

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**4',5'-BİS(BROMOMETİL)BENZO-15-CROWN-5 ÇIKIŞ BİLEŞİĞİ İLE YENİ  
CROWN ETER LİGAND VE KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE  
YAPILARININ AYDINLATILMASI**

**DUYGU ŞAHİN**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ANKARA**

**2011**

**Her hakkı saklıdır**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### 4',5'-BİS(BROMOMETİL)BENZO15-CROWN-5 ÇIKIŞ BİLEŞİĞİ İLE YENİ CROWN ETER LİGAND VE KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI

Duygu ŞAHİN

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Zeliha HAYVALI

Bu çalışmada ilk olarak çıkış bileşiklerinin sentezi gerçekleştirildi. Bu amaçla öncelikle tetraetilenglikoldikolorür (**1**), benzo-15-crown-5 (**2**) ve 4',5'-bis(bromometil)benzo-15-crown-5 (**3**) bileşikleri elde edildi. 4',5'-bis(bromometil)benzo-15-crown-5 (**3**)'in *o*-nitrofenol ve *p*-nitrofenol ile reaksiyonlarından iki yan kolunda nitro grubu bulunduran taç eterler (**4** ve **5**) ve bu nitro gruplarının indirgenmesi ile yeni amin bileşikleri (**6** ve **7**) elde edildi. Sentezlenen taç eter aminlerinin salisilaldehit ve türevleri ile kondenzasyon reaksiyonlarından yeni imin bileşikleri (**8-13**)'nin sentezi gerçekleştirildi. Taç eter içeren bu bileşiklerin (**4-9**, **11-13**), NaClO<sub>4</sub> ile reaksiyonundan 1:1 (metal:ligand) alkali metal kompleksleri (**4a-9a**, **11a-13a**) elde edildi. Ayrıca dört dişli (N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) Schiff bazlarının (**8-13**) Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O ile reaksiyonundan geçiş metal kompleksleri (**8b-13b**) sentezlendi. Ligandlar (**4-13**) ve komplekslerin (**4a-9a**, **11a-13a**, **8b-13b**) yapıları element analizi, IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve MS spektrum verilerinden yararlanılarak aydınlatıldı. Bileşik (**5** ve **7**)'nin yapısı X-ışınları kırınım metre yöntemi ile incelendi. Ayrıca sentezlenen taç eterlerin (**4-13**) bazı alkali ve geçiş metalleri (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> ve Pb<sup>2+</sup>) ile ekstraksiyon kabiliyetleri UV-Vis. spektrofotometrik yöntem belirlendi.

**Haziran 2011, 159 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Taç eterler, alkali metal kompleksleri, imin bileşikleri, <sup>1</sup>H-NMR çalışmaları

## ABSTRACT

Master Thesis

### THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW LIGAND AND COMPLEXES WITH STARTING MATERIAL OF 4',5'- BIS(BROMOMETIL)BENZO-15-CROWN-5

Duygu ŞAHİN

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

Supervisor : Assoc. Prof. Zeliha HAYVALI

In this study, initially synthesis of starting compounds were prepared. For this purpose, firstly tetraethylenglycoldichloride (**1**), benzo-15-crown-5 (**2**) and 4',5'-bis(bromomethyl)benzo-15-crown-5 (**3**) were synthesised. From the reactions of 4',5'-bis(bromometil)benzo-15-crown-5 (**3**) with *o*-nitrophenol and *p*-nitrophenol, dinitro compounds (**4** and **5**) were synthesized. Diamine compounds (**6** and **7**) were formed by the reductions of dinitro compounds (**4** and **5**). From the condensation reactions of diamine (**6** and **7**) with salicylaldehyde and derivatives, new Schiff bases (**8-13**) were obtained. 1:1 (Metal:ligand) alkali metal complexes (**4a-9a**, **11a-13a**) were prepared by the reactions of new compounds (**4-9**, **11-13**) with NaClO<sub>4</sub>. Transition metal complexes (**8b-13b**) were formed by the reactions of Schiff bases (**8-13**) with Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O. Structures of the new ligands (**4-13**) and complexes (**4a-9a**, **11a-13a**, **8b-13b**) were characterized by the elemental analysis, IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR and MS spectroscopic data. Crystallographic structures of compounds (**5** and **7**) were examined with X-ray crystallography. Extraction capabilities of crown ether compounds (**4-13**) with alkali and transition metal ions (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> and Pb<sup>2+</sup>) were studied by the UV-Vis. spectrophotometric method.

**July 2011, 159 pages**

**Key words:** Crown ethers , alkali metal complexes , imine compounds , <sup>1</sup>H-NMR studies

## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu çalışmada, tez konumu seçen tüm çalışmalarım sırasında engin bilgi ve tecrübesinden yararlandığım ve benden manevi desteğini esirgemeyen büyük bir özveriyle çalışmalarına ışık tutan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Zeliha HAYVALI 'ya (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü) sonsuz saygılarımı sunarım.

Benden hayatım boyunca desteklerini esirgemeyen sevgili aileme en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Duygu ŞAHİN

ANKARA Haziran, 2011



## İÇİNDEKİLER

|                                                                               |     |
|-------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ÖZET.....                                                                     | i   |
| ABSTRACT.....                                                                 | ii  |
| TEŞEKKÜR.....                                                                 | iii |
| SİMGELER DİZİNİ.....                                                          | ix  |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....                                                          | x   |
| ÇİZELGELER DİZİNİ.....                                                        | xii |
| 1. GİRİŞ.....                                                                 | 1   |
| 2. KURAMSAL TEMELLER.....                                                     | 12  |
| 2.1 Makrosiklik Eterler.....                                                  | 12  |
| 2.1.1 Koronandlar.....                                                        | 13  |
| 2.1.2 Lariat eterler.....                                                     | 13  |
| 2.1.3 Kriptantlar.....                                                        | 14  |
| 2.1.4 Sferandlar.....                                                         | 15  |
| 2.2 Taç Eterlerin Adlandırılması.....                                         | 15  |
| 2.3 Halkalı Polieterlerin Sentezinde Kullanılan Yöntemler.....                | 16  |
| 2.4 Halkalı Polieterlerin Metal Katyonları ile Kompleksleşme Özellikleri..... | 18  |
| 2.4.1 Metal komplekslerin kararlılığı.....                                    | 18  |
| 2.4.1.1 Makrosiklik halkaların şekli ve büyüklüğü.....                        | 19  |
| 2.4.1.2 Donör ve akseptör atomların nisbi kararlılığı.....                    | 20  |
| 2.5 Metal Komplekslerin Oluşumu.....                                          | 21  |
| 2.6 Taç Eterlerin Kullanım Alanları.....                                      | 26  |
| 2.6.1 Taç eterlerin faz transfer katalizörü olarak kullanımı.....             | 26  |
| 2.6.2 Taç eterlerin antitümör ilaçlarda kullanımı.....                        | 29  |
| 2.6.3 Taç eterlerin iyon seçici elektrod olarak kullanımı.....                | 30  |
| 2.7 Schiff Bazları.....                                                       | 31  |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM.....                                                    | 35  |
| 3.1 Materyal.....                                                             | 35  |
| 3.1.1 Kullanılan maddeler, çözücüler ve saflaştırılmaları.....                | 35  |
| 3.1.2 Kullanılan Cihazlar.....                                                | 36  |
| 3.2 Yöntem.....                                                               | 37  |

|                                                                                                                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.2.1 Tetraetilenglikoldiklorür sentezi (2) .....                                                                                                                              | 37 |
| 3.2.2 Benzo-15-crown-5 (2) .....                                                                                                                                               | 37 |
| 3.2.3 4',5'-Bis(brometil)benzo-15-crown-5 sentezi (3) .....                                                                                                                    | 38 |
| 3.2.4 Nitro bileşiklerinin sentezi (4 ve 5) .....                                                                                                                              | 38 |
| 3.2.5 Amin bileşiklerinin sentezi (6 ve 7) .....                                                                                                                               | 38 |
| 3.2.6 Schiff bazlarının sentezi (8-13) .....                                                                                                                                   | 39 |
| 3.2.7 Sentezlenen ligandların sodyum komplekslerinin sentezi<br>(4a-9a, 11a-13a) .....                                                                                         | 40 |
| 3.2.8 Schiff bazlarının nikel komplekslerinin sentezi (8b-13b) .....                                                                                                           | 41 |
| 4. DENEYSEL BÖLÜM. ....                                                                                                                                                        | 43 |
| 4.1 Çıkış Bileşiklerinin Sentezi. ....                                                                                                                                         | 43 |
| 4.1.1 Tetraetilenglikoldiklorür sentezi (1) .....                                                                                                                              | 43 |
| 4.1.2 Benzo-15-crown-5 (2) .....                                                                                                                                               | 43 |
| 4.1.3 4',5'-Bis(brometil)benzo-15-crown-5 sentezi (3) .....                                                                                                                    | 44 |
| 4.2 Nitro bileşiklerinin sentezi (4 ve 5) .....                                                                                                                                | 44 |
| 4.2.1 15,16-Bis[(2-nitrofenoksi)metil]-2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro<br>11,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadesin (4) .....                                                     | 44 |
| 4.2.2 15,16-Bis[(4-nitrofenoksi)metil]-2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro<br>1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadesin (5) .....                                                      | 44 |
| 4.3 Amin Bileşiklerinin Sentezi (6 ve 7) .....                                                                                                                                 | 45 |
| 4.3.1 2,2'-[2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklo<br>pentadesin-15,16-diylbis(metilenoksi)]dianilin (6) .....                                            | 45 |
| 4.3.2 4,4'-[2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklo<br>pentadesin-15,16-diylbis(metilenoksi)]dianilin (7) .....                                            | 45 |
| 4.4 Schiff Bazlarının Sentezi (8-13). ....                                                                                                                                     | 46 |
| 4.4.1 2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklo<br>pentadesin-15,16-diylbis[metielnoksi-3,1-fenilennitrilometiliden]}<br>difenol (8). ....             | 46 |
| 4.4.2 2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklo<br>pentadesin-15,16-diylbis[metielnoksi-3,1-fenilennitrilometiliden]}<br>bis(6-metoksifenol) (9). .... | 46 |
| 4.4.3 2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklo                                                                                                        |    |

|                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------|----|
| pentadesin-15,16-diylbis[metielnoksi-3,1-fenilennitrilometiliden]]                 |    |
| bis(5-metoksifenol) (10). . . . .                                                  | 46 |
| 4.4.4 2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklo            |    |
| pentadesin-15,16-diylbis[metielnoksi-4,1-fenilennitrilometiliden]]                 |    |
| difenol (11). . . . .                                                              | 47 |
| 4.4.5 2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklo            |    |
| pentadesin-15,16-diylbis[metielnoksi-4,1-fenilennitrilometiliden]]                 |    |
| bis(6-metoksifenol) (12). . . . .                                                  | 47 |
| 4.4.6 2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklo            |    |
| pentadesin-15,16-diylbis[metielnoksi-4,1-fenilennitrilometiliden]]                 |    |
| bis(5-metoksifenol) (13). . . . .                                                  | 47 |
| 4.5 Sentezlenen Ligandların Sodyum Komplekslerinin Sentezi                         |    |
| (4a-9a, 11a-13a). . . . .                                                          | 48 |
| 4.5.1 15,16-Bis[(2-nitrofenoksi)metil]-2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro                 |    |
| 11,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadesin sodyum kompleksi (4a) . . . .           | 48 |
| 4.5.2 15,16-Bis[(4-nitrofenoksi)metil]-2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro                 |    |
| 1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadesin sodyum kompleksi (5a) . . . .            | 48 |
| 4.5.3 2,2'-[2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklo pentadesin |    |
| -15,16-diylbis(metilenoksi)]dianilin sodyum kompleksi (6a) . . . . .               | 48 |
| 4.5.4 4,4'-[2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklo            |    |
| pentadesin-15,16-diylbis(metilenoksi)]dianilin sodyum kompleksi (7a) . .           | 48 |
| 4.5.5 2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklo            |    |
| pentadesin-15,16-diylbis[metielnoksi-3,1-fenilennitrilometiliden]]                 |    |
| difenol sodyum kompleksi (8a). . . . .                                             | 49 |
| 4.5.6 2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklo            |    |
| pentadesin-15,16-diylbis[metielnoksi-3,1-fenilennitrilometiliden]]                 |    |
| bis(6-metoksifenol) sodyum kompleksi (9a). . . . .                                 | 49 |
| 4.5.7 2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklo            |    |
| pentadesin-15,16-diylbis[metielnoksi-4,1-fenilennitrilometiliden]]                 |    |
| difenol sodyum kompleksi (11a). . . . .                                            | 49 |
| 4.5.8 2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklo            |    |
| pentadesin-15,16-diylbis[metielnoksi-4,1-fenilennitrilometiliden]]                 |    |

|                                                                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| bis(6-metoksifenol) sodyum kompleksi (12a). . . . .                                                                                           | 50 |
| 4.5.9 2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklo<br>pentadesin-15,16-diylbis[metielnoksi-4,1-fenilennitrilometiliden]} |    |
| bis(5-metoksifenol) sodyum kompleksi (13a). . . . .                                                                                           | 50 |
| 4.6 Sentezlenen Ligandların Nikel Komplekslerinin Sentezi                                                                                     |    |
| (8b-13b). . . . .                                                                                                                             | 50 |
| 4.6.1 2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklo<br>pentadesin-15,16-diylbis[metielnoksi-3,1-fenilennitrilometiliden]} |    |
| difenol nikel kompleksi (8b). . . . .                                                                                                         | 50 |
| 4.6.2 2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklo<br>pentadesin-15,16-diylbis[metielnoksi-3,1-fenilennitrilometiliden]} |    |
| bis(6-metoksifenol) nikel kompleksi (9b). . . . .                                                                                             | 50 |
| 4.6.3 2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklo<br>pentadesin-15,16-diylbis[metielnoksi-3,1-fenilennitrilometiliden]} |    |
| bis(5-metoksifenol) nikel kompleksi (10b). . . . .                                                                                            | 51 |
| 4.6.4 2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklo<br>pentadesin-15,16-diylbis[metielnoksi-4,1-fenilennitrilometiliden]} |    |
| difenol nikel kompleksi (11b). . . . .                                                                                                        | 51 |
| 4.6.5 2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklo<br>pentadesin-15,16-diylbis[metielnoksi-4,1-fenilennitrilometiliden]} |    |
| bis(6-metoksifenol) nikel kompleksi (12b). . . . .                                                                                            | 51 |
| 4.6.6 2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklo<br>pentadesin-15,16-diylbis[metielnoksi-4,1-fenilennitrilometiliden]} |    |
| bis(5-metoksifenol) nikel kompleksi (13b). . . . .                                                                                            | 51 |
| 4.7 Ekstraksiyon Çalışması. . . . .                                                                                                           | 52 |
| 4.7.1 Pikrat çözeltilerinin hazırlanması. . . . .                                                                                             | 52 |
| 4.7.2 Ekstraksiyon işlemi. . . . .                                                                                                            | 52 |
| 5. BULGULAR VE TARTIŞMA. . . . .                                                                                                              | 54 |
| 5.1 Bileşiklerin Sentezi ile İlgili Yorumlar. . . . .                                                                                         | 54 |
| 5.2 Sentezlenen Bileşiklerin Element Analizi Sonuçları. . . . .                                                                               | 55 |
| 5.3 Spektral Analiz Yorumları. . . . .                                                                                                        | 56 |
| 5.3.1 IR spektrumu ile ilgili yorumlar. . . . .                                                                                               | 56 |

|                                                                     |     |
|---------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.3.2 $^1\text{H}$ -NMR spektrumu ile ilgili yorumlar. ....         | 60  |
| 5.3.3 $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu ile ilgili yorumlar. ....      | 68  |
| 5.3.4 Kütle spektrumu ile ilgili yorumlar. ....                     | 71  |
| 5.3.5 X-Işınları yapı analizi ile ilgili yorumlar. ....             | 74  |
| 5.3.6 UV-Vis. spektrofotometresi verileri ile ilgili yorumlar. .... | 80  |
| 6. SONUÇLAR .....                                                   | 86  |
| KAYNAKLAR. ....                                                     | 87  |
| EKLER. ....                                                         | 93  |
| EK 1 IR SPEKTRUMLARI. ....                                          | 94  |
| EK 2 $^1\text{H}$ -NMR SPEKTRUMLARI. ....                           | 119 |
| EK 3 $^{13}\text{C}$ -NMR SPEKTRUMLARI. ....                        | 138 |
| EK 4 KÜTLE SPEKTRUMLARI. ....                                       | 148 |
|  ZGE Mİş. ....                                                      | 158 |

## SİMGELER DİZİNİ

### A) Genel ve fiziksel simgeler

|                |                                           |
|----------------|-------------------------------------------|
| en             | Erime Noktası                             |
| FTIR           | Fourier Transform Infrared Spektroskopisi |
| M <sup>+</sup> | Moleküler İyon                            |
| MS             | Kütle Spektroskopisi                      |
| MW             | Mikrodalga                                |
| NMR            | Nükleer Magnetik Rezonans                 |
| UV             | Ultraviole                                |

### B) Kimyasal Simgeler

|                                                         |                     |
|---------------------------------------------------------|---------------------|
| BiCl <sub>3</sub>                                       | Bizmut(III)klorür   |
| BuOH                                                    | Bütil alkol         |
| DMF                                                     | N,N-Dimetilformamid |
| EtOH                                                    | Etil alkol          |
| MeOH                                                    | Metil Alkol         |
| KOH                                                     | Potasyum hidroksit  |
| NaBH <sub>4</sub>                                       | Sodyum bor hidrür   |
| NaClO <sub>4</sub>                                      | Sodyum perklorat    |
| NaOH                                                    | Sodyum hidroksit    |
| Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O | Nikel asetat        |
| <i>o</i> -                                              | orto                |
| <i>p</i> -                                              | para                |
| Pd/C                                                    | Paladyum/karbon     |
| SnCl <sub>2</sub>                                       | Kalay(II)klorür     |
| THF                                                     | Tetrahidrofuran     |
| TiCl <sub>3</sub>                                       | Titanyum(III)klorür |
| Ts                                                      | Tosil               |
| Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O | Çinko asetat        |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1 Bazı makrosiklik ligandlar ve adları .....                                                       | 12 |
| Şekil 2.2 Makrosiklik eterlerin sınıflandırılması.....                                                     | 13 |
| Şekil 2.3 Koronandlar .....                                                                                | 13 |
| Şekil 2.4 (1) C pivot lariat eter; (2) N pivot lariat eter; (3) Bible lariat eter .....                    | 14 |
| Şekil 2.5 Lariat eter metal kompleksi .....                                                                | 14 |
| Şekil 2.6 Kriptant yapısı .....                                                                            | 14 |
| Şekil 2.7 Sferand yapısı .....                                                                             | 15 |
| Şekil 2.8 Hidrokinondan halkalı eter sentez reaksiyonu.....                                                | 16 |
| Şekil 2.9 Benzocrown ve polibenzocrown eterlerin hazırlanması için Pedersen'in Şeması.....                 | 17 |
| Şekil 2.10 Halkalı eter sentezi.....                                                                       | 17 |
| Şekil 2.11 Makrosiklik Halkaların Şekli ve Büyüklüğü .....                                                 | 19 |
| Şekil 2.12 Taç eter: sert/yumuşak iyon seçiciliği .....                                                    | 20 |
| Şekil 2.13 18-crown-6 $K^+$ kompleksi.....                                                                 | 21 |
| Şekil 2.14 a. 2:1 tipi sandwich kompleksi ; b. 3:2 tipi club sandwich kompleksi.....                       | 22 |
| Şekil 2.15 1:2 (ligand:metal) tipi kompleks .....                                                          | 22 |
| Şekil 2.16 Supramoleküler yapılar .....                                                                    | 23 |
| Şekil 2.17 Kükürt ve azot donör atomu içeren ligandlar .....                                               | 25 |
| Şekil 2.18 Taç eterlerin faz transfer katalizörü olaak kullanılması .....                                  | 27 |
| Şekil 2.19 Benzo-15-crown-5'in polimerizasyon reaksiyonunda faz transfer katalizörü olarak kullanımı ..... | 28 |
| Şekil 2.20 Antitümör aktif maddeleri sentezinde kullanılan bileşikler.....                                 | 30 |
| Şekil 2.21 İyon seçici elektrodlar: a. standart membran elektrod, b. kaplanmış tel elektrod.....           | 31 |
| Şekil 2.22 Schiff bazı oluşumu genel reaksiyonu.....                                                       | 31 |
| Şekil 2.23 Taç eter halkası içeren Schiff bazı sentez reaksiyonu.....                                      | 32 |
| Şekil 2.24 Schiff bazı geçiş metali kompleksi .....                                                        | 32 |
| Şekil 2.25 Katalitik hidrojenleme reaksiyonu .....                                                         | 33 |
| Şekil 2.26 4-Nitrobenzo-15-crown-5 'in indirgenme reaksiyonu .....                                         | 33 |
| Şekil 2.27 Nitro bileşiklerinin $NaBH_4$ ve $BiCl_3$ sistemiyle indirgenmesi.....                          | 34 |

|                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 3.1 Tetraetilenglikoldiklorür bileşiğinin sentez reaksiyonu .....                                                         | 37 |
| Şekil 3.2 Benzo-15-crown-5 bileşiğinin sentez reaksiyonu .....                                                                  | 37 |
| Şekil 3.3 4',5'-Bis(bromometil)benzo-15-crown-5 bileşiğinin sentez reaksiyonu .....                                             | 38 |
| Şekil 3.4 (4 ve 5) bileşiklerinin sentez reaksiyonu .....                                                                       | 38 |
| Şekil 3.5 (6 ve 7) bileşiklerinin sentez reaksiyonu .....                                                                       | 39 |
| Şekil 3.6 (8-10) bileşiklerinin sentez reaksiyonu .....                                                                         | 39 |
| Şekil 3.7 (11-13) bileşiklerinin sentez reaksiyonu .....                                                                        | 39 |
| Şekil 3.8 (4a ve 5a) komplekslerinin sentez reaksiyonu .....                                                                    | 40 |
| Şekil 3.9 (6a ve 7a) komplekslerinin sentez reaksiyonu .....                                                                    | 40 |
| Şekil 3.10 (8a ve 9a) komplekslerinin sentez reaksiyonu .....                                                                   | 41 |
| Şekil 3.11(11a-13a) komplekslerinin sentez reaksiyonu .....                                                                     | 41 |
| Şekil 3.12 (8b-10b) komplekslerinin sentez reaksiyonu .....                                                                     | 41 |
| Şekil 3.13 (11b-13b) komplekslerinin sentez reaksiyonu .....                                                                    | 42 |
| Şekil 5.1 Bileşik 4 ve 5'in simetrik yapısı .....                                                                               | 60 |
| Şekil 5.2 Bileşik 4 ve 5'in Ar-H bölgesine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....                                               | 61 |
| Şekil 5.3 Bileşik 6 ve 7'nin simetrik yapısı .....                                                                              | 61 |
| Şekil 5.4 Bileşik 6 ve 7'nin Ar-H bölgesine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....                                              | 62 |
| Şekil 5.5 Bileşik 8-13'ün simetrik yapısı .....                                                                                 | 62 |
| Şekil 5.6 Kompleks 4a-13a'nın simetrik yapısı .....                                                                             | 63 |
| Şekil 5.7 Serbest ligand (b) ve Na <sup>+</sup> kompleksine (a) ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....                          | 64 |
| Şekil 5.8 Sentezlenen ligand (4) ve sodyum komplekslerinin (4a) taç eter bölgesine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumları .....    | 65 |
| Şekil 5.9 Sentezlenen ligand (7) ve sodyum komplekslerinin (7a) taç eter bölgesine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumları .....    | 65 |
| Şekil 5.10 Sentezlenen ligand (11) ve sodyum komplekslerinin (11a) taç eter bölgesine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumları ..... | 66 |
| Şekil 5.11 Bileşik 5'e ait ORTEP çizimi .....                                                                                   | 74 |
| Şekil 5.12 Bileşik 5'in kristal paketlenme diagramı .....                                                                       | 75 |
| Şekil 5.13 Bileşik 7'ye ait ORTEP çizimi .....                                                                                  | 77 |
| Şekil 5.14 Bileşik 7'nin kristal paketlenme diagramı .....                                                                      | 78 |
| Şekil 5.15 o-substitüe bileşiklere ait %E grafiği .....                                                                         | 84 |
| Şekil 5.16 p-substitüe bileşiklere ait %E grafiği .....                                                                         | 84 |



## ÇİZELGELER DİZİNİ

|                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve adları.....                                                               | 4  |
| Çizelge 2.1 Halkalı polieterlerin UIPAC ve Pedersen adlandırmaları .....                                                        | 16 |
| Çizelge 2.2 Organik çözücülerde (1) ve (2) bileşikleri için sulu fazdaki metal pikratların ekstraksiyon kabiliyetleri (%E)..... | 25 |
| Çizelge 3.1 Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan cihazlar.....                                     | 36 |
| Çizelge 5.1 Sentezlenen bileşiklerin element analizi sonuçları .....                                                            | 55 |
| Çizelge 5.2 Sentezlenen bileşiklerin IR spektrumu verileri.....                                                                 | 58 |
| Çizelge 5.3 Sentezlenen bileşiklerin <sup>1</sup> H-NMR spektrum verileri.....                                                  | 67 |
| Çizelge 5.4 Sentezlenen bileşiklerin <sup>13</sup> C-NMR spektrum verileri .....                                                | 69 |
| Çizelge 5.5 Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrum değerlendirmesi .....                                                       | 71 |
| Çizelge 5.6 Bileşik 5'e ait kristallografik bilgiler .....                                                                      | 75 |
| Çizelge 5.7 Bileşik 5 için seçilmiş bağ açıları (°) ve bağ uzunlukları (Å).....                                                 | 76 |
| Çizelge 5.8 Bileşik 7'e ait kristallografik bilgiler .....                                                                      | 77 |
| Çizelge 5.9 Bileşik 7 için seçilmiş bağ açıları (°) ve bağ uzunlukları (Å).....                                                 | 78 |
| Çizelge 5.10 Bileşik 7 için hidrojen bağı geometrileri (Å, °).....                                                              | 79 |
| Çizelge 5.11 Sentezlenen bileşiklerin UV spektrum verileri .....                                                                | 83 |
| Çizelge 5.12 Sentezlenen ligandların (4-13) ekstraksiyon denge sabitleri (log K <sub>ex</sub> ) .....                           | 85 |
| Çizelge 5.13 Sentezlenen ligandların (4-13) dağılma oranları.....                                                               | 85 |

## 1.GİRİŞ

Crown eterleri sentezleme ve uygulamaya yönelik çalışmalar ilk kez Pedersen tarafından yapılmıştır (Pedersen 1967). Pedersen yapmış olduğu bu çalışmalarla 1987 yılında Nobel ödülü almıştır.

Halkalı eterler, etilen veya propilen köprüleri ile en az dokuz üyeli ve en az üç heteroatomlu olmak üzere yirmiye kadar heteroatom içerebilen halkalı bileşiklerdir. Bu bileşikler, genel yapıları bir taça benzediği için crown (taç) eterler olarak adlandırılmıştır.

Crown eterlerin en önemli özelliği yüksek seçiciliğe sahip olmalarıdır. Katyonları ve yüksüz molekülleri kendine özgü ve seçimli bir biçimde bağlama yeteneğine sahiptirler (Christensen vd. 1987, Gokel 1991). Bu bileşiklerin seçimli olarak katyon bağlama özellikleri doğa ve canlılar açısından son derece önemlidir. Örneğin, kurşun, radyoaktif stronsyum ve toksik kadmiyum gibi iyonlar bu bileşikler ile ortamdan seçilip uzaklaştırılabilir (Bond vd. 1998, Avecilla vd. 2003).

Crown eter halkasında bulunan oksijen atomları alkali ve toprak alkali katyonları ile iyon-dipol etkileşimi yoluyla kararlı ve seçimli kompleksler oluştururlar (Pedersen 1967, Chiou vd. 1998). Amonyum katyonu ile verdiği komplekslerin oluşumu ise hidrojen bağına dayanır. Halkadaki oksijen atomlarının sayısı 7 ya da daha fazla olduğunda halka düzlemsel konfigürasyonda bulunamaz, ancak oksijen sayısı 7'den az olduğu zaman halkadaki oksijen atomları düzlemsel ve simetrik olarak dağılır (Pedersen 1967).

Daha yüksek iyon seçiciliğine sahip crown eterleri oluşturmak için fonksiyonel bir ya da daha fazla yan kol içeren yeni tip crown eterler (lariat eterler) sentezlenmiştir. Bu crown eterler, crown eter halkasını ve yan kollardaki ek donör atomları kullanarak crown eterlere göre daha fazla iyon seçiciliğine sahip olurlar (Hanes vd. 2010).

Crown eterler endüstride, farmakolojide, kimya ve biyolojide çok geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu bileşikler hidrofobik bir boşluk yoluyla hidrofilik bir çevre

oluştururlar. Kompleksleşme yeteneğinden dolayı crown eterler sadece metal tuzlarının organik çözücülerdeki çözünürlüğünü arttırmaz aynı zamanda anyonik polimerizasyon, indirgeme, yükseltgeme ve organik fazdaki diğer reaksiyonların katalizlenmesini sağlar. Polimerizasyon reaksiyonlarında faz-transfer katalizörü olarak önemli rol oynar (Jane vd. 1994). Crown eter kompleksleri aynı zamanda iyon kromatografisinde, iyon seçici elektrotlarda, çözücü ekstraksiyon birimleri olarak kullanılırlar.

Crown eter içeren Schiff bazı ligandları hem alkali ve toprak alkali metal katyonları ile, hem de geçiş metal katyonları ile homo- ve heteronükleer kompleksler oluşturabilirler. Bu amaçla son yıllarda crown eter Schiff bazı ligand ve kompleksleri ile ilgili yeni pek çok bileşik sentezlenmiştir (Hayvalı vd. 2004, İlhan vd. 2008).

Crown eter içeren Schiff bazıları ilaç, boya, plastik sanayi, sıvı kristal teknolojisi gibi çeşitli dallarda, ayrıca katalizör olarak bazı kimyasal reaksiyonlarda ve hatta biyolojik reaksiyonların ve biyomoleküllerin yapısının anlaşılmasında biyolojik modeller olarak kullanılmaktadır (Beer vd. 1991, Shu-Yuan vd. 2004). Bundan başka bu bileşiklerden ışıqla açılıp kapanabilen moleküler alıcılar olarak ve biyokimyasal analizlerde iyon sensörleri olarak yararlanılmaktadır.

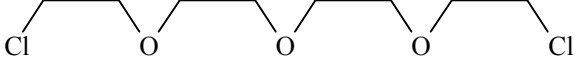
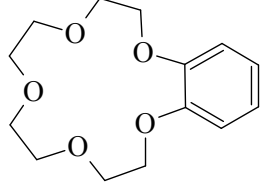
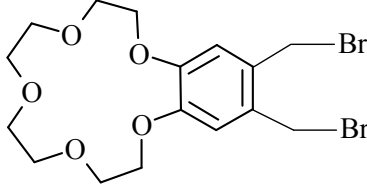
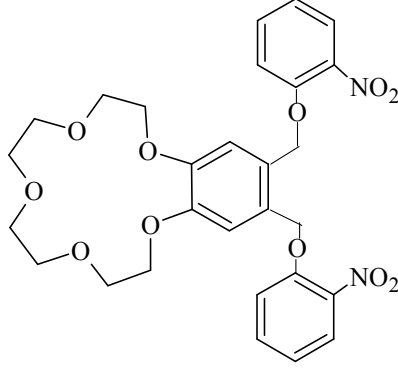
Tez, yeni crown eter ligand, alkali metal ve geçiş metali komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması üzerine kurulmuştur. Sentezlenen bileşiklerin formülleri çizelge 1.1’de verilmiştir.

Bu çalışma kapsamında, ilk olarak çıkış bileşikleri olan tetraetilenglikoldiklorür (**1**), benzo-15-crown-5 (**2**) ve 4',5'-bis(bromometil)benzo-15-crown-5 (**3**) elde edilmiştir. Bu çıkış bileşiği (**3**) ile *o*- ve *p*-nitrofenolün reaksiyonundan benzo-15-crown-5 içeren yeni nitro bileşikleri (**4** ve **5**) elde edilmiştir. Elde edilen nitro bileşiklerindeki (**4** ve **5**) nitro grupları Pd/C katalizörlüğünde hidrazin hidrat ile indirgenerek crown eter içeren diammin bileşikleri (**6** ve **7**) sentezlenmiştir. Bu amin bileşiklerinin (**6** ve **7**) salisilaldehit, 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit ve 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit ile kondenzasyon reaksiyonlarından dört dişli (N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) yeni crown eter içeren Schiff bazıları (**8-13**) elde edilmiştir.

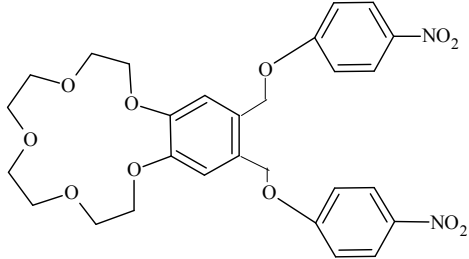
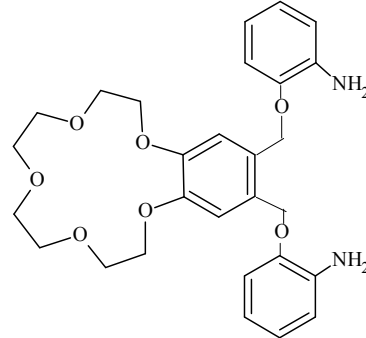
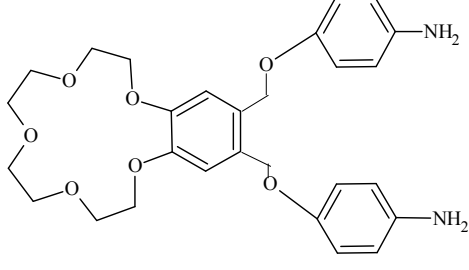
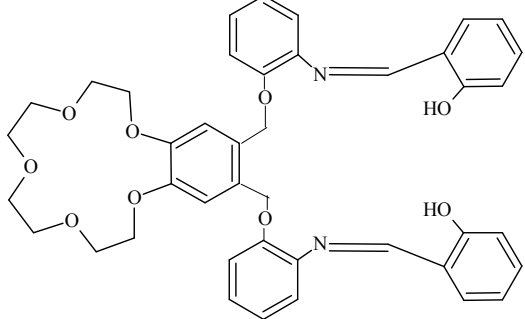
Sentezlenen bu yeni, crown eter içeren ligandların **(4-9, 11-13)** crown eter halkasından, NaClO<sub>4</sub> ile 1:1 tipi (ligand:metal) sodyum kompleksleri **(4a-9a, 11a-13a)** elde edilmiştir. Ayrıca yan kollarında imin grubu bulunduran dört dişli (N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) crown eter Schiff bazlarının **(8-13)**, Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O ile geçiş metal kompleksleri **(8b-13b)** sentezlenmiştir.

Sentezlenen ligand **(4-13)**, alkali metal **(4a-9a, 11a-13a)** ve geçiş metal **(8b-13b)** komplekslerinin yapıları IR, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR, MS ve element analizi verilerinden yararlanılarak aydınlatılmıştır. Ayrıca bileşik **5** ve **7**'nin katı hal yapıları X-ışınları kristallografisi ile aydınlatılmıştır.

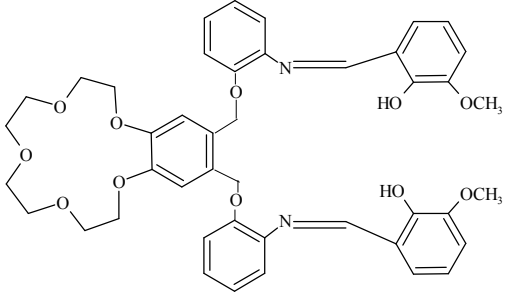
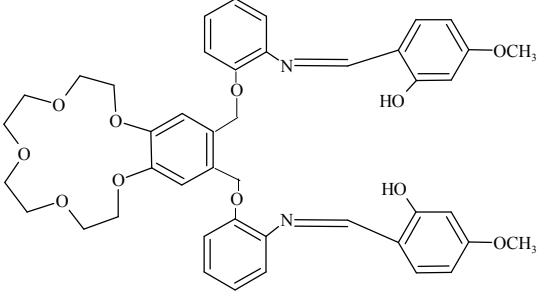
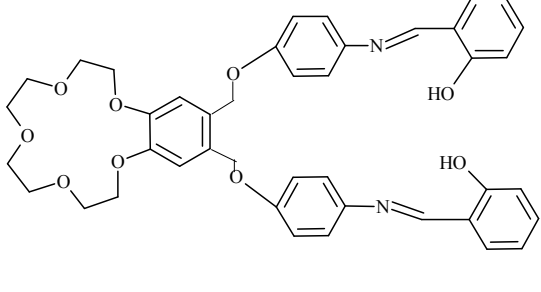
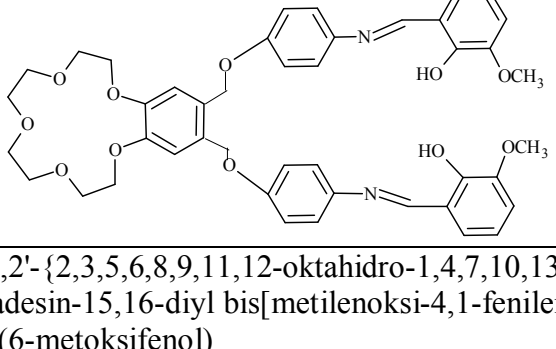
Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve adları

| Bileşik No | Bileşiklerin Açık Yapıları ve Adları                                                                                                                                                                                                                                    |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (1)        |  <p><b>IUPAC Adı:</b> 1-klor-2-{2-[2-(2-kloretoksi)etoksi]etoksi}etan<br/> <b>Genel Adı:</b> Tetraetilenglikoldiklorür</p>                                                            |
| (2)        |  <p><b>IUPAC Adı:</b> 2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopenta oksa siklopentadesin<br/> <b>Genel Adı:</b> Benzo-15-crown-5</p>                                             |
| (3)        |  <p><b>IUPAC Adı:</b> 15,16-Bis(bromometil)-2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzo pentaoksasiklopentadesin<br/> <b>Genel Adı:</b> 4',5'-Bis(bromometil)benzo-15-crown-5</p> |
| (4)        |  <p><b>IUPAC Adı:</b> 15,16-Bis[(2-nitrofenoksi)metil]-2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro -1,4,7,10,13-benzopentaoksa siklopentadesin</p>                                                  |

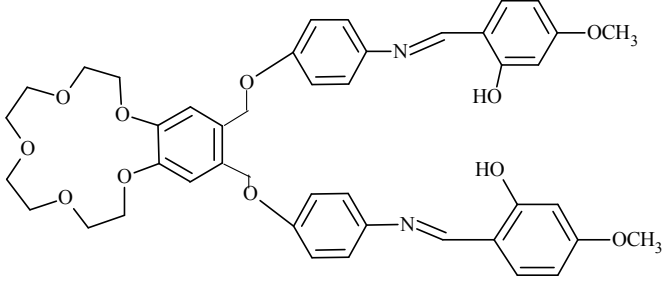
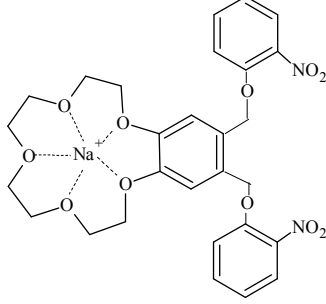
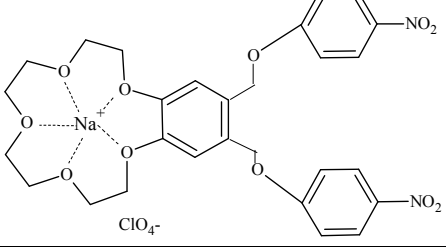
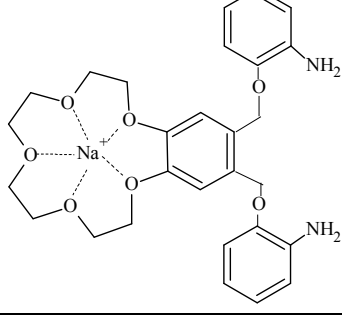
Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve adları (devam)

|     |                                                                                                                                                                           |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (5) |                                                                                         |
|     | <p><b>IUPAC Adı:</b> 15,16-Bis[(4-nitrofenoksi)metil]-2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro -1,4,7,10,13-benzopentaoksa siklopentadesin</p>                                         |
| (6) |                                                                                        |
|     | <p><b>IUPAC Adı:</b> 2,2'-[2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopenta oksasiklo pentadesin -15,16-diyl-bis(metilenoksi)]dianilin</p>                              |
| (7) |                                                                                       |
|     | <p><b>IUPAC Adı:</b> 4,4'-[2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopenta oksasiklo pentadesin-15,16-diyl bis(metilenoksi)]dianilin</p>                               |
| (8) |                                                                                       |
|     | <p><b>IUPAC Adı:</b> 2,2' - {2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopenta oksasiklopentadesin-15,16-diyl-bis[metilenoksi-3,1-fenilennitrilo metiliden]} difenol</p> |

Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve adları (devam)

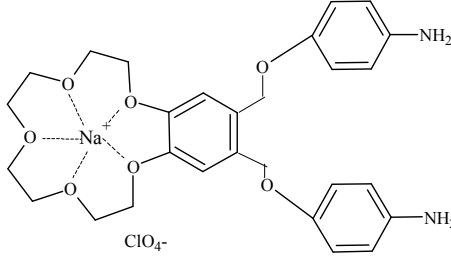
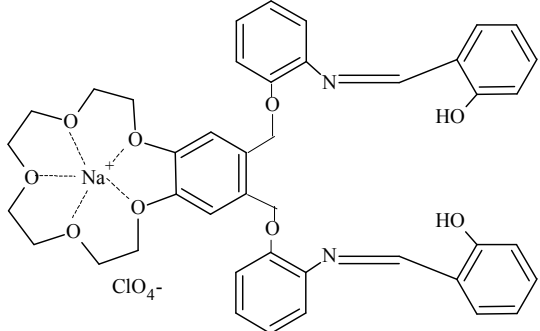
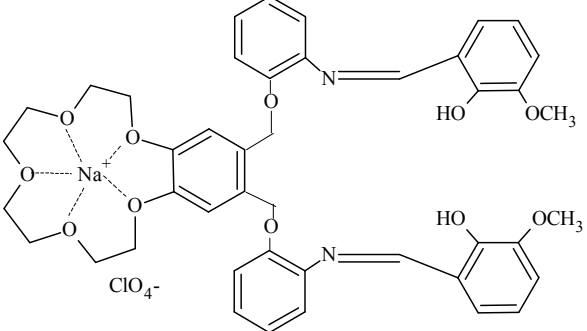
|      |                                                                                                                                                                                    |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (9)  |                                                                                                  |
|      | <p><b>IUPAC Adı:</b>2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopenta oksasiklopentadesin-15,16-diylbis[metilenoksi-3,1-fenilennitrilo metiliden]} bis(6-metoksifenol)</p>  |
| (10) |                                                                                                 |
|      | <p><b>IUPAC Adı:</b>2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopenta oksasiklopentadesin-15,16-diyl bis[metilenoksi-3,1-fenilennitrilo metiliden]} bis(5-metoksifenol)</p> |
| (11) |                                                                                                |
|      | <p><b>IUPAC Adı:</b>2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopenta oksasiklopentadesin-15,16-diyl bis[metilenoksi-4,1-fenilennitrilo metiliden]} difenol</p>             |
| (12) |                                                                                                |
|      | <p><b>IUPAC Adı:</b>2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopenta oksasiklopentadesin-15,16-diyl bis[metilenoksi-4,1-fenilennitrilo metiliden]} bis(6-metoksifenol)</p> |

Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve adları (devam)

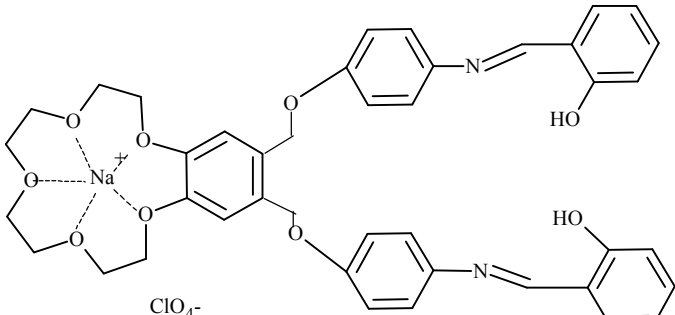
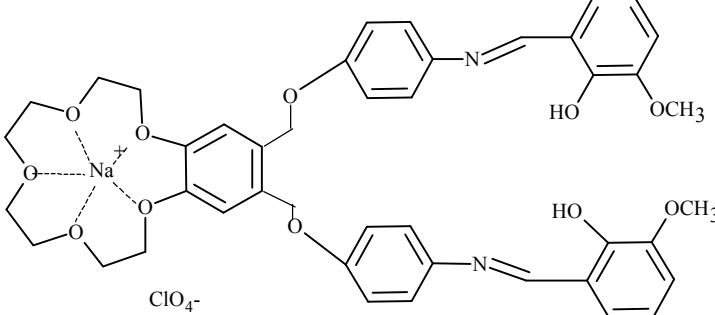
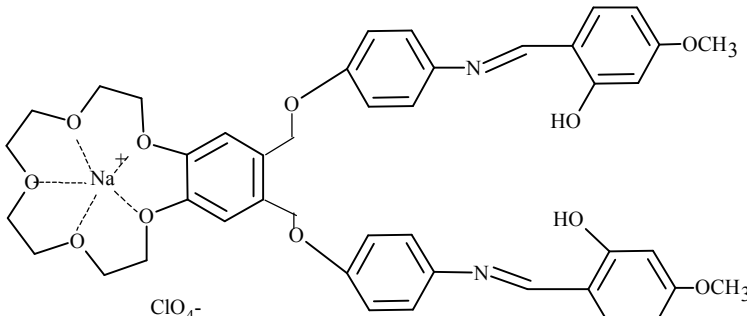
|      |                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (13) |  <p><b>IUPAC Adı:</b> 2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopenta oksasiklo pentadesin-15,16-diyl bis[metilenoksi-4,1-fenilennitrilo metiliden]} bis(5-metoksifenol)</p> |
| (4a) |  <p><b>IUPAC Adı:</b> 15,16-Bis[(2-nitrofenoksi)metil]-2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksa siklopentadesin Sodyum Kompleksi</p>                                   |
| (5a) |  <p><b>IUPAC Adı:</b> 15,16-Bis[(4-nitrofenoksi)metil]-2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksa siklopentadesin Sodyum Kompleksi</p>                                  |
| (6a) |  <p><b>IUPAC Adı:</b> 2,2'-[2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopenta oksasiklopentadesin -15,16-diyl-bis(metilenoksi)]dianilin Sodyum Kompleksi</p>                       |



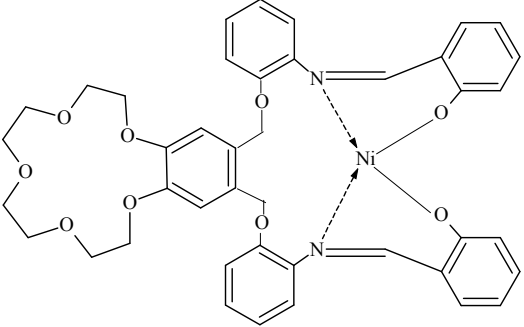
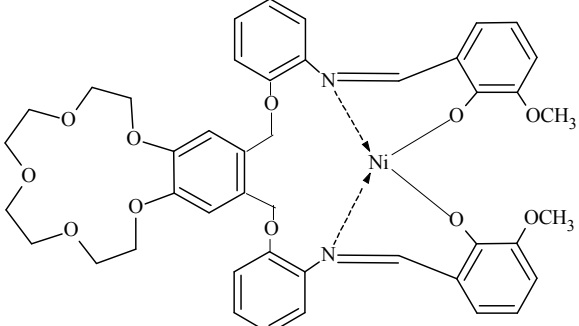
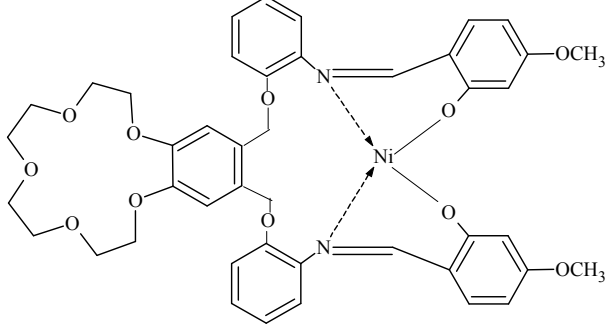
Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve adları (devam)

|      |                                                                                                                                                                                                    |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (7a) |                                                                                                                  |
|      | <p><b>IUPAC Adı:</b>4,4'-[2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopenta oksasiklopentadesin-15,16-diyl bis(metilenoksi)]dianilin Sodyum Kompleksi</p>                                         |
| (8a) |                                                                                                                 |
|      | <p><b>IUPAC Adı:</b>2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopenta oksasiklopentadesin-15,16-diyl-bis[metilenoksi-3,1-fenilennitrilo metiliden]} difenol Sodyum Kompleksi</p>            |
| (9a) |                                                                                                                |
|      | <p><b>IUPAC Adı:</b>2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopenta oksasiklopentadesin-15,16-diylbis[metilenoksi-3,1-fenilennitrilo metiliden]} bis(6-metoksifenol) Sodyum Kompleksi</p> |

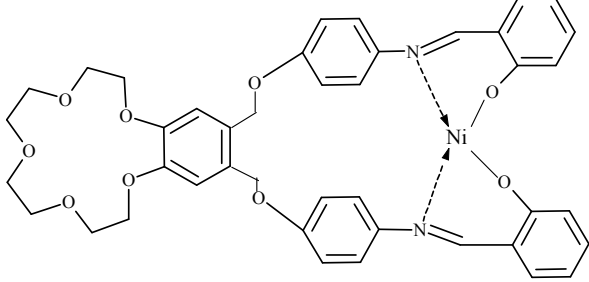
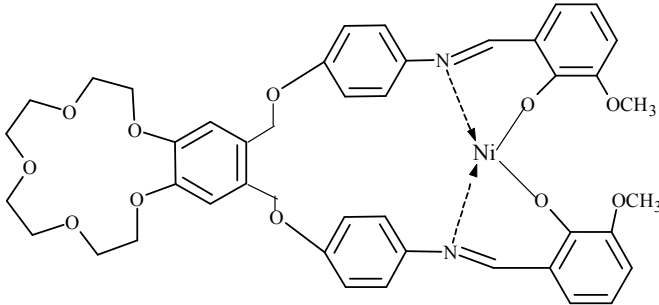
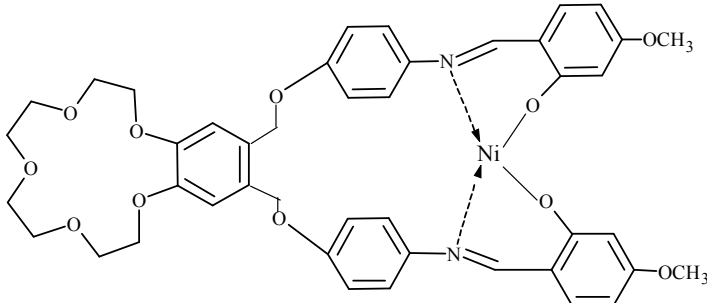
Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve adları (devam)

|       |                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (11a) |  <p><b>IUPAC Adı:</b>2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopenta oksasiklo pentadesin-15,16-diyl bis[metilenoksi-4,1-fenilennitrilo metiliden]} difenol Sodyum Kompleksi</p>              |
| (12a) |  <p><b>IUPAC Adı:</b>2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopenta oksasiklopentadesin-15,16-diyl bis[metilenoksi-4,1-fenilennitrilo metiliden]} bis(6-metoksifenol) Sodyum Kompleksi</p>  |
| (13a) |  <p><b>IUPAC Adı:</b>2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopenta oksasiklopentadesin-15,16-diyl bis[metilenoksi-4,1-fenilennitrilo metiliden]} bis(5-metoksifenol) Sodyum Kompleksi</p> |

Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve adları (devam)

|       |                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (8b)  |  <p><b>IUPAC Adı:</b>2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopenta oksasiklopentadesin-15,16-diyl-bis[metilenoksi-3,1-fenilennitrilo metiliden]} difenol Nikel Kompleksi</p>               |
| (9b)  |  <p><b>IUPAC Adı:</b>2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopenta oksasiklopentadesin-15,16-diylbis[metilenoksi-3,1-fenilennitrilo metiliden]} bis(6-metoksifenol) Nikel Kompleksi</p>   |
| (10b) |  <p><b>IUPAC Adı:</b>2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopenta oksasiklopentadesin-15,16-diyl bis[metilenoksi-3,1-fenilennitrilo metiliden]} bis(5-metoksifenol) Nikel Kompleksi</p> |

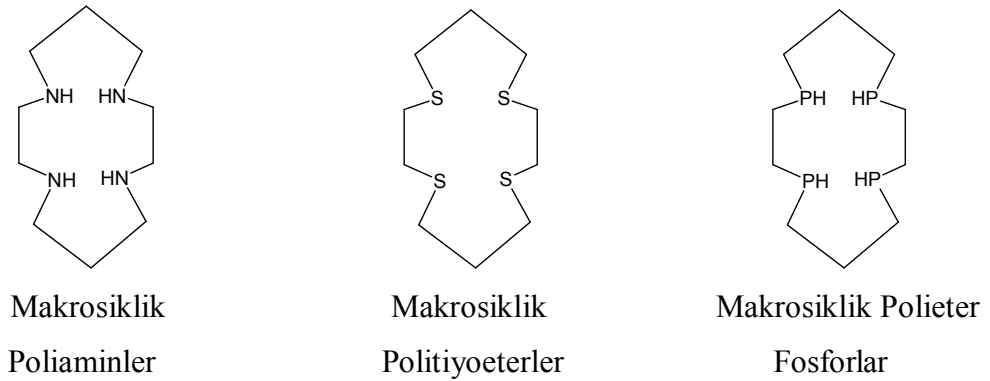
Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve adları (devam)

|       |                                                                                                                                                                                                  |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (11b) |                                                                                                                |
|       | <p><b>IUPAC Adı:</b>2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadesin-15,16-diyl bis[metilenoksi-4,1-fenilennitrilo metiliden]}difenol Nikel Kompleksi</p>             |
| (12b) |                                                                                                               |
|       | <p><b>IUPAC Adı:</b>2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadesin-15,16-diyl bis[metilenoksi-4,1-fenilennitrilo metiliden]}bis(6-metoksifenol) Nikel Kompleksi</p> |
| (13b) |                                                                                                              |
|       | <p><b>IUPAC Adı:</b>2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadesin-15,16-diyl bis[metilenoksi-4,1-fenilennitrilo metiliden]}bis(5-metoksifenol) Nikel Kompleksi</p> |

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1 Makrosiklik Eterler

Üçten yirmiye kadar heteroatomun birbirine etilen veya propilen köprüleriyle bağlandığı ve makrohalka iskeletinin içinde donör atom barındıran halkalı bileşiklere makrosiklik eterler denir (Pedersen 1970). Makrosiklik ligand olarak kabul edilen bir bileşikte en az dokuz üye ve en az üç heteroatom bulunmaktadır. Halkada yer alan bu heteroatomlar oksijen, azot, kükürt ya da fosfor gibi donör atomlardır ve halka bunlardan sadece birini ya da birkaçını içerebilir. Heteroatom azot ise makrosiklik poliaminler, kükürt ise makrosiklik politiyoeterler veya makrosiklik kükürtler, fosfor olduğunda ise makrosiklik polifosfinler veya makrosiklik polieter fosforlar olarak belirtilirler (Şekil 2.1).

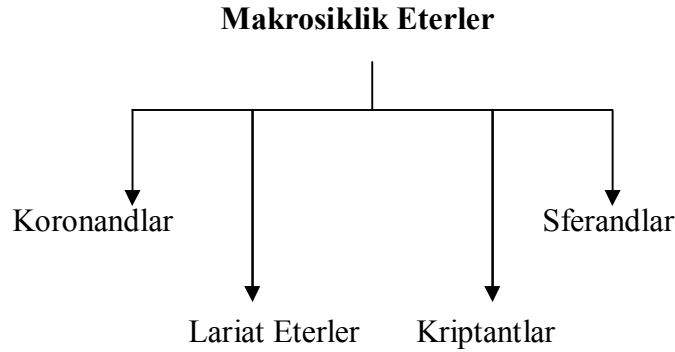


Şekil 2.1 Bazı makrosiklik ligandlar ve adları

Donör atom olarak N, S ve P içeren crown eterlerden kükürt süstitüe crown eterlerin kimyası çok dikkat çekmektedir. Crown eterler ve bunların tiyo analogları arasındaki fark geçiş metallerini koordine etme esnasında ortaya çıkar. Crown eterler alkali ve toprak alkali metalleri koordine etmeyi tercih ederler. Tiyo crown eterler ise geçiş metallerini koordine etmede yüksek seçiciliğe sahiptir ve bu özelliklerinden dolayı spesifik metallerin koordine edilmesinde, supramoleküler kimyada ve biyoinorganik kimya uygulamalarında ağır metallerin işaretlenmesinde kullanılır. Tiyo crown eterler su ve alkol gibi protik çözücülerde çok az çözünür. Bu nedenle atık sularda ağır

metalleri uzaklaştırılmasında kullanılabilirler. Ayrıca bazı tiyo crown eterlerin korosif ortamlara ve asidik şartlara direnç gösterdiği de görülmüştür.

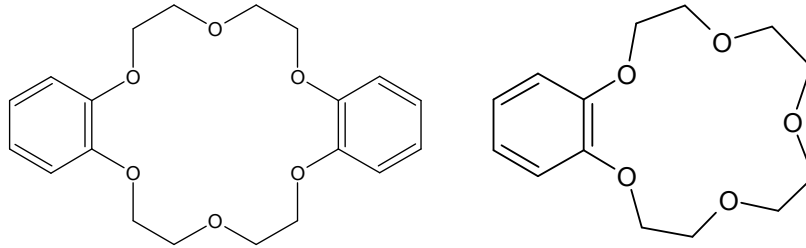
Makrosiklik eterler tek tip veya karışık heteroatom içermelerine göre sınıflandırılırlar. Makrosiklik eterlerin sınıflandırılması şekil 2.2’de gösterilmektedir.



Şekil 2.2 Makrosiklik eterlerin sınıflandırılması

### 2.1.1 Koronandlar

Tek halkalı (monosiklik) polieter bileşikleridir (Şekil 2.3).

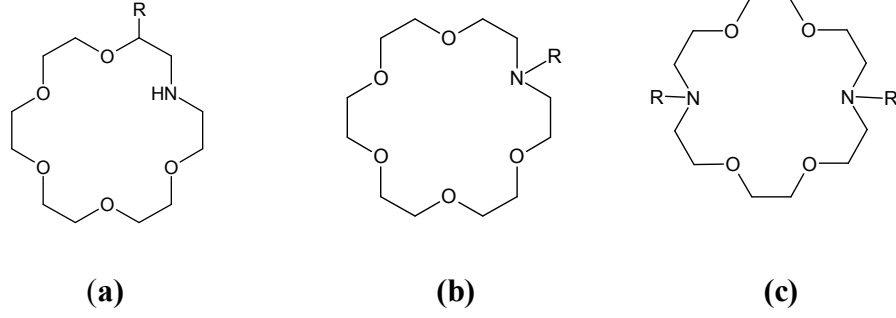


Şekil 2.3 Korononandlar

### 2.1.2 Lariat Eterler

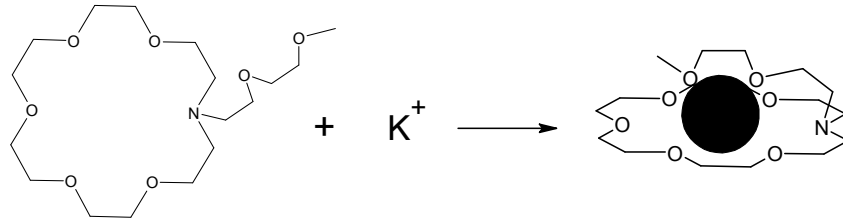
Lariat eterler yapılarında hem oksijen hemde azot içerirler. Aza-crown eterler olarak da adlandırılırlar. Karbon atomu veya atomlarına ya da azot atomu veya atomlarına fonksiyonlu grupların bağlı olduğu kollu polieter bileşikleridir. Lariat eterler üçe ayrılırlar (Şekil 2.4);

- (1) **C pivot lariat eterler:** Yan kollar karbon atomuna bağlıdır.
- (2) **N pivot lariat eterler:** Kollar azot atomuna bağlıdır ve tek kolludur.
- (3) **Bible lariat eterler:** Kollar azot atomuna bağlıdır ve iki kolludur.



Şekil 2.4 **a.** C pivot lariat eter; **b.** N pivot lariat eter; **c.** Bible lariat eter

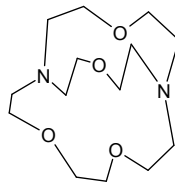
Lariat eterler metal iyonları için ideal taşıyıcı moleküllerdir ve metal katyonları ile güçlü ve seçici üç boyutlu bağ oluşturabilirler (Chong vd. 1999).



Şekil 2.5 Lariat eter metal kompleksi

### 2.1.3 Kriptantlar

İki halkalı (bisiklik) polieter bileşikleridir. Kriptantlar ilk defa Pedersen ile nobel ödülü alan Fransız bilim adamı J.M.Lehn tarafından sentezlenmiştir ve bu bileşikler crown eterlerin üç boyutlu analoglarıdır (Şekil 2.6).

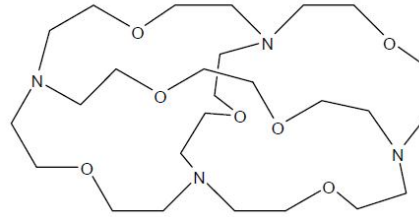


Şekil 2.6 Kriptant yapısı

Kriptantlar yapılarında bulunan azot atomu nedeniyle ta eterlerden farklı bir hacimselliğe ve konuk molekülerinin bağlanması için üç boyutlu boşluklara sahiptirler. Böylece metal iyon çapına uygun daha seçici reaktiflerin elde edilmesi mümkün olmaktadır. Kriptantlar  $\text{NH}_4^+$ , lantanitler, alkali metaller ve toprak alkali metalleri içeren pek çok kationla kompleks oluşturabilirler ve metal iyonlarıyla crown eterlere göre daha kuvvetli etkileşimler söz konusudur. Crown eterlere kıyasla konuk molekülleri ile hem N- hem de O- donörleri kullanarak bağ yapabilirler.

