İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ BİR HALKALI DİTİYOGLİOKSİM LİGANDI SENTEZİ VE KOMPLEKSLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Öğr. Serdar UYSAL
(509991100)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 13 Mayıs 2002
Tezin Savunulduğu Tarih: 30 Mayıs 2002

Tez Danışmanı: Doç. Dr.Ali CİHAN
Diğer Jürİ Üyeleri: Prof. Dr. Ali İhsan OKUR (İ.T.Ü.)
Prof. Dr. Ulvi AVCIATA (Y.T.Ü.)

MAYIS 2002

ÖNSÖZ

İ.TU.Ü Fen – Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde,tezimin gerçekleşmesi için her türlü imkanları sağlayan Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Ahmet Gül'e

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde,ilgi ve anlayışıyla yardımcı olan, her konuda bilgi ve önerilerini bir an olsun benden esirgemeyen değerli hocam ve tez danışmanım Doç. Dr. Ali Cihan'a

Çalışmalarım süresince desteklerini hiç esirgemeyen eşime,anorganik araştırma labaratuvarındaki çalışma arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Mayıs, 2002 Serdar Uysal

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR **v**

ŞEKİL LİSTESİ **vi**

ÖZET **vii**

SUMMARY **x**

1.GİRİŞ **1**

2.GENEL BİLGİLER **2**

2.1. Oksim 2

2.2. Oksim grubunun Yapısı 2

2.3. Oksimlerin UV Spektrumları 3

2.4. Oksimlerin Sentez Yöntemleri 4

2.5. Oksimlerin Reaksiyonları 5

2.6. Vic.Dioksimler 9

2.7. Oksimlerin Kompleksleri 11

3. KULLANILAN MADDE VE ALETLER **14**

3.1. Maddeler 14

3.2. Aletler 14

4. DENEYSEL KISIM **15**

4.1. Başlangıç Maddelerinin ve Yeni maddelerin Sentezi 15

4.1.1. Klor glioksim 15

4.1.2. Klor anti glioksim 15

4.1.3. Diklor glioksim 16

4.1.4. Potasyum ditiolat 16

4.1.5.Bis dietil 2-(4,5-dihidroksiimino-1,3-ditiyolan-2 yliden)malonat 17

4.1.6. Nikel(II) Kompleksi 17

4.1.7. Kobalt (II) Kompleksi 17
4.1.8.Uranyum (II) Kompleksi 18
4.1.9. Cu (II) Kompleksi 18
4.1.10. $(LH)_2$ BClCo Komplekslerinin sentezi (B=Piridin) 18
4.1.11. $(LH)_2$BClCo Komplekslerinde Co (III) ‘ün Co (I) ‘e indirgenmesi 19

5.SONUÇLAR VE YORUMLAR 20

KAYNAKLAR 23

EKLER 26

ÖZGEÇMİŞ 36

KISALTMALAR

M	: Metal
IR	: İnfra – Red
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
UV/VIS	: Ultraviyole / Görünür Bölge Spektrumu
E.N	: Erime Noktası
DMSO	: Dimetilsülfoksit
M.A.	: Molekül Ağırlığı
MW.	: Molecular Weight / Molekül Ağırlığı

ŞEKİL LİSTESİ **Sayfa No**

Şekil 2.1	**:**Oksim ve nitron grubunun yapısı	2
Şekil.2.2	**:**Vic-dioksimlerin stereo izomerler	3
Şekil 2.3	**:**Benzaldehit ve benzofenonimin oluşumu	6
Şekil 2.4	**:**Oksaziridin oluşumu	6
Şekil 2.5	**:**Amid oluşumu	6
Şeki1 2.6	**:**Oksimlerin klorlanma ürünleri	7
Şeki1 2.7	**:**Aldoksimlerin nitril oksitlere dönüşümü	7
Şekil 2.8	**:**Aromatik aldoksimlerin oksidasyonu	7
Şekil 2.9	**:**α-keto oksimlerin kondenzasyonu	8
Şekil 2.10	**:**α-amino ketoksimlerin fosgenle reaksiyonu	8
Şekil 2.11	**:**Oksimlerden pirazol N-oksit oluşumu	8
Şekil 2.12	**:**Oksimlerden aziridinlerin o1uşumu	9
Şeki1 2.13	**:**Oksim komplekslerinde düzlemsel yapı	9
Şekil 2.14	**:**Oksimlerin metallerle bağlanma şekilleri	11
Şekil 2.15	**:**Oksim komplekslerinde düzlem yapı	12
Şekil 2.16	**:**Oksimlerde tetrahedral yapı	13
Şekil 2.17	**:**Dimerleşmiş Uranil kompleksi	13
Şekil 4.1	**:**Ditiolat ara ürünü	16
Şekil 4.2	**:**Bis dietil 2-(4,5-dihidroksiimino-1,3-ditiyolan-2 yliden)malonat	17
Şekil 4.3	**:**Ligandın Metal kompleksleri	18
Şekil 4.4	**:**Diamanyetik Co(III) kompleksi	19

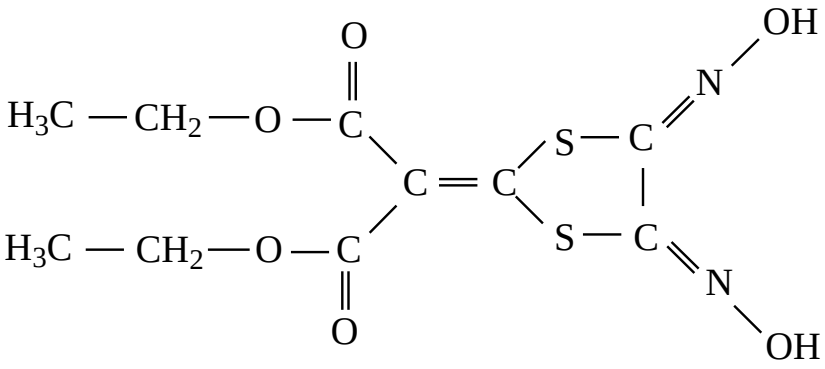
YENİ BİR HALKALI DİTİYOGLİOKSİM LİGANDI SENTEZİ VE KOMPLEKSLERİ

ÖZET

1893 yılında Werner tarafından temeli atılan koordinasyon kimyası günümüzde mevcut birçok ana bilim dalı ile kaynaşmış olup supra moleküler kimya gibi ileri teknolojinin getirdiği bilim dalları içinde yer alarak genişlemeye devam etmektedir.
Son yıllarda uygulama alanlarındaki çeşitlilik ve heyecan verici gelişmeler vic-dioksimler üzerine daha da eğilinilmesini sağlamıştır.Çözünürlüğün önemli olduğu tarım, eczacılık ve tekstildeki uygulamalarında oksim bileşiği ve metal komplekslerinin sahip olduğu sübstitüentlerin türü önemlidir.Bu bağlamda çözünürlüğü arttırıcı uzun zincirli oksimler elde edilmeye çalışılmaktadır.Bu iyi çözünürlük özelliği yeni vic-dioksimlerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılmaktadır.

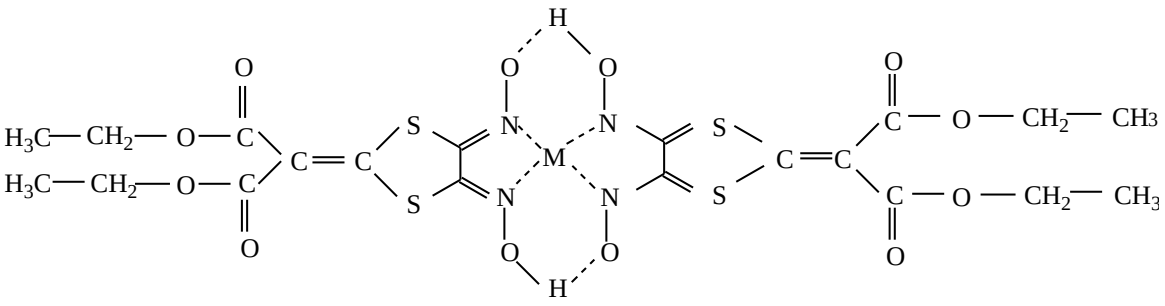
Yeni vic-dioksimlerin sentezi, stereo izomerlerinin ayrılması ve oluşturdukları komplekslerinin incelenmesi grubumuz tarafından yapılan araştırmaların önemli bir bölümünü oluşturmaktadır.Bu gayeye uygun olarak bu çalışmada yeni bir ligand ve geçiş metalleriyle kompleksleri hazırlanmıştır.

Bu çalışmamızda malonik asit dietil esterinin dioksandaki çözeltisine potasyum hidroksit ve karbon sülfür ilavesiyle potasyum ditiolat ara ürünü hazırlanmıştır.Sonra bu potasyum tuzu azot altında, 5° C civarında sulu etanolde çözülerek anti-diglioksimin etanoldeki çözeltisi ile reaksiyona sokulmak suretiyle LH_2 adıyla 'bis dietil 2-(4,5-dihidroksiimino-1,3-ditiyolan-2 yliden)malonat' sentezlenmiştir.



Şekil 1. Bis dietil 2-(4,5-dihidroksiimino-1,3-ditiyolan-2 yliden)malonat

Ligandın yapısı IR ve ^{1}H-NMR gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. LH_2 nin KBr tableti şeklinde alınan FTIR spektrumunda beklenen yapıyı doğruluyan titreşimler 3280 cm^{-1} γ (O-H), 2960 – 2840 cm^{-1} γ(C-H), 1620 cm^{-1} γ(C=N), 1320 cm^{-1} γ(C-O) ve 980 cm^{-1} γ(N-O) de ortaya çıkmıştır. DMSO içerisinde alınan ^{1}H-NMR beklenildiği şekilde bileşiğe ait üç kimyasal kayma 1:2:3 integral değerlerini göstermiştir.Zayıf alanda 13.1 ppm'de çıkan pik, OH gruplarının molekül içi hidrojen köprüleri oluşturduklarını işaret eder.OH grubuna ait tek bir pikin görülmesi, oksim gruplarının birbirlerine göre anti konumunda olabileceklerini belirtir.D_2O değişim deneyi ile kaybolan bu pik, oksim grubu için karakteristiktir.4.12 civarındaki kuartet, komşu metil grubu etkisiyle yarılmış metilen grubunun varlığını kanıtlar.Metil grubu da 1.26 ppm'de triplet olarak çıkmıştır.
Ligandın eldesinden sonra geçiş metalleriyle kompleksleri elde edilmiştir.

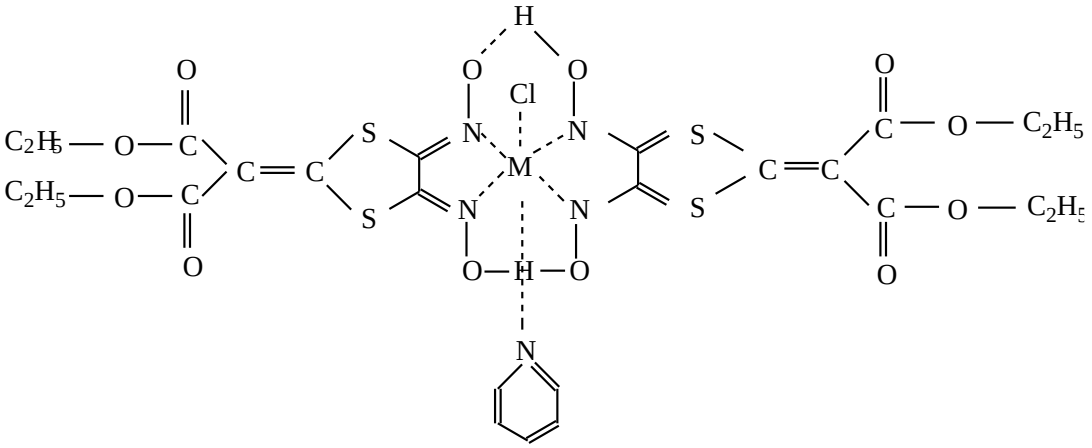


Şekil 2. (LH_2)'nin metal kompleksleri

M = Co (II),Cu(II),Ni(II),UO_2(IV))

Metal komplekslerinden Ni(II)'nin ^{1}H-NMR sonuçları kompleksin beklenildiği gibi gerçekleşmiş olduğunu bize göstermiştir.

B_{12} koenzimine benzer model bileşikler olarak vic-dioksim kobalt kompleksleri yoğun araştırma konusu olmuştur.Başlıca dimetilglioksim ve türevleri ile gerçekleştirilen bu çalışmalarda genel yöntem pridin, trietilamin veya trifenilfosfin gibi bir baz varlığında Co(II) kompleksinin hava oksijeni ile Co (III)'e yükseltgenmesini sağlamaktadır.Benzer yöntem, LH_2, $CoCl_2$ ve pridin içeren ortamdan hava geçirmek suretiyle elde edilen ürünün diyamagnetik özelliği burada da kanıtlanmıştır.Bu kompleksde deprotone- LH_2 ligandı ekvatoryal konumlarda yer alırken,bir klorür iyonu ve bir pridin eksenel konumlardadır



Şekil 3. Diyamanyetik Kobalt(III) Kompleksi

Elde edilen diamanyetik Co(III) kompleksinin stabil yapısı bu kompleksin Co (I)'e kadar indirgenmesini sağlamaktdır.Bu bağlamda $NaBH_4$ ile yapılan indirgenme reaksiyonu başarıyla gerçekleştirilmiş olup,bu reaksiyona ait karakteristik koyu mavi renk görülmüş ve M- L geçişine ait UV piki 420 nm'de tesbit edilmiştir.

A NEW VICINAL DITHIYOGLYOXIME AND METAL COMPLEXES

SUMMARY

The beginning of coordination chemistry is dated to 1893 when Alfred Werner synthesized and identified the first coordination compound.During the following years, more researches on coordination compounds have been concerned with nearly all the metals in the periodic table, with all coordination numbers from two to twelve and in many oxidation states.In this context,different application possibilities and exciting improvements in vic-dioximes resulted with extensive research interest on vic-dioximes .Solubility is very important in medicine,agriculture and textile.That's why the substituents of oxime compound is very important at the applications in those areas.Because of this,it has been tried to synthesize vic-dioximes which have long chains.

Synthesizing new vic-dioximes, separating their stereoisomers and analyzing their metal complexes are important part of the research activity carried out in our department.A new vic-dioxime ligand and its metal complexes were prepared in the present study as a part of this continuing research work.

