

131217.10

**BAZI [ 1, 4, 9, 12 ] TETRAAZASİKLOHEKZADESİN  
TÜREVLERİNİN  
METAL KOMPLEKSİ ÇALIŞMALARI**

**DİLEK BAŞARANER ELMALI**  
**Yüksek Lisans Tezi**

**Analitik Kimya Anabilim Dalı**  
**HAZİRAN-1998**

Anadolu Üniversitesi  
Merkez Kütüphane

Dilek Başaraner Elmalı'nın yüksek lisans tezi olarak hazırladığı Bazı [ 1, 4, 9, 12 ] Tetraazasikloheksadesin türevlerinin metal kompleksi çalışmaları başlıklı tez ...09./09./1998 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Lisansüstü Öğretim Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye ( Tez Danışmanı ) : Yrd. Doç. Dr. Nevin Kanişkan

Üye

: Prof. Dr. Cemil ÖĞRENER

Üye

: Prof. Dr. D. Lâle Zor

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
18.09.1998 tarih ve 14/2 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

## TEŐEKKÜR

Bazı [ 1, 4, 9, 12 ] Tetraazasikloheksadesin türevlerinin metal kompleksi çalışmaları başlıklı alıőma Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde, Yrd. Doç. Dr. Nevin Kanışkan'ın danıőmanlıėında yürütülmüőtür..

Çalıőmamda, yakın ilgi ve alakasını esirgemeyen ve alıőmalarımınla anlayıőla ilgilenen Danışman Hocam Yrd. Doç. Dr. Nevin Kanışkan'a minnet ve őükranlarımı sunarım.

Ayrıca Yüksek Lisans çalıőmamı sağlayan Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüėüne ve Enstitü Müdürü Prof.Dr. Orhan ÖZER'e, Fen Fakültesi Dekanlığına ve Dekan Sayın Prof.Dr. Muhsin ZOR'a, Kimya Anabilim Dalı Baőkanlıėına ve Anabilim Dalı Baőkanı Sayın Prof.Dr. Lale ZOR'a bu çalışmada kullanılan makrosiklik ligandları sağlayan Prof. Dr. Cemil Öğretir'e ve Prof. Dr. şeref Demirayak'a teőekkür ederim.

Çalıőmalarımın desteklerini gördüğüm Kimya Anabilim Dalındaki Sayın Hocalarıma, her konuda sonsuz özverili davranan değerli çalışma arkadaőlarıma, bana her konuda destek olan anneme ve eőime teőekkür ederim.

Dilek BAŞARANER ELMALI

**ÖZET**  
**Yüksek Lisans Tezi**

**BAZI [ 1, 4, 9, 12 ] TETRAAZASİKLOHEKZADESİN  
TÜREVLERİNİN KOMPLEKS ÇALIŞMALARI**

**DİLEK BAŞARANER ELMALI**

**Anadolu Üniversitesi**  
**Fen Bilimleri Enstitüsü**  
**Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Yrd.Doç.Dr. Nevin KANIŞKAN**  
**1998, Sayfa 61**

Bu çalışmada biyolojik aktiflikleri söz konusu olan ve halkada dört donör azot atomu içeren siklohekzadesin bileşiklerin metal kompleksi yapabilme yetenekleri incelenmiştir.

[1, 4, 9, 12] Tetraazasiklohekzadesin türevlerinin Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin ligand/metal oranları ve kararlılık sabitleri Job ve Mol Oranı yöntemleri kullanılarak tayin edildi.

MCL-9 ve MCL-22 ligandlarının Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin oluştuğu ancak MCL-2, MCL-3, MCL-21 ligandlarının bu yöntemlerle kompleks oluşturmadığı düşünülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Ligand, metal, kompleks, bileşim oranı, kararlılık sabiti

**ABSTRACT****Master of Science Thesis****METAL COMPLEXES OF SOME [ 1, 4, 9, 12 ]  
TETRAAZACYCLOHEKZEDECINE  
DERIVATIVES WORKS****DİLEK BAŞARANER ELMALI****Anadolu University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Chemistry Program****Supervisor: Asst.Prof.Dr. Nevin Kanişkan  
1998, Page 61**

In this work the metal complex formation abilities of some biologically active molecules of which has four donour nitrogen atoms in their cyclohexadecine ring were searched.

The Job and Mol Ratio methods were used to determine the Ligand/ Metal ratio and stability constant of Cu(II) and Co(II) complexes of [1, 4, 9, 12] tetraazacyclohexadecine derivates.

Cu(II) and Co(II) complexes of MCL-9 and MCL-22 were formed but the complexes of MCL-2, MCL-3 and MCL-21 were not formed by this method.

**Key Words:** Ligand, metal, complex, mol ratio, stability constant

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. MAKROSİKLIK YAPI VE METAL KATYONLARI İLE KOMPLEKS OLUŞUMU.....	6
3. MAKROSİKLIK BİLEŞİK KOMPLEKSLERİNİN GENEL ELDE EDİLME YÖNTEMLERİ.....	12
4. KOMPLEKS YAPILAR, BİLEŞİMLERİ VE KARARLILIK SABİTLERİNİN SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLE SAPTANMASI.....	14
4.1. Kompleks Formüllerinin Saptanması.....	21
4.1.1. Sürekli değişme yöntemi.....	21
4.1.2. Mol oranı yöntemi.....	22
4.1.3. Eğim oranı yöntemi.....	23
4.2. Kompleks Kararlılık Sabitinin Saptanması.....	25
5. DENEYSEL BÖLÜM.....	27
5.1. Kullanılan Maddeler ve Cihazlar.....	27
5.2. Çalışmada Kullanılan Makrosiklik Ligandlar.....	28
5.3. Makrosiklik Ligand- Tuz Komplekslerinin Hazırlanması.....	29
5.4. 5, 6, 7, 14, 15, 16- Hekzahidro- 1, 3, 10, 12- tetra metil [ 6, 7 ve 15, 16 ] bis tetra metilen pirolo [ 3, 4- f ] [ 3', 4'- n ] [ 1, 4, 9, 12 ] tetraaza siklo hekzadesin Türevlerinin Bakır(II) ve Kobalt(II) Kompleksleri.....	30

**İÇİNDEKİLER ( devam )****Sayfa**

5.5. Makrosiklik Komplekslerin Bileşimlerinin ve Kararlılık Sabitlerinin Bulunması.....	43
6. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	53
7. KAYNAKLAR.....	59

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
1.1. Porfirin yapısı.....	1
1.2. Hem Yapısı.....	2
1.3. Vitamin B <sub>12</sub> .....	3
1.4. Koenzim B <sub>12</sub> .....	4
1.5. Kullanılan ligand.....	5
3.1. Cu(II) klorin'in halka kapanması yöntemi ile eldesi.....	13
3.2. Wilhelm Flisch tarafından elde edilen a ve b yapıları.....	13
4.1. Koordinasyon sayısı dört olan yapılar için tetrahedron ve kare düzlem geometrileri.....	15
4.2. Koordinasyon sayısı altı için [ Co ( NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>+3</sup> kompleksinin oktahedral yapısı.....	16
4.3. Koordinasyon sayısı yedi için görülen yapılar.....	16
4.4. Co <sup>+3</sup> için şematik gösterim.....	18
4.5. σ ve σ* orbitallerinin oluşumu.....	19
4.6. Sürekli değişmeler yöntemine göre çizilen grafik.....	22
4.7. Mol oranı yöntemine göre çizilmiş grafik.....	23
4.8. Eğim oranı yöntemine göre grafik çizimi.....	24
5.1. 5, 6, 7, 14, 15, 16- Hekzahidro- 1, 3,10,12-tetra metil [ 6, 7 ve15, 16] bis tetra metilen pirolo [ 3, 4- f ] [ 3', 4'- n ] [ 1, 4, 9, 12 ] tetraazasikloheksadesin ve H- Me türevlerinin eldesi, formülleri ve simgeleri.....	28
5.2. Kompleks oluşturulmasında kullanılan düzenek.....	29
5.3. MCL-21 Co kompleksinin farklı zamanlarda alınmış absorbans değerleri.....	34
5.4. MCL-3 Cu kompleksinin farklı zamanlarda alınmış absorbans değerleri.....	35
5.5. MCL-3 Co kompleksinin farklı zamanlarda alınmış absorbans değerleri.....	36
5.6. MCL-2 Cu kompleksinin farklı zamanlarda alınmış absorbans değerleri.....	37
5.7. MCL-2 Co kompleksinin farklı zamanlarda alınmış absorbans değerleri.....	38
5.8. Eğim oranı yönteminde kullanılmak üzere karışımların alınmış olan spektrumları	40
5.9. İlave edilen hacme karşı pH grafiği.....	39
5.10. Ligand, başlangıç karışımı, ve farklı pH rdeğerlerinde alınan spektrumlar.....	41
5.11. Ffarklı pH bölgelerinde alınan spektrumlar.....	42



**ŞEKİLLER DİZİNİ ( devam )**

	<b><u>Sayfa</u></b>
5.12 MCL-9 ligand için alınan UV spektrumları.....	45
5.13. Job yöntemine göre MCL-9 bakır kompleksinin bileşiminin bulunması.....	46
5.14. Mol yöntemine göre MCL-9 bakır kompleksinin bileşiminin bulunması.....	48
5.15. Job yöntemine göre MCL-9 kobalt kompleksinin bileşiminin bulunması.....	49
5.16. Mol yöntemine göre MCL-9 kobalt kompleksinin bileşiminin bulunması.....	49
5.17. MCL-22 ligandı için alınan UV spektrumları.....	50
5.18. Job yöntemine göre MCL-22 bakır kompleksinin bileşiminin bulunması.....	51
5.19. Mol yöntemine göre MCL-22 bakır kompleksinin bileşiminin bulunması.....	51
5.20. Job yöntemine göre MCL-22 kobalt kompleksinin bileşiminin bulunması.....	52
5.21. Mol yöntemine göre MCL-22 kobalt kompleksinin bileşiminin bulunması.....	52
6.1. TCHD için pirol formu(I) ve azafulvin formu(II).....	54
6.2. MCL-2 için pirol ve azafulvin formu.....	55
6.3. . MCL-9 için pirol ve azafulvin formu.....	56

**ÇİZELGELER DİZİNİ**

	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1. Kompleks oluşturabilen aktif gruplar .....	6
2.2. Kompleks iyonlarının koordinasyon sayıları ve geometrileri .....	7
2.3. Makrosiklik ligandlar için yerleşim ve ideal metal- azot bağ uzunlukları.....	9
2.4. Metal iyonlarının elektronik ayrımı.....	10
6.1. Ligand ve komplekslerin IR verileri.....	58

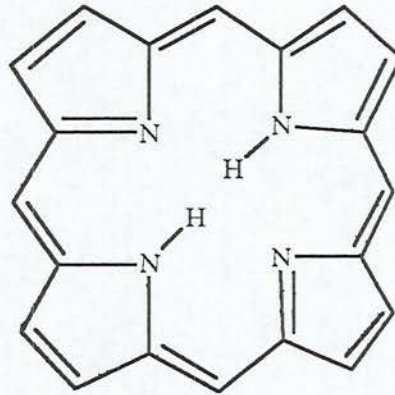
**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**

- A** : Gerçek absorbands  
**A<sub>o</sub>** : Ekstrapolasyonla bulunan absorbands  
**Abs.** : Absorbans  
**β** : Oluşma sabiti  
**C** : Derişim  
**K** : Kararlılık sabiti  
**L** : Ligand  
**M** : Metal  
**NMR** : Nükleer magnetik rezonans  
**nm.** : Nanometre  
**n** : Molekül yükü  
**pm.** : Pikometre  
**Ph** : Fenol  
**max.** : Maksimum  
**λ** : Dalga boyu  
**v** : Frekans  
**σ** : Sigma

## 1.GİRİŞ

Canlıların metabolizmasında önemli rol oynayan porfirin, poliamidik enzimler ve bunlara benzeyen makrosiklik bileşiklerin spesifik metal kompleksleri oluşturmalarının incelenmesi, son yıllarda benzer şekilde metal bağı yapma olasılığı olan sentetik makrosiklik yapıların metallerle etkileşimleri ve metal kompleksleri üzerinde çalışmaların yoğunlaşmasına yol açmıştır ( 1,2,3 ).

Makrosiklik bileşiklerin oluşturdukları kompleksler üzerine çalışmalar ilk olarak porfirin, ftalosiyanın, korrin bileşikleri ile başlamıştır. Bilindiği gibi, bu bileşikler doğada yer alan hem ve klorofil gibi son derece önemli doğal komplekslerin yapılarında yer alan temel makrosiklik ligandlardır. İlk olarak 1935 yılında Hans Fischer ve Gleim tarafından doğada bulunmayan porfirin sentezlenmiştir. ( Şekil 1.1 ).

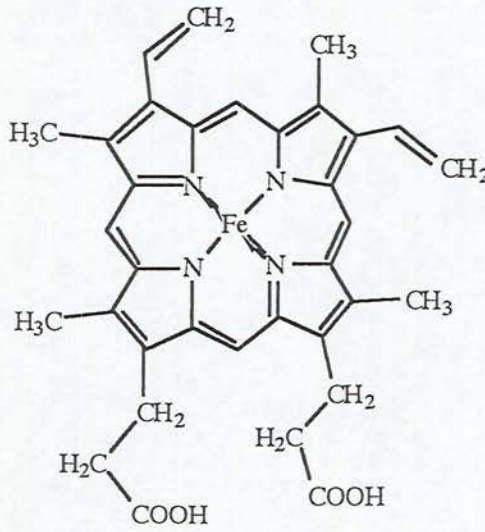


Şekil 1.1 Porfirin yapısı

Porfirin yapısında yer alan azot atomları üzerindeki iki hidrojen atomu metal iyonları ile yer değiştirebilir ve dört azot atomuna aynı anda koordine olabilir. Porfirin dört dişli bir ligand olup metal iyonu ile şelat oluşturur.

Porfin halka sistemindeki her pirol halkasının dört karbon atomundan sadece ikisinde birer hidrojen atomu vardır. Pirol halkalarındaki karbon atomlarında bulunan ve toplamı sekiz olan hidrojen atomu yerine çeşitli organik substituentler geçerek substitue porfinleri oluştururlar ve bunlar doğada bazen serbest halde ve çoğunlukla da merkezinde bir metal iyonu içeren şelat kompleksleri halinde bulunur.

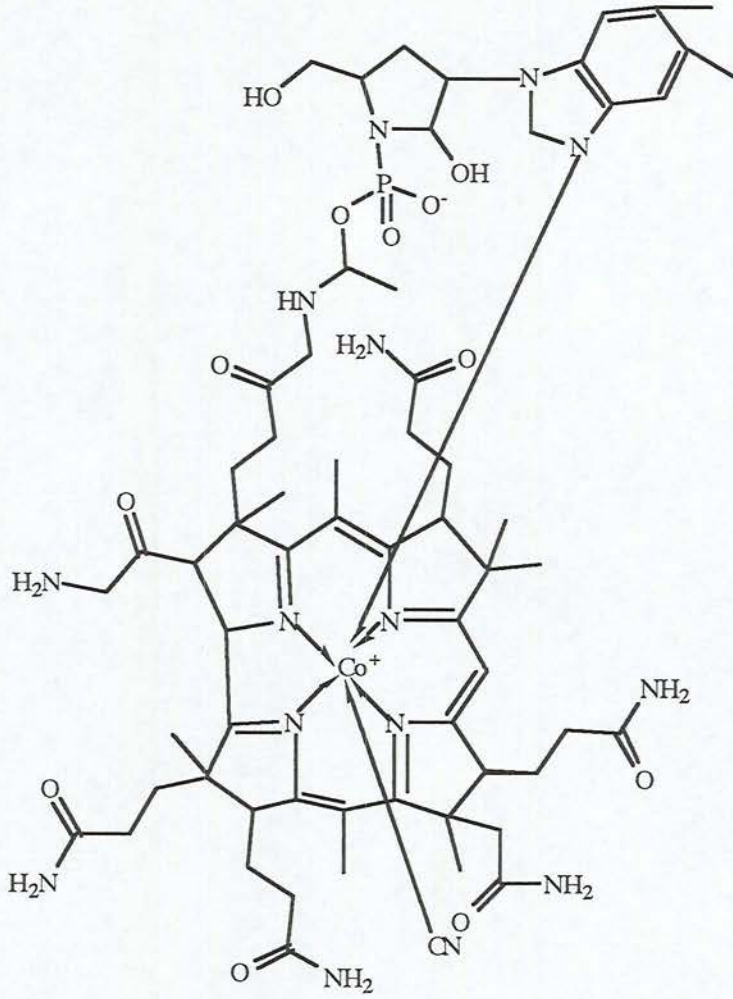
Porfirin halka sistemindeki pirolerin azot atomları demir, magnezyum, bakır, çinko gibi bazı metal iyonları ile şelat kompleksleri oluşturur. Örneğin kanın kırmızı rengini veren hemoglobin, kasların kırmızı rengini veren miyoglobin, sitokromlar, sitokrom oksidaz, katalaz ve peoksidaz demir porfirin bileşikleridir. Hemoglobin molekülünde dört hem birimi ve dört polipeptit yumağı birbirine bağlanmıştır. Hem, protoporfirinin  $Fe^{+2}$  iyonu ile oluşturduğu bir şelat komplekstir ( 4, 5 ). ( Şekil 1.2 ).



Şekil 1.2 Hem yapısı

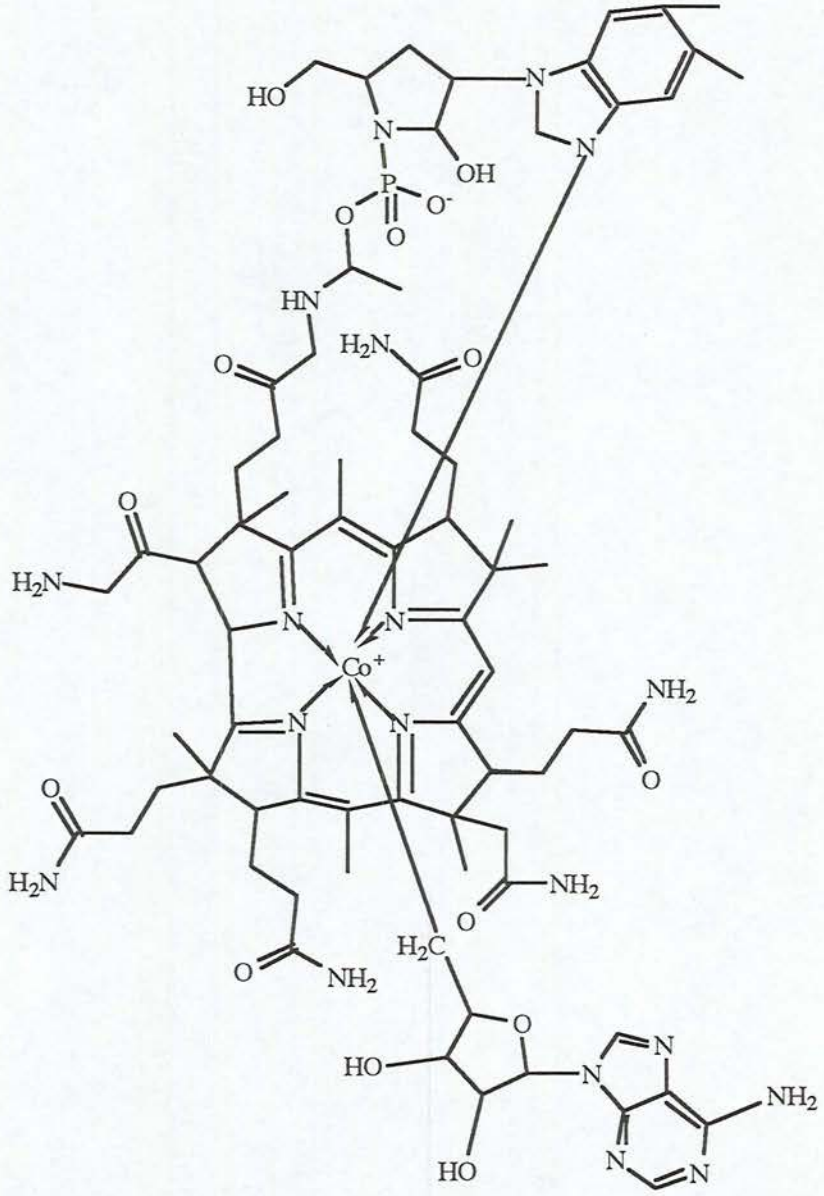
Bu komplekste  $Fe^{+2}$  iyonu iki pirol halkasındaki azot atomlarının iki hidrojeni yerine geçmiş ve diğer iki pirol halkasının azot atomları ile koordine kovalent bağ oluşturmuştur.

