

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**YENİ 4-SİYANOBENZİLOKSİBENZALDEHİT TÜREVLERİ İLE 4-
AMİNOANTİPİRİN VE 4'-AMİNOBENZO-15-TAÇ-5'İN KONDENSASYON
REAKSİYONLARI VE SENTEZLENEN TAÇ ETERLERİN ALKALİ METAL
KOMPLEKSLERİ**

HÜSEYİN GÜLER

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA

2011

Her hakkı saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YENİ 4-SİYANOBENZİLOKSİBENZALDEHİT TÜREVLERİ İLE 4-AMİNOANTİPİRİN VE 4'-AMİNOBENZO-15-TAÇ-5'İN KONDENSASYON REAKSİYONLARI VE SENTEZLENEN TAÇ ETERLERİN ALKALİ METAL KOMPLEKSLERİ

Hüseyin GÜLER

Ankara Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Zeliha HAYVALI

Bu çalışmada, öncelikle vanilin ve 3, 4, 5-metoksi süstitüe 2-hidroksibenzaldehitlerin, 4-siyanobenzil bromür ile reaksiyonlarından yapısında bir aldehit grubu ihtiva eden *mono*-benziloksibenzaldehit (**1-4**) bileşikler, 1,2-bis(bromometil)benzen ile reaksiyonlarından ise yapısında iki aldehit grubu bulunduran *bis*-benziloksibenzaldehit (**5-8**) bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. *Mono*aldehitler ile 4-aminoantipirin'in reaksiyonlarından yeni Schiff bazları (**9-12**) elde edilmiştir. Ayrıca *mono*aldehitlerin ve *dial*aldehitlerin, 4'-aminobenzo-15-taç-5 ile kondensasyon reaksiyonlarından yeni *mono*-ve *bis*-taç eterler (**13-20**) sentezlenmiştir. Taç eter içeren bileşiklerin (**13-20**), Na⁺ iyonu ile sodyum kompleksleri (**13a-20a**), K⁺ iyonu ile potasyum kompleksleri (**13b-16b**) elde edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları (**1-20**, **13a-20a**, **13b-16b**) element analizi, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve MS spektrum verilerinden yararlanılarak aydınlatılmıştır. Bileşik **9-12**, **16** ve **14a**'nın yapıları X-ışınları kristallografisi ile belirlenmiştir. Bileşik **9-12**'nin antimikrobiyal özellikleri ve DNA'ya etkileri araştırılmıştır. Ayrıca sentezlenen taç eterlerin (**13-16**) bazı alkali ve geçiş metalleri (Na⁺, K⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Cr³⁺ ve Pb²⁺) ile ekstraksiyon özellikleri UV-Vis. spektrofotometrik yöntem ile incelenmiştir.

Haziran 2011, 218 sayfa

Anahtar Kelimeler: Taç eterler, alkali metal kompleksleri, imin bileşikler, ¹H-NMR çalışmaları, X-ışınları.

ABSTRACT

MASTER THESIS

THE CONDENSATION REACTIONS OF NEW 4-CYANOBENZYLOXY DERIVATIVES WITH 4-AMINOANTIPYRINE AND 4'-AMINOBENZO-15- CROWN-5 AND CROWN ETHER ALKALI METAL COMPLEXES

Hüseyin GÜLER

Ankara University

Graduate School of Natural and Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Zeliha HAYVALI

In this study, initially from the reactions of vanillin and 3, 4, 5 methoxy substituted 2-hydroxybenzaldehydes with 4-cyanobenzyl bromide *mono*-benzyloxybenzaldehyde derivatives (**1-4**) which contain one aldehyde group were prepared. From the reactions of vanillin and 3, 4, 5 methoxy 2-hydroxybenzaldehyde derivatives with 1,2-bis(bromomethyl)benzene, *bis*-benzyloxybenzaldehyde derivatives (**5-8**) which contain two aldehyde group were prepared. New Schiff bases (**9-12**) were synthesized by the *mono*-aldehydes with 4-aminoantipyrine. In addition, *mono*- and *bis*-crown ethers (**13-20**) were formed from the *mono*- and *bis*-aldehydes with 4'-aminobenzo-15-crown-5. Sodium complexes (**13a-20a**) and potassium complexes (**13b-16b**) were prepared. Structures of the new compounds (**1-20**, **13a-20a**, **13b-20b**) were characterized by the elemental analysis, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and MS spectroscopic data. Crystallographic structures of compounds (**9-12**, **16** and **14**) were examined with X-ray crystallography. Antimicrobial and interactions of DNA for compounds (**13-16**) were studied. Extraction properties of crown ether compounds (**4-13**) with some alkali and transition metal ions (Na⁺, K⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Cr³⁺ and Pb²⁺) were studied by the UV-Vis. spectrophotometric method.

June 2011, 218 Pages

Key Words: Crown ethers, alkali metal complexes, imine compounds, ¹H-NMR studies, X-ray

TEŞEKKÜR

Bu konuyu yüksek lisans tezi olarak öneren ve çalışmalarım esnasında bana her türlü desteği veren, değerli bilgi ve tecrübeleriyle bana yön veren değerli hocam, Doç. Dr. Zeliha HAYVALI(Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü)'ya şükranlarımı sunarım.

Yoğun çalışmalarım sırasında gösterdikleri maddi ve manevi desteklerinden ötürü sevgili aileme çok teşekkür ederim.

04/2011-04/2012 TÜBİTAK 1002-Hızlı Destek Programı (210T122)

Proje başlığı: Benzo-15-crown-5 içeren yeni imin bileşiklerinin, alkali ve geçiş metal komplekslerinin sentezi, yapılarının aydınlatılması, kompleksleşme ve tautomerik dengelerinin incelenmesi

Hüseyin GÜLER

Ankara, Haziran 2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. SCHIFF BAZLARI.....	12
2.1 Schiff Bazlarının Sentezi.....	13
2.1.1 Simetrik Schiff bazları.....	15
2.1.2 Asimetrik Schiff bazları.....	16
2.2 Schiff Bazı Kompleksleri.....	18
2.3 4-Aminoantipirin Schiff Bazlarının Antibakteriyel Özellikleri.....	19
2.4 Schiff Bazları ve Komplekslerinin Uygulama Alanları.....	22
3 MAKROSİKLİK ETERLER.....	24
3.1 Polieterlerin Sınıflandırılması.....	24
3.1.1 Düz zincirli polieterler.....	25
3.1.2 Halkalı (Makrosiklik) polieterler.....	26
3.2 Taç Eterlerin Adlandırılması.....	28
3.3 Makrosiklik Ligandların Sentezi.....	30
3.3.1 Seyreltik çalışma yöntemi.....	31
3.3.2 Kalıplaştırma etkisi (template effect).....	31
3.4 Makrosiklik Eterlerin Kompleksleri.....	33
3.5 Geçiş Metali ve Alkali Metal Ekstraksiyonunda Taç Eterlerin Kullanımı....	39
4 SCHIFF BAZI İÇEREN TAÇ ETERLER ve KOMPLEKSLERİ.....	41

4.1 Homonükleer Kompleksler.	41
4.2 Heteronükleer Kompleksler.	42
4.3 Taç Eter İçeren Schiff Bazı Alkali Metal Kompleksleri.	43
4.4 Taç Eter İçeren Schiff Bazı Geçiş Metal Kompleksleri.	45
4.4.1 Makrosiklik Eter Zn(II) kompleksleri.	45
4.4.2 Makrosiklik Eter Co(II) kompleksleri.	45
4.4.3 Makrosiklik Eter Ni(II) ve Pd(II) kompleksleri.	46
4.5 Makrosiklik Ligandların Uygulama Alanları.	47
5 MATERYAL VE YÖNTEM.	50
5.1 Materyal.	50
5.1.1 Kimyasal maddeler, çözücüler ve saflaştırılmaları.	50
5.1.2 Kullanılan cihazlar.	51
5.2 Metot.	52
5.2.1 4-Siyanobenziloksibenzaldehit türevlerinin sentezi (1-4).	52
5.2.2 1,2-Fenillenbis(metilenoksi)]bis(metoksibenzaldehit) türevlerinin sentezi (5-8)..	52
5.2.3 4-Siyanobenziloksibenzaldehit türevleri ile 4' Aminoantipirin Schiff bazı reaksiyonları (9-12)	53
5.2.4 4-Siyanobenziloksibenzaldehit türevleri ile 4'Aminobenzo15-taç-5 Schiff bazı reaksiyonları (13-16).	53
5.2.5 bis-Taç eter içeren Schiff bazı ligandlarının sentezi (17-20)	54
5.2.6 mono-Taç eter içeren Schiff bazlarının sodyum komplekslerinin sentezi (13a-16a)	54
5.2.7 bis-Taç eter içeren Schiff bazlarının sodyum komplekslerinin sentezi (17a-20a)	55
5.2.8 mono-Taç eter içeren Schiff bazlarının potasyum komplekslerinin sentezi (13b-16b)	56

6 DENEYSEL BÖLÜM	57
6.1 <i>mono</i>-Aldehitlerin Sentezi (1-4)	57
6.1.1 4-[(2-Formil-6- metoksifenol) metil]benzonitril (1).	57
6.1.2 4-[(4-formil-2- metoksifenol) metil]benzonitril (2)	57
6.1.3 4-[(2-formil-5- metoksifenol) metil]benzonitril (3)	57
6.1.4 4-[(2-formil-4- metoksifenol) metil]benzonitril (4)	57
6.2 <i>bis</i>-Aldehitlerin Sentezi (5-8)	58
6.2.1 2,2'-[1,2-Fenilen- <i>bis</i> (metilenoksi)]- <i>bis</i> (3-metoksibenzaldehit) (5)	58
6.2.2 4,4'-[1,2-Fenilen- <i>bis</i> (metilenoksi)]- <i>bis</i> (3-metoksibenzaldehit) (6)	58
6.2.3 2,2'-[1,2-Fenilen- <i>bis</i> (metilenoksi)]- <i>bis</i> (4-metoksibenzaldehit) (7).	58
6.2.4 2,2'-[1,2-Fenilen- <i>bis</i> (metilenoksi)]- <i>bis</i> (4-metoksibenzaldehit) (8).	58
6.3 Fenazon Schiff Bazı Ligandlarının Sentezi (9-12)	59
6.3.1 4-[(2-[(1,5-dimetil-3-okso-2-fenil-2,3-dihidro-1-pirazol)imino]metil}-6- metoksifenol) metil]benzonitril (9)	59
6.3.2 4-[(4-[(1,5-dimetil-3-okso-2-fenil-2,3-dihidro-1-pirazol)imino]metil}-2- metoksifenol) metil]benzonitril (10)	59
6.3.3 4-[(2-[(1,5-dimetil-3-okso-2-fenil-2,3-dihidro-1-pirazol)imino]metil}-5- metoksifenol) metil]benzonitril (11).	59
6.3.2 4-[(2-[(1,5-dimetil-3-okso-2-fenil-2,3-dihidro-1-pirazol)imino]metil}-4- metoksifenol) metil]benzonitril (12)	60
6.4 <i>mono</i>-Taç Eter İçeren Schiff Bazı Ligandlarının Sentezi (13-16)	60
6.4.1 4-({2-metoksi-6-[(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopenta oksasiklo pentadekin-15-imino)metil]fenol}metil)benzonitril (13).	60
6.4.2 4-({3-metoksi-4-[(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopenta oksasiklo pentadekin-15-imino)metil]fenol}metil)benzonitril (14)	60
6.4.3 4-({5-metoksi-2-[(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopenta oksasiklo pentadekin-15-imino)metil]fenol}metil)benzonitril (15)	61
6.4.4 4-({4-metoksi-2-[(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopenta oksasiklo pentadekin-15-imino)metil]fenol}metil)benzonitril (16).	61

6.5 bis-Taç Eter İçeren Schiff Bazı Ligandlarının Sentezi (17-20)	61
6.5.1 <i>N,N'</i>-{1,2-Fenilenbis[metilenoksi(3-methoksi-2,1Fenilen)metililiden]} bis(2,3,5 6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopenta dekin-15-amin) (17)	61
6.5.2 <i>N,N'</i>-{1,2-Fenilenbis[metilenoksi(3-methoksi-4,1Fenilen)metililiden]} bis(2,3,5 6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopenta dekin-15-amin) (18)	62
6.5.3 <i>N,N'</i>-{1,2-Fenilenbis[metilenoksi(4-methoksi-2,1Fenilen)metililiden]} bis(2,3,5 6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopenta dekin-15-amin) (19)	62
6.5.4 <i>N,N'</i>-{1,2-Fenilenbis[metilenoksi(5-methoksi-2,1Fenilen)metililiden]} bis(2,3,5 6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopenta dekin-15-amin) (20).	62
6.6 mono-Taç eter içeren Schiff Bazı Ligandlarının Sodyum Komplekslerinin Sentezi (13a-16a).	63
6.6.1 4-({2-metoksi-6-[(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopenta oksasiklo pentadekin-15-imino)metil]fenol}metil)benzonitril Sodyum kompleksi (13a)	63
6.6.2 4-({3-metoksi-4-[(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopenta oksasiklo pentadekin-15-imino)metil]fenol}metil)benzonitril Sodyum kompleksi (14a)	63
6.6.3 4-({5-metoksi-2-[(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopenta oksasiklo pentadekin-15-imino)metil]fenol}metil)benzonitril Sodyum kompleksi (15a)	63
6.6.4 4-({4-metoksi-2-[(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopenta oksasiklo pentadekin-15-imino)metil]fenol}metil)benzonitril Sodyum kompleksi (16a)	63
6.7 bis-Taç Eter İçeren Schiff Bazı Ligandlarının Sodyum Komplekslerinin Sentezi (17a-20a).	64
6.7.1 <i>N,N'</i>-{1,2-Fenilenbis[metilenoksi(3-methoksi-2,1Fenilen)metililiden]} bis(2,3,5 6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopenta dekin-15-amin) Sodyum kompleksi (17a)	64

6.7.2 <i>N,N'</i> -{1,2-Fenilenbis[metilenoksi(3-methoksi-4,1Fenilen)metililiden]} bis(2,3,5 6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopenta dekin-15-amin) Sodyum kompleksi (18a).	64
6.7.3 <i>N,N'</i> -{1,2-Fenilenbis[metilenoksi(4-methoksi-2,1Fenilen)metililiden]} bis(2,3,5 6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopenta dekin-15-amin) Sodyum kompleksi (19a)	64
6.7.4 <i>N,N'</i> -{1,2-Fenilenbis[metilenoksi(5-methoksi-2,1Fenilen)metililiden]} bis(2,3,5 6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopenta dekin-15-amin) Sodyum kompleksi (20a).	65
6.8 mono-Taç Eter İçeren Schiff Bazı Ligandlarının Potasyum Komplekslerinin Sentezi (13b-16b)	65
6.8.1 4-({2-metoksi-6-[(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopenta oksasiklo pentadekin-15-imino)metil]fenol}metil)benzonitril Potasyum kompleksi (13b).	65
6.8.2 4-({3-metoksi-4-[(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopenta oksasiklo pentadekin-15-imino)metil]fenol}metil)benzonitril Potasyum kompleksi (14b)	65
6.8.3 4-({5-metoksi-2-[(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopenta oksasiklo pentadekin-15-imino)metil]fenol}metil)benzonitril Potasyum kompleksi (15b).	66
6.8.4 4-({4-metoksi-2-[(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopenta oksasiklo pentadekin-15-imino)metil]fenol}metil)benzonitril Potasyum kompleksi (16b)	66
7. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.	67
7.1 Bileşiklerin Sentezi ile İlgili Yorumlar	67
7.2.Sentezlenen Bileşiklerin Element Analizi Yorumları.	68
7.3 Kütle Spektrum Yorumları	70
7.4 FT-IR Spektrum Yorumları	71
7.5 ¹ H-NMR Spektrum Yorumları	76
7.6 ¹³ C-NMR Spektrum Yorumları	86
7.7 X-Işınlar Yapı Analizi.	90
7.7.1 Bileşik (9)'un X-ışınları yapısı.	90

7.7.2 Bileşik (10)'nın X-ışınları yapısı.	93
7.7.3 Bileşik (11)'in X-ışınları yapısı.	96
7.7.4 Bileşik (12)'nin X-ışınları yapısı.	99
7.7.5 Bileşik (16)'nın X-ışınları yapısı.	102
7.7.6 Bileşik (14a)'nın X-ışınları yapısı.	106
7.8 Metal Pikrat Ekstraksiyonu ile İlgili Yorumlar.	111
7.9 Biyolojik Aktivite Sonuçları ile İlgili Yorumlar.	114
7.9.1 Bileşiklerin DNA'ya etkisi ilgili yorumlar.	114
7.9.2 Bileşiklerin antimikrobiyal aktivitesi ile ilgili yorumlar.	114
8 SONUÇ.	115
KAYNAKLAR.	117
EKLER.	125
EK 1 Kütle Spektrumları.	126
EK 12 IR Spektrumları.	131
EK 3 ¹ H-NMR Spektrumlar.	163
EK 4 ¹³ C-NMR Spektrumları.	192
ÖZGEÇMİŞ.	212

SİMGELER DİZİNİ

A) Genel ve fiziksel simgeler

FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroskopisi
MS	Kütle spektroskopisi
M^+	Moleküler İyon
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans

B) Kimyasal Simgeler

$CHCl_3$	Kloroform
DMF	Dimetilformamit
EtOH	Etil alkol
KI	Potasyum iyodür
MeOH	Metil alkol
$NaClO_4$	Sodyum perklorat
NaOH	Sodyum hidroksit
THF	Tetrahidrofuran

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Schiff bazı reaksiyon mekanizması.	13
Şekil 2.2 Asidik ortamda Schiff bazı reaksiyonu.	14
Şekil 2.3 Simetrik bis- Schiff bazı sentezi.	15
Şekil 2.4 ve Taç eter içeren simetrik <i>bis</i> -Schiff bazı sentezi.	15
Şekil 2.5 “Half-unit” Schiff bazı sentezi	16
Şekil 2.6 Tek tarafı korunmuş diamin ile asimetrik Schiff bazı eldesi	17
Şekil 2.7 Asimetrik Schiff bazının “One-pot” yöntemi ile sentezi.	17
Şekil 2.8 Simetrik olmayan ve taç eter içeren Schiff bazı.	18
Şekil 2.9 Fenazon içeren Schiff bazı	20
Şekil 2.10 Fenazon içeren Schiff bazı ve metal kompleksi.	20
Şekil 2.11 4-Aminoantipirin içeren Schiff bazı.	21
Şekil 2.12 DNA ya karşı aktivitesi incelenen 4-aminoantipirin içeren Schiff bazı. ...	21
Şekil 2.13 Mangan(III) kompleksinin yapısı (Zeng. 2006).	22
Şekil 2.14 Simetrik Schiff bazı metal kompleksi.	23
Şekil 2.15 Mangan(III) kompleksinin yapısı.	23
Şekil 3.1 Pedersen’in sentezlediği ilk taç eter reaksiyonu.	24
Şekil 3.2 Podant yapıları.	25
Şekil 3.3 Polieterlerin Sınıflandırılması.	26
Şekil 3.4 Koronand yapıları.	26
Şekil 3.5 Lariat eterlerin sınıflandırılması.	26
Şekil 3.6 Kriptant yapıları.	27
Şekil 3.7 Sferand yapısı.	27
Şekil 3.8 Williamson Eter Sentezinin gösterimi.	30
Şekil 3.9 Aromatik halkaya sahip taç eter sentez yöntemleri.	31

Şekil 3.10 Benzo-15-ta-5 ve benzo-18-ta-6 bileşiklerinin eldesi.	32
Şekil 3.11 “filling” kompleksi.	35
Şekil 3.12 “sandviç” ve “club sandviç” kompleksleri.	35
Şekil 3.13 “2:1 tipi” metal:ligand kompleksi.	35
Şekil 3.14 “2:1 tipi” metal:ligand kompleksler.	36
Şekil 3.15 “1:1 tipi” metal:ligand kompleksi.	36
Şekil 3.16 Açık kısa yapısı.	37
Şekil 3.17 Kapalı kısa yapısı.	37
Şekil 3.18 “1:2 tipi” metal:ligand kompleksi.	38
Şekil 3.19 “2:2 tipi” metal:ligand kompleks.	38
Şekil 3.20 I veII numaralı bileşiklerin alkali metal seçiciliğı (Kwak vd. 1999).	40
Şekil 4.1 Ta eter içeren Schiff bazlarının kompleksleşme türleri	41
Şekil 4.2 Na ⁺ Kompleksi (Beer vd.1988).	41
Şekil 4.3 Geçiş metal kompleksi (Li vd. 2008).	42
Şekil 4.4 Heteronükleer bakır kompleksi (Hayvalı 2008).	42
Şekil 4.5 Heteronükleer Ni(II) kompleksi (Dubonosov.2008).	43
Şekil 4.6 Na ⁺ Kompleksi (Pedras vd. 2009).	43
Şekil 4.7 Homonükleer taç eter kompleksleri.	44
Şekil 4.8 1:1 K ⁺ Kompleksi.	44
Şekil 4.9 [CuKL ₂] Kompleksi.	44
Şekil 4.10 Zn ²⁺ kompleksi (Brooker vd. 2000).	45
Şekil 4.11 Ta eter içeren Schiff bazı-kobalt kompleksi.	46
Şekil 4.12 Benzo-18-ta-6 içeren heteronükleer Schiff bazı kompleksi.	46
Şekil 4.13 Pd–alkali metal heteronükleer taç eter kompleksi (Castro-Juiz .2009) ...	47
Şekil 4.14 Sentetik taç eter azo boyarmadde.	48
Şekil 4.15 Aza-taç eter içeren Schiff bazı Co(II) kompleksi.	49

Şekil 5.1 <i>mono</i> -Aldehitlerin oluşum reaksiyonu.	52
Şekil 5.2 Dialdehitlerin oluşum reaksiyonu.	52
Şekil 5.3 4-aminoantipirin içeren Schiff bazlarının oluşum reaksiyonu	53
Şekil 5.4 <i>mono</i> -Taç eter içeren Schiff bazı ligandlarının oluşum reaksiyonu.	53
Şekil 5.5 <i>bis</i> -Taç eter içeren Schiff bazı ligandlarının oluşum reaksiyonu.	54
Şekil 5.6 <i>mono</i> -Taç eter içeren Schiff bazlarının sodyum komplekslerinin oluşum reaksiyonu.	54
Şekil 5.7 <i>bis</i> -Taç eter içeren Schiff bazlarının sodyum komplekslerinin oluşum reaksiyonu.	55
Şekil 5.8 <i>mono</i> -Taç eter içeren Schiff bazlarının potasyum komplekslerinin oluşum reaksiyonu.	56
Şekil 7.1 <i>bis</i> -taç eter içeren Schiff bazı.	77
Şekil 7.2 Aldehit (3), Schiff bazı (15) ve sodyum kompleksinin (15a) ¹ H-NMR ve FT-IR spektrumu.	79
Şekil 7.3 Bileşik 14a'nın a. 1 dakika içindeki, b. 60 dakika sonraki, c. 24 saat sonraki, ¹ H-NMR spektrumları (x: Aldehit grubuna ait protonlar; y: Komplekse ait protonlar).	81
Şekil 7.4 <i>mono</i> -taç eter içeren Schiff bazı (13) ve potasyum kompleksi (13b) taç eter bölgesinde pik çokluklarında görülen değişim.	82
Şekil 7.5 Potasyum kompleksinin (13b) ¹ H-NMR ve FT-IR spektrumu.	83
Şekil 7.6 Bileşik 9'un ORTEP çizimi.	90
Şekil 7.7 Bileşik 9'un paketlenme diyagramı.	92
Şekil 7.8 Bileşik 10'un ORTEP çizimi.	93
Şekil 7.9 Bileşik 10'un paketlenme diyagramı.	95
Şekil 7.10 Bileşik 11'in ORTEP çizimi	96
Şekil 7.11 Bileşik 11'in paketlenme diyagramı.	98
Şekil 7.12 Bileşik 12'nin ORTEP çizimi	99
Şekil 7.13 Bileşik 12'nin paketlenme diyagramı.	101
Şekil 7.14 C ₃₀ H ₃₂ N ₂ O ₇ (16) kristalinin ORTEP çizimi.	104

Şekil 7.15 Bileşik 16'nın paketlenme diyagramı.	105
Şekil 7.16 Bileşik 14a'nın ORTEP-3 diyagramı.	108
Şekil 7.17 Bileşik 16'nın paketlenme diyagramı.	109
Şekil 7.18 Bileşiklerin (13-16) ekstraksiyon grafiği.	113

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin yapısı ve adı.	3
Çizelge 3.1 IUPAC ve Pedersen adlandırma sistemine göre adlandırılan bazı taç eterler.	29
Çizelge 3.2 Taç eter boşluk büyüklüğü ve iyon çapı.	34
Çizelge 5.1 Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan cihazla .	51
Çizelge 7.1 Sentezlenen aldehitlerin erime noktaları, fiziksel özellikleri ve element analizi sonuçları.	68
Çizelge 7.2 Sentezlenen Schiff bazlarının erime noktaları, fiziksel özellikleri ve element analizi sonuçları.	69
Çizelge 7.3 Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrum değerlendirmesi.	71
Çizelge 7.4 Sentezlenen aldehitlerin (1-8) FT-IR spektrumu.	73
Çizelge 7.5 Sentezlenen Schiff bazlarının (9-20) FT-IR spektrumu.	74
Çizelge 7.6 Sodyum (13a-20a) ve potasyum (13b-16b) komplekslerinin FT-IR spektrumu.	75
Çizelge 7.7 Sentezlenen aldehitlerin ve Schiff bazlarının ¹ H-NMR spektrum verileri.	84
Çizelge 7.8 Sentezlenen Schiff bazlarının ve sodyum ve potasyum komplekslerinin ¹ H-NMR spektrum verileri.	85
Çizelge 7.9 ¹³ C-NMR spektrum verileri	88
Çizelge 7.10 ¹³ C-NMR spektrum verileri	89
Çizelge 7.11 C ₂₇ H ₂₄ N ₄ O ₃ (9) kristaline ait veriler.	90
Çizelge 7.12 C ₂₇ H ₂₄ N ₄ O ₃ (9) kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).	91
Çizelge 7.13 C ₂₇ H ₂₄ N ₄ O ₃ (10) kristaline ait veriler.	93
Çizelge 7.14 C ₂₇ H ₂₄ N ₄ O ₃ (10) kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).	94
Çizelge 7.15 C ₂₇ H ₂₄ N ₄ O ₃ (11) kristaline ait veriler.	96

Çizelge 7.16 $C_{27}H_{24}N_4O_3$ (11) kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).	97
Çizelge 7.17 $C_{27}H_{24}N_4O_3$ (12) kristaline ait veriler.	99
Çizelge 7.18 $C_{27}H_{24}N_4O_3$ (12) kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).	100
Çizelge 7.19 $C_{30}H_{32}N_2O_7$ (16) kristaline ait veriler.	102
Çizelge 7.20 $C_{30}H_{32}N_2O_7$ (16) kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).	103
Çizelge 7.21 $C_{30}H_{36}ClN_2NaO_{13}$ (14a) kristaline ait veriler.	106
Çizelge 7.22 $C_{30}H_{36}ClN_2NaO_{13}$ (14a) kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).	107
Çizelge 7.23 bileşik 16 ve 14a'nın hidrojen-bağ geometrisi (Å, o)	110
Çizelge 7.24 Bileşik (13-16) için % ekstraksiyon değeri.	112
Çizelge 7.25 Bileşik (13-16) K_{ex} denge sabitleri.	113

1. GİRİŞ

Schiff bazları karbonil bileşiklerinin primer aminler ile kondensasyon reaksiyonu sonucu oluşan ve yapısında imin ($-C=N-$) grubu bulunduran bileşiklerdir. Schiff bazları ilk olarak 1859 yılında Alman bilim adamı H. Schiff tarafından sentezlenmiş ve 1930'lu yıllarda Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmıştır (Pfeiffer 1937). Günümüze kadar, çok farklı sübstitüe gruplar içeren Schiff bazları ve bunların kompleksleri sentezlenmiş ve bu bileşiklerden pek çok uygulama alanında yararlanılmıştır.

Makrosiklik ligandlar sınıfına giren taç eterler yapılarında en az dokuz üye ve en az üç heteroatom içerirler. Halkada yer alan bu heteroatomlar oksijen, azot, kükürt ya da fosfor gibi donör atomlar olabilir ve makrosiklik polieter halkası bu atomlardan birini veya birkaçını içerebilir (Lehn vd. 1993).

Taç eter içeren Schiff bazı ligandları hem alkali ve toprak alkali metal katyonları ile hem de geçiş metal katyonları ile homo- ve heteronükleer kompleksler oluşturabilir ve seçimli olarak bu metalleri bağlayabilirler (Hayvalı vd. 2004). Bu özellikleri taç eter bileşiklerinin iyon sensörleri olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Özellikle son yıllarda, bu bileşikler ile toksik metallerin ortamdan uzaklaştırılması veya yararlı metallerin kazanılması konularında çok dikkat çekici çalışmalar yapılmaktadır (Ocak vd. 2006). Taç eter içeren Schiff bazları ilaç, boya, plastik sanayi, sıvı kristal teknolojisi gibi alanlarda, ayrıca katalizör olarak bazı kimyasal reaksiyonlarda kullanılmaktadır (Shu-Yuan vd. 2004). Ayrıca bu bileşikler ışıkla açılıp kapanabilen moleküler sensörler olarak ve biyokimyasal analizlerde iyon sensörleri olarak da kullanılmaktadır (Alfimov vd. 2003).

4-Aminoantipirin (fenazon) ile yapılan bazı Schiff bazı bileşiklerinin de biyolojik aktivite yönünden dikkat çekici olduğu bilinmektedir (Abdel-Rahman vd. 2010). 4-Aminoantipirin'in (fenazon) analgesic ve anti-inflammatory etkisi, antiviral, antibakteriyal ve anti-tümör aktivite sergiledikleri gözlenmiştir. (Moshaly vd. 2004).

Bu tez kapsamında, öncelikle 4-Siyanobenzilbromür'ün vanilin ve 2-hidroksibenzaldehit türevleri ile reaksiyonundan yapısında bir aldehit grubu bulunduran

bileşikler (**1-4**) sentezlenmiş ve bu aldehitlerin ile 4-aminoantipirin (fenazon) ve 4'-aminobenzo-15-taç-5'in kondensasyon reaksiyonlarından yeni Schiff bazları (**9-16**) elde edilmiştir. Dialdehit grubu içeren **5-8** bileşikler ise 1,2-benzilbromür'ün, vanilin ve 2-hidroksibenzaldehit türevleri ile reaksiyonundan elde edilmiştir. Bu aldehitlerin de yine 4'-aminobenzo-15-taç-5 ile reaksiyonunda da *bis*-taç eter içeren Schiff bazları (**17-20**) sentezlenmiştir. Son basamakta ise, benzo-15-taç-5 grubu içeren bileşiklerin Na⁺ ve K⁺ kompleksleri, *bis*-taç eter grubu içeren bileşiklerin ise sodyum kompleksleri elde edilmiştir.

Bu amaçla, ilk olarak, 4-bromometilbenzonitril ve 1,2-*bis*(bromometil)benzen'in 3-hidroksi-4-metoksibenzaldehit (vanilin), 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit (*o*-vanilin), 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit, 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehit ile reaksiyonlarından yeni monoaldehitler (**1-4**) ve dialdehitler (**5-8**) elde edilmiştir. Sentezlenen monoaldehitler (**1-4**) ile fenazon'un kondensasyon reaksiyonundan yeni Schiff bazları (**9-12**) sentezlenmiştir. Ayrıca sentezlenen yeni mono- ve dialdehitler'in 4'-aminobenzo-15-taç-5 ile kondensasyon reaksiyonlarından yapısında benzo-15-taç-5 grubu içeren yeni Schiff bazı ligandları (**13-20**) elde edilmiştir. Taç eter içeren Schiff bazı ligandlarının NaClO₄ ile reaksiyonundan 1:1 ve 2:1 (metal:ligand) sodyum kompleksleri (**13a-20a**), KI ile reaksiyonundan ise (**13b-16b**) 1:2 (metal:ligand) potasyum kompleksleri sentezlenmiştir.

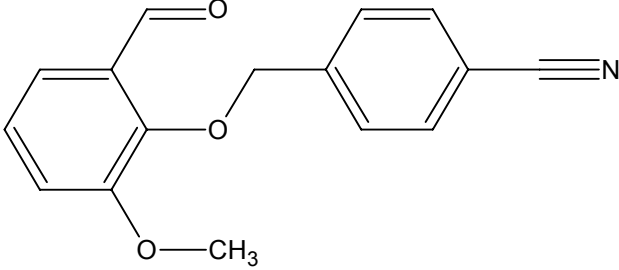
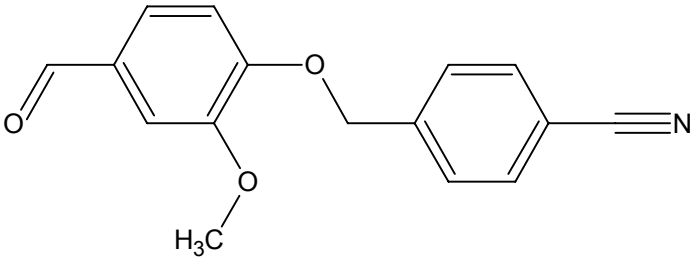
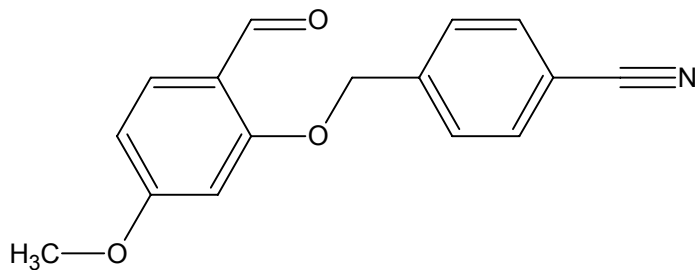
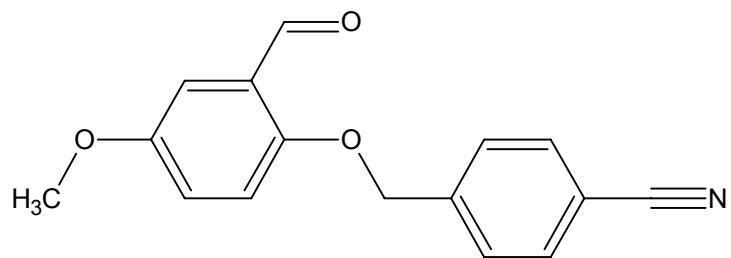
Taç eter içeren Schiff bazlarının (**13-20**) UV-vis spektrofotometresi kullanılarak CH₂Cl₂ ortamında alkali ve geçiş metal (Na⁺, K⁺, Cr³⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ ve Pb²⁺) pikratları ile ekstraksiyon çalışmaları yapılmıştır.

Fenazon grubu ihtiva eden Schiff bazlarının (**9-12**) antibakteriyal ve DNA'ya etkileri incelenmiştir. Ayrıca bileşiklerin (**9-12**) katı hal yapıları X-ışınları kristallografisi ile aydınlatılmıştır.

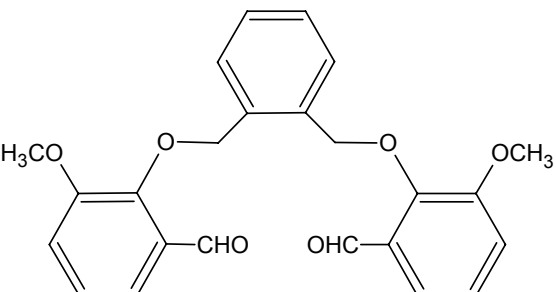
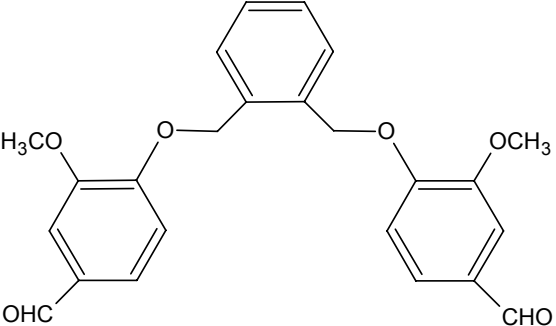
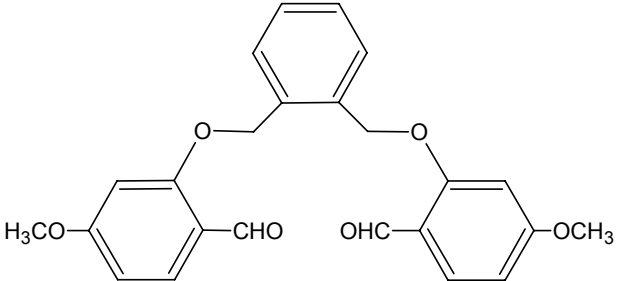
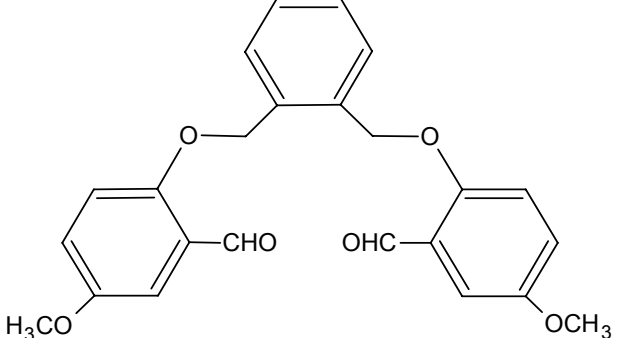
Sentezlenen ligand ve komplekslerin yapıları IR, ¹H-, ¹³C-NMR ve MS analizi verilerinden yararlanılarak aydınlatılmıştır.

Bu tez çalışması kapsamında formülleri ve adları Çizelge 1.1'de verilen bileşikler sentezlenmiştir.

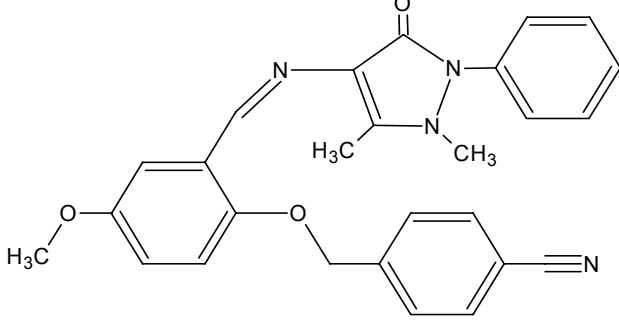
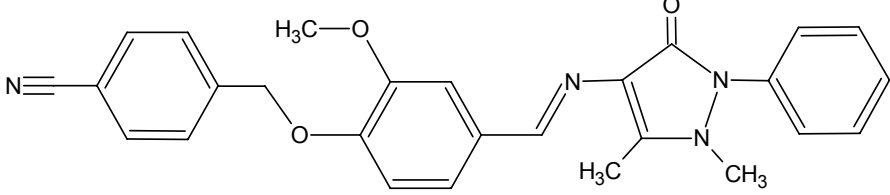
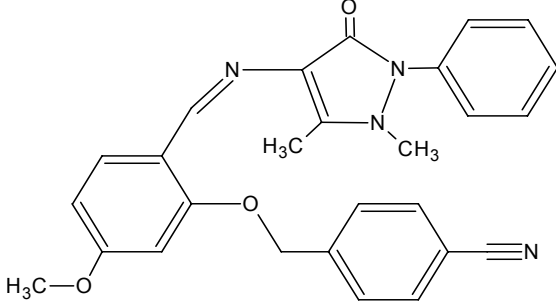
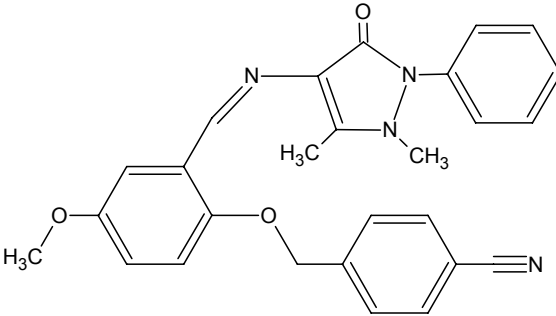
Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin yapısı ve adı

Bileşik No	Açık Yapısı ve Adı
(1)	 4-[(2-formil-6- metoksifenol) metil]benzonitril
(2)	 4-[(4-formil-2- metoksifenol) metil]benzonitril
(3)	 4-[(2-formil-5- metoksifenol) metil]benzonitril
(4)	 4-[(2-formil-4- metoksifenol) metil]benzonitril

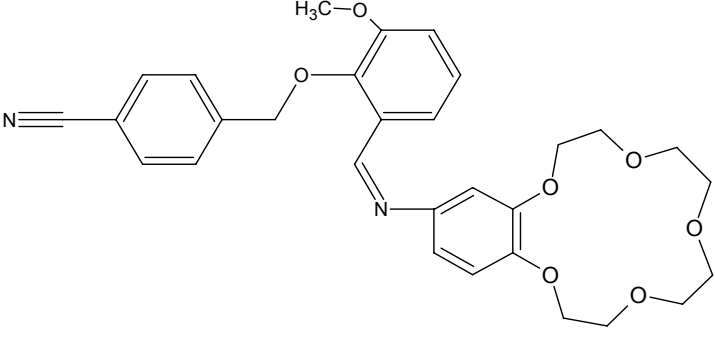
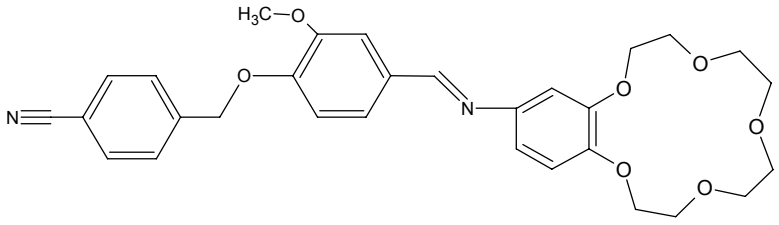
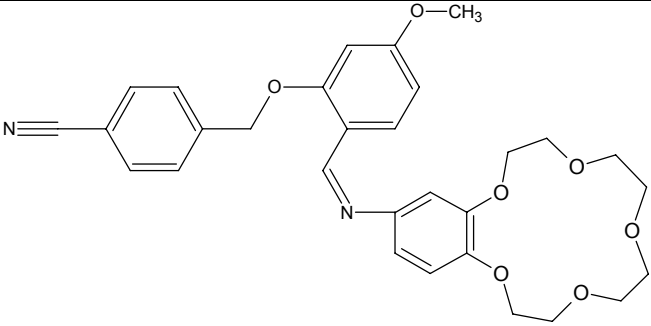
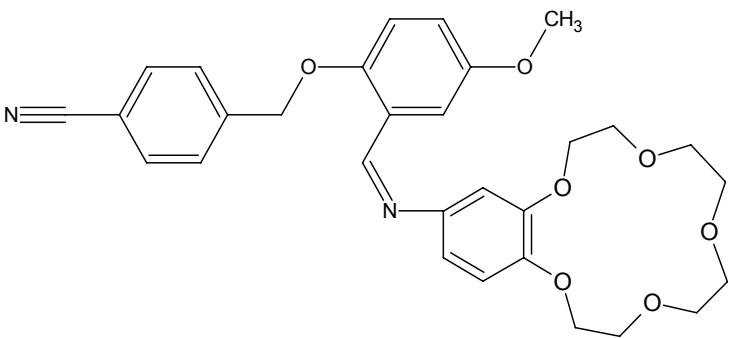
Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin yapısı ve adı (devam)

Bileşik No	Açık Yapısı ve Adı
(5)	 2,2'-[1,2-fenillenbis(metilenoksi)]bis(3-metoksibenzaldehit)
(6)	 4,4'-[1,2-fenillenbis(metilenoksi)]bis(3-metoksibenzaldehit)
(7)	 2,2'-[1,2-fenillenbis(metilenoksi)]bis(4-metoksibenzaldehit)
(8)	 2,2'-[1,2-fenillenbis(metilenoksi)]bis(5-metoksibenzaldehit)

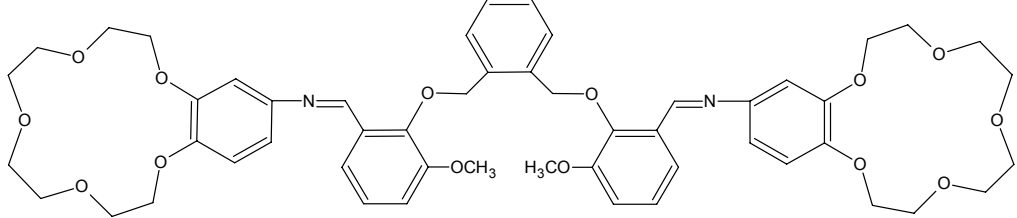
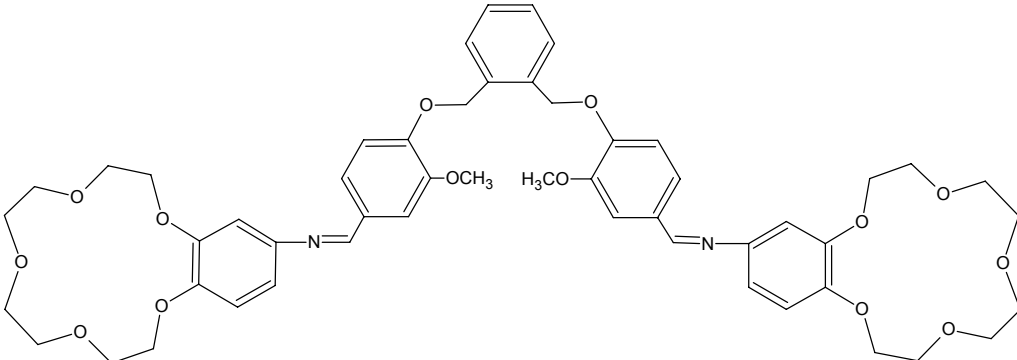
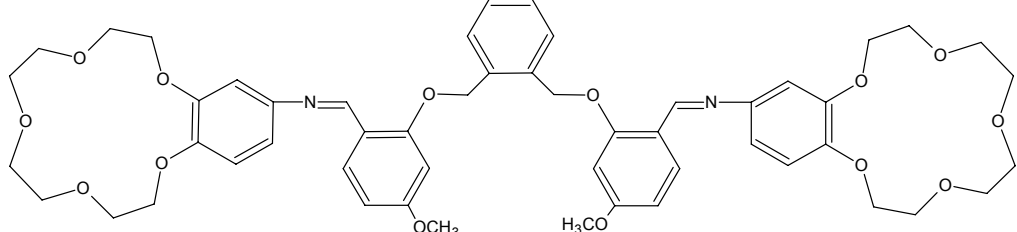
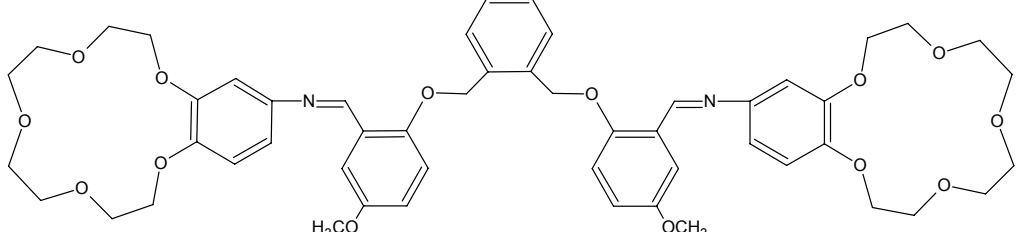
Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin yapısı ve adı (devam)

Bileşik No	Açık Yapısı ve Adı
(9)	 4-[(2-[(1,5-dimetil-3-okso-2-fenil-2,3-dihidro-1-pirazol)imino]metil}-6-metoksifenol) metil]benzonitril
(10)	 4-[(4-[(1,5-dimetil-3-okso-2-fenil-2,3-dihidro-1-pirazol)imino]metil}-2-metoksifenol) metil]benzonitril
(11)	 4-[(2-[(1,5-dimetil-3-okso-2-fenil-2,3-dihidro-1-pirazol)imino]metil}-5-metoksifenol) metil]benzonitril
(12)	 4-[(2-[(1,5-dimetil-3-okso-2-fenil-2,3-dihidro-1-pirazol)imino]metil}-4-metoksifenol) metil]benzonitril

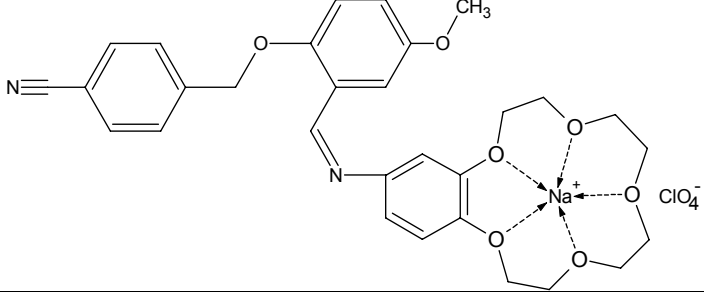
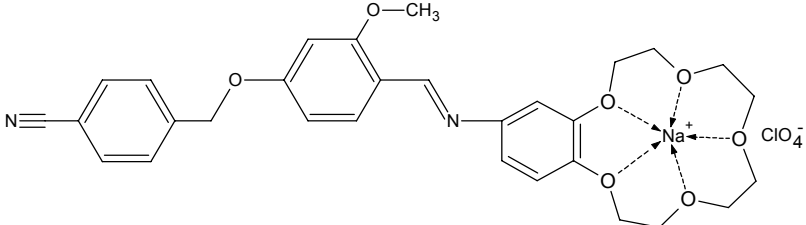
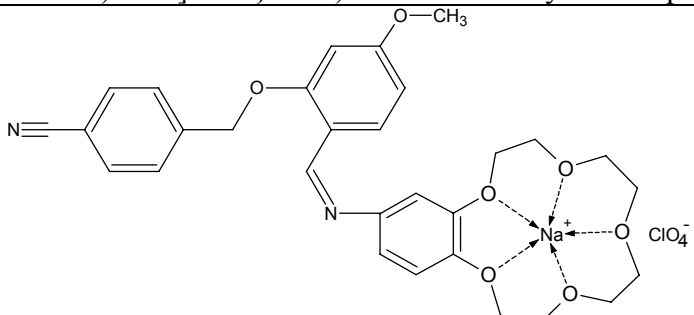
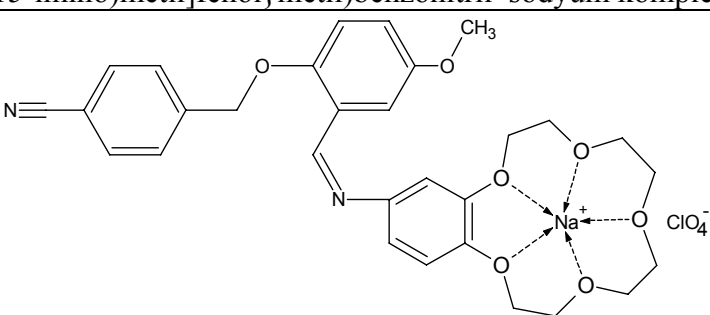
Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin yapısı ve adı (devam)

Bileşik No	Açık Yapısı ve Adı
(13)	 4-({2-metoksi-6-[(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadekin-15-imino)metil]fenol} metil)benzonitril
(14)	 4-({3-metoksi-4-[(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadekin-15-imino)metil]fenol} metil)benzonitril
(15)	 4-({5-metoksi-2-[(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadekin-15-imino)metil]fenol} metil)benzonitril
(16)	 4-({4-metoksi-2-[(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadekin-15-imino)metil]fenol} metil)benzonitril

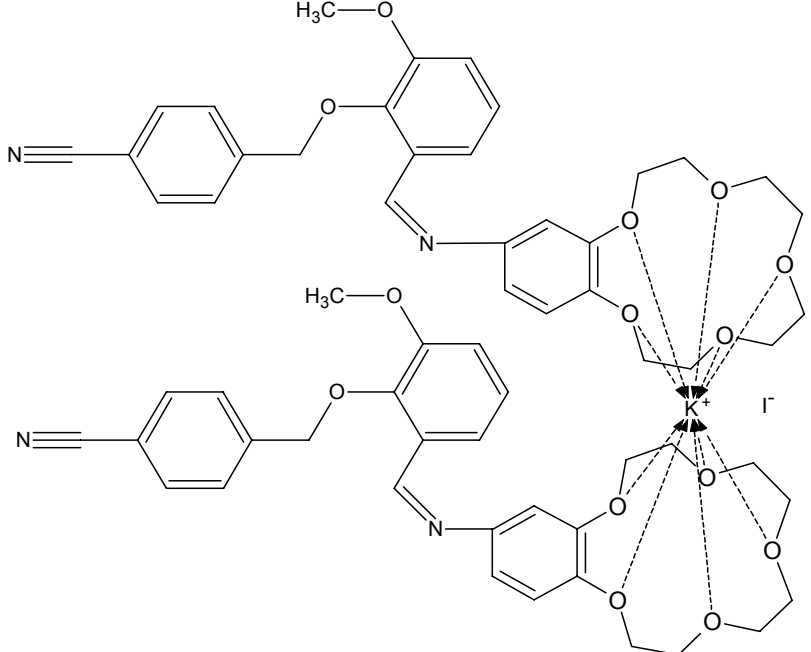
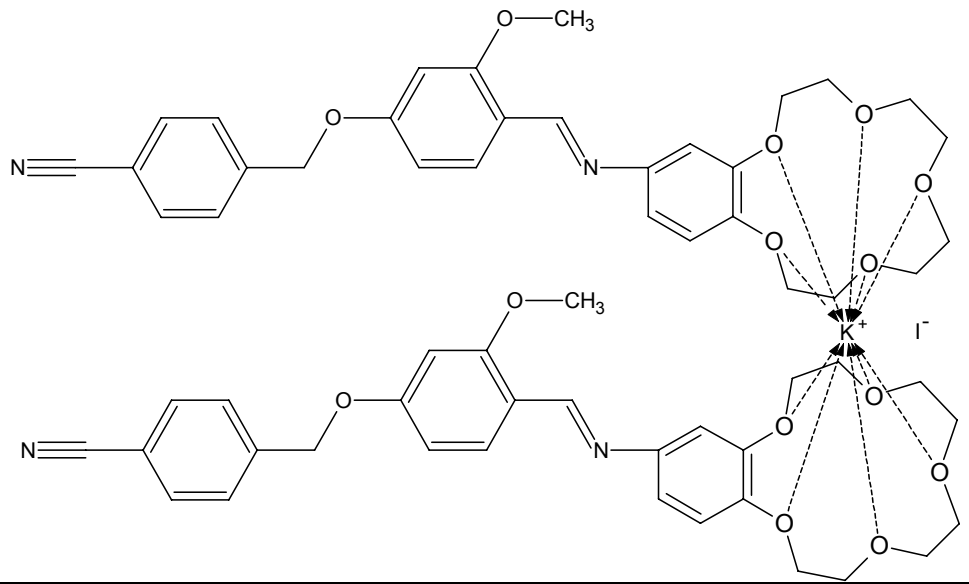
Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin yapısı ve adı (devam)

Bileşik No	Açık Yapısı ve Adı
(17)	 N,N'-{1,2-fenilbis[metilenoksi(3-metoksi-2,1-fenil)metilen]} bis(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksaiklopentadekin-15-amin)
(18)	 N,N'-{1,2-fenilbis[metilenoksi(3-metoksi -4,1- fenil)metilen]} bis(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksaiklopentadekin-15-amin)
(19)	 N,N'-{1,2-fenilbis[metilenoksi(4-metoksi-2,1-fenil)metilen]} bis(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksaiklopentadekin-15-amin)
(20)	 N,N'-{1,2-fenilbis[metilenoksi(5-metoksi-2,1-fenil)metilen]} bis(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksaiklopentadekin-15-amin)

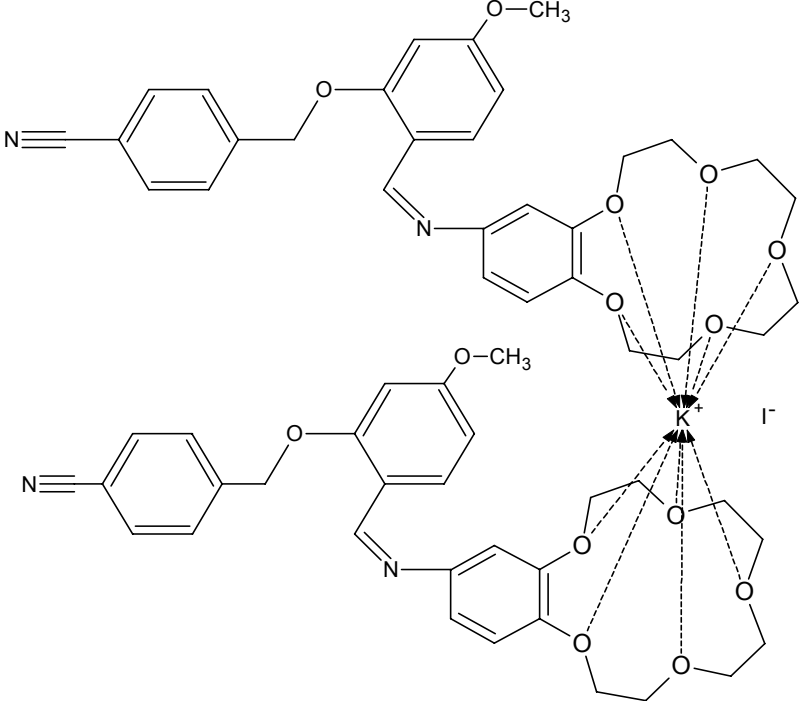
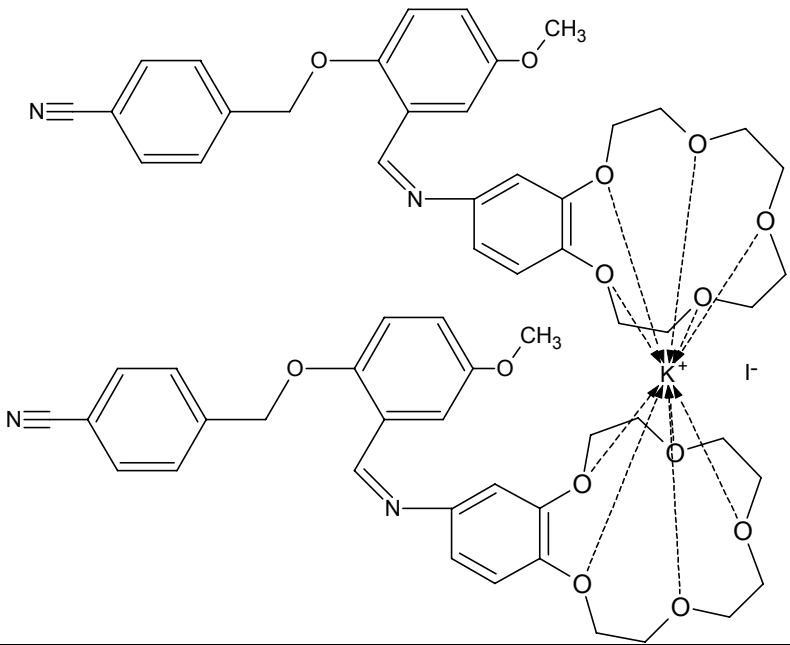
Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin yapısı ve adı (devam)

Bileşik No	Açık Yapısı ve Adı
(13a)	 4-({2-metoksi-6-[(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadekin-15-imino)metil]fenol} metil)benzonitril sodyum kompleksi
(14a)	 4-({3-metoksi-4-[(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadekin-15-imino)metil]fenol} metil)benzonitril sodyum kompleksi
(15a)	 4-({5-metoksi-2-[(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadekin-15-imino)metil]fenol} metil)benzonitril sodyum kompleksi
(16a)	 4-({4-metoksi-2-[(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadekin-15-imino)metil]fenol} metil)benzonitril sodyum kompleksi

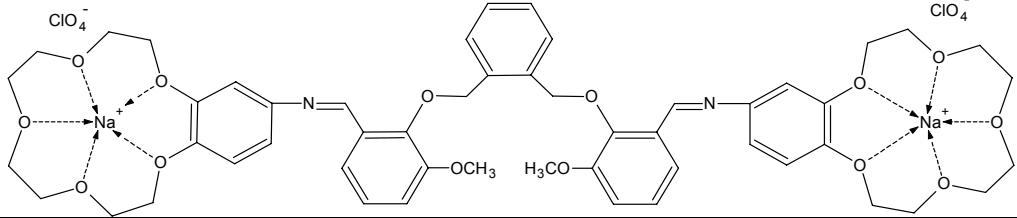
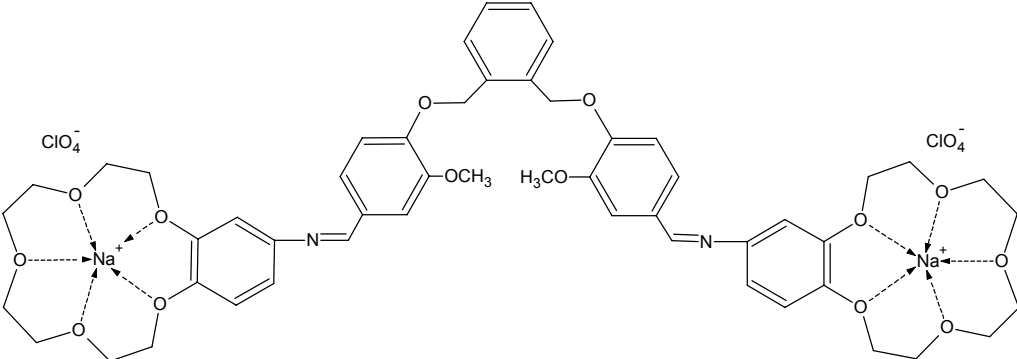
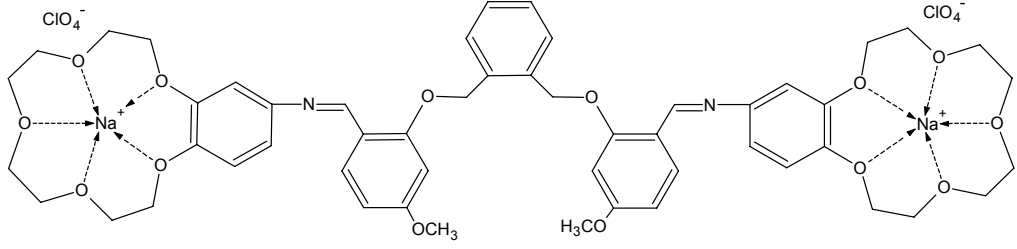
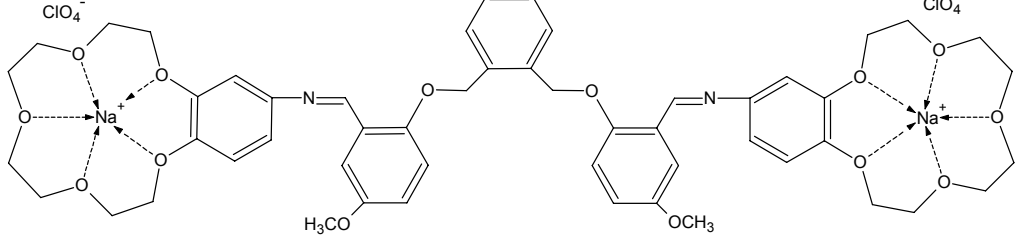
Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin yapısı ve adı (devam)

Bileşik No	Açık Yapısı ve Adı
(13b)	 4-({2-metoksi-6-[(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklo pentadekin-15-imino)metil]fenol} metil)benzonitril potasyum kompleksi
(14b)	 4-({3-metoksi-4-[(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklo pentadekin-15-imino)metil]fenol} metil)benzonitril potasyum kompleksi

Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin yapısı ve adı (devam)

Bileşik No	Açık Yapısı ve Adı
(15b)	 4-({5-metoksi-2-[(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksaiklopentadekin-15-imino)metil]fenol} metil)benzonitril potasyum kompleksi
(16b)	 4-({4-metoksi-2-[(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksaiklopentadekin-15-imino)metil]fenol} metil)benzonitril potasyum kompleksi

Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin yapısı ve adı (devam)

Bileşik No	Açık Yapısı ve Adı
(17a)	 <i>N,N'</i>-{1,2-fenilbis[metilenoksi(3-metoksi-2,1-fenil)metilen]}bis(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadekin-15-amin) sodyum kompleksi
(18a)	 <i>N,N'</i>-{1,2-fenilbis[metilenoksi(3-metoksi -4,1- fenil)metilen]}bis(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadekin-15-amin) sodyum kompleksi
(19a)	 <i>N,N'</i>-{1,2-fenilbis[metilenoksi(4-metoksi-2,1-fenil)metilen]}bis(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadekin-15-amin) sodyum kompleksi
(20a)	 <i>N,N'</i>-{1,2-fenilbis[metilenoksi(5-metoksi-2,1-fenil)metilen]}bis(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadekin-15-amin) sodyum kompleksi

2. SCHIFF BAZLARI

Karbonil bileşiklerinin primer aminler ile kondensasyon reaksiyonu sonucu yapısında imin bağı bulunduran bileşiklere Schiff bazı denir (Schiff. 1869). Schiff bazları türetildikleri aldehit ya da ketonun isminin sonuna imin, aldimin yada ketimin ekleri eklenerek adlandırılırlar.

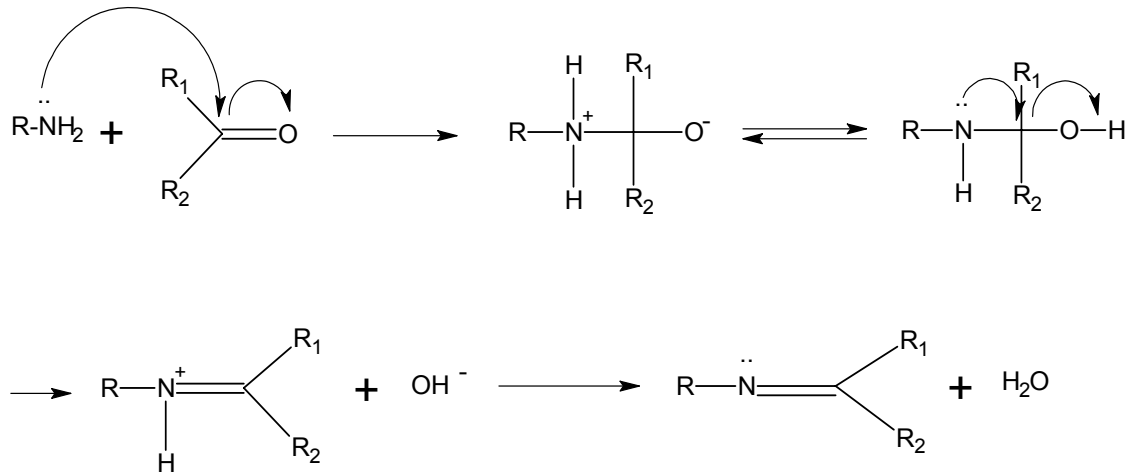
Özellikle aromatik aminlerle aldehitlerin reaksiyonundan oluşan Schiff bazları yüksek kararlılığa sahiptir. Aromatik aldehitlerin aminlerle reaksiyona girmesi için düşük sıcaklık ve uygun çözücü yeterlidir.

Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin kullanım alanı oldukça geniştir. Schiff bazları, ilaç, boya, plastik sanayisinde, radyoaktif maddelerin zenginleştirilmesinde, koordinasyon, organik ve analitik kimyada son derece önemlidir. Katalizör olarak polimerizasyon reaksiyonlarında, boyar madde olarak tekstilde, antioksidan ve dezenfektan olarak ilaç ve kozmetik sektörlerinde kullanılmaktadır (Bradshaw vd. 1992).

Metal ile 5'li veya 6'lı halka oluşturan Schiff bazı kompleksleri kararlı yapıda bulunurlar. İmin bağına *orto*- konumunda -OH, -SH gibi gruplar bulunduran Schiff bazları ile sentezlenen kompleksler son derece kararlı komplekslerdir (Pfeiffer 1937). Schiff bazı ligandlarının sentezinde aldehite *para* pozisyonunda elektron çekici fonksiyonel bir grubun bağlı olması reaksiyon hızını artırırken, amine *para* pozisyonunda elektron çekici fonksiyonel bir grubun bağlı olması reaksiyon hızının azaltacaktır (Layer vd. 1962).

2.1 Schiff Bazlarının Sentezi

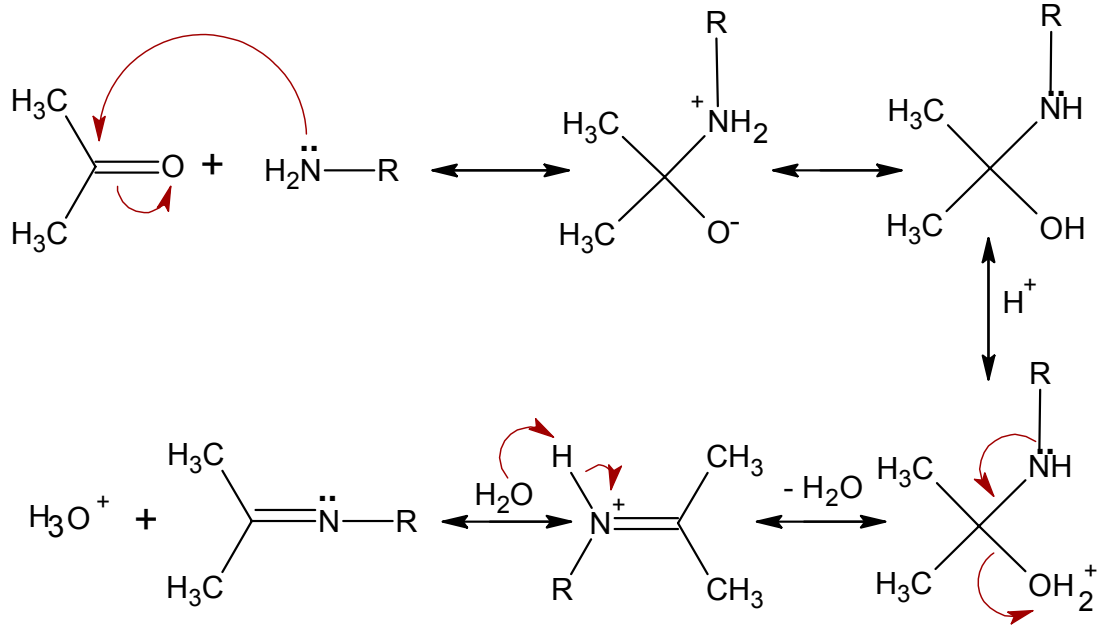
Schiff bazlarını elde etmek için kullanılan en yaygın yöntem aldehit veya ketonların primer aminler ile reaksiyonudur. Reaksiyon mekanizması iki basamaktan oluşmaktadır. İlk basamakta nükleofilik amin kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna katılır ve bir proton kaybeder. Böylece oksijene bir proton bağlanır ve karbonilamin ara bileşiği oluşur (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Schiff bazı reaksiyon mekanizması

Bu mekanizmaya göre, reaksiyon sonucu bir mol su reaksiyon ürünü olarak oluşmaktadır. Reaksiyon ürününün su olması nedeniyle reaksiyon ortamında su bulunması reaksiyonu girenler yönüne kaydırır. Bu nedenle, kullanılan maddelerin ve çözücülerin susuz olması gerekmektedir.

Çözelti çok asidik olursa, amin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Böyle olduğu durumlarda, normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve tepkimede hız belirleyen basamak haline gelir. İkinci basamak ise bu ara bileşikteki OH grubunun su olarak ayrılması suretiyle gerçekleşir. Amin katılmasının aksine, asit derişiminin artması ikinci basamağın hızını artırır (Uyar vd. 1998) (Şekil 2.2).



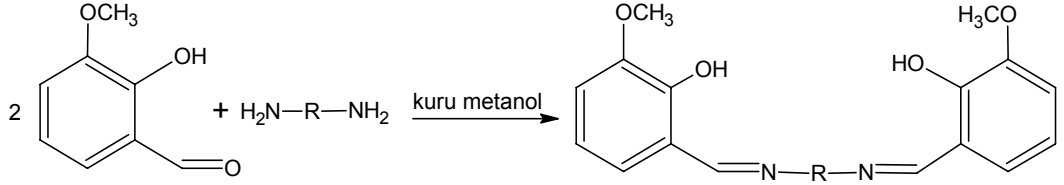
Şekil 2.2 Asidik ortamda Schiff bazı reaksiyonu

Schiff bazları koordinasyon kimyasında, organik ve analitik kimyada sık karşılaşılan ligandlar olduğu kadar gıda, tekstil ve ilaç endüstrisinde, çeşitli endüstriyel alanlarda ve özellikle biyokimyada önemli rol oynayan bileşiklerdir. Schiff bazları koordinasyon kimyasında biyolojik makro moleküller için model bileşikler oluştururken, sıvı kristal polimerleri ve metal kompleksleri elde etmek için de kullanılırlar (Atkins vd. 1985, Canali ve Sherrington 1999).

Schiff bazlarının yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak da davranabilirler. Ligandın yapısında imin bağına komşu *orto* pozisyonunda -OH, -SH gibi gruplar metalle birlikte beşli veya altılı halka oluşturabilirler. Bu yüzden dayanıklı kompleksler oluştururlar (Pfeiffer 1937).

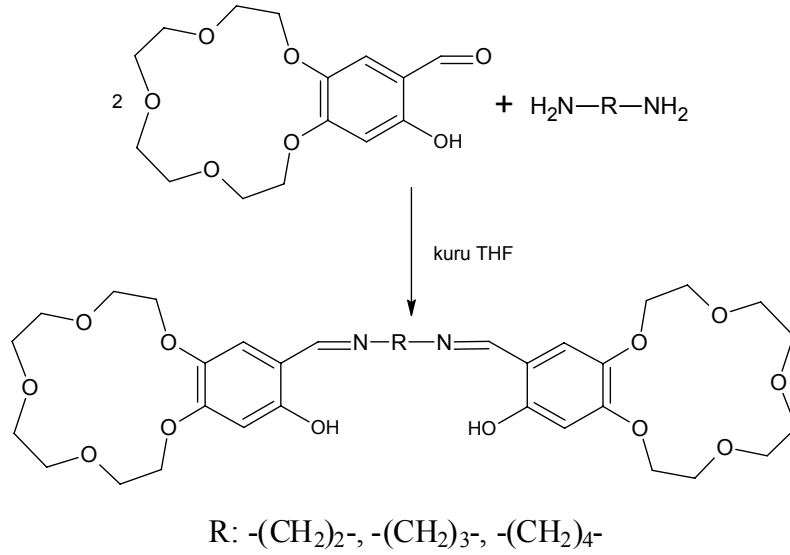
2.1.1 Simetrik Schiff bazları

Simetrik Schiff bazları iki mol aldehit ve 1mol diaminin kondensasyon reaksiyonundan sentezlenebilir (Natsagdorj vd. 2002). Örnek reaksiyon Şekil 2.3’de gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Simetrik *bis*- Schiff bazı sentezi

Taç eter içeren Schiff bazları taç eterlerin özelliklerinden dolayı çok çalışılan moleküller olmuştur. Bu amaçla yapısında imin grubu ve taç eter içeren simetrik Schiff bazı bileşikleri ve kompleksleri sentezlenmiştir (Hayvalı vd. 1999) (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 ve Taç eter içeren simetrik *bis*-Schiff bazı sentezi

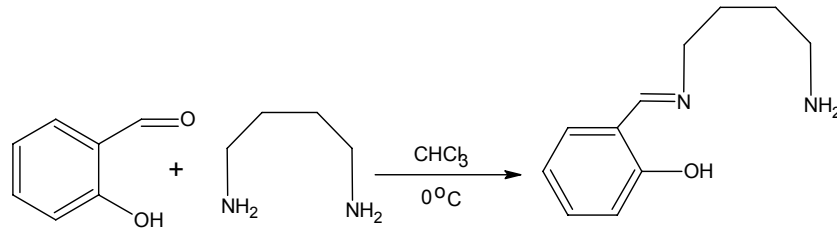
2.1.2 Asimetrik Schiff bazları

Son yıllarda asimetrik Schiff bazı ligandlarının ve komplekslerinin sentezi uygulama alanlarından dolayı birçok çalışmaya konu olmuştur. Bu kompleksler yararlı biyolojik modeller olarak düzensiz peptit bağlanmaların anlaşılmasında ve bazı kimyasal süreçlerde katalizör olarak kullanılabilmektedir. Asimetrik Schiff bazı sentezlerindeki alifatik veya aromatik diamin gruplarından yalnızca bir amino grubunun aldehit veya ketonlara bire bir katılarak kondensasyon reaksiyonu sonucu oluşması en önemli noktadır. Bu oluşan ürünler ise “yarım birim (half-unit)” olarak adlandırılırlar (Opozda vd. 2004).

Asimetrik Schiff bazları üç farklı yöntem ile sentezlenebilir.

1.Yöntem

Bu yöntem de, aldehit ve diaminin (1:1) mol oranlarında soğukta reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyona örnek, 1,4-diaminobütan ile salisilaldehitin kondensasyon reaksiyonu verilebilir (Lopez vd. 1998) (Şekil 2.5).

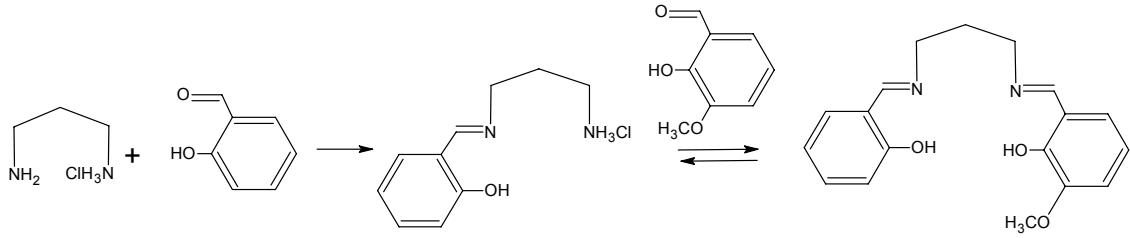


Şekil 2.5 “Half-unit” Schiff bazı sentezi

Ancak bu yöntemde ürün saf olarak elde edilememekte ve çok miktarda yan ürün olarak simetrik *bis*-Schiff bazı elde edilmektedir. Bu sebepten dolayı reaksiyonun verimi oldukça düşüktür.

2.Yöntem

Bu yöntemde birinci yöntemden farklı olarak öncelikle diaminin, amino gruplarından biri korunur. Daha sonra diğer amin ile kondensasyon reaksiyonu sonucu Schiff bazı oluşturulur. Burada eter ortamında susuz HCl ile diamino gruplarından birisi amonyum tuzu haline getirilmiştir. Daha sonra bu tek tarafı korunmuş amin ile aldehitin etanol ortamında trietilamin eşliğinde kondensasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir (Campbell ve Nguyen 2001) (Şekil 2.6).

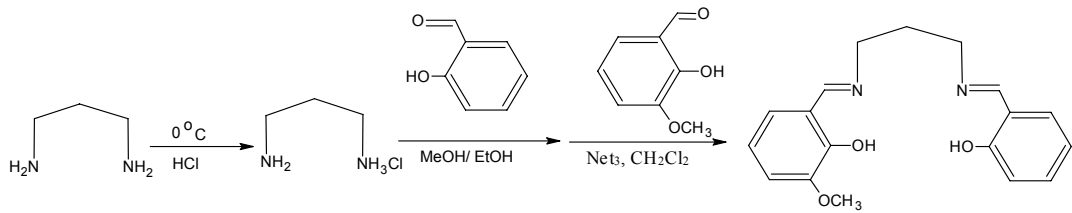


Şekil 2.6 Tek tarafı korunmuş diamin ile asimetrik Schiff bazı eldesi

Uygulanan bu yöntemin birçok avantajı vardır. Bu sentez yöntemi büyük ölçekli çalışmalar için daha uygundur. Bunun nedeni pahalı olan diaminler stokiometrik oranda kullanılmaktadır.

3.Yöntem

Bu yöntemde, diğer iki yöntemde belirtilen dezavantajları ortadan kaldırmak için asimetrik Schiff bazları “one-pot” yani tek seferde hazırlanmıştır (Holbach vd. 2006) (Şekil 2.7).

