

Taç Eter İhtiva Eden İki Makrosiklik Lakton'un Sentezi Metal Komplekslerinin Hazırlanması ve Ekstraksiyon Çalışmaları

A. Dinçer BEDÜK, Şeref ERTUL¹, Ahmet KOÇAK, Mehmet SEZGİN, Mevlüt BAYRAKCI

Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 42031Kampüs/Konya

Özet: Bu çalışmada oksijen ihtiva eden makrosiklik ligandlar 2,3,5,6-Bis[3'(3')-t-bütül-5'(5') metilbenzo]-8,15-diketo-15C4 (L₁), 2,3,5,6-Bis[3'(3')-t-bütül-5'(5')metilbenzo]-8,18-diketo-18C5 (L₂) sentezlenmiş ve oluşan ligandların alkali ve geçiş metallere olan kompleksleşme yetenekleri incelenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları ¹H-NMR, IR, Elemental analiz yöntemleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Ayrıca oluşan ligandların metal-pikrat ekstraksiyon çalışmaları yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: makrosiklik ligand, lakton, metal-pikrat ekstraksiyonu

The Synthesis of Two Macrocyclic Ligands Containing Crown Ether Preparation of Their Metal Complexes and Extraction Studies

Abstract: In this work, macrocyclic ligands containing oxygen 2,3,5,6-Bis[3'(3')-t-butyl-5'(5') methylbenzo]-8,15-diketo-15C4 (L₁), 2,3,5,6-Bis[3'(3')-t-butyl-5'(5')methylbenzo]-8,18-diketo-18C5 (L₂) have been synthesized and investigated the ability of complexion obtained ligands with alkaline and transition metal. The structure synthesized compounds have been clarified by using ¹H-NMR, IR, Elemental analyses methods, in addition the studies of the metal picrate extraction obtained ligands have been attempted.

Keywords: macrocyclic ligand, lacton, metal-picrate extraction

Giriş

İlk olarak 1967 de Pedersen [1,2,3] tarafından keşfedilen, ard arda sıralanmış eter bağları ihtiva eden makrosiklik polietilerler kimyanın bir çok alanında kullanımı hızla artan ve geçerliliğini koruyan bir çalışma konusu olmuştur. Literatürde yer alan birçok çalışmada makrosiklik polietilerler, polietyoeterler [2,3,4] v.b birçok ligand sentezlenmiş ve bu ligandların alkali ve geçiş metallere ile olan etkileşimleri incelenmiştir. Makrosiklik polietilerler etilen veya propilen köprüleri ile dörtten yirmiye kadar hetero atomların birbirine bağlandığı halkalı bileşiklerdir. Hetero atom oksijen, azot, kükürt ve fosfor olabilir. Halka bunlardan sadece birini ve bir kaçını ihtiva edebilir.

Makrosiklik polietilerler, IA ve IIA grubu katyonları ile kompleks verdiği gibi Ag⁺, Au⁺, Zn⁺, Cd⁺², Hg⁺, Ce⁺³, Pb⁺² katyonları ile de kompleks verebilmektedirler. Ancak makrosiklik

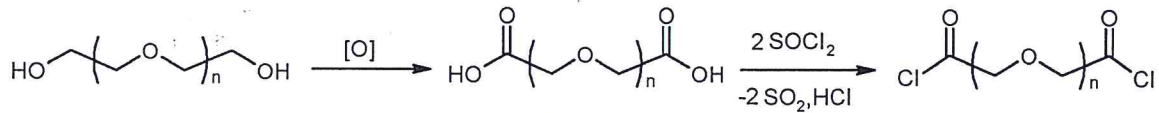
¹ E-mail: sertul42@gmail.com

polieterlerin boşluk büyüklüğü ile kation çapı uygun olduğu zaman en kararlı 1:1 tipi kompleksler oluşabilmektedir [4-6]. Bazı makrosiklik bileşiklerin yapı ve kimyaları doğal ve sentetik antibiyotiklere benzer. Örneğin makrolaktonlar, doğal metabolitlerden monaktin'e benzerken, dört azotlu makrosiklik poliaminler de porfirin ve korin sistemlerine benzemektedirler [4,5]. Metal-siklik polieter kompleksleri birçok çözücüde önemli derecede çözündüğünden, makrosiklik polieter ligandlarının varlığında birçok tuzun sulu fazdan organik faza ekstrakte işlemi gerçekleştirilmiş ve bundan dolayı da organik sentezlerde kullanımı gittikçe artmıştır [7,8]. Bu yüzden makrosiklik ligandlar faz-transfer reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılır, reaksiyon hız ve verimini artırırlar [9-12]. Bu çalışmada iki yeni tip lakton sentezi gerçekleştirilmiş ve bu laktonların alkali ve geçiş metallerle olan kompleksleri elde edilmiş ve metal-pikrat ekstraksiyonu çalışmaları yapılmıştır.

Materyal ve Metot

Bu çalışmada kullanılan tüm reaktifler Merck ve Fluka firmalarından temin edildi. Elde edilen ligandların ve komplekslerin ¹H-NMR ve elemental analizleri Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) da yapıldı. IR, UV ve diğer fiziksel tayinler Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarlarında yapıldı.

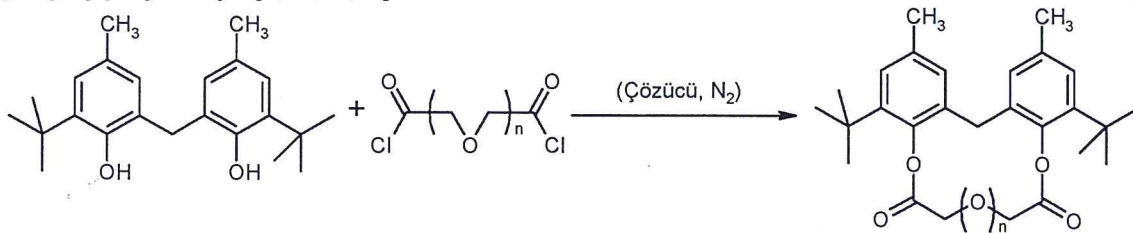
Dikarboksilik Asit Diklorürlerin Sentezi



Tri etilenglikol dikarboksilik asit diklorür ve tetra etilenglikol dikarboksilik asit diklorür sentezleri literatüre uygun olarak şekil I de gösterilen reaksiyon mekanizmasına göre gerçekleştirilmiştir [4,15,16].

Ligandların Sentezi

Ligandların sentezi yine literatüre göre yapılmış olup reaksiyon şekil II de gösterildiği gibi gerçekleştirilmiştir [4,13,15,16].



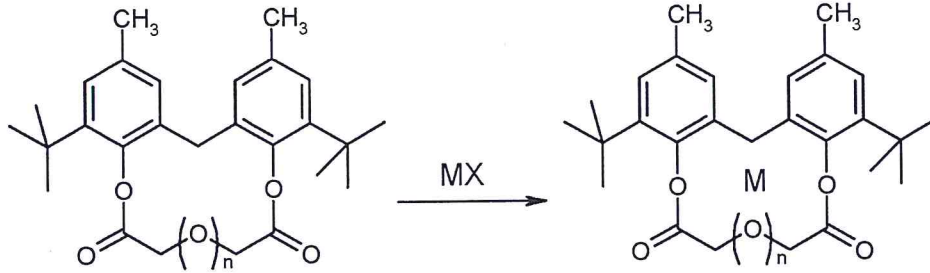
2,3,5,6-Bis[3'(3')-t-bütül-5'(5') metil benzo]-8,15-diketo-15C4 (L₁):

2 Lt' lik yuvarlak dipli beş boyunlu bir balona 1 Lt kuru benzen ve 3,1 mL(3,16 g, 0,04 mol) kuru piridin beraberce kondu. Damlatma hunilerinden birine 250 mL yeni destile edilmiş benzende çözünmüş (6,81g, 0,02 mol)2,2'-metilen-bis(4-metil-6-t-bütül fenol), diğer damlatma hunisine de 250 mL benzende çözünmüş 4,3g (0,02 mol) trietilen glikol dikarboksilik asit diklorürü alındı. İçerisinden azot gazı geçirilen balon mekanik karıştırıcı ile kuvvetle karıştırılarak mantolu ısıtıcı yardımıyla ısıtmaya başlandı. Benzen kaynamaya başlayınca reaksiyon ortamına damlatma hunilerinden aynı anda damlatma işlemi başlatıldı ve 16 saatte bu işlem tamamlanmış olup reaksiyon toplam süresi 36 saattir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çöken pridinhidroklörür süzülerek ortamdandırıldı. Benzenin tamamı uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen viskoz ürün %2' lik NaOH ve su:metanol(1:1) karışımı ile yıkandı. Tekrar su il yıkanan

ürün CHCl_3 ile ekstrakte edildi ve susuz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu. 20-30 mL kalıncaya kadar kloroform uzaklaştırıldı ve 10-15mL metanol ilave edildi. İki bekletilen karışımda bir araya birikmiş yıldız şeklinde kristaller elde edildi. E.n. 252-253 verim:2,8g (%29) UV (CHCl_3) λ_{max} (ϵ):304nm ($4,2 \cdot 10^3$). IR (KBr) 3090 cm^{-1} (CH), $2990\text{-}2890 \text{ cm}^{-1}$ (CH_2), 1790 cm^{-1} (C=O), $1610\text{-}1590 \text{ cm}^{-1}$ (C=C), 1235 cm^{-1} (CO), $1145\text{-}1070 \text{ cm}^{-1}$ (CO). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO), δ (ppm): 1,10 (s,18H,-C(CH_3) $_3$); 2,45(s,6H,Ph- CH_3); 3,70 (t,4H,-O $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -); 3,90 (s,2H,Ph- $\text{CH}_2\text{-Ph}$); 4,10 (s,4H,OCO- CH_2O); 7,30 (s,4H,arom.proton).

2,3,5,6-Bis[3'(3')-t-bütül-5'(5') metil benzo]-8,18-diketo-18C5 (L_2):

Reaksiyon yukarıda L_1 için verilen yöntemde kullanılan benzer reaksiyon şartlarında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan reaktifler ve miktarları şöyledir. Reaksiyon kabına 1Lt kuru benzen ve 3,1 mL (0,04mol) pridin konulmuştur. Damlatma hunilerine 250mL benzende çözünmüş olarak 6,81 g (0,02 mol) 2,2'-metilen-bis(4-metil-p-t-bütül fenol) ve 5,18g (0,02mol) tetra etilenglikol dikarboksilikasit diklorürü çözeltileri konmuştur. Damlatma işlemi 10 saatte tamamlanmıştır ve reaksiyon süresi 36 saattir.diğer işlemler yukarıda belirtildiği gibi yapılmıştır. E.n. 240-242 verim:3,85g (%37) UV (CHCl_3) λ_{max} (ϵ):304nm ($2,9 \cdot 10^3$). IR (KBr) 3100 cm^{-1} (C-H), 2990cm^{-1} (CH_2), 1760 cm^{-1} (C=O), $1620\text{-}1560\text{cm}^{-1}$ (C=C), 1290 cm^{-1} (CO), 1130cm^{-1} (CO). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO) δ (ppm): 1,10 (s,18H,-C(CH_3) $_3$); 2,40(s,6H,Ph- CH_3); 3,80 (t,8H,-O $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -); 4,05(s,2H,Ph- $\text{CH}_2\text{-Ph}$); 4,35 (s,4H,OCO- CH_2O); 7,30 (s,4H,arom.proton).



Şekil III Komplekslerin Sentezi n:3, M: K^+ , Na^+ , Rb^+ , Pb^{+2} , Sr^{+2} , Mg^{+2} ,
X: ClO_4 , $\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{ClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SCN

Komplekslerin Hazırlanması

$\text{L}_2\text{-KClO}_4$ Kompleksi:

4 mL 0,1M L_2 'nin sıcak alkoldeki çözeltisi ile 4 mL 0,1 M KClO_4 'ün sudaki çözeltisi karıştırıldı ve bir gece bekletildi.oluşan kristaller süzülde ve metanol ile yıkandı. E.n.298-299(boz.) 0,110g (%40). IR(KBr) 1720 cm^{-1} (C=O) 1590 cm^{-1} (C=C); $1130,1090\text{cm}^{-1}$ (CO). ($\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{O}_{11}\text{KCl}$) bileşiği için elementel analiz hesaplanan (%) C; 54,50, H; 6,44, bulunan C; 53,96, H; 6,29.

$\text{L}_2\text{-NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksi:

8 mL 1 M $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ' nun alkoldeki çözeltisi ile 8mL 1 M L_2 'nin sıcak alkolde çözünmüş çözeltisi hazırlandı. L_2 'nin çözeltisine tuz çözeltisi damla damla ilave edildi.3-5 dk kaynatıldı, soğutulup dolaba kondu.2 gün bekletildikten sonra çok küçük kristallerin oluştuğu gözlemlendi. E.n.288-290 $^\circ\text{C}$ (boz) 1,63g (%30). IR(KBr) 1725 cm^{-1} (C=O); $1100,1090\text{cm}^{-1}$ (CO). ($\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_{12}\text{NaCl}$) bileşiği için elementel analiz hesaplanan(%) C; 55,81, H; 6,60, bulunan C; 54,97, H; 6,72.

$\text{L}_2\text{-RbClO}_4$ Kompleksi:

5 mL 1 M $\text{RbClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ' nun alkoldeki çözeltisi ile 5mL 1 M L_2 'nin sıcak alkolde çözünmüş çözeltisi hazırlandı. L_2 'nin çözeltisine tuz çözeltisi damla damla ilave edildi.3-5 dk kaynatıldı, soğutulup dolaba kondu. 2 gün bekletildikten sonra çok küçük kristallerin oluştuğu gözlemlendi. Kristaller süzülüp soğuk alkol ile yıkandı ve etüvde kurutuldu. E.n.287-301 $^\circ\text{C}$ (boz) 0,128g (%35). IR(KBr) 1750cm^{-1} (C=O); $1120,1090\text{cm}^{-1}$ (CO). ($\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{O}_{11}\text{RbCl}$) bileşiği için elementel analiz hesaplanan(%) C; 51,06. H; 6,03. bulunan C; 51,24. H; 5,97.

L₂-Pb(SCN)₂ Kompleksi:

4 mL 1 M L₂'nin etil asetat 'daki sıcak çözeltisi ile 4 mL Pb(SCN)₂ nin sıcak sudaki doymun çözeltisi karıştırılıp ağzı kapatılarak 3 saat bekletildi. Oluşan kristaller süzüldü %50 alkol-su karışımı ile yıkandı. E.n.300-302 °C (boz) 0,21g (%14). IR(KBr) 1760cm⁻¹ (C=O);1125cm⁻¹ (CO). (C₃₁H₄₂N₂O₁₁PbS₂) bileşiği için elementel analiz hesaplanan(%) C; 42,90. H; 5,07. bulunan C; 42,53. H; 4,98.

L₂-Sr(ClO₄)₂.4H₂O Kompleksi:

1 mL 1 M L₂'nin etil asetat 'daki sıcak çözeltisi ile 1 mL Sr(ClO₄)₂.4H₂O nin alkoldeki çözeltisi karıştırılıp ağzı kapatılarak bekletildi. 3 gün sonra oluşan kristaller süzüldü soğuk alkol ile yıkandı. E.n.276 da yumuşadı ve 301 °C de bozundu 0,170g (%19).IR(KBr) 1700 cm⁻¹(C=O);1100, 1090, 1080 cm⁻¹ (CO). (C₂₉H₅₀O₂₃SrCl₂) bileşiği için elementel analiz hesaplanan(%) C; 40,98. H; 4,84. bulunan C; 39,21. H; 4,73.

L₂-Mg(ClO₄)₂.6H₂O Kompleksi:

2 mL 1 M L₂ 'nin sıcak etil asetat çözeltisine 2mL 1 M Mg(ClO₄)₂.6H₂O çözeltisi ilave edildi. 2-3dk kaynatılıp ağzı kapatılarak buzdolabında konuldu. 3 gün sonra oluşan kristaller süzülüp alkolle yıkandı. E.n.299-302 °C (boz) 0,21g (%14). IR(KBr) 1730cm⁻¹ (C=O);1100cm⁻¹ (CO). (C₂₉H₅₀O₂₅MgCl₂) bileşiği için elementel analiz hesaplanan(%) C; 48,50. H; 5,73. bulunan C; 48,06. H; 5,66.

Metal Pikrat Ekstraksiyonu

1,10⁻³ M ligand'ın kloroformdaki çözeltisi hazırlandı. 2.10⁻⁵ M pikrik asit ile 1.10⁻² M metal nitratın (IA grubu katyonları için metal hidroksit) sulu çözeltileri hazırlandı. Her iki çözeltiden 10 ar mL 50 mL 'lik ağzı kapalı bir erlende oda sıcaklığında 3 saat süreyle çalkalandı. Bu süre sonunda fazların ayrılması için beklendi. Sulu faz alınıp azalan metal pikrat konsantrasyonu spektrofotometrik olarak ölçüldü. Metalin ekstraksiyon oranı aşağıda verilen denklem ile hesaplandı.

$$\% \text{ Ekstraksiyon} = \frac{A_0 - A}{A_0} 100$$

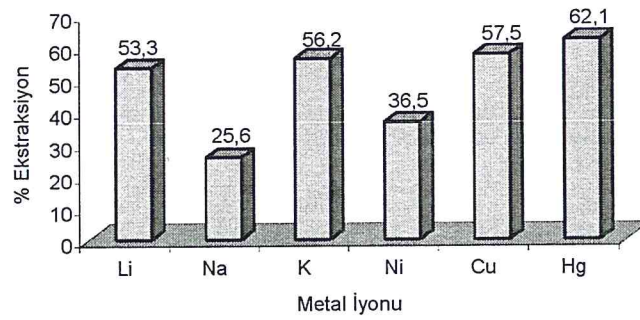
A₀: Ekstraksiyon öncesi metal pikrat absorbansı

A: Ekstraksiyon sonrası metal pikrat absorbansı

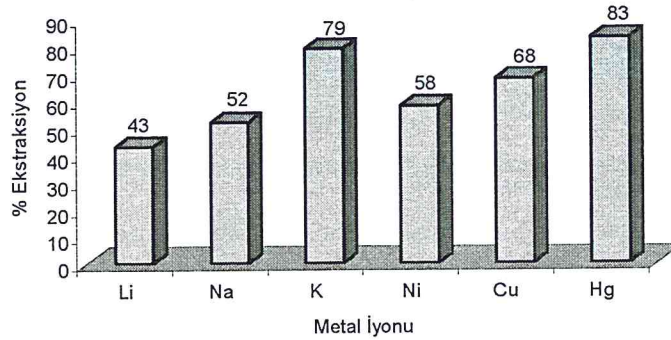
Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada oksijen ihtiva eden yeni makrosiklik ligandlar hazırlanmış ve oluşan ürünlerin yapıları ¹H-NMR, IR, ve Elemental analiz gibi enstrümental analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Ayrıca hazırlanan makrosiklik ligandlardan kompleks verebilecek durumda olanların katyonlar ile kristal kompleksleri hazırlanmış ve bu komplekslerin bazı özellikleri incelenmiştir. Makrosiklik Laktonların sentezinde Schotten-Baumann tipi sentez yöntemi kullanılmıştır. Makrosiklik ligandların hazırlanmasında literatür de polimerleşmeyi önlemek için çok seyreltilik ortamlar kullanılmış ayrıca reaksiyon süreleri literatürde verilen sürelerle nazaran çok daha uzun tutulmuştur ve ligandlar orta derecede konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Sentezlenmiş ligandların IR spektrumları incelendiğinde yaklaşık olarak 1700-1800 cm⁻¹ de görülen pikler karakteristik karbonil pikleridir ve reaksiyonun gerçekleştiği konusunda bize büyük yarar sağlamıştır. Ayrıca ligandların yapı tayininde kullanılan ¹H-NMR spektrumları da sentezlenen ligandların yapılarının aydınlatılmasında bize çok büyük yarar sağlamıştır. Fenoller -OH soğurmasını δ(4-7,5) da keskin bir pik şeklinde verir [14]. Bu pikin analizlerimizde görülmemesi reaksiyonun tamamlandığını bir göstergesidir. Makrosiklik laktonlardaki karbonil pikinin bulunması önemlidir, çünkü eğer reaksiyon gerçekleşmemiş olsaydı, fenolün hidroksilindeki hidrojen ile diasit diklorüründeki karbonil, hidrojen bağı yapardı ve fenolün OH soğurmasını δ 12,0 ppm de verecekti. Yine bu pikinde yapılan analizlerde görülmemesi de reaksiyonun gerçekleştiği konusunda bize önemli bir destek vermektedir. Siklik eter grupları olan (-OCH₂CH₂OCH₂CH₂O-) bağlarına ait olan pik değerleri (3-4,5) ppm olarak bulunmuş ve bu değerler literatür de verilen pik değerleri ile uyum içinde olduğu görülmüştür

[15,16]. Yapılan analizlerden de anlaşılacağı gibi ligandların $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarındaki hidrojen oranları, piklerdeki kayma ve yarılmalar teorik değerler ile uyum içindedir. Birçok fenol grupları FeCl_3 ile mavi, kırmızı, erguvani bir renk vererek kompleks ürünü oluşturur [17]. Bu test elde edilen ligandlara uygulandığında da fenol grubu için negatif sonuç vermiş ve renk değişimi gözlenmemiştir. Halkalı ligandların bazı metal kompleksleri yapılmaya çalışılmış bu komplekslerin bazıları gerçekleştiği halde bazılarında başarı elde edilememiştir. Kompleksler için elde edilen IR değerleri ile ligandların IR değerleri kıyaslanmış eter pikleri ($1000-1300\text{ cm}^{-1}$) komplekslerde de kendini muhafaza etmiş ancak eter bantları saf liganda göre kalın geniş bir hal aldığı gözlemlenmiştir. Bu durumun da kompleks halinde halka gerginliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir [4]. Ayrıca 1090 cm^{-1} de ClO_4 anyon piki gözlenirken bu pikte eter piki ile iç içe girip pikin geniş olmasına neden olmuştur. Elde edilen ligandların metal pikrat ekstraksiyon çalışmaları yapılmış ve ligandın yapısına göre değişik sonuçlar elde edilmiş ve değerler grafiğe geçirilerek grafik I ve II de sunulmuştur.



Grafik I. L_1 ile metal pikratlarının ekstraksiyon verimleri



Grafik II. L_2 ile metal pikratlarının ekstraksiyon verimleri

(pikrik asit: $2 \cdot 10^{-5}\text{ M}$; Makrosiklik ligand: $1 \cdot 10^{-3}\text{ M}$; Metal nitrat: $1 \cdot 10^{-2}\text{ M}$, 3 saat $25\text{ }^\circ\text{C}$)

Değerlere bakıldığında ligandların IA grubu metallerini belirli oranda taşıdıkları görülmüştür. Bu sonucun ligandın boşluk büyüklüğü ile kationun yarıçapı arasındaki orana bağlı olarak değişiklik göstermesi olarak yorumlanmıştır. Geçiş metallerinin taşınma değerleri ise IA grubu metallerine göre yüksektir. Bunun ise geçiş metallerinin, elde edilen ligandlar üzerindeki karbonil grubunda bulunan π -elektronları ile olan etkileşimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Makrosiklik laktonların $\text{C}=\text{O}$ grubunun π -elektronları sayesinde geçiş metallerini daha fazla taşımıştır, bu durumun literature ile uyum içinde olduğu görülmüştür [18].

Kaynaklar

1. Pedersen, C.J. **Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts**, J. Am. Chem. Soc. 89:2495 (1967).
2. Pedersen, C.J. **New Macrocyclic Polyethers**, J. Am. Chem. Soc. 92:391 (1970).
3. Pedersen, C.J. **Crystalline Salt Complexes of Macrocyclic Polyethers**, J. Am. Chem. Soc. 92:386 (1970).
4. Kılıç, Z. **Bazı Yeni Makrosiklik Ligandların Ve Komplekslerinin Sentezi Ve Yapılarının İncelenmesi** Doktora Tezi, A.Ü. Fen Fakültesi Anorganik Kimya Anabilim Dalı, Ankara (1983)
5. Weber, E., Toner, J.L., Goldberg, I., Vögtle, F., Laidler, D.A., Stoddart, J.F., Bartsch R.A., Liotta, C.L. **Crown Ethers and Analogs**, John Wiley and Sons, Ltd., Great Britain
6. Pedersen C.J., Frensdorff, H. K. **Macrocyclic Polyethers And Their Complexes** Ang. Chem. Int. Ed. Engl. 11: 16-25 (1972)
7. Knipe, A.C. **A New Aid To Synthesis and To Elucidation of Reaction Mechanisms**, J. Chem. Edu. 53:618-623 (1976)
8. Bradshaw, J.S., Baxter, S.L., Lamb, J.D., Izatt, R.M., Christensen, J.J. **Cation-Complexing Properties of Synthetic Macrocyclic Polyethers-Diester Ligands Containing The Furan, Benzen, Tetrahydrofuran and Thiophene Sub-Cyclic Units**, J. Chem. Therm. 13(5):441-446 (1981)
9. Landini, D.B. and Montanari, F. **Crown Ethers as Phasetransfer Catalysts in Two-Phase Reaction**, JCS Chem. Comm. 18:879-891 (1974)
10. Wong, Kam-Han. **Kinetics of The Esterification Of Potasium p-NitroBenzoate by Benzyl Bromide Using Dicyclohexyl-18-Crown-6 as Phase-Transfer Agent**, JCS Chem. Comm. 23:282-293 (1978)
11. Anchisi, C., Corda, L., Fadda, A.M., Maccioni, A.M., Podda, G. **Macrocyclic Polyether-Diester Compounds as Phase-Transfer Catalysts** J. Het. Chem. 25:735-737 (1988)
12. Podda, G., Maccioni, A. And Corda, L. **The Behaviour of Stereoisomeric Ions in the Gas-Phase. The Case of some New Macrocyclic Ether-Tetraesters**, J. Het. Chem 22:17-20 (1985)
13. Sezgin, M., Bedük, A.D., Ertul, Ş., Koçak, A. **Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chem.**, 23(2) 269-284 (1993)
14. Erdik, E. **"Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler"** ISBN 975-7313-04-01 (1993)
15. Erk, Ç. **Makrosiklik Eterler ve Katyon Bağlama Özellikleri**, Doçentlik Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Ankara (1974)
16. Sezgin, M. **Bazı Makrosiklik Laktonların Sentezi Ve Katyon Bağlama Özelliklerinin İncelenmesi**, Doktora Tezi, Fen Fakültesi, Diyarbakır (1981)
17. Erdik, E., Obalı, M., Yüksekşık, N., Öktemer, A., Pekel, T., İhsanoğlu, E. **"Denel Organik Kimya "** Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayın No:145 (1987)
18. Pearson, R. G. **"Hard and Soft acids and Bases Principle in Inorganic Chemistry"** Akademic Pres. New York (1977)