

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

83906

VİC-DİOKSİM TÜREVLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE BAZI GEÇİŞ METAL
KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

Erdal CANPOLAT

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM BAKANLIĞI
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu çalışma Fırat Üniversitesi Araştırma Fonu (FÜNAF) tarafından desteklenmiştir.
(FÜNAF-Proje No:280)

ELAZIĞ
1999

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

VİC-DİOKSİM TÜREVLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE BAZI GEÇİŞ METAL
KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

Erdal CANPOLAT

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez,/...../..... Tarihinde Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu İle Başarılı/Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

Danışman
Prof.Dr. Mehmet KAYA

Üye

Üye

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih
ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**VIC-DİOKSİM TÜREVLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU
VE BAZI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ**

Erdal CANPOLAT

Fırat üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
1999, Sayfa:37

Bu çalışmada, değişik yeni bir ligand ve bu ligandın bazı geçiş metalleri ile kompleksleri sentezlendi. Çalışmada elde edilen 1,2-o-izopropiliden-4-aza-6-amino hekzan (R_1NH_2) bileşiğinin *anti*-mono klor glioksim ile reaksiyonundan 1,2-di (hidroksiimino)-3,6-diaza-8,9-o-izopropiliden nonan (L_1H_2) ligandı elde edildi. (L_1H_2) ligandının Ni (II), Co (II) ve Cu (II) iyonları ile metal / ligand oranı 1:2 olan mono nükleer kompleksleri sentezlendi. Ayrıca bu ligandın UO_2 (VI) kompleksi de sentezlendi.

Çalışmada toplam olarak yeni bir ligand ve dört kompleks sentezlendi. Bunların yapıları IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR ,Magnetik susseptibilite ve elementel analiz ile aydınlatıldı. Ligand ve komplekslerin termal özellikleri TGA teknikleri ile araştırıldı.

L_2H_2 ligandı ve bunun homo ve heterotrinükleer komplekslerini hazırlamak için yapılan çalışmalar başarısız olmuştur.

Anahtar kelimeler: 1,3-dioksa aminler, Vic-dioksimler, Vic-dioksim kompleksleri.

ABSTRACT

MASTER THESIS

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION, OF VIC-DIOXIMES
DERIVATIVES AND INVESTIGATION OF SOME OF ITS
TRANSITION METAL COMPLEXES

Erdal CANPOLAT

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

1999, Page:37

In this work one new ligand and its transition metal complexes were synthesized. In the work performed, 1,2-o-izopropilidene-4-aza-6-amino hexane (R_1NH_2) was reacted with *anti*-mono chloro glyoxime to obtain 1,2-di (hydroxyimino)-3,6-di aza-8. 9-o-izopropilidene nonane (L_1H_2) ligand was synthesized. Mono nuclear complexes of this ligand having a metal ligand ratio of 1:2 were prepared with Ni (II), Co (II), Cu (II). Finally UO_2 (VI) complex of this ligand was synthesized.

In conclusion, one ligand and four complexes were synthesized and their structure was determined with IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR spectroscopy. magnetic susceptibility and elemental analyses. Properties of ligands and their complexes, were obtained using TGA technique.

Attempt to prepare the (L_2H_2) and its homo trinuclear and heterotrinuclear complexes were failed.

Keywords: 1,3-dioxolane amine, Vic-dioximes. Vic-dioximes of complexes.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Mehmet KAYA' yönetiminde yapılarak Fen Bilimleri Enstitüsüne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur. Ayrıca bu çalışma FÜNAF-280 No'lu proje ile desteklenmiştir.

Yüksek lisans çalışmamın yönetimini kabul eden, çalışma konusunun seçiminde, hazırlanmasında, çalışmamın tüm safhalarında ve tezin hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen ve bana her zaman destek olan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Mehmet KAYA' ya ve Prof. Dr. Alaaddin ÇUKUROVALI' ya saygı ve şükranlarımı sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında ilgi ve desteğini gördüğüm Yard. Doç. Dr. Eşref TAŞ'a ve Arş. Gör. A. Orhan GÖRGÜLÜ' ye, yüksek lisans öğrencisi Engin YILMAZ'a ve laboratuvardaki çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm Teknisyen Abdurrahman ÖKSÜZ, Cam Atölyesi Teknisyeni Bekir ÇINAR' a ve tezimin yazımından bana yardımcı olan Kimya Bölüm sekreteri Mehmet ORHAN' a sonsuz teşekkür ederim.

Erdal CANPOLAT

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	II
ABSTRACT.....	III
TEŞEKKÜR.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	VII
TABLoların LİSTESİ.....	VIII
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Oksimler ve Özellikleri.....	3
2.1.1. Oksimlerin Elde Edilmesi.....	6
2.1.2. Oksimlerin Reaksiyonları.....	7
2.1.3. <i>Vic</i> -Dioksimlerin Kompleksleri.....	8
2.2. Aminler.....	10
2.2.1. Aminlerde Bağlanma.....	10
2.2.2. Aminlerin Fiziksel Özellikleri.....	10
2.2.3. Aminlerin Bazılığı.....	11
2.2.4. Amin Bileşiklerinin Önemi.....	11
2.3. Çalışmanın Amacı ve Önemi.....	12
3. MATERYAL VE METOD.....	14
3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	14
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	14
3.3. Saflaştırma.....	15
3.3.1. Dietyl Eter.....	15
3.3.2. Metanol.....	15
3.3.3. Etanol.....	15
3.3.4. Ksilen.....	15
3.3.5. Tetrahidrofuran.....	16
3.4. Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi.....	16
3.4.1. Klor <i>Amphi</i> -Glioksim.....	16
3.4.2. Klor <i>Anti</i> -Glioksim.....	16

3.4.3. 1-Klor-2,3-O-İzopropiliden Propan (1).....	17
3.4.4. 1,2-O-İzopropiliden-4-Aza-6-Amino Hekzan (R_1NH_2).....	17
3.4.5. 1,2-Di (hidroksiimino)-3,6-Di Aza-8,9-O-İzopropiliden Nonan (L_1H_2).....	18
3.4.6. L_1H_2 'nin Mononükleer Ni(II), Co(II) ve Cu(II) Kompleksleri [$(L_1H_2)_2M$].....	18
3.4.7. L_1H_2 'nin Dinükleer $UO_2(VI)$ Kompleksi [$(L_1H_2)UO_2(OH)_2$].....	19
4. SONUÇLAR	20
4.1. 1-Klor-2,3-O-İzopropiliden Propan (1) Bileşiğinin Karakterizasyonu	20
4.2. 1,2-O-İzopropiliden-4-Aza-6-Amino Hekzan (R_1NH_2) Bileşiğinin Karakterizasyonu.....	22
4.3. 1,2-Di (hidroksiimino)-3,6-Di Aza-8,9-O-İzopropiliden Nonan (L_1H_2) Ligandının ve Ni(II), Co(II), Cu(II), $UO_2(VI)$ Komplekslerinin Karakterizasyonu.....	24
5. TARTIŞMA	29
KAYNAKLAR.....	32

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 2.1.1. Basit oksimlerin geometrik izomerleri	3
Şekil 2.1.2. Ketoksimlerde geometrik izomerlik	3
Şekil 2.1.3. <i>Vic</i> -dioksimlerde geometrik izomerlik	4
Şekil 2.1.4. a) 1.3-difenil-2-tiookso-4.5- <i>anti</i> - bis(hidroksiimino)-imidazolin	4
b) 1.3-difenil-2-tiookso-4.5- <i>amphi</i> - bis(hidroksiimino)-imidazolin	4
Şekil 2.1.3.1. <i>Vic</i> -dioksimlerin <i>anti</i> formlarının Ni(II) kompleksi	8
Şekil 2.1.3.2. <i>Vic</i> -dioksimlerin <i>amphi</i> formlarının Ni(II) kompleksi	8
Şekil 2.1.3.3. O, p-Tolil N-imidazolilmetil ketoksim ligandının metal kompleksleri	9
Şekil 2.1.3.4. 2- <i>anti</i> -gliksimatoamino-4-(o.p-tolil)tiazol ligandının kompleksleri.....	10
Şekil 4.1.1. 1-klor-2,3-o-izopropiliden propan (1) bileşiğinin IR spektrumu.....	21
Şekil 4.1.2. 1-klor-2,3-o-izopropiliden propan (1) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	21
Şekil 4.1.3. 1-klor-2,3-o-izopropiliden propan (1) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	21
Şekil 4.2.1. 1.2-o-izopropiliden-4-aza-6-amino hekzan (R ₁ NH ₂) bileşiğinin IR spektrumu	23
Şekil 4.2.2. 1.2-o-izopropiliden-4-aza-6-amino hekzan (R ₁ NH ₂) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	23
Şekil 4.2.3. 1.2-o-izopropiliden-4-aza-6-amino hekzan (R ₁ NH ₂) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	26
Şekil 4.3.1. 1.2-di (hidroksiimino)-3,6-di aza-8,9-o-izopropiliden nonan (L ₁ H ₂) ligandının IR spektrumu.....	26
Şekil 4.3.2. 1.2-dihidroksiimino-3,6-daza-8,9-O-izopropiliden nonan (L ₁ H ₂) ligandının.. ¹ H-NMR spektrumu	26
Şekil 4.3.3 1.2-di (hidroksiimino)-3,6-di aza-8,9-o-izopropiliden nonan (L ₁ H ₂) ligandının ¹³ C-NMR spektrumu	26
Şekil 4.3.4 1.2-di (hidroksiimino)-3,6-di aza-8,9-o-izopropiliden nonan (L ₁ H ₂)'nin ve komplekslerinin (Ni(II), Co(II), Cu(II), UO ₂ (VI)) TGA. termogramları.....	27
Şekil 4.3.5 1.2-di (hidroksiimino)-3,6-di aza-8,9-o-izopropiliden nonan (L ₁ H ₂)'nin ve komplekslerinin (Ni(II), Co(II), Cu(II), UO ₂ (VI)) IR spektrumları.....	28

TABLOLARIN LİSTESİ

Tablo 4.1.1. 1-klor-2,3-O-izopropiliden propan (1) bileşiğinin IR spektrum sonuçları..	20
Tablo 4.1.2. 1-klor-2,3-O-izopropiliden propan (1) bileşiğinin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrum sonuçları.	20
Tablo 4.2.1. 1,2-o-izopropiliden-4-aza-6-amino hekzan (R ₁ NH ₂) bileşiğinin IR-spektrum sonuçları	22
Tablo 4.2.2. 1,2-o-izopropiliden-4-aza-6-amino hekzan (R ₁ NH ₂) bileşiğinin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrum sonuçları	22
Tablo 4.3.1. 1,2-di (hidroksiimino)-3,6-di aza-8.9-o-izopropiliden nonan (L ₁ H ₂) ligandının ve Ni(II), Co(II), Cu(II), UO ₂ (VI) komplekslerinin IR Spektrumu sonuçları.....	24
Tablo 4.3.2. 1,2-di (hidroksiimino)-3,6-daza-8.9-o-izopropiliden nonan (L ₁ H ₂) Ligandının ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumu sonuçları	24
Tablo.4.3.3. 1,2-di (hidroksiimino)-3,6-di aza-8.9-o-izopropiliden nonan (L ₁ H ₂) ligandı ve Ni(II), Co(II), Cu(II) ve UO ₂ (VI) komplekslerinin TGA sonuçları.....	25
Tablo.4.3.4. 1,2-di (hidroksiimino)-3,6-di aza-8.9-o-izopropiliden nonan (L ₁ H ₂) ligandı ve Ni(II), Co(II), Cu(II) ve UO ₂ (VI) komplekslerinin formülü, magnetik momenti, rengi, verimi, erime noktası ve elementel analiz sonuçları.....	25

1. GİRİŞ

Anorganik kimyanın en hızlı gelişen bilim dalı koordinasyon kimyasıdır. Bu gelişmenin önemli bir sebebi deneylerin ortaya koyduğu çok sayıdaki verinin yorumlanmasını mümkün kılan yeni teorilerin ortaya çıkması ve çok geniş kullanım alanlarının bulunmasıdır.

Geçiş metallerinin ikiden fazla anyon veya molekül ile çevrili olduğu bileşiklere kompleks bileşikler denir. Metal katyonuna bağlanan ve yapısında ortaklanmamış elektron çiftleri ihtiva eden anyon veya moleküllere ligand denir (Porterfield, 1986).

Organik ve inorganik bileşiklerin kaynaşması ile meydana gelen komplekslere koordinasyon bileşiği denilmesinin sebebi, yapılarını aydınlatmak için ilk ortaya atılan değerlik bağı kuramına göre metal ve ligandlar arasında koordine kovalent bağların varlığı düşünüldüğü içindir.

