

T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİM-YL-2006-009

TİYOSEMİKARBAZONLARIN
OKSİM TÜREVLERİNİN ve KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

HAZIRLAYAN: Nesrin ÖZTUNAR

DANIŞMAN: Yrd. Doç. Dr. Nursabah SARIKAVAKLI

AYDIN - 2006

AYDIN - 2006

ÖZ

Bu çalışmada, literatürde bulunmayan, *vic*-dioksim grubu taşıyan tiyosemikarbazonlar (L^1H_2 , L^2H_2) sentezlenerek bu ligandların metal kompleksleri Ni(II) ve Co(II) elde edilmiştir. *Anti*-Kloroglioksim'in salisilaldehit (2-hidroksibenzaldehid) tiyosemikarbazon ve 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit tiyosemikarbazon ile alkol varlığında, $-15\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta reaksiyona girmesiyle, *vic*-dioksim grubu taşıyan tiyosemikarbazonlar sentezlenmiştir (L^1H_2 , L^2H_2). Ligandların alkoldeki çözeltileri metal tuzlarının $MCl_2 \cdot xH_2O$ sulu çözeltisiyle karıştırılarak metal kompleksleri elde edilmiştir. Sentezlenen ligandlar, metal:ligand oranı 1:2 olan $[(LH)_2M]$ şeklinde $M=Co(II)$, ve Ni(II) mononükleer yapıli kompleksler oluşturmuştur. Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin karedüzlem yapı oluşturduğu düşünölmektedir. Yapısal aydınlatma 1H -NMR, FT-IR, manyetik süssebilite ve elementel analiz tekniklerinin kombinasyonu ile yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: *vic*-Dioksim; tiyosemikarbazon; metal kompleksi

ABSTRACT

In this study, new *vic*-dioxime (L^1H_2 , L^2H_2) ligand bearing thiosemicarbazone side groups and their metal complexes [Ni(II) and Co(II)] which have not been described in the literature previously were synthesized. The *vic*-dioxime ligands of bearing thiosemicarbazone groups were synthesized by reacting *anti*-chloroglyoxime with salicylaldehyde (2-hydroxybenzaldehyde) thiosemicarbazone and 2-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde thiosemicarbazone in ethanol at $-15\text{ }^\circ\text{C}$ (L^1H_2 , L^2H_2). The Ni(II) and Co(II) complexes of ligands were prepared in ethanol by using $MCl_2 \cdot xH_2O$ as metal salts to buffer the medium. Ligands form trinuclear

complexes [(LH)₂M] with a metal:ligand ratio of 1:2 with M= Ni(II) and Co(II). Ni(II) and Co(II) complexes are proposed to be square planar. Structural assignments are supported by a combination of ¹H-NMR, FT-IR, magnetik susceptibility measurements and elemental analyses .

Keywords: vic-Dioxime; thiosemicarbazone; metal complexes

İÇİNDEKİLER

ÖZ VE ABSTRACT.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLULAR LİSTESİ.....	x
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Oksimler.....	2
1.1.1. Oksimler ve Özellikleri.....	2
1.1.2. Oksimlerin elde edilmesi.....	5
1.1.2.a. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonundan.....	5
1.1.2.b. Nitrosolama metodu.....	5
1.1.2.c. Kloralhidrat ve hidroksilamin hidroklorürden.....	6
1.1.2.d. Disiyan-di-N-oksit katılmasıyla.....	6
1.1.3. Oksimlerin Reaksiyonları.....	6
1.1.4. vic-Dioksimlerin Kompleksleri.....	8
1.1.5. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri.....	11

1.1.2 Tiyosemikarbazonlar.....	14
1.2.1. Tiyosemikarbazonların Tanımı.....	14
1.2.2. Tiyosemikarbazonların Adlandırılmaları.....	15
1.2.3.	
1.2.4. Tiyosemikarbazonların Kimyasal Özellikleri.....	16
1.2.5. Tiyosemikarbazonların Sentezi (Elde Edilmeleri)	16
1.2.5. Tiyosemikarbazonların Spektroskopik Özellikleri.....	17
1.2.5.a. IR Spektrumu.....	17
1.2.5.b. ¹ H NMR Spektrumu.....	17
1.2.5.c. ¹³ C - NMR Spektrumu.....	17
1.2.6. Tiyosemikarbazonların <i>Vic</i> -Dioksimi Türevleri	18
1.2.7. Tiyosemikarbazonların Analitik Uygulamaları.....	18
1.2.7.a. Tiyosemikarbazon Komplekslerinde Bağlanma.....	18
1.2.7.b. Stereokimyası.....	21
1.2.7.c. Spektrofotometrik uygulamaları.....	21
1.2.7.d. İndikatör Olarak Kullanılmaları.....	22
1.2.7.e. Gravimetrik Reaktif Olarak Kullanılmaları.....	22
1.2.7.f. Potansiyometrik Çalışmalar	23
1.2.7.g. Kinetik Uygulamaları.....	23

1.2.8. Tiyosemikarbazonların Geçiş Metali Kompleksleri.....	24
1.2.8.a. d^1 Kompleksleri.....	24
1.2.8.b. d^2 Kompleksleri.....	25
1.2.8.c. d^3 Kompleksleri.....	25
1.2.8.d. d^4 Kompleksleri.....	26
1.2.8.e. d^5 Kompleksleri.....	26
1.2.8.f. d^6 Kompleksleri.....	27
1.2.8.g. d^7 Kompleksleri.....	28
1.2.8.h. d^8 Kompleksleri.....	30
1.2.8.i. d^9 Kompleksleri.....	33
1.2.8.j. d^{10} Kompleksleri	34
1.2.9. Tiyosemikarbazonların Kullanım Alanları.....	35
2- KAYNAK ÖZETLERİ.....	36
3. MATERYAL VE METOT.....	39
3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	39
3.2. Kullanılan Kimyasal maddeler.....	39
3.3. Kullanılan Cihazlar.....	40

4. DENEYSEL BÖLÜM.....	40
4.1. <i>vic</i> -Dioksimlerin Sentezi.....	40
4.1.1. <i>amphi</i> -Klorogloksim'in Sentezi.....	40
4.1.2 <i>anti</i> -Klorogloksim'in Sentezi.....	41
4.1.3. <i>anti</i> -Diklorogliksim'in Sentezi.....	41
4.2. Tiyosemikarbazon Sentezi.....	42
4.2.1 Salisilaldehid (2- Hidroksibenzaldehid) Tiyosesmikarbazon Bileşiği.....	42
4.2.2 2- Hidroksi-4-metoksibenzadehid Tiyosemikarbazon Bileşiği.....	42
4.3 Tiyosemikarbazonların <i>vic</i> -dioksimli türevlerinin Sentezi.....	43
4.3.1. Salisilaldehid(2- Hidroksibenzaldehid) Tiyosesmikarbazon Ligantının Sentezi (L^1H_2)	43
4.3.2 2-Hidroksi-4-metoksibenzaldehid Tiyosemikarbazon Ligantının Sentezi (L^2H_2)	44
4.4. Metal Komplekslerinin Sentezi.....	45
4.4.1. Salisilaldehid (2- Hidroksibenzaldehid) Tiyosesmikarbazon (L^1H_2) ligantının Ni(II) ve Co(II) Komplekslerinin Sentezi.....	45
4.4.2 2-Hidroksi-4-metoksibenzadehid Tiyosemikarbazon (L^2H_2) ligantının Ni(II) ve Co(II) Komplekslerinin Sentezi.....	46
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	48
5.1. Salisilaldehid(2-hidroksibenzaldehid)tiyosemikarbazon (L^1H_2) ve 2- Hidroksi- 4-metoksibenzaldehidtiyosemikarbazon (L^2H_2) Ligandlarının Karakterizasyonu.....	49

5.2. Salisilaldehid(2-hidroksibenzaldehid)tiyosemikarbazon (L^1H_2) ve 2- Hidroksi- 4-metoksibenzaldehidtiyosemikarbazon (L^2H_2) Ligandlarının Ni(II) ve Co(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu	51
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	53
<hr/>	
TABLolar.....	55
<hr/>	
ÖZET.....	58
<hr/>	
SUMMARY.....	59
<hr/>	
TEŞEKKÜR.....	60
<hr/>	
KAYNAKLAR.....	61
<hr/>	
ÖZGEÇMİŞ.....	66
<hr/>	

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1 Basit geometrik izomeri.....	2
Şekil 1.2. Ketoksimlerde geometrik izomer.....	3
Şekil 1.3. <i>vic</i> -Dioksimlerde geometrik izomeri.....	3
Şekil 1.4. <i>amphi</i> -1,4-Ditiyo-2,3-bis(hidroksiimino)-4-(1,1')ferrosenofan.....	4
Şekil 1.5. <i>anti</i> ve <i>amphi</i> formlarının e.n. karşılaştırılması.....	4
Şekil 1.6 Dimetilglioksimin Co(III) ile vermiş olduğu kompleks.....	8
Şekil 1.7. <i>vic</i> -Dioksimlerin <i>anti</i> -formlarının Ni(II) kompleksi.....	9
Şekil 1.8. <i>vic</i> -Dioksimlerin <i>amphi</i> -formlarının Ni(II) komp.....	9
Şekil 1.9. Tetraoksimlerin genel yapısı.....	10
Şekil 1.10 Tiyosemikarbazonların sentezi.....	14
Şekil 1.11. 2-Asetilpiridin tiyosemikarbazon.....	15
Şekil 1.12. 5,5 dimetil-1,3-sikloheksandion-ditiyosemikarbazon.....	15
Şekil 1.13. Tiyosemikarbazon türevleri.....	16
Şekil 1.14. N(4)-phenyl- 4-benzoylpyridine thiosemicarbazon.....	17
Şekil 1.15.Tiyosemikarbazon komplekslerinde bağlanma.....	19
Şekil 1.16. Tiyosemikarbazon türevlerinin tiyokarbonil kükürdünün Alkillenmesi.....	20
Şekil 1.17. 2,6-diasetilpiridin semikarbazon'un Sc(III) kopleksinin pentagonal bipiramidal yapısı.....	24
Şekil 1.18.Vanadyum kompleksi.....	25

Şekil 1.19. $[\text{Co}(\text{HSSC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ tipinde sözde oktahedral yapısı.....	28
Şekil 1.20. Sikloheksanon tiyosemikarbazonun $\text{Co}(\text{II})$ kompleksi.....	29
Şekil 1.21. 4-Formil-2,2,5,5-tetrametik-3-imidazolin-1-Oxiltiyoseniikarbazon.....	31
Şekil 1.22 Tiyosemikarbazon ligandlarının Ni komplekslerinin geometrik yapısı	31
Şekil 1.23 Bozulmuş polihedron yapısı.....	32
Şekil 1.24. $[\text{Cu}(\text{HL})\text{X}]_n\text{H}_2\text{O}$ tipindeki bakır kompleksleri.....	33
Şekil 4.1. <i>amphi</i> -Klorogloksim'in Sentezi.....	40
Şekil 4.2. <i>anti</i> -Klorogloksim'in Sentezi.....	41
Şekil 4.3 <i>anti i</i> -Diklorogloksim'in Sentezi.....	41
Şekil 4.4. Salisilaldehid (2- Hidroksi Benzaldehid)tiyosesmikarbazon bileşiğinin sentezi.....	42
Şekil 4.5. 2- Hidroksi-4-metoksibenzadehid bileşiğinin sentezi.....	43
Şekil 4.6. Salisilaldehid(2-Hidroksibenzaldehid) tiyosesmikarbazon (L^1H_2) Ligandının Sentezi.....	44
Şekil 4.7. 2- Hidroksi-4-metoksibenzadehidtiyosemikarbazon (L^2H_2) Ligandının Sentezi.....	45
Şekil 4.8. Salisilaldehid(2-hidroksibenzaldehid)tiyosesmikarbazon (L^1H_2) ligandının $\text{Ni}(\text{II})$ ve $\text{Co}(\text{II})$ Kompleksinin Sentezi.....	46

Şekil 4.9. 2- Hidroksi-4 metoksibenzaldehidtiyosesmikarbazon (L^2H_2) ligandının Ni(II) ve Co(II) Kompleksinin Sentezi.....	47
Şekil 5.1 L^1H_2 Ligandının yapısı.....	49
Şekil 5.2 L^2H_2 Ligandının yapısı.....	49

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 1. L ¹ H ₂ ve L ² H ₂ Ligandlarının ve Ni(II)– Co(II) Komplekslerinin; Bazı Fiziksel Özellikleri ve Elementel Analiz Sonuçları	55
Tablo 2. Ligantların ve Komplekslerin IR Spektrum Değerleri (cm ⁻¹).....	56
Tablo 3. L ¹ H ₂ ve L ² H ₂ Ligantlarının ve Ni(II) Komplekslerinin ¹ H- NMR Değerleri (ppm).....	57

1. GENEL BİLGİLER

Organik ve inorganik bileşiklerin kaynaşması ile meydana gelen koordinasyon bileşikleri, bu iki bilim dalı 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 günümüze kadar artarak devam etmiştir. Özellikle dimetilglioksimin Co(III) ile oluşturduğu kompleks, B₁₂ koenzim komplekslerine model bileşik olması sebebiyle, *vic*-dioksim bileşikleri üzerindeki çalışmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur (Schrauzer and Windgassen 1966, Tan ve Bekaroğlu, 1983). 1960 yıllarında bu komplekslerin oluşturduğu sağlam yapının ve NaBH₄ gibi indirgeyici maddelerle kobaltın (I) değerliğine kadar, kompleks parçalanmadan indirgenebilme özelliği, B₁₂ vitamininin ve koenzimlerinin biyokimyasal mekanizmalarının açıklanmasında model bileşik olarak kullanılabilceğini gösterilmiştir (Schrauzer and Windgassen, 1967, Tan ve Bekaroğlu, 1983). Ayrıca *vic*-dioksim metal komplekslerinin, biyolojik aktivite ve yarı iletkenlik özellikleri de rapor edilmiştir.

Tiyosemikarbazonlar, tiyosemikarbazitlerin aldehit veya ketonlar ile kondenzasyonundan elde edilen bileşiklerin sınıfını oluşturur. Kondenzasyon için kullanılan aldehit veya ketonun cinsine bağlı olarak tiyosemikarbazonlar metal iyonları ile monodentat (tek dişli), bidentat (iki dişli) ve multidentat (çok dişli) şelatlar

oluşturabilir. Bu ligantlardan oluşan renkli kompleksler metal iyonunun seçici ve hassas olarak tayininde kullanılır.

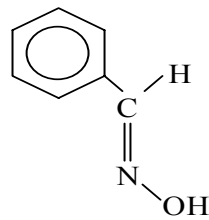
Tiyosemikarbazonlar ilk defa anti tüberküloz aktiflikleri ile dikkat çekmişlerdir. Bu özelliğin anlaşılmasından sonra bu bileşiklerin farmakolojisi üzerine çok sayıda makale yayınlanmıştır. Bunlar, stereokimyaları farklı çok sayıda ligand ile metal iyonları arasında oluşan komplekslerden bahsetmektedirler.

1.1 Oksimler

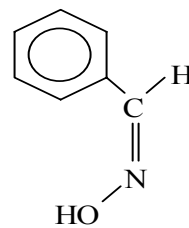
1.1.1. Oksimler ve Özellikleri

($R_1R_2C=NOH$) 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).

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, asetaldoksim ($CH_3CH=NOH$), asetonoksim ($(CH_3)_2C=NOH$) gibi, isimlendiriliyordu. Bugün ise, daha çok ana grup keton veya aldehit olmak şartıyla “hidroksiimino” eki ile isimlendirilmektedir. Örneğin, [$CH_3C(N-OH)-COOH$] bileşiği “2-hidroksiimino-propiyonik asit” olarak isimlendirilir.