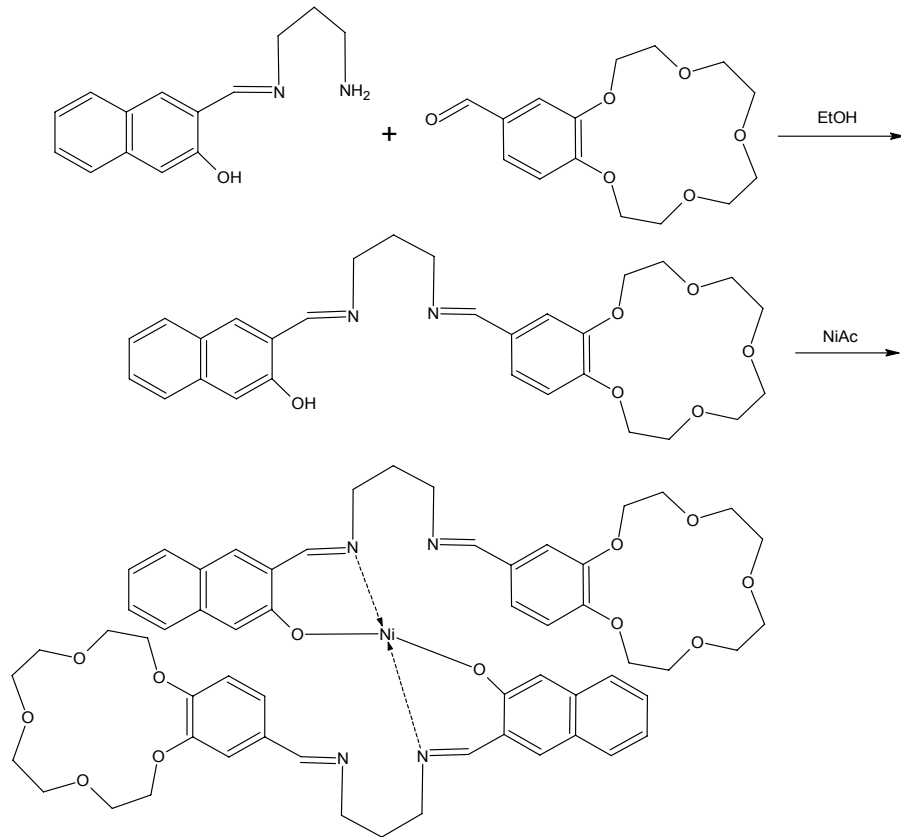


Şekil 2.7 Asimetrik Schiff bazının “One-pot” yöntemi ile sentezi

2.2 Schiff Bazı Kompleksleri

Schiff bazlarının koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanımı Pfeiffer'ın 1933 yılındaki çalışmalarına dayanmaktadır. Pfeiffer çalışmasında *orto* hidroksi aromatik aldehitler ile çeşitli primer aminlerin alkol ortamındaki reaksiyonunda Schiff bazı ligandlarını elde etmiş ve ligandları metal iyonları ile etkileştirerek pek çok geçiş metalinin Schiff bazı komplekslerini sentezlemiştir (Pfeiffer 1937).

Büyük moleküllerin ligand olarak kullanılması kimya alanında önemli bir yer tutmuştur. Sousa ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda taç eter içeren ve simetrik olmayan Schiff bazıları sentezlemiş ve bunların nikel komplekslerini elde etmişlerdir. Kompleks Ni^{2+} iyonunun *o*-OH grupları ve imin azotlarından birinin koordinasyonu ile gerçekleşmiştir. Sentezlenen taç eter içeren Schiff bazı kompleksinin 2:1 stokiometride oluştuğu görülmektedir (Sousa vd. 2003) (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 Simetrik olmayan ve taç eter içeren Schiff bazı

Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü ve yükü kompleksin kararlılığına etki etmektedir.

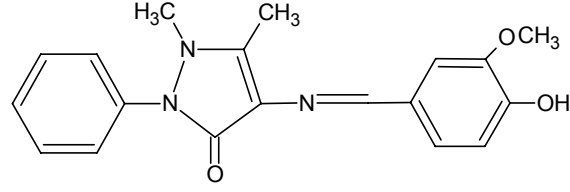
Komplekslerin sentezinde iki farklı yöntem uygulanır:

- i) Metal iyonu ile Schiff bazının doğrudan reaksiyonu
- ii) Metal iyonunun kalıplaştırma etkisinden (“template effect”) faydalanmak amacıyla aldehit, amin ve metal tuzu birlikte reaksiyona katılır. Böylece Schiff bazı ortamda elde edilmeden doğrudan kompleks sentezi gerçekleştirilmiş olur.

2.3 4-Aminoantipirin Schiff Bazlarının Antibakteriyel Özellikleri

4-Aminoantipirin türevleri, potansiyel biyolojik aktivitelerinden dolayı birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır (Abdel-Rahman vd. 2010). Son yıllarda antipirin ve türevlerinin kimyası çok dikkat çekmektedir. Bu bileşiklerin analgesic ve anti-inflammatory etkisi, antiviral, antibakteriyel ve herbicidal aktivite sergiledikleri gözlemlenmiştir. Yani, bu bileşikler metal iyonlarının spektrofotometrik belirlenmesinde renk katkı maddesi olarak kullanılmıştır ve katalizörlerin keşfine öncülük etmiş bunun yanı sıra biyoanorganik sistemlerde model olarak polinükleer komplekslerin yapısı için umut vaad eden ligandlar olarak ilgi çekmektedir. Antipirin Schiff bazı türevleri antiparasitik birimi olarak ve Pt(II) ve Co(II) komplekslerinin anti-tümör maddeler olarak kullanılmıştır (Moshaly vd. 2004).

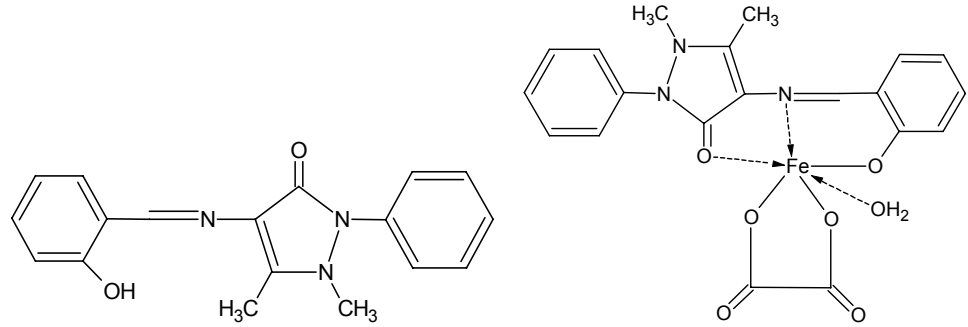
Yapılan çalışmalarda bazı antipirin içeren Schiff bazlarının bileşiklerin farklı çözücülerde test bakterilerine karşı farklı antibakteriyel aktivite gösterdikleri görülmüş ve inhibitör aktivitesinin DMSO da DMF’den daha fazla olduğu belirlenmiştir (Vaghasiya vd. 2004) (Şekil 2.9).



Şekil 2.9 Fenazon içeren Schiff bazı

Serbest ligand ve onun metal komplekslerinin *Staphylococcus aureus*, *Basillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa* ve *Escherichia coli* bakterileri türlerine karşı antibakteriyal aktiviteleri test edilmiştir. *Aspergillus fumigatus*, *Penicillium italicum*, *Syncephalotrum racemosum*, *Alternaria alternata* ve *Candida albicans*'lara karşı antifungal aktivite özellikleri incelenmiştir. İncelenen ligand ve metal komplekslerinin antimikrobiyal güçleri, ek olarak da antibakteriyal birim veya referans olarak *Chloma amphotericin* (R) ve antifungal birim veya referans olarak (RI) Terbinafin gibi bilinen antibiyotikler gibi bilinen antibiyotikler kullanılarak incelenmiştir.

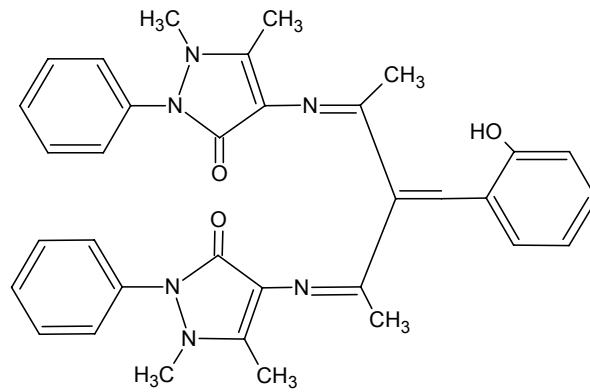
Bu sonuçlar gösteriyor ki serbest ligand ve metal kompleksleri *Pseudomonas aeruginosa*'a ve *Escherichia coli*'ye karşı benzer aktiviteler göstermiştir. Buna karşın serbest ligand metal komplekslerinden daha fazla antifungal aktivite bulunmuştur (Moshaly vd. 2004) (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 Fenazon içeren Schiff bazı ve metal kompleksi

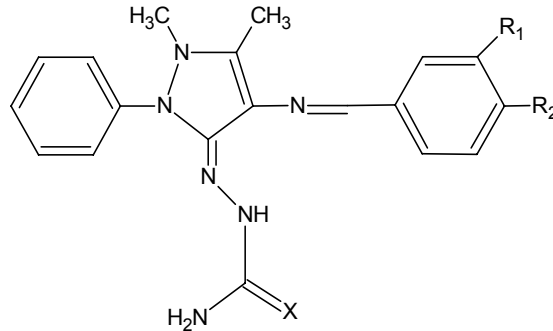
Yapılan bir başka çalışmada belirli deney koşullarında metal şelatlar, serbest ligandlardan daha fazla etkinlik göstermiştir. N ve O donör atomlu ligandlar enzim üretimini engelleyebilir. Çünkü enzimler komplekslerin iyonları yoluyla deaktivasyonunda aktivitelerinin ortaya çıkması için serbest bir hidroksi grubuna ihtiyaç

duyarlar. Şelatlaşma, şelat halkasında olması mümkün π -elektron delokalizasyonu ve pozitif yükün donör atomlar ile kısmen paylaşılmasından dolayı merkez iyonun polaritesini azaltır. Bu şelatlaşma merkez atomun lipofilik özelliğini artırır. Kompleksler aktiviteye sahip olmalarına rağmen streptomycin ve bauistin gibi standart ilaçların etkisine zorlukla ulaşabilir. Farklı organizmalara karşı farklı bileşiklerin etkilerinde varyasyon mikropların hücrelerin geçirmezliği ya da mikrobiyal hücrelerin ribozomlarındaki farklılıklarına bağlıdır. Bileşiklerin toksisitesi konsantrasyon ile doğru orantılıdır (Raman vd. 2005) (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 4-Aminoantipirin içeren Schiff bazı

DNA parçalanma reaksiyonlarında H_2O_2 yada CuL_2 konsantrasyonun etkisi incelendiği için birbirinden farklı iki ayrı test yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar komplekslerin DNA parçalama aktiviteleri hem kompleksin hem de H_2O_2 konsantrasyonuna bağlıdır. Kompleksin veya H_2O_2 konsantrasyonunun artması ile supercoiled DNA azalır ve sonunda tamamıyla düzlemsel formlara dönüşür (Raman vd. 2010) (Şekil 2.12).

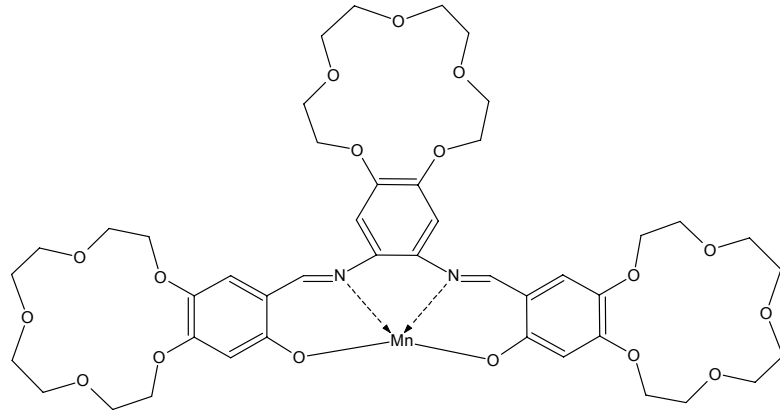


Şekil 2.12 DNA ya karşı aktivitesi incelenen 4-aminoantipirin içeren Schiff bazı

2.4 Schiff Bazları ve Komplekslerinin Uygulama Alanları

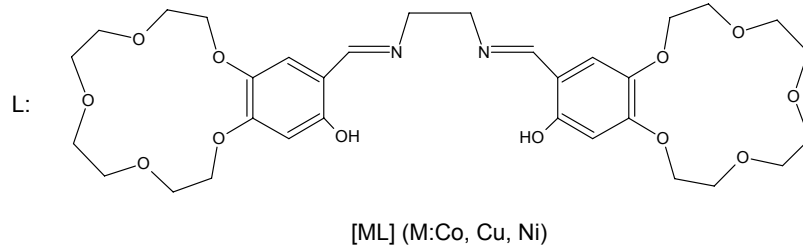
Schiff bazı kompleksleri biyolojik alanda önemli kullanım alanlarına sahiptir. Bakır komplekslerinin anti bakteriyel aktivitelerinin yüksekliği, platin komplekslerinin anti-tümör özellik göstermesi, demir komplekslerinin katodik oksijen indirgenmesinde katalizör olarak kullanılması, mangan ve rutenyum komplekslerinin suyun fotolizini hızlandırması, kobalt komplekslerinin oksijen ayrılması ve taşınması reaksiyonları için model oluşturması, çinko ve krom komplekslerinin polistiren reçinelerin boyanmasında ısı ve ışığa dayanıklı boyar madde olması, nikel komplekslerinin termoplastik reçineler için ışık stabilizatörü olarak kullanılması bu uygulama alanlarının önemini arttıran özelliklerinden bazılarıdır (Kelland vd. 1993, Sharma vd. 2002, Gaballa vd. 2007).

Zeng ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, taç eter içeren Schiff bazı mangan komplekslerin *p*-nitrofenil pikolinat (PNPP) hidrolizine katalizör etkisi yaptığı görülmüştür (Li vd. 2009) (Şekil 2.13).



Şekil 2.13 Mangan(III) kompleksinin yapısı (Zeng vd. 2006)

Schiff bazı komplekslerinin $[ML(DMSO)_2(M-O_2)]$ oksijen taşıyıcı özelliklerinin saptanması, biyolojik oksidasyon reaksiyonlarının incelenmesine öncülük etmiştir (Bekaroğlu vd. 1988) (Şekil 2.14).

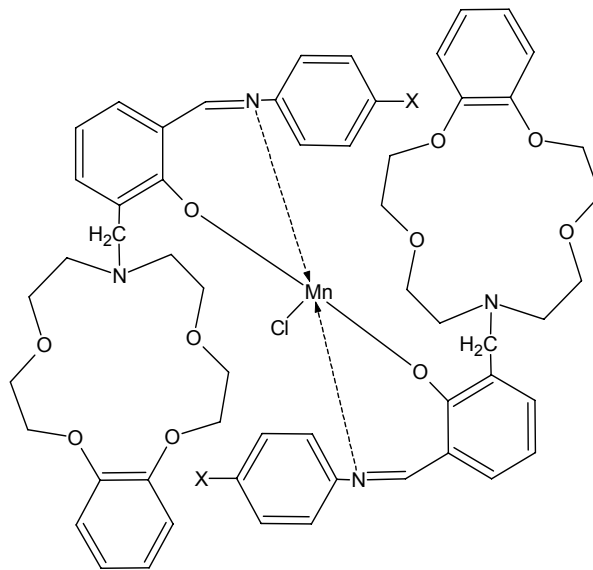


Şekil 2.14 Simetrik Schiff bazı metal kompleksi

Schiff bazı kompleksleri farmakolojik ve fizyolojik olarak spesifik aktivitelere sahiptirler. Hastaların tedavisi, biyokimyasal reaksiyonlar ve biyolojik düzenleyici gibi çeşitli alanlarda geniş kullanıma sahiptirler (Köroğlu vd. 2009).

Son yıllarda yapılan çalışmalarda gaz algılayıcı ve sıvı kristal teknolojisinde geniş kullanım alanı bulan birçok Schiff bazı sentezlenmiştir (Khuawar vd. 2004). Schiff bazı ligandlarının floresans özellik göstermesi ve bu özelliğin kompleksleşme durumunda metal konsantrasyonuna bağlı olarak değişmesi, metallerin tanınması açısından analitik kimya için önemlidir (Raman vd. 2005).

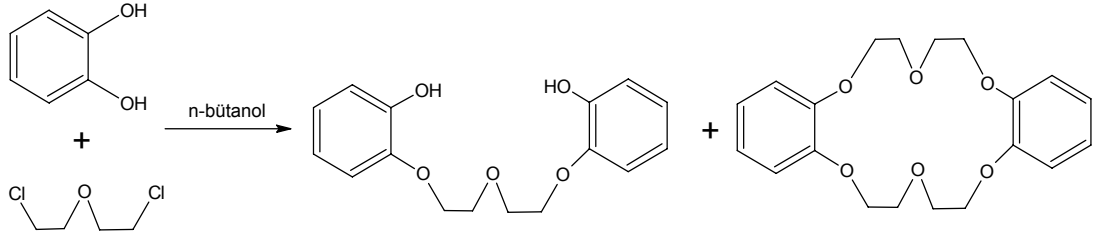
Yan ve arkadaşları yaptıkları çalışmada aza-taç eter içeren Schiff bazları Mn(III) komplekslerinin özelliklerini incelemişler ve aza-taç grubuna sahip mono-Schiff bazı Mn(III) komplekslerin *p*-ksilenin, *p*-toluik asite yükseltgenmesinde katalizör olarak kullanıldığını bulmuşlardır (Yan vd. 2005) (Şekil 2.15).



Şekil 2.15 Mangan(III) kompleksinin yapısı

3.MAKROSİKLIK LİGANDLAR

Pedersen üçten yirmiye kadar heteroatomun birbirine etilen veya propilen köprüleriyle bağlandığı halkalı bileşikler makrosiklik ligandlar olarak adlandırmıştır (Pedersen 1970) (Şekil 3.1).



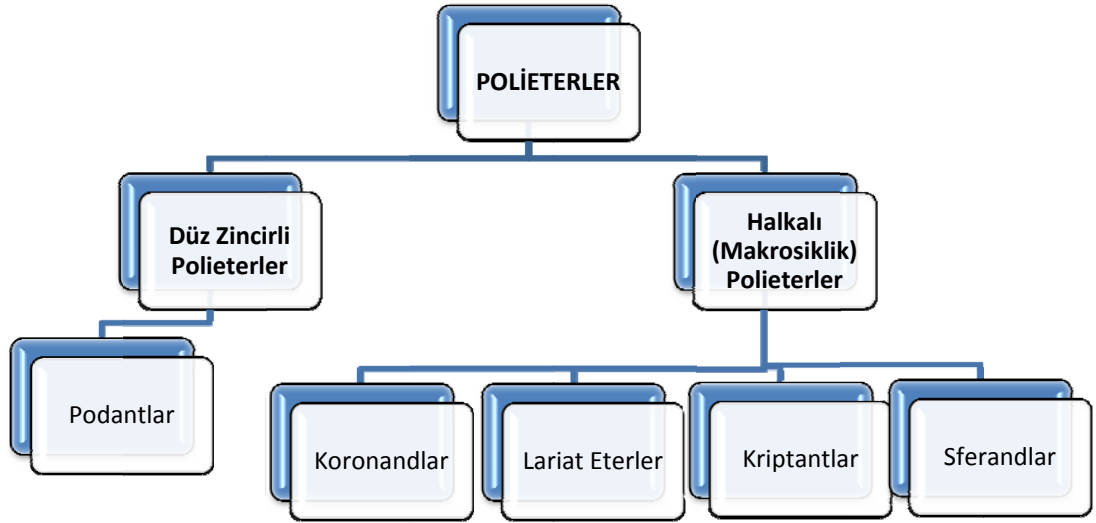
Şekil 3.1 Pedersen'in sentezlediği ilk taç eter reaksiyonu

Makrosiklik ligand kabul edilen bir bileşikte en az dokuz üye ve en az üç heteroatom bulunmalıdır. Halkada yer alan bu heteroatomlar oksijen, azot, kükürt ya da fosfor gibi donör atomlar olabilir ve halka bu atomlardan sadece birini ya da birkaçını birden içerebilir. Bu yüzden makrosiklik ligandlar tek tip veya karışık heteroatom içermelerine göre sınıflandırılırlar (Lehn vd. 1993).

Taç eterler olarak bilinen makrosiklik polieterlerin ve bu bileşiklerin alkali ve toprak alkali metal katyonları ile kararlı kompleksler oluşturduklarını fark eden ilk bilim adamı C.J. Pedersen'dir. Kompleks oksijen atomu ile metal katyonu arasında iyon-dipol etkileşimleri sonucu meydana gelir (Pedersen 1970).

3.1 Polieterlerin Sınıflandırılması

Makrosiklik eterler koronandlar, lariat eterler, kriptandlar ve sferandlar olmak üzere dört grupta sınıflandırılırlar (Şekil 3.2).



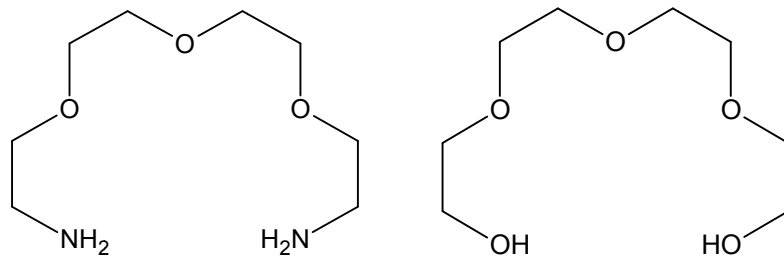
Şekil 3.2 Polieterlerin Sınıflandırılması

3.1.1 Düz zincirli polieterler

Podantlar

Düz zincirde $-OH$, $-NH_2$ gibi fonksiyonel grup içeren ve iki veya daha fazla sayıda heteroatom bulunduran polieterlere podant denir (Weber vd. 1981). Halkalı yapıdaki benzer moleküllere göre daha az katyon çekicidirler ve ekstra esnekliğe sahiptirler.

Podantlar kan ve serumda bazı katyonların konsantrasyonlarının belirlenmesinde kullanılırlar (Şekil 3.3).



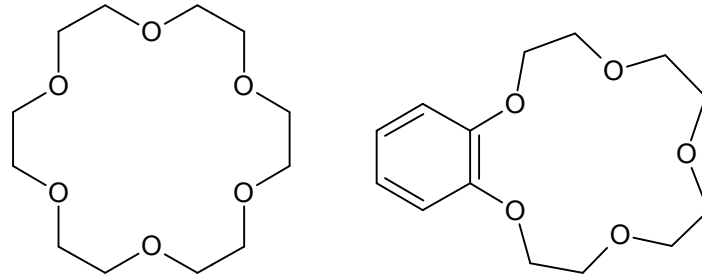
Şekil 3.3 Podantlar

3.1.2 Halkalı (Makrosiklik) polieterler

Etilen veya propilen köprüleriyle dörtten yirmiye kadar heteroatomun birbirine bağladığı halkalı bileşiklerdir. Heteroatom olarak oksijen, azot, kükürt v.b. bulundurulabilir. Makrosiklik eterler genel olarak dörde ayrılır (Calverley vd. 1982).

Koronandlar

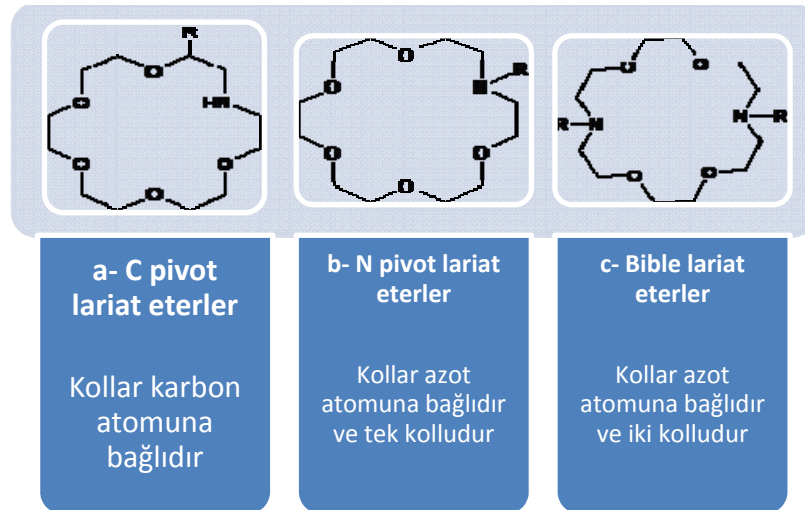
Koronandlar, tek halkalı (monosiklik) polieter bileşikleridir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 Koronandlar

Lariat Eterler

Lariat eterler yapılarında hem oksijen hem de azot içerir makrosiklik eterlerdir. Aza-taç eterler olarak da adlandırılırlar. Karbon atomu yada azot atomuna fonksiyonlu grupların bağlı olduğu polieter bileşikleridir. Lariat eterler fonksiyonel grup sayısına göre üçe ayrılırlar (Şekil 3.5).



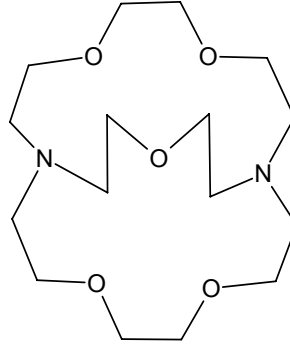
Şekil 3.5 Lariat eterlerin sınıflandırılması

Kriptantlar

Kriptantlar iki halkalı (bisiklik) polieter bileşikleridir. Kriptantlar, Fransız J.M.Lehn tarafından sentezlenmiş ve bu çalışması ona, Pedersen ile birlikte Nobel ödülü kazandırmıştır.

Kriptantlar yapılarında bulunan azot atomu nedeniyle taç eterlerden farklı hacimselliğe sahiptirler. Böylece metal iyon çapına uygun daha seçici reaktiflerin elde edilmesi mümkün olmaktadır. Metal iyonlarıyla taç eterlere göre daha kuvvetli etkileşimler söz konusudur. Metal atomların bağlanması için uygun halka boşluklarına sahiptirler.

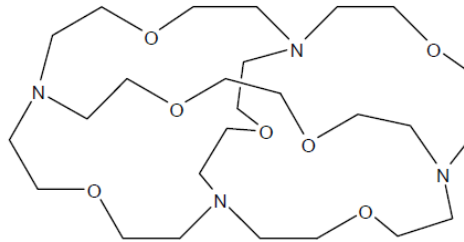
Kriptantlar, NH_4^+ , lantanitler, alkali metaller ve toprak alkali metalleri içeren katyonlarla kararlı kompleksler oluşturabilirler. Taç eterlere kıyasla metal iyonlarıyla hem N- hem de O- donör atomlarını kullanarak iyon-dipol bağı oluşturabilirler. Bu moleküller faz-transfer katalizörü olarak kimyasal reaksiyonlarda çok fazla kullanım alanına sahiptirler (Gül vd. 2001) (Şekil 3.6).



Şekil 3.6 Kriptant yapıları

Sferandlar

Sferandlar, üç halkalı (trisiklik) polieter bileşikleridir (Şekil 3.7).



Şekil 3.7 Sferand yapısı

3.2 Taç Eterlerin Adlandırılmaları

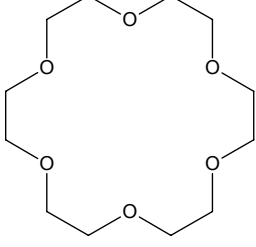
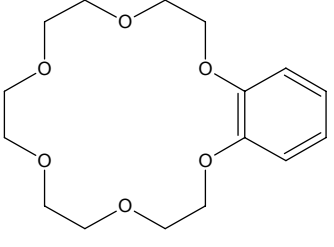
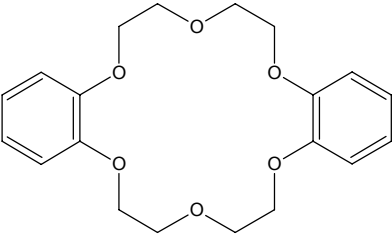
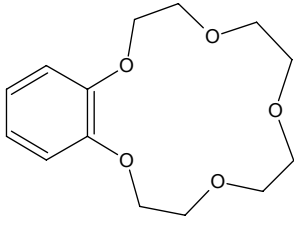
Pedersen, sentezlediği makrosiklik eterlerin adlandırılmasının kolay olmayacağını düşündüğünden ve IUPAC isimlendirme kurallarına göre verilen isimlerin kurallar çerçevesinde çok karmaşık olacağından bu bileşikler için yeni bir adlandırma yöntemi önermiştir. Bu bileşiklerin konformasyonları göz önüne alındığında, moleküllerin “taç”a benzer bir yapı oluşturmalarından dolayı, Pedersen bu bileşiklere ingilizce “taç” anlamına gelen “crown” adını vermiştir.

Taç eterlerin adlandırılmasında şu sıra takip edilmektedir:

- 1) Makrosiklik halkaya bağlı aromatik halkanın türü ve sayısı belirtilir (nafto, benzo v.b. gibi).
- 2) Makrosiklik eter halkasındaki toplam atom sayısı yazılır ([15], [18] gibi).
- 3) Hetero atoma bağlı olarak makrosiklik halkanın türü belirtilir (taç, aza-taç gibi).
- 4) Makrosiklik eter halkasındaki donör atomlarının sayısı yazılır ([5], [6] gibi).

Bu isimlendirme kurallarına göre, sentezlenen ilk makro halkalı eter, “dibenzo-18-taç-6” olarak isimlendirilmiştir. Dibenzo-18-taç-6 molekülünde iki benzen halkası bulunmakta, halka oksijen ve karbon atomlarından oluşmak kaydıyla 18 atom ve 6 oksijen (donör atom) atomu içermektedir.

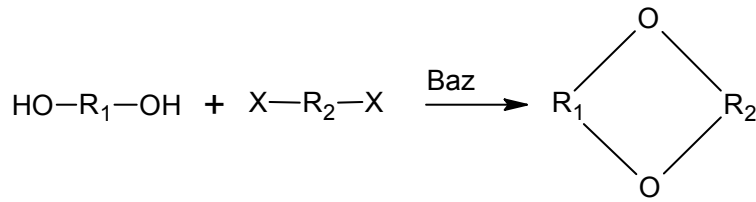
Çizelge 3.1 IUPAC ve Pedersen adlandırma sistemine göre adlandırılan bazı taç eterler

Formülü	IUPAC Adlandırma Sistemine göre	Pedersen Adlandırma Sistemine göre
	1,4,7,10,13,16-Hekzaoksa siklooktadekan	18-taç-6
	2,3-Benzo-1,4,7,10,13,16-hekzaoksasiklooktadeka-2-en	Benzo-18-taç-6
	2,3,11,12-Dibenzo 1,4,7,10,13,16-hekza oksasiklooktadeka-2,11-dien	Dibenzo-18-taç-6
	2,3-Benzo-1,4,7,10,13-pentaoksasiklooktadeka-2-en	Benzo-15-taç-5

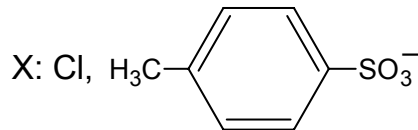
3.3 Makrosiklik Ligandların Sentezi

Pedersen'e Nobel ödülü kazandıran çalışma Williamson eter sentezine dayanmaktadır. Pedersen çalışmasında Williamson Eter sentezini difonksiyonlu bileşiklere uygulamış ve sonunda dibenzo18-taç-6 bileşiğini elde etmiştir. Pedersen'in çeşitli halkalı eterlerin senteziyle devam ettiği çalışmalar, bu alandaki araştırmalara ilk örnektir ve bundan sonraki çalışmalara öncülük etmiştir (Pedersen 1988).

Williamson eter sentezi, taç eter türevlerinin sentezlenmesinde çok önemli bir yöntemdir. Bu yöntemde, klor, iyot veya tosilat gibi kolay ayrılan grupları içeren bileşikler ile diollerin reaksiyonu sonucunda taç eter bileşikleri elde edilmektedir (Şekil 3.8).

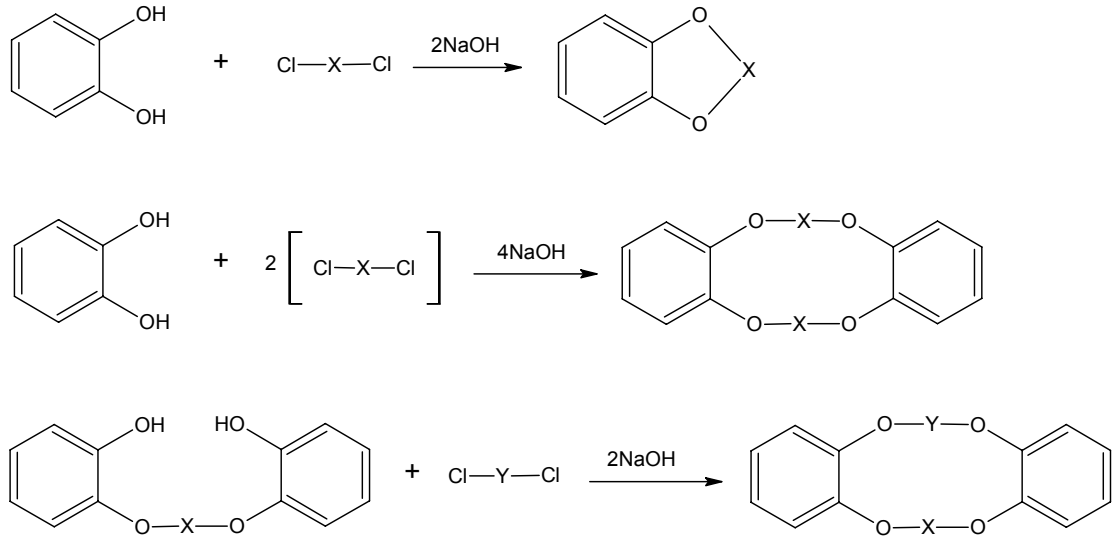


R_1, R_2 : Alken, Aren, Siklo alken



Şekil 3.8 Williamson eter sentezinin gösterimi

Fenolik-OH grupları uygun dihalojenürlerle bazik ortamda halkalaşma reaksiyonu verirler. Sentezlenmek istenen taç eterin halka büyüklüğüne bağlı olarak, seçilen dihalojenürlerin ve katalizörün değişik stokiometrik oranlarda, bazik ortamdaki kondensasyon reaksiyonundan benzo- veya dibenzo-taç eterler elde edilebilir (Şekil 3.9).



Şekil 3.9 Aromatik halkaya sahip taç eter sentez yöntemleri

Burada X ve Y grupları, etoksi $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ veya etilen $(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n$ gibi organik gruplardır.

Makrosiklik ligandların sentezinde istenilen ürünün yanı sıra polimerler de oluşmaktadır. Polimerleşmeyi önlemek için iki farklı yöntem kullanılmaktadır (Gül vd. 2001).

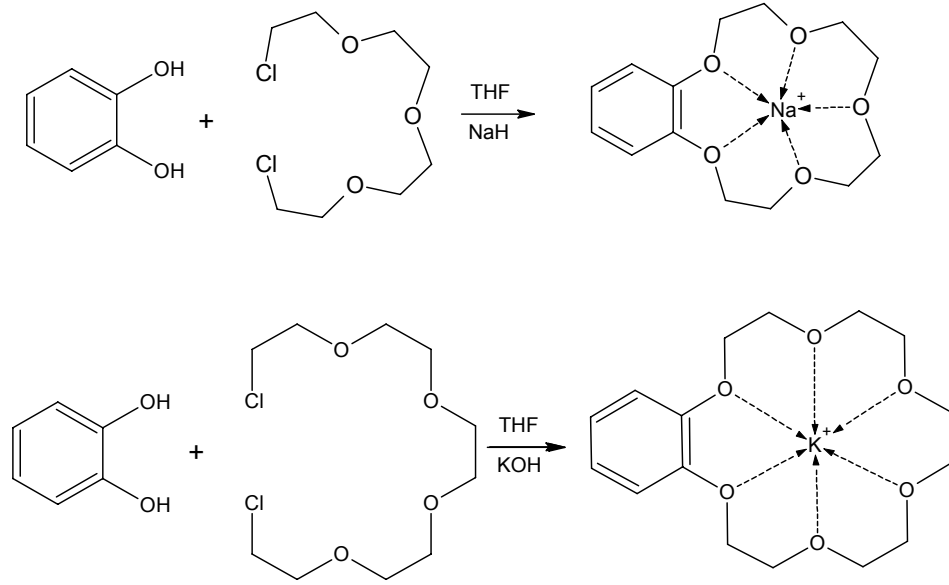
3.3.1 Seyreltik çalışma yöntemi

Makrosiklik ligandların sentezinde oluşan polimerleşmeyi engellemek için istenen ürünü verecek olan çıkış bileşikleri, seyreltik bir ortamda yavaş yavaş ve sabit hızda reaksiyona katılır. Bu yöntemin dezavantajı düşük miktarlarda ürün elde etmek için çok miktarda çözücü kullanılmasıdır. Ayrıca bu çözücülerin destillenmesi de güç ve zaman alıcı olmaktadır.

3.3.2 Kalıplaştırma etkisi ("Template Effect")

Seyreltik çalışma yönteminin dezavantajları olmasından dolayı bu bileşiklerin sentezi için alternatif yöntemler bulma üzerine çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda, ortamda metal iyonunun olması halinde, dihalojenür molekülünün aktif uçlarının

katekolün aktif uçlarına doğru yönlendiği ve istenen ürünün oluştuğu gözlenmiştir. Halkalaşmayı kolaylaştırmak için istenilen makrosiklik eter halka boşluğuna uygun alkali veya toprak alkali metal katyonları kullanılmaktadır. Bu amaçla reaksiyonda kullanılacak baz halka boşluğuna uygun metale sahip olmalıdır. Uygulanan bu yöntem kalıplaştırma etkisi denir (McKeown, 1998) (Şekil 3.10).



Şekil 3.10 Benzo-15-taç-5 ve benzo-18-taç-6 bileşiklerinin eldesi

Metal iyonu kullanılmadığı takdirde reaksiyonun beklenen yönde gerçekleşmediği ve polimerik ürün oluştuğu belirlenmiştir. Dihalojenürler gibi aktif grupların bulunduğu moleküllerde, metal iyonu, heteroatomları kendisine doğru çekerek aktif grupların birbirine doğru yönelmesini sağlar ve polimerik ürün oluşumu engeller. Reaksiyonlarda nasıl bir metal iyonunun kullanılacağı istenilen ürüne, halka büyüklüğüne ve sertlik-yumuşaklık gibi çeşitli parametrelere bağlıdır. Küçük bir metal iyonuyla küçük bir makro halka elde edilebilirken, daha büyük bir metal iyonu ile büyük bir makro halka elde edilebilmektedir (Gül vd. 2001).

3.4 Makrosiklik Eterlerin Kompleksleri

Komplekslerin ve koordinasyon bileşiklerinin oluşumunda temel prensip, Werner'in yapmış olduğu araştırmaların sonucunda aldığı verilere dayanarak izah edilmiştir. Yapmış olduğu araştırmalar kompleks oluşturma yatkınlığının en fazla 2 veya 3 değerlikli metallerde olduğunu göstermiştir. Metal iyonlarının yükleri arttıkça ve iyon çapı küçüldükçe bu yatkınlık artar.

Ligandın tipi bağın sağlamlığı üzerinde büyük bir etkiye sahiptir, ligandın diş sayısı arttıkça bağın sağlamlığı artar ve kararlı kompleksler meydana getirirler. Halka sayısı arttıkça da kararlılık büyük ölçüde artar. Ligandlardaki süstitüe gruplar, ligandın bazikliğini değiştirmesine veya sterik engel oluşturun oluşturmamasına bağlı olarak kompleksin kararlılığına etki eder.

Taç eterler, alkali ve toprak alkali metal katyonları veya amonyum ile kararlı kompleksler verirler. Alkali ve toprak alkali metal kompleksleri, makrosiklik eterde bulunan donör atomlar ile metal katyonu arasındaki iyon dipol etkileşimleri sonucu oluşurlar. Amonyum ile verdiği komplekslerin oluşumu ise hidrojen bağına dayanır (Blair vd. 1993). Taç eterler çözeltide seçimli olarak alkali ve toprak alkali metal katyonlarını bağlarlar (Kudo vd. 2003).

Taç eterler içerdęi C-O bağlarındaki oksijen atomu üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftlerinden dolayı polar yapıdadırlar ve böylece metal iyonları ile kararlı kompleksler oluşturunlar (Hayvalı vd. 2001).

Taç eterlerin kompleksleşmesi sırasında dikkat edilmesi gereken parametreler şunlardır:

Makrosiklik Ligand Parametreleri

- Makrosiklik eter halkasının boşluk büyüklüğü
- Makrosiklik eter halkasındaki donör atom sayısı
- Donör atomlarının simetrik yerleşimi
- Donör atomlarının bazlığı
- Makrosiklik eter halkasının sterik engelliği

Katyon Parametreleri

- Katyonun çapı
- Katyonun türü
- Katyonun yükü
- Çözücünün katyona etkisi
- Yükü nötralleştiren anyonun etkisi

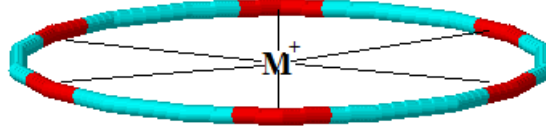
Katyonun çapı makrosiklik eter halkasının boşluk büyüklüğünden küçük ise veya makrosiklik eter halkasının boşluk büyüklüğüne eşit ise 1:1 (metal-ligand) kompleks oluşur. Bu tür komplekslerde katyonlar makrosiklik eter halkası tarafından tamamen ya da kısmen çevrelenirler. Kısmen çevrelendiği durumda ise koordinasyon küresi bir anyon veya çözücü ile tamamlanır. Katyon çapı polieter halkasının boşluk büyüklüğünden daha büyük ise 1:2 (metal:ligand) yada 1:1 (metal:ligand) molekül içi “sandwich” kompleksler oluştururlar (Mouvetix vd. 2001).

Bir kompleksteki, ligand-metal stokiyometrisi ligandın boşluk büyüklüğü ve katyon çapının birbiriyle uyumlu olmasına bağlıdır Örneğin 14-taç-4, Li^+ ile, 15-taç-5, Na^+ ile, 18-taç-6, K^+ ile ve 21-taç-7 Rb^+ ile kararlı kompleksler oluşturmaktadır (Çizelge 3.2).

Çizelge 3.2 Taç eter boşluk büyüklüğü ve iyon çapı

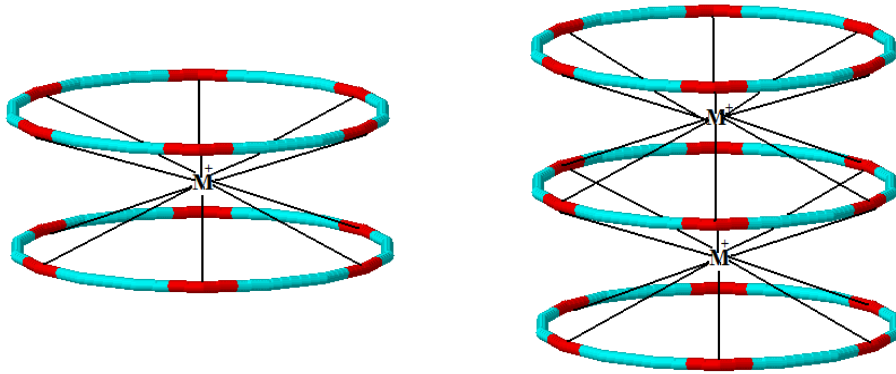
Ligand	Boşluk Çapı (Å)	Katyon	İyon Çapı(Å)
12-taç-4	1,2-1,5	Li^+	1,48
15-taç-5	1,7-2,2	Na^+	2,02
18-taç-6	2,6-3,2	K^+	2,76
20-taç-6	3,3	Tl^{2+}	3,0

Metalin çapı taç eterin boşluk büyüklüğüne uygun olduğu zaman 1:1 tipi (metal:ligand) “filling” kompleksi meydana gelir (Kleinpeter 1997) (Şekil 3.11).



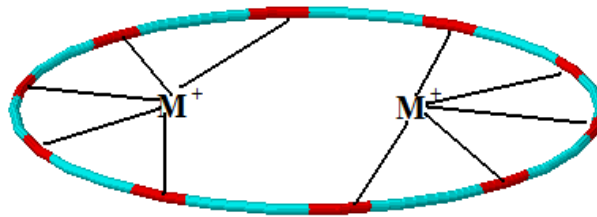
Şekil 3.11 “filling” kompleksi

Eğer metal iyonu taç eter boşluğuna giremeyecek kadar büyük ise “sandwich” 1:2 tipi (metal:ligand) kompleksi ve hatta “club sandwich” denilen 2:3 tipi (metal:ligand) kompleksleri meydana gelebilir (Şekil 3.12).



Şekil 3.12 “sandviç” ve “club sandviç” kompleksleri

Ayrıca taç eter halkası çok geniş ve esnek ise halka boşluğunda iki metal iyonu da aynı anda bulundurarak 2:1 tipi (metal:ligand) kompleksi meydana gelir (Şekil 3.13).



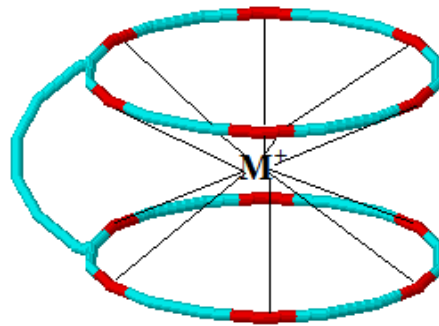
Şekil 3.13 “2:1 tipi” metal:ligand kompleksi

Bis-taç eterler yapısında iki taç eter birimini içeren bileşiklerdir ve *bis*-taç eterler *mono*-taç eterlere göre daha kararlı kompleksler oluştururlar (“*bis*-crown effect”). *Bis*-taç eterler, kompleksleşme esnasında çapı makrosiklik eter halkasının boşluk büyüklüğünden daha büyük olan metaller ile molekül içi sandwich kompleksler meydana getirirler. Bu tür kompleksler, tek halkalı eterlerle elde edilen komplekslere göre daha karardır. *Bis*-taç eterler, sahip oldukları boşluk büyüklüğüne uygun metaller ile 2:1 (metal:ligand) kompleksler oluştururlar (Şekil 3.14).



Şekil 3.14 “2:1 tipi” metal:ligand kompleksler

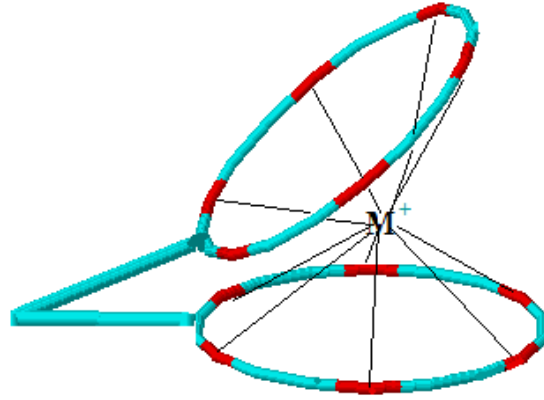
Bis-taç eterlerde, metal çapı taç eterin halka boşluğundan büyük ise molekül içi sandwich kompleksler oluşabilir. Örneğin 18-taç-6 içeren *bis*(taç)eterler Cs^+ ve Sr^+ ile sandwich türü kompleksler verirken 15-taç-5 içeren *bis*(taç)eterler Ba^{2+} ve K^+ ile sandwich türü kompleksler verir (Şekil 3.15).



Şekil 3.15 “1:1 tipi” metal:ligand kompleksi

Benzo-15-ta-5 den oluşan *bis*(taç) eter türevlerinin potasyum iyonuyla oluşturdukları sandwich türü kompleksler iki eşitirdir.

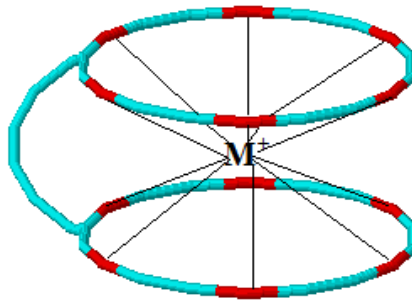
1) Pentametilenden daha kısa köprülerden oluşan *bis*-ta eterler “açık kısıkaç” olarak adlandırılan yapıyı oluştururlar (şekil 3.16).



şekil 3.16 Açık kısıkaç yapısı

Kompleksin “açık kısıkaç” şekli K^+ tuzlarının hızlı değişimine izin vermektedir. Buna bağlı olarak da iyon seçimliliği artmaktadır.

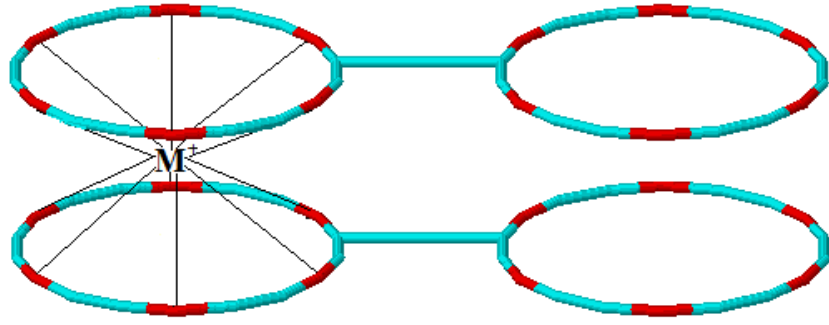
2) Pentametilen ya da daha uzun köprülerden oluşan yapılar “ kapalı kısıkaç” olarak adlandırılan yapıları oluştururlar (şekil 3.17).



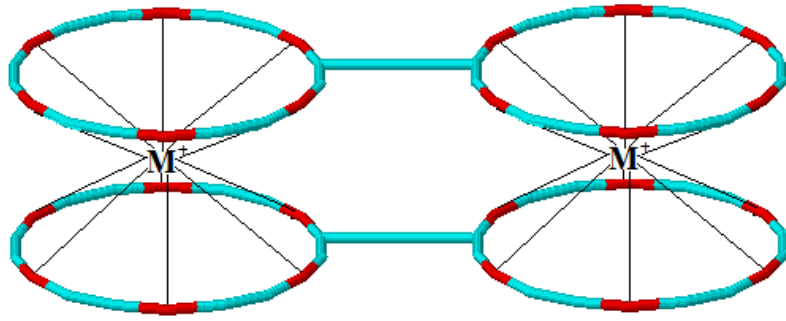
şekil 3.17 Kapalı kısıkaç yapısı

Kompleksin “kapalı kısıkaç” şeklinde karşılıklı K^+ değişimi yavaştır ve iyon seçiciliği azalmaktadır. Molekül içi sandwich komplekslerinin oluşumu taç eterlerin birbirine uzaklığına ve molekülün esnekliğine bağlı olarak değişir.

Taç eter halkalarının birbirine çok uzakta bulunduğu bükülemeyen moleküller molekül içi sandwich kompleksleri oluşturamazlar. Bunun yerine moleküller arası sandwich tipi kompleksler oluşturabilirler. Bu özelliklerinden dolayı farklı stokiyometride *bis*-taç eterlerin sandwich kompleksleri oluşabilir (Şekil 3.18-19).



Şekil 3.18 “1:2 tipi” metal:ligand kompleksi



Şekil 3.19 “2:2 tipi” metal:ligand kompleks

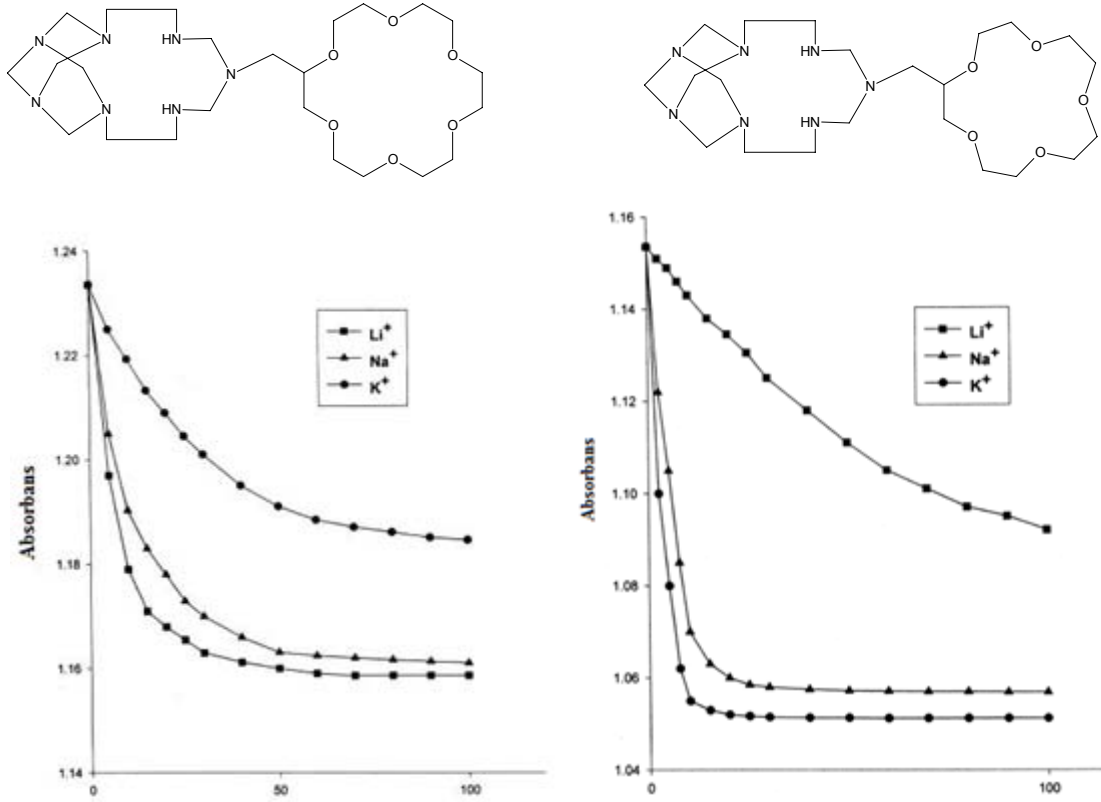
3.5 Geçiş Metali ve Alkali Metal Ekstraksiyonunda Taç Eterlerin Kullanımı

Taç eterler ile metal iyonunun sulu çözeltiden organik faza ekstraksiyonu ilk olarak Pedersen tarafından denenmiştir. Pedersen yaptığı çalışmalarda alkali metal iyonlarının yarıçapı ve taç eterlerin boşluk büyüklüğü arasındaki ilişkiyi incelemiştir. Yapısal eşleştirme olarak da bilinen bu yöntem, taç eterlerle alkali ve toprak alkali metallerinin seçimli olarak ekstraksiyonunda çok basit bir yaklaşımdır. Oksijen içeren makrosiklik eterlerin geçiş metalleri ile ekstraksiyonu düşük seçimlilikte, azot veya kükürt içeren makrosiklik eterlerin çoğu metal iyonu ile ekstraksiyonu ise yüksek seçimlilikte gerçekleşir (Alp vd. 2008). Azot, kükürt ve oksijen donör atomu içeren makrosiklik eterlerle yapılan ekstraksiyonlarda, ekstraksiyon süresi üzerinde birçok faktör etkili olabilir (Ocak vd. 2006). Bunlar:

- Heteroatomların sayısı,
- Çözücü etkisi,
- Donör atom özellikleridir.

Ligand sadece metal kompleksleri için sadece polieter bağlanma bölgesi değil aynı zamanda da bir elektronötral ekstraksiyon komplekslerinin oluşumu için gereklidir. Ligandın donör atom sağlaması için taç eter halkasına kolay iyonlaşabilen fonksiyonel gruplar eklenmesi ile bu problem aşılmış olur. Yan kollarda iyonlaşabilen fonksiyonel grupların bulunması organik faz içinde bir veya daha fazla anyonu transfer etme gereksinimini ortadan kaldırır (Tu vd. 2010).

Taç eter olarak adlandırılan makrosiklik eterlerle yapılan ekstraksiyonlar ile Na^+ , K^+ , Li^+ , Cs^+ , Sr^{2+} ve Ba^{2+} gibi alkali ve toprak alkali metal iyonları halkaya bağlanabilir. Uygun bir makrosiklik ligand istenilen metal iyon türleri için yüksek ekstraksiyon seçiciliği gösterir (Koroğlu vd. 2009) (Şekil 3.20).



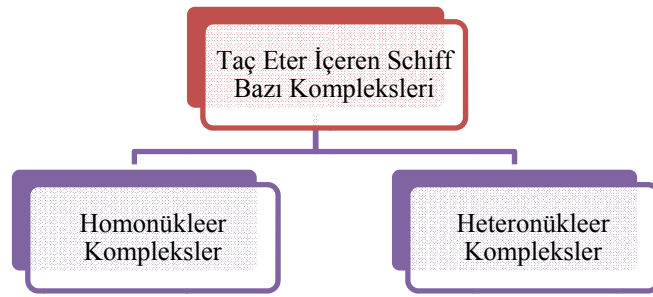
Şekil 3.20 I veII numaralı bileşiklerin alkali metal seçiciliği (Kwak vd. 1999)

Makrosiklik eterlerle yapılan ekstraksiyon çalışmalarında bir diğer faktör ise sertlik-yumuşaklık parametresidir. Sert oksijen içeren makrosiklik eterler sert alkali ve toprak alkali metallerine karşı bağlama isteği gösterirlerken, yumuşak kükürt içeren makrosiklik eterler ise yumuşak metal iyonlarına karşı yüksek seçimlilik gösterirler. Bir halka sisteminde donör atom türleri değiştirilerek seçicilik de değiştirilebilir. Bu nedenle farklı halka boyutu ve yapısına sahip azot ve kükürt içeren makrosiklik ligandlar sentezlenebilir.

Çözücü ekstraksiyonu çeşitli metal iyonları ile makrosiklik eterlerin kompleksleşme yeteneklerinin incelenmesi için uygun bir metottur. Makrosiklik eterlerin değişik metalleri ekstraksiyon ile seçici olarak bağlaması, bu bileşiklerin toksik metallerin ortamdan uzaklaştırılması veya değerli metallerin kazanımı konularında çok kullanışlı bileşikler olmalarına sebep olmuştur (Alp vd. 2008).

4. TAÇ ETER İÇEREN SCHIFF BAZLARI ve KOMPLEKSLERİ

Taç eter içeren pek çok Schiff bazı bileşiği ve bunların kompleksleri sentezlenmiştir. Taç eter grubu içeren Schiff bazı bileşikler hem taç eter kısmından alkali ve toprak alkali metalleri ile kompleksler oluşturabilir, hem de imin bağından geçiş metalleri ile kompleksler oluşturabilirler. Bunlar aynı tür metallerden oluşmuş ise homonükleer, farklı tür metallerden oluşmuş ise heteronükleer kompleksler olarak adlandırılırlar (Şekil 4.1).

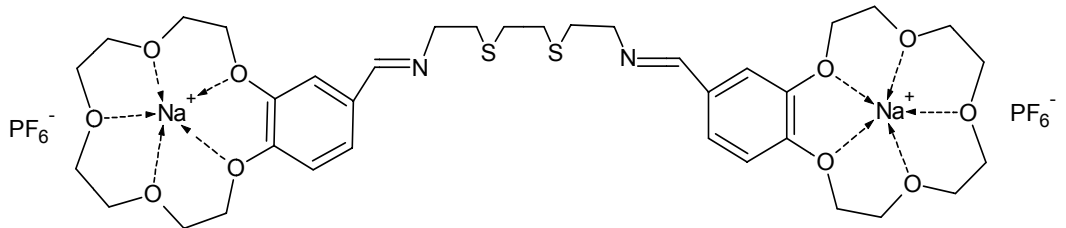


Şekil 4.1 Taç eter içeren Schiff bazlarının kompleksleşme türleri

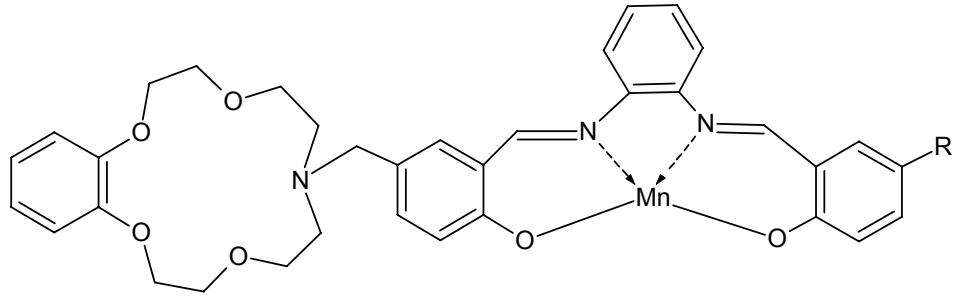
4.1 Homonükleer Kompleksler

Homonükleer kompleksler yapısında tek tip metal atomu bulunduran komplekslerdir. Taç eter içeren Schiff bazları iki farklı şekilde homonükleer kompleks oluştururlar:

- Taç eter kısmından alkali veya toprak alkali metal kompleksleri şeklinde (Şekil 4.2)
- Schiff bazı kısmından geçiş metalleri ile kompleksleri şeklinde olur (Şekil 4.3).



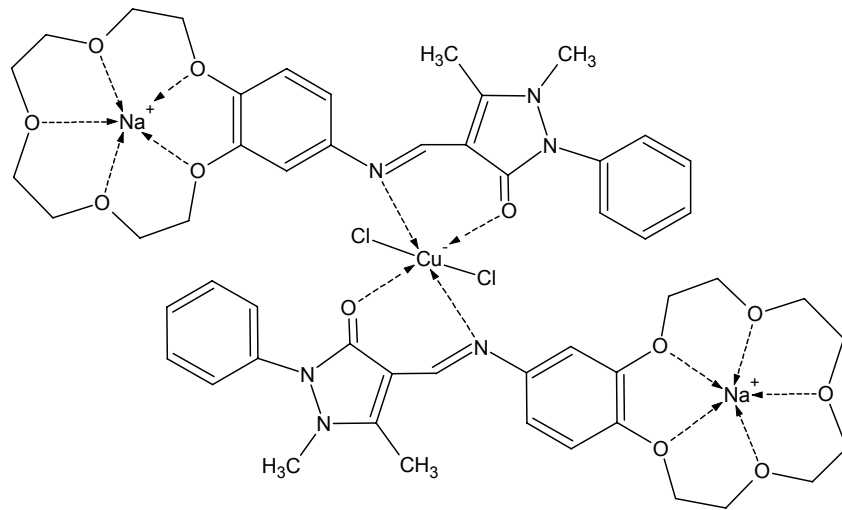
Şekil 4.2 Na⁺ Kompleksi (Beer vd.1988)



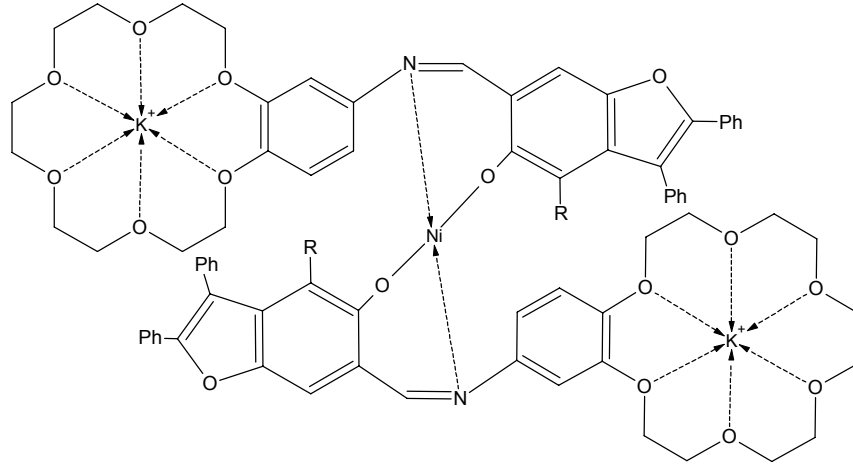
Şekil 4.3 Geçiş metal kompleksi (Li vd. 2008)

4.2 Heteronükleer Kompleksler

Heteronükleer kompleksler yapısında birden fazla farklı metal atomu bulunduran komplekslerdir. Taç eter içeren Schiff bazlarında heteronükleer kompleksler oluşması için hem taç eter halkasında alkali veya toprak alkali metal kompleksinin bulunması hem de Schiff bazı kısmında geçiş metali kompleksinin bulunması gerekir (Şekil 4.4-5).



Şekil 4.4 Heteronükleer bakır kompleksi (Hayvalı 2008)

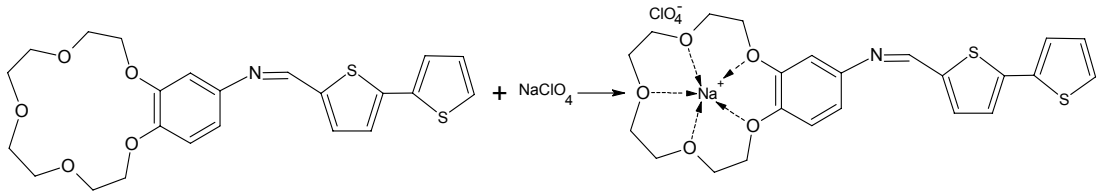


Şekil 4.5 Heteronükleer Ni(II) kompleksi (Dubonosov 2008)

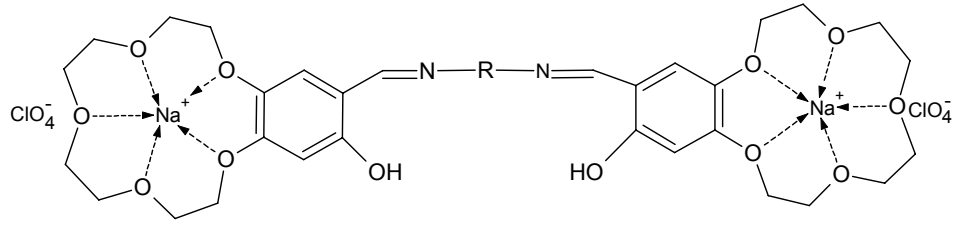
4.3 Taç Eter İçeren Schiff Bazı Alkali Metal Kompleksleri

Bilindiği gibi taç eterler alkali ve toprak alkali metalleri ile kolaylıkla kompleks verebilirler. Schiff bazı sentezi sonucunda elde edilen taç eterler de alkali metallerle çok kolay reaksiyon verebilirler. Taç eterler boşluk büyüklüklerine bağlı olarak, Na^+ , K^+ , Li^+ , Cs^+ , Sr^{2+} ve Ba^{2+} gibi metal iyonları ile kompleks oluşturabilirler (Ocak vd. 2006).

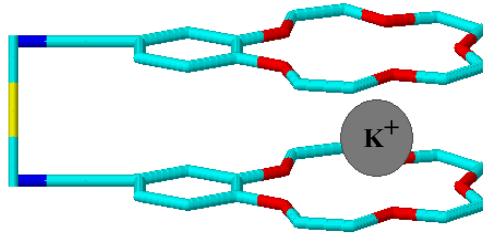
15-Taç-5 içeren Schiff bazları Na^+ katyonu ile 1:1 (metal:ligand) stokiyometrisinde (Şekil 3.5) ve K^+ ile 1:2 (metal:ligand) stokiyometrisinde kompleksler verirler. Bis(taç) eterler ise Na^+ ile 2:1 (metal:ligand), K^+ iyonu ile de 1:1 (metal:ligand) stokiyometrisinde kompleksler oluştururlar (Şekil 4.6-9).



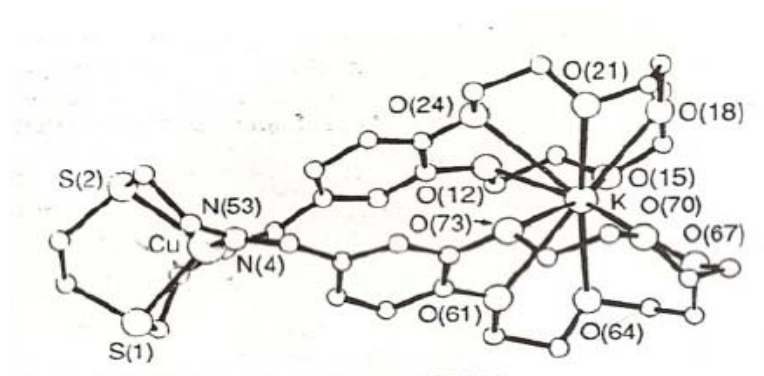
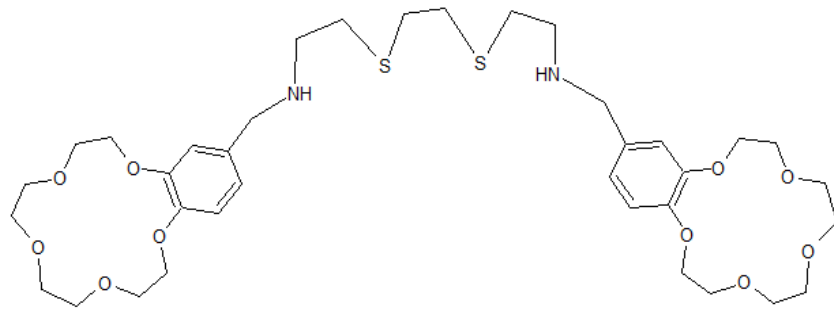
Şekil 4.6 Na^+ Kompleksi (Pedras vd. 2009)



Şekil 4.7 Homonükleer taç eter kompleksleri



Şekil 4.8 1:1 K^+ Kompleksi

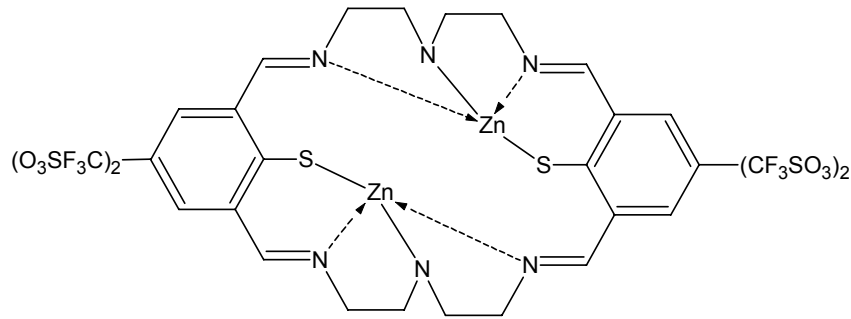


Şekil 4.9 $[CuKL_2]$ Kompleksi

4.4 Taç Eter İçeren Schiff Bazı Geçiş Metal Kompleksleri

4.4.1 Makrosiklik Eter Zn(II) kompleksleri

Schiff bazlarının Zn(II) kompleksleri antibakteriyel aktivite gösterdikleri için bu komplekslere olan ilgi artmaktadır (Chohan vd. 1993). Zn^{+2} iyonu birçok biyolojik süreçte önemli rol oynar. Çinko(II) iyonları donör atomlarla (N, N, N ve S) dörtlü koordine olurlar (Anderson 1997) (Şekil 4.10).



Şekil 4.10 Zn^{2+} kompleksi (Brooker vd. 2000)

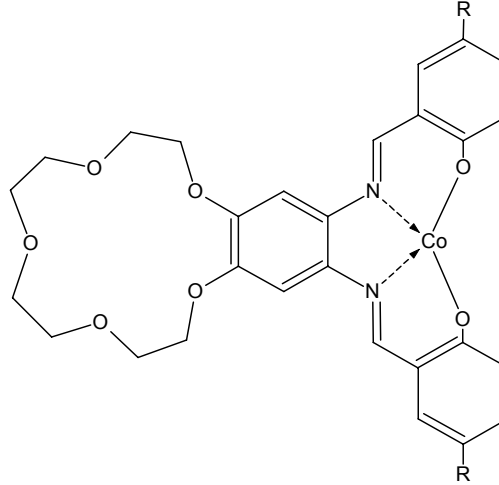
4.4.2 Makrosiklik Eter Co(II) kompleksleri

1933 yılında Pfeiffer tarafında hazırlanmış olan Schiff bazı Co(II) komplekslerinin açık havada bekletilmesi ile renginin kırmızıdan siyaha kaydığı görülmüştür. 1938 yılında ise Pfeiffer ve Tsumaki, bu bileşiklerin renk değiştirmesinin oksijen absorblamasına bağlı olduğunu ve maddenin CO_2 buharında ısıtılması ile oksijenin uzaklaştırıldığını bulmuştur. Bu tarihten sonra Schiff bazlarının Co(II) komplekslerinin oksijen taşıma potansiyeli yüksek ve oksijen ayırıcı maddeler olduğu anlaşılmıştır (Ashmawy vd.1986).

Komplekslerin oksijen taşıma kapasitesi, komplekslerin fiziksel durumuna ve yapılarına bağlıdır. Bazı kompleksler hiç oksijen taşımazken bazı Co(II) kompleksleri bir molekül O_2 bağlayabilmektedir. Ayrıca molekülün oksijen taşıma kapasitesi çözücünün türüne

göre değişmektedir (Floriana vd.1969). Kobalt(II)'nin, hava oksijeni ile yükseltgenerek kobalt(III)'e dönüşmemesi için reaksiyon azot atmosferinde yapılmalıdır.

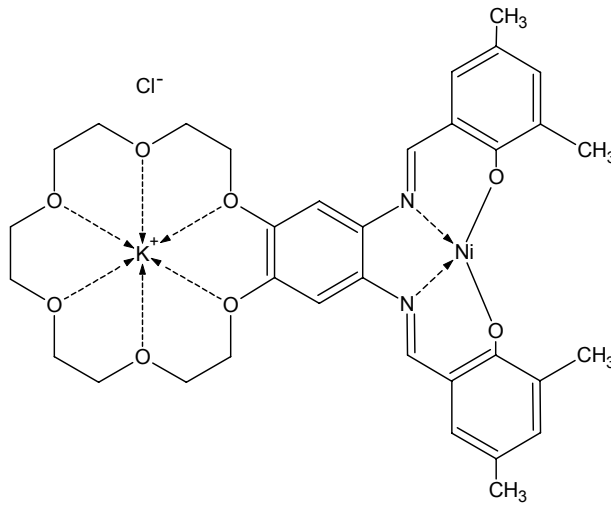
Yapılan bir çalışmada taç eter içeren Schiff bazı-kobalt komplekslerinin taç eter içermeyen türevlerine göre farklı katalitik aktivite gösterdikleri bulunmuştur (Sun vd. 2006) (Şekil 4.11).



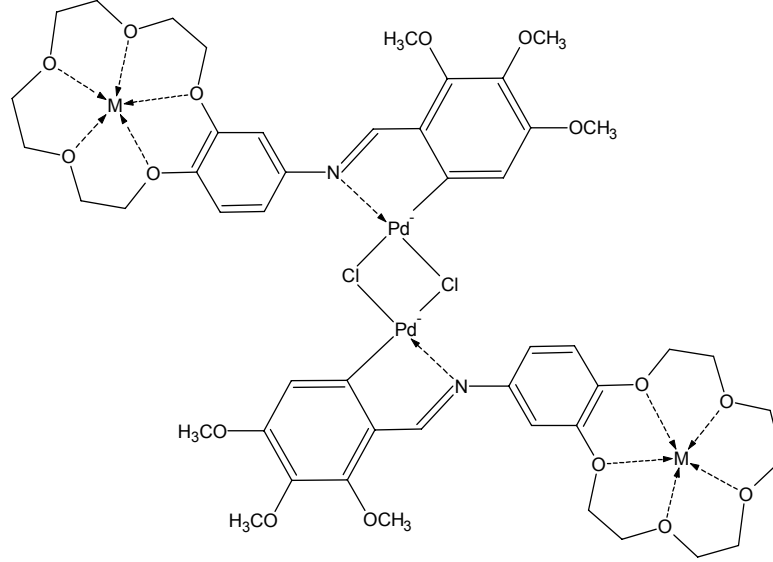
Şekil 4.11 Taç eter içeren Schiff bazı-kobalt kompleksi

4.4.3 Makrosiklik Eter Ni(II) ve Pd(II) kompleksleri

Nikel(II) iyonları donör atomlarla (N ve O gibi) dördü, beşli veya altılı koordine olabilirler. Rosa ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda yapmış oldukları benzo-18-taç-6 içeren kompleksin amino asit transferinde kullanıldığını belirtmişlerdir (Rosa 1998) (Şekil 4.12-13).



Şekil 4.12 Benzo-18-taç-6 içeren heteronükleer Schiff bazı kompleksi



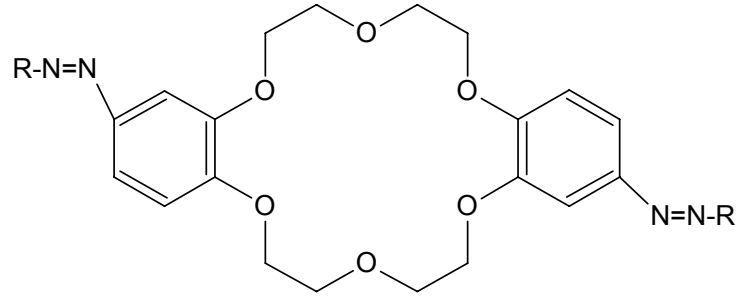
Şekil 4.13 Pd-alkali metal heteronükleer taç eter kompleksi (Castro-Juiz 2009)

4.5 Makrosiklik Ligandların Uygulama Alanları

Taç eterler alkali ve toprak alkali metalleri ile kararlı kompleksler oluştururlar. Taç eterlerin alkali, toprak alkali ve geçiş metal kompleksleri ile oluşturdukları homo ve heteronükleer kompleksler biyoanorganik kimyada önemli bileşiklerdir.

Taç eterler organik çözücülerdeki çözünürlüğü oldukça az olan alkali ve toprak alkali metal iyonlarının çözünürlüğünün artırılmasında kullanılır (Dye vd. 1987). Ayrıca iyon seçici sıvı-sıvı ekstraksiyonu, yarı geçirgen sıvı zar sistemleri oluşturma, kromatografik ve spektroskopik yöntemler, iyon seçici teknikler ve izotop ayırma ile optik ayırma tekniklerini içeren elektro analitik yöntemler bu bileşiklerin ilk sentezlendiği 1967 yılından bu yana gerçekleştirilen önemli gelişmeler arasındadır. Metal iyonları biyolojik süreçlerde büyük öneme sahiptir. Özellikle, ağır metaller yaşam için toksik etki yaratan etkili enzim inhibitörleridir. Bu nedenle, çevresel kaynaklarda bulunan Hg, Pb gibi toksik iyonların belirlenmesinde ve ortamdan uzaklaştırılmasında taç eterler kullanılmaktadır (Ocak vd. 2006).

Taç eterler boyar madde olarak da kullanılmaktadır (Şekil 4.14). Yapılan çalışmalarda elde edilmiş olan taç eter azo boyarmaddelerin turuncudan kahverengiye, değişen farklı renklerde olduğu görülmüştür (Pandya vd. 2002).



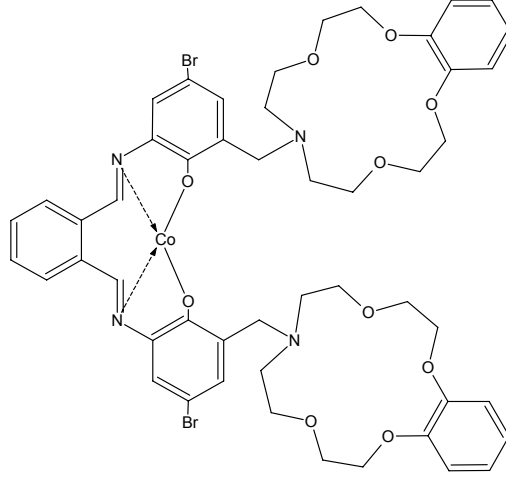
Şekil 4.14 Sentetik taç eter azo boyarmadde

Taç eterlerin bir diğer önemli kullanım alanı ise iyon sensörlerdir. 2007 yılında yapılan bir çalışmada, 4'-aminobenzo-15-taç-5 tanıyıcı molekül olarak polimer yapıya bağlanmış ve K^+ , Na^+ , Li^+ , Ba^{2+} ve Ca^{2+} katyonlarına karşı sensör özelliği incelenmiştir (Keskin vd. 2007).

Taç eterlerin, proteinler ve DNA gibi biyolojik moleküller ile etkileşimleri incelenmiş ve bu bileşiklerin Na^+ ve K^+ kompleksleri DNA yapısındaki fosfat grubu ile etkileşerek DNA'ya güçlü bir şekilde bağlandığı tespit edilmiştir. Bu özelliklerinden dolayı taç eterler kanser tedavisinde de kullanılmaktadır (Kerwin 1994).

Aza-taç eterler, 1930'lu yıllarda yapıları aydınlatılmış önemli bir bileşik sınıfıdır. Bu bileşiklerin boyar madde özelliği, molar absorpsiyon katsayısının çok yüksek olmasından gelmektedir. Bu özellikleri bu bileşiklerin az miktarlarının bile oldukça yoğun renkler vermesini sağlamaktadır. Ayrıca, özellikle petrol ürünlerinde istenmeyen kükürtlü bileşiklerin disülfid, sülfat gibi zararsız ürünlere dönüştürülüp uzaklaştırılmasında bu bileşiklerin katalizör özelliğinden yararlanılmaktadır (Gül vd. 2001).

Aza-taç eter içeren Schiff bazı Co(II) kompleksi, sentetik hidrolitik metal enzim olarak karboksilik esterin katalitik hidrolizinde kullanılmıştır (Wei vd. 2010) (şekil 4.15).



