

1,3-DİFENİL-2-TİO-4,5-BİSHİDROKSİMİNO 1,2,4,5-TETRAHİDRO İMİDAZOL ELDESİ GEOMETRİK İZOMERLERİ VE BAZI TRANZİSYON METALLERİ İLE KOMPLEKS FORMASYONLARI

Karadeniz Üniversitesi Fen - Edebiyat Fakültesince
« FEN DOKTORU »
ünvanının verilmesi için kabul edilen tezdır

Kim. Yük. Müh. Selahattin SERİN

Tezin Dekanlığa Verildiği Tarih : 2.7.1980

Sözlü Sınav Tarihi : 26.12.1980

Doktorayı Yöneten Öğretim Üyesi : Prof. Dr. Özer BEKÂROĞLU

Doktora Komisyon Üyesi : Prof. Dr. Turgut GÜNDÜZ

Doktora Komisyon Üyesi : Prof. Dr. Cevdet AYDOĞAN

Bu çalışma İTÜ Kimya Fakóltesi Teorik Kimya ve Koordinasyon Kimyası Kürsüsü Başkanı Prof.Dr. Özer BEKAROĞLU yönetiminde İTÜ Kimya Fakóltesi ve KTÜ Temel Bilimler Fakóltesi Kimya Bölümünde yapılmıştır.

TEŞEKKÜR

Doktora tezimi yöneten, çalışmalarım boyunca her türlü ilgi ve yardımlarını esirgemeyen İTÜ Kimya Fakültesi Dekanı ve Teorik Kimya ve Koordinasyon Kimyası Kürsüsü Başkanı Hocam Sayın Prof.Dr. Özer BEKAROĞLU'na sonsuz şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm İTÜ Kimya Fakültesi Teorik Kimya ve Koordinasyon Kimyası Kürsüsü elemanlarından Dr. Niyazi BIÇAK ve Asis. Ahmet GÜL ile diğer mesai arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Yardımlarını esirgemeyen Hocam Sayın Prof.Dr. Raşit TOLUN ve TÜBİTAK Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü'nün diğer yöneticilerine teşekkür ederim.

Gerekli izinleri veren KTÜ Temel Bilimler Fakültesi Dekanlığına, Sayın Dekan Prof.Dr. Yavuz GÜNDÜZALP'e, Sınai Kimya Kürsüsü Başkanı Hocam Sayın Doç. Dr. Turgut TEBERDAR'a ve diğer kurul üyelerine, Kimya Bölümündeki çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Selahattin SERİN

ÖZET

Bu çalışmada difenil tio parabanik asidin *anti* ve *amphi* formundaki α -dioksimleri ile bunların tranzisyon metal kompleksleri elde edilmiştir.

Difenil tio parabanik asiddeki karbonil grupları amid karakterinde olduğundan basit α -diketonlar gibi davranmayıp, difenil parabanik asidin doğrudan doğruya hidroksil amin ile muamelesi beklenen α -dioksimleri **vermez** (11,13).

Bu nedenle difenil tio parabanik asidin dioksim türevinin elde edilmesi için difenil tio ürenin, *anti* formundaki diklorglioksimin metilen klorürlü ortamda -5°C da Na_2CO_3 ile muamelesinden elde edilen ve 0°C ın üzerinde patlayarak kolayca bozunan disiyan di-N-oksit çözeltisi ile -10°C civarında yaklaşık 10 saat süren reaksiyonu sonucunda elde edilmesi yolu seçilmiştir. Disiyan-di-N-oksit **katılması** ile halkalı dioksim yapısı oluşturan bileşiklerin elde edilmesine ilişkin literatürde çalışmalar mevcuttur (17,19). Ancak, disiyan-di-N-oksit katılması ile beşli halkalı dioksim yapısının elde edilmesi bu çalışmanın ortaya koyduğu yeniliklerden biridir.

Bilindiği gibi α -dioksimlerin, azota bağlı OH gruplarının uzaydaki yönlenmelerine göre *syn*, *anti* ve *amphi* şeklinde olmak üzere üç ayrı stereo izomeri vardır. Diğer azometin (Schift bazları) bileşiklerdekinin aksine dioksimlerde bu stereo izomerlerin oluşum sıralarının yeteri kadar farklı olması nedeniyle dioksimlerin fark-

lı stereo izomerlerini izole etmek mümkündür.

Nitekim bu çalışmada yukarıda belirtilen diklor *anti* -glioksimden elde edilen disiyan-di-N-oksit çözeltisinin difenil tio üreye düşük sıcaklıkta katılma reaksiyonu difenil tio parabanik asidin *anti*-dioksimini vermiştir (En.180 °C). Bu maddenin alkollü çözeltide su banyosunda beş saat kadar kaynatılmasıyla renksiz iğne tipi kristallerden oluşan (En. 204 °C) *amphi*-dioksim yapısına dönüştüğü görülmüştür. Ayrıca buz-tuz banyosunda, literatürde belirtilen benzeri çalışmalarda olduğu gibi *amphi*-dioksimin eterli çözeltisinden kuru HCl geçirmekle elde edilen hidroklorürünün Na₂CO₃ nötralleştirilmesiyle yeniden 180 °C da eriyen *anti*-dioksimin geri kazanıldığı belirlenmiştir. *amphi*-Dioksim izomerinin zayıf hidrojen köprüsü verdiği IR spektrum yardımıyla *anti* izomerinden farklılandırılmıştır. Ancak, yapılan çalışmalarda *syn* izomeri izole edilememiştir.

Çalışmaların bundan sonraki kısmında difenil parabanik asit dioksimi [1,3-difenil-2-tio-4,5-bishidroksimin-1,2,4,5-tetrahidro imidazol] *anti* izomerinin 30-35 °C civarında, *amphi* izomerinin ise, 70 °C in üstünde Cu,Ni ve Co ile vermiş olduğu kompleksler ayrı ayrı izole edilmiştir. Literatürde *amphi* dioksim nikel komplekslerinin sarı-yeşil, *anti*-dioksim nikel komplekslerinin genellikle kırmızı-portakal renkte olduğu belirtilmektedir (3). Bu çalışmada elde edilen sarı-yeşil renkli nikel kompleksinin *amphi*-dioksim izomerinin 35 °C da alkollü ortamda üç saat kadar karıştırılmasıyla rengin fark edilir şekilde değişerek kırmızıya dönüştüğü gözlenmiştir. Bu şekilde meydana gelen maddenin renk ve erime noktalarının daha önce elde edilen *anti*-dioksim izomerinin nikel

kompleksiyle aynı olduğu belirlenmiştir. *anti*-Dioksim nikel kompleksinin amil alkollü çözeltisinin ısıtılmasıyla, çözeltinin kırmızı renginin *amphi*-dioksim nikel kompleksinin sarı-yeşil rengine dönüştüğü tespit edilmiştir.

Diğer taraftan *anti*-dioksim izomerinin alkollü çözeltideki kobalt (II) kompleksine 1:2 oranında pridin ilavesiyle reaksiyon karışımının 24 saat açıkta bekletilmesiyle yapıya 2 mol pridinin girdiği oktahedral yapıda kobalt (II) kompleksinin oluştuğu anlaşılmıştır. Aynı reaksiyon *amphi*-dioksim izomeri ile tekrarlandığında yapıda klor ve pridinin bir arada bulunduğu oktahedral yapıda bir kobalt (III) kompleksi oluştuğu görülmüştür.

Yukarıdaki reaksiyon şartlarında ortama pridin yerine trifenilfosfin ilavesiyle *anti* ve *amphi* izomerlerinin her ikisinin de yapıda trifenilfosfin ve klorun bulunduğu aynı renk ve özellikte bir Co(III) kompleksi oluştuğu belirlenmiştir.

Bu çalışmada yeni ligand ve kompleksler izole edilmiş ve IR, UV spektroskopisi ve elemanter analiz gibi fiziksel yöntemlerle karakterize edilmişlerdir.

SUMMARY

In this study, α -dioxim derivatives of parabanic acid in *anti* and *amphi* forms and their transition metal complexes are synthesized.

Since the carbonyl groups in diphenyl thio parabanic acid are amide carbonyl groups, they don't behave as simple α -diketons and it is not expected to have α -dioxim derivative from the condensation reaction of parabanic acid and hydroxylamin.

As a consequence, the dioxim derivative of diphenyl thio parabanic acid is prepared by the reaction of this acid in 10 hours at about -8°C ; -10°C with dicyan-di-N-Oxide which is a solution prepared from dichlor *anti*-glioksim and Na_2CO_3 in methylen chloride at -5°C . Dicyan-di-N-Oxide is explosive above 0°C . There has been a number of papers in literature about dioxime compounds in ring structure prepared from dicyan-di-N-Oxide, but dioximes with stable 5-membered rings have been synthesized for the first time in this study.

α -dioxime compounds have three stereo isomers according to the direction of the $-\text{OH}$ groups attached to the nitrogen atom: *syn*-, *anti* and *amphi*. In opposition to the other azometine compounds (e.g shiff bases), the heats of formation of various stereo isomers in dioxime compounds are sufficiently different, so it is possible to

isolate these different stereo isomers.

In this study, as a matter of fact, the addition reaction of dicyan-di-N-Oxide, prepared from dichloro-*anti*-glyoxime. to diphenyl thio urea at low temperatures gives the *anti*-dioximes stereo isomer of diphenyl thio parabanic acid (M.p. 180 °C). When the solution of this compound in ethanol is heated on the water-bath, the *amphi*-stereo isomer of this dioxim in colorless needle type crystalline form (M.p. 204 °C) is obtained. As reported in the similar workes the HCl salt obtained by passing dry HCl through the ice-salt cooled solution of *amphi*-dioxim in diethyl eter is neutralized with Na_2CO_3 and the *anti*-dioxim melting at 180 °C is obtained again. In addition to this, the difference between *anti* and *amphi*-dioxims is distinguished IR spectra which show weak hydrogen bridge for *amphi*-isomer. Unfortunately, the *syn*-isomer could not be isolated in this study.

In the next part of this research, the complexes of [1,3-diphenyl-2-thio-4,5-*anti*-bishidroksimino-1,2,4,5-tetrahidroimidazol] at about 30-35 °C and of *amphi* isomer at above 70 °C with Ni, Cu and Co are isolated. In the literature, it is expressed that in general Ni-complexes of *amphi*-dioxime compounds are yellow-green and of *anti*-dioxime compounds are red. During this study, it is also observed that the yellow-green color of Ni-*amphi*-dioxim complex has changed into red when the solution of this compound in ethanol is stirred for 3 hours at 55 °C. The color and M.p of this new compound confirms that it is the same as the Ni complex of *anti*-dioxime. The red color of the solution of the *anti*-dioxime Ni-complex in the amylacohole was transformed to the color of yellow-green which in the

characteristic color of the *amphi*-dioxime Ni-complex by heating the above solution.

When pyridine is added in 1:2 ratio to a solution of Co(II) *anti*-dioxim in ethanol and stood still for 24 hours, a Co(III) complex is formed with 2 moles of pyridin in an octahedral structure. When the same reaction is carried out for *amphi*-dioxime, both chlorine and pyridin appear in the structure which is again expected to be an octahedral Co(III) complex. When triphenylphosphine is used instead of pyridin, both *anti* and *amphi* isomers gives an identical Co(III) complex which carries triphenylphosphine and chlorine together in the structure.

As a result in this study the new ligands and compexes have been isolated and characterized by the physical methods including IR, UV spectroscopies and elementary analysis.

İ Ç İ N D E K İ L E R

ÖZET.....	III
SUMMARY.....	VI
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİ.....	2
2.1. Oksimler.....	3
2.1.1. Oksimlerin isimlendirilmesi.....	3
2.1.2. Oksimlerin Özellikleri.....	4
2.1.3. Oksimlerin Geometrik izomerizasyonu.....	6
2.1.4. Oksimlerin Eldesi.....	9
2.1.5. Oksimlerin Reaksiyonları.....	13
2.2. Oksimlerin Kompleksleri.....	22
2.3. Çalışmanın Kapsamı.....	29
3. DENEL KISIM.....	31
3.1. Kullanılan Aletler.....	31
3.2. Oksim ve Komplekslerin Eldesi.....	32
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	52
4.1. IR-spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	52
4.2. UV-visible Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	54
5. SPEKTROFOTOMETRİK ÖLÇÜMLER VE GRAFİKLER.....	56
Ek.I. IR-spektrum Grafik ve Tablolar	
Ek.II.UV-visible Spektrum Tabloları	
6. LİTERATÜR.....	76

1. G İ R İ Ő

Koordinasyon bileşikleri, Organik ve Anorganik bileşiklerin kaynaŐması ile oluŐtuęundan bu iki sınıf arasındaki sınırı da ortadan kaldırmıŐtır. Bu tip bileşiklerin yapılarıyla ilgili özelliklerini ve prensiplerini toplayan koordinasyon kimyasının A. WERNER tarafından temeli atılmıŐ olup, yüz yıla yakın bir maziye sahip olduğu bilinmektedir (1).

Büyük bir hızla geliŐen koordinasyon kimyasının, günlük yaŐamımıza kadar, her alanda kazandığı önem gözönüne alındığında, bu çalışmanın amacı kendiliğinden ortaya çıkar.

Bütün biyolojik yapılarda, koordinasyon bileşiklerinin önemi bilinmektedir. Hayatın devamı için gerekli olan hemoglobindeki hemin prostetik grubu bunlara bir örnektir. Burada demir, pyrrol sistemine bağlanarak ŐelatlaŐmıŐtır. Bitkilerdeki fotosentez olayını kataliz eden ve hayati öneme haiz yeşil pigment klorofil maddesi de bir magnezyum-pyrrol Őelatıdır. Metal iyonlarının biyolojik bünyede pyrrol sistemleriyle meydana getirdikleri kompleksler biyolojik katalizörlerdir. Bu katalizörler bazan canlı için çok tehlikeli olan standart reaksiyonları baŐlatırlar. Bu start reaksiyon ise, biyolojik bünyedeki hücre büyüme hızını değiştirerek bugün kanser diye adlandırılan hastalıklara sebep olur. Koordinasyon kimyası bu tür reaksiyonlara sebep olabilecek komplekslerin yapısının aydınlatılmasına ışık tutar.

Ayrıca komplekslerin sanayide kullanılım oranı gün geçtikçe artmaktadır. Boyar maddeler ve laklar sanayiinde büyük ölçüde kullanılmaktadır. İyon değıştiriciler ve otooksidasyon katalizörlerinin de birçoğu metal şelatlarıdır. Şelatlar, son yıllarda büyük bir ilerleme içinde olan polimerizasyon endüstrisinde önemli bir yer işgal etmektedir. Bugün koordinasyon bileşiklerinin girmedığı temel ve uygulamalı bilim dalı yoktur dense yeridir (2).

2. GENEL BİLGİ

Bir kompleks veya şelat bileşığının oluşumu bir yönden reaksiyona sokulan metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına, diğer yönden donör olarak hareket eden ligan-dın ihtiva ettiği aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomlara bağlı olarak elektron delokalizasyonuna dayanır.

Periyodik sistemin yaklaşık olarak bütün metalleri kompleks ve şelat teşkil ederler. Aynı zamanda çok sayıda kompleks ve şelat teşkil edici bilinmektedir. Bununla beraber metalle bağ teşkil eden donör atomları yalnız 5. ve 6. grupların daha ziyade metal olmayan azot, oksijen ve kükürt elementleridir (1).

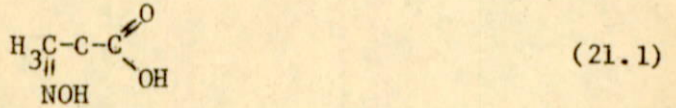
Kararlı şelat halkaları genel olarak beş ve altılı halkalar-dan meydana gelir. Nezaman beş ve nezaman altılı şelat halkaları-nın tercihan meydana gelebileceğı ekseriya söylenebilir. Genel olarak halkalar doymuş ise beş üyeli şelatlar daha kararlıdır. Şayet bir veya daha fazla çifte bağ mevcut ise, bu takdirde altı üyeli şelatlar daha kararlı olup, tercihan teşekkül eder. Bu kaide genellikle doğrudur. Ancak, α -dioksimlerin bazı geçiş (transition) metalleri ile verdiği kompleksler istisna teşkil eder. α -dioksim-

lerde iki çifte bağ olmasına rağmen Ni^{2+} ve Co^{3+} ile beş üyeli şelatlar meydana getirerek çok sağlam kompleksler teşkil ederler (1).

2.1. Oksimler

2.1.1. Oksimlerin İsimlendirilmesi

Literatürde eskiden kolaylık sağlamak amacı ile bazı aldehit ve ketonlardan meydana gelen oksimler bu aldehit ve ketonların adlarının sonuna oksim kelimesi eklenerek isimlendiriliyordu. Asetaldoksim $[CH_3-CH=NOH]$ ve benzofenonoksim $[C_6H_5C(=O)NOH]$ gibi. Bugün ana grup keton veya aldehit olmak kaydıyla, hidroksimino eki vasıtasıyla oksim grubu isimlendirilir (3). (21.1.) de yazılan oksim 2-hidroksimino propiyonik asid olarak isimlendirilir.

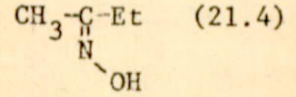
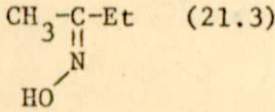


Oksimlerin ve türevlerinin geometrik izomerleri genellikle *syn* ve *anti* ön ekleriyle gösterilir (3). Hiç şüphesiz asimmetrik keton ve aldehit gruplarının ayırt edilmesi gerekir, *syn*-benzaldehit oksimde olduğu gibi *syn*-eki aldehitlerde hidrojen ve oksijenlerin aynı tarafta olması durumunda kullanılır (21.2).



syn-benzaldehit oksim

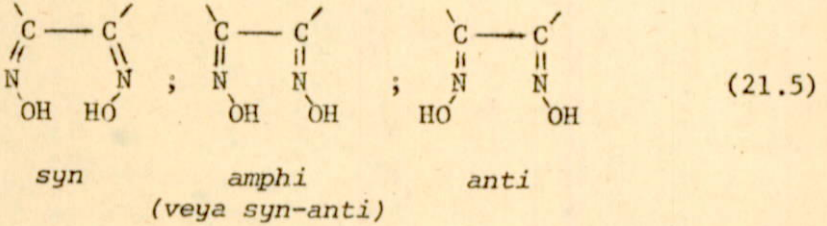
Keton türevleri ile ketoksim grupları bulunan maddelerde ise bu ekler referans olarak alınan substitüentin yerine seçilir. Etil metil ketoksim örneğini her iki şekilde yazarsak (21.3 ve 4) OH ve etil grubunun farklı tarafta olması *anti*-ekini, aynı tarafta olması *syn*-ekini almasına neden olur. Metil etil ketoksim şeklinde yazıldığında da yine aynı kuralla isimlendirme yapılır (4).