#### 2.1.4 Sferandlar

Üç halkalı (trisiklik) polieter bileşikleridir (Şekil 2.7). Sferandlar, crown eterlerin aksine esnek olmayan boşluklara sahiptirler (Cho vd. 2006, Elroby 2009 ).



Şekil 2.7 Sferand yapısı

#### 2.2 Crown Eterlerin Adlandırılması

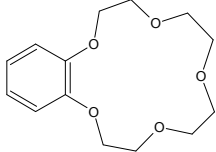
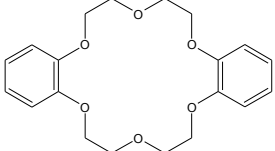
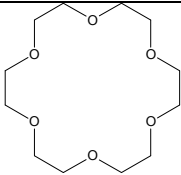
Halkalı eterlerin adlandırılmasının çok uzun ve karmaşık olmasından dolayı UIPAC adlandırma sistemi pek tercih edilmez. Bu bileşikleri tanımlamak için kısaltılmış isimler kullanılır. Görünümleri taa benzediği için bu bileşiklere genel olarak crown (ta) eterler denilmektedir.

Makrosiklik eterler adlandırılırken aşağıdaki basamaklar izlenir;

- 1- Makrosiklik eter halkasına bağlı substitüentler belirtilir.
- 2- Hidrokarbon halkasının sayısı ve türü verilir.
- 3- Makrosiklik eter halkasındaki atomların toplam sayısı verilir.
- 4- Sınıf adı (crown) belirtilir.
- 5- Makrosiklik eter halkasındaki oksijen atomlarının sayısı belirtilir.

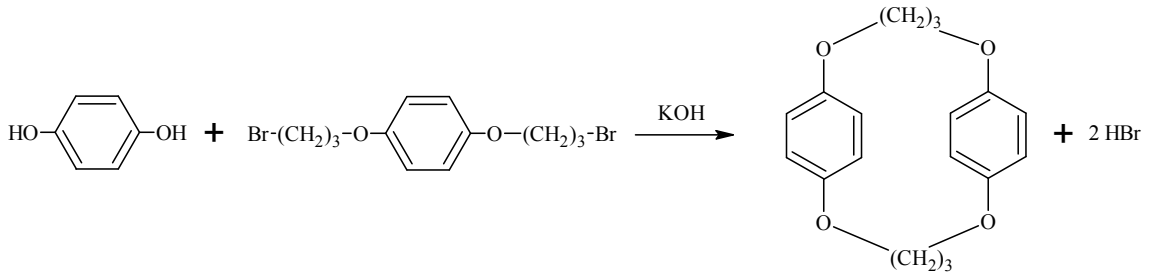


Çizelge 2.1 Halkalı polieterlerin UIPAC ve Pedersen adlandırmaları

| Bileşik Kodu                                                                      | UIPAC Adlandırması                                                | Pedersen Adlandırması |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------|
|  | 2,3-benzo-1,4,7,10,13,16-hegza oksasiklookta-deka-2-en            | Benzo-15-crown-5      |
|  | 2,3,11,12-Dibenzo-1,4,7,10,13,16-hegzaoksasiklookta-deka2,11-dien | Dibenzo-18-crown-6    |
|  | 1,4,7,10,13,16-hegzaoksasiklookta desin                           | 18-crown-6            |

### 2.3 Halkalı Polieterlerin Sentezinde Kullanılan Yöntemler

Halkalı polieterlerin hazırlanmasında farklı yöntemler kullanılmıştır. Luttringhous ve Zigler halkalı polieterleri resorsinolden elde ederken; Adams ve Whitehill bunları hidrokinondan (Şekil 2.8) (Adams vd. 1941) elde etmiştir.

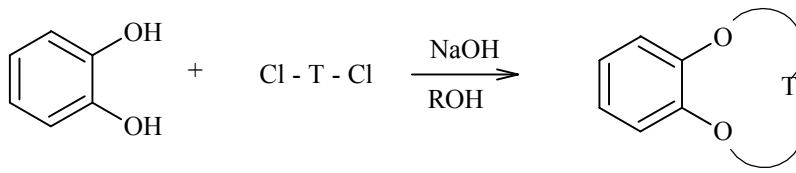


Şekil 2.8 Hidrokinondan halkalı eter sentez reaksiyonu

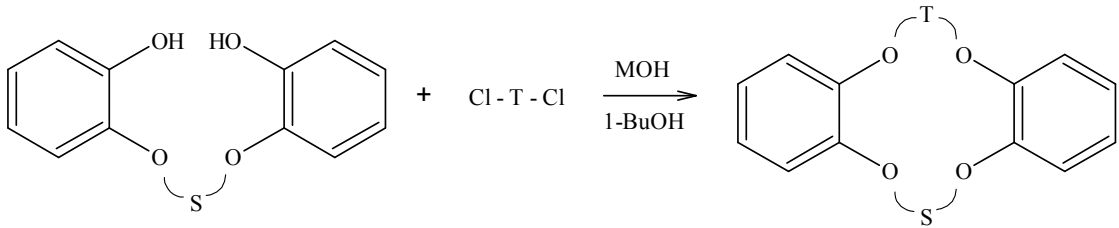
Kullanılan yöntemlerde farklı verimlerde halkalı polieterler elde edilmiştir. Özellikle benzo-15-crown-5, dibenzo-18-crown-6 ve disiklohegzil-18-crown-6 yüksek verimle elde edilmiştir. Verimin düşük olduğu durumlarda halkalı eterin reaksiyon ortamından ayrılması çok zahmetlidir. Bunun için genellikle aşağıda verilen prosedür geçerlidir; Reaksiyon ürünü kloroformda çözülür ve %5 lik NaOH çözeltisi ile ekstrakte edilir,

fenolik gruplar ortamdan uzaklaştırılır. Çözücü uzaklaştırılır ve n-heptan gibi bir hidrokarbonla ekstrakte edilerek halkalı polieter geri kazanılır.

Halkalı eter sentezinde genel olarak Pedersen tarafından önerilen yöntem kullanılmaktadır. Halkalı makrosiklik eterlerin sentezi “Williamson-eter sentezi”ne göre yapılmaktadır. “Williamson eter sentezi” bilindiği gibi bir alkolün bazik ortamda  $RO^-$   $Na^+$  vermesi ve daha sonra bir alkil halojenür ile eter oluşumu ile tamamlanan bir reaksiyondur (Şekil 2.9).



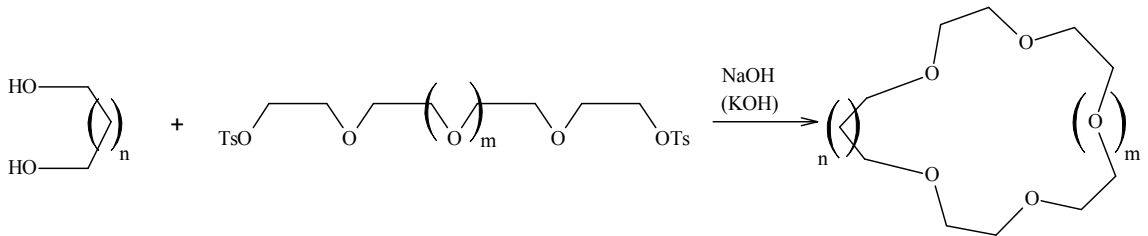
Pedersen'in V Metodu



Pedersen'in W Metodu

Şekil 2.9 Benzocrown ve polibenzocrown eterlerin hazırlanması için Pedersen'in şeması

Halkalı eter sentezinde polietilenglikoldiklorür yerine polietilenglikolditosilat da kullanılabilir (Şekil 2.10) (Hakushi vd. 1984).



Şekil 2.10 Halkalı eter sentezi

Crown eterlerin sentezinde seyreltik çalışma yöntemi ve template etki yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin asıl amacı polimerleşmeye gitmeksizin istenilen

makrohalkayı elde edebilmektir. Seyreltik çalışma yönteminde, istenen ürünü verecek olan çıkış reaktifleri, seyreltik bir ortamda, çok yavaş ve mümkünse aynı hızda reaksiyon ortamına aktarılır. Seyreltik çalışma yönteminin dezavantajı az miktarda ürün elde etmek için çok miktarda çözücünün kullanılmasıdır. Kalıp etkisi olarak da bilinen template etki yönteminde ise özellikle polimerleşmeyi engellemek ve istenilen büyüklükte halka oluşumunu sağlamak için, reaksiyon ortamına çapı halka büyüklüğüne uygun ve ‘template’ etki yapabilen bir metal iyonu ilave edilir.

## **2.4 Halkalı Polieterlerin Metal Katyonları ile Kompleksleşme Özellikleri**

Halkalı eterler boşluk çaplarına bağlı olarak periyodik cetveldeki metallerin çoğu ile kompleks oluşturabilirler. Bu kompleksler, halkalı eterde simetrik olarak yerleşmiş negatif yüklü oksijen atomları ve katyon arasındaki iyon-dipol etkileşmesi sonucu oluşmaktadır. Crown eterler içerdiği C-O bağlarındaki oksijen atomu üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftlerinden dolayı polar yapıdadır ve böylece metal iyonları ile net erime noktası olan kompleksler oluştururlar (Hayvalı vd. 2001).

Kompleksin oluşması ve kararlılığı için gerekli bazı şartlar vardır. Bunlar;

- 1- Metalin bağıl büyüklüğünün polieter halkasındaki boşlukla uyumu
- 2- Polieter halkasındaki oksijen atomlarının sayısı
- 3- Oksijen atomlarının düzlemselliği
- 4- Oksijen atomlarının yerleşiminin simetrikliği
- 5- Oksijen atomlarının bazlığı
- 6- Polieter halkasındaki sterik engel
- 7- İyonun çözücü ile etkileşme eğilimi
- 8- İyonun yükü

İyon polieter halkasının boşluğundan daha büyükse oluşan kompleks kararlı olmaz. Polieter halkasındaki sterik engel kompleks oluşumunu engeller. Metal iyonu, çözücü ile çok güçlü bir şekilde etkileşiyorsa iyonun kompleksleşme eğilimi azalır.

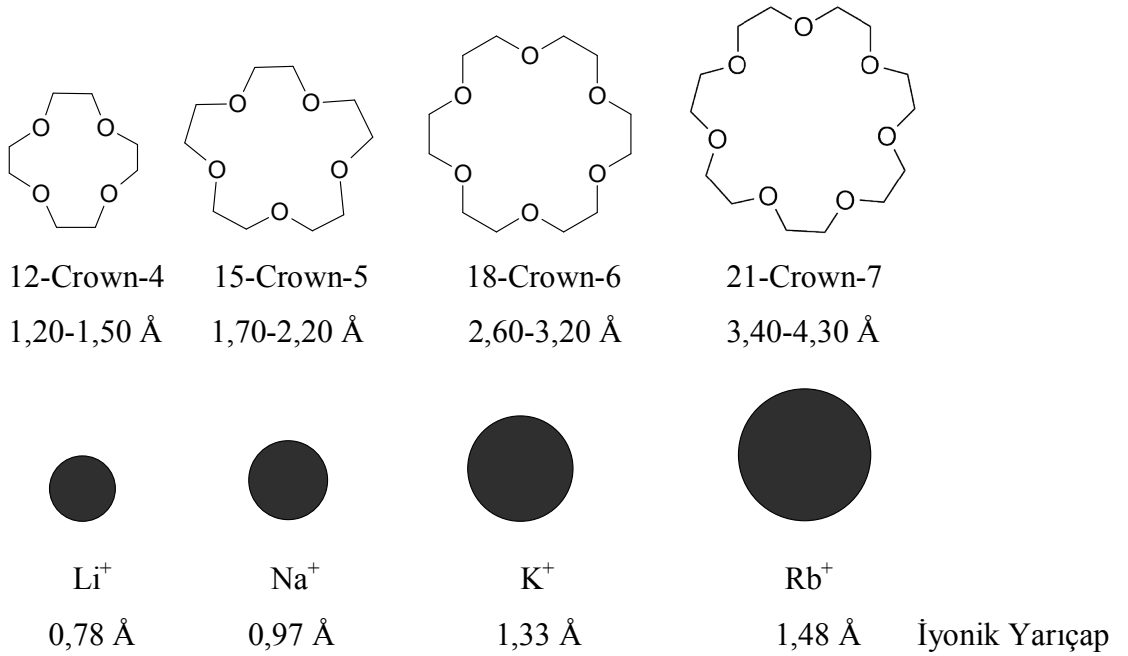
### 2.4.1 Metal komplekslerinin kararlılığı

Bazı durumlarda ligandın durumu kararlı bir kompleks oluşumunu önler ya da kararsız yahut az kararlı kompleksler meydana getirir. Kararlılığa tesir eden başlıca faktörler aşağıda belirtilmiştir.

#### 2.4.1.1 Makrosiklik halkaların şekli ve büyüklüğü

Kasyon-ligand bağlanma gücünü etkileyen en önemli parametrelerden biride katyonun çapı ve makrosiklik halkanın boşluk büyüklüğünün birbiriyle uyumlu olmasıdır. Ligandın halka boşluk büyüklüğüne bağlı olarak bir seri katyonla güçlü bir şekilde kompleks yaptığı görülmüştür.

Örneğin 14-crown-4  $\text{Li}^+$  ile, 15-crown-5  $\text{Na}^+$  ile, 18-crown-6  $\text{K}^+$  ile ve 21-crown-6  $\text{Rb}^+$  ile kararlı kompleksler oluşturmaktadır.



Şekil 2.11 Makrosiklik Halkaların Şekli ve Büyüklüğü

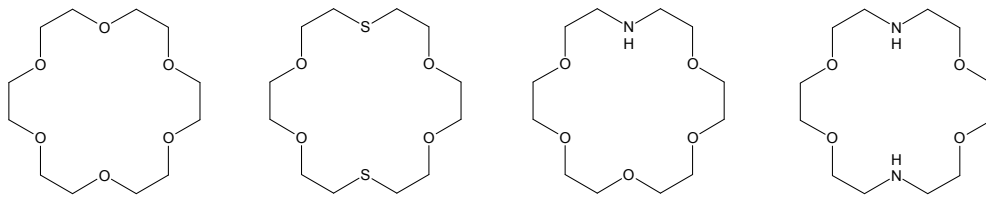
#### 2.4.1.2 Donör ve akseptör atomlarının nisbi kararlılığı

Metal iyonları Lewis asitleri olduğundan, donör atomun bazik gücü metal-donör atom bağına uygun olmalıdır. Donör atom, metal iyonu ile birlikte göz önüne alınmalıdır. Akseptör metal iyonlarının verdiği kompleksler, fosfor, kükürt ve klor gibi daha büyük donör atomlu kararlı kompleksler ve azot, oksijen ve flor gibi daha küçük donör atomlu kararlı kompleksler olarak iki sınıfa ayrılabilir.

Örneğin;  $Mg^{2+}$  ve  $Al^{3+}$  metal iyonları  $F^-$  ve  $O^{2-}$  donör atomlarına karşı daha ilgilidir. (Sert asit-Sert baz)

$Hg^{2+}$  ve  $Au^{2+}$  metal iyonları  $Br^-$  ve  $SCN^-$  donör atomlarına karşı daha ilgilidir. (Yumuşak asit-Yumuşak baz)

Oksijen gibi sert atom içeren makrosiklik ligandlar sert olan alkali ve toprak alkali metalleriyle kompleks oluşturma eğilimi gösterirken, yumuşak olan kükürt ya da azot atomları içeren makrosiklik ligandlar ise ağır metal iyonlarına yönelirler. Bu durumda azot ya da kükürt içeren makrosiklik ligandlar geçiş metallerine karşı seçicilik gösterirler. Bir halka sisteminde farklı donör atomlar bulundurularak seçicilik artırılabilir (Alp vd. 2008).



|               |      |      |                    |
|---------------|------|------|--------------------|
| $K^+$ : 6,10  | 1,15 | 3,90 | 2,04 (MeOH'de)     |
| $Ag^+$ : 1,60 | 4,34 | 3,30 | 7,80 ( $H_2O$ 'da) |

Sert ( $K^+$ ) ve yumuşak ( $Ag^+$ ) iyonların kompleksleşmeleri için  $\log K_a$  değerlerinin karşılaştırılması

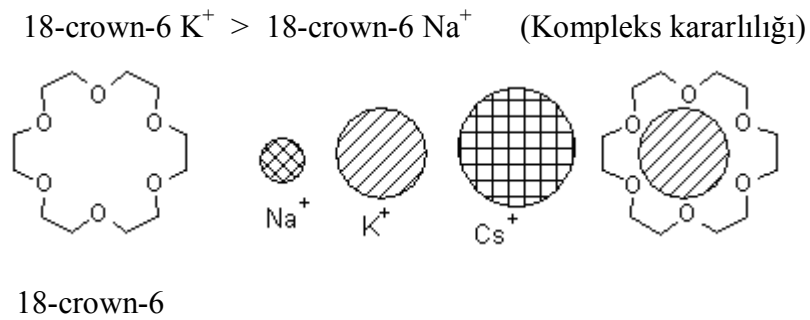
Şekil 2.12 Crown eter: sert/yumuşak iyon seçiciliği

## 2.5 Metal Komplekslerinin Oluşumu

Komplekslerin veya diğer bir ifadeyle koordinasyon bileşiklerinin oluşumunda temel olan prensipler, ilk defa Werner tarafından deneylerin verdiği neticelere dayanılarak izah edilmiştir (Bekaroğlu 1972). Koordinasyon bileşikleri basit olarak direkt koordinasyondan karmaşık elektronik değişimlere kadar çeşitli mekanizmalarla meydana gelir.

Deneyler kompleks oluşturma yatkınlığının +2 ve +3 değerlikli metallerde en fazla olduğunu göstermiştir. Yükler arttıkça ve iyon çapları küçüldükçe bu yatkınlık daha da artar.

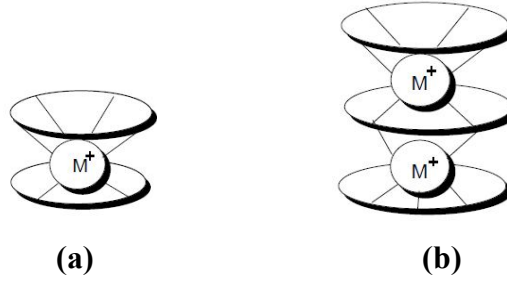
Crown eterlerin kompleksleşme gücünü etkileyen en önemli parametrelerden biri katyonun çapı ve taç eterin boşluk büyüklüğünün birbiriyle uyumlu olmasıdır. Halka içerisindeki boşlukların büyüklüklerine bağlı olarak seçici bağlama yapabilmeleri kimyasal açıdan çok önemlidir. Crown eterlerin katyonlarla kompleksleşme eğilimleri önemli ölçüde katyon büyüklüğüne bağlıdır. Örneğin 18-crown-6, halka boşluğuna uygun olan  $K^+$  iyonunu ile kararlı kompleks verdiği halde halka boşluğundan küçük olan  $Na^+$  iyonu ve halka boşluğundan büyük olan  $Cs^+$  iyonu ile kompleks oluşturamaz (Şekil 2.13).



Şekil 2.13 18-crown-6  $K^+$  kompleksi

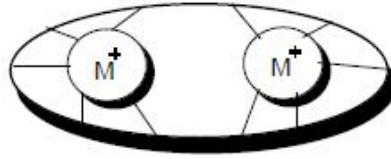
Benzer olarak 15-crown-5  $Na^+$  iyonunu, 12-crown-4 ise  $Li^+$  iyonunu ile kararlı kompleksler oluşturabilmektedir. Bu kompleksleşme o kadar güçlüdür ki iyonik bileşiklerin, crown eter içeren organik çözücülerde çözünmesini sağlar. Katyon çapının

halka büyüklüğünden daha büyük olduğu durumlarda 2:1 tipi (ligand:metal) “sandwich” kompleksleri ve hatta “club sandwich” denilen 3:2 kompleksleri de meydana gelebilir. Sentezlenen her bir crown eter bileşiği farklı metallerle farklı özellikler gösterir.



Şekil 2.14 **a.** 2:1 tipi sandwich kompleksi; **b.** 3:2 tipi club sandwich kompleksi

Diğer yandan crown eter halkası çok geniş ve esnekse halka boşluğunda iki katyonu da aynı anda tutarak 1:2 tipi ligand:metal kompleksi meydana gelebilir. (Şekil 2.15)

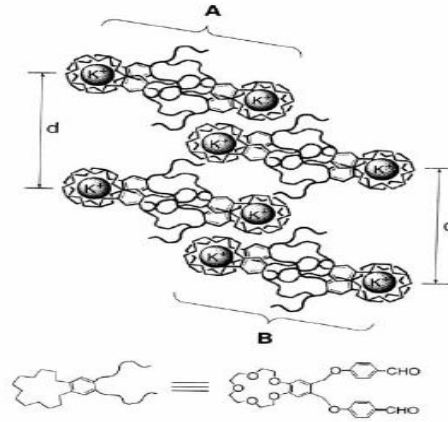


Şekil 2.15 1:2 (ligand:metal) tipi kompleks

Crown eterler spektrofotometrik analitik reaktif olarak kullanılır. Örneğin biyolojik örneklerde Li'un ölçülmesi için bazı crown eterlerin kullanıldığı bilinmektedir. Metal iyonları biyolojik proseslerde çok büyük öneme sahiptir. Özellikle ağır metaller toksik etki yaratan etkili enzim inhibitörleridir. Bu nedenle sağlıklı yaşam için çevresel kaynaklarda Hg, Pb ve Cd gibi toksik metal iyonların belirlenmesi ve ayrılmasında crown eterler önemli rol oynarlar. Bunun yanında toksik metalleri belirlemek için ekstraktant olarak kullanımları nispeten daha az ilgi çekmektedir.

Crown eterler supramoleküler kimya açısından da son derece önemli bileşiklerdir. Bilindiği gibi hidrojen bağları,  $\pi$ - $\pi$  ve iyon dipol etkileşimleri supramoleküler yapıların oluşumunu sağlamaktadır. Crown eter bileşikleri de bu tür etkileşimler bakımından son derece uygun bileşiklerdir. Gerek alkali metaller ile iyon-dipol etkileşimleri gerekse

crown eter halkasına bağlı fonksiyonel gruplar ile oluşturdıkları  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri ve hidrojen bağları supramaloküler yapıların oluşmasını sağlamaktadır.



Şekil 2.16 Supramoleküler yapılar

Benzo-15-crown-5  $K^+$  ile sandwich kompleks oluşturur ve bu komplekste iki aromatik halka arasında ortalama 3,56 Å'lık bir mesafe vardır bu mesafe iki halka arasındaki  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri için yeterlidir. Bu durum, ligandın substitüent etkisi ile oluşan  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri yoluyla sandwich kompleks oluşma şansını ve kararlılığını artırır.

Yukarıda formülü verilen iki kollu crown eter (Şekil 2.16) ligandlarının özellikle 2:1 (Ligand:Metal) sandviç türü komplekslerinin oluşumunda önemli rol oynadıkları, bunun sonucunda ise katyonik seçicilik ve katyon bağlama yeteneklerinin kontrolünün bu tür ligandlar ile gerçekleştirilebileceği ifade edilmiştir ( Han vd. 2004).

İlk olarak Pedersen oksijen donör atomları içeren crown eterleri kullanarak sulu çözeltiden diklorometan içerisine alkali metal ekstraksiyonunu denemiş ve alkali metal iyonlarının yarıçapı ve crown eterlerin boşluk büyüklüğü arasında yakın bir ilişki gözlemiştir. Yapısal eşleştirme olarak bilinen bu konsept crown eterlerle alkali ve toprak alkali metallerin etkili ve seçici ekstraksiyonunda kullanılan çok basit bir yaklaşımdır. Ancak yapısal eşleştirmenin prensibi olan bu yaklaşım geçiş metalleri için genel olarak geçerli değildir. Oksijen donör atomu içeren crown eterler geçiş metali iyonlarını ekstrakte etmekte yeterli değildir. Bunun yanı sıra azot ve kükürt içeren makrohalkalar seçici olarak çoğu metal iyonunu ekstrakte edebilir.



Halkalı eterlerin ekstraksiyon kabiliyetleri UV ve floresans spektrofotometresi kullanılarak ölçülebilir. Bu ekstraksiyon işleminde 356 nm’de absorpsiyon yaptığı bilinen metal pikrat tuzları kullanılır. Ekstraksiyon kabiliyeti ölçülecek ligand organik çözücüde çözülürken, pikrat tuzları suda çözülür ve bu iki çözelti birbirine karıştırılarak sulu fazdan organik faza metal iyonunun geçişi sağlanır. Ekstraksiyon işlemi tamamlandıktan sonra fazlar ayrılarak sulu fazın 356 nm’deki absorpsiyonu ölçülür.

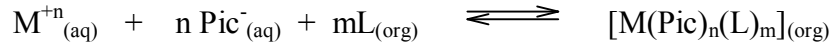
Ekstraksiyon yeteneği (%E) sulu fazdaki pikrat anyonunun absorbansına bağlıdır ve %E aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanır.

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

$A_0$  : Ligand eklenmeden önceki metal pikrat çözeltisinin absorbansı

A: Sulu fazın ekstraksiyondan sonraki absorbansı

Alkali ve geçiş metal pikratlarının sulu çözeltileri ve ligandın organik çözeltisi arasındaki genel ekstraksiyon dengesi aşağıdaki gibidir (Jaeger vd. 2001);



Genel olarak ekstraksiyon denge sabiti ( $K_{ex}$ ) aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanır;

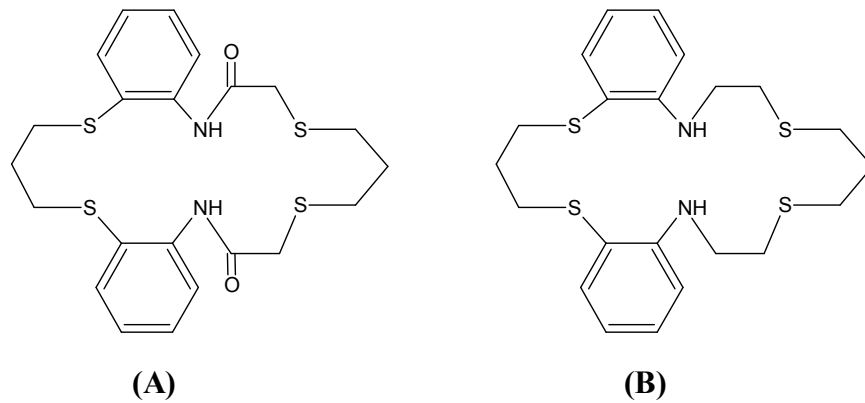
$$K_{ex} = \frac{[M(L)_m (\text{Pic})_n]_{org}}{[M^{n+}]_{aq} [\text{Pic}]_{aq}^n [L]_{org}^m}$$

Ekstraksiyon yeteneği sulu çözeltideki pikrat iyonunun absorbansına bağlı olarak belirlenebilir ve etkinliği dağılma oranı (D) olarak ifade edilebilir. Dağılma oranı (D) organik faza geçen metal miktarı ile ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan metal miktarı arasındaki orandır ve aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanır;

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

$$D = K_{ex} [\text{Pic}]_{aq}^n [L]_{org}^m$$

Kasyon ekstraksiyonunda çözücü önemli bir etkindir. Sonuçlar çözücünün dielektrik sabitine bağlıdır.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ve  $\text{CHCl}_3$  için dielektrik sabitleri sırasıyla 9,1 ve 4,8 dir. Yüksek dielektrik sabitine sahip olan  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tüm metallerin ekstraksiyonu için uygundur (Alp vd. 2006). Aşağıda çözücünün ekstraksiyon kabiliyeti üzerindeki etkisi ile ilgili yapılan bir çalışma görülmektedir (Şekil 2.16, Çizelge 2.2).



Şekil 2.17 Kükürt ve azot donör atomu içeren ligandlar

Çizelge 2.2 Organik çözücülerde **A** ve **B** bileşikler için sulu fazdaki metal pikratların ekstraksiyon kabiliyetleri (%E)

| Metal iyonu      | %E <sup>a</sup> |      | %E <sup>b</sup> |      |
|------------------|-----------------|------|-----------------|------|
|                  | (A)             | (B)  | (A)             | (B)  |
| $\text{Ag}^+$    | 48,3            | 96,2 | 30,3            | 93,5 |
| $\text{Hg}^{2+}$ | 33,6            | 25,3 | 55,3            | 25,7 |
| $\text{Cd}^{2+}$ | <1,0            | 4,2  | 2,1             | <1,0 |
| $\text{Zn}^{2+}$ | <1,0            | <1,0 | <1,0            | <1,0 |
| $\text{Cu}^{2+}$ | <1,0            | 32,6 | <1,0            | 5,8  |
| $\text{Ni}^{2+}$ | <1,0            | 10,8 | <1,0            | <1,0 |
| $\text{Mn}^{2+}$ | <1,0            | 3,4  | <1,0            | <1,0 |
| $\text{Pb}^{2+}$ | <1,0            | 4,0  | <1,0            | 8,5  |
| $\text{Co}^{2+}$ | <1,0            | 4,4  | 1,1             | 6,1  |

Sıcaklık  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ , sulu faz (10 ml);  $[\text{pic.}^-] = 1,25 \times 10^{-3} \text{ M}$ , organik faz (10 ml);  $(L) = 7,5 \times 10^{-3} \text{ M}$

<sup>a</sup>Organik çözücü: diklorometan

<sup>b</sup>Organik çözücü: kloroform

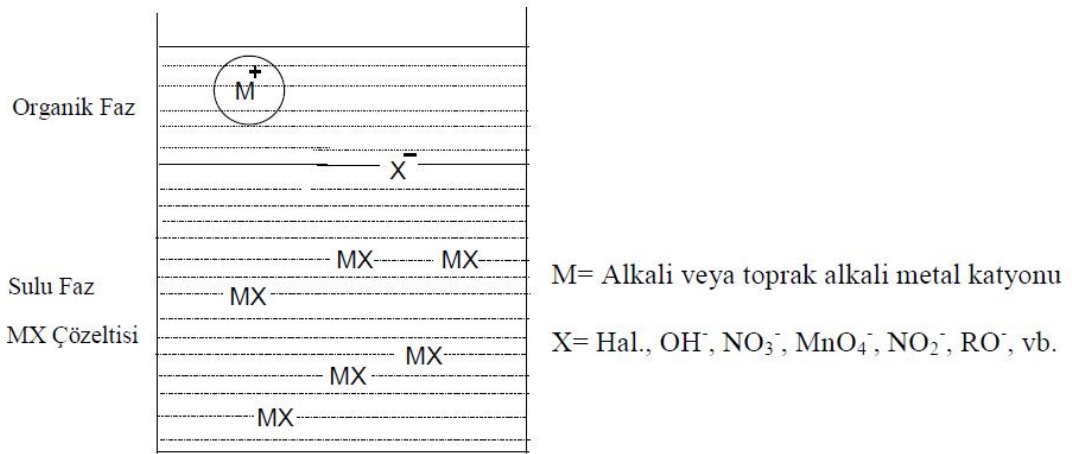
Ligand (A)'nın çözücü kloroform olduğunda  $Ag^+$  iyonu için ekstrasyon kabiliyeti (%E) %30,3 iken çözücü diklorometan olduğunda bu değer daha yüksektir.  $Hg^{2+}$  iyonu için ise ligand (A)'nın ekstraksiyon kabiliyeti çözücü kloroform olduğunda %55,3 iken diklorometan olduğunda bu değer daha düşüktür. Bu sonuçlar ligandların ekstraksiyon kabiliyetinde çözücünün önemli bir faktör olduğunu göstermektedir (Alp vd. 2008).

Çözücü ekstraksiyon yöntemi, atık su arıtma ve metalurji alanlarında kaynakların yeniden kazanımı konusunda uygulama alanlarını geliştirmektedir ve toksik metal türlerin uzaklaştırılması, ayrılması ve toplanması için kullanılan çok yönlü bir prosedür haline gelmiştir. Son günlerde, çözücü ekstraksiyon proseslerinde taç eter içeren bileşikler yüksek dozdeki atıklardan radyoaktif Cs'un ayrılması için kullanılmaktadır. Tc da crown eterler kullanılarak nükleer atıklardan uzaklaştırılan bir diğer elementtir (Beduk vd. 2002, Alp vd. 2006).

## **2.6 Crown Eterlerin Kullanım Alanları**

### **2.6.1 Crown eterlerin faz transfer katalizörü olarak kullanımı**

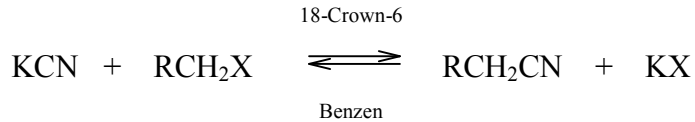
Crown eterler  $S_N$  reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılabilirler. Birbirleriyle karışan veya karışmayan su + organik çözücü sisteminde nükleofil içeren inorganik tuz su içerisinde, crown eter ise organik çözücüdür. Karıştırılan çözeltiler içerisinde serbest kalan nükleofil, organik çözücü içerisinde çözünür hale gelmiş olur. Böylece crown etersiz organik çözücülerde çözünmeyen birçok anorganik reaktifin reaksiyona girmesi sağlanmış olur.



Şekil 2.18 Crown eterlerin faz transfer katalizörü olarak kullanılması

Reaksiyon organik ve sulu fazın birleştiği sınırdaki meydana gelmektedir. Crown eter, nükleofili sulu fazdan organik faza taşıdığı için, bu tip katalizörlere “Faz Transfer Katalizörü” (FTK) adı verilir.

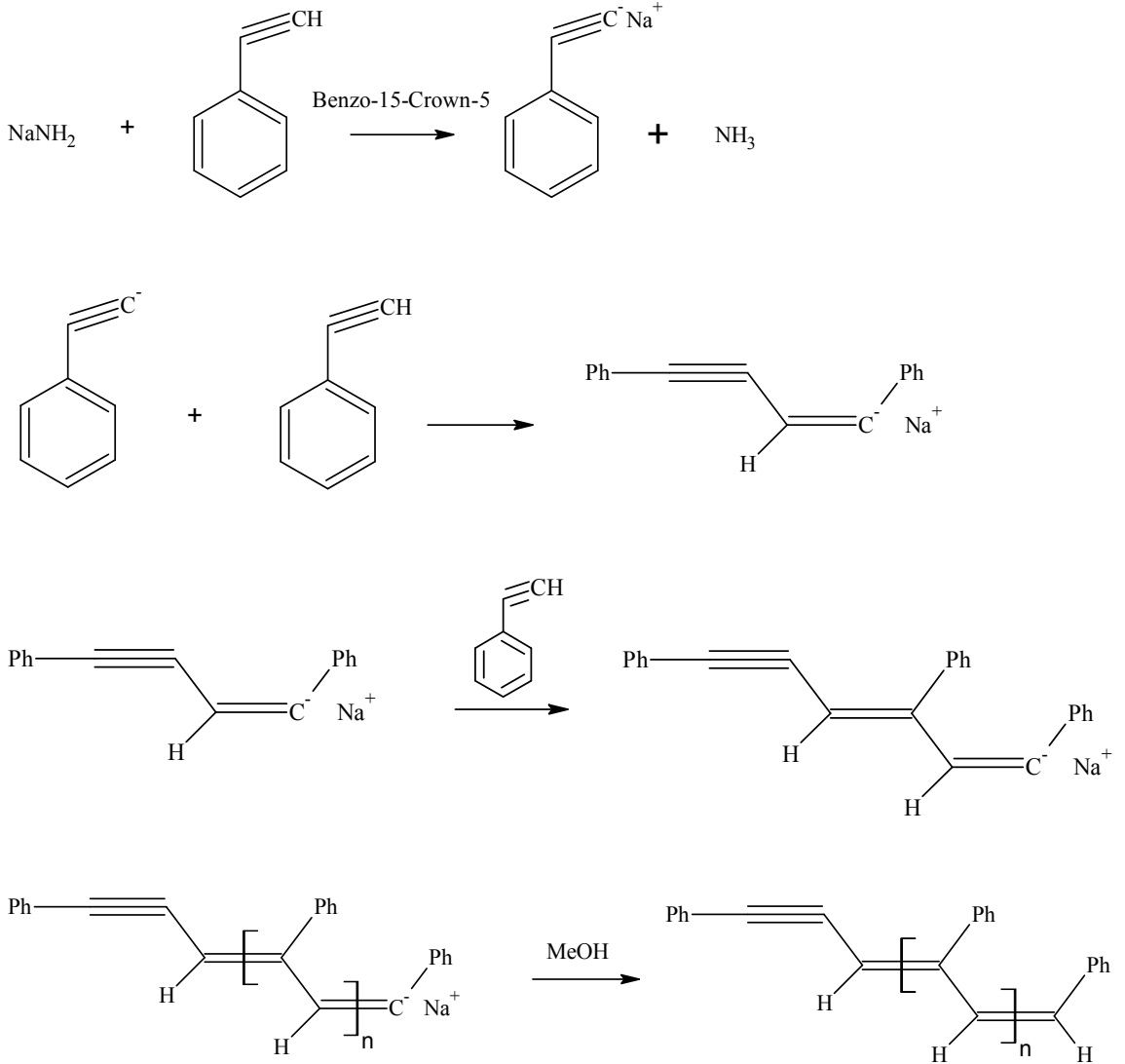
Crown eterler pek çok tuzu apolar çözücülerde çözünür hale getirir. Örneğin; KCN, 18-crown-6’nın katalitik miktarıyla apolar çözücüler içerisine taşınır. Böylece organik fazda bir nükleofilik yer değiştirme tepkimesi gerçekleşir.



Şekil 2.19’da görüldüğü gibi crown eterler polimerizasyon reaksiyonlarında da faz transfer katalizörü olarak kullanılabilirler. Crown eterlerin faz transfer katalizörü olarak kullanıldığı durumlarda da makro halkanın boşluk büyüklüğü ve katyonun çapının uyumlu olması çok önemlidir. Bu reaksiyonda katalizör olarak 15-crown-5, benzo-15-crown-5, 18-crown-6, 12-crown-4, dibenzo-18-crown-6 gibi crown eterler kullanılmıştır. NH<sub>2</sub><sup>-</sup> anyonunun benzo-15-crown-5 ve 15-crown-5 varlığında çok aktif olduğu gözlenmiştir. Na<sup>+</sup> iyonunun çapının bu iki makro halkanın boşluk büyüklüğüyle uygun olması sonucu çok güçlü kompleksler oluşmuştur. Na<sup>+</sup> 18-crown-6’nın boşluğu için çok küçük, 12-crown-4’ün boşluğu için ise çok büyüktür. Halkalı eterlerin katalitik etkileri aşağıdaki gibi sıralanır;

15-Crown-5 > Benzo-15-Crown-5 > 18-Crown-6 > 12-Crown-4 > Dibenzo-18-Crown-6

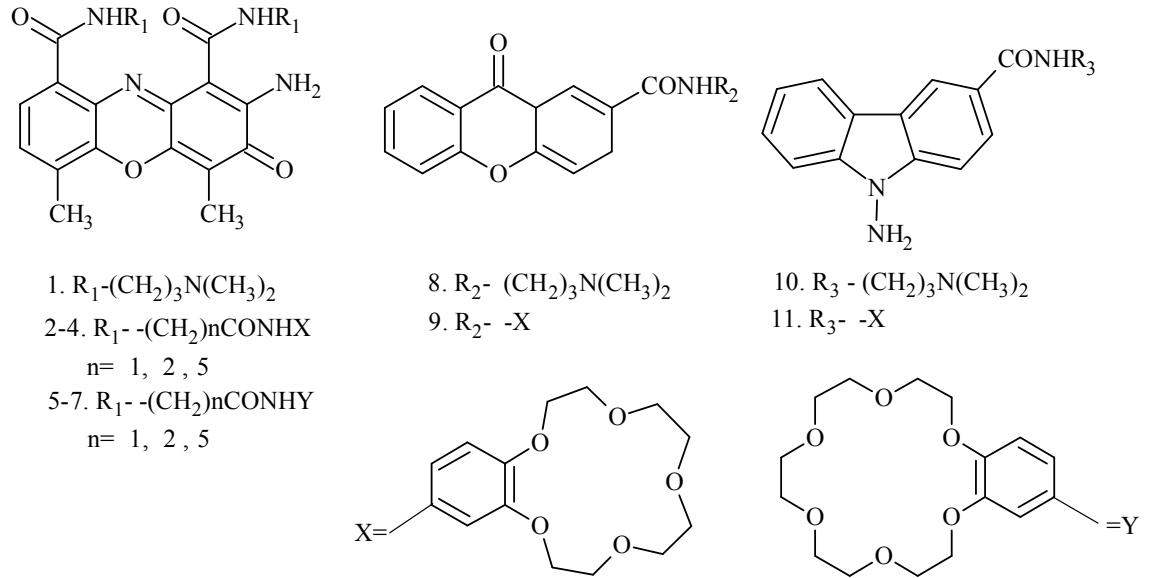
Benzo-15-crown-5 ve dibenzo-18-crown-6 fenil gruplarının esnek olmayışı, elektron-çekici etkisi ve sterik engelinden dolayı daha zayıf kompleksler vermişlerdir (Jane vd. 1994).



Şekil 2.19 Benzo-15-crown-5'in polimerizasyon reaksiyonunda faz transfer katalizörü olarak kullanımı

### 2.6.2 Crown eterlerin antitümör ilaçlarda kullanımı

Bir dizi bileşiğin antimör aktivitesi, DNA bağımlı RNA sentezinin engellenmesinde, DNA molekülü ile etkileşme kapasitesinden ileri gelir. Bu tür etkili antitümör ilaçlar oluştururken en çok tartışılan konulardan biri tümör hücreleri için bir belirliliğin olmamasıdır. Bu nedenle, ilaçların DNA ile etkileşiminin dış şartlara bağlı olduğu ilaçlar sentezleme de önemlidir. Normal ve tümörlü hücrelerde ortamın iyonik kompozisyonu farklıdır. Hücreler çok yüksek  $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$  iyonu konsantrasyonuna sahiptir. Crown eterler alkali metal katyonlarıyla etkili bir kompleks oluşturma birimleridir. Katyonun çapına bağlı olarak farklı stokiometrilere kompleks oluşturabilirler. Oksijen donör atomlarının sayısı ve crown eter halka boşluğunun büyüklüğü alkali metal katyonunun koordinasyon sayısı ve iyonik yarıçapı ile uyumluysa 1:1 (ligand:katyon) kompleksler oluşabilir. Katyonun çapı crown eterin halka boşluğundan büyük olduğu durumlarda bir metal katyonun iki crown eterle etkileşerek sandwich kompleksleri yapabilir. DNA'nın çift sarmalı ile etkileşecek gruplara ek olarak katyonlara göre seçici crown grupları içeren bileşiklerin sentezi biyolojik olarak aktif yeni ilaçların oluşturulmasında gelecek vadeden bir yöntemdir. DNA'nın çift sarmalında araya girebilen farklı grupların crown eter türevleri sentezlenmiştir. Örneğin; phenazine, methidium ve psoralene. St. Petersburg teknoloji enstitüsünde  $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$  ile kompleks oluşturmaya istekli crown eter birimleri içeren (benzo-15-crown-5, benzo-18-crown-6) phenoxazones, xanthenes ve carbazolesin serisi sentezlendi (Şekil 2.20). Elde edilen ürünler antitümör aktivitesine sahiptir, aktiviteleri, bağlayıcı uzunluğuna ve crown eter grubunun halka boşluğunun büyüklüğüne bağlıdır (Bogdanov vd. 2009).

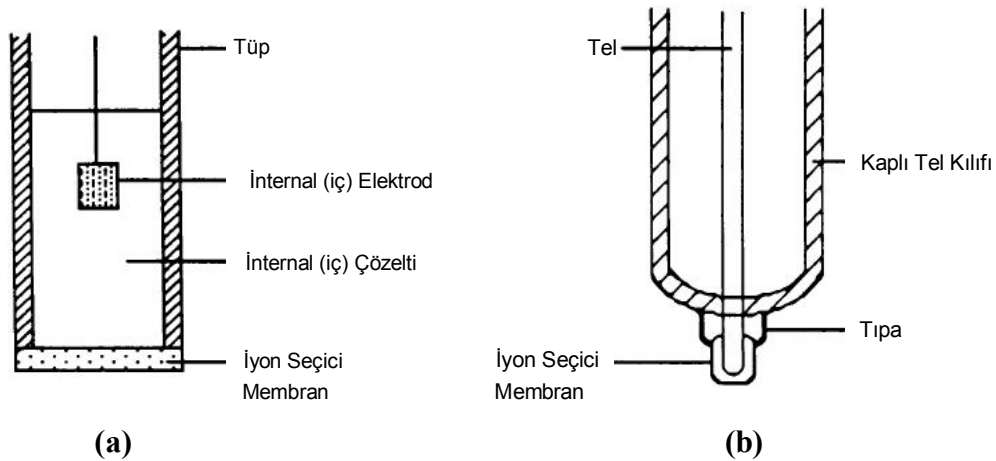


Şekil 2.20 Antitümör aktif maddeleri sentezinde kullanılan bileşikler

### 2.6.3 Crown eterlerin iyon seçici elektrod olarak kullanımı

Crown eterlerin kullanım alanlarından biri de iyon seçici membran elektrodalarda iyon taşıyıcı olarak kullanılmasıdır. İyon seçici elektrodların en yaygın türleri katı membran ya da gaz elektrodları ve sıvı membran elektrodlarıdır. Sıvı membran elektrod iç referans çözeltiden, örneği sıvı bir fazda ayırmak için kullanılır. Sıvı faz genellikle su ile karışmayan, dielektrik sabiti düşük ve molekül kütlesi yüksek olan organik bir fazdır. Ancak, sıvı-sıvı temas noktası yeteri kadar iyon seçici değildir. Bu da çok sayıda probleme yol açar. Daha az zahmetli elektrodlar elde etmek için PVC, polistiren ve silikon kauçuk membran olarak kullanılır. Kullanılan bu polimerik membranlar iki gruba ayrılır;

- (1) standart membran elektrod
- (2) kaplanmış tel elektrod

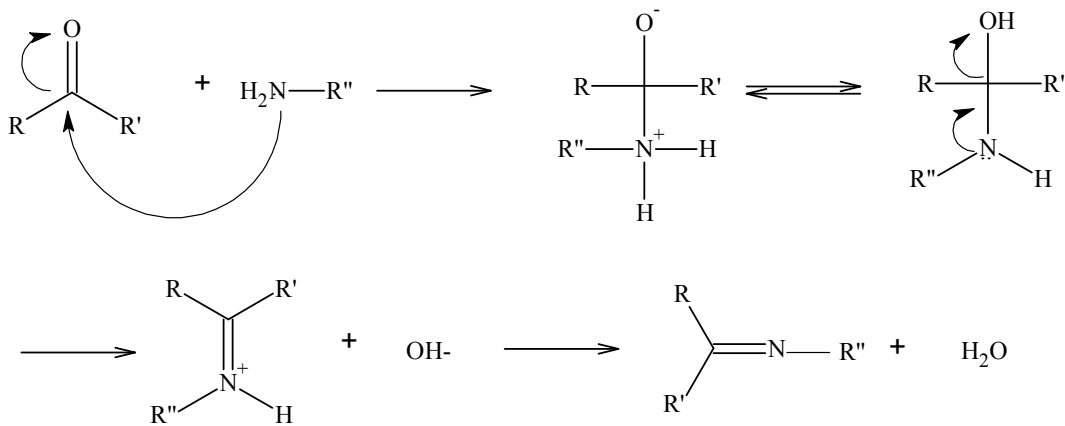


Şekil 2.21 İyon seçici elektrodlar: **a.** standart membran elektrod, **b.** kaplanmış tel elektrod

Her iki elektrod türünde de crown eterler iyon taşıyıcı olarak kullanılırlar. Crown eterler membran olarak kullanılan polimer matrikse bağlanır. Lityum seçici elektrodlerde dodesil-14-crown-4, dodesil-15-crown-5, dodesilmetil-15-crown-5 ve dibenzo-14-crown-4 kullanılır. Sodyum iyonu için bis(12-crown-4) ve potasyum iyonu için de dibenzo-18-crown-6 iyon taşıyıcı olarak kullanılır.

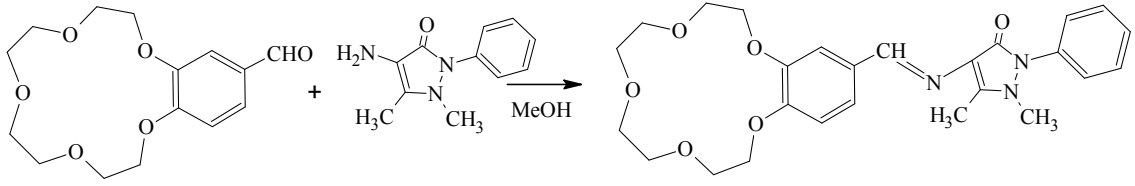
## 2.7 Schiff Bazları

İlk kez 1869'da H. Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyon reaksiyonundan elde edilen ve azometin ( $-C=N-$ ) grubu içeren bu bileşiklere "Schiff Bazları" denir (Schiff 1869).



Şekil 2.22 Schiff bazı oluşumu genel reaksiyonu

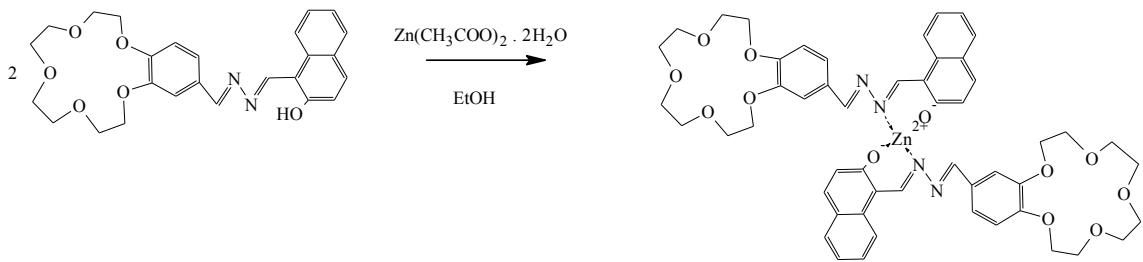




Şekil 2.23 Crown eter halkası içeren Schiff bazı sentez reaksiyonu (Hayvalı vd. 2001)

İçinde azometin grubu bulunan bu tür bileşiklerin ligand olarak kullanılması ilk defa 1937 yılında Pfeiffer ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir (Pfeiffer 1937). Yine aynı grup çeşitli Schiff bazları sentezleyerek bu ligandların bakır komplekslerini de sentezlemeyi başarmışlardır. İmin bileşikleri ve bunların kompleksleri koordinasyon kimyasının gelişmesinde ve metal komplekslerin biyokimyasal çalışmalarında önemli rol oynar (Havyalı vd. 2001, İlhan vd. 2008)

Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı ( $-C=N-$ ) olarak da bilinmektedir. Bu ligantlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna komşu ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur. Schiff bazları  $-C=N-$  çift bağının azot atomu ve bir elektron çiftine sahip *orto*- pozisyonunda oksijen ya da kükürt atomu yoluyla geçiş metalleriyle kompleks oluşturabilirler (Hayvalı vd. 2008)



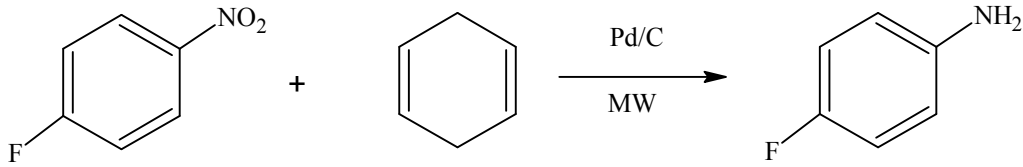
Şekil 2.24 Schiff bazı geçiş metali kompleksi

Schiff bazı kompleksleri farmakoloji ve fizyolojide çok spesifik aktivitelere sahip bileşiklerdir. Hastalıkların tedavisi, biyokimyasal reaksiyonlar ve biyolojik

düzenleyiciler gibi bir çok alanda kullanıma sahiptir ve bu önemli özelliklerinden dolayı çok çalışılmaktadır (Baran vd. 2009).

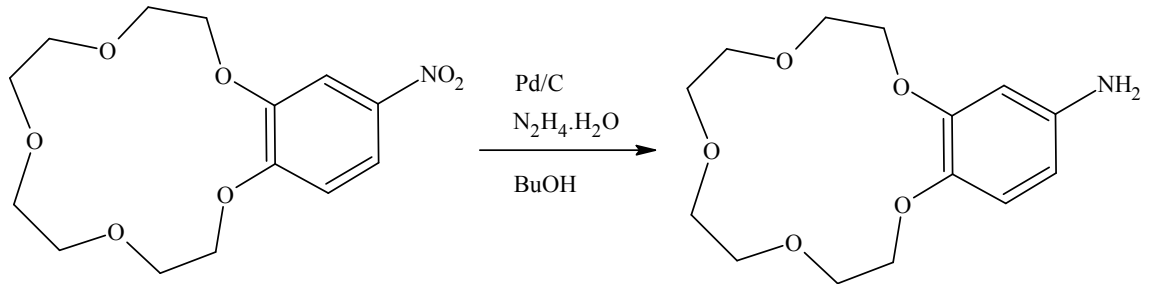
Aromatik amin ve aldehitler kullanılarak pek çok Schiff bazı sentezlenmiştir. Aromatik aminlerin sentezi için en çok rastlanan metotlardan biri aril nitro içeren bileşikler indirgemektir. Nitro gruplarının indirgenmesi için çok sayıda yöntem vardır.

Aromatik aminler yaygın olarak boyaların sentezinde, kimyasal sentezlerde, eczacılığa ait sentezlerde kullanıldıkları için endüstriyel açıdan büyük öneme sahiptirler (Bryant vd. 2010 ).



Şekil 2.25 Katalitik hidrojenleme reaksiyonu

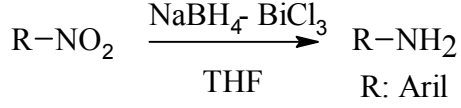
Yukarıdaki reaksiyonda (Şekil 2.25) mikrodalga ısıtma sistemi yardımıyla Pd/C katalizörlüğünde katalitik hidrojenleme reaksiyonuna bir örnek görülmektedir. Katalitik hidrojenleme yüksek verimle amine indirgeme için saf ve uygun bir yöntemdir. Ancak bu yöntemle karbonil, siyano, klorat ve alken gibi hassas fonksiyonel gruplarını içeren aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi zordur. Çünkü bu gruplar nitro grubundan daha hızlı indirgenmektedirler (Rylander 1979).



Şekil 2.26 4-Nitrobenzo-15-crown-5'in indirgenme reaksiyonu

Yukarıdaki örnekte (Şekil 2.26) ise BuOH ortamında Pd/C katalizörlüğünde hidrazinhidrat ile nitro grubunun indirgenme reaksiyonu görülmektedir. Reaksiyon azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir (Smid vd. 1976).

Aromatik nitro bileşiklerinin yüksek verimle aminlere seçici indirgenmeleri için az sayıda metot bulunmaktadır. İndirgenme sırasında bazı fonksiyonel grupların korunması ve nitro grubunun seçici indirgenmesi sağlanmalıdır. Bu yöntemlerden biri BiCl<sub>3</sub> ve NaBH<sub>4</sub> 'den oluşan reaktif sisteminin kullanılmasıdır (Şekil 2.27) (Borah vd. 1994).



Şekil 2.27 Nitro bileşiklerinin NaBH<sub>4</sub> ve BiCl<sub>3</sub> sistemiyle indirgenmesi

### **3. MATERYAL VE YÖNTEM**

#### **3.1 Materyal**

##### **3.1.1 Kimyasal maddeler, çözücüler ve saflaştırılmaları**

Bu çalışmada kullanılan salisilaldehit, 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit, 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit, hidrazin hidrat, sodyum perklorat, nikel asetat, metanol, n-bütanol ve aseton hazır olarak Aldrich firmasından, p-nitrofenol ve o-nitrofenol Merck firmasından temin edilmiştir.

Etanol (Aldrich)

Mutlak etanol hazırlamak için, etanol (Merck) 150°C’de kurutulmuş CaO üzerinden,geri soğutucu altında 5-6 saat kaynatıldı ve bir gece bekletildi. Daha sonra fraksiyonlu destilasyonla saflaştırıldı.

Dietil Eter (Carlo Erba)

Dietil eter destillendi ve sonra içerisine sodyum teli çekilerek kullanıldı.

Hegzan (Merck)

Hegzan destillendikten sonra kullanıldı.

Tetrahidro furan

Tetrahidro furan içerisine, sodyum teli çekilip kurutulduktan sonra kullanıldı.

### 3.1.2 Kullanılan cihazlar

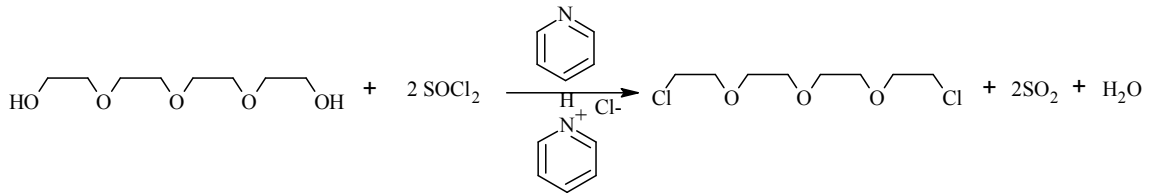
Çizelge 3.1 Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan cihazlar

| Adı                                         | Modeli                                                                                                                                                                                    | Bulunduğu Yer                                             |
|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Erime Noktası Ölçme Cihazı                  | Gallenkamp<br>(kapiler tüpler kullanılarak ölçüldü.)                                                                                                                                      | A.Ü.F.F. Anorganik Kimya Araştırma laboratuvarı           |
| IR Spektrumu Kayıt Cihazı                   | Matson 1000 FT-IR spektrometresi (ATR) 4000-600 cm <sup>-1</sup> aralıkta 4cm <sup>-1</sup> çözünürlükte 30 tarama sayısı ile kaydedildi ve FIRST Soft ware programı ile değerlendirildi. | A.Ü.F.F. Analiz Odası                                     |
| Element Analizi Tayin Cihazı                | Vario Micro Elementar                                                                                                                                                                     | Tübitak Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı (TÜBİTAK-ATAL) |
| Kütle Spekturumu Kayıt Cihazı               | (ESI): PLATFORM II LC-MS spektrometresi                                                                                                                                                   | Tübitak Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı (TÜBİTAK-ATAL) |
| <sup>1</sup> H-NMR Spektumu Kayıt Cihazı    | Bruker DPX FT-NMR spektrometresi (400 ve 500 MHz, SiMe <sub>4</sub> iç standart)                                                                                                          | Tübitak Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı (TÜBİTAK-ATAL) |
| <sup>13</sup> C-NMR Spekturumu Kayıt Cihazı | Bruker DPX FT-NMR spektrometresi (500 MHz, SiMe <sub>4</sub> iç standart)                                                                                                                 | Tübitak Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı (TÜBİTAK-ATAL) |
| UV Spektrumu Kayıt Cihazı                   | UNICAM UV2 Series Spektrofotometresi ile 1 cm lik quartz hücreler kullanılarak kayıt edildi.                                                                                              | A.Ü.F.F. Analiz Odası                                     |
| X-Işınları Kırınım metre Cihazı             | Bruker Kapa APEII CCD Mo K <sub>α</sub> radiation λ=0,71073 Å T=100(2) K                                                                                                                  | Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi                        |

## 3.2 Yöntem

### 3.2.1 Tetraetilenglikoldiklorür sentezi (1)

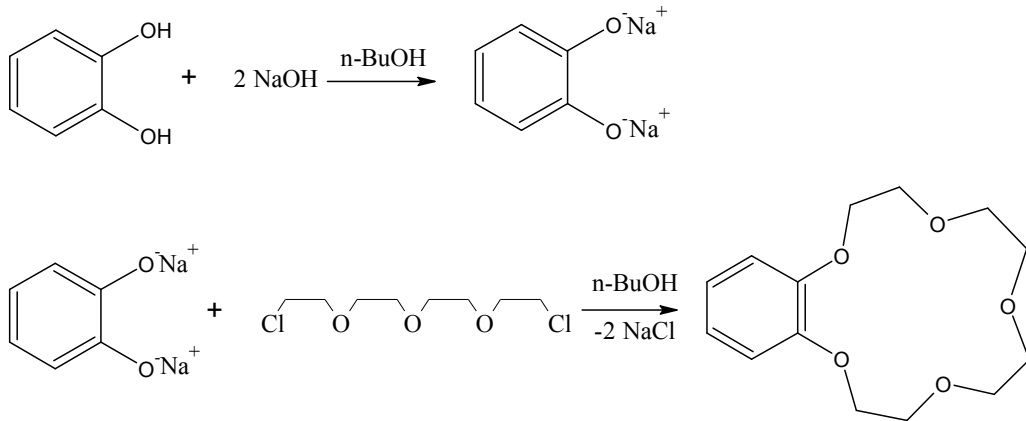
Tetraetilenglikolün kuru piridinindeki çözeltisi üzerine  $\text{SOCl}_2$  ilavesi ile aşağıdaki reaksiyon denklemine göre elde edildi (Şekil 3.1) (Calverley vd. 1982).



Şekil 3.1 Tetraetilenglikoldiklorür bileşiğinin sentez reaksiyonu

### 3.2.2 Benzo-15-crown-5 sentezi (2)

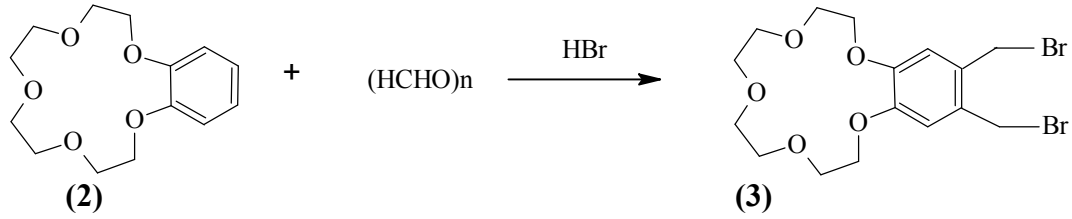
Williamson eter sentezine göre n-bütanol ortamında 1,2-dihidroksibenzen (katekol) üzerine sulu NaOH ilavesinden sonra damla damla tetraetilenglikoldiklorür (1) eklenmesi ile elde edildi (Şekil 3.2) (Pedersen, 1967).