şekil 4.15 Aza-taç eter içeren Schiff bazı Co(II) kompleksi

5. MATERİYAL ve YÖNTEM

5.1 Materyal

5.1.1 Kimyasal maddeler, çözücüler ve saflaştırılmaları

Bu çalışmada kullanılan vanilin, *o*-vanilin, 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit, 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehit, 4'-aminobenzo-15-taç-5, 1,2-bis(bromometil)benzen, sodyum hidroksit, sodyum perklorat, potasyum iyodür ve DMF hazır olarak Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Etanol ve Metanol (Aldrich)

Mutlak etanol hazırlamak için, etanol ve metanol (Merck) 150°C'de kurutulmuş CaO üzerinden, geri soğutucu altında 5-6 saat kaynatılmış ve bir gece bekletildikten sonra fraksiyonlu destilasyon ile saflaştırılmıştır.

Dietil Eter (Carlo Erba)

Dietil eter destillenmiş ve sonra içerisine sodyum teli çekilerek kullanılmıştır.

Hegzan (Merck)

Hegzan destillendikten sonra kullanılmıştır.

Kloroform (Merck)

Kloroform, içerisindeki suyun uzaklaştırılması için P₂O₅ ile bir gece bekletildikten sonra fraksiyonlu destilasyon yolu ile saflaştırılmıştır.

Tetrahidrofur

Tetrahidrofur içerisine, sodyum teli çekilip kurutulduktan sonra kullanılmıştır.

5.1.2 Kullanılan cihazlar

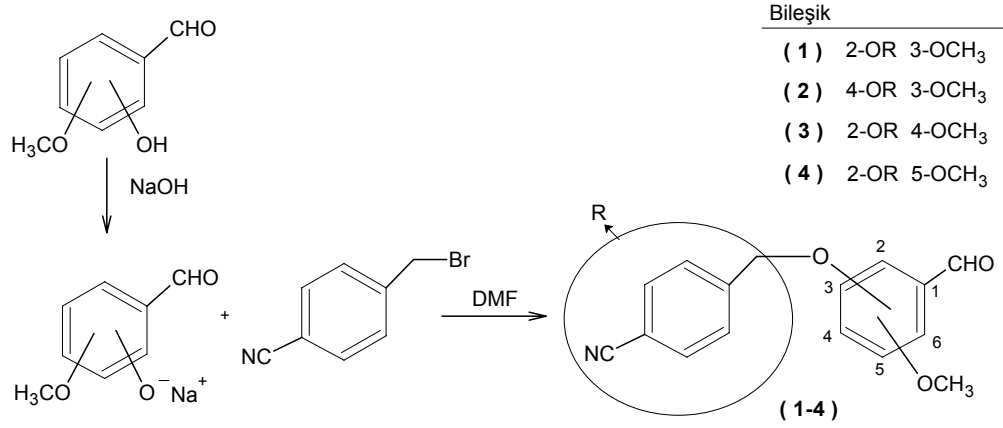
Çizelge 5.1 Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan cihazlar

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	Gallenkamp (kapiler tüpler kullanılmıştır)	A.Ü.F.F. Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı
IR Spektrumu Kayıt Cihazı	Matson 1000 FT-IR spektrometresi (KBr disk 4000-400 cm ⁻¹ aralıkta 4cm- 1 çözünürlükte 30 tarama sayısı ile kaydedilmiştir)	A.Ü.F.F. Alet Odası
Kütle Spekturumu Kayıt Cihazı	(Elektron Impact): PLATFORM II LC MS spektrometresi (Elektron Spray): AGILEND 1100 MSD spektrometresi (Kimyasal İyon): AGILEND 1100 MSD spektrometresi	A.Ü.F.F Eczacılık Fakültesi Merkez Laboratuvarı
¹ H-NMR Spektumu Kayıt Cihazı	Varian Mercury 400, 400 MHz High Performance Digital FT-NMR (SiMe ₄ iç standart)	A.Ü.F.F Eczacılık Fakültesi Merkez Laboratuvarı
¹³ C-NMR Spekturumu Kayıt Cihazı	Varian Mercury 400, 400 MHz High Performance Digital FT-NMR (101,6 MHz, SiMe ₄ iç standart)	A.Ü.F.F Eczacılık Fakültesi Merkez Laboratuvarı
UV Spektrumu Kayıt Cihazı	UNICAM UV2 Series Spektrometresi ile yaklaşık 1.10 ⁻⁵ M'lık çözeltilerden 1 cm lik quartz hücreler kullanılmıştır.	A.Ü.F.F. Alet Odası

5.2 Metot

5.2.1 4-Siyanobenziloksibenzaldehit türevlerinin sentezi

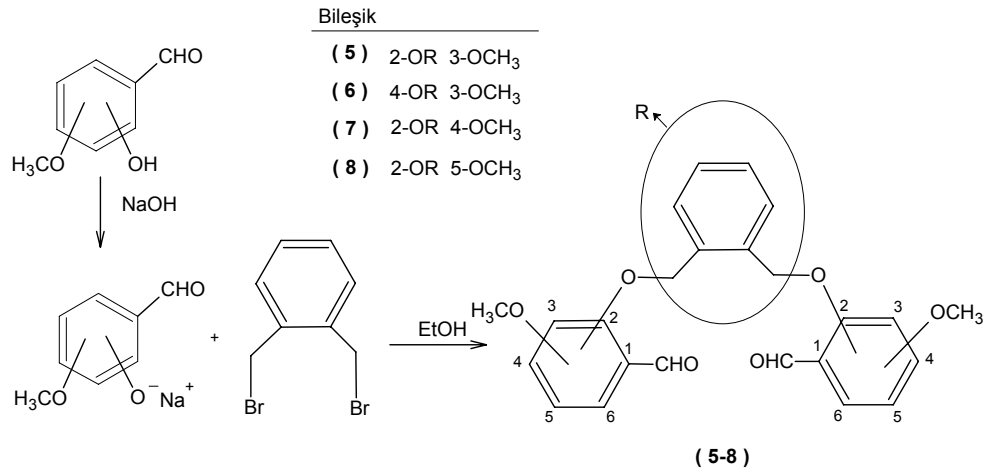
Bileşik (1-4) Williamson eter sentezine göre; vanillin, *o*-vanillin, 2-hidroksi-4-methoksibenzaldehit ve 2-hidroksi-5-methoksibenzaldehit'in DMF ortamında 4(bromometil)benzonitril ile reaksiyonundan elde edildi (Şekil 5.1).



Şekil 5.1 *mono*-Aldehitlerin oluşum reaksiyonu

5.2.2 1,2-Fenillenbis(metilenoksi)]bis(metoksibenzaldehit) türevlerinin sentezi

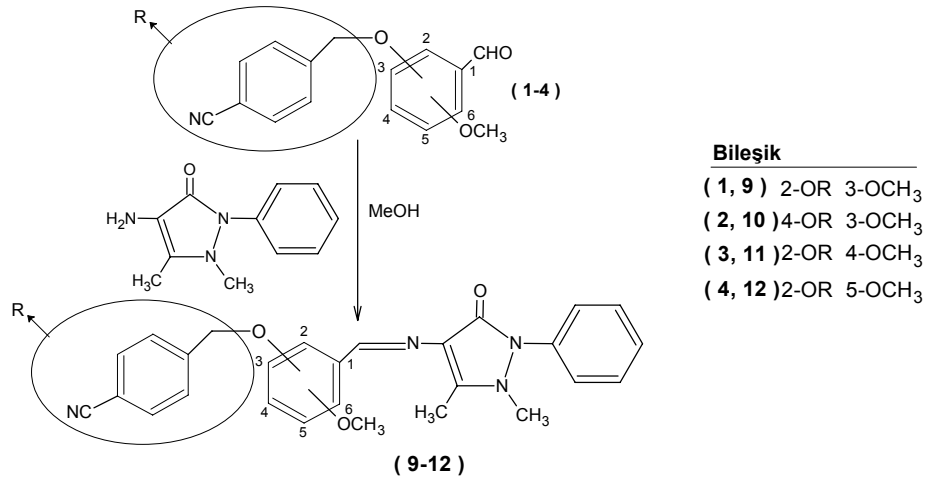
Bileşik (5-8) daha önce yapılan aldehitler gibi Williamson eter sentezine göre; vanillin, *o*-vanillin, 2-hidroksi-4-methoksibenzaldehit ve 2-hidroksi-5-methoksibenzaldehit'in EtOH ortamında 1,2-*bis*(bromometil)benzen ile reaksiyonundan elde edildi (Şekil 5.2).



Şekil 5.2 Dialdehitlerin oluşum reaksiyonu

5.2.3 4-Siyanobenziloksibenzaldehit türevleri ile 4' Aminoantipirin Schiff bazı reaksiyonları

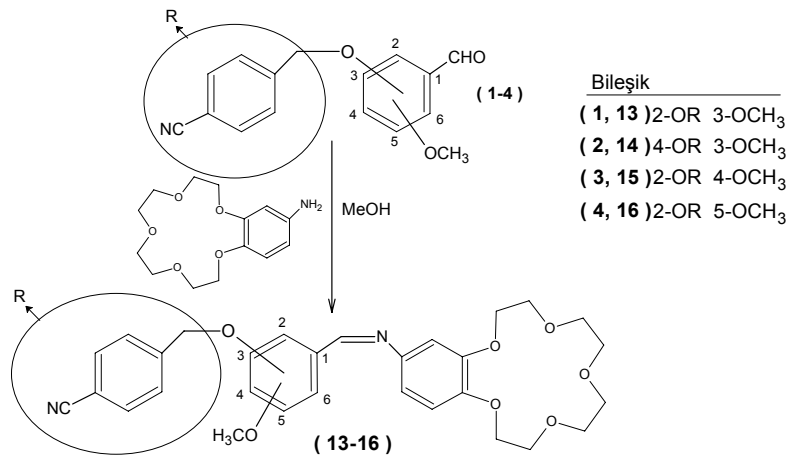
Schiff bazı ligandları (9-12), 4-aminoantipirin ve daha önce sentezlenen 4-siyanobenziloksibenzaldehit türevlerinin (1-4) metanoldeki kondensasyon reaksiyonundan elde edildi (Şekil 5.3).



Şekil 5.3 4-aminoantipirin içeren Schiff bazlarının oluşum reaksiyonu

5.2.4 4-Siyanobenziloksibenzaldehit türevleri ile 4'Aminobenzo15-taç-5 Schiff bazı reaksiyonları (*mono-Taç eter içeren Schiff bazı ligandlarının sentezi*)

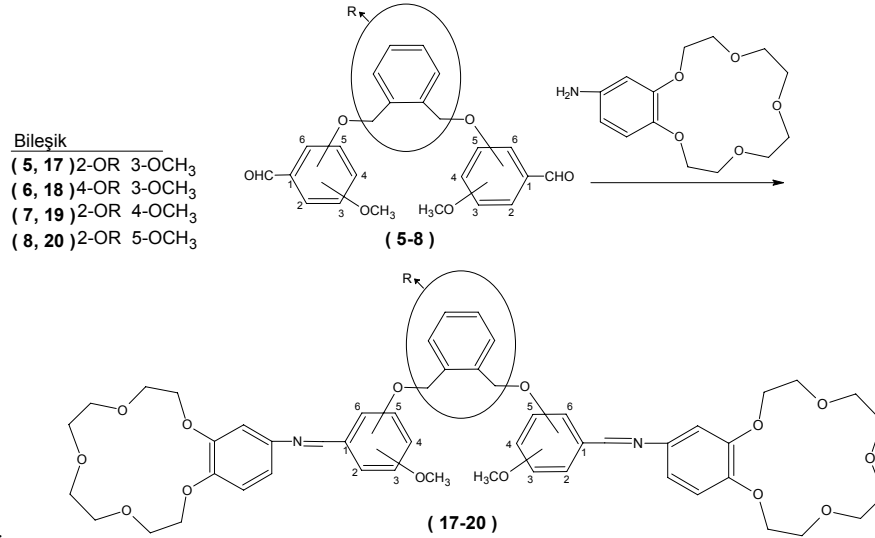
mono-Taç eter içeren Schiff bazı ligandları (13-16), 4'-aminobenzo-15-taç-5 ve daha önce sentezlenen 4-siyanobenziloksibenzaldehit türevlerinin (1-4) metanoldeki kondensasyon reaksiyonundan elde edildi (Şekil 5.4).



Şekil 5.4 *mono-Taç eter içeren Schiff bazı ligandlarının oluşum reaksiyonu*

5.2.5 bis-Taç eter içeren Schiff bazı ligandlarının sentezi

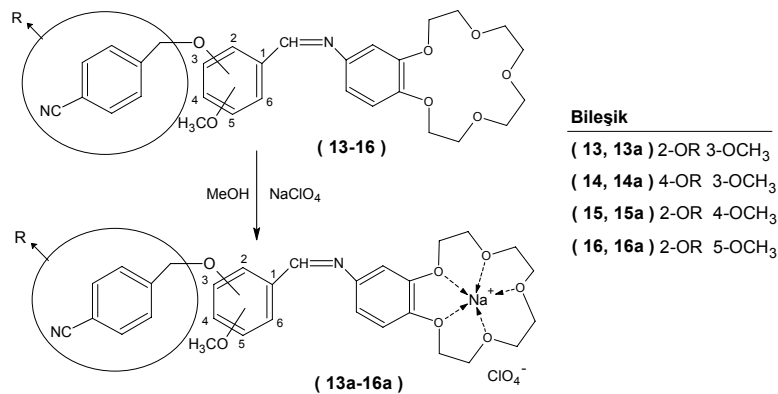
bis-Taç eter içeren Schiff bazı ligandları (17-20), 4'-Aminobenzo-15-taç-5 ve 1,2-Fenillenbis(metilenoksi)]bis(metoksibenzaldehyt) türevlerinin (5-8) metanoldeki kondensasyon reaksiyonundan elde edildi (Şekil 5.5)



Şekil 5.5 *bis*-Taç eter içeren Schiff bazı ligandlarının oluşum reaksiyonu

5.2.6 *mono*-Taç eter içeren Schiff bazlarının sodyum komplekslerinin sentezi

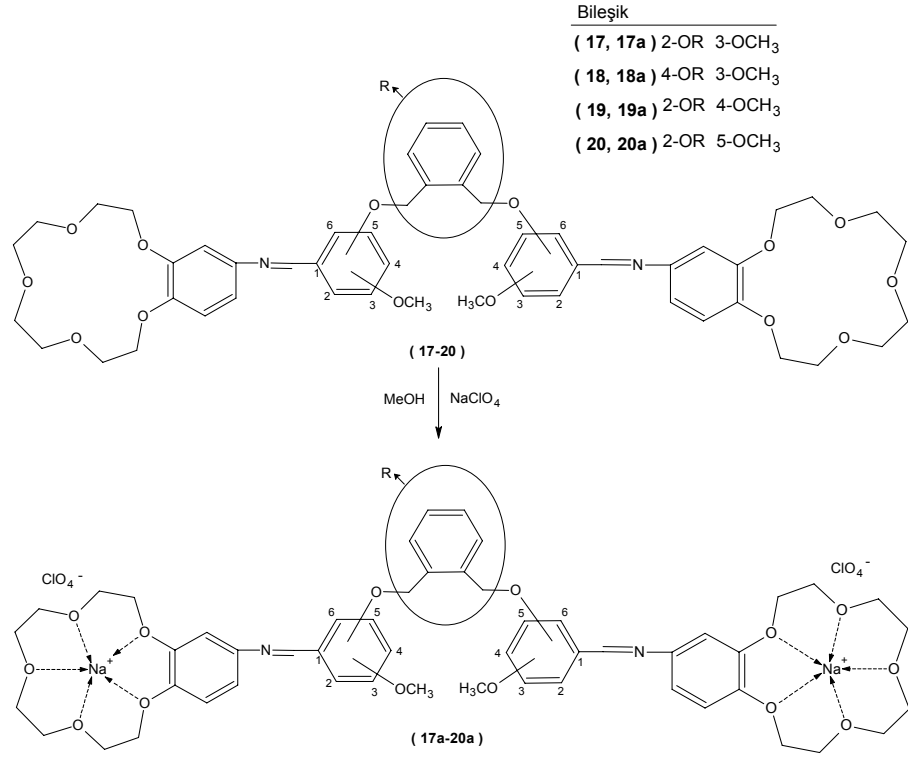
Sentezlenen *mono*-taç eter içeren Schiff baz ligandlarının (13-16) metanoldeki çözeltisine sodyum perkloratın metanoldeki çözeltisinin ilavesiyle *mono*-taç eter içeren Schiff bazı sodyum kompleksleri (13a-16a) elde edildi (Şekil 5.6).



Şekil 5.6 *mono*-Taç eter içeren Schiff bazlarının sodyum komplekslerinin oluşum reaksiyonu

5.2.7 *bis*-Taç eter içeren Schiff bazlarının sodyum komplekslerinin sentezi

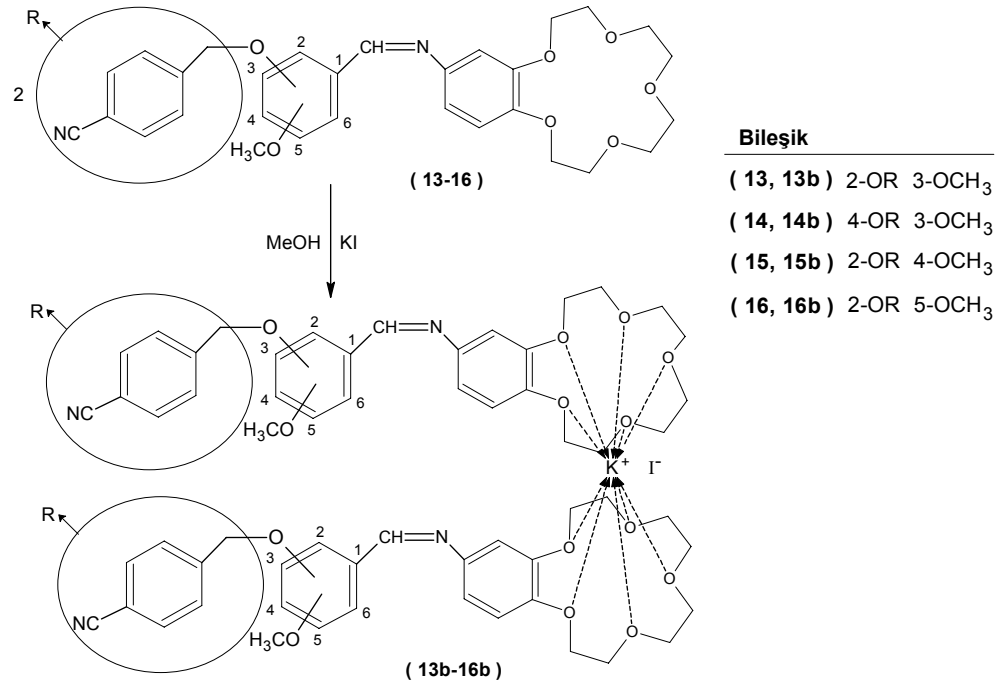
Sentezlenen *bis*-taç eter içeren Schiff baz ligandlarının(17-20) metanoldeki çözeltisine sodyum perkloratın metanoldeki çözeltisinin ilavesiyle *bis*-taç eter içeren Schiff bazı sodyum kompleksleri (17a-20a) elde edildi (Şekil 5.7).



Şekil 5.7 *bis*-Taç eter içeren Schiff bazlarının sodyum komplekslerinin oluşum reaksiyonu

5.2.8 *mono*-Taç eter içeren Schiff bazlarının potasyum komplekslerinin sentezi

Sentezlenen *mono*-taç eter içeren Schiff baz ligandlarının (**13-16**) metanoldeki çözeltisine potasyum iyodürün metanoldeki çözeltisinin ilavesiyle *mono*-taç eter içeren Schiff bazı potasyum kompleksleri(**13b-16b**) elde edildi (Şekil 5.8).



Şekil 5.8 *mono*-Taç eter içeren Schiff bazlarının potasyum komplekslerinin oluşum reaksiyonu

6 DENEYSEL BÖLÜM

6.1 *mono*-Aldehitlerin Sentezi (1-4)

6.1.1 4-[(2-Formil-6- metoksifenol) metil]benzonitril (1)

İki ağızlı bir balona 0,38 g (2,55 mmol) 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit'in 15 mL DMF' deki çözeltisi üzerine 0,10 g (2,55 mmol) NaOH ilave edilerek 1 saat geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldı. Reaksiyon kabına 0,50 g (2,55 mmol) 4-(bromometil)benzonitril'in 15 mL DMF' deki çözeltisi eklenerek 40 saat geri soğutucu altında reaksiyon sürdürüldü. Ürün oluşumu kloroform'da ince tabaka kromatografisi ile gözlemlendi. Reaksiyon ortamına saf su ilave edilerek ürünün çökmesi sağlandı. Çöken beyaz renkli ürün süzülerek ayrıldı.

Verim: 0,58 g (% 86), Erime noktası: 102 °C

6.1.2 4-[(4-formil-2- metoksifenol) metil]benzonitril (2)

Bileşik (1)'in sentezi ile aynı şekilde elde edildi. Ancak 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit yerine 0,38 g (2,55 mmol) 3-hidroksi-4-metoksibenzaldehit kullanılarak reaksiyon gerçekleştirildi. Çöken beyaz renkli ürün süzülerek ayrıldı.

Verim: 0,59 g (% 88), Erime noktası: 141 °C

6.1.3 4-[(2-formil-5- metoksifenol) metil]benzonitril (3)

Bileşik (1)'in sentezi ile aynı şekilde elde edildi. Ancak 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit yerine 0,38 g (2,55 mmol) 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit kullanılarak reaksiyon gerçekleştirildi. Çöken beyaz renkli ürün süzülerek ayrıldı.

Verim: 0,61 g (% 90), Erime noktası: 118 °C

6.1.4 4-[(2-formil-4- metoksifenol) metil]benzonitril (4)

Bileşik (1)'in sentezi ile aynı şekilde elde edildi. Ancak 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit yerine 0,38 g (2,55 mmol) 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehit kullanılarak reaksiyon gerçekleştirildi. Çöken beyaz renkli ürün süzülerek ayrıldı.

Verim: 0,59 g (% 87), Erime noktası: 110 °C

6.2 bis-Aldehitlerin Sentezi (5-8)

6.2.1 2,2'-[1,2-Fenilen-bis(metilenoksi)]-bis(3-metoksibenzaldehit) (5)

İki ağızlı bir balona 0,35 g (2,30 mmol) 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit'in 15 mL etanoldeki çözeltisi üzerine 0,09 g (2,30 mmol) NaOH ilave edilerek 1 saat geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldı. Reaksiyon kabına 0,30 g (1,15 mmol) 1,2-bis(bromometil)benzen'in 15 mL etanoldeki çözeltisi eklenerek 24 saat geri soğutucu altında reaksiyon sürdürüldü. Ürün oluşumu kloroform'da ince tabaka kromatografisi ile gözlendi. Reaksiyon tamamlandığı anlaşıldığında etanolün fazlası destillendi. Oluşan beyaz renkli ürün etanolde tekrar kristallendi.

Verim: 0,38 g (% 82), Erime noktası: 159-160 °C

6.2.2 4,4'-[1,2-Fenilen-bis(metilenoksi)]-bis(3-metoksibenzaldehit) (6)

Bileşik (5)'in sentezi ile aynı şekilde elde edildi. Ancak 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit yerine 0,35 g (2,30 mmol) 3-hidroksi-4-metoksibenzaldehit kullanılarak reaksiyon gerçekleştirildi. Çöken beyaz renkli ürün süzülerek ayrıldı.

Verim: 0,41 g (% 89), Erime noktası: 137 °C

6.2.3 2,2'-[1,2-Fenilen-bis(metilenoksi)]-bis(4-metoksibenzaldehit) (7)

Bileşik (5)'in sentezi ile aynı şekilde elde edildi. Ancak 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit yerine 0,35 g (2,30 mmol) 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit kullanılarak reaksiyon gerçekleştirildi. Çöken beyaz renkli ürün süzülerek ayrıldı.

Verim: 0,43 g (% 92), Erime noktası: 143 °C

6.2.4 2,2'-[1,2-Fenilen-bis(metilenoksi)]-bis(4-metoksibenzaldehit) (8)

Bileşik (5)'in sentezi ile aynı şekilde elde edildi. Ancak 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit yerine 0,35 g (2,30 mmol) 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehit kullanılarak reaksiyon gerçekleştirildi. Çöken beyaz renkli ürün süzülerek ayrıldı.

Verim: 0,40 g (% 86), Erime noktası: 129 °C

6.3 Fenazon Schiff Bazı Ligandlarının Sentezi (9-12)

6.3.1 4-[(2-[(1,5-dimetil-3-okso-2-fenil-2,3-dihidro-1-pirazol)imino]metil]-6-metoksifenol) metil]benzonitril (9)

Tek ağızlı bir balona 0,17 g (0,66 mmol) **1** numaralı bileşiğin 10 mL susuz metanol'deki çözeltisi ilave edildi. Çözeltinin üzerine 0,13 g (0,6 mmol) 4-aminoantipirin'in 10 mL susuz metanol'deki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı 6 saat geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldı. Reaksiyon çözücüsü kristallenmeye bırakıldı. X-ışınları kristalografisine uygun kristal yapılı şeffaf renkli kristaller elde edildi.

Verim: 0,22 g (% 74), Erime noktası: 181 °C

6.3.2 4-[(4-[(1,5-dimetil-3-okso-2-fenil-2,3-dihidro-1-pirazol)imino]metil]-2-metoksifenol) metil]benzonitril (10)

Bileşik (**9**)'un sentezi ile aynı şekilde elde edildi. Ancak bileşik **1** yerine 0,17 g (0,66 mmol) bileşik **2** kullanılarak reaksiyon gerçekleştirildi. Beyaz renkli ürün elde edildi. Reaksiyon çözücüsü kristallenmeye bırakıldı ve X-ışınları kristalografisine uygun kristal yapılı sarı renkli kristaller elde edildi.

Verim: 0,23 g (% 79), Erime noktası: 249 °C

6.3.3 4-[(2-[(1,5-dimetil-3-okso-2-fenil-2,3-dihidro-1-pirazol)imino]metil]-5-metoksifenol) metil]benzonitril (11)

Bileşik (**9**)'un sentezi ile aynı şekilde elde edildi. Ancak bileşik **1** yerine 0,17 g (0,66 mmol) bileşik **3** kullanılarak reaksiyon gerçekleştirildi. Beyaz renkli ürün elde edildi. Reaksiyon çözücüsü kristallenmeye bırakıldı ve X-ışınları kristalografisine uygun kristal yapılı kahverengi renkli kristaller elde edildi.

Verim: 0,21 g (% 72), Erime noktası: 217 °C

6.3.2 4-[(2-[(1,5-dimetil-3-okso-2-fenil-2,3-dihidro-1-pirazol)imino]metil]-4-metoksifenol) metil]benzonitril (12)

Bileşik (9)'un sentezi ile aynı şekilde elde edildi. Ancak bileşik 1 yerine 0,17 g (0,66 mmol) bileşik 4 kullanılarak reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon çözücüsü kristallenmeye bırakıldı. X-ışınları kristalografisine uygun kristal yapılı sarı renkli kristaller elde edildi.

Verim: 0,23 g (% 78), Erime noktası: 209 °C

6.4 mono-Taç Eter İçeren Schiff Bazı Ligandlarının Sentezi (13-16)

6.4.1 4-({2-metoksi-6-[(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadekin-15-imino)metil]fenol}metil)benzonitril (13)

Tek ağızlı bir balona 0,18 g (0,7 mmol) 1 numaralı bileşiğin 10 mL susuz metanol'deki çözeltisi konarak üzerine 0,2 g (0,7 mmol) 4-aminobenzo-15-taç-5'in 10 mL susuz metanol'deki çözeltisi ilave edildi. Ekleme işlemi bittikten sonra 5 saat geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldı. Reaksiyon çözücüsü kristallenmeye bırakıldı. Sonuçta sarı renkli ürün elde edildi.

Verim: 0,23 g (% 64), Erime noktası: 105 °C

6.4.2 4-({3-metoksi-4-[(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadekin-15-imino)metil]fenol}metil)benzonitril (14)

Bileşik (13)'ün sentezi ile aynı şekilde elde edildi. Ancak 1 numaralı bileşik yerine 0,18 g (0,7 mmol) 2 numaralı bileşik kullanılarak reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon karışımı kristallenmeye bırakıldı. Gri renkli ürün elde edildi

Verim: 0,25 g (% 68), Erime noktası: 109-110 °C

6.4.3 4-({5-metoksi-2-[(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadekin-15-imino)metil]fenol}metil)benzonitril (15)

Bileşik (13)'ün sentezi ile aynı şekilde elde edildi. Ancak 1 numaralı bileşik yerine 0,18 g (0,7 mmol) 3 numaralı bileşik kullanılarak reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon çözücüsü kristallenmeye bırakıldı. Gri renkli kristal yapıdaki ürün elde edildi

Verim: 0,22 g (% 61), Erime noktası: 78 °C

6.4.4 4-({4-metoksi-2-[(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadekin-15-imino)metil]fenol}metil)benzonitril (16)

Bileşik (13)'ün sentezi ile aynı şekilde elde edildi. Ancak 1 numaralı bileşik yerine 0,18 g (0,7 mmol) 4 numaralı bileşik kullanılarak reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon çözücüsü kristallenmeye bırakıldı. Yeşil renkli kristal yapıdaki ürün elde edildi.

Verim: 0,25 g (% 68), Erime noktası: 102-103 °C

6.5 bis-Taç Eter İçeren Schiff Bazı Ligandlarının Sentezi (17-20)

6.5.1 N,N'-{1,2-Fenilenbis[metilenoksi(3-metoksi-2,1Fenilen)metililiden]} bis(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadekin-15-amin) (17)

Tek ağızlı bir balona 0,2 g (0,49 mmol) 5 numaralı bileşiğin 10 mL susuz metanol'deki çözeltisi konarak üzerine 0,27 g (0,98 mmol) 4-aminobenzo-15-taç-5'in 10 mL susuz metanol'deki çözeltisi ilave edildi. Ekleme işlemi bittikten sonra 5 saat geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldı. Reaksiyon çözücüsü kristallenmeye bırakıldı. Sarı renkli ürün elde edildi.

Verim: 0,31 g (% 68), Erime noktası: 82 °C

**6.5.2 *N,N'*-{1,2-Fenilenbis[metilenoksi(3-methoksi-4,1Fenilen)metililiden]} bis(2,3,5
6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadekin-15-amin)
(18)**

Bileşik (17)'nin sentezi ile aynı şekilde elde edildi. Ancak 5 numaralı bileşik yerine 0,2 g (0,49 mmol) 6 numaralı bileşik kullanılarak reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon karışımı kristallenmeye bırakıldı. Gri/yeşil renkli ürün elde edildi

Verim: 0,32 g (% 71), Erime noktası: 148 °C

**6.5.3 *N,N'*-{1,2-Fenilenbis[metilenoksi(4-methoksi-2,1Fenilen)metililiden]} bis(2,3,5
6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadekin-15-amin)
(19)**

Bileşik (17)'nin sentezi ile aynı şekilde elde edildi. Ancak 5 numaralı bileşik yerine 0,2 g (0,49 mmol) 7 numaralı bileşik kullanılarak reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon karışımı kristallenmeye bırakıldı. Sarı/siyah renkli ürün elde edildi

Verim: 0,30 g (% 66), Erime noktası: 95 °C

**6.5.4 *N,N'*-{1,2-Fenilenbis[metilenoksi(5-methoksi-2,1Fenilen)metililiden]} bis(2,3,5
6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadekin-15-amin)
(20)**

Bileşik (17)'nin sentezi ile aynı şekilde elde edildi. Ancak 5 numaralı bileşik yerine 0,2 g (0,49 mmol) 8 numaralı bileşik kullanılarak reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon karışımı kristallenmeye bırakıldı. Gri/yeşil renkli ürün elde edildi

Verim: 0,31 g (% 69), Erime noktası: 129 °C

6.6 mono-Taç Eter İçeren Schiff Bazı Ligandlarının Sodyum Komplekslerinin Sentezi (13a-16a)

6.6.1 4-({2-metoksi-6-[(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadekin-15-imino)metil]fenol}metil)benzonitril Sodyum kompleksi (13a)

Bileşik **13**'ün 0,1 g (0,18 mmol) 10mL susuz metanol'deki çözeltisi üzerine 0,023 g (0,18 mmol) NaClO₄'ın 5 mL susuz metanol'deki çözeltisi ilave edildi. Oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Çözücüsü uzaklaştırıldı ve sonuçta oluşan renkli ürün süzülerek ayrıldı.

Verim: 0,065 g (% 53), Erime noktası: 76 °C

6.6.2 4-({3-metoksi-4-[(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadekin-15-imino)metil]fenol}metil)benzonitril Sodyum kompleksi (14a)

Bileşik (**13a**)'nın sentezi ile aynı şekilde elde edildi. Ancak bileşik **13** yerine 0,1 g (0,18 mmol) **14** numaralı bileşik kullanılarak reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon çözücüsü kristallenmeye bırakıldı Sonuçta yeşil-siyah kristal madde elde edildi.

Verim: 0,06 g (% 56), Erime noktası: 74 °C

6.6.3 4-({5-metoksi-2-[(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadekin-15-imino)metil]fenol}metil)benzonitril Sodyum kompleksi (15a)

Bileşik (**13a**)'nın sentezi ile aynı şekilde elde edildi. Ancak bileşik **13** yerine 0,1 g (0,18 mmol) **15** numaralı bileşik kullanılarak reaksiyon gerçekleştirildi. Çözücüsünün uzaklaşması için bırakıldı. Sonuçta oluşan madde süzülerek alındı.

Verim: 0,06 g (% 54), Erime noktası: 98 °C

6.6.4 4-({4-metoksi-2-[(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadekin-15-imino)metil]fenol}metil)benzonitril Sodyum kompleksi (16a)

Bileşik (**13a**)'nın sentezi ile aynı şekilde elde edildi. Ancak bileşik **13** numaralı yerine 0,1 g (0,18 mmol) **16** numaralı bileşik kullanılarak reaksiyon gerçekleştirildi. Çözücüsünün uzaklaşması için bırakıldı. Sonuçta oluşan madde süzülerek alındı.

Verim: 0,06 g (% 55), Erime noktası: 161 °C

6.7 bis-Taç Eter İçeren Schiff Bazı Ligandlarının Sodyum Komplekslerinin Sentezi (17a-20a)

6.7.1 5.5.1 *N,N'*-{1,2-Fenilenbis[metilenoksi(3-methoksi-2,1Fenilen)metililiden]} bis(2,3,5 6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadekin-15-amin) Sodyum kompleksi (17a)

Bileşik **17**'nin 0,1 g (0,10 mmol) 10 mL susuz metanol'deki çözeltisi üzerine 0,026 g (0,21 mmol) NaClO₄'ın 5 mL susuz metanol'deki çözeltisi ilave edildi. Oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Çözücüsü uzaklaştırıldı ve sonuçta oluşan beyaz renkli ürün süzülerek ayrıldı.

Verim: 0,07 g (% 61), Erime noktası: 132 °C

6.7.2 *N,N'*-{1,2-Fenilenbis[metilenoksi(3-methoksi-4,1Fenilen)metililiden]} bis(2,3,5 6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadekin-15-amin) Sodyum kompleksi (18a)

Bileşik (**17a**)'nın sentezi ile aynı şekilde elde edildi. Ancak bileşik **17** yerine 0,1 g (0,10 mmol) **18** numaralı bileşik kullanılarak reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon çözücüsü kristallenmeye bırakıldı. Yeşil ürün madde elde edildi.

Verim: 0,07 g (% 58), Erime noktası: >200 °C (bozunma)

6.7.3 *N,N'*-{1,2-Fenilenbis[metilenoksi(4-methoksi-2,1Fenilen)metililiden]} bis(2,3,5 6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadekin-15-amin) Sodyum kompleksi (19a)

Bileşik (**17a**)'nın sentezi ile aynı şekilde elde edildi. Ancak bileşik **17** yerine 0,1 g (0,10 mmol) **19** numaralı bileşik kullanılarak reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon çözücüsü kristallenmeye bırakıldı. Beyaz renkli ürün madde elde edildi.

Verim: 0,07 g (% 62), Erime noktası: 142 °C

**6.7.4 *N,N'*-{1,2-Fenilenbis[metilenoksi(5-methoksi-2,1Fenilen)metililiden]} bis(2,3,5
6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadekin-15-amin)
Sodyum kompleksi (20a)**

Bileşik (17a)'nın sentezi ile aynı şekilde elde edildi. Ancak 17 numaralı bileşik yerine 0,1 g (0,10 mmol) 20 numaralı bileşik kullanılarak reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon çözücüsü kristallenmeye bırakıldı. Sarı renkli ürün madde elde edildi.

Verim: 0,07 g (% 56), Erime noktası: 138 °C

**6.8 *mono*-Taç Eter İçeren Schiff Bazı Ligandlarının Potasyum Komplekslerinin
Sentezi (13b-16b)**

**6.8.1 4-({2-metoksi-6-[(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklo
pentadekin-15-imino)metil]fenol}metil)benzonitril Potasyum kompleksi (13b)**

Bileşik 13'ün 0,2 g (0,37 mmol) 10mL susuz metanol'deki çözeltisi üzerine 0,031 g (0,18 mmol) KI' ün 5 mL susuz metanol'deki çözeltisi ilave edildi. Oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Çözücünün fazlası uzaklaştırıldı ve sonuçta oluşan beyaz renkli ürün süzülerek alındı.

Verim: 0,11 g (% 51), Erime noktası: 99-100 °C

**6.8.2 4-({3-metoksi-4-[(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklo
pentadekin-15-imino)metil]fenol}metil)benzonitril Potasyum kompleksi (14b)**

Bileşik (13b)'nin sentezi ile aynı şekilde elde edildi. Ancak 13 numaralı bileşik yerine 0,03 g (0,18 mmol) 14 numaralı bileşik kullanılarak reaksiyon gerçekleştirildi. Çözücünün fazlası uzaklaştırıldı ve sonuçta oluşan sarı renkli ürün süzülerek alındı.

Verim: 0,11 g (% 49), Erime noktası: 138 °C

6.8.3 4-({5-metoksi-2-[(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklo pentadekin-15-imino)metil]fenol}metil)benzonitril Potasyum kompleksi (15b)

Bileşik (**13b**)’ün sentezi ile aynı şekilde elde edildi. Ancak **13** numaralı bileşik yerine 0,03 g (0,18 mmol) **15** numaralı bileşik kullanılarak reaksiyon gerçekleştirildi. Çözücünün fazlası uzaklaştırıldı ve sonuçta oluşan sarı renkli ürün süzülerek alındı. Verim: 0,12 g (% 53), Erime noktası: 129 °C

6.8.4 4-({4-metoksi-2-[(2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklo pentadekin-15-imino)metil]fenol}metil)benzonitril Potasyum kompleksi (16b)

Bileşik (**13b**)’ün sentezi ile aynı şekilde elde edildi. Ancak **13** numaralı bileşik yerine 0,03 g (0,18 mmol) **16** numaralı bileşik kullanılarak reaksiyon gerçekleştirildi. Çözücünün fazlası uzaklaştırıldı ve sonuçta oluşan sarı renkli ürün süzülerek alındı. Verim: 0,12 g (% 54), Erime noktası: 107-108 °C

7. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

7.1 Bileşiklerin Sentezi ile İlgili Yorumlar

Bu çalışmada, öncelikle çıkış bileşikleri olarak kullanılacak iki farklı aldehit serisi sentezlenmiştir. Bu amaçla, ilk olarak, birinci aldehit serisi olan *mono*aldehitler (**1-4**), 4-bromometilbenzonitril ile 3-hidroksi-4-metoksibenzaldehit (vanilin), 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit (*o*-vanilin), 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit ve 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehit'in reaksiyonlarından elde edilmiştir. İkinci olarak, dialdehit serisi (**5-8**) 1,2-*bis*(bromometil)benzen'in vanilin, *o*-vanilin, 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit, 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehit ile reaksiyonlarından %86-%90 verimlerle elde edilmiştir. *Mono*-aldehitlerinb sentezi DMF ortamında, dialdehitlerin sentezi ise EtOH ortamında yapılmış ve ürün oluşumu ince tabaka kromatografisi ile takip edilmiştir. Sentezlenen *mono*-aldehitler (**1-4**) ile fenazon'un kondensasyon reaksiyonundan yeni Schiff bazları (**9-12**) %72-%79 verimlerle sentezlenmiştir. Sentezlenen bu Schiff bazlarının (**9-12**) tek kristalleri elde edilmiş ve katı hal yapıları X-ışınları kristallografisi yöntemi ile aydınlatılmıştır. Ayrıca sentezlenen yeni *mono*- ve dialdehitler'in 4'-aminobenzo-15-taç-5 ile kondensasyon reaksiyonlarından yapısında benzo-15-taç-5 grubu içeren yeni Schiff bazı ligandları (**13-20**) %61-%68 verimlerle elde edilmiştir. Bu taç eter içeren Schiff bazlarından **16** numaralı bileşik kristal olarak elde edilmiş olup yapısı X-ışınları ile aydınlatılmıştır. Benzo-15-taç-5'in boşluk büyüklüğü Na⁺ iyonu için son derece uygundur ve metal:ligand oranı 1:1 olan kompleksler meydana getirir. Potasyum iyonunun çapı benzo-15-taç-5'in boşluk büyüklüğüne uymadığı için taç eter halkası ile sandviç türü kompleksler meydana getirir. Bu sebeple mono-taç eterlerin NaClO₄ ile reaksiyonundan 1:1 (metal:ligand) sodyum kompleksleri (**13a-16a**), bis-taç eterler için ise 2:1 (metal:ligand) sodyum kompleksleri (**17a-20a**) elde edilmiştir. Potasyum komplekslerinin ise mono-taç eterler ile 1:2 (metal:ligand) (**13b-16b**) kompleks verdiği belirlenmiştir. Sodyum komplekslerinden bileşik **14a** X-ışınlarına uygun tek kristal olarak elde edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin ve komplekslerin yapıları element analizi, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve LC/MS spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

7.2 Sentezlenen Bileşiklerin Element Analizi Yorumları

Sentezlenen bileşiklerin element analizi sonuçları çizelge 7.1 ve 7.2’de verilmiştir. Hesaplanan element analizi sonuçlarından sodyum komplekslerinden (**13a**, **14a**, **15a**, **16a**, **17a**, **18a**, **19a** ve **20a**)’nın yapısında üç mol, potasyum komplekslerinden (**13b**, **14b**, **15b** ve **16b**)’de bir mol su bulunduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 7.1 Sentezlenen aldehitlerin erime noktaları, fiziksel özellikleri ve element analizi sonuçları

Bileşik	Renk	e.n.	Verim	Elemental Analiz (%) Bulunan (Hesap.)		
		(°C)	(%)	C	H	N
1	Beyaz	102	86	72.19 (71.90)	4.92 (4.90)	5.40 (5.24)
2	Beyaz	141	88	72.21 (71.90)	4.96 (4.90)	5.36 (5.24)
3	Beyaz	118	90	72.13 (71.90)	4.76 (4.90)	5.12 (5.24)
4	Beyaz	110	87	72.29 (71.90)	4.82 (4.90)	5.28 (5.24)
5	Beyaz	159-160	82	71.21 (70.92)	5.67 (5.46)	(-)
6	Beyaz	137	89	71.02 (70.92)	5.63 (5.46)	(-)
7	Beyaz	143	92	70.69 (70.92)	5.32 (5.46)	(-)
8	Beyaz	129	86	70.99 (70.92)	5.45 (5.46)	(-)

Çizelge 7.2 Sentezlenen Schiff bazlarının ve komplekslerin erime noktaları, fiziksel özellikleri ve element analizi sonuçları

Bileşik	Renk	e.n. (°C)	Verim (%)	Elemental Analizi (%)Bulunan (Hesaplanan)		
				C	H	N
9	Renksiz	181	74	71.97 (71.67)	5.45 (5.35)	12.42 (12.38)
10	Sarı	249	79	71.86 (71.67)	5.56 (5.35)	12.22 (12.38)
11	Kahverengi	217	72	71. 71(71.67)	5.78 (5.35)	12.68 (12.38)
12	Sarı	209	78	71.35 (71.67)	5.12 (5.35)	12.32 (12.38)
13	Sarı	105	64	67.52 (67.66)	6.28 (6.06)	5.41 (5.26)
14	Gri	109	68	67. 74 (67.66)	6.32 (6.06)	5.21 (5.26)
15	Gri	78	61	76.54 (67.66)	6.13 (6.06)	5.38 (5.26)
16	Yeşil	102	68	67.55 (67.66)	6.24 (6.06)	5.43 (5.26)
17	Sarı	82	68	61.89 (66.65)	6.46 (6.45)	3.02 (2.99)
18	Gri/yeşil	148	71	61.74 (66.65)	6.67 (6.45)	3.12 (2.99)
19	Sarı/siyah	95	66	62.02 (66.65)	6.49 (6.45)	2.91 (2.99)
20	Gri/yeşil	129	69	61.63 (66.65)	6.87 (6.45)	2.89 (2.99)
13a	Beyaz	76	53	57.36 (58.53)	5.48 (5.24)	4.35 (4.55)
16a	Beyaz	161	55	57.21 (58.53)	5.34 (5.24)	4.62 (4.55)
17a	Beyaz	132	61	50.58 (52.84)	5.32 (5.12)	2.38 (2.37)
19a	Beyaz	142	62	50.66 (52.84)	5.27 (5.12)	2.58 (2.37)
13b	Beyaz	99	51	55.41 (58.53)	5.59 (5.24)	4.35 (4.55)
15b	Sarı	129	53	55.36 (58.53)	5.33 (5.24)	4.42 (4.55)

Sentezlenen bileşiklerin hesaplanan ve bulunan element analiz sonuçlarının birbirleri ile uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca komplekslerin hesaplanan ve bulunan değerlerinin beklenen stokiyometrik oranlara uyduğu belirlenmiştir.

7.3 Kütle spektrum yorumları

Mono- ve dialdehitlerin (**4** ve **7**), Schiff bazlarının (**12**, **16** ve **17**) ve komplekslerinin (**13a**, **13b** ve **17a**) LCMS kütle spektrumları sayfa 126-130'da sentezlenen moleküllerin moleküler iyon pikleri ve önerilen parçalanma ürünleri çizelge 7.3'te verilmiştir.

*Mono*aldehit (**4**) için moleküler iyon piki $[M+3H]^+$ m/z 268.7'de tespit edilmiştir. Spektrum da bir ve iki mol su bağlamış olan moleküler iyon pikleri de görülmektedir. Fenazon içeren Schiff bazında (**12**) moleküler iyon piki $[M+H]^+$ m/z 453.8'de görülmüştür. *Mono*-taç eter içeren Schiff bazında (**16**) ise moleküler iyon piki $[M+H]^+$ m/z 533.2'de tespit edilmiştir. Spektrum incelendiğinde tahmin edilen parçalanma ürünleri ve su bağlamış molekül pikleri de görülmektedir. Bunlar $[M+2H_2O]$ m/z 568.2'de (%15.25) ve $[M-H+2H_2O]^+$ m/z 567.2'de (%58.6) olarak kaydedilmiştir. Ayrıca molekülün parçalanma ürünleri $[C_{16}H_{13}NO_4+H_2O]^+$ ve $[C_{16}H_{13}NO_4+2H_2O]^+$ $[C_{14}H_{18}NO_5+3H]^+$ spektrumda belirlenmiştir. *Mono*-taç eter içeren Schiff bazları sodyum kompleksinde (**14a**) moleküler iyon piki $[M+Na]^+$ m/z 555.8'de tespit edilmiştir. *Mono*-taç eter içeren Schiff bazları potasyum kompleksinde (**16b**) ise 533.28'de gözlenen pikin liganda ait molekül iyon piki olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 7.3 Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrum değerlendirmesi

Bileşik No	m/z	Bağıl Bolluk%	Parçalanma Ürünü
4 [M]: 267.3	268.7 286.0 306.7	100 48.4 46.9	$[M+3H]^+$ $[M+H_2O]$ $[M+2H_2O]$
12 [M]:452	453.8 454.8 455.8	100 37.5 34	$[M+H]^+$ $[M+2H]^+$ $[M+3H]^{++}$
16 [M]: 532	533.2 568.2 567.2 284.1 301.1	100 15.25 58.6 72.5 52.3	$[M+H]^+$ $[M+2H_2O]$ $[M-H+2H_2O]^+$ $[C_{16}H_{13}NO_4+H_2O]^+$ $[C_{16}H_{13}NO_4+2H_2O]^+$
14a [M+Na] ⁺ : 555	555.8 557.8 306.7	100 25.9 32.7	$[M+Na]^+$ $[M+Na+2H]^+$ $[C_{14}H_{21}NO_5+Na]^+$
16b [2M+K] ⁺ : 1104	329.8 635.9	100 72	$[C_{16}H_{24}O_7+H]^+$ $[M+H]^+$

7.4 FT-IR spektrum yorumları

Sentezlenen *mono* (**1-4**) ve *dialdehitler* (**5-8**), 4-aminoantipirin (fenazon) içeren Schiff bazları (**9-12**), *mono*-taç eter içeren Schiff bazları (**13-16**), *bis*-taç eter içeren Schiff bazları (**17-20**) ve taç eter içeren Schiff bazlarının sodyum (**13a-20a**) ve potasyum (**13b-16b**) komplekslerine ait IR spektrumları sayfa 131-162’de ve yapılarda gözlenen en karakteristik pikler çizelge 7.4-6’de verilmiştir.

Sentezlenen ve yapısında bir aldehit grubu bulunduran bileşikler (**1-4**) için $\nu(CN)$ asimetric gerilme titreşimi orta şiddette sırası ile 2225, 2224, 2232 ve 2225 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. Ayrıca aldehitler için karbonil $\nu(C=O)$ grubuna ait karakteristik pik ise sırası ile 1698, 1680, 1666 ve 1682 cm^{-1} ’de kaydedilmiştir. Çok karakteristik olan bu pik iki aldehit grubu içeren bileşik **5-8**’de 1691, 1675, 1676 ve 1677 cm^{-1} ’de belirlenmiştir. 4-Aminoantipirin (fenazon) içeren Schiff bazlarında (**9-12**) aldehitlerde gözlenen $\nu(C=O)$ gerilme titreşim pikinin kaybolması ve bunun yerine Schiff bazlarının

en karakteristik piki olan $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilme titreşimine ait piklerin (1638, 1646, 1644 ve 1655 cm^{-1}) gözlenmesi bu Schiff bazlarının olduğu konusunda ilk bilgileri vermiştir. Ayrıca $\nu(\text{C}=\text{C})$ gerilme titreşimi ise aldehit bileşiklerinde gözlenen $\nu(\text{C}=\text{C})$ gerilme titreşimlerine göre yaklaşık 15 cm^{-1} sağa kaymış olarak kaydedilmiştir.

Mono-taç eter içeren Schiff bazlarında (**13-16**) bileşik **9-12** de olduğu gibi aldehit grubuna ait pikin kaybolduğu ve imin grubuna $\nu(\text{C}=\text{N})$ ait pikin ortaya çıktığı görülmüştür. Bu titreşim pikleri sırası ile 1599, 1598, 1607 ve 1618 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir. Taç eter içeren bu bileşiklerde (**13-16**) eter grubuna ait aromatik ve alifatik $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ gerilme titreşimleri çok keskin pikler şeklinde beklenen bölgelerde kaydedilmiştir. Fenazon ve *mono*-taç eter içeren Schiff bazlarında (**9-16**) $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ grubuna ait gerilme titreşimi, aldehitler (**1-4**) ile hemen hemen aynı dalga sayısında gözlenmiştir.

Bis-taç eter içeren Schiff bazları (**17-20**) için $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilme titreşimi 1621, 1619, 1610 ve 1623 cm^{-1} 'de şiddetli bir pik olarak tespit edilmiştir. Taç eter içeren bu bileşikler için taç eter bölgesine ait aromatik ve alifatik $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ gerilme titreşimleri çok keskin pikler şeklinde beklenen bölgelerde kaydedilmiştir. *Bis*-taç eter Schiff bazlarında aromatik $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{arom.}}$ ve alifatik $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{aliph}}$ pikleri *mono*-taç eterler ile benzer bölgelerde gözlenmiştir.

Sentezlenen ligandların sodyum komplekslerinin (**13a-20a**) IR spektrumlarında ligandlardan farklı olarak ClO_4^- anyonuna ait yayvan ve çok keskin pikler gözlenmiştir. Bu bölge taç eter grubuna ait piklerin gözlendiği bölgedir ve kompleksleşmenin olduğu konusunda önemli bilgiler vermektedir. ClO_4^- anyonuna ait pikler *mono*-taç eter içeren Schiff bazı sodyum komplekslerinde (**13a-16a**) 1095, 1081, 1084 ve 1085 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. *Bis*-taç eter içeren Schiff bazı sodyum komplekslerinde (**17a-20a**) ise ClO_4^- anyonuna ait $\nu_{\text{as}}(\text{Cl}-\text{O})$ asimetric gerilme titreşimi 1080, 1085 ve 1082 cm^{-1} 'de görülmektedir. Ayrıca ClO_4^- anyonuna ait olarak $\nu_{\text{as}}(\text{O}-\text{Cl}-\text{O})$ asimetric gerilme titreşimi de 622, 623 ve 623 cm^{-1} 'de karakteristik olarak görülmektedir. *Mono*-taç eter içeren Schiff bazı potasyum komplekslerinde (**13b-16b**) gözlenmesi gereken pikler beklenen bölgelerde kaydedilmiştir.. Komplekslerin IR spektrumlarında gözlenen diğer piklerin liganlarda gözlenen pikler ile hemen hemen aynı bölgelerde olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 7.4 Sentezlenen aldehitlerin (**1-8**) FT-IR spektrumu (z: zayıf; oş: orta şiddetli; ş: şiddetli)

Bilşk.	$\nu(\text{C-H})_{\text{aliph.}}$	$\nu(\text{C-O-C})_{\text{arom.}}$	$\nu(\text{CHO})$	$\nu(\text{C=C})_{\text{arom.}}$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
1	2973-2843 (z)	1255;1067 (ş)	1698 (ş)	1584 (oş)	2225 (oş)
2	2971-2831 (z)	1277;1030 (ş)	1680 (ş)	1589-1519 (ş)	2224 (oş)
3	2978-2851 (z)	1259;1030 (ş)	1666 (ş)	1607 (ş)	2232 (oş)
4	2901-2862 (z)	1285;1045 (ş)	1682 (ş)	1615 (oş)	2225 (oş)
5	2949-2846 (z)	1251;1067 (ş)	1691 (ş)	1584 (ş)	(-)
6	2946-2814 (z)	1267;1032 (ş)	1675 (ş)	1583;1513 (ş)	(-)
7	2928-2866 (z)	1260;1030 (oş)	1676 (ş)	1595;1577 (ş)	(-)
8	2963-2842 (z)	1256;1043 (ş)	1677 (ş)	1586 (z)	(-)

Çizelge 7.5 Sentezlenen Schiff bazlarının (**9-20**) FT-IR spektrumu (z: zayıf; oş: orta şiddetli; ş: şiddetli)

Bilşk.	$\nu(\text{C-H})_{\text{aliph}}$	$\nu(\text{C-O-C})_{\text{arom.}}$	$\nu(\text{C-O-C})_{\text{aliph.}}$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
9	2950-2835 (z)	1265-1070 (ş)	(-)	1646 (ş)	1571 (ş)	2229 (oş)
10	2970-2844 (z)	1263-1028 (ş)	(-)	1638 (ş)	1571 (ş)	2226 (oş)
11	2976-2840 (z)	1264-1039 (ş)	(-)	1644 (ş)	1591 (ş)	2228 (oş)
12	2989-2851 (z)	1274-1047 (ş)	(-)	1655 (ş)	1592 (ş)	2225 (oş)
13	2945-2869 (oş)	1232 (ş)	1118-1049 (ş)	1598 (oş)	1511 (ş)	2229 (oş)
14	2945-2868 (z)	1231 (ş)	1123-1050 (ş)	1599 (oş)	1512 (ş)	2230 (oş)
15	2959-2869 (z)	1228 (ş)	1118-1035 (ş)	1607 (oş)	1511 (ş)	2227 (z)
16	2968-2871 (z)	1214 (ş)	1124-1046 (ş)	1619 (z)	1506 (oş)	2227 (z)
17	2922-2867 (z)	1260 (ş)	1125-1069 (ş)	1621 (z)	1577;1511 (ş)	(-)
18	2925-2865 (oş)	1261 (ş)	1118-1046 (ş)	1619 (z)	1586;1506 (oş)	(-)
19	2917-2865 (z)	1259 (ş)	1118-1036 (ş)	1610 (ş)	1585;1511 (ş)	(-)
20	2921-2866 (z)	1262 (ş)	1125-1029 (ş)	1623 (oş)	1579;1508 (oş)	(-)

Çizelge 7.6 Sodyum (**13a-20a**) ve potasyum (**13b-16b**) komplekslerinin FT-IR spektrumu (z: zayıf; oş: orta şiddetli; ş: şiddetli)

Bilşk.	$\nu(\text{C-H})_{\text{aliph}}$	$\nu(\text{C-O-C})_{\text{arom.}}$	$\nu(\text{C-O-C})_{\text{aliph.}}$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{ClO}_4^-)$
13a	2922-2877 (z)	1220 (oş)	1173-1043 (ş)	1602 (z)	1510 (oş)	2228 (z)	1095 (ş)
14a	2912-2880 (z)	1234 (oş)	1172-1032 (ş)	1596 (z)	1512 (ş)	2230 (z)	1081 (ş)
15a	2936-2881 (z)	1223 (oş)	1158-1040 (ş)	1609 (oş)	1512 (oş)	2230 (z)	1084 (ş)
16a	2935-2869 (z)	1220 (ş)	1154-1046 (ş)	1622 (oş)	1496 (ş)	2224 (z)	1084 (ş)
17a	2919-2876 (z)	1265 (ş)	1119-1001 (ş)	1620 (z)	1577;1508 (oş)	(-)	1080;622 (ş)
19a	2927-2878 (z)	1262 (oş)	1122-1042 (ş)	1606 (oş)	1591;1509 (oş)	(-)	1085;623 (ş)
20a	2925-2882 (z)	1257 (oş)	1119-1031 (ş)	1625 (oş)	1588;1509 (oş)	(-)	1082;623 (ş)
13b	2927-2871 (z)	1220 (ş)	1188-1045 (ş)	1621 (oş)	1508 (ş)	2229 (z)	(-)
14b	2906-2871 (z)	1225 (ş)	1176-1030 (ş)	1589 (oş)	1510 (ş)	2228 (z)	(-)
15b	2916-2869 (z)	1226 (ş)	1167-1038 (ş)	1607 (oş)	1510 (ş)	2230 (z)	(-)
16b	2926-2870 (z)	1220 (ş)	1168-1045 (ş)	1615 (oş)	1506 (ş)	2228 (z)	(-)

7.5 ¹H-NMR Spektrum Yorumları

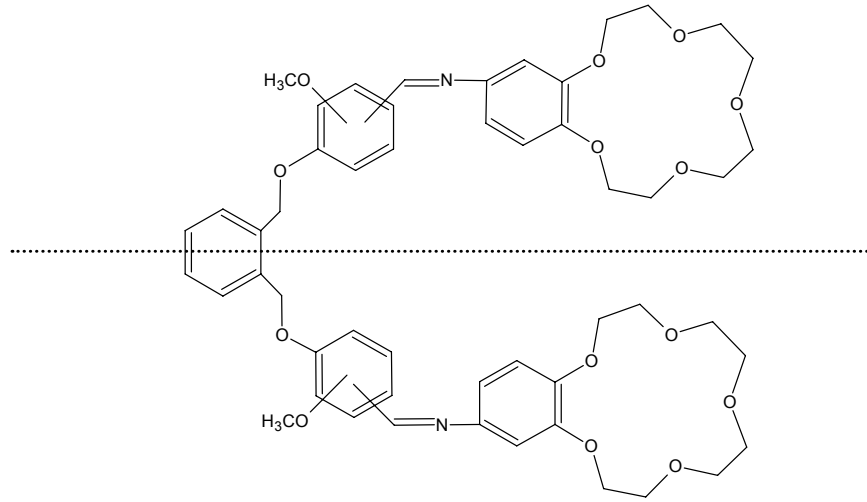
Sentezlenen mono- ve dialdehitler'e (**1-8**), fenazon içeren Schiff bazları'na (**9-12**) *mono*- ve *bis*-taç eter içeren Schiff bazlarına (**13-20**) ve taç eter içeren Schiff bazlarının sodyum (**13a-20a**), ve potasyum komplekslerine (**13b-16b**) ait ¹H-NMR spektrumları sayfa 163-191'de ve yapılarda gözlenen kimyasal kayma değerleri çizelge 7.7 ve 7.8'da verilmiştir.

Sentezlenen *mono*-aldehitlerde (**1-4**) –CHO protonuna ait pik sırasıyla δ = 10.32, 9.91, 10.40 ve 10.60 ppm'de tekli pik olarak görülmektedir. *Bis*-aldehitlerde (**5, 7 ve 8**) ise –CHO protonuna ait pik sırasıyla δ =10.25, 10.31, 10.41 ppm'de tekli pik olarak görülmüştür.

Mono-aldehitler ile fenazon'un kondensasyon reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarında (**9-12**) imin protonuna ait pikler sırası ile δ =9.77, 10.03, 10.21, 10.96 ppm'de tekli pikler şeklinde kaydedilmiştir. Sentezlenen Schiff bazlarında aldehit piklerinin görülmemesi buna karşılık imin protonuna ait piklerin ortaya çıkması Schiff bazlarının elde edildiğinin en önemli kanıtı olmuştur. Ayrıca fenazon grubuna ait olan -CCH₃ ve -NCH₃ protonlarının da tekli pikler şeklinde gözlenmesi bu Schiff bazlarının oluştuğu konusunda çok önemli verilerdir. -CCH₃ protonları beklenildiği gibi 2.23, 2.61, 2.52 ve 2.56 ppm de gözlenirken -NCH₃ protonları ise sırası ile 3.16, 3.21, 3.19 ve 3.18 ppm'de kaydedilmiştir.

Sentezlenen yeni aldehitlerin (**1-4**) 4'aminobenzo-15-taç-5 ile kondensasyon reaksiyonundan elde edilen *mono*-taç eterlerde (**13-16**) görülmesi beklenen en karakteristik pikler HC=N- ve -OCH₂CH₂O- protonlarına ait piklerdir. *Mono*-taç eterlerde imin protonuna (HC=N-) ait pik sırası ile δ = 8.39, 8.38, 8.88 ve 8.89 ppm'de tekli pikler şeklinde gözlenmiştir. Ayrıca taç eter protonlarına (-OCH₂CH₂O-) ait pikler de sırası ile δ = 4.22-3.81, 4.23-3.80, 4.19-3.78 ve 4.21-3.81 ppm'de pik çoklukları olarak kaydedilmiştir. Sentezlenen *mono*-taç eter Schiff bazlarında imin protonuna ait pikin ve taç eter protonlarına ait piklerin gözlenmesi taç eter içeren imin bileşiklerinin oluştuğunu önemli ölçüde ispatlamaktadır.

Sentezlenen ve yapısında iki aldehit grubu içeren bileşiklerin (**5-8**), 4'aminobenzo-15-taç-5 ile kondensasyon reaksiyonundan elde edilen *bis*-ta eterlerin (**17-20**) spektrumlarında görülmesi beklenen en karakteristik pikler *mono*-ta eterlerde olduğu gibi imin (HC=N-) ve ta eter protonlarına (-OCH₂CH₂O-) ait piklerdir. *Bis*-ta eterler (**17-20**) simetrik bir yapıya sahip oldukları için spektrumun değerlendirilmesi molekülün yarısı dikkate alınarak yapılmıştır (şekil 7.1). Bis ta eterlerde HC=N- protonuna ait kimyasal kayma değerleri sırası ile  =8.69, 8.33, 8.75 ve 8.84 ppm de tekli pik olarak, -OCH₂CH₂O- protonuna ait pikler ise sırası ile  =4.12-3.75, 4.19-3.76, 4.11-3.74 ve 4.13-3.75 ppm'de pik çoklukları şeklinde gözlenmiştir. Yapıda bulunan diğer protonlara (-OCH₃, Ar-OCH₂ ve Ar-H) ait pikler beklenen bölgelerde ve beklenen pik çoklukları şeklinde kaydedilmiştir.

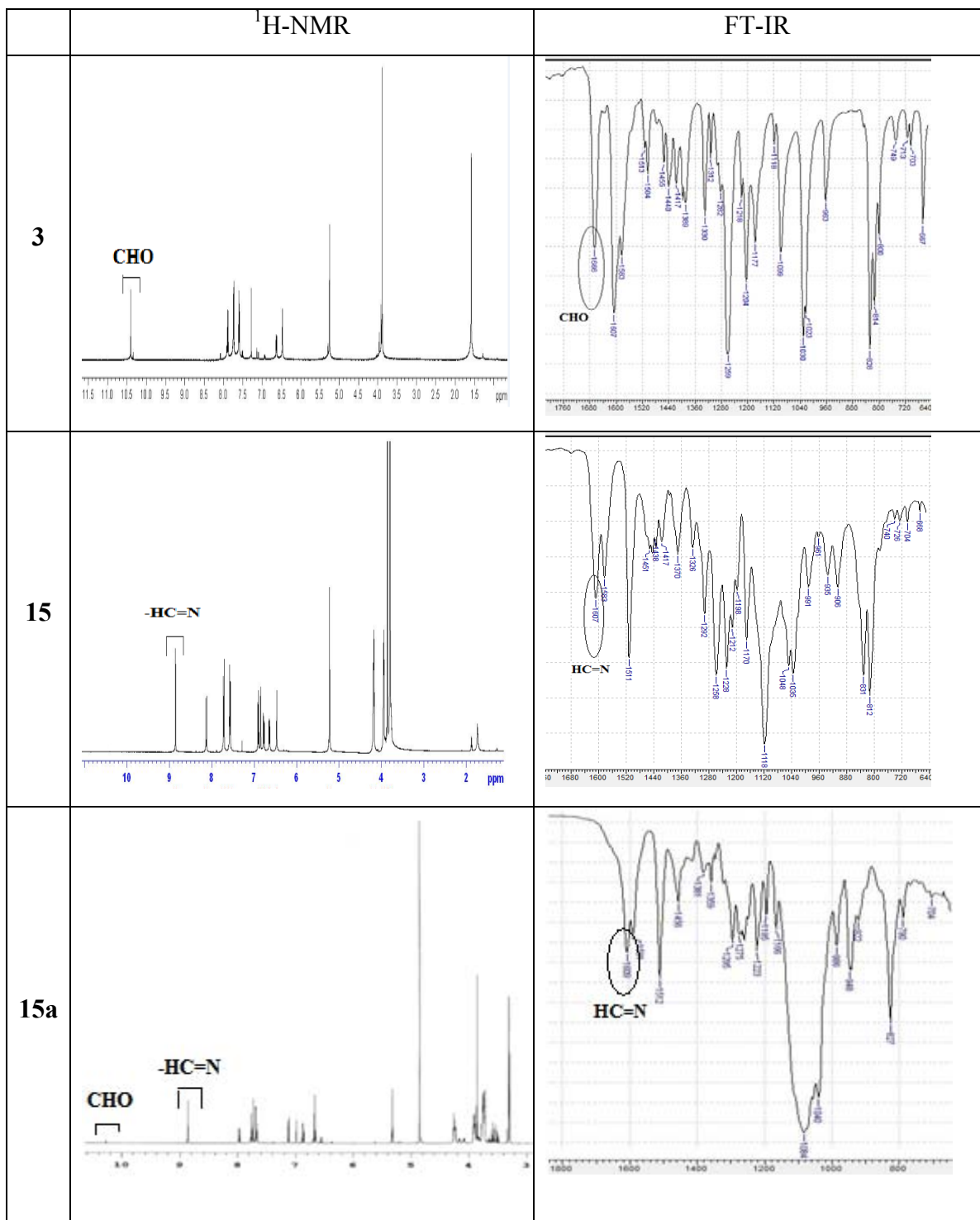


şekil 7.1 *bis*-taç eter içeren Schiff bazı

Sentezlenen *mono*- ve *bis*-ta eterlerin sodyum komplekslerinin (**13a-20a**) ¹H-NMR spektrumları ligandların spektrumları ile hemen hemen aynıdır. Ancak piklerin yerlerinde çok az kaymalar belirlenmiştir (izelge 7.9). Bilindiği gibi Na⁺ iyonu benzo-15-ta-5'in boşluk büyüklüğü ile son derece uyumludur ve benzo-15-ta-5 ile 1:1 (metal:ligand) şeklinde kompleksler oluşturur. Sentezlenen mono-ta eterler ile 1:1 (metal:ligand), *bis*-ta eterler ile ise 2:1 (metal:ligand) şeklinde kompleksler elde edildiği diğer spektroskopik yöntemler ile desteklenerek doğrulanmıştır. *Mono*-taç eter içeren Schiff bazları sodyum komplekslerinde (**13a-20a**) HC=N- protonuna ait pikler sırası ile  =8.42, 8.59, 8.86 ve 8.86 ppm'de tek pik olarak kaydedilmiştir. Ayrıca taç eter protonlarına (-OCH₂CH₂O-) ait pikler ise sırası ile  =4.29-3.74, 4.22-3.74, 4.27-

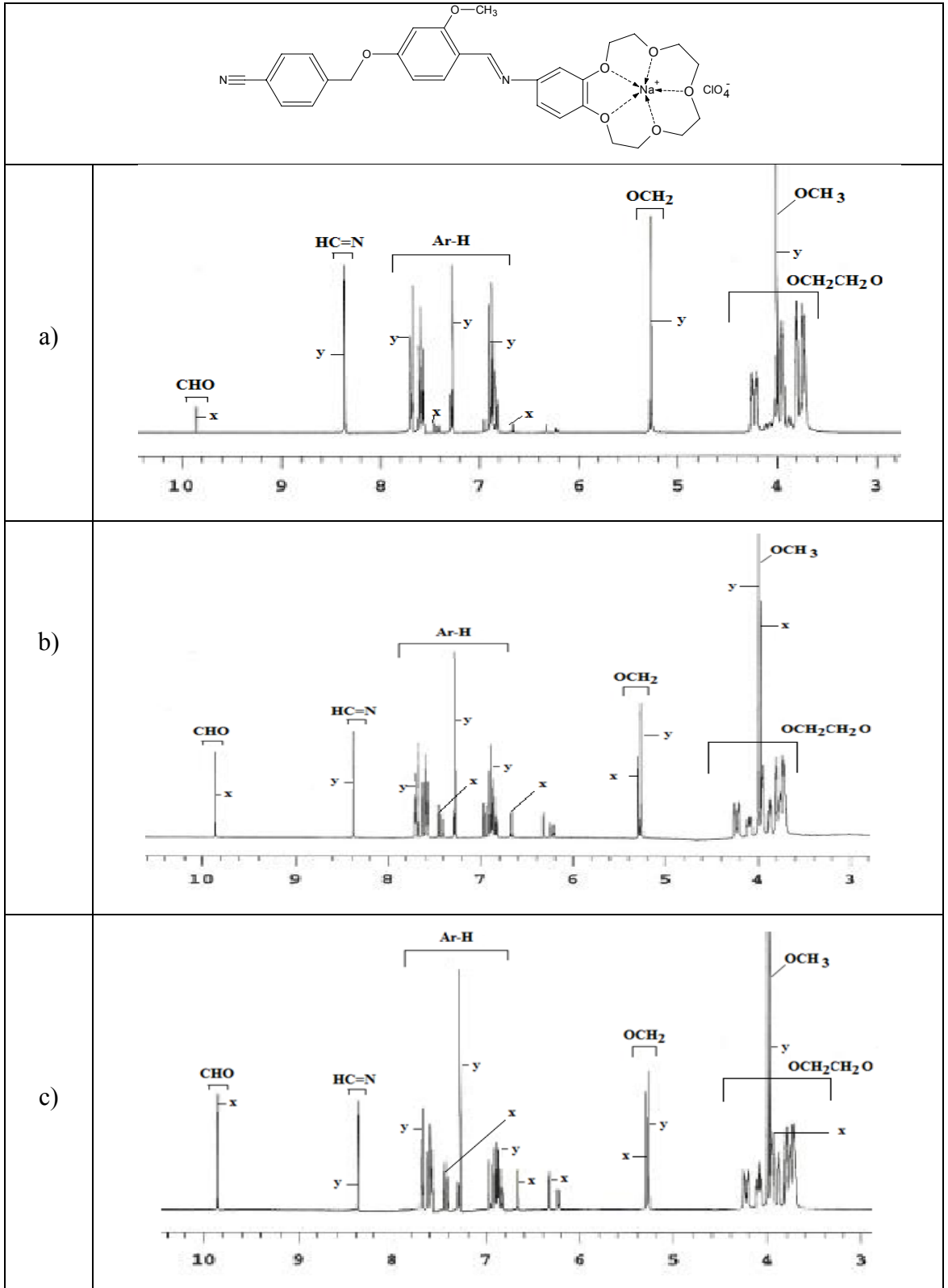
3.29 ve 4.23-3.53 ppm'de pik çoklukları şeklinde gözlenmiştir. Komplekslerin spektrumlarında $-OCH_3$, $Ar-OCH_2$ ve $Ar-H$ protonlarına ait pikler de beklenen bölgelerde ve beklenen pik çoklukları şeklinde kaydedilmiştir.

Sodyum komplekslerinin 1H -NMR spektrumlarında dikkati çeken en önemli özellik yapıda olması hiç beklenmeyen ve aldehitlerin karakteristik piki olan $-CHO$ protonuna ait pikin gözlenmesidir. Ayrıca aldehit grubunda bulunan $-OCH_3$, $Ar-OCH_2$ ve $Ar-H$ protonları da spektrumda pik çoklukları şeklinde belirlenmiştir. Spektrumda aynı zamanda imin ($HC=N-$) protonuna ait pik de gözlenmektedir. Bu durum imin bağının hidrolizinden kaynaklanmaktadır. Bilindiği gibi Schiff bazı reaksiyonlarında amin grubuna bağlı elektron çekici gruplar aminin bazik kuvvetini azaltmakta ve oluşan Schiff bazının kararlılığını da azaltmaktadır. 4'-Aminobenzo-15-taç-5 içeren Schiff bazlarında (**13-20**) denge sağa kaymış ve yüksek verimler ile ürün elde edilebilmiştir. Ancak sodyum komplekslerinde makrosiklik eter halka boşluğuna metalin bağlanması imin bağını zayıflatmıştır. Çözelti ortamında yukarıda da belirtildiği gibi 1H -NMR spektrumlarında aldehit basamağına dönüş gözlenirken, katı halde bu kompleksler (**13a-20a**) kararlı olmaktadır. Bu durum FT-IR spektrumları ile de desteklenmektedir. Çünkü IR spektrumlarında, yaklaşık 1680 cm^{-1} 'de gözlenen aldehit pikleri komplekslerin spektrumlarında görülmemektedir (Şekil 7.2). Ayrıca taç eter sodyum kompleksi olan **14a** kompleksinin X-ışınları kristalografisine uygun tek kristali elde edilmiştir. Bu da molekülün çözücü ortamında bir denge reaksiyonunda bulunduğunu katı halde ise kararlı bir yapıda bulunduğunu göstermektedir.



Şekil 7.2 Aldehit (**3**), Schiff bazı (**15**) ve sodyum kompleksinin (**15a**) $^1\text{H-NMR}$ ve FT-IR spektrumu

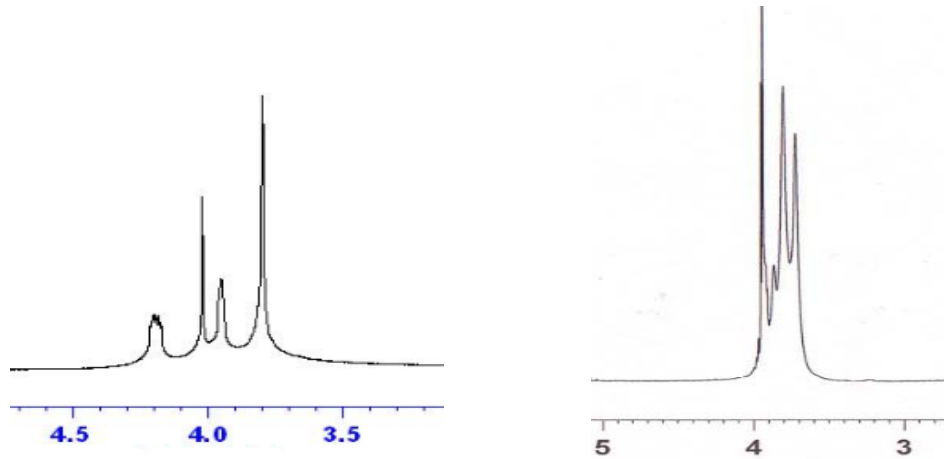
Sentezlenen (**14a**) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu değişik zaman dilimlerinde kaydedilmiş ve imin bağının parçalanarak ortamda oluşan aldehit miktarının artışı tespit edilmiştir (Şekil 7.3). Aldehit protonlarına ve kompleks protonlarına ait pik için x ve y simgeleri verilmiştir. Buna göre, ilk 1. dakika içinde kaydedilen spektrumda, $\text{HC}=\text{N}$ -, protonuna ait pik %90 oranında gözlenirken aldehit protonu ($-\text{CHO}-$) %10 oranında gözlenmiştir. Ayrıca aldehit grubuna ait diğer protonlarında ($\text{Ar}-\text{OCH}_2$, $-\text{OCH}_3$ ve $\text{Ar}-\text{H}$) yukarıda belirtildiği gibi %10 oranında olduğu görülmüştür (Şekil 7.3.a). 60 dakika sonra kaydedilen spektrumda aldehit miktarının (x ile gösterilen protonlar) artmaya başladığı (%38), kompleksin ise (y ile gösterilen protonlar) azalmaya başladığı (%62) belirlenmiştir (Şekil 7.3.b). 24 saat sonra alınan spektrumda ise aldehit miktarının %50'nin üzerine çıktığı kompleks miktarının ise %50'nin altına düştüğü gözlenmiştir (Şekil 7.3.c). Aldehit grubuna ait diğer protonlardaki artmalarda beklenildiği gibi $-\text{CHO}$ protonundaki artma ile aynı orandadır.



Şekil 7.3 Bileşik **14a**'nın a. 1 dakika içindeki, b. 60 dakika sonraki, c. 24 saat sonraki, ^1H -NMR spektrumları (x: Aldehit grubuna ait protonlar; y: Komplekse ait protonlar)

Bis-taç eter içeren Schiff bazı sodyum komplekslerinin ^1H -NMR spektrumlarında da (**17a** ve **19a**) HC=N- ve $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O-}$ protonuna ait pikler en karakteristik piklerdir ve HC=N- protonuna ait pik $\delta = 8.57$ ve 8.66 ppm'de ve $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O-}$ protonuna ait pikler ise $\delta = 4.19$ - 3.70 ve 4.15 - 3.70 ppm'de gözlenmiştir. *Bis*-taç eter Schiff bazı sodyum komplekslerinde de *mono*-taç eter Schiff bazı sodyum komplekslerinde olduğu gibi imin bağının metal atomu bağlanmasından dolayı zayıfladığı ve çözücü ortamında hidroliz olduğu ^1H -NMR spektrumlarında imin piki ile birlikte aldehit protonlarına ait piklerin de gözlenmesinden anlaşılmıştır. Fakat FT-IR spektrumlarında ise aldehit piklerinin gözlenmemesi moleküllerin katı halde kararlı yapıda bulunduğunu ispatlamaktadır.

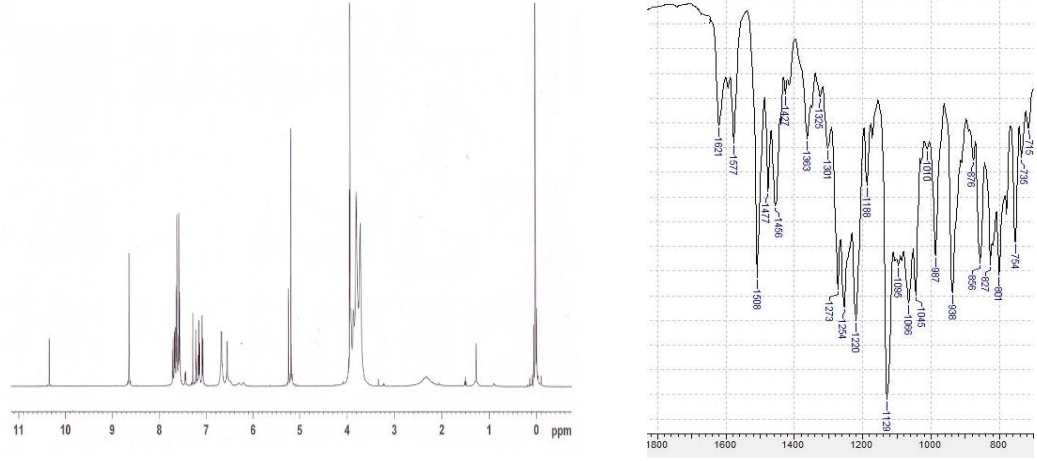
Sentezlenen *mono*-taç eter içeren Schiff bazı potasyum komplekslerinde (**13b-16b**) liganda olduğu gibi karakteristik pikler HC=N- ve $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O-}$ protonuna ait piklerdir. Potasyum komplekslerinde (**13b-16b**) HC=N- protonuna ait pikler sırası ile 8.63 , 8.67 , 8.94 ve 8.92 ppm'de tekli pikler olarak belirlenmiştir. Ayrıca karakteristik olan taç eter protonlarına ait pikler sırası ile $\delta = 3.94$ - 3.75 , 3.98 - 3.69 , 4.06 - 3.72 ve 4.02 - 3.68 ppm'de pik çokluğu şeklinde görülmüştür. Taç eter bölgesinde kompleks oluşumu ile liganda göre pik çokluklarının ve şekillerinin değiştiği gözlenmiştir (Şekil 7.4).



