anlaşılmıştır, su molekülleri ise hidrat suyu olarak bağlanmış olup bu sonuca da TGA eğrisine bakılarak varılmıştır. Spektrumda su moleküllerinin ligand olarak bağlandığını kanıtlayacak herhangi bir pik yoktur.



Bileşik (19) için $\mu=2,78$ BM bulunmuştur, paramagnetik bir komplekstir ve ortaklanmamış iki elektronu bulunmaktadır. Ni (II) iyonu d^8 sisteminde bir iyonudur ve yapısında iki tane ortaklanmamış elektronu bulunmaktadır. İki elektrona karşılık magnetik momenti 2,78 BM bulunmuştur. Kompleks oktahedral bir komplekstir. Yapısında su olmadığı, element analizi ve TGA-DSC analizleri incelemesi sonucunda belirlenmiş ve iki asetat anyonunun tek dişli birer ligand oldukları da kütle spektrumundan çıkarılmıştır.



Bileşik (20) için $\mu=3,72$ BM bulunmuştur, paramagnetik bir komplekstir ve ortaklanmamış üç elektronu bulunmaktadır. Co (II) iyonu d^7 sisteminde bir iyonudur ve yapısında üç tane ortaklanmamış elektronu bulunmaktadır. Üç elektrona karşılık magnetik momenti 3,72 BM bulunmuştur. Kompleks oktahedral bir komplekstir. Yapısında su olmadığı, element analizi ve TGA-DSC analizleri incelemesi sonucunda belirlenmiş ve iki klor anyonunun birer ligand olarak bağlandığı da kütle spektrumundan çıkarılmıştır.



Bileşik (21-23)' ün her biri için $\mu=0$ bulunmuştur, her üçü de diyamagnetik ve kare düzlem komplekslerdir. Pd (II) iyonu d^8 sisteminde bir iyondur, temel halde iki ortaklanmamış elektron bulundurmasına rağmen, ligandlarla etkileşime girdiğinde bu iki tek elektron çiftleşmeye zorlanır, dsp^2 hibritleşmesi oluşarak kare düzlem bir geometri meydana gelir. Bileşiklerde Pd kationları oksijenlerden değil, azot atomlarından bağlantı yapmıştır. Bileşik (21)' in katı hal kristallografik yapısından da görülebileceği üzere, her iki asetat grubu tek dişli birer ligand olarak bağlanmaktadır. Zaten ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrum verilerinde de tek tip asetat grubunun varlığı görülmektedir. Bileşik (21) ve (22) yapı olarak birbirine çok benzemektedir, fakat bileşik (23) asetat gruplarının anyon olarak bağlanması dolayısıyla farklılık arz etmektedir. Bu durum kütle spektrumlarından da açıkça anlaşılmıştır. Bileşikler (21-22)' nin spektrumları çok benzer olup yapıdan asetat gruplarının ayrılmasına dair pikler mevcuttur, fakat bileşik (23)' ün kütle spektrumunda ise asetat grupları değil yapıdan su molekülünün ayrılması gözlenmiştir.

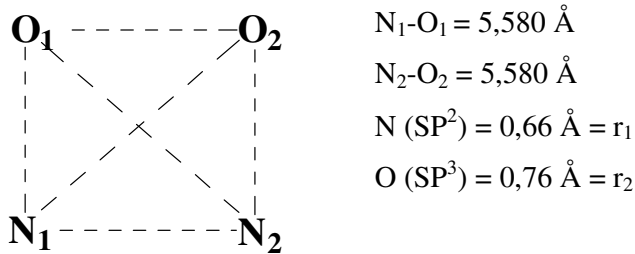
5.3.6. Bileşiklerin X-Işınları Kristallografik Verileri ile İlgili Yorumlar

Dibenzo-diaza diimin bileşiği (7), koronand bileşikleri (10), (13), (14), koronand bileşiği nitrat tuzu (17) ve bileşik (10)' un Pd (II) kompleksi (21)' in yapıları X-ışınları kristallografi tekniğiyle aydınlatılmıştır. Bileşiklerin ORTEP ve paketlenme diyagramları sırası ile Şekiller 5.112-5.120' da, bağ uzunlukları ve bağ açıları ile ilgili değerler ise sırası ile Çizelgeler 5.28-5.36' da verilmiştir.

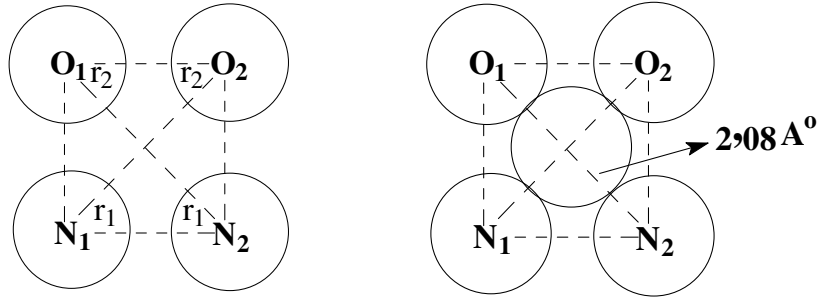
5.3.6.1. Bileşik (7)' nin kristallografik yapısı

Yapısında imin bağları içeren bileşik (7) için yapılan kristallografi çalışmaları ile, makrohalkanın boşluk büyüklüğü hesaplanmış ve halkanın varlığının $-C=N-$ imin bağının uzunluğu ile $-C-N=C-$ bağ açısı üzerinde nasıl etkileri olduğu incelenmiştir. Elde edilen verilere geçmeden önce makrohalkanın boşluk büyüklüğünün nasıl hesaplandığı kısaca anlatılmaya çalışılacaktır :

Boşluk büyüklüğü hesabı literatürde ilk olarak Goodwin tarafından (1982) bildirilmiştir. Bu hesaplama, N1, N2, O1 ve O2 atomlarının bir karenin köşelerini (least square plane) oluşturduğu düşünülerek ve N(sp²) (0,66 Å) ve O(sp³) (0,76 Å) atomlarının kovalent yarıçapı kullanılarak yapılmıştır. Hesaplamaya ait veriler aşağıda görülebilir :



Azot ve oksijen atomlarının yarıçapları toplanıp N_1-O_1 ve N_2-O_2 mesafelerinden çıkarılır. Elde edilen değerler birbiriyle toplanıp ikiye bölüldüğünde, tam ortaya yerleşebilecek bir atomun çapı, bu değer tekrar ikiye bölüldüğünde ise yarıçapı bulunur ve bu büyüklük de makrohalkanın boşluk büyüklüğü olarak ifade edilir.



$$r_1 + r_2 = 0,66 + 0,76 = 1,42 \text{ \AA}$$

$$5,580 - 1,42 = 4,16$$

$$5,580 - 1,42 = 4,16$$

$$4,16 + 4,16 = 8,32$$

$$(r_1 + r_2)_{\text{ort}} = 8,32 / 2 = 4,16 \text{ \AA (çap)}$$

$$4,16 / 2 = 2,08 \text{ \AA (yarıçap, halka boşluk büyüklüğü)}$$

Çizelge 5.28' da bileşik (7) için seçilmiş bazı bağ uzunlukları ve bağ açıları verilmiştir:

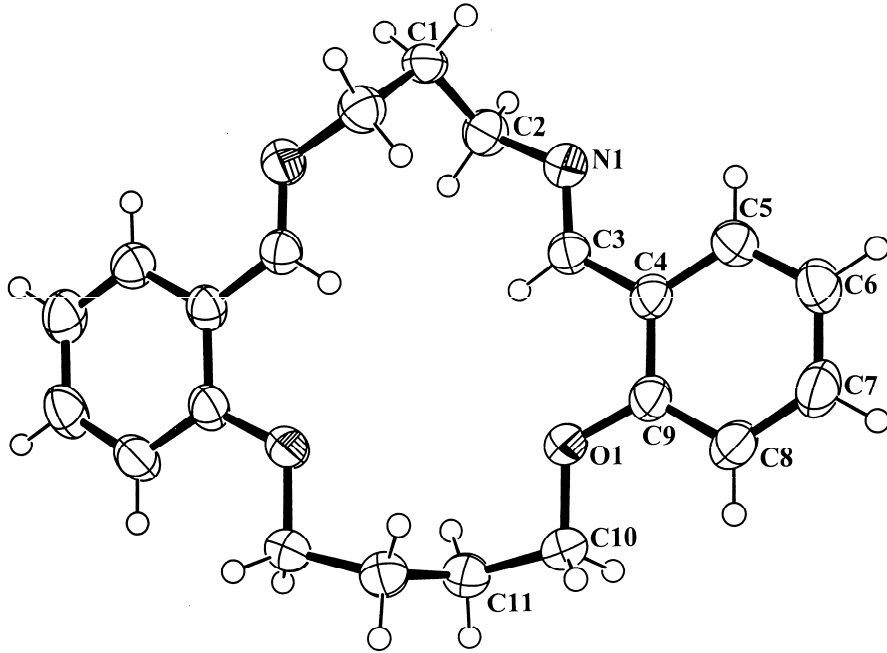
Çizelge 5.28 Bileşik (7)' ye ait bazı bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) değerleri

Bağ uzunlukları		Bağ açıları	
O1-C9	1,3629 (14)	C9-O1-C10	118,88 (8)
O1-C10	1,4350 (13)	* C3-N1-C2	117,71 (10)
* N1-C3	1,2607 (14)	O1-C9-C8	124,24 (11)
N1-C2	1,4587 (15)	O1-C9-C4	115,57 (9)
C10-C11	1,5069 (18)	C5-C4-C3	121,09 (10)
C2-C1	1,5181 (14)	C9-C4-C3	120,41 (9)
C4-C3	1,4724 (16)	N1-C3-C4	122,64 (10)
C9-C4	1,4052 (16)	O1-C10-C11	106,19 (9)
		N1-C2-C1	110,72 (9)

* -C=N- imin bağı uzunluğu ve -C-N=C- imin bağı açısı

Literatürde koronand bileşikleriyle ve onların metal kompleksleriyle ilgili çok çeşitli kristallografik çalışmalar yapılmış olsa da, dibenzo-diaza diimin bileşikleriyle ilgili hepsi grubumuzca yapılmış olan az sayıda veri bulunmaktadır. Bileşik (7), 17- üyeli bir makrohalka olup -C=N- imin bağı uzunluğu 1,2607 (14) Å, -C-N=C- imin bağı açısı ise

117,71 (10)^o bulunmuştur. Benzer çalışmalarda ise 18-üyeli ve 19-üyeli diimin bileşikleri için saptanan değerler sırasıyla 1,254 (4) Å ve 117,9 (3)^o (Hökelek *et al.* 1999); 1,254 (4) Å ve 117,8 (2)^o (Hökelek *et al.* 1999) dir. Halkadaki üye sayısının artmasıyla imin bağında ve bağ açısında dikkate değer bir farklılık göze çarpmamaktadır. Fakat halkanın bu değerlere etkisinin anlaşılması bakımından halkalı olmayan ama yapısında imin bağı bulunduran salisilaldimin ve naftaldimin Schiff bazları için yapılan ölçümler gözönüne alınırsa; 2-hidroksi-N-n-propil-1-naftaldimin için bağ uzunluğu 1,313 (8) Å, bağ açısı 122,5 (6)^o (Hökelek *et al.* 1995) ve 1,8-di(N-2-oksifenilsalisiliden)-3,6-dioksaoktan için ise sırasıyla 1,270 (3) Å ve 123,6 (2)^o (Yıldız *et al.* 1998) olarak bulunmuştur. Bağ uzunlukları karşılaştırıldığında, makrohalkalı olanların imin bağ uzunluklarının daha kısa olduğu, kuvvetli bir çift bağ karakteri taşıdığı, bağ açılarının da benzer şekilde makrohalka etkisiyle daraldığı gözlenmektedir.



Şekil 5.112 Bileşik (7)' nin X-ışınları yapısı

Bileşik (7) hem çözeltide hem de şekilde görüldüğü gibi katı halde simetriktir. Molekül içi mesafeler C1-C11 [7,219 (3) Å], N1-N1ⁱ [3,978 (2) Å], O1-O1ⁱ [3,894 (3) Å] ve N1-O1ⁱ [5,580 (3) Å] makrohalkanın boşluk büyüklüğünü göstermektedir. Bulunan C1-

C11 mesafesi, süstitüe 18-crown-6' nın potasyum kompleksinde 6,253 Å olarak bulunan N-N mesafesinden (Gandour *et al.* 1986) daha uzundur.

