

7911

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ *FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

KİMYA PROGRAMI

YENİ CROWN ETER SENTEZİ VE KOMPLEKS
FORMASYONLARININ İNCELENMESİ

Kimyager Halit KANTEKİN

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"Yüksek Lisans (Kimya)"
Ünvanının Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 02.01.1990

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 23.01.1990

Tez Danışmanı : Yrd.Doç.Dr.Yaşar GÖK
Jüri Üyesi : Prof.Dr.Nurbay GÜLTEKİN
Jüri Üyesi : Yrd.Doç.Dr.H.Basri ŞENTÜRK

Enstitü Müdürü: Doç.Dr.Temel SAVAŞKAN

OCAK - 1990

TRABZON

Y. C.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi

ÖNSÖZ

Bu çalışma K.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Yüksek Lisans Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın Yüksek Lisans tezi olarak seçiminde ve çalışmalarım süresince, değerli bilgileriyle bana yön veren, yakın ilgi ve desteklerini esirgemeyen sayın hocam Yrd.Doç.Dr. Yaşar Gök'e minnet ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Spektrumların alınmasında ; NMR spektrumları ve elemental analiz için TÜBİTAK Temel Bilimler Araştırma Enstitüsü müdürü ve İ.T.Ü Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanı sayın Prof.Dr.Özer Bekâroğlu'na ve IR spektrumları için Yrd.Doç.Dr.Mehmet Tüfekçi'ye teşekkürlerimi sunarım.

Not: Bu çalışmanın bir kısmı "Chemische Berichte" (1990, Fed. Almanya) dergisinde yayına kabul edilmiş, diğer bir kısmı ise "Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry" (1990, U.S.A) dergisine gönderilmiştir.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	III
SUMMARY	IV
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
BÖLÜM 2. OKSİMLER	5
2.1. Oksimlerin İsimlendirilmesi	5
2.2. Oksimlerin Özellikleri	6
2.3. Oksimlerin Geometrik İzomerizasyonu	7
BÖLÜM 3. OKSİM KOMPLEKSLERİ	10
3.1. Oksimler Konusunda Son Gelişmeler	15
BÖLÜM 4. DENEYSEL KISIM	17
4.1. Kullanılan Aletler	17
4.2. Ligandın Sentezi	18
4.2.1. Benzo [15-crown-5] Sentezi	18
4.2.2. 4 ⁻ -Nitrobenzo [15-crown-5] Sentezi	18
4.2.3. 4 ⁻ -Aminobenzo [15-crown-5] Sentezi	18
4.2.4. N,N ⁻ -Bis(benzo-15-crown-5) Tiyüenin Potasyum Tuzu, BTU.KCl Sentezi	19
4.2.5. N,N ⁻ -bis(benzo-15-crown-5) Tiyüre, BTU Sentezi.	19
4.2.6. 1,3-Bis(benzo-15-crown-5)-2tiyookso-4,5-bis(hid- (roksimino) imidazol, H ₂ L Sentezi	20
4.2.7. 1,3-Bis(benzo-15-crown-5)-2-tiyookso-4,5-bis (hidroksimino) imidazolün sodyum tuzu, H ₂ L.2NaCl sentezi	21
4.2.8. 1,3-Bis(benzo-15-crown-5)-2-tiyookso-4,5-bis (hidroksimino) imidazolün sodyum perklorat tuzu, H ₂ L.2NaClO ₄ sentezi	22
4.3. Komplekslerin Sentezi	22
4.3.1. [Ni(HL) ₂ .4NaClO ₄] , [Co(HL) ₂ .4NaClO ₄] ve [Cu(HL) ₂ .4NaClO ₄] Sentezi	22
4.3.2. [Pd(HL) ₂ .4NaClO ₄] Sentezi	23
4.3.3. [Co(HL) ₂ (Benzimidazol)Cl.4NaClO ₄] Sentezi	24
4.3.4. [UO ₂ (HL)(OH)] ₂ .4NaClO ₄ Sentezi	25

BÖLÜM 5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	27
KAYNAKLAR	35
EKLER	
ÖZGEÇMİŞ	



ÖZET

Bu çalışmada, literatürde bulunmayan 1,3-Bis(benzo-15-crown-5)-2-tiyookso-4,5-bis(hidroksimino)imidazol⁻in (H_2L), 4⁻-aminobenzo-15-crown-5 ve tiyokarbonildiklorürden hazırlanmış olan N,N^- -bis(benzo-15-crown-5) tiyoüre ve siyanojen-di-N-oksitten sentezlenmiştir. H_2L^- 'nin Ni(II), Pd(II), Cu(II), Co(II) ve Co(III) komplekslerinde M:L oranı 1:2⁻dir, ve vic-dioksimlerin bir çoğunda olduğu gibi 2 azot atomu ile koordinasyonu sağlamaktadır. $[Co(HL)_2(Benzimidazol)Cl. 4NaClO_4]$ benzimidazol ve klorür iyonu gibi aksiyal ligandlar kullanılarak hazırlanmıştır. H_2L , $UO_2(O_2CMe)_2. 2H_2O$ ise M:L oranı 1:1 olan kompleksler oluşturmak üzere reaksiyon vermektedir. Bütün bu kompleksler suda az çözünmektedir. H_2L ve N,N^- -bis(benzo-15-crown-5) tiyoüre (BTU)⁻'nin iyon ekstraksiyon özellikleri sulu çözeltiden diklorobenzenli ortama Li, Na ve K pikratlar şeklinde ölçülmüştür. Ligand ve komplekslerin yapıları n.m.r, i.r, uv-vis spektral verileri ve elemental analiz sonuçları ile belirlenmiştir.

SUMMARY

1,3-Bis(benzo-15-crown-5)-2-thioxo-4,5-bis(hydroxyimino)imidazoline (H_2L) has been synthesized using N,N' -bis(benzo-15-crown-5)thiourea, which has been prepared from 4'-aminobenzo-15-crown-5 and thiocarbonyldichloride, and cyanogen-di-N-oxide in dichloromethane. Ni(II), Pd(II), Cu(II), Co(II), and Co(III) complexes of H_2L have a metal-ligand ratio of 1:2 and the ligand co-ordinates the two N atoms, as do most of the vicinal dioximes. $[Co(HL)_2(Benzimidazole)Cl \cdot 4 NaClO_4]$ have also been prepared using benzimidazole and chloride ion as axial ligands. H_2L react with $UO_2(O_2CMe)_2 \cdot 2H_2O$ to give complexes with a metal-ligand ratio of 1:1. All these complexes are slightly soluble in water. The ion extraction properties of H_2L and N,N' -bis(benzo-15-crown-5) thiourea (BTU) towards Li, Na, and K picrate from aqueous solution to dichlorobenzene have been measured. The structure of these complexes and the vic-dioxime were identified by using n.m.r, i.r, and uv-visible spectral data and elemental analysis.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Koordinasyon bileşikleri teknikte birçok yerde kullanıldığından büyük ölçüde üretilmekte, ayrıca sentezlerin yapılması yönünde yeni çalışmalar sürdürülmektedir. Metal kompleks ve şelat bileşiklerinin sentezi için çeşitli yöntemler mevcuttur. Ancak seçilecek yöntem ve teknik, elde edilmesi istenilen maddeye bağlıdır. Arzu edilen madde sentezi için bir veya birkaç metod kullanılabileceği gibi, denenmemiş yeni bir yol veya metod aramak da gerekebilir.

Koordinasyon bileşikleri içersinde, vic-dioksimlerle yapılan kompleks-ayrı bir önem taşır. Oksim ismi oksi-imin ($R_1R_2 C=NOH$) adının kısaltılması ile ortaya çıkmıştır. Zayıfbazik karakterdeki azot atomu asidik karakterdeki hidroksil gruplarından oluştuğu için oksimler amfiprotik maddelerdir (Smith, 1966 s.29). Chugaev 1905 yılında dimetilglioksimin Ni(II) iyonları ile verdiği reaksiyonları inceleyerek oksimlerin geçiş metal kompleksleri konusunda bir çığır açmıştır. Bundan sonra, bir taraftan bis(dimetilglioksimato) nikel(II)'nin bugün artık kesin olarak tespit edilmiş olan 5 üyeli iki şelat halkası ve iki H-köprüsünden oluşan yapısı araştırılırken, bir yandan da yeni vic-dioksim sentezi yapılmış ve metal kompleksleri izole edilmiştir (Tschgaeff, 1907). vic-dioksimlerin sentezi için α -karbonil bileşiklerinin uygun bir çözücü içinde hidroksilamin hidroklorür ile reaksiyonu ilk akla gelen yöntemdir (Gül ve Bekâroğlu, 1983). Ancak antrakinondioksi de bu reaksiyonu gerçekleştirebilmek için piridin gibi özel çözücülerin kullanılması da gerekebilir. Diğer yandan α -dikarbonil grupları N,O,S gibi iki elektronegatif atom arasında ise hidrosilamin ile yukarıda belirtilen şartlarda dioksim elde etmek mümkün olmayacağından, NH,SH veya OH gruplarına disiyandi-N-oksit katılma reaksiyonu tercih edilir (Grundman, ve diğ.,1966). anti-Dikloroglioksimin soğukta polar olmayan bir çözücü içinde sodyum karbonat çözeltisi ile muamele edilmesi suretiyle elde edilen disiyandi-N-oksit ($\text{O}^- - \text{N} = \overset{+}{\text{C}} - \overset{+}{\text{C}} = \text{N} - \text{O}^-$), NH > SH > OH sırasına göre bu gruplara katılır.

Diaminoglioksimin çok eskiden beri bilinen bir ligand olmasına karşılık (Sarısaban ,1976), son yıllarda metal kompleksleri üzerinde yapılan incele-

melerde ilgi çekici kompleksler verdiği tesbit edilmiştir (Bekâroğlu ve diğ. , 1978). Azot atmosferi altında Co(II) iyonu ile verdiği bis (diaminoglioksimato) Co(II) diaminoglioksim kompleksinde iki ligand molekülünün Co(II) ile oksim azotları üzerinden koordinasyona girdiği, üçüncü ligand molekülünün ise serbest halde kristal yapısına katıldığı X-ışınları kristal yapısı incelenerek ortaya konulmuştur. Co(II) kompleksinin suda çözülüp hava ile Co(III)'e yükseltgenmesi sonucu elde edilen ürün hidroklorik asitten kristallendirildiğinde tris(oksamid oksim) kobalt(III) triklorür ayrılır; bu kompleksin oktahedral yapıda olduğu yine X-ışınları yardımı ile ispatlanmıştır (Nakamoto, 1970 s,231).

Geciş elementlerinin çeşitli ligandlarla kompleksleri yaklaşık 100 yıldır üzerinde çalışılan bir konu olmasına karşılık, alkali metalleri ile kompleks oluşturan ligandlar 1967 yılından beri üzerinde yoğun araştırmaların yapıldığı önemli bir konu olmuştur. Halka yapısındaki polieter bileşiklerinin alkali metal iyonları ile kompleks oluşturduğu ilk defa Pedersen tarafından tesbit edilmiş ve 33 tane çeşitli büyüklüklerde makrosiklik polieter bileşiği ve bunların alkali kompleksleri yayınlanmıştır (Pedersen , 1967). Makrosiklik polieter, poliamin, politioeter, vs, tipindeki bu bileşikler çok ilginç ve olağanüstü iyon bağlama özelliği göstermektedirler. Bu tip bileşikler iç kısımda elektronegatif veya elektropozitif bağ yapıcı atomlardan meydana gelen hidrofobik bir iç oyuk ve dış kısımda hidrofobik karakterde esnek bir çerçeveden oluşmaktadır. Çok değişik anyon katyonlar ile ve hatta nötral moleküllerle bağ yapmak üzere belirgin bir eğilimleri mevcuttur, ve bağ yaparken pekçok defa önemli konformasyonel değişimlere maruz kalırlar. Hidrofobik dış çevreleri pekçok iyonik maddeyi organik solventlerde ve membran ortamlarında çözünmüş halde tutabilir. Bunların içinde özellikle dikkat çeken, polieterlerin bazı alkali ve toprak alkali iyonlarına karşı gösterdiği kuvvetli ilgi ve selektivitedir; bu durum bu tür bileşiklerin biyolojik sistemlerdeki aktif iyon taşınımı çalışmalarında model bileşikler olarak kullanılmalarını sağlamıştır (Gök, 1989).