Koordinasyon bileşikler ile ilgili ilk modern ve etkili çalışmalar Alfred Werner tarafından ortaya atılmıştır (Huheey, 1972). Werner, koordinasyon teorisi ile kompleks bileşiklerinin bir çok özelliklerini izah ederek eski teorileri ortadan kaldırmıştır. Bileşikler bir arada tutan kimyasal bağlara Pauling tarafından kuantum mekaniğinin uygulanmasıyla valans bağı teorisi doğmuştur (Bekaroğlu ve Tan, 1990). Bu teori, komplekslerin sadece hibrit türü ve geometrisi ile ilgilenir, metallerin ve elektronlarının elektriksel alandaki davranışlarını göz önüne almazdı. Daha sonra kristal alan teorisi ve moleküler orbital teorisinin de gelişmesiyle koordinasyon bileşiklerindeki bağlanma, komplekslerin elektronik spektrumlarındaki yük transfer olayları ve diğer yapısal özelliklerinin izahı mümkün olmuştur (Griffith and Orgel, 1957). ayrıca spektroskopik metotların gelişmesi ve kullanılması da çalışmalara büyük katkı sağlamıştır.

Koordinasyon bileşikler endüstrinin bir çok dalında ve biyolojik sistemlerde kullanılmaktadır. Özellikle çeşitli metal komplekslerinin canlı organizmadaki etkinliğinin tespit edilmesi bu bileşiklerin daha çok araştırılmasına olan ilgiyi artırmaktadır (Sarıkahya ve diğ., 1987).

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

Metal komplekslerinde bulunan ligandlardan, doğrudan metale bağlı olan atoma donör (verici) atom adı verilir. Komplekslerde yer alan metal atomu veya iyonu genellikle geçiş elementleridir. Ligandlar ise kloro (Cl), siyano (CN⁻), ve nitro (NO₂⁻) gibi iyonlar (anyonlar) veya akua (H₂O), amin (NH₃) gibi nötral moleküller olabilirler. Ligandlarda ortak olan özellik, metal ve katyonu ile koordine kovalent bağ meydana getirecek ortaklanmamış elektron çiftine sahip olmasıdır. O halde kompleks oluşması Lewis'in asit-baz tepkimesi olarak görülebilir. Gerçekten de koordinasyon bileşiklerindeki ligandlar çok az ayrıcalık dışında Lewis bazlarıdır (Gündüz, 1994).

Metal katyonuna bağlanacak tek bir atom taşıyan ligandlara monodentat (tek dişli), metal katyonuna bağlanacak iki atom taşıyan ligandlara bidentat (iki dişli); İki dişli ligandlar şelat yapıcı özellikleri yanında çoğunlukla köprü görevi yaparlar. Metal katyonuna bağlanacak üç, dört, beş veya daha fazla atom taşıyan ligandlara polidentat (çok dişli) ligand denir.

Koordinasyon kimyasında en önemli yapılardan birisi şelat bileşikleridir. Metal iyonu ile reaksiyona giren maddede iki veya daha fazla donör özelliğe sahip grup varsa, meydana gelen koordinasyon bileşiğine şelat bileşiği denir.

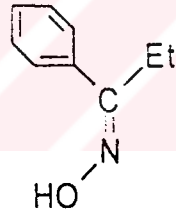
Donör atomlara sahip moleküllerinin geçiş metalleri ile meydana getirdikleri komplekslerin, boyar madde ve ilaç kimyası gibi pek çok alanlarda kullanılması, bu bileşiklerin önemini arttırmıştır (Bekaroğlu, 1972). Biyolojik mekanizmalarda önemli rol oynayan B₁₂ vitamini ve B₁₂ koenzimlerinin yapısını açıklamakta, model bileşik olarak, kobalt atomu ile kompleks yapıcı bileşik olarak da dimetilglioksimin kullanılmış olması, *vic*-dioksim bileşikleri üzerindeki çalışmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur (Schrauzer ve Windgassen, 1967; Tan ve Bekaroğlu, 1983). Pek çok organik reaksiyonda, metal iyonlarının yönlendirme etkisi, başka şekilde elde edilmesi mümkün olmayan veya çok düşük verimle elde edilebilen birçok heterosiklik bileşiğin elde edilmesini mümkün kılmıştır (Gordon and Goedken, 1978; Goedken, and Peng, 1973; Taylor and Thompson, 1968).

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.

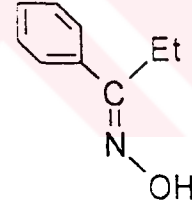
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Oksimler ve Özellikleri

Oksimler basitçe, aldehitlerin ve ketonların hidroksilaminle bir kondenzasyon ürünü olarak tanımlanabilir. Oksim kelimesi genel bir isimdir. Önceleri, aldehit ve ketonlardan türetilen oksimler, bu aldehit ve ketonların sonlarına oksim kelimesi eklenerek isimlendiriliyordu; 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* önekleri ile gösterilir, (Smith, 1966). 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 süstitüentin yerine göre seçilir.(Şekil 2.1.2).

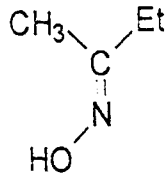


Anti-benzaldoksim

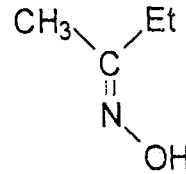


Syn-benzaldoksim

Şekil 2.1.1. Basit oksimlerin geometrik izomerleri



Anti-etil metil ketoksim
veya
Syn-metil etil ketoksim

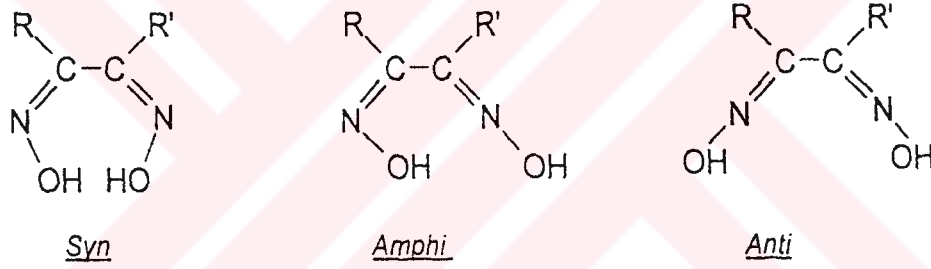


Syn-etil metil ketoksim
veya
Anti-metil etil ketoksim

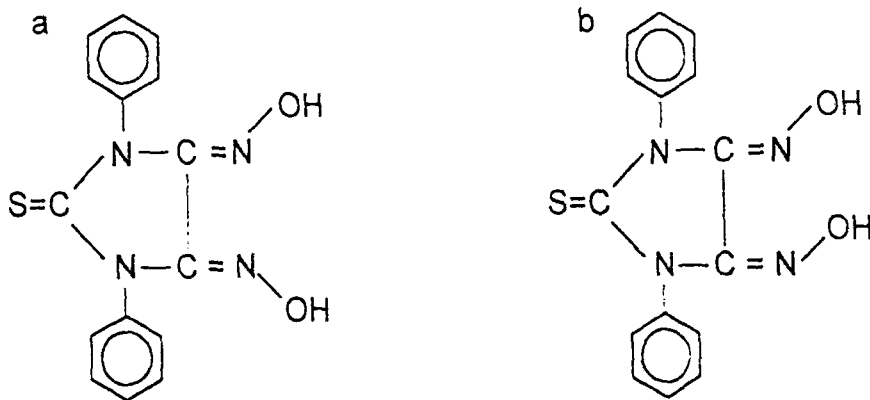
Şekil 2.1.2. Ketoksimlerde geometrik izomerlik

Vic-dioksimlerde ise bu ekler, O-H gruplarının birbirine göre pozisyonlarına bağlı olarak kullanılmaktadır (Nesmeyanov ve Nesmeyanov, 1974), (Şekil 2.1.3.). Birbirlerine dönüşüm enerjileri, farklı 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*-dioksım türevlerinden ancak pek azında yalnız *anti* ve *amphi* formunu ayırmak ve spektroskopik olarak karakterize etmek mümkün olmuştur. Çeşitli makrosiklik halka ihtiva eden çok sayıdaki *vic*-dioksım bileşiklerinde, genellikle en kararlı olan, *anti* form izole edilebilmiştir (Bekeroğlu, 1990).

Genellikle; *anti* formlarının erime noktası, *amphi* ve *syn* formlarına nazaran daha yüksektir (Ertaş ve diğ., 1987; Papafil ve diğ., 1986; Gök ve Bekeroğlu, 1981). Ancak bunun istisnaları vardır (Chakravorty, 1974). Bununla ilgili bir örnek (Şekil 2.1.4)'de görülmektedir (Serin ve Bekeroğlu, 1983).



Şekil 2.1.3. *vic*-dioksimlerde geometrik izomerlik



Şekil 2.1.4. a) 1.3-difenil-2-tiokso-4.5-*anti*- bis(hidroksiimino)-imidazolin. E.n.:180°

b) 1.3-difenil-2-tiokso-4.5-*amphi*- bis(hidroksiimino)-imidazolin, E.n.:208°

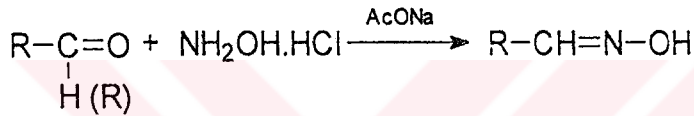
Oksimler genellikle renksiz, orta derecede eriyen, suda az çözünen, sadece molekül ağırlığı küçük olanlar dikkate değer derecede uçucu olan, azometin grubundan dolayı zayıf bazik, hidroksil grubundan dolayı da zayıf asidik özellik gösteren amfoter maddelerdir. Amid oksimlerde, molekülün bazikliği hafifçe artmasına rağmen, bu oksimler de amfoterdir (Gök ve Bekaroğlu, 1981). Oksimler, zayıf asidik özellik gösterdiklerinden dolayı sulu NaOH de çözünür ve CO₂ ile çöker. Basit oksimlerin pKa'ları 10-12 değerleri arasındadır. α-Dioksimler dikkate değer derecede asidiktirler. Bunların pKa'ları 7-10 arasında değişir. Çünkü α-keto grubu asit gücünü arttırmaktadır. Aynı sebeplerden dolayı vic-dioksimler de mono oksimlerden daha asidiktirler (Hosseinzadeh ve İrez, 1990). Bunun yanında, oksimlerin yapılarındaki C=N gruplarının bazik karakterli oluşu sebebiyle, derişik asitlerde çözünür, fakat su ile seyreltiklerinde çöker. Böylece, maddelerin hidroklorür tuzlarının kristalleri elde edilir.

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 (Tan ve Bekaroğlu, 1983; Gök ve Bekaroğlu, 1981; Caton and Banks, 1967). Seyreltik çözeltilerde ve gaz halinde IR spektrumları alındığında oksim O-H grubuna ait gerilim titreşimleri 3600-3500 cm⁻¹ de çıkar. Bunun sebebi O-H grubunun serbest olmasındandır. vic-dioksimlerde O-H gruplarının birbirine göre üç farklı pozisyonda bulunmaları mümkündür. O-H gerilim titreşimleri, *anti*- formundaki oksimlerde *amphi*-formundaki oksimlere nazaran daha yüksek frekansta bulunur. Aldoksimlerde *syn* ve *anti* ekleriyle iki farklı izomerin bulunduğu ¹H-NMR spektrumu yardımıyla kesin olarak belirlenmiştir.(Gök ve Özcan, 1991; Avram ve Mateescu, 1972; Panja ve diğ.,1991). Çeşitli aldoksimlerin spektrumlarında aldehit protonuna ait C-H kimyasal kayma değerleri birbirinden 0.6 ppm uzaklıkta olan bir dublet şeklinde çıkmaktadır. İki farklı absorpsiyonun aynı anda olması *syn* ve *anti* izomerlerinin varlığı ile açıklanabilir (Burger, 1973). *Vic*-dioksimlerde stereo izomerlerinin tanınmasında ¹H-NMR spektrumları özellikle yararlı olmaktadır. *Amphi*-dioksimlerde O-H piki geniş bir singlet halinde ortaya çıkarken, *anti*-dioksimlerde O-H O hidrojen köprüsü oluşumu sebebiyle protonlardan biri daha zayıf alana kaymakta, diğeri normal yerinde çıkmaktadır. Böylece O-H protonları için iki tane singlet görülmektedir (Pata, 1970; Gök ve Özcan, 1991). Simetrik olarak süstitüe olmamış *vic*-dioksimlerde O-H protonları iki singlet

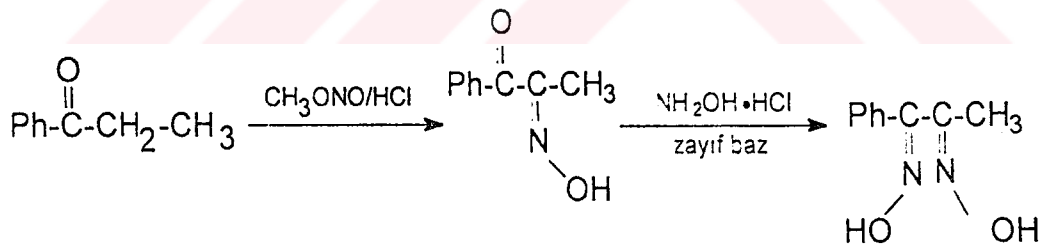
halinde görülür (Hosseinzadeh ve İrez, 1991; Özcan ve Kızıroğlu, 1988; İrez ve Bekaroğlu, 1983). Metilglioksim, fenilglioksim, N-fenilaminoglioksim gibi mono sübstitüe oksimlerde aldehit protonuna komşu O-H protonu sübstitüe oksimdeki O-H protonundan daha kuvvetli alanda ortaya çıkar. Bu iki singlet arasındaki fark 0,6 ppm'e kadar ulaşmaktadır.