5.3.6.2. Bileşik (10)' un kristalografik yapısı

Bileşik (10) bir koronand bileşiği olup yapısında imin bağı bulundurmamaktadır. Dolayısıyla kristalografik çalışma yapılırken makrohalka boşluk büyüklüğü hesaplanmış ve bu boşluk büyüklüğünden yola çıkılarak hangi metalle kompleks oluşturabileceği düşünülmüştür. Molekül içi mesafeler, N1-O1 4,057 (3) Å ve N2-O2 5,058 Å olarak bulunmuş ve halka boşluk büyüklüğü hesabı şu şekilde yapılmıştır :

$$r_1 + r_2 = 0,66 + 0,76 = 1,42 \text{ Å}$$

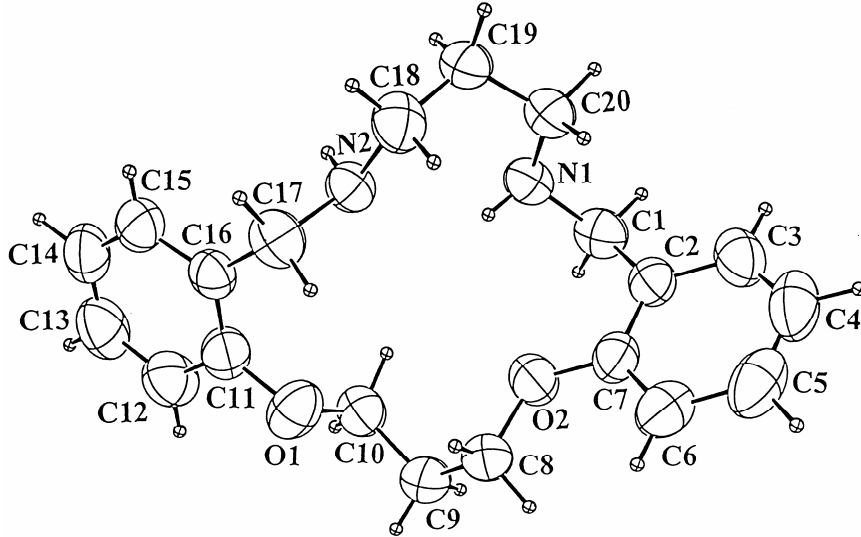
$$4,057 - 1,42 = 2,637$$

$$5,058 - 1,42 = 3,638$$

$$2,637 + 3,638 = 6,275$$

$$(r_1 + r_2)_{\text{ort}} = 6,275 / 2 = 3,137 \text{ Å (çap)}$$

$$3,137 / 2 = 1,568 = 1,57 \text{ Å (yarıçap, halka boşluk büyüklüğü)}$$



Şekil 5.113 Bileşik (10)' un X-ışınları yapısı

Molekülün NMR verileri açıklanırken çözeltide simetrik olduğu görülmüş olmasına rağmen, katı halde yapısındaki molekül içi hidrojen bağı dolayısıyla simetrik olmadığı

görülmektedir. Hidrojen bağı, N1 ve N2 azotları arasında olup N1-N2 mesafesi 3,041 (3) Å, H2-N1 mesafesi ise 2,40 (2) Å ölçülmüştür.

Çizelge 5.29 Bileşik (10)' a ait bazı bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) değerleri

Bağ uzunlukları		Bağ açıları	
C1-C2	1,500 (3)	C9- C10- O1	107,1 (2)
C7-C2	1,387 (3)	C16-C11-O1	114,4 (2)
C7-O2	1,383 (3)	C11-O1-C10	119,6 (2)
O2-C8	1,425 (3)	O2-C8-C9	108,1 (2)
C8-C9	1,501 (4)	C18-C19-C20	115,6 (2)
C9-C10	1,498 (3)	C17-C16-C11	120,6 (2)
C10-O1	1,424 (3)	C6-C7-O2	119,7 (2)
O1-C11	1,386 (2)	N2-C17-C16	116,6 (2)
C11-C16	1,398 (3)	C7-O2-C8	114,8 (2)
C16-C17	1,500 (3)	C1-N1-C20	111,5 (2)
C17-N2	1,464 (3)	C12-C11-O1	124,9 (2)
N2-C18	1,453 (3)	C19-C20-N1	112,9 (2)
C18-C19	1,512 (3)	C7-C2-C1	122,7 (2)
C19-C20	1,509 (3)	C2-C1-N1	111,8 (2)
C20-N1	1,459 (3)	O2-C7-C2	119,3 (2)
N1-C1	1,460 (3)	C18-N2-C17	113,8 (2)
		C8-C9-C10	115,0 (2)
		N2-C18-C19	111,7 (2)

Molekülde amin gruplarına ait –C-N- bağ uzunlukları, C18-N2 1,453 (3) Å ve N1-C1 1,460 (3) Å olup birbirine çok yakındır. Bu değerler bileşik (7)' deki imin bağı uzunluğu (1,2607 Å) ile karşılaştırılırsa çift bağ karakterinin tamamen ortadan kalktığı görülmektedir. –C-N-C bağ açıları ise C1-N1-C20 için 111,5 (2)^o ve C18-N2-C17 için 113,8 (2)^o olarak ölçülmüş, azot atomlarının tetrahedral geometriye (109^o) yakın bir geometride olduğunu ortaya koymuştur.

5.3.6.3. Bileşik (13)' ün kristallografik yapısı

Bileşik (13), çözültide simetrik fakat katı halde simetrik olmayan, bir mol su ile kristallenen ve iki tane molekül içi tek kollu (monofurcate) hidrojen bağı içeren bir koronand bileşiğidir. Makrohalka boşluk büyüklüğü 2,29 Å bulunmuştur. Molekül içi mesafeler, O2-N5 6,877 (3) Å ve O7-N20 5,113 (4) Å olarak bulunmuş ve halka boşluk büyüklüğü hesabı şu şekilde yapılmıştır :

$$r_1 + r_2 = 0,66 + 0,76 = 1,42 \text{ Å}$$

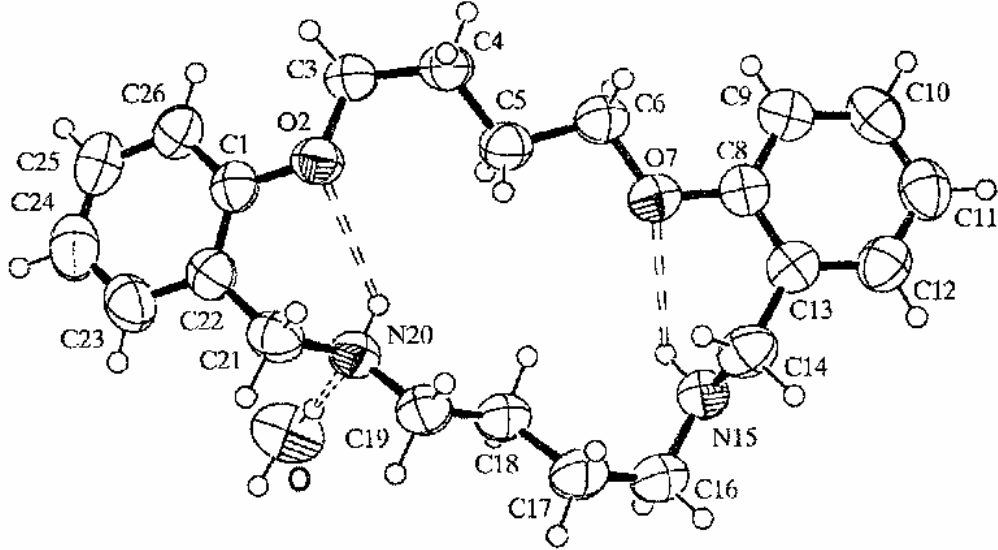
$$6,877 - 1,42 = 5,457$$

$$5,113 - 1,42 = 3,693$$

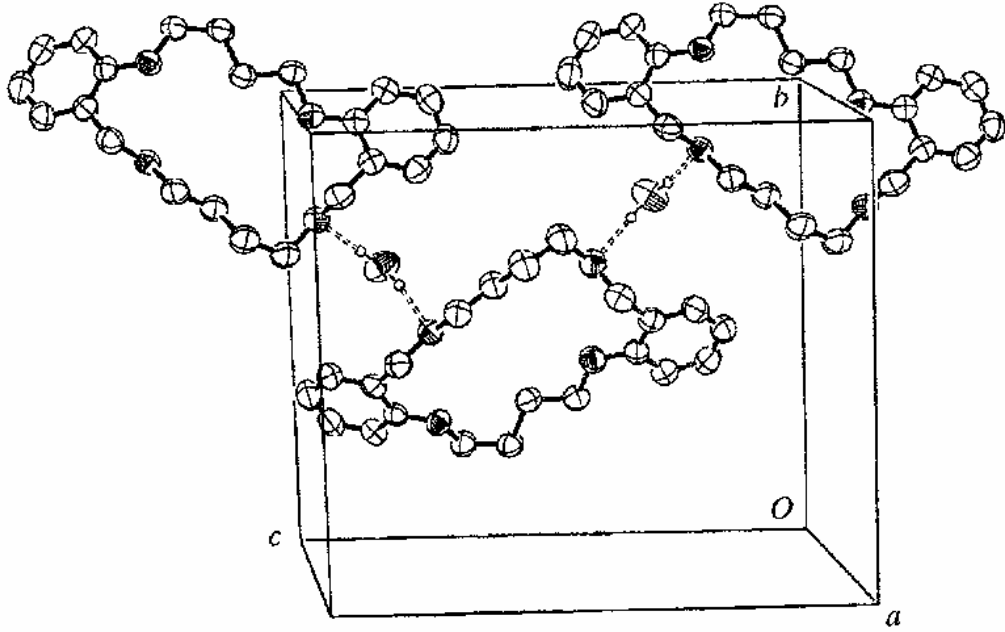
$$5,457 + 3,693 = 9,150$$

$$(r_1 + r_2)_{\text{ort}} = 9,150 / 2 = 4,575 \text{ Å (çap)}$$

$$4,575 / 2 = 2,287 = 2,29 \text{ Å (yarıçap, halka boşluk büyüklüğü)}$$



Şekil 5.114 Bileşik (13)' ün X-ışınları yapısı



Şekil 5.115 Bileşik (13)' ün katı hal paketlenme diyagramı

Makrohalka boşluk büyüklüğünün bir ifadesi; O2-N5 6,877 (3) Å, O7-N20 5,113 (4) Å, O2-C14 6,988 (3) Å, O7-C21 6,118 (4) Å, C3-C16 7,611 (4) Å, C5-C18 4,109 (3) Å ve C13-C22 8,711 (4) Å mesafeleridir. Sadece azot ve oksijen atomları düşünüldüğünde, dört N-O mesafesinin ortalama değeri 4,526 (4) Å' dur. 18-üyeli bir makrohalka olan bileşiğin boşluk büyüklüğü, daha büyük ve daha küçük halkalarla kıyaslanabilir : 16-üyeli olan bir makrohalkanınki 1,57 Å (Hökelek *et al.* 2000), 17-üyeli iki farklı makrohalkanınki 1,29 Å (Hökelek *et al.* 2003) ve 2,08 Å (Hökelek *et al.* 2001), 18-üyeli makrohalkalarınki 1,63 ve 1,87 Å (Hökelek *et al.* 2001a), 2,15 Å (Hökelek *et al.* 2001b) ve 2,28 Å (Hökelek *et al.* 2001), 19-üyeli bir makrohalkanınki ise 2,53 Å (Hökelek *et al.* 1999b) olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 5.30 Bileşik (13)' e ait seçilmiş torsiyon açıları (°)

C6-O7-C8-C13	165,3 (2)
C14-C13-C8-O7	-2,2 (3)
C3-O2-C1-C22	168,4 (2)
O2-C1-C22-C21	-1,7 (3)
C8-O7-C6-C5	-178,0 (2)
C19-N20-C21-C22	175,0 (2)
C1-C22-C21-N20	- 68,7 (3)
C21-N20-C19-C18	- 173,5 (2)
C1-O2-C3-C4	- 173,3 (2)
O7-C6-C5-C4	164,3 (2)
N20-C19-C18-C17	179,2 (2)
C19-C18-C17-C16	- 176,2 (3)
C14-N15-C16-C17	59,9 (4)
O2-C3-C4-C5	67,9 (4)
C6-C5-C4-C3	53,4 (4)
C16-N15-C14-C13	155,0 (3)
C8-C13-C14-N15	77,8 (3)

Çizelge 5.31 Bileşik (13) için hidrojen bağlarının bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) değerleri

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D-H...A</i>
O-H1....N15	0,96 (3)	1,98 (3)	2,940 (3)	179 (3)
O-H2....N20	0,89 (3)	1,99 (3)	2,868 (3)	170 (3)
N15-H15....O7	0,92 (3)	2,57 (3)	3,130 (3)	120 (3)
N20-H20....O2	0,87 (2)	2,43 (2)	2,985 (3)	122 (2)

Bileşikte su molekülüyle N15 ve N20 atomları arasında meydana gelen O-H...N hidrojen bağları yanında, molekül içi monofurcate N-H...O hidrojen bağları makrohalkanın konformasyonunu ve dolayısıyla halka boşluk büyüklüğünü etkilemektedir. Halkanın konformasyonu, çizelge 5.30' da verilen torsiyon açılarıyla belirlenir. Bu açıların değerleri, 180° olduğunda anti konformasyon, 60° olduğunda ise gauche konformasyon söz konusu olmaktadır. Bileşik (13) için 11 anti ve 5 gauche konformasyon söz konusudur. Şekil 5.115' deki paketlenme diyagramında, makrohalkalar c eksenine paralel olarak uzanmakta ve a ekseni boyunca paketlenmektedirler. Su molekülleriyle makrohalkalardaki azot atomları arasındaki hidrojen bağları ise supramolekül oluşumuna benzeyen (Lindoy ve Atkinson, 2000) zikzak polimerik zincirler meydana getirmektedir.

