

YENİ VİG-Dİ- VE TETRA- OKSİMLERİN SENTEZİ Ni (II), Cu (II), Co (III), Cd (II), Zn (II), ve UO₂ (VI) İLE OLUŞTURDUKLARI KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

Makbule KOÇAK

(Kimya Mühendisi)

KARADENİZ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜNCE
« DOKTOR »

ÜNVANININ VERİLMESİ İÇİN KABUL EDİLEN TEZDİR

Tezin Enstitüye verililişi : 21 Mayıs 1984

Tezin sözlü savunması : 17 Eylül 1984

Doktora Yöneticisi : Prof. Dr. Özer BEKÂROĞLU (İTÜ)

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Necla GÜNDÜZ (AÜ)

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Aykut İKİZLER (KÜ)

Bu çalışma İTÜ. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Başkanı Prof.Dr. Özer BEKÂROĞLU yönetiminde, İTÜ. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü ve KÜ.Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde yapılmıştır.

Bu çalışmanın bazı bölümleri

1. Makbule KOÇAK and zer BEKAROLU

"Synthesis of Ethane-1,2-bis(thioglyoxime) and Its Complexes with Nickel (II), Copper (II), Cobalt (III), Cadmium (II), and Uranyl (VI)".

Synthesis and Reactivity in Inorganic and Organometallic Chemistry, USA.

2. Makbule KOÇAK and zer BEKAROLU

"The Synthesis and Complex Formation of N-(2-pyridylmethyl) aminoglyoxime"

Synthesis and Reactivity in Inorganic and Organo-metallic Chemistry, USA.

Journalınce kabul edilmiş olup baskıdadır.

TEŞEKKÜR

Tez konusu seçiminde ve çalışmalarım süresince çok yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm, geniş ilim ve tecrübeleriyle bana yön veren İTÜ. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı değerli Hocam Sayın Prof.Dr. Özer BEKAROĞLU'na sonsuz şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm İTÜ. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalı elemanlarına başta Dr. Ahmet GÜL olmak üzere teşekkür ederim.

Elde ettiğim bazı komplekslerin magnetik momentlerinin ölçülmesini sağlayan AÜ. Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Hocam Prof.Dr. Turgut GÜNDÜZ ve Kimya Bölümü Başkanı Sayın Hocam Prof.Dr. Neclâ GÜNDÜZ'e teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım sırasında ilgilerini gördüğüm KÜ. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü elemanlarına başta Dr. Yaşar GÖK olmak üzere, n.m.r. spektrumlarını alan Dr. Ragıp ASLAN, u.v.-visible spektrumlarını alan Arş.Gör. Neşe DIŞÇIOĞLU'na teşekkür ederim.

Yine çalışmalarım sırasında bana daima destek olan Annem Jale BURKUT, Babam Hamdi BURKUT ve Eşim Ahmet KOÇAK'a minnettirim.

Çalışmalarım ile ilgili gerekli izinleri veren KÜ. Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanlığı'na, Sayın Dekan Prof.Dr. Mustafa ASLANER'e, Kimya Bölümü Başkanı Sayın Prof.Dr. Aykut İKİZLER'e ve diğer Kurul Üyeleri'ne teşekkür ederim.

Makbule KOÇAK

İ Ç İ N D E K İ L E R

ÖZET

SUMMARY.....	III
GİRİŞ.....	1
1.1. Oksimler ve Spektroskopik Özellikleri.....	1
1.2. Vic-Dioksim Kompleksleri.....	5
1.3. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı.....	10
2. KULLANILAN ALET VE MADDELER.....	11
3. DENEL BÖLÜM.....	11
3.1. N-(2-Piridilmetil) aminogliksim Sentezi (LH ₂).....	11
3.1.1. N-(2-Piridilmetil) aminogliksimin (LH ₂) Kompleksleri (LH ₂)Ni(II).....	12
3.1.2. (LH)ClCu(II).....	13
3.1.3. (LH)Cl ₃ H ₂ OCd ₂ (II).....	13
3.1.4. (LH ₂)ClZnCl.....	13
3.1.5. (LH) ₂ (OH) ₂ (UO ₂) ₂	14
3.2. 1,2-Etan-bis(tiogliksim) Sentezi (ETH ₄).....	14
3.2.1. ETH ₄ 'ün Kompleksleri (ETH ₂ Ni) _n	15
3.2.2. (ETH ₂ Cu) _n	16
3.2.3. (ETH ₂ Cl(H ₂ O)Co) _n	16
3.2.4. (ET)Cl ₄ (H ₂ O) ₄ Cd ₄	17
3.2.5. (ETH ₂)Cl ₂ (H ₂ O) ₂ Zn ₂	17
3.2.6. (ETH ₂)UO ₂	18
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	19
4.1. N-(2-Piridilmetil)aminogliksim (LH ₂) ve Kompleksleri.....	19
4.2. Etan-1,2-bis(tiogliksim) (ETH ₄) ve Kompleksleri.....	23
5. EKLER.....	29
6. REFERANSLAR.....	36
7. ÖZGEÇMİŞ.....	39

I. ÖZET

Yeni *vic*-dioksimlerin sentezi, stereoizomerlerinin ayrılması ve oluşturdukları komplekslerin incelenmesi konularında gurubumuz tarafından gerçekleştirilen araştırmaların bir devamı olmak üzere, donör gurup olarak *vic*-dioksim yanında S ve piridin ihtiva eden iki yeni ligandın sentezi gerçekleştirilmiş ve oluşturdukları kompleksler incelenmiştir.

2-Aminometilpiridin ile *anti*-kloroglioksimden -15°C de baz olarak trietanolamin kullanmak suretiyle N-(2-Piridilmetil)aminoglioksim(LH_2) sentez edilmiştir. $(\text{LH})_2\text{Ni}$ formülüyle gösterilebilen Ni(II) kompleksinde, *vic*-dioksimler üzerinden N,N'-şelatı oluşmuş, moleküldeki piridin gurupları ise kare-düzlemsel yapıda hafif bir oktahedral distorsiyon meydana getirmiştir. Cu(II) kompleksinde $[(\text{LH})\text{ClCu}]$ piridin azot atomu yine kompleks oluşumuna katılmıştır. Cd(II) kompleksi binükleerdir $[(\text{LH})\text{Cl}_3(\text{OH}_2)\text{Cd}_2]$ ve Zn(II) kompleksi $[(\text{LH}_2)\text{ClZn}]\text{Cl}$ ise iyoniktir. LH_2 'nin uranil kompleksinde hidroksoköprüleri ile birbirine bağlanan binükleer bir yapı mevcuttur.

Etan-1,2-bis(tioglioksim) (ETH_4) adı verilen yeni tetra-oksim bileşiği, 1,2-etan-ditiol ve *anti*-kloroglioksimden elde edilmiştir. ETH_4 'ün Cu(II) ve Ni(II) kompleksi polimerik yapıdadır. Co(II)'nin havada otooksidasyonu sonucu oluşan Co(III) kompleksi yine polimerik yapıdadır ve bu oktahedral kompleksde 1. ve 6. koordinasyonları klorür ve H_2O gurupları tamamlar. Bir ETH_4 molekülünün dört mol CdCl_2 tuzu ile oluşturduğu tetranükleer Cd(II) kompleksinde hem oksim ve hem de tio-gurupları koordinasyona girmektedir. Zn(II)

kompleksi ise binükleerdir. Mononükleer uranil kompleksinde ise ligandın S ve O üzerinden koordinasyona girdiği tesbit edilmiştir.

Elde edilen yeni ligand ve komplekslerin yapıları elementel analiz, magnetik ölçümler, ^1H -n.m.r., i.r. ve u.v.-görünür bölge spektrumları yardımıyla incelenmiştir.

SUMMARY

In an effort to better understand the effect of various additional donor sites on the complexes of vic-dioximes, a series of new ligands have been synthesized and their complexes have been investigated. Addition of crown ether groups to vic-dioximes in *N,N'*-bis(4'-benzo[15-crown-5]diaminoglyoxime has enabled the synthesis of polynuclear complexes which contained both transition and alkali metal ions in the same molecule. Tri-nuclear complexes of Cu(II), Ni(II), Co(II), Pd(II), and UO_2 (VI) have been prepared with a 12-membered tetraaza macrocyclic vic-dioxime, dibenzo[e,k]-2,3-bis(hydroxyimino)-1,4,7,10-tetraaza-2,3,8,9-tetrahydrocyclododecine. In another paper macrocyclic vic-dioximes which contained two aza and two, three, four, or five oxa-groups have been reported; however they give only mono-nuclear complexes through oxime groups. Bis(α -mercaptopyridyl) glyoxime has sulfide and pyridyl donor sites other than vic-dioxime, but it complexed only with N-atoms of the oxime groups; the reason for this is thought to be steric.

In the first part of this work, we describe the synthesis of a new vic-dioxime which also contained pyridine as donor group. Its complexes with Ni(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II), and UO_2 (VI) have been prepared and their structures are investigated. In the second part, a new tetra-oxime ligand with additional S donor sites has been synthesized and its complexes with various tran-

sition metal ions have been reported.

The synthesis of *N*-(2-methylpyridyl) aminoglyoxime (LH₂) from 2-(aminomethyl)pyridine and anti-chloroglyoxime was accomplished at low temperatures (-15 °C) in relatively apolar solvents (diethyl ether and chloroform) with making use of an organic base (triethanolamine). The higher basicity of pyridine is the cause of such severe restrictions.

Since the structure of diaminoglyoxime has been determined to be the *s-trans* form by ¹H-n.m.r. data and X-ray structural analysis, a similar structure can be proposed for LH₂. This structure also brings a solution to the downfield shifting of -OH protons in ¹H-n.m.r. spectrum. While one of the peaks is at the expected value (δ=10.07 ppm), the other has been shifted to lower field (δ=11.12 ppm) than expected for asymmetrically substituted vic-dioximes. The reason for this larger shift is probably the formation of H-bridge between O-H proton and N atom of the pyridine. In the ¹H-n.m.r. spectrum of LH₂, the chemical shifts for NH, CH proton of aldoxime, aromatic protons, and methylene protons are observed at 8.17, 7.5, 7.37-6.77, and 2.8 ppm respectively. OH and NH protons are also identified by deuterium exchange.

I.r. spectrum of LH₂ also reveals the intramolecular salt formation with the broad absorption above 2600 cm⁻¹. The stretching vibrations of N-H (3395 cm⁻¹), OH (3190 cm⁻¹), aromatic C-H (3030 cm⁻¹) and aliphatic C-H (2930 cm⁻¹) appear as combined bands over this broad absorption. ν(C=N) vibrations of oximes and pyridine group are observed as a combined absorption around 1620 cm⁻¹. N-O stretching vibrations are at 950 cm⁻¹. All these absorptions are in agreement with those previously reported for vic-dioximes.

The reaction of LH₂ with Ni(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II), and

$UO_2(VI)$ salts gives products with metal-ligand ratios of 1:2 or 1:1.

As is the case for most anti-dioxime, LH_2 complex of $Ni(II)$ has a metal-ligand ratio of 1:2. The i.r. spectrum of the complex exhibits $\nu(C=N)$ absorption at 1620 and 1550 cm^{-1} . The one at the higher frequency is for C=N group of pyridine and the other is for oxime groups. The lowering of $\nu(C=N)$ values for oximes implies that the ligand is NN' -coordinated to $Ni(II)$. The weak band at 1710 cm^{-1} can be ascribed to the bending vibration of intramolecular hydrogen bridged (OH...O) groups. A square-planar nickel(II) complex (d^8) is expected to be diamagnetic, but the magnetic moment of $(LH)_2Ni$ is 1.26 BM. Therefore, the presence of donor pyridyl groups should be taken into account and an octahedral distortion in axial direction by these donor sites should be accepted.