Şekil 3.2 Benzo-15-crown-5 bileşiğinin sentez reaksiyonu

### 3.2.3 4',5'-Bis(bromometil)benzo-15-crown-5 sentezi (3)

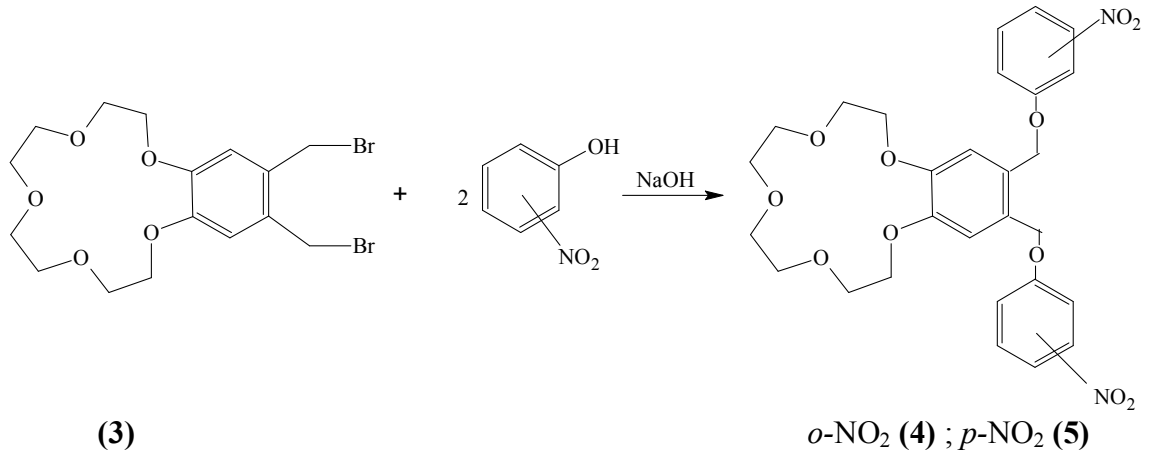
4',5'-bis(bromometil)benzo-15-crown-5'in (3) sentezi 1,4-dioksan ortamında benzo-15-crown-5 (2) ile paraformaldehit ve HBr'nin reaksiyonundan elde edildi (Şekil 3.3) (Biernat vd. 1990).



Şekil 3.3 4',5'-Bis(bromometil)benzo-15-crown-5 bileşiğinin sentez reaksiyonu

### 3.2.4 Nitro bileşiklerinin sentezi (4 ve 5)

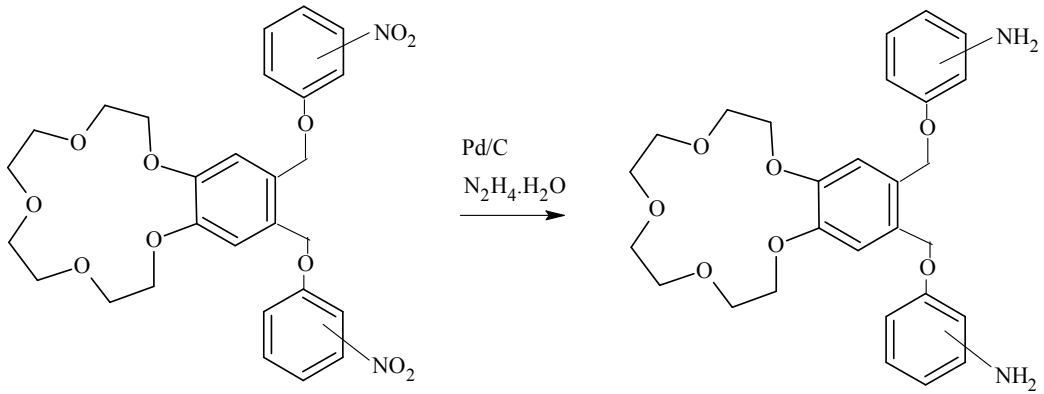
Nitro bileşikleri (4 ve 5), iki mol *o*- ya da *p*- nitro fenol üzerine DMF ortamında NaOH ilavesinden sonra yavaş yavaş 4',5'-bis(bromometil)benzo-15-crown-5'in eklenmesi ile elde edildi (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 (4 ve 5) bileşiklerinin sentez reaksiyonu

### 3.2.5 Amin bileşiklerinin sentezi (6 ve 7)

Amin bileşikleri (6 ve 7), sentezlenen nitro bileşiklerinin (4 ve 5) Pd/C katalizörlüğünde hidrazin hidrat (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O) ile susuz etil alkol ortamında indirgenmesiyle elde edildi (Şekil 3.5).



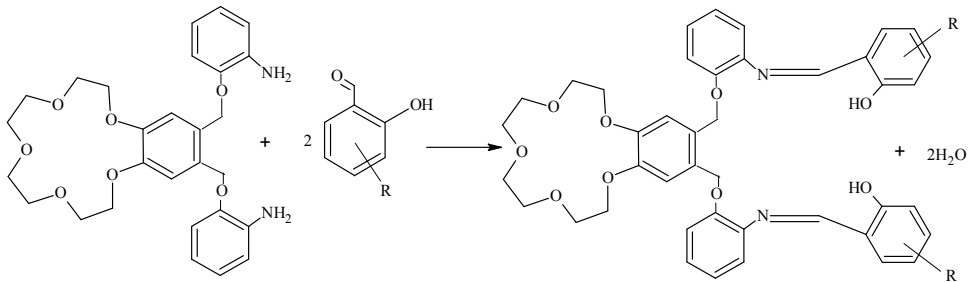
*o*-NO<sub>2</sub> (**4**) ; *p*-NO<sub>2</sub> (**5**)

*o*-NH<sub>2</sub> (**6**) ; *p*-NH<sub>2</sub> (**7**)

Şekil 3.5 (**6** ve **7**) bileşiklerinin sentez reaksiyonu

### 3.2.6 Schiff bazlarının sentezi (**8-13**)

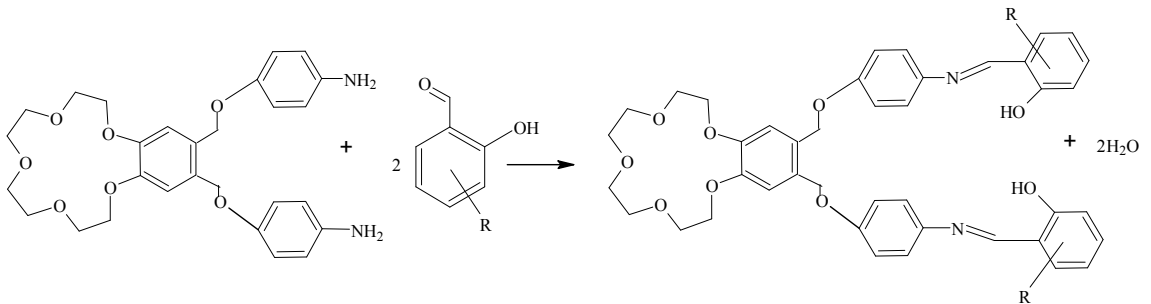
Schiff bazları (**8-13**), 1 mol sentezlenen amin bileşiği (**6** ve **7**) ve 2 mol aldehitin (salisilaldehit, 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit ve 2-hidroksi-4-metoksi-benzaldehit) etil alkol ortamındaki kondenzasyon reaksiyonundan elde edildi ( Şekil 3.6-3.7).



(**6**)

R: H (**8**); 3-OCH<sub>3</sub> (**9**); 4-OCH<sub>3</sub> (**10**)

Şekil 3.6 (**8-10**) bileşiklerinin sentez reaksiyonu



(**7**)

R: H (**11**); 3-OCH<sub>3</sub> (**12**); 4-OCH<sub>3</sub> (**13**)

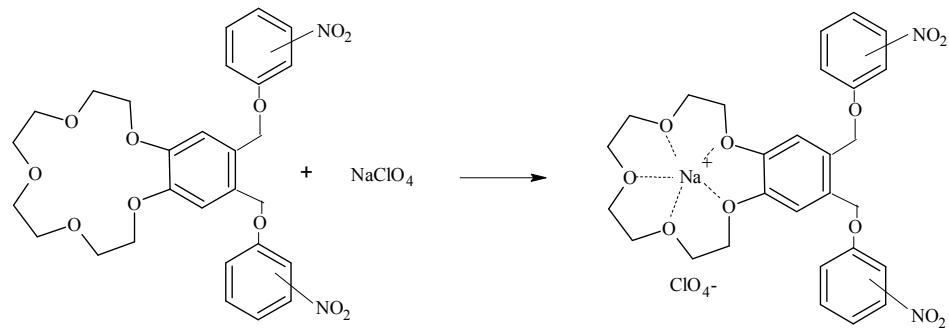
Şekil 3.7 (**11-13**) bileşiklerinin sentez reaksiyonu



### 3.2.7 Sentezlenen ligandların sodyum komplekslerinin sentezi (4a-9a, 11a-13a)

Sentezlenen amin bileşikleri ve Schiff bazlarının (6-9, 11-13) etil alkoldeki çözeltisine sodyum perkloratın etil alkoldeki çözeltisinin eklenmesiyle sodyum kompleksleri (6a-9a, 11a-13a) elde edildi (Şekil 3.9-3.11).

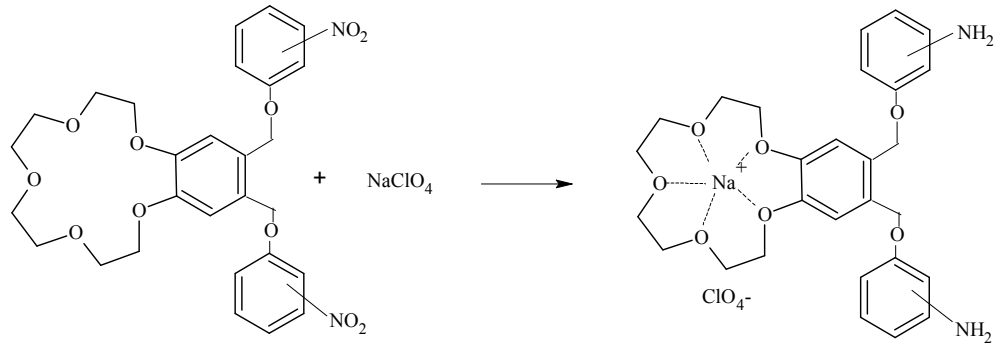
Sadece nitro bileşiklerinin (4 ve 5) sodyum kompleksleri (4a ve 5a) aseton ortamında elde edildi (Şekil 3.8).



*o*-NO<sub>2</sub> (4); *p*-NO<sub>2</sub> (5)

*o*-NO<sub>2</sub> (4a); *p*-NO<sub>2</sub> (5a)

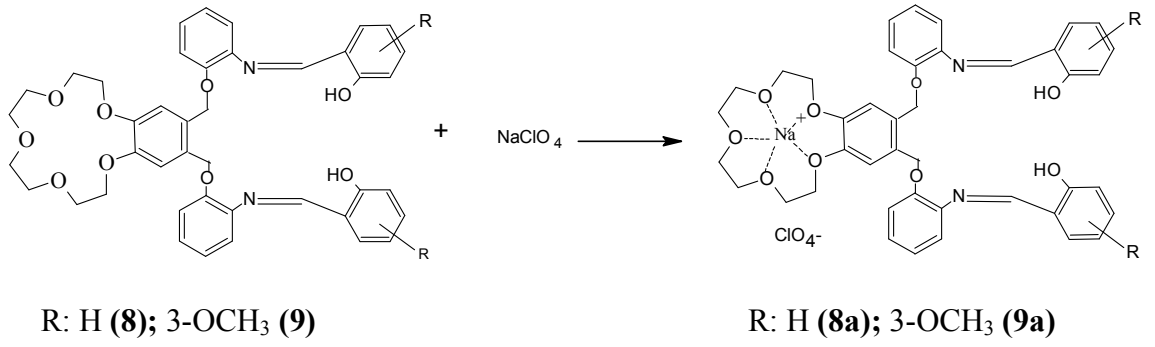
Şekil 3.8 (4a ve 5a) komplekslerinin sentez reaksiyonu



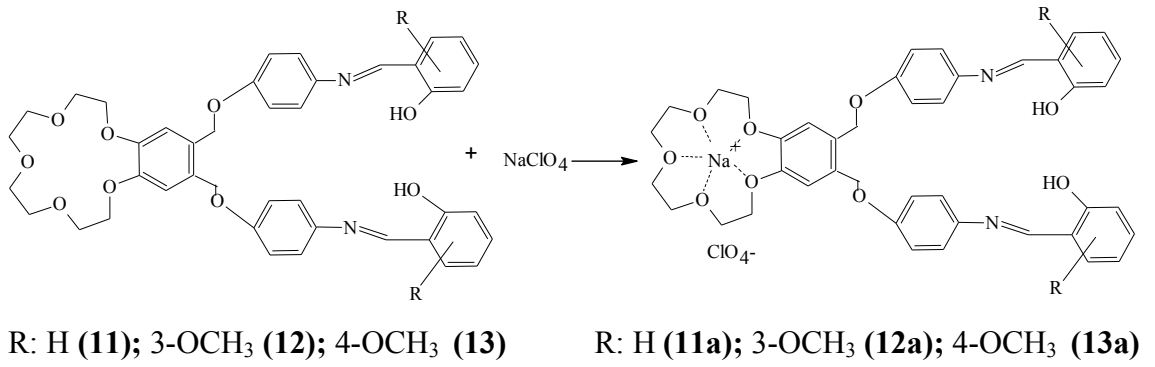
*o*-NH<sub>2</sub> (6) ; *p*-NH<sub>2</sub> (7)

*o*-NH<sub>2</sub> (6a) ; *p*-NH<sub>2</sub> (7a)

Şekil 3.9 (6a ve 7a) komplekslerinin sentez reaksiyonu



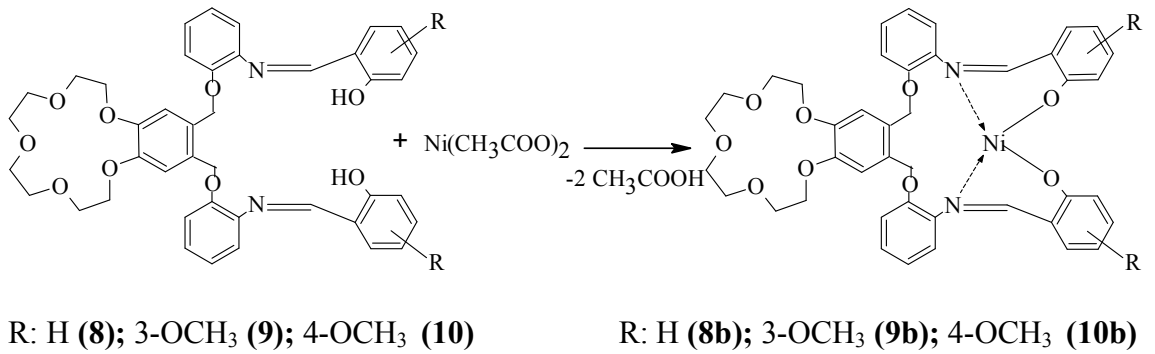
Şekil 3.10 (**8a** ve **9a**) komplekslerinin sentez reaksiyonu



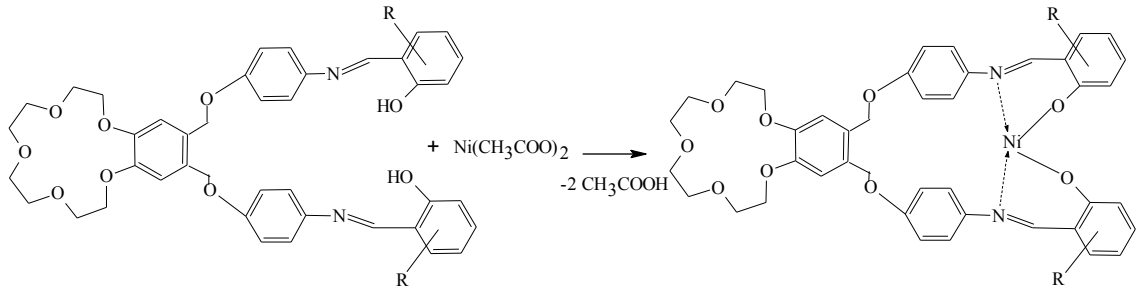
Şekil 3.11 (**11a-13a**) komplekslerinin sentez reaksiyonu

### 3.2.8 Schiff bazlarının nikel komplekslerinin sentezi (**8b-13b**)

Nikel kompleksleri, 1 mol Schiff bazının (**8-13**) etil alkoldeki çözeltisine 1 mol nikel asetatın etil alkoldeki çözeltisinin ilavesi ile elde edildi (**8b-13b**) (Şekil 3.12-3.13).



Şekil 3.12 (**8b-10b**) komplekslerinin sentez reaksiyonu



R: H (**11**); 3-OCH<sub>3</sub> (**12**); 4-OCH<sub>3</sub> (**13**)

R: H (**11b**); 3-OCH<sub>3</sub> (**12b**); 4-OCH<sub>3</sub> (**13b**)

Şekil 3.13 (**11b-13b**) komplekslerinin sentez reaksiyonu

## 4. DENEYSEL BÖLÜM

### 4.1 Çıkış Bileşiklerinin Sentezi

#### 4.1.1 Tetraetilenglikoldiklorür sentezi (1)

Tek ağızlı bir balona 150g (0,77 mol) tetraetilenglikolün, 135g (1,71 mol) pridindeki çözeltisi konarak üzerine damlatma hunisi ile yavaş yavaş 195g (1,64 mol) tiyoniklorür ilave edildi. Bu arada reaksiyon karışımı tuz-buz banyosunda soğutuldu ve sıcaklık 50°C'nin altında korundu. Tiyoniklorür ilavesi tamamlandıktan sonra soğutma işlemine son verildi ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Oluşan pridinyum hidroklorür çökeleği 20 mL su, 100 mL eter ile 5-6 kez ekstrakte edildi. Eter fazı Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutulduktan sonra destillendi. Ürün oluşumu ince tabaka kromatografisi ile gözlemlendi. Ürün renksiz ve yağimsı bir sıvı olarak elde edildi. Verim: 115g (%64) (Lit. Verim %83, Calverly vd. 1982).

#### 4.1.2 Benzo-15-crown-5 sentezi (2)

Bir litrelik üç ağızlı bir balona damlatma hunisi, azot geçirme borusu ve bir geri soğutucu takıldı ve içerisine 23 g (0,21 mol) katekol, 315 mL n-bütanol ve 17,7 g (0,44 mol) NaOH'in 21 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. 10 dakika karıştırıldıktan sonra damlatma hunisi ile 48,3 g (0,20 mol) tetraetilenglikoldiklorür (**1**) yavaş yavaş ilave edildi ve reaksiyon 30 saat 100°C'de ısıtıldı. Bu sürenin sonunda karışıma 1,67 mL HCl damlatıldı ve katı kısım süzülerek ayrıldı. Çökelek 83 mL metanol ile yıkandı. n-Bütanol-metanol karışımı rotary-evaporatörde destillendi. Siyah renkli yağimsı ürün hekzan ile sürekli ekstrakte etmek suretiyle saflaştırıldı ve beyaz yaprak şeklinde kristaller elde edildi. Verim: 15 g (%25). e.n. 78°C (Lit. e.n. 78°C, Pedersen 1967).

#### 4.1.3 4',5'-Bis(bromometil)benzo-15-crown-5 sentezi (3)

İki ağızlı bir balona bir geri soğutucu takıldı. Balon içerisine 1 g benzo-15-crown-5 (2,20 mmol) ve 0,45 g paraformaldehit ilave edildi ve 4-4,5 mL 1,4-dioksan da çözüldü. Reaksiyon ortamına 2,94 mL HBr (%30 asetik asit içinde) damla damla ilave edildi. Bu işlemin ardından su banyosunda 40°C'de 3-4 saat süreyle ısıtılarak karıştırıldı. Isıtma işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı bir gece boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan beyaz renkli ürün süzülerek ayrıldı ve metanol ile yıkandı. Verim: 1,2 g (%70,86) (Biernat vd. 1990)

#### 4.2 Nitro Bileşiklerinin Sentezi (4 ve 5)

##### 4.2.1 15,16- Bis[(2-nitrofenoksi)metil]- 2,3,5,6,8,9,11,12 -oktahidro- 1,4,7,10,13-benzopentaoksa siklopentadesin (4)

20 mL DMF'de çözülmüş 1,50 g *o*-nitrofenol (11 mmol)'ün üzerine 5,5 g NaOH (13,6 mmol) eklendi ve 1 saat boyunca geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırıldı. 1 saatin sonunda 20 mL DMF'de çözülmüş 2,5 g 4',5'-bis(bromometil)benzo-15-crown-5 (3) (5,5 mmol) reaksiyon ortamına yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon karışımı 24 saat boyunca ısıtılarak karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı ince tabaka kromatografisi (silika:THF) ile takip edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra ürünü çöktürmek amacıyla bulanma gözlenene kadar ortama su ilave edildi. Elde edilen ürün asetondan kristallendirildi. Verim : 0,96 g (%38,60) (en.:156-157°C)

##### 4.2.2 15,16-Bis[(4-nitrofenoksi)metil]-2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopenta oksa siklopentadesin (5)

20 mL DMF'de çözülmüş 1,5 g *p*-nitrofenol (11 mmol) üzerine 5,5 g NaOH (13,6 mmol) eklendi ve 1 saat boyunca geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırıldı. 1 saatin sonunda 20 mL DMF de çözülmüş 2,5 g 4',5'-bis(bromometil)benzo-15-crown-5 (3) (5,5 mmol) reaksiyon ortamına yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon karışımı 24 saat boyunca ısıtılarak karıştırıldı. Reaksiyon gidişi ince tabaka kromatografisiyle (silika:THF) takip edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra ürünü çöktürmek amacıyla

bulanma gözlenene kadar ortama su ilave edildi. Elde edilen ürün toluenden kristallendirildi. Verim: 1,28 g (%40,85) (en.: 113-115°C)

#### **4.3 Amin Bileşiklerinin Sentezi (6 ve 7)**

##### **4.3.1 2,2'-[2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadesin - 15,16-diylbis(metilenoksi)]dianilin (6)**

1 g bileşik (4) (1,7 mmol) 30 mL etil alkolde çözüldü. Ortama katalizör olarak Pd/C eklendi ve 10 dk geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırıldı. 10 dk sonunda 12 mL %80'lik N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O reaksiyon ortamına yarım saatlik bir zaman içerisinde yavaş yavaş ilave edildi. Karışım 4-5 saat süreyle geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon tamamlanıp tamamlanmadığı ince tabaka kromatografisi (silika: THF) ile takip edildi. Elde edilen beyaz renkli ürün etil alkolden kristellendirildi. Verim: 0,68 g (%75,8) (en.: 140-144°C)

##### **4.3.2 4,4'-[2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadesin - 15,16-diyl bis(metilenoksi)]dianilin (7)**

1 g bileşik (5) (1,7 mmol) 30 mL etil alkolde çözüldü. Karışıma katalizör olarak Pd/C eklendi ve 10 dk geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırıldı. 10 dk sonunda 12 mL %80'lik N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O reaksiyon ortamına yarım saatlik bir zaman içerisinde yavaş yavaş ilave edildi. Karışım 4-5 saat süreyle geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon gidişi ince tabaka kromatografisiyle (silika:THF) takip edildi. Elde edilen sarı renkli ürün etil alkolden kristellendirildi. Verim: 0,5 g (%55,88) (en.: 124-127°C)

#### 4.4 Schiff Bazlarının Sentezi (8-13)

##### 4.4.1 2,2'- {2,3,5,6,8,9,11,12 -oktahidro- 1,4,7,10,13- benzopentaoksasiklopentadesin -15,16- diylbis [metilenoksi-3,1-fenilennitrilo metiliden]} difenol (8)

1 g bileşik (6) (1,96 mmol) 20 mL etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bileşik (6) tamamen çözüldükten sonra ortama 10 mL etil alkolde çözülmüş 0,48 g salisilaldehit (3,92 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 5-6 saat geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırıldı. Elde edilen sarı renkli ürün etil alkolden kristallendirildi. Verim :0,897 g (%63,71) (en.: 131-135°C)

##### 4.4.2 2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13benzopentaoksasiklopentadesin -15,16-diylbis[metilenoksi-3,1-fenilennitrilo metiliden]}bis(6-metoksifenol) (9)

1 g bileşik (6) (1,96 mmol) 20 mL etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bileşik (6) tamamen çözüldükten sonra ortama 10 mL etil alkolde çözülmüş 0,60 g 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit (3,92 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 5-6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Yağimsı olarak elde edilen turuncu renkli ürün hegzanla yıkarak alındı. Verim :1,154 g (%75,61) (en.: 74-76°C)

##### 4.4.3 2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadesin 15,16-diyl bis[metilenoksi-3,1-fenilennitrilo metiliden]}bis(5-metoksifenol) (10)

1 g bileşik (6) (1,96 mmol) 20 mL etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bileşik (6) tamamen çözüldükten sonra ortama 10 mL etil alkolde çözülmüş 0,60 g 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit (3,92 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 5-6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Elde edilen sarı renkli ürün etil alkolden kristallendirildi. Verim : 1,120 g (%72,89) (en.: 143-146°C)

**4.4.4 2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadesin - 15,16-diyl bis[metilenoksi-4,1-fenilennitrilo metiliden]}difenol (11)**

1 g bileşik (7) (1,96 mmol) 20 mL etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bileşik (7) tamamen çözüldükten sonra ortama 10 mL etil alkolde çözülmüş 0,48 g salisilaldehit (3,92 mmol) ilave edildi reaksiyon karışımı 5-6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Elde edilen açık sarı renkli ürün etil alkolden kristallendirildi. Verim: 0,902 g (%64,09) (en.: 143-145°C)

**4.4.5 2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadesin 15,16-diyl bis[metilenoksi-4,1-fenilennitrilo metiliden]}bis(6-metoksifenol) (12)**

1 g bileşik (7) (1,96 mmol) 20 mL etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bileşik (7) tamamen çözüldükten sonra ortama 10 mL etil alkolde çözülmüş 0,60 g 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit (3,92 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 5-6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Elde edilen turuncu renkli ürün etil alkolden kristallendirildi. Verim: 1,038 (%57,51) (en.: 98-101°C)

**4.4.6 2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadesin 15,16-diyl bis[metilenoksi-4,1-fenilennitrilo metiliden]}bis(5-metoksifenol) (13)**

1 g bileşik (7) (1,96 mmol) 20 mL etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bileşik (7) tamamen çözüldükten sonra ortama 10 mL etil alkolde çözülmüş 0,60 g 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit (3,92 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 5-6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Elde edilen sarı renkli ürün etil alkolden kristallendirildi. Verim: 0,907 g (%65,44) (en.: 155-157°C)



#### **4.5 Sentezlenen Ligandların Sodyum Komplekslerinin Sentezi (4a-9a, 11a-13a)**

##### **4.5.1 15,16- Bis(2-nitrofenoksi) -2,3,5,6,8,9,11,12 -oktahidro- 1,4,7,10,13-benzo pentaoksasiklopentadesin sodyum kompleksi (4a)**

10 mL asetonda çözülmüş 0,1 g bileşik (4) (0,18 mmol) üzerine 10 mL asetonda çözülmüş 0,022 g NaClO<sub>4</sub> (0,18 mmol) eklendi ve geri soğutucu altında 2 saat süreyle ısıtıldı. Elde edilen beyaz renkli ürün etil alkolden kristallendirildi. Verim:0,07 g (%58,23) (en.: 252-254°C)

##### **4.5.2 15,16- Bis[(4-nitrofenoksi)metil] -2,3,5,6,8,9,11,12 -oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadesin sodyum kompleksi (5a)**

Bileşik (4a)'nın sentezi ile aynı şekilde yapıldı ve aynı miktarlarda (5) bileşiği (0,1 g) ve NaClO<sub>4</sub>. (0,022 g) kullanıldı. Elde edilen sarı renkli ürün etil alkolden kristallendirildi. Verim:0,07 g (%62,97) (en.:235-237°C)

##### **4.5.3 2,2'-[2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadesin - 15,16-diylbis(metilenoksi)]dianilin sodyum kompleksi (6a)**

10 mL etil alkolde çözülmüş 0,1 g bileşik (6) (0,20 mmol) üzerine 10 mL etil alkolde çözülmüş 0,024 g NaClO<sub>4</sub> (0.20 mmol) eklendi ve geri soğutucu altında 2 saat süreyle ısıtıldı. Verim:0,04 (%33,68) (en.: 213-215°C)

##### **4.5.4 4,4'-[2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadesin - 15,16-diyl bis(metilenoksi)]dianilin sodyum kompleksi (7a)**

Bileşik (6a)'nın sentezi ile aynı şekilde yapıldı ve aynı miktarlarda bileşik (7) (0,1 g) ve NaClO<sub>4</sub> (0,024 g )kullanıldı. Elde edilen siyah renkli ürün etil alkolden kristallendirildi. Verim:0,08 g (%61,34) (en.: 172-176°C)

**4.5.5 2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadesin 15,16-diylbis[metilenoksi-3,1-fenilennitrilo metiliden]}difenol sodyum kompleksi (8a)**

10 mL etil alkolde çözülmüş 0,1 g bileşik (8) (0,14 mmol) üzerine 10 mL etil alkolde çözülmüş 0,017 g NaClO<sub>4</sub> (0,14 mmol) eklendi ve geri soğutucu altında 2 saat süreyle ısıtıldı. Elde edilen sarı renkli ürün etil alkolden kristallendirildi. Verim: 0,06 g (%54,51) (en.: >200 bozunma)

**4.5.6 2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadesin - 15,16-diyl bis[metilenoksi-3,1-fenilennitrilo metiliden]}bis(6-metoksifenol) sodyum kompleksi (9a)**

Bileşik (8a)'nın sentezi ile aynı şekilde yapıldı ve aynı miktarlarda bileşik (9) (0,1 g) ve NaClO<sub>4</sub> (0,015 g) kullanıldı.. Elde edilen turuncu renkli ürün etil alkolden kristallendirildi. Verim: 0,06 g (%48,76) (en.: 130-133°C)

**4.5.7 2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadesin - 15,16-diylbis[metilenoksi-4,1-fenilennitrilo metiliden]}difenol sodyum kompleksi (11a)**

Bileşik (8a)'nın sentezi ile aynı şekilde yapıldı ve aynı miktarlarda bileşik (11) (0,1 g) ve NaClO<sub>4</sub> (0,017 g) kullanıldı.. Elde edilen açık sarı renkli ürün etil alkolden kristallendirildi. Verim: 0,08 g (%72,39) (en.: 130-132°C)

**4.5.8 2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadesin - 15,16-diyl bis[metilenoksi-4,1-fenilennitrilo metiliden]}bis(6-metoksifenol) sodyum kompleksi (12a)**

Bileşik (8a)'nın sentezi ile aynı şekilde yapıldı ve aynı miktarlarda bileşik (12) (0,1 g) ve NaClO<sub>4</sub> (0,015 g) kullanıldı. Elde edilen turuncu renkli ürün etil alkolden kristallendirildi. Verim: 0,08 g (%62,19) (en.: 125°C)

**4.5.9 2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopenta desin - 15,16-diyl bis[metilenoksi-4,1-fenilennitrilo metiliden]}bis(5-metoksifenol) sodyum kompleksi(13a)**

Bileşik (8a)'nın sentezi ile aynı şekilde yapıldı. ve aynı miktarlarda bileşik (13) (0,1 g) ve NaClO<sub>4</sub> (0,015 g) kullanıldı. Elde edilen sarı renkli ürün etil alkolden kristallendirildi. Verim: 0,05 g (%40,29) (en.: 115-118°C)

**4.6 Sentezlenen Schiff Bazlarının Nikel Komplekslerinin Sentezi (8b-13b)**

**4.6.1 2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadesin - 15,16-diylbis[metilenoksi-3,1-fenilennitrilo metiliden]}difenol nikel kompleksi (8b)**

10 mL etil alkolde çözülmüş 0,1 g bileşik (8) (0,14 mmol) üzerine 10 mL etil alkolde çözülmüş 0,024 g Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (0,14 mmol) eklendi ve geri soğutucu altında 2 saat süreyle ısıtıldı. Elde edilen kahverengi ürün etil alkolden kristallendirildi. Verim: 0,05 g (%48,52) (en.: 95-98°C)

**4.6.2 2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadesin - 15,16-diyl bis[metilenoksi-3,1-fenilennitrilo metiliden]}bis(6-metoksifenol) nikel kompleksi (9b)**

Bileşik (8b)'nin sentezi ile aynı şekilde yapıldı ve aynı miktarlarda bileşik (9) (0,1 g) ve Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (0,02 g) kullanıldı. Elde edilen turuncu renkli ürün etil alkolden kristallendirildi. Verim: 0,06 g (%55,68) (en.: 128-130°C)

**4.6.3 2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadesin - 15,16-diyl bis[metilenoksi-3,1-fenilennitrilo metiliden]}bis(5-metoksifenol) nikel kompleksi (10b)**

Bileşik (8b)' nın sentezi ile aynı şekilde yapıldı ve aynı miktarlarda bileşik (10) (0,1 g) ve  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,02 g) kullanıldı. Elde edilen yeşil renkli ürün etil alkolden kristallendirildi. Verim: 0,06 g (%55,35) (en.: >200 bozunma)

**4.6.4 2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadesin - 15,16-diylbis[metilenoksi-4,1-fenilennitrilo metiliden]}difenol nikel kompleksi (11b)**

Bileşik (8b)' nın sentezi ile aynı şekilde yapıldı ve aynı miktarlarda bileşik (11) (0,1 g) ve  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,024 g) kullanıldı. Elde edilen yeşil renkli ürün etil alkolden kristallendirildi. Verim:0,04 g (%39,02) (en.: 131-135°C)

**4.6.5 2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadesin - 15,16-diyl bis[metilenoksi-4,1-fenilennitrilo metiliden]}bis(6-metoksifenol) nikel kompleksi (12b)**

Bileşik (8b)' nin sentezi ile aynı şekilde yapıldı ve aynı miktarlarda bileşik (12) (0,1 g) ve  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,02 g) kullanıldı. Elde edilen yeşil renkli ürün etil alkolden kristallendirildi. Verim:0,07 g (%59,85) (en.: 135-137°C)

**4.6.6 2,2'-{2,3,5,6,8,9,11,12-oktahidro-1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopenta desin - 15,16-diyl bis[metilenoksi-4,1-fenilennitrilo metiliden]}bis(5-metoksifenol) Nikel Kompleksi (13b)**

Bileşik (8b)' nin sentezi ile aynı şekilde yapıldı ve aynı miktarlarda bileşik (10) (0,1 g) ve  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,02 g) kullanıldı. Elde edilen yeşil renkli ürün etil alkolden kristallendirildi. Verim: 0,05 g (%47,14) (en.: >250 bozunma)

## 4.7 Ekstraksiyon Çalışması

### 4.7.1 Pikrat çözeltilerinin hazırlanması

Alkali metal pikratları, 25 mL  $1 \times 10^{-3}$  M pikrik asit çözeltisine nötralleşme oluncaya kadar 0,1 M metal hidroksit çözeltisi eklenerek hazırlandı. pH değişimi kontrol edildi ve çözelti  $1,17 \times 10^{-4}$  M'a seyreltilti.

Geçiş metali pikratları,  $1,17 \times 10^{-4}$  M pikrik asit çözeltisine,  $1 \times 10^{-2}$  M metal nitrat çözeltisi eklenip (eşit hacimde) 25°C de 1 saat karıştırarak hazırlandı.

### 4.7.2 Ekstraksiyon işlemi

$1 \times 10^{-3}$  M ligandın (10 mL) diklorometan içerisindeki çözeltisine, metal pikratın  $1,17 \times 10^{-4}$  M'lık (10 mL) sulu çözeltisi eklenerek yaklaşık 25 °C de 12 saat karıştırıldı. Karışım fazların ayrılması için 2 saat oda sıcaklığında bekletildi. UV spektrofotometresinde alkali ve geçiş metali pikratlarının ve ekstraksiyon sonrası sulu fazın 356 nm deki absorpsiyonları okundu.

Elde edilen veriler aşağıdaki eşitlik kullanılarak ligandların % ekstraksiyon kabiliyetleri (%E) hesaplandı.

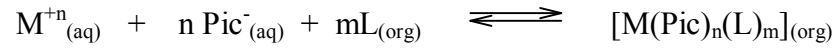
$$E\% = 100 \times (A_0 - A) / A_0$$

$A_0$  : Ligand eklenmeden önceki metal pikrat çözeltisinin absorbansı

A: Sulu fazın ekstraksiyondan sonraki absorbansı

Aşağıda verilen eşitlik kullanılarak ekstraksiyon denge sabiti ( $K_{ex}$ ) hesaplandı (Stokiyometrik oran (L:M)  $Na^+$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ve  $Pb^{2+}$  için 1:1, sadece  $K^+$  için 2:1'dir) (Fujiwara vd. 1981, Jaeger vd. 2001).

Genel ekstraksiyon denge reaksiyonu;



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

Sulu faz ve organik faz arasında metal iyonunun dağılma oranı (D) aşağıdaki eşitliğe göre hesaplandı.

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

## 5. BULGULAR ve TARTIŞMA

### 5.1 Bileşiklerin Sentezi ile İlgili Yorumlar

Bu çalışmada, çıkış bileşikleri olan tetraetilenglikoldiklorür (**1**), benzo-15-crown-5 (**2**) ve 4',5'-bis(bromometil)benzo-15-crown-5 (**3**) bir seri reaksiyon basamağı ile sentezlendi. Daha sonra çıkış bileşiği (**3**) ile *o*- ve *p*-nitrofenolün DMF ortamındaki reaksiyonundan *o*- ve *p*- substitüe crown eter içeren dinitro bileşikler (**4** ve **5**) elde edildi. Bu bileşiklerin Pd/C katalizörlüğünde hidrazin hidrat ile indirgenmesinden *o*- ve *p*- substitüe diamin bileşikler (**6** ve **7**) sentezlendi. Sentezlenen diamin bileşiklerinin etil alkol ortamında salisilaldehit, 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit ve 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit serisiyle olan kondenzasyon reaksiyonundan Schiff bazları (**8-13**) elde edildi. Sentezlenen crown eter içeren bileşiklerin (**4-9**, **11-13**) benzo-15-crown-5'in boşluk büyüklüğüne uygun sodyum ile komplekslerini (**4a-9a**, **11a-13a**) elde etmek amacıyla NaClO<sub>4</sub> ile reaksiyonları gerçekleştirildi. Bileşik **4** ve **5**'in sodyum kompleksleri aseton ortamında, **7-9**, **11-13** numaralı bileşiklerin sodyum kompleksleri ise etil alkol ortamında elde edildi. Ayrıca hazırlanan Schiff bazlarının çift dişli ligand olmalarından dolayı Ni<sup>2+</sup> ile etil alkol ortamında geçiş metali kompleksleri (**8b-13b**) elde edildi. Bu tez çalışması kapsamında 24'i yeni (**4,6-13**, **4a-9a**, **11a-13a**, **8b-13b**) olmak üzere toplam 28 bileşik sentezlendi. Sentezlenen ligand ve sodyum komplekslerinin yapıları element analizi, MS, IR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR verilerinden yararlanılarak aydınlatıldı. Hazırlanan geçiş metali komplekslerinin yapıları ise element analizi ve MS ile aydınlatıldı, komplekslerin paramanyetik özellik göstermelerinden dolayı <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopik verileri kaydedilemedi. Ayrıca bileşik **5** ve **7**'nin X-ışınları kırınım metre yöntemi ile kristal yapıları aydınlatılarak bağ uzunlukları ve bağ açıları belirlendi.

## 5.2 Sentezlenen Bileşiklerin Element Analizi Sonuçları

Sentezlenen bileşiklerin element analizi sonuçları çizelge 5.1’de verilmiştir. Sentezlenen ligand ve komplekslerin element analizi sonuçları önerilen yapılara uymaktadır. Hesaplanan element analizi verilerinden, geçiş metali komplekslerinden kompleks **8b** ve **10b**’nin yapısında yarım mol, bileşik **7**’nin yapısında bir mol, nikel komplekslerinden kompleks **9b**, **11b** ve **12b**’nin yapısında 5 mol, kompleks **13b**’nin yapısında ise 6 mol su bulunduğu tespit edilmiştir. Crown eter halkasındaki oksijen atomlarının sayısı göz önüne alındığında crown eterlerin, suyun OH grupları için ideal H-bağı akseptörü olacağı açıktır. Sonuçta, crown eterin birbirine yakın birden fazla oksijen atomuna sahip olması, su moleküllerinin birden fazla oksijen atomu ile etkileşme ihtimalini artırır (Müller vd. 2009).

Çizelge 5.1 Sentezlenen bileşiklerin element analizi sonuçları

| Bileşik No | Formül                                  | Mol Kütlesi | Element Analizi (%) Bul.(Hesap.) |            |            |
|------------|-----------------------------------------|-------------|----------------------------------|------------|------------|
|            |                                         |             | C                                | H          | N          |
| (7)        | $C_{28}H_{34}N_2O_7 \cdot H_2O$         | 528         | 64,13(63,63)                     | 6,72(6,81) | 5,33(5,30) |
| (4a)       | $NaC_{28}H_{30}N_2O_{11}ClO_4$          | 692         | 48,55(48,52)                     | 4,25(4,33) | 3,91(4,04) |
| (8b)       | $NiC_{42}H_{40}N_2O_9 \cdot 1/2H_2O$    | 784         | 64,16(64,31)                     | 5,23(5,23) | 3,49(3,57) |
| (9b)       | $NiC_{44}H_{44}N_2O_{11} \cdot 5H_2O$   | 925         | 56,30(56,91)                     | 5,26(5,82) | 3,09(3,01) |
| (10b)      | $NiC_{44}H_{44}N_2O_{11} \cdot 1/2H_2O$ | 845         | 62,66(62,35)                     | 5,45(5,31) | 3,30(3,30) |
| (11b)      | $NiC_{42}H_{40}N_2O_9 \cdot 5H_2O$      | 867         | 58,95(58,28)                     | 5,43(5,78) | 3,33(3,23) |
| (12b)      | $NiC_{44}H_{44}N_2O_{11} \cdot 5H_2O$   | 925         | 56,46(57,10)                     | 5,51(5,62) | 3,02(3,02) |
| (13b)      | $NiC_{44}H_{44}N_2O_{11} \cdot 6H_2O$   | 943         | 55,41(56,01)                     | 5,58(5,72) | 2,97(2,97) |



### 5.3 Spektral Analiz Yorumları

#### 5.3.1 IR spektrumu ile ilgili yorumlar

Sentezlenen ve crown eter içeren nitro sübstitüe bileşikler (**4** ve **5**), amin sübstitüe bileşikler (**6** ve **7**), Schiff bazları (**8-13**) ve komplekslere (**4a-13a**, **8b-13b**) ait IR spektrumları sayfa 94-118'de ve yapılarda gözlenen karakteristik pikler çizelge 5.2'de verilmiştir.

Nitro sübstitüe bileşikler için karakteristik pik  $\text{NO}_2$  gerilme titreşimine ait piklerdir. Bileşik (**4** ve **5**)'de karakteristik  $\text{NO}_2$  gerilme titreşimleri şiddetli ve 1510, 1343, 1508, 1341  $\text{cm}^{-1}$ 'de, sodyum komplekslerinde (**4a** ve **5a**) ise sırası ile şiddetli ve orta şiddette olmak üzere 1516, 1340 ve 1507, 1338  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Nitro gruplarının indirgenmesi ile elde edilen amin sübstitüe bileşiklerde nitro bileşiklerin IR spektrumlarından farklı olarak yaklaşık 3300-3500  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde amin grubuna ait gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Bileşik (**6** ve **7**)'nin  $\text{NH}_2$  gerilme titreşimleri orta şiddette ve 3386 ve 3370  $\text{cm}^{-1}$ 'de ve sodyum komplekslerinde (**6a** ve **7a**) ise yayvan ve 3428 ve 3372  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Sentezlenen Schiff bazlarının IR spektrumlarında amin piklerinin kaybolması Schiff bazı sentezinin gerçekleştiği konusunda en önemli kanıttır. Ayrıca yeni bir pik ortaya çıkmıştır ki bu pik  $\text{-C=N}$  gerilme titreşimine aittir ve Schiff bazları için karakteristiktir. Schiff bazlarının (**8-13**)  $\text{-C=N-}$  bağına ait gerilme titreşimleri şiddetli ve aynı bölgede sırasıyla 1614, 1613, 1612, 1618, 1616, 1620  $\text{cm}^{-1}$ 'de, sodyum komplekslerinde (**8a-13a**) şiddetli ya da orta şiddetli 1615, 1614, 1615, 1619, 1615, 1619  $\text{cm}^{-1}$ 'de ve nikel komplekslerinde (**8b-13b**) şiddetli ya da orta şiddetli olmak üzere 1608, 1611, 1608, 1614, 1615, 1613  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Sentezlenen nikel komplekslerinin IR spektrumları ligandlar ile karşılaştırıldığında imin piklerinde kaymalar olduğu görülmüştür. Sodyum komplekslerinin IR spektrumlarında ligandlardan farklı olarak gözlenen perklorat pikleri şiddetli ve sırasıyla 1081, 1081, 1081, 1105, 1084, 1093, 1114, 1079, 1095  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Bu aralıkta aynı zamanda crown eter gerilme titreşimlerine ait pikler de gözlenmektedir ve sodyum komplekslerinin oluşumu ile perklorat anyonundan kaynaklanan Cl-O gerilme titreşimlerinden dolayı bu bölgede yayvanlaşma dikkati çekmektedir.

Sentezlenen bütün bileşiklerde crown eter grubuna ait aromatik ( $\nu_{\text{C-O-C(arom.)}}$ ) ve alifatik ( $\nu_{\text{C-O-C(alif.)}}$ ) gerilme titreşimleri  $\nu=1391-1241$  ve  $1175-1028 \text{ cm}^{-1}$  aralığındaki değerlerde keskin pikler şeklinde gözlenmiştir.

Çizelge 5.2 Sentezlenen *o*-süstitüe bileşiklerin IR spektrumu verileri (ATR,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>)

| Bileşik No | $\nu(\text{C}=\text{C})$ | $\nu(\text{NO}_2)$ | $\nu(\text{NH}_2)$ | $\nu(\text{C}=\text{N})$ | $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})_{\text{arom.}}$ | $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})_{\text{aliph.}}$ | $\nu(\text{ClO}_4^-)$ |
|------------|--------------------------|--------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------|
| (4)        | 1581(oş)                 | 1510;1343(ş)       | -                  | -                        | 1256(oş)                                         | 1136;1116(oş)                                     | -                     |
| (6)        | 1504;1456(oş)            | -                  | 3386;3363(oş)      | -                        | 1236;1197(oş)                                    | 1117;1103(ş)                                      | -                     |
| (8)        | 1515;1451(z)             | -                  | -                  | 1614(oş)                 | 1244;1217(oş)                                    | 1118(ş)                                           | -                     |
| (9)        | 1516;1460(oş)            | -                  | -                  | 1613(ş)                  | 1242;1209(ş)                                     | 1113;1089(ş)                                      | -                     |
| (10)       | 1513;1449(oş)            | -                  | -                  | 1612(ş)                  | 1251;1191(oş)                                    | 1118;1079(oş)                                     | -                     |
| (4a)       | 1583(oş)                 | 1516;1340(ş)       | -                  | -                        | 1275(ş)                                          | 1100;1050(ş)                                      | 1081(ş)               |
| (6a)       | 1516;1454(oş)            | -                  | 3428(z)            | -                        | 1276;1249(ş)                                     | 1095;1028(ş)                                      | 1081(ş)               |
| (8a)       | 1512;1490(oş)            | -                  | -                  | 1615(oş)                 | 1242;1200(oş)                                    | 1100;1057(ş)                                      | 1081(ş)               |
| (9a)       | 1515;1462(oş)            | -                  | -                  | 1614(oş)                 | 1274;1251(ş)                                     | 1118;1056(ş)                                      | 1093(ş)               |
| (8b)       | 1519;1490(ş)             | -                  | -                  | 1608(ş)                  | 1250(oş)                                         | 1121;1107(ş)                                      | -                     |
| (9b)       | 1517;1439(oş)            | -                  | -                  | 1611(oş)                 | 1251;1212(oş)                                    | 1117;1079(ş)                                      | -                     |
| (10b)      | 1514;1494(ş)             | -                  | -                  | 1608(ş)                  | 1241;1209(oş)                                    | 1117(ş)                                           | -                     |

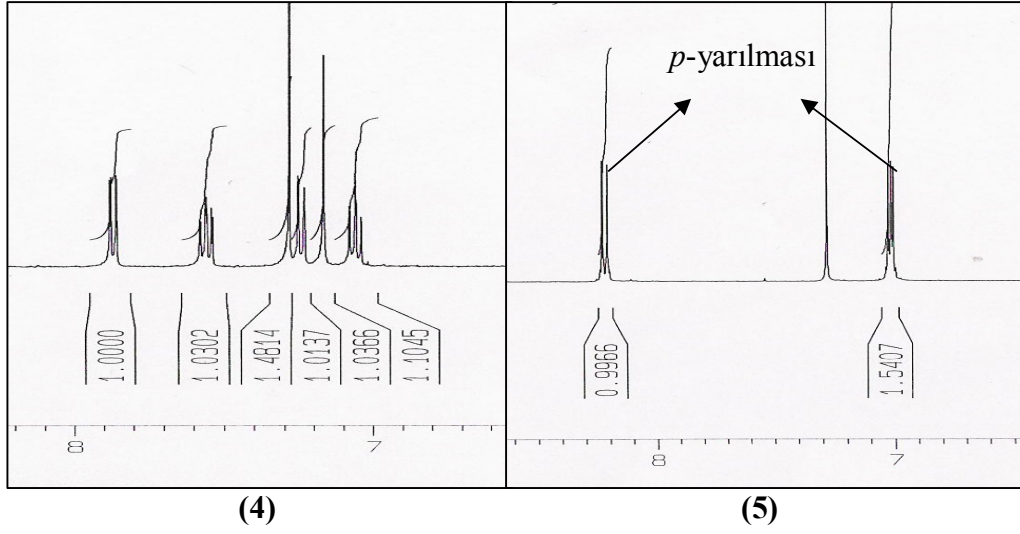
z: zayıf, oş: orta şiddetli, ş: şiddetli

Çizelge 5.2 Sentezlenen *p*-süstitüe bileşiklerin IR spektrumu verileri (ATR,  $\nu \text{ cm}^{-1}$ ) (devam)

| Bileşik No | $\nu(\text{C}=\text{C})$ | $\nu(\text{NO}_2)$ | $\nu(\text{NH}_2)$ | $\nu(\text{C}=\text{N})$ | $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})_{\text{arom.}}$ | $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})_{\text{aliph.}}$ | $\nu(\text{ClO}_4^-)$ |
|------------|--------------------------|--------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------|
| (5)        | 1590(ş)                  | 1508;1341(ş)       | -                  | -                        | 1255;1233(ş)                                     | 1109(ş)                                           | -                     |
| (7)        | 1509;1470(ş)             | -                  | 3370(y)            | -                        | 1217(oş)                                         | 1114;1063(ş)                                      | -                     |
| (11)       | 15067;1458(ş)            | -                  | -                  | 1620(ş)                  | 1227(oş)                                         | 1133;1014(ş)                                      | -                     |
| (12)       | 1506;1461(ş)             | -                  | -                  | 1616(ş)                  | 1229;1217(ş)                                     | 1113;1078(oş)                                     | -                     |
| (13)       | 1514;1459(ş)             | -                  | -                  | 1620;(ş)                 | 1234;1192(oş)                                    | 1111;1046(oş)                                     | -                     |
| (5a)       | 1592(oş)                 | 1507;1338(oş)      | -                  | -                        | 1257;1200(ş)                                     | 1107;1036 (ş)                                     | 1081(ş)               |
| (7a)       | 1508;1457(ş)             | -                  | 3372(oş)           | -                        | 1231(oş)                                         | 1105 (ş)                                          | 1034 (ş)              |
| (11a)      | 1507;1457(oş)            | -                  | -                  | 1619(ş)                  | 1227(ş)                                          | 1132;1085(oş)                                     | 1114(ş)               |
| (12a)      | 1507;1463(ş)             | -                  | -                  | 1615(oş)                 | 1249(ş)                                          | 1089(oş)                                          | 1079(ş)               |
| (13a)      | 1506;1456(ş)             | -                  | -                  | 1619(ş)                  | 1235(ş)                                          | 1113;1027(ş)                                      | 1095(ş)               |
| (11b)      | 1505;1463(ş)             | -                  | -                  | 1614(ş)                  | 1232(oş)                                         | 1112(ş)                                           | -                     |
| (12b)      | 1505;1463(ş)             | -                  | -                  | 1615(ş)                  | 1233;1195(z)                                     | 1112;1079(ş)                                      | -                     |
| (13b)      | 1504;1455(ş)             | -                  | -                  | 1613(ş)                  | 1233;1187(z)                                     | 1115(ş)                                           | -                     |

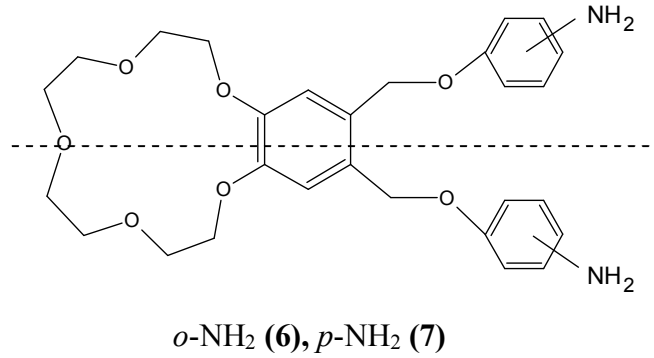
z: zayıf, oş: orta şiddetli, ş: şiddetli, y:yayvan





Şekil 5.2 Bileşik 4 ve 5'in Ar-H bölgesine ait  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

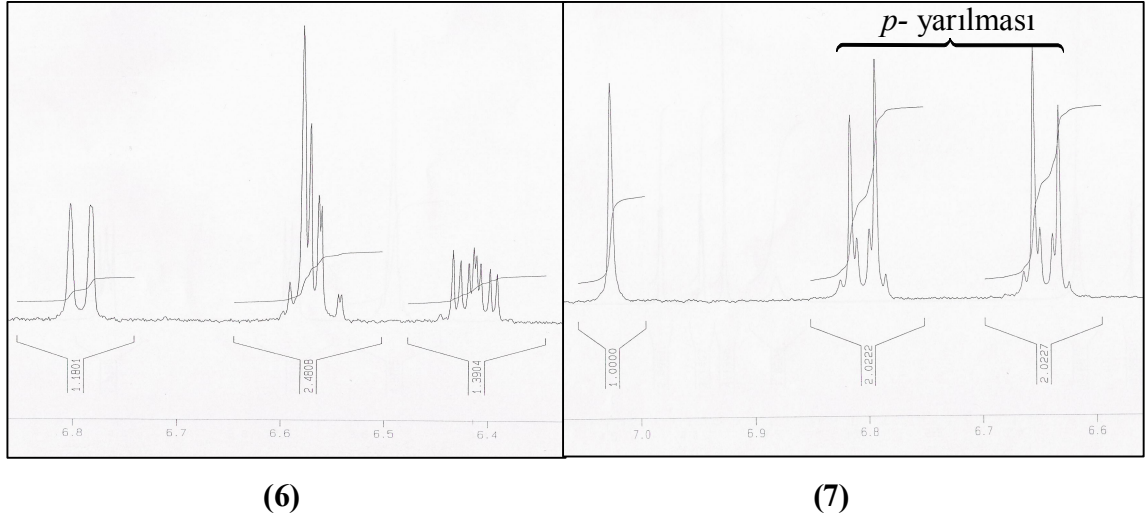
Bileşik 6 ve 7'in  $^1\text{H}$ -NMR spektrum değerlendirmesi yapının simetrik olmasından dolayı (Şekil 5.3) molekülün yarısı dikkate alınarak yapılmıştır.



Şekil 5.3 Bileşik 6 ve 7'nin simetrik yapısı

Amin süstitüe bileşiklerde (6 ve 7)  $\text{-NH}_2$  protonuna ait pik sırasıyla  $\delta = 4,28$  ve  $3,43$  ppm de yayvan tekli pik şeklinde gözlenmiştir. Bu spektrumlarda,  $\text{-NH}_2$  protonlarına ait piklerin gözlenmesi, indirgenmenin gerçekleştiğinin bir kanıtıdır.  $o\text{-NH}_2$  protonlarının kimyasal kayması  $p\text{-NH}_2$  protonlarının kimyasal kaymasından  $0,85$  ppm daha büyüktür. Bu durum *orto* konumundaki  $\text{NH}_2$  protonları üzerindeki elektron yoğunluğunun *para* konumundaki  $\text{NH}_2$  protonları üzerindeki elektron yoğunluğundan daha az olmasından kaynaklanmaktadır. Bu bileşiklere (6 ve 7) ait Ar-H protonları da bileşik 4 ve 5'in Ar-H

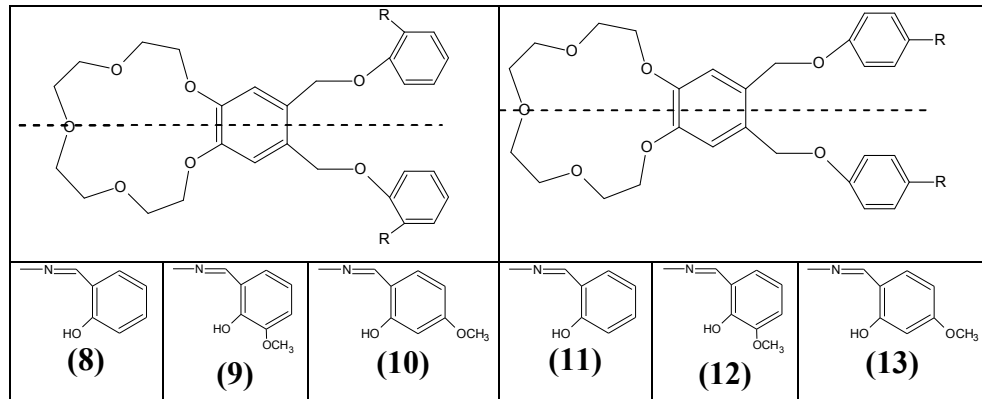
protonlarında olduğu gibi *orto* ve *para* yarılmassından kaynaklanan benzer farklılıkları göstermektedir (Şekil 5.4).



Şekil 5.4 Bileşik 6 ve 7'nin Ar-H bölgesine ait  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

Ayrıca nitro bileşikler olan 4 ve 5 ile amin bileşikler olan 6 ve 7'nin spektrumları karşılaştırıldığında, nitro gruplarının amine indirgenmesi ile alifatik  $-\text{CH}_2$  ve Ar-H protonlarında da belirgin kaymaların olduğu görülmüştür. Bu kaymalar, elektron çekici  $\text{NO}_2$  grupları yerine  $\text{NH}_2$  gruplarının geçmesi ile bu protonlar üzerindeki elektron yoğunluğunun farklanmasından kaynaklanmaktadır.

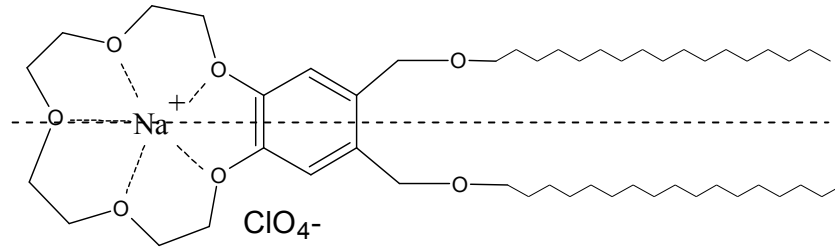
Bileşik 8-13'ün  $^1\text{H}$ -NMR spektrum değerlendirmesi yapının simetrik olmasından dolayı (Şekil 5.5) molekülün yarısı dikkate alınarak yapılmıştır.



Şekil 5.5 Bileşik 8-13'ün simetrik yapısı

Sentezlenen Schiff bazlarına (**8-13**) ait spektrumlarda çıkış bileşiklerinden (**6** ve **7**) farklı olarak gözlenen en belirgin pikler imin protonları (-CH=N-), metoksi protonları (OCH<sub>3</sub>) ve hidroksi (OH) protonlarına ait piklerdir. Schiff bazlarının (**8-13**) imin protonlarına (-CH=N-) ait kimyasal kayma değerleri  $\delta$ = 8,66, 8,30, 8,53, 8,78, 8,66 ve 8,62 ppm, -OH protonlarına ait kimyasal kayma değerleri ise  $\delta$ = 13,82, 14,30, 14,44, 13,45, 13,85 ve 13,97 ppm de gözlenmiştir. Bileşik (**9**, **10**, **12** ve **13**)’de -OCH<sub>3</sub> protonları keskin tekli pik şeklinde sırası ile 3,85, 3,87, 3,80, 3,85 ppm’de crown eter protonları ile aynı bölgede kaydedilmiştir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında karakteristik olarak gözlenen diğer önemli piklerden bir grubu ise crown eter (-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O-) protonlarına ve aromatik protonlara ait piklerdir. Bunlardan crown eter protonlarının (-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O-) kimyasal kayma değerleri beklenildiği gibi bütün bileşiklerde (**4-13**) 3,53-4,40 ppm aralığında, aromatik protonlar ise 6,41-8,24 ppm aralığında pik çoklukları şeklinde gözlenmiştir.

Bileşik **4a-9a**, **11a-13a**’nın <sup>1</sup>H-NMR spektrum değerlendirmesi yapının simetrik olmasından dolayı (Şekil 5.6) molekülün yarısı dikkate alınarak yapılmıştır.