Hem yapısına benzeyen siyonokobalamin (  $B_{12}$  ) sisteminde ise hem'den farklı olarak pirol halkalarından ikisi meten köprüsü yerine birbirleri ile doğrudan doğruya bağlanmıştır ( Şekil 1.3 ) ve porfirin halkasının ortasında bir kobalt atomu yer almaktadır. Kobalt atomu pirol halkalarının azot atomuna koordine haldedir. Kobalt atomu başka bir koordine bağ ile 5, 6-dimetil benzimidazol ribonükleotid bağlıdır (7,8)



**Şekil 1.3** Vitamin B<sub>12</sub>

Koenzim B<sub>12</sub>'de ise kobalt atomuna siyanür grup yerine 5- deoksi- adenzil grubu bağlanmıştır. ( Şekil 1.4 ).



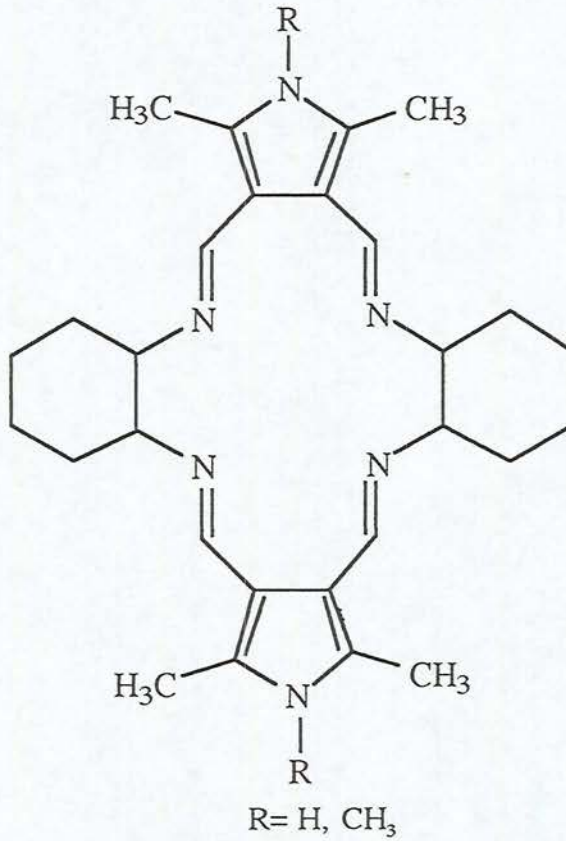
Şekil 1.4 Koenzim B<sub>12</sub>

B<sub>12</sub> vitamininde bulunan kobalt büyüme için gereklidir. Vücuda B<sub>12</sub> ile alınan kobaltın noksanlığı çeşitli hastalıklara neden olur. Ancak aşırı kobalt alınması kalp kaslarına zarar verir. Günlük olarak besinlerle 0.3 mg kobalt alınması yeterlidir (9).

Vücutta bazı enzimlerin etkisi için önemli olan bakır aynı zamanda hemoglobin oluşumunda da katalizör görevi görür. Ayrıca bakır, demirin bağırsaklarda emilmesini artırır. Bu nedenle metallerin özellikle de kobalt ve bakırın makrosiklik çalışmalarda ayrı bir önemi olmuştur ve kompleks çalışmaların bir çoğunda kullanılmıştır (4, 2, 3). Bütün bu bilgilere

dayanarak bu çalışmada da benzer sentetik makrosiklik bileşiklerin Cu ve Co ile kompleks oluşturmaları üzerinde çalışılmıştır.

Bütün bu bilgilere dayanılarak bu çalışmada, bazı koenzimlere model oluşturabileceği düşüncesiyle biyolojik aktivitesi olması beklenen potentially tatomerik 5, 6, 7, 14, 15, 16- Hekza hidro- 1, 3, 10, 12- tetra metil [ 6, 7 ve 15, 16 ] bis tetra metilen pirolo [ 3, 4-f] [ 3', 4'-n] [1, 4, 9,12] tetraazasikloheksadesin türevlerinin cis- trans izomerlerinin Cu ve Co ile kompleks oluşturmaları üzerinde çalışılmıştır. ( Şekil 1.5).



**Şekil 1.5** Çalışmada kullanılan ligand; 5, 6, 7, 14, 15, 16- Hekza hidro- 1, 3, 10, 12- tetra metil [ 6, 7 ve 15, 16] bis tetra metilen pirolo [ 3, 4-f] [ 3', 4'-n] [1, 4, 9,12] tetraazasikloheksadesin



## 2. MAKROSİKLIK YAPI VE METAL KATYONLARI İLE KOMPLEKS OLUŞUMU

Makrosiklik bileşikler dokuz veya daha fazla sayıda üye ve bu üyelerden en az üçü hetero atom olan halkalı bileşiklerdir. Yapısında hetero atom olarak azot, oksijen, kükürt, fosfor gibi donör atomlar bulunduranlar iyi ligandlardır. Ligand atomlarının içinde bulunduğu başlıca bileşikler çizelge 2.1'de verilmiştir. Bu nedenle uygun kationlarla çok iyi kompleks oluştururlar. Ligandlar genellikle anyonik yapılı veya bazik özellikli doğal veya sentetik moleküllerdir. Ligandlarla metal iyonlarının oluşturdukları komplekslerin kararlılık sabitleri koordinasyon gruplarının doğasına bağlıdır. Ligandlar genellikle donör atom olarak azot, oksijen ve kükürt içerirler. Azot birincil, ikincil veya üçüncül amin ( nitro, nitrozo, azo veya diazo grubu ) veya nitril ve asetamid olarak bulunabilir. Oksijen fenolat, karboksilat, alkolat, eter oksijeni veya CO şeklinde keton, aldehit veya karboksilik grubu olarak bulunur. Benzer şekilde kükürt iyonize tiol ve tiokarboksilat anyonları, thio eter, thio keton ve disülfid grupları olarak bulunur ( 10 ).

**Çizelge 2.1** Ligand atomlarının içinde bulunduğu başlıca bileşikler

Bağ veren atom	Ligand
C	CO, CN <sup>-</sup> , RCN
N	RNH <sub>2</sub> , R <sub>2</sub> NH, R <sub>3</sub> N, NH <sub>3</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N, NO, NO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> N—NH <sub>2</sub> , RCN, Aromatik bileşikler içinde tersiyer bağlı azotlar
S	R <sub>2</sub> S <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-2</sup> , RSCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SR $\begin{array}{c} \text{HN}=\text{C} - \text{C}=\text{NH} \\   \quad   \\ \text{SH} \quad \text{SH} \end{array}$
O	RCOO <sup>-</sup> , R <sub>3</sub> AsO, C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ve birçok oksijen içeren aromatik ve alifatik bileşik
P	R <sub>3</sub> P, PX <sub>3</sub> , Ø <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PØ <sub>2</sub> ( X= F, Cl, Br, NSC )

Makrosiklik bileşiklerin oluşturdukları kompleksler, düz zincir benzerlerinin yaptığı komplekslerle kıyaslandıklarında, kompleks kararlılıklarının çok yüksek olduğu görülür. Bu etki, makrosiklik etki olarak bilinir.

Geçiş metallerinin oluşturduğu komplekslerin yapılarının belirlenmesinde ise şu faktörler önemlidir;

1. Metalin elektronik konfigürasyonu, oksidasyon hali ve orbitalleri
2. Kompleksin düşük veya yüksek spin karakteri
3. Ligandın doğası
4. Büyüklük ve sterik etkiler

Bazı metal iyonlarının tek bir koordinasyon sayısında kompleksler oluşturmalarına karşın, bazıları da ligandın türüne bağlı olarak çeşitli koordinasyon sayıları gösterirler. Bunun nedeni metallerin çeşitli yükseltgenme basamaklarında bağ yapabilmeleridir (11). ( Çizelge 2.2 ).

**Çizelge 2.2** Kompleks iyonlarının koordinasyon sayıları ve geometrileri

Koordinasyon sayısı	Geometri	Örnekler
2	Çizgi	$\text{Cu}^+$ , $\text{Ag}^+$
4	Kare düzlem	$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Pd}^{2+}$
4	Tetrahedron	$\text{Co}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$
6	Oktahedron	$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$

Genel olarak kompleks oluşumunda, makrosiklik ligandların katyon bağlama gücü ve oluşan kompleksin termodinamik kararlılığına etki eden faktörler ( 12 ) aşağıdaki gibi sıralanabilir;

i- Makrosiklik ligand parametreleri:

- a. Ligandın boşluk büyüklüğü,
- b. Halkadaki dönör atom sayısı ve türü,
- c. Halkanın konformasyonu,
- d. Halkadaki süstitüentlerin sayısı ve cinsi

ii- Katyon parametreleri:

- a. Katyon büyüklüğü,
- b. Katyonun türü,

### c. Katyonun yükü

iii- Çözücünün cinsi (çözücü - katyon, çözücü- ligand, ligand- katyon etkileşim durumları)

iv- Yükü nötralleştiren anyonun etkisi

Kompleks oluşumunda, katyon çapı ile makrosiklik ligandın boşluk büyüklüğünün önemli rol oynadığı kabul edilmektedir. Katyon çapı ve halka boşluğunun uygun olduğu durumlarda en kararlı 1:1 tipi komplekslerin oluştuğu gözlenmiştir. Bir ligand yeterince büyük ve esnekse merkez katyonunu her taraftan çepeçevre sarıp, onun çözücüyle ilgisini tamamen kesebilir. Bu tip komplekslere enkapsülasyon kompleksleri denir. Ancak bazı komplekslerde katyon ligand tarafından tamamen sarılmayabilir. Makrosiklik ligand boşluğu büyüklüğünün katyon çapından küçük olması durumunda ise sandoviç tipi kompleksler oluşur. Aksine halka genişliği çok büyük olan ligandlarda ise iki küçük katyonu bağlama eğilimi ortaya çıkar. Bu tür kompleksler "binükleer kompleksler" olarak bilinirler (13).

Makrosiklik komplekslerin büyük kısmını birinci sıra geçiş metalleri ile dört dişli ligandlardan meydana gelenler oluşturmuştur. Azot donör atomları içeren ligandların kompleksleri metal iyonları ile düzlemsel yapı gösterir.

Bu komplekslerin elde edilmesini kuvvetlendiren etmen doğada bulunan metaloporfirinler, B<sub>12</sub> vitamini ve klorofil gibi doğal komplekslerdir. Makrosiklik komplekslerin eldesinde doğal kompleksler model alınarak elde edilen model makrosiklik ligandlar kullanılmıştır.

Dört dişli makrosiklik ligandların halka büyüklüğü, boşluğu ve metal iyonunun çapı ile kompleks oluşumu ilişkileri incelenmiştir (5). Farklı donör atomlar için kritik halka büyüklüğü değişmektedir. Örneğin dört tane sülfür donör atomu içeren 14 üyeli bir halkanın Ni(II) iyonu ile kompleks yapabilmesi için koordinatlar düzlemsel olmalıdır. Ancak, eğer makrosiklik yapı tam doygun dört azot atomlu ve 13 üyeli ise birinci sıra geçiş metalleri ile düzlemsel yapıda kompleks oluşturamazlar. Bazı makrosiklik, makrobisiklik ve makrotrisiklik ligandların boşluk çapı eğer 120-150 pm. ise bu ligandlar sadece sodyum ve alkali metaller ile kararlı kompleksler oluşturabilirler.

Metal ile ligand halka büyüklüğü ilişkisi Busch ve arkadaşları tarafından incelenmiştir ve 12 ile 16 üyeli halkalar için ideal ortalama bağ uzunluğu ve dört azotun ideal boşlukları tablo halinde verilmiştir.( Çizelge 3.3 ).

**Çizelge 2.3** Makrosiklik ligandlar için yerleşim ve metal- azot ideal bağ uzunlukları

Ligand Halka Üye Sayısı	Metal- Azot İdeal Bağ Uzunluğu (pm)	N <sub>i</sub> için ortalama ideal boşluk çapı (pm)
12	183	41
13	192	12
14	207	0
15	222	14
16	238	0

Dört azotlu makrosiklik ligand için hesaplanan ideal metal azot uzaklığı ve gerginlik enerjisi en düşük olanlar verilmiştir. Bir metal iyonu ile azotun bağ uzunluğu makrosiklik yapının verdiği kompleks minimum gerginlik enerjisi verdiği kararlı haldedir (14).

Daha büyük veya küçük bir iyonun aynı halkaya girmesi gerginlik enerjisini değiştireceği için kararlılık azalır. Hesaplamalar aynı zamanda 14 üyeli halkanın en iyi kompleksi Co(III) ile, 15 üyeli halkanın Ni(II) ile yaptığını göstermiştir. Birçok geçiş metali ile azot bağ uzunluğunun 180 - 240 pm. arasında olması durumunun ideal olduğu ve birçok makrosiklik ligandın geçiş metalleri ile kararlı kompleksler oluşturmasının halka büyüklüğü ile çok fazla değişmediği de gözlenmiştir.

Amino grubu ve heterosiklik azot atomları içeren ligandlar ile geçiş metalleri kararlı kompleksler verir. Bu komplekslerin oluşumunda metal iyonları üç grupta toplanabilir (10). ( Çizelge 2.4 ).

1. Elektronik dağılımı inert soy gaz atomları olan He, Ne, Kr, Xe ve Rn'a benzeyen iyonlar
2. d ve f Orbitaleri kısmen dolu olan iyonlar (geçiş metalleri).
3. d Orbitaleri tam dolu olan Ag<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup> ve Ga<sup>3+</sup> gibi iyonlar

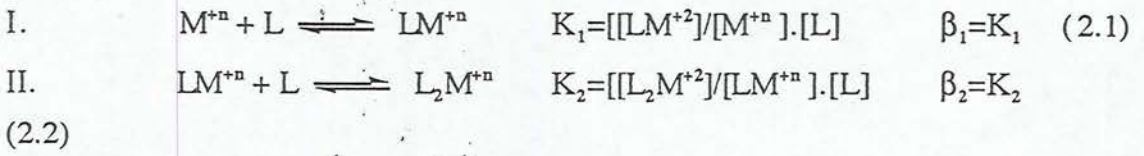
Çizelge 2.4 Metal iyonlarının elektronik ayrımı

1.	Li	Be	B				
	Na	Mg	Al				
	K	Ca	Sc				
	Rb	Sr	Y				
	Cs	Ba	La				
2.	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	
	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	
3.	Zn	Ga	Ge	As			
	Cd	In	Sn	Sb	Te		
	Hg	Tl	Pb	Bi	Po		

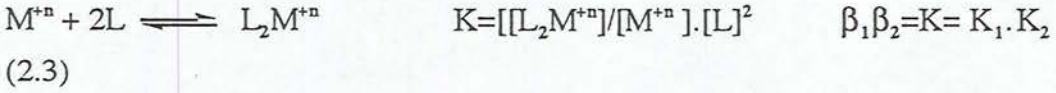
Kompleks oluşturacak olan iyonların yanı sıra kararlılık hesaplamalarında derişim ve aktivite de önemli rol oynar. Kararlılık sabiti hesaplamalarında iyonik kuvvetlerin etkisi deneysel şartlarda büyük önem taşır. Örneğin Co(II) ve Cr(III) içeren kompleksler kuvvetli iyonik etki nedeniyle zor ayrışır. Bu tür komplekslere “kuvvetli kompleksler” denir.

Ayrıca metal iyonlarının büyüklükleri, kompleks oluşumunda çok önemli bir faktördür. Örneğin  $Li^+$  benzeri çok küçük ligandlar,  $Cs^+$  benzeri büyük iyonlardan daha fazla solvatize olduklarından desolvatize etmek için, oldukça yüksek enerji harcamak gerekir. Desolvatizasyon için gereken bu enerji, ligand ile katyonun kompleks oluşturmasını engelleyebilir. Diğer taraftan, çoğu kez çok büyük katyonlarda elektrostatik etkileşim fazla güçlü olmayacağından ligandlarla uygun bir etkileşim gerçekleştiremezler. Bu iki etki nedeniyle çok büyük ve çok küçük ligandların oluşturdukları komplekslerin kararlılık sabitleri, orta büyüklükteki katyonlara kıyasla daha küçüktür. Orta büyüklükteki katyonlarda ise bu etki optimumdur (15). Ayrıca kompleks kararlılığını, metal katyonlarının yükü de etkilediği ve katyonun yükünün artmasının kompleks kararlılığını artırıcı doğrultuda etkisi olduğu belirtilmiştir.

Makrosiklik ligandların bir çözeltide katyon bağlama gücü, oluşan komplekslerin kararlılık sabitlerinin tayin edilmesi ile anlaşılır. Kararlılık sabitleri  $L/mol$  olarak aşağıda verilen denklemler için denge sabitleridir. Burada  $M^{+n}$ ; kompleksleşmemiş katyonu ( $n= 1,2,\dots$ ),  $L$ ; makrosiklik ligandı,  $LM^{+n}$ , 1:1,  $L_2M^{+2}$  1:2 oranında oluşmuş kompleksleri göstermektedir. Buna göre



I ve II toplanırrsa;



elde edilir.

Kompleks oluşturmak üzere hazırlanan tuz ve ligand içeren bir çözeltide, ortama göre kation- ligand, kation- çözücü, kation- anyon ve ligand- çözücü etkileşimleri birbiri ile yarışır. Daha önce pek önemsenmeyen makrosiklik ligand- çözücü etkileşimlerinin komplekslerin kararlılığı üzerinde etkili olduğu kabul edilmektedir. Bu etki protik çözücülerde daha da önemlidir (16).

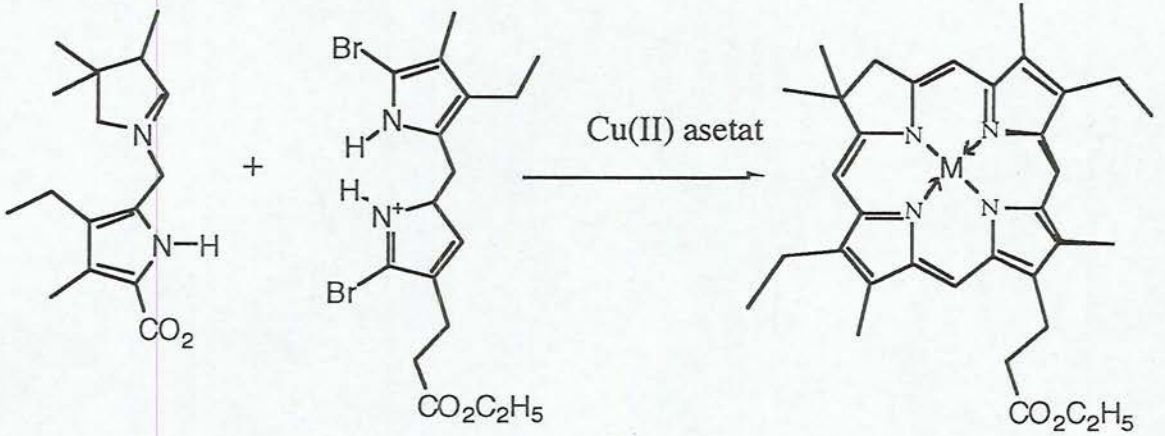
### 3.MAKROSİKLIK BİLEŞİK KOMPLEKSLERİNİN GENEL ELDE EDİLME YÖNTEMLERİ

Makrosiklik bileşiklerin komplekslerinin elde edilme yöntemleri başlıca üç ana grupta toplanabilir: Birincisi; halka oluşumu reaksiyonları ile komplekslerin oluşumları aynı ortamdaki metal iyonu varlığında gerçekleşmesi, ikincisi; metal iyonu ile makrosiklik bileşiğin kompleksleşme reaksiyonları, üçüncüsü ise; makrosiklik komplekslerde ligand ve metal iyonlarının veya her ikisinin üzerinde gerçekleştirilen değişimleri şeklinde olmaktadır. Bir makrosiklik kompleks, bu yollardan biri veya bir kaç aracılığı ile oluşturulabilir.

Makrosiklik komplekslerin birinci yolla elde edilmelerinde; makrosiklik ligand sentezi sırasında halkalaşmayı kolaylaştırmak için ortama uygun katyonlar ilave edilir. Katyonlar, reaksiyona giren grupların halka kapanması basamağında koordinasyon küresi etrafında uygun pozisyonlara getirilmesini sağlayıp, halkalaşmaya yardımcı olurlar. Örneğin Cu(II) klorin kompleksi bu yolla gerçekleştirilmiştir. (Şekil 3.1 ). Buna metal iyonunun kalıplaştırma etkisi denilir.

Bu şekilde metal iyonları varlığında, halka oluşma reaksiyonları ile komplekslerin oluşumunda verim yüksektir. Verimin yüksek olması, belirli bir metal iyonunun sterik koşulları veya seçiciliği nedeniyle istenmeyen makrosiklik bileşiklerin sentezleri engellenerek istenilen makrosiklik bileşiğin sentezinin sağlanmasıdır.