Bu bileşikler her ne kadar genel olarak taç eterler(Crown ether) olarak bilinmekte ise de, aslında taç eterler bir alt bölümü oluşturmaktadırlar. Değişik heteroatomlar taşıyan tek makrohalkalı bileşiklere koronandlar (coronand); yine değişik hetero atomlar ihtiva iki veya daha çok halkalı bileşiklere kriptandlar(cryptand) ve zincir yapısındaki koronand ve krip-

and analoglarına podandlar adı verilmektedir. Taç eterler ise, heteratom olarak yalnız oksijen ihtiva eden koronandlardır (Cristensen ve diğ.,1974).

Taç eterlerin isimlendirilmesi Pedersen tarafından yapılmış olup, önerilen isimlendirme şu esaslara dayanır: 1) Hidrokarbon halkalarının sayısı ve türü; 2) Polieter halkasındaki atomların sayısı; 3) Crown ismi; 4) Polieter halkasındaki oksijen atomlarının sayısı.

Makrosiklik bileşikler amonyum dahil çok değişik katyonlarla ve bazı özel durumlarda anyonlarla kompleks yapabilmektedirler. Bu iyon-makrosiklikbileşik komplekslerinin oluşumu ve termodinamik stabilitelerini etkileyen faktörler şunlardır:

- 1) Halkadaki bağ yapıcı uçların tipleri,
- 2) Halkadaki bağ yapıcı uçların sayısı,
- 3) Halkadaki bağ yapıcı uçların fiziksel yerleşimi,
- 4) İyonun ve makrosiklik bileşikteki oyuğun bağıl büyüklükleri,
- 5) Halkadaki sterik engeller,
- 6) Çözücü ve iyon ile bağ yapıcı uçların solvasyon derecesi,
- 7) İyonun elektriksel yükü.

Pedersen tarafından ilk defa sentezi yapılan makrosiklik polieter dibenzo [18-Crown-6] dır. 2-(o-hidroksifenoksi) tetrahidropiran'ın sodyum tuzu ve bis(2-kloroetil)eter'den bis [2-(o-hidroksifenoksi)etil] eter hazırlarken, ortamda bulunan az miktardaki katehol'den yan ürün olarak elde edilmiştir (Christensen ve İzatt, 1986).

Taç eter bileşikleri, aromatik veya alifatik -diol bileşikleri ile yine aromatik veya alifatik dihalojenürlerden Williamson eter sentezine benzer şekilde elde edilmektedir. Makrosiklik bileşiklerin oluşumu için ortamda bulunan katyonların reaksiyon verimine büyük ölçüde etki ettiği tesbit edilmiştir. Zincir halindeki polieterik bileşiğin siklizasyon reaksiyonundan önce ortamda bulunan katyon ile bir kompleks oluşturarak reaksiyonun ikinci adımını teşkil eden halka kapanmasınisağlayan bu olaya "template etki" adı verilmiştir.

Makrosiklik polieterler esnek konformasyona sahip polidentat ligandlardır. Metal-ligand etkileşimleri de genellikle iyon-dipol etkileşimi tipindedir (Jong ve Reinhoudt, 1980,s. 289). Taç eterler çeşitli metal iyonları ile 1:1 kompleksler oluşturmaktadırlar. Ancak, makro halkanın ve metal iyonunun yarıçapına bağlı olarak 1:2 ve 2:3 oranlarında da kompleksler mevcuttur. 1:1 oranındaki metal-taç eter komplekslerinde metal iyonu

polieter halkasındaki boşluğa yerleşmiş olarak düşünülür. Bu yapı X-ışını kristallografi çalışmaları ile de ispatlanmıştır. Halka yapısındaki polieterlerin ilginç özelliklerinden biri, bu bileşiklerin değişik katyonları selektif bir biçimde bağlayabilme yeteneğidir. Solvent ekstraksiyon araştırmaları bu yönde yoğunlaştırılmaktadır. Kriptand yapısındaki makrobileşikler metal iyonları ile daha sağlam yapıda kompleksler oluşturmaktadır. Zira bu bileşiklerde metal iyonu üç boyutlu olarak sarılmaktadır. Bu kompleksler o kadar kararlıdır ki, kriptand ilâvesi ile BaSO₄ ve TlCl'ü suda; KMnO₄'ı benzende; LiSCN, NaCl, KF, SrCl₂ ve AgNO₃'ı kloroformda çözmek mümkündür. Podand yapısındaki bileşiklerin oluşturdukları kompleksler de kararlıdır. Örneğin ; [18-Crown-6] 'ya tekabül eden pentaetilenglikol dimetileter komplekslerinin stabilitesinde büyük bir azalma görülmemesi , bu bileşiklerin kompleks oluştururken bir halka gibi davranmasından ileri gelir.

Makrosiklik bileşiklerin alkali ve toprak alkali metal iyonlarına karşı gösterdikleri kuvvetli kompleks oluşturma ilgisi, eterlerdeki oksijenlerin, S ve N ile yer değiştirmesi sonucu büyük ölçüde azalır. Komplekslerin stabilite sabitlerinde, O > NR > NH > S sırasına göre ortaya çıkan azalma, bu donör atomların elektronegativitelerindeki azalma ile doğru orantılıdır. Beklenildiği gibi, heteroatom üzerindeki negatif yük azaldıkça, heteroatom ile katyon arasındaki etkileşim de azalır (Melson ,1978,s.178).

Taç eterlerin nötral moleküllerle etkileştiği ilk defa dibenzo [18-crown-6] 'nın üre veya tioüre mevcudiyetinde metanol içersinde çözünürlüğün artmasından anlaşılmış ve kristal halinde tioüre, 1-feniltiosemikarbazid, tiobenzamid gibi birçok maddenin kompleksleri elde edilmiştir (Christensen ve İzatt, 1974).

Taç eterlere donör gruplar ihtiva eden substituentlerin takılması suretiyle hem alkali metal iyonları ile, hem de geçiş metalleri ile kompleks yapabilen ligandların sentezleri yapılmaya başlanmış ve kompleksleri izole edilmiştir. Bu alandaki çalışmalarda benzo [15-crown-5] ve dibenzo [18-crown-6] taç eterlerinin aromatik üzerinde tersiyer fosfin, π- donör gruplar (açıl, olefin, asetilen) nitril, monoksim ve hidrazon grupları ihtiva eden ligandlar elde edilmiş ve bunların alkali-geçiş metal kompleksleri izole edilmiştir (Pedersen, 1967).

BÖLÜM 2. OKSİMLER

2.1. Oksimlerin İsimlendirilmesi

Literatürde eskiden kolaylık sağlamak amacı ile bazı aldehid ve ketonlardan meydana gelen oksimler bu aldehit ve ketonların adlarının sonuna oksim kelimesi eklenerek isimlendiriliyordu. Asetaldoksim $[\text{CH}_3\text{-CH=NOH}]$ ve benzofenonoksim $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C=NOH}]$ gibi. Bugün ana grup keton veya aldehit olmak kaydıyla, hidroksimino eki vasıtasıyla oksim grubu isimlendirilir. (2.1.1) de yazılan oksim 2-hidroksimino propiyonik asid olarak isimlendirilir (Smith, 1966, s.30).



Oksimlerin ve türevlerinin geometrik izomerleri genellikle syn ve anti ön ekleriyle gösterilir. Hiç şüphesiz asimetric keton ve aldehit gruplarının ayırt edilmesi gerekir, syn-benzaldehit oksimde olduğu gibi syn-eki aldehitlerde hidrojen ve oksijenlerin aynı tarafta olması durumunda kullanılır (2.1.2) (Nesmeyanov, 1974, s.166).

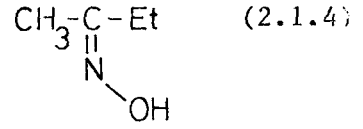


syn-benzaldehit oksim

Keton türevleri ile ketoksim grupları bulunan maddelerde ise bu ekler referans olarak alınan substitüentin yerine seçilir. Etil metil ketoksim örneğini her iki şekilde yazarsak (2.1.3 ve 4) OH ve etil grubunun farklı tarafta olması anti-ekini, aynı tarafta olması syn-ekini almasına neden olur. Metil etil ketoksim şeklinde yazıldığında da yine aynı kuralla isimlendirme yapılır.

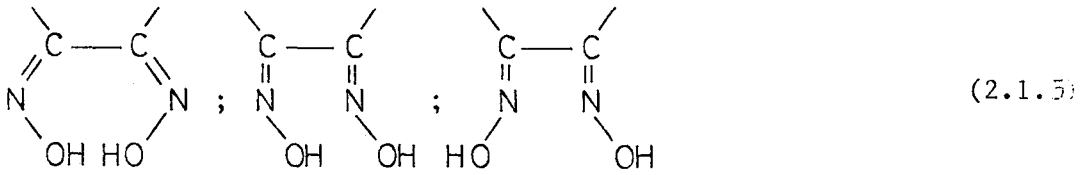


anti-etil metil ketoksim veya syn-metil etil ketoksim



syn-etil metil ketoksim veya anti-metil etil ketoksim

α -dioksimlerde ise bu ekler; OH gruplarının birbirine göre pozisyonlarına bağılı olarak kullanılmaktadır (2.1.5).



syn amphi anti
(veya syn-anti)

2.2. Oksimlerin Özellikleri

Oksimler çoğunlukla renksiz, orta derecede eriyen katı maddeler olup, suda bir dereceye kadar çözünürler. Sadece molekül ağırlıkları küçük olanlar dikkate değer ölçüde uçucudurlar (Chakravorty, 1974).

Oksimler zayıf asidik özellik gösterirler, bu nedenle seyreltik sulu NaOH de çözünürler ve CO₂ ile çökerler. Basit oksimlerin pK_A sı 10 ile 12 sınırları arasındadır. α -diketonlar dikkate değer derecede asidiktirler. Bunların pK_a:7-10 arasında değişir. Benzer sebeplerden dolayı α -dioksim-mono oksimlerden daha kuvvetli asid özelliğine sahiptir. Dioksimlerin sulu çözeltilerininin fark edilir derecede asidik olduğu bilinmektedir

Diğer taraftan oksimlerin yapısındaki (N=C) grubu zayıf bazik karakterdedir. İminlerle bazlıkları karşılaştırıldığında on kat daha zayıfdırlar. Bu hidroksil grubunun etkisinden ileri gelir. Oksimlerin çoğu derişik mineral asit çözeltilerinde çözünürler. Bu çözeltiler seyreltildiği zaman çökerler ve buradan da aside bağılı tuz kristalleri izole edilebilir.

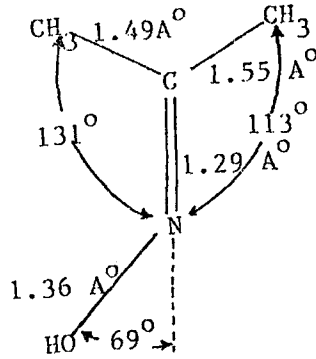
2.3. Oksimlerin Geometrik İzomerizasyonu

Oksimlerin yapıları ve çeşitli izomerik şekilleri 20.yy'ın ilk 10 senesinde aktif olarak tartışılmıştır. Daha sonra Meisenheimer ve Theilacker bu konuda çalışmalarını sürdürmüşlerdir (Gök, 1982).

Oksimlerin muhtelif yapıları X-Ray kristalografi metoduyla incelenip, aşağıdaki değerler asetonoksim için tayin edilmiştir (Tablo:2.3.1). (C=N) çifte bağın varlığında, karbon atomu iki farklı grubu ihtiva ediyorsa geometrik izomeri mümkün olmaktadır. Asetonoksimde olduğu gibi karbon atomu aynı iki grubu ihtiva ettiğinde, OH'a göre anti-durumundaki grubun bağ uzunluğu ve açı değerleri syn-durumundaki grubun değerlerinden daha farklı olmasına rağmen tek ürün mevcut olmaktadır (Freeman,1973).

