

T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AMİNOOKSİM TÜREVLERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BAZI
METALLERLE KOMPLEKSLERİNİN
İNCELENMESİ

T.C. YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

114163

Baki TÜRKKAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Çalışma Harran Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir.
(Proje No:209)

ŞANLIURFA- 2001

T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AMİNO OKSİM TÜREVLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE BAZI METALLERLE
KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

Baki TÜRKKAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI



Bu tez,.....05.10.2004.....tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile başarılı/başarısız olarak değerlendirilmiştir.

imza

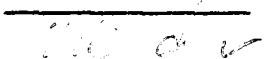


Üye (Danışman)

Yrd.Doç. Dr.

Eşref TAŞ

imza

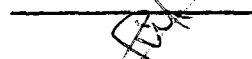


Üye

Yrd.Doç.Dr.

Mustafa ÖZDEMİR

imza



Üye

Yrd.Doç.Dr.

Hasan TÜRKMEN

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanması ve yürütülmesinde , benden ilgi ve yardımlarını esirgemeyen , bilgi ve hoşgörüsünden yararlandığım sayın Hocam Yrd.Doç.Dr. Eşref TAŞ'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.Çalışmalarım süresince bana moral ve destek veren Yrd.Doç.Dr. Mustafa ÖZDEMİR, Yrd.Doç.Dr. Hasan TÜRKMEN , Yrd.Doç.Dr. Mehmet ASLANOĞLU , Yrd.Doç.Dr. Veli KASUMOV ve Dr.Arş.Gör. Ömer ŞAHİN'e teşekkür ederim.



II

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

AMİNO OKSİM TÜREVLERİNİN SENTEZİ ,KARAKTERİZASYONU VE BAZI METALLERLE KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

Baki TÜRKKAN

Harran Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

2001,Sayfa:49

Sayırsız dioksim ve onların geçiş metal kompleksleri araştırılmaktadır. ⁽¹⁾ Vic-dioksimler B₁₂ vitaminini indirgeme gibi biyofonksiyonlara sahip olduğu için model bileşik olarak büyük ilgi görmektedir. ^(2,3) Vic-dioksim ligandlarıyla hazırlanan komplekslerin yüksek kararlılığı oldukça değişik amaçlar için kullanılmaktadır. 1,3-dioksalan grup içeren bileşikler solvent, katkı maddesi ve korozyon önleyici olarak kullanılmaktadır. 1,3-dioksalan grup içeren polimerler yarı iletken davranışlar göstermektedirler. ⁽³⁾

Bu çalışma dört basamaktan oluşmaktadır. Birinci basamakta epibromhidrin, p-tolil asetofenon ile bortriflörür etil eter katalizörü yanında etkileştirilerek 1-Brom 2,3-O- α -Metil p-Tolilpropan bileşiği sentezlendi. İkinci basamakta, elde edilen 1-Brom 2,3-O- α -Metil p-Tolilpropan bileşiği ile 1,2-diaminoetan bileşiğinin reaksiyonu sonucunda 1,2-O- α -Metil p-Tolil-4-Aza-6-Aminohekzan (RNH₂) bileşiği sentezlendi. Üçüncü basamakta ise 1,2-O- α -Metil p-Tolil-4-Aza-6-Aminohekzan ile anti-dikloroglioksim etkileştirilerek 8,9-Bis(hidroksiimino)-4,7,10,13-Tetraaza-1,2,15,16-O-di α -metil p-tolilhekzadekan(LH₂) ligandı sentezlendi.

Daha sonra elde edilen (LH₂) ligandının Co (II), Ni (II), Cu (II) ve UO₂ (VI) kompleksleri sentezlendi.

Elde edilen bütün bileşiklerin yapıları ¹H-NMR , IR , Mağnetik Süsebtibilite, UV, ve elementel analiz ile aydınlatıldı. Ligand ve komplekslerin termal özellikleri TGA ve DTA teknikleri ile ölçüldü.

ANAHTAR KELİMLER: Aza, Amin, Vic-Dioksim, 1,3-Dioksa, Aminlerin Sentezi, Kompleks

III

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF AMINO OXIME DERIVATIVES AND INVESTIGATION OF SOME OF ITS TRANSITION METAL COMPLEXES

Baki TURKKAN

Harran Ünersty

Graduate School Of Natural And Applied Science Department Of Chemistry

2001,Page:49

Numerous dioximes and their transition metal complexes have been investigated (1). vic-dioximes have received considerable interest as model compounds which mimic biofunctions such as reduction of vitamin B₁₂ (2,3). The high stability of the complexes prepared with vic – dioxime ligands has been used extensively for various purposes. Compounds containing the 1,3-dioxolane group are used as solvent, additive compound and corrosion retardants. Polymers containing 1,3-dioxolane group exhibit semiconducting behavior (3).

This study has been formed in four steps. In the first step by 1-Bromo 2,3-O- α -Methyl p-Tolylpropane was obtained reacting of ephybromohydrine with p-tolyl acetofenone . In the second step , the compound named as 1-Bromo 2,3-O- α -Methyl p-Tolylpropane was reacted with 1,2-diaminoethane to obtain 1,2-O- α -Methyl p-Tolyl-4-Aza-6-Aminohexane . In the third step of the reaction pathway 1,2-O- α -Methyl p-Tolyl-4-Aza-6-Aminohexane (RNH₂) was reacted with anti-dichloroglixime to obtain 8,9-Bis(hidroksiimino)-4,7,10,13-Tetraaza-1,2,15,16-O-di α -metil p-tolilhexadecane (LH₂) ligand.

Finally, Co (II), Ni (II), Cu (II) and UO₂ (VI) metal complexes of this ligands mentioned above were synthesized.

The structure of these compounds was characterized by using ¹H-NMR, IR, UV, Magnetic Susceptibility measurements and elemental analyses . The thermal characterizations of ligand and their complexes were carried out by using TGA and DTA techniques.

KEYWORDS: Aza, Amine, vic-Dioxime, 1,3-Dioxo, Synthesis of Amine, Complex

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	I.
ÖZET.....	II
ABSTRACT.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	VI
TABLULARIN LİSTESİ.....	VII
1.GİRİŞ.....	1
2.GENEL BİLGİLER.....	3
2.1.Osimler ve Özellikleri.....	3
2.1.1. Oksimlerin Eldesi.....	8
2.1.2. Oksimlerin Reaksiyonları.....	9
2.1.3. <u>Vic</u> -Dioksimlerin Kompleksleri.....	10
2.2. Amin Bileşiklerinin Önemi.....	15
2.3. Diferensiyel Termal Analiz.....	16
2.4. Termogravimetrik Analiz.....	17
2.5. Çalışmanın Amacı ve Önemi.....	17
3. MATERYAL VE METOD.....	19
3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	19
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	19
3.3. Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi.....	20
3.3.1. 1-Brom 2,3-O- α -Metil p-Tolil Propan (I)	20
3.3.2. 1,2-O- α -Metil p-Tolil-4-Aza-6-Amino Hekzan (II).....	20
3.3.3. Anti-dikloroglioksim	21
3.3.4. 8,9-Bis(hidroksiimino)-4,7,10,13-Tetraaza-1,2,15,16-O-di α -metilp-tolilhekzadekan.....	21
3.4. (LH ₂) Ligandının Metal Komplekslerinin Hazırlanması.....	22
3.4.1. (LH ₂)'nin Co(II) Kompleksi.....	22

3.4.2. (LH ₂)'nin Ni(II) Kompleksi.....	23
3.4.3. (LH ₂)'nin Cu(II) Kompleksi.....	23
3.4.4. (LH ₂)'nin UO ₂ (VI) Kompleksi.....	23
4.SONUÇLAR.....	23
4.1. (I), (II) ile LH ₂ ligandı ve Metal Komplekslerinin Karakterizasyonu.....	24
4.1.1. (I) Bileşiminin Karakterizasyonu	24
4.1.2. (II) Bileşiminin Karakterizasyonu.....	25
4.1.3. (LH ₂) Ligandının Karakterizasyonu.....	26
5.TARTIŞMALAR.....	33
6.KAYNAKLAR.....	37



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil.2.1.1. Basit oksimlerin geometrik izomerleri.....	3
Şekil.2.1.2. Ketoksimlerde Geometrik İzomeri.....	4
Şekil.2.1.3 . <u>vic</u> –Dioksimlerde geometrik izomerlik.....	5
Şekil.2.1.4. 1,4-Ditio-2.3-bis(hidroksiimino)[4](1,1) ferrosenopen'in amhi- formu.....	5
Şekil.2.1.5. a) 1,3-Difenil-2-tiokso-4,5-anti-bis(hidroksiimino)-imidazolin.....	5
b) 1,3-Difenil-2-tiokso-4,5-amhi-bis(hidroksiimino)-imidazolin.....	6
Şekil.2.1.3.1. Oktahedral dimetil glioksim'in kobalt(III) kompleksi.....	11
Şekil.2.1.3.2. <u>vic</u> -Dioksimlerin Anti- Formlarının Ni(II) Kompleksi.....	12
Şekil.2.1.3.3. <u>vic</u> -Dioksimlerin Amphi- Formlarının Ni(II) Kompleksi.....	12
Şekil 2.1.3.4. 14,15-bis(hidroksiimino)-13,16ditiaoktakosen ve mono-tri pentanükleer kompleksleri.....	13
Şekil 2.1.3.5. o,p-Tolil N-imidazolilmetil ketoksim ligandının metal kompleksleri.....	14
Şekil2.1.3.6. 2-anti-glioksimatoamino-4-(o-p-tolil) tiazol ligandının metal kompleksleri.....	14
Şekil:4.1.1. Bromlu, RNH ₂ ve LH ₂ bileşiklerinin IR spektrumları.....	28
Şekil:4.1.2. LH ₂ Ligandı ile Metal [Co(II),Ni(II),Cu(II) Komplekslerinin IR Spektrumları a) Co(II) kompleksi, b) Ni(II) kompleksi, c) Cu(II) kompleksi	29
Şekil.4.1.3. 8,9-Bis(hidroksiimino)-4,7,10,13-Tetraaza-1,2,15,16-O-di α -metil p- tolilheksadekan Ligandının Uranil Kompleksi IR spektrumu.....	30
Şekil.4.1.4. 8,9-Bis(hidroksiimino)-4,7,10,13-Tetraaza-1,2,15,16-O-di α -metil p- tolilheksadekan Ligandının ¹ H NMR Spektrumu.....	30
Şekil:4.1.5. LH ₂ Ligandı ve komplekslerinin TGA ve DTA Termogramları.....	32

TABLOLARIN LİSTESİ

Tablo 4.1.1. 8,9-Bis(hidroksiimino)-4,7,10,13-Tetraaza-1,2,15,16-O-di α -metil p- tolilhekzadekan ligandı ve komplekslerinin karakteristik IR bandları.....	31
Tablo 4.1.2. 1-Brom 2,3-O- α -Metil p-Tolilpropan ve 1,2-O- α -Metil p- Tolil-4-Aza-6-Aminohekzan ile 8,9-Bis(hidroksiimino)-4,7,10, 13- Tetraaza-1,2,15,16-O-di α -metil p- tolilhekzadekan ligandı ve komplekslerinin mağnetik momenti,erime noktası,verim ve elementel analiz sonuçları.....	31
Tablo 4.1.3. LH ₂ ligandı ve komplekslerinin TG ve DTA Termogram sonuçları.....	32

1.GİRİŞ

Organik ve inorganik bileşiklerin kaynaşması ile meydana gelen koordinasyon bileşikleri, bu iki disiplin arasındaki sınırı ortadan kaldırmıştır. Bir metal iyonun, elektron verici ile bağ teşkil etmesi sonucu oluşan yeni maddeler, bunların konfigürasyonları ,yapılarının aydınlatılması, bu disiplinin araştırma sahasına girer.

Koordinasyon bileşikleri, sayılarının fazlalığı, yapıları, renkleri, mağnetik özellikleri ve kimyasal tepkimeleri nedeniyle anorganik kimyada çok önemlidir ve geniş bir araştırma sahasına sahiptir.

Koordinasyon bileşiklerinin endüstride önemli kullanım alanları vardır. Katalizörlerin endüstrideki önemi çok iyi bilinmektedir. Koordinasyon bileşiklerinin bu sahaya olan katkısı oldukça fazladır. Endüstride uygulanan birçok katalizör esas itibariyle koordinasyon bileşiğidir. Örneğin Zeigler-Natta katalizörü aliminyum ve titan komplekslerinden oluşur ve düşük baskı etilen polimerizasyonu bu katalizör ile gerçekleşmektedir. Bazı kompleksler pigment olarak etkilidir ve önemli kullanım alanları mevcuttur.⁽⁴⁾

Bütün bunlar dikkate alındığında koordinasyon bileşiklerinin anorganik kimyadaki önemi ve bu konuyu daha detaylı araştırmanın yararlı olacağı anlaşılır.

Biyokimya , biyolojik önemi olan moleküllerin etkinliklerini komplekslerde iyon halinde tutulan metalden ileri geldiğini açıklamaktadır. Metalin biyosistemdeki önemi biyoanorganik kimyanın gelişmesine yol açmıştır.

Koordinasyon bileşiklerinin , biyolojik sistemlerdeki önemi gün geçtikçe artmaktadır. Özellikle çeşitli metal komplekslerinin canlı organizmalardaki etkinliğinin tespit edilmesi bu bileşiklerinin daha çok araştırılmasına olan ilgiyi artırmaktadır. Bu çalışmalar daha çok biyoanorganik kimya bilim dalı kapsamına girmektedir.⁽⁴⁾ Vücutta biriken zararlı maddelerin atılmasında, kanser tedavisinde hep koordinasyon bileşiklerinden faydalanılır. Ayrıca koordinasyon bileşikleri boya ve tekstil endüstrisinde, gıda maddelerinde ve sayılamayacak kadar çok alanda kullanılmaktadır.

Metal komplekslerinde bulunan ligandlardan doğrudan metale bağlı olan atoma donör atom adı verilir. Komplekslerde yer alan metal atomu ya da iyonu genellikle geçiş elementidir.