The reddish brown $Cu(II)$ complex of LH_2 has a metal-ligand ratio of 1:1 and it also contains a coordinated chloride ion. This type of coordination is not usual for vic-dioximes, so N donor atom of pyridine should play essential role in the formation of this complex. In the i.r. spectrum of $(LH)ClCu$, (OH) and (C=N) stretching vibrations are still observed at 3200 and 1630 cm^{-1} . The magnetic moment of this complex is 1.50 BM and it is in accordance with the (d^9) configuration.

The $Cd(II)$ complex of LH_2 is binuclear. Its elemental analysis gives $C_8H_{11}N_4O_3Cd_2Cl_3$. The 1H -n.m.r. spectrum of orange $(LH)Cl_3(H_2O)Cd_2$ in CF_3COOH shows the presence of NH (8.4 ppm), CH proton of aldoxime (8.0 ppm), aromatic protons (7.9-7.4 ppm) and methylene protons (2.6 ppm). The broad peak of the solvent around 11.0 ppm screened N-OH protons. The broad band around 3400 cm^{-1} in the i.r. spectrum of the complex implies the presence of coordinated water molecule. Hence, a binuclear structure can be proposed for this complex.

In contrast to the Cd(II) complex, the Zn(II) complex of LH_2 is soluble in water and the presence of ionic structure can be verified by precipitating chloride ion without decomposition of the complex. In the i.r. spectrum NH and OH stretches are observed at 3300 and 3220 cm^{-1} respectively. The chemical shifts for oxime protons appear at 11.4 and 10.8 ppm ; the down field shifting is the result of N-Zn coordination. NH proton has been also shifted to 8.4 ppm. These data enable us to propose the ionic structure for this complex.

The diamagnetic $UO_2(VI)$ complex of LH_2 has a metal-ligand ratio of 1:1. In the i.r. spectrum, O-H stretching vibration of the oxime group appears at 3230 cm^{-1} and the characteristic O=U=O stretches at 905 cm^{-1} . In the 1H -n.m.r. spectrum, there is a peak at 4.7 ppm which might be assigned to OH protons coordinated to metal ion. In a previous paper, a hydroxo-bridged dimeric complex structure has been given for $UO_2(VI)$ complex of N,N'-bis(4'-benzo[15-crown-5]) diaminoglyoxime as some inorganic nitrate complexes of uranyl ion. The structure of this complex is expected to be binuclear with hydroxo-bridges.

As a result, it can be concluded that the presence of pyridine donor group in sterically suitable position on the ligand affects the complex formation of vic-dioximes.

2,3-Bis-hydroxyimino-1,4-benzodithian and bis(α -mercapto-pyridyl) glyoxime was synthesized from the reaction of corresponding mercapto compounds with cyanogen-di-N-oxide and it was noted that the order of relative reactivity for the groups on reaction with cyanogen-di-N-oxide was $NH_2 > SH > OH$. It was also reported that bis(α -mercaptopyridyl) glyoxime could be obtained by the addition reaction of 2-mercaptopyridine with anti-dichloroglyoxime. In this work, ethane-1,2-bis(thioglyoxime) (ETH_4) was prepared in a similar

way by the reaction of 1,2-ethanedithiol and anti-chloroglyoxime at low temperature (-5°C) in the presence of sodium hydroxide as the base. The reaction was complete in about 3 hours.

The number of vic-thiodioximes and thioximes are rather few in the literature. The structure of ETH_4 is investigated by ^1H -n.m.r. and i.r. spectra. In the ^1H -n.m.r. spectrum the chemical shifts for CH protons of aldoxime, and ethylene protons appear at 7.7 and 3.3 ppm respectively. The other two peaks at 12.2 and 11.6 ppm which disappear by deuterium exchange are assigned to the asymmetrically substituted vic-dioximes. The downfield shifting of these bands can be explained by intramolecular (O-H...S) bridges. In the i.r. spectrum C=N stretching vibrations of thioxime groups appear at 1625 cm^{-1} which is lower and weaker than those for dioximes ($1690\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$). The band arising from C-S linkages is at 685 cm^{-1} as given in the literature. A broad band above 3000 cm^{-1} and a weak band at 1980 cm^{-1} which disappear after complex formation—might be assigned to (O-H...S) bridge which is also suggested for the shift of hydroxyl protons to lower field in ^1H -n.m.r. spectrum. The u.v. absorption spectrum of ETH_4 exhibits three main bands at 259, 280, and 283 nm.

As is the case for most anti-dioximes, ETH_4 forms complexes with Ni(II), Cu(II), and Co(III) with a metal-ligand ratio of 1:1. Co(III) complex was formed by autoxidation of Co(II) during the complex formation in air. In the i.r. spectra of these complexes the band at 1980 cm^{-1} disappears and a new band at 1690 cm^{-1} which is assigned to the bending vibrations of (O-H...O) bridges comes out; C=N stretching absorptions are not affected from NN-chelation. The low solubility of the complexes in suitable solvents hindered ^1H -n.m.r. and uv-visible spectral investigations. ^1H -n.m.r. spectra in CF_3COOH showed only the presence of CH

(aldoxime) and ethylene protons; the broad peak of the solvent around 11.0 ppm screened (N-OH) protons.

The magnetic susceptibility measurements of the complexes according to Gouy method show that Ni(II) complex is diamagnetic and the magnetic moments of the Cu(II) and Co(III) complexes are 1.15 and 2.9 BM respectively. The lower value for Cu(II) complex can be attributed to the intramolecular interaction of polynuclear complex. The higher magnetic moment, on the other hand, for Co(III) complex is unexpected for hexa-coordinated cobalt (III) ion, but there are a few examples of Co(III) complex reported in the literature with such high values; e.g. $[\text{Co}(\text{NO})(8\text{-NH}_2\text{.C}_6\text{H}_6\text{N})_2](\text{NO}_3)_2$ with $\mu_{\text{eff}}=2.95$ BM and $[\text{Co}(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{NH}_2)=\text{N-O})]$ with $\mu_{\text{eff}}=3.19$. Consequently, we can postulate a polymeric structure for Ni(II), Cu(II), and Co(III) complexes of ETH_4 as the Ni(II) complexes of some other reported tetra-oximes; e.g. 4,4'-bis[1,2-dihydroxyimino-propyl]-biphenyl, biphenyl-4,4'-bis(aminoglyoxime).

The tendency of sulfide group to form complexes with Group 2B metal ions have been noted. In some compounds, S atom of thioether coordinated with two metal ions as in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S. 2HgCl}_2$. The elemental analytical results of Cd(II) complex of ETH_4 shows a metal-ligand ratio of 4:1. This type of coordination can be expected only when all of the oxime and sulfide groups in the ligand take part in complex formation. $^1\text{H-n.m.r.}$ spectrum of $[\text{(ET)Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cd}_4]$ in CF_3COOH shows the presence of CH (7.65 ppm) and $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ protons (3.3 ppm). In the i.r. spectrum of Cd(II) complex, a broad band around 3440 cm^{-1} and a strong band at 1615 cm^{-1} can be assigned to the stretching and bending vibrations of H_2O . N-O stretching vibration at 960 cm^{-1} has been also weakened.

In Zn(II) complex, there are two metal ions for each ligand

molecule. ^1H -n.m.r. spectrum is the same as the Cd(II) complex for CH and ethylene protons. In the i.r. spectrum, the band (3170 cm^{-1}) due to OH vibrations of oxime groups are observed along with a broad absorption around 3400 cm^{-1} which can be attributed to coordinated water molecule. Bending vibrations of H_2O at 1615 cm^{-1} are weaker and N-O stretching vibrations at 960 cm^{-1} are more intense than the corresponding bands in Cd(II) complex. According to these data, a binuclear complex can be postulated for Zn(II) complex.

^1H -n.m.r. spectrum of orange colored uranyl complex of ETH_4 in trifluoroacetic acid shows the chemical shifts for CH (8.2 ppm) and ethylene (3.3 ppm) protons. The ratio of CH:ethylene in the integral curve is 2:4. In the i.r. spectrum (OH), (C=N), and (N-O) stretches are observed at 3240 , 1640 , and 985 cm^{-1} respectively. The characteristic $\nu(\text{O}=\text{U}=\text{O})$ vibration is at 915 cm^{-1} as a strong band. The electronic spectrum shows a strong absorption at 403 nm which can be assigned to a charge transfer transition from the π orbital of the donor atoms to the $5f$ and $6d$ orbitals of uranium. Consequently, a complex with two 6-membered and one 5-membered chelate rings can be proposed.

1. GİRİŞ

Geçiş metalleri ile farklı donör guruplara sahip ligandlardan meydana gelen komplekslerin oluşum mekanizmalarının incelenmesi ve izole edilerek özelliklerinin tesbiti koordinasyon kimyası, biyokimya, boyar maddeler ve ilâç kimyası gibi birçok alanlarda önem kazanmaktadır. Bazı plâtin komplekslerinin kanser tedâvisinde kullanılmaya başlanması bu bileşiklere olan ilgiyi daha da artırmıştır (1).

1.1. Oksimler ve Spektroskopik Özellikleri

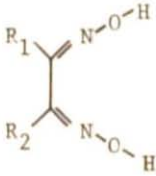
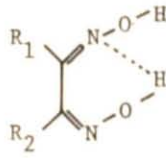
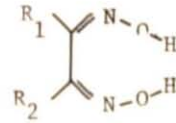
Koordinasyon bileşikleri içerisinde oksim ve vic-dioksimlerden elde edilen kompleksler ayrı bir önem taşır. $R_1R_2C=NOH$ formülüyle gösterilebilen oksim ismi, oksimin'in kısaltılmasından ortaya çıkmıştır. Zayıf bazik özellikteki azometin ($C=N$) gurubu ile, zayıf asidik hidroksil gurubundan oluştuğu için amfoter maddelerdir (2).

X-ışınları ile kristal yapısı incelenerek boyutları belirlenen bazı oksimlere ait bağ uzunlukları ve bağ açıları şöyledir (Tablo 1.1):

Kovalent yarıçap ve elektronegativite değerlerini gözönüne alarak hesaplanan bağ uzunlukları ($C=N$) için $1.27 \overset{O}{\text{Å}}$, ($N-O$) için ise $1.44 \overset{O}{\text{Å}}$ dur. ($C=N$)bağı için ölçülebilen değerler genellikle $\pm 0.02 \overset{O}{\text{Å}}$ luk bir sapma ile hesaplanan değere uygunluk gösterirler; ($N-O$) bağında ise tesbit edilen uzunluklar hesaplanan değerden % 2-5 daha kısadır. $C-N-O$ açısı da $111-114^\circ$ arasındadır.