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 bağlı olarak kullanılmaktadır (21.5) (5).



1.2. Oksimlerin Özellikleri

Oksimler çoğunlukla renksiz, orta derecelerde eriyen katı maddeler olup, suda bir dereceye kadar çözünürler. Sadece molekül ağırlığı küçük olanlar dikkate değer derecede uçucudurlar.

Oksimler zayıf asidik özellik gösterirler, bu nedenle seyreltik sulu NaOH de çözünürler ve CO₂ ile çökerler. Basit oksimlerin pK_A sı

0 ile 12 sınırları arasındadır. α -diketonlar dikkate değer derecede asidiktirler. Bunların pK_A : 7-10 arasında değişir. Benzer sebeplerden dolayı α -dioksimler mono oksimlerden daha kuvvetli asit özelliğine sahiptir. Dioksimlerin sulu çözeltilerinin fark edilir derecede asidik olduğu bilinmektedir. Bazı dioksimlerin pK_A lara göre düzenlenmiş asidliği hakkındaki bilgi (Tablo:2.1) (6) gösterilmiştir.

B i l e ş i k	pK_A
Dihidroksiglioksim	$6,81 \pm 0,02$
	$8,66 \pm 0,05$
Difenilglioksim	$8,50 \pm 0,05$
Glioksim	$8,88 \pm 0,05$
Difurilglioksim	$9,51 \pm 0,02$
Dimetilglioksim	$10,14 \pm 0,03$

Tablo: 2.1. Bazı dioksimlerin pK_A değerleri

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

Karbon-azot çift bağının uzunluğu $1,29-1,31 \text{ \AA}$ (nonkonjuge)de bulunmuştur (7). Layton, Kross ve Fassel C=N bağının esne (stretching) frekansı ile çekirdekler arası uzaklıkla ilgili bir bağıntı vermişlerdir (8). Azometin grubunun hipotetik momenti olarak Symth 0,9 D değeri vermiştir (9). C=O bağ mo-

anti ise, 2,3 D kadardır (9).

Corttrell, bir molekülün bağ enerjisi molekülün atomlarına bölünmesi için gerekli enerji olarak tanımlamıştır (10). Bu araştırmacı, molekülün parçalanmasıyla ortaya çıkan atomların ideal gaz durumlarına uyduğunu varsayarak 298,16 °K standart sıcaklık kabul edilip, birçok bileşiğin oluşum ısılarını hesaplamıştır. Bazı bağ enerjileri (Tablo 2.2) de verilmiştir.

	Tek bağ	Çift bağ	Üçlü bağ
C-C	82,70	145,80	200
C-O	85,50	179	
C-N	72,80	147	212,40
N-N	39	101	225,80

Tablo: 2.2. Bazı elementler arasındaki bağların enerjileri (Kcal/mol olarak)

3. Oksimlerin Geometrik İzomerizasyonu

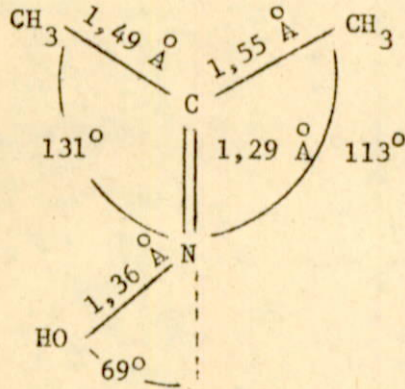
Oksimlerin yapıları ve çeşitli izomerik şekilleri 20.yy'ın ilk yarısında aktif olarak tartışılmıştır. Daha sonra Meisenheimer ve Theilacker bu konuda çalışmaları sürdürmüşlerdir (3).

Oksimlerin muhtelif yapıları X-Ray kristalografi metoduyla incelenip, aşağıdaki değerler asetonoksim için tayin edilmiştir (Tablo 2.3). (C=N) çifte bağın varlığında, karbon atomu iki farklı grupta iktiva ediyorsa geometrik izomeri mümkün olmaktadır (3). Asetonoksimde olduğu gibi karbon atomu aynı iki grubu iktiva ettiğinde, göre anti-durumundaki grubun bağ uzunluğu ve açı değerleri

yn-durumundaki grubun değerlerinden daha farklı olmasına rağmen ek ürün mevcut olmaktadır.

	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°

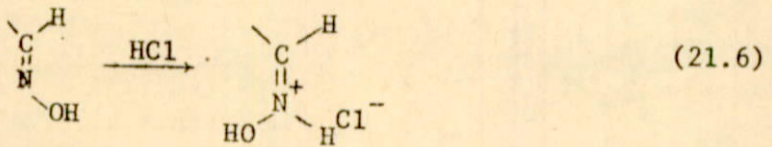
Tablo: 2.3. Asetonoksim için bulunan değerler.



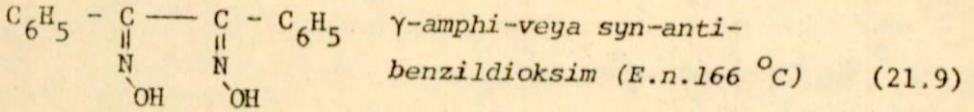
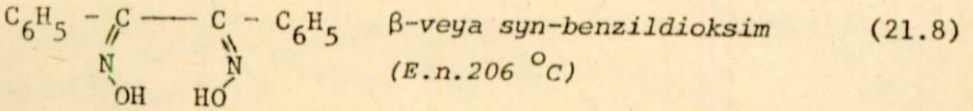
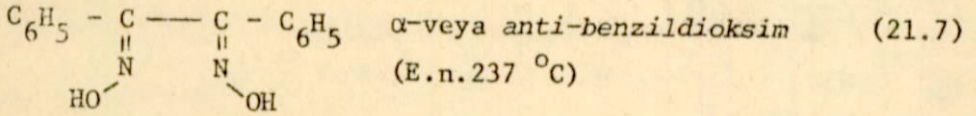
Şekil 2.1. Asetonoksimde atomlararası bağ uzunlukları ve bağ açıları

Çok sayıda aromatik aldehit ve keton oksimlerinin geometrik izomerleri izole ve karakterize edilmiştir. Bunların çoğu birbirine dönüşebilir. Aldoksimlerin izomerizasyon ısıları 0,5 ile 5 Kcal/mol arasında değişir (3). 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 yapıliyordu, 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 konfigürasyonun eksik aydınlatılmasına sebep olmuştur. Oksimlerin 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 (3). 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 klorürlü reaksiyona girerek *anti*-izomerlerin hidroklorürleri teşekkül eder (21.6) (3).

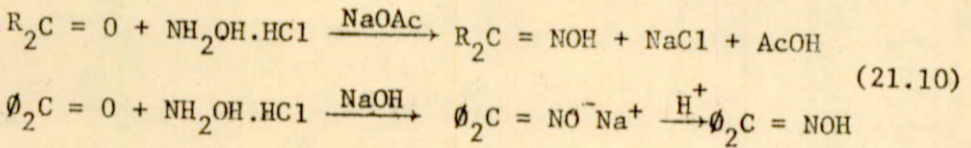


Dioksimlerin *amphi*-izomerleri, *anti*-izomerlerinden daha yüksek enerjili olmalarına rağmen erime noktaları genellikle daha düşüktür. Benzil dioksimin stereo izomerleri için bu özellik (21.7,8,9) gösterilmiştir (5).



2.1.4. Oksimlerin Eldesi

A. Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin İle Reaksiyonundan
Eskiden beri bu yolla oksimler elde edilmektedir. Reaksiyon
sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığı şartla-
rına kadar ve optimum pH'larda aşağıdaki reaksiyonlarda görüldüğü
şekilde gerçekleştirilir.

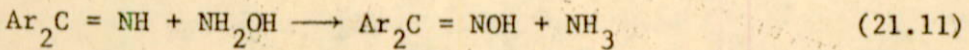


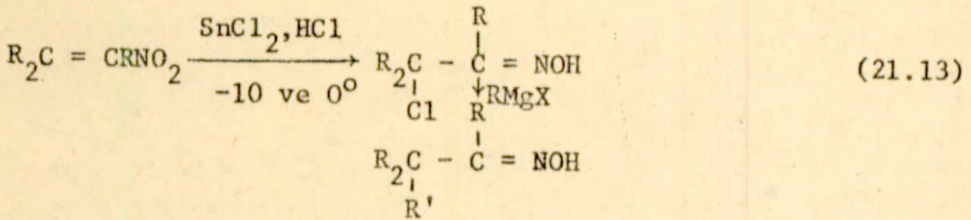
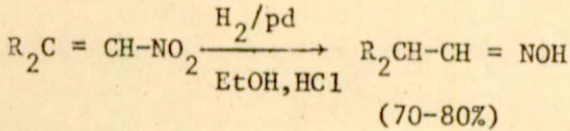
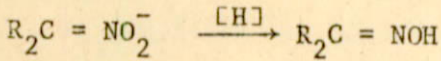
u metotla oksimlerin eldesi hakkında literatürde geniş bilgi bulunmaktadır (3).

İki azot arasında bulunan diketonik gruplar (difenil parabazik asit, difeniltioparabazik asit vb.) iki karbon arasında bulunan diketonik gruplardan çok farklı davranırlar ve bunlar azin ürevleri vermezler (11,12). Halkalı yapıdaki diketonik gruplar hidroksilamin, hidrazin, semikarbazid ile, beklenen azin türevlerini vermezler. Bu reaksiyondan halka sistemi parçalanarak değişik katılma ürünlerinin karışımı ele geçer (13).

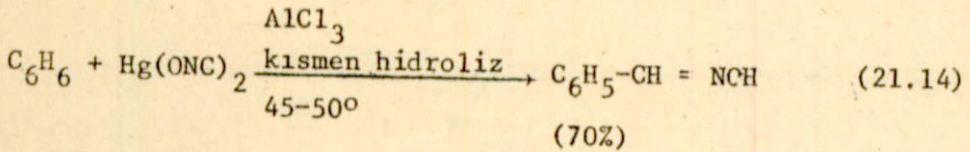
B. Ketiminlerin Hidroksilaminle Reaksiyonundan

Oksimler ketonlara oranla, ketiminlerden daha kolay elde edilir.

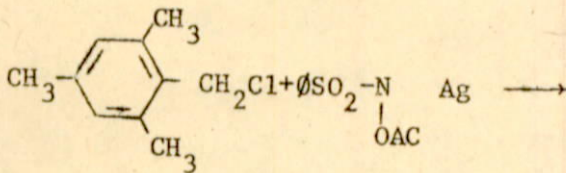


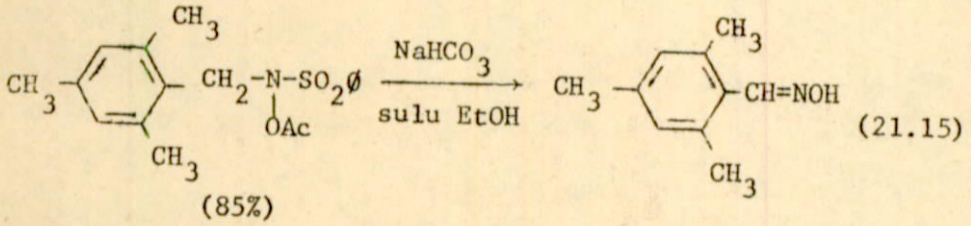


E. Fulminik Asit İle Fridel-Grafts Tipi Reaksiyondan
Metot direkt olmasına rağmen kimyacıların çoğu ihtiyaç duyulan reaktiflerden dolayı bu yoldan sakınır (21.14).

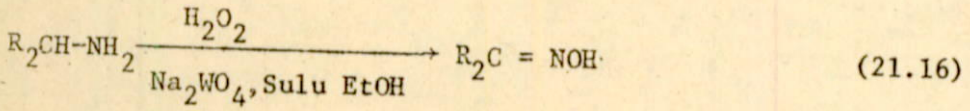


F. O-Asetil-Benzensülfon Hidroksamik Asidin Alkillenmesi ve Hidrolizi ile Gerçekleştirilen Oksim Teşekkülü Yoluyla
(21.15)



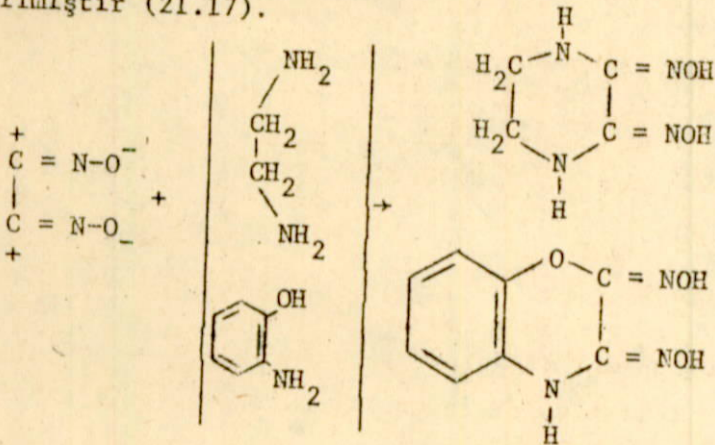


H. Primer Aminlerin Hidrojen Peroksit İle Sodyum Tungustat Katalizörlüğünde Oksitlenmesi Yoluyla (15)



İ. Disiyan-di-N-Oksit Katılmasıyla

Dioksimlerin elde edilmesi için çok kullanışlı fakat tehli-
li bir yoldur. Her ne kadar siyanogen-di-N-oksit ile ilk olarak
1911 yılında (16) çalışılmış ise de özellikleri ve reaksiyonları
ilgili çalışmalar son zamanlarda yapılmıştır. Grundmann ve
iş arkadaşları tarafından (17) aminlere ve 1,2-diaminlere
siyanogen-di-N-oksit katılmasından substitüe amin oksimler (18,19)
elde edilmiştir (21.17).

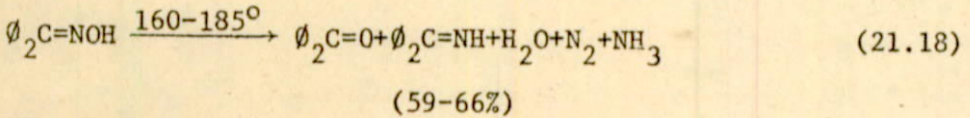


Diklorglioksimin metilen klorür, kloroform, toluen gibi çözü-
cülerdeki süspansiyonun 0°C ın altında 1N Na₂CO₃ çözeltisi ilave-
etmekle elde edilen disiyan-di-N-oksit çözeltisi; 0°C ın üzerinde
patlama tehlikesi göstermesine rağmen, dikkatli çalışmak kaydıyla
glioksim eldesi için çok elverişlidir.

1.5. Oksimlerin Reaksiyonları

A. Isı Etkisi

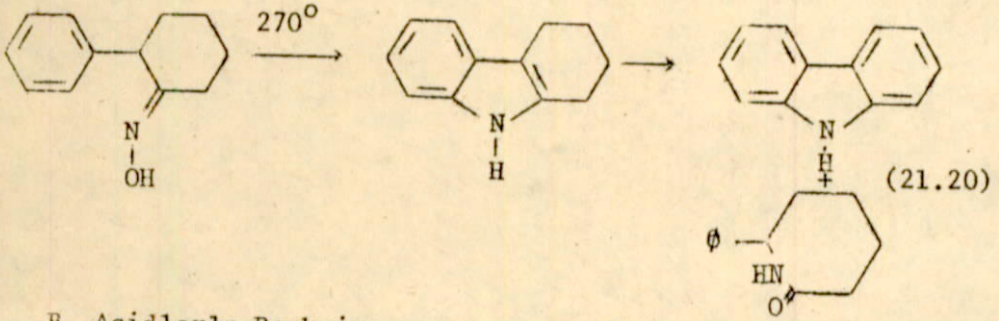
Oksimler kararlı maddeler olmasına rağmen ışık ve ısı karşı-
nda kolayca bozunurlar. Işık ve havadan korunduğu zaman bile ba-
zı bozunmalar neticesinde ana karbonil bileşiği ve azotlu inorga-
nik karışım maddeleri meydana gelir. Kuvvetli ısıtma sonucu oksim-
ler bozunarak, benzofenon oksimde olduğu gibi azot, amonyak, benzo-
fenon ve imine ayrışır (21.18).



α -hidrojeni taşıyan oksimler ısı etkisiyle alkol ve nitrile
ayrışır (21.19).

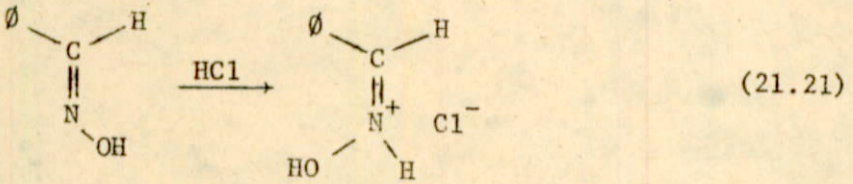


nilsikloheksanon oksim ısı ile siklizasyondan geçerek tetra kar-
bol verir, meydana gelen bu ara ürün kısmen oksitlenir, kısmen
Beckmann çevrilmesine uğrar (21.20).

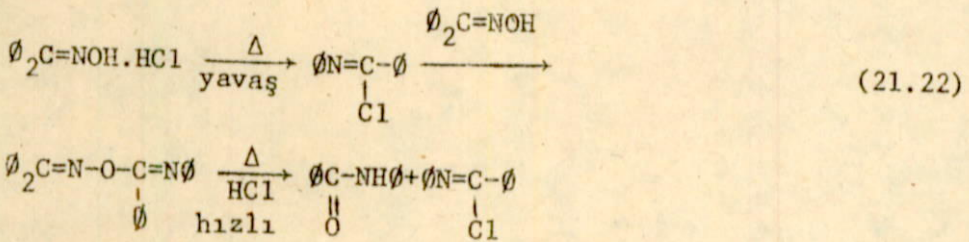


B. Asidlerle Reaksiyonu

Kuvvetli mineral asidler oksimleri tuzlarına çevirir ve bunlar kolaylıkla izole edilebilir. Oksimlerin izomer dönüşümleri için bu etkisinden faydalanılır. Aldoksimlerin *syn*-izomerleri hidrojen klorürle reaksiyona girerek *anti* izomerlerinin hidroklorürleri tekammül eder (21.21).