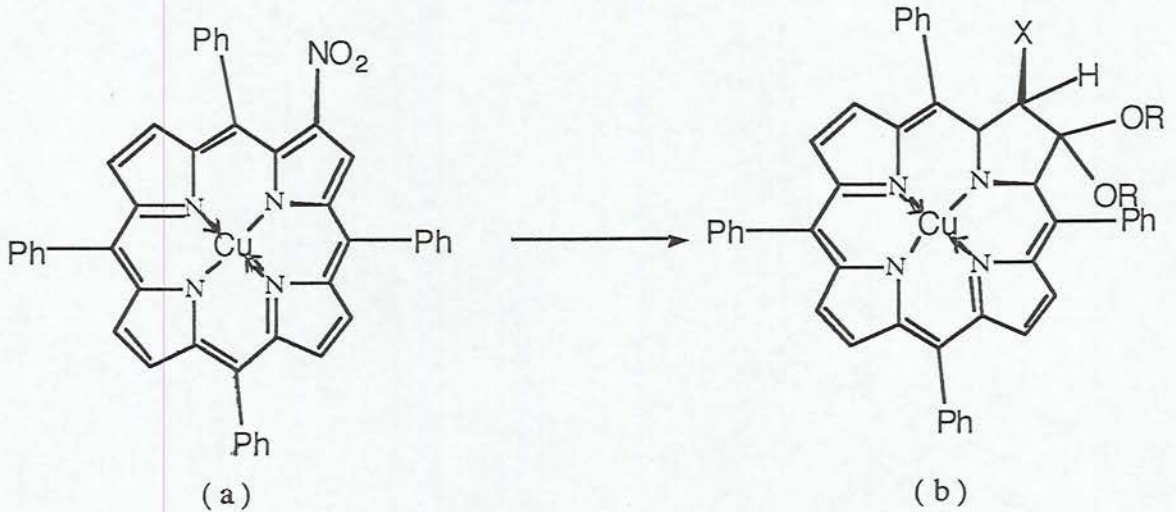
Makrosiklik komplekslerin sentez yollarından ikincisi bu çalışmada kullanılan yöntem olup, önceden sentezlenmiş bir ligand ile metal iyonu çözeltisi içerisinde kompleksleşme reaksiyonudur. Örneğin farklı doymamışlık dereceleri ve halka büyüklüklerine sahip 14-16 üyeli çeşitli makrosiklik ligandlarla metal asetatların etanol içerisindeki reaksiyonları sonunda çeşitli makrosiklik kompleksleri Holm ve Honeybourne tarafından elde edilmişlerdir (17, 18, 19, 20). Bu şekilde bir metal katyonunun kalıplaştırma etkisi olmadan yapılabilen sentezler daha avantajlıdır. Çünkü organik ligandın saflaştırılması kompleksin saflaştırılmasından daha kolaydır. Saf ligandlar, fiziksel yöntemlerle kolayca incelenebilir. Bilindiği gibi NMR spektroskopisi ve kütle spektroskopisi yapı analizlerinde kullanılırlar ve makrosiklik komplekslerden daha çok organik ligandların yapılarının tayininde kullanılan yöntemlerdir. Çeşitli yöntemlerle yapısı aydınlatılmış ve safsızlık içermeyen makrosiklik ligandların metal iyonları ile kompleksleşme reaksiyonlarında yan ürün sorunu hemen hemen yok gibidir. Makrosiklik ligand ile kompleksinin fiziksel özelliklerinin karşılaştırılabilir olması (21)



Şekil 3.1 Cu(II) klorin'in halka kapanması yöntemi ile eldesi

halinde, kompleksleşme reaksiyonu sonunda makrosiklik ligandaki değişimler gözlenebilir ve metal bağlanması hakkında yorum getirilebilir.

Makrosiklik komplekslerin eldesinde üçüncü yol, makrosiklik komplekslerde ligand ve/ veya metal iyonu üzerinde gerçekleştirilen değişimlerde komplekslerin oluşturulmalarıdır. Örneğin metal iyonu ile makrosiklik ligand arasında koordinasyon sürerken, halka üzerinde bazı kimyasal değişiklikler oluşturarak, yeni bir makrosiklik kompleks elde edilebilir. Buna benzer bir çalışma Wilhelm Flisch tarafından klorin in bakır kompleksi eldesinde uygulanmıştır. Çalışmada ligand ve metalden 'a' yapısı elde edilirken 'b' yapısına geçilmiştir ( 21 ). (Şekil 3.2 ).



Şekil 3.2 Wilhelm Flisch tarafından elde edilen a ve b yapıları



#### 4.KOMPLEKS YAPILAR, BELİŞİMLERİ VE KARARLILIK SABİTLERİNİN SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLE SAPTANMASI

Kompleks bileşikler, bir merkez atomu ile aynı ya da daha çok sayıda atom veya atom gruplarının birleşmesinden oluşurlar.



Merkez atom genellikle yük yoğunluğu büyük ya da tam dolmamış d orbitalleri içeren bir metal iyonudur. Kompleks oluşturmak üzere merkez atomla tepkimeye giren ve ligand adı verilen atom yada atom grupları ise yüksüz moleküller veya anyonlardır. Genellikle merkez atomu, elektron çifti alıcısı, ligandlar ise elektron çifti vericisi olarak tepkimeye girerler. Ligand, en az bir bağ yapmamış elektron çifti içermelidir. Basit ligandlar; H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> gibi yüksüz moleküller ve CN<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> gibi anyonlardır.

Bir kompleksde, merkez atoma bağlanmış olan ligand sayısına koordinasyon sayısı denilir. Koordinasyon sayılarına göre komplekslerin gösterdikleri belli başlı özellikler şöyledir;

Koordinasyon sayısı iki olan kompleksler:

Sık rastlanmayan koordinasyon sayısıdır. Bu tür komplekslerde geçiş metalleri ile doğrusal bağlar yaparlar. Bunlara, Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Au<sup>+</sup> gibi katyonların bileşikler örnek verilebilir.



Koordinasyon sayısı üç olan kompleksler:

Bu koordinasyon sayısı, çok nadir görülür. Ancak d<sup>10</sup> konfigürasyonu ile kısıtlanmışlardır. [Cu(CN)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [HgI<sub>3</sub>]<sup>-</sup> gibi tüm bileşiklerde metalin geometrisi düzgün üçgendir. Pramidal ve T şeklindeki yapıya rastlanmamıştır.

Koordinasyon sayısı dört olan kompleksler:

Koordinasyon sayısı altı olandan sonra en yaygın olanıdır. Koordinasyon sayısı dört olan kompleksler simetrik tetrahedral ve kare düzlem geometri sergilerler. Tetrahedral komplekslerin sayısı oldukça çoktur. (Şekil 4.1).

Tetrahedral komplekslerde merkez atomu genellikle küçük çaplı bir iyon, ligandlarsa I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> gibi büyük çaplı iyonlardır. Tetrahedral kompleks veren katyonlar d<sup>7</sup> sisteminde

olan  $\text{Co}^{+2}$ , asal gaz yapısında  $d^{10}$  sisteminde olan  $\text{Zn}^{+2}$ , asal gaz yapısında olan  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Al}^{+3}$  gibi kanyonlardır.

Kare düzlem kompleksler genelde  $d^8$  sisteminde olan  $\text{Au}^{+3}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Pd}^{+2}$  gibi kanyonlardan oluşur. Kare düzlem kompleks oluşumunda merkez atomu kadar ligand da etkilidir. Örneğin hemoglobin, klorofil gibi bazı biyokimyasal kompleksler ligandın ricidliği nedeniyle kare düzlem yapı gösterirler.



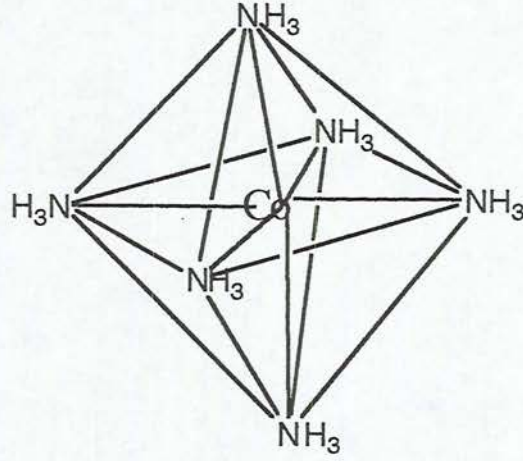
**Şekil 4.1** Koordinasyon sayısı dört olan yapılar için tetrahedron ve kare düzlem geometrileri

Koordinasyon sayısı beş olan kompleksler:

Beş koordinasyon sayılı yapılar trigonal bipiramidal ve kare piramit yapılıdır. Beş koordinasyonlu metal atomları içeren pek çok madde polidentat, amin, arsin veya diğer ligandları içerir. Örneğin  $[\text{CuCl}_5]^{-3}$  trigonal bipiramidal,  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{-3}$  kare piramit şeklindedir.

Koordinasyon sayısı altı olan kompleksler:

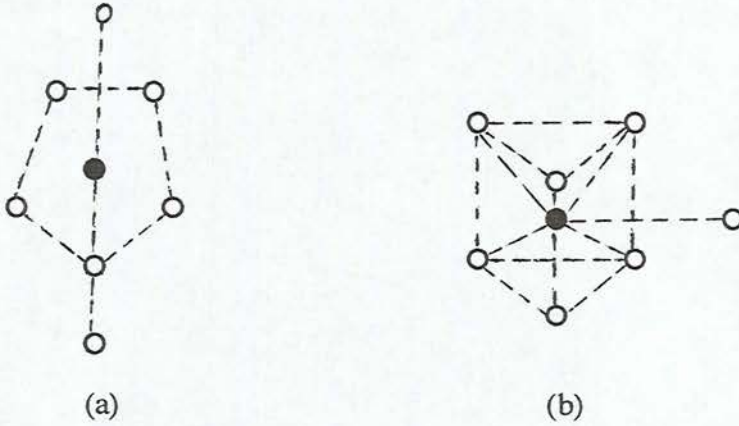
Werner'in yaptığı çalışmalardan sonra altı koordinasyonlu  $\text{Cr}(\text{III})$ ,  $\text{Fe}(\text{III})$  ve  $\text{Co}(\text{III})$  komplekslerinin oktahedral geometride olduklarına ve başka bir koordinasyonda bulunmadıklarına inanılmıştır. Düzgün veya hemen hemen düzgün tetrahedron  $d^0$ 'dan  $d^{10}$ 'a kadar bütün konfigürasyonlar için geçerlidir. Üç yüklü kanyonlar genellikle oktahedral kompleksler verir. Örneğin  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$  iyonunun geometrisi şekil 4.2'de gösterilmiştir.



**Şekil 4.2** Koordinasyon sayısı altı için  $[Co(NH_3)_6]^{+3}$  kompleksinin oktahedral yapısı

Koordinasyon sayısı yedi olan kompleksler:

Yaygın olmayan bu koordinasyon sayısı için iki tane idealleştirilmiş yapı vardır. Pentagonal bipiramit (a), kapsüllü trigonal prizma (b) (Şekil 4.3).



**Şekil 4.3** Koordinasyon sayısı yedi için görülen yapılar

Koordinasyon sayısı sekiz olan kompleksler:

Koordinasyon sayısı sekizli geometriler, küp, kare, anti-prizma ve dodekahedrondur. Kübik koordinatlara aktinit metallerinin kloro bileşiklerinde rastlanmıştır. Bir kompleksin koordinasyon sayısının sekiz olabilmesi için merkez atomun sekiz ligandı barındırarak kadar büyük ve yüksek yüklü olması gerekir (22, 23, 24).

Eğer ligand birden çok koordinasyona yatkın atom yada atom grubu içeriyorsa, “çok dişli ligand” olarak adlandırılır. Çok dişli ligand, merkez atomunu bir kısaç gibi sarabilir; oluşan kompleks “şelat/kelat” olarak adlandırılır. Hem bir demir şelatıdır. Birden çok merkez atomun çok dişli bir ligand ya da birden çok ligandlar tarafından sarılmasıyla oluşan komplekslere de “çok merkezli kompleksler” denir. Şelat halkaları içeren kompleksler, içermeyenlere göre daha dayanıklıdır. Bu dayanıklılığa şelat etkisi denir.

Kompleks yapıların incelenmesi için, farklı modelden hareketle çeşitli kuramlar geliştirilmiştir:

1. Değerlik bağı kuramı
2. Elektrostatik ve Kristal alan kuramı
3. Moleküler orbital ve ligand alanı kuramı

Değerlik bağı kuramı, L. Pauli tarafından 1930’lu yıllarda önerilmiş ve geliştirilmiştir. Bu teoride bazı varsayımlar yapılmıştır. Bunlar kısaca şöyledir:

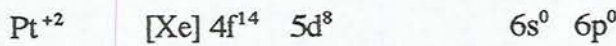
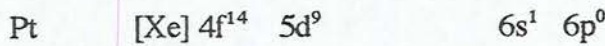
i. Merkez atomun elektron düzeni değişir ve bağlayacağı ligand sayısı kadar boş hibrit orbital hazırlar

ii. Boş hibrit orbitaller ligandlarda bulunan ortaklanmamış elektron çiftlerini ligand orbitalleri ile paylaşır

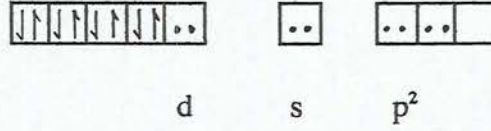
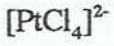
iii. Elektron çifti paylaşımı sonunda kovalent  $\sigma$  bağı oluşumu gerçekleşir.

Ayrıca değişik sayıda ligandlarla belirli yönlerde bağ yapabilmek için merkez atomunda hibritleşme olduğu varsayılmıştır.

Değerlik bağı kuramına göre, dört koordinasyonlu bileşik oluşturan nikel (II) tetrahedral  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  kompleksi yaparken aynı gruptan olan platin (II)’nin ise kare düzlem  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  kompleksini yapması şöyle açıklanabilir;



Klorür ligandının etkisinde kalan platin (II) iyonunda d elektronları çiftlenir ve tamamen boş bir d orbitali oluşur. Boşalan 5d ile birlikte 6s ve iki tane 6p orbitaline ligandan gelen elektronlar yerleşir ve  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  kompleksi oluşur.



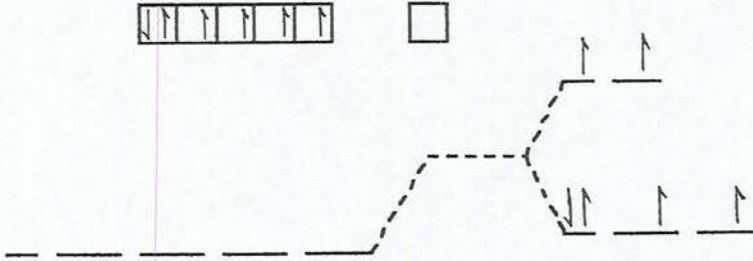
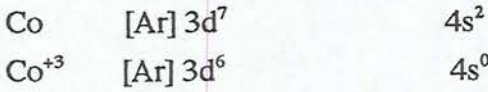
Kompleks oluşumunda platin (II) iyonu  $dsp^2$  hibritleşmesi yapar. Orbitalerde çiftleşmemiş tek elektron olmadığı için oluşan kompleks diyamagnetik olmalıdır.

$[NiCl_4]^{2-}$  kompleksi ise tetrahedral ve paramagnetik özelliklidir.

Kristal alan kuramı, H. Bethe tarafından 1929'da önerilmiştir. Bu kuramda ligand, eksi yüklü nokta olarak düşünülmektedir. Ligand ile merkez atomu arasındaki etkileşim sadece elektrostatik etkileşimdir. Bu kuramda ligand elektronları ile merkez iyonun d elektronları arasındaki itme üzerinde durulur. Elektrostatik etkileşim yanında kovalent etkileşime yer verilerek geliştirilen kurama Ligand alan kuramı denilir ve kristal alan kuramı ile birlikte anılırlar.

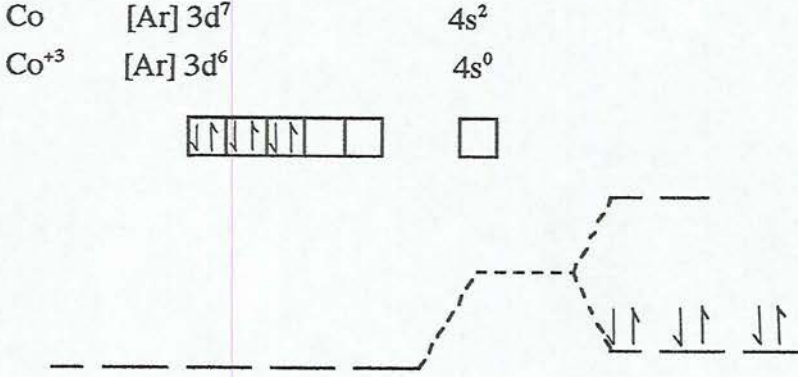
Bu kurama göre, d orbitallerinin uzaydaki yönelişleri aynı değildir bunun için ligandların, d enerji düzeyini yarma yetenekleri de birbirlerinden ayrılır.  $NH_3$  gibi kuvvetli bir Lewis bazı kuvvetli alan oluşturur ve d elektronlarını çok kuvvetli iter ancak  $F^-$  gibi zayıf bazlar d orbitalinde daha küçük d enerji yarılmalarına neden olurlar. Örneğin  $[CoF_6]^{3-}$  kompleks iyonunda metal iyonundaki d elektronları d orbitaline tek girerler ve  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  kompleks iyonunda ise elektronlar düşük enerji düzeyli d orbitalinde eşleşmiş hali tercih ederler. Bunun nedeni  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  kompleksinde alt ve üst d enerji düzeyleri arasındaki fark paralel spinli elektronlardan kaynaklanan enerjiden daha büyük olmasıdır.

$[CoF_6]^{3-}$  için



Çiftleşmemiş tek elektron sayısı çok olan ( yüksek spinli ) komplekse dış orbital kompleksi denilir.  $[CoF_6]^{3-}$  kompleksi yüksek spinli bir dış orbital kompleksidir.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  için



Çiftleşmemiş tek elektron sayısı az olan ( düşük spinli ) komplekse iç orbital kompleksi denilir.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  kompleksi düşük spinli bir iç orbital kompleksidir.

Düşük spinli ( yüksek alan ) ligandlardan yüksek spinli ligandlara doğru bir sıralama yapıldığında ise ' spektrokimyasal seri' oluşur.

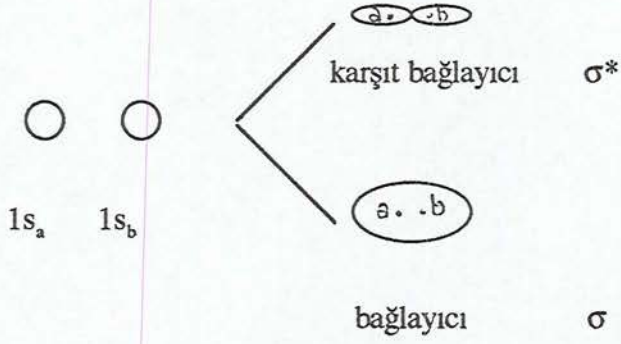
Düşük spin Yüksek spin  
 $\text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{NH}_3 > \text{SCN}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$

Moleküler orbital ve ligand alan kuramı, diğer kuramların açıklayamadığı durumları açıklamaktadır ancak kuram için bazı varsayımlar yapılmıştır. Bu varsayımlar şöyledir:

- i. Bütün bileşikler moleküler yapıdadır
- ii. Merkez atomuyla ligandlar arasındaki bağlar orbital örtüşmesi sonucu oluşur. Orbital örtüşmesi en dış tabakadaki valans orbitalleri arasında olur.
- iii. Atomlarda olduğu gibi, moleküllerde de bir takım orbitaller bulunur ve bunlara moleküler orbitaller denir. (25, 26, 27, 28).

Bu kurama göre iki hidrojen atomundaki 1s orbitalleri  $\text{H}_2$  molekülünü vermek üzere, iki molekül orbitalini oluşturur. Molekül orbitallerinden biri 1s atom orbitalinden daha düşük enerjilidir. İki çekirdek arasında yüksek enerji yük yoğunluğu oluşturan bu molekül orbitaline ' bağlayıcı molekül orbitali' adı verilir. Atom çekirdekleri arasında bulunan bu yüksek enerji yük yoğunluğu, pozitif yüklü çekirdeklerin birbirini itmesini azaltır ve güçlü bir bağ oluşur. Diğer bir molekül orbitali 1s atom orbitalinden daha yüksek enerjilidir. İki çekirdek arasında çok düşük enerji yük yoğunluğuna karşı gelir ve ' karşıt bağlayıcı orbital' adını alır. Atom çekirdekleri arasında düşük elektron yük yoğunluğu olduğu

zaman, çekirdekler birbirlerinden korunamazlar, kuvvetli bir itme olur ve zayıf bağlar oluşur.



