

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ*FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

KİMYA PROGRAMI

YENİ BİR LİGAND SENTEZİ VE
KOMPLEKS FORMASYONLARININ İNCELENMESİ

Kimyager Ahmet DEMİRBAŞ

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde

" Yüksek Lisans (Kimya) "

Ünvanının verilmesi için Kabul Edilen Tezdir

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 08 Ocak 1988

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 25 Ocak 1988

Tez Danışmanı : Yrd.Doç.Dr. Yaşar GÖK

Jüri Üyesi : Doç.Dr. M.Yalçın NUTKU

Jüri Üyesi : Doç.Dr.Nurbay GÜLTEKİN

Enstitü Müdürü : Prof.Dr.Doğan TURHAN

Ocak 1988

TRABZON

T. C.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi

ÖNSÖZ

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

Çalışmanın yapılmasında baştan sona desteğini esirgemeyen sayın hocam Yrd.Doç. Dr. Yaşar GÖK'e şükranlarımı sunarım.

Spektrumların alınmasında ; elementel analiz için Prof.Dr.Özer Bekâroğlu, atomik absorpsiyon için Yrd.Doç.Dr.Selahattin Serin ve IR, NMR ve UV-VİS için Uzm.Mehmet Tüfekçi'ye, ayrıca tezimin her türlü yazım ve çizimi için çok büyük yardımlarını gördüğüm araştırma görevlisi arkadaşlarım Saadettin Güner ve Necdet Saltek'e, teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	III
SUMMARY	IV
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
BÖLÜM 2. OKSİMLER	6
2.1. Oksimlerin Özellikleri	6
2.2. Oksimlerin Eldesi	9
2.3. Oksimlerin Reaksiyonları	10
2.4. Oksimler Konusundaki Son Gelişmeler	13
BÖLÜM 3. OKSİM KOMPLEKSLERİ	16
BÖLÜM 4. DENEYSEL KISIM	22
4.1. Kullanılan Aletler	22
4.2. Ligandın Eldesi	23
4.2.1. o-Nitrotiyofenol Eldesi	23
4.2.2. 1,2-Bis(o-nitrofeniltiyo)etan Eldesi	23
4.2.3. 1,2-Bis(o-aminofeniltiyo)etan(BATF) Eldesi ...	23
4.2.4. Dibenzo[e,k]-2,3-bis(hidroksimino)-1,4-diaza- 7,10-ditiyo-2,3,8,9-tetrahidrosiklododesin (DITH ₂) Eldesi	24
4.3. Komplekslerin Eldesi	25
4.3.1. (DITH) ₂ Ni Eldesi	25
4.3.2. (DITH) ₂ Cu Eldesi	25
4.3.3. (DITH) ₂ Co Eldesi	26
BÖLÜM 5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	28
KAYNAKLAR	33
EKLER	
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Bu çalışmada, literatürde bulunmayan yeni bir makrosiklik vic- dioksim ile transisyon metal kompleksleri elde edilmiştir. Bu yeni ligand; dibenzo [e,k]-2,3-bis(hidroksimino)-1,4-diaza-7,10-ditiyo-2,3,8,9-tetrahidrosiklododesin'dir.

Diklor antiqlioksim metilenklorürlü ortamda -5°C de 1 N Na_2CO_3 ile muamele edilerek siyanogen-di-N-oksit çözeltisi elde edilmiştir (Grundman ve diğ.). 0°C nin üzerindeki sıcaklıklarda patlayarak bozulan madde, -10°C de 1,2-bis(o-aminofeniltiyo)etanin metilenklorürlü çözeltisine ilave edilerek bu sıcaklıkta 10 saat karıştırılmış, bu sayede yeni bir vic-dioksim elde edilmiştir.

Elde edilen yeni makrosiklik ligand 70°C de alkollü ortamda Ni, Cu ve Co klorürlerin alkollü çözeltisi ile reaksiyona sokularak, renkli iç kompleksler elde edilmiştir. Elementel analiz ve atomik absorpsiyon sonuçları, kompleks oluşumunun metal/ligand oranı(1/2) olacak tarzda vukubulduğunu göstermiştir.

Yeni ligand ve kompleksler $^1\text{H-NMR}$, IR, UV-VIS ve Atomik absorpsiyon spektroskopisi teknikleri ile incelenmiş, elementel analizleri alınmıştır.

SUMMARY

The synthesis and complex formation of various vic-dioximes have been the subject matter of great interest. X-Ray structural analysis of Co (II) and Co (III) complexes of diaminoglyoxime has shown interesting features of vic-dioximes. The anti- and amphi- stereoisomers and their complexes of 1,4-diphenyl-2,3-bis(hydroximino)piperazine, bis(α -mercaptopyridyl)glyoxime and 1,3-diphenyl-2-thiooxo-4,5-bis(hydroximino)imidazoline have been isolated (Gök and Bekaroğlu, 1981 - Gök and Serin, 1987).

Transition metal complexes of some macrocyclic vic-dioximes have been in this work. For this purpose, anti-dichloroglyoxime is used as an efficient reactant. It reacts with the compound containing NH groups by elimination of HCl. As a functional reactant, anti-dichloroglyoxime is also useful in the synthesis of cyclic compounds. In an early work (Gök and Serin, 1987) a new cyclic compound, was obtained with the reaction of N,N'-diphenylethylenediamine and 2-mercaptopyridine with cyanogen-di-N-oxide, which was prepared from anti-dichloroglyoxime and Na_2CO_3 .

In this study, we describe the synthesis of a new macrocyclic dioximes derived from the reaction of anti-dichloroglyoxime and 1,2-bis(o-aminophenyltio)ethane group on the chain in order to investigate the effect of the macrocyclic group and complex formation of the vic-dioximes. Cu(II), Ni(II), Co(II), complexes of these dioximes are described and their structures are compared with the previously reported complexes of various vic-dioximes.

The cyclization reaction between anti-dichloroglyoxime and 1,2-bis(o-aminophenyltio)ethane is essentially untemplated. Solid NaHCO_3 is used in order to neutralize, HCl formed. Since strong bases such as Na_2CO_3 cause the elimination of HCl from anti-dichloroglyoxime and the formation of a very unstable compound, (Grundmann and others, 1965).

In the $^1\text{H-NMR}$ spectrum of 1,2-bis(o-aminophenyltio)ethane, there is one singlet at 3.50 ppm for primary amine protons. After the cyclization reaction, the singlet at 3.50 ppm disappears and a new band at 8.30 ppm

which can be assigned to NH (Karadeniz and Bekâroğlu , 1983) , protons in the neighborhood of oxime groups appears. A broad band at 11.40 ppm is assigned to hydroxyl protons of DITH₂. This single band for hydroxyl protons at lower field is a strong evidence for the anti-form of the dioxime group. These NH and OH protons can also be identified very easily, because of the disappearance of the chemical shifts of both protons on D₂O exchange.

The chemical shifts of the aromatic protons and of the methylene protons of DITH₂ are in accordance with those of a similar macrocyclic compound, dibenzo[e,k]-2,3-bis(hydroxyimino)-1,4,7,10-tetraazo-2,3,8,9-tetrahydrocyclododecine (Bank and Bekâroğlu, 1983).

In the IR spectrum of DITH₂, (OH) stretching vibrations are observed at 3180 cm⁻¹ as a broad absorption. (C=N) and (N-O) stretching vibrations are at 1620 and 1025 cm⁻¹, respectively; these values are in harmony with the previously reported diaminoglyoxime derivatives (Irez and Bekâroğlu , 1983). CH₂ stretching vibrations are at 2990-2910 cm⁻¹.

This ligand has two nitrogen and two thio donor atoms in the macrocyclic ring other than two oxime groups. Consequently, all or some of these donor groups can participate in the complex formation according to the reaction condition. The transition metal complexes of 12 membered diazo-macrocyclic compounds have been investigated extensively.

DITH₂ gives mononuclear complexes with Cu(II), Ni(II) and Co(II). In these complexes the transition metal ions are coordinated to the oxime groups and unlike dibenzo[e,k]-2,3-bis(hydroxyimino)-1,4,7,10-tetraazo-2,3,8,9-tetrahydrocyclododecine which forms tri-nuclear with a metal-ligand ratio of 3:2 (Bank and Bekâroğlu , 1983), none of the transition metal ions have been trapped in the macrocyclic ring. Therefore, it might be concluded that the macrocyclic compound which has two vic-aza groups and 2 sulphur atoms as donor sites with ethylene bridge between do not have the appropriate steric structure for complex formation.

Cu(II), Ni(II) and Co(II) complexes of the vic-dioximes are square-planar and have a metal-ligand ratio of 1:2. This usual structure for anti-dioximes is based on the formation of 2(O-H...O) bands for each molecule. The weak deformation vibrations of these hydrogen bridge are observed around 1710 cm⁻¹ for all Ni(II), Co(II) and Cu(II) complexes. The insolubility of the dimethylglyoxime complex of Ni(II) is due to a metal-metal bonded polymeric structure. In contrast to Ni(Hdmg)₂, Ni(II) complexes of this macrocyclic dioxime is insoluble in chloroform and in

methanol. This is apparently due to the bulky aza groups which prevent interaction of metal ions.

The low solubilities of the complexes of this macrocyclic vic-dioxime in suitable solvents did not allow to see the weak d-d transitions, so the structure of the complexes could not be proposed according to UV-VIS spectra.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Koordinasyon kimyası, organik ve anorganik kimya arasındaki sınırı ortadan kaldıran son yetmiş yılın ilginç disiplinlerinden birisidir. Geçen yüzyılın sonlarında temelleri atılmış olmakla beraber ancak A.Werner'in 1910'lu yıllardaki başarısı ile önem kazanmıştır. Bugün kompleks bileşiklerin girmediği alan yok gibidir (Bekâroğlu, 1972, s.59).

Biyolojik yapılarda koordinasyon bileşikleri hayati öneme sahiptirler. Hemoglobün, klorofil bunun tipik örnekleridir. Bu yapılarda metal, pirrol sistemine bağlanarak kompleksleşmiştir. Hemoglobünün oksijen taşımadaki, klorofilin yeşil bitkilerin oksijen üretmesindeki fonksiyonları, canlı hayatın sürmesinde son derece önemlidir. Miyoglobün, ftalosiyanın, B₁₂ vitamini benzer öneme sahip koordinasyon bileşikleridir.

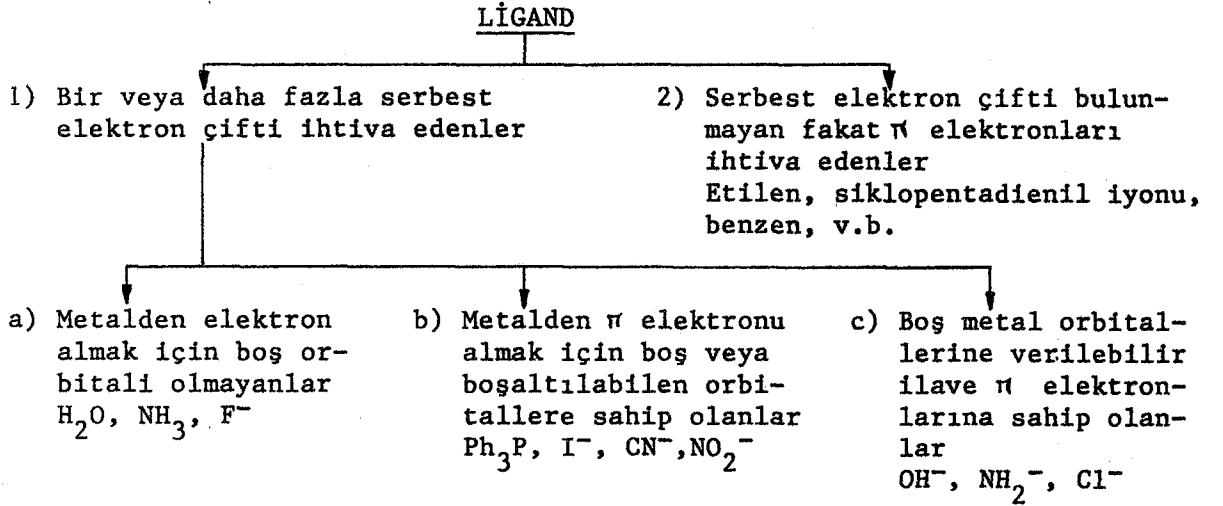
Canlı yapıların dışında, kompleks bileşiklerin endüstrideki önemi de gitgide artmaktadır. Boyarmadde, polimer teknolojisi, saf metal elde etme ve roket yakıtı hazırlama gibi alanlarda koordinasyon bileşiklerinden çok fazla yararlanılmaktadır. Sentetik kan yapımı, sentetik oksijen taşıyıcıların önemini artırmıştır. Bu konuda en büyük imkânı koordinasyon kimyası sağlamaktadır. (Gündüz, 1976, s.2).