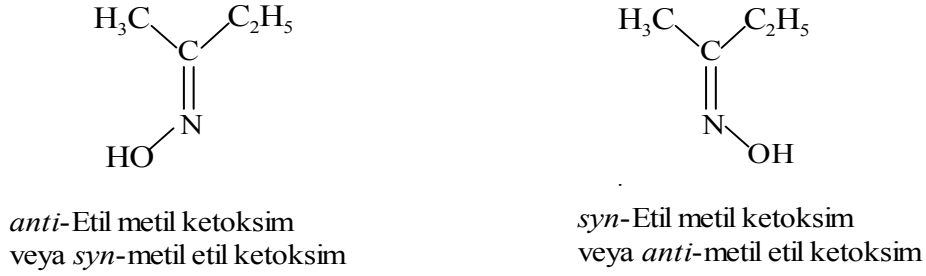
syn-Benzaldoksim



anti-Benzaldoksim

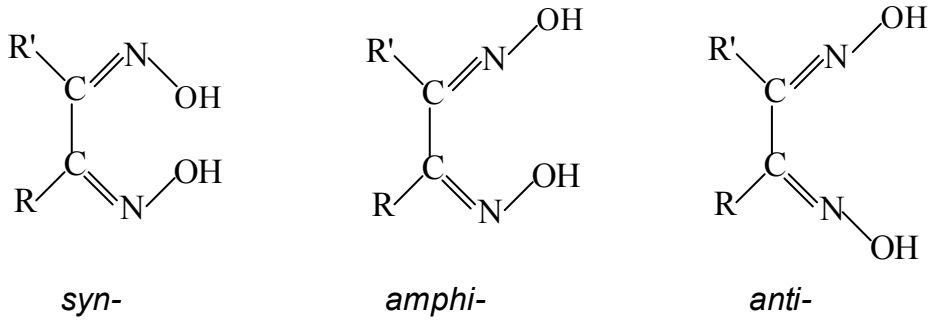
Şekil 1.1 Basit geometrik izomeri

Basit oksimlerin geometrik izomerleri *syn*- ve *anti*- önekleri ile gösterilir (Smith, 1966). Benzaldoksimde olduğu gibi *syn*- eki, aldoksimlerde, hidrojen ve hidroksilin aynı tarafta, *anti*- eki ise hidrojen ve hidroksilin ters tarafta olması durumunda kullanılır. 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

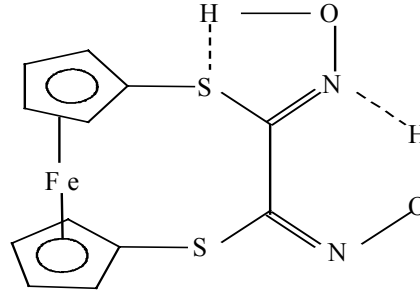
vic-Dioksimlerde ise bu ekler; O-H gruplarının birbirine göre pozisyonlarına bağlı olarak kullanılmaktadır. (O-H) grubunun aynı tarafa yönlendiği yapılar *syn*-, birbirlerine paralel yönlendiği yapılar *amphi*- ve zıt tarafa yönlendiği yapılar *anti*- olarak adlandırılır (Nesmeyanov and Nesmeyanov, 1974), şekil 1.3.



Şekil 1.3. *vic*-Dioksimlerde geometrik izomeri

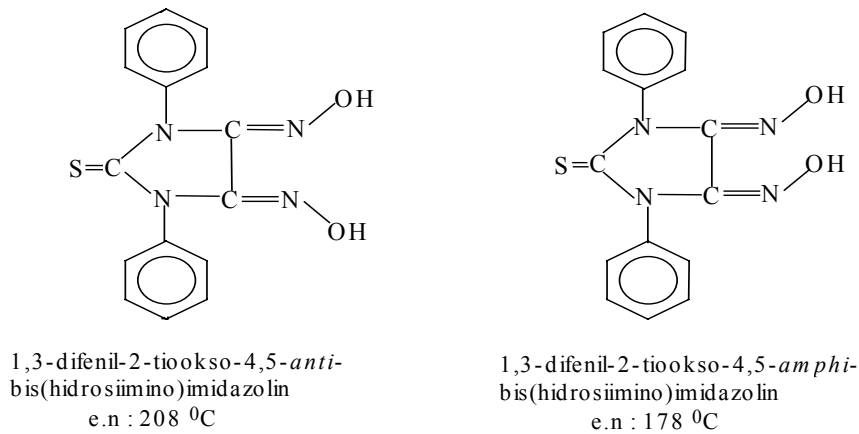
Birbirlerine dönüşüm enerjileri farkı, yapıya bağlı olarak, çoğunlukla az olduğundan bu formları (*syn*-, *anti*- ve *amphi*-) izole etmek güç, ancak bazılarında ayırmak mümkün olmaktadır. Nitekim bugüne kadar yapılan çalışmalarda elde edilen yeni tip *vic*-dioksim bileşiklerinin pek azında, yalnız *anti*- ve *amphi*- formunu ayırarak spektroskopik olarak karakterize etmek mümkün olmuştur. Çeşitli makrosiklik halka

ihativa eden çok sayıdaki *vic*-dioksim bileşiklerinde genellikle en kararlı olan *anti*-formu izole edilebilmiştir (Bekaroğlu, 1990). Diğer taraftan, ditiyoferosenofan 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 et al., 1987).



Şekil 1.4. *amphi*-1,4-Ditiyo-2,3-bis(hidroksiimino)-4-(1,1')ferrosenofan

Nitekim bu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, ferrosen halkalarının karakteristik bantlarının 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).

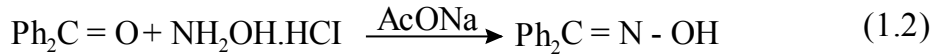
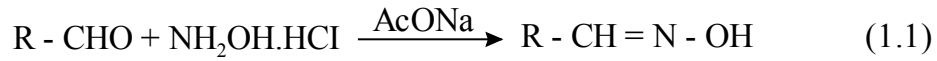


Şekil 1.5. *anti*- ve *amphi*- formlarının e.n. karşılaştırılması

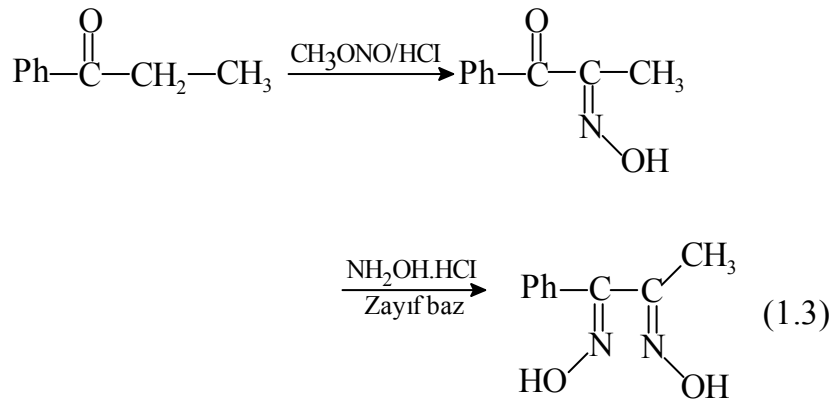
Oksimler genellikle, renksiz, orta derece sıcaklıkta eriyen, suda az çözünen, sadece molekül kütlesi küçük olanlar dikkate değer derecede uçucu olan maddelerdir (Chakravorty, 1974). Oksimler zayıf asidik özellik gösterdiklerinden dolayı sulu NaOH'de çözünürler, CO₂ ile çökerler. Basit oksimlerin pKa'ları 10-12 değerleri arasındadır. *vic*-Dioksimler dikkate değer derecede asidiktirler. Bunların pKa'ları ise, 7-10 arasında değişir. Bunun yanında, oksimlerin yapılarındaki C=N gruplarının bazik karakterli oluşu sebebiyle, konsantre mineral asitlerde çözünürler, fakat su ile seyreltildiklerinde çökerler. Böylece hidroklorür kristalleri izole edilir (Hüseyinzade ve İrez, 1990).

1.1.2. Oksimlerin elde edilmesi

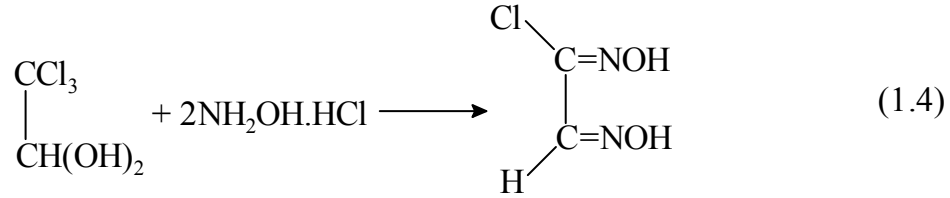
1.1.2.a. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonundan; eskiden beri bu yöntem ile oksimler elde edilmektedir. Reaksiyon, sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığı şartlarına kadar ve optimum pH'larda gerçekleştirilir (Smith, 1966), reaksiyon (1.1) ve (1.2).



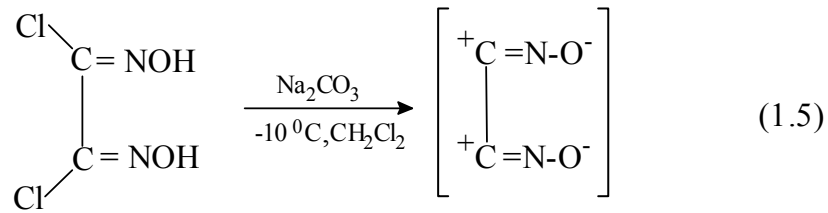
1.1.2.b. Nitrosolama metodu; α -ketoksimlerin hazırlanmasında oldukça kullanışlı bir yoldur. Aktif metilen gruplu bileşiklerden yararlanılır (Peng et al., 1978, Thompson and Busch, 1963). Metot daha ileriye götürülerek dioksimler de elde edilir, reaksiyon (1.3).



1.1.2.c. Kloralhidrat ve hidroksilamin hidroklorürden; kloralhidrat ve hidroksilaminhidroklor'ürün bazik ortamdaki reaksiyonundan klorogliksim izomerleri elde edilir (Britzinger and Titzmann, 1952), reaksiyon (1.4).

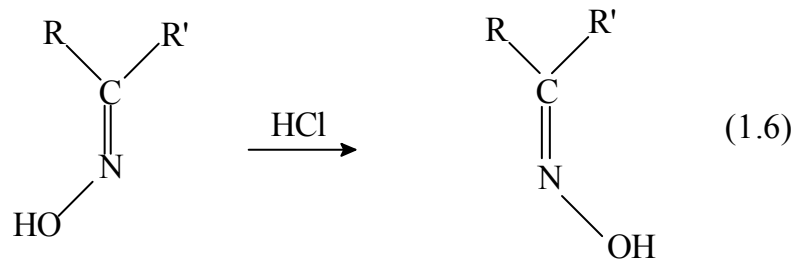


1.1.2.d. Disiyan-di-N-oksit katılmasıyla; Dioksimlerin elde edilmesi için çok kullanışlı fakat dikkat isteyen bir yoldur. Grundman ve çalışma arkadaşları (1965) bazik ortamda *anti*-diklorogliksimden çıkarak disiyan-di-N-oksiti elde etmişlerdir, reaksiyon (1.5). Bunun mono ve diaminlerle reaksiyonundan değişik sübstitüye amidoksimler elde edilir.

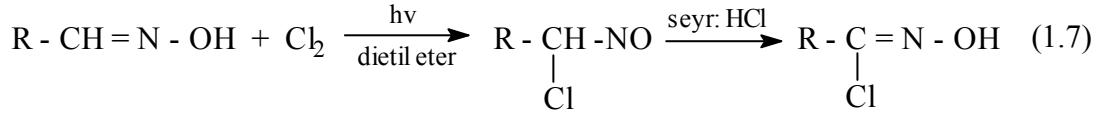


1.1.3. Oksimlerin Reaksiyonları

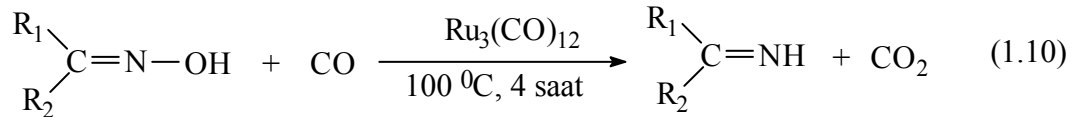
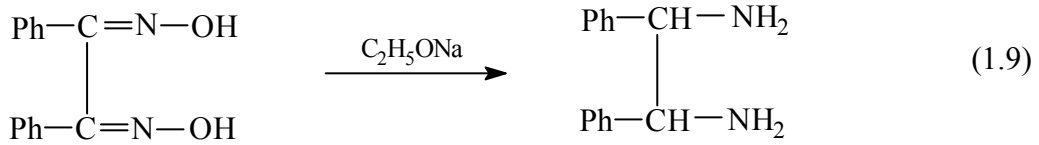
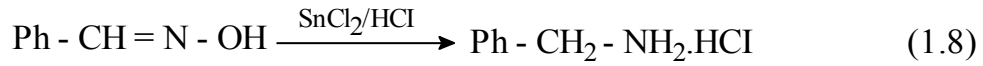
1.1.3.a. Oksimler, kuvvetli mineral asitlerle, tuzlarına dönüşürler (Smith 1966). Aynı zamanda, izomerik dönüşüm yapar. *syn*- ve *amphi*-izomerleri HCl ile *anti*-izomerlerine dönüşür, reaksiyon (1.6).



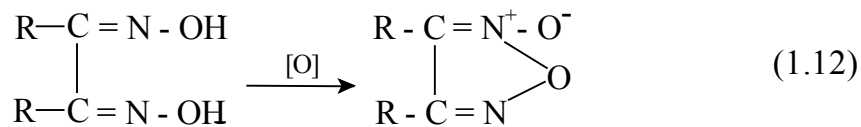
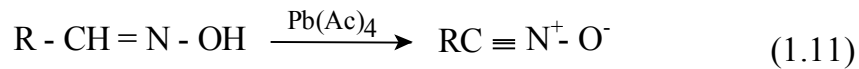
1.1.3.b. Aldoksimlerin normal klorlanmasından, kloronitrozo bileşiği üzerinden yürüyen reaksiyon sonunda, hidroksamik asit türevleri elde edilir (Rheinbold and Denold, 1927), reaksiyon (1.7).



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

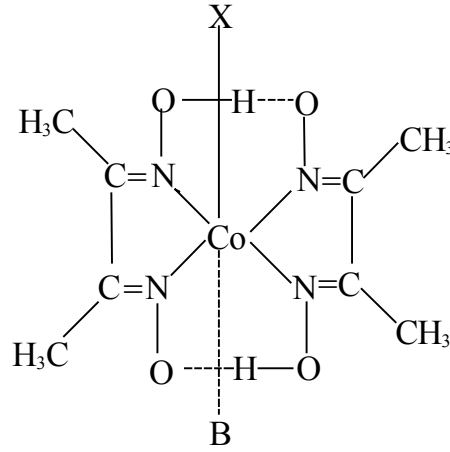


1.1.3.d. Aldoksimlerde, C-H bağının yükseltgenme kararsızlığından dolayı, değişik ürünler oluşur. Aldoksimler -78°C yükseltildiğinde, nitril oksitleri verir, reaksiyon (1.11). *vic*-Dioksimler ise, yükseltildiğinde furoksanları verir (Chakravorty, 1974), reaksiyon (1.12).



1.1.4. *vic*-Dioksimlerin Kompleksleri

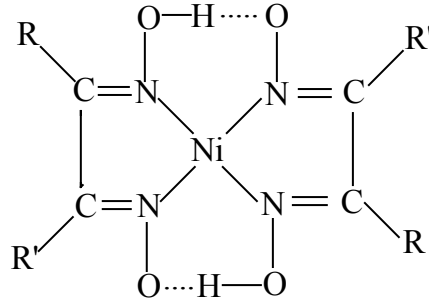
Koordinasyon bileşikleri içerisinde *vic*-dioksimlerle yapılan kompleksler ayrı bir önem taşır. Tschugaeff (1905) dimetilglioksimin Ni(II) ile verdiği reaksiyonları inceleyerek oksimlerin geçiş metal kompleksleri konusunda bir çığır açmıştır. Yine 1907 yılında, dimetilglioksimin Co(III) ile vermiş olduğu komplekslerin, Tschugaeff tarafından izole edilmesi 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 (pidrin, imidazol, tirifenilfosfin v.b.) ifade eder.



Şekil 1.6 Dimetilglioksimin Co(III) ile vermiş olduğu kompleksi

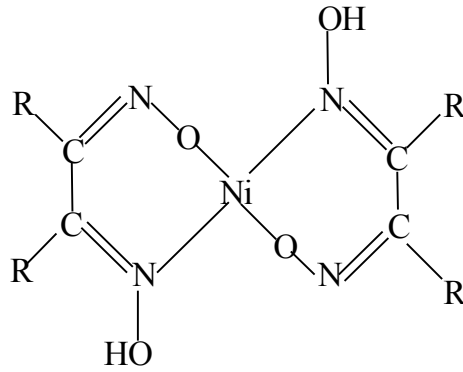
Bu komplekslerde önceleri açık formül verilmemesine rağmen oktahedral olduğu tahmin edilmiştir. Eskiden beri bilinen dimetilglioksim son yıllarda, metal kompleksleri üzerine yapılan incelemelerde ilgi çekici kompleksler verdiği tesbit edilmiştir. Co(II) kompleksinin suda çözülüp hava ile Co(III)'e yükseltgenmesi sonucu elde edilen ürün, HCl asit ile kristallendirildiğinde “Tris(oksamidoksim)-kobalt(III) klorür” ayrılır. Bu kompleksin yapısının oktahedral olduğu X-ışınları ile aydınlatılmıştır. Şekil 1.7’de, 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 (I) değerliğine kadar

indirgemek mümkündür. Bu özelliğın fark edilmesinden sonra, biyokimyasal reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılması açısından bis(dimetilglioksim)kobalt(III) kompleksi büyük önem kazanarak geniş ölçüde çalışmalar yapılmıştır (Schrauzer, 1966). Benzer çalışmalar 1,2-asenaftilendioksimle de yapılmıştır (Tan ve Bekaroğlu, 1983).