Şekil 7.4 *mono*-taç eter içeren Schiff bazı (**13**) ve potasyum kompleksi (**13b**) taç eter bölgesinde pik çokluklarında görülen değişim

Mono-taç eter Schiff bazı potasyum komplekslerinde de spektrumda sodyum komplekslerinde olduğu gibi aldehit protonlarına ait pikler görülmektedir. Fakat FT-IR spektrumları incelendiğinde sodyum komplekslerinde olduğu gibi aldehit grubuna ait

piklerin olmadığı görülmektedir. Dolayısıyla *mono*-taç eter içeren Schiff bazı potasyum komplekslerinin de çözücü ortamında kararsız olduğu ve parçalandığı fakat katı halde kararlı olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 7.5).



Şekil 7.5 Potasyum kompleksinin (**13b**) ¹H-NMR ve FT-IR spektrumu

Çizelge 7.7 Sentezlenen aldehitlerin ve Schiff bazlarının ¹H-NMR spektrum verileri (Çözücü:CDCl₃)

Bilşk.	-OCH ₃	Ar-OCH ₂	-CCH ₃	-NCH ₃	-CHO	HC=N-	Ar-H
1	3.92 (t, 3H)	5.22 (t, 2H)	(-)	(-)	10.32 (t, 1H)	(-)	7.69-7.18 (ç, 7H)
2	3.96 (t, 3H)	5.31 (t, 2H)	(-)	(-)	9.91 (t, 1H)	(-)	7.73-6.95 (ç, 7H)
3	3.87 (t, 3H)	5.25 (t, 2H)	(-)	(-)	10.40 (t, 1H)	(-)	7.89-6.49 (ç, 7H)
4	3.86 (t, 3H)	5.23 (t, 2H)	(-)	(-)	10.60 (t, 1H)	(-)	7.78-6.96 (ç, 7H)
5	3.86 (t, 6H)	5.32 (t, 4H)	(-)	(-)	10.25 (t, 2H)	(-)	7.54-7.13 (ç, 5H)
7	3.83 (t, 6H)	5.31 (t, 4H)	(-)	(-)	10.31 (t, 2H)	(-)	7.87-7.23 (ç, 5H)
8	3.79 (t, 6H)	5.22 (t, 4H)	(-)	(-)	10.41 (t, 2H)	(-)	7.53-6.97 (ç, 5H)
9	3.96 (t, 3H)	5.25 (t, 2H)	2.23 (t, 3H)	3.16 (t, 3H)	(-)	10.03 (t, 1H)	7.79-6.92 (ç, 12H)
10	4.03 (t, 3H)	5.28 (t, 2H)	2.61 (t, 3H)	3.21 (t, 3H)	(-)	9.77 (t, 1H)	7.73-6.89 (ç, 12H)
11	3.89 (t, 3H)	5.23 (t, 2H)	2.52 (t, 3H)	3.19 (t, 3H)	(-)	10.21 (t, 1H)	7.72-6.39 (ç, 12H)
12	3.86 (t, 3H)	5.21 (t, 2H)	2.56 (t, 3H)	3.18 (t, 3H)	(-)	10.96 (t, 1H)	7.78-6.81 (ç, 12H)

Çizelge 7.8 Sentezlenen Schiff bazlarının, sodyum ve potasyum komplekslerinin ¹H-NMR spektrum verileri (Çözücü:CDCl₃, *= Metanol)

Bilşk.	-OCH ₃	Ar-OCH ₂	-HC=N-	-OCH ₂ CH ₂ O-	Ar-H
13	4.02(t,3H)	5.28(t,2H)	8.39(t,1H)	4.22-3.81(ç,16H)	7.82-6.80(ç,10H)
14	4.04(t,3H)	5.30(t,2H)	8.38(t,1H)	4.23-3.80(ç,16H)	7.70-6.78(ç,10H)
15	3.98(t,3H)	5.23(t,2H)	8.88(t,1H)	4.19-3.78(ç,16H)	8.13-6.48(ç,10H)
16	4.00(t,3H)	5.22(t,2H)	8.89(t,1H)	4.21-3.81(ç,16H)	7.71-6.76(ç,10H)
17	3.79(t,6H)	5.24(t,4H)	8.69(t,2H)	4.12-3.75(ç,16H)	7.68-6.61(ç,8H)
18	3.93(t,6H)	5.35(t,4H)	8.33(t,2H)	4.19-3.76(ç,16H)	7.56-6.74(ç,8H)
19	3.75(t,6H)	5.22(t,4H)	8.75(t,2H)	4.11-3.74(ç,16H)	8.06-6.46(ç,8H)
20	3.81(t,6H)	5.20(t,4H)	8.84(t,2H)	4.13-3.75(ç,16H)	7.64-6.67(ç,8H)
13a	3.52(t,3H)	5.19(t,2H)	8.59(t,1H)	4.22-3.74(ç,16H)	7.72-6.63(ç,10H)
14a	4.03(t,3H)	5.31(t,2H)	8.42(t,1H)	4.29-3.74(ç,16H)	7.73-6.92(ç,10H)
*15a	3.84(t,3H)	5.31(t,2H)	8.86(t,1H)	4.27-3.29(ç,16H)	7.97-6.54(ç,10H)
16a	3.71(t,3H)	5.23(t,2H)	8.86(t,1H)	4.23-3.53(ç,16H)	7.78-6.40(ç,10H)
17a	3.82(t,6H)	5.21(t,2H)	8.57(t,2H)	4.19-3.70(ç,16H)	7.67-6.24(ç,8H)
19a	3.76(t,6H)	5.25(t,4H)	8.66(t,2H)	4.15-3.70(ç,16H)	8.01-6.48(ç,8H)
13b	3.97(t,6H)	5.33(t,4H)	8.63(t,2H)	3.94-3.75(ç,16H)	7.83-6.37(ç,10H)
14b	4.01(t,6H)	5.21(t,4H)	8.67(t,2H)	3.98-3.69(ç,16H)	7.78-6.56(ç,10H)
15b	3.95(t,6H)	5.28(t,4H)	8.94(t,2H)	4.06-3.72(ç,16H)	7.85-6.45(ç,10H)
16b	3.89(t,6H)	5.23(t,4H)	8.92(t,2H)	4.02-3.68(ç,16H)	7.76-6.74(ç,10H)

7.6 ¹³C-NMR spektrum yorumları

Sentezlenen *mono-* ve *dialdehitler*'e (**1-4** ve **8**), fenazon içeren Schiff bazları'na (**9-12**) *mono-* ve *bis*-taç eter içeren Schiff bazları'na (**13-16** ve **17**) ve taç eter içeren Schiff bazlarının sodyum (**16a**) ve potasyum kompleksleri'ne (**13b-16b**) ait ¹³C-NMR spektrumları sayfa 192-211'de ve yapılarda gözlenen kimyasal kayma değerleri çizelge 7.9 ve 7.10'de verilmiştir.

¹³C-NMR spektrumları protonla eşleşmemiş (decoupled) spektrumlar olup sentezlenen bileşiklerdeki karbon sayıları net olarak sayılabilmektedir. Sentezlenen *mono*-aldehitler (**1-4**) için görülmesi gereken en spesifik pik -CHO karbonuna ait piktir. -CHO karbonuna ait pikler sırası ile δ =190.79, 189.96, 187.87 ve 189.00 ppm'de kaydedilmiştir. -CN karbonuna ait pik bütün aldehitlerde yaklaşık 118 ppm de belirlenmiştir. Ayrıca aromatik on farklı karbon piki sırası ile δ = 152.88-109.64, 153.00-112.29, 166.13-110.93 ppm'de beklenen bölgelerde gözlenmiştir. Sentezlenen dialdehitlerden **8** numaralı bileşik için ise -CHO karbonuna ait pik δ =189.32 ppm'de tespit edilmiştir. Ayrıca aromatik dokuz farklı karbon piki sırası ile δ = 155.69, 110.92 ppm'de beklenen bölgelerde gözlenmiştir. Alifatik -OCH₃ ve Ar-OCH₂ karbonlarına ait pikler ise 56.03 ve 69.52 ppm de kaydedilmiştir.

Fenazon içeren Schiff bazlarında (**9-12**) en karakteristik pik -HC=N karbonuna aittir ve sentezlenen bu bileşiklerde (**9-12**) sırası ile δ = 149.90, 160.71, 158.85 ve 160.88 ppm'de kaydedilmiştir. Ayrıca -CCH₃, -NCH₃ ve C=O karbonlarına ait pikler de beklenen bölgelerde gözlenmiştir. -CN karbonuna ait pik bütün Schiff bazlarında yaklaşık 118 ppm de belirlenmiştir.

Mono-taç eter içeren Schiff bazlarında (**13-16**) karakteristik olarak -HC=N karbonuna ait pikler sırası ile δ = 158.05, 158.04, 163.42 ve 154.51 ppm'de tespit edilmiştir. Ayrıca sentezlenen taç eter Schiff bazlarında sekiz taç eter karbonunda görülmüştür. Bu pikler sırası ile δ = 71.11-68.94, 71.11-68.95, 71.09-68.92 ve 71.09-68.98 ppm aralıklarında sekiz farklı pik şeklinde gözlenmiştir. Spektrumda aldehit karbonuna ait piklerin

kaybolması bunun yerine imin karbonuna ait pikin ve ta eter bölgesine ait spesifik piklerin görülmesi bu bileşiklerin elde edildiğinin bir kanıtıdır. Alifatik $-OCH_3$ ve $Ar-OCH_2$ karbonlarına ait pikler de beklenen bölgelerde gözlenmiştir.

Bis-taç eter içeren Schiff bazlarından **17**'de, mono-taç eter içeren Schiff bazlarında olduğu gibi görülmesi gereken karakteristik $HC=N$ - karbonuna ait pik ve $-OCH_2CH_2O$ - karbonlarına ait pikler görülmektedir. $HC=N$ - karbonuna ait pik $\delta = 154.72$ ppm'de tespit edilmiştir. Ayrıca bu bileşikler için karakteristik olan ta eter karbonlarına ait pik de sırası ile $\delta = 71.35$ - 68.95 ppm aralığında sekiz farklı pik olarak gözlenmiştir.

Mono-taç eter içeren Schiff bazı sodyum kompleklerinin (**14a** ve **16a**) ^{13}C -NMR spektrumunda ligandlarına (**14** ve **16**) göre az miktarda kaymalar gözlenmiştir. $-OCH_3$ karbonu ligandı ile aynı yerde gözlenirken, taç eter karbonları $\delta = 75.67$ - 66.86 ve 77.82 - 66.01 ppm arasında bulunmuştur. Fakat imin bağının kompleks oluşumunda zayıflaması ile kompleks hidroliz olmuş ve aldehit basamağına geri dönmüştür.

Çizelge 7.9 ¹³C-NMR spektrum verileri (Çözücü:CDCl₃)

∞

Bilşk.	-OCH ₃	Ar-OCH ₂	-CHO	-HC=N-	-C≡N	Ar-CH	-C=O
1	56.11	69.82	190.79	(-)	118.55	152.88-109.64	(-)
2	56.33	75.13	189.96	(-)	118.87	153.00-112.29	(-)
3	55.73	68.30	187.87	(-)	119.49	166.13-99.43	(-)
4	55.85	70.15	189.00	(-)	118.50	155.02-110.93	(-)
8	56.03	69.52	189.32	(-)	(-)	155.69-110.92	(-)
9	56.42	70.24	(-)	149.90	118.70	147.63-109.64	161.48
10	55.88	74.64	(-)	160.71	118.08	152.93-111.49	162.45
11	55.47	69.30	(-)	158.85	118.84	152.83-99.73	161.12
12	55.76	70.51	(-)	162.07	118.89	154.39-110.12	162.07

Çizelge 7.10 ^{13}C -NMR spektrum verileri

Bilşk.	-OCH ₃	Ar-OCH ₂	-HC=N-	-C≡N	-OCH ₂ CH ₂ O-	Ar-CH
13	56.10	71.14	158.05	118.66	71.11-68.94	150.23-107.88
14	56.10	71.15	158.04	118.66	71.11-68.95	150.23-107.89
15	55.57	71.12	163.42	118.56	71.09-68.92	159.17-99.59
16	55.90	71.12	154.51	118.58	71.09-68.98	154.09-108.31
17	56.96	73.51	154.72	(-)	71.35-68.95	153.15-108.00
14a	56.11	60.61	154.73	118.49	75.67-66.86	153.92-99.78
16a	55.02	69.49	153.86	118.74	77.82-66.01	153.42-100.58
13b	55.98	74.75	168.82	118.70	77.29-67.01	154.99-107.42
14b	53.76	74.21	165.43	118.63	75.99-64.25	156.43-99.76
15b	53.22	74.54	164.65	118.43	78.24-66.73	156.35-99.87
16b	55.90	70.50	166.61	118.61	77.29-67.43	152.63-107.27

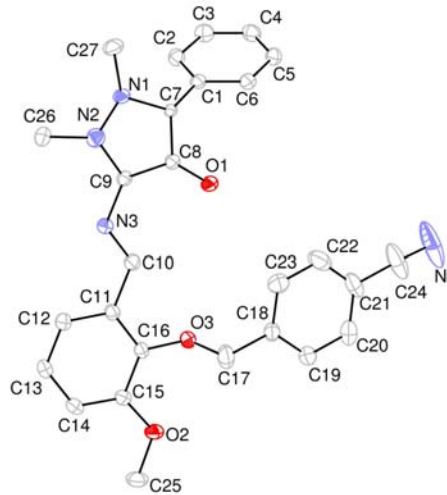
7.7 X-Işınlar yapı analizi

7.7.1 Bileşik (9)'un X-ışınları yapısı

Bileşiğin kristal verileri çizelge 7.11'de, atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 7.12'de verilmiştir.

Çizelge 7.11 C₂₇H₂₄N₄O₃ (9) kristaline ait veriler

	9
Ampirik Formül	C ₂₇ H ₂₄ N ₄ O ₃
Renk	Şeffaf
Formül ağırlığı	452.50
Sıcaklık (K)	296(2)
Radyasyon,(molibten, monokromatör) (Å)	MoK _α (λ = 0.71073 Å)
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P 2 ₁ /n
a, b, c (Å)	12.7987(19) 7.0185(9) 26.917(4)
α (°)	90.00
β (°)	95.651(6)
γ (°)	90.00
Z	4
GOF	1.053

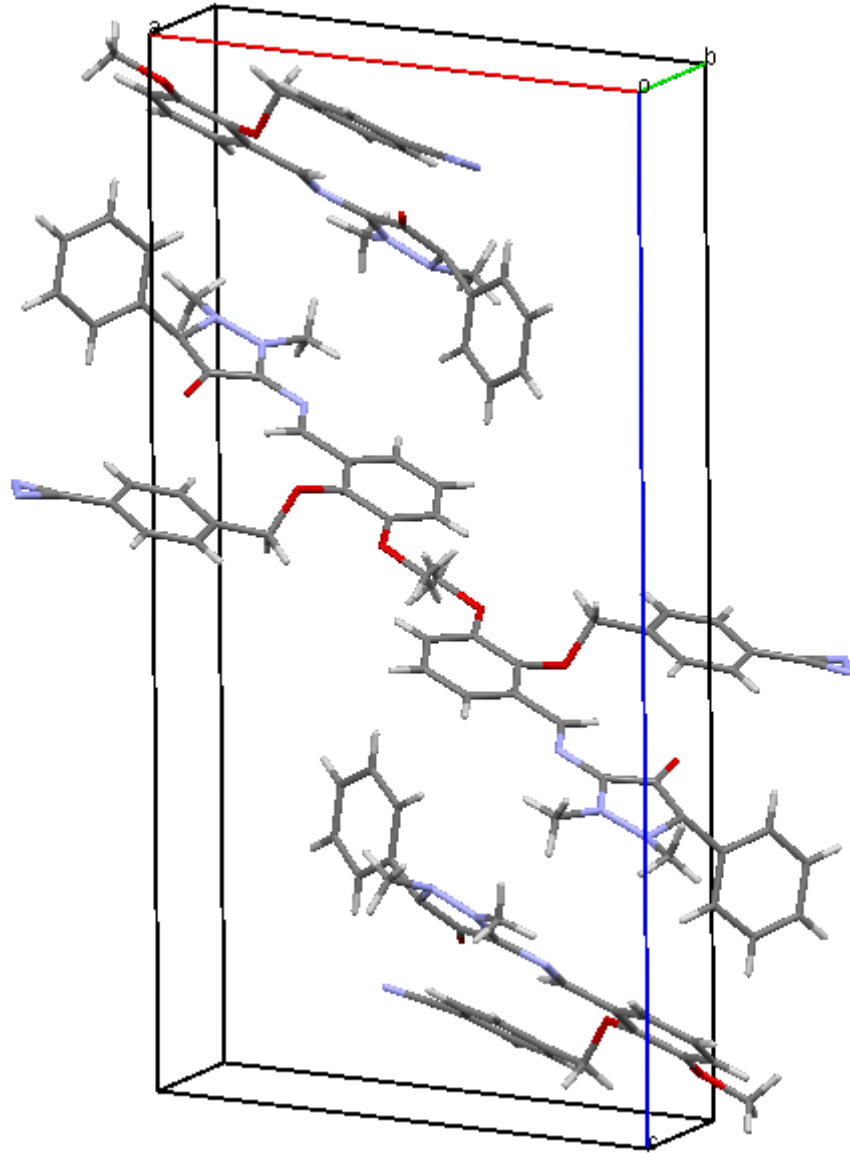


Şekil 7.6 Bileşik 9'nın ORTEP-3 diyagramı

Çizelge 7.12 C₂₇H₂₄N₄O₃ (**9**) kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ Uzunluğu (Å)		Bağ Açısı (°)	
O1– C8	1.242(4)	O1-C8-C9	131.9(3)
O2-C9	1.364(5)	N3-C9-C8	129.8(2)
O2-C25	1.410(5)	N3-C10-C11	120.4(3)
N3– C9	1.396(4)	N3-C10-H11	118(2)
N3– C10	1.263(5)	C9-N3-C10	120.4(3)
C9– N2	1.373(4)	C9-N2-C26	127.6(3)
C8-C9	1.423(4)		
N2-C26	1.476(5)		
C10-C11	1.374(6)		
C13-C18	1.391(5)		

Şekil 7.6 ve 7.7’de bileşiğin ORTEP-3 diyagramı ve paketlenme diyagramı verilmiştir. Bileşik **9** için O1-C8, N3-C9, N3-C10, C8-C9, C10-C11, C13-C18 bağ uzunlukları sırası ile 1.242(4), 1.396(4), 1.263(5), 1.423(4), 1.374(6) ve 1.391(5) Å’de ve O1-C8-C9, N3-C9-C8, N3-C10-C11, N3-C10-H11, C9-N3-C10, C9-N2-C26 bağ açıları ise sırası ile 131.9(3), 129.8(2), 120.4(3), 118(2), 120.4(3) ve 127.6(3)°’de gözlenmiştir. Molekülde H bağı görülmemektedir. Paketlenme diyagramı incelendiğinde ise dört molekülün moleküller arası etkileşim ile bir arada bulunduğu görülmektedir.



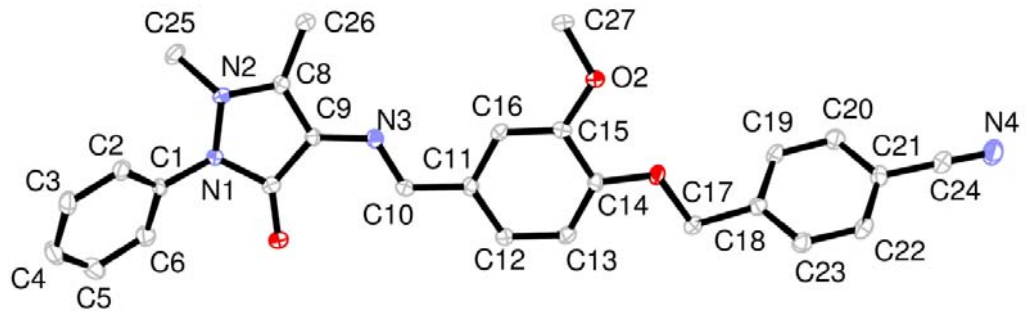
Şekil 7.7 Bileşik **9**’un paketlenme diyagramı

7.7.2 Bileşik (10)'un X-ışınları yapısı

Bileşiğin kristal verileri çizelge 7.13'de, atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 7.14'de verilmiştir.

Çizelge 7.13 C₂₇H₂₄N₄O₃ (**10**) kristaline ait veriler

	10
Ampirik Formül	C ₂₇ H ₂₄ N ₄ O ₃
Renk	Sarı
Formül ağırlığı	452.50
Sıcaklık (K)	100(2)
Radyasyon,(molibten, monokromatör) (Å)	MoK _α (λ = 0.71073 Å)
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P 2 ₁ /c
a, b, c (Å)	16.5834(3) 7.2840(10) 18.9872(3)
α (°)	90.00
β (°)	95.9570(10)
γ (°)	90.00
Z	4
GOF	1.020

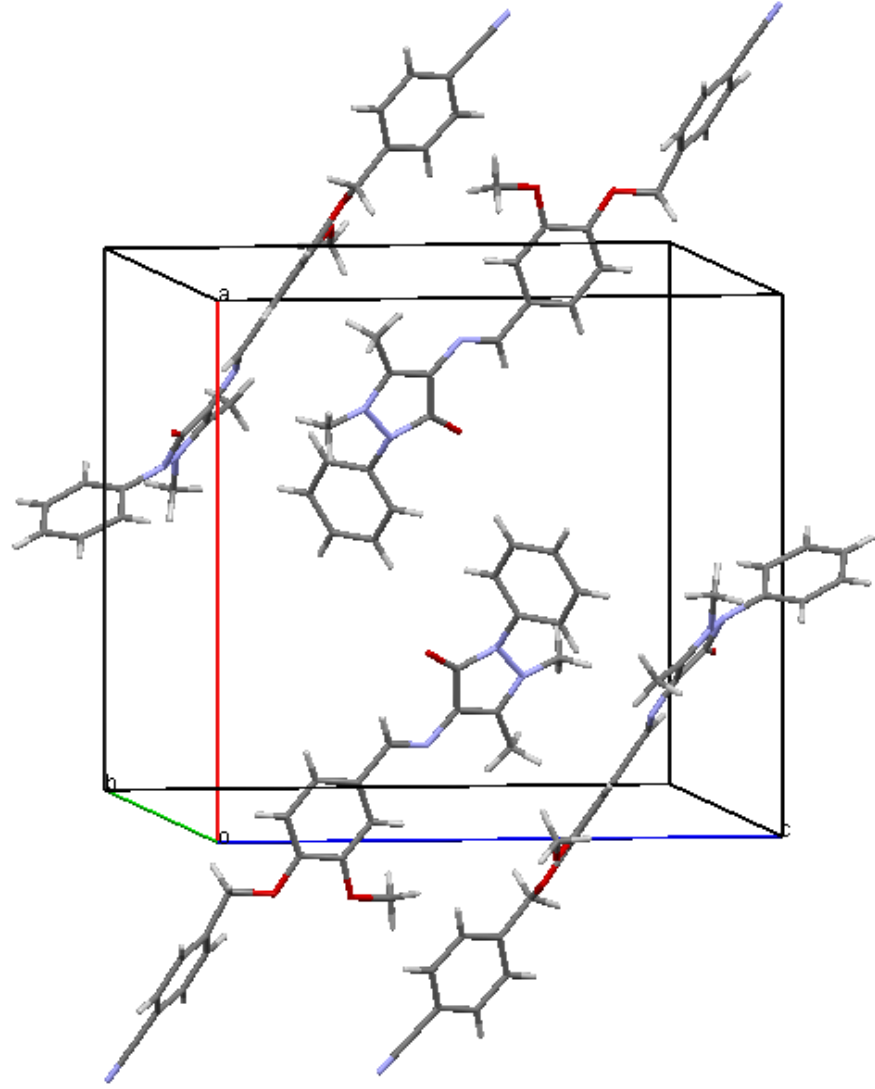


Şekil 7.8 Bileşik **10**'un ORTEP-3 diyagramı

Çizelge 7.14 C₂₇H₂₄N₄O₃ (**10**) kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ Uzunluğu (Å)		Bağ Açısı (°)	
O1– C7	1.238(3)	O1-C7-C9	131.8(2)
O2-C15	1.366(2)	N3-C9-C7	129.8(2)
O2-C27	1.428(2)	N3-C10-C11	120.1(2)
N3– C9	1.383(2)	N3-C10-H11	120.0(2)
N3– C10	1.287(2)	C9-N3-C10	122.7(2)
C7– C9	1.435(3)	C9-C8-C26	127.5(2)
C8-C9	1.376(2)		
C8-C26	1.483(2)		
C10-C11	1.464(2)		
C11-C16	1.407(2)		

Şekil 7.8 ve 7.9’de bileşiğin ORTEP-3 diyagramı ve paketlenme diyagramı verilmiştir. Bileşik **10** için O1-C7, N3-C9, N3-C10, C7-C9, C10-C11, C11-C16 bağ uzunlukları sırası ile 1.238(3), 1.383(2), 1.287(2), 1.435(3), 1.464(2) ve 1.407(2) Å’de ve O1-C7-C9, N3-C9-C7, N3-C10-C11, N3-C10-H11, C9-N3-C10, C9-C8-C26 bağ açıları ise sırası ile 131.8(2), 129.8(2), 120.1(2), 120.0(2), 122.7(2) ve 127.5(2)°’de gözlenmiştir. Molekülde H bağı görülmemektedir. Paketlenme diyagramı incelendiğinde ise dört molekülün moleküller arası etkileşim ile bir arada bulunduğu görülmektedir.



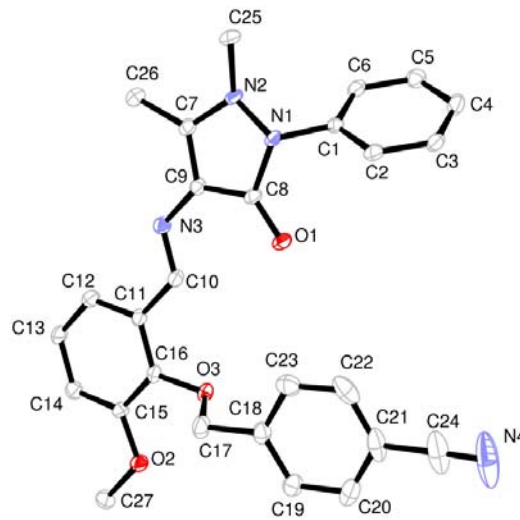
Şekil 7.9 Bileşik **10**’un paketlenme diyagramı

7.7.3 Bileşik (11)'in X-ışınları yapısı

Bileşiğin kristal verileri çizelge 7.15'de, atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 7.16'de verilmiştir.

Çizelge 7.15 C₂₇H₂₄N₄O₃ (**11**) kristaline ait veriler

11	
Ampirik Formül	C ₂₇ H ₂₄ N ₄ O ₃
Renk	Şeffaf
Formül ağırlığı	452.50
Sıcaklık (K)	100(2)
Radyasyon,(molibten, monokromatör) (Å)	MoK _α (λ = 0.71073 Å)
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P 2 ₁ /n
a, b, c (Å)	12.7563(3) 6.9457(2) 26.4198(5)
α (°)	90.00
β (°)	95.058(5)
γ (°)	90.00
Z	4
GOF	1.071

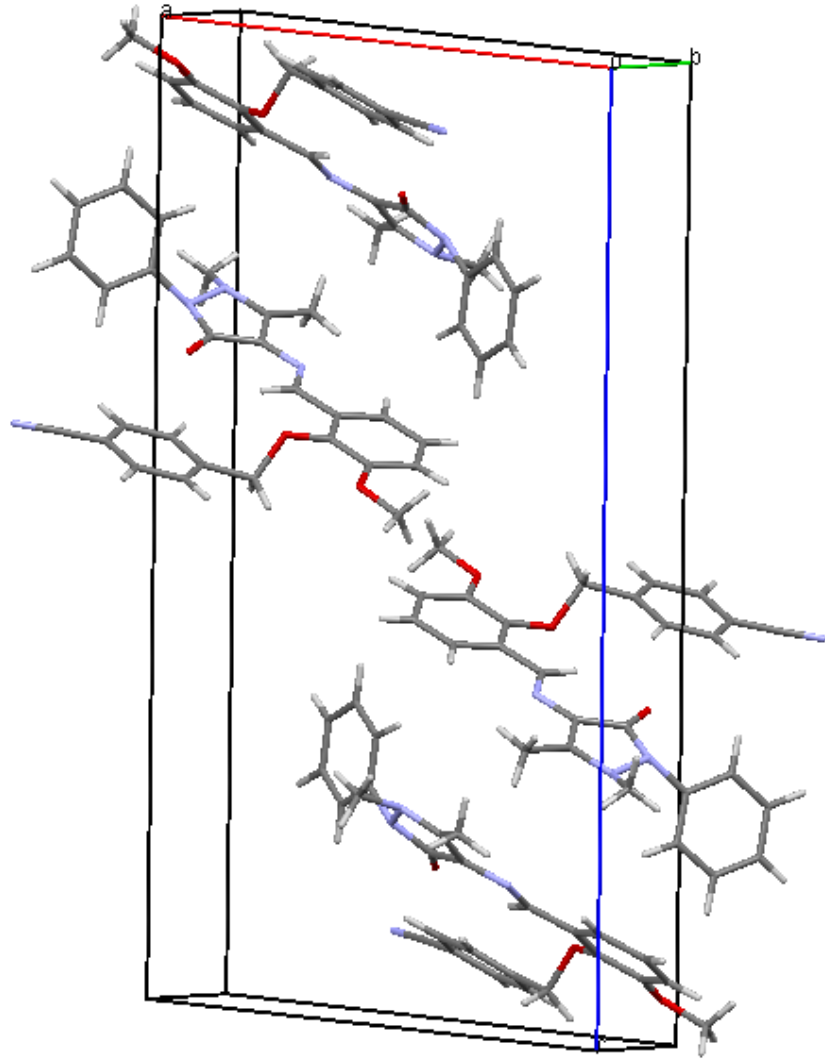


Şekil 7.10 Bileşik **11**'in ORTEP-3 diyagramı

Çizelge 7.16 C₂₇H₂₄N₄O₃ (**11**) kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ Uzunluğu (Å)		Bağ Açısı (°)	
O1– C8	1.236(3)	O1-C7-C9	132.1(2)
O2-C15	1.368(3)	N3-C9-C7	130.0(2)
O2-C27	1.427(3)	N3-C10-C11	119.9(2)
N3– C9	1.393(3)	N3-C10-H10	122(1)
N3– C10	1.279(3)	C9-N3-C10	119.7(2)
C8– C9	1.378(3)	C9-C7-C26	128.0(2)
C9-C26	1.485(3)		
C10-C11	1.467(2)		
C17-C18	1.472(3)		

Şekil 7.10 ve 7.11’de bileşiğin ORTEP-3 diyagramı ve paketlenme diyagramı verilmiştir. Bileşik **11** için O1-C8, N3-C9, N3-C10, C8-C9, C10-C11, C17-C18 bağ uzunlukları sırası ile 1.226(3), 1.393(3), 1.279(3), 1.378(3), 1.467(2) ve 1.472(3) Å’de ve O1-C7-C9, N3-C9-C7, N3-C10-C11, N3-C10-H10, C9-N3-C10, C9-C7-C26 bağ açıları ise sırası ile 132.1(2), 130.0(2), 119.9(2), 122(1), 119.7(2) ve 128.0(2)°’de gözlenmiştir. Molekülde H bağı görülmemektedir. Paketlenme diyagramı incelendiğinde ise dört molekülün moleküller arası etkileşim ile bir arada bulunduğu görülmektedir.



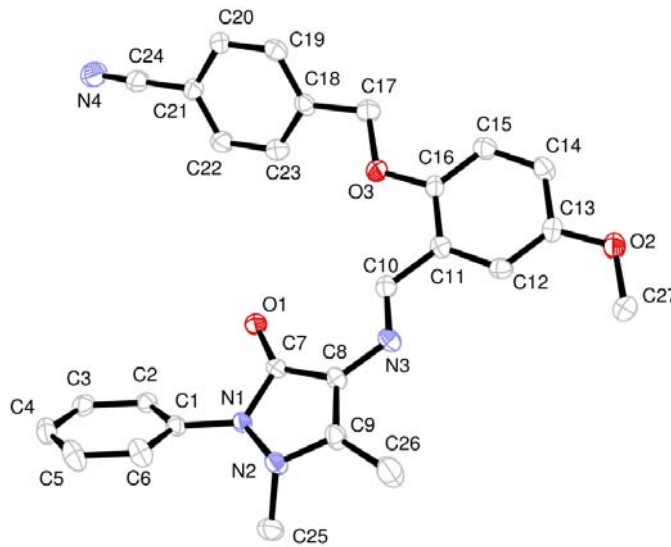
Şekil 7.11 Bileşik **11**’in paketlenme diyagramı

7.7.4 Bileşik (12)'nin X-ışınları yapısı

Bileşiğin kristal verileri çizelge 7.17'de, atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 7.18'de verilmiştir.

Çizelge 7.17 C₂₇H₂₄N₄O₃ (**12**) kristaline ait veriler

12	
Ampirik Formül	C ₂₇ H ₂₄ N ₄ O ₃
Renk	Şeffaf
Formül ağırlığı	452.50
Sıcaklık (K)	293(2)
Radyasyon,(molibten, monokromatör) (Å)	MoK _α (λ = 0.71073 Å)
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P 2 ₁ /n
a, b, c (Å)	10.7264(2) 15.7241(2) 14.6524(2)
α (°)	90.00
β (°)	111.3330(10)
γ (°)	90.00
Z	4
GOF	1.020

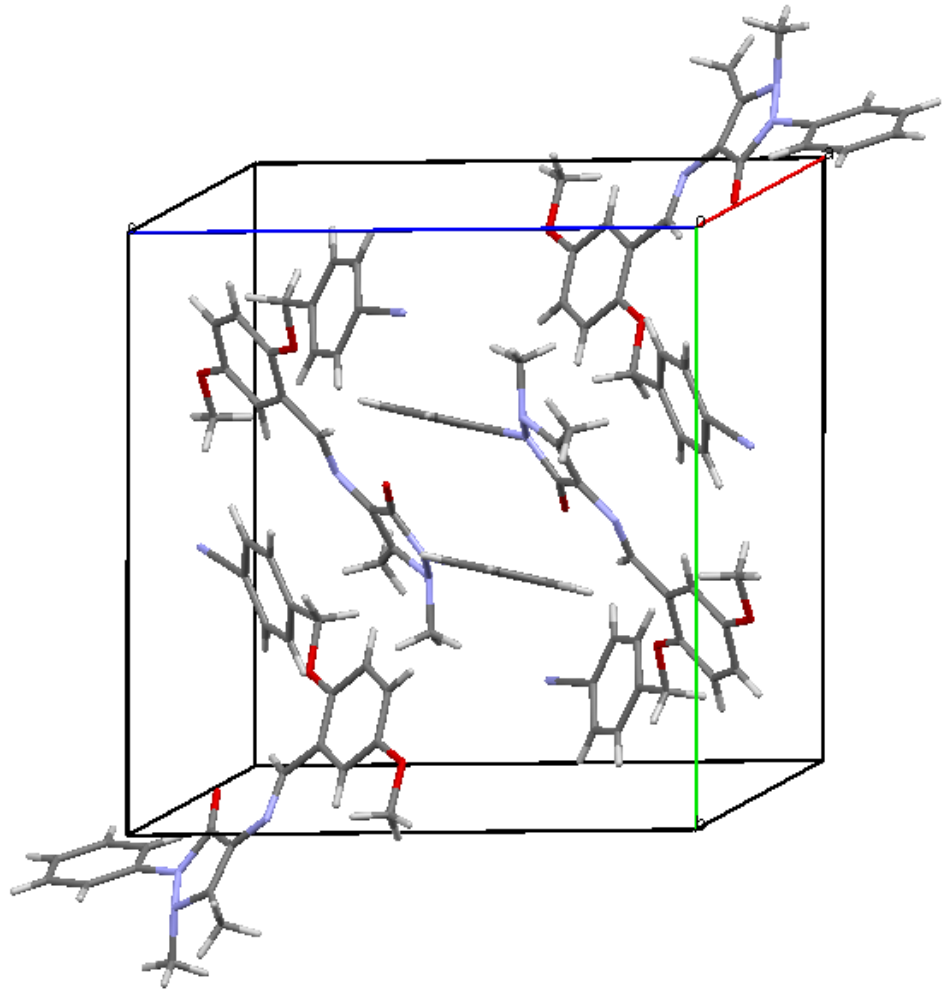


Şekil 7.12 Bileşik **12**'nin ORTEP-3 diyagramı

Çizelge 7.18 C₂₇H₂₄N₄O₃ (**12**) kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ Uzunluğu (Å)		Bağ Açısı (°)	
O1– C7	1.228(2)	O1-C7-C9	131.5(1)
O2-C15	1.374(2)	N3-C9-C7	129.3(1)
O2-C27	1.420(2)	N3-C10-C11	120.5(1)
N3– C9	1.394(2)	N3-C10-H10	122(1)
N3– C10	1.284(2)	C8-N3-C10	120.1(1)
C7– C9	1.455(2)	C9-C8-C26	127.9(2)
C8-C9	1.363(2)		
C8-C26	1.488(2)		
C10-C11	1.467(2)		
C11-C16	1.405(2)		

Şekil 7.12 ve 7.13’de bileşiğin ORTEP-3 diyagramı ve paketlenme diyagramı verilmiştir. Bileşik **12** için O1-C7, N3-C9, N3-C10, C7-C9, C10-C11, C11-C16 bağ uzunlukları sırası ile 1.228(2), 1.394(2), 1.284(2), 1.455(2), 1.467(2) ve 1.405(2) Å’de ve O1-C7-C9, N3-C9-C7, N3-C10-C11, N3-C10-H11, C8-N3-C10, C9-C8-C26 bağ açıları ise sırası ile 131.5(1), 129.3(1), 120.5(1), 122(2), 120.1(2) ve 127.9(2)°’de gözlenmiştir. Molekülde H bağı görülmemektedir. Paketlenme diyagramı incelendiğinde ise dört molekülün moleküller arası etkileşim ile bir arada bulunduğu görülmektedir.



Şekil 7.13 Bileşik **12**’nin paketlenme diyagramı

7.7.5 Bileşik (16)'nın X-ışınları yapısı

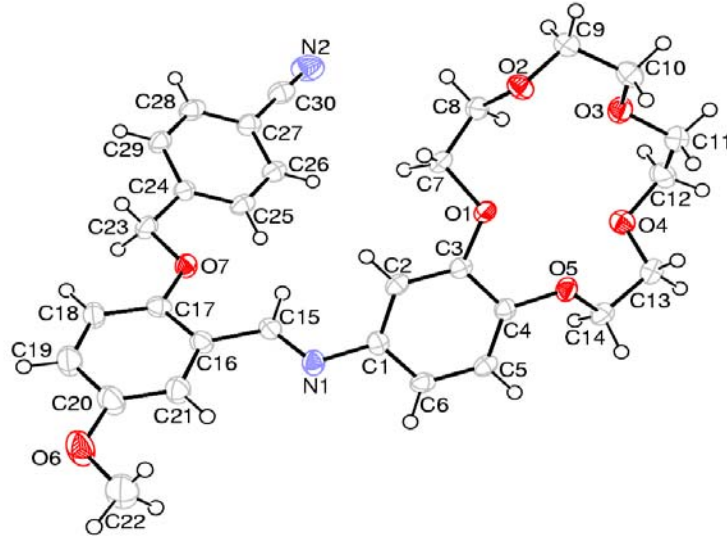
Bileşiğin kristal verileri çizelge 7.19'da, atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 7.20'de verilmiştir.

Çizelge 7.19 C₃₀H₃₂N₂O₇ (**16**) kristaline ait veriler

	16
Kapalı Formülü	C ₃₀ H ₃₂ N ₂ O ₇
Rengi	Sarı / Blok
Mol Kütlesi	532
Sıcaklık (K)	100(2)
$\mu(\text{cm}^{-1})$	MoK $_{\alpha}$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay Grubu	P bca
a, b, c ($\text{\AA}$)	20.5815(5) 7.9405(2) 32.8557(9)
β ($^{\circ}$)	90
V ($\text{\AA}^3$)	5369.5(2)
Z	8
Soğurma Katsayısı (mm^{-1})	0.094
D_{hesap} (Mg m^{-3})	1.318
Max. Kristal Boyutu. (mm)	$0.22 \times 0.22 \times 0.35$
θ (max) ($^{\circ}$)	28.45
Toplam Yansıma Sayısı	6762
h, k, l Aralığı	$-27 < h < 25$ $-10 < k < 10$ $-36 < l < 44$
Parametre Sayısı.	358
GOF	0.958
$R = F_o - F_c / F_o $	0.0532
R_w	0.1000

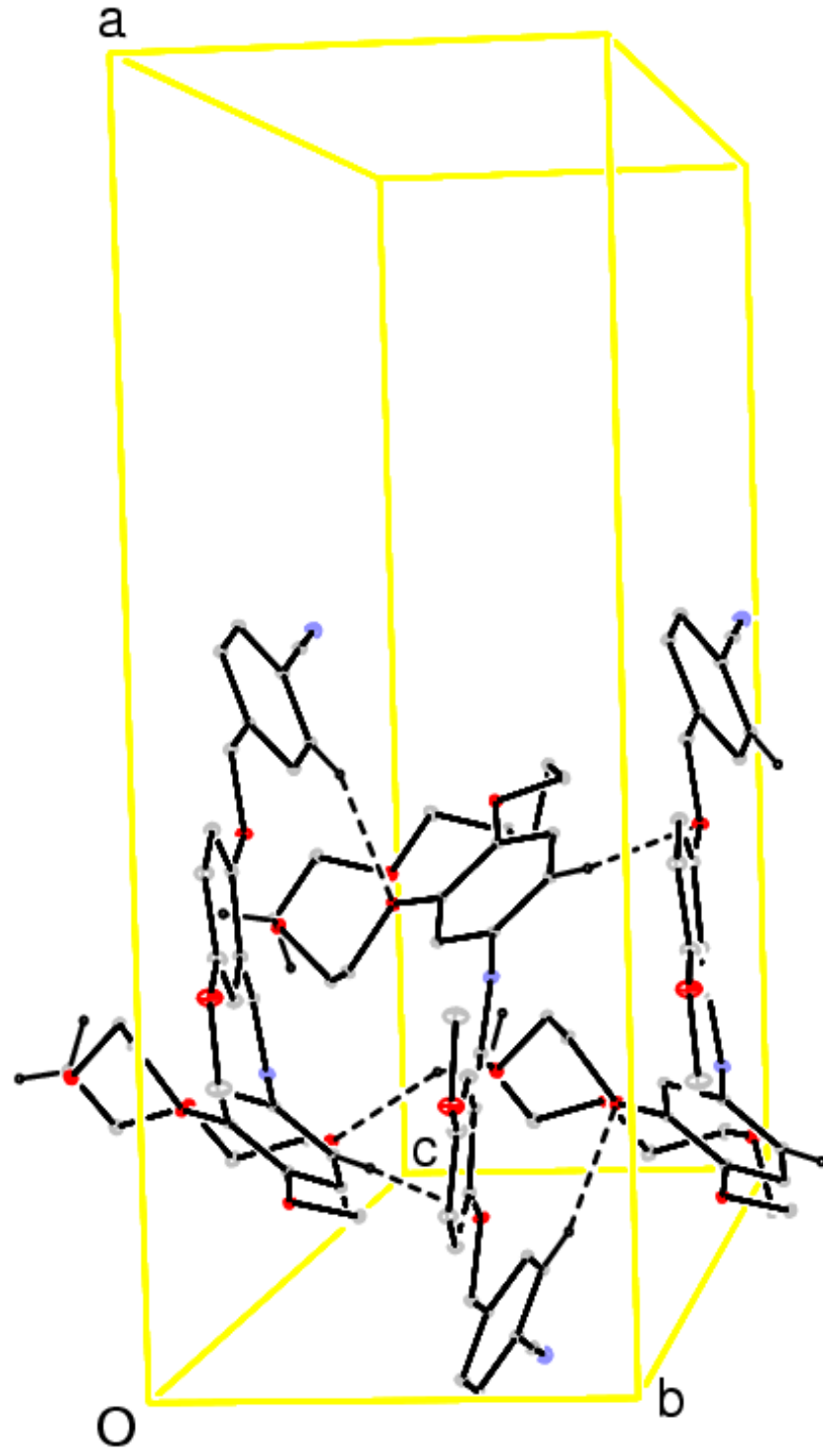
Çizelge 7.20 C₃₀H₃₂N₂O₇ (**16**) kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ Uzunlukları (Å)		Bağ Açıları (°)	
O1– C3	1.361(3)	C3–O1–C7	118.83(19)
O1– C7	1.439(3)	C8–O2–C9	111.62(19)
O2– C8	1.422(3)	C10–O3–C11	111.0(2)
O2– C9	1.440(3)	C12–O4–C13	114.00(19)
O3– C10	1.420(3)	C4–O5–C14	117.70(19)
O3– C11	1.421(3)	C1–N1–C15	117.3(2)
O4– C12	1.429(3)	O1–C3–C4	114.7(2)
O4– C13	1.423(3)	O5–C4–C3	116.0(2)
O5– C4	1.372(3)		
O5– C14	1.435(3)		
N1– C1	1.419(3)		
N1– C15	1.277(3)		



Şekil 7.14 $C_{30}H_{32}N_2O_7$ (**16**) kristalinin ORTEP-3 çizimi

Şekil 7.14 ve 7.15’de bileşiğin ORTEP diyagramı ve paketlenme diyagramı verilmiştir. İmin grubu içeren benzo-15-taç-5 bileşiği (**16**) makrosiklik halka ve yan kollardan oluşur. Makrosiklik eter halkası beş eterik oksijen atomundan meydana gelir ve makrosiklik eter boşluğu metal seçiciliğinde önemli rol oynar. Ayrıca literatürde gösterilen O_{sp^3} atomların kovalent yarıcap (0.76 Å) kullanılarak boşluk büyüklüğü yaklaşık olarak 1.59 Å olarak ölçülmüştür (Drummond vd. 1982). C=N imin bağ uzunluğu [N1-C15 1.277(3) Å] ve C=N-C bağ açısı [C1-N1-C15 117.3(2)°] olarak ölçülmüştür. Φ CN torsiyon açısı (C1-N1-C15-C16) $-176.9(2)^\circ$ ’dır ve N1-C15 bağı göz önüne alınarak molekül konfigürasyonunun anti (*E*) olduğu görülmüştür. Halkalar A (C1-C6), B (C16-C21) ve C (C24-C29) düzlemseldir ve A/B = 55.45(8)°, A/C = 47.59(8)° ve B/C = 23.62(9)° dihedral açılarında yerleşirler. 15 üyeli taç eter halkasında moleküller arası C-H $\cdots$ O hidrojen bağı meydana gelir (Çizelge 7.20). Kristal yapıda, moleküller arası C-H $\cdots$ O hidrojen bağı molekülleri dimer yapıda birbirine bağlar (Çizelge 7.24 ve Şekil 7.15). Ayrıca zayıf bir C-H $\cdots$ π etkileşimi de vardır (Çizelge 7.24).



Şekil 7.15 Bileşik 16'nın paketlenme diyagramı.

7.7.6 Bileşik (14a)'nın X-ışınları yapısı

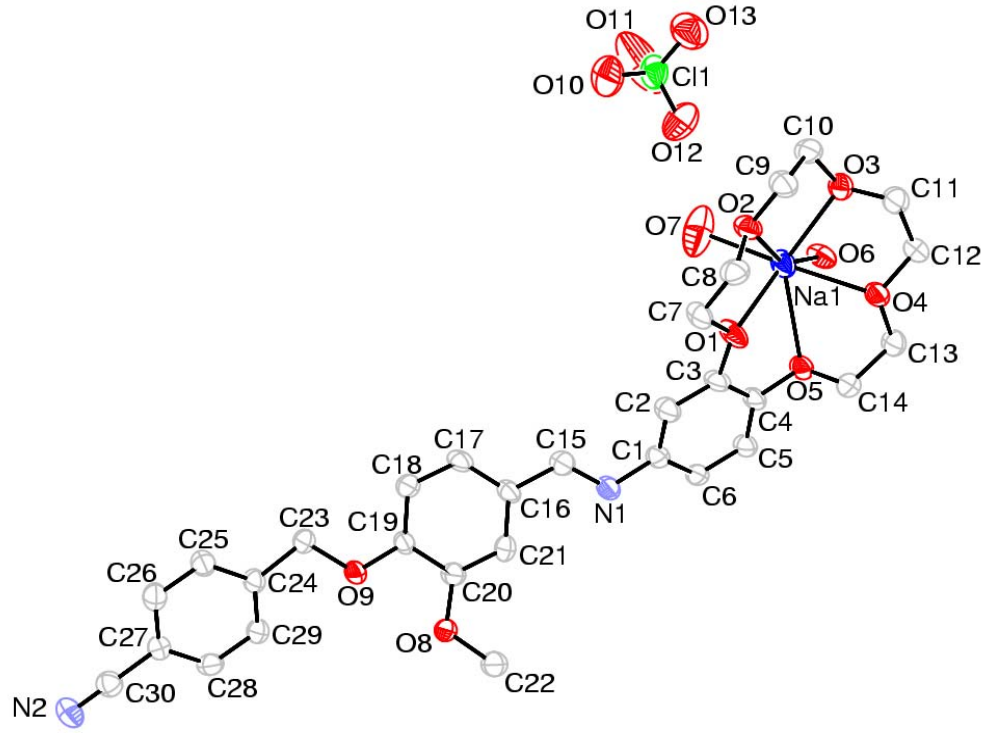
Bileşiğin kristal verileri çizelge 7.21'de, atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 7.22'de verilmiştir.

Çizelge 7.21 $C_{30}H_{36}ClN_2NaO_{13}$ (**14a**) kristaline ait veriler

	14a
Kapalı Formülü	$C_{30}H_{36}ClN_2NaO_{13}$
Rengi	sarı / blok
Mol Kütlesi	691.05
Sıcaklık (K)	100(2)
$\mu(\text{cm}^{-1})$	MoK_α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	$P 2_1/n$
a, b, c ($\text{\AA}$)	8.9798(5) 19.8067 (8) 18.7290 (8)
β ($^\circ$)	101.323(5)
V ($\text{\AA}^3$)	3266.3(3)
Z	4
Soğurma Katsayısı (mm^{-1})	0.199
D_{hesap} (Mg m^{-3})	1.405
Max. Kristal Boyutu. (mm)	$0.14 \times 0.23 \times 0.26$
θ (max) ($^\circ$)	28.22
Toplam Yansıma Sayısı	7954
h, k, l Aralığı	$-11 < h < 11$ $-26 < k < 21$ $-21 < l < 24$
Yansıma yok. ile $I > 2 \sigma(I)$	2595
Parametre Sayısı.	443
GOF	0.975
$R = F_o - F_c / F_o $	0.0898
R_w	0.1934

Çizelge 7.22 C₃₀H₃₆ClN₂NaO₁₃ (**14a**) kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

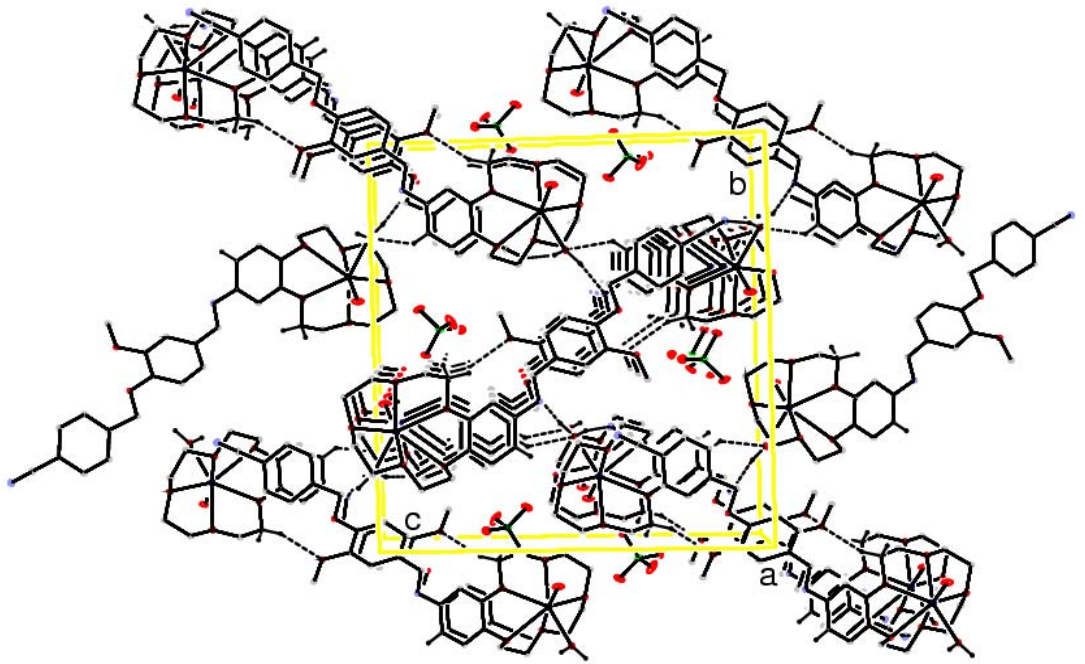
Bağ Uzunlukları (Å)		Bağ Açıları (°)	
O1– C3	1.368(6)	C3–O1–C7	118.2(4)
O1– C7	1.437(6)	C8–O2–C9	112.0(4)
O2– C8	1.425(6)	C10–O3–C11	113.5(4)
O2– C9	1.429(6)	C12–O4–C13	111.8(4)
O3– C10	1.431(6)	C4–O5–C14	111.3(4)
O3– C11	1.424(7)	C1–N1–C15	118.8(5)
O4– C12	1.432(6)	O1–C3–C4	115.2(5)
O4– C13	1.424(6)	O5–C4–C3	118.4(5)
O5– C4	1.401(6)		
O5– C14	1.438(6)		
N1– C1	1.423(6)		
N1– C15	1.282(7)		
Na1– O1	2.455(4)		
Na1– O2	2.550(4)		
Na1– O3	2.447(4)		
Na1– O4	2.473(4)		
Na1– O5	2.659(4)		
Na1– O6	2.388(5)		
Na1– O7	2.423(6)		



Şekil 7.16 Bileşik **14a**'nın ORTEP-3 diyagramı

Şekil 7.16 ve 7.17'de bileşiğin ORTEP-3 diyagramı ve paketlenme diyagramı verilmiştir. İmin grubu içeren benzo-15-taç-5 bileşiğinin (**14**) beş eterik oksijen atomundan oluşan makrosiklik eter boşluğuna sodyum iyonu yerleşmesi ile bileşik **14a** elde edilmiştir. Ayrıca sodyum iyonuna iki su molekülü koordine olmuştur ve bileşik **14a**'da perklorat anyonu bulunmaktadır. O_{sp^3} atomların kovalent yarıçap (0.76 Å) kullanılarak boşluk büyüklüğü yaklaşık olarak 1.49 Å olarak ölçülmüştür. C=N imin bağ uzunluğu [N1-C15 1.282(7) Å] ve C=N-C bağ açısı [C1-N1-C15 118.8(5)°] olarak ölçülmüştür. Φ_{CN} torsiyon açısı (C1-N1-C15-C16) is 179.6(5)°'dir ve N1-C15 bağı göz önüne alınarak molekül konfigürasyonunun anti (*E*) olduğunu görülmüştür. Halkalar A (C1-C6), B (C16-C21) ve C (C24-C29) düzlemseldir ve A/B = 46.3(2)°, A/C = 12.7(2)° ve B/C = 33.7(2)° dihedral açılarında yerleşirler. Kristal yapıda, moleküller arası O-H...N ve C-H...O hidrojen bağları molekülleri üç boyutlu bir şekilde istifler. Perklorat molekülü ise moleküllerin arasındaki boşlukta bulunur (Çizelge 7.24 ve Şekil 7.17).

Bağıl makrosiklik eter boşluğu bileşik **16** için 1.59 Å ve bileşik **14a** için 1.49 Å olarak hesaplanmıştır. Daha önceki yapılan çalışmalar ile karşılaştırma yapılırsa süstitüe olmayan 15-taç-5 için boşluk büyüklükleri 1.68, 1.57, 1.56 ve 1.44 Å olarak bulunmuştur (Hökelek vd. 2002). Benzo-15-taç-5 içeren Schiff bazı (**16**) ve sodyum kompleksinde (**14a**) boşluk büyüklükleri 1.70-2.20 Å olarak bulunmuştur. Sonuç olarak sentezlenen ligand (**16**) ve kompleks (**14a**) için bulunan boşluk büyüklüklerinin (1.59 ve 1.49 Å) literatür verileri ile uyumlu olduğu görülmektedir (Hökelek vd. 2006).



Şekil 7.17 Bileşik **16**'nın paketlenme diyagramı

Çizelge 7.23 bileşik **16** ve **14a**'nın hidrojen-bağ geometrisi (Å, °)

	D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
16	C6-H6...O7 ⁱ	0.95	2.39	3.315(3)	164
	C8-H8a...O3	0.99	2.52	3.185(3)	124
	C9-H9a...O4 ⁱⁱ	0.99	2.42	3.350(3)	156
	C26-H26...O1 ⁱ	0.95	2.44	3.154(3)	131
	C5-H5...Cg3 ⁱⁱⁱ	0.95	2.81	3.724(3)	162
14a	O6-H61...N2 ^{iv}	1.00(4)	1.98(5)	2.958(7)	168(5)
	O6-H62...N1 ^v	0.94(6)	2.10(6)	2.989(7)	156(5)
	C6-H6...O6 ^{vi}	0.93	2.57	3.345(7)	141
	C7-H7A...O8 ^{vii}	0.97	2.35	3.222(7)	150
	C14-H14b...Cg3 ^{vi}	0.97	2.64	3.506(6)	149

7.8 Metal pikrat ekstraksiyonu ile ilgili yorumlar

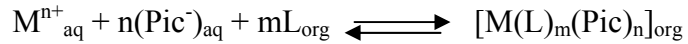
Sentezlenen mono-taç eter içeren Schiff bazlarının (13-16) sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile çeşitli metal pikratlarını sulu fazdan diklormetan fazına ekstraksiyon kabiliyetleri incelenmiştir. Bu amaçla bazı alkali metal ve geçiş metal komplekslerinin pikrat çözeltileri hazırlanarak ekstraksiyonda sulu faz olarak kullanılmıştır. Sentezlenen bileşikler ile Na^+ , K^+ , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Cr^{3+} metal iyonlarının kompleksleşme özellikleri incelenmiştir. Kompleksleşme yüzdeleri için aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır:

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

A_0 : Ta eter ilave edilmeden önceki sulu pikrat çözeltisinin absorpsiyonu

A : Ekstraksiyondan sonra sulu pikrat çözeltisinin absorpsiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ağıdaki eşitlik ile karakterize edilir:



(aq): sulu faz; (org): organik faz

Ekstraksiyon denge sabiti (K_{ex}) aşağıdaki şekilde formüllendirilir:

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{M}(\text{L})_m(\text{Pic})_n]_{\text{org}}}{[\text{M}^{n+}]_{\text{aq}} [\text{Pic}]_{\text{aq}}^n [\text{L}]_{\text{org}}^m}$$

Çizelge 7.25’de elde edilen % ekstraksiyon değerleri görülmektedir. Bilindiği gibi benzo-15-ta-5 bileşiği boşluk büyüklüğüne uygun metaller ile kararlı kompleksler oluşturabilmektedir. % Ekstraksiyon değerleri Na^+ için %19.5 ile %40.5 aralığındadır. Na^+ iyonu için kompleksleşmenin en fazla **15** numaralı bileşikte olduğu görülmüştür. K^+ için % ekstraksiyon değerleri %35.3 ile %54.5 aralığında olup kompleksleşme özelliğinin en fazla **13** numaralı bileşikte olduğu belirlenmiştir. % Ekstraksiyon değerleri geçiş metalleri için sırası ile Ni^{2+} : %1.2 ile %5.2 arasında, Zn^{2+} : %1.3 ile %4.8

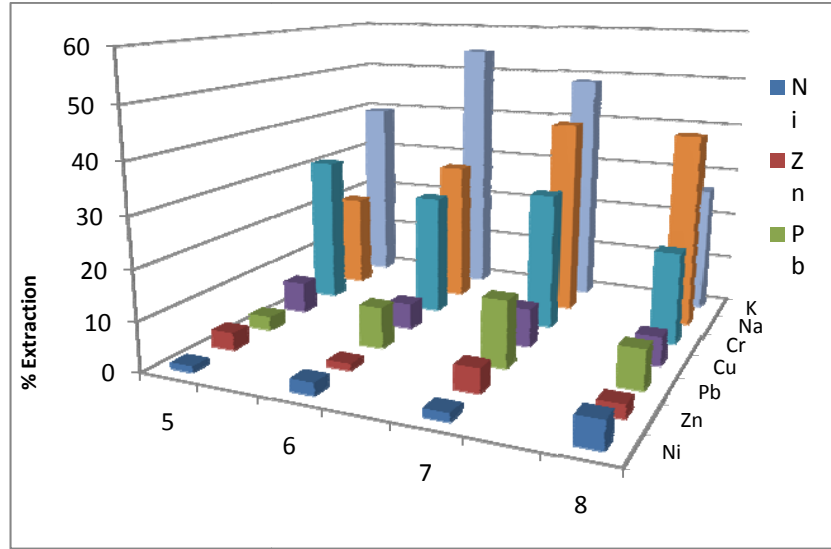
arasında, Pb^{2+} : %2.7 ile 13.4 arasında, Cu^{2+} : %5.1 ile %13.4 arasında ve Cr^{3+} : %18.6 ile %30.6 arasında bulunmuştur. Ni^{2+} iyonu için en yüksek kompleksleşme yeteneğini bileşik **16**, Zn^{2+} iyonu için bileşik **15**, Pb^{2+} iyonu için bileşik **13**, Cu^{2+} iyonu için bileşik **15** ve Cr^{3+} iyonu için ise bileşik **14** göstermiştir.

Çizelge 7.26’da yapılan ekstraksiyonlar için elde edilen $\log K_{\text{eks}}$ değerlerini göstermektedir. En yüksek $\log K_{\text{eks}}$ değeri 16.36 ile Cr^{3+} iyonuna ve en düşük $\log K_{\text{eks}}$ değeri ise 8.05 ile Na^+ iyonuna aittir. Katyonun özelliğinin makrosiklik eterler ile kompleksleşme ve ekstraksiyon yeteneği üzerinde son derece etkili bir değişken olduğu görülmüştür.

Çizelge 7.24 Bileşik (**13-16**) için % ekstraksiyon değeri

Metal iyon	Ekstraksiyon(%)			
	(13)	(14)	(15)	(16)
Na^+	29.3 ± 0.7	19.5 ± 0.8	40.5 ± 0.5	39.8 ± 0.6
K^+	54.5 ± 0.1	39.3 ± 0.7	48.4 ± 0.6	35.3 ± 0.3
Ni^{2+}	2.4 ± 0.3	1.2 ± 0.1	1.6 ± 0.2	5.2 ± 0.8
Zn^{2+}	1.3 ± 0.1	3.4 ± 0.9	4.8 ± 0.1	2.6 ± 0.2
Pb^{2+}	8.3 ± 0.3	2.7 ± 0.7	13.4 ± 0.5	7.8 ± 0.7
Cu^{2+}	5.1 ± 0.9	6.3 ± 0.1	7.7 ± 0.2	5.7 ± 0.9
Cr^{3+}	24.8 ± 0.8	30.6 ± 0.6	28.0 ± 0.1	18.6 ± 0.6

Sıcaklık 25 ± 1 °C; sulu faz (10 mL); $[\text{pic}^-] = 1.17 \times 10^{-4}$ M, $[\text{L}] = 1 \times 10^{-3}$ M. $[\text{M}^+]$ pikrat; 1.17×10^{-4} M.



Şekil 7.18 Bileşiklerin (13-16) ekstraksiyon grafiği

Sonuç olarak sentezlenen bileşiklerin (13-16) genel olarak en yüksek K^+ , Na^+ ve Cr^{3+} için daha seçici oldukları gözlenmiştir. Bu durum taç eterin boşluk büyüklüğü ile ilgili olmakla birlikte metal:ligand (Cr^{3+} -oksijen donör atomu) arasındaki sert-sert etkileşim ile de ilgilidir. Metoksi grubunun konumuna bağlı olarak da bu seçiciliğin değiştiği çizelge 7.17'den çok net olarak görülmektedir.

Çizelge 7.25. Bileşik (13-16) K_{eks} denge sabitleri

Bileşik.	Na^+	K^+	Cr^{3+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}
(13)	8.16	12.74	16.22	11.83	11.86	11.81	11.91
(14)	8.05	12.63	16.36	11.81	11.88	11.84	11.93
(15)	8.31	12.69	16.30	11.82	11.89	11.86	11.98
(16)	8.30	12.63	16.08	11.87	11.87	11.84	11.90

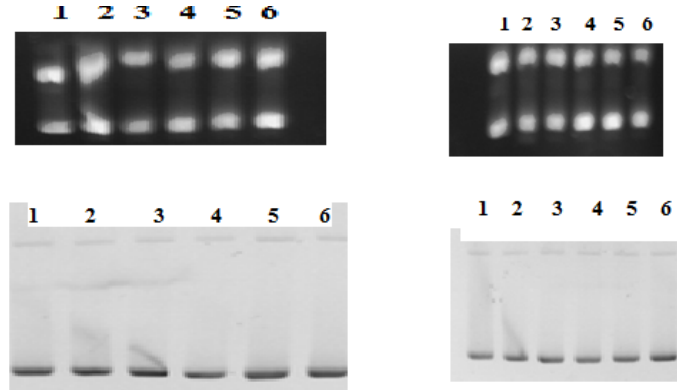
Ekstraksiyon denge sabiti benzo-15-taç-5 boşluk büyüklüğü ve metal iyon çapı göz önüne alınarak hesaplanmıştır (kompleks bileşimleri Na^+ , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Pb^{2+} için 1:1, sadece K^+ kompleksi için (L:M) 2:1 alınmıştır).

7.9 Biyolojik Aktivite Sonuçları ile İlgili yorumlar

7.9.1 Bileşiklerin DNA'ya etkisi ilgili yorumlar

Bileşiklerin (9-12) pBR322 plasmit DNA ile etkileşimi agaroz jel elektroforez yöntemi ile çalışılmıştır. İlaçsız pBR322 plasmit DNA'sı kontrollü olarak kullanılmıştır. Bileşiklerin konsantrasyonları 5000 μ M ile 125 μ M arasında incelenmiştir. Bileşiklerin etkileşimi karanlıkta ve 24 saat 37°C'de yapılmıştır. Bu deney üç kez tekrarlanmıştır.

Bileşik (9-12) pBR322 plasmit DNA'yı parçalayabilme özelliği incelenmiştir. Kapalı sarmal plasmit DNA (Form 1) tırtıklı konformasyonundan (Form 2) daha hızlı göç etmektedir. Şekil 5.1 elektroforez jel pBR322 plasmit DNA ile bileşiklerin (9-12) 24 saat etkileşim sonunda kalan kısmı görülmektedir. Sonuç olarak, bileşiklerin 5000 μ M, 2500 μ M, 1250 μ M, 625 μ M ve 125 μ M konsantrasyonları incelenmiş ve çok yüksek konsantrasyonlarının çok düşük DNA parçalama aktivitesine sahip olduğu bulunmuştur.



7.9.2 Bileşiklerin antimikrobiyal aktivitesi ile ilgili yorumlar

Elde edilen bileşikler (9-12) antimikrobiyal aktiviteleri disk difüzyon tekniği kullanılarak *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853), *Escherichia coli* (ATCC 35218), *Escherichia coli* (ATCC 25922) ve *Bacillus cereus* (NRLL 3008) bakterilerine karşı test edilmiştir. Ayrıca antifungal aktivite için *Candida albicans* (ATCC 10231) ve *Candida tropicalis* (ATCC 13803) kullanılmıştır. Gram negatif ve gram pozitif bakteriler besin agarı ortamında ve 37 °C'de 24 saatte üretilmiştir. Maya türleri Sabouraud dekstroza agarı ortamında ve 27°C'de 72 saatte elde edilmiştir. Gentamycin ve ampicillin standart antibakteriyel madde olarak kullanılmıştır. Sonuç olarak, sentezlenen bileşiklerin (9-12) 5000 μ M konsantrasyonda hiçbir antibakteriyel aktivite göstermedikleri görülmüştür.

8. SONUÇ

Bu tez kapsamında, öncelikle yapısında bir ve iki aldehit grubu ihtiva eden **yeni mono ve dialdehitler (1-8)** sentezlenmiştir.

Mono-aldehitler ile 4-aminoantipirin (fenazon) ve 4'-aminobenzo-15-taç-5'in kondensasyon reaksiyonlarından **yeni Schiff bazları (9-16)**, dialdehitler ile 4'-aminobenzo-15-taç-5'in kondensasyon reaksiyonlarından ise **yeni bis-taç eter içeren Schiff bazları (17-20)** elde edilmiştir.

Sentezlenen ve taç eter içeren Schiff bazlarının benzo-15-taç-5'in boşluk büyüklüğüne uygun Na^+ ile reaksiyonlarından 1:1 ve 2:1 (metal:ligand) **sodyum kompleksleri (13a-20a)** sentezlenmiştir.

Sentezlenen *mono*-Schiff bazlarının KI ile reaksiyonlarından 1:2 (metal:ligand) moleküller arası sandviç **potasyum kompleksleri (13b-16b)** elde edilmiştir.

Sentezlenen *mono*-taç eter içeren Schiff bazlarının (13-16) sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile Na^+ , K^+ , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Cr^{3+} metal pikratları ile **ekstraksiyon kabiliyetleri incelenmiştir.**

Fenazon ile elde edilen Schiff bazlarının (9-12) pBR322 plasmit DNA ile etkileşimi agaroz jel elektroforez yöntemi ile çalışılmış ve çok yüksek konsantrasyonlarının çok düşük DNA parçalama aktivitesi olduğu bulunmuştur. Ayrıca bu bileşiklerin (9-12) **antimikrobiyal aktiviteleri** disk difüzyon tekniği kullanılarak *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853), *Escherichia coli* (ATCC 35218), *Escherichia coli* (ATCC 25922) ve *Bacillus cereus* (NRLL 3008) bakterilerine karşı test edilmiştir.

Elde edilen yeni ligand ve komplekslerinin yapıları IR, ^1H -, ^{13}C -NMR, MS ve element analizi, verilerinden yararlanılarak aydınlatılmıştır. Bileşiklerin tamamının spektroskopik verileri yapıları doğrular niteliktedir.

Sentezlenen **9-12, 16** ve **14a** bileşiklerinin katı hal yapıları X-ışınları kristallografisi yöntemi ile incelenmiş ve taç eter içeren bileşiklerin boşluk büyüklükleri hesaplanmıştır.

Tez kapsamında, dört monoaldehit (**1-4**), dört dialdehit (**5-8**), oniki Schiff bazı (**9-20**), sekiz sodyum kompleksi (**13a-20a**) ve dört potasyum kompleksi (**13b-16b**) olmak üzere 30'u yeni (**1, 2, 4, 5, 7-20, 13a-20a, 13b-16b**) toplam 32 bileşik sentezlenmiştir.

Sentezlenen yeni aldehit, imin bileşikleri ve taç eter bileşiklerin sodyum ve potasyum komplekslerinin pek çok kullanım alanına sahip taç eterler ve Schiff bazları konularında literatüre katkıda bulunacağı, sentez kimyası, yapı analizleri ve sentezlenen yeni bileşiklerin kullanım alanları konularında daha sonraki çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abdel-Rahman A. A.-H, Ahmed A. H. A. and Ramiz M. M. M. 2010 Synthesis and anti-hbv activity of 4-aminoanti- pyrine derivatives. *Chemistry of Heterocyclic Compaund*. Vol.46; pp.72-78
- Alfimov, V. M., Fedorova, A. O. and Gromov, P. S. 2003. Photoswitchable molecular receptors. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, Vol.158; pp.183-198.
- Alp H. ,Gök H.Z, Kantekin H. and Ocak Ü. 2008 Synthesis and Metal Ion Binding Properties of Thiaza Crown Macrocycles *Journal of Hazardous Material*. Vol. 159; pp. 519-522
- Alp, H., Kantekin, H., Karadeniz ,H., Ocak ,M.and Ocak ,Ü. 2008 Ion-pair Extraction of Transition Metal Cations from Aqueous Media Using Novel N2O2-Crown Ligands *Journal of Inclusion and Macrocyclic Chemistry*. Vol.60; pp.17-24
- Anderson O.P., Cour A., Findeisen M., Hennig L., Simonsen O., Taylor L. F. and Toflund H. 1997 Zinc(II) N2S2 Schiff-base complexesincorporating pyrazole: syntheses, characterization, tautomeric equilibriaand racemization kinetics. *Journal of Chemical Society*. pp.111-120
- Ashmawy F.M., Issa R.M., Amer S.A., McAuliffe C.A. and Parrish R.V. 1986 Synthesis and characterization of some cobalt(II) complexes of schiff-base ligands and their reactions with molecular oxygen: effects of chelate ring size.*Journal of Chemical Society*. pp.421-426
- Atkins, R., Brewer, G., Kokto, E., Mockler, G. and Sinn, E. 1985 *İnorg. Chem*. Vol.24; pp.128-134
- Beer, P. D., Crane, C. G. and Drew, M. G. M. 1991. Synthesis and co-ordination chemistry of new Schiff-base bis(crown ether) ligands containing recognition sites for alkali- and transition-metal guest cations. Crystal structure of a copper(I)–potassium complex. *J. Chem. Soc. Dalton Trans* pp.3235-3242.
- Bekaroğlu Ö. 1972. Koordinasyon Kimyası, İstanbul Teknik Üniversitesi.

- Blair, T. L., Cynkowski, T. and Bachas, L.G. 1993 Fluorocarbon-Based Immobilization of a Fluoroionophore for Preparation of Fiber Optic Sensors. *Anal. Chem*, Vol.65; pp.945.
- Bradshaw L. 1992 Laboratory Microbiology. *J. Laboratory Microbiology*. Pp.436 .
- Brooker, S, Davidson, TC, (2000) "Dithiolate-containing macrocyclic complexes in which there is no thiolate bridging: synthesis, structure and electrochemistry of some di zinc(II) complexes. *Inorg. Chim. Acta*. 306; 227-231.
- Calverley M.J. and Dale J. 1982 1,4,7-Trioxa-10-azacyclododecane and Some NSubstituted Derivatives; Synthesis and Cation Complexing. *Acta Chem. Scan. B*, Vol.36(4); pp.241–247.
- Campbell, J. E. and Nguyen, T. S. 2001 Unsymmetrical salen-type ligands: high yield synthesis of salen-type Schiff bases containing two different benzaldehyde moieties. *Tetrahedron Letters*, Vol.42; pp.1221-1225.
- Canali L. and Sherrington, D.C. 1999 Synthesis of resins with pendently-bound chiral manganese–salen complexes and use as heterogeneous asymmetric alkene epoxidation catalysts *Chem. Soc. Rev.* pp.174; 77.
- Castro-Juiz S., Fernandez A., Lopez-Torres M., Vazquez-Garcia D., Suarez J. and Vila M. 2009 Crown Ether Palladacycles as Metalloligands: Suitable Precursors for Tetranuclear Mixed Transition/Non-Transition Metal Complexes. *Organometallics*. Vol.28; pp.6657–6665
- Chohan Z.H. and Pervez H. 1993 Effect of cobalt(II), copper(II), nickel(II) and zinc(II) metal ions on the biological activity of triazine derived ligand *Synth. React. Inorg. Met.-Org Chem*. Vol.23; pp.1061-1071
- Drummond L.A., Henrick K., Kanagasundaram M.J.L., Lindoy L.F., McPartlin M. and Tasker P.A. 1982 *Inorg. Chem*. Vol.21; pp.3923-3927.