In the first step of synthesis, potassium dithiolat salt was prepared by adding potassium hydroxide and carbon di sulfide to malonic acid diethyl esther in dioxan.Then potassium salt was dissolved in water and was reacted with anti-dichloroglyoxime in ethanol under N_2 at 5^0 C.With this reaction a new vic-dioxime ligand,namely bis diethyl 2-(4,5-dihydroxiimino-1,3-dithiyolan-2 yliden)malonate (LH_2) was synthesized.

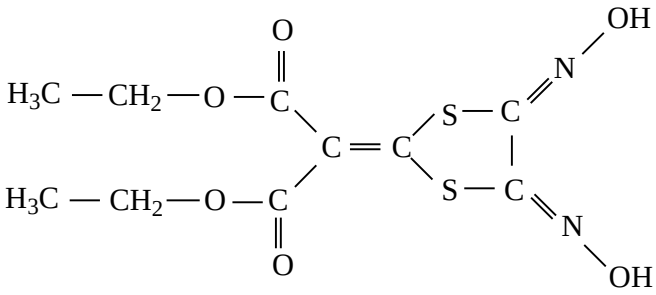


Figure 1. Bis diethyl 2-(4,5-dihydroxiimino-1,3-dithiyolan-2 yliden)malonate

The structure of the ligand was illuminated with spectroscopic methods including IR and ^{1}H-NMR.In the IR spectrum,the streching vibrations were observed γ (O-H) at 3280 cm^{-1}, γ(C-H) at 2960,2840 cm^{-1}, γ(C=N) at 1620 $cm^{-1}$and γ(N-O) at 980 cm^{-1}. These vibrations closely fit to the characteristic vibrations.^{1}H-NMR taken in DMSO showed 3 chemical shifts for this compound.The peak that was observed in the weak field region at 13.1 ppm shows OH protons.The single peak for OH group indicates the presence of anti- form of oxime moities.The quarted around 4,12 corresponds methylen protons splitted by the adjacent methyl group.Metyl group was observed at 1,26 ppm as triplet.

After synthesizing of ligand, the complexes with transition metals were studied.

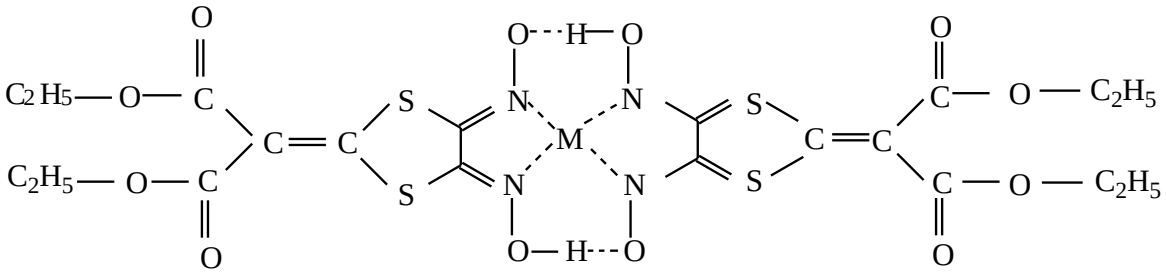


Figure 2. The metal complexes of (LH_2)

M= (Co(II), Cu(II), Ni(II), UO_2(IV))

The ^{1}H-NMR results of the reddish diamagnetic Ni(II) complex showed that the structure was just as it was expected.

In parellel with the recent studies on bis(dimethylglyoximato)cobalt complexes are

models for the properties of cobalt ion in vitamin B_{12}, Co(II) complex of LH_2 was prepared together with its oxidized Co(III) and reduced Co(I) derivatives.The axial ligand used in these compound was either prydine or triethylamine.

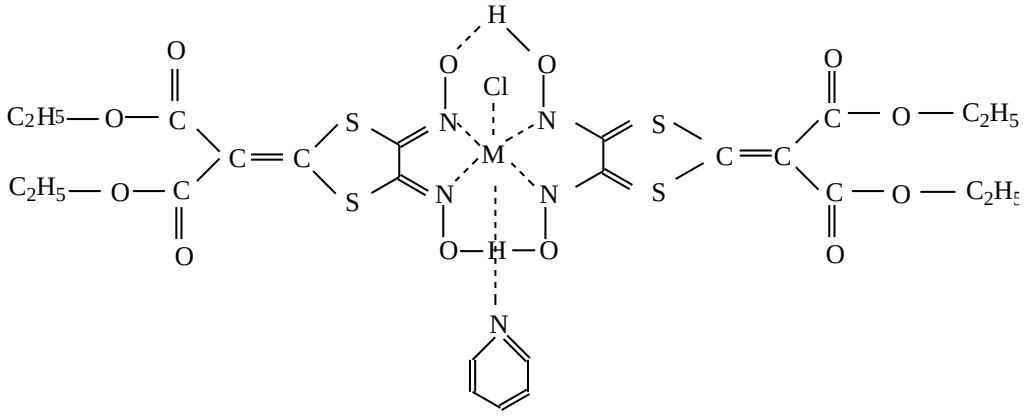


Figure 3. Diamagnetic Co(III) Complex

The Co(I) complex was in bright blue color in solution as expected from its low-valent metal ion due to the charge-transfer transitions.

GİRİŞ

Koordinasyon bileşikleri konusundaki çalışmalar nobel sahibi Alfred Werner ile başlamaktadır.Werner'e göre ligandların yaptıkları bağlar uzayda sabit bir konumdadır.Dolayısıyla bunlara yapı prensipleri uygulanabilir.Elde edilen izomerlerin sayıları ve özelliklerine göre Werner doğrudan deneysel yöntemlerin uygulanmasından çok önce pek çok koordinasyon bileşiğinin doğru geometrik yapılarını tanımlayabilmişti.

Koordinasyon bileşikleri merkezde bir atom veya iyon içeren (genellikle metal) ve değişik molekü1 gruplarının bu metali çepeçevre sardığı bileşiklerdir. Bu kompleks bileşikler çözeltide bile yapılarını muhafaza ederler. Yalnızca kısmi bir parçalanma meydana gelir. Kompleks; merkez atomuna ve koordine olan grupların taşıdıkları yüklere bağlı olarak nan-iyonik veya iyonik (katyon veya anyon) şeklinde olabilir. Bu gruplara ligand adı verilir. Ligandlar içerdikleri donor atom sayılarına göre tek dişli veya çok dişli olarak değerlendirilirler. Merkez atomuna bağlı grupların toplam sayısı da koordinasyon sayısı olarak adlandırılır.

Koordinasyon bileşikleri teknikte birçok yerde kullanılmakta ve büyük ölçüde üretilmektedir. Tekstil sanayinde 'boyar madde' olarak, ilaç sanayinde, 'flotasyon aracı' olarak cevher zenginleştirmede,tarımda,eczacılıkta kullanılmaktadır.Bütün biyolojik yapılarda da koordinasyon bileşiklerinin önemi bilinmektedir.Metal iyonlarının biyolojik bünyede pirol sistemi ile meydana getirdikleri kompleksler biyolojik katalizörlerdir.Ayrıca bu tür doğal yapıları aydınlatmada kolaylık sağlaması ve değişik kullanım alanları oluşturmak bakımından koordinasyon bileşikleri ile ilgili yeni sentez çalışmaları da yapılmaktadır.[1]

GENEL BİLGİLER

2.1. Oksimler

Oksim adı oksi ve imin kelimelerinin birleşmesiyle oluşmuştur. (-C=NOH) [2]. Oksim grubu zayıf bazik azot atomu ve orta şiddette asidik hidroksil grubu dolayısıyla amfiprotik bir özellik taşır. Alfred Werner, Haltzsch ile yaptığı doktora çalışmasında oksimlerin gözlenen izomerizasyonunun nedeninin C=N grubuna çeşit1i grupların atak etmesinden doğan farklı uzaysal düzenlemeler olduğunu ileri sürmüştür. Oksimlerin transisyon metallerinin bilinen ilk örneği 1905 yılında Rus kimyacı Chugaev tarafından verilmiştir. (Dimetil glioksim ve nikel" tuzlarının reaksiyonu). Bu bileşikler visinal dioksimlerin ilk örnekleridir. Chugaev vic-dioksimlerin çift dişlilik özelliğini çok iyi bir şekilde ispatlamıştır. Daha sonraları Welcher oksimlerin metal kompleksleriyle ilgili genel sonuçları veren çalışmalar gerçekleştirmiştir.

2.2. Oksim Grubunun Yapısı

20.yüzyılın başlarında oksimlerin yapıları oldukça tartışılmıştır.Oksim ve nitron yapısı arasındaki seçim 1952 yılının sonuna kadar tartışma konusu o1muştur (şekil 2.1).



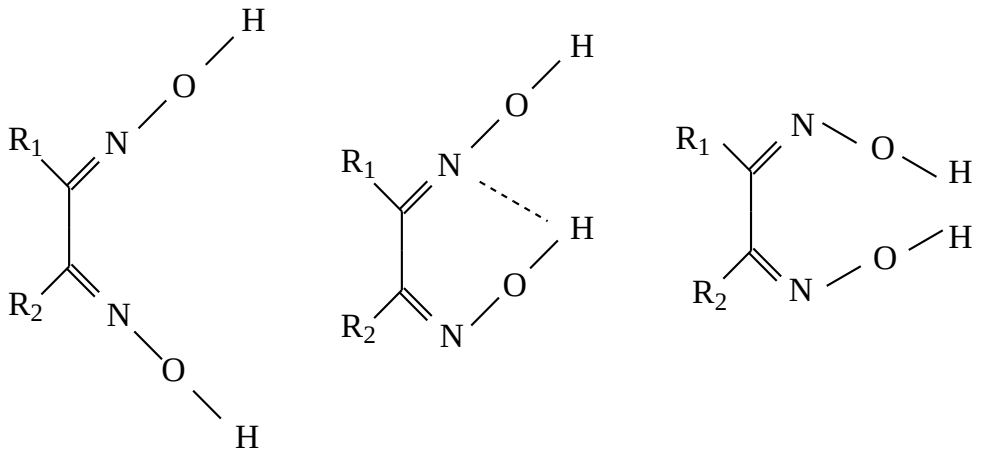
Oksim Nitron

Şekil 2.1 Oksim ve nitron grubunun yapısı

x-ışınları kristalografisi ile yapılan çalışmalar oksimlerde bağ uzunluklarının C=N: 1.24-1.32 A^0. N-O: 1.32-1.42 A^0 ve C-N-O açısının 110-l20° olduğu belirlenmiştir

Ketoksimlerin elde edilmesinde uzun yıllar Beckman çevrimi kullanılmıştır. Bu reaksiyon hidroksil grubuna anti konumundaki substitüentlerin bağlanması şeklinde gerçekleşmektedir. Oksim konfigürasyonlarının yeterince bilinmemesi nedeniyle tüm izomerik oluşumlar açık1anamamıştır.

Gelişen spektroskopik yöntemler, oksimlerde görülen izomerinin C=N gurubunun uzayda farklı dizilişinden kaynaklandığını göstermiştir. Syn-, anti- ve amfi- ön ekleri ile belirtilen geometrik izomerler Şekil 2.2 de gösterilmektedir.



Antidioksim Amfidioksim syn-dioksim

Şekil.2.2 Vic-dioksimlerin stereo izomerleri

Anti-formu amfi-formuna göre daha kararlıdır. Bu izomerlerin birbirine dönüşümü tuz oluşumundan sonra meydana gelir. Örneğin amfi- ve syn- formları hidroklorik asitle anti-formuna dönüşür. Anti-formları amfi-formlarına göre daha yüksek erime noktalarına sahiptir ve daha asidik özelliktedir.

2.3. Oksimlerin UV Spektrumları [3-5]:

Oksimlerin spektroskopik yönden incelenmeleri yapılarını aydınlatmada önemli bilgiler verir.

Alkol, su gibi solventlerde 230 mp. civarında glioksimler tek geniş bir band verirler. Bu band çözeltinin pH'ına bağlıdır. Eğer pH 7 den büyükse 230 max' daki molar absorptivite azalır ve 280 mp'da yeni bir maksimum pik ortaya çıkar. Bu yeni band sulu tampon çözeltilerde glioksim anyonundan ileri gelebilir şeklinde yorumlanmaktadır.

Oksimlerin IR spektroskopisindeki karakteristik bandları; OH gerilme titreşimleri 3300-3150 cm $^{-1}$, C=N titreşimleri 1660-1600 cm^{-1}, NO ise 1000-930 cm^{-1} aralığında gözlenir.[6]

^{1}H-NMR spektrumlarında oksimlerin OH grubundaki protona ait kaymalar yapıdaki substituentlere bağlı olarak değişmektedir. Alifatik ve alisiklik keton ve aldehitlerin oksimlerine ait spektrumda OH kaymaları 11.0-10.0 ppm arasında değer almaktadır. Vic-Dioksimlerde stereo izomerlerin tanınmasında ^{1}H-NMR ve IR spektrumlarının yararı büyüktür. Anti-dioksimlerde OH bandı geniş bir singlet olarak ortaya çıkarken, amfi-dioksimlerde oluşan O-H....N nedeniyle protonların bir daha zayıf alana kaymakta, diğeri ise normal yerinde çıkmakta ve böylece iki singlet olarak görülmektedir.

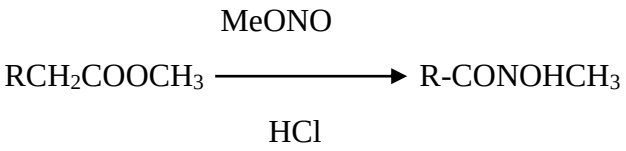
2.4. Oksimlerin Sentez Yöntemleri

Oksimlerin bazı sentez yöntemleri aşağıda verilmektedir:

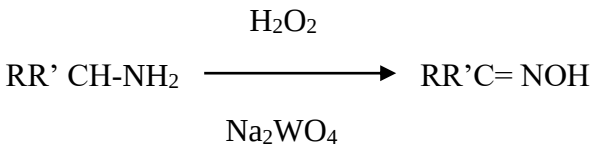
1)Aldehit ve ketonların bir baz varlığında hidroksilamin tuzları ile reaksiyonundan oksimler elde edilir [7]. Reaksiyon sulu-alkol çözeltisinde sürdürülür.Zayıf asidik ortam sodyum asetat ile sağlanır. Oksimin oluşum hızı kuvvetli bazik çözeltide artar.

$$R_2C{=}O + NH_2\,OH.HCI \xrightarrow{NaOAc} R_2C{=}\,NOH + NaC1{—}\,AcOH + H_20$$

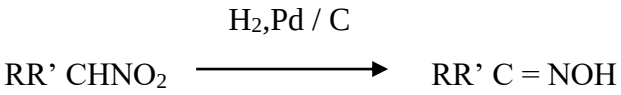
2)Nitrozolama reaksiyonları oksimlerin elde edilmesinde en çok kullanılan yöntemler olup**,** aktif bir metilen grubunun varlığı gereklidir. Böylece en çok ketonlardan -ketooksimlerin elde edildiği yöntemdir. Alkil nitritin kullanılrnası nedeniyle reaksiyon hem asit hem de bazik ortamda gerçekleştiri1ebilir.