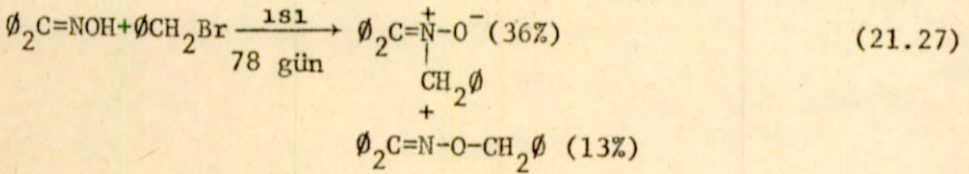


Oksimlerin bu tuzları ısıtıldıklarında Beckmann çevrilmesi sonucu imidoil klorürler meydana gelir. Bu imidoil klorürler oksimin fazlasıyla tekrar reaksiyona girerek oksim esterlerini meydana getirir. Bu reaksiyonlar başlangıçta yavaş olup, zamanla hızlanarak oluşur. Borflorür ve alüminyum klorür gibi Lewis asidleri Beckmann çevrilmesini hızlandırır (21.22).



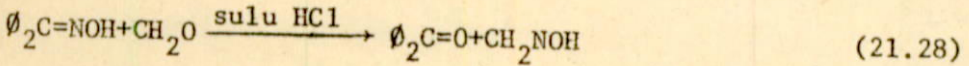
E. Alkilleme Reaksiyonları

Oksimlerin alkil halojenlerle aşağıdaki gibi O-alkil oksim türevleri elde edilmiştir (21.27).



F. Karbonil Bileşikleri İle Reaksiyonu

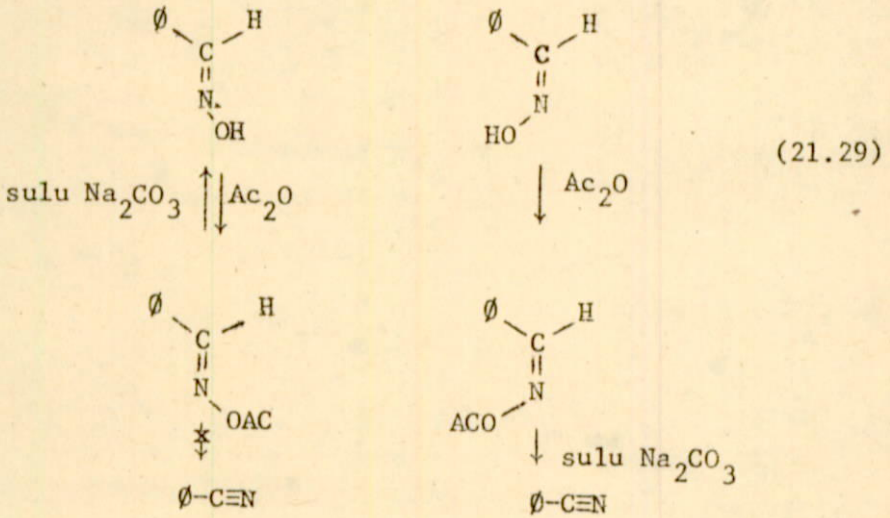
Oksimler, formaldehit ile muamele edildiğinde, formaldoksim eşekkül ederek, sulu hidrolizde olduğundan çok daha kolay ana ke-ona dönüştürler (21.28).



G. Acilleme Reaktifleri İle Reaksiyonları

Acilleme reaktifleri oksimler ile reaksiyona girerek mono acil revleri elde edilmiştir. Mono acil türevleri genellikle kolay el-edilebilen maddelerdir. Ancak acilleyiciler kuvvetli asit karak-ri taşıdıklarında bu reaksiyonun daha zor olduğu bilinmektedir. simlerin acillerle verdiği bileşiklerin tümü O-acil yapısındadır.

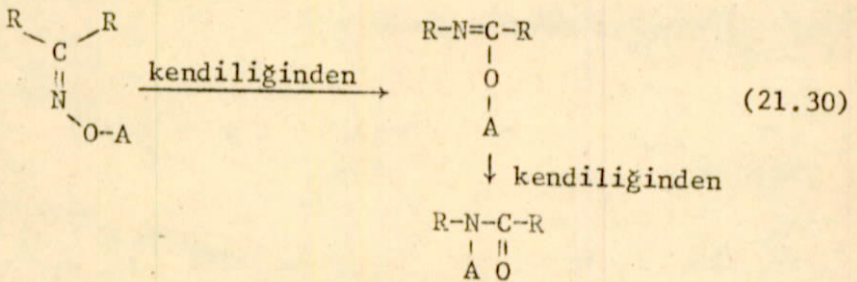
Oksimlerin geometrik izomerleri, izomerik acil türevlerini ve-rler, *syn*-izomerinin acil türevi, zayıf baz ile tekrar orjinal sime dönüşmesine rağmen *anti*-izomerinin acil türevi nitril oluş-ur (21.29) (3).



Daha zorlayıcı şartlarda ve özellikle kuvvetli asit türevleri ile oksimlerin acillenmesi Beckmann çevrilmesi ve parçalanması, nitrilleme dehidratasyonu, aromatiklenme dehidratasyonu (semmler-wolf aromatzasyonu) veya siklo dehidratasyonu vermektedir.

a. Beckmann Çevrilmesi

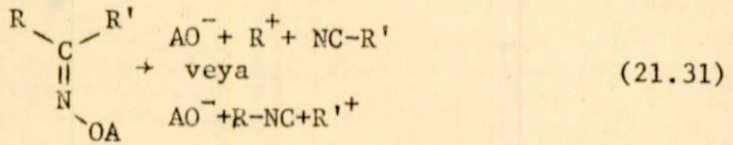
O-acil türevlerinin Beckmann çevrilmesi hakkındaki bilgiler, Kuhara'nın O-benzen sülfonil oksimler ve Chapman'ın O-pikril oksimler ile yaptıkları araştırmalardan dolayı oldukça fazladır (21.30).



Beckmann çevrilmesinde ençok polifosforikasit, fosforpentaklorür ve sülfat asidi gibi maddeler reaktif olarak kullanılır (20).

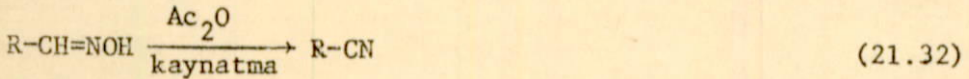
b. Beckmann-Parçalanması

O-acil oksimlerin parçılanması (21.31) de görüldüğü gibi olur.



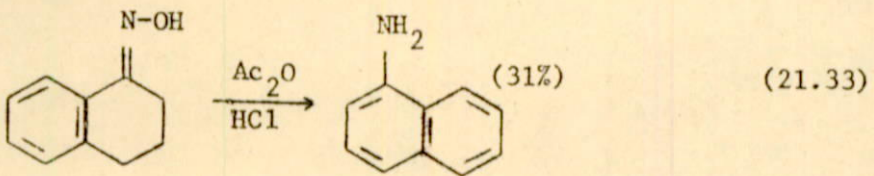
c. Nitrillere Dehidratasyonu

Acilleme mutedil şartlarda yapıldığında, özellikle aset anhidrit kullanılarak yapıldığında dehidratasyon vukubularak nitriller elde edilir (21.32).



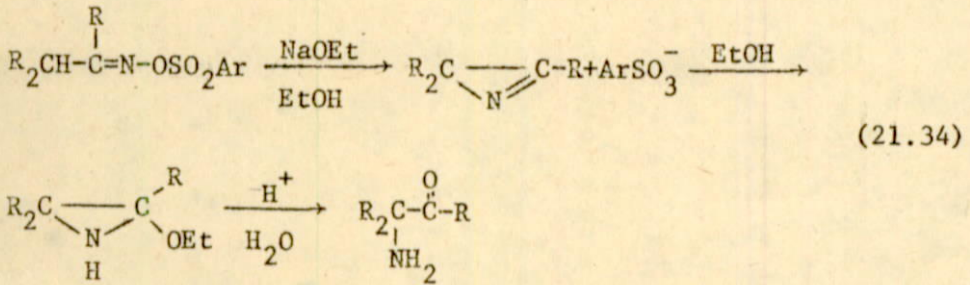
d. Semmler-Wolf Aromatizasyonu

Siklo hekzanon oksimler kuvvetli asit yanında acilleme reaktifi ile muamele edildiğinde, çok kademeli dehidratasyona uğrayarak aromatik aminleri verirler. Bu reaksiyon literatürlerde semmler-wolf aromatizasyonu olarak bilinmektedir (21.33).



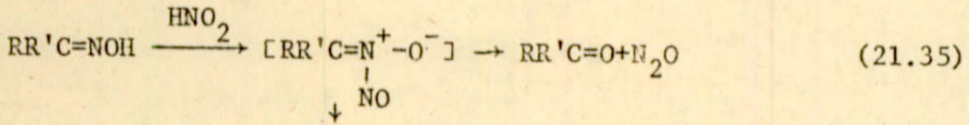
e. Neber Reaksiyonu

O-sulfonyl oksimlerin kuvvetli baz ile muamelesinden α -karbonun iştirak ettiği azirinler teşekkül eder. Siklodehidratasyon sırasında olan bu reaksiyon Neber reaksiyonudur. Azirin halkaları kolaylıkla açılarak α -amino ketonlar veya bunların asetalları elde edilir (21.34) (21).



H. Nitrolama Reaktifleri İle Reaksiyonları

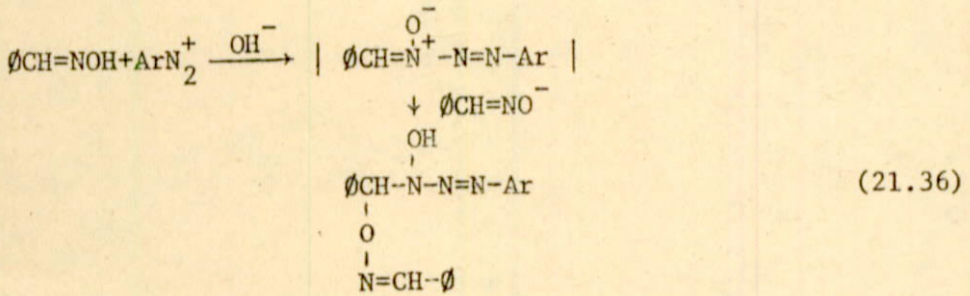
Oksimlerin nitrolanması, adi acilasyondan oldukça farklıdır. Reaksiyondan acil türevleri ve Beckmann çevrilme ürünleri teşekkül etmez. Reaksiyon ana keton ve nitros oksit verecek yönde olur (21.35) (22).



$\text{RR}'\text{C}=\text{N}-\text{NO}_2$ [yalnız R tersiyer olduğu zaman teşekkül eder]

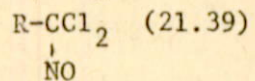
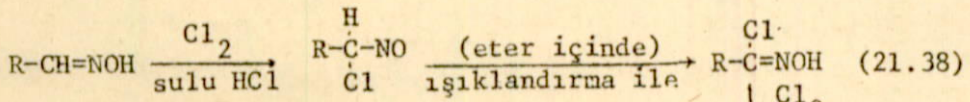
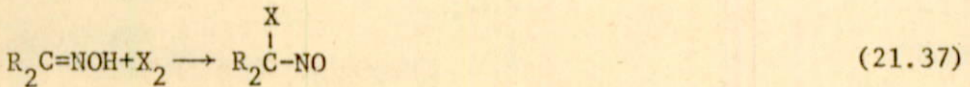
İ. Diazonyum Kenetlenme Reaksiyonu

Diazonyum bileşikleri bazik çözeltiler halinde olup, oksimlere karşı elektrofilik etkiye bulunarak azota yönelirler. Bakır bileşikleri mevcudiyetinde aldoksim hidrojeni diazonyum bileşiğinin aril grubu ile yer değiştirerek serbest radikal reaksiyonu şeklinde cereyan eder (21.36)



J. Halojenleme Reaksiyonu

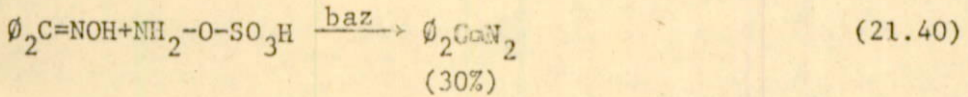
Elektrofilik reaktiflerin çoğu oksimlerin O veya N etki etkileri halde, halojenler oksim karbonuna etki ederek ketoksimlerle halonitrozo (21.37), aldoksimlerle (23,24) klor nitrozo bileşiği (25-27) üzerinden yürüten reaksiyon sonunda hidroksamik asit klorürlerini verirler (21.38).



dioksimler daha ileri klorlama ile 1,1 dikloronitrozo bileşiklerini (21.39) verirler. Dioksimler ise aşırı klorlamada α, β -tetra-
or- α, β -dinitrazo etan gibi maddeler oluşturur.

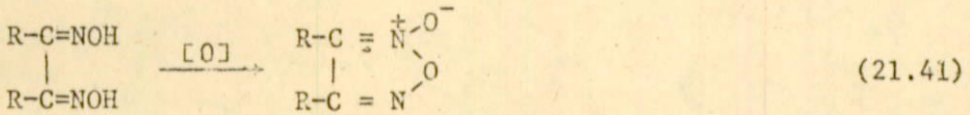
K. Forster Reaksiyonu

Oksimlerin, kloramin veya hidroksil amin O-sülfonik asit ile kili ortamdaki reaksiyonundan diazoalkanlar elde edilmiştir. Bu reaksiyonun mekanizması üzerinde yeterince çalışma yapılmamıştır. Önce önceleri, bugün doğruluğu kabul edilmeyen, elektrofilik etkin varlığı öne sürülmüştür (21.40).



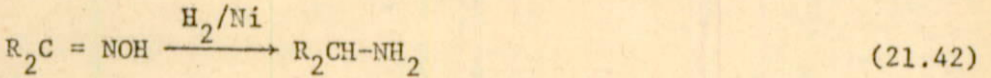
L. Oksitleme Reaksiyonu

Mono oksimlerin kolaylıkla oksitlenmemesine rağmen α -dioksimler kolayca oksitlenerek furoksanlar elde edilir (21.41).



M. İndirgeme Reaksiyonları

Kalayklorür ve kuru HCl, Raney Ni, Pd ve Pt katalizörlüğünde, LiAlH_4 , gibi indirgeme reaktifleri ile oksimler indirgenebilir. İndirgeme genellikle imin basamağından geçerek aminleri verir. İndirgeme reaktifinin özelliğine bağlı olarak, $-\text{NHOH}$; $=\text{NH}$; $-\text{NH}_2$ gruplarını ihtiva eden bileşikleri elde etmek mümkündür (3,28,29) (21.42).



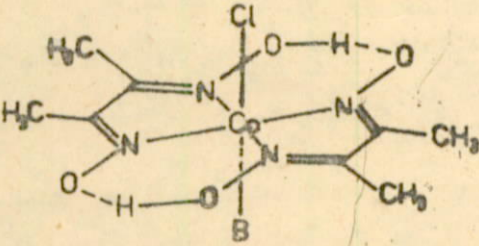
2.2. Oksimlerin Kompleksleri

α -dioksimler ve muhtelif metallerle vermiş oldukları şelat bileşikleri üzerinde literatürde oldukça fazla çalışma görülür. 1905 yılında L. TSCHUGAEFT tarafından nikel dimetil glioksim kompleksinin izole edilmesinden sonra bu çalışmalar başlamış, günümüze kadar değişik şekillerde devam etmiştir. Yine 1907 yılında dimetilglioksimin Co(III) ile vermiş olduğu kompleksler Tschugaefit tarafından izole edilmiştir (30).

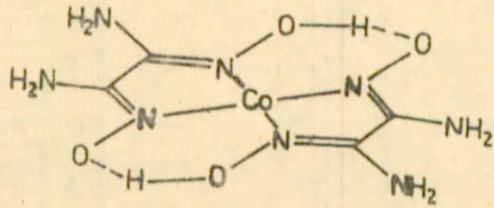
Dimetil glioksim ve diamino glioksim ile iki değerli kobalt iyonları, çok çeşitli şekillerde reaksiyona girerek, yapı ve magnetik özellikler bakımından birbirinden farklı, koordinasyon bileşikleri verirler. Bu durumu bir teori ile tam manasıyla karakterize etmek imkansızdır. Dimetil glioksim takdirinde havada $CoCl_2$ kullanmak suretiyle squarpyramidal veya oktahedral bir kompleks meydana geldiği halde (Şekil.1)(30) diaminoglioksim ile; ya üç diaminoglioksim, dışarda üç klor iyonu ihtiva eden oktahedral kompleks veya iki diaminoglioksim (31,32) ile squarplanar bir kompleks meydana gelir (Şekil.2).

Bu iki tip şelat bileşiği arasındaki fark, yalnız yapı bakımından değil, fakat daha önemlisi stabilite bakımından da ileri gelmektedir. Dimetilglioksim kobalt kompleksi (Cobaloksime) adı altında vitamin B₁₂ ve koenzimlerin kimyasal bir modeli olacak özellikler göstererek biokimyasal mekanizmaların aydınlatılmasında kullanılmıştır (Şekil.3) (33-36). Zira, bu şelat bileşiği sodyum borahidrat ($NaBH_4$) gibi indirgeyici maddelerle muamele edildiğinde, kompleks herhangi bir parçalanmaya uğramadan Co(I+)

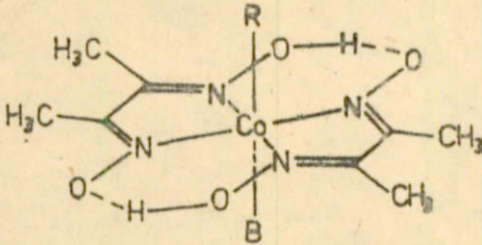
aynen B₁₂ vitamininde olduğu gibi, indirgenebilmiştir. Halbuki diamino glioksim ile yapılan bileşik böyle bir indirgeme reaksiyonuna tabi tutulduğunda kompleksin tamamının parçalandığı



Şekil.1
B:Pridin veya bir baz



Şekil.2



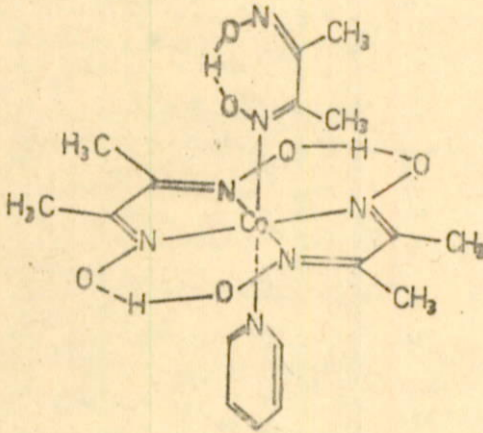
Şekil.3

B: Bir baz, pridin, trifenil fosfin vb.

