

34379



ABSTRAKT

Doktora Tezi

OKSAMİDİLERİN *vic*-DİOKSİMLİ TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE GEÇİŞ METALLERİ İLE KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

Bedrettin MERCİMEK

Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Gazi İREZ
1994, Sayfa : 56

Jüri : Prof. Dr. Özer BEKAROĞLU
Prof. Dr. Ahmet GÜL

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

Bu çalışmada, literatürde bulunmayan altı adet yeni ligand ve bunların bazı geçiş metalleri ile kompleksleri sentezlendi. Bu ligandlar; 2,3-Di(4-metilfenilamin)-5,6-bis(hidroksiimino)pirazin (TPGH₂), 2,3-Difenilamin-5,6-bis(hidroksiimino)pirazin (APGH₂), bis(Δ^2 -2-imidazolinil)-5,5'-dioxime (BIGH₂), bis(Δ^2 -2-pirimidinil)-6,6'-dioxime (BPGH₂), polimerik-bis[N,N'-bis(4-aminofenil)oksamidin]glioksim (PFGH₂) ve polimerik-bis[N,N'-bis(4-(4'-aminobifenil))oksamidin]glioksim (PBF₂GH₂) dir.

Çalışmanın birinci kademesinde, N,N'-bis(4-metilfenil)oksamidin ve N,N'-bis(fenil)oksamidin ile disiyani-di-N-oksit'in reaksiyonu sonucu TPGH₂ ve APGH₂ *vic*-dioksim ligandları sentezlendi. TPGH₂ ve APGH₂ ligandlarının Ni(II), Co(II) ve Cu(II) iyonları ile metal-ligand oranı 1:2 olan mononükleer kompleksleri izole edildi.

Çalışmanın ikinci kademesinde, bis(Δ^2 -2-imidazolinil)'in disiyani-di-N-oksit ile reaksiyonu sonucu BIGH₂ ve bis(Δ^2 -2-pirimidinil)'in *anti*-diklorglyoksim ile reaksiyonları sonucu BPGH₂ *vic*-dioksim ligandları sentezlendi. BIGH₂ ve BPGH₂ ligandları ile Ni(II), Co(II)

nin alkol-su karışımı veya alkollü çözeltileri ve Cu(II) nin alkol-su karışımı çözeltilerinden, metal-ligand oranı 1:2 olan mononükleer kompleksler elde edilmesine karşılık; Cu(II)'nin susuz ortandaki çözeltisi ile, metal-ligand oranı 3:2 olan trinükleer kompleksler elde edildi. Mononükleer Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin susuz ortanda Cu(II) ile reaksiyonu sonucu, heterotrinükleer kompleksler elde edildi. Yine BIGH₂ ve BPGH₂ ile Zn(II) ve Hg(II)'nin alkol-su karışımı veya alkollü çözeltileri ve Cd(II)'nin alko-su karışımılı çözeltilerinin, metal ligand oranı 1:1 olan, mononükleer kompleksler elde edilmesine karşılık; Cd(II)'nin susuz ortamdaki çözeltisi ile, metal-ligand oranı 3:1 olan trinükleer kompleksler elde edildiği görüldü.

N,N'-Bis(4-aminofenil)oksamidin ve N,N'-bis-[4-(4'-aminobifenil)]oksamidin ile anti-diklorglyoksim'in reaksiyonu sonucu, PFGH₂ ve PBFGH₂ ligandları sentezlendi. PFGH₂'nin ve PBFGH₂'nin, Ni(II), Co(II) ve Cu(II) metalleri ile, metal-ligand oranı 1:2 olan polinükleer kompleksleri izole edildi.

Sonuç olarak, literatürde kaydına raslanmayan altı yeni ligand ve otuziki kompleks izole edildi. Bunların yapıları, ¹H-NMR, IR spektroskopisi, elementel analiz ve magnetik süsebtibilite teknikleri ile aydınlatıldı.

ANATAR KELİMELER : yic-Dioksim, oksamidin, pirazin, imidazolinil, pirimidinil, nikel(II), kobalt(II), bakır(II), çinko(II), kadminyum(II), civa(II), kompleks.

ABSTRACT

Doctora Thesis

THE ISOLATION AND INVESTIGATION OF THE SYNTHESIS OF OXAMIDINE WITH *vic*-DIOXIME DERIVATIVES AND THEIR TRANSITION METALS COMPLEXES

Bedrettin MERCİMEK

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

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Gazi İREZ

1994: Page : 56

Jury : Prof. Dr. Özer BEKAROĞLU

Prof Dr. Ahmet GÜL

In this study, six novel *vic*-dioxime compounds and their transition metal complexes which have not been reported in the literature previously are synthesized. These ligands are 2,3-Di(4-methylphenylamine)-5,6-bis(hidroximino)pyrazin (TPGH₂), 2,3-diphenylamine-5,6-bis(hidroximino)pyrazin (APGH₂), bis(Δ^2 -2-imidazoliny)-5,5'-dioxime (BIGH₂), bis(Δ^2 -2-pyrimidiny)-6,6'-dioxime (BPGH₂), polymeric-bis[N,N'-bis(4'-aminophenyl)oxamidine]glyoxime (PFGH₂) and polymeric-bis[N,N'-bis[4-(4'-aminobiphenyl)]oxamidine]glyoxime (PBFHG₂).

TPGH₂ and APGH₂ have been prepared from N,N'-bis(4-methylphenyl)oxamidine and N,N'-bis(phenyl)oxamidine with dicyano-di-N-oxide. Mononuclear complexes with a metal-ligand ratio of 1:2 have been isolated TPGH₂ and APGH₂ with Ni(II), Co(II) and Cu(II) metal ions.

BIGH₂ and BPGH₂ ligands have been prepared from bis(Δ^2 -2-imidazoliny) with dicyano-di-N-oxide and bis(Δ^2 -2-pyrimidiny) with *anti*-dicloroglyoxime. Only mononuclear complexes with a metal-ligand ratio of 1:2 have been isolated with solution of Ni(II), Co(II) in alcohol-water or alcohol and solution of Cu(II) in alcohol-water; solution of Cu(II) in alcohol form only trinuclear complexes. The reaction of mononuclear complexes of Ni(II) or Co(II) with Cu(II) (in ethanol) gives heterotrinuclear complexes.

Solution of Zn(II) and Hg(II) in alcohol-water or alcohol and solution of Cd(II) in alcohol complexes of BIGH₂ and BPGH₂ have a metal-ligand ratio of 1:1. and contains a six-membered chalet ring. BIGH₂ and BPGH₂ with solution of Cd(II) in alcohol complexes have a metal-ligand ratio of 3:1.

PFGH₂ and PBFGH₂ were synthesized by reacting anti-dichloroglyoxime with N,N'-bis(4-aminophenyl)oxamidine and N,N'-bis[4-(4'-aminobiphenyl)]oxamidine. Polynuclear complexes with a metal-ligand ratio of 1:2 have been isolated PFGH₂ and PBFGH₂ with Ni(II), Co(II) and Cu(II) metal ions.

In conclusion, six novel ligands and thirty-two complexes were isolated. Their structures were determined by ¹H-NMR and IR spectroscopy, elemental analytical and Magnetic susceptibility techniques.

KEY WORDS : vic-Dioximes, oxamidine, pyrazine, imidazoliny, pyrimidinyl, nickel(II), cobalt(II), copper(II), zinc(II), cadmium(II), mercury(II), complexes.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, S. Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Doç. Dr. Gazi İREZ'in yönetiminde yapılarak, S. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'ne "Doktora" tezi olarak sunulmuştur. Ayrıca bu çalışmanı bir bölümü S. Ü. Araştırma fonu tarafından 1991/058 No'lu proje ile desteklenmiştir.

Doktora çalışmamın yönetimini kabul eden, çalışma konusunun seçiminde, hazırlanmasında, çalışmanı tüm safalarında ve tezin hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen ve bana her zaman destek olan saygı değer hocam sayın, Doç. Dr. Gazi İREZ'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarımın yapılmasında, S.Ü. Temel Bilimler Meslek Yüksek Okulu Fen-2 laboratuvarını kullanmamıza imkan veren ve çalışmalarım sırasında ilgi ve desteğini esirgemeyen S.Ü. Temel Bilimler Meslek Yüksek Okulu Müdürü ve S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden sayın, Yrd. Doç. Dr. A. Diçer Bedük'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında ilgi ve desteklerini gördüğüm, S. Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi öğretim üyelerinden sayın Prof. Dr. Tefik Bigat'a, Araştırma Görevlisi M. Ali Deveci'ye, Araştırma görevlisi Ahmet Ayar'a ve Araştırma Görevlisi Nursabah Sarıkavaklı'ya teşekkür ederim.

Bazı metal komplekslerinin magnetik süsebtibilite ölçümlerinin, A. Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya anabilim Dalı Araştırma Laboratuvarında yapılmasına imkan veren A. Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya anabilim Dalı Başkanı sayın Prof. Dr. Esmâ Kılıç'a teşekkür ederim.

Bedrettin MERCİMEK

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ABSTRAKT	i
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ	v
1. GİRİŞ	1
1.1. Oksamidinler	2
1.1.1. Oksamidinlerin eldesi	2
1.1.1.1. Siyanojenin primer aminlerle reaksiyonu	2
1.1.1.2. Oksaldimino dialkil esterlerin primer aminlerle reaksiyonu	3
1.1.1.3. Oksamidinlerin primer aminlerle reaksiyonu	3
1.1.1.4. Primer aminlerin ditiyooksamid ile reaksiyonu	3
1.1.2. Oksamidinlerin reaksiyonları	4
1.1.2.1. Oksamidinlerin aminolizi	4
1.1.2.2. Oksamidinlerin açillendirilmesi	5
1.1.2.3. Oksamidinlerinin ve siyanojenin $-NH_2$ ve $-OH$ gurubu taşıyan çift fonksiyonel guruplu bileşiklerle reaksiyonu	5
1.2. Oksimler	7
1.2.1. Oksimler ve özellikleri	7
1.2.2. Oksimlerin elde edilmesi	11
1.2.3. Oksimlerin reaksiyonları	12
1.2.4. γ -Dioksimlerin kompleksleri	13
1.3. Çalışmanın Amacı ve Önemi	16

2.	KULLANILAN MADDELER VE ALETLER	18
2.1.	Kullanılan Maddeler	18
2.2.	Kullanılan Aletler	18
3.	DENEL BÖLÜM	19
3.1.	Ligandların Elde Edilmesi	19
3.1.1.	N,N'-bis(4-metilfenil)oksamidin (BTO)	19
3.1.2.	N,N'-bis(fenil)oksamidin (BAO)	20
3.1.3.	Bis(Δ^2 -2-imidazolinil) (BI)	20
3.1.4.	Bis(Δ^2 -2-pirimidinil) (BP)	21
3.1.5.	N,N'-bis(4-aminofenil)oksamidin (FO)	21
3.1.6.	N,N'-bis[4-(4'-aminobifenil)]oksamidin (BFO)	22
3.1.7.	2,3-Di(4-metilfenilamin)-5,6-bis(hidroksimino)pirazin (TPGH ₂)	22
3.1.8.	2,3-Difenilamin-5,6-bis(hidroksiimino)pirazin (APGH ₂)	23
3.1.9.	Bis(Δ^2 -2-imidazolinil)-5,5'-dioksim (BIGH ₂)	24
3.1.10.	Bis(Δ^2 -2-pirimidinil)-6,6'-dioksim dihidroklorür (BPGH ₂ .2HCl)	25
3.1.11.	Polimerik-bis[N,N'-bis(4-aminofenil)oksamidin]glioksim (PFGH ₂)	26
3.1.12.	Polimerik-bis[N,N'-bis[4-(4'-aminobifenil)]oksamidin]glioksim (PBFH ₂)	27
3.2.	Ligandların Metal Komplekslerinin Eldesi	28
3.2.1.	TPGH ₂ , APGH ₂ , BIGH ₂ ve BPGH ₂ .2HCl 'nin Mononükleer Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri	28
3.2.2.	BIGH ₂ ve BPGH ₂ 'nin trinükleer Cu(II) kompleksleri	29
3.2.3.	BIGH ₂ ve BPGH ₂ 'nin heterotrinükleer kompleksleri	29
3.2.4.	BIGH ₂ ve BPGH ₂ .2HCl 'nin mononükleer Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) kompleksler	29
3.2.5.	BIGH ₂ ve BPGH ₂ .2HCl 'nin trinükleer Cd(II) kompleksler	30
3.2.6.	PFGH ₂ ve PBFH ₂ 'nin polinükleer Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri	30

4.	TARTIŞMA VE SONUÇ	31
4.1.	2,3-Di(4-metilfenilamin)-5,6-bis(hidroksimino)pirazin (TPGH ₂) ve 2,3-Difenilamin-5,6-bis(hidroksimino)pirazin (APGH ₂) ve Ni(II), Co(II) ve Cu(II)	31
4.2.	Bis(Δ^2 -2-imidazolinil)-5,5'-dioksim (BIGH ₂) ve Bis(Δ^2 -2-pirimidinil)-6,6'-dioksim (BPGH ₂) ve Bunların Mono- ve Tri-nükleer kompleksleri	33
4.3.	Polimerik-bis[N,N'-bis(4-aminofenil)oksamidine]glioksim (PFGH ₂) ve Polimerik-bis[N,N'-bis[4-(4'-bifenilamin)]oksamidin]glioksim (PBFGH ₂) ve Bunların Polimerik Ni(II), Co(II) ve Cu(II) Kompleksleri	38
5.	İLGİLİ TABLOLAR	41
	Tablo 1. TPGH ₂ ve APGH ₂ 'nin ve Komplekslerin Elementel Analiz Sonuçları ve Bazı Fiziksel Özellikleri	41
	Tablo 2. TPGH ₂ ve APGH ₂ nin Mononükleer Komplekslerin Karakteristik IR Spektrumları (cm ⁻¹) (KBr pellets)	42
	Tablo 3. BIGH ₂ ve BPGH ₂ nin Mono- ve Tri-nükleer Komplekslerinin Elementel Analiz Sonuçları ve Bazı Fiziksel Özellikleri.	43
	Tablo 4. BIGH ₂ ve BPGH ₂ ·2HCl ve Elde edilen Komplekslerin Karakteristik IR spektrumları ve Manyetik Süseptibilite Verileri. (B.M. = Bohr Magneto)	45
	Tablo 5. [(PFGH ₂)M] _n ve [(PBFGH ₂)M] _n Yapısındaki Polinükleer Komplekslerin Elementel Analiz Sonuçları ve Bazı Özellikleri	47
	Tablo 6. [(PFGH ₂)M] _n ve [(PBFGH ₂)M] _n Yapısındaki Polinükleer Komplekslerin Karakteristik IR Spektrumları (cm ⁻¹) (KBr pellets)	48
6.	ÖZET	49
7.	KAYNAKLAR	50
8.	ÖZGEÇMİŞ	56

1.GİRİŞ

Donör gruplara sahip ligandların geçiş metalleri ile meydana getirdikleri komplekslerin, yapı ve özelliklerinin incelenmesi, bilim ve teknikte önemi, artarak devam etmektedir¹. Biyolojik yapıda oluşan olayların ve biyolojik yapıda bulunan fonksiyonlu maddelerin yapılarının aydınlatılmasında model bileşik olarak kullanılması, sanayide kullanım oranı ve alanının gün geçtikçe artması, kanser araştırmalarında; ligandların kendilerinin ve bazı metal komplekslerinin antitümör etkisinin ortaya çıkması, kompleks bileşikler üzerindeki araştırmaların artmasına sebep olmuştur².

Bu çerçeve içerisinde oksimlerin, özellikle vic-dioksimlerin geçiş metalleri ile vermiş oldukları komplekslerin önemi artmış, dolayısıyla üzerinde yoğun çalışmaların olmasına neden olmuştur. Bu konuda ilk çalışma, 1905 yılında Tschugaeff tarafından dimetilglioksim'in Ni(II) kompleksinin sentezi ile başlamış ve 1907 yılında muhtelif metaller ile komplekslerin izole edilmesi ile, günümüze kadar çalışmalar süre gelmiştir³. Bilhassa dimetilglioksimin Co(III) ile vermiş olduğu kompleks, B₁₂ koenzim komplekslerine model bileşik oluşturma yönünde önem kazanmıştır⁴. 1960 yıllarında bu komplekslerin göstermiş olduğu sağlam yapı ve NaBH₄ gibi indirgeyici maddelerle kobaltın +1 değerliliğine, kompleks parçalanmadan, indirgenebilme özelliği, B₁₂ vitamininin ve koenzimlerinin biyokimyasal mekanizmalarının açıklanmasında, model bir bileşik olarak kullanılabilceğini göstermiştir⁵⁻⁸. Ayrıca vic-dioksimlerin metal komplekslerinin, biyolojik aktivite ve yarıiletkenlik özellikleride rapor edilmiştir⁹.

Oksamidinler ilk defa 1848 yılında Hoffmann tarafından anilin ile siyanojen $\{(CN)_2\}$ gazının reaksiyonundan elde edilmiştir¹¹. Benzer metodla Strakosch benzil aminle siyanojen'in reaksiyonundan aromatik oksamidin elde edilmiştir¹¹. İlk alifatik oksamidinler ise 1950 yıllarında Woodburn ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir¹². Yine Woodburn ve çalışma grubu tarafından alifatik ve aromatik mono- ve di-aminler ile siyanojen'in benzer şekildeki reaksiyonundan yeni oksamidimler sentezlenmiş ve bu bileşiklerin kimyası hakkında geniş çalışmalar yapılmıştır¹³⁻¹⁹. Bu tarihlerden sonra ise; bu konu hakkında literatürde az sayıda çalışmalara rastlanmıştır. Oksamidinlerin geçiş metalleri ile verdikleri komplekslerle ilgili çalışmalar ise çok daha azdır. Bununla birlikte metallerin, oksamidinler ile kolorimetrik tayinleri ile ilgili çalışmalarda mevcuttur²⁰.

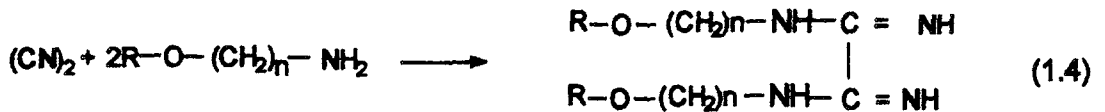
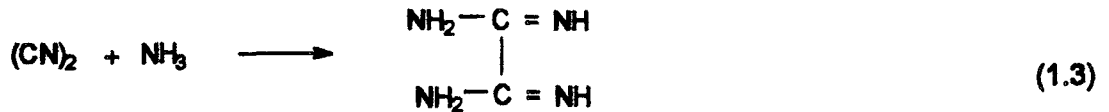
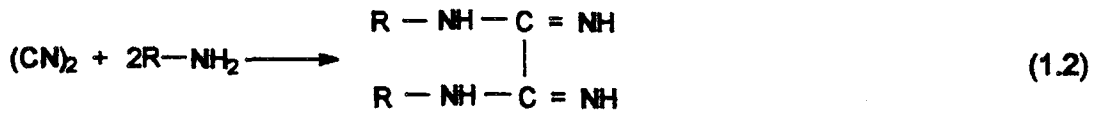
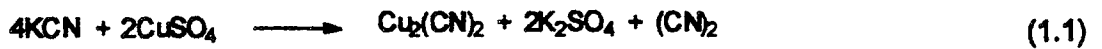
1.1. Oksamidinler

1.1.1. Oksamidinlerin eldesi

Oksamidinlerin eldesinde başlıca dört anayol izlenir. Bunlar; siyanojen'in primer amin ve türevleri ile reaksiyonları, oksaldiminodialkil esterlerin aminlerle reaksiyonları, oksamidinlerin primer aminlerle reaksiyonları ve primer aminlerin ditiyooksamidle reaksiyonları.

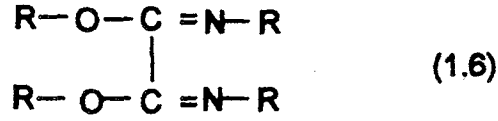
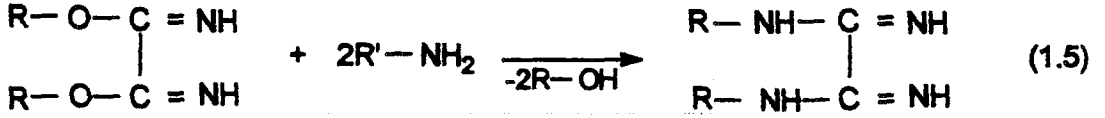
1.1.1.1. Siyanojenin primer aminlerle reaksiyonu

Oksamidinlerin eldesinde kullanılan en önemli metoddur. siyanojen gazı; doymuş sodyum siyanür veya potasyum siyanür çözeltilerinin kuru Cu(II) sülfat üzerine etkisi ile elde edilir (1.1). Gaz içindeki hidrojen siyanür, karbondioksit ve su, sıra ile AgNO_3 , NaOH ve susuz kalsiyum sülfat veya fosfor pentaoksit üzerinden geçirilmesi ile tutulduktan sonra, siyanojen gazı, basınç altında -80°C ' de, sıvı halde, tanklarda saklanır. Reaksiyonda kullanılacak olan siyanojen gazı, çoğunlukla bu tanklardan temin edilir. Çalışma sıcaklığı genellikle 0°C 'nin altındadır. Sulu veya alkollü ortamda çalışılabilir^{10,16} (1.1-1.2). Ayrıca reaksiyon primer aminler yerine aminoeterler kullanılarak alkol veya benzenli çözeltilerde de gerçekleştirilebilir¹² (1.4).



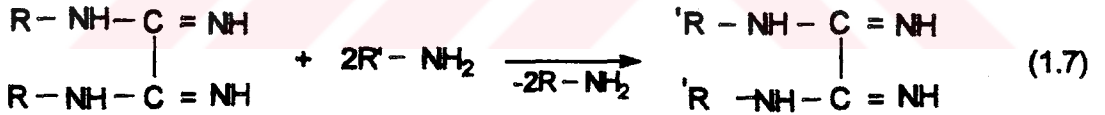
1.1.1.2. Oksaldimino dialkil esterlerin primer aminler ile reaksiyon

Normal sıcaklıkta sulu veya alkollü ortamda meydana gelen bu reaksiyonda (1.5), çözücü olarak alkol kullanılır ve 0 °C'nin altında uzun süre karıştırılarak gerçekleştirilirse amin grupları imino grupları ile reaksiyona girerek, (1.6) şeklinde, ürün verir.