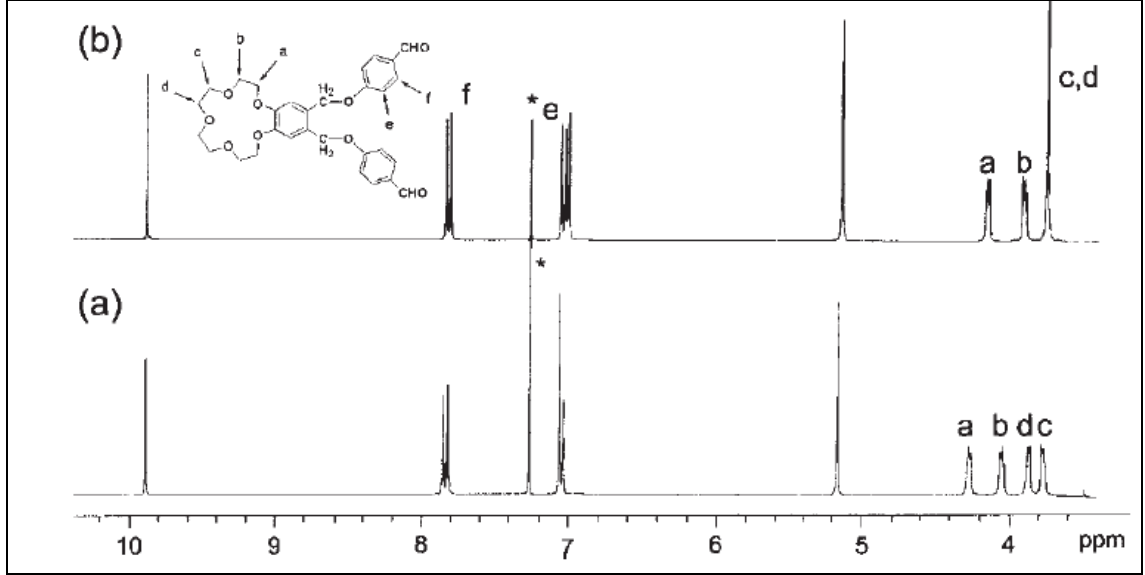


Şekil 5.6 Kompleks **4a-13a**’nın simetrik yapısı

Sentezlenen ligandların sodyum komplekslerine (**4a-9a**, **11a-13a**) ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında, yapıdan beklenen bütün protonlara ait pikler gözlenmiştir. Sodyum komplekslerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumları ile serbest ligandların <sup>1</sup>H-NMR spektrumları kıyaslandığında en önemli değişimin crown eter protonlarında olduğu görülmüştür. Bu değişim kimyasal kaymalarda çok belirgin olmamakla birlikte pik çokluklarında daha belirgindir. Crown eter bölgesindeki bu farklılaşma daha önce yapılan çalışmalarda da belirtilmiştir (Han vd. 2004). Yapılan bu literatür çalışmasında şekil 5.7’de görüldüğü gibi serbest liganda ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda crown eter protonları üç farklı pik

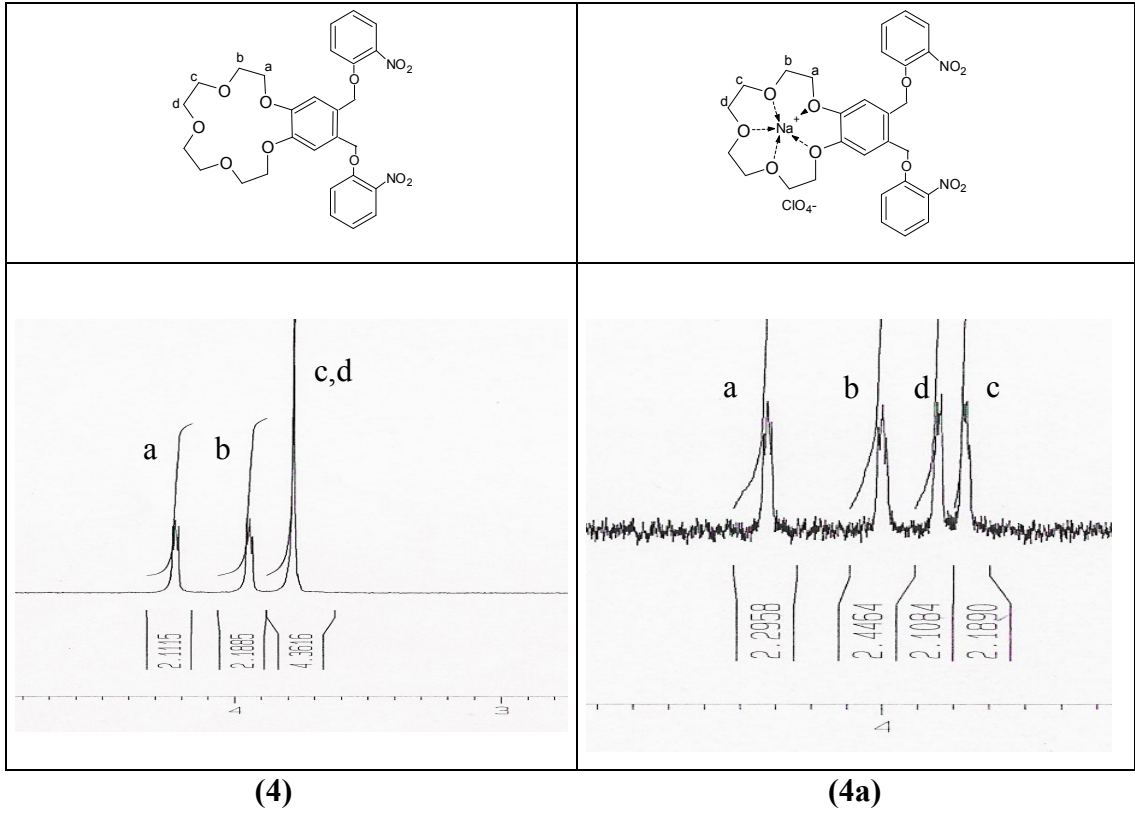


çokluğu şeklinde çıkarken, sodyum kompleksine ait crown eter protonları yaklaşık birbirine eşit dört ayrı pik çokluğu şeklinde kaydedilmiştir.

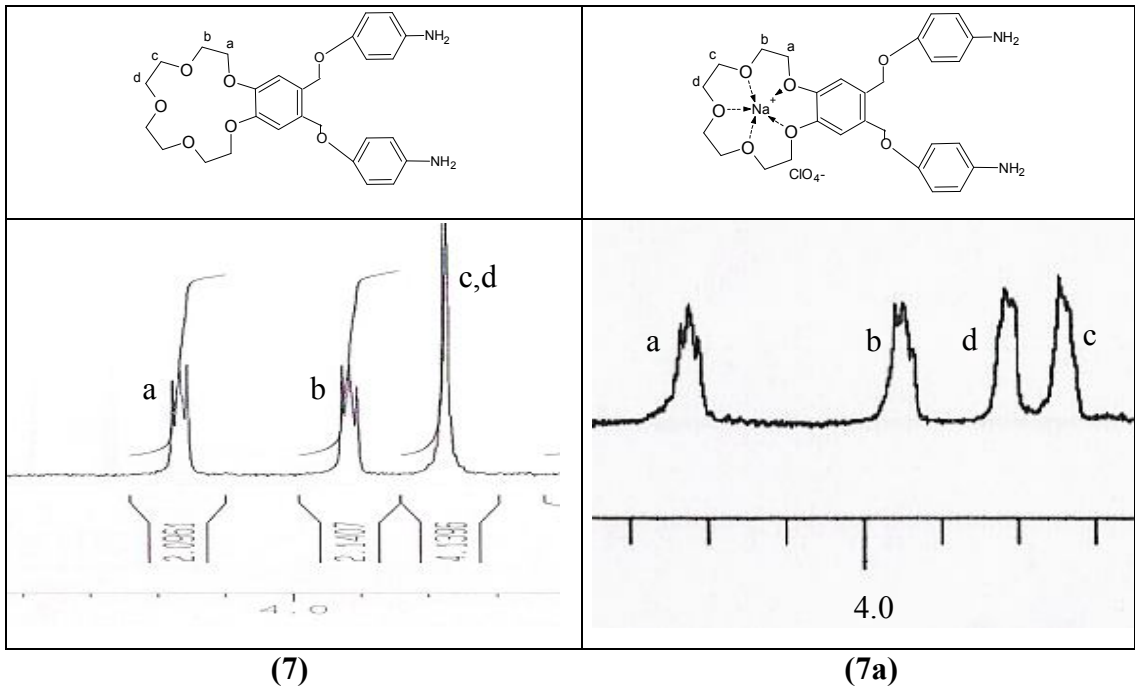


Şekil 5.7 Serbest ligand **(b)** ve Na<sup>+</sup> kompleksine **(a)** ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (Han vd. 2004)

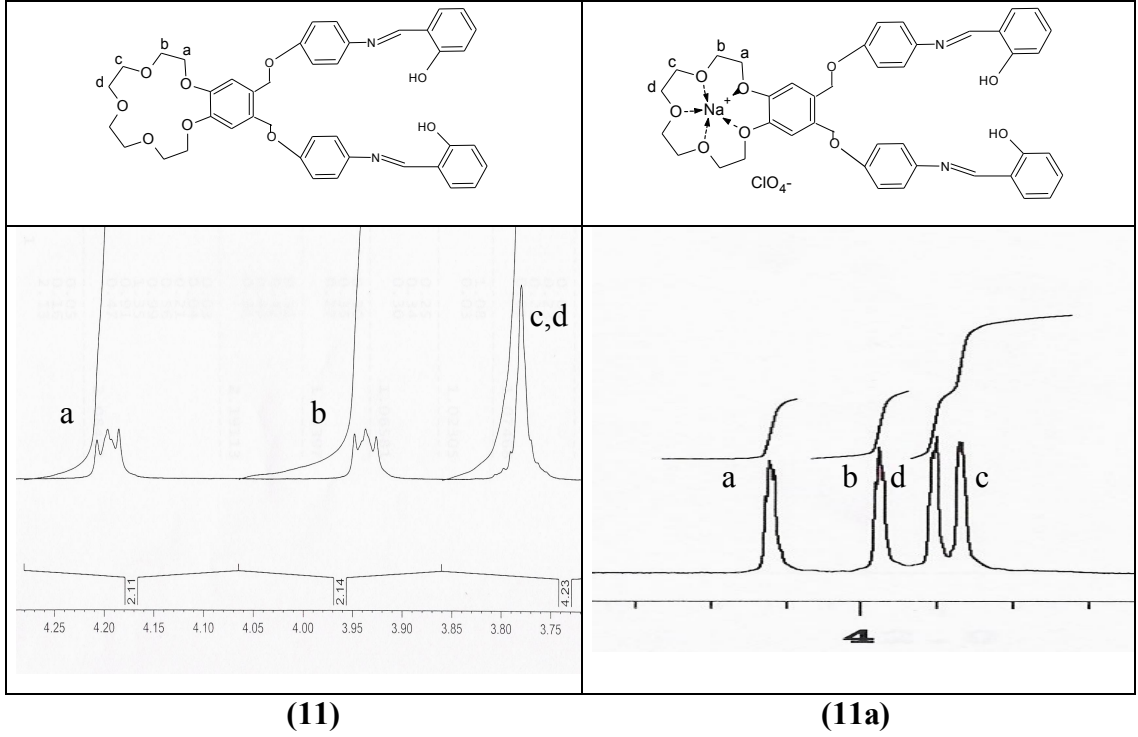
Sentezlenen ligand **(4, 7, 11)** ve sodyum komplekslerinin **(4a, 7a, 11a)** crown eter bölgesine ait pik çoklukları karşılaştırılmalı olarak şekil 5.8-5.10'da verilmiştir. Yukarıda belirtildiği gibi serbest ligandlarda crown eter protonları üç ayrı, sodyum kompleksleri ise dört ayrı pik çoklukları şeklinde gözlenmiştir.



Şekil 5.8 Sentezlenen ligand **(4)** ve sodyum komplekslerinin **(4a)** crown eter bölgesine ait  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları



Şekil 5.9 Sentezlenen ligand **(7)** ve sodyum komplekslerinin **(7a)** crown eter bölgesine ait  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları



Şekil 5.10 Sentezlenen ligand **(11)** ve sodyum komplekslerinin **(11a)** crown eter bölgesine ait  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları

Sentezlenen Schiff bazlarının  $\text{Ni}^{2+}$  kompleksleri paramanyetik özellik gösterdiğinden dolayı  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları alınamamıştır.

Çizelge 5.3 Sentezlenen bileşiklerin <sup>1</sup>H-NMR spektrum verileri (δ , ppm)

| Bileşik No         | NH <sub>2</sub> | OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O | OCH <sub>3</sub> | Ar-H             | N=CH        | OH           | CH <sub>2</sub> |
|--------------------|-----------------|------------------------------------|------------------|------------------|-------------|--------------|-----------------|
| <sup>a</sup> (3)   | -               | 3,52-4,19 (ç,8H)                   | -                | 6,85 (t,2H)      | -           | -            | 4,51 (t,2H)     |
| <sup>a</sup> (4)   | -               | 3,76-4,23 (ç,8H)                   | -                | 7,06-7,88 (ç,5H) | -           | -            | 5,31 (t,2H)     |
| <sup>a</sup> (5)   | -               | 3,75-4,19 (ç,8H)                   | -                | 6,99-8,24 (ç,5H) | -           | -            | 5,17 (t,2H)     |
| <sup>b</sup> (6)   | 4,28 (t,2H)     | 3,53-4,03 (ç,8H)                   | -                | 6,41-7,05 (ç,5H) | -           | -            | 5,04 (t,2H)     |
| <sup>a</sup> (7)   | 3,45 (t,2H)     | 3,77-4,17 (ç,8H)                   | -                | 6,63-7,02 (ç,5H) | -           | -            | 4,99 (t,2H)     |
| <sup>a</sup> (8)   | -               | 3,79-4,13 (ç,8H)                   | -                | 6,92-7,36 (ç,9H) | 8,66 (t,1H) | 13,82 (t,1H) | 5,19 (t,2H)     |
| <sup>a</sup> (9)   | -               | 3,77-4,10 (ç,8H)                   | 3,85 (t,3H)      | 6,85-7,40 (ç,8H) | 8,30 (t,1H) | 14,30 (t,1H) | 5,23 (t,2H)     |
| <sup>a</sup> (10)  | -               | 3,77-4,15 (ç,8H)                   | 3,87 (t, 3H)     | 6,44-7,22 (ç,8H) | 8,53 (t,1H) | 14,44 (t,1H) | 5,19 (t,2H)     |
| <sup>a</sup> (11)  | -               | 3,69-4,22 (ç, 8H)                  | -                | 7,00-7,50 (ç,9H) | 8,78 (t,1H) | 13,45 (t,1H) | 5,20 (t, 2H)    |
| <sup>a</sup> (12)  | -               | 3,64-4,20 (ç, 8H)                  | 3,80 (t, 3H)     | 6,86-7,32 (ç,8H) | 8,66 (t,1H) | 13,85 (t,1H) | 5,13 (t, 2H)    |
| <sup>a</sup> (13)  | -               | 3,67-4,20 (ç, 8H)                  | 3,85 (t, 3H)     | 6,50-7,22 (ç,8H) | 8,62 (t,1H) | 13,97 (t,1H) | 5,12 (t, 2H)    |
| <sup>a</sup> (4a)  | -               | 3,76-4,33 (ç,8H)                   | -                | 7,02-7,91 (ç,5H) | -           | -            | 5,30 (t,2H)     |
| <sup>b</sup> (5a)  | -               | 3,79-4,40 (ç,8H)                   | -                | 7,11-8,15 (ç,5H) | -           | -            | 5,24 (t,2H)     |
| <sup>c</sup> (6a)  | 3,64 (t,2H)     | 3,74-4,28 (ç,8H)                   | -                | 7,03-7,93 (ç,5H) | -           | -            | 5,29 (t,2H)     |
| <sup>a</sup> (7a)  | 3,50 (t,2H)     | 3,73-4,23 (ç,8H)                   | -                | 6,62-7,03 (ç,5H) | -           | -            | 4,98 (t,2H)     |
| <sup>a</sup> (8a)  | -               | 3,73-4,18 (ç,8H)                   | -                | 6,91-7,35 (ç,9H) | 8,68 (t,1H) | 13,88 (t,1H) | 5,14 (t,2H)     |
| <sup>a</sup> (9a)  | -               | 3,72-4,35 (ç,8H)                   | 3,85 (t,3H)      | 6,85-7,30 (ç,8H) | 8,70 (t,1H) | 14,40 (t,1H) | 5,25 (t,2H)     |
| <sup>a</sup> (11a) | -               | 3,73-4,25 (ç,8H)                   | -                | 6,90-7,37 (ç,8H) | 8,60 (t,1H) | 13,37 (t,1H) | 5,10 (t,2H)     |
| <sup>a</sup> (12a) | -               | 3,72-4,22 (ç,8H)                   | 3,92 (t,3H)      | 6,76-7,27 (ç,8H) | 8,59 (t,1H) | 13,80 (t,1H) | 5,09 (t,2H)     |
| <sup>a</sup> (13a) | -               | 3,74-4,21 (ç,8H)                   | 3,84 (t,3H)      | 6,45-7,26 (ç,8H) | 8,49 (t,1H) | 13,87 (t,1H) | 5,09 (t,2H)     |

<sup>a</sup>CDCl<sub>3</sub>; <sup>b</sup>Aseton ve CDCl<sub>3</sub>; <sup>c</sup>DMSO

t: tekli; ç:çoklu

### 5.3.3 $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu ile ilgili yorumlar

Sentezlenen nitro süstitüe bileşik (4), amin süstitüe bileşikler (6 ve 7), Schiff bazları (8-13) ve komplekse (5a) ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları sayfa 138-147'de ve yapılarda gözlenen karakteristik pikler çizelge 5.4'de verilmiştir.

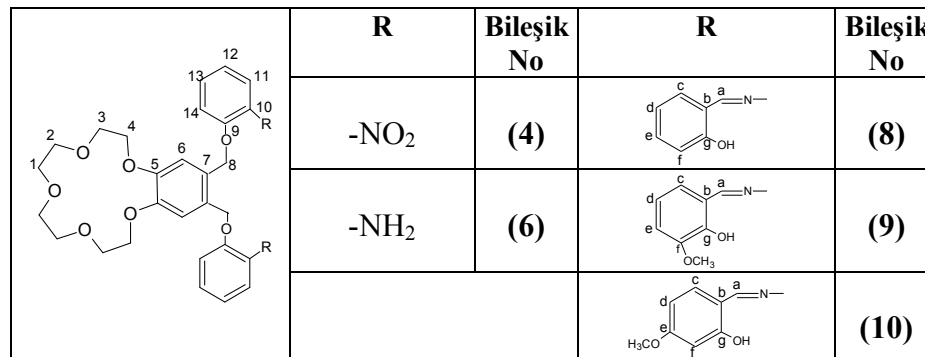
Bileşik (4, 6-13)'ün  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda crown eter karbonlarına ait pikler 68,59-71,61 ppm aralığında, moleküllerin simetrik olmasından dolayı (Şekil 5.1, Şekil 5.3, Şekil 5.5-5.6) dört pik olarak gözlenmiştir. Ayrıca beşinci pik olarak bu bölgede Ar- $\text{C}_{(8)}\text{H}_2\text{-O}$  karbonuna ait pik de gözlenmiştir. Schiff bazlarında (8-13) en karakteristik ve en yüksek kimyasal kayma değerinde gözlenen imin karbonuna ait pik sırasıyla 163,43, 162,49, 166,381, 161,74, 160,66, 163,74 ppm'de kaydedilmiştir. Metoksi süstitüe Schiff bazlarında (9, 10, 12 ve 13)  $-\text{OCH}_3$  karbonuna ait pikler ise sırası ile 56,07, 55,75, 56,22, 55,45 ppm'de gözlenmiştir. Nitro, amin bileşikleri ve Schiff bazlarının (4, 6-13) aromatik karbonlarına ait pikler beirlenmiş olup çizelge 5.4'de verilmiştir.

Sentezlenen ligandların sodyum komplekslerinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumlarında kimyasal kayma değerlerinde çok fazla değişimin olmadığı sadece pik çokluklarının değiştiği Bölüm 5.3.2'de belirtilmiştir. Benzer şekilde  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarında da çok fazla değişimin olmaması beklenmektedir. Sodyum komplekslerinden (5a)'nın  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda crown eter karbonları 68,60-70,28 ppm arasında dört ayrı pik şeklinde gözlenmiştir. Yapıda bulunan dokuz aromatik karbona ait pikler belirlenmiş ve çizelge 5.4'de verilmiştir.

Sentezlenen Schiff bazlarının  $\text{Ni}^{2+}$  kompleksleri paramanyetik özellik gösterdiğinden dolayı  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları alınamamıştır.

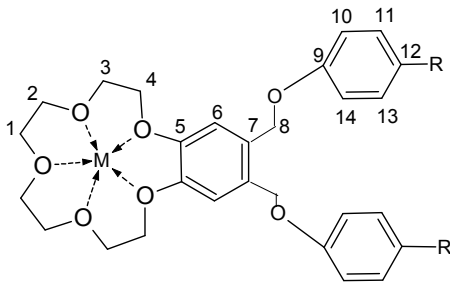
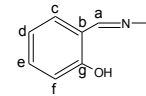
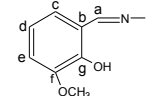
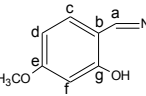
Çizelge 5.4 Sentezlenen bileşiklerin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum verileri ( $\delta$ , ppm) (Çözücü :  $\text{CDCl}_3$ )

| Bil. No | $\text{C}_{1-4}$            | $\text{C}_5$ | $\text{C}_6$ | $\text{C}_7$ | $\text{C}_8$ | $\text{C}_{9-14}$                             | $\text{C}_{\text{a}=\text{N}}$ | $\text{C}_{\text{b-g}}$                       | $\text{OCH}_3$ |
|---------|-----------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-----------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------|----------------|
| (3)     | 69,04;69,21;<br>69,64;71,07 | 149,56       | 116,13       | 128,06       | 69,13        | -                                             | -                              | -                                             | -              |
| (4)     | 69,49;69,76;<br>70,79;71,46 | 149,23       | 115,41       | 127,47       | 69,07        | 115,92;121,23;125,72;<br>134,89;140,59;151,89 | -                              | -                                             | -              |
| (6)     | 69,08;69,76;<br>70,55;71,46 | 148,95       | 112,60       | 128,54       | 68,25        | 115,24;115,54;118,40;<br>121,78;136,73;145,30 | -                              | -                                             | -              |
| (8)     | 69,40;70,06;<br>70,99;71,60 | 152,55       | 114,71       | 128,66       | 68,73        | 114,88;120,50;122,26;<br>128,22;138,64;149,51 | 163,43                         | 117,99;119,54;120,17;<br>132,87;133,78;162,50 | -              |
| (9)     | 68,59;69,58;<br>70,59;71,15 | 151,51       | 114,14       | 128,34       | 67,92        | 114,57;119,27;121,48;<br>127,28;137,34;148,61 | 162,49                         | 118,17;119,27;119,87;<br>127,28;151,51;152,23 | 56,07          |
| (10)    | 69,41;70,10;<br>70,98;71,59 | 152,28       | 113,94       | 128,20       | 68,73        | 114,73;115,78;120,11;<br>122,26;138,07;149,47 | 166,38                         | 101,82;107,62;114,90;<br>134,19;161,79;165,10 | 55,75          |



Çizelge 5.4 Sentezlenen bileşiklerin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum verileri ( $\delta$ , ppm) (Çözücü :  $\text{CDCl}_3$ ) (devam)

| Bil. No | $\text{C}_{1-4}$            | $\text{C}_5$ | $\text{C}_6$ | $\text{C}_7$ | $\text{C}_8$ | $\text{C}_{9-14}$               | $\text{C}_{\text{a}=\text{N}}$ | $\text{C}_{\text{b-g}}$                       | $\text{OCH}_3$ |
|---------|-----------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------|----------------|
| (7)     | 68,74;69,10;<br>70,05;70,61 | 148,23       | 114,15       | 128,14       | 67,98        | 114,75;115,85;<br>139,86;151,35 | -                              | -                                             | -              |
| (11)    | 69,32;69,57;<br>70,55;71,13 | 132,77       | 115,47       | 127,99       | 68,12        | 115,65;127,99;<br>141,86;149,11 | 161,74                         | 117,17;119,01;119,35;<br>122,36;132,01;160,74 | -              |
| (12)    | 69,29;69,55;<br>70,54;71,11 | 149,09       | 114,52       | 127,97       | 68,11        | 115,44;122,37;<br>141,52;151,30 | 160,66                         | 115,66;118,46;119,27;<br>123,60;148,47;157,89 | 56,22          |
| (13)    | 69,30;69,57;<br>70,55;71,13 | 141,85       | 113,24       | 128,05       | 68,12        | 115,63;122,08;<br>133,25;157,42 | 163,74                         | 101,10;106,98;115,44;<br>128,05;157,42;163,70 | 55,45          |
| (5a)    | 68,60;68,86;<br>69,76;70,28 | 148,69       | 114,75       | 127,08       | 68,22        | 115,16;125,81;<br>141,58;163,30 | -                              | -                                             | -              |

|  | R                                                                                     | Bileşik No | $\text{M}^{n+}$ |
|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|------------|-----------------|
|                                                                                     | $\text{NO}_2$                                                                         | (5a)       | $\text{Na}^+$   |
|                                                                                     | $\text{NH}_2$                                                                         | (7)        | -               |
|                                                                                     |  | (11)       | -               |
|                                                                                     |  | (12)       | -               |
|                                                                                     |  | (13)       | -               |

### 5.3.4 Kütle spektrumu ile ilgili yorumlar

Bileşiklere ait molekül iyon pikleri ve parçalanma ürünleri en bol bulunan izotop kütlesine göre hesaplanmıştır. Bileşiklerin kütle spektrumu sayfa 148-157’de ve spektrum değerlendirmesi, çizelge 5.5’de verilmiştir.

Bileşik (6), (7), (8) ve (10)’a ait kütle spektrumlarında  $[M+H]^+$  moleküler iyon pikleri sırasıyla 511,2, 510,2, 719,2 ve 779,2’de, bileşik (4)’e ait moleküler iyon piki  $[M+H_2O+H]^+$  ise 589,2’de görülmektedir. Bu bileşikte (4) belirtildiği gibi molekül iyon piki görülmekle birlikte 1158,3’de bileşiğin su bağlamış dimerik hali  $[2M+H_2O]$  de görünmektedir. Bileşik 7’de de molekül kütlesine  $[M]$  karşılık gelen ve 510,2 de gözlenen pik ile birlikte 1021,8’de dimerik hale  $[2M+H]^+$  karşılık gelen pik de gözlenmiştir. Kompleks 4a ve 7a’nın kütle spektrumunda beklenildiği gibi 593  $[M+Na]^+$  ve 534  $[M+Na+H]^+$  olan molekül iyon pikleri  $ClO_4^-$  grubunun ayrılması ile geriye kalan sodyum kompleksine ait piklerdir. Bileşik (7 ve 13)’de moleküler iyon pikleri gözlenmemiştir. Ancak parçalanma ürünleri tespit edilmiş olup yapıları diğer spektroskopik veriler ile de doğrulanmıştır. Bileşiklerin nikel komplekslerinden (8b ve 10b)’de  $[M+H+Ni]^+$  molekül iyon piki görülmektedir. Sentezlenen bileşiklerde parçalanma ürünlerinin pek çoğu belirlenebilmiştir. Bileşik 4, 6 ve 7’de molekülün öncelikle crown eter halkasına bağlı yan kollarının daha sonra da crown eter grubunun parçalandığı ve eterik zincirlerin oluştuğu görülmüştür. Schiff bazlarında da (8, 10, 13) nitro ve amin bileşiklerinde olduğu gibi parçalanmaların öncelikle yan kollardan ve daha sonra crown eter kısmından olduğu görülmüştür. Bu durum daha önce benzo-15-crown-5 ile yapılan çalışmalarda da belirtilmiştir (Fenton vd. 1981, Hayvalı vd. 2001, Hayvalı vd. 2003). Alkali ve geçiş metal komplekslerinin parçalanma ürünleri ve bağlı bollukları da belirlenmiş olup benzer parçalanmalar tespit edilmiş ve yapıları doğrular nitelikte olduğu görülmüştür.



Çizelge 5.5 Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrum değerlendirmesi

| Bileşik No | Parçalanma Ürünü ; % Bolluk                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Kütlesi                                                                      |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| (4)        | [2M+H <sub>2</sub> O]; 7,0<br>[M+H <sub>2</sub> O +H] <sup>+</sup> ; 33,6<br>[M+ H <sub>2</sub> O]; 100<br>[C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> NO <sub>8</sub> -H]; 42,3<br>[C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>5</sub> -H]; 18,4<br>[C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> -H]; 14,8                                                                                                                                                                                                                                                                | 1158,3<br>589,2<br>588,2<br>432,1<br>295,1<br>163,1                          |
| (6)        | [M+H] <sup>+</sup> ; 44,2<br>[C <sub>22</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>6</sub> -H]; 100                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 511,2<br>402,1                                                               |
| (7)        | [2M+H] <sup>+</sup> ; 28,2<br>[M]; 25,7<br>[C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -H]; 100<br>[C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> +2H]; 1,3<br>[C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> -H]; 3,1<br>[C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> -H]; 7,8<br>[C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> +H]; 10,3                                                                                                                                                                             | 1021,8<br>510,2<br>509,6<br>456,5<br>311,8<br>253,6<br>107,1                 |
| (8)        | [M+H] <sup>+</sup> ; 6,8<br>[C <sub>38</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]; 28,5<br>[C <sub>29</sub> H <sub>33</sub> NO <sub>7</sub> -H]; 6,1<br>[C <sub>31</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ]; 14,2<br>[C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> +H]; 3,3                                                                                                                                                                                                                                                         | 719,2<br>616,2<br>506,2<br>512,2<br>214,2                                    |
| (10)       | [M+H] <sup>+</sup> ; 51,2<br>[C <sub>39</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> +2H]; 4,3<br>[C <sub>39</sub> H <sub>37</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]; 100<br>[C <sub>30</sub> H <sub>35</sub> NO <sub>8</sub> -H]; 60,8<br>[C <sub>22</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>6</sub> -H]; 95,9<br>[C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> O <sub>5</sub> -H]; 3                                                                                                                                                                                           | 779,2<br>664,4<br>645,2<br>536,2<br>402,2<br>358,2                           |
| (13)       | [C <sub>44</sub> H <sub>46</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> -H]; 5,3<br>[C <sub>38</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> ]; 10<br>[C <sub>37</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> + H]; 100<br>[C <sub>35</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> ]; 10,1<br>[C <sub>30</sub> H <sub>34</sub> NO <sub>8</sub> -H]; 9,2<br>[C <sub>27</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub> + H]; 10,1<br>[C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub> + H]; 10,2<br>[C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> + H]; 22 | 745,79<br>670,12<br>668,04<br>646,09<br>535,02<br>426,82<br>334,77<br>269,34 |

Çizelge 5.5 Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrum değerlendirmesi (devam)

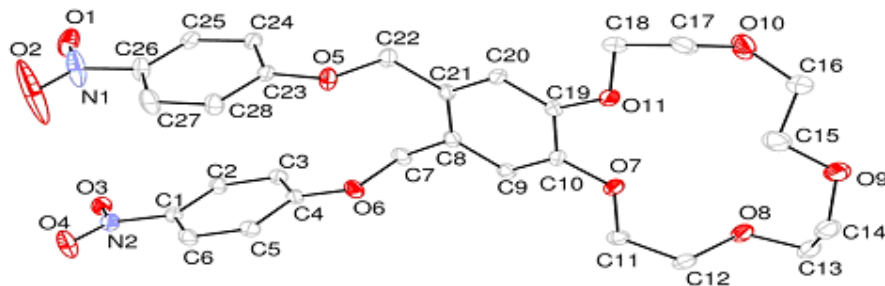
|              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                             |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| <b>(4a)</b>  | [M+Na]; 6,6<br>[M+Na-2H]; 100<br>[C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> ]; 2,7<br>[C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub> +H]; 10<br>[C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> +H]; 14,7                                                                                                                                                                                                                                          | 593,8<br>591,8<br>312,9<br>283,8<br>227,6                   |
| <b>(7a)</b>  | [M+Na+H] <sup>+</sup> ; 100<br>[C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> O <sub>7</sub> - H]; 10,1<br>[C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> + H]; 6<br>[C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>7</sub> - H]; 15                                                                                                                                                                                                                                         | 534,06<br>403,07<br>313,68<br>301,78                        |
| <b>(8b)</b>  | [ M + Ni +2H+1/2H <sub>2</sub> O]; 3,7<br>[C <sub>36</sub> H <sub>31</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]; 6,1<br>[C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]; 37<br>[C <sub>24</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ]; 14,8<br>[C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -H]; 100<br>[C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> NO]; 15,5<br>[C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> +H]; 56,9 | 786,5<br>587,2<br>494,2<br>423,1<br>407,2<br>286,3<br>214,0 |
| <b>(10b)</b> | [M + Ni + 3/2H <sub>2</sub> O]; 9<br>[M +H <sup>+</sup> + Ni]; 100<br>[C <sub>41</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> - 2H]; 4<br>[C <sub>37</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - H]; 13<br>[C <sub>23</sub> H <sub>30</sub> O <sub>7</sub> ]; 27                                                                                                                                                                        | 862,78<br>836,15<br>704,38<br>585,48<br>418,92              |

### 5.3.5 X-Işınları yapı analizi ile ilgili yorumlar

Bileşik **5** ve **7**'nin katı hal yapıları X-ışınları kırınım metre metodu ile aydınlatılmıştır. Atom numaralandırma şemaları şekil 5.11 ve şekil 5.13'de, kristal paketlenme diagramları ise şekil 5.12 ve şekil 5.14'de verilmiştir. Ayrıca yapıları aydınlatılan bileşiklere ait deneysel veriler çizelge 5.6 ve çizelge 5.8'de, seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 5.7 ve çizelge 5.9'da, bileşik **7** için hidrojen bağı geometrileri ise çizelge 5.10'da verilmiştir.

Bileşik **5** ve **7**'nin kristal paketlenme diagramlarında görüldüğü gibi her iki bileşik içinde bir birim hücrede 4 molekül bulunmaktadır. Bileşik **5**'in kristal yapısının monoklinik **7**'nin ise triklinik olduğu görülmüştür.

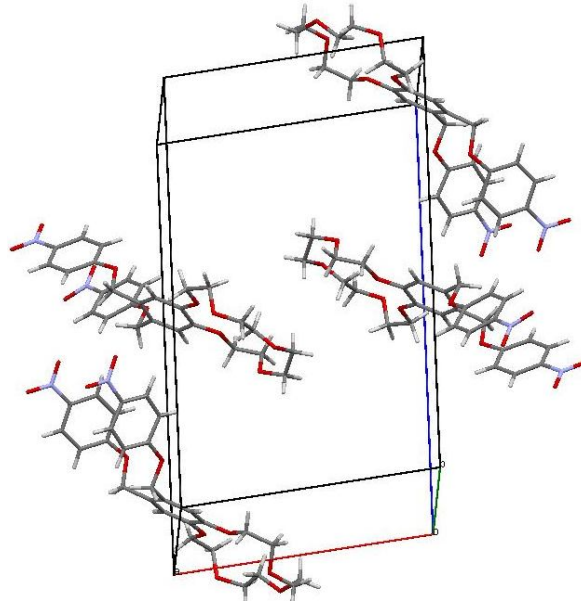
Bileşik **5** için crown eter halkasına ait bazı C-O (O7-C10, O10-C17, O11-C19, O8-C12) bağ uzunlukları 1,367(4), 1,419(5), 1,364(5), 1,395(6) Å'de gözlenmiştir. Bu verilere göre crown eter halkasındaki benzer kimyasal çevreye sahip olan atomlar arasındaki bağlara ait uzunluklar yaklaşık olarak aynıdır. 15-Crown-5 halkasına bağlı olan benzo grubunun 4' ve 5' konumlarında yer alan yan kollardan birinde bulunan O6-C4 ve O6-C7 bağları benzer olmalarına rağmen kimyasal çevrelerinin farklı olmasından dolayı bağ uzunluklarında (1,345(4), 1,457(4) Å) farklılıklar gözlenmiştir. Elektron çekici bir grup olan NO<sub>2</sub> grubuna yakın O6-C4 bağının daha kısa olduğu görülmüştür. Crown eter halkasında ve yan kollarda yer alan bazı C-O-C bağlarına ait bağ açıların (C4-O6-C7, C10-O7-C11, C12-O8-C13, C17-O10-C16, C19-O11-C18, C23-O5-C22) sırası ile 118,3(3), 118,2(3), 113,2(3), 115,8(3), 119,1(3) ve 119,3(3)° olduğu bulunmuştur.



Şekil 5.11 Bileşik **5**'e ait ORTEP çizimi

Çizelge 5.6 Bileşik 5'e ait kristallografik bilgiler

|                                        | 5                                                              |
|----------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| Ampirik Formül                         | C <sub>28</sub> H <sub>29</sub> N <sub>2</sub> O <sub>11</sub> |
| Renk                                   | Sarı                                                           |
| Formül ağırlığı                        | 570,54                                                         |
| Sıcaklık (K)                           | 100(2)                                                         |
| Radyasyon,(molibten, monokromatör) (Å) | MoK <sub>α</sub> (λ = 0,71073 Å)                               |
| Kristal Sistemi                        | Monoklinik                                                     |
| Uzay Grubu                             | P12(1)/c1                                                      |
| a, b, c (Å)                            | 12,7258(4)<br>9,4251(3)<br>22,2345(6)                          |
| α (°)                                  | 90,00                                                          |
| β (°)                                  | 98,074(2)                                                      |
| γ (°)                                  | 90,00                                                          |
| Z                                      | 4                                                              |
| GOF                                    | 1,029                                                          |



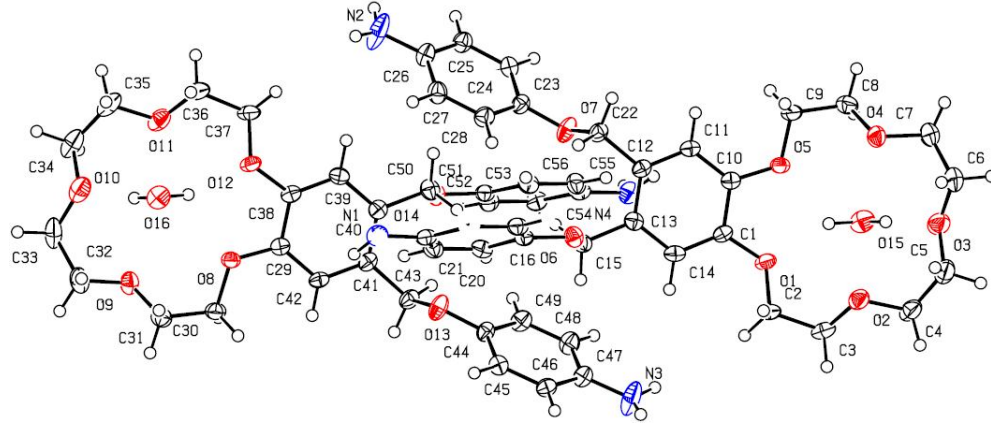
Şekil 5.12 Bileşik 5'in kristal paketlenme diagramı

Çizelge 5.7 Bileşik 5 için seçilmiş bağ açıları (°) ve bağ uzunlukları (Å)

|         | Bağ Uzunluğu<br>(Å) |             | Bağ Açısı<br>(°) |
|---------|---------------------|-------------|------------------|
| O5-C22  | 1,451(4)            | C2-C1-N2    | 119,0(3)         |
| O5-C23  | 1,355(5)            | C4-O6-C7    | 118,3(3)         |
| O6-C4   | 1,345(4)            | C6-C1-C2    | 121,4(4)         |
| O6-C7   | 1,457(4)            | C10-O7-C11  | 118,2(3)         |
| O7-C10  | 1,367(4)            | C12-O8-C13  | 113,2(3)         |
| O8-C12  | 1,419(5)            | C17-O10-C16 | 115,8(4)         |
| O10-C17 | 1,395(6)            | C19-O11-C18 | 119,1(3)         |
| O11-C19 | 1,364(5)            | C23-O5-C22  | 119,3(3)         |
| N1-O1   | 1,209(5)            | C25-C26-C27 | 122,7(4)         |
| N1-C26  | 1,458(6)            | C25-C26-N1  | 119,1(4)         |
| N2-O3   | 1,228(4)            | O2-N1-O1    | 122,2(5)         |
| N2-C1   | 1,454(4)            | O4-N2-O3    | 122,5(4)         |
| C9-C8   | 1,401(5)            | O5-C23-C24  | 125,1(3)         |
| C10-C9  | 1,372(5)            | O5-C22-C21  | 106,6(3)         |
| C19-C20 | 1,385(5)            | O6-C4-C3    | 125,1(3)         |
| C21-C20 | 1,389(6)            | O6-C7-C8    | 107,6(3)         |

Bileşik 7 için C1-C10, O1-C1, O2-C4, N1-C19, N2-C26 bağ uzunlukları sırası ile 1,408(2), 1,372(2), 1,425(2), 1,408(3) ve 1,384(3) Å'de ve C1-O1-C2, O5-C10-C11, C11-C12-C22, C16-O6-C15, C44-O13-C43 bağ açıları ise sırası ile 117,59(14), 125,48(16), 118,98(16), 117,65(15) ve 117,72(14)°'de gözlemlendi. Ayrıca bileşik 7'nin crown eter halkasında bir molekül su hapsettiği görülmektedir. Su molekülünün H151 atomu O1 ve O5 ile iki hidrojen bağı yaparken, H152 atomu O3 ile bir hidrojen bağı yapmıştır. O1 ve O5 atomları ile meydana gelen hidrojen bağlarından dolayı O5-C10 ve O1-C1 bağlarının (sırasıyla 1,363(2), 1,372(2) Å) crown eter halkasındaki hidrojen bağı yapmayan O2 ve O4 donör atomları çevresinde bulunan O2-C4 ve O4-C8 (sırasıyla 1,416(3), 1,425(2) Å) bağlarına göre kısa olduğu gözlemlendi. Su molekülünün H152 atomunun O3 donör atomu ile yaptığı hidrojen bağında ise O3-C6 ve O3-C5 (sırasıyla 1,435(2), 1,437(3) Å) bağlarının crown eter halkasındaki hidrojen bağı yapan ve

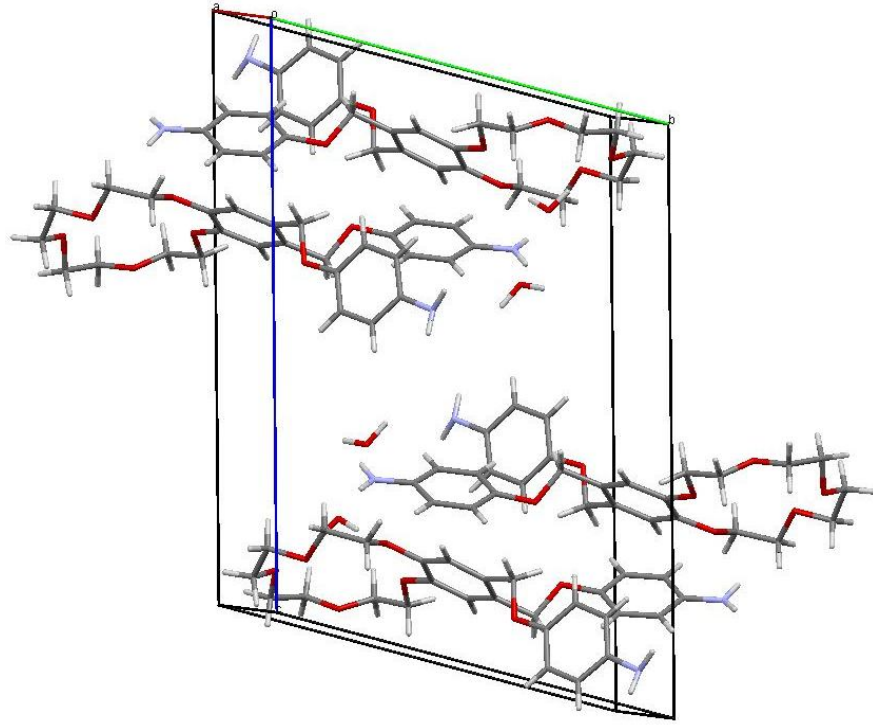
yapmayan diğer O-C bağlarından daha uzun olduğu görülmüştür. Su molekülünün O15 donör atomu ile crown eter halkasının O1, O3 ve O5 akseptör atomları arasındaki D-H...A mesafesi sırasıyla 0,91(2), 0,96(3) ve 0,91(2) Å olarak bulunmuştur.



Şekil 5.13 Bileşik 7'ye ait ORTEP çizimi

Çizelge 5.8 Bileşik 7'e ait kristallografik bilgiler

|                                        | 7                                                             |
|----------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Ampirik Formül                         | C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> |
| Renk                                   | Sarı                                                          |
| Formül ağırlığı                        | 528,59                                                        |
| Sıcaklık (K)                           | 100(2)                                                        |
| Radyasyon,(molibten, monokromatör) (Å) | MoK <sub>α</sub> (λ = 0,71073 Å)                              |
| Kristal Sistemi                        | Triklinik                                                     |
| Uzay Grubu                             | P 1                                                           |
| a, b, c (Å)                            | 9,1416(2)<br>14,9577(3)<br>20,4112(4)                         |
| α (°)                                  | 72,8210(10)                                                   |
| β (°)                                  | 83,9600(10)                                                   |
| γ (°)                                  | 8,2990(10)                                                    |
| Z                                      | 4                                                             |
| GOF                                    | 1,027                                                         |



Şekil 5.14 Bileşik 7'nin kristal paketlenme diagramı

Çizelge 5.9 Bileşik 7 için seçilmiş bağ açıları (°) ve bağ uzunlukları (Å)

|         | Bağ Uzunluğu<br>(Å) |               | Bağ Açısı<br>(°) |
|---------|---------------------|---------------|------------------|
| C1-C10  | 1,408(2)            | H151-O15-H152 | 114(2)           |
| C12-C13 | 1,396(2)            | H161-O16-H162 | 102(2)           |
| C38-C29 | 1,405(2)            | C1-O1-C2      | 117,59(14)       |
| C41-C40 | 1,394(3)            | C3-O2-C4      | 112,38(16)       |
| O1-C1   | 1,372(2)            | C6-O3-C5      | 114,88(19)       |
| O2-C4   | 1,425(2)            | C10-O5-C9     | 117,23(14)       |
| O3-C5   | 1,437(3)            | C11-C12-C22   | 118,98(16)       |
| O3-C6   | 1,435(2)            | O12-C38-C39   | 124,57(16)       |
| O4-C8   | 1,416(3)            | C16-O6-C15    | 117,65(15)       |
| O5-C10  | 1,363(2)            | C18-C19-C20   | 118,04(19)       |
| O6-C15  | 1,448(2)            | C21-C16-C17   | 119,39(18)       |
| O7-C22  | 1,435(2)            | C23-O7-C22    | 116,12(14)       |
| O8-C29  | 1,363(2)            | C29-O8-C30    | 117,83(14)       |

Çizelge 5.9 Bileşik 7 için seçilmiş bağ açıları (°) ve bağ uzunlukları (Å) (devam)

|         | <b>Bağ Uzunluğu<br/>(Å)</b> |             | <b>Bağ Açısı<br/>(°)</b> |
|---------|-----------------------------|-------------|--------------------------|
| O9-C31  | 1,420(3)                    | C32-O9-C31  | 112,29(16)               |
| O10-C33 | 1,411(3)                    | C33-O10-C34 | 115,6(2)                 |
| O10-C34 | 1,437(3)                    | C38-O12-C37 | 116,97(14)               |
| O11-C36 | 1,414(3)                    | C39-C40-C50 | 120,32(17)               |
| O12-C38 | 1,377(2)                    | C44-O13-C43 | 117,72(14)               |
| O13-C43 | 1,440(2)                    | C45-C44-C49 | 119,35(18)               |
| O14-C50 | 1,442(2)                    | C48-C47-C46 | 118,07(19)               |
| N1-C19  | 1,408(3)                    | C51-O14-C50 | 117,25(15)               |
| N2-C26  | 1,384(3)                    | C53-C54-C55 | 118,03(18)               |
| N3-C47  | 1,389(3)                    | C56-C51-C52 | 119,54(18)               |
| C54-N4  | 1,411(3)                    | O5-C10-C11  | 125,48(16)               |

Çizelge 5.10 Bileşik 7 için hidrojen bağı geometrileri (Å, °)

| D-H...A        | D-H       | H...A     | D...A    | D-H...A   |
|----------------|-----------|-----------|----------|-----------|
| O15-H151...O1  | 0,91(2)   | 2,243(19) | 3,071(2) | 151(2)    |
| O15-H151...O5  | 0,91(2)   | 2,39(3)   | 3,046(2) | 128,6(19) |
| O15-H152...O3  | 0,96(3)   | 1,87(3)   | 2,821(2) | 171(3)    |
| O16-H161...O10 | 0,895(19) | 1,881(19) | 2,768(2) | 170,8(19) |
| O16-H162...O8  | 0,93(2)   | 2,40(3)   | 3,066(2) | 128(2)    |
| O16-H162...O12 | 0,93(2)   | 2,09(2)   | 2,986(2) | 162(2)    |



### 5.3.6 UV-Vis spektrofotometresi verileri ile ilgili yorumlar

Çözücü ekstraksiyon yöntemi ile, sentezlenen crown eterler (**4-13**) kullanılarak sulu fazdan organik faza metal katyonlarının taşınımı ve yüzde miktarlarının tayini UV-Vis spektrofotometresi ile yapılmıştır. Bu amaçla alkali ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) ve geçiş metali ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) pikratları kullanılmıştır. Sentezlenen ligandların (**4-13**) metal bağlama özellikleri 356 nm’de incelenmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanarak ligandların ekstraksiyon kabiliyetleri (%E) hesaplanmış ve sonuçlar çizelge 5.6’da verilmiştir.

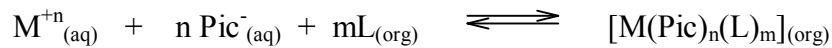
$$E\% = 100 \times (A_0 - A) / A_0$$

$A_0$ : Ligand eklenmeden önceki metal pikrat çözeltisinin absorbanası

A: Sulu fazın ekstraksiyondan sonraki absorbanası

Nitro grubu içeren ligandlar (**4** ve **5**)’dan, bileşik **5**’in  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  metal iyonlarına karşı bileşik **4**’e göre daha seçici olduğu, bileşik **4**’ün ise  $\text{K}^+$  metal iyonuna karşı daha seçici olduğu gözlenmiştir. Sentezlenen amin bileşiklerinin (**6** ve **7**)  $\text{Na}^+$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  iyonuna karşı seçici davrandığı, ayrıca bileşik **7**’nin  $\text{Pb}^{2+}$  iyonuna karşı bileşik **6**’ya göre daha seçici davrandığı gözlenmiştir. Sentezlenen Schiff bazları **8-11** ve **13**’ün  $\text{Cu}^{2+}$  metal iyonuna karşı yüksek seçicilik gösterdiği ve bileşik **6-13**’ün  $\text{Cr}^{3+}$  metal iyonunu ekstrakte etmede daha seçici davrandığı gözlenmiştir.

Ekstraksiyon işleminde sulu faz ile organik fazın ara yüzeyinde bir denge reaksiyonu gerçekleşir. Bu denge reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



Ligandların (**4-13**) organik çözeltisi ile alkali ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) ve geçiş metali pikratlarının ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) sulu çözeltilerinin ara yüzeyinde meydana gelen bu denge reaksiyonuna ait ekstraksiyon denge sabiti aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmış ve sonuçlar ( $\log K_{\text{ex}}$ ) çizelge 5.7’de verilmiştir (Stokiyometrik oran (L:M)  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,

$\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  için 1:1, sadece  $\text{K}^+$  için 2:1'dir) (Fujiwara vd. 1981, Jaeger vd. 2001).

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

Elde edilen sonuçlara göre  $\text{Cr}^{3+}$  iyonuna ait ekstraksiyon sabitleri diğer bütün ligandlar (**4-13**) için diğer metallerden daha yüksektir. Sonuçlar sırasıyla bütün ligandlar için (**4-13**) 15,91, 23,41, 17,32, 16,95, 16,47, 17,16, 16,48, 18,24, 16,73, ve 18,24 olarak hesaplanmıştır. Crown eter halkasında bulunan sert oksijen atomları yine sert olan krom metal iyonuna karşı yüksek seçicilik göstermiştir. Bu sonuçlar ligand ve metal iyonları arasında ki sertlik yumuşaklık uyumunun ekstraksiyon etkinliğinde çok önemli bir parametre olduğunu gösteriyor.

Ekstraksiyon sırasında organik faza geçen metal pikrat miktarı ve ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan metal pikrat miktarı arasındaki oran olarak tanımlanan dağılım oranı (D) her bileşik (**4-13**) için aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır.

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

Elde edilen sonuçlar çizelge 5.8' de verilmiştir.

Sonuç olarak, sentezlenen bütün bileşiklerde halka, benzo-15-crown-5 halkasıdır. Değişen sadece süstitüe gruplardır ve buna bağlı olarak ekstraksiyon kabiliyetleri incelenmiştir. Çizelge 5.6'dan da görüldüğü gibi çok standart ve düzenli olmayan değişimler gözlenmiştir. Benzo-15-crown-5'in boşluk büyüklüğü  $\text{Na}^+$  için idealdir ve ekstraksiyon çalışması yapılan bütün bileşiklerin (nitro süstitüe bileşikler **4** ve **5** hariç)  $\text{Na}^+$  iyonu için yaklaşık %50 seçicilik gösterdiği belirlenmiştir. Her bir bileşiğin maksimum seçiciliği incelendiğinde, en fazla maksimum değerinin gözlemlendiği metal  $\text{Cr}^{3+}$ 'dür. Bileşik **6**, **7**, **8**, **11** ve **12**'de  $\text{Cr}^{3+}$  için maksimum değerler gözlenmiştir. Bu durum da bütün bileşiklerde standart olmamakla birlikte crown eter halkasındaki sert

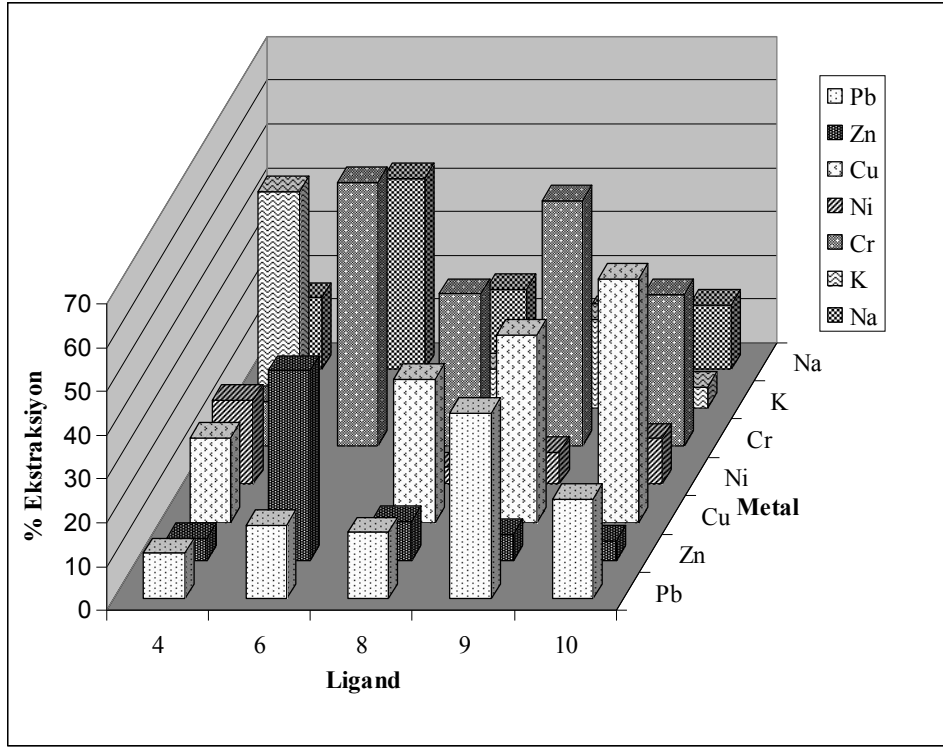
oksijen atomları ile sert  $\text{Cr}^{3+}$  metali arasındaki sert asit-sert baz ilişkisi ile yorumlanabilir. Sentezlenen bileşikler içerisinde en yüksek ekstraksiyon kabiliyeti bileşik **9** için  $\text{Cu}^{2+}$  iyonuna karşı kaydedilmiştir. Diğer Schiff bazları da (**10**, **11** ve **13**)  $\text{Cu}^{2+}$  seçiciliği bakımından yaklaşık %50 oranında ekstraksiyon yeteneğine sahiptirler. Çizelge 5.6 incelendiğinde sentezlenen bileşiklerin tamamının en az seçicilik gösterdiği metal iyonunun  $\text{Ni}^{2+}$  olduğu görülmektedir. Yapısında benzo-15-crown-5 grubu bulunduran bileşikler ile daha önce yapılmış ekstraksiyon çalışmalarında da benzer sonuçlar gözlenmiş ve bu bileşiklerin metal iyon seçiciliklerinin çözücüye ve sübstitüente bağlı olarak çok standart olmayan değişiklikler gösterdiği belirtilmiştir (Hakushi vd. 1984, Izumi vd. 1993).

Çizelge 5.11 Sentezlenen bileşiklerin UV spektrum verileri

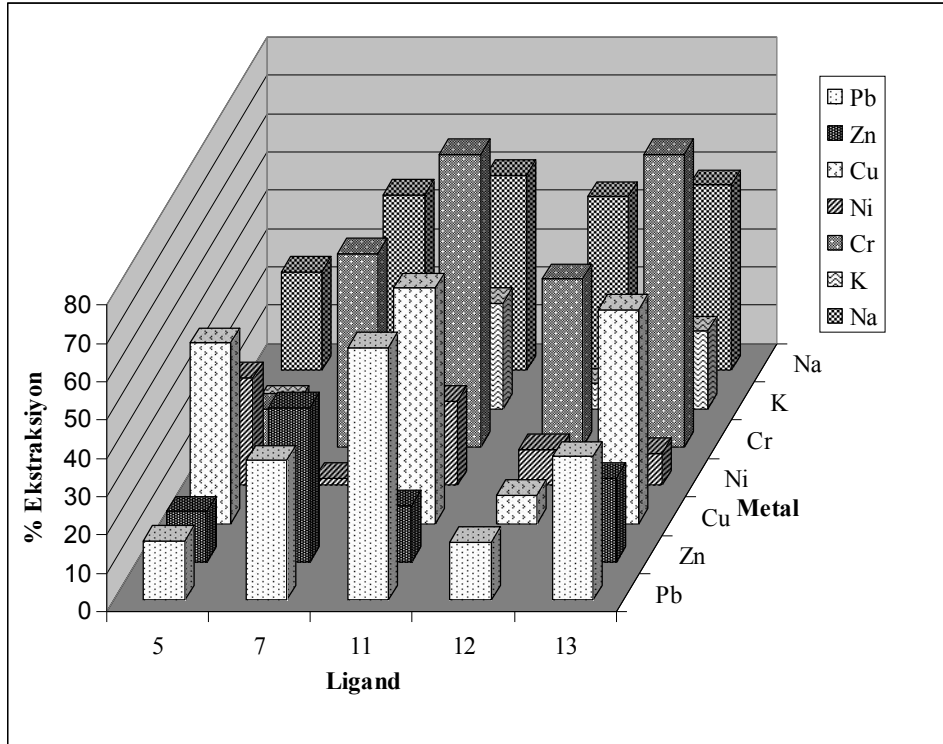
| Metal            | Ekstraksiyon (%) |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                  | (4)              | (5)   | (6)   | (7)   | (8)   | (9)   | (10)  | (11)  | (12)  | (13)  |
| Na <sup>+</sup>  | 16,40            | 25,62 | 43,69 | 45,89 | 18,3  | 13,2  | 14,8  | 51    | 45,28 | 48,30 |
| K <sup>+</sup>   | 49,45            | 2,01  | *     | 12,11 | 8,97  | 20,26 | 4,80  | 27,59 | 6,60  | 20,21 |
| Cr <sup>3+</sup> | 10,07            | 9,88  | 60,11 | 50,56 | 34,74 | 56,11 | 34,64 | 76,40 | 43,82 | 76,40 |
| Ni <sup>2+</sup> | 19,31            | 27,98 | *     | 1,99  | 3,88  | 7,21  | 10,44 | 21,89 | 9,45  | 8,45  |
| Cu <sup>2+</sup> | 19,35            | 47,07 | *     | *     | 32,65 | 42,89 | 55,70 | 61,36 | 7,35  | 55,70 |
| Zn <sup>2+</sup> | 5,17             | 13,20 | 43,36 | 40,30 | 9,02  | 6,1   | 4,59  | 14,79 | *     | 21,94 |
| Pb <sup>2+</sup> | 10,45            | 15,51 | 16,84 | 36,41 | 15,19 | 42,39 | 22,83 | 65,76 | 15,22 | 37,50 |

(Metal Pikrat; [Pic<sup>-</sup>]=1,17x10<sup>-4</sup> M; Ligand; [L]=1x10<sup>-3</sup> M)

\* Kaydedilemedi



Şekil 5.15 *o*-substitüe bileşiklere ait %E grafiği



Şekil 5.16 *p*-substitüe bileşiklere ait %E grafiği

Çizelge 5.12 Sentezlenen ligandların (4-13) ekstraksiyon denge sabitleri (log  $K_{ex}$ )

| Metal                  | Ekstraksiyon Denge Sabiti (log $K_{ex}$ ) |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------------|-------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                        | (4)                                       | (5)   | (6)   | (7)   | (8)   | (9)   | (10)  | (11)  | (12)  | (13)  |
| <b>Na<sup>+</sup></b>  | 8,02                                      | 8,12  | 8,36  | 8,40  | 8,04  | 7,99  | 8,00  | 8,48  | 8,34  | 8,44  |
| <b>K<sup>+</sup></b>   | 12,69                                     | 13,51 | *     | 12,82 | 12,93 | 12,98 | 13,16 | 12,64 | 13,04 | 12,69 |
| <b>Cr<sup>3+</sup></b> | 15,91                                     | 23,41 | 17,32 | 16,95 | 16,47 | 17,16 | 16,48 | 18,24 | 16,73 | 18,24 |
| <b>Ni<sup>2+</sup></b> | 12,07                                     | 12,22 | *     | 11,82 | 11,85 | 11,89 | 11,84 | 12,12 | 11,92 | 11,91 |
| <b>Cu<sup>2+</sup></b> | 12,07                                     | 12,62 | *     | *     | 12,31 | 12,52 | 12,86 | 13,03 | 11,89 | 12,86 |
| <b>Zn<sup>2+</sup></b> | 11,86                                     | 11,98 | 12,54 | 12,47 | 11,92 | 11,88 | 11,97 | 12,00 | *     | 12,12 |
| <b>Pb<sup>2+</sup></b> | 11,94                                     | 12,02 | 12,04 | 12,39 | 12,01 | 12,09 | 12,09 | 13,19 | 11,82 | 12,41 |

\* Hesaplanamadı.