Tablo 1.1. Bazı Oksimlere Ait Bağ Uzunlukları ve Bağ Açıları

MADDE	$\begin{array}{c} \text{C}=\text{N} \\ \text{O} \\ \text{A} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N}-\text{O} \\ \text{O} \\ \text{A} \end{array}$	$\angle \text{C}-\text{N}-\text{O}$ (derece)	REFERANS
Asetoksim	1.290	1.36	111	(3)
Glioksim	1.284	1.397	111	(4)
Dimetilglioksim	1.27	1.38	114	(5)
Formamidoksim	1.288	1.415	110	(2)
Sikloheksan-1,4-diondioksim	1.276	1.411	112	(6)
Diaminoglioksim	1.276	1.408	110.25	(7)

*anti-dioksim**amfi-dioksim**syn-dioksim*

X-ışını difraksiyon çalışmaları yapılamayan oksimlerin yapısını aydınlatmak için i.r. ve ^1H -n.m.r. spektrumları geniş ölçüde yardımcı olurlar. Aldoksim ve ketoksimler için karakteristik bandlar $3300-3130\text{ cm}^{-1}$ deki $\nu(\text{OH})$, $1660-1600\text{ cm}^{-1}$ deki $\nu(\text{C}=\text{N})$ ve $1000-930\text{ cm}^{-1}$ deki $\nu(\text{NO})$ titreşimleridir (8). Seyreltik özelti veya gaz halinde i.r. spektrumu alındığında oksimin (O-H) gurubuna ait stretching titreşimi $3600-3500\text{ cm}^{-1}$ çıkar, bunun sebebi O-H gurubunun serbest olmasıdır. *Vic*-dioksimlerde (O-H) guruplarının birbirine göre 3 farklı pozisyonda bulunmaları mümkündür. *Anti*-dioksimlerde (O-H) gurupları birbirine zıt doğrultularda yönlenmişlerdir.

(OH) stretching titreşiminin *anti*-formundaki oksimlerde *amfi*-formundakilere nazaran daha yüksek frekansda bulunduğu literatürde belirtilmektedir (8,9).

Doymuş, konjuge olmayan oksimlerde $\nu(\text{C}=\text{N})$ bandı $1685\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ de görülürse de *vic*-dioksimlerde sözkonusu band 1600 cm^{-1} yakınına kadar kayabilir. *Anti*-glioksimlerde $\nu(\text{C}=\text{N})$ titreşiminin 1621 cm^{-1} civarında zayıf bir band olarak görülmesi, merkez simetrik bir yapıda olmalarından ileri gelir; *anti*-kloroglioksimde *s-cis* yapısını doğrulayacak şekilde orta şiddette bir dublet ($1626, 1592\text{ cm}^{-1}$) halindedir.

Oksimlerde bir çift bağa komşu (N-O) titreşimine tekabül eden $\nu(\text{N}-\text{O})$ bandı, $970\text{-}925\text{ cm}^{-1}$ arasında şiddetli bir absorpsiyon gösterir (10). (N-O) frekansı konfigürasyona bağlı olarak önemli bir değişiklik göstermez, ancak oksim gurubuna bağlı sübstitüentlerin niteliğine göre değişir. Örneğin; Dimetilglioksimde 952 cm^{-1} , *anti*-klorogiloksimde 978 cm^{-1} , *anti*-dikloroglioksimde 1000 cm^{-1} (8,11).

Aldoksimlerde *syn* ve *anti* olarak adlandırılan iki farklı yapının bulunduğu $^1\text{H-n.m.r.}$ spektrumu yardımıyla kesin olarak belirlenmiştir. Çeşitli aldoksimlerin spektrumlarında aldehit protonuna (C-H) ait kimyasal kayma değerleri, birbirinden $0,6\text{ ppm}$ uzaklıkta olan bir dublet şeklinde çıkmaktadır (12). İki farklı absorpsiyonun aynı anda görülmesi *syn* ve *anti* izomerlerinin varlığıyla açıklanabilir.



Oksijen atomunun yakın olması *syn*-formundaki aldehit protonunda paramagnetik bir kaymaya sebep olacağından, daha zayıf alandaki multipletin *syn* yapısına ait olması gerektiği kanaatine varılmıştır. Her iki kimyasal kaymanın integral eğrileri karşılaştırılarak, izomerlerin denge konsantrasyonlarını belirlemek de mümkün olmuştur.

Oksimlerin hidroksil protonlarına ait kimyasal kaymaların detaylı bir şekilde incelenmesi, 1967 yılında Kleinspehn ve arkadaşları (13) tarafından ele alınmıştır. 60 oksim bileşiğinin DMSO-d₆ çözeltisinde alınan ¹H-n.m.r. spektrumlarındaki, (OH) rezonansı oksim gurubuna bağlı sübstitüentlere göre karakteristik olan değerler göstermiştir. Alifatik ve alisiklik keton ve aldehitlerin oksimleri için tesbit edilen (OH) kimyasal kaymaları 11.0-10.00 ppm arasındadır. Aromatik ve heteroaromatik oksimlerde 12.5-11.0 ppm arasında değerler ölçülmüştür.

Vic-dioksimlerde stereoizomerlerin tanınmasında ¹H-n.m.r. spektrumları özellikle yararlı olmaktadır. *Anti*-dioksimlerde (O-H) piki geniş bir singlet halinde ortaya çıkarken, *amfi*-dioksimlerde (O-H...N) hidrojen köprüsü oluşumu nedeniyle protonlardan bir tanesi daha zayıf alana kaymakta, diğeri normal yerinde çıkmaktadır; böylece (O-H) protonları için iki tane singlet görülmektedir (9,14,15).

Amidoksimlerde oksim gurubuna komşu N veya NH gurubu mevcuttur. Amid karakterindeki NH protonu diaminoglioksimde 5.93 ppm de (16), N-fenilaminoglioksimde 7.7 ppm de (17), N,N'bis(4'-benzo-[15-crown-5]) diaminoglioksimde 8.2 ppm de (18) ortaya çıkmıştır.

Simetrik olarak sübstitüe olmamış *vic*-dioksimlerde (O-H)

protonları iki ayrı singlet halinde görülür (19). Metilglioksim, fenilglioksim, N-fenilaminoglioksim gibi mono-substitüe glioksimlerde aldehit protonuna komşu (O-H) protonu, sübstitüe oksimdeki (O-H) protonundan daha kuvvetli alanda ortaya çıkmaktadır (17,19). Bu iki singlet arasındaki fark 0.6 ppm'e kadar ulaşmaktadır.

Literatürde çok az sayıda bulunan tiooksim bileşiklerinde, kürt atomuna bağlı C=N bağı konjuge olmayan çeşitli bileşikler için incelenmiş ve tiooksimlerde C=N absorpsiyonunun oksimlere nazaran daha düşük frekansta gerçekleştiği tesbit edilmiştir (8,20-22). Konjuge C=N gurubu olan bileşiklerde C=N bandı daha düşük frekanslara kayar ve komşu bir S atomunun bulunması bu kaymayı artırır. Bazı yazarlara göre kürt atomunun C=N bağına ait π elektronları ile etkileşimi, oksijen ve azot atomlarından daha fazladır (22).

1.2. Vic-Dioksim Kompleksleri

Geçiş metallerinin vic-dioksim kompleksleri, molekülün kararlılığını etkileyen çeşitli faktörleri birarada taşımaları açısından önemlidir:

- I. Fe(II), Co(II) ve Ni(II) kompleksleri düşük-spinlidir.
- II. Metal-ligand oranı 1:2 olan komplekslerde molekülün daha kararlı olmasını sağlayan hidrojen köprüleri bulunmaktadır.
- III. Fe(II) kompleksinin kararlılığı back-donation (metalden liganda elektron akışı) sayesinde daha artmıştır.

IV. Kare-düzlemsel yapıdaki Fe(II), Co(II), Co(III), Cu(II) ve Pd(II) komplekslerinde tek dişli bir ligandın z eksenine doğrultusunda metal ile koordinasyona girmesi mümkün olmaktadır (23,24).

Vic-dioksim komplekslerinin i.r. spektrumlarında, H-köprüsü oluşumu sebebiyle (OH) stretching ve bending vibrasyonları 2350 cm^{-1} ve 1700 cm^{-1} civarına kaymaktadır. Dimetilglioksim komplekslerinde C=N bağı kompleks halkasının bir bölümünü oluşturur. Kompleks teşekkülünden sonra C=N bağına ait titreşimde gözlenen kayma, "back-donation" etkisinin mertebesini gösterir. Metal iyonunun, iyonizasyon potansiyelindeki azalma, metalden liganda doğru elektron akışını kolaylaştırır. Bundan dolayı back-donation'ın artışıyla, merkez atomuna ait bağ yapmamış d elektronlarının şelat halkasında daha fazla konjugasyona girmesini temin eder. Bu da C=N stretching titreşiminde azalmaya sebep olur (23).

Anti-dioksim komplekslerinde H-köprüsü oluşumu nedeniyle $^1\text{H-n.m.r.}$ spektrumunda hidroksil protonu çok zayıf alana kayar (yaklaşık 16-17 ppm) (15,18). *Vic*-dioksimin N ve O gurupları üzerinden koordinasyona girdiği komplekslerde ise, koordinasyona iştirak etmeyen OH gurubu serbest liganddakine yakın bir kimyasal kayma gösterir.

Tek kristal X-ışını yapı analizi yöntemiyle yapıları kesin olarak belirlenen *vic*-dioksim komplekslerinin sayısı çok değildir (2). Azot atmosferi altında Co(II) ile diaminoglioksimden elde edilen bis(diaminoglioksimato) kobalt (II) diaminoglioksim kompleksinde, iki ligand molekülünün oksim azotları üzerinden Co(II) ile koordinasyona girdiği, üçüncü ligand molekülünün ise serbest halde kristal yapısına katıldığı X-ışını difraksiyon yöntemiyle belirlenmiştir (7). Co(II) kompleksinin suda çözülüp hava ile Co(III)'e yükseltgenmesi sonucu oluşan

ürün hidroklorik asitten kristallendirildiğinde tris(oksamidoksim) kobalt (III) triklorür ayrılır; bu kompleksin oktahedral yapıda olduğu yine X-ışını yöntemi ile ispatlanmıştır (25). SO_2 ve NO atmosferlerinde Co(II) ile diaminoglioksimden elde edilen komplekslerde aksenal doğrultuda SO_2 veya NO ile H_2O 'nun koordinasyona girdiği termal yöntemler yardımıyla aydınlatılmıştır (26).

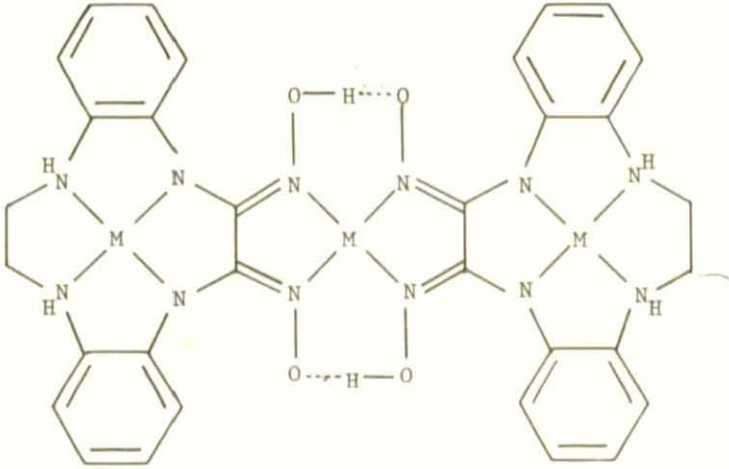
Disiyan-di-N-oksit (27) katılma reaksiyonuyla N,N'-difeniletilediamin ve difeniltioüreden 1,4-difenil-2,3-bis(hidroksiimino) piperazin (20) ve 1,3-difenil-2-tiokso-4,5-bis(hidroksiimino) imidazolin (9) elde edilmiş, *anti*-yapısında ele geçen oksimler etanol içerisinde kaynatılmak suretiyle *amfi*-yapısına da dönüştürülmüştür. *Anti*-ve *amfi*-dioksimlerin geçiş metalleri ile kompleksleri hazırlanmış ve komplekslerin birbirine dönüşümü incelenmiştir.

2-Merkaptopiridinden disiyan-di-N-oksit katılması veya *anti*-dikloroglioksim ile etanolde reaksiyona sokulması yoluyla bir tioglioksim bileşiği olan bis(α -merkaptopiridil) glioksim elde edilmiş ve kompleksleri hazırlanmıştır (20).