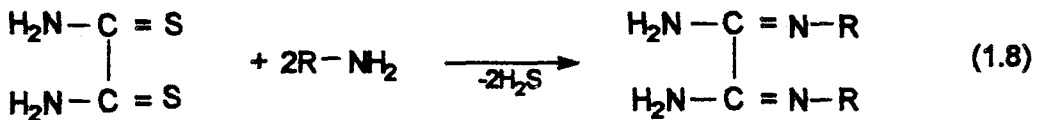
1.1.1.3. Oksamidinlerin primer aminlerle reaksiyonu

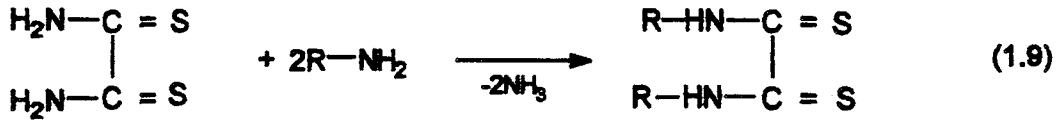
Bu reaksiyonda oksamidinlerdeki imidik grubu ile primer amin yerdeğiştirmesi sonucu farklı alkil grupları taşıyan oksamidinler elde edilir¹² (1.7).



1.1.1.4. Primer aminlerin ditiyooksamid ile reaksiyonu

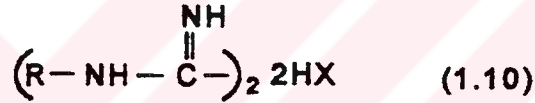
Alkollü veya kloroformlu çözellilerde ditiyooksamid'in primer aminlerle 2-3 saat oda sıcaklığının biraz üzerinde ısıtması ile sübtitüe oksamidin türevleri elde edilir¹⁸ (1.8). Reaksiyon sıcaklığı yükseltildiğinde, katılma; karbon atomları üzerinden değil, amit azotları üzerinden meydana gelir ve reaksiyon ürünü olarak N-sübtitüe tiyooksamid türevleri elde edilir¹⁹ (1.9).





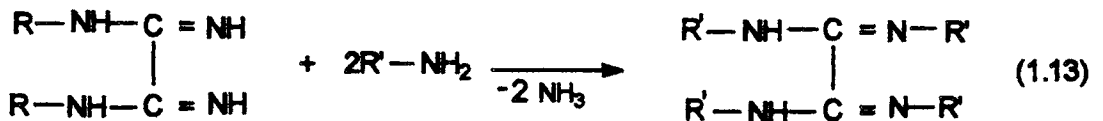
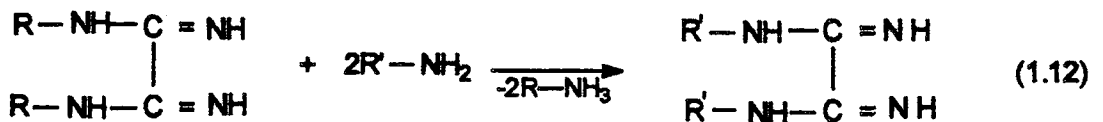
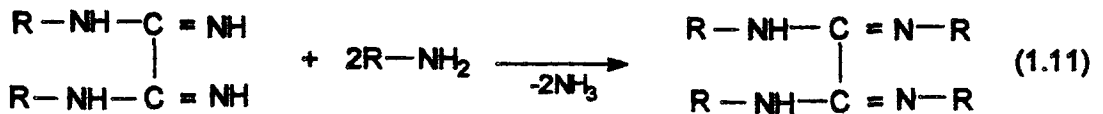
1.1.2. Oksamidinlerin reaksiyonları

Oksamidinler, genellikle renksiz ve açık havada dayanıklı maddelerdir. Serbest alkali aminin az miktarda bulunduğu çözeltilerde oksamidinler, disübstitüe oksamidlere dönüşür. Ortamda amin bulunsun veya bulunmasın, oksamidinler geri soğutucu altında ısıtılır ise oksamid ve alkil amine dönüşür. Bununla beraber suda ve değişik ortamlarda, uzun sürede, oksamid, amin veya amonyak vermek üzere hidrolize uğradıkları görülür¹⁰. HCl, HBr, H₂CO₃, HNO₃, HNO₂ ve H₂C₂O₄ gibi asitlerle yapısında sulu veya susuz tuzları meydana getirir (1.10).



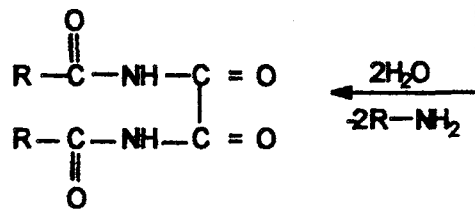
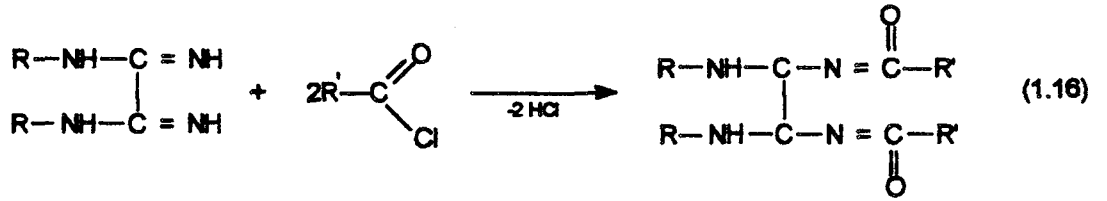
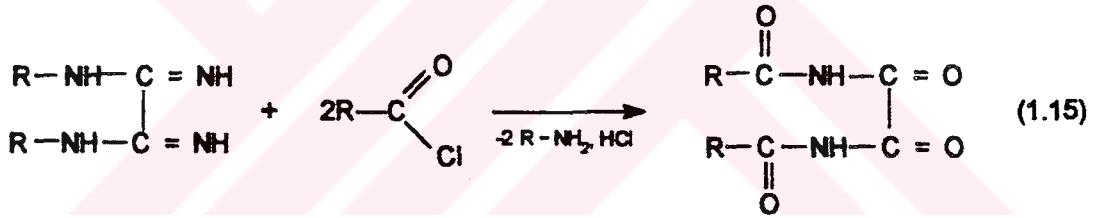
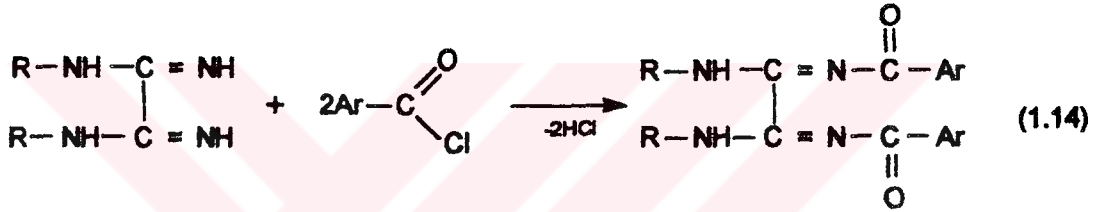
1.1.2.1. Oksamidinlerin aminolizi

Oksamidinlerin hidroklorürleri, aminlerle, oksamidindeki aminlerin alkil grupları, amindeki alkil gruplarıyla aynı olduğu takdirde tetraalkil oksamidinleri verirler¹². Aynı tür reaksiyon, oksamidindeki alkil gruplarından daha büyük alkil grupları taşıyan primer aminlerle gerçekleştirildiğinde (sterik etkinin az oluşu sebebiyle) oksamidin türevindeki imidik grupları yeni alkil amin grubu ile yer değiştirir (1.12). Bu reaksiyonu, imino grubundaki =NH grubunun, yeni amin grubu ile yer değiştirmesi takip eder (1.13).



1.1.2.2. Oksamidinlerin açillendirilmesi

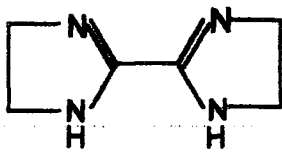
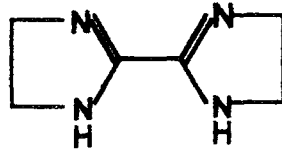
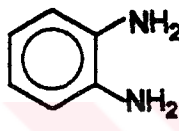
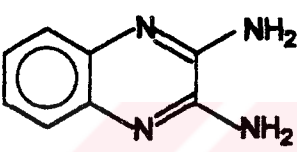
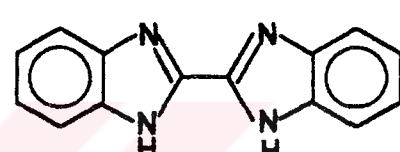
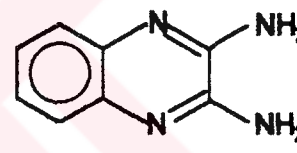
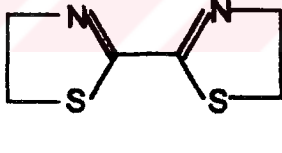
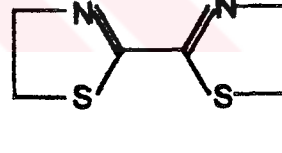
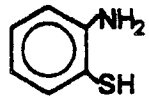
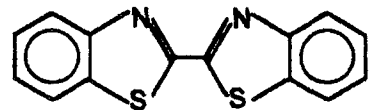
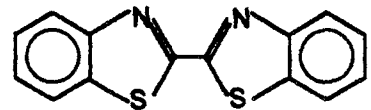
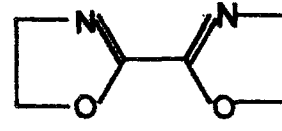
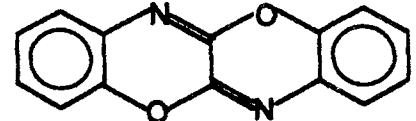
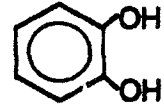
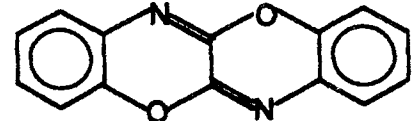
Oksamidinler aromatik asit klorürleri veya aromatik asit anhidridleri ile açillendirildiklerinde, oksamidinlerin imino açil türevleri meydana gelir¹⁹, (1.14). Açılleme, alifatik açılleme reaktifleri ile (asetil klorür, aset anhidriti vb.) gerçekleştirildiğinde açil oksamid türevleri meydana gelir (1.15). Alifatik açillenmede diaçiloksamid oluşumu iki kademede gerçekleşir. Birinci kademede normal bir açilasyon, ikinci kademede ise hidrolizlenmedir¹⁹ (1.16). Görüldüğü gibi, mekanizma, oksamidinin oksamide hidrolizi değil alkilin açille yerdeğiştirmesini takibeden hidrolizi şeklindedir. Ancak, asetil klorür ile her zaman diasetiloksamid elde edilemediği de literatürde kaydedilmektedir. Ayrıca oksamidinlerin H₂, LiAlH₄ gibi güçlü indirgeme reaktifleriyle bile parçalanmadan indirgenmedikleri görülmüştür¹⁹.



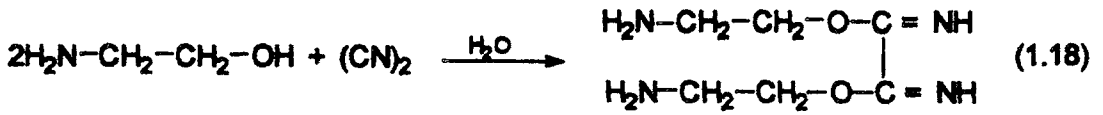
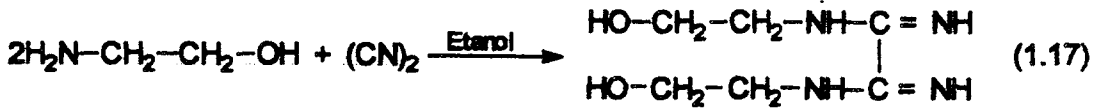
1.1.2.3 Oksamidinin ve disiyanın -NH₂ ve -OH grubu taşıyan çift fonksiyonelgrulu bileşiklerle reaksiyonu

Disiyanın özellikle -NH₂, -OH, -SH gibi çift fonksiyonel grup taşıyan bileşiklerle, öncelikle bisiklik yapılar meydana getirdikleri ortaya konmuştur. Oksamidinler, aynı, çift fonksiyonel grulu bileşiklerle benzer yapıları verdiği görülmüştür^{16,19} (Tablo-1.1.).

Tablo 1.1.Çeşitli Çift Fonksiyonel Gruplu Bileşiklerin Disiyan ve Oksamidinle Reaksiyonları

Çift Fonksiyonlu Gruplar	Disiyan'la Reaksiyonu	Oksamidin'le Reaksiyonu
$H_2N-(CH_2)_2-NH_2$		
		 vs 
$HS-(CH_2)_2-NH_2$		
		
$HO-(CH_2)_2-NH_2$	$(HO-(CH_2)_2-NH-C(=NH)-)_2$	$(HO-(CH_2)_2-NH-C(=NH)-)_2$ vs  vs 
	Bilinmiyor	

Tablo-1.1.'de görüldüğü gibi, alifatik -OH gruplarının kolay hidrojen vermeyişleri sebebiyle, siyanojene karşı -SH ve -NH₂ gruplarından daha farklı davranmaktadır. Nitekim etanolamin alkollü çözeltide siyanojen ile ana ürün olarak *sym*-bis(2-hidroksietil)oksamidin verdiği halde; çözücü olarak su veya az miktarda KCN ihtiva eden su kullanıldığında *sym*-bis(2-aminoetil)oksamidat meydana gelir¹⁸ (1.17, 1.18). Ancak her iki reaksiyonda da elde edilen maddelerin % bileşimleri aynı olduğundan elemental analiz bu bileşiklerin farklılaştırılmasında kullanılamaz. Bu sebeple ürünlerin farklı kimyasal özelliklerinden faydalanmak gerekir.



1.2. Oksimler

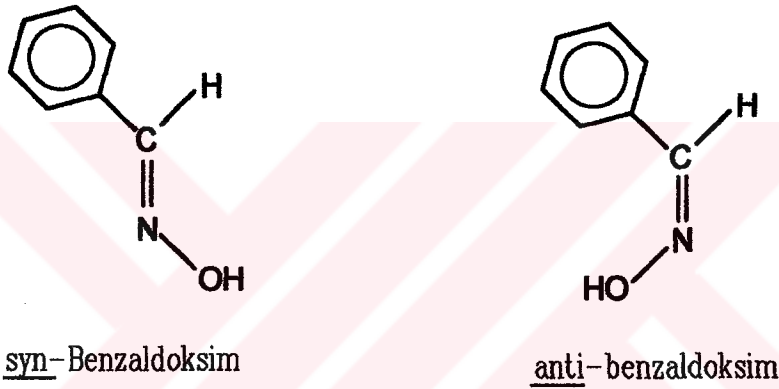
1.2.1. Oksimler ve özellikleri

Oksimler, basitçe, aldehit ve ketonların hidroksilaminle bir kondenzasyon ürünü olarak tanımlanabilir. Oksim kelimesi genel bir isimlendirmedir. Önceleri aldehit ve ketonlardan türetilen oksimler, bu aldehit ve ketonların sonlarına oksim kelimesi eklenerek isimlendiriliyordu; asetaldoksim (CH₃CH=NOH), asetonoksim [(CH₃)₂C=NOH]; gibi. Bugün ise daha çok ana grup keton veya aldehit olmak şartıyla "hidroksimino" eki ile isimlendirilmektedir. Örneğin, [CH₃C(N-OH)-COOH] bileşiği "2-hidroksimino propiyonik" asit olarak isimlendirilir.

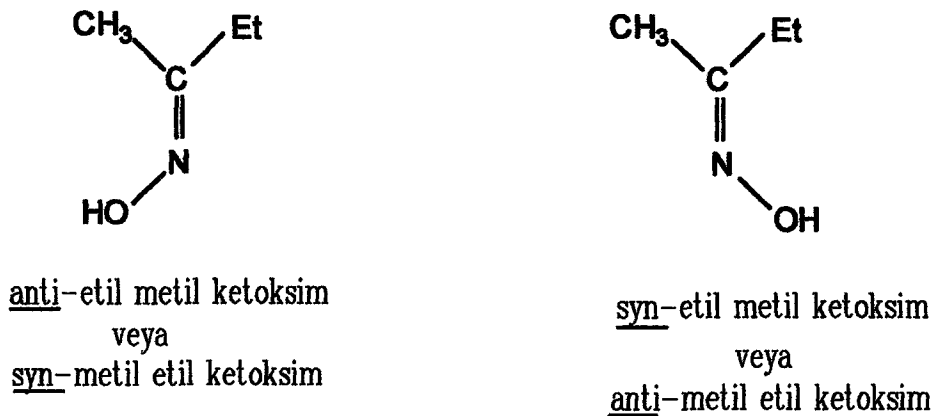
Basit oksimlerin geometrik izomerleri *syn*- ve *anti*- örnekleri ile gösterilir²¹. Benzaldoksimde olduğu gibi *syn*- eki aldehitlerde, hidrojen ve hidroksilin aynı tarafta, *anti*- eki ise hidrojen ve hidroksilin ters tarafta olması durumunda kullanılır (Şekil 1.1). Keton türevleri ile ketoksim grupları bulunan maddelerde ise bu ekler referans olarak alınan sübstütientin yerine göre seçilir (Şekil 1.2).

vic-Dioksimlerde ise bu ekler; O-H gruplarının birbirine göre pozisyonlarına bağlı olarak kullanılmaktadır²² (Şekil 1.3). Aralarındaki enerji farkı, yapıya bağlı olarak, çoğunlukla az olduğunda bu formları (*syn*-, *anti*- ve *amphi*-) izole etmek güç, ancak bazılarında ayırmak mümkün olmamaktadır. Nitekim bugüne kadar yapılan çalışmalarda elde edilen yeni tip *vic*-dioksim bileşiklerinden ancak pek azında yalnız *anti*- ve *amphi*-formunu ayırmak ve spektroskopik olarak karakterize etmek mümkün olmuştur. Çeşitli

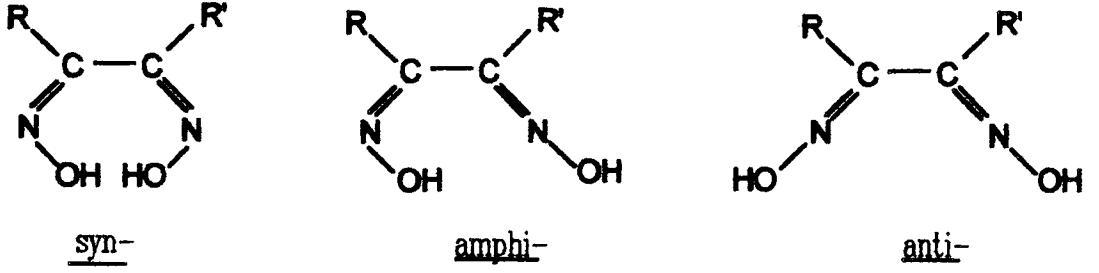
makrosiklik halka ihtiva eden çok sayıdaki *vic*-dioksim bileşiklerinde genellikle en stabil olan *anti*- formu izole edilebilmiştir²³. Diğer taraftan ditioferrocenophan grubu ihtiva eden *vic*-dioksim taktirinde azot üzerinden proton köprüsü suretiyle altılı bir halkanın teşkili *amphi*- formunu daha stabil kıldığından büyük oranda bu form ele geçerken (Şekil 1.4), esermiktarda *anti*- formuna rastlanmıştır²⁴. Nitekim bu bileşğin ¹H-NMR spektrumunda ferrocen halkalarının karakteristik bandlarının yanı sıra D₂O ile kaybolan 13.28 ppm'de (OH) protonu *amphi*- izomeri için karakteristiktir. Bununla birlikte çoğunlukla; *anti*- formlarının erime noktası, *amphi*- ve *syn*- formlarına nazaran daha yüksektir^{20,25}. Ancak bunun istisnaları vardır²⁶ ve bununla ilgili bir örnek (Şekil 1.5)'de görülmektedir²⁷.



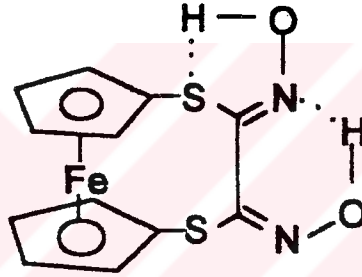
Şekil 1.1. Basit oksimlerin geometrik izomerleri



Şekil 1.2. Ketoksimlerde geometrik izomerlik



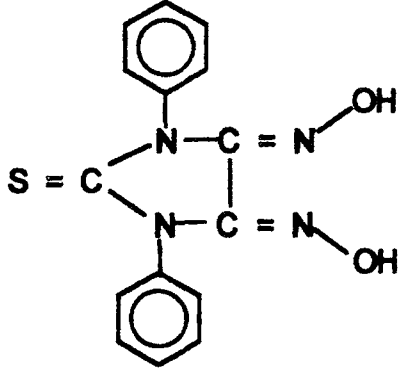
Şekil 1.3. vic-Dioksimlerde geometrik izomerlik



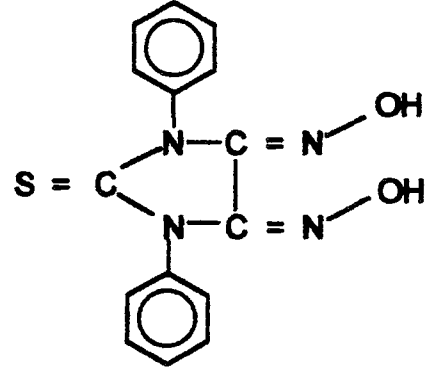
Şekil 1.4. 1,4-Dithia-2,3-bis(hidroxyimino)[4](1,1')ferrocenphane'nin amphi- formu.

