

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

78766

HİDRAZONLARIN VE TİYOSEMİKARBAZONLARIN
vic-DİOKSİMLİ TÜREVLERİNİN ELDE EDİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI

Nursabah SARIKAVAKLI
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
KONYA, 1998

78766

**HİDRAZONLARIN VE TİYOSEMİKARBAZONLARIN
vic-DİOKSİMLİ TÜREVLERİNİN ELDE EDİLMESİ
VE ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Nursabah SARIKAVAKLI

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

1998

TEZİN KÜTÜPHANESİNE
GİRİŞİ
1998

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HİDRAZONLARIN VE TİYOSEMİKARBAZONLARIN
vic-DİOKSİMLİ TÜREVLERİNİN ELDE EDİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Nursabah SARIKAVAKLI

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 15 / 04 / 1998 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/ oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

imza



Prof. Dr. Gazi İREZ

(Danışman)

imza



Prof. Dr. Özer BEKAROĞLU

(üye)

imza



Doç. Dr. H.İsmet UÇAN

(üye)

ÖZET

Doktora Tezi

HİDRAZONLARIN VE TİYOSEMİKARBAZONLARIN *vic*-DİOKSİMLİ TÜREVLERİNİN ELDE EDİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Nursabah SARIKAVAKLI

Selçuk Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Gazi İREZ

1998, 66 Sayfa

Jüri : Prof. Dr. Gazi İREZ

Prof. Dr. Özer BEKAROĞLU

Doç. Dr.H. İsmet UÇAN

Bu çalışmada, literatürde rastlanmayan dört adet yeni ligand ve bu ligandların bazı geçiş metalleri ile kompleksleri sentezlendi. Bu ligandlar; *anti*-glioksimhidrazin (GH₂), *anti*-2-pridilaldehitglioksimhidrazon (PGH₂), *anti*-furfuraldehitglioksimhidrazon (FGH₂) ve α -oksiminotiyosemikarbazidilasetaldehittiyosemikarbazon (TSH₂)'dir

Çalışmanın birinci kademesinde, *anti*-kloroglioksimin alkol-su (4:1) sisteminde, hidrazin hidrat ile reaksiyonu sonucu PGH₂ ve FGH₂ gibi *vic*-dioksimli hidrazon ligandları sentezlendi. Bu ligandların (PGH₂ ve FGH₂) Ni(II), Co(II) ve Cu(II) iyonları ile metal-ligand oranı 1:2 olan tek çekirdekli kompleksleri izole edildi.

Çalışmanın ikinci kademesinde, *anti*-kloroglioksimin, alkol-su (1:1) sisteminde, tiyosemikarbazit ile reaksiyonu sonucu bir tür oksim-karbazon olan α -oksimino-tiyosemikarbazidilasetaldehittiyosemikarbazon (TSH₂) ligandı sentezlendi. Bu ligandın Ni(II), Co(II) ve Cu(II) iyonları ile metal-ligand oranı 1:1 olan tek çekirdekli

kompleksleri elde edildi. Bunların yapıları, ^1H NMR, IR Spektroskopisi, elemental analiz teknikleri ile aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: *vic*-dioksim, hidrazin, hidrazon, tiyosemikarbazon, nikel(II), kobalt(II), bakır(II), kompleks.



ABSTRACT

PhD Thesis

THE INVESTIGATION OF PROPERTIES AND ISOLATION OF THIOSEMICARBAZONE AND HYDRAZONS WITH *vic*-DIOKSIME DERIVATIVES

Nursabah SARIKAVAKLI

Selçuk University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor : Prof. Dr. Gazi İREZ

1998, 66 Page

Jury : Prof. Dr. Gazi İREZ

Prof. Dr. Özer BEKAROĞLU

Doç. Dr.H. İsmet UÇAN

In this work, four novel *vic*-dioxime compounds and their transition metal complexes which have not been met in the literature previously are synthesized. These ligands are *anti*-glyoximehydrazine (GH₂), *anti*-2-pyridylaldehydeglyoximehydrazone (PGH₂), *anti*-furfuraldehydeglyoximehydrazone (FGH₂) and α -oximinothiosemicarbazidylacetaldehydethiosemicarbazone (TSH₂).

In the first part of this work, *anti*-glyoximehydrazine was synthesized by the reaction of *anti*-chloroglyoxime and hydrazine hydrate in alcohol-water 4:1 system. After that this ligand was reacted some aldehydes and *vic*-dioxime hydrazone like PGH₂ and FGH₂ were synthesized. Mononuclear complexes with a metal-ligand ratio of 1:2 were prepared with Ni(II), Co(II) and Cu(II) ions.

In the second part of the work, α -oximinothiosemicarbazidylacetaldehydethiosemicarbazone (TSH₂) which is a kind of oxime-carbazone were isolated by the

reaction of *anti*-chloroglyoxime and thiosemicarbazide in the alchole-water 1:1 solution. Mononuclear complexes of a metal ligand ratio of 1:1 were prepared with Ni(II), Co(II) and Cu(II) ions. The stuctures of ligands and complexes were determined by ¹H NMR, IR spectroscopy and elemental analytical techniques.

Key Words: *vic*-dioximes, hydrazine, hydrazone, thiosemicarbazone, nickel(II), cobalt(II), copper(II), complexes.



ÖNSÖZ

Bu çalışma, Muğla Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Gazi İrez'in yönetiminde yapılarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne "Doktora" tezi olarak sunulmuştur. Ayrıca bu çalışmanın bir bölümü Selçuk Üniversitesi Araştırma fonu tarafından FBE 94/ 055 no'lu proje ile desteklenmiştir.

Doktora çalışmamın yönetimini kabul eden, çalışma konusunun seçiminde, hazırlanmasında, çalışmamın tüm safhalarında ve tezin hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen ve bana her zaman destek olan saygıdeğer hocam sayın Prof. Dr. Gazi İrez'e teşekkür eder sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım

Çalışmalarım sırasında ilgi ve desteğini esirgemeyen Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü öğretim üyelerinden sayın Doç. Dr. A. Dinçer Bedük'e teşekkür eder sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca, çalışmalarım sırasında ilgi desteklerini gördüğüm Selçuk Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Doç. Dr. H. İsmet Uçan'a, Yrd. Doç. Dr. M. Ali Deveci'ye, Arş. Grv. Ahmet Ayar'a, Arş.Grv. Şeref Ertul'a Niğde Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Ali İhsan Pekacar'a, Muğla Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. M. Ali Özler'e, Yrd. Doç. Dr. Bedrettin Mercimek'e, Arş.Grv. Ramazan Güp'e, Arş. Grv. Mustafa Teke'ye, Arş. Grv. Mehmet Taşbaş'a ve bölüm sekreterimiz Nahide Akçam'a teşekkür ederim.

Nursabah SARIKAVAKLI

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ	v
1. GİRİŞ	1
1.1. Oksimler	3
1.1.1. Oksimler ve özellikleri	3
1.1.2. Oksimlerin elde edilmesi	8
1.1.3. Oksimlerin reaksiyonları	9
1.1.4. <i>vic</i> -Dioksimlerin kompleksleri	11
1.2. Tiyosemikarbazonlar	15
1.2.1. Kimyasal özellikleri	15
1.2.1.1. Tiyosemikarbazon komplekslerinde bağlanma	16
1.2.2. Geçiş metal kompleksleri	19
1.2.2.1. d^1 kompleksleri	19
1.2.2.2. d^2 kompleksleri	20
1.2.2.3. d^3 kompleksleri	20
1.2.2.4. d^4 kompleksleri	21
1.2.2.5. d^5 kompleksleri	21
1.2.2.6. d^6 kompleksleri	22

1.2.2.7.	d^7 kompleksleri	23
1.2.2.8.	d^8 kompleksleri	26
1.2.2.9.	d^9 kompleksleri	28
1.2.2.10.	d^{10} kompleksleri	30
1.3.	Hidrazinler ve Hidrazonlar	32
1.3.1.	Hidrazinler	32
1.3.2.	Hidrazonlar	35
1.3.2.1.	Hidrazonların özellikleri	35
1.3.	Çalışmanın Amacı ve Önemi	38
2.	KULLANILAN MADDELER VE ALETLER	40
2.1.	Kullanılan Maddeler	40
2.2.	Kullanılan Aletler	40
3.	DENEL BÖLÜM	41
3.1.	Ligandların Sentezi	41
3.1.1.	<i>anti</i> -glioksimhidrazin (GH_2)	41
3.1.2.	<i>anti</i> -2-pridilaldehitglioksimhidrazon (PGH_2)	42
3.1.3.	<i>anti</i> -furfuraldehitglioksimhidrazon (FGH_2)	42
3.1.4.	α -Oksiminotiyosemikarbazidilasetaldehittiyosemikarbazon (TSH_2)	43
3.2.	Ligandların Metal Komplekslerinin Sentezi	44
3.2.1.	GH_2 , PGH_2 , FGH_2 ve ligandlarının Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri	44
3.2.2.	TSH_2 Ligandının Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri	44

4.	TARTIŞMA VE SONUÇ	46
4.1.	<i>anti</i> -Glioksimhidrazin (GH ₂), <i>anti</i> -2-pridilaldehitglioksimhidrazon (PGH ₂), <i>anti</i> -furfuralaldehitglioksimhidrazon (FGH ₂) ve bu ligandların Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri	46
4.2.	α -Oksiminotiyosemikarbazidilasetaldehittiyosemikarbazon (TSH ₂) ve bu Ligandın Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri	49
5.	İLGİLİ TABLOLAR	52
	Tablo 1. GH ₂ , PGH ₂ , FGH ₂ , TSH ₂ Ligandlarının ve komplekslerin Bazı fiziksel özellikleri ve elemental analiz sonuçları	53
	Tablo 2. GH ₂ , PGH ₂ ,FGH ₂ , TSH ₂ ligandlarının ve komplekslerinin IR değerleri	53
	Tablo 3. GH ₂ , PGH ₂ , FGH ₂ , Ligandlarının DMSO-d ₆ içindeki ¹ H NMR spektrum değerleri	54
	Tablo 4. TSH ₂ Ligandının ve komplekslerinin IR değerleri	55
6.	ÖZET	57
7.	KAYNAKLAR	58
8.	ÖZGEÇMİŞ	66

1. GİRİŞ

Organik ve inorganik bileşiklerin kaynaşması ile meydana gelen koordinasyon bileşikleri, bu iki bilimdalı arasındaki sınırı ortadan kaldırmıştır. Bir metal iyonunun, elektron verici gruplar ile bağ oluşturması sonucu meydana gelen maddelerin, konfigürasyonlarının ve yapılarının aydınlatılması, bu araştırma sahasında, önemli bir yer tutmaktadır.

Geçiş metalleri ile farklı donör gruplara sahip ligandların meydana getirdikleri komplekslerin, yapı ve özelliklerinin incelenmesi, bilim ve teknikte önemi artarak devam etmektedir (Bekaroğlu 1972). Biyolojik mekanizmalarda meydana gelen olayların ve biyolojik mekanizmalarda bulunan fonksiyonlu maddelerin yapılarının aydınlatılmasında model bileşik olarak kullanılması, sanayide kullanım oranı ve alanının gün geçtikçe artması, kanser araştırmalarında; ligandların ve bazı metal komplekslerinin antitümör etkisinin ortaya çıkması, bu komplekslerin, özellikle *vic*-dioksimlerin geçiş metalleri ile vermiş oldukları komplekslerin, üzerindeki araştırmaların artmasına sebep olmuştur.

Bu konuda ilk çalışma Tschugaeff tarafından 1905 yılında dimetilglioksim'in Ni(II) kompleksinin senteziyle başlamış ve 1907 yılında muhtelif metaller ile komplekslerin izole edilmesi ile günümüze kadar bu çalışmalar süre gelmiştir (Tschugaeff 1907).

Özellikle dimetilglioksimin Co(III) ile oluşturduğu kompleks, B₁₂ koenzim komplekslerine model bileşik olması sebebiyle, *vic*-dioksim bileşikleri üzerindeki çalışmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur (Schrauzer ve Windgassen 1966, Tan ve Bekaroğlu. 1983). 1960 yıllarında bu komplekslerin

oluşturduğu sağlam yapının ve NaBH_4 gibi indirgeyici maddelerle kobaltın $1+$ değerliğine kadar, kompleks parçalanmadan, indirgenebilme özelliği, B_{12} vitamininin ve koenzimlerinin biyokimyasal mekanizmalarının açıklanmasında model bileşik olarak kullanılabilceğini gösterilmiştir (Schrauzer ve Windgassen 1967, Tan ve Bekaroğlu 1983). Ayrıca *vic*-dioksim metal komplekslerinin, biyolojik aktivite ve yarı iletkenlik özellikleride rapor edilmiştir (Gök ve Özcan 1991).

Semikarbazonlar ve tiyosemikarbazonlar; semikarbazidlerin veya tiyosemikarbazidlerin aldehit veya ketonlar ile kondenzasyonundan elde edilen bileşiklerin sınıfını oluşturur. Kondenzasyon için kullanılan aldehit veya ketonun cinsine bağlı olarak, semikarbazonlar ve tiyosemikarbazonlar metal iyonları ile tek dişli, iki dişli veya çok dişli şelatlar oluşturabilir. Bu ligandlardan oluşan renkli kompleksler metal iyonlarının seçici ve hassas olarak tayininde kullanılır (Klayman ve Lin 1984, Kumar ve ark. 1993) .

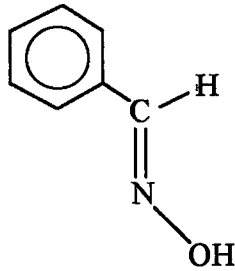
Semikarbazon ve tiyosemikarbazonlar ilk defa antitüberküloz aktiflikleri ile dikkat çekmişlerdir. Bu özelliğinin anlaşılmasından sonra bu bileşiklerin Farmokolojisi üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bunların aktifliğinin, biyolojik sistemlerde eser halde bulunan metal iyonları ile şelat oluşturmalarından ileri geldiği düşünülmektedir (Garg ve Jain 1989, Garg ve ark. 1990, Garg ve ark. 1991, Patel ve ark. 1992, Bhatia ve ark. 1993, Dhumwad ve Gourdar 1993, Kumar ve Chandra 1993, Kanagaraj ve Rao 1993, Pandeya ve Dimmock 1993, Patel ve ark. 1993, Atalay ve Özkan 1994, Abuel-Reash ve ark. 1994)

1.1 Oksimler

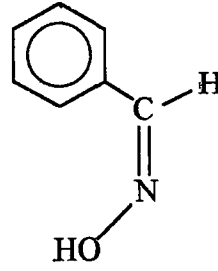
1.1.1 Oksimler ve özellikleri

($R_1R_2C=NOH$) Oksiimin adının kısaltılması ile ortaya çıkan oksimler genel bir isimlendirme olup, taşıdıkları azometin ($>C=N-$) grubundan dolayı zayıf bazik, hidroksil (O-H) grubundan dolayı da zayıf asidik özellik gösteren amfoter maddelerdir (Chakravorty 1974). Amid oksimlerde, R gruplarından birinin yerine NH aldığından molekülün bazikliğinin hafifçe artmasına rağmen, bu oksimler de amfoterdir (Chakravorty 1974).

Oksimler, basitçe aldehit ve ketonların hidroksilaminle bir kondenzasyon ürünü olarak tanımlanabilir. Önceleri, aldehit ve ketonlardan türetilen oksimler, bu aldehit ve ketonların sonuna oksim kelimesi eklenerek isimlendiriliyordu; asetaldoksim ($CH_3CH=NOH$), asetonoksim [$(CH_3)_2C=NOH$]; gibi. Bugün ise, daha çok ana grup keton veya aldehit olmak şartıyla “hidroksiimino” eki ile isimlendirilmektedir. Örneğin, [$CH_3C(N-OH)-COOH$] bileşiği “2-hidroksiiminopropiyonik asit” olarak isimlendirilir.



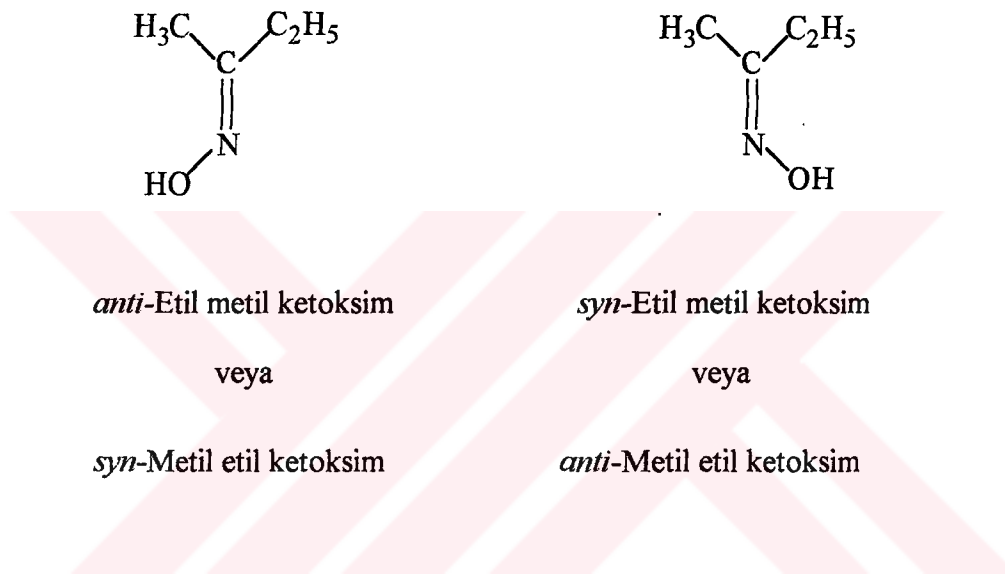
syn-Benzaldoksim



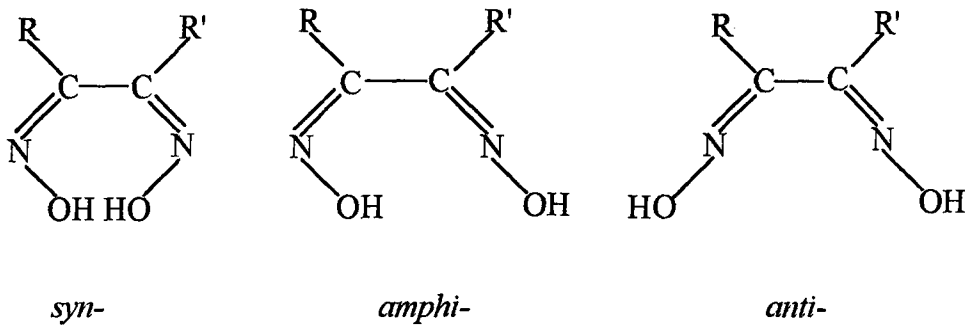
anti-Benzaldoksim

Şekil 1.1 Basit oksimlerde geometrik izomeri

Basit oksimlerin geometrik izomerleri *syn*- ve *anti*- örnekleri ile gösterilir (Smith 1966). Benzaldoksimde olduğu gibi *syn*- eki, aldehitlerle, hidrojen ve hidroksilin aynı tarafta, *anti*- eki ise, hidrojen ve hidroksilin ters tarafta olması durumunda kullanılır, Şekil 1.1. Keton türevleri ile ketoksim grupları bulunan maddelerde ise, bu ekler referans olarak alınan grubun yerine göre seçilir, Şekil 1.2.