Bir *vic*-dioksim olan 1,2-asenaftilendiondioksimin kobalt kompleksleri izole edilmiş, daha önce Schrauzer tarafından hazırlanmış olan bis(dimetilglioksimato) kobalt kompleksleri ile benzerlikleri araştırılmıştır (28).

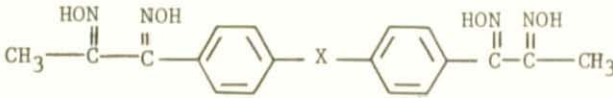
5,6-Dihidrosiklopent [f,g] asenaftilen-1,2-dion'un piridin içinde hidroksilamoniyumklorür ile geri soğutucu altında kaynatılmasından 5,6-dihidrosiklopent [f,g] asenaftilen-1,2-diondioksim elde edilmiş, Cu(II), Ni(II), Cd(II), Co(II), Co(III), Pd(II), Pt(II) ve UO_2 (VI) kompleksleri hazırlanarak, yapıları belirlenmiştir (14).

Taç eter guruplarının *vic*-dioksim kompleksleri üzerine etkisini araştırmak ve çözünen kompleksler elde etmek amacıyla, 4'-aminobenzo [15-crown-5] ile *anti*-dikloroglioksimden etanol içerisinde aşırı miktarda katı $NaHCO_3$ kullanarak N-N'-bis[4'-benzo[15-crown-5]diaminoglioksim, sodyum klorür tuzu halinde elde edilmiştir. Bu yeni *vic*-dioksi-



Anilin, 1-naftilamin, 2-naftilamin, benzidin gibi aromatik aminlere *anti*-klorogliksimin katılması ile N-sübstitüe aminogliksimler hazırlanmış, metal kompleksleri elde edilmiştir (17).

Vic-dioksimler ve kompleksleri üzerinde oldukça yoğun çalışmalar yapılmış olmasına karşılık, literatürde tetraoksim bileşiği olarak sentezi yapılan ligand sayısı çok azdır.



Bir tetra-oxsim bileşiği olarak yukarıda formülü verilen ligandların ($X=O$ veya $X=(CH_2)_n$ $n=0,1,2,3$) Ni(II) ile verdiği polimer yapıdaki kompleksler incelenmiştir (31). Benzidine iki *anti*-klorogliksim katılmasıyla ele geçen 1,1'-bifenil-4,4'-bis(aminogliksim)

de bazı geçiş metalleri ile polimerik kompleksler vermiştir (17).

Donör gurup olarak S' de ihtiva eden bazı ligandların komplekslerinde bu gurup bazan koordinasyona iştirak etmiş [örneğin; 2-aminoetilaset(N-2-piridil-metil)amid(32)], bazan da sterik engellerden dolayı koordinasyona katılamamıştır. Örnek olarak, bis(2,2'-pikolinoilaminoetil)sülfür (33), tiodiasetik asit-bis (2-piridilmetilamid) (34), bis(2-merkaptopiridil)gliksim gösterilebilir(20).

1.3. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Gurubumuz tarafındandaha önce gerçekleştirilen *vic*-dioksimlerle ilgili araştırmaların bir devamı olmak üzere, bu çalışmada iki yeni ligandın sentezi ve komplekslerinin hazırlanması amaçlanmıştır. Bu yeni ligandlarda donör olarak *vic*-dioksimin yanında S veya piriidin'de bulunduğundan, bu gurupların kompleks oluşumuna katkıları incelenmiştir.

Bir *vic*-dioksim olan N-(2-Piridilmetil) aminogliksim (LH₂), 2-aminometilpiridin ile *anti*-klorogliksimden -15 °C de baz olarak trietanolamin kullanmak suretiyle hazırlanmıştır. Bu ligandın Ni(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II) ve UO₂(VI) kompleksleri izole edilmiştir.

Etan-1,2-bis(tiogliksim) (ETH₄) adı verilen tetra - oksim bileşiği, 1,2-etanditiol ve *anti*-klorogliksimden elde edilmiştir. ETH₄'ün Cu(II), Ni(II) ve Co(III) ile polimer yapıda, Cd(II) ile tetra-nükleer ve Zn(II) ile binükleer kompleksler meydana getirdiği, mononükleer uranil kompleksinde ise ligandın S ve O üzerinden koordinasyona girdiği tesbit edilmiştir.

Yeni ligand ve komplekslerin yapıları elementel analiz, magnetik ölçümler, ¹H-n.m.r., i.r. ve u.v.-görünür bölge spektrumları yardımıyla aydınlatılmaya çalışılmıştır.

2. KULLANILAN ALET VE MADDELER

Aletler;

- İnfrared spektrofotometresi : Perkin-Elmer 598 model,
- u.v.- Visible spektrofotometresi: Varian Techtron 635,
- ¹H-n.m.r. Spektro fotometresi : Varian T 60-A,
- Magnetik Moment : Magnet Power Supply Type D-104,
- Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi: Hilger-Watts, A.H.H. 1550.
- Elementel Analizler: Basel Üniversitesi (İsviçre),
- pH metre Orion Research Model 601 A Digital İonanalizer

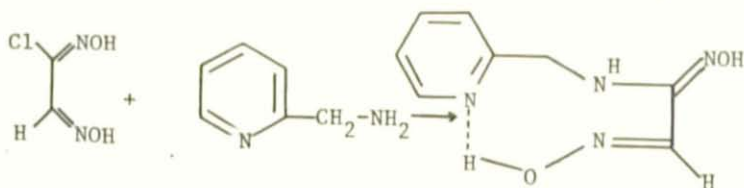
Maddeler;

α-Pikolilamin Aldrich'den, 1,2-Etanditiol uc'den satın alınmış ve monoklor-anti-glioksim (35) literatürde verilen yöntemle yapılmıştır. Diğer reaktif ve çözücüler, Merck, Fluka ve yerli firmalardan temin edilmiştir.

3. DENEL BÖLÜM

Bu çalışmada sentezi yapılan iki yeni ligand ve komplekslerinin elementel analiz sonuçları Ek-I Tablo 1,2 de i.r. spektrumlarından çıkarılan karakteristik bandlar Ek-II Tablo 1,2 de ¹H-n.m.r. spektrumları alınabilen ligand ve komplekslere ait kimyasal kaymalar Ek-III Tablo 1,2 de verilmiştir.

3.1. N-(2-Piridilmetil) aminoglioksim Sentezi (LH₂)



Literatürde bulunmayan bu oksim, aşağıdaki gibi yapılmıştır.

1,225g(10^{-2} mol)monoklor-anti-glioksim, 75 ml eter-50ml kloroform karışımında çözülüp, -15 °C ye kadar soğutulur ve karıştırılarak 1ml (10^{-2} mol) α -pikolilamin ve 1,3ml(10^{-2} mol)trietanolaminin 5ml eter-10 ml kloroform karışımındaki çözeltisi yavaş yavaş akıtılır. İlâve sırasında beyaz çökeltinin kısmen oluştuğu görülür ve reaksiyon aynı sıcaklıkta (-15 °C) 3 saat sonunda tamamlanır.

Krem rengindeki çökelti süzülür, trietanolaminhidroklorür tuzundan ayırmak için 150-200 ml suyla yıkanır ve vakumda kurutulur.

Amorf halde elde edilen bu oksim etanol-su (2/1) dan kristallenir. Oluşan beyaz kristaller süzülür, su, soğuk etanol ve eterle yıkanır. Vakumda kurutulur. Verim: 1,5g(% 77,32); e.n. 172 °C (bozunma).

u.v-vis(etanol): 276 nm ($\epsilon=3960$), 271 nm ($\epsilon=3520$),246 nm ($\epsilon=2684$).

Oksim etanol, piridin, DMSO, DMF,aseton ve asetik asitte çözünür. Su ve dioksanda sıcakta az çözünür. Eter, benzen, toluen, ksilen, etilasetat, kloroform ve karbon sülfürde çözünmez.

3.1.1. N-(2-pridil metil) aminoglioksimin (LH₂) kompleksleri (LH)₂ Ni(II)

0,194 g (10^{-3} mol)LH₂, su banyosunda 60 °C da 30 ml etanolde çözülür (pH=6.60) ve karıştırılarak 0.119 g($0.5 \cdot 10^{-3}$ mol)NiCl₂.6H₂O ün 10 ml sıcak etanoldeki çözeltisi ilâve edilince koyu kırmızı renkli çözeltinin pH sı 3 olur, % 1 lik etanolü NaOH çözeltisiyle pH=4 yapılır. Oluşan kırmızı renkteki kristaller 10 dakika sonra sıcak haldeyken süzülür. Su, etanol, eterle yıkanır ve vakumda kurutulur. Verim: 0,183g (% 82,46);e.n. 235 °C (bozunma).

u.v.-vis(DMF): 456 nm ($\epsilon=1700$), 288 nm($\epsilon=8000$), 270 nm ($\epsilon=12200$).

Kompleks DMF, DMSO, piridin, asetikasit ve trifluorasetik asitte çözünür. Benzen, toluen ve asetonda sıcakta az çözünür.Su, ksilen, etilasetat, karbon sülfür ve kloroformda çözünmez.

3.1.2. (LH)ClCu(II)

0,194g (10^{-3} mol) LH_2 , su banyosunda 60 °C da 40 ml etanolde çözümlür (pH=6.60) ve karıştırılarak 0.170g (10^{-3} mol) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ün 10 ml etanoldeki sıcak çözeltisi ilâve edilince kızıl kahverengi çözeltinin pH sı 1.70 olur. % 1 lik etanollü NaOH çözeltisi ile pH=4 yapılır. Oluşan kızıl-kahverengi kompleks subanyosunda 10 dakika olgunlaştırılır ve süzülür. Su, etanol, eterle yıkanır, vakumda kurutulur. Verim: 0.243g (% 83.39); e.n. 183-185 °C (bozunma).

u.v.-vis(DMF) : 410 nm ($\epsilon=1683$), 268 nm ($\epsilon=5180$), 260 nm ($\epsilon=6050$).

Kompleks DMSO, piridin, trifluor asetik asitte çözümlür. Su ve DMF de sıcakta çözümlür. Etanol, eter, aseton, benzen, toluen, ksilen, etilasetat, karbonsülfür ve kloroformda çözümlmez.

3.1.3. (LH)Cl₃(H₂O)Cd₂(II)

0.1948 (10^{-3} mol) LH_2 , su banyosunda 60 °C da 30 ml etanolde çözümlür (pH=6.60) ve karıştırılarak 0.4028 g ($2 \cdot 10^{-3}$ mol) $CdCl_2 \cdot H_2O$ nun 100 ml etanoldeki sıcak çözeltisi ilâve edilince turuncu çözeltinin pH sı 4.75 olur ve % 1 lik etanollü NaOH çözeltisi ile pH=5.5 yapılır. Oluşan turuncu renkdeki kompleks 10 dakika olgunlaştırılıp sıcak haldeyken süzülür. Su, etanol, eterle yıkanır ve vakumda kurutulur. Verim: 0.106g (% 19.54); e.n. 254-256 °C (bozunma).

u.v.-vis(DMSO): 283 nm (5480), 272 nm (5920), 270 nm (6160).

Kompleks DMSO, piridin ve trifluor asetik asitte çözümlür. Su, etanol, eter, aseton, benzen, toluen, ksilen, etilasetat, karbonsülfür, dioksan ve kloroformda çözümlmez.