	Bağ uzunluğu	Bağ açısı
C=N	1,29 Å	
N-O	1,36 Å	
CC-C(<i>syn</i>)	1,49 Å	
C-C(<i>anti</i>)	1,55 Å	
C-C-N ^o		111°
C-C ^N (<i>syn</i>)		131°
C-C ^N (<i>anti</i>)		113°

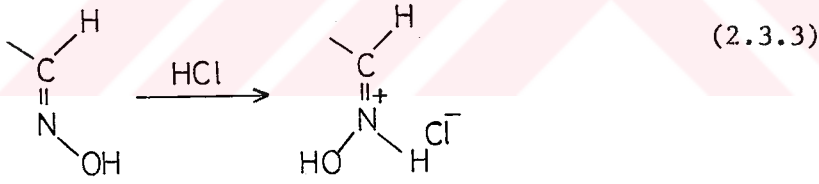
Tablo: 2.3.1. Asetonoksim için bulunan değerler



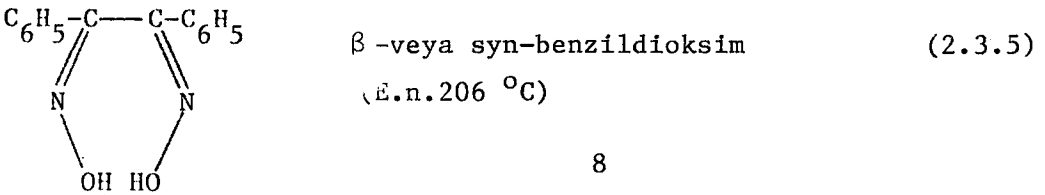
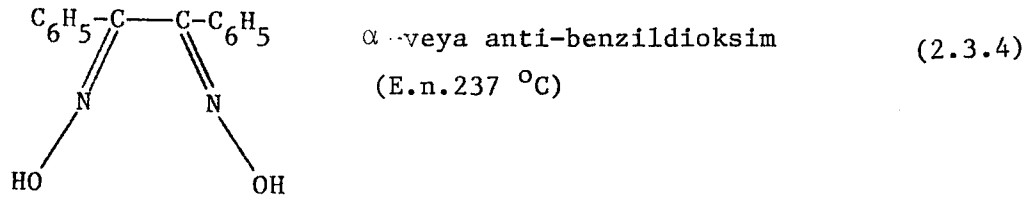
Şekil: 2.3.2. Asetonoksimde atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları

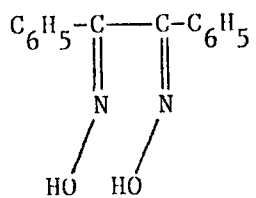
Çok sayıda aromatik aldehit ve keton oksimlerinin geometrik izomerleri izole ve karakterize edilmiştir. Bunların çoğu birbirine dönüştürülebilir (Pedersen ve Lansen, 1973). Aldoksimlerin izomerizasyon ısıları 0,5 ile 5 Kcal mol arasında değişir. İzomerizasyon ısıları arasındaki fark, tabii olarak yapılarına bağlıdır.

Geometrik izomere sahip oksimlerin konfigürasyon problemleri uzun süre aydınlatılamamıştır. Fiziksel metodların gelişmesinden önce ketoksimlerin teşhisi yalnızca Beckmann çevrilmesiyle yapılıyordu, bu teşhisin geçerli olmasının nedeni reaksiyon mekanizması hakkındaki bilgilerin yetersiz oluşundan idi. Reaksiyon mekanizması hakkındaki bilgilerin az oluşu 19. yy ve hatta 20. yy. başlarında bazı yanlış kabullere yol açmıştır ve bütün ketoksimlerin konfigürasyonuna ait ilk ciddi makale 1921 de Meisenheimer tarafından yayınlanmıştır. Spektroskopik metodlarla daha az şüpheli oksim konfigürasyonları çıkarılmış ve reaksiyon şartlarında izomerlerin birbirine dönüşümü geniş ölçüde incelenmiştir. Daha sonra stereo izomerlerin birbirine dönüşümüyle ilgili literatürlerde rastlanan en önemli not; farklı geometrik izomerizasyonun tuz teşekkülünden sonra meydana geldiğidir. syn ve amphi-izomerleri hidrojen klorürle reaksiyona girerek anti-izomerlerin hidroklorürleri teşekkül eder (2.3.3) (Gök ve Serin, 1988).



Dioksimlerin amphi-izomerleri, anti-izomerlerinden daha yüksek enerjiye olmalarına rağmen erime noktaları genellikle daha düşüktür (Serin ve Bekaroğlu, 1983). Benzil dioksimin stereo izomerleri için bu özellik şekil (2.3.4,5,6) da gösterilmiştir.





γ -amphi-veya syn-anti-benzildioksim
(e.n.166 °C)

(2.3.6)



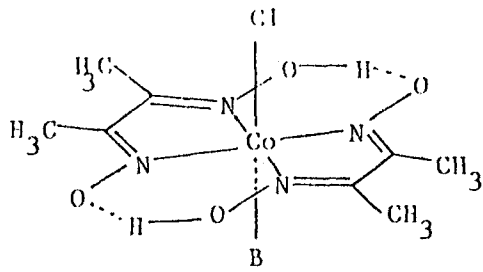
BÖLÜM 3. OKSİM KOMPLEKSLERİ

α -Dioksimler ve muhtelif metallerle vermiş oldukları şelat bileşikleri hakkında oldukça fazla çalışma yapılmıştır. 1905 yılında L.Tschugaeff tarafından nikel dimetilglioksim kompleksinin izole edilmesinden sonra bu çalışmalar başlamış, günümüze kadar değişik şekillerde devam etmiştir. Yine 1907 yılında dimetilglioksimin Co (III) ile vermiş olduğu kompleks L.Tschugaeff tarafından izole edilmiştir (Tschugaeff, 1907).

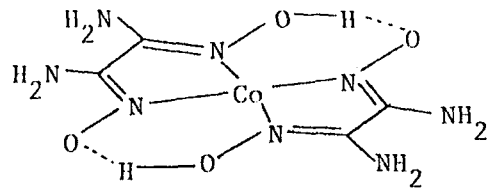
Dimetilglioksim ve diaminoglioksim ile iki değerlikli kobalt iyonları çok çeşitli şekillerde reaksiyona girerek yapı ve magnetik özellikler bakımından birbirinden farklı koordinasyon bileşiklerini verirler. Bu durumu bir teori ile tam manasıyla karakterize etmek imkânsızdır. Dimetilglioksim taktirinde $CoCl_2$ kullanmak suretiyle squarpyramidal veya oktahedral bir kompleks meydana geldiği halde (3.1) diaminoglioksim ile squarplanar bir kompleks meydana gelir (3.2) (Sarısaban, 1976).

Bu tip iki şelat bileşiği arasındaki fark yalnız yapı bakımından değil fakat daha önemlisi stabilite bakımından da ileri gelmektedir. Dimetilglioksim kobalt kompleksi (cobaloksime) vitamin B_{12} ve koenzimlerin kimyasal bir modeli olacak özellikler göstererek biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılmasında kullanılmıştır (3.3). Zira, bu bileşiği sodyumborohidrat ($NaBH_4$) gibi indirgeyici maddelerle muamele edildiğinde kompleks herhangi bir parçalanmaya uğramadan Co^{+1} e, aynen B_{12} vitamininde olduğu gibi, indirgenebilmiştir (Tan, 1982). Halbuki diaminoglioksim ile yapılan bileşik böyle bir indirgeme reaksiyonuna tabi tutulduğunda kompleksin tamamının parçalandığı görülmüştür. Bu durum, dimetilglioksimdeki iki metil grubu yerine amino gruplarının girmesiyle oksim gruplarındaki elektron yükünün kuvvetli delokalizasyonu sonucu oksim azotu ile metal arasındaki bağın gevşemesinden ileri gelir. nitekim diaminoglioksim üzerinde X-ışını, fotoelektron spektroskopisi ile yapılan ölçümler neticesinde oksim azotu ile amino azotu arasında, bağ enerjilerinde bir fark görülmüştür (Schrauzer ve Kohnle, 1964).

Diğer taraftan eskiden beri bilinen bis(dimetilglioksimato)-piridino kobalt kompleksi, son zamanlarda yapılan çalışmalar neticesinde, bir mol dimetilglioksim ile daha reaksiyona girerek yine altı koordinasyon sayılı yeni bir kompleks türü oluşturduğu ortaya konulmuştur (3.4) (Bekâroğlu, 1969).

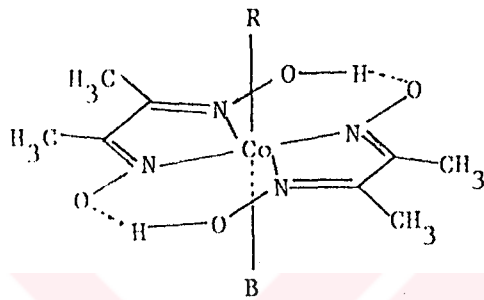


(3.1)



(3.2)

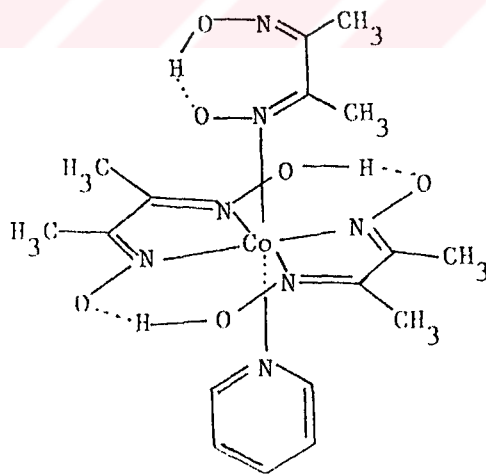
B : Piridin veya bir baz



(3.3)

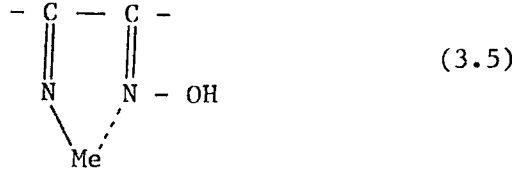
B : Bir baz, piridin, trifenilfosfin vb.

R : Alkil veya aril



(3.4)

Pfeiffer ve Richarz, oksimlerin iç kompleks oluşturdıklarını iddia etmişler ve iç kompleks oluşumu sırasında molekülün oksim gruplarının birinin bazik, diğerinin asidik davrandığını belirtmişlerdir (3.5) (Feigl, 1949 s. 408).



Oksim gruplarının birinin bazik karakteri $M(\text{oksim})_2 X_2$ tipindeki bileşiklerde ortaya çıkar. Bu tip bileşikler su ile kolaylıkla bozunan karar-sız maddelerdir. Thilo'nun belirttiğine göre dimetilglioksim taktirinde $M(\text{DH}_2)\text{Cl}_2$ tipindeki komplekslerin kararlılıkları $\text{Co} > \text{Ni} > \text{Cu}$ sırasına göre azalır. Bu nedenle bakır komplekslerini elde etmek imkânsızdır (Gök, 1981).

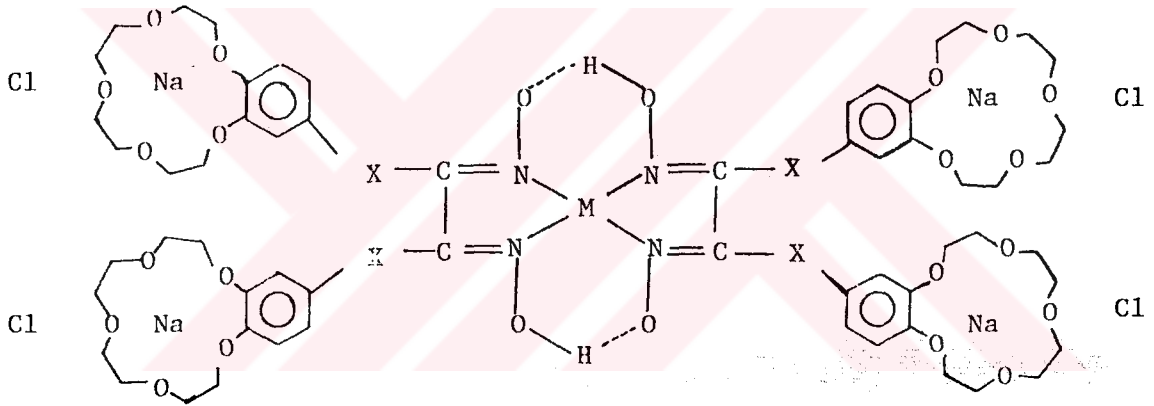
α -Dioksimlerin Nikel (II) ile verdikleri kompleksler bu yüzyılın başından beri ilgi uyandırmıştır. Özellikle Nikel (II) in dimetilglioksimle kantitatif tayini bu ilginin büyük sebebi olmuştur. α -Dioksimler Nikel (II) ile farklı konfigürasyonda, farklı renk ve özellikte kompleksler vermektedirler. Genellikle α -dioksimlerin anti-formlarıyla kiremit kırmızısı amphi-formlarıyla yeşilimsi-sarımsı kompleksler oluştururlar. Fakat kompleksler bu iki formlarının dönüşüm enerjilerinin düşük olması sebebiyle birbirine dönüşebilirler. Düşük enerjili olan anti-formuna dönüşüm genellikle hakimse de bunun istisnaları vardır (Serin ve Bekâroğlu, 1983).