Ligandlar ise kloro (Cl^-), siyano (CN^-) ve nitro (NO_2^-) gibi iyonlar (anyonlar) veya aqua (H_2O), amin (NH_3) gibi nötral moleküller olabilirler. Her iki grup ligandda da ortak özellik; metal ve katyonu ile koordine kovalent bağ meydana getirecek ortaklanmamış elektron çiftine sahip olmasıdır. Çeşitli organik bileşikler, özellikle aromatik ve olefin yapılı olanları da koordinasyon bileşiklerinde ligand olarak kullanılmaktadır. O halde kompleks oluşması Lewis'in asit-baz tepkimesi olarak görülebilir. Gerçekten koordinasyon bileşiklerindeki ligandlar çok az ayrıcalık dışında Lewis bazlarıdır.⁽⁵⁾

Bir kompleksin oluşumu ve çeşitli özellikleri, bir taraftan reaksiyona giren metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna ve koordinasyon sayısına, diğer taraftan donör olarak hareket eden ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomlara bağlı olarak elektron delokalizasyonuna bağlıdır. Bundan dolayı koordinasyon bileşikleri organik ve anorganik karakterlerin bileşimi olarak ortaya çıkarlar.⁽⁶⁾

Donör atomlara sahip moleküllerin geçiş metalleriyle meydana getirdikleri komplekslerin, boyar madde ve ilaç kimyası gibi önemli pek çok alanda kullanılması, bu bileşiklerin önemini artırmıştır.⁽⁷⁾ Biyolojik mekanizmalarda önemli rol oynayan B_{12} vitamini ve B_{12} koenzimlerinin yapısını açıklamakta, model bileşik olarak kobalt atomu, kompleks yapıcı bileşik olarak ta dimetilglioksimin kullanılmış olması, vic-dioksim bileşikleri üzerindeki çalışmaların yoğunlaşmasına neden olmuştur.^(8,9) Pek çok organik reaksiyonda, metal iyonlarının yönlendirme etkisi nedeniyle başka şekilde elde edilmesi mümkün olmayan veya çok düşük verimle elde edilebilen birçok heterosiklik bileşiğin elde edilmesini mümkün kılmıştır.
(10,11,12)

Bugün bazı vic-dioksim komplekslerinin anti-tümör etkisinin ortaya çıkması, yarı iletkenlerin imalinde kullanılması ve bazılarının da sıvı kristal özelliğe sahip olması, bu konular üzerindeki çalışmaların artmasına neden olmuştur.

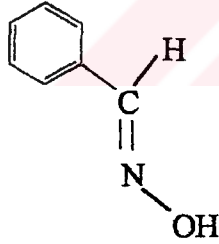
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Oksimler ve Özellikleri

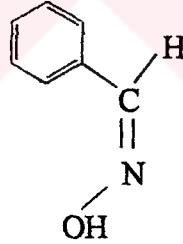
Oksimler ,basitçe, aldehit ve ketonların hidroksilaminle bir kondenzasyon ürünü olarak tanımlanabilir. Oksim kelimesi genel bir isimlendirmedir. Önceleri aldehit ve ketonlardan türetilen oksimler, bu aldehit ve ketonların sonuna oksim kelimesi getirilerek adlandırılıyordu. Asetaldoksim, asetonoksim gibi... Bugün ise daha çok ana grup keton veya aldehit olmak şartıyla "hidroksiimino" eki ile isimlendirilmektedir. Örneğin; $[CH_3C(N-OH)-COOH]$ bileşiği "2-hidroksiimino propiyonik" asit olarak isimlendirilir.

Basit oksimlerin geometrik izomerleri syn- ve anti- ön ekleri ile gösterilir.⁽¹³⁾ Benzaldoksimde olduğu gibi syn- eki, aldehitlerde hidrojen ve hidroksilin aynı tarafta, anti- eki ise hidrojen ve hidroksilin birbirlerine göre ters tarafta olması durumunda kullanılır (Şekil 2.1.1). Keton türevleri ile ketoksim grupları bulunan maddelerde ise bu ekler referans olarak alınan sübstitüentin yerine göre seçilir .

(Şekil .2.1.2)

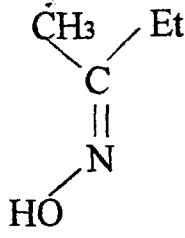


Syn-benzaldoksim

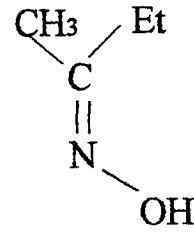


Anti-benzaldoksim

Şekil 2.1.1. Basit oksimlerin geometrik izomerleri



Anti-etil metil ketoksim
veya Syn-metil etil ketoksim

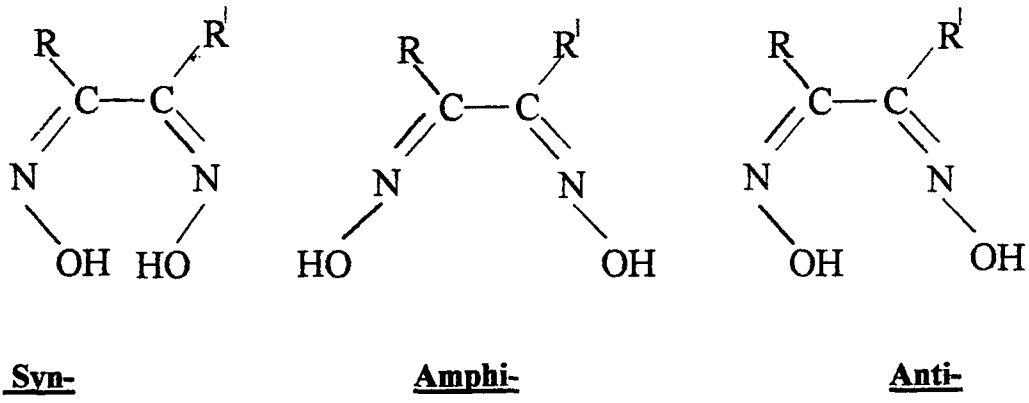


Syn-etil metil ketoksim
veya Anti- metil etil ketoksim

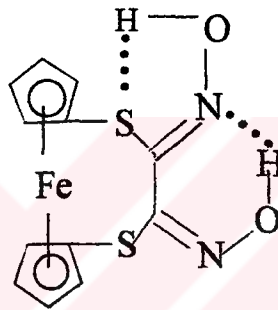
Şekil 2.1.2. Ketoksimlerde Geometrik İzomeri

Vic-dioksimlerde ise, bu ekler O-H gruplarının birbirine göre pozisyonuna bağlı olarak kullanılmaktadır.⁽¹⁴⁾ (Şekil 2.1.3). Birbirlerine dönüşüm enerjileri farklı fakat yapıya bağlı olarak, çoğunlukla az olduğundan, bu formları (syn-,anti- ve amphi-) ayrı ayrı izole etmek güç , ancak bazılarını ayırmak mümkün olmaktadır. Nitekim, bugüne kadar yapılan çalışmalarda elde edilen yeni vic- dioksim türevlerinden ancak pek azında yalnız anti- ve amphi- formlarını ayırmak ve spektroskopik olarak karakterize etmek mümkün olabilmıştır. Çeşitli makrosiklik halka ihtiva eden çok sayıdaki vic-dioksim bileşiklerinde , genellikle en kararlı form olan anti- formu izole edilebilmiştir .⁽¹⁵⁾

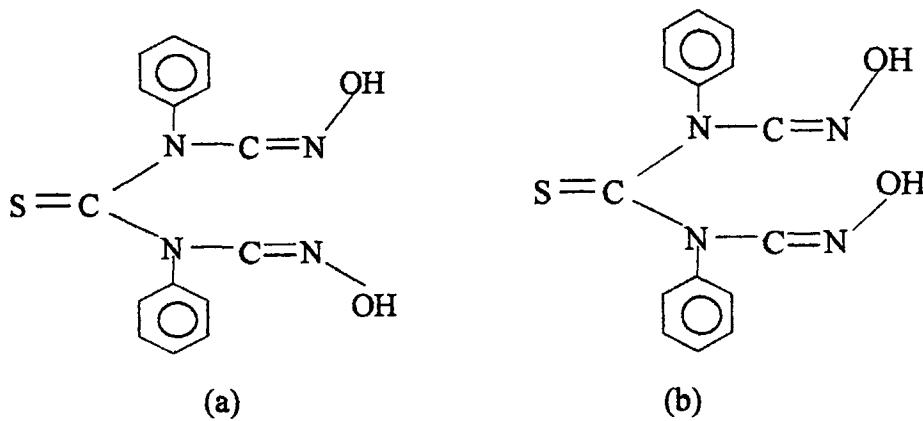
Diğer taraftan ditioferrosenopen grubu ihtiva eden çok sayıdaki vic-dioksim, azot üzerinden hidrojen köprüsünün oluşması suretiyle, altılı bir halkanın teşkili , amphi- formunu daha kararlı kıldığından, büyük oranda bu form ele geçerken (Şekil 2.1.4), eser miktarda anti- formuna da rastlanmıştır.⁽¹⁶⁾ Nitekim bu bileşiğin H-NMR spektrumunda , ferrosen halkalarının karakteristik bandlarının yanında D₂O ile kaybolan 13.28 ppm'deki (OH) protonu , amphi- ve syn- formlarına nazaran daha yüksektir.^(16,17,18) Ancak bunun istisnaları vardır.⁽¹⁹⁾ Ve bununla ilgili bir örnek (Şekil 2.1.5)'de görülmektedir.⁽²⁰⁾



Şekil 2.1.3. vic-Dioksimlerde Geometrik İzomeri



Şekil 2.1.4. 1,4-Ditio-2,3-bis(hidroksiimino)[4](1,1) Ferrosenopen'in Amphi-Formu



Şekil2.1.5.a)1,3-Difenil-2-tiokso-4,5-anti-bis(hidroksiimino)imidazolin.

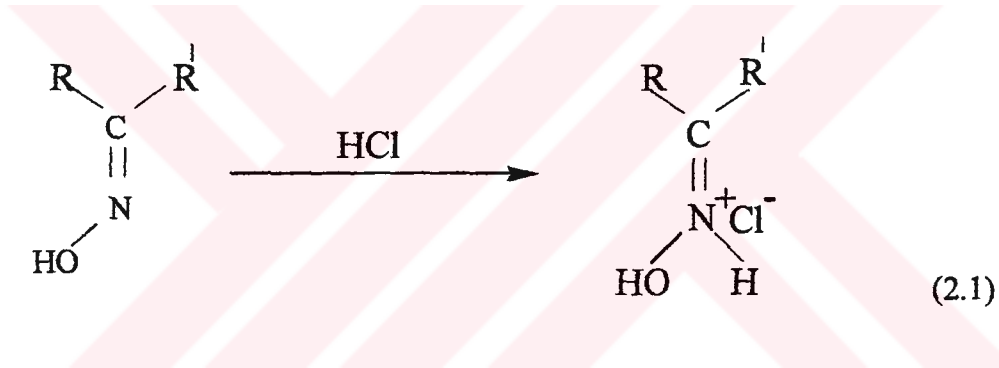
(E.n.:180 °C)

b) 1,3-Difenil-2-tiokso-4,5-amphi-bis(hidroksiimino)imidazolin.

(E.n.:208 °C)

Oksimler ; genellikle renksiz, orta derecede eriyen, suda az çözünen, sadece molekül ağırlığı küçük olanlar dikkate değer derecede uçucu olan, azometin grubundan dolayı zayıf bazik, hidroksil grubundan dolayı da zayıf asidik özellik gösteren anfoter maddelerdir. Amid oksimlerde, molekülün bazikliği hafifçe artmasına rağmen, bu oksimler de anfoterdir .⁽¹⁸⁾

Oksimler zayıf asidik özellik gösterdiklerinden dolayı sulu NaOH' da çözünür ve CO₂ ile çöker. Basit oksimlerin pKa değerleri 10-12 arasında değişir. α-dioksimler dikkate değer derecede asidiktirler. Bunların pKa'ları 7-10 arasında değişir. Çünkü α- keto grubu, asit gücünü artırmaktadır. Aynı sebeplerden dolayı vic-dioksimler de monodioksimlerden daha asidiktirler.⁽²¹⁾ Bunun yanında, oksimlerin yapılarındaki C=N gruplarının bazik karakterli oluşu nedeniyle, konsantre mineral asitlerde çözünür, fakat su ile seyreltiklerinde çökerler. Böylece maddenin hidroklorür tuzlarının kristalleri elde edilir (2.1).

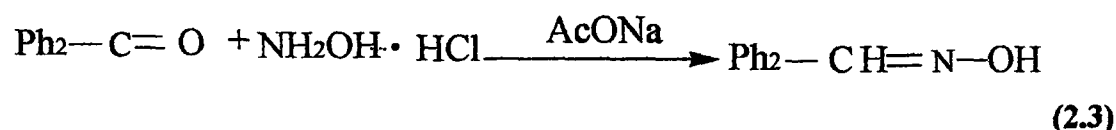
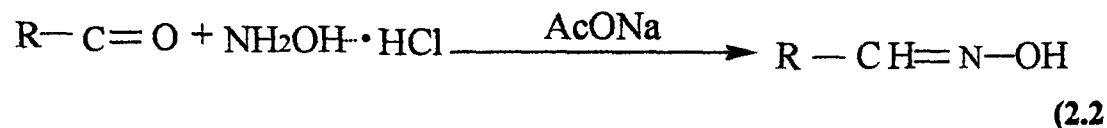


Oksimlerin IR spektrumlarında, C=N bağına ait gerilim titreşim bandları 1660-1600 cm⁻¹, N-O bağına ait gerilim titreşimleri 1000-930 cm⁻¹ civarında görülür.^(9,18) Seyreltik çözeltilerde ve gaz halinde IR spektrumları alındığında oksim O-H grubuna ait gerilme titreşimleri 3600-3500 cm⁻¹ de görülmektedir. Bunun nedeni O-H grubunun serbest olmasıdır. vic-dioksimlerde O-H gruplarının birbirlerine göre üç farklı pozisyonda bulunmaları mümkündür. O-H gerilme titreşimleri, anti- formundaki oksimlerde amphi- formundaki oksimlere nazaran daha yüksek frekansta bulunur.^(22,23,24) Aldoksimlerde syn- ve anti- ekleriyle iki farklı izomerin bulunduğu ¹H-NMR spektrumu yardımıyla kesin olarak belirlenmiştir. Çeşitli aldoksimlerin spektrumlarında aldehit protonuna ait C-H kimyasal kayma

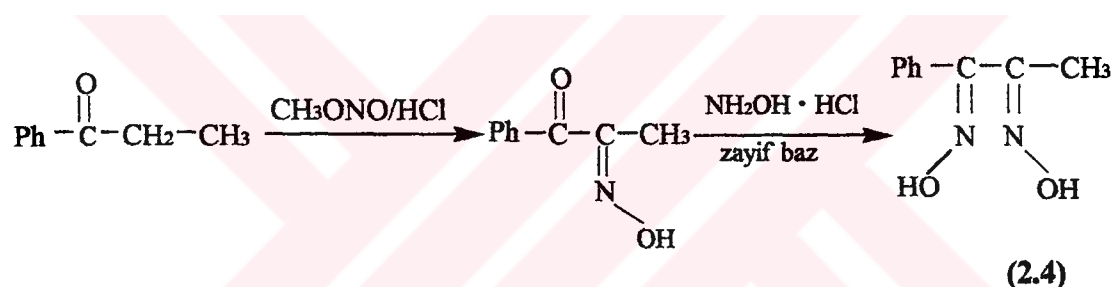
değerleri birbirinden 0.6 ppm uzaklıkta olan iki dublet şeklinde çıkmaktadır. İki farklı absorpsiyonun aynı anda olması syn- ve anti- izomerlerinin varlığı ile açıklanabilir.⁽²⁵⁾ Vic-dioksimlerde stereo izomerlerinin tanınmasında H-NMR spektrumları özellikle yararlı olmaktadır. Anti-dioksimlerde O-H piki geniş bir singlet halinde ortaya çıkarken , amphi- dioksimlerde O-H...N hidrojen köprüsü oluşumu nedeniyle protonlardan biri daha zayıf alana kaymakta, diğeri normal yerinde çıkmaktadır. Böylece O-H protonları için iki tane singlet görülmektedir.^(22,26) Simetrik olarak süstitüe olmamış vic-dioksimlerde O-H protonları iki singlet halinde görülürler.^(27,28,29) Metilglioksim, fenilglioksim, N-fenilaminoglioksim gibi mono süstitüo oksimlerde aldehit protonuna komşu O-H protonu süstitüo oksimdeki O-H protonundan daha kuvvetli alanda ortaya çıkar. Bu iki singlet arasındaki fark 0.6 ppm'e kadar ulaşmaktadır.

2.1.1. Oksimlerin Elde Edilmesi

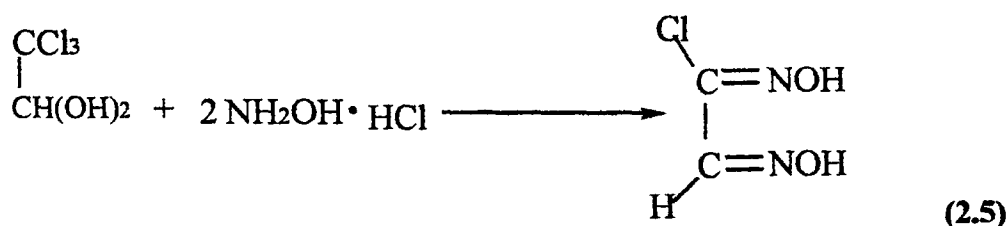
a) Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonlarından:eskiden beri bu yolla oksimler elde edilmektedir.Reaksiyon sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığında kaynama sıcaklığı kadar ve uygun pH'larda gerçekleştirilir.⁽³⁰⁾ (2.2),(2.3)



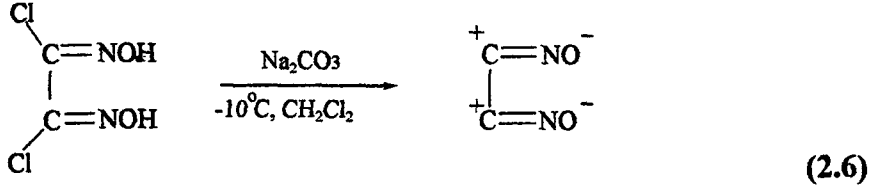
b) Nitrolama Metodu: α -ketoksimlerin hazırlanmasında oldukça kullanışlı bir yoldur. Aktif metilen gruplu bileşiklerden yararlanır.⁽³⁰⁾ (2.4).



c) Kloralhidrat ve hidroksilamin hidroklorürden çıkılarak, Klorogliksim izomerleri elde edilir.^(30,31) (2.5)



d) Disiyan-di-N-oksit katılmasıyla:Dioksimlerin elde edilmesi için çok kullanışlı fakat dikkat isteyen bir yoldur. Grundman ve çalışma arkadaşları tarafından aminlere ve 1,2-diaminlere disiyan-di-N-oksit (2.6) katılması ile süstitüe amidoksimler elde edilmiştir .



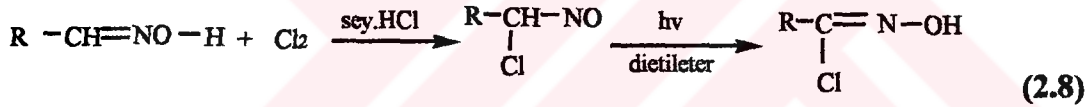
2.1.2. Oksimlerin Reaksiyonları

Oksimlerin birçok reaksiyonları vardır. Önemli reaksiyonları:

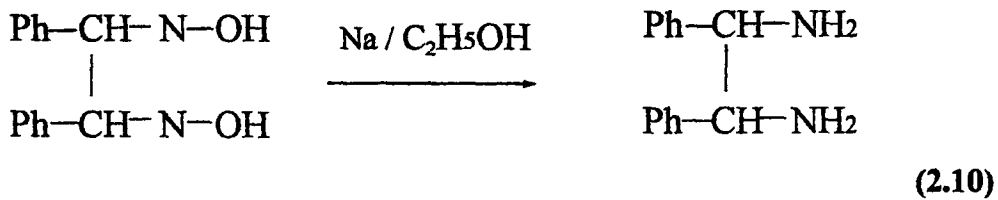
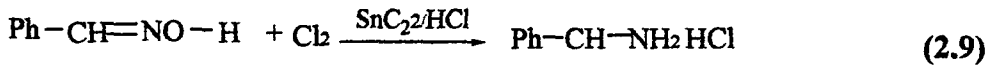
a) Oksimler kuvveli mineral asitlerle, tuzlarına dönüşürler.⁽³⁰⁾ Aynı zamanda izomerik dönüşüm yaparlar, syn- ve amphi- izomerleri HCl ile anti- izomerlerine dönüşür (2.7).

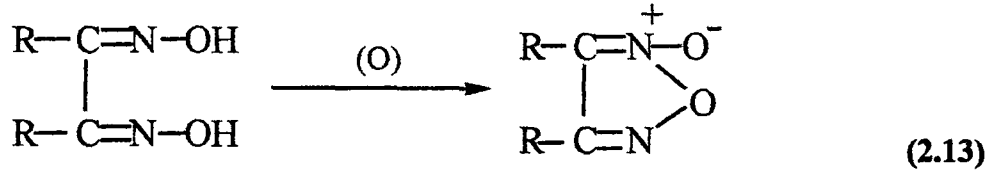
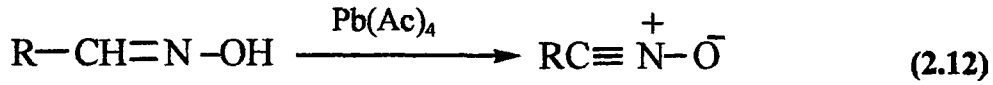
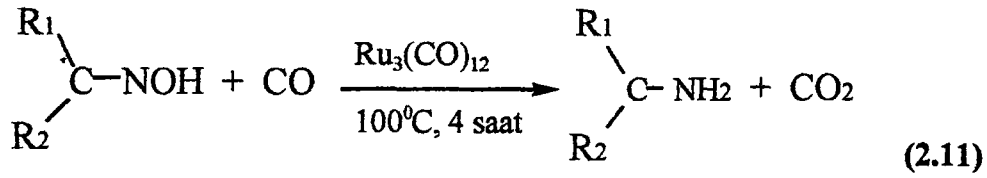


b) Aldoksimlerin normal klorlanmasından kloronitrozo bileşiği üzerinden yürüyen reaksiyon sonunda hidroksamik asit türevleri elde edilir.⁽³⁰⁾ (2.8).



c) Oksimler, çeşitli reaktiflerle, imin basamağından geçerek, primer aminlere kadar indirgenebilirler. Vic-dioksimlerde kolayca diaminlere indirgenbilir (Gök,1981) (2.9) (2.10). Ayrıca rutenyum komplekslerinin katalizörlüğünde ketoksim, ketiminlere indirgenir . (2.11)



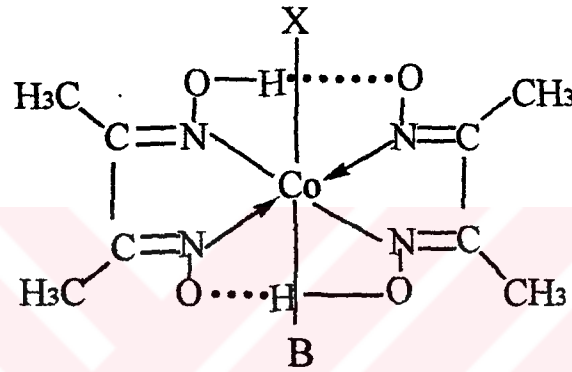


d) Aldoksimlerde, C-H bağının oksitlenme kararsızlığından dolayı, değişik ürünler oluşur. Aldoksimler $-78^\circ C$ 'de oksitlendiğinde nitril oksitleri verir (2.12). vic-dioksimler ise oksitlendiklerinde furoksanları verirler (2.13).

2.1.3. Vic-Dioksimlerin Kompleksleri

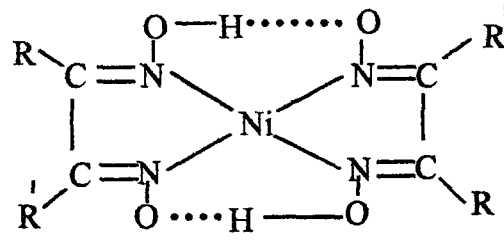
Koordinasyon bileşikleri içerisinde vic-dioksimlerle yapılan kompleksler ayrı bir önem taşımaktadır. 1905 yılında L.Tschugaeff dimetilglioksimin Ni(II) ile verdiği reaksiyonları inceleyerek ; oksimlerin geçiş metal kompleksleri konusunda bir çığır açmıştır. Yine 1907 yılında dimetilglioksimin Co(III) ile vermiş olduğu komplekslerin Tschugaeff tarafından izole edilmesi biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılması için bir yaklaşım modeli olması bakımından önemli bir olay olmuştur. Bu yapıların formülleri aynı araştırmacı tarafından $CoX(D_2H_2)B$ olarak verilmiştir (Şekil:2.1.4). Burada **X**: bir asit anyonu (Cl, Br...vb.), **B**: bir organik bazı (pidin, imidazol, trifenilfosfin...vb.) ifade eder. Bu komplekslerde önceleri açık formül verilmemesine rağmen oktahedral olduğu tahmin edilmiştir. Eskiden beri bilinen dimetilglioksim son yıllarda metal kompleksleri üzerine yapılan incelemelerde ilgi çekici kompleksler verdiği tespit edilmiştir. Co(II) kompleksinin suda çözünüp hava ile Co(III)'e yükseltgenmesi sonucunda elde edilen ürün, HCl ile kristallendirildiğinde "tris(oksoimidooksim) Co(III) triklorür" ayrılır. Bu komplekslerin yapısının, (Şekil 2.6)'da görüldüğü gibi oktahedral yapıda olduğu

X-ışınları ile aydınlatılmıştır. (Şekil 2.1.4.1)'de görüldüğü gibi iki dimetilgliksim molekülü bir kare düzlem yapı oluşturmakta ve herbir dioksim molekülünün oksim gruplarında bulunan hidrojenler, bir hidrojen köprüsü yaparak sağlam bir yapı oluşturmaktadırlar. Bu yapı, komplekse öyle bir yapı kazandırır ki ; kompleks bozulmadan kobaltı (+1) değerliğine kadar indirgemek mümkün olabilmektedir. Bu özelliğin fark edilmesinden sonra, biyokimyasal reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılması açısından, bis(dimetilgliksim) Co(III) kompleksi büyük önem kazanarak geniş ölçüde çalışmalar yapılmıştır.^(7,32) Benzer çalışmalar 1,2-asenaftilen dioksimle de yapılmıştır.⁽⁹⁾

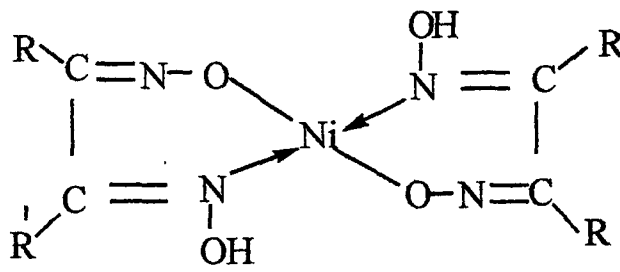


Şekil 2.1.3.1. Oktahedral Dimetil Gliksim'in Co (III) Kompleksi

Vic-dioksimlerin Ni(II) ile verdikleri kompleksler, bu yüzyılın başından beri ilgi uyandırmıştır. Özellikle Ni(II)'nin dimetilgliksimle kantitatif tayini, bu ilginin asıl nedeni olmuştur. Genellikle vic-dioksimlerin anti-formları Ni(II) ile kiremit kırmızısı^(19,33,34) (Şekil.2.1.4.2). Amphi- formlarıyla yeşilimsi-sarı kompleksler oluşturur (Şekil 2.1.4.3).^(16,18) Ancak, bu iki formun birbirlerine dönüşüm enerjilerinin düşük olması nedeniyle, birbirlerine dönüşmeleri mümkündür. Genellikle düşük enerjili olan anti- formuna dönüşüm hakim ise de bunun da istisnaları vardır.^(16,20)



Şekil 2.1.3.2. vic-Dioksimlerin Anti- Formlarının Ni (II) Kompleksi



Şekil 2.1.3.3. vic-Dioksimlerin Amphi- Formlarının Ni (II) Kompleksi

vic-dioksimlerin Zn(II) ve Cd(II) gibi d^{10} elektron konfigürasyonuna sahip metallere , çoğunlukla metal-ligand oranı 1:2 olan kompleksler teşekkül eder. ^(23,35) Bununla beraber, 1,2-bis(tiogliksim) etan'ın Zn(II) ile metal-ligand oranı 2:1, Cd (II) ile ise, metal-ligand oranı 4:1 olan kompleksler teşekkül eder . ⁽³⁶⁾

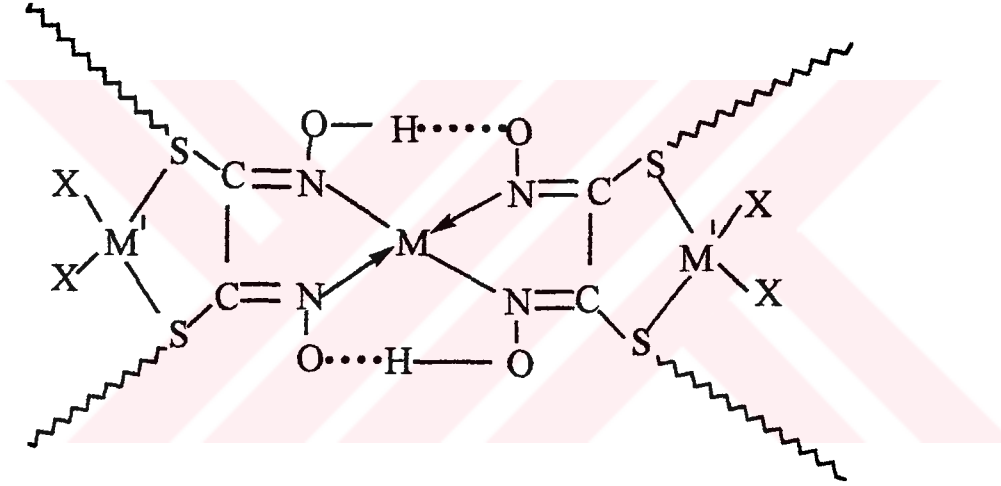
Crown eter grubu ihtiva eden çeşitli vic-dioksimler sentezlenmiş ve bunların kationik heteronükleer kompleksleri izole edilmiştir. ^(37,38) Burada Crown eter grubunun alkali metallere (Na^+ veya K^+) kationik kompleks oluşturması, vic-dioksimlerin , geçiş elementleri ile oluşturduğu komplekslerinin suda çözünmesi sağlanmış, böylece komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında çözeltilerinden faydalanmak mümkün olmuştur.