Çizelge 5.13 Sentezlenen ligandların (4-13) dağılma oranları

| Metal                  | Dağılma Oranı (D) |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|------------------------|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                        | (4)               | (5)  | (6)  | (7)  | (8)  | (9)  | (10) | (11) | (12) | (13) |
| <b>Na<sup>+</sup></b>  | 0,20              | 0,34 | 0,78 | 0,85 | 0,22 | 0,15 | 0,17 | 1,04 | 0,83 | 0,93 |
| <b>K<sup>+</sup></b>   | 0,98              | 0,02 | *    | 0,14 | 0,10 | 0,08 | 0,05 | 0,38 | 0,07 | 0,25 |
| <b>Cr<sup>3+</sup></b> | 0,11              | 0,11 | 1,51 | 1,02 | 0,53 | 1,28 | 0,53 | 3,24 | 0,78 | 3,24 |
| <b>Ni<sup>2+</sup></b> | 0,24              | 0,39 | *    | 0,02 | 0,04 | 0,08 | 0,03 | 0,28 | 0,10 | 0,09 |
| <b>Cu<sup>2+</sup></b> | 0,24              | 0,89 | *    | *    | 0,48 | 0,75 | 1,26 | 1,59 | 0,08 | 1,26 |
| <b>Zn<sup>2+</sup></b> | 0,05              | 0,15 | 0,77 | 0,68 | 0,10 | 0,06 | 0,14 | 0,17 | *    | 0,28 |
| <b>Pb<sup>2+</sup></b> | 0,12              | 0,18 | 0,20 | 0,57 | 0,18 | 0,25 | 0,25 | 1,92 | 0,18 | 0,60 |

\* Hesaplanamadı.

## 6. SONUÇLAR

Bu çalışmada, yapısında nitro ve amin süstitüe gruplar bulunduran yeni benzo-15-crown-5 (**4-7**) bileşikleri, amin bileşiklerinin (**6** ve **7**) salisilaldehit ve türevleri ile kondensasyon reaksiyonlarından yeni Schiff bazları (**8-13**), Schiff bazlarının nikel kompleksleri (**8b-13b**) ve ligandların (**4-9**, **11-13**) sodyum kompleksleri (**4a-9a**, **11a-13a**) elde edilmiştir.

Bu amaçla öncelikle 4',5'-bis(brometil)benzo-15-crown-5'in *o*- ve *p*- nitrofenol ile reaksiyonundan **yeni nitro bileşikleri (4 ve 5)**, nitro gruplarının Pd/C katalizörlüğünde hidrazin hidrat ile indirgenmesiyle de **yeni amin bileşikleri (6 ve 7)** sentezlenmiştir. Amin bileşiklerinin (**6 ve 7**) salisilaldehit, 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit, 2-hidroksi-4-metoksi benzaldehit ile kondenzasyon reaksiyonu sonucun da **crown eter içeren Schiff bazları (8-13)** elde edilmiştir.

Sentezlenen ligandların (**4-9**, **11-13**) NaClO<sub>4</sub> ile crown eter kısmından, **alkali metal kompleksleri (4a-9a, 11a-13a)** elde edilmiştir. Ayrıca dört dişli (N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) Schiff bazlarının Ni<sup>2+</sup> **kompleksleri (8b-13b)** sentezlenmiştir.

Sentezlenen ligand ve komplekslerin yapıları IR, UV, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR, MS ve element analizi verilerinden yararlanılarak aydınlatılmıştır.

Bileşik **5** ve **7**'nin katı hal yapısı X-ışınları kırınım metre yöntemi ile çözülmüştür.

Bu tez kapsamı içerisinde yirmi dördü yeni (**4**, **6-13**, **4a-9a**, **11a-13a**, **8b-13b**) olmak üzere toplam yirmi sekiz bileşik sentezlenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır.

Sentezlenen yeni ligand ve komplekslerin pek çok kullanım alanına sahip crown eter bileşikleri konusunda literatüre katkıda bulunacağı açıktır.

## KAYNAKLAR

- Acar, İ., Gök, Y., Ocak, Ü. and Kantekin, H. 2004. The Synthesis nad Characterization of a Novel vic-Dioxime and its Mononuclear Complexes Bearing an 18-Membered  $N_2O_2S_2$  Macrocycle and Their Characteristics as Extractants for Transition Metal Ions, *Journal of Inclusion and Macrocyclic Chemistry*, 48: 95-101.
- Acar, İ., Bıyıklıoğlu, Z. ,Kantekin ,H. and Koca A. 2010. Synthesis, Electrochemical, in Situ Spectroelectrochemical and in Situ Electrocalorimetric Characterization of New Metal-free and Metallophthalocyanines Substituted with 4-{2-[2-(1-naphthoxy)ethoxy]ethoxy}, *Polyhedron*, 29 ,1475-1484.
- Adams, R. and Whitehill, L. N. 1941.Many Membered Ring Compounds by Direct Synthesis from two 1,1'-Bifunctional Molecules, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 2073.
- Alp ,H., Ocak, M., Ocak, Ü. and Özdemir, M. 2006. Evaluation of a (e,e)-Dioxime Containing two 15-Membered Dioxatrithiamacrocyclesand its Mononuclear Ni(II) Complex az  $Ag^+$  Extractants, *Seperation Science and Technology*, 41:3039-3046.
- Alp ,H., Gökçe, P. ,Ocak, M. and Ocak, Ü. 2006. The Synthesis of New  $N_2S_2$ -Macrocyclic Schiff Base Ligands and Investigation of Their Ion Extraction Capability from Aqueous Media , 41:391-401.
- Alp ,H., Gök, H.Z., Kantekin ,H. and Ocak. ,Ü. 2008. Synthesis and Metal Ion Binding Properties of Thiaza Crown Macrocycles, *Journal of Hazardous Materials*, 159, 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  $N_2O_2$ -Macrocyclic Crown Ligands, *Journal of Inclusion and Macrocyclic Chemistry*, 60:17-24.
- Ascenso, J.R., Marcos .P. M., Pereira. J.L.C and Segurado. M.A.P 2002. p-tert-Butyldihomooxacalix/p-tert-Butylcalix[4]arene:Transition and Heavy Metal Cation Extraction and Transport Studies by Ketone end Ester Derivatives, 42: 281-288
- Avecilla, F., De Blas, A., Esteban, D., Plates-Iglesias, C. and Rodriguez-Blas, T. 2003.Synthesis and Structural Characterization of Lead (II) Isothiocyanate Complexes with Receptors Derived from 1,10-diaza-15-crown-5, *Poyhedron*, 22, 2709-2717.



- Baran, T., Değirmencioğlu, İ., Er, M., Karaoğlu, K. and Serbest, K. 2009. Two Novel Macrocyclic Schiff Bases Containing Bis-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Donor Set and Their Binuclear Complexes: Synthesis, Spectroscopic and Magnetic Properties, *Journal of Molecular Structure*, 922, 39-45.
- Bartsch, R. A, Hanes, E. R., Ivy, S. I., Jr., Lee, J. C and Pakla, A. 2010. Preparation of benzo- and polybenzocrown ethers by macrocyclization reactions, *ARKIVOC* (vii) 238-248.
- Beduk, D. ve Gup, R. 2002. Synthesis and Characterization of Complexes of Ni(II), Co(II) and Cu(II) with Four 4-Aminobenzoate Derivatives of Unsymmetrical *vic*-Dioximes, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 32, 1043-1057.
- Beer, P. D., Crane, C. G. and Drew, M. G. M. 1991. Synthesis and Co-ordination Chemistry of New Schiff Bases Bis(crownether) Ligands Containing Recognition Sites for Alkali- and Transition Metal Guest Cations Structure of Copper(I)-Potassium Complex, *Chem. Soc. Dalton Trans.* 3235-3242.
- Bekaroğlu, Ö. 1972. Koordinasyon Kimyası, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Biernat, J.F., Lindoy, L.F., Luboch, E., Melkinova, M.F. and Wysiecka, E.W. 2006. Pyrolic Azocrown Ethers. Synthesis, Complexation, Selective Lead Transport and Ion- Selective Membrane Electrode Studies, *Supramolecular Chemistry*, 18(7), 593-601.
- Biernat, J.F., Cygan, A. and Luboch, E. 1990. The Synthesis of Some Aromatic Crown Ether Derivatives and Their Ion-Selective Electrode Properties, *Tetrahedron*, 46, 2461.
- Bilgin, A., Ertem, B., Gök, Y. and Kantekin, H. 2008. Synthesis and Characterization of New Soluble Phthalocyanines Containing Macrocyclic Units, *Polyhedron*, 27, 2186-2192.
- Bogdanov, A. A., Kolonistova, M. O., Moroshkina, E. B., Sedova, O. B. and Urusova T. A. 2009. Effects of the nature of counterions in solution on interactions of phenoxazones, xanthenes and carbazoles containing benzo-crown groups with DNA, *Journal of Structural Chemistry*. Vol. 50, No. 5, pp. 989-995.

- Bond, A. H. and Rogers, R. D. 1998. Synthesis and X-ray Crystallographic Characterization of  $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(15\text{-crown-5})]$  and  $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(18\text{-crown-6})]$ , *Journal of Chemical Crystallography*, 28, 521-527.
- Boojar, M.M.A. and Goodarzi, F. 2006 . Cytotoxicity and The Levels of Oxidative Stress Parameters in WI38 Cells Following 2 Macrocyclic Crown Ether Treatment , *Clinica Chimica Acta*, 364, 321-327.
- Borah, H.N., Prajapati, D. and Sandhu J.S., 1994. Bismuth(III) Chloride Sodium-Borohydride- A New And Efficient System For The Selective Reduction Of Nitroarenes And Azomethines, *Journal Of Chemical Research*, 6, 228-229.
- Bryant, C. E., Gregg, B.T., Golden, K.C. and Quinn, J. F. 2010. Rapid reduction of heteroatomic nitro groups using catalytic transfer hydrogenation with microwave heating, *Tetrahedron Letters*, 51, 786-789.
- Calverly, M. J. and Dale, J. 1982. 1,4,7-Trioxaazacyclododecane and Some N-substituted Derivatives: Synthesis and Cation Complexing, *Acta Chemica Scandinavica B*, 36; 241-247.
- Chiou, C.S. and Shih, J.S. 1998. Application of Crown Ethers as Modifiers for The Separation of Amines by Capillary Electrophoresis, *Analytica Chimica Acta*, 360, 69-76.
- Cho, S.J., Elroby, S.A.K, Hincliffe, A. and Lee, K. H. 2006. A DFT Study of Spherands Containing Five Anisyl Groups– Highly Preorganized to Bind the Alkali Metal, *Can. J. Chem.* 84: 1045–1049.
- Chong, H.S. ve Marchand, A.P. 1999. Synthesis and Alkali Metal Picrate Extraction Capabilities of Novel, Cage-Functionalized Diaza(17-crown-5) Ethers, *Tetrahedron*, 55, 9697-9706.
- Christensen, J. J. and Izatt, R. M. 1987. Synthesis of Selectivity Agents, *Progress in Macrocyclic Chemistry*, Vol.3, Wiley, New York.
- Coplan, M.A. and Fuoss, R.M. 1964. Single Ion Conductances in Nonaqueous Solvents, *Journal of Physical Chemistry*, 68, 1177-1180.
- Dede, B., Karipcin, F. and Ozmen, İ. 2009. Synthesis, Characterization, Catalase Functions and DNA Cleavage Studies of New Homo and Heteronuclear Schiff Base Copper (II) Complexes, 28, 3967-3974.

- Elroby, S.A.K 2009. The Effect of Donor Atoms on the Complexation of Alkali Cations With Spherands: A Density Functional Investigation, *International Journal of Quantum Chemistry*, 109, 1515–1521.
- Fenton, D.E. and Perkin D. 1981. The Synthesis of Adrenaline Crown Ethers, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*:449.
- Fujiwara, S., Takeda, Y. and Wada, Y. 1981. The solvent extraction of alkali metal picrates by benzo-15-crown-5. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54654, 3727–3730.
- Gök, Y., Kantekin, H., Ocak, Ü. and Şentürk, B. 2006. Transition Metal Ion-binding Properties of a 14-Membered  $N_2O_2S_2$ - Macrocyclic Ligand, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 55:87-91.
- Gokel, G. W. 1991. *Crown Ethers and Cryptands*, The Royal Society of Chemistry.
- Gündüz, N., Hayvalı, Z., Kılıç, Z. and Weber, E. 2000. Synthesis, Complex Formation and Spectral Investigation of New Tritopic Bis(crown ether) Compounds Containing Recognition Sites for Sodium and Nickel Guests Cations, *Z. Naturforsch.* 55b:975.
- Hakushi, T., Inoue, Y., Kanzaki, T. and Ouchi, M. 1984. Molecular Design of Crown Ethers. 1. Effects of Methylene Chain Length: 15- to 17-crown-5 and 18- to 22-crown-6, *Journal of Organic Chemistry*, 49, 1408-1412.
- Hakushi, T., Inoue, Y., Kanzaki, T., Sakamoto, H., Yamahira, A. and Yoshinaga, M. 1983. Crown Ethers of Low Symmetry. Spiro Crown Ethers and 16-Crown-5 Derivatives, *Journal of Organic Chemistry*, 48, 3168-3173.
- Han, J.R., Liu, Y. ve Zhang, H.Y. 2004. Assembly Behaviour and Binding Ability Double-Armed Benzo-15-crown-5 with Potassium Ion, *Supramolecular Chemistry*, 16, 247-254.
- Hanes, Jr., Jang, C. L., Richard, A.B., Robert, E., Pakla, A. and Sheryl, N.I. 2010. Preparation of benzo- and polybenzo crown ethers by macrocyclization reactions, *ARKIVOC*, (vii), 238-248.
- Hayvalı, M., Hayvalı, Z., Hökelek, T. and Kılıç, Z. 2001. Synthesis, Complex Formation, Spectral and Crystallographic Investigations of New Crown Ethers Containing Recognition Site for Sodium. Part V, *Journal of Molecular Structure*, 597, 223-234. *Structure*, 597, 223-234.

- Hayvalı, M., Hayvalı, Z., Hökelek, T., Kılıç, Z. and Weber E. 2003. New Benzo-15-crown-5 Ethers Featuring Salicylic Schiff Bases Substitutions Synthesis Complexes and Structural study, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem*, 45:285.
- Hayvalı, M. and Hayvalı, 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 Inorganic and Metal-Organik Chemistry*, 34; 713-732.
- Hayvalı, Z., Hayvalı, M. and Dal, H. 2004. Synthesis and Spectroscopic Characterization of New Schiff Bases Containing the Benzo-15-crown-5 Moiety, *Molecules*, 9; 860-866.
- Hayvalı, Z. and Yardımcı, D. 2008. Synthesis and Spectroscopic Characterization of Asymmetric Schiff Bases Derived from 4'-Formylbenzo-15-crown-5 Containing Recognition Sites for Alkali and Transition Metal Guest Cations, *Transition Metal Chemistry*, 33:421-429.
- Hesse, Th., Pfeiffer, P., Pfitzner, H., Schöel, W. and Thielert, H. 1937. Innere Komplexsalze der Adimin-und Azoreihe, *Journal für Praktische Chemie*, 149; 217-296.
- Izumi, T., Oohashi, S. and Tate, Y. 1993. Synthesis and Complexing Properties of Bis-Crown Ethers Incorporating Benzo-15-crown-5 and Metallocene, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 30, 967.
- İlhan, S., Kılıç, A., Tas, E. and Temel, H. 2008. Preparation and Spectral Characterization of New Macrocyclic Ni(II) and Co(II) Complexes Derived from 1,4-Bis(2-carboxyaldehydephenoxy)butane and Various Diamines, *Journal of Coordination Chemistry*, 61, 1443-1454.
- Jane, Y.S. and Shih J.S. 1994. Crown Ether Phase-Transfer Catalysts for Polymerization of Phenylacetylene, *Journal of Molecular Catalysis*, 89, 29-40.
- Jaeger, R. D., Mitjaville, J. L. and Mouveaux, C. 2001. Complexation Studies of Phosphorus Containing Bis and Tris (Benzocrown Ether) Moieties, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 39:253-259.
- Ke-Ke, H., Si-Fu, T., Shi-Jun, Shu-Yuan, Z., Z., Xiao-Jing, Z. and Zi-Fa, L. 2004. *Chinese Journal of Chemistry*, 22; 395-399.

- Luboch, E., Cygan, A. and Biernat, F. J.1991. Bis(benzocrown ether)s with Polymethylene Bridges and Their Application in Ion-Selective Electrodes, 24; 4101-4112.
- Müller, C.W., Shubert, V.A. and Zwier, T.S. 2009. Water's Role in Reshaping a Macrocycle's Binding Pocket: Infrared and Ultraviolet Spectroscopy of Benzo-15-crown-5-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> and 4'-Aminobenzo-15-crown-5-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, n=1,2, J. Phys.Chem.A., 113, 8067-8079.
- Pedersen, C.J. 1970. Crystalline Salt Complexes of Macrocyclic Polyethers, J. Am. Chem. Soc. 92; 7017-7036.
- Pedersen, C. J. 1967.Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, J. Am. Chem. Soc. 89; 7017- 7036.
- Rylander, P. 1979. Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis, Academie Pres, New York, 122.
- Schiff, H. 1869. Untersuchungen über Salicinderivative, Liebigs Annalen der Chemie, 150; 197.
- Smid, J., el Haj, B. and Ungaro, R. 1976. Substituent Effects on the Stability of cation Complexes of 4'-substituted Monobenzo Crownt Ethers, J.Am.Chem.Soc.. 98 (17), 5198 .

## **EKLER**

### **EK 1 IR SPEKTRUMLARI**

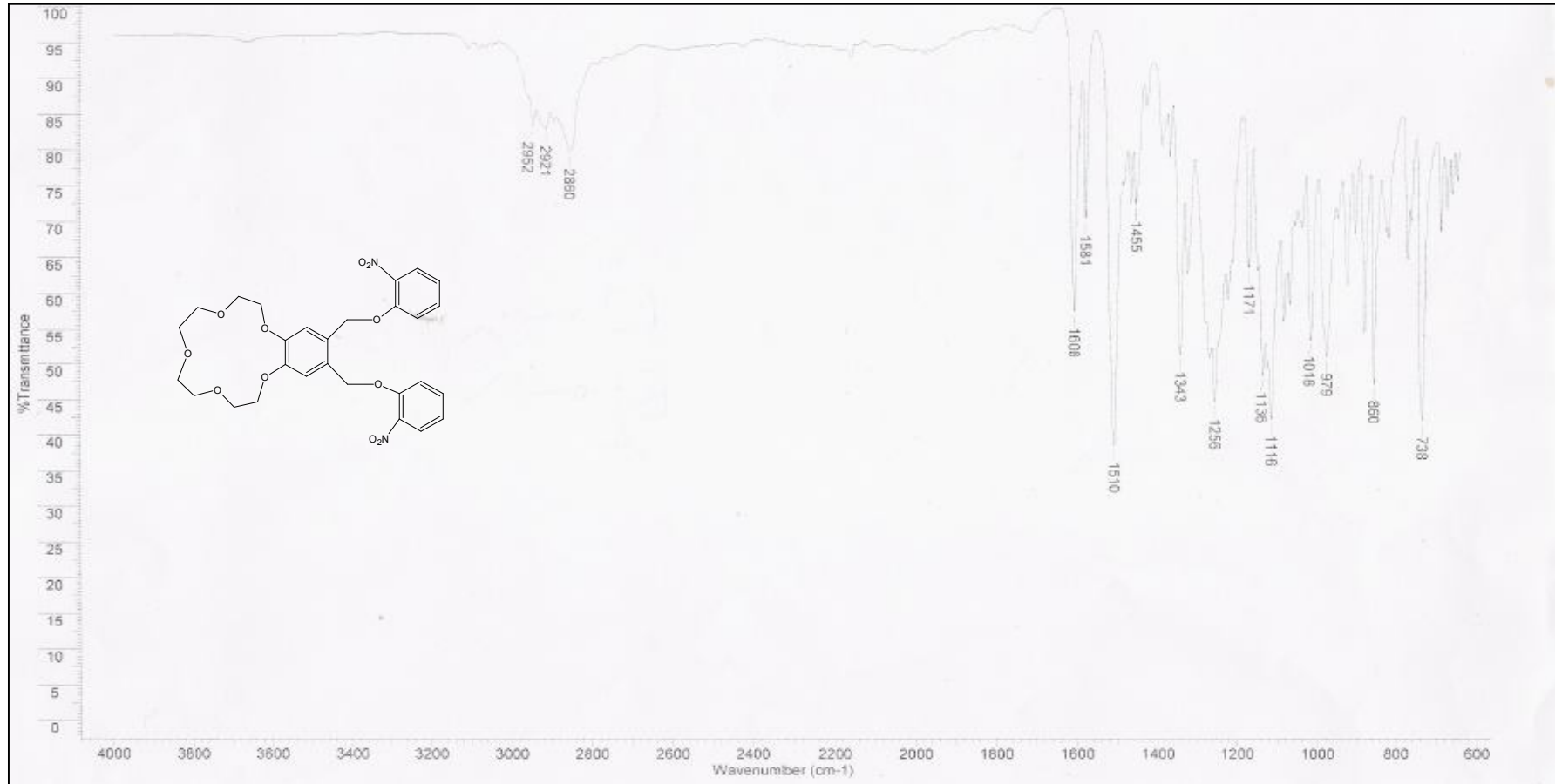
### **EK 2 $^1\text{H}$ -NMR SPEKTRUMLARI**