- Dubonosov D., Minkin I., Bren A. and Shepelenko N. 2008 Tautomeric crown-containing chemosensors for alkali-earth metal cations. *Tetrahedron* Vol.64; pp.3160-3167
- Dye J. L. and Debacker M. G. 1987 Physical and Chemical Properties of Alkalides and Electrides *Ann. Rev. Phys. Chem.* Vol.38; pp.271–301.
- Floriani C. and Calderazzo F. 1969 Oxygen adducts of Schiff's base complexes of cobalt prepared in solution. *Journal of Chemical Society.* pp.946-953
- Gaballa A. S., Asker M. S., Barakat A. S. and Teleb S. M., 2007 Synthesis, Characterization and Biological Activity of Some Platinum(II) Complexes with Schiff Bases Derived from Salicylaldehyde, 2-furaldehyde and Phenylenediamine *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol.67(1); pp.114–121.
- Gül A. and Sağlam Ö. 2001. Porphyrazines with Appending Eight Crown Ethers *Polyhedron*, Vol.20(3-4); pp.269-275.
- Havyalı Z. Gündüz, N. and Kılıç, Z. 1999 Synthesis and Characterization of New Bis(Crown ether)s of Schiff Base Type Containing Recognition Sites for Sodium and Nickel Guest Cations. *J. Prakt. Chem*, Vol.6; pp.341
- Havyalı, M. and Havyalı Z. 2004 The Synthesis of Some New Mono and Bis(crown ether)s and Their Sodium Complexes Tautomerism in o-Hydroxybenzo-15-crown-5 Schiff Bases as Studied by UV-VIS Spectrophotometry. *Synthesis and Reactivity in İnorganic and Metal- Organik Chemistry*, Vol.34; pp.713-732
- Hayvalı Z., Havyalı M., Kılıç Z. and Hökelek T. 2001 Synthesis, Complex Formation, Spectral and Crystallographic Investigations of New Crown Ethers Containing Recognition Site for Sodium. *Part V. J. Mol. Struct*, Vol.597(1-3); pp.223-234.
- Hayvali Z. 2009 Preparation and spectroscopic characterization of iron(II) and copper(II) complexes of a functionalized crown ether. *Transition Met Chem.* Vol.34; pp.97–101

- Holbach, M., Zheng, X., Burd, C., Jones, C. W. and Weck, M. 2006 A Practical One-Pot Synthesis of Enantiopure Unsymmetrical Salen Ligands. *J Org. Chem.* Vol.71; pp.2903-2906.
- Hökelek T., Kılıç Z. and Hayvalı Z. 2002 Crystal Structure of 1,5-Dimethyl-2-phenyl-1,2-dihydro-3H-pyrazol-3-one-4-[(1E)-(aminomethylidenyl)]-5'-hydroxybenzo-15-crown-5. *Anal. Sci.* Vol.18; pp.495-496.
- Hökelek T., Öztürk A., Hayvalı Z., Dal H. and Kılıç Z., 2006 Crystal structure of 2-[2-(2-Aminophenoxy)ethoxy]-N-[(1E)-2,3,5,6,8,9,11,12-octahydro-1,4,7,10,13-benzopentaoxacyclopentadecin-15-ylmethylene]aniline. *Anal. Sci.* Vol.22; pp.143-144.
- Hu W.; Li J. Z.; Zhang J.; Wang Y.; Zou L.; Du J. and Wang X. 2010 Hydrolysis of PNPP Catalyzed by Metallomicelles Made of Schiff Base Cobalt(II) Complexes. *Journal of Dispersion Science and Technology* Vol.31; pp.529-535
- Kelland L. R. 1993 New Platinum Antitumor Complexes. *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, Vol.15(3); pp191–219.
- Kerwin, S. 1994 Synthesis of a DNA-cleaving bis(propargylic) sulfone crown ether. *Tetrahedron Letters*. Vol.35; pp.1023-1026.
- Keskin, C. S.ve Özdemir, A. 2007 *SAÜ. Fen Bilimleri Dergisi*, 11. Cilt, 1. Sayı, 47-53
- Kiraz A. 2008 *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Doktora Tezi*.
- Kleinpeter E., Starke I. and Ströhl D. 1997 NMR spectroscopic study of solution structure and complexational behaviour of bis- benzo crown ethers. *Journal of Molecular Structur.* Vol.404; pp.273-290
- Köroğlu K., Baran T., Serbest K., Er M. and Değirmencioğlu İ. 2009 Two novel macrocyclic schiff bases containing bis-N2O2 donor set and their binuclear complexes: synthesis, spectroscopic and magnetic properties. *Journal of Molecular Structure*. Vol.922; pp.39-45

- Kudo, Y., Usami, J., Katsuta, S. and Takeda, Y. Talanta. 2003 Solvent extraction of permanganates (Na, K) by 18-crown-6 ether from water into 1,2-dichloroethane: elucidation of an extraction equilibrium based on component equilibria. Vol.59; pp.1213.
- Kwak Chee-Hun, Nam Hyejin, Moon Jeong-Mi, Jeon Cheol and Choi Yong Kook. 1999 Synthesis, binding properties and electrochemistry of nickel(II) macrocyclic complexes containing crown ethers. *Polyhedron* Vol.18; pp.2597–2603
- Layer R. W. 1962 The Chemistry of Imins. *B. F. Goodrich Co. Research Center, Brecksville, Ohio.*
- Lehn J. M., Dietrich B. and Viout P. 1993 Macrocyclic Chemistry. VCH Publishers. *Macrocyclic Chemistry. VCH Publishers.* pp.384
- Li J., Huang S., Feng F., Xu B., Jiang W., Zeng X. and Qin S. 2009 Studies on p-Nitrophenyl Picolinate (PNPP) Cleavage by Mono-Schiff Base Complexes with Aza-Crown Ether or Morpholino Pendants in CTAB Micellar Solution. *Journal of Dispersion Science and Technology*, Vol.30; pp.656–663,
- Lopez, J., Mintz, A. E., Hsu, F. and Bu, X. 1998 ChemInform Abstract: Novel Unsymmetric Chiral Schiff Bases Possessing Two Different Donor Moieties: Unique Tetradentate Ligands from Combination of Salicylaldehyde and Acetylacetone Units. *Tetrahedron: Asymmetry*. Vol.9; pp.3741-3744
- Mashaly M., Abd-Elwahab Z. and Faheim A. 2004 Preparation, spectral characterization and antimicrobial activities of Schiff base complexes derived from 4-aminoantipyrine. Mixed ligand complexes with 2-aminopyridine, 8-hydroxyquinoline and oxalic acid and their pyrolytical products. *Journal of Chinese Chemical Society*. Vol.51; pp.901-915
- McKeown N. B. 1998 Phthalocyanines Materials. *Cambridge University Press, Cambridge.* pp.224

- Mouveau C., Levallois-Mitjaville J., Jaeger R. De, 2001 *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* Vol.39; pp.253–259.
- Natsagdorj, A., Bilge, S., Akduran, N., Hökelek, T. and Kılıç, Z. 2002 *J. Mol. Struct.* Vol.611; pp.169-178
- Ocak Ü., Alp H., Gökçe P. and Ocak M. 2006 The Synthesis of New N₂S₂-Macrocyclic Schiff Base Ligands and Investigation of Their Ion Extraction Capability from Aqueous Media. *Separation Science and Technology*. Vol.41; pp.391-401
- Opozda, M. E., Lasocha, W. and Gajda, B. Z. 2004 Synthesis and characterization of some unsymmetrical Schiff base ligands and their nickel(II) complexes incorporating o-phenylenediimine units. *Anorg. Allg. Chem.* Vol.630; pp.597-603.
- Pandya, B. R. and Agrawal, Y. K. 2002 Synthesis and characterisation of crown ether based azo. *Dyes and Pigments* Vol.52; pp.161-168
- Pedersen C.J. 1967 Cyclic Polyethers and Complexes with Metal Salts. *J. Am. Chem. Soc.* Vol.89; pp.7017–7036.
- Pedersen C.J. 1970 New Macrocyclic Polyethers *J. Am. Chem. Soc.* Vol.92; pp.391.
- Pedersen C.J. 1988 The Discovery of Crown Ethers. *Science*, Vol.241; pp.536–540.
- Pfeiffer P. Hesso T., Pfitzner H., School W. and Thielert H. 1937 *Innere Komplexalze der Aldimun und Azzoreihe*, Vol.149; pp.217–296.
- Raman N. and Thangaraja C. 2005 Synthesis, Structural Characterization, Cyclic Voltammetric and Antibacterial Studies of Tetraaza 13-membered Macrocyclic Copper (II), Nickel (II), Cobalt (II) and Zinc (II) Complexes Derived from the Schiff Base 3-salicylidene-2,4-di(imino-4'-antipyrinyl)pentane and o-phenylenediamine *Polish J. Chem.* Vol.79(7); pp.1123–1134.
- Rosa Dell T. and Coucouvanis D. 1998 Crown-Ether-Functionalized Mn(III) Salicylaldimine Complexes as Ditopic Carriers. Efficient Transport of

- Tryptophan and Serotonin across a CHCl_3 Barrier. *Inorg. Chem.* Vol.37; pp.2328-2329
- Schiff H. 1869 Über die Aldehyd und Amin Reaktionen. *Liebigs Annalen der Chemie*, pp.150–197.
- Sharma P. K. and Dubey S. N. 2002 Synthesis and Structural Studies of Iron (II) Complexes with N-salicylidene and N-(2-hidroxy-1-naphthylidene) Aminoacids *Ind. J. Chem.* Vol.33A; pp.1113–1115.
- Shu-Yuan, Z., Ke-Ke, H., Shi-Jun, Z., Si-Fu, T., Xiao-Jing, Z. and Zi-Fa, L. 2004 *Chinese Journal of Chemistry*, Vol.22; pp.395-399.
- Sousa, C., Freire, C. and Castro, B. 2003 Synthesis and Characterization of Benzo-15-Crown-5 Ethers with Appended N_2O Schiff Bases. *Molecules*, Vol.8; pp.894-900.
- Sun B., Chen J., Hu J. and Li X. 2006 Dioxygen affinities and catalytic oxidation activities of cobalt complexes with Schiff bases containing crown ether. *Journal of Inorganic Biochemistry* Vol.100; pp.1308–1313
- Tu Chuqiao, Jang Youngchan,. Bates Carrie L, Gega Jerzy, Surowiec Kazimierz, and Bartsch Richard A. 2010 Sterically congested, geminal aryl-substituted, proton-ionizable sym-dibenzo-16-crown-5 lariat ethers: synthesis and alkali metal cation extraction. *Arkivoc* Vol.7; pp.98-117
- Uyar T. 1998 *Organik Kimya. Palme Yayıncılık, Ankara*. Pp.574
- Vaghasiya Y., Nair R., Soni M., Baluja S. and Chanda S. 2004 Synthesis, structural determination and antibacterial activity of compounds derived from vanillin and 4-aminoantipyrine. *J. Serb. Chem. Soc.* Vol.69(12); pp.991-998
- Weber, E., Vögtle, F. 1981 *Top Curr. Chem.* Vol.98; pp.1-14.
- Yan J., Li J. and Li K. 2006 Synthesis and Study of Mono-Schiff Base MnIII Complexes with Aza-crown or Morpholino Pendant as Catalyst in Aerobic

Oxidation of p-xylene to p-toluic Acid. *Transition Metal Chemistry* Vol.31; pp.286–292

Zeng W., Li J.,Qin S. 2006 The effect of aza crown ring bearing salicylaldimine Schiff bases Mn(III) complexes as catalysts in the presence of molecular oxygen on the catalytic oxidation of styrene. *Inorganic Chemistry Communication* Vol.9; pp.10-12