3)Primer aminlerin H_2O_2, persülfat asidi gibi yükseltenlerle yükseltgenmesinden [8];



4)Alfa Hidrojeni taşıyan alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesinden [8];

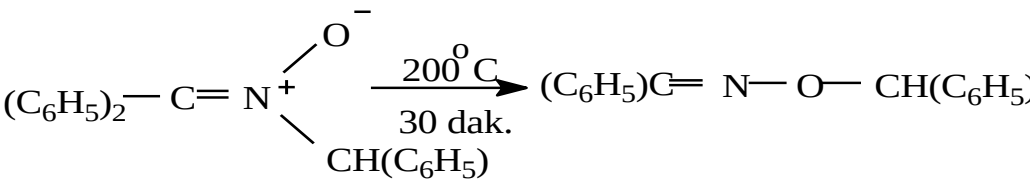


Disiyan-di-N-oksit katılmasıyla; Disiyan-di-N-oksitin primer ve sekonder aminlerle, OH ve SH gruplarına katılması suretiyle vic-dioksimler elde edilmektedir.[9]

Disiyan-di N-oksit anti-diklor glioksimin apolar çözücülerde -5 ^{0} C de 1N Na_2CO_3 çözeltisi ile muamelesinden elde edilir[10].

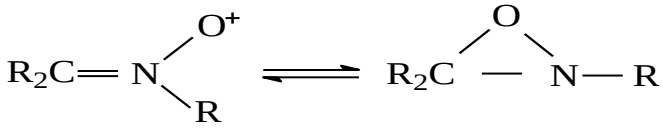
2.5. Oksimlerin Reaksiyonları [11]

Oksimlerin reaksiyonları kinetik olarak birinci dereceden ve intra molekülerdir Benzofenon N-benziloksim buna uymamakla birlikte benzaldehit ve benzofenonimin gibi açıklanabilir ürünler verir [12].



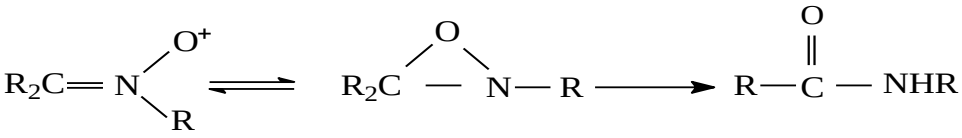
Şekil 2.3 Benzaldehit ve benzofenonimin oluşumu

Diğer bir oluşum oksijen, karbon ile bir halka yaparak oksaziridin bileşiklerini meydana getirmektedir. Bu bileşiklerden nitronlardan daha yüksek enerji seviyesinde bulunurlar ve karanlıkta bekletilince kolaylıkla geri dönerler.



Şekil 2.4 Oksaziridin oluşumu

Aldonitronların türevi olan oksaziridinler aynı koşullarda daha ileri giderek amidlere dönüşebilirler

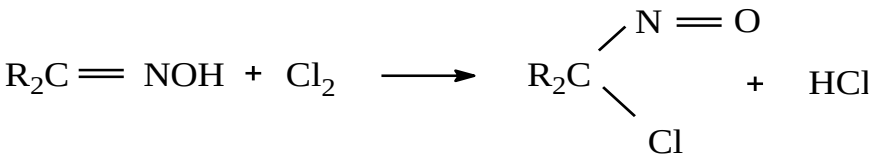


Şekil 2.5 Amid oluşumu

Oksimler geçiş metalleri ile kompleksler o1uştururlar. Şelat yapısındaki α-ketooksimler, α-dioksimier ve o-hidroksibenzaldoksimler en çok bilinenleridir. Suda çözünmez ama çoğu organik çözücülerde çözünürler. Amfi-oksimler de kompleks o1uşturur ama daha az kararlıdırlar. Renk şiddeti de anti-formuna göre zayıf olan amfi-kompleksini kolayca anti-komplekslerine dönüştürürler.

Nitronlar doymamış C=C veya C=N grupları ile l,3-konumlarında halka oluşumu yaparak ya beş üyeli isoksazolidin veya 1,2,4-oksadiazolidinleri oluştururlar

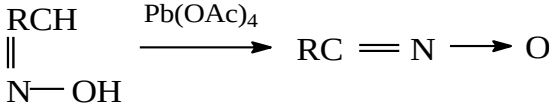
Oksimler klorlanınca nitrozo biIeşiklerine dönüşürler (Şekil 2.6)



Şeki1 2.6 Oksimlerin klorlanma ürünleri

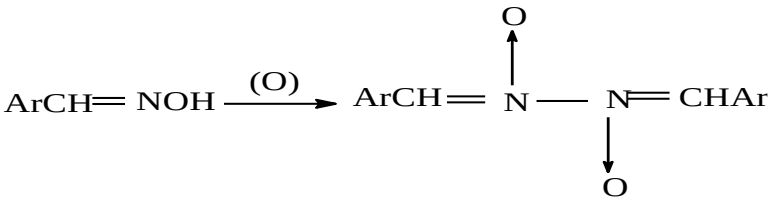
Bu tür bileşikler oksimlerin ketonlara yükseltgenmesindeki ara ürünlerdir. Aldoksinler

$Pb(OAc)_4$ ile nitril oksitlere dönüşürler (Şekil 2.7)



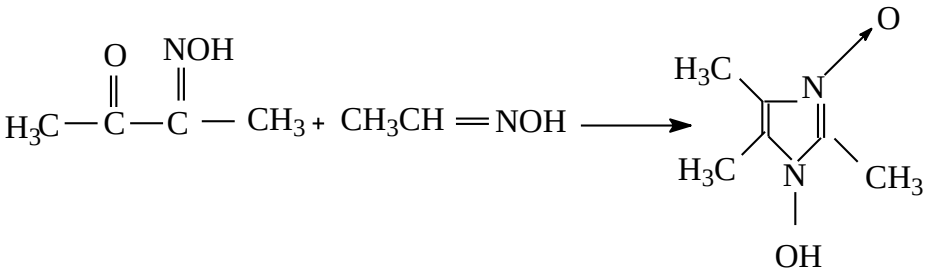
Şeki1 2.7 Aldoksimlerin nitril oksitlere dönüşümü

Aromatik aldoksimlerin oksidasyonunda da benzer reaksiyonlar gerçekleşir. (Şekil 2.8)



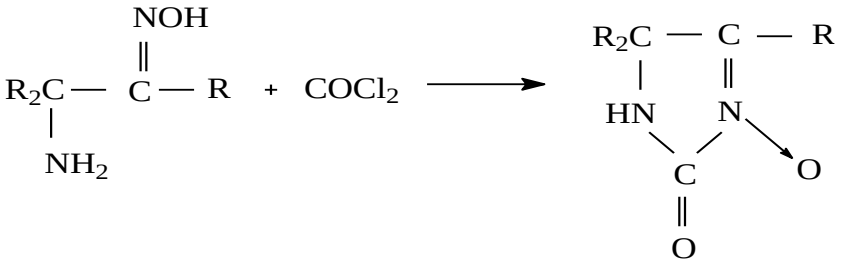
Şekil 2.8 Aromatik aldoksimlerin oksidasyonu

α-keto oksimlerin aldoksimlerle kondenzasyonu sonucu N-hidroksi imidazol N'-oksitler o1uşur (Şeki1 2.9)



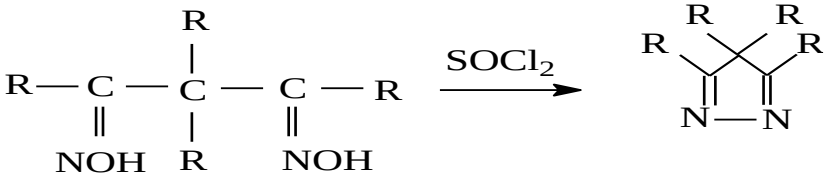
Şekil 2.9 α-keto oksimlerin kondenzasyonu

α-amino ketoksimler fosgenle halkalı yapıdaki oksitlere dönüşürler (Şekil 2.10)



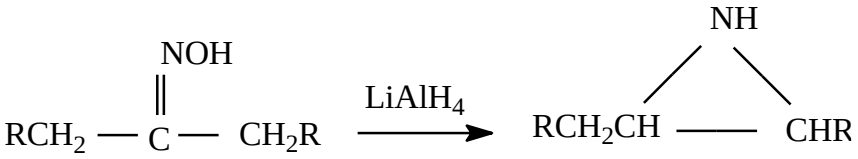
Şekil 2.10 α-amino ketoksimlerin fosgenle reaksiyonu

1,3-dioksimler $SOCl_2$ ile pirazol N-oksitlere dönüşürler (Şekil 2.11.)



Şekil 2.11 Oksimlerden pirazol N-oksit oluşumu

Oksimlerin $LiAlH_4$ ile olan reaksiyonunda aziridinler oluşur (Şeki1 2.12.)



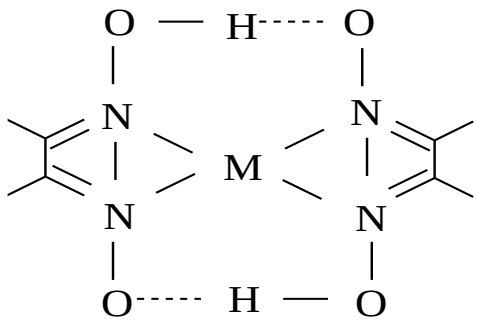
Şekil 2.12 Oksimlerden aziridinlerin o1uşumu

Qksimlerin en çok bilinen reaksiyonlarından biri Beckman dönüşümüdür. Oksimlerin amidlere katalizör kullanılarak izomerleştirildiği Beckman çevriminde katalizör olarak H_3P0_4, H_2S0_4 veya P_20_5 kullanılmaktadır.Farklı özellikte diğer bir reaksiyonu nitro biIeşik1erine yükseltgenmesidir. Reaksiyon hızı yavaş olup, azotoksidül çıkararak ketonuna dönüşür.Oksimler hidroksilaminler gibi kolayca oksitlenemezler. Hidrolizlenmedikçe fehling veya tollens reaktiflerini genellikle indirgeyemezler. Daha kuvvetli reaktifler reaksiyonlara çeşitlilik getirir. Bununla birlikte, peroksitrifloroasetik asit ketoksimleri mononitroalkanlara dönüştürür .

Oksimlerin diğer bir önemli reaksiyonu aminlerle kondensasyona girerek Schiff bazı o1uşturma1arıdır. Hidroksilamin çıkışı ile meydana gelen reaksiyonlarda yeni halka yapıları da meydana gelmektedir.

2.6. Vic.Dioksimler [13]:

Metal vic-dioksimatların detaylı yapıları X-ışınları çalışmaları ile aydınlatılmıştır. Çoğu durumlarda düzlemsel yapının varlığı ispatlanmıştır. (Şekil 2.13)



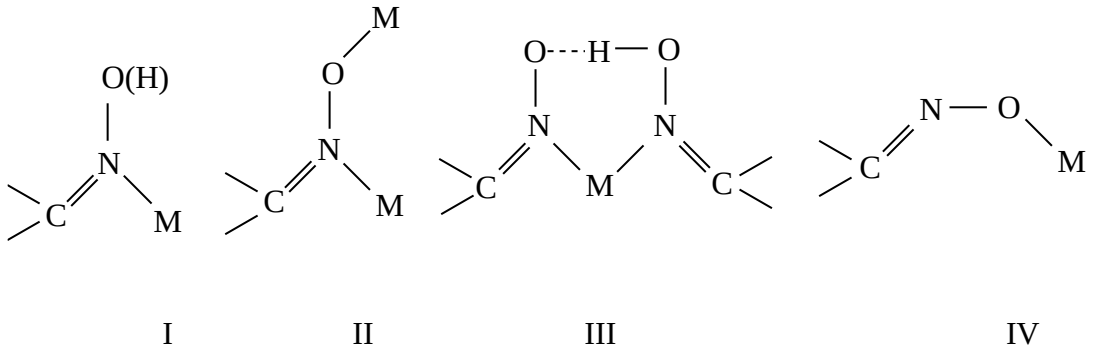
Şeki1 2.13 Oksim komplekslerinde düzlemsel yapı

Metal ve metalin oksidasyon derecesine bağlı olarak düzleme dik olarak komplekste eksenel bir veya iki tane ligand olabilir. İdeal halde kompleks D_2h simetrisindedir. Pratikte simetri distorsiyonlara bağlı olarak düşük düzeydedir. Kompleksleşme sonucunda N-O bağı kısalırken, C=N bağı pek etkilenmez. OH..O stretching ve bending titreşimleri genellikle 2200-2400 cm^{-1} ve 1600-1800 cm^{-1} arasında gözlenir. Her iki band da geniş ve zayıftır, ama bending titreşimleri deneysel olarak daha kolay görülür. Örneğin kristal dimerik bakır dimetil glioksim kompleksinde 2 farklı OH frekansına bağlı olarak 2650 ve 2382 cm^{-1} de iki ayrı pik gözlenir. n-Butilamin içeren kloroformdaki çözeltide 2375 cm^{-1} de OH için tek pik görülür çünkü çözeltideki durum, katı haldekinden çok farklıdır. Çözelti durumunda muhtemelen n-bütilamin katılımından dolayı monomerik hal söz konusu olur ve tek bir band görülür.