### **EK 3 $^{13}\text{C}$ -NMR SPEKTRUMLARI**

### **EK 4 KÜTLE SPEKTRUMLARI**

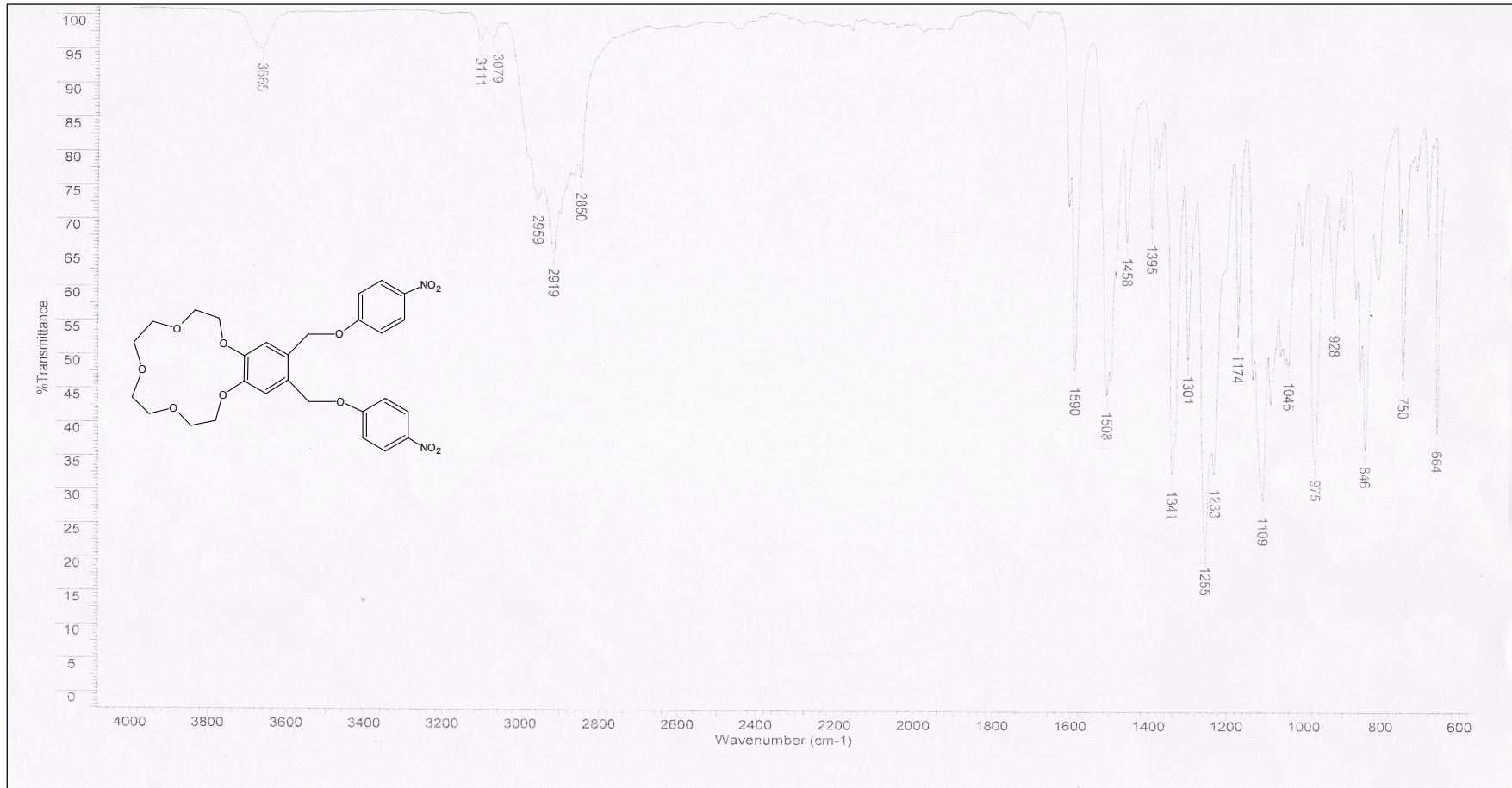
## EK 1 IR SPEKTRUMLARI

Bileşik (4)'ün IR spektrumu



## EK 1 IR SPEKTRUMLARI

Bileşik (5)'in IR spektrumu





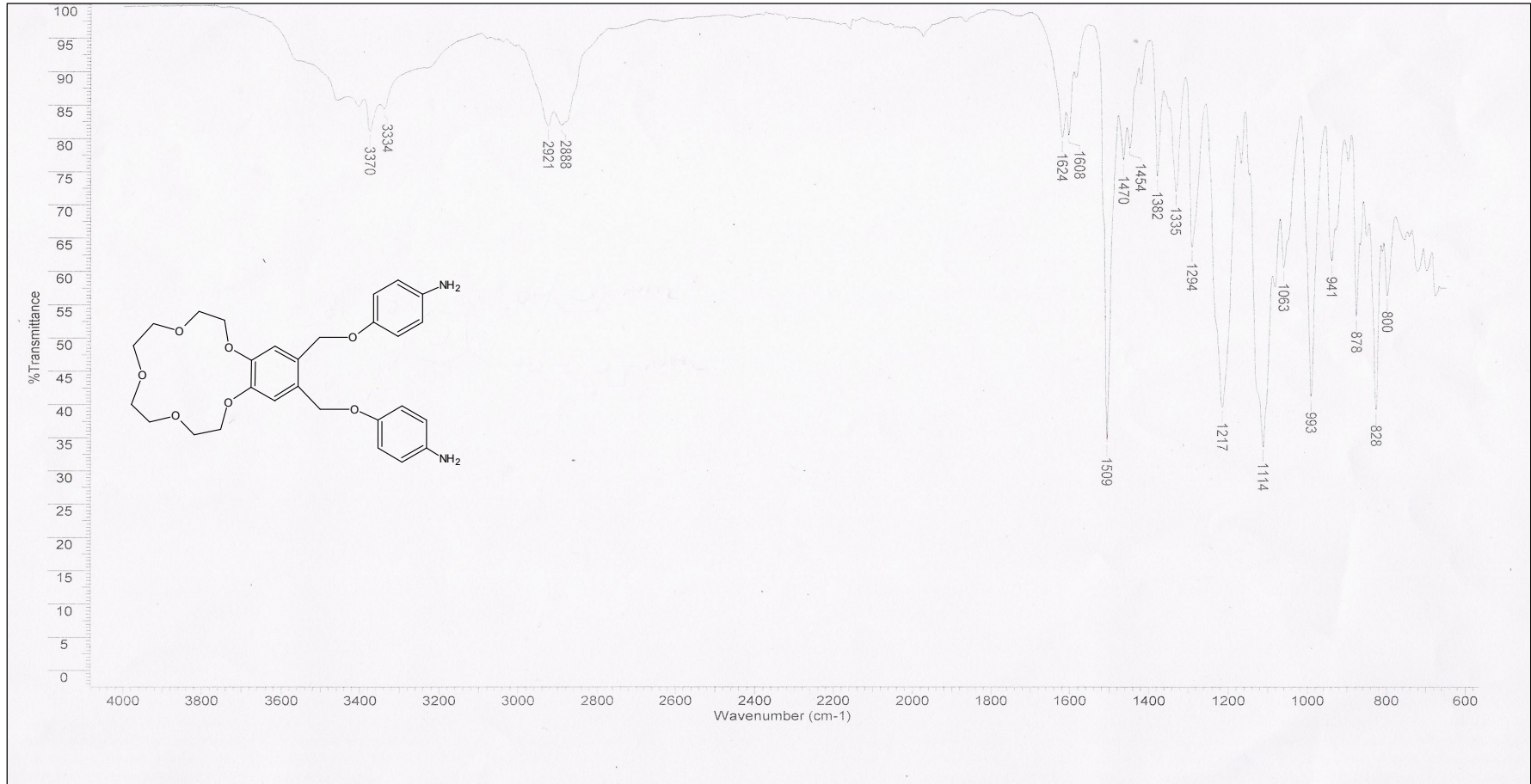
## EK 1 IR SPEKTRUMLARI

Bileşik (6)'nın IR spektrumu



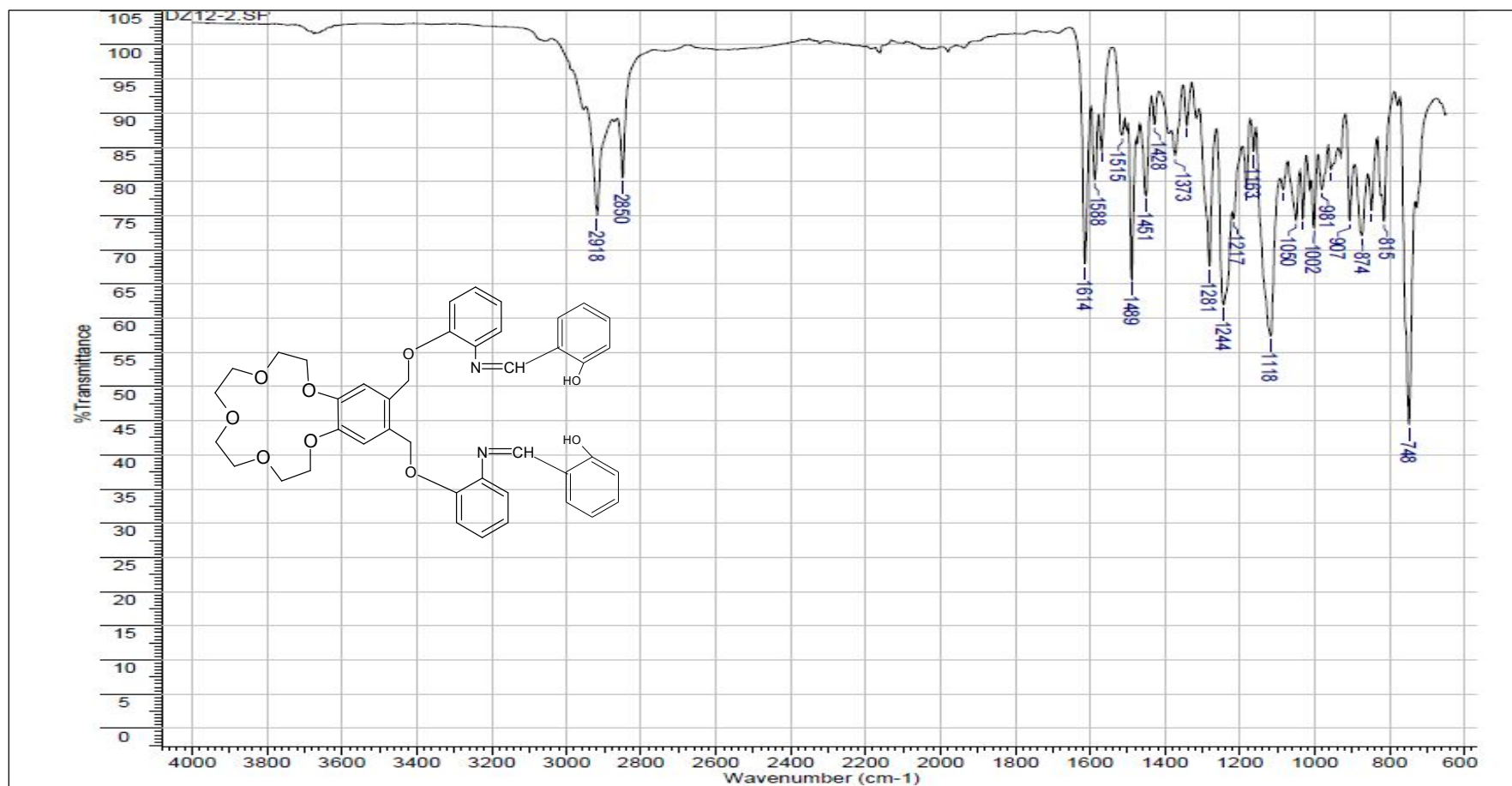
## EK 1 IR SPEKTRUMLARI

Bileşik (7)'nin IR spektrumu



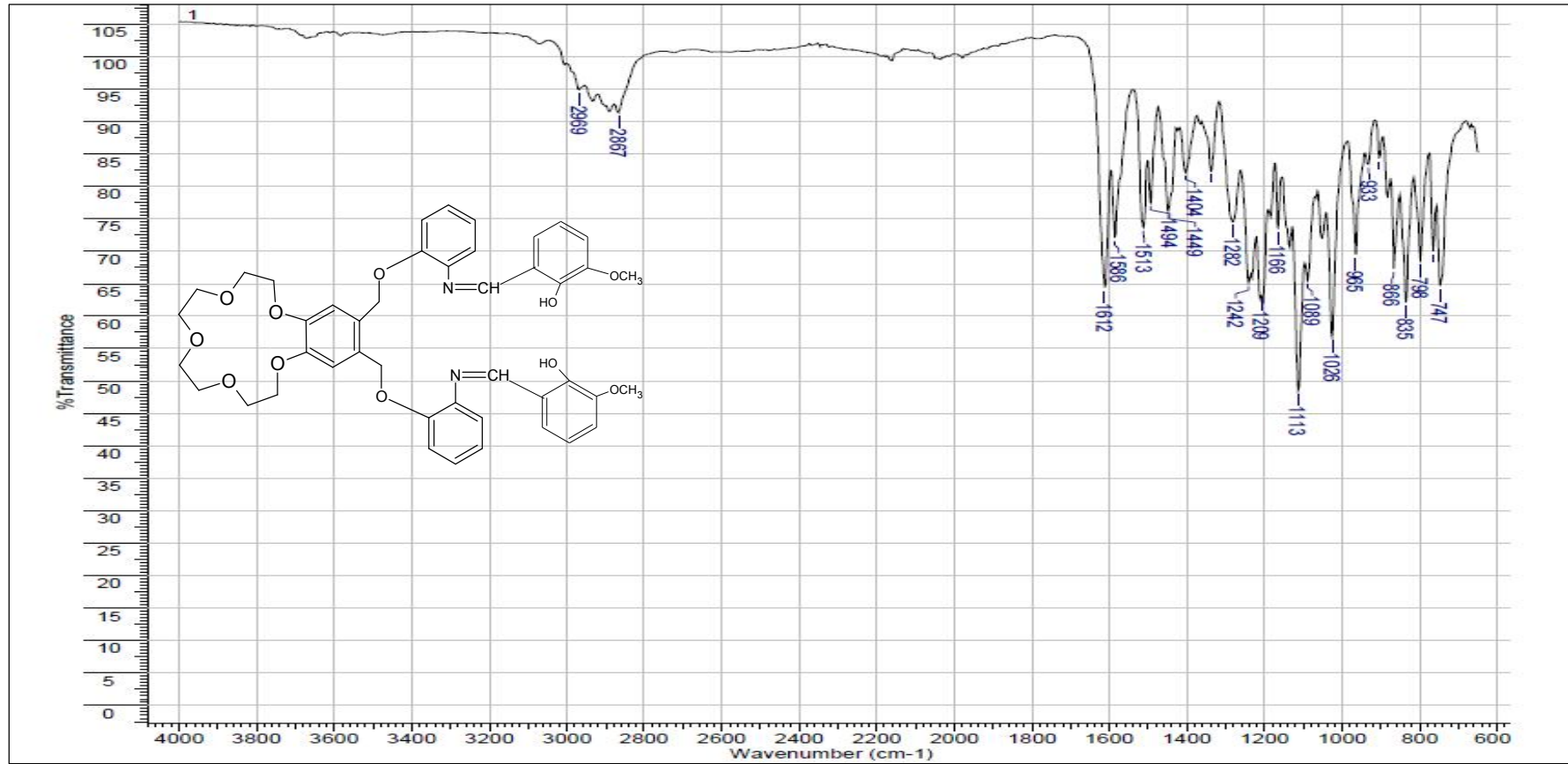
## EK 1 IR SPEKTRUMLARI

Bileşik (8)'in IR spektrumu



## EK 1 IR SPEKTRUMLARI

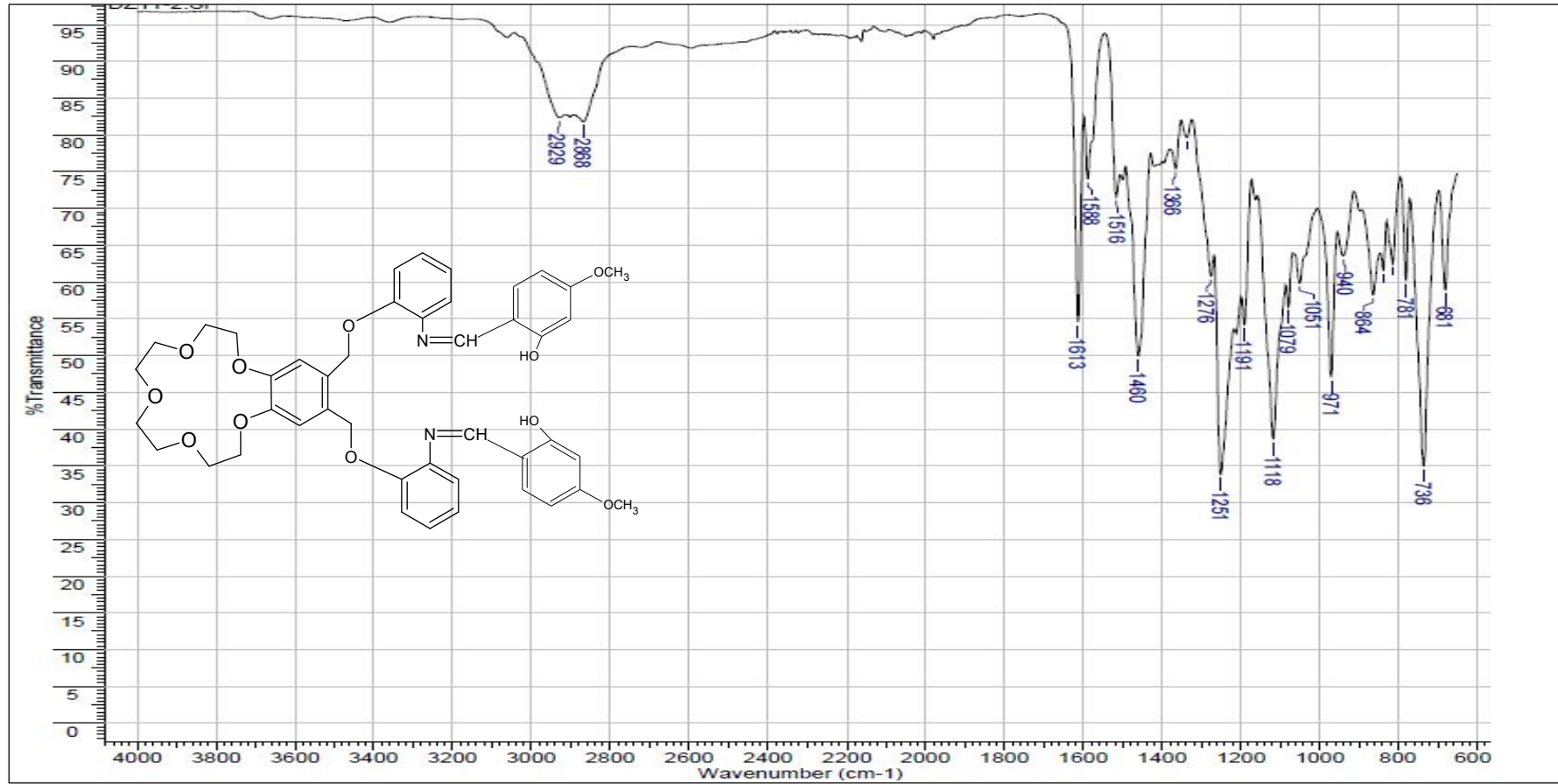
Bileşik (9)'un IR spektrumu



## EK 1 IR SPEKTRUMLARI

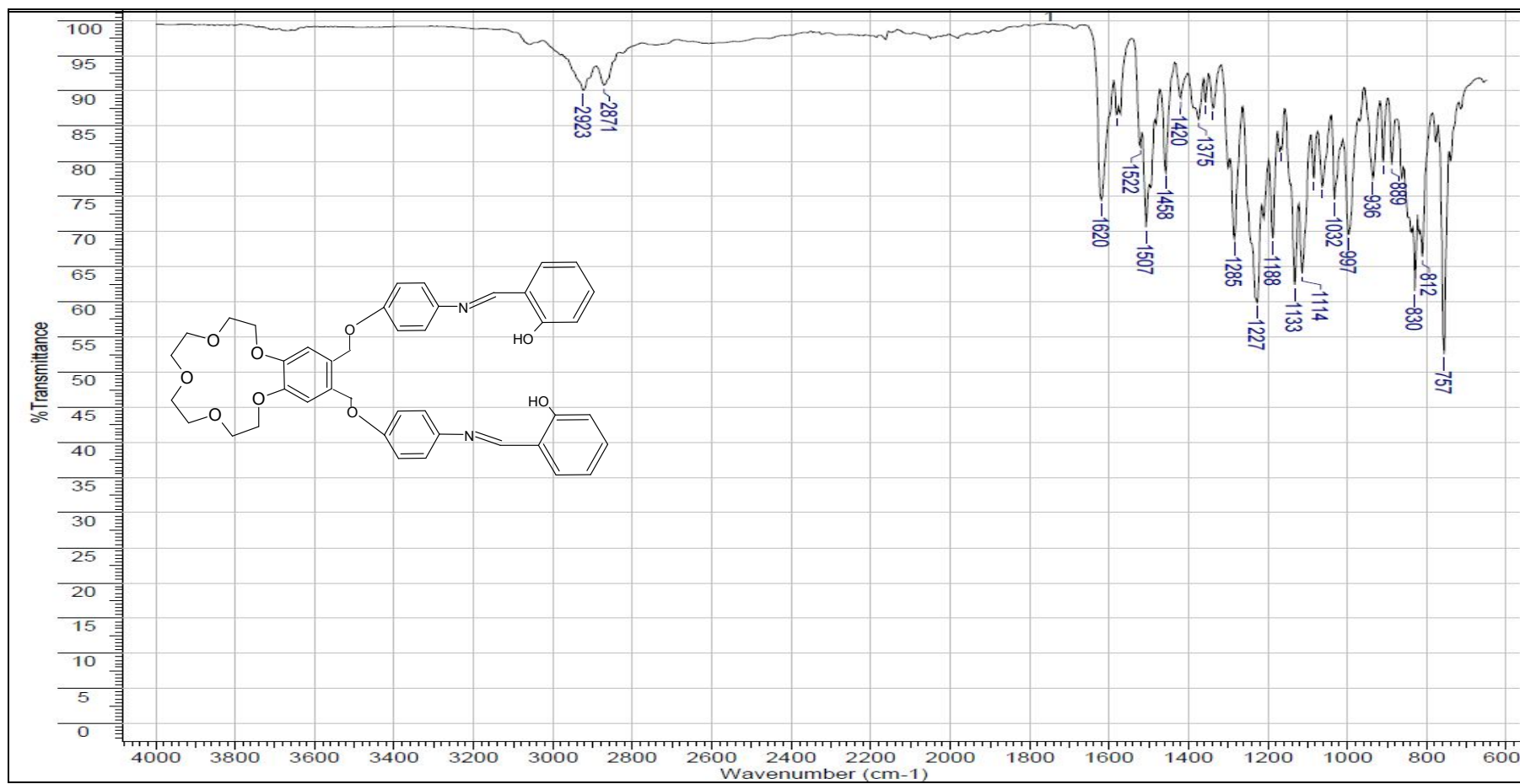
Bileşik (10)'un IR spektrumu

100



## EK 1 IR SPEKTRUMLARI

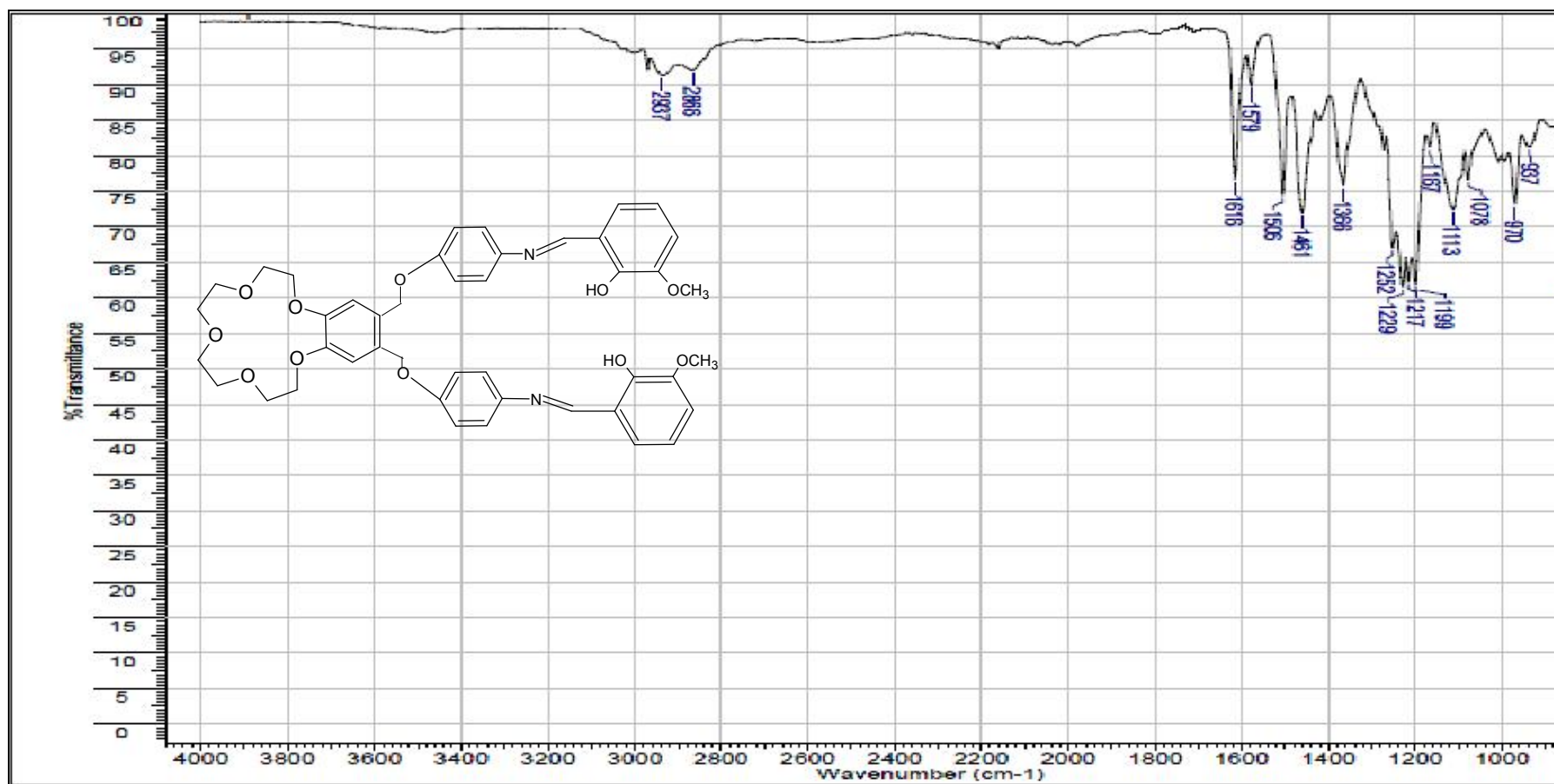
Bileşik (11)'in IR spektrumu





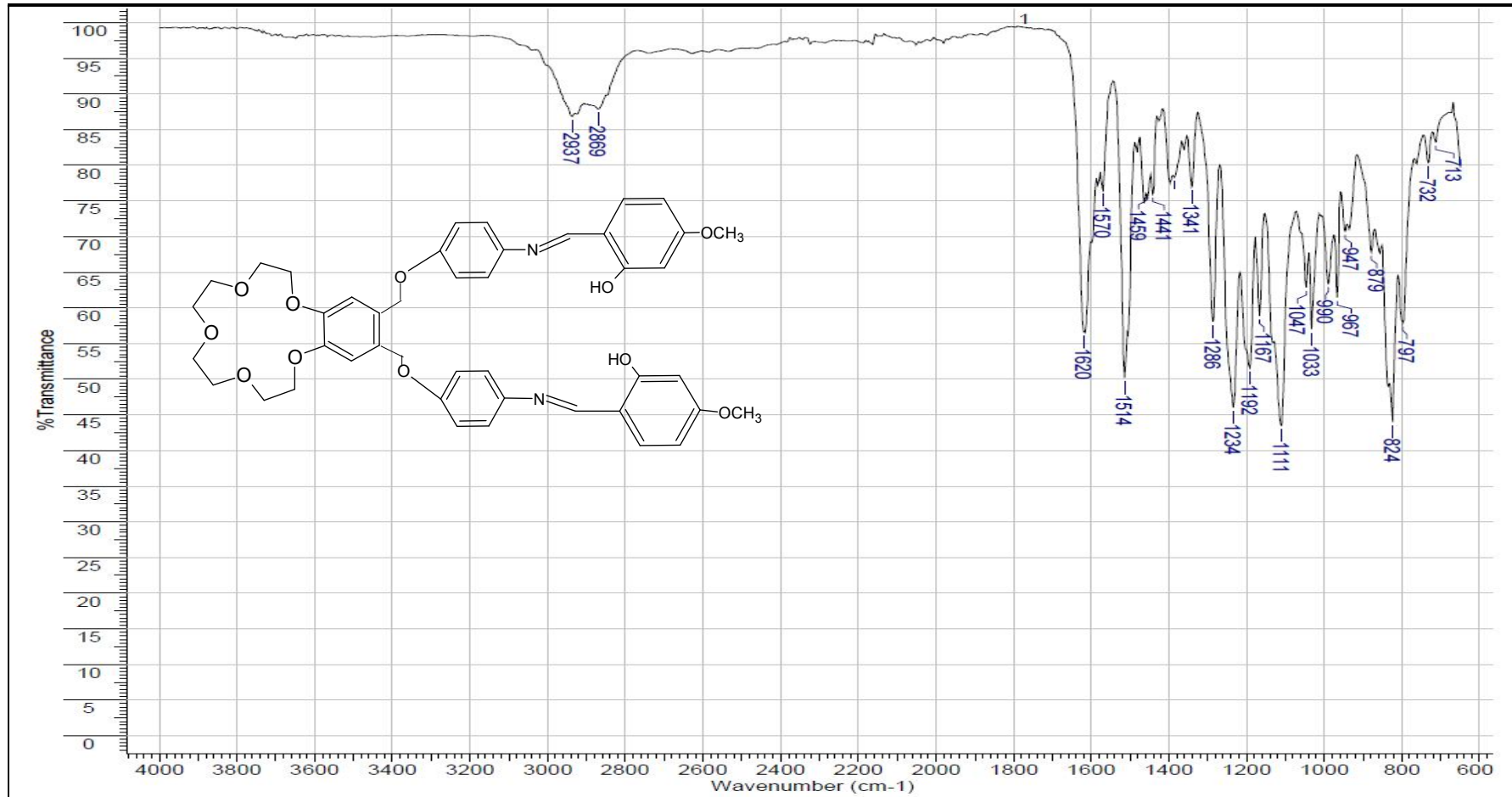
## EK 1 IR SPEKTRUMLARI

Bileşik (12)'nin IR spektrumu



## EK 1 IR SPEKTRUMLARI

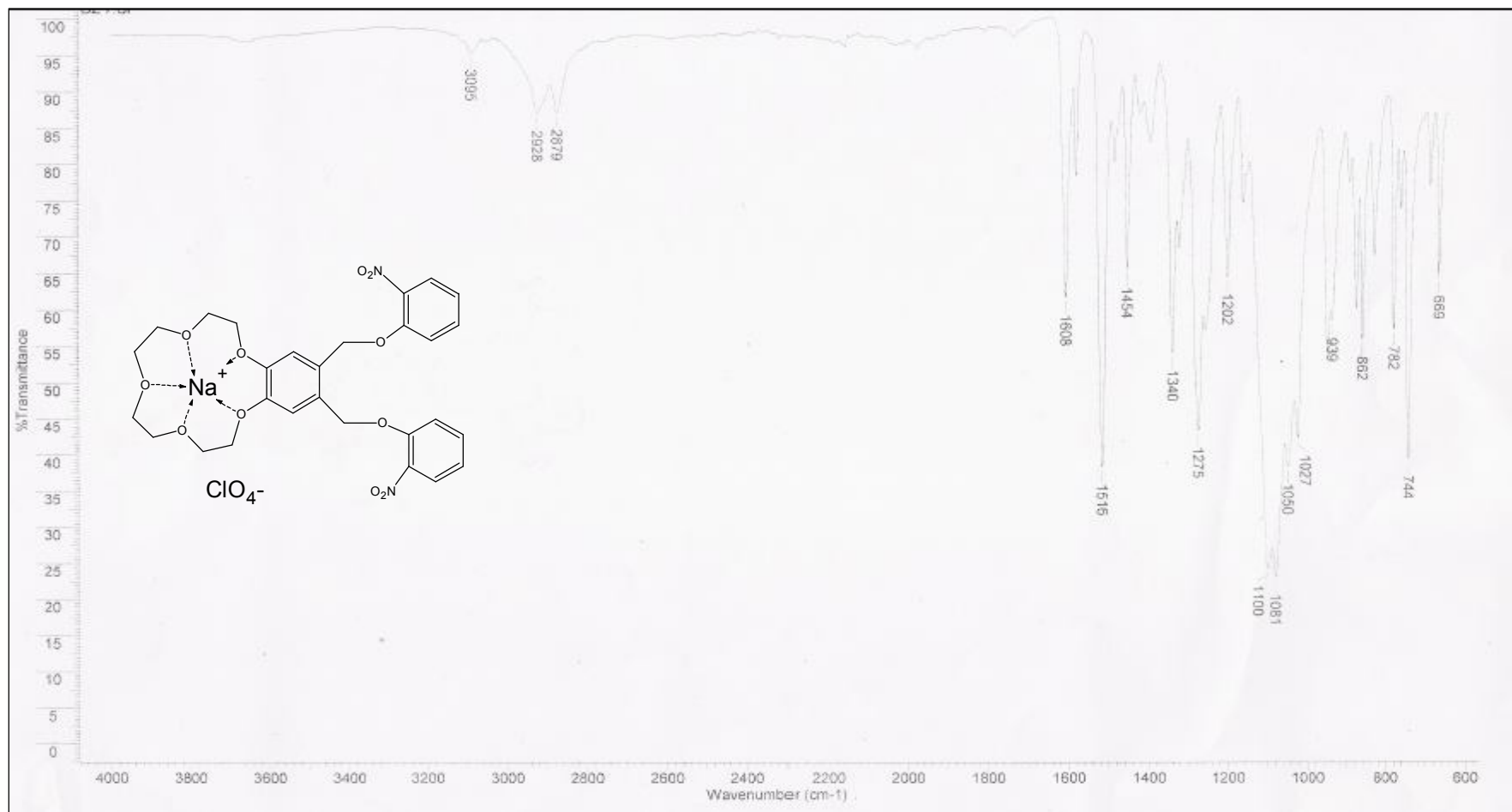
Bileşik (13)'ün IR spektrumu





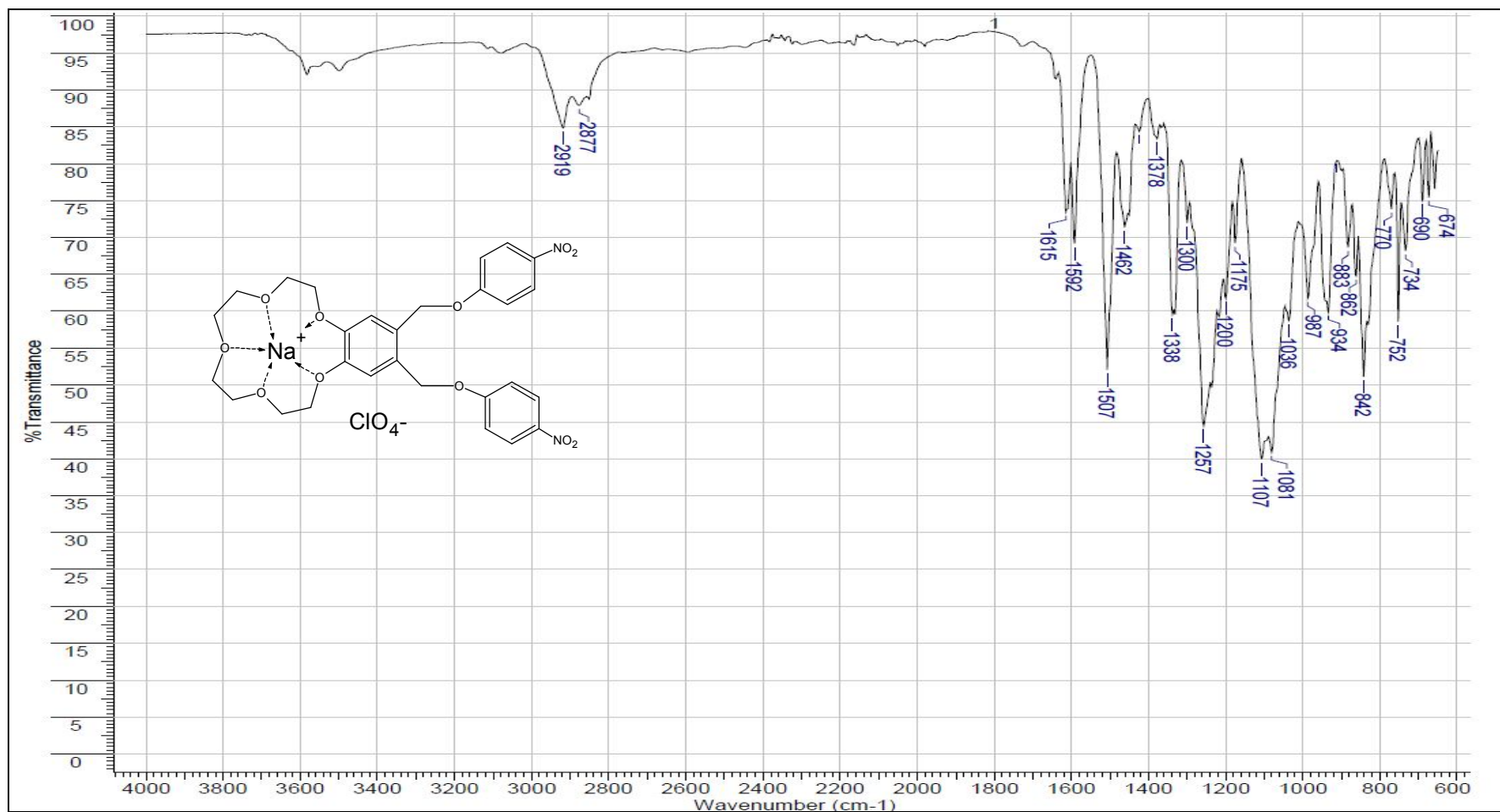
## EK 1 IR SPEKTRUMLARI

Bilesik (4a)'nın IR spektrumu



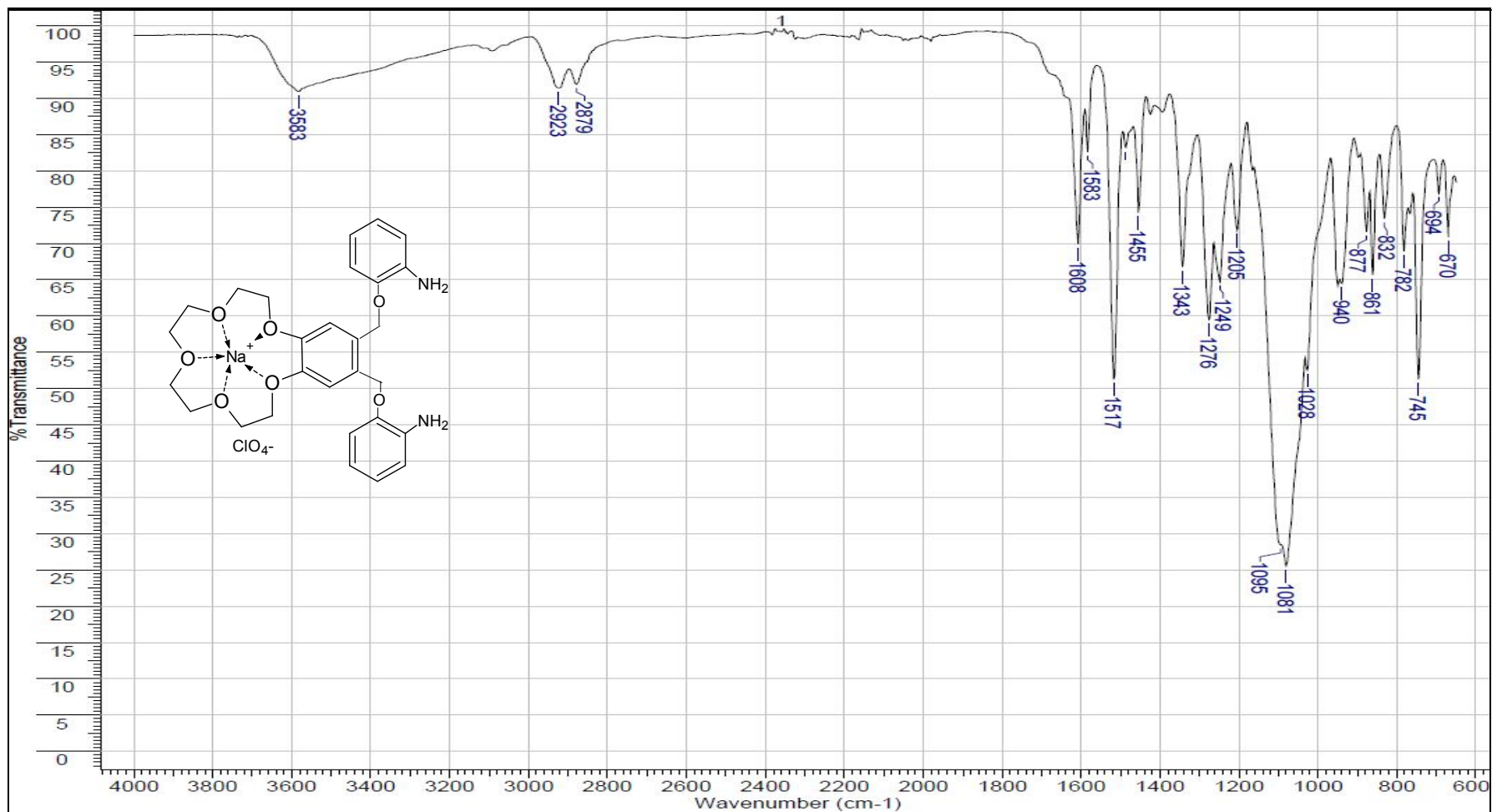
## EK 1 IR SPEKTRUMLARI

Bilesik (5a)'nın IR spektrumu



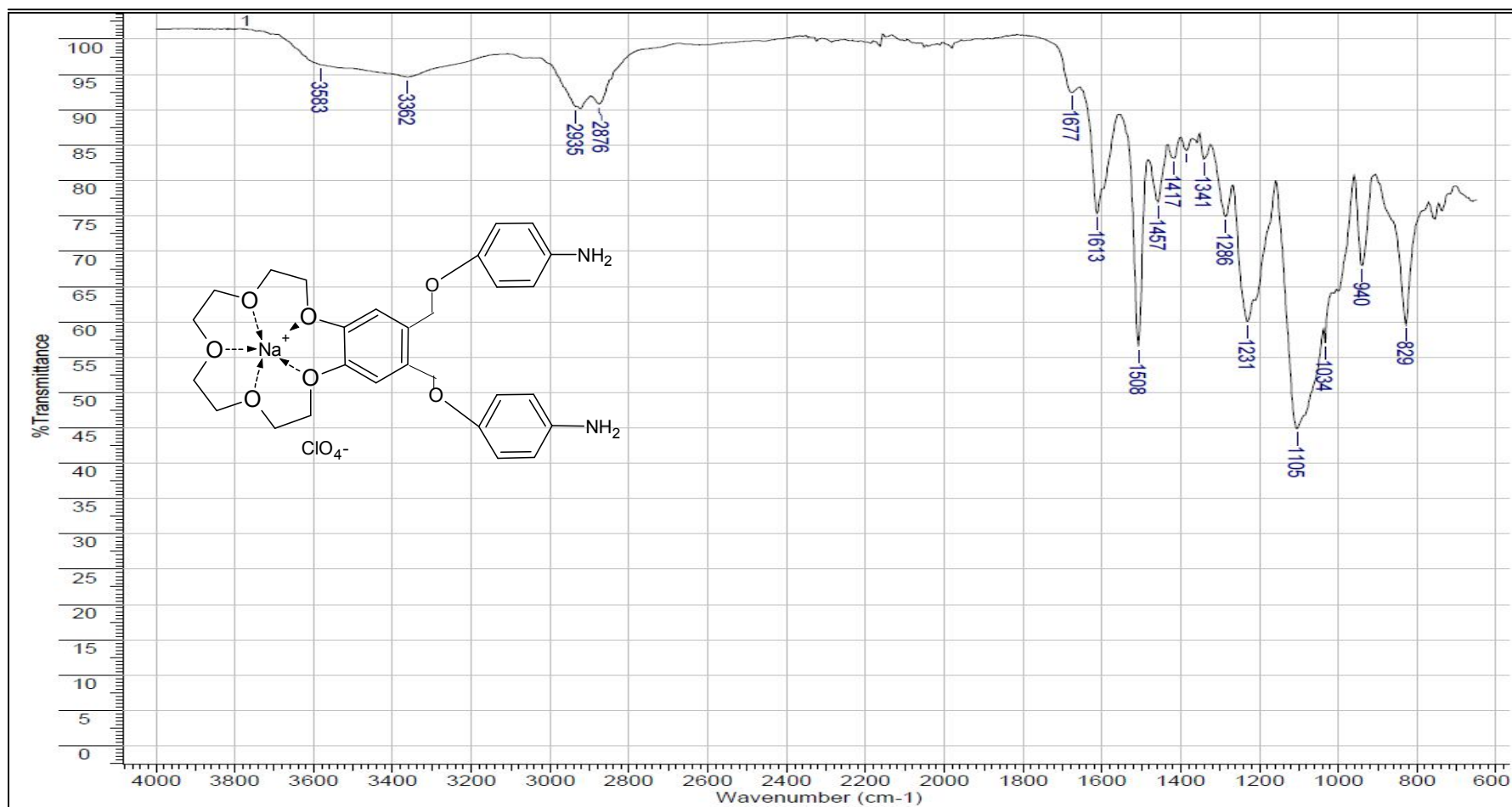
## EK 1 IR SPEKTRUMLARI

Bilesik (6a)'nın IR spektrumu



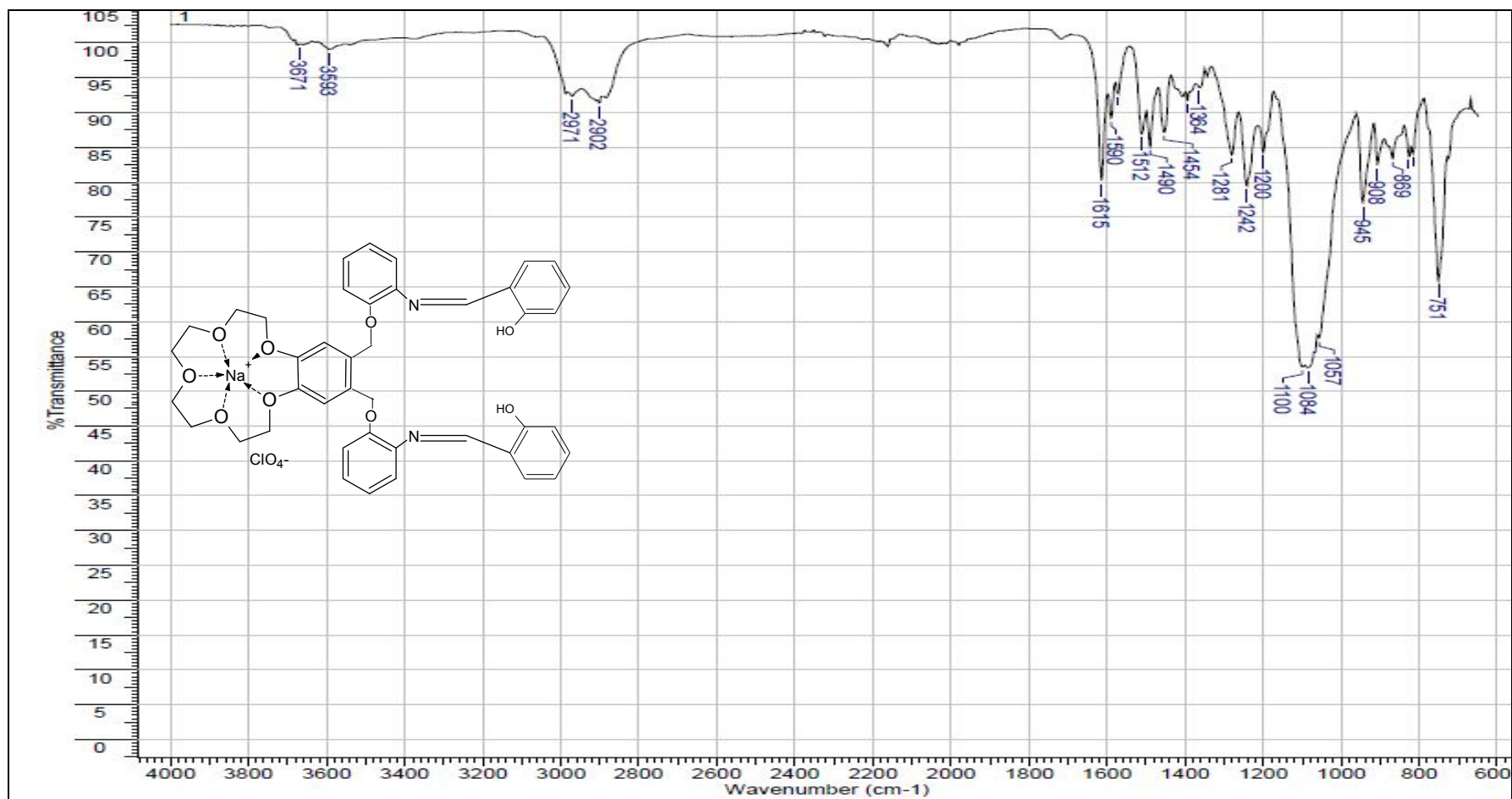
## EK 1 IR SPEKTRUMLARI

Bilesik (7a)'nın IR spektrumu



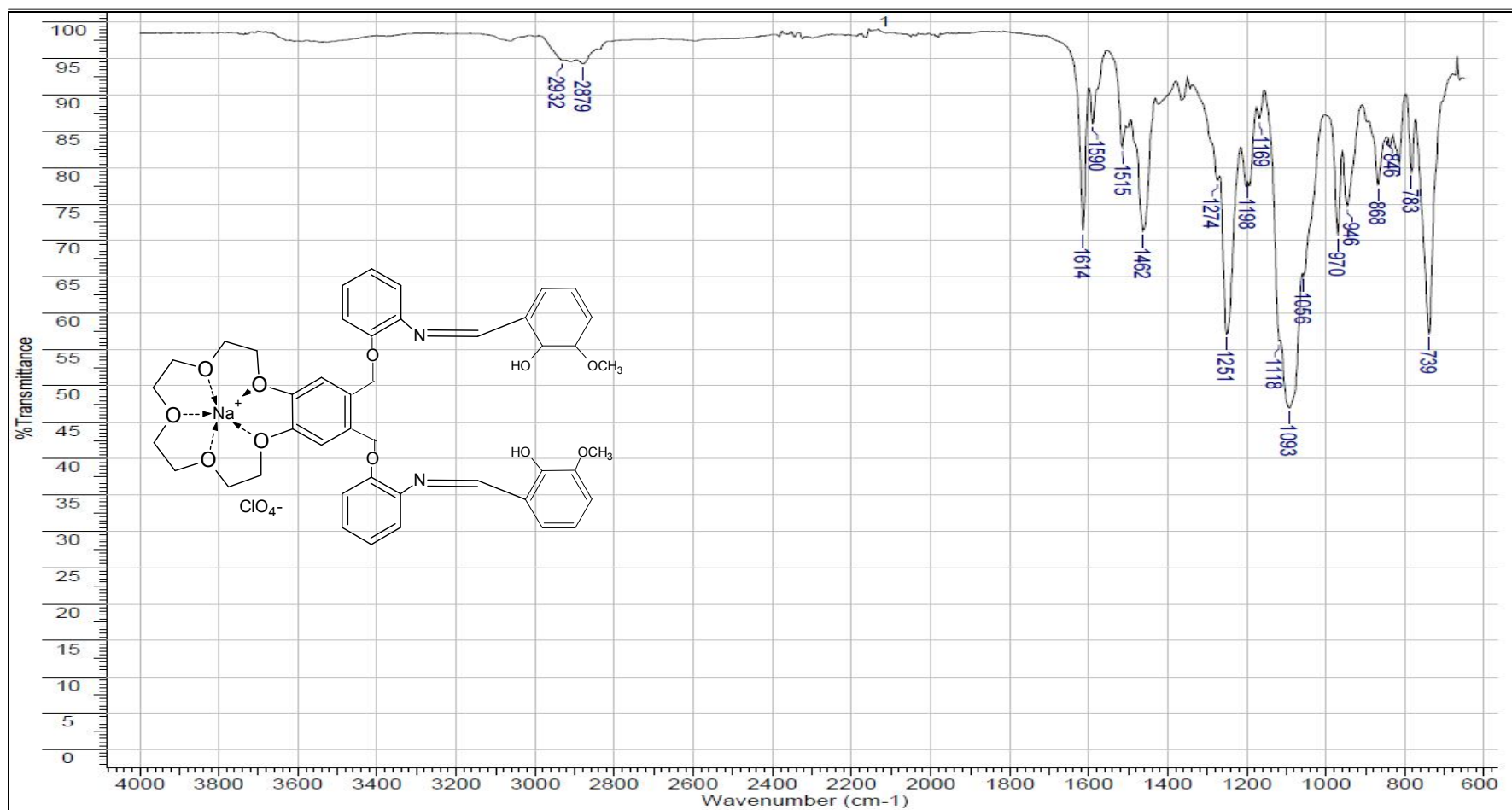
## EK 1 IR SPEKTRUMLARI

Bilesik (8a)'nın IR spektrumu



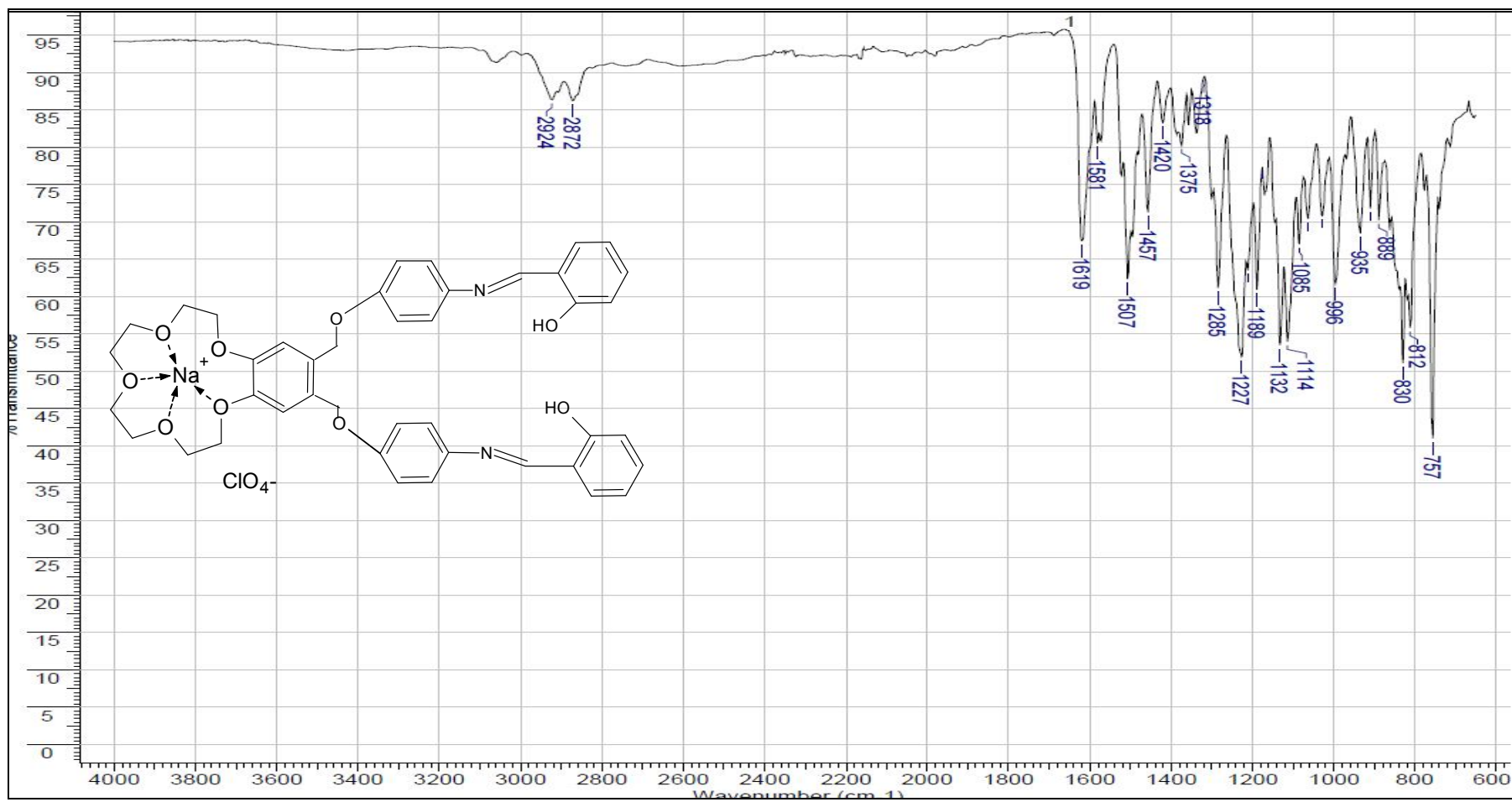
## EK 1 IR SPEKTRUMLARI

Bilesik (9a)'nın IR spektrumu



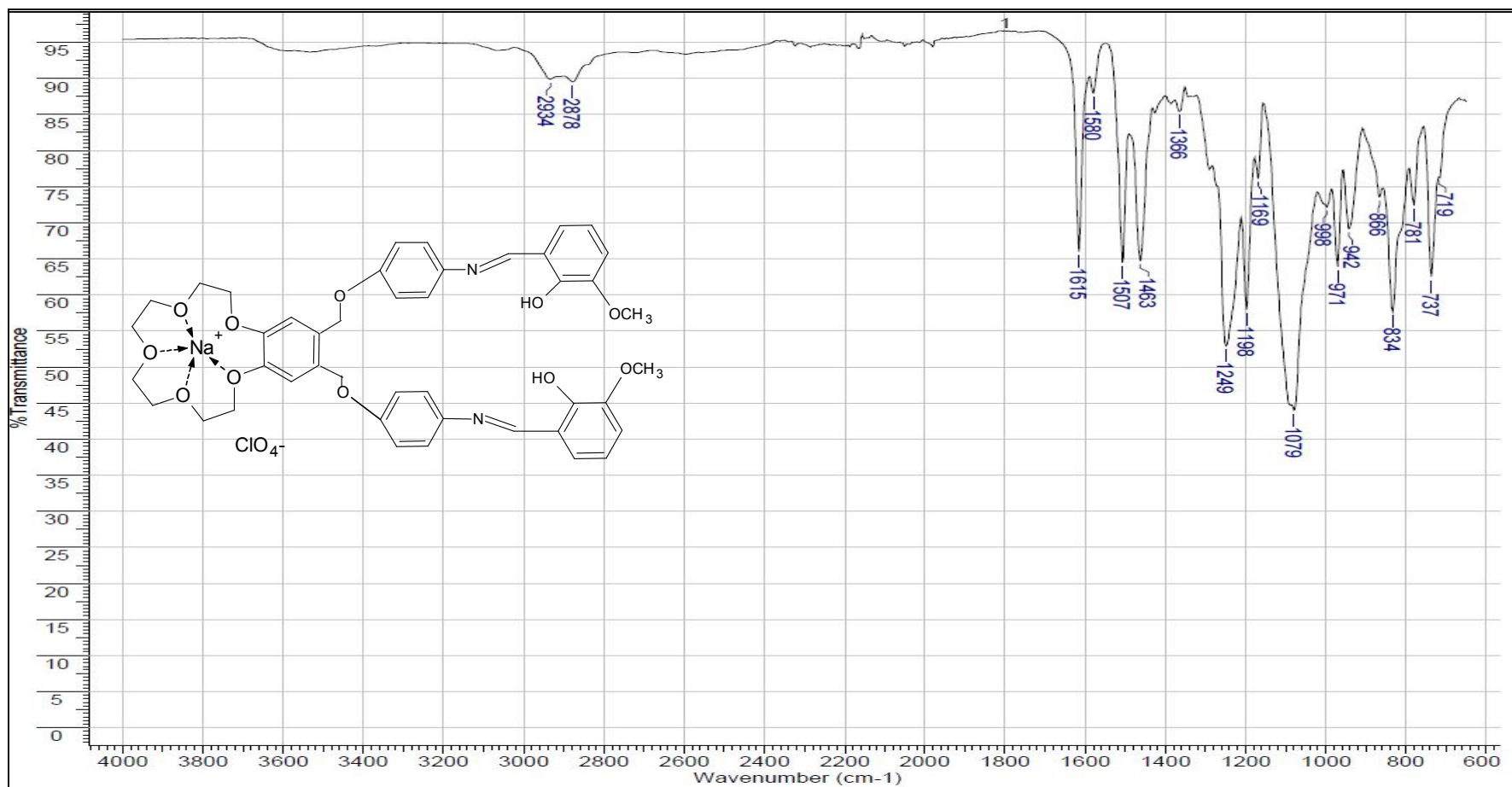
## EK 1 IR SPEKTRUMLARI

Bilesik (11a)'nın IR spektrumu



## EK 1 IR SPEKTRUMLARI

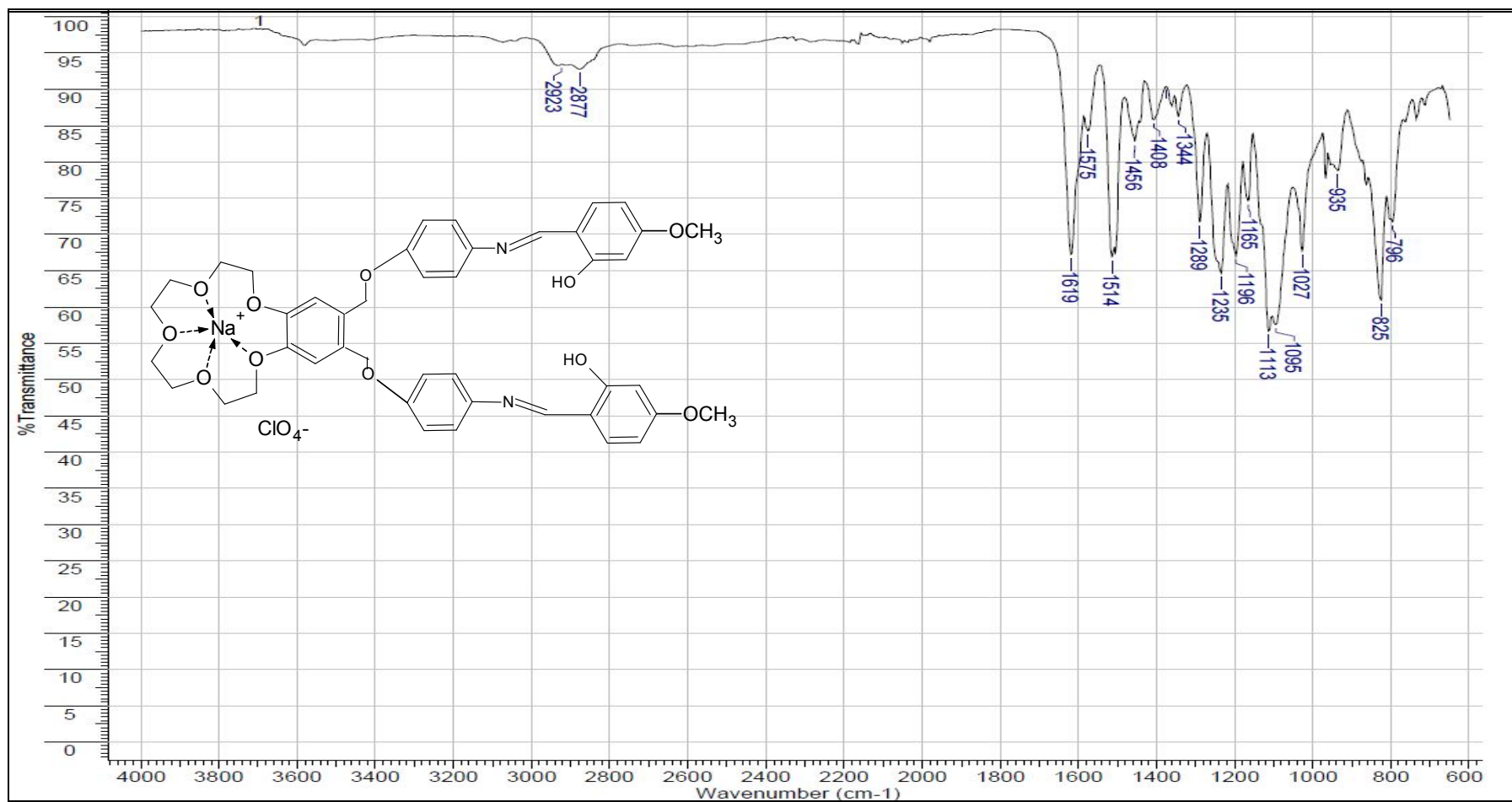
Bilesik (12a)'nın IR spektrumu





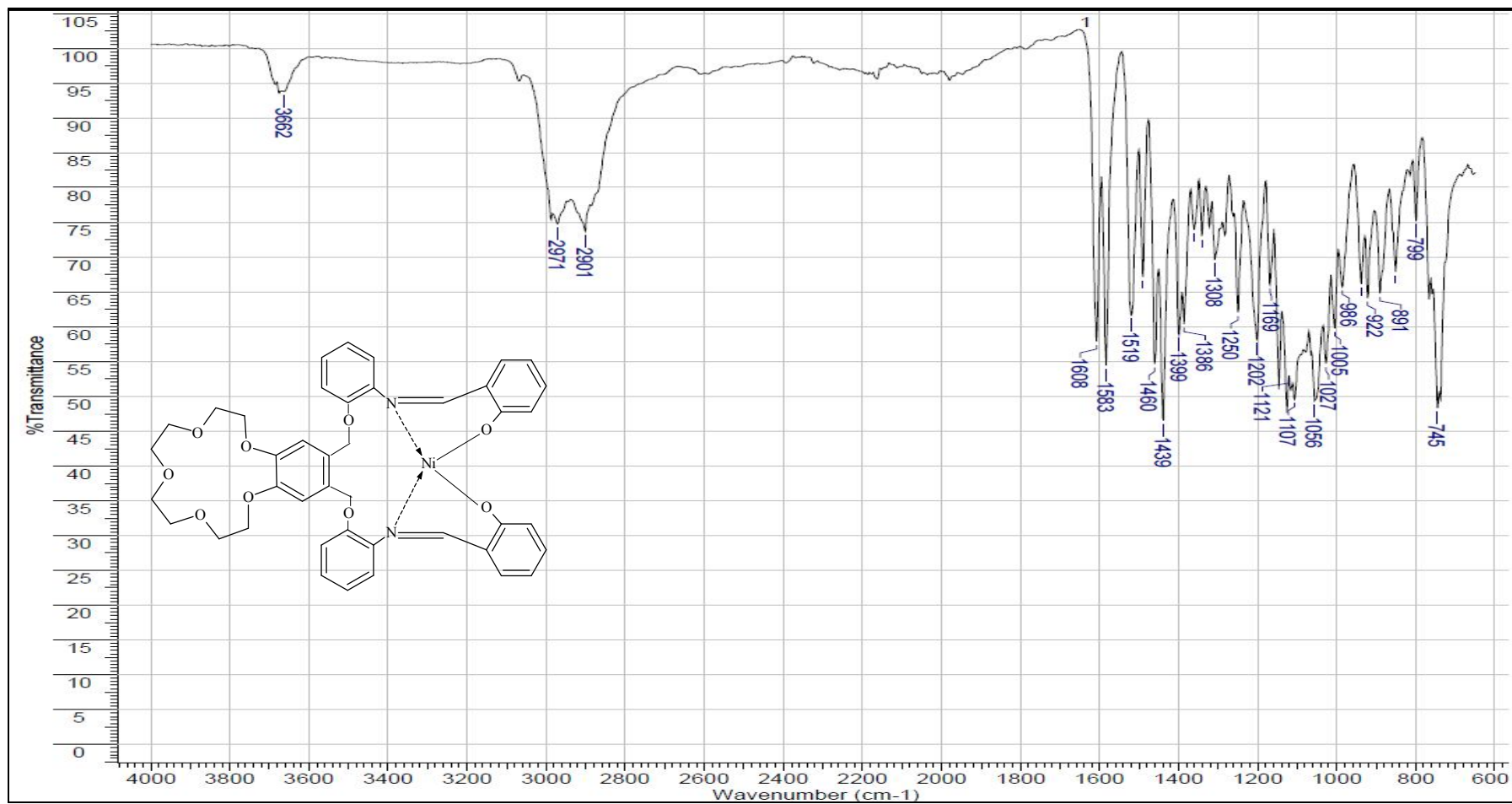
## EK 1 IR SPEKTRUMLARI

Bilesik (13a)'nın IR spektrumu



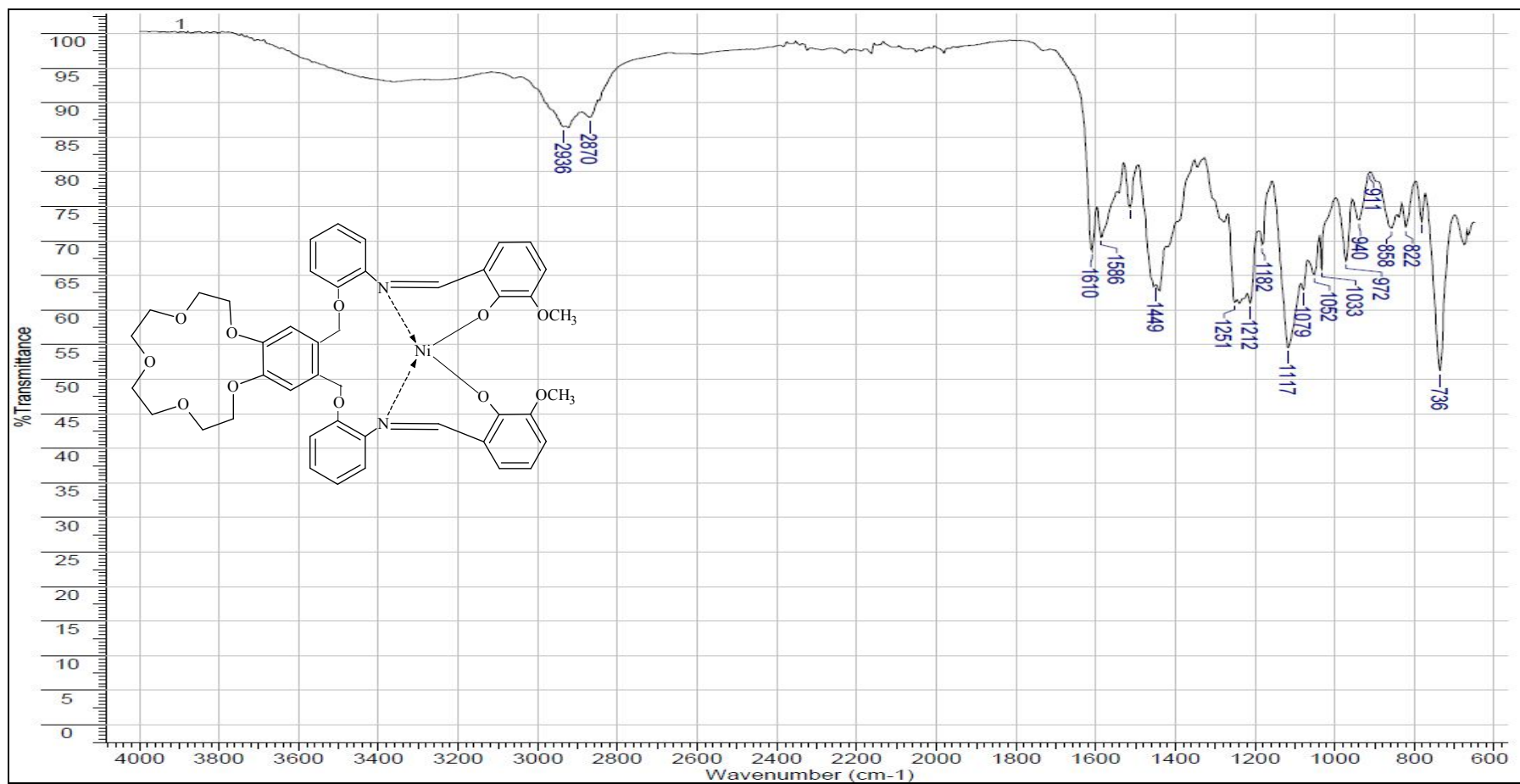
## EK 1 IR SPEKTRUMLARI

Bilesik (8b)'nin IR spektrumu



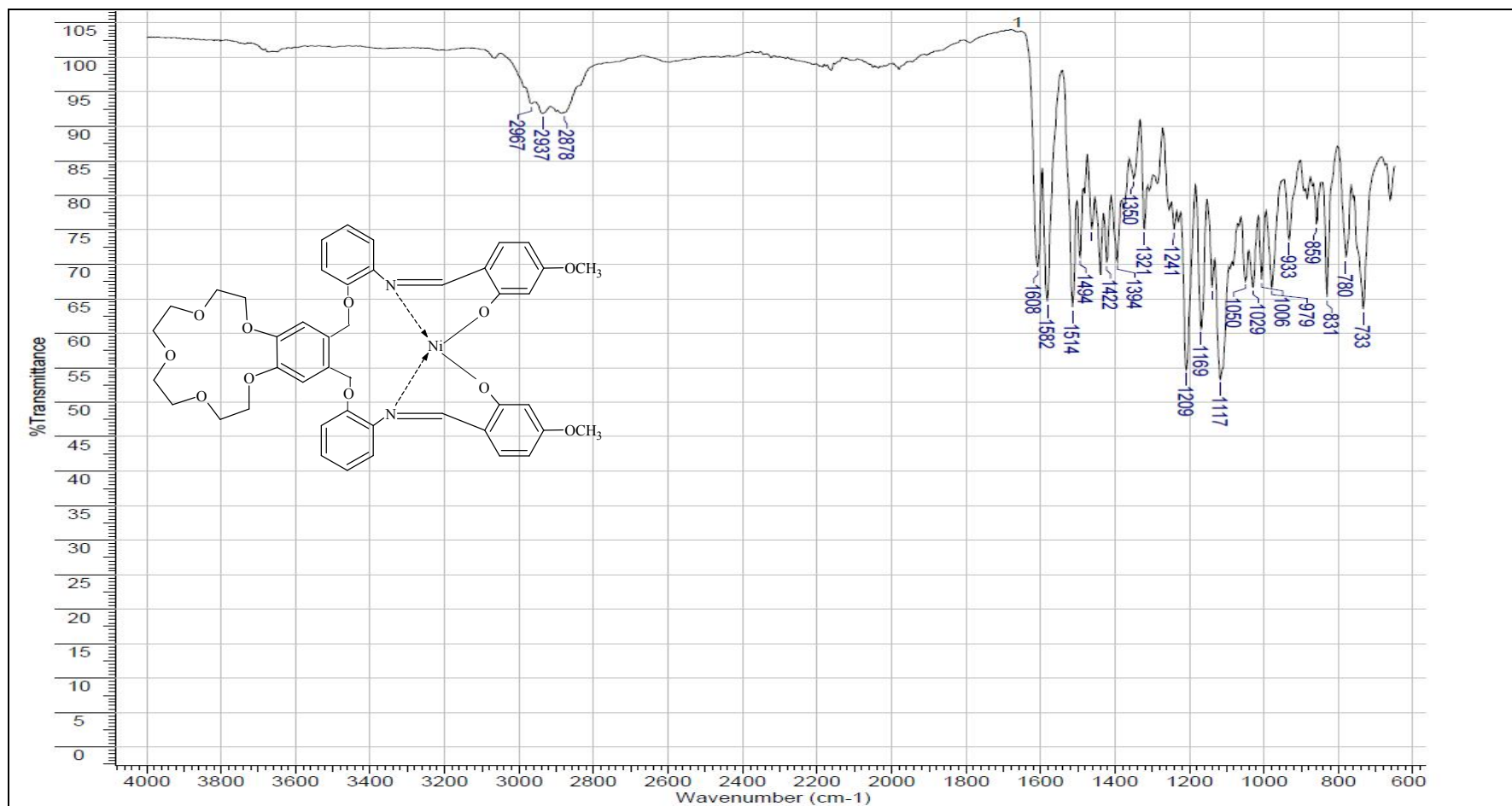
## EK 1 IR SPEKTRUMLARI

Bilesik (9b)'nin IR spektrumu



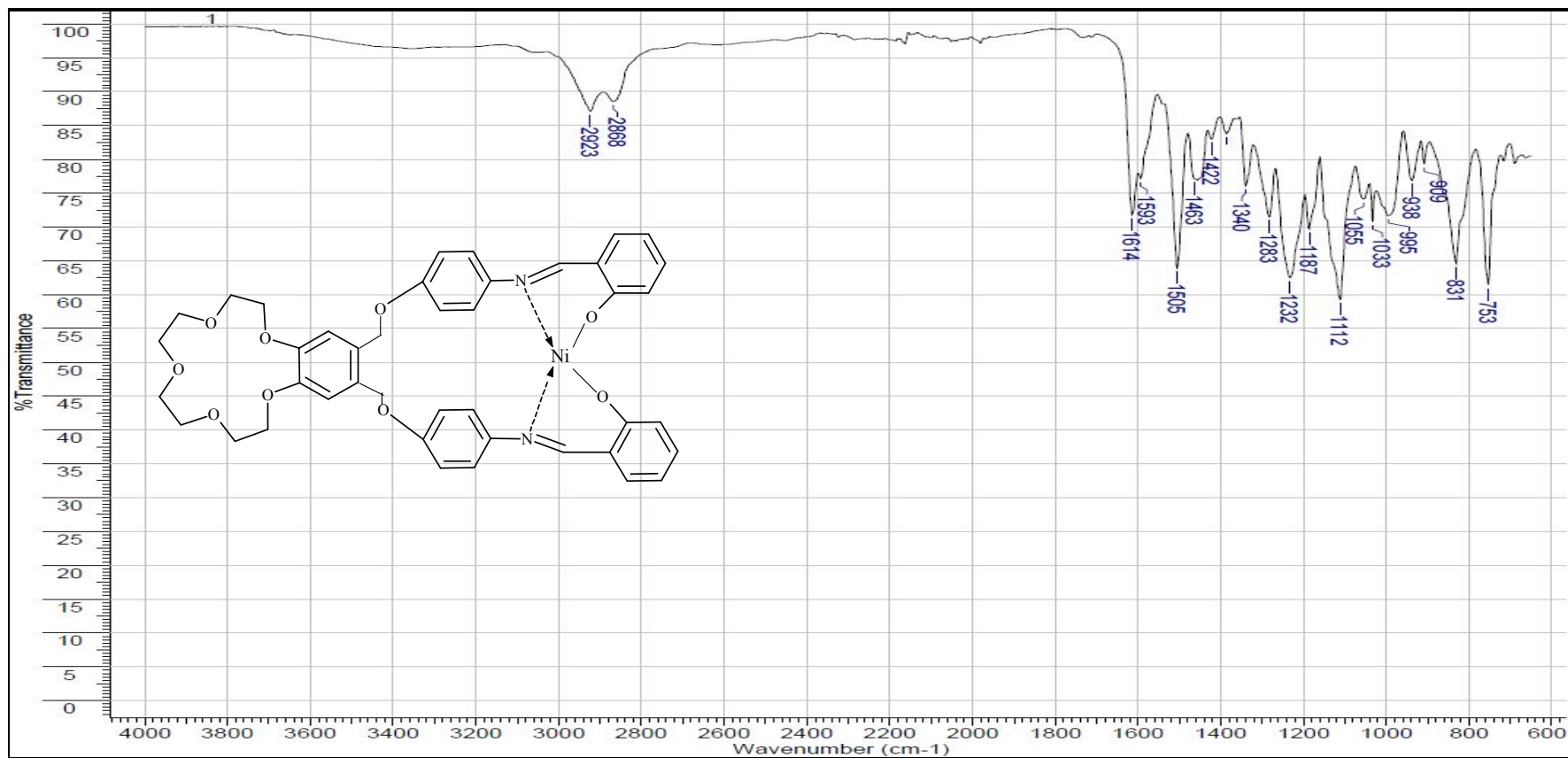
## EK 1 IR SPEKTRUMLARI

Bilesik (10b)'nin IR spektrumu



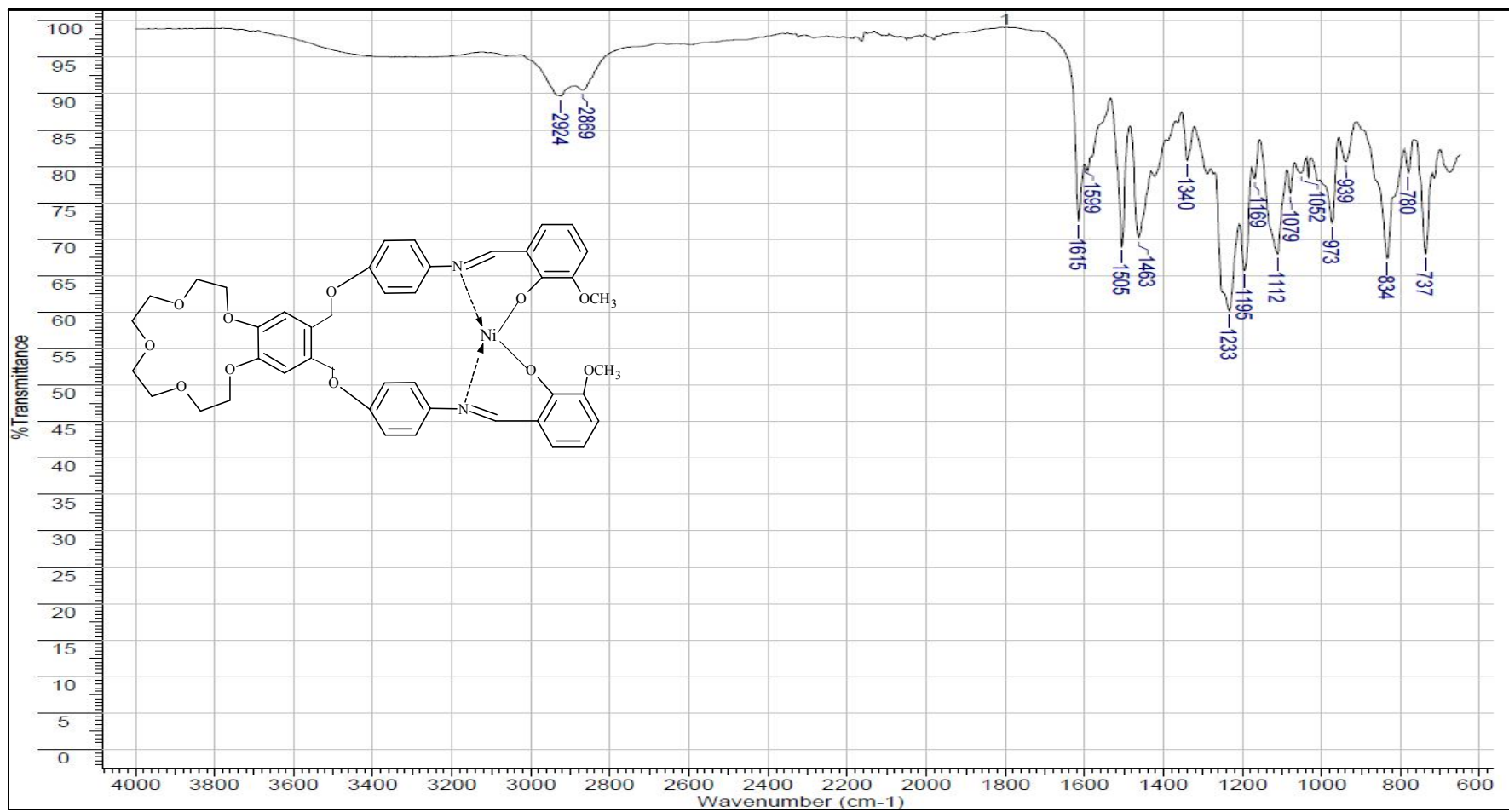
## EK 1 IR SPEKTRUMLARI

Bilesik (11b)'nin IR spektrumu



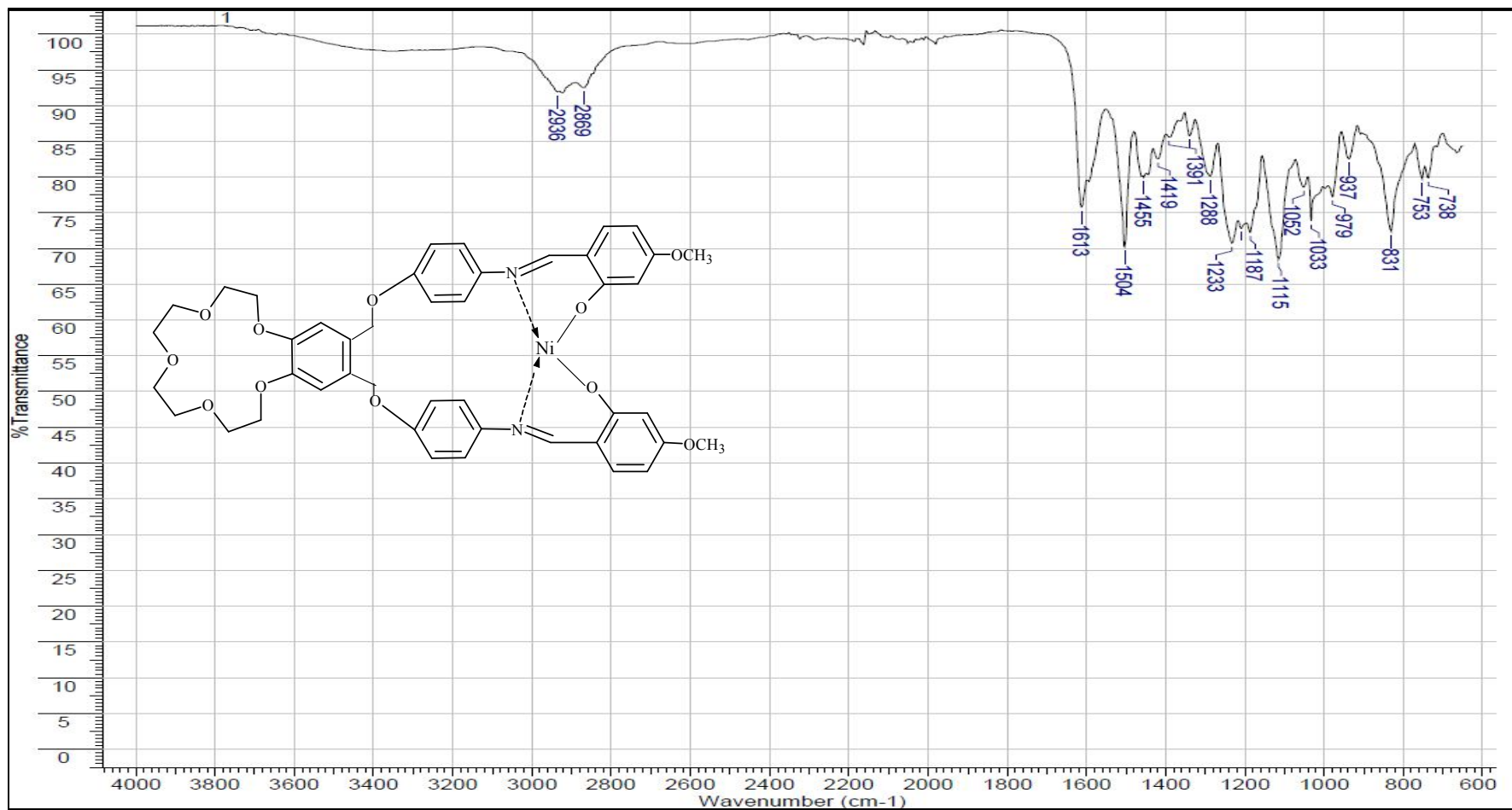
## EK 1 IR SPEKTRUMLARI

Bilesik (12b)'nin IR spektrumu



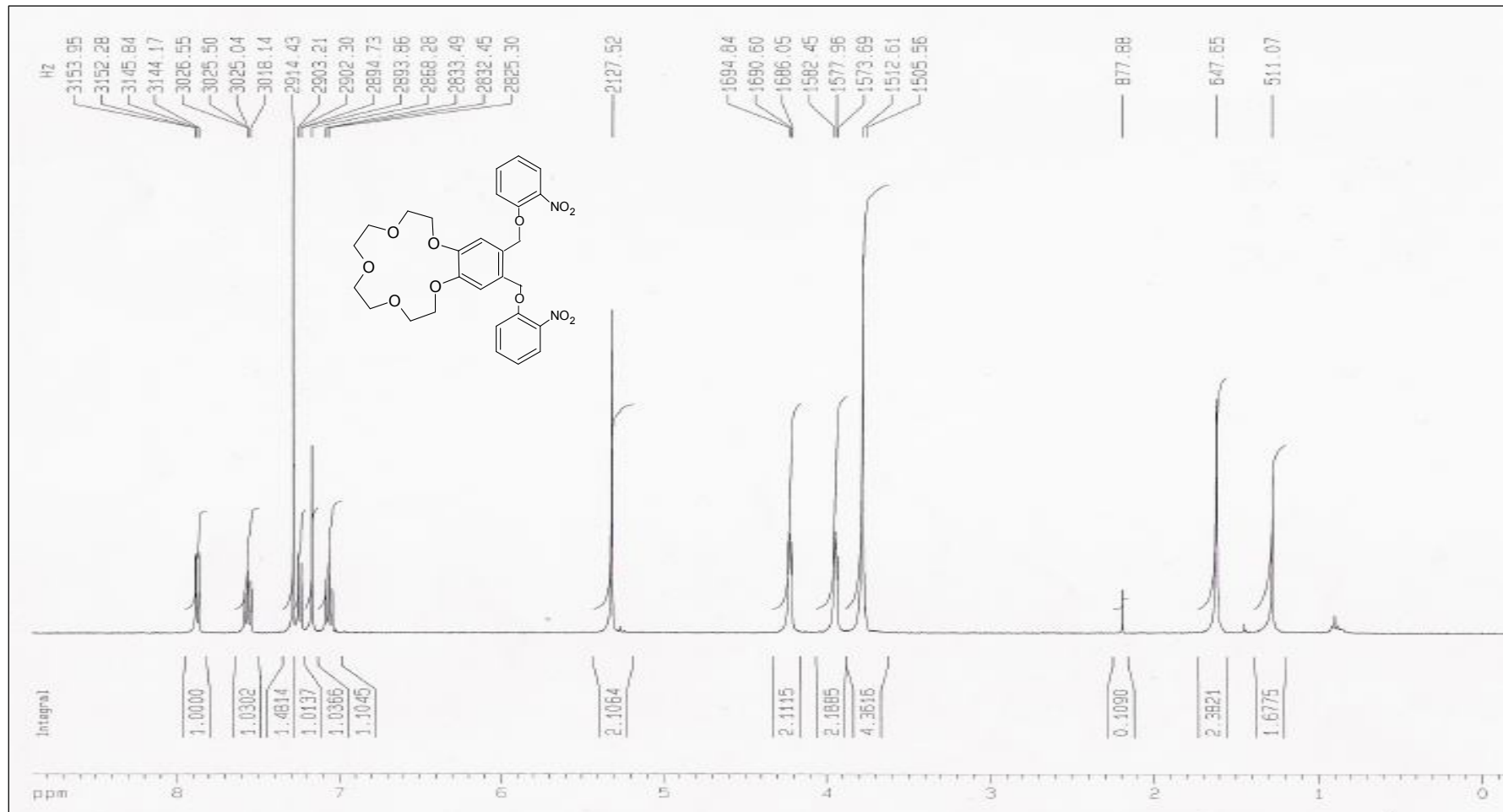
## EK 1 IR SPEKTRUMLARI

Bilesik (13b)'nin IR spektrumu



## EK 2 $^1\text{H}$ -NMR SPEKTRUMLARI

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

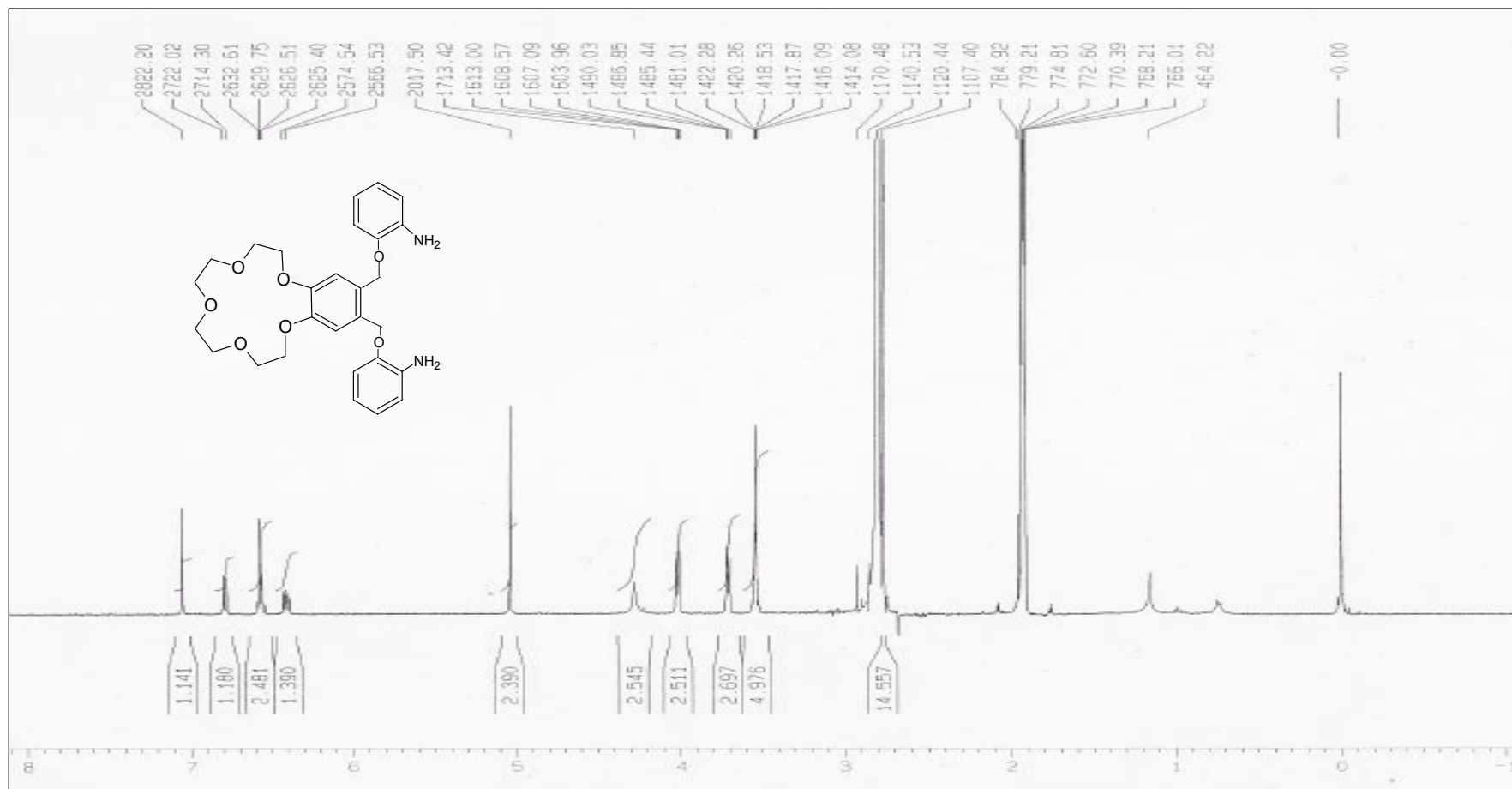






## EK 2 $^1\text{H}$ -NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (6)'nın  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu



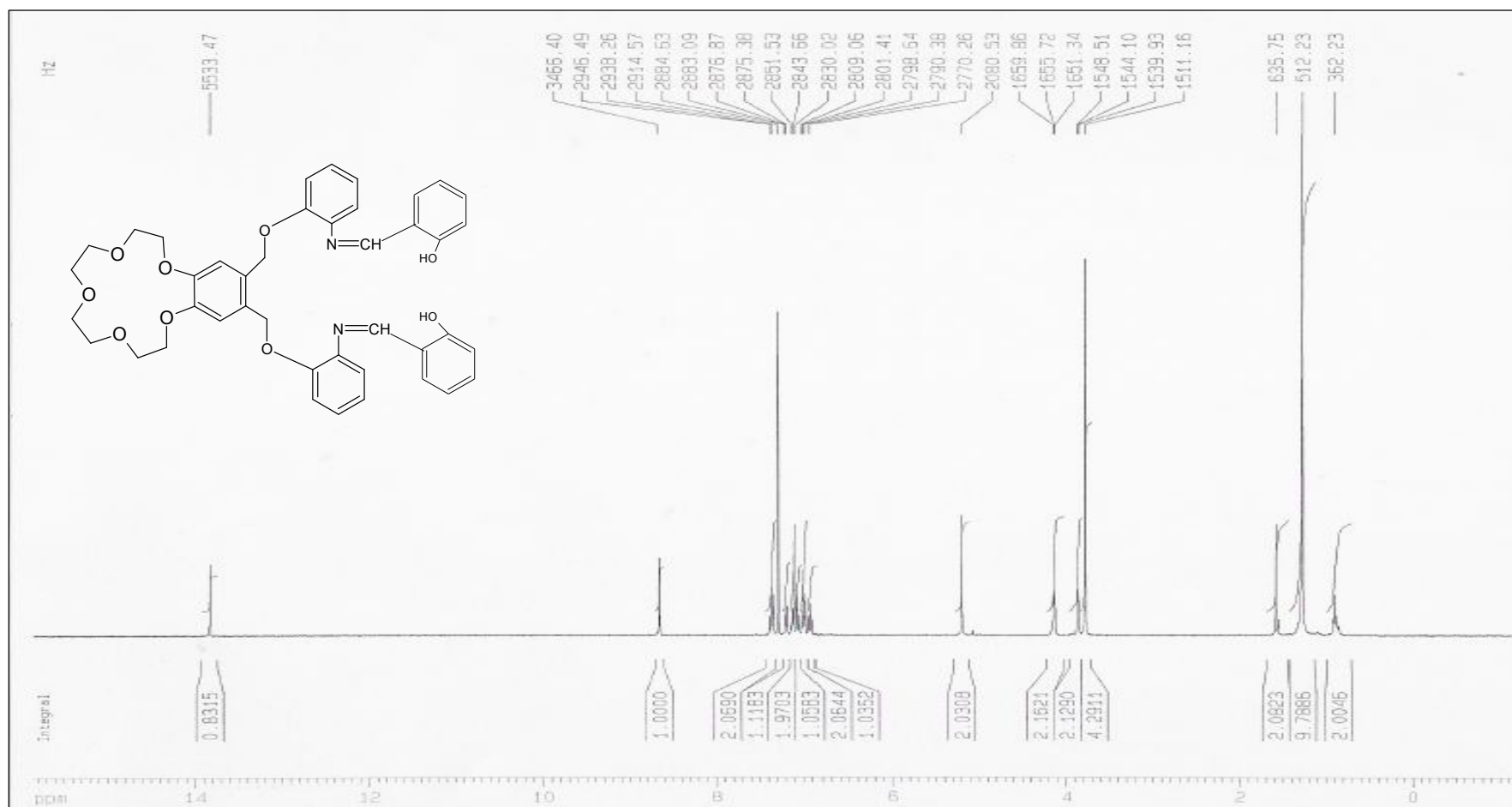
## EK 2 <sup>1</sup>H-NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (7)'nin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



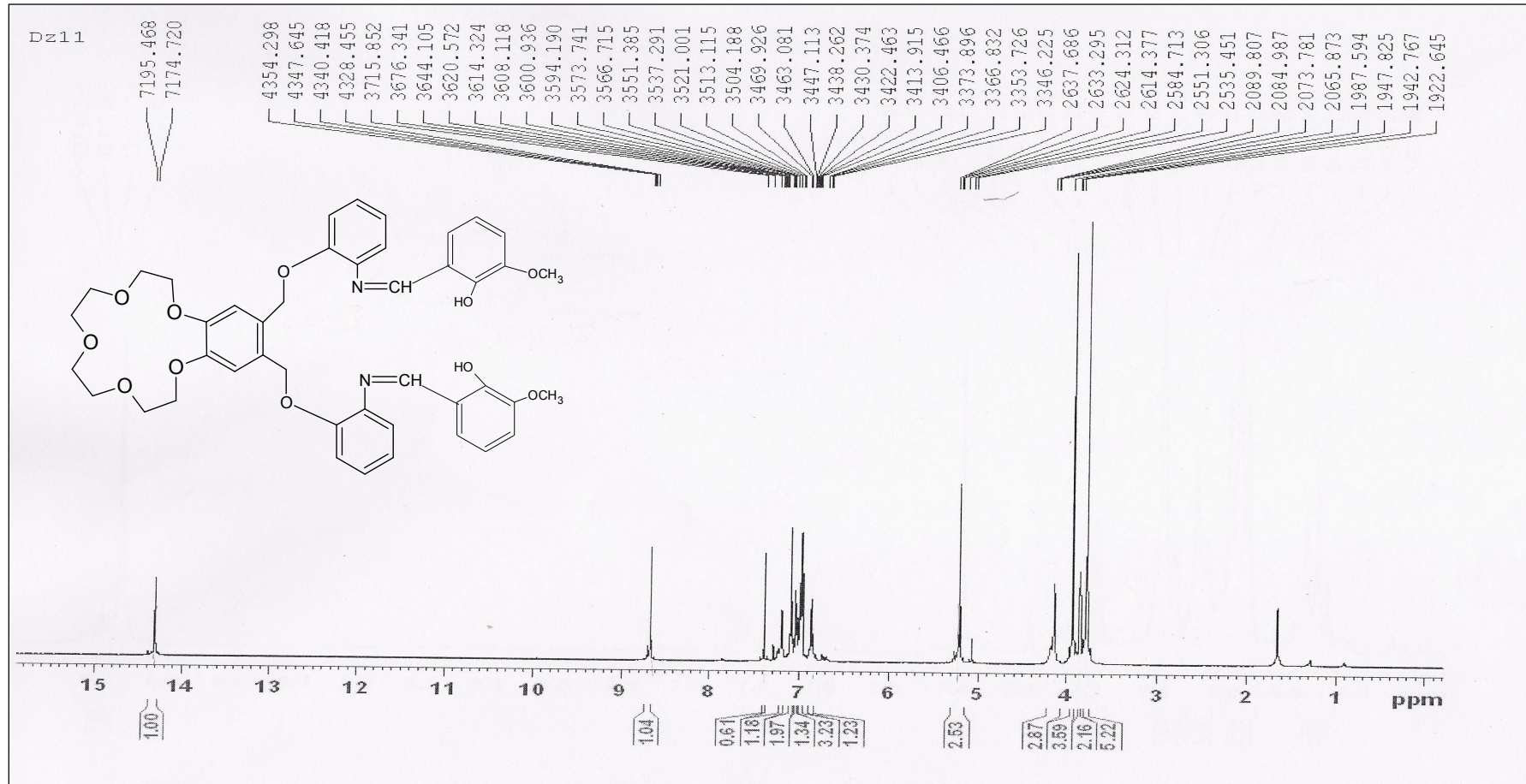
## EK 2 <sup>1</sup>H-NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (8)'in <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



## EK 2 <sup>1</sup>H-NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (9)'un <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