2.1.1. Oksimlerin Elde Edilmesi

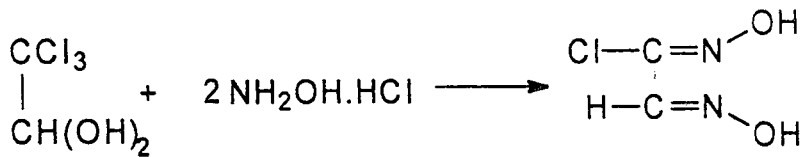
a) Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonlarından oksimler elde edilmektedir. Reaksiyon sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığı şartlarına kadar ve uygun pH'larda gerçekleştirilir (Gök, 1981).



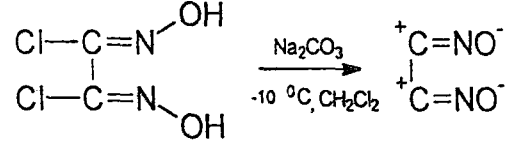
b) Nitrolama Metodu: α -Ketoksimlerin hazırlanmasında oldukça kullanışlı bir yoldur. Aktif metilen gruplu bileşiklerden yararlanır (Gök, 1981).



c) Kloralhidrat ve hidroksilamin hidroklorürden çıkılarak kloroglioksim izomerleri elde edilir (Gök, 1981).



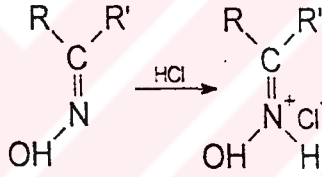
d) Disiyan-di-N-oksit Katılmasıyla: Dioksimlerin elde edilmesi için çok kullanışlı fakat dikkat isteyen bir yoldur. Grundman ve çalışma arkadaşları tarafından aminlere ve 1,2-di aminlere disiyan-di-N-oksit katılması ile sübstitüe amidoksimler elde edilmiştir.



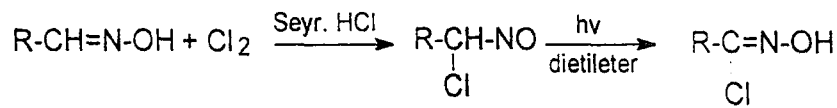
2.1.2. Oksimlerin Reaksiyonları

Oksimlerin birçok reaksiyonları vardır; önemli reaksiyonlar :

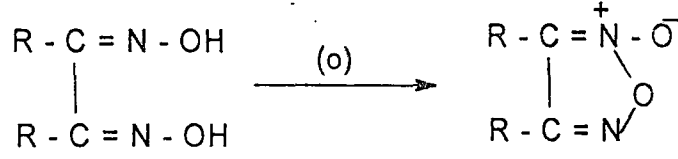
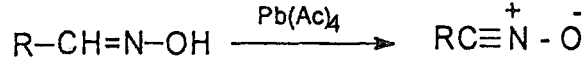
a) Oksimler kuvvetli mineral asitlerle tuzlarına dönüşürler (Gök, 1981). Aynı zamanda izomerik dönüşüm yaparlar; *syn* ve *amphi* izomerleri HCl ile *anti* izomerlerine dönüşür.



b) Aldoksimlerin normal klorlanmasından kloronitrozo bileşiği üzerinden yürüten reaksiyon sonunda hidroksumik asit türevleri elde edilir (Gök, 1981).



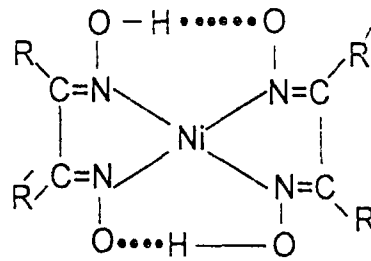
c) Aldoksimlerde. C-H bağının oksitlenme kararsızlığından dolayı değişik ürünler oluşur. Aldoksimler -78 °C'de oksitlendiğinde nitril oksitleri verir: *vic*-dioksimier ise oksitlendiklerinde furoksanları verir (Gök, 1981).



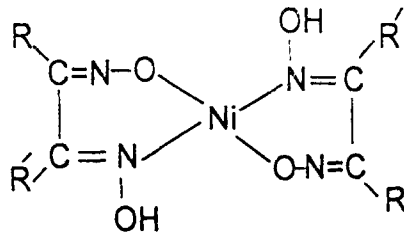
2.1.3. *Vic* -Dioksimlerin Kompleksleri

Koordinasyon bileşikleri içerisinde *vic*-dioksimlerle yapılan kompleksler ayrı bir önem taşır. 1905 yılında L.Tschugacff 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 (Tschugaff, 1907).

Bu yüzyılın başından itibaren *vic*-dioksimlerin Ni(II) ile verdikleri kompleksler büyük ilgi uyandırmıştır. Özellikle Ni(II)'nin dimetilglioksimle kantitatif tayini, bu ilginin esas sebebi olmuştur. Genellikle, *vic*-dioksimlerin *anti*-formları Ni(II) ile kırmızı (Gök ve Demirbaş, 1989; Chakravorty, 1974) (Şekil 2.1.3.1). *amphi* formlarıyla yeşilimsi-sarı kompleksler oluşturur. (Gök ve Bekaroğlu, 1981; Ertaş ve diğ., 1987) (Şekil 2.1.3.2).



Şekil 2.1.3.1. *vic*-dioksimlerin *anti* formlarının Ni(II) kompleksi

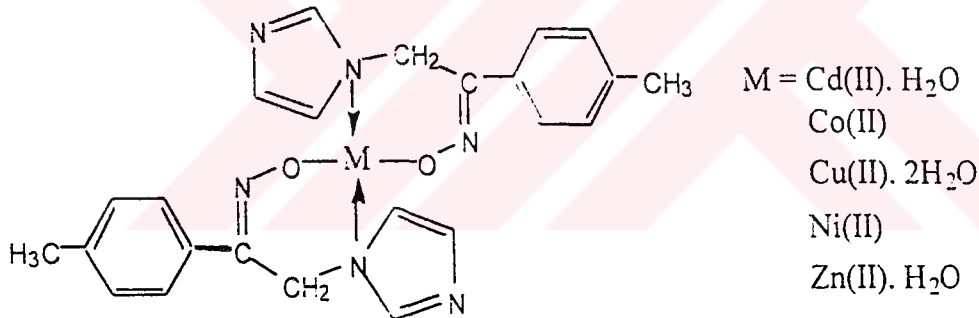


Şekil 2.1.3.2. *vic*-dioksimlerin *amphi* formlarının Ni(II) kompleksi

Vic-dioksimler Zn(II) ve Cd(II) gibi d^{10} elektron konfigürasyonuna sahip metallere, çoğunlukla metal/ligand oranı 1:2 olan kompleksler verir (Gök ve Özcan, 1991; İrez ve Bekaroğlu, 1983; Karadeniz ve Bekaroğlu, 1983). Bununla birlikte, 1,2-bis (tiogliksim) etan 'ın Zn(II) ile metal/ligand oranı 2:1, Cd(II) ile , metal/ligand oranı 4:1 olan kompleksleri vardır (Koçak ve Bekaroğlu, 1984).

Vic-dioksimler ve kompleksleri üzerine çalışmalar oldukça fazla olmasına rağmen, literatürde tetra oksim bileşiği olarak sentezi yapılmış ligand sayısı çok azdır. Deveci ve arkadaşları tarafından çeşitli tetraoksimler elde edilmiş ve Ni(II), Co(II), Cu(II) ile vermiş olduğu polimerik kompleksler incelenmiştir. (Deveci ve Ark., 1991).

O,p-metil fenasil klorür ile imidazol'ün etkileştirilmesi sonucu elde edilen *o,p*-Tolil N-imidazolil metil ketonun. hidroksilamin hidroklorür ile muamelesinden *o,p*-Tolil N-imidazolil metil ketoksim ligandı sentezlenmiş ve bunun Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) ile kompleksleri izole edilmiştir (Çukurovalı ve diğ.,1997) (Şekil. 2.1.3.3).

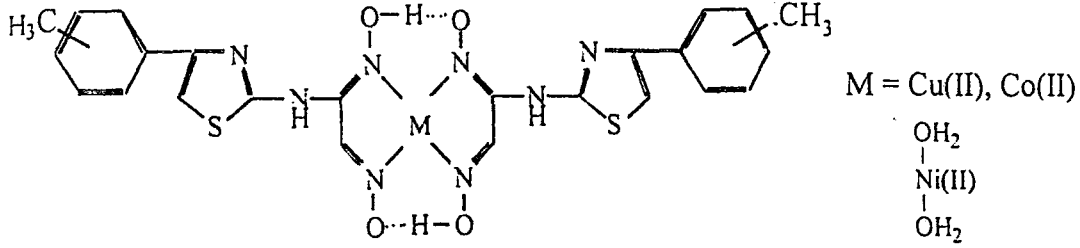


Şekil 2.1.3.3. *o, p*-Tolil N-imidazolilmetil ketoksim ligandının metal kompleksleri

Anti diklor gliksim ile 1.9-dimerkapto-3.7-ditiononan'ın reaksiyonu sonucu 2.3-bis (hidroksiimino)-1.4.7.11-tetratisikloheptadekan 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 tri nükleer kompleksler ve mono nükleer komplekslerin Cu(II) ve Pd(II) ile reaksiyonu sonucu heterotrinükleer kompleksler vermesi ilginçtir (Ahsen ve Ark., 1990).

Bir başka çalışma ise, 2-amino-4-(*o,p*-tolil) tiazol ile *anti* klorogliksimin tek kademe reaksiyonu sonucu hazırlanan 2-anti gliksimatoamino-4-(*o,p*-tolil) tiazol

ligandı sentezlenmiş ve bunun Co(II), Cu(II) ve Ni(II) ile çeşitli kompleksleri izole edilmiştir (Çukurovalı ve diğ.,1997) (Şekil 2.1.3.4.).



Şekil 2.1.3.4. 2-anti- glioksimateamino-4-(*o,p*-tolil) tiazol ligandının metal kompleksleri

2.2. Aminler

Aminler, bir yada daha fazla karbon atomuna bağlı organik bileşikler olup RNH_2 , R_2NH ve R_3N genel formüllerine sahiptirler. Aminler, azot atomuna bağlı alkil yada aril grubunun sayısına göre, birincil, ikincil, üçüncül diye sınıflandırılabilirler (Fessenden and Fessenden, 1993).

2.2.1. Aminlerde Bağlanma

Bir aminin bağ düzeni, doğrudan doğruya amonyakinkine benzer. sp^3 melezleşmesi yapmış bir azot atomu diğer üç atom yada gruba (H ve R) bağlanmıştır. Ortaklanmamış bir çift bağ elektronu sp^3 orbitali üzerinde kalmıştır.

2.2.2. Aminlerin Fiziksel Özellikleri

Aminler hidrojen bağı oluştururlar; N-H-N bu bağ O-H-O Hidrojen bağından daha zayıftır; çünkü N, O'den daha az elektro negatiftir ve NH bağı daha az polardır. Amin molekülleri arasındaki bu zayıf hidrojen bağları aminlerin kaynama noktalarının hemen aynı molekül ağırlıklı ve hidrojen bağı olmayan bileşikler (alkanlar yada eterler gibi) ile kuvvetli hidrojen bağı oluşturan bileşikler (alkoller gibi) arasında bir değer almasına neden olur (Fessenden and Fessenden, 1993).

Küçük molekül ağırlıklı aminler, su ile hidrojen bağı yapabildikleri için suda çözünürler. Üçüncül aminler de su ile birincil ve ikincil aminler gibi hidrojen bağı oluştura bilirler; çünkü bunların ortaklanmamış elektron çiftleri su ile hidrojen bağı için kullanılabilir.

2.2.3. Aminlerin Bazlığı

Amonyak ve aminler ortaklanmamış elektron çiftlerini elektron eksikliği olan atom, iyon yada moleküllere verebilirler. Amin sulu çözeltide zayıf bir bazdır ve tersinir bir asit baz tepkimesiyle sudan bir proton koparır.

1. Eğer serbest amin katyondan daha kararlı ise amin (R_3N) zayıf bazdır.
2. Eğer katyon serbest aminden daha kararlı ise amin (R_3N) kuvvetli bazdır.

Azot atomu üzerinde alkil grubu gibi elektron verici bir grup, katyon üzerindeki pozitif yükün dağılmasına neden olur ve bazlık kuvvetini artırır. Pozitif yükün dağılması nedeniyle katyon serbest amine göre daha kararlı olur. Bu nedenle bazlık NH_3 , CH_3NH_2 , $(CH_3)_2NH$ sırasına göre artar (Fessenden and Fessenden, 1993).