Oksimler; genellikle renksiz, orta derecede eriyen, suda az çözünen, sadece molekül ağırlığı küçük olanlar dikkate değer derecede uçucu olan, azometin grubundan dolayı zayıf bazik, hidroksil grubundan dolayı zayıf asidik özellik taşıyan amfoter maddelerdir. Amid oksimlerde R gruplarından birinin yerini NH aldığından molekülün bazikliği hafifçe artmasına rağmen bu oksimler de amfoterdir²⁶.

Oksimler zayıf asidik özellik gösterdiklerinden dolayı sulu NaOH de çözümler ve CO₂ ile çökerler. Basit oksimlerin pK_a'ları 10-12 değerleri arasındadır. α-diketonlar dikkate değer derecede asidiktirler. Bunların pKa'ları 7-10 arasında değişir. Çünkü α-keto grubu asit gücünü arttırmaktadır. Aynı sebeplerden dolayı vic-dioksimler de monoksimlerden daha asidiktirler. Bunun yanında, oksimlerin yapılarındaki C=N gruplarının bazik karakterli oluşu sebebiyle konsantre mineral asitlerde çözümler, fakat su ile seyreltildiklerinde çökerler. Böylece hidroklorür kristalleri izole edilir (1.19).

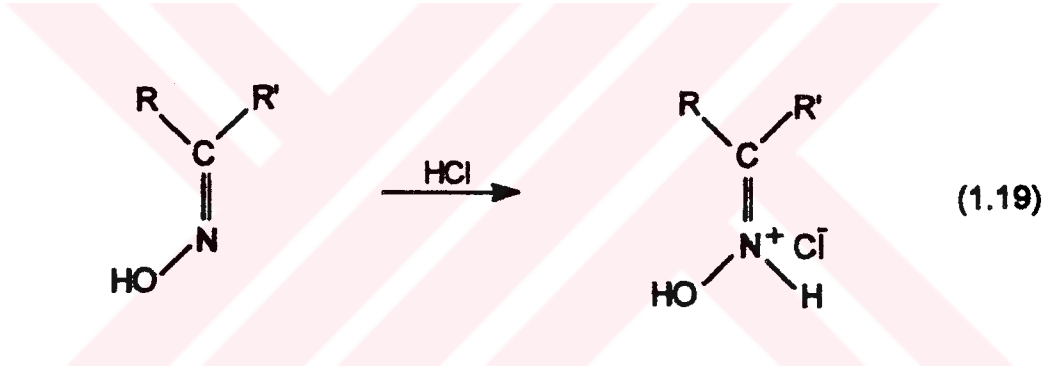


1,3-difenil-2-tiokso-4,5-anti-
bis(hidroksiimino)-imidazolin
e.n.: 180 °C



1,3-difenil-2-tiokso-4,5-amphi-
bis(hidroksiimino)-imidazolin
e.n.: 208 °C

Şekil 1.5.



Oksimlerin IR spektrumlarında C=N bağına ait gerilim titreşim bandları 1660–1600 cm^{-1} , N–O bağına ait gerilim titreşimleri 1000–930 cm^{-1} civarında de görülür^{8,9,23-25,27-54}. Seyreltik çözeltilerde ve gaz halinde IR spektrumları alındığında oksim O–H grubuna ait gerilme absorpsiyonu 3600–3500 cm^{-1} de çıkar. Bunun sebebi O–H grubunun serbest olmasındandır. *vic*-Dioksimlerde O–H gruplarının birbirine göre üç farklı pozisyonda bulunmaları mümkündür. O–H gerilme absorpsiyonu *anti*- formundaki oksimlerde *amphi*- formundaki oksimlere nazaran daha yüksek frekansta bulunur^{27,28}.

Aldoksimlerde *syn*- ve *anti*- ekleriyle iki farklı yapının bulunduğu ¹H-NMR spektrumu yardımıyla kesin olarak belirlenmiştir. Çeşitli aldoksimlerin spektrumlarında aldehit protonuna ait C–H kimyasal kayma değerleri birbirinden 0,6 ppm uzaklıkta olan bir dublet şeklinde çıkmaktadır. İki farklı absorpsiyonun aynı anda olması *syn*- ve *anti*-izomerlerinin varlığı ile açıklanabilir⁵⁶. *vic*-Dioksimlerde stereo izomerlerinin tanınmasında ¹H-NMR spektrumları özellikle yararlı olmaktadır. *anti*-Dioksimlerde O–H piki geniş bir singlet halinde ortaya çıkarken, *amphi*-dioksimlerde O–H···N hidrojen

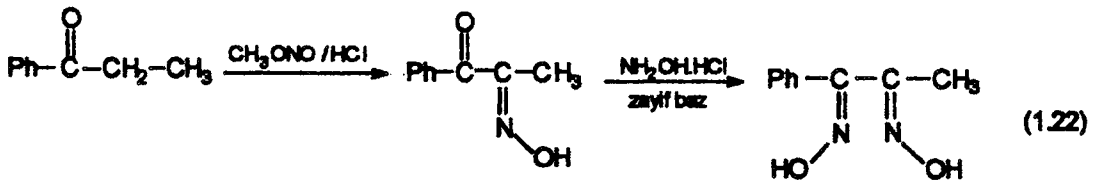
köprüsü oluşumu sebebiyle protonlardan biri daha zayıf alana kaymakta, diğeri normal yerinde çıkmaktadır. Böylece O-H protonları için iki tane singlet görülmektedir^{27,29}. Simetrik olarak süstitüe olmamış vic-dioksimlerde O-H protonları iki ayrı singlet halinde görülürler^{30,36,38,42}. Metilglioksim, fenilglioksim, N-fenil-aminoglioksim gibi mono süstitüe oksimlerde aldehit protonuna komşu O-H protonu; süstitüe oksimdeki O-H protonundan daha kuvvetli alanda ortaya çıkar. Bu iki singlet arasındaki fark 0,6 ppm'e kadar ulaşmaktadır.

1.2.2. Oksimlerin elde edilmesi

a) Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonlarından; eskiden beri, bu yolla oksimler elde edilmektedir. Reaksiyon, sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığı şartlarına kadar ve optimum pH'larda gerçekleştirilir⁵⁷, (1.20), (1.21).



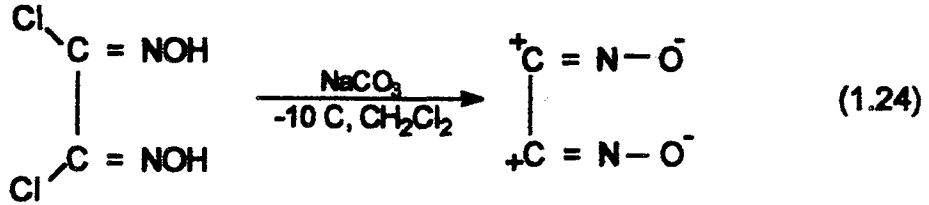
b) Nitrolama metodu; α -ketoksimlerin hazırlanmasında oldukça kullanışlı bir yoldur. Aktif metilen gruplu bileşiklerden yararlanır⁵⁷. Metod daha ileriye götürülerek dioksimler de elde edilir (1.22).



c) Kloralhidrat ve hidroksilamin hidroklorürden çıkılarak, klorglioksim izomerleri elde edilir^{57,58} (1.23).



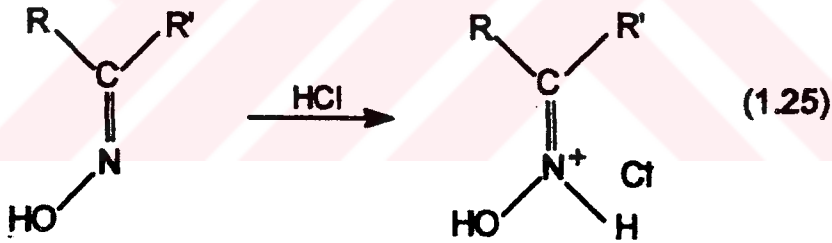
d) Disiyan-di-N-oksit katılmasıyla: Dioksimlerin elde edilmesi için çok kullanışlı fakat dikkat isteyen bir yoldur. Grundman ve çalışma arkadaşları tarafından aminlere ve 1,2-diaminlere disiyan-di-N-oksit (1.24) katılması ile sübstitüe amidoksimler⁵⁹ elde edilmiştir.



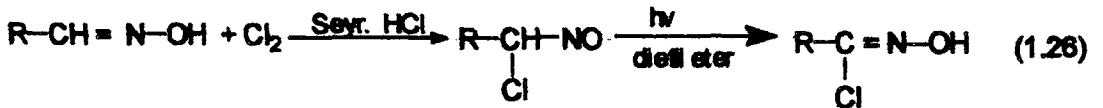
1.2.3. Oksimlerin reaksiyonları

Oksimlerin bir çok reaksiyonları vardır. Önemli reaksiyonları:

a) Oksimler kuvvetli mineral asitlerle, tuzlarına dönüştürler⁵⁷. Aynı zamanda izomerik dönüşüm yaparlar. *syn*- ve *amphi*- izomerleri HCl ile *anti*- izomerlerine dönüştürler(1.35).

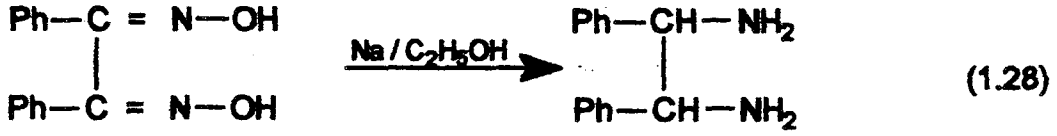


b) Aldoksimlerin normal klorlanmasından, kloronitrozo bileşiği üzerinden yürüyen reaksiyon sonunda, hidrosamik asit türevleri elde edilir⁵⁷, (1.26).

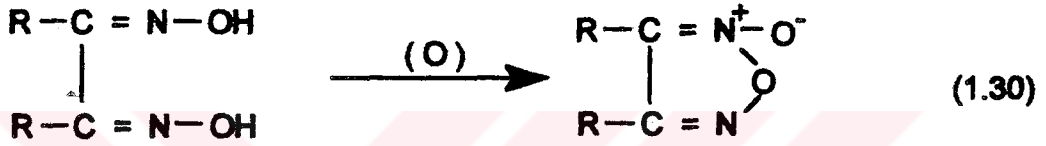


c) Oksimlerin çeşitli reaktiflerle, imin basamağından geçerek, primer aminlere kadar indirgenebilirler. *vic*-Dioksimler de kolayca diaminlere indirgenebilirler⁵⁷ (1.27), (1.28).





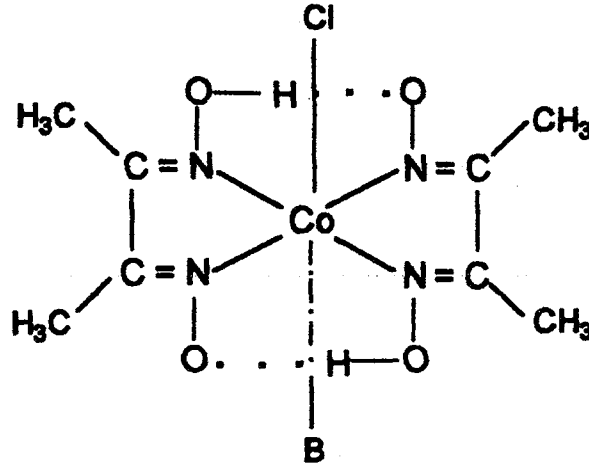
d) Aldoksimlerde C-H bağının oksitlenme kararsızlığından dolayı, değişik ürünler oluşur. Aldoksimler -78°C oksitlendiğinde nitril oksitleri verir (1.29). *vic*-dioksimler ise oksitlendiklerinde, furoksanları verirler⁵⁷(1.30).



1.2.4. *vic*-Dioksimlerin kompleksleri

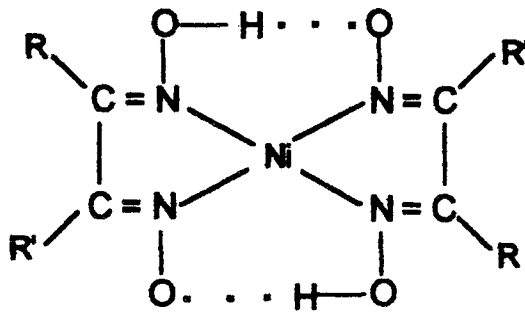
Koordinasyon bileşikleri içerisinde *vic*-dioksimlerle yapılan kompleksler ayrı bir önem taşır. 1905 yılında L. Tschugaeff dimetilglioksimin Ni(II) ile verdiği reaksiyonları inceleyerek oksimlerin geçiş metal kompleksleri konusunda bir çığır açmıştır. Yine 1907 yılında dimetilglioksimin Co(III) ile vermiş olduğu kompleksler Tschugaeff tarafından izole edilmiştir³, biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılması için bir yaklaşım modeli olması bakımından önemli bir olay olmuştur. Bu yapıların formülleri aynı araştırmacı tarafından $\text{CoX}(\text{D}_2\text{H}_2)\text{B}$ olarak verilmiştir (Şekil 1.6). Burada X; bir asit anyonu (Cl, Br, CN v.b.), B; bir organik veya organometalik bazı (pridin, imidazol, trifenilfosfin v.b.) ifade eder. Bu komplekslerde önceleri açık formül verilmemesine rağmen oktahedral olduğu tahmin edilmiştir. Eskiden beri bilinen dimetilglioksim son yıllarda, metal kompleksleri üzerine yapılan incelemelerde ilgi çekici kompleksler verdiği tesbit edilmiştir. Co(II) kompleksinin suda çözülüp hava ile Co(III)'e yükseltgenmesi sonucu elde edilen ürün, HCl asit ile kristallendirildiğinde "Tris(oksomidoksim)kobalt(III) triklorür" ayrılır. Bu kompleksin yapısının aşağıda görüldüğü gibi oktahedral olduğu x-ışınları ile aydınlatılmıştır. Şekil 1.6'da görüldüğü gibi iki dimetilglioksim molekülü bir squar-planer oluşturmakta ve her bir dioksim molekülünün oksim gruplarında bulunan hidrojenler, bir hidrojen köprüsü yaparak sağlam bir yapı oluşturmaktadırlar. Bu yapı komplekse öyle bir kararlılık kazandırır ki, kompleks bozulmadan kobaltı (+1) değerliğine kadar indirgemek mümkündür. Bu özelliğin fark edilmesinden sonra biyokimyasal reaksiyon

mekanizmalarının aydınlatılması açısından bis(dimetilglioksim)kobalt(III) kompleksi büyük önem kazanarak geniş ölçüde çalışmalar yapılmıştır^{4,7}. Benzer çalışmalar 1,2-asenaftilen dioksimle de yapılmıştır⁸.

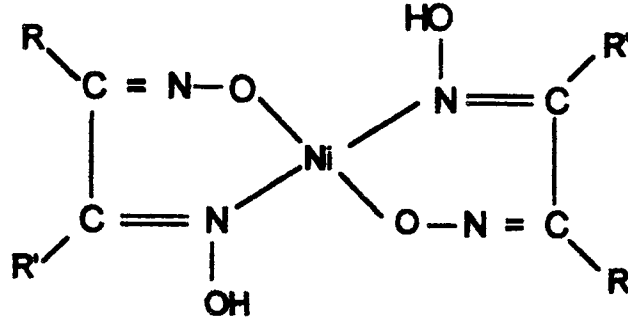


Şekil 1.6.

vic-Dioksimlerin Ni(II) ile verdikleri kompleksler bu yüzyılın başından beri ilgi uyandırmıştır. Özellikle Ni(II)'nin dimetilglioksimle kantitatif tayini bu ilginin esas sebebi olmuştur. Genellikle *vic*-dioksimlerin *anti*- formları Ni(II) ile kiremit kırmızısı^{26,43} (Şekil 1.7.), *amphi*- formlarıyla yeşilimsi-sarı kompleksler oluştururlar^{21,24,25} (Şekil 1.8.). Fakat kompleksler bu iki formların dönüşüm enerjilerinin düşük olması sebebiyle birbirine dönüşebilirler. Düşük enerjili olan *anti*- formuna dönüşüm genellikle hakim ise de bunun istisnaları vardır^{24,27}.



Şekil 1.7. *vic*-Dioksimlerin *anti*- formlarının Ni(II) kompleksi.



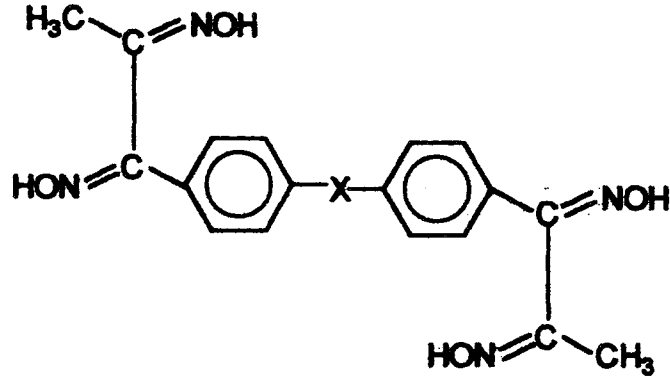
Şekil 1.8. vic-Dioksimlerin *amphi-* formları'nın Ni(II) kompleksi.

vic-Dioksimlerin Zn(II) ve Cd(II) gibi d^{10} elektron konfigürasyonuna sahip metallerle çoğunlukla metal-ligand oranı 1:2 olan kompleksler teşekkül eder^{9,30,32}. Bununla birlikte ethane-1,2-bis(thioglyoxime)'in Zn(II) ile metal-ligand oranı 2:1, Cd(II) ile ise metal-ligand oranı 4:1 olan kompleksler teşekkül eder³⁵.

Crown eter grubu ihtiva eden çeşitli vic-dioksimler sentezlenmiş ve bunların kationik heteronükleer kompleksleri izole edilmiştir^{31,44,46}. Burada crown eter grubunun alkali metallerle (Na^+ veya K^+) kationik kompleks oluşturması; bu vic-dioksimlerin geçiş elementleri ile oluşturduğu komplekslerin suda çözünmesini sağlamış böylece komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında çözeltilerinden faydalanmak mümkün olmuştur.

anti-Diklorglioksim ile 1,9-dimercapto-3,7-dithianonane nin reaksiyonu sonucu 2,3-bis(hidroxyimino)-1,4,7,11-tetrathiaacyclotridecane elde edilmiş ve Ni(II), Co(II), Co(III), Cu(II) ve Pd(II) kompleksleri izole edilmiştir. Burada Ni(II), Co(II) ve Co(III) metal-ligand oranı 1:2 olan kompleksler vermesine karşılık; Cu(II) ve Pd(II); metal-ligand oranı 3:2 olan trinükleer kompleksler ve mononükleer komplekslerin Cu(II) ve Pd(II) ile reaksiyonu sonucu heterotrinükleer kompleksler vermesi ilginçtir⁴⁵.

vic-Dioksimler ve kompleksleri üzerine çalışmalar oldukça fazla olmasına rağmen, literatürde tetraoksim bileşiği olara sentezi yapılmış ligand sayısı çok azdır. Şekil 1.9. daki genel yapısı görülen [$\text{X}=\text{O}$ veya $\text{X}=(\text{CH}_2)_n$, $n=1,2,3$] çeşitli tetra oksimler sentezlenmiş ve Ni(II) ile vermiş olduğu polimerik kompleksler incelenmiştir³⁹. Yine benzidine iki *anti*-kloroglioksim katılması ile sentezlenen 1,1'-bifenil-4,4'-bis(aminoglioksim)'de bir tetraoksim olup, bazı geçiş metalleri ile polimerik kompleksler vermiş olduğu görülmüştür³⁰. Polimerik vic-dioksim ise literatürde oldukça azdır. Bazı aromatik diaminler *anti*-diklorglyoksim'in reaksiyonu sonucu bazı poliamidoksimler ve bunların Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri sentezlenmiştir⁴⁸.



Şekil 1.9. Tetraoksimerlerin genel yapısı.

anti-Dioksim komplekslerinde hidrojen köprüsü sebebiyle $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda O-H protonu çok zayıf alana kayar (16-17ppm)^{31,44,46}. *vic*-Dioksimin azot ve oksijen grupları üzerinden koordinasyona girdiği komplekslerde ise, koordinasyona iştirak etmeyen O-H grubu serbest ligandinkine yakın bir kayma gösterir²⁹.

1.3. Çalışmanın Amacı ve Önemi

Bilindiği gibi mono- ve di-oksimerler üzerine çalışmalar oldukça fazladır. Ancak oksamidinlerden hareket edilerek elde edilmiş dioksim türevlerine literatürde rastlanmamıştır. Bu çerçevede, çeşitli oksamidinler ile disiyani-di-N-oksim ve *anti*-dikloroglioksim'in reaksiyonları sonucu yeni *vic*-dioksimler sentezlemek ve bunların bazı geçiş elementleri ile vermiş oldukları mono-, tri-, heterotri- ve poli-nükleer kompleks yapılarını aydınlatmak çalışmanın amacı olmuştur. Bu çalışmayı üç bölüme ayırarak olursak;

Çalışmanın birinci kısmında disiyani-di-N-oksim'in $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 'de N,N'-bis(4-metilfenil)oksamidin ve N,N'-bis(fenil)oksamidin ile reaksiyonları sonucu 2,3-Di(4-metilfenilamin)-5,6-bis(hidroksimino)pirazin (TPGH₂) ve 2,3-Difenilamin-5,6-bis(hidroksimino)pirazin (APGH₂) sentezlendi ve bunların Ni(II), Co(II) ve Cu(II) iyonları ile metal-ligand oranı 1:2 olan mononükleer kompleksleri izole edildi.

Çalışmanın ikinci kısmında etilendiamin ve 1,3-propandiamin in siyanojen ile reaksiyonu sonucu oluşan oksamidinlerin çözelti ortamında ikişer mol amonyak: açığa çıkarmaları sonucu elde edilen bis(Δ^2 -2-imidazolinil) ile disiyani-di-N-oksim in ve bis(Δ^2 -2-pirimidinil) ile *anti*-dikloroglioksimin reaksiyonları BIGH₂ ve BPGH₂ sentezlendi.

BIGH₂ ve BPGH₂ ile Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) iyonlarının reaksiyonları sonucu metal-ligand oranı 1:2, 3:2, 1:1 ve 3:1 olan kompleksler izole edildi.