5.3.6.4. Bileşik (14)' ün kristallografik yapısı

Bileşik (14), çözültide simetrik fakat katı halde simetrik olmayan, yapısında iki adet iki merkezli-tek kollu (monofurcate) hidrojen bağı bulunduran, 19-üyel bir koronand bileşigidir. Makrohalka boşluk büyüklüğü 1,93 Å bulunmuştur. Molekül içi mesafeler, C23-C13 8,817 (5) Å, N15-O2 5,431 (6) Å, N21-O7 6,455 (4) Å, N18-O7 4,782 (5) Å, N18-O2 4,419 (6) Å, N15-N21 5,364 (6) Å ve O7-O2 5,093 (5) Å olarak bulunmuş ve halka boşluk büyüklüğü hesabı (her üç N-O mesafesi de kullanılmak kaydıyla) şu şekilde yapılmıştır :

$$r_1 + r_2 = 0,66 + 0,76 = 1,42 \text{ Å}$$

$$4,419 - 1,42 = 2,999$$

$$4,782 - 1,42 = 3,362$$

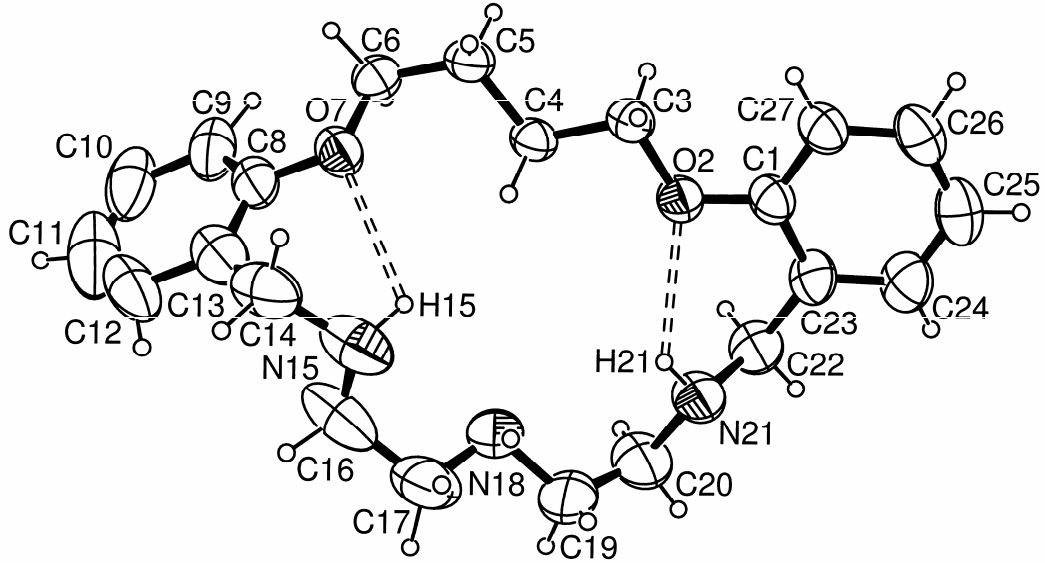
$$5,431 - 1,42 = 4,011$$

$$6,455 - 1,42 = 5,035$$

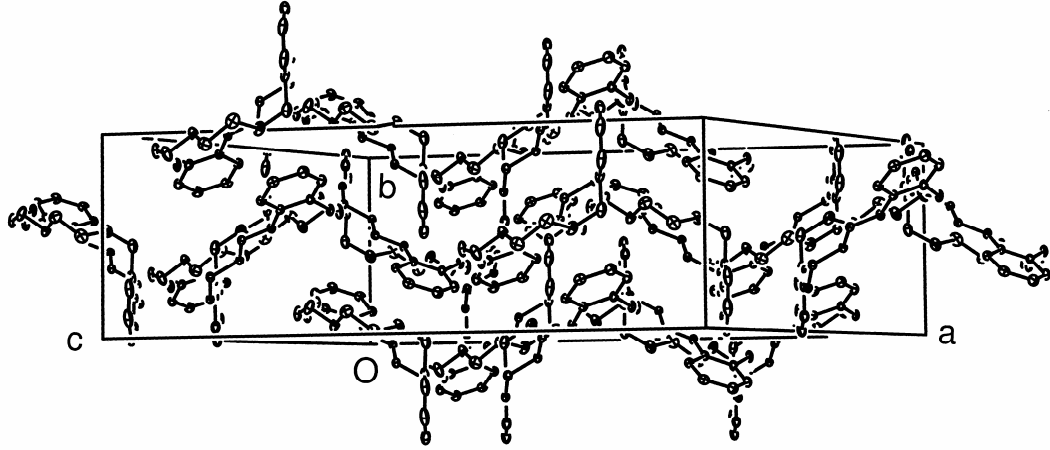
$$2,999 + 3,362 + 4,011 + 5,035 = 15,407$$

$$(r_1 + r_2 + r_3 + r_4)_{\text{ort}} = 15,407 / 4 = 3,852 \text{ Å (çap)}$$

$$3,852 / 2 = 1,926 = 1,93 \text{ Å (yarıçap, halka boşluk büyüklüğü)}$$



Şekil 5.116 Bileşik (14)' ün X-ışınları yapısı



Şekil 5.117 Bileşik (14)' ün paketlenme diyagramı

Bulunan makrohalka boşluk büyüklüğü, daha küçük halkaların boşluk büyüklükleriyle karşılaştırılabilir. 15-üyelî halkanınki 1,83 Å (Hökelek *et al.* 2002), 18-üyelî halkanınki 2,29 Å (Hökelek *et al.* 2004) olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 5.32 Bileşik (14)' e ait bazı bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) değerleri

Bağ uzunlukları		Bağ açıları	
C1-O2	1,361 (4)	O2-C1-C27	124,5 (4)
O2-C3	1,425 (4)	C23-C1-C27	121,3 (4)
C3-C4	1,495 (5)	C1-O2-C3	118,8 (3)
C4-C5	1,513 (5)	C4-C3-O2	106,3 (3)
C5-C6	1,499 (6)	C3-C4-C5	114,4 (3)
C6-O7	1,417 (4)	C4-C5-C6	113,6 (3)
O7-C8	1,378 (5)	C5-C6-O7	106,6 (4)
C13-C8	1,371 (7)	C6-O7-C8	117,3 (4)
C20-N21	1,498 (6)	C20-N21-C22	109,1 (4)
N21-C22	1,468 (6)	N21-C22-C23	112,5 (4)
C13-C14	1,458 (8)	O7-N8-N13	114,4 (5)
C14-N15	1,520 (8)	C13-C14-N15	119,8 (5)
N15-C16	1,360 (7)	C14-N15-C16	108,8 (6)
C16-C17	1,577 (8)	N15-C16-C17	110,0 (6)
C17-N18	1,501 (10)	C16-C17-N18	107,8 (5)
N18-C19	1,449 (7)	C17-N18-C19	106,4 (6)
C19-C20	1,381 (7)	N18-C19-C20	115,0 (6)
C22-C23	1,514 (6)	C19-C20-N21	114,4 (5)

Bileşikte gözlenen iki adet monofurcate hidrojen bağıyla ilgili bağ uzunlukları ve bağ açıları; N-H...O [N15-H15 1,03 (5) Å, N15-H15...O7 2,55 (6) Å, N15-H15...O7 112 (4)° ve N21-H21 0,79 (4) Å, N21-H21...O2 2,46 (4) Å, N21-H21...O2 123 (3)°] olarak hesaplanmıştır.

5.3.6.5. Bileşik (17)' nin kristalografik yapısı

Bileşik (17), çözeltide simetrik fakat katı halde simetrik olmayan, yapısında iki nitrat grubu bulunduran, anyon taşıyıcı olarak ifade edilebilecek 17-üyelik bir koronand bileşiğidir. Makrohalka boşluk büyüklüğü 2,07 Å bulunmuştur. Molekül içi mesafeler, C16-C4 6,514 (3) Å, N15-O2 6,322 (3) Å ve N19-O7 4,779 (3) Å olarak bulunmuş ve halka boşluk büyüklüğü hesabı şu şekilde yapılmıştır :

$$r_1 + r_2 = 0,66 + 0,76 = 1,42 \text{ Å}$$

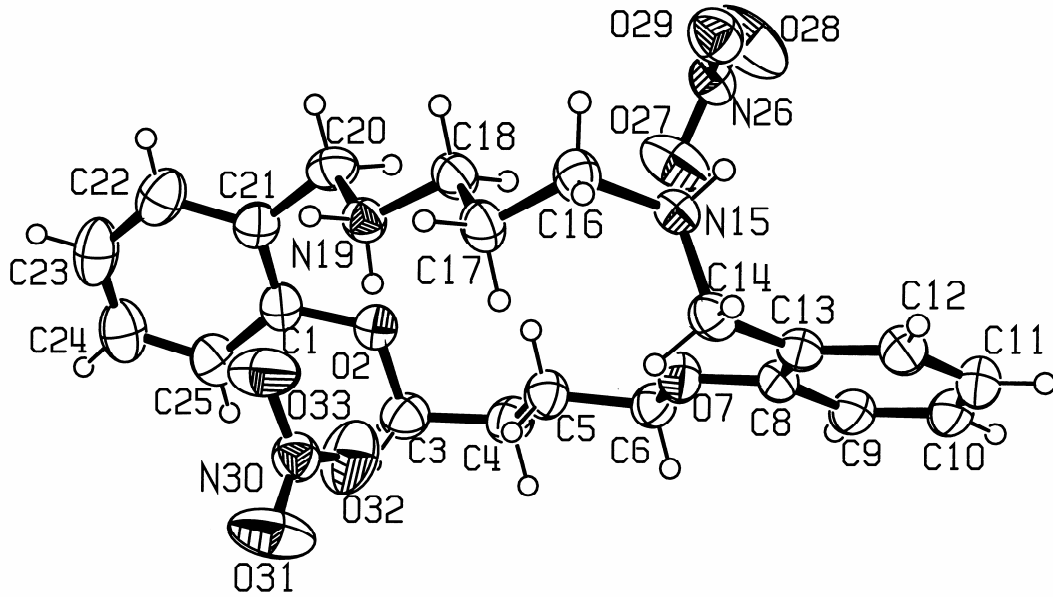
$$6,322 - 1,42 = 4,902$$

$$4,779 - 1,42 = 3,359$$

$$4,902 + 3,359 = 8,261$$

$$(r_1 + r_2)_{\text{ort}} = 8,261 / 2 = 4,130 \text{ Å (çap)}$$

$$4,130 / 2 = 2,065 = 2,07 \text{ Å (yarıçap, halka boşluk büyüklüğü)}$$



Şekil 5.118 Bileşik (17)' nin X-ışınları yapısı

Bulunan makrohalka boşluk büyüklüğü, daha küçük ve daha büyük halkaların boşluk büyüklükleriyle karşılaştırılabilir. 15-üyelî halkanınki 1,83 Å (Hökelek *et al.* 2002), 19-üyelî halkanınki 2,53 Å (Hökelek *et al.* 1999) olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 5.33 Bileşik (17)' ye ait bazı bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) değerleri

Bağ uzunlukları		Bağ açıları	
C1-O2	1,375 (3)	C1-O2-C3	119,2 (2)
O2-C3	1,423 (4)	O2-C3-C4	107,6 (3)
C3-C4	1,512 (4)	C3-C4-C5	112,6 (3)
C4-C5	1,508 (4)	C4-C5-C6	113,9 (3)
C5-C6	1,501 (4)	C5-C6-O7	106,4 (2)
C6-O7	1,431 (3)	C6-O7-C8	118,9 (2)
O7-C8	1,367 (3)	O7-C8-C13	114,2 (2)
C20-C21	1,494 (4)	C8-C13-C14	119,6 (2)
C21-C1	1,384 (4)	C21-C1-O2	114,4 (2)
N26-O28	1,232 (3)	O27-N26-O29	121,1 (3)
N30-O33	1,199 (3)	O33-N30-O31	120,1 (3)
C8-C13	1,395 (4)	O31-N30-O32	115,8 (3)
C13-C14	1,492 (4)	C13-C14-N15	110,2 (2)
C14-N15	1,501 (3)	C14-N15-C16	114,8 (2)
N15-C16	1,493 (4)	N15-C16-C17	113,7 (3)
C16-C17	1,512 (4)	C16-C17-C18	112,5 (2)
C17-C18	1,513 (4)	C17-C18-N19	112,0 (2)
C18-N19	1,483 (4)	C18-N19-C20	114,0 (2)
N19-C20	1,501 (4)	N19-C20-C21	110,4 (2)
N26-O27	1,225 (3)	C20-C21-C1	119,5 (3)
N26-O29	1,230 (3)	O27-N26-O28	119,8 (2)
N30-O31	1,229 (3)	O28-N26-O29	119,1 (3)
N30-O32	1,237 (3)	O33-N30-O32	124,1 (3)

Bileşiğin kristal yapısını sağlamlaştıran faktör moleküller arası hidrojen bağlarıdır. Bu bağların uzunlukları ve bağ açıları; [H15'....O27 2,00 (3) Å, N15-H15'....O27 158,7 (2,5)°], [H19....O32 2,40 (3) Å, N19-H19....O32 148,8 (2,7)°], [H15....O31ⁱ 1,91 (3) Å, N15-H15....O31ⁱ 179,2 (2,9)°], [H19'....O28ⁱⁱ 1,90(3) Å, N19-H19'....O28ⁱⁱ 1,63,2 (2,9)°] olarak ölçülmüştür.