İki H atomunun  
1s orbitalleri

$H_2$  molekülünün  
molekül orbitalleri

#### 4.1 Kompleks Bileşimlerinin Spektroskopik Yöntemle Saptanması

Genel olarak  $M + nL \rightleftharpoons ML_n$  denklemine göre oluşan bir kompleksin stokiyometrisinin ve kararlılığının incelenmesi için seçilen uygun dalga boyundaki soğurma, dengedeki iyonların derişimine bağı olarak değışecektir. Nicel inceleme için, derişimdeki değışikliklere karşı, fiziksel bir özellik olan soğurma ölçülür. Bu türden spektrofotometrik bir ölçüm için kompleksin ya da tepkenlerden birisinin, seçilen dalga boyunda ışığı absorplaması yeterlidir.

Kompleks formüllerinin saptanmasında başlıca üç yöntem kullanılır.

1. Sürekli değışme yöntemi ( Job yöntemi )
2. Mol oranı yöntemi
3. Eğim oranı yöntemi

##### 4.1.1 Sürekli değışme yöntemi

Kompleks formüllerinin spektrofotometrik saptanmasında çok kullanılan bir yöntemdir. Özellikle tek bir kompleksin oluştuğı çözeltilerde kullanılır. Ölçüm için, kompleksin iyi absorpladığı, metal iyonu ile ligandın absorpsiyon yapmadığı bir dalga boyu seçilir.

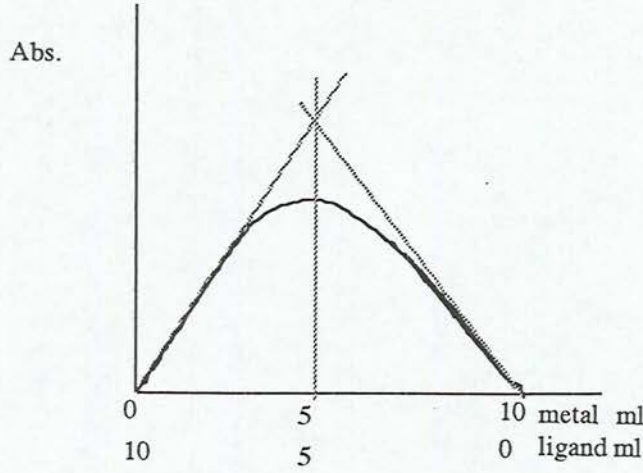
Eşit derişimde katyon ve ligand çözeltileri hazırlanır. Sonra metal iyonu ve ligandın toplam analitik derişimi sabit tutularak, metal iyonu ve ligand çözeltileri değışik hacim oranlarında karıştırılır. Böylece bir dizi çözelti hazırlanır.

$$C_L + C_M = C$$

$$V_L + V_M = V$$

Her çözeltinin absorbans değıeri, seçilen dalga boyunda ölçülür. Ölçülen absorbans değıerleri, metal ya da ligandın mol kesrine karşı grafiğe geçirilirse, kuramsal olarak üçgen biçiminde olması gereken, bir eğri elde edilir.( Şekil 4.6 ).





Şekil 4.6 Sürekli değişmeler yöntemine göre çizilen grafik

Burada;

$$X_M = \frac{C_M}{C} = \frac{V_M}{V} \quad \text{ve} \quad X_L = \frac{C_L}{C} = \frac{V_L}{V}$$

şeklindedir.

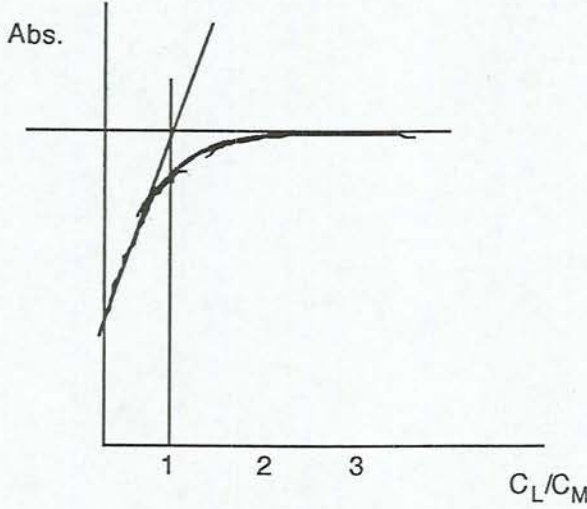
Bu eğrinin doğrusal kısımları kesişinceye kadar uzatılır. Kesişme noktasındaki mol kesri, kompleksin bileşimini verir. Çünkü bu noktada metal ve ligand en uygun bağlı derişimlerindedirler. Bu noktanın dışındaki noktalarda ligand ve metal iyonu eşdeğer miktarlarda değillerdir.

Değişik metal ve ligand derişimlerinde ve değişik dalga boylarında deney tekrarlanarak tepkenler arasında birden çok kompleks oluşup oluşmadığı araştırılır (23, 29, 30).

#### 4.1.2. Mol oranı yöntemi

Bu yöntem de sürekli değişmeler yöntemine çok benzer. Tepkenlerden birisinin, genellikle metal iyonunun derişimi sabit tutularak değişik ligand derişimlerinde bir dizi çözelti hazırlanır. Seçilen dalga boyunda her çözeltinin absorplaması okunur. Absorpsiyon değerleri, ligand / metal mol kesrine karşı grafiğe geçirilir. Eğer kararlılık sabiti uygun bir değerde ise ve seçilen dalga boyunda yalnızca kompleks absorpsiyon yapıyorsa,

Şekil 4.7’de görüldüğü gibi bir eğri elde edilir. Eğrinin doğrusal kısımları kesişinceye kadar uzatılır. Kesişme noktasına karşılık gelen ligand / metal oranı kompleksin formülünü verir. Şekildeki eğri ML gibi bir komplekse karşılık gelir. Burada başlangıçtaki absorpsiyonun sıfırdan büyük oluşu, metal iyonunun seçilen dalga boyunda absorpsiyon yaptığını gösterir. Grafik çizilirken düzeltilmiş absorpsiyon değerleri kullanılırsa bu durum ortadan kalkar.



Şekil 4.7 Mol oranı yöntemine göre çizilmiş grafik

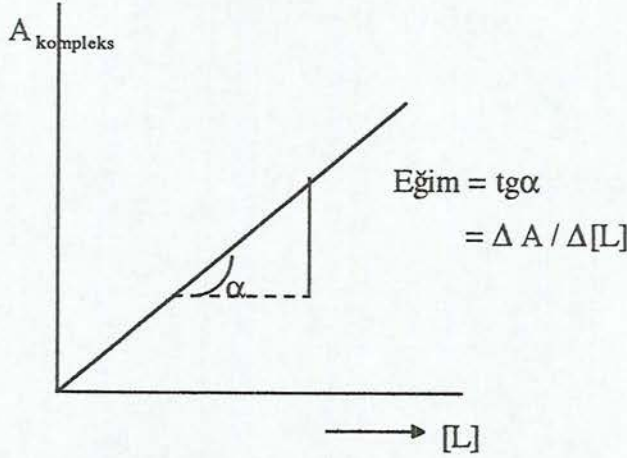
Eğer kompleksin ayrışma sabiti çok büyükse sürekli ve düzgün bir doğru elde edilir. Bu durumda mol oranı yöntemi geçerli olamaz; eğim oranı yöntemini kullanmak gerekir (23, 29, 31).

#### 4.1.3. Eğim Oranı Yöntemi

Sürekli değişme ve mol oranları yöntemlerinin uygun olmadığı, zayıf kompleksler için uygundur. Bu yöntemin uygulanması için yalnızca bir kompleksin oluşması ve bunun Beer yasasına uyması gerekir. Yine, olanaklıysa, yalnızca kompleksin absorpladığı bir dalga boyu seçilmelidir.

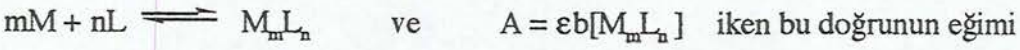
Bu yöntemde önce tepkenlerden biri, sonra öbürü aşırı miktarda alınır. Böylece tepkimenin, kompleksin oluşması yönünde zorlanması sağlanır.

Önce aşırı miktarda metal iyonu ve değişik derişimlerde ligand içeren bir dizi çözelti hazırlandığını varsayalım. Her bir çözeltinin soğurması ölçülür. Kompleksin absorpsiyonu Beer yasasına uyuyorsa şekil 4.8’de görüldüğü gibi bir doğru elde edilir.



Şekil 4.8 Eğim oranı yöntemine göre grafik çizimi

Burada;



Eğim<sub>1</sub> = ΔA / Δ[L] olur. Öte yandan,

$$[M_mL_n] = [L] / n, \quad [L] = n \cdot [M_mL_n] \quad \text{olduğundan,}$$

ΔA = εb[M<sub>m</sub>L<sub>n</sub>] ve ΔL = n Δ[M<sub>m</sub>L<sub>n</sub>] yazılabilir. Buna göre,

$$\text{Eğim}_1 = \epsilon b / n \quad \text{olur.}$$

Aynı düşünce, ligand aşırısının bulunduğu durum için uygulanırsa,

$$\text{Eğim}_2 = \epsilon b / m \quad \text{bulunur.}$$

Bu iki eğim oranı, metal iyonu ile ligand arasındaki birleşme oranını, yani kompleksin bileşimini verir (23, 29, 31, 32).

$$\frac{[\text{Eğim}_2 = \epsilon b / m]}{[\text{Eğim}_1 = \epsilon b / n]} = \frac{[\epsilon b / m]}{[\epsilon b / n]} = \frac{n}{m}$$

#### 4.2 Kompleks Kararlılık Sabitinin Spektrofotometrik Yöntemle Saptanması

Gerek sürekli değişme, gerekse mol oranı yöntemi ile çizilen grafiklerde, eşdeğer nokta etrafında bir yuvarlanma gözlenmektedir. Yani bu nokta civarında ölçülen absorban, % 100 kompleks oluşumuna karşı gelen ve ekstrapolasyonla bulunan absorban değerinden küçüktür. Bu, kompleksin bir miktar ayrıştığını göstermektedir. Bu iki absorban değeri arasındaki fark, ayrışmanın, ya da başka başka bir deyişle kompleks kararlılığının bir ölçüsü olup, bu özellikten yararlanılarak kompleksin kararlılık sabiti bulunabilir (23, 29, 31, 33).

Kararlılık sabiti bağıntısı ML (1:1) formülündeki bir kompleks için çıkarılırsa;



Gerçek (ölçülen) absorbanın (A), ekstrapolasyonla bulunan absorbansa ( $A_0$ ) oranı, oluşan kompleksin mol oranına eşit olur.

$$A / A_0 = [ML] / C \quad (4.2.2)$$

$$[ML] = (A_0 / A) \times C \quad (4.2.3)$$

Burada C, metal iyonu yada ligandın, ölçüm yapıldığı noktadaki analitik derişimi olup, stokiyometrik olarak ancak az olan tepken kadar ML oluşur.

$$[M] = C_M - [ML] \quad (4.2.4)$$

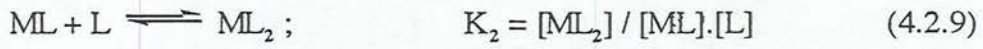
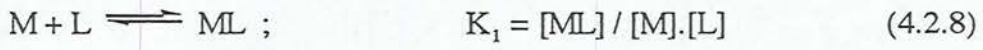
$$[L] = C_L - [ML] \quad (4.2.5)$$

Bu değerler yerine koyulursa;

$$K = \frac{(A_0 / A) \times C}{[C_M - (A_0 / A) \times C] \times [C_L - (A_0 / A) \times C]} \quad (4.2.6)$$

bulunur.

$ML_2$  formülüne sahip bir kompleks söz konusu ise



ve kararlılık oluşum sabiti;

$$K = K_1 \cdot K_2 = [ML_2] / [M].[L]^2 \quad (4.2.10)$$

olur.

## 5. DENEYSEL BÖLÜM

### 5.1 Kullanılan Maddeler ve Cihazlar

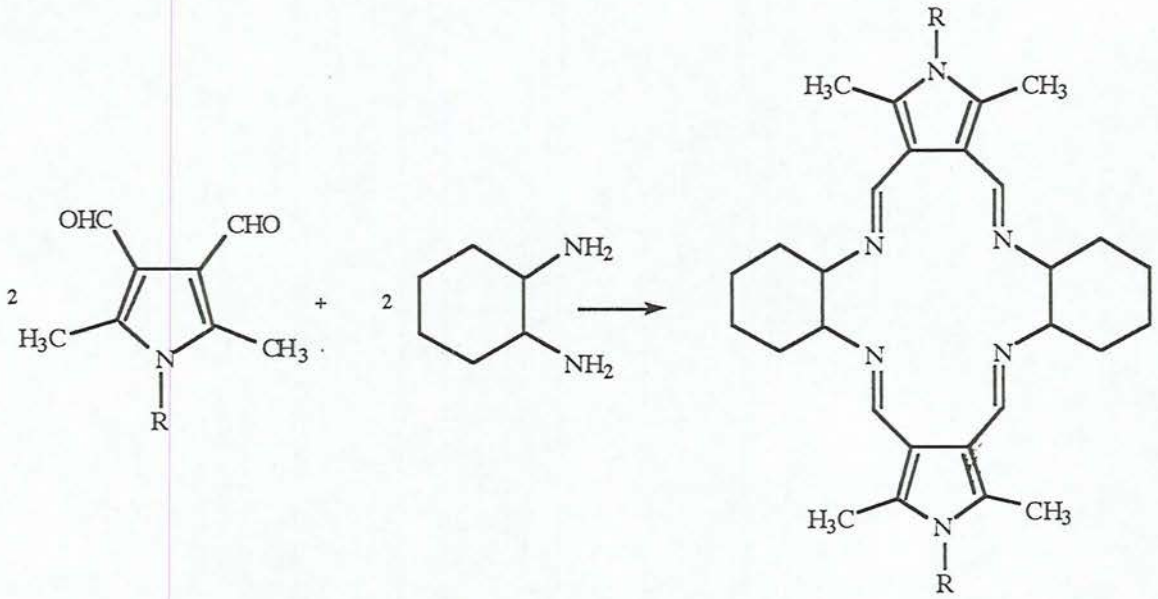
Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler Merck marka olup satın alındığı şekilleriyle artırılmadan kullanılmıştır.

Komplekslerin yapı aydınlatılması spektroskopik teknikler ( UV ve IR ) ve elementel analiz ile yapılmıştır.

Erime noktaları Stuart SMP1 erime noktası cihazı ile saptanmış ve düzeltilmemiştir. Ultraviole görünür bölge spektrofotometrik ölçümleri, Shimadzu, UY 2101 PC UV- Vis Scanning spektrofotometresi ile, İnfrared spektrumları, Jasco FT-IR 300E spektrofotometresi ile alınmıştır. Mikro elementel analizler Leco 932 ( TÜBİTAK, Ankara ) C, H, N, O, S Elementel Analiz cihazı ile yapılmıştır.

## 5.2. Çalışmada Kullanılan Makrosiklik Ligandlar

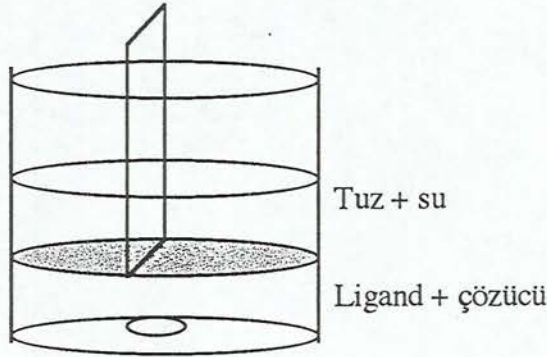
Çalışmada kullanılan makrosiklik ligandlar, 3,4- diformil- 2, 5- dimetilpirol ve izomerik 1, 2- diaminosiklo hekzan ( trans, cis, cis-trans ) ile reaksiyona sokularak Prof. Dr. Şeref Demirayak tarafından sentezlenmiştir. MCL-2, MCL-3, MCL-21, MCL-9 ve MCL-22 ile simgelenen makrosiklik ligandların eldesi, isimleri ve açık formülleri şekil 5.1’de verilmiştir.



**Şekil 5.1** 5, 6, 7, 14, 15, 16- Hekzahidro- 1, 3,10,12-tetra metil [ 6, 7 ve15, 16 ] bis tetra metilen pirolo [ 3, 4- f ] [ 3', 4'- n ] [ 1, 4, 9, 12 ] tetraza siklo hekzadesin ve Me türevlerinin eldesi, formülleri ve simgeleri

### 5.3 Makrosiklik Ligand- Tuz Komplekslerinin Hazırlanması

Kompleksler genel olarak, uygun bir çözücüde ligand ile tuz etkileşerek hazırlanır. Metal tuzları suda, ligand ise su ile karışmayan uygun bir çözücüde çözülür. Şekil 5.1’de gösterilen düzenekte karıştırılarak faz transfer tekniği ile kompleks oluşturulur.



Şekil 5.2 Kompleks oluşturulmasında kullanılan düzenek

Literatürde 3, 4- diformil- 2, 5- dimetil pirolün 1, 2- diaminoetanın reaksiyonlarıyla oluşan makrosiklik ligandların kobalt tiyosiyanat ile kompleks oluşturduğu rapor edilmiştir (34). Bu çalışmada da benzer şekilde tetraazasikloheksadesin türevlerinin metal kompleksi oluşturacakları düşünülerek Co ve Cu tuzları ile kompleksler oluşturulmaya çalışılmıştır.



**5.4 5, 6, 7, 14, 15, 16- Hekzahidro- 1, 3, 10, 12- tetra metil  
[ 6, 7 ve15, 16 ] bis tetra metilen pirolo [ 3, 4- f ] [ 3', 4'- n ]  
[ 1, 4, 9, 12 ] tetraaza siklo hekzadesin Türevlerinin Bakır(II) ve  
Kobalt(II) Kompleksleri**

Bu çalışmada faz transfer tekniği ile makrosiklik kompleks elde etmek için, ilk olarak ligand ( 0.001 mol ) diklorometan'da ( 150 ml ) çözülerek cam bir plaka ile bölünmüş 250 ml'lik behere ( Bkz. şekil 5.1 ) cam plakanın tabanına kadar gelecek şekilde konuldu. Bakır kompleksi için  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( 0.001 mol ), ( kobalt kompleksi için  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( 0.001 mol ) ile) tuzu saf suda ( 75 ml ) çözüldü ve ligand çözeltisi üzerine yavaşça ilave edildi. Ligandın diklorometandaki çözeltisinin rengi kaybolup iki faz arasında kompleks katısı ( bakır kompleksleri için mavi- yeşil, kobalt kompleksleri için yeşil renk ) oluşuncaya kadar oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan katı kompleks süzülerek alındı ve kurutuldu. Elde edilen komplekslerin IR spektrumları alındığında, yapıda olmadığı halde OH pikinin gözlenmesi komplekslerin kristal suyu içerdiğini düşündürmüştür. Mikroelementel analiz hesaplamalarında su moleküllerinin de hesaplama katılmasıyla bulunan değerlere yakın sonuçlar bulunması bu görüşü desteklemektedir.

**MCL-9 Bakır(II) kompleksi**

MCL-9 ligandının ( 0.001 mol ) diklorometandaki sarı renkli çözeltisi hazırlanan behere konuldu. Üzerine  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( 0.001 mol ) 75 ml sudaki mavi renkli çözeltisi yavaşça ilave edildi. Ligandın diklorometan çözeltisindeki sarı rengi kayboluncaya kadar karıştırıldı. İki faz arasında oluşan mavi- yeşil renkli katı süzülerek alındı ve kurutuldu.

Verim %71.87 Bozunma noktası: 240°C-245°C

$\nu_{\text{max}}$  ( KBr ) 3300- 3600 (3545 merkezli olup suyun OH piki), 1354 ( C-N piki)  $\text{cm}^{-1}$

$\text{Cu} [ \text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{N}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O} ] (\text{NO}_3)_2$  için

Hesaplanan: C% 42.18 H% 7.26 N% 13.12

Bulunan: C% 41.18 H% 5.84 N% 13.63

### MCL-9 Kobalt(II) Kompleksi

MCL-9 ligandının ( 0.001 mol ) diklorometandaki sarı renkli çözeltisi hazırlanan behere konuldu. Üzerine  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( 0.001 mol ) 75 ml sudaki kırmızı renkli çözeltisi yavaşça ilave edildi. Ligandın diklorometan çözeltisindeki sarı rengi kayboluncaya kadar karıştırıldı. İki faz arasında oluşan yeşil renkli katı süzülerek alındı ve kurutuldu.