3.1.4. (LH₂)ClZnCl

0.194g (10^{-3} mol) LH_2 , su banyosunda 60 °C da 30 ml etanolde çözümlür (pH=6.60) ve karıştırılarak 0.136 g (10^{-3} mol) $ZnCl_2$ ün 30 ml

etanoldeki sıcak çözeltisi ilâve edildiğinde sarı-turuncu çökelti oluşur ($\text{pH} \approx 5$). 10 dakika olgunlaştırılan kompleks sıcak haldeyken süzülür. Etanol ve eterle yıkanır, vakumda kurutulur. Verim: 0.135 g (% 40.91); e.n. 190-192 °C (bozunma).

u.v.-vis(Su): 394 nm ($\epsilon=90$), 278 nm ($\epsilon=5800$), 265 nm ($\epsilon=6000$).

Kompleks su, DMSO, DMF ve trifluor asetik asitte çözünür. Piri-ridinde sıcakta az çözünür. Etanol, eter, aseton, benzen, toluen, ksilen, etilasetat, karbonsülfür, kloroform ve dioksanda çözünmez.

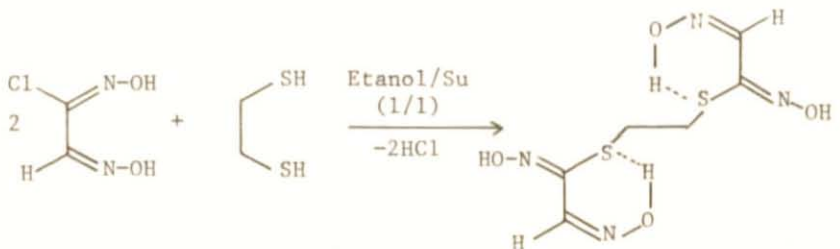
3.1.5. $(\text{LH})_2(\text{OH})_2(\text{UO}_2)_2$

0.194g (10^{-3} mol) LH_2 , su banyosunda 60 °C da 30 ml etanolde çözülür ($\text{pH}=6.60$) ve karıştırılarak 0.424 g (10^{-3} mol) $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 60 ml etanoldeki sıcak çözeltisi ilâve edilince çözeltinin pH sı ~ 5 olur ve 5 dakika sonra portakal renkli çökelti oluşur. 10 dakika sonra kompleks süzülür. Su, etanol ve eterle yıkanır, vakumda kurutulur. Verim: 0.375 g (% 78.12); e.n. 257-258 °C (bozunma).

u.v.-vis(Asetikasit): 260 nm ($\epsilon=11650$), 310 nm ($\epsilon=700$).

Kompleks trifluor asetik asitte çözünür. DMSO ve asetik asitte az çözünür. Su, etanol, eter, benzen, toluen, ksilen, etilasetat, aseton, karbonsülfür, dioksan ve kloroformda çözünmez.

3.2. 1,2-Etan-bis(tiogliksim) Sentezi (ETH_4)



Literatürde bulunmayan bu madde aşağıdaki gibi yapılmıştır:

2.45 g(2.10^{-2} mol) monoklor-anti-glioksim, 200 ml etanol-su (1/1) karışımında çözülür ve (-5 °C) ye kadar soğutulan bu çözeltiyeye karıştırılarak 0.8 ml (10^{-2} mol) 1,2-etanditiol ve 0.8 g(2.10^{-2} mol) NaOH in 0.5 ml sudaki soğutulmuş çözeltisi damla damla ilâve edilir. (-5 °C) da tutulan çözeltinin rengi kızarır, 10 dakika sonra beyaz çökelti oluşmaya başlar. ~ 3 saat sonunda reaksiyon tamamlanır. Oluşan beyaz çökelti süzülüp, su, etanol ve eter ile yıkanır.

Su banyosunda etanolden kristallendirilerek, küçük parlak beyaz kristaller elde edilir ve vakumda kurutulur. Verim: 2g(% 75.2); e.n. 204-205 °C (bozunma).

u.v.-vis(etanol) : 283 nm ($\epsilon=3980$), 280 nm ($\epsilon=3470$), 259 nm ($\epsilon=2680$).

Oksim DMSO, DMF, piridin, aseton ve dioksanda çözünür. Etanolde sıcakta çözünür. Su, eter, benzen, toluen, ksilen, etil asetat, karbon-sülfür ve kloroformda çözünmez.

3.2.1. ETH_4 ün Kompleksleri



0.266 g (10^{-3} mol) ETH_4 , su banyosunda 70 °C da 40 ml etanolde çözülür (pH=5.60) ve karıştırılarak 0.238 g (10^{-3} mol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ün 10 ml etanoldeki sıcak çözeltisi ilâve edildiğinde yeşil renkli olan çözeltinin pH=2.55 olur. % 1 lik etanollü NaOH çözeltisi ilâvesiyle pH=4 yapıldığında kırmızı çökelti oluşur. 10 dakika bekletilen kompleks sıcak haldeyken süzülür. Su, etanol, eterle yıkanır ve vakumda kurutulur. Verim: 0.271 g (% 83.9); e.n. 162 °C (bozunma).

Kompleks trifluor asetik asitte çözünür. DMSO ve DMF de sıcakta az çözünür. Su, etanol, eter, aseton, benzen, toluen, ksilen, etilasetat, karbonsülfür, piridin, dioksan ve kloroformda çözünmez.

Kompleks uygun bir çözücüde çözünmediğinden, u.v.-vis. spektrumu alınamamıştır.

3.2.2. (ETH₂Cu)_n

0.266g (10⁻³ mol) ETH₄, su banyosunda 70 °C da 40 ml etanolde çözülür (pH=5.60) ve karıştırılarak 0.1705g(10⁻³ mol) CuCl₂.2H₂O nun 10 ml etanoldeki sıcak çözeltisi ilâve edilince (pH=1) olur. % 1 lik etanollü NaOH çözeltisi ile pH=2.20 yapıldığında kahverengi çökelti oluşmaya başlar, pH=4 olduğunda çökme tamamlanır. Kahverengi kompleks, 10 dakika sonra sıcak haldeyken süzülür. Su, etanol ve eterle yıkanır, vakumda kurutulur. Verim: 0.276g(% 84.3); e.n. 230-232 °C (bozunma).

Kompleks trifluor asetik asitte çözünür. Su, alkol, eter, aseton, benzen, toluen, ksilen, etilasetat, kloroformda çözünmez.

Kompleks uygun bir çözücüde çözünmediğinden u.v.-vis. spektrumu alınamamıştır.

3.2.3. (ETH₂Cl(H₂O)Co)_n

0.266g(10⁻³ mol) ETH₄, su banyosunda 70 °C da 40 ml etanolde çözülür (pH=5.60). Bu çözeltiye karıştırılarak 0.238g(10⁻³ mol)CoCl₂.6H₂O un 10 ml etanoldeki sıcak çözeltisi ilâve edildiğinde pH=1.35 olur. Yeşil renkli karışıma % 1 lik etanollü NaOH çözeltisi ilâve edilerek pH=4 yapılır. Oluşan kahverengi çökelti 10 dakika sonra sıcak halde süzülür. Su, etanol ve eterle yıkanır, vakumda kurutulur.

Verim: 0.307g (% 85.4); e.n. 258-260 °C (bozunma).

Kompleks trifluor asetik asitte çözünür. Su, etanol, eter,aseton benzen, toluen, ksilen, etilasetat, karbon sülfür, piridin, DMSO, DMF, asetik asit, dioksan ve kloroformda çözünmez.

Kompleks uygun bir çözücüde çözünmediğinden, u.v.-vis. spektrumu alınamamıştır.

3.2.4. $(\text{ET})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cd}_4$

0.266g(10^{-3} mol) ETH_4 , su banyosunda 70 °C da 40 ml etanolde çözülür (pH=5.60) ve karıştırılarak 0.8056g(4.10^{-3} mol) $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ un 120 ml etanoldeki sıcak çözeltisi ilâve edilince (pH=3.94) olur. % 1 lik etanollü NaOH çözeltisiyle pH ~ 5 yapıldığında krem rengi çökelti oluşur ve 10 dakika karıştırılan çökelti sıcak haldeyken süzülür. Su, etanol ve eterle yıkanır, vakumda kurutulur.

Verim: 0.400g(% 43.2); e.n. 237-238 °C (bozunma).

Kompleks trifluor asetik asitte çözünür. DMSO, piridin ve DMF de sıcakta az çözünüp, su karbonsülfür, dioksan, asetikasit ve kloroformda çözünmez.

Kompleks uygun bir çözücüde çözünmediğinden u.v.-vis. spektrumu alınamamıştır.

3.2.5. $(\text{ETH}_2)\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})\text{Zn}_2$

0.266g(10^{-3} mol) ETH_4 , su banyosunda 40 ml etanolde çözülür (pH=5.60) ve karıştırılarak 0.272g(2.10^{-3} mol) ZnCl_2 ün 60 ml etanoldeki sıcak çözeltisi ilâve edilince (pH=4.94) olur. % 1 lik etanollü NaOH çözeltisi ile karışımın pH \approx 5.5 yapıldığında krem rengi çökelti oluşur ve 10 dakika bekletilen çökelti sıcak haldeyken süzülür. Su, etanol ve eterle yıkanır, vakumda kurutulur.

Verim:0.216g(% 43); e.n. 262-264 °C (bozunma).

u.v.-vis-(asetikasit): 272 nm ($\epsilon=5200$), 252 nm ($\epsilon=6550$).

Kompleks trifluor asetik asitde çözünür. Su, etanol, eter, aseton, benzen, toluen, ksilen, etil asetat, karbonsülfür, piridin, DMSO, DMF ve kloroformda çözünmez.

3.2.6. (ETH₂)UO₂

0.266g(10⁻³ mol) ETH₄, su banyosunda 70 °C da 40 ml etanolde çözülür (pH=5.60) ve karıştırılarak 0.424g(10⁻³ mol)UO₂(CH₃COO)₂. 2H₂O un 100 ml etanoldeki sıcak çözeltisi ilâve edilince (pH=4.45) olur. % 1 lik etanollü çözeltilisiyle karışımın pH=5.5 yapıldığında sarı çökelti oluşur ve 10 dakika karıştırılan kompleks sıcak haldeyken süzülür, su, etanol, eter ile yıkanır ve vakumda kurutulur.

Verim: 0.400g(% 74.9); e.n. 257-258 °C (bozunma).

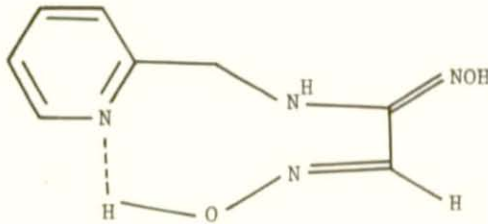
u.v.-vis-(DMF): 468 (ε=350), 403 nm (ε=1440), 298 (ε= 14200), 275 nm (ε=18800), 268 nm (21800).

Kompleks trifluor asetik asitte çözünür. DMF ve DMSO da sıcakta çözünür. Su, etanol, eter, aseton, benzen, toluen, ksilen, etilasetat, dioksan, karbonsülfür ve kloroformda çözünmez.

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1. N-(2-Piridilmetil)aminogliksim (LH₂) ve Kompleksleri

N-(2-Piridilmetil)aminogliksimin (LH₂) sentezi düşük sıcaklıklarda (-15 °C), oldukça apolar çözücülerde (dieter ve kloroform) ve bir organik baz (triolanamin) ilâve etmek suretiyle 2-aminometil-piridin ve anti-klorogliksimden yapılmıştır. Piridinin oldukça yüksek olan bazikliği sentez için bu tür sınırlamaların getirilmesini zorunlu kılmıştır.