Çalışmanın son kısmında ise N,N'-bis(4-aminofenil)oksamidin ve N,N'-bis[4-(4'-aminobifenil)]oksamidin ile anti-diklorgliksimin zayıf alkali ortamda reaksiyonları sonucu polimerik-bis[N,N'-bis(4'-aminofenil)oksamidin]gliksim (PFGH₂) ve polimerik-bis[N,N'-bis[4-(4'-aminobifenil)]oksamidin]gliksim (PBFGH₂) ve elde edildi. PFGH₂ ve PBFGH₂ ile Ni(II), Co(II) ve Cu(II) iyonları ile reaksiyonları sonucu metal-ligand oranı 1:2 olan polinükleer kompleksleri incelendi.

Elde edilen vic-dioksimlerin yapılarının aydınlatılmasında, ¹H-NMR, IR spektrumları ve elementel analiz verilerinden faydalanılmıştır. Komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında IR spektrumları, magnetik süseptibilite ve elementel analiz verilerinden faydalanılmıştır.

Bu çalışmada elde edilen vic-dioksimler aşağıda verilmiştir.

2,3-Di(4-metilfenil-amin)-5,6-bis(hidroksimino)pirazin (TPGH₂),

2,3-Difenilamin-5,6-bis(hidroksimino)pirazin (APGH₂),

Bis(Δ²-2-imidazolinil)-5,5',-dioksim (BIGH₂),

Bis(Δ²-2-pirimidinil)-6,6',-dioksim (BPGH₂),

Polimerik-bis[N,N'-bis(4'-aminofenil)oksamidin]gliksim (PFGH₂)

Polimerik-bis[N,N'-bis[4-(4'-aminobifenil)]oksamidin]gliksim (PBFGH₂)

2. KULLANILAN MADDELER ve ALETLER

2.1. Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada, çıkış maddesi olarak kullanılan anti-monoklorogliksim^{57,58}, anti-diklorogliksim^{57,58,60}, disiyan-di-N-oksit⁵⁹ ve siyanojen gazı¹⁰ literattürde belirtildiği şekilde hazırlanmıştır. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Riedel firmalarından temin edilmiştir. Ayrıca gerekli olan bazı ara maddeler de laboratuvar şartlarında sentezlenmiştir.

2.2. Kullanılan Aletler

Infrared spektrofotometresi: Pye-Unicam SP 1025, S. Ü. Fen-Ed. Fak. Kimya Bölümü - KONYA

¹H-NMR Spectrometresi: a Bruker 200-MHz spectrometer, TÜBİTAK-Marmara Araştırma Enstitüsü Temel Bilimler Araştırma Enstitüsü Enstrümental Analiz Laboratuvarı-GEBZE

Elemental Analiz: TÜBİTAK-Marmara Araştırma Enstitüsü Temel Bilimler Araştırma Enstitüsü Enstrümental Analiz Laboratuvarı-GEBZE

Atomik Absorbsiyon: Varian-Fectron A-175 type atomic absorbtion S. Ü. Mim-Müh. Fak. Jeoloji Müh. Bölümü - KONYA

Mağnetik Süseptibilite: Magnet Power Subbly Type D-104, Newport Instruments. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-ANKARA.

pH-metre: Orion Expondoble Ion Analyzer EA 940, S. Ü. Fen-Ed. Fak. Kimya Bölümü - KONYA

Erime Noktası Tayin Cihazı: Büchi SMP-20, S. Ü. Fen-Ed. Fak. Kimya Bölümü, - KONYA

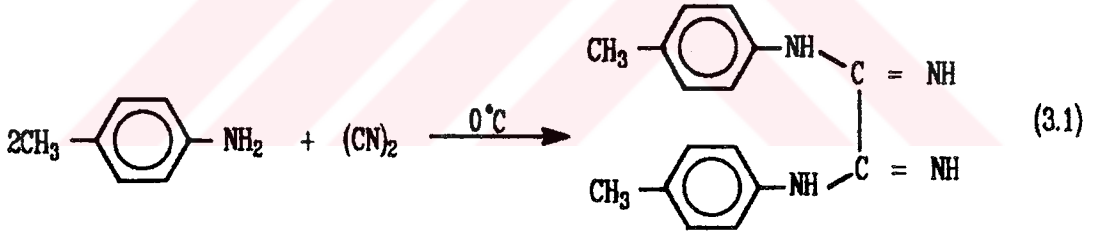
3. DENEL BÖLÜMÜ

Bu çalışmada, sentezi yapılan komplekslere ait elementel analizler, bazı fiziksel özellikleri, manyetik süseptibilite sonuçları ve karakteristik IR spektrumları "5. İlgili Tablolar" kısmında Tablo 1-6 da verilmiştir.

3.1. Ligandların Sentezi

3.1.1. N,N'-bis(4-metilfenil)oksamidin (BTO)

Literatürde^{10,11} kayıtlı bulunan bu madde aşağıdaki şekilde elde edilmiştir(3.1).

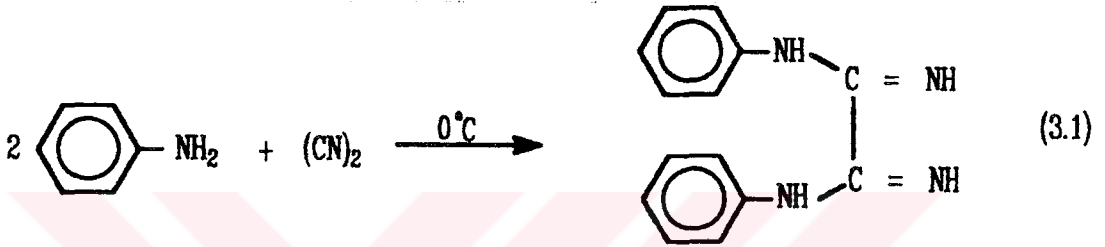


0,2 mol (21,4 g) p-Toluidin'in 200 mL alkoldeki çözeltisinden, 0 °C'de, saf siyanojen gazı doygun olacak şekilde 25-30 dakika geçirilince çözeltinin rengi turuncu olur. Daha sonra çözelti ortamına 10 mL buzlu asetik asitin 200 mL sudaki çözeltisi ilave edilir (pH=4,5-5). Bir gece buz banyosunda bekletilir. Oluşan turuncu kristaller süzülür ve alkolde tekrar kristallendirilir, süzülür ve vakumda kurutulur. Erime noktası 113-115 °C (bozunma), verim 7,7 g (%14,4). BTO'nin ¹H-NMR spektrum verileri (DMSO içinde) : δ = 7,94 ppm (s, 2H), 7,78 ppm (s, 2H), 7,36-7,07 ppm (m, 8H), 2,30 ppm (s, 6H); BTO'nin IR spektrum verileri; ν_{max} : 3450 (N-H), 3300 (=N-H), 3020 (C-H_{aro}), 2890 (C-H_{alip}), 1620 cm⁻¹ (C=N).

3.1.2. N,N'-bis(fenil)oksamidin (BAO)

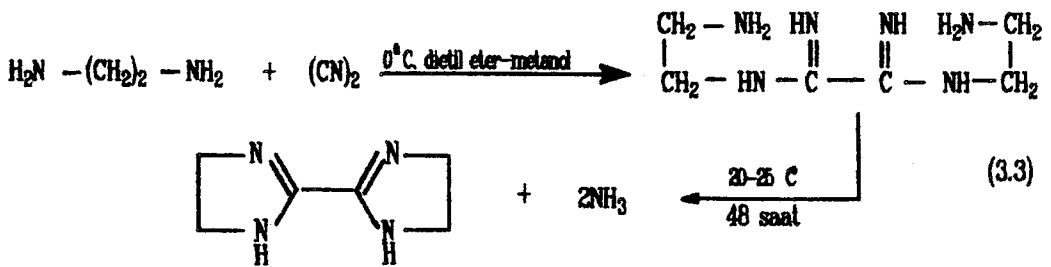
Literatürde^{10,11} kayıtlı bulunan bu madde aşağıdaki şekilde elde edilmiştir(3.2).

0.2 mol (18.6 g) Anilin 200 mL etanoldaki çözeltisi 0 °C'de siyanojen gazı ile doyurularak işleme 25-30 dakika devam edilince, turuncu kristaller elde edilir. Erime noktası 142-144 °C (bozunma), verim 5.5 g (%11,55). BAO'nin ¹H-NMR spektrum verileri (DMSO içinde) : δ = 7.92 ppm (s, 2H), 7.74 ppm (s, 2H), 7.45-7.06 ppm (m, 10H); BAO'nin IR spektrum verileri; ν_{max}: 3420 (N-H), 3310 (=N-H), 3030 (C-H_{arō}), 1615 cm⁻¹ (C=N).



3.1.3. Bis(Δ²-2-imidazolil) (BI)

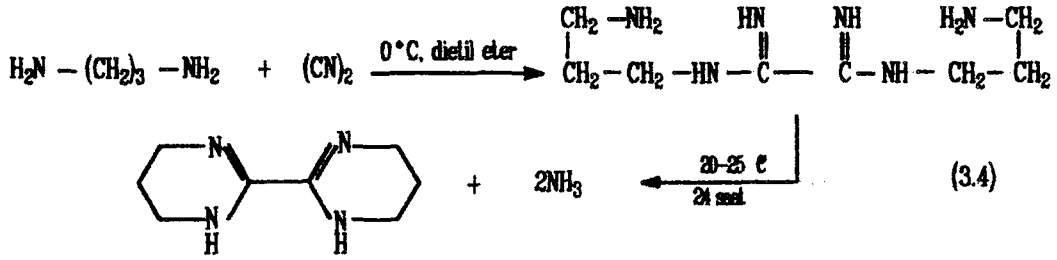
Literatürde^{14,16} kayıtlı bulunan bu madde aşağıdaki şekilde elde edilmiştir(3.3).



0.316 mol (19 g) Etilendiamin'nin %20 lik dietileter-metanol çözeltisi 0 °C de siyanojen gazı ile doyurulur. Reaksiyon karışımı iki gün kendi haline bırakılır, beyaz çökelti oluşur. Çökelti süzülür, sıcak alkolle yıkanır ve vakumda kurutulur. Erime noktası 289-291 °C (bozunma). Verim %17. Madde sıcak alkol, DMF, DMSO ve pridine az çözünür. BI'nin ¹H-NMR spektrum verileri (DMSO içinde) : δ = 4.83 ppm (s, 2H), 3.50 ppm (m, 8H); BI'nin IR spektrum verileri; ν_{max}: 3220 (N-H), 2950-2850 (C-H), 1710-1700 cm⁻¹ (C=N).

3.1.4. Bis(Δ^2 -2-pirimidinil) (BP)

Literatürde¹⁶ kayıtlı bulunan bu madde aşağıdaki şekilde elde edilmiştir(3.4).



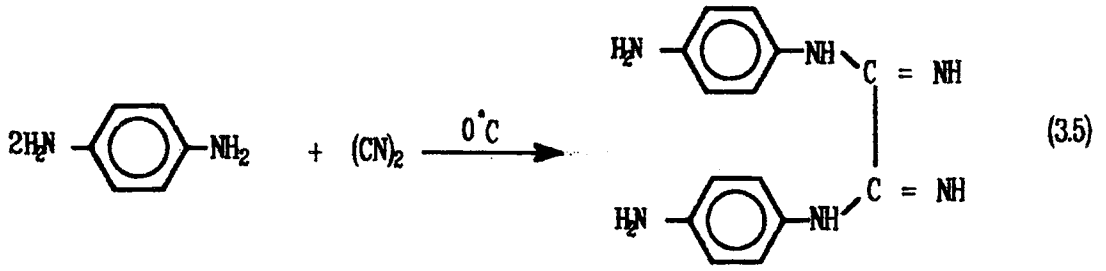
0.27 mol (20 g) 1,3-Propandiamin 100 mL dietieter de çözülür ve 0 °C siyanojen gazı ile doyurulur (çözeltini alt kısmında sarı yağmsı faz oluşuncaya kadar siyanojen gazı geçirilir). Karışım buz kabı içinde 24 saat kendi haline bırakılır. Amonyagın ayrılması ile oluşan sarı yağmsı kısımdan, sarı çökelti ayrılır, süzülür ve etanolde tekrar kristallendirilir. Erime noktası 129-130 °C (bozunma), verim %15. Madde eter hariç diğer bir çok organik çözücülerde çözünmektedir.

BP'nin ¹H-NMR spektrum verileri (metanol içinde) : δ = 4.78 ppm (s, 2H), 3.32 ppm (m, 8H), 1.74 ppm (m, 4H); BP'nin IR spektrum verileri; ν_{max} : 3200 (N-H), 2970 (C-H), 1710-1700 cm^{-1} (C=N).

3.1.5 N,N'-bis(4-aminofenil)oksamidin (FO)

Literatürde¹⁶ kayıtlı bulunan bu madde aşağıdaki şekilde elde edilmiştir(3.5).

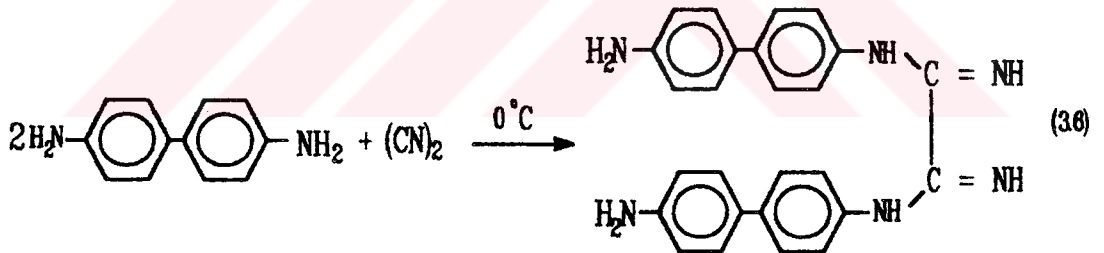
0.185 mol (20 g) p-Fenilendiamin 20 mL etanolde çözülür ve 0 °C de siyanojen gazı ile doyurulur. Reaksiyon karışımı bir gece buz banyosunda bekletilir. Oluşan kırmızı çökelti süzülür ve vakumda kurutulur. DMF de sıcaklığı 40 °C yi geçirmeden tekrar kristallendirilir (40 °C'yi geçince çözünmeyen polimer oluşmaktadır). Madde etanol, aseton, kloroform, dietil eteter, etil asetat ve seyreltik hidroklorik asitte az; dimetilformamid, nitrobenzen ve dioksanda çok çözünmekte; su toluen ve karbontetraklorurde çözünmemektedir. Verim % 28. FO'in IR spektrum verileri; ν_{max} : 3470 (N-H), 3310 (=N-H), 3010 (C-H_{aro}), 1670 cm^{-1} (C=N).



3.1.6. N,N'-bis[4-(4'-aminobifenil)]oksamidin (BFO)

Literatürde¹⁶ kayıtlı bulunan bu madde aşağıdaki şekilde elde edilmiştir (3.5).

0.11 mol (20 g) Benzidin 100 mL metanolde çözülür ve 0 °C de siyanojen gazı ile doyrulur. Reaksiyon karışımı 24 saat buz banyosunda tutulur. Oluşan koyu kırmızı çökelti süzülür, DMF de tekrar kristallendirilir ve vakum altında kurutulur. 182 °C bozunan madde seyreltik hidroklorik asit, etanol, etil asetat, asetik asit, aseton asetonitril ve dimetil formamidde az çözünmekte, su, seyreltik sodyum hidroksit, eter ve karbon tetra klorurde çözünmemektedir. Verim %38. BFO'nin IR spektrum verileri; ν_{max} : 3470 (N-H), 3310 (=N-H), 3010 (C-H_{aro}), 1670 cm⁻¹ (C=N).



3.1.7. 2,3-Di(4-metilfenilamin)-5,6-Bis(hidroksimino)pirazin-(TPGH₂)

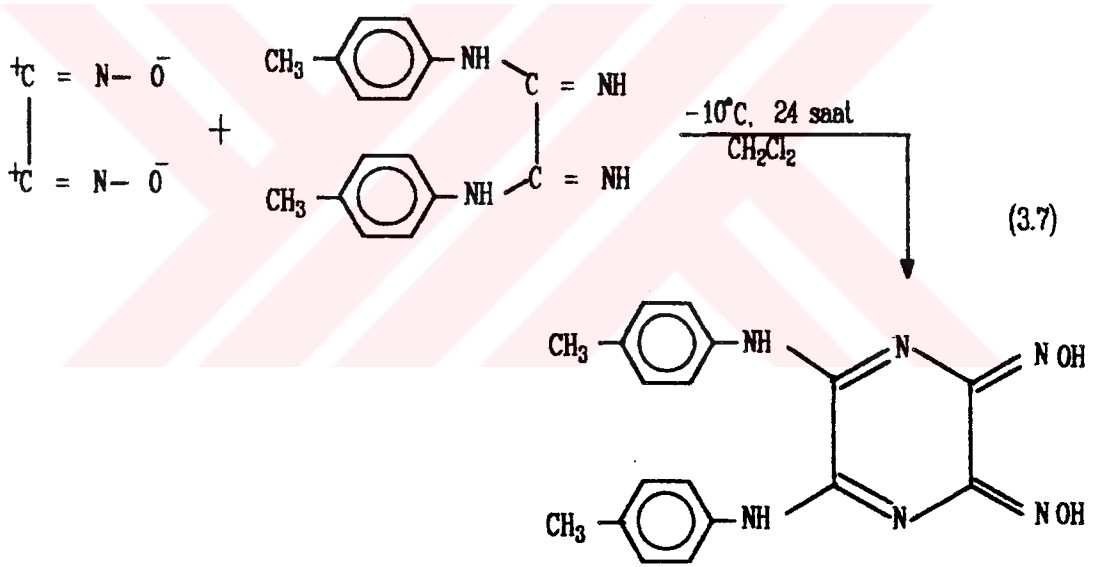
Literatürde kayıtlı bulunmayan bu madde aşağıdaki şekilde sentezlenmiştir(3.8).

100 mL Metilen klorurde çözülen 0.5X10⁻² mol (1,33 g) N,N'-bis(4-metilfenil)oksamidin çözeltisine -10 °C'de 1X10⁻² mol (1,57 g) anti-diklorglioksimden elde edilen disiyan-di-N-oksit çözeltisi karıştırılarak ilave edilir ve aynı sıcaklıkta 24 saat karıştırılmaya devam edilir. Bu süre sonunda turuncu olan çözelti rengi açık sarıya döner. Karıştırma durdurulur ve oda sıcaklığında 100 mL etanol ilave edilir, daha sonra

metilen klorür buharlaştırılarak ortamdan uzaklaştırılır. Alkollü ortama 100 mL su ve pH = 4,5 olana kadar 0,1 N HCl ilave edilir. Oluşan bej renkli madde süzülür ve alkolde tekrar kristallendirilir, süzülür ve vakumda kurutulur. Erime noktası 128–130 °C (bozunma), verim 1,55 g (%88).

Madde etanol, dietileter, aseton, pridin, kloroform, DMSO ve THF de çözünmekte, suda çözünmemektedir. TPGH₂'nin ¹H-NMR spektrum verileri (DMSO içinde) : δ = 9.88 ppm (s, 2H, D₂O'le yer değiştirir), 7.87 (s, 2H, D₂O'le yer değiştirir), 6.77–7.15 (m, 8H), TPGH₂'nin IR spektrum verileri; ν_{max} : 3400 (N-H), 3280 (O-H), 3020 (C-H_{arö}), 2900 (C-H_{alip}), 1730 (C=Npirazin), 1680 (C=Noksim) and 970 (N-O) cm⁻¹. C₁₈H₁₈N₈O₂ formülüne göre hesaplanan ve elementel analizle bulunan değerler;

	% C	% H	% N
Hesaplanan	61.71	5.63	24.00
Bulunan	62.07	5.49	23.65



3.1.8. 2,3-Difenilamin-5,6-Bis(hidroksimino)pirazin (APGH₂)

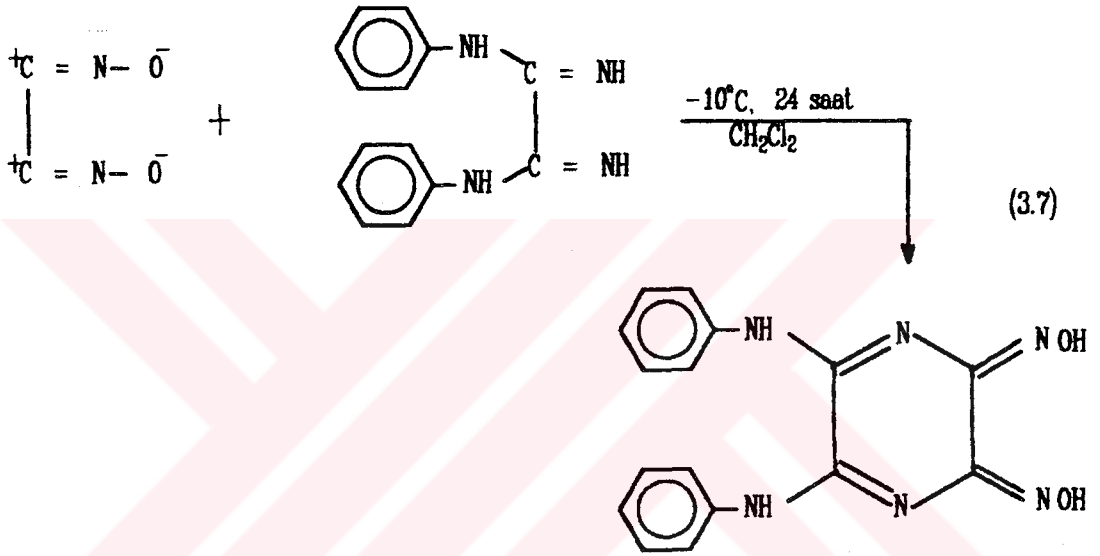
Literatürde kayıtlı bulunmayan bu madde aşağıdaki şekilde elde edilmiştir(3.8).

0.5X10⁻⁴ mol (1.19 g) N,N'-bis(fenil)oksamidin (BAO) 100 mL metilen klorürde çözülür ve -10 °C'de 0.01 mol (1.57 g) anti-diklorglioksimden elde edilen disiyan-di-N-oksit çözeltisi karıştırılarak ilave edilir ve 3.8'deki işlemler aynen yapılır. Açık sarı madde elde edilir. Erime noktası 130–132 °C, verim 1,48 g (%92).