Verim %73 Bozunma noktası: 251°C-255°C

$\nu_{\text{max}}$  ( KBr ) 3300- 3600 ( 3494 merkezli olup suyun OH piki), 1384 ( C-N piki),  
1616  $\text{cm}^{-1}$

$\text{Co} [ \text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{N}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O} ] \cdot (\text{NO}_3)_2$  için

Hesaplanan: C% 42.40 H% 7.30 N% 13.19

Bulunan: C% 41.42 H% 6.80 N% 12.28

### MCL-22 Bakır(II) Kompleksi

MCL-22 ligandının ( 0.001 mol ) diklorometandaki açık sarı renkli çözeltisi hazırlanan behere konuldu. Üzerine  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( 0.001 mol ) 75 ml sudaki mavi renkli çözeltisi yavaşça ilave edildi. Ligandın diklorometan çözeltisindeki sarı rengi kayboluncaya kadar karıştırıldı. İki faz arasında oluşan mavi- yeşil renkli katı süzülerek alındı ve kurutuldu.

Verim %67.2 Bozunma noktası: 240°C-244°C

$\nu_{\text{max}}$  ( KBr ) 3300- 3600 ( 3421 merkezli olup suyun OH piki), 1384 ( C-N piki),  
1619  $\text{cm}^{-1}$

$\text{Cu} [ \text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{N}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O} ] \cdot (\text{NO}_3)_2$  için

Hesaplanan: C% 40.46 H% 7.40 N% 12.60

Bulunan: C% 38.70 H% 5.97 N% 13.69

### MCL-22 Kobalt(II) Kompleksi

MCL-22 ligandının ( 0.001 mol ) diklorometandaki açık sarı renkli çözeltisi hazırlanan behere konuldu. Üzerine  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( 0.001 mol ) 75 ml sudaki mavi renkli çözeltisi yavaşça ilave edildi. Ligandın diklorometan çözeltisindeki sarı rengi kayboluncaya kadar karıştırıldı. İki faz arasında oluşan yeşil renkli katı süzülerek alındı ve kurutuldu.

Verim %69 Bozunma noktası: 245°C-249°C

$\nu_{\text{max}}$  ( KBr ) 3300- 3600 ( 3420 merkezli olup suyun OH piki), 1384 ( C-N piki),  
1610  $\text{cm}^{-1}$

$\text{Co} [ \text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{N}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O} ] \cdot (\text{NO}_3)_2$  için

Hesaplanan: C% 42.40 H%7.30 N% 13.19

Bulunan: C% 42.22 H% 6.08 N% 12.73

### MCL-21 Bakır(II) Kompleksi

MCL-21 ligandının ( 0.001 mol ) diklorometandaki sarı renkli çözeltisi hazırlanan behere konuldu. Üzerine  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( 0.001 mol ) 75 ml sudaki mavi renkli çözeltisi yavaşça ilave edildi. Ligandın diklorometan çözeltisindeki sarı rengi kayboluncaya kadar karıştırıldı. İki faz arasında oluşan mavi- yeşil renkli katı süzülerek alındı ve kurutuldu.

Verim %43 Bozunma noktası: 241°C-246°C

$\nu_{\text{max}}$  ( KBr ) 3300- 3600 ( 3429 merkezli olup suyun OH piki), 1384 ( C-N piki),  
1620  $\text{cm}^{-1}$

$\text{Cu} [ \text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{N}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O} ] \cdot (\text{NO}_3)_2$  için

Hesaplanan: C% 39.00 H% 7.18 N% 13.00

Bulunan: C% 38.70 H% 5.97 N% 13.69

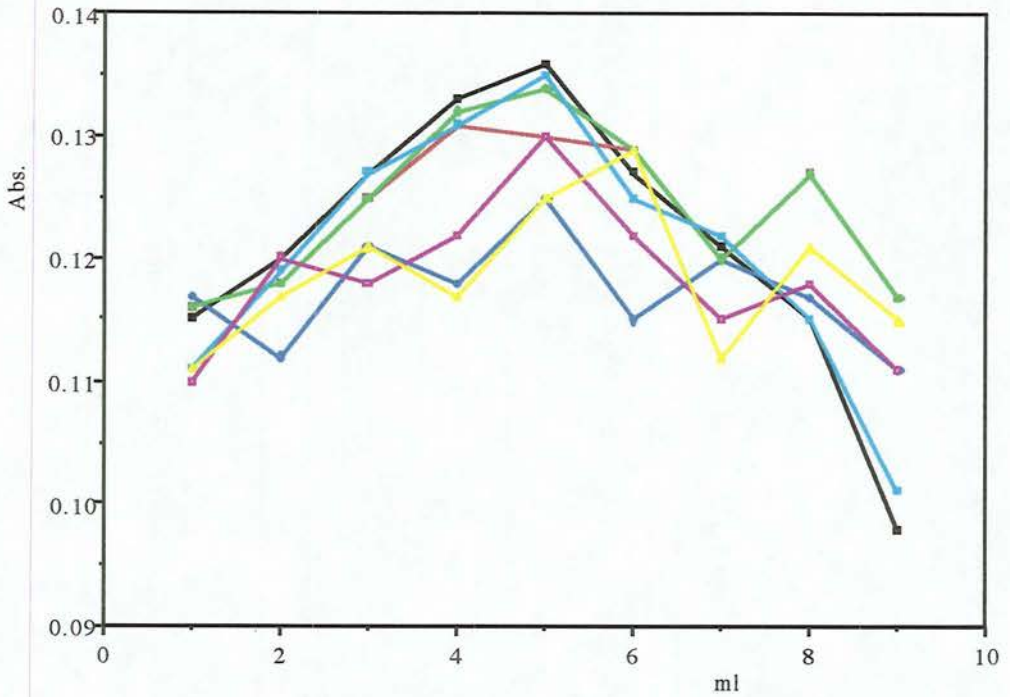
### MCL-21 Kobalt(II) Kompleksi

MCL-21 ligandının ( 0.001 mol ) diklorometandaki sarı renkli çözeltisi hazırlanan behere konuldu. Üzerine  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( 0.001 mol ) 75 ml sudaki mavi renkli çözeltisi yavaşça ilave edildi. Ligandın diklorometan çözeltisindeki sarı rengi kayboluncaya kadar karıştırıldı. İki faz arasında oluşan mavi- yeşil renkli katı süzülerek alındı ve kurutuldu.

Verim %52 Bozunma noktası: 250°C-256°C

$\nu_{\text{max}}$  ( KBr ) 3300- 3600 ( 3417 merkezli olup suyun OH piki), 1380 ( C-N piki)  
1619.9  $\text{cm}^{-1}$

Mikroelementel analiz sonuçlarında karbon, hidrojen ve azot yüzdelerinin çok düşük olması bu yöntemle kompleks oluşmadığını düşündürmüştür. Bunun üzerine kompleksin süreye bağlı olarak oluşup oluşmadığını izlemek üzere Job yöntemine göre hazırlanan ilgili karışımların 5.dk., 10.dk., 45.dk., 1.saat, 2.gün, 5.gün ve 8.gün aralıklarlarla UV spektrofotometresinde absorban değerleri okundu.. ( Şekil 5.3 ).



**Şekil 5.3** MCL-21 Co (II) kompleksinin farklı zamanlarda alınmış absorbans değerleri Şekilde 5.dk siyah, 10.dk lacivert, 45.dk kırmızı, 1.saat yeşil, 2.gün sarı, 5.gün pembe, 8.gün mavi ile gösterilmektedir

### MCL-3 Bakır(II) Kompleksi

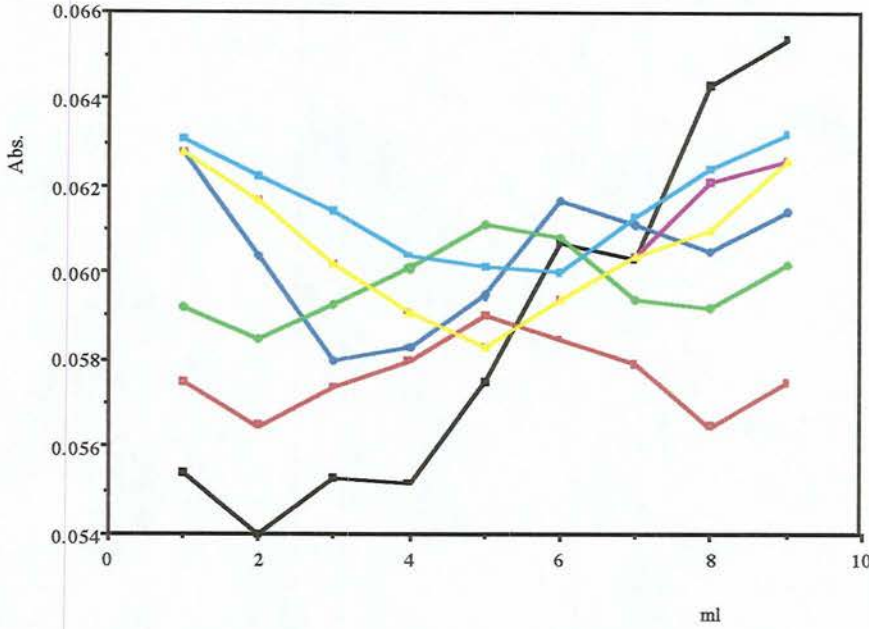
MCL-3 ligandının ( 0.001 mol ) diklorometandaki sarı renkli çözeltisi hazırlanan behere konuldu. Üzerine  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( 0.001 mol ) 75 ml sudaki mavi renkli çözeltisi yavaşça ilave edildi. Ligandın diklorometan çözeltisindeki sarı rengi kayboluncaya kadar karıştırıldı. İki faz arasında oluşan mavi- yeşil renkli katı süzülerek alındı ve kurutuldu.

Verim %58 Bozunma noktası:  $247^\circ\text{C}$ - $251^\circ\text{C}$

$\nu_{\text{max}}$  ( KBr ) 3300- 3600 ( 3450 merkezli olup suyun OH piki), 1380 ( C-N piki)  $\text{cm}^{-1}$

Mikroelementel analiz sonuçlarında karbon, hidrojen ve azot yüzdelерinin çok düşük olması bu yöntemle kompleks oluşmadığını düşündürmüştür. Bunun üzerine kompleksin süreye bağlı olarak oluşup oluşmadığını izlemek üzere Job yöntemine göre hazırlanan ilgili

karışımların 5.dk., 10.dk., 45.dk., 1.saat, 2.gün, 5.gün ve 8.gün aralıklarlarla UV spektrofotometresinde absorbands değerleri okundu.. ( Şekil 5.4 ).



**Şekil 5.4** MCL-3 Cu (II) kompleksinin farklı zamanlarda alınmış absorbands değerleri Şekilde 5.dk siyah, 10.dk lacivert, 45.dk kırmızı, 1.saat yeşil, 2.gün sarı, 5.gün pembe, 8.gün mavi ile gösterilmektedir

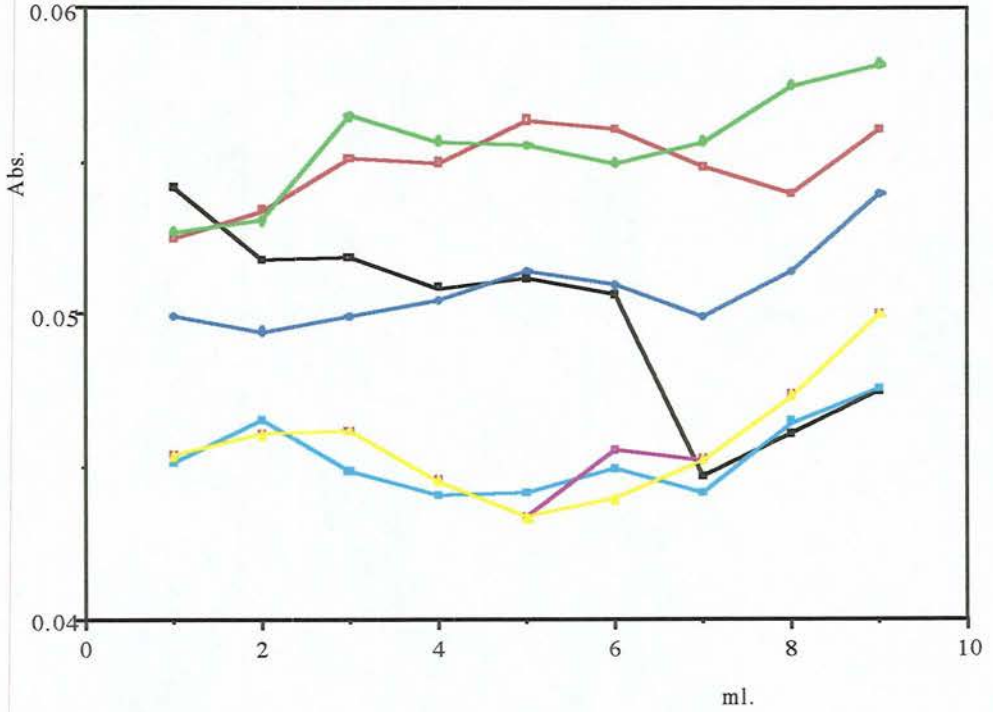
### MCL-3 Kobalt(II) Kompleksi

MCL-3 ligandının ( 0.001 mol ) diklorometadaki sarı renkli çözeltisi hazırlanan behere konuldu. Üzerine  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( 0.001 mol ) 75 ml sudaki mavi renkli çözeltisi yavaşça ilave edildi. Ligandın diklorometan çözeltisindeki sarı rengi kayboluncaya kadar karıştırıldı. İki faz arasında oluşan mavi- yeşil renkli katı süzülerek alındı ve kurutuldu.

Verim %61 Bozunma noktası: 242°C-246°C

$\nu_{\text{max}}$  ( KBr ) 3300- 3600 ( 3450 merkezli olup suyun OH piki), 1380 ( C-N piki)  $\text{cm}^{-1}$

Mikroelementel analiz sonuçlarında karbon, hidrojen ve azot yüzdelерinin çok düşük olması bu yöntemle kompleks oluşmadığını düşündürmüştür. Bunun üzerine kompleksin süreye bağlı olarak oluşup oluşmadığını izlemek üzere Job yöntemine göre hazırlanan ilgili karışımların 5.dk., 10.dk., 45.dk., 1.saat, 2.gün, 5.gün ve 8.gün aralıklarıyla UV spektrofotometresinde absorbans değerleri okundu..( Şekil 5.5 ).



**Şekil 5.5** MCL-3 Co (II) kompleksinin farklı zamanlarda alınmış absorbans değerleri Şekilde 5.dk siyah, 10.dk lacivert, 45.dk kırmızı, 1.saat yeşil, 2.gün sarı, 5.gün pembe, 8.gün mavi ile gösterilmektedir

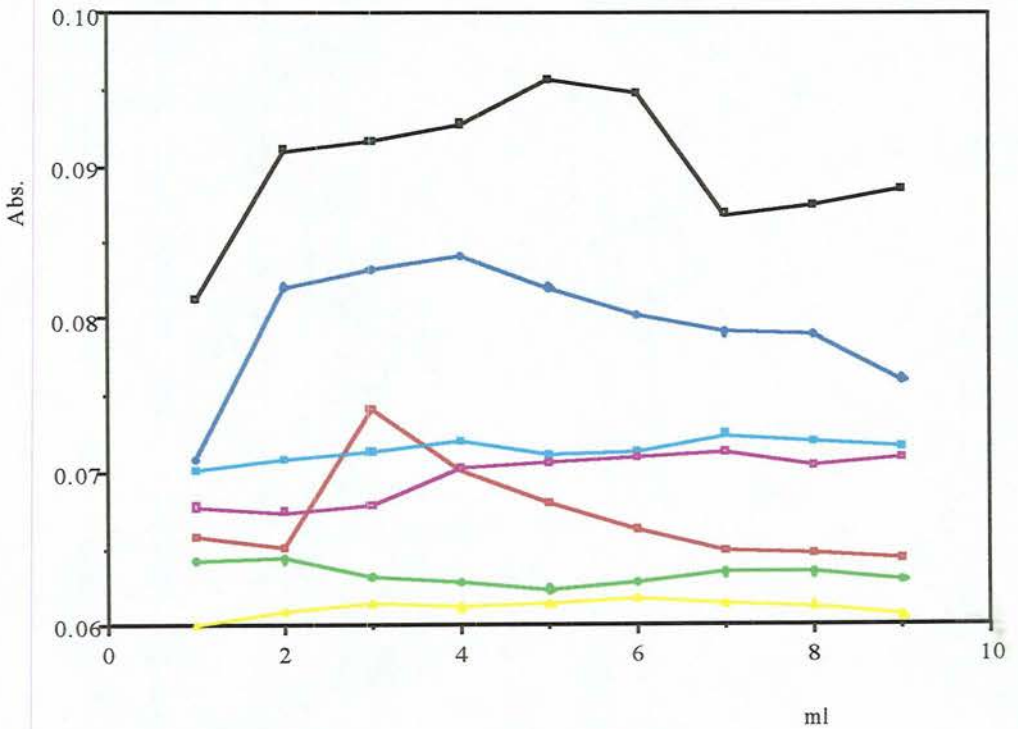
### MCL-2 Bakır(II) Kompleksi

MCL-2 ligandının ( 0.001 mol ) diklorometandaki sarı renkli çözeltisi hazırlanan behere konuldu. Üzerine  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( 0.001 mol ) 75 ml sudaki mavi renkli çözeltisi yavaşça ilave edildi. Ligandın diklorometan çözeltisindeki sarı rengi kayboluncaya kadar karıştırıldı. İki faz arasında oluşan mavi- yeşil renkli katı süzülerek alındı ve kurutuldu.

Verim %44 Bozunma noktası: 243°C-250°C

$\nu_{\max}$  ( KBr ) 3300- 3600 ( 3447 merkezli olup suyun OH piki), 1384 ( C-N piki)  $\text{cm}^{-1}$

Mikroelementel analiz sonuçlarında karbon, hidrojen ve azot yüzdelерinin çok düşük olması bu yöntemle kompleks oluşmadığını düşündürmüştür. Bunun üzerine kompleksin süreye bağlı olarak oluşup oluşmadığını izlemek üzere Job yöntemine göre hazırlanan ilgili karışımların 5.dk., 10.dk., 45.dk., 1.saat, 2.gün, 5.gün ve 8.gün aralıklarıyla UV spektrofotometresinde absorbans değerleri okundu..( Şekil 5.6 ).



**Şekil 5.6** MCL-2 Cu (II) kompleksinin farklı zamanlarda alınmış absorbans değerleri Şekilde 5.dk siyah, 10.dk lacivert, 45.dk kırmızı, 1.saat yeşil, 2.gün sarı, 5.gün pembe, 8.gün mavi ile gösterilmektedir.



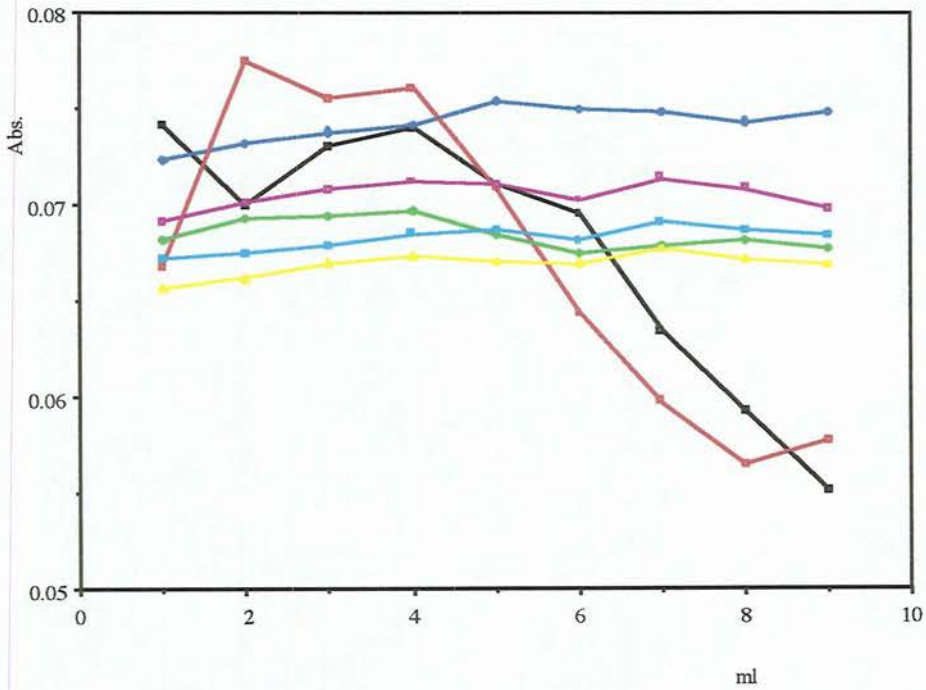
## MCL-2 Kobalt(II) Kompleksi

MCL-2 ligandının ( 0.001 mol ) diklorometadaki sarı renkli çözeltisi hazırlanan behere konuldu. Üzerine  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( 0.001 mol ) 75 ml sudaki mavi renkli çözeltisi yavaşça ilave edildi. Ligandın diklorometan çözeltisindeki sarı rengi kayboluncaya kadar karıştırıldı. İki faz arasında oluşan yeşil renkli katı süzülerek alındı ve kurutuldu.