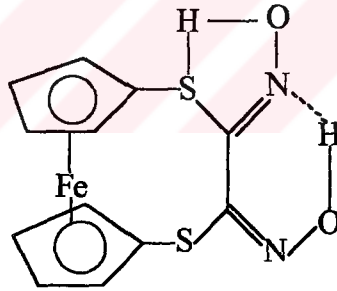
Şekil 1.2 Ketoksimlerde geometrik izomeri



Şekil 1.3 *vic*-Dioksimlerde geometrik izomeri

vic-Dioksimlerde ise, bu ekler; O-H gruplarının birbirine göre pozisyonlarına bağlı olarak kullanılmaktadır (Nesmeyanov ve Nesmeyanov 1974), Şekil 1.

Birbirlerine dönüşüm enerjileri farkı, yapıya bağlı olarak, çoğunlukla az olduğundan bu formları (*syn*-, *anti*- ve *amphi*-) izole etmek güç, ancak bazılarında ayırmak mümkün olmaktadır. Nitekim bugüne kadar yapılan çalışmalarda elde edilen yeni tip *vic*-dioksim bileşiklerinin pek azında, yalnız *anti*- ve *amphi*- formunu ayırarak spektroskopik olarak karakterize etmek mümkün olmuştur. Çeşitli makrosiklik halka ihtiva eden çok sayıdaki *vic*-dioksim bileşiklerinde genellikle en kararlı olan *anti*- formu izole edilebilmiştir (Bekaroğlu 1990). Diğer taraftan, ditioferrocenophan grubu ihtiva eden *vic*-dioksimlerde, azot üzerinden hidrojen köprüsünün oluşması suretiyle, altılı bir halkanın teşkili, *amphi*- formunu daha kararlı kıldığından, büyük oranda bu form ele geçerken, Şekil 1.4, eser miktarda *anti*- formuna rastlanmıştır (Ertaş ve ark. 1987).

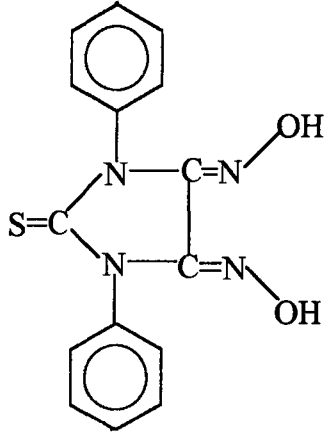


amphi-1,4-Dithia-2,3-bis(hidroxyimino)[4](1,1')ferrocenophane

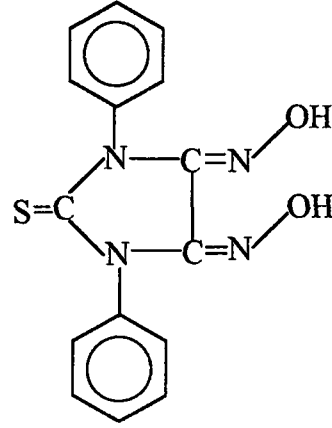
Şekil 1.4

Nitekim bu bileşiğin ^1H NMR spektrumunda, ferrocen halkalarının karakteristik bandlarının yanı sıra D_2O ile kaybolan 13.28 ppm'de (OH) protonu *amphi*-izomeri için karakteristiktir. Bununla beraber genellikle; *anti*- formlarının erime noktası, *amphi*- ve *syn*- formlarına nazaran daha yüksektir (Papafil ve ark.1956,

Gök ve Bekaroğlu 1982). Ancak bunun istisnaları vardır (Chakravorty 1974) ve bununla ilgili bir örnek, Şekil 1.5’de görülmektedir (Serin ve Bekaroğlu 1983).



1,3-difenil-2-tiookso-4,5-*anti*-
bis(hidroksiimino)imidazolin
e.n : 180 °C



1,3-difenil-2-tiookso-4,5-*amphi*-
bis(hidroksiimino)imidazolin
e.n : 208 °C

Şekil 1.5

Oksimler, genellikle, renksiz, orta derecede eriyen, suda az çözünen, sadece molekül ağırlığı küçük olanlar dikkate değer derecede uçucu olan maddelerdir (Chakravorty 1974).

Oksimler zayıf asidik özellik gösterdiklerinden dolayı sulu NaOH’de çözünür, CO₂ ile çöker. Basit oksimlerin pKa’ları 10-12 değerleri arasındadır. *vic*-Dioksimler dikkate değer derecede asidiktirler. Bunların pKa’ları ise, 7-10 arasında değişir. Çünkü α -keto grubu asit gücünü artırmaktadır (Hüseyinzade ve İrez 1990). Bunun yanında, oksimlerin yapılarındaki C=N gruplarının bazik karakterli oluşu sebebiyle, konsantre minerel asitlerde çözünürler, fakat su ile seyreltiklerinde çöker. Böylece hidroklorür kristalleri izole edilir (Hüseyinzade ve İrez 1990).

Oksimlerin IR spektrumlarında C=N bağına ait gerilim titreşim bandları 1660-1600 cm⁻¹, N-O bağına ait gerilim titreşimleri 1000-930 cm⁻¹ civarında

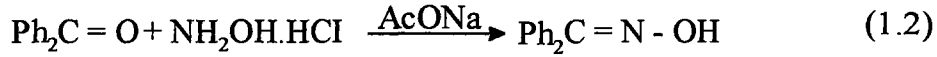
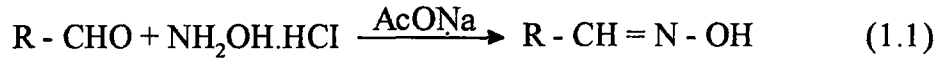
görülmektedir (Caton ve Banks 1967, Gül ve Bekaroğlu 1982, Bank ve Bekaroğlu 1983, Ertaş ve ark. 1986, Mercimek ve Özcan 1990, Karataş ve ark. 1991 Karataş ve ark. 1992). Seyreltik çözeltilerde ve gaz halinde IR spektrumları alındığında oksim O-H grubuna ait gerilme absorpsiyonu 3600-3500 cm^{-1} 'de görülmektedir. Bunun sebebi O-H grubunun serbest olmasındandır. *vic*-Dioksimlerde O-H gruplarının birbirine göre üç farklı pozisyonda bulunmaları mümkündür. O-H gerilme absorpsiyonu, *anti*-formundaki oksimlerde *amphi*- formundaki oksimlere göre daha yüksek frekansta bulunur (Avram ve Mateescu 1972, Serin ve Bekaroğlu 1983).

Aldoksimlerde, *syn*- ve *anti*- ekleriyle iki farklı yapının bulunduğu ^1H NMR spekturumu yardımıyla kesin olarak belirlenmiştir. Çeşitli aldoksimlerin spekturumlarında aldehit protonununa ait C-H kimyasal kayma değerleri birbirinden 0.6 ppm uzaklıkta olan bir dublet şeklinde çıkmaktadır. İki farklı absorpsiyonun aynı anda olması *syn*- ve *anti*- izomerlerinin varlığı ile açıklanabilir (Burger 1973, Gök 1981). *vic*-Dioksimlerde stereo izomerlerinin tanınmasında ^1H NMR spektrumları, özellikle, yararlı olmaktadır. *anti*-Dioksimlerde O-H piki geniş bir singlet halinde ortaya çıkarken, *amphi*-dioksimlerde O--H-N hidrojen köprüsü oluşumu sebebiyle, protonlardan biri, daha zayıf alana kaymakta, diğeri normal yerinde çıkmaktadır. Böylece O-H protonları için iki tane singlet görülmektedir (Pata 1970, Serin ve Bekaroğlu 1983). Simetrik olarak sübtitüe olmamış *vic*-dioksimlerde, O-H protonları, iki ayrı singlet halinde görülür (Uçan ve Mirzaoğlu 1990, Hosseinzadeh ve İrez 1991)

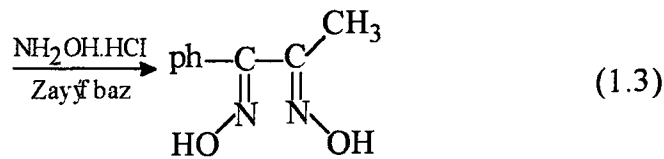
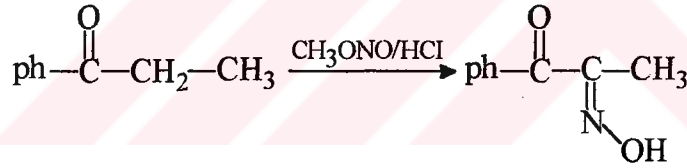
Metilglioksim, fenilglioksim, N-fenilaminoglioksim gibi mono-sübtitüe oksimlerde aldehit protonuna komşu O-H protonu; sübtitüe oksimlerdeki O-H protonundan daha kuvvetli alanda ortaya çıkar. Bu iki singlet arasındaki fark 0.6 ppm'e kadar ulaşmaktadır.

1.1.2 Oksimlerin elde edilmesi

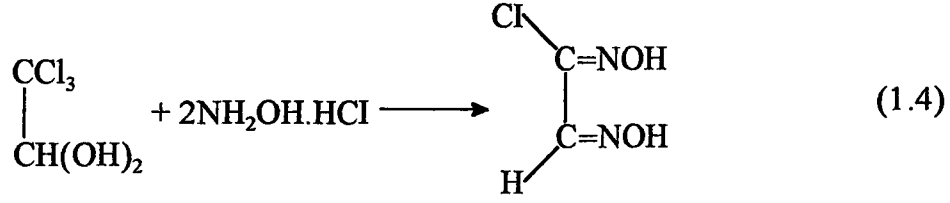
a) Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonundan; eskiden beri, bu yöntemle oksimler elde edilmektedir. Reaksiyon, sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığı şartlarına kadar ve optimum pH'larda gerçekleştirilir (Gök 1981), (1.1) ve (1.2).



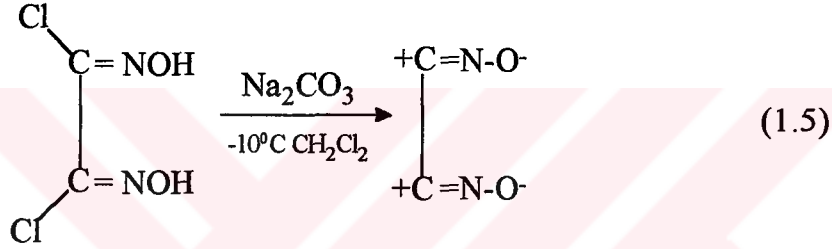
b) Nitrolama metodu; α -ketoksimlerin hazırlanmasında, oldukça kullanışlı bir yoldur. Aktif metilen grublu bileşiklerden yararlanır (Gök 1981). Metod daha ileriye götürülerek dioksimler de elde edilir, (1.3).



c) Kloralhidrat ve hidroksilamin hidroklorürden çıkılarak, klorogliksim izomerleri elde edilir (Gök 1981, Britzinger ve Titzmann 1952), (1.4).

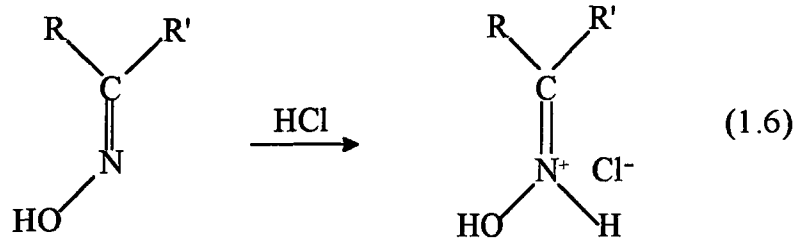


d) Disiyan-di-N-oksit katılmasıyla; Dioksimlerin elde edilmesi için çok kullanışlı fakat dikkat isteyen bir yoldur. Grundman ve çalışma arkadaşları tarafından aminlere ve 1.2-diaminlere disiyan-di-N-oksit katılması ile süstitüe amidoksimler (Grundman ve ark. 1965) elde edilmiştir, (1.5).

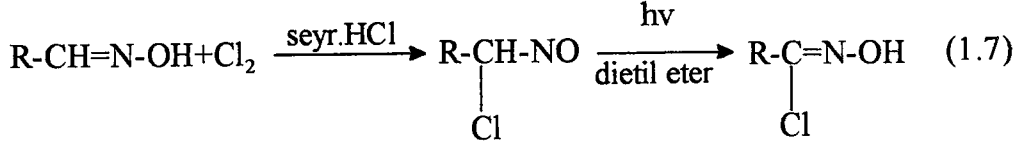


1.1.3 Oksimlerin reaksiyonları

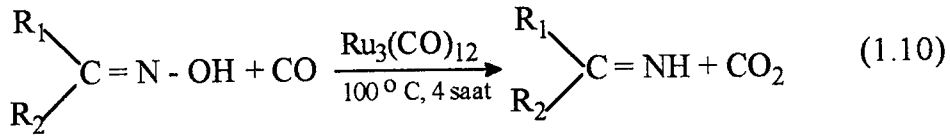
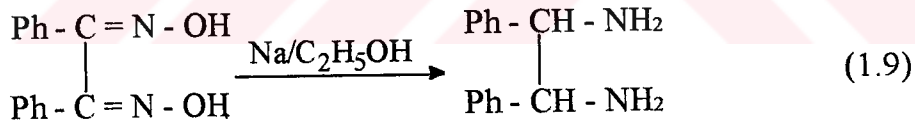
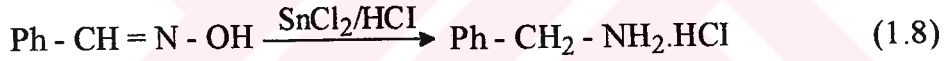
a) Oksimler, kuvvetli mineral asitlerle, tuzlarına dönüürler (Gök 1981). Aynı zamanda, izomerik dönüşüm yapar. *syn*- ve *amphi*- izomerleri HCl ile *anti*- izomerlerine dönüür, (1.6).



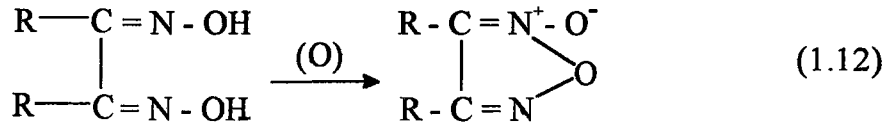
b) Aldoksimlerin normal klorlanmasından, kloronitrozo bileşiği üzerinden yürüyen reaksiyon sonunda, hidroksamik asit türevleri elde edilir (Gök 1981), (1.7).



c) Oksimler, çeşitli reaktiflerle, imin basamağından geçerek, primer aminlere kadar indirgenebilir. *vic*-Dioksimler de kolayca diaminlere indirgenebilir (Gök 1981), (1.8) ve (1.9). Ayrıca, rutenyum komplekslerinin katalizörlüğünde, ketoksim, ketiminlere indirgenir (Akazome ve ark. 1990), (1.10).

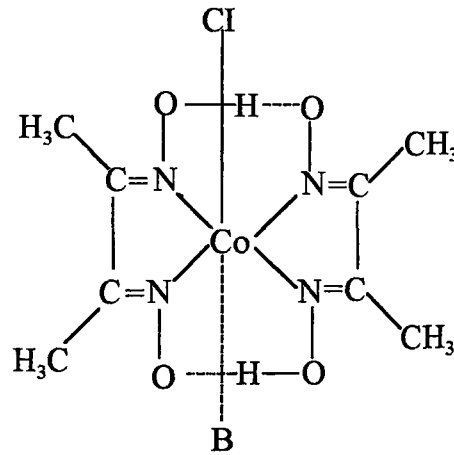


d) Aldoksimlerde, C-H bağının oksitlenme kararsızlığından dolayı, değişik ürünler oluşur. Aldoksimler -78°C oksitlendiğinde, nitril oksitleri verir, (1.11). *vic*-Dioksimler ise, oksitlendiklerinde, furoksanları verir (Gök 1981), (1.12).



1.1.4 *vic*-Dioksimlerin kompleksleri

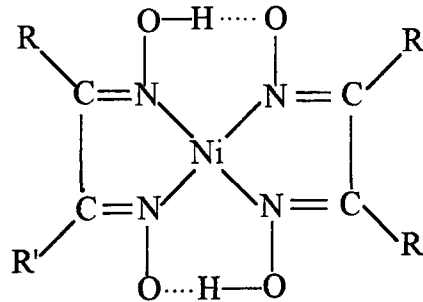
Koordinasyon bileşikleri içerisinde *vic*-dioksimlerle yapılan kompleksler ayrı bir önem taşır. 1905 yılında L. Tschugaeff dimetilglioksimin Ni(II) ile verdiği reaksiyonları inceleyerek oksimlerin geçiş metal kompleksleri konusunda bir çığır açmıştır. Yine, 1907 yılında, dimetilglioksimin Co(III) ile vermiş olduğu kompleksler, Tschugaeff tarafından izole edilmesi (Tschugaeff 1907), biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılması için bir yaklaşım modeli olması bakımından önemli bir olay olmuştur. Bu yapıların formülleri aynı araştırmacı tarafından, $\text{CoX}(\text{D}_2\text{H}_2)\text{B}$ olarak verilmiştir, Şekil 1.6. Burada X; bir asit anyonu (Cl^- , Br^- , CN^- , v.b.), B; bir organik veya organometalik bazı (pidin, imidazol, tirifenilfosfin v.b.) ifade eder.



Şekil 1.6

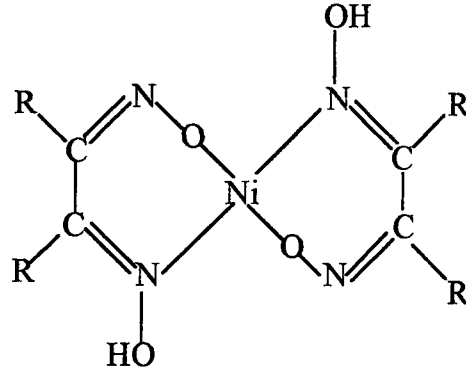
Bu komplekslerde önceleri açık formül verilmemesine rağmen oktahedral olduğu tahmin edilmiştir. Eskiden beri bilinen dimetilglioksim son yıllarda, metal kompleksleri üzerine yapılan incelemelerde ilgi çekici kompleksler verdiği tesbit edilmiştir. Co(II) kompleksinin suda çözülüp hava ile Co(III)'e yükseltgenmesi sonucu elde edilen ürün, HCl asit ile kristallendirildiğinde "Tris(oksamidoksim)kobalt(III) klorür" ayrılır. Bu kompleksin yapısının oktahedral olduğu X-ışınları ile aydınlatılmıştır. Şekil 1.6'da, iki dimetilglioksim molekülü bir kare düzlem yapı oluşturmakta ve her bir dioksim molekülünün oksim gruplarında bulunan hidrojenler, bir hidrojen köprüsü yaparak sağlam bir yapı oluşturmaktadır. Bu yapı, komplekse öyle bir kararlılık kazandırır ki, kompleks bozulmadan kobalt (1+) değerliğine kadar indirgemek mümkündür. Bu özelliğin fark edilmesinden sonra, biyokimyasal reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılması açısından bis(dimetilgli-oksim)kobalt(III) kompleksi büyük önem kazanarak geniş ölçüde çalışmalar yapılmıştır (Schrauzer 1966, Bekaroğlu 1974). Benzer çalışmalar, 1,2-asenafilendioksimde yapılmıştır (Tan ve Bekaroğlu 1983).

vic-Dioksimlerin, Ni(II) ile verdikleri kompleksler, bu yüzyılın başından beri ilgi uyandırmıştır. Özellikle Ni(II)'nin dimetilglioksimle kantitatif tayini bu ilginin esas sebebi olmuştur. Genellikle *vic*-dioksimlerin *anti*- formları Ni(II) ile kiremit kırmızısı (Chakravorty 1974, Gök ve Demirbaş 1989), Şekil 1.7, *amphi*- formlarıyla yeşilimsi-sarı kompleksler oluşturur (Smith 1966, Gök ve Bekaroğlu 1982, Ertaş ve ark 1987), Şekil 1.8.



Şekil 1.7 *vic*-Dioksimlerin *anti*- formlarının Ni(II) kompleksi

Fakat bu iki formun komplekslerinin birbirine dönüşüm enerjilerinin düşük olması sebebiyle kolayca birbirlerine dönüşebilmektedir. Düşük enerjili olan *anti*- formuna dönüşüm genellikle hakim ise de, bunun istisnaları vardır (Serin ve Bekaroğlu 1983, Ertaş ve ark 1987).



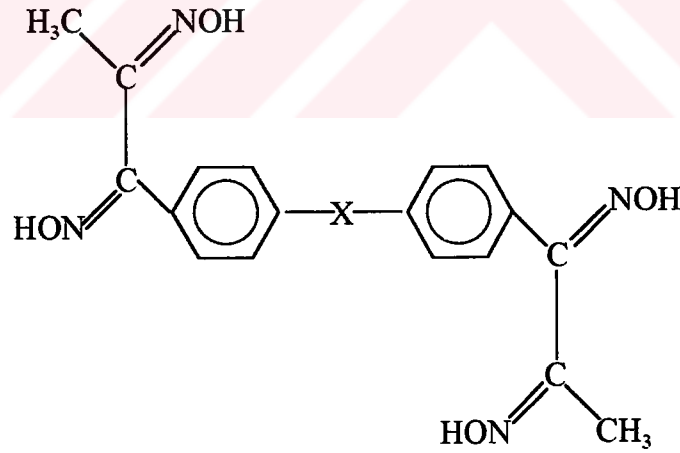
Şekil 1.8 *vic*-Dioksimlerin *amphi*- formlarının Ni(II) kompleksi

vic-Dioksimlerin Zn(II) ve Cd(II) gibi d^{10} elektron dağılımına sahip metallere, çoğunlukla metal-ligand oranı 1:2 olan kompleksler teşekkül eder (Karadeniz ve Bekaroğlu 1983). Bununla birlikte, ethane-1,2-bis(thioglyoxime)'in Zn(II) ile metal-ligand oranı 2:1, Cd(II) ile ise, metal-ligand oranı 4:1 olan kompleksler vermektedir (Koçak ve Bekaroğlu 1984).

Crown eter grubu ihtiva eden çeşitli *vic*-dioksimler sentezlenmiş ve bunların katyonik heteronükleer kompleksleri izole edilmiştir (Gül ve Bekaroğlu 1983, Ahsen ve ark. 1987). Burada crown eter grubunun alkali metallere (Na^+ veya K^+) katyonik kompleks oluşturması, *vic*-dioksimlerinin geçiş elementleri ile oluşturduğu komplekslerin suda çözünmesini sağlamış, böylece, komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında, çözeltilerinden faydalanmak mümkün olmuştur. *anti*-Diklorglioksim ile 1,9-dimercapto-3,7-dithianonane'nin reaksiyonu sonucu 2,3-bis(hidroxyimino)-1,4,7,11-tetrathiacyclotridecane elde edilmiş ve Ni(II), Co(II), Co(III), Cu(II) ve Pd(II) kompleksleri izole edilmiştir.

Burada Ni(II), Co(II) ve Co(III) metal-ligand oranı 1:2 olan kompleksler vermesine karşılık; Cu(II) ve Pd(II); metal-ligand oranı 3:2 olan üç çekirdekli kompleksler ve tek çekirdekli komplekslerin Cu(II) ve Pd(II) ile reaksiyonu sonucu heterotriner kompleksler vermesi ilginçtir (Ahsen ve ark. 1990).

vic-Dioksimler ve kompleksleri üzerine çalışmalar oldukça fazla olmasına rağmen, literatürde tetraoksim bileşiği olarak sentezi yapılmış ligand sayısı çok azdır. Şekil 1.9'da genel yapısı görülen $[X : O \text{ veya } X : (CH_2)_n, n = 1, 2, 3]$ çeşitli tetraoksimler sentezlenmiş ve Ni(II) ile vermiş olduğu polimerik kompleksler incelenmiştir (Deveci ve ark. 1991). Yine benzidin'e iki *anti*-kloroglioksim katılması ile sentezlenen 1,1'-bifenil-4,4'-bis(aminoglioksim)'de bir tetraoksim olup, bazı geçiş metalleri ile polimerik kompleksler vermiş olduğu görülmüştür (İrez ve Bekaroğlu 1983). Polimerik *vic*-dioksim ise, literatürde oldukça azdır. Bazı aromatik diaminler, *anti*-dikloroglioksimin reaksiyonu sonucu, bazı poliamidoksimler ve bunların Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri sentezlenmiştir (Karataş ve İrez 1993).



Şekil 1.9 Tetraoksimlerin genel yapısı.

anti-Dioksim komplekslerinde hidrojen köprüsü sebebiyle, ¹H NMR spekturumunda O-H protonu çok zayıf alana kayar 16-17 ppm (Ahsen ve ark.

1987, Gök ve ark. 1990) *vic*-Dioksimlerin azot ve oksijen grupları üzerinden koordinasyona girdiği komplekslerinde ise, koordinasyona iştirak etmeyen O-H grubu, serbest, ligandinkine yakın bir kayma gösterir (Pata 1970).

1.2 Tiyosemikarbazonlar

1.2.1 Kimyasal özellikleri

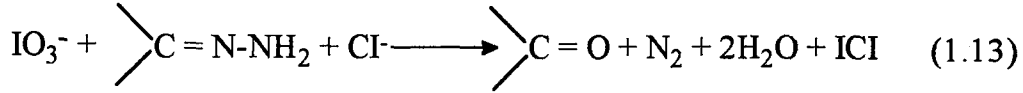
Semikarbazonlar ve tiyosemikarbazonlar, semikarbazitlerin ve tiyosemikarbazitlerin uygun aldehit veya ketonlar ile kondenzasyonundan elde edilen bileşiklerin sınıfını oluşturur. Kondenzasyon için kullanılan aldehidin veya ketonun cinsine bağlı olarak, semikarbazon veya tiyosemikarbazon, metal iyonları ile tek dişli, iki dişli veya çok dişli şelatlar oluşturabilir. Meydana gelen kompleksler renklidir ve bu özelliklerinden dolayı metal iyonlarının seçici ve hassas olarak tayininde kullanılır (Kumar ve ark. 1993)

Hidrazonlar; hidrazinlerden, semikarbazonlar; semikarbazitlerden, tiyosemikarbazonlar da; tiyosemikarbazitlerden daha zayıf bazdır.

Semikarbazon ve tiyosemikarbazonların orta derecede indirgenmesi ile semikarbazit ve tiyosemikarbazit türevleri elde edilir. Bu bileşiklerin katalitik indirgenmesiyle oluşan hidrazitler, hidroliz olurlarsa, hidrazinler meydana gelir (Singh ve ark. 1978).

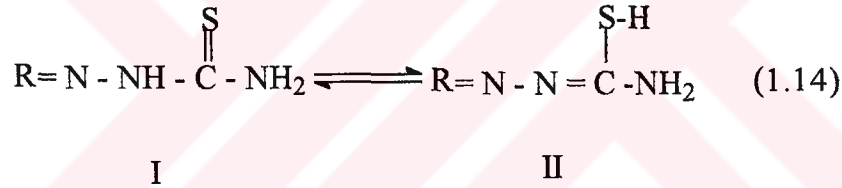
Sodyum etoksit gibi alkoksitlerle verdiği reaksiyonlarda, semikarbazonlar hidrazonlara dönüşür. Hidrazonlarda kuvvetli bazla muamale edilirse, hidrokarbonlar ele geçer. Bu reaksiyonlar, karbonil grubunun yerine $-CH_2-$ grubunun geçmesi için kullanılabilir. Bu reaktifler kolaylıkla orjinal karbonil bileşikleri vererek hidroliz olur ve bu yüzden sık sık karbonil

bileşiklerin teşhisinde ve izole edilmesinde kullanılır. Bu metotta semikarbazon, seyreltik HCl asitle hidroliz olur ve standart iyodat çözeltisi ile titrasyonundan başlangıç karbonil bileşiklerinin eşdeğer ağırlığı tayin edilir (Singh ve ark. 1978), (1.13)



1.2.1.1 Tiyosemikarbazon komplekslerinde bağlanma

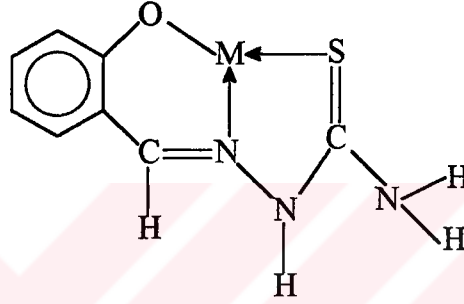
Çözelti içerisinde tiyosemikarbazon muhtemelen tion (I) ve tiyol (II) tautomerlerinin bir denge karışımından ibarettir (Klayman ve Lin 1984, Ainscough ve ark. 1991), (1.14).



I nötral iki dişli bir ligand olarak davranırken, II tiyol protonunu kaybindan dolayı tek yüklü iki dişli ligand olarak tanımlanır. Bundan dolayı hazırlama şartlarına, özellikle pH'a bağlı olarak kompleks katyonik, nötral veya anyonik olabilir. Ancak tiyosemikarbazon komplekslerinin incelenmesi, ligandların, büyük bir oranda I halinde metal iyonları ile kompleks verdiğini göstermiştir. II haliyle bağlandığını gösteren veriler çok azdır. Bunlara ek olarak ligandın her iki tautomerik halini ihtiva eden kompleksleride izole etmek mümkündür (Padhy ve Kauffman 1985). Örneğin 2-hidroksi-1,4-naftakinon-1-tiyosemikarbazonun Co ile verdiği $[\text{Co}(\text{HNQTSC})(\text{NQTSC})]\text{H}_2\text{O}$ (HNQTSC : monoanyonik tion şekli ve NQTSC : dianyonik tiol şekli) formülündeki nötral şelat elde edilmiştir. Bu şelat yapıda ligandın her iki tautomerisi de yer almaktadır. Bu tip, tautomerik yapı, karışık ligandlı komplekslerin oluşması,

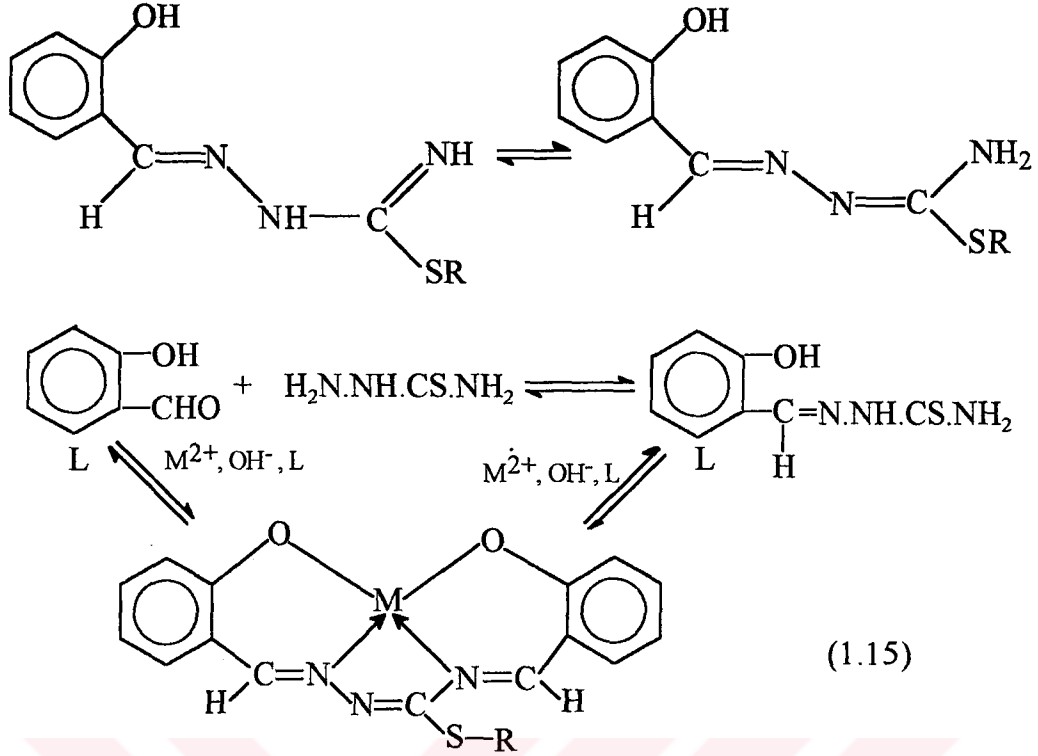
merkez atomunun kompleks oluşumuyla birlikte, yükseltgenmesiyle oluştuğu tahmin edilmektedir. Salisilaldehittiyosemikarbazonun Co^{2+} komplekslerinde bu durum gözlenmiştir. Çünkü meydana gelen komplekslerin Co^{3+} 'dan dolayı diamagnetik olduğu bulunmuştur. Halbuki, kompleksleşme reaksiyonlarına Co^{2+} tuzları ile başlanmıştır (Padhy ve Kauffman 1985).

SN donör merkezlerinin yakınında bir ilave koordine edici fonksiyonel gruplar varsa, ligandların üç dişli olarak davrandıkları görülmektedir, Şekil 1.10.



Şekil 1.10

Tiyosemikarbazon türevlerinin tiyokarbonil kükürdünün alkilenmesi, terminal amin grubu üzerinden kompleksleşme meydana getirir (Padhy ve Kauffman 1985, Singh ve ark.1978) Cu(II) , Ni(II) , $\text{UO}_2(\text{VI})$ gibi bir çok metal tuzunun varlığından bu ligandlar terminal azot atomları üzerinden diğer bir aldehit veya keton ile kondenzasyon yaparak dört dişli ligandlar meydana getirir, (1.15). S, bu tür yapılarda koordinasyona girmemektedir.



(M : VO²⁺, Ni²⁺ veya Cu²⁺, R : H⁺, NH₄⁺, Na⁺ veya K⁺)

Tiyosemikarbazon komplekslerinde en çok karşılaşılan geometriler; oktahedral ve karadüzlemdir. Nadiren beş koordinasyonlu komplekslerle de karşılaşılır. Asetontiyosemi-karbazonun (Padhy ve Kauffman 1985) Co(II), Fe(II) ve Ni(II) kompleksleri ve 2-asetilpridintiyosemikarbazonun Fe(III) kompleksi beş koordinasyonludur (Campbell 1975). Bu beş koordinasyonlu komplekslerin , bazıları, antimalarial, ve antitümör aktifiğe (West ve Liberta 1993, Dhumwad ve ark. 1994, Ferrari ve ark. 1994) sahip olduklarından bu sınıf komplekslerinin sentezleri ve yapılarının incelenmesi için, daha çok çaba gerekir.

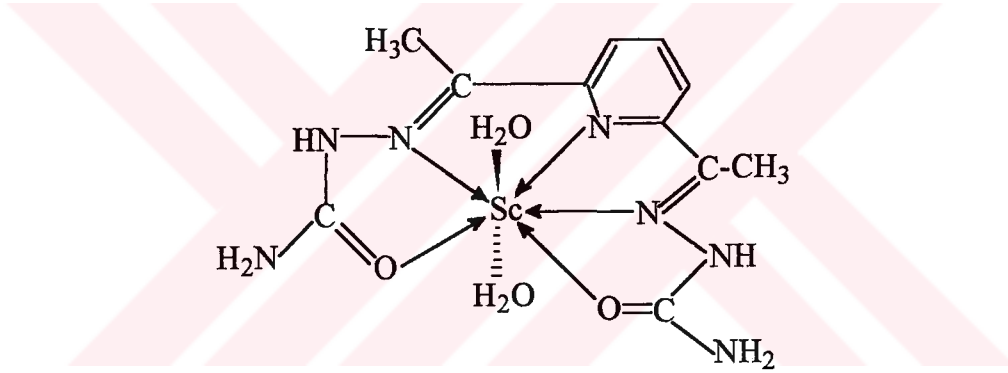
Orta derecede asidik ortamdan, orta derecede bazik ortama uzanan aralıkta semikarbazonlar ve tiyosemikarbazonlar renkli metal kompleksleri meydana getirir. Bunlardan birkaç tanesi, kuvvetli asidik ortamda, metal iyonların tayininde kullanılır. Hidroksipikolinaldehittiyosemikarbazon çok kuvvetli asidik ortamda metal tayininde kullanılır (Padhy ve Kauffman 1985).

1.2.2 Geçiş metal kompleksleri

Metallerin semikarbazon ve tiyosemikarbazon ile yapmış oldukları kompleksleri, metalin d konfigürasyonlarına göre sınıflandırılarak incelenmiştir (Campbell 1975, Padhy ve Kauffman 1985,).

1.2.2.1 d¹ Kompleksleri

X-ışını incelemeleri, beş dişli ligand olan 2,6-diasetilpridin-semikarbazon'un Sc(III) kompleksinin pentagonal bipramidal yapıda olduğunu göstermiştir (Padhy ve Kauffman 1985), Şekil 1.11.

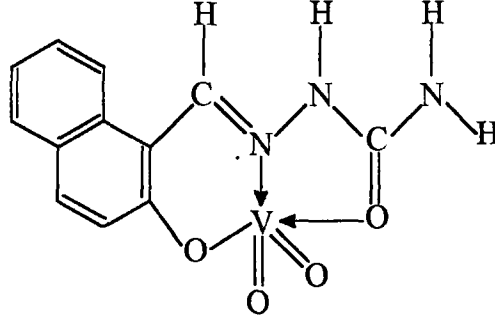


Şekil 1.11

Sikloheksanonsemikarbazon ve tiyosemikarbazonun $[VOL_2X]X$ (L = Ligand ve X = Cl, Br veya $1/2 SO_4^{2-}$) tipindeki monomerik oxovanadyum kompleksleri tetragonal yapıdadır.

$NH_4[VO_2L]$ (Burada L = 2-hidroksinaftalaldehitsemikarbazon'un mono anyonu) bileşiğinde vanadyum beş değerliklidir. Böyle bir kompleksin, havadan alınan oksijenin koordinasyona katılmasıyla oluştuğu tahmin edilmektedir (Padhy ve Kauffman 1985). Bunun sonucunda kompleks diamagnetik özellik

kazanır. Vanadyum atomunun yer aldığı kompleks anyonunun, bozuk bipramidal bir geometriye sahip olduğu, X-ışını kristalografik çalışmaları ile açıklanmıştır, Şekil 1.12.



Şekil 1.12

1.2.2.2 d^2 Kompleksleri

Bunun tipik kompleksleri rapor edilmemiştir.

1.2.2.3 d^3 Kompleksleri

Üç değerlikli kromla, kükürt-azot ligandların yaptığı kompleksler nadirdir. 5-Klorür ve 5-bromsalisilaldehitsemi-karbazonun $[M(5-XHSSC)_2]ClH_2O$ tipindeki kompleksleri, krom(III) klorür ve ligandların alkoldeki karışımlarından elde edilmiştir (Padhy ve Kauffman 1985). Bu kompleksler pH 7-8'de sulu amonyak çözeltisi ile muamele edildiğinde, başlangıçta nötral bileşiklere $[Cr(5-XSSC)(5-XHSSC)]H_2O$ dönüşür ve pH 9-10'a yükseltildiğinde bunların amonyum tuzları $NH_4[Cr(5-XSSC)_2]H_2O$ elde edilebilir. Benzer dönüşümlerin Fe(III) ve Co(III) gibi diğer üç değerlikli iyonlarla da mümkün olur. $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ ile tekabül ettikleri ligand türevlerinin

etkileşmesinden, $[\text{Cr}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_2$ (Burada HL = diasetilmono-oksimsenikarbazonunun monoanyonu) ve $[\text{Cr}(\text{HL})\text{L}]$ (Burada L = Diasetilmonooksimsenikarbazon / tiyosenikarbazonun dianyonu) tipinde kompleksler oluşur.

$[\text{CrL}_3]$ tipinde paramanyetik, oktahedral kompleksler p-sübs-titüentbenzaldehyotiyosenikarbazonla elde edilir, burada ligand iki dişli ve monoanyoniktir (Padhy ve Kauffman 1985).

1.2.2.4 d^4 Kompleksleri

Bazı iki dişli ve üç dişli Schiff baz ligandları, yani sırasıyla, 1-salisil-4-benzilamidotiyosenikarbazon ve 1-fenil-4-benzilamidosenikarbazonla Mn(III) komplekslerinin sentezi üzerine tek bir rapor vardır (Padhy ve Kauffman 1985). Bunlardan ilki $[\text{ML}]$ tipinde oktahedral yapıdadır.

1.2.2.5 d^5 Kompleksleri

5-Klor ve 5-bromsalisilaldehyotiyosenikarbazon'un Fe(III) kompleksleri, Cr(III) komplekslerine benzemektedir (Padhy ve Kauffman 1985). $[\text{M}(\text{5XHSSa})_2]\text{YH}_2\text{O}$ (Burada X = Cl veya Br ve Y = Cl veya NO). Ürünler, Fe(II) tuzları ile aynı ligandların karışımlarının yükseltgenmesiyle elde edilebilir.

$\text{M}[\text{Fe}(\text{R-L})_2]$ (Burada M : Cs, NH_4 veya K; R : H, 5-Cl, 5-Br, 3,5-diCl veya 3,5-diBr; n = 0 veya 1.5; ve L : salisilaldehyotiyosenikarbazon) tipindeki sübs-titüe salisilaldehyotiyosenikarbazon ligandların Fe(III) komplekslerinin yapısal ve magnetik özellikleri tanımlanmıştır (Padhy ve Kauffman 1985).

Yukarıdaki kompleksler üzerine yapılan çalışmalar, ligandların üç dişli olduğunu ve demir atomlarının S, O ve trans N atomları ile oktahedral olarak

koordinasyona girdiğini göstermiştir (Klayman ve Lin 1984, Kumar ve ark. 1993).

$\text{NH}_4[\text{Fe}(3,5\text{-di-Cl-STSC})_2]1,5\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{K}[\text{Fe}(3,5\text{-di-Cl-STSC})_2]$ kompleksleri spin denge tipli geçiş kompleksleridir. Bu kompleksler yüksek spin ile düşük spin arasında yer alır.

Bu ligandların Fe(III) komplekslerinde koordinasyon yapan azot atomları *cis*- halindedir. Kobalt ile *cis*- ve *trans*- izomerlerinin her ikisi elde edilir.

2-Hidroksi-1-naftilaldehittiyosemikarbazon ligandından türetilen karepramidial konfigürasyona sahip diğer bir pentakoordine Fe(III) kompleksi sentezlenmiştir (Padhy ve Kauffman 1985).

Mn(II) iyonlarının tiyosemikarbazit ve asetontiyosemikar-bazon ligandlarıyla yaptığı oktahedral kompleksleri tanımlanmıştır (Padhy ve Kauffman 1985).

1.2.2.6 d^6 Kompleksleri

$[\text{FeL}_2\text{X}_2].n\text{H}_2\text{O}$ (Burada L : aseton, etilmetil keton, siklopentanon veya sikloheksanon'un tiyosemikarbazon türevidir; X : Cl veya Br ve $n = 0,1,2$) tipinde muhtelif tiyosemikarbazonların Fe(II) kompleksleri tanımlanmıştır (Padhy ve Kauffman 1985).

Asetontiyosemikarbazonun Fe(II) ile yaptığı $[\text{Fe}(\text{ACTSC})_2\text{Cl}]\text{ClH}_2\text{O}$ kompleks beş koordineli bir konfigürasyona sahiptir^{50,52}. Ni(II) ve Fe(II) nin kovalent yarıçapları hemen hemen eşdeğer olmasına rağmen Fe-S uzaklığı (2,375 Å) benzer beş koordineli Ni(II) kompleksinden daha büyüktür (Padhy ve Kauffman 1985).

Ancak, Fe(II) tiyosemikarbazit ile verdiği altı koordineli kompleksten biraz küçüktür.

Ferrosülfat ile 2-hidroksi-1,4-naftakinontiyosemikarbazon ve onun oksijen analogunun ilginç bir etkileşimi vardır. Tiyosemikarbazon kompleksinin normal *cis*- koordinasyon durumu ihtiva eden düşük spinli Fe(III) bileşigi olduğu bulunmuştur. Halbuki semikarbazon kompleksi düşük spinli Fe(II) bileşigi için alışılmış olmayan koordinasyon durumundadır.

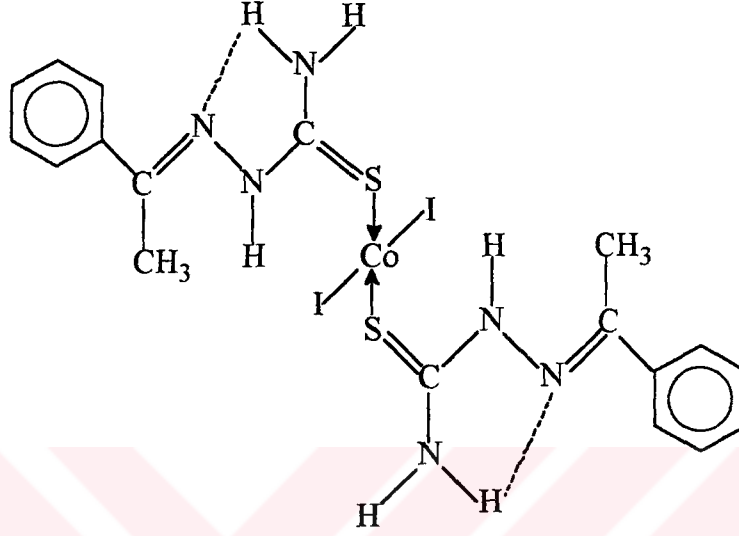
Süstitüe olmamış salisilaldehittiyosemikarbazon ligandı $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ ile reaksiyona sokulduğunda ligandın üç dişli olduğu $[Rh(HSTSC)_2]^+$ kasyonu elde edilir. Bu kompleksin alkoldeki çözeltisi sodyum asetat ile ısıtılırsa, suda az çözünen $[Rh(HSTSC)(STSC)] \cdot 3H_2O$ koyu kahverengi bileşigi çöker. Çökelek HCl ile muamele edilirse $[Rh(HSTSC)_2]Cl \cdot 4H_2O$ orjinal bileşigine dönüştürülebilir. Bu kompleksin derişik NH_3 ile ısıtılmasıyla soluk kahve renkli $[NH_4Rh(STSC)_2] \cdot 3H_2O$ bileşigi, KOH ile muamele edilmesinde çok koyu kırmızı bir çözelti oluşur. Bundan da yavaş yavaş $K[Rh(STSC)_2] \cdot 3H_2O$ çökeleği oluşur, (Cambell, 1975, Padhy ve Kauffman 1985).

1.2.2.7 d^7 Kompleksleri

Asetofenontiyosemikarbazon ve benzaldehittiyosemikarbazon için yapılan X-ışını kristal yapısı çalışmalarında ligandların kükürt üzerinden bağlanarak tek dişli olduğunu göstermektedir. Burada, N atomları metal iyonundan uzağa itilmişlerdir, yani, ligand *trans*- durumundadır, Şekil 1.13. Muhtemelen imin azotu atomuna yakın olan hacimli metil süstitüenti onun koordinasyona katılmasına sterik engeller çıkarmaktadır (Padhy ve Kauffman 1985, Abras ve ark.1990).

Diğer taraftan potansiyel olarak üç dişli ligand olan salisilaldehitsemikarbazonun, semikarbazon kısmının CO oksijenin katılmaması

dolayısı ile bir iki dişli monoanyonlu olarak davrandığı bulunmuştur. Yukarıdaki durumda meydana gelen kompleksin $[\text{Co}(\text{HSSC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ tipinde oktahedral olduğu bulunmuştur.

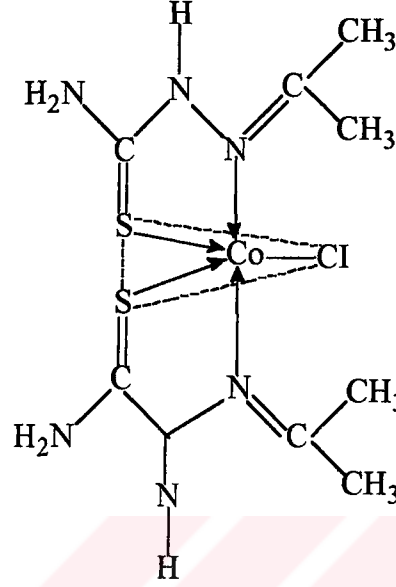


Şekil 1.13

Alifatik süstitüentler taşıyan tiyosemikarbazon ligandlarından benzil metil keton ve metil n-hekzil ketonun bazik ortamda $\text{Co}(\text{II})$ halojenürler ile enolik formlarının ML_2 tipinde nötral bis şelatlar verdiği bulunmuştur. Bu şelatların bilinen organik çözücülerdeki çözünmezliği ve magnetik davranışlarından altı koordineli polimerik türler olduğu görülmektedir. Diğer taraftan asetontiyosemikarbazonun $(\text{ACTSC})[\text{Co}(\text{ACTSC})_2\text{Cl}]\text{ClH}_2\text{O}$ kompleksi üçgen bipiramidal yapıdadır (Padhy ve Kauffman 1985), Şekil 1.14.

Sikloheksanontiyosemikarbazonun $\text{Co}(\text{II})$ kompleksi iki formda elde edilebilir. Örneğin bir kırmızımsı kahverengi kompleksi $\text{Co}(\text{II})$ tuzunun amonyaklı çözeltilisinin sikloheksanontiyosemikarbazonun sıcak etanol çözeltilisi ile etkileşmesinden elde edilir. Bu kompleksin kloroform çözeltilisi yeşil renktedir.

Düşük basınçta çözücünün uzaklaştırılması üzerine yeşil renkli bir kompleks elde edilir.



Şekil 1.14

Kırmızımsı kahverengi kompleks takriben 60 °C'de yaklaşık bir saat ısıtılarak yeşil komplekse dönüştürülebilir. Dönüşüm tersinirdir, soğutma üzerine yeşil kompleks tekrar kırmızımsı kahverengine döner; bu kompleks için, oktahedral yapı teklif edilmektedir.

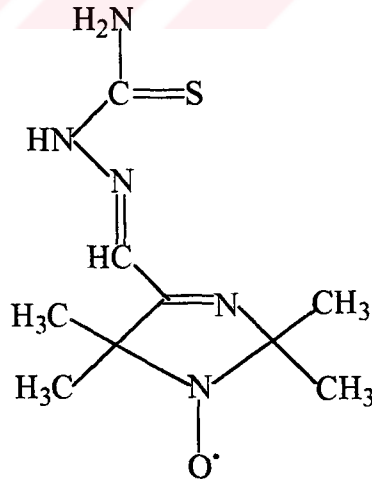
Alifatiktiyosemikarbazonların oksijen analogları yani asetonetilmetil-semikarbazonlar Co(II) tuzları ile CoL_2X_2 (Burada, L : nötral semikarbazon ligand; X : Cl^- , Br^- , I^- , CNS^- veya $1/2 SO_4^{2-}$) tipinde bileşikler verecek şekilde etkileşirler. Bu bileşikler oda sıcaklığında paramagnetik bileşiklerdir. Keza IR spektral özellikleri altı koordineli Co(II) olması gerektiğini göstermektedir.

pH ve yükseltgen maddelerin varlığına veya yokluğuna bağlı olarak, salisilaldehitsemikarbazon (H_2SSC) gibi, üç dişli dibazik semikarbazon ligandlarının Co(II) tuzları ile, sırasıyla, her ikisinde diamagnetik olan

[Co(HSSC)(SSC)]H₂O ve K[Co(SSC)₂]2H₂O kompleksleri meydana gelmektedir. Böyle bileşikler, düşük spinli Co(III) türlerinin örnekleri olup d⁷ den ziyade d⁶ sistemine aittir. Ancak, başlangıç materyalleri d⁷ sistemindeki kobalt tuzları olduğundan, d⁷ sistemine alınmıştır. Bu bileşiklerde not edilmesi gereken önemli şey, ligandın hem tion hem de tiol formlarının her ikisinin varlığıdır (Ainscough ve ark.1991).

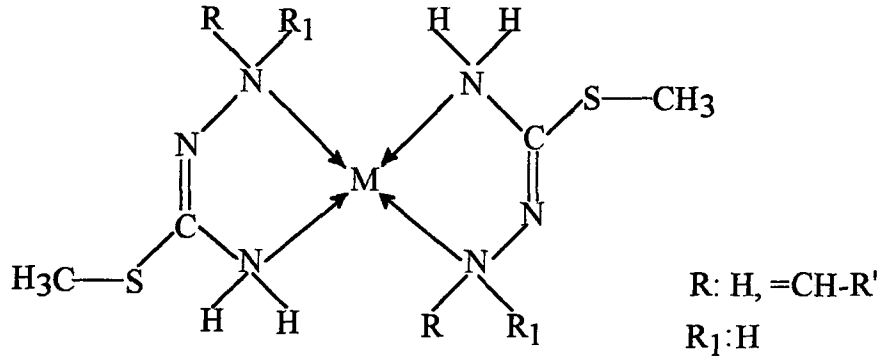
1.2.2.8 d⁸ Kompleksleri

4-Formil-2,2,5,5-tetrametik-3-imidazolin-1-Oxiltiyosemikarbazon, Şekil 1.15 'deki ligandı ile Ni(II), Pd(II) ve Pt(II)'nin kompleksleri sentezlenmiş ve özellikleri araştırılmıştır. Bu kompleksler paramagnetiktir. Bu ligandın Ni(II) komplekslerinde, üç dişli ligand olarak davrandığı bulunmuştur. Her zamanki S ve N merkezlerine ilave olarak imin azotu ile koordinasyon yapması bozuk oktahedral geometrik yapı verir. Diğer taraftan Pd(II) ve Pt(II) komplekslerinde ligandın iki dişli olarak davrandığı bulunmuştur (Padhy ve Kauffman 1985).



Şekil 1.15

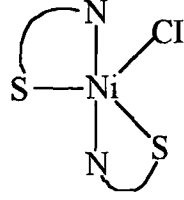
Tiyosemikarbazon ligandların Ni komplekslerinin çok az sayıdaki örneklerinde S atomu koordinasyona katılmaz. Böylece kompleksleşme hidrazinik azot atomu ve amid azot atomu vasıtasıyla meydana gelir ve karedüzlem geometri oluşur, Şekil 1.16.



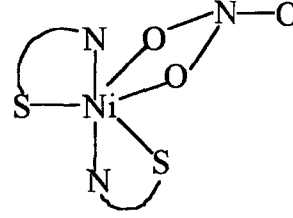
Şekil 1.16

vic-Dioksim komplekslerinde olduğu gibi kare düzlem yapılı Ni(II) kompleksi kırmızıdır. Analog Co kompleksi $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{-S-TSC})_3]\text{I}_3$ oktahedraldir. Kükürt atomu metillenmiş asetontiyosemikarbazon durumunda keza benzer neticeler gözlenir. Diğer taraftan, kükürt atomu metillenmiş, salisilaldehittiyosemikarbazon ligandı metallerle kompleksleşmeye girmez. Bu durum bu tür kompleksler için, bir *trans*- konfigürasyonunun varlığını gösterir. Böyle bir konfigürasyondaki ligandlar, sadece, S atomları ile bağlandıklarında tek dişli olarak adlandırılırlar. Bu bağlanmanın olmadığı durumlarda, süstitüsyon nedeniyle, tek dişli olmaları mümkün olmayabilir. Bununla beraber, aril süstitüentler *cis*- konfigürasyonuna dönüşümde, sterik engeller getirmeleri de muhtemeldir. Aseton ve sikloheksanonuntiyosemikarbazon türevleri ile Ni(II) tuzlarının etkileşmesi $[\text{NiL}_2\text{X}_2](\text{H}_2\text{O})_n$ (Burada L : nötral tiyosemikarbazon ligand ve X : Cl^- , Br^- , NO_3^- veya ClO_4^-) tipinde kompleksler verir. Bundan sonra yapılan X-ışını difraksiyon çalışmaları merkezi Ni(II) iyonuna sadece bir klor

atomunun bağlandığını göstermektedir. Bu da beşli koordinasyonlu kompleksin varlığına işaretler, Şekil 1.17. Diğer taraftan $X : NO_3^-$ olduğu zaman meydana gelen kompleks oktahedraldir. Ancak, bu oktahedral yapı, büyük oranda, trigonal bipiramidal geometriye benzer, bozulmuş polihedron durumdadır (Padhy ve Kauffman 1985, Abras ve ark. 1990), Şekil 1.18.



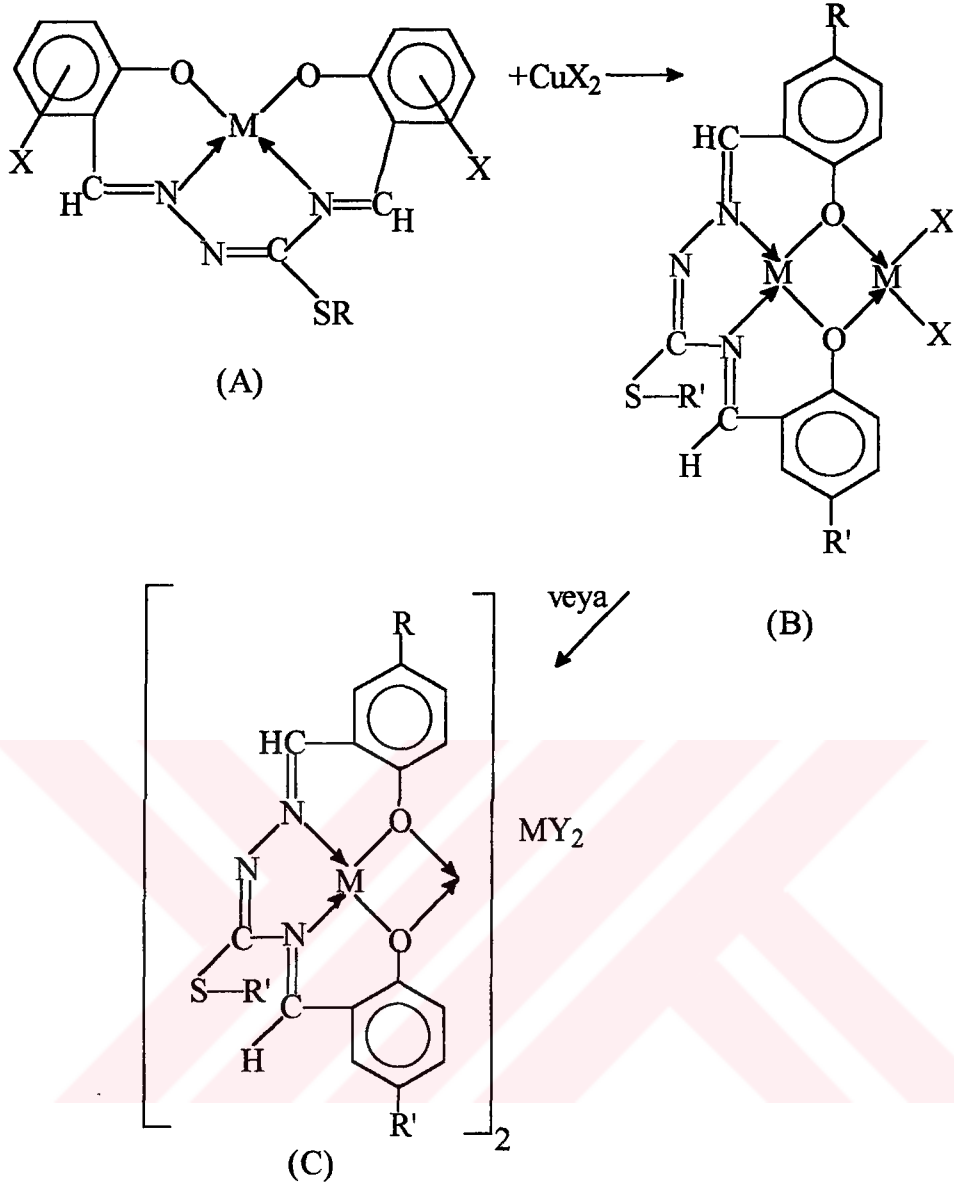
Şekil 1.17



Şekil 1.18

1.2.2.9 d^9 Kompleksleri

Bazı iki çekirdekli ve üç çekirdekli bakır kompleksleri; p-hidroksibenzaldehit ve onun tiyosemikarbazon türevinden (1.16 A) elde edilen dört dişli ligandlar ile Cu(II) tuzlarının etkileşmesiyle elde edilir ve "süper kompleksler" diye adlandırılır. Benzer şekilde klorürler ve bromürler $[ML.M'X_2]$ tipinde (1.16 B) iki çekirdekli kompleksler verirlerken perklorat ve nitrat tuzları $[(ML)_2M]Y_2$ (Burada $Y : ClO_4^-$ veya NO_3^-) tipinde (1.16 C) üç çekirdekli bileşiklerini verirler.



Cu(II) klorürün salisilaldehit-S-metiltiyosemikarbazonlar ile reaksiyonundan elde edilen $[Cu(HL)X]_nH_2O$ (Burada HL : monoanyon ligand ve X : Cl^- , Br^- , NO_3^- veya ClO_4^-) tipindeki bakır kompleksleri için X-ışınları toz difraksiyonu verilerine göre bu bileşiklerde kükürt atomlarının koordinasyonuna katılmadığı tiyosemikarbazon örnekleridir. Bunlar kare düzlem yapıdadır, bu yapıda koordinasyon yerlerinin üçü, fenolik oksijen atomu, hidrazinik azot

atomu ve terminal azot atomu tarafından işgal edilmişlerdir. Dördüncü yer karşı iyon tarafından tutulmuştur (Padhy ve Kauffman 1985).

1.2.2.10 d^{10} Kompleksleri

Çinko ile verdikleri komplekslerde tiyosemikarbazonlar iki dişli ligand olarak davrandıklarında tetrahedral ve oktahedral yapıda kompleksler oluştururlar. Diğer taraftan etilasetoasetatsemikarbazon ve tiyosemikarbazon gibi ligandlar, çinko komplekslerinde üç dişlidir. İki dişli iken M-S ve M-N için frekanslar sırasıyla 260 ve 370 cm^{-1} 'dir. Bu üçüncü koordinasyon merkezi ilavesiyle meydana gelen M-O'nun frekansı 450 cm^{-1} olur. (Bu frekanslar bize kompleksin kaç dişli olduğunu gösterir.) Üçüncü koordinasyon yapan merkez açıl karbonil grubu tarafından sağlanır, bunun infrared frekansı 1720 cm^{-1} den 1700 cm^{-1} 'e değişir (Padhy ve Kauffman 1985).

Sonuç olarak 1975 yılında yaklaşık olarak 8 tane metal tiyosemikarbazon kompleksden bahsedilmesine rağmen, günümüze kadar ilginç kationik, nötral ve anyonik kompleks türleri sentezlenmiştir. Ligandlar genellikle komplekslerde nötral formlarında yer almalarına rağmen, bazen anyonik ligandlardan da meydana gelmiş komplekslere rastlanır. Ligandlar tek dişli , iki dişli veya üç dişli olabilirler. Metal iyonuna bağlanma kükürt atomu, bir veya daha çok azot atomları veya kükürt ve azot atomlarının her ikisiyle de olur. Koordinasyon sayıları 7 (Pentagonal bipramidal), 6 (oktahedral), 5 (trigonal bipramidal veya pramidal) veya 4 (kare-düzlem veya tetrahedral) dir. Hem tek çekirdekli hem de çok çekirdekli kompleksler sentezlenmiştir..

d^1 : Sc(II), VO(IV)

d^3 : Cr(III)

d^4 : Mn(III)

d^5 : Fe(III), Mn(II), Ru(III)

d^6 : Fe(II), Co(III), Ru(II), Rh(III)

d^7 : Co(II)

d^8 : Ni(II), Pd(II), Pt(II)

d^9 : Cu(II)

d^{10} : Zn(II)



1.3 Hidrazinler ve Hidrazonlar

1.3.1 Hidrazinler

İzopropil hidrazin $[(CH_3)_2CHNHNH_2]$ ve p-tolyhidrazin'de ($p-CH_3C_6H_4-NHNH_2$) olduğu gibi, hidrazinler bağlanan grubun adını ve "hidrazin" ön eki kullanılarak adlandırılır. Hidrazin fonksiyonu için, ön ek kullanma zorunluluğu olduğu durumlarda, hidrazinoasetik asit (H_2NNHCH_2COOH)'de olduğu gibi "hidrazino" ön eki kullanılır. İki veya daha fazla süstitüent olması durumunda süstitüentlerin yerini gösteren semboller kullanılır. Bir çok kimyacı N ve N' sembollerini kullanır. Fakat, IUPAC kuralına göre, Chemical Abstract'larda, bir ve iki rakamları kullanılır. Disüstitüe hidrazinler için "sym" (simetrik) ön ekinin kullanılması $CH_3NHNHCH_3$ 'de olduğu gibi yaygındır. Bu bileşik 1,2-dimetilhidrazin, N,N'-dimetilhidrazin veya sym-dimetilhidrazin olarak adlandırılabilir. N,N'-Difenilhidrazin(ph-NHNH-ph) genellikle hidrazo-benzen olarak bilinir. N,N,N-trimetilhidrazinyum iyot $[(CH_3)_3N^+-NH_2I^-]$ örneğinde olduğu gibi, hidrazinden türeyen iyonlar "hidrazinyum" olarak adlandırılır. Ayrıca, bu adlandırma radikal iyonlar ($R_2N-NR_2^+$) içinde kullanılmaktadır. -Hidrazonyum son eki, Chemical Abstract'larda kullanılır. Ancak, -onyum son ekinin kullanımı hidrazon türevleriyle karışmasına sebep olmaktadır.

Basit alkil ve aril hidrazinler sıvıdır ve genellikle hafif amonyak kokusuna sahiptir. Havadan korunduğu takdirde, saklanabilir. Monoalkil hidrazinler aynı molekül ağırlıklı aminler ile karşılaştırıldığında, daha yüksek kaynama noktasına sahip oldukları görülür. Azota bağlı hidrojeni olmayan tetraalkil hidrazinler bile analogları olan hidrokarbonlardan daha yüksek sıcaklıklarda kaynar. Örneğin, kaynama noktası 73 °C olan tetrametil hidrazinin kaynama sıcaklığı tetrametil

etanınkinden 15 °C daha yüksektir. Hidrojen bağı, monoalkil hidrazinler için kaynama noktasının yükselmesinde en etkili olaydır.

Tablo 1. Bazı Hidrazinlerin Kaynama Noktaları ve

Bazlık Kuvvetleri		
Hdrazin	K.n(°C)	pKa
NH_2NH_2	113.5	8.07
CH_3NHNH_2	87	7.87
$\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$	81	7.52
$(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$	63	7.21
$(\text{CH}_3)\text{NNHCH}_3$	60/735 mm	6.56
$(\text{CH}_3)_2\text{NN}(\text{CH}_3)_2$	73/730 mm	6.30
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NHNH}_2$	99.5/709 mm	7.99
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NHNHC}_2\text{H}_5$	85	7.78
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NNH}_2$	98	7.71
$\text{C}_6\text{H}_6\text{NHNH}_2$	243.5	5.1
$(\text{F}_3\text{C})_2\text{NN}(\text{CF}_3)_2$	32	

Hidrazinlerin alkillenmesi bazlık kuvvetini azaltır ve tetraalkil hidrazinler en zayıf bazdır. Bir çok alkil hidrazinin bazlık kuvveti, amonyum ile anilinin arasındadır. Hidrazinler genellikle ekivalent miktardaki asit ile tuz oluşturur. Öte yandan, alkil grubu bütilden daha yüksek olan, tri ve tetra alkil hidrazinler

hemen hemen bazik değildir ve kuvvetli mineral asitlerde bile çözünmezler. Aminlerin tersine, hidrazinler, kuvvetli nükleofilik karaktere sahiptir ve alkilleme maddeleri ve karbonil bileşikleri ile aminlerden daha kuvvetli reaksiyon verir. Paylaşılmamış elektron çiftine sahip iki atom, komşu olduğu zaman, nükleofilik güçleri artmaktadır. Edward ve Pearson bunun elektron çiftlerinin itmesi sonucu meydana geldiğini önermiştir. Sübstitüsyonlar için geçiş devresinde bu elektron çiftlerinden birisi azalır. Benzer bir olay hidroksilaminlerde de gözlenir.

Hidrazinlerin bazlık kuvvetine sübstitüsyon etkisinin tatmin edici açıklaması henüz tam olarak ortaya konamamıştır. Fakat, bazlıklarının sterik etkiye bağlı olduğu görülmektedir. Eğer, aminlerdeki N-N bağ uzaklığı C-N bağ uzaklığından daha kısa ise, bu etki aminlerde daha büyük olabilir. Sonuç olarak, sym- ve unsym- dimetilhidrazinlereki N-N bağ uzunluğunun (1.45 Å) N-C bağ uzunluğundan (1.47 Å) daha kısa olduğu bulunmuştur.

Tersiyer hidrazinyum hidroksitler ($R_3NNH_2^+OH^-$), tersiyer amonyum hidroksitler gibi kuvvetli bazdır. Fakat, amin N-imit (R_3N^+-NH) ile eşittir. Benzil grubun göçü ile R_2N-NHR' 'ye çevrilme kolaylıkla meydana gelir. İki tane N-alkil-N-metilfenilhidrazinyum bileşiği enantiyomerlerine ayrılmıştır (Smith 1966).

Hidrazinler çok zayıf, ancak amonyumdan daha kuvvetli asittir.

Tetraaril hidrazinler, hegzaril etanlar benzer şekilde, çözeltilerde serbest radikaller oluşturma eğilimi gösterir. Radikaller renklidir (sarı-yeşil), fakat kristal yapıda hidrazinler renksizdir. o- ve p- pozisyonlarında nitro gibi elektron çekici gruplar olduğu zaman, radikallere ayrışma zor meydana gelir ve dimetilamino gibi elektron verici grup olduğu zaman kolay meydana gelir. Alkilhidrazinlerin, infrared spektrumları, aminlerinkine benzer şekildedir (N-H bandları aynı bölgede çıkar).

Genel olarak hidrazinler toksit değildir. Fakat, fenilhidrazin dikkatli taşınmalıdır. Çünkü, deriye (doğru) kolaylıkla yerleşir ve kuvvetli zehirlenmeye sebep olur (Smith 1966).

1.3.2. Hidrazonlar

Benzofenonhidrazon ($\text{Ph}_2\text{C}=\text{NNH}_2$) ve Pentanon-3-asetilmetilhidrazon ($\text{Et}_2\text{C}=\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$) örneklerinde olduğu gibi, hidrazonlar aldehit veya keton türevi olarak düşünülür ve türetildikleri aldehit veya ketonun sonuna hidrazon kelimesi getirilerek adlandırılır. Karbamilhid-razonlar, özel bir durumdur ve genel olarak semekarbazonlar olarak adlandırılırlar. α -Diketonların bis- hidrazonları genel olarak osazon olarak bilinir.

Hidrazinin iki mol karbonil bileşiği ile reaksiyonundan elde edilen hidrazonlar, azinler (aldazinler ve ketazinler) olarak bilinirler. Bu tip bileşikler karbonil bileşiğinin sonuna azin kelimesi getirilerek; asetonazin [$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$] asetaldehitazin ($\text{phCH}=\text{N}-\text{N}=\text{CHph}$) gibi aldazin ve ketazin son eklerini kullanarak adlandırılabilir.

1.3.2.1 Hidrazonların özellikleri

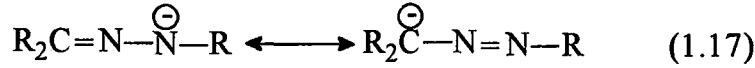
Basit alkil hidrazon türevleri genellikle sıvıdır ve eğer karbon zinciri küçük ise, suda çözünür. Örneğin, formaldehit dimetilhidrazon 103°C de erir ve $730\text{ mm}'\text{de } 72^\circ\text{C}$ de kaynar. Fenilhidrazonlar genellikle katıdır, fakat, alifatik olanların bir çoğu oldukça düşük erime noktasına sahiptir. Azinler ise, genellikle katıdır.

Hidrazon oluşumu çifte bağ oluşumunda rol oynayan azot atomunun bazikliğini azaltır. Aynı yolla, imin oluşumu aminlerin bazlık kuvvetini azaltır. Bu yüzden, fenilhidrazonlar ve semikarbazonlar, kendilerini meydana getiren

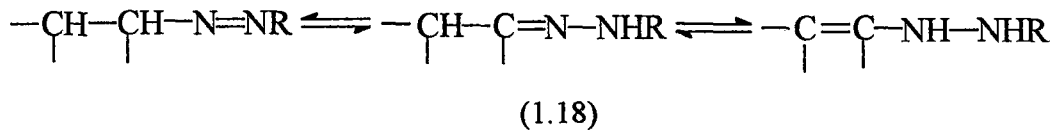
hidrazinlerden ve semikarbazitlerden önemli derecede zayıf bazdır. Semikarbazonlar semikarbazitlerden 5^{10} kat daha zayıftırlar.

Yapısındaki iki azotun çift bağ ile bağlandığı azinler genellikle sulu asitlerde çözünmezler. Bununla beraber aseton azinin pKb'sinin 9 olduğu rapor edilmiştir (Smith 1966).

p-Nitrofenilhidrozanlar ve 2,4-dinitrofenilhidrazonlar NaOH çözeltisinde çözünecek kadar asidiktirler. Öte yandan hidrazon anyonlarının tautomerik azo bileşiklerinin anyonları ile dengede olabileceğine dikkat edilmelidir, (1.17).



Hidrozonlarda tautomerizm olasılığı çok uzun zamandan beri tartışılmaktadır. Fakat, çok yakın zamanda bu olasılığı ıspatlayabilecek fiziksel metotlar ortaya çıkmıştır. En az bir α -hidrojenine sahip monosubstitüe hidrazonlar azo bileşiklerine veya vinil hidrazinlere tautomer olabilir, (1.18) ve genellikle hidrazonların rastlandığı birçok formun bir veya diğerinin azo tautomeri olduğu sık sık ifade edilmektedir.



Bununla beraber, ^1H NMR bu söylenenlerin hiçbirinin doğru olmadığını ve gözlenen formların geometrik izomerler, poliformik değişimler veya trimerler olduğunu açıkça göstermiştir (Smith 1966).

.Ayrıca, hidrazon yapısı, C=N çift bağından dolayı, geometrik izomere sahip olmalıdır. Bu olay sadece aldehitlerin ve simetrik olmayan keton

hidrazonlarında gözlenebilir. Sınırlı örnekler için, hidrazonların farklı formlarını ortaya koymak mümkündür.

Geometrik izomerinin ilk örneği, sikloheksanon-4-karboksilik asidin fenilbenzoilhidrazonudur. Bu durumda geometrik izomerler birbirinin ayna görüntüsüdür ve 1914'de Mills ve Bain bu bileşiği optik izomerlerini ayırmayı başarmıştır. Ayrıca, yapısal olarak, tautomeriye uygun olmayan benzofenondifenilhidrazonlarının izomerleri elde edilmiştir. Ayrıca, benzil ve benzoin'in izomerik karboetoksi hidrazonları ayrıştırılmıştır. p-Nitroasetofenonazin'in mümkün olan üç izomeri (*syn-syn*, *syn-anti* ve *anti-anti*) izole edilmektedir.

Hidrazon yapısı bir moleküle renk vermez. Alifatik ketonların dimetilhidrazonlarında olduğu gibi, bir yan grup olmadığı zaman, yakın UV'de 232-234 nm'lerde zayıf bir pik verir.

Hidrazon karbonu aril gurubuna sahip olduğu zaman, UV-absorpsiyon, görünür bölgeye daha yakın olan bölgede ortaya çıkar.

Hidrazonun yapısındaki C=N çift bağının IR gerilme bandı 1588-1640 cm^{-1} civarında ortaya çıkar. Azinlerin C=N çift bağ bantlarında 1610 cm^{-1} civarında ortaya çıktığı rapor edilmiştir (Smith 1966).

1.3 Çalışmanın Amacı ve Önemi

Hidrazinler, hidrazonlar, semikarbazonlar ve mono- ve di-oksimler üzerine çalışmalar oldukça fazladır. Ancak, hidrazinlerin ve semikarbazitlerin *vic*-dioksimlerle türevleri literatürde rapor edilmemiştir.

Bilindiği gibi gerek glioksimhidrazon türevleri gerekse tiyosemikarbazon ve semikarbazon türevleri günümüzde birçok hastalığın tedavisinde, aktif olarak kullanılmaktadır. Amacımız antibiyotiklerin bakterilere karşı hassaslıklarını kaybettikleri bir devrede, bakterilere hassas olan maddeleri üretmek, bu konuda yapılan çalışmalara katkıda bulunmaktır.

Bu çalışma üç ana bölümden oluşmaktadır.

Çalışmanın birinci bölümünde, *anti*-kloroglioksimin, -5 °C'de bazik ortamda hidrazin hidrat ile reaksiyonu sonucu *anti*-glioksimhidrazin (GH₂) sentezlendi ve bu maddenin (GH₂) bazı aldehitlerle *vic*-dioksimli hidrazonlar elde edildi.

Literatürde rastlanmayan bu hidrazonlar, *anti*-glioksimhidrazinin (GH₂) [alkol-su sisteminde, 0-5 °C ve 1:1 oranında] aldehit ve ketonlarla reaksiyonu sonucunda sentezlendi. Sentezlenen bu hidrazonlar aşağıda verilmiştir.

anti-Glioksimhidrazin (GH₂)

anti-2-Pridilaldehitglioksimhidrazon (PGH₂)

anti-Furfuraldehitglioksimhidrazon (FGH₂)

Çalışmanın ikinci bölümünde; tiyosemikarbazit'in *anti*-kloro-glioksim ile reaksiyonundan bir tür oksim-karbazon elde edilmektedir. Zorlayıcı şartlar gerektiren bu reaksiyonlar sonucunda α -oksimotiyosemikarbazidilasetaldehit-tiyosemikarbazon (TSH₂) sentezlendi.

Çalışmanın son bölümünde ise; yukarıda elde edilen ligandların zayıf alkali ortamda çeşitli metal katyonları ile reaksiyonu sonucunda çeşitli koordinasyon bileşikleri sentezlendi.

Sentezlenen ligandların yapılarının aydınlatılmasında, ^1H NMR, IR ve elemental analiz tekniklerinden, komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında ise; IR ve elemental analiz verilerinden faydalanılmıştır.



2. KULLANILAN MADDELER VE ALETLER

2.1 Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada, çıkış maddesi olarak kullanılan *amphi-* ve *anti-* kloroglioksim (Raper 1985, Barbieri ve ark. 1993) literatürde belirtildiği şekilde hazırlanmıştır. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Riedel firmalarından temin edilmiştir. Ayrıca gerekli olan bazı ara maddeler de laboratuvar şartlarında sentezlenmiştir.

2.2 Kullanılan Aletler

İnfrared spektrofometresi: Pye-Unicam SP 1025, S.Ü. Fen-Ed. Fak. Kimya Bölümü, KONYA.

¹H NMR Spektroskopisi:400-Mhz spektrometer, TÜBİTAK- Temel Bilimler Araştırma Enstitüsü Enstrümental Analiz Laboratuvarı, ANKARA.

Elemental Analiz: TÜBİTAK-Temel Bilimler Araştırma Enstitüsü Enstrümental Analiz Laboratuvarı, ANKARA.

pH-metre: Orion Expondoble Ion Analyzer EA 940, S. Ü. Fen-Ed. Fak. Kimya Bölümü, KONYA

Erime Noktası Tayin Cihazı: Büchi SMP-20, S.Ü. Fen-Ed. Fak. Kimya Bölümü, KONYA

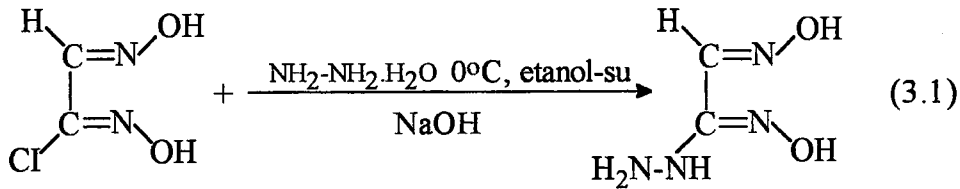
3. DENEL BÖLÜM

Bu çalışmada, elde edilen ligandların ve komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri, karakteristik IR spektrumları, elemental analizleri ve ligandların ^1H NMR spektrumları "5. İlgili Tablolar" kısmında, tablo 1-5'de verilmiştir.

3.1 Ligandların Sentezi

3.1.1 *anti*-Glioksimhidrazin (GH_2)

1×10^{-2} Mol (0.4 g) NaOH 1 mL suda çözüldükten sonra 10 mL etanol ve 0.6 mL (%80; $d = 1.03 \text{ g/mL}$) hidrazinhidrat ilave edilir ve 0°C 'a kadar soğutulur. Bu soğuk çözelti üzerine yine 0°C 'de 1×10^{-2} mol (1.225 g) *anti*-kloroglioksim'in 5 mL etanoldeki çözeltisi damla damla ve sürekli karıştırılarak ilave edilir. Çözelti ilavesi tamamlandığında, maddenin reaksiyon kabında çökmeye başladığı görülür. Reaksiyonun tamamlanması için aynı sıcaklıkta 15 dakika daha karıştırıldıktan sonra soğuk olarak süzülür ve soğuk alkolle yıkanarak vakumda kurutulur (3.1).



Sentezi yapılan bu madde vakumda ancak bir gün bozunmadan kalabilmektedir. Erime noktası 71 °C (bozunma), verim; %91 (1.08 g)

Madde; su, DMF, DMSO, pridin'de çözünmektedir.

3.1.2 *anti*-2-Pridilaldehitglioksimhidrazon (PGH₂)

5x10⁻³ Mol (0.59 g) *anti*-glioksimhidrazin (GH₂) 10 mL suda çözüldükten sonra bu çözelti üzerine 3-5 damla asetik asit ilave edilerek, GH₂'nin tamamen çözünmesi sağlanır. Bu çözelti 5 °C'a kadar soğutulur. Bu soğuk çözelti üzerine yine 5 °C'a kadar soğutulmuş olan 5x10⁻³ mol (0.54 mL) 2-pridilaldehit'in 10 mL etanoldeki çözeltisi aynı sıcaklıkta ve çeker ocakta damla damla sürekli karıştırılarak ilave edilir. Çözeltinin tamamı ilave edildikten sonra oda şartlarında 30 dakika daha karıştırılır. Daha sonra çöken krem renkli madde süzülür, su ile yıkanır ve vakumda kurutulur (3.2).

Erime noktası 110 °C, verim; %85 (1.00 g).

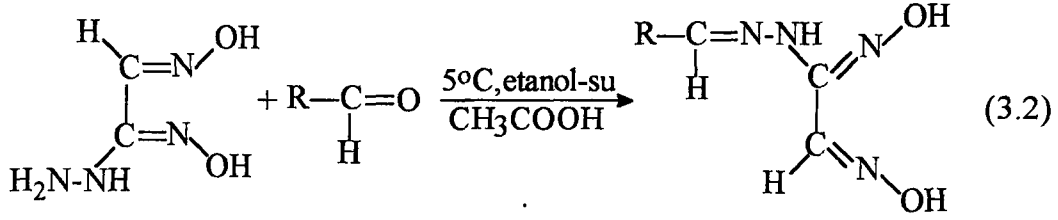
Sentezlenen bu madde; etanol, pridin, DMF, DMSO'de çözünmektedir.

3.1.3 *anti*-Furfuraldehitglioksimhidrazon (FGH₂)

5x10⁻³ Mol (0.59 g) *anti*-glioksimhidrazin (GH₂) 10 mL suda çözüldükten sonra bu çözelti üzerine 3-5 damla asetik asit ilave edilerek, GH₂'nin tamamen çözünmesi sağlanır. Bu çözelti üzerine, 5x10⁻³ mol (0.42 mL) taze destillenmiş furfuraldehit'in 10 mL etanoldeki çözeltisi 5 °C'da damla damla ve sürekli karıştırılarak ilave edilir. İlave işlemi tamamlandıktan sonra oda şartlarında 30 dakika daha karıştırılır, çöken koyu sarı renkli madde süzülür, su ile yıkanır ve vakumda kurutulur, (3.2).

Erime noktası 150 °C, verim; %60 (0.59 g).

Sentezlenen bu madde; etanol, aseton, pridin, DMF ve DMSO'de çok çözünmektedir.



R: C₄H₃O- veya C₅H₄N-

3.1.4 α -Oksiminotiyosemikarbazidilasetaldehittiyosemikarbazon (TSH₂)

100 mL'lik bir balon içerisinde 10 mL etanol, 10 mL su ve 1 mL derişik HCl asit ilave edilip iyice karıştırılır. Daha sonra bu çözelti üzerine 1×10^{-2} mol (1.225 g) *anti*-klorogliksim ilave edilip tekrar karıştırılır ve bu çözelti üzerine 3×10^{-2} mol (2.73 g) tiyosemikarbazit ilave edilir. Hazırlanan bu çözelti geri soğutucu altında sürekli karıştırılmak suretiyle 5 saat kaynatılır. Çözeltinin başlangıçdaki pH'sı sıfırdır. Geri soğutucu altında kaynayan çözelti ilk başta tamamen çözünerek berrak, bir çözelti oluşur, daha sonra açık sarı renkli madde yavaş yavaş çökmeye başlar. Çöken bu açık sarı renkli madde 5 saatin sonunda geri soğutucudan alınarak sıcak olarak süzülür. Daha sonra sıcak etanol ve sıcak su ile iyice yıkanarak vakumda kurutulur.

Erime noktası 215 °C, verim; %55 (1.30 g).

Sentezlenen bu madde; etanolde kısmen, pridin, seyreltik NaOH, DMF, DMSO'de çözünmektedir.

3.2 Ligandların Metal Komplekslerinin Sentezi

3.2.1 GH₂, PGH₂, FGH₂ ve Ligandlarının Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri

2×10^{-3} Mol ligand [0.24 g *anti*-glioksimhidrazin (GH₂) 15 mL suda, 0.42 g *anti*-2-pridilaldehitglioksimhidrazon (PGH₂) 15 mL etanolde, 0.39 g *anti*-furfuraldehitglioksimhidrazon (FGH₂) 15 mL etanolde] çözülür. Bu çözeltilerin üzerine 1×10^{-3} mol (0.238 g NiCl₂6H₂O ve 0.170 g CuCl₂2H₂O) ve 2×10^{-3} mol (0.476 g CoCl₂6H₂O) metal tuzlarının 20 mL sudaki çözeltileri karıştırarak ilave edilir. Başlangıçta 5.5-6 civarında olan ligand çözeltisinin pH'sı metal tuzlarının ilavesi ile, ligand konsantrasyonuna bağlı olarak, 3-3.5 civarına kadar düşer. 3-3.5 olan pH 5-5.5 oluncaya kadar %1'lik NaOH çözeltisi ilave edilir. 15 dakika daha karıştırıldıktan sonra, sıcak su banyosunda oluşan kompleksin olgunlaşması için 15 dakika daha bekletilir. Tamamen çöken kompleks sıcak olarak süzülür ve sıcak su ile yıkandıktan sonra vakumda kurutulur.

Elde edilen (GH)₂M, (PGH)₂M ve (FGH)₂M, [(M = Ni(II), Co(II) ve Cu(II)] komplekslerine ait bazı fiziksel özellikler ve elemental analiz sonuçları “ 5. İlgili Tablolar” kısmında verilmiştir.

Sentezlenen kompleksler, DMF ve DMSO'de çözünmektedir.

3.2.2 TSH₂ Ligandının Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri

1×10^{-3} Mol (0.235 g) α -oksiminotiyosemikarbazidilasetal-dehittiyosemikarbazon (TSH₂) 20 mL etanolde sıcakta çözülür. Bu çözelti üzerine 1×10^{-3} mol (0.2377 g NiCl₂6H₂O, 0.238 g CoCl₂6H₂O ve 0.1705 g CuCl₂2H₂O) metal tuzlarının 20 mL etanoldeki çözeltisi yine aynı sıcaklıkta ve

sürekli karıştırılarak ilave edilir. Başlangıçta 3-3.5 olan pH 3-5 damla trietanol amin ilavesi ile pH 5-5,5 civarına yükselir. Oluşan komplekslerin tamamen çökmesi için 15 dakika daha karıştırıldıktan sonra sıcak olarak süzülür. Süzülen kompleksler önce sıcak etanol ile daha sonrada sıcak su ile yıkanarak vakumda kurutulur.

Elde edilen [(TSNi, TSCo ve TSCu)] Komplekslerine ait bazı fiziksel özellikler ve elemental analiz sonuçları “5. İlgili Tablolar” kısmında verilmiştir.

Sentezlenen kompleksler, DMF ve DMSO’de çözünmektedir.



4. TARTIŞMA VE SONUÇ

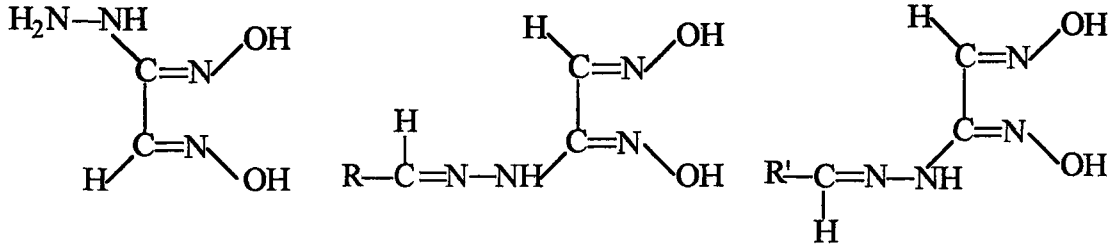
4.1 *anti*-Glioksimhidrazin (GH₂), *anti*-2-Pridilaldehitglioksimhidrazon (PGH₂), *anti*-Furfuralaldehitglioksimhidrazon (FGH₂) ve Bu Ligandların Ni(II), Co(II) ve Cu(II) Kompleksleri

Bu çalışmada, *anti*-Glioksimhidrazin(GH₂), *anti*-2-Pridilaldehitglioksimhidrazon (PGH₂), *anti*-Furfuralaldehitglioksimhidrazon (FGH₂) ve α -oksiminotiyosemikarbazidilasetaldehittiyosemikarbazon (TSH₂) ligandları elde edilmiş olup, bunların Cu(II), Ni(II) ve Co(II) tuzları ile etkileşimleri sonucunda, M; Cu(II), Ni(II) ve Co(II) olmak üzere, (GH)₂M, (PGH)₂M, (FGH)₂M ve TSM yapılı kompleksler izole edilmiştir.

Çalışma, anlaşılması açısından, iki kısımda incelenebilir.

Birinci kısım, bir *vic*-dioksim türevidir ve çoğu *vic*-dioksim komplekslerinde olduğu gibi bu komplekslerde kare düzlem yapılıdır. İkinci kısımda incelenecek olan ligand (TSH₂) oksim türevinden ziyade bir hidrazon türevidir ve elde edilmesinden özelliklerine kadar diğer ligandlardan farklıdır.

İlk olarak; *anti*-kloroglioksimin, -5 °C'de, bazık ortamda, alkol-su (4:1) sisteminde hidrazin hidrat ile reaksiyonu sonucu *anti*-glioksimhidrazin (GH₂) sentezlendi. Daha sonra, GH₂; CH₃COOH'li ve alkol-su (1:1) sisteminde 2-Pridilaldehit ile reaksiyonundan, *anti*-2-pridilaldehitglioksimhidrazon (PGH₂) ve furfuraldehit ile reaksiyonundan *anti*-furfuralaldehitglioksimhidrazon (FGH₂), ligandları ve daha sonra bu ligandların her birinin Ni(II), Co(II) ve Cu(II) iyonları ile vermiş oldukları kompleksleri elde edilmektedir, Şekil 4.1.



R : 2-Furil (C₄H₃O-) R' : 2-Pridil (C₅H₄N-)

Şekil 4.1

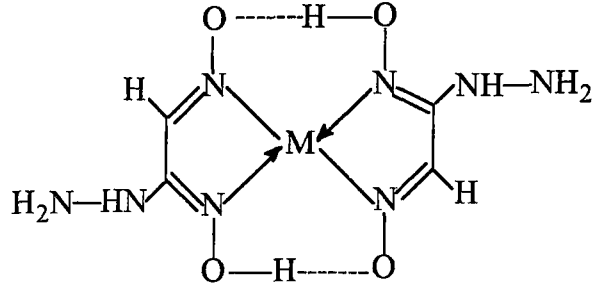
GH₂, FGH₂ ve PGH₂ ligandlarının DMSO-d₆ içerisindeki ¹H NMR spektrumları incelendiğinde, Tablo 3, -OH protonlarının singlet olarak (GH₂ için 10.4-10.2 ppm, FGH₂ için 10.3-10.0 ppm ve PGH₂ için 10.6-10.4 ppm'de singlet) iki ayrı pik şeklinde kimyasal kayma değeri verdiği gözlenmiştir. Bu değerler bize elde edilen *vic*-dioksimlerin iki farklı değer olması dolayısıyla *anti*- formunda olduğunu gösterir (Gök ve Demirbaş 1989). Ayrıca Ni(II) iyonu ile kırmızı kompleks vermeside bu sonucu destekler mahiyettedir (Chakravorty 1974, Ahsen ve Bekaroğlu 1985). Ligandların DMSO-d₆'daki çözeltilerine D₂O ilave edildiğinde hemen kaybolan piklerin -OH protonlarına ve zamanla kaybolan piklerin ise hidrazin -NH-'larına ait olduğunu göstermektedir. GH₂, PGH₂ ve FGH₂ ligandlarındaki -NH-protonları 11.1 ppm ile 11.5 ppm arasında kimyasal kayma değerleri göstermiştir. Bu değerler literatürdeki N-H protonlarına ait kimyasal kayma değerleri ile uyum içindedir (Ertaş ve ark. 1987, Colthup ve ark. 1990 Silvertein ve ark. 1991) Oksim gruplarına komşu C-H protonları 8.5s-8.6s ppm civarındadır (Burakevich ve ark. 1971, Özcan ve Mirzaoğlu 1988) aldehitik -CH protonlarına ait kimyasal kayma değerleri ise, yine aynı bölgede singlet şeklinde gözlenmiştir.

GH_2 ve bundan elde edilen hidrazonlara (PGH_2 ve FGH_2) ait IR spektrumları, Tablo 2'de verilmiştir. *vic*-Dioksimler için, karakteristik olan O-H, C=N, N-H ve N-O gerilme titreşimleri, sırası ile, GH_2 'de; 3290 cm^{-1} , 1625 cm^{-1} , 3320 cm^{-1} ve 1000 cm^{-1} lerde PGH_2 'de; 3260 cm^{-1} , 1625 cm^{-1} , 3450 cm^{-1} ve 1010 cm^{-1} 'lerde, FGH_2 'de ise ; 3290 cm^{-1} , 1625 cm^{-1} , 3430 cm^{-1} ve 970 cm^{-1} 'lerde gözlenmektedir. Bu değerler literatürde belirtilen değerler ile uyum içindedir (Chakravorty 1974, Ahsen ve Bekaroğlu 1985, Gök ve Demirbaş 1989).

Bu ligandlardan elde edilen komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında IR ve elemental analiz tekniklerinden faydalanılmıştır. Komplekslerin ve ligandların bazı fiziksel özellikleri ve elemental analiz değerleri Tablo 1'de, IR değerleri ise Tablo 2'de verilmiştir.

Ni(II), Co(II) ve Cu(II) klorür tuzlarının GH_2 , PGH_2 ve FGH_2 ligandları ile elde edilen tek çekirdekli komplekslerde metal- ligand oranı 1:2 olup kare düzlem yapıda olduğu anlaşılmaktadır. Dimetilglioksimin Ni(II), Co(II) ve Cu(II) komplekslerinin beş üyeli şelat yapısında ve metal iyonunun koordinasyona, oksimdeki azot atomları üzerinden girdiği bilinmektedir. Burada iki dioksim molekülünde birer protonun kopması sonucu (O--H-O) hidrojen köprüsü oluşmuştur. Sentezi yapılan komplekslerde de (O--H-O) gerilim (Burger ve ark. 1965, Panja ve ark. 1991) bantları, sırasıyla, $(\text{GH})_2\text{M}$ komplekslerinde; $2320-2200 \text{ cm}^{-1}$ 'lerde, $(\text{PGH})_2\text{M}$ komplekslerinde; $2330-2200 \text{ cm}^{-1}$ 'lerde ve $(\text{FGH})_2\text{M}$ komplekslerinde ise; $2320-2200 \text{ cm}^{-1}$ 'lerde görülmektedir. Hidrojen bağlarına ait deformasyon bantları 1700 cm^{-1} civarında görülmektedir. Bu veriler kare düzlem yapıları Ni(II), Co(II), Cu(II) kompleksleri için verilen değerlerle uyum içindedir (Ertaş ve ark. 1987, Bekaroğlu 1990). Ayrıca, ligandlarda 1625 cm^{-1} civarında gözlenen C=N gerilim titreşimlerinin komplekslerde daha zayıf alanda gözlenmesi, metallerin oksim azotu üzerinden koordinasyona girdiğini göstermektedir. Bu bilgiler ışığında elde edilen komplekslerin dsp^2 hibrit türünde, kare düzlem yapıda

oldukları kanaatine varılmıştır, Şekil 4.2. Bu bilgileri elemental analiz sonuçları desteklemektedir.



Şekil 4.2

Komplekslerin çözünürlüklerinin çok az olması sebebiyle yapı aydınlatılmasında, ^1H NMR spektroskopisinden yararlanılmamıştır. Elemental analiz ve IR verileri, Tablo 1.2 incelendiğinde, komplekslerin tek çekirdekli oldukları görülmektedir.

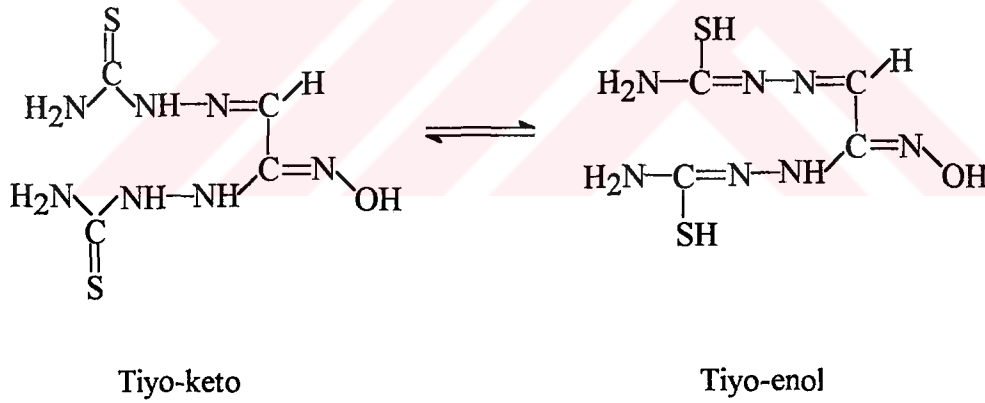
4.2. α -Oksiminotiyosemikarbazidilasetaldehittiyosemikarbazon (TSH₂) ve Bu Ligandın Ni(II), Co(II) ve Cu(II) Kompleksleri

Çalışmanın son kısmında ise; tiyosemikarbazitin alkol-su (1:1) sisteminde asidik ortamda, *anti*-kloroglioksim ile geri soğutucu altında uzun süre kaynatılması ile bir tür oksim-karbazon olan α -oksiminotiyosemikarbazidilasetaldehittiyosemikarbazon (TSH₂) elde edildi. Elde edilen bu maddenin Ni(II), Co(II) ve Cu (II) metal iyonları ile metal-ligand oranı 1:1 olan tek çekirdekli kompleksleri sentezlendi.

Bir oksim-karbazon türevi olan bu ligandın (TSH₂) DMSO-d₆ içerisinde ^1H NMR spektrumları incelendiğinde, Tablo 3, -OH'ın zayıf alanda singlet şeklinde, 10.1s ppm de kimyasal kayma göstermektedir (Becker 1980).

Çözeltiye D₂O ilavesi ile bu pikin kaybolması, pik -OH protonlarına ait olduğunun bir delilidir. Hidrazon grubuna komşu C-H protonunun 8.6s ppm'de singlet şeklinde görülmüştür (Koçak ve Bekaroğlu 1984, Burakevich ve ark. 1971). D₂O ilavesi ile zamanla yavaş yavaş kaybolan NH protonlarına ait kimyasal kayma değeri 11.7q- 11.6q ppm'de quarted şeklinde ve amidik -NH₂ protonlarına ait kimyasal kayma değerleri ise 2.5s ppm singlet olarak gözlenmiştir.

Liganda ait IR spekturumu incelendiğinde, 1630 cm⁻¹'de çıkan kuvvetli bant C=N, 870 cm⁻¹ çıkan kuvvetli bant ise C=S ait karakteristik bantlardır (Kuntala ve Guha 1990). 3270 cm⁻¹ ve 3385 cm⁻¹'deki keskin bantlar TSH₂'deki -NH₂ ve -NH'in varlığını gösterir. 2550-2600 cm⁻¹ bölgesinde karakteristik S-H bandının yokluğu tiyo-enol yapısından ziyade tiyo-keto yapısının olduğunu gösterir, Şekil 4.3.

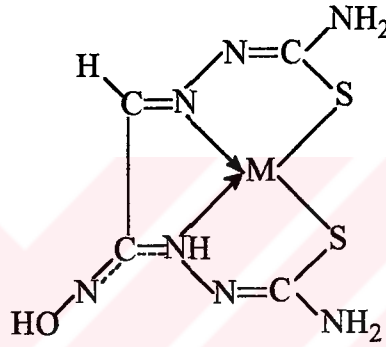


Şekil 4.3

Bu ligandın komplekslerinin IR spektrumları, Tablo 4, incelendiğinde -OH gerilme titreşimlerinin 3150-3130 cm⁻¹'lerde, C=N gerilme titreşimlerinin 1600-1580 cm⁻¹'lerde ve N-O gerilme titreşimleri ise, 1015-1000 cm⁻¹'lerde görülmektedir (Ertaş ve ark. 1987, İrez ve Bekaroğlu 1983).

Liganddaki, C=S'e ait olan bandın ortadan kalkması ve 680-660 cm^{-1} 'lerde C-S-M bağına ait piklerin çıkması, kükürt atomunun C-S-M şeklinde koordinasyona girdiğini gösterir.

Tablo 4'deki komplekslerin analitik verileri (TSNi), (TSCo) ve (TSCu) komplekslerdeki C=N bantları, TSH₂'dekinden 30 cm^{-1} kadar daha düşüktür. C=S bandı komplekslerde yoktur bu durum ligandın tiyo-enol formunda metal tuzları ile reaksiyona girdiğini gösterir (Kuntala ve Guha 1990), Şekil 4.4.



Şekil 4.4

Sonuç olarak , bu çalışmada *anti*-glioksimhidrazin (GH₂), iki tane *anti*-glioksimhidrazon (*anti*-PGH₂ ve *ant*-FGH₂) ve bir oksim-karbazon olan α -oksiminotiyosemikarbazidilasetaldehittiyo-semikarbazon (TSH₂) sentezlenmiştir. Bu ligandların Ni(II), Co(II) ve Cu(II) metal iyonları ile kompleksleri izole edilmiştir.

Bu ligandların ve komplekslerinin yapıları ¹H NMR, IR-spektroskopisi ve elemental analiz teknikleri ile aydınlatılmaya çalışıldı.

5. İLGİLİ TABLOLAR

Tablo 1 GH₂, PGH₂, FGH₂, TSH₂ Ligandlarının ve Komplekslerinin Bazı Fiziksel Özellikleri ve Elemental Analiz Sonuçları

Bileşik	Formül	Renk	E.n. ⁰ C	Verim %	Hesaplanan (Bulunan) %				
					C	H	N	M	S
GH ₂	C ₂ H ₆ N ₄ O ₂	Sarı	71	90	20.34 (20.59)	5.08 (4.96)	47.46 (47.74)	-	-
(GH) ₂ Ni	C ₄ H ₁₀ N ₈ O ₄ Ni	Kiremit Kırmızısı	240	50	16.40 (16.02)	3.42 (3.23)	38.26 (38.19)	20.06 (20.36)	-
(GH) ₂ Co	C ₄ H ₁₀ N ₈ O ₄ Co	Kızıl Kahve	210	55	16.38 (16.27)	3.41 (3.25)	38.23 (38.00)	20.14 (20.08)	-
(GH) ₂ Cu	C ₄ H ₁₀ N ₈ O ₄ Cu	Koyu Kahve	238	52	16.14 (16.06)	3.38 (3.24)	37.65 (37.61)	21.35 (21.53)	-
PGH ₂	C ₈ H ₉ N ₅ O ₂ ·2H ₂ O	Krem	110	82	39.51 (39.44)	5.35 (5.51)	28.81 (28.67)	-	-
(PGH) ₂ Ni	C ₁₆ H ₁₆ N ₁₀ O ₄ Ni	Kızıl Kahve	205	67	40.79 (40.53)	3.40 (3.25)	29.74 (29.63)	12.47 (12.61)	-
(PGH) ₂ Co	C ₁₆ H ₁₆ N ₁₀ O ₄ Co	Koyu Kahve	213	54	40.76 (40.48)	3.40 (3.65)	29.72 (29.60)	12.53 (12.14)	-
(PGH) ₂ Cu	C ₁₆ H ₁₆ N ₁₀ O ₄ Cu	Siyah	220	58	40.38 (40.55)	3.37 (3.21)	29.44 (29.37)	13.35 (13.21)	-

Tablo 1'in devamı

Bileşik	Formül	Renk	E.n. °C	Verim %	Hesaplanan (Bulunan) %				
					C	H	N	M	S
FGH ₂	C ₇ H ₈ N ₄ O ₃	Koyu Sarı	150	60	42.86 (42.69)	4.08 (4.32)	28.57 (28.48)	-	-
(FGH) ₂ Ni	C ₁₄ H ₁₄ N ₈ O ₆ Ni	Bordo	284	83	37.44 (37.25)	3.12 (3.03)	24.96 (24.68)	13.08 (12.98)	-
(FGH) ₂ Co	C ₁₄ H ₁₄ N ₈ O ₆ Co	Koyu Kahve	245	66	37.42 (38.38)	3.12 (3.45)	24.94 (24.68)	13.14 (13.08)	-
(FGH) ₂ Cu	C ₁₄ H ₁₄ N ₈ O ₆ Cu	Kahverengi	262	75	37.05 (36.88)	3.09 (3.38)	24.70 (24.48)	14.00 (14.25)	-
TSH ₂	C ₄ H ₆ N ₇ OS ₂	Sarı	215	55	20.42 (20.28)	3.83 (3.46)	41.70 (41.64)	-	27,23 (27.14)
TSNi	C ₄ H ₅ N ₇ OS ₂ Ni	Açık Kahve	320	73	16.57 (16.26)	1.73 (1.60)	33.83 (33.68)	20.26 (20.19)	22.09 (21.89)
TSCo	C ₄ H ₅ N ₇ OS ₂ Co	Yeşil	330	63	16.30 (16.19)	1.70 (1.43)	33.28 (33.22)	21.56 (21.47)	21.73 (21.35)
TSCu	C ₄ H ₅ N ₇ OS ₂ Cu	Koyu Kahve	325	60	16.55 (16.31)	1.72 (1.67)	33.79 (33.22)	20.35 (20.25)	22.07 (22.00)

Tablo 2 GH₂, PGH₂, FGH₂ Ligandlarının ve Komplekslerinin IR Değerleri (cm⁻¹)

Bileşikler	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{N} - \text{H})$	$\nu(\text{O} - \text{H})$	$\nu(\text{C} = \text{N})$	$\nu(\text{C} = \text{N})$	$\nu(\text{N} - \text{O})$	$\nu(\text{C} - \text{H})$	$\nu(\text{C} - \text{H})$	$\nu(\text{C} - \text{H})$	$\nu(\text{OH} - \text{O})$
				Oksim	Hidrazon		Alifatik	Aromatik	Aldenitik	
GH ₂	3340	3320	3290	1625	-	1000	2910	-	-	-
(GH) ₂ Ni	3330	3300	-	1620	-	990	2920	-	-	2200
(GH) ₂ Co	3340	3310	-	1615	-	980	2910	-	-	2300
(GH) ₂ Cu	3340	3300	-	1620	-	990	2910	-	-	2320
PGH ₂	-	3450	3260	1625	1670	1010	2910	3060	2930	-
(PGH) ₂ Ni	-	3400	-	1610	1640	1000	2920	3010	2920	2200
(PGH) ₂ Co	-	3410	-	1610	1645	990	2910	3010	2900	2320
(PGH) ₂ Cu	-	3410	-	1615	1645	990	2910	3000	2910	2330
FGH ₂	-	3430	3290	1625	1650	970	2940	3040	2920	-
(FGH) ₂ Ni	-	3400	-	1615	1645	970	2830	3030	2910	2320
(FGH) ₂ Co	-	3410	-	1640	1640	970	2840	3040	2890	2300
(FGH) ₂ Cu	-	3420	-	1620	1640	965	2840	3040	2910	2200

Tablo 3 Ligandların DMSO - d₆ İçindeki ¹H NMR Spectrum Değerleri, δ (ppm)

Bileşikler	O - H ^a	N - H ^a	N = CH(Aldehit)	-NH ₂	CH(Alifatik)	CH (Furan)	CH (Pridin)
GH ₂	10.4-10.2 (2H s)	11.1 (1H t)	-	-	8.5 (1H s)	-	-
	10.6 - 10.4 (2H s)	11.5 (1H s)	8.2 (1H s)	-	8.6 (1H s)	-	8.5(1H q) 8.0(2H m) 7.4(1H q)
FGH ₂	10.3 - 10.0 (2H s)	11.2 (1H s)	7.9 (1H s)	-	8.5 (1H s)	7.3(1H q) 6.4(1H q) 7.6(1H q)	-
	10.1 (1H s)	11.7 - 11.6 (2H q)	-	2.5 (4H s)	8.6 (1H s)	-	-
TSH ₂							

^aD₂O ilavesi ile kaybolan pikler, s; singlet, d; doublet, t; triplet, q; quartet, m; multiplet

Tablo 4 TSH₂ Ligandının ve Komplekslerinin IR Değerleri (cm⁻¹)

Bileşikler	-NH	-NH ₂	C - H	-OH	C - S	C = N	C = S	N - O	N - N
TSH ₂	3385	3270	2950	3200	-	1630	870	990	1060
TSNi	3330	3240	2940	3150	670	1580	-	1010	1040
TSCu	3320	3260	2940	3150	680	1600	-	1000	1040
TSCo	3325	3250	2950	3130	660	1590	-	1015	1040

6. ÖZET

Bu çalışmada, literatürde rastlanmayan dört adet yeni ligand ve bu ligandların bazı geçiş metalleri ile kompleksleri sentezlendi. Bu ligandlar; *anti*-glioksimhidrazin (GH₂), *anti*-2-pridilaldehitgliok-simhidrozon (PGH₂), *anti*-furfuraldehitglioksimhidrazon (FGH₂) ve α -oksiminotiyosemikarbazidilaset-aldehittiyosemikarbozon (TSH₂)'dir

Çalışmanın birinci kademesinde, *anti*-kloroglioksimin alkol-su (4:1) sisteminde, hidrazin hidrat ile reaksiyonu sonucu PGH₂ ve FGH₂ gibi *vic*-dioksimli hidrazon ligandları sentezlendi. Bu ligandların PGH₂ ve FGH₂ Ni(II), Co(II) ve Cu(II) iyonları ile metal-ligand oranı 1:2 olan tek çekirdekli kompleksleri izole edildi.

Çalışmanın ikinci kademesinde, *anti*-kloroglioksimin, alkol- su (1:1) sisteminde, tiyosemikarbazit ile reaksiyonu sonucu bir tür oksim-karbazon olan α -oksiminotiyosemikarbazidilasetaldehittiyosemikarbazon (TSH₂) ligandı sentezlendi. Bu ligandın Ni(II), Co(II) ve Cu(II) iyonları ile metal-ligand oranı 1:1 olan tek çekirdekli kompleksleri elde edildi. Bunların yapıları, ¹H NMR, IR Spektroskopisi, elemental analiz teknikleri ile aydınlatıldı.

7. KAYNAKLAR

- Bekaroğlu, Ö., 1972. "Koordinasyon Kimyası", *İ.Ü. Kimya Fak.Yayımları*, İst.
- Bekaroğlu, Ö., 1974. "Reactions and Mechanism of complex Formation and Rearrangement from "Cobaltoxime" with New ligands", *Chemical Acta, Turcica*, 2, 17-28.
- Bekaroğlu, Ö., 1990. "Süstitüe Makrosiklik Maddeler ve Komplekslerin Sentezi, Yapı ve Özelliklerinin Spektroskopik Yöntemle İncelenmesi", Ondokuz Mayıs Üniversitesi, *Fen Dergisi özel sayısı*, 2(1), 41-50.
- Gül, A., and Bekaroğlu, Ö., 1982. "The Synthesis and Complex Formation of 5,6-Dihidrocyclopent(F,G)Acenophylene-1,2-Dione Dioxime", *Synth. React., Inorg. Met.-Org. Chem.*, 12, 889
- Gül, A., and Bekaroğlu, Ö., 1983. "Synthesis of N,N'-Bis(4'-benzo[15-Crown-5])diaminoglyoxime and its Complexes with Cu(II), Ni(II), Co(II), Pt(II), Pd(II) and UO₂(VI)", *J.Chem. Soc. Dalton Trans*, 2537.
- Gök, Y., 1981. "Yeni α -Dioksim Sentezleri, Geometrik İzomerleri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının incelenmesi", *Doktora Tezi*, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.
- Gök, Y., and Bekaroğlu, Ö., 1982. "The synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of Some New α -Dioximes", *Synth React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 12, 889.
- Gök, Y., and Demirbaş, A., 1989. "The Synthesis and Complex Formation of Dibenzo [e,k]-2,3-Bis(hidroxyimino)-1,4-Diaza-7,10-Dithia-2,3,8,9-Tetrahydrocyclododecine", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 19, 681.
- Gök, Y., Ertepinar, H., and Yıldız, S.Z., 1990. The Spectroscopic Investigation of *amphi-*, *anti-* isomerism and Interconversion in a Novel *vic*-Dioxime and its Complexes, *Spectroscopy Letters*, 23(6), 713-725.
- Gök, Y., and Özcan, E., 1991. "Synthesis and characterization of 2,3-bis(hidroxyimino)-1,2,3,4-tetrahydropyrido[2,3-b]pyrazine and its nickel(II), cobalt(II), copper(II), palladium(II), cadmium(II) and cobalt(III) complexes", *Transition Met. Chem.*, 16, 393-396.

- Koçak, M., and Bekaroğlu, Ö., 1984. "Synthesis of Ethane-1,2-Bis(Thioglyoxime) and its complexes with Nickel(II), Copper(II), Cobalt(II), Cadmium(II), and Uranyl(VI)", *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 14, 689-701.
- Koçak, M., and Bekaroğlu, Ö., 1985. "The Synthesis and Complex Formation of N-(2-methylpyridyl)aminoglyoxime", *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 15, 479-491.
- Ertaş, M., Koray, A.R., Ahsen, V., and Bekaroğlu, Ö., 1986. "Synthesis of Diferroncenylglyoxime and Some of its Transition Metal Complexes", *Journal of Organometallic Chemistry*, 317, 301-306.
- Ertaş, M., Koray, A.R., Ahsen, V., and Bekaroğlu, Ö., 1987. "Synthesis of Bis(ferrocenylamino)glyoxime and its Nickel(II) Complex", *Journal of Organometallic Chemistry*, 333, 383-385.
- Ertaş, M., Ahsen, V., Gül, A., and Bekaroğlu, Ö., 1987. "Synthesis of novel [10]ferrocenophanedioxime with Bridge Heteroatoms and of nickel(II) Complexes", *Journal of Organometallic Chemistry*, 335, 105-108.
- Ertaş, M., Koray, A.R., Ahsen, V., and Bekaroğlu, Ö., 1987. "A Novel Dithioferrocenophane with a vic-Dioxime Moiety in The Bridging Chain, *Journal of Organometallic Chemistry*, 319, 197-199.
- Ahsen, V., and Bekaroğlu, Ö., 1985. "Synthesis of 1,3-diphenylamine-4,5-bis(hydroximino)imidazolyne and its Complexes with Nickel(II), Cobalt(II), Copper(II), Palladium(II) and Uranyl(VI)", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 15, 61.
- Ahsen, V., Gökçeli, F., and Bekaroğlu, Ö., 1987. "Synthesis of SS'-Bis(4'-benzo[15-crown-5])dithioglyoxime and its Complexes with Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), Cobalt(III), Palladium(II), Platinum(II), Platinum(IV), *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1827.
- Ahsen, V., Gürek, A., Gül, A., and Bekaroğlu, Ö., 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.
- İrez, G., and Bekaroğlu, Ö., 1983. "The Synthesis and Complex Formation of Some New Substituted Amino-, Diamino- Glyoximes", *Synth. React., Inorg. Met.-Org. Chem.*, 13, 781-797.

- Garg, B.S., and Jain, V.K., 1989. "Evaluation of Thermodynamic Parameters and Stability constants of Bivalent Metal Complexes of Biologically Active o-Vanillinsemicarbazone", *Themorchimica Acta.*, 138, 21-25.
- Garg, B.S., Ghosh, S., Jain, V.K., and Singh, P.K., 1990. "Evaluation of Thermodynamic Parameters of Bivalent Metal Complexes of 2-Hydroxyacetophenonethiosemicarbazone (2-Hats)", *Thermochemica Acta*, 157, 365-368.
- Garg, B.S., Kurup, M.R.P., and Jain, S.K., 1991. "Characterisation of Nickel(II) complexes of a Substituted 2-acetylpyridine Thiosemicarbazone by Electronic and NMR Spectral Studies", *Transition Met. Chem.*, 16, 111-113.
- Schrauzer, G.N., and Windgassen, R.J., 1966. "Alkylcobaloximes and Their Relation to Alkylcobalamines", *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 3738.
- Schrauzer, G.N., and Windgassen, R.J., 1967. "On Hydroxyalkylcobaloximes and Their Mechanism of a Cobamide Dependent Diol Dehydrase", *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 143-147.
- Karataş, İ., Uçan, H.İ., and İrez, G., 1992. "Synthesis of Some Substituted Bis(vic-dioximes) and Their Polymeric Metal Complexes", *Chimica Acta Turcica*, 20, 167.
- Karataş, İ., İrez, G., Sezgin, M., Uçan, H.İ., and Bedük, A.D., 1991. "The Synthesis of Some New Bis(1,2-dioximes) and Their Some Polymeric Metal Complexes" *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 21, 1031.
- Karataş, İ., and İrez, G., 1993. "Synthesis of Some Polyamidoximes and Their Complexes with Ni(II), Co(II), and Cu(II) Salts", *Macromolecular Reports*, A30 4, 241-249.
- Kumar, A., Usha., Chandra, S., 1993. "Cobalt(II) Complexes of some Semicarbazones and Thiosemicarbazones", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 23(4), 671-684.
- Kumar, U.A., and Chandra, S., 1993. "Semicarbazone and Thiosemicarbazone Chromium(III) Complexes" *Transition Met. Chem.*, 18, 342-344.
- Burger, K., Ruff. I., Ruff. F., 1965. "Infrared and Ultra-Violet Spectrophotometric Study of The Dimethylglyoxime Complexes of Transition Metals", *J. Inorg. Chem.*, 27, 179.
- Burger, K., 1973. "Coordination Chemistry Experimental Methods", *London Butter Worths*, 122, London.

- Hüseynzade, A., İrez, G., 1990. "Bazı Aminoglioksimlerin Ka Sabitlerinin Tayini", *S.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi, Fen Dergisi*, 10, 16.
- Hosseinzadeh, A., and İrez, G., 1991. "Synthesis of Five New Substituted Aryldiaminoglyoximes and Their Complexes with Copper(II), Nickel(II) and Cobalt(II)", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 21, 301.
- Serin S., and Bekaroğlu, Ö., 1983. "Synthesis Complex Formation of Stereoisomers of 1,3-Diphenyl-2-thioxo-4,5-bis (hidroxyimino)İmidazoline", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 496, 192
- Tan, N., and Bekaroğlu, Ö., 1983. "Synthesis of Some Organometallic Compounds of 1,2-Acenaphthylene Dione Dioxime and Comparison with B₁₂ Model Compounds", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 13, 667-682.
- Karadeniz, K., and Bekaroğlu, Ö., 1983. "The Synthesis and Complex of Four New Macrocyclic vic-Dixoimes", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 13, 1029.
- Bank. C., and Bekaroğlu, Ö., 1983. "The Synthesis and Complex Formation of Dibenzo[e,k]-2,3-Bis(hidroxyimino)-1,4,7,10- Tetraaza-2,3,8,9-Tetrahydrocyclododecine", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 13, 1047-1058.
- "Metal Complexes May be Better Anticancer Drugs", *Chem. and Eng.*, News April 19, 36, 1982.
- Tschugaeff, L., 1907. "Cobaltdioxime (II). Communication on Complex Compounds", *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 40, 3498.
- Chakravorty, A., 1974. "Structure Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes", *Coor. Chem. Rev.*, 13, 1-46.
- Smith, P.A.S., 1966. "The Chemistry of open Chain Organic Nitrogen Compounds", Vol. 2, 29-68, New York.
- Nesmeyanov, A.N., and Nesmeyanov, N.A., 1974 "Fundamentals of Organic Chemistry, Vol. 2, 166, *Moskow Mir Published* (1976).
- Papafil, M.A., Kleinstein, A., and Macovei, 1956. "The Colorimetric Determination of Copper with Diphenyldi-O-tolyloxamidine", *Analele Stiint Univ. Al.I. Cuza Iasi, Sect, I(N.S.)* 2, 241-250.
- Avram, M., and Mateescu, GhD., 1972. "Infrared Spectroscopy". New York, Willey- Interscience.
- Pata, S., 1970. "The Chemistry of The Carbon Nitrogen Double Bond", 386 London.

- Uçan, H.I. and Mirzaoğlu, R., 1990. "Synthesis and Complexes Formation of six New Unsymmetrical *vic*-Dioximes, *Synth. React., Inorg. Met.-Org. Chem.*, 20, 437-449.
- Özcan, E., and Mirzaoğlu, R., 1988. "Synthesis of four New Substituted Arylamino-glyoximes and Their Complexes with Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), and Palladium(II)", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 18, 559-574.
- Deveci, M.A., Hosseinzadeh, A., and İrez, G., 1991. "Synthesis of Four new Substituted Bis(diaminoglyoximes) and Their Complexes with Some Transition Metals" *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 21, 1073.
- Mercimek, B., ve Özcan, E., 1990. "Yeni *vic*-Dioksimlerin Sentezi ve Komplekslerinin Spektroskopik Metodla incelenmesi", *Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Dergisi Özel Sayısı*, 2(1), 231-237.
- Caton, J. E., and Banks, C.V., 1967. "Hydrogen Bonding in some Copper(II) and Nickel(II) *vic*-Dioximes", *J. Inorg. Chem.*, 6, 1670.
- Britzinger, H. and Titzmann, R., 1952. Notiz über einige halogenierte aliphatische Oxime", *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 85, 345.
- Grundman, C., Mini, V., Dean, J.M., and Frommeld, H. D., 1965. "Dicyan-di-N-oxyd", *Ann. Chem.*, 687, 191.
- Akazome, M., Tsuji, Y. and Watanabe, Y., 1990. "Ruthenium Complexes Catalyzed Selective Deoxygenation of Ketoximes to Ketimines", *Chem. Letters*, 4, 635.
- Padhy, S., and Kauffman, G.B., 1985. "Transition Metal Complexes of Semicarbazones and Thiosemicarbazones". *Coord. Chem. Rev.*, 63, 127-160.
- Singh, R.B., Garg, B.S., and Singh, R.P., 1978. "Analytical Applications of Thiosemicarbazones and Semicarbazones: *A Review.*", *Talanta*, 25, 619-632.
- Campbell, M.J.M., 1975. "Transition Metal Complexes of Thiosemicarbazide and Thiosemicarbazones", *Coord. Chem. Rev.*, 15, 279-319.
- Smith, P.A.S., 1966. "Hydrazine Derivatives" QD 412.NI.SG. Vol.2, 119-201, New-York.
- Klayman, D.L., and Lin, A.I.J. 1984. "Thiocarbonyl-Activated Transamination. A Facile Synthesis of N⁴-mono and N⁴,N⁴-Disubstituted Thiosemicarbazones", *Org. Prep. Proced. Int.*, 16(2), 79-83.

- Abuel-Reash G.M., Kenawy-IMM., Elayaan-U., Khattabma.,
 "1994. "Synthesis and Characterization of Chromium(III), Manganese(II),
 Iron(III), Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II), Cadmium(II) and
 Dioxouranium(VI) Complexes of 4(2-Thiosemicarbazone)", *Ind. J. of
 Chem.*, 33, 914-918.
- Ainscough, E.W., Brodie, A.M., Ranford.J.D., Waters, J.M., 1991. "Preparation
 and Characterization of Complexes of the Antitumour Copper(II) 2-Formyl
 pyridine Thiosemicarbazone (HL) System and the Single-Crystal X-Ray
 Structures of $[Cu(HL)(CF_3CO_2)]_2$ and $[Cu(HL)(H_2O)$
 $(ClO_4)_2].2H_2O$ ", *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 8, 2125-2131.
- Raper, E.S., 1985. "Complexes of Heterocyclic Thione Donors", *Coord.
 Chem. Rev.*, 61, 115-184.
- Barbieri, R.S., Beraldo, H.O., Filgueirasrisi, C.A.L., Abras, A., Nixon, J.F.,
 and Hitchcock, P.B., 1993. "The Reaction of 2-Formyl pyridine
 Thiosemicarbazone (HFPT) with tin Tetrahalides. Crystal and Molecular
 Structure of $[SnCl_3(FPT)]$ ", *Inorg. Chim. Acta*, 206, 169-172.
- Dhumwad, S.D., and Goudar, T.R., 1993. "Synthesis and Characterization
 of Lanthanide (III) Complexes with 3,4-Methylenedioxybenzaldehyde",
Polyhedron, 12, 2809-2813.
- Dhumwad, S.D., Gudası. K.B., Goudar, T.R., 1994. "Synthesis and Structural
 Characterization of Morpholinoacetyl)-N⁴-Phenyl Thiosemicarbazide
 and 3,4-Methylenedioxybenzaldehyde Thiosemicarbazone with
 Oxovanadium(IV), Chromium(III), Manganese(II), Iron(III), Cobalt(II),
 Nickel(II), Copper(II), Cadmium(II), Uranium(VI), Thorium(IV) and
 Silicon(IV)", *Ind. J. of Chem.*, 33A, 320-324.
- Patel, P.S., Ray, A., and Patel, M.M., 1992. "CNDO/2 Calculations for α -
 oximinoacetoacetnilide Thiosemicarbazone and Synthesis and
 Characterization of some Metal chelates Derived from it",
Proc. Indian Acad. Sci. (Chem.Sci.), 104(4), 471-477.
- Patel, P.S., Ray, R.M., and Patel, M.M., 1993. "Synthesis and structural
 Characterization of Nickel(II), Cobalt(II), Zinc(II), Manganese(II),
 Cadmium(II) and Uranium(VI) complexes of α -Oximinoacetoacet-o/p-
 anisidide Thiosemicarbazone", *Ind. Jour. of Chem.*, 32A, 597-600.
- Bhatia, S.C., Gautam, P., Chatrath, A.K., and Jain, P.C., 1993. "The Crystal and
 Molecular Structure of 2-Formylfuran Thiosemicarbazone", *Ind. Jour.
 of Chem.*, 32B, 1237-1240.
- Ferrari, M.B., Fava, G.G., Tarasconi, P., Albertini, R., Pinelli, S., and Starcich,
 R., 1994. "Synthesis, Spectroscopic and Structural Characterization,
 and Biological Activity of Aquachloro (Pyridiozal

- Thiosemicarbazone) Copper(II) Chloride”, *J. of Ing. Biochem.*, 53,(1), 13-25.
- West, D.X., and Liberta, A.E., 1993. “Thiosemicarbazone Complexes of copper(II) Structural and Bioglogical Studies”, *Coord. Chem. Rev.*, 123, 49-71.
- Dhumwad, S.D., Gudasi. K.B., Goudar, T.R., 1994. “Synthesis and Structural Characterization of Morpholinoacetyl)-N⁴-Phenyl Thiosemicarbazide and 3,4-Methylenedioxybenzaldehyde Thiosemicarbazone with Oxovanadium(IV), Chromium(III), Manganase(II), Iron(III), Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II), Cadmium(II), Uranium(VI), Thorium(IV) and Silicon(IV)”, *Ind. J. of Chem.*, 33A, 320-324.
- Abras, A., Beraldo, H., Fantini, E.O., Borges, R.H.U., Rocha, M.A.DA., Tosi, L., 1990. “Spectroscopic Studies of Metal Complexes Containing π -Delocalized Sulfur Ligands. Mössbauer and Kinetic Studies of Iron(II) and Iron(III) Complexes of Antitumor Agent 2-Formylpyridine Thiosemicarbazone”, *Inorg. Chim. Acta*, 172, 113-117.
- Kuntala, DE., and Guha, A.K., 1990. “2-Benzoyl pyridine Thiosemicarbazone and its Complexes”, *Ind. Journ. of Chem.*,29, 605-607.
- Atalay, T., Özkan, E., 1994. “Thermodynamic Stabilities. Themodynamic Parameters of some Complexes of 4-Morpholin-acetophenone 4-phenyl-3-Thiosemicarbazone”, *Thermochimica Acta*, 246, 193-197.
- .Kanagaraj, G., and RAO, G.N., 1993. “Synthesis and Characterization of complexes of Cobalt(II), Nickel(II), Zinc(II), Cadmium(II) and Mercury(II) with -Acetamidobenzaldehyde Thiosemicarbazone”, *Polyhedron.*, 12(4), 383-387.
- Pandeya, S.N., and Dimmock, J.R., 1993. “Recent Evaluations of Thiosemicarbazones and Semicarbazones and Related Compounds for Antineoplastic and Anticonvulsantactivities”, *Pharmazie*, 48, 659-666.
- Burakevich, J.V., Lore, A.M., and Volpp, G.P., 1971. “Phenylglyoxime Separation, Characterization, and Structure of Three Isomers”, *J. of Org. Chem.*, 29, 482
- Silvertein, R. M., Clayton Bassler, G., Morrill, Terence. C., Wiley, J., and Sons, Inc., 1991. “Spectrometric Identification of Organic Compounds”, *Fifth Edition, John WILEY& Sons, Inc.*
- Colthup, Norman. B., Daly, Lavrence. H., Wiberley, Stephen. E., 1990. “Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy”, *Third Edition, Academic Press.*
-

Panja, P.K., Bala, S., Pal, C., 1991. "Infrared Spectroscopic Studies of Dimethylglyoxime Chelates of Ni(II), Co(II), Cu(II), Pd(II) and Pt(II)", *J. of Molecular Structure*, 249,277.

Becker, Edwin. D., 1980. "High Resolution NMR Theory and Chemical Application", *Second Edition. Academic Press.*



8. ÖZGEÇMİŞ

Konya'nın Ereğli İlçesinde 1962 yılında doğan Nursabah SARIKAVAKLI ilk, orta ve lise tahsilini aynı yerde tamamladıktan sonra 1987 yılında S. Ü Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne kaydoldu. Haziran 1991 yılında kimyager olarak mezun oldu.

1991 yılında S. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda "Yüksek lisans" öğrenimine başladı. Aynı yıl S. Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalı araştırma görevliliğine atandı. 1993 yılında mezun oldu. 1994 yılında aynı enstitüde "Doktora" öğrenimine başladı.

1996 yılında Muğla Üniversitesi Fen-Edebiyat Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak atandı ve halen aynı görevi yapmaktadır.