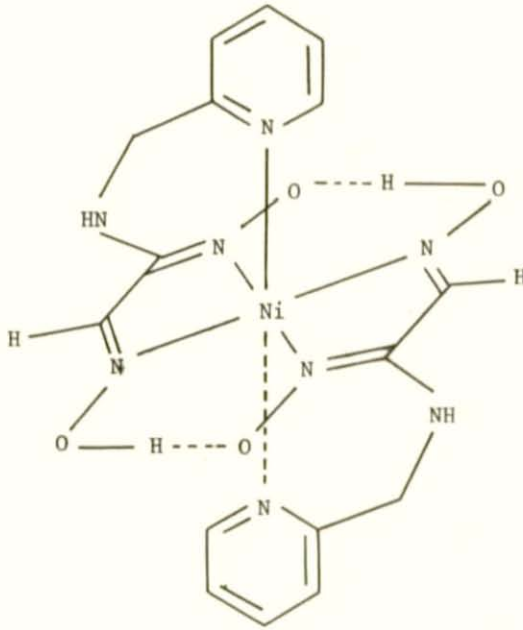
¹H-n.m.r. verileri (16) ve X-ışını yapı analizi (24) sonucunda s-trans yapısında olduğu belirlenen diaminogliksime benzer bir yapı LH₂ için de önerilebilir. Bu model ¹H-n.m.r. spektrumunda (OH) protonlarından birinin daha fazla zayıf alana kaymasını da izah edebilir. İki geniş singlet halinde çıkan (OH) piklerinden bir tanesi beklenen değerde (δ=10.07 ppm) bulunurken, diğeri asimetrik olarak sübsitüe olmuş vic-dioksimlerde görülenlerden daha zayıf alana (δ=11.12 ppm) kaymıştır (17,19). Bu oldukça büyük kaymanın sebebi muhtemelen oksim protonu (O-H) ile piridin azotu arasındaki H-köprüsüdür. LH₂'nin ¹H-n.m.r. spektrumunda (NH),aldoksimin (CH) protunu, aromatik

protonlar ve metilen protonları sırayla 8.17, 7.5, 7.37-6.77 ve 2.8 ppm de gözlenir. (OH) ve (NH) protonları döteryum değişimi yoluyla diğer protonlardan kolaylıkla ayırt edilebilir.

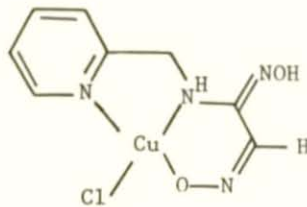
LH₂'nin i.r. spektrumu da 2600 cm⁻¹ in üzerindeki geniş band ile molekül içi tuz köprüsü oluştuğunu doğrulamaktadır. N-H (3395 cm⁻¹) (OH) 3190 cm⁻¹, aromatik (C-H) 3030 cm⁻¹ ve alifatik (C-H) 2930 cm⁻¹ stretching titreşimleri bu geniş absorpsiyon üzerinde kombine bandlar olarak görülür. Oksim ve piridine ait ν (C=N) titreşimleri 1620 cm⁻¹ civarında kombine band olarak ortaya çıkar. (N-O) stretching titreşimleri 950 cm⁻¹ dedir. Bütün bu absorpsiyonlar, daha önce *vic*-dioksimler için literatürde verilen değerlere uyum göstermektedir(9,14,16-18,20, 28-30).

LH₂'nin Ni(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II) ve UO₂(VI) tuzları ile reaksiyonundan metal-ligand oranı 1:2 veya 1:1 olan ürünler elde edilir.

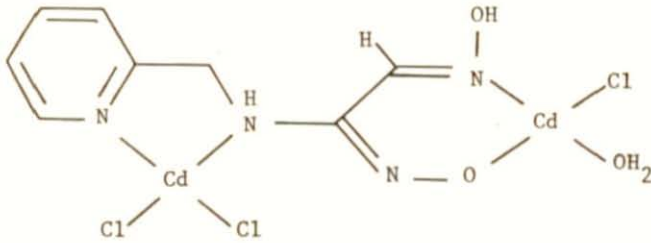
Pekçok *anti*-dioksimle olduğu gibi, Ni(II)'nin LH₂ kompleksinde metal-ligand oranı 1:2 dir. Kompleksin i.r. spektrumunda 1620 ve 1550 cm⁻¹ deki bandlar ν (C=N) absorpsiyonlarına aittir. Bunlardan daha yüksek frekanstaki piridin (C=N) gurubuna, diğeri de oksim guruplarının dakine tekabül eder. Oksimler için ν (C=N) değerinin azalması, ligandın Ni(II) ile NN'-koordinasyonu yaptığına işarettir (36). 1710 cm⁻¹ deki zayıf band hidrojen köprüsü şeklinde bağlanmış (O...H-O) ait bending titreşimidir (37). Kare-düzlemsel bir Ni(II) (d⁸) kompleksinin diamagnetik olması beklenir, fakat (LH)₂Ni'in magnetik momenti 1.26 BM olarak bulunmuştur. Bundan dolayı piridil donör gurubunun mevcudiyeti göz önünde bulundurulmalı ve molekül düzleminin altında ve üstünde aksenal doğrultuda bu donör gurupların oktahedral distorsiyon meydana getirdiği düşünülmelidir. Bu kompleks için oktahedral yapı aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



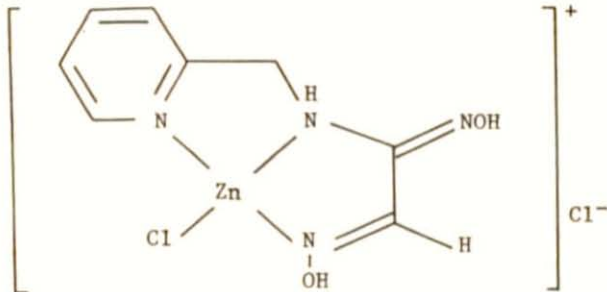
LH₂'nin kırmızı-kahverengi Cu(II) kompleksinde metal-ligand oranı 1:1 dir ve her metal için bir tane koordinatif olarak bağlanmış klorür bulunmaktadır. Bu tür koordinasyon vic-dioksimlerde oluşan dördüncüdür, bundan dolayı piridine ait N atomunun kompleks oluşumunda önemli rol aldığı aşikârdır. [LH(Cl)Cu] bileşiğinin i.r. spektrumunda (OH) ve (C=N) stretching bandları yine 3200 ve 1630 cm⁻¹ de ortaya çıkar. Bu kompleksin magnetik momentı 1.50 BM dir ve d⁹ konfigürasyonu için uygun bir değerdir (38).



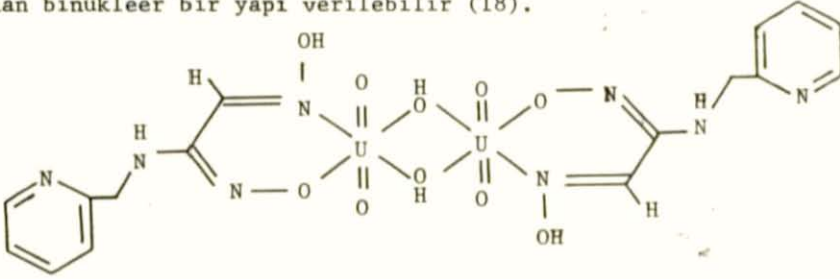
LH_2 'nin $Cd(II)$ kompleksi binükleerdir. Elemental analizi $C_8H_{11}N_4O_3Cd_2Cl_3$ kapalı formülünü verir. CF_3COOH içinde alınan 1H -n.m.r. spektrumunda (NH) 8.4 ppm, aldoksime ait (CH) 8.0 ppm, aromatik protonlar 7.9-7.4 ppm ve metilen protonları 2.6 ppm görülür. Çözücünün 11.00 ppm civarındaki kendi piki (N-OH) protonlarını perdelemiştir. Kompleksin i.r. spektrumunda 3400 cm^{-1} civarında ortaya çıkan geniş band koordinasyona giren su molekülünün varlığını doğrular. Bu verilere göre kompleks için aşağıdaki yapı yazılabilir.



$Cd(II)$ kompleksinin aksine $Zn(II)$ kompleksi suda çözünür; kompleksin iyonik yapıda olduğu molekülü parçalamadan klorür iyonunun çöktürülmesi ile de ispatlanabilir. i.r. spektrumunda 3300 ve 3220 cm^{-1} de (NH) ve (OH) guruplarına ait stretching titreşimleri bulunmaktadır. Oksim protonlarına ait kimyasal kaymaları 11.4 ve 10.8 ppm de görülmektedir; zayıf alana doğru kayma, N-Zn koordinasyonunun sonucudur, (NH) protonu da 8.4 ppm'e kaymıştır.



Diamagnetik $UO_2(VI)$ kompleksinde metal-ligand oranı 1:1 dir. i.r. spektrumu incelendiğinde 3230 cm^{-1} de oksim gurubuna ait (OH) stretching bandı, 905 cm^{-1} de de karakteristik $\nu(O=U=O)$ bandının bulunduğu görülür (18,39). Kompleksin 1H -n.m.r. spektrumunda metal ile koordinasyona girmiş (O-H) protonu olarak değerlendirilen 4.7 ppm de bir pik mevcuttur. N,N'-bis(4'-benzo[15-crown-5]) diamino-gliksim ve bazı anorganik nitrat komplekslerinde olduğu gibi, LH_2 nin $UO_2(VI)$ kompleksi için de hidrokso-köprüleri ile birbirine bağlanan binükleer bir yapı verilebilir (18).



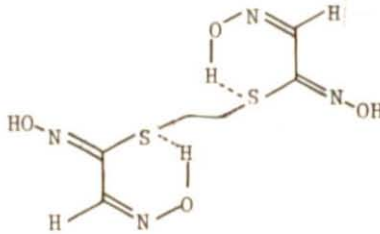
Sonuç olarak, LH_2 komplekslerinde olduğu gibi, sterik yönden uygun bir pozisyonda bulunan piridin gurubunun, vic-dioksimlerle geçiş metallere oluşturduğu komplekslerin yapısını etkileyebileceği görülmektedir.

4.2. Etan-1,2-bis(tiogliksim) (ETH_4) ve Kompleksleri

2,3-Bis(hidroksimiimino)-1,4-benzoditian (21) ve bis(α -merkaptopiridil)gliksim (20), merkaptobileşiklerinin disiyan-di-N-oksit ile reaksiyonundan elde edilmiş ve disiyan-di-N-oksit ile reaksiyona girebilme kolaylığı açısından $NH_2 > SH > OH$ şeklinde bir sıralama yapılabileceği belirtilmiştir. Bis(α -merkaptopiridil)gliksim'in 2-merkaptopiridin'e anti-diklorogliksim katılması yoluyla elde edilebildiği literatürde verilmişti (20). Bu çalışmada yukarıdakine benzer bir yöntem

le 1,2-etanditiol ve anti-kloroglioksimden soğukta ($-5\text{ }^{\circ}\text{C}$) ve baz olarak sodyum hidroksit ilâvesiyle etan-1,2-bis(tioglioksim) (ETH_4) elde edilmiştir. Reaksiyonun yaklaşık 3 saatte tamamlandığı tesbit edilmiştir.

Literatürde verilen *vic*-tiodioksim ve tiooksimlerin sayısı oldukça azdır (20-22). ETH_4 'ün yapısı ^1H -n.m.r. ve i.r. spektrumları vasıtasıyla incelenmiştir. ^1H -n.m.r. spektrumunda aldoksime ait CH protonlarının kimyasal kayması 7.7 ppm de ve etilen gurubundakiler 3.3 ppm de çıkmıştır. Döteryum oksit ilâvesi ile kaybolan 12.2 ve 11.6 ppm deki iki geniş singlet, asimetrik olarak substitüe olmuş *vic*-dioksim protonlarına aittir. Bu kimyasal kaymaların daha zayıf alanda görülmesi molekül içi (O-H...S) hidrojen bağlarının varlığı ile izah edilebilir (9,15).