Koordinasyon bileşiklerinde, bir metal iyonu bir elektron verici (elektron donator) grup ile bağ teşkil etmiş durumdadır. Bu şekilde meydana gelen maddeye kompleks yada koordinasyon bileşiği denir. Metal iyonuyla reaksiyona giren maddede iki veya daha fazla donator özelliğe sahip gruplar varsa bu taktirde reaksiyon sonunda bir veya daha fazla halka teşekkül eder ve oluşan molekül, şelat bileşiği veya metal şelat olarak adlandırılır. Metal iyonu ile reaksiyona giren maddeye de şelat teşkil edici denir.

Elektron alan metal ve elektron veren şelat teşkil edici arasındaki elektron çiftinin oluşturduğu bağ, metal ve şelat teşkil edicinin tabiatına bağlı olarak ya daha ziyade "polar" veya daha ziyade kovalenttir.

Peryodik 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 donator atomlar yalnız V ve VI. grupların daha ziyade metal olmayan azot, oksijen ve kükürt elementleridir.

Ligandlar şu şemaya göre genel olarak çeşitli tiplere ayrılırlar.



Metalin direkt olarak karbona bağlandığı kovalent bileşikler organometalik bileşiklerdir. Bunların özellikleri kompleks ve şelatlardan farklıdır.

Metal şelatların fiziksel ve kimyasal özellikleri normal komplekslerinin aynı veya onlardan yalnız kalitatif olarak farklıdır. Bazıları ise temelden farklılık gösterirler.

Metal şelatların teorik ve tatbiki kimya ile bunlara yakın sahalardaki değeri bugün genel olarak kabul edilmiştir. Şelat teşkil eden maddeler geniş ölçüde kalitatif ve kantitatif analizlerde kullanılmaktadır. Meselâ dimetilglioksim, kupferron, 8-oksi kinolin ve o-fenantrolin analitik ayırma ve çöktürmelerde kullanılan en önemli bileşiklerdir.

Şelat bağları teorisinin ortaya çıkmasında o,o⁻-dioksiaza bileşikleri ile krom ve alizarin lakları gibi boyar maddeler sahasındaki yeni gelişmeler başlangıç olmuştur. Fizyolojik kimyada biüret reaksiyonları aminoasitlerin ağır metal tuzları ve brenzkatehin ilaçları şelat bileşiklerinin önemini gösterirler.

Son yıllarda suda çözüner şelat teşkili özelliğine sahip bir seri yeni amino-polikarboksilli asitler çeşitli sahalarda kullanılmıştır. Bu maddeler teknikte metal iyonlarının uzaklaştırılmasında meselâ, suyun sertliğinin giderilmesinde, katalitik tesirleri önlemekte ve çözeltileri berraklaştırmakta kullanılmaktadır. Bunların en önemlileri etilendiamin-tetraasetikasidin alkali tuzları ve kondanse fosfor asitleridir.

Asetilaseton'un oluşturduğu siklik metal kompleksleri uçucu olmaları ve polar olmayan çözücülerde yüksek çözünürlüklerinden dolayı metallerin saf olarak elde edilmesinde büyük önem taşır. İyon değiştiricilere ve ekstraksiyon tekniklerine bağlı olarak, selat teşkil edicilerin özellikle radyoaktif elementlerin ayrılmasında kullanışlı olduğu görülmüştür.

1913 yılında Nobel ödülü kazanan Alfred Werner 1893 yılında kendi adıyla anılan ve bugünkü koordinasyon kimyasının temelini oluşturan teoriyi ortaya atmıştır. Werner teorisinin en önemli kısımları şunlardır.

1. Elementlerin büyük bir kısmı iki tip valense sahiptir.

a- Esas valens

b- Yardımcı valens

2. Bir elementin esas valensi doyurulsa bile yardımcı valens ile yeni bileşikler verebilir.

3. Her elementin belirli sayıda yardımcı valensi vardır. Buna o elementin koordinasyon sayısı denir.

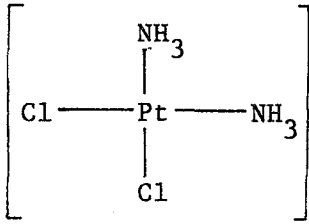
4. Esas valensler sadece negatif gruplar tarafından doyurulduğu halde yardımcı valensler hem negatif hem de nötral gruplar tarafından doyurulabilir.

5. Yardımcı valensler uzayda eksenler doğrultusunda çeşitli pozisyonlarda yönelerek çeşitli geometrik şekiller meydana getirebilirler. Bu metal kompleksinin stereo kimyasının esasını teşkil eder.

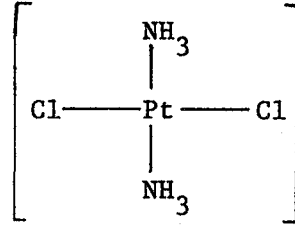
Teori esas olarak belirli atomların belirli sayıda başka atom, molekül veya radikallerle birleşebilirliğine dayanır. Werner bu sayıya koordinasyon sayısı demiştir. Bu sayı merkezdeki metal atomuna bağlı olarak bazen altı bazen dört ve seyrek olarak iki veya sekiz olabilir. Koordinasyon sayısı yardımcı valens tarafından tayin edilir. Şu halde koordinasyon bileşiği "birinci tesir alanında" koordinasyon sayısına eşit hatta bazen daha az sayıda atom veya atom gruplarını merkez atomuna direkt bağlı olarak ihtiva eder. Oluşan kompleks başka atom veya grupları daha az sağlam olarak "ikinci tesir alanına" bağlayabilir. Meselâ hegzamin Co (III) klorür kompleksinde kobalt (III) ün esas valensi veya oksidasyon basamağı üçtür ve bu valens üç klor iyonu tarafından doyurulmuştur. Yardımcı valens sayısı altıdır ve bunlar da NH_3 molekülleri tarafından doyurulmuştur. Yardımcı valenslerin sayısı koordinasyon sayısıdır. Yardımcı valens sayısı ile katyona bağlanmış gruplar yüklü veya yüksüz olabilirler. Bu gruplar metal iyonuna daha yakın olduklarından (bağlar daha kısa) serbest hale geçemezler. Bundan dolayı bunlara koordine olmuş gruplar veya ligandlar denir. Koordine edilmiş grupların içinde bulunduğu hacme koordinasyon küresi adı verilir. $Co(NH_3)_6Cl_3$ bileşiğinde kobalt (III) iyonu

6 NH₃ molekülü ile koordine olduğundan klor iyonları kobalta ligand olarak bağlanamazlar ve daha uzakta kalırlar. Dolayısıyla polar bir çözücüde çözümlere AgNO₃ ile çöktürülebilirler.

Werner teorisinin diğer önemli bir noktası kompleks bileşiklerin stereo kimyasıdır. Örneğin, Werner [Pt(NH₃)₂Cl₂] gibi 4 koordinasyona sahip platin (II) komplekslerinde cis- trans izomerisinin mümkün olduğunu göstermiştir. Ancak bu izomeri merkez atomu dahil olmak üzere dört ligandın aynı düzlemde bulunduğu hallerde mümkündür (1.1-1.2).



(1.1) cis-diklorodiamin
Pt (II)



(1.2) trans-diklorodiamin
Pt (II)

Ligandların uzayda tetrahedral bir geometride yönlendirmeleri halinde böyle bir izomeriden söz edilemez.

Werner'in koordinasyon teorisi bileşiklerin bir çok özelliklerini izah etmekle kompleks kimyası görüşü ile eski anorganik yapı teorisini ortadan kaldırmıştır. Fakat bu teori organik ve anorganik maddelerin yapıları arasında bir farklılık yaratmış ve herhangi bir teorik esasa dayanmadan anorganik bileşikler için "esas" ve "yardımcı" valens olmak üzere iki çeşit valens kuvvetinin mevcudiyetini ileri sürmüştür. Kovalent ve iyonik bağ kavramları yanında bağ için gerekli iki elektronun bir ve aynı atomdan alınmasıyla üçüncü bir bağ tipi olarak koordinatif bağ kabul eden koordinatif bağ teorisine karşı olan görüşleri bertaraf etmiştir.

[Co(NH₃)₆]Cl₃ gibi bir koordinasyon bileşiğinin çözeltisinde amonyak-kobalt bağları arasında bir dissosiasyon vuku bulmaz, zira amonyak molekülleri belirli mevkilerde merkezi kobalt atomuna oktahedral olarak sıkı bağlanmıştır. Bu bağlar aşıkarak kovalent karakter taşırlar. Stabil amonyak serbest bir elektron çifti ihtiva ettiği için ancak bu serbest elektron çiftini vermek suretiyle metale bağlanabilir. Çözeltide dissosiyasyon olan klor iyonları ise metale iyonik olarak bağlanmıştır.

Diğer taraftan kompleks teşkili, Lewis tarafından 1923 yılında kurulan asit ve bazların elektron teorisiyle de izah edilebilir. Lewis'e göre bir nötralizasyon reaksiyonu esnasında bir asit (elektron akseptör)

bir baz (elektron donator) ile bir koordinatif bağ teşkil ederek birleŝmektedir.

Donator molekülleri ile kompleks teşkili metal iyonlarının tam dolmamıŝ elektron seviyelerini, doldurarak asal gaz konfigürasyonuna varma gayretinden ileri gelmektedir. Meselâ, Co (III) her iki dıŝ kabuğunda 14 elektrona sahiptir. Altı NH_3 molekülünden 12 elektron almak suretiyle M-seviyesinde 18 ve N- seviyesinde 8 elektron bulunan stabil kripton konfigürasyonuna ulaşır. Asal gaz konfigürasyonuna daima ulaşamaz, fakat buna daima gayret edilir. Her durum kompleks teŝkilini kararlı bir konfigürasyona götürür.

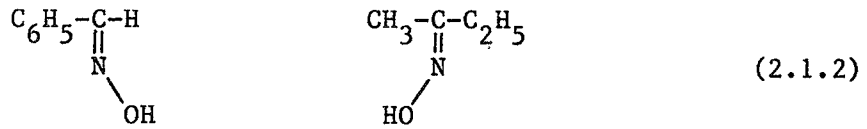
BÖLÜM 2. OKSİMLER

Oksim genel bir adlandırmadır. Ana grup keton veya aldehit olarak " Chemical Abstracts " da liste edilmiştir. 2-hidroksiimino propionik asit-teki gibi- $\text{CH}_3\text{C}(=\text{NOH})\text{COOH}$ - hidroksiimino grubu vasıtasıyla oksim grubu ifade edilebilir. Substitue oksijenli oksimler için en iyi adlandırma O-alkil (aril-açıl) oksimlerdir (2.1.1) (Smith,1966,s.29).



Fakat asetonoksimin O-metil eterde olduğu gibi alternatif adlandırılması O-eterlerdir. Ön ekin kullanılması için metoksiimino kullanılabilir.