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

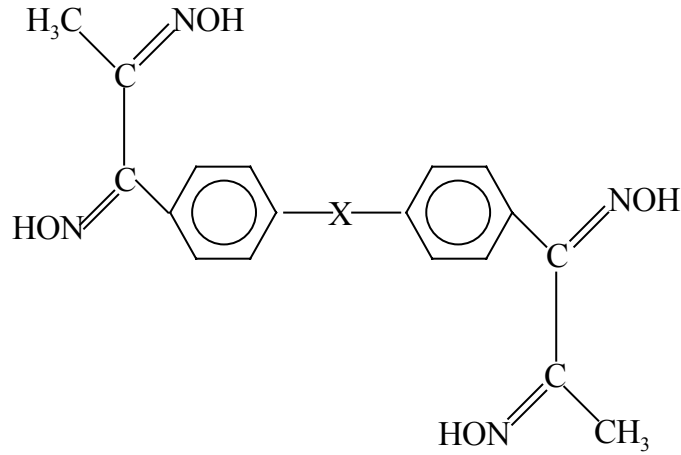
vic-Dioksimlerin Ni(II) ile verdikleri kompleksler, bu yüzyılın başından beri ilgi uyandırmıştır. Özellikle Ni(II)'nin dimetilglioksimle kantitatif tayini bu ilginin esas sebebi olmuştur. Genellikle *vic*-dioksimlerin *anti*- formları Ni(II) ile kiremit kırmızısı (Chakravorty, 1974), şekil 1.7, *amphi*-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



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

vic-Dioksimlerin Zn(II) ve Cd(II) gibi d^{10} elektron dağılımına sahip metallerle, çoğunlukla metal-ligand oranı 1:2 olan kompleksler teşekkül eder (Karadeniz ve Bekaroğlu 1983). Bununla birlikte, etan-1,2-bis(tiyoglioksim)'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 et al., 1987). Burada crown eter grubunun alkali metallerle (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-ditiyoanonane'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 heterotrinükleer kompleksler vermesi ilginçtir (Ahsen et al., 1990).



Şekil 1.9. Tetraoksimerin genel yapısı.

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 $X : O$ veya $X : (CH_2)_n$, $n = 1, 2, 3$ çeşitli tetraoksimler sentezlenmiş ve Ni(II) ile vermiş olduğu polimerik kompleksler incelenmiştir. Yine benzidin’e iki *anti*-klorogliksim katılması ile sentezlenen 1,1'-bifenil-4,4'-bis(aminogliksim)’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*-diklorogliksimin reaksiyonu sonucu, bazı poliamidoksimler ve bunların Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri sentezlenmiştir (Karataş ve İrez, 1993). *anti*-Dioksim komplekslerinde hidrojen köprüsü sebebiyle, 1H -NMR spekturumunda O-H protonu çok zayıf alana kayar (16-17 ppm). *vic*-Dioksimlerin azot ve oksijen grupları üzerinden koordinasyona girdiği komplekslerinde ise, koordinasyona iştirak etmeyen O-H grubu, serbest ligandinkine yakın bir kayma gösterir (Patai, 1970).

1.1.5. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri

X-ışınları ile oksimlerin kristal yapısı incelenerek boyutları belirlenen bazı oksimlerin, bağ uzunlukları ve bağ açıları aşağıda verilmiştir.

Madde	C=N (Å)	N-O (Å)	C-N-O (derece)
Asetoksim	1.290	1.36	111
Glioksim	1.284	1.39	111
Dimetilglioksim	1.27	1.38	114
Formamidoksim	1.288	1.42	110
Siklohegzan-1,4-diondioksim	1.276	1.41	112
Diaminoglioksim	1.276	1.41	110.25

Kovalent yarıçap ve elektronegativite değerlerini gözönüne alarak hesaplanan bağ uzunlukları (C=N) için 1.27 Å, (N-O) için ise 1.44 Å’dur. (C=N) bağı için

ölçülebilir değerler genellikle $\pm 0.02 \text{ \AA}$ 'luk bir sapma ile hesaplanan değere uygunluk gösterirler; (N-O) bağında ise bulunan uzunluklar hesaplanan değerden % 2-5 daha kısadır. C-N-O açısı da $111-114^\circ$ arasındadır (Koçak ve Bekaroğlu, 1984). X-ışını kırınımı çalışmaları yapılmayan oksimlerin yapısını aydınlatmak için IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumları geniş ölçüde yardımcı olurlar. Aldoksimler ve ketoksimler için karakteristik bandlar $3300-3130 \text{ cm}^{-1}$ 'deki (OH), $1660-1600 \text{ cm}^{-1}$ 'deki (C=N) ve $1000-930 \text{ cm}^{-1}$ 'deki (NO) titreşimleridir (Avram and Mateescu, 1972). Seyreltik çözelti veya gaz halinde IR spektrumu alındığında oksim (OH) grubuna ait gerilme titreşimi $3600-3500 \text{ cm}^{-1}$ çıkar, bunun sebebi O-H grubunun serbest olmasıdır. *vic*-Dioksimlerde (O-H) gruplarının birbirine göre üç farklı pozisyonda bulunmaları mümkündür. (O-H) gruplarının birbirine zıt doğrultuda yönlendiği *anti*-dioksimlerde ve (OH) gerilme titreşimleri, *amphi*-formundakilere nazaran daha yüksek frekansda ortaya çıktığı literatürde belirtilmektedir (Avram and Mateescu, 1972).

Doymuş konjuge olmayan oksimler de (C=N) bandı $1685-1650 \text{ cm}^{-1}$ de görülürse de *vic*-dioksimler de söz konusu bant 1600 cm^{-1} yakınlarına kadar kayabilir. *anti*-Glioksimler de (C=N) titreşiminin 1621 cm^{-1} civarında zayıf bir bant olarak gözlenmesi, merkez simetrik bir yapıda olmalarından ileri gelir. *anti*-Kloroglioksim de *cis* yapısını doğrulayacak şekilde orta şiddette bir dublet (1626 ve 1592 cm^{-1}) halindedir.

Oksimlerde bir çift bağa komşu (N-O) titreşimine karşılık gelen (N-O) bandı $970-925 \text{ cm}^{-1}$ arasında şiddetli bir absorpsiyon gösterir. (N-O) frekansı konfigürasyona bağlı olarak önemli bir değişiklik göstermez, ancak oksim grubuna bağlı süstitüentlerin niteliğine göre değişir. Örneğin, dimetilglioksimde 925 cm^{-1} , *anti*-kloroglioksimde 978 cm^{-1} , *anti*-dikloroglioksimde 1000 cm^{-1} de gözlenir (Avram and Mateescu, 1972, Ungnade et al., 1963).

Aldoksimler de *syn*- ve *anti*- olarak adlandırılan iki farklı yapının bulunduğu $^1\text{H-NMR}$ spektrumu yardımıyla kesin olarak belirlenmiştir. Çeşitli aldoksimlerin spektrumlarında aldehit protonuna (C-H) ait kimyasal kayma değerleri, birbirinden $0,6 \text{ ppm}$ uzaklıkta olan bir dublet şeklinde çıkmaktadır (Patai, 1970). İki farklı absorpsiyonun aynı anda görülmesi *syn*- ve *anti*-izomerlerinin varlığıyla açıklanabilir. Oksijen atomunun yakın olması *syn*-formundaki aldehit protonunda paramagnetik bir kaymaya sebep olacağından, daha zayıf alandaki multipletin *syn*- yapısına ait olması gerektiği kanaatine varılmıştır. Her

iki kimyasal kaymanın integral eğrileri karşılaştırılarak, izomerlerin denge konsantrasyonlarını belirlemek mümkün olmuştur (Patai, 1970, Serin ve Bekaroğlu, 1983). Oksimlerin hidroksil protonlarına ait kimyasal kaymaların detaylı bir şekilde incelenmesi, Kleinspehn ve arkadaşları (1967) tarafından yapılmıştır. 60 oksim bileşiğinin DMSO-d₆ çözeltisinde alınan ¹H-NMR spektrumlarındaki (OH) rezonansı, oksim grubuna bağlı sübstitüentlere göre karakteristik olan değerler göstermiştir. Alifatik ve asiklik keton ve aldehitlerin oksimleri için tesbit edilen (OH) kimyasal kaymaları 11,00-10,00 ppm arasındadır. Aromatik ve heteroaromatik oksimlerde 12.5-11.00 ppm arasında değerler ölçülmüştür. *vic*-Dioksimlerde stereoizomerlerin 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 nedeniyle protonlardan bir tanesi daha zayıf bir alana kaymakta, diğeri normal yerinde çıkmaktadır. Böylece (O-H) protonları için iki tane singlet görülmektedir (Pedersen and Larsen, 1973). Amitoksimlerde oksim grubuna komşu N veya NH grubu mevcuttur. Amit karakterindeki NH protonu diaminoglioksimde 5,93 ppm de (Ungnade ve ark. 1958), N-fenilaminoglioksimde 7,7 ppm de (İrez ve Bekaroğlu, 1983), N-N'-bis(4-benzo-[15-crown-5]) diaminoglioksim de 8,2 ppm de ortaya çıkmıştır (Gül ve Bekaroğlu, 1983). Sterik olarak sübstitüe olmamış *vic*-dioksimlerde (O-H) protonları iki ayrı singlet halinde görülür. Metilglioksim, fenilglioksim, N-fenilaminoglioksim gibi monosübstitüe glioksimlerde aldehit protonuna komşu O-H protonu, sübstitüye oksimdeki O-H protonundan daha kuvvetli alanda ortaya çıkmaktadır. Bu iki singlet arasındaki fark 0,6 ppm'e kadar çıkmaktadır. Literatürde çok az sayıda bulunan trioksim bileşiklerinde, kükürt atomuna bağlı C=N bağı konjuge olmayan çeşitli bileşikler için incelenmiş ve tioksimlerde C=N absorpsiyonunun oksimlere nazaran daha küçük frekansta gerçekleştiği tesbit edilmiştir (Avram and Mateescu, 1972, Gök ve Bekaroğlu, 1981). Konjuge C=N grubu olan bileşiklerde C=N bandı daha düşük frekanslara kayar ve komşu bir S atomunun bulunması bu kaymayı arttırır. Bazı yazarlara göre kükürt atomunun C=N bağına ait α elektronları ile etkileşimi, oksijen ve azot atomlarından daha fazladır. *vic*-Dioksim komplekslerinin IR spektrumlarında, H köprüsü oluşumu sebebiyle (OH) gerilme ve eğilme titreşimleri 2350 cm⁻¹ ve 1700 cm⁻¹ civarına kaymaktadır. Dimetilglioksim komplekslerinde C=N bağı kompleks halkasının bir

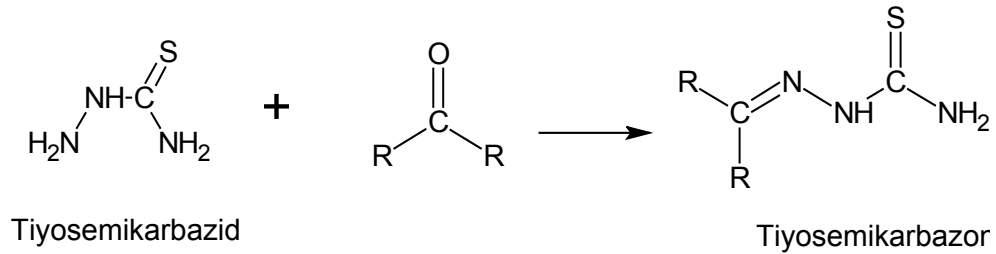
bölümünü oluşturur. Kompleks teşekkülünden sonra C=N bağına ait titreşimde görülen kayma, geri bağlanma etkisinin mertebesini gösterir. Metal iyonunun iyonizasyon potansiyelindeki azalma, metalden liganda doğru elektron akışını kolaylaştırır. Bundan dolayı geri bağlanmanın artışıyla, merkez atomuna ait bağ yapmamış d elektronlarının şelat halkasında daha fazla konjugasyona girmesini temin eder. Bu da C=N gerilme titreşiminde azalmaya sebep olur (Burger,1973).

anti-Dioksim komplekslerinde hidrojen köprüsü oluşumu nedeniyle ¹H-NMR spektrumunda hidroksil protonu çok zayıf alana kayar (yaklaşık 16-17 ppm) (Gül ve Bekaroğlu, 1983). *vic*-Dioksimin N ve O grupları üzerinde koordinasyona girdiği komplekslerde ise, koordinasyona iştirak etmeyen OH grubu serbest ligandınkine yakın bir kimyasal kayma gösterir.

1.2 Tiyosemikarbazonlar

1.2.1 Tiyosemikarbazonların Tanımı

Tiyosemikarbazonlar, tiyosemikarbazidlerin uygun aldehitler veya ketonlar ile kondansasyonundan elde edilen bileşiklerin sınıfını oluştururlar, reaksiyon (2.1).

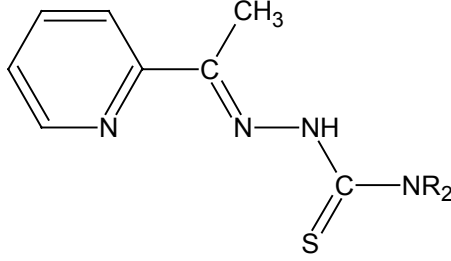


Şekil 1.10 Tiyosemikarbazonların sentezi

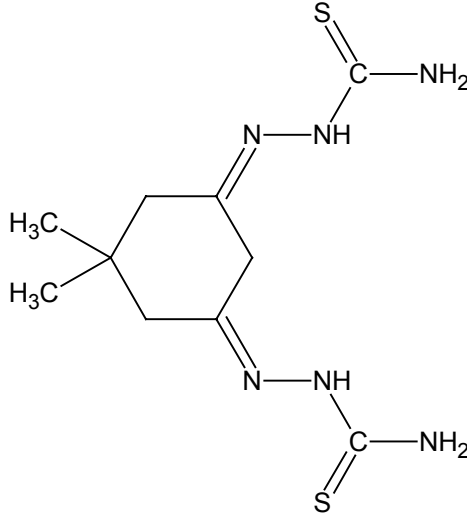
Kondenzasyon için kullanılan aldehit veya ketonun cinsine bağlı olarak tiyosemikarbazonlar metal iyonları ile monodentat (tek dişli), bidentat (iki dişli) ve multidentat (çok dişli) şelatlar oluşturabilir. Meydana gelen kompleksler renklidir ve bu özelliklerinden dolayı metal iyonlarının seçici ve hassas olarak tayininde kullanılır.

1.2.2. Tiyosemikarbazonların Adlandırılmaları

Tiyosemikarbazonlar adlandırılırken, önce reaksiyona girdiği aldehit veya ketonun adı söylenir, daha sonra buna tiyosemikarbazon eki getirilir.



Şekil 1.11. 2-Asetilpiridin tiyosemikarbazon



Şekil 1.12. 5,5 dimetil-1,3-sikloheksandion-ditiyosemikarbazon

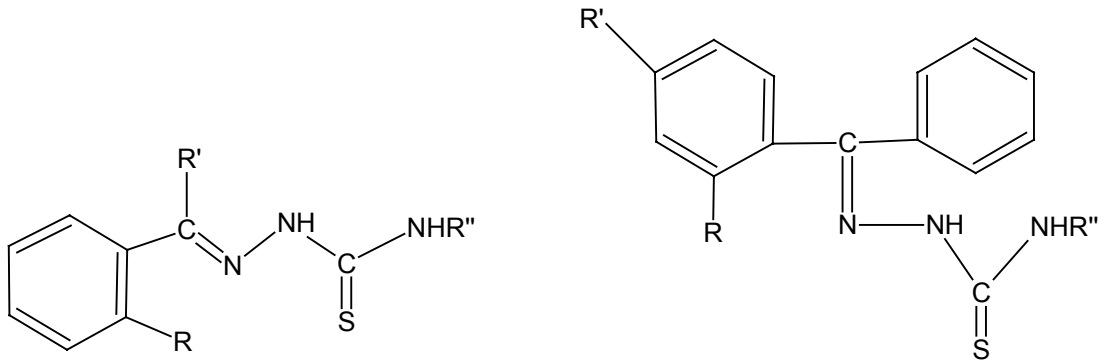
1.2.3. Tiyosemikarbazonların Kimyasal Özellikleri

Hidrazonların hidrazinlerden daha zayıf baz oldukları gibi, tiyosemikarbazonlarda tiyosemikarbazidlerden daha zayıf bazlardır. Bu bileşiklerin hidrolizi ile hidrazonlar oluşur. Bu nedenle bu bileşiklerin reaksiyonlarının çoğu hidrazonların reaksiyonlarına benzerler.