Madde etanol, dietileter, aseton, pridin, kloroform, DMSO ve THF de çözünmekte,

suda çözünmemektedir. APGH₂'nin ¹H-NMR spektrum verileri (DMSO içinde) : δ = 9.78 ppm (s, 2H, D₂O'le yer değiştirir), 7.94 (s, 2H, D₂O'le yer değiştirir), 6.94-7.42 (m, 10 H), APGH₂'nin IR spektrum verileri; ν_{max} : 3395 (N-H), 3180 (O-H), 3020 (C-H_{aro}), 1730 (C=Npirazin), 1680 (C=Noksim) and 960 (N-O) cm⁻¹. C₁₆H₁₄N₆O₂ formülüne göre hesaplanan ve elementel analizle bulunan değerler;

	% C	% H	% N
Hesaplanan	59.63	4.35	26.09
Bulunan	59.28	4.69	25.97

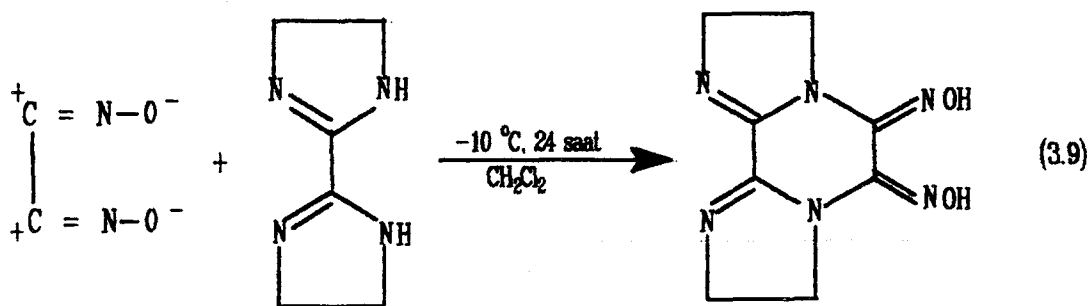


3.1.9. Bis(Δ²-2-imidazolyl)-5,5'-dioxime (BIGH₂)

Literatürde kayıtlı bulunmayan bu madde aşağıdaki şekilde elde edilmiştir (3.9).

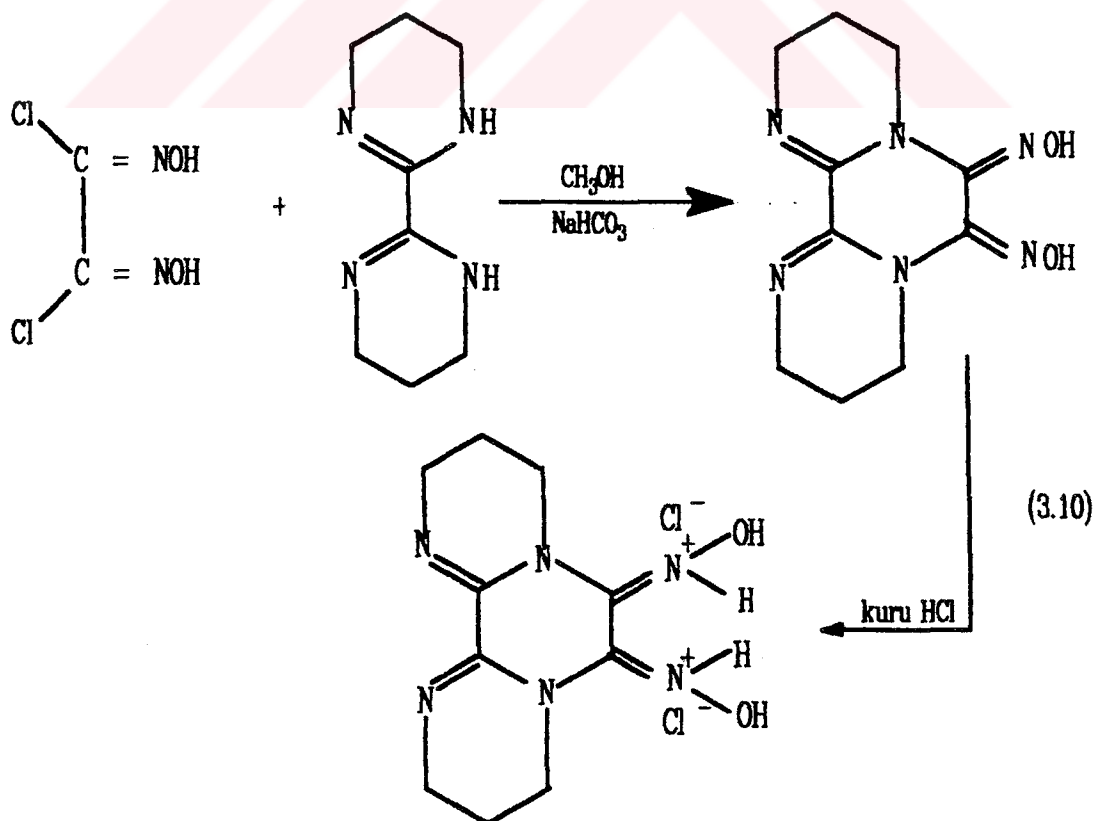
0.01 mol (1.38 g) Bis(Δ²-2-imidazolyl) (BI) 100 ml. metilen klorürde çözülür ve -10 °C'de 1.57 g (0.01 mol) anti-diklorgliksimden elde edilen disiyan-di-N-oksit çözeltisi karıştırılarak ilave edilir. -10 °C'de 12 Saat karıştırıldıktan sonra oluşan beyaz madde süzülür diklormetan ve etanolle yıkanır. Verim 2.04 g, %92. Erime noktası 228-230 °C (bozunma). Madde DMSO, pridin, DMF ve THF gibi güçlü çözücülerde dahi çözünmemekte veya çok az çözünmektedir. bu sebeple BIGH₂'nin yapısının aydınlatılmasında ¹H-NMR spektrofotometre tekniğinden faydalanılamamıştır. BIGH₂'nin IR spektrum verileri (KBr pellet) ; ν_{max} : 3190-3100 (O-H), 2950-2850 (C-H), 1690 (C=Nimidazolyl), 1640 (C=Noksim) and 1000 (N-O) cm⁻¹. C₈H₁₀N₆O₂ formülüne göre hesaplanan ve elementel analizle bulunan değerler;

	% C	% H	% N
Hesaplanan	43.24	4.50	37.13
Bulunan	42.99	4.82	37.72



3.1.10. Bis(Δ^2 -2-pirimidinil)-6,6'-dioksim dihidroklorür (BPGH₂.2HCl)

Literatürde kayıtlı bulunmayan bu madde aşağıdaki şekilde elde edilmiştir(3.10).



0.01 mol (1.66 g) bis(Δ^2 -2-pirimidinil) (BP) 50 mL metanol'deki çözeltisi üzerine 3 g NaHCO_3 ilave edilir ve 2 saat karıştırılır. Daha sonra üzerine 0.01 mol (1.57 g) anti-diklorogliksim ilave edilir ve iki saat daha oda sıcaklığında karıştırılır. Çözelti içerisindeki katı madde süzülerek uzaklaştırılır ve çözeltiden kuru HCl gazı geçirilir. Sararan çözelti ortamına, kuru dietileter ilave edilince sarı madde çöker. Çökelti süzülür ve vakumda kurutulur. Verim 2.74 g (%85). Erime noktası 140-142 °C.

Madde; su, etanol, metanol, pridin, DMF, DMSO ve benzeri çözücülerde çözünmekte, dietileterde çözünmemektedir. $\text{BPGH}_2\cdot 2\text{HCl}$ nin $^1\text{H-NMR}$ spektrum verileri (Metanol içinde) : $\delta = 3.63$ ppm (m, 8H), 2.11 ppm (m, 4H). $\text{BPGH}_2\cdot 2\text{HCl}$ 'nin IR spektrum verileri; ν_{max} : 3120-3090 (O-H), 2970-2850 (C-H), 2750 ($\text{>N}^+\text{-H}$) 1690 (C=Npirimidinil), 1635 (C=Noksim) and 990 (N-O) cm^{-1} . $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2\text{Cl}_2$ formülüne göre hesaplanan ve elementel analizle bulunan değerler;

	% C	% H	% N	% Cl
Hesaplanan	37.15	4.95	26.01	21.98
Bulunan	36.90	5.15	25.75	21.62

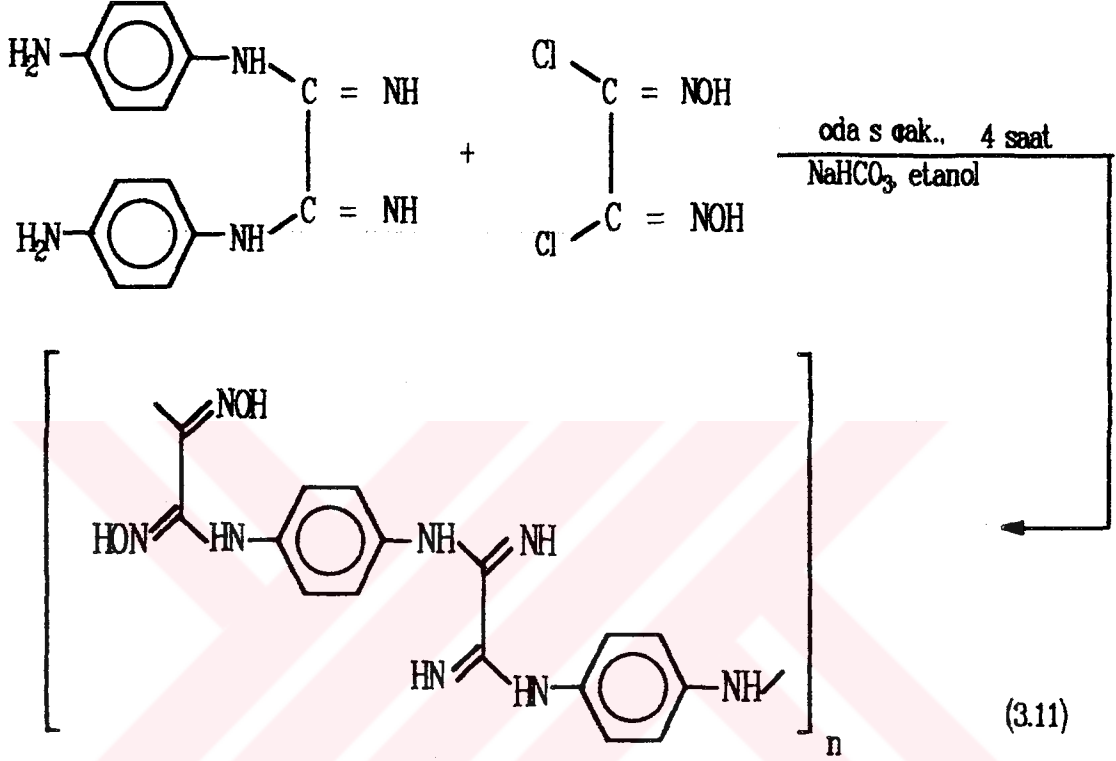
3.1.11. Polimerik-bis[N,N'-bis(4-aminofenil)oksamidin]gliksim (PFGH₂)

Literatürde bulunmayan bu madde, aşağıda belirtilen şekilde elde edilmiştir (3.11).

0.01 mol (2.68 g) N,N'-bis(4-aminofenil)oksamidin'in 50 mL etanoldeki süspansiyon halindeki çözeltisine 30 mL etanoldeki 0.01 mol (1.57 g) anti-diklorogliksim ve 2 g NaHCO_3 ilave edilir. 4 Saat oda sıcaklığında karıştırılır. Bu sürenin sonunda ortama 50 mL su ilave edilir. Kremi kırmızısı çökelti süzülür, su, soğuk alkol ve eterle yıkanır ve vakumda kurutulur. 250 °C de Kararak bozunan bu madde % 76 (2.67 g) verimle elde edildi.

PFGH₂ polimer olduğu için; ancak DMSO, pridin ve THF gibi güçlü çözücülerde çözünmektedir. Sıcak etanolde ise az çözünmektedir. PFGH₂ nin $^1\text{H-NMR}$ spektrum verileri : $\delta = 10.44$ (s, 2H, D₂O'le yer değiştiriyor), 7.88 (s, 2H, D₂O'le yer değiştiriyor), 7.55 (s, 4H, D₂O ile yer değiştiriyor), 6.86- 7.42 (m, 8H). PFGH₂ nin IR spektrum verileri; ν_{max} : 3470 (N-H), 3170 (O-H), 3010 (C-Harom), 1670 (C=Noksamidine), 1640 (C=Noksim) and 960 (N-O) cm^{-1} . PFGH₂' nin $(\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_2)_n$ formülüne göre hesaplanan ve elementel analizle bulunan değerler;

	% C	% H	% N
Hesaplanan	54.54	4.58	31.80
Bulunan	54.65	4.31	31.89



3.1.12. Polimerik-bis(N,N'-bis [4-(4'-aminobifenil)oksamidin]digliksim (PBFGH₂)

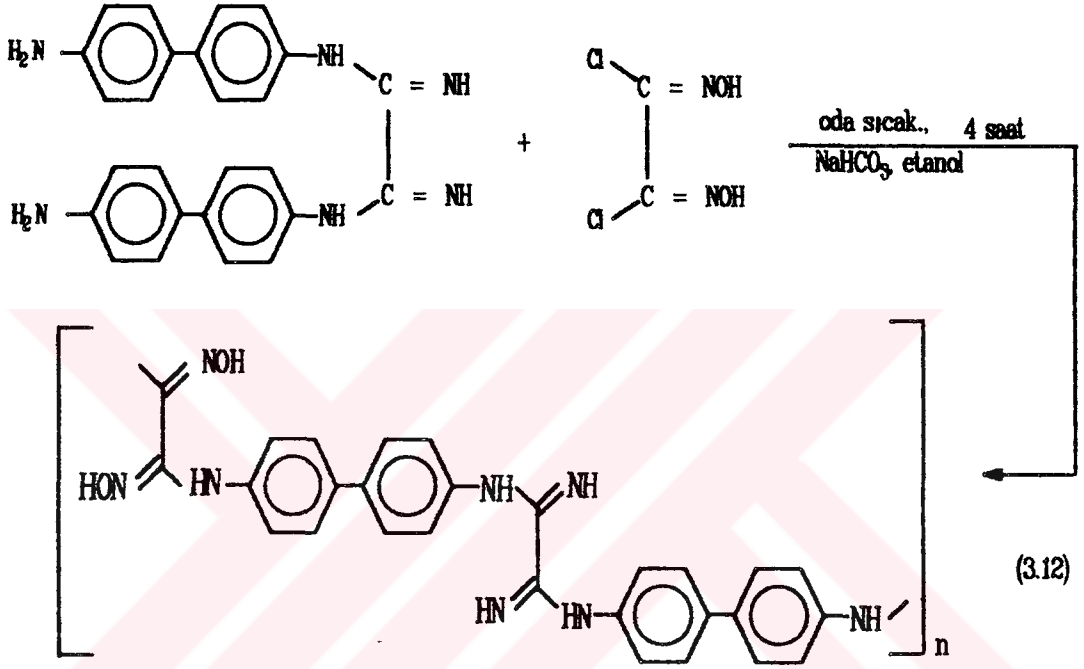
Literatürde bulunmayan bu madde, aşağıda belirtilen şekilde elde edilmiştir (3.12).

0.01 mol (4.20 g) N,N'-Bis[4-(4'-aminobifenil)oksamidin]'in 50 mL etanoldeki süspansiyon halindeki çözeltisine 30 mL etanolde çözülmüş olan 1.57 g (0.01 mol) anti-diklorgliksim ve 2 g katı NaHCO₃ ilave edilir. 4 Saat oda sıcaklığında karıştırılır. Bu sürenin sonunda ortama 50 mL su ilave edilir. Oluşan kırmızımsı çökelti süzülür, su, soğuk alkol ve eterle yıkanır ve vakumda kurutulur. 265 °C de karararak bozunan bu madde % 81 (4.08 g) verimle elde edildi.

Polimerik yapıda olan PBFGH₂, DMSO, pridin ve THF gibi güçlü çözücülerde çözünmektedir. Sıcak etanolde ise az çözünmektedir. PBFGH₂ nin ¹H-NMR spektrum verileri : δ = 10.40 (s, 2H, D₂O ile yer değiştiriyor), 7.90 (s, 2H, D₂O ile yer değiştiriyor), 7.56 (s, 4H, D₂O'le yer değiştiriyor), 6.90- 7.37 (m, 16H). PBFGH₂ nin IR spektrum verileri;

ν_{\max} : 3500 (N-H), 3200 (O-H), 3010 (C-Harom) 1670 (C=Noksamidine), 1635 (C=Noxime) and 960 (N-O) cm^{-1} . PBFGH₂ nin (C₂₈H₂₄N₈O₂)_n formülüne göre hesaplanan ve elementel analizle bulunan değerler :

	% C	% H	% N
Hesaplanan	66.65	4.79	22.21
Bulunan	66.54	5.04	21.61



3.2. Ligandların Metal Kompleksleri

3.2.1. TPGH₂, APGH₂, BIGH₂ ve BPGH₂.2HCl'nin Mononükleer Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri

1×10^{-3} mol Ligand'ın {0.350 g 2,3-di(4-metilfenilamin)-5,6-bis(hidroksi-imino)pirazin (TPGH₂), 0.322 g 2,3-difenilamin-5,6-bis(hidroksimino)pirazin (APGH₂), 0.222 g bis(Δ^2 -2-imidazolinil)-5,5'-dioksim (BIGH₂) veya 0.323 g bis(Δ^2 -2-pirimidinil)-6,6'-dioksim dihidroklorür (BPGH₂.2HCl)} 30 mL sıcak etanoldeki çözeltisine, karıştırılarak, 5×10^{-4} mol metal tuzu'nun (0.119 g NiCl₂.6H₂O, 0.119 g CoCl₂.6H₂O veya 0.0855 g CuCl₂.2H₂O) 30 mL etanol-su karışımındaki çözeltisi ilave edilir. 3,5-4 Olan pH, 5-5,5 oluncaya kadar %1 lik alkollü NaOH çözeltisi ilave edildi ve oluşan kompleks 30 dakika su banyosunda olgunlaştırıldı, sıcakken süzülür. Sıcak su, alkol ve eterle yıkanır ve vakumda kurutulur.

Elde edilen $[(TPGH)_2M]$ ve $(APGH)_2M$ $\{M=Ni(II), Co(II)$ veya $Cu(II)\}$ komplekslerine ait bazı fiziksel özellikler ve elementel analiz sonuçları "5. İlgili Tablolar" kısmında, "Tablo 1" de, IR spektrumları "Tablo 2" de, $[(BIGH)_2M]$ ve $[(BPGH)_2M]$ $\{M=Ni(II), Co(II)$ veya $Cu(II)\}$ komplekslerine ait bazı fiziksel özellikler ve elementel analiz sonuçları "5. İlgili Tablolar" kısmında "Tablo 3" de, IR spektrumları ve manyetik süseptibilite değerleri de "Tablo 4" de verilmiştir.

3.2.2 BIGH₂ ve BPGH₂'nin trinitükleer Cu(II) kompleksleri

1×10^{-3} mol Ligand'ın (0.222 g BIGH₂ veya 0.322 g BPGH₂.2HCl) 50 mL etanoldeki çözeltisi üzerine, 1.5×10^{-3} mol (0.257 g) CuCl₂.2H₂O'nun 30 mL etanoldeki çözeltisi ilave edilir. pH'nın 3.5-4'e düşmesiyle birlikte çözelti ortamının rengi hemen değişti. %1'lik Etanolü NaOH ile pH = 5.-5.5'e getirilir getirilmez kompleks çöker. Kompleks su banyosuda (60 °C) 1/2 saat kadar olgunlaştırılır. Çökelti süzülür, etanol ve eterle yıkanır ve vakumda kurutulur.

Elde edilen $[(BIGH)_2Cl_4Cu_3]$ ve $[(BPGH)_2Cl_4Cu_3]$ yapısındaki homotrinitükleer komplekslere ait bazı fiziksel özellikler ve elementel analiz sonuçları "5. İlgili Tablolar" kısmında "Tablo 3" de; manyetik süseptibilite verileri ve IR spektrumları da "Tablo 4" de verilmiştir.

3.2.3. BIGH₂ ve BPGH₂'nin heterotrinitükleer kompleksleri

5×10^{-4} mol mononükleer kompleksin (0.2505 g $[Ni(BIGH)_2]$, 0.2507 g $[Co(BIGH)_2]$, 0.2786 g $[Ni(BPGH)_2]$ veya 0.2787 g $[Co(BPGH)_2]$) 50 mL etanoldeki süspansiyonuna 1.50 mmol (0.2550 g) CuCl₂.2H₂O nun 20 mL alkoldeki çözeltisi ilave edilir ve geri soğutucu altında 4 saat karıştırılarak ısıtılır. Çökelti süzülür, alkol ve etrele yıkanır ve vakumda kurutulur.

Elde edilen $[(BIGH)_2Cl_4MM'_2]$ ve $[(BPGH)_2Cl_4MM'_2]$ yapısındaki heterotrinitükleer komplekslere ait bazı fiziksel özellikler ve elementel analiz sonuçları "5. İlgili Tablolar" kısmında "Tablo 3" de, manyetik süseptibilite verileri ve IR spektrumları da "Tablo 4" de verilmiştir.

3.2.4. BIGH₂ ve BPGH₂.2HCl nin Mononükleer Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) kompleksler

1×10^{-3} mol Ligand'ın (0.222 g BIGH₂ veya 0.322 g BPGH₂.2HCl) 30 mL etanoldeki çözeltisi üzerine 1×10^{-3} mol metal tuzu'nun (0.170 g ZnCl₂.2H₂O, 0.220 g CdCl₂.2H₂O veya

0.308 g $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 20 mL su-etanol karışımındaki çözeltisi ilave edilir. pH'nın 4'e düşmesiyle birlikte çözelti ortamının rengi hemen değişir. %1'lik Etanollu NaOH ile pH = 5.-5.5'e getirilir getirilmez kompleks çöker. Kompleks su banyosuda (60°C) 1/2 saat olgunlaştırılır. Çökelti süzülür, etanol ve eter ile yıkanır ve vakumda kurutulur.