Oksim ve türevlerinin geometrik izomerleri genellikle syn- ve anti-ön ekleriyle gösterilir. Bu adlandırmada hiç şüphesiz asimetric keton ve aldehit gruplarının ayırt edilmesi gerekir. syn-benzaldehit oksimde olduğu gibi syn- eki aldehidik hidrojenin ve oksijenin aynı tarafta olması durumunda kullanılır. Keton türevleri ile ketoksim tipinde maddelerdeki fark ortaya konmuştur. Bu ise referans olarak alınan substituentin yerine göre- dir. anti-etil metil ketoksimde olduğu gibi (2.1.2).



syn-benzaldehit oksim anti-etil metil ketoksim

2.1. Oksimlerin Özellikleri

Oksimler çoğunlukla renksiz, orta derecede eriyen katı maddeler olup suda bir dereceye kadar çözünürler. Molekül ağırlıkları aynen amidlere benzerler. Sadece çok küçük olanları dikkate değer ölçüde uçucudur. O-metil gruplu substitue oksimler daha düşük erime ve kaynama noktası gösterirler (Tablo 2.1.1).

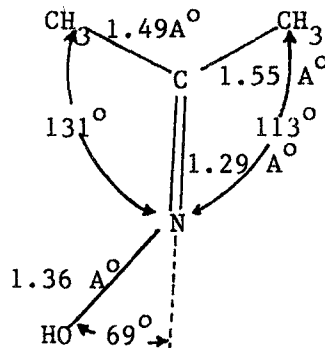
Tablo 2.1.1

Oksim	e.n.(°C)	k.n.(°C/mm)
CH ₂ =NOH	-	84
CH ₃ CH=NOH	47	115
CH ₃ CH=NOCH ₃	-	47.5
(CH ₃) ₂ C=NOH	61	135
(CH ₃) ₂ C=NOCH ₃	-	74

Oksimler sulu NaOH de çözünecek derecede zayıf asitlerdir. Fakat CO₂ ile çökerler. Basit oksimlerin pK_a sı 10-12 sınırları arasındadır. α-keto grubu dikkate değer derecede asit gücünü artırır, pK_a 7-10 arasında değişir. Benzer sebeplerden dolayı α-dioksimler monooksimlerden daha kuvvetli asitlerdir. Glioksimde pK_a = 9, dimetilglioksimde pK_a = 10.7 olup sulu çözeltileri dikkate değer ölçüde asidiktir. Oksimler çifte bağdan dolayı çok zayıf baziklik gösterirler. Bunlar hidroksilaminden on kat daha zayıf bileşiklerdir. Ayrıca hidroksil grubundan dolayı oksimlerin iminlerden on kat daha zayıf baziklik göstermeleri beklenir. Oksimlerin çoğu konsantre mineral asit çözeltilerinde çözünürler. Fakat çoğu durumlarda su ile seyreltmede çökerler ve böylece kristal halde hidroklorür tuzları izole edilebilir(Smith,1966,s.30).

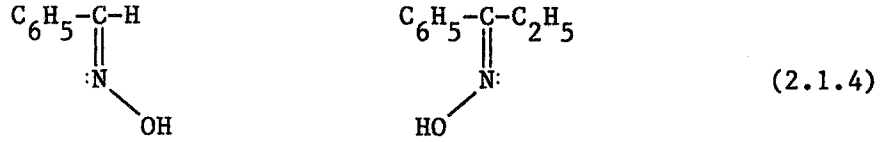
Oksimler IR spektrumunda beklenen C=N gerilme absorpsiyonuna 1600-1665 cm⁻¹ de verirler. N-O gerilme absorpsiyonunu ise 940-885 cm⁻¹ de verirler (Nakamoto,1976).

Oksimlerin muhtelif yapıları X- ışını kristalografisi metodu ile incelenmiş, asetonoksim için aşağıdaki değerler tayin edilmiştir(2.1.3). C=N, 1.29 Å^o ; N-O, 1.36 Å^o ; C-C (syn), 1.49 Å^o ; C-C (anti), 1.55 Å^o ; ∠ CNO, 111° ; ∠ CCN(anti), 113° ; ∠ CCN (syn),131°.



(2.1.3)

Karbona bağılı iki grubun farklı olduğu oksimlerde geometrik izomerinin mümkün olmasına tesir eden şey C=N çifte bağının varlığıdır. Bu bağ etrafındaki dönmenin zorluğu, oksim izomerlerinin ayrı ayrı izolasyonunu mümkün kılmaktadır. Oksim ve geometrik izomerleri genellikle syn- ve amphi- ön ekleriyle gösterilir. Adlandırmada asimetrik karbonil gruplarının ayırt edilmesi gerekir. syn- eki aldehitte hidrojen ve oksijenin aynı tarafta olması durumunda kullanılır. Ketoksimlerde bu ekler referans olarak alınan substituentin yerine göre seçilir (2.1.4).



syn-benzaldehid oksim anti-etil fenil ketoksim

1920 yıllarından önce oksim konfigürasyonları yanlış isimlendiriliyordu. Eski literatürlerde α , β ve γ ön ekleri oldukça kullanılırdı. α - ön eki ile anti, β - ön eki ile syn, γ - ön eki ile amphi veya syn-anti formları ifade edilirdi (2.1.5) (Nesmeyenow, 1974, s.166).



β - veya syn-benzildioksim

α - veya anti-benzildioksim



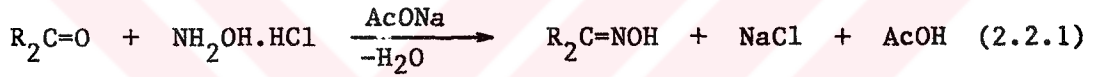
γ - veya amphi benzildioksim

Oksim konfigürasyonlarından anti-formu, amphi-formuna nazaran genellikle daha düşük enerjili yani daha kararlıdır. Aynı zamanda anti-formlarında erime noktası amphi- ve syn- formlarına nazaran daha yüksektir. Fakat bunun istisnaları vardır (Serin ve Bekâroğlu, 1983).

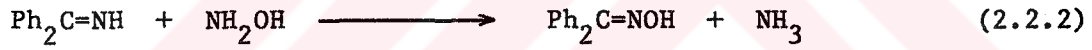
Aromatik aldoksim ve ketoksimlerin geometrik izomerleri izole edildiğinde birbirlerine dönüştükleri görülür. İzomerizasyon ısıları arasındaki farklar yapısal olmakla beraber fazla değildir. Aldoksimlerin izomerizasyon ısıları 0.5-5 kcal/mol arasındadır. Bu özelliklerinden dolayı birbirlerine dönüştürme alifatik açık zincir bileşikleri için olduğu kadar O-substitue oksimler için de geçerlidir (Smith, 1966, s.32).

2.2. Oksimlerin Eldesi

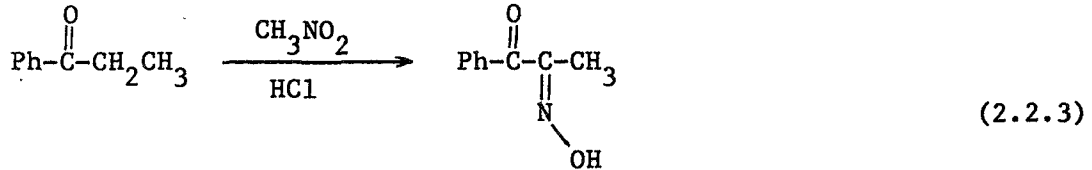
Oksimler, genel olarak aldehit, keton ve iminlerden hidroksilamin katılması ile elde edilirler (2.2.1) (Gül ve Bekâroğlu, 1982).



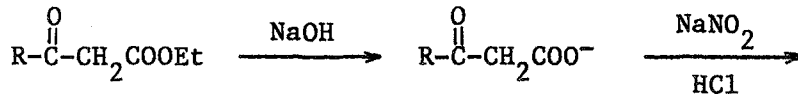
Reaksiyon optimum bir pH da vuku bulur. Ketiminler hidroksilamin ile reaksiyona girerek oksimleri ketonlardan daha kolay oluştururlar (2.2.2)

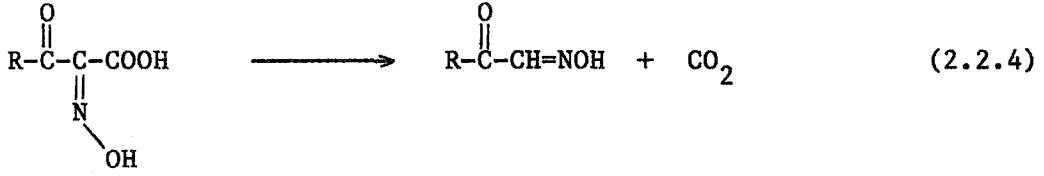


Genel metodlardan başka oksimler nitrozolama reaksiyonları ile de elde edilebilirler. Yalnız bu metodla oksim eldesinde kullanılan karbonil bileşiğinin α -CH₂ grubu taşıması şarttır (2.2.3).

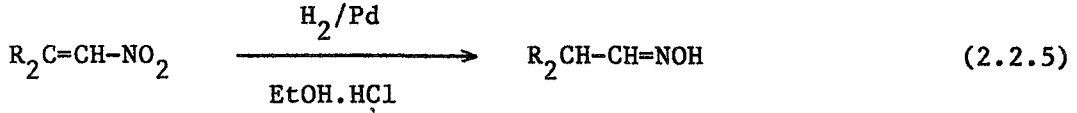


β -keto esterlerin hidrolizi ve mütakiben NaNO₂ ve HCl ile nitrozolan-dırılmaları ile β -keto oksimler elde edilebilir (2.2.4) (Freeman,1973).

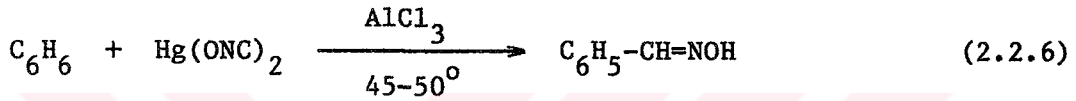




Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi ile de oksimler elde edilebilir (2.2.5).

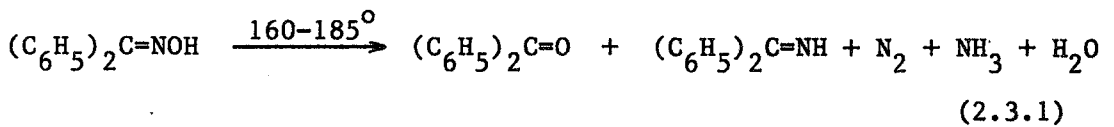


Bunlardan başka Friedel-Crafts tipi reaksiyonlarla da oksimler elde edilebilirler (2.2.6).

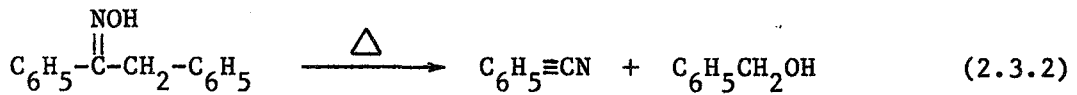


2.3. Oksimlerin Reaksiyonları

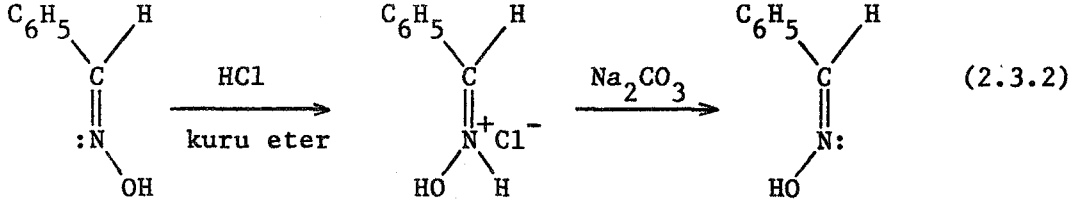
Oksimler oldukça kararlı maddelerdir. Fakat uzun süre ışık ve havadan korunmadıkları zaman bazı bozunmalar sonucunda ana karbonil bileşiği ve azotlu anorganik karışım maddeleri meydana gelir. Kuvvetli ısıtma da bozunmalara sebep olur. Benzofenonoksim ısı tesiri ile bozunduğunda; azot, amonyak, benzofenon ve difenilimin'e ayrışır (2.3.1) (Smith, 1966, s.36).