R: Alkil veya aril

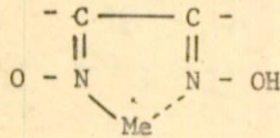
görülmüştür. Bu durum, dimetil-glioksimdeki iki metil grubu yerine amino gruplarının gelmesiyle oksim gruplarındaki elektron yükünün kuvvetli delokalizasyonu sonucu oksim azotu ile metal arasındaki bağın gevşemesinden ileri gelmiştir. Nitekim diaminoglioksim maddesinin X-Ray Fotoelektron spektrofotometresiyle yapılan ölçümlerinin neticesinde oksim azotu ile amino azotu arasında, bağ enerjilerinde bir fark görülmemiştir (37). Diğer

tarafından eskiden beri bilinen Bis (dimetilglioksimato)-pridino Kobalt kompleksi, son zamanlarda yapılan çalışmalar neticesinde bir mol dimetilglioksimle daha reaksiyona girerek yine altı koordinasyon sayılı yeni bir kompleks türü oluşturduğu ortaya çıkmıştır (Şekil.4) (36).



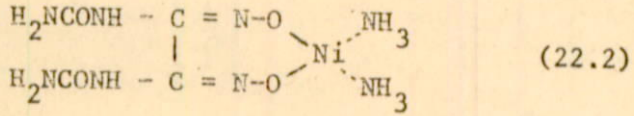
Şekil.4

Pfeiffer ve Richarz (38) göre dioksimlerde iç kompleks tuzların teşekkülü sırasında molekülün oksim grupları birbirinden farklı hareket ederler; yani bu grupların biri asidik, diğeri bazik olarak davranır (22.1).



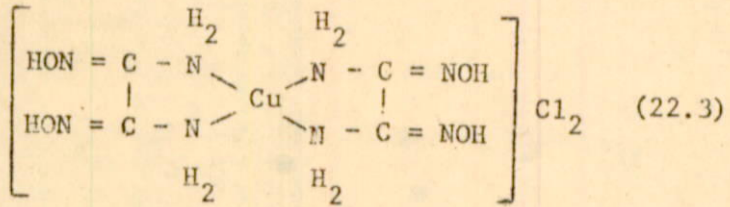
(22.1)

Ancak, oksalendiüreamiddioksimin amonyaklı nikel kompleksinin yapısı bu kaideye uymaz (22.2).



komplekslerdeki oksim gruplarından birinin bazik karakteri $\text{M}(\text{Oksim})_2\text{X}_2$ tipindeki bileşiklerden meydana çıkar. Zira bu tip kompleksler su ile kolaylıkla bozulan kararsız maddelerdir. Thilo'e göre, dimetilglioksim takdirinde $\text{M}(\text{DH}_2)\text{Cl}_2$ tipindeki komplekslerin stabiliteleri $\text{Co} > \text{Ni} > \text{Cu}$ sırasına göre azalır. Bundan dolayı bakır komplekslerini elde etmeğe imkan yoktur (39).

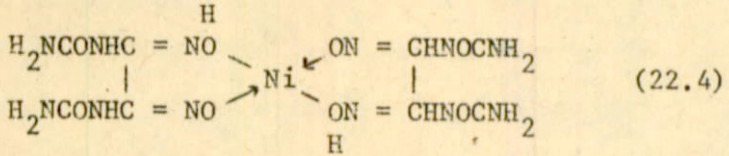
Diamino glioksim bakırla oksim azotları üzerinden değil, amino grupları üzerinden koordinasyon yaparak $\text{Cu}(\text{OxH}_2)_2\text{Cl}_2$ (22.3) yapısında kararlı bir kompleks meydana getirebilir.



Bu kompleksin kararlı oluşunun sebebi, bir tetramin bakır tuzu şeklinde olmasından ileri gelir. Bu görüş Tschugaeff'in ileri sürdüğü fikirlere uyar. (22.3) deki 1:2 kompleksinden başka $\text{Cu}(\text{OxH}_2)\text{Cl}_2$ 1:1 kompleksini de elde etmek mümkündür.

Shinra ve Shimura 1953 yılında yalnız okselandiamid dioksimin değil, aynı zamanda oksalendiüreamid dioksimin de nikel (II) ile (22.4) de görülen bir iç kompleks meydana getirdiği-

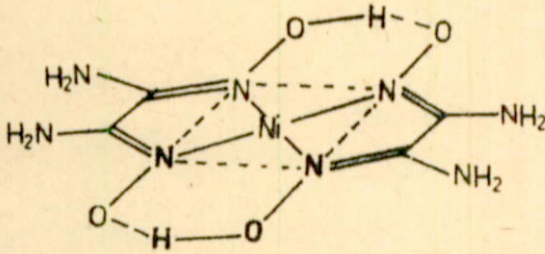
ni ve Okac ile Gruber'in ileri sürdükleri bir parçalanmanın da söz konusu olmadığını belirtmişlerdir.



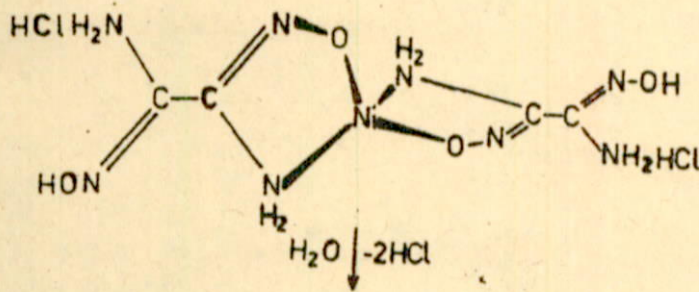
Dioksimlerin, Nikel ile oluşturduğu kompleks yapılar üzerinde geniş çalışmalar yapılmasına rağmen, bu tür bileşiklerin yapısı hakkında genel bir kural getirilememiştir. Oksidleyici mevcut olduğunda, dimetilglioksimin nikel kompleksi çöktürüle-memiş, ancak çözelti içinde kırmızı renkte teşekkül ettiği tes-bit edilebilmiştir. Diğer taraftan ürünün kompozisyonu üzerin-de önemli tartışmalar yapılmıştır. Yapının aydınlatılabilmesi için Potansiyometrik iyon değişimleri ve spektrofotometrik ça-lışmalar yapılmış ve çözelti halindeki Nikel-dimetil glioksim kompleksi için NiR_3^{-2} formülü ispat edilmiştir (6). Diğer ta-raftan bu durum, Simck'in magneto kimya çalışmalarında elde ettiği neticelerde de doğrulanmıştır (40).

Diaminoglioksim Nikel (II) ile mavi ve portakal renginde olmak üzere iki farklı kompleks verir. Mavi olan nikel komp-pleksi, zamanla sulu çözeltide portakal rengi komplekse dönüş-mektedir. Bu komplekslerin IR-spektrumlarının değerlendiril-mesi, tetrahedral geometrideki nikel kompleksin, C_{3v} simetri-sinden D_{4h} simetrisine, daha doğrusu C_{4v} simetrisine, yani nikelin, hafifçe kompleks düzlemin yukarısında bulunduğu Squar-planar bir geometriye geçmiş olmasını kanıtlar (41). Daha önceki çalışmalarda araştırmacılar, magnetik suseptibi-lite ölçümüne dayanarak, nikelin mavi kompleksinin paramag-

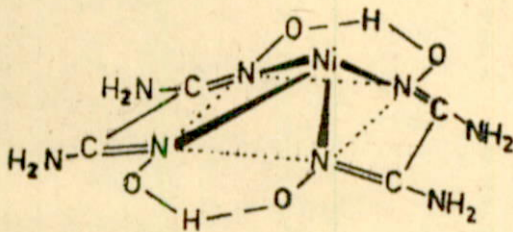
netik sp^3 konfigürasyonunda ve tetrahedral yapıda olduğunu, portakal renkli kompleksin diamagnetik ve $squar-planar$ geometride (Şekil.5) dsp^2 konfigürasyonunda bulunması gerektiğini doğru olarak bildirmişler ise de, nikel ve bakır klorürlü komplekslerin bağlanma noktalarını tayin edemediklerinden ve HCl moleküllerinin varlıklarının farkına varamadıklarından, yanlış olarak bir tuz şeklinde düşünmüşlerdir. Komplekslerin yapısı ve değişim şemaları (Şekil.6,7) deki gibi olmalıdırlar (41).



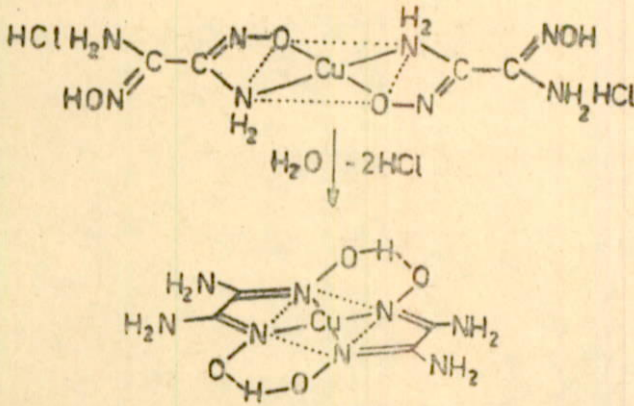
Şekil.5



Şekil.6



Dioksimlerin-nikel komplekslerinin suda çözünmeyip, kloroformda bir miktar çözünmesinin sebebi, polar hidrojen köprüsünün varlığı olarak gösterilir (42). Godycki ve Rundle (43) köprü teşkil eden hidrojenin heriki oksijen atomuna uzaklığının eşit olduğunu öne sürmüşlerdir. Diğer taraftan iki oksijen arasındaki uzaklığın 2,44 Å olduğu X-Ray difraksiyon analizi ile belirlenmiştir.



Şekil.7

Oksim komplekslerinin eldesinde oksimin stereo kimyası kritik önem kazanır. Kompleks içindeki oksim grupları *anti*-konfigürasyonunda olmak zorundadır. Buna rağmen, *amphi*-oksimler kompleks verirler ama bunlar daha az kararlı ve renkleri pek keskin değildir (nitekim rengi kırmızı yerine sarı-yeşil olur). Ekseriya *amphi*-oksim kompleksleri kolaylıkla *anti*-oksim komplekslerine dönüşürler (3). *syn*-konfigürasyonundaki dioksimler hiçbir zaman kompleks vermezler.

2.3. Çalışmanın Kapsamı

Difenil tio üre okzalil klorür ile kolayca reaksiyona sokularak 1,3-difenil-2-tio parabanik asit elde edilmiştir. Fakat bu ürünün ketonik gruplarını oksimlemek mümkün olmamıştır. Zaten bu konuda 1927 (11) ve 1935 (13) yıllarında yapılan çalışmalarda da belirtildiği gibi, iki azot arasında bulunan diketonik gruplar, iki karbon arasında bulunan diketonik gruplardan farklı özellik göstermektedir. Bu nedenle, disiyan-di-N-oksit katılması yolu ile α -dioksim türevlerinin elde edilmesine ilişkin literatürdeki (17,19) bilgilerden faydalanarak, difeniltio parabanik asidin dioksim türevi difeniltio üreye disiyan-di-N-oksit katılmasıyla elde edilmiştir.

Diğer taraftan disiyan-di-N-oksit katılmasıyla beşli halkalı dioksim türevinin eldesi bu çalışmada gerçekleştirilmiş ve bu ligand karakterli yeni α -dioksimin *anti* ve *amphi*-izomerleri farklılaştırılarak birbirine dönüşüm şartları incelenmiştir.

Literatürde genellikle *anti*-yapısındaki dioksimlerin kompleksleri incelenmiş olmasına karşılık, çalışmamızda [1,3-difenil-2-tio-4,5-*anti*-bishidroksimino-1,2,4,5-tetrahidro imidazol] ün tranzisyon metal iyonları ile verdiği kompleksler yanında [1,3-difenil-2-tio-4,5-*amphi*-bishidroksimino-1,2,4,5-tetrahidro imidazol] ün kompleksleri de izole edilmiş ve bazı fiziksel özellikleri incelenmiştir.

Amphi-dioksimlerin metal komplekslerinin izole edilebilir olduğu ancak kararsız olup, kolayca *anti*-dioksim komplekslerine dönüştüğü bilinmektedir (3). Bunun yanında kompleks formasyonu verilmemektedir. Yaptığımız çalışmada *amphi*-dioksimin metal kompleksleri izole edilmiş ve nisbeten kararlı olan bu kompleks-

lere ait kompleks formasyonları teklif edilmiştir.

Yeni ligand olarak elde ettiğimiz [1,3-difenil-2-tio-4,5-*anti*-bishidroksimino-1,2,4,5-tetrahidro imidazol] den

Bis [1,3-difenil-2-tio-4,5-*anti*-bis(hidroksiminato)-1,2,4,5-tetrahidro imidazol]-nikel (II),

Bis [1,3-difenil-2-tio-4,5-*anti*-bis(hidroksiminato)-1,2,4,5-tetrahidro imidazol]-bakır (II),

Bis [1,3-difenil-2-tio-4,5-*anti*-bis(hidroksiminato)-1,2,4,5-tetrahidro imidazol]-kobalt (II),

Bis [1,3-difenil-2-tio-4,5-*anti*-bis(hidroksiminato)-1,2,4,5-tetrahidro imidazol]-dipridin-kobalt (II),

Kloro-bis [1,3-difenil-2-tio-4,5-*anti*-bis(hidroksiminato)-1,2,4,5-tetrahidro imidazol]-trifenilfosfin-kobalt (III),
[1,3-difenil-2-tio-4,5-*amphi*-bishidroksimino-1,2,4,5-tetrahidro imidazol] den

Bis [1,3-difenil-2-tio-4,5-*amphi*-bis(hidroksiminato))-1,2,4,5-tetrahidro imidazol]-nikel (II),

Bis [1,3-difenil-2-tio-4,5-*amphi*-bis(hidroksiminato)-1,2,4,5-tetrahidro imidazol]-bakır (II),

Bis [1,3-difenil-2-tio-4,5-*amphi*-bis(hidroksiminato)-1,2,4,5-tetrahidro imidazol]-kobalt (II),

Kloro-bis [1,3-difenil-2-tio-4,5-*anti*-bis(hidroksiminato)-1,2,4,5-tetrahidro imidazol]-pridin-kobalt (III),

Kloro-bis [1,3-difenil-2-tio-4,5-*anti*-bis(hidroksiminato)-1,2,4,5-tetrahidro imidazol]-trifenilfosfin-kobalt (III)

kompleksleri izole edilmiştir. Bu çalışmamızda elde ettiğimiz dioksimin *amphi*-izomeri ve komplekslerinin, *anti*-izomeri ve komplekslerinden daha yüksek erime noktalarına sahip oldukları tespit edilmiştir. Bu özellik genel durumun istisnalarından olması yönüyle orjinallik arzetmektedir.

3. DENEL KISIM

3.1. Kullanılan Aletler

3.1.1. INFRA-RED (IR) SPEKTROFOTOMETRESİ

Perkin-Elmer, Model 177

KTÜ Temel Bilimler Fakültesi Organik Kimya Kürsüsü-Trabzon

Perkin-Elmer, Model 577

İÜ.Ecz. Fakültesi Kürsülerarası Araştırma Laboratuvarı-
İstanbul

3.1.2. ULTRA-VIOLE (UV) VISIBL SPEKTROFOTOMETRESİ

Varian Techtron, Model 635

TÜBİTAK Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü-
Gebze-Kocaeli

3.1.3. ELEMANTER ANALİZLER

Basel Üniversitesi Organik Kimya Departmanı-Basel-İsviçre

3.1.4. ATOMİK ABSORBSİYON SPEKTROFOTOMETRESİ

Perkin-Elmer, Model 103

KTÜ Temel Bilimler Fakültesi Anorganik Kimya Kürsüsü-Trabzon

3.1.5. pH METRE

Radiometer, Model pHM 62

Metrohm Herisau, Model E 520

İTÜ Teorik Kimya ve Koordinasyon Kimyası Kürsüsü-Maçka-
İstanbul

3.2. Oksim ve Komplekslerinin Eldesi

3.2.1. Difeniltio Üre (Tio Karbanilid) Eldesi

Bu madde literatüre göre (44) aşağıdaki gibi yapılmıştır.

Uzun bir geri soğutucu takılmış dibi yuvarlak bir balonda 20 gr. analin, 25 gr. karbonsülfür ve 25 gr. alkol, ince toz edilmiş 5 gr. potasyum hidroksit ile su banyosunda beş saat hafifçe kaynatılır. Sonra balona bir düz soğutucu takılarak karbon sülfür ve alkol destillenerek uzaklaştırılır. Balonda kalan artığın üstüne su dökülür, teşekkül eden kristaller trompta süzülür. Önce su, sonra seyreltik hidroklorik asit ve sonra yine su ile yıkanır. Ürün kurutulduktan sonra 18,5 gr. kadar gelir. Alkolden kristallendirilir. Erime noktası 154°C dir.

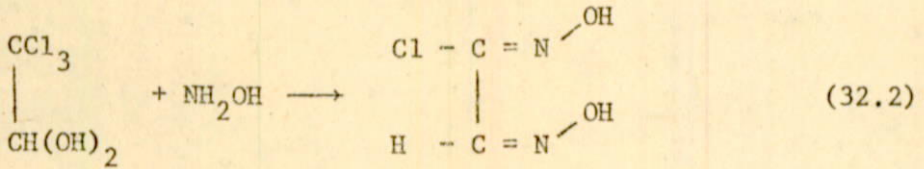
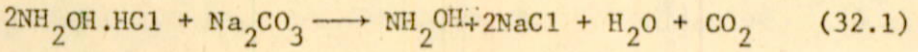
Literatürde verilen verimler ortalama % 66 dır. Bu çalışmada kaynatma süresini daha uzun tutmakla verim % 75'e çıkarılmıştır. IR spektrumu Ek.I. Şekil.1 de verilmiştir.

3.2.2. Klor *amphi*-glioksim Eldesi

Literatürde (45-47) bulunan bu madde Naegali tarafından % 40 lık verimle elde edilmiştir. Bu çalışmada verim % 74'e çıkarılmıştır.

0,3 mol kloralhidrat (32.2), 0,45 mol Na_2CO_3 ve 0,9 mol $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ ihtiva eden bir çözeltiye (32.1) katılarak bir gece kendi halinde bekletilir. Derişik çözeltide tabakalar halinde kristaller oluşur. Buz-tuz karışımı ile soğutulan çözeltiye 54 gr. NaOH 'ın 100 cc sudaki çözeltisi damla damla çözelti tem-

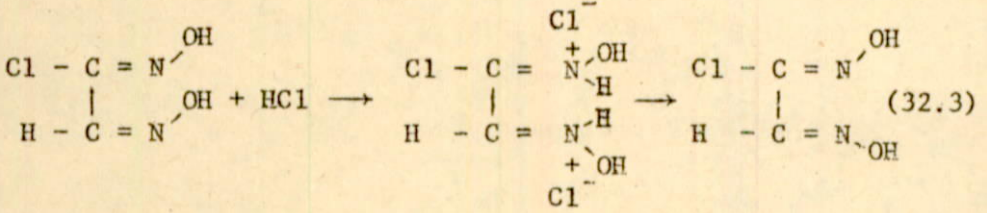
peratürü -5°C 'ı aşmayacak şekilde ilave edilir. Bu ilave sonun-
da çözelti rengi sarımsı olup, oldukça fazla miktarda kloroform
ayrılır. Soğutulan çözeltiye 32 cc % 98 lik H_2SO_4 damla damla
ilave edilir. pH = 3,5 civarındaki lapamsı kristal bir kütle
oluşur. Nuçeden süzülür, kurutulur, eterle klor *amphi*-gliksim
alınır, eter uçurulur. Süzüntü eterle ekstrakte edilerek eter
uçurulur ve her iki madde birleştirilerek kaynar olmayan sudan
kristallendirilir. Uzun ipek gibi parlayan kristaller bir mol
kristal suyu ihtiva eder ve vakumda H_2SO_4 üzerinden kurutulur.
 114°C da kendi kristal suyunda çözünen madde 150°C da gaz
çıkarak bozunur.