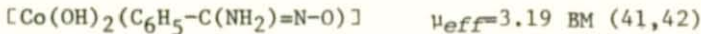
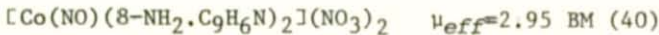


i.r. spektrumunda tiooksim guruplarına ait $\nu(\text{C}=\text{N})$ titreşimleri 1625 cm^{-1} de ortaya çıkar; bu band dioksimlerin $\nu(\text{C}=\text{N})$ bandından ($1690\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$)daha zayıf ve daha düşük frekanstadır (8). C-S bağına ait titreşim literatürde verildiği gibi 685 cm^{-1} dedir (8). 3000 cm^{-1} nin üzerindeki geniş band ve 1980 cm^{-1} deki zayıf band kompleks oluşumu sonucunda kaybolmaktadır; ^1H -n.m.r. spektrumundan elde edilen veriler de göz önüne alındığında, bu bandların (O-H...S) köprüsüne ait olduğu düşünülebilir. ETH_4 'ün u.v.-absorpsiyon spektrumunda gözlenen üç band 259, 280 ve 283 nm'dedir.

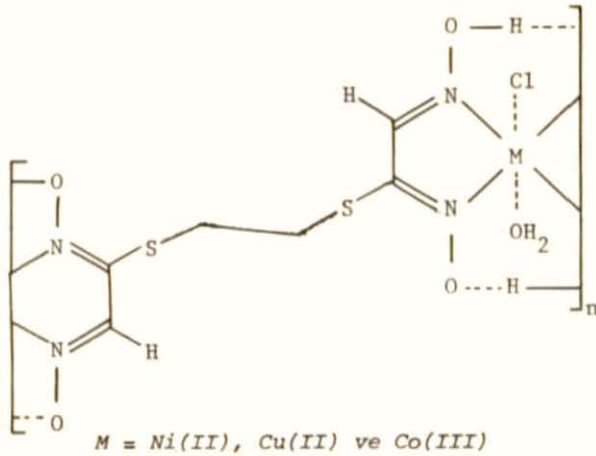
ETH₄'ün Cu(II), Ni(II) ve Co(III) komplekslerinde metal-ligand oranı 1:1 dir. Co(III) bileşiği, kompleks oluşumu esnasında Co(II) nin otoksidasyon sonucu yükseltgenmesiyle oluşur. Bu komplekslerin i.r. spektrumlarında liganda ait 1980 cm⁻¹ deki band kaybolur ve 1690 cm⁻¹ de yeni bir band ortaya çıkar.

Kare-düzlemsel vic-dioksim komplekslerinde (O-H...O) köprüsüne ait bending titreşimleri için bu frekans karakteristiktir. (C=N) stretching titreşimleri de kompleks oluşumundan etkilenmemiştir. Komplekslerin uygun çözücülerde çözünmemesi ¹H-n.m.r. ve u.v.-görünür bölge spektral incelemelerinin yapılmasını engellemiştir. Komplekslerin çözünebildiği tek çözücü olan trifloroasetikaside alınan ¹H-n.m.r. spektrumlarında sadece CH (aldoksim) ve etilen protonlarının varlığı tesbit edilebilmiş, çözücüye ait 11.0 ppm deki geniş band nedeniyle N-OH protonları gözlenememiştir.

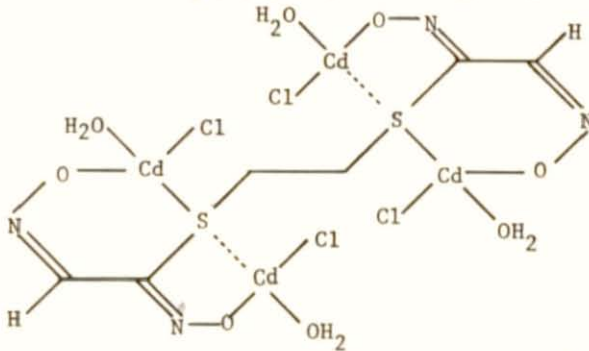
Komplekslerin Gouy yöntemine göre yapılan magnetik susseptibilite ölçümleri Ni(II) kompleksinin diamagnetik olduğunu göstermiş, Cu(II) ve Co(III) komplekslerinin magnetik momentleri 1.15 ve 2.9 BM olarak bulunmuştur Cu(II) kompleksi için bulunan değerin (d⁹) konfigürasyonunda hesaplanan değerden düşük olması, polinükleer komplekslerde molekül içi etkileşmelerin sonucu olabilir (38). Diğer yandan altıkoordinasyonlu Co(III) iyonu için ölçülen magnetik moment oldukça yüksekse de, literatürde bazı Co(III) kompleksleri için yaklaşık büyüklükte değerler bulunmaktadır. Örnek olarak,



gösterilebilir. Bu verilere dayanarak Ni(II), Cu(II) ve Co(III) kompleksleri için diğer bazı tetraoksimlerde olduğu gibi polimerik bir yapı önerilebilir (17,31).



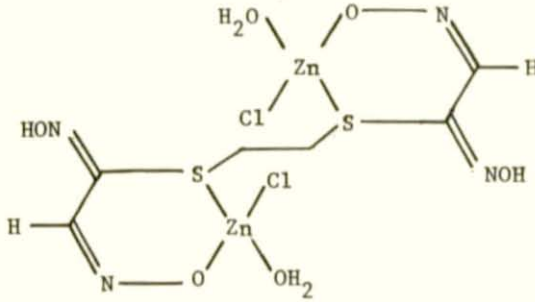
Sülfür gurubunun 2B gurubu geçiş metalleri ile kompleks oluşturma eğilimi bilinmektedir (43). $(C_2H_5)_2S \cdot 2HgCl_2$ gibi bazı bileşiklerde tioeterin S atomu iki metal iyonu ile koordinasyona girer (44). ETH_4 'ün Cd(II) ile oluşturduğu kompleksin elemental analizi metal-ligand oranının 4:1 olduğunu göstermiştir. Buna uygun bir yapı bütün oksim ve S guruplarının koordinasyona katılmasıyla ortaya çıkabilir.



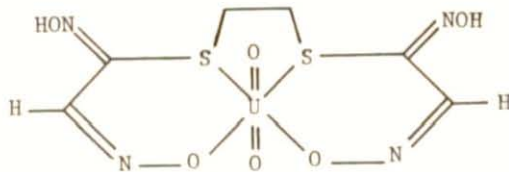
$[(ET)Cl_4(H_2O)_4Cd_4]$ 'ün CF_3COOH içerisinde alınan 1H -n.m.r. spektrumunda (CH) 7.65 ppm ve (CH_2-CH_2) protonları 3.3 ppm kimyasal kayma değerlerini verirler. i.r. spektrumunda ise 3440 cm^{-1} deki geniş ve 1615 cm^{-1} deki şiddetli band, metal iyonu ile koordinasyona girmiş

H₂O moleküllerinin stretching ve bending titreşimleridir (45). 960 cm⁻¹ deki N-O stretching titreşimi de zayıflamıştır.

Zn(II) kompleksinde her bir ligand için iki metal iyonu bulunmaktadır. ¹H-n.m.r. spektrumu (CH) ve etilen protonları için aynı değerleri göstermektedir. i.r. spektrumunda ise 3400 cm⁻¹ deki koordinasyona katılmış H₂O nun stretching titreşimi yanında, 3170 cm⁻¹ de oksim (OH) gurubuna ait band da görülmektedir. 1615 cm⁻¹ deki H₂O bending titreşimi Cd(II) kompleksine nazaran daha zayıf, 960 cm⁻¹ deki (N-O) stretching titreşimi ise daha kuvvetlidir. Bu verilere dayanarak Zn(II) kompleksi için binükleer bir yapı önerilebilir.



Turuncu renkteki uranil kompleksinin CF₃COOH da alınan ¹H-n.m.r. spektrumu (CH) için 8.2 ppm ve etilen protonları için 3.3 ppm kimyasal kayma göstermektedir. İntegral eğrisinde de CH: etilen protonları oranı 2:4 tür. i.r. spektrumunda (O-H), (C=N) ve (N-O) guruplarına ait stretching frekansları 3240, 1640 ve 985 cm⁻¹ de ortaya çıkmıştır. Ayrıca 915 cm⁻¹ de karakteristik $\nu(O=U=O)$ bandı mevcuttur (18, 39). u.v.-görünür bölge spektrumunda 403 nm'de görülen absorpsiyon, donör atomların p π orbitalinden uranyumun 5f ve 6d orbitallerine yük-transfer geçişlerini göstermektedir. Uranyum kompleksi için iki tane altılı ve bir tane beşli şelat halkasından oluşan bir yapı düşünülmüştür.



Kütle spektrumlarının alınamaması ve güç çözünürlüklerinden ötürü kriyoskopik yöntemlerin uygulanamaması özellikle polimer yapıdaki komplekslerin molekül ağırlıklarının ve polimerizasyon derecelerinin tesbitini engellemiştir.

5. E K L E R

Ek-1. Tablo 1. LH_2 ve Komplekslerinin Magnetik Momentleri ve Elementel Analiz Sonuçları,

Ek-1. Tablo 2. ETH_4 ve Komplekslerinin Magnetik Momentleri ve Elementel Analiz Sonuçları

Ek-2. Tablo 1. LH_2 ve Komplekslerinin Karakteristik i.r. Bandları (cm^{-1}) (KBr tablet)

Ek-2. Tablo 2. ETH_4 ve Komplekslerinin Karakteristik i.r. Bandları (cm^{-1}) (KBr tablet)

Ek-3. Tablo 1. LH_2 ve Komplekslerinin ^1H -n.m.r. Spektral verileri.

Ek-3. Tablo 2. ETH_4 ve Komplekslerinin ^1H -n.m.r. Spektral Verileri.