α -hidrojenler varlığında bozunma alkol ve nitrile ayrışma şeklinde olur (2.3.2).



Oksimler kuvvetli mineral asileri ile tuz oluştururlar ve farklı geometrik izomerizasyon tuz oluşumunu takip eder. Kararlı syn-izomerleri HCl ile reaksiyona girerek anti-izomerleri oluştururlar. O-alkil oksimler asit katalizörlüğünde izomerizasyona uğrarlar (2.3.3) (Serin ve Bekâroğlu, 1983).

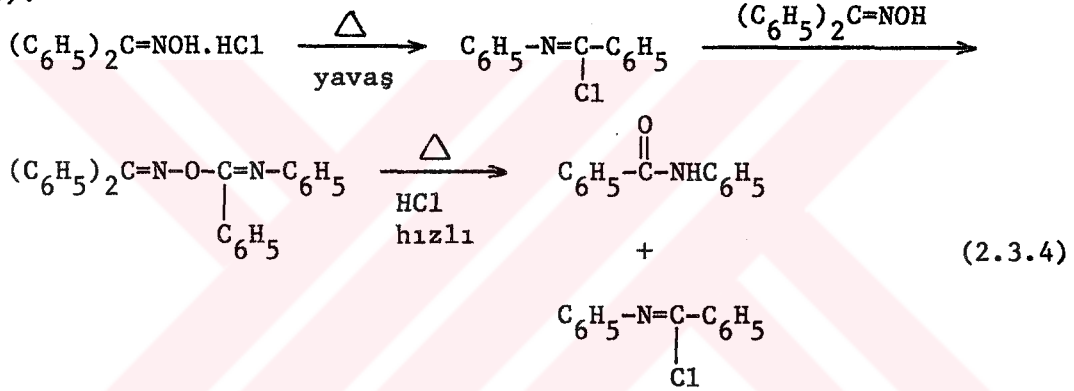


syn-benzaldehit
oksim

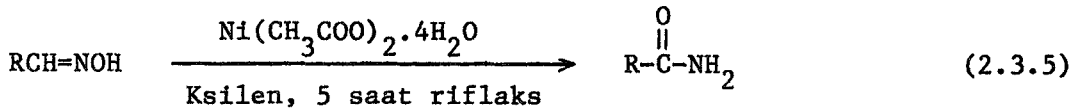
anti-benzaldehit
oksim hidroklorür

anti-benzaldehit
oksim

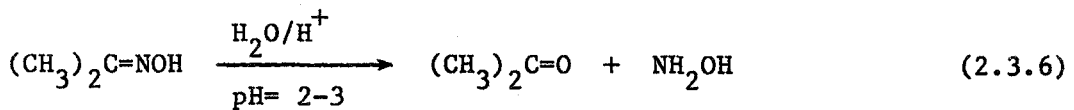
Oksimlerin hidroklorür tuzları ısıtıldıklarında Beckmann çevrilmesine uğrarlar. Başlangıçta HCl yavaş olarak çevrilme sağlar ve sonra reaksiyon kendiliğinden hızlanarak imidoilklorür oluşur. Oksimlerin hidroksil grubu H_2SO_4 ve H_3PO_4 gibi kuvvetli asitlerle esterleştirilebilir. BF_3 ve AlCl_3 gibi Lewis asitleri Beckmann çevrilmesini hızlandırır (2.3.4) (Smith, 1966, s.38).



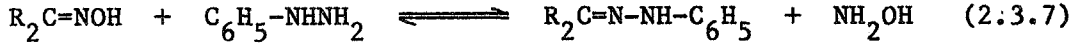
Aldoksimler kuvvetli asitlerle ısıtıldıklarında amidlere, amidler de su kaybederek nitrillere çevrilebilirler. Aldoksimlerin amidlere dönüşümünde nikelasetat iyi bir katalizördür (2.3.5).



Sulu asitler ketoksim ve aldoksimleri hidrolizleyerek hidroksilamin ve karbonil bileşiğine dönüştürürler. Reaksiyon hızı pH a bağlıdır. Asetonoksim için reaksiyon hızı pH= 2-3 arasında maksimumdur. pH= 5 de ise sifıra yaklaşır. O-alkil oksimler ise daha güç hidroliz olurlar (2.3.6).



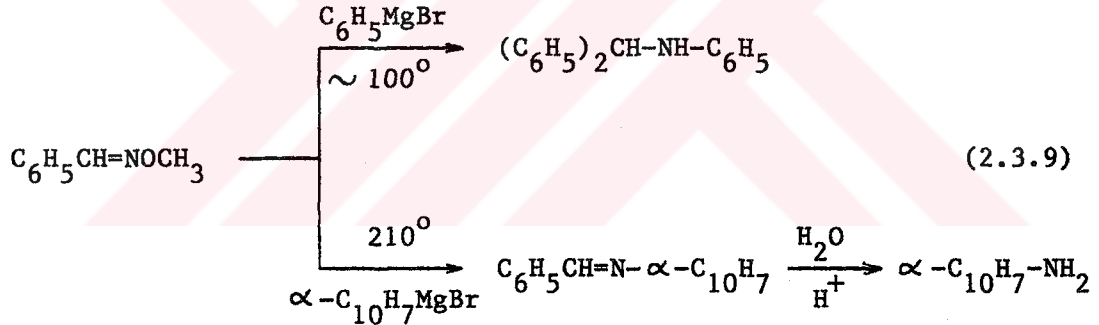
Oksimler çeşitli nükleofillerle reaksiyona girerler. Bu reaksiyon; nitronlarda daha hızlı, O-alkil oksimlerde daha yavaş vuku bulur. Fenilhidrazin gibi reaktiflerle denge halinde olan reaksiyon reaktif fazlasının kullanılmasıyla bozulur (2.3.7). Burada nükleofilik etki, ilk basamakta oksim karbonuna olur.



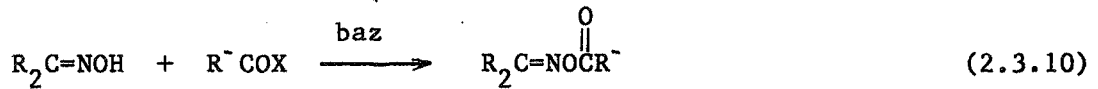
Hidrojen siyanür, oksimlerle reaksiyona girerek α -hidroksilamino nitrilleri oluşturur (2.3.8).



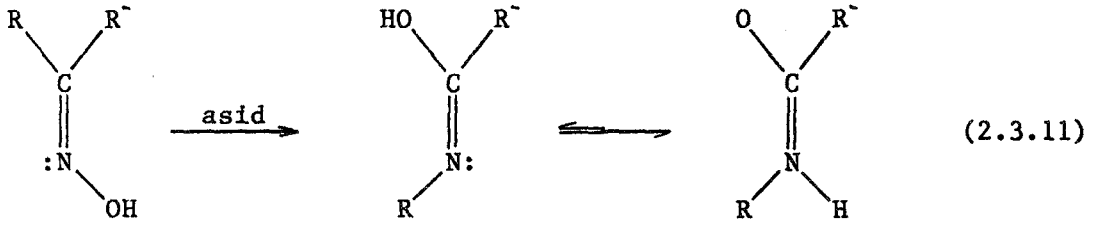
Oksimler ve O-alkil türevleri Grignard reaktifleri ile de reaksiyon verirler. α -hidrojenler mevcudiyetinde reaksiyon aziridin oluşumu ile sonuçlanır. Grignard bileşiğinin parçalanması ile birinci basamakta tuz oluştuğundan bunu takip eden reaksiyonlar için daha kuvvetli şartlar gerekir (2.3.9) (Smith,1966, s.41).



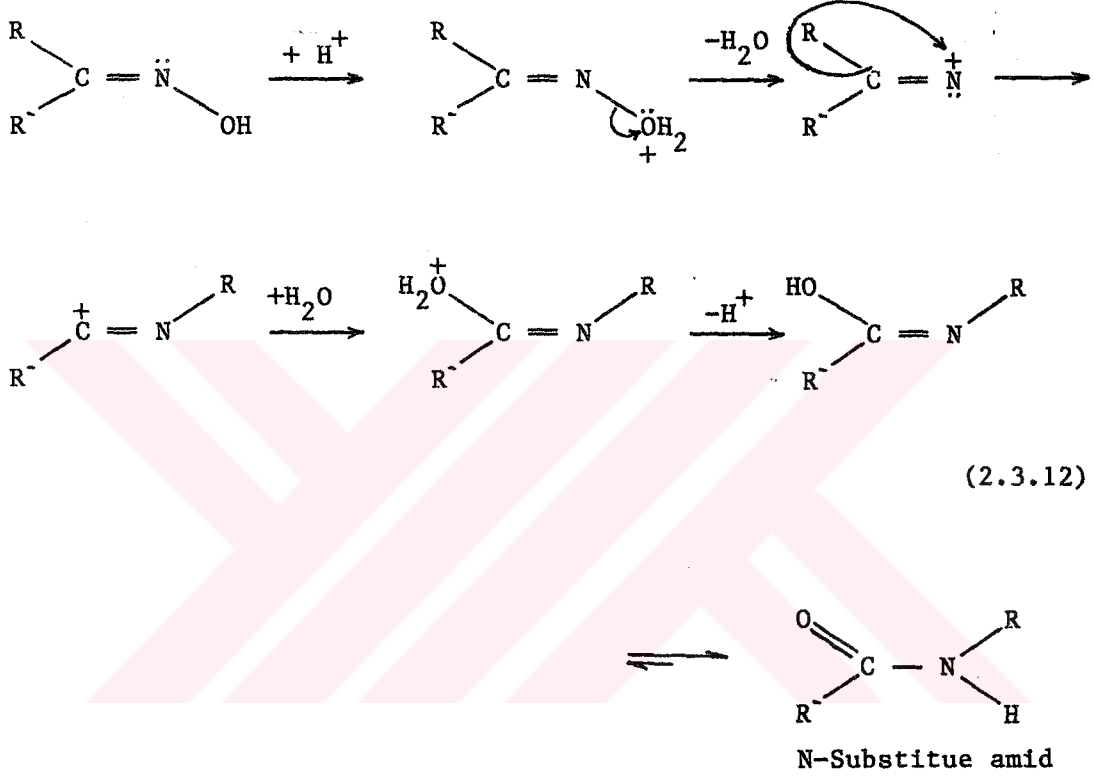
Açılma reaktifleri oksimler ile reaksiyona girerek açıl türevlerini oluştururlar. Reaksiyon genellikle kolayca vuku bulur. Böylece oksimlerin asetil, pikril ve benzoil türevleri elde edilebilir. Açılma reaksiyonundan O-açıl türevleri ele geçer. N-açıl türevleri kararsız olup çevrilme reaksiyonuna uğrayarak O-açıl yapısına dönüşürler (2.3.10).



Beckmann çevrilmesi; ketoksimler ve O-açıl türevlerinin ilginç bir reaksiyonu olup bu çevrilme sonucu N-substitue amidler oluşur. Bu çevrilme reaksiyonu; H_2SO_4 , SO_3 , $SOCl_2$, P_2O_5 ve BF_3 gibi asidik reaktiflerin katalitik etkisi altında vuku bulur ve hemen hemen daima OH grubuna göre anti-konumunda olan grup yer değiştirir (2.3.11).



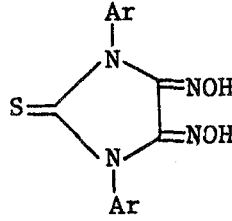
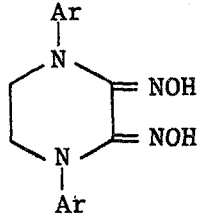
Katalizör olarak H_2SO_4 kullanılmak üzere Beckmann çevrilmesinin mekanizması aşağıdaki şekilde vuku bulduğu kabul edilmiştir (2.3.12) (İkizler, 1985, s.212).



2.4. Oksimler Konusundaki Son Gelişmeler

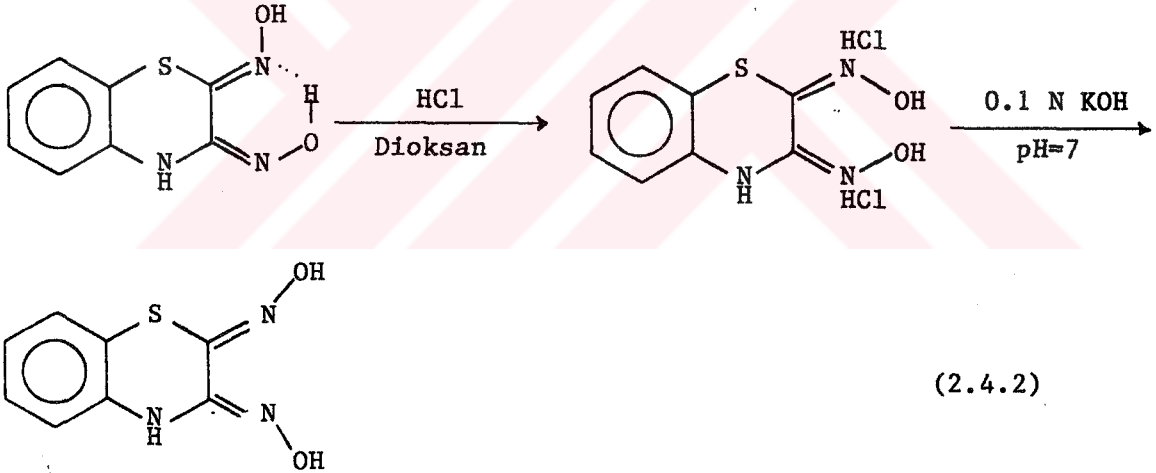
Oksimler, özellikle vic-dioksimler konusunda son yıllarda büyük gelişmeler gözlenmektedir. Bu konuda ülkemiz hızlı bir gelişme göstermektedir. Güçlü bir şelatlaştırıcı olmaları, geçiş elementleri ile polar çözücülerde bile çözünmeyen kompleksler vermeleri oksim literatürünü zenginleştirmektedir (Koçak ve Bekaroğlu, 1984-Ahsen ve Bekaroğlu, 1985).

Alkil ve aril gruplarından başka heterohalkalı gruplar da taşıyan vic-dioksimlerin sentezi bu alanın zenginleşmesini sağlamıştır (2.4.1).

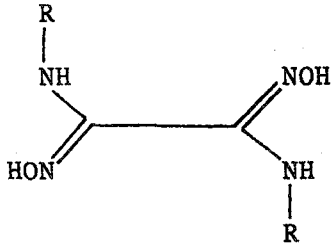


(2.4.1)

Ayrıca oksim geometrik izomerlerinin izole edilmesi ve her geometrik izomerin aynı bir metal ile farklı renk ve konfigürasyonda kompleksler oluşturmaları önemli bir gelişme olmuştur. Oksimlerin geometrik izomerleri eski literatürlerde oksim oluşmadan uygun reaktifler seçilerek sağlanırdı. Bazı literatürlerde de bu izomerizasyon kompleks safhasında hallediliyordu. Yeni literatürlerde ise oksim sentezinden sonra ya çözücü farklılığından ya da tuz oluşumunu takiben yapılmaktadır. amphi-dioksım susuz çözücülerde çözüldükten sonra kuru HCl geçirilerek anti-dioksım izomeri oluşmaktadır (2.4.2) (Gök ve Serin, 1987).



Klor-anti-glioksım, diklor-anti-glioksım gibi reaktifler vic-dioksım-lerin aromatik substitue aminlerle reaksiyonundan amino ve diaminoglioksım-ler elde edilmiştir. N,N⁻bis(1-naftil)diaminoglioksım ve N,N⁻bis(2-naftil)diaminoglioksım türü bileşikler bu konudaki örneklerdir (2.4.3). Bu reaksiyonlar oda sıcaklığında yürütüldüğünde farklı (0.1 N Na₂CO₃ lü) düşük sıcaklıklarda ise daha farklı oksim türleri oluşabilmektedir (İrez ve Bekaroğlu, 1983).

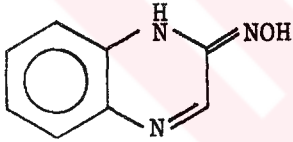


R = 1-naftal

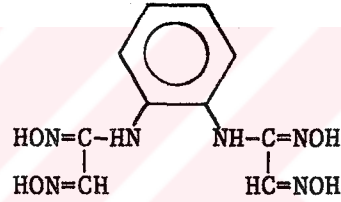
R = 2-naftal

(2.4.3)

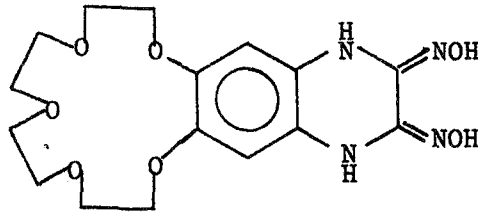
o-fenilendiamin ile klor-anti-glioksimden oda sıcaklığında 2(1H)-kinokzalinoksim (2.4.4), düşük sıcaklıkta ise benzen-1,2-bis(aminoglioksim) elde edilmiştir (2.4.5). Özellikle diklor-anti-glioksimin 0°C den düşük sıcaklıklarda 1,2-bis(o-aminofenilamino)etan ile, amin veya merkaptan grubu taşıyan krawn eterlerle reaksiyonu sonucu makrosiklik ve krawn eter grubu taşıyan vic-dioksimler elde edilmiştir (2.4.6) (Koçak ve Bekâr-oğlu, 1984).



(2.4.4)



(2.4.5)



(2.4.6)

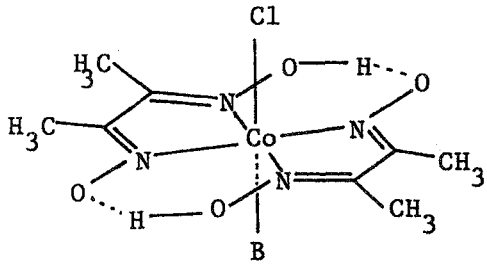
BÖLÜM 3. OKSİM KOMPLEKSLERİ

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

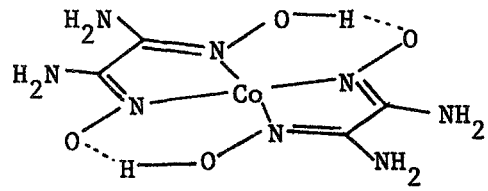
Dimetilglioksim ve diaminoglioksim ile iki değerlikli kobalt iyonları çok çeşitli şekillerde reaksiyona girerek yapı ve magnetik özellikler bakımından birbirinden farklı koordinasyon bileşikleri verirler. Bu durumu bir teori ile tam manasıyla karakterize etmek imkânsızdır. Dimetilglioksim taktirinde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

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

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

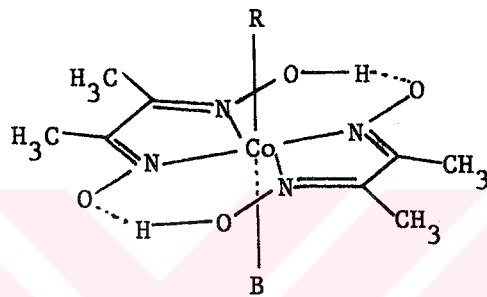


(3.1)



(3.2)

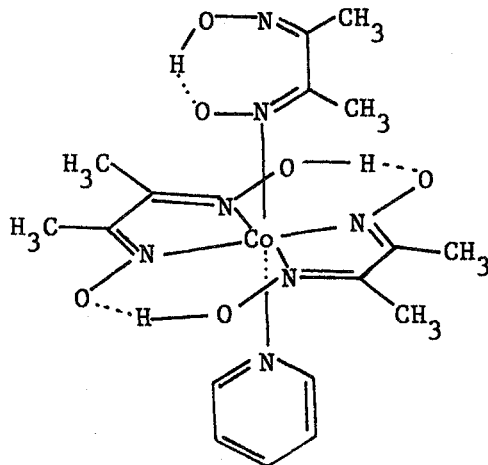
B : Piridin veya bir baz



(3.3)

B : Bir baz, piridin, trifenilfosfin vb.

R : Alkil veya aril



(3.4)

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



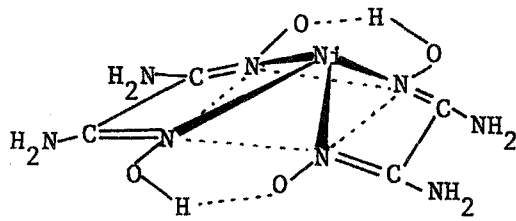
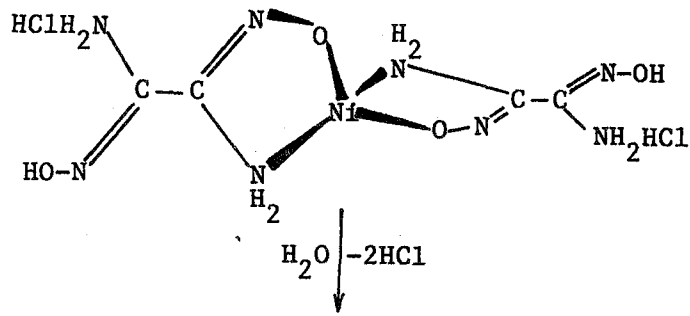
Oksim gruplarının birinin bazik karakteri $M(\text{oksim})_2 X_2$ tipindeki bileşiklerde ortaya çıkar. Bu tip bileşikler su ile kolaylıkla bozunan karar-sız maddelerdir. Thilo'nun belirttiğine göre dimetilglioksim taktirinde $M(\text{DH}_2)\text{Cl}_2$ tipindeki komplekslerin kararlılıkları $\text{Co}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

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

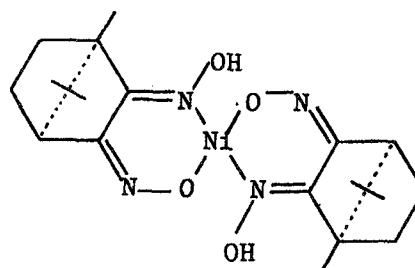
Şelatlar genellikle beşli ve altılı halkalardan oluşurlar. Genel olarak halka doymuş ise, beş üyeli şelatlar, bir veya daha fazla çifte bağ var ise, bu taktirde altılı şelatlar daha kararlı olur. α -Dioksimler bu kuralın dışına çıkarlar. α -Dioksimlerin bazı geçiş metalleri ile verdikleri komplekslerde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

Nikel taktirinde yapı squarplanar veya tetrahedral olur. Yapılan çalışmalarda Nikel (II) nin mavi kompleksinin paramagnetik sp^3 konfigürasyonunda ve tetrahedral yapıda olduğu, portakal renkli komplekslerinin diamagnetik ve squarplanar geometride ve dsp^2 konfigürasyonunda bulunduğunu göstermiştir (3.6)

vic-Dioksimlerin amphi- geometrik izomerlerinde anti-formlarında olduğu gibi oksijen molekülleri arasında hidrojen köprüleri oluşmamaktadır. Çünkü bu tip oksimlerde kompleksleşmeye hem azot üzerinde hemde oksijen üzerindeki çiftleşmemiş elektronlar katılmaktadır (3.7).

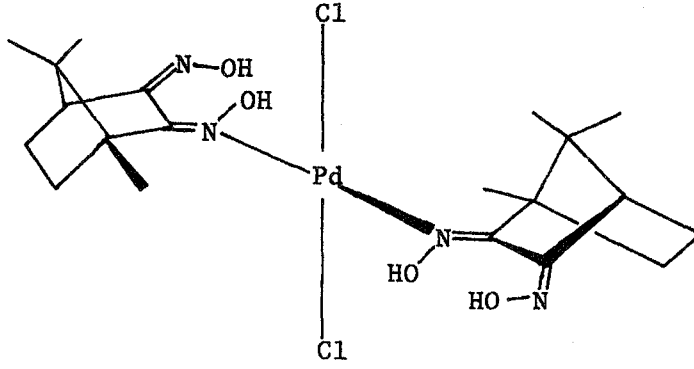


(3.6)



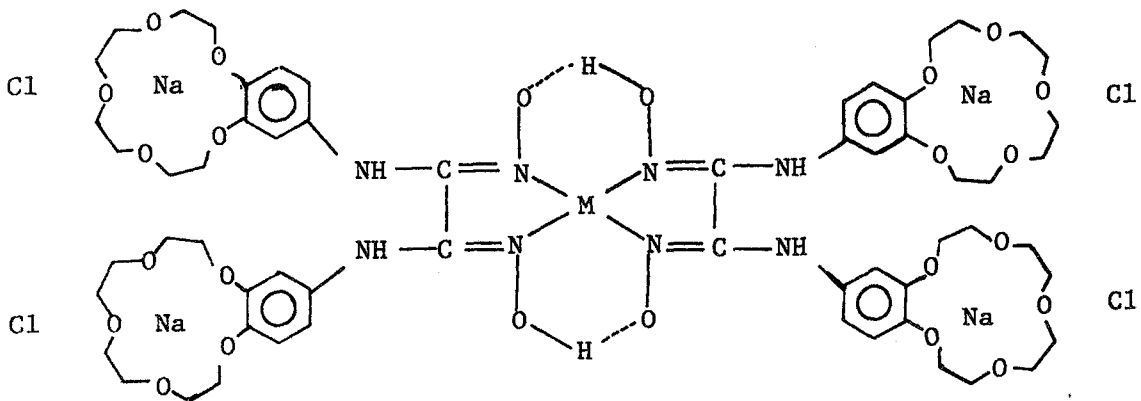
(3.7)

amphi-kamfor kinondioksim nikel kompleksinde bu durum açıkca görülmektedir. . Az sayıda örnekte görülmekle beraber syn-izomer dioksimlerin de kompleksler yaptıkları bilinmektedir. . Özellikle atom çapı oldukça büyük ikinci sıra geçiş elementleri ile bu kompleksleşmeler daha kararlı olmaktadır (3.8).(Sheung ve diğ., 1980-Pedersen ve Larsen, 1973).



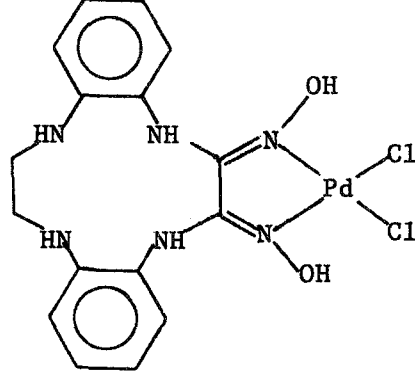
(3.8)

20 yıllık bir geçmişi olmakla beraber makrosiklik eterler son yıllarda üzerinde çok fazla çalışma yapılan bir alan olmuştur. Faz reaksiyonlarına imkân vermeleri moleküler kaviteye uygun iyon çaplı katyon bağlayarak iyonik hale gelmeleri, seçimli iyon bağlayabilmeleri koordinasyon kimyasında ilgi alanına girmelerini sağlamıştır. vic-Dioksimler ve onların kompleksleri bu ilginin odaklarından birisidir. N,N⁻bis(benzo-15-krawn-5)diaminoglioksim grubuyla krawn eter gruplarının birleşimine iyi bir örnektir (3.9). (Gül ve Bekaroğlu, 1983).



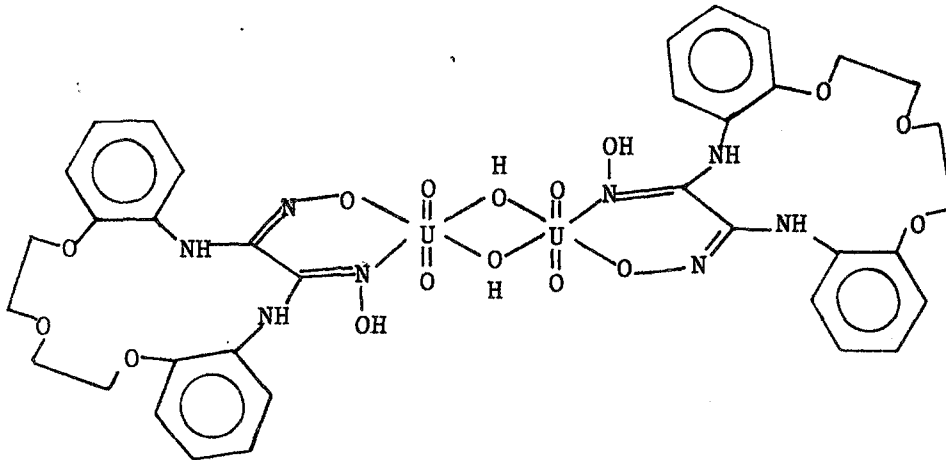
(3.9)

vic-Dioksimler geçiş metalleri ile her zaman metal/ligand oranı (1/2) olacak tarzda kompleks oluşturmazlar. Bazen iyon çapı büyük geçiş metalleri ile (1/1) lik bazen de (2/2) lik kompleksler meydana getirirler. Dibenzo [e,k] -2,3-bis(hidroksimino)-1,4,7,10-tetraaza-2,5,8,9-tetrahidrosiklododesin in Pd kompleksinde olduğu gibi metal/ligand oranı (1/1) dir (3.10) (Bank ve Bekaroğlu, 1983).



(3.10)

Bazı denizler radyoaktif maddeler ihtiva etmektedirler. Ancak radyoaktif madde konsantrasyonu düşüktür. Düşük konsantrasyondaki bu kıymetli maddeleri kazanmak için oksim ve krawn eter komplekslerinin kompleksleştirci etkisinden yararlanmak düşünülmüştür. Dibenzo [e,t] -2,3-bis(hidroksimino)-1,4-diaza-7,10,13-triokso-2,3,8,9,11,12-hegza hidrosiklopentodesin bu amaçla kullanılmış ve kararlı kompleksler elde edilmiştir (3.11)(Kara-deniz ve Bekaroğlu, 1983).



(3.11)

BÖLÜM 4. DENEYSEL KISIM

4.1. Kullanılan Aletler

1. Infrared (IR) spektrofotometresi

K.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü spektroskopi laboratu-
arı.

2. Ultraviöle-Visible (UV-VIS) spektrofotometresi

K.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü spektroskopi laboratu-
arı.

3. Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) spektrofotometresi

K.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü spektroskopi laboratu-
arı.

4. Elemental Analiz Cihazı

TÜBİTAK Temel Bilimler Araştırma Enstitüsü-Gebze

5. Atomik Absorbsiyon spektrofotometresi

Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-Adana

4.2. Ligandın Eldesi

4.2.1. o-Nitrotiyofenol eldesi :

Bu madde literatüre uygun olarak yapılmıştır (Foster ve Reid,1924). 24.4 g kuru sodyum sülfür kristal suyuna eşit miktarda su ile ısıtılıp soğutulur ve 150 ml alkol ilavesiyle sülfitin tamamı çözününceye kadar reflaks edilir. Kükürtlü demir bileşiklerinden kurtarmak için süzülür ve 4.8 g toz kükürt ile karıştırılır. Kırmızı-kahverengi çözelti 32 g o-kloronitrobenzenin 50 ml alkoldeki çözeltisine yavaş yavaş ilave edilir ve renk açık sarı oluncaya kadar reflaks edilir. Daha sonra süzülür ve NaCl den kurtarmak için yıkanan madde 100°C de kurutulur.

30 g kuru disülfür 100 ml alkolde çözülerek kısa bir süre reflaks edilir ve sıcak halde iken bir damlatma hunisinden 2.5 g NaOH 'ın H₂S ile doyurulmuş 50 ml çözeltisi ilave edilir. İlaveden sonra da 8 g granül NaOH katılır. Koyu kırmızı çözelti dört misli soğuk suya dökülür ve bu çözelti 75 ml HCl ve buz ile hazırlanan soğuk karışıma sürekli karıştırılarak ilave edilir. İlaveden sonra hemen süzülen madde vakumda kurutulur.

Madde CCl₄/Petrol eteri karışımından kristallendirilir. Erime noktası 57-58 °C dir.

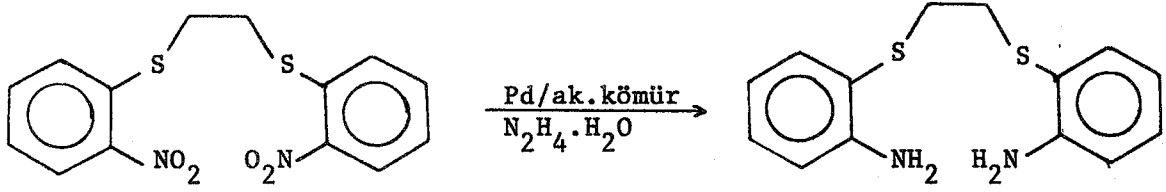
4.2.2. 1,2-Bis(o-nitrofeniltiyo)etan eldesi :

Bu madde literatüre uygun olarak yapılmıştır(Foster ve Reid, 1924). 13.0 g o-nitrotiyofenol, 3.4 g NaOH taşıyan 50 ml alkol çözeltisiyle çözülür ve süzülür.

Koyu kırmızı süzüntüye 0.1 mol (18.75g) etilen bromür ilave edilir ve renk kayboluncaya kadar reflaks edilir. Çözelti karışımı süzülür ve kurutulur. Alkolden kristallendirilen maddenin erime noktası 205 °C dir.

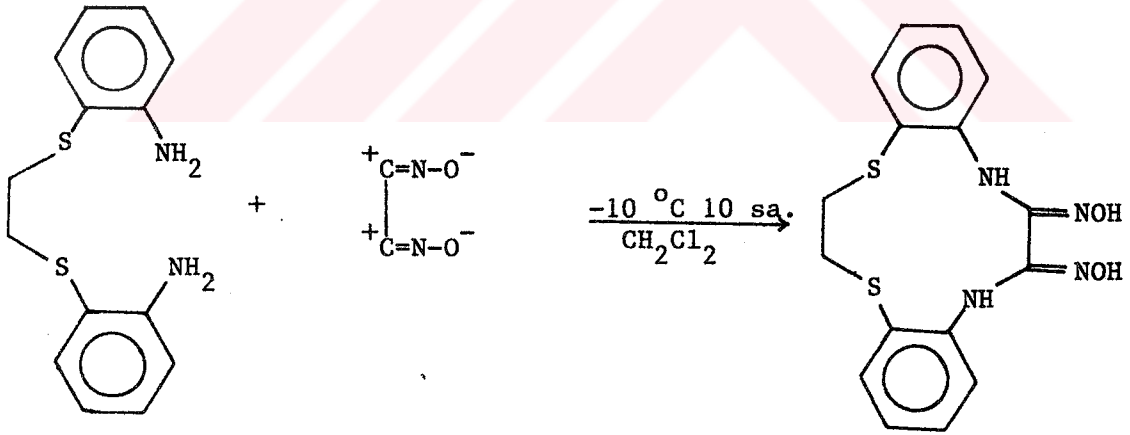
4.2.3. 1,2-Bis(o-aminofeniltiyo)etan (BATF) eldesi :

Bu madde literatürden farklı şekilde elde edilmiştir. 0.02 mol (6.72 g) 1,2-bis(o-nitrofeniltiyo)etan 100 ml alkolde çözülür ve sıcak çözeltiye %10 luk Pd/aktif kömür karışımından 0.5 g ilave edilir ve reflaks olan çözeltiye damlalar halinde 20 ml %100 lük hidrazin hidrat 20 dakikada ilave edilir. Renksiz köpükler kayboluncaya kadar reflaksa devam edilir ve soğutulan çözelti süzülür. Alkollü çözelti vakumda 50 ml kalıncaya kadar teksif edilir ve kristallenmeye bırakılır. Oluşan iğne kristaller süzülür, vakumda kurutulur.Erime noktası 78 °C ,verim 4 g (%72)(4.2.3.1).



4.2.4. Dibenzo[e,k]-2,3-bis(hidroksimino)-1,4-diaza-7,10-ditiyo-2,3,8,9-tetrahidrosiklododesin, (DITH₂) eldesi :

0.01 mol (2.76 g) 1,2-bis(o-aminofeniltiyo)etan alınarak 50 ml diklorometanda çözülür. -10 °C de kriyostatda soğutulan bu çözeltiye 0.01 mol (1.57 g) diklorglioksimin 1 N 50 ml Na₂CO₃ ile muamelesinden -5 °C de elde edilen siyanogen-di-N-oksit, sürekli karıştırılarak ilave edilir.10 saat -10 °C de sürekli karıştırılan reaksiyon karışımı daha sonra süzülür, diklorometan ve eterle yıkanır ve vakumda kurutulur. Madde alkolde çözülüp eterle çöktürülerek saflaştırılır. Erime noktası 145 °C (bozunma), verim 0.980 g (%27) (4.2.4.1).



UV-VİS(DMF) : 351 nm (ϵ =21200), 335 nm (ϵ =24800), 310 nm (ϵ =12100), 275 nm (ϵ =8270), 270 nm (ϵ =12330).

(DMSO-d₆) : 11.40 (2H,s), 8.30 (2H,s) , 6.80-7.20 (8H,m) ppm

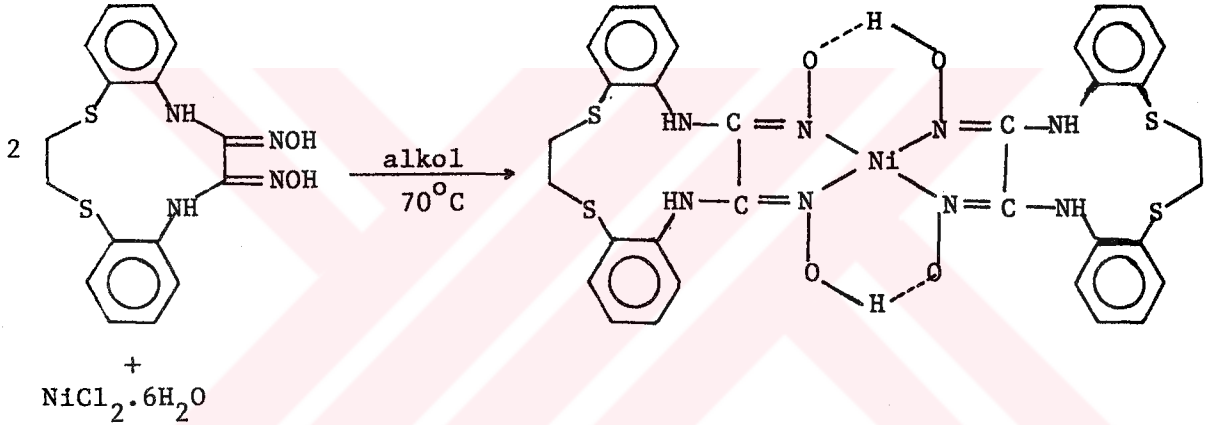
Elde edilen madde DMSO, DMF, alkol, dioksan ve asetonda kolay kloroformda zor çözünmekte su, eter ve benzende çözünmemektedir. Maddeye ait IR , NMR spektrumları ve elemental analiz sonuçları EK.1 Tablo 1,2 ve

3 tedir.

4.3. Komplekslerin Eldesi

4.3.1. (DITH)₂Ni eldesi :

0.002 mol (0.720 g) DITH₂ alınarak 40 ml sıcak alkolde çözülür. Bu çözeltiye 0.001 mol NiCl₂.6H₂O (0.238 g) ün 10 ml sıcak alkoldeki çözeltisi sürekli karıştırılarak ilave edilir. Metal ilavesi bittiğinde pH= 1.22 olup pH = 5.00 oluncaya kadar alkollü KOH ile reaksiyon karışımı muamele edilir. Metal ilavesiyle kırmızılaşan çözelti kiremit kırmızısı renkte çöker. Çökelek süzülür, önce bol suyla daha sonra alkol ve eterle yıkanır vakumda kurutulur. Erime noktası 208 °C (bozunma), verim 0.770 g (%99)(4.3.1.1).

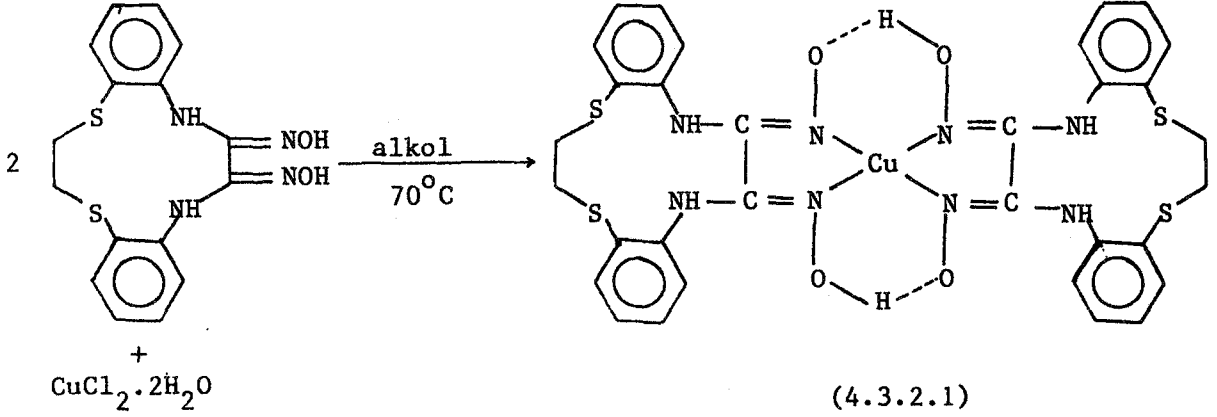


UV-VİS(DMF) : 420 nm (ε =14700), 400 nm (ε =16400), 354 nm (ε =26900), 320 nm (ε =22850), 275 nm (ε =31600), 270 nm (ε =29150).

Kompleks DMSO, DMF ve piridinde kolay; dioksan ve kloroformda zor çözünmekte su, alkol ve eterde çözünmemektedir. Maddeye ait IR spektrumları ve elemental analiz sonuçları EK.1 Tablo 2 ve 3 tedir.

4.3.2. (DITH)₂Cu eldesi :

0.002 mol (0.720 g) DITH₂ alınarak 40 ml sıcak alkolde çözülür. Bu çözeltiye 0.001 mol (0.170 g) CuCl₂.2H₂O nun 10 ml sıcak alkoldeki çözeltisi sürekli karıştırılarak ilave edilir. Metal ilavesiyle pH = 1.10 olup pH = 4.50 ye kadar alkollü KOH ile reaksiyon karışımı muamele edilir. Siyah renkli çözelti 2 saat su banyosunda 70 °C de bekletildikten sonra süzülür, önce bol su daha sonra alkol ve eterle yıkanır, vakumda kurutulur. Erime noktası 235 °C (bozunma), verim 0.778 g (%100)(4.3.2.1).

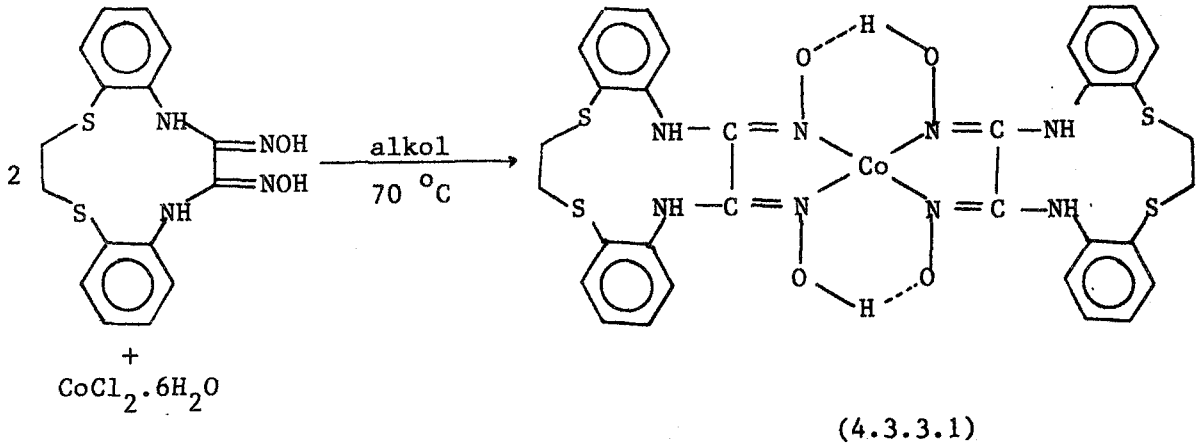


UV-VİS(DMF): 435 nm ($\epsilon=18350$), 350 nm ($\epsilon=22900$), 310 nm ($\epsilon=20300$), 275 nm ($\epsilon=33250$), 279 nm ($\epsilon=13840$).

Kompleks DMSO, DMF ve dioksanda kolay piridin ve kloroformda zor çözünmekte su, alkol ve eterde çözünmemektedir. Maddeye ait IR spektrumları ve elementel analiz sonuçları EK.1 Tablo 2 ve 3 tedir.

4.3.3. (DITH)₂Co eldesi :

0.002 mol (0.720 g) DITH₂ alınarak 40 ml sıcak alkolde çözülür. Bu çözeltiye 0.001 mol (0.238 g) CoCl₂·6H₂O nun 10 ml sıcak alkoldeki çözeltisi sürekli karıştırılarak ilave edilir. Metal ilavesiyle pH=1.85 olup pH=5.00 a kadar alkollü KOH ile reaksiyon karışımı muamele edilir. Kahverengi çözelti 2 saat su banyosunda 70 °C de tutulduktan sonra süzülür, önce bol su daha sonra da alkol ve eterle yıkanır, vakumda kurutulur. Erime noktası 215 °C (bozunma), verim 0.768 g (%99)(4.3.3.1).

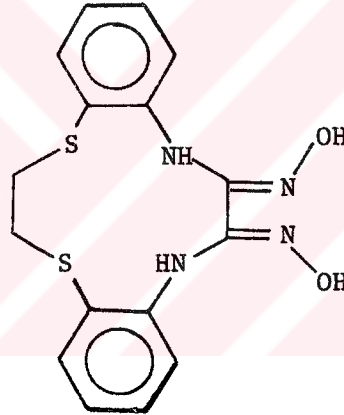


UV-VİS(DMF): 438 nm ($\epsilon=9850$), 353 nm ($\epsilon=28110$), 315 nm ($\epsilon=19250$), 275 nm ($\epsilon=17350$), 270 nm ($\epsilon=19870$).

Kompleks DMSO, DMF ve piridinde kolay, dioksan ve kloroformda zor çözünmekte su, alkol ve eterde çözünmemektedir. Maddeye ait IR spektrumları ve elementel analiz sonuçları EK.1 Tablo 2 ve 3 tedir.

BÖLÜM 5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Diklorglioksim ve 1,2-bis(o-aminofeniltiyo)etan arasındaki siklizas-yon reaksiyonu, diklorglioksimin 1 N Na_2CO_3 ile düşük sıcaklıkta ($t < 0^\circ\text{C}$) muamelesi sonucu oluşan siyanogen-di-N-oksit oluşumu sebebiyle oluşmakta-dır. Makrosiklizasyon oluşumu elemental analiz ve spektral verilere göre şekil 5.1 gibi olmalıdır. Ligandın Ni ile verdiği kompleksin renginin ki-remit kırmızısı oluşu geometrik formunun anti- konfigrasyonunda olduğunu göstermektedir (Smith, 1966; s.29).



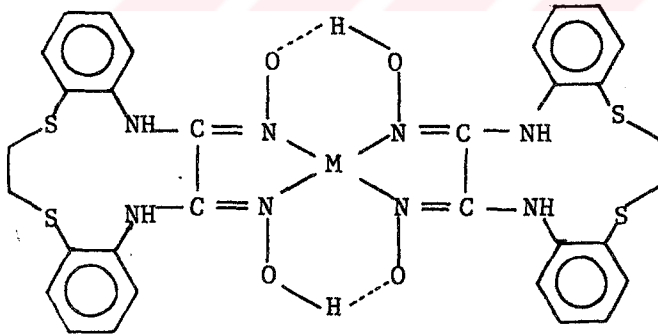
1,2-bis(o-aminofeniltiyo)etan'ın $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda primer amin protonlarına ait 3.50 ppm de bir singlet bulunmaktadır. Makrosiklizasyon-dan sonra bu singlet kaybolmakta ve 8.30 ppm de ortaya çıkan yeni pik ok-sim gruplarına komşu NH (Karadeniz ve Bekâroğlu, 1983) protonlarını gös-termektedir. 11.40 ppm de siklizasyon sonucu ortaya çıkan band ise OH protonlarına karşılık gelmektedir (Ahsen ve Bekâroğlu, 1987). Bu protonla-rın anti- formuna ait olduğu literatürdeki verilere dayanılarak söylene-bilir. Bu NH ve OH protonları DMSO-d_6 ile $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alındıktan sonra D_2O ile exchange yapılarak deformasyonlarından kolaylıkla teşhis edilebilirler. Aromatik ve metilenik gruplara ait kimyasal kayma değerle-ri BATF ve DITH_2 taktirinde pek fazla değişmeden aynı kalmaktadır.

BATF'ye ait aromatik ve metilenik gruplara ait gerilme titreşimleri değişmeden kalmakla beraber $-NH_2$ protonlarına ait pik küçük kaymalar göstermektedir. Ayrıca başlangıç maddesinin IR spektrumunda görülmeyen $\nu(OH)$, $\nu(N-O)$ ve $\nu(C=N)$ gerilme titreşimleri sırasıyla 3180 cm^{-1} , 1025 cm^{-1} ve 1620 cm^{-1} de ortaya çıkmaktadır.

vic-Dioksimlerin Cu(II), Ni(II) ve Co(II) kompleksleri karedüzlem geometride ve metal/ligand oranı 1/2 olan bileşiklerdir(Gök ve Serin, 1987, yayında). Elementel analiz sonuçları da DITH₂ nın Co, Ni, Cu komplekslerinin genel formüle uygun olduğunu göstermektedir.

Kompleksleşme taktirinde liganta ait 3180 cm^{-1} de gözlenen $\nu(O-H)$ gerilme titreşimleri kaybolmakta buna karşılık 1710 cm^{-1} lerde (O-H...O) köprüsünü ortaya koyan esneme (bending) titreşimleri ortaya çıkmaktadır. Liganda ait diğer gerilme titreşimleri pek fazla değişmeden yerlerinde kalmaktadır. Ligandın alkolde kolay çözünmesine rağmen komplekslerin çözünmemesi(DMG)₂Ni ve (DMG)₂Co komplekslerinde olduğu gibi iç komplekslerin oluştuğunu göstermektedir(Şekil 5.2).

UV-VİS spektrumlarının ligand ve komplekslerde pek fazla değişmediği görülmektedir. Liganta ait benzonoit bandlar $\lambda_{max}:270\text{ nm}$, 275 nm kompleks taktirinde de aynı yerlerinde kalmaktadır. $\lambda_{max}:351\text{ nm}$ deki band (C=N) azometin grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ absorpsiyonu olup o da değişme göstermemektedir.



(5.2)

M : Ni(II), Co(II), Cu(II)

Ancak kompleksleşme halinde ligandda bulunmayan yük transfer bandları $\lambda_{max}:420-440\text{ nm}$ lerde görülmektedir. Komplekslerde DMF'ye göre daha az polar çözücülerde çözünmediğinden d-d geçişlerini görmek mümkün olmamaktadır.

Ek.1 Tablo 1. $^1\text{H-NMR}$ spektrumları BATF ve DITH₂ (DMSO-d₆)

<u>Bileşik</u>	<u>OH^a</u>	<u>NH^a</u>	<u>H-Aromatik</u>	<u>NH₂</u>	<u>CH₂</u>
BATF	-	-	6.80-7.00(8H, m)	3.50(4H, s)	3.30(4H, s)
DITH ₂	11.40(2H, s)	8.30(2H, s)	6.80-7.20(8H, m)	-	3.20(4H, s)

a : D₂O ile exchange yapıldığında kaybolur.

Ek.1 Tablo 2. Elementel analiz sonuçları

<u>Bileşik</u>	<u>Hesaplanan</u>				<u>Bulunan</u>			
	<u>%C</u>	<u>%H</u>	<u>%N</u>	<u>%M</u>	<u>%C</u>	<u>%H</u>	<u>%N</u>	<u>%M</u>
DITH ₂	53.33	4.44	15.55	-	52.94	4.55	15.73	-
(DITH) ₂ Ni	49.43	3.86	14.41	7.55	49.58	3.56	14.75	7.17
(DITH) ₂ Cu	49.13	3.83	14.33	8.12	48.90	3.42	14.76	7.80
(DITH) ₂ Co	49.42	3.86	14.41	7.59	49.68	3.48	14.24	7.13

Ek.1 Tablo 3. IR spektrumları (cm^{-1}) (KBr pellet)

Bileşik	Arom. CH	NH	OH	OH...O	C=N	NO	CH ₂ -
	γ	γ	γ	δ	γ	γ	γ
BATF	3015	3400	-	-	-	-	2990
DITH ₂	3020	3380	3180	-	1620	1025	2980
(DITH) ₂ Ni	3025	3300	-	1720	1620	1020	2980
(DITH) ₂ Cu	3025	3320	-	1710	1630	1020	2920
(DITH) ₂ Co	3025	3300	-	1710	1625	1020	2910

KAYNAKLAR

- Ahsen, V. and Ö.Bekâroğlu(1985). Synthesis of 1,3-diphenyl-4,5-bis(hydroxyimino)imidazolidine and its complexes with Nickel(II), Cobalt(II), Copper(II), Palladium(II) and Uranyl(VI), Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 15(I), 61-73 .
- Bank, C. and Ö.Bekâroğlu (1983). The synthesis and complex formation of dibenzo [e,k] -2,3-bis(hydroxyimino)-1,4,7,10-tetraaza-2,3,8,9-tetrahydrocyclo-dodecine, Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem., 13(8), 1047-1058.
- Bekâroğlu, Ö. (1972).Koordinasyon Kimyası, Kurtuluş matbaası İstanbul, 59-250 .
- Feigl ,F. (1949). Chemistry of Specific Selective on Sensivite Reactions, Academic Press, New York,408 pp.
- Foster, G.D. and E.E.Reid(1924).The influence of sulphur on the color of azo dyes further investigations, J.Am.Chem.Soc.,46,1936-1948.
- Freeman, P.J.(1973). Less known reactions of oximes, Chem.Reviews,Vol.73, 1-16
- Gök,Y. and Ö.Bekâroğlu(1981). The synthesis and complex formations of stereoisomers of some new α -dioximes, Synth.React. Inorg. Met-Org. Chem., 11(7),621-631.
- Gök, Y. and S.Serin(1987). Yeni vic-dioksimlerin ve nikel komplekslerinin sentezi, kompleks formasyonlarının incelenmesi, K.Ü.Dergisi,Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya-Biyoloji Serisi 2,9-24.
- Gök, Y. and S.Serin(1987). Synthesis and complexe formations of the structural isomers of 2,3-bis(hydroxyimino)-2,3-dihydro-4H-benzothiazine, Synth. React. Inorg.Met-Org. Chem., yayında.
- Gül, A. and Ö. Bekâroğlu(1982). The synthesis and complex formation of 5,6-dihydrocyclopent f,g acenaphthylene-1,2-dione dioxime, Synth. React.Inorg. Met-Org. Chem.,12(7), 889-897.
- Grudmann, C.,Mini, V. and M.Dean (1965). Dicyan-di-N-oxyde, Liebigs Ann. Chem.687, 191-204.
- Gündüz, T. (1976).Koordinasyon Kimyası, Ankara, 2 s.
- İkizler, A.(1985).Organik Kimyaya Giriş, K.T.Ü. Basımevi Trabzon,212 s.
- İrez,G. and Ö. Bekâroğlu(1983). The synthesis and complex formation of some new substituted amino and diaminoglyoximes, Synth.React.Inorg. Met-Org. Chem., 13(6),781-797.

- Karadeniz, K. and Ö. Bekâroğlu (1983). The synthesis and complex formation of four new macrocyclic vic-dioximes, *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 13(8), 1029-1045.
- Koçak, A. and Ö. Bekâroğlu (1984). Synthesis of 1,2,4,5-tetrazino[1,6- α :3,4- α']diquinoxaline, *Helvetica Chimica Acta*, Vol. 67, 1503-1505.
- Nesmeyanov, A.N. and N.A. Nesmeyanov (1974). Fundamentals of Organic Chemistry, Mir Publishers, Moscow, Vol. 2, 166 pp.
- Petersen, B.S. and E. Larsen (1973). Anti-amphi and cis-trans isomerisms in some bis(dioxymato)Nickel(II) complexes, *Acta. Chem. Scand.* 27, 3291-3301.
- Schrauzer, G.N. and J. Kohnle (1964). Oxime, *Chem. Ber.*, 97, 3065 pp.
- Serin, S. and Ö. Bekâroğlu (1983). Synthesis and complex formation of stereoisomers of 1,3-diphenyl-2-thioxo-4,5-bis(hydroxyimino)-imidazoline, 2. *Anorg. Allg. Chem.*, 496, 197-204.
- Sheung, M.M. and R.J. Angelici (1980). Novel transition-metal complexes of camphorquinone dioxime ligands, *Inorg. Chem.*, 19, 363-370.
- Smith, S.A.P. (1966). The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, Benjamin Inc., New York, 40-60.
- Tschugaef, L. (1907). Oxime, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 40, 1498 pp.

ÖZGEÇMİŞ

1964 yılında Trabzon'nun Merkez Dolaylı köyünde doğdu. İlkokulu Dolaylı-II ilkokulunda, ortaokulu Trabzon'da Atatürk Ortaokulunda ve lise tahsilini Affan Kitapçıoğlu Lisesinde tamamladı. 1981 de Karadeniz Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi Kimya bölümüne girdi. 1984-1985 eğitim-öğretim yılı sonunda Karadeniz Üniversitesinden Kimyager olarak mezun oldu. Aynı yıl üniversitenin Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında yüksek lisans'a başladı. 1987 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim dalında açılan araştırma görevliliği imtihanını kazandı. 24.11.1987 tarihinden itibaren halen bu görevini sürdürmektedir.

T. C.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi