

2 (1H) - KİNOKSALİNON OKSİM VE BENZEN - 1,2 - BİS (AMİNDGLİOKSİM) İN SENTEZİ İLE REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

Ahmet KOÇAK

KARADENİZ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜNCE

« **DOKTOR** »

ÜNVANININ VERİLMESİ İÇİN KABUL EDİLEN TEZDİR

Tezin Enstitüye verilişi : 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. Ahmet KOÇAK and zer BEKAROLU

"Synthesis of Benzene-1,2-bis(aminoglyoxime) and Its Complexes with Nickel (II), Copper (II), Cobalt (II), Cadmium (II), Zinc (II), and Uranyl (VI)."

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

Journalınce kabul edilmiş olup baskıdadır.

2. Ahmet KOÇAK and zer BEKAROLU

"Synthesis of s-Tetrazino[1,6-a: 4,3-a']-diquinoxaline"

Uluslararası journalı gönderilmiştir.

T E Ş E K K Ü R

Doktaro tezimi yöneten, çalışmalarım boyunca her türlü ilgi yardımlarını esirgemeyen İTÜ. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Başkanı Sayın Hocam Prof.Dr. Özer BEKAROĞLU'na sonsuz şükranımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında büyük ilgisini gördüğüm İTÜ. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Bilim dalı elemanlarına başta Dr. Ahmet GÜL olmak üzere teşekkür ederim.

Ayrıca elde ettiğim bazı komplekslerin magnetik momentlerini ölçülmesini sağlayan AÜ. Fen Fakültesi Kimya Bölümü Başkanı Sayın Hocam Prof.Dr. Neclâ GÜNDÜZ ve Analitik Kimya Bilim Dalı Başkanı Sayın Hocam Prof.Dr. Turgut GÜNDÜZ'e teşekkür ederim.

Yine çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm Anorganik Kimya Bilim Dalı elemanlarına başta Dr. Yaşar GÖK, n.m.r. spektrumlarını alan Dr. Ragıp ASLAN, u.v.-visible spektrumlarını alan Dr. Neşe DIŞÇIOĞLU'na teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım ile ilgili gerekli izinleri veren KÜ. Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanlığına, Sayın Dekan Prof.Dr. Mustafa ANER'e, Kimya Bölümü Başkanı Sayın Prof.Dr. Aykut İKİZLER ve diğer kurul üyelerine, Kimya Bölümündeki çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ahmet KOÇAK

İ Ç İ N D E K İ L E R

ÖZET

SUMMARY.....	III
1. Giriş.....	1
1.1. Oksimler ve Reaksiyonları.....	1
1.2. Oksimlerin Kompleksleri.....	5
1.3. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı.....	8
2. KULLANILAN MADDE VE ALETLER.....	10
3. DENEL BÖLÜM.....	11
3.1. 2(1H) KİNOKSALİNON OKSİM (QH).....	11
3.2. 2(1H)-KİNOKSALİNON OKSİM (QH)'İN GEÇİŞ METALLERİ İLE REAKSİYONLARI.....	12
3.2.1. QH İN Co(II) İLE REAKSİYONU.....	12
3.2.2. QH İN Ni(II) İLE REAKSİYONU.....	13
3.2.3. $[(QH)_2CuCl_2]_2$	14
3.2.4. $(QH)_2CdCl_2$	14
3.2.5. $[(Q)Cl(H_2O)Zn]$	15
3.3. BENZEN-1,2-BİS(AMİNOGLİOKSİM) SENTEZİ (BH_4)	15
3.4. BENZEN-1,2-BİS(AMİNOGLİOKSİM) (BH_4) 'ÜN GEÇİŞ METALLERİ İLE KOMPLEKSLERİ.....	16
3.4.1. $(BH_2Ni)_n$	16
3.4.2. $(BH_2Cu)_n$	17
3.4.3. $(BH_2)Co_2Cl_2(OH_2)_2$	17
3.4.4. BH_2Cd	18
3.4.5. BH_2Zn	19
3.4.6. $[(UO_2)_2(OH)_2BH_2]_n$	19
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	21
4.1. 2(1H)-Kinoksalinonoksım ve Bunun Metallerle Reaksiyonu.....	21
4.2. Benzen-1,2-bis(aminoglioksım) (BH_4) ve Kompleksleri....	27
5. EKLER.....	32
6. REFERANSLAR.....	39
7. ÖZGEÇMİŞ.....	42

ÖZET

Vic-dioksimler ve kompleksleri üzerinde yapılan yoğun çalışmaların bir devamı olarak, *o*-fenilendiamine 1 ve 2 *anti*-kloroglioksim katılması sonucunda elde edilecek di- ve tetra-oksimslerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Ancak, *o*-fenilendiaminin aşırısı ile *anti*-kloroglioksim oda sıcaklığında reaksiyona sokulduğunda, reaksiyon asit klorürünün aromatik amine katılması kademesinde kalmayıp bir halka kapanması sonucu 2(1H)-kinoksalinonoksim (QH) oluşumuna kadar gitmiştir. Literatürde çok kademeli reaksiyonlarla elde edildiği belirtilen QH, bu yöntemle tek bir reaksiyonla oluşmaktadır.

Stokiyometrik miktarlarda (1:2) *o*-fenilendiamin ile *anti*-kloroglioksim -5 °C de karıştırılıp, ekivalent miktarda NaOH çözeltisi ilâve edildiğinde, benzen-1,2-bis(aminoglioksim) (BH₄) meydana gelmiştir. Elde edilen bu iki ligandın yapıları elementel analiz, ¹H-n.m.r., i.r. ve u.v.-görünür bölge spektrumları yardımıyla aydınlatılmıştır.

QH'ın etanol çözeltisi CoCl₂.6H₂O ile reaksiyona sokulduğunda yeni bir heterosiklik halka sistemi olan *s*-tetrazino [1,6-a:4,3-a'] dikinoksalin (TAD) oluşmuştur. Bu bileşiğin kütle spektrumunda M+2 pikinin görülmesi, tetrazin türevleri için karakteristiktir. QH'ın NiCl₂.6H₂O ile reaksiyonu bir taraftan TAD verirken, diğer taraftan elementel analiz sonucu C₃₂H₂₀N₁₂Ni kapalı formülüne uyan, fakat yapısı tam olarak açıklanamayan siyah bir kompleks de meydana getirir. QH'ın Cu(II) ve Cd(II) ile elde edilen komplekslerinde metal-

ligand oranı 1:2 dir ve her metal için iki klorür iyonu bulunmaktır. Cu(II) kompleksinin diamagnetik olması binükleer bir yapının düşünülmesini gerektirir. Bu sonuçlara göre komplekslerin yapısı $[(QH)_2Cl_2Cu]_2$ ve $[(QH)_2Cl_2Cd]$ dir.

BH_4 'ün Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinde moleküldeki iki vic-dioksim gurubu izole vic-dioksimler gibi davranarak polimer yapıda kompleksler vermektedir. Binükleer Co(II) kompleksinde metal iyonu vic-dioksimlerden birinin N, diğerinin O atomu ile koordinasyona girerek $[(BH_2)Cl_2(H_2O)_2Co_2]$ formülü ile gösterilen yapıyı meydana getirir. BH_4 'ün Cd(II) ve Zn(II) kompleksleri mononükleerdir ve metal iyonu amino-N atomları ve oksim O-atomları ile koordinatif bağ oluşturur. Uranil kompleksinde hidroksoköprüleri üzerinden polimerik bir yapı ortaya çıkar. BH_4 kompleksleri incelendiğinde, iki komşu vic-dioksim gurubunun Cu(II), Ni(II), Co(II) ve $(UO_2)(VI)$ komplekslerinde iki izole vic-dioksim olarak hareket ederek, polinükleer kompleksler oluşturduğu, Cd(II) ve Zn(II) de ise beraber koordinasyona girerek mononükleer kompleksler verdiği sonucuna varılmıştır.

Komplekslerin yapıları elementel analiz, magnetik ölçümler, 1H -n.m.r., i.r. ve u.v.-görünür bölge spektrumları vasıtasıyla incelenmiştir.

SUMMARY

The synthesis and complex formation of various vic-dioximes have been the subject matter of great interest. X-ray structural analysis of Co(II) and Co(III) complexes of diaminoglyoxime has shown interesting features of vic-dioximes. The anti- and amphistereoisomers and complexes of 1,4-diphenyl-2,3-bis-(hydroxyimino) piperazine and 1,3-diphenyl-2-thioxo-4,5-bis(hydroxyimino) imidazoline have been isolated. Transition metal complexes of some macrocyclic vic-dioximes have been investigated.

At the beginning, the scope of this work was to isolate the addition products of one and two anti-chloroglyoxime to o-phenylenediamine in order to obtain di- and tetra-oximes. However, the dioxime could not be obtained and after cyclization 2(1H)-quinoxalinone oxime (QH) was formed. The tetra-oxime was benzene-1,2-bis(aminoglyoxime) (BH₄) with neighbouring two vic-dioximes.

The synthesis of 2(1H)-quinoxalinone oxime (QH) from 2-(hydroxyimino)-1,2,3,4-tetrahydroquinoxaline was previously reported. The tetrahydro-derivative was obtained from N-(cyano-methyl)-o-phenylenediamine and hydroxylamine by elimination of ammonia. After dehydrogenation with ethyl ester of azodicarboxylate (C₂H₅CO₂-N=N-CO₂-C₂H₅), QH was prepared.

In this work, QH synthesis was accomplished in a one-step reaction.

QH was prepared through the reaction of anti-monochloroglyoxime with o-phenylenediamine. In this reaction while the easily

accessible addition reaction of acid chloride to one of the $-NH_2$ group was taking place, the other $-NH_2$ group reacted with one of the oxime groups by elimination of H_2N-OH . The formation of a six-membered quinoxaline ring probably directed this cyclization reaction. Similar reactions of oxime and amine groups were reported; e.g. the synthesis of quinoxaline derivatives from o-phenylenediamine and α -oximino ketones.

In the i.r. spectrum of QH, O-H stretching vibrations are observed at 3220 cm^{-1} . Bands due to C=N and N-O stretches are at 1628 cm^{-1} and 982 cm^{-1} . These absorptions are in agreement with the previously reported amidoximes. In the 1H -n.m.r. spectrum of QH, the chemical shifts for OH and NH protons are observed at 10.80 and 8.10 ppm respectively and they disappear by deuterium exchange. In addition to these two bands a singlet at 7.80 ppm and a multiplet at 7.6-6.7 ppm correspond to N=CH and aromatic protons.

s-Tetrazino [1,6-a:4,3-a'] diquinoxaline (TAD) came out as a product of the template effect of some transition metal ions, especially Co(II) and Ni(II). When a solution of $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ in ethanol is added into a solution of QH in ethanol, the color of the solution gradually turned to dark red and bright crystalline organic compound precipitated. In the case of Co(II), these crystals are pure organic substances. When $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ was used as the transition metal ion, a black Ni(II) complex also precipitated along with the organic compound obtained in the case of Co(II). The elemental analytical results for the organic compound correspond to $C_{16}H_{10}N_6$.

In the i.r. spectrum, N-H and OH stretches were at disappeared. C-H stretching vibrations were at 3050 cm^{-1} .

1H -n.m.r. spectrum of $C_{16}H_{10}N_6$ in CF_3COOH showed two types of protons other than the peak for solvent at 10.5 ppm. The

multiplet at 8.5-7.7 ppm is due to aromatic protons and the singlet at 9.5 ppm is due to CH protons adjacent to azomethine bond. The ratio of CH: aromatic protons is 1:4. The chemical shifts are in agreement with the values reported for a similar compound, namely 1,2,4,5-tetrazino [1,6-c:3,2-c'] or [1,6-c:4,3-c']-diquinazoline.

The mass spectrum of $C_{16}H_{10}N_6$ gave relatively intense $M+2$ peak instead of M peak. This behavior is characteristic for s-tetrazines. There are many instances when a molecular ion peak is not recorded or is of very low abundance; instead a peak corresponding to the m/e value $M+1$ is sometimes observed. This occurs in the spectra of some esters, ethers, amines, aminoesters and nitriles. It is due to the abstraction of a proton from a neutral molecule by the molecular ion. The presence of four nitrogen atoms in the tetrazine ring probably causes the abstraction of two protons. The fragmentation pattern of the molecule has been also postulated.

Cu(II) and Cd(II) complexes of QH have a metal-ligand ratio of 1:2 and there is also 2 chloride ions for each metal ion. Cu(II) complex is found to be diamagnetic; therefore it should have a binuclear structure. Consequently $[(QH)_2Cl_2Cu]_2$ and $[(QH)_2Cl_2Cd]$ formulas are given. Zn(II) complex of QH is mononuclear and it coordinates through O-atom of oxime and N atom of amino-group $[(Q)Cl(H_2O)Zn]$.

Benzene-1,2-bis(aminoglyoxime)(BH_4) is synthesized by the reaction of o-phenylenediamine with anti-monochloroglyoxime at low temperature ($-5^\circ C$) by addition of sodium hydroxide solution.

BH_4 is identified by elemental analysis, i.r. and 1H -n.m.r. spectra. In the 1H -n.m.r. spectrum, the chemical shifts for

aromatic protons, C-H protons of the aldoxime groups and NH protons are observed at 7.0-6.6, 7.5, and 8.2 ppm respectively. For OH protons of the oximes, the chemical shifts appear as two broad singlets because of different environment; among these, the singlet in the lower field (11.4 ppm) is due to the OH protons of amidoxime group and the other (10.8 ppm) is due to the OH protons of aldoxime group as reported for various asymmetrically substituted vic-dioximes. The chemical shifts of NH and OH protons are disappeared by D₂O exchange. In the i.r. spectrum of BH₄, NH and OH stretching vibrations are observed at 3320 and 3200 cm⁻¹ respectively. Bands due to NH deformation, C=N and N-O stretches are at 1595, 1645, and 975 cm⁻¹. These values are in agreement with the previously reported vic-dioximes.

Ni(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), and UO₂(VI) complexes of BH₄ have been isolated and their structures have been investigated.

The conformations of the N=C-C=N moiety of the dioxime groups permit NN-chelation with Ni(II) and Cu(II). Two vic-dioxime groups of the same ligand coordinate with two metal ions and through H-bridges a polymeric complex forms. The i.r. absorptions ascribed to the intramolecular H-bridged OH bending vibrations (around 1740 cm⁻¹) are broad and weak. (C=N) stretching vibrations (1610 cm⁻¹ for Ni(II) and 1620 cm⁻¹ for Cu(II) complex) are slightly lowered compared to that of free BH₄ (1645 cm⁻¹). The Ni(II) complex is diamagnetic as expected for the square-planar N,N-chelated vic-dioximes. The magnetic moment of Cu(II) complex is 0.99 B.M. which is lower than the value expected for one unpaired electron; consequently, an intermolecular interaction should be present in the molecule such as anti-ferromagnetism. These data enable us to propose a polymeric structure similar to those for the Ni(II) complexes of 4,4-bis[1,2-dihydroxyimino-propyl]biphenyl.

The Co(II) complex of BH_4 has a metal/ligand ratio of 2:1. The presence of coordinated H_2O molecules can be expected since in the i.r. spectrum there is a broad absorption around 3500 cm^{-1} . (C=N) stretching vibration (1610 cm^{-1}) has been slightly lowered. The magnetic moment is 3.2 B.M. suggesting two unpaired electrons for each molecule. Hence, a binuclear complex with planar NO-chelates can be proposed.

The Cd(II) and Zn(II) complexes of BH_4 have a metal-ligand ratio of 1:1 and they give almost identical i.r. spectra. In these molecules, two vic-dioxime groups of the ligand coordinate with a metal ion. A broad band at 3230 cm^{-1} can be assigned to OH stretching vibrations of the oximes. NH deformation bands are lowered to 1570 cm^{-1} suggesting Me-NH coordination. C=N stretching vibrations remain almost unchanged. According to elemental analysis and i.r. spectra, a possible structure is proposed for these complexes.

The diamagnetic uranyl complex of BH_4 has a metal-ligand ratio of 2:1. In a recent paper, a hydroxo-bridged structure for the uranyl complex of N,N' -bis(4'-benzo[15-crown-5]) diaminoglyoxime according to its i.r. and 1H -n.m.r. data have been proposed. Such dimeric structure was also proposed for $[(NO_3)_2UO_2(OH)_2UO_2(H_2O)_3]_2H_2O$. In the i.r. spectrum of the $UO_2(VI)$ complex, a strong band at 900 cm^{-1} is the characteristic frequency for $\nu(O=U=O)$. The hydroxo-bridged polymer structure for the uranyl complex is postulated according to elemental analysis and i.r. spectrum.

The low solubility of the complexes in suitable solvents hindered molecular weight determinations which will be especially useful in order to determine n values for the polymeric complexes.

As a result of this work, it is found that two neighbouring vic-dioximes act as two isolated vic-dioximes in Cu(II), Ni(II) Co(II) and $UO_2(VI)$ complexes by forming bi or poly-nuclear complexes, but they coordinate with Cd(II) and Zn(II) together and form mononuclear complexes.

1. GİRİŞ

Bir metal iyonu ile bir elektron verici gurup arasındaki bağ oluşumuyla ortaya çıkan koordinasyon bileşikleri, üzerinde en çok araştırma yapılan konulardan biridir. Zira bir yandan bakır-ftalosiyanın bileşikleri gibi, pigment olarak endüstriyel çapta üretimleri gerçekleştirilirken, öte taraftan da biyolojik sistemlerde taşıdıkları önemli görevler açıklanmaya çalışılmaktadır. Tabiatın mükemmel laboratuvarında sentezi yapılan ve henüz mekanizmaları dahi tam olarak aydınlatılamamış bulunan biyolojik bakımdan büyük öneme sahip pekçok koordinasyon bileşikleri mevcuttur (1). Biyolojik mekanizmalarda önemli rol oynayan B₁₂ vitamini ve B₁₂ koenzimlerinin yapısını açıklamak için kullanılan model bileşiklerde kobalt atomu ile kompleks yapıcı bileşik olarak dimetilglioksim kullanılmış ve bu çalışma *vic*-dioksim bileşikleri üzerindeki çalışmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur (2-4). Metal iyonlarının pek çok organik reaksiyondaki yönlendirme (template) etkisi, başka şekilde elde edilmesi mümkün olmayan veya çok düşük verimle elde edilebilen birçok heterosiklik bileşiğin elde edilmesini mümkün kılmıştır (5-8). Bu reaksiyonlarda metal iyonu, reaksiyona girecek maddeleri koordinasyon yoluyla bir araya getirir ve kompleks oluşumu sonunda istenilen kondenzasyon reaksiyonu bir seri stereokimyasal açıdan kontrol edilmiş adımlarla gerçekleşir.

1.1. Oksimler ve Reaksiyonları



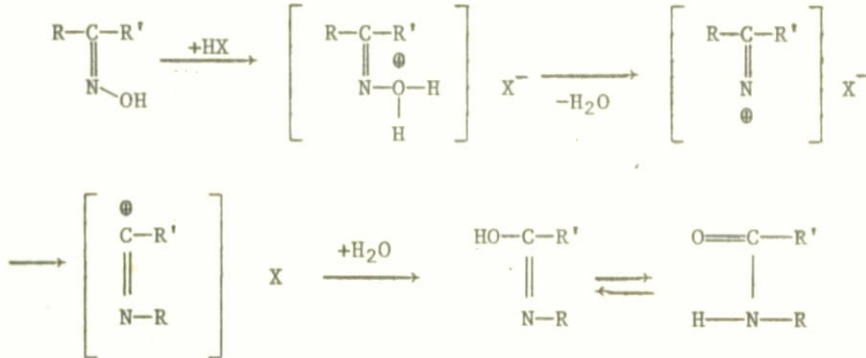
azometin (C=N) gurubu nedeniyle zayıf bazik, hidroksil (O-H) gurubundan dolayı da zayıf asidik özellik taşıyan amfoter maddelerdir. Amidoksimlerde R- guruplarından birinin yerini NH aldığıında molekülün bazikliği hafifce artmasına rağmen, bu oksimler de amfoterdir (9,10).

Keton ve aldehitlerin oksim türevlerine dönüştürülmesi genellikle bir baz yanında bunların hidroksilamin tuzları ile reaksiyona sokulması suretiyle gerçekleştirilir. Aldehitler ve asimetrik ketonlar bu şartlar altında iki farklı izomer (*syn* ve *anti*) yapıda ürün verirler. Bu izomerler fraksiyonlu kristalizasyon yoluyla birbirinden ayrılabilir ve çoğu zaman birbirine dönüştürülebilir (11). Oksim oluşumu sırasında reaksiyon ortamının bazikliği büyük önem taşır. Reaksiyon hızının çözelti pH sına bağlı olarak değişimi incelendiğinde, nötral noktaya yakın bir yerde hızın maksimum olduğu gözlenir (11). Hidroksilamin hidroklorüre veya sülfata uygun bir bazın ilâvesi bir tampon etkisi yaratır. Güç çözünen ketonların veya steroidal ketonların oksimlenmesinde hem çözücü, hem de baz görevini piridin yapar (12,13). Hidroksilaminin nitrillere ve hidrokсамik asit klorürlerinin (kloroksimler) amonyak ve çeşitli amin türevlerine katılması amidoksimlerin elde edilmesinde en önemli yöntemlerdir. Örneğin; Diaminogliksim dinitril [(CN)₂] ve hidroksilaminden kolayca elde edilebilir (14). *Anti*-Diklorogliksim ve *anti*-klorogliksimin çeşitli aromatik aminlere katılması yoluyla elde edilen bazı makrosiklik ve asiklik mono ve diaminogliksimler şunlardır: N,N'-bis(4'-benzo[15-crown-5]) diaminogliksim (15), dibenzo[e,k]-2,3-bis-(hidroksiimino)-1,4-diaza-7,10-dioksa-2,3,8,9-tetra hidrosiklododesin ve bunun 3,4,5 oksa gurubu ihtiva eden 15,18 ve 21 üyeli makrosiklik analogları (16), dibenzo [e,k]-2,3-bis(hidroksiimino)-1,4,7,10-tetraaza-2,3,8,9-tetrahidrosiklododesin (17); N-sübstitüe aminogliksimler (R=Fenil, 1-naftil, 2-naftil, veya 4,4'-bifenil),

N,N'-disübstitüe diaminoglioksimler (R=1-naftil veya 2-naftil)
(18).

anti-Dikloroglioksim apolar bir çözücü (diklormetan, kloroform, benzen, eter gibi) içinde süspansiyon haline getirilip -10 °C civarında sulu bir alkali çözeltisi ile muamele edilirse oluşan siyanojen-di-N-oksit ($\overset{\ominus}{\text{O}}=\overset{\oplus}{\text{N}}=\overset{\oplus}{\text{C}}=\overset{\ominus}{\text{N}}=\text{O}$) organik faza geçer; bu reaktifin özellikle amin ve 1,2-diaminlerle kolayca sübstitüe amidoksimler verdiği ilk defa Grundman ve çalışma arkadaşları (19) tarafından incelenmiş ve birçok *vic*-dioksimin sentezi gerçekleştirilmiştir(20). N,N'-Difenil-etilendiamin ve N,N'-difeniltioüre'ye siyanojen-di-N-oksit katılması sonucunda 2,3-bis(hidroksiimino)-1,4-difenilpiperazin (21) ve 4,5-bis(hidroksiimino)-1,3-difenil-2-tioksimidazolin elde edilmiştir (22).