Elde edilen $[(\text{BIGH})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})\text{M}]$ ve $[(\text{BPGH})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})\text{M}]$ yapısındaki mononükleer komplekslere ait bazı fiziksel özellikler ve elementel analiz sonuçları "5. İlgili Tablolar" kısmında "Tablo 3" de; magnetik süseptibilite verileri ve IR spektrumları da "Tablo 4" de verilmiştir.

3.2.5 BIGH_2 ve $\text{BPGH}_2 \cdot 2\text{HCl}$ 'nin trinükleer Cd(II) kompleksleri

1×10^{-3} mol ligand'ın (0.222 g BIGH_2 veya 0.322 g $\text{BPGH}_2 \cdot 2\text{HCl}$) 30 mL etanoldeki çözeltisi üzerine 3×10^{-3} mol (0.660 g) $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ün 20 mL susuz etanoldeki çözeltisi ilave edilir. pH'nın 4'e düşmesiyle birlikte çözelti ortamının rengi hemen değişir. %1'lik Etanollu NaOH ile pH = 5.-5.5'e getirilir getirilmez kompleks çöker. Kompleks su banyosuda (60°C) 1/2 saat olgunlaştırılır. Çökelti süzülür, etanol ve eterle yıkanır ve vakumda kurutulur.

Elde edilen $[(\text{BIGH})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cd}_3]$ ve $[(\text{BPGH})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cd}_3]$ yapısındaki trinükleer komplekslere ait bazı fiziksel özellikler ve elementel analiz sonuçları "5. İlgili Tablolar" kısmında "Tablo 3" de; magnetik süseptibilite verileri ve IR spektrumları da "Tablo 4" de verilmiştir.

3.2.6 PFGH_2 ve PBFGH_2 nin polinükleer Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri

2×10^{-3} mol ligand'ın (0.704 g PFGH_2 veya 1.008 g PBFGH_2) nin 30 mL DMSO'daki çözeltisi üzerine 3.5×10^{-3} mol metal tuzu'nun (0.236 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.237 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ veya 0.170 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 50 mL etanoldeki çözeltisi ilave edilir. pH'nın 4'e düşmesiyle birlikte çözelti ortamının rengi hemen değişir. %1'lik Etanollu NaOH ile pH = 5.-5.5'e getirildiğinde kompleks çöker. Kompleks su banyosuda (60°C) 1/2 saat olgunlaştırılır. Çökelti süzülür, etanol ve eterle yıkanır ve vakum altında kurutulur.

Elde edilen $[(\text{BFGH})_2\text{M}]$ ve $[(\text{BPFGH})_2\text{M}]$ yapısındaki polinükleer komplekslere ait bazı fiziksel özellikler ve elementel analiz sonuçları "5. İlgili Tablolar" kısmında "Tablo 5" de; IR spektrumları da "Tablo 6" de verilmiştir.

4. TARTIŞMA ve SONUÇ

4.1. 2,3-Di(4-metilfenilamin)-5,6-bis(hidroksimino)pirazin (TPGH₂), 2,3-Difenilamin-5,6-bis(hidroksimino)pirazin (APGH₂) ve Bunları Ni(II), Co(II) ve Cu(II) Kompleksleri

Bu çalışmanın birinci kısmında; N,N'-bis(4-metilfenil)oksamidin ve N,N'-bis(fenil)oksamidin ile disiyan-di-N-oksit'in -10 °C reaksiyonlarından 2,3-Di(4-metilfenilamin)-5,6-bis(hidroksimino)pirazin (TPGH₂) ve 2,3-Difenilamin-5,6-bis(hidroksimino)pirazin (APGH₂) elde edildi ve bu vic-dioksimlerin Ni(II), Co(II) ve Cu(II) iyonları ile vermiş oldukları komplekslerin yapıları incelendi.

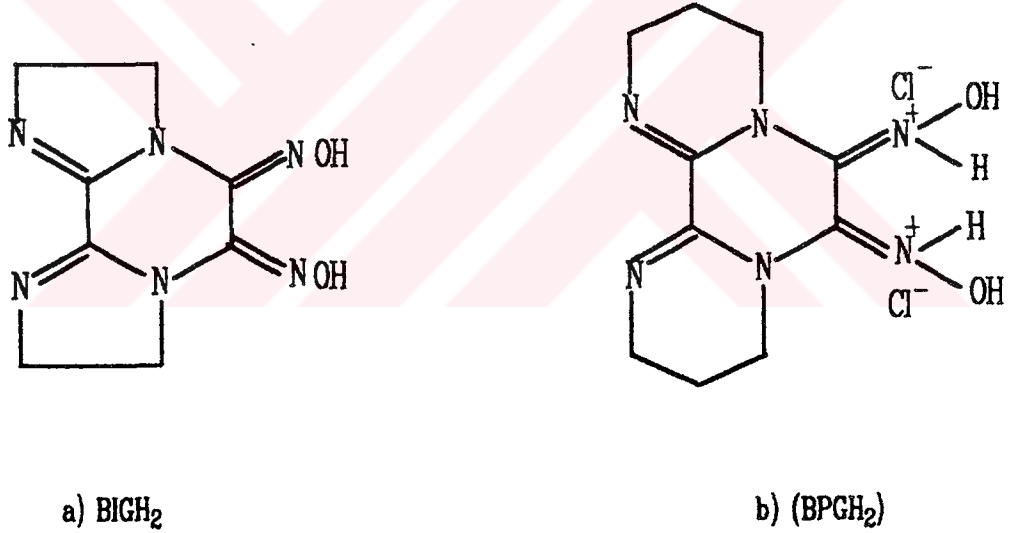
Bu vic-dioksimlerin (TPGH₂ ve APGH₂) DMSO-d₆ içerisindeki ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde; N-OH protonlarının yalnız singlet şeklinde kimyasal kayma gösterirler (TPGH₂ için δ = 9.88 ppm ve APGH₂ için δ = 9.78 ppm). Bu değerler bize elde edilen vic-dioksimlerin anti- formunda olduğunu gösterir⁴³. Ayrıca Ni(II) iyonu ile kırmızı kompleks vermesi de bu sonucu destekler^{26,37,43}.

Oksamidinlerin (BTO ve BAO) ve bunlardan elde edilen vic-dioksimlerin (TPGH₂ ve APGH₂) ait IR spektrumları Tablo 2' de verilmiştir. Oksamidinlerde 3300 cm⁻¹ görülen imin (=N-H) grubuna ait zayıf gerilme titreşimlerinin, vic-dioksimlerde kaybolduğu, bunu yerine 1730 cm⁻¹ de pirazin halkasına ait C=N gerilim titreşimlerinin ortaya çıktığı görülmektedir⁶¹. Burdan hareketle; disiyan-di-N-oksit ile aromatik disüstitüe oksamidinler arasındaki reaksiyonun (=N-H) üzerinden yürüdüğü ve bir pirazin halkası oluşturduğunu söyleyebiliriz (Şekil 4.1). vic-Dioksimler için karakteristik olan (O-H), (C=N) ve (N-O) gerilme titreşimleri, sırası ile TPGH₂' de 3280, 1680 ve 970 cm⁻¹; APGH₂'de 3180, 1680 ve 970 cm⁻¹ görülmektedir. Bu değerler literatürde belirtilen değerlerle uyum içerisinde^{9,23-55}.

Komplekslerinin yapılarının aydınlatılmasında IR ve elemental analiz tekniklerinden faydalanılmıştır. Mononükleer Ni(II), Co(II) ve Cu(II) klorür tuzlarının TPGH₂ ve APGH₂ komplekslerinin metal-ligand oranı 1:2 ve kare-düzlem yapıda olduğu anlaşılmaktadır. Dimetilglioksimin Ni(II), Co(II) ve Cu(II) komplekslerinin beş üyeli şelat yapısında ve metal iyonu oksimdeki azot atomları üzerinden koordinasyona girdiği bilinmektedir. Burada iki dioksim molekülünde birer protonunun kopması sonucu (O · · H-O) köprüsü oluşturulmuştur. Sentezi yapılan komplekslerde de (O · · H-O) gerilim⁵³⁻⁵⁵ ve deformasyon^{32,43,44} bandları sırasıyla 2360-2200 cm⁻¹ ve 1710-1690 cm⁻¹ görülmektedir. Bu bilgiler ışığında elde edilen komplekslerin dsp² hibrit tipinde kare düzlem yapıda oldukları kanaatine varılmıştır (4,2).

4.2. Bis(Δ^2 -2-imidazolil)-5,5'-dioksim (BIGH₂), Bis(Δ^2 -2-pirimidinil)-6,6'-dioksim (BPGH₂) ve Bunların Mono- ve Tri- nükleer kompleksleri.

Çalışmanın ikinci kısmında, etilendiamin'in metanol-dietileter ve 1,3-propandiaminin dietileter deki çözeltilerinden 0 °C sıcaklığında (CN)₂ gazı geçirilerek önce bu bileşiklere karşılık gelen oksamidinler elde edil. Elde edilen bu oksamidinlerin, çözelti ortamında oda sıcaklığında bekletilmesi sonucu iki mol amonyakın açığa çıkması ile beşli ve altılı bisiklik bileşikler olan Bis(Δ^2 -2-imidazolil) (BI) ve Bis(Δ^2 -2-pirimidinil) (BP) elde edildi. BI nin diklormetan daki süspansiyonun -10 °C de disiyan-di-N-oksil ile reaksiyonu sonucu Bis(Δ^2 -2-imidazolil)-5,5'-dioksim (BIGH₂) elde edildi. BP nin metanoldeki çözeltisine NaHCO₃'lü ortamda anti-diklorglioksim ilavesi ile bis(Δ^2 -2-pirimidinil)-6,6'-dioksim (BPGH₂) oluştu. Bu bileşiğin kararsız olması sebebiyle susuz çözeltisinden kuru HCl geçirilerek bis(Δ^2 -2-pirimidinil)-6,6'-dioksim dihidroklorür tuzu (BPGH₂·2HCl) elde edildi.



Şekil 4.3. a) Bis(Δ^2 -2-imidazolil)-5,5'-dioksim (BIGH₂) b) Bis(Δ^2 -2-pirimidinil)-6,6'-dioksim (BPGH₂)

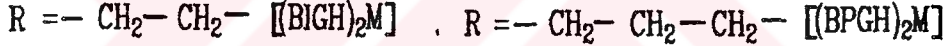
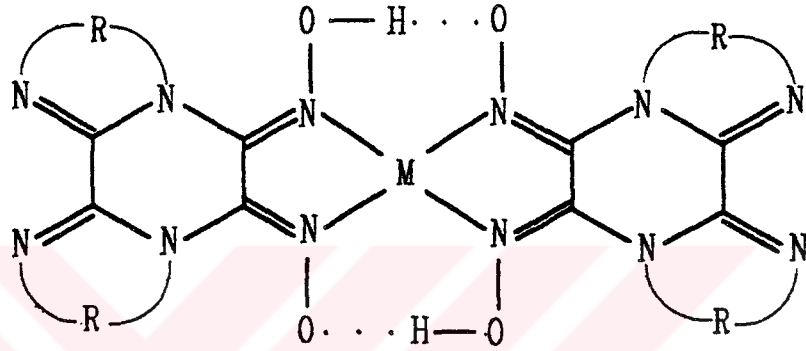
Beş üyeli iki halkaya sahip olan BI, altı üyeli iki halkaya sahip olan BP den daha karardır¹⁶. Benzer şekilde BI ile disiyan-di-N-oksil'in reaksiyonundan elde edilen BIGH₂, BP ile anti-diklorglioksim'in reaksiyonundan elde edilen BPGH₂ den daha karardır. BPGH₂ kararsız olduğundan ancak HCl tuzu halinde sentezlenebilmiştir. Bununla birlikte BIGH₂'nin erime noktası 228-230 °C iken, BPGH₂·2HCl'nin erime noktası 140-142 °C olması yukarıdaki ifadeyi destekler.

BIGH₂'nin DMSO, pridin, THF ve DMF gibi çözücülerde dahiaz çözünmesi, ¹H-NMR spektroskopisini yapı aydınlatılmasında kullanmamımızı mümkün kılmamıştır. BPGH₂·2HCl ve BP'nin ¹H-NMR spektrumlarına bakıldığında; BP ye ait 4.78 ppm de kimyasal kayma gösteren N-H protonu, BPGH₂·2HCl de gözükmemesi, BP ile anti-diklorglioksim'in reaksiyonu pirimidinil halkasında N-H grubu üzerinden reksiyona girdiğini gösterir (Şekil 4.3a) . vic-Dioksimlere ait OH kimyasal kayma^{9,23,24,30-52} değerleri 9-13 ppm görülürken BPGH₂·2HCl bu bölgede herhangi bir kimyasal kayma olmamıştır. Bunu sebebi HCl tuzunun oksim grubuna ait C=N üzerinden teşekkül ettiği için oksim grubuna ait oksijen üzerindeki elektron yoğunluğunun azlmasına ve dolayısı ile OH protonun daha zayıf alanlara kaymasına sebebep Olmmuştur. Pirimidinil halkasındaki -CH₂- protonlari iki farklı kimyasal kayma göstermiştir. Bu degerler BP de 1.74 ve 3.32 ppm de görülürken; BPGH₂·2HCl de üçüncü bir halkanın oluşumu sebebiyle daha zayıf alana kaymış ve 2.11 ve 3.63 ppm de görülmüştür.

Bl, BP ve bunlardan elde edilen vic-dioksimlere (BIGH₂ ve BPGH₂·2HCl) ait IR spektrumları Tablo 3'de verilmiştir. Bl ve BP de 3220 ve 3200 cm⁻¹ görülen N-H ait gerilme titreşimlerinin vic-dioksimlerde kaybolduğu, bunu yerine oksim grubuna ait C=N'e ait 1640 ve 1635 cm⁻¹ de gerilme titreşiminin ortaya çıktığı görülür. BIGH₂ ve BPGH₂·2HCl ye ait O-H gerilme titreşimleri 3190 ve 3090 cm⁻¹ de görülür. Bu değerlerde literatür kayıtlarına uygundur^{9,23,24,30-52}. BPGH₂·2HCl de 2760 cm⁻¹ de görülen titreşim bandı, hidroklorür tuzu oluşumu sonucu oluşan >N⁺-H ait karakteristik gerilme titreşimine aittir²⁷. Yine oksimlere ait karakteristik N-O gerilme titreşimi BIGH₂ de 1000 cm⁻¹ de BPGH₂·2HCl de 990 cm⁻¹ de görülmüştür ve bu değerlerde, vic-dioksimlere ait değerlerle uyum içindedir^{9,23,24,30-52}. İmidazolinil ve pirimidinil halkalarındaki C-H gerilme titreşimleri ise 2950-2850 cm⁻¹ de görülmüştür. Bl de, beşli halkaya sahip imidlere ait C=N gerilme titreşimi 1770 ve 1770 cm⁻¹ de görülürken; BIGH₂ de 1690 cm⁻¹ de görülmüştür. Aynı şekilde BP de, altılı halkaya sahip imidlere ait C=N gerilme titreşimi 1710 ve 1700 cm⁻¹ de görülürken; BPGH₂·2HCl de 1675 cm⁻¹ de görülmüştür.

Elde edilen komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında elemental analisis, IR spektroskopisi ve magnetik süseptibilite tekniklerinden faydalanılmıştır (Tablo 3 ve 4). BIGH₂ ve BPGH₂·2HCl ile Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) ile reaksiyonları sonucu metal-ligand oranı 1:2, 3:2, 1:1 ve 3:1 oranında homo- ve hetero-nükleer kompleksler elde edildi. BIGH₂ ve BPGH₂·2HCl ile Ni(II) ve Co(II); şartlar ne olursa olsun her zaman metal-ligand oranı 1:2 olan mononükleer kompleksler elde edildi (Şekil 4.4). BIGH₂ ve BPGH₂·2HCl ile Cu(II) ise sulu ortamda metal-ligand oranı 1:2 olan mononükleer kompleksler verirken (Şekil 4.4); susuz ortamda ise metal-ligand oranı 3:2 olan trinükleer kompleksler verir (Şekil 4.5). Susuz ortamda metal-ligand oranı 1:2 olarak ayarlanırsa bile yine yine 3:2 oranında kompleksler elde edilmiştir. Burada Cu(II) iyonlarından biri ligandlarla Ni(II) ve Co(II) iyonlarında olduğu gibi oksim gruplarıdaki

N,N' üzerinden şelat oluşturarak kara düzlem kompleks teşekkül ederken; diğer iki Cu(II) iyonularından herbiri imidazolinitil ve pirimidinitil halkalarındaki imid azotları ve iki klor iyonu ile tetrahedral kompleks teşekkül eder. Ni(II), Co(II) ve Cu(II) ile elde edilen metal-ligand oranı 1:2 ve 3:2 komplekslere ait hidrojen bağının (O...H-O) zayıf deformasyon bandı 1710-1700 cm⁻¹ de gözükmekte ve bu da vic-dioksimplere ait verilerle uyum içerisinde 31,32,44. C-H, C=N ve N-O gerilme titreşimleri ise ligandlara ait titreşimlerle fazla bir değişiklik göstermemiştir (Tablo 4).

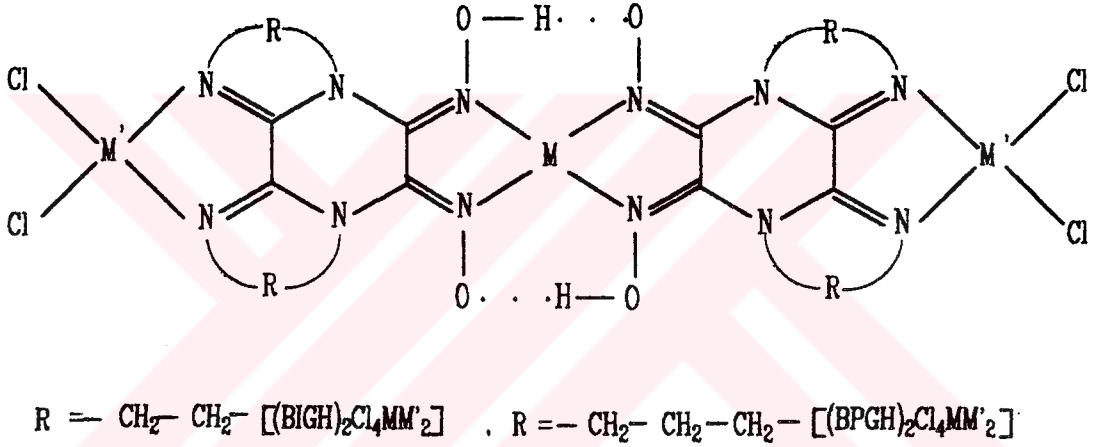


Şekil 4.4. BIGH₂ ve BPGH₂'nin Mononükleer Kompleksleri {M= Ni(II), Co(II) veya Cu(II)}.

BIGH₂ ve BPGH₂ nin Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin, susuz ortamda Cu(II) iyonu ile reaksiyonu sonucu heteronükleer kompleksler sentezlenmiştir. Burada, Ni(II) ve Co(II) kompleksleri, oksim grupları üzerinden şelat oluştururken, sonradan ilave edilen Cu(II) iyonularından herbiri imidazolinitil ve pirimidinitil halkalarındaki imid azotları ve iki klor iyonu ile tetrahedral kompleks teşekkül eder (Şekil 4.5). Mononükleer Ni(II) ve Co(II) komplekslerin erime noktaları 300 °C üzerinde olmasına karşılık; bu komplekslerin Cu(II) ile reaksiyonu sonucu elde edilen heteronükleer komplekslerin erime noktaları 200 °C civarlarına düşmüştür (Tablo 3). Buda, yapıya giren Cu(II)'nin yapıyı zayıflatan yönde olduğu kanaatini ortaya koyar. Ayrıca elde edilen heteronükleer komplekslerin suda çözünmesi ve daha sonra tekrar mononükleer Ni(II) ve Co(II) komplekslerine kolayca dönüşmesi sonucu sulu ortama geçen klor iyonlarının Arjantimetrik metotla (Mohr metodu) analiz edilmesine imkan sağlar.

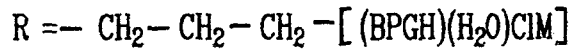
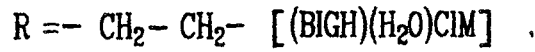
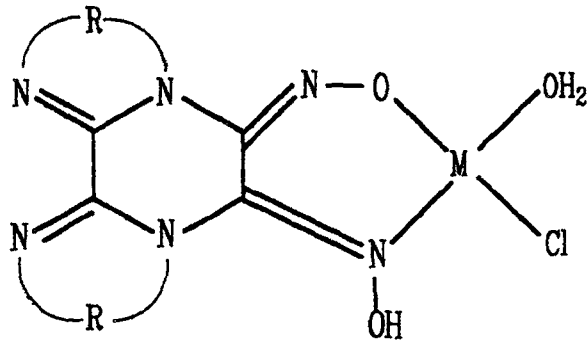
Komplekslerin magnetik süseptibilite değerlerine bakıldığında, Ni(II) komplekslerinin diamagnetik olduğu görülür. d⁸ Elektronik yapıya sahip Ni(II)

komplekslerinin diamagnetik olması, kompleksin kare-düzlem yapıya sahip olduğunu gösterir^{31,44,45,51}. $[(BIGH)_2Co]$ ve $[(BPGH)_2Co]$ komplekslerinin $20^\circ C$ magnetik süseptibilitesi ise, sırası ile 1.97 ve 2.10 B.M. (Bohr Magneton) değerindedir ve bu değerlerde vic-dioksimlerin kare-düzlem yapıdaki Co(II) kompleksleri için verilen değerlerle uyum içerisindedir. $[(BIGH)_2Cl_4Cu_3]$ ve $[(BPGH)_2Cl_4Cu_3]$ kompleksleri için ise, herbir metal başına ölçülen değer sırası ile 1.57 ve 1.59 B.M. dir ve bu değerde karedüzlem ve tetra hedral Cu(II) kompleksleri için ölçülen değerlerle uyum içerisindedir^{31,44,45,51}. Heteronükleer komplekslerin tamamı ise paramagnetikdir. Buda değerlerde heteronükleer komplekslerde merkez metal iyonlarından birininin $\{Ni(II), Co(II)$ veya Cu(II) iyonu} karedüzlem, diğer ikisinin [Cu(II) iyonu] ise tetrahedral yapıda koordinasyona girdiğini gösterir⁴⁵.

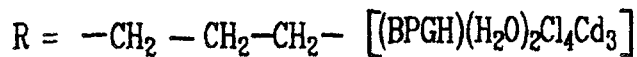
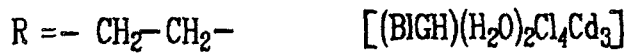
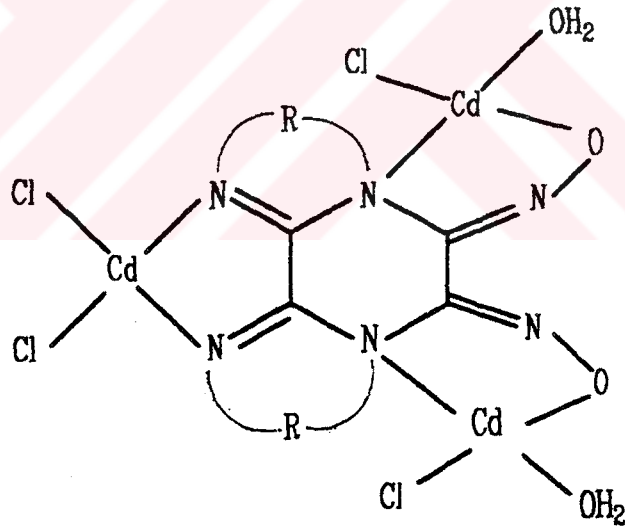


Şekil 4.5 BIGH₂ ve BPGH₂'nin Trinükleer Kompleksleri {M= Ni(II), Co(II) or Cu(II) ; M' = Cu(II)}

BIGH₂ ve BPGH₂·2HCl ile Zn(II) ve Hg(II) metal iyonları metal-ligand oranı 1:1 olan kompleksler verirken (Şekil 4.6); Cd(II) metal iyonu sulu ortamda metal-ligand oranı 1:1, susuz ortamda ise metal-ligand oranı 3:1 oranında kompleksler verir (Şekil 4.7)(Tablo 1). Metal-ligand oranı 1:1 olan komplekslerde; metal iyonu oksim grubuna ait N ve O atomları ile dışardan bir klor ve bir su molekülü ile koordinasyonu tamamlayarak ve tetrahedral kompleks oluşturmuştur^{9,30,47}. Susuz ortamda elde edilen Cd(II) metal iyonunun trinükleer kompleksinde ise elemental analiz ve IR spektrumları sonucu Şekil 4.7 de görüldüğü gibi üç tane tetrahedral yapı oluşturacağı kanaatine varılmıştır. d¹⁰ elektron konfigürasyonuna sahip Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) metal iyonları terahedral ve diamagnetik kompleksler oluştururlar. Burada elde edilen Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) kompleksleri de diamagnetikdir.



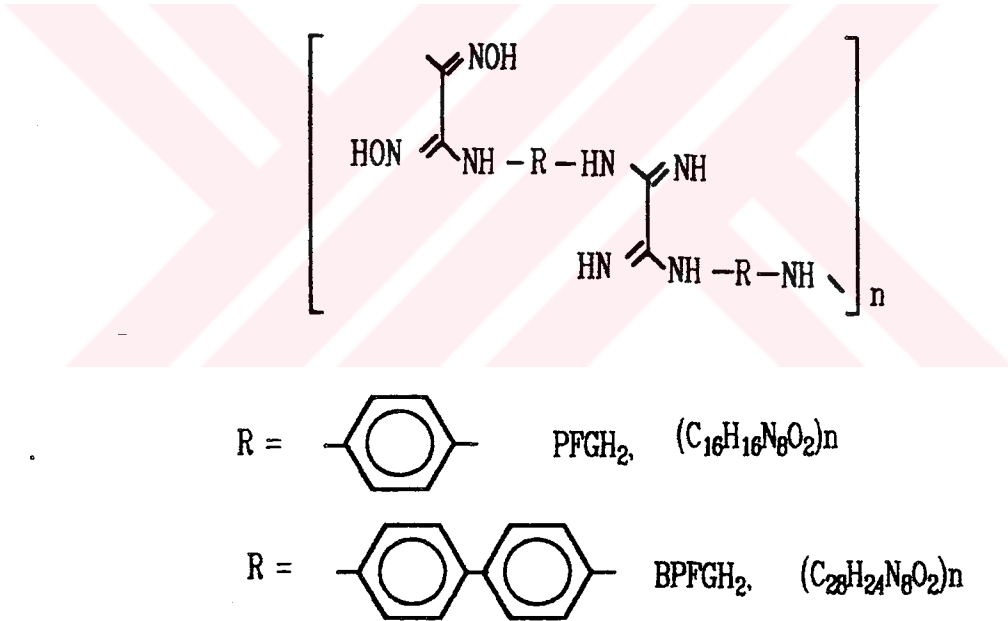
Şekil 4.6. Mononükleer $[(BIGH)Cl(H_2O)M]$ ve $[(BPGH)Cl(H_2O)M]$ Kompleksleri
 $\{M=Zn(II), Cd(II) \text{ or } Hg(II)\}$



Şekil 4.7. Trinükleer $[(BIGH)Cl_4(H_2O)_2Cd_3]$ ve $[(BPGH)Cl_4(H_2O)_2Cd_3]$ kompleksleri.

4.3. Polimerik-bis[N,N'-bis(4-aminofenil)oksamidin]glioksim (PFGH₂) ve
Polimerik-bis[N,N'-bis(4'-aminobifenil)]oksamidin]glioksim (PBFGH₂)
Bunların Polimerik Ni(II), Co(II) ve Cu(II) Kompleksleri

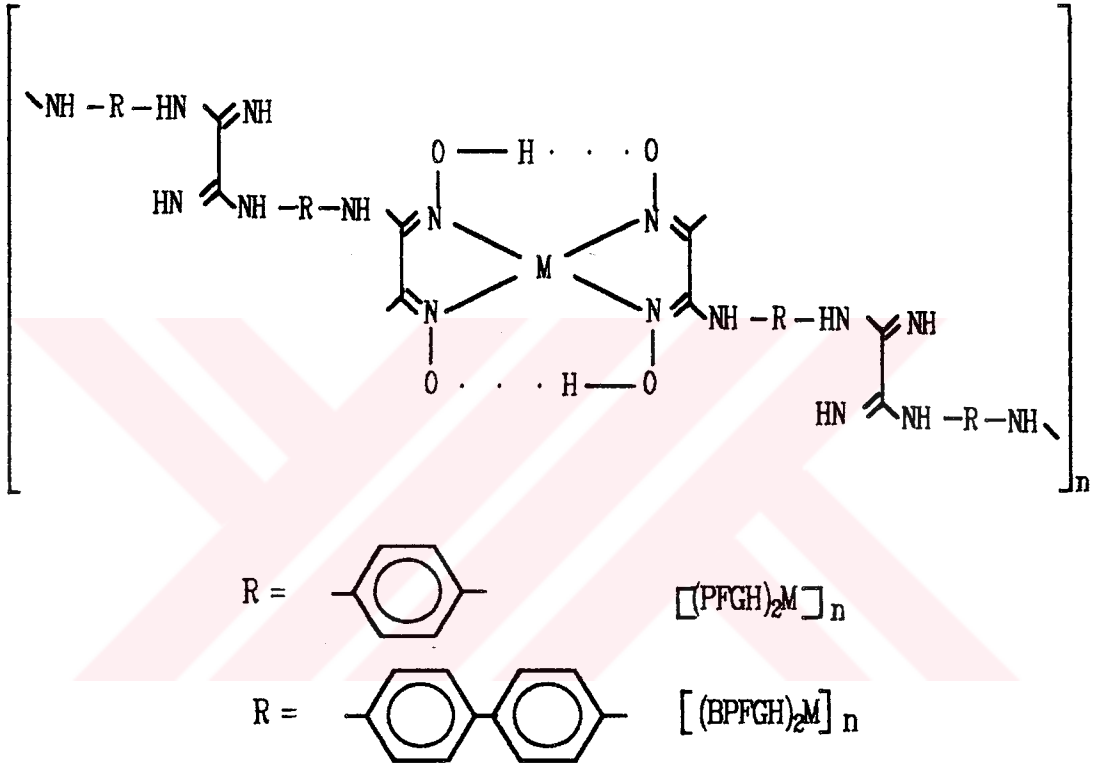
Çalışmanın son kısmında; p-fenilendiamin ve benzidin (4,4'-diaminobifenil) 0 °C sıcaklığında (CN)₂ gazı geçirilerek *sym*-bis(p-aminofenil)oksamidin ve *sym*-bis-4-(4'-aminobifenil)oksamidin elde edil. Elde edilen bu oksamidinlerin etanoldeki çözeltisine NaHCO₃'lü ortamda *anti*-diklorglioksim ilavesi ile polimerik-bis[N,N'-bis(4-aminofenil)oksamidin]glioksim (PFGH₂) ve polimerik-bis[N,N'-bis(4-(4'-aminofenil)]oksamidin]glioksim (PBFGH₂) elde edildi (Şekil 4.8). Elde edilen bu polimerik *vic*-dioksimlerin Ni(II), Co(II) ve Cu(II) komplekslerinin yapıları açıklanmaya çalışıldı (Şekil 4.9).



Şekil 4.8. Polimerik-bis[N,N'-bis(4-aminofenil)oksamidin]glioksim (PFGH₂) ve
Polimerik-bis[N,N'-bis(4-(4'-aminofenil)]oksamidin]glioksim (PBFGH₂)

Elde edilen polimerik *vic*-dioksimlerin ¹H-NMR spektrum ları incelendiğinde N-OH in zayıf alanda geniş pik şeklinde singlet kimyasal kayma göstermesi (PFGH₂ de δ = 10.44 ppm, PBFGH₂ de δ = 10.44 ppm), bu *vic*-dioksimlerin *anti*- formda olduğunu gösterir^{37,43}. N-H protonlarına ait kimyasal kayma değerleri 7.40-7.91 ppm ve aromatik

C-H protonlarına ait kimyasal kayma değerleri ise 6.86–7.42 ppm arasında görülmektedir. IR spektrumları (Tablo 2) incelendiğinde PFGH₂ ve BPFGH₂ sırası ile, O-H gerilme titreşimlerinin 3170 cm⁻¹ ve 3200 cm⁻¹, C=N gerilme titreşimleri 1640 cm⁻¹ ve 1630 cm⁻¹ ve N-O gerilme titreşimleri ise 960 cm⁻¹ ve 955 cm⁻¹ de görülmekte ve bu değerler literatüre uygundur^{9,23,24,30-52}. Oksamidinlere ait C=NH gerilme titreşimleri ise oksimlerde de 1670 cm⁻¹ civarında görülmektedir.



Şekil 4.9. Polinükleer $[(\text{PFGH})_2\text{M}]$ ve $[(\text{BPFGH})_2\text{M}]$ Kompleksleri $\{M = \text{Ni(II)}, \text{Co(II)} \text{ or } \text{Cu(II)}\}$.

Elde edilen polimerik Ni(II), Co(II) ve Cu(II) komplekslerinin organik çözücülerde çözünmemesi sebebiyle, komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında çözümlerinden (UV-visible ve H-NMR analizlerinden) faydalanılamamıştır. Bu sebeple komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında sadece elemental analiz ve IR spektroskopisi verilerinden faydalanılmıştır. Elemental analiz sonucu (Tablo 5.) elde edilen komplekslerin metal-ligand oranının 1:2 olduğu sonucuna varılmıştır. Burada metal-ligand oranının değiştirilmesi sonucunda bile yine metal-ligand oranı 1:2 olan kompleksler elde edilmiştir. Bu komplekslerin oluşumu sırasında pH'nın düşmesi, kompleksin oksim gruplarına ait N'lar üzerinden koordinasyona girerek ve her bir oksim grubunda bir proton ayrılarak iki

oksim grubu arasında hidrojen bağının teşekkülü sonucu (O...H-O) "şekil 4.9" daki gibi bir şelat oluşturdıklarının bir kanıtıdır. Şelat oluşumuyla meydana gelen hidrojen bağına (O...H-O) ait zayıf gerilme titreşimleri Ni(II) ve Co(II) komplekslerinde 2220 cm^{-1} , Cu(II) komplekslerinde $2360-2260\text{ cm}^{-1}$ civarında görülmekte ve bu değerler dimetilglioksimin kare-düzlem Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri için verilen değerlerle uyum içerisindedir⁵³⁻⁵⁵. Hidrojen bağına ait deformasyon titreşimleri ise 1710 cm^{-1} civarındadır ve bu değerlerde literatür verileri ile uyum içerisindedir^{9,23,24,30-52}. Aromatik C-H, C=N ve N-O gruplarına ait gerilme titreşimleri ise ligandlara ait değerlerle çok az bir farklılık göstermektedir^{3,4,8,9,11-19} (Tablo 6.).

Bu çalışmada, komplekslerin çoğunun ve bazı ligandların çözünürlüğünün iyi olmasından dolayı UV-Visible spektrofotometre çalışmalarına yer verilmemiştir.

Sonuc olarak bu çalışmada üç farklı oksamidin gruplarından hareketle altı yeni yic-dioksim ve bunlara ait mono- ve tri-nükleer kompleksler sentezlendi ve yapıları spektrofotometrik, elementel analiz ve magnetik süseptibilite teknikleri ile aydınlatılmaya çalışıldı. Bilhassa elde edilen heterotrinükleer komplekslerin sulu ortamdaki davranışları, bu konu hakkında yeni çalışmalara ışık tutacaktır.

5. İLGİLİ TABLOLAR

Tablo 1. TPGH₂ ve APGH₂'nin ve Komplekslerin Elementel Analiz Sonuçları^a, ve Bazı Fiziksel Özellikleri

Bileşik	Renk	E.N (dec) °C	Verim %	C	H	N	M
(TPGH ₂) ₂ Ni	Koyu kahve	320<	91	57.09 (56.89)	4.49 (4.29)	22.20 (21.89)	7.76 (7.48)
(TPGH ₂) ₂ Co	Koyu yeşil	320<	85	57.07 (56.79)	4.49 (4.61)	22.20 (21.59)	7.78 (7.22)
(TPGH ₂) ₂ Cu	Koyu yeşil	218–220	81	56.73 (56.35)	4.47 (4.18)	22.06 (22.25)	8.27 (8.22)
(APGH ₂) ₂ Ni	Koyu kahve	320<	93	54.81 (54.68)	3.71 (3.29)	23.98 (23.62)	8.36 (8.23)
(APGH ₂) ₂ Co	Koyu yeşil	320<	87	54.79 (54.66)	3.71 (3.12)	23.97 (23.78)	8.40 (8.22)
(APGH ₂) ₂ Cu	Koyu yeşil	230–232	85	54.43 (54.28)	2.68 (3.07)	23.81 (23.46)	9.28 (8.87)

^aHesaplanan. (Bulunan).

Tablo 2. TPGH₂ ve APGH₂ nin Monotükleer Komplekslerin Karakteristik IR Spektrumları (cm⁻¹) (KBr pellets)

Bileşikler	(N-H)	(O-H)	(O-H...O)	(O-H...O)	(C=N) pirazin	(C=N) oksim	(N-O)
(TPGH) ₂ Ni	3390	-	2200	1680	1710	1650	965
(TPGH) ₂ Co	3405	-	2320	1690	1720	1640	965
(TPGH) ₂ Cu	3400	-	2360	1685	1720	1630	965
(APGH) ₂ Ni	3400	-	2200	1675	1720	1610	955
(APGH) ₂ Co	3395	-	2330	1680	1710	1610	955
(APGH) ₂ Cu	3400	-	2350	1690	1720	1620	955

Tablo 3. BIGH₂ ve BPGH₂ nin Mononükleer ve Trinükleer Komplekslerinin Elementel Analiz^a Sonuçları ve Bazı Fiziksel Özellikleri.

Bileşik	Renk	E.N (dec) C	Verim %	C	H	N	Cl	M	M'
[(BIGH) ₂ Ni]	Kırmızı	>320	97	38.34 (37.96)	3.59 (3.75)	33.55 (33.31)	-	11.72 (11.60)	-
[(BIGH) ₂ Co]	Kahve	>320	78	38.32 (38.16)	3.59 (3.71)	33.53 (33.60)	-	11.78 (11.55)	-
[(BIGH) ₂ Cu]	Kahve	>320	73	37.98 (37.67)	3.59 (3.65)	33.22 (33.06)	-	12.50 (12.64)	-
[(BIGH) ₂ Cl ₄ Cu ₃]	Yeşil	208-210	69	24.79 (24.53)	2.32 (2.51)	21.69 (21.30)	24.60 (24.25)	18.53 (18.62)	-
[(BIGH) ₂ Cl ₄ NiCu ₂]	Sarı-Yeşil	228-230	96	24.96 (24.63)	2.36 (2.61)	21.83 (21.36)	18.42 (18.65)	7.62 (7.57)	16.51 (16.63)
[(BIGH) ₂ Cl ₄ CoCu ₂]	Koyu yeşil	210-212	93	24.95 (24.68)	2.18 (2.29)	21.43 (21.62)	18.41 (18.65)	7.65 (7.61)	16.50 (16.57)
[(BIGH)Cl(H ₂ O)Zn]	Açık sarı	248-250	57	28.26 (24.66)	3.26 (3.32)	24.71 (24.78)	10.43 (10.23)	19.23 (19.14)	-
[(BIGH)Cl(H ₂ O)Cd]	Kirli Beyaz	>320	85	24.82 (24.68)	2.86 (3.07)	21.71 (21.46)	9.16 (9.48)	29.04 (29.36)	-
(BIGH)Cl(H ₂ O)Hg]	Beyaz	222-224	64	20.22 (20.11)	2.33 (2.25)	16.68 (16.43)	7.46 (7.67)	42.21 -	-
[(BIGH)Cl ₄ (H ₂ O) ₂ Cd ₃]	Sarı	242-244	95	13.05 (13.32)	1.78 (2.03)	11.41 (11.25)	19.26 (19.45)	45.80 (45.96)	-
[(BPGH) ₂ Ni]	Kırmızı	>320	86	43.11 (42.86)	4.67 (4.83)	30.18 (29.76)	-	10.54 (10.13)	-
[(BPGH) ₂ Co]	Kahve	>320	64	43.08 (42.96)	4.67 (4.78)	30.16 (29.71)	-	10.59 (10.26)	-
[(BPGH) ₂ Cu]	Kahve	>320	67	42.74 (42.48)	4.66 (4.74)	29.90 (29.59)	-	11.30 (11.56)	-

Tablo 3'ün devamı:

$[(BPGH)_2Cl_4Cu_3]$	Yeşil	160-162	61	28.89 (28.67)	3.13 (3.45)	20.24 (20.16)	17.10 (16.85)	22.93 (22.76)	-
$[(BPGH)_2Cl_4NiCu_2]$	Koyu-Yeşil	206-208	85	29.08 (29.53)	3.17 (3.21)	20.35 (20.16)	17.17 (17.35)	7.10 (7.17)	15.35 (15.53)
$[(BPGH)_2Cl_4CoCu_2]$	Koyu-Yeşil	170-172	83	29.07 (29.38)	3.17 (3.29)	20.34 (20.62)	17.16 (17.37)	7.13 (7.41)	15.38 (15.57)
$[(BPGH)Cl(H_2O)Zn]$	Sarı	>320	54	32.63 (32.56)	4.11 (4.32)	22.83 (22.78)	9.63 (9.83)	17.63 (17.54)	-
$[(BPGH)Cl(H_2O)Cd]$	Mat sarı	>320	75	28.93 (28.68)	3.64 (3.07)	20.24 (20.06)	8.54 (8.86)	27.08 (27.36)	-
$[(BPGH)Cl(H_2O)Hg]$	Mat sarı	160-162	61	23.86 (23.61)	3.00 (3.25)	16.70 (16.43)	7.04 (7.37)	39.85 -	-
$[(BPGH)Cl_4(H_2O)_2Cd_3]$	Sarı	238-240	54	19.28 (19.35)	2.17 (2.38)	10.66 (10.41)	17.99 (18.21)	42.71 (42.52)	-

^aHesaplanan, (Bulunan). ^bBozunma.

Tablo 4. BIGH₂ ve BPGH₂HCl ve Elde edilen Komplekslerin Karakteristik IR spektrumları ve Mağnetik Süseptibilite Verileri. (B.M. = Bohr Magneton)

Bileşikler	Mağnetik süseptibilite (B.M)	$\nu(O-H)$	$\nu(C-H)$	$\delta(O-H...O)$	$\nu(C=N)$ imidazolimil veya Pirimidinil	$\nu(C=N)$ oksim	$\nu(N-O)$
[(BIGH) ₂ Ni]	Diamagnetik	-	2950	1710	1680	1630	1000
[(BIGH) ₂ Co]	1.97	-	2950	1710	1680	1630	995
[(BIGH) ₂ Cu]	1.54	-	2950	1710	1680	1620	990
[(BIGH) ₂ Cl ₄ Cu ₃]	4.68	-	2950	1710	1670	1610	980
[(BIGH) ₂ Cl ₄ NiCu ₂]	3.47	-	2950	1710	1670	1610	980
[(BIGH) ₂ Cl ₄ CoCu ₂]	5.48	-	2950	1710	1670	1610	980
[(BIGH)Cl(H ₂ O)Zn]	Diamagnetik	3210	2950	-	1675	1635	980
[(BIGH)Cl(H ₂ O)Cd]	Diamagnetik	3200	2950	-	1675	1635	980
[(BPGH)Cl(H ₂ O)Hg]	Diamagnetik	3320	2950	-	1675	1634	980
[(BPGH)Cl ₄ (H ₂ O) ₂ Cd ₃]	Diamagnetik	-	2950	-	1675	1634	980
[(BPGH) ₂ Ni]	Diamagnetik	-	2950	1710	1670	1630	980
[(BPGH) ₂ Co]	2.10	-	2950	1710	1670	1610	980
[(BPGH) ₂ Cu]	1.61	-	2950	1710	1670	1605	980
[(BPGH) ₂ Cl ₄ Cu ₃]	4.78	-	2950	1710	1670	1610	980
[(BPGH) ₂ Cl ₄ NiCu ₂]	3.54	-	2950	1710	1670	1620	985

Tablo 4'ün devamı;

$[(BPGH)_4Cl_4CoCu_2]$	5.53	-	2950	1710	1670	1620	980
$[(BPGH)Cl(H_2O)Zn]$	Diamagnetik	3180	2950	-	1675	1635	980
$[(BPGH)Cl(H_2O)Cd]$	Diamagnetik	3180	2950	-	1675	1635	980
$[(BPGH)Cl(H_2O)Hg]$	Diamagnetik	3180	2950	-	1675	1635	980
$[(BPGH)Cl_4(H_2O)_2Cd_3]$	Diamagnetik	-	2950	-	1675	1635	980

Diğer Pikler : $\nu(H_2O)$: 3400–3350 cm^{-1} $[(BIGH)Cl(H_2O)M]$, $[(BPGH)Cl(H_2O)M]$,
 $[(BIGH)Cl_4(H_2O)_2Cd]$ ve $[(BPGH)Cl_4(H_2O)_2Cd]$ $\{M = Zn(II), Cd(II) \text{ ve } Hg(II)\}$.