EKLER

EK 1 KÜTLE SPEKTRUMLARI

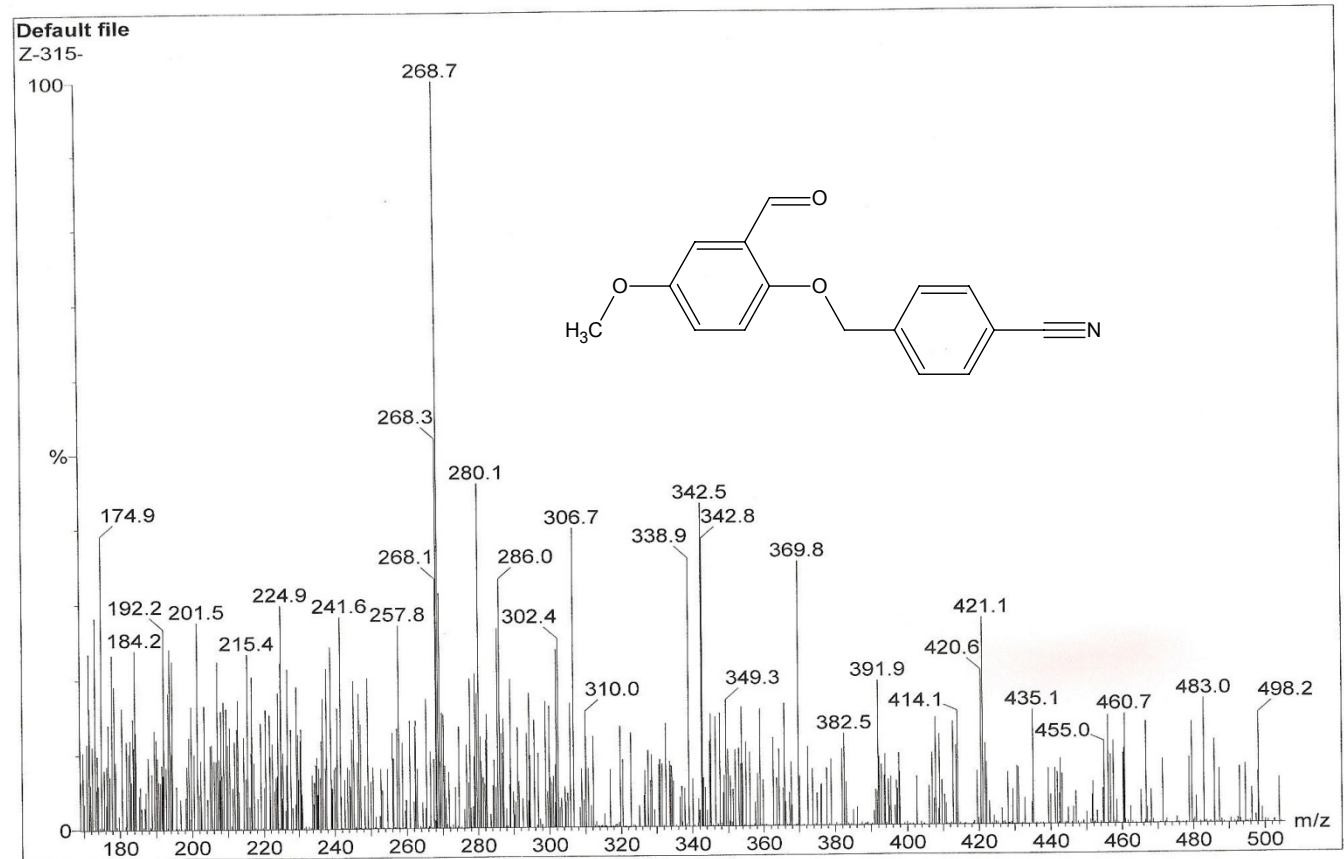
EK 2 IR SPEKTRUMLARI

EK 3 ^1H -NMR SPEKTRUMLARI

EK 4 ^{13}C -NMR SPEKTRUMLARI

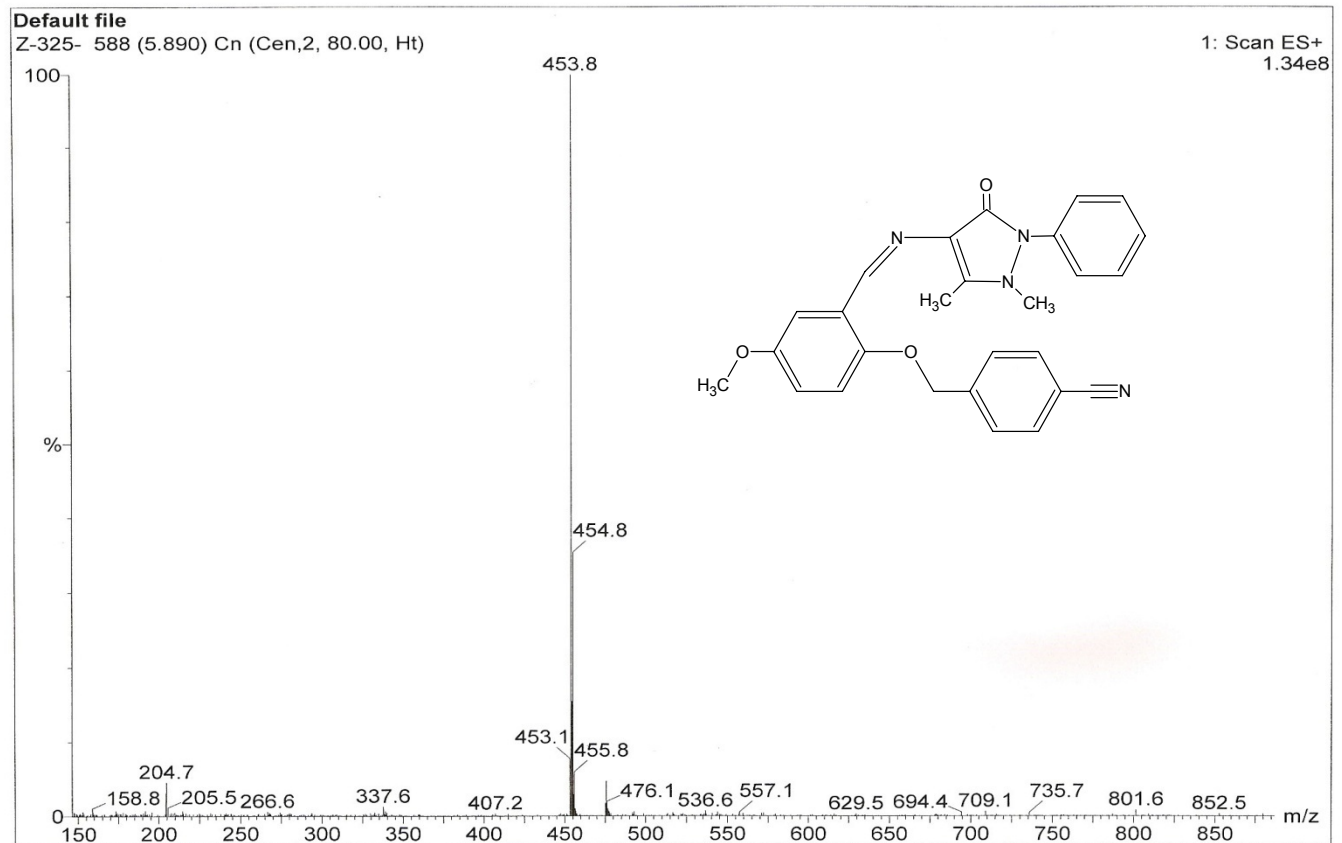
EK 1 KÜTLE SPEKTRUMLARI

Bileşik (4)'ün Kütle Spektrumu



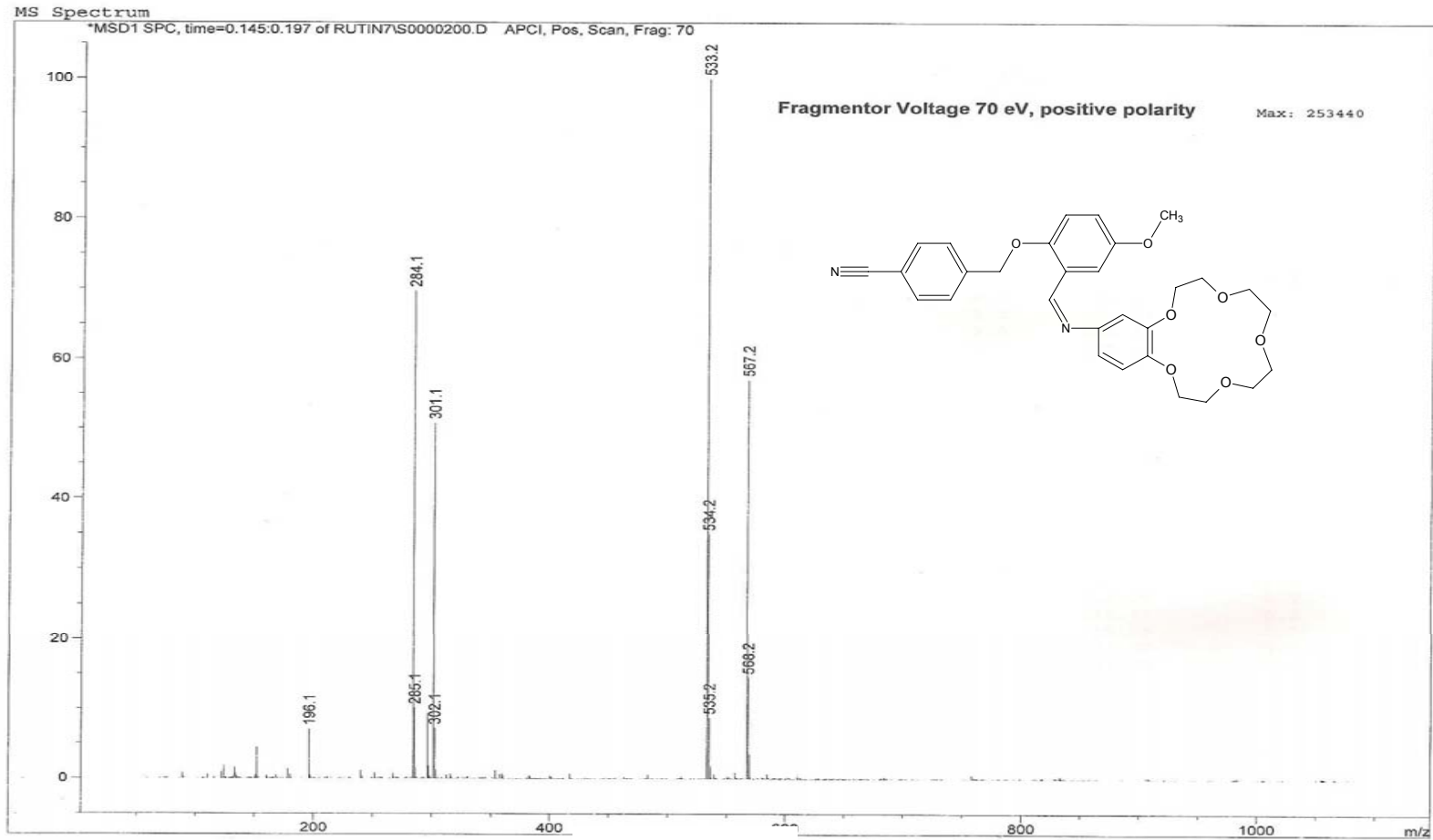
EK 1 KÜTLE SPEKTRUMLARI

Bileşik (12)'ün Kütle Spektrumu



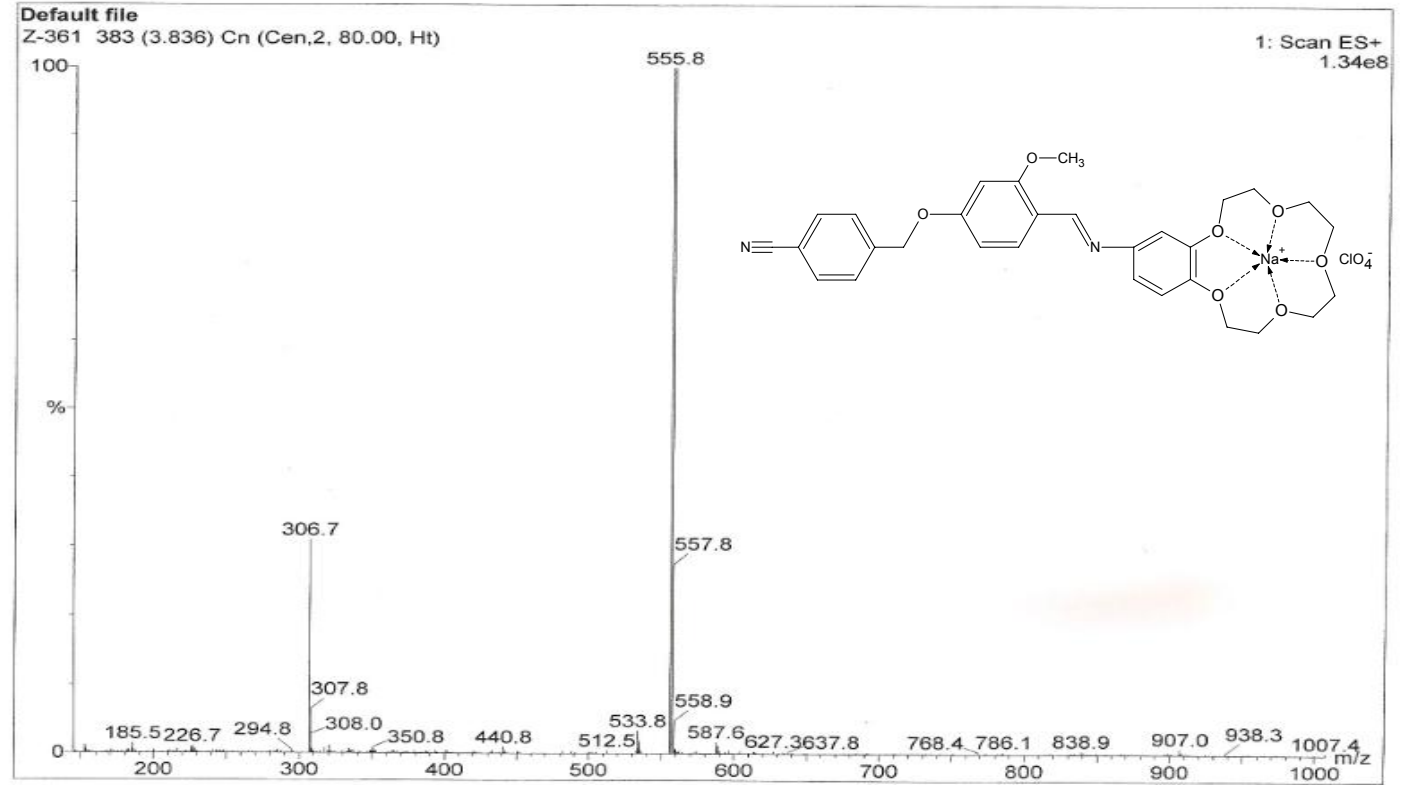
EK 1 KÜTLE SPEKTRUMLARI

Bileşik (16)'ün Kütle Spektrumu



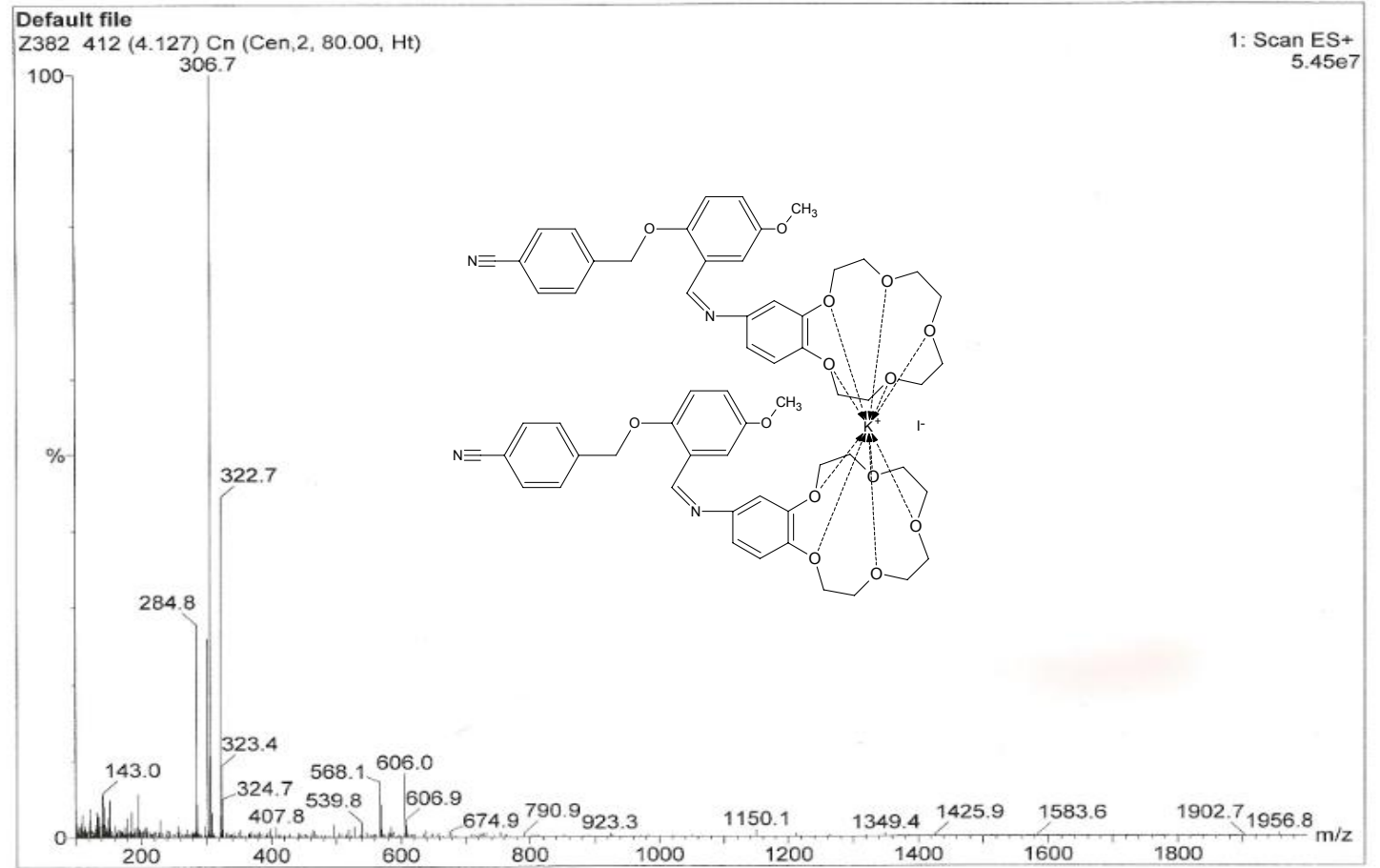
EK 1 KÜTLE SPEKTRUMLARI

Bileşik (14a)'ün Kütle Spektrumu



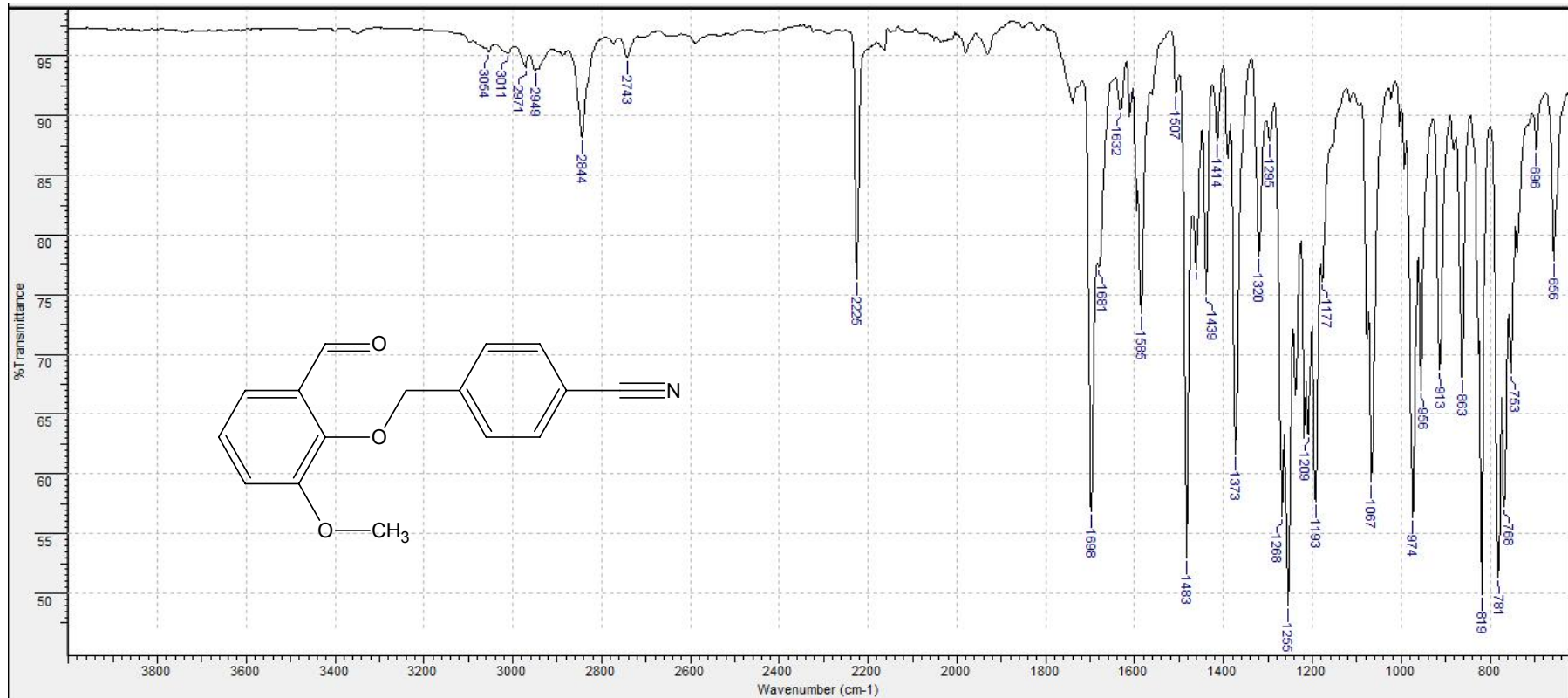
EK 1 KÜTLE SPEKTRUMLARI

Bileşik (16b)'ün Kütle Spektrumu



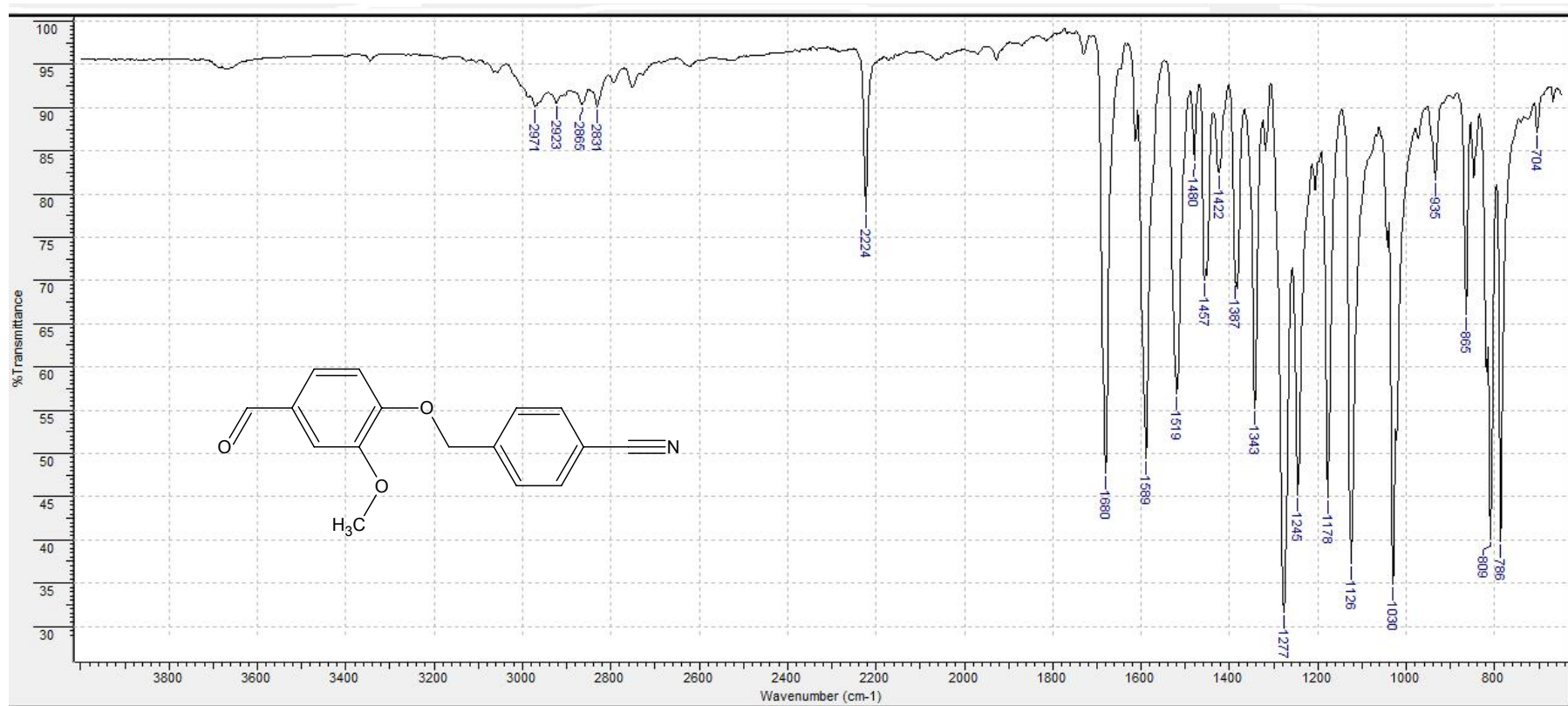
EK 2 IR SPEKTRUMLARI

Bileşik (1)'ün IR Spektrumu



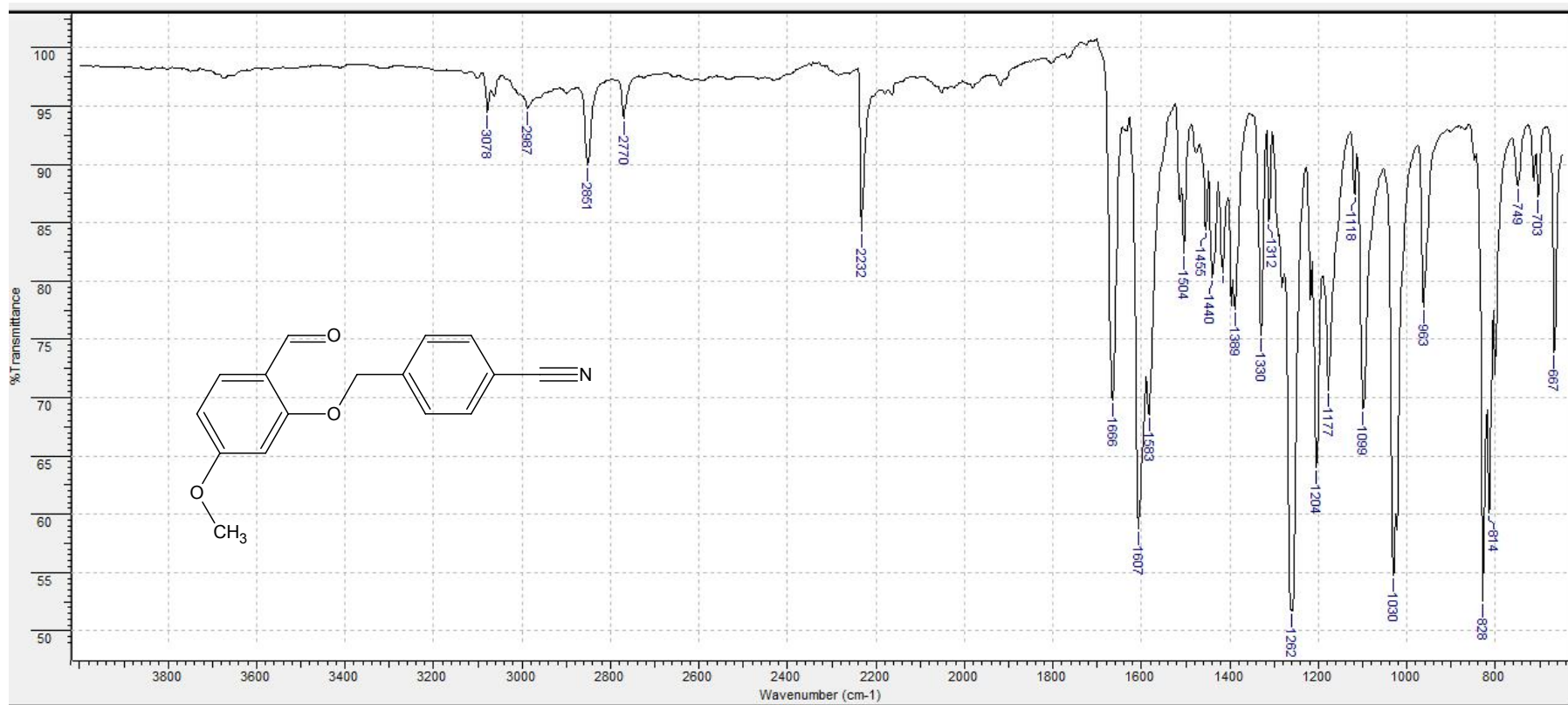
EK 2 IR SPEKTRUMLARI

Bileşik (2)'ün IR Spektrumu



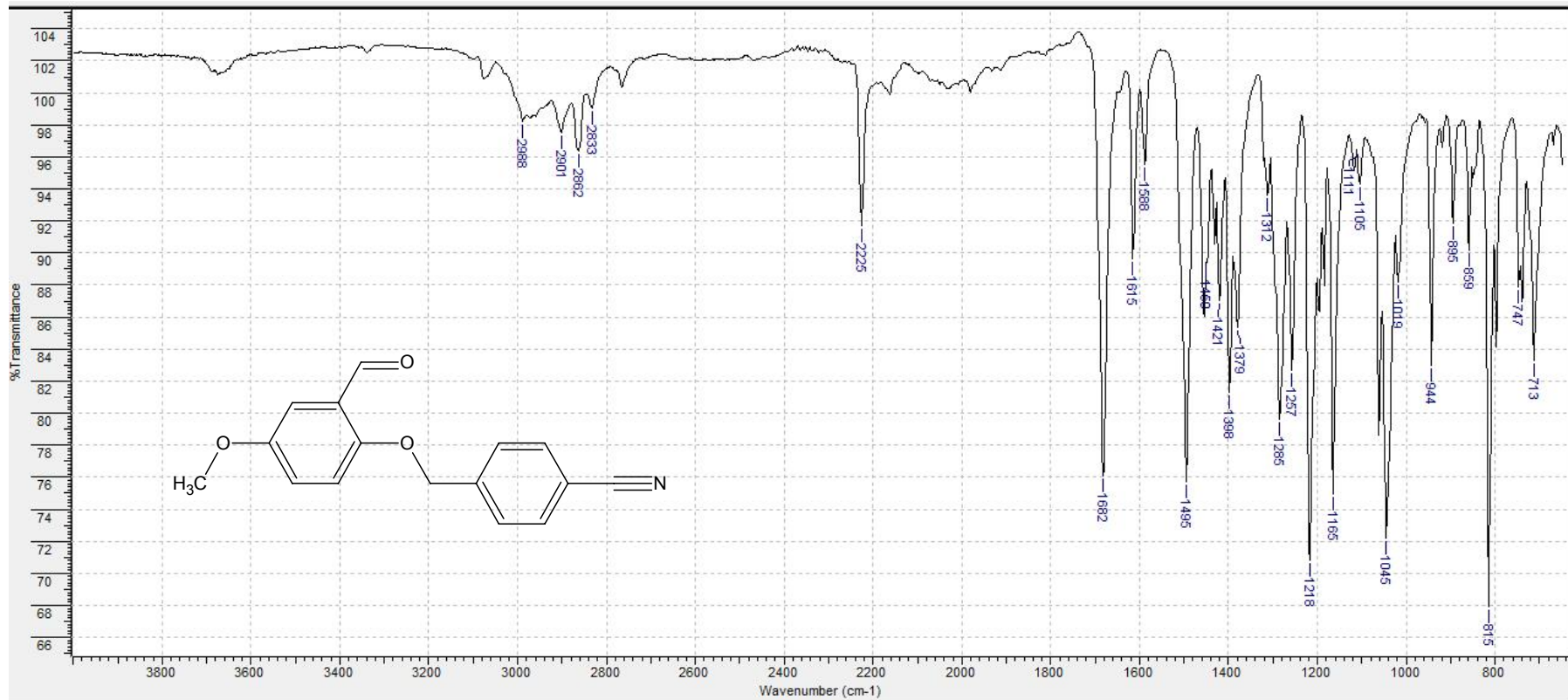
EK 2 IR SPEKTRUMLARI

Bileşik (3)'ün IR Spektrumu



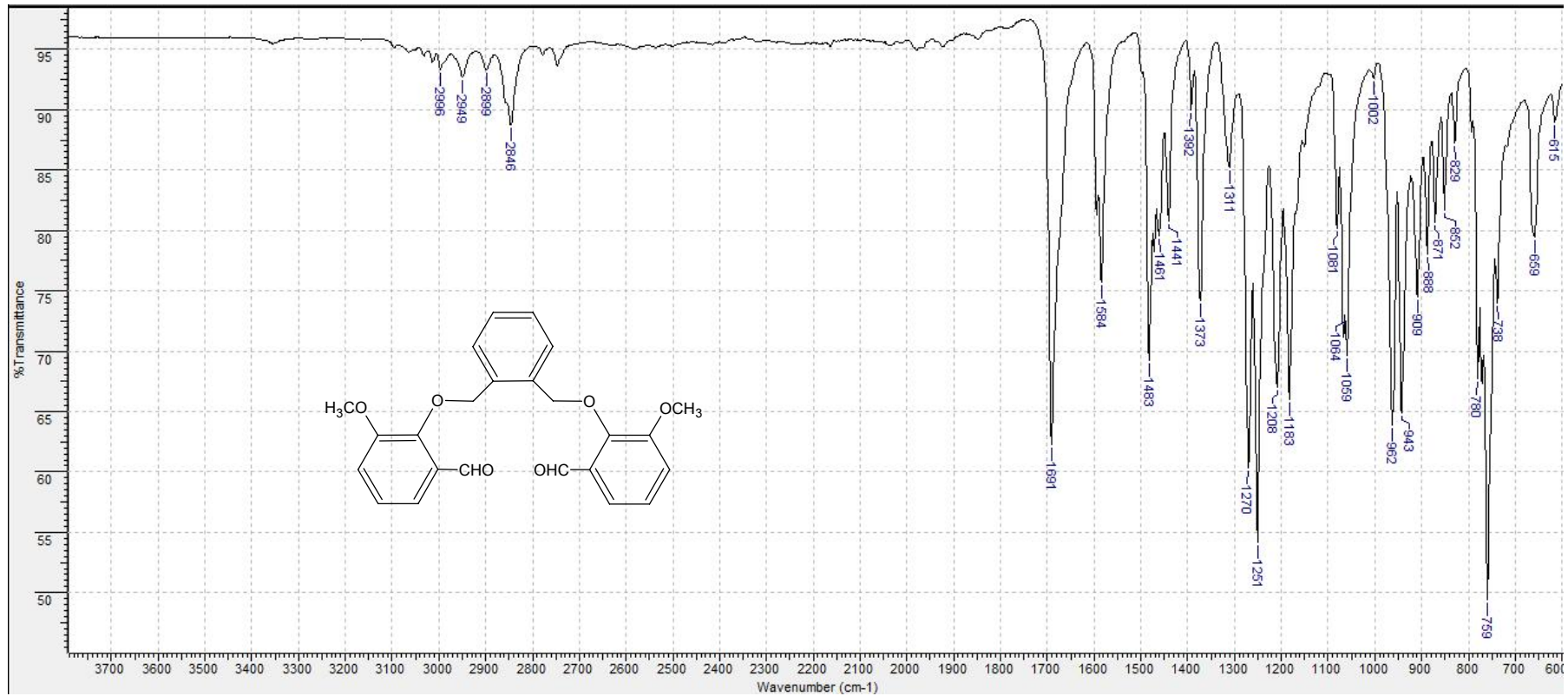
EK 2 IR SPEKTRUMLARI

Bileşik (4)'ün IR Spektrumu



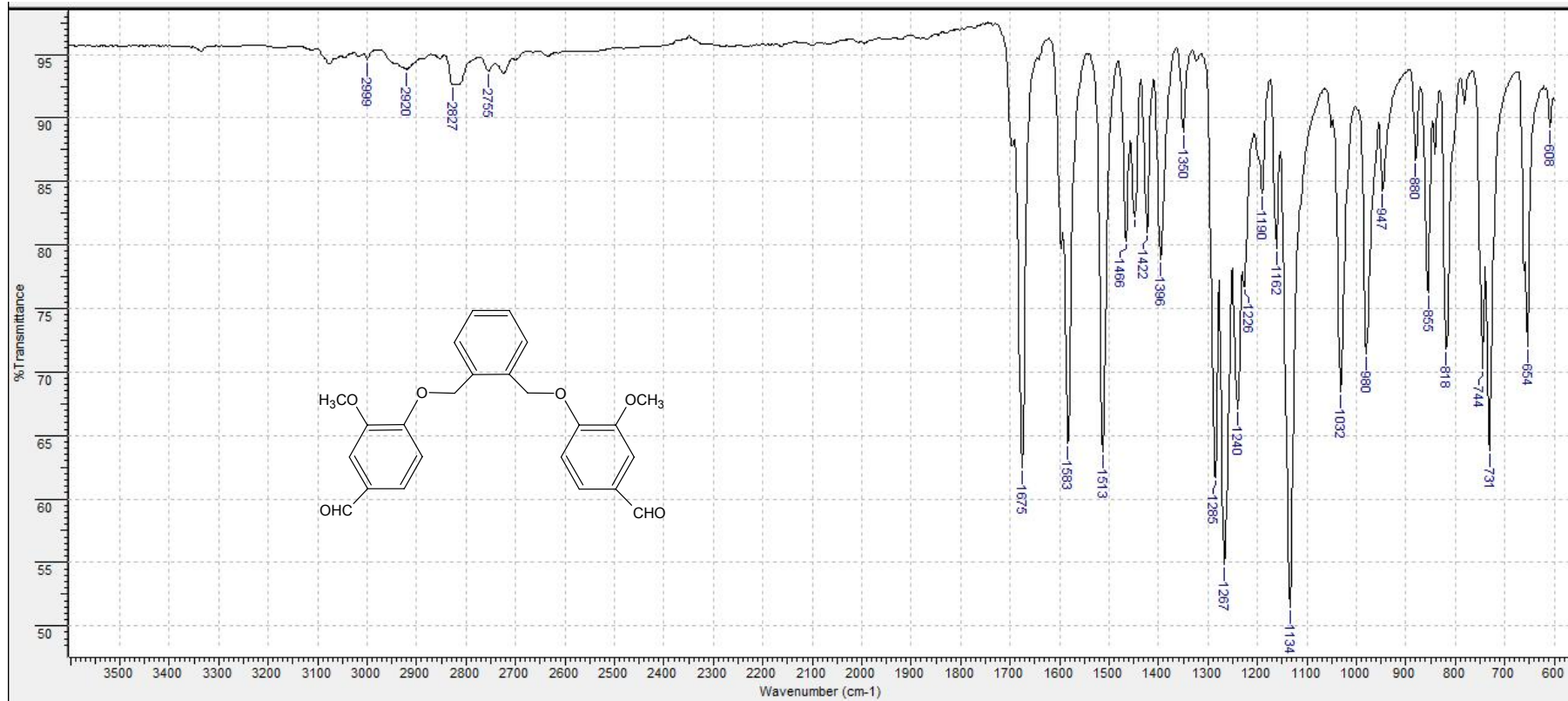
EK 2 IR SPEKTRUMLARI

Bileşik (5)'ün IR Spektrumu



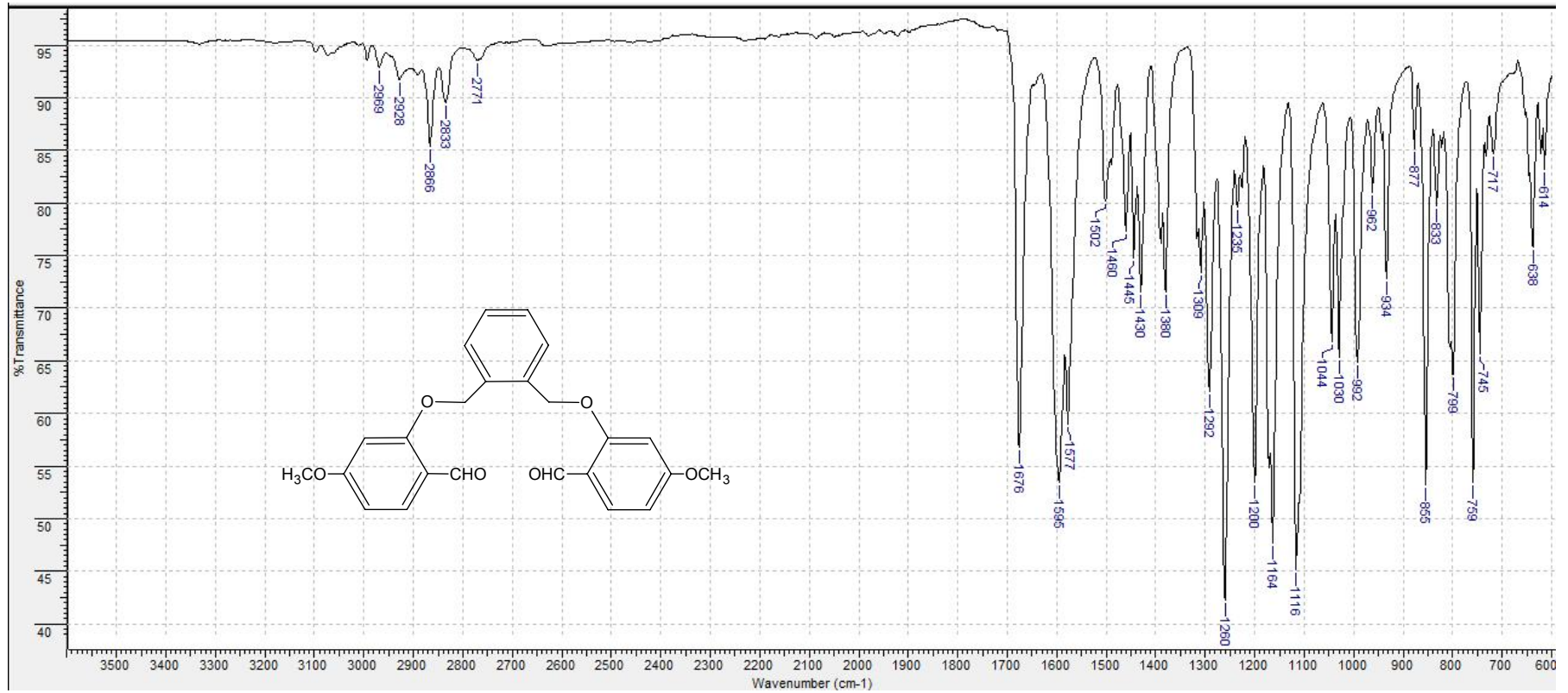
EK 2 IR SPEKTRUMLARI

Bileşik (6)'ün IR Spektrumu



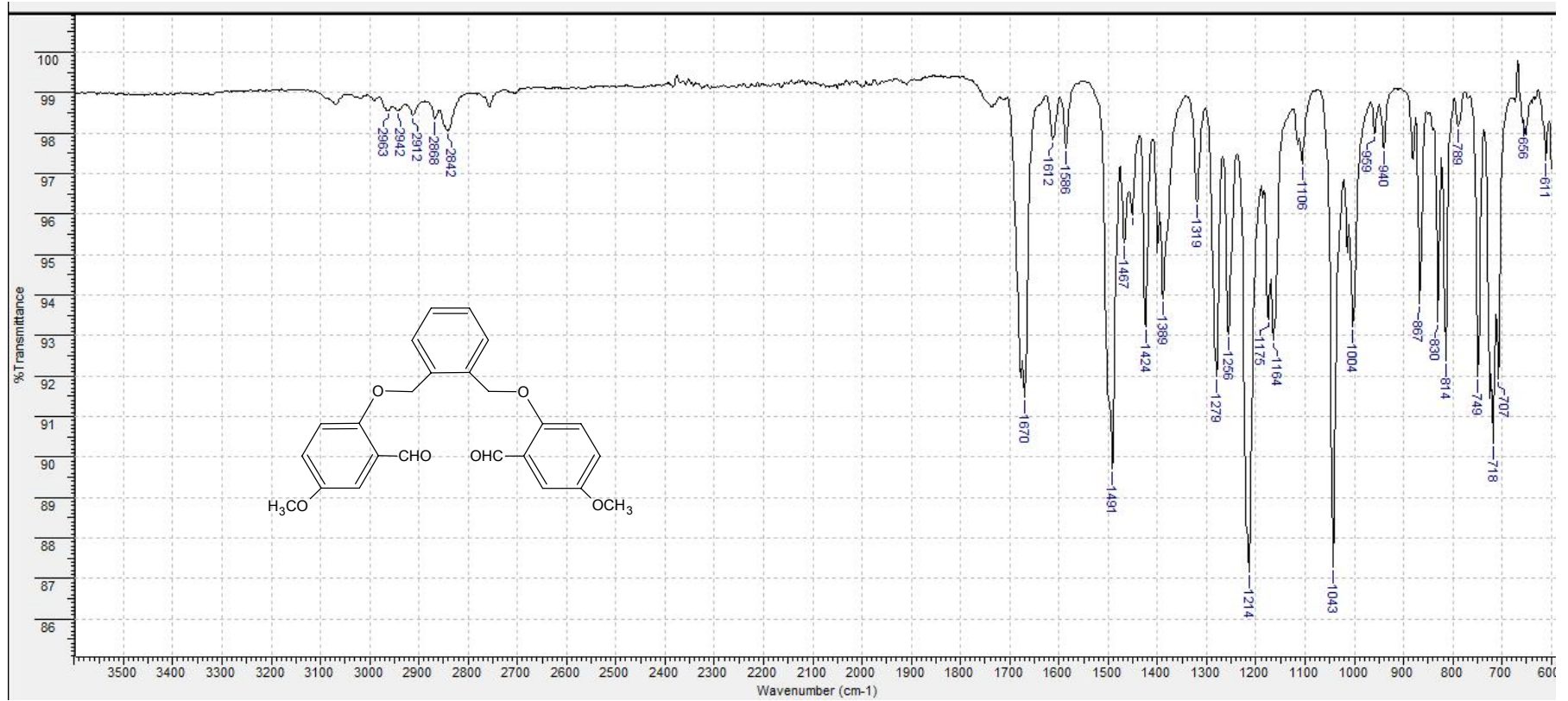
EK 2 IR SPEKTRUMLARI

Bileşik (7)'ün IR Spektrumu



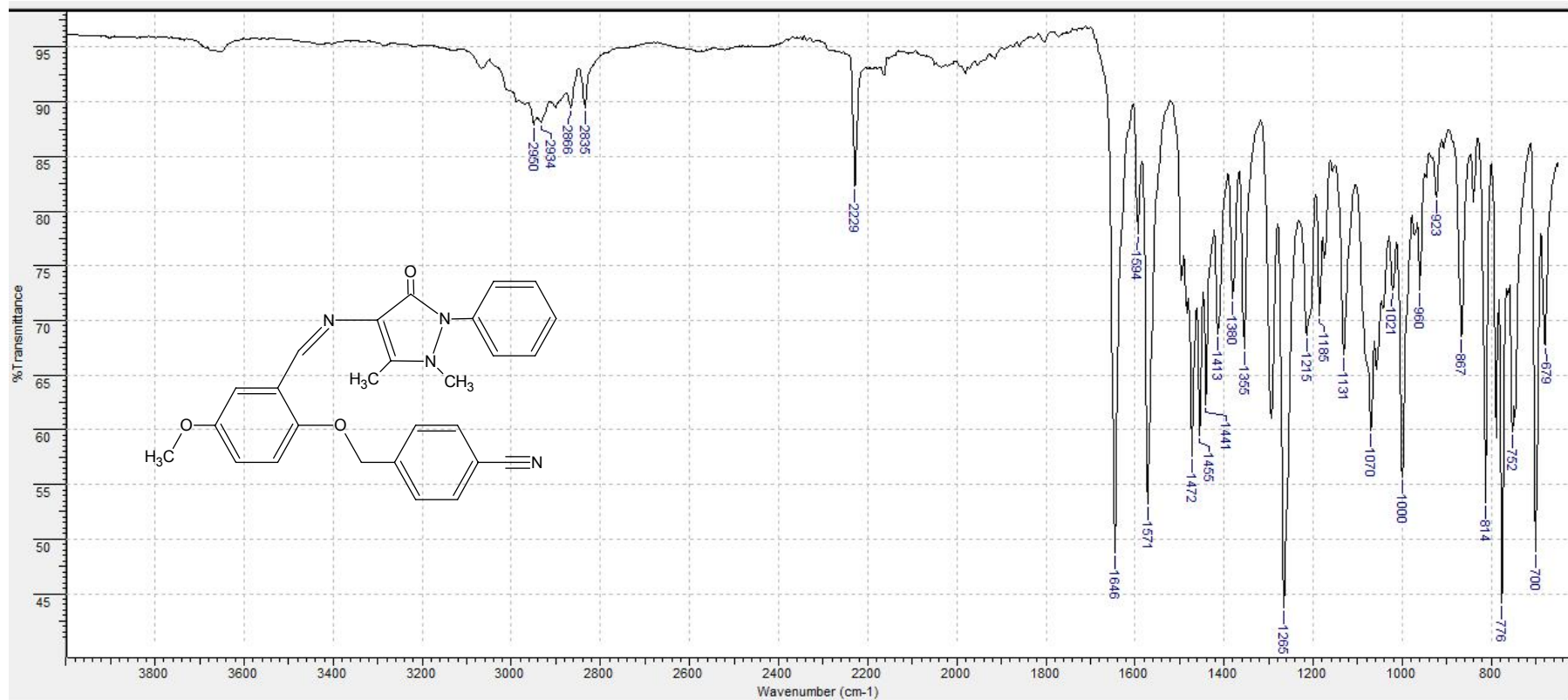
EK 2 IR SPEKTRUMLARI

Bileşik (8)'ün IR Spektrumu



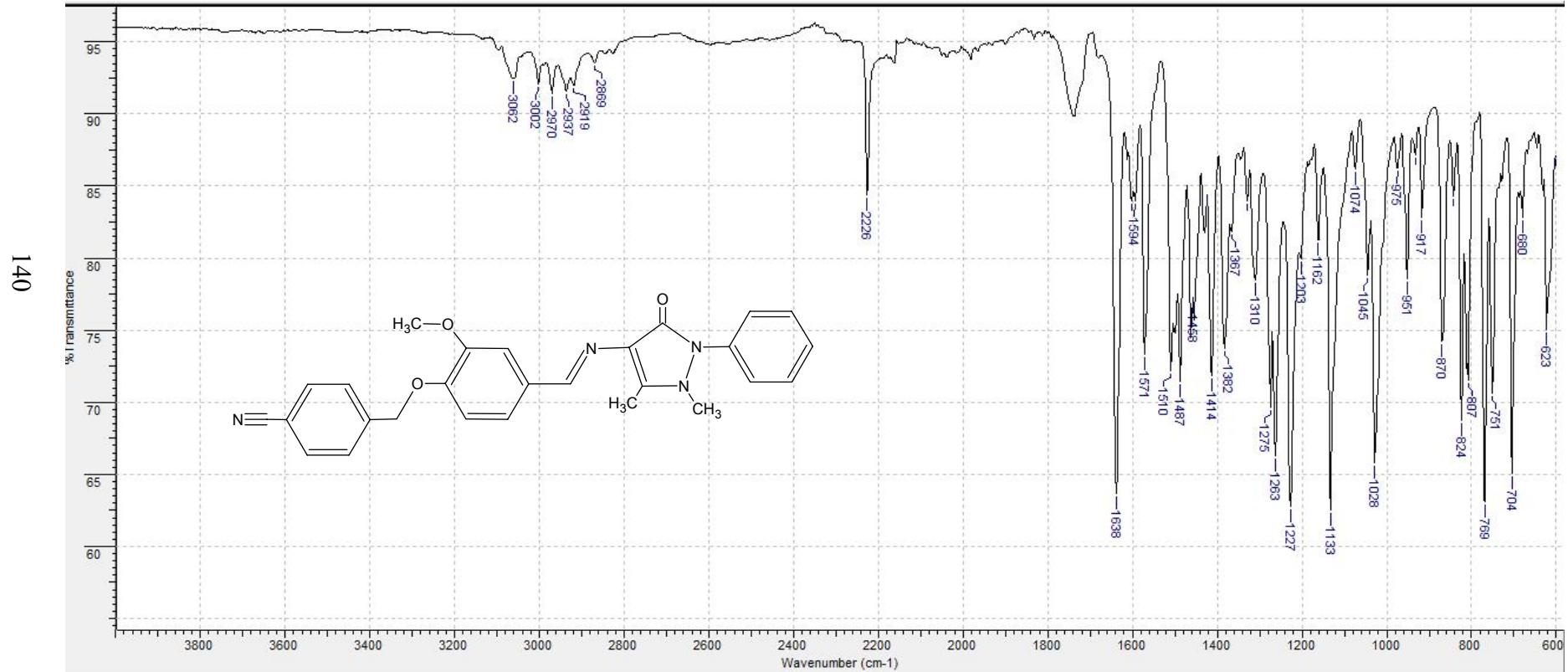
EK 2 IR SPEKTRUMLARI

Bileşik (9)'ün IR Spektrumu



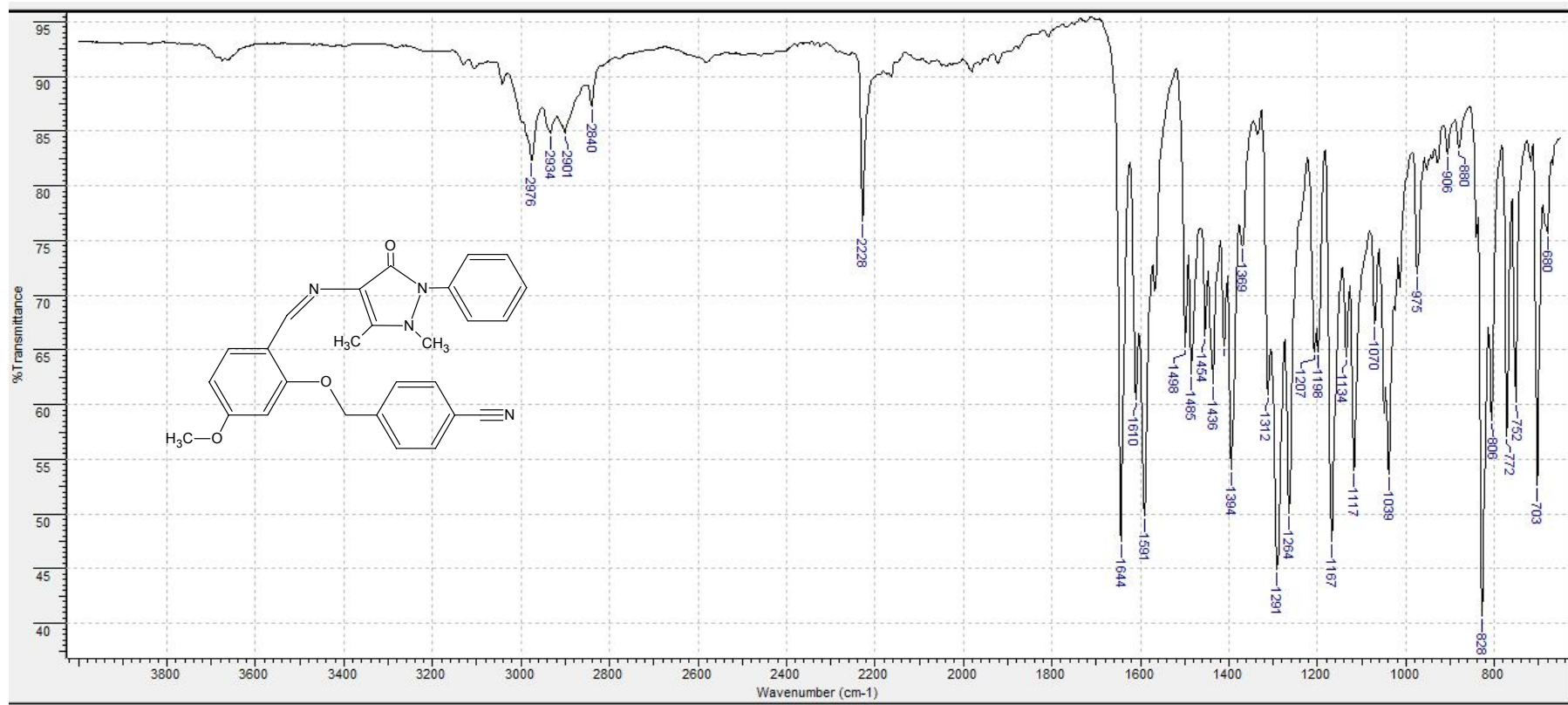
EK 2 IR SPEKTRUMLARI

Bileşik (10)'ün IR Spektrumu



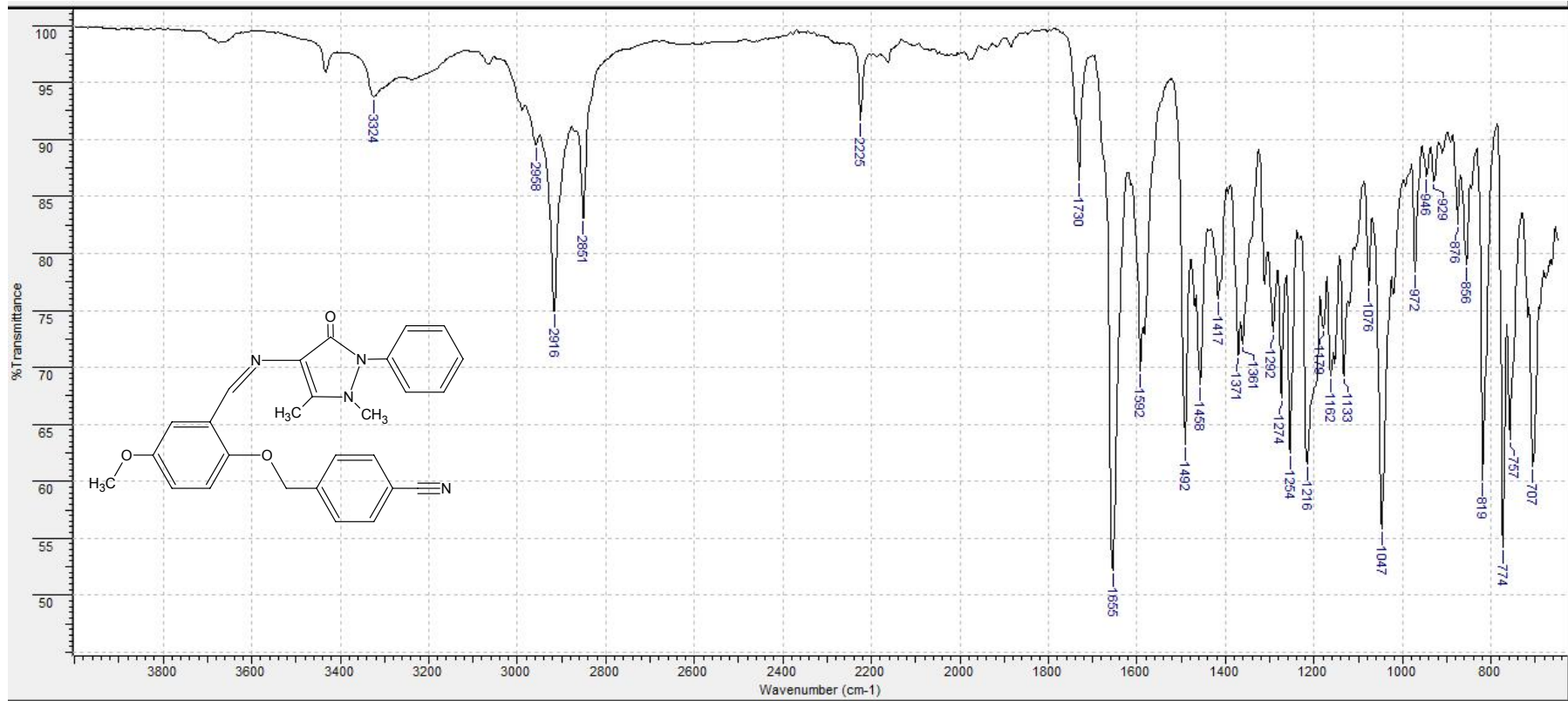
EK 2 IR SPEKTRUMLARI

Bileşik (11)'ün IR Spektrumu



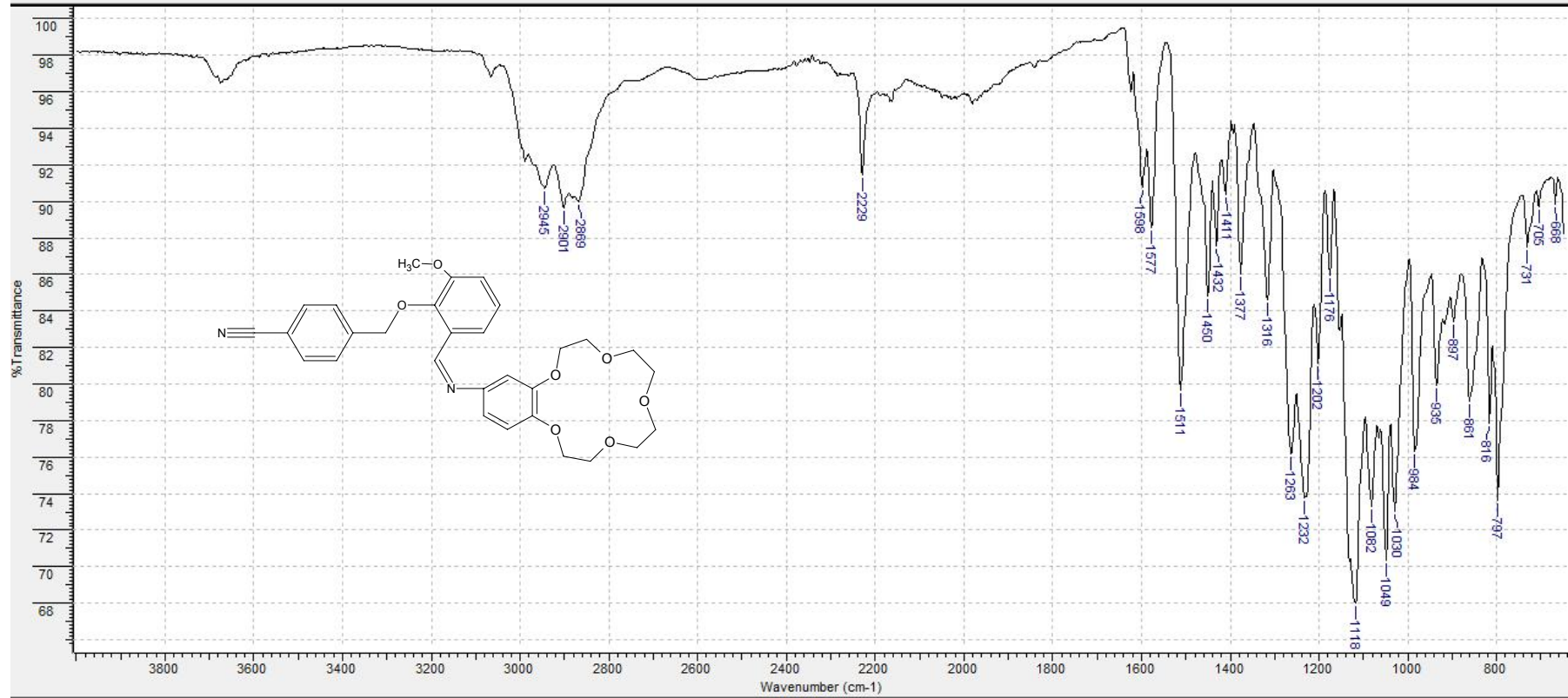
EK 2 IR SPEKTRUMLARI

Bileşik (12)'ün IR Spektrumu



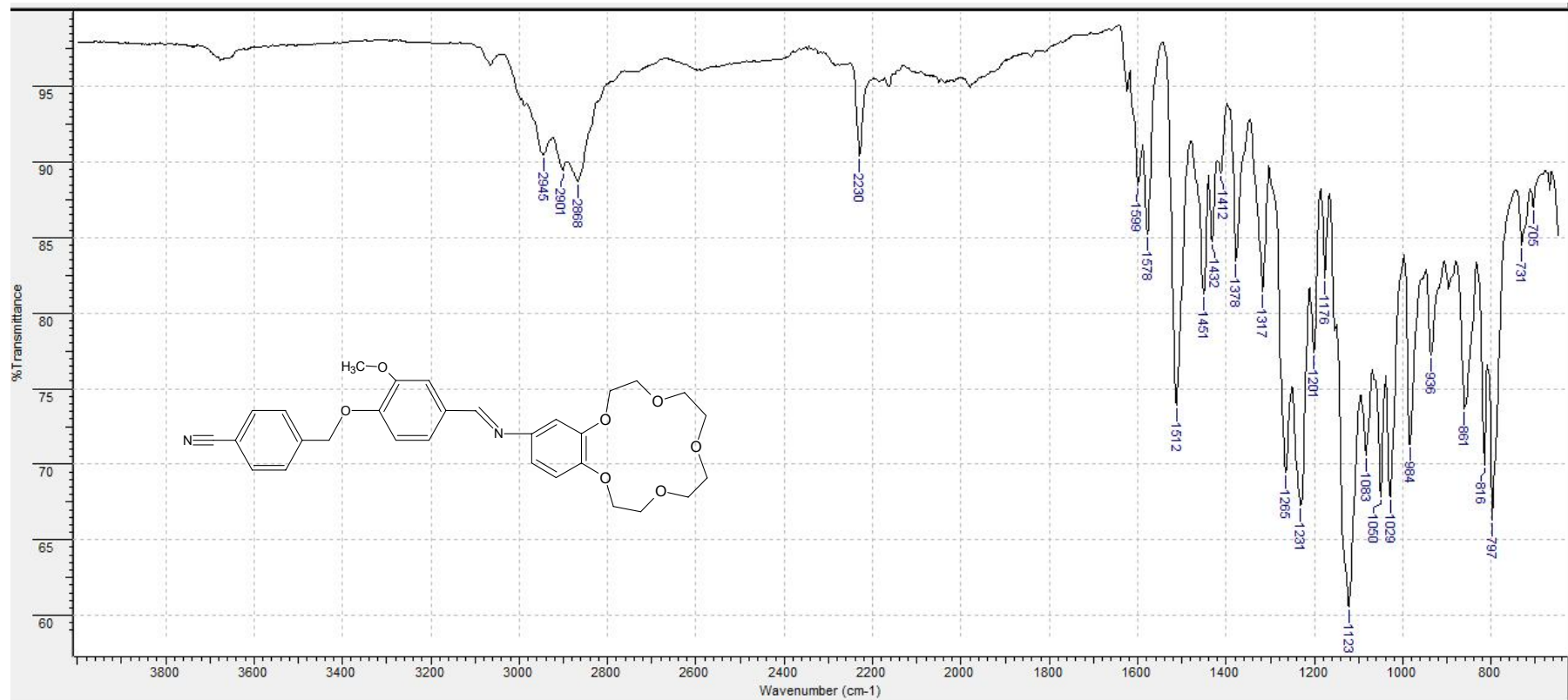
EK 2 IR SPEKTRUMLARI

Bileşik (13)'ün IR Spektrumu



EK 2 IR SPEKTRUMLARI

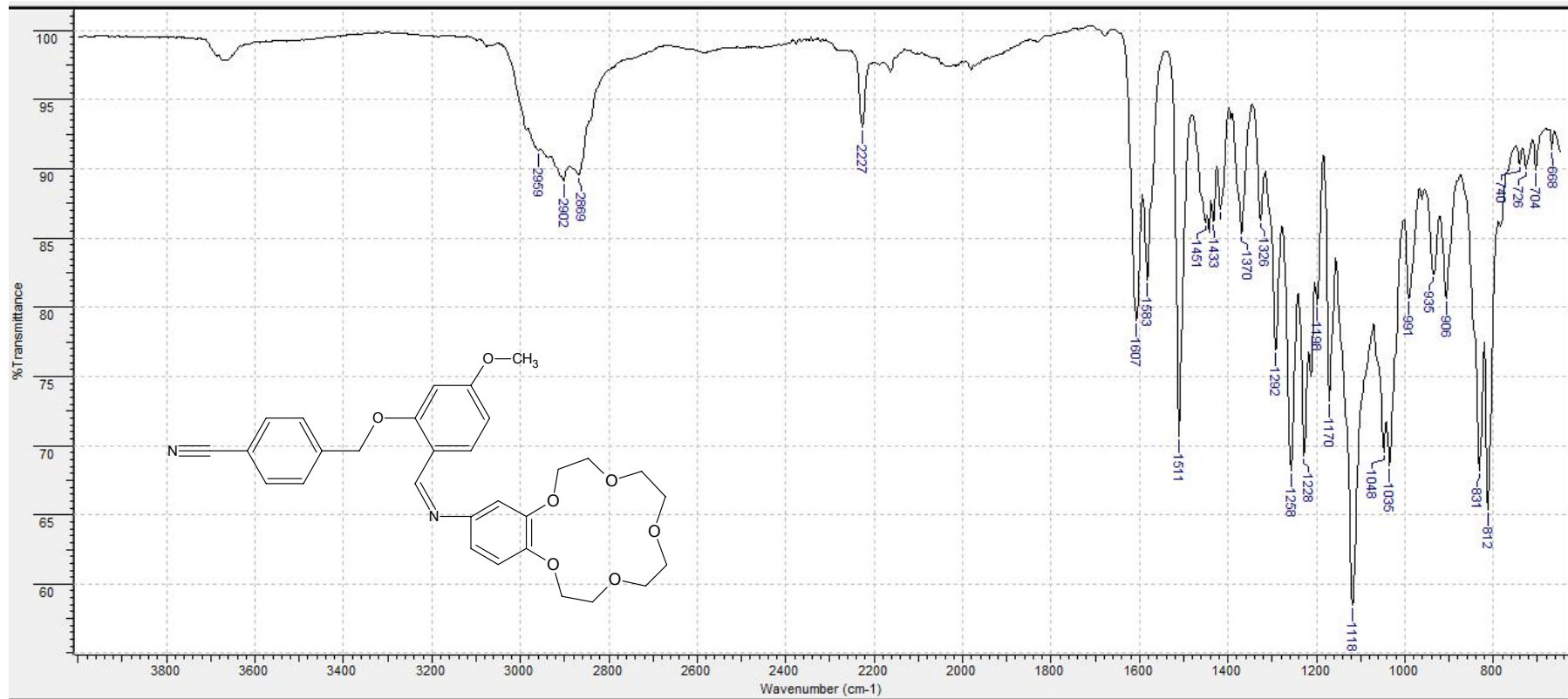
Bileşik (14)'ün IR Spektrumu



EK 2 IR SPEKTRUMLARI

Bileşik (15)'ün IR Spektrumu

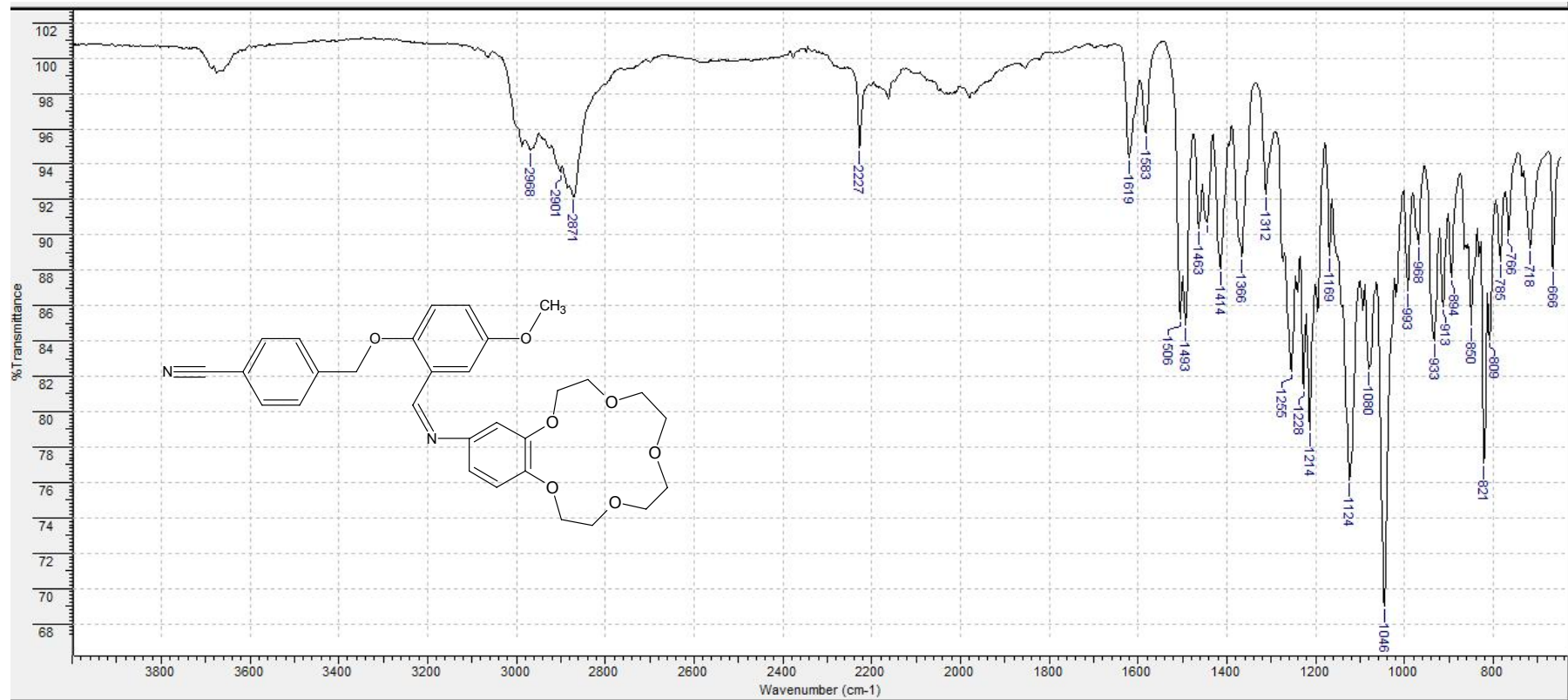
145



EK 2 IR SPEKTRUMLARI

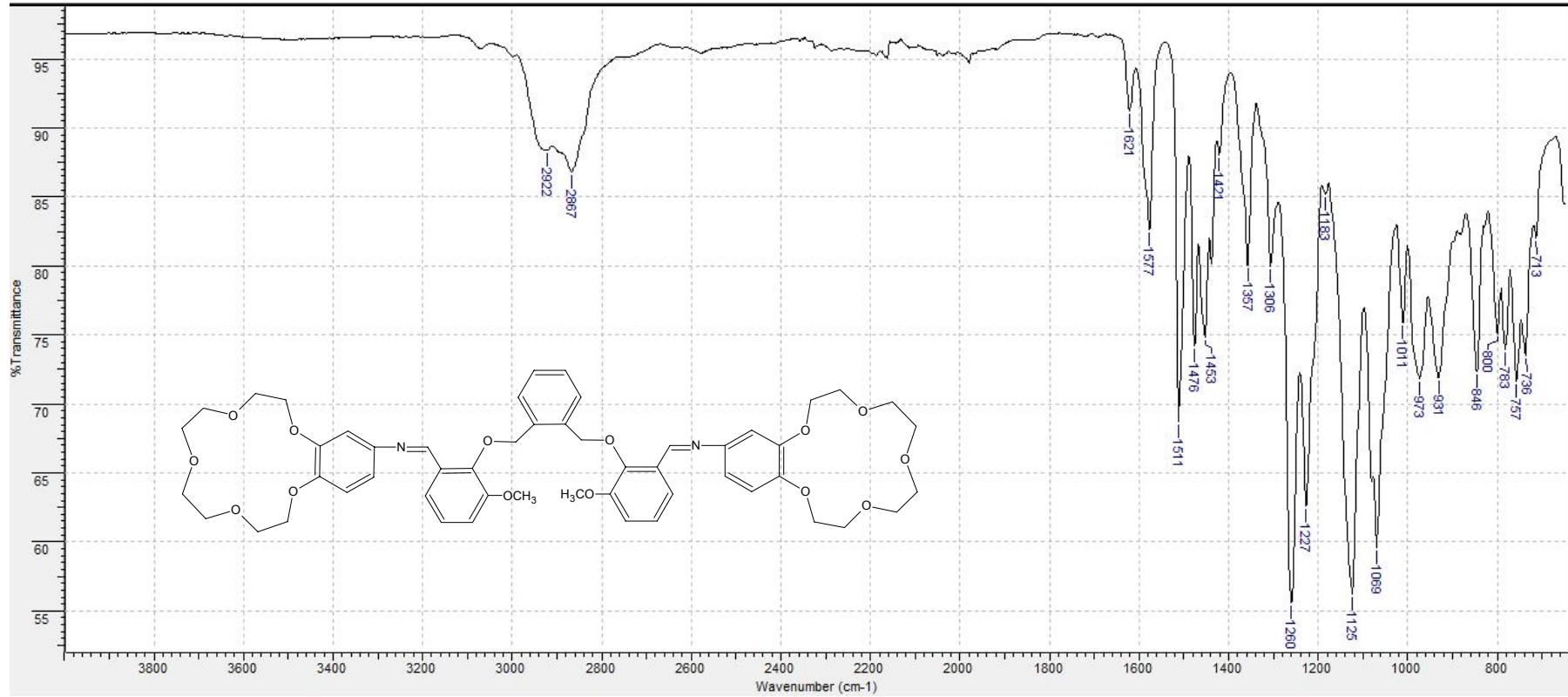
Bileşik (16)'ün IR Spektrumu

146



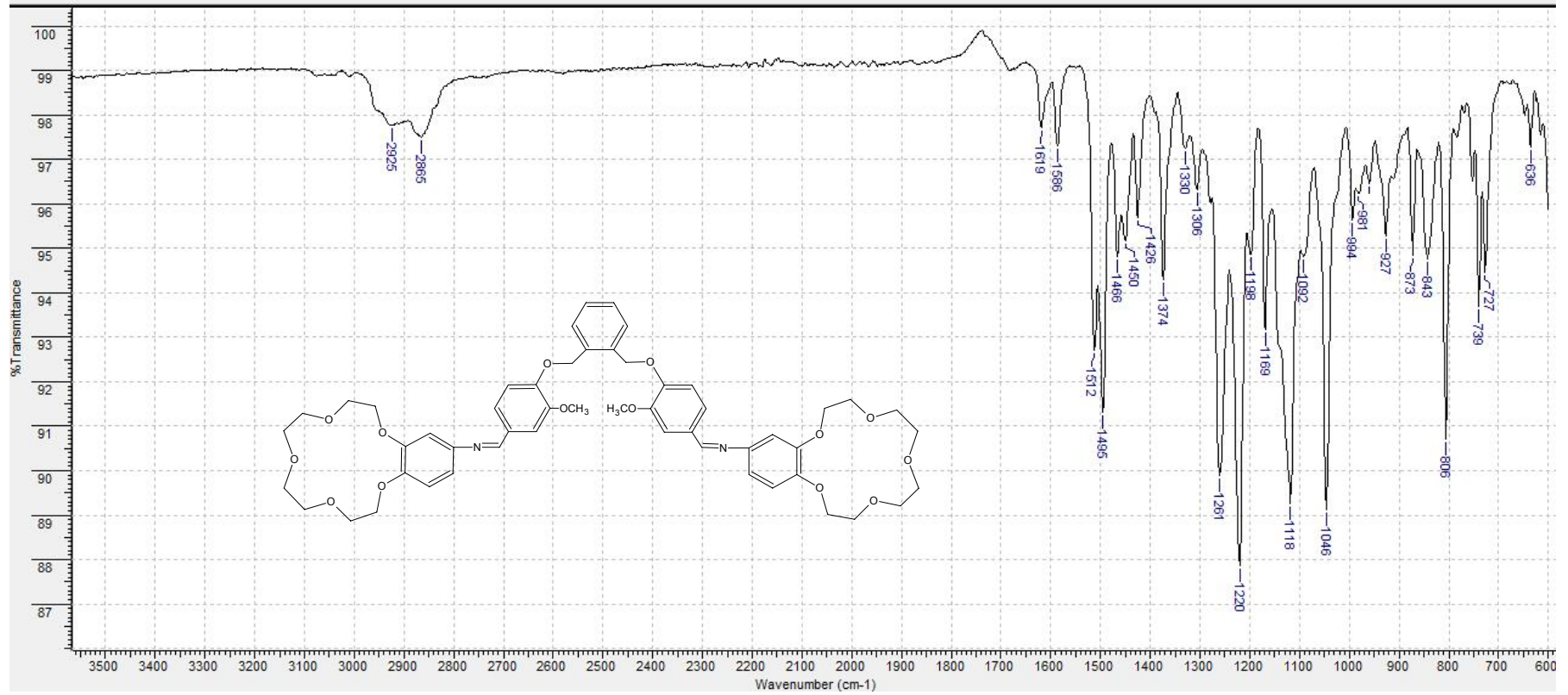
EK 2 IR SPEKTRUMLARI

Bileşik (17)'ün IR Spektrumu



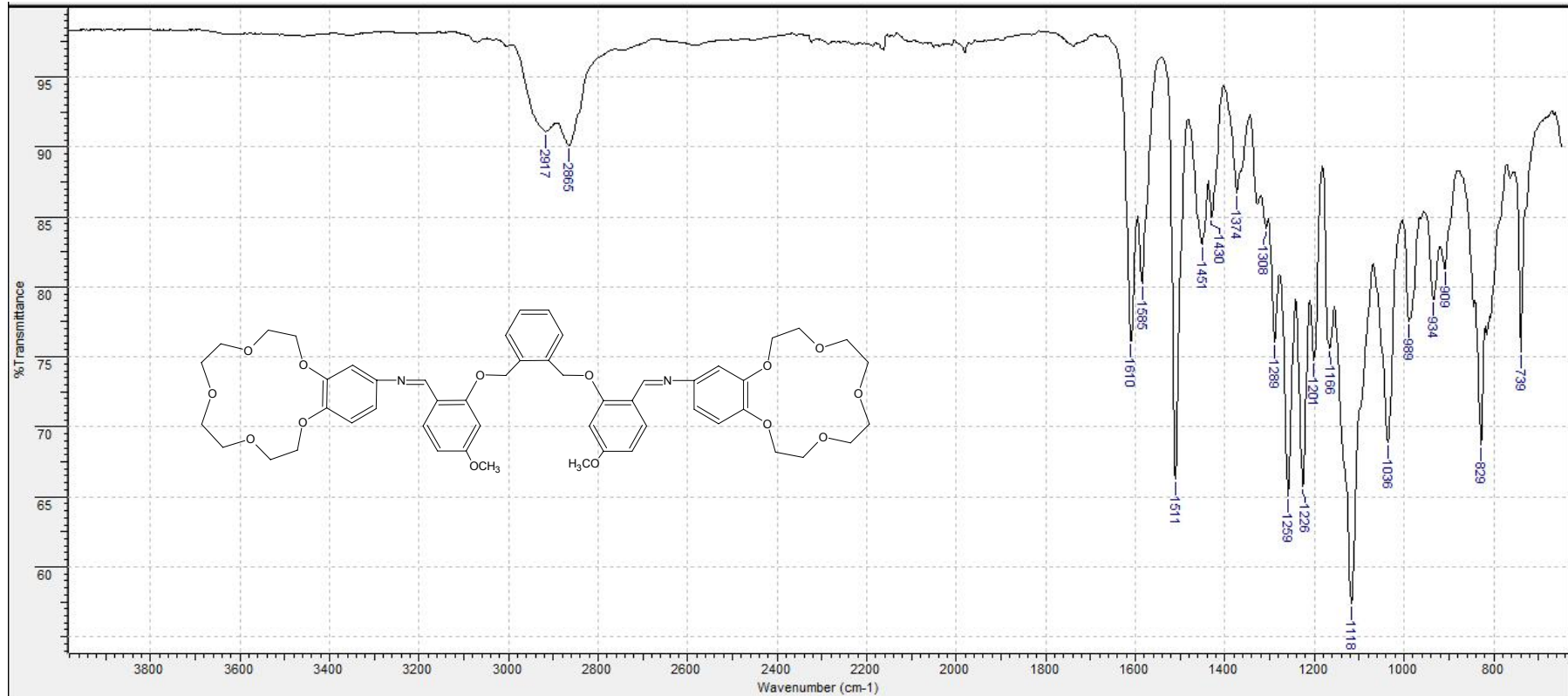
EK 2 IR SPEKTRUMLARI

Bileşik (18)'ün IR Spektrumu



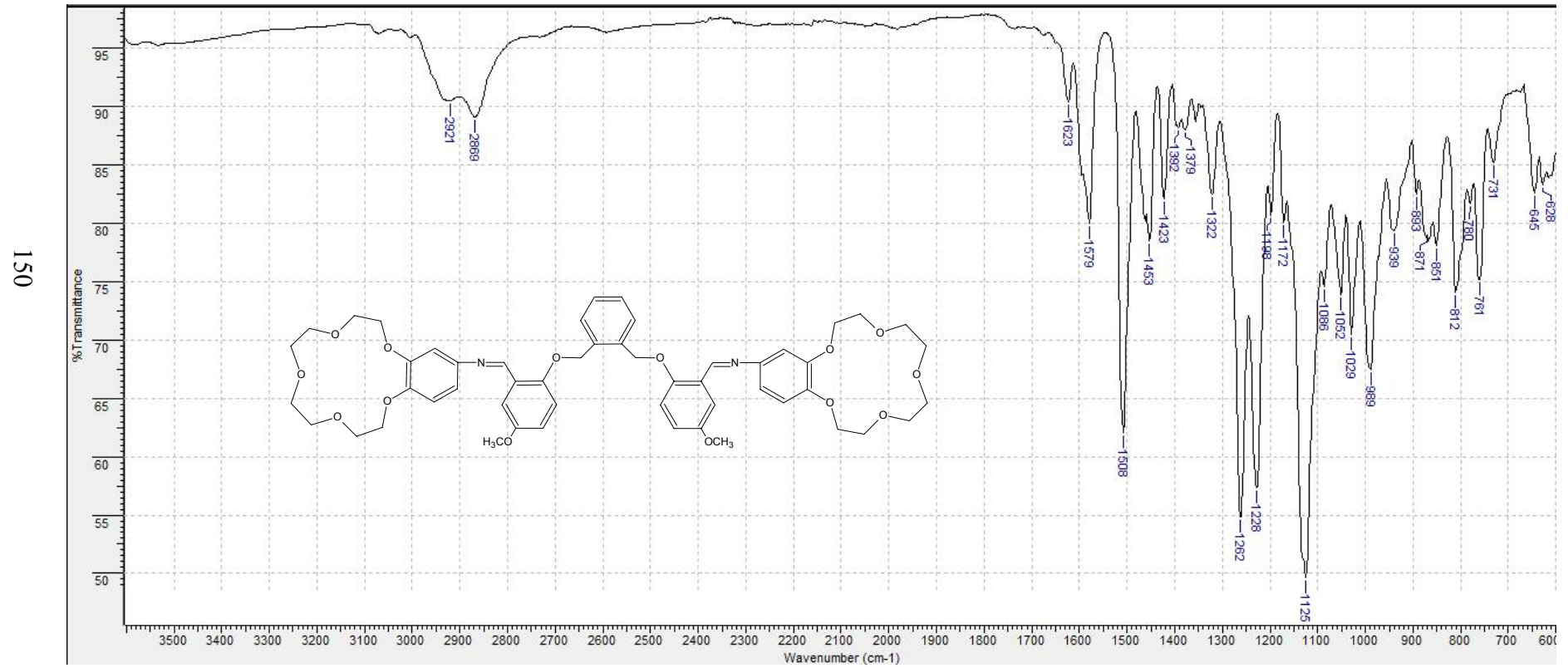
EK 2 IR SPEKTRUMLARI

Bileşik (19)'ün IR Spektrumu



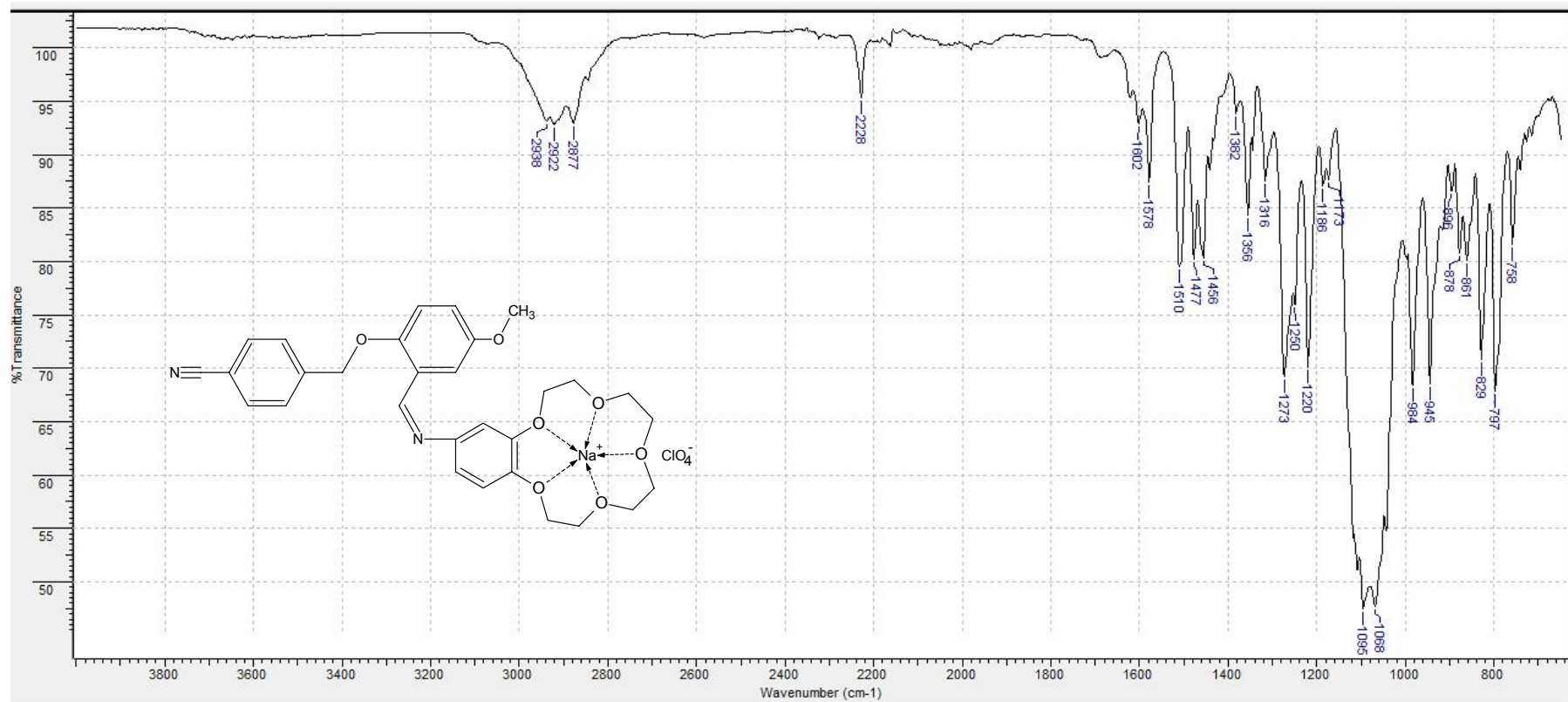
EK 2 IR SPEKTRUMLARI

Bileşik (20)'ün IR Spektrumu



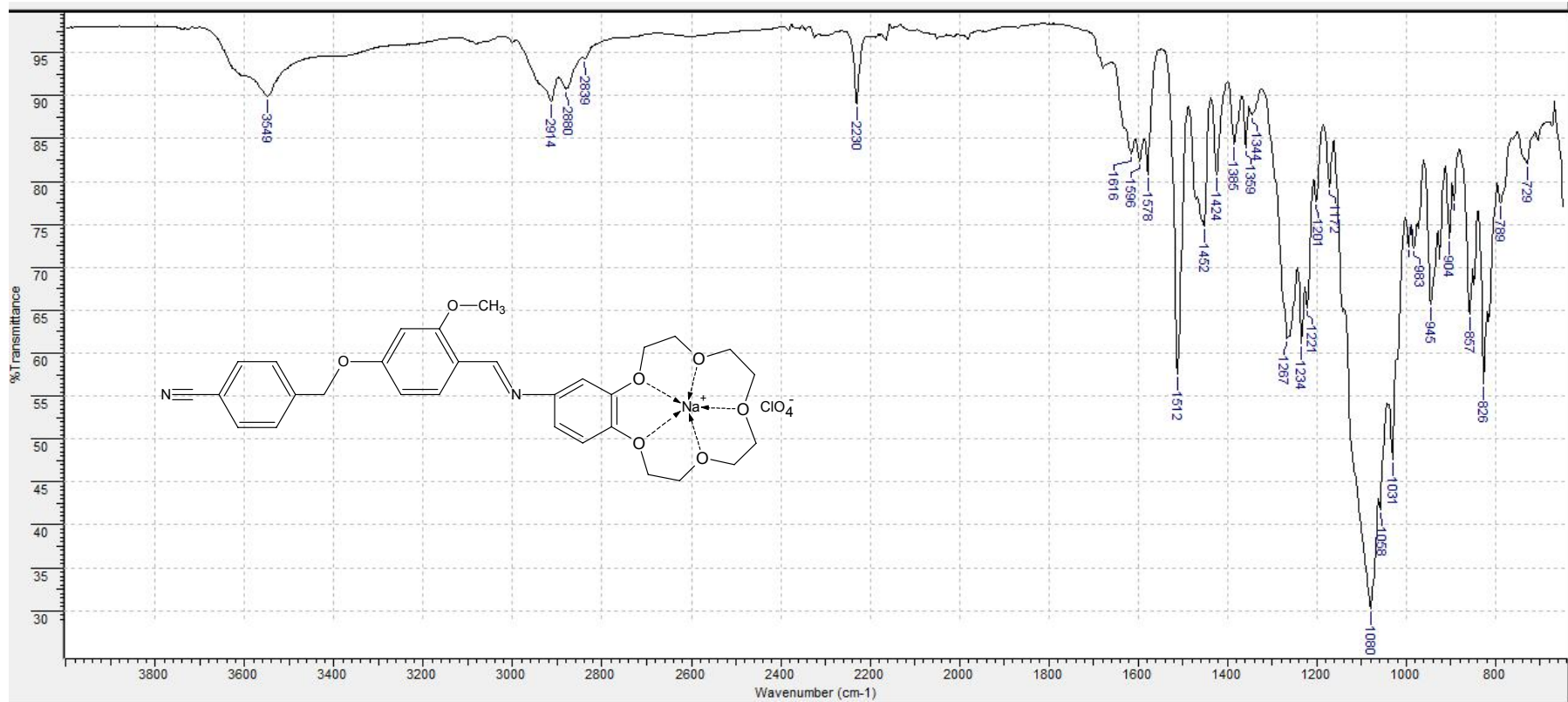
EK 2 IR SPEKTRUMLARI

Bileşik (13a)'ün IR Spektrumu



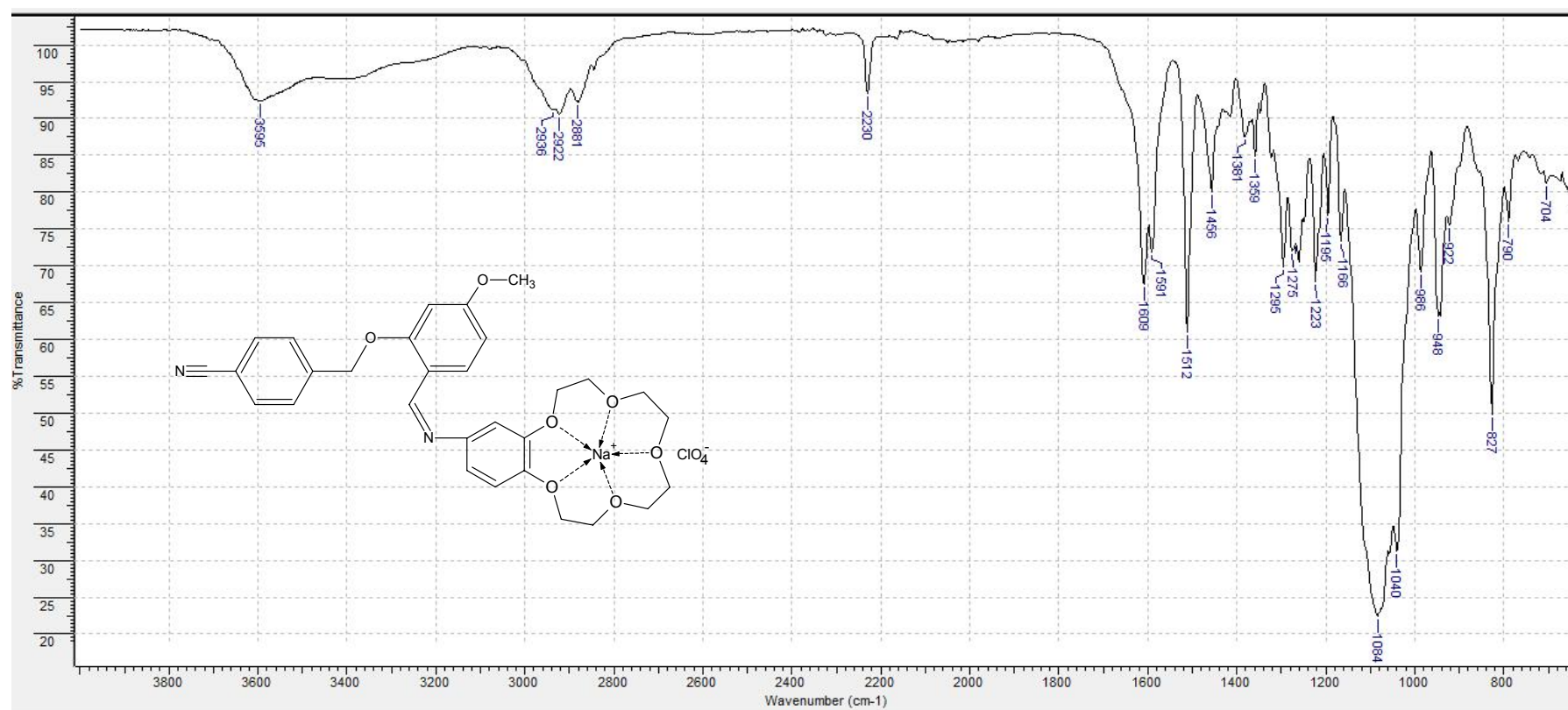
EK 2 IR SPEKTRUMLARI

Bileşik (14a)'ın IR Spektrumu



EK 2 IR SPEKTRUMLARI

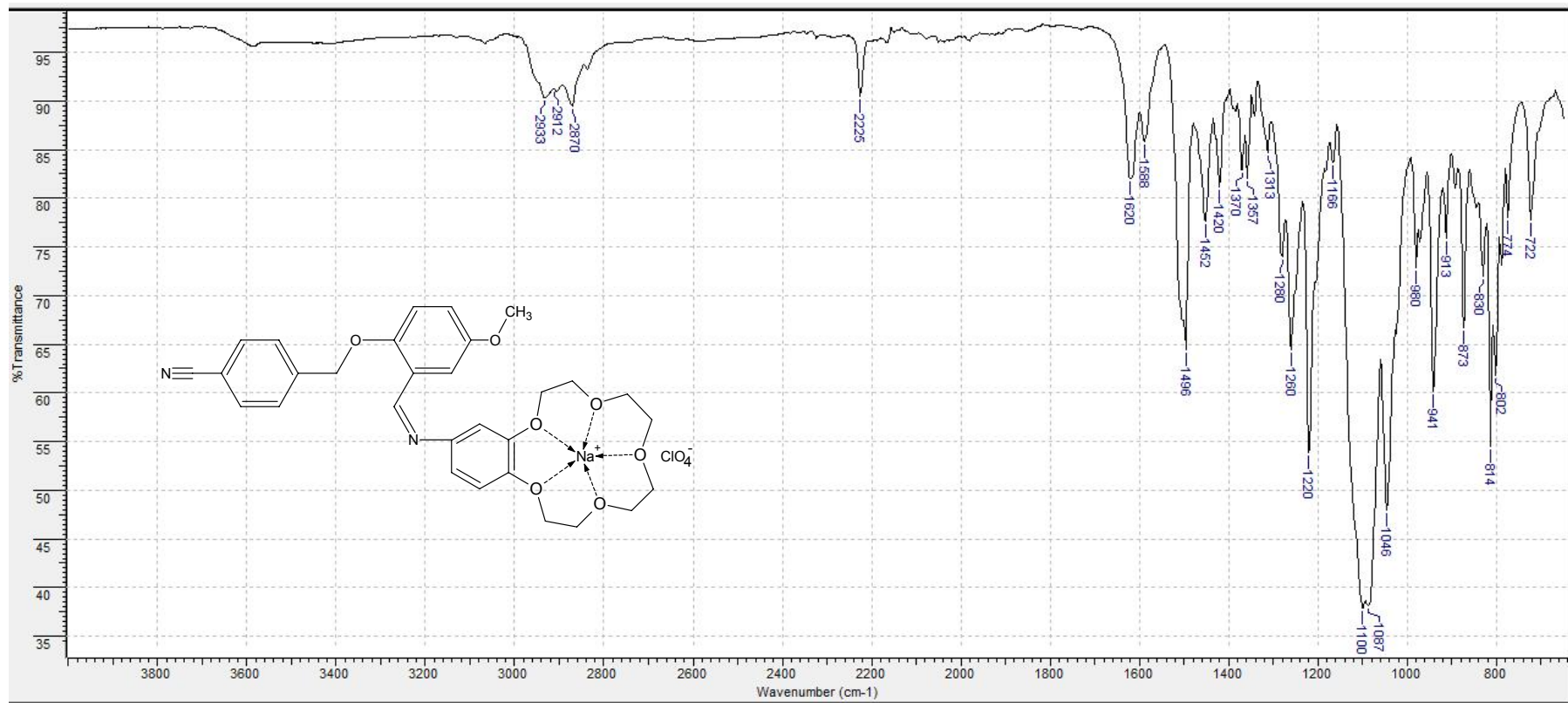
Bileşik (15a)'ün IR Spektrumu



EK 2 IR SPEKTRUMLARI

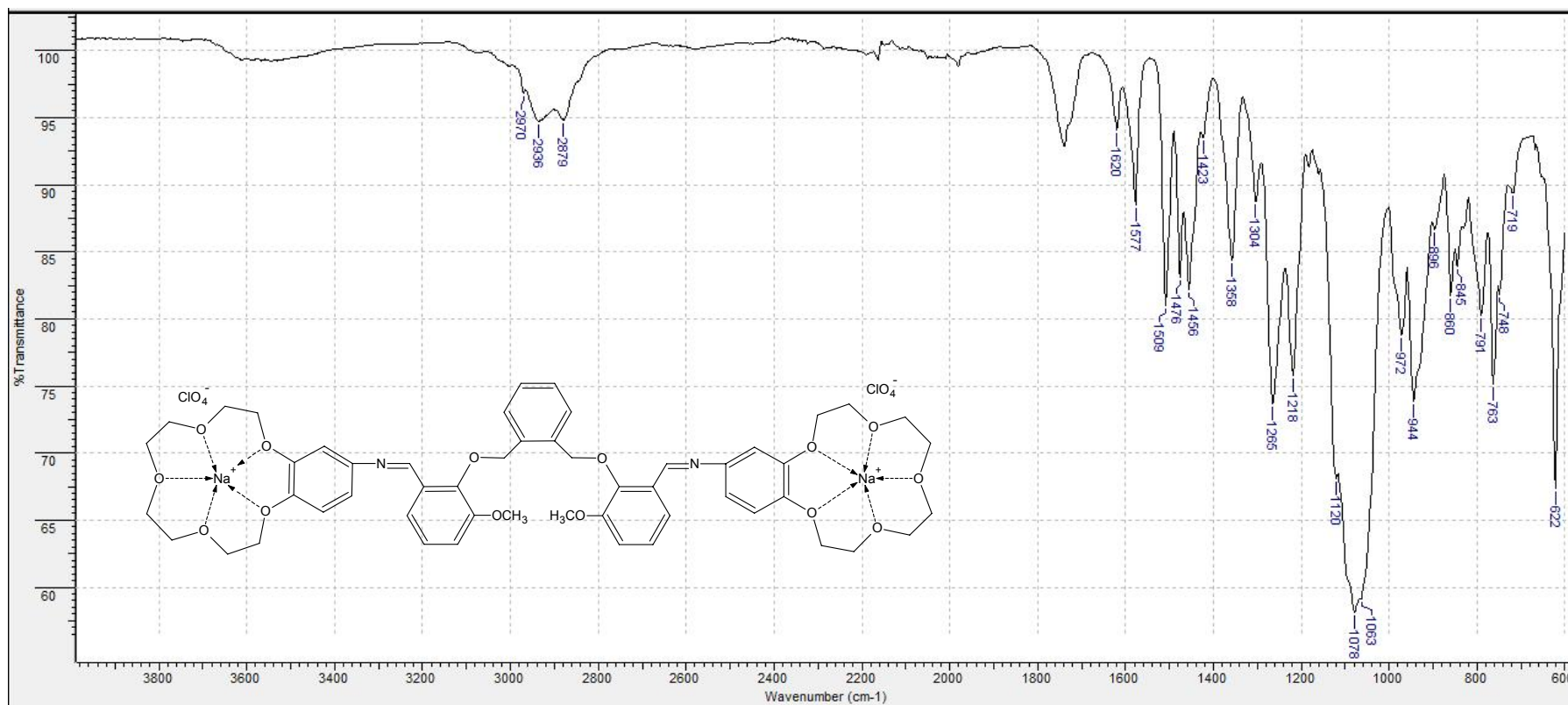
Bileşik (16a)'ün IR Spektrumu

154



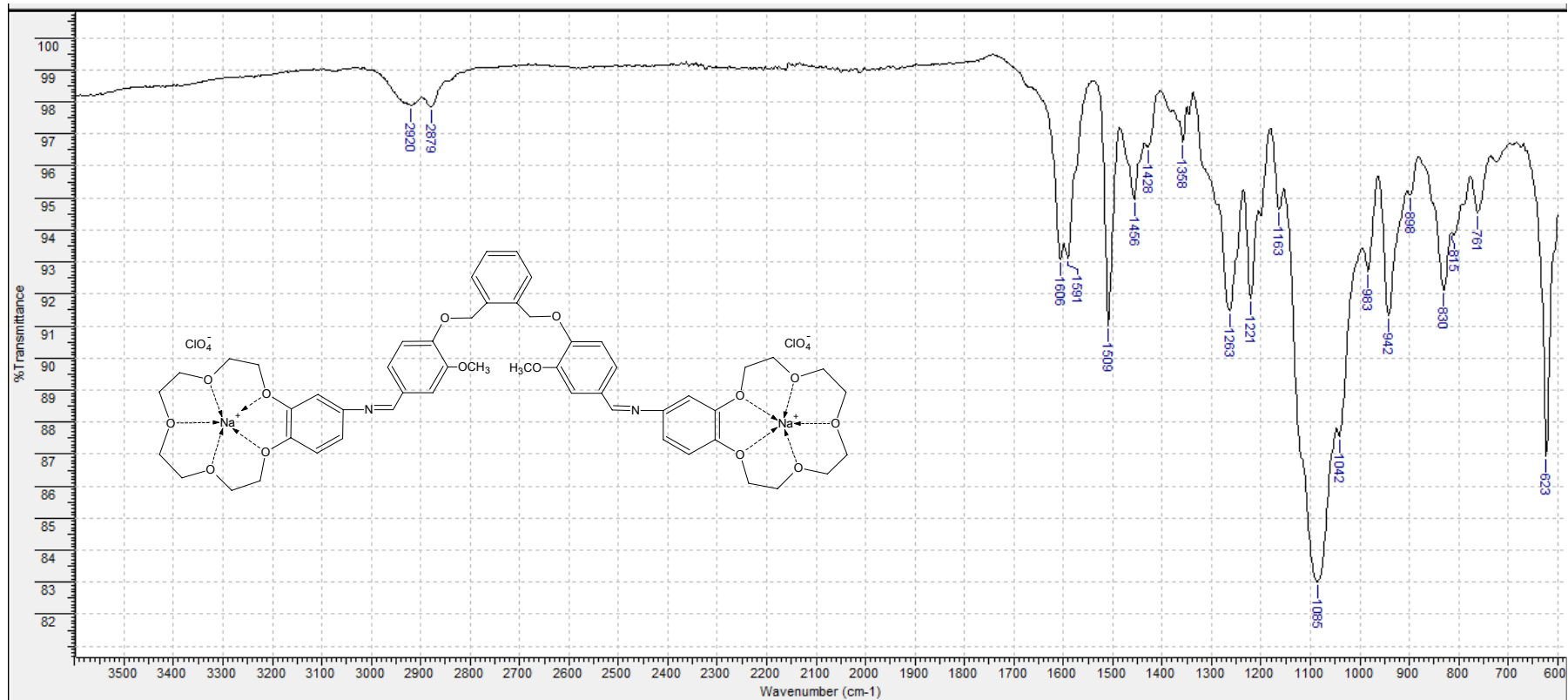
EK 2 IR SPEKTRUMLARI

Bileşik (17a)'ın IR Spektrumu



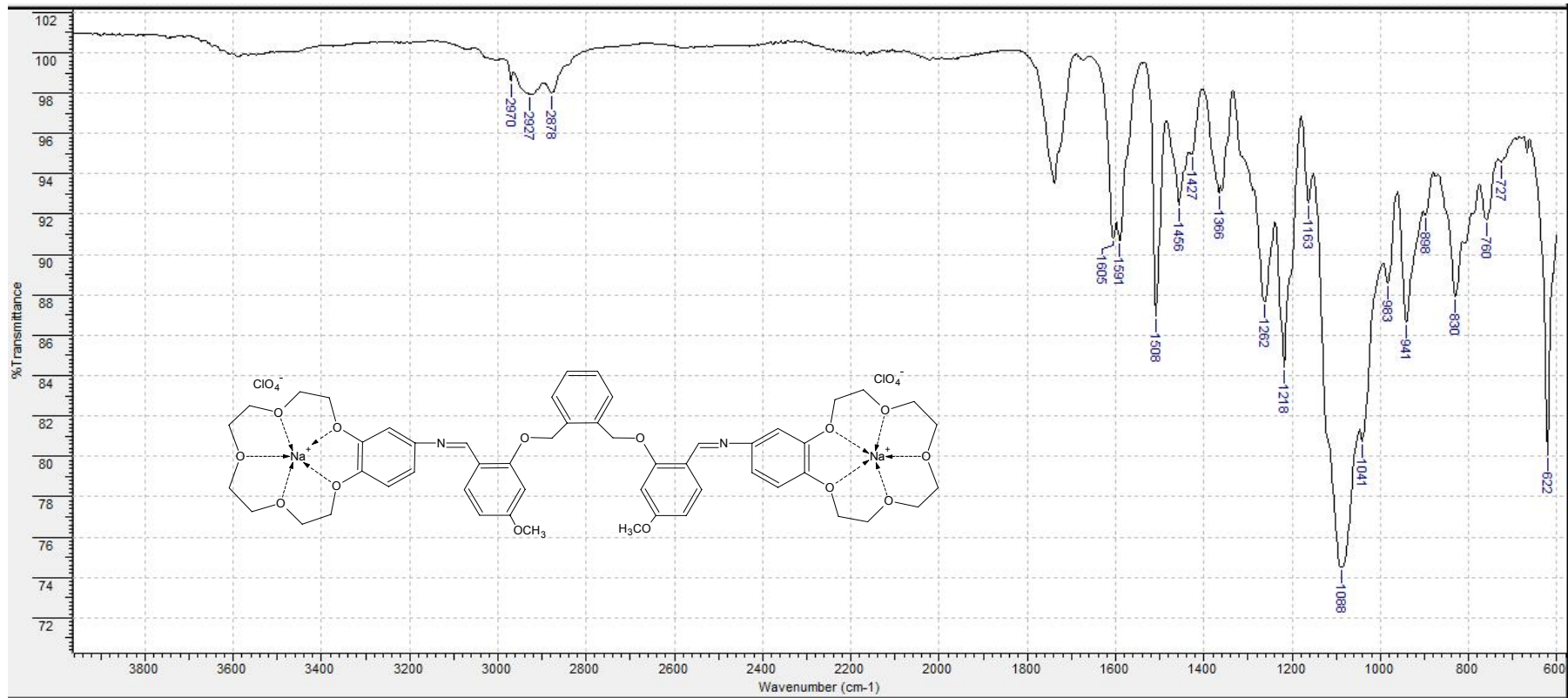
EK 2 IR SPEKTRUMLARI

Bileşik (18a)'ün IR Spektrumu



EK 2 IR SPEKTRUMLARI

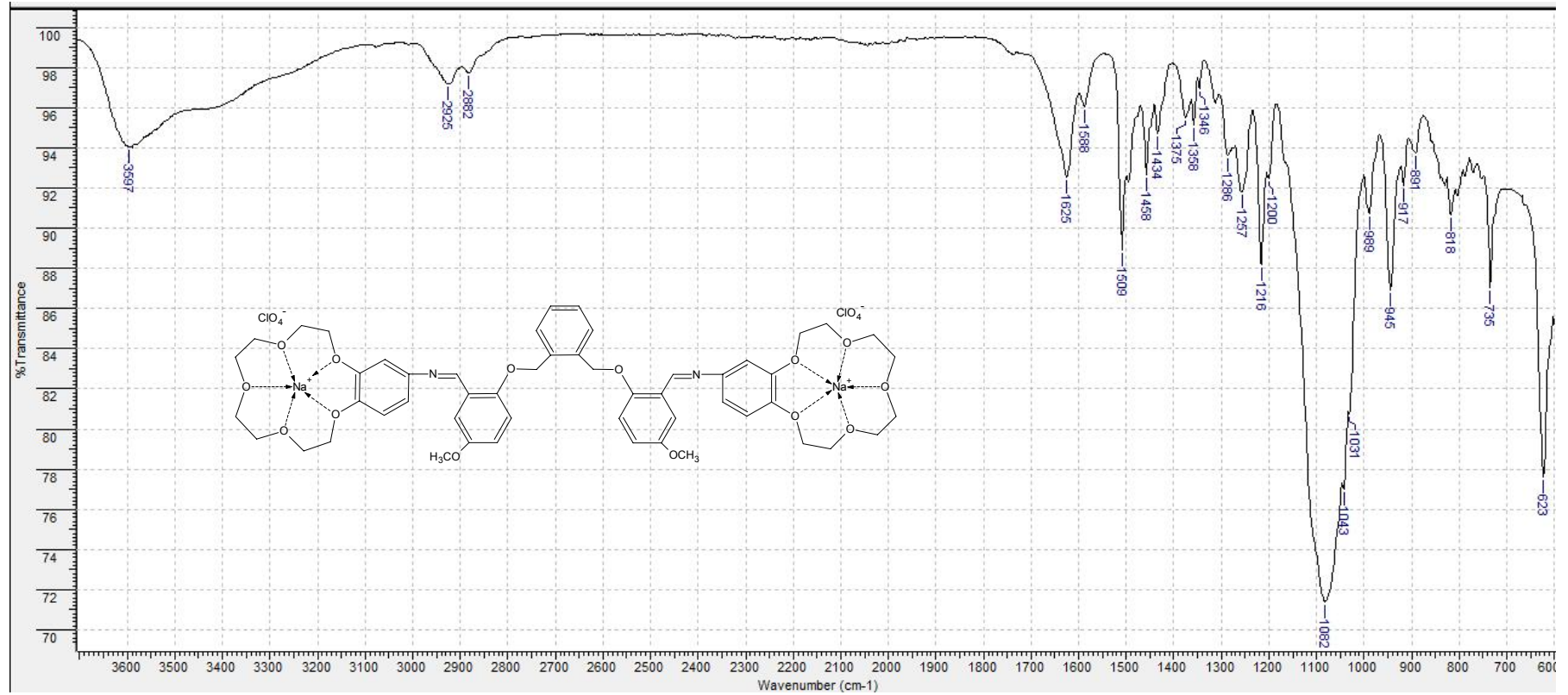
Bileşik (19a)'ün IR Spektrumu



EK 2 IR SPEKTRUMLARI

Bileşik (20a)'ün IR Spektrumu

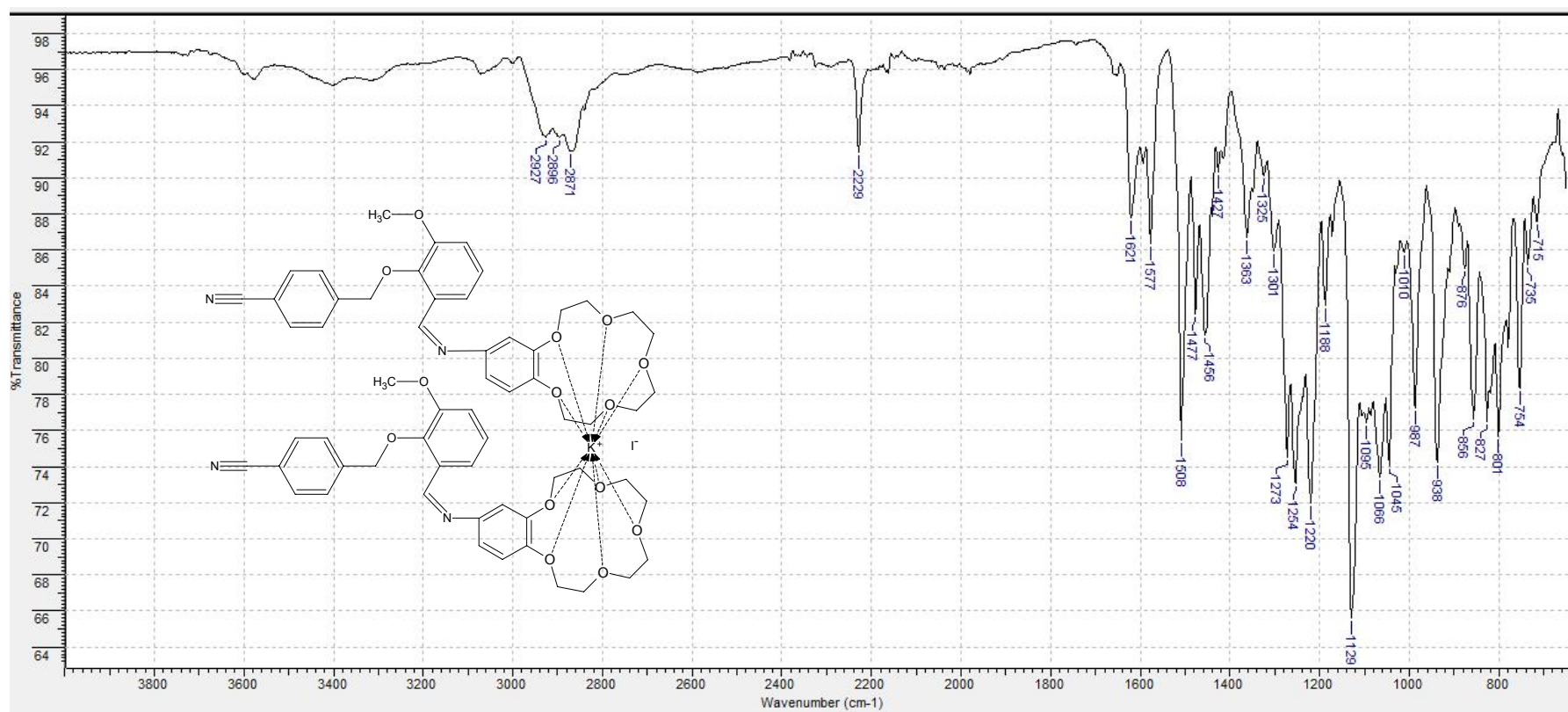
158



EK 2 IR SPEKTRUMLARI

Bileşik (13b)'ün IR Spektrumu

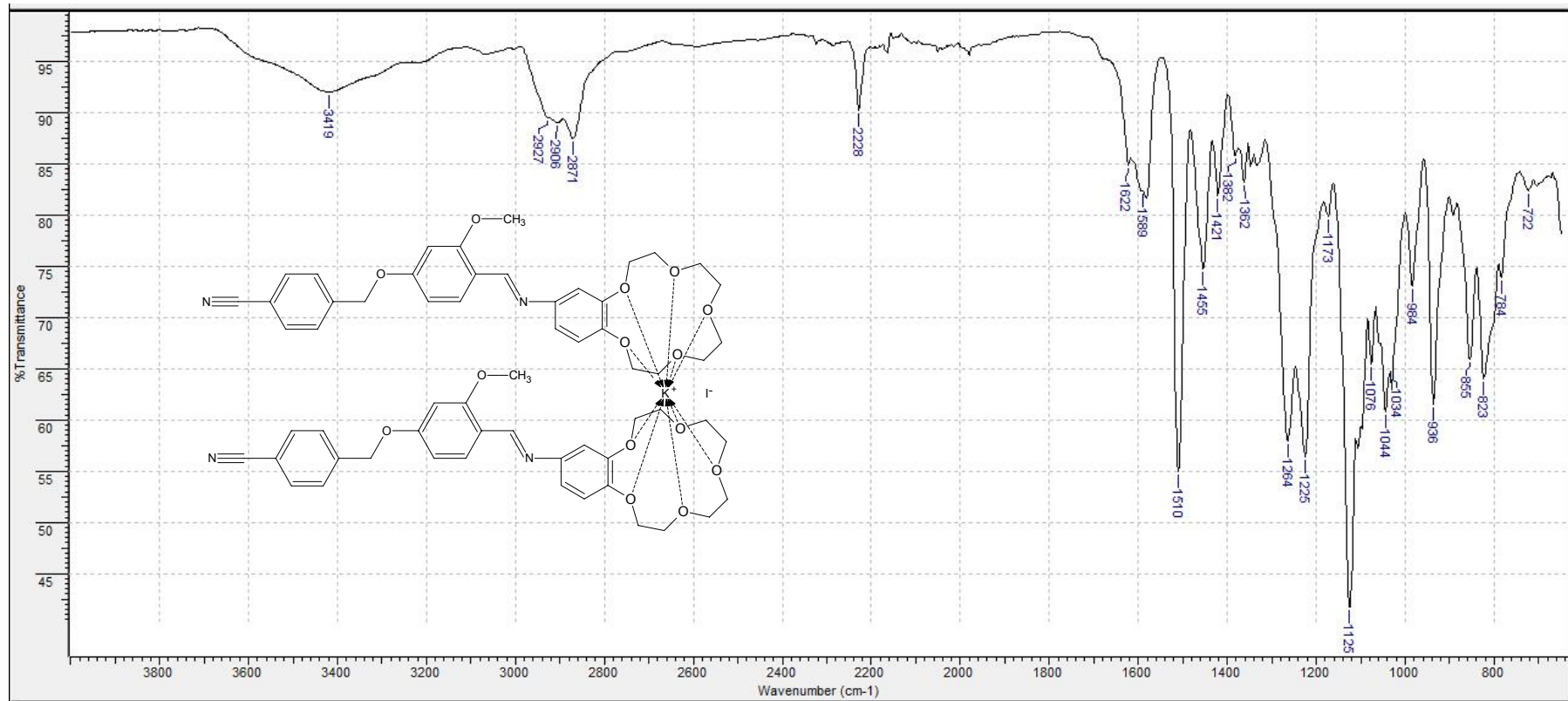
159



EK 2 IR SPEKTRUMLARI

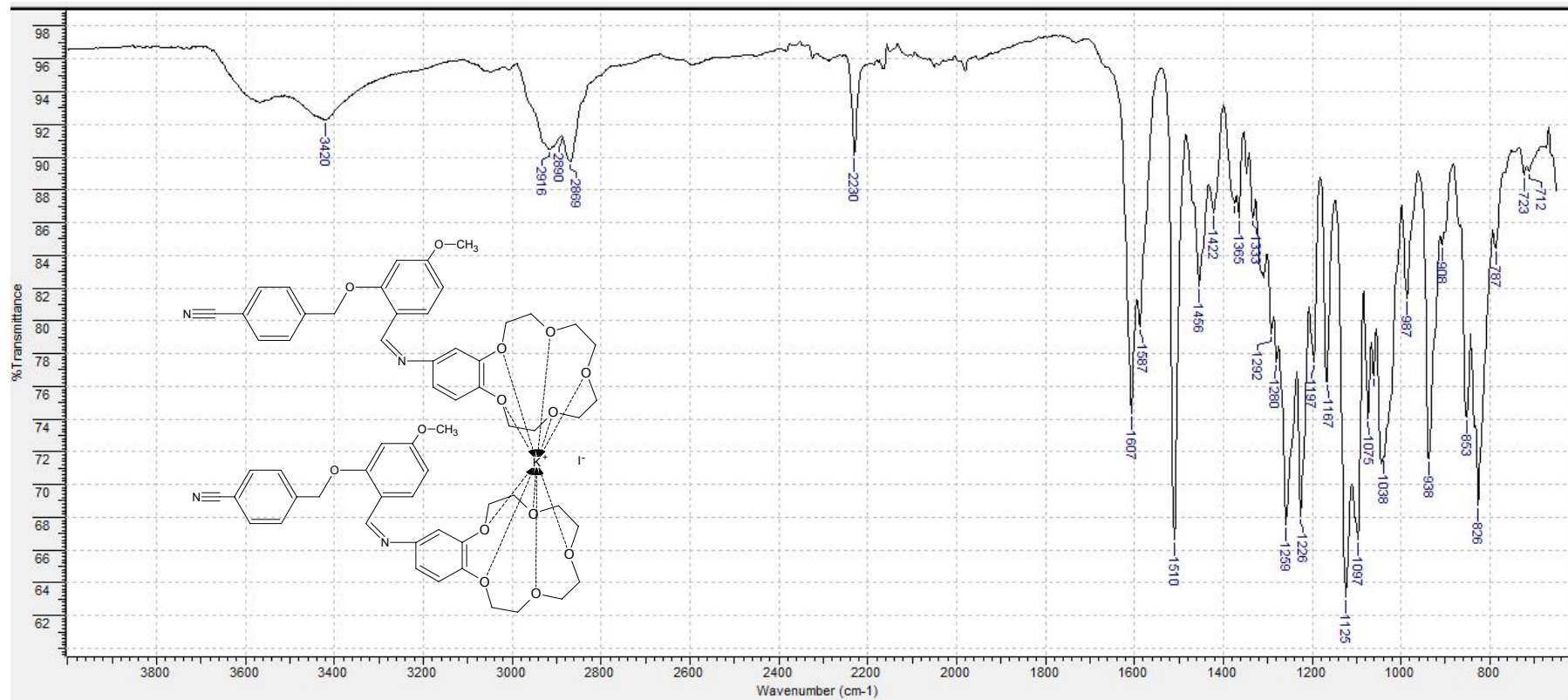
Bileşik (14b)'ün IR Spektrumu

160



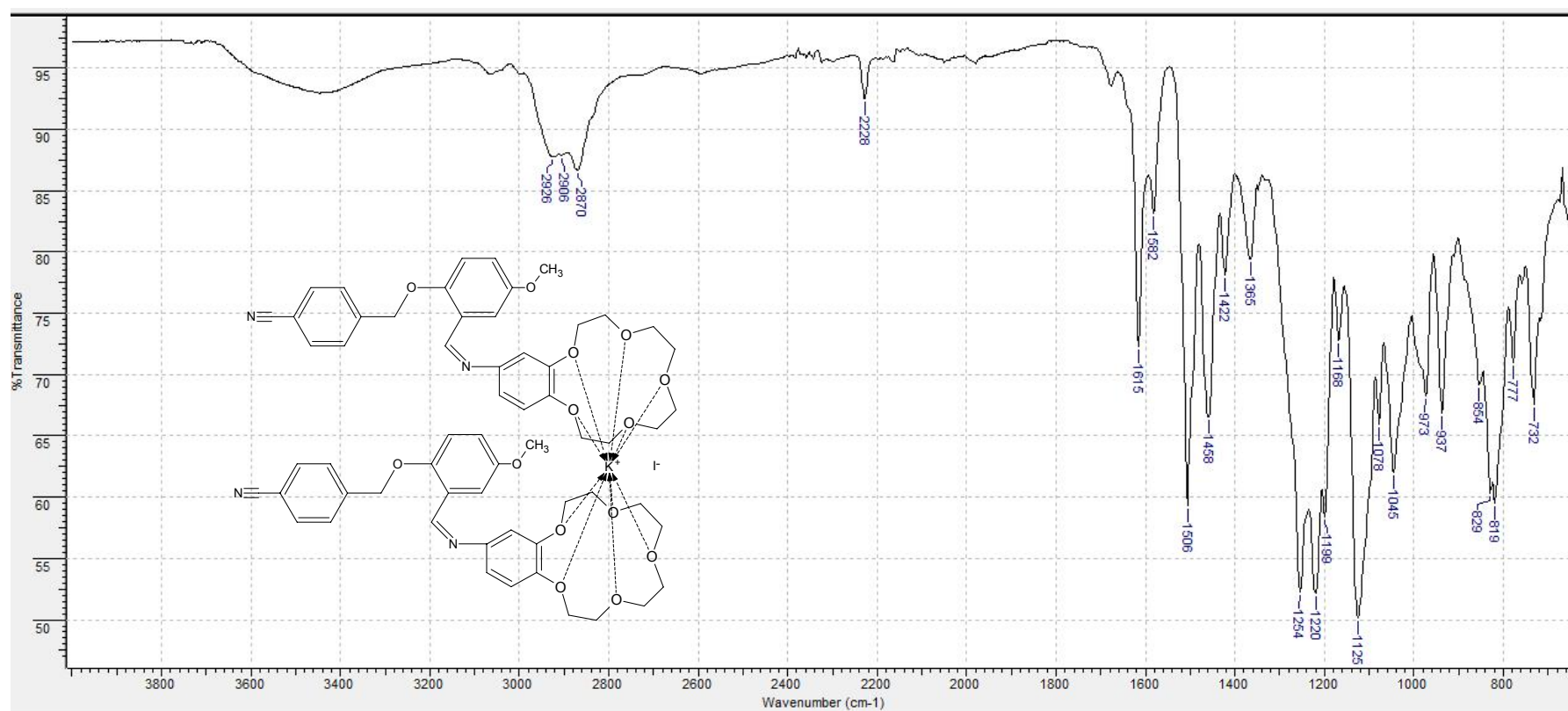
EK 2 IR SPEKTRUMLARI

Bileşik (15b)'ün IR Spektrumu



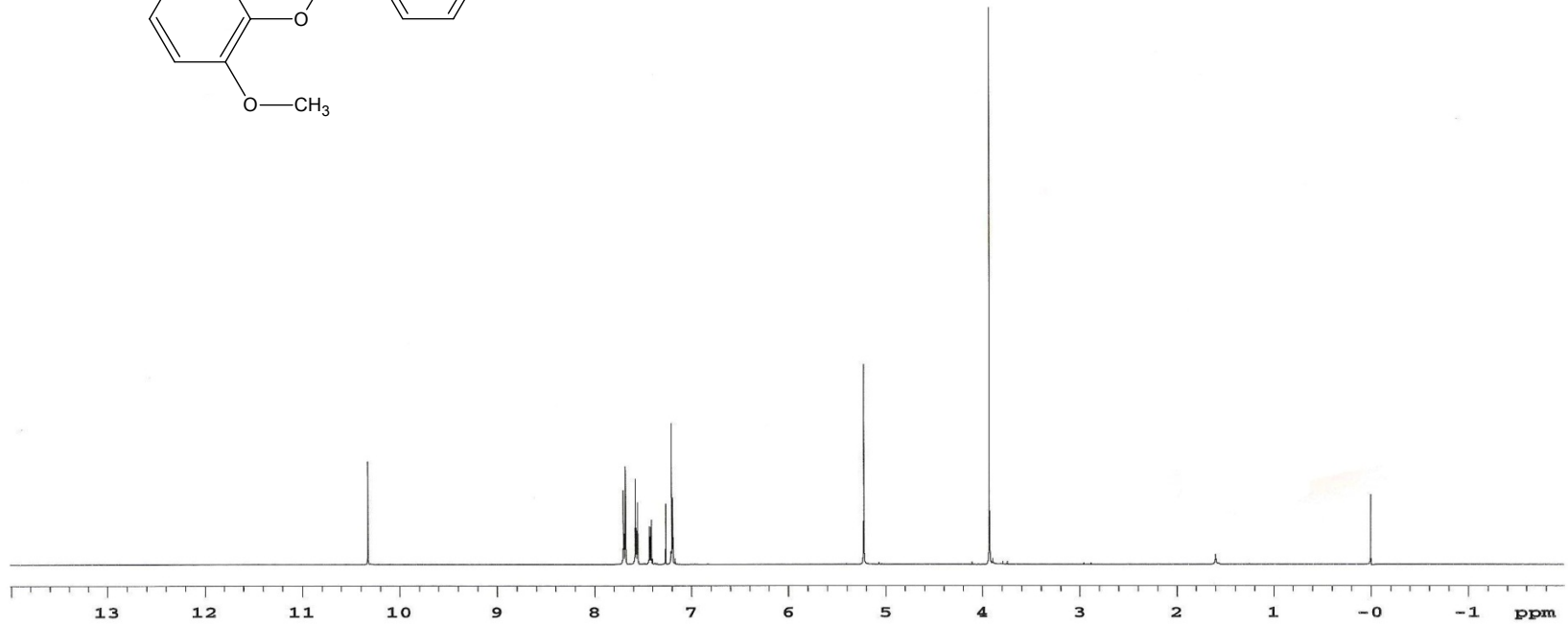
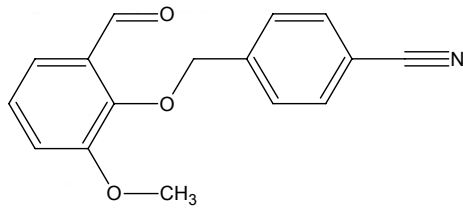
EK 2 IR SPEKTRUMLARI

Bileşik (16b)'ün IR Spektrumu



EK 3 ^1H -NMR SPEKTRUMLARI

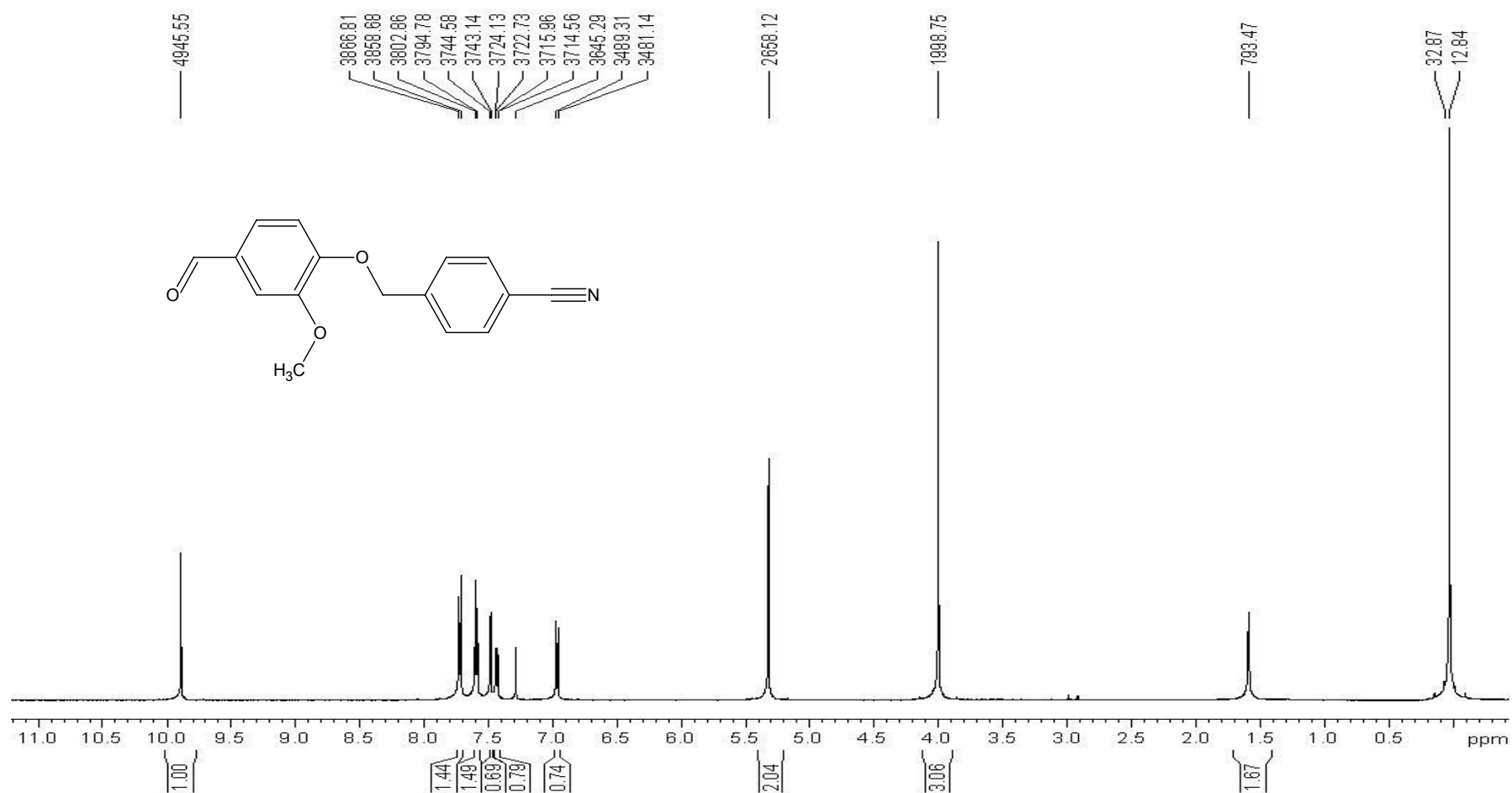
Bileşik (1)'ün ^1H -NMR Spektrumu



EK 3 ¹H-NMR SPEKTRUMLARI

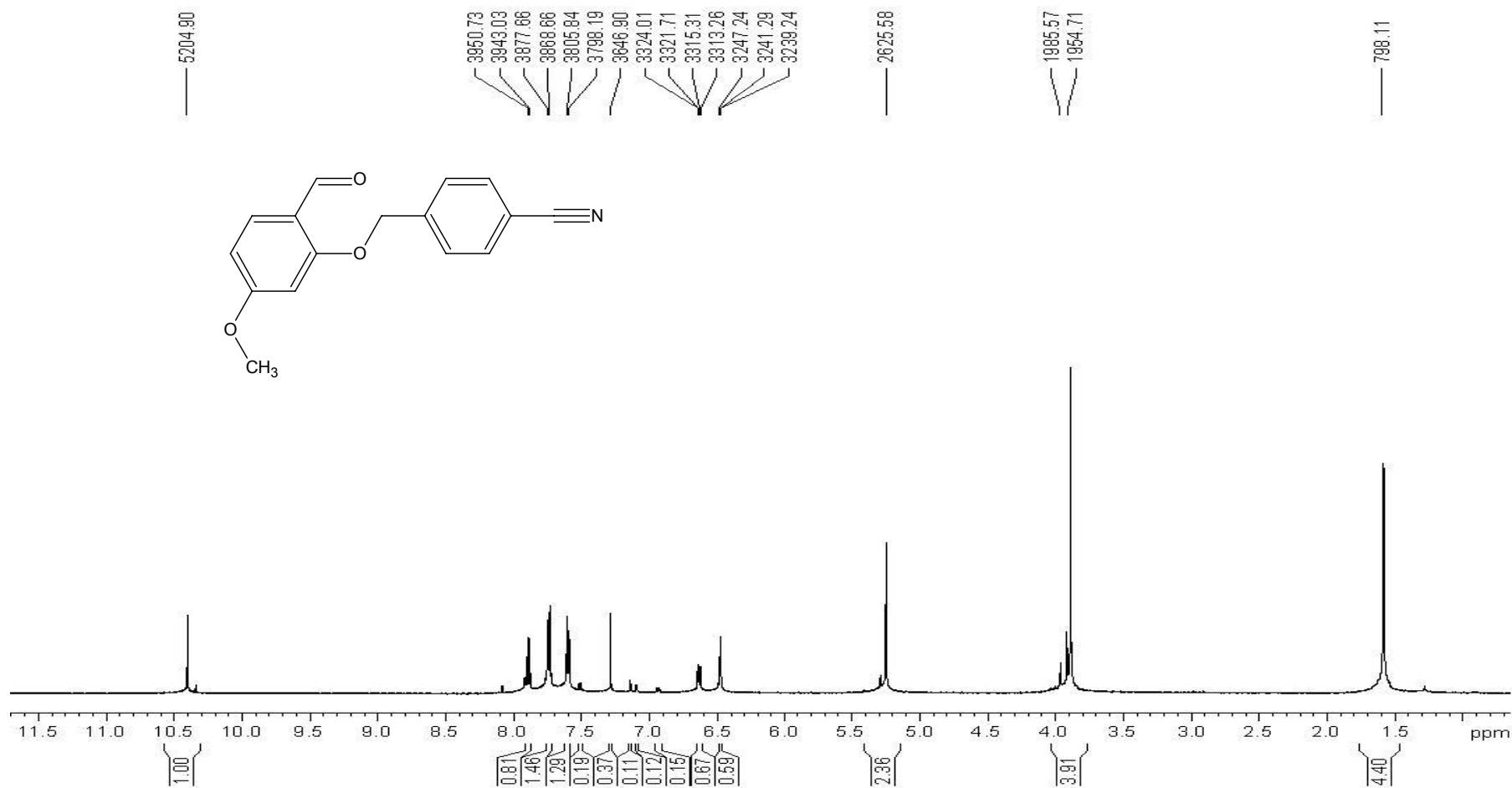
Bileşik (2)'ün ¹H-NMR Spektrumu

161



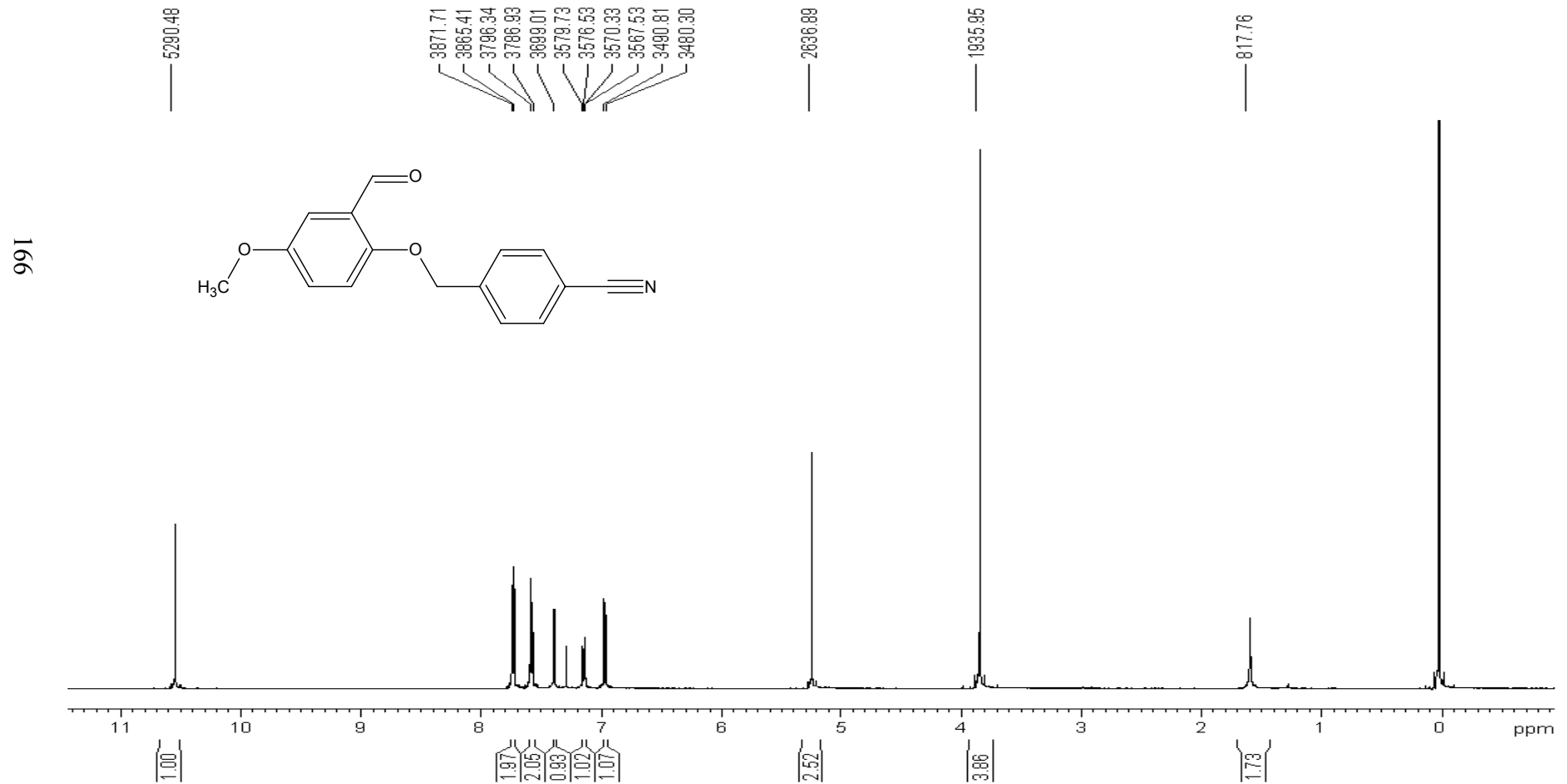
EK 3 ^1H -NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (3)'ün ^1H -NMR Spektrumu



EK 3 ¹H-NMR SPEKTRUMLARI

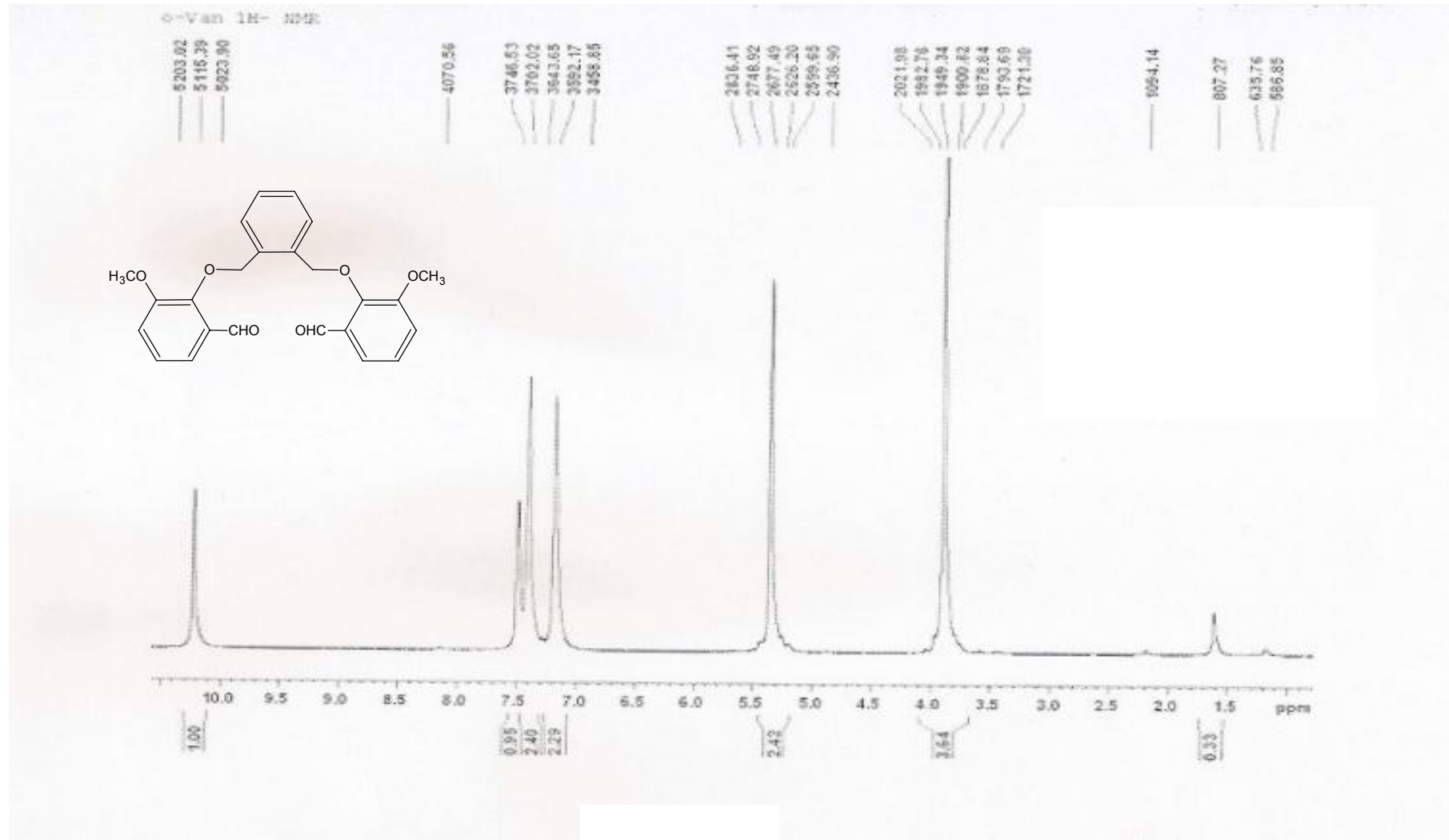
Bileşik (4)'ün ¹H-NMR Spektrumu



EK 3 ¹H-NMR SPEKTRUMLARI

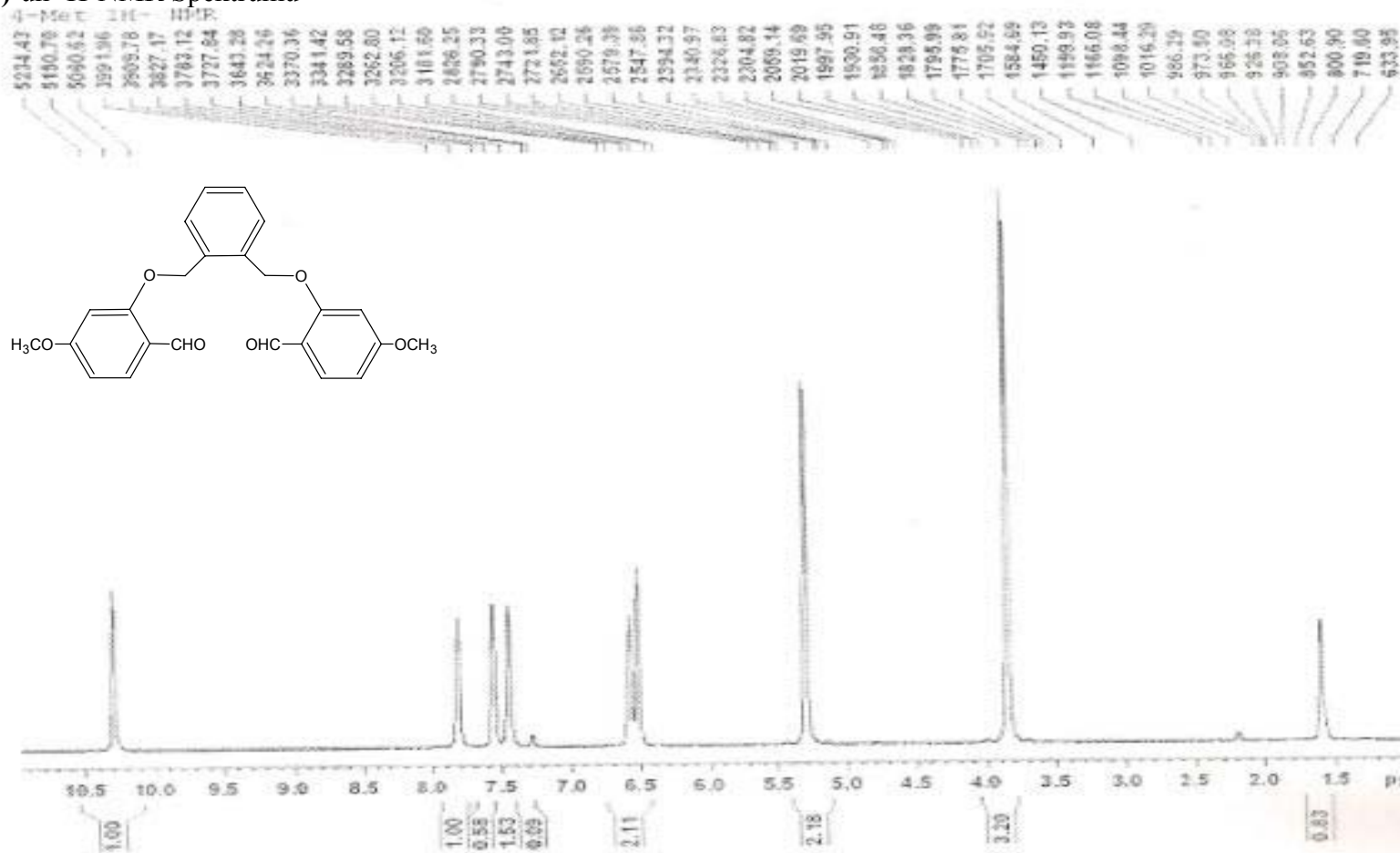
Bileşik (5)'ün ¹H-NMR Spektrumu

791



EK 3 ^1H -NMR SPEKTRUMLARI

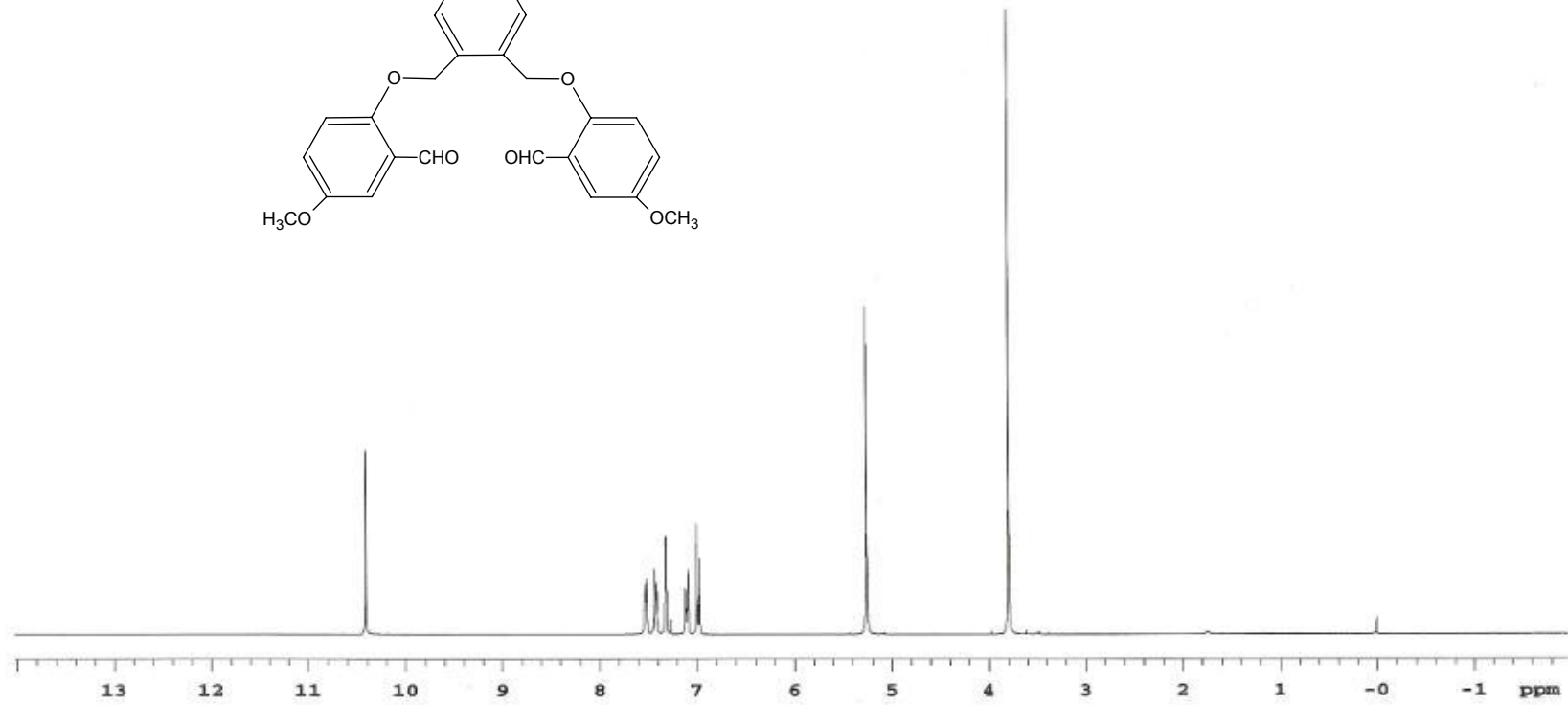
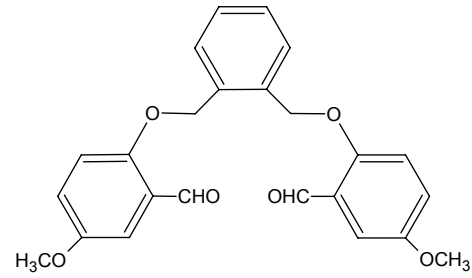
Bileşik (7)'ün ^1H -NMR Spektrumu