Verim %56 Bozunma noktası:  $250^\circ\text{C}$ - $255^\circ\text{C}$

$\nu_{\text{max}}$  ( KBr ) 3300- 3600 ( 3447 merkezli olup suyun OH piki), 1384 ( C-N piki)  $\text{cm}^{-1}$

Mikroelementel analiz sonuçlarında karbon, hidrojen ve azot yüzdelerinin çok düşük olması bu yöntemle kompleks oluşmadığını düşündürmüştür. Bunun üzerine kompleksin süreye bağlı olarak oluşup oluşmadığını izlemek üzere Job yöntemine göre hazırlanan ilgili karışımların 5.dk., 10.dk., 45.dk., 1.saat, 2.gün, 5.gün ve 8.gün aralıklarlarla UV spektrofotometresinde absorbans değerleri okundu..( Şekil 5.7 ).

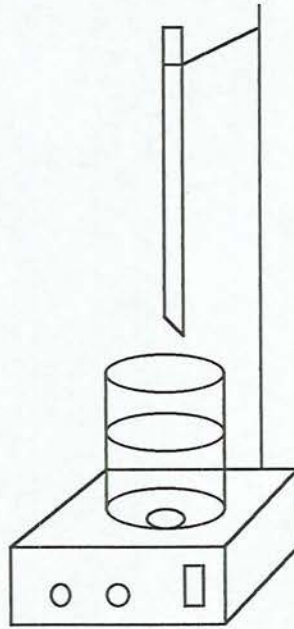


**Şekil 5.7** MCL-2 Co (II) kompleksinin farklı zamanlarda alınmış absorbans değerleri Şekilde 5.dk siyah, 10.dk lacivert, 45.dk kırmızı, 1.saat yeşil, 2.gün sarı, 5.gün pembe, 8.gün mavi ile gösterilmektedir

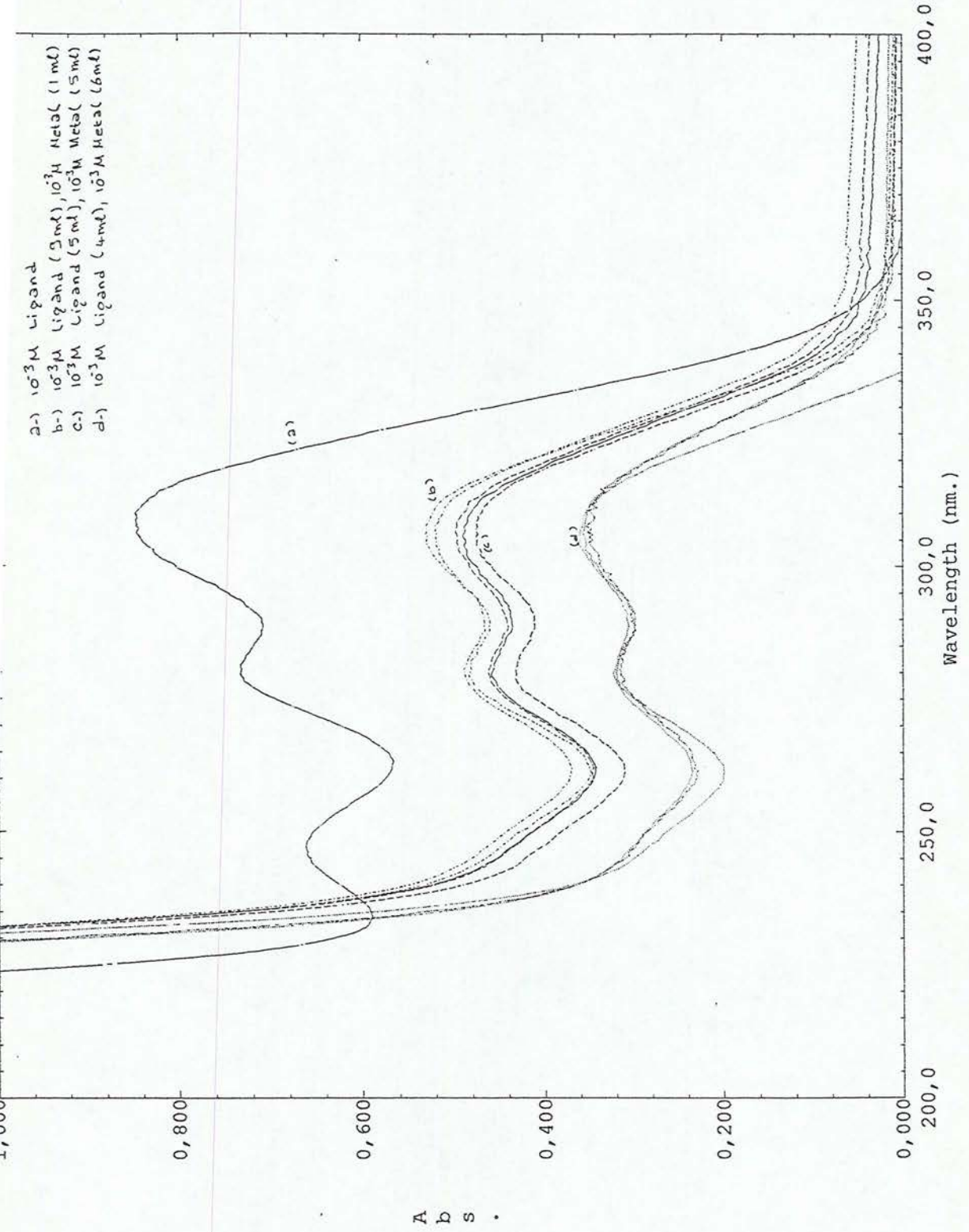
MCL-21, MCL-3, MCL-2 ligandlarının oluşturdıkları düşünülen komplekslerin zamana bağlı olarak Job yöntemine göre çizilen grafiklerinde uygun çan eğrisi oluşmamış olması bu ligandların komplekslerinin oluşmadığını düşündürmüştür.

Bunun için Eğim Oranı yöntemi ile de çalışma yapılmıştır. Bu ligandlarla eğim oranı yönteminin kullanılması için seri halde hazırlanmış karışımların UV spektrumları alınmıştır. (Şekil 5.8) UV spektrumlarında belirgin bir değişiklik olmaması herhangi bir oranda bir kompleks oluşumu gerçekleşmediğini düşündürmüştür.

Aynı ligandların kompleks oluşumunda ortamın pH değerinin değişiminin etkili olabileceği düşünülmüştür. Yapılan çalışmada ligand ve metalin  $10^{-3}$  M'lık çözeltileri hazırlanarak pH değerleri ölçülmüş ve UV spektrumları alınmıştır. Ligand ve metal çözeltilerinin eşit hacimlerinden oluşan karışımın başlangıç pH değeri ölçülerek UV spektrumu alınmıştır. pH ayarı için 0.1M NaOH çözeltisinden 0.5'er ml. Hazırlanan karışıma ilave edilmiş, homojen bir karışım elde edebilmek için bir karıştırıcı ile hazırlanan karışımın sürekli olarak karıştırılması sağlanmıştır (Şekil 5.9) ve her ilaveden sonra pH değerleri ölçülerek UV spektrumları alınmıştır. Farklı pH'lar için alınan UV spektrumlarında bir farklılık gözlenememiştir.(Şekil 5.10, 5.11)



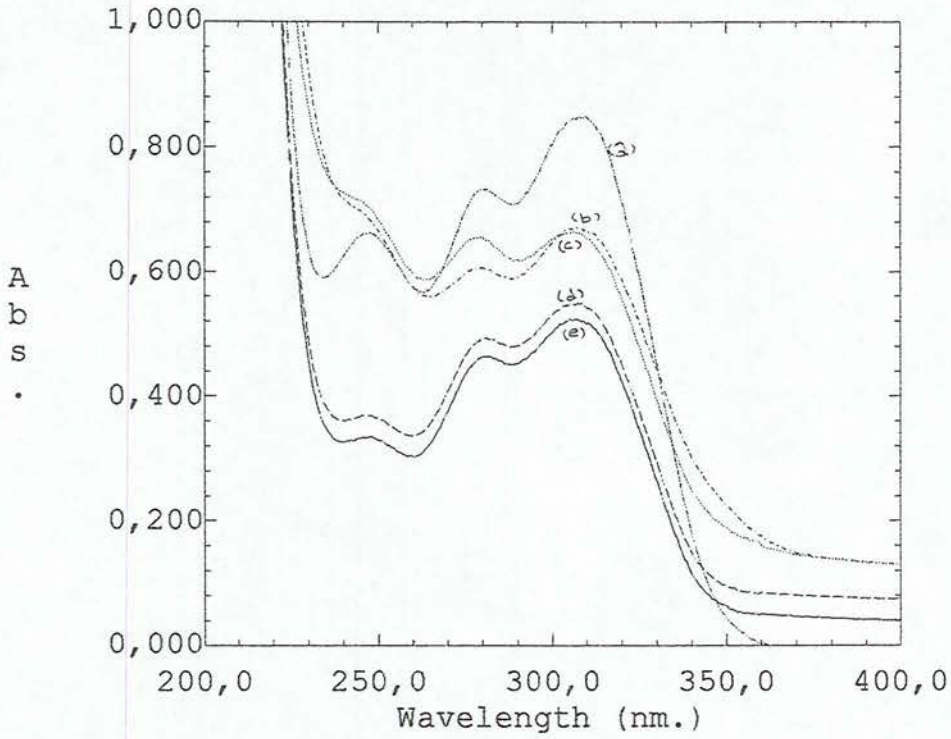
**Şekil 5.9** Uygun pH aralığını bulmak için yapılan çalışmada kullanılan düzenek



**Şekil 5.8** Eğim oranı yönteminde kullanılmak üzere karışımların alınmış olan UV spektrumları

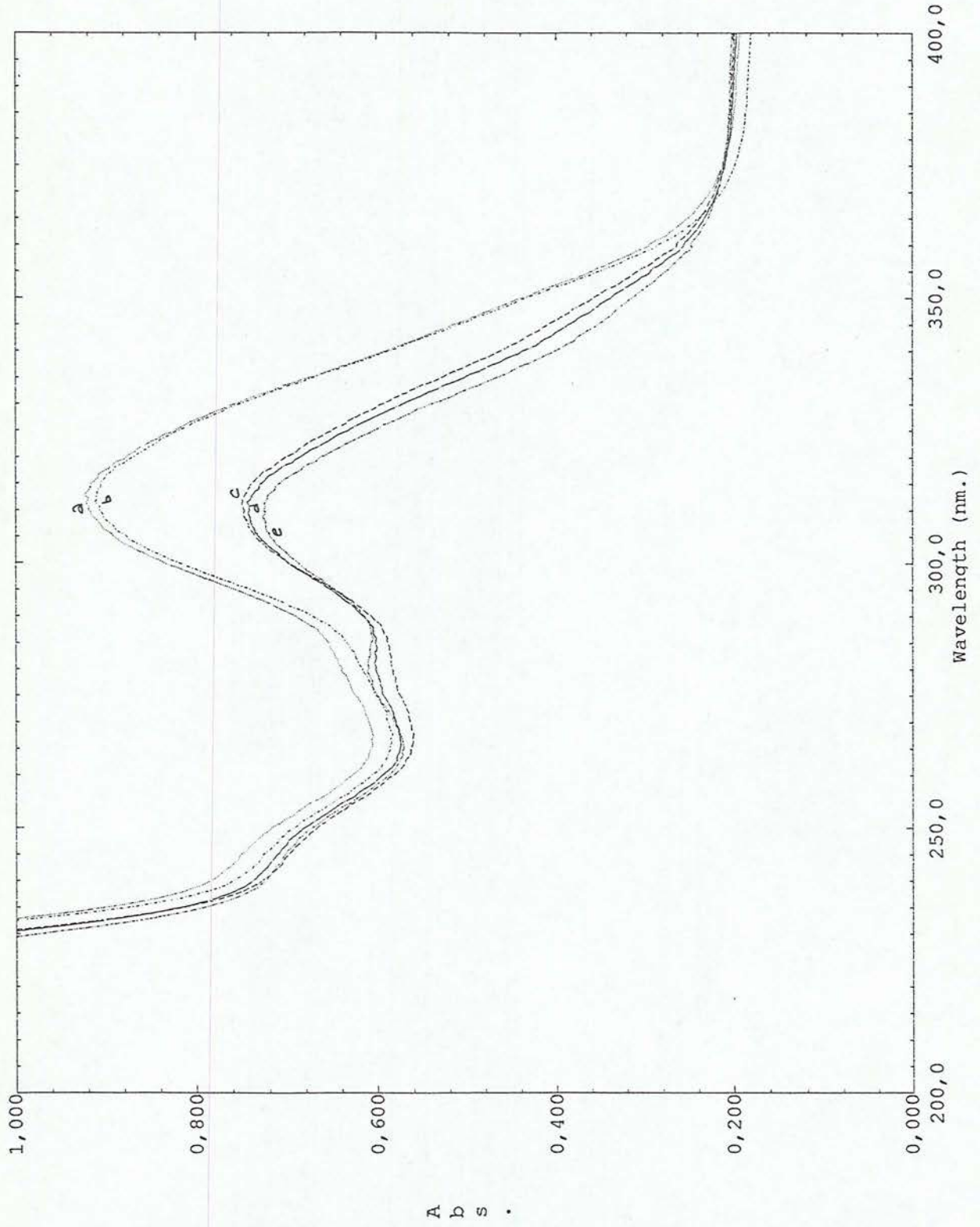
Sıcaklığın artırılarak kompleksin oluşma ihtimalini araştırmak üzere aynı işlemler 45°C, 60°C, 75°C, 90°C'da tekrarlanmış ancak herhangi bir değişme gözlenememiştir.

Çalışmaların ve elementel analiz sonuçlarının olumsuz olması nedeni ile azafulven yapısına geçebilen ligandların kompleks oluşturamadığı düşünülmüş ve kararlılık sabitleri hesaplanamamıştır.



a) Ligand, b) başlangıç karışımı, c) pH= 2.91, d) pH= 10.12, e) pH= 10.77

**Şekil 5.10.** Ligand, başlangıç karışımı ve farklı pH bölgeleri için alınan UV spektrumları



a) pH=11.04, b) pH=11.23, c) pH=11.36, d) pH=11.50, e) pH=11.60  
Şekil 5.11. Farklı pH bölgeleri için alınan UVspektrumları

### 5.5 Makrosiklik Komplekslerin Bileşimlerinin ve Kararlılık Sabitlerinin Bulunması

Komplekslerin bileşimlerinin bulunması ve kararlılık sabitlerinin hesaplanması için spektrofotometrik yöntemlerden mol oranı ve Job yöntemleri kullanılmıştır. Bunun için ilk olarak %2'lik metanolde 0.001 mol metal tuzu ve 0.001 mol ligand çözülerek UV spektrumları alınmıştır. Ölçüm yapılacak olan sabit dalga boyu, metal iyonu ile ligandın absorpsiyon yapmadığı dalga boyu olacak şekilde seçilmiştir. Daha sonra bir dizi izomolar karışımlar hazırlanarak bu karışımların seçilen sabit dalga boyundaki absorbans değerleri okunmuştur. İzomolar karışımlar

<u>tuz çözeltisi (ml)</u>	<u>ligand çözeltisi (ml)</u>
0	10
1	9
2	8
.	.
.	.
9	1
10	0

şeklinde hazırlanmıştır. Absorbans değerini okuma işlemi oluşan kompleks yapıların kararsız olabileceği düşünülerek ilk gün her 10 dakikada bir ve daha sonra 8 gün süreyle her gün tekrarlanmıştır. Absorbans değerlerinde zamanla büyük bir değişme olmadığı gözlenmiştir. Okunan absorbans değerleri ligand ve tuzun hacimlerine karşı grafiğe geçirilerek elde edilen komplekslerin bileşimleri Job yöntemine göre bulunmuştur.

Daha sonra çizilen grafikten maksimum absorbans değeri ve ekstrapolasyonla bulunan absorbans değerleri okundu. Okunan değerlere

$$K = \frac{(A_o / A) \times C}{[C_M - (A_o / A) \times C] \times [C_L - (A_o / A) \times C]} \quad (5.1)$$

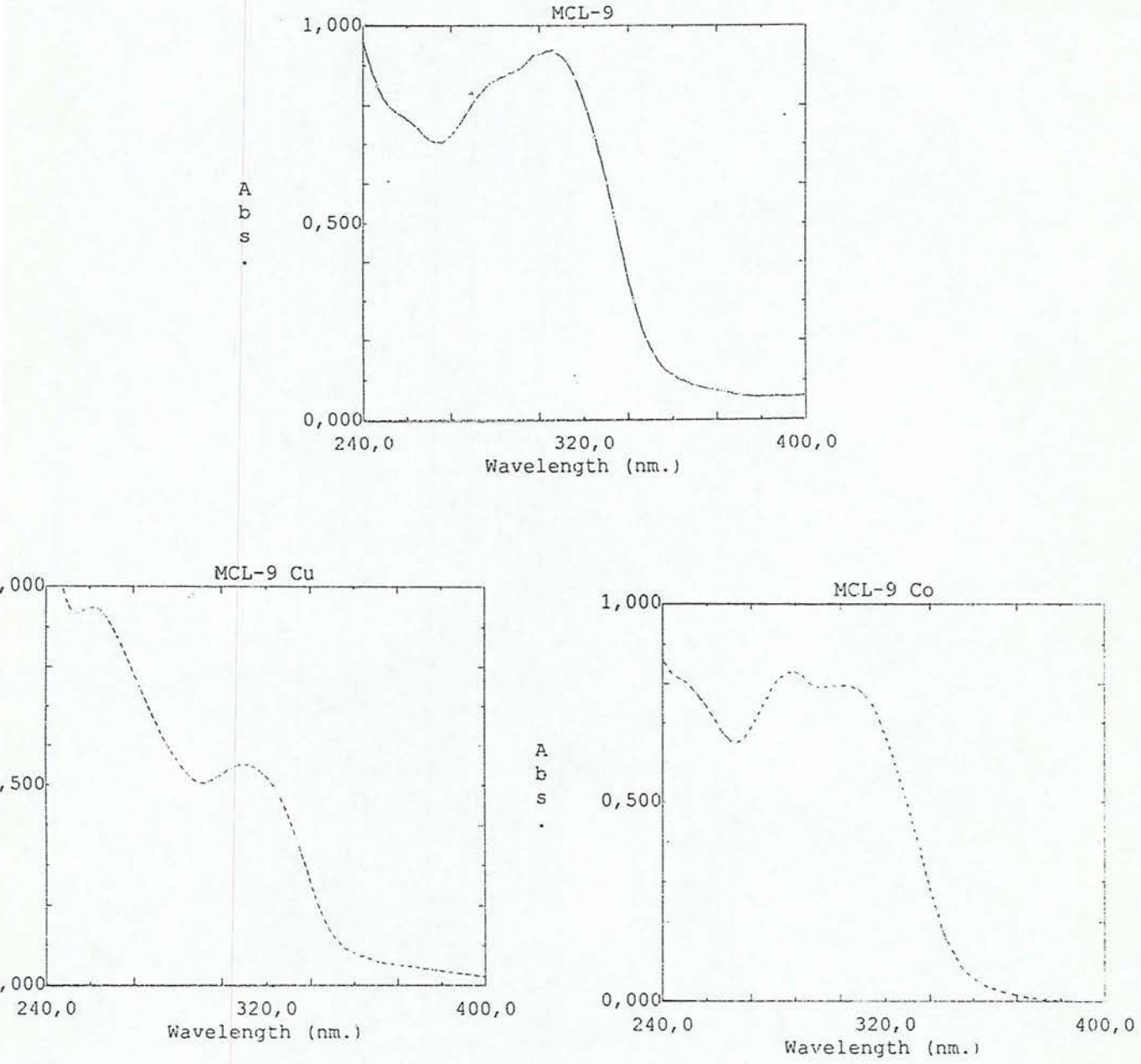
formülüne göre kararlılık sabitleri hesaplanmıştır.

Komplekslerin bileşimlerinin bulunması için aynı zamanda mol oranı yöntemi de kullanılmıştır. Buna göre metal iyonunun derişimi sabit tutularak ligandın derişimleri

değiştirilerek bir dizi çözelti hazırlanmış ve seçilen sabit dalga boyunda Absorbans değerleri ( ligand mol/ metal mol ) olarak grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen eğrinin ekstrapolasyonu ile oluşan kesişme noktasından kompleksin kararlılık sabiti belirlenmiştir.