Şelatlar genellikle beşli ve altılı halkalardan oluşurlar. Genel olarak halka doymuş ise, beş üyeli şelatlar, bir veya daha fazla çifte bağ var ise, bu taktirde altılı şelatlar daha kararlı olur. α -Dioksimler bu kuralın dışına çıkarlar. α -Dioksimler bazı geçiş metalleri ile verdikleri komplekslerde iki çifte bağ bulunmasına rağmen; örneğin Ni^{+2} , Cu^{+2} , Co^{+3} ile beş üyeli şelat halkası oluşturarak çok sağlam yapılar meydana getirirler. (Bekâroğlu, 1972, s.199).

Nikel taktirinde yapı squarplanar veya tetrahedral olur. Yapılan çalışmalarda Nikel (II) nin mavi kompleksinin paramagnetik sp^3 konfigürasyonunda ve tetrahedral yapıda olduğu, portakal renkli komplekslerinin diamagnetik ve squarplanar geometride ve dsp^2 konfigürasyonunda bulunduğunu göstermiştir.

vic-Dioksimlerin amphi- geometrik izomerlerinde anti-formlarında olduğu gibi oksijen molekülleri arasında hidrojen köprüleri oluşmaktadır. Çünkü bu tip oksimlerde kompleksleşmeye hem azot üzerinde hemde oksijen üzerindeki çiftleşmemiş elektronlar katılmaktadır (Gök ve Serin, 1988).

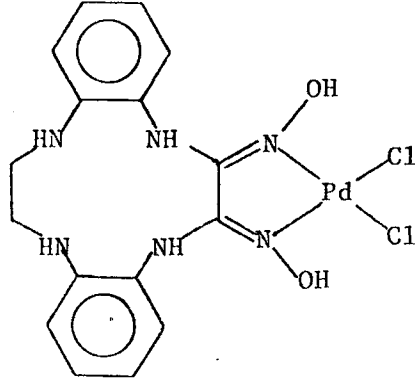
20 yıllık bir geçmişi olmakla beraber makrosiklik eterler son yıllarda üzerinde çok fazla çalışmaya yapılan bir alan olmuştur. Faz reaksiyonlarına imkân vermeleri moleküler kaviteye uygun iyon çaplı katyon bağlayarak iyonik hale gelmeleri, seçimli iyon bağlayabilmeleri koordinasyon kimyasında ilgi alanına girmelerini sağlamıştır. vic-Dioksimler ve onların kompleksleri bu ilginin odaklarından birisidir (Gök, 1989). N,N'-bis (benzo-15-crown-5)diaminoglioksim grubuyla crown eter gruplarının birleşimine iyi bir örnektir (3.6) (Gül ve Bekâroğlu, 1983).



(3.6)

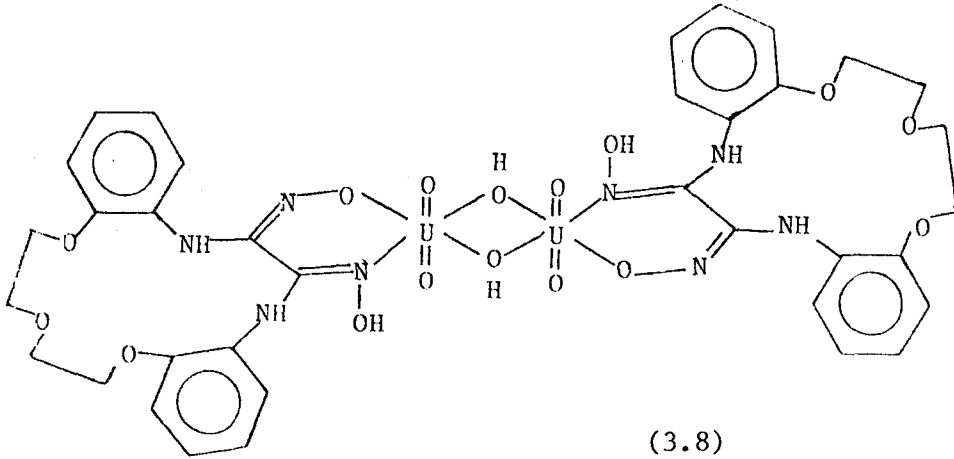
X=NH, S

vic-Dioksimler geçiş metalleri ile her zaman metal ligand oranı (1:2) olacak tarzda kompleks oluşturmazlar. Bazen iyon çapı büyük geçiş metalleri (1:1) lik bazen de (2:2) lik kompleksler meydana getirirler. Dibenzo [e,k] -2,3-bis(hidroksimino)-1,4,7,10-tetraaza-2,5,8,9-tetrahidrosiklododezin'in Pd kompleksinde olduğu gibi metal ligand oranı (1:1) dir (3.7) (Bank ve Bekâroğlu, 1983).



(3.7)

Bazı denizler radyoaktif maddeler ihtiva etmektedirler. Ancak radyoaktif madde konsantrasyonu düşüktür. Düşük konsantrasyondaki bu kıymetli maddeleri kazanmak için oksim ve crown eter komplekslerinin kompleksleştirici etkisinden yararlanmak düşünülmüştür. Dibenzo [e,k] -2,3-bis (hidroksimino)-1,4-diaza-7,10,13-triokso-2,3,8,9,11,12-hegza hidrosiklopentodesin bu amaçla kullanılmış ve kararlı kompleksler elde edilmiştir (3.8) (Karadeniz ve Bekâroğlu, 1983).

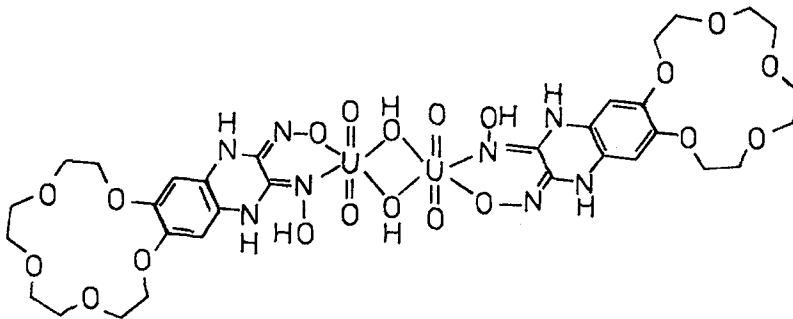


(3.8)

3.1. Oksimler Konusunda Son Gelişmeler

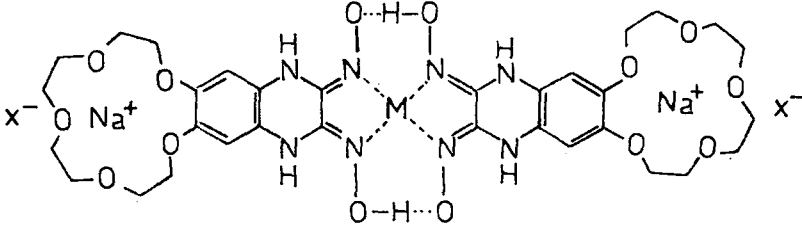
Substitue aminogliksim, N-(4-sulfoamidofenil)gliksim (SAGH₂), N-(4-nitrofenil)aminogliksim (NGH₂), N-(4-tolil)aminogliksim (OTGH₂) ve N-(2-tolil)aminogliksim (OTGH₂) antiklorgliksim ve onun yerini tutabilen substitue aminlerden sentezlenmişlerdir. Bu oksimlerin hepsinin anti formunda olduğu IR ve NMR verilerine göre belirlenmiştir. Bu dört ligandın Cu (II), Ni (II), Co (II) ve Pd (II) ile oluşturdukları kompleksler squarplanar yapıda olup, H-köprüsü içeren bu yapılarda Cu (II) 1:1 lik kompleksi dışında M:L oranı 1:2'dir (Özcan ve Mirzaoğlu, 1988).

Yeni bir ligand olan 2,3-bis(hidroksimino), 1,2,3,4-tetrahidro [15-crown-5] guinokzalinin (LH₂)'nin sentezi yapılmıştır. Crown eter grubu ihtiva eden yeni bileşiklerin sentezi ile bu bileşiklerin alkali metal iyonlarına karşı büyük bir ilgi gösterdikleri Pedersen tarafından incelenmiştir. Ayrıca diaminogliksimin çeşitli geçiş-metalleri ile kompleksleri de incelenmiştir. Böylece çeşitli siklik, makrosiklik oksimlerin ve vic-di-oksimlerin sentezleri, reaksiyonları ve kompleks oluşumları üzerine çalışılmıştır. İki makrosiklik eter grubu ihtiva eden yeni bir vic-dioksım kompleksi, N,N'-bis 4'-benzo [15-crown-5] diaminogliksim incelenmiştir (Gül ve Bekâroğlu, 1983). H₂L'nin uranil kompleksinin planar olmayan yapısı şekil (3.1.1) de gösterilmektedir.



(3.1.1)

Ni (II) tuzlarının LH_2 ile oluşturduğu $(LH_2).2 NaClO_4.2 H_2O$ 'nun yapısı (3.1.2) de gösterilmektedir.

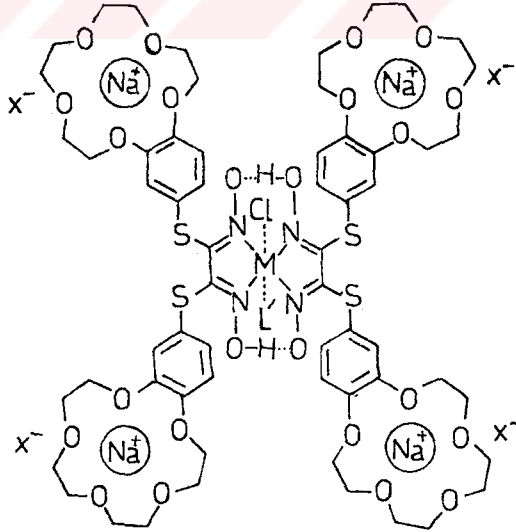


(3.1.2)

$X^- = ClO_4^-$ veya Cl^-

$M = Ni (II)$ veya $Pd (II)$

Bis(4⁻-benzo [15-crown-5]) ditiyoglioksim (H_2L), metanolde 4⁻-merkapto benzo [15-crown-5] , anti-diklorglioksim ve sodyum karbonattan hazırlanmıştır. H_2L 'nin Ni (II), Pd (II), Cu (II), Co (II) ve Co (III) ile vermiş olduğu komplekslerde M:L oranı 1:2'dir. vic-dioksimlerin çoğunda olduğu gibi 2 azot atomu ile koordinasyon sağlanmaktadır (3.1.3) (Ahsen ve Gökçeli, 1987).



$M = Ni (II), Pd (II), Cu (II)$ ve $Co (II)$ ($X^- = ClO_4^-$) ($L^- = PPh_3$)

(3.1.3)

BÖLÜM 4. DENEYSEL KISIM

4.1. Kullanılan Aletler

1. Infrared (IR) spektrofotometresi: Perkin-Elmer 177

K.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Spektroskopi Laboratuvarı.

2. Ultraviyole-Visible (UV-VIS) Spektrofotometresi: GBC 911

K.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Spektroskopi laboratuvarı.

3. Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) Spektrofotometresi: Bruker 200 MHz

TÜBİTAK Temel Bilimler Araştırma Enstitüsü-Gebze

4. Elemental Analiz Cihazı: Perkin-Elmer 240C Elemental Analyzer

TÜBİTAK Temel Bilimler Araştırma Enstitüsü-Gebze

4.2. Ligandın Sentezi

4.2.1. Benzo [15-crown-5] Sentezi:

Bu madde literatüre uygun olarak sentezlenmiştir (Pedersen, 1967). 55 g katehol (0.5 mol), 1500 ml n-butanol ve 42 g (1.05 mol) NaOH'ın 50 ml sudaki çözeltisinden oluşan karışımdan 5 dakika azot geçirerek, 115.5 g (0.5 mol) 1,11-dikloro-3,6,9-trioksa-undekan ilâve edilir. 30 saat geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatılır. Bu müddet sonunda, 4 ml derişik HCl ile asidlendirilir, 30°C ye soğutulur, süzülür, katı madde 250 ml metanol ile yıkanır. Süzüntü ve yıkama çözeltileri birleştirilir, evaporatör de kuruluğa kadar çözücüler uzaklaştırılır. Kalıntı 400 ml petrol eteri veya n-heptan ile kaynatılarak 5 defa ekstrakte edilir. Beyaz kristal halinde 78 g (%58) benzo [15-crown-5] elde edilir. Erime noktası 79 °C dir.

4.2.2. 4⁻-Nitrobenzo [15-crown-5] sentezi:

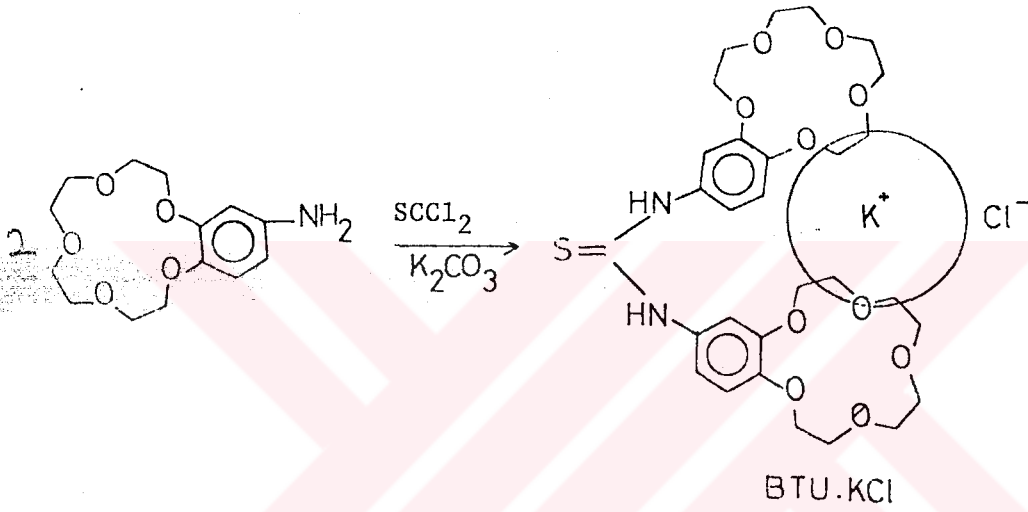
Bu madde literatüre uygun olarak sentezlenmiştir (Ungaro, 1976). 10 g benzo [15-crown-5] (0.037 mol) 140 ml CHCl₃ ve 120 ml asetik asit karışımında çözülüp karıştırılarak, 40 ml HNO₃ (% 65) 30 dakika içersinde damlatılır ve oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmaya devam edilir. Bu karışım, Na₂CO₃ veya NaOH çözeltisi ile nötralleştirilir, kloroform fazı ayrılır. Su fazı üç defa kloroform ile ekstrakte edilir. Kloroform fazları birleştirilir, Na₂SO₄ üzerinde kurutulur. Kloroform uçurulduğunda sarı bir madde kalır. Etanolden tekrar kristallendirilerek saflaştırılır. Verim 9.3 g (% 79.6), erime noktası 84 °C .

4.2.3. 4⁻-Aminobenzo [15-crown-5] sentezi:

Bu madde literatüre uygun olarak sentezlenmiştir (Schori ve diğ. 1973). 5 g (0.016 mol) 4⁻-nitrobenzo [15-crown-5] 100 ml n-butanolde çözülür, 0.9 g % 10 Pd/aktif kömür ve 22 ml % 100 hidrazinhidrat ilâvesi ile indirgeme başlatılır. Geri soğutucu altında 1 saat kaynatılan çözeltinin köpükleri renksizleşince süzülür ve 30 ml n-butanol ile yıkanır. Birleştirilen süzüntüler buharlaştırılır. Kalıntı kloroform fazına çekilip su ile iki defa yıkanarak hidrazin uzaklaştırılır. Kloroform çözeltisi Na₂SO₄ üzerinde kurutulur ve çözücü uçurulur. Yağ halindeki kalıntı 2-propanolden soğukta 1 haftada beyaz iğne halinde kristallendirilir. Verim 3.4 g (% 75), erime noktası 73 °C dir.

4.2.4. N,N⁻Bis(benzo-15-crown-5) tiyoüenin potasyum tuzu, BTU.KCl Sentezi:

Tiyokarbonildiklorürün (1.15 g, 10 mmol)⁻nün 20 ml mutlak etanoldeki çözeltisi, (5.66 g, 20 mmol) 4⁻-aminobenzo(15-crown-5)⁻in ve (1.382 g, 10 mmol) K₂CO₃⁻in 180 ml mutlak etanoldeki çözeltisine -10 °C de ilâve edilir. Karışım sürekli karıştırılarak aynı sıcaklıkta 5 saat tutuldu. Oluşan beyaz çökelek süzüldü, mutlak etanol ile yıkandı, vakumda kurutuldu. Verim 6.11 g (% 89.5), erime noktası 224 °C (4.2.4.1).



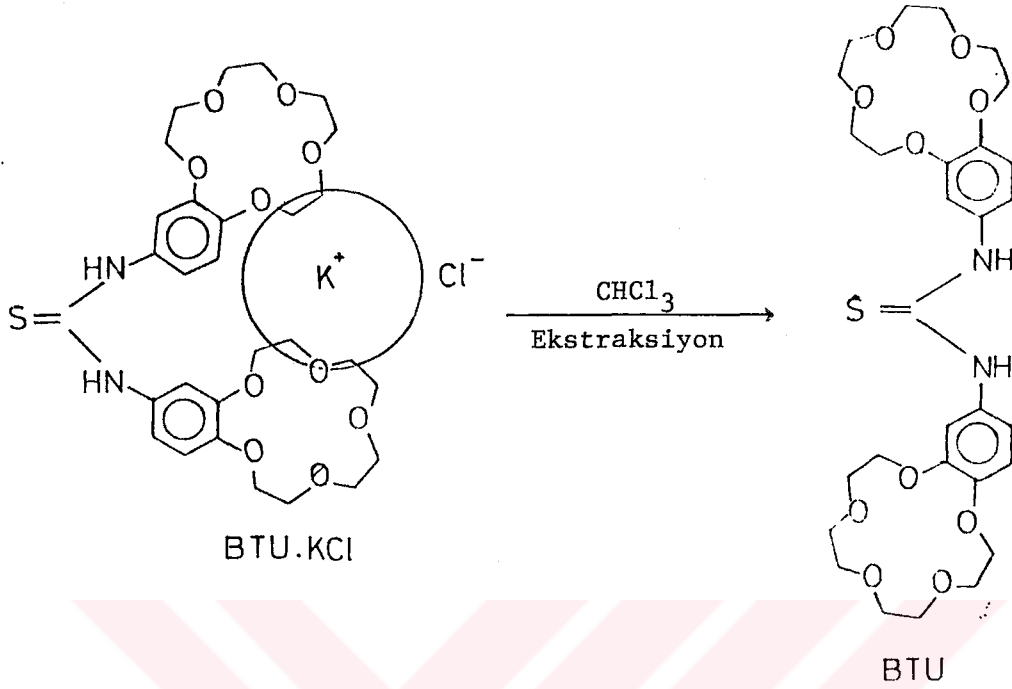
(4.2.4.1)

UV-VİS(alkol/su): 251 nm ($\epsilon = 17650$), 275 nm ($\epsilon = 15240$), 312 nm ($\epsilon = 29600$), 352 nm ($\epsilon = 1604$).

4.2.5. N,N⁻Bis(benzo-15-crown-5) tiyoüre, BTU Sentezi:

(6 g, 8.79 mmol) N,N⁻bis(benzo-15-crown-5)tiyoüre⁻nin potasyum klorür tuzu 225 ml suda çözüldü ve 225 ml kloroform ile ekstrakte edildi. Çözelti susuz MgSO₄ ile kurutuldu, ve sonra vakumda kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Beyaz ürün vakumda kurutuldu. Verim 4.26 g (% 79.8), erime noktası 106 °C (4.2.5.1).

UV-VİS(CHCl₃): 263 nm ($\epsilon = 47770$), 276 nm ($\epsilon = 44100$), 316 nm ($\epsilon = 36480$), 352 nm ($\epsilon = 6080$).



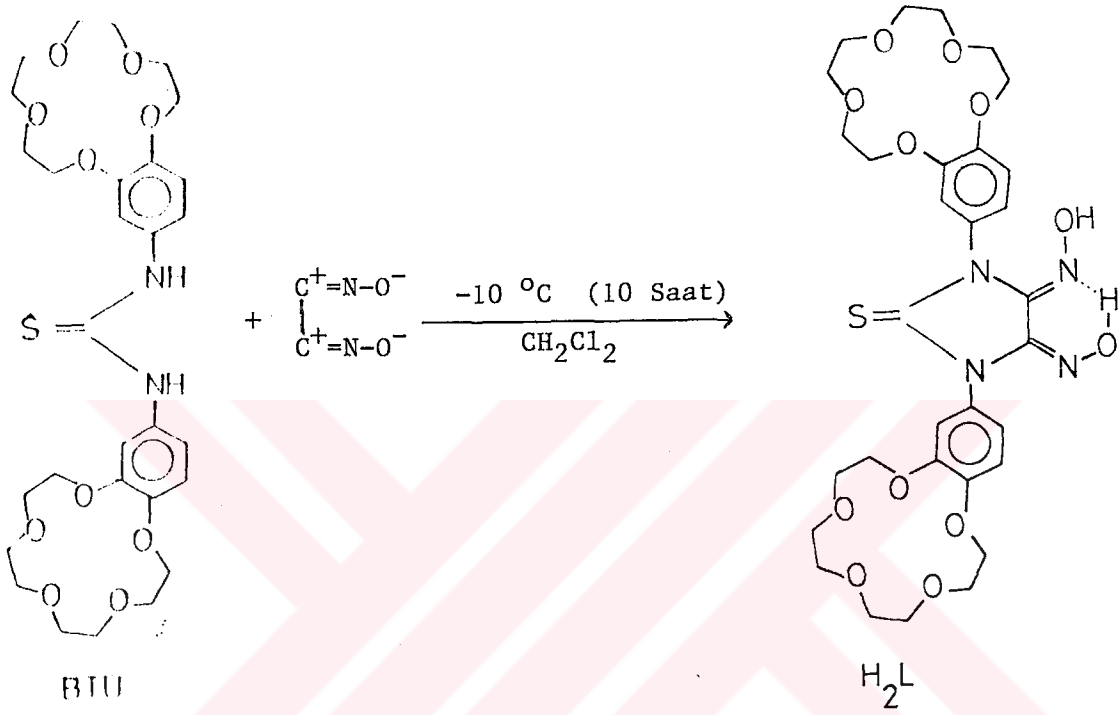
(4.2.5.1)

4.2.6. 1,3-Bis(benzo-15-crown-5)-2tiyookso-4,5-bis(hidroksimino) imidazol, H_2L Sentezi:

(3.648 g, 6 mmol), N,N' -Bis(benzo-15-crown-5) tiyoüre 50 ml diklorometanda çözüldü ve $-10\text{ }^\circ\text{C}$ yesoğutuldu. 30 ml diklorometanda (0.942 g, 6 mmol) diklorgliksim içeren siyanojen-di-N-oksit çözeltisi BTU çözeltisine ilâve edildi. Reaksiyon $-10\text{ }^\circ\text{C}$ de 10 saat sürdürüldü. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı $0\text{ }^\circ\text{C}$ ye ısıtıldı, ve H_2L dietileter ilâvesiyle çöktürüldü.

Açık sarı çökelek süzüldü. Soğuk etanol ve dietileterle yıkandı. Ham ürün 300 ml etanol/petrol eteri (1:5) de kristallendirildi. Açık sarı kristaller süzüldü, soğuk etanolle yıkandı ve sonra vakumda kurutuldu. Verim 2.30 g (% 55.4), erime noktası $141\text{ }^\circ\text{C}$ (bozunma) (4.2.6.1).

UV-VİS(CH_2Cl_2): 260 nm ($\epsilon=18520$), 320 nm ($\epsilon=3137$), 345 nm ($\epsilon=1212$).