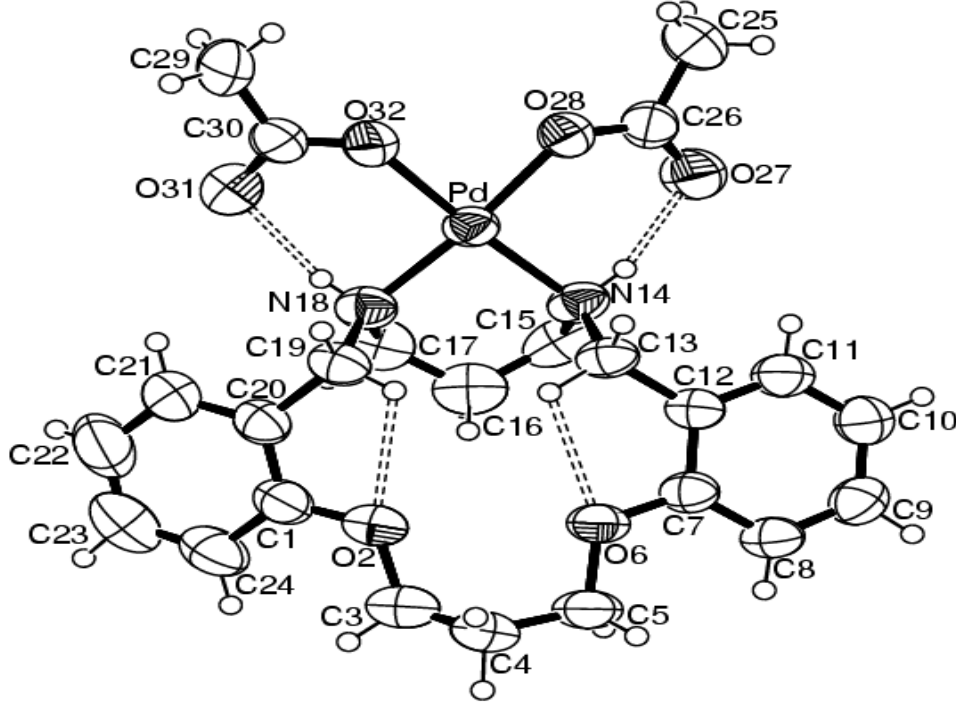
Çizelge 5.34 Bileşik (17)' ye ait seçilmiş torsiyon açıları (°)

C1-C21-C20-N19	- 72,7 (3)
C21-C20-N19-C18	170,6 (3)
C20-N19-C18-C17	174,7 (3)
N19-C18-C17-C16	-176,9 (3)
C18-C17-C16-N15	- 81,3 (4)
C17-C16-N15-C14	-78,0 (3)
C16-N15-C14-C13	170,8 (2)
N15-C14-C13-C8	- 75,5 (3)
C14-C13-C8-O7	0,9 (3)
C13-C8-O7-C6	179,3 (2)
C8-O7-C6-C5	179,7 (2)
O7-C6-C5-C4	- 179,7 (3)
C6-C5-C4-C3	175,5 (3)
C5-C4-C3-O2	51,1 (4)
C4-C3-O2-C1	-177,9 (2)
C3-O2-C1-C21	167,8 (2)
O2-C1-C21-C20	-2,5 (3)

Makrohalkanın konformasyonu, Çizelge 5.34' da verilen torsiyon açılarıyla ifade edilir. Bu açı değerleri, 180° olduğunda anti konformasyon, 60° olduğunda ise gauche konformasyon söz konusu olmaktadır. Bileşik (17) için 10 anti ve 5 gauche konformasyon söz konusudur.

5.3.6.6. Bileşik (21)' in kristalografik yapısı

Bileşik (21), bileşik (10)' un Pd (II) ile kare düzlem bir kompleks oluşturmuş halidir. Serbest ligandın makrohalka boşluk büyüklüğü hesaplanmış ve 1,57 Å bulunmuştur. Pd metalinin yarıçapı ise 1,28 Å olup kompleksleşmeye uygun olduğu görülmüştür.



Şekil 5.119 Bileşik (21)' in X-ışınları yapısı

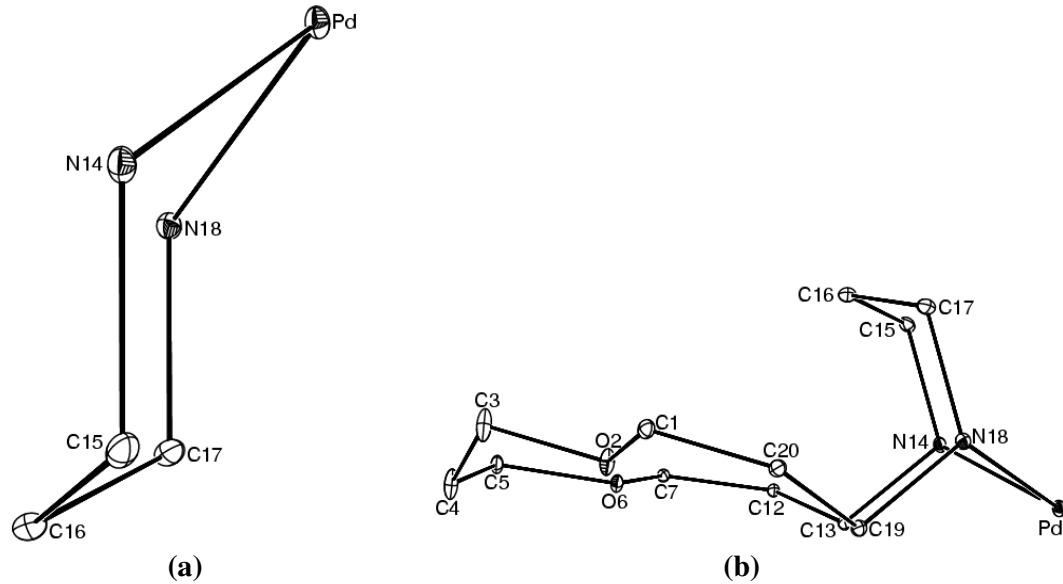
Pd (II) iyonu, N14, N18, O28 ve O32 atomlarının oluşturduğu düzleme $-0.0062(2)\text{Å}$ değerindeki bir mesafede bulunmakta ve kare düzlem bir yapı oluşturmaktadır. Bu durum {2,5-dioksa-13, 16, 19 – triazatrisiklo [19.4.0.0^{6,11}] – pentakosa - 6, 8, 10, 21, 23, 25 (1) - hekzaen diasetato}palladyum(II). trihidrat molekülünde gözlenen (Bilge *et al.* 2004) $-0.1060(3)\text{Å}$ değerine yakındır. Pd (II) etrafındaki ortalama bağ açısı değeri $90.02(13)^\circ$ dir. Asetat ligandları palladyuma tek dişli olarak *cis*- konfigürasyonunda bağlanmış ve asetatlardaki oksijen atomları da makrohalkanın azot atomlarıyla hidrojen bağları meydana getirmiştir. Pd (II) iyonu, makrohalkadaki azotlarla koordinasyona girerken, eterik oksijenler literatürdekine benzer şekilde (Bilge *et al.* 2004) herhangi bir bağlantı oluşturmamıştır. Onun yerine, ilginç bir şekilde makrohalkadaki benzilik CH₂

gruplarıyla hidrojen bağı oluturmuşlardır. Bu hidrojen bağlarının uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 5.35’ da, moleküldeki diğer bağ uzunlukları ile bağ açıları ise Çizelge 5.36’ da verilmiştir :

Çizelge 5.35 Bileşik (21) için hidrojen bağlarının bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) değerleri

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D-H...A</i>
N14-H141...O27	0,87 (4)	1,90 (4)	2,738 (5)	162 (4)
N18-H181...O31	0,80 (3)	1,95 (3)	2,731 (4)	163 (3)
C13-H132...O6	0,99 (3)	2,29 (3)	2,774 (4)	108,7 (19)
C19-H191...O2	0,91 (3)	2,32 (3)	2,753 (5)	109 (3)

Molekülde gözlenen iki farklı tür hidrojen bağından azotlarla olanın bağ uzunlukları; [N14...O27 2.738(5), H141(N14)...O27 1.90(4) Å ve N18...O31 2.731(4), H181(N18)...O31 1.95(3) Å] olup bağ açıları ise N14-H141...O27 162 (4)° ve N18-H181...O31 163 (3)° ölçülmüştür. Bu değerler 180°’ ye yakın değerler olduğu için oldukça güçlü H-bağları olduğu söylenebilir. Benzilik karbonlarla olan H-bağları ise açı değerlerine bakıldığında elektrostatik etkileşimlerdir.



Şekil 5.120 6-üyeli (a) ve bisiklik (b) halkaların konformasyonları

Çizelge 5.36 Bileşik (21)' e ait bazı bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) değerleri

Bağ uzunlukları		Bağ açıları	
Pd-N18	2.035(3)	O32-Pd –O28	82.08(10)
Pd-N14	2.041(3)	O32-Pd-N18	92.41(13)
C1-C24	1.390(6)	O28-Pd-N18	173.98(13)
C4-C5	1.470(7)	O32-Pd-N14	175.11(14)
O6-C7	1.369(4)	O28-Pd-N14	93.49(13)
O6-C5	1.441(4)	N18-Pd-N14	92.10(15)
C7-C8	1.385(5)	O2-C1-C20	115.5(3)
C8-C9	1.375(5)	O2-C1-C24	124.5(4)
C9-C10	1.364(6)	C20-C1-C24	120.1(5)
C11-C10	1.379(6)	C1-O2-C3	118.8(4)
C12-C11	1.375(5)	C4-C3-O2	114.5(5)
C12-C7	1.401(4)	C3-C4-C5	127.1(6)
C13-C12	1.504(5)	O6-C5-C4	109.3(4)
N14-C13	1.493(5)	C7-C6-C5	118.0(3)
C15-N14	1.476(6)	O6-C7-C8	124.1(3)
C15-C16	1.515(7)	O6-C7-C12	115.7(3)
O2-C1	1.356(5)	C8-C7-C12	120.2(3)
O2-C3	1.442(6)	C9-C8-C7	119.7(3)
C4-C3	1.334(7)	C10-C9-C8	121.0(4)
C17-C16	1.495(7)	C9-C10-C11	119.0(4)
N18-C17	1.487(5)	C12-C11-C10	122.1(4)
N18-C19	1.490(5)	C11-C12-C7	117.8(3)
C20-C1	1.386(5)	C11-C12-C13	121.0(3)
C20-C19	1.501(5)	C7-C12-C13	121.1(3)
C21-C20	1.364(6)	N14-C13-C12	114.5(3)
C21-C22	1.371(8)	C15-N14-C13	114.3(3)
C23-C22	1.350(9)	C15-N14-Pd	114.4(3)
C26-C24	1.364(8)	C13-N14-Pd	111.2(2)
C26-O27	1.229(5)	N14-C15-C16	113.3(3)
O26-C25	1.518(6)	C17-C16-C15	114.9(4)
O28-C26	1.270(4)	N18-C17-C16	113.5(4)
O28-Pd	2.031(3)	C17-N18-C19	115.4(3)
C30-C29	1.491(6)	C17-N18-Pd	112.8(3)
O31-C30	1.231(5)	C19-N18-Pd	115.5(2)
O32-C30	1.266(5)	N18-C19-C20	121.1(3)
O32-Pd	2.025(3)	C21-C20-C1	118.0(4)

Molekülde N-Pd-N parçası ile oluşan bir bisiklik (iki halkalı) kısım ve bir de altılı halka (Pd/N14/C15/C16/C17/N18 kısmı) bulunmakta ve bu altılı halka bozulmuş sandalye konformasyonundadır. Makrohalkanın ve 6-üyelü küçük halkanın konformasyonları, hidrojen bağlarıyla ve iki düzlemsel benzen halkasının varlığıyla şekillenmiş durumdadır.

6 SONUÇLAR

1. Bu tez çalışması çerçevesinde, içlerinden 17 adedi (3, 4, 7, 8, 12-25) orijinal olan 25 bileşik sentezlendi ve bütün bileşiklerin yapısı; element analizi, FTIR, ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR, MS, TGA-DSC ve X-ışınları kristallografik teknikleriyle aydınlatıldı.
2. Bazı ligandların X-ışını kristallografi yöntemi ile incelenen yapılarında tek kollu (monofurcate) H-bağları olduğu ve bu bağların makrohalkaların konformasyonlarına eki ettiği görüldü.
3. X-ışınları çalışmalarının sonucunda ligandların boşluk büyüklükleri hesaplandı.
4. Hem imin hem de amin yapısındaki ligandların kompleksleşme çalışmaları yapıldı ve özellikle geçiş metallere Cd(II), Ni(II), Co(II) ve Pd(II) kompleksleri elde edildi, diğer metallerle yapılan denemelerden doyurucu bir sonuç alınmadı.
5. Sentezlenen koordinasyon bileşiklerinin yapıları spektroskopik, kristallografik, termogravimetrik teknikler ve magnetik süsseptibilite ölçümleri ile de aydınlatıldı.
6. Koronandlar dimetil fosfonatla etkileştirilerek fosfor içeren makrohalkalar elde edildi. Bu reaksiyonların yapılmasının amacı, aktif hidrojeni olan iminlere dimetil fosfonatın katılıp katılmayacağını görmek ve oluşacak bileşiklerin optikçe aktif karbon atomu varlığı dolayısıyla farklı ve orijinal özellikler kazanıp kazanmayacağını anlamaktı. Sonuçta gerçekten de mezo ve rasem formlarının birarada bulunduğu diastereomer karışımları meydana geldi. Bu konuda ilerleyen çalışmalarda bu iki formun birbirinden ayrılabilmesi üzerine yoğunlaşılacaktır. Ayrıca fosfonat bileşiklerinin antimikrobiyal ve herbisidal etkileri olduğu bilinmektedir. Elde edilen makrohalkalı fosfonatların bu açıdan da önemli olabilecekleri düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Adam, K. R., Anderegg, G., Lindoy, L. F., Lip, H. C., McPartlin, M., Rea, J. H., Smith, R. J. and Tasker, P. A. 1980. Metal-Ion Recognition by Macrocyclic Ligands. Synthetic, Thermodynamic, Kinetic, and Structural Aspects of the Interaction of Copper (II) with 14- to 17- Membered Cyclic Ligands Containing an O Set. *Inorg. Chem.*, 19; 2956- 2964.
- Adam, K. R., Anderegg, G., Henrick, Leong, A. J., Lindoy, L. F., Lip, H. C., McPartlin, M., Smith, R. J. and Tasker, P. A. 1981. Interaction of Cobalt (II), Nickel (II), and Copper (II) with a New Macrocyclic Ligand Incorporating O Heteroatoms. Synthetic, Solution, and X- ray Diffraction Studies. *Inorg. Chem.*, 20; 4048-4033.
- Adam, K. R., Lindoy, Lip, H. C. and Rea, J. H. 1981. Studies Involving Nitrogen-Oxygen Donor Macrocyclic Ligands. Interaction of Copper (II) with New O Macrocyclics and the X-Ray Analysis of Aqua (1,12,16-triaza-3,4:9,10-dibenzo-5 ,8-dioxacyclo-octadecane) copper (II) Diperchlorate Hydrate. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 74- 79.
- Adam, K. R., Leong, A. J., Lindoy, L. F., Lip, H. C., Skelton, B. W. and White, A. H. 1983. Ligand Design and Metal-Ion Recognition. Interaction of Ni(II) with 17- to 19- Membered Macrocyclics Containing O and O Donor Sets and the X-ray Structure of the Parent 17-Membered Macrocyclic Ligand. *J. Am. Chem. Soc.*, 105; 4645- 4651.
- Adam, K. R., Brigden, L. G., Henrick, K., Lindoy, L. F., McPartlin, M., Minnagh, B. and Tasker, P. A. 1985. Computer Modelling of Metal Ion Recognition. Simulation of the Relative Thermodynamic Stabilities of the Nickel Complexes of Related O -Donor Macrocyclic Ligands. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*; 1012-1017.
- Adam, K. R., Clarkson, C., Leong A. J., Lindoy, L. F., McPartlin, M., Powell, H. R. and Smith, S. V. 1994. Interaction of Transition and Post-Transition Metal Ions with Oxygen-Nitrogen Donor Macrocyclics Incorporating Pendant Hydroxyethyl and Carbamoylethyl Groups. *J. Chem. Dalton Trans.*; 2791-2798.
- Anderegg, G., Ekstrom, A., Lindoy, L. F. and Smith, R. J. 1980. Metal-Ion Recognition by Macrocyclic Ligands. Thermodynamic Stabilities of Nickel Complexes of a Series of O Macrocyclic Ligands. *J. Am. Chem. Soc.*, 102; 2670- 2674.
- Anelli, P. L., Ashton, P. R., Ballardini, R., Balzani, V., Delgado, M., Gandolfi, M., Goodnow, T. T., Kaifer, A. E., Philip, D., Pietraszkiewicz, M., Prodi, L., Reddington, M. V., Slawin, A. M. Z., Spencer, N., Stoddart, J. F., Vincent, C., Williams, D. J. 1992. Molecular meccano. 1. [2]Rotaxanes and a [2]catenane made to order. *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 193.
- Armstrong, L. G and Lindoy, L. F. 1975. Studies Involving Nitrogen-Oxygen Donor Macrocyclic Ligands. 1. Ni (II) Complexes of a New Series of Cyclic Ligands Derived from Salicylaldehyde. *Inorg Chem.*, 14; 1322-1326.