Nikel dimetil glioksimin kuvvetli alkali çözeltileri oksijen absorblar ve renk kırmızı olur. Absorpsiyon reaksiyonu iki kademede gerçek1eşir. İlk kademede hızlı ve reversıbl bir oksijen katılması olur. Bağlanmış olan oksijen ısıtmayla veya çözeltiden inert gaz geçirilmesiyle uzaklaştırılabilir. İkinci kademe ise kompleksin bozunmasına kadar giden ve irreversibl bir oksidasyonu içeren yavaş bir reaksiyon olarak gerçekIeşir. Oksidasyon ürünlerinin yapısı pek bilinmemekle birlikte Nikel(IV) tuzunun oluştuğu düşünülmektedir. Anti-dioksimlerin Nikel komplekslerinin amfi-dioksim komplekslerinden daha kararlı olduğu tespit edilmiştir. Anti-Nikel kompleksinin amfi-Nikel kompleksine dönüşümü asit ile yapılabilir.[14]. Oksimlerin syn- formu metal kompleksleri oluşturmaya e1veriş1i değildir. Anti-izomerler alışılmış kırmızı renktedir. Nikel(II) komplekslerinin cis trans- izomerisi asimetrik vic-dioksimler için söz konusudur. Her iki form da iki katlı eksen simetrisindedir. Cis-izomer durumunda eksen koordinasyon düzlemindedir. Trans-izomerde ise simetri ekseni koordinasyon düzlemine dik durumdadır. Visinal dioksimler birkaç çeşit geometrik izomer oluşturur1ar örneğin kamforkinon dioksimin 4 izomeri vardır. Bu geometrik izomerler çeşitli metal kompleksler verirler. (E,E)-dioksimat ligandları dimetilglioksimata benzer şekilde N,N-koordine metal kompleksleri, (E,Z)-dioksimat ligandları ise N,O koordine metal kompleksleri verirler.

2.7. Oksimlerin Kompleksleri

Oksimler, geçiş metallerinin çoğu ile sağlam kompleksler yaparlar. Metallerle olan bağ1anma şekilleri aşağıda gosteri1miştir [15].



I II III IV

Şekil 2.14 Oksimlerin metallerle bağlanma şekilleri

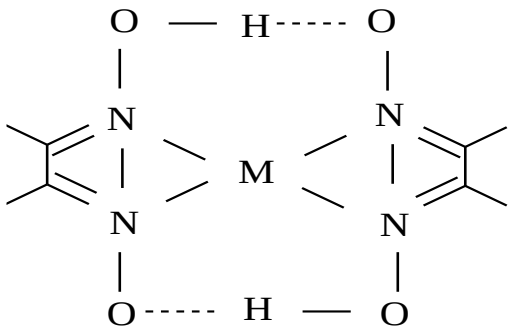
I de oksim konjuge baz olarak davranmış, III de birisi konjuge baz olarak etki edip, diğerleriyle hidrojen köprüsü yapmıştır. En yaygın yapılar I ve III olup, II ye IV tipindekiler pek yaygın değillerdir.

Basit oksimlerde bir oksim grubu ligand olarak etki eder. Bunların Cu(II), Ni(II) ve Co(II) tuzları ile M(Oksimn)X_2 (n=2,4 X=C1) tipinde kompleksler verdikleri bildirilmektedir(9).

Örneğin; X-ışınları yapı analizi Ni(II) nin asetaldoksimlele verdiği komplekste Ni atomunun, aynı düzlemde bulunan dört N atomuna bağlandığını göstermiştir(l0)

Basit oksimlerin [Pt(okm)4]Cl2, [Pt$(NH_3)_2$(oksim)$_2$C1$_2$ şek1inde platin kompleksleri ile [Pd(asetat) (oksim)] yapısında trimerik Pd(II) kompleksleri de bildirilmiştir.

Vic-dioksimler, geçiş elelementleri ile şelatlar verirler. Altı üyeli şelatlar verdikleri de görülmektedir. X ışınları çalışmaları bu komplekslerin formüldeki gibi planar olduklarını göstermiştir.



Şekil 2.15 Oksim komplekslerinde düzlem yapı

C=N ve N-O bağ uzunlukları sırayla 1,30 ve 1,34A^0 olup, serbest oksimlere göre C=N bağı pek değişmemesine rağmen, N-O bağı önemli ölçüde kısalmış ve CNO açısı da 10° açılmıştır [15].

Molekül içi hidrojen köprü bağının uzunluğu 2,4 -2,67A°arasında değişmektedir. Bu uzaklık 2,5 A° ın altında olduğunda H atomu O atomları arasında simetrik, üstünde olduğunda ise asimetrik olarak yerleşmiş olup O.. .H. . .O açısı 175° dir. Ayrıca bu uzaklık atomik çap arttığında Ni<Pd<Pt sırasına göre artmaktadır.

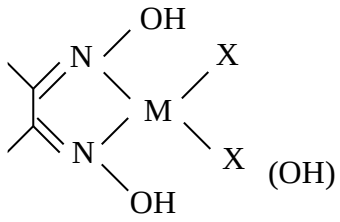
Dimetil glioksimin B_{12} vitamini için bir model bileşik olarak kullanılabileceği anlaşıldıktan sonra vic-dioksimlere ilgi büyük ölçüde artmıştır. Bu oksimin Co(III) kompleksi ilk defa 1907 yılında Tschugaeff tarafından izole edilmiş [15], daha sonra yapılan çalışmalarda oktahedral yapıdaki bu komplekste iki dimetilglioksim molekülündeki 4 azota ilaveten eksenel doğrultuda bir ligand(piridin, trifenilfosfin v.s.) ve bir halojen ile koordinasyon bağı oluşturduğu anlaşılmıştır [16]. Bu komplekslerde Co(III), $NaBH_4$ ile azot atmosferinde koloylıkla Co(I) 'e indirgenmektedir.İndirgenmiş kobalt taşıyan bu komplekse vitamin B_{12},ye benzer şekilde "kobaloksim" adı verilrnştir. Oktahedral yapıdaki Co(I) kompleksi hava oksijeni ile kolayca Co(II) üzerinden Co(III)'e yükseltgenmektedir

Diaminoglioksim ise Co(II) ile iki ligand taşıyan kare düzlemsel veya üç ligand taşıyan oktahedral bir kompleks vermektedir [17],[18],[19].

Vic-dioksimier Ni(II) ile sp^3 konfigürasyonunda tetrahedral, dsp^2 konfigürasyonunda ise kare düzlemsel kompleks verebilmekte,bu da renklerinden ayırdedilmektedir.

Cu(II) ise genellikle kare düzlemsel yapıda 1:2 kompleksler vermesine rağmen susuz Cu(II) tuzları ile çalışıldığında 1:1 kompleks verdiği de görülmüştür [20].

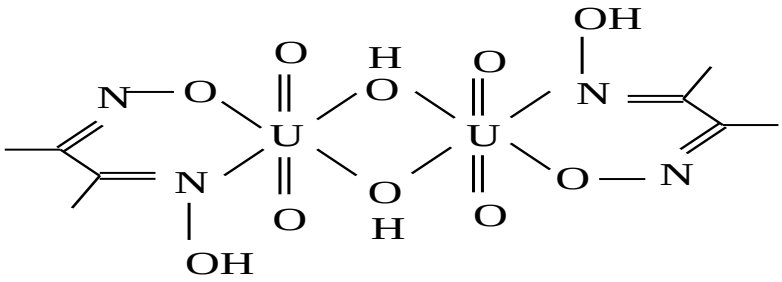
Vic-dioksimlerin Zn ye Cd kompleksleri de yapılmaktadır.
Şekilde görüldüğü gibi $M(Oksim)X_2$,$M(Oksim)(OH)_2$, M(Oksim)(OH)X şeklinde tetrahedral kompleksler elde edilmektedir [21]



(X= HALOJEN)

Şekil 2.16 Oksimlerde tetrahedral yapı

Bazı Cd ve Zn komplekslerinde, metal iyonu oksimlerden birinin N atomu, diğerinin O atomu üzerinden koordinasyona girerek altılı şelat oluşturur. Uranil katyonu vic-dioksimlerle 1:1 veya 1:2 metal/ligand oranında şelatlar teşkil etmektedir [22]. Şekilde görüldüğü gibi, O üzerinden koordinasyonun gerçekleştiği dimerik uranil kompleksleri elde edilmiştir .



Şekil 2.17 Dimerleşmiş Uranil kompleksi

KULLANILAN MADDE VE ALETLER

3.1. Maddeler

Potasyum hidroksit, dietilester malonikasit, karbon disülfür, dioksan,eter, etanol, metanol, DMSO, diklormetan, petrol eteri, nikel(II)klorür, bakır (II) klorür, nikel sülfat, kobalt (II) klorür,uranil asetat, kobalt asetat Merck, Aldrich ve Fluka firmalarının kimyaca saf madde ve çözücüleridir.

3.2. Aletler

Infrared spektrofotometresi	: Perkin Elmer 983
Ultraviyole- Visible Spektrofotometresi	: Varian DMS 90
NMR Spektrofotometresi	: Bruker AC-200 MHz
Elementel Analiz	: Carlo Erba 1106
Kütle Spektrometresi	: VG ZabSpec-FAB

DENEYSEL KISIM

4.1. Başlangıç Maddelerinin ve Yeni maddelerin Sentezi

4.1.1. Klor glioksim

62,9 g (0,9 mol) Hidroksil amin hidroklorür (460 cc) kadar suda çözülür.47,7 g (0,45 mol) Na_2CO_3 ile nötralleştirilir. (Ortama Na_2CO_3 katı olarak pH = 6.8 oluncaya kadar ilave edilir).Çözelti sıcak ise soğutulur ve üzerine 50 g (0,3 mol) kloral hidrat katı olarak çok yavaş ilave edilir.Aksi halde bozunup $CHCl_3$ olarak çıkar.Bu arada toplam hacmin 250 cc üzerine çıkmaması sağlanır.çöken tabaka tabaka madde –10,-20°ye kadar soğutulur ve damlalar halinde 0°yi geçmeyecek şekilde ortama 54g/100cc NaOH çözeltisi ilave edilir.Meydana gelen sarı berrak çözelti soğutularak (-15°) 0° C yi geçmeyecek şekilde %98 H_2SO_4 ile pH=4 olacak şekilde nötralleştirilir.Bu arada beyaz koyu bulamaç halinde madde oluşur.Madde oda sıcaklığına gelinceye kadar kendi halinde karıştırılır,sonra süzülür.Katı madde karışımından eterle 5*50 cc ekstraksiyon yapılır.(Katı madde iyice kurutulmazsa eterin dibinde su ayrılıyor bundan dolayı tam kurutmaya gerek yok) Evaporatörde eteri geri alınarak Amphi klor dioksim elde edilir.Bu madde sudan kristallendirilebilir.

4.1.2. Klor anti glioksim:

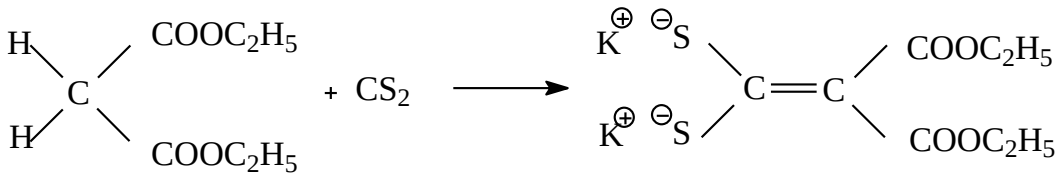
Kristalize amphi glioksimin her gramına 2-3 cc gelecek şekilde % 36,5 HCl de su banyosunda 40-50 ° de çözülür.Bir süre bu sıcaklıkta karıştırılınca tamamen çözülür.Çözülme tamamlanınca süzülür.Soğutulunca kristal halde Antiklor glioksim çöker.E.N = 169-170 ° C

4.1.3. Diklor glioksim:

Kristalize klor anti glioksim gram başına 30-35 cc %5 HCl de çözülür ve 0°civarında içinde Cl_2 gazı geçirilir.Önce yeşerme olur,sonra beyaz çökelme meydana gelir.20 30 dakika kadar Cl_2 geçirdikten ve çökmenin tamamlandığından sonra 1-3 dakika hava geçirilerek Cl_2 fazlası ortamdan uzaklaştırılır.Süzülen çökelek su ile iyice yıkanır.Eterle ekstrakte edilir.Beyaz kristalize diklor glioksim E.N =201 –210° MA=157

4.1.4. Potasyum ditiolat

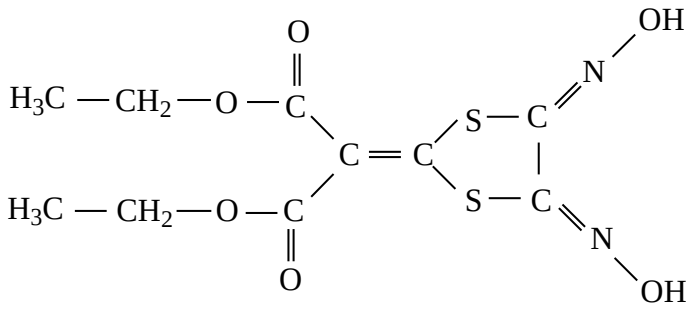
Havanda toz haline getirilmiş 1,12 g (0.02 mol) KOH 100 ml'lik bir balona konur. Üzerine 10 ml'lik kuru dioksan ilave edilir.Ortamdan azot gazı geçirilerek karıştırılır. Diğer taraftan 1,6 g (0.01 mol) malonik asit dietil esteri 25 ml'lik erlene konur.Bunun üzerine 0.76 g (0.01 mol)CS_2 ,10 ml kuru dioksan da ilave edilip karışması sağlanır. 2. karışım birinci karışımın üzerine 50 ml 'lik damlatma hunisi ile sıcaklık 10 ^{o} C'yi geçmeyecek şekilde damla damla ilave edilir. İlave esnasında önce turuncu sonra sarı renkli çökelek oluşur.Bu karışım 10 dakika kadar daha karıştırılır.Bu esnada azot gazı geçişi hızlandırılır.Karışımın üzerine 25 ml kadar soğuk eter ilave edilip 10 dakika kadar daha karıştırılır.Oluşan çökelek mümkün olduğu kadar hava ile az temas ettirilerek süzülür.Çünkü elde edilen ara ürün oksijenli ortamda bozunmaktadır.Önce 1/1 Dioksan – Eter soğuk karışımıyla yıkanır.Sonra tekrar soğuk eterle yıkanır.Buradan %100 verimle 3.1 g ürün elde edilir.