Tablo 5. $[(\text{PFGH}_2)\text{M}]_n$ ve $[(\text{PBFHG}_2)\text{M}]_n$ Yapısındaki Polinitökleer Komplekslerin Elementel Analiz Sonuçları^a ve Bazı Özellikleri

Bileşik	Renk	Verim %	C	H	N	M
$[(\text{PFGH}_2)\text{Ni}]_n$	Koyu Kırmızı	94	50.48 (50.56)	3.97 (3.75)	29.43 (29.31)	7.71 (7.85)
$[(\text{PFGH}_2)\text{Co}]_n$	Koyu Kahve	87	50.46 (50.16)	3.97 (3.71)	29.42 (29.20)	7.74 (7.65)
$[(\text{PFGH}_2)\text{Cu}]_n$	Kahve	84	50.16 (50.33)	3.95 (3.61)	29.25 (29.30)	8.29 (8.34)
$[(\text{PBFHG}_2)\text{Ni}]_n$	Koyu Kırmızı	95	63.11 (63.38)	4.35 (4.29)	21.03 (21.22)	5.51 (5.43)
$[(\text{PBFHG}_2)\text{Co}]_n$	Koyu Kahve	87	63.10 (63.36)	4.35 (4.32)	21.02 (20.78)	5.53 (5.39)
$[(\text{PBFHG}_2)\text{Cu}]_n$	Kahve	85	62.82 (62.66)	4.33 (4.32)	20.92 (20.78)	5.94 (5.78)

^aHesaplanan, (Bulunan).

^bBütün Komplekslerin Erime Noktası 320 °C nin üzerindedir.

Tablo 6. [(PFGH₂)M]_n ve [(PBFGH₂)M]_n Yapısındaki Polinükleer Komplekslerin Karakteristik IR Spektrumları (cm⁻¹) (KBr pellets)

Bileşikler	$\nu(N-H)$	$\nu(C-H)$	$\nu(O-H\cdots O)$	$\delta(O-H\cdots O)$	$\nu(C=N)$ oksamidin	$\nu(C=N)$ oksim	$\nu(N-O)$
[(PFGH ₂)Ni] _n	3470	3015	2220	1710	1670	1620	960
[(PFGH ₂)Co] _n	3470	3010	2230	1710	1670	1610	960
[(PFGH ₂)Cu] _n	3470	3010	2260-2360	1710	1670	1610	960
[(PBFGH ₂)Ni] _n	3500	3010	2220	1710	1670	1610	960
[(PBFGH ₂)Co] _n	3500	-	2220	1710	1670	1610	960
[(PBFGH ₂)Cu] _n	3500	3010	3260-2360	1710	1670	1605	960

6. ÖZET

Bu çalışmada literatürde bulunmayan altı adet *vic*-dioksim ve bunların bazı geçiş metalleri ile kompleksleri sentezlendi. Bu *vic*-dioksimler; 2,3-Di(4-metilfenil-amin)-5,6-bis(hidroksimino)pirazin (TPGH₂), 2,3-Difenilamin-5,6-bis(hidroksimino)-pirazin (APGH₂), bis(Δ^2 -2-imidazolinil)-5,5'-dioksim (BIGH₂), bis(Δ^2 -2-pirimidinil)-6,6'-dioksim (BPGH₂), polimerik-bis[N,N'-bis(4-aminofenil)oksamidin]glioksim (PFGH₂) ve polimerik-bis[N,N'-bis(4-(4'-bifenilamin))]oksamidin]glioksim (PBFHG₂) dir.

Çalışmanın birinci kısmında disiyan-di-N-oksit'in -10 °C de p-tolidin ve anilin'le siyanojen $\{(CN)_2\}$ 'nin reaksiyonları sonucu elde edilen N,N'-bis(4-metilfenil)oksamidin ve N,N'-bis(fenil)oksamidin ile reaksiyonları sonucu TPGH₂ ve APGH₂ sentezlendi. TPGH₂ ve APGH₂'nin Ni(II), Co(II) ve Cu(II) iyonları ile metal-ligand oranı 1:2 ola mononükleer kompleksleri izole edildi.

Çalışmanın ikinci kısmında etilendiamin ve 1,3-propandiaminin siyanojen ile reaksiyonu sonucu oluşan oksamidinlerin çözelti ortamında ikiye mol amonyak açığa çıkarmaları sonucu elde edilen bis(Δ^2 -2-imidazolinil) ile disiyan-di-N-oksit'in ve bis(Δ^2 -2-pirimidinil) ile anti-diklorglyoksim'in reaksiyonları sonucu BIGH₂ ve BPGH₂ sentezlendi. BPGH₂ kararsız olduğu için metanollü çözeltisinden HCl gazı geçirmek suretiyle BPGH₂·2HCl formunda hidroklorür tuzu şeklinde sentezlenebilmiştir. BIGH₂ ve BPGH₂ ile Ni(II), Co(II) ve sulu ortamda Cu(II) iyonları ile metal-ligand oranı 1:2 olan mononükleer kompleksler elde edilmesine karşılık; susuz ortamda Cu(II) ile metal-ligand oranı 3:2 olan trinükleer kompleksler elde edildi. Mononükleer Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin susuz ortamda Cu(II) iyonu ile heterotrinükleer kompleksler elde edildi. Yine BIGH₂ ve BPGH₂ ile Zn(II), Hg(II) ve sulu ortamda Cd(II) iyanlarından metal-ligand oranı 1:1 olan mononükleer kompleksler vermesine karşılık; susuz ortamda Cd(II) ile metal-ligand oranı 3:1 olan trinükleer kompleksler verir.

Çalışmanın son kısmında ise p-fenilendiamin ve benzidin'in siyanojen ile reaksiyonları sonucu N,N'-bis(4-aminofenil)oksamidin ve N,N'-bis[4-(4'-aminobifenil)]oksamidin ile anti-diklorglioksim in zayıf alkali ortamda reaksiyonları sonucu PFGH₂ ve PBFHG₂ elde edildi. PFGH₂ ve PBFHG₂ ile Ni(II), Co(II) ve Cu(II) iyonları ile reaksiyonları sonucu metal-ligand oranı 1:2 olan polinükleer kompleksleri elde edildi.

Elde edilen *vic*-dioksimlerin yapılarının aydınlatılmasında, ¹H-NMR, IR spektrumları ve elementel analiz verilerinden faydalanılmıştır. Komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında IR spektrumları, magnetik süseptibilite ve elementel analiz verilerinden faydalanılmıştır.

7. KAYNAKLAR

1. BEKAROĞLU, Ö., 1972. "Koordinasyon Kimyası", İ.Ü. Kimya Fak. Yayını, İST.
2. "Metal Complexes May be Better Anticancer Drugs", Chem. and Eng., News April 19, 36, 1982.
3. TSCHUGAFF, L., 1907. "Cobaltidioxime(II). Communication on Complex Compounds", Ber. Dtsch. Chem. Ges., 40, 3498.
4. SCHRAUZER, G.N., and WINDGASSEN, R.J., 1966. "Alkylcobaloximes and Their Relation to Alkylcobalamines", J. Am. Chem. Soc., 88, 3738.
5. SCHRAUZER, G.N., and WINDGASSEN, R.J., 1967. "On Hydroxyalkylcobaloximes and Their Mechanism of a Cobamide Dependent Diol Dehydrase", J. Am. Chem. Soc., 89, 143-147.
6. SCHRAUZER, G.N., and WINDGASSEN, R.J. 1967. "Cobalamin Model Compounds. Preparation and Reactions of Substitued Alkyl- and Alkenyl-cobaloximes and Biochemical Implications", J. Am. Chem. Soc., 89, 1999.
7. BEKAROĞLU, Ö., 1974. "Reactions and Mechanism of Complex Formations and Rearrangement from "Cobaloxime" with New Ligands", Chemical. Acta. Turcica, 2, 17-28.
8. TAN, N., and BEKAROĞLU, Ö., 1983. "Synthesis of Some Organometallic Compounds of 1,2-Acenaphthylene-Dione Dioxime and Comparison with B12 Model Comounds", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 13, 667.
9. GÖK, Y., and ÖZCAN, E., 1991. "Synthesis and characterization of 2,3-bis(hdroxyimino)-1,2,3,4-tetrahydro-pyrido[2,3-b]pyrazine and its nickel(II), cobalt(II), copper(II), palladium(II), cadmium(II) and cobalt(III) complexes", Transition Met. Chem., 16, 393-396 .
10. BROTHERTON, T.K., and LYNN, J.W., 1959. "The Synthesis and Chemistry of Cyanogen", Chemical Rev., 65, 841.

11. WOODBURN, H. M., MOREHEAD, B. A. and CHIN, C. M., 1950. "The reaction of Cyanogen with Organic Compounds. II. Primary Aliphatic Amines", *J. of Org. Chem.* 15, 535.
12. WOODBURN, H. M., MOREHEAD, B. A., and CHIN, C. M., 1950. "The reaction of Cyanogen with Organic Compounds. III. Substitution and Exchange Reactions of Dialklyoxamidines", *J. Org. Chem.*, 15, 541.
13. WOODBURN, H. M., and PINO, L. N., 1951. " The Rection of Cyanogen with Organic Compounds IV. Aminopyridines.", *J. Org. Chem.*, 16, 1389.
14. WOODBURN, H. M., and Q'GEEN, R. C., 1952. "The Rection of Cyanogen with Organic Compounds VI. Ethylenediamine and its Alkyl Derivatives", *J. Org. Chem.*, 17, 1235.
15. WOODBURN, H. M., CHIN, C. M., and THORPE, D. H., 1957. "Reaction of Cyanogen with Organic Compounds. IX. Alkyl Amines", *J. Org. Chem.*, 22, 846.
16. WOODBURN, H. M., and FISHER, J.R., 1957. "Reaction of Cyanogen with Organic Compounds. X. Aliphatic and Aromatic Diamines", *J. Org. Chem.*, 22, 895.
17. WOODBURN, H. M., and GRAMINISKI, E. L., 1958. "Reaction of Cyanogen with Organic Compounds. XI Amino Alcohols", *J. Org. Chem.*, 23, 819.
18. WOODBURN, H. M., PLATEK, W., and GRAMINISKI, E.L., 1958. "The Chemistry of Oxamidines. II. Reaction with Hydrogen Sulfide, of Cyanogen with Organic Compounds" *J. Org. Chem.*, 23, 519.
19. WOODBURN, H. M., and HOFFMAN, W.E., 1957. "The Chemistry of Oxamidines I.", *J. Org. Chem.*, 23, 262.
20. PAPAFIL, M. A., KLEINSTEIN, A. and MACOVEI, 1956. "The Colorimetric determination of Copper with diphenyldi-o-tolyl-oxamidine". *Analele Stiint Univ. Al. I. Cuza Iasi, Sect. I(N.S.)* 2, 241-50.
21. SMITH, P.A.S., 1966. "The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds", Vol. 2, 29-68, New York.
22. NESMEYANOV, A.N., and NESMEYANOV, N.A., 1974. "Fundamentals of Organic Chemistry, Vol. 2, 166, Moskow Mir Published (1976).

23. BEKAROĞLU, Ö., 1990. "Süstitüe Makrosiklik Maddeler ve Komplekslerin Sentezi, Yapı ve Özelliklerinin Spektroskopik Yöntemle İncelenmesi", Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Dergisi Özel Sayısı, 2,(1), 41-50.
24. ERTAŞ, M., KORAY, A. R., AHSEN, V., and BEKAROĞLU, Ö., 1987. "A Novel Dithioferrocenophane with a vic-Dioxime Moiety in The Bridging Chain, Journal of Organometallic Chemistry, 319, 197-199.
25. GÖK, Y., and BEKAROĞLU, Ö., 1982. "The synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of Some New α -Dioximes", Synth. React., Inorg. Met-Org. Chem., 12, 889.
26. CHAKRAVORTY, A., 1974. "Structure Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes", Coor. Chem. Rev., 13, 1-46.
27. SERİN, S., and BEKAROĞLU, Ö., 1983. "Synthesis Complex Formation of Stereoisomers of 1,3-Diphenyl-2-thioxo-4,5-bis(hidroxyimino)-imidazoline", Z. Anorg. Allg. Chem. 496, 192.
28. AVRAM, M., and MATEESCU, GhD., 1972. "Infrared Spectroscopy", New York, Willey-Interscience.
29. PATA, S., 1970. "The Chemistry of The Carbon-Nitrogen Double Bond", 386 London.
29. GÜL, A., and BEKAROĞLU, Ö., 1982. "The Synthesis and Complex Formation of 5,6-Dihydrocyclopent (F,G) Acenophylene-1,2-Dione Dioxime", Synth. React., Inorg. Met-Org. Chem., 12, 889.
30. İREZ, G., and BEKAROĞLU, Ö., 1983. "The Synthesis and Complex Formation of Some New Substituted Amino-, Diamino-glyoximes", Synth. React., Inorg. Met-Org. Chem., 13, 781.
31. GÜL, A., and BEKAROĞLU, Ö., 1983. "Synthesis of N,N'-Bis(4'-benzo[15-Crown-5])-diaminoglyoxime and its Complexs with Cu(II), Ni(II), Co(II), Pt(II), Pd(II) and UO₂(VI)", J. Chem. Soc. Dalton Trans, 2537.
32. KARADENİZ, K., and BEKAROĞLU, Ö., 1983. "The Synthesis and Complex of Four New Macrocyclic vic-Dioximes", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 13, 1029.

33. BANK, C., and BEKAROĞLU, Ö., 1983. "The Synthesis and Complex Formation of Dibenzo[e,k]-2,3-Bis(hydroxyimino)-1,4,7,10-Tetraaza-2,3,8,9-Tetrahydrocyclododecine". Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem., 13, 1047-1058.
34. KOÇAK, M., and BEKAROĞLU, Ö., 1984. "Synthesis of Ethane-1,2-Bis(thioglyoxime) and its Complexes with Nickel(II), Copper(II), Cobalt(II), Cadmium(II), and Uranyl(VI)". Synth. React., Inorg. Met-Org. Chem., 14, 689-701.
35. KOÇAK, M., and BEKAROĞLU, Ö., 1985. "The Synthesis and Complex Formation of N-(2-methylpyridyl)aminoglyoxime", Synth. React., Inorg. Met-Org. Chem., 15, 479.
36. UÇAN, H. I. and MİRZAOĞLU, R., 1990. "Synthesis and Complex Formation of Six New Unsymmetrical vic-Dioximes, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 20, 437.
37. AHSEN, V and BEKAROĞLU, Ö, 1985. "Synthesis of 1,3-diphenylamine-4,5-bis(hydroximino)imidazolyne and its Complexes with Nickel(II), Cobalt(II), Copper(II), Palladium(II) and Uranil(VI)", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 15, 61
38. ÖZCAN, E., and MİRZAOĞLU, R., 1988. "Synthesis of four New Substituted Arylamino-glyoximes and Their Complexes with Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), and Palladium(II)", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 18, 559-574.
39. DEVECİ, M. A., HOSSEINZADEH, A., and İREZ, G., 1991. "Synthesis of Four new Substituted Bis(diaminoglyoximes) and Their Complexes with Some Transition Metals" Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 21, 1073.
40. KARATAŞ, İ., UÇAN, H.İ., and İREZ, G., 1992. "Synthesis of Some Substituted Bis(vic-dioximes) and Their Polymeric Metal Complexes", Chimica Acta Turcica, 20, 167.
41. KARATAŞ, İ., İREZ, G., SEZGIN, M., UÇAN, H.İ., and BEDÜK, A. D., 1991. "The Synthesis of Some New Bis(1,2-dioximes) and Their Some Polymeric Metal Complexes" Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 21, 1031.
42. HOSSEINZADEH, A., and İREZ, G., 1991. "Synthesis of Five New Substituted Aryldiaminoglyoximes and Their Complexes with Copper(II), Nickel(II) and Cobalt(II)", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 21, 301.
43. GÖK, Y., and A. DEMİRBAŞ, 1989. "The Synthesis and Complex Formation of Dibenzo [e,k]-2,3-Bis(hdrooxyimino)-1,4-Diaza-7,10-Dithia-2,3,8,9-Tetrahydrocyclododecine". Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 19, 681.

44. AHSEN, V., GÖKÇELİ, F., and BEKAROĞLU, Ö., 1987. "Synthesis of SS'-Bis(4'-benzo[15-crown-5])dithioglyoxime and its Complexes with Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), Cobalt(III), Palladium(II), Platinum(II) and Platinum(IV), J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1827.
45. AHSEN, V., GÜREK, A., GÜL, A., and BEKAROĞLU, Ö., 1990. "Synthesis of a 13-Membered Macrocyclic Tetrathiadioxime and its Mono- and Tri-nuclear Complexes with Tetrahedrally Co-ordinated Palladium(II), J. Chem. Soc. Dalton Trans., 5.
46. GÖK, Y., ERTEPİNAR, H., and YILDIZ, S. Z., 1990. "The Spectroscopic Investigation of amphi-, anti- Isomerism and Interconversion in a Novel vic-Dioxime and its Complexes, Spectroscopy Letters, 23(6), 713-725.
47. MERCİMEK, B., ve ÖZCAN, E., 1990. "Yeni vic-Dioksimlerin Sentezi ve Komplekslerinin Spektroskopik Metodla İncelenmesi", Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Dergisi Özel Sayısı, 2(1), 231-237.
48. KARATAŞ, İ., and İREZ, G., 1993. "Synthesis of Some Polyamidoximes and Their Complexes With Ni(II), Co(II), and Cu(II) Salts", Macromolecular Reports, A30(suppl. 3&4), 241-249.
49. ERTAŞ, M., KORAY, A. R., AHSEN, V., and BEKAROĞLU, Ö., 1986. "Synthesis of Diferrocenyglyoxime and Some of its Transition Metal Complexes", Journal of Organometallic Chemistry, 317, 301-306.
50. ERTAŞ, M., KORAY, A. R., AHSEN, V., and BEKAROĞLU, Ö., 1987. "Synthesis of Bis(ferrocenylamino)glyoxime and its Nickel(II) Complex", Journal of Organometallic Chemistry, 333, 383-385.
51. ERTAŞ, M., AHSEN, V., GÜL, A., and BEKAROĞLU, Ö., 1987. "Synthesis of novel [10]ferrocenophanedioxime with Bridge Heteroatoms and of nickel(II) Complex", Journal of Organometallic Chemistry, 335, 105-108.
52. ERTAŞ, M., KORAY, A. R., AHSEN, V., and BEKAROĞLU, Ö., 1987. "Synthesis of Bis(ferrocenylamino)glyoxime and its Nickel(II) Complex", Journal of Organometallic Chemistry, 333, 383-385.
53. BURGER, K., RUFF, I., RUFF, F., 1965. "Infrared and Ultra-Violet Spectrophotometric Study of The Dimethylglyoxime Complexes of Transition Metals", J. Inorg. Chem., 27, 179.

54. CATON, J.E., and BANKS, C.V., 1967. "Hydrogen Bonding in some Copper(II) and Nickel(II) vic-Dioximes", J. Inorg. Chem., 6, 1670.
55. PANJA, P.K., BALAS., PAL, C., 1991. "Infrared Spectroscopic Studies of Dimethylglyoxime Chelates of Ni(II), Co(II), Cu(II), Pd(II) and Pt(II)", J of Molecular Structure, 249, 277.
56. BURGER, K., 1973. "Coordination Chemistry Experimental Methods", London Butter Worths, 122, London.
57. GÖK, Y., 1981. "Yeni α -Dioksim sentezleri, Geometrik İzomerleri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi", Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.
58. BRITZINGER, H. and TITZMANN, R., 1952. "Notiz über einige halogenierte aliphatische Oxime", Ber. Dtsch. Chem. Ges., 85, 345.
59. GRUNDMAN, C., MINI, V., DEAN, J.M., and FROMMELD, H.D., 1965. "Dicyan-di-N-oxyd, Ann. Chem., 687, 191.
60. KARATAŞ, İ., and TÜZÜN, C., 1989. "Terephthalohydrximoyl Chloride", Org. Prep. Proced. Int., 21(4), 517.
61. ERDİK, E., 1987. "Denel Organik Kimya", Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Yayın No: 145, 754, Ankara.

B. ÖZGEÇMİŞ

1964 yılında Bayburt'un Konursu Kasabasında doğdu. İlk ve orta tahsilini doğduğu yerde, lise tahsilini Bayburt Lisesinde 1982 yılında tamamladı. Aynı yıl S. Ü. Müh-Mim Fak. Kimya Mühendisliğine kaydoldu ve 1986 yılında Kimya Mühendisi olarak mezun oldu.

1986 yılında S. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsünde Kimya Anabilim Dalında "Yüksek Lisans" öğrenimine başladı, 1988 yılında mezun oldu. 1989 yılında aynı enstitüde "Doktora" öğrenimine başladı. 1987 yılında S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne Araştırma Görevlisi olarak atandı ve halen aynı görevi yapmaktadır. Evli ve bir çocuk babasıdır.

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