(4.2.6.1)

4.2.7. 1,3-Bis(benzo-15-crown-5)-2-tiyookso-4,5-bis(hidroksimino) imidazolün sodyum tuzu, H₂L.2 NaCl Sentezi:

(1.216 g, 2 mmol) N,N'-Bis(benzo-15-crown-5) tiyoüre, 40 ml mutlak etanolde katı NaHCO₃'ün (0.33 g, 4 mmol)'nün varlığında hazırlanan çözeltiliye ilâve edildi. ve karıştırılarak 60 °C ye kadar ısıtıldı. Bu çözeltiliye (0.314 g, 2 mmol) diklorglioksimin 15 ml etanoldeki çözeltisi yavaş yavaş ilâve edildi. Reaksiyon aynı sıcaklıkta 2 saat sürdürüldü. Sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu, karışım süzüldü, ve mutlak etanolle yıkandı. Süzüntü -5°C ye soğutuldu, ve H₂L.2 NaCl 170 ml dietil eterin ilâvesiyle çöktürüldü. Çökelek süzüldü, soğuk diklorometan ve dietil eterle yıkandı. Vakumda kurutuldu. Verim 1.13 g (% 69.87), erime noktası 192 °C (bozunma).

UV-VİS(etanol): 245 nm ($\epsilon = 50675$), 312 nm ($\epsilon = 2427$), 351 nm ($\epsilon = 809$):

4.2.8. 1,3-Bis(benzo-15-crown-5)-2-tiokso-4,5-bis(hidroksimino)imidazolün sodyum perklorat tuzu, $H_2L \cdot 2 NaClO_4$

(0.40 g, aşırı) $NaClO_4$ 'ün 10 ml etanoldeki çözeltisi, (0.20 g, 0.289 mmol) H_2L 'nin 20 ml etanoldeki çözeltisine sürekli karıştırılarak ilâve edildi. Oluşan beyaz çökelek süzüldü soğuk diklorometan ve soğuk mutlak etanolle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim 0.257 g (% 95.18), erime noktası 178 °C (bozunma).

UV-VİS(etanol/su): 251 nm ($\epsilon = 49663$), 273 nm ($\epsilon = 54183$), 312 nm ($\epsilon = 4888$), 352 nm ($\epsilon = 1629$).

4.3. Komplekslerin Sentezi

4.3.1. $[Ni(HL)_2 \cdot 4 NaClO_4]$, $[Co(HL)_2 \cdot 4 NaClO_4]$ ve $[Cu(HL)_2 \cdot 4 NaClO_4]$ sentezi:

(0.119 g) $NiCl_2 \cdot 6 H_2O$, (0.119 g) $CoCl_2 \cdot 6 H_2O$ ve (0.086 g) $CuCl_2 \cdot 2 H_2O$ 'nun 10 ml etanoldeki çözeltileri (0.629 g, 1 mmol) H_2L 'nin 20 ml etanoldeki çözeltisine ilâve edildi. Bu karışım 60 °C ye ısıtılırken (0.1 M, 3 ml) $(C_2H_5)_3N$ ilâve edildi. Berrak çözelti bu sıcaklıkta 1 saat ısıtıldı. Sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve $NaClO_4$ 'ün etanoldeki doygun çözeltisinden 10 ml ilâve edildi. Çökelek süzüldü diklorometan ve soğuk etanolle yıkandı ve sonra kuru dietileterle kurutuldu. Portakal kırmızısı renkli

$Ni(HL)_2 \cdot 4 NaClO_4$ elde edildi. Verim 0.925 g (% 96.65), erime noktası 225 °C (bozunma).

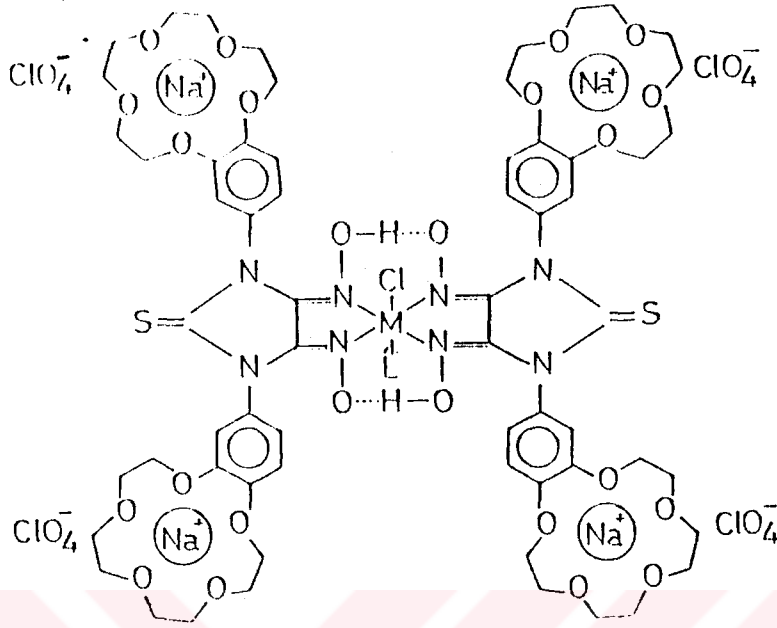
UV-VİS(DMF): 273 nm ($\epsilon = 19300$), 275 nm ($\epsilon = 20560$), 313 nm ($\epsilon = 12464$), 352 nm ($\epsilon = 7639$), 395 nm ($\epsilon = 11250$).

Kahve $Co(HL)_2 \cdot 4 NaClO_4$ 'ün verimi 0.895 g (% 92.93), erime noktası 210 °C.

UV-VİS(DMF): 276 nm ($\epsilon = 34570$), 316 nm ($\epsilon = 22510$), 352 nm ($\epsilon = 13870$), 395 nm ($\epsilon = 7630$), 554 nm ($\epsilon = 1507$).

Siyah renkli $Co(HL)_2 \cdot 4 NaClO_4$ 'ün verimi 0.815 g (% 84.28), erime noktası 228 °C (4.3.1.1).

UV-VİS(DMF): 280 nm ($\epsilon = 45033$), 325 nm ($\epsilon = 29950$), 395 nm ($\epsilon = 4820$), 472 nm ($\epsilon = 1005$).



M=Ni (II), Cu (II), Co (II), Pd (II)

M=Co (III) ise (L⁻=Benzimidazol)

(4.3.1.1)

4.3.2. [Pd(HL)₂.4 NaClO₄] sentezi:

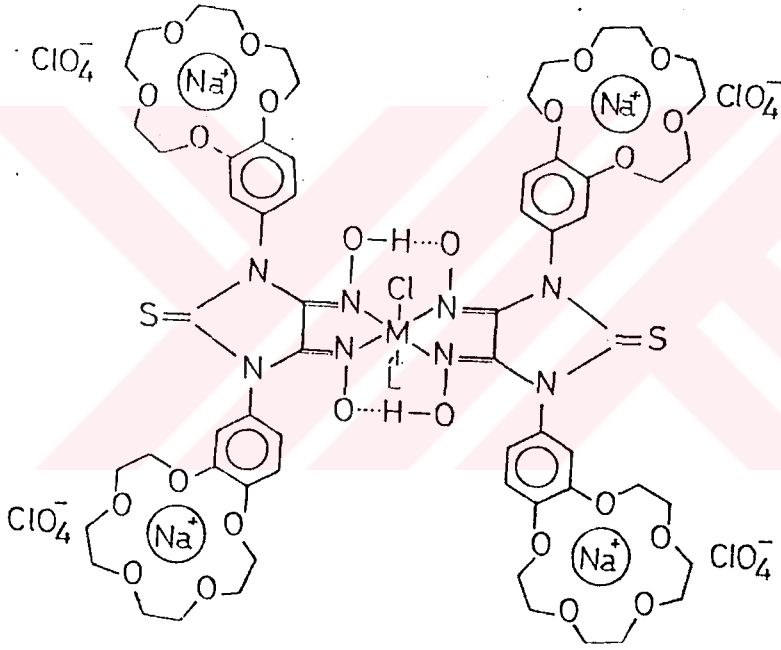
(0.0176 g, 0.1 mmol) PdCl₂ ve (0.117 g, 0.2 mmol) NaCl⁻'nin 20 ml etanoldeki karışımı 70 °C de PdCl⁻'nin tamamı çözününceye kadar ısıtıldı.

(0.138 g, 0.2 mmol) H₂L⁻'nin 15 ml etanoldeki çözeltisi Na₂PdCl₄⁻'ün çözeltisine karıştırılarak ilâve edildi. 0.1M, 1.5 ml trietilamin çözeltisi ısıtma sırasında çözeltiye ilâve edildi. Yarım saat devamlı ısıtıldı ve sonra çözelti süzüldü. Süzüntü oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Ve NaClO₄⁻ ün etanoldeki doygun çözeltisinden 7 ml kullanılarak çöktürüldü. Kırmızı çökelek süzüldü, diklorometan , soğuk etanol ve kuru dietileterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim 0.185 g (% 93.9), erime noktası 220 °C.

UV-İS(DMG): 260 nm (ε=23820), 280 nm (ε=33110), 456 nm (ε=4040), 535 nm (ε=2340).

4.3.3. [Co(HL)₂(Benzimidazol)Cl.4 NaClO₄] sentezi

(0.0238 g, 0.1 mmol) CoCl₂.6 H₂O⁻nun 5 ml etanoldeki çözeltisi (0.138 g, 0.2 mmol) H₂L⁻nin 15 ml etanoldeki çözeltisine ilâve edildi. Karışım karıştırılarak 60 °C ye kadar ısıtıldı. Sonra (0.078 g, 0.066 mmol) benzimidazolün 5 ml etanoldeki çözeltisi ilâve edildi, ve karışım içinden yarım saat O₂ gazı geçirildi. bu çözeltiye NaClO₄⁻ün 7 ml etanoldeki doymun çözeltisi ilâve edildi. Koyu kahve renkli çökelek süzüldü, diklorometan, soğuk etanol ve kuru dietileterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim 0.164 g (% 78.69); erime noktası 229 °C (bozunma) (4.3.3.1).



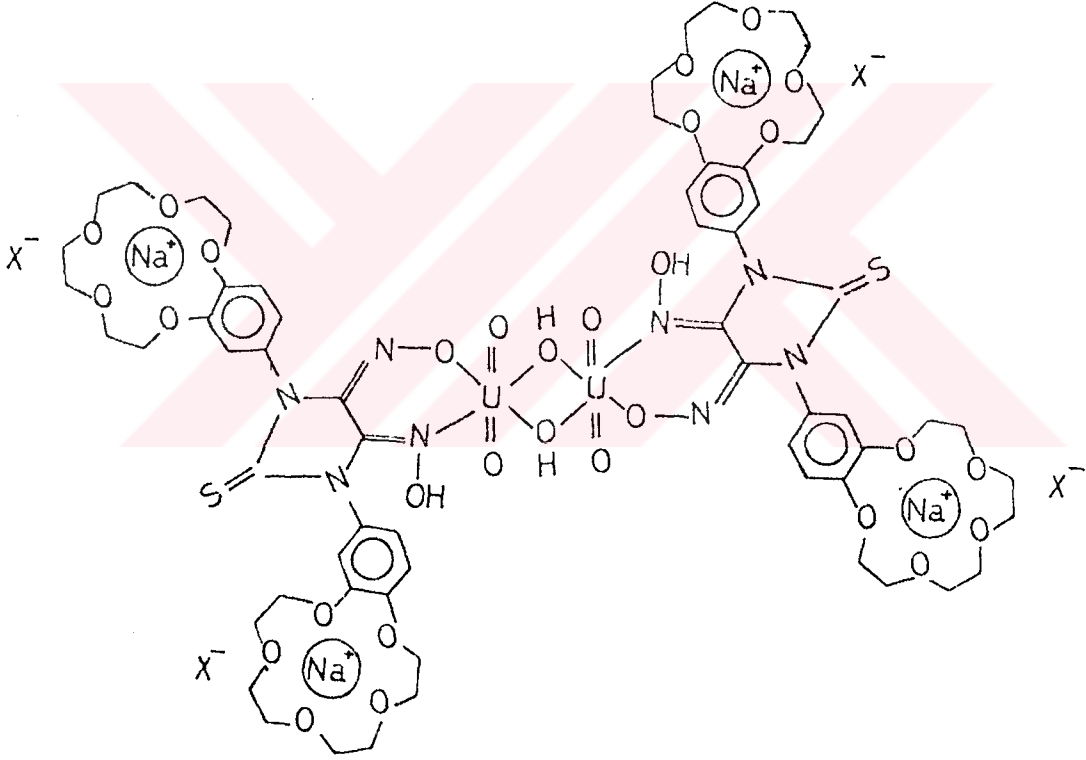
M=Co (III) , (L⁻=Benzimidazol)

(4.3.3.1)

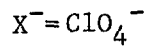
UV-VİS(DMF): 260 nm (ε=46100), 275 nm (ε=48700), 355 nm (ε=24040), 515 nm (ε=2450).

4.3.4. [(HL)UO₂(OH)₂.4 NaClO₄] sentezi

(0.0848 g, 0.2 mmol) UO₂(CH₃COO)₂.2 H₂O'nin 10 ml etanoldeki çözeltisi, H₂L.2 NaClO₄⁻in (0.1874 g, 0.2 mmol)⁻nün 15 ml etanoldeki çözeltisine ilâve edildi. Bu ilâveden sonra karışımın rengi aniden değişti. Karışım karıştırılarak 60 °C ye kadar ısıtıldı, ve (C₂H₅)₃N⁻in etanoldeki (1.5 ml, 0.1M) çözeltisi ilâve edildi. Portakal renkli çözelti bu sıcaklık ta yarım saat ısıtıldı, ve sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Portakal renkli çökelek süzöldü soğuk etanol ve dietileterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim 0.422 g (% 86.3), erime noktası 238 °C (bozunma) (4.3.4.1).



(4.3.4.1)



UV-VIS(DMF): 236 nm ($\epsilon=9620$), 279 nm ($\epsilon=50140$), 360 nm ($\epsilon=4009$),
515 nm ($\epsilon=801$).

4.4. Ekstraksiyon

BTU ve H_2L' 'nin alkali pikratlarının sulu çözeltilerden dikloro benzenli çözeltilere ekstraksiyon kabiliyetleri araştırılmıştır (Smith, 1966). Deneylerde pikrat tuzlarının tercih edilmesinin nedeni UV ile izlenmelerinin kolay olmasındandır. (Tablo 4.) de verilen sonuçlara göre K^+ nın ekstraksiyonu diğer alkali metaller arasında en büyük olduğu gözlenmiştir. Beşli crown eter içeren bis(crown eterlerde) metal katyonları ile kompleksleşmede etkileşimin bir tipi, özellikle 2:1 oranında sandviç tipi komplekslerin oluşumunda önemlidir.



BÖLÜM 5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

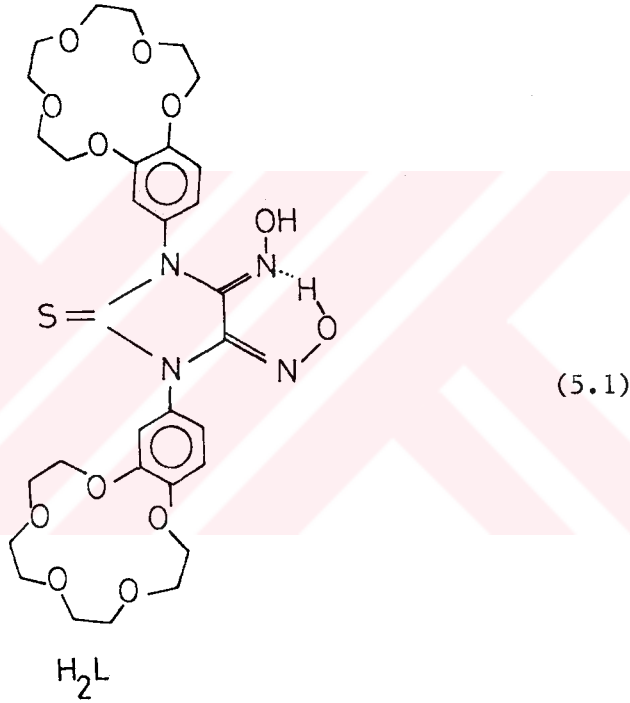
1,3-Bis [benzo-15-crown-5] -2-tiyookso-4,5-bis(hidroksimino) imidazolün'ün sentezi deneysel bölüm de (4.2.6) da verildiği gibi gerçekleştirilmiştir. Ligand sentezinin ilk adımında, literatürde verildiği gibi (Pedersen, 1967) benzo [15-crown-5] , 4⁻-nitrobenzo [15-crown-5] ve 4⁻-amino [benzo-15-crown-5] (Ungaro, 1976) sentezlenmiştir. İkinci adımda N,N⁻-bis(benzo-15-crown-5) tiyoüre.KCl, bu bileşiktende serbest N,N⁻-bis(benzo-15-crown-5) tiyoüre hazırlanmıştır. Daha sonra bu bileşik N,N⁻-bis(benzo-15-crown-5) tiyoüre diklorglioksimin 1N Na₂CO₃ ile metilen klorürlü ortamda reaksiyonundan elde edilen (Grundmann, 1965) siyanogen-di-N-oksit ile -10 °C de reaksiyona sokularak H₂L ile gösterilen yeni vic-dioksim elde edilmiştir.

4⁻-Amino(benzo-15-crown-5) in ¹H-NMR spektrumunda NH₂ protonlarına ait δ=3,5 ppm deki singlet BTU.KCl oluşumu ile kaybolmakta ve δ=7.88 ppm'de NH oluşumunu işaret eden bir singlet ortaya çıkmaktadır. Bu vibrasyonun NH'a ait olduğu D₂O ile yapılan exchange ile kaybolmasından anlaşılmaktadır. δ=4.03 ve δ=6.85 ppm'lerde görülen maltıbetler (CH₂-CH₂-O) ve aromatik protonları göstermekte ve 4⁻-amino benzo 15-crown-5 'e göre pek fazla bir değişim göstermemektedir. Bu bileşiğin IR spektrumunda ν(N-H) gerilme titreşimi 3270 cm⁻¹de, ν(C-O) ve ν(C-H) aromatik gerilme titreşimleri ise 3040 cm⁻¹de ortaya çıkmaktadır.

BTU'nun NH protonlarının kimyasal kayma değeri bir singlet olarak δ=7.64 ppm'de görülmekte ve D₂O exchange ile kolaylıkla belirlenebilmektedir. Etanol ve aromatik protonlarla ilgili kimyasal kayma değerleri ise BTU.KCl bileşiğinkine ile hemen hemen aynıdır (tablo 2). Bu bileşiğin IR spektrumunda ν(N-H), aromatik ν(C-H) ve ν(CH₂-CH₂-O) gerilme titreşimleri sırası ile (BTU.KCl'ye benzer şekilde) 3340 cm⁻¹, 2980 cm⁻¹ ve 1240 cm⁻¹ lere görülmektedir.

H₂L'nin ¹H-NMR spektrumunda δ =9.50 ve δ =10.60 ppm'lerde görülen OH protonlarına ait kimyasal kayma değerleri ligandın amphi-formunda

olduğunu göstermektedir(Daniel ve Pavia, 1967). Döteryum oksitle yapılan exchange söz konusu kimyasal kayma değerlerinin hidroksil gruplarına ait olduğunu göstermektedir(Gök ve Demirbaş, 1989). Yine H_2L oluşumu ile BTU ya ait NH protonlarına ait kimyasal kayma değerleri kaybolmaktadır. $\delta=4.02$ ve $\delta=6.86$ ppm'lerde görülen multiletler ise eteral ve aromatik protonları işaret etmektedir(Gök, 1989). H_2L bileşiğinin IR spektrumunda 3180 cm^{-1} civarında görülen geniş band azometin grubu($C=N$) ile OH arasındaki molekül içi hidrojen köprüsünü göstermektedir (Erbaş,Koray ve diğ., 1987) (şekil 5.1).



1675 cm^{-1} ve 1560 cm^{-1} de keskin olarak ortaya çıkan yeni pikler $\nu(C=N)$ gerilme titreşimlerini göstermekte ve vic-dioksimin amphi-formunda olduğunu şüpheye yer bırakmavacak tarzda ortaya koymaktadır (Ma ve Angel, 1980) (Gök ve Kantekin, 1989). Ayrıca 940 cm^{-1} civarında ilk defa görülen gerilme titreşimi ise $\nu(N-O)$ nin varlığını ortaya koymaktadır.

$H_2L \cdot 2NaClO_4$ bileşiğine ait 1H -NMR ve IR spektrumu H_2L bileşiğinin söz konusu spektrumuna büyük benzerlik göstermekte (tablo 2-3)

ancak IR spektrumunda 1150-1040 cm^{-1} bölgesinde görülen geniş band ClO_4^- anyonuna aittir (Nakamoto, 1970).

$\text{H}_2\text{L} \cdot 2\text{NaCl}$ 'ye ait ^1H -NMR spektrumunda $\delta = 9.27$ ppm'de görülen vibrasyon'un OH protonuna ait olduğu D_2O exchange ile anlaşılmaktadır. Ancak OH'a ait kimyasal kayma değerlerinin tek olması H_2L 'e nazaran yapının anti-formunda olduğunu göstermektedir (Gök ve Bekâroğlu, 1981). Bu bileşiğe ait IR spektrumunda $\nu(\text{C}=\text{N})$ vibrasyonu 1640 cm^{-1} de görülmekte buda yapının anti-formunda olduğunu ortaya koymaktadır (Serin ve Bekâroğlu, 1983) $\text{amphi-H}_2\text{L}$ yapısından anti- $\text{H}_2\text{L} \cdot 2\text{NaCl}$ yapısına geçiş 60°C civarındaki ısıtmadan dolayıdır. Literatürde (Smith, 1966) amphi -anti dönüşüm enerjisinin düşüklüğü ifade edilmektedir. Bu açıdan 60°C de dönüşümün olması beklenen sonuçtur.

$[\text{Ni}(\text{HL})_2 \cdot 4\text{NaClO}_4]$ ve $[\text{Pd}(\text{HL})_2 \cdot 4\text{NaClO}_4]$ komplekslerinin ^1H -NMR spektrumlarında $\delta = 17.00-17.05$ ppm civarındaki kimyasal kayma değerleri moleküller arası (O-H...O) hidrojen bağlarını göstermektedir. Ayrıca bu iki komplekste $1700-1690 \text{ cm}^{-1}$ (IR spektrumunda) gözlenen vibrasyon da moleküller arası hidrojen köprüsünü işaret etmektedir. Bu olgular iki oksim molekülü arasında bir metal bağlanarak ligand/metal oranı 2/1 olan kompleksleri ortaya koymaktadır. Söz konusu komplekslerde $1630-1645 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde $\nu(\text{C}=\text{N})$ vibrasyonunun görülmesi, yapıların anti-formunda olduklarını göstermektedir.

$[\text{Co}(\text{HL})_2 \cdot 4\text{NaClO}_4]$ ve $[\text{Cu}(\text{HL})_2 \cdot 4\text{NaClO}_4]$ komplekslerinin oluşumu, $1690-1700 \text{ cm}^{-1}$ deki moleküller arası hidrojen bağlarının bulunması ortaya koymaktadır. $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilme titreşiminin durumu ise anti-formunda olduğunu açıklamaktadır. Elementel analiz sonuçlarına bakarak beklenen sonuç olan ligand/metal oranı'na varmak kolaydır.

$[\text{Co}(\text{HL})_2(\text{Benzimidazol})\text{Cl} \cdot 4\text{NaClO}_4]$ kompleksinde kobalt (III) halindedir. Bu da çözeltiden O_2 geçirmekle sağlanmıştır. Co (III) Altı koordinasyonlu olduğuna göre aksiyal konumdaki 1 ve 6 konumları oksimlerin dışındaki ligandlarla doyurmak mümkündür. Oktahedral yapıdaki bu komplekste moleküller arası hidrojen bağları 1700 cm^{-1} de, $\nu(\text{C}=\text{N})$ ise 1625 cm^{-1} de tek vibrasyon olarak ortaya çıkmaktadır. ^1H -NMR spektrumunda hidrojen köprüsü 17.60 ppm'de ortaya çıkmakta ve D_2O ile yerdeğistirerek kaybolmaktadır.