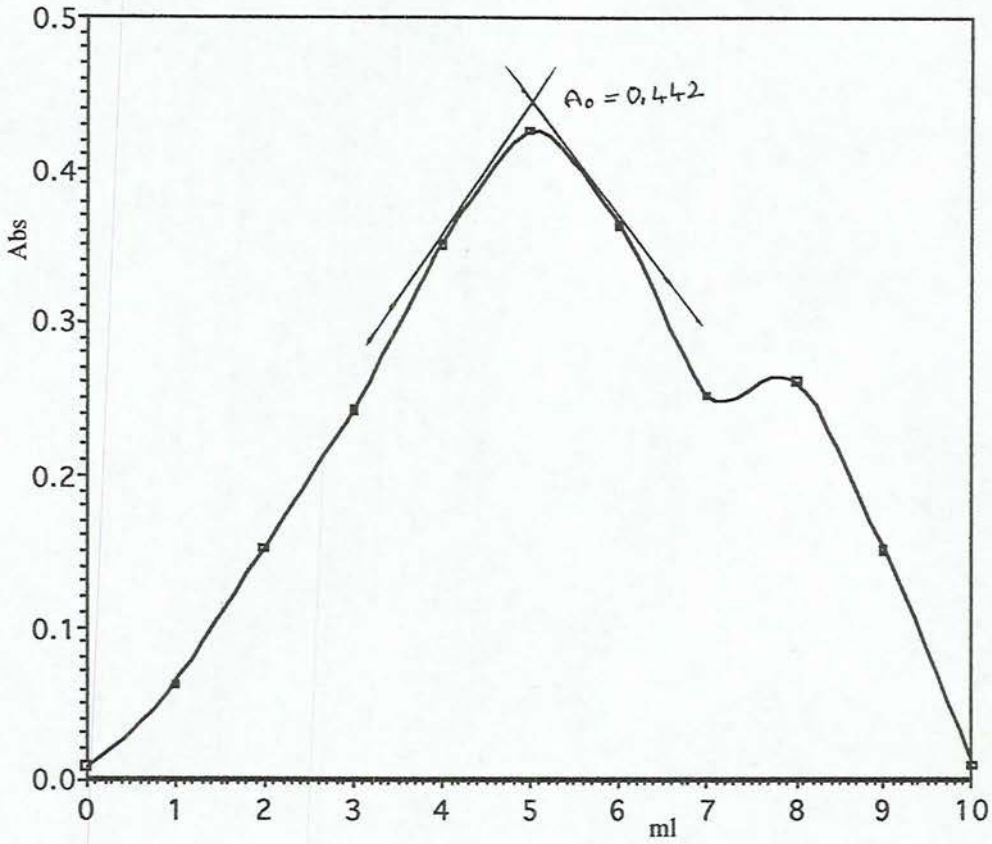
### **MCL-9 Bakır (II) Kompleksinin Bileşiminin ve Kararlılık Sabitinin Bulunması**

Ligand ve metalin 0.001 mol'lerini %2'lik metanolde çözerek UV spektrumları alındı ve yapılacak olan çalışmalar için en uygun dalga boyuna karar verildi.( Şekil 5.12 ). Hazırlanan izomolar çözeltilerin 328 nm. dalga boyunda sırasıyla absorbans değerleri alındı. Okunan değerler absorbansa karşı hacim olarak grafiğe geçirildi.( Şekil 5.13 ). Grafikten oluşan kompleksin 1:1 oranında olduğu görüldü. Daha sonra aynı grafik üzerinde maksimum absorbans değeri ile ekstrapolasyonla okunan absorbans değerleri kullanılarak kararlılık sabiti hesaplandı. Mol oranı yöntemini uygulamak içinse metal iyonunun derişimi sabit tutularak ligandın derişimleri değiştirilerek bir dizi çözelti hazırlanmış ve seçilen sabit dalga boyunda absorbans değerleri ( ligand mol/ metal mol ) olarak grafiğe geçirilmiştir. ( Şekil 5.14 ).



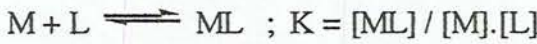
Şekil 5.12 MCL-9 ligandı ve kompleksleri için alınan UV spektrumları





Şekil 5.13 Job yöntemine göre MCL-9 bakır kompleksinin bileşiminin bulunması

MCL-9 bakır kompleksinin kararlılık sabiti bağıntısını ML (1:1) formülündeki bir kompleks için çıkarılırsa;



Gerçek (ölçülen) soğurmanın, ekstrapolasyonla bulunan soğurmaya oranı, oluşan kompleksin mol oranına eşit olur.

$$[ML] = (A_0 / A) \times C$$

Burada C, metal iyonu yada ligandın, ölçüm yapıldığı noktadaki analitik derişimi olup, stokiyometrik olarak ancak az olan tepken kadar ML oluşur.

$$[M] = C_M - [ML]$$

$$[L] = C_L - [ML]$$

Bu değerler yerine koyulursa;

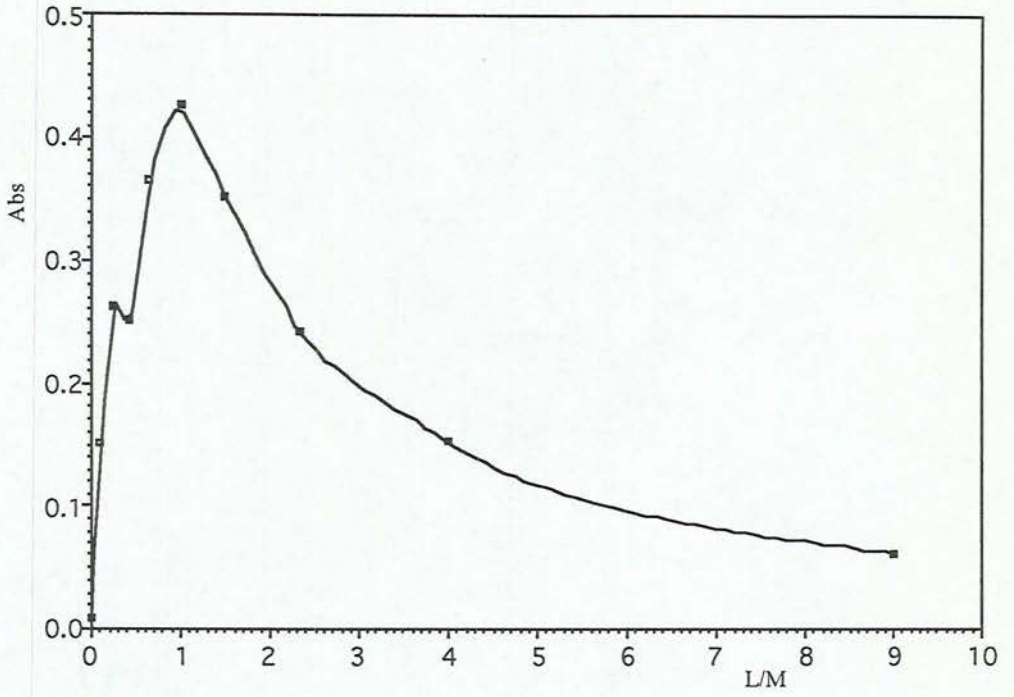
$$K = \frac{(A_o / A) \times C}{[C_M - (A_o / A) \times C] \times [C_L - (A_o / A) \times C]}$$

bulunur.

$$K = \frac{(0.442 / 0.426) \times 10^{-3}}{[10^{-3} - (0.442 / 0.426) \times 10^{-3}] \times [10^{-3} - (0.442 / 0.426) \times 10^{-3}]}$$

$$K = 7.355 \cdot 10^5$$

olarak bulunur.

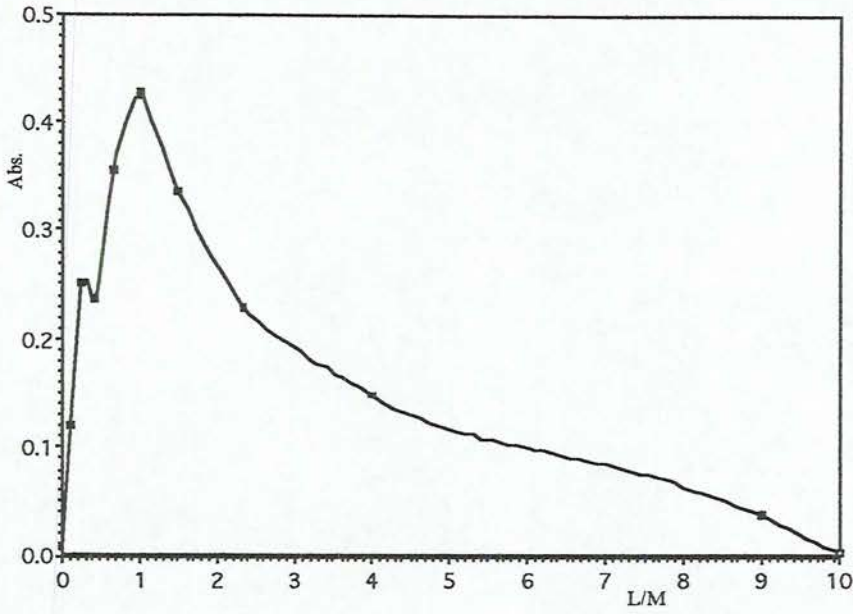


**Şekil 5.14** Mol oranı yöntemi ile MCL-9 bakır kompleksinin bileşiminin bulunması

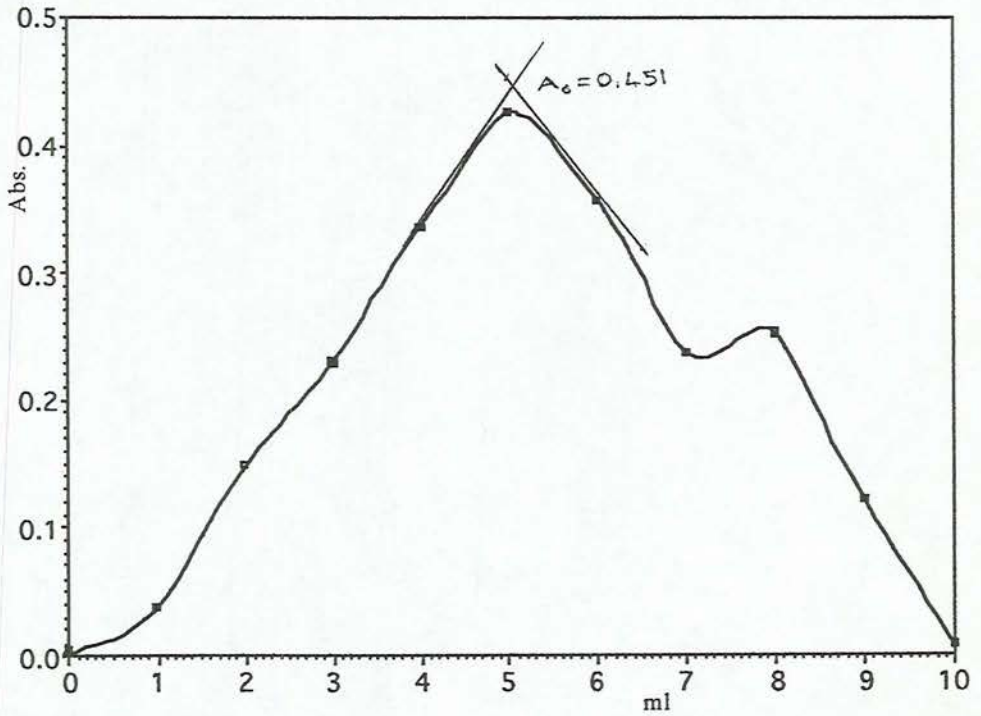
Cu(II) ve Co(II) ile kompleks oluşturduğu düşünülen MCL-9 ve MCL-22 ligandlarının benzer şekilde hesaplanmıştır.

<u>Yapı</u>	<u><math>K_a \times 10^5</math></u>
MCL-9 bakır	22.877
MCL-9 kobalt	6.471
MCL-22 bakır	33.936
MCL-22 kobalt	3.936

### MCL-9 Co(II) Kompleksinin Bileşim ve Kararlılık Sabitinin Bulunması



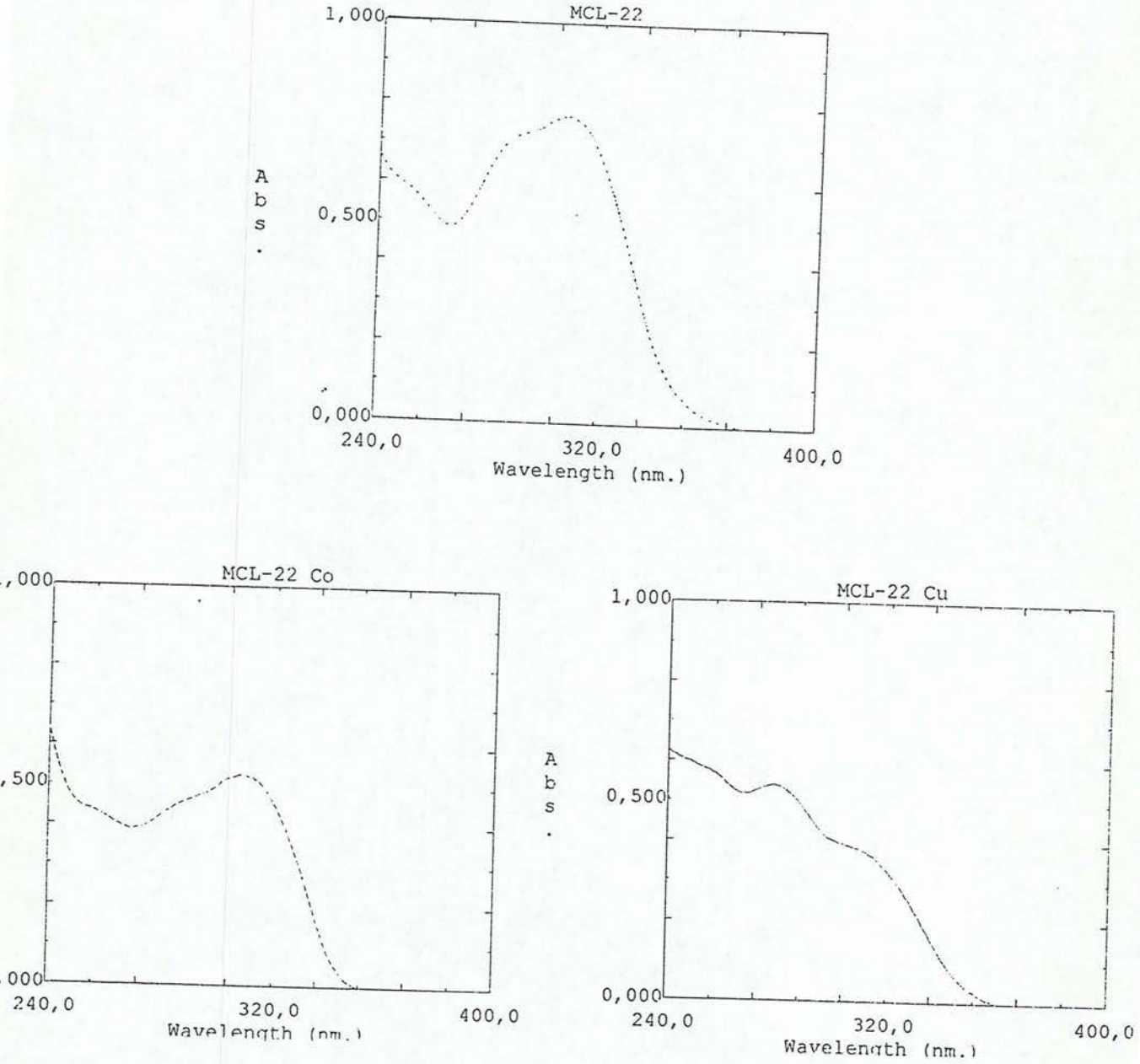
Şekil 5.15 MCL-9 Co(II) kompleksinin bileşiminin mol oranı yöntemi ile bulunması



Şekil 5.16 MCL-9 Co(II) kompleksinin bileşiminin Job yöntemi ile bulunması

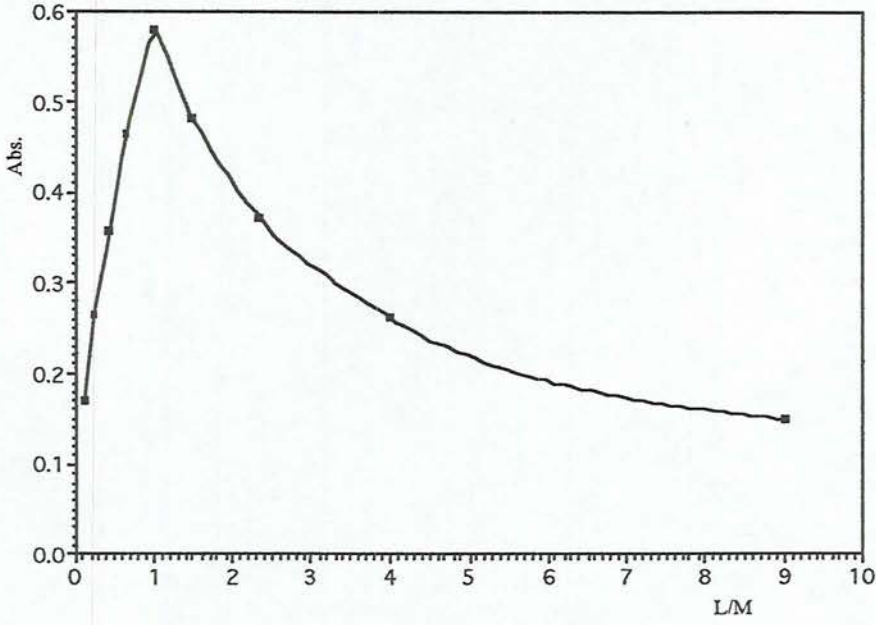
MCL-22 ve metallerin %2'lik metanolde çözerek UV spektrumları alındı ve yapılacak olan çalışmalar için en uygun dalga boyunun 328 nm. Olduğuna karar verildi.

(Şekil 5.17).