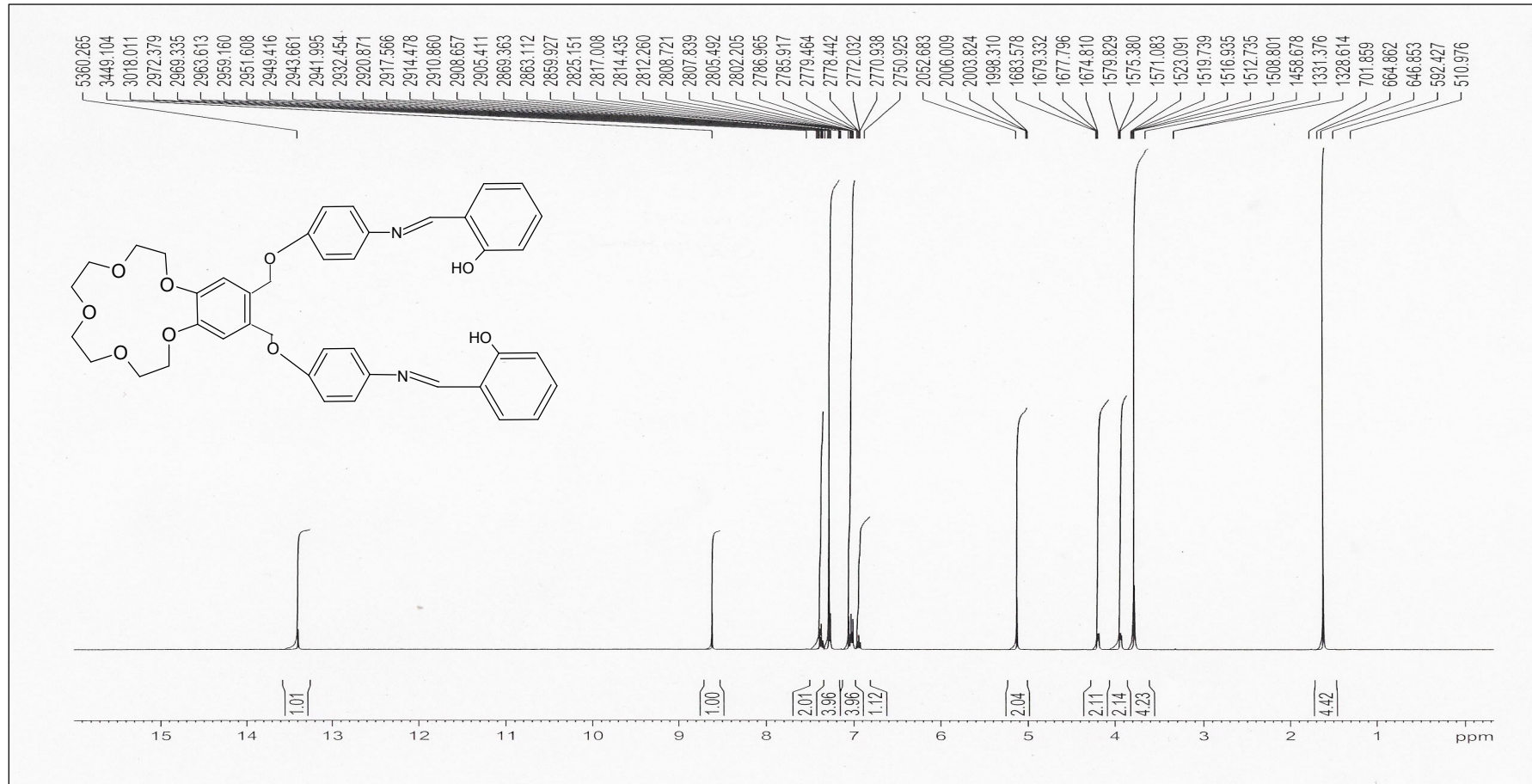
## EK 1 <sup>1</sup>H-NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (10)'un <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



## EK 2 $^1\text{H}$ -NMR SPEKTRUMLARI

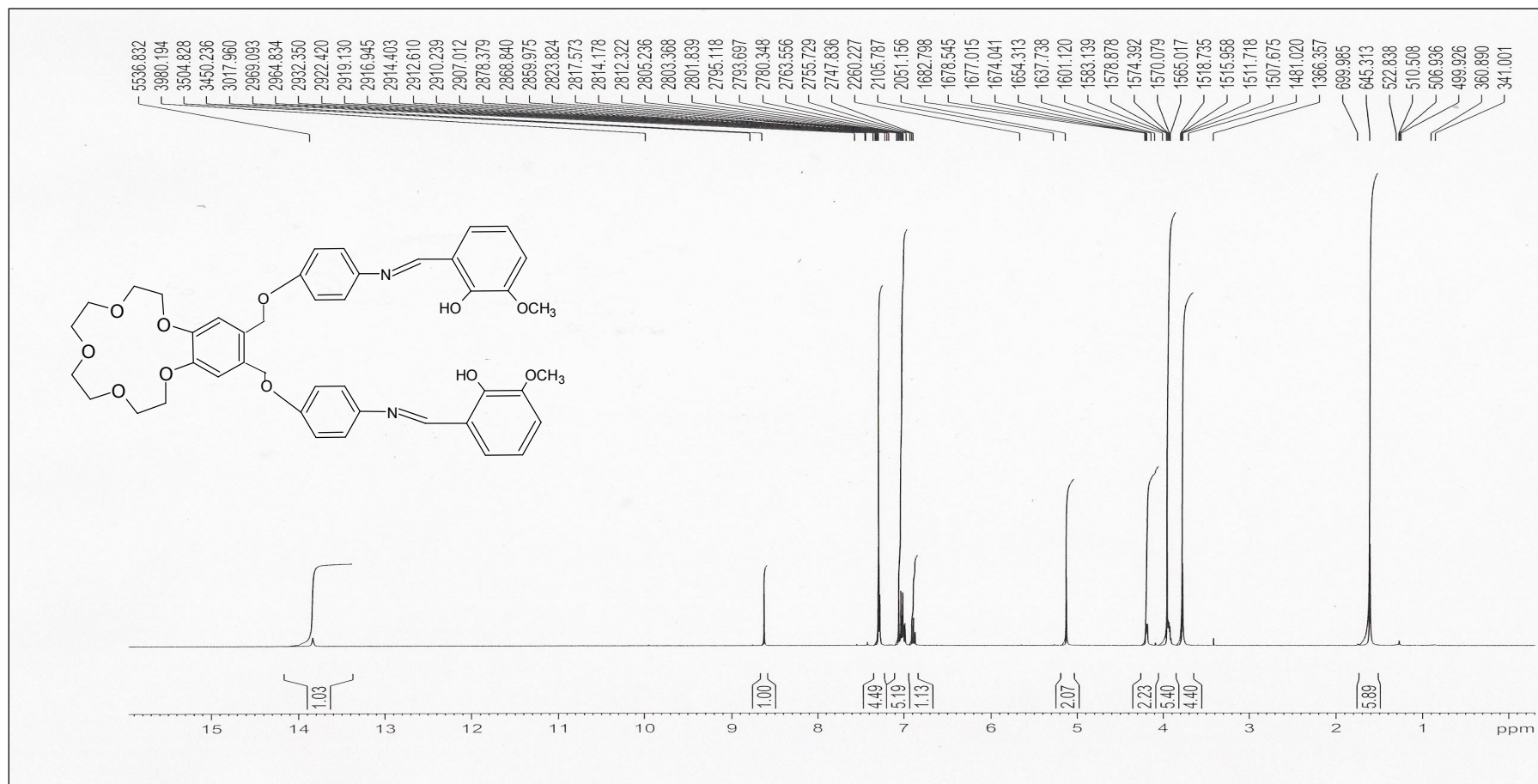
Bileşik (11)'in  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu





## EK 2 <sup>1</sup>H-NMR SPEKTRUMLARI

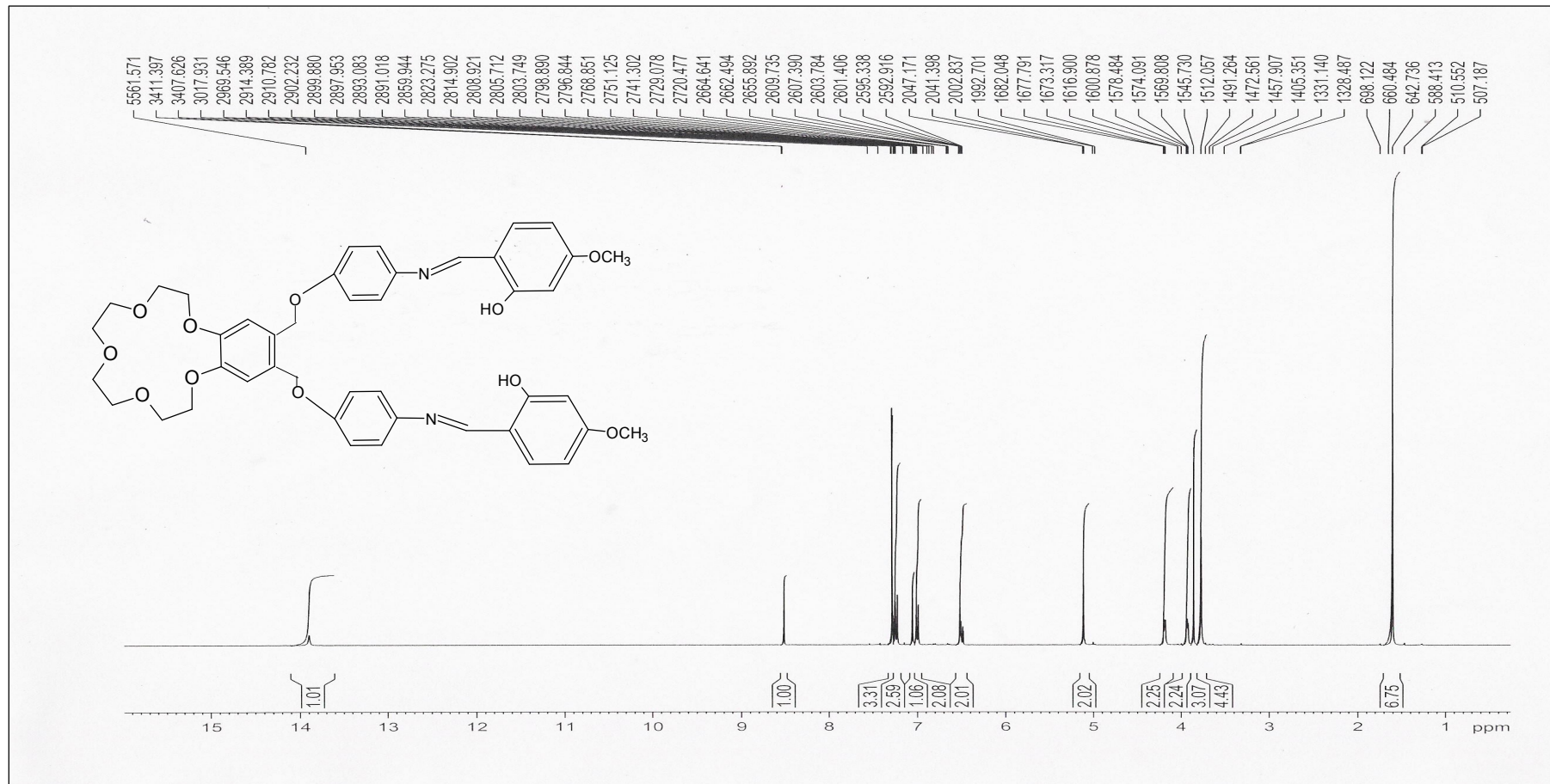
Bileşik (12)'nin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

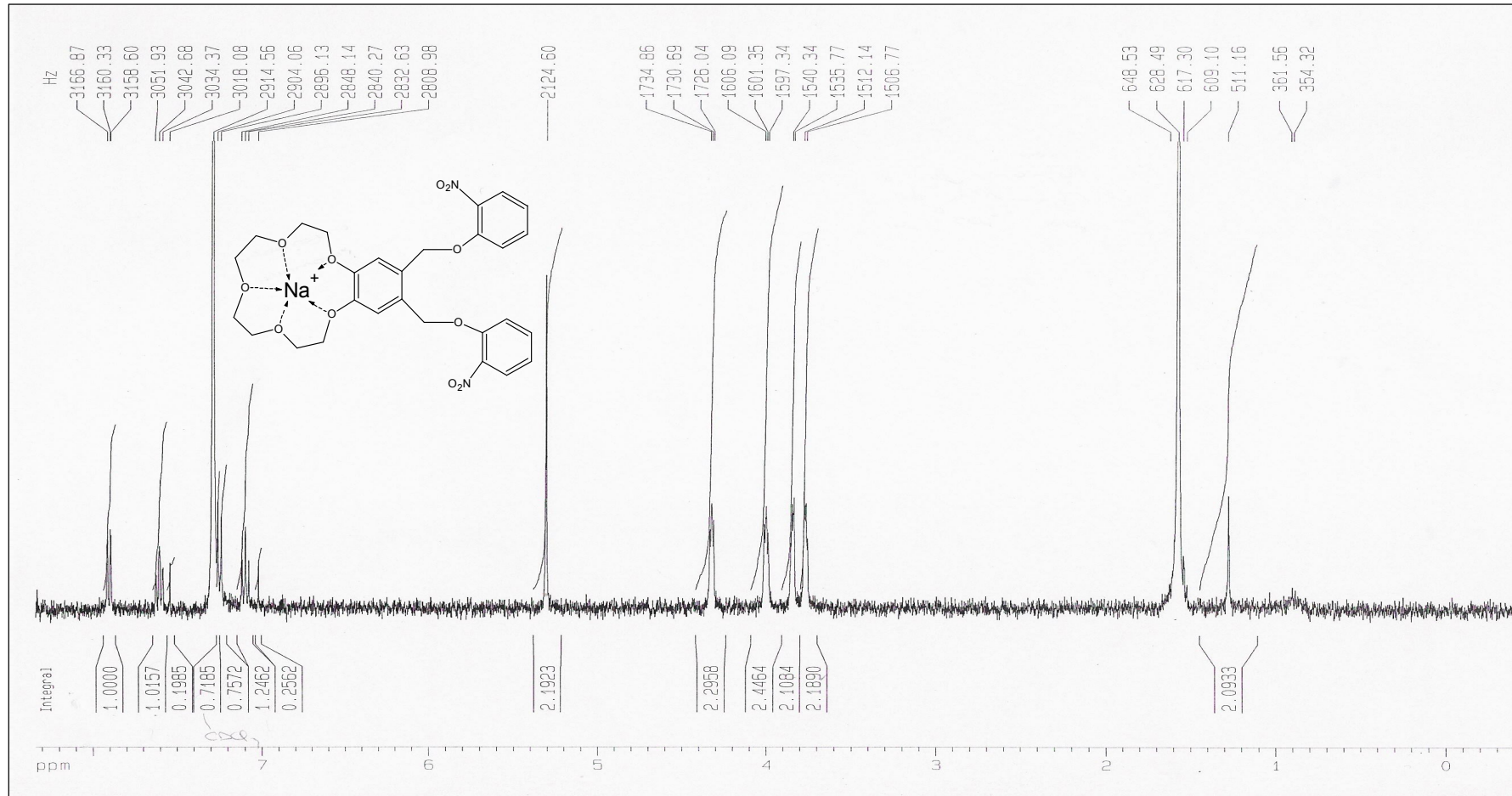




## EK 2 $^1\text{H}$ -NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (13)'ün  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu

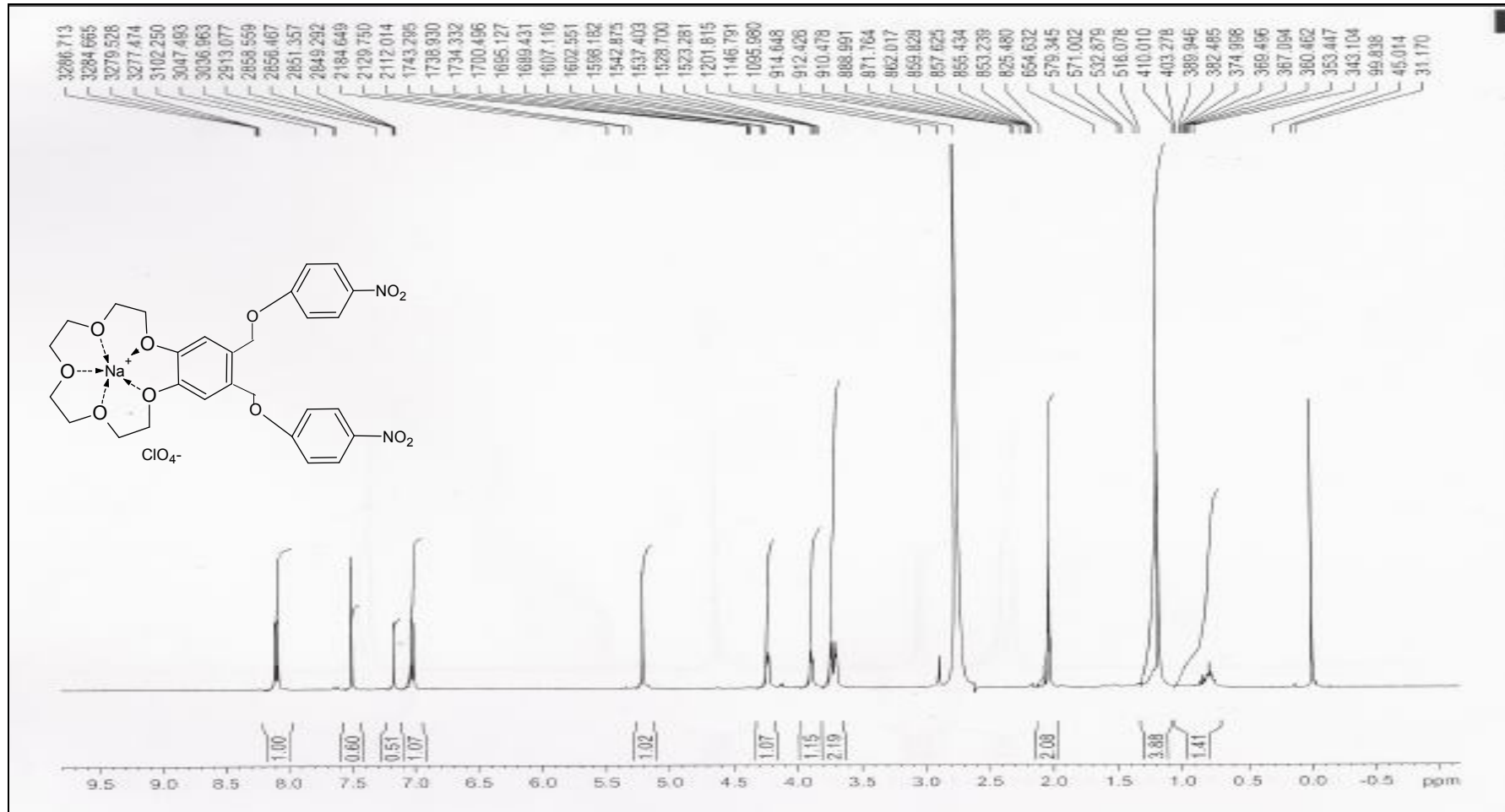


EK 2  $^1\text{H}$ -NMR SPEKTRUMLARIBileşik (4a)'nın  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu

## EK 2 <sup>1</sup>H-NMR SPEKTRUMLARI

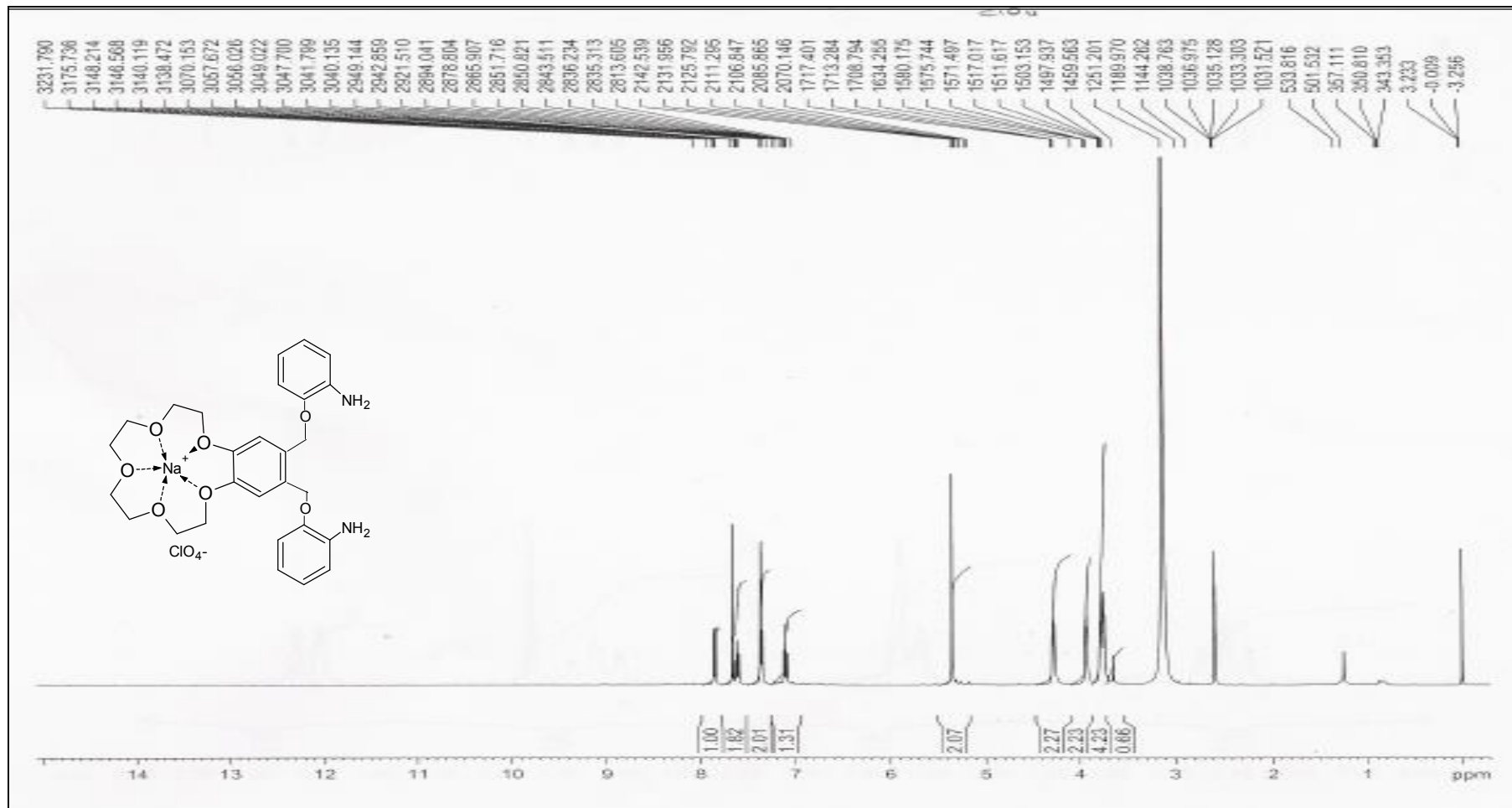
Bileşik (5a)'nın <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

130



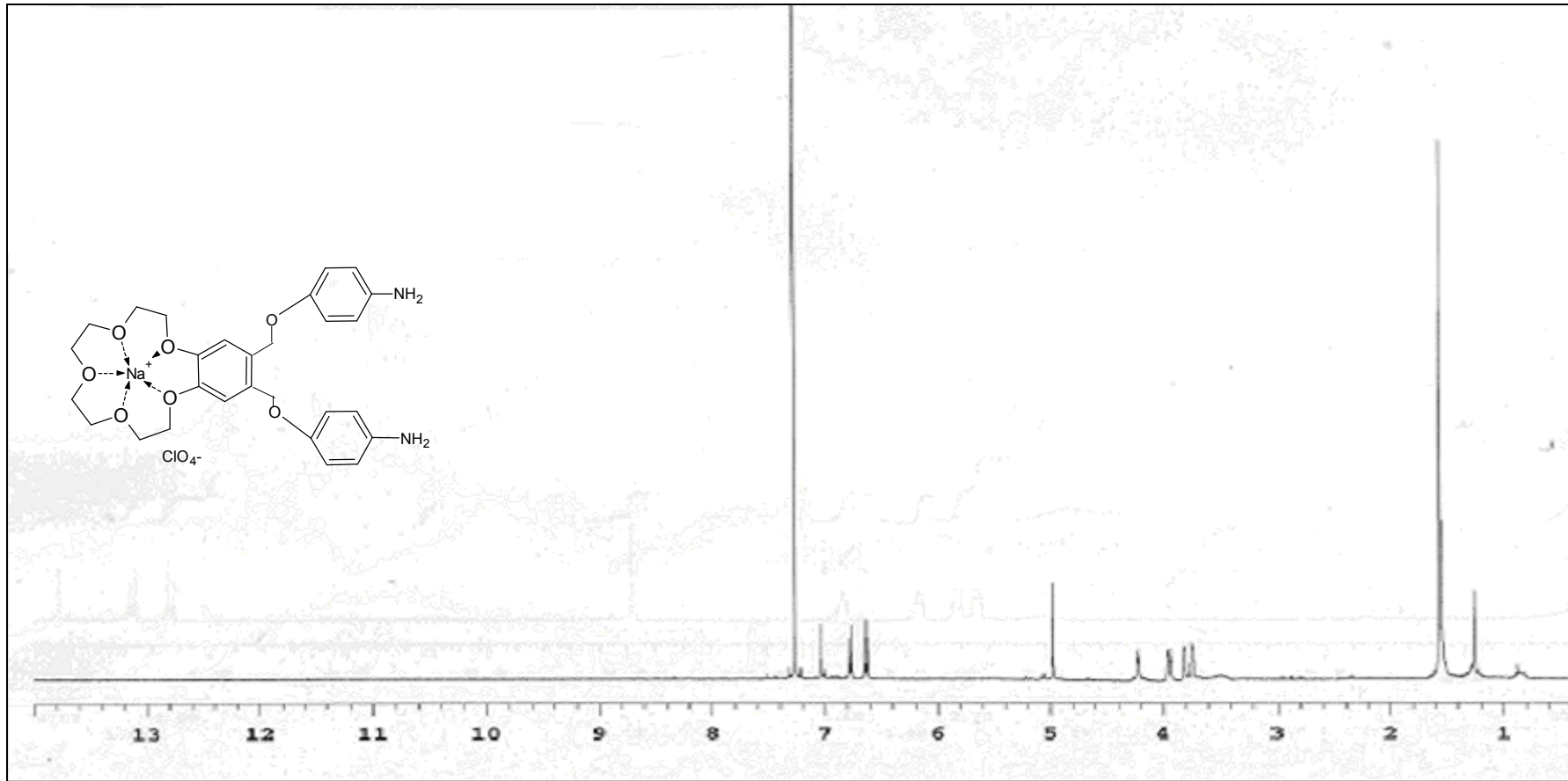
## EK 2<sup>1</sup>H-NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (6a)'nın <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



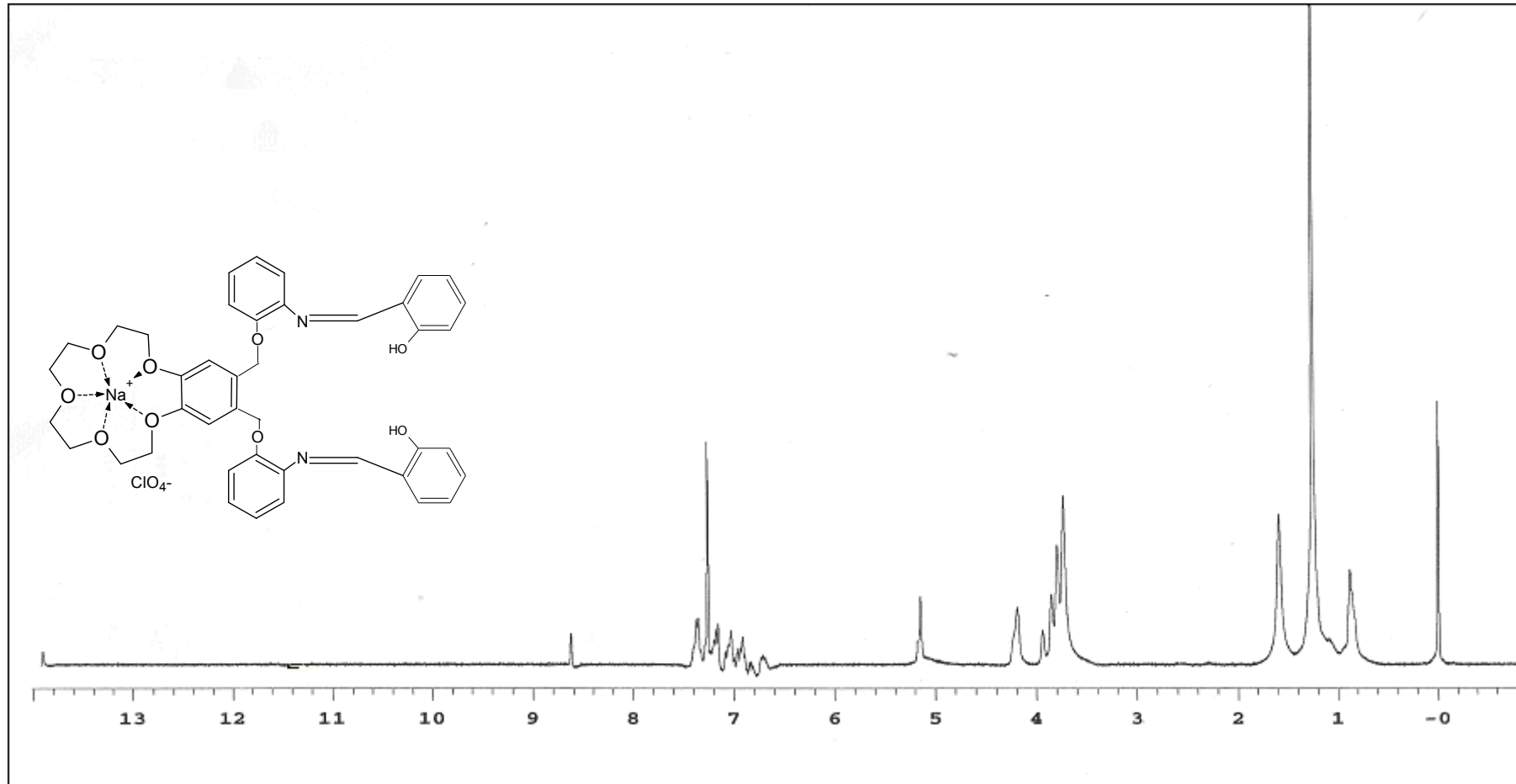
## EK 2 <sup>1</sup>H-NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (7a)'nın <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



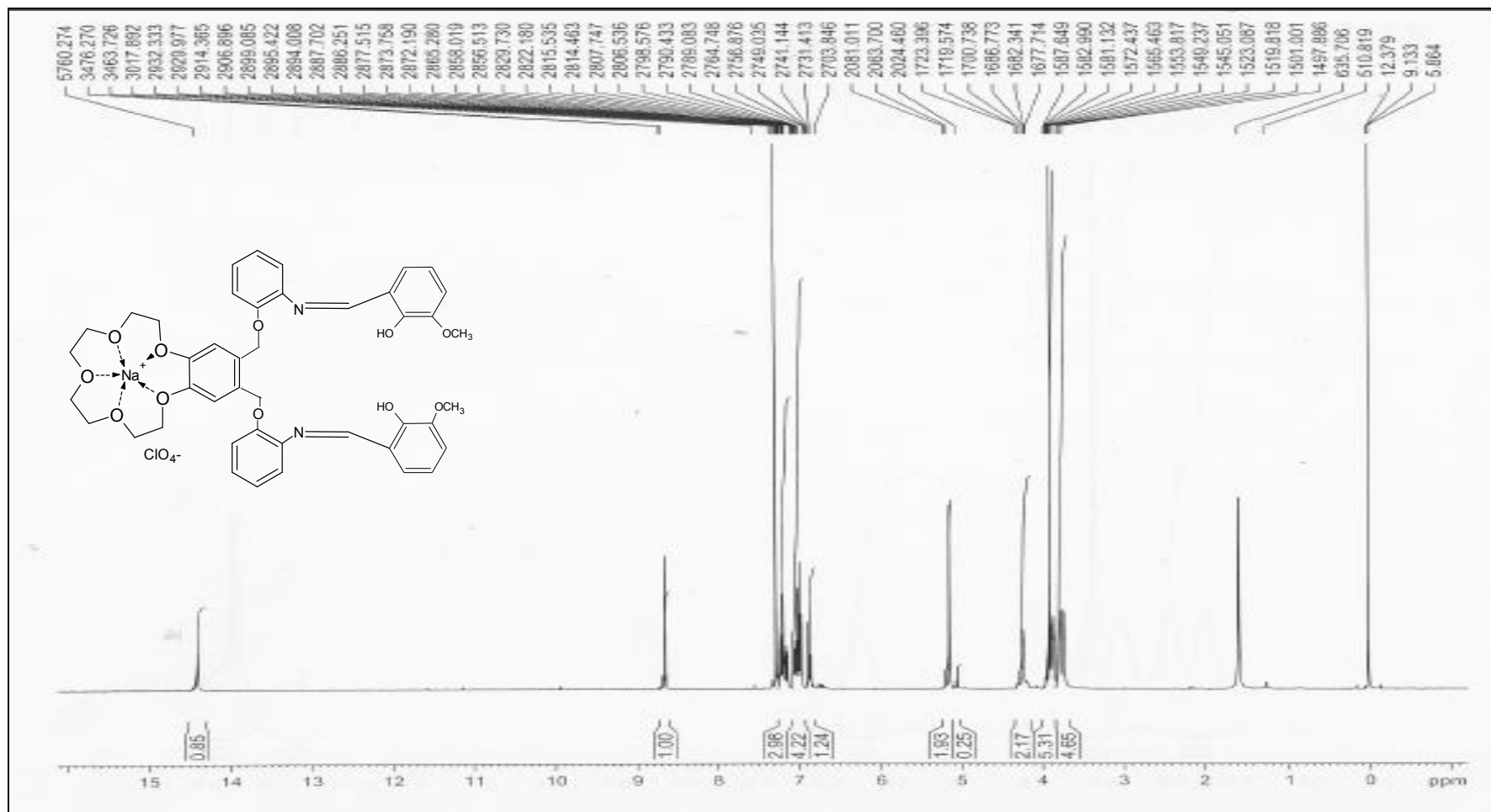
## EK 2 <sup>1</sup>H-NMR SPEKTRUMLAR

Bileşik (8a)'nın <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



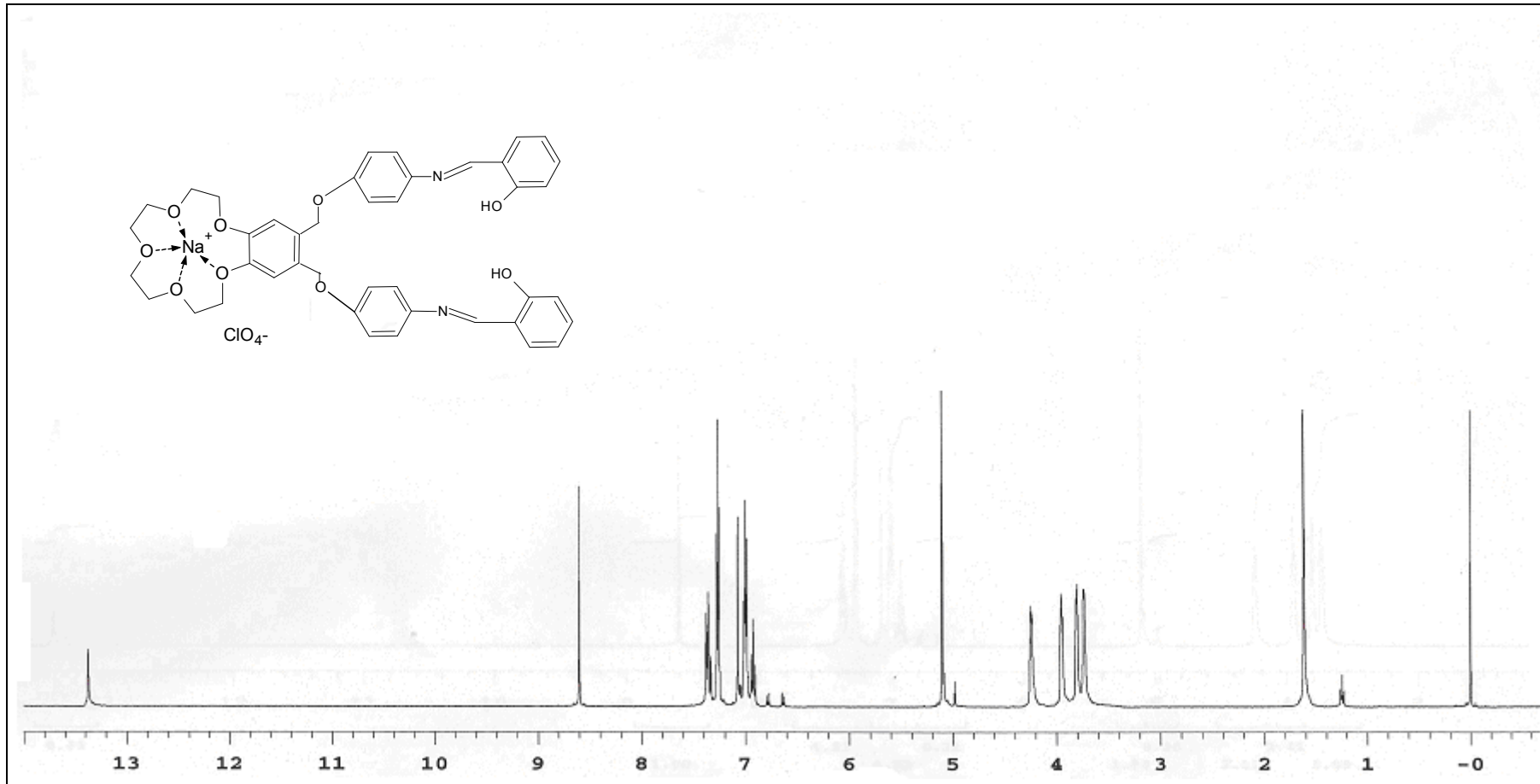
## EK 2 <sup>1</sup>H-NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (9a)'nın <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



## EK 2 <sup>1</sup>H-NMR SPEKTRUMLARI

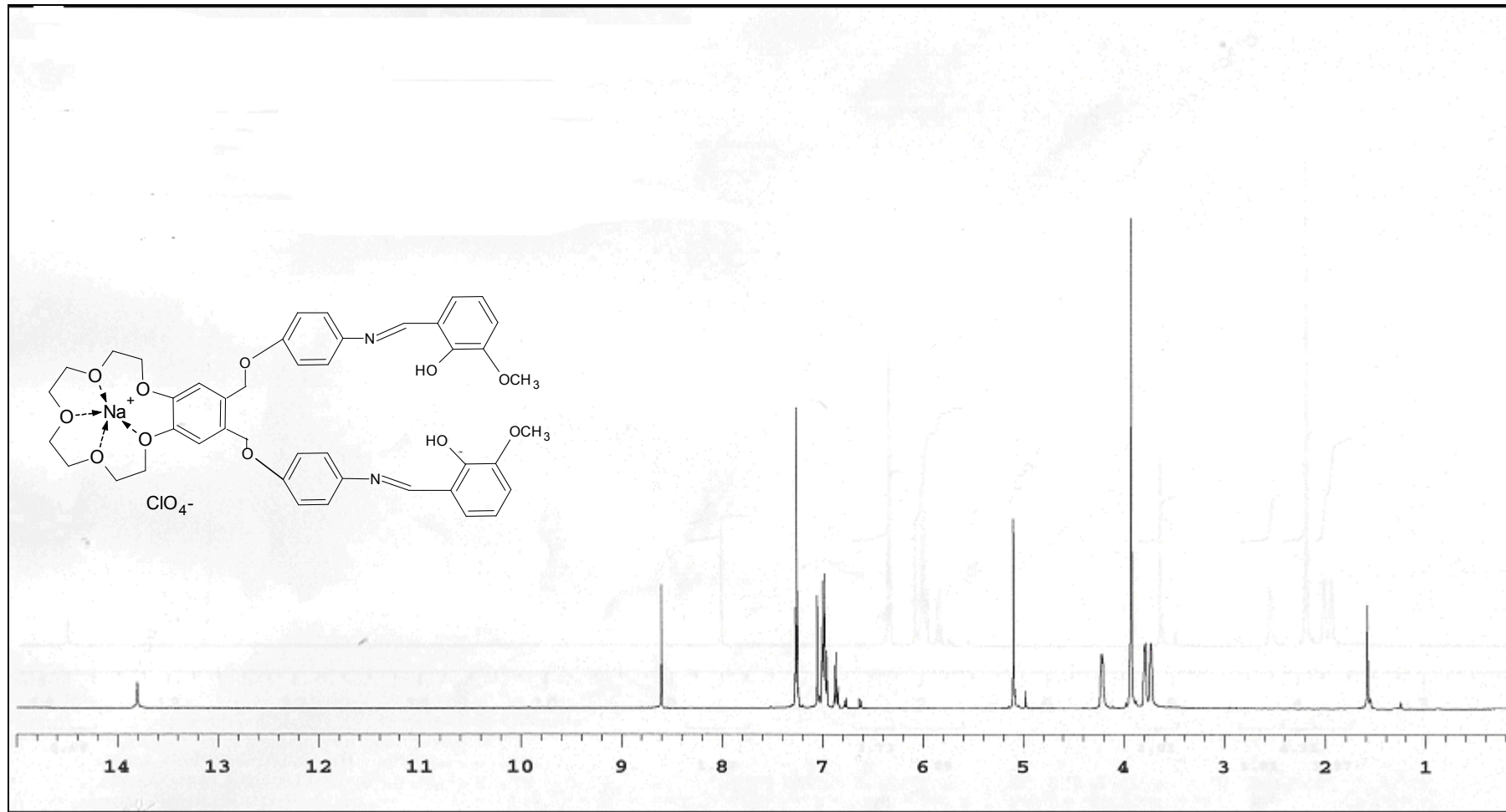
Bileşik (11a)'nın <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu





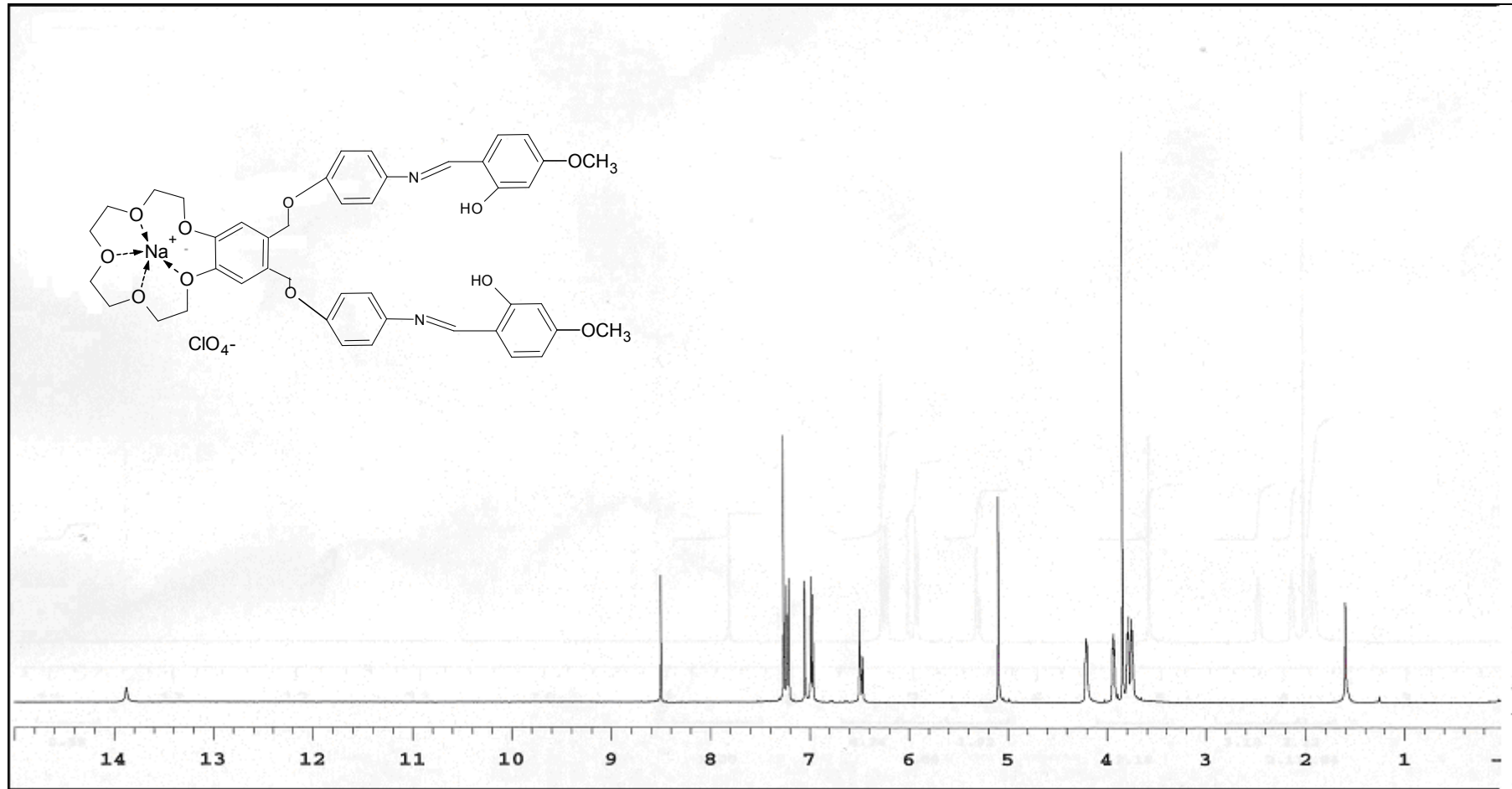
## EK 2 <sup>1</sup>H-NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (12a)'nın <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



## EK 2 <sup>1</sup>H-NMR SPEKTRUMLARI

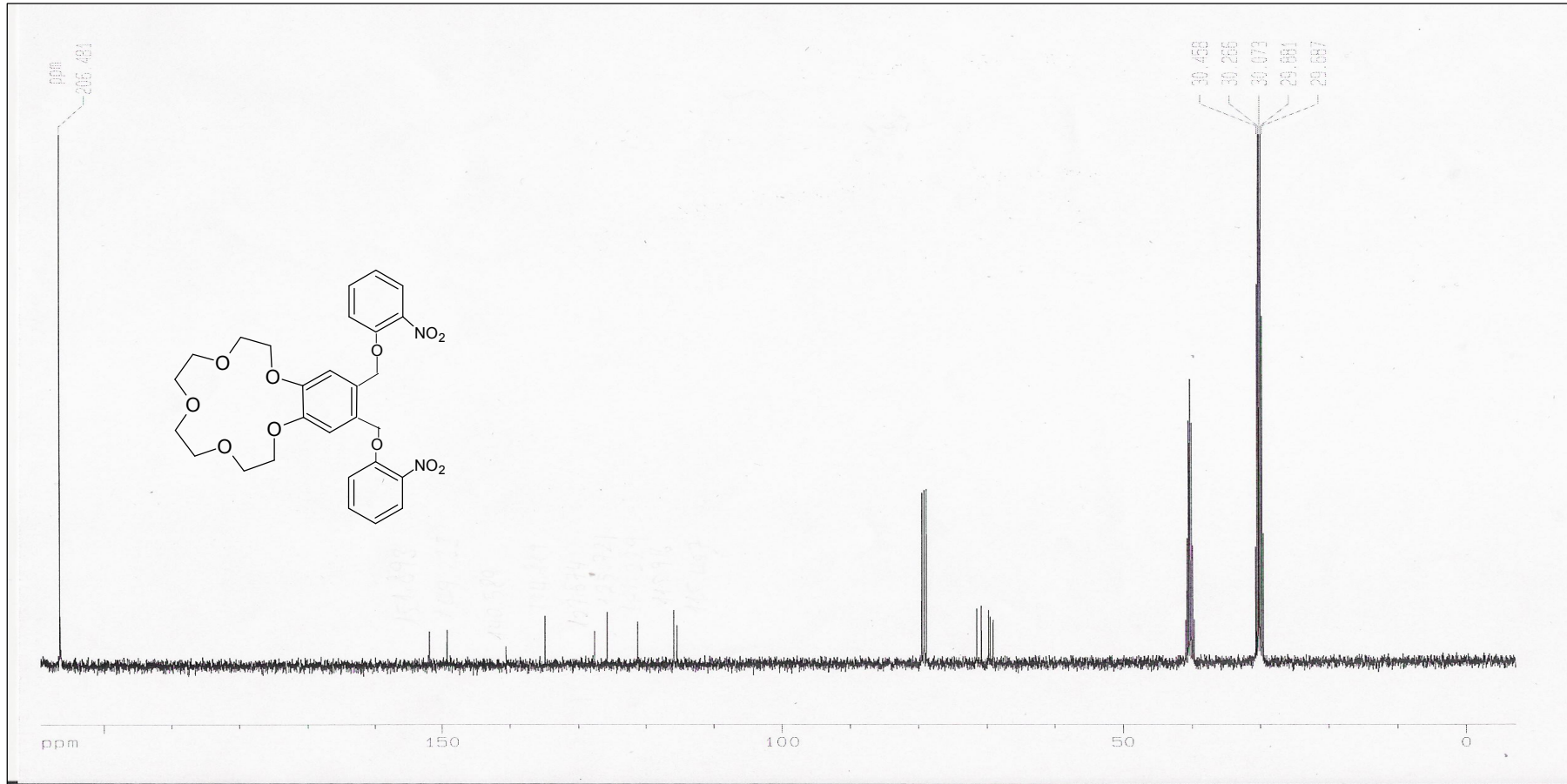
Bileşik (13a)'nın <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



### EK 3 $^{13}\text{C}$ -NMR SPEKTRUMLARI

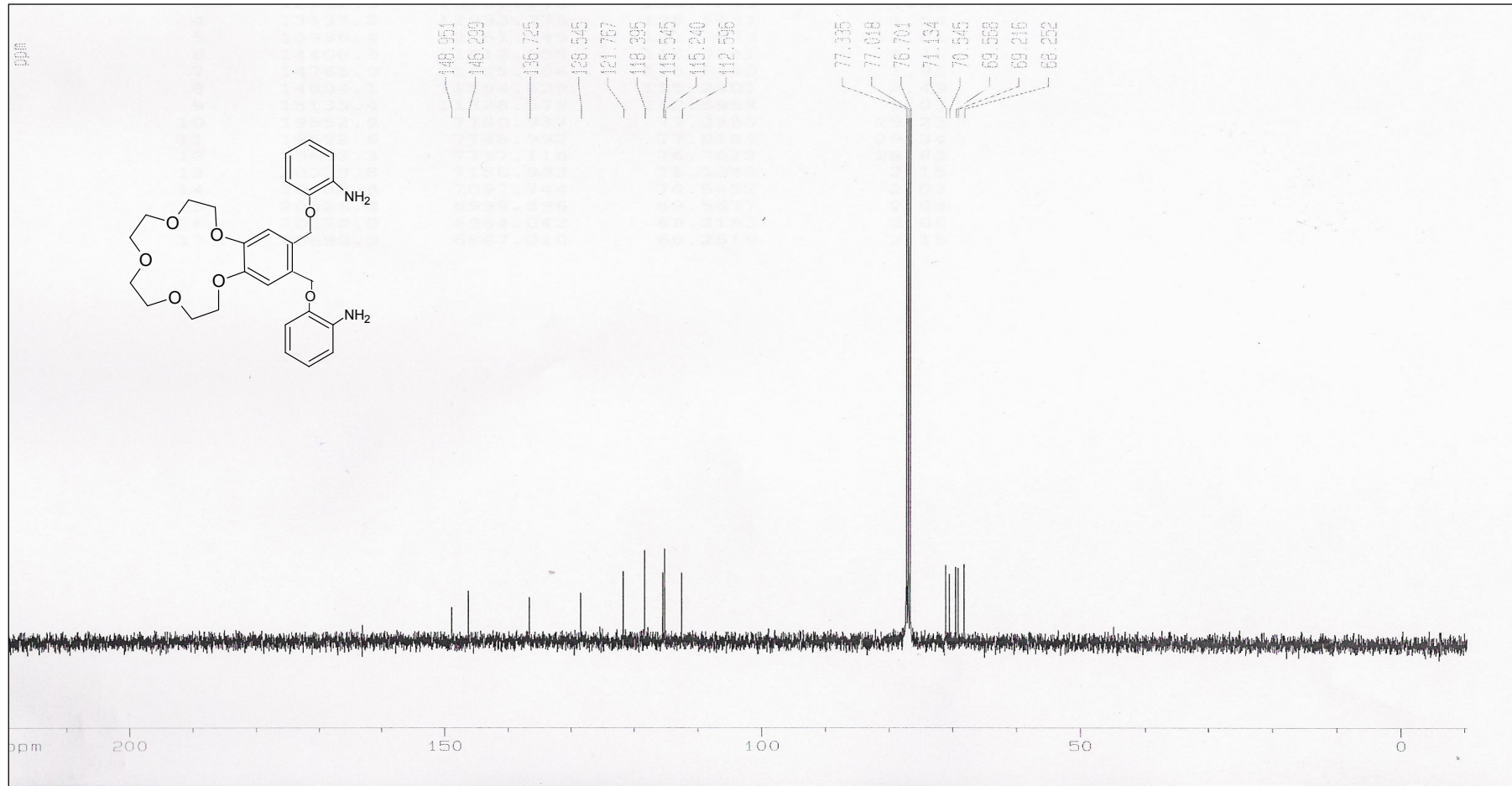
Bileşik (4)'ün  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

138



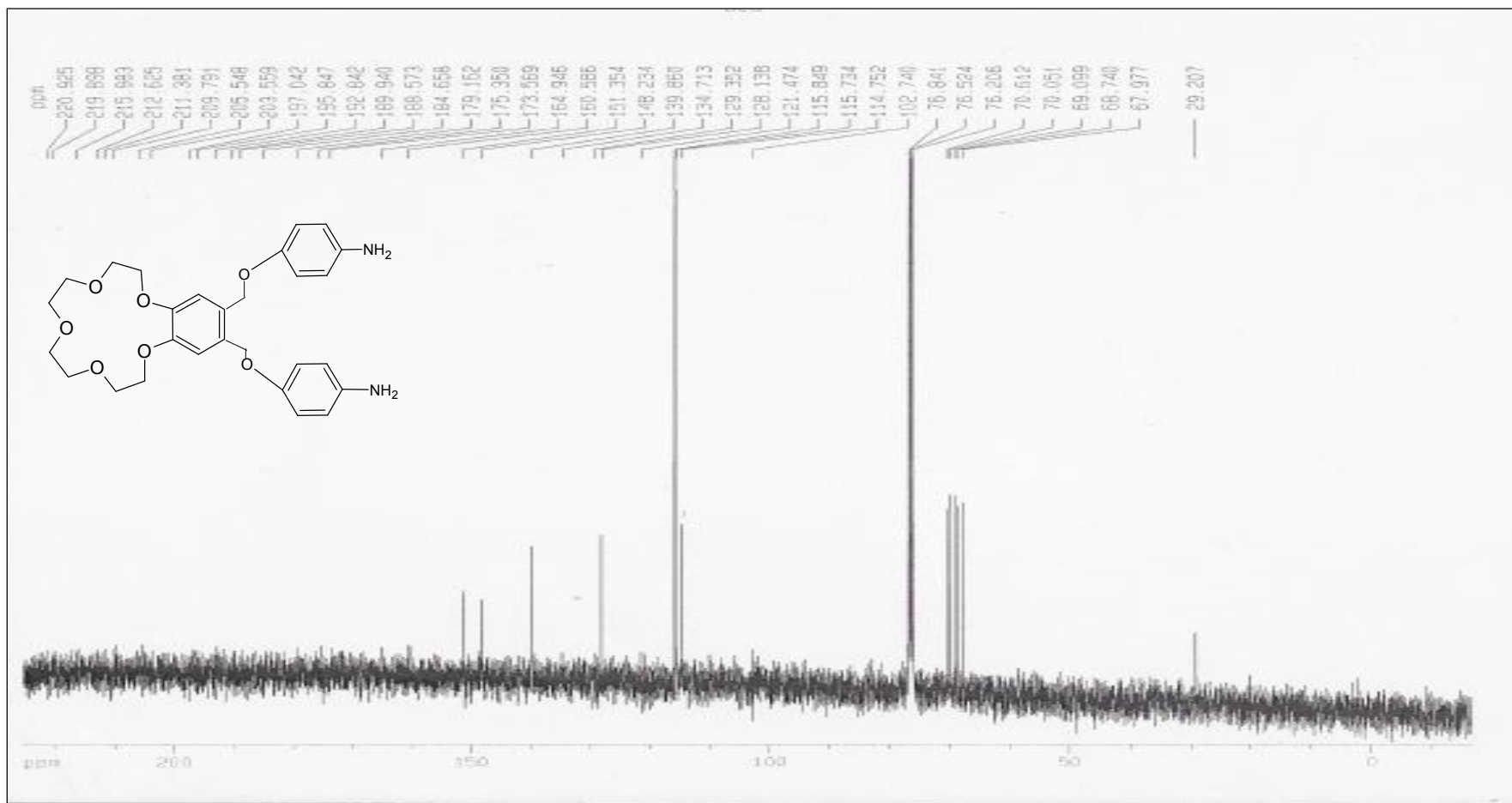
### EK 3 $^{13}\text{C}$ -NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (6)'nın  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



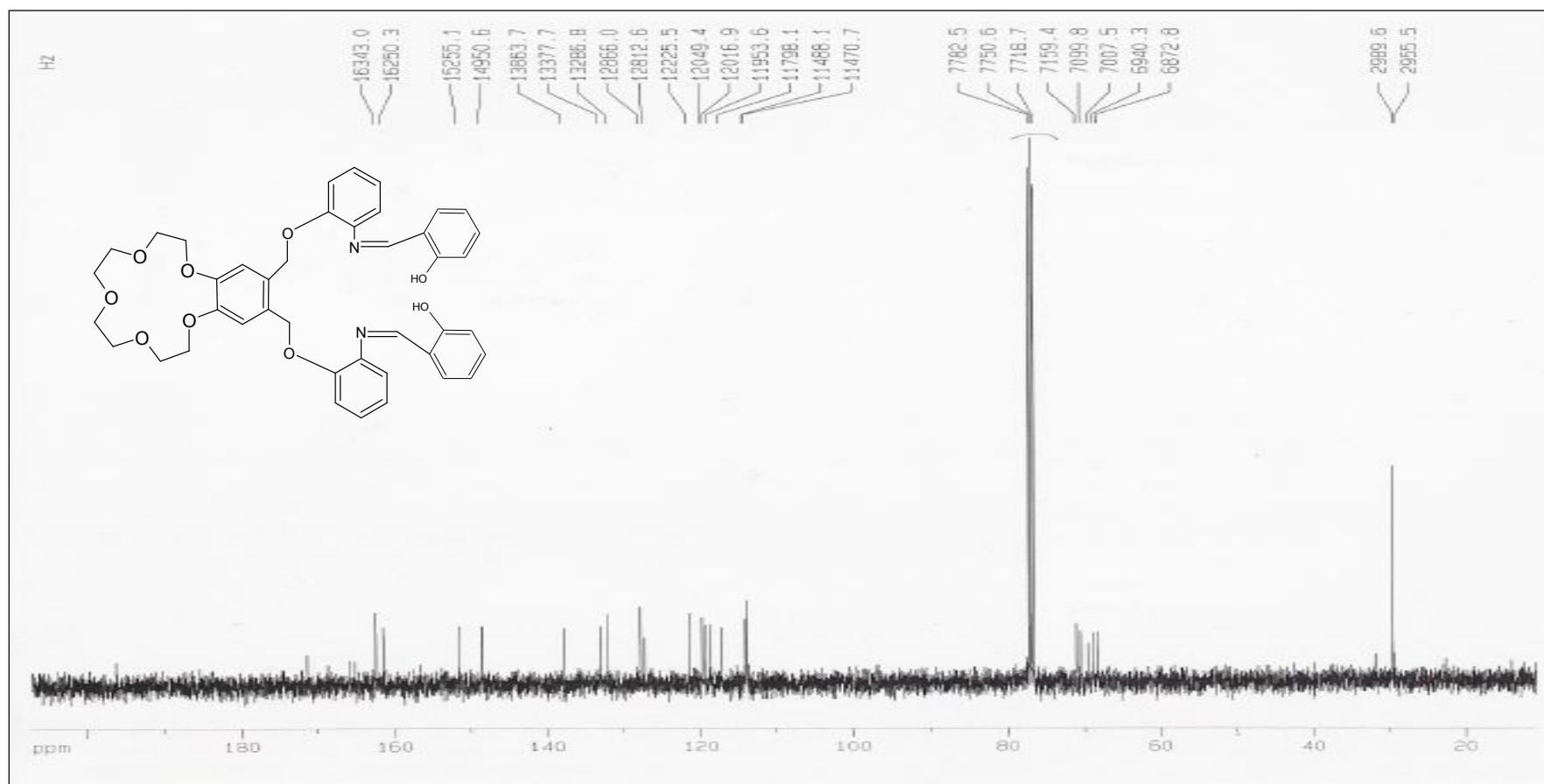
### EK 3 $^{13}\text{C}$ -NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (7)'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