OH grubu NH_2 'den daha elektron çekici olduğundan hidroksilamin hidrazinden daha zayıf bir bazdır. ($OH:NH_2 < NH_2:NH_2 < NH_3$). Metil ve etil grupları elektron verici gruplar olduğundan azot atomu üzerindeki elektron yoğunluğunu yükseltir ve bazlığı artırırlar. Bu eğilim ikinci metil ve etil grubunun bağlanmasına kadar devam etmektedir. Üçüncü grubun bağlanmasıyla bazlık artmamakta aksine azalmaktadır. Bu çelişki iki yönden açıklanabilir. Geri gerginlik olarak adlandırılan birinci nedende merkez azot atomunun hibritleşmesinde değişiklik olmasıdır. Amonyak molekülünde azot atomu sp^3 hibritleşmesi yapmaktadır. Yan grupların girmesi, aralarında bağ açılarında büyümeye ve hibritleşmenin sp^3 'ten p'ye doğru yaklaşmasına ve ortaklanmamış elektron çiftinin bulunduğu orbitalin p orbitali haline dönüşmesine neden olmaktadır. P orbitalleri daha az orbital örtüşmesi yaptığından elektron çiftinin verilmesi güçleşmektedir (Tunalı ve Özkar, 1993).

2.2.4. Amin Bileşiklerinin Önemi

Canlı sistemlerde en çok rastlanan üç element karbon, hidrojen ve oksijen olup azot dördüncüdür. Azot hem bitkisel hem kimyasal kökenli doğal bileşiklerin bir

çoğunda olduğu gibi, proteinlerde ve nükleik asitlerde de bulunur. Aminler de azotlu bileşiklerdir.

Aminler, bitkiler ve hayvanlarda oldukça geniş olarak dağılmışlardır. Aminlerin bir çoğu fizyolojik etkinlik gösterirler. Örneğin, insan vücudunun simpatik sinir sisteminin (savaşmak yada kaçmak) iki doğal uyarısı, norepinefrin ve epinefrin (adrenalin)dir. Norepinefrin ve epinefrinin her ikisi de β -feniletilamindir. (2-feniletilamin). Diğer bir çok β -feniletilaminler de simpatik alıcılara (reseptör) etki ederler. Bu tür bileşiklere sempatomimerik aminler adı verilir.

2.3. 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, *non*-linear optik, katalizör olarak kullanılmaya bu maddelere olan ilgiyi arttırmış yeni kullanım alanları açılmasını sağlamıştır.

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

1,3-dioksalan gurubu içeren bileşiklerin polimer teknolojisinde katkı maddesi olarak kullanılması, korozyon durdurucu olması, biyolojik aktif olup ilaç sanayinde kullanılması ve yarı iletken özellik göstermesi nedeniyle bu çalışmada 1,3-dioksalan amin fonksiyonel grupları içeren yeni *vic*-dioksimlerin sentezi amaçlanmıştır. Yapılan çalışmada iki tane 1,3-dioksalanlı amino grubu içeren yeni *vic*-dioksim ligandları sentezlenmiştir.

Ligand üç basamaktan oluşmaktadır. İlk basamakta epiklorhidrin aseton ile $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ katalizörü yanında etkileştirilerek klorlu propan bileşiği elde edildi. İkinci basamakta, elde edilen klorlu bileşik etilendiamin ile reaksiyona sokularak amin gruplu yeni dioksalanlı bileşik elde edildi. Üçüncü basamakta, ikinci basamakta elde edilen amin grubu içeren dioksalan bileşiğinin *anti* monoklor glioksim ile reaksiyonu yapılarak, yeni *vic*-dioksimli ligand (L_1H_2) sentezlendi. Sentezlenen yeni *vic*-dioksim ligandının Ni(II) , Co(II) , Cu(II) ve $\text{UO}_2(\text{VI})$ metalleri ile kompleksleri yapıldı.

Ara ürünler, *vic*-dioksim ve kompleksler; IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopisi, magnetik susseptibilite ve elementel analiz ile karakterize edildi. Komplekslerin termal özellikleri TGA teknikleri ile araştırıldı.



3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

Cam malzeme olarak; çeşitli ebatlarda balonlar, soğutucular, damlatma hunileri, huniler, erlenmayerler, beherler, büretler ve kılcal borular,

- Magnetik ve mekanik karıştırıcılar,
- Vakum pompası,
- Soğutucu olarak; su-buz banyoları, sıvı azot, kriyostat (Julabo F T 401)
- Magnetik susseptibilite (Criston)
- 90 MHz NMR Spektrometresi (JEOL FX 90Q)
- FT-IR (Ati Unicam Mattson 1000 Series)
- Elementel analiz (Leco 932 CHNS-O)
- TGA-50. (Shimadzu)
- Refraktometre (Bellingham + Stanley Ltd. 60/70 Abbe)
- Azot gazı (Habaş, %99 saflıkta)
- Erime noktası tayin cihazı (Gallenkamp)

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Epiklorhidrin (Merck), Bortriflorüretarat (Aldrich), Trietilamin (Merck), Etilendiamin (Sigma), Aseton (Merck), glioksal çözeltisi (Fluka), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck) ve $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck)

- Çözücü olarak; mutlak metanol, mutlak etanol, dietileter (Birpa), ksilen (Sigma), Kloroform (Birpa), DMSO (Merck), DMF (Merck), n-hekzan (Delta), benzen (Delta), diklormetan (Birpa), karbontetraklorür (Birpa), saf su, THF (Aldrich).

- Susuz MgSO_4 (Merck), susuz CaCl_2 (Merck), NaHCO_3 (Merck), H_2SO_4 (Merck), HCl (Merck), KMnO_4 (Yerli)

3.3. Safılaştırma

DeneYlerde kullanılan bütün çözücüler ve diğer kimyasal maddeler literatürde belirtildiği Şekil de safılaştırıldı.

3.3.1. Dietil Eter

Eterdeki başlıca safsızlıklar su, etanol ve peroksit olabilir. Bir miktar eteri aynı hacimde %2 KI ve birkaç damla seyreltik HCl ile çalkalamakla ele geçen karışım nişasta çözeltisi ile bir renk verirse eterde peroksit olduğu anlaşılır. Peroksitleri eterden uzaklaştırmak için 60 g FeSO₄, 6 cm³ derişik H₂SO₄ ve 110 cm³ su ile elde edilen çözeltinin 20 cm³'ü 1L eter ile çalkalandı. Daha sonra karışım süzülerek süzüntünün her bir litresine 3 g Na preslendi. Atmosfer basıncında destillenip mutlak eter olarak reaksiyonlarda kullanıldı.

3.3.2. Metanol

Metanol, CaO ile birlikte geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra distile edildi. Çok saf metanol elde etmek için geri soğutucu takılı, 2 litrelik dibi yuvarlak bir balona, 5 g Mg, 0.5 g I₂, 70 g CaO üzerinden destillenmiş metanol konuldu. İyodun rengi gidinceye kadar kaynatıldı. Sonra CaO üzerinden destillenmiş 900 cm³ metanol katılarak yarım saat daha kaynatıldı, atmosfer basıncında destile edildi.

3.3.3. Etanol

Ticari alkolden mutlak alkol hazırlamak için, saf CaO bir elektrik fırınında 6 saat 900 °C'de ısıtılır. 1 L ticari alkole 250 g CaO ilave edilir. Geri soğutucu altında 6 saat kaynatılarak bir gece dinlenmeye bırakılır ve damıtılır.

3.3.4. Ksilen

1 L'lik balona bırakılan ksilen, adi destilasyon ile 132°C' de safılaştırıldı. Daha sonra metalik Na üzerinden tekrar damıtılarak, geri kalanı şişelenerek saklandı.

3.3.5. Tetrahidrofuran

Tetrahidrofuran dibi yuvarlak bir cam balona konuldu. Balona küçük parçalar halinde Na ve az miktarda benzofenon katıldı. Geri soğutucu altında mavi renk oluşana kadar kaynatıldı. Mavi renk oluşuktan sonra destile edildi.

3.4. Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

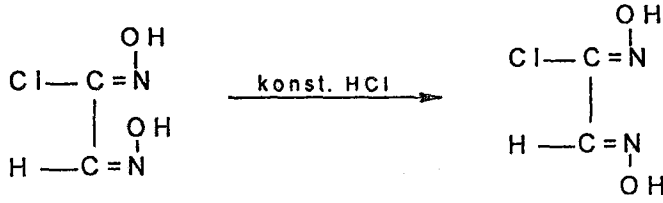
3.4.1. Klor *Amphi*-Gliksim

62.5 g (0.9 mol) hidroksilamin hidroklorür' ün 125 ml sudaki çözeltisine 48 g (0.45 mol) Na₂CO₃ yavaş yavaş ilave edildi. Karışıma 49.5 g (0.3 mol) kloralhidrat yine çok yavaş ilave edildi ve çözelti bir gece kendi halinde bekletildi. Derişik çözeltide tabakalar halinde kristaller oluştu. Soğutulan çözeltiye sıcaklık -5°C'yi aşmayacak şekilde 50 g (1.25 mol) NaOH' in, 100ml sudaki çözeltisi damla damla ilave edildi. Bu ilave sonunda çözelti rengi sarımsı olup, oldukça fazla miktarda kloroform ayrıldı. Soğutulan çözeltiye pH 3.5 civarında beyaz renkli bir çökelek oluşana kadar %98 'lik H₂SO₄ yine yavaş bir şekilde ilave edildi. Madde nuçeden süzldü ve kurutuldu. Eterle ekstrakte edildi ve eter buharlaştırıldığında iğnecikler halinde renksiz kristaller oluştu. 60°C civarında suda tekrar kristallendirildi. Verim 22.8 g, %62, (lit.ver. 27 g, %73.47) Madde 150°C' de gaz çıkararak bozunur (Taş, 1997).



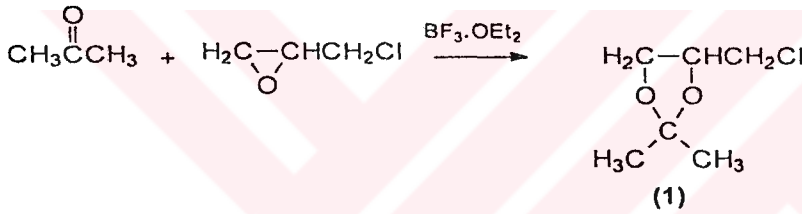
3.4.2. Klor *Anti*-Gliksim

29.4 g (0.24 mol) klor *amphi*-gliksim, 190 ml %36.5'lik HCl'de çözüldü. Çözünen madde biraz sonra çökmeye başladı. Çökmenin tamamlanması için ortam soğutuldu ve süzldü. Verim 20.6 g, %70 (lit. Ver. 23.52 g, % 80), madde 169-170°C' de gaz çıkararak bozunur (Taş, 1997).



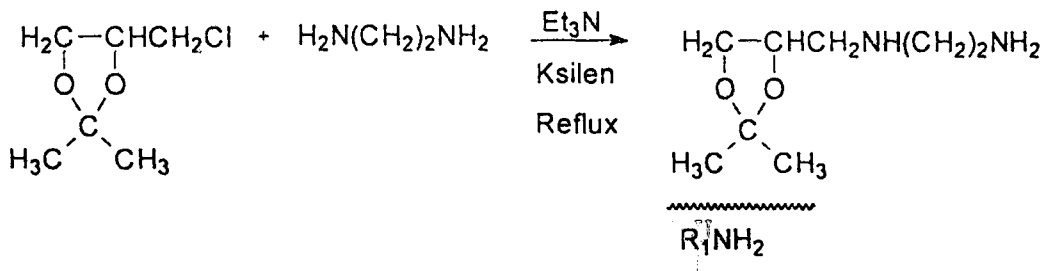
3.4.3. 1-Klor-2,3-O-İzopropiliden Propan (1)

Üç ağızlı bir reaksiyon balonuna termometre ve damlatma hunisi takıldı. Balona 58 g (1mol) (73,5 ml) saflaştırılmış aseton konuldu. Bunun üzerine 15-20 damla (BF₃.OEt₂) damlatıldı. Mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak 23 g (0.25 mol) (19.6 ml) epiklorhidrin, 15-20 °C 'de damla damla ilave edildi. Reaksiyona sıcaklık 20°C'yi geçmeyecek şekilde 3 saat devam edildi. 25°C'de 40 mmHg basınç altında reaksiyona girmemiş aseton geri alındı. 64-70°C'de 27 mmHg basınç altında 1-klor-2,3-o-izopropiliden propan damıtıldı. C₆H₁₁O₂Cl. verim 37.62 g (%71).