EK 3 ¹H-NMR SPEKTRUMLARI

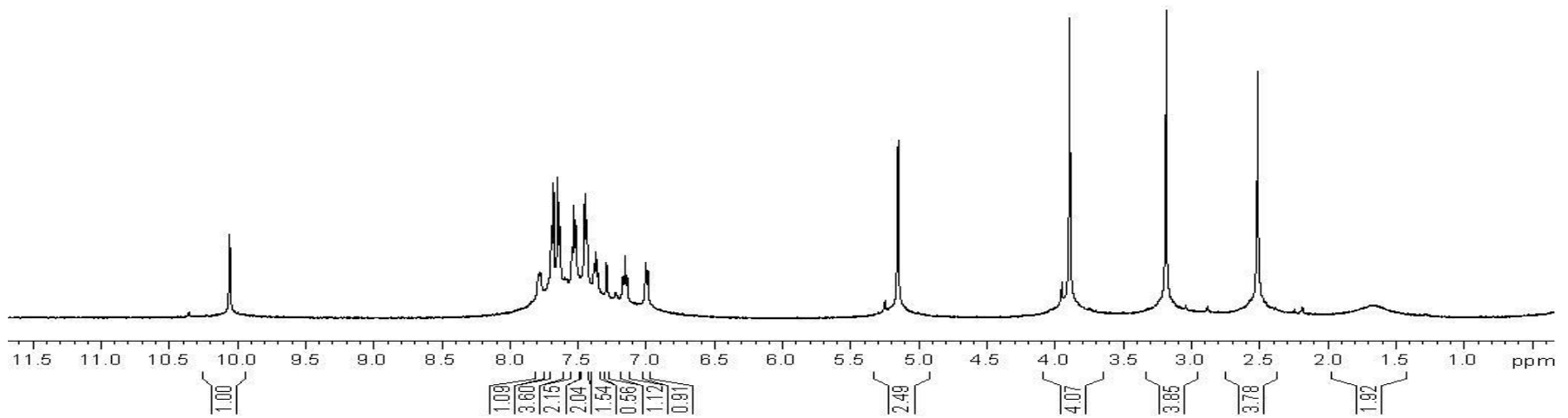
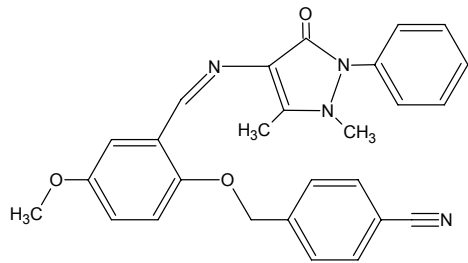
Bileşik (8)'ün ¹H-NMR Spektrumu

Dia-305



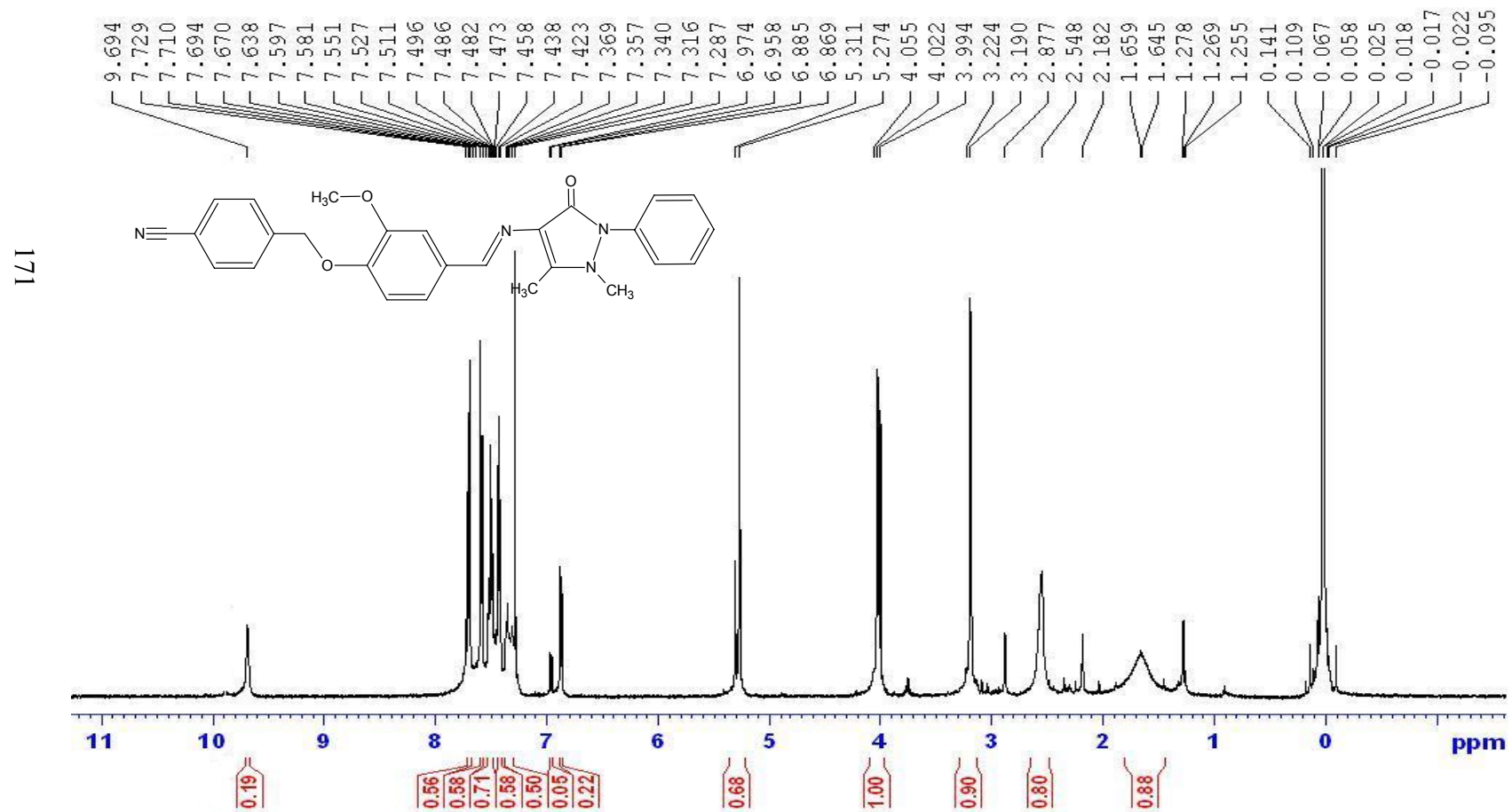
EK 3 ¹H-NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (9)'ün ¹H-NMR Spektrumu



EK 3 ^1H -NMR SPEKTRUMLARI

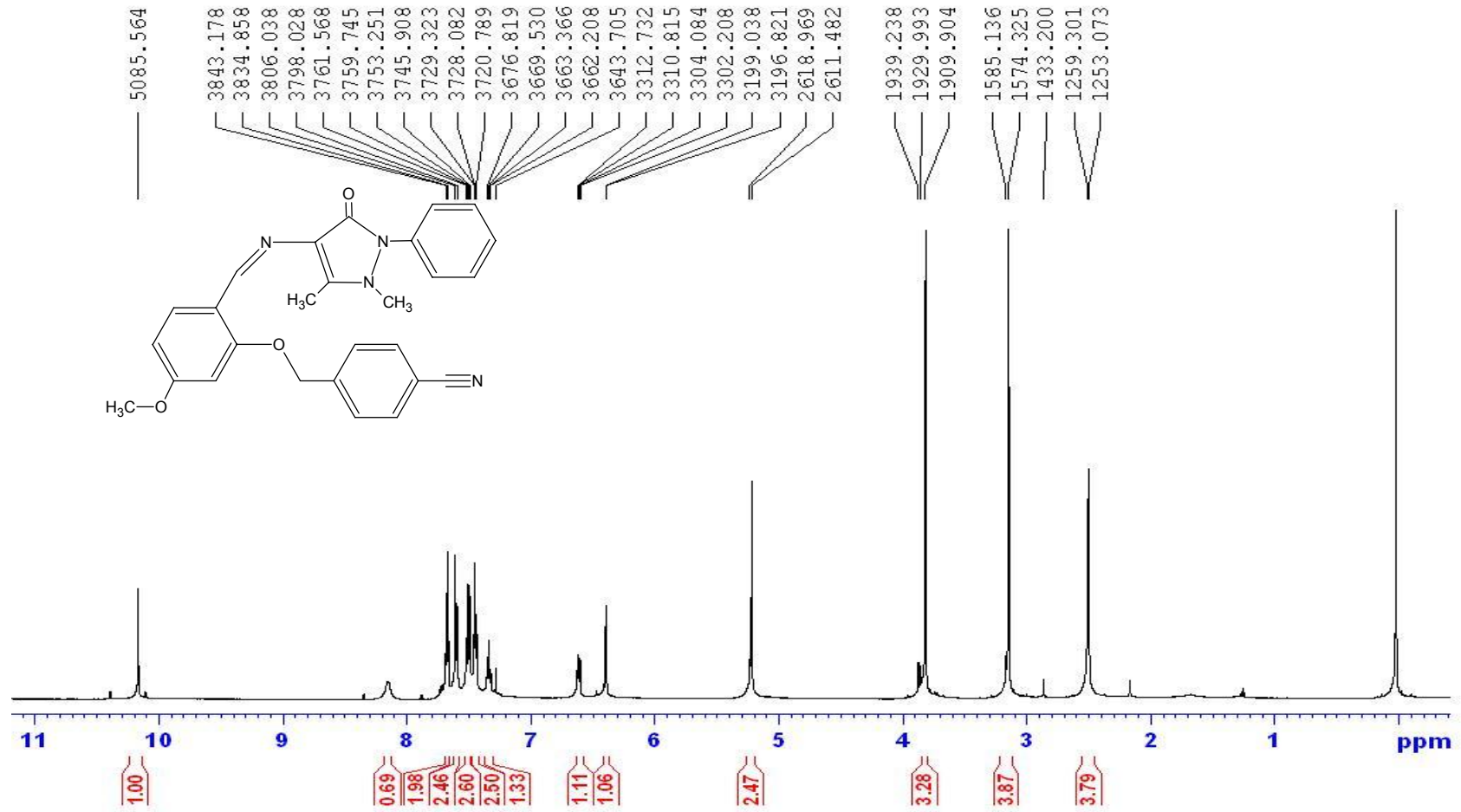
Bileşik (10)'ün ^1H -NMR Spektrumu



EK 3 ¹H-NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (11)'ün ¹H-NMR Spektrumu

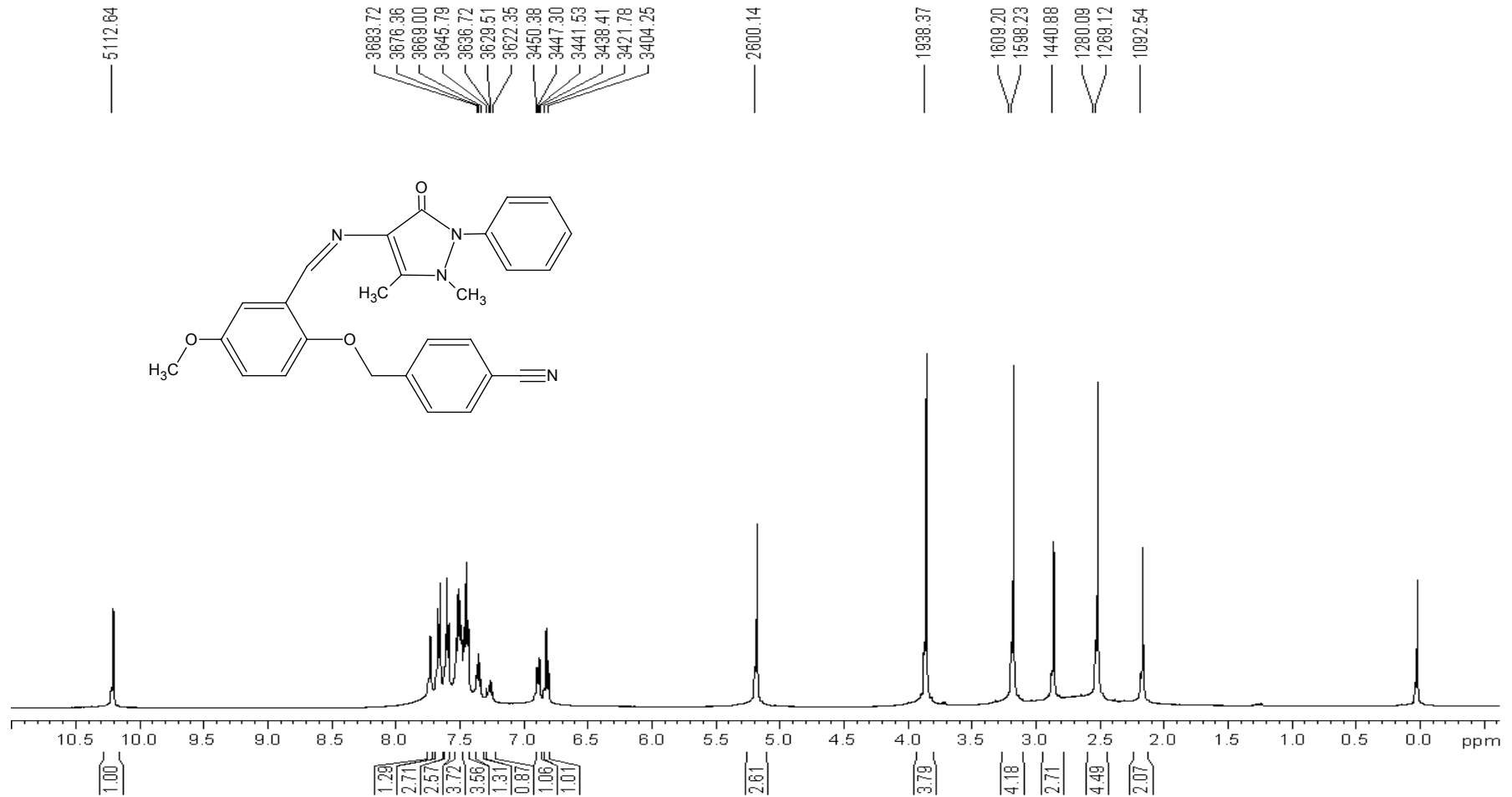
172



EK 3 ¹H-NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (12)'ün ¹H-NMR Spektrumu

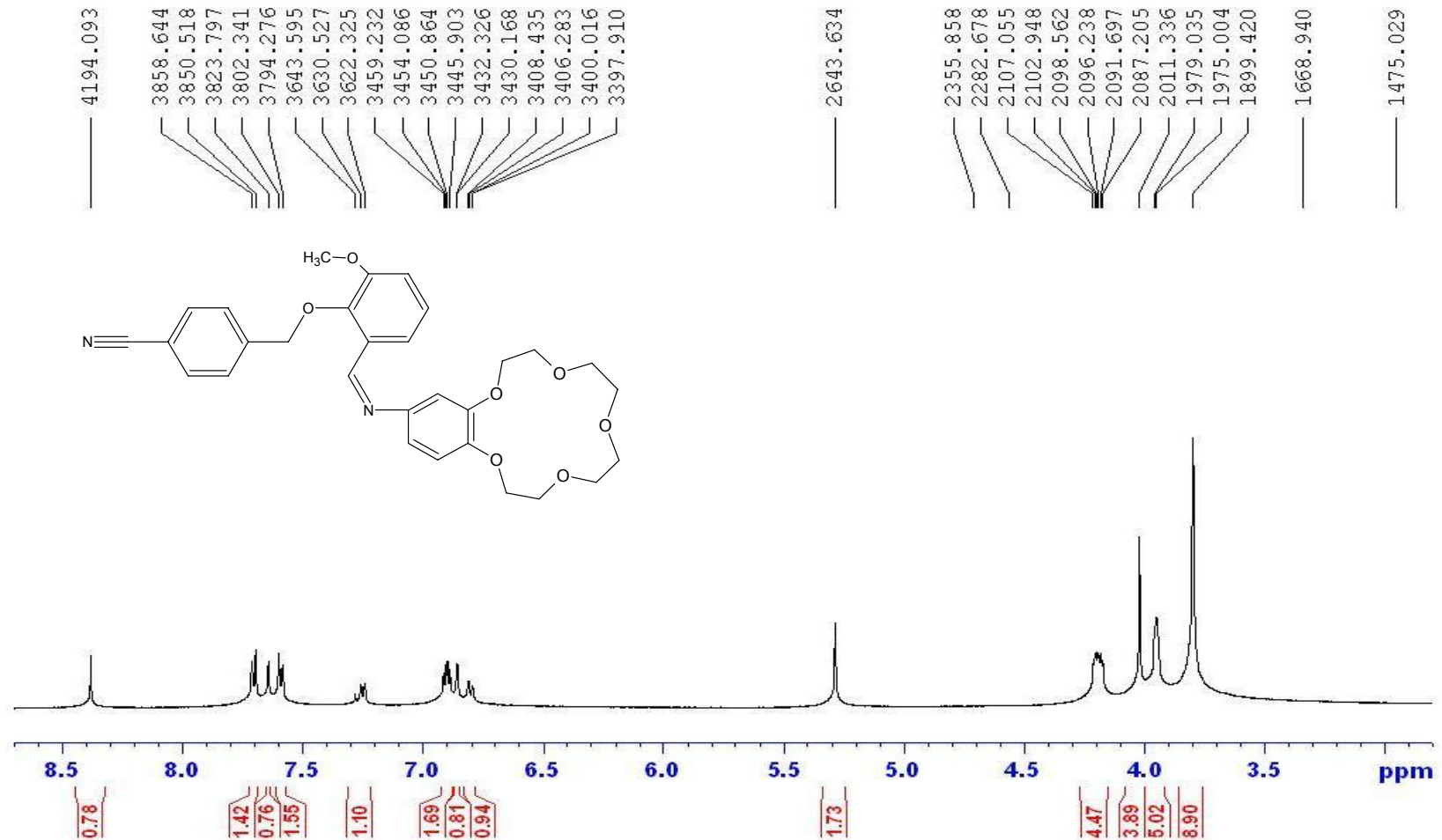
173



EK 3 ^1H -NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (13)'ün ^1H -NMR Spektrumu

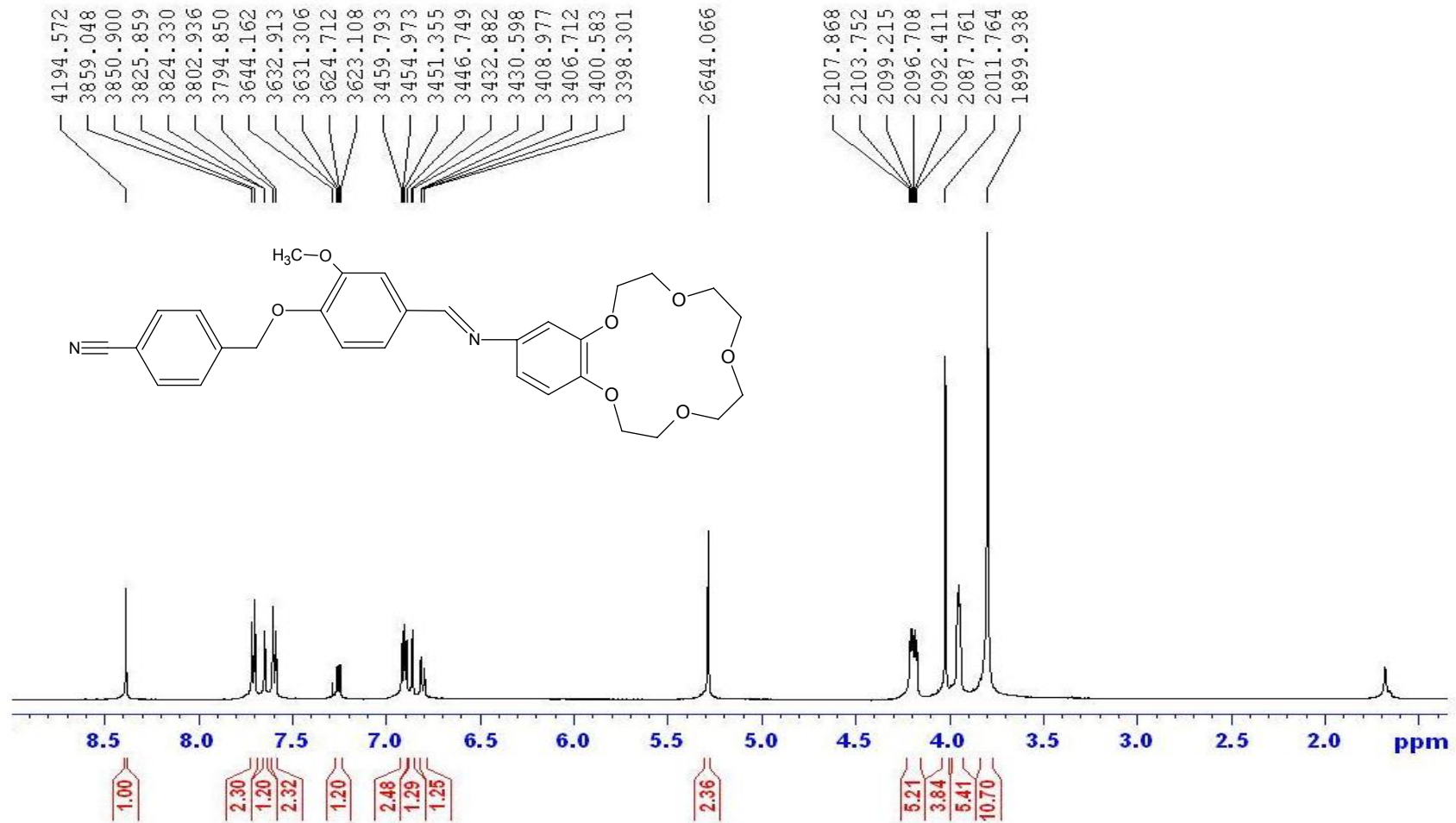
174



EK 3 ^1H -NMR SPEKTRUMLARI

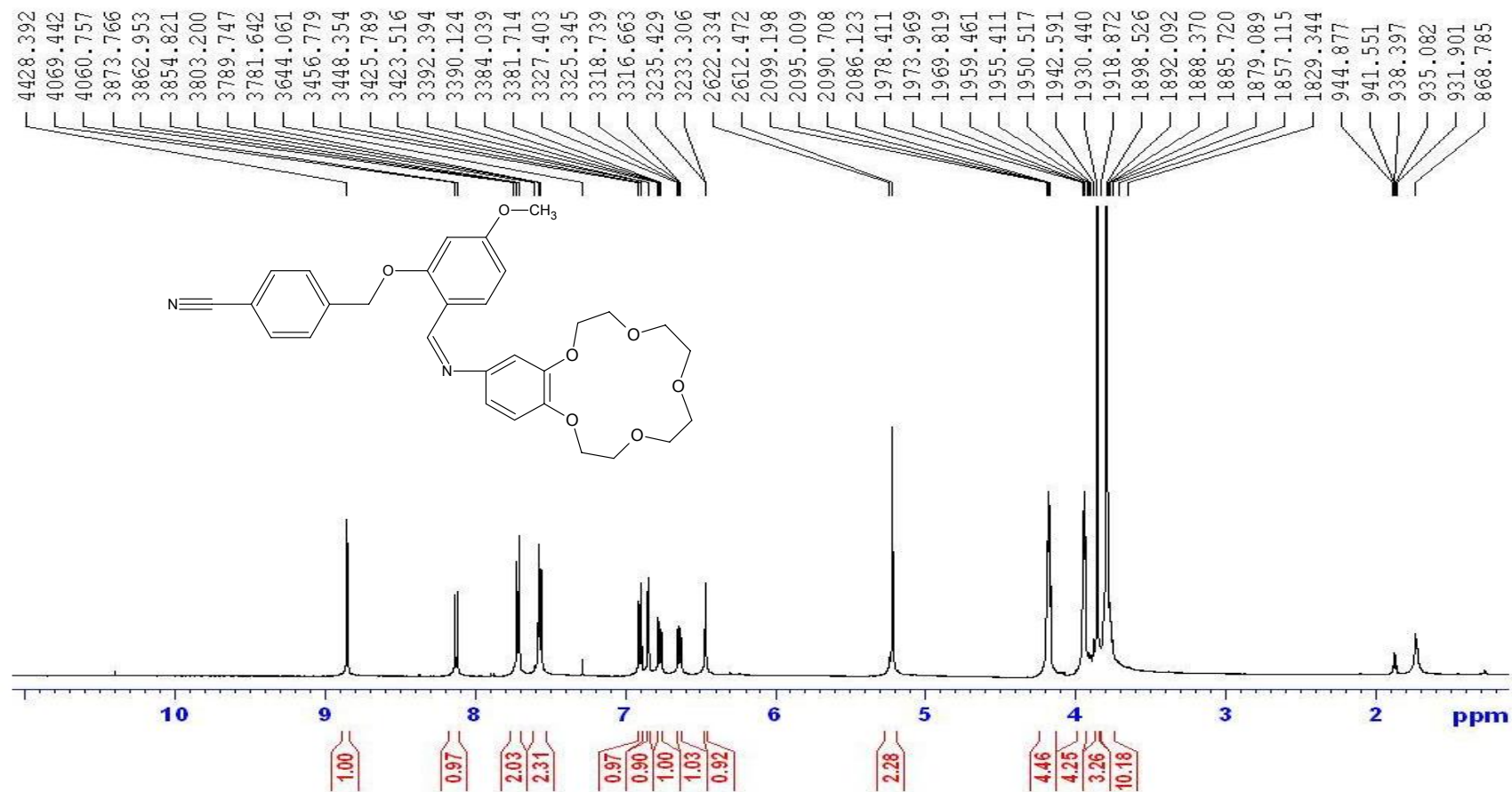
Bileşik (14)'ün ^1H -NMR Spektrumu

175



EK 3 ^1H -NMR SPEKTRUMLARI

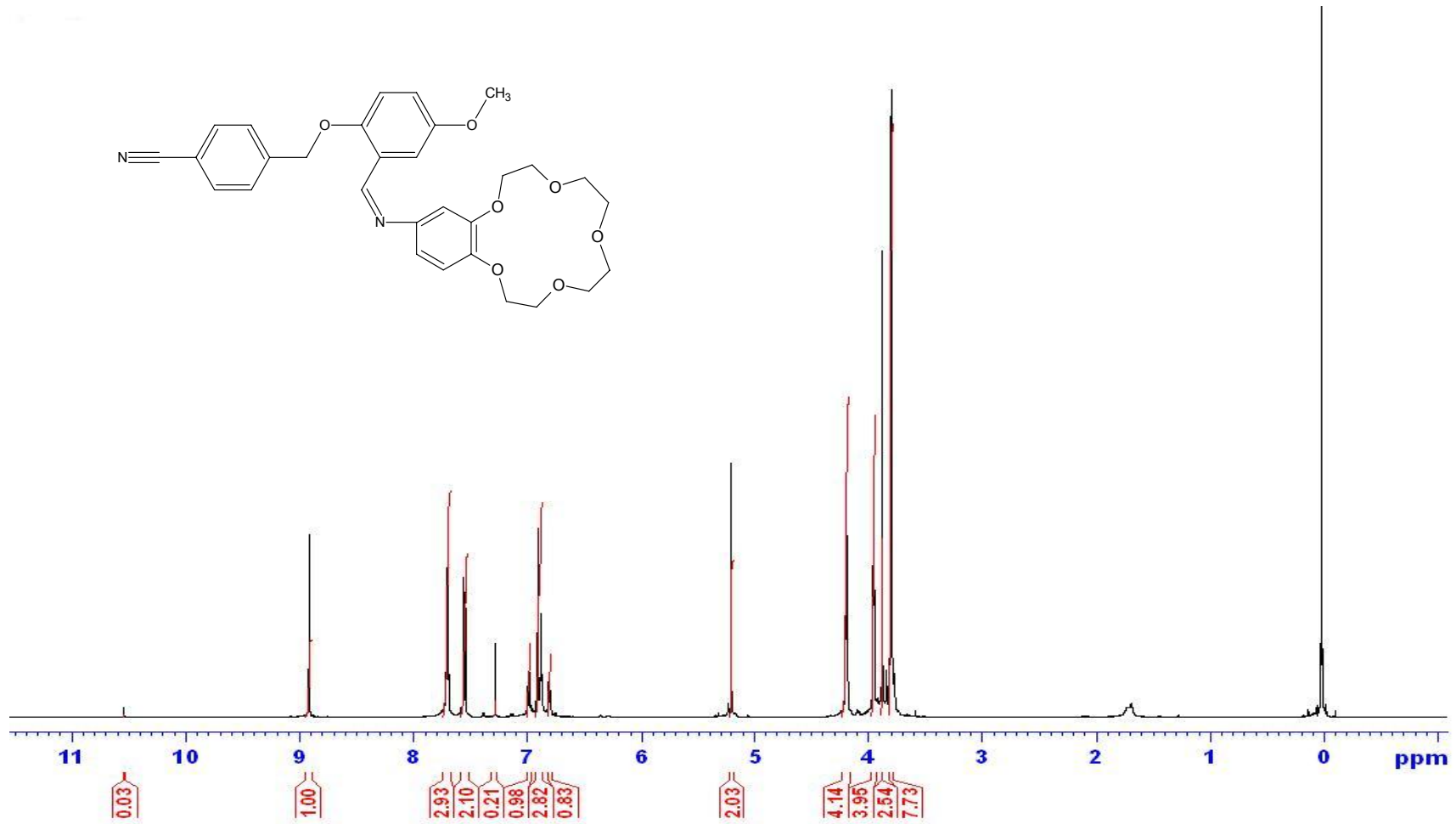
Bileşik (15)'ün ^1H -NMR Spektrumu



EK 3 ^1H -NMR SPEKTRUMLARI

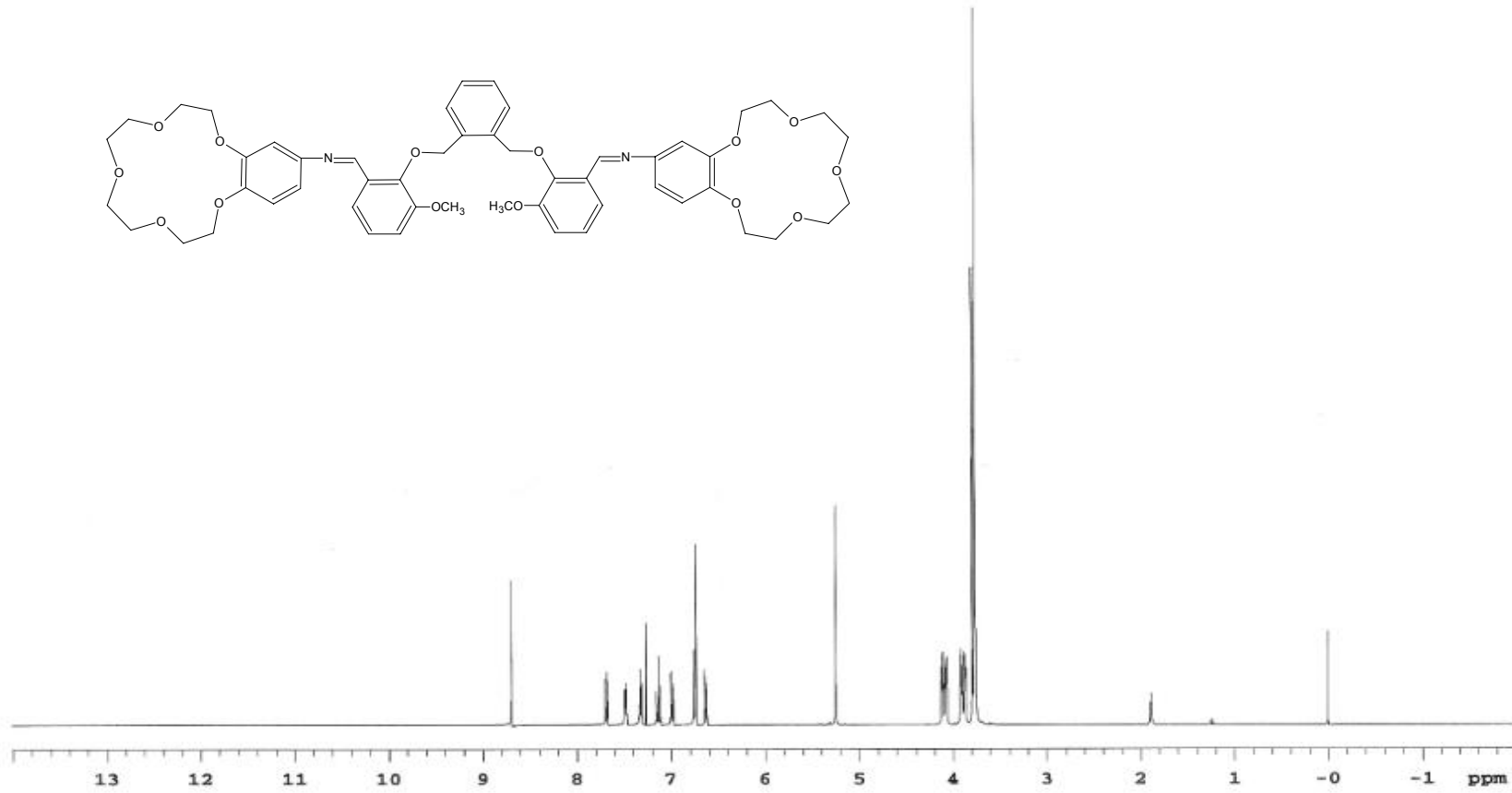
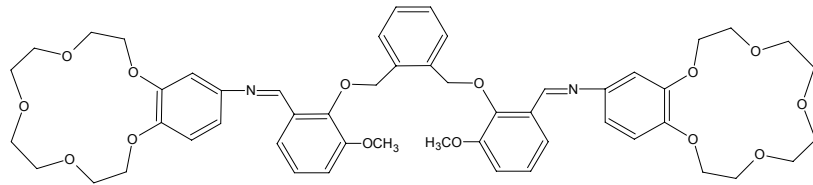
Bileşik (16)'ün ^1H -NMR Spektrumu

177



EK 3 ¹H-NMR SPEKTRUMLARI

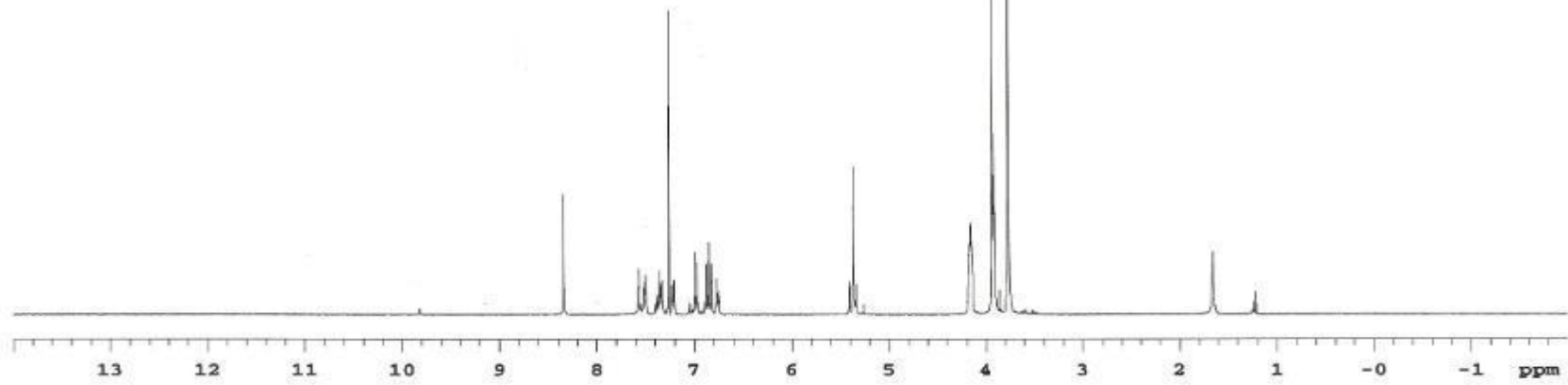
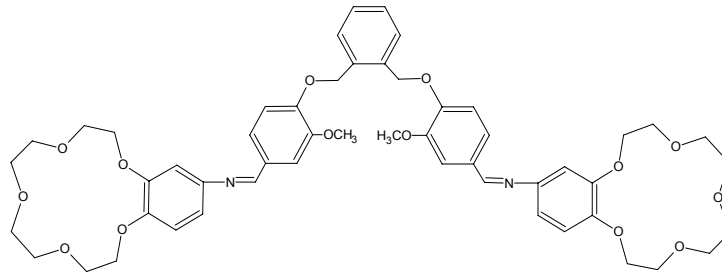
Bileşik (17)'ün ¹H-NMR Spektrumu



EK 3 ¹H-NMR SPEKTRUMLARI

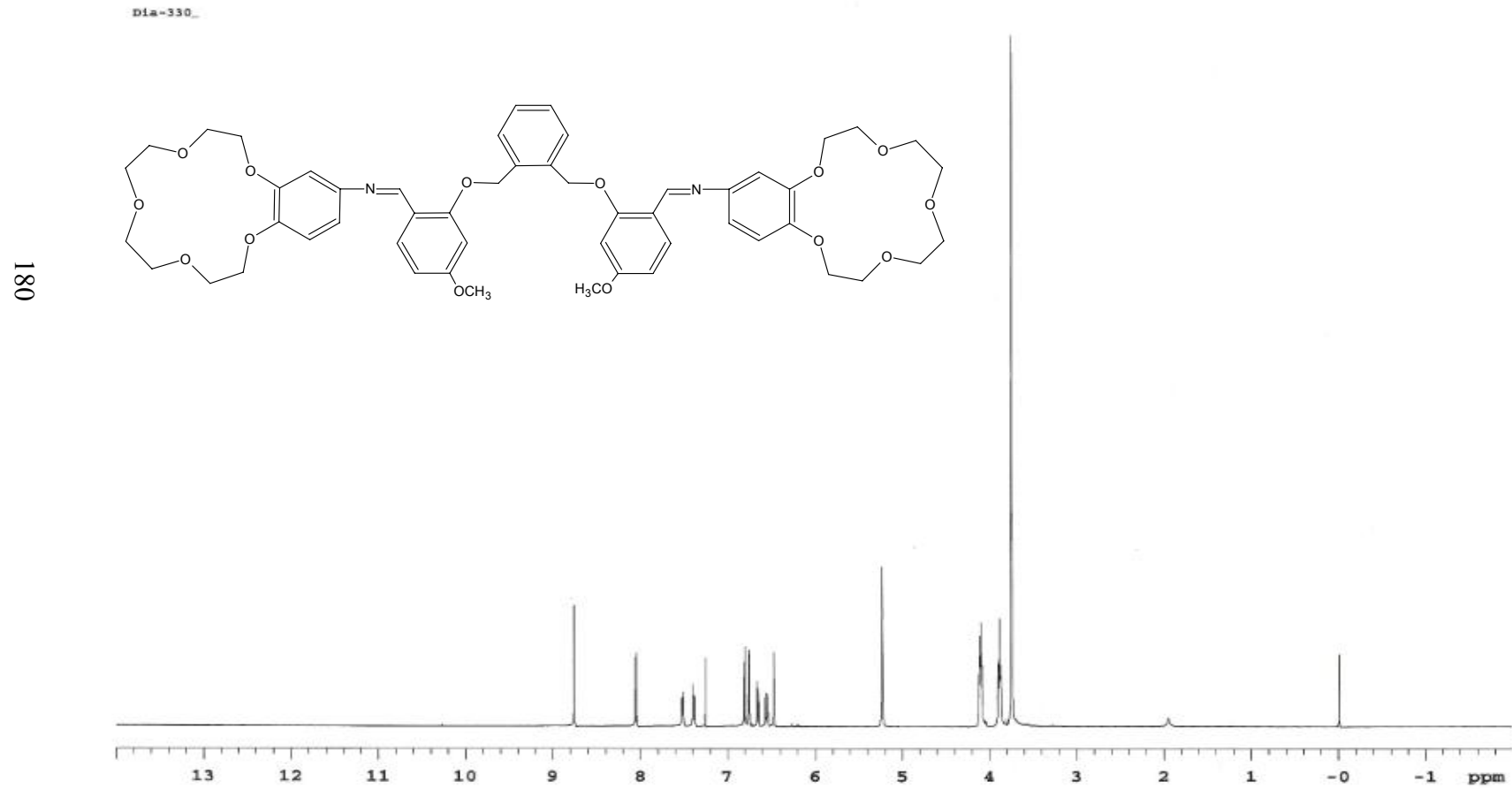
Bileşik (18)'ün ¹H-NMR Spektrumu

Dia310



EK 3 ¹H-NMR SPEKTRUMLARI

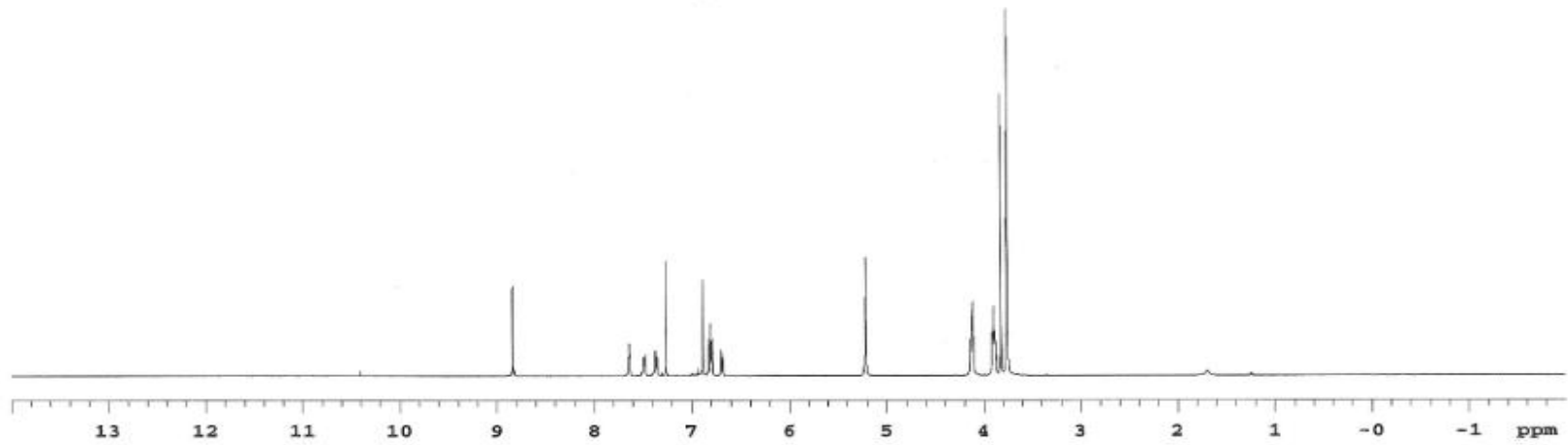
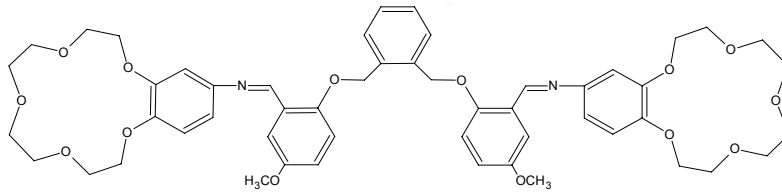
Bileşik (19)'ün ¹H-NMR Spektrumu



EK 3 ^1H -NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (20)'ün ^1H -NMR Spektrumu

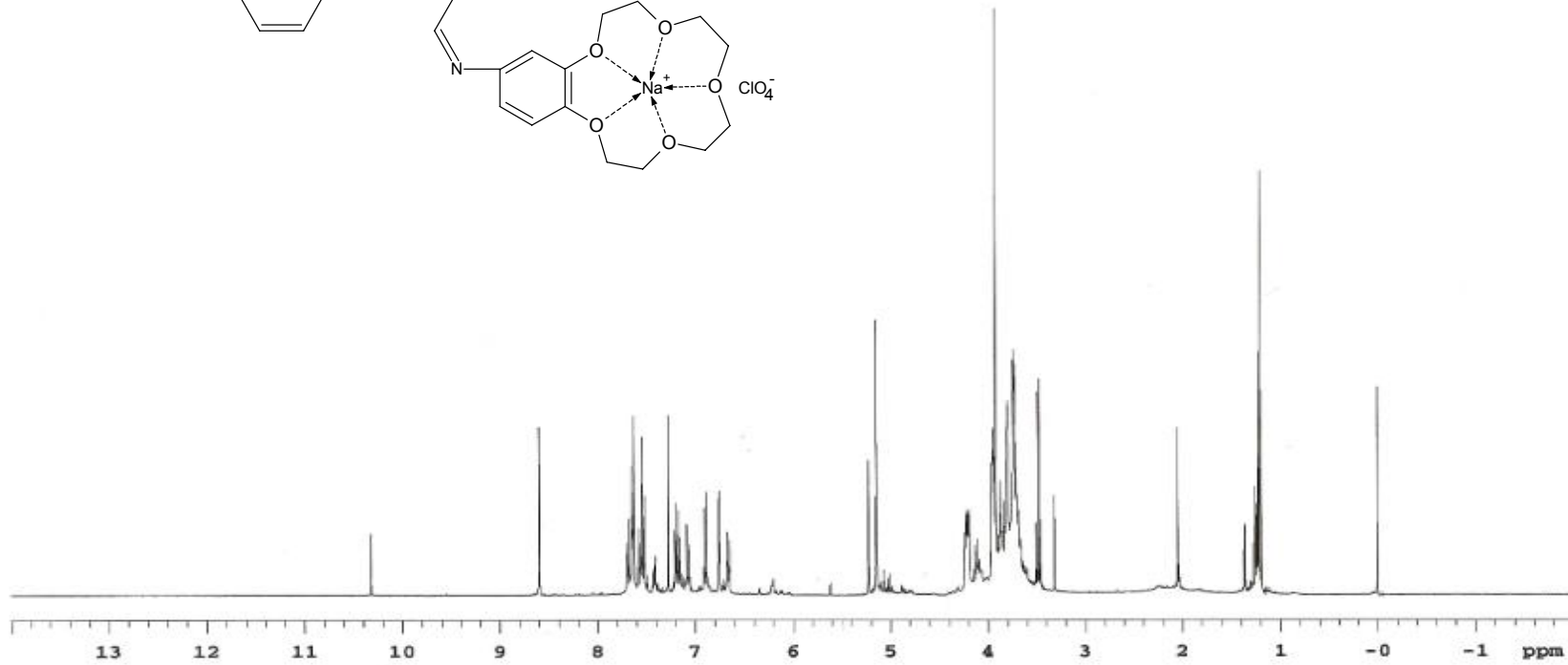
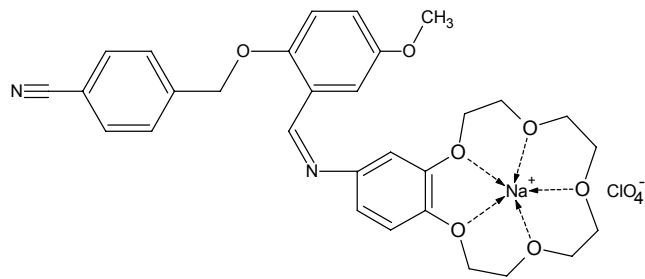
Dim340.

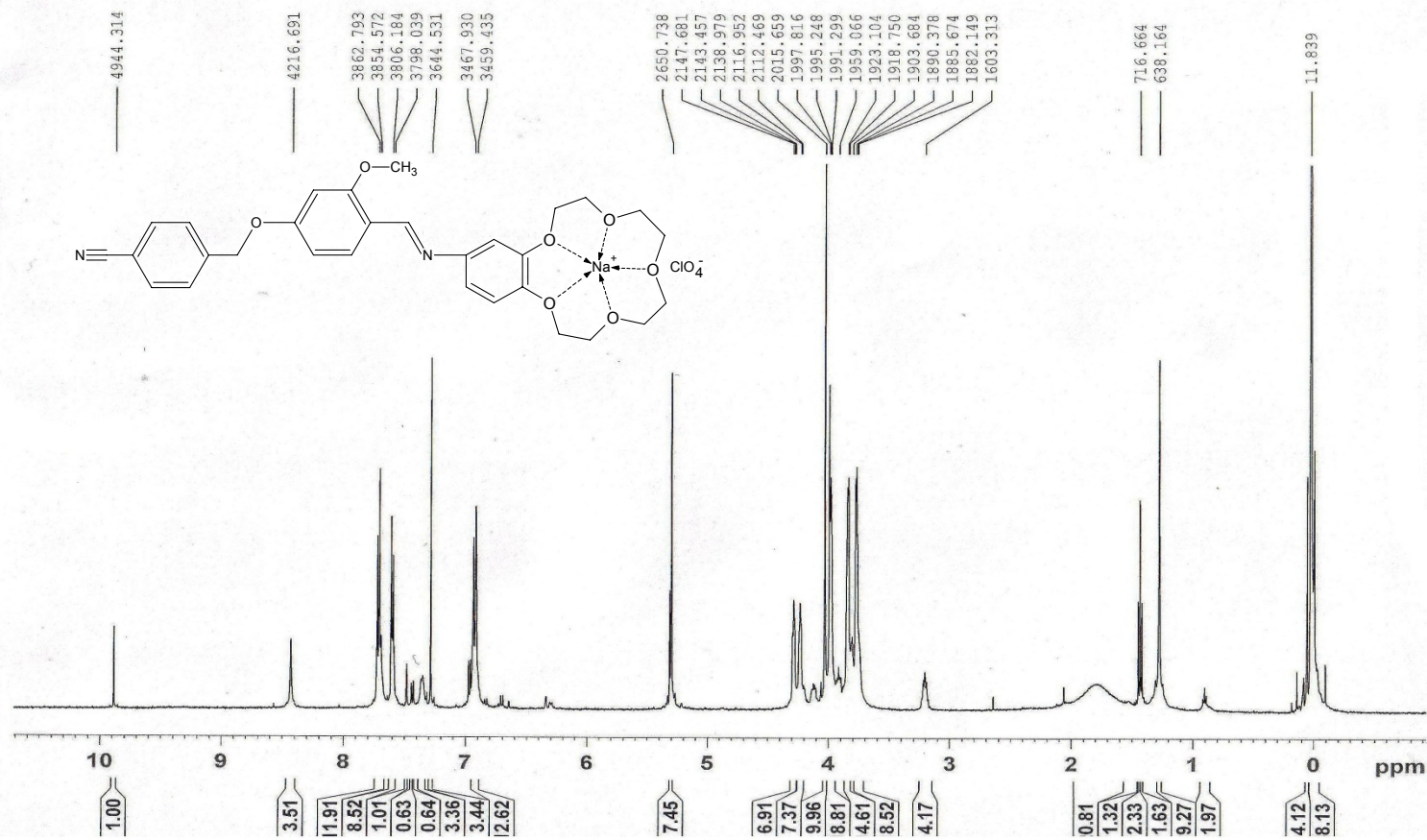


EK 3 ¹H-NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (13a)'ün ¹H-NMR Spektrumu

2-351

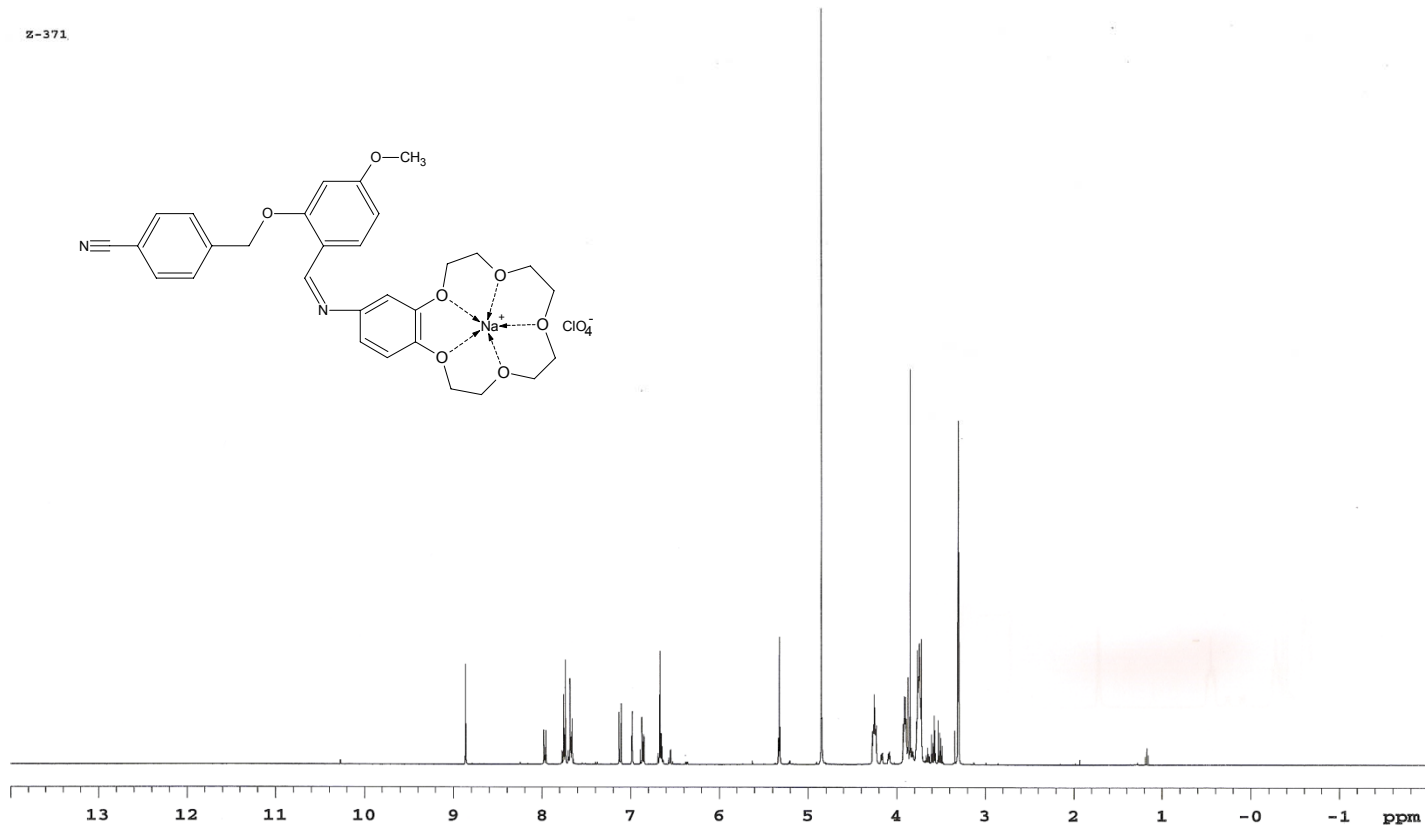


EK 3 ^1H -NMR SPEKTRUMLARIBileşik (14a)'ün ^1H -NMR Spektrumu

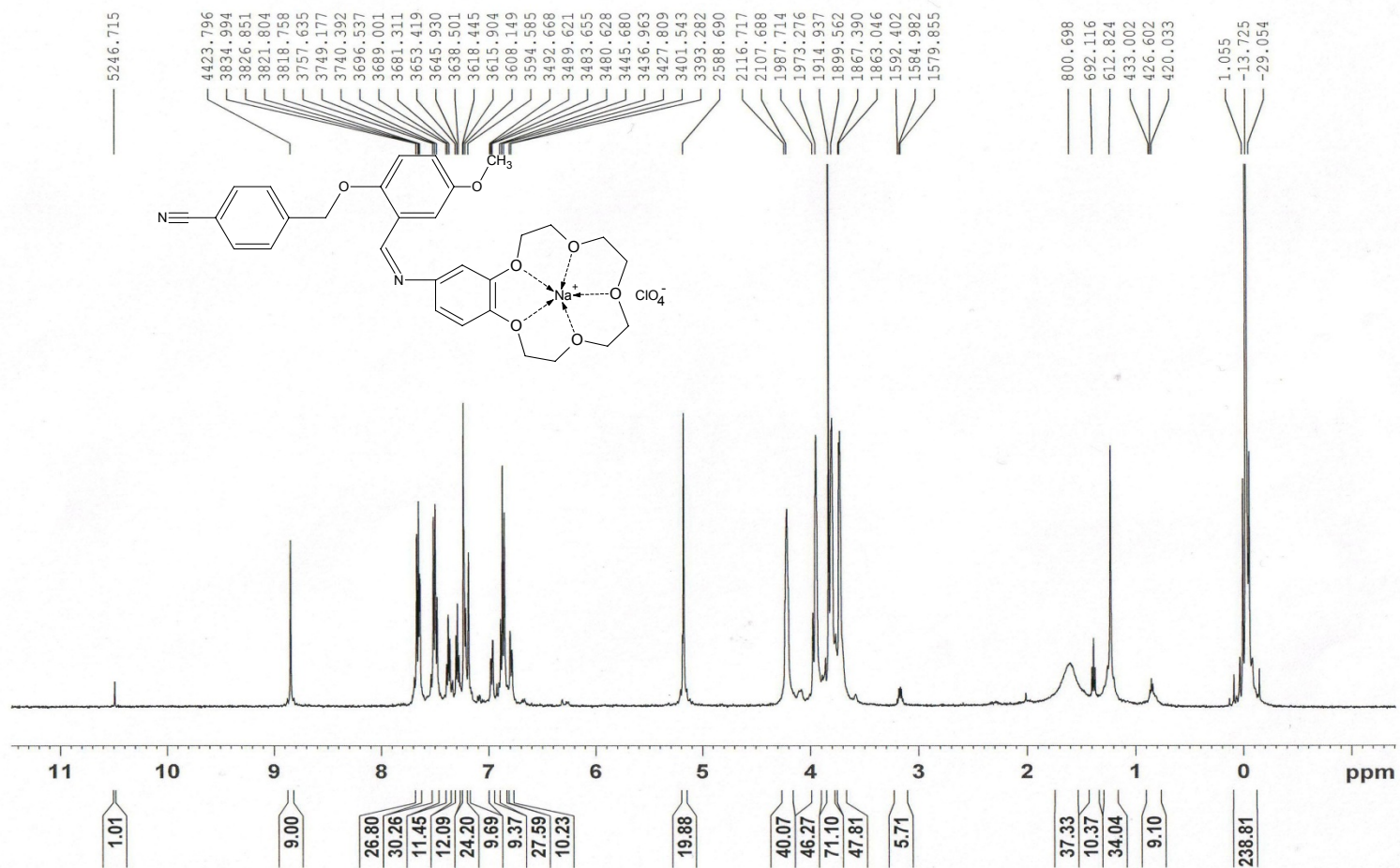
EK 3 ¹H-NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (15a)'ün ¹H-NMR Spektrumu

184

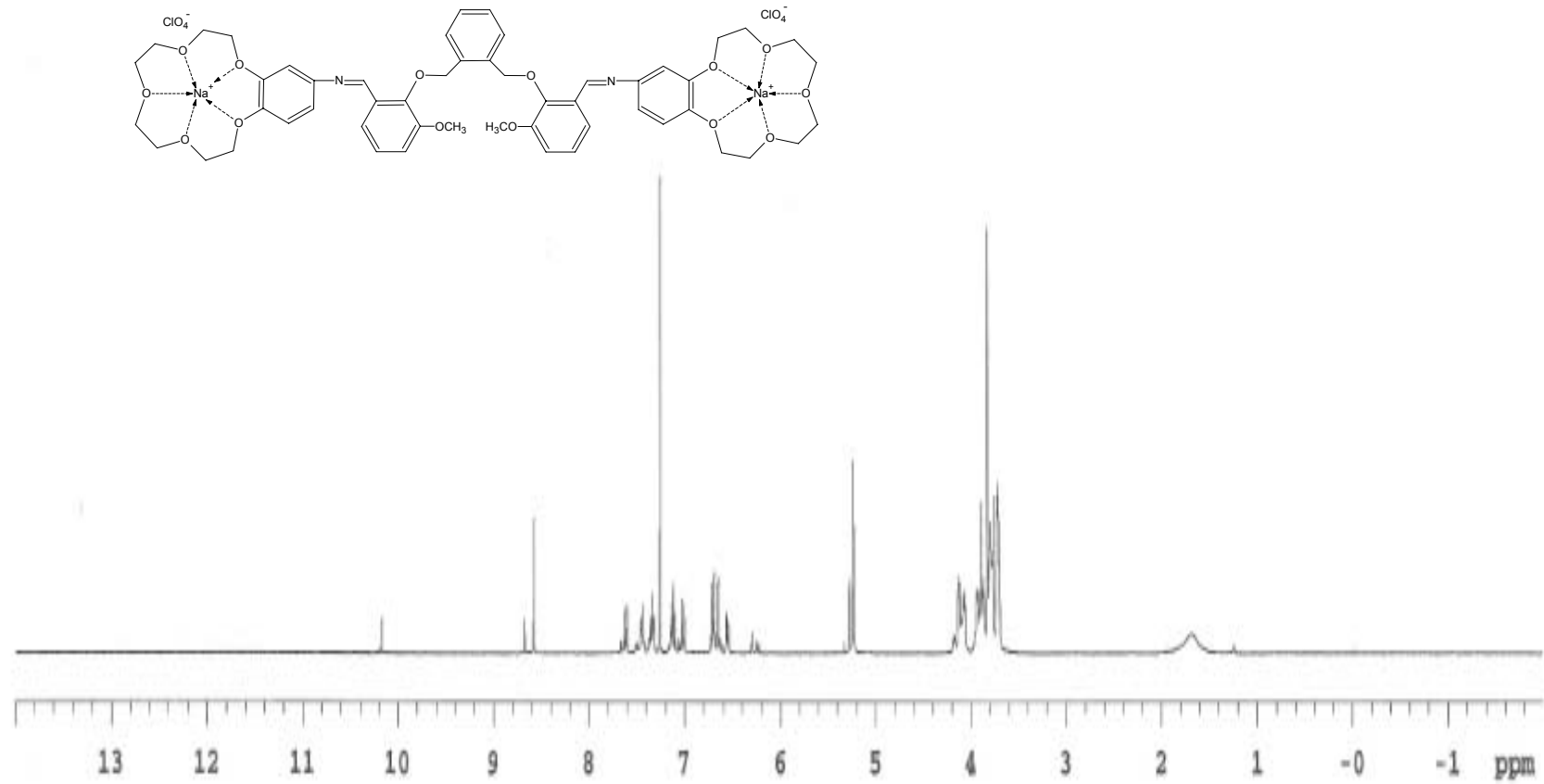


Bileşik (16a)'ün ¹H-NMR Spektrumu



EK 3 ^1H -NMR SPEKTRUMLARI

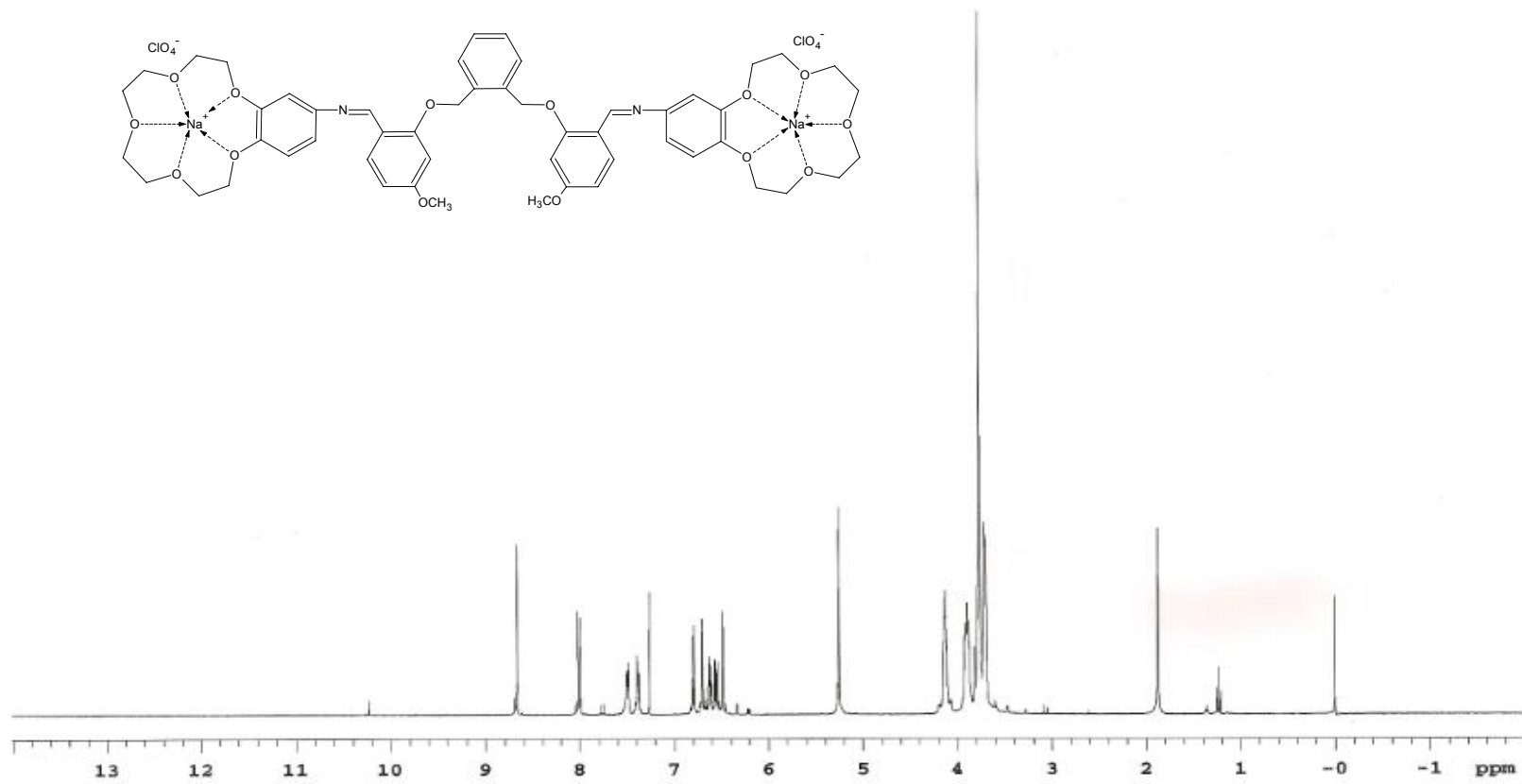
Bileşik (17a)'ün ^1H -NMR Spektrumu



EK 3 ^1H -NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (19a)'ün ^1H -NMR Spektrumu

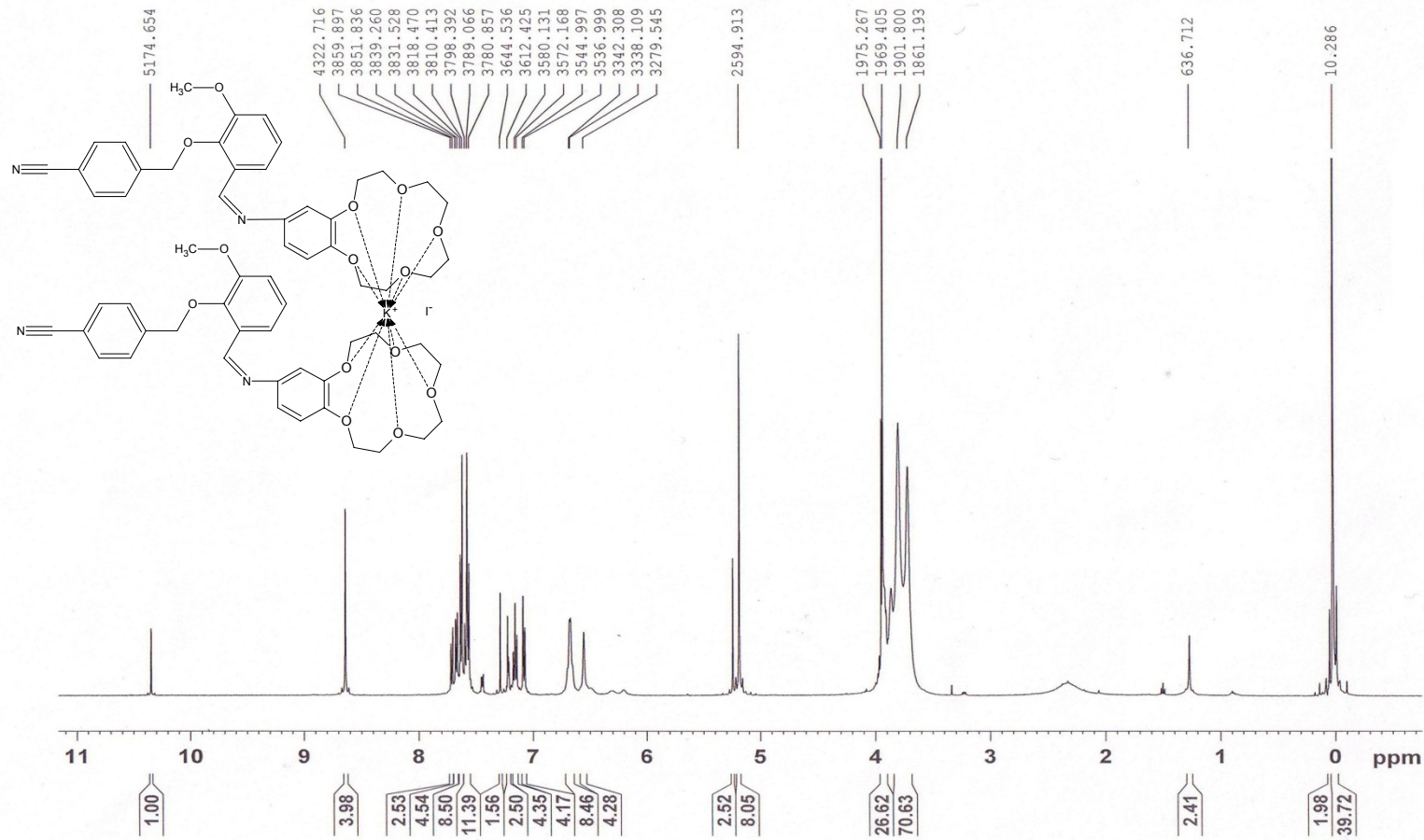
Dis-331



EK 3 ¹H-NMR SPEKTRUMLARI

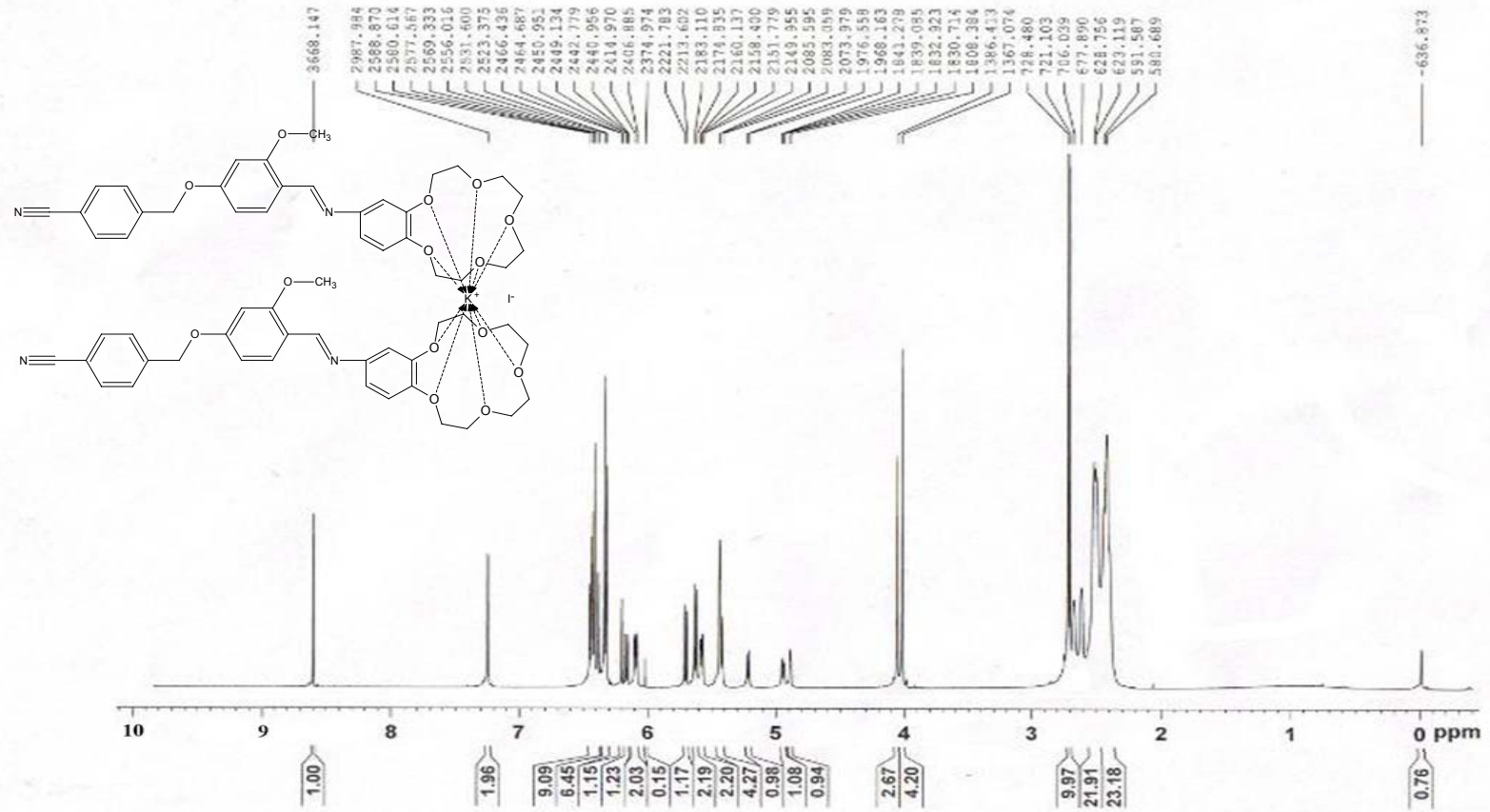
Bileşik (13b)'ün ¹H-NMR Spektrumu

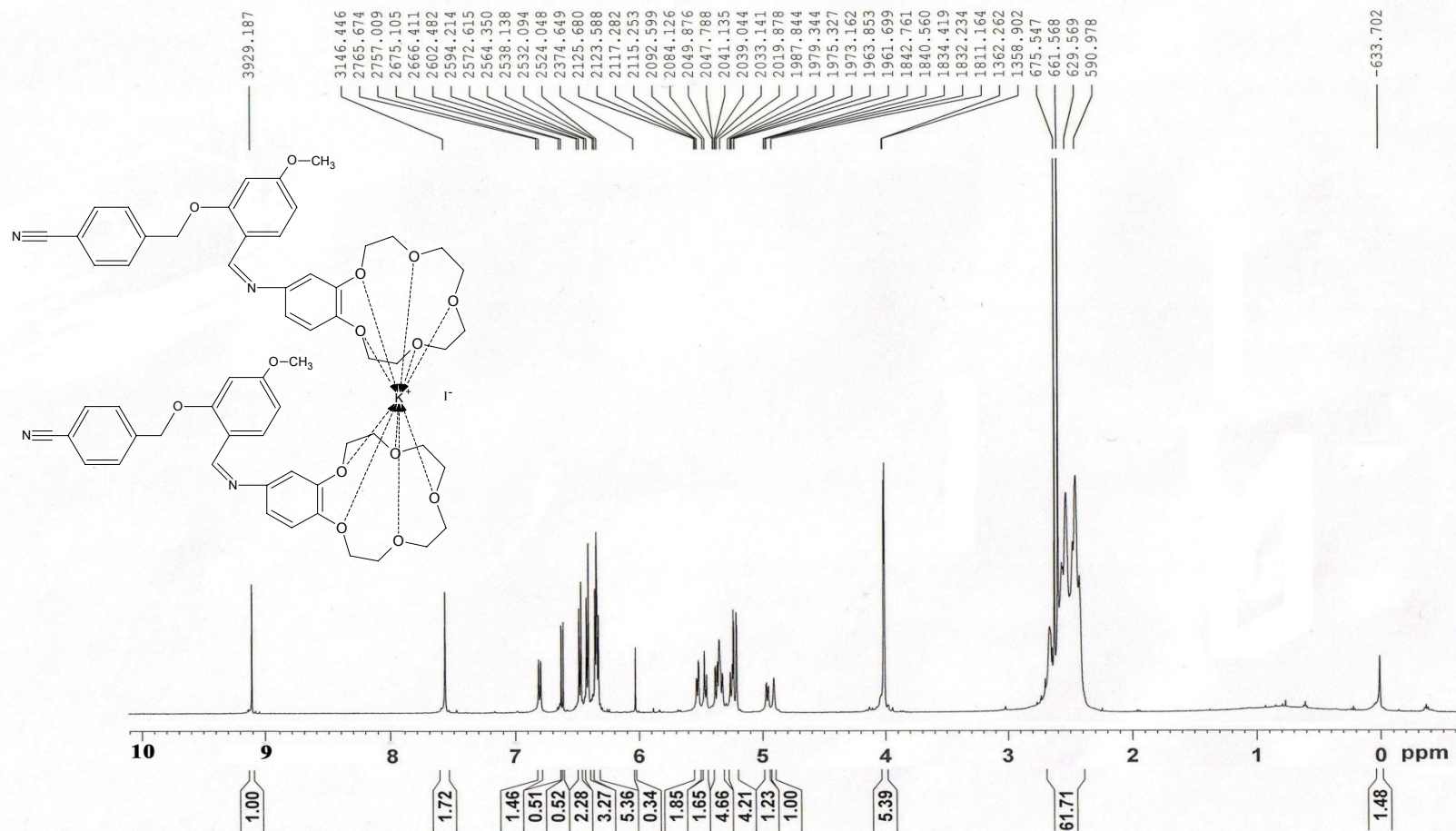
881



EK 3 ^1H -NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (**14b**)'ün ^1H -NMR Spektrumu