Ek-1. Tablo 1. LH₂ ve Komplekslerinin Magnetik Momentleri ve Elementel Analiz Sonuçları

% H E S A P L A N A N (BULUNAN)

BİLEŞİK	μ_{eff} (BM)	C	H	N	M	Cl
LH ₂	-	49.48 (49.54)	5.15 (5.32)	28.86 (28.89)	-	-
(LH) ₂ Ni	1.26	43.15 (43.09)	4.04 (4.09)	25.17 (25.07)	13.26 (13.28)	-
(LH)ClCu	1.50	32.87 (32.83)	3.08 (2.97)	19.18 (19.05)	21.75 (21.67)	12.16 (12.08)
(LH)Cl ₃ [H ₂ O]Cd ₂	Diamagnetik	17.70 (17.58)	2.02 (2.04)	10.33 (10.11)	41.45 (41.33)	19.64 (19.42)
[(LH ₂)ClZn]Cl	Diamagnetik	29.09 (28.97)	3.03 (3.13)	16.97 (16.85)	19.70 (19.59)	21.51 (21.40)
(LH) ₂ (OH) ₂ (UO ₂) ₂	Diamagnetik	20.00 (19.79)	2.08 (1.96)	11.67 (11.54)	49.58 (49.49)	-

LH₂ = N-(2-piridilmetil)aminogliksim

Ek-1. Tablo 2. ETH_4 ve Komplekslerinin Magnetik Momentleri ve Elementel Analiz Sonuçları

Z H E S A P L A N A N (Bulunan)

BİLEŞİK	ν_{eff} (BM)	C	H	N	S	M	Cl
ETH_4	-	27.07 (27.27)	3.76 (3.89)	21.05 (20.84)	24.06 (23.91)	-	-
$(\text{ETH}_2\text{Ni})_n$	Diamagnetik	22.29 (22.55)	2.48 (2.66)	17.33 (17.22)	19.81 (19.76)	18.27 (18.14)	-
$(\text{ETH}_2\text{Cu})_n$	1.15	21.98 (21.77)	2.44 (2.38)	17.09 (17.03)	19.54 (19.46)	19.39 (19.24)	-
$[(\text{ETH}_2)\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})\text{Co}]_n$	2.9	19.12 (19.23)	2.66 (2.53)	14.87 (14.46)	17.00 (17.11)	15.67 (15.29)	9.43 (9.23)
$(\text{ET})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cd}_4$	-	7.78 (7.65)	1.51 (1.52)	6.05 (6.00)	6.91 (6.78)	48.57 (48.49)	15.34 (15.28)
$(\text{ETH}_2)\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Zn}_2$	-	14.37 (14.16)	2.39 (2.26)	11.17 (11.33)	12.77 (12.58)	25.95 (25.69)	14.17 (14.11)
$(\text{ETH}_2)(\text{UO}_2)$	-	13.48 (13.34)	1.50 (1.47)	10.49 (10.36)	11.98 (11.74)	44.57 (44.31)	-

 ETH_4 : Etan-1,2-bis(tiogliksim)

Ek-2 Tablo 1. LH₂ ve Komplekslerinin Karakteristik i.r. Bandları (cm⁻¹) (KBr tablet)

BİLEŞİK	N-H ν	O-H ν	Arom. CH ν	Alif. CH ν	O-H...O δ	C=N ν	N-O ν	
LH ₂	3395	3190	3030	2930	-	1620	950	
(LH) ₂ Ni	3340	-	3040	2925	1710	1620 1550	960	
(LH)ClCu	3340	3200	3060	2930	-	1630	970	
(LH)Cl ₃ (H ₂ O)Cd ₂	3320	3190	3050	2920	-	1620	980	
[(LH) ₂ ClZn]Cl	3300	3220	3040	2960	-	1635	975	
(LH) ₂ (OH) ₂ (UO ₂) ₂	3340	3230	3040	2900	-	1620	950	ν(O=U=O)905cm ⁻¹

LH₂ : N-(2-piridilmetil)aminogliksim

Ek-2. Tablo 2. ETH₄ ve Komplekslerinin Karakteristik i.r. Bandları (cm⁻¹) (KBr tablet)

BİLEŞİK	OH ν	CH ₂ ν	O-H...O δ	C=N ν	N-O ν	C-S ν	
ETH ₄	3280	2940-2840	-	1625	965	685	(O-H...S)1980
(ETH ₂ Ni) _n	-	2920-2840	1690	1625	970	680	
(ETH ₂ Cu) _n	-	2920-2820	1690	1630	965	670	
[(ETH ₂)Cl(H ₂ O)Co] _n	-	2920-2830	1690	1625	960	670	
(ET)Cl ₄ (H ₂ O) ₄ Cd ₄	-	2910-2840	-	1640	960	670	
(ETH ₂)Cl ₂ (H ₂ O) ₂ Zn ₂	3170	2920-2840	-	1630	960	675	
(ETH ₂)(UO ₂)	3240	2960-2840	-	1640	985	670	ν(O=U=O) 915

ETH₄ : Etan-1,2-bis(tiogliksim)

Ek-3. Tablo 1. LH₂ Komplekslerinin ¹H-n.m.r. Spektral Verileri

BİLEŞİK	O-H amidoksim	O-H aldoksim	N-H	C-H aldoksim	H- aromatik	CH ₂	DİĞER
LH ₂ ^a	11.12(1H,s)	10.07(1H,s)	8,17(1H,s)	7.5 (1H,s)	7.37-6.77 (4H,m)	2.8(2H,s)	-
(LH) ₂ Ni ^a	-	-	8.7(2H,s)	8.0(2H,s)	7.7-7.1 (8H,m)	2.8(4H,s)	-
(LH)Cl ₃ (H ₂ O)Cd ^b	-	-	8.4(1H,s)	8.0(1H,s)	7.9-7.4 (4H,m)	2.6(2H,s)	-
[(LH ₂)ClZn]Cl ^a	11.4(1H,s)	10.8(1H,s)	8.4(1H,s)	7.9(1H,s)	7.6-7.0 (4H,m)	2.8(2H,s)	-
[(LH) ₂ (OH) ₂ (UO ₂) ₂] ^b	-	-	8.3(2H,s)	8.0(2H,s)	7.7-7.2 (8H,m)	2.8(4H,s)	4.7(2H,s)

LH₂ : N-(2-piridilmetil)aminogliksim

^açözücü : DMSO-d₆

^bçözücü : CF₃COOH

Ek-3. Tablo 2. ETH_4 ve Komplekslerinin ^1H -n.m.r. Spektral Verileri

BİLEŞİK	O-H aldoksim	O-H tioksim	C-H aldoksim	CH_2
ETH_4^{a}	12.2(2H,s)	11.6(2H,s)	7.7(2H,s)	3.3(4H,m)
$(\text{ETH}_2\text{Ni})_n^{\text{b}}$	-	-	7.8(2H,s)	3.7(4H,m)
$(\text{ET})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cd}_4^{\text{b}}$	-	-	7.6(2H,s)	3.3(4H,m)
$(\text{ETH}_2)\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Zn}_2^{\text{b}}$	-	-	7.8(2H,s)	3.3(4H,m)
$[(\text{ETH}_2)(\text{UO}_2)]^{\text{b}}$	-	-	8.2(2H,s)	3.3(4H,m)

ETH_4 : Etan-1,2-bis(tiogliksim)

$^{\text{a}}$ çözücü : DMSO-d_6

$^{\text{b}}$ çözücü : CF_3COOH

6. R E F E R A N S L A R

1. "Metal Complexes may be Better Anticancer Drugs", Chem. and Eng. News, April 19, (1982), s. 36.
2. A. Chakravorty, Coord. Chem. Rev., 13 (1974), 1-46.
3. T.K. Bierlein and E.C. Lingufelter, Acta Crystallog., 4 (1951), 450.
4. M. Calleri, G. Ferrais, and D. Viterbo, Acta Crystallog., 20 (1966), 73.
5. L.L. Merrit and E. Lanterman, Acta Crystallog., 5 (1952), 811.
6. P. Groth, Acta Chem. Scand., 22 (1968), 128.
7. Ö. Bekâroğlu, S. Sarisaban, A.R. Koray and M.L. Ziegler, Z. Naturforsch., 32B (1977), 387.
8. M. Avram and Gh. Mateescu, "Infrared Spectroscopy", New York, Wiley-Interscience, (1972).
9. S. Serin and Ö. Bekâroğlu, Z. Anorg. Allg. Chem., 496 (1983), 197
10. J.F. Brown, J. Am. Chem. Soc., 77 (1955), 6348.
11. H.E. Ungnade, G. Fritz, L.W. Kissinger, Tetrahedron, 19 (1963), 239.
12. S. Patai, "The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond", London, Interscience Publishers, (1970), 386.
13. G.G. Kleinspehn, J.A. Jung, and S.A. Studniarz, J. Org. Chem., 32 (1967), 460.
14. A. Gül and Ö. Bekâroğlu, Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., 12 (1982), 889.
15. S.B. Pedersen and E. Larsen, Acta Chem. Scand., 27 (1973), 3291.
16. H.E. Ungnade, L.W. Kissinger, A. Narath, and D.C. Barham J. Org. Chem., 28 (1958), 134.

17. G.İrez and Özer Bekâroğlu, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 13 (1983), 781.
18. A.Gül and Özer Bekâroğlu, J.Chem.Soc.Dalton Trans., (1983), 2537.
19. J.P. Guette, J. Armand, and L. Lacombe, C.R. Acad. Sci. Paris, Serie C, 264 (1967), 1509.
20. Y. Gök and Ö. Bekâroğlu, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 11 (1981), 621.
21. N.E. Alexandrou and D.N. Nicolaidis, J. Chem. Soc. C., (1969), 2319.
22. J.A. Barltrop, K.T. Morgan, J.Chem.Soc., (1957), 3072.
23. K.Burger "Coordination Chemistry Experimental Methods" (İngilizceye tercüme: I.T.Millar and D.W.Allen), London Butterworths, (1973), 122
24. Ö.Bekâroğlu, "Koordinasyon Kimyası", İstanbul, İ.Ü. Yayınları, (1972).
25. Ö.Bekâroğlu, S. Sarisaban, A.R. Koray, B.Nuber, K. Weidenhammer, J. Weiss and M.L. Ziegler, Acta Crystallogr., 34B, (1978), 3591.
26. S.Sarisaban, H.Wyden, and Ö.Bekâroğlu, Thermochim.Acta., 25 (1978), 349.
27. C.Grundmann, V.Mini, J.M.Dean, and H.D. Frommeld, J.Liebigs Ann. Chem., 687 (1965), 191.
28. N.Tan and Ö. Bekâroğlu, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 13 (1983), 667.
29. K.Karadeniz and Ö.Bekâroğlu, Synth. React. Inorg. Met.-Org.Chem., (Baskıda).
30. C.Bank and Ö.Bekâroğlu, Synth.React. Inorg. Met.-Org.Chem., (Baskıda).
31. M.E.B. Jones, D.A. Thornton, and R.F. Webb, Makromol.Chem., 49 (1961), 69.

32. M. Toprak, E. Gellert, and Ö. Bekâroğlu, Transition Met.Chem., 4 (1979), 372.
33. D. Toscalı and Ö. Bekâroğlu, Synth. React. Inorg. Met.-Org.Chem., 12 (1982), 899.
34. Z.A. Ardiç, E. Gellert, and Ö. Bekâroğlu, Transition Met.Chem., 4 (1979), 378.
35. J. Houben, and H. Kaufmann, Ber. Dtsch.Chem.Ges., 46 (1913), 2821.
36. M.S. Ma and R.J. Angelici, Inorg. Chem., 19 (1980), 363.
37. A. Nakamura, A. Konishi, and S. Otsuka, J. Chem. Soc.Dalton Trans., 490 (1979).
38. P.W. Selwood, "Magnetochemistry", New York, Interscience Publishers, Inc., (1964), 172.
39. V. Casellato, M. Vidali, P.A. Vigato, Coord. Chem.Rev., 28 (1979), 238.
40. R.Nast, H.Bier and J. Gremm, Chem. Ber., 94 (1961), 1185.
41. D. Bandyopadhyay, J.Indian Chem.Soc., 30 (1953), 119.
42. Landolt Börnstein, "Magnetic Properties of Coordination and Organo-metallic Transition Metal Compounds, Vol.2", Springer Verlag, Berlin, (1966), 194-207.
43. C.K. Jorgensen, J. Inorg. Nucl. Chem., 24 (1962), 1571.
44. Eugen Müller, "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Band IX, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, (1955), 144.
45. K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" J.Wiley New-York, (1970), 169.

7. ÖZGEÇMİŞ

24 Haziran 1954 de Rize'de doğdum. İlk öğrenimimi burada tamamladım. Orta Okulu Fatsa'da, Liseyi Akçaabat'ta bitirdim. 1976 yılında KTÜ. den Kimya Mühendisi olarak mezun oldum.

Haziran 1977 tarihinde KTÜ. Temel Bilimler Fakültesi Kimya Bölümünde Asistan olarak göreve başladım. Halen KÜ. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalında Arş.Gör. olarak çalışmaktayım.

Evliyim ve bir çocuğum vardır.