Şekil 4.1 Ditiolat ara ürünü

4.1.5.Bis dietil 2-(4,5-dihidroksiimino-1,3-ditiyolan-2 yliden)malonat

Elde edilen ara ürün hava ile olabildiğince az temas ettirilerek 25-30 ml lik erlende saf su ile çözüldü ve damlatma hunisine konuldu.Diğer yandan 1,57 g diklor anti glioksim 10-15 ml kadar etonalle bir balonda çözüldü ve soğutularak üzerinden azot gazı geçirilmeye başlandı.Bunun üzerine damlatma hunisine koyduğumuz çözelti damla damla 5-10 dakika içerisinde ilave edildi.Damlatmanın sonlarına doğru bulanma ve çökelme görüldü.Buzla soğutulan ve azot başlığı takılan balon 12 saat oda sıcaklığında karışmaya bırakıldı.Karışım süzülerek bol su ile yıkandı.Açık sarı renkli ligand vakum etüvünde 72 saat kurutuldu.Verim %73.45 E.N=165 °C M.A=320g/mol



Şekil 4.2 .Bis dietil 2-(4,5-dihidroksiimino-1,3-ditiyolan-2 yliden)malonat

4.1.6. Bis dietil 2-(4,5-dihidroksiimino-1,3-ditiyolan-2 yliden)malonato Nikel(II) Kompleksi:

0.06g (0.25mmol) g $NiCl_2.7H_2O$ 5 ml EtOH de ısıtılarak çözülür (pH 5,5).
0,156 g (0.5mmol) ligand 5 ml EtOH hafif ısıtılarak çözülür.(pH 4,5).Bu iki karışım karıştırılır, pH 3-3,5 arasına gelir, renk değişimi çok az gözlenir.Çok seyreltik NH_3 damla damla pH 5-5,5 arasına gelecek şekilde ilave edilir.Bu esnada renk kırmızı kahverengiye doğru değişir.40 ° C kadar 1 saat ısıtılır.Bu arada yavaş yavaş çökme başlar. Verim %92.57

4.1.7. Bis dietil 2-(4,5-dihidroksiimino-1,3-ditiyolan-2 yliden)malonato Kobalt (II) Kompleksi:

0.06 g(0.25mmol) $CoCl_2.7H_2O$ 5 ml EtOH de ısıtılarak çözülür (pH 5,3).

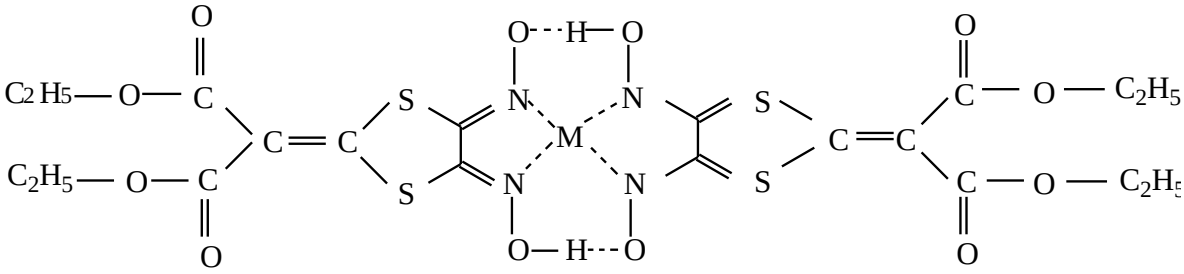
0,156 g (0.5mmol) ligand 5 ml EtOH hafif ısıtılarak çözülür.(pH 4,5).Bu iki karışım karıştırılır, pH 3-3,5 arasına gelir, renk yeşil olur.Çok seyreltik NH_3 damla damla pH 5-5,5 arasına gelecek şekilde ilave edilir.Bu esnada renk kahverengiye doğru değişir.40^o C kadar 1 saat ısıtılır.Bu arada yavaş yavaş çökme başlar. Verim % 91.78

4.1.8. Bis dietil 2-(4,5-dihidroksiimino-1,3-ditiyolan-2 yliden)malonato Uranyum (II) Kompleksi:

0,18 g(0.5mmol) Uranil Asetat 10 ml EtOH ısıtılarak çözülür.(pH 6.0).0,156 g (0.5mmol) ligand 5 ml EtOH hafif ısıtılarak çözülür.(pH 4,5).Bu iki karışım karıştırılır.pH 5,5 olur ve çözelti berraktır.Çok seyreltik NH_3 çözeltisi pH 5,8 oluncaya kadar birkaç damla damlatılır ve krem-sarı çökelek oluşur. Verim % 65.45

4.1.9. Bis dietil 2-(4,5-dihidroksiimino-1,3-ditiyolan-2 yliden)malonato Cu (II) Kompleksi :

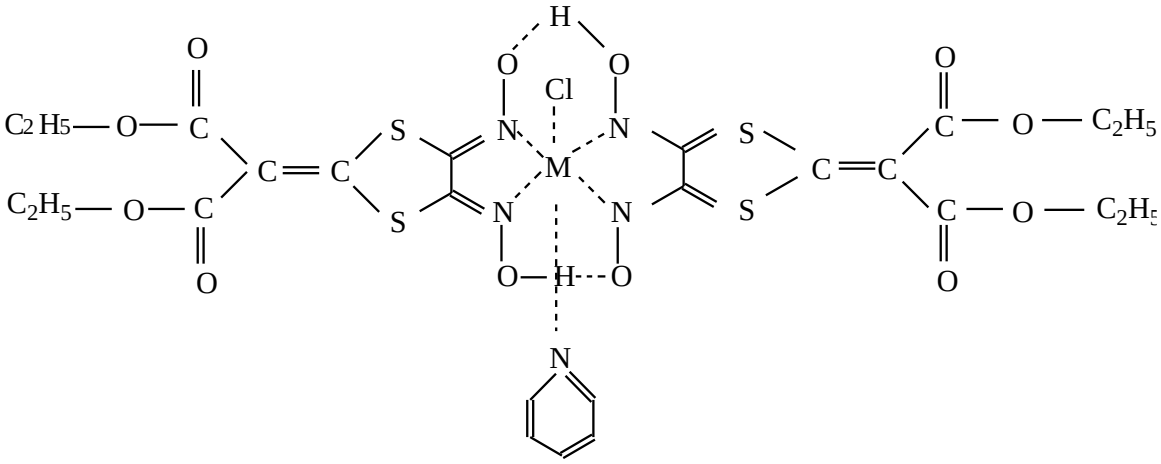
0,045 g (0.25mmol) $Cu(CH_3COO)_2$ 10 ml kadar sıcak EtOH de çözülür.0,156 g (0.5mmol) ligand 5 ml kadar EtOH de çözülür.pH = 4,8.İki çözelti karıştırıldığında koyu kahverengi kompleks oluşur.10 dakika kadar daha su banyosunda ısıtılır.Son pH = 4,30 olur. Verim %73.34.



Şekil 4.3 Ligandın Metal kompleksleri

4.1.10. $(LH)_2$ BClCo Komplekslerinin sentezi (B=Piridin)

0,32 g ligand (1mmol)20 ml etanolde çözünür.Bu çözeltiye karıştırarak 0,119 g (0,5 mmol) $CoCl_2.6H_2O$'nun 25 ml etanolde hafifçe sıcak çözeltisi ilave edilir.4 mmol piridin bu karışıma ilave edilerek 2 saat hava geçirilir.Karışım kırmızı kahverengi bir renk alır.Kompleks süzülür.



Şekil 4.4 Diamanyetik Co(III) kompleksi

4.1.11. $(LH)_2BClCo$ Komplekslerinde Co (III) ‘ün Co (I) ‘e indirgenmesi

0,43 g (2 mmol) LH_2 $Cl(C_5H_5N)Co(III)$ kompleksi metanolde çözünür.Bu çözeltiye azot gazı altında 0,055 g (1,5 mmol) $NaBH_4$ ilave edilir.Rengin koyu laciverte döndüğü görülür.

SONUÇLAR VE YORUMLAR

Ditiyoglioksim türevleri, merkaptanların diklorogliоksim veya bunun alkali çözeltisi ile muamele edilmesiyle elde edilen disiyan - di – N – oksit ile reaksiyona sokulması suretiyle elde edilir.Diklorogliоksim ile reaksiyona girme açısından OH ve NH grupları ile karşılaştırılırsa , SH gruplarının en aktif olduğu tesbit edilir.[23] Ditiyoglioksim komplekslerinin çözünürlüğü, S üzerindeki sübstitüentlerden büyük ölçüde etkilenir.Sübstitüent olarak hacimli bir makrosiklik yapı olan 4'– tiyo – benzo – 15 – crown – 5 grubu bulunduğunda organik çözücülerde çok iyi çözünün bir ligand verdiği iken, [24] glioksim grubu tetratiyo makro halkasına kaynaşmış olduğunda elde edilen kompleksler hiçbir çözücüde çözünmemektedir. [25]

Bu çalışmada yeni bir ligand olarak malonik ester grubu ile kondense olmuş beş üyeli bir ditiyoglioksim halkası içeren bir bileşik olan 'Bis-dietil 2-(4,5-dihidroksiimino-1,3-ditiyolan-2 yliden) malonat (LH_2) sentez edilmiştir.

Başlangıç maddeleri olarak karbon disülfür ve dietil malonatın kullanıldığı birinci adım bazik ortamda gerçekleştirilmiştir.Literatürde bu aşamadan sonra dibrom etan ile reaksiyona sokularak yine beşli bir tiyo halkasına sahip bir bileşik elde edilmiştir.Bu tez kapsamındaki çalışmalarda potasyum tiyolat şeklinde izole edilen başlangıç maddesi doğrudan antidiklorglioksim ile reaksiyona sokulmuştur.Başlangıç maddesinin potasyum tuzu halinde bulunması herhangi bir baz ilavesine gerek kalmadan reaksiyonun tamamlanabilmesini sağlamıştır.Açık sarı renkteki ürün %73 verimle elde edilmiş olup erime notası 165 °C dir.En iyi metanol ve etanolde çözünen LH_2, eter, aseton, DMSO, pridinde de büyük oranda çözünmektedir.

LH_2 beklenildiği şekilde Cu (II), Ni (II) ve Co (II) iyonları ile metal / ligan oranı 1: 2, uranil ile ise 1 : 1 olan kompleksler vermektedir. [26]

Bu çalışmada elde edilen LH_2 ligandı ile komplekslerin yapıları spektral yöntemlerle aydınlatılmaya çalışılmıştır.LH_2 nin KBr tableti şeklinde alınan FTIR spektrumunda beklenen yapıyı doğruluyan titreşimler 3280 cm^{-1} γ (O-H), 2960 – 2840 cm^{-1} γ(C-H), 1620 cm^{-1} γ(C=N), 1320 cm^{-1} γ(C-O) ve 980 cm^{-1} γ(N-O) de ortaya çıkmıştır.Bu verilen literatürde benzer yapılar ile uyum göstermektedir.LH_2 nin DMSO içerisinde alınan ^{1}H-NMR beklenildiği şekilde bileşiğe ait üç kimyasal kayma 1:2:3 integral değerlerini göstermiştir.Zayıf alanda 13.1 ppm'de çıkan pik, OH gruplarının molekül içi hidrojen köprüleri oluşturduklarını işaret eder.OH grubuna ait tek bir pikin görülmesi, oksim gruplarının birbirlerine göre anti konumunda olabileceklerini belirtir.D_2O değişim deneyi ile kaybolan bu pik, oksim grubu için karakteristiktir.4.12 civarındaki kuartet, komşu metil grubu etkisiyle yarılmış metilen grubunun varlığını kanıtlar.Metil grubu da 1.26 ppm'de triplet olarak çıkmıştır.Spektrumda 2.5 ppm'de görülen pik dötorolanmamış DMSO 'dan, 3.48 ppm'deki şiddetli pik de ortamda bulunan sudan kaynaklanır.

LH_2'nin $(LH)_2Ni$ şeklinde gösterebileceğimiz Ni(II) kompleksi, anti-dioksim yapısı için karakteristik olan kırmızı turuncu renktedir.IR spektrumunda oksim OH gruplarını gösteren 3280 cm^{-1} deki pik yerini, bu alanı kapsayan H_2O molekülüne ait geniş bir absorpsiyon bandına bırakmıştır.Serbest liganddaki diğer absorpsiyon pikleri küçük kaymalarla yerini korumuştur.$(LH)_2Ni$'nin ^{1}H-NMR spektrumu 13.02 ppm'de H- köprüsünün oluştuğunu göstermektedir.4.21 ppm'deki CH_2 ve 1.22 ppm'deki CH_3 grubuna ait pikler liganddakilere benzemekte olup, kompleks oluşumu sonucunda piklerin yarılma etkisi azalmakta ve bir singlet görünümü kazanmaktadır.

$(LH)_2Co$ kompleksi, nikel analoğuna benzer bir şekilde hazırlanmış olup, rengi koyu kahverengidir.Bu paramanyetik kompleksin IR spektrumu beklendiği şekilde büyük ölçüde $Ni(LH)_2$'ninkine benzemektedir.B_{12} koenzimine benzer model bileşikler olarak vic-dioksim kobalt kompleksleri yoğun araştırma konusu olmuştur.Başlıca dimetilglioksim ve türevleri ile gerçekleştirilen bu çalışmalarda genel yöntem pridin, trietilamin veya trifenilfosfin gibi bir baz varlığında Co(II) kompleksinin hava oksijeni ile Co (III)'e yükseltgenmesini sağlamaktadır.Benzer yöntem, LH_2, $CoCl_2$ ve pridin içeren ortamdan hava geçirmek suretiyle elde edilen ürünün diyamagnetik özelliği burada da kanıtlanmıştır.Bu kompleksde deprotone- LH_2 ligandı ekvatoryal

konumlarda yer alırken,bir klorür iyonu ve bir pridin eksenel konumlardadır.Bir kuvvetle alan d_6 kompleksi olarak diyamagnetik olması beklenen yapıyı

^1H -NMR spektrumu doğrulamaktadır.Herşeyden önce kompleks beklenildiği gibi diyamagnetiktir.LH_2 ligandına ait pikler 13.01, 4.21 ve 1.22 ppm'de görülürken, pridin grubu 7.32, 7.12 ve 6.92'de üç pik vermiştir.Bu bileşiğin IR spektrumu 1500 cm^{-1} civarındaki pikin biraz genişlemesi dışında büyük ölçüde $Co(LH)_2$'ninkine benzemektedir.

Dimetilglioksimden çıkılarak hazırlanan Co(III) kompleksleri $NaBH_4$ etkisiyle Co(I)'e indirgenip parlak mavi bir renk alırken ,diaminoglioksim türevlerinde kompleksin parçalanması nedeniyle bu reaksiyon başarılı olamamaktadır.$Co(LH)_2(py)(Cl)$ kompleksi metanol / su karışımında $NaBH_4$ ile muamele edildiğinde koyu mavi bir indirgenmiş ürün çözeltisi elde edilmiştir.Her ne kadar nükleofilik özellik taşıması beklenen Co(I) çekirdeği üzerine alkillenme reaksiyonu başarılı olamamışsa da indirgenmiş ürün UV görünür bölge spektrumu ile de kanıtlanmıştır.Co(I) ve Co(III) komplekslerinin spektrumları karşılaştırıldığında 420 nm civarında oldukça şiddetli bir omuz Co (I) kompleksini
diğerinden farklı kılmaktadır.Bu çözelti açık havada bir saat bırakıldığında bu omuz kaybolup,Co (III) 'ün spektrumuna benzer bir şekle dönüşmektedir.Bu da indirgenmenin bir ölçüde tersinir olduğu şeklinde yorumlanabilir.

KAYNAKLAR

[1] **Huheey, J.E., Keiter, E.A and R.L**., 1993. Inorganic Chemistry-Principles of Structure and Reactivity, London, Harper Collins College Publishers.

[2] **Chakravorty, A.,** 1974. Structural Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes, *Coord. Chem. Rev.,* 13, s. 1-46.

[3] **Barany, A., Braude, E.A., Pianka, M.,** 1949. Azines and Related Systems .A comparision of the C:C and C:N chromophores. *J.Chem Soc.,* pp. 1898-1902.

[4] **Boyer, J.H., Toggweiler, U., Stoner, G.A.,** 1957. Spectrophotometric relations between furoxans and nitroso compouns. *J. Am. Chem. Soc*. Vol **79**, pp. 1748-1751.

[5**] Banks, C.V., Carlson, A.B.,** 1957. Determination of acidic dissociation constants of several vic-dioximes. *Anal. Chim. Acta.,* Vol **7**, pp. 291-301.

[6] **Borello, E., Colombo, M.,** 1957. Infrared Spectra and Structure of Glyoximes. Glyoxime and dihaloglyoximes. *Gazz. Chim. Ital.,* Vol **87** , pp. 615-629.

[7] **Patai, S.,** 1970. The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bound, Interscience Publ. , London.

[8] **Georg Thieme Verlag**., 1968. Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Band 10 / IV, p. 123-144, Stutgart.

[9] **Alexandrou, E.N., Nicolaiedes, D.N.,** 1969. Addition Reactions of Cyanogen-di-N-Oxide, *J. Chem. Soc.*, s. 2319.

[10] **Grundman, C., Mini, V., Dean, J.M. and Frommeld, H.D.,** 1965. Über Nitriloxide, IV-Dicyan-di-N-oxyd, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **687**, 191-214.

[11] **Freeman, J.P.,** 1973. Less Familiar Reactions of Oximes., *Chem. Rev*., Vol **73**, pp. 283-292.

[12] **Smith, P. A. S.,** 1966. The Chemistry of Open Chain Organic Nitrogen Compouns, Vol.**II**, , Benjamin, s. 29-67., New York.

[13] **Nakamura, A., Konishi, A., Otsuka, S.,** 1979. Chiral Metal Complexes. Part 5.Cobalt (II) and some other Transition-Metal Complexes of Chiral vic-Dioximate Ligands derived from D-Camphor and L-b-Pinene., *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., pp. 488-495.

[14] **Pedersen, B.S., Larsen, E.,** 1973. Anti amphi and cis-trans isomerism in some Bis(dioximate) nickel (II) Complexes. *Acta. Chem. Scand*., Vol **27**, pp. 3291-3301.

[15] **Chakravorty, A.,** 1974. Structural Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes, *Coord. Chem. Rev.*, 13, 1-46.

[16] **Bekaroğlu, Ö.,** 1974. Reactions and Mechanism of Complex Formations and Rearrangement From 'Cobaloxime' with some new Ligands, *Chimica Acta Turcica*, 2, 131.

[17] **Bekaroğlu, Ö., Sarısaban, S., Koray, A.R. and Ziegler, M.L.,** , 1977. Molekul und Kristallstruktur von Bis(diaminoglyoximato) kobalt(II) diaminoglyoxime, $Co(C_2H_5N_4O_2).C_2H_6N_4O_2$, Zeitschrift für Natürforschung, 32 b, 387-392.

[18] **Bekaroğlu, Ö., Sarısaban, S., Koray, A.R., Nuber, B., Weindenhammer, K., Weiss, J., and Ziegler, M.L.,** 1978. The Crystal Structure of Tris (oxamide oxime) cobalt (III) tricloride $Co(C_2H_6N_4O_2)_3Cl_3$, Acta Crystallographica, B., 343591-3593.

[19] **Sarısaban, S., Bekaroğlu, Ö.,** 1978. The Preparation and Thermal Decomposition of two Diaminoglyoxime Complexes, *Thermochimica Acta*, 25, 349.

[20] **Andoseh, I.N., Douglas, I., Egharevba, G.O. and Belombe, M.M.,** 1982. Synthesis and Characterization of Binuclear Adducts of Copper (II) Halides with some alfa-beta-Dione Dioximes, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 484, 203-209.

[21] **Taha, F.I.M., Moussa, M.N.H., Shallaby, A.M., El Dafrawy, M.M.,** Studies on chelate Compounds of Phenanthraquinone Mono- and Di-Oximes with some Transition Metals, Egyption J. of Chem.,19(5), (1978),735-750.

[22] **Israeli, Y.J.,** 1965. Le Complexe de L'acide Uranique avec La Dimethyl Glyoxime Monosodee.,*Bulletin de la Societee Chimique de France*, 199.

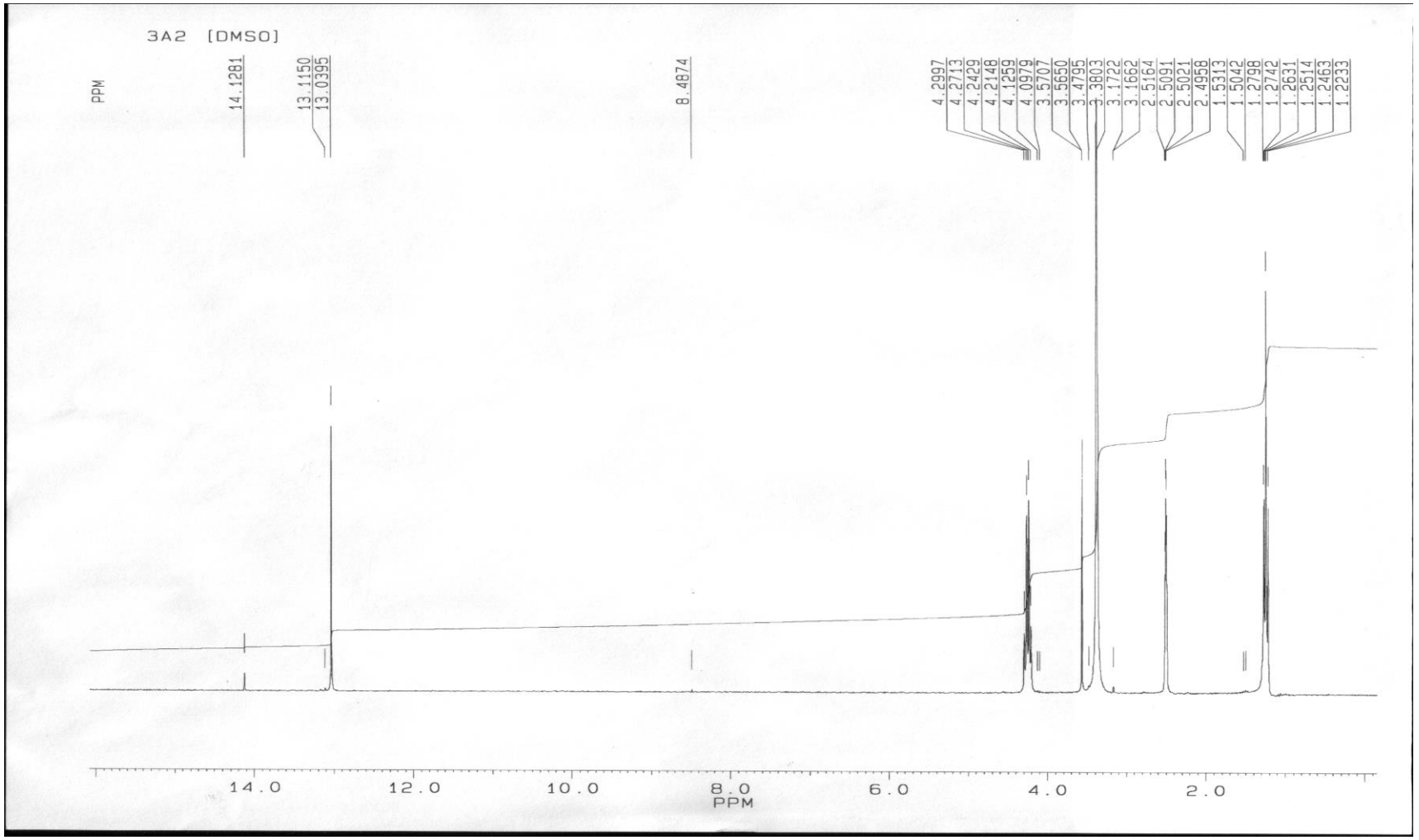
[23] **M.Koçak, Ö. Bekaroğlu.,** 1984. Synthesis of Ethan-1,2-bis(thioglyoxime) and its Complexes with Nickel(II), Copper(II), Cobalt(III), Cadmium (II) and Uranyl (IV),Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 14, 689.

[24] **V.Ahsen, F.Gökçeli, Ö.Bekaroğlu.**, 1987. Synthesis of S,S'-Bis (4'-benzol[15-crown-5]) dithioglyoxime and its complexes with Copper (II), Nickel (II), Cobalt (II), Cobalt (III), Palladium (II), Platinum (II) and Platinum (IV), *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1827.

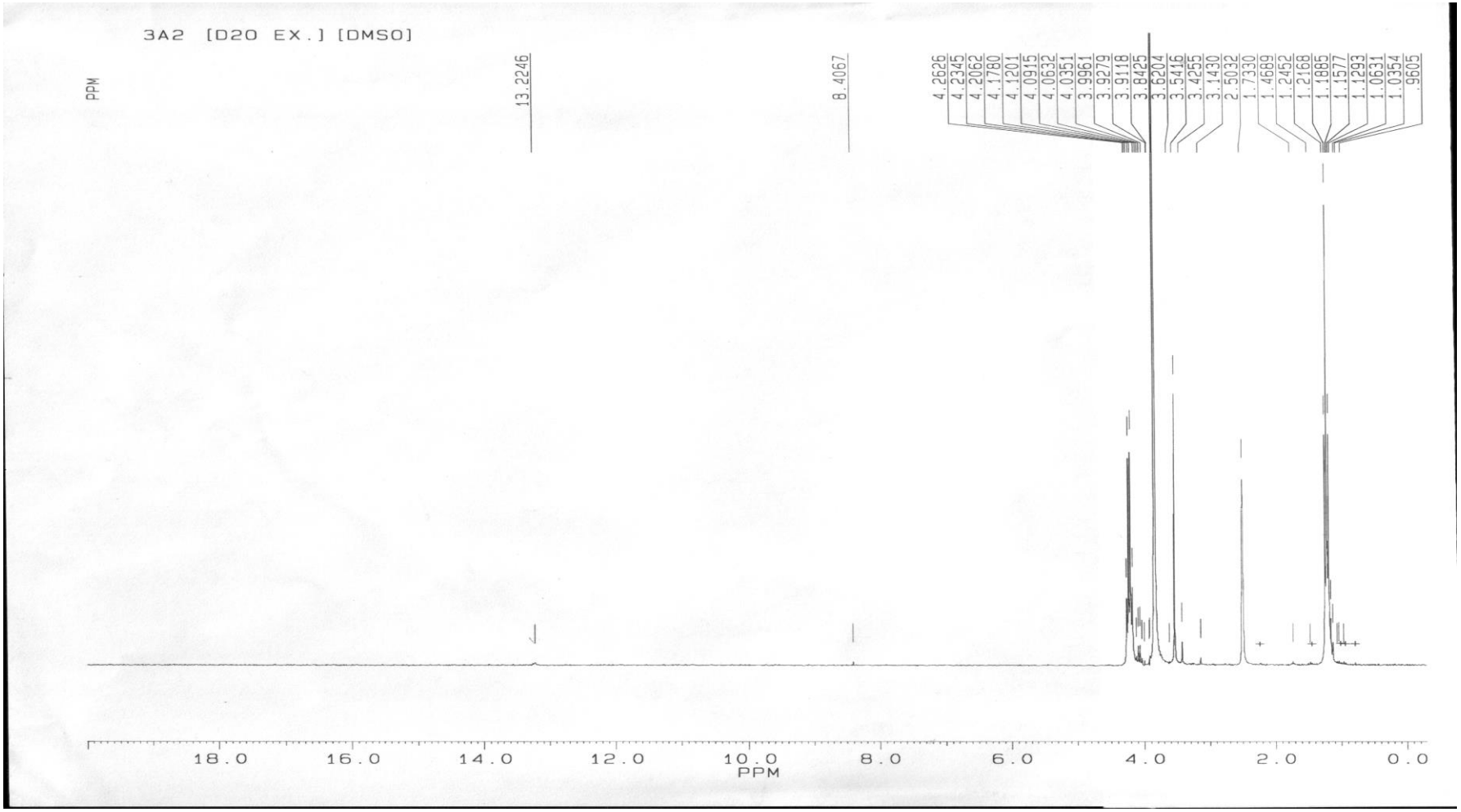
[25] **V.Ahsen, A.Gürek, A.Gül, Ö.Bekaroğlu.,** 1990. Synthesis of a 13- Membered Macrocyclic Tetrathiadioxime and its Mono and tri-nuclear Complexes with Tetrahedrally Co-ordinated Palladium (II),), *J. Chem. Soc. Dalton Trans*., 5.

[26] **A.Gül, Ö.Bekaroğlu.**, 1983. Synthesis of N,N'-Bis (4'-benzol[15-crown-5]) diaminoglyoxime and its complexes with Copper (II), Nickel (II), Cobalt (II), Cobalt (III), Palladium (II), Platinum (II) and Uranyl (IV), *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2537.

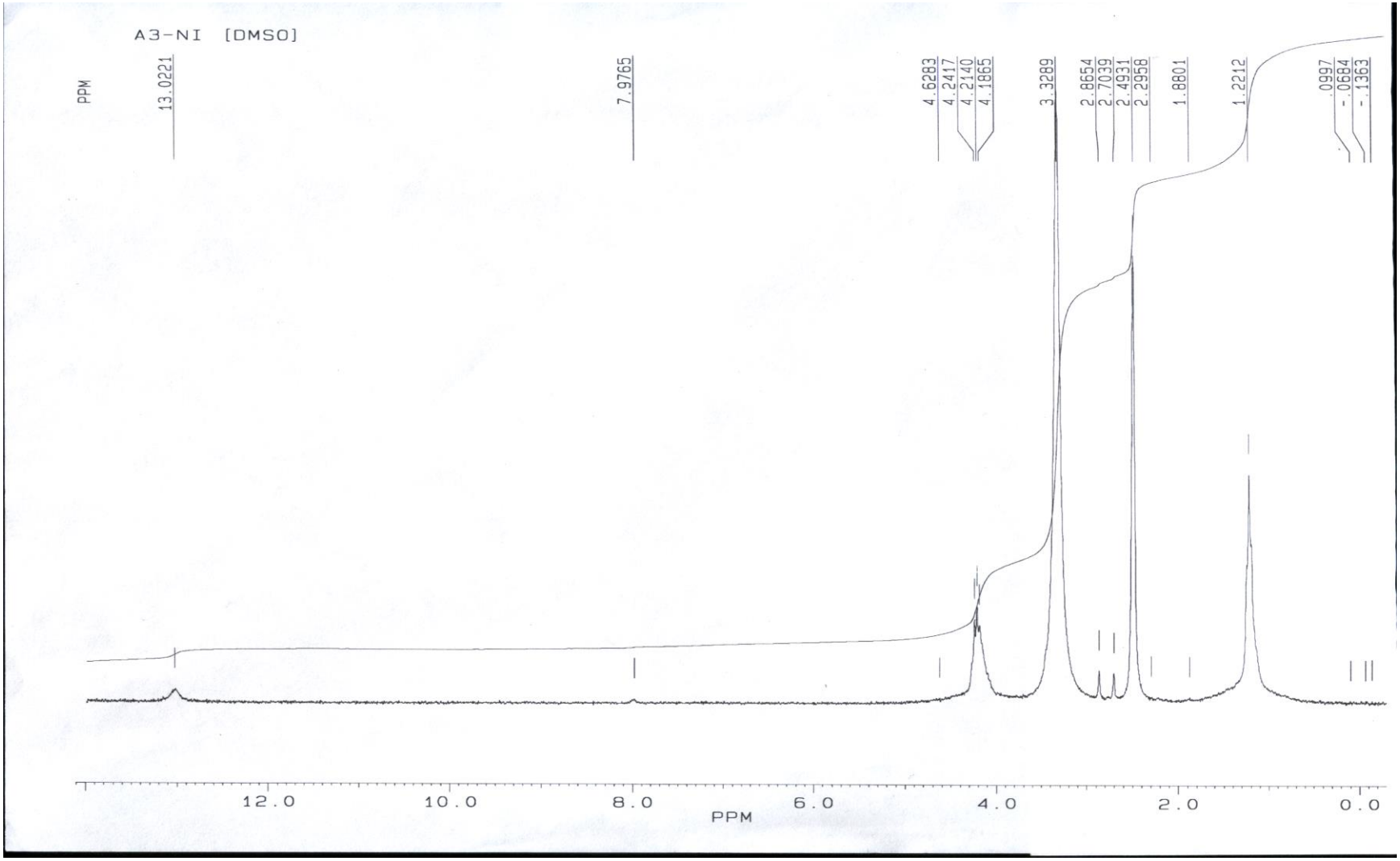
EKLER



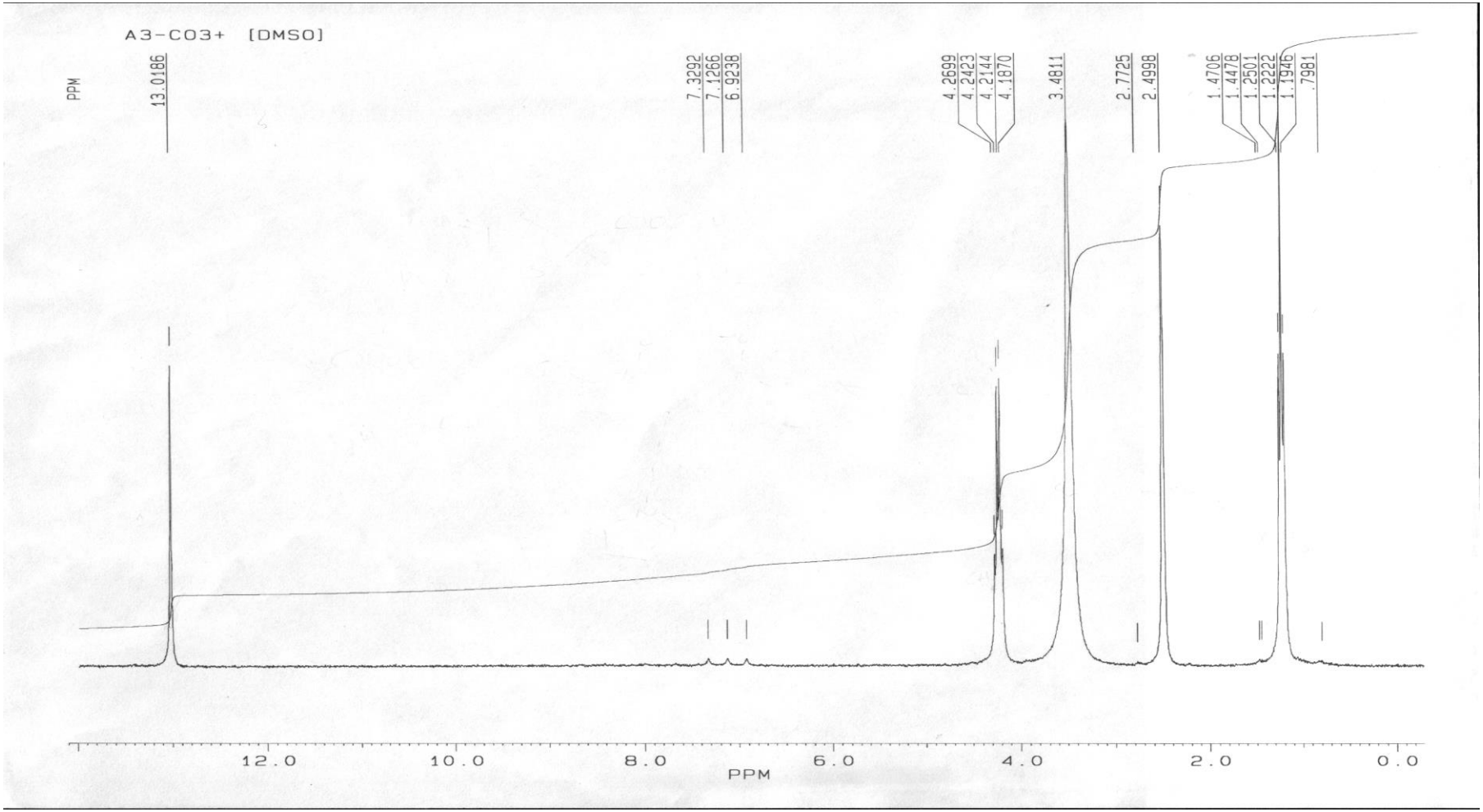
Şekil 1: Bis dietil 2-(4,5-dihidroksiimino-1,3-ditiyolan-2 yliden)malonat ^{1}H-NMR Spektrumu



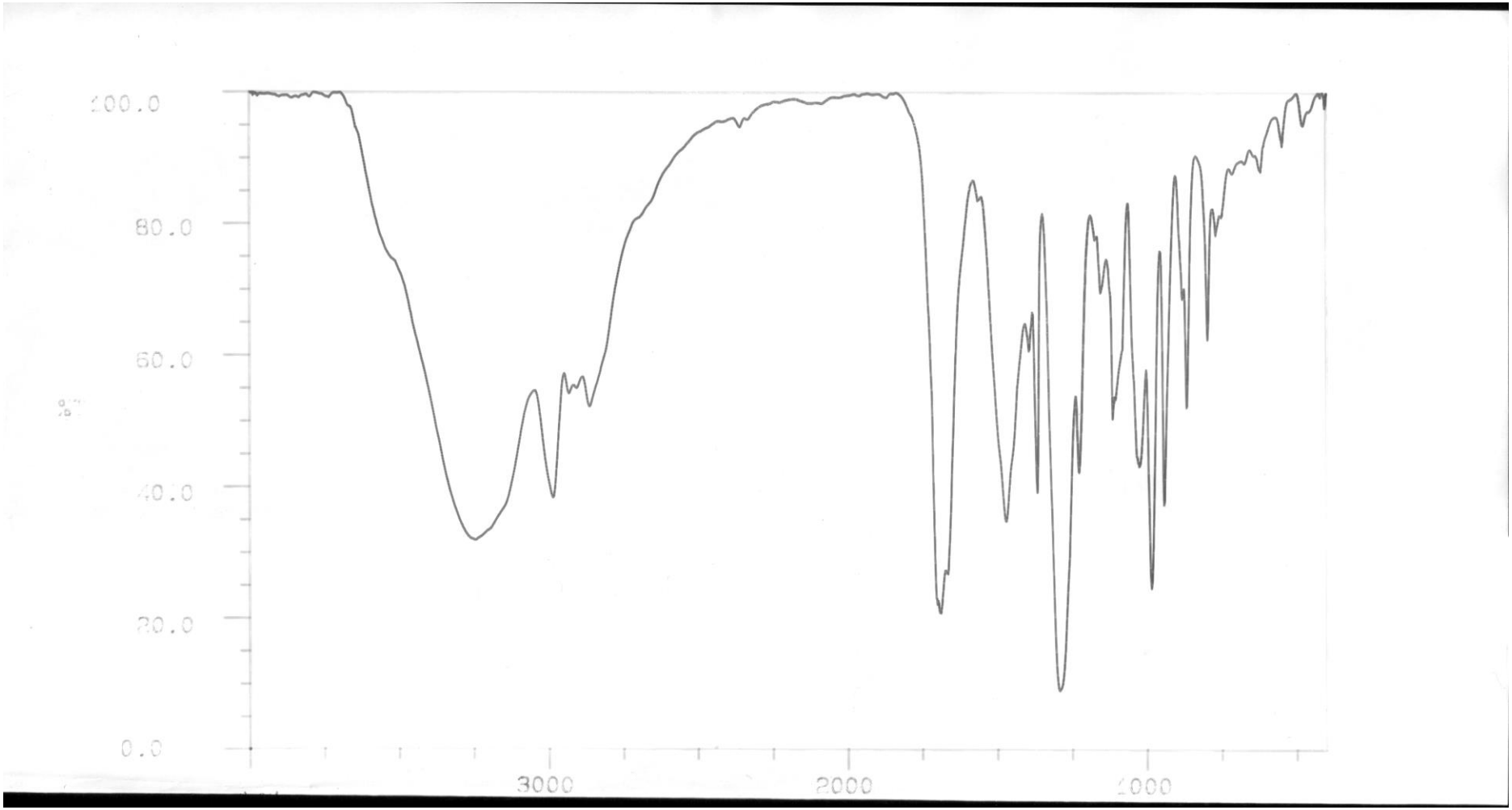
Şekil 2: Bis dietil 2-(4,5-dihidroksiimino-1,3-ditiyolan-2 yliden)malonat (D_2O Ex.) ^{1}H-NMR Spektrumu



Şekil 3: Bis dietil 2-(4,5-dihidroksiimino-1,3-ditiyolan-2 yliden)malonato Ni(II) ^{1}H-NMR Spektrumu

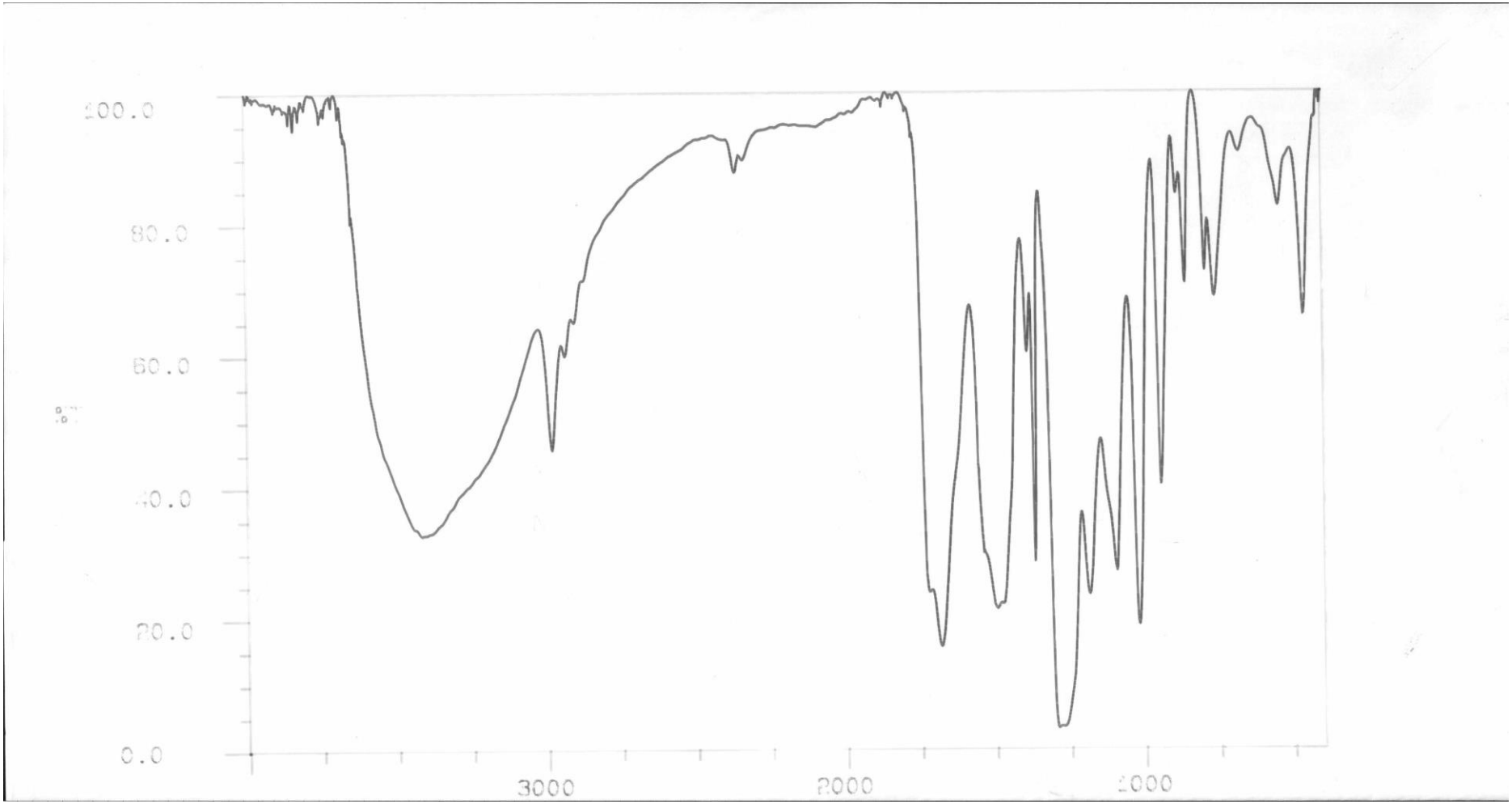


Şekil 4: Bis dietil 2-(4,5-dihidroksiimino-1,3-ditiyolan-2 yliden)malonato Co(III) ^{1}HNMR Spektrumu



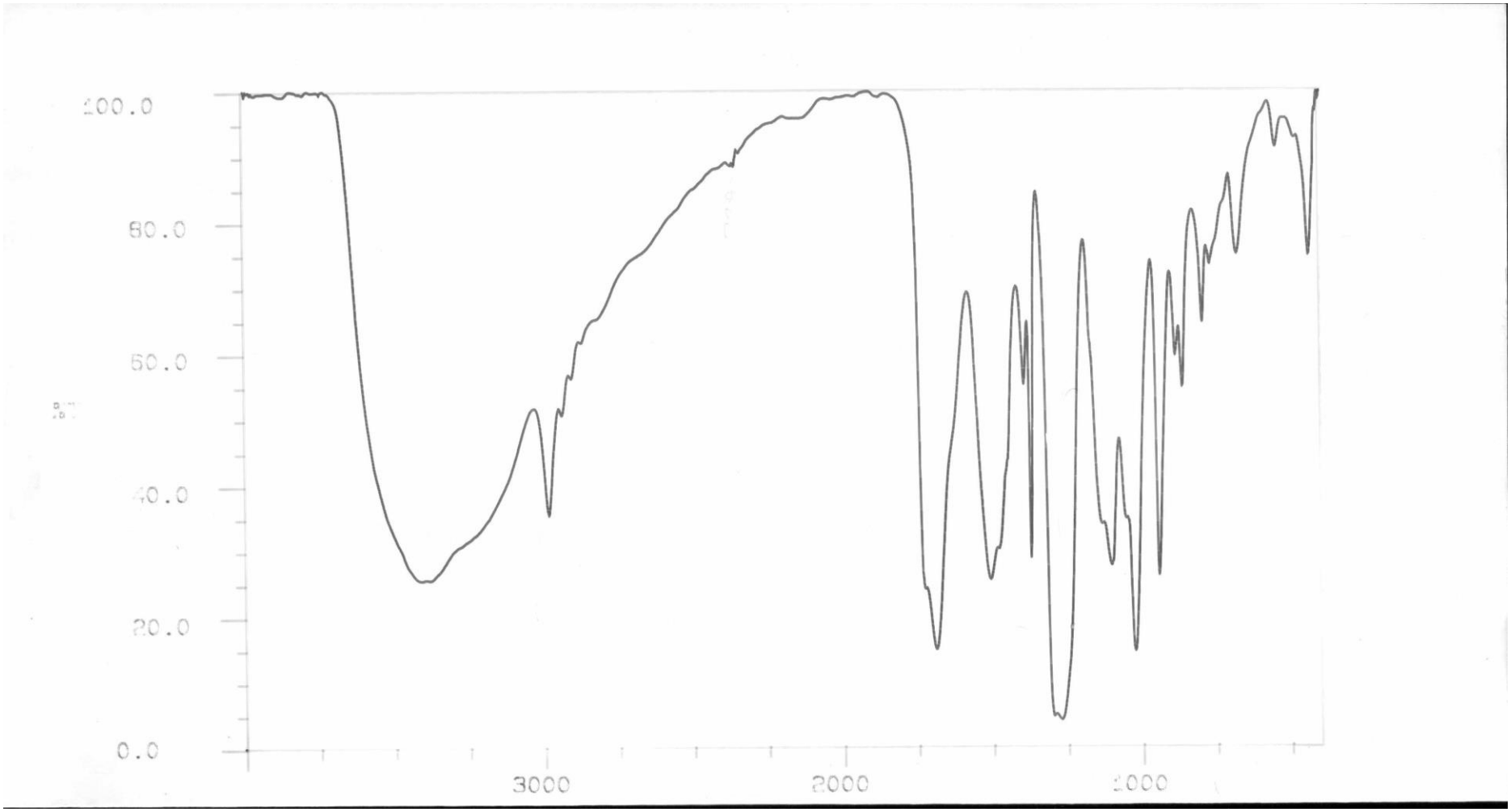
Dalga Sayısı (cm^{-1})

Şekil 5: Bis dietil 2-(4,5-dihidroksiimino-1,3-ditiyolan-2 yliden)malonat IR Spektrumu



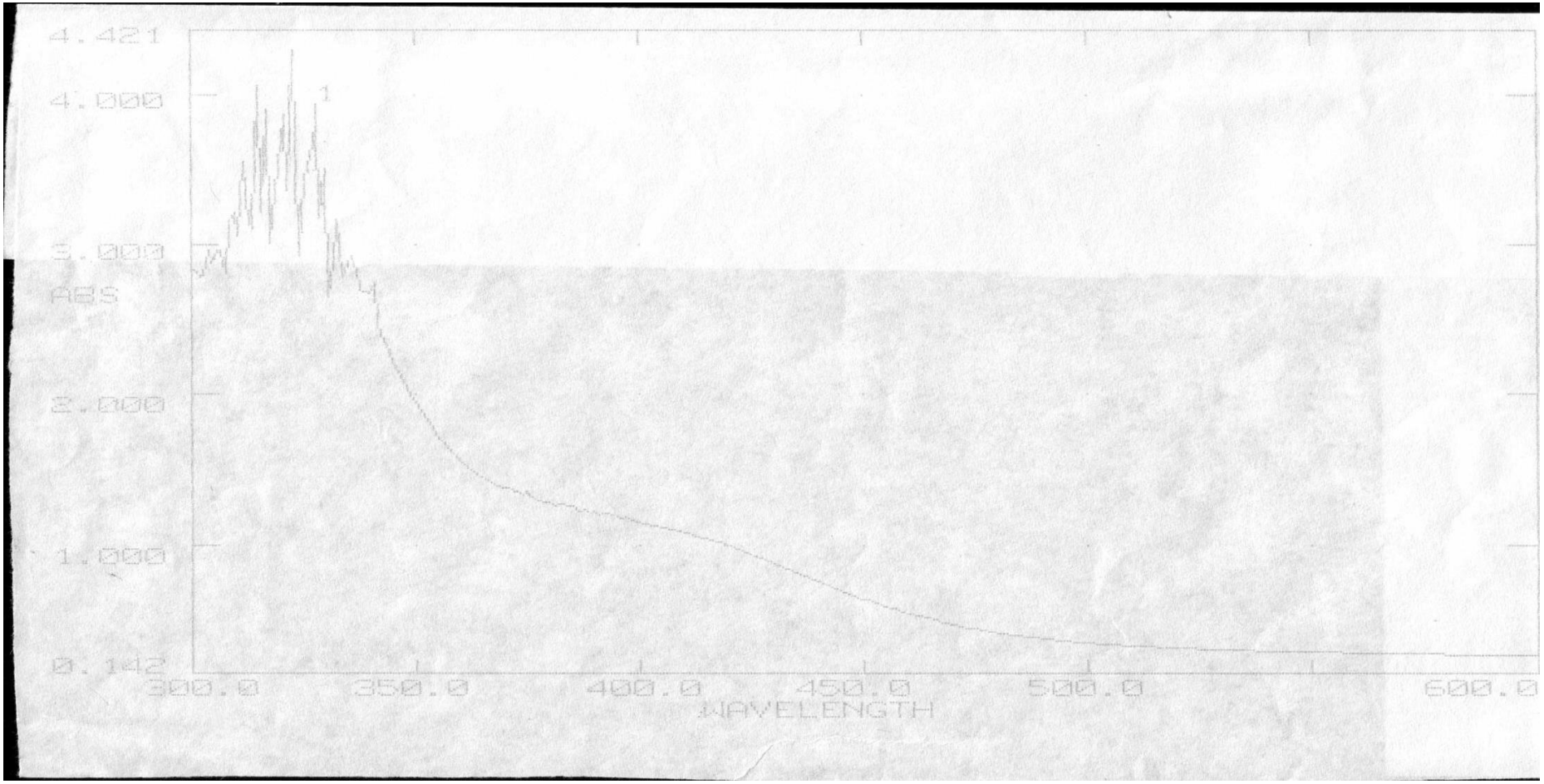
Dalga Sayısı (cm^{-1})

Şekil 6: Bis dietil 2-(4,5-dihidroksiimino-1,3-ditiyolan-2 yliden)malonato Co(II) IR Spektrumu



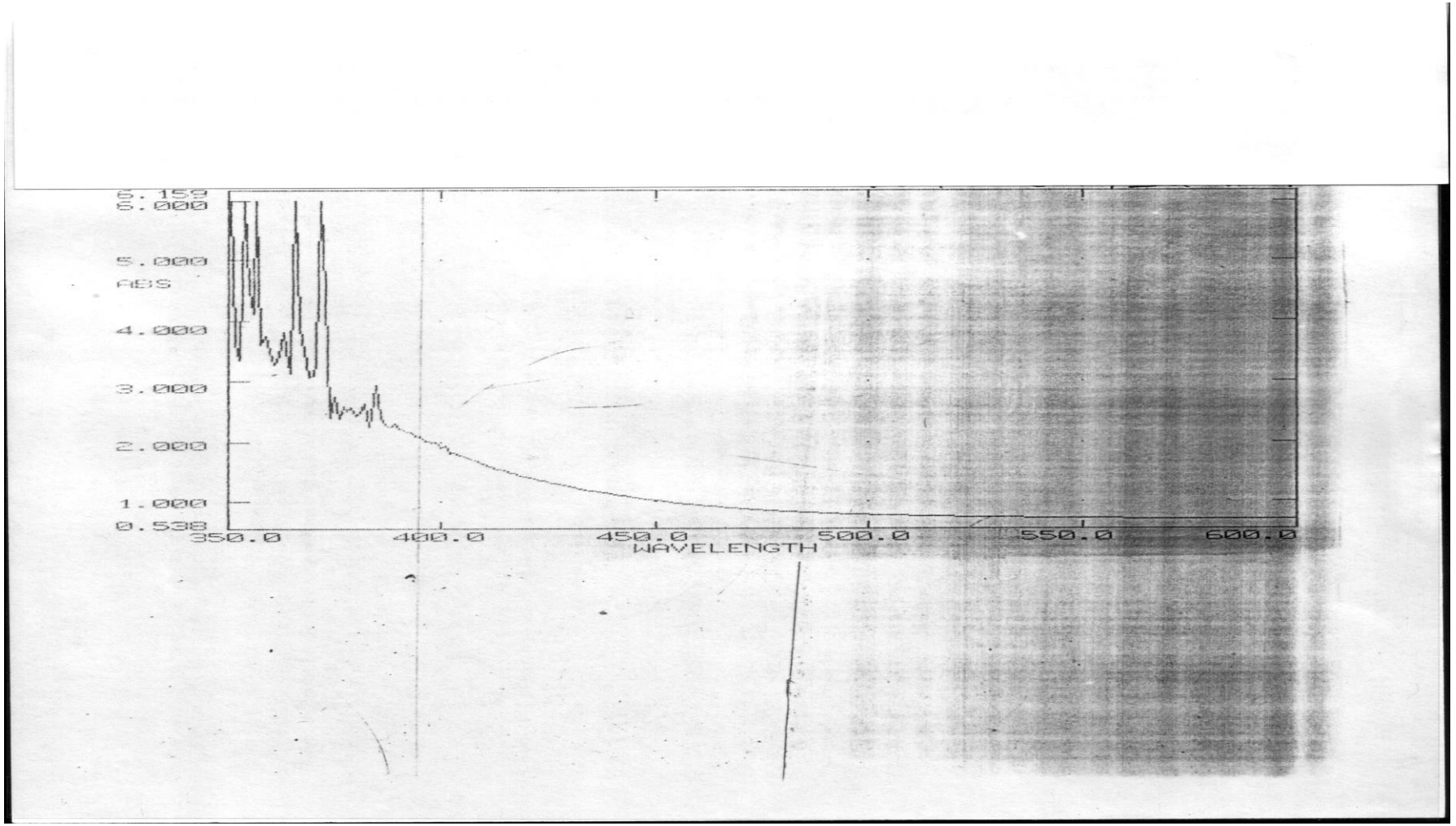
Dalga Sayısı (cm^{-1})

Şekil 7: Bis dietil 2-(4,5-dihidroksiimino-1,3-ditiyolan-2 yliden)malonato Ni(II) IR Spektrumu



Dalga Boyu(nm)

Şekil 8: Bis dietil 2-(4,5-dihidroksiimino-1,3-ditiyolan-2 yliden)malonato Co(I)UV-Vis. Spektrumu



Dalga Boyu (nm)

Şekil 9: Bis dietil 2-(4,5-dihidroksiimino-1,3-ditiyolan-2 yliden)malonato Co(I)UV-Vis Spektrumu (1 saat sonra)

ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında Kars'da doğdu.1993 yılında Diyarbakır Fen lisesi'nden mezun oldu.Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Uçak mühendisliğini kazandı.1 yıl hazırlık,1 yıl lisans eğitiminden sonra bölümü bırakarak Marmara Üniversitesi Kimya öğretmenliğine geçiş yaptı.1999 yılında Kimya öğretmeni olarak mezun oldu.1999 yılından beri Fen Bilimleri Enstitüsüne bağlı olarak Yüksek lisans öğrenimini sürdürmektedir.