Oksimlerin en çok bilinen reaksiyonlarından biri, Beckman dönüşümüdür. Burada ketoksimler asitler ile muamele edildiğinde tekabül eden amid veya anilid'e dönüşür. (11):

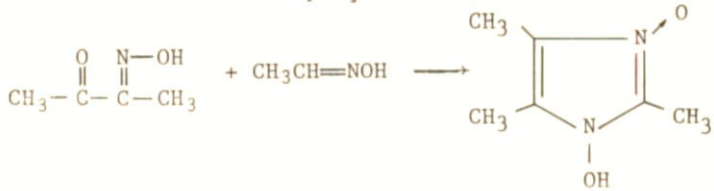


Oksimlerin diğer önemli reaksiyonları ketonlara hidroliz, amin ve hidroksilamin türevlerine indirgenme ve nitro bileşiklerine yükseltgenmedir.

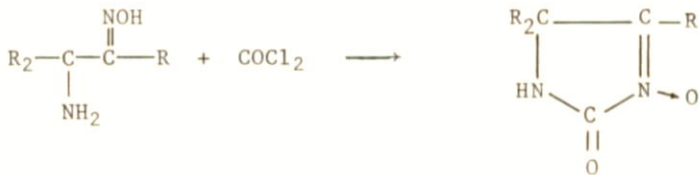
Oksimler ayrıca nitrozolama vasıtaları ile reaksiyona girerek oksimin yapısı, nitrozolama vasıtasının niteliği ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak farklı ürünler verirler (23). α -Oksimino ketonların nitrit asidi (HNO_2) vasıtasıyla α -diketonlara dönüştürüldüğü 1889 yılından beri bilinmektedir (24). Terpen serisinden bazı bileşiklerin oksimleri nitrozolama vasıtaları ile nitriminler (N-nitroiminler) verirler (25). α, β -Doymamış oksimler ise, nitrozolama vasıtaları ile muamele edildiğinde heterosiklik bileşiklere dönüşürler (23). Alifatik ketoksimlerin çoğu diazotetroksit (N_2O_4) ile pseudonitrol adı verilen ($\text{R}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{N=O} \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$) yapısında bileşikler oluştururlar (23). Oksimlerin kloramin veya hidroksilamin-O-sulfonyl tarafından kalevi ortamda diazoalkanlara dönüşümü Forster reaksiyonu olarak bilinir (26). Ketoksimler Grignard reaktifleri ile aziridinler verirler.

Oksimler çoğu kez heterosiklik bileşiklerin sentezi için başlangıç maddesi olarak kullanılırlar ve burada oluşan reaksiyonlar doğrudan doğruya çift bağa katılma reaksiyonlarıdır.

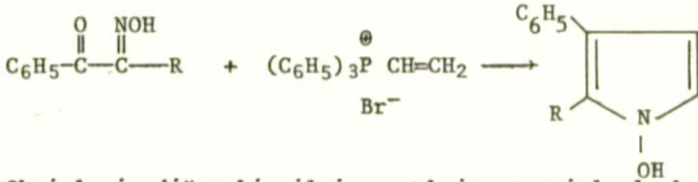
α -ketoksimlerin aldoksimlerle kondensasyonu sonucunda N-hidroksimidazol-N'-oksitler ortaya çıkar (27).



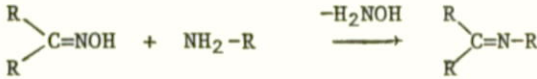
α -Amino ketoksimlerin fosgen etkisiyle 2-okso- Δ^3 -imidazolin-3-oksidlere dönüştüğü rapor edilmiştir (23):



Viniltrifenilfosfonyum bromürün, α -ketoksimler ile kondensasyonundan N-hidroksipirrol türevleri elde edilmiştir (28):



Oksimlerin diğer bir ilginç reaksiyonu aminlerle kondensasyona girerek hidroksilamin eliminasyonu ile bir Schiff bazı oluşturmalarıdır. Bu reaksiyon özellikle aynı molekül üzerinde bulunan bir oksim ve bir amin arasında meydana geldiğinde yeni halka yapıları ortaya çıkmaktadır (29).



1.2. Oksimlerin Kompleksleri

Birçok *vic*-dioksim metal kompleksinin yapısı tek kristal X-ışını yöntemi ile kesin olarak belirlenmiştir. Bunların pekçoğunda, iki dioksim molekülündeki 4 N atomu ile koordinasyon yapan metal iyonu aynı düzlemedir ve oluşan iki tane hidrojen köprüsü kompleksin yapısını daha kararlı kılar. Bu yapının ideal olarak D_{2h} simetrisinde olması gerekirse de gerçek molekülde hafif distorsiyonlar mevcuttur. Bu yapılarda C=N ve N-O mesafeleri 1.30 Å ve 1.34 Å civarında sabit olarak bulunur. Bu değerler, serbest oksimler için ölçülenlerle karşılaştırılırsa iki nokta dikkati çeker: Birincisi, N-O mesafesi kompleks oluşumu sonunda oldukça kısalmıştır; ikincisi, C=N uzunluğu fazla değişmemiştir. Bu veriler kompleks oluşumu sonunda N-O gurubuna ait stretching frekansının önemli ölçüde değişmesini, C=N

gurubuna ait frekansın da büyük ölçüde etkilenmemesini gerektirir.

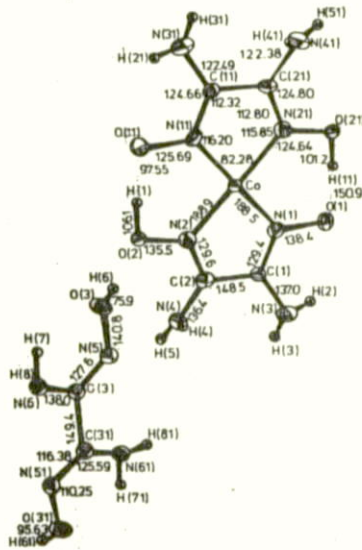
Kare düzlemsel *vic*-dioksim komplekslerinde molekül içi H-köp-rüsü ile birbirine bağlanan O...O arasındaki uzaklık 2.4 Å veya fazladır. Daha kısa olması oksijen-oksijen itmesi sebebiyle mümkün olamamaktadır. O...O uzaklığı 2.5 Å den küçük olduğunda H atomu simetrik olarak iki oksijenin tam ortasındadır. Mesafe daha uzun olduğunda H atomu oksijenlerden birine daha yakın bir yerde bulunur. Kompleksi oluşturan metal iyonunun çapına bağlı olarak O...O uzaklığı Ni < Pd < Pt sırasına göre artar. Bis (dimetilglioksimato)nikel (II) kompleksinin yapısal bir özelliği, katı halde düzlemsel moleküllerin üst üste sıralanarak eksenini nikel atomlarından geçen bir zircir oluşturmasıdır. Diğer pekçok *vic*-dioksim ile de benzer bir yapının ortaya çıktığını gösteren en önemli kanıt, bu komplekslerin çözünebilirliklerinin kloroform gibi çözücülerde çok az olmasıdır (30).

Sentezi ilk defa 1889 yılında Fischer (14) tarafından gerçekleştirilen diaminoglioksimin kompleksleri Tschugaeff ve Surenjanz (31) tarafından 1907 yılında elde edilmiştir. Bu ligand ile son yıllarda yapılan çalışmalarda ilginç kompleksler elde edilmiştir. Az atmosferi altında hazırlanan Co(II) kompleksi tek kristal X-ışını yöntemiyle incelenmiş ve kompleksin yapısı ortaya çıkarılmıştır (32).

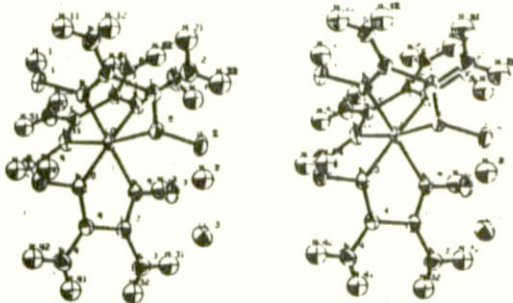
Bu pseudooktahedral komplekste metal iyonu iki ligand moleküllerindeki 4 N atomu ile aynı düzlemde koordinatif bağ oluşturmuşken birinci ve altıncı koordinasyonlarını komşu moleküllerin amino grupları ile tamamlamaktadır. Co(II) kompleksinde N-Co-N açısı 82.3°'dir. N-Co uzaklığı ise 1.88 Å'dur. Aynı açı ve uzunluklar bis(dimetilglioksimato)nikel kompleksinde biraz daha fazladır (30).

Tris(oksamidoksim)kobalt (III) triklorür $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2)_3\text{Cl}_3]$ kompleksinde iki dişli (bidentat) ligand, metal iyonu ile oktahedral olarak koordinasyona girer (33). Oluşan üç tane beşli halka düzlemseldir ve bu halkalara bağlı amino grupları da aynı düzlemden çı-

az bir sapma gösterirler.



Bis(diaminogliksimato) kobalt (II) diaminogliksim



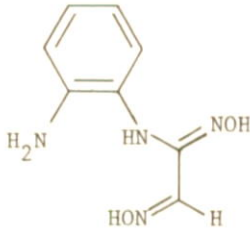
Tris(oksamidoksim) kobalt (III) triklorür

Kobalt (II) diaminogliksim kompleksi NO ve SO₂ atmosferlerinde sentez edildiğinde oluşan oktahedral komplekslerde eksenel doğrultuda bir H₂O molekülü ile NO veya SO₂ yer almaktadır. Bu yapılar termogravimetri, diferansiyel termal analiz ve diferansiyel termogravimetri yöntemleri ile doğrulanmıştır (3).

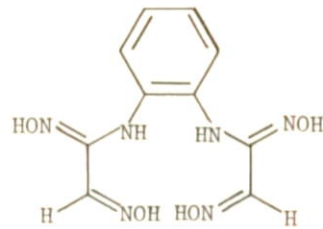
Son yıllarda yayınlanan düz ve halka yapısındaki *vic*-dioksimlerin Ni(II), Cu(II), Co(II), Co(III), Pt(II), Pd(II), Cd(II), Zn(II) ve UO₂(VI) gibi metal iyonları ile oluşturdukları kompleksleri izole edilmiş, yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle açıklanmaya çalışılmıştır (4,13,15-18,21,22).

1.3. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Geçiş metalleri ile verdikleri komplekslerin ilginç yapıları yanı sıra, anti-tümör ve diğer etkileri de incelenmekte olan *vic*-dioksimler ile ilgili çalışmaların bir devamı olarak *o*-fenilendiamin'e bir ve iki *anti*-klorogliksim katılması sonucunda oluşacak di- ve tetra-oksimplerin sentezi gerçekleştirilmek istenmiştir.

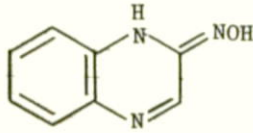


Benzen-1-amino-2-aminogliksim



Benzen-1,2-bis(amino-gliksim) (BH₄)

Ancak *o*-fenilendiamine oda sıcaklığında bir *anti*-klorogliksim katılmasında yukarıda formülü verilen dioksim oluşmamış, bir halka kapamasıyla 2(1H)-kinoksalinon oksim (QH) meydana gelmiştir. Literatürde çok kademeli reaksiyonlar sonunda elde edildiği belirtilen QH, bu yöntemle tek bir reaksiyonla oluşmaktadır.



Benzen-1,2-bis(aminogliksim) (BH_4) sentezi ise -5°C de ger-
çekleştirilmiştir.

2(1H)-kinoksalinon oksim (QH) kobalt iyonunun yönlendirme et-
kisiyle yeni bir heterosiklik halka sistemi olan s-tetrazino[1,6-a:
4,3-a'] dikinoksalin'e (TAD) dönüşmüştür. Ni(II) iyonları ise, QH
ile TAD yanında kapalı formülü $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{N}_{12}\text{Ni}$ olan siyah bir kompleks
oluşturmuştur. QH ın Cu(II), Cd(II) ve Zn(II) ile verdiği kompleks-
ler izole edilmiştir.