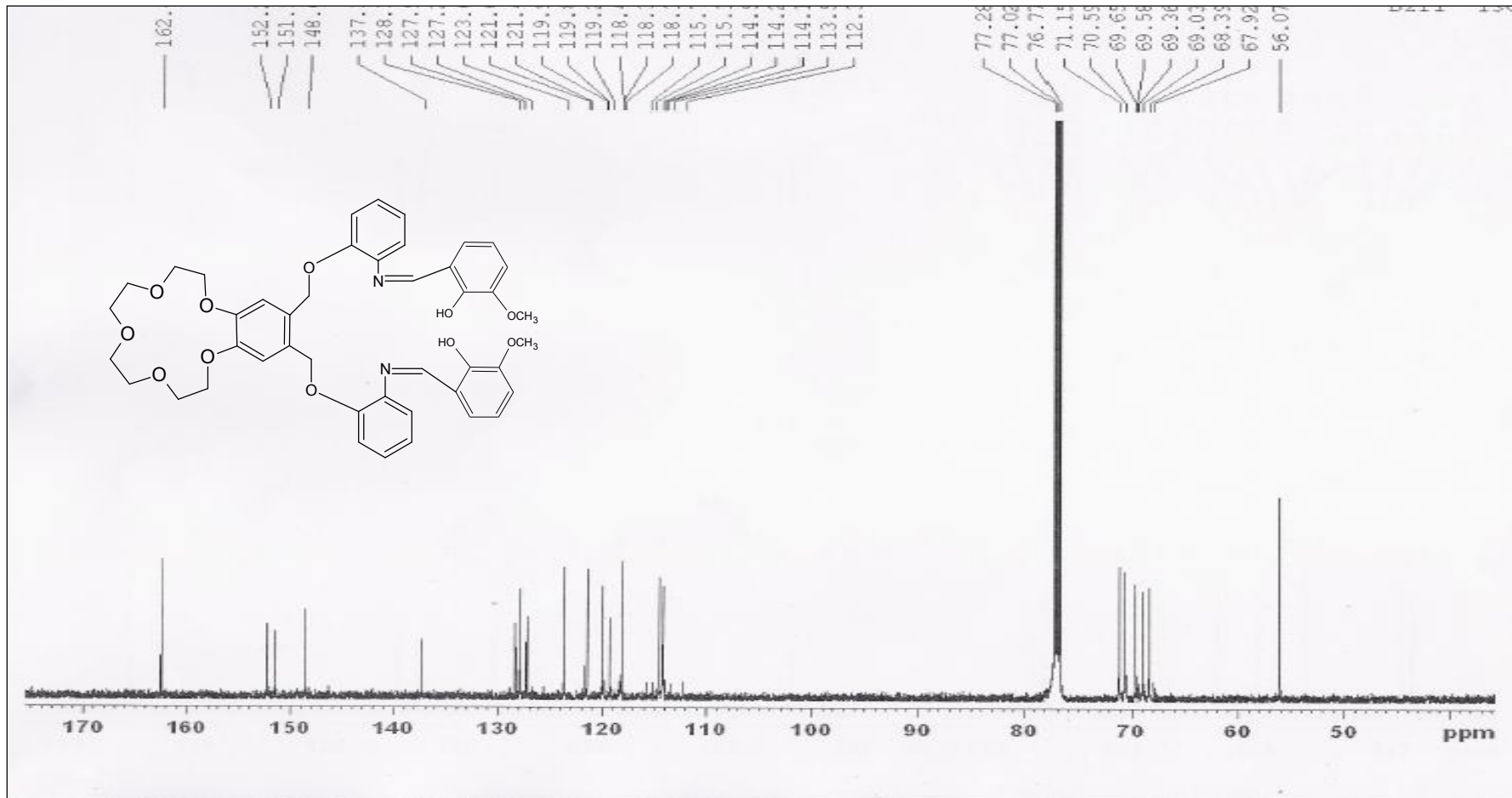
### EK 3 $^{13}\text{C}$ -NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (8)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



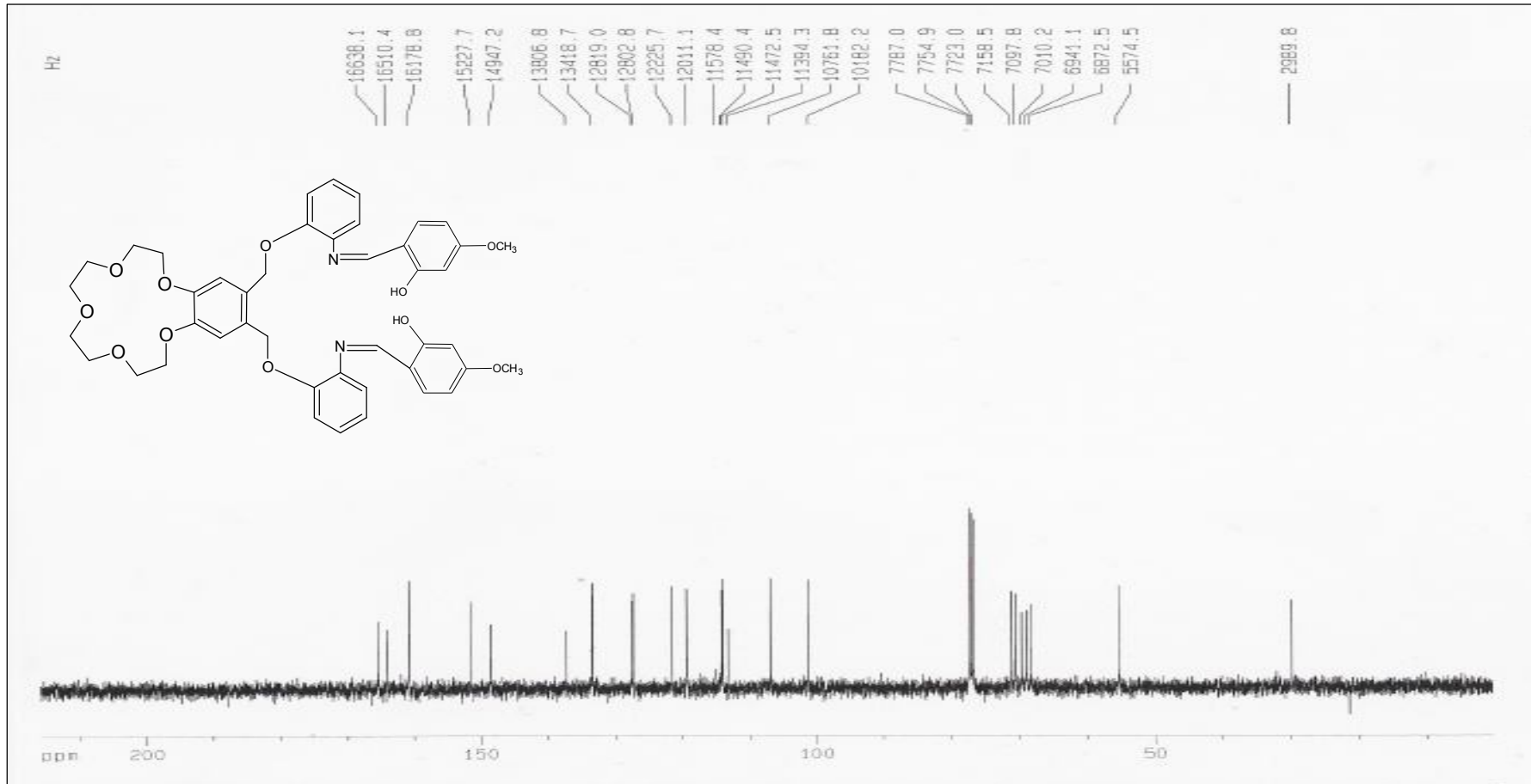
### EK 3 $^{13}\text{C}$ -NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (9)'un  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



### EK 3 $^{13}\text{C}$ -NMR SPEKTRUMLARI

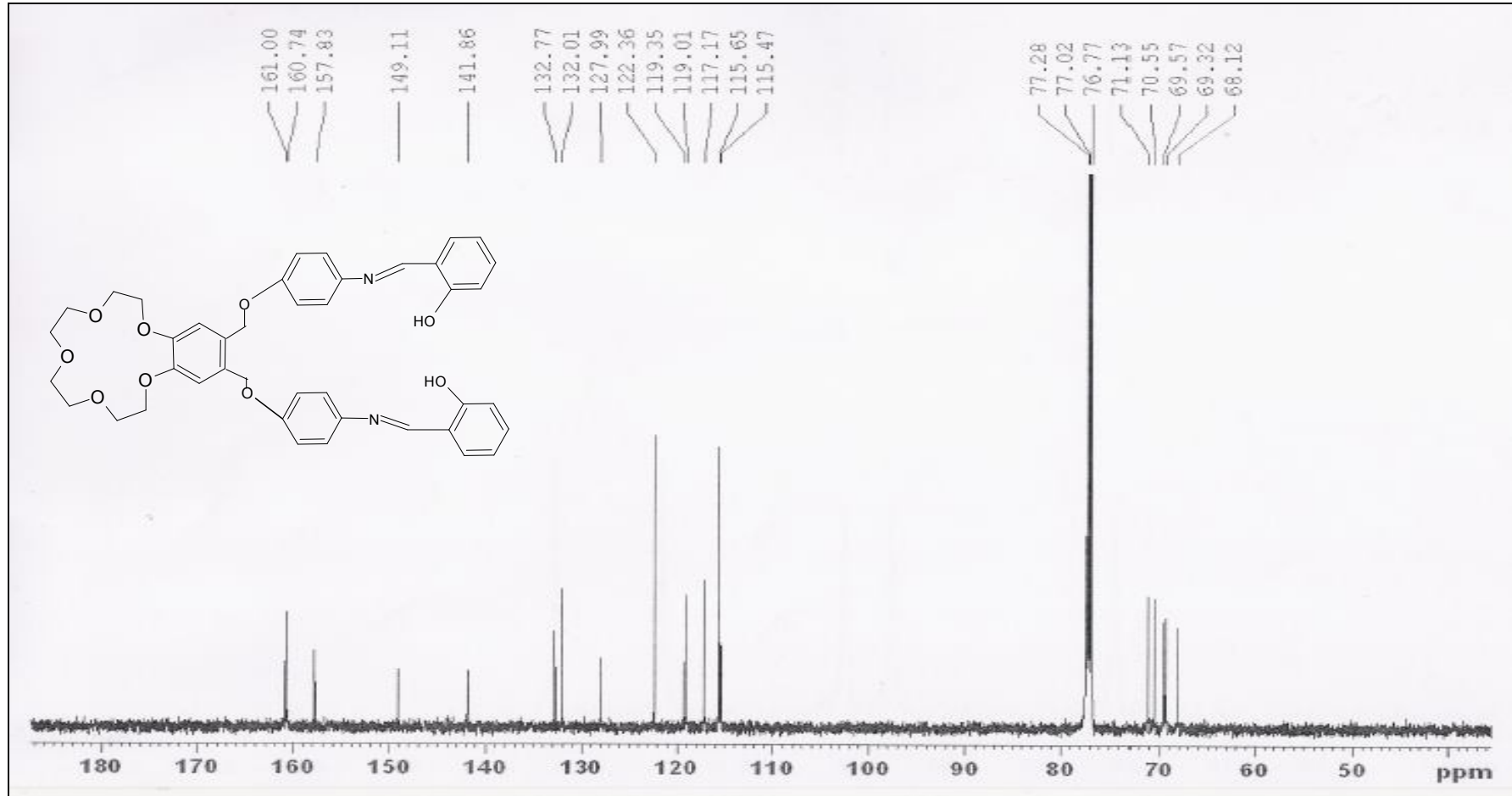
Bileşik (10)'un  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu





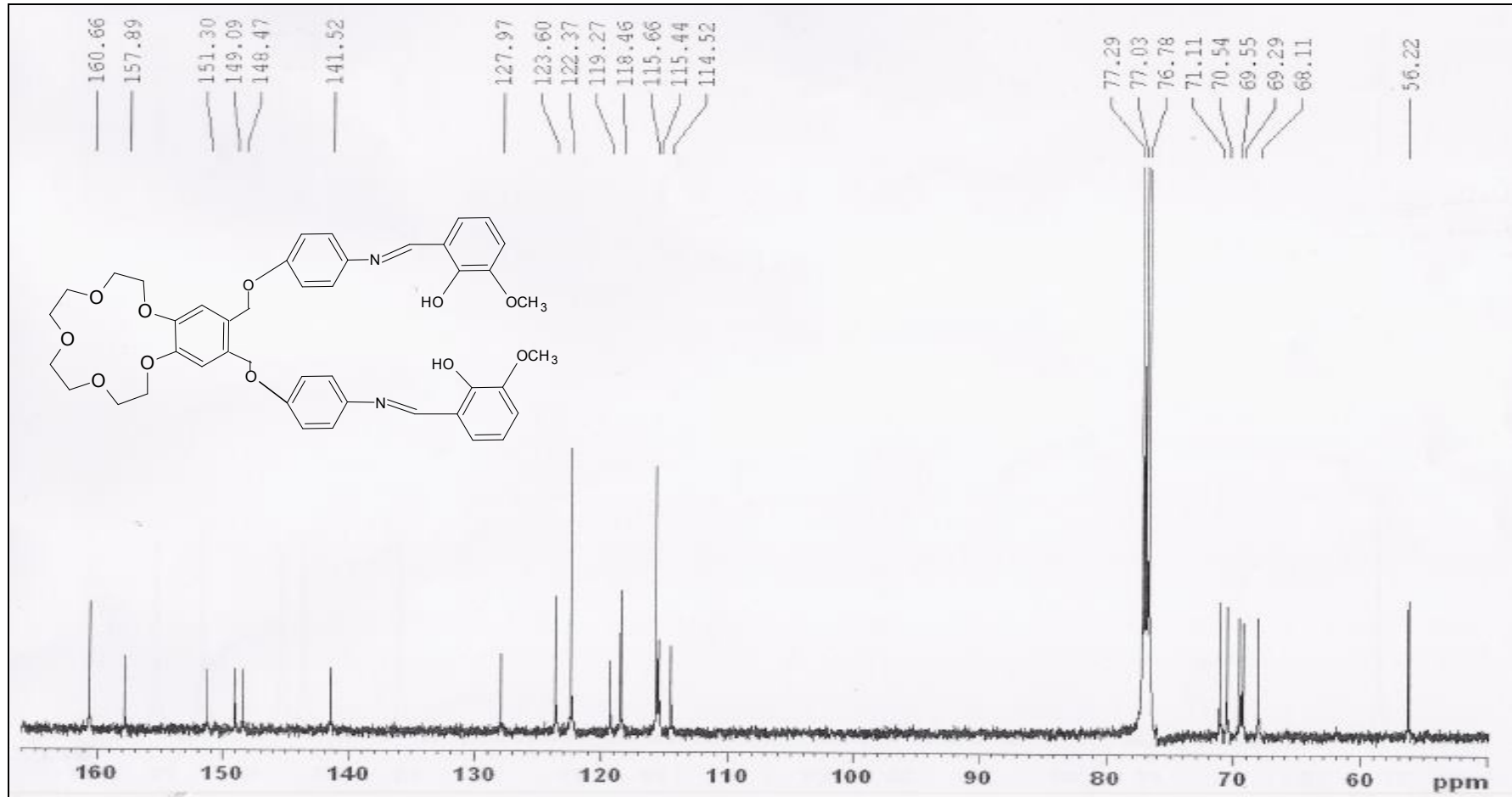
### EK 3 $^{13}\text{C}$ -NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (11)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



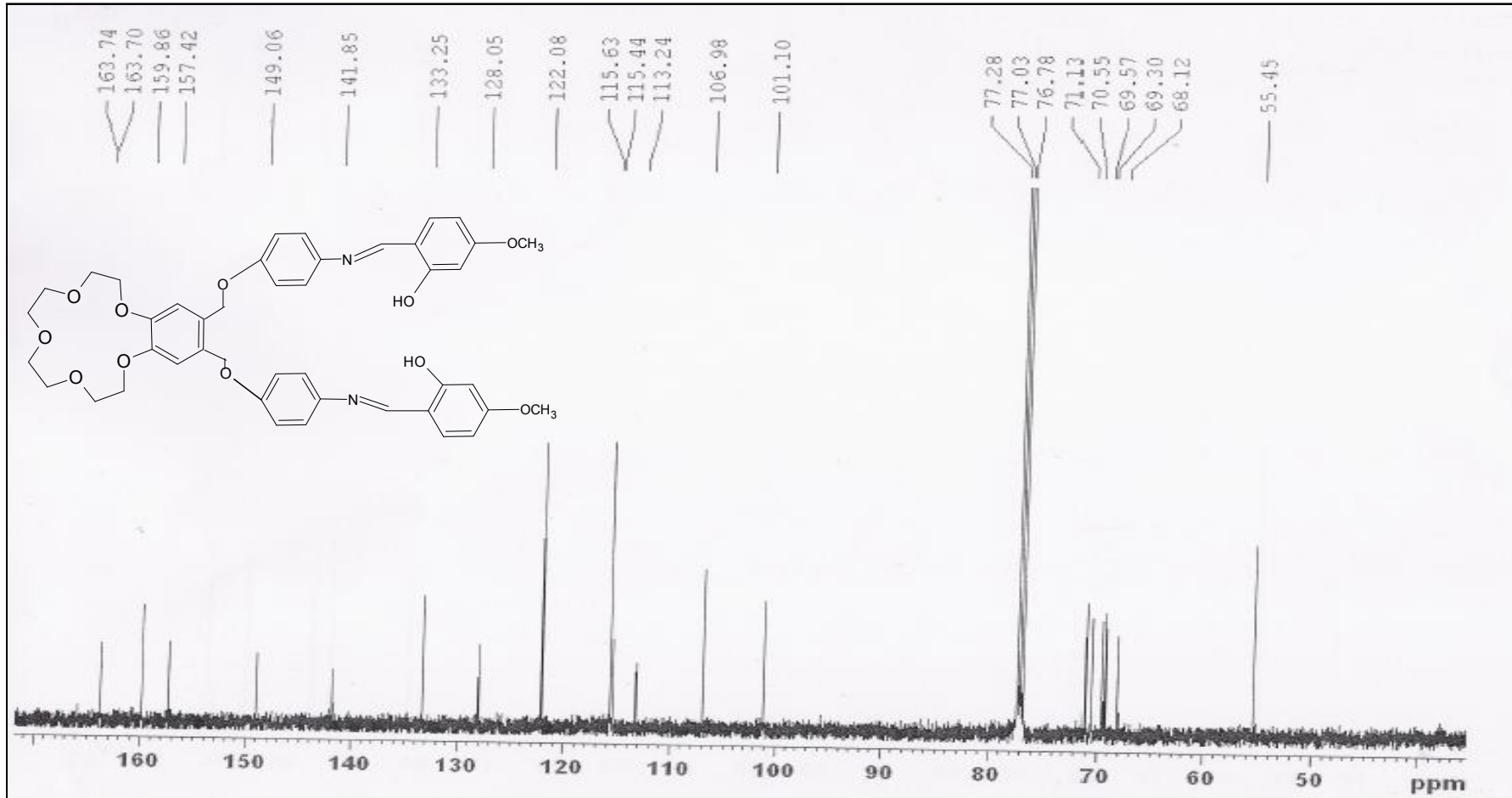
### EK 3 $^{13}\text{C}$ -NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (12)'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



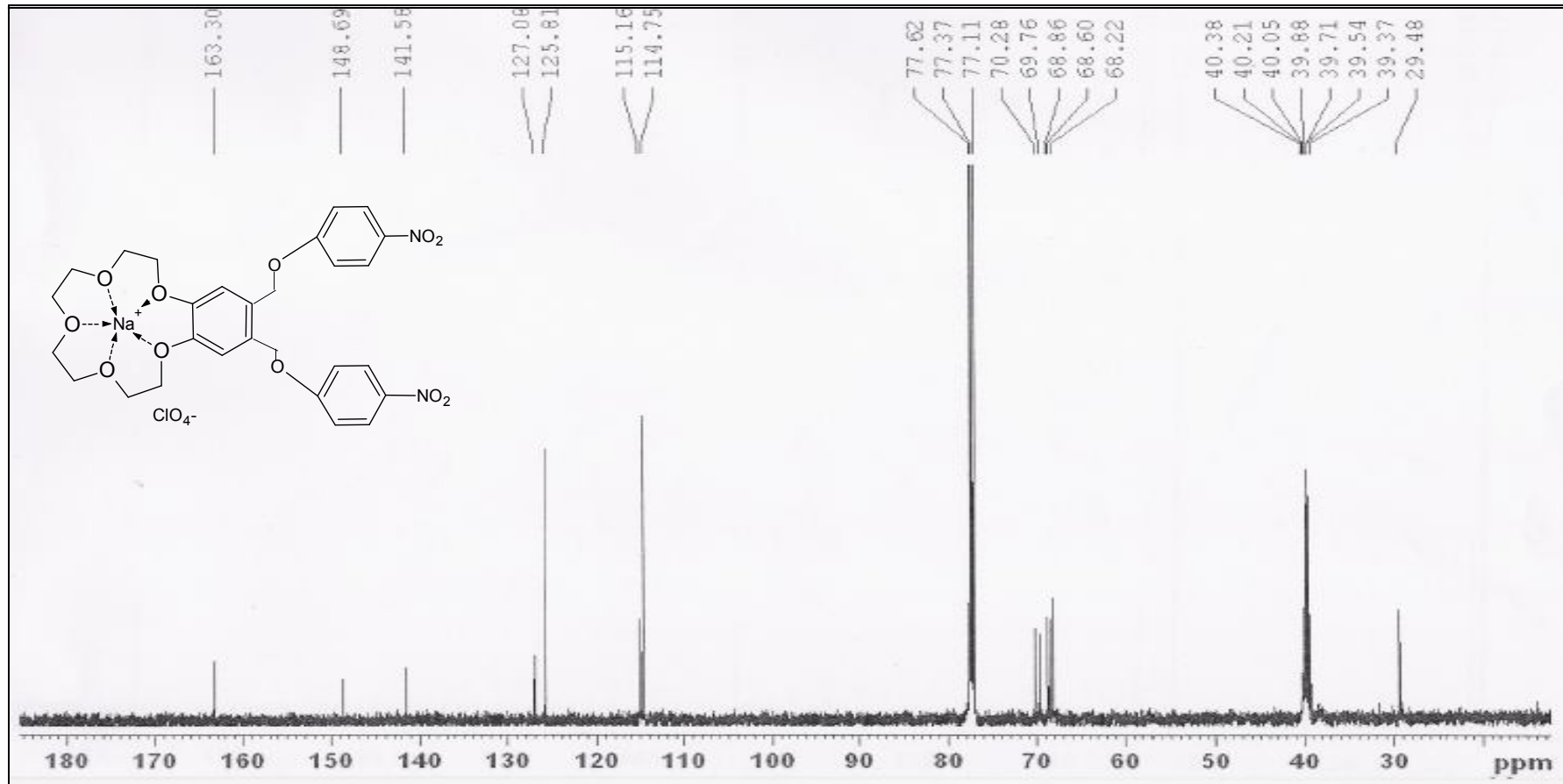
### EK 3 $^{13}\text{C}$ -NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (13)'ün  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



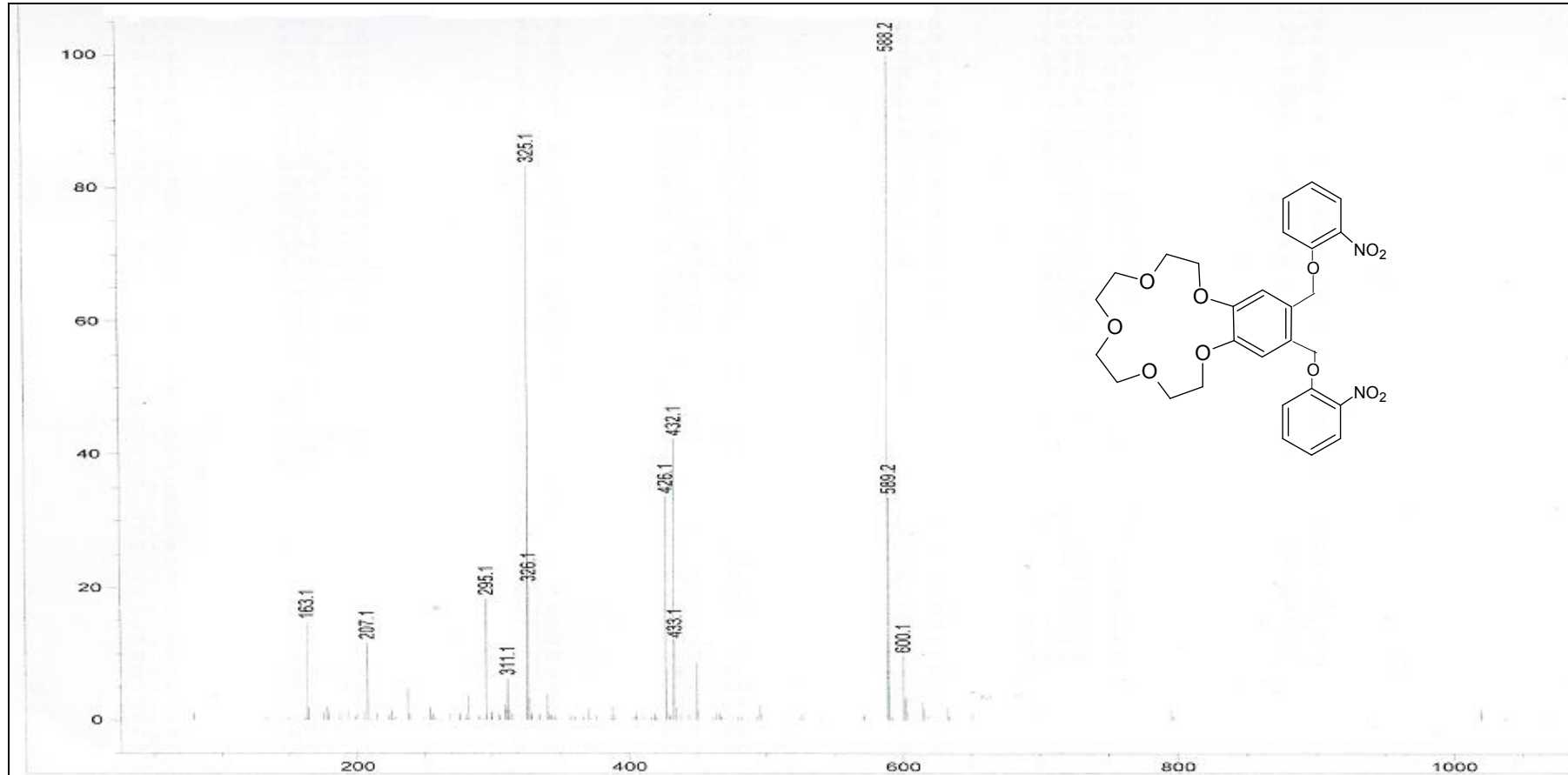
### EK 3 $^{13}\text{C}$ -NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (5a)'nın  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



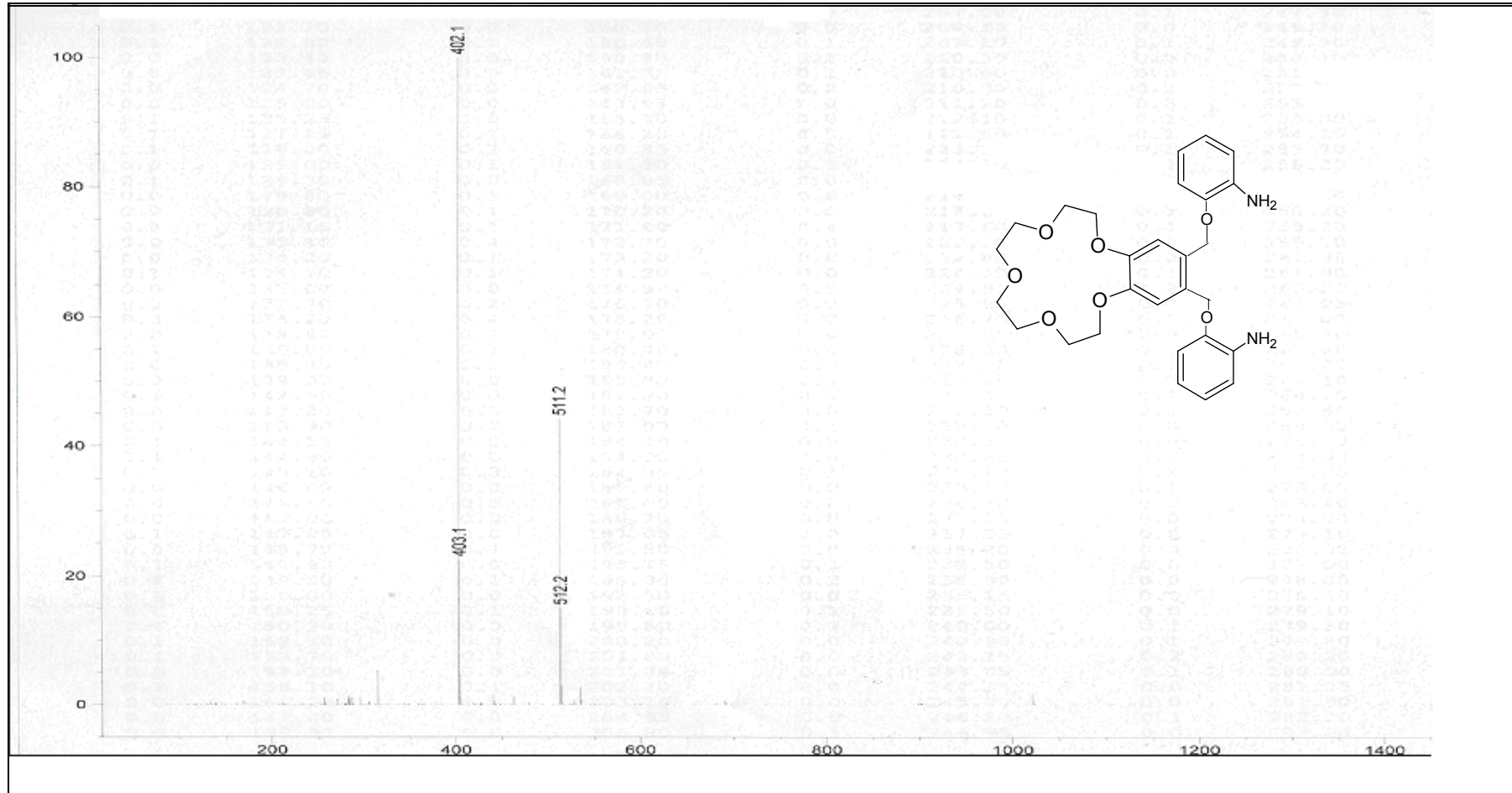
**EK 4 KÜTLE SPEKTRUMLARI**

Bileşik (4)'ün Kütle Spektrumu



## EK 4 KÜTLE SPEKTRUMLARI

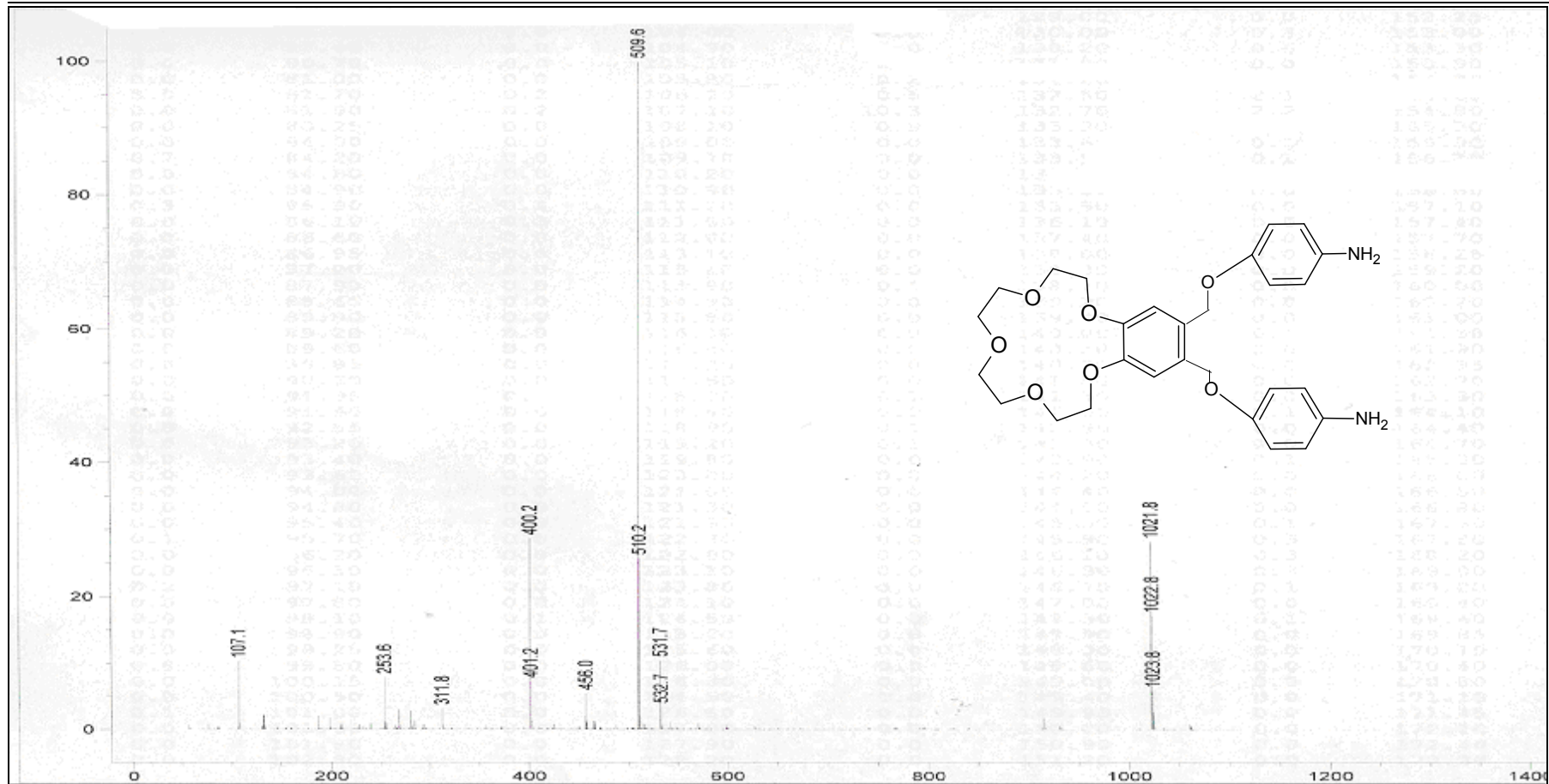
Bileşik (6)'nın Kütle Spektrumu



## EK 4 KÜTLE SPEKTRUMLARI

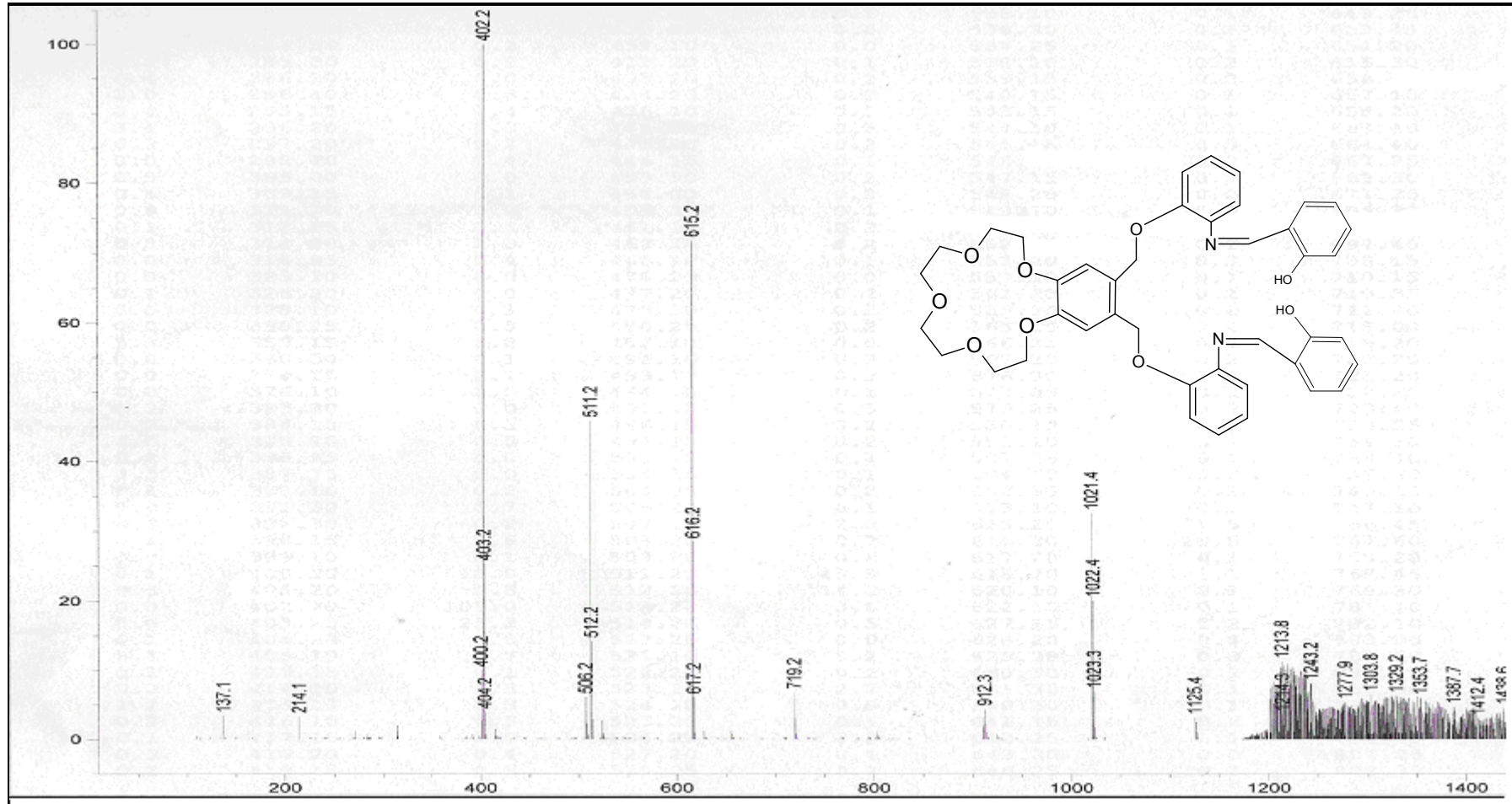
Bileşik (7)'nin Kütle Spektrumu

150



## EK 4 KÜTLE SPEKTRUMLARI

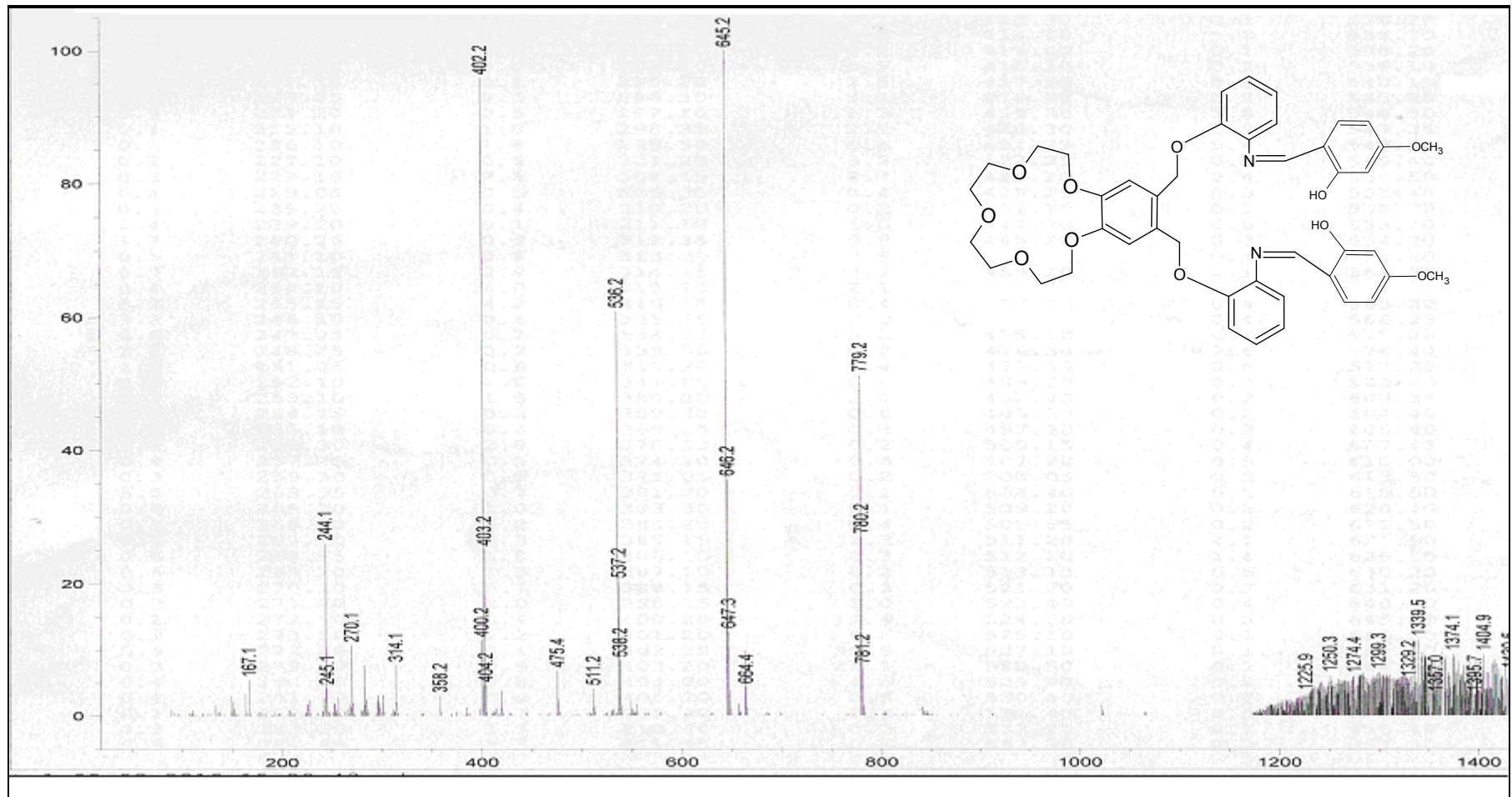
Bileşik (8)'in Kütle Spektrumu



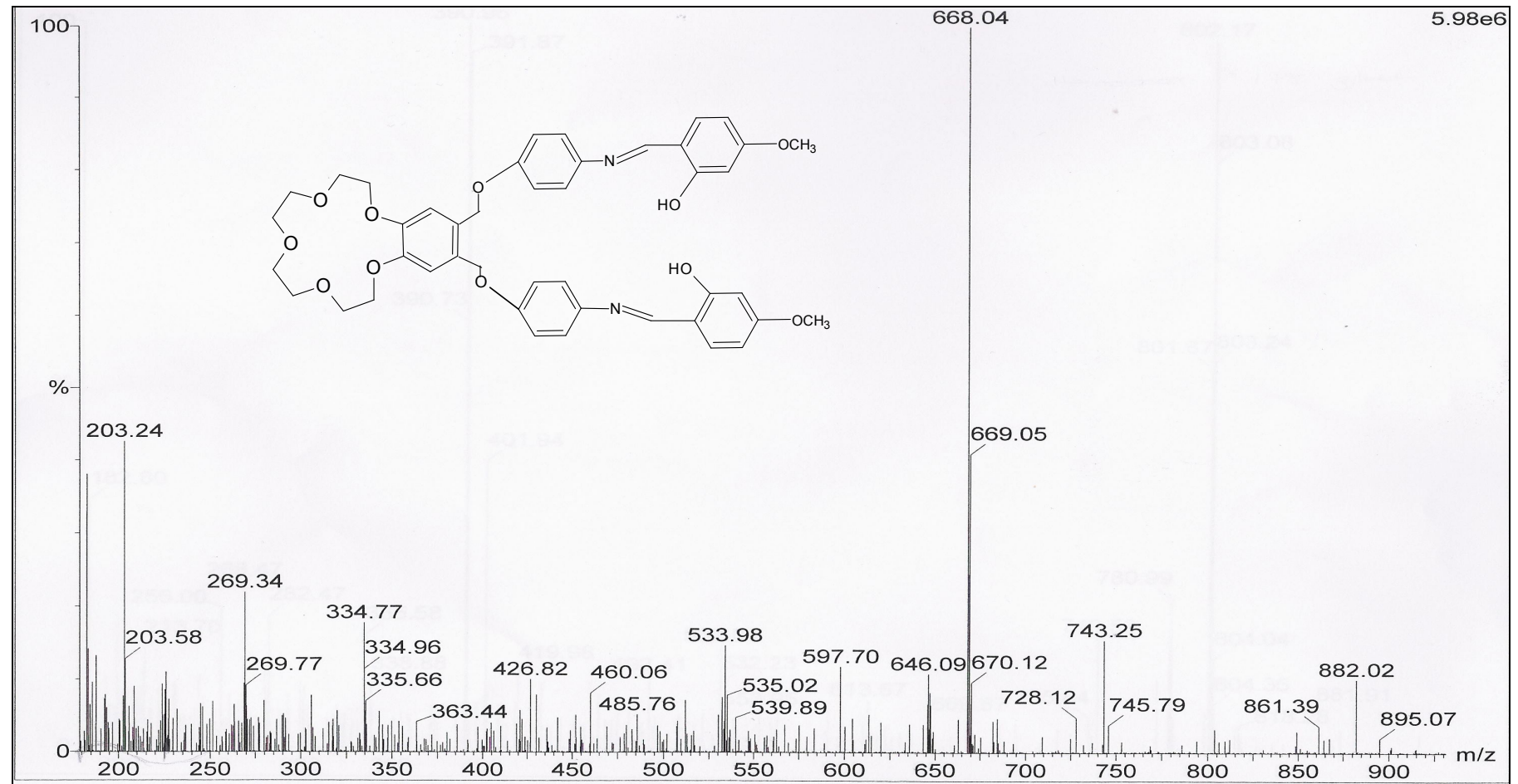


## EK 4 KÜTLE SPEKTRUMLARI

Bileşik (10)'un Kütle Spektrumu

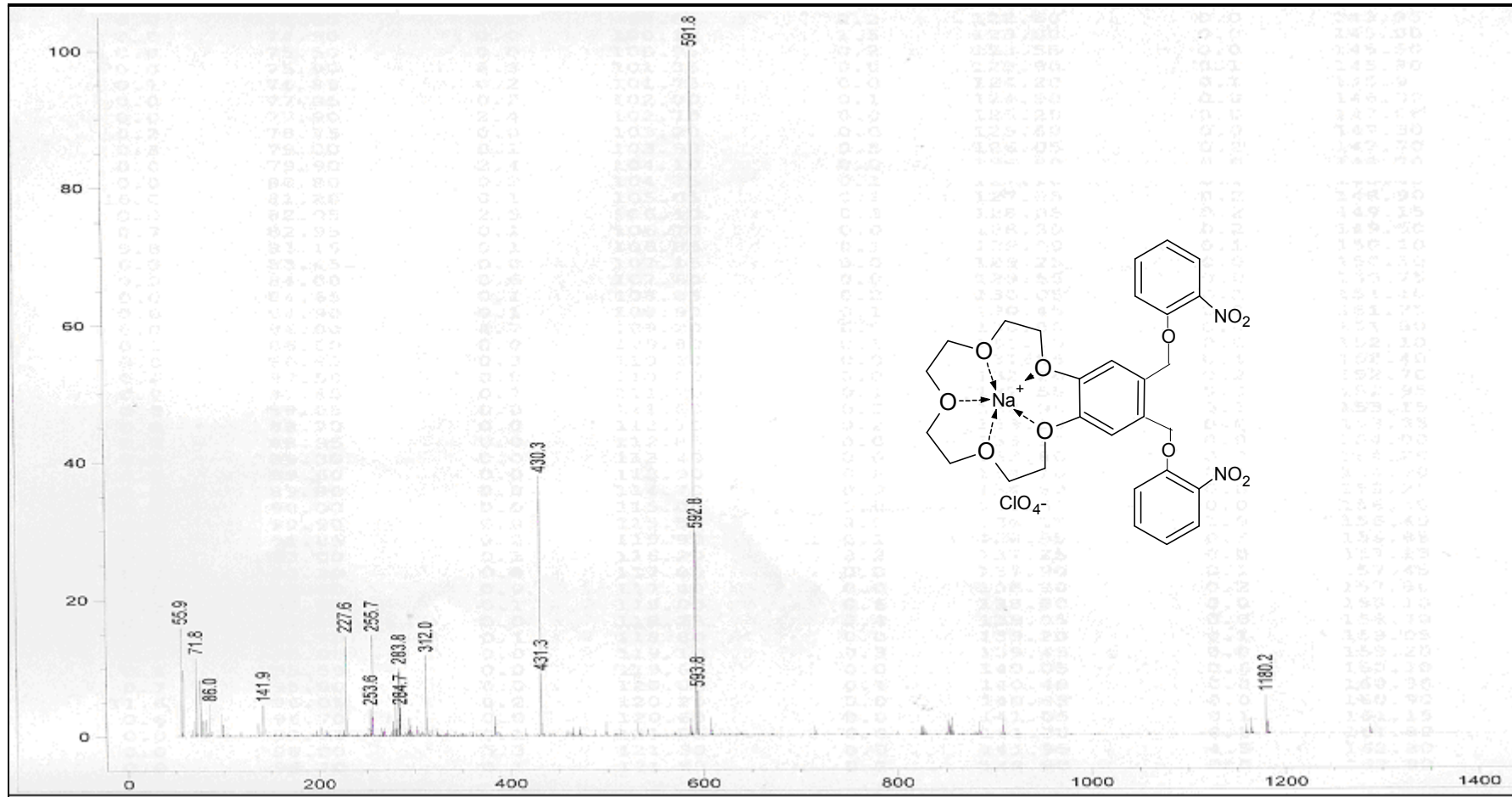


### Bileşik (13)'ün Kütle Spektrumu



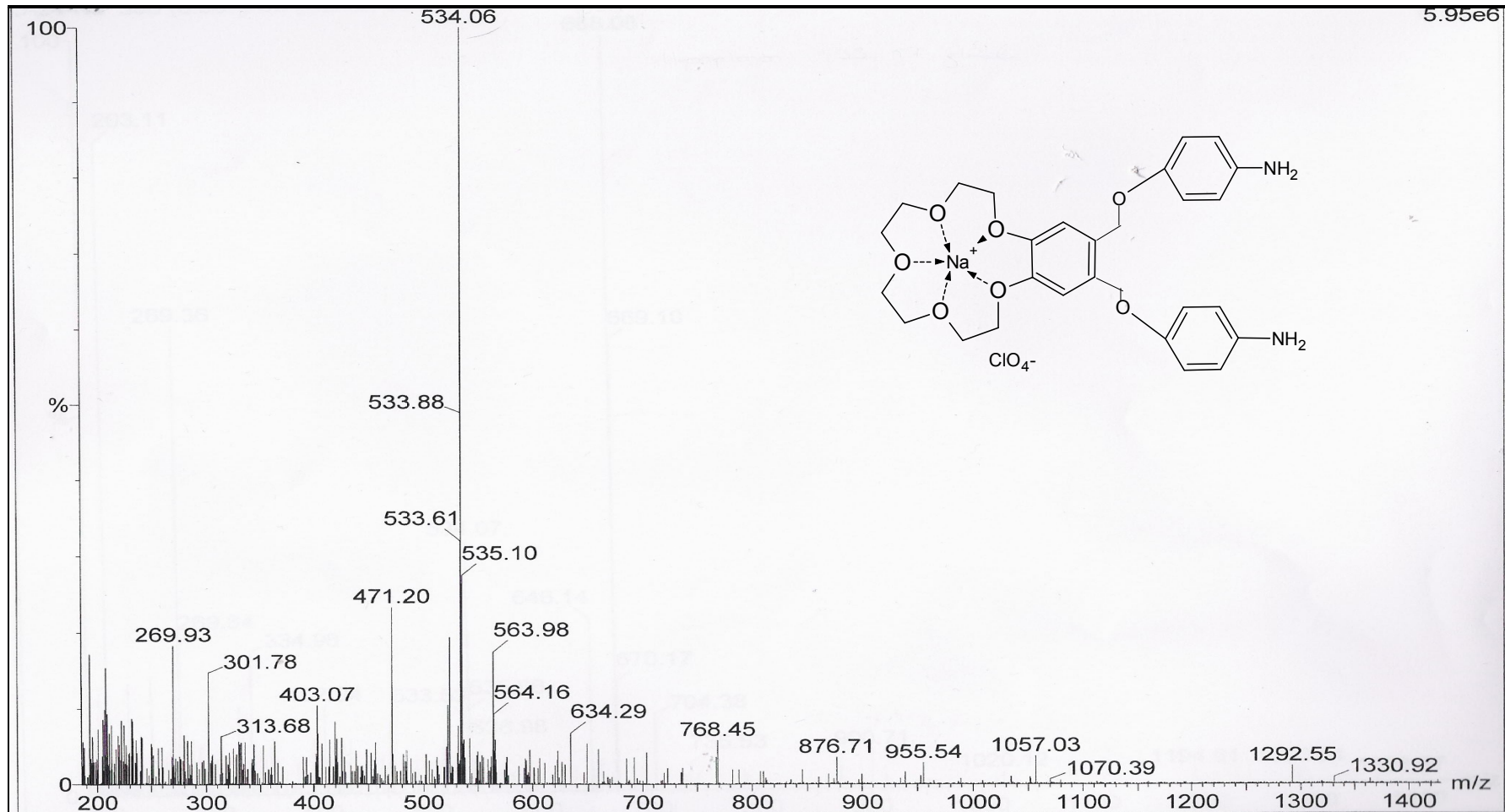
## EK 4 KÜTLE SPEKTRUMLARI

Bileşik (4a)'nın Kütle Spektrumu



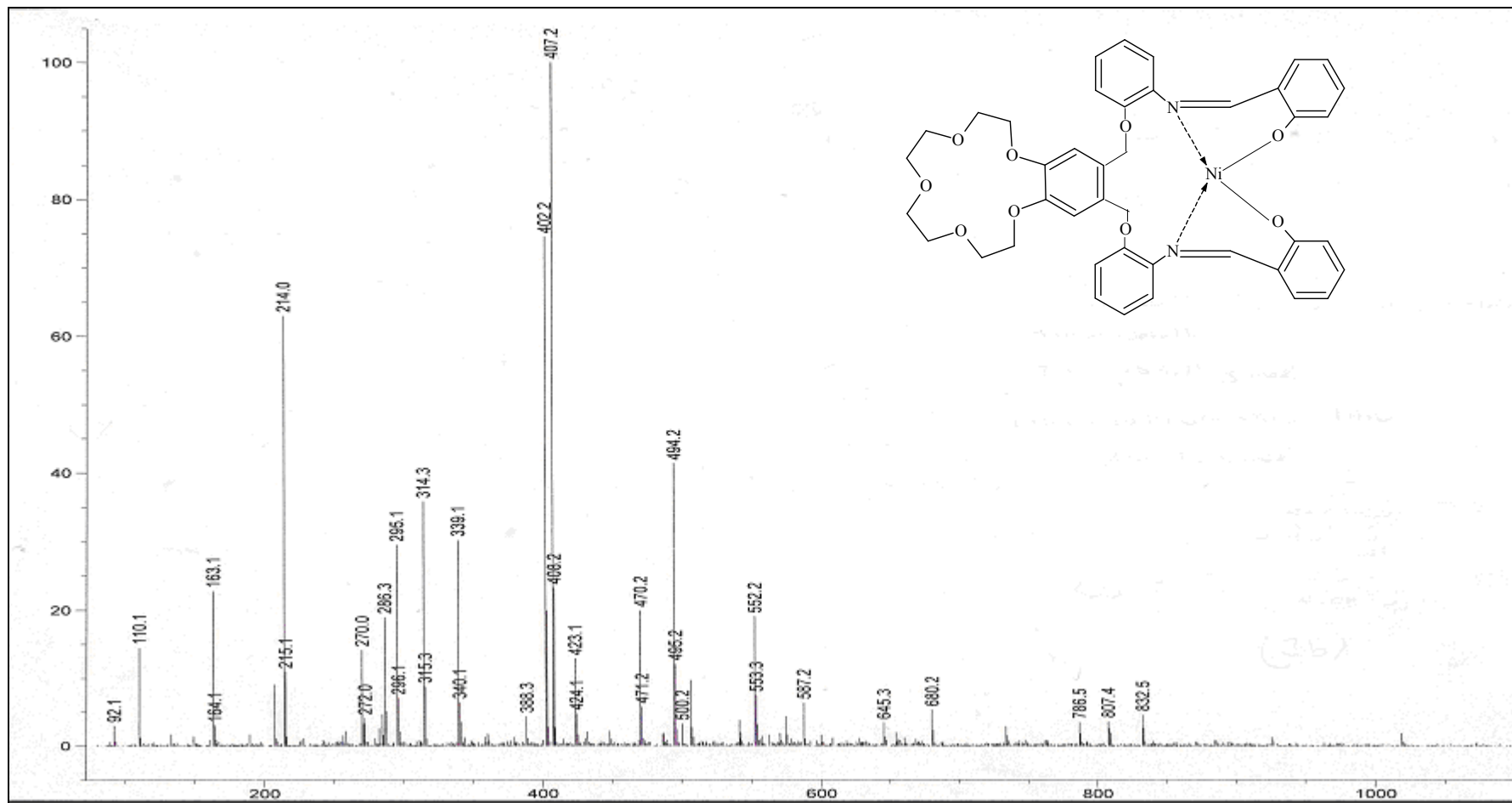
## EK 4 KÜTLE SPEKTRUMLARI

Bileşik (7a)'nın Kütle Spektrumu



# EK 4 KÜTLE SPEKTRUMLARI

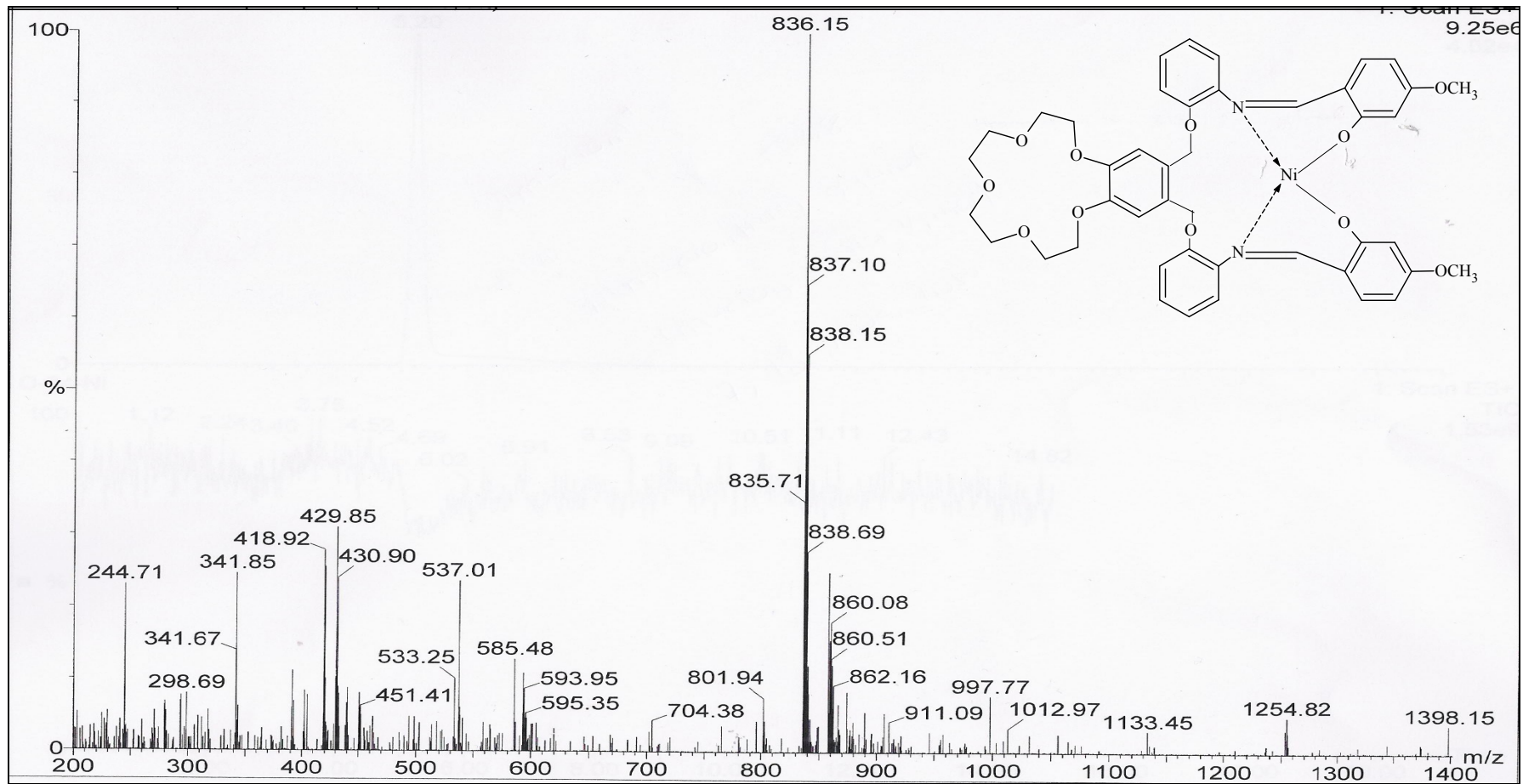
Bileşik (8b)'nin Kütle Spektrumu





## EK 4 KÜTLE SPEKTRUMLARI

Bileşik (10b)'nin Kütle Spektrumu



## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Duygu ŞAHİN  
Doğum Yeri : Ankara  
Doğum Tarihi : 16.07.1985  
Medeni Hali : Bekar  
Yabancı Dil : İngilizce

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Seyranbağları Lisesi (Yabancı Dil Ağırlıklı)(1999-2003)  
Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (2004-2008)  
Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim  
Dalı (Eylül 2008-Haziran 2011)

### Yayınları

1. Hayvalı, Z., Dal, H., Köksal, P., **Şahin, D.**, Hökelek, T., 2010. Syntheses, spectroscopic and crystallographic characterizations of 4-nitrobenzyloxy derivatives and benzofurans from orthosubstituted benzaldehydes and 4-nitrobenzyl bromide , Structural Chemistry, 21:837–845.
2. **Şahin, D.**, Hayvalı, Z., 2011. Synthesis, spectroscopic characterization and metal ion binding properties of double-armed benzo-15-crown-5 derivatives and their sodium and nickel (II) complexes, DOI: 10.1007/s10847-011-9973-y.

### Bildirileri

#### 1. Yurtdışı Bildiriler

The 11th International Chemistry Conference (20-23 November 2010) EGYPT-Luxor , Sohag University ; Zeliha HAYVALI, Hakan DAL, Pınar KÖKSAL, **Duygu ŞAHİN** and Tuncer HÖKELEK, “Synthesis, Spectroscopic and Crystallographic Characterizations of 4-Nitrobenzyloxy Derivative and Benzofuran from *o*-Vanillin and 4-Nitrobenzyl Bromide“ , Anorganik Poster Bildiri

## 1. Yurtiçi Bildiriler

24. Ulusal Kimya Kongresi (29 Haziran-2 Temmuz 2010) Zonguldak, Karaelmas Üniversitesi;

Poster 1: **Duygu ŞAHİN**, Zeliha HAYVALI, “Nitro ve Amin Süstitüe Crown Eterler ve Sodyum Kompleksleri”, Anorganik Poster Bildiri, İP-002

Poster 2: **Duygu ŞAHİN**, Zeliha HAYVALI, “Crown Eter İçeren Çift Kollu İmin Ligandlarının Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması”, Anorganik Poster Bildiri, İP-003

## Projeleri

1.Yeni taç eter türevi ligandlar, alkali, toprak alkali ve geçiş metal kompleksleri; sentez, karakterizasyon, ve kompleksleşme özelliklerinin incelenmesi , 109T034 nolu TÜBİTAK Projesi 01.06.2009-01.06.2010