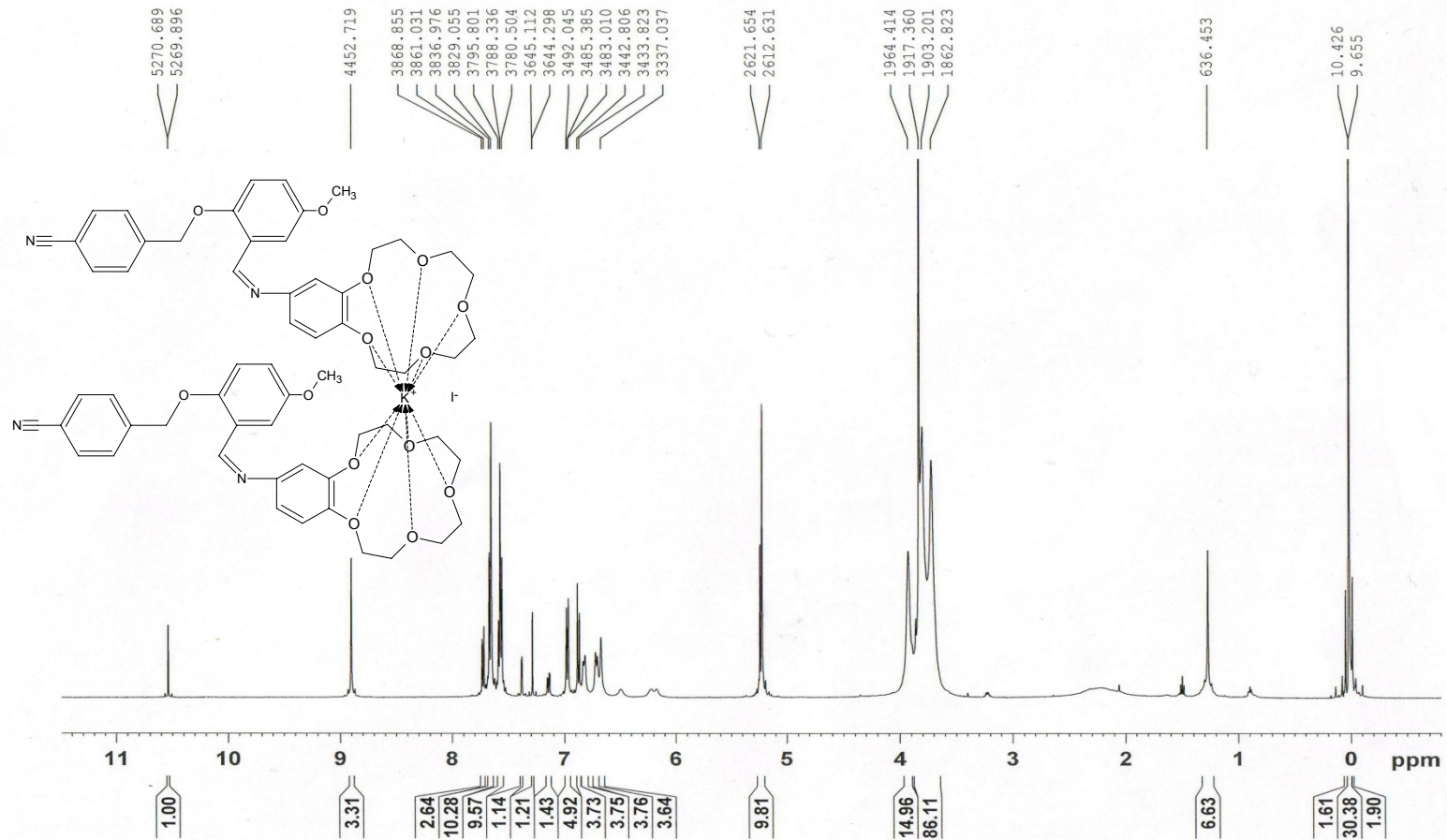


EK 3 ^1H -NMR SPEKTRUMLARIBileşik (15b)'ün ^1H -NMR Spektrumu

EK 3 ¹H-NMR SPEKTRUMLARI

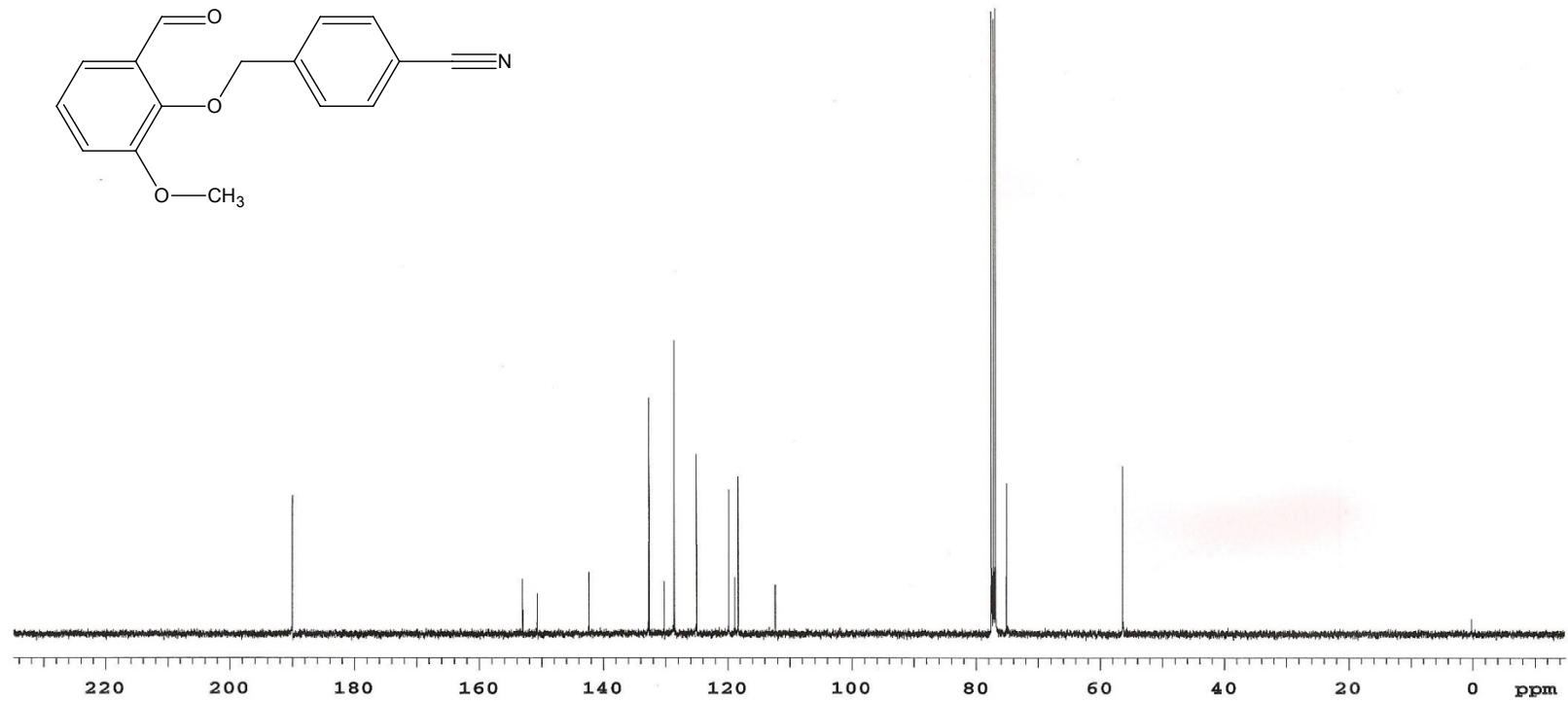
Bileşik (16b)'ün ¹H-NMR Spektrumu

161



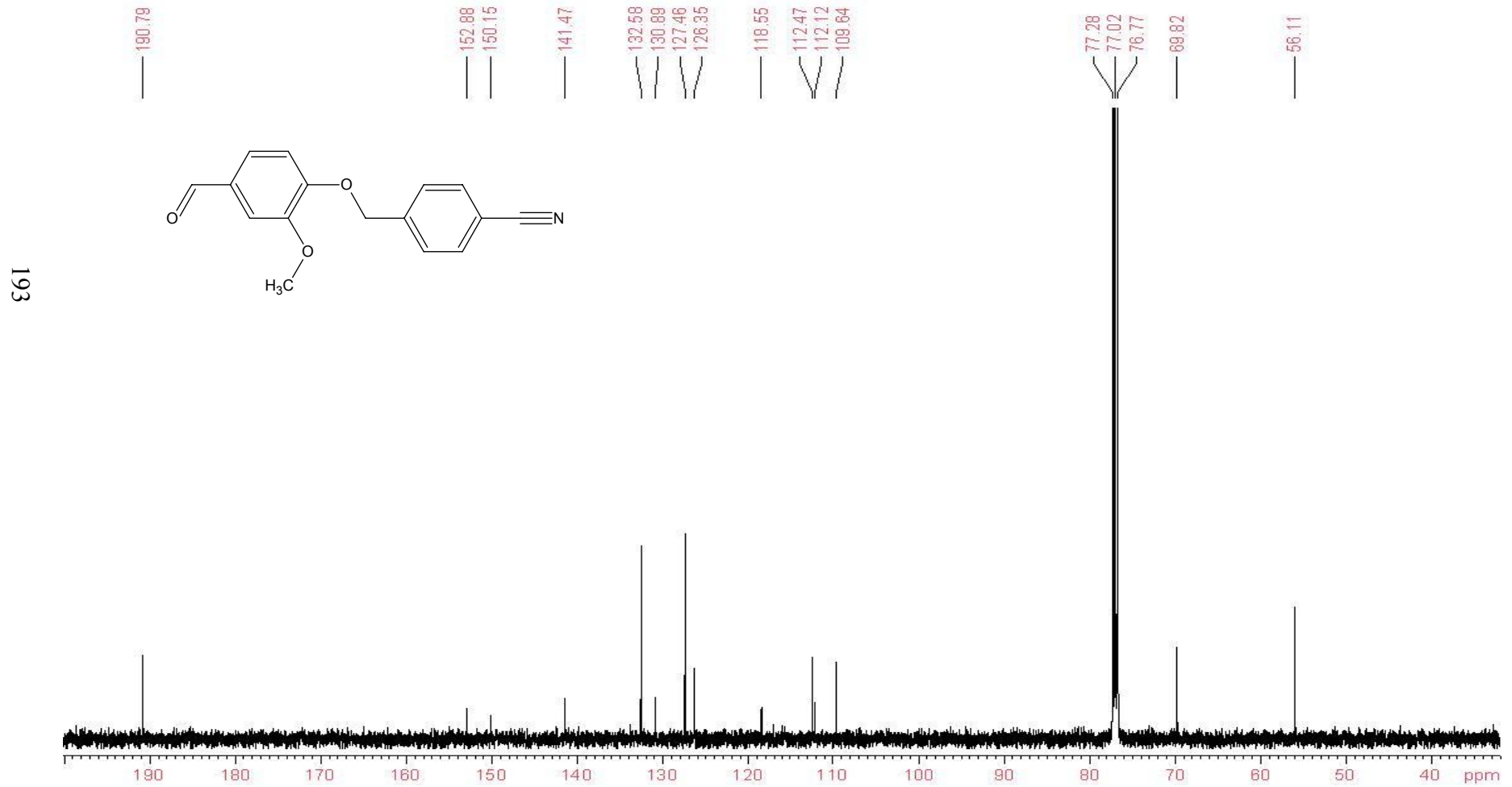
EK 4 ^{13}C -NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (1)'ün ^{13}C -NMR Spektrumu



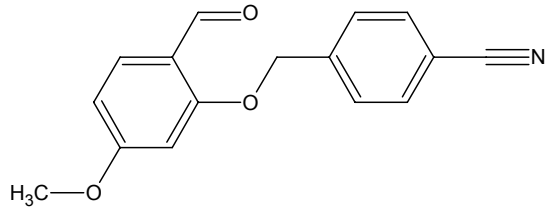
EK 4 ¹³C-NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (2)'ün ¹³C-NMR Spektrumu

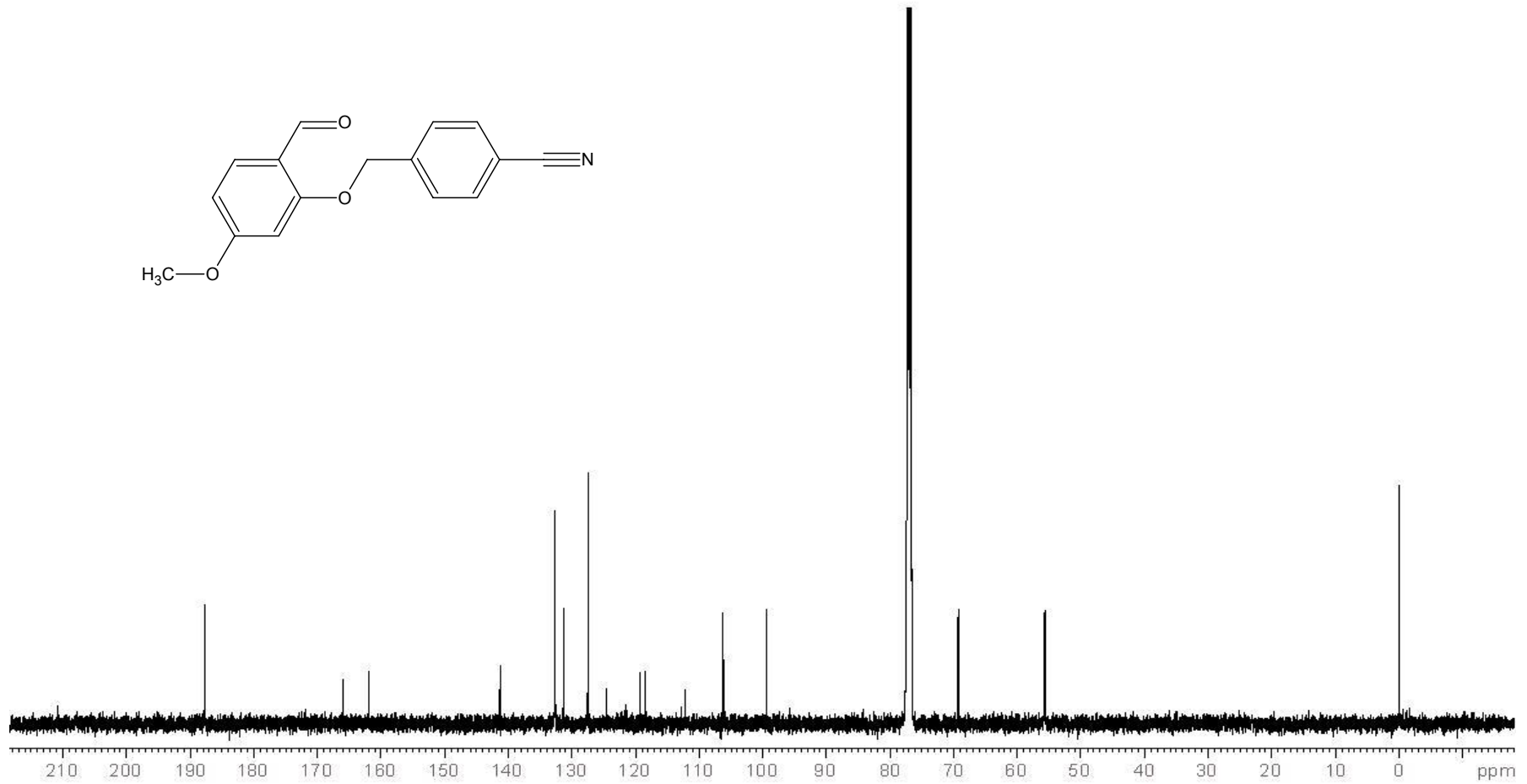


EK 4 ¹³C-NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (3)'ün ¹³C-NMR Spektrumu

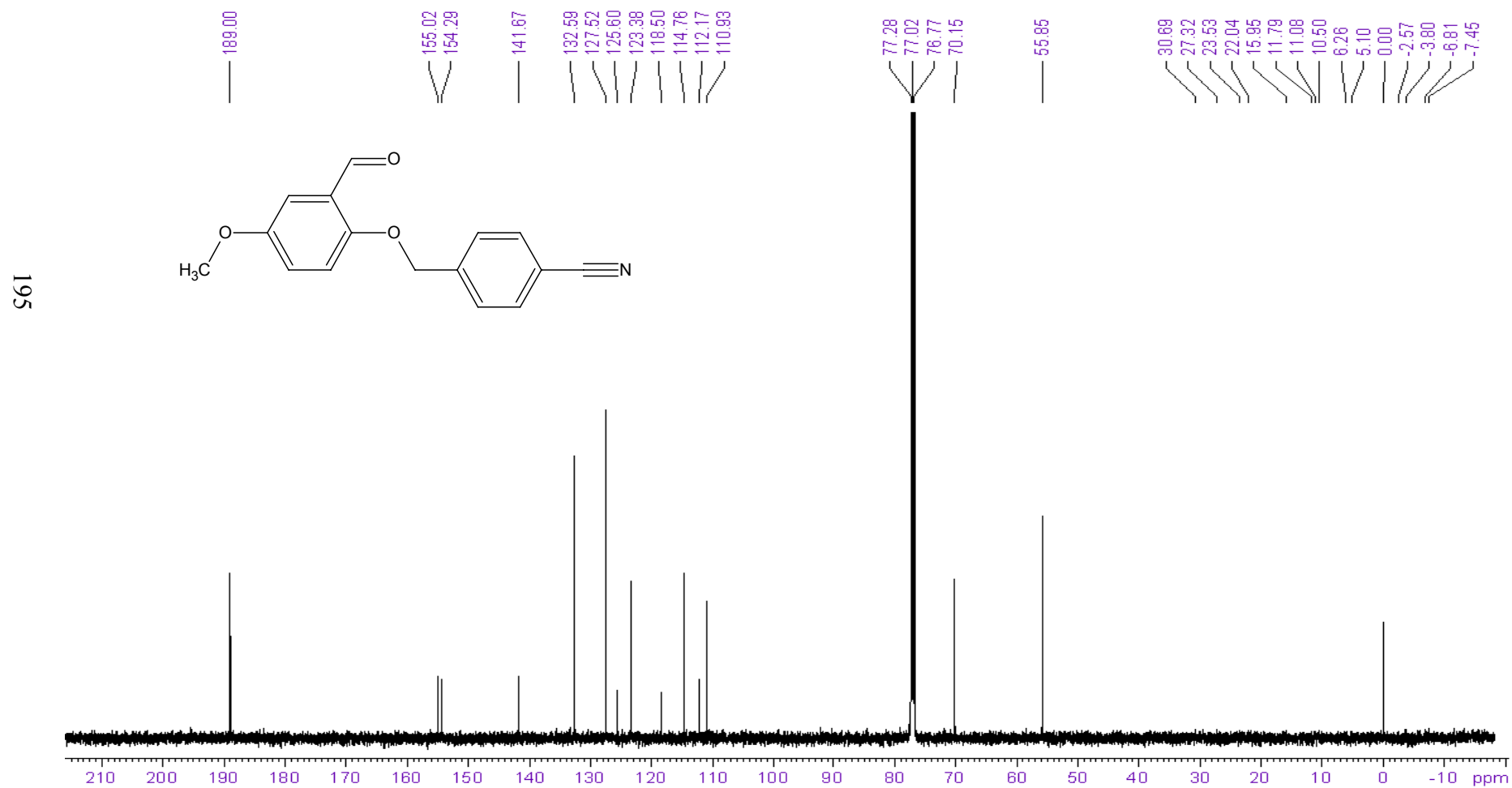


194



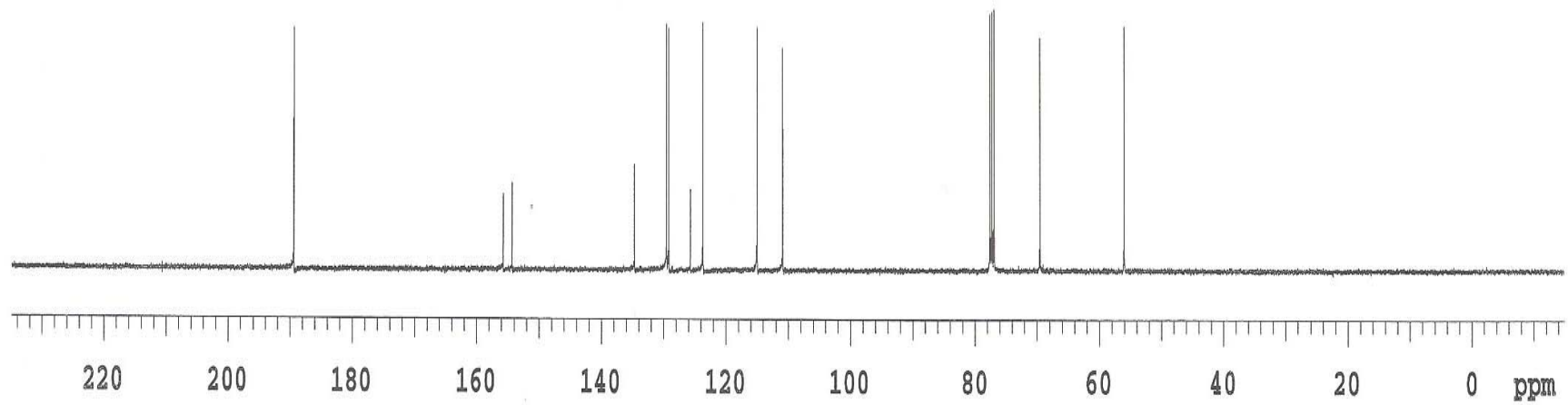
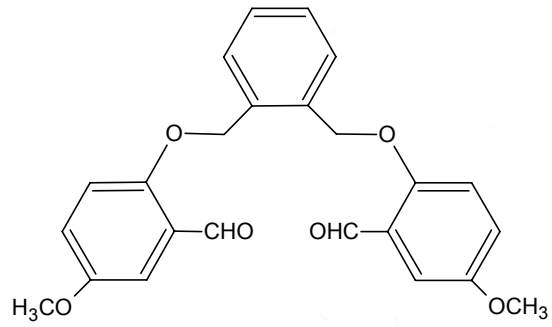
EK 4 ¹³C-NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (4)'ün ¹³C-NMR Spektrumu



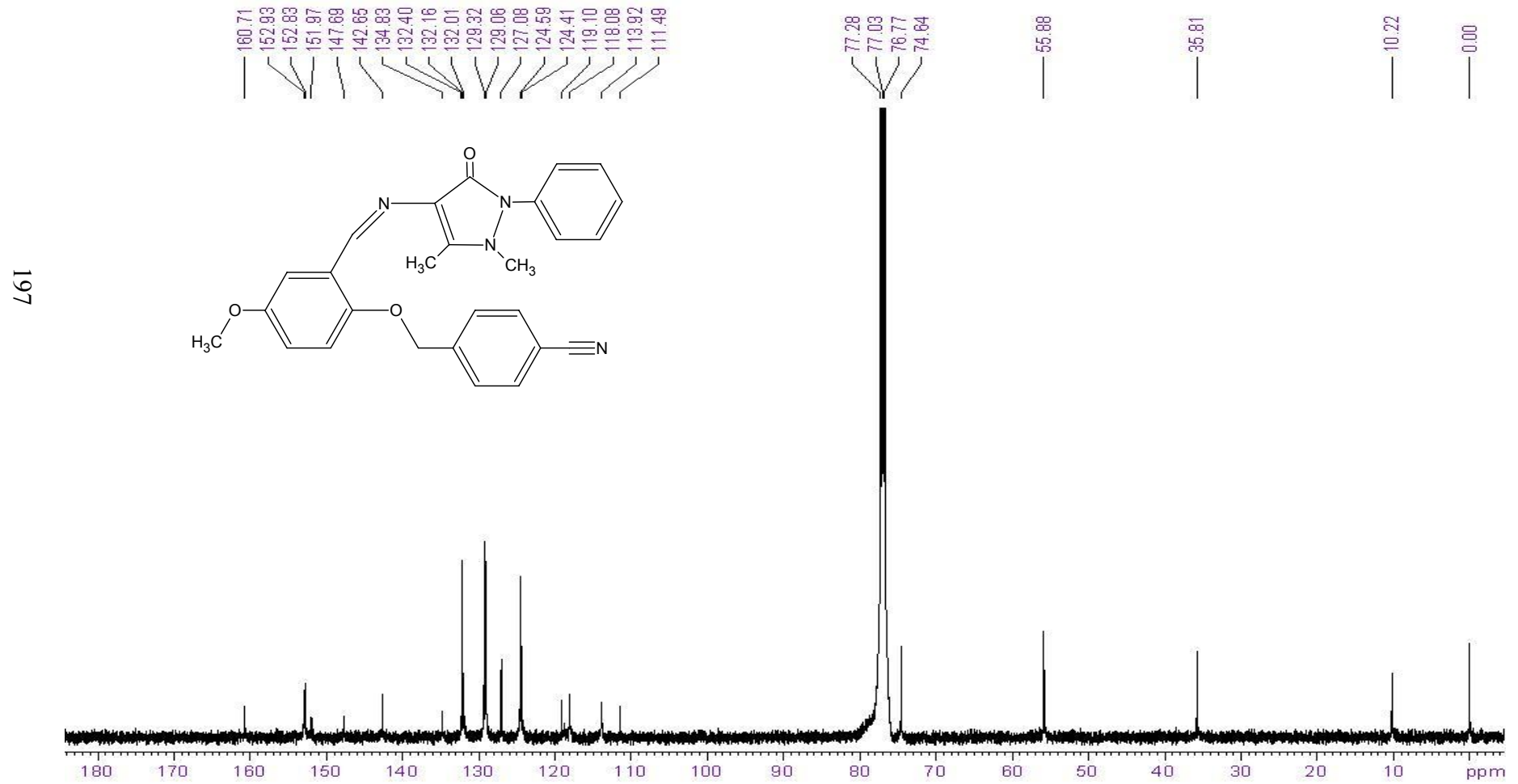
EK 4 ^{13}C -NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (8)'ün ^{13}C -NMR Spektrumu



EK 4 ¹³C-NMR SPEKTRUMLARI

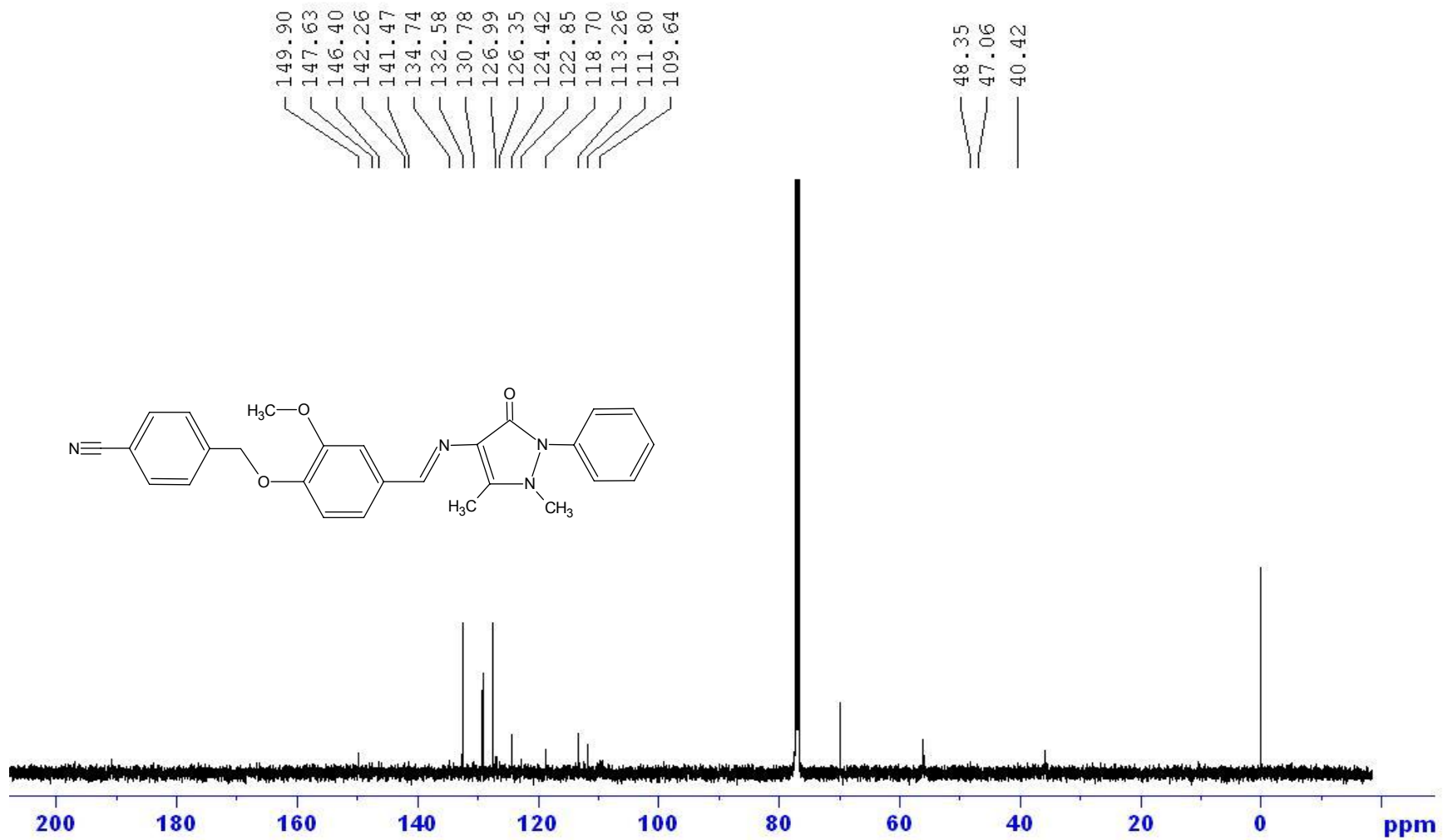
Bileşik (9)'ün ¹³C-NMR Spektrumu



EK 4 ¹³C-NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (10)'ün ¹³C-NMR Spektrumu

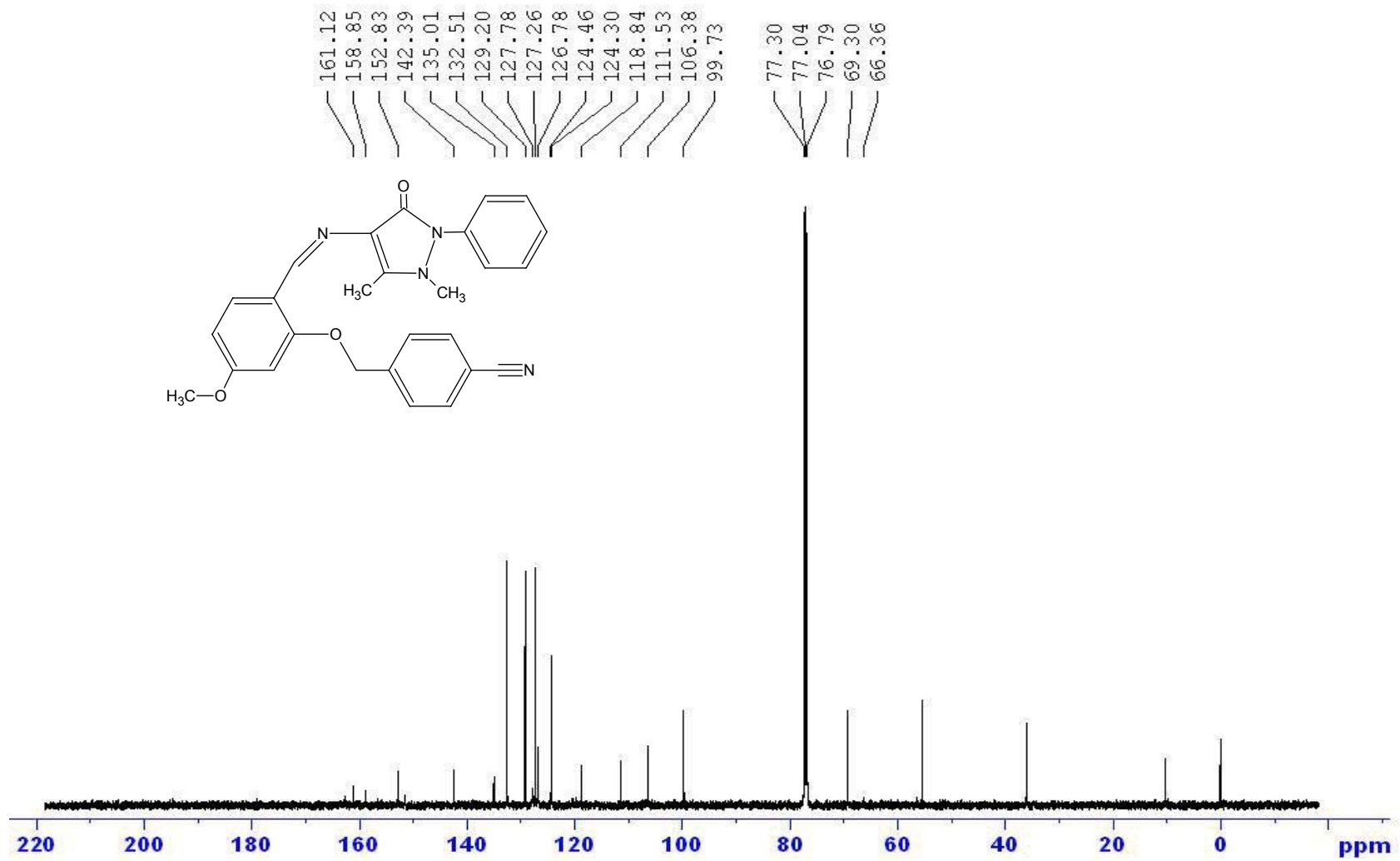
861



EK 4 ^{13}C -NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (11)'ün ^{13}C -NMR Spektrumu

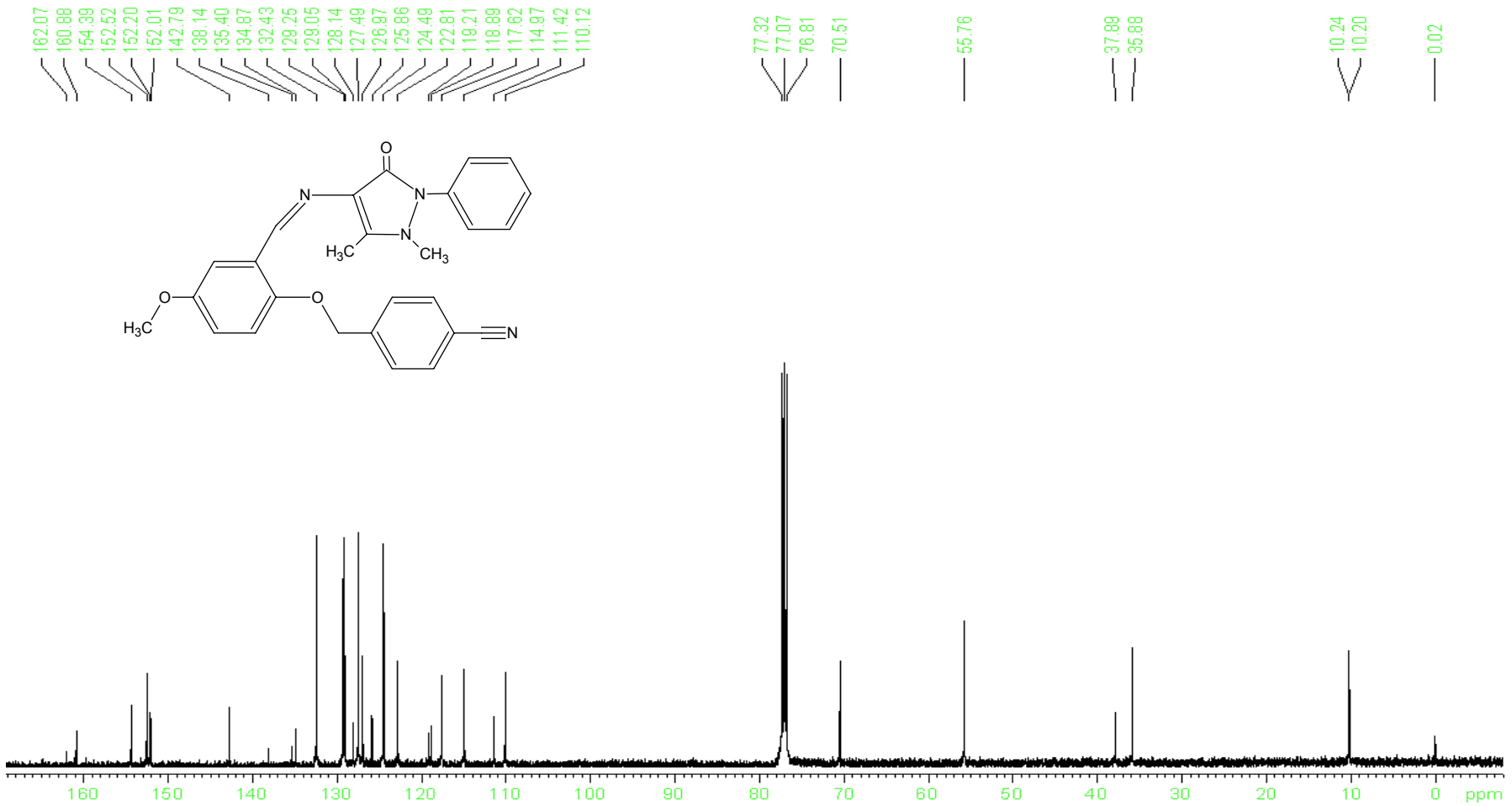
691



EK 4 ¹³C-NMR SPEKTRUMLARI

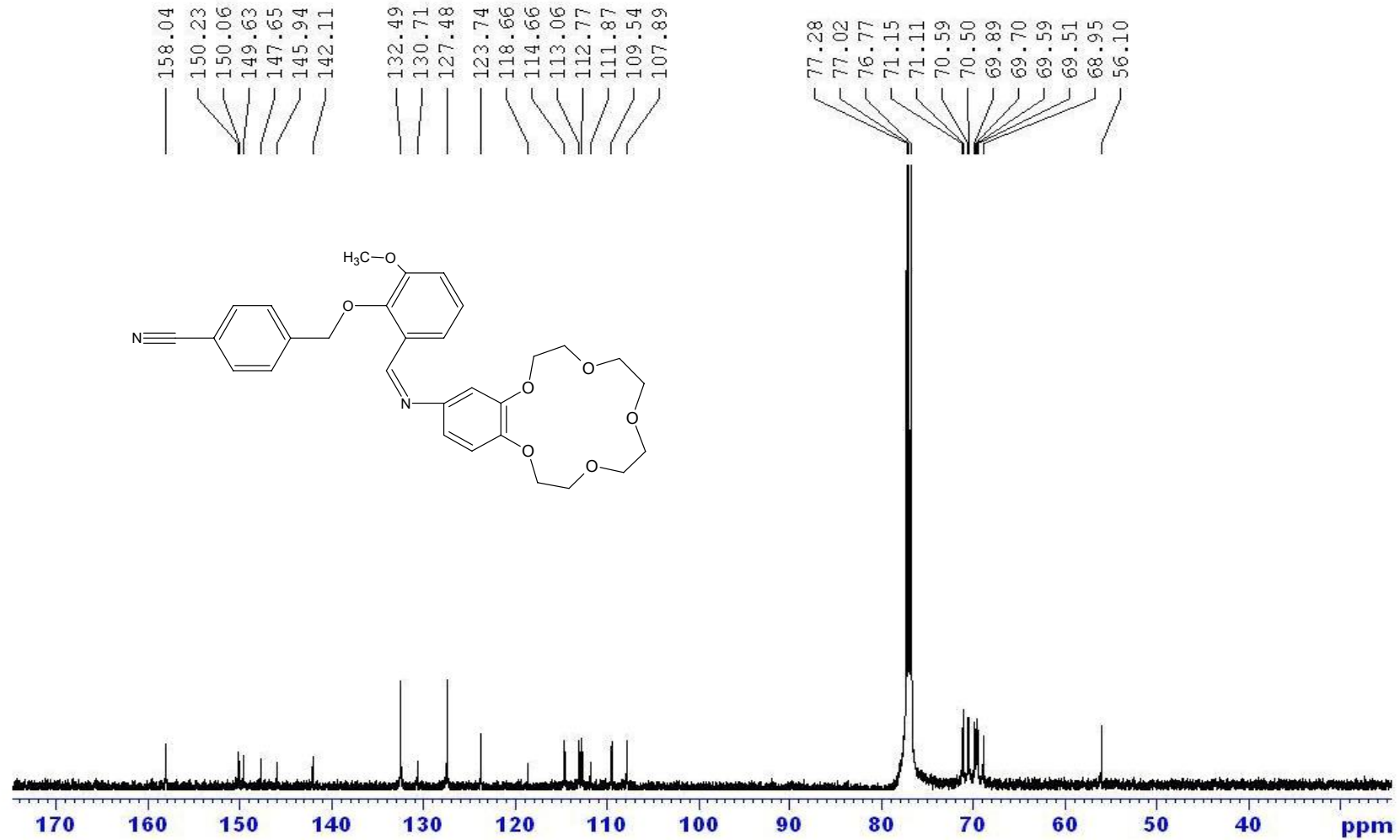
Bileşik (12)'ün ¹³C-NMR Spektrumu

200



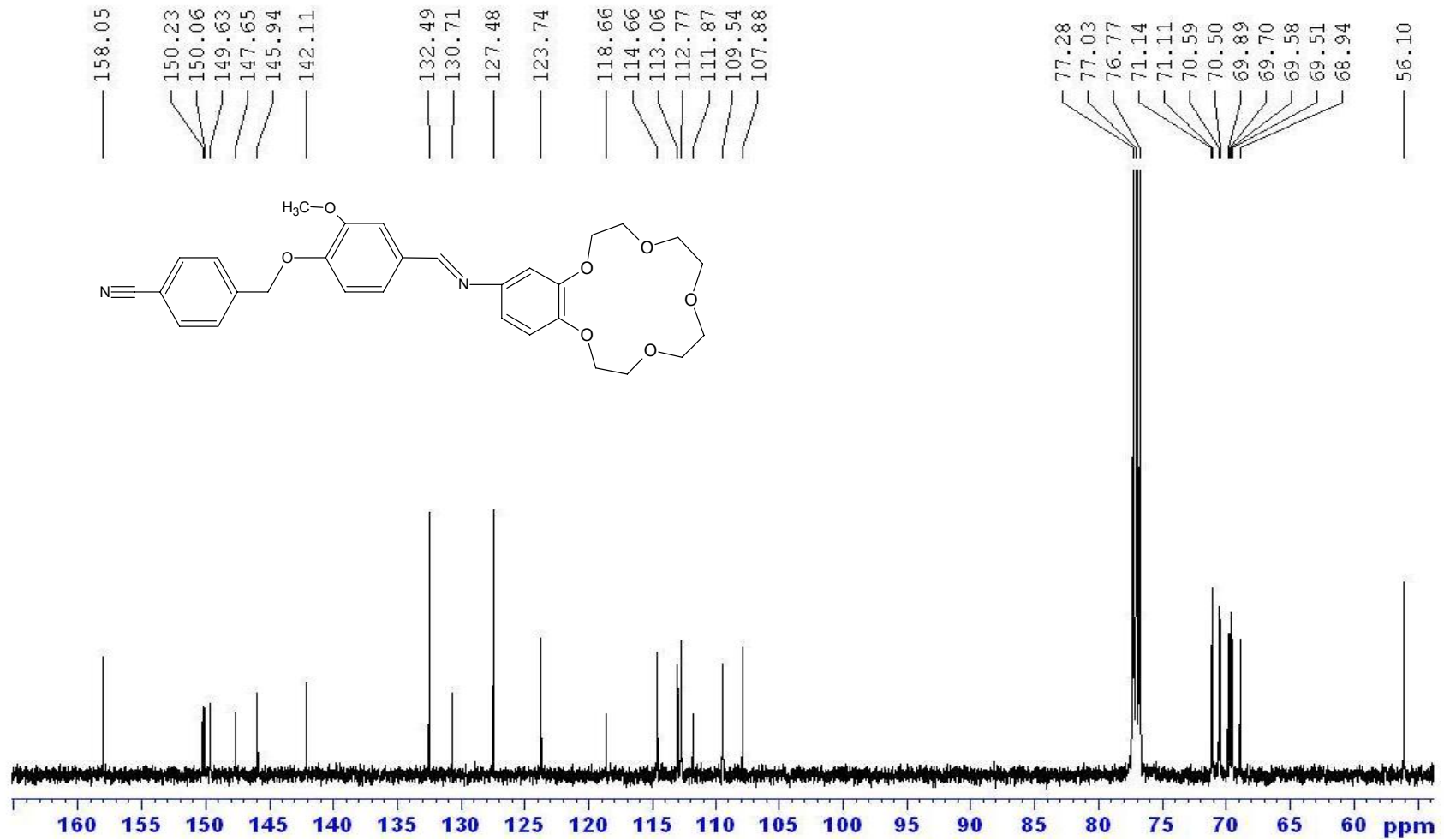
EK 4 ^{13}C -NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (13)'ün ^{13}C -NMR Spektrumu



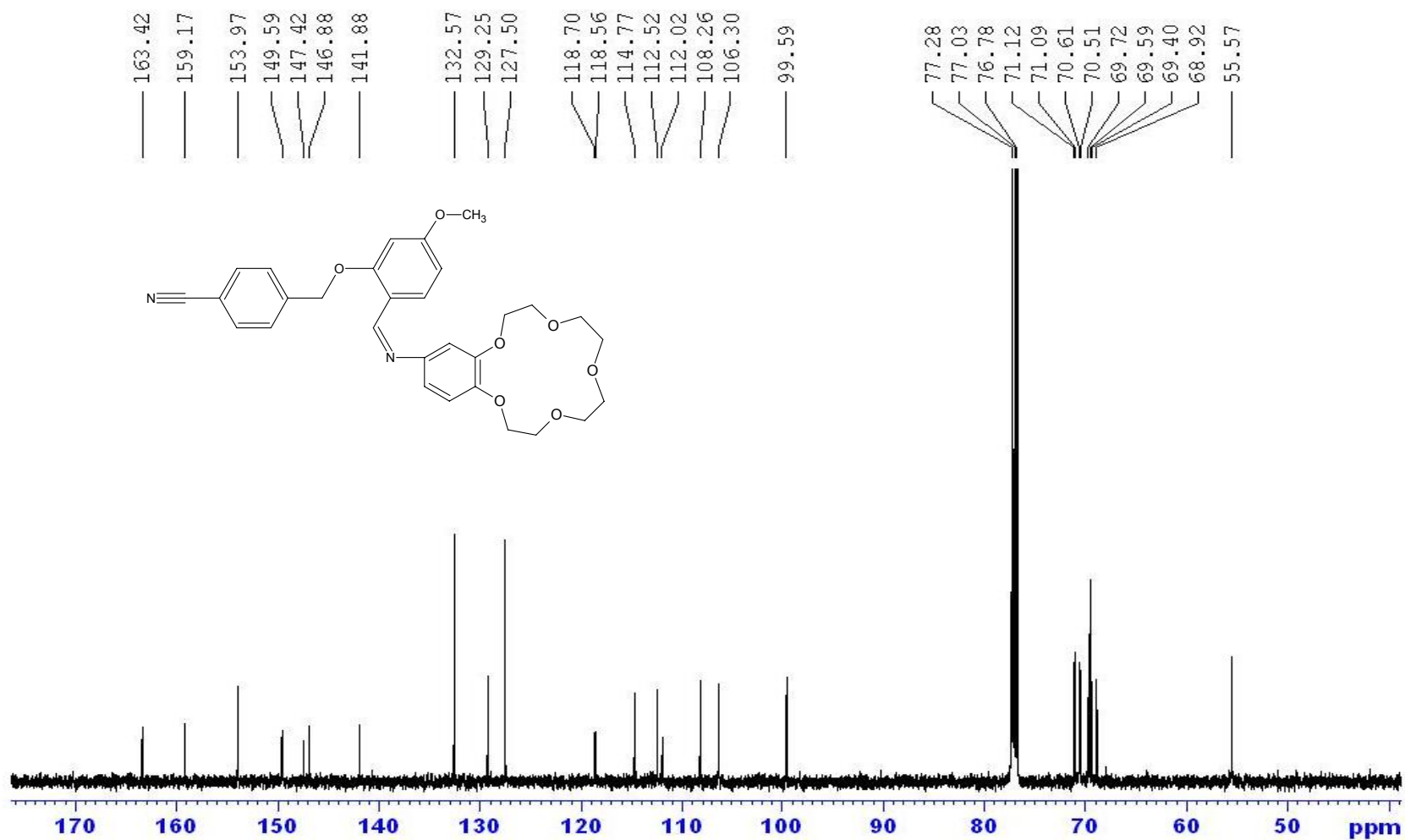
EK 4 ^{13}C -NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (14)'ün ^{13}C -NMR Spektrumu



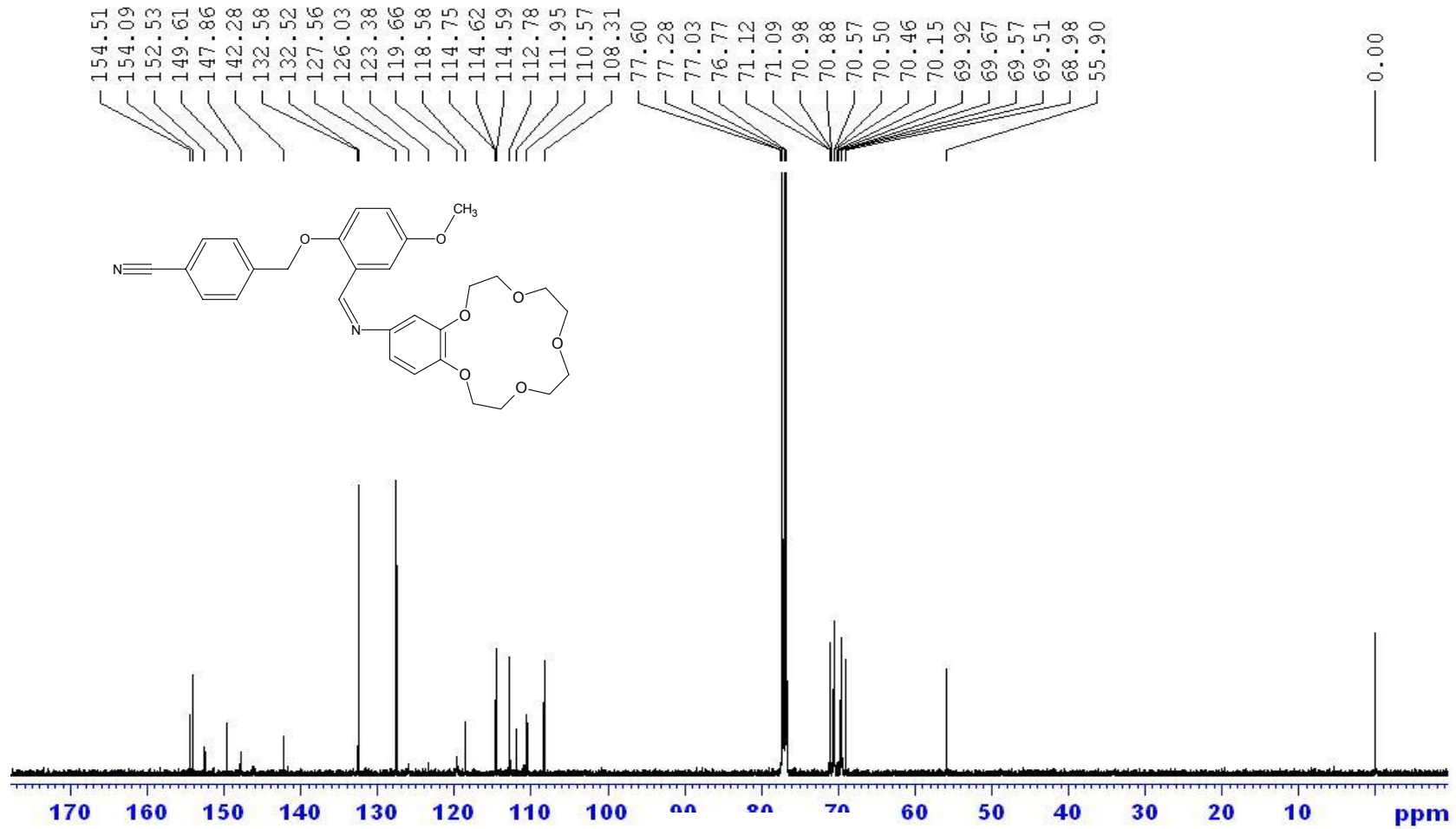
EK 4 ^{13}C -NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (15)'ün ^{13}C -NMR Spektrumu



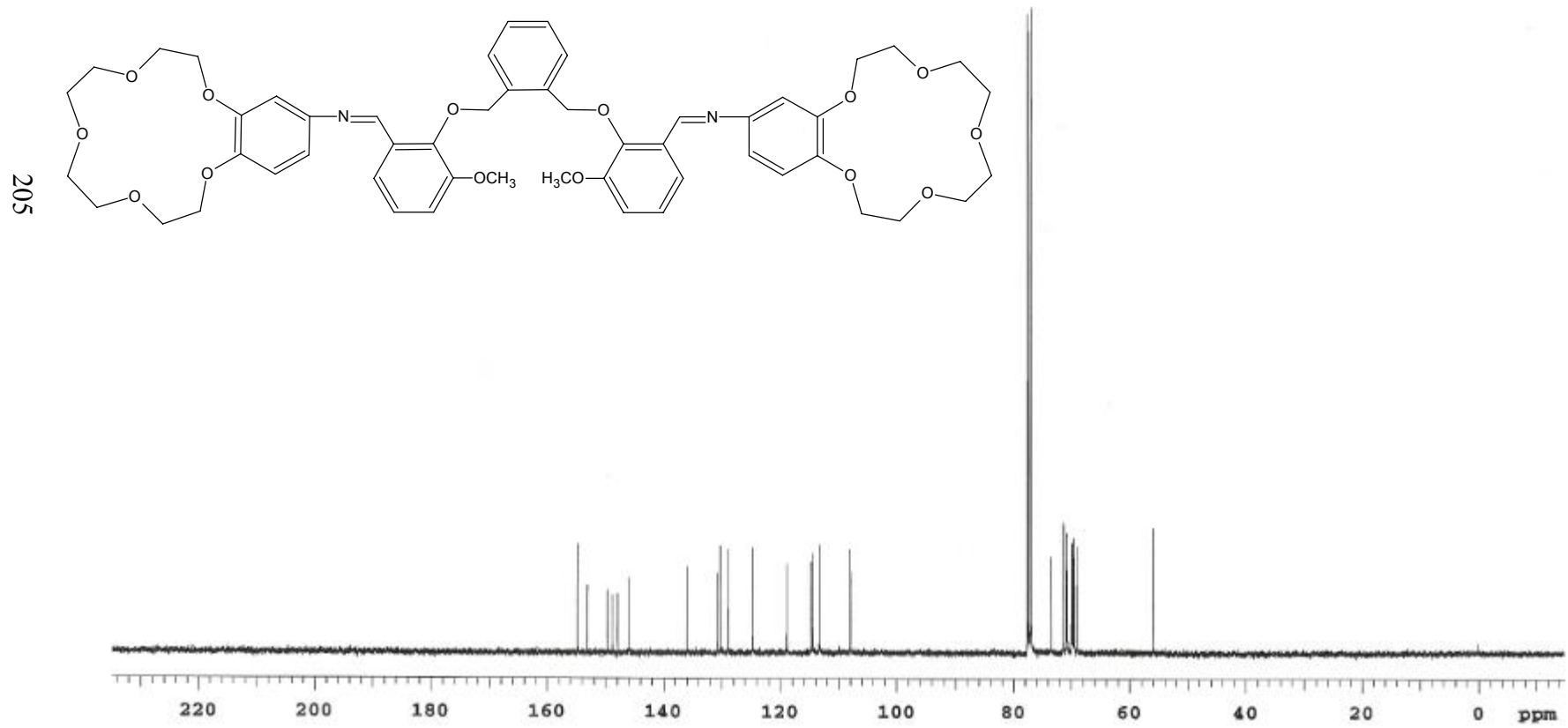
EK 4 ^{13}C -NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (16)'ün ^{13}C -NMR Spektrumu



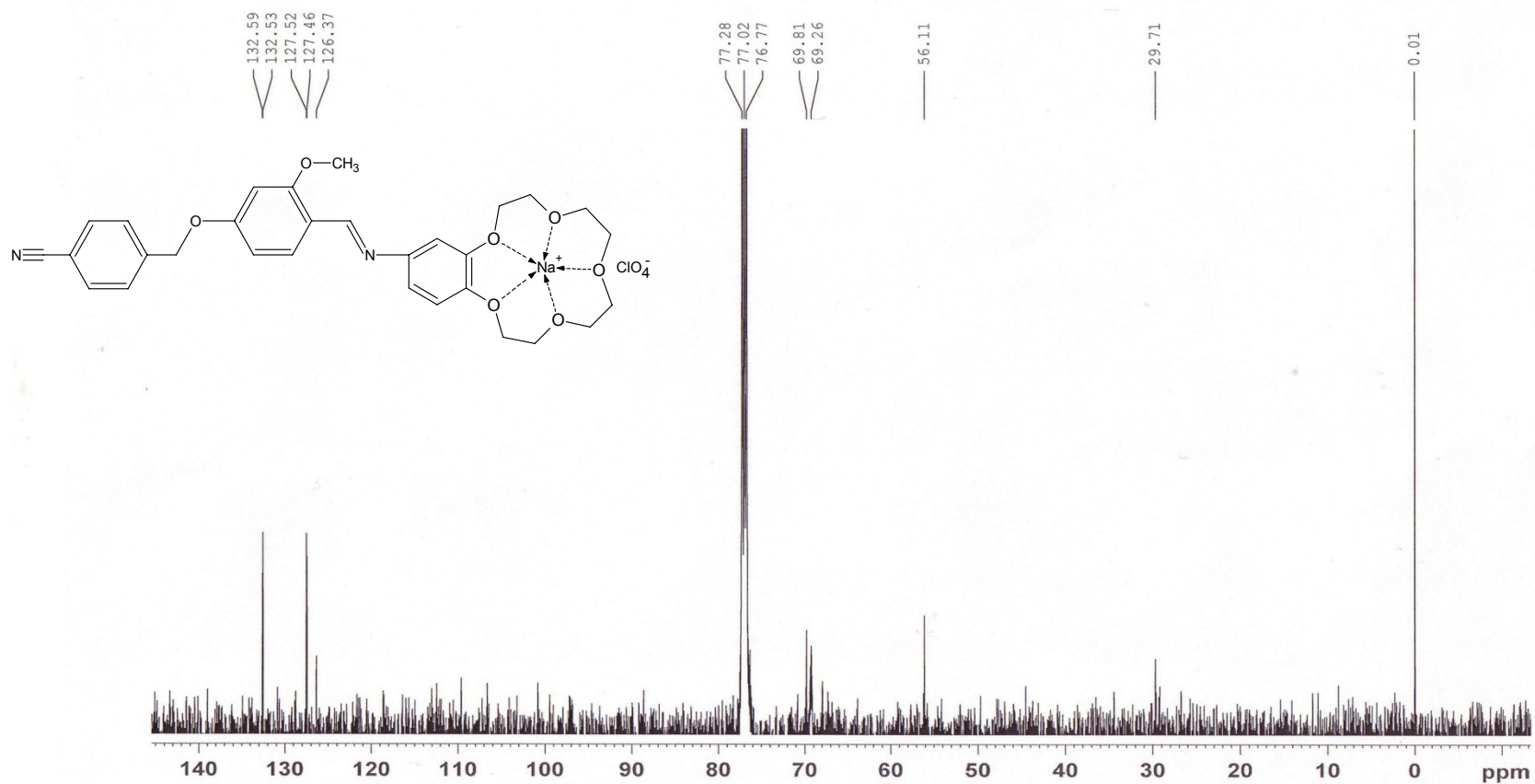
EK 4 ¹³C-NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (17)'ün ¹³C-NMR Spektrumu



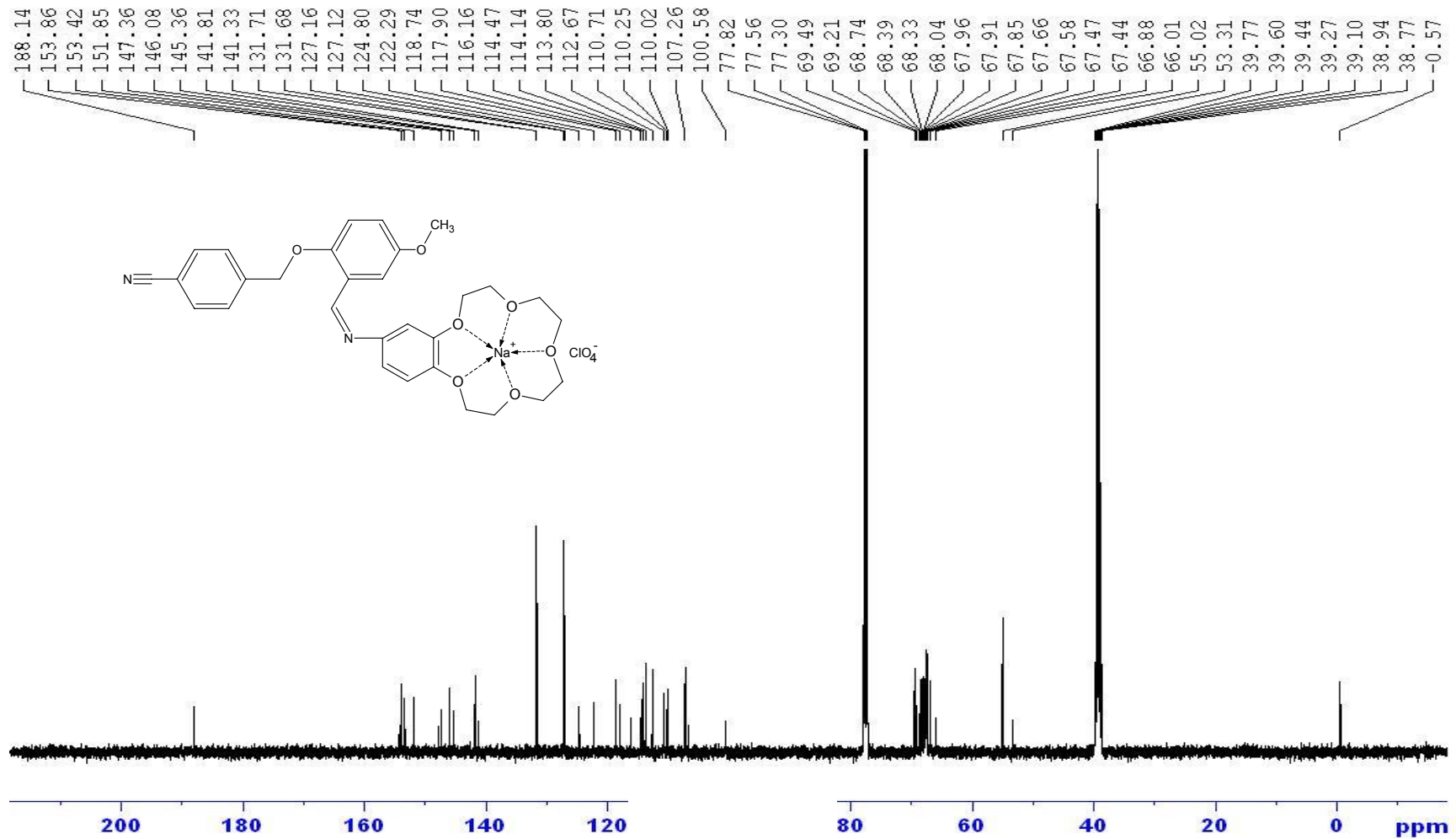
EK 4 ¹³C-NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (14a)'ün ¹³C-NMR Spektrumu



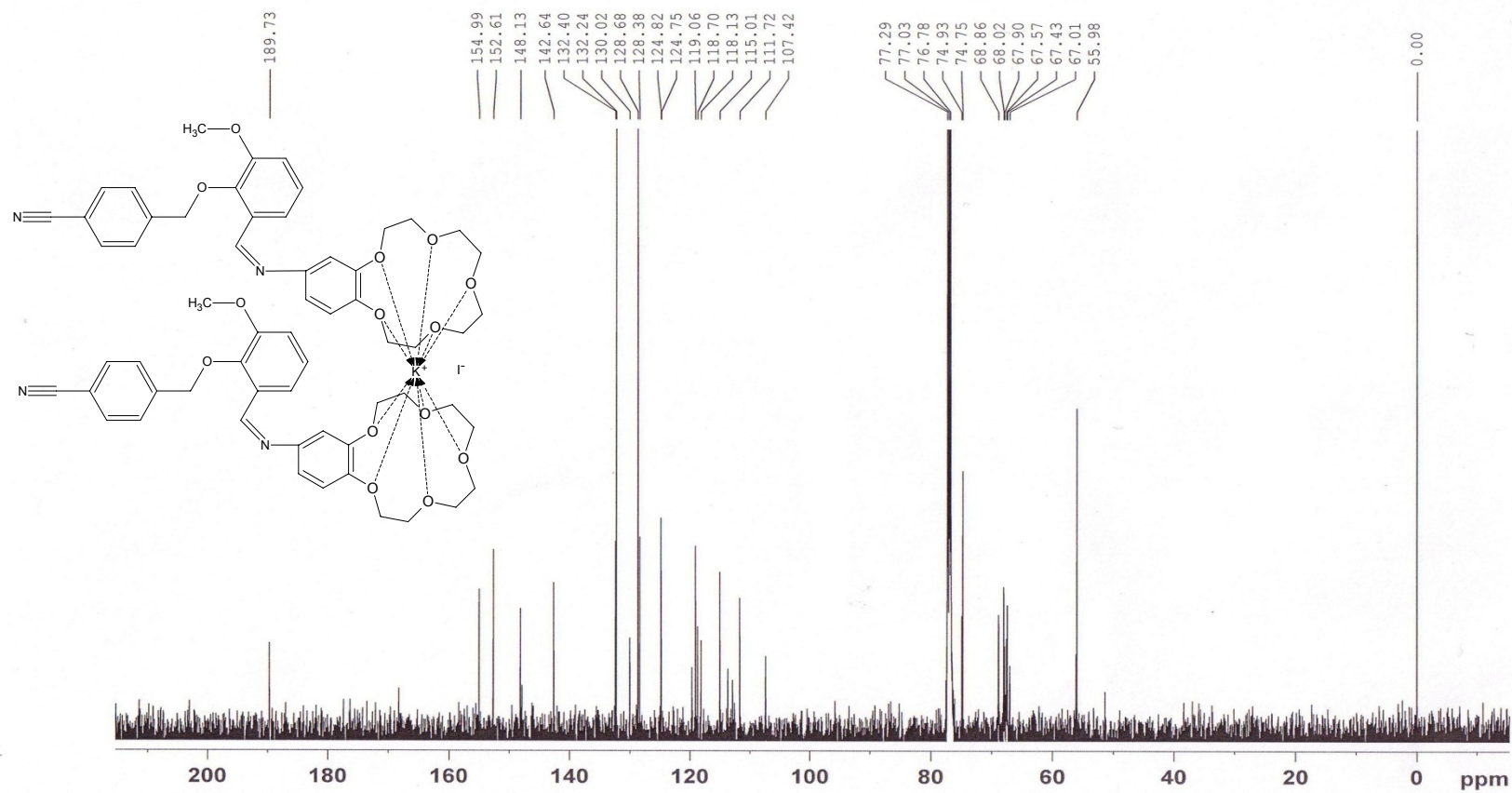
EK 4 ¹³C-NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (16a)'ün ¹³C-NMR Spektrumu



EK 4 ^{13}C -NMR SPEKTRUMLARI

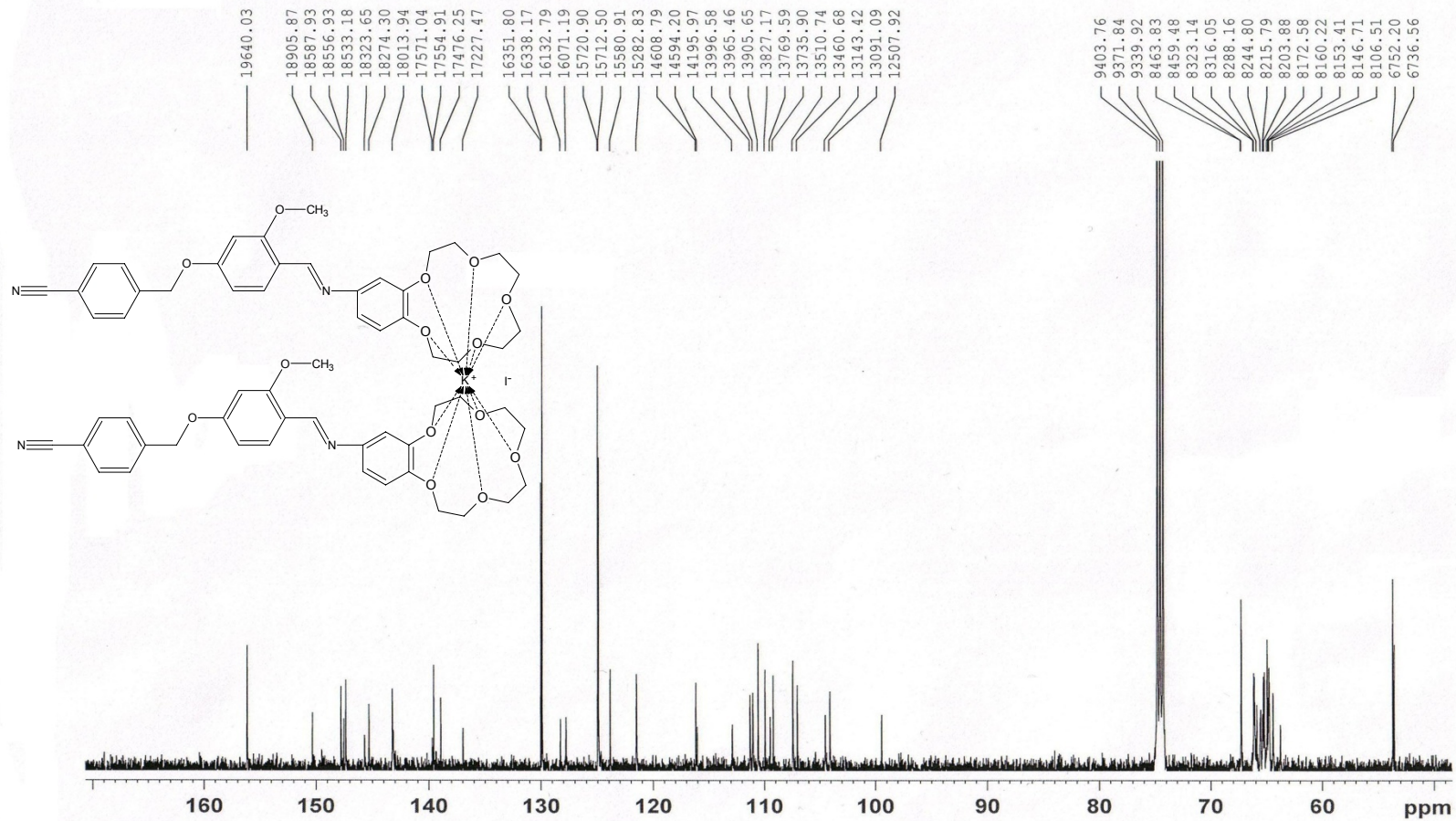
Bileşik (13b)'ün ^{13}C -NMR Spektrumu



EK 4 ^{13}C -NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (14b)'ün ^{13}C -NMR Spektrumu

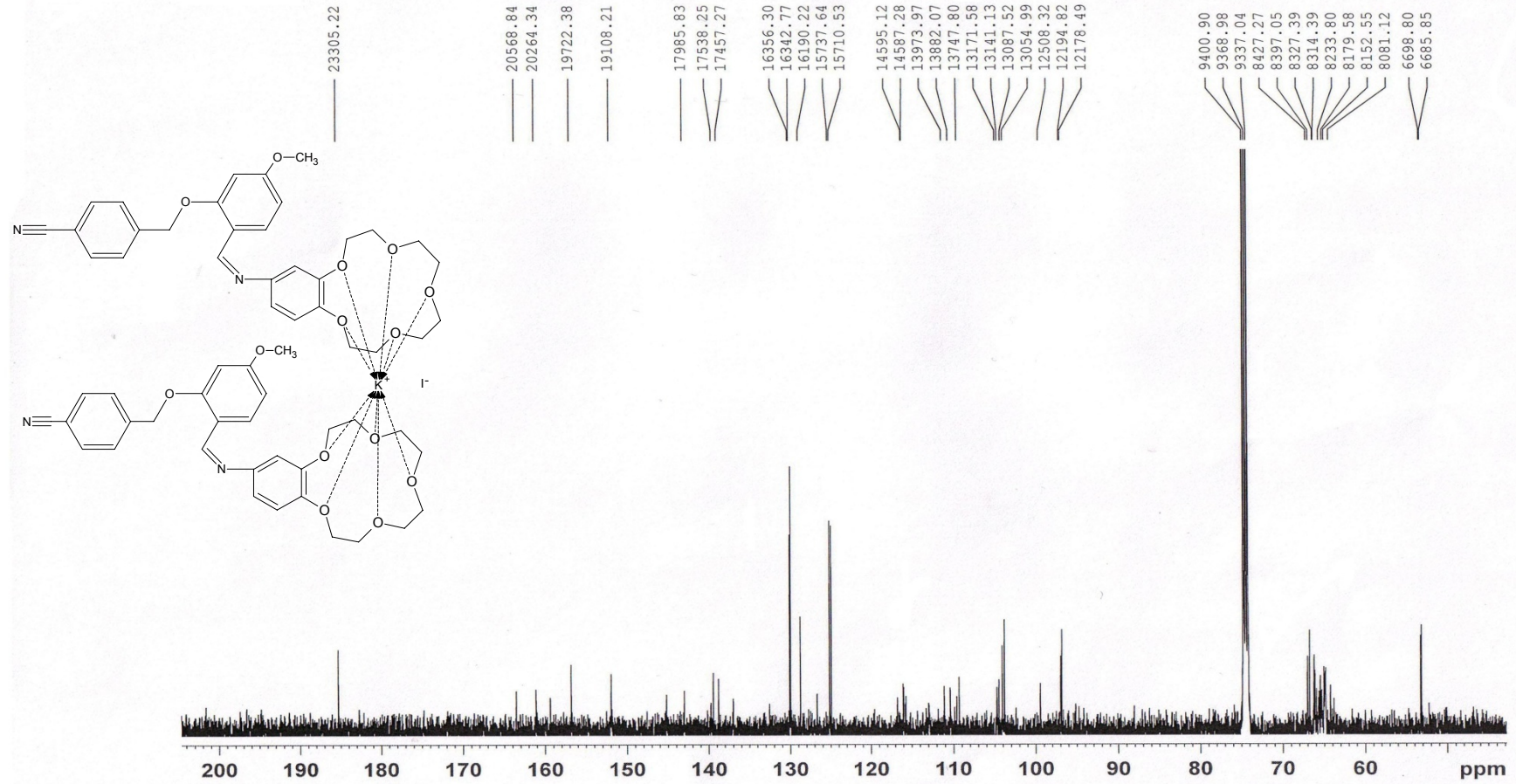
207

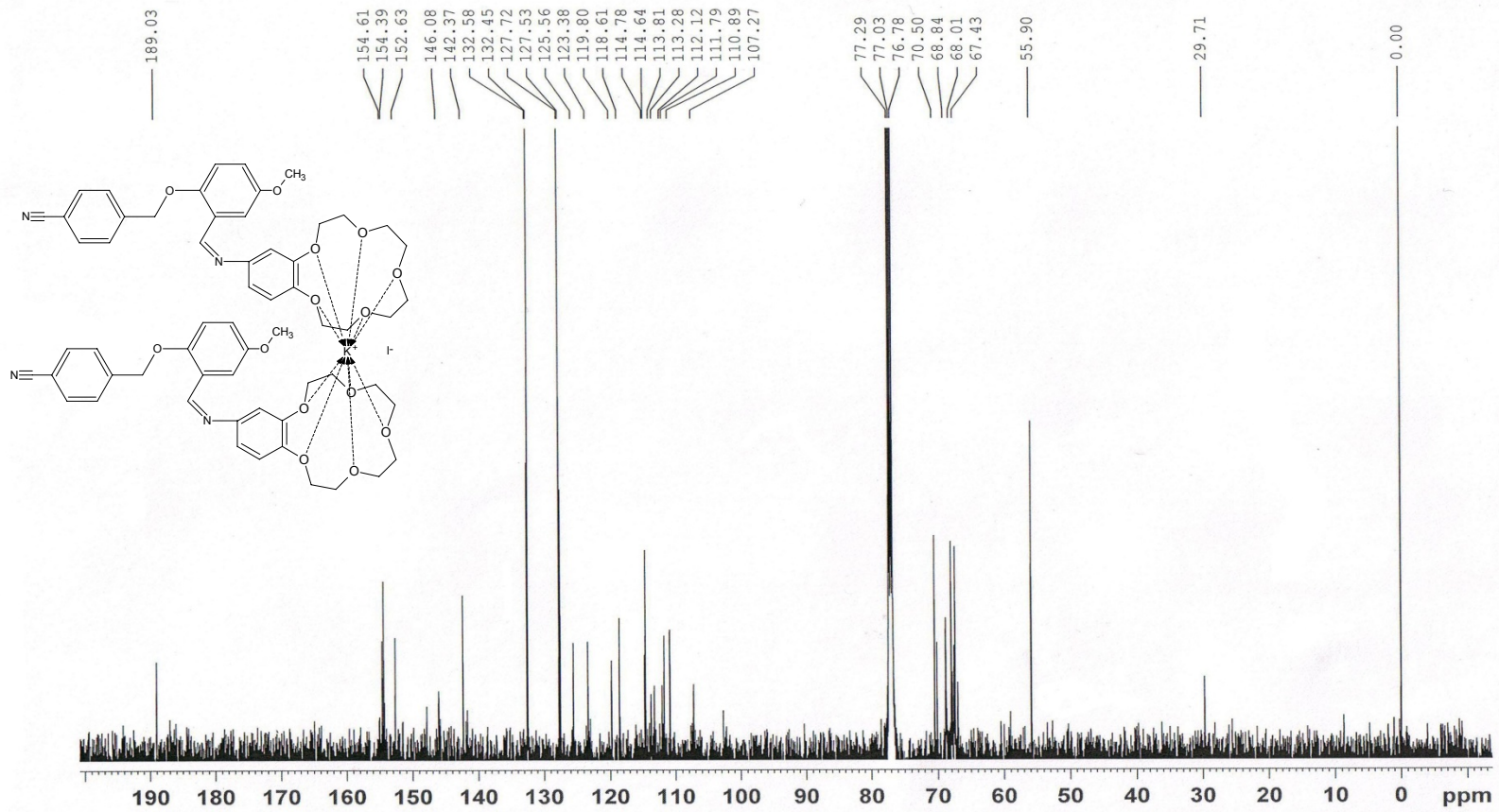


EK 4 ^{13}C -NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (15b)'ün ^{13}C -NMR Spektrumu

210



EK 4 ^{13}C -NMR SPEKTRUMLARIBileşik (16b)'ün ^{13}C -NMR Spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hüseyin GÜLER

Doğum Yeri : Sivas

Doğum Tarihi: 07.10.1985

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : Almanca, İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Çan Lisesi (yabancı dil ağırlıklı) (1999-2003)

Lisans : Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği (2004-2008)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı (Eylül 2009-Haziran 2011)

Yayınları

Alver Ö., Hayvalı Z., **Güler H.**, Dal H. and Şenyel M. 2011 The synthesis, molecular structure, TR-IR and XRD spectroscopic investigation of 4-[(2-[(2-furymethyl)imino]methyl)-4-methoxyphenoxy)methyl]benzonitrile: Acomparative DFT study. *Journal of Mplecular Structure*. Vol.991; pp.12-17

Projeleri

04/2011-04/2012 TÜBİTAK 1002-Hızlı Destek Programı (210T122)

Proje başlığı : Benzo-15-crown-5 içeren yeni imin bileşiklerinin, alkali ve geçiş metal komplekslerinin sentezi, yapılarının aydınlatılması, kompleksleşme ve tautomerik dengelerinin incelenmesi