Tiyosemikarbazonların orta derecede indirgenmesi ile tiyosemikarbazitler meydana gelir. Bu bileşiklerin katalitik indirgenmesi ile oluşan hidrazidler, hidroliz olurlarsa hidrazinler meydana gelir.

1.2.4. Tiyosemikarbazonların Sentezi (Elde Edilmeleri)

Tiyosemikarbazonlar, tiyosemikarbazidin alkollü çözeltisinin, aldehit veya ketonun alkollü çözeltisi ile, buzlu asetik asit varlığında geri soğutucu altında karıştırılması ile elde edilir.



R: H veya CH₃

R': H veya OH

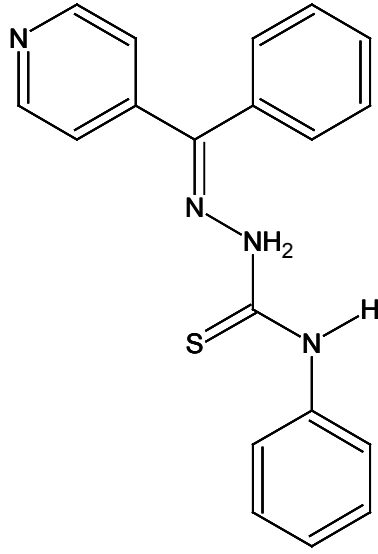
R'': H, C₂H₅, C₆H₅ veya p-ClC₆H₄

R : H veya OH

R' : H veya OCH₃

R'': H, C₆H₅ veya p-ClC₆H₄

Şekil 1.13. Tiyosemikarbazon türevleri



Şekil 1.14. N(4)-fenil– 4-benzoilpiridin tiyosemikarbazon

1.2.5. Tiyosemikarbazonların Spektroskopik Özellikleri

1.2.5.a. IR Spektrumları

Tiyosemikarbazonların karakteristik (C=N) bağları 1600 cm^{-1} de pik vermektedir. (C=S) titreşimleri 850 cm^{-1} de, ($\equiv\text{N-H}$) ve NH_2 titreşimleri 3400 cm^{-1} de gözlenmektedir.

1.2.5.b. ^1H NMR Spektrumları

(C=S) ye komşu ($\equiv\text{N-H}$) protonları 10 ppm dolaylarında gözlenmektedir. NH_2 protonları ise 7-8 ppm civarında ortaya çıkar.

1.2.5.c. ^{13}C - NMR Spektrumları

Bu spektrumda (C=S) karbonu $170 - 180\text{ cm}^{-1}$ de, (C=N) karbonu $150-160\text{ cm}^{-1}$ de gözlenir.

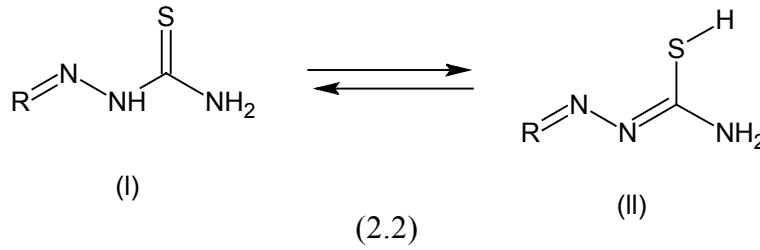
1.2.6. Tiyosemikarbazonların *vic*-Dioksim Türevleri

Literatürde tiyosemikarbazon türevlerine oldukça fazla rastlanmasına rağmen, *vic*-dioksimli türevleri henüz rapor edilmemiştir. Oksimlerde bilindiği gibi antibakteriyel özellik göstermektedir. Amacımız bakterilere karşı etkin olan bu bileşik sınıfını bir araya getirerek antibakteriyel aktivitesi yüksek bir bileşik elde etmektir.

1.2.7. Tiyosemikarbazonların Analitik Uygulamaları

1.2.7.a. Tiyosemikarbazon Komplekslerinde Bağlanma

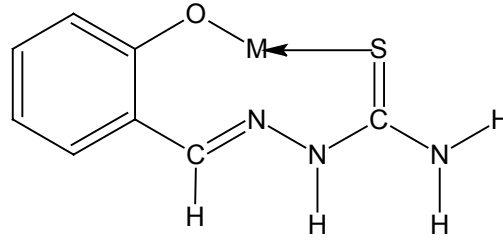
Çözelti içerisinde tiyosemikarbazon muhtemelen tion (I) ve tiyol (II) tautomerlerinin bir denge karışımından ibarettir, reaksiyon (2.2)



(I) Nötral iki dişli ligand olarak davranırken, (II) tiyol protonunun kaybından dolayı tek yüklü iki dişli ligand olarak tanımlanır. Bundan dolayı hazırlama şartlarına, özellikle pH'a bağlı olarak kompleks katyonik, nötral veya anyonik olabilir. Ancak metal tiyosemikarbazon komplekslerinin incelenmesi ligantların büyük bir oranda (I) halinde metal iyonları ile kompleks verdiğini göstermiştir. (II) haliyle bağlandığını gösteren veri çok azdır. Bunlara ilave olarak ligandın her iki tautomerik halini ihtiva eden kompleksleri izole etmek mümkündür. Örneğin; 2-hidroksi-1,4-naftakinon-1-tiyosemikarbazonun Co ile verdiği [Co(HNQTSC)(NQTSC)].H₂O (HNQTSC = monoanyonik tion şekli ve NQTSC = dianyonik tiyol şekli) formülündeki nötral şelat yapı elde edilmiştir. Bu şelat da ligandın her iki tautomerisi de yer almaktadır. Bu tip karışık ligand tautomerik komplekslerin oluşumu merkez metal iyonunun kompleks oluşumuyla birlikte yükseltgenmesiyle oluşmaktadır. Salisilaldehid tiyosemikarbazonun Co²⁺ komplekslerinde bu durum

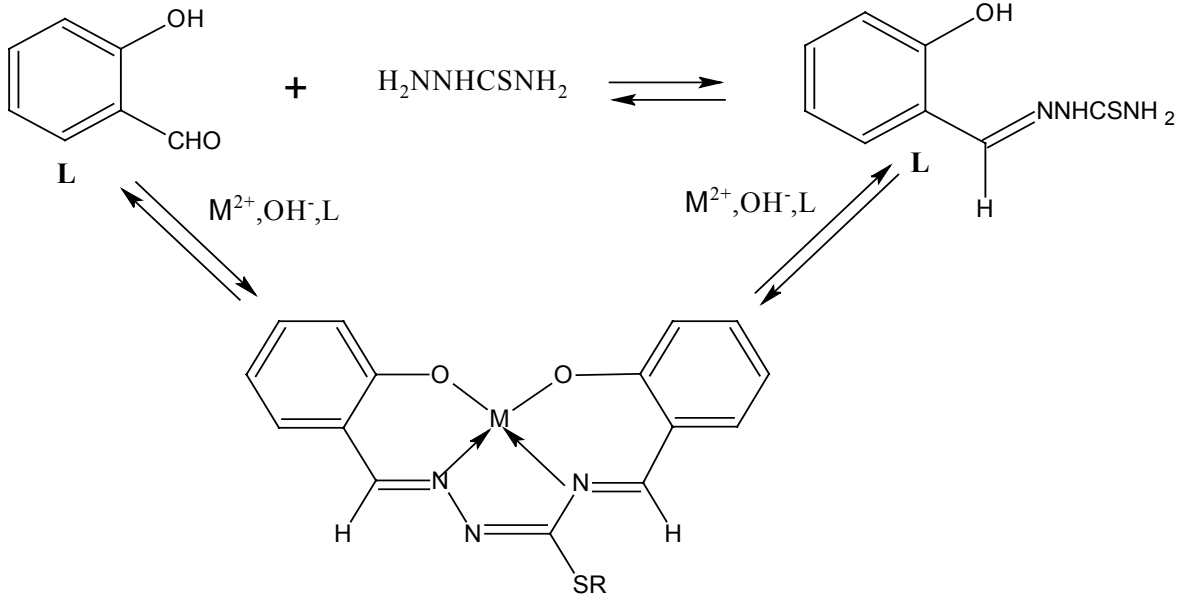
gözlenmiştir. Çünkü meydana gelen komplekslerin Co^{3+} 'den dolayı diamagnetik olduğu bulunmuştur. Halbuki komplekslerin reaksiyonlarına Co^{2+} tuzları ile başlanmıştır.

SN donör merkezlerinin yakınında, ilave koordine edici fonksiyonel gruplar varsa ligantların tridentat olarak davrandıkları görülür.



Şekil 1.15.Tiyosemikarbazon komplekslerinde bağlanma

Tiyosemikarbazon türevlerinin tiyokarbonil kükürdünün alkillenmesi, terminal amin grubu üzerinden kompleksleşme meydana getirir (Cu(II) , Ni(II) , VO(IV) gibi birçok metal tuzunun varlığından bu ligantlar terminal azot atomları üzerinden diğer bir aldehit veya keton ile koordinasyon yaparak quadrodentat (dört dişli) ligantları meydana getirirler. S bu tür yapılarda koordinasyona girmemektedir.



Şekil 1.16. Tiyosemikarbazon türevlerinin tiyokarbonil kükürdünün alkillenmesi

Tiyosemikarbazon komplekslerinde en çok karşılaşılan geometriler; oktahedral ve kare düzlemdir. Nadiren beş koordinasyonlu komplekslerle de karşılaşılır. Aseton tiyosemikarbazonun, Co(II), Fe(II) ve Ni(II) kompleksleri ve 2-asetilpridin tiyosemikarbazonun Fe(III) kompleksi beş koordinasyonludur (Mercimek ve Özcan, 1990). Bu beş koordinasyonlu komplekslerin bazıları, antimalarial ve antitümör aktifliğe (Mercimek ve Özcan, 1990, Raper, 1985, Garg et al, 1990) sahip olduklarından bu sınıf komplekslerin sentezleri ve yapılarının incelenmesi için daha çok çaba gereklidir (Mercimek ve Özcan 1990, Britzinger and Titzmann, 1952).

Orta derecede asidik ortamdan, orta derecede bazik ortama uzanan aralıkta tiyosemikarbazonlar renkli metal kompleksleri meydana getirir. Bunlardan birkaç tanesi kuvvetli asidik ortamda metal iyonlarının tayininde kullanılır.

1.2.7.b. Stereokimyaları

Tiyosemikarbazon ligantların özellikle geçiş metal iyonları ile etkileşmeleri sonucunda alacakları haller, aslında ligant kısmında ilave bir koordinasyon merkezinin bulunmasına ve bu ligandın yüküne bağlıdır. Bu tion–tiyol dengesi tarafından etkilenir. Örneğin benzaldehid tiyosemikarbazonun genellikle ortamın pH'sına bağlı olarak bidentat ligant şeklinde davrandığı gözlenmiştir. $[ML_2X_2]$ (Burada M = Co(II), Ni(II), Cu(II) veya Fe(II); L=liion kompleksler oluşur. Halbuki Salisilaldehid tiyosemikarbazon ML_2 tipinde bileşikler vererek tridentat (1⁻) değerlikli olarak davrandığı gözlenmiştir. Burada kompleks tek spinli veya eşleşmiş spinli olabilir. Yukarıdaki görüşlerin sonucu olarak tiyosemikarbazon komplekslerinde en çok karşılaşılan geometriler oktahedral ve karedüzlemdir. Nadiren beş koordinasyonlu yapılarla da karşılaşılır. Aseton tiyosemikarbazonun, Co(II) Fe(II) ve Ni(II) kompleksleri ve 2-asetil pridin tiyosemikarbazonun Fe(III) kompleksi beş koordinasyonludur. Beş koordinasyonlu komplekslerin bazıları antitümör aktifliği gibi biyolojik aktifliğe sahiptirler. Bundan dolayı bu sınıf komplekslerinin sentezleri ve yapılarının incelenmesi için daha çok çaba gerekir.

1.2.7.c. Spektrofotometrik Uygulamaları

Orta derecede asidik ortamdan, orta derecede bazik ortama uzanan aralıkta tiyosemikarbazonlar renkli metal kompleksleri meydana getirir. Bunlardan ancak bir kaç tanesi kuvvetli asidik ortamda metal iyonlarının tayininde kullanılır. 3-hidroksipikolinaldehid tiyosemikarbazon çok kuvvetli asidik ortamda metal tayininde kullanılır. Benzer şekilde pH 1.1 'de glioksal ditiyosemikarbazon Ag(I) ve Hg(III) ile reaksiyon verir. Bu komplekslerin ekstraksiyonu sadece hassaslığı artırmakla kalmaz, aynı zamanda metal iyonlarının tayininde yardımcı olur. Dipiridildiglioksal ditiyosemikarbazon pH = 5.2'de Ni(II) ve Co(II) ile tepkime vermesine karşılık kloroform fazına sadece Ni(II) kompleksi ekstrakte olur. Her iki metalin bir arada olduğu karışımlar bu şekilde analiz edilebilir. Cu(II) yanında bulunan Bi(III) biasetil monoksim tiyosemikarbazon kullanılarak tayin edilmiştir. Bunun için Bi(III)'ün kompleksi izobütil metil keton fazına ekstrakte edilir. Ekstraksiyonun tam olması için bazen EDTA'nın varlığı gereklidir. Sikloheksan1,2-dion ditiyosemikarbazon bazik

ortamda, alkali tartarat ve EDTA ortamında Cu(II) tayini için kullanılmıştır. Aldehit grubuna orta durumunda OH grupları bulduran tiyosemikarbazonların genellikle renkli reaksiyonlar verdiği gözlenmiştir. Tiyosemikarbazonlar bakır için oldukça seçici ve hassastırlar.

1.2.7.d. İndikatör Olarak Kullanılmaları

En çok bilinen uygulaması, metalin EDTA çözeltisine karşı direkt titrasyonunda tiyosemikarbazonların indikatör olarak kullanılmasıdır. Fenantrakinon monotiyosemikarbazon pirinç (bakır-çinko) ve tunç (bakır-kalay) da bulunan bakırı ve monel çeliğindeki nikeli tayin etmekte kullanılır. Titrant olarak Zn çözeltisi ve indikatör olarak 1,2-naftakinon-2-tiyosemikarbazon-4-sülfonik asit kullanılarak Al-EDTA ile geri titrasyon metodu ile tayin edilir. Alüminyum ve bakır bulunan bir numune EDTA ile titre edilir. Sonra ortama NaF ilave edilerek oluşan Al-EDTA kompleksi parçalanır. Açığa çıkan EDTA Zn ile geri titre edilir. Böylece Al ve Cu birlikte tayin edilmiş olur.

1.2.7.e. Gravimetrik Reaktif Olarak Kullanılması

Tiyosemikarbazonların çok az bir kısmı metal iyonlarının gravimetrik tayininde kullanılır, p-etil-sülfonil benzaldehid tiyosemikarbazonun % 0,1'lik etanoldeki çözeltisi, 2.5 M'dan daha az asidik ortamda Hg²⁺'nin gravimetrik tayini için kullanılır. Bu sarı bir çökelek verir ki bu çökelek 1 M'lık HCl asitte yıkanır ve 110-120 °C 'de kurutulur. Bu reaktif Pd(II)'nin tayini içinde kullanılır. 5M'lık HCl asit ortamında turuncu sarı bir çökelek oluşur. %1'lik HCl asit ve su ile yıkanarak 110-120 °C'de kurutulur. Salisilaldehid tiyosemikarbazon, kadmiyum nitrat veya sülfat çözeltisinden sarı Cd (C₈H₈ON₃S)₂ (% 22.4 Cd ihtiva eder) kristallerini çöktürmekte kullanılmıştır. Bu metod klorür, florür ve okzalat ihtiva eden çözeltilerde uygulanamaz. 2,4-Dihidroksibenzaldehid tiyosemikarbazon kadmiyum ve nikelin tayini için kullanılır. pH 6.5-8.5 arasında ise sadece Cd tayininde kullanılır. Ni tayininde 5 den 6.5 ' e kadar olan pH aralığında yeşil (C₈H₈N₃O₂S)Ni.6H₂O kompleksi çöker. Palladyum için 2-furaldehidtiyosemikarbazon pH 2-6 aralığında gravimetrik reaktif olarak kullanılmıştır. Meydana gelen turuncu renkli çökelek %10 luk sulu etanol ile yıkanır ve

60-120 ° C kurutulur. pH 3 ile 5 arasında palladyumun gravimetrik tayini için 2-furaldehid-4-fenil-3-tiyosemikarbazonun % 2'lik etanol çözeltisi de kullanılmıştır

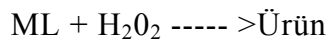
1.2.7.f. Potansiyometrik Çalışmalar

2-hidroksi-1-naftaldehid-4-fenil-3-tiyosemikarbazonun Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ve VO^{2+} kompleksleri pH titrasyonu yönünden incelenmiştir. Proton-ligand kararlılık sabiti 1.43×10^{10} dur. Bu dört metal 1:2 kompleksleri oluşturur, kararlılık sabitleri sırası $(\text{VO}^{2+} > \text{Cu}^{2+})$ $(\text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+})$ şeklindedir. Salisilaldehid-4-fenil-3-tiyosemikarbazonun % 50 sulu dioxan içinde 0.1 iyonik şiddet ve 25°de kompleksleşmesi Potansiyometrik olarak incelenmiştir. Proton-ligant kararlılık sabiti 7.94×10^9 olduğu gözlenmiştir.

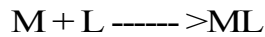
Buna benzer çalışmalar su-dioxan (1:3) içinde 40 °C de Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} nın 2-hidroksi-5-metil asetofenon tiyosemikarbazon kompleksleri ile yapıldı. Kararlılık sabitlerinin sırası $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Mn}$ olduğu gözlenmiştir.

1.2.7.g. Kinetik Uygulamaları

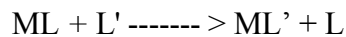
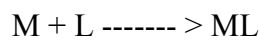
Tiyosemikarbazonlar, kinetik metotlarla metal tayininde büyük bir kullanım alanına sahiptir. Bu ligantların kinetik metotlarda dört kullanım şekli vardır. Bunlar; 1-Ligandın hidrojen peroksitle yükseltgenmesini metalin katalizlemesinden yararlanarak, metalin tayin edilmesi.



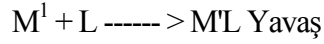
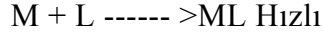
2-Normal bir stokiyometrik reaksiyon ile, metal ve ligandın belirli stokiyometrik oranlarda kompleks oluşturması ile metalin tayin edilmesi.



3-Tiyosemikarbazon ligantlarından farklı iki ligandın metalle kompleksleşmede yer değiştirme reaksiyonundan yararlanarak metalin tayin edilmesi.



4-İki farklı metalin aynı ligantla verdiği komplekslerin oluşum hızından yararlanarak, iki metal aynı ortamda bir ayrıma gerek kalmadan metalin tayin edilmesi.

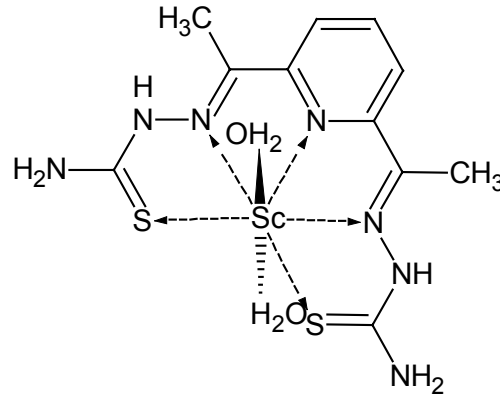


1.2.8. Tiyosemikarbazonların Geçiş Metal Kompleksleri

Metal tiyosemikarbazon kompleksleri metalin d konfigürasyonuna göre sınıflandırılarak incelenmiştir. Birbirini izleyen d^n konfigürasyonlarında aşağıdaki komplekslerin var olduğu belirtilmiştir. (Mercimek ve Özcan, 1990, Britzinger and Titzmann, 1952)

1.2.8.a. d^1 Kompleksleri

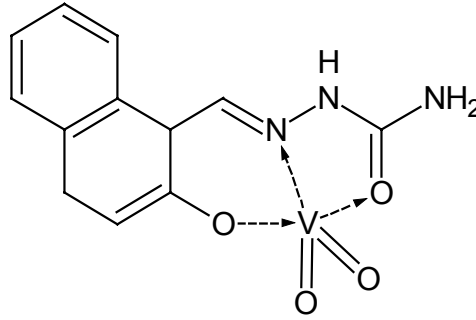
X-ışını incelemeleri, beş dişli ligand olan 2,6-diasetilpridin semikarbazon'un Sc(III) kopleksinin pentagonal bipramidal yapıda olduğunu göstermiştir (Mercimek ve Özcan, 1990).



Şekil 1.17. 2,6-diasetilpridin semikarbazon'un Sc(III) kopleksinin pentagonal bipramidal yapısı

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

$\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}]$ (Burada $\text{L} = 2$ -hidroksinaftalaldehit semikarbazon'un monoanyonu) bileşiğinde vanadyum beş değerliklidir. Böyle bir kompleksin, havadan alınan oksijenin koordinasyona katılmasıyla oluştuğu tahmin edilmektedir. (Mercimek ve Özcan, 1990). 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 1.18. Vanadyum kompleksi

1.2.8.b. d^2 Kompleksleri

Bunun tipik kompleksleri rapor edilmemiştir.

1.2.8.c. d^3 Kompleksleri

Üç değerlikli kromla, kükürt-azot ligandlarının yaptığı komplekslere az rastlanır. 5-klorür ve 5-bromsalisilaldehid semikarbazonun $[\text{M}(5\text{-XHSSC})_2]\text{C}_1\text{H}_2\text{O}$ tipindeki kompleksleri, krom(III) klorür ve ligandların alkoldeki karışımından elde edilmiştir (Mercimek ve Özcan, 1990). Bu kompleksler pH 7-8'de sulu amonyak çözeltisi ile muamele edildiğinde, başlangıçta nötral bileşiklere $[\text{Cr}(5\text{-XSSC})(5\text{-XHSSC})]\text{H}_2\text{O}$ dönüşür ve pH 9-10'a yükseltildiğinde bunların amonyum tuzları $\text{NH}_4[\text{Cr}(5\text{-XSSC})_2]\text{H}_2\text{O}$ elde edilebilir. Benzer dönüşümler Fe(III) ve Co(III) gibi diğer üç değerlikli iyonlarla da mümkün olur. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ile tekabül ettikleri ligand türevlerinin etkileşmesinden, $[\text{Cr}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_2$ (Burada $\text{HL} \sim$ diasetilmonp-oksimsamikarbazonunun monoanyonu) ve $[\text{Cr}(\text{HL})\text{L}]$ (Burada $\text{L} =$ Diasetilmonoksimsamikarbazon / tiyosemikarbazonun dianyonu) tipinde kompleksler oluşur.

[CrL₃] tipinde paramanyetik, oktahedral kompleksler p-sübstitüentbenzaldehyd tiyosemikarbozanla elde edilir, burada ligand iki dişli ve monoanyoniktir (Mercimek ve Özcan, 1990).

1.2.8.d. d⁴ Kompleksleri

Bazı iki dişli ve üç dişli Schiff baz ligandları, yani sırasıyla, l-salisil-4-benzilamido tiyosemikarbazon ve l-fenil-4-benzilamido semikarbazonla Mn(III) komplekslerinin sentezi üzerine tek bir rapor vardır (Mercimek ve Özcan, 1990). Bunlardan ilki [ML] tipinde oktahedral yapıdadır.

1.2.8.e. d⁵ Kompleksleri

5-Klor ve 5-bromsalisilaldehid semikarbazon'un Fe(III) ile oluşturduğu kompleksleri Cr(III) komplekslerine benzemektedir. (Mercimek ve Özcan, 1990). [M(5XHSSa)₂]YH₂O (Burada X = Cl veya Br ve Y = Cl veya NO). Ürünler Fe(II) tuzları ile aynı ligandların karışımlarının yükseltgenmesiyle elde edilebilir. M[Fe(R-L)₂] (Burada M : Cs, NH₄ veya K; R : H, 5-Cl, 5-Br, 3,5-diCl veya 3,5-diBr n>0 veya 1.5; ve L:Salisilaldehid tiyosemikarbazon) tipindeki süstitüye salisilaldehid tiyosemikarbazon ligandlarının Fe(III) komplekslerinin yapısal ve magnetik özellikleri tanımlanmıştır (Mercimek ve Özcan,1990)

Yukarıdaki kompleksler üzerinde yapılan çalışmalar, ligantların üç dişli olduğunu ve demir atomlarının S, O ve trans N atomları ile oktahedral olarak koordinasyona girdiğini göstermiştir (Mercimek ve Özcan,1990, Padhy and Kauffman, 1985).

NH₄[Fe(3,5-di-Cl-STSC)₂]1,5H₂O ve K[Fe(3,5-di-Cl-STSC)₂] kompleksleri spin denge tipli geçiş kompleksleridir. Bu kompleksler yüksek spin ve 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-naftilaldehid tiyosemikarbazon ligandından türetilen karepramidial konfigürasyona sahip diğer bir penta koordine Fe(III) kompleksi sentezlenmiştir (Mercimek ve Özcan, 1990).

Mn(II) iyonlarının tiyosemikarbazit ve aseton tiyosemikarbazon ligandlarıyla yaptığı oktahedral kompleksleri tanımlanmıştır (Mercimek ve Özcan, 1990)

1.2.8.f. d^6 Kompleksleri

$[FeL_2X_2].nH_2O$ (Burada $L =$ aseton, etilmetil keton, siklopentanon veya sikloheksanon'un tiyosemikarbazon türevi; $X : Cl$ veya Br ve $n = 0,1,2$) tipinde muhtelif tiyosemikarbazonların Fe(II) kompleksleri tanımlanmıştır (Mercimek ve Özcan, 1990) Aseton tiyosemikarbazonun Fe(II) ile yaptığı $[Fe(ACTSC)_2Cl]ClH_2O$ kompleks beş koordineli bir konfigürasyona sahiptir (Mercimek ve Özcan, 1990). 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 (Mercimek ve Özcan, 1990)

Ancak, Fe(II) tiyosemikarbazit ile verdiği altı koordineli kompleksten biraz küçüktür. Ferrosülfat ile 2-hidroksi-1,4-naftakinon tiyosemikarbazon ve onun oksijen analogunun ilginç bir etkileşimi vardır. Tiyosemikarbazon kompleksinin normal *cis*- koordinasyon durumu ihtiva eden düşük spinli Fe(III) bileşiği olduğu bulunmuştur. Halbuki semikarbazon kompleksi düşük spinli Fe(II) bileşiği için alışılmış olmayan koordinasyon durumundadır.

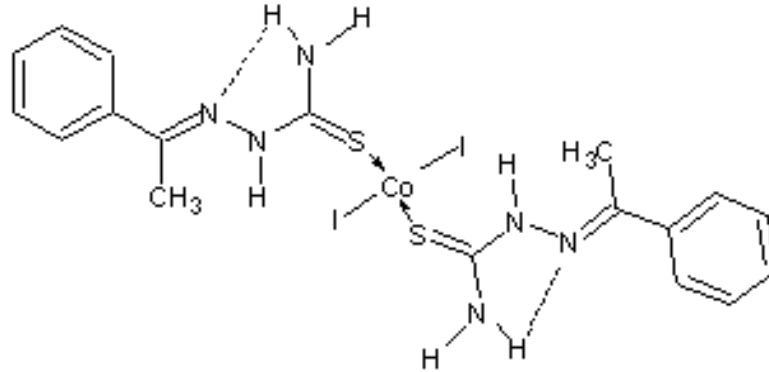
Süstitüe olmamış salisilaldehid tiyosemikarbazon ligandı $RhCl_3.3H_2O$ ile reaksiyona sokulduğunda, ligandın üç dişli olduğu $[Rh(HSTSC)_2]^+$ katyonu elde edilir. Bu kompleksin alkoldeki çözeltisi sodyum asetat ile ısıtılırsa, suda az çözünen $[Rh(HSTSC)(STSC)]3H_2O$ koyu kahverengi bileşiği çöker. Çökelek HCl ile muamele edilirse $[Rh(HSTSC)_2]Cl_4H_2O$ orjinal bileşiğine dönüştürülebilir. Bu kompleksin derişik NH_3 ile ısıtılmasıyla soluk kahve renkli $[NH_4Rh(STSC)_2]3H_2O$

bileşiği, KOH ile muamele edilmesinde çok koyu kırmızı bir çözelti oluşur. Bundan da yavaş yavaş $K[Rh(STSC)_2]3H_2O$ çökeleği oluşur (Mercimek ve Özcan, 1990, Britzinger and Titzmann, 1952).

1.2.8.g. d^7 Kompleksleri

Asetofenon tiyosemikarbazon ve benzaldehid tiyosemikarbazon için yapılan X-ışını kristal yapısı çalışmalarında ligandların kükürt üzerinden bağlanarak tek dişli olduğunu göstermektedir. Burada, N atomları metal iyonundan uzağa itilmiştir yani, ligand *trans*- durumundadır. Muhtemelen imin azotu atomuna yakın olan hacimli metil sübstitüenti onun koordinasyona katılmasına sterik engeller çıkarmaktadır (Mercimek ve Özcan, 1990, Ray. and Patel, 1992).

Diğer taraftan potansiyel olarak üç dişli ligand olan salisilaldehid semikarbazonun, semikarbazon kısmının CO oksijeninin katılmaması dolayısı ile bir iki dişli monoanyonu olarak davrandığı bulunmuştur. Yukarıdaki durumda meydana gelen kompleksin $[Co(HSSC)_2(H_2O)_2]$ tipinde sözde oktahedral olduğu bulunmuştur.

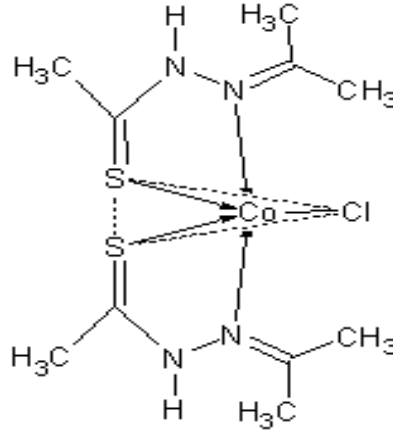


Şekil1.19. $[Co(HSSC)_2(H_2O)_2]$ tipinde psuede oktahedral yapısı

Alifatik sübstitüentler taşıyan tiyosemikarbazon ligandlarından benzil metil keton ve metil n-hekzil ketonun bazik ortamda Co(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, aseton tiyosemikarbazonun $(ACTSC)[Co(ACTSC)_2Cl]ClH_2O$ kompleksi bipiramidal yapıdadır (Mercimek ve Özcan, 1990).

Sikloheksanon tiyosemikarbazonun $Co(II)$ kompleksi iki formda elde edilebilir. Örneğin bir kırmızımsı kahverengi kompleksi $Co(II)$ tuzunun amonyaklı çözeltisinin sikloheksanon tiyosemikarbazonun sıcak etanol çözeltisi ile etkileşmesinden elde edilir. Bu kompleksin kloroform çözeltisi yeşil renktedir. Düşük basınçta çözücünün uzaklaştırılması üzerine yeşil renkli bir kompleks elde edilir.



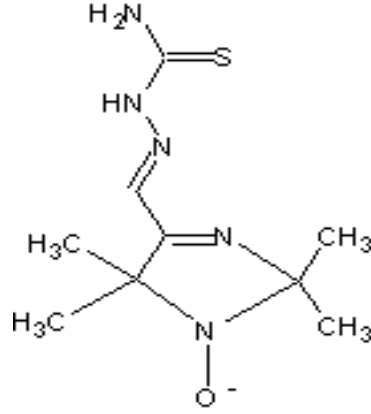
Şekil 1.20. Sikloheksanon tiyosemikarbazonun $Co(II)$ kompleksi

Kırmızımsı kahverengi kompleks takriben $60\text{ }^{\circ}C$ '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

Alifatik tiyosemikarbazonların oksijen analogları yani aseton-etilmetil semikarbazonlar Co(II) tuzları ile CoL_2X_2 (burada L: nötral semikarbazon ligand; X: Cl^- , Br^- , I^- , CNS^- veya $\frac{1}{2} SO_4^{2-}$) tipinde bileşikler verecek şekilde etkileşirler. Bu bileşikler oda sıcaklığında paramagnetik bileşiklerdir. pH ve yükseltgen maddelerin varlığına veya yokluğuna bağlı olarak, salisilaldehidsemikarbazon (H_2SSC) gibi, üç dişli dibazik semikarbazon ligandlarının Co(II) tuzları ile, sırasıyla, her ikisinde diamagnetik olan $[Co(HSSC)(SSC)]H_2O$ ve $K[Co(SSC)_2]2H_2O$ kompleksleri meydana gelmektedir. Böyle bileşikler, düşük spinli Co(III) türlerinin örnekleri olup d^7 den ziyade d^6 sistemine aittir. Ancak, başlangıç materyalleri d^7 sistemindeki kobalt tuzları olduğundan, d^7 sistemine alınmıştır. Bu bileşiklerde not edilmesi gereken önemli şey, ligandın hem tion hemde tiol formlarının her ikisinin varlığıdır (Mercimek ve Özcan, 1990, Britzinger and Titzmann, 1952, Padhy and Kauffman, 1985).

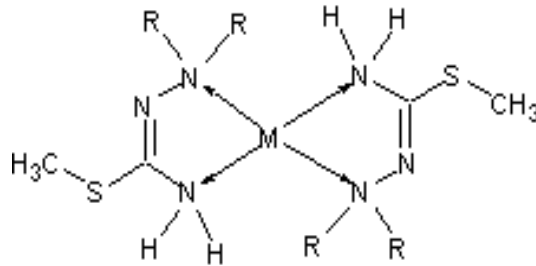
1.2.8.h. d^8 Kompleksleri

4-Formil-2,2,5,5-tetrametil-3-imidazolin-1-Oksil tiyosemikarbazon, şekil 1.21. 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 (Mercimek ve Özcan, 1990).



1.2.1.4-Formil-2,2,5,5-tetrametik-3-imidazolin-1-Oxiltiyosemikarbazon,

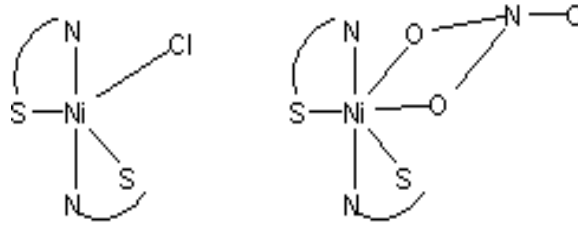
Tiyosemikarbazon ligandlarının Ni komplekslerinin çok az sayıdaki örneklerinde S atomu koordinasyona katılmaz (Mercimek ve Özcan, 1990) . Böylece kompleksleşme hidrazinik azot atomu ve amid azot atomu vasıtasıyla meydana gelir ve karedüzlem geometri oluşur.



Şekil 1.22 Tiyosemikarbazon ligandlarının Ni komplekslerinin geometrik yapısı

vic-Dioksim komplekslerinde olduğu gibi kare düzlem yapılı Ni(II) kompleksi kırmızıdır. Analog Co kompleksi $[Co(CH_3-S-TSC)_3]I_3$ oktahedraldir. Kükürt atomu metillenmiş aseton tiyosemikarbazon durumunda da benzer neticeler gözlenir. Diğer taraftan, kükürt atomu metillenmiş, salisilaldehid tiyosemikarbazon ligandı metallere kompleksleşmeye girmez. Bu durum bu tür kompleksler için, bir *trans*- konfigürasyonunun varlığını gösterir. Böyle 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*- konfigrasyonuna dönüşümde, sterik engeller getirmeleri de muhtemeldir. Aseton ve sikloheksanonun tiyosemikarbazon türevleri ile Ni(II) tuzlarının etkileşmesi $[NiL_2X_2](H_2O)_n$ (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 beş koordinasyonlu kompleksin varlığına işaretir. Diğer taraftan X : NO_3^- olduğu zaman meydana gelen kompleks oktahedraldir. Ancak, bu oktahedral yapı, büyük oranda, trigonal bipiramidal geometriye benzer, bozulmuş polihedron durumdadır (Mercimek ve Özcan, 1990, Ray and Patel, 1992).

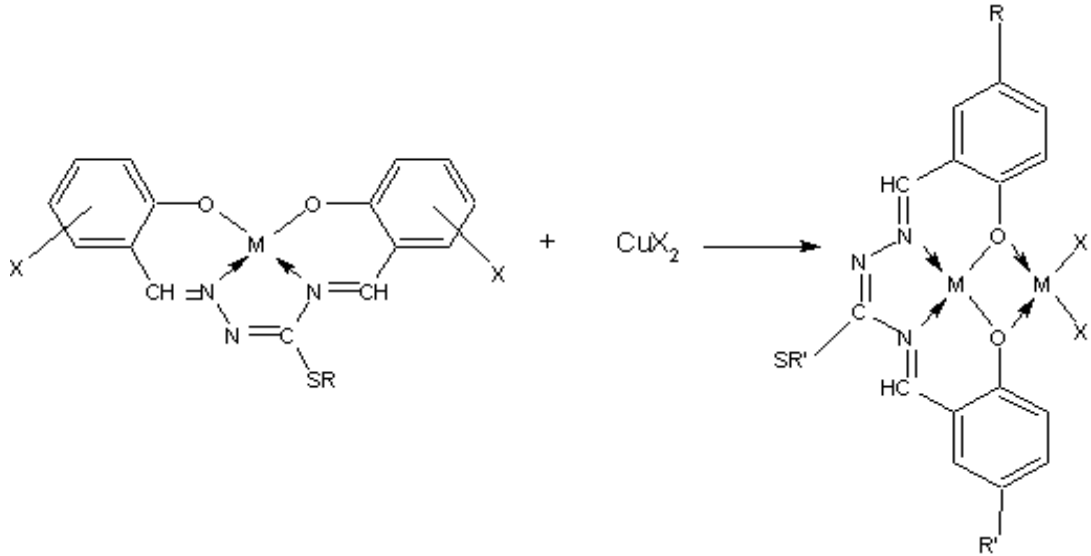


Şekil 1.23 Bozulmuş polihedron yapı

1.2.8.1. d⁹ Kompleksleri

Bazı iki çekirdekli ve üç çekirdekli bakır kompleksleri; p-hidroksibenzaldehid ve onun tiyosemikarbazon türevinden elde edilen dört dişli ligandlar ile Cu(II) tuzlarının etkileşmesiyle elde edilir ve "süper kompleksler" diye adlandırılır. Benzer şekilde klorürler ve bromürler [ML.M%] tipinde iki çekirdekli kompleksler verirlerken perklorat ve nitrat tuzları [(ML)₂M]Y₂ (Burada Y = C10₄⁻ veya NO₃⁻) tipinde, üç çekirdekli bileşiklerini verirler.

Cu(II) klorürün salisilaldehid-S-metil tiyosemikarbazonlar ile reaksiyonundan elde edilen [Cu(HL)X]nH₂O (Burada HL monoanyon ligand ve X : Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻ veya C10₄⁻) 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 (Mercimek ve Özcan, 1990).



Şekil 1.24 [Cu(HL)X]nH₂O tipindeki bakır kompleksleri

1.2.8.j. d^{10} Kompleksleri

Çinko ile verdikleri komplekslerde tiyosemikarbazonlar iki dişli ligand olarak davrandıklarında tetrahedral ve oktahedral yapıda kompleksler oluştururlar. Diğer taraftan etilasetoasetat semikarbazon 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 acil karbonil grubu tarafından sağlanır, bunun infrared frekansı 1720 cm^{-1} den 1700 cm^{-1} e değişir (Mercimek ve Özcan, 1990).

Sonuç olarak 1975 yılında yaklaşık olarak 8 tane metal tiyosemikarbazon kompleksden bahsedilmesine rağmen, günümüze kadar ilginç katyonik, 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(II)
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)

1.2.9. Tiyosemikarbazonların Kullanım Alanları

Kondenzasyon için kullanılan aldehid veya ketonun cinsine bağı olarak, tiyosemikarbazonlar metal iyonları ile monodentat (tek dişli), bidentat (iki dişli) veya multidentat (çok dişli) şelatlar oluşturabilir.

Meydana gelen kompleksler bir hayli renklidir. Bu renkli kompleksler metal iyonlarının seçici ve hassas olarak tayininde kullanılır.

Tiyosemikarbazonlar ilk defa anti tüberküloz aktiflikleri ile dikkat çekmişlerdir. Bu özelliğın anlaşılmasından sonra bu bileşiklerin farmakolojisi üzerine çok sayıda makale yayınlanmıştır. Bunlar, stereo kimyaları farklı çok sayıda ligand ile metal iyonları arasında oluşan komplekslerden bahsetmektedirler

Tiyosemikarbazonlar, tüberküloz, lepra, grip, çiçek hastalığı, romatizma ve tümörün bazı çeşitlerine karşı aktif ve iyi birer pestisit ve fungusittirler. Özellikle antitümör, antiviral ve antibakteriyel özelliklerinden dolayı geniş kullanım alanları vardır.

Ayrıca telekomünikasyon aletlerinde, optik bilgi hesaplayıcılarda kullanılır. Metallerin spektroskopik analizlerinde monotiyosemikarbazonlar çok kullanılır. Tiyosemikarbazonların bizmutlu kompleksleri şelat yapabildikleri ve kararlı oldukları için oldukça iyi antibakteriyel özellik gösterirler. Özellikle *Helikobakter pylori*'ye karşı çok iyi aktivite gösterirler.

Tiyosemikarbazonun aktifliğinin biyolojik sistemlerde eser halde bulunan metal iyonları ile şelat oluşturmalarından ileri geldiği düşünülmektedir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Bu çalışmada; *anti*-kloroglioksim ile salisilaldehid(2-hidroksibenzaldehid) tiyosemikarbazon ve 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehid tiyosemikarbazonun reaksiyona sokulmasıyla literatürde bulunmayan iki yeni *vic*-dioksim sentezlendi. Elde edilen bileşiklerin Ni(II) ve Co(II) kompleksleri izole edildi. Bu konu ile ilgili olarak daha önce yapılan çalışmalar aşağıda verilmiştir.

Gök ve Bekaroğlu (1981), bu çalışmada, N,N'-difeniletilen diamin ve merkaptopiridin ile *anti*-dikloroglioksimden elde edilen siyanojen-di-N-oksitin reaksiyonları sonucu 1,4-difenil-2,3-bis(hidroksiimino)-piperazine(DBPH₂) ve bis(merkaptopiridil)glioksim (BMGH₂) elde edilmiştir. Bu iki yeni tip *vic*-dioksimin çeşitli metal kompleksleri izole edilmiş ve *amphi*-DBPNi(II) kompleksinin *anti*-DBPNi(II) formuna dönüşümünü incelenmiştir.

Ahsen ve Bekaroğlu (1985), bu çalışmada, N,N'-difenilmetilendiamin ile *anti*-dikloroglioksimin reaksiyonu sonucu 1,3-Difenil-4,5-Bis(hidroksiimino)imidazolin elde edilmiştir. Daha sonra sentezlenen ligandın Ni(II), Co(II), Cu(II), Pd(II) ve UO₂ metal iyonlarıyla kompleksleri izole edilmiş, bu komplekslerden Ni(II) kompleksinin tetrahedral geometride olması, *vic*-dioksim grubunun beşli halkada olmasıyla ilişkilendirilmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapıları; elementel analiz, IR ve ¹H-NMR spektroskopisiyle aydınlatılmıştır.

Gök ve arkadaşları, (2001), bu çalışmada, primer amin içeren bir kriptant bileşiği ile *anti*-dikloroglioksimin reaksiyonuyla N,N'-süstitüe diaminoglioksim içeren diazadioksaditiasiklo makrobisiklik bileşiği sentezlenmiş, sentezlenen bu bileşiğin homopentanükleer Ni(II) ve heteropentanükleer kompleksleri izole edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapıları; MS, IR, ¹H-NMR ve ¹³C NMR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır.

Güp ve Bedük (2002), bu çalışmada, *vic*-dioksim içeren dört yeni 4-aminobenzoat türevi sentezlenmiş ve bu bileşiklerin Cu(II), Ni(II) ve Co(II) kompleksleri izole edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapıları; IR, ¹H-NMR

spektroskopisi ve elementel analiz ile aydınlatılmıştır. Ayrıca sentezlenen bileşiklerin geçiş metallerini ekstrakte etme özellikleri incelenmiştir

Durmuş ve arkadaşları, (2003), bu çalışmada, (2-aminoetil) morfolin ile *anti*-dikloroglioksimden yola çıkıp üç farklı yöntem kullanarak N,N'-bis-4-(2-aminoetil)morfolinglioksimi sentezlenmiş ve bu bileşiğin Ni(II) kompleksi izole edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları; MS, IR, ¹H-NMR ve ¹³C NMR spektroskopisi ve X-ray çalışmalarıyla açıklanmıştır. Bu çalışma, mikrodalga enerjisi kullanarak ilk defa *vic*-dioksim bileşiği sentezlendiği için önemlidir.

Ocak ve arkadaşları, (2003), bu çalışmada, 4,7,13,16,21,24-hekzaokza-5,6-(2',3'-diaminobenzo)-1,10-diazabisiklo-8.8.8-hekzosan ile siyanojen-di-N-oksitin reaksiyonu sonucu yeni bir *vic*-dioksim sentezlenmiş ve bu bileşiğin homo ve heterotrinükleer kompleksleri izole edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapıları; IR, ¹H-NMR, ¹³C NMR ve MS spektroskopisi ile aydınlatılmıştır.

Yapılan bu çalışmaların ışığında reaksiyon 0° C gerçekleştirildi. Reaksiyon esnasında oluşan trietilamonyum, ortamın pH'ını tamponladığı için reaksiyon esnasında pH'ı ayarlamak için herhangi bir şey yapılmadı. Komplekslerin sentezi esnasında literatürlere uygun olarak metal klorür tuzları kullanıldı ve pH ayarı trietilaminin %1lik alkol ve %1 lik aseton çözeltileri ile yapıldı..

Jouad ve arkadaşları 2001 yılında yaptıkları çalışmada, 5-metilfurfural tiyosemikarbazon ve bu tiyosemikarbazonun Ni(II), Cu(II) ve Cd(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Ligant 5-metilfurfural ve tiyosemikarbazidin alkol ortamında asetik asit varlığında geri soğutucu altında kaynatılmasıyla sentezlenmiştir. Metal kompleksleri ise ligand ve metal tuzlarının alkol ile geri soğutucu altında kaynatılması ile elde edilmiştir. Elde edilen kompleksler mononükleer yapıdadır. Ligant metal atomlarına N ve S atomları ile bağlanmıştır. Sentezlenen bileşiklerin yapısı IR, ¹H-NMR ve X-ray metodları ile aydınlatılmıştır.

Kaminsky ve arkadaşları 2002 yılında yaptıkları bir çalışmada tiyosemikarbazonların monooksimli türevlerini sentezlemişlerdir. Reaksiyon monooksim grubu taşıyan bir ketonun tiyosemikarbazid ile kondensasyonu esasına dayandırılmıştır. Sentezlenen ligantların bilinen yöntemler ile Ni(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Ligant metal atomlarına N, N ve S atomları ile bağlanarak üç dişli ligant olarak davranmıştır. Elde edilen kompleksler kare düzlem yapıda ve binükleerdir. Yapısal aydınlatma $^1\text{H-NMR}$ ve X-ray metodları kullanılarak yapılmıştır.

Chattopadhyay ve arkadaşları 1996 yılında yaptıkları çalışmada 3-hidroksiiminobütan tiyosemikarbazon ve Ni(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Ligant N,N ve S atomlarından şelatlaşarak binükleer kompleksler oluşturmuştur. Yapısal aydınlatma IR, UV, $^1\text{H-NMR}$, elementel analiz, siklik voltametri ve X-ray metodları kullanılarak yapılmıştır.

Reddy ve arkadaşları 2000 yılında yaptıkları bir çalışmada furan-2-karboksaldehid, 2-furilmetilketon, tiyofen-2-karbaoksialdehid ve metil-2-tienil ketonun tiyosemikarbazid ile reaksiyonundan bir seri tiyosemikarbazon türevleri ve bunların Cu(II) sentezlemişlerdir. Ligandların sentezi aldehid ve ketonların tiyosemikarbazid ile kondensasyonu esasına göre yapılmıştır. Ligandlar Cu(II) atomlarına N ve S atomları ile bağlanarak mononükleer kompleksler oluşturmuştur. Yapısal aydınlatma IR, ve ESR metodları kullanılarak yapılmıştır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

Yapılan deneylerde çeşitli ebatlarda balonlar, soğutucular, huniler, erlenler, beherler, ayırma hunileri, manyetik karıştırıcılar ve su banyosu kullanıldı. Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu; NMR spektrometresi, FT-IR spektrometresi, manyetik süssebilite cihazı (Sherwood Scientific) ve erime noktası tayin cihazı (Büchi SMP-20) kullanılarak yapıldı.

3.2. Kullanılan Kimyasal maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler; kloralhidrat, hidroksilamin hidroklorür, tiyosemikarbazid, sodyum bikarbonat, sodyum hidroksid, asetik asit, salisilaldehit ve 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehid Merck ve Fluka firmalarından temin edilmiştir

Çözücüler; aseton, dietileter, kloroform, benzen vs. Merck firmasından temin edilmiştir. Ticari etil alkol Ak Kimyadan temin edilmiş ve saf su bölümümüzden karşılanmıştır.

Etil alkol laboratuvarımızda CaO ilave edilerek geri soğutucuda 6 saat kaynatılarak kurutulmuştur.