Benzen-1,2-bis(aminogliksim) (BH_4), Ni(II) ve Cu(II) ile po-
limerik yapıda, Co(II) ile ise, binükleer kompleksler vermiştir. Zn
(II) ve Cd(II) kompleksleri izole edilmiş, uranil (VI) iyonu ile
hidrokso-köprülü metal-ligand oranı 2:1 olan polimer kompleksler
verdiği tesbit edilmiştir. Elde edilen organik maddelerin ve koor-
dinasyon bileşiklerinin yapıları elementel analiz, infrared, ultra-
viole-görünür bölge, nükleer magnetik rezonans, kütle spektroskopisi
ve magnetik moment ölçümü gibi çeşitli yöntemlerle aydınlatılmaya
çalışılmıştır.

2. KULLANILAN MADDE VE ALETLER

o-fenilendiamin Merck firmasına ait olup, monoklor-anti-gli-
oksim literatürde (35) verilen yöntemle hazırlanmıştır. Diğer reak-
tifler ve solventler Merck, Fluka ve yerli firmalardan sağlanmıştır.

Aletler

- Infrared Spektrofotometresi
Perkin-Elmer 598 model
- U.V.- visible spektrofotometresi
Varian Techtron 635
- ¹H-n.m.r. Spektrofotometresi
Varian-EM-360 60 MHz, Varian T 60-A.
- Kütle spektrometresi
Varian Mat 711
- Atomik absorpsiyon spektrofotometresi-Hilger-Watts A.H.H.1550
- Elementel Analizleri
Basel Üniversitesi (İsviçre)
- Magnetik moment
Magnet Power Supply Type D-104
- pH metre
Orion Research Model 601 A Digital Ionalyzer

3. DENEL BÖLÜM

Bu çalışmada sentezi yapılan ligand ve komplekslerinin magnetik momentleri ve elementel analiz sonuçları Ek-I Tablo I de, Infrared spektrumlarından çıkarılan karakteristik bandlar Ek-I Tablo II ve III de, ^1H -n.m.r. spektrumları alınabilen ligand ve komplekslere ait kimyasal kaymalar Ek-1 Tablo IV ve V de verilmiştir.

3.1. 2(1H) KİNOKSALİNON OKSİM (QH)

2.45 g (2.10^{-2} mol) monoklor-anti-gliksim, 40 ml mutlak etanolde oda sıcaklığında (25 °C) çözülür ve karıştırılarak 3.24 g (3.10^{-2} mol) o-fenilendiamin'in 80 ml mutlak etanoldeki çözeltisi ilâve edilir. Beş dakika sonra sarı çökelti ayrılmaya başlar, 3 saat karıştırmaya devam edilerek reaksiyon tamamlanır. Süzülüp sıcak su, soğuk etanol ve eterle yıkanır. Vakumda kurutulur. Oksim amorf ve sarı renklidir. Verim: 2.57g (% 79.90); e.n.186-188 °C (bozunma).

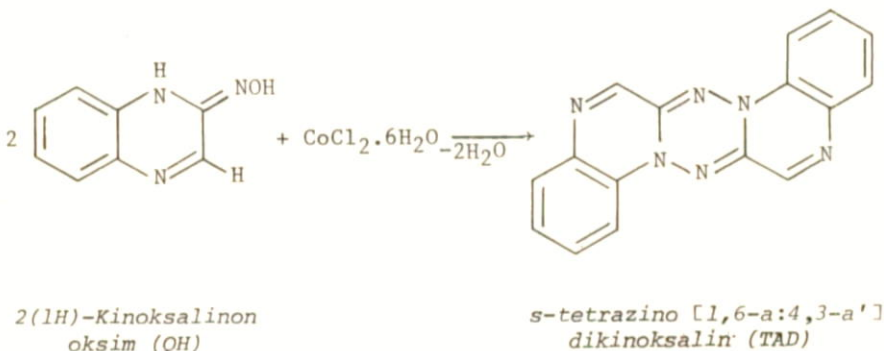
Su banyosunda etonalden kristallerildiğinde sarı parlak kristaller elde edilir. Vakumda kurutulur. Verim: 2.39 g (% 74.1); e.n. 190 °C (bozunma).

u.v.-vis(etanol): 243 nm ($\epsilon=1780$), 264 nm ($\epsilon=1780$), 372 nm ($\epsilon=946$).

Bu oksim. DMSO, DMF, piridin ve asetonda çözünür. Etanol, dioksan ve etil asetatda sıcakta çözünür. Su, eter, benzen, toluen, kloroform, karbon sülfür ve karbon tetra klorürde çözünmez.

3.2. 2(1H)-KİNOKSALİNON OKSİM (QH) İN GEÇİŞMETALLERİ İLE REAKSİYONLARI

3.2.1. QH İN Co(II) İLE REAKSİYONU



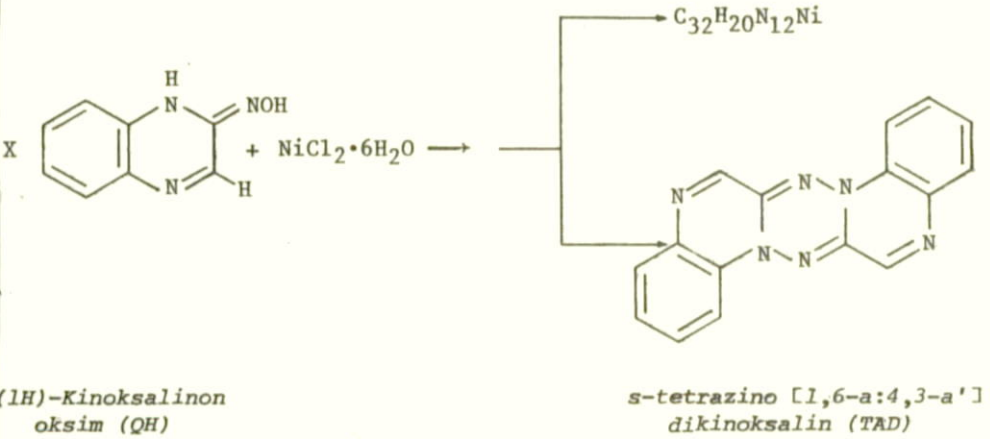
0,322 g ($2 \cdot 10^{-3}$ mol) QH, 50 ml etanolde 60-70 °C da su banyosunda çözülür (pH=6.70) ve 0.238 g (10^{-3} mol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ un 20 ml etanoldeki sıcak çözeltisi karıştırılarak ilâve edilir. Renk yeşil üzerinden koyu bordo olur. Çözeltinin pH sı 4 civarındadır.

Su banyosunda 2 saat bekletildiğinde parlak bordo kristaller oluşur. Süzülen kristaller su, etanol ve eterle yıkanır, vakumda kurutulur. Verim : 0.258g (% 90.21); e.n.250 °C (bozunma).

Yukarıdaki deneme N_2 atmosferinde de yapıldığında hiç bir değişiklik gözlenmemiş, aynı madde elde edilmiştir. Bu reaksiyonda oluşan maddenin kristal büyüklüğü ve reaksiyon süresi $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ un miktarı ile ters orantılıdır. u.v.-vis(CHCl_3): 270 nm ($\epsilon=20920$), 360 nm ($\epsilon=31320$), 460 nm ($\epsilon=420$).

Bu madde CHCl_3 , DMF ve trifluor asetik asitte çözünür. Etanol, aseton, pridin, karbonsülfür ve DMSO da sıcakta az çözünür. Su, eter, benzen ve toluende çözünmez.

3.2.2. QH IN Ni(II) İLE REAKSİYONU



0.805 g ($5 \cdot 10^{-3}$ mol) QH, 250 ml etanolde 60-70 °C da su banyosu üzerinde karıştırılarak çözülüp (pH=6,70), üzerine 0.745 g ($2,5 \cdot 10^{-3}$ mol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ un 100 ml sıcak etanoldeki çözeltisi ilâve edilir (pH=4.60). Beş dakikada çözeltinin rengi, sarıdan, koyusarı açık kahverengi ve koyu bordo-siyaha dönüşür (pH=3). 1/2 saat sonunda parlak bordo-siyah ince kristaller ayrılır. Kompleks süzülür, alkol ve eterle yıkanır. Verim: 0.352 g (% 44.5); e.n. 317 °C (bozunma).

Kompleks trifluorasetik asitte çözünür, etanol, piridin, DMSO ve DMF de az çözünür.

u.v.-vis(DMF): 630 nm ($\epsilon=740$), 446 nm ($\epsilon=2020$), 278 nm ($\epsilon=1980$), 270 nm ($\epsilon=20440$).

Süzüntü tekrar sıcak su banyosu üzerine konulur. 2,5 saat sonunda parlak bordo kristaller ayrılır. Madde süzülür, alkol ve eterle yıkanır. Vakumda kurutulur. Verim: 0,250 g (% 35); e.n. 250 °C (bozunma).

Bu maddenin özelliklerinden 3.2.1. de elde edilen madde'nin aynı olduğu anlaşılmıştır.

3.2.3. $[(QH)_2CuCl_2]_2$

0.322 g ($2 \cdot 10^{-3}$ mol) QH, 50 ml etanolde 60-70 °C da su banyosunda çözülür (pH=6,70). Bu çözeltiye karıştırılarak, 0.170 g (10^{-3} mol) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ un 20 ml etanoldeki sıcak çözeltisi ilâve edilir. Hemen kahverengi çökelti oluşur. 10 dakika sonra kompleks süzülür. Su, etanol ve eter ile yıkanır. Vakumda kurutulur. Verim: 0.307 g (% 67.3); e.n. 320 °C (bozunma).

u.v.-vis(etanol): 447 nm ($\epsilon=800$), 420 nm ($\epsilon=1100$), 260 nm ($\epsilon=6700$), 445 nm ($\epsilon=800$), 420 nm ($\epsilon=1050$), 376 nm ($\epsilon=2610$), 372 nm ($\epsilon=2500$).

Bu kompleks DMF ve trifluorasetik asitte çözünür. Su ve etanolde sıcakta çözünür. Eter, aseton, benzen, toluen, kloroform ve karbon sülfürde çözünmez.

3.2.4. $(QH)_2CdCl_2$

0.322 g ($2 \cdot 10^{-3}$ mol) QH, 50 ml etanolde 60-70 °C da su banyosunda çözülür (pH=6.7) ve karıştırılarak 0.2014 g (10^{-3} mol) $CdCl_2 \cdot H_2O$ nun 40 ml etanoldeki sıcak çözeltisi ilâve edilir. 1-2 dakika sonra

sarı çökelti oluşur (pH=5,5). Süzülen çökelti etanol ve eterle yıkanır. Vakumda kurutulur. Verim: 0,336 g (% 66,48); e.n. 260-262 °C (bozunma). u.v.-vis(DMF): 400 nm ($\epsilon=3080$), 390 nm ($\epsilon=3960$), 352 nm ($\epsilon=2900$), 298 nm ($\epsilon=1900$), 268 nm ($\epsilon=10450$).

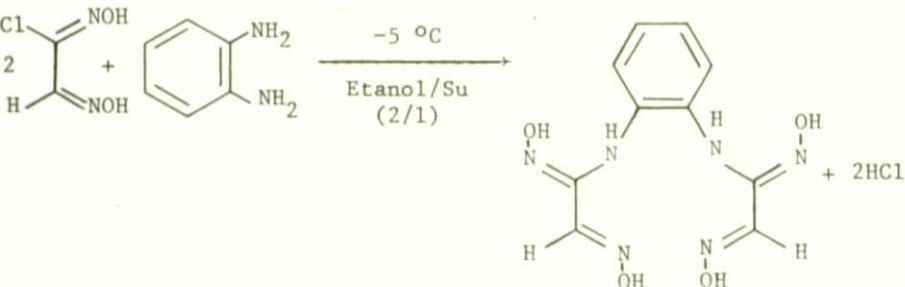
Bu kompleks DMF, DMSO, piridin, sıcak etanol ve sıcak suda çözünür. Aseton, benzen, kloroform, karbon tetraklorür, karbon sülfür, benzen, toluen ve etil asetatda çözünmez.