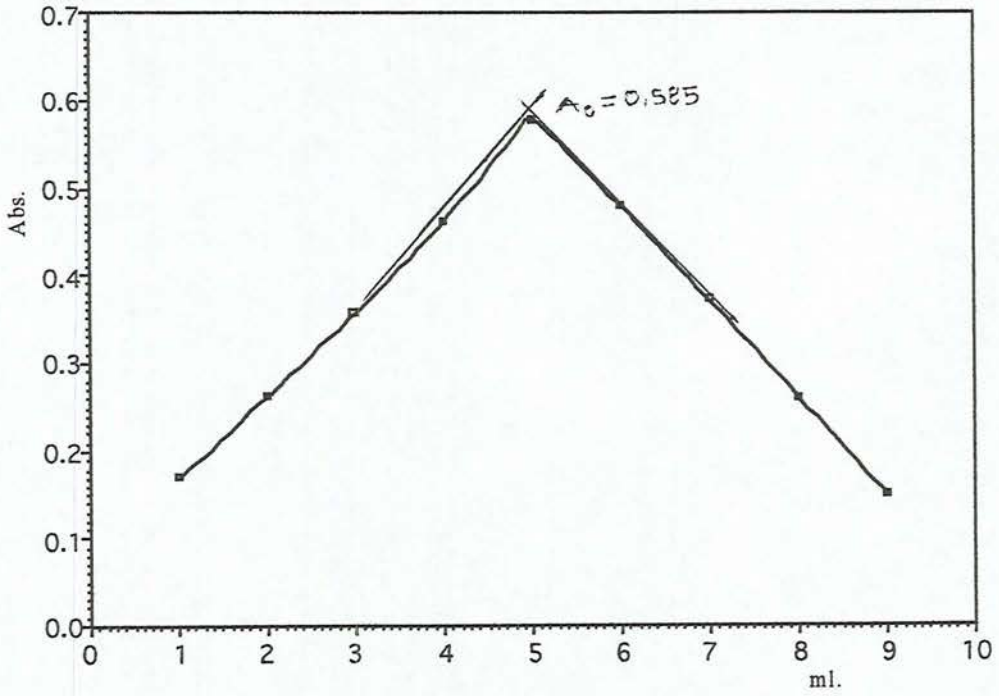


Şekil 5.17 MCL-22 ligandı ve kompleksleri için alınan UV spektrumları

### MCL-22 Cu(II) Kompleksinin Bileşim ve Kararlılık Sabitinin Bulunması

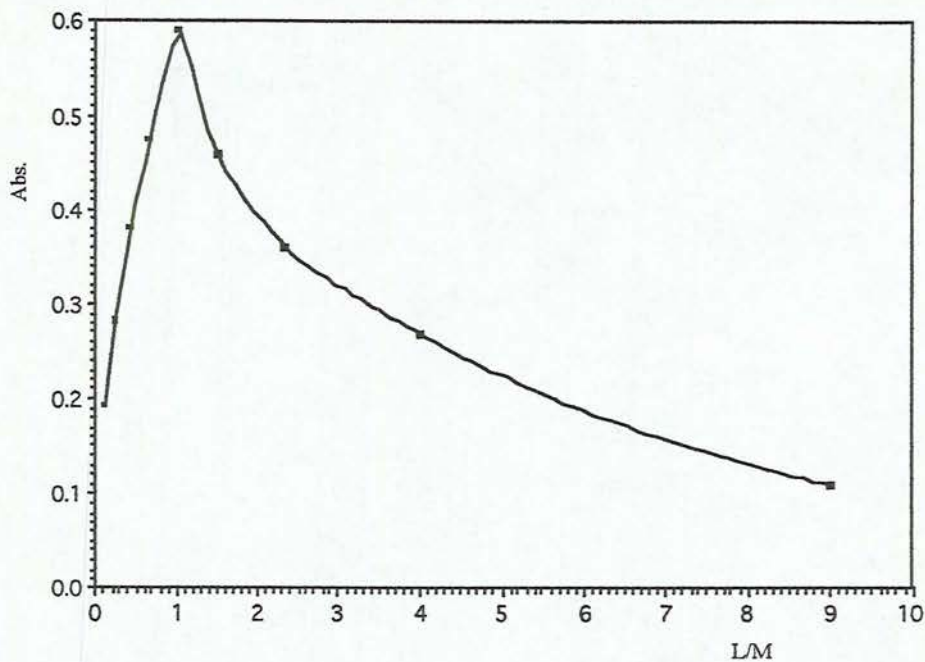


Şekil 5.18 MCL-22 Cu(II) kompleksinin bileşiminin mol oranı yöntemi ile bulunması

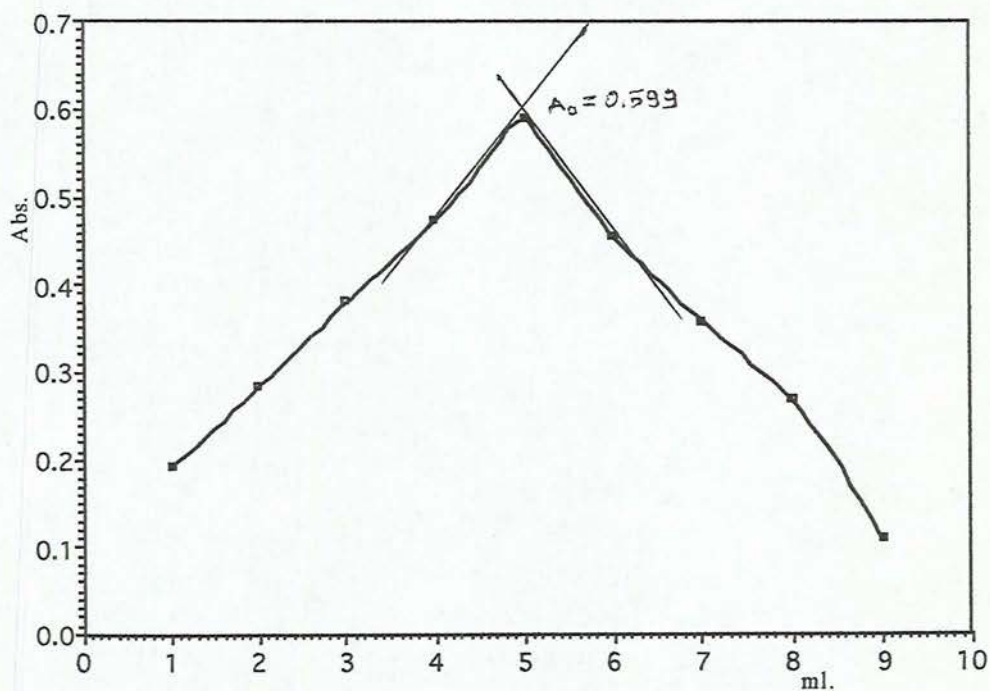


Şekil 5.19 MCL-22 Cu(II) kompleksinin bileşiminin Job yöntemi ile bulunması

### MCL-22 Co(II) Kompleksinin Bileşim ve Kararlılık Sabitinin Bulunması



Şekil 5.20 MCL-22 Co(II) kompleksinin bileşiminin mol oranı yöntemi ile bulunması



Şekil 5.21 MCL-22 Co(II) kompleksinin bileşiminin Job yöntemi ile bulunması

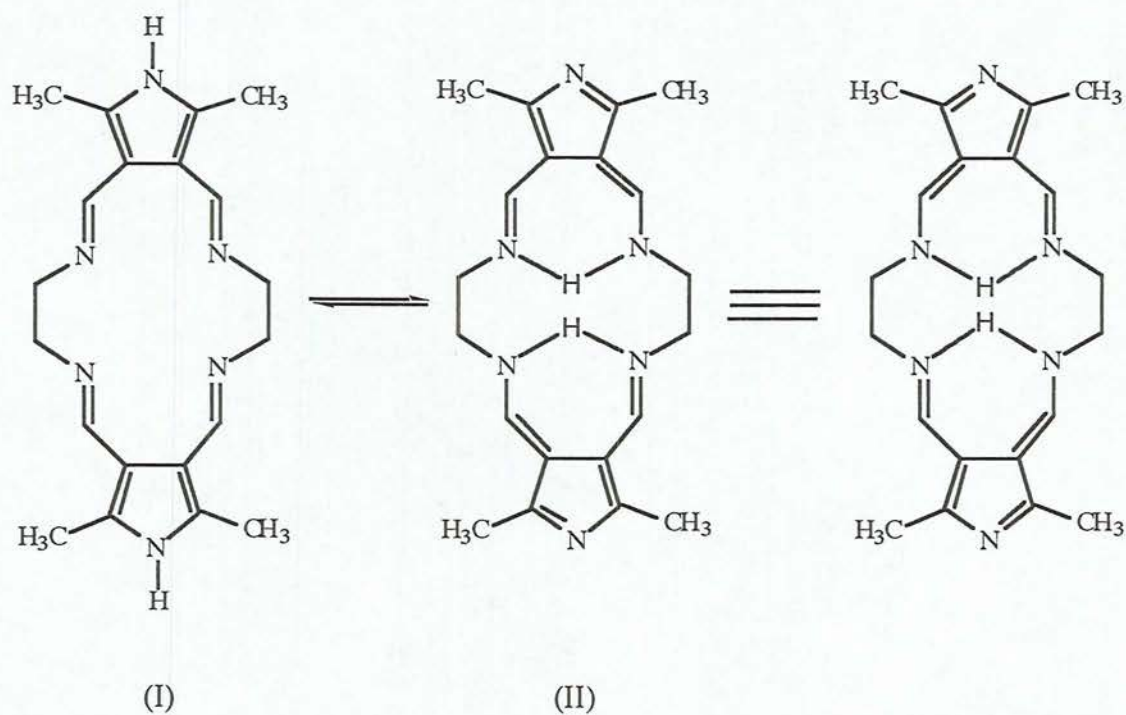
## 6.SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada dört donör azot atomu içeren ve doğada benzerleri mevcut olan 5, 6, 7, 14, 15, 16- Hekzahidro- 1, 3,10,12-tetra metil [ 6, 7 ve15, 16] bis tetra metilen pirolo [ 3, 4- f ] [ 3', 4'- n ] [ 1, 4, 9, 12 ] tetraaza siklo hekzadesin moleküllerinin Me türevleri ve izomerlerinin Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin oluşturulması ve kararlılık sabitlerinin saptanması amaçlanmıştır.

Bölüm 1'de porfin yapısında yer alan azot atomları üzerindeki iki hidrojen atomunun metal iyonları ile yer değiştirerek, dört azot atomunun aynı anda koordine olabileceği belirtilmiştir. Aynı şekilde porfirin sistemindeki pirollerin azot atomları metal iyonları ile şelat kompleksleri oluşturmaktadır. Porfirinlere benzeyen doğal olmayan ve azot içeren makrosiklik ligandlar üzerinde pek çok çalışma yapılmıştır (33). Bu şekilde dört dişli ligandlardan ilk incelenen ftalosiyanindir ve demir, kobalt, bakır kompleksleri literatürde yer almaktadır (34). Biyolojik aktifliği olan veya olması beklenen moleküllerle yapı- etki ilişkisinin araştırılması günümüzde yoğun bir çalışma alanı oluşturmaktadır. Dolayısıyla doğal sentezlenen bileşikler ile metallerin kompleks yapabilme yeteneklerinin araştırılması önemli bir amaçtır.

Tetraazasikloheksadesin makrosiklik bileşiklerinden, 5, 6, 7, 14, 15, 16-Hekzahidro-1,3,10,12-tetra metil dipirolo [ 3, 4- f ] [ 3',4'- n ] [ 1,4,9,12 ] tetraaza siklo hekzadesin (TCHD) (I) bileşiği daha önceden incelenmiş ve literatürde rapor edilmiştir (35). Bu tip makrosiklik bileşiklerin tatomerik yapılarının aydınlatılması için yapılan spektroskopik çalışmalar bu moleküllerin dört azot içeren halkada hidrojen bağı yapabileceğinden, 2-azafulvin (II) yapısının (Şekil 6.1.) daha kararlı olacağı belirtilmiştir (36).

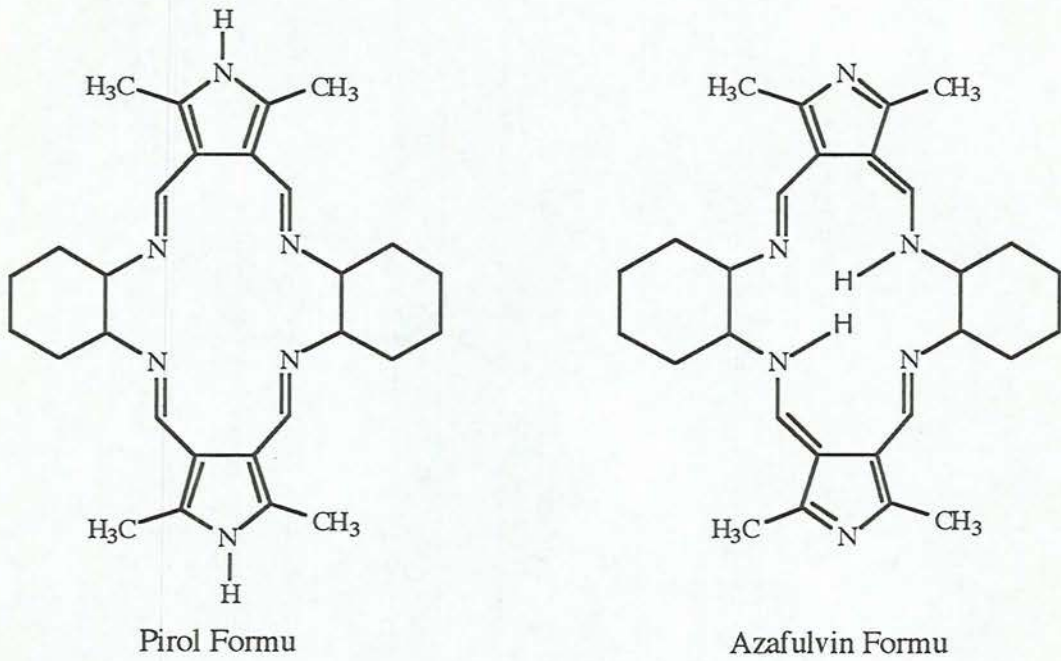




**Şekil 6.1.** TCHD için pirol formu (I) ve azafulvin formu (II)

TCHD (I) molekülünün model maddesi olarak sentezlenen TCHD ( $\text{CH}_3$ ) molekülünde ise pirol halkalarında azota bağlı metil gruplarının yer alması ile azafulvin yapısı söz konusu değildir.

Tüm bu bilgilere dayanarak bu çalışmada kullanılan makrosiklik ligandlar MCL-2 (trans izomeri), MCL-3 (cis izomeri), MCL-21 (cis-trans izomeri) moleküllerinin de tatomerik denge gösterebileceği (Şekil 6.2) düşüncesi ile Cu(II) ile Co(II) kompleksleri denel bölümde anlatıldığı şekilde oluşturulmaya çalışılmıştır.



Şekil 6.2 MCL-2 için pirol ve azafulvin formu

Elde edilen komplekslerin kısa sürede IR spektrumları alınmış ve IR verilerinden kompleks moleküllerinin oluştuğu düşünülmüştür. Çizelge 6.1’de gösterilen Cu(II), Co(II) komplekslerinin IR verilerinden 3300-3600  $\text{cm}^{-1}$ ’de görülen OH pikinin gözlenmesi yapıda kristal su olduğunu düşündürmüştür. Mikroelementel analiz sonuçlarında karbon, hidrojen ve azot yüzdeleri düşük olan MCL-2, MCL-3, MCL-21 komplekslerinin söz konusu yöntemle elde edilemediği düşünülmüştür. Ancak tatomerik denge ile azafulvin yapısına geçebilme ihtimali ile metal kompleksi oluşturması beklenen ligandlarla UV spektrofotometrik yöntemi ile kompleks oluşumu takip edilmiştir. Bunun için Job yöntemine göre bir seri hazırlanan metal ve ligand çözeltilerinin absorbans değerleri ilk bir saat her beş dakikada bir ve daha sonra günde birkez olmak üzere 8 gün okundu. Elde edilen absorbans değerleri Job ve Mol oranı yöntemine göre grafiğe geçirildi. (Bkz. Bölüm 5.4.). Elde edilen absorbans değerlerinin düşük olması nedeni ile eğim oranı yöntemini uygulamak için hazırlanan seri haldeki çözeltilerin UV spektrumları alınmış ancak spektrumlarda değişiklik olmaması kompleks oluşmadığını düşündürmüştür. Bunun üzerine ortamın pH’ının etkisi incelenmiş ancak farklı pH bölgelerinde alınan UV spektrumlarında belirgin bir değişim olmadığı görülmüştür. Sıcaklığın artırılarak kompleksin oluşma ihtimalini araştırmak üzere aynı işlemler 45°C, 60°C, 75°C, 90°C’da tekrarlanmış ancak herhangi bir değişme gözlenememiştir.

Yapılan bu çalışmalarla MCL-2, MCL-3, MCL-21 ligandlarının Cu(II) ve Co(II) kompleksleri oluşturulamamıştır.

MCL-9 ve MCL-22'nin Cu(II) ve Co(II) kompleksleri elde edilerek kararlılık sabitleri Job yöntemi ile hesaplanmıştır.

Cu(II) kompleksleri için elde edilen kararlılık sabitlerinin Co(II) kompleksleri için elde edilen kararlılık sabitlerine göre daha büyük olduğu görülmüştür. Bu durum Cu(II) iyonunun yarı çapının (69 pm), Co(II) iyonunun yarı çapına (78 pm) göre daha küçük olması nedeni ile ligand kavitesine daha uygun olabileceği şeklinde düşünülmüştür.

Komplekslerin yapılarının X-ışınları analizi ile aydınlatılıp, teorik hesaplamalarla ( ab initio ve semi-empirik yöntemler ) bağ uzunlukları ile açılarının karşılaştırılması ve değişik metallere kompleksler oluşturulmasının araştırılması ileriki çalışmalarda düşünülmektedir.

**Çizelge 6.1** Makrosiklik ligandların Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin IR verileri

Molekül	IR ( KBr, $\nu_{\max}$ . $\text{cm}^{-1}$ )
MCL-2(R= H)trans formu	2926,1652, 1376
MCL-2Cu(II) kompleksi	3447, 1384
MCL-2Co(II) kompleksi	3447, 1384
MCL-3(R= H)cis formu	2924, 1655, 1376
MCL-3Cu(II) kompleksi	3450, 1380
MCL-3Co(II) kompleksi	3450, 1380
MCL-21(R= H)cis-trans formu	2928, 1658, 1379
MCL-21Cu(II) kompleksi	3429, 1384, 1620
MCL-21Co(II) kompleksi	3417, 1380, 1620
MCL-9(R= CH <sub>3</sub> )trans formu	2922, 1640, 1378
MCL-9Cu(II) kompleksi	3545, 1354
MCL-9Co(II) kompleksi	3494, 1384, 1616
MCL-22(R=CH <sub>3</sub> )cis-trans formu	2922, 1640, 1377
MCL-22Cu(II) kompleksi	3421, 1384, 1619
MCL-22Co(II) kompleksi	3420, 1384, 1610

**KAYNAKLAR**

1. BİNGÖL, G., *Biyokimya* . Ank.Üni., Ank., 1978
2. GİLREATH, E., *Bioorganometallic Chemistry*. Mc Graw- Hill, N.Y., 1958
3. MURRAY, R., Mayes,P., Granner, D., Rodwell, V., *Harper's Biochemistry*. Appleton & Lange, N.Y., 1990
4. CAREY, F.A., *Organic Chemistry*. Mc Graw- Hill, N.Y., 1996
5. KAYA, N., *Biyokimya*. Atatürk Üni., Erzurum, 1993
6. TEKMAN, Ş., *Genel Biokimya Dersleri*. İst., Üni., İst., 1981
7. BİNGÖL, G., *Biyokimya* . Ank.Üni., Ank., 1983
8. TÜZÜN, C., *Organik Kimya*. Palme Yayın, Ank., 1996
9. KAYA, E.O., *Biyokimya*. Ank. Üni., Ank., 1992
10. ELVING, P. J., Kolthoff, I. M., *Organic Complexing Reagents*. Robert E. Krieger Publishing Company Huntington, N.Y., 1978
11. CHRISTENSEN, J.J., The Synthesis and Ion Binding of Synthetic Mutidentate Macrocyclic Compounds. *Chem. Rev.*, 3, 74, 1974
12. HOLM, R.H., Truex, T.J., *J. Am. Chem. Soc.* 93, 285, 1971
13. POONIA, N.S., *Chem. Rev.*, 79, 392, 1979
14. GILREATH, E., *Fundamental Concepts of Inorganic Chemisty*. Mc. Graw- Hill, N.Y., 1958
15. PAULING, L., *The Nature of The Chemical Bond*. Cornell Univ. Press., Ithaca, N.Y., 163,1960

**KAYNAKLAR ( devam )**

16. HUHEEY, J.E., *Inorganic Chemistry*, 889, 1978
17. IZATT, R.M., *Chem. Rev.*, 85, 271, 1985
18. JEPSON, B.E., *Chem. Rev.*, 38, 117, 1976
19. WEBER, E., *Chem. Ber.*, 118, 4439, 1985
20. GRIMMETT, M.R., Keene, B.R.T., *Advanced In Heterocyclic Chemistry*. Academic Press Inc., N.Y., 1988
21. BASSETT, J., *Inorganic Chemistry*. Pergamon Press, N.Y., 1965
22. GÜNDÜZ, T., *Koordinasyon Kimyası*. Ank. Üni., Ank., 1994
23. TUNALI, N.K., Özkar, S., *Anorganik Kimya*. Gazi Üni., Ank., 1993
24. COTTON, F.A., Wilkinson, G.W., *Advanced Inorganic Chemistry*. Wiley, N.Y., 1972
25. TANG, S.C., Weinstein, G.N., *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 613, 1973
26. MELSON, G.A., Busch, D.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1801, 1964
27. MELSON, G.A., Busch, D.H., *Proc. Chem. Soc.*, 223, 1963
28. RASSOTTI, F.J.C., *The Determination of Stability Constants Other Equilibrium Constant in Solution*. Mc. Graw- Hill, N.Y., 1961
29. BEKAROĞLU, Ö., *Koordinasyon Kimyası*. İst. Üni., İst., 1972
30. BABKO, A.K., Pilipenko, A.T., *Photometric Analysis*, Mir Publishers, Moscow, 1971

**KAYNAKLAR ( devam )**

31. RAO, C.N.R., *Ultra- Violet and Visible Spectroscopy*. Butterworths, London, 1967
32. BECK, M.T., *Chemistry of Complex Equilibria*, Van Nostrand, London, 1970
33. BYNE, G.T., Linnstead, R.P., and Lowe, A.R., J. Chem. Soc., 1017, 1934
34. LINSTEAD, R.P., and Lowe, A.R., J. Chem. Soc., 1022, 1934
35. TAHEKI, S.A.N., Jones, R.A., Badesha, S.S., Hanta, M.M., Tetrahedron, 45, 24, 7717, 1989
36. CIRINCCIONE, G., Almerico, A.M., Dattolo, G., Aielb, E., Jones, R.A., *specrhim. Acta*, in press