Bu çalışmada çıkış maddesi olarak kullanılan *amphi-* ve *anti-*klorogliksim (Britzinger and Titzmann 1952, Steinkopf and Jurgens 1911, Grundmann 1965), *anti-*diklorogliksim (Ponzio et al., 1923, Huorben and Kaufmann, 1913, Karataş ve İrez, 1993), literatürlerde belirtildiği gibi sentezlenmiştir. Ayrıca gerekli olan bazı ara maddeler de laboratuvar şartlarında sentezlenmiştir.

3.3. Kullanılan Aletler

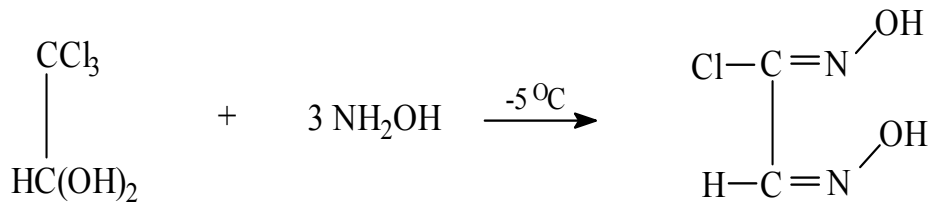
İnfared spektrofotometresi; Pye-Unicam SP 1025, Mattson 1000 FT-IR, Adnan Menderes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, AYDIN ¹H-NMR Spektroskopisi; (400-MHz spektrometer), Ege Üniversitesi Fen-Edebiyat İZMİR, Erime Noktası Tayin Cihazı; (Büchi SMP-20), Adnan Menderes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, AYDIN, manyetik süssebilite cihazı (Sherwood Scientific) Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, DENİZLİ .

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. *vic*-Dioksimlerin Sentezi

4.1.1. *amphi*-Klorogloksim'in Sentezi

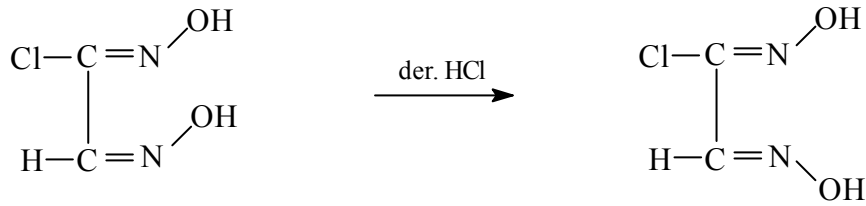
Bileşiğin sentezi literatürde verilen şekilde yapılmıştır (Britzinger ve Titzmann 1952, Steinkopf ve Jurgens 1911, Grundmann 1965). 0.3 mol kloralhidrat, 0.45 mol Na₂CO₃ ve 0.9 mol NH₂OH.HCl'in 70 mL sudaki çözeltisine ilave edilerek, bir gece bekletilir. Derişik çözeltide tabakalar halinde oluşan kristalimsi madde -10 °C'ye soğutulur. Derişik çözeltide tabakalar halinde oluşan kristalimsi madde -10 °C'ye soğutulur. 54 g NaOH'in 100 mL sudaki çözeltisi, soğutulan karışıma -5 °C'yi geçmeyecek şekilde damla damla ilave edilir. Soğuk karışıma 32 mL %98'lik H₂SO₄ damla damla ilave edildiğinde pH 3.5 civarında renksiz bir lapa oluşur. Lapa nuçe hunisinden soğukken süzülerek kurutulur, eter ile ekstrakte edilerek *amphi*-klorogloksim eter fazına alınır. Eter buharlaştırıldığında iğnecikler halinde renksiz kristaller oluşur. 60 °C civarında sudan kristallendirilir. Verim; 25 g (%68), en. 150 °C (bozunma).



Şekil 4.1. *amphi*-Klorogloksim'in Sentezi

4.1.2 *anti*-Klorogloksim'in Sentezi

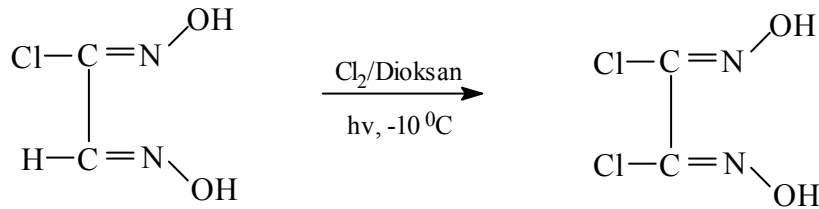
Madde literatürdeki şekilde elde edilmiştir (Huorben and Kaufman 1913, Steinkopf and Jurgens 1911, Grundmann, C. 1965). 29.40 g *amphi*-klorogliksim iyice toz haline getirildikten sonra, 190 mL derişik HCl'de çözülür, çözölen madde bir süre sonra çöker. Çökmenin tamamlanması için ortam soğutulur. Verim: 23 g (%78), e.n. 169-170 °C (bozunma).



Şekil 4.2. *anti*-Klorogliksim'in Sentezi

4.1.3. *anti*-Diklorogliksim'in Sentezi

10 g *anti*-klorogliksim toz haline getirildikten sonra 70 mL dioksanda çözölererek, tuz-buz banyosunda -10 °C'ye kadar soğutulur ve açık havada çökelek oluşuncaya kadar klor gazı geçirilir. Çökelek oluşumu sona erdikten sonra klor gazı geçirmeye son vererek yeşilimsi olan renk sarı oluncaya kadar hava geçirilir (Ponzio et al., 1923, Huorben. and Kaufmann, 1913, Karataş ve İrez, 1993). Soğuk su banyosunda 15-20 dk bekletildikten sonra süzölür, birkaç defa dioksan ve su ile yıkanarak desikatörde kurutulur. Verim: %75, e.n. 210 °C (bozunma).

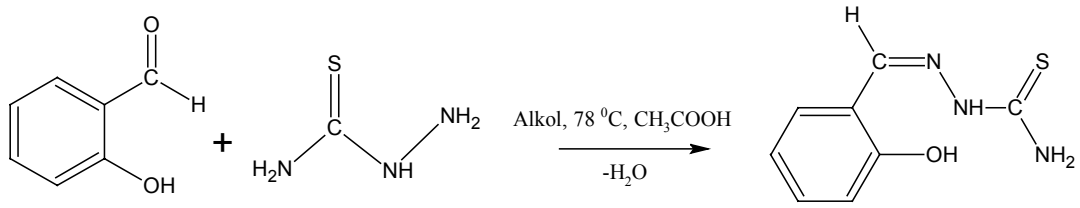


Şekil 4.3 *anti i*-Diklorogliksim'in Sentez

4.2 Tiyosemikarbazon Sentezi

4.2.1 Salisilaldehid (2-Hidroksibenzaldehid) Tiyosemikarbazon Bileşigi

2.7×10^{-3} mol (0.25 g) tiyosemikarbazid ölçülür ve 100 mL lik beher içine alınır. Manyetik karıştırıcı üzerinde, sıcakta, 10 mL etanolde, az su ilavesi ile çözülür. Aynı mol miktarındaki, 2.7×10^{-3} mol (0.28 mL) salisilaldehid ölçülür. Etanolde çözülmüş olan tiyosemikarbazid, cam balon içine alınır. Salisilaldehit damla damla tiyosemikarbazid üzerine ilave edilir. Manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılırken, üzerine damla damla 1 mL buzlu asetik asit eklenir. Çözeltinin pH 'ının 5-5.5 olduğu gözlenir. Geri soğutucu altında $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ de 5-6 saat karıştırıldıktan sonra, beyaz renkli çözelti oluşur. Oluşan çözelti yavaş yavaş soğutulmaya bırakılır. Beyaz iğne kristallerin oluştuğu görülür. Kristaller süzülür, soğuk su ile birkaç defa yıkanır ve desikatör de kurutulur. Bu bileşik, DMSO ve sıcak etil alkol-su karışımında çözüldü, e.n. $234 \text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak ölçüldü.

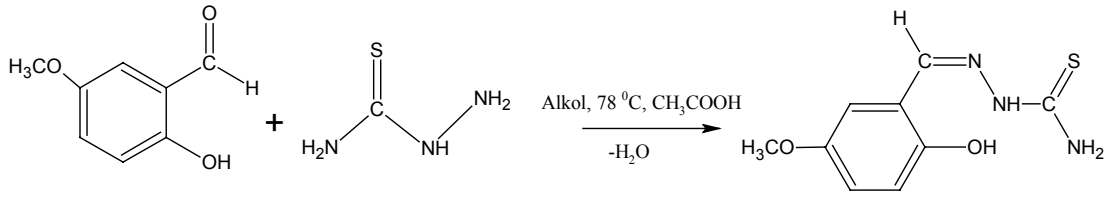


Şekil 4.4. Salisilaldehid (2- Hidroksibenzaldehid) tiyosesmikarbazon bileşiginin sentezi

4.2.2 2- Hidroksi-4-metoksibenzaldehid Tiyosemikarbazon Bileşigi

2.7×10^{-3} mol (0.25 g) tiyosemikarbazid ölçülür ve 100 mL lik beher içine alınır. Manyetik karıştırıcı üzerinde, sıcakta, az su ilavesi ile 10 ml etanolde çözülür. Aynı mol miktarındaki, 2.7×10^{-3} mol (0.41 g) 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehid ölçülerek 100 mL lik beher içine alınır. Manyetik karıştırıcı üzerinde, soğukta, 10 mL etanolde çözülür. Etanolde çözülmüş olan tiyosemikarbazid, cam balon içine alınır.

Tiyosemikarbazid karıştırken, damla damla 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehid'in alkoldeki çözeltisi ilave edilir. Daha sonra karışıma damla damla 1 mL buzlu asetik asit eklenir. Çözeltinin pH 'ının 5 olduğu gözlenir. Geri soğutucu altında 150 °C de 5 saat karıştırıldıktan sonra, beyaz renkli çözelti oluşur. Oluşan çözelti yavaş yavaş soğutulmaya bırakılır. Beyaz renkli çökelekler daha da olgunlaşır. Çökelekler süzülür, soğuk su ile birkaç defa yıkanır ve desikatörde kurutulur. Bu bileşik, aseton ve DMSO ' da çözündü, e.n. 237.8 °C olarak ölçüldü.



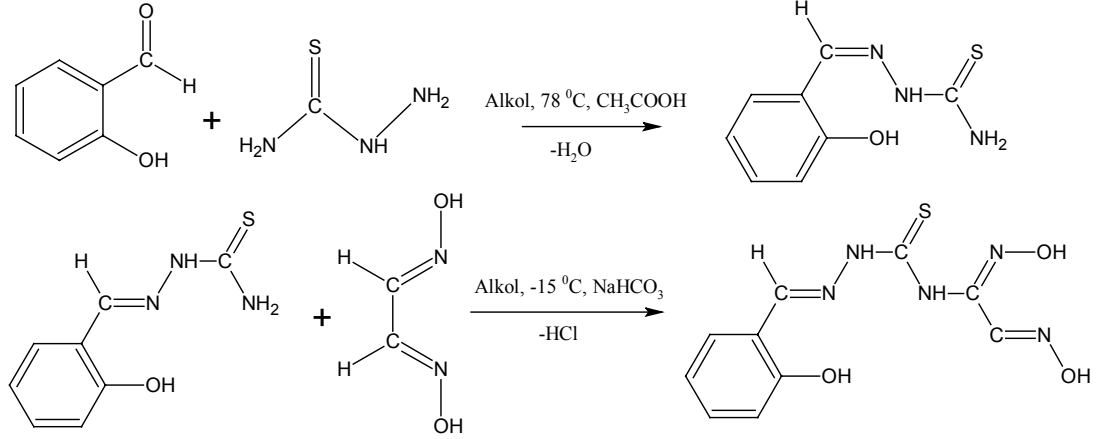
Şekil 4.5. 2- Hidroksi-4-metoksibenzaldehid bileşiğinin sentezi

4.3 Tiyosemikarbazonların vic-Dioksimli Türevlerinin Sentezi

4.3.1. Salisilaldehid (2-Hidroksibenzaldehid) Tiyosemikarbazon Ligandının Sentezi (L¹H₂)

1×10^{-3} mol (0.12 g) *anti*-klorogloksim ve 1×10^{-3} mol (0.56 g) salisilaldehid tiyosemikarbazon alınarak, 10'ar mL etanolde ayrı ayrı beherlerde çözülür. Salisilaldehid tiyosemikarbazon sıcakta az su ilavesi ile çözülür. *anti*-Klorogloksimin pH' ı 5 ve Salisilaldehid tiyosemikarbazonun pH' ı 5.5 civarında. *anti*-Klorogloksim -15 °C ye kadar soğutulur. Salisilaldehid tiyosemikarbazon çözeltisi, *anti*-klorogloksim üzerine, manyetik karıştırıcı üzerinde damla damla ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra, NaHCO₃ ile çözeltinin pH'ı 6 ya ayarlanır. Açık sarı renk çözelti oluşur. Bir gece oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edilir. Soğuk, 150 mL. su içerisine boşaltılır. NaHCO₃ ile çözeltinin pH'ı tekrar 6 ya ayarlanır. Buz banyosu içinde 1 saat daha karıştırılmaya devam edilir. Oda sıcaklığında bekletilen çözeltide açık kahve-sarı çökelti oluşur. Oluşan çökelek süzülür, su ile yıkanır ve desikatörde

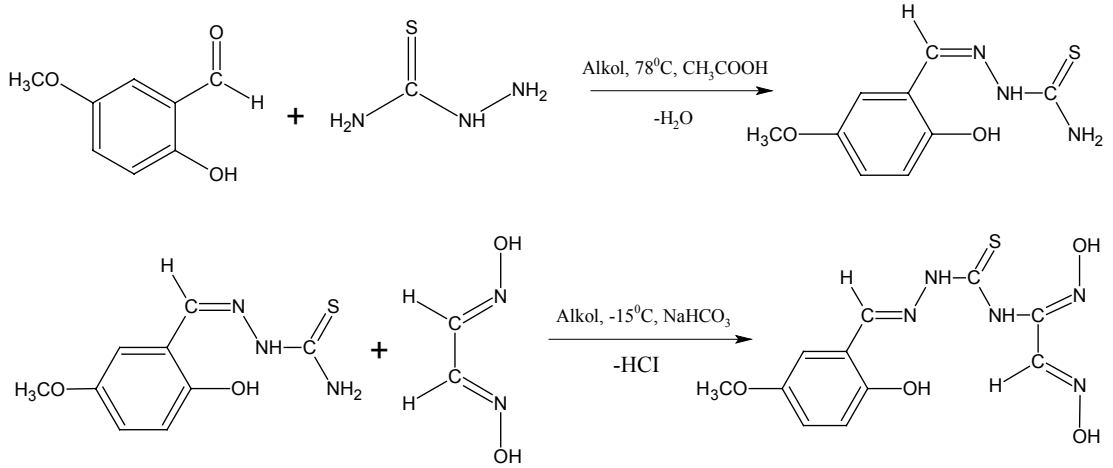
kurutulur. Bu bileşik; DMSO ve sıcak etil alkol-su karışımında çözüldü, e.n. 221 °C olarak ölçüldü.



Şekil 4.6. Salisilaldehid (2-Hidroksibenzaldehid) tiyosesmikarbazon (L^1H_2)
Ligantının Sentezi

4.3.2 2-Hidroksi-4-metoksibenzaldehid Tiyosemikarbazon Ligantının Sentezi (L^2H_2)

1×10^{-3} mol (0.12 g) *anti*-klorogloksim ve 1×10^{-3} mol (0.226 g) 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehid tiyosemikarbazon ölçülür. 10'ar mL etanolde ayrı ayrı beherlerde çözülür. *anti*-Klorogloksimin pH'ı 5 ve 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehid tiyosemikarbazon pH'ı 5.5 civarında ölçüldü. *anti*-Klorogloksim -15 °C ye kadar soğutulur. 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehid tiyosemikarbazon çözeltisi, *anti*-klorogloksim üzerine, damla damla ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra, $NaHCO_3$ ile çözeltinin pH'ı 6 ya ayarlanır. Bulanık sarı renk çözelti oluşur. Bir gece oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edilir. Soğuk, 150 ml. su içerisine boşaltılır. $NaHCO_3$ ile çözeltinin pH'ı tekrar 6 ya ayarlanır. Buz banyosu içinde 1 saat daha karıştırılır. Oda sıcaklığında bekletilen çözeltide bulanık-sarı çökelti oluşur. Oluşan çökelek süzülür, su ile yıkanır ve desikatörde kurutulur. Bu bileşik; DMSO ve sıcak etil alkol-su karışımında çözüldü e.n. 208 °C olarak ölçüldü.