Anti-diklorogliksim ile 1,9-dimerkapto-3,7ditiyan'ın reaksiyonu sonucu 2,3-bis(hidroksiimino)-1,4,7,11-tetratisiklotridekan elde edilmiş ve Ni (II),Co (II),Co (III), Cu(II) ve Pd (II) kompleksleri izole edilmiştir. Burada Ni (II), Co (II) ve Co (III) metal-ligand oranı 1:2 olan kompleksler vermesine karşılık Cu (II) ve Pd (II), metal-ligand oranı 3:2 olan trinükleer kompleksler ve mononükleer

komplekslerin Cu (II) ve Pd (II) ile reaksiyonları sonucunda da heteronükleer kompleksler vermesi ilginçtir. ⁽³⁹⁾

Vic-dioksimler ve kompleksleri üzerine yapılan çalışmalar oldukça çok olmasına rağmen, literatürde tetraoksim olarak sentezi yapılmış ligand sayısı çok azdır. Devenci ve arkadaşları tarafından çeşitli tetraoksimler sentezlenmiş ve Ni (II), Co (II) ve Cu (II) ile vermiş olduğu polimerik kompleksler incelenmiştir. ⁽⁴⁰⁾

Dodekan-1-tiol'ün sodyum tuzu ile anti-diklorogliksim'in tek kademe reaksiyonu sonucu hazırlanan "14,15-bis(hidroksiimino)-13,16-ditiaoktosen" , uzun alkil zincirleri içeren yeni bir ditiagliksim ligandır. Bunun ; mono-, tri-, penta-nükleer kompleksleri, polimerlere benzer şekilde ditiagliksimin geçiş metal iyonlarıyla reaksiyonları sonucu elde edilmiştir. Bu komplekslerin en önemli özelliği bilinen organik solventlerde çözünmesidir. (Şekil 2.1.4.4)



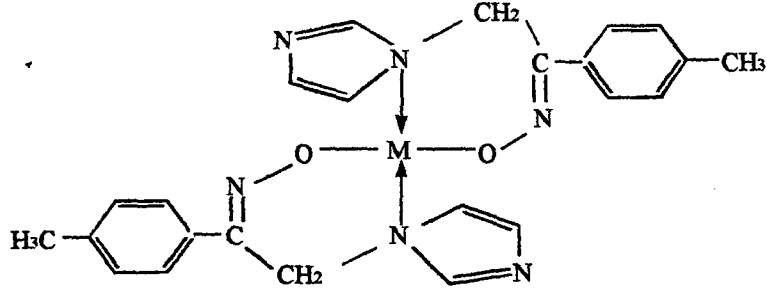
M: Ni(II),Co(II),Co(III),(Py)Cl, Pd(II), Cu(II)

M': Cu(II), 2Ag⁺

X: Cl⁻, NO₃⁻

Şekil 2.1.3.4. 14,15-Bis(Hidroksiimino)-13,16-Ditiaoktosen ve Mono-Tri Pentanükleer Kompleksleri

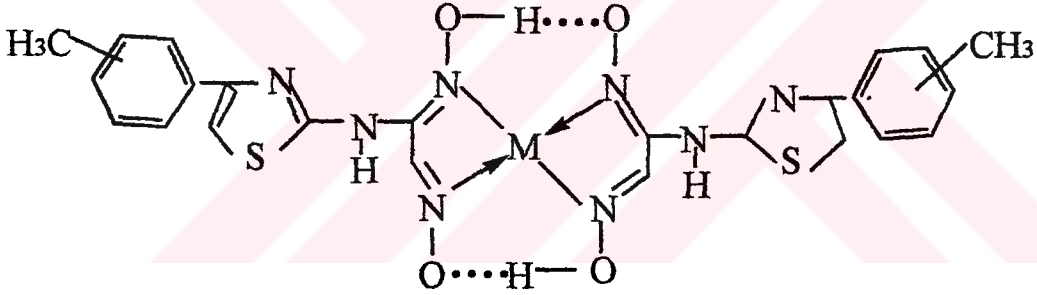
o,p-metil fenasil klorür ile imidazol'ün etkileştirilmesi sonucu elde edilen o,p-tolil N-imidazolilmetil keton'un , hidroksilamin hidroklorür ile etkileştirilmesinden o,p-tolil N-imidazolilmetil ketoksim ligandı sentezlenmiş ve bunun Cd (II), Co (II), Cu(II), Ni (II) ve Zn (II) ile çeşitli kompleksleri izole edilmiştir. ⁽⁴¹⁾ (Şekil 2.1.4.5)



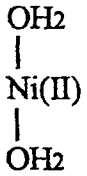
M: Cd (II).H₂O, Co (II), Cu (II).2 H₂O, Ni (II), Zn (II). 2 H₂O

Şekil 2.1.3.5. o,p-Tolil N-İmidazolilmetil Ketoksim Ligandının Metal Kompleksleri

Bir başka çalışma ise , 2-amino-4-(o,p-tolil)tiazol ile anti-klorogliksim'in tek kademe reaksiyonu sonucu 2-anti-gliksimatoamino-4-(o,p-tolil)tiazol ligandı sentezlenmiş ve bunun Co (II), Cu (II) ve Ni (II) ile çeşitli kompleksleri izole edilmiştir.⁽⁴¹⁾ (Şekil 2.1.4.6).



M: Cu(II), Co(II)

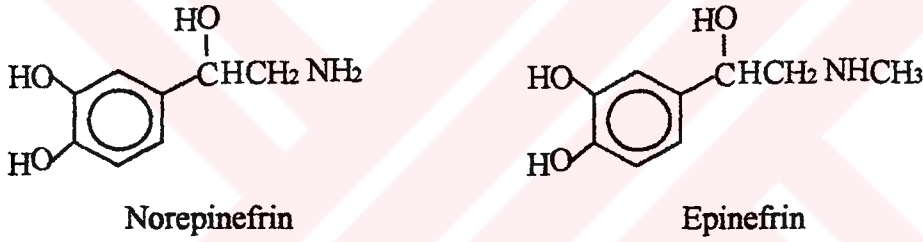


Şekil 2.1.3.6. 2-Anti-Gliksimatoamino-4-(o-p-Tolil) Tiazol Ligandının Metal Kompleksleri

2.2. Amin Bileşiklerinin Önemi

Canlı sistemlerde en çok rastlanan üç element karbon, hidrojen ve oksijendir, azot dördüncüdür. Azot hem bitkisel hem kimyasal kökenli doğal bileşiklerin bir çoğunda olduğu gibi, proteinlerde ve nükleik asitlerde de bulunur. Aminlerde azotlu bileşiklerdir.

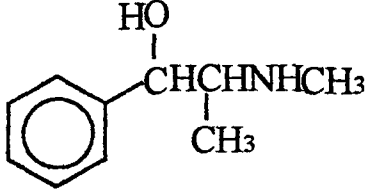
Aminler, bitkiler ve hayvanlarda oldukça geniş olarak dağılmışlardır. Aminlerin bir çoğu fizyolojik etkinlik gösterirler. Örneğin, insan vücudunun, sempatik sinir sisteminin (savaşmak ya da kaçmak) iki doğal uyarısı, norepinefrin ve epinefrin (adrenalin)'dir.



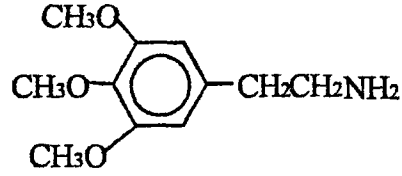
Norepinefrin ve epinefrinin her ikisi de β -feniletilamindir (2-feniletilamin). Diğer birçok β -feniletilaminler de sempatik alıcılara (reseptör) etki ederler. Bu tür bileşiklere semptomimerik aminler adı verilir. Çünkü bunların etkileri bir dereceye kadar (mimic= taklitçi) norepinefrin ve epinefrinin fizyolojik etkilerine benzer. Hz. İsa'nın doğumundan çok önce, efedrin Çin'de Ma-Huang bitkisinden ekstrakte ediliyordu ve ilaç olarak kullanılıyordu. Bugün burun damlalarında, burun (geniz) açıcı olarak ve soğuk algınlığı ilacı olarak kullanılır. Efedrin şişmiş geniz gazlarının büzülmesine ve geniz salgılarının azalmasına neden olur (aşırı dozu sinirliliğe ve uykusuzluğa neden olur). Peyot kaktüsünden elde edilen ve sancıya neden olan meskalin, Amerikada Kuzeybatı Kızılderililerinde ve Meksika'da dinsel ayinlerde yüzlerce yıldır kullanılmaktadır. Amfetamin sinirlilik ve

uykusuzluğa neden olan sentetik bir uyarıcıdır. İştah kesici de olduğundan bazı aşırı şişmanlık hallerinde doktor tarafından iştah azaltıcı olarak verilir.

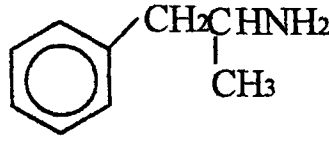
Diğer birçok semptomimetik aminler gibi amfetamin de bir kiral karbon atomu içerir ve bir çift enantiomeri (sağa çevirici olanı) deksedrin olarak adlandırılır.



Efedrin



Meskalin



Amfetamin

Kiral aminlerin tek enantiyomerleri genellikle bitkilerde bulunur. Bazik özellikleri nedeniyle bu aminlerin bazıları, rasemik karboksilli asitlerin yanılmasında kullanılırlar. Asya'da yetişen bir ağaç olan, Stychnos Nuksvomica ağacının tohumlarından izole edilen Striknin böyle aminlere bir örnektir. Striknin merkezi sinir sistemi için oldukça zehirli bir uyarıcıdır. Laboratuvarlardaki kullanımının yanında, kemirici ve yırtıcı hayvanları öldürmek için de kullanılır. ⁽⁴²⁾

2.3. Diferensiyel Termal Analiz(DTA)

Bu metot ile kontrollü şartlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örnek numune (ligand ve kompleksler) ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki farklar ölçülür. Ligand ve kompleksler ısıtılırken ekzotermik bir olay cereyan ederse numunenin sıcaklığı referansın sıcaklığından daha fazla yükselecektir. Aksi halde endotermik pikler meydana gelecektir.

2.4. Termogravimetrik Analiz(TGA)

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi ölçümüne termogravimetri denir. Bir TG deneyinde ölçülen değişkenler ; ağırlık, zaman ve sıcaklıktır. Ligand ve komplekslerin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır. TG ile bir numunenin %50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolaylıkla belirlenebilir. Ayrıca uygun değerlendirme tekniklerinden yararlanılarak ligand ve komplekslerin termal bozunma tepkimesinin derecesi ve aktifleşme enerjisi gibi büyüklükler de hesaplanabilir.

2.5. Çalışmanın Amacı ve Önemi

Koordinasyon bileşiklerinin önemli bir sınıfını teşkil eden vic-dioksimlerle yapılan kompleksler ayrı bir önem taşımaktadırlar. Özellikle son yıllarda sıvı kristal, anti-ferromanyetik özellik, nom-lineer optik, katalizör olarak kullanılma, fotodinamik tümör tedavisi gibi değişik özelliklerinin tespit edilmesi bu maddelere olan ilgiyi artırmış, yeni kullanım alanları açılmasını sağlamıştır.

Genellikle süstitüe olmayan vic-dioksim komplekslerin çözünürlüklerinin olmayışı bu bileşiklerin gerek yapı gerekse reaksiyonlarının incelenmesini güçleştirmektedir. Bunu göz önüne alarak vic-dioksimlere çözünürlüğü artıracak grupların katılması araştırılmaktadır.

1,3-dioksalan grubu içeren bileşikler polimer teknolojisinde⁽⁴³⁾ katkı maddesi, korozyon önleyici ve biyolojik aktif olup ilaç sanayiinde kullanılması⁽⁴⁴⁾ ve yarı iletken özellik gösterdiği gerçeğinin tespit edilmesi nedeniyle, bu çalışmada 1,3-dioksalanamino fonksiyonel grubu içeren yeni vic-dioksimlerin sentezi amaçlanmıştır.

Yapılan çalışmada Birinci basamakta ; 1-brom 2,3-O – α -metil p-tolilpropan bilşiği elde edildi. İkinci basamakta; 1,2-O- α -metil p-tolil-4-aza-6-aminohekzan bileşiği sentezlendi. Üçüncü basamakta; 8,9-Bis(hidroksiimino)-4, 7,10,13-tetraaza-1,2,15,16-O-di α -metil p-tolil hegzadekan (LH₂) ligandı elde edildi.

Dördüncü basamakta ise elde edilen bu ligandın Ni (II), Co (II), Cu (II) ve UO₂ (VI) kompleksleri sentezlendi. Yapıları IR, ¹HNMR, Mağnetik Süssebtibilite, TGA, DTA ve elementel analizle aydınlatılmıştır.



3. MATERYAL VE METOD

3.1.Kullanılan Araç ve Gereçler

- Cam malzeme olarak; çeşitli ebatlarda balonlar, damlatma hunileri, huniler, erlen mayerler, beherler, büretler ve kılcal borular
- Mağnetik ve mekanik karıştırıcılar
- Vakum pompası
- Kriyostat.
- Soğutucu olarak; tuz- buz banyoları, -5ve -10 °C'ye kadar soğutulmuş aseton, azot gazı .

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

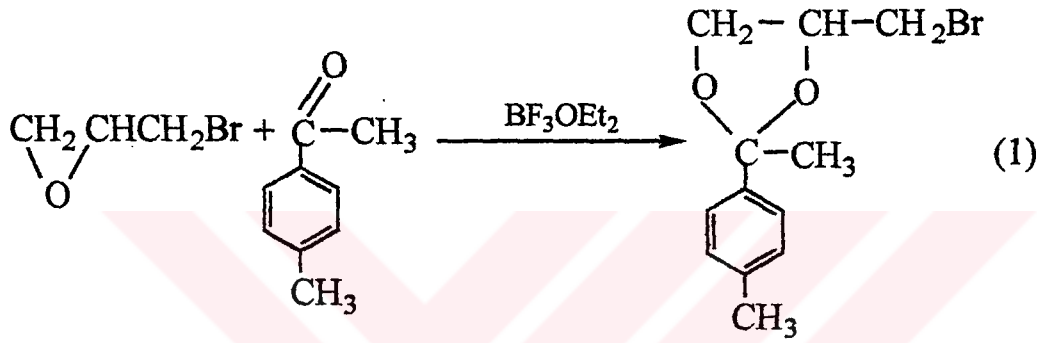
- Epiklorhidrin, epibromhidrin, trietilamin, p-tolilasetofenon, etilendiamin
- Çözücü olarak ; mutlak metanol, mutlak etanol, dietileter, ksilen, kloroform , n-hekzan , THF, saf su
- Kurutma için susuz MgSO₄, susuz Na₂SO₄, susuz CaCl₂, KMnO₄, HCl

3.3. Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

3.3.1. 1-Brom 2,3-O- α -Metil p-Tolilpropan (I)

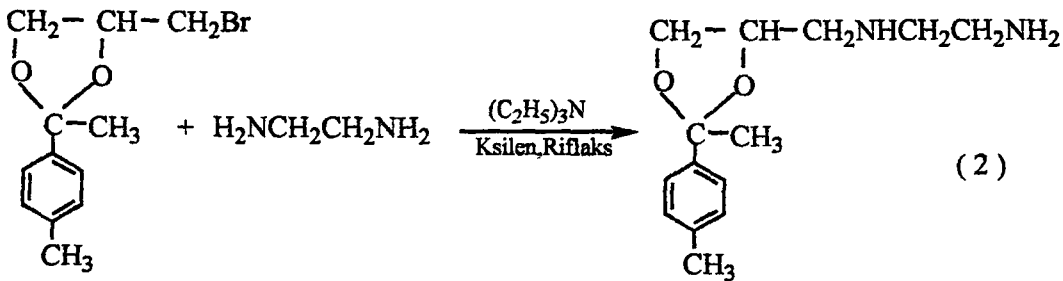
Üç ağızlı bir reaksiyon balonuna kurutulmuş CaCl tüpü, termometre ve damlatma hunisi takıldı. Balona 1 mol p-tolil asetofenon bırakıldı. Bunun üzerine 15-20 damla bortriflorüretarat ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) damlatıldı. Mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak 0.25 mol epibromhidrin 10-17 °C arasında damla damla ilave edildi. Reaksiyon sıcaklığı 20 °C'yi geçmeyecek şekilde 2 saat devam edildi.

Madde 118 °C ve 2mmHg basınç altında alındı.



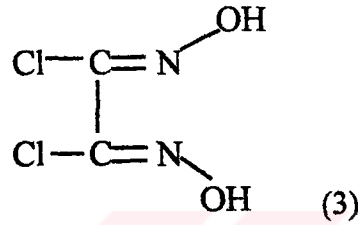
3.3.2. 1,2-O- α -Metil p-Tolil-4-Aza-6-Aminohekzan (II)

Üç ağızlı bir reaksiyon balonuna kurutulmuş CaCl tüpü takıldı. 0.2 mol 1,2-diamino etan, 0.057 mol trietilaminin 60 ml ksilen çözeltisi balona eklendi. Üzerine 0.05 mol 1-Brom 2,3-O- α -Metil p-Tolil Propan'ın 30 ml ksilen çözeltisi 60 °C'den itibaren damla damla ilave edildi. Reaksiyon karıştırılarak 12 saat riflaks edildi. Soğutulan çözelti süzüldü. fazla kalan 1,2-diamino propan vakum evaporatöründe uzaklaştırıldı. Madde 188 °C (2 mmHg)'de alındı. (E.N: 20-23 °C)



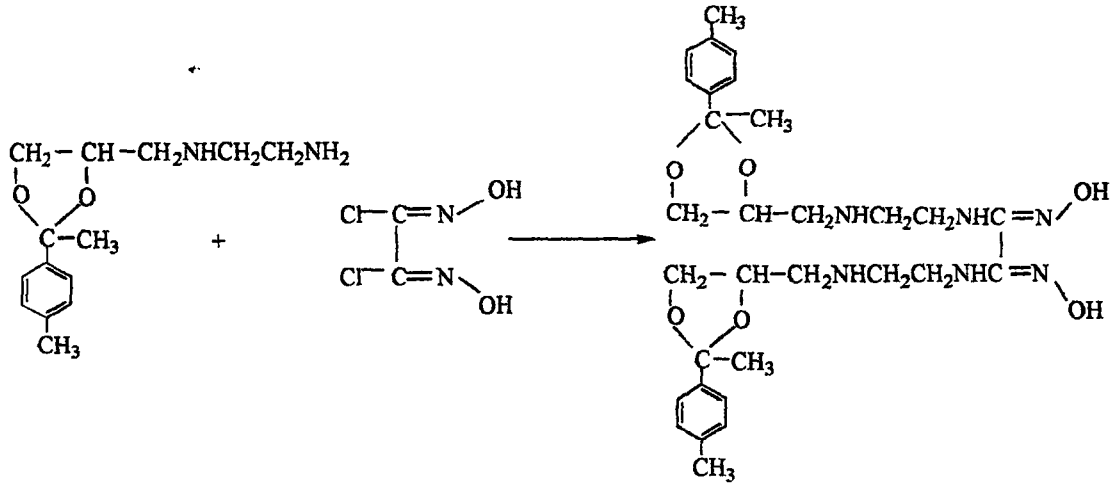
3.3.3. Anti-diklorogliksim Sentezi

10 g gliksim havanda iyice öğütülerek 100 ml kloroform içinde süspansiyon haline getirildi. Üzerine 50 ml HCl 1 dakika içerisinde boşaltıldı ve gliksim çözününceye kadar ısıtılarak karıştırıldı. Gliksim çözeltisine 0 °C de UV ışığı altında klor gazı verilmeye başlandı. Başlangıçta gri renkli olan gliksim beyaz renkli diklorogliksime dönüşerek dibe çökmeye başladı. Çözeltiye klor gazı verme işlemine 1.5-2 saat devam edildi. Daha sonra çözelti süzüldü. Birkaç defa kloroform ile yıkandı.



3.3.4. 8,9-Bis(hidroksiimino)-4,7,10,13-Tetraaza-1,2,15,16-O-di α -metil p-tolilheksadekan Ligandının Sentezi

Bir reaksiyon balonuna 20 mmol 1,2-O- α -Metil p-Tolil-4-Aza-6-Amino heksan'ın 40 ml mutlak tetrahidrofuran çözeltisi ve 20 mmol trietilamin'in 10 ml mutlak tetrahidrofuran çözeltisi ilave edildi . Bu karışım -15 °C 'ye kadar soğutuldu. Üzerine 10 mmol diklorogliksimin 30 ml mutlak THF çözeltisi azot gazı atmosferinde sıcaklık -10 °C'yi geçmeyecek şekilde 1.5 saat damla damla ilave edildi. Karışım 1 saat daha karıştırıldı ve 5 °C'ye ulaşana kadar devam edildi. Üründen trietilaminyum tuzu süzüldü. THF evaporatörde uzaklaştırıldı. Yağimsı yapışkan madde kloroformda çözüldü. n-heksanda kristallendirildi.



3.4. (LH)₂ Ligandının Metal Komplekslerinin Hazırlanması

3.4.1.8,9-Bis(hidroksiimino)-4,7,10,13-Tetraaza-1,2,15,16-O-di α -metil p-tolilhekzadekan'ın Co (II) Kompleksi

0.8 g (1.8×10^{-3} mol) 8,9-Bis(hidroksiimino)-4,7,10,13-Tetraaza-1,2,15,16-O-di α -metil p-tolilhekzadekan alınarak 10 ml mutlak metanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine, 0.228 g (0.91×10^{-3} mol) Kobalt (II) asetat tuzunun 10 ml mutlak metanoldeki çözeltisi sabit bir karıştırıcı üzerinde yavaşça ilave edildi. Çözeltinin rengi kahve rengine dönüştü. Çözelti 1 saat daha karıştırıldıktan sonra 25 ml dietil eter ilavesiyle oluşan kompleks süzüldü. Kompleks çok az eter ile yıkanıp suda kristallendirildi. Etüvde 120°C de kurutuldu.

3.4.2 8,9-Bis(hidroksiimino)-4,7,10,13-Tetraaza-1,2,15,16-O-di α -metil p-tolilhekzadekan'ın Ni (II) Kompleksi

0.8 g (1.8×10^{-3} mol) 8,9-Bis(hidroksiimino)-4,7,10,13-Tetraaza-1,2,15,16-O-di α -metil p-tolilhekzadekan alınarak 10 ml mutlak metanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine, 0.228 g (0.91×10^{-3} mol) Nikel (II) klorür tuzunun 10 ml mutlak metanoldeki çözeltisi, sabit bir karıştırıcı üzerinde yavaşça ilave edildi. Çözeltinin rengi kırmızıya dönüştü. Çözelti 1 saat daha karıştırıldıktan sonra 25 ml dietil eter ilavesiyle oluşan kompleks süzüldü. Kompleks çok az eter ile yıkayıp suda kristallendirildi. Etüvde 120°C de kurutuldu.

3.4.3 8,9-Bis(hidroksiimino)-4,7,10,13-Tetraaza-1,2,15,16-O-di α -Metil p-Tolilhekzadekan'ın Cu (II) Kompleksi

0.8 g (1.8×10^{-3} mol) 8,9-Bis(hidroksiimino)-4,7,10,13-Tetraaza-1,2,15,16-O-di α -metil p-tolilhekzadekan alınarak 10 ml mutlak metanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.228 g (0.91×10^{-3} mol) Bakır (II) klorür tuzunun 10 ml mutlak metanoldeki çözeltisi, sabit bir karıştırıcı üzerinde yavaşça ilave edildi. Çözeltinin rengi koyu yeşile dönüştü. Çözelti 1 saat daha karıştırıldıktan sonra 25 ml dietil eter ilavesiyle oluşan kompleks süzüldü. Kompleks çok az eter ile yıkayıp suda kristallendirildi. Etüvde 120°C de kurutuldu.

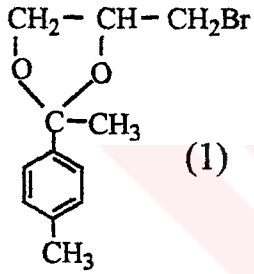
3.4.4 8,9-Bis(hidroksiimino)-4,7,10,13-Tetraaza-1,2,15,16-O-di α -Metil p-Tolilhekzadekan'ın $\text{UO}_2(\text{IV})$ Kompleksi

0.91×10^{-3} mol 8,9-Bis(hidroksiimino)-4,7,10,13-Tetraaza-1,2,15,16-O-di α -metil p-tolilhekzadekan alınarak 10 ml mutlak metanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.91×10^{-3} mol Uranil asetat tuzunun 10 ml mutlak metanoldeki çözeltisi, sabit bir karıştırıcı üzerinde yavaşça ilave edildi. Turuncu renkli madde alındı. Su ile birkaç kez yıkandı. Etüvde 120°C de kurutuldu.

4. SONUÇLAR

4.1. 1-Brom 2,3-O- α -Metil p-Tolilpropan (I) , 1,2-O- α -Metil p-Tolil-4-Aza-6-Aminohekzan(II), 8,9-Bis(hidroksiimino)-4,7,10,13-Tetraaza-1,2,15,16-O-di α -metil p-tolilhekzadekan (LH₂) ligandı ve Ni (II), Co (II), Cu (II) ve UO₂(VI) Komplekslerinin Karakterizasyonu

4.1.1. 1-Brom 2,3-O- α -Metil p-Tolilpropan Bileşiğinin IR Spekturumu (Şekil.4.1.1)' de verilmiştir. Başlıca pik değerlendirmeleri;



IR Spekturumu

Dalga Sayısı(cm⁻¹)

2933-2883

1081

3025-3054

661

Titreşim Türü

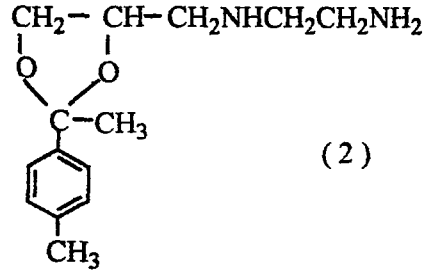
Alif. (C-H) gerilme titreşimi

Oksalan halkasındaki (C-O-C) gerilme titreşimi

Aromatik (C-H) gerilme titreşimi

Alif. (C-Br) gerilme titreşimi

4.1.2. 1,2-O- α -Metil p-Tolil-4-Aza-6-Aminoheksan (RNH₂) Bileşiminin IR Spektrumu (Şekil.4.1.1.) de verilmiştir. Başlıca pik değerlendirmeleri;



IR Spektrumu

Dalga Sayısı(cm⁻¹)

2854-2987

1079

3025-3060

3259-3340

1590-1620

Titreşim Türü

Alif.(C-H) gerilme titreşimi

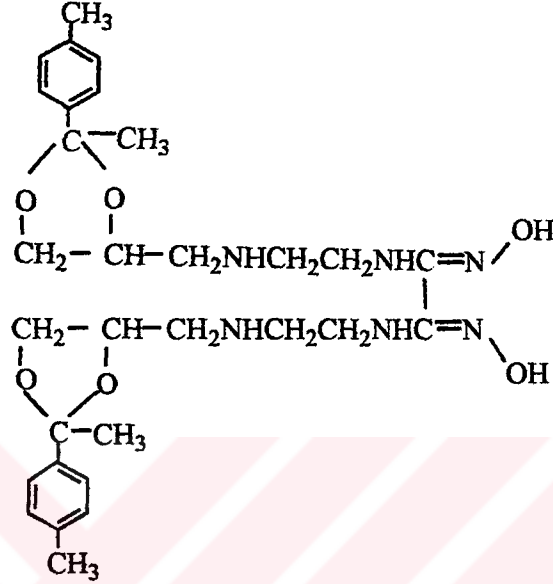
Oksalan halkasındaki (C-O-C) gerilme titreşimi

Aromatik (C-H) gerilme titreşimi

(-NH,-NH₂) gerilme titreşimleri

(-NH,-NH₂) eğilme titreşimleri

4.1.3. 8,9-Bis(hidroksiimino)-4,7,10,13-Tetraaza-1,2,15,16-O-di α -Metil p-Tolilhekzadekan (LH₂) ligandının IR Spektrumu (Şekil:4.1.1)'de, ¹HNMR Spektrumu (Şekil: 4.1.4)'de verilmiştir. Başlıca pik değerlendirmeleri;



(LH₂)

R Spektrumu

<u>Dalga Sayısı(cm⁻¹)</u>	<u>Titreşim Türü</u>
3280	(-OH) gerilme titreşimi
3410	(-NH) gerilme titreşimi
2960-2839	Alif. (C-H) gerilme titreşimi
1090	Oksalan halkasındaki (C-O-C) gerilme titreşimi
1018	(N-O) gerilme titreşimi
1616	(C=N) gerilme titreşimi

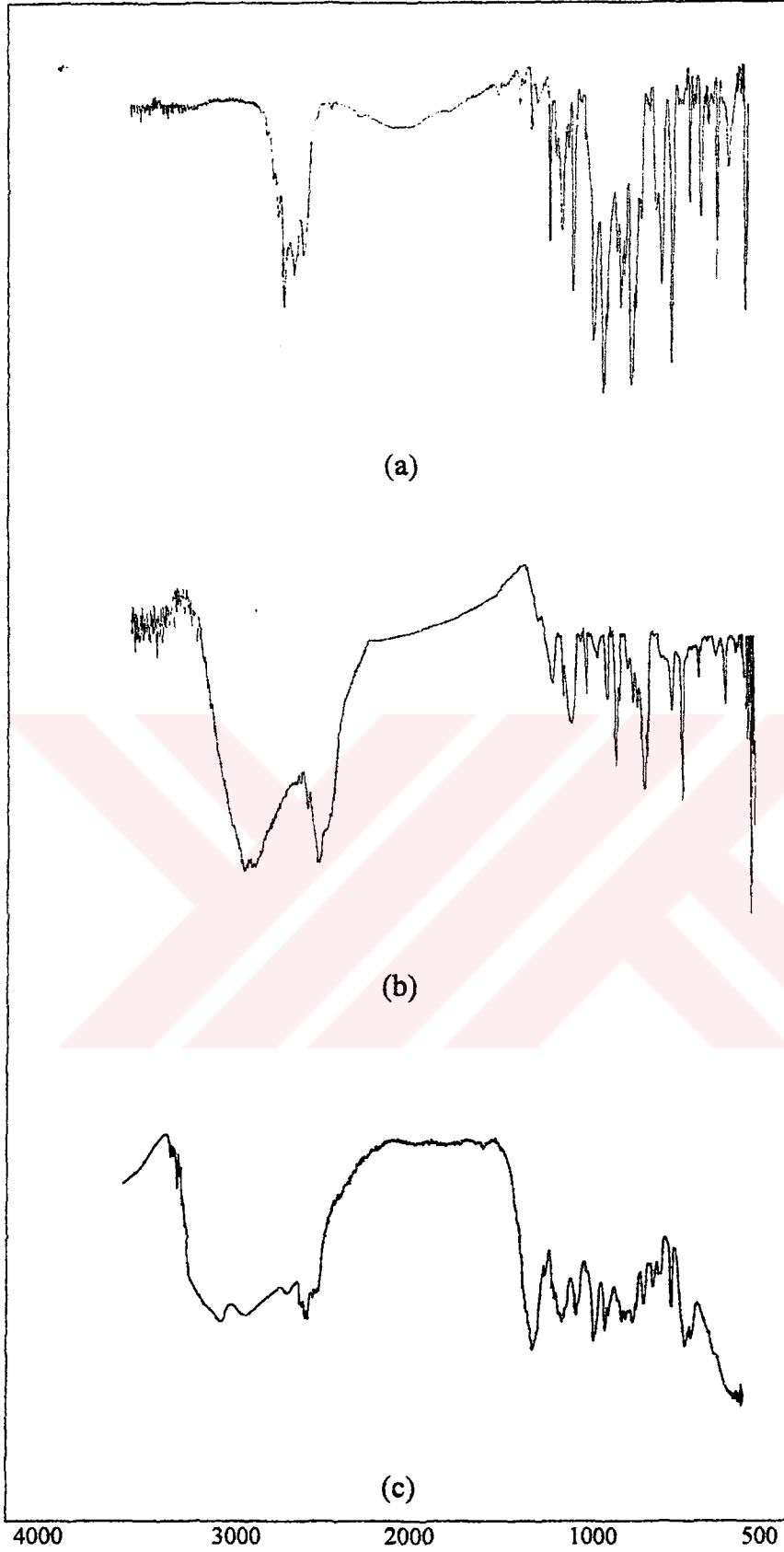
¹H-NMR Spektrumu(60 MHz,CDCl₃)

Kimyasal Kayma (ppm)

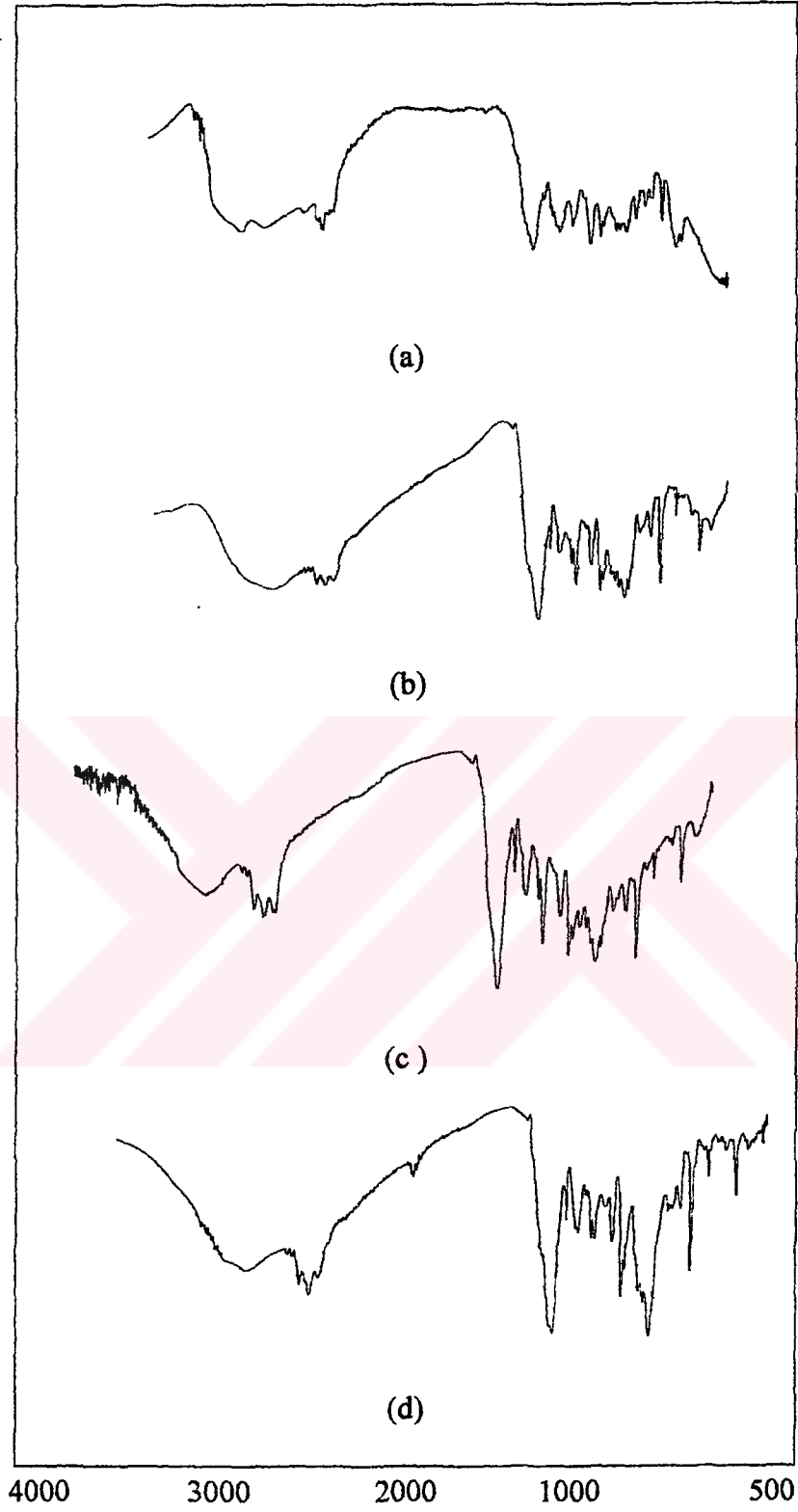
Fonksiyonel Grup

10,23	(-N-OH) protonları	(2H)
7,24-7,10	Aromatik.(C-H) protonları	(8H)
6,70-5,30	(φ-CH< ,-NH) protonları	(6H)
4,23	(-O-CH-) protonları	(2H)
3,74-3,46	(-O-CH ₂ -) protonları	(4H)
2,28-1,56	(-N-CH ₂ -)protonları	(12H)
1,22	(-C-CH ₃) protonları	(6H)
0,84	(Ar-CH ₃) protonları	(6H)

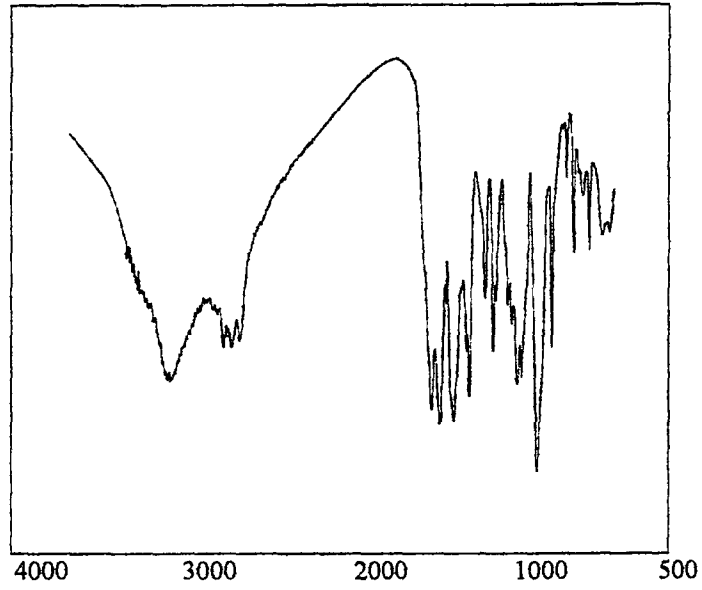
LH₂ Ligandının metal komplekslerinin pik değeri (Tablo: 4.1.1)'de verilmiştir.



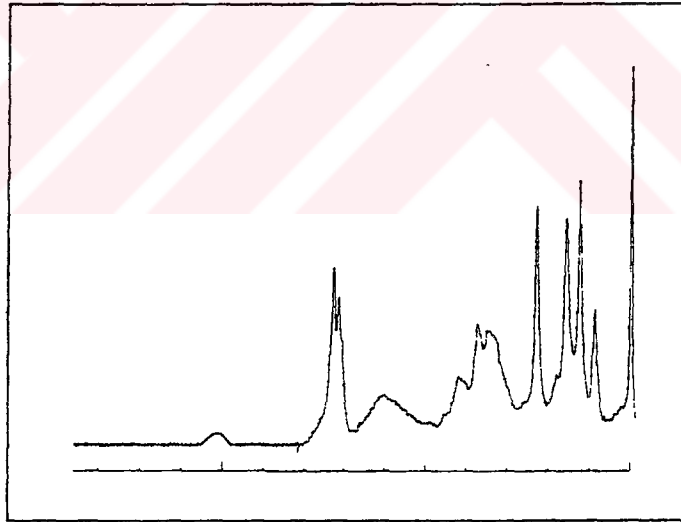
Şekil 4.1.1. Bromlu, RNH₂ bileşikleri ve LH₂ ligandının IR spektrumları
a) Bromlu, b) RNH₂, c) LH₂ Ligandı



Şekil 4.1.2. LH₂ ligandı ile metal komplekslerinin IR spektrumları
a) LH₂ ligandı b)Co(II) kompleksi, c) Ni(II) kompleksi, d) Cu(II) kompleksi



Şekil 4.1.3. 8,9-Bis(Hidroksiimino)-4,7,10,13-Tetraaza-1,2,15,16-O-di α -Metil p-Tolilheksadekan (LH₂) Ligandının Uranil Kompleksinin IR Spektrumu



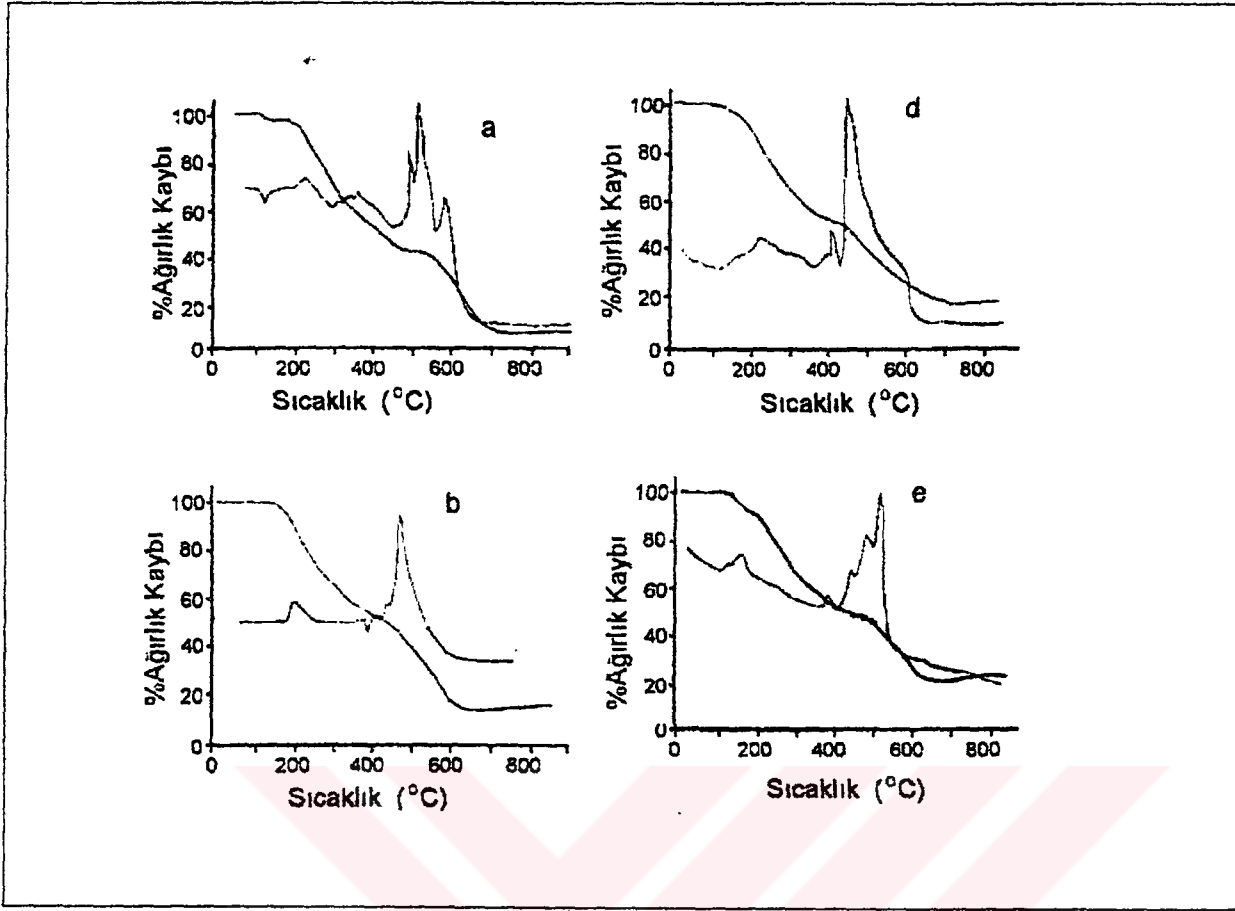
Şekil 4.1.4. 8,9-Bis(Hidroksiimino)-4,7,10,13-Tetraaza-1,2,15,16-O-di α -Metil Hekzadekan Ligandının ¹H NMR Spektrumu

Tablo 4.1.1: 8,9-Bis(hidroksiimino)-4,7,10,13-Tetraaza-1,2,15,16-O-di α -Metil p-Tolilheksadekan Ligandı ve Komplekslerinin Karakteristik IR bandları

Bileşikler	O-H	N-H	Alif.C-H	C-O-C	N-O	C=N	O...H-O	O=U=C
LH ₂ ligandı	3280	3310	2960-2839	1090	1018	1616	-	-
Co(LH) ₂ .2H ₂ O	3250-3375	3360	2960-2839	1090	1069	1640	1730	-
Cu(LH) ₂	-	3345	2960-2839	1090	1054	1634	1736	-
Ni(LH) ₂	-	3300	2960-2839	1090	1045	1607	1740	-
(UO ₂) ₂ (LH) ₂ (OH) ₂	3366-3200	3330	2960-2839	1090	1045	1607	-	881

Tablo 4.1.2. 1-Brom 2,3-O- α -Metil p-Tolilpropan(I) ve 1,2-O- α -Metil p-Tolil-4-Aza-6-Aminoheksan (II) ile 8,9-Bis(hidroksiimino)-4,7,10,13-Tetraaza-1,2,15,16-O-di α -metil p-Tolilheksadekan (LH₂) Ligandı ve Komplekslerinin Mağnetik Momenti, Erime Noktası, Verim ve Elementel Analiz Sonuçları

Bileşikler	M.M μ_{eff}	Rengi	Erime Noktası (°C)	Verim	Elementel analiz hesaplanan(bulunan)			%
					C	H	N	
Bromlu (1)	-	Renksiz	-	95	53,14 (53,18)	5,54 (5,58)	-	
RNH ₂ (2)	-	Renksiz	20-23	80	77,06 (77,10)	10,10 (10,13)	12,84 (12,88)	
LH ₂ C ₂₈ H ₄₀ N ₆ O ₆	-	Sarı	90	70	60,43 (60,46)	7,19 (7,23)	15,11 (15,15)	
Co(LH) ₂ .2H ₂ O C ₅₆ H ₈₂ N ₁₂ O ₁₄ Co	4.30	Siyah	>290	52	55,77 (55,81)	6,81 (6,85)	13,94 (13,98)	
Cu(LH) ₂ C ₅₆ H ₇₈ N ₁₂ O ₁₂ Cu	1.73	Yeşil	>290	47	57,24 (57,28)	6,64 (6,69)	14,31 (14,35)	
Ni(LH) ₂ C ₅₆ H ₇₈ N ₁₂ O ₁₂ Ni	-	Kiremit kırmızısı	>290	60	57,49 (57,53)	6,67 (6,71)	14,37 (14,41)	
(UO ₂) ₂ (LH) ₂ (OH) ₂ C ₅₆ H ₈₀ N ₁₂ O ₁₈ U ₂	-	Turuncu	>290	70	43,53 (43,57)	4,46 (4,50)	9,38 (9,42)	



Şekil:4.1.5. LH₂ Ligandı ve komplekslerinin TGA ve DTA Termogramları
a) LH₂ ligandı b) (LH)₂ Co 2.H₂O c) (LH)₂Ni d) (LH)₂Cu

Tablo:4.1.3. LH₂ ligandı ve komplekslerinin TG ve DTA Termogram sonuçları

TG					DTA	
Bileşikler	I.basamak sıcaklık (°C) aralığı	II.basamak sıcaklık (°C) aralığı	Toplam kütle kaybı	Artık (metal-oksit)	Ekzotermik pikler (°C)	Endotermik Pikler (°C)
LH ₂	90-450	452-586	99	-	195,238,391	90
Co(LH) ₂ .2H ₂ O	188-447	472-723	90	Co ₃ O ₄	197,452,515,601	122,397
Cu(LH) ₂	157-490	493-609	90	CuO	182,253,356,455,550	110
Ni(LH) ₂	217-400	402-485	95	NiO	259,279,384,442	-

5. TARTIŞMALAR

Bu çalışmada çıkış maddesi olarak Epibromhidrin ve p-tolilasetofenon 15-20 °C de borantriflörür etil eter katalizörü yanında etkileştirilerek bromlu 1,3-dioksalanlı propan bileşiği elde edildi.

1-Brom 2,3-O- α -Metil p-Tolilpropan bileşiğinin IR spektrumunda 2933-2883 cm^{-1} arasında alifatik (C-H) bandları, 1081 cm^{-1} de oksalan halkasındaki (C-O-C) asimetrik gerilme titreşim bandı, 661 cm^{-1} de (C-Br) titreşimlerine ait bandın gözlenmesi ve keton bileşiğindeki fonksiyonel karbonil (C=O) pikinin beklenen yerde gözlenememesi, 1,3-dioksalanlı propan bileşiğinin oluştuğunu desteklemektedir (Şekil.4.1.1.). 1,2-O- α -Metil p-Tolil-4-Aza-6-Aminohekzan bileşiği bromlu propan bileşiğinin ksilen çözücü ortamında, trietilamin katalizörü yanında 1,2-diamino etan ile 12 saat riflaks edilmesi sonucu elde edildi. Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı anlamak için karbon halojen pik şiddeti IR ile takip edildi. 1,2-O- α -Metil p-Tolil-4-Aza-6-Aminohekzan bileşiğinin IR'i incelendiğinde; halojenli bileşiğin IR'sinde 3000 cm^{-1} 'in üzerinde herhangi bir pik olmaması, alkil amino bileşiğinin 3259-3340 cm^{-1} de iki ayrı titreşim bandlarının çıkması, alkil amino bileşiğinin sentezlendiğini, aynı zamanda reaksiyonun tek amino grubu tarafından yürüdüğünü göstermektedir. Ayrıca (-N-H) eğilme titreşimine ait pikin 1600 cm^{-1} civarında çıktığı görüldü.

LH₂ ligandının sentezinde 1,3-dioksalanlı aminli bileşik mutlak tetrahidrofuran içerisinde çözüldükten sonra, baz olarak trietilamin ilave edildi. Anti- dikloroglioksim -10 ile -15 °C arasında yaklaşık 1,5 saat damla damla ilave edildi. Trietilamin, reaksiyon sırasında oluşan hidroklorik asiti nötralize etmek ve 1,3-dioksalan halkasının parçalanmasını önlemek amacıyla kullanılmıştır. Ligand ve metal komplekslerinin IR spektrumları (Şekil: 4.1.2)'de verilmiştir. Ligandın IR spektrumu incelendiğinde

N-H, O-H, C=N, N-O gruplarının gerilim titreşim bandları sırasıyla; 3410 cm^{-1} , 3280 cm^{-1} , 1616 cm^{-1} , 1018 cm^{-1} de gözlenmiştir. Bu değerler literatürdeki değerlerle uyum içerisindedir. (20,36,45,46,47)

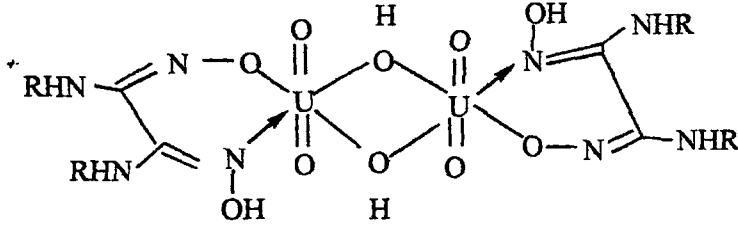
Ligandın ¹H NMR spektrumu incelendi. (Şekil:4.1.4.)’de görüldüğü gibi (LH₂)’nin (O-H) protonları 10,23 ppm’de yayvan olarak singlet kayma değeri göstermektedir. Bu değer anti-glioksim türevlerinin kimyasal kayma değerleriyle uyum içindedir.^(45,48) (N-H) protonları ise 6,7 – 5,3 ppm’de geniş bir kimyasal kayma göstermektedir. Çözeltiye D₂O ilavesiyle bu piklerin kaybolması bu piklerin (O-H) ve (N-H) protonlarına ait olduğunun bir delilidir. (N-CH₂)’lerin kimyasal kayma değerleri 2,28-1,56 ppm’de gözlenmiştir.

Ligandın Ni(II) ile kiremit kırmızısı kompleks oluşturması anti-formunu göstermektedir. Ligandın elementel analiz sonuçları (Tablo: 4.1.2.) (Hesaplanan / bulunan) uyum içerisindedir. Ligandın yapısını kesin olarak belirlemek ancak X ışınları difraksiyonu metoduyla mümkün olacaktır.

Komplekslerin IR spektrumları (Şekil.4.1.2. ve Tablo: 4.1.1.) incelendiğinde ligandda (OH)’a ait gerilme titreşimi 3280 cm⁻¹ civarında gözlenirken, Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinde bu bandın kaybolması , 1740-1730 cm⁻¹ civarında (O-H...O)’a ait zayıf deformasyon bandlarının ortaya çıkması vic-dioksim komplekslerinde gözlenen hidrojen köprüsüne ait pikler için karakteristik bandlardır.

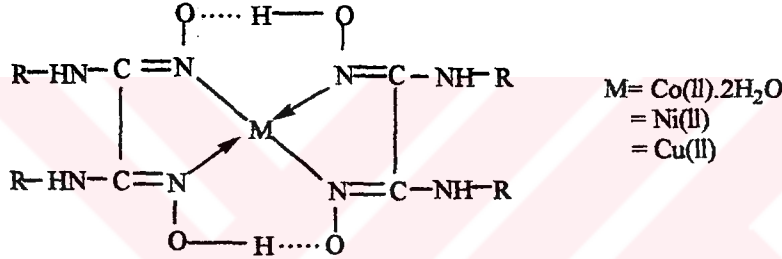
Ligandda 3410 cm⁻¹ civarında gözlenen (N-H) pikinin komplekslerde de gözlenmesi, (N-H) protonlarının ayrılmadığını ve 1616 cm⁻¹ civarında gözlenen (C=N) grubuna ait pikin komplekslerde 1640-1607 cm⁻¹ civarına kayması metalin oksim azotu üzerinden N,N şelat oluşturduğunu göstermektedir.^(29, 49) (Şekil. 4.1.2.)

Uranil kompleksi, etanol içinde, LH₂ ligandının uranil asetat tuzuyla reaksiyonundan herhangi bir pH ayarlamasına ihtiyaç duyulmaksızın elde edilmiştir. Elementel analiz sonuçları metal ligand oranının 1:1 olduğunu göstermektedir. Bu durum μ hidrokso köprüsü içeren N, O koordinasyonuna sahip dimerik yapının ortaya çıktığı ve 881cm⁻¹ bölgesindeki şiddetli band titreşimleri Uranil kompleksleri için karakteristiktir .(Şekil.4.1.6)



Şekil.4.1.6. (LH)₂ Ligandının Dinükleer UO₂ (VI) Kompleksi

(Tablo 4.1.2.)’de verilen mağnetik süssebtibilite değeri, elementel analiz sonuçları ve IR spektrumlarında hidrojen köprülerinin (O-H...O), gözlenmesi nedeniyle Ni (II) , Cu (II) kompleksleri kare düzlem yapı oluştururken Co (II) kompleksi aksenal doğrultudan, aqua (H₂O) ligandlarıyla oktahedral geometri yapısı oluşturur. ^(36,50) (Şekil.4.1.7.)



Şekil.4.1.7. (LH)₂ Ligandının Kare Düzlem ve Oktahedral Metal Kompleksleri

Ligand ve kompleksler etil alkol ve kloroformda çözünmektedir. LH₂ ligandının etilalkol ve kloroformda alınan elektronik absorpsiyon spektrumlarında imin (C=N) grubunda bulunan çift bağlardaki $\pi-\pi^*$ geçişleri 272-300 nm de kuvvetli bandlar şeklinde gözlenmiştir. Ayrıca bu ligandların bütün komplekslerinin spektrumlarında 400 nm de yük-tansfer geçişleri görülmüş fakat çok zayıf olan d-d geçişlerine ait bandlar iyi gözlenememiştir. Termogravimetrik analiz (TGA) ve diferensiyel termal analiz (DTA) ile ligand ve komplekslerin termal kararlılıkları incelenmiştir. Komplekslerin termal özelliklerinin tespiti için yapılan incelemede simetrik bir parçalanmanın olduğu gözlenmiştir. Termal analiz sonuçları , komplekslerin bozunmasında son ürün olarak metal oksitlerin oluştuğunu göstermiştir. Oktahedral geometriye sahip komplekslerde aksiyal konumda kuvvetli bağla metal iyonuna bağlanmış durumda bulunan koordinasyon suyunun 140-200 °C sıcaklık aralığında uzaklaştığı ifade edilmektedir. ^(51, 52) 25-140 °C arasında kütle kaybının olmaması, komplekslerde hidrate suyun olmadığını göstermektedir.

Co (II) kompleksinde iki su molekülünün koordinasyona girdiğini elemental analiz ve TGA'daki kütle kayıpları göstermektedir. Kompleksler iki basamakta bozunmakta ve DTA eğrilerinde endotermik ve ekzotermik pikler faz değişikliklerinden veya örgü düzenlenmesinden kaynaklanmaktadır. TGA ölçümleri sonucunda artık olarak kalan ürünlerin oksitleri Co_3O_4 , CuO, NiO şeklindedir. Bu durum literatür bilgileriyle uyum içerisindedir. ^(53,54) Uranil kompleksi ise bozunmasını U_3O_8 'e dönüştürerek tamamlamaktadır. ⁽⁵⁵⁾ Komplekslerin TGA'daki deneysel artık yüzdesi ile teorik yüzdesi uyum içinde olup metal oksit dönüşümlerini desteklemektedir. Alınan TGA ölçümlerinden , en kararlı yapının Ni (II) kompleksine, en kararsız yapının ise Cu (II) kompleksine ait olduğu tespit edilmiştir. (Tablo 4.1.3)



6. KAYNAKLAR

1. E.Taş,A.Çukurovalı and M. Kaya. *J.Coord.Chem.*1999. Vol.46,pp.479-490
2. K.Oguchi, K.Sanui and N.Ogata,*Polymer Engineerin and Science* 30,449 (1990)
3. R.C.Mahrota,In *Comprehensive Coordination Chemistry*,Eds.,G.Wilkinson,R.D. Gillard and J.A.McCleverty,Permagon Press, NewYork,2,269 (1988)
4. Sarıkahya,Y.,Güler,Ç.,Sarıkahya,F.,1987. Genel Kimya II ,Bük Basımevi, Bornova/İzmir.
5. Gündüz,T.,1994.Koordinasyon Kimyası ,Ankara Üniv.Fen Fakültesi,Ankara.
6. Pursell, K. F.,Kotz,J.C.,1977. İnorganik Chemistry W.B. Saunders Co., Philadelphia.
7. Bekaroğlu,Ö.,1972. Koordinasyon Kimyası.İ.Ü.Kimya Fakültesi Yayınları İstanbul.
8. Schrauzer,g.n. And Windgassen, R.J., 1987. “On hydroxyalkyl-Cobaltoximes and Their Mechanism of a Comamide Dependent Diol Dehdrase”,*J.Chem.soc.*,89,143-147
9. Tan,N. And Bekaroğlu,Ö.,1983. “Synthesis of Some Organo-Metlic Compounds of 1,2- Acenaptylene-Dion Dioxime and Comparison With B Model Compounds. *Synth.React.İnorg.Met.-Org.Chem.*,13,666-682.
10. Peng,S.,Gordon,G.C. and Goedken,L.,1978. Template Condensation;Metal-İon-Directed Synthesis of Macrocyolic complexes from 2,3-Butanedione Dihydrazane and Aldehyde or Ketons”, *İnog.Chem.*,17,119.
11. Goedken,V.L. and Peng,S.,1973. *J.Coor.Chem.Soc.Chem Comm.*,62 .
12. Candlin,J.P.,taylor.K.A. and Thompson,D.T.,1968. Elsevier,Amsterdam,87.
13. Smith,P.A.S.,1966. The Chemistry of Open -Chain Organic Nitrogen Compounds., 2, 29 - 68, Newyork.
14. Nesmeyenov,A.N. and Nesmeyenov,N.A.,1974.*Fundamental of Organik Chemitry*,2,166,Moskow Mir Puplised(1976).
15. Bekaroğlu,Ö.,1990. Süstitüe Makrosiklik maddeler ve Komplekslerin Sentezi.yapı ve Özelliklerinin Spektroskopuk yöntemle İncelenmesi ”, *Ondokuz Mayıs Üniv., Fen Dergisi Özel Sayısı 2(1)*, 41-50.

16. Ertaş,M.,Ahsen,V., Gül,A.and Bekaroğlu, Ö,1987. Novel[10]ferrocenophane dioximé With Bridge Heteroatoms and its Ni(II) COMPLEXES”,
j.of Organometalic Chem.335,105-108.
17. Papafil ,M.A.,Kleinstejn,A. And Macovei,1956. The Colometric Determination of CupperWith Diphenyl-di-o-tolyl-Oxsomidine Analele.Stiint Univ. Al. I. Cuza Lasi, Sect., I (N.S.), 2, 241-250.
18. Gök,Y.,Bekaroğlu,Ö.,1981. “The synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of Some New α -Dioximes, **Synth.React.İnorg.Met.-Org.Chem.,11,621-631.**
19. Chakravorty,A.,1974.**Coor.Chem.Rev.,13.1-46.**
20. Serin,S. And Bekaroğlu,Ö., 1981. “ the Synthesis and complex formation of stereoisomers of 1,3-diphenyl-2-thioxa 4,5bis(hydroxyimino)imidozoline”,
Z.Anorg.Allg.Chem.,496,197-204
21. Hüseyinzade,A.,İrez,G.,1990. Bazı aminoglioksimlerin K_a Sabitlerinin Tayini”
S.Ü.Fen - Edebiyat Fakültesi,Fen Dergisi,10,16.
22. Gök,Y., and Özcan ,E.,1991.“Synthesis of Characterization of 2,3-bis(hydroximino)- 1,2,3,4-tetrahydro-pyrido[2,3-b]pyrazine and its Ni(II), Co(II), Cu(II), Pd(II), Cd(II) and Co(III) Complexes”, **Transition Met. Chem., 16, 393-396.**
23. Awram,M. And Mateescu,GhD.,1972. **İnfrared Spektroskopy**,New york, Willey- interscience
24. Panja, P.K.; Bala, S.,Pal,C., 1991. “ Infrared Spectroscopic Studies of Dimethylglyoxime Chelates of Ni(II), Co(II), Cu(II), Pd(II) and Pt(II)”, **J.of Moleküler Structure,249,277.**
25. Burger,K.,1973.**Coordination Chemistry Experimental Methods**, London Butter Worths,122, London
26. Pata,S.,1970. “**The Chemitry Of The Carbon-Nitrojen Double Bound**”,386 London
27. Hosseinzadeh,A. and İrez,G.,1991.”Synthesis of Five New Subetited Aryldiaminoglyoximes and Their Complexes With Cu(II), Co(II) and Ni(II)
Synth.React.İnorg.Met.-Org.Chem.,21,301-312.

28. Özcan,E. And mirzaoglu,R.,1988.” “Synthesis of Four New Substituted arylaminoeglyoximes and Their Complexes With Copper(II), Nichel(II), Cobalt(II) and Palladium(II)” . **Synth.React.İnorg.Met.-Org.Chem., 18,559-574.**
29. Taş,E.,1995. Amino Oksim Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Metallerle Komplekslerinin İncelenmesi” .**F.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi,Elazığ**
30. Gök,Y.,1981. “Yeni α -dioksim Sentezleri , Geometrik İzomerleri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi”,
Doktora Tezi, K. T. Ü., Trabzon.
31. Britzingen, H., And Titzmann,R.,1952. “Notiz Über Einige Halogenierte Aliphatische Oksim” **Ber.Dtsch.Chem.Ges.,85.345**
32. G.N.Schrauzer,R.J.Windgassen and J. Kohnle,Ber.,1965.,**98,3324.**
33. Gök,Y., and Demirbaş,A.,1989. the Synthesis and Complex Formation of Dibenzo[e.k.]-2,3-bis(hidroxyimino)-1,4-diaza-7,10-dithia-2,3,8,9-tetrahydroclo- dodecine, **Synth.React.İnorg.Met.-Org.Chem.,19,681-698.**
34. E.Taş,A.Çukurovalı and M. Kaya. **J.Coord.Chem.1999. Vol.46.pp.479-490**
35. Karadeniz,K. And Bekaroğlu,Ö.,1983. “The Synthesis and Complex of four Newmacrocylic μ -dioximes”, **Synth.React.İnorg.Met.-Org.Chem.,13,1029-1045.**
36. Koçak,M. and Bekaroğlu,Ö.,1984. “Synthesis of Ethane-1,2-Bis(thioglyoxime) and its Complexes With nichel(II), Cobalt(III),Cadmium(II) and Uranyl(VI)”,
Synth.React.İnorg.Met.-Org.Chem.,14,689-701.
37. Gök,Y.,Ertepinar,H. And Yıldız,S.Z.,1990. **Spektroskopy Letters,23,718-725.**
38. Ahsen,V.,Gökçeli,F. And Bekaroğlu,Ö.,1987. “Synthesis of S,S-bis(4-benzo-[15-Crown-5]dithioglyoxime and its Complexes with Cu(II) , Ni(II), Co(II), Co(III), Pd(II), Pt(II) and Pt(IV)”, **J.Chem.Soc.Dalton Trans,1827**
39. Ahsen,V., Gürek ,A.,Gül,A., and Bekaroğlu,Ö.,1990.” Synthesis of 13-Membered Tetrahiadioxime and Mono-and Trinuclear Complexes with tetrahedrally Coordinated Pd(II)”, **J.Chem. Soc.Dalton Trans,5.**

40. Deveci,M.A., Hosseinzadeh,A. And İrez,G.,1991. "Synthesis of Four New Substituted Bis(diaminoglyoximes) and Their Complexes With Some Transition Metals", **Synt.React.İnorg.Met.-Org.Chem.,21,1073-1082.**
41. Çukurovalı,A.,Taş,E., and Ahmedzade,M.,1997. "the Synthesis and Some Transition Metal Complexes of Toyıl N-İmidazolylmethyl Ketoxime. **Synt. React. İnorg. Met.- Org. Chem., 27(8), 1159-1166.**
42. Fesenden,R.J., And Fesenden 1993.**Organik Kimya Çözümleri,Çev.Ed.Tahsin Uyar,Güneş Kitabevi,230.Ankara**
43. K.Oguchi,K.Sanui and N.Ogata,Polymer Engineerin and Science **30,449 (1990)**
44. Rahmankulov, D. L., Karahanov,R.H.Zlotskiy,S.S., Kantar,R.A., Imasev,U.B., Sırkın,A.M.,1979. M.:Pık Bımtı.
45. İrez,G. ve Bekaroğlu,Ö.,1983. "The Synthesis and Complex formation of Some New Substituted Amino andDiaminoglyoximes"**Synth. React. İnorg. Met. Org. Chem.,13,781-797**
46. Gök,Y., Ve Kantekin,H.,**New J.Chem.,1995. 19. 461.**
47. Çukurovalı,A.,Taş,E., And Ahmedzade,M.,1997. "Synthesis And Metal Complexation of a New Oxime Derivative Of 2-Aminothiazole..**Synt. React. İnorg. Met.- Org. Chem., 27(5),639-646.**
48. Gök,Y.Şentürk,H.B.,Ocak U., Kantekin, H., 1994.**J. Chem. Res (S). 258.**
49. Gül,A., Ve Bekaroğlu,Ö.,1983. "Synthesis Of N,N-Bis(4-Benzo-[15-Crown5] Diaminoglyoxime And İts Complexes With Ni(II),Co(II), Cu(II), Pd(II), Pt(II), Co(II) And Uranyl(VI)", **J.Chem.Soc.Dalton Trans,2537-2541**
50. Gök ve özcan 1985. Cotton,F.A. and Wilkinsoon,G.,1988.Advanced İnorganic Chemistry,(5.edition), A Willey - İnterscience Puplication, pp. 725-743.
51. Dubler,E., and Hanggi.G.,1994. Thermal Degradation and Crytallographic Data of metal Complexes of Oxopurines and Thiopurines, **Thermochimica.Acta., 234: 201-219**
52. Gaber,M.,Ayad,M.M., Alf, F.A., and Ayad,M.I.,1989. Studies of Tl(IV) Chelates With N₂O₂ Schiff Bases of 2-hydroxy-1-Napthaldehyde With Aromatic Diamins, **Thermochimica. Acta., 155: 309-316.**

53. Allan, J.R. and Dalrymple, J., 1994. Preparation, Structural, Characterization and Thermal Analysis studies of the Co(II), Ni(II), and Cu(II) Complexes of Benzylmalonic Acid, **Thermochimica. Acta.**, **231:129-134.**
54. Dubler, E., and Hanggi, G., 1994. "Thermal Degradation And Crystallographic Data Of Metal Complexes of Oxopurines And Thiopurines. **Thermochim Acta**, **234:201-219**
55. Dhar, M.L., and Singh, O., 1991. **Thermochimica. Acta.**, **192, 285-291.**



ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Adana iline bağılı Tufanbeyli ilçesinde doğdum. İlk öğrenimimi doğduğum yerde, orta ve lise öğrenimimi ise Kayseri’de tamamladım.1994 yılında Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandım ve 1998 yılında tamamladım. Yine aynı yıl Harran Üniversitesinde Yükseklisansa başladım. Daha sonra aynı üniversitenin açmış olduğu Araştırma görevliliğı sınavını kazandım.Evli ve bir çocuk sahibiyim.

Arş.Gör. Baki TÜRKKAN