3.2.5. $[Q)Cl(H_2O)Zn]$

0.322 g (2.10^{-3} mol) QH, 50 ml etanolde 60-70 °C de su banyosunda çözülür (pH=6,7). Karıştırılan bu çözeltiye, 0,272 g (2.10^{-3} mol) $ZnCl_2$ ün 40 ml etanoldeki sıcak çözeltisi ilâve edilir (pH=5.40). Sıcak su banyosunda 15 dakika bekletilen çözelti rengi sarıdan kırmızıya dönüşür. 1 saat sonunda kahve-kırmızı kompleks oluşur ve pH değişikliği olmaz. Kompleks süzülür, su, etanol ve eterle yıkanır. Vakumda kurutulur. Verim: 0.414 g (% 74.32); e.n. 271 °C (bozunma). u.v.-vis(DMF): 565 nm ($\epsilon=938$), 528 nm ($\epsilon=1530$), 490 nm ($\epsilon=1370$), 345 nm ($\epsilon=2810$), 320 nm ($\epsilon=3420$), 310 nm ($\epsilon=3200$), 278 nm ($\epsilon=3420$), 270 nm ($\epsilon=3320$).

Bu kompleks piridin, DMSO, DMF de çözünür. Etanol ve suda sıcakta az çözünür.

3.3. BENZEN-1,2-BİS(AMİNOGLİOKSİM) SENTEZİ (BH_4)



2,45 g ($2 \cdot 10^{-2}$ mol) monoklor-anti-glioksım 40 ml etanolde çözüldükten sonra -5 °C ye kadar soğutulup, üzerine 1.08 g (10^{-2} mol) o-fenilendiamin'in 40 ml etanoldeki çözeltisi sıcaklık -5 °C yi geçmeyecek şekilde karıştırılarak ilâve edilir. Reaksiyon ortamına 40 ml su ve 0,8 g ($2 \cdot 10^{-2}$ mol) NaOH ın 1 ml sudaki soğutulmuş çözeltisi damla damla ilâve edilir, -5 °C da tutulan çözeltinin rengi önce koyulaşıp kahverengiye döner. Daha sonra çökme başlayınca çözeltinin rengi açılır. 3. saat sonunda krem renğinde çökelti oluşumu tamamlanır.

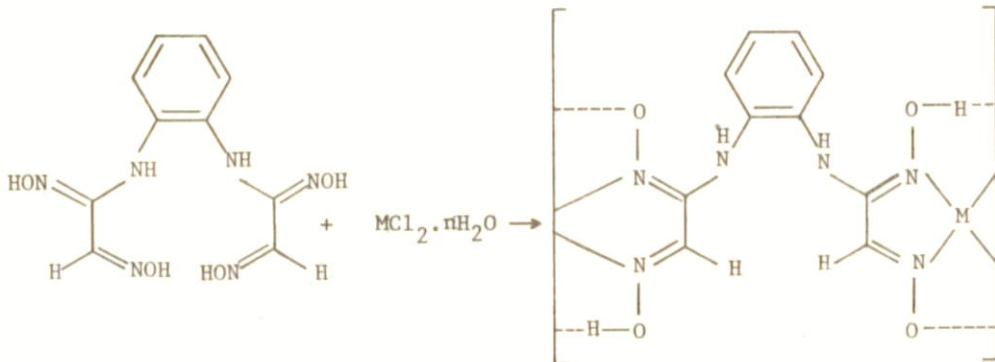
Madde süzülür, su, etanol ve eterle yıkanır. Vakumda kurutulur. Verim: 1.90 g (% 68); e.n. 144 °C (bozunma).

u.v.-vis(etanol): 380 nm ($\epsilon=3840$), 255 nm ($\epsilon=28600$), 245 nm ($\epsilon=26600$).

Ligand etanol, aseton, piridin, dioksan, DMSO ve DMF de çözünür. Su ve etil asetatda az çözünür.

3.4. BENZEN-1,2-BIS(AMİNOGLİOKSİM) (BH_4)'ÜN GEÇİŞ METALLERİ İLE KOMPLEKSLERİ

3.4.1. (BH_2Ni)_n



0.280 g (10^{-3} mol) BH_4 , 50 ml etanolde 60-70 °C da çözülür. (pH=6) ve sıcak su banyosu üzerinde karıştırılarak, 0.238 g (10^{-3} mol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nun 20 ml etanoldeki sıcak çözeltisi ilave edildiğinde hemen kırmızı çökelti oluşur (pH=1.95); %1NaOH (etanollü) çözeltisi ile pH=4 yapılarak kompleks'in tamamen çökmesi sağlanır. Süzülür, su, etanol ve eterle yıkanır. Vakumda kurutulur. Verim: 0.196 g (% 58); e.n. 210 °C (bozunma).

u.v.-vis(DMF): 448 nm ($\epsilon=460$), 343 nm ($\epsilon=1700$), 280 nm ($\epsilon=2260$), 268 nm ($\epsilon=2650$).

Kompleks DMF ve trifluor asetik asitte çözünür. DMSO ve piridininde sıcakta az çözünür. Benzen, toluen, kloroform, karbonsülfür ve etil asetatda çözünmez.

3.4.2. $(\text{BH}_2\text{Cu})_n$

0.280 g (10^{-3} mol) BH_4 , 50 ml etanolde 60-70 °C da çözülür (pH= 6) ve karıştırılarak 0.170 g (10^{-3} mol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nun 20 ml etanoldeki sıcak çözeltisi ilave edildiğinde kahverengi çökelti oluşmaya başlar (pH=4). Sıcak su banyosu üzerinde 5 dakika karıştırıldığında pH=1.35 olur.

% 1NaOH (etanollü) çözeltisiyle pH=3.5 yapılarak kompleksin tamamen ayrılması sağlanır. Süzülüp, su, etanol ve eterle yıkanır. Vakumda kurutulur. Verim : 0.236 g (% 69); e.n. 190 °C (bozunma). u.v.-vis(DMF) : 360 nm ($\epsilon=3010$), 288 nm ($\epsilon=2880$), 269 nm ($\epsilon=3340$).

Koyu kahverengi-siyah renkte olan kompleks trifluor asetik asitte çözünür. Piridin ve DMF de sıcakta çözünür. Su, etanol, eter, aseton, benzen, toluen, kloroform, karbon sülfür ve etil asetatda çözünmez.

3.4.3. $(\text{BH}_2) \text{Co}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2$

0.280 g (10^{-3} mol) BH_4 , 50 ml etanolde 60-70 °C da subanyosu

üzerinde çözülür (pH=6) ve karıştırılarak 0.476 g ($2 \cdot 10^{-3}$ mol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nun 20 ml etanoldeki sıcak çözeltisi ilave edildiğinde yeşil üzerinden kahverengi renk'e dönüşür (pH=3.15). 2-3 dakika karıştırıldığında pH=2 ye düşer ve kahverengi çökelti oluşmaya başlar.

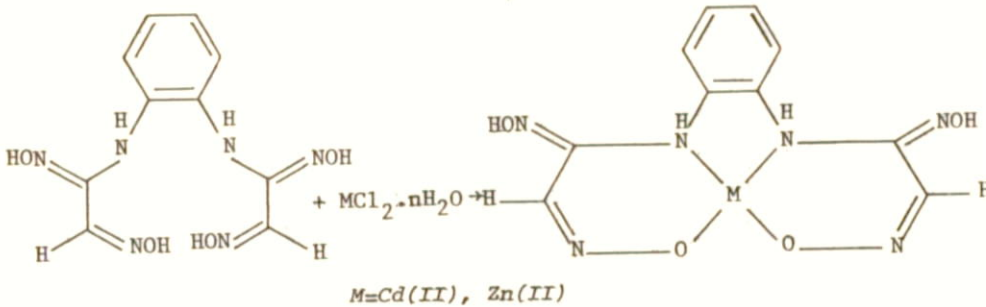
% 1 lik NaOH (etanollü) çözeltisi ile pH=3.5 yapılan çözeltide kompleks tamamen ayrılır.

Kompleks süzülür, su, etanol ve eterle yıkanır. Verim: 0.393 g (% 78.13); e.n. 229-230 °C (bozunma).

u.v.-vis(DMF): 490 nm ($\epsilon=1040$), 360 nm ($\epsilon=7680$), 280 nm ($\epsilon=7720$), 268 nm ($\epsilon=7850$).

Kahverengi renkte olan kompleks trifluor asetik asitte çözünür. Piridin, DMSO ve DMF de sıcakta çözünür. Etanol ve suda sıcakta az çözünür. Eter, benzen, toluen, kloroform, karbon sülfür, dioksan ve etil asetatda çözünmez.

3.4.4. BH_2Cd



0.280 g (10^{-3} mol) BH_4 , 50 ml etanolde 60-70 °C da subanyosu üzerinde çözülür (pH=6) ve karıştırılarak 0.2014g (10^{-3} mol) $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ un 40 ml etanoldeki sıcak çözeltisi ilave edilir. Portakal sarısı renkte çökelti oluşur (pH=5.5) ve 15 dakika sonra çökelti oluşumu tamamlanır.

Süzülür, su, etanol ve eterle yıkanır. Vakumda kurutulur,

Verim : 0.262 g (% 67.11); e.n. 225-227 °C (bozunma).

u.v.-vis(DMF): 325 nm ($\epsilon=7120$), 272 nm ($\epsilon=1160$), 268 nm ($\epsilon=1330$).

Kompleks trifluor asetik asit ve DMF de çözünür. Piridin ve DMSO da sıcakta çözünür. Su, etanol, aseton, benzen, toluen, etil asetat, kloroform ve karbonsülfürde çözünmez.

3.4.5. BH_2Zn

0.280 g (10^{-3} mol) BH_4 , 50 ml etanolde su banyosu üzerinde 60-70 °C da çözülür (pH=6) ve karıştırılarak 0.136 g (10^{-3} mol) $ZnCl_2$ in 30 ml etanoldeki sıcak çözeltisi ilave edildiğinde pH \approx 4.5 olur. 5 dakika sonra turuncu renkte kompleks ayrılmaya başlar ve çökme 1 saatte tamamlanır.

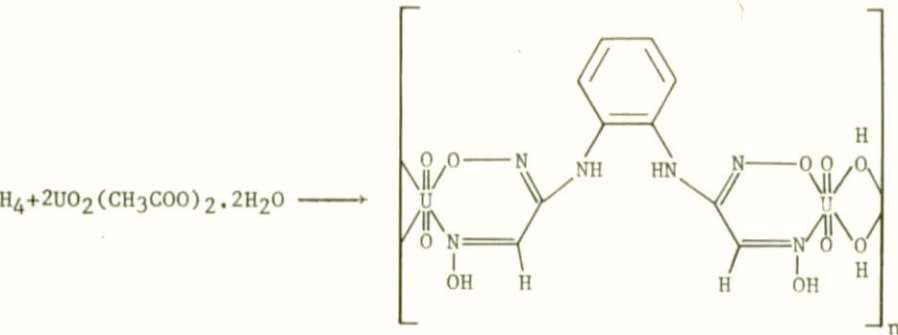
Süzülür, su, etanol ve eterle yıkanır. Vakumda kurutulur.

Verim: 0.242 g (% 70.55); e.n. 289 °C (bozunma).

u.v.- vis (DMF): 390 nm ($\epsilon=210$), 272 nm ($\epsilon=560$), 265 nm ($\epsilon=690$).

Kompleks trifluor asetik asit ve DMF de çözünür. Etanol, DMSO ve sıcak suda az çözünür. Eter, benzen, toluen, kloroform, karbon sülfür ve etil asetatda çözünmez.

3.4.6. $[(UO_2)_2(OH)_2BH_2]_n$



0.280 g (10^{-3} mol) BH_4 , 50 ml etanolde su banyosu üzerinde 60-70 °C da çözülür (pH=6) ve karıştırılarak 0.848 g ($2 \cdot 10^{-3}$ mol) $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ nun 80 ml etanoldeki sıcak çözeltisi ilave edilir. Hemen sarı-kahverengi çökelti oluşur (pH=5.5). Bir süre daha karıştırıldığında pH değişmez. 15 dakika sonra çökme tamamlanır.

Kompleks süzülür, su, etanol ve eterle yıkanır. Vakumda kurutulur. Verim : 0.403 g (% 47.3); e.n. 221 °C (bozunma).

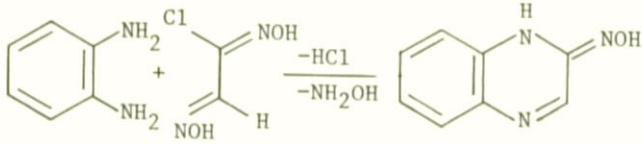
u.v.-vis(DMF): 145 nm ($\epsilon=360$), 270 nm ($\epsilon=1600$), 260 nm ($\epsilon=1720$).

Kompleks trifluor asetik asitte çözünür. DMSO, DMF ve Piridin de sıcakta çözünür. Su, etanol, dioksan ve kloroformda çözünmez.

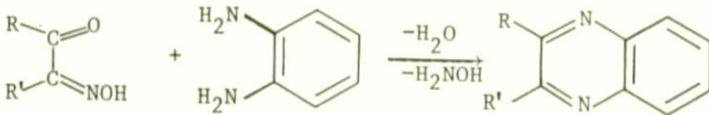
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1. 2(1H)-Kinoksalinonoksim ve Bunun Metallerle Reaksiyonu

2(1H)-Kinoksalinonoksim'in (QH), 2-hidroksiimino-1,2,3,4-tetrahidrokinoksalinden sentezi daha önce yayınlanmıştır (36). Tetrahidro türevi N-(siyanometil)-o-fenilendiamin ve hidroksilaminden amonyak ayrılması sonucunda elde edilmiş (37) ve bunun azodikarboksilat etil esteri ($C_2H_5CO_2-N=N-CO_2-C_2H_5$) ile dehidrogenasyonundan, QH hazırlanmıştır (36). Bu çalışmada QH sentezi bir kademedede başarılmıştır:



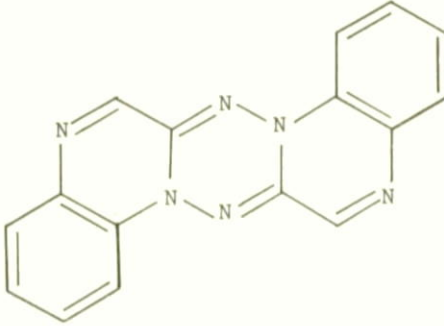
Bu reaksiyonda o-fenilendiamin ve anti-klorogliksim kullanılmıştır. İlk önce asit klorürü o-fenilendiamin'in -NH₂ guruplarından birine katılırken, diğer -NH₂ oksimlerden biri ile reaksiyona girerek H₂N-OH eliminasyonu ile azometin bağı meydana getirir. 6 üyeli kinoksalin halkası oluşumu muhtemelen bu reaksiyonun kolayca gerçekleşmesini sağlar. Oksim ve amin guruplarının azometin bağı oluşturdıkları benzer siklizasyon reaksiyonları literatürde verilmiştir (29). Örneğin; o-fenilendiamin ve α-oksmino ketonlardan kinoksalin türevlerinin sentezi bu şekilde gerçekleştirilmiştir.



QH'in i.r. spektrumunda, O-H stretching titreşimleri 3220 cm^{-1} de gözlenir. $\nu(\text{C}=\text{N})$ ve $\nu(\text{N}-\text{O})$ bandları 1628 ve 982 cm^{-1} dedir. Bu değerler literatürde amidoksimler için verilen değerlere uygundur (10). QH'in ^1H -n.m.r spektrumunda OH ve NH protonlarına ait kimyasal kayma değerleri 10.60 ve 8.87 ppm de ortaya çıkar ve bu bandlar döteryum oksit ilâve edildiğinde kaybolur. Bu iki banddan başka 7.80 ppm deki singlet ve $7.6-6.7\text{ ppm}$ deki multipler N=CH ve aromatik protonlara tekabül eder.

Etanoldeki QH çözeltisine $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ilâve edildiğinde su banyosu üzerinde çözeltinin rengi yavaş yavaş bordoya dönüşür ve parlak kristal bir ürün ayrılır. Bir kompleks elde edilmesi beklenirken, bu ürünün tamamen organik olduğu ve $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_6$ kapalı formülüne uyduğu tesbit edilmiştir. Azot atmosferi altında çalışıldığında da aynı ürün elde edilmektedir. Yeni bir heterosiklik halka sistemi, s-tetrazino[1,6-a:4,3-a']-dikinoksalin (TAD), olduğu belirlenen bu maddenin i.r. spektrumunda N-H ve O-H guruplarına ait titreşimler kaybolmuştur. C-H stretching titreşimleri 3050 cm^{-1} de görülmektedir. Trifluoroasetik asit içerisinde alınan ^1H -n.m.r spektrumunda 10.5 ppm deki çözücüye ait geniş pikten başka, 2 band mevcuttur; $8.5-7.7\text{ ppm}$ deki multipler aromatik protonlara ve 9.5 ppm deki singlet ise, azometin gurubuna komşu CH protonlarına aittir. CH: aromatik protonlar oranı 1:4 tür. Bulunan kimyasal kayma değerleri, diğer bir tetrazino türevi olan 1,2,4,5-tetrazino[1,6-C:3,2-C'] veya [1,6-C:4,3-C']-dikinazolin için verilen değerlere uyum göstermektedir (38).

TAD'nın kütle spektrumunda M piki yerine oldukça şiddetli bir M+2 piki görülmektedir. Bu durum s-tetrazinler için karakteristiktir (39). Molekül iyonu pikinin görülmediği veya çok zayıf olduğu, bunun yerine M+1 ve M+2 ye tekabül eden piklerin ortaya çıktığı birçok madde bilinmektedir. Özellikle ester, eter, amin, aminoeste

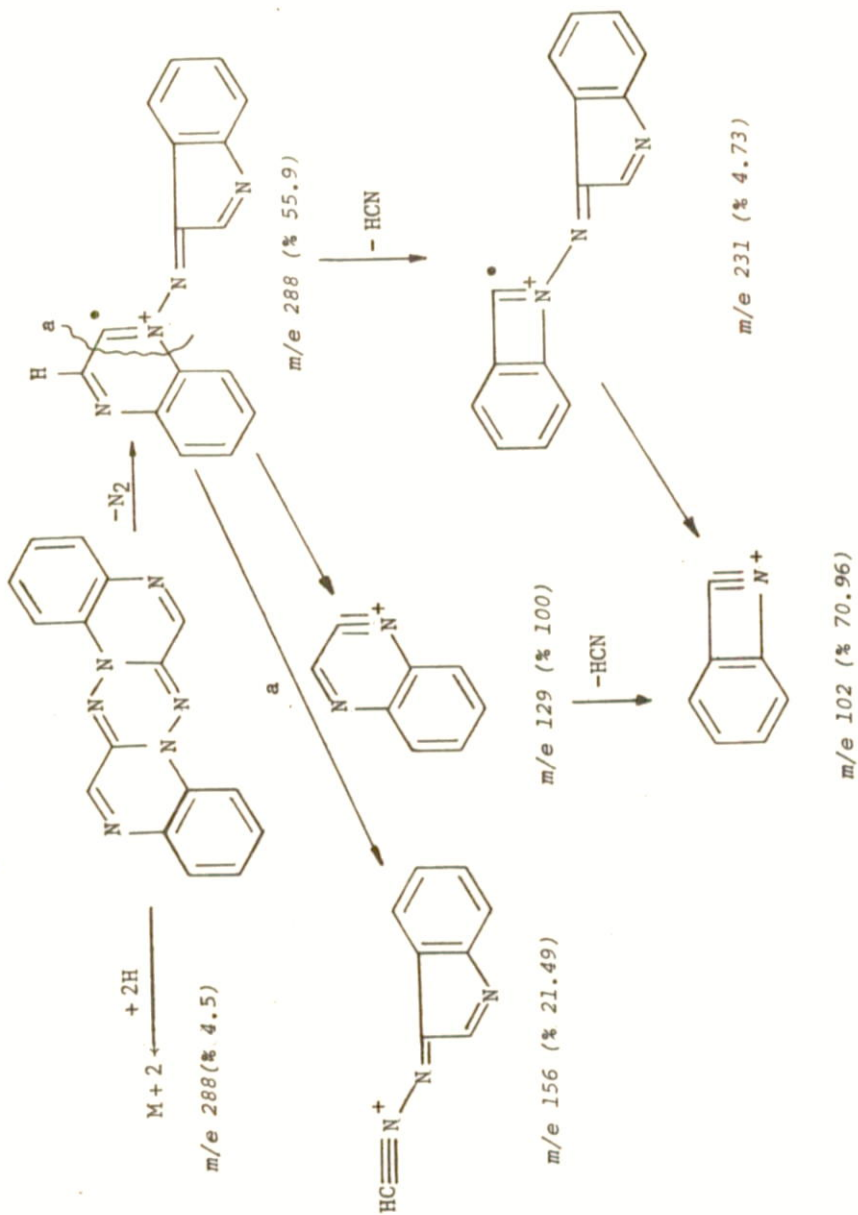


s-tetrazino [1,6-a:4,3-a']
dikinoksolin (TAD)

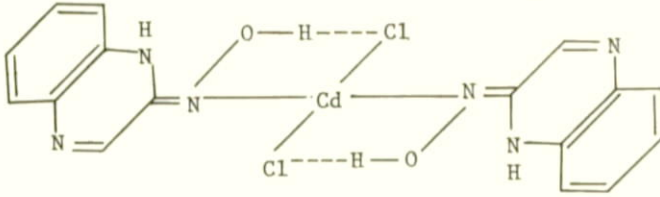
ve nitrillerde bu durum daha sık olarak ortaya çıkar. Bunun nedeni nötral bir moleküldeki bir protonun moleküler iyon tarafından koparılmasıdır(40). Tetrazin halkasında 4 azotun bulunması iki proton koparılmasına sebep olabilir. Molekülün kütle spektrumundaki parçalanma biçimi aşağıdaki şemada gösterilmiştir.

Co(II) yerine Ni(II) kullanıldığında yine TAD elde edilmiş, fakat burada ayrıca siyah kristal halinde kompleks bir ürün de oluşmuştur. TAD sıcak alkolde çözümlenerek alındığında geriye kalan siyah madde, $C_{32}H_{20}N_{12}Ni$ kapalı formülüne uygun gelmektedir. Çözünürlüğü çok az olan bu maddenin yapısı belirlenememiştir.

QH, Cu(II), Cd(II) ve Zn(II) iyonları ile koordinasyon bileşiği oluşturmaktadır. Cu(II) ve Cd(II) kompleksinde metal-ligand oranı 1:2 dir; ayrıca her bir metal iyonuna iki Cl^- tekabül etmektedir. α ve β -kamforkinon dioksim gibi tek dişli ligand olarak koordinasyona giren bileşiklerin kompleksleri için çeşitli yapılar önerilmiştir (41). QH'ın da Cu(II) ve Cd(II) komplekslerinde monodentat bir li-



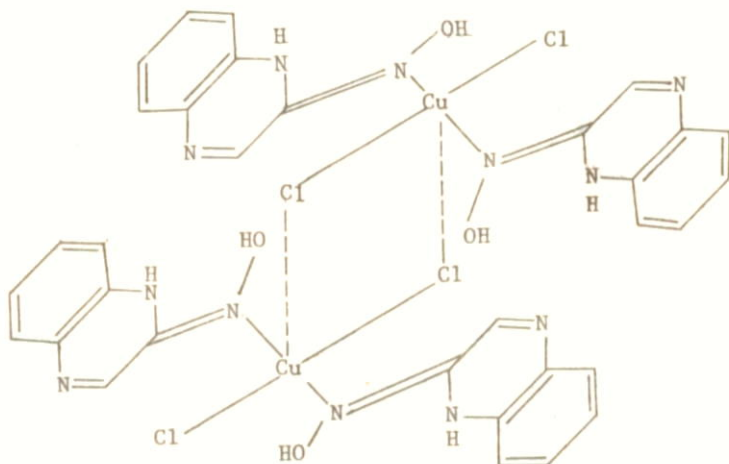
gand olarak hareket ettiği düşünülebilir.



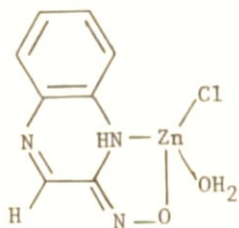
Cu(II) kompleksinin ^1H -n.m.r. spektrumu CF_3COOH da alınabilmiş ve 11.00 ppm de çözücüye ait çok geniş pik nedeniyle OH protonlarının kimyasal kaymaları gözlenememiştir. Cd(II) kompleksinin DMSO- d_6 içerisinde alınan spektrumu 10.4 ppm de OH'a ait kimyasal kaymayı göstermektedir. 7.9 ppm de NH, 7.5 ppm de N=CH a ait singlet, 7.4-6.9 ppm de aromatik protonlar ortaya çıkmıştır. İntegral eğrisi de bu protonlar için 1:1:1:4 oranlarını göstermektedir.

$[(\text{QH})_2\text{Cl}_2\text{Cu}]_2$ kompleksinde OH stretching frekansı 3160 cm^{-1} e kaymakta, C=N bandında bir değişiklik olmaz iken, N-O bandı zayıflamaktadır. Cd(II) kompleksinde 3340 cm^{-1} de $\nu(\text{NH})$, 3260 cm^{-1} de $\nu(\text{OH})$, 1640 cm^{-1} de $\nu(\text{CN})$, 960 cm^{-1} de $\nu(\text{NO})$ bandları görülmektedir.

Magnetik susseptibilite ölçümleri sonucunda Cu(II) kompleksinin diamagnetik olduğu tesbit edilmiştir. d^9 konfigürasyonundaki bir iyonun paramagnetik olması beklenirken diamagnetik çıkması, kompleks yapısının binükleer olduğunu göstermektedir. Binükleer komplekste molekül içi etkileşim sonucunda anti-ferromagnetizm özelliği ortaya çıkmaktadır (42). Bu sonuçlara dayanarak Cu(II) kompleksinin aşağıdaki dimerik yapıda olduğu düşünülmüştür:

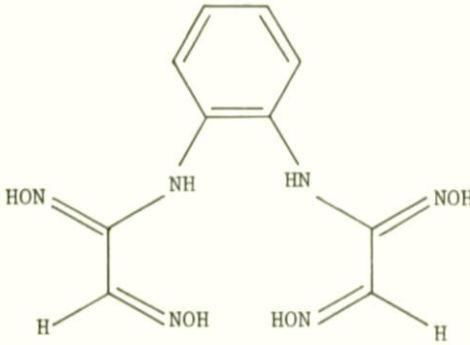


Kadmiyum kompleksinin aksine Zn(II) kompleksi mononükleerdir. $\text{D}_2\text{SO}-d_6$ içerisinde alınan ^1H -n.m.r. spektrumunda (OH) protonunun kaybolduğu gözlenmektedir. I.r. spektrumunda da 3440 cm^{-1} civarında koordinasyona girmiş H_2O molekülüne ait geniş band ortaya çıkmıştır. Elementel analiz sonucuna göre $(\text{Q})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})\text{Zn}$ şeklinde gösterebileceğimiz kompleksin muhtemel yapısı şöyledir:



4.2. Benzen-1,2-bis(aminogliksim) (BH_4) ve Kompleksleri

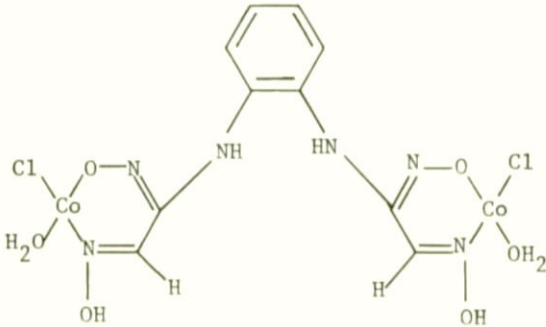
Benzen-1,2-bis(aminogliksim) (BH_4), o-fenilendiamin ile anti-klorogliksimde düşük sıcaklıkta ($-5\text{ }^\circ\text{C}$) sodyum hidroksid çözeltisi ilâve etmek suretiyle sentez edilmiştir. Bu reaksiyon oda sıcaklığında yapıldığında 2(1H)-kinoksalinon oksim elde edilmiştir.



BH_4 'ün yapısı, ^1H -n.m.r. ve i.r. spektrumları ile elementel analiz sonuçlarına göre aydınlatılmıştır. ^1H -n.m.r. spektrumunda NH, N=C-H ve aromatik protonlara ait kimyasal kaymalar sırayla 8.2, 7.5 ve 7.0-6.6 ppm de görülmüştür. Farklı çevre etkisi ile OH protonları iki geniş singlet halindedir. Bunlardan daha zayıf alandaki (11.4 ppm) amidoksim gurubundaki (OH) protonlarına, diğeri de (10.8 ppm) aldoksim gurubundaki (OH) lara aittir (18,42). (NH) ve (OH) protonlarının pikleri D_2O ilâve edildiğinde döteryum değişimi sonunda kaybolmaktadır (15-18,22). I.r. spektrumunda (NH) ve (OH) stretching titreşimleri 3320 ve 3200 cm^{-1} de görülmektedir. (NH) deformasyon ve (C=N), (N-O) stretching bandları ise sırayla 1595, 1645 ve 975 cm^{-1} dedir. Bu değerler literatürde vic-dioksimler için verilenlere uyum göstermektedir (13,15-18, 21, 22).

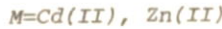
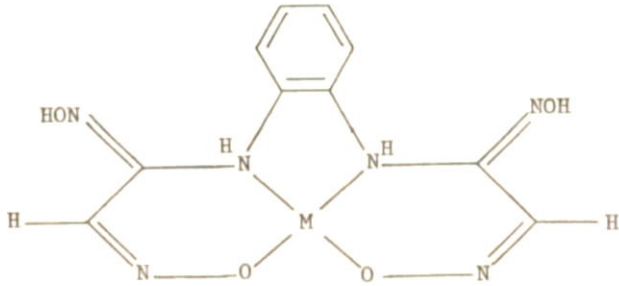
gelmiş olması mümkündür. Bu veriler 4,4'-bis(1,2-dihidroksiimino-propil) bifenil'in Ni(II) kompleksinde olduğu gibi polimerik bir yapının önerilmesini mümkün kılar (44).

BH_4^- 'ün Co(II) kompleksinde metal-ligand oranı 2:1 dir. I.r. spektrumunda 3500 cm^{-1} civarında geniş bir band bulunduğundan kompleksle koordinatif olarak bağlanmış H_2O moleküllerinin bulunduğu düşünülebilir. (C=N) stretching titreşimleri çok az miktarda düşük frekansa kaymıştır (1610 cm^{-1}). Kompleksin magnetik momenti $\mu_{eff} = 3.2\text{ BM}$ dir; bu da çiftleşmemiş iki elektronun bulunduğunu gösterir. Sonuç olarak, düzlemsel N ve O koordinasyonu yapmış binükleer bir kompleks düşünülebilir.



BH_4^- 'ün Cd(II) ve Zn(II) komplekslerinde metal-ligand oranı 1:1 dir ve bu komplekslerin i.r. spektrumları hemen hemen aynıdır. 3230 cm^{-1} de oksim guruplarına ait (OH) stretching titreşimleri görülür. Serbest ligandda 1595 cm^{-1} de çıkan (NH) deformasyon bandı 1570 cm^{-1} e kaymıştır; bu sonuç Metal-NH koordinasyonu olarak yorumlanabilir. (C=N) stretching bandları her iki komplekste de herhangi bir kayma göstermemiştir. Elementel analiz ve i.r. spektrumlarından elde edi-

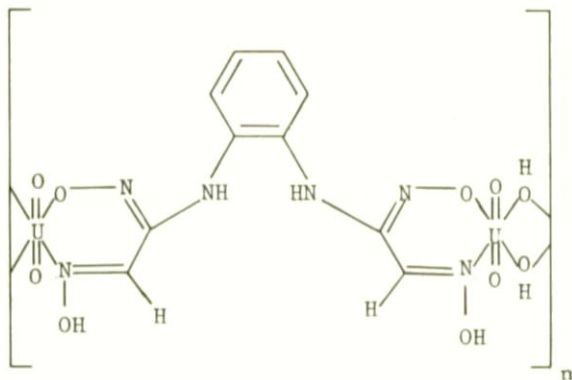
len bilgiler, Cd(II) ve Zn(II) komplekslerinin aşağıda verilen yapıda olduğunu göstermektedir;



BH_4 'ün diamagnetik uranil kompleksinde de elementel analiz sonuçlarına göre metal-ligand oranının 2:1 olduğu bulunmuştur. N,N'-bis(4'-benzo[15-crown-5]) diaminogliksim uranil kompleksi için ^1H -n.m.r. ve i.r. sonuçlarına dayanılarak hidrokso köprülü bir yapı önerilmişti (15). Benzer bir dimerik yapı anorganik $(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2(\text{OH})_2\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ için de verilmiştir (45,46). $\text{UO}_2(\text{VI})$ kompleksinin i.r. spektrumunda 900 cm^{-1} de görülen şiddetli band $\nu(\text{O}=\text{U}=\text{O})$ titreşimine aittir (15-17, 47). Uranil kompleksi için önerilen hidrokso-köprülü polimer yapısı aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.

Komplekslerin uygun çözücülerde çözünürlüklerinin az olması molekül ağırlığı tayinini engellemiş ve özellikle polimer yapıdaki komplekslerde n polimerizasyon derecesinin belirlenmemesine sebep olmuştur.

BH_4 kompleksleri genel olarak incelendiğinde moleküldeki iki dioksim gurubunun Cu(II), Ni(II), Co(II) ve $\text{UO}_2(\text{VI})$ metal iyonlarına karşı iki izole vic-dioksim şeklinde bi veya poli-nükleer kompleksler verdiği, Cd(II) ve Zn(II) iyonları takdirinde ise iki vic-



dioksimin beraber koordinasyona girerek mono-nükleer kompleksler oluşturdukları sonucuna varılmıştır.

5. EKLER

- Tablo I : QH, TAD, BH_4 ve Komplekslerinin, Magnetik Momentleri ve Elementel Analiz Sonuçları
- Tablo II : QH, TAD ve Komplekslerinin Karakteristik i.r. Bandları (cm^{-1}) (KBr pallet)
- Tablo III : BH_4 ve Komplekslerinin Karakteristik i.r. Bandları (cm^{-1}) (KBr pallet)
- Tablo IV : QH, TAD ve Bazı Geçiş Metali Komplekslerinin 1H -n.m.r. Spektrumları, δ (ppm)
- Tablo V : BH_4 ün DMSO- d_6 da 1H -n.m.r. Spektrumu, δ (ppm)

BİLEŞİK	HESAPLANAN (BULUNAN)						
	Magnetik Moment μ_{eff}	% C	% H	% N	% Me	% Cl	
QH	-	59.63 (59.57)	4.35 (4.32)	26.09 (26.10)	-	-	
$C_{32}H_{20}N_{12}Ni$	Diamagnetik	60.86 (60.98)	3.17 (3.11)	26.62 (26.68)	9.35 (9.28)	-	
TAD	-	67.13 (66.43)	3.50 (3.50)	29.37 (29.04)	-	-	
$[(QH)_2CuCl_2]_2$	Diamagnetik	42.06 (42.04)	3.06 (2.98)	18.40 (18.10)	13.91 (13.82)	15.56 (15.44)	
$(QH)_2CdCl_2$	-	37.98 (37.70)	2.77 (2.74)	16.62 (16.41)	22.24 (22.11)	14.05 (13.90)	
$(Q)ZnCl(OH)_2$	-	34.48 (34.34)	2.87 (2.90)	15.08 (14.91)	23.34 (23.26)	12.75 (12.66)	
BH_4	-	42.85 (42.69)	4.28 (4.26)	30.00 (29.92)	-	-	
$(BH_2Ni)_n$	Diamagnetik	35.60 (35.64)	2.97 (3.04)	24.92 (24.68)	17.51 (17.48)	-	
$(BH_2Cu)_n$	0.99 B.M.	35.14 (35.04)	2.92 (2.71)	24.60 (24.44)	18.59 (18.55)	-	
$(BH_2)Co_2Cl_2(OH_2)_2$	3.2 B.M.	23.86 (23.77)	2.78 (2.83)	16.69 (16.74)	23.46 (23.40)	14.11 (13.98)	

Ek. I. Tablo I. (devam)

BH ₂ Cd	-	30.74 (30.92)	2.56 (2.46)	21.52 (21.72)	28.79 (28.95)	-
BH ₂ Zn	-	34.98 (35.11)	2.92 (2.89)	24.48 (24.40)	18.95 (18.70)	-
[UO ₂] ₂ (OH) ₂ BH ₂ ·n	Diamagnetik	14.08 (14.18)	1.41 (1.43)	9.86 (9.87)	55.87 (55.80)	-

BİLEŞİK	N-H ν	O-H ν	Arom. C-H ν	C=N ν	N-H δ	N-O	DİĞER BANDLAR
QH	3410	3220	3045	1628	1610	982	-
TAD	-	-	3050	1605	-	-	-
[(QH) ₂ CuCl ₂] ₂	3440	3160	3060	1630	1600	990	-
(QH) ₂ CdCl ₂	3340	3260	3060	1640	1610	960	-
[(Q)Cl(H ₂ O)Zn]	3400	-	3040	1665	1590	950	-

Ek. I. Tablo III. BH₄ ve Komplekslerinin Karakteristik i.r. Bandları (cm⁻¹) (KBr pallet)

BİLEŞİK	N-H ν	O-H ν	Arom. C-H ν	O-H...O δ	C=N ν	N-H δ	N-O ν	DİĞER BANDLAR
BH ₄	3440 3320	3200	3070	-	1645	1595	975	-
(BH ₂ Ni) _n	3410	-	3030	1740	1610	1590	990	-
(BH ₂ Cu) _n	3440	-	3040	1740	1620	1570	995	-
(BH ₂)Co ₂ Cl ₂ (OH ₂) ₂	3410	3220	3060	-	1610	1590	985	-
BH ₂ Cd	3430	3240	3060	-	1630	1570	960	-
BH ₂ Zn	3400	3220	3045	-	1630	1570	955	-
[(UO ₂)(OH) ₂ BH ₂] _n	3400	3210	3060	-	1610	1585	980	ν(O=U=O)900 cm ⁻¹

BİLEŞİK	O-H	N-H	-N=C-H	H-arom.
QH ^a	10.8(1H, s)	8.1(1H, s)	7.8(1H, s)	7.6-7.35(4H, m)
TAD ^b	-	-	9.5(2H, s)	8.5-7.7(8H, m)
[(QH) ₂ CuCl ₂] ^b ₂	-	8.2(4H, s)	7.8(4H, s)	7.6-7.0(16H, m)
(QH) ₂ CdCl ₂ ^a	10.4(2H, s)	7.9(2H, s)	7.5(2H, s)	7.4-6.9(8H, m)
(Q)Cl(H ₂ O)Zn ^a	-	8.2(1H, s)	7.9(1H, s)	7.7-7.1(4H, m)

^a çözücü : DMSO-d₆

^b çözücü : CF₃COOH

Ek.I. Tablo V. BH₄ ün DMSO-d₆ da ¹H-n.m.r. Spektrumu δ(ppm)

BİLEŞİK	O-H	O-H	N-H	-N=C-H	H-arom.
BH ₄	11.4(2H,s)	10.8(2H,s)	8.2(2H,s)	7.5(2H,s)	7.0-6.6(4H,m)

6. REFERANSLAR

1. Ö. BEKÂROĞLU, Koordinasyon Kimyası, İstanbul, İ.Ü. yayınları, (1972).
2. G.N. SCHRAUZER, J. KOHNLE, Chem. Ber., 97(1964), 3056
3. G.N. SCHRAUZER and R.J. WINDGASSEN, J. Am. Chem. Soc., 89(1967), 1999.
4. N. TAN and Ö. BEKÂROĞLU, Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem., 13 (1983), 667.
5. N. BIÇAK and Ö. BEKÂROĞLU, Boğaziçi Üniversitesi Dergisi-Chemical Eng., 8-9(1980-81), 15.
6. S. PENG, G.C. GORDON and V.L. GOEDKEN, Inorg. Chem., 17 (1978), 119.
7. V.L. GOEDKEN and S. PENG, J. Chem. Soc.Chem. Comm., (1973) 62.
8. J.P. CANDLIN, K.A. TAYLOR, and D.T. THOMPSON, "Reactions of Transition Metal Complexes", Elsevier, Amsterdam, (1968), s.87.
9. P.A.S. SMITH, "The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, Vol II", New-York, Benjamin, (1966), s. 29.
10. F. ELOY and R. LEANERS, Chem. Rev., 62 (1962), 165.
11. S. PATAI, "The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Band", London, Interscience Publishers, (1970), s.383.
12. "Methoden der Organischer Chemie (Höben-Weyl)", Band 10/IV, Stuttgart, Georg Thieme Verlag, (1968), s.335.
13. A. GÜL and Ö. BEKÂROĞLU, Synth. React. Inorg. Met.-Org.Chem., 12 (1982), 889.
14. E. FISCHER, Berr.Dtsch.Chem.Ges., 22 (1889), 1930.

15. A. GÜL and Ö. BEKÂROĞLU, J.Chem.Soc.Dalton Trans., (1983), 2537
16. K. KARADENİZ and Ö. BEKÂROĞLU, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 13 (1983),
17. C. BANK and Ö. BEKÂROĞLU, Synth. React. Inorg. Met.-Org.Chem., 13 (1983),
18. G. İREZ and Ö. BEKÂROĞLU, Synth. React. Inorg.Met.-Org.Chem., 13 (1983), 781.
19. C. GRUNDMANN, V. MINI, J.M. DEAN, and H.D. FROMMELD, Liebigs Ann. Chem., 687 (1965), 191.
20. N.E. ALEXANDROU and D.N. NICOLAIDES, J.Chem.Soc.C, (1969), 2319.
21. Y. GÖK and Ö. BEKÂROĞLU, Synth. React. Inorg.Met.-Org. Chem., 11 (1981), 621.
22. S. SERİN and Ö. BEKÂROĞLU, Z. Anorg. Allg. Chem., 496 (1983) 197.
23. J.P. FREEMAN, Chem. Rev., 73 (1973), 283.
24. L. CLAISEN and O. MANASSE, Berr.Dtsch.Chem.Ges., 22 (1889), 530.
25. J.P. FREEMAN, J. Org.Chem., 26 (1961), 4190.
26. M.O. FORSTER, J. Chem. Soc., 107 (1915), 260.
27. J.B. WRIGHT, J. Org. Chem., 29 (1964), 1620.
28. H.GNICHTEL and H.J. SCHÖNHERR, Chem.Ber., 99 (1966), 618.
29. "Methoden der Organischen Chemie-Stickstoff Verbindungen I X/4", Stuttgart George Thime Verlag, (1968), s.278.
30. A. CHAKRAVORTY, Coord. Chem.Rev., 13 (1974), 1-46.
31. L. TSCHUGAEFF and J. SURENJANZ, Berr.Dtsch.Chem.Ges., 40 (1907) 181
32. Ö. BEKÂROĞLU, S. SARISABAN, A.R. KORAY, and M.L. ZIEGLER, Z. Naturforsch., 32B (1977), 387.
33. Ö. BEKÂROĞLU, S. SARISABAN, A.R. KORAY, B. NUBER, K. WEIDENHAMMER, J. WEISS, and M.L. ZIEGLER, Acta Crystallogr., B34 (1978), 3591.

34. S. SARISABAN, H. WYDEN, and Ö. BEKÂROĞLU, Termochim. Acta., 25 (1978) 349.
35. J. HAUBEN, and H. KAUFMANN, Berr.Dtsch.Chem.Ges., 46 (1913), 2821.
36. K. HARSANYI, C. GÖNCZI, and D. KORBONITS, Liebigs Ann. Chem., (1973), 190.
37. K. HARSANYI, C. GÖNCZI, G. HORVATH, and D. KORBONITS, Chem.Ber., 105 (1972), 805.
38. R.A. BOWIE, M.D. GARDNER, D.G. NEILSON, K.M. WATSON, S. MAHMOOD, and V. RIDD, J. Chem. Soc. Perkin I. (1972), 2395.
39. P. YATES, O. MERESZ, and L.S. WEILER, Tetrahedron Lett., (1968), 3929.
40. F.W. McLAFFERTY, "Interpretation of Mass Spectra", W.A. Benjamin, Inc., London, (1973), p.36.
41. M.S. Ma and R.J. ANGELICI, Inorg. Chem., 19 (1980), 363.
42. J.P. GUETTE, J. ARMOND, and L. LACOMBE, C.R. Acad. Sci. Paris, 264 (1967), 1509.
43. A. NAKAMURA, A. KONISHI, and S. OTSUKA, J.Chem.Soc.Dalton Trans., (1979), 488.
44. M.E.B. JONES, D.A. THORNTON, and R.F. WEBB, Makromol.Chem., 49 (1961), 69.
45. A. PERRIN, Acta Crystallogr., Sect.B, 32 (1976), 1658.
46. U. CASELLATO, P.A. VIGATO, and M.VIDALI, Coord. Chem. Rev., 36 (1981), 259.
47. U. CASELLATO, M. VIDALI, P.A. VIGATO, Coord. Chem.Rev., 28 (1979), 238.

7. Ö Z G E Ç M İ Ő

1950 yılında Amasya'nın Ayvalıpınar köyünde doğdum. İlköğrenimimi aynı yerde tamamladıktan sonra 1962 yılında Akpınar İlköğretmen okuluna girdim. 1967-68 öğrenim yılında İzmir Yüksek Öğretmen Okulu Hazırlık sınıfından mezun oldum. Aynı yıl İÜ. Kimya Fakültesi Kimya Lisans Bölümüne girip, 1973 Haziran döneminde mezun oldum.

İstanbul'da, bir yıl Özel Arı Dersanesi ve üç yıl Özel Uğur Dersanelerinde Kimya Öğretmenliği yaptım.

1977 Haziranında KTÜ.Temel Bilimler Fakültesi Kimya Bölümüne Asistan olarak girdim. Halen KÜ. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktayım.

Evli ve bir çocuğum vardır.