3.2.3. Klor anti-gliksim Eldesi

Literatürde (45,47) bulunan bu maddeyi yapmak için 29,5
gr klor *amphi*-gliksim (32.2) 190 cc % 36,5 lik HCl de çözülür.
Çözünen madde biraz sonra çökmeye başlar, soğuk ortamda tama-
men çöken madde süzülür ve kurutulur (32.3).

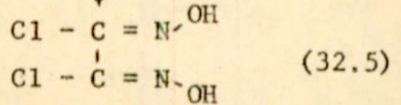
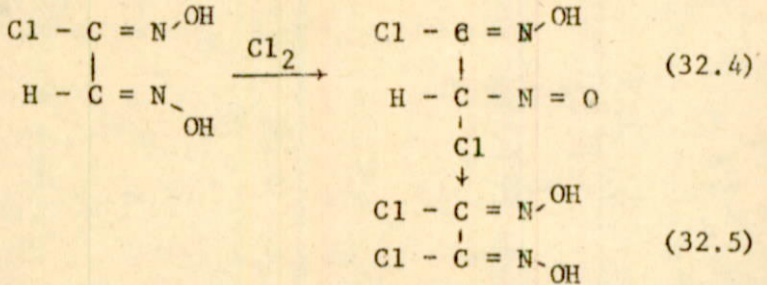
Bu maddenin erime noktası $164-174^{\circ}\text{C}$ arasında verilmiştir.
Bu çalışmada % 80 verimle elde edilen madde $169-170^{\circ}\text{C}$ da bozu-
narak erimektedir.



3.2.4. Diklor anti-glioksım Eldesi

Literatürde (47,48) bulunan bu madde aşağıdaki gibi yapılmıştır.

a) 22 gr. klor anti-glioksım (32.3) 800 cc % 5 lik HCl çözeltisinde biraz ısıtılarak çözülür. Buzla soğutulan çözeltiden klor geçirilir. Önce yeşillenen çözeltide (32.4) Cl_2 , absorpsiyonu olmayıncaya kadar geçirilmeye devam edilir. 20-30 dakika sonra beyaz bir ürün çökmeye başlar (32.5). Cl_2 fazlasını almak için çözeltiden 1 dakika hava geçirilir, süzülür ve su ile yıkanır. Süzüntü eterle ekstrakte edilir, eter uçurulur.



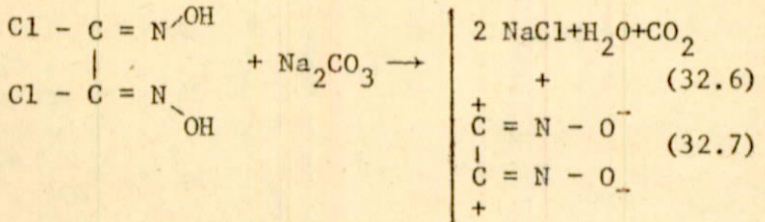
Bu çalışmada erime noktası; 210°C olan % 92,22 verimle ürün elde edilmiştir. Klorlama güneş ışınları etkisi olduğu ve olmadığı durumlarda yapıldığında aynı sonuç elde edilmiştir.

b) Literatürde bulunmayan bu usulde; 6 gr. klor-anti-glioksim alınır, soğuk kuru eterde çözülür, buz-tuz banyosunda soğutulularak 45-60 dakika kadar kuru Cl_2 geçirilir. Önce sarımsı olan çözelti sonra yeşil bir renk alır (32.4). Koyu yeşil çözelti bir süre güneş altında bekletilir. Renksizleşen çözelti (32.5) Na_2CO_3 ile nötralleştirilir, $MgSO_4$ ile kurutulup, evaporatörde eteri uçurulur. Beyaz iğnecikler halinde $210^\circ C$ da eriyen madde ele geçer.

3.2.5. Disiyan-di-N-Oksit(Siyanogen-di-N-Oksit) Eldesi

Bu madde literatürde (17) belirtildiği gibi elde edilmiştir.

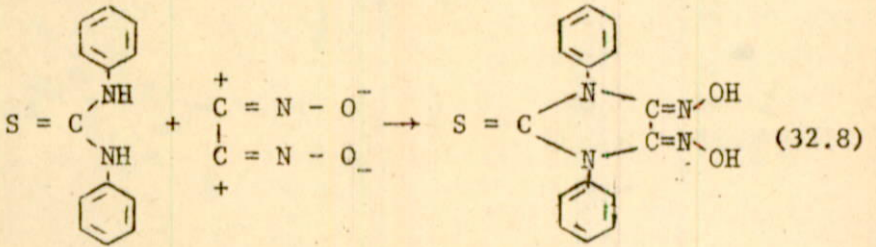
3,14 gr (0,02 mol) diklor-anti-glioksim $-5^\circ C$ da 100 cc metilen klorürde süspansiyon yapılır. Bu süspansiyona $0^\circ C$ sıcaklıktaki 100 cc $IN Na_2CO_3$ çözeltisi ilave edilir. Karışımın su fazı önce sararır, 1 dakikalık karıştırmanın sonunda su fazı gül kırmızısı rengini alır. Derhal bir ayırma hunisine alınıp alttaki metilen klorür fazı (32.7) üstteki sulu fazdan ayrılır (32.6). Disiyan-di-N-oksit ihtiva eden metilen klorür fazı katılma reaksiyonları için ($-5^\circ C$) muhafaza edilir (32.7).



3.2.6. 1,3-Difenil-2-tio-4,5-anti-bishidroksimino-1,2,4,5-tetrahidro imidazol Eldesi

Literatürde bulunmayan bu madde aşağıda belirtildiği şekilde yapıldı.

2,28 gr difeniltio üre bir balonda 100 cc metilen klorürde çözülür, bu (buz+tuz) -8°C , -10°C lık banyoda karıştırılır. Buna 2,3 gr. diklor anti-glioksimden çıkılarak (3.2.5) de anlatıldığı şekilde hazırlanan disiyan-di-N-oksit ilave edilir. Yaklaşık 10 saat reaksiyona devam edilir. Reaksiyon sonunda (32.8) sarımsı renkte çöken ham ürün süzülür, metilen klorür ve eterle yıkanır, kurutulur.



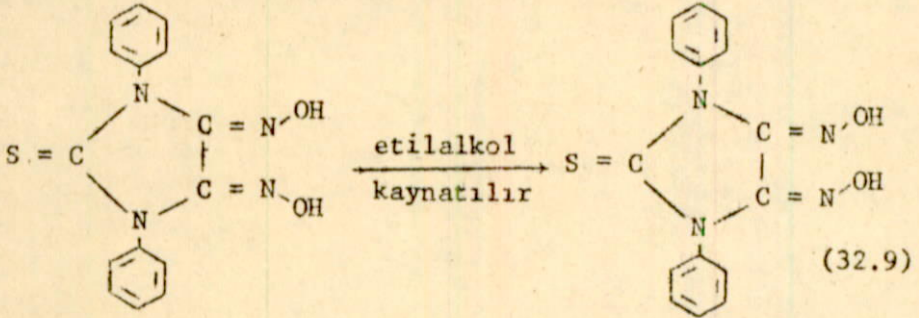
Reaksiyondan elde edilen 180°C da bozunarak eriyen ürün 2 gr. olup, difeniltio üreye göre verim % 65 dir. Bu madde pridin, N,N dimetil formamid, etilasetat, alkol, dioksanda çok; metilen klorür, toluen, eter ve karbon sülfürde az çözünür, fakat su ve benzeninde çözünmez. Kapalı formülü $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ olan bu maddenin mol tartısı; 312 olup, elementer analizi aşağıdaki gibidir.

	% C	H	N	S
Hesaplanan	57,69	3,85	17,95	10,26
Bulunan	57,61	3,91	17,98	10,32

IR spektrumu Ek.I.Şekil.2 de, UV spektrumu Ek.II.Tablo 1. de verilmiştir.

3.2.7. 1,3-Difenil-2-tio-4,5-amphi-bishidroksimine-1,2,4,5-tetrahidro imidazol Eldesi

(3.2.6) ve (3.2.8) de anlatıldığı şekilde elde edilen *anti*-dioksim maddesi etilalkolde çözülür, su banyosunda beş saat kaynatıldıktan sonra kristallendirilen iğne kristaller halindeki (32.9) madde 204 °C da bozunarak erir.



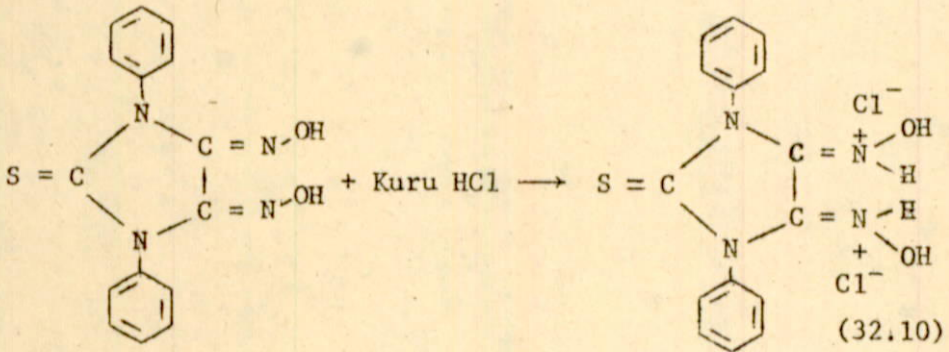
Bu madde, N,N dimetil formamid, pridin ve sıcak etilalkolde çok, karbonsülfür ve eterde az çözünüp su ve benzende çözünmez. Kapalı formülü: $C_{15}H_{12}N_4O_2S$ olup, mol tartısı: 312 olan maddenin elemanter analizi aşağıdaki gibidir.

	% C	H	N	S
Hesaplanan	57,69	3,85	17,95	10,26
Bulunan	57,46	4,03	17,84	10,02

IR-spektrumu Ek.I.Şekil.3. UV-spektrumu Ek.II.Tablo.1 de verilmiştir.

3.2.8. 1,3-Difenil-2-tio-4,5-anti-bishidroksimino-1,2,4,5-tetrahidro imidazol-dihidroklorür Eldesi

(3.2.7) de anlatıldığı şekilde elde edilen *amphi*-dioksim, kuru eterde çözülüp buzla soğutularak kuru HCl geçirilir. *anti*-Dioksim hidroklorür tuzu beyaz renkte çöker (32.10) süzüp, kurutulan bu madde 212,213 °C da bozularak erir. Alkol ve N,N-dimetil formamidde çözünen tuz suda çözünmez.

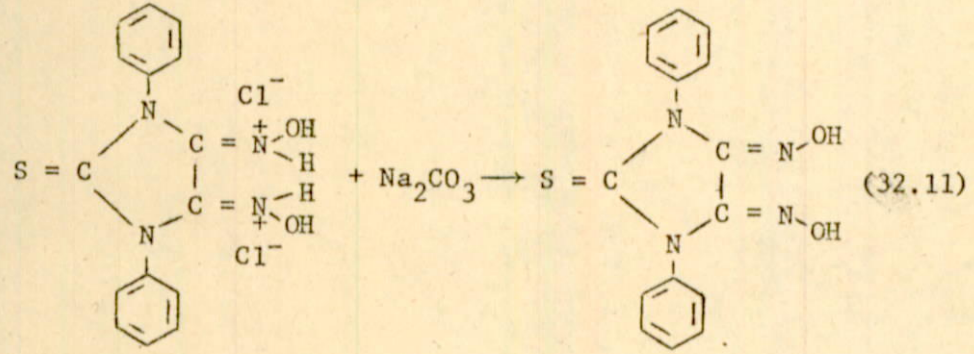


Kapalı formülü: $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{SCl}$ olan tuzun mol tartısı: 385 olup, Elementer analizi aşağıda belirtildiği gibidir.

	% C	N	H	S
Hesaplanan	46,75	3,64	14,45	8,31
Bulunan	46,55	3,84	14,65	8,45

IR-spektrumu Ek.I.Şekil.4. UV-spektrumu Ek.II.Tablo 1.de verilmiştir.

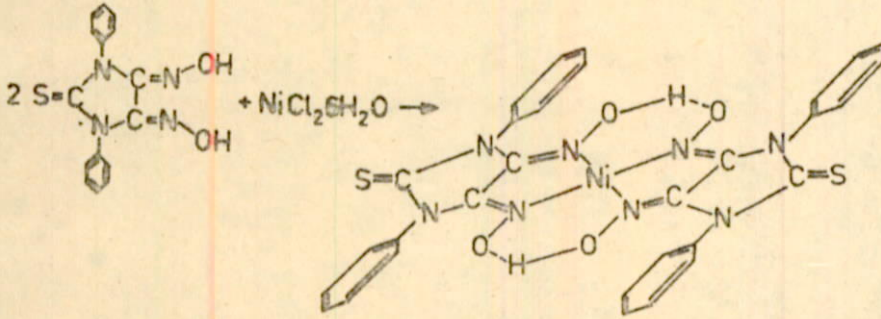
Yukarda anlatıldığı şekilde elde edilen *anti*-dioksim-hidroklorür tuzu, bir erlenmayerde eter ilave edilip, bu ortamda oymuş sulu Na_2CO_3 çözeltisi ilave edilerek serbest hale geçilir (32.11). Eterlifaz, sulu fazdan ayrılır ve eter uçurulduğunda 180°C da eriyen *anti*-dioksim maddesi elde edilir.



Bu maddenin çözünürlüğü, özellikleri ve bütün spektrum analiz neticeleri (3.2.6) da anlatılan maddenin aynıdır.

3.2.9. Bis [1,3-difenil-2-tio-4,5-anti-bis(hidroksiminato)-
1,2,4,5-tetrahidro imidazol] Nikel (II)

0,312 gr (10^{-3} mol) anti-dioksim ligandı, 50 cc etil alkolde 30-35 °C 'a kadar ısıtılarak çözülür (pH=4,5), buna 0,119 gr. ($0,5 \times 10^{-3}$ mol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nun 10 cc etil alkoldeki çözeltisi (25 °C da pH=3,5) ilave edilir. Ortamın pH'ı hemen 2,8 olur. Karıştırılarak % 1 lik etilalkollü NaOH ile pH ~ 4 yapılır. Kırmızı renkli kompleks çöker (32.12). Madde süzülüp, sıcak su, alkol eterle yıkanıp kurutulur. 242 2 °C de bozunarak erir.



(32.12)

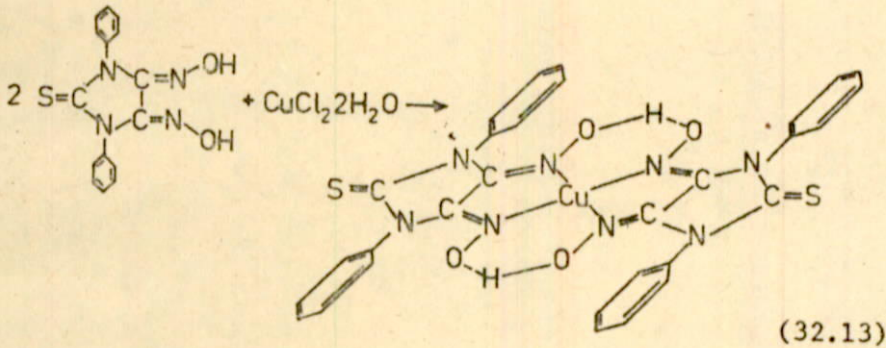
Kompleks N,N dimetil formamid, kloroform, tolüen, benzen, asetik asit, karbon sülfür, pridin, nitrobenzen, amilalkol ve metilen klorürde çok çözünüp etilalkol, eter ve suda çözünmez. Kapalı formülü : $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{S}_2\text{Ni}$ olan kompleksin mol tartısı : 80,71 olup, elementer analizi aşağıdaki gibidir.

	% C	H	N	S	Ni
Hesaplanan	52,88	3,23	16,45	9,40	8,62
Bulunan	52,65	3,23	16,28	9,34	8,40

IR-spektrumu Ek.I.Şekil.5, UV-spektrumu Ek.II.Tablo 2. de verilmiştir.

3.2.10. Bis [1,3-difenil-2-tio-4,5-anti-bis(hidroksiminato)-1,2,4,5-tetrahidro imidazol] Bakır (II)

0,312 gr (10^{-3} mol) anti-Dioksim ligandı 50 cc etilalkolde 30-35 °C 'a kadar ısıtılarak çözülür. (pH=4,5), buna 0,085 gr ($0,5 \times 10^{-3}$ mol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nun 10 cc etilalkoldeki çözeltisi (pH=2) ilave edilir. Ortaman pH'ı hemen 1,4 olur. Karıştırılarak % 1 lik etilalkollü NaOH ile pH ~ 3,5 yapılır. Koyu kahve renkte (32.13) çöken kompleks süzülüp, sıcaksu, alkol ve eterle yıkanıp kurutulur, 210 °C de bozunarak erir.



Kompleks, N,N dimetil formamid, pridin, benzen, kloroformda çok, toluen, asetikasit, karbonsülfür ve etilalkolde az çözünüp eter ve suda çözünmez. Kapalı formülü: $C_{30}H_{22}N_8O_4S_2Cu$ olan kompleksin mol tartısı : 685,50 olup, elemanter analizi aşağıdaki gibidir.

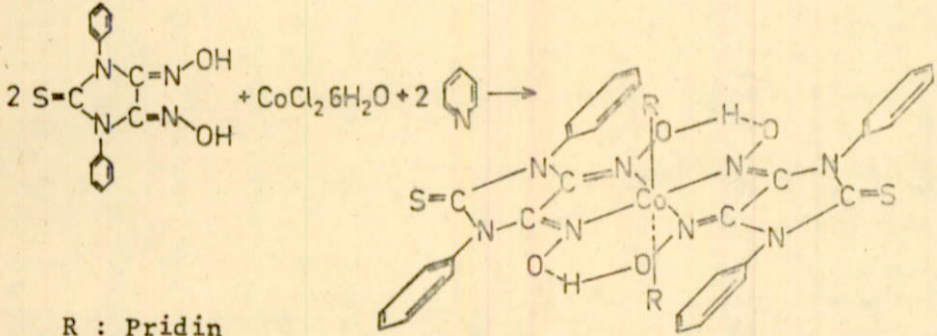
	% C	H	N	S	Cu
Hesaplanan	52,52	3,21	16,34	9,34	9,26
Bulunan	52,30	3,11	16,14	9,08	9,35

IR-spektrumu Ek.I.Şekil.7, UV-spektrumu Ek.II.Tablo 2. de verilmiştir.

3.2.11. Bis [1,3-difenil-2-tio-4,5-anti-bis(hidroksiminato)-1,2,4,5-tetrahidro imidazol] Kobalt (II)

0,312 gr (10^{-3} mol) anti-Dioksim ligandı 50 cc etilalkolde 30-35 °C 'a kadar ısıtılarak çözülür (pH=4,5), buna 0,119 gr ($0,5 \times 10^{-3}$ mol) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ nun 10 cc etilalkoldeki çözeltisi (pH=4) ilave edilir. Ortamın pH 'ı hemen 2,7 olur. Karıştırarak % 1 lik etilalkollü NaOH ile pH ~ 3,5 yapılır (temp ~ 32 °C). Kırmızı kahve renkte (32.14) çöken kompleks süzülüp eterle yıkanır ve kurutulur, 245-7 °C da bozunarak erir.

Kompleks N,N dimetil formamid, pridin, kloroform, asetikasit de çok, toluen, benzen, karbonsülfür ve etilalkolde az çözünüp, eter ve suda çözünmez. Kapalı formülü: $C_{30}H_{22}N_8O_4S_2Co$ olan kompleksin mol tartısı: 680,93 olup, elemanter analizi aşağıdaki gibidir.



R : Pridin

(32.15)

Kompleks N,N dimetil formamid, pridin, kloroform, toluen, benzen, asetikasit ve karbonsülfürde çok etilalkolde çözünüp, eter ve suda çözünmez. Kapalı formülü: $C_{40}H_{32}N_{10}O_4S_2Co$ olan kompleksin mol tartısı: 838,93 olup,elementer analizi aşağıdaki gibidir.

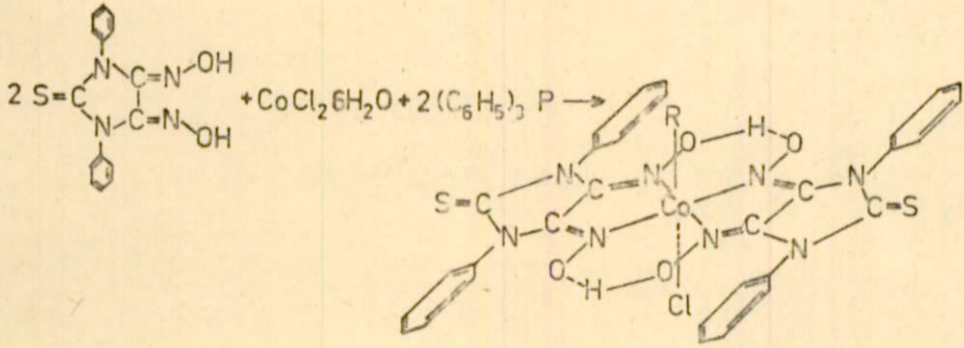
	ZC	H	N	S	Co
Hesaplanan	57,21	3,81	16,69	7,63	7,02
Bulunan	56,96	3,93	16,38	7,41	6,91

IR-spektrumu Ek.I.Şekil.11, UV-spektrumu Ek.II.Tablo 2 de verilmiştir.

3.2.13. Kloro-Bis [1,3-difenil-2-tio-4,5-anti-bis(hidroksiminato)-1,2,4,5-tetrahidro imidazol]-trifenilfosfin-Kobalt (III)

0,312 gr. (10^{-3} mol) anti-Dioksim liganda ile 0,119 gr. ($0,5 \times 10^{-3}$ mol) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 30 cc etilalkolde ısıtılarak ($\sim 30-35^\circ C$) çözülüp, süzülür, buna 10 cc etilalkolde ısıtılarak çözülmüş 0,262 gr (10^{-3} mol) trifenilfosfin ilave edilir. Yeşil-siyah olan çözeltinin

pH $\sim$ 2 dir. Bunun Z 1 lik etilalkollü NaOH ile pH $\sim$ 4 yapılır. Bir gece bekletilen çözeltiden çöken kahve renkli kompleks (32.16) süzülür, kurutulur. Madde 247 °C de yumuşayıp, 255 °C de bozunarak erir.



R : Trifenilfosfin

(32.16)

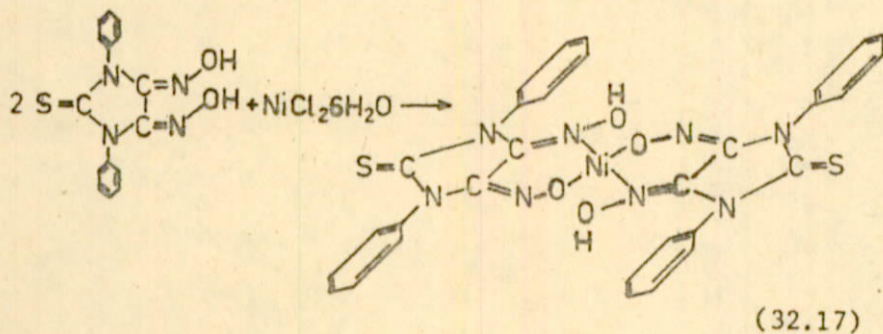
Kompleks N,N dmetil formamid, kloroform ve pridinde çok, etil-alkol, toluen, benzen, asetik asit ve karbonsülfürde sıcaktı çok çözünüp, eter ve suda çözünmez. Kapalı formülü: $C_{48}H_{37}N_8O_4S_2PClCo$ olan kompleksin mol tartısı: 978,43 olup, elementer analizi aşağıdaki gibidir.

	<u>ZC</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>	<u>Cl</u>	<u>Co</u>
Hesaplanan	58,87	3,78	11,45	6,54	3,63	6,02
Bulunan	58,64	3,86	11,28	6,26	3,44	5,88

IR-spektrumu Ek.I.Şekil.13, UV-spektrumu Ek.II. Tablo.2 de verilmiştir.

3.2.14. Bis [1,3-difenil-2-tio-4,5-amphi-bis(hidroksiminato)-1,2,4,5-tetrahidro imidazol] Nikel (II)

0,312 gr. (10^{-3} mol) *amphi*-Dioksim ligandı, 50 cc etilalkolde ısıtılarak (temp $\sim 70^{\circ}\text{C}$) çözülür (pH = 6), buna 0,119 gr. ($0,5 \times 10^{-3}$ mol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nun 10 cc etilalkoldeki çözeltisi (pH = 3,5) ilave edilir. Ortamın pH 'ı hemen 2 olur. Karıştırılarak % 1 lik etilalkollü NaOH ile pH ~ 4 yapılır. Sarı-yeşil renkli kompleks çöker (32.17) süzülür, sıcak su, alkol ve eterle yıkanıp kurutulur, 284°C de bozunan kompleks (3.2.9) da anlatıldığı tarzda elde edilen *anti*-dioksim-nikel kompleksinin aynı olan çözünme özelliği gösterir.



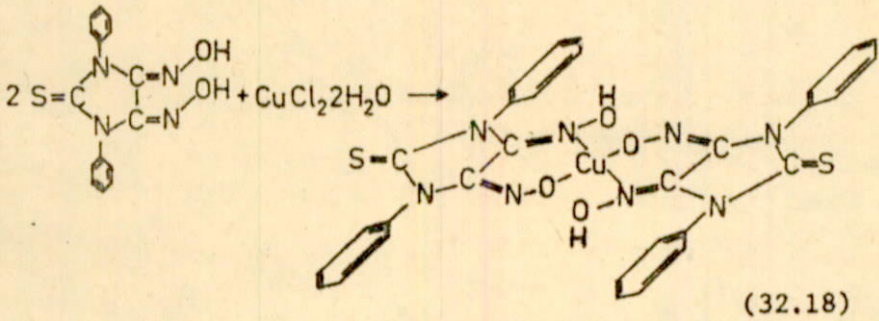
Kapalı formülü: $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{O}_4\text{S}_2\text{Ni}$ olan kompleksin mol tartısı: 680,71 olup, elementer analizi aşağıdaki gibidir.

	<u>% C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>	<u>Ni</u>
Hesaplanan	52,88	3,24	16,45	9,40	8,62
Bulunan	52,64	3,19	16,21	9,32	8,43

IR-spektrumu Ek.I.Şekil.6,UV-spektrumu Ek.II.Tablo.3 de verilmiştir.

3.2.15. Bis [1,3-difenil-2-tio-4,5-*amphi*-bis(hidroksiminato)-1,2,4,5-tetrahidro imidazol] Bakır (II)

0,312 gr (10^{-3} mol) *amphi*-dioksim ligandı 50 cc etilakolde ısıtılarak (temp $\sim$ 70 °C) çözülür (pH=6), buna 0,085 gr. ($0,5 \times 10^{-3}$ mol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nın 10 cc etilalkoldeki çözeltisi (pH=2) ilave edilir. Ortamın pH'ı hemen 0,5 olur. Karıştırarak % 1 lik etil-alkollü NaOH ile pH $\sim$ 3,5 yapılır. Koyu kahve renkli kompleks çöker (32.18) süzülür, sıcak su, alkol, eterle yıkanır ve kurutulur, 230 °C da bozunarak erir.



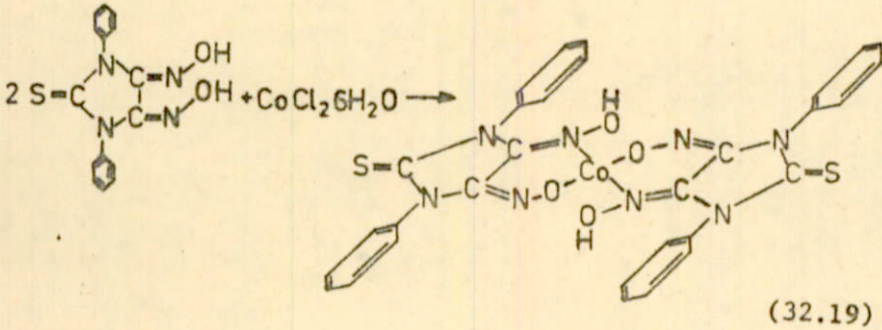
Kompleks, N,N dimetil formamid, pridin, kloroformda çok, benzen, karbonsülfür ve alkolde az çözünüp, toluen, asetikasit, su ve eterde çözünmez. Kapalı formülü: $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{O}_4\text{S}_2\text{Cu}$ olan kompleksin mol tartısı: 685,5 olup, elementer analizi aşağıdaki gibidir.

	% C	H	N	S	Cu
Hesaplanan	52,52	3,21	16,34	9,34	9,26
Bulunan	52,63	3,09	16,21	9,14	9,11

IR-spektrumu Ek.I.Şekil.8,UV-spektrumu Ek.II.Tablo.3 de verilmiştir.

3.2.16. Bis [1,3-difenil-2-tio-4,5-amphi-bis(hidroksiminato)-1,2,4,5-tetrahidro imidazol] Kobalt (II)

0,312 gr (10^{-3} mol) *amphi*-dioksim ligandı 50 cc etilalkolde ısıtılarak (temp $\sim 70^\circ\text{C}$) çözülür (pH=6), buna, 0,119 gr. ($0,5 \times 10^{-3}$ mol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nun 10 cc etilalkoldeki çözeltisi (pH=4) ilave edilir. Ortamın pH 'ı hemen 1,8 olur. Karıştırarak % 1 etilalkollü NaOH ile pH ~ 4 yapılır. Kahve renkli kompleks çöker (32.19) süzülür, eterle yıkanır ve kurutulur. 285°C da bozunarak erir.



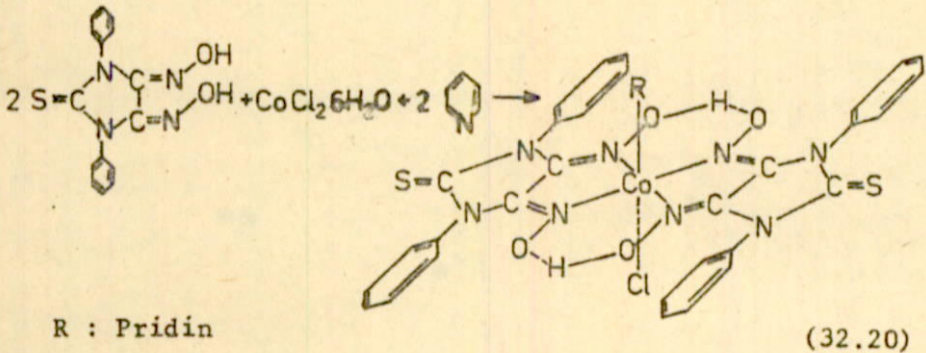
Kompleks, N,N dimetil formamid, kloroform, asetikasit, karbonsülfür ve pridinde çok, alkol, toluen ve benzende çözünüp, eter ve suda çözünmez. Kapalı formülü: $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{O}_4\text{S}_2\text{Co}$ olan kompleksin mol tartısı: 680,93 olup, elementer analizi aşağıdaki gibidir.

	% C	H	N	S	Co
Hesaplanan	52,87	3,23	16,45	9,40	8,65
Bulunan	52,69	3,44	16,29	9,18	8,36

IR-spektrumu Ek.I.Şekil.10, UV-spektrumu Ek.II.Tablo.3 de verilmiştir.

3.2.17. Kloro-Bis [1,3-difenil-2-tio-4,5-anti-bis(hidroksiminato)-1,2,4,5-tetrahidro imidazol] Pridin-Kobalt (III)

0,156 gr. ($0,5 \times 10^{-3}$ mol) *amphi*-Dioksim ligandı ile 0,0595 gr. ($0,25 \times 10^{-3}$ mol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ birlikte alkolde 70°C da ısıtılarak çözümlüp, süzülür. Buna ($0,5 \times 10^{-3}$ mol) 0,4 ml pridin ilave edilir. Kahve renkli olan çözeltinin pH $\sim 3,5$ olur, bir gece kendi haline bırakılır. Ertesi gün eter ilave edilerek kompleksin daha fazla çökmesi sağlanır (32.20) süzülüp eter ile yıkanır, kurutulur, $267-70^\circ\text{C}$ da bozunarak erir.



Kompleks, N,N dimetil formamid, kloroform, pridin, karbon-sülfür, asetikasit, benzen ve toluende çok, alkolde çözünüp eterde çözünmez. Kapalı formülü: $\text{C}_{35}\text{H}_{27}\text{N}_9\text{O}_4\text{S}_2\text{ClCo}$ olan kompleksin mol tartısı : 795,43 olup, elementer analizi aşağıdaki gibidir.

	% C	H	N	S	Cl	Co
Hesaplanan	52,80	3,39	15,84	8,05	4,46	7,41
Bulunan	52,63	3,44	15,86	7,86	4,35	7,33

IR-spektrumu Ek.I.Şekil.12,UV-spektrumu Ek.II.Tablo.3 de verilmiştir.

3.2.19. Bis [1,3-difenil-2-tio-4,5-*amphi*-bis(hidroksiminato)-1,2,4,5-tetrahidro imidazol] Nikel(II) kompleksi ve Bis [1,3-difenil-2-tio-4,5-*anti*-bis(hidroksiminato)-1,2,4,5-tetrahidro imidazol] Nikel(II) kompleksinin birbirine dönüşümü.

a) Sarı-yeşil renkteki *amphi*-dioksim nikel kompleksi, bir beherde, etilalkollü ortamda 30-35 °C da 3 saat karıştırıldığında, kırmızı renkli *anti*-dioksim nikel kompleksini oluşturur. Elde edilen bu kompleksin bütün özellikleri (3.2.9) daki şekilde elde edilen (32.12) kompleksinin aynıdır.

b) Kırmızı renkteki *anti*-dioksim nikel kompleksinin amil-alkoldeki çözeltisi bir süre 80-85 °C da ısıtıldığında, çözeltinin renginin *amphi*-dioksim nikel kompleksinin sarı-yeşil rengine dönüştüğü görülmüştür. Fakat bu ortamdan kompleksi ele geçirip incelemek mümkün olmamıştır.

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1. IR-spektrumlarının Değerlendirilmesi

Bölüm (2.3) de belirtildiği gibi, difeniltio parabanik asiddeki karbonil gruplarının basit karbonil grupları gibi davranmaması nedeniyle, normal oksimleme reaktifleri ile oksimlenmenin elde edilmesi imkansızdır (11,13). Bu nedenle dioksimlerinin sentezi için, difeniltio parabanik asidin oksimlenmesi yolu değil, difeniltio üreye disiyan-di-N-oksit katılması yolu seçilmiştir.

Burada, reaktif olarak kullanılan disiyan-di-N-oksit, diklor-anti-glioksimden elde edildiğinden, reaksiyon ürünü olarak difeniltio parabanik asidin *anti* formundaki dioksimi ele geçer. Bu maddenin Ek.I.Şekil.2 deki IR-spektrumunda difeniltio üreye ait karakteristik N-H asimetric (3200 cm^{-1}) ve simetric (3022 cm^{-1}) stretching vibrasyon bandları ile 1595 cm^{-1} deki N-H düzlem bending vibrasyon bandının kaybolması ve C=N stretching vibrasyonuna ait bandın 1630 cm^{-1} de, N-O ve O-H stretching vibrasyonlarının 968 cm^{-1} ve 3290 cm^{-1} de belirgin olarak ortaya çıkmış olması yapının dioksime dönüştüğünün kanıtıdır (49).

En.180 °C olan beyaz renkli bu maddenin etil alkolde beş saat kadar kaynatılması ile elde edilen ve En.204 °C olan maddeye ait IR-spektrumunda (Ek.I.Şekil.3) bütün diğer karakteristik bandların yeri değişmemekle beraber, O-H stretching vibrasyonu 3290 cm^{-1} yerine 3200 cm^{-1} de ortaya çıkmıştır. Ayrıca, O-H bending vibrasyon bandının 1442 cm^{-1} yerine 1300 cm^{-1} de görülmesi, yeni yapının *amphi*-formundaki dioksim olduğunu ortaya ko-

yar. Nitekim, literatürde *amphi*-dioksimlerin OH stretching ve bending vibrasyon bandlarının *anti*-dioksimlere göre daha uzun dalga boylarında görüleceği belirtilmektedir (50).

Amphi-formundaki dioksimin eterli çözeltisinden kuru HCl geçirilmesiyle (3.2.9) elde edilen HCl tuzunun IR-spektrumunda (Ek.I.Şekil.4) HCl etkisiyle O-H stretching vibrasyonunun 3090 cm^{-1} de ortaya çıktığı görülmektedir. Buna ilaveten $\text{>N}^+\text{-H}$ grubuna ait karakteristik absorpsiyonun 2760 cm^{-1} de ortaya çıkması tuz oluşumunun diğer bir delilidir (49,50). Bu grubun deformasyon vibrasyonu, muhtemelen 1610 cm^{-1} deki C=N stretching vibrasyon bandıyla karıştığından ayırt edilememiştir.

Anti-dioksimin alkoldeki çözeltisine $30\text{-}35^\circ\text{C}$ da Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} tuzları ilave edildiğinde, renk değişmesiyle birlikte pH 'ın 2,5 civarına düştüğü görülmüş, alkollü NaOH çözeltisiyle pH yaklaşık 4'e yükseltilerek reaksiyon ortamından kompleksler çöktürülmüştür. Ek.I.Tablo; 2 den de görüldüğü gibi *anti*-dioksim komplekslerinin IR-spektrumlarında C=N, N-O gibi karakteristik gruplara ait absorpsiyon bandlarının yerlerinin hemen hiç değişmediği, buna karşılık 3290 cm^{-1} deki O-H stretching bandının $1400\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$ aralığına kayması moleküller arası (Intermoleküler) hidrojen bağı oluştuğunu gösterir (51,52). Bu suretle kararlı beşli şelat halkasının teşekkül ettiği ortaya çıkar.

Yukarıdaki kompleks oluşum reaksiyonları *amphi*-dioksim formu için $70\text{-}75^\circ\text{C}$ da tekrarlandığında pH nın 2 civarına kadar düştüğü, reaksiyon ortamına alkollü NaOH ilavesiyle çöken komplekslerin renk ve diğer fiziksel özelliklerinin *anti*-dioksim

komplekslerinden tamamen farklı olduğu belirlenmiştir. *amphi-dioksim* komplekslerinin IR-spektrumlarında (Ek.I.Şekil.6,8,10) dikkati çeken belirgin özellik O-H vibrasyonları dışındaki vibrasyonlara ait bandların ligandıyla aynı olmasıdır (Ek.I.Tablo. 3). Bu komplekslerde yine ligandın 3200 cm^{-1} deki O-H stretching vibrasyonu $1380-1410\text{ cm}^{-1}$ de diğer bandlarla karışmış olarak ortaya çıkar.

4.2. UV-visible Spektrumlarının Değerlendirilmesi

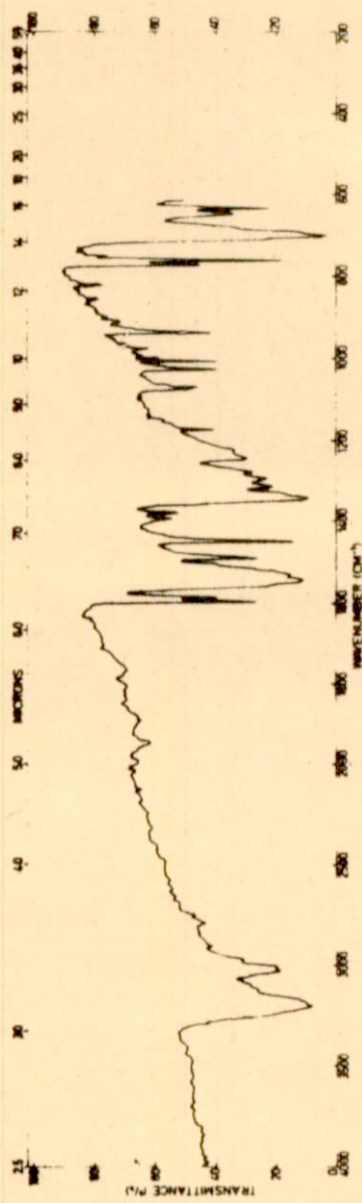
Elde edilen komplekslerin UV-visible spektrumlarında dikkati çeken en önemli özellik liganda ait absorbsiyon bandlarının yerlerinin hemen hemen değişmemiş olmasıdır. Ancak absorbsiyon bandlarının birbirlerine çok yakın olması bu bandların birbirlerine çoğu kez karışmasına neden olmuştur. 269-270 nm deki benzenoid B bandı (B bandları bilindiği gibi aromatik yapıli bileşiklerde görülen $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri ile yakın infrared sahadaki vibrasyonların kombinasyonu sonucu meydana gelen karakteristik bandlardır) *anti*-formunda 283 nm *amphi*-formunda ise, 307 nm de omuz şeklinde görülen C=N'e ait $n \rightarrow \pi^*$ geçiş bandları kompleks takdirinde yük transfer bandları ile karışarak ayırt edilemez hale gelmişlerdir. Nitekim, *anti*-dioksim-nikel komplekslerinde 282 nm deki band 269 nm deki benzonoid-B bandı ile karışmış, fakat bu kez 246 nm de muhtemelen $K(\pi \rightarrow \pi^*)$ geçişine ait band ayrı bir pik şeklinde ortaya çıkmıştır. Yine bu kompleksin spektrumunda görülen 395 nm deki band $L(\pi) \rightarrow m(\sigma^*)$ yük transfer bandıdır.

Bunların dışında Ek.II.Tablo.1,2,3 den de görüldüğü gibi elde edilen bütün komplekslerin elektronik absorbsiyon spektrumlarında kompleksin geometrisini açıklamakta ipucu teşkil edecek $d \rightarrow d$ geçişlerine tekabül eden bandlar çok zayıf oluşları ($d \rightarrow d$ geçişleri bilindiği gibi Laporte ve Parity yasak ancak spin-serbest geçişlerdir) nedeniyle gözlenememişlerdir. Yani yük transfer bandlarının liganda ait geçiş bandları ile çoğunlukla çakışmaları ve visible bölgedeki $d \rightarrow d$ geçiş bandlarının tespit olunamaması nedeni ile UV-visible spektrumları komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında önemli ip uçları vermemiştir.

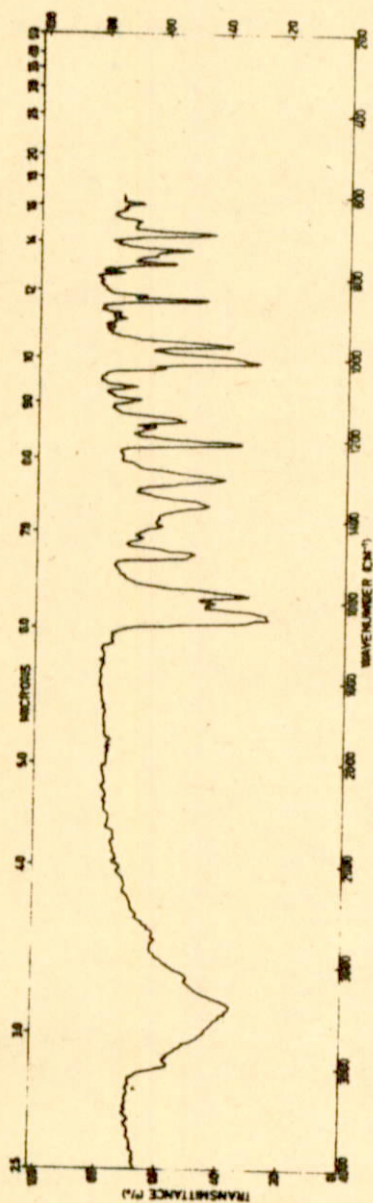
5. SPEKTROFOTOMETRİK ÖLÇÜMLER VE GRAFİKLER

Ek.I. : IR-Spektrum grafik ve tabloları

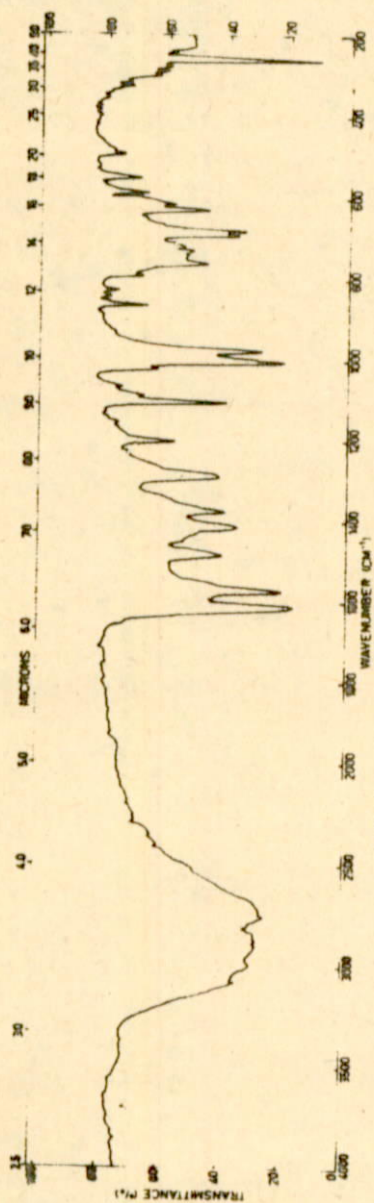
Ek.II. : UV-visible Spektrum tabloları



Off-axis line
Ex 1 Spec 1

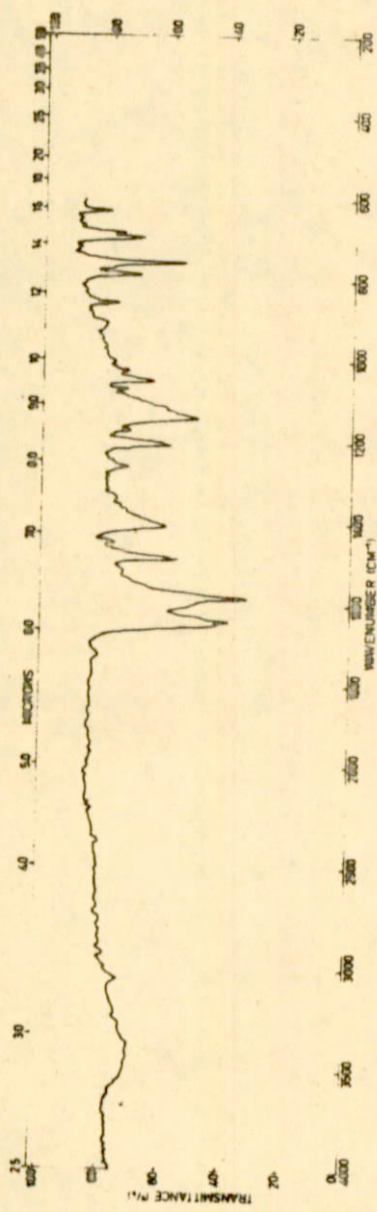


13-Oxindol-2-yl-4,5-epoxybutyrate-12,4,5-epoxybutyrate
Ex 1 (Same)

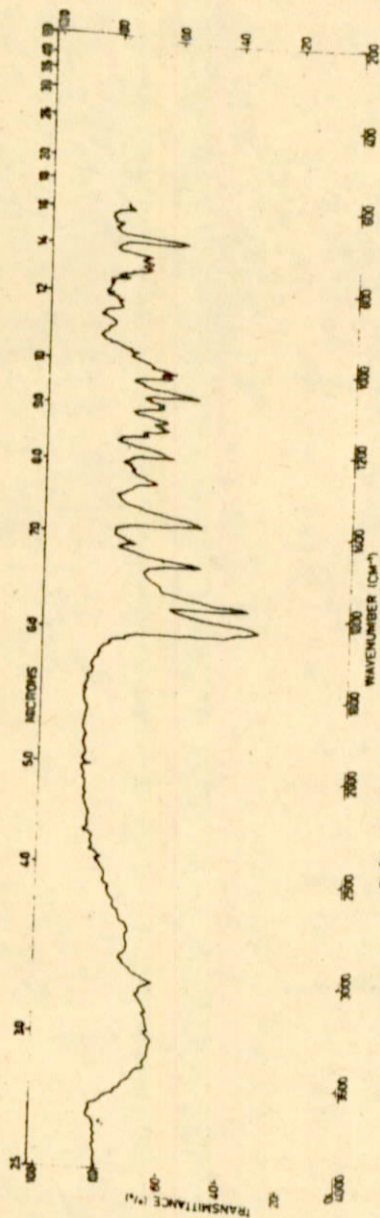


1,3-Olefin-2-hydro-4,5-endo-3a (hydroxylamino)-1,2,4,5-tetra hydro imidazo-4-ol-hydrochloride

Ex 1 Solid 4

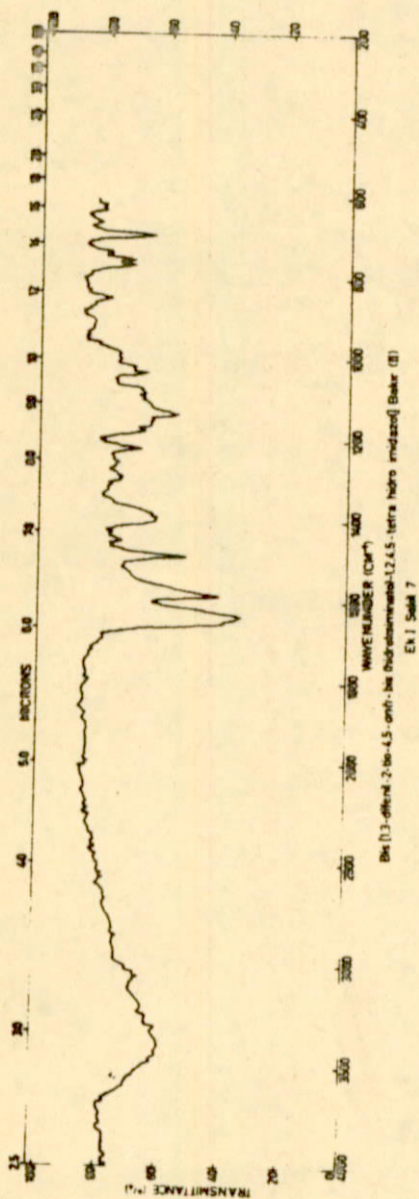


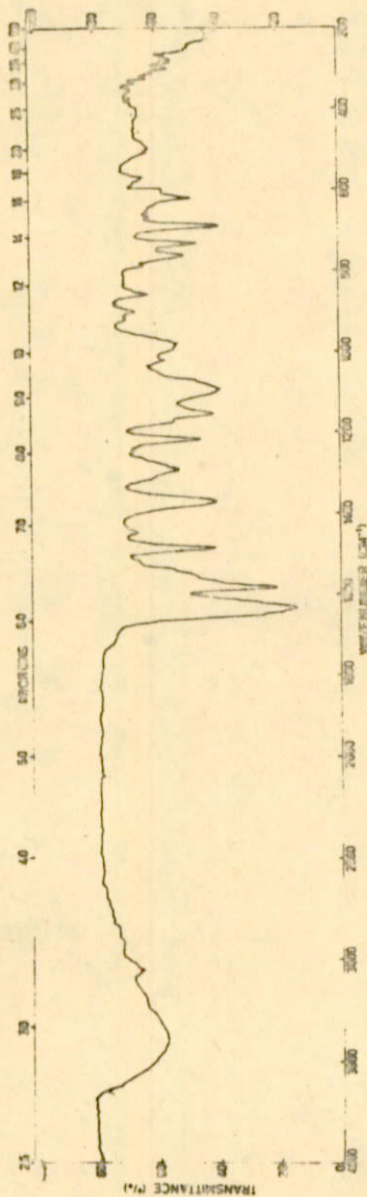
Br 113-diferyl-2-hydro-4,5-oxido-1,2,4,5-tetrahydro emulazet] Malt (II)
Ex 1 Soln 5



Bis (1,3-difluoro-2-hydroxy-4,5-oxaphosphorin-2-ylidene)-1,2,4,5-tetrahydro-1,2,4,5-tetrazine (II)

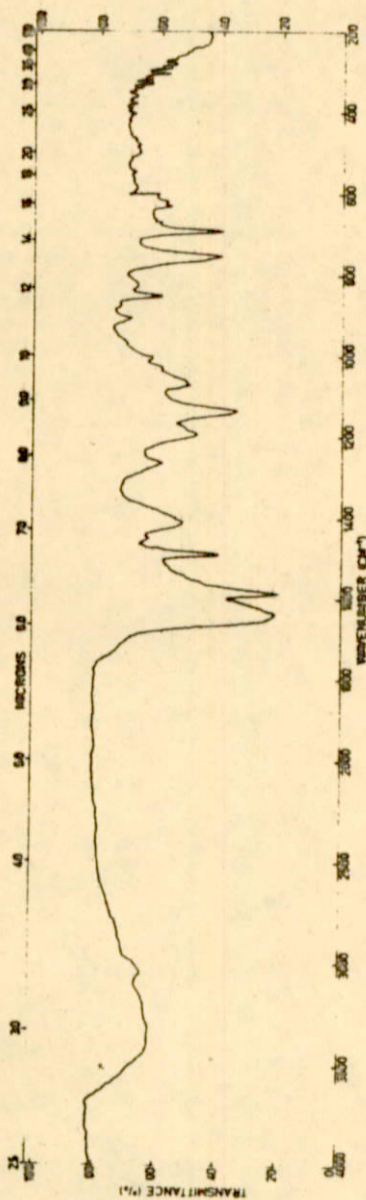
Ex. 1, Set 6





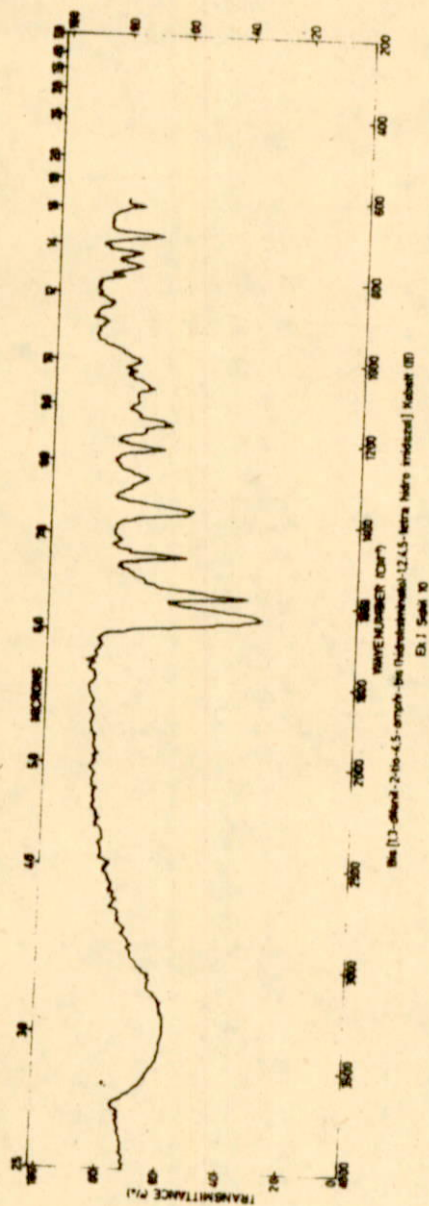
Bar (1) 3-ethyl-2-hydroxy-4,5-dimethyl-1,2,4,5-tetrahydro endazole (Biom 10)

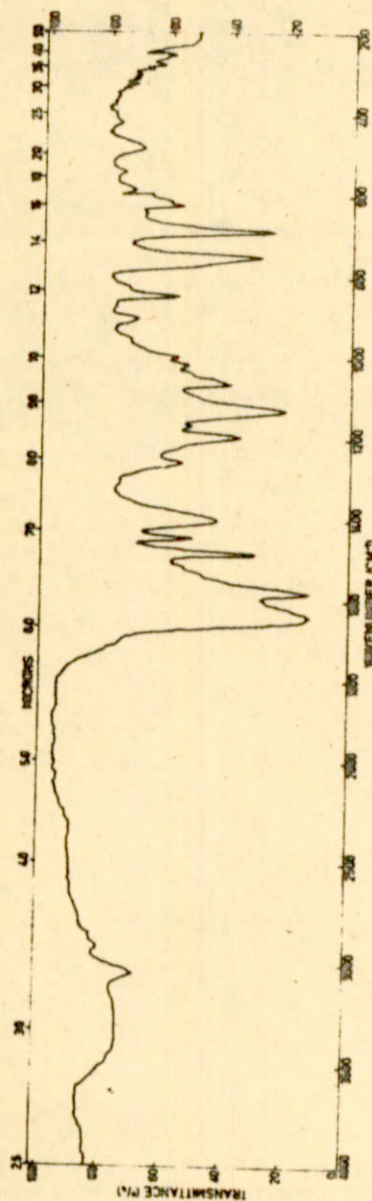
Ex 1 Solid 1



Dim (13-ethyl-2-hydro-4,5-anti-bis (hydroxymethyl)-2,2,4,5-tetra hydro imidazole) hydroxide (III)

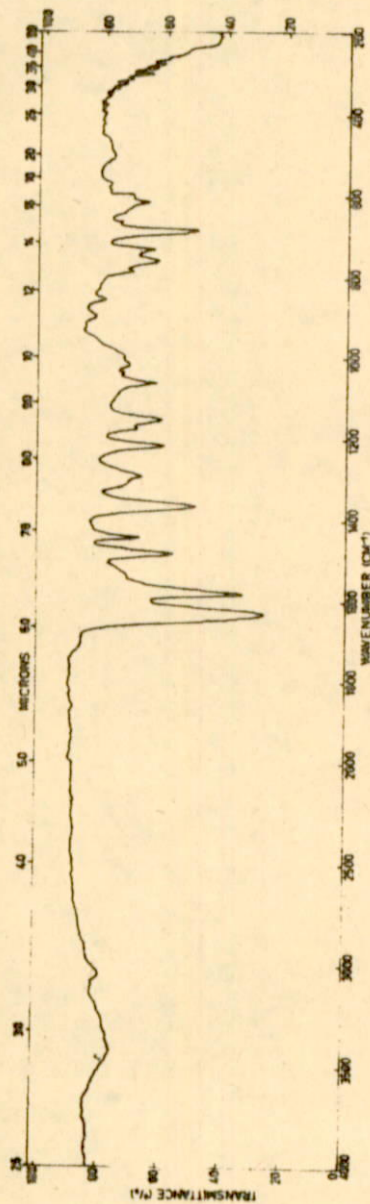
Ex 1 Sample 9





Das [3.3.]-dimer 2 bis-4.5-anti bis hydroxybutyl 1,2,4,5-tetra hydro imidazol-5-yliden - Nucleot (II)

Ex 1 Seite 11



Kloro-Bis [1,3-dioxol-2,1io-4,5-oxaz]-des Oxybisoxazols-1,2,4,5-tetra-Hydro-midazol] gerden-Kobalt (III)

Ex. I Seite 12

Ek.I. Tablo.1.

M a d d e n i n İ s m i	Arom. Benz.	N-H Stret. Asim. Sim.	δ N-H düzlem	C≡N Stretc.	C-N Stretc. Arom. Alif.	N-O Stretc.	ν O-H Stretc.	O-H Band
Difenil tio Ure	1585-1530	3200 3022	1595	-	1340 1280	-	-	-
1,3-difenil-2-tio-4,5-anti-bis-hidroksimino-1,2,4,5-tetrahidro imidazol	1580-1545	-	-	1630	1354 1258	968	3290	1442 Komb.
1,3-difenil-2-tio-4,5-amphi-bis-hidroksimino-1,2,4,5-tetrahidro imidazol	1585	-	-	1643 1630	1300	970	3200	1300
1,3-difenil-2-tio-4,5-anti-bis-hidroksimino-1,2,4,5-tetrahidroimidazolidihidroksitorür	1572	-	-	1610 C≡N ile krs.	1290	980	3090	1415

Ek.I. Table.2.

M a d e n i n l s m i	Arom. Benz.	H-H Stret. Asim, Sim.	δ H-H düzlem	C≡N Stretc.	C-H Stretc. Arom. Alif.	N-O Stretc.	ν O-H Stretc.	O-H Bend
1,3-difenil-2-tio-4,5-anti-bishidroksimino-1,2,4,5-tetrahidro imidazol	1580- 1545	-	-	1630	1354	968	3290	1442 komb.
Bis [1,3-difenil-2-tio-4,5-anti-bis(hidroksiminato)-1,2,4,5-tetrahidro imidazol] - nikel (II)	1585	-	-	1650 1640	1262	1050	1410 komb.	
Bis [1,3-difenil-2-tio-4,5-anti-bis(hidroksiminato)-1,2,4,5-tetrahidro imidazol] - bakır (II)	1582	-	-	1638	1400 komb.	1032	1400 komb.	
Bis [1,3-difenil-2-tio-4,5-anti-bis(hidroksiminato)-1,2,4,5-tetrahidro imidazol] - kobalt (II)	1585	-	-	1640	1410 komb.	1030	1410 komb.	
Bis [1,3-difenil-2-tio-4,5-anti-bis(hidroksiminato)-1,2,4,5-tetrahidro imidazol] - dipridin-kobalt (II)	1580	-	-	1640	1400 komb.	1020		
Kloro-bis [1,3-difenil-2-tio-4,5-anti-bishidroksiminato]-1,2,4,5-tetrahidro imidazol] - trifenilfosfin-kobalt (III)	1500	-	-	1630	bls.	1025		

Ek. I. Tablo. 3.

Reddenismi	Arom. Benz.	N-H Stret. Asif. Sim.	δ N-H duzlem	C≡N Stretc.	C-H Stretc. Arom. Alif.	N-O Stretc.	ν O-H Stret.	O-H Bend
1,3-difenil-2-tio-4,5-amphi-bis (hidroksimino)-1,2,4,5-tetrahidroimidazol	1585	-	-	1643 1630	1300	970	3200	1300
Bis [1,3-difenil-2-tio-4,5-amphi-bis (hidroksiminato)-1,2,4,5-tetrahidroimidazol] - nikel (II)	1585	-	-	1638	1385 komb.	970	1385 komb.	-
Bis [1,3-difenil-2-tio-4,5-amphi-bis (hidroksiminato)-1,2,4,5-tetrahidroimidazol] - bakır (II)	1582	-	-	1632	1370 komb.	980	1370 komb.	-
Bis [1,3-difenil-2-tio-4,5-amphi-bis (hidroksiminato)-1,2,4,5-tetrahidroimidazol] - kobalt (II)	1585	-	-	1640	1410 komb.	1030	1410	-
Kloro-bis [1,3-difenil-2-tio-4,5-anti-tis (hidroksiminato)-1,2,4,5-tetrahidroimidazol] - pridin-kobalt (III)	1580	-	-	1630	bis. 1290	1020	-	-

Ek. II. Tablo. 1.

Y a d d e n i n i s m i	Q u s u l u m	Kons (c) mol. g/l	λ (nm)	$\epsilon = \frac{A}{l \cdot c}$
1,3-difenil-2-tio-4,5-anti-bis(hidroksimino)-1,2,4,5-tetrahidro imidazol	N,N-dimetilformamid	2.10 ⁻⁴	283 0 269 p	6500 9270
1,3-difenil-2-tio-4,5-amphi-bis(hidroksimino)-1,2,4,5-tetrahidro imidazol	N,N-dimetilformamid	2.10 ⁻⁴	307 0 270 p	5760 10220
1,3-difenil-2-tio-4,5-anti-bis(hidroksimino)-1,2,4,5-tetrahidro imidazol dihidroklorür	N,N-dimetilformamid	2.10 ⁻⁴	312 0 272 p	5970 9770

Ek II. Tablo 2.

Madde n i s m i	Çözücü	Kons. (c) Mol. g/l	λ (nm)	$\epsilon = \frac{A}{l \cdot c}$
Bis [1,3-difenil-2-tio-4,5-anti-bis(hidroksiminato)-1,2,4,5-tetrahidro imidazol] - nikel (II)	Kloroform	3.10 ⁻⁵	395 p 282 p 246 p	10990 6410 27970
Bis [1,3-difenil-2-tio-4,5-anti-bis(hidroksiminato)-1,2,4,5-tetrahidro imidazol] - bakır (II)	Kloroform	3.10 ⁻⁵	305 p 270 p	6340 13120
Bis [1,3-difenil-2-tio-4,5-anti-bis(hidroksiminato)-1,2,4,5-tetrahidro imidazol] - kobalt (II)	Kloroform	3.10 ⁻⁵	330 p 277 p 253 p	15210 6990 25450
Bis [1,3-difenil-2-tio-4,5-anti-bis(hidroksiminato)-1,2,4,5-tetrahidro imidazol] - dipridin-kobalt (II)	Kloroform	3.10 ⁻⁵	340 p 275 p	20660 24410
Kloro-bis [1,3-difenil-2-tio-4,5-anti-bis(hidroksiminato)-1,2,4,5-tetrahidro imidazol] - trifenilfosfin-kobalt (III)	Kloroform	3.10 ⁻⁵	327 p 276 p 248 p	13940 6930 23920

Ek. II. Tablo 3.

Maddenin ismi	Çözgeçü	Kons(c) Mol.g/l	λ (nm)	$\epsilon = \frac{A}{l \cdot c}$
Bis [1,3-difenil-2-tio-4,5-ampyl-bis(hidroksiminato)-1,2,4,5-tetrahidroimidazol] - nikel (II)	Kloroform	3.10 ⁻⁵	333 0 242 p	14290 22870
Bis [1,3-difenil-2-tio-4,5-ampyl-bis(hidroksiminato)-1,2,4,5-tetrahidroimidazol] - bakır (II)	Kloroform	3.10 ⁻⁵	325 p 247 p	14190 23430
Bis [1,3-difenil-2-tio-4,5-ampyl-bis(hidroksiminato)-1,2,4,5-tetrahidroimidazol] - kobalt (II)	Kloroform	3.10 ⁻⁵	320 0 280 p 247 p	13660 6740 26770
Kloro-bis [1,3-difenil-2-tio-4,5-anti-bis(hidroksiminato)-1,2,4,5-tetrahidroimidazol]-pridin-kobalt (II)	Kloroform	3.10 ⁻⁵	308 p 295 p 285 0 278 p 267 p	7290 7340 5400 6800 23830

6. LİTERATÜR

1. BEKAROĞLU, Ö.
Koordinasyon Kimyası, İÜ Kimya Fakültesi Yayını. İstanbul (1972)
2. GÜNDÜZ, T.
Koordinasyon Kimyası, AÜ. Fen Fakültesi, Ankara (1976)
3. SMITH, P.A.S.
The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds
Benjamin New York Vol.II, p.29-68 (1966).
4. NOLLER, C.R.
Chemistry of Organic Compounds, 3rd Edition W.B.Saunders
Company Philadelphia and London Reprinted October, (1966)
5. NESMEYANOV, A.N. - NESMEYANOV, N.A.
Fundamentals of Organic Chemistry Mir published (1976),
Revised from the Russian edition (1974)
6. BAMBENEK, M.A. - PELAU, R.T.
Inorganic Chemistry Vol.2, Nr. 2, April (1963)
7. (Ed.SUTTON, L.E.)
Tables of Interatomic Distances and Configuration in
Molecules and ions. Special publication Nr.11, The Chemical
Society, London (1958)
8. LAYTON, M.E. - KROSS, D.R. - FASSEL, A.V.
Correlation of Bond Length with stretching Frequency for
carbon-oxygen and carbon-nitrogen systems. Journal of
Chemical physics. Vol.25, 135-138 (1956)
9. SYMYTH, P.C.
Electric Dipole moments. "Butter worhts, London (1955)
10. COTTRELL, L.T.
The Strength of Chemical Bonds 2 nd. Ed. Butter worhts
London (1959)
11. KUMAR, P. - SIRCAR, A.C.
Quart. J. Indian Chem., Soc., 4, 531-534 (1927)

12. GÖK, Y.
Doktora Tezi (Yayınlanmamış), KTÜ Trabzon (1980)
13. FOSSE, R. - THOMAS - THOMOS, E. - de GRAEVE, P.
Compt. Rend., 200, 1260-1264 (1935)
14. BISCHOFF, A.C. - NASTVOGEL, O.
Ber. Dtsch. Chem. Ges., 23, 2027 (1890)
15. BAMBERGER, E. - SELIGMAN, R.
Ber. Dtsch. Chem. Ges., 36, 3831 (1903)
16. STEINKOPT, W. - JURGENS, B.
J. parkt. Chem. 83, 415-457 (1911)
17. GRUNDMANN, C. - MINI, V. - DEAN, J.M. - FROMMELD, H.D.
Annalen Chem. 687, 191-214 (1965)
18. GRUNDMANN, C.
Forschr. Chem. Forsch, 62 7/1 (1966)
19. ALEXANDAU, E.N.-NICOLAIDES, D.N.
J. Chem. Soc., C 17, 2319-2321 (1969)
20. FIESER, L.- FIESER, M.
Organic Chemistry, p.702, New York (1956)
21. NEBER, W.P. - FREDOLSHEIM, A.
Ann. Chem., 449, 109 (1926)
22. JEREMIAN, P.
Frieeman Chemical Reviews Volume 73, Nr. 4, August (1973)
23. WIETAND, H.
Ber. Dtsch. Chem. Ges., 40, 1677 (1907)
24. WERNER, A.- BUSS, H.
Ber. Dtsch. Chem. Ges., 27, 2193-2201 (1894)
25. PLOTY, O. - STEINBACK, H.
Ber.Dtsch. Chem. Ges., 35, 3113 (1902)

26. RHEINBOLDT, H. - DEWOLD, M.
An. Chem., 451, 276-279 (1927)
27. SÜMENGİN, D.
Doktora Tezi, İstanbul (1970)
28. ANGELI, A.
Ber. Dtsch. Chem. Ges., 23, 1358 (1890)
29. FEIST, F.
Ber. Dtsch. Chem. Ges., 27, 213 (1894)
30. TSCHUGAEFF, L.
Ber. Dtsch. Chem. Ges., 40, 3498 (1907)
31. BEKAROĞLU, Ö. - SARISABAN, S. - KORAY, A.R. - ZIEGELER, L.M.
Z. Naturforsch.; 32b, 387 (1977)
32. BEKAROĞLU, Ö. - SARISABAN, S. - KORAY, A.R. NUBER, B. -
WEIDENHAMMER, K. - WEISS, J. - ZIEGER, L.M.
Acta Cryst., B32, 3591 (1978)
33. SCHRAUZER, G.N. - KOHNLE, J.
Chem. Ber., 97, 3056 (1964)
34. BEKAROĞLU, Ö.
Chmica Acta Turcica, 2, 131 (1974)
35. SCHRAUZER, G.N.
Ang. Chem., 88, 465 (1976)
36. BEKAROĞLU, Ö.
İÜ. Fen Fakültesi Mecmuası Seri, C. Cilt XXXIV, Sayı:1-4
1969)
37. Bu çalışmalar Belçika Gent. Univ. Fen Fak. Anorganik Kimya
Enstitüsünde Prof.Dr. KELEN, W. grubu tarafından yapılmış-
tır.
38. PJEIFEER, P. - RICHARZ, J.
Ber. Dtsch. Chem. Ges., 61, 103 (1928)

39. THILO, E.
Dissert Philosoph Fact. d. Friedr. With. Univ. Berlin
(1925)
40. SIMCK, M.
Coll. Czech. Chem. Commun, 26, 337-464 (1962)
41. SARISABAN, S.
Doktora Tezi, İstanbul (1975)
42. FEIGL, F.
Chemistry of spesific selectiva on senstive Reactions,
Academic Press, New York p. 408 (1949)
43. GODYCKI, E. - RUNDLE, R.E.
Acta Cryst, 6, 487 (1953)
44. GATTERMAN-WIELAND; (Çeviri, DİKMEN, C. - ERGENER, L.)
Organik Kimya Laboratuvarı, s. 141, Çağlayan Kitabevi (1971)
45. HANTZSCH, A.
Ber.Dtsch. Chem. Ges., 25, 708-709 (1892)
46. HOUBEN, J. - KAUFMANN, H.
Ber. Dtsch. Chem. Ges., 46, 2821-2824 (1913)
47. PANZIO, G. - BALDRACCO, F.
Gazz. Chmi. Ital., 60, 415-429 (1930)
48. BRINTZINGER, H. - TITZMANN, R.
Chem. Ber., 85, 344 (1952)
49. NAKAMATO, K.
Infrared spectra of Inorganic and Coordination Compounds.
John-Wiley Sons. Inc. New York (1970)
50. AVRAM, M. - MATEESCU, G.H.
Infrared Spectroscopy, Wiley-Interscience advision of
John Wiley Sons. Inc. Romania (1966)
51. SUTHERLAND, B. G.
Trans. Faraday. Soc., 36, 889 (1940)
52. SILVERSTEIN, R.M. - BASSLER, G.C. - MORRILL, T.C.
Spectrometric Identification of Organic Compound, John Wiley
Sons. Inc. New York (1974)

ÖZGEÇMİŞ

1952 yılında Tarsus'un Kargılı Köyünde doğdum. Tarsus Cumhuriyet İlkokulu ve Merkez Ortaokulu'nu bitirdim. 1966 da Mersin İlköğretmen Okulu'na, 1968 de İstanbul Çapa Yüksek Öğretmen Okulu Hazırlık Lisesi'ne, 1969 da da İÜ, Kimya Fakültesine girerek, 1974 yılında bu Fakültenin Kimya Yüksek Mühendisliği Bölümünden mezun oldum. 1974-76 yıllarında askerlik görevimi Yedek Subay olarak İzmir Askeri Kimya Evi'nde yaptım. 1976-77 yılında Özel Sektöre ait bir yağ fabrikasında imalat müdürü olarak çalıştım.

1977 yılından beri KTÜ Temel Bilimler Fakültesi Kimya Bölümünde Asistan olarak görev yapmaktayım.

Evli ve 2 çocuk babasıyım.