$[\text{UO}_2(\text{HL})(\text{OH})]_2 \cdot 4\text{NaCl}$ kompleksine ait ^1H -NMR spektrumunda $\delta = 6.92$ ve $\delta = 10.85$ ppm de gözlenen kimyasal kayma değerleri OH protonlarına

ittir. OH protonları için gözlenen iki farklı değer yapının amphi-formunda olduğunu işaret etmektedir. Aynı sonucu IR spektrumunda da görmekteyiz (tablo 3). 905 cm^{-1} de gözlenen vibrasyon literatürde O=U=O için verilen değerlerle uyum göstermektedir (Yacouta, Naki ve diğ., 1988). Bu bileşiğe ait 1650 ve 1540 cm^{-1} vibrasyonlar $\nu(\text{C}=\text{N})$ gruplarına işaret etmektedir. Bu durumda yapının amphi-formunda oluşunun bir başka açıdan isbatıdır.

5.1. Ekstraksiyon

BTU ve H_2L 'nin alkali pikratlarının sulu çözeltilerden dikloro benzenli çözeltiye ekstraksiyon kabiliyetleri literatürdeki prosedüre göre yapılmıştır (Hainess, Hodgkisson ve diğ., 1983). Bu deneme için alkali pikratların tercih edilmesinin sebebi UV ile izlenmelerinin kolay olmasındandır. Yapılan ekstraksiyonlardan sonra (Tablo 4.) gerek BTU ve gerekse H_2L 'nin K^+ iyonlarına karşı olağanüstü bir afinite gösterdiğini, bu sebeple sulu çözeltilerden K^+ ekstraksiyonu için kullanılabileceğini göstermiştir.



Ek.1 Tablo 1. vic-Dioksım ve komplekslerinin analitiksel^a ve fiziksel verileri.

Bileşik	E.N. ^b (°C)	Renk	(%) Analiz			
			C ^c	H ^c	N ^c	M ^d
BTU.KCl	224	beyaz	50.70 (50.98)	5.62 (5.86)	3.85 (4.10)	5.42 (5.71)
H ₂ L.2NaClO ₄	178 ^b	beyaz	39.51 (39.70)	4.02 (4.26)	5.59 (5.97)	4.57 (4.90)
H ₂ L.2NaCl	192 ^b	beyaz	45.78 (45.98)	4.81 (4.94)	6.73 (6.92)	5.30 (5.68)
[Ni(HL) ₂ .4NaClO ₄]	225 ^b	turuncu	38.36 (38.53)	3.88 (4.03)	5.61 (5.80)	4.43 (4.76)
[Cu(HL) ₂ .4NaClO ₄]	228 ^b	siyah	38.21 (38.43)	3.77 (4.02)	5.59 (5.78)	4.39 (4.75)
[Co(HL) ₂ .4NaClO ₄]	210 ^b	kahve rengi	38.42 (38.53)	3.75 (4.03)	5.52 (5.80)	4.44 (4.76)
[Pd(HL) ₂ .4NaClO ₄]	220 ^b	kırmızı	37.34 (37.60)	3.76 (3.94)	5.36 (5.66)	4.32 (4.65)
[Co(HL) ₂ (Benzim.)Cl ₄ NaClO ₄]	229 ^b	koyu kahve	39.60 (39.72)	3.74 (4.02)	6.50 (6.71)	4.17 (4.41)
[UO ₂ (HL)(OH)] ₂ .4NaClO ₄	238 ^b	turuncu	30.07 (30.41)	2.97 (3.27)	4.24 (4.57)	3.47 (3.76)

a: parantez içindeki hesaplanan değerler.


b: ısı ile bozunanlar

c: TÜBİTAK Temel Bilimler Araştırma

Enstitüsü'nde tespit edilen elementel analiz değerleri.

d: K⁺, Na⁺

Ek.1 Tablo 2. vic-Dioksım ve komplekslerinin ¹H-NMR spektrumları^{a,b}

Bileşik	O-H-O ^c	N-OH ^c	NH ^c	H _{aromatik}		CH ₂ -O
BTU.KCl	-	-	7.88s(2H)	6.89-6.85m(6H)	-	4.03-3.33m(32H)
BTU ^d	-	-	7.64s(2H)	6.98-6.85m(6H)	-	4.12-3.57m(32H)
H ₂ L	-	9.55s(1H) 10.60s(1H)	-	7.18-6.86m(6H)	-	4.02-3.35m(32H)
H ₂ L.2NaClO ₄	-	9.40s(1H) 10.48s(1H)	-	7.21-6.82m(6H)	-	4.04-3.52m(32H)
H ₂ L.2NaCl	-	9.27s(2H)	-	7.25-6.86m(6H)	-	4.04-3.59m(32H)
[Ni(HL) ₂ .4NaClO ₄]	17.05(br)s(2H)	-	-	7.20-6.87m(12H)	-	4.00-3.60m(64H)
[Pd(HL) ₂ .4NaClO ₄]	e	-	-	7.15-6.82m(12H)	-	4.02-3.62m(64H)
[Co(HL) ₂ (Benzim.)Cl.4NaClO ₄]	17.60(br)s(2H)	-	-	7.18-6.88m(12H)	-	4.03-3.65m(64H)
[UO ₂ (HL)·(OH)] ₂ .4NaClO ₄	-	9.62s(1H) 10.85s(1H)	-	7.12-6.86m(12H)	3.7s(2H)	4.02-3.56m(64H)

a: 30 °C de standart SiMe₄'e göre belirlenen kimyasal kayma değerleri (δ=ppm) b: (CD₃)₂SO'da belirlenen kimyasal kayma değerleri. c: D₂O ile değişimleme ile kaybolanlar. d: CDCl₃ deki kimyasal kaymalar. e: gözlenmedi. s: singlet, m: multiplet.

Ek.1 Tablo 3. vic-Dioksım ve komplekslerinin KBr tabletlerde karakteristik IR bandları(cm^{-1})

Bileşik	(N-H)	(O-H)	(O-H...O)	(C-N)	(C _{aromatic} -O-C)	(C-O-C)	(N-O)	ClO_4^-
BTU.KCl	3270	-	-	-	1245-1220	1120	-	-
BTU	3340	-	-	-	1240-1210	1130	-	-
H ₂ L	-	3180	-	1675 1560	1240-1220	1120	940	-
H ₂ L.2NaClO ₄	-	3200	-	1670 1555	1240-1220	*	940	1140-1045
H ₂ L.2NaCl	-	3230	-	1640	1240-1215	1120	935	-
[Ni(HL) ₂ .4NaClO ₄]	-	-	1700	1630	1235-1220	*	940	1150-1040
[Cu(HL) ₂ .4NaClO ₄]	-	-	1695	1630	1240-1220	*	935	1150-1040
[Co(HL) ₂ .4NaClO ₄]	-	-	1690	1625	1245-1225	*	940	1150-1040
[Pd(HL) ₂ .4NaClO ₄]	-	-	1695	1630	1245-1220	*	930	1150-1040
[Co(HL) ₂ (Benzim.)Cl.4NaClO ₄]	-	-	1700	1625	1240-1220	*	925	1150-1040
[UO ₂ (HL)(OH)] ₂ .4NaClO ₄	-	3200	-	1650	1250-1225	*	940	1150-1040

* İşareti C-O-C vibrasyonlarının ClO_4^- vibrasyonları tarafından perdelenmesini göstermektedir.

Ek.1 Tablo 4. Alkali-metal pikratlarının sulu çözeltilerden o-dikloro-benzene ekstraksiyonu (%).

Bileşik	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺
CrCH ₂ SSCH ₂ Cr ^a	-	23.6	98.9
BTU	9.4	31.5	99.3
H ₂ L	12.6	28.3	92.8

Organik fazda crown eter konsantrasyonu= 3.10^{-4} mol/lt ;sulu fazda:0.1 mol/lt MOH- 1.10^{-4} mol/lt pikrik asit.

a: 4⁻-merkaptometil mono benzo-15-crown-5(CrCH₂SH)'in okside hali.

KAYNAKLAR

- Ahsen, V., Gökceli, F. and Bekâroğlu, Ö., J.Chem. Soc., Dalton Trans., 1827,1987.
- Baňk, C. and Bekârođlu, Ö., Synth.React.Inorg.Met-Org. Chem., 13,1029, 1983
- Bekâroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, İ.Ü. Kimya Fak. Yayını, İstanbul, 1972.
- Bekâroğlu, Ö., İ.Ü. Fen Fak. Mecmuası, 4,34, 1969.
- Bekâroğlu, Ö., Sarıaban, S., Koray, A.R., Ziegler, L.M., Z. Naturforsch., 32 b, 387, (1977).
- Chakrovorty, A., Coord. Chem. Rev., 1,13,1974.
- Christensen, J.J., Eatough, D.J, ve Izatt, R.M., Chem.Rev., 74,351,1974.
- Christensen, J.J and Izatt, R.M., Synthesis of Macrocycles, John-Wiley, Sors New York, 1987.
- Daniel, A. and Pavia, A.A., Tetrahedron Lett., 13,1145,1967.
- Erbas, M., Koray, A.r., Ahsen, V. and Bekâroğlu, Ö., J.Organomet. Chem., 319,197,1987.
- Feigl, F., Chemistry of Specific Selective on Sensitive Reactions, Academic Press, New York, P. 408, 1949.
- Gök, Y. and Bekâroğlu, Ö., Synth.React.Inorg.Met-Org. Chem., 11,621,1981.
- Gök, Y., Doktora Tezi, K.T.Ü, Trabzon, 1982.
- Gök, Y. and Demirbas, A., Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem, 19,981,1989.
- Gök, Y. and Serin, S., Synth.React.Inorg.Met-Org. Chem., 18,975,1988.
- Gök, Y., Org. Prep. Proc. Int., 1989, yayına Kabul Edilmiş Çalışma.
- Gök, Y. and Kantekin, H.,Yayına Kabul Edilmiş Çalışma Chem. Ber. 1989.
- Gül, A., Doktora Tezi, İ.T.Ü., İstanbul, 1983.
- Gül, A. and Bekâroğlu, Ö., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2537, 1983
- Grundmann, C., Mini, V., Dean, S.M. and Frommeld, H.D., Liebigs Ann.Chem. 687,191,1965.
- Jong, F. and Reinhoudt, D.N., Stability and Reactivity of Crown-Ether Complexes, Academic Press, New York, 1980.
- Karadeniz, K. and Bekâroğlu, Ö., Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem. 13,1029,1983.
- Ma, M.S. and Angelici, R.J.,Inorg. Chem.,19,363,1980.
- Melson, G.A., Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, Plenum Press, New York, 1979.
- Nakamoto, K., Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley-Intenscience, New York, 1970, p.111.

- Nesmeyenow, A.N. and Nesmeyenow, N.A., Fundamentals of Organic Chemistry,
Min Published Moscow 1974.
- Özcan, E. and Mirzaoğlu, R., Synth.React.Inorg.Met-Org.Chem. 18,559,1988.
- Pedersen, C.J., J.Amer.Chem.Soc., 89,7033,1967.
- Pedersen, S.B. and Larsen, E., Acta. Chim.Scand., 27,3291,1973.
- Sarısaban, S., Doktora tezi, İ.T.Ü. İstanbul, 1976.
- Schori, E., Jagur-Grodzinski, J. and Shporer, M., J. Amer. Chem. Soc.,
95,3842,1973.
- Schrauzer, G.N and Kohnle, J., Chem. Ber., 97,3056,1964.
- Serin, S. and Bekâroğlu Ö., Z. Anorg. Allg. Chem., 496,197,1983.
- Smith, P.A.S., The Chemistry of Open-Chain Nitrogen Compounds, W.A.
Benjamin, New York, 1966, Vol.II, P.32.
- Tschugaeff, L., Ber. Dtsch. Chem. Ges., 40,3498,1907.
- Ungaro, R., Haj, B.E. and Smid, J., J. Amer. Chem. Soc., 98, 5198,1976.
- Yacouta-Nour, A. Maki, A.K.T. and Mostofa, M.M., Spectra. Chim. Acta.,
44 A,1291,1988.

T. C.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi

ÖZGEÇMİŞ

1964 yılında Trabzon'nun Merkez Çukurçayır köyünde doğdu. İlkokulu Çukurçayır köyü ilkokulunda, ortaokulu Trabzon'da Atatürk ortaokulunda ve lise tahsilini Trabzon Lisesinde tamamladı. 1983 de Karadeniz Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümüne girdi. 1986-1987 eğitim-öğretim yılı sonunda Karadeniz Teknik Üniversitesinden Kimyager olarak mezun oldu. Aynı yıl üniversitenin Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında yüksek lisansa başladı. 1989 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim dalında açılan araştırma görevliliği imtihanını kazandı. 2.6.1989 tarihinden itibaren halen bu görevini sürdürmektedir.

T. C.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi