

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

57706
57706

F.B. YÜ. COĞRAFIYAN KURUMUN
DOKÜMANASYON MERKEZİ

**YENİ (E,E)-DİOKSİMLERİN MONO VE HETERONÜKLEER
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Nevin KARABÖCEK

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

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25.09.1995

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 03.11.1995

Tez Danışmanı : Doç.Dr. H.Basri ŞENTÜRK

Jüri Üyesi : Doç.Dr. Yaşar GÖK

Jüri Üyesi : Doç.Dr. Oktay TORUL

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Fazlı ARSLAN

EYLÜL - 1995

TRABZON

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında büyük yardım ve desteğini gördüğüm K.T.Ü Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Doç.Dr.Hasan Basri ŞENTÜRK ve Sayın Doç.Dr.Yaşar GÖK'e teşekkürü bir borç bilirim.

Nevin KARABÖCEK

Eylül 1995



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	II
ÖZET	V
SUMMARY	VI
TABLO LİSTESİ	VII
SEMBOL LİSTESİ	VIII
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Oksimler	2
1.2.1. Oksimlerin İsimlendirilmesi	3
1.2.2. Oksimlerin Özellikleri	4
1.2.3. Oksimlerde Bağlanma	4
1.2.4. Oksimlerin Geometrik İzomerizasyonu	5
1.2.5. Oksimlerin Eldesi	6
1.2.5.1. Aldehit ve Ketonlardan Eldesi	6
1.2.5.2. Ketiminlerin Hidroksiaminle Reaksiyonundan Eldesi	7
1.2.5.3. Nitrosolama Yöntemiyle Eldesi	7
1.2.5.4. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden Eldesi	7
1.2.5.5. Disiyan-di-N-Oksit Katılmasıyla Eldesi	8
1.2.6. Oksimlerin Reaksiyonları	8
1.2.7. Oksimlerin Kompleksleri ve Yapıları	9
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	13
2.1. Kullanılan Aletler ve Kimyasallar	13

2.1.1. Aletler	13
2.1.2. Kimyasallar	13
2.2. Sentezler	13
2.2.1. α,α' -bis(o-aminofeniltio)-1,2-ksilen Sentezi, 3	13
2.2.2. 5,6:9,10:13,14-tribenzo-2,3-bis(hidroksiimino)-1,4-diaza-7,12-ditiasiklotetradekan Sentezi [H_2L_2], 5	14
2.2.3. α,α' -bis(o-tiofenilamino)-1,2-ksilen Sentezi, 10	15
2.2.4. 5,6:9,10:13,14-tribenzo-2,3-bis(hidroksiimino)-7,12-diaza-1,4-ditiasiklotetradekan Sentezi [H_2L_1], 12	16
2.2.5. $[Co(HL)_{1-2}L'Cl]$ Komplekslerinin Sentezi, 13-14	17
2.2.6. $[Co(L_{1-2}BF_2)_2L'Cl]$ Kompleksinin Sentezi, 15-16	18
2.2.7. $[Co(Pd_2L_{1-2}BF_2)_2L'Cl]$ Kompleksinin Sentezi, 17-18	19
3. BULGULAR	21
4. İRDELEME	25
5. SONUÇLAR	28
6. KAYNAKLAR	29
7. ÖZGEÇMİŞ	31

ÖZET

İki yeni makrosiklik vic-dioksim, 5,6:9,10:13,14 tribenzo-2,3-bis(hidroksimino)-1,4-ditiyo-7,12-diazasiklotetradekan (H_2L_1) ve 5,6:9,10:13,14 tribenzo-2,3-bis(hidroksimino)-1,4-diaza-7,12-ditiosiklotetradekan (H_2L_2) (E,E)-diklorglioksim ile sırasıyla α,α' -bis (o-merkaptofenilamino)-1,2-ksilen ve α,α' -bis(o-aminofeniltiyo)-1,2-ksilenin reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Bu oksimlerin aksiyal konumlarda klor ve $L' =$ primidin yer aldığı mononükleer Co(III) kompleksleri izole edilmiştir. Ayrıca bu ligandlar ile BF_2^+ köprüleri ihtiva eden yeni Co(III) komplekslerinin sentezleri de gerçekleştirilmiştir. $Pd[bis(benzonitril)]Cl_2$ ile BF_2^+ köprülü Co(III) komplekslerinin heteronükleer kompleksleri de elde edilmiştir. Bu dioksimler ve komplekslerin yapıları, elementel analiz, ^{13}C { 1H } NMR, IR ve MS spektrum değerleri kullanılarak açıklanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ligand, vic-dioksim (α -dioksim), Kompleks, Mononükleer, Polinükleer, Makrosiklizasyon, N_2S_2 donar makrosiklik, (E,E)-geometrik izomer.

SUMMARY

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL (E,E)-DIOXIMES AND THEIR MONO AND HETERONUCLEAR COMPLEXES.

Two new macrocyclic vic-dioximes 5,6:9,10:13,14-tribenzo-2,3-bis(hydroxyimino)-1,4-dithia-7,12-diazacyclotetradecane (H_2L_1) and 5,6:9,10:13,14-tribenzo-2,3-bis(hydroxyimino)-1,4-diaza-7,12-dithiacyclotetradecane (H_2L_2) have been synthesised by the reactions of (E,E)-dichloroglyoxime with α,α' -bis(o-mercaptophenylamino)-1,2-xylene or α,α' -bis(o-aminophenylthio)-1,2-xylene, respectively. The mononuclear Co(III) complexes of these dioximes have been isolated with L' =pyrimidine, together with chlorine as axial ligand. In addition, the synthesis of new Co(III) complexes which contain the bridging BF_2^+ -capped were achieved with these ligands. Also heterotrinnuclear complexes of these BF_2^+ -capped cobalt (III) complexes have been obtained by the reactions of BF_2^+ bridged cobalt (III) complexes with $Pd[bis(benzonitrile)]Cl_2$. The structure of dioximes and complexes were identified by using elemental analysis, ^{13}C { 1H } NMR, IR and MS spectral data.

Key Words: Ligand, Vic-dioxime (α -dioxime), Complex, Mononuclear, Polynuclear, Macrocyclization, N_2S_2 donor macrocycle, (E,E)-geometric isomer.

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1. ^{13}C -NMR Değerleri	21
Tablo 2. ^{13}C -NMR Değerleri	22
Tablo 3. Elementel Analiz Değerleri(%)	23
Tablo 4. ^1H -NMR Spektrum Değerleri (δ = ppm)	24



SEMBOL LİSTESİ

mmol	= milimol
mg	= miligram
g	= gram
mL	= mililitre
pH	= $-\log [H^+]$



1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Koordinasyon kimyası son yıllarda hızlı bir gelişme kaydederek organik ve anorganik kimya arasında bir köprü durumuna gelmiştir.

Biyolojik sistemlerde koordinasyon bileşikleri son derece büyük öneme sahiptir. Hemoglobin, klorofil bunlara örnek verilebilir. Bu bileşiklerde metal iyonu pirrol halka sistemine bağlanarak kompleks yapıyı oluşturmuştur. Hemoglobinin oksijen taşımadaki rolü ve klorofilin yeşil bitkilerin oksijen üretmesindeki fonksiyonları, hayati derecede önemlidir.

Bununla birlikte koordinasyon bileşikleri sanayide de geniş kullanım alanı bulmuştur. Boyar madde, polimer, saf metal elde etme ve roket yakıtı hazırlama gibi alanlarda bu bileşiklerden yararlanılmaktadır. Ayrıca sentetik kan yapımı, sentetik oksijen taşıyıcıların önemini artırmıştır.

Bir metal iyonu bir elektron verici grup ile bağ teşkil eder. Böylece oluşan bileşiğe kompleks veya koordinasyon bileşiği denir. Elektron verici bileşiklerde iki veya daha fazla elektron verici gruplar var ise bir veya daha fazla halkalı yapılar oluşur. Bu şekilde oluşan moleküller şelat bileşiği veya metal şelat olarak isimlendirilir.

Bir kompleks veya şelat bileşiğinin oluşumu ve yapısı reaksiyona sokulan metal iyonunun elektronik yapısına, koordinasyon sayısına ve diğer taraftan da ligandın yapısına bağlıdır.

Yaklaşık olarak periyodik tablodaki bütün metaller, kompleks ve şelat teşkil edebilirler. Buna rağmen metalle bağ oluşturan dönor atomlar, yalnızca VA ve VIA gruplarının metal olmayan azot, oksijen ve kükürt elementleridir [1].

Kararlı şelat halkaları genel olarak beşli ve altılı halkalarda gözlenir. Bunların hangisinin oluşacağı, genellikle tahmin edilebilir. Eğer halkalar doymuş ise beş üyeli şelatlar daha karardır, şayet bir ve birden fazla doymamış bağ mevcut ise, altı üyeli şelatlar daha kararlı olup tercihen meydana gelir. Ancak, α -dioksimlerin bazı geçiş metalleri ile verdiği kompleksler istisna teşkil ederler. Çünkü α -dioksimlerde iki doymamış bağ olmasına rağmen geçiş metalleri ile beş üyeli şelatlar meydana getirerek çok kararlı kompleksler oluştururlar [1]. Bu geçiş metallerine örnek olarak Ni(II), Cu(II), Cr(III) iyonları verilebilir.

Koordinasyon bileşikleri içerisinde vic-dioksimlerle yapılan kompleksler ayrı bir önem taşımaktadır. Oksim ismi oksiimin ($R_1R_2C=NOH$) adının kısaltılmasıyla ortaya çıkmıştır. Oksimler oldukça zayıf bazik karakterdeki azot atomu ve asidik karakterdeki hidroksil gruplarından oluştuğu için, amfiprotik maddelerdir [2]. Dimetilglioksimin Ni(II) iyonları ile verdiği reaksiyonları 1905 yılında Tschugaeuf inceleyerek oksimlerin geçiş metal

kompleksleri konusunda bir çığır açmıştır. Bir taraftan bis(dimetilglioksimato) Ni(II)'nin bugün artık kesin olarak tespit edilmiş olan 5 üyeli iki şelat halkası ve iki hidrojen köprüsünden oluşan yapısı araştırılırken bir taraftan da yeni vic-dioksim sentezleri yapılmış ve metal kompleksleri izole edilmiştir [3].

vic-Dioksimlerin ilk akla gelen sentez yöntemlerinden birisi α -dikarbonil bileşiklerinin uygun bir çözücü içinde hidroksilamin-hidroklorür ile reaksiyonudur. Fakat, antrakınon dioksimde bu reaksiyonu gerçekleştirebilmek için, piridin gibi özel bir çözücünün kullanılması gereklidir. Diğer bir taraftan α -dikarbonil grupları N, O, S gibi elektronegatif atomlar arasında ise hidroksilamin ile yukarıda belirtilen şartlarda dioksim elde etmek mümkün olmayacağından NH, SH, veya OH gruplarına disiyan-di-N-oksit katılma reaksiyonu tercih edilir [4]. Anti-diklorglioksim'in soğukta polar olmayan bir çözücü içindeki çözeltisine sodyum karbonat çözeltisi ilavesiyle elde edilen di-siyan-di-N-oksit ($\bar{O}-N=\dot{C}-\dot{C}=N-\bar{O}$), NH > SH > OH sırasına göre bu gruplara katılır.

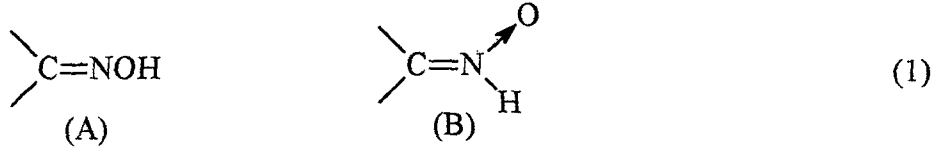
Eskiden beri bilinen bir ligand olan diaminoglioksimin, son yıllarda metal kompleksleri üzerine yapılan çalışmalarda ilgi çekici kompleksler verdiği ortaya çıkmıştır [5]. Azot atmosferi altında Co(II) iyonu ile verdiği, bis(diaminoglioksimato) Co(II) diaminoglioksim komplekslerinde iki ligand molekülünün Co(II) ile oksim azotları üzerinden koordinasyona girdiği, üçüncü ligand molekülünün ise serbest halde kristal yapısına katıldığı, X-ışınları, kristalografi incelemeleriyle ortaya konulmuştur. Co(II) komplekslerinin suda çözülerek hava ile Co(III)'e yükseltgenmesi sonucu elde edilen ürün hidroklorik asitten kristallendirildiğinde tris(oksiamidoksim) kobalt(III) klorür ayrılır. X-ışınları kristalografisi incelemesi ile bu kompleksin oktahedral yapıda olduğu ispatlanmıştır.

1.2. Oksimler

Oksimlerin ismi oksi-imin ($>C = NOH$)'den türetilmiştir. Oksim grubu amfiprotik olup zayıf bazik azot atomu ve orta derecede asidik hidroksil grubu ihtiva eder. 1905'de Rus kimyacı Chugaev, en iyi vic-dioksim örneği olarak bilinen dimetilglioksim ve Nikel(II) tuzu arasındaki reaksiyonu keşfettiği zaman, oksimlerin geçiş metalleri kimyası alanında ilk olarak en önemli olay gerçekleşmiştir. Geçiş metalleri ve vic-dioksim listelerine kompleks şeklinde katılımlar hızla arttı. Chugaev eleştiri almasına rağmen vic-dioksimlerin iki dişli yapısını doğru olarak belirledi. Vic-dioksimlerin komplekslerinin eldesi büyük ilgi görmüş, böylece fonksiyonel oksim grubu ihtiva eden bileşiklere diğer başka fonksiyonel grupların katılması ile elde edilen ligandlar, koordinasyon kimyasında daha da büyük ilgi uyandırmıştır. Büyük oranda kimyasal caziplik, örneğin moleküllerin yapısı, kararlılığı ve reaktivitesi üzerine temel ilgiyi artırmış, böylece bu moleküller analitik kimya ve biyokimyada geniş uygulama alanı bulmuştur.

Mevcut makalelerde oksimlerin, geçiş metalleri kompleksleri arasındaki çok değişik yapı tipleri üzerine dikkatler yoğunlaşmıştır. Difraksiyon çalışmalarından türetilen yapılar, detayları ile açıklanmış ve bunlar indirekt spektroskopik, manyetik yöntemler ve diğer verilerin temeline dayandırılmıştır [6].

Genel olarak oksimler iki değişik yapı ile gösterilmiştir. Ancak bu iki yapı arasında bir dengenin olabileceği, favori olan yapının (A) olduğu önerilmiştir [7].

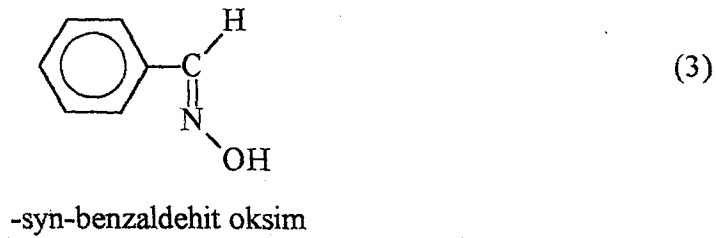


1.2.1. Oksimlerin İsimlendirilmesi

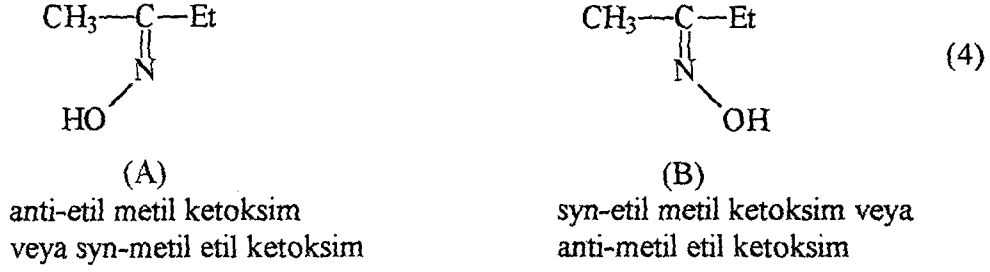
Eskiden bazı aldehit ve ketonlardan elde edilen oksimler bu aldehit ve ketonların adlarının sonuna -oksim kelimesi getirilerek isimlendirilirdi. Bugün ana grup keton veya aldehit olduğu taktirde hidroksimino eki vasıtasıyla oksim grubu isimlendirilir [8]. Aşağıdaki rnek oksim, 2-hidroksimino propionik asid olarak isimlendirilir [8].



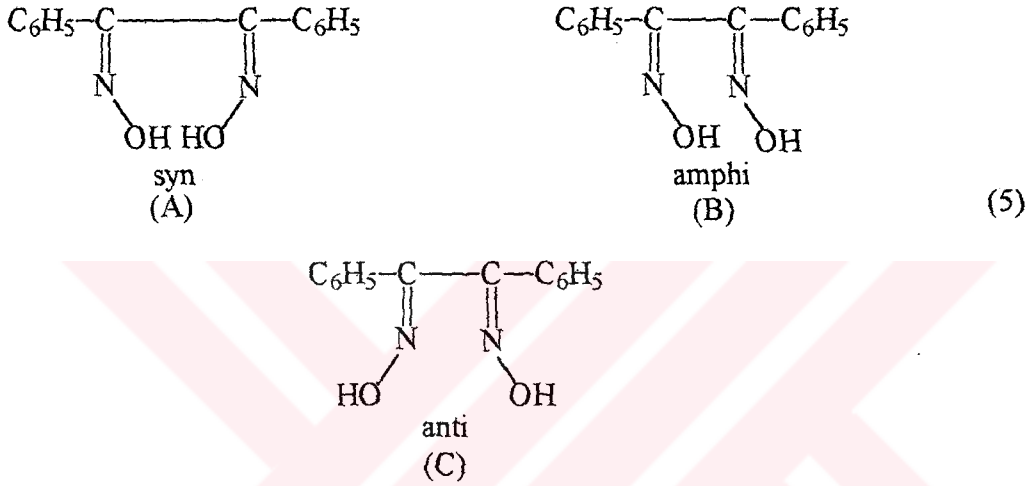
Oksimlerin geometrik izomerleri genellikle -syn, -anti ve -amphi n ekleri ile gösterilir [8]. -syn n eki benzaldehit oksim'de olduğu gibi hidrojen ve oksijenlerin aynı tarafta bulunması durumunda kullanılır.



Keton türevleri ile ketoksim grupları bulunan maddelerde ise bu ekler referans olarak alınan substitentın yerine göre seçilir. Etil metil ketoksim örneğini her iki şekilde yazarsak -OH ve etil grubunun farklı tarafta olması -anti ekini, aynı tarafta olması -syn ekini almasına neden olur.



α - Dioksimlerde çift bağ etrafında dönmenin engellenmesi sebebiyle bu ekler, -OH gruplarının birbirlerine göre pozisyonlarına bağlı olarak isimlendirilir [8].



1.2.2. Oksimlerin Özellikleri

Oksimler, genellikle renksiz, orta derecede eriyen katı maddelerdir ve suda çözünürlükleri oldukça azdır. Molekül ağırlığı küçük olanlar uçucudurlar.

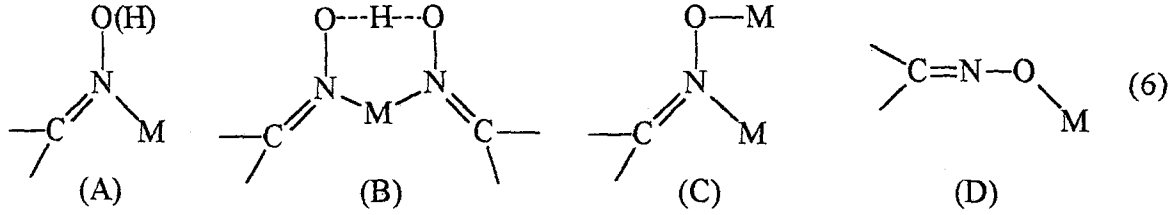
Oksimler zayıf asidik özellikte olduklarından dolayı seyreltik NaOH'de çözünürler ve CO₂ ile çökerler. Basit oksimlerin 10 ile 12 arasındaki pK_a'sı değişim gösterir. α -Diketonlar asidik olup pK_a'sı 7-10 arasındadır. α -Dioksimler monooksimlerden daha kuvvetli asidik olup sulu çözeltileri dikkate değer ölçüde asidik olduğu bilinir [9].

Oksimlerin yapısındaki (C=N) grubu zayıf bazik özellik gösterir. İminlerle mukayese edildiğinde on kat daha zayıftırlar. Bu zayıflık hidroksil grubunun etkisinden kaynaklanmaktadır. Genellikle oksimler derişik mineral asitlerinde çözünürler. Asit çözeltileri seyreltildiğinde çökerler. Böylece aside bağlı tuz kristalleri izole edilebilir.

1.2.3. Oksimlerde Bağlanma

Oksim grubu azot ve oksijen olmak üzere iki d6n6r atoma sahiptir. Metal atomu bu d6n6r atomlardan her ikisi ile de koordine kovalent bağ oluřturabilir. Bu nedenle tek dişli

veya iki dişli olarak bağlanabilir. Aşağıdaki yapılar bir oksimin farklı şekillerde bağlanması ile oluşabilir.



A ve B tipindeki yapılar oldukça yaygındır. C tipindeki yapılar daha çok polinükleer bileşiklerde görünür. D tipi kompleksler ise çok sınırlı sayıda mevcuttur.

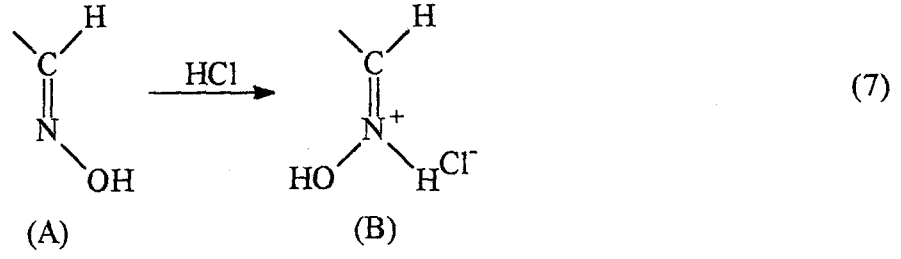
Oksimler genel olarak aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir [8].

- | | |
|----------------------|----------------------|
| 1. Basit oksimler | 6. Piridin oksimler |
| 2. vic-Dioksimler | 7. Azo-oksimler |
| 3. Karbonil oksimler | 8. Hidroksi oksimler |
| 4. Nitrosofenoller | 9. Amin oksimler |
| 5. İmin-oksimler | 10. Amid oksimler |

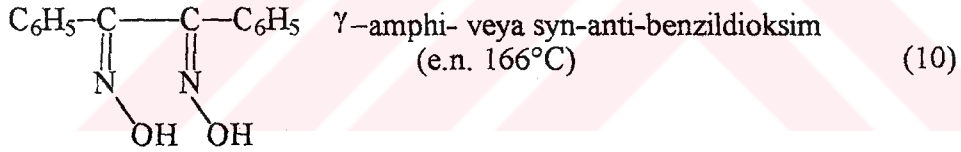
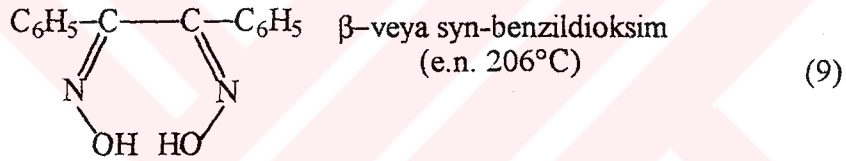
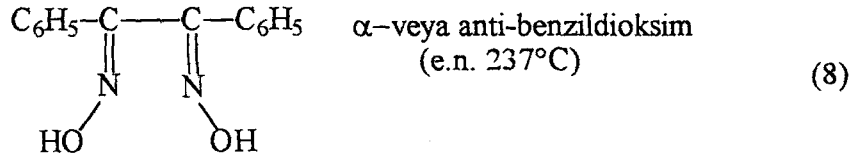
1.2.4. Oksimlerin Geometrik İzomerizasyonu

Aromatik aldehit ve keton oksimlerinin pek çoğunun geometrik izomerleri izole edilmiştir. Bunların çoğu birbirine dönüşebilir. Aldoksimlerin izomerizasyon ısıları 0.5 ile 5 Kcal/mol arasında değişir [10].

Oksimlerin konfigürasyon problemleri uzun süre aydınlatılamamıştır. Ketoksimlerin teşhisi, fiziksel metodların ilerlemesinden önce yalnızca Beckmann çevrilmesi ile yapıliyordu. Burada reaksiyon mekanizması hakkındaki bilgilerin yetersiz oluşundan dolayı geçerli olarak kabul ediliyordu. Bu da yanlış kabullere yol açmıştır. Böylece bütün ketoksimlerin konfigürasyonunun 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 [10]. Daha sonra stereo izomerlerin birbirine dönüşümüyle ilgili literatürde rastlanan en önemli not; tuz oluşumundan sonra farklı geometrik izomerizasyonun meydana geldiğidir. Syn ve amphi izomerleri hidrojen klorürle reaksiyona girerek anti-izomerlerin hidroklorürleri teşekkül eder [10].



Dioksimlerin amphi-izomerleri, anti-izomerlerinden daha yüksek enerjili olmalarına rağmen erime noktaları genellikle daha düşüktür. Benzil dioksimlerin stereo izomerleri için bu özellik (Denklemler 8, 9, 10)'da gösterilmiştir [11].

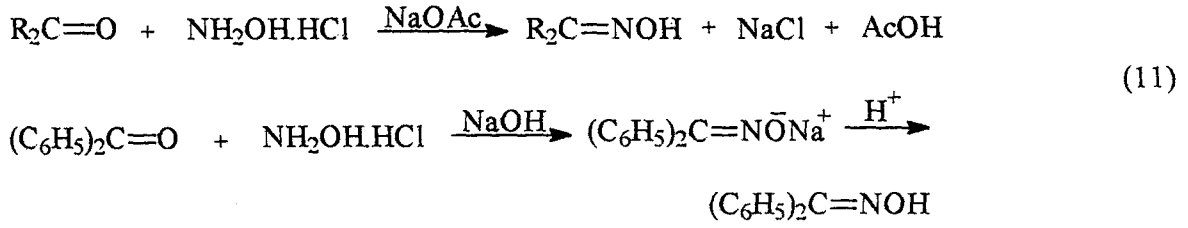


1.2.5. Oksimlerin Eldesi

Oksimler birçok değişik yol ile elde edilebilmektedir. Bunlardan birkaç yöntem aşağıda verilmiştir.

1.2.5.1. Aldehit ve Ketonlardan Eldesi

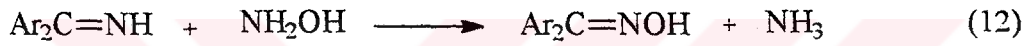
Çok yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Genellikle aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonu sonucu oksimler elde edilir. Reaksiyon alkollü ortamda oda sıcaklığından kaynama sıcaklığına kadar değişen şartlar altında gerçekleştirilebilir.



Bu metodla oksimlerin eldesi hakkında literatürde geniş bilgi bulunmaktadır [10].

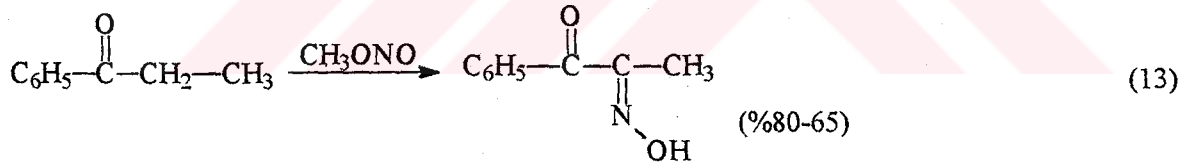
1.2.5.2. Ketiminlerin Hidroksilaminle Reaksiyonundan Eldesi

Oksimler, ketiminlerin hidroksilaminle reaksiyonundan ketonlara oranla daha kolay elde edilebilirler.



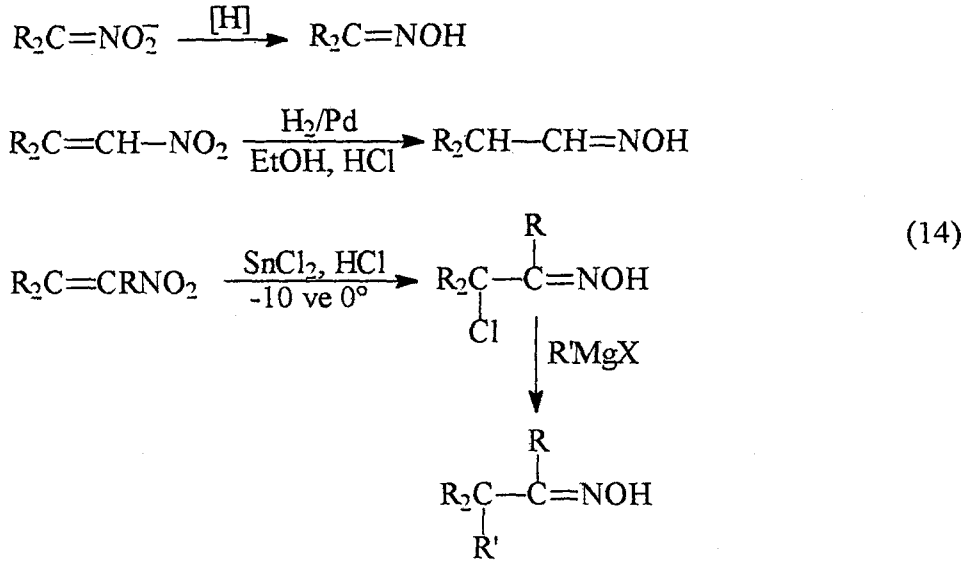
1.2.5.3. Nitrosolama Yöntemiyle Eldesi

Ketonlardan α -keto oksimlerin eldesinden en kullanışlı yoldur.



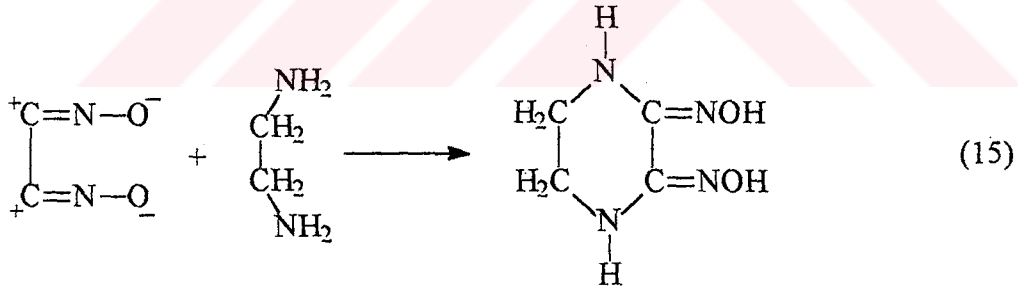
1.2.5.4. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden Eldesi

İndirgen olarak kalay (II) klorür, alüminyum amalgamı, sodyum amalgamı, sodyum, etil alkol ve çinko kullanılır.



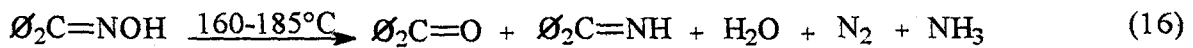
1.2.5.5. Disiyan-di-N-Oksit Katılmasıyla Eldesi

Dioksimlerin eldesinde kullanılan tehlikeli fakat oldukça kullanışlı bir yoldur. Siyanojen-di-N-oksit ile ilk olarak 1911 yılında [12] çalışılmış ise de özellikleri ve reaksiyonları ile ilgili çalışmalar son zamanlarda yapılmıştır. Grundmann ve arkadaşları aminlere ve 1,2-diaminlere siyanojen-di-N-oksit katılmasından substitüe amin oksimler elde edilmiştir [13].

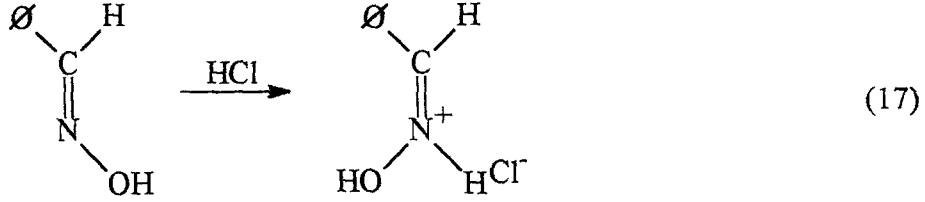


1.2.6. Oksimlerin Reaksiyonları

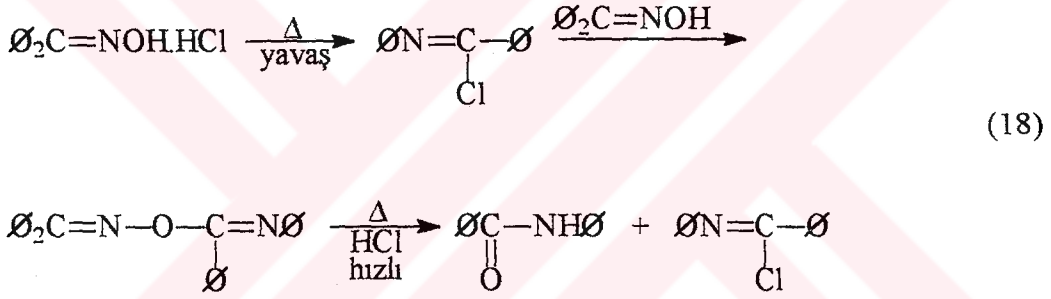
Oksimler ısı ve ışıktan kolayca etkilenecek bozunabilirler. Ortamda ışık ve hava olmadığı halde bile bozunması sonucunda ana karbonil bileşiği ve azotlu inorganik karışım maddeleri meydana gelir. Oksimler, aşırı derecede ısıtıldıklarında bozunarak benzofenon oksimde olduğu gibi azot, amonyak, benzofenon ve imine ayrışır.



Oksimlerin izomer dönüşümleri için asit etkisinden faydalanılır. Hidrojen klorürle aldoksimlerin syn-izomerleri reaksiyona girerek anti izomerlerinin hidroklorürleri meydana gelir.



Oksimlerin bu tuzları ısıtıldıklarında Beckmann çevrilmesi sonucu imidoil klorürler meydana gelir. İmidoil klorürler oksimin fazlasıyla reaksiyona girerek oksim esterlerini oluştururlar. Beckmann çevrilmesinin hızlanması için Borflorür ve alüminyum klorür gibi Lewis asitleri kullanılır.



1.2.7. Oksimlerin Kompleksleri ve Yapıları

Hidroksiminler ve vic-dioksimler ligandlar arası hidrojen köprülerinin kurulması ve katılma halkalarının oluşumu sebebiyle kapalı yapılar ile çoğunlukla +2 değerlikli iyonlarla kare düzlem bis şelatlar oluştururlar. Bu komplekslerin çoğunun kristal yapıları bilinmektedir.

Karbonil oksimler ve nitrosofenoller L protonuz ligand görünümünde ML tipinde iç kompleksler şeklindedir. Bis-şelat genellikle kare-düzlemdir ve tris-şelat oktahedraldir.

Piridin oksimler, iminoksimler, aminoksimler ve amidoksimler değişik bileşikli kompleksler şeklinde olup bunların stereo kimyaları, metal iyonunun özellikleri ve sterik etkiler tarafından yönlendirilir.

Bazı oksim şelatlarının yapıları, IR, NMR, X-Ray ve magnetik ölçümlerle aydınlatılmıştır [8].

Ni(II), Co(II), Cu(II), Pt(II) ve Pd(II) +2 değerlikli geçiş metallerinin bis(dimetilglioksim) şelatları X-ray ışınları, IR spektrometre ve magnetik ölçümler vasıtasıyla

kare-düzlem oldukları gözlenmiştir [7]. Bu komplekslerde metal $d\pi-p\pi$ (oksim) bağı ve kararlı hidrojen köprülerinin varlığı kabul edilmiştir.

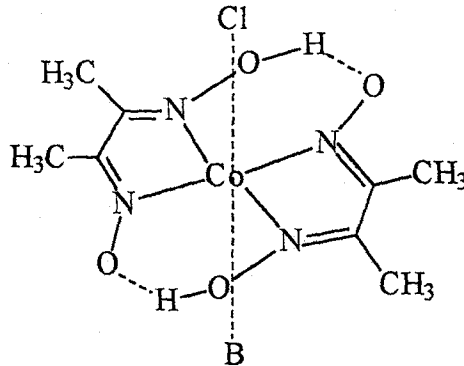
X-ray ölçümleri ile katı haldeki nikel salisilaldoksimat için kare-düzlem yapı önerilmiştir.

Benzer bir yapıda Lingefelter ve arkadaşları tarafından bakır salisilaldoksimat türevleri ile elde edilmiştir. Ancak bu yapıda Cu-O bağları daha uzundur [6].

Dimetilglioksim ve diaminoglioksim ile iki değerli kobalt iyonları, çok çeşitli şekilde reaksiyona girerek yapı ve magnetik özellikleri bakımından birbirinden farklı koordinasyon bileşikler verirler. Bu durumu tamamıyla karakterize etmek mümkün değildir.

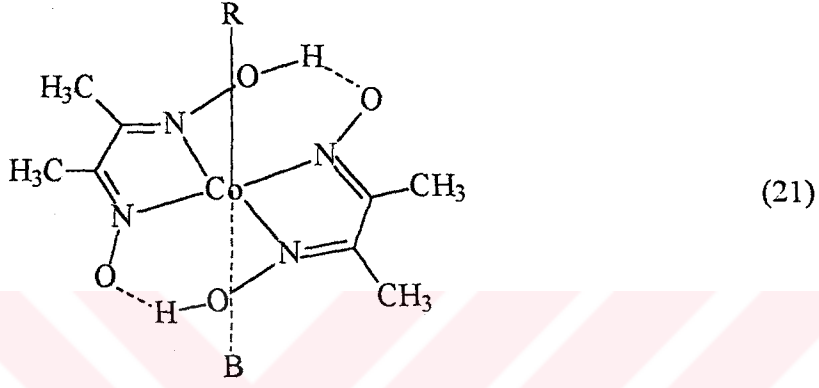
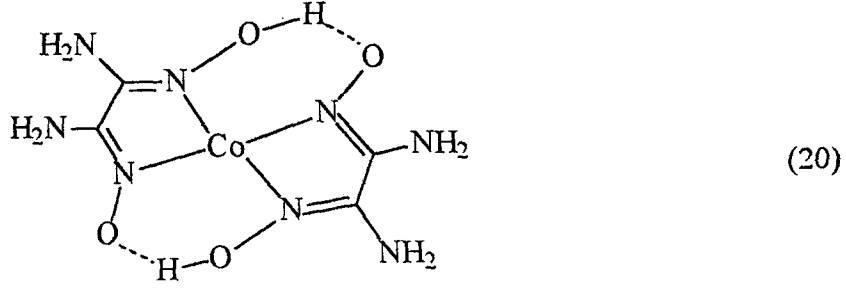
Dimetilglioksim havada CoCl_2 kullanmak suretiyle oktahedral ya da squarpyramidal bir kompleks oluştuğu halde (Denklem 19) diaminoglioksim ile karedüzlem bir kompleks teşekkül eder (Denklem 20). Dimetilglioksim kobalt kompleksi (kobaloksim) adı altında vitamin B_{12} ve koenzimlerin kimyasal bir modeli olacak özellikler göstererek biokimyasal mekanizmaların aydınlatılmasında kullanılmıştır (Denklem 21) [14,9]. Zira bu şelat bileşiği sodyumborhidrür (NaBH_4) gibi indirgeyici maddelerle muamele edildiğinde, kompleks herhangi bir parçalanmaya uğramadan $\text{Co}(1+)$, aynen B_{12} vitamininde olduğu gibi indirgenebilmiştir. Fakat diaminoglioksim ile yapılan bileşik buna benzer bir indirgenme reaksiyonuna tabi tutulduğunda kompleksin tamamının parçalandığı gözlenmiştir.

Komplekste meydana gelen bu durum dimetilglioksimdeki iki metil grubu yerine amino gruplarının gelmesiyle oksim gruplarındaki elektron yükünün kuvvetli delokalizasyonu sonucu oksimin azotu ile metali arasındaki bağı gevşemesinden kaynaklanmaktadır. Sonuçta X-Ray Fotoelektron spektrofotometresiyle yapılan ölçümlerin sonucunda diaminoglioksim maddesinin oksim azotu ile amino azotu arasındaki bağ enerjilerinde bir farklılık gözlenmiştir. Yapılan son çalışmalarda Bis (dimetilglioksimato)-piridino kobalt kompleksi bir mol dimetilglioksim ile daha reaksiyona girerek tekrar altı koordinasyon sayılı yeni bir kompleks türü oluşturduğu gözlenmiştir (Denklem 22).



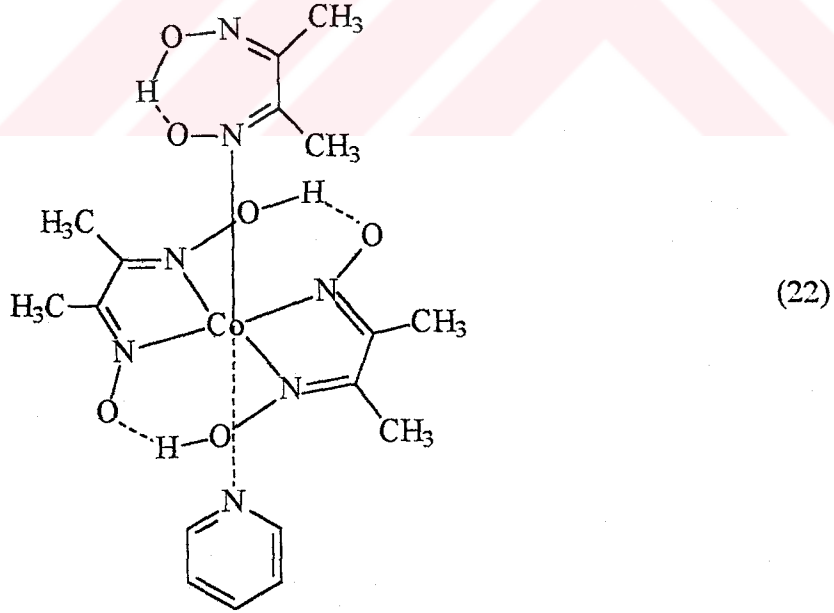
(19)

B: piridin veya bir baz

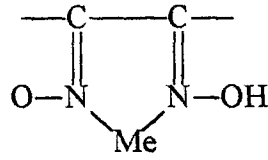


B: Bir baz, piridin, trifenil fosfin v.b.

R: Alkil veya aril



Molekölün oksim gruplarının birbirinden farklı hareket etmesi yani birinin asidik diğlerinin bazik olarak davranması, dioksimlerin iç kompleks tuzlarının oluşumu sırasında gerçekleştiğini Pfeiffer ve Richarz gözlemiştir [9].



(23)

Vic-dioksimlerin komplekslerinin oluşumu sırasında, amphi ve anti- geometrik formlarında, oksijen atomları arasında intramoleküler hidrojen köprüleri oluşmaktadır. Çünkü bu tip oksimlerde kompleksleşmeye hem azot üzerindeki hem de oksijen üzerindeki çiftleşmemiş elektronların katılmasıdır [15].

Genelde O...O arası uzaklıkların 2.4 Å'dan büyük olması halinde hidrojen köprüleri oluşturulabilir. Aksi taktirde kısa olduğu zaman oksijen-oksijen çekimi oluşur. O...O uzaklığı 2.5 Å olduğu zaman bir hidrojen atomu bu mesafenin tam ortasına yerleşerek simetrik bir hidrojen köprüsü oluşturur. Asimetrik hidrojen köprüleri O...O arasındaki mesafe 2.5 Å'dan büyük ise meydana gelir. Bunun nedeni hidrojen atomunun oksijenlerden birine yaklaşmasından kaynaklanır [6].

Hidrojen köprülerinin simetrliliğini etkileyen faktörler, ligandların durumu ve metal iyonlarının yarıçapıdır. Yarıçap büyüdükçe O...O arası mesafe artar ve dolayısıyla meydana gelen hidrojen köprülerinin simetrik olma ihtimali azalır. Kompleksin meydana gelmesi ile ilgili olan ligandlar simetrikse oluşan hidrojen köprüleri de simetriktr.

O—H—O köprüsünün gerilme ve bükülme vibrasyon değerleri vic-dioksimlerin komplekslerinde, 2200-2400 cm^{-1} ve 1600-1800 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Her iki band geniş ve oldukça zayıftır. Fakat vibrasyon bandlarının çoğu deneysel olarak gözlenmiştir [6].

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Aletler ve Kimyasallar

2.1.1. Aletler

1. Nükleer Manyetik Rezonans (^1H - ^{13}C NMR) Spektrofotometresi: Varian-Gemini 200.
2. Infrared Spektrofotometresi (IR): Perkin-Elmer 1600 FT-IR.
3. Kütle (MS) Spektrofotometresi: VG Auto Spect (Kansas Üniversitesi Kimya Bölümü U.S.A.)
4. Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi: Hitachi 180-80.
5. Elementel Analiz: Hewlett Packard 185 CHN. (Kansas Üniversitesi Kimya Bölümü U.S.A.)

2.1.2. Kimyasallar

1. Organik ve Anorganik Çözücüler.
2. DMSO- d_6 , CDCl_3 ve Me_4Si
3. (E,E)-diklorglioksim
4. 2-aminofenol
5. o-ftaldialdehit
6. α,α' -dibromo-o-ksilen
7. Bis(benzonitril) palladyum (II) klorür
8. Cobalt (II) klorür ve pirimidin

2.2. Sentezler

2.2.1. α,α' -bis(o-aminofeniltio)-1,2-ksilen Sentezi, 3

2.5 g (20 mmol) 2-aminotiofenol, azot atmosferinde 100 mL mutlak etanole 0.78 g (20 mmol) potasyum ilavesiyle oluşturulan potasyum etoksit üzerine ilave edilir. 2.64 g (10 mmol) α,α' -dibromo-o-ksilenin 30 mL etanoldeki çözeltisi havası uzaklaştırılarak, inert şartlar altındaki potasyum tiofenolat çözeltisine damla damla ilave edilir. Daha sonra bu

çözelti 3 saat riflaks edilir. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulur. Çöken kısım süzülür, mutlak etanolle yıkanır. Süzüntüden, çözücü evaporatörde çekilir. Sonuçta oluşan beyaz çökelek etanolden kristallendirilir. Verim 2.48 g (%70.45) e.n. 106 °C.

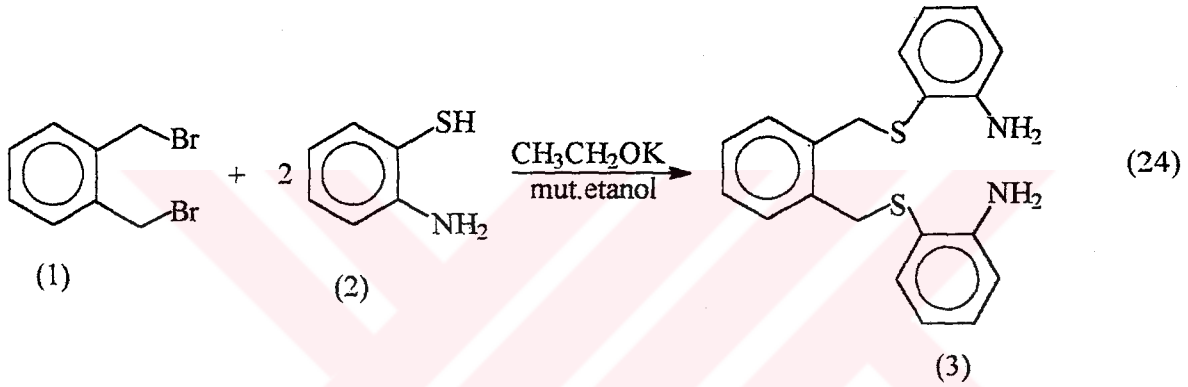
(C₂₀H₂₀N₂S₂) IR: 3415, 3038, 2900, 1605.

¹H NMR (DMSO-d₆): δ 7.22-6.99 (m, 8H, Ar-H), 6.75-6.45 (m, 4H, Ar-H), 5.23 (s, 4H, NH₂), 4.03 (s, 4H, CH₂).

¹³C NMR (DMSO-d₆): δ 148.88, 137.96, 133.64, 133.26, 129.44, 127.06, 125.76, 120.57, 114.27, 35.11.

Elementel Analiz: Bulunan %C, 68.04; H, 5.47; N, 7.80

Hesaplanan %C, 68.18; H, 5.68; N, 7.95



2.2.2. 5, 6:9, 10:13, 14-tribenzo-2, 3-bis(hidroksiimino)-1, 4-diaza-7, 12-ditiasiklotetradekan Sentezi [H₂L₂], 5

1.76 g (5 mmol) α,α'-bis(o-aminofeniltio)-1,2-ksilenin 500 mL mutlak etanoldeki, 2.1g (25 mmol) NaHCO₃ ihtiva eden havası uzaklaştırılmış soğuk (-10°C) çözeltisine, 0.785 g (5 mmol) (E,E) diklorglioksimin 30 mL mutlak etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilir. Reaksiyona bu sıcaklıkta karıştırılarak 5 saat devam edilir. Daha sonra reaksiyona bir gece oda sıcaklığında devam edilir. Bundan sonra reaksiyon karışımı süzülür, mutlak etanolle yıkanır. Sonra süzüntü konsantre hale getirilir. Kalıntı üzerine 100 mL etil asetat ilave edilerek madde çöktürülür. Çöken oksim süzülür, önce suyla, sonra soğuk etanol ve dietil eterle yıkanır. Böylece elde edilen ham ürün etanolden kristallendirilir. Verim 1.08 g (%49.5) e.n. 240°C.

(C₂₂H₂₀N₄O₂S₂) IR: 3444, 3230, 3035, 2903, 1620, 1422, 945.

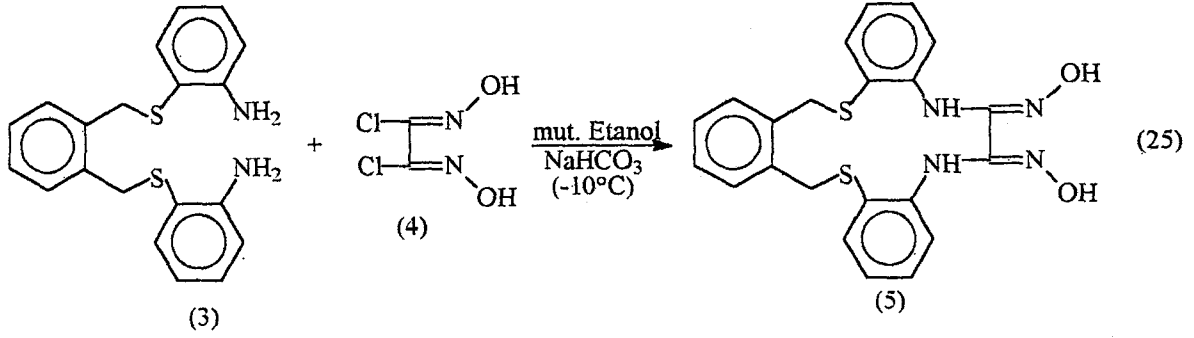
¹H NMR (DMSO-d₆): δ 12.25 (s, 2H, OH), 9.24 (s, 2H, NH), 7.39-7.21 (m, 8H, Ar-H), 7.03-6.86 (m, 4H, Ar-H), 3.25 (s, 4H, CH₂).

¹³C NMR (DMSO-d₆): δ 140.17, 139.86, 137.38, 133.82, 130.68, 126.06, 125.55, 125.15, 121.86, 112.97, 32.13.

Kütle Spektrumu (EI): m/e 436 [M]⁺

Elementel Analiz: Bulunan %C, 60.41; H, 4.43; N, 12.70

Hesaplanan %C, 60.55; H, 4.59; N, 12.85



2.2.3. α,α' -bis(o-tiolenilamino)-1, 2-ksilen Sentezi, 10

Bu bileşik literatür 16'ya göre sentezlenmiştir.

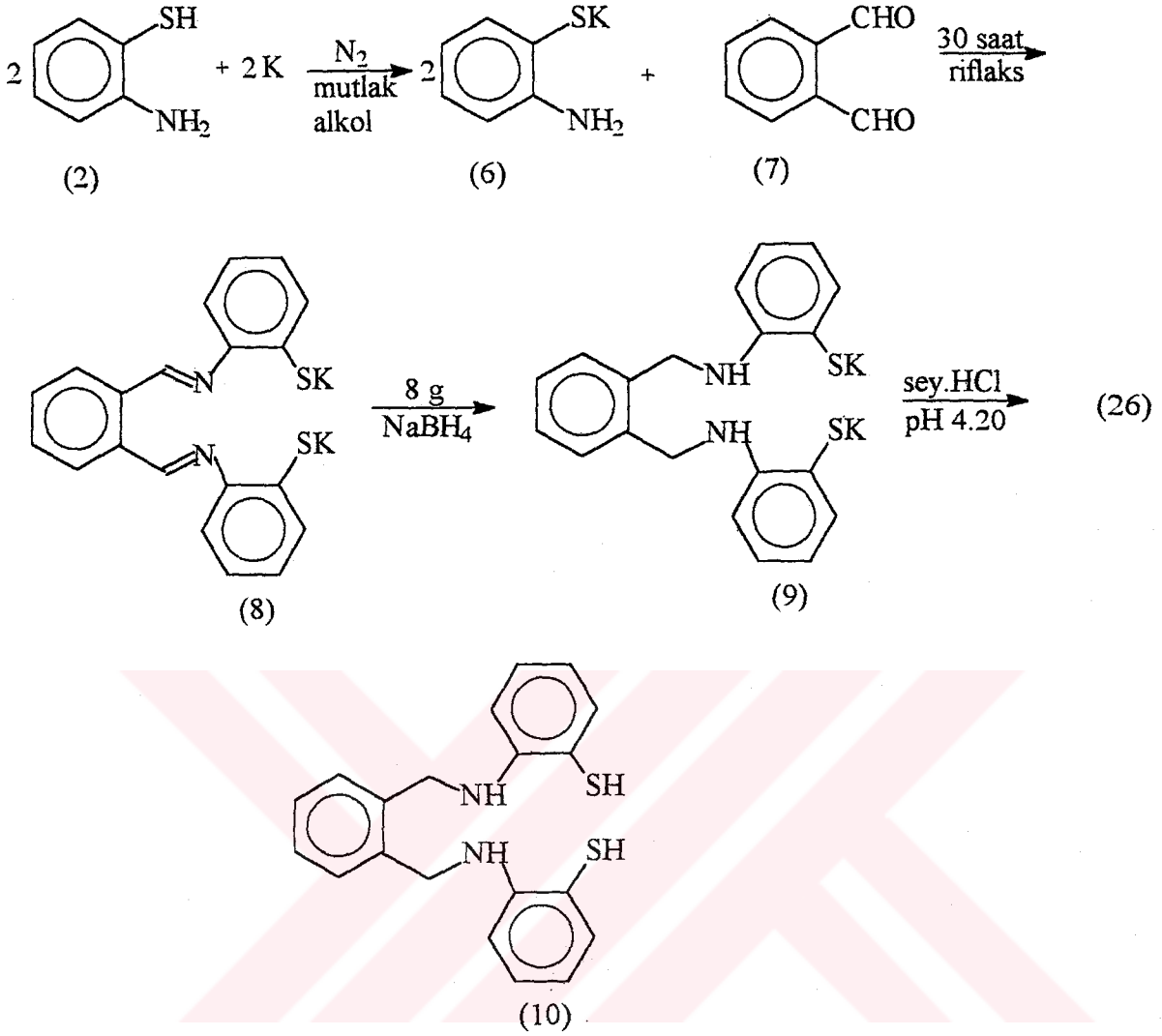
0.80 g (20 mmol) K 200 mL mutlak etanolde çözülür. (Azot atmosferinde) 2.5 g (20 mmol) 2-aminotiofenolün 20 mL mutlak etanoldeki çözeltisi ilave edilir. Bu çözeltiye yine azot altında 1.68 g (20 mmol) ftaldialdehit parça parça ilave edilir. Oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldıktan sonra karışım 30 saat reflaks edilir. Tekrar karışım 40°C'ye soğutulduktan sonra yaklaşık 8 g NaBH₄ parça parça ilave edilir. Bu işlemten sonra 2 saat daha oda sıcaklığında karıştırılır. Sonra çözücü kuruluğa kadar çekilir. Kalıntıya 200 mL su ilave edilerek çözülür. Daha sonra sey. HCl ile pH 4.20'ye ayarlanır. Bundan sonra 100 er mL'lik kloroform ile iki kez ekstrakte edilir. Kloroform fazları toplanır. ve MgSO₄ üzerinden kurutularak süzülür, çözücü evaporatörde tamamen çekilir. Yağımsı halde %48 verimle 3.12 g ürün elde edilir.

IR (CHCl₃ cell): 3450, 3042, 2890, 2505, 1605.

¹H NMR (CDCl₃): δ 7.65-6.96 (m, 12H, Ar-H), 4.54 (s, 4H, CH₂),

3.95 (s, 2H, NH), 2.05 (s, 2H, SH).

¹³C NMR (CDCl₃): δ 142.11, 138.76, 133.01, 131.57, 129.24, 126.38, 121.93, 118.07, 110.79, 45.88.



2.2.4. 5, 6:9, 10:13, 14-tribenzo-2,3-bis(hidroksiimino)-7,12-diaza-1,4-ditiasiklotetradekan $[H_2L_1]$ Sentezi, 12

1.76 (5 mmol) g yağmsı haldeki ditiol 800 mL kloroformda çözülür. $-15^\circ C$ 'ye soğutulur. Bu çözeltiye 0.785 g (5 mmol) diklorantiglioksimden çıkılarak hazırlanan siyanojen di-N-oksit ilave edilir. Reaksiyona $-15^\circ C$ 'de karıştırılarak yaklaşık 10 saat devam edilir. Çöken beyaz madde süzülür. 2 defa kloroformla yıkandıktan sonra bir kez de alkolle yıkanır. Sonuçta 1.35 g oksim, %62 verimle elde edilir. e.n. $195^\circ C$.

($C_{22}H_{20}N_4O_2S_2$) IR: 3395, 3285, 3040, 2885, 1625, 1600, 1428, 940.

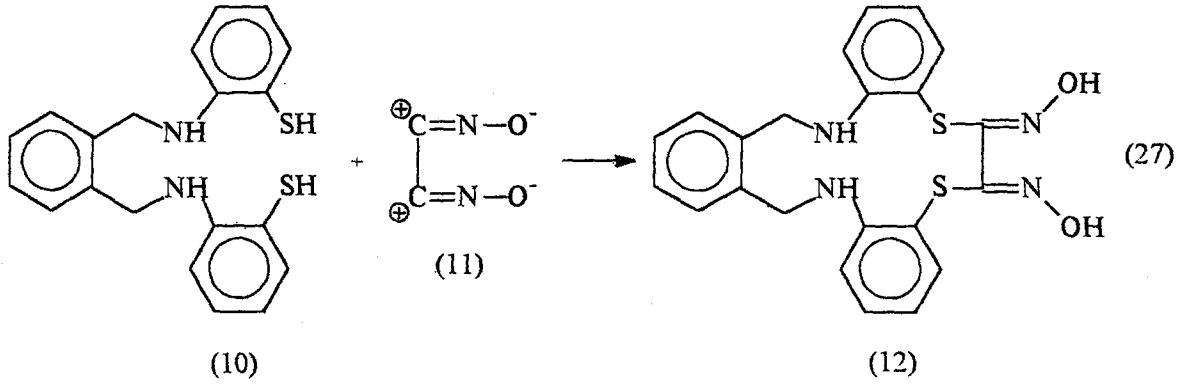
1H NMR (DMSO- d_6): δ 11.25 (s, 2H, OH), 7.38-7.05 (m, 8H, Ar-H), 6.85-6.62 (m, 4H, Ar-H), 4.51 (s, 4H, CH_2), 4.05 (s, 2H, NH).

^{13}C NMR (DMSO- d_6): δ 126.56, 139.25, 143.12, 142.48, 110.65, 131.49, 132.56, 129.44, 122.24, 138.46, 46.03.

Kütle Spektrumu (EI): m/e 436 $[M]^+$

Elementel Analiz: Bulunan %C, 60.46; H, 4.41; N, 12.68

Hesaplanan %C, 60.55; H, 4.59; N, 12.85



2.2.5. [Co(HL)₁₋₂L'Cl] Komplekslerinin Sentezi, 13-14

0.872 g (2 mmol) oksim 60 mL etilalkolde çözülür. Üzerine 0.237 g CoCl₂·6H₂O ün 20 mL etilalkoldeki çözeltisi ilave edilir. Bu sırada ortamdan O₂ gazı geçirilir ve reaksiyon ortamına 0.080 mL (1 mmol) pirimidin ilave edilir. Sıcaklık, alkol riflaks olacak şekilde ayarlanır. Bundan sonra sıcaklık tedricen düşürülür. Böylece karışım 4 saat riflaks olduktan sonra, oda sıcaklığında 2 saat daha karıştırılır. Bu süre sonunda alkolü 5-10 mL kalıncaya kadar uzaklaştırılır ve kalıntı 0°C nin altında kristallenmeye bırakılır. Çöken kısım süzülür. Önce soğuk alkolle sonra suyla ve dietil eterle yıkanır. Vakumda kurutulur.

[Co(HL₁)₂L'Cl]: (C₄₈H₄₂N₁₀O₄S₄ClCo) (0.918 g, %88 verim), e.n. 276 °C.

IR: 3390, 3042, 2880, 1685, 1600, 1420, 932.

¹H NMR (DMSO-d₆): δ 16.71 (s, 2H, O-H O), 9.31 (s, 1H, Pyr-H),

8.85 (d, 2H, Pyr-H), 7.42-7.10 (m, 17H, Ar-H, Pyr-H), 6.90-6.57 (m, 8H, Ar-H),

4.48 (s, 8H, CH₂), 4.10 (s, 4H, NH).

Kütle Spektromu (FAB): m/z 1009 [M-Cl]⁺, 966[M-Pyr]⁺.

Elementel Analiz: Bulunan %C, 54.98; H, 3.85; N, 13.26; Co: 5.43

Hesaplanan %C, 55.15; H, 4.02; N, 13.40 ; Co: 5.65

[Co(HL₂)₂L'Cl]: (C₄₈H₄₂N₁₀O₄S₄ClCo) (0.960 g, %92 verim), e.n.>300 °C.

IR: 3438, 3041, 2910, 1700, 1605, 1590, 1425, 940.

¹H NMR (DMSO-d₆): δ 17.05 (s, 2H, O-H O), 9.34 (s, 4H, N-H),

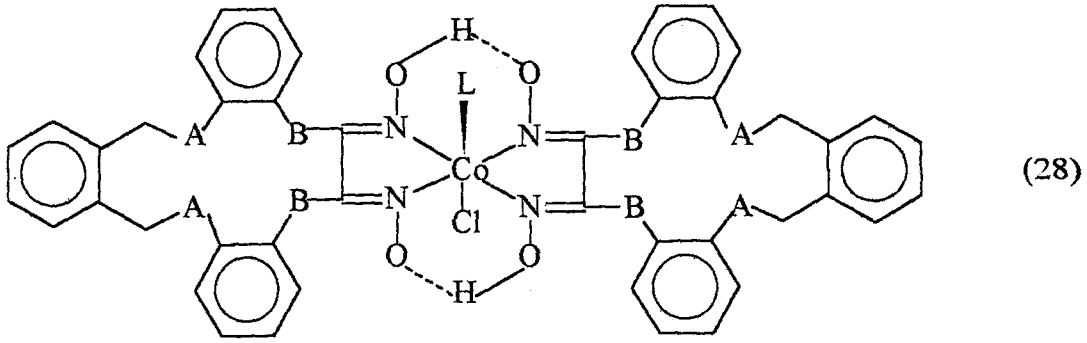
9.28 (s, 1H, Pyr-H), 8.83 (d, 2H, Pyr-H), 7.48-7.18 (m, 17H, Ar-H, Pyr-H),

7.08-6.78 (m, 8H, Ar-H), 3.31 (s, 8H, CH₂).

Kütle Spektromu (FAB): m/z 1046 [M+2]⁺, 951[M-Cl-Co]⁺.

Elementel Analiz: Bulunan %C, 54.95; H, 3.81; N, 13.28; Co: 5.49

Hesaplanan %C, 55.15; H, 4.02; N, 13.40 ; Co: 5.65



1. A: NH, B: S, L': pirimidin (13)
2. A: S, B: NH, L': pirimidin (14)

2.2.6. $[\text{Co}(\text{L}_{1-2}\text{BF}_2)_2\text{L}'\text{Cl}]$ Kompleksinin Sentezi, 15-16

0.522 g (0.5 mmol) Co(III) kompleksinin taze distillenmiş 25 mL asetonitrildeki süspansiyonu hazırlanır. Ortamdan N_2 gazı geçirilerek 0.25 mL (2 mmol) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ilave edilir. Karışım 4 saat reflaks edilir. Bu süre sonunda asetonitrilin tamamı uzaklaştırılır. Kalıntı üzerine 10 mL asetonitril ilave edilir. Çöken kısım süzülür. Önce su ile sonra dietileter ile yıkanır. Vakumda kurutulur.

$[\text{Co}(\text{L}_1\text{BF})_2\text{L}'\text{Cl}]$: ($\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{S}_4\text{B}_2\text{F}_4\text{CoCl}$) (0.51 g, %89.5 verim), e.n. 247 °C.
IR: 3392, 3038, 2912, 1645, 1605, 1435, 949.

^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$): δ 9.41 (s, 1H, Pyr-H), 8.84 (d, 2H, Pyr-H), 7.48-7.13 (m, 17H, Ar-H, Pyr-H), 7.04-6.61 (m, 8H, Ar-H), 4.52 (s, 8H, CH_2), 4.12 (s, 4H, NH).

Kütle Spektromu (FAB): m/z 1158 $[\text{M}+\text{H}_2\text{O}]^+$, 1058 $[\text{M}-\text{Pyr}-2]^+$.

Elementel Analiz: Bulunan %C, 50.28; H, 3.24; N, 12.08; Co: 4.96

Hesaplanan %C, 50.52; H, 3.50; N, 12.28 ; Co: 5.17

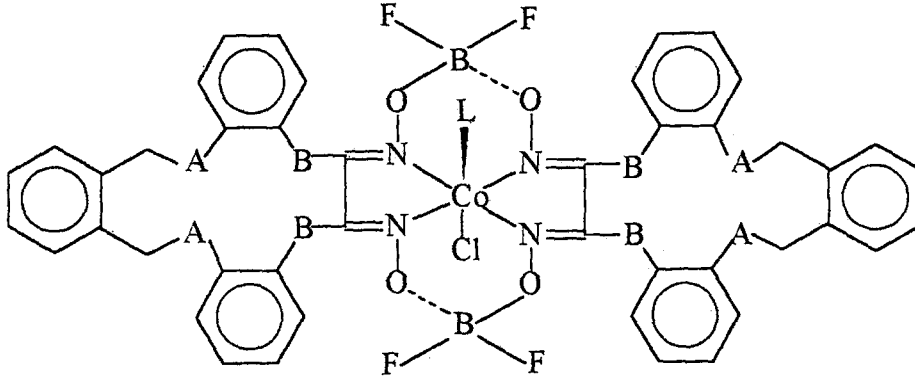
$[\text{Co}(\text{L}_2\text{BF})_2\text{L}'\text{Cl}]$: ($\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{S}_4\text{B}_2\text{F}_4\text{CoCl}$) (0.49 g, %86 verim), e.n. 282 °C.
IR: 3444, 3045, 2914, 1639, 1600, 1431, 953.

^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$): δ 9.45 (s, 1H, Pyr-H), 9.38 (s, 4H, NH), 8.87 (d, 2H, Pyr-H), 7.53-7.20 (m, 17H, Ar-H, Pyr-H), 7.11-6.74 (m, 8H, Ar-H), 3.35 (s, 8H, CH_2).

Kütle Spektromu (FAB): m/z 1142 $[\text{M}-2]^+$.

Elementel Analiz: Bulunan %C, 50.29; H, 3.31; N, 12.11; Co: 4.98

Hesaplanan %C, 50.52; H, 3.50; N, 12.28 ; Co: 5.17



(29)

1. A: NH, B: S, L': primidin (15)

2. A: S, B: NH, L': primidin (16)

2.2.7. [CoPd₂(L₁₋₂BF₂)₂L'Cl] Kompleksinin Sentezi, 17-18

0.285 g (0.25 mmol) BF₂'li Co(III) kompleksi 25 mL mutlak etilalkolde çözülür. Üzerine 0.19 g (0.5 mmol) bis(benzonitril) palladyum (II) klorür, [Pd(C₆H₅CN)Cl₂] 15 mL mutlak etilalkolde çözülerek ilave edilir. İlave işleminden sonra çözelti 6 saat riflaks edilir. Bu süre sonunda çöken kısım süzülür, önce alkolle sonra eterle yıkanır. vakumda kurutulur.

[CoPd₂(L₁BF₂)₂L'Cl]: (C₄₈H₃₆N₁₀O₄S₄B₂F₄CoPd₂Cl) (0.219 g, %65 verim),
e.n.>300 °C. IR: 3043, 2915, 1646, 1608, 1435, 951.

¹H NMR (DMSO-d₆): δ 9.42 (s, 1H, Pyr-H), 8.85 (d, 2H, Pyr-H),
7.50-7.11 (m, 17H, Ar-H, Pyr-H), 7.03-6.64 (m, 8H, Ar-H), 4.46 (s, 8H, CH₂).

Kütle Spektromu (FAB): m/z 1348 [M]⁺, 1233[M-Pyr-Cl]⁺.

Elementel Analiz: Bulunan %C, 42.50; H, 2.38; N, 10.22; Co: 4.18; Pd, 15.59

Hesaplanan %C, 42.72; H, 2.67; N, 10.38 ; Co: 4.36; Pd, 15.72

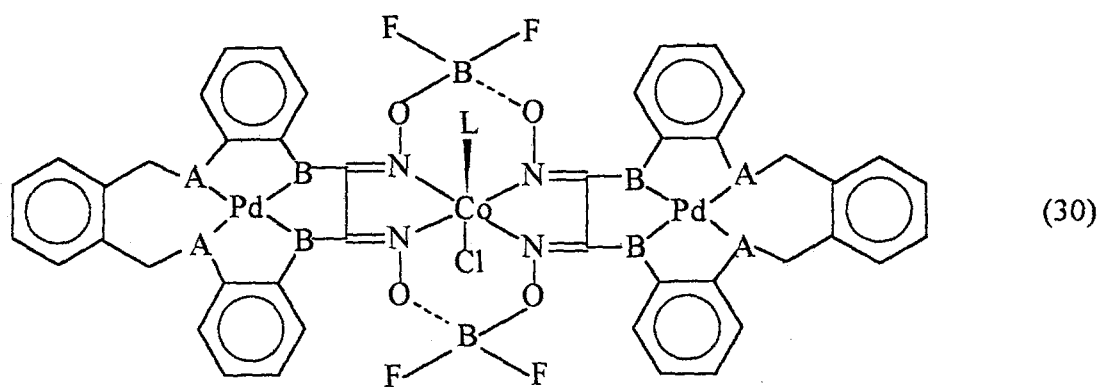
[CoPd₂(L₂BF₂)₂L'Cl]: (C₄₈H₃₆N₁₀O₄S₄B₂F₄CoPd₂Cl) (0.236 g, %70 verim),
e.n.>300 °C. IR: 3048, 2916, 1641, 1600, 1430, 955.

¹H NMR (DMSO-d₆): δ 9.43 (s, 1H, Pyr-H), 8.88 (d, 2H, Pyr-H),
7.55-7.20 (m, 17H, Ar-H, Pyr-H), 7.10-6.75 (m, 8H, Ar-H), 3.41 (s, 8H, CH₂).

Kütle Spektromu (FAB): m/z 1349 [M+1]⁺.

Elementel Analiz: Bulunan %C, 42.54; H, 2.40; N, 10.19; Co: 4.18; Pd, 15.61

Hesaplanan %C, 42.72; H, 2.67; N, 10.38 ; Co: 4.36; Pd, 15.72

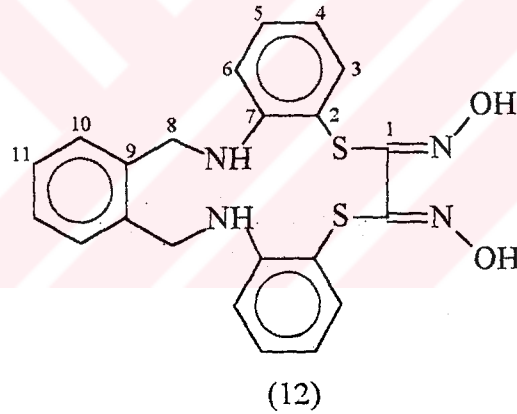


1. A: NH, B: S, L': primidin (17)

2. A: S, B: NH, L': primidin (18)

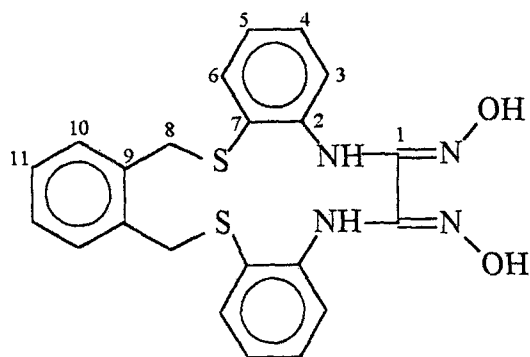
3. BULGULAR

Bu çalışmada elde edilen yeni ligand ve komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında elementel analiz ve kütle sonuçları yanında ^1H NMR, ^{13}C NMR ve IR spektral değerleri kullanılmıştır. Sentezi gerçekleştirilen yeni bileşiklerin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları CDCl_3 ve DMSO-d_6 çözücülerini kullanılarak alınmıştır ve kimyasal kayma değerleri tespit edilmiştir. CDCl_3 ile alınan ligandların ilk basamakları ile ilgili bileşiklerde $\delta = 7.00$ ppm civarında, dioksim ve komplekslerinin DMSO-d_6 ile alınan spektrumlarında $\delta = 2.50$ ppm civarında çözücülerden ileri gelen karakteristik kimyasal kayma değerleri gözlenmiştir. Ayrıca DMSO-d_6 nın çözücü olarak kullanıldığı spektrumlarda $\delta = 3.50$ civarında gözlenen piklerin D_2O ile değişimi yapılarak DMSO-d_6 içindeki H_2O pikleri olduğu gösterilmiştir. Gerek vic-dioksimlerde, gerekse komplekslerdeki O-H ve O-H...O kimyasal kayma değerleri yine D_2O değişimi vasıtasıyla belirlenmiştir. Aşağıda, bu çalışmada sentezlenen bileşiklere ilişkin ^{13}C ve ^1H NMR spektrumlarına ait değerler Tablolar halinde verilmiştir (Tablo 1-3).



Tablo 1. ^{13}C - NMR Değerleri.

δ	H_2L_1	$[\text{Co}(\text{HL}_1)_2\text{L}'\text{Cl}]$	$[\text{Co}(\text{L}_1\text{BF}_3)_2\text{L}'\text{Cl}]$	$[\text{CoPd}_2(\text{L}_1\text{BF}_3)_2\text{L}'\text{Cl}]$
C_1	143.12	144.09	145.30	145.35
C_2	138.46	138.56	138.61	138.96
C_3	122.24	122.27	122.30	122.32
C_4	132.56	132.60	132.63	132.65
C_5	131.49	131.53	131.50	131.55
C_6	110.65	110.67	110.63	110.61
C_7	142.48	142.54	142.64	143.05
C_8	46.03	46.14	46.17	46.98
C_9	139.25	139.29	139.27	139.38
C_{10}	129.44	129.48	129.62	129.65
C_{11}	126.56	126.61	126.60	126.58



(5)

Tablo 2. ^{13}C - NMR Değerleri.

δ	H_2L_2	$[\text{Co}(\text{HL}_2)_2\text{L}'\text{Cl}]$	$[\text{Co}(\text{L}_2\text{BF}_2)_2\text{L}'\text{Cl}]$	$[\text{CoPd}_2(\text{L}_2\text{BF}_2)_2\text{L}'\text{Cl}]$
C_1	140.17	140.87	142.13	142.20
C_2	139.86	139.91	139.93	140.65
C_3	121.16	121.20	121.22	121.28
C_4	125.15	125.24	125.30	125.31
C_5	125.55	125.53	125.55	125.50
C_6	112.97	112.94	112.98	112.95
C_7	133.82	133.85	133.82	134.27
C_8	32.13	32.15	32.17	32.49
C_9	137.38	137.41	137.40	137.66
C_{10}	130.68	130.73	130.70	130.77
C_{11}	126.06	126.10	126.11	126.13

Tablo 3. ^1H -NMR Spektrum Değerleri (δ = ppm)

BİLEŞİK	(O—H...O)	(S-H)	(N-H)	(C-H) _{arom.}	(C-H) _{aliph.}
$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2$, 10 (CDCl_3)	--	2.05s	3.95s	7.65-6.96m	4.54s
$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2$, 3	--	--	5.23s	7.22-6.99m 6.75-6.45m	4.03s
$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}_2$, 12	11.25s	--	4.05s	7.38-7.05m 6.85-6.65m	4.51s
$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}_2$, 5	12.25s	--	9.24s	7.39-7.21m 7.03-6.86m	3.25s
$\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{S}_4\text{ClCo}$, 13	16.71s	--	4.10s	9.31s-8.85d (py-H) 7.42-7.10m 6.90-6.57m	4.48s
$\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{S}_4\text{ClCo}$, 14	17.05s	--	9.34s	9.28s-8.83d (py-H) 7.48-7.18m 7.08-6.78m	3.31s
$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{S}_4\text{B}_2\text{F}_4\text{CoCl}$, 15	--	--	4.12s	9.41s-8.84d (py-H) 7.48-7.13m 7.04-6.61m	4.52s
$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{S}_4\text{B}_2\text{F}_4\text{CoCl}$, 16	--	--	9.38s	9.45s-8.87d (py-H) 7.53-7.20m 7.11-6.74m	3.35s
$\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{S}_4\text{B}_2\text{F}_4\text{ClCoPd}_2$, 17	--	--	--	9.42s-8.85d (py-H) 7.50-7.11m 7.03-6.64m	4.46s
$\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{S}_4\text{B}_2\text{F}_4\text{ClCoPd}_2$, 18	--	--	--	9.43s-8.88d (py-H) 7.55-7.20m 7.10-6.75m	3.41s

Not : Bütün Spektrumlar $\text{DMSO}-d_6$ 'da alınmıştır.

Tablo 4. Elemental Analiz Değerleri (%)

BİLEŞİK	BULUNAN				HESAPLANAN					
	C	H	N	Co	Pd	C	H	N	Co	Pd
C ₂₀ H ₂₀ N ₂ S ₂ , 3	68.04	5.47	7.80	--	--	68.18	5.68	7.95	--	--
C ₂₂ H ₂₀ N ₄ S ₂ , 12	60.46	4.41	12.68	--	--	60.55	4.59	12.85	--	--
C ₂₂ H ₂₀ N ₄ S ₂ , 5	60.41	4.43	12.70	--	--	60.55	4.59	12.85	--	--
C ₄₈ H ₄₂ N ₁₀ O ₄ S ₄ ClCo, 13	54.98	3.85	13.26	5.43	--	55.15	4.02	13.40	5.65	--
C ₄₈ H ₄₂ N ₁₀ O ₄ S ₄ ClCo, 14	54.95	3.81	13.28	5.49	--	55.15	4.02	13.40	5.65	--
C ₄₈ H ₄₀ N ₁₀ O ₄ S ₄ B ₂ F ₄ CoCl, 15	50.28	3.24	12.08	4.96	--	50.52	3.50	12.28	5.17	--
C ₄₈ H ₄₀ N ₁₀ O ₄ S ₄ B ₂ F ₄ CoCl, 16	50.29	3.31	12.11	4.98	--	50.52	3.50	12.28	5.17	--
C ₄₈ H ₃₆ N ₁₀ O ₄ S ₄ B ₂ F ₄ ClCoPd ₂ , 17	42.50	2.38	10.22	4.18	15.59	42.72	2.67	10.38	4.36	15.72
C ₄₈ H ₃₆ N ₁₀ O ₄ S ₄ B ₂ F ₄ ClCoPd ₂ , 18	42.54	2.40	10.19	4.18	15.61	42.72	2.67	10.38	4.36	15.72

4. İRDELEME

H₂L₁ ve H₂L₂'nin sentez reaksiyonları, Denklem 25 ve Denklem 27'de verilmiştir. İlk basamaklarda α,α' -bis(o-aminofeniltio)-1,2-ksilen,3 ve α,α' -bis(o-merkaptofenilamino)-1,2-ksilenin,10 sentezi, α,α' -dibromoksilen ve o-aminobenzotiolün potasyum tuzu, 2-merkaptolanilin dipotasyum tuzu ve 1,2-ftaldialdehitten çıkılarak gerçekleştirilmiştir. H₂L₁'i elde etmek için, α,α' -bis(o-merkaptofenilamino)-1,2-ksilen siyanojen-di-N-oksit ile reaksiyona sokulmuştur. Benzer bir yöntemde H₂L₂'nin eldesinde uygulanmıştır. Dioksim yapıları, elementel analiz, ¹H, ¹³C-NMR, IR ve MS spektrum verileriyle aydınlatılmıştır.

α,α' -bis(o-aminofeniltio)-1,2-ksilen,3 ¹H-NMR spektrumunda, primer aromatik amin protonlarının kimyasal kaymaları $\delta = 5.23$ ppm de, singlet olarak, ayrıca metilen protonlarına ait kimyasal kayma değeri $\delta = 4.03$ ppm de bir singlet olarak gözlenmiştir. Metilen protonlarına ait küçük bir kimyasal kaymanın sebebi, merkapto grubunun katılmasından kaynaklanmaktadır. Benzer kimyasal kaymalar ¹³C-NMR spektrumunda da, 3 gözlenmiştir. Bu spektrum metilen karbonuna ait $\delta = 35.11$ ppm de bir rezonans gösterir. Ekvivalent veya ekvivalent olmayan diğer aromatik karbonlara alt sinyaller başlangıç maddeleri olan o-aminotiofenol'ün benzeridir.

α,α' -bis(o-tiofenilamino)-1,2-ksilenin,10 ¹H-NMR spektrumunda $\delta = 3.95$ ppm'de gözlenen singlet sekonder aromatik amin protonlarına, $\delta = 2.05$ ppm de gözlenen singlet ise aromatik -SH protonlarına, aittir. Bu protonlar (-NH, -SH) döteryum ile yer değiştirerek de kolaylıkla belirlenebilir. $\delta = 4.54$ ppm de gözlenen singlet metilen protonlarına, $\delta = 7.65$ - 6.96 ppm de gözlenen multiplet ise aromatik protonlara karşılık gelmektedir. Aromatik protonların kimyasal kayma değerleri başlangıç maddeleri olan ftaldialdehit ve o-aminotiofenol'ünkünden çok farklı değildir. Bununla beraber metilen protonlarına ait singlet bileşik 10'un oluştuğunu ve tamamen indirgendiğini gösterir. Bileşik 10'un IR spektrumunda, (NH) gerilim ve bükülme titreşimleri sırasıyla 3450 cm^{-1} ve 1605 cm^{-1} de gözlenmiştir. Ayrıca 2505 cm^{-1} 'deki (-SH) titreşim hareketinin varlığı önerilen bileşik 10'u doğrulamaktadır.

Kütle, elementel analiz, IR ve NMR spektrum değerleri H₂L₁'in yapısını doğrulamaktadır. Elektron impact kütle spektrometresinde H₂L₁ yapısına ait moleküler iyon pikini $m/e = 436$ olarak gözlenmiştir. H₂L₁'in ¹H-NMR spektrumunda vic-dioksimin oluşumundan sonra -SH protonlarına ait singlet yok olmuştur. Döteryumla değiştirilebilen =N-OH grubunun protonları $\delta = 11.25$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Bu singlet vic-dioksimin (E,E)- yapısında olduğunu gösterir [17-18]. Aromatik protonlara ait $\delta = 7.38$ - 7.05 ve 6.85 - 6.62 ppm'deki multiplet başlangıç bileşiği 10'dan çok farklı değildir. H₂L₁ için ¹³C-NMR değerleri (Tablo 1)'de verilmiştir. Oksim grubunun karbon rezonansı $\delta =$

143.12 ppm'de gözlenmiştir. Ekvivalent karbon atomları H_2L_1 'in (E,E) yapısında oluştuğunu gösterir [19-20]. Bu ligandın diğer karbonlarının rezonansları 10 tane kimyasal kaymadır. $\delta = 126.56$ (C_{11}), 129.44 (C_{10}), 139.25 (C_9), 142.48 (C_7), 110.65 (C_6), 131.49 (C_5), 132.56 (C_4), 122.24 (C_3), 138.46 (C_2) ve 46.03 (C_8) ppm H_2L_1 'in IR spektrumunda OH gerilim titreşimi 3285 cm^{-1} de gözlenmiştir. O-H deformasyonu nedeniyle bandlar NH, C=N, N-O titreşimleri sırasıyla 1428 , 3390 , 1625 ve 940 cm^{-1} de gözlenmiştir. Bu titreşim hareketleri daha önce yapılan ditioglioksim türevlerinin [21-22] değerleri ile uyuşmaktadır.

Bileşik 3'ün 1H -NMR spektrumunda primer amin protonları için $\delta = 5.23$ ppm'de bir singlet gözleendiği belirtilmişti. Makrosiklizasyon reaksiyonu ve H_2L_2 'nin oluşumundan sonra, bu sinlet yok olmuş ve onun yerine $\delta = 9.24$ ppm'de yeni bir pik gözlenmiştir. Bu pik ise oksim grubuna komşu NH protonlarını göstermektedir. =N-OH grubuna ait doteryomla değiştirilebilir protonların $\delta = 12.25$ ppm'de göstermiş olduğu singlet dioksimin (E,E) yapısında olduğunu göstermiştir [19-20]. Aromatik ve metilen protonlarına ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla $\delta = 7.39 - 7.12$, $7.06 - 6.86$ ve 3.25 ppm'de gözlenmiştir. Bu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumunda, oksim karbonunun rezonansı $\delta = 140.17$ ppm'de görülmüştür. Bu ekivalent karbonun rezonansı da H_2L_2 'nin (E,E) yapısında olduğunu doğrular. Metilen ve aromatik karbonlara ait diğer rezonanslar $\delta = 32.13$ (C_8), 126.06 (C_{11}), 130.68 (C_{10}), 137.38 (C_9), 133.82 (C_7), 112.97 (C_6), 125.55 (C_5), 125.15 (C_4), 121.16 (C_3) ve 139.86 (C_2) ppm'de gözlenmiştir. H_2L_2 'nin kütle spektrumunda (EI) moleküler iyon piki $m/e = 436$ da gözlenmiş olup, bu da önerilen 5 bileşiğini desteklemektedir. H_2L_2 'nin IR spektrumunda (-OH) ve (-N-H) gerilim titreşimleri 3230 cm^{-1} ve 3444 cm^{-1} de yayvan absorpsiyonlar olarak gözlenmiştir. (N-O) ve (C=N) gerilim titreşimleri 945 cm^{-1} ve 1620 cm^{-1} dedir.

Altı koordinasyonlu Co(III) kompleksleri $[Co(HL_1)_2L'Cl]$ ve $[Co(HL_2)_2L'Cl]$, süstitüe ditioglioksim ve diaminoglioksim komplekslerine [23-24] benzer olduğu görülmüştür. Pirimidin bu oktahedral komplekslerdeki (Denklem 28) Co(III) iyonuna bağlanmıştır. Pirimidinin tam olarak ekivalent miktarını kullanmak gerekir. Çünkü pirimidinin aşırısı kullanıldığı taktirde kompleksteki köprü protonlarından bir tanesinin koparılacağı belirtilmiştir [25]. $[Co(HL_1)_2L'Cl]$ kompleksinin kütle spektrumu (FAB) pozitif hidrojen köprülü bileşiğin yapısını destekler. Bununla birlikte 1009 ve 996 'daki pikler sırasıyla klor ve pirimidinin varlığını desteklemez. $[Co(HL_2)_2L'Cl]$ için 951 'de temel iyon piki ile 1046 'da $[M^{+2}]^+$ moleküler iyon piki bulunmuştur. $m/e = 93$ 'lük bu kayıp molekülden kobalt ve klorun uzaklaşması ile izah edilebilir. Oktahedral komplekslerdeki zayıf deformasyon bandları $1685-1700\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen bükülme titreşimleri molekül içi hidrojen bağlarını (O—H...O) gösterir. C = N gruplarının gerilim titreşimleri oksim grubu ve pirimidin nedeniyle 1600 cm^{-1} 'de kombine bir band olarak gözlenmiştir. Kobalt (III) komplekslerinin diğer gerilim ve bükülme titreşimleri serbest haldeki ligandlara çok benzemektedir. Bu diamagnetik kobalt (III) komplekslerinin 1H -NMR spektrumunda O—H

...O protonlarının kimyasal kaymaları $\delta = 17.05-16.71$ ppm'de gözlenmiştir. Bu sonuçlar döteryum değişimiyle kolaylıkla açıklanabilir. Hidrojen köprülü kobalt (III) komplekslerinin ^{13}C -NMR spektrumu karşılık gelen serbest haldeki ligandlarıninkine benzerdir. $\delta = 122.67$, 157.54 ve 159.71 ppm'deki pikler bağlı pirimidin molekülüne aittir.

$[\text{Co}(\text{L}_1\text{BF}_2)_2\text{L}'\text{Cl}]$ ve $[\text{Co}(\text{L}_2\text{BF}_2)_2\text{L}'\text{Cl}]$ Co(III) komplekslerine BF_2^+ bağlanması, hidrojen köprülü Co(III) komplekslerinin (Denklem 28) bortriflorür etil eter kompleksleri varlığında asetonitrilde riflaks edilerek gerçekleştirilmiştir. Bor halojenürler oksim protonlarına karşı çok büyük bir eğilim gösterirler [14-26]. $[\text{Co}(\text{L}_1\text{BF}_2)_2\text{L}'\text{Cl}]$ nin hızlı aromatik bombardıman kütle spektrumu, $[\text{M}+\text{H}_2\text{O}]^+$ sebebiyle 1158'de bir pik, diğeri de $[\text{M-Pyr-2}]^+$ pirimidin kaybedilmesiyle 1058 de bir pik göstermiştir. $[\text{Co}(\text{L}_2\text{BF}_2)_2\text{L}'\text{Cl}]$ için moleküler iyon piki 1142 $[\text{M}+2]^+$ de gözlenmiştir. BF_2^+ bağlı makrosiklik Co(III) komplekslerinin ^1H -NMR spektrumlarında, hidrojen köprülü Co(III) komplekslerinin, döteryumla değiştirilebilir köprü protonları BF_2^- köprülü makrosiklik komplekslerin oluşumundan sonra gözlenememiştir. Bor köprülü gruplar, hidrojen köprülü Co(III) komplekslerine göre kimyasal kayma değerlerinin daha aşağı alanda gözlenmesine sebep olmuştur. Benzer eğilimler ^{13}C -NMR spektrumunda da gözlenmiştir. Oksim karbonuna ait kimyasal kayma değeri $\delta = 145.30-142.13$ ppm'de gözlenmiş olup, hidrojen köprülü kompleksten bor köprülü kompleks elde edildiğinde 1.21-1.30 ppm'lik daha aşağı alanda kimyasal kayma değeri gözlenmektedir [26]. Bu aşağı alana kimyasal kaymaların aksine IR spektrumunda, BF_2^+ nin kuvvetli elektron çekici etkisiyle, imin grubunun gerilim titreşimindeki kaymaların yukarı alana doğru olduğu belirtilmiştir [26]. BF_2^+ bağlı kobalt (III) komplekslerinin, bis(benzonitril) palladyum (II) klorür ile reaksiyonundan diamanyetik trinükleer kompleksler elde edilir (Denklem 30). $[\text{CoPd}_2(\text{L}_1\text{BF}_2)_2\text{L}'\text{Cl}]$ 'nin FAB ile kütle spektrumunda, 1348 $[\text{M}]^+$ ve 1233 de beklenen moleküler iyon pikleri gözlenmiştir. Sonuncu pikteki $m/e = 115$ lik bir kayıp kompleksten pirimidin ve klorürün uzaklaşmasıyla izah edilebilir.

$[\text{CoPd}_2(\text{L}_1\text{BF}_2)_2\text{L}'\text{Cl}]$ için benzer moleküler iyon piki 1349 $[\text{M}+1]^+$ de gözlenmiştir. Bu komplekslerde Pd(II) iyonları, diaza-ditiyo karşı donör atomları ihtiva eden her bir makrosiklik molekül tarafından tutulmuştur. Trinükleer komplekslerin ^1H -NMR spektrumunda, BF_2^+ bağlı Co(III) komplekslerinde gözlenen $\delta = 4.12$ ve 9.38 ppm'deki NH protonlarına ait sinyallerin yok olduğu görülmüştür. Serbest ligandların S-C titreşimlerindeki bandlar 685 ve 592 cm^{-1} 'de görülür. Trinükleer komplekslerin IR spektrumunda bu bandlar, makrosiklik sülfür atomlarına palladyum iyonlarının bağlanmasıyla 668 ve 570 cm^{-1} 'e kaydığı görülmüştür.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada hiç birisi literatürde kayıtlı olmayan dört adedi organik, altı adedi anorganik on yeni bileşik sentez edilmiştir.

o-Aminotiyofenol'ün aromatik aldehitlerle olan reaksiyonlarından benzotiozolin oluşumu beklenirken o-aminotiyofenolattan çıkılarak bu oluşumun engellenmesi ve Schiff bazı teşekkülü sağlanmıştır. Schiff bazının NaBH_4 ile indirgenmesi sonucunda da havaya karşı çok hassas olan ve oda şartlarında hemen oksitlenerek disülfür oluşturmaya yatkın yeni bir merkaptanlı bileşik sentezi gerçekleştirilmiştir. Böylece makrosiklik N_xS_y tarzında karışık donörlü ligandlar sentezi için yeni bir metod ortaya konulmuştur. Merkaptan ihtiva eden aromatik yapı sentezini kolaylaştırıcı olan bu metod bu çalışmada getirilen yeniliklerin en önemlilerinden birisidir.

(E,E)-diklorglioksimin ilavesiyle yine aynı formda, ancak 14 üyeli N_2S_2 karışık donörlü makrosiklik grup taşıyan yeni vicinal dioksimler hazırlanmıştır. Aynı bir yapıda hem makrosiklik hem de ona bağlı şelatların bulunması literatürde rastlanmayan bir yeniliktir.

Aynı bir molekülde iki farklı ligand grubunun bulunması hem mono hem de heteronükleer komplekslerin oluşumunu mümkün kılmaktadır. Bu çalışmada bu basamakların ve polinükleer komplekslerin hazırlanabilmesi için yeni bir yol açılmıştır.

6. KAYNAKLAR

1. Bekaroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, İ.Ü. Kimya Fak. Yayını, İstanbul, 1972.
2. Panzio, G.E. ve Baldrocco, F., Ricerche Sulle Diossime, Gazzetto Chimica Italiana, 60 (1930) 415-429.
3. Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis of NN'-Bis(4'-benzo[15-Crown-5]) Diaminoglixime and its Complexes with Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), Cobalt(III), Palladium(II), Platinum(II), and Uranyl(II), J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1983) 2537-2541.
4. Sarısaban, S., Diaminoglioksim ile Bazı Transition Metallerinin Değişik Gaz Atmosferlerindeki Reaksiyonları ve Kompleks Formasyonu, Doktora Tezi, İ.T.Ü, İstanbul, 1976.
5. Nakamoto, K., Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley-Interscience, New York, 1970.
6. Chakravonty, A., Structural Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes, Coordination Chem. Reviews, 13 (1974) 1-46.
7. Gündüz, T., Koordinasyon Kimyası, A.Ü. Fen Fak., Ankara, 1976.
8. Singh, R.B., Garg, B.S. ve Singh, R.P., Oximes As Spectrophotometric Regents, Talanta, 26 (1979) 425-444.
9. Serin, S., 1,3-Difenil-2-Tio-4,5-Bishidroksimino-1,2,4,5-Tetrahidro İmidazol Eldesi Geometrik İzomerleri ve Bazı Tranzisyon Metalleri İle Kompleks Formasyonları, Doktora Tezi, K.T.Ü Fen-Edebiyat Fakültesi, Trabzon, 1980.
10. Smith, P.A.S., The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, Sec.Ed., New York, 1966.
11. Nesmeyanow, A.N. ve Nesmeyanow, N.A., Fundamentals of Organic Chemistry, Mir Published, 1976, Revised from the Russian edition, 1974.
12. Gök, Y., Yeni α -Dioksim Sentezleri, Geometrik İzomerleri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü Fen Edebiyat Fakültesi, Trabzon, 1980.
13. Grundmann, C., Mini, Y., Deam, S.M. ve Frommeld, H.D., Dicyan-di-N-oxyd, Liebigs Ann. Chem. 687 (1965) 191-214.

14. Schrauzer, G.N. ve Lee, L.P., Cobaloximes (II) and Vitamin B₁₂ as Oxygen Carriers. Evidence for Monomeric and Dimeric Peroxides and Superoxides, J.Amer.Chem.Soc., 92 (1969) 1551-1557.
15. Gök, Y. ve Demirbaş, A., The Synthesis and Complex Formation of Dibenzo [e,k]-2,3-Bis-(Hydroxyimino)-1,4-Diaza-7,10-Dithia-2,3,8,9-Tetrahydrocyclododecine, Synth. React.Inorg.Met. Org.Chem., 19 (1989) 681-689.
16. Fawcett, J., Kemmitt, R.D.W., Russell, D.R., Serindağ, O. ve Gök, Y., Structure of O,O'-Bis(1-oxo-2,3-dihydro-1H-2-benzopyrrol-2-yl) diphenyl Disulfide, Acta.Cryst., 49 (1993) 1434-1436.
17. Gök, Y. ve Kantekin, H., Novel, vic-Dioxime with Crown Ether Moieties, Chem. Ber., 123 (1990) 1479-1480.
18. Gök, Y. ve Kantekin, H., Synthesis of 1,3-Bis(Benzo-15-Crown-5)-2-Thioxo-4,5-Bis (Hydroxyimino) Imidazoline and Its Complexes with Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), Palladium(II), and Uranyl(VI), Synth. React.Inorg.Met.Org.Chem., 20 (1990) 1085-1102.
19. Gök, Y., Şentürk, H.B., Ocak, Ü. ve Kantekin, H., Synthesis and Characterization of the Cobalt Complexes of New BF₂⁺-bridged, Diaminoglyoxime-substituted Macrocycles containing Crown Ether Moieties, J.Chem.Res(s), (1994) 258-259.
20. Gök, Y., Karaböcek, S. ve Kantekin, H., Axial-ligation and Macrocyclization of Novel (E,E)-Dioximes of Nickel(II), Palladium(II), Platinum(II) and Cobalt(III), Trans. Met. Chem., 20 (1995) 234-238.
21. Gök, Y. ve Kantekin, H., The Synthesis and Characterization of New (E,E)-Dioximes and Their BF₂⁺-Capped Mono and Trinuclear Complexes with Ni(II), Pd(II) and Co(III), New J.Chem., 19 (1995) 461-467.
22. Ahsen, V., Musluoğlu, E., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Complexation of 1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane-N,N-bis(glyoxime), J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1987) 1827.
23. Gök, Y., Synthesis and Characterization of New (E,E)-Dioximes and Their Cobalt (III) Complexes Containing Crown Ether Moieties, Polyhedron, 13 (1994) 1793-1800.
24. Gök, Y., The First Example of Dinuclear Co(III) Complexes Containing Crown Ether Moieties, Anorg. Allg. Chem., 621 (1995) 1243-1246..
25. Bowers, M.L. ve Hill, C.L., Synthesis and Characterization of Several Binuclear and Mononuclear Bis(α-dioximato) nickel(II) Complexes, Inorg.Chim. Acta., 72 (1989) 149-160.
26. Hussain M.S., Al-Muhdar, H.M. ve Al-Arfaj, A.R., Template Reactions: Axial-Ligation and Macrocyclization of Alpha-Furilglyoximates and Alpha-Aminedioximates of Cobalt(III) and Rhodium(III), J. Coord.Chem., 18 (1988) 339-349.

7. ÖZGEÇMİŞ

1967 yılında Samsun'da doğdu. Liseyi Samsun'da tamamladı. 1984'de K.T.Ü Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girdi. 1988'de Kimyager ünvanı ile mezun oldu. 1990-92 yılları arasında Gazi Üniversitesi Gazi Eğitim Fakültesi Fen Bilimleri Bölümü Kimya Anabilim dalında sözleşmeli Öğretim Görevlisi olarak çalıştı. 1992 yılında K.T.Ü Fatih Eğitim Fakültesi Fen Bilimleri Bölümüne Araştırma Görevlisi olarak girdi. Halen bu görevine devam etmektedir.