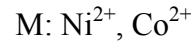
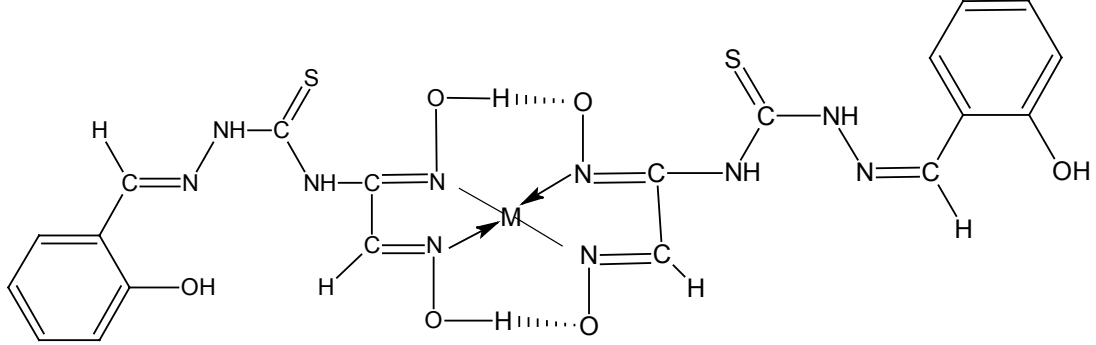
Şekil 4.7. 2- Hidroksi-4-metoksibenzaldehid tiyosemikarbazon (L^2H_2) Ligandının Sentezi

4.4. Metal Komplekslerinin Sentezi

4.4.1. Salisilaldehid(2-hidroksibenzaldehid) tiyosemikarbazon (L^1H_2) ligandının Ni(II) ve Co(II) Komplekslerinin Sentezi

2×10^{-3} mol (0.354 g) salisilaldehidtiyosemikarbazon ligandı (L^1H_2), 100 mL lik iki ayrı beher içine alınır. Etilalkolde, sıcakta çözülür. Beherlerden birine 3×10^{-3} mol (0,714 g) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ tuzunun 10 mL sudaki açık yeşil çözeltisi ve diğerine, 3×10^{-3} mol (0.713 g) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ tuzunun 10 mL sudaki açık pembe çözeltisi sürekli karıştırılarak ilave edilir. İlk ilavede değişiklik gözlenmez. Başlangıçta çözeltinin pH'ının 3 olduğu görülür. Seyreltik NaOH çözeltisi ilavesi ile pH 6 ya ayarlanır. (L^1H_2) ligandı, nikel tuzuyla kahverengi, kobalt tuzuyla koyu kahverengi çözelti oluşturur. Bu çözeltiler 5 saat sıcakta karıştırılır. Bir gece sıcak su banyosunda, çökeleklerin biraz daha olgunlaşması için bekletilir. Oluşan kompleks bileşik süzülür ve sırasıyla, alkol ve su ile yıkanır, etüvde kurutulur. Her iki bileşik de; DMSO ve sıcak etil alkol-su karışımında çözünür. (L^1H_2) $_2Ni$ ve (L^1H_2) $_2Co$

komplekslerinin erime noktaları sırasıyla; 327 °C, 352 °C ve verimleri % 83, % 66 olarak hesaplanır.

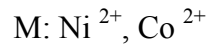
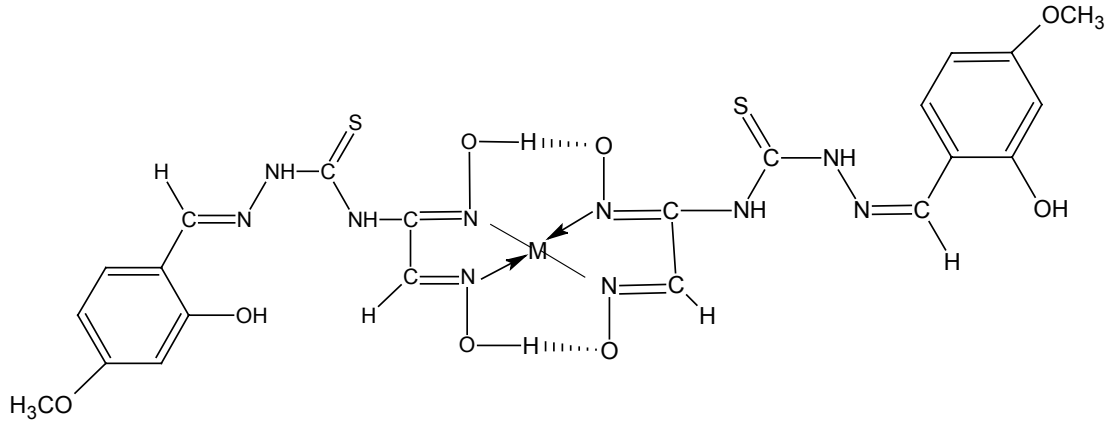


Şekil 4.8. Salisilaldehid (2-hidroksibenzaldehid) tiyosesmikarbazon (L¹H₂) ligandının Ni(II) ve Co(II) Kompleksinin Sentezi

4.4.2 2-Hidroksi-4-metoksibenzaldehid tiyosemikarbazon Ligandının Ni(II) ve Co(II) Komplekslerinin Sentezi (L²H₂)

2x10⁻³ mol (0.452 g) 2-hidroksi-4-metoksi-benzaldehid tiyosemikarbazon ligandı (L²H₂) ölçülerek 100 mL'lik, iki ayrı beher içine alınır. Etil alkolde, sıcakta, az su ilavesi ile çözülür. Beherlerden birine 3x10⁻³ mol (0.714 g) NiCl₂.6H₂O tuzunun 10 mL sudaki açık yeşil çözeltisi ve diğerine, 3x10⁻³ mol (0.713 g) CoCl₂.6H₂O tuzunun 10 mL sudaki açık pembe çözeltisi sürekli karıştırılarak ilave edilir. İlk ilavede değişiklik gözlenmez. Başlangıçta çözeltinin pH'ının 3 olduğu görülür. Seyreltik NaOH çözeltisi ilavesi ile pH 6 ya ayarlanır. (L²H₂) ligandı, nikel tuzuyla kahverengi, kobalt tuzuyla koyu kahverengi çözelti oluşturur. Bu çözeltiler 5 saat sıcakta karıştırılır. Bir gece sıcak su banyosunda, çökeleklerin biraz daha olgunlaşması için bekletilir. Oluşan kompleks bileşik süzülür ve sırasıyla, alkol ve su ile yıkanır, etüvde kurutulur. Her iki bileşik de; DMSO ve sıcak etil alkol-su

karışımında çözünür. $(L^2H_2)_2Ni$ ve $(L^2H_2)_2Co$ komplekslerinin erime noktaları sırasıyla; 391 °C, 402 °C ve verimleri % 73 ve % 63 olarak hesaplanır.



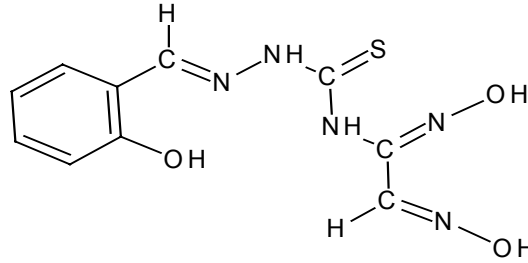
Şekil 4.9. 2- hidroksi-4-metoksibenzaldehid tiyosesmikarbazon (L^2H_2)
ligandının Ni(II) ve Co(II) Kompleksinin Sentezi

5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, literatürde bulunmayan, *vic*-dioksim grubu taşıyan tiyosemikarbazonlar (L^1H_2 , L^2H_2) sentezlenerek bu ligandların metal tuzları ile etkileşmesinden Ni(II) ve Co(II) kompleksleri elde edilmiştir.

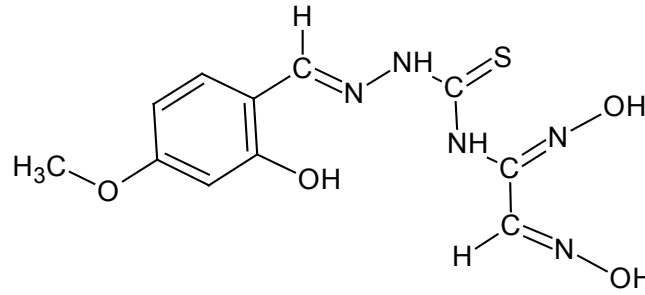
Çalışmanın başlangıcında çıkış maddelerinden biri olan *amphi*-klorogliksim, kloralhidrat ve hidroksilamin hidroklorürden (NH_2OHHCl) literatüre göre sentezlenmiştir (Britzinger and Titzmann, 1952, Steinkopf and Jurgens 1911, Grundmann, 1965). *amphi*-Klorogliksim iyice toz haline getirilip HCl asit ile muamaele edilerek *anti*-klorogliksim literatürdeki şekilde sentezlenmiştir (Huorben and Kaufman, 1913, Steinkopf and Jurgens, 1911, Grundmann, 1965). *anti*-Klorogliksim'in tiyosemikarbazonlar ile [salisilaldehit (2-hidroksibenzaldehid) tiyosemikarbazon ve 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehid tiyosemikarbazon] alkol varlığında $-15\ ^\circ C$ sıcaklıkta reaksiyona girmesiyle *vic*-dioksim grubu taşıyan tiyosemikarbazonlar sentezlenmiştir (L^1H_2 , L^2H_2). Ligandların alkoldeki çözeltileri metal tuzlarının ($NiCl_2.6H_2O$ ve $CoCl_2.6H_2O$) sulu çözeltisiyle karıştırılarak metal kompleksleri elde edilmiştir. Ligandlara ve komplekslere ait elementel analiz sonuçları ve bazı fiziksel özellikler Tablo 1'de, IR değerleri Tablo 2'de ve 1H -NMR değerleri Tablo 3'de verilmiştir.

5.1 Salisilaldehid (2-hidroksibenzaldehid) tiyosemikarbazon (L^1H_2) ve 2-hidroksi-4metoksibenzaldehit tiyosemikarbazon (L^2H_2) Ligandlarının Karakterizasyonu



*N*¹-hydroxy-*N*-{[(2E)-2-(2-hydroxybenzylidene)hydrazino]carbonothioyl}-2-(hydroxylimino)ethanimidamide

Şekil 5.1 L^1H_2 Ligandının yapısı



*N*¹-hydroxy-*N*-{[(2E)-2-(2-hydroxy-4-methoxybenzylidene)hydrazino]carbonothioyl}-2-(hydroxylimino)ethanimidamide

Şekil 5.2 L^2H_2 Ligandının yapısı

Ligandın IR spektrumunda N-H gerilme piki L^1H_2 'de 3320 cm^{-1} civarında, L^2H_2 'de ise 3405 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır (Chakravorty, 1974). Ligandlardaki O-H gerilme piki geniş bir şekilde, L^1H_2 'de 3159 cm^{-1} , 3280 cm^{-1} 'de, L^2H_2 'de 3361 cm^{-1} , 3166 cm^{-1} de gözlenmiştir (Chakravorty, 1974).

Oksim grubuna ait C=N gerilme piki 1602 cm^{-1} (L^1H_2), 1596 cm^{-1} (L^2H_2) de ve N-O gerilme piki 948 cm^{-1} (L^1H_2), 963 cm^{-1} (L^2H_2) de keskin bir şekilde ortaya çıkmıştır. Bu değerler literatürde *vic*-dioksimler için verilen değerlerle uyum içerisindedir (Ungnade et al., 1963, Mercimek et al., İrez 1995, Durmuş et al., 2003).

Ligandların IR spektrumunda C=S pikleri, tek bir pik olarak, (L^1H_2) de 862 cm^{-1} ve (L^2H_2) de 844 cm^{-1} de gözlenmiştir (Pogni, R., 2000; Reddy, K.H., 2003). Aromatik C-H piki (L^1H_2) ligandı için 3061 cm^{-1} ve (L^2H_2) ligantı için 3043 cm^{-1} de ortaya çıkmıştır. Alifatik olan C-H pikleri, (L^1H_2) ligantı için $2984 - 2936\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve (L^2H_2) ligantı için $2982 - 2935\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir (Afrasiabi et al., 2005; Beraldo et al., 2003).

Sentezi yapılan salisilaldehid (2-hidroksibenzaldehid) tiyosemikarbazon (L^1H_2) ligandının 1H -NMR spektrumu incelendiğinde, spektrumda görülen 11.32 ppm ve 10.13 ppm de iki tane pik oksim grubuna aittir (Canpolat vd 2002, Durmuş vd 2004, Uçan ve Mirzaoğlu 1990). Yine ikinci ligant olan 2-hidroksi-4-metoksi benzaldehid tiyosemikarbazon (L^2H_2) ligantının 1H -NMR spektrumuna bakıldığında, 11.19 ppm ve 9.88 ppm de görülen iki tane pik oksim grubunu temsil etmektedir.

(L^1H_2) ligantının 1H -NMR spektrumunda, 8.50 ppm ve 8.05 ppm de ortaya çıkan bu iki pik N-H protonlarından kaynaklanmaktadır. Yine (L^2H_2) ligantının 1H -NMR spektrumuna bakıldığında, 10.08 ppm ve 8.09 ppm de karşılaşılan iki tane pik ligandın sahip olduğu N-H protonlarına aittir (El-Shazly et al., 2005, Jouad et al., 2005). (L^1H_2) ligandına ait spektrumda 8.35 ppm de gözlenen keskin pik C-H protonunun varlığını ortaya koymaktadır. (L^2H_2) ligandı için C-H protonuna ait pik 8.26 ppm de ortaya çıkmıştır. Her iki ligand içinde C-H protonlarından kaynaklanan pikler, singlet şeklinde gözlenmiştir (Nigam et al., 2000, Rebolledo et al., 2005).

(L^1H_2) ligandı için spekturuma bakıldığında, aromatik C-H pikinin $7.88 - 6.77\text{ ppm}$ aralığında olduğu gözlenmiştir (Serin, 2001, Özcan et al., 2001). Aromatik -OH piki ise 6.85 ppm bölgesinde tespit edilmiştir. (L^2H_2) ligandı için de yakın

değerler mevcuttur. Aromatik C-H piki 7.77-6.40 ppm aralığında ve aromatik -OH piki 6.27 ppm de gözlenmiştir.

Her iki ligandında $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarına bakıldığında, (L^1H_2) ve (L^2H_2) için sırasıyla 6.84 ppm ve 6.43 ppm de gözlenen singlet pikler ($\text{HC}=\text{N}_{\text{tiyosemikarbazon}}$) azometin grubuna bağlı protonlara aittir (Sengupta et al., 2003, Soykan ve Erol, 2003). (L^2H_2) ligantının yapısında bulunan metoksi grubuna ait $-\text{CH}_3$ protonu 2.47 ppm de ortaya çıkmıştır.

5.2 Salisilaldehid (2-hidroksibenzaldehid) Tiyosemikarbazon (L^1H_2) ve 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehid Tiyosemikarbazon (L^2H_2) Ligandlarının Ni(II) ve Co(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu

(L^1H_2) ve (L^2H_2) ve bu ligandlardan elde edilen Ni(II) ve Co(II) komplekslerine ait IR spektrumları tablo 2 de verilmiştir.

Ligandların Ni(II) kompleksinin IR spektrumuna bakıldığında *vic*-dioksimler ve tiyosemikarbazonlar için karakteristik olan $-\text{NH}$, $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{N}_{\text{tiyosemikarbazon}}$, $\text{C}=\text{N}_{\text{oksim}}$, N-O gerilme titreşimleri sırasıyla; $-\text{NH}$; 3307 cm^{-1} (L^1H_2) de, 3334 cm^{-1} (L^2H_2) de, $-\text{OH}$; 3165 cm^{-1} (L^1H_2), 3184 cm^{-1} (L^2H_2), $\text{C}=\text{N}_{\text{tiyosemikarbazon}}$; 1603 cm^{-1} (L^1H_2), 1606 cm^{-1} (L^2H_2), $\text{C}=\text{N}_{\text{oksim}}$; 1522 cm^{-1} (L^1H_2), 1530 cm^{-1} (L^2H_2), N-O ; 945 cm^{-1} (L^1H_2), 978 cm^{-1} (L^2H_2) de tek pik olarak gözlenmişlerdir. Bu değerler literatürde belirtilen değerler ile uyum içindedir.

Ligandların Co(II) komplekslerinin IR spektrumlarına bakıldığında ise *vic*-dioksimler ve tiyosemikarbazonların karakteristik pikleri olan $-\text{NH}$, $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{N}_{\text{tiyosemikarbazon}}$, $\text{C}=\text{N}_{\text{oksim}}$, N-O gerilme titreşimleri sırasıyla; $-\text{NH}$; 3336 cm^{-1} (L^1H_2) ve 3333 cm^{-1} (L^2H_2), $-\text{OH}$; 3170 cm^{-1} (L^1H_2), 3240 cm^{-1} (L^2H_2), $\text{C}=\text{N}_{\text{tiyosemikarbazon}}