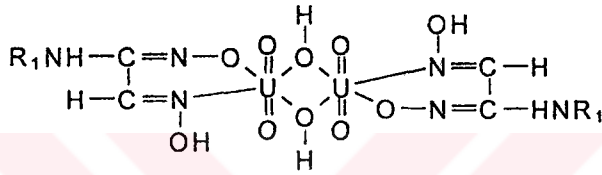
3.4.4. 1,2-O-İzopropiliden - 4-Aza - 6 - Amino Hekzan (R₁NH₂)

Üç ağızlı bir reaksiyon balonuna 12 g (0.2 mol) (13.33 ml) etilendiamin, 5.05 g (0.05 mol) (6.93 ml) trietilamin ve 60 ml ksilen kondu. Balona termometre, damlatma hunisi, geri soğutucu ve CaCl₂ tüpü takıldı. Mağnetik karıştırıcı ile karıştırılarak üzerine 7.5 g (0.05 mol) 1-klor-2,3-o-izopropiliden propanın, 30 ml ksilen içindeki çözeltisi 80°C'den itibaren damla damla ilave edildi. Karışım 40 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutulmuş süzüldü. Evaporatörde etilendiaminin fazlası uzaklaştırıldı. 100-110°C'de 4 mmHg'da 1,2-o- izopropiliden-4-aza-6-amino hekzan damıtıldı. C₈H₁₈N₂O₂, verim 5.64 g (%65).



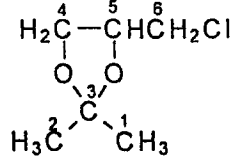
3.4.7. L_1H_2 ' nin Di Nükleer $UO_2(VI)$ Kompleksi $[(L_1H_2)UO_2(OH)]_2$

0,260 g (0,001 mol) 1,2-di (hidroksiimino)-3,6-di aza-8,9-O-izopropiliden nonan 20 ml mutlak etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.424 g (0.001 mol) $CH_3COO)_2UO_2 \cdot 2H_2O$ 'ın, 10 ml mutlak etanoldeki çözeltisi yavaş yavaş karıştırılarak ilave edildi. Kompleks hemen çöktü. Oluşan kompleks 10 dakika su banyosunda ısıtıldı, süzülde. Dietil eter su ve etil alkolle yıkandı. Daha sonra kompleks kloroformda çözüldü ve n-hekzanda çöktürüldü, vakumda $60^\circ C$ ' de kurutuldu. Sentezlenen kompleks n-hekzan, benzen, dietil eterde çözünmemektedir, THF, $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , DMF, DMSO' de iyi çözünmektedir.



4.SONUÇLAR

3.5. 1-Klor-2,3-O-İzopropiliden Propan (I) Bileşiğinin Karakterizasyonu



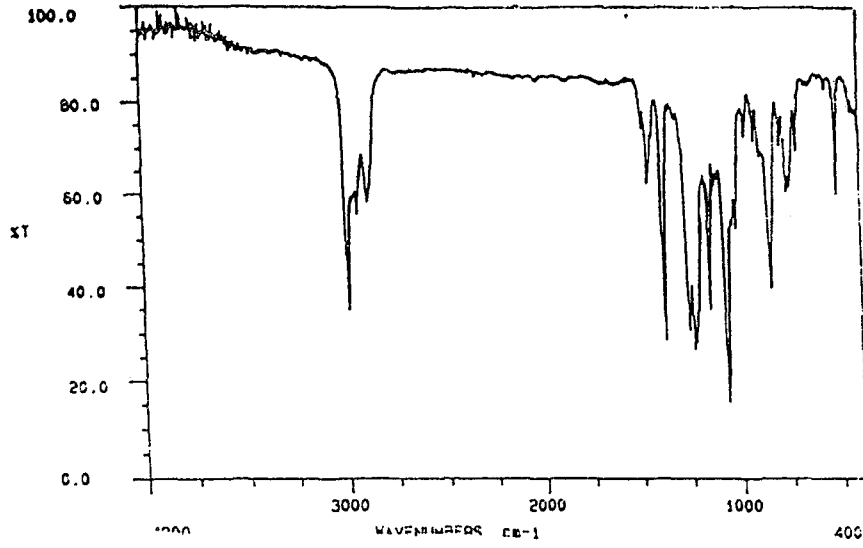
Tablo 4.1.1. 1-klor-2,3-O-izopropiliden propan (I) bileşiğinin IR-spektrum Sonuçları

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3004-2902	Alifatik (C-H) gerilme titreşimi
1089	Oksalan halkasındaki (C-O-C) asimetric gerilme titreşimi
1472	Alifatik (C-H) düzlem içi eğilme titreşimi
757	(C-Cl) titreşimi

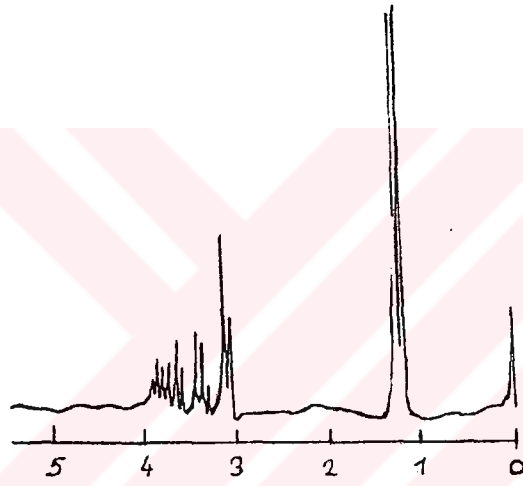
Tablo 4.1.2. 1-klor-2,3-O-izopropiliden propan (I) bileşiğinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrum sonuçları

Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup	Kimyasal Kayma (ppm)	Karbon Türü
1.40-1.50	1, 2 no'lu H (-CH ₃) (6H, s)	27.20	1 no'lu C
3.40-3.70	4 no'lu H (-O-CH ₂) (2H, m)	25.70	2 no'lu C
4.10-4.00	5 no'lu H (-O-CH) (1H, m)	110.00	3 no'lu C
3.80-4.00	6 no'lu H (-CH ₂ -Cl) (2H, m)	62.30	4 no'lu C
		70.00	5 no'lu C
		41.00	6 no'lu C

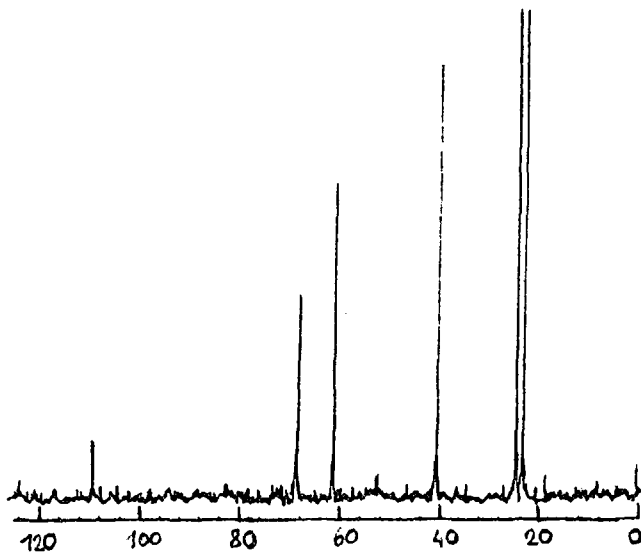
s=singlet, m=multiplet



Şekil 4.1.1. 1-klor-2,3-*o*-izopropiliden propan (1) bileşiğinin IR spektrumu

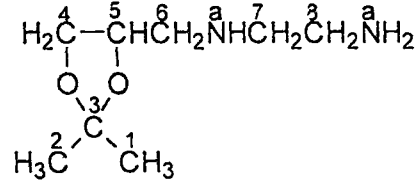


Şekil 4.1.2. 1-klor-2,3-*o*-izopropiliden propan (1) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 4.1.3. 1-klor-2,3-*o*-izopropiliden propan (1) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

3.6. 1,2-O-İzopropiliden-4-Aza-6-Amino Hekzan (R_1NH_2) Bileşiğinin Karakterizasyonu



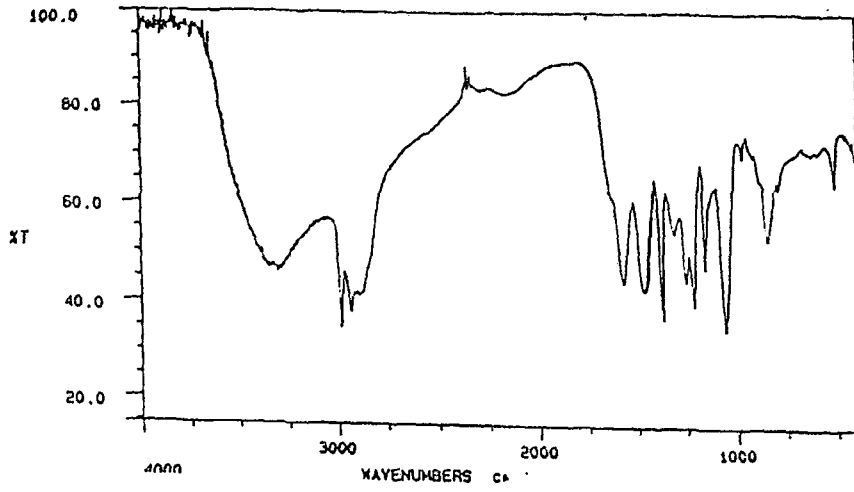
Tablo 4.2.1. 1,2-o-izopropiliden-4-aza-6-amino hekzan (R_1NH_2) bileşiğinin IR spektrum sonuçları

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
3412-3310	NH ve NH_2 'ye ait (N-H) gerilmesi
3004-2876	Alifatik (C-H) gerilme titreşimi
1089	Oksalan halkasındaki (C-O-C) asimetrik gerilme titreşimi
1472	Alifatik (C-H) düzlem içi eğilme titreşimi

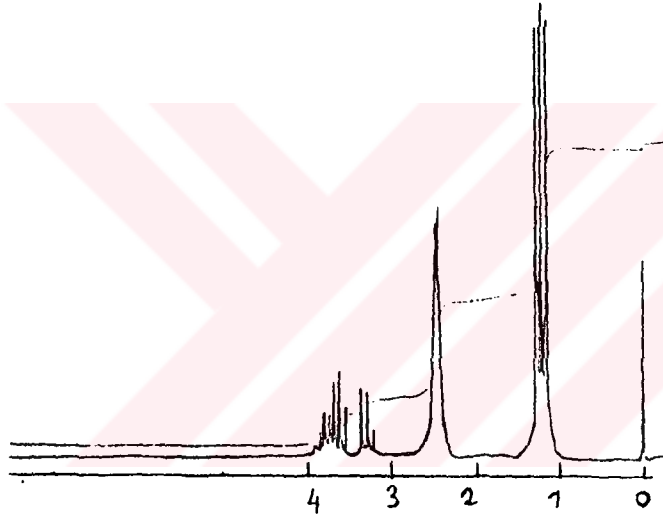
Tablo 4.2.2. 1,2-o-izopropiliden-4-aza-6-amino hekzan (R_1NH_2) bileşiğinin 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrum sonuçları

Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup	Kimyasal Kayma (ppm)	Karbon Türü
1.39-1.45	1. 2 no'lu H (-CH ₃) (6H. s)	26.68	1 no'lu C
3.55-3.80	4 no'lu H (-O-CH ₂) (2H. m)	25.44	2 no'lu C
3.90-4.00	5 no'lu H (-O-CH) (1H. m)	108.98	3 no'lu C
2.76	6.7.8 no'lu H (N-CH ₂) (6H. m)	62.73	4 no'lu C
1.35	a no'lu H (-NH) (-NH ₂)' (3H. s)	70.56	5 no'lu C
		48.39	6 no'lu C
		38.34	7.8 no'lu C

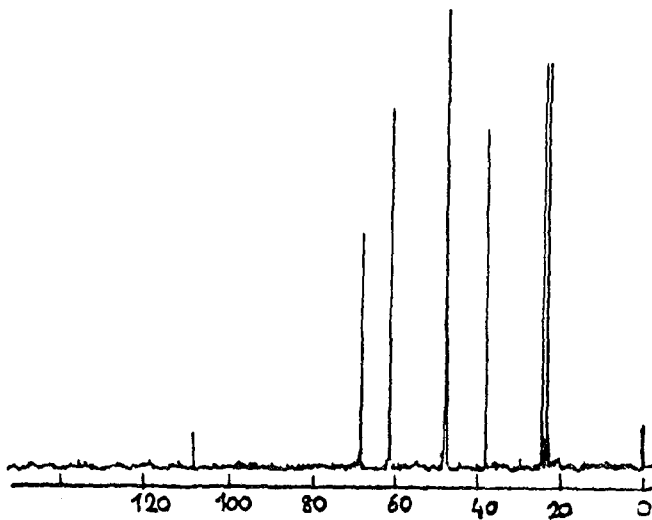
s=singlet, m=multiplet. i= D_2O ilavesi ile kaybolan pik.



Şekil 4.2.1. 1,2-o-izopropiliden-4-aza-6-amino hekzan (R_1NH_2) bileşiğinin IR spektrumu

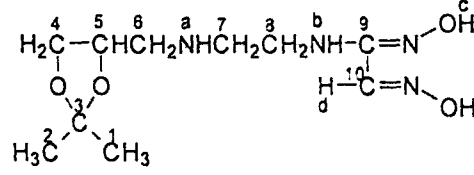


Şekil 4.2..2. 1,2-o-izopropiliden-4-aza-6-amino hekzan (R_1NH_2) bileşiğinin 1H -NMR spektrumu



Şekil 4.2.3. 1,2-o-izopropiliden-4-aza-6-amino hekzan (R_1NH_2) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

3.7. 1,2-Di (hidroksiimino)-3,6-Di Aza-8,9-O-İzopropiliden Nonan (L₁H₂) ligandının ve Ni(II), Co(II), Cu(II), UO₂(VI) Komplekslerinin Karakterizasyonu.



Tablo 4.3.1. 1,2-di (hidroksiimino)-3,6-di aza-8,9-o-izopropiliden nonan (L₁H₂) ligandının ve Ni (II), Co (II), Cu (II), UO₂ (VI) komplekslerinin IR-spektrumu sonuçları

Bileşikler	v(N-H) geril.	v(N-H) eğil.	v(O-H)	v(C-H) alifatik geril.	v(C=N)	v(C-N) eğil.	v(N-O)	v(C-O-C)	v(O...H-O)	v(H ₂ O)
L ₁ H ₂ Ligandı	3361	1575	3439	3004	1651	1037	987	1089	-	-
(L ₁ H ₂) ₂ Ni	3348	1550	-	2978 2953	1620	1037	972	1089	1727	-
(L ₁ H ₂) ₂ Co. 2H ₂ O	3296	1565	-	2978 2876	1630	1037	966	1089	1715	3554 3310
(L ₁ H ₂) ₂ Cu	3338	1560	-	2978 2953	1610	1037	954	1089	1705	-
[(L ₁ H ₂) UO ₂ (OH)] ₂	3361	-	3517 3282	3004 2953	1590	1037	971	1089	-	-

Üranil kompleksinin karakteristik piki O=U=O. 920 cm⁻¹

Tablo 4.3.2. 1,2-di (hidroksiimino)-3,6-diaza-8,9-o-izopropiliden nonan (L₁H₂) Ligandının ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumu sonuçları

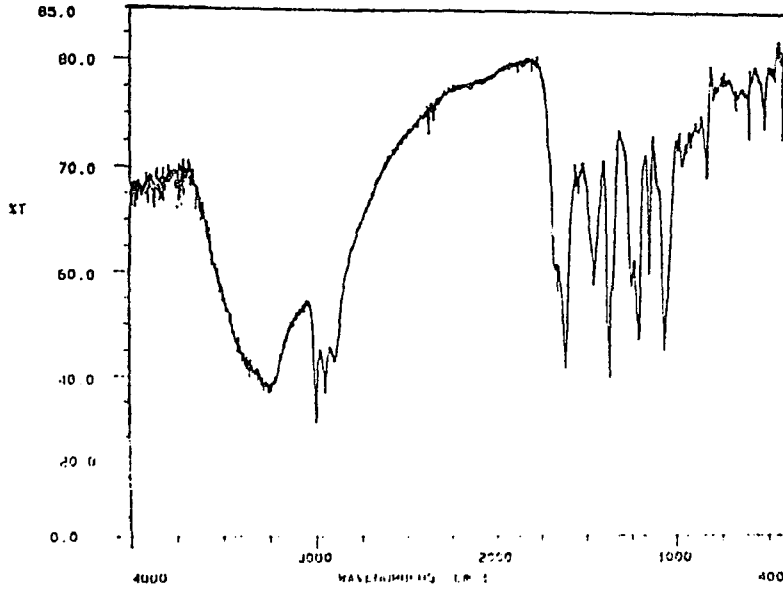
Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup	Kimyasal Kayma (ppm)	Karbon Türü
1.33-1.40	1. 2 no'lu H (-CH ₃) (6H. s)	26.95	1 no'lu C
3.50-4.10	4 no'lu H (-O-CH ₂) (2H. m)	25.80	2 no'lu C
4.10-4.50	5 no'lu H (-O-CH) (1H. m)	107.90	3 no'lu C
3.00-3.40	6,7,8 no'lu H (N-CH ₂) (6H. m)	62.00	4 no'lu C
5.75	a no'lu H (-NH) (1H. m)	70.12	5 no'lu C
7.33	b no'lu H (NH-C=N) (1H. m)	48.30	6 no'lu C
8.30	d no'lu H (H-C=N) (1H. s)	41.70	7 no'lu C
10.80	c no'lu H (N-OH) (2H. s)	41.70	8 no'lu C
		146.00-148.20	9,10 no'lu C

Tablo.4.3.3. 1,2-di (hidroksiimino)-3,6-di aza-8,9-o-izopropiliden nonan (L_1H_2) ligandı ve Ni(II), Co(II), Cu(II) ve $UO_2(VI)$ komplekslerinin TGA sonuçları

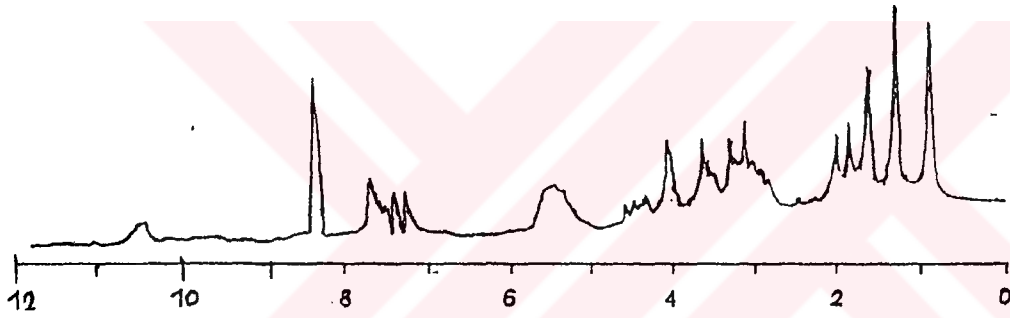
Bileşikler	L_1H_2 Ligandı	$(L_1H_2)_2Ni$	$(L_1H_2)_2Co.2H_2O$	$(L_1H_2)_2Cu$	$[(L_1H_2) UO_2(OH)]$
Sıcaklık aralığı ^o C	58-440- 493-610	189-400 420-582	165-340-405-620	158-299 302-746	153-468-543-589
Artık metal oksit	-	NiO	Co_3O_4	CuO	U_3O_8
Toplam kütle kaybı %	98	87	92	85	58

Tablo.4.3.4. 1,2-di (hidroksiimino)-3,6-di aza-8,9-o-izopropiliden nonan (L_1H_2) ligandı ve Ni(II), Co(II), Cu(II) ve $UO_2(VI)$ komplekslerinin formülü, magnetik momenti, rengi, verimi, erime noktası ve elementel analiz sonuçları

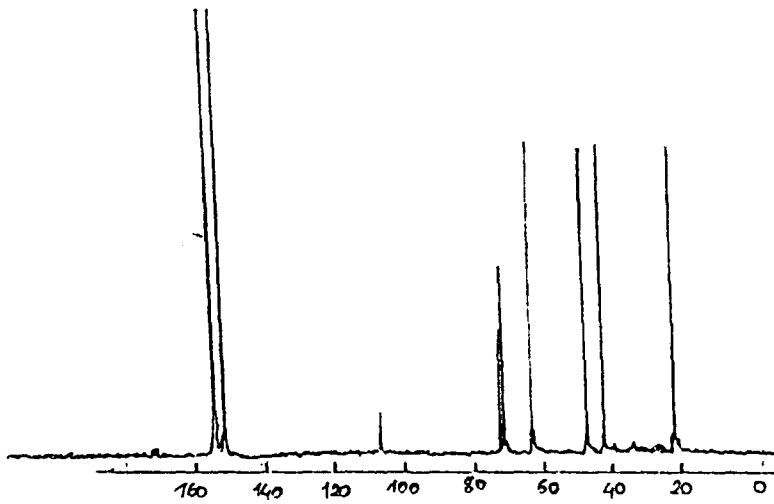
Bileşikler	Formül	μ_{eff} B.M	Renk	Verim %	Erime Noktası	Elementel analiz %		
						Hesaplanan (bulunan)		
						C	H	N
L_1H_2 Ligandı	$C_{19}H_{29}N_3O_4$	-	Kirli Beyaz	63	108	46.144 (45.894)	7.745 (8.095)	21.525 (21.905)
$(L_1H_2)_2Ni$	$C_{22}H_{33}N_3O_3Ni$	dia	Kırmızı	69	210	41.614 (41.329)	6.635 (6.905)	19.411 (19.831)
$(L_1H_2)_2Co.2H_2O$	$C_{27}H_{42}N_3O_5Co$	4.15	Koyu Kahve	55	195	43.314 (43.524)	7.635 (7.228)	20.204 (19.724)
$(L_1H_2)_2Cu$	$C_{22}H_{33}N_3O_3Cu$	1.75	Koyu Yeşil	57	150	41.267 (41.457)	6.580 (6.610)	19.250 (18.855)
$[(L_1H_2) UO_2(OH)]_2$	$C_{22}H_{40}N_3O_4U_2$	dia	Portakal	54	230	21.986 (21.743)	3.690 (4.084)	10.255 (9.805)



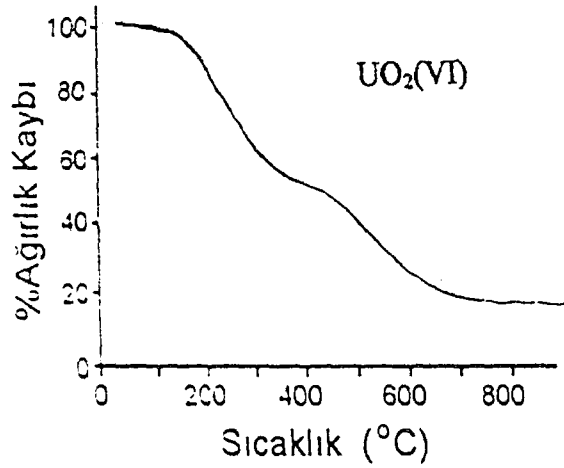
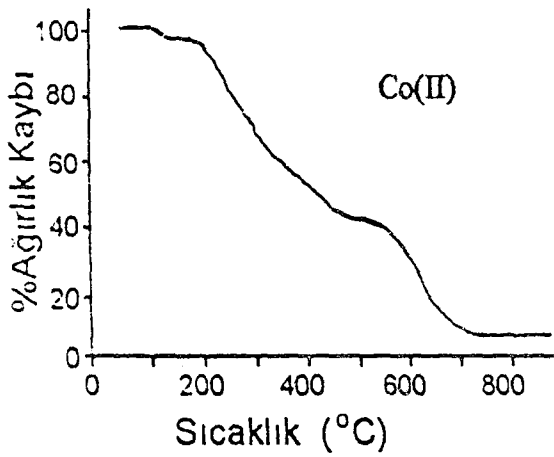
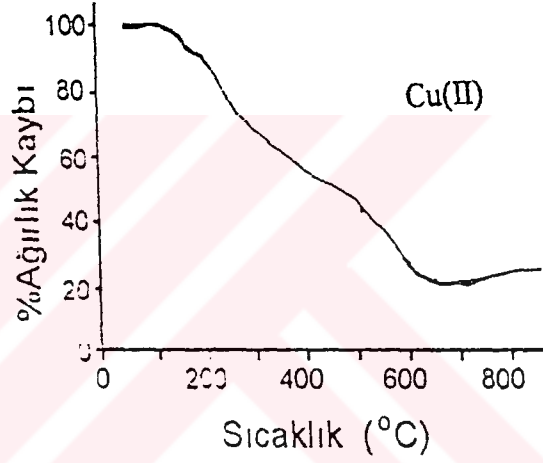
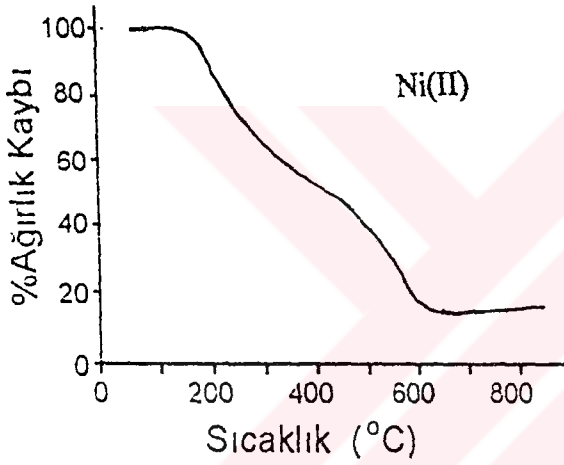
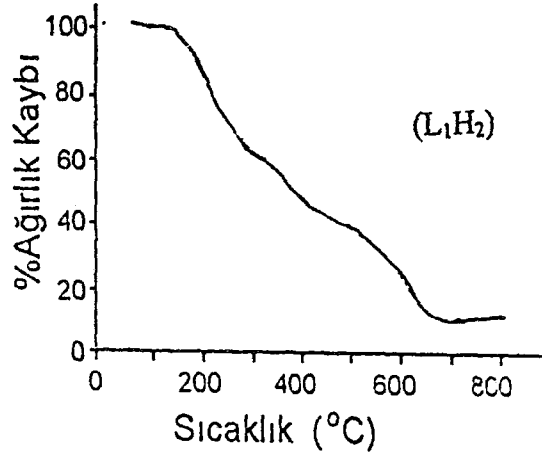
Şekil 4.3.1. 1,2-di (hidroksiimino)-3,6-di aza-8,9-o-izopropiliden nonan (L_1H_2) ligandının IR spektrumu



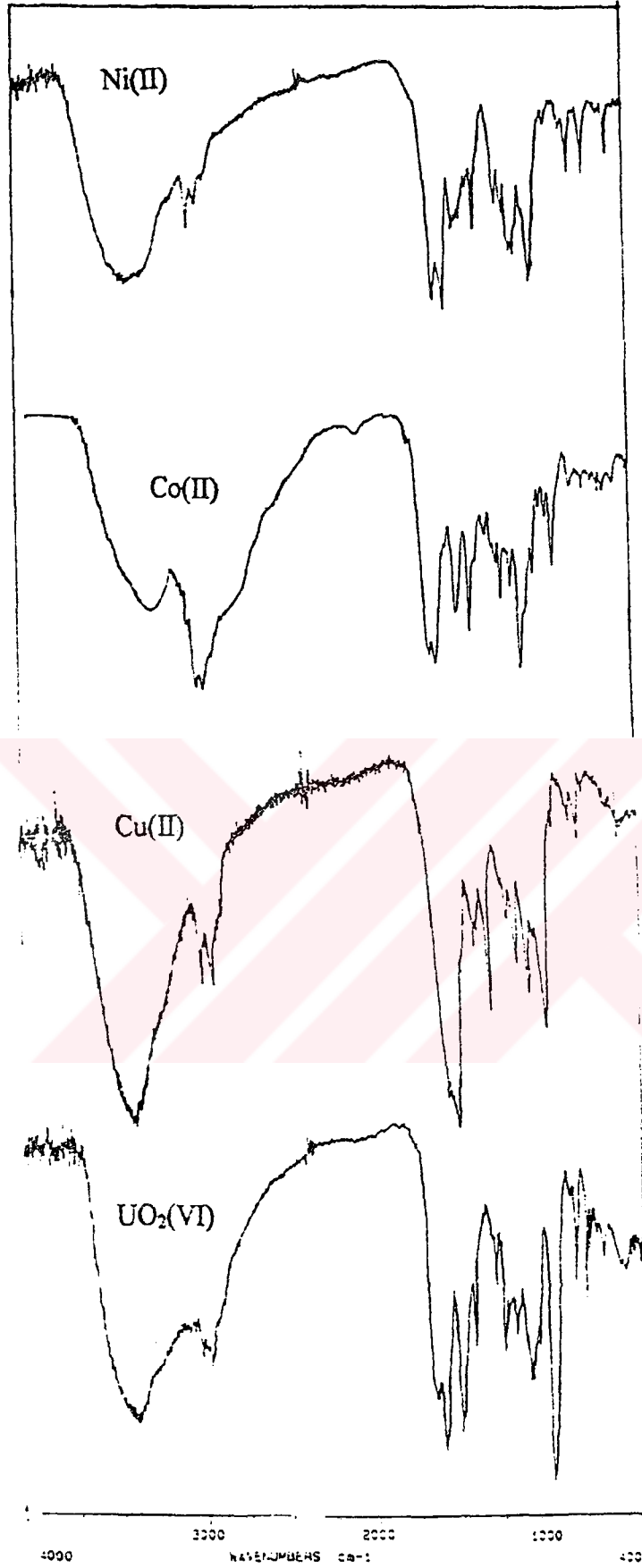
Şekil 4.3.2. 1,2-dihidroksiimino-3,6-daza-8,9-O-izopropiliden nonan (L_1H_2) ligandının 1H -NMR spektrumu



Şekil 4.3.3 1,2-di (hidroksiimino)-3,6-di aza-8,9-o-izopropiliden nonan (L_1H_2) ligandının ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.3.4 1,2-di (hidroksiimino)-3,6-di aza-8,9-o-izopropiliden nonan (L₁H₂) ligandının ve metal komplekslerinin (Ni(II), Co(II), Cu(II), UO₂(VI)) TGA, termogramları



Şekil 4.3.5 1.2-di (hidroksiimino)-3.6-di aza-8,9-o-izopropiliden nonan (L₁H₂) ligandının metal komplekslerinin (Ni(II), Co(II), Cu(II), UO₂(VI)) IR-spektrumları

4. TARTIŞMA

Bu çalışmada ilk olarak *anti* monoklor glioksim Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarlarında sentezlendi.

Çalışmanın birinci kısmında epiklorhidrin aseton ile 10-20⁰C arasında BF₃ OEt₂ katalizörü yanında etkileştirilerek 1-klor-2,3-o-izopropiliden propan (1) bileşiği sentezlendi. Sentezlenen 1-klor-2,3-o-izopropiliden propan (1) bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde; alifatik (C-H), oksalan halkasındaki (C-O-C) ve C-Cl gruplarının titreşim bandları sırası ile 3004 cm⁻¹, 2902 cm⁻¹, 1089 cm⁻¹ ve 757 cm⁻¹ civarında gözlenmiştir. Keton bileşiklerindeki fonksiyonel (C=O) pikinin beklenen yerde gözlenmemesi 1 nolu bileşiğin oluştuğunu desteklemektedir (Tablo 4.1.1.).

1-klor-2,3-o-izopropiliden propan (1) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde; 1.40 ppm-1.50 ppm'de CH₃ protonları, 3.40 ppm-4.00 ppm'de (-O-CH₂; CH₂-Cl; -CH-O) gruplarındaki protonlarının kimyasal kayma değerleri gözlemlendi. 1-klor-2,3-o-izopropiliden propan (1) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumunda 27.20-25.70 ppm'de iki ayrı kimyasal kayma gözlenmesi yapıda cis-trans izomerinin olduğunu göstermektedir. İzomer oranları cis izomer %52 trans izomer %48 olarak bulundu (Şekil.4.1.2 ve 4.1.3).(Tablo.4.1.2).

Çalışmanın ikinci kısmında sentezlenen 1-klor-2,3-o-izopropiliden propan (1) bileşiği ksilen çözücü ortamında trietilamin yanında, etilendiamin ile reaksiyona sokularak 1,2-o-izopropiliden-4-aza-6-amino hekzan (R₁NH₂) bileşiği sentezlendi. Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığını öğrenmek için karbon halojen pik şiddeti IR ile takip edildi. Alkil amino bileşiklerinin IR spektrumları incelendiğinde; 3000 cm⁻¹'in üzerinde herhangi bir pikin olmaması, alkil amino bileşiklerinin. 3412-3310 cm⁻¹ de iki ayrı titreşim bantlarının ortaya çıkması bu bileşiklerin, sentezlendiğini, aynı zamanda reaksiyonun tek amin grubu tarafından yürüdüğünü göstermektedir. 2550-3600 cm⁻¹ bölgesinde yayvan bir bandın gözlenmesi hidrojen bağından ileri gelmekte ve N-H bandlarının iyi görülmesini engellemektedir. Ayrıca N-H eğilme titreşimine ait pikin 1625 cm⁻¹ civarında ortaya çıktığı görüldü (Tablo 4.2.1).

Sentezlenen 1,2-o-izopropiliden-4-aza-6-amino hekzan (R₁NH₂) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde; 1-klor-2,3-o-izopropiliden propan (1) bileşiğinden

farklı olarak N-CH₂ ve (-NH, -NH₂) protonlarına ait kimyasal kayma değerleri sırası ile 2.76 ve 1.35 ppm'de gözlenmiştir (Tablo 4.2.2).

1,2 di (hidroksiimino)-3,6-di aza-8,9-o-izopropiliden nonan (**L₁H₂**) ligandının sentezinde, R₁NH₂ bileşiği mutlak etanol içinde çözüldükten sonra baz olarak NaHCO₃ ilave edildi. (**L₁H₂**) ligandının sentezinde kullanılan NaHCO₃ reaksiyon sırasında oluşan HCl'ü nötralize etmek ve dioksalan halkasının parçalanmasını önlemek amacıyla kullanılmıştır.

(**L₁H₂**) ligandının IR spektrum değerleri incelendiğinde; N-H; O-II; C=N ve N-O gruplarının gerilme titreşim bandları; 3361-3234 cm⁻¹; 3439-3205 cm⁻¹; 1651 cm⁻¹ ve 987 cm⁻¹'de gözlenmiştir (Tablo.4.3.1). Bu değerler literatürdeki değerlerle uyum içindedir (Serin ve Bekeroğlu, 1983; İrez ve Bekaroğlu, 1983; Koçak ve Bekaroğlu, 1985; Ahsen ve diğ., 1987; Gök ve Kantekin, 1995).

(**L₁H₂**) Ligandının ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde; (O-II) protonu 10.80 ppm'de yayvan olarak singlet kimyasal kayma değeri gösterdi. (N-II) protonu 5.75 ppm'de geniş tek bir kimyasal kayma gösterdi. (N-CH₂) protonunun kimyasal kayma değerleri 3.00-3.40 ppm civarında multipllet olarak gözlemlendi. (CH₂-O) protonun kimyasal kayma değeri 3.50-4.00 ppm'de gözlemlendi. (**L₁H₂**) Ligandının ¹³C-NMR spektrumunda; oksim (-C=N-OII) karbonları, 9,10 nolu karbon 148.20-146.00 ppm'de görülmektedir (Tablo 4.3.2).

(**L₁H₂**) ligandının *anti* izomer formunun Ni(II), Co(II), Cu(II) komplekslerinde (**L₁H₂**)'de 1:2 metal/ligand oranına sahip olduğu tespit edildi. Bu ligandların uranil komplekslerinde ise metal/ligand oranı 1:1 olarak bulundu. (**L₁H₂**) ligandında metal iyonu iki *vic*-dioksim molekülündeki 4 azot atomu ile koordinasyona girmiştir ve yapıda iki hidrojen köprüsü (O H-O) oluşumu söz konusudur.

Bu komplekslerin IR-spektrumunda; hidrojen köprüsüne ait zayıf band Ni(II) kompleksinde 1727 cm⁻¹, Co(II) kompleksinde 1715 cm⁻¹, Cu(II) kompleksinde 1705 cm⁻¹'de görüldü. Uranil komplekslerinde geniş bir bant oluştuğundan bu zayıf bant diğer bantlar tarafından örtülmüştür. O-II'a ait gerilme titreşimi 3439-3205 cm⁻¹, civarında gözlenirken komplekslerde bu bandın kaybolarak (O II-O) meydana gelmesi metal ile oksim grubunda bulunan azot atomu arasında koordinasyon bağlarının meydana geldiğinin bir göstergesidir. (**L₁H₂**) ligandında 1651 cm⁻¹'de gözlenen C-N grubuna ait pikin, komplekslerde 1630-1590 cm⁻¹ civarına kayması (20-60 cm⁻¹ daha

zayıf alanda gözlenmesi) metalin oksim azotu üzerinden şelat oluştuğunu göstermektedir.

Elementel analiz ve IR-spektrum verileri incelendiğinde, (L_1H_2) ligandının *anti* izomerinin mononükleer kompleksler oluşturduğunu göstermektedir.

Uranil kompleksleri; etanol içinde L_1H_2 ligandının uranil asetat tuzu ile reaksiyonundan herhangi bir pH ayarlanmasına gerek kalmadan elde edilmiştir. Elementel analiz sonuçları metal ligand oranının 1:1 olduğunu göstermektedir. 920 cm^{-1} bölgesindeki şiddetli band titreşimleri uranil kompleksleri için karakteristiktir.

Termogravimetrik analiz (TGA) ile ligand ve komplekslerin termal kararlılıkları incelenmiştir. Komplekslerin termal özelliklerinin araştırılması için yapılan incelemede simetrik bir parçalanmanın olduğu, komplekslerin bozunmasında son ürün olarak metal oksitlerin oluştuğunu gösterdi. (Tablo 4.3.4).

Komplekslerin termal özellikleri incelenirken degradasyonun ilk basamağında oldukça zayıf bir bağ ile yapıya bağlı bulunan koordinasyona girmeyen hidrate su molekülünün ayrılması gözlemlendi. Bu komplekslerin TGA eğrilerinde $70-80^{\circ}\text{C}$ 'den itibaren hidrat su molekülünün bu düşük sıcaklıklarda uzaklaşması kompleks molekülü ile zayıf etkileşme yaptığını ve böylece su molekülünün ligand olarak bağlanmadığını ortaya koymaktadır (Donia ve diğ., 1993). TGA analizlerinde ligandın bozunmasının ilk basamağında oksalan halkasına komşu amin gurubundan, ikinci basamağında ise, $NH(CH_2)_2NH-C=N-OH$ grubu kopmaktadır. TGA ölçümleri sonucunda, artık olarak kalan ürünlerin oksitleri Co_3O_4 , CuO , NiO şeklindedir. Bu durum literatür bilgileriyle uyum halindedir (Allan,1994;Dubler,1994). Uranil komplekslerinde ise bozunmasını U_3O_8 'e dönüştürerek tamamlamaktadır (Dhar ve Sing,1991).

Sonuç olarak, bu çalışmada; orijinal bir ligand ve bu ligandla dört tane orijinal kompleks elde edildi. Gerek ligandların, gerekse komplekslerin yapıları çok değişik teknikler kullanılarak karakterize edildi. Yapı karakterizasyonunda elde edilen değişik verilerin her bakımdan bir birini desteklediği görüldü.

5. KAYNAKLAR

- AHSEN,V., GÖKÇELİ, F. and BEKAROĞLU,Ö., 1987, "Synthesis of S,S'-bis(4'-benzo-[15-Crown-5]dithioglyoxime and its Complexes With Copper(II), Nichel(II), (Cobalt(II), Cobalt(III) Palladium(II). Platinum(II) and Platinum (IV)", *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 1827.
- AHSEN,V., GÜREK, A., GÜL, A..and BEKAROĞLU,Ö.,1990. "Synthesis of 13-Membered Tetrathiadioxime and its Mono-and Trinuclear Complexes With Tetrahedrally Coordinated Palladium(II)", *J. Chem. Soc. Dalton Trans*.5.
- ALLAN, J.R. and DALRYMPLE, J., 1994. Preparation, Structural, Charaacterization and Thermal Analysis Studies of The Cobalt(II), Nickel(II), and Cupper(II) coplexes of Benzylmalonic acid, *Thermochemica. Acta.*, 231: 129-134.
- AVRAM,M.and MATEESCU,GhD.. 1972.İnfrared Spectroscopy,New York. Willey-İnterscience.
- BEKAROĞLU, Ö.. 1972. *Koordinasyon Kimyası. İ. Ü. Kimya Fakültesi Yayınları İstanbul.*
- BEKAROĞLU, Ö., 1990. "Süstitüe Makrosiklik Maddeler ve Komplekslerin Sentezi. Yapı ve Özelliklerinin Spektroskopik Yöntemle İncelenmesi", *Ondokuz Mayıs Üniv., Fen Dergisi Özel Sayısı 2(1)*, 41-50
- BURGER.K., 1973.*Coordination Chemisry Experimental Methods*. London Butter Worths, 122,London.
- CATON, J. E. And BANK, C. V., 1967."Hydrogen Bonding in Some Copper(II) and Nickel(II) *vic*-Dioximes", *J. Inorg. Chem.* 6,1670.
- CHAKRAVORTY.A.. 1974."Strukture Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes".*Coor.Chem.Rev.*, 13.1-46.
- ÇUKUROVALI, A.TAŞ, E..and AHMEDZADE,M.. 1997. Synthesis and Metal Complexation of a new oxime derivative of 2-Aminothiazole. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 27,639-646.

- DEVECİ, M. A., HOSSEINZADEH, A. and IREZ, G., 1991." Synthesis of Four New substituted Bis(diaminoglyoximes) and Their Complexes with some transition Metals", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 21, 1073-1082.
- DHAR, M.L., and SINGH, O., 1991. *Thermochimimica Acta.*, 192, 285-291
- DONIA, A.M., GOUDA, M.M., and AYAD, M.I., 1993. Termal Behaviour of Some Crystal Solvates of Manges(III)Complexes, *Monatshefte Für Chemie*, 124:981-986.
- DUBLER, E., and HAGGI, G., 1994. Thermal Degradation and Crystallographic Data of Metal Complexes of Oxopurines and Thiopurines, *Thermochim Acta*, 234:201-219.
- ERDİK, E., OBALI, M., YÜKSEKİŞİK, N., ÖKTEMİR, A., PEKEL, T., İHSANOĞLU, E., 1987. *Denel Organik Kimya*, Ankara Üniv. Fen Fakültesi Yayınları. Ankara.
- ERTAŞ, M., KORAY, R. And BEKAROĞLU, Ö., 1987. A Novel Dithioferrocenophane With a *vic*-Dioxime Moiety in The Bridging Chain, *J. of Organometallic Chem.*, 319, 197-199.
- ERTAŞ, M., AHSEN, V., GÜL, A., and BEKAROĞLU, Ö., 1987." Synthesis of Bis(ferrocenylamino)glyoxime and its Nickel(II) Complexes", *J of Organometallic Chem.* 333, 383-385.
- ERTAŞ, M., AHSEN, V., GÜL, A. and BEKAROĞLU, Ö., 1987." Synthesis of a Novel [10]ferrocenophanedixime With Bridge Heteroatoms and its Nickel(II) Complexes", *J of Organometallic Chem.* 335, 105-108.
- FESSENDEN, R. J., FESSENDEN, J.S., 1993. *Organik Kimya Çözümleri* .Çev.Ed.Tahsin Uyar.Güneş Kitabevi, 230. Ankara.
- GABER, M., AYAD, M.M., ALF, F.A., and AYAD, M.I., 1989. Studies of Ti(IV) Chelates with N₂O₂ Schiff Bases of 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde With Aromatic Diamins, *Thermochim Acta*, 155:309-316.
- GRIFFITH, J. S., ORGEL, L. E., 1957. Ligand – Field Teory. *Quart. Revs.*, Vol. 11. pp. 381 – 389.
- GORDON, G.C. and GOEDKEN, L., 1978. Template Condensation ;Metal -Ion-Directed Synthesis of Macrocyclic Complexes From 2,3-

Butanedione Dihydrazane and Aldehydes or Ketons " , *Inorg. Chem.*, 17,119

- GOEDKEN, V.L. and PENG, S., 1973. *J. Chem. Soc. Chem Comm.*, 62.
- GÖK, Y., ŞENTÜRK, H.B.,OCAK U.,ve KANTEKİN, H., 1994. *J. Chem. Res(S)* .258.
- GÖK, Y., 1981."Yeni α -Dioksim Sentezleri ,Geometrik İsoomerleri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi", *Doktora Tezi*, K:T:Ü;; Trabzon.
- GÖK, Y., KARABÖCEK, S.,ve KANTEKİN, H.,1995. *Trans. Met. Chem.*20.234.
- GÖK, Y., ve KANTEKİN, H., *New J. Chem.*, 1995. 19.461.
- GÖK, Y., ERTEPINAR,H. and YILDIZ, S. Z.,1990."The Spectroscopic Investigation of amphi- anti-İsoomerism and Interconversion in a Novel α -Dioxime and its Complexes", *Spectroscopy Letters*, 23. 718-725.
- GÖK,Y. And DEMİRBAŞ. 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-tetrahydrocyclo-dodecine. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*,19.681-698.
- GÖK. Y.. and ÖZCAN. E.,1991"Synthesis and Characterization of 2,3-bis(hidroxyimino)-1,2,3,4-tetrahydro-pyrido[2,3-b] pyrazine and its Nichel (II), Cobalt (II), Copper (II), Palladium (II), Cadmium (II) and Cobalt (III) Complexes".*Transition Met.Chem.*,16,393-396.
- GÖK, Y., BEKAROĞLU, Ö.. 1981. "The Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of Some New α -Dioximes".*Synth.React.Inorg.Met.-Org.chem.*,11.621-631.
- GÜL. A., BEKAROĞLU. Ö.. 1982. "The Synthesis and Complex Formation of 5,6-Dihidrocyclopent[f.g.] Acenaphthylene-1,2-dione ioxime". *Synth. React. Inorg. Met.- Org. Chem.*,12. 889-897.
- GÜL, A.,ve BEKAROĞLU.Ö.,1983"Synthesis of N,N'-bis(4'-benzo-[15-Crown-5]diaminoglyoxime and its Complexes With Niche(II). (Cobalt(II),Copper(II). Palladium(II), Platinum(II) ,Cobalt(III) and Uranyl(VI)". *J. Chem.Soc.Dalton Trans*,2537-2541.

- GÜNDÜZ, T., 1994. Koordinasyon Kimyası, Ankara Üniv, Fen Fakültesi, Ankara.
- HOSSEINZADEH, A. and IREZ, G., 1991." Synthesis of Five New substituted Aryldiaminoglyoximes and Their Complexes with Copper(II), Nickel (II) and Cobalt(II)" ,*Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 21, 301-312.
- HUHEEY, E. J., 1972. *Inorganic Chemistry, Principles of Structures and Reactivity*, Harper and Row, New Yorg
- HÜSEYİN ZADE, A., İREZ, G., 1990. "Bazı Aminogliksimlerin K_a Sabitlerinin Tayini" , *S.Ü.Fen Edebiyat fakültesi, Fen Dergisi*, 10, 16.
- İREZ, G. ve BEKAROĞLU, Ö., 1983."The Synthesis and Complex Formation of Some New Substituted Amino and Diaminoglioximes", *Synth. React. Inorg. Met.- Org. Chem.*, 13, 781-797.
- KARADENİZ, K. and BEKAROĞLU, Ö., 1983" The Synthesis and Complex of Four New Macrocyclic vic-Dioximes", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 13. 1029-1045.
- KARATAŞ, I., İREZ, G. SEZGİN, M., UÇAN, H. I. And BEDÜK, A. D., 1991 "The Synthesis of Some of New Bis(1.2-dioximes) and Their some Polymeric Metal Complexes", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 21, 1031.
- KARATAŞ, I., UÇAN, H. I. And İREZ, G., 1992." Synthesis of Some Substituted Bis(vic-Dioximes) and Their Polymeric Metal Complexes", *Chimica Acta Turcica*, 20, 167-172.
- KOÇAK, M. and BEKAROĞLU, Ö., 1984"Synthesis of Ethane-1.2-Bis(thioglyoxime) and its Complexes With Niche(II), (Cobalt(III)), Copper(II), Cadmium(II) and Uranyl(VI)". *Synth. React. Inorg. Met.-Org. chem.*, 14. 689-701.
- KOÇAK, M. and BEKAROĞLU, Ö., 1985" The Synthesis and Complex Formation of N-(2-methylpyridyl) aminoglyoximes", *Synth. React. Inorg. Met.- Chem.*, 15. 479-491
- NESMEYANOV, A. N. And NESMEYANOV, N. A., 1974. " *Fundamental of Organic Chemistry*, 2. 166. Moskow Mir Publised (1976).
- ÖZCAN, E. And MİRZAOĞLU, R., 1988. "Synthesis of Four New substituted Arylamino glyoximes and Their Complexes with Copper(II), Nickel (II), Cobalt(II) and Palladium(II)". *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 18, 559-574.

- 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 Molecular Structure*, 249,277.
- PAPAFIL, M. A.,KLEINSTEIN, A. And MACOVEI,1956. The Colorimetric Determination of Cupper Whit Diphenyl-di-o-tolyl-Oxamidine, *Analele Stiint Univ. Al. I.Cuza Lasi,Sect.,I (N.S.),2*, 241-250.
- PATA, S.,1970."The Chemistry of The Carbon-Nitrogen Double Bond", 386 London.
- PONZIO, G., BALDROCCO, F., 1930.*Gazz. Chim. Ital.*, 60. 415.
- PORTERFIELD, W. W., 1986. *Inorganic Chemistry*, Addison Wesley Publishing Co., p286, Canada
- SARIKAHYA, Y., GÜLER, Ç., SARIKAHYA, F., 1987. *Genel Kimya II*, Bük Basımevi, Bornova/İzmir.
- SCHRAUZER, G. N. And WINDGASSEN, R.J., 1967 On Hydroxyalkyl-Cobaltoximes and Their Mechanism of a Cobamide Dependent Diol Dehdrase, *J.Am.Chem.Soc.*, 89,143-147.
- SERİN, S. and BEKAROĞLU, Ö., 1981."The Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of 1,3-diphenyl-2-thioxa-4,5-bis (hidroxyimino) imidozoline. *Z.Anorg.Allg.Chem.*, 496.197-204.
- SMITH. P. A. S.. 1966. " The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds ". 2, 29-68, Net Work.
- ŞEKERCİ, M.1997. 1,3-Dioksasikloalkan Alkilamino Grupları İçeren Ligandların Metal Komplekslerinin Eldesi. F. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü. Doktora Tezi, Elazığ.
- TAN. N. And BEKAROĞLU, Ö., 1983. Synthesis of Some Organo-metalik Compounds of 1,2-acenaphtylene-Dion Dioxime and Comparison Whit B Model Compounds. *Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chem.* 13. 666-682.
- TAŞ. E.,1997. Aminoksim Türevlerinin Sentezi. Karakterizasyonu ve Bazı Metallerle Komplekslerinin İncelenmesi. F. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü. Doktora Tezi. Elazığ.
- TUNALI, N. K., ÖZKAR, S.. 1993. *Anorganik Kimya*, Gazi Üniv. Yayınları No: 185. Ankara

UÇAN,H.İ.and MİRZAOĞLU,R.,1990. The Synthesis and Complex Formation of Six New Unsymmetrical vic- Dioximes,Synth. React.Inorg.Met.-Chem.,20,437-449.

UNGNAGE, H.E., KISSINGER, L.W., NARATH, A., and BARHAM,D.C.,1963. j.Org. Chem.,28. 134.