- Assche, I., Sroka, M., Haemers, A., Hopper, M., Bianot, D., Heijenoort, J. 1991. Synthesis and Antibacterial Evaluation of Phosphonic Acid Analogues of Diaminopimelic Acid. *Eur. J. Med Chem.* 26; 505-515.
- Atkinson, I. M., Chartres, D. J., Everett, G. W., Ji, X., Lindoy, L. F., Matthews, O. A., Mehan, G. V., Skelton, B. W., Wei, G., White, A. H. 2000. Macrocyclic ligand design. Interaction of selected transition and post-transition metal ions with a new N₂O₂-donor macrocycle incorporating a pyridylmethyl pendant arm. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1191-1198.
- Atkinson, I. M., Chartres, J. D., Groth, A. M., Lindoy, L. F., Lowe, M. P., Meehan, G. V. 2002. A second generation dendrimer incorporating nine S₂N₂-donor macrocycles and its palladium (II) complex. *Chem. Commun.* 2428-2429.
- Balch, A. L. and Rowley, S. P. 1990. Solubilizing the Thallium-Platinum Unit of TI Preparation and Use of a New Crown Ether / Phosphine Hybrid Ligand for Linking Main-Group and Transition-Metal Ions. *J. Am. Chem. Soc.*, 112; 6139-6140.
- Balch, A. L., Neye, F. and Olmstead, M. M. 1991. Assessing the Effects of Metal Ion Proximity on a trans-Ir (CO) Cl (phosphine) Unit. Structural Studies of Potassium (I), Tin (II), and Lead (II) Complexes of (crown-P Ir (CO) Cl. *Inorg. Chem.*, 30; 3395-3402.
- Bartsch, R. A., Haddock, N. F., McCann, D. W. 1977. Photochemical stabilization of aryldiazonium salts by crown ether complexation. *Tetrahedron Lett.* 18; 3779-3782.
- Bartsch, R. A. and Yand, H. W. 1984. Phase-Transfer Catalyzed Synthesis of Indazoles from o-Alkylbenzenediazonium Tetrafluoroborates. *J. Heterocyc. Chem.*, 21; 1063-1065.
- Beer, P. D. 1986. The Synthesis of a Novel Schiff Base Bis(Crown Ether) Ligands Containing Recognition Sites for Alkali and Transition Metal Guest Cations. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1678-1680.
- Beer, P. D., Crane, C. G. and Drew, M. G. M. 1991. Synthesis and Coordination Chemistry of New Schiff-base Bis (crown ether) Ligands Containing Recognition Sites for Alkali- and Transition-Metal Guest Cations. Crystal Structure of a Copper (I)-Potassium Complex. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3235-3242.
- Beer, P. D., Chen, Z., Drew, M. G. B. and Piigrim, A. J. 1994. Electrochemical Recognition of Group I and II Metal Cations by Redox-Active Ionophores. *Inorg. Chim. Acta.*, 225; 137-144.
- Beer, P. D., Gale, P. A. 2001. Anion Recognition and Sensing: The State of the Art and Future Perspectives. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40; 486-516.
- Behr, J., Bergdoll, M., Chevrier, B., Dumas, P., Lehn, J., Moras, D. 1987. Macrotricyclic and macropentacyclic ditopic receptor molecules. Synthesis, crystal structure and substrate binding. *Tetrahedron Lett.* 28; 1989-1992.
- Bilge, S., Kılıç, Z., Hökelek, T. And Erdoğan, B. 2004. Complexes of Ni(II) and Pd(II) Ions with 15- and 17-Membered Macrocycles Containing O₂N₂- and O₂N₃-Donors and The Crystal Structures of Ni (II) and Pd (II) Complexes of 2,5-Dioxo-13,16,19-triazatricyclo[19.4.0.06,11] -pentacosane- 6,8,10,21,23,25(1) -hexaene. *J. Mol. Struct.*, 691; 85-96.

- Bloemink, M. J., Dorenbos, J. P., Heetebrij, R. J., Keppler, B. K., Reedijk, J. and Zahn, H. 1994. New Antitumor Platinum Compounds Linked to Amino Phosphonic Acids Which Lose the Phosphonate and Tertiary Amine Ligand Upon Binding to Nucleic Acids. *Inorg. Chem.* 33; 1127-1132.
- Boiocchi, M., Fabbrizzi, L., Foti, F., Vazquez, M. 2004. Further insights on the high-low spin interconversion in nickel (II) tetramine complexes. Solvent and temperature effects. *Dalton Trans.* 2616-2620.
- Burns, R. C., Corbett, J. C. 1981. Heteroatomic polyanions of post-transition metals. Synthesis and structure of dithalliumditellurium(2-), $Tl_2Te_2^{2-}$. Skeletal Requirements for bonding. *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 2627
- Busch, D.H., Martin, L.Y. and Sperati, C. B. 1977. The Spectrochemical Properties of Tetragonal Complexes of High Spin Nickel (II) Containing Macrocyclic Ligands. *J. Am. Chem. Soc.*, 99; 2968-2980.
- Calverley M. J. and Dale, J. 1982. 1, 4, 7-Trioxa-10-azacyclododecane and Some N-Substituted Derivatives; Synthesis and Cation Complexing. *Acta Chem. Scan. B.*, 36; 241-247.
- Cameron, D. G., Hudson, H. R., Pianka, M. 1983. Organophosphorus Compounds as Potential Fungicides. Part II Aminoalkane-, Guanidinoalkane-, and Thioureidoalkane-phosphonic Acids: Preparation, Spectroscopy, and Fungicidal Activity. *Phosphorus, Sulfur*, 83; 2 1-37.
- Camirade, A. and Mayoral, J. P. 1994. Synthesis of Phosphorus-Containing Macrocycles and Cryptands. *Chem. Rev.* 94; 1183-1213.
- Casellato, U., Tamburini, S., Tomasin, P., Vigato, P. A. 2002. Uranyl complexes with [1+1] asymmetric compartmental ligands containing a Schiff base and a crown ether-like chamber. *Inorg. Chim. Acta.* 341; 118-126.
- Chartres, J. D., Lindoy, L. F., Meehan, G. V. 2001. Transition and post-transition metal systems incorporating linked synthetic macrocycles as structural elements. *Coord. Chem. Rev.* 216-217; 249-286.
- Chartres, J. D., Groth, A. M., Lindoy, L. F., Meehan, G. V. 2002. Metal ion recognition. Selective interaction of silver (I) with tri-linked N_2S_2 -donor macrocycles and their single-ring analogues. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 371-376.
- Chen, D., Marteli, A. E. 1987. Dioxygen Affinities of Synthetic Cobalt Schiff Base Complexes. *Inorg. Chem.*, 26; 1026-1030.
- Chen, D., Marteil, A. E. and Sun, Y. 1989. New Synthetic Cobalt Schiff Base Complexes as Oxygen Carriers. *Inorg. Chem.* 28; 2647-2652.
- Chevrier, B., Moras, D., Behr, J. P., Lehn, J. M. 1987. Structure of the hydrazinium complex of a tetracarboxy-18-crown-6 receptor molecule. *Acta. Cryst. C*43; 2134-2137.
- Chia, P. S. K., Ekstrom. A., Liepa, J., Lindoy, E. F., McPartlin, M., Smith, S. V. and Tasker, P. A. 1991. New Macrocyclic Ligands. II. Pendant 1-hydroxyethyl, Cynoethyl and Carbamoylethyl. Arm Systems Derived from 0 Rings. The X Ray Structure of a Pendant Hydroxyethyl Derivative. *Aust. J. Chem.*, 44; 737-746.

- Christensen, J. J. 1978. *Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds*, Academic Press, New York.
- Cram, D. J. and Cram, J. M. 1974. Host-Guest Chemistry. Complexes between Organic Compounds Simulate the Substrate Selectivity of Enzymes. *Science*, 183 (4127) ; 803-809.
- Cram, D. J., Helgeson, R. C., Koga, K., Kyba, E. P., Madan, K., Sonsen, L. R., Siegel, M. G., Moreau, P., Gokel, G. W., Timko, J. M. and Sopah, G. D. Y. 1978. Host Guest Complexation. 9. Macrocyclic Polyethers and Sulfides Shaped by one Rigid Dinaphthyl Unit and Attached Arms. *Synthesis and Survey of Complexing Abilities J. Org. Chem.*, 43; 2758-2763.
- Cram, D. J. 1988. The Design of Molecular Host-Guest, and Their Complexes. *Angewandte Chemie*, 27; 1009-1111.
- Coates, J., and Hoye, P. A. T. Br. Patent, 854182, 16 Nov 1960.
- Cui, Y., Lee, S. J., Lin, W. 2003. Interlocked Chiral Nanotubes Assembled from Quintuple Helices. *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 6014.
- De Wall, S. L., Barbour, L. J., Gokel, G. W. 1999. Cation- π Complexation of Potassium Cation with the Phenolic Sidechain of Tyrosine. *J. Am. Chem. Soc.*, 8405, 5.
- De Wall, S. L., Wang, K., Berger, D. L., Watanabe, S., Hernandez, J. C., Gokel, G. W. 1997. Azacrown Ethers as Amphiphile Headgroups: Formation of Stable Aggregates from Two- and Three-Armed Lariat Ethers. *J. Org. Chem.*, 62, 6784.
- Dietrich, B., Lehn, J. M., Sauvage, J. P. 1969. Diaza-polyoxa-macrocycles et macrobicycles. *Tetrahedron Lett.*, 2885.
- Dolman, M. M., Andrew, J. S., Samankamara, K. R. A., Sheridan, A., Scholl, A. F., Sutherland, I. O. 1996. Chromogenic Reagents. *Analyst*. 121; 1775-1778.
- Dong, Y., Farquhar, S., Gloe, K., Lindoy, L. F., Rumbel, B. R., Turner, P., Wichmann, K. 2003. Metal ion recognition. Interaction of a series of successively N-benzylated derivatives of 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (cyclam) with selected transition and post-transition metal ions. *Dalton Trans.* 1558.
- Dotsevi, G., Sogah, Y., Cram, D. J. 1979. Host-guest complexation. 14. Host covalently bound to polystyrene resin for chromatographic resolution of enantiomers of amino acid and ester salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 3035.
- Drummond, L. A., Henrick, K., Kanagasundaram, M. J. L., Lindoy, L. F., McPartlin, M. and Tasker, P. A. 1982. Studies of Macrocyclic Ligand Hole Size. 2.1 X-ray Structures of the Nickel Chloride Complexes of Analogous 15-Membered Macrocycles Containing 0 N and S Sets. *Inorg. Chem.*, 21; 3923
- Dye, W. T. 1948. The Removal of Aluminum Chloride from Friedel-Crafts Mixture Containing Water Labile Phosphorus Halides. *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 2595-2596.
- Dykes, G. M., Smith, D. K., Seeley, G. J. 2002. Supramolecular dendrimer chemistry: using dendritic crown ethers to reversibly generate functional assemblies. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41, 3254.

- Echegoyen, L., Hafez, R. C., Lawson, R. C., Mendoza, J. and Torres, T. 1994. Preparation and Electrochemical Switching of Novel Bis (anthraquinone) Diaza Crown Ethers. *Tetrahedron Lett.*, 35 (34); 6383- 6386.
- Echegoyen, L. E., Hernandez, J. C., Kaifer, A., Gokel, G. W., Echegoyen, L. 1988. The first evidence for aggregation behavior in a lipophilic [2.2.2]-cryptand and in 18-membered ring steroidal lariat ethers. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1988, 836.
- Echeverria, L., Delgado, M., Gatto, V. J., Gokel, G. W., Echegoyen, L. 1986. Enhanced transport of lithium ion through an organic model membrane By an electrochemically reduced anthraquinone podand. *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 6825.
- Ekstrom, A., Lindoy, L. F., H. C., Smit, R. J., Goodwin, J., McPartlin. M. and Tasker, P. A. 1979. Kinetics and Mechanism of Formation of Nickel (II) Complexes of Nitrogen-oxygen Donor Macrocyclic Ligands in Methanol, and the X Ray Structure Determination of One of the Products, Dichloro (6, 7, 8, 9, 10, 11, 17, 18-octahydro- 51-1- dibenzo [n] [dioxo (diazacyclopentadecine)- nickel (II). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1027.
- Ekstrom, A., Lindoy, L. F. and Smith, R. J. 1980. Cyclic Ligand Control of Kinetic Lability. Kinetics of Dissociation of Nickel (II) Complexes of a Series of 0 Donor Macrocycles in Acid. *Inorg. Chem.*, 19; 724-727.
- Fenton, D. E., Murphy, B. P., Leong. A. J., Lindoy, L. F., Bashali, A. And McPartlin, M. 1987. 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 0 Derivative. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2543-2553.
- Fenton, R. R., Gauci, R., Junk, P. C., Lindoy, L. F., Luckay, R. C., Meehan, G. V., Price, J. R., Turner, P., Wei, G. 2002. Macrocyclic ligand design. Structure-function relationships involving the interaction of pyridinyl-containing, mixed oxygen-nitrogen donor macrocycles with cobalt (II), nickel (II), copper (II), zinc (II), cadmium (II), silver (I) and lead (II). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2185-2193.
- Fields, E. K. 1952. The Synthesis of Esters of Substituted Amino Phosphonic Acids. *J. Am. Chem. Soc.*, 74; 1528-1531.
- Fox, M. A., Campbell, K. A. and Kyba, E. P. 1981. Electrochemical Behavior of Metal Tricarbonyl Complexes of Several Tridentate Macrocycles Containing Soft (P, S) Ligating Sites'. *Inorg. Chem.*, 20; 4 163-4165.
- Fuhrhop, J. H., Liman, U., Koesling, V. 1988. A macrocyclic tetraether bola-amphiphile and an oligoamino .alpha.,.omega.-dicarboxylate combine to form monolayered, porous vesicle membranes, which are reversibly sealed by EDTA and other bulky anions. *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 6840.
- Gandour, R. D., Fronczek, F.R., Gatto, V.J., Minganti, C., Schultz, R.A., White, B.D., Arnold, K.A., Mazzocchi, D., Miller, S.R. and Gokel, G.W. 1986. Solid State Structural Chemistry of Lariat Ether and BiBLE Cation Complexes: Metal Ion Identity and Coordination Number Determine Cavity Size, *J. Am. Chem. Soc.*, 108; 4078- 4088.

- Gatto, V. J. and Gokel, G. W. 1984. Syntheses of Calcium-Selective, Substituted Diaza-Crown Ethers; A Novel, one-step Formation of Bibracchial Lariat Ethers (BiBLE's). *J. Am. Chem. Soc.*, 106; 8240-8244.
- Gatto, V.J., Arnold, K.A., Viscariello, A.M., Miller, S.R., Morgan, C.R. and Gokel G.W. 1986. Syntheses and Binding Properties of Bibracchial Lariat Ethers (BiBLEs): Survey of Synthetic Methods and Cation Selectivities. *J. Org. Chem.*, 51; 5375-5384.
- Gawley, R. E., Zhang, Q., Higgs, P. I., Wang, S., Leblanc, R. M. 1999. Anthracyl- methyl crown ethers as fluorescence sensors of saxitoxin. *Tetrahedron Lett.*, 40, 5461.
- Gawley, R. E., Pinet, S., Cardona, C. M., Datta, P. K., Ren, T., Guida, W. C., Nydick, J., Leblanc, R. M. 2002. Chemosensors for the Marine Toxin Saxitoxin. *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 13448.
- Gokel, G. W., Garcia, B. J. 1977. Crown-cation complex effects. III. Chemistry and complexes of monoaza-18-crown-6. *Tetrahedron Lett.* 18; 317-320.
- Gokel, G. W. 1991. Crown Ethers and Cryptands. Monographs in Supramolecular Chemistry, 1-63, Coral Gables, Florida, U. S. A.
- Gokel, G. M., Murillo, O., Watanabe, S. and Nakano, A. 1995. Synthetic Models for Transmembrane Channels: Structural Variations That Alter Cation Flux. *J. Am. Chem. Soc.*, 117; 7665-7679.
- Goodnow, T. T., Reddington, M. V., Stoddart, J. F., Kaifer, A.E. 1991. Cyclobis-(paraquat-p-phenylene): a novel synthetic receptor for amino acids with electron-rich aromatic moieties. *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 4335.
- Goodwin, H. J., Henrick, K., Lindoy, L. F., McPartlin, M. and Tasker, P. A. 1982. Studies of Macrocyclic Ligand Hole Sizes. 1. X-ray Structures of the Nickel Bromide Complexes of the Diimine and Reduced Forms of a 16- Membered Macrocyclic Ring Incorporating 0 Donors. *Inorg. Chem.*, 21; 326 1-3264.
- Grant, G., J., Spangler, N., J., Setzer, W. N., VanDerwee, D., G., Mehne, L. F. 1996. Synthesis and complexation studies of mesocyclic and macrocyclic polyethers XIV. Crown thioether complexes of palladium(II) and platinum(II). *Inorg. Chim. Acta.*, 246, 31-40.
- Greene, R. N. 1972. 18-crown-6; A Strong Complexing Agent for Alkali Metal Cations. *Tetrahedron Letters*, 18; 1993-1796.
- Grim, S. O., Shah, D. P. and Matienzo, L. J. 1980. Polydentate Ligands Containing Phosphorus. 4. Group 6 Metal Carbonyl Derivatives of N-(Diphenylphosphino) methyl Derivatives of Ethylenediamine. *Inorg. Chem.*, 19; 2475- 2478.
- Grimsley, P. G., Lindoy, L. F., Lip, 1-1. C., Smith, R. J. and Baker J. T. 1977. Synthesis of New 14-, 15- and 16-Membered Crown Compounds Containing Oxygen and Nitrogen Heteroatoms. *Aust. J. Chem.*, 30: 2095.
- Gorbunova, M. G.; Bonnesen, P. V.; Engle, N. L.; Bazelaire, E.; Delmau, L. H.; Moyer, B. A. 2003. New amino-functionalized 1,3-alternate calix[4]- arene bis- and mono-(benzo-crown-6 ethers) for pH-switched cesium nitrate extraction. *Tetrahedron Lett.*, 44, 5397-5401.

- Guida, W. C. and Mathre, D. J. 1980. Phase-Transfer Alkylation of Heterocycles in the Presence of 1 8-Crown-6 and Potassium tert-Butoxide. *J. Org. Chem.*, 45; 3172-3 176.
- Gustowski, D. A., Echegoyen, L., Goli, D. M., Kaifer, A., Schultz, R. A., Gokel, G. W. 1984. Electrochemically switched cation binding in nitrobenzene substituted, nitrogen-pivot lariat ethers. *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 1633.
- Hancock, R. D., Bhavan, R., Wade, P. W., Boeyens, J. C. A. and Dobson, S. M. 1988. Ligand Design for Complexation in Aqueous Solution. 1. Neutral Oxygen Donor Bearing Groups as a Means of Controlling Size-Based Selectivity for Metal Ions. *Inorg. Chem.*, 28; 187-194.
- Hancock, R. D., Maumela, H. and Sousa, A. 5. 1996. Macrocyclic Ligands with Pendent Amide and Alcoholic Oxygen Donor Groups. *Coordination Chemistry Reviews*, 148; 3 15-347.
- Hamilton, A., Lehn, J. M., Sessler, J. L. 1986. Coreceptor molecules. Synthesis of metalloreceptors containing porphyrin subunits and formation of mixed substrate supermolecules by binding of organic substrates and of metal ions. *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 5158.
- Harrison, I. T., Harrison, S. 1967. Synthesis of a stable complex of a macrocycle and a threaded chain. *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 5723.
- Helgeson, R. C., Timko, J. M., Cram, D. J. 1973. Structural requirements for cyclic ethers to complex and lipophilize metal cations or .alpha.-amino acids *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 3023.
- Heo, G. S., Bartsch, R. A. 1982. New hydronium ion-crown ether complexes. *J. Org. Chem.*, 47, 3557.
- Hilgenfeld, R. and Saenger, W. 1982. Structural of Natural and Synthetic Ionophores and Their Complexes with Cations. *Topics. Curr. Chem.*, 98 (101); 1-82.
- Hökelek, T., Gündüz, N., Hayvalı, Z. and Kılıç Z. 1995. Schiff Bases and Their Complexes with Metal Ions. 2. Structures of N-n-butyl-2-hydroxy-1-naphthaldimine and bis (N-n-pentyl-2-hydroxy- 1-naphtha nickel (II)). *J. Chem. Cryst.*, 25 (12); 831-836.
- Hökelek, T., Kılıç, Z., Bilge, S. 1999. 2,5,8-Trioxa-16,20-diazatricyclo [20.4.0.09,14]-hexacosa-9,11,13,15,20,22,24,26-octaene. *Acta Cryst.*, C55; 248-250.
- Hökelek, T., Kılıç, Z., Bilge, S. 1999. 5,6,7,8,9,10,11,12,18,19,21,22-Dodecahydro-8,9:18,19-dibenzo-1,4,7-trioxa-11,16-diaza-cyclononadeca-10,16-diene. *Acta Cryst.*, C55; 381-383.
- Hökelek, T., Akduran, N., Kaya, E. E., Kılıç, Z. 2000. Crystal Structure of 2,6-dioxa-14,18-diazatricyclo[18.4.0.07,12]-tetracosa-7,9,11,20,22,24(1)-hexaene. *Anal. Sci.* 16; 997-998.
- Hökelek, T., Kaya, E. E., Kılıç, Z. 2001. 2,7- dioxo - 15,19 - diazatricyclo [19,4,0,08,13] pentacosa-8,10,12,21,23,25(1)-hexaene. *Acta Cryst.* E57; 309-311.
- Hökelek, T., Akduran, N., Bilge, S., Kılıç, Z. 2001. Crystal Structure of 3,4,6,7,15,16,17,18,19,20,21,27-Dodecahydro-2,5,8-trioxa-16,20-diazatetracyclo-[20.4.116,20.0.09,14]-heptacosa-9,11,13,22,24,26(1)-hexaene. *Anal. Sci.* 17;465-466.

- Hökelek, T., Akduran, N., Bilge, S., Kılıç, Z. 2001. Crystal Structure of 3,4,6,7,15,16,17,18,19,20,21-Undecahydro-2,5,6-trioxa-16,20-diazatricyclo [20.4.0.09,14]-hexacos-9,11,13,22,24,26(1)-hexaene. *Anal. Sci.* 17; 801-802.
- Hökelek, T., Bilge, S., Akduran, T., Kılıç, Z. 2001. Crystal Structure of 15,21-Bis-(diethoxyphosphinoyl)-2,5,8-trioxa-16,20-diazatricyclo [20.4.0.09,14] hexacos-9,11,13,22,24,26(1)-hexaene-Ethylphosphonic Acid-Water (1/1/1). *Cryst. Res. Technol.* 36; 509-515.
- Hökelek, T., Akduran, N., Bilge, S., Kılıç, Z. 2002. Crystal Structure of 2,5-dioxa-13,17-diazatricyclo [17.4.0.06,11] tricos-6,8,10,12,17,19,21,23(1)-octaene. *Anal. Sci.* 18; 1065-1066.
- Hökelek, T., Kaya, E. E., Kılıç, Z. 2004. 1,14-Dioxa-5,10-diaza-2,3:12,13-dibenzocyclooctadeca-2,12-dienemonohydrate. *Acta Cryst.* C60; 278-280.
- Hökelek, T., İltter, E. E., Kılıç, Z. 2004. Crystal structure of 3,4:11,12-dibenzo-5,10-diazacycloheptadeca-1,14-diammonium nitrate. *Anal. Sci.* 20; 69-70.
- Hökelek, T., İltter, E. E., Asmafiliz, N., Kılıç, Z. 2004. Crystal structure of 2,7-dioxa-15,18,21-triazatricyclo[21.4.0.08,10] heptacos-8,10,12,23,25,27(1)-hexaene. *Anal. Sci.* 20; 163-164.
- Hu, J., Barbour, L. J., Gokel, G. W. 2001. Solid-State Evidence for Pi-Complexation of Sodium and Potassium Cations by Carbon-Carbon Triple Bonds *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 9486.
- Hulli, C. and Chang, T. C. 1990. Studies on The Thermotropic Liquid Crystal Polymer. Synthesis and Properties of Polyamide-Azometine Ether. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 28; 3625-3638.
- Hulli, C. and Chang, T. C. 1991. Studies on The Thermotropic Liquid Crystalline Polymer. II. Synthesis and Properties of Polyamide-Azometine Ether. *Eur. Polym.*, 27 (1); 35-39.
- Itoh, T., Takagi, Y., Murakami, T., Hiyama, Y., Tsukube, H. 1996. Crown Ethers as Regulators of Enzymatic Reactions: Enhanced Reaction Rate and Enantioselectivity in Lipase-Catalyzed Hydrolysis of 2-Cyano-1-methylethyl Acetate. *J. Org. Chem.*, 61, 2158.
- Izatt, R. M., Lamb, J. D., Swain, C. S., Haymore, B. L., Christensen, J. J. 1980. Influence of steric and electronic effects on the binding of arenediazonium cations to 18-crown-6 in methanol at 25.degree. *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 3032.
- Jagodic, V. 1960. Darstellung von Monoestern N-substituierter Aminomethylphosphonsäuren durch teilweise Verseifung entsprechender Diester. *Chem. Ber.*, 93; 2308-2313.
- Julian, R. R., May, J. A., Stoltz, B. M., Beauchamp, J. L. 2003. Molecular Mousetraps: Gas-Phase Studies of the Covalent Coupling of Noncovalent Complexes Initiated by Reactive Carbenes Formed by Controlled Activation of Diazo Precursors. *Angew. Chem. Int. Ed.* 42; 1012-1015.
- Jin, Y., Yoon, H., Seo, J., Lee, J. F., Moon, S., Kim, J., Han, S. W., Park, K., Lindoy, L. F., Lee, S. S. 2005. Cadmium (II) and mercury (II) complexes of an NO₂S₂-donor macrocycle and its ditopic xylyl-bridged analogue. *Dalton Trans.* 788-796.

- Johnson, M. R., Jones, N. F. and Sutherland, J. O. 1985. Formation of Complexes Between Aza Derivatives of Crown Ethers and Primary Alkylammonium Salts. Part 8. 12-Crown-4, 15-crown-5, 21-Crown-7 and 24-Crown-8 Derivatives. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*; 1637-1643.
- Kado, S., Kimura, K. 2003. Single Complexation Force of 18-Crown-6 with Ammonium Ion Evaluated by Atomic Force Microscopy *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 4560.
- Katayama, Y., Nita, K., Veda, M., Nakamura, H. and Takagi, M. 1985. Synthesis of Chromogenic Crown Ethers and Liquid Extraction of Alkali Metal Ions. *Analytica Chimica Acta*, 173; 193-209.
- Kele, P., Orbulescu, J., Calhoun, T. L., Gawley, R. E., Leblanc, R. M. 2002. Coumaryl crown ether based chemosensors: selective detection of saxitoxin in the presence of sodium and potassium ions. *Tetrahedron Lett.*, 43, 4413.
- Kempen, E. C., Brodbelt, J. S., Bartsch, R. A., Jang, Y., Kim, J. S. 1999. Investigation of Alkali Metal Cation Selectivities of Lariat Ethers by Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* 71; 5493-5500.
- Kılıç, Z. 1983. Bazı Yeni Makrosiklik Ligandların ve Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının İncelenmesi, Doktora tezi, Ankara Üniversitesi, 111 p., Türkiye.
- Kim, J., Leong, A. J., Lindoy, L. F., Kim, J., Nachbaur, J., Nezhadali, A., Rounaghi, G., Wei, G. 2000. Metal-ion recognition. Competitive bulk membrane transport of transition and post transition metal ions using oxygen-nitrogen donor macrocycles as ionophores. 3453-3459.
- Kim, J., Ahn, T., Leong, A. J., Lindoy, L. F., Rumbel, B. R., Skelton, B. W., Strixner, T., Wei, G., White, A. 2002. Metal-ion recognition. The interaction of cobalt (II), zinc (II), cadmium (II), silver (I) and lead (II) with N-benzylated macrocycles incorporating O₂N₂-, O₃N₂- and O₂N₃-donor sets. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 3993-3998.
- King, A. P. and Krespan, C. G. 1974. Secondary Amines from Trifluoroacetamides. *J. Org. Chem.*, 39(9); 1315-1317.
- Koh, K. N., Arkai, K., Shinkai, S., Asfari, Z., Vicens, J. 1995. Cation binding properties of a novel 1,3-alternate calix[4]biscrown. Formation of 1:1 and 1:2 complexes and unique cation tunneling across a calix[4]arene cavity *Tetrahedron Lett.*, 36, 6095.
- Kosolapoff, G. M. and Huber, W. F. 1947. Synthesis of Aromatic Phosphonic Acids and Their Derivatives 1. The Derivatives of Benzene, Toluene and Chlorobenzenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 2020-2021.
- Kosolapoff, G. M. 1951. The Synthesis of Phosphonic and Phosphinic Acids. *Org. React.*, 6; 272-338.
- Krakowiak, K., Bradshaw, J. S. and Izatt, R. M. 1990. One-step Methods to Prepare Cryptands and Crowns Containing Reactive Functional Groups, *J. Heterocyclic Chem.*, 27; 1011-1018.
- Kyba, E. P., Davis, R. E., Hudson, C. W., John, A. M., Brown, S. B., McPaul, M. J., Liu, L. and Giover, C. 1981. Tetradentate 14-Membered tert-Phosphino Containing Macrocycles. *J. Am. Chem. Soc.*, 103; 3868-3875.

- Kuduk, J. 1994. New Platinum (II) Complexes with Schiff Base Ligands. *Trans. Met. Chem.*, 19; 296-298.
- Kuemmerle, H. P., Murakawa, T., Sakamoto, H., Sato, N., Konishi, T., Santis, D. E. 1985. Fosmidomycin, a New Phosphonic Acid Antibiotic Part II: 1. Human Pharmacokinetics 2. Preliminary Early Phase II a Clinical Studies. *Int. J. Of Clinical Phar. Therapy and Toxicology*, 23; 521-528.
- Kumar, A., Mageswaran, S., Sutherland, I. O. 1986. The formation of complexes by asymmetrical tricyclic hosts. *Tetrahedron*, 42, 3291.
- Kuo, P., Kawamuro, N., Miki, M. and Okohara, M. 1980. The Synthesis of Unsubstituted Crown Ethers by the Reaction of Oligoethylene Glycols with Arenesulfonyl or Alkanesulfonyl Chlorides. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53; 1683-1693.
- Kulstad S., and Malmsten, L. A. 1979. Diaza-crown Ethers. 1. Alkali Ion Promoted Formation of Diaza-crown Ethers and Syntheses of Some N,N'- Disubstituted Derivatives. *Ada Chemica Scandinavica B* 33; 469-474.
- Kyba, E. P., Siegel, M. G., Sousa, L. R., Sogah, G. D. Y., Cram, D. J. 1973. Chiral, hinged, and functionalized multiheteromacrocycles. *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 2691.
- Lai, Y. H., Vetrichelvan, M., Mok, K. F. 2004. Synthesis, characterization and crystal structures of Cu(II) and Pd(II) complexes of the pentadentate mixed donor macrocycle, [17]aneNO₂S₂. *Inorg. Chim. Acta*, 357, 1397-1404.
- Lavidile, G., Hautefaye, P., Schaeffer, C., Boutin, J. A., Cudennec, C. A., Pierre. A. 1991. New α -Aminophonic Acid Derivatives of Vinblastine: Chemistry and Antitumor Activity. *J. Med. Chem.* 34; 1998-2003.
- Lawrance, G., A., Maeder, M., Napitupulu, M., Nolan, A., L., Rossignoli, M., Tiwow, V., Turner, P. 2005. Palladium(II) as a versatile template for the formation of tetraaza macrocycles via Mannich-type reactions. *Inorg. Chim. Acta.*, 358, 3227-3235.
- Lee, S. W., Lee, H. N., Kim, H. S., Beauchamp, J. L. 1998. Selective Binding of Crown Ethers to Protonated Peptides Can Be Used To Probe Mechanisms of H/D Exchange and Collision-Induced Dissociation Reactions in the Gas Phase. *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 5800.
- Lee, J. K., Kim, S. K., Bartsch, R. A., Vicens, J., Miyano, S., Kim, J. S. 2003. Rapid Metal Ions Shuttling through 1,3-Alternate Thiocalix[4]crown Tubes. *J. Org. Chem.*, 68, 6720-6725.
- Leevy, W. M., Donato, G. M., Ferdani, R., Goldman, W. E., Schlesinger, P. H., Gokel, G. W. 2002. Synthetic Hydrophile Channels of Appropriate Length Kill *Escherichia coli*. *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 9022.
- Lehn, J. M. and Montavon, F. 1978. 4. Cryptates. XXVI. Stability and Selectivity of Cation Inclusion Complexes of Polaza-Macrobicyclic Ligands. Selective Complexation of Toxic Heavy Metal Cations. *Hel. Chim. Acta*, 61; 67.
- Lindoy, L. F., Lig, H. C., Power, L. F. and Rea, H. 197-6. Studies Involving Nitrogen-Oxygen Donor Macrocyclic. 2. Copper (II), Zn (II) and Cadmium (II) Complexes of Cyclic Tetradentate Ligands Derived from Salicylaldehyde. *Inorg. Chem.*, 15; 1724-1727.

- Lindoy, L. F., Lip, H. C., Rea, J. H., Smith, R. J., Henrick, K., McPartlin, M. and Tasker, P. A. 1980. Metal-Ion Recognition. Interaction of 0 Macrocycles with Cobalt (II), Zinc (II), and Cadmium (II) and Structure of the Zinc Complex of One Such 15-Membered Macrocyclic. *Inorg. Chem.*, 19; 3360-3365.
- Lindoy, L. 1987. *Progress in Macrocyclic Chemistry*. Wiley, 53-97, New York.
- Lindoy, L. F. and Baldwin, D. S. 1989. Ligand Design for Selective Metal-Ion Transport through Liquid Membranes. *Pure Appl. Chem.*, 61(5); 909-914.
- Lindoy, L. F. 1993. New Macrocyclic Ligands. Pendant 2-Pyridylmethyl and Diethylaminoethyl Arm Derivatives of Dibenzo-substituted 0 Rings. The X Ray Structure of a Pendant 2-Pyridylmethyl Derivative. *Aust. J. Chem.*, 46; 363-375.
- Lindoy, L. F., Skelton, B. W., Smith, S. V. and White, A. H. 1993. New Macrocyclic Ligands. Pendant 2. Pyridylmethyl of Dibenzo-Substituted 0 Rings. The X-Ray Structure of a Pendant 2-Pyridylmethyl Derivative. *Aust. J. Chem.*, 46; 363-375.
- Lu, T., Zhang, L., Gokel, G. W., Kaifer, A. E. 1993. The first surface-attached catenane: self-assembly of a two-component monolayer. *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 2542.
- Luo, Y. H., Liu, H. W., Xi, F., Li, L., Jin, X. G., Han, C. C., Chan, C. M. 2003. Supramolecular Assembly of Poly(phenylene vinylene) with Crown Ether Substituents To Form Nanoribbons. *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 6447.
- Lindoy, L., F. 2004. New super- and Supramolecular receptor systems-cages, chains, squares and dendrimers incorporating macrocycles as structural elements. *J. Iran. Chem. Soc.* 1; 1-9.
- Man, V. F., Lin, J. D., Cook, K. D. 1985. Electrohydrodynamic mass spectrometric studies of some polyether-cation complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 4635.
- McLain, S. J. 1983. Organometallic Crown Ethers. 1. Metal Acyl Binding to a Crown Ether Held Cation. *J. Am. Chem. Soc.*, 105; 6355-63 57.
- Medina, J. C., Li, C., Bott, S. G., Atwood, J. L., Gokel, G. W. 1991. A molecular receptor based on the ferrocene system: selective complexation using atomic ball bearings. *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 366.
- Mendoza, J., Hafez, Y. and Torres, T. 1994. Synthesis and Electrochemical Complexation Studies of 1,8- Bis (azacrown ether) Anthraquinones. *J. Org. Chem.*, 59; 38 14-3 821.
- Michaelis, A. 1879. Ueber ein Homologes des Phosphenylchlorids. *Berichte*, 12; 1009-1013.
- Montari, F., Landini, D. and Rolla, F. 1982. Phase-Transfer Catalyzed. Reactions. *Topics. Curr. Chem.*, 98 (101); 147-150.
- Munoz, S., Mallen, J., Nakano, A., Chen, Z., Gay, I., Echegoyen, L., Gokel, G. W. 1993. Ultrathin monolayer lipid membranes from a new family of crown ether-based bola-amphiphiles *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 1705.
- Murillo, O., Watanabe, S., Nakano, A., Gokel, G. W. 1995. Synthetic Models for Transmembrane Channels: Structural Variations That Alter Cation Flux. *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 7665.

- Nagano, O. 1979. Structure of the potassium molybdate complex of 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane (18-crown-6). *Acta Cryst*, B35; 465-467.
- Nakatsuji, Y., Nakamura, T., Okahara, M., Dishong, D. M., Gokel, G. W. 1983. Crown cation complex effects. 22. Enhancement of cation binding in lariat ethers bearing a methyl group at the quaternary, pivot carbon atom. *J. Org.Chem.*, 48, 1237.
- Nonokawa, R.; Yashima, E. Detection and Amplification of a Small Enantiomeric Imbalance in α -Amino Acids by a Helical Poly(phenylacetylene) with Crown Ether Pendants. *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 1278.
- Ochocki, J., Kostka, K., Zuravska, B., Mrozinski, J., Reedijk, J., Kostka, K., Galdecka, E. and Galdecki, Z. 1992. Synthesis, Spectroscopy, and Magnetic Properties of Transition-Metal Complexes with Pyridylmethyl-phosphonate Ligands. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1955-2960.
- Ohta, T. 1999. Ion chromatographic separation of common mono- and divalent cations on an unmodified silica gel column by elution with oxalic acid containing crown ethers. *Analyst*, 124; 505-510.
- Okahara, M., Kuo, P. L., Yamamura, S., Ikeda, I. 1980. Effect of metal salts on the cloud point of alkyl crown compounds. *J. Chem. Soc. Chem. Commun* 586.
- Özgüç, B., Bilge, S., Çaylak, N., Demiriz, Ş., İşler, H., Hayvalı, M., Kılıç, Z., Hökelek, T. 2005. Phosphorus-Nitrogen Compounds: Novel spiro- Cyclophosphazenic Lariat (PNP-pivot) Ether Derivatives. Structures of 4,4,6,6-tetra-chloro-2,2-[3-oxa-1,5-pentane dioxy bis(2-phenylamino)cyclo-2,5,4,6,5,6,5]-triphosphazene and 4,4,6,6-tetrachloro-2,2-[1,2-xylylene dioxy bis-(2-phenylamino)cyclo-2,5,4,6,5,6,5]-triphosphazene. Part X. *J. Mol. Struct.* 748; 39-47.
- Pedersen, C. J. 1967. Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 89; 7017-7036.
- Pedersen, C. J. 1970. Crystalline Salt Complexes of Macrocyclic Polyethers. *J. Am. Chem. Soc.*, 92; 386-391.
- Pedersen, C. J. 1988. The Discovery of Crown Ethers. *Science*, 241; 536- 540.
- Powell, J. and Christopher, J. 1982. Phosphine Functionalized Macrocycles. A New Type of Bridging Ligand for the Synthesis of Heterometallic Complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 104; 2636- 2637.
- Power, P. P., Hope, H., Viggiano, M. and Moezzi, B. 1984. Syntheses and X ray Crystal Structures of Two New Classes of Macrocyclic Ligands Having both Phosphorus and Nitrogen Donor atoms. *Inorg. Chem.*, 23; 2550.
- Price, J. R., Melnikova, M. F., Fenton, R., R., Gloe, K., Lindoy, L. F., Rambusch, T., Skelton, B. W., Turner, P., White, A., H., Wichmann, K. 2004. Macrocyclic ligand design. Structure-function relationships involving the interaction of pyridinyl containing, oxygen-nitrogen donor macrocycles with selected transition and post transition metal ions on progressive N-benylation of their secondary amines. *Dalton Trans.* 3715-3726.
- Ramesha, A. R., Chandrasekaran, S. 1994. A facile entry to macrocyclic disulfides: an efficient synthesis of redox-switched crown ethers. *J. Org. Chem.*, 59, 1354.

- Sakata, K., Hashimoto, M. 1997. Preparation and characterization of zinc(II) and palladium(II) complexes with 16-ethyl-5,6,7,8,9,14-hexahydrodibenzo[b,i][1,4,8,11]-tetraazacyclotetradecine. *Polyhedron*, 16(6), 975-981.
- Salman, S. R, Farrant, R. D. and Lindon, J. C. 1991. Studies of Tautomerism in 2-Hydroxynaphthaldehyde Schiff Bases by Multinuclear Magnetic Resonance. *Speciroscopy Letters*, 24(9); 1071-1078.
- Sawada, M., Takai, Y., Yamada, H., Hirayama, S., Kaneda, T., Tanaka, T., Kamada, K., Mizooku, T., Takeuchi, S. 1995. Chiral Recognition in Host-Guest Complexation Determined by the Enantiomer-Labeled Guest Method Using Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry. *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 7726.
- Schall, O. F. and Gokel, G. W. 1994. Molecular Boxes Derived from Crown Ethers and Nucleotide Bases: Probes for Hoogsteen and Watson-Crick H-Bonding and Other Base-base Interactions in Self-Assembly Processes. *J. Am. Chem Soc.*, 116; 6089-6100.
- Shannon, R. D. 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, A32; 751-767.
- Sharma, R. B., Kebarle, P. 1984. Stabilities and hydrogen bonding in complexes of oxonium ion (H₃O⁺) and methoxonium ion (CH₃OH₂⁺) with crown ethers, from measurements of gas-phase ion-molecule equilibria. *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 3913.
- Shinkai, S., Nakaji, T., Nishida, Y., Ogawa, T., Manabe, O. 1980. Photoresponsive crown ethers. 1. Cis-trans isomerism of azobenzene as a tool to enforce conformational changes of crown ethers and polymers. *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 5860.
- Shinkai, S., Ogawa, T., Kusano, Y., Manabe, O., Kikukawa, K., Goto, T., Matsuda, T. 1982. Photoresponsive crown ethers. 4. Influence of alkali metal cations on photoisomerization and thermal isomerization of azobis(benzocrown ethers). *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 1960.
- Shinkai, S., Inuzuka, K., Miyazaki, O., Manabe, O. 1985. Redox-switched crown ethers. 3. Cyclic-acyclic interconversion coupled with redox between dithiol and disulfide and its application to membrane transport. *J. Am. Chem Soc.*, 107; 3950.
- Shinkai, S., Yoshida, T., Manabe, O. and Fuchita Y. 1988. Photoresponsive Crown Ethers. Part 20. Reversible Photo Control of Association-Dissociation Equilibria Between Azobis(benzo 8-crown-6) and Diammonium Cations. *J Chem. Soc. Perkin Trans. 1.*, 1431-1437.
- Sigel, H., Massoud S.S, and Corfu, N.A. 1994. Comparison of the Extent of Macrochelate Formation in Complexes of Divalent Metal Ions with Guanosine (GMP Inosine (IMP and Adenosine 5'-Monophosphate (Amp The Crucial Role M-7 Basicity in Metal Ion-Nucleic Base Recognition. *J.Am.Chem.Soc.*, 116; 2958-2971.
- Simion, A., Simion, C., Kanda, T., Nagashima, S., Mitoma, Y., Yamada, T., Mimura, K., Tashiro, M. 2001. Synthesis of amines, diimines and macrocyclic diimines as

- possible ligands, in aqueous solution. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*; 2071-2078.
- Sousa, L. R., Sogah, G. D. Y., Hoffman, D. H., Cram, D. J. 1978. Host-guest complexation. 12. Total optical resolution of amine and amino ester salts by chromatography. *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 4569.
- Steiner, T. 2002. The Hydrogen Bond in the Solid State. *Angew. Chem. Int. Ed.* 41; 48-76.
- Tabushi, I., Kuroda, Y., Yamada, M., Higashimura, H., Breslow, R. 1985. A-(modified B6)-B-[ω -amino(ethylamino)]- β -cyclodextrin as an artificial B6 enzyme for chiral aminotransfer reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 5545.
- Takagi, M. and Ueno, K. 1984. Crown Compounds as Alkali and Alkaline Earth Metal Ion Selective Chromogenic Reagents. *Topics.Curr.Chem.*, 98 (101); 39.
- Tasker, P. A., Lindoy, L. F., Henrick, K., McPartlin, M. and Wood, M. P. 1984. Specification of the Bonding Cavities Available in Metal-Binding Sites: A Comparative Study of a Series of Quadridentate Macrocyclic Ligands. *J. Am. Chem. Soc.*, 1641-1645.
- Tasker, P. A., K. R., Antolovich, M., Baldwin, D. S., Duckworth, P. A., Leong, Lindoy, L. F., and McPartlin, M. 1993. Ligand Design and Metal-Ion Recognition. The Interaction of Copper (II) with a Range of 16- to 19- Membered Macrocycles Incorporating Oxygen, Nitrogen and Sulfur Donor Atoms. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1013-1017.
- Tsukube, H. 1996. Armed Crown Ether Complexes in Supramolecular Assembly. *Coordination Chemistry Reviews*, 148; 1-17.
- Vaidya, B., Zak, J., Bastiaans, G. J., Porter, M. D., Hallman, J. L., Nabulsi, A. R., Utterback, M. D., Strzelbicka, B., Bartsch, R. A. 1995. Chromogenic and Fluorogenic Crown Ether Compounds for the Selective Extraction and Determination of Hg(II). *Anal. Chem.* 67; 4101-4111.
- Van Leeuwen, F. W. B., Beijleveld, H., Kooijman, H., Spek, A. L., Verboom, W., Reinhoudt, D. N. 2002. Cation control on the synthesis of p-t-butylthiacalix[4](bis)crown ethers. *Tetrahedron Lett.*, 43, 9675-9678.
- Vetrichelvan, M., Lai, Y. H., Mok; K. F. 2003. A new NS4 quinquedentate macrocyclic ligand: synthesis, structure and properties of its Ni (II), Pd (II), Pt (II), Cu (II), Cu (I) and Ag (I) complexes. *Dalton Trans.* 295-303.
- Voyer, N., Robataille, M. 1995. Novel Functional Artificial Ion Channel. *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 6599.
- Yokota, Y., Murakawa, T., and Nishida, M. 1981. In vitro Synergism of FR- 31564-A New Phosphonic Acid Antibiotic. *The Journal of Antibiotics*, 34 (7); 876.
- Yıldız, M., Kılıç, Z. and Hökelek, T. 1998. Intramolecular Hydrogen Bonding and Tautomerism in Schiff Bases. Part 1. Structure of 1,8-Di(N-(2-oxyphenyl)salicylidene Methyl(amino)-3,6-Dioxaoctane. *J. Mol. Struct.*, 441; 1-10.
- Zygmunt, J. 1985. Aziridine-2-Phosphonic Acids, The Valuable Synthons for Synthesis of 1-Amino-Functionalized Ethanephosphonic Acids. *Tetrahedron* 41; 4979-4982.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Elif Ece İLTER

Doğum Yeri : Erzincan

Doğum Tarihi : 09.06.1974

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İyi derecede İngilizce, başlangıç seviyesinde Almanca

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Erzincan Anadolu Lisesi

Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalı (1996-1999)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Araştırma Görevlisi : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 1998-2006

Yayımları (SCI ve diğer)

1. Hökelek, T., Akduran, N., Kaya, E. E., Kılıç, Z., 2000, “Crystal Structure of 2,6-dioxa-14,18-diazatricyclo[18.4.0.0^{7,12}]tetracos-7,9,11,20,22,24(1)-hexaene”, *Anal. Sci.* 16, 997-998.

2. Hökelek, T., Kaya, E. E., Kılıç, Z., 2001, ”2,7- diox- 15,19 – diazatricyclo-[19,4,0,0^{8,13}]pentacos-8,10,12,21,23,25(1)-hexaene”, *Acta Cryst. Sec. E*, E57, 309-311.

3. İlter, E. E., Çaylak, N., Işıklan, M., Asmafiliz, N., Kılıç, Z., Hökelek, T., 2004, “Phosphorus-nitrogen compounds. Spiro- and crypta-phosphazene derivatives: synthesis and spectral investigations. Structure of butane-N, N'-bis(1,4-oxybenzyl)spiro(prop-1,3-diamino)tetrachlorocyclo-2λ⁵, 4λ⁵, 6λ⁵-triphosphazatriene. Part VII”, *J. Mol. Struct.*, 697, 119-129.

- 4. Hökelek, T., Kaya, E. E., Kılıç, Z., 2004,** “1,14-Dioxa-5,10-diaza-2,3:12,13 dibenzocyclooctadeca-2,12-dienemonohydrate”, *Acta Cryst. Sec. C*, C60, 278-280.
- 5. Tercan, B., Hökelek, T., Işıklan, M., İlter, E. E., Kılıç, Z., 2004,** “4, 4, 6, 6-tetrachloro-4a',8'-dihydrodinaphtho-[2,1-c'; 2,1-g']- $2\lambda^5$, $4\lambda^5$, $6\lambda^5$ - cyclotriphosphazene-1-spiro-1'-[2,5, 8a, 1]dioxazaphosphanaphthalene”, *Acta Cryst. Sec. E*, E60, 971-973.
- 6. Hökelek, T., İlter, E. E., Kılıç, Z., 2004,** “Crystal structure of 3,4:11,12-dibenzo-5,10-diazacycloheptadeca-1,14-diammonium nitrate”, *Anal. Sci.*, 20, 69-70.
- 7. Hökelek, T., İlter, E. E., Asmafiliz, N., Kılıç Z., 2004,** “Crystal structure of 2,7-dioxa-15,18,21-triazatricyclo[21.4.0.0^{8,10}] heptacosa, 8,10,12,23,25,27(1)-hexaene”, *Anal. Sci.*, 20, 163-164.
- 8. Tercan, B., Hökelek, T., Büyükgüngör, O., Asmafiliz, N., İlter, E. E., Kılıç, Z. 2005,** “7,11-(Butane-1,4-diyldioxydi- o-phenylenedimethylene)-6,6-dichloro-4,4-bis-(pyrrolidin-1-yl)-2_5,4_5,6_5-triphosphaza-1,3,5,7,11-pentaazaspiro[5.5]undeca-1,3,5-triene”, *Acta Cryst. Sec. E*, E61, 2145-2147.
- 9. Hökelek, T., Büyükgüngör, O., İlter, E. E., Kılıç, Z., 2006,** “Crystal structure of 2,6-dioxa-14,18-diazatricyclo[18.4.0.0^{7,12}]-tetracosa-7,9,11,20,22,24(1)-hexaene-diacetatopalladium(II)”, *Anal. Sci*, 22, 65-66.
- 10. İlter, E. E., Asmafiliz, N., Kılıç, Z., 2006,** “O₂N₂⁻ ve O₂N₃⁻ Donör Atomlu Makrohalkaların Ni(II), Co(II) ve Pd(II) Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının İncelenmesi”, *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, (baskıda).
- 11. Asmafiliz, N., İlter, E. E., Işıklan, M., Kılıç, Z., Tercan, B., Çaylak, N., Hökelek, T., Büyükgüngör, O., 2006,** “Novel Phosphazene Derivatives. Synthesis, Anisochronism and Structural Investigations of mono- and ditopic *spiro*-Crypta Phosphazenes”, *J. Mol. Struct.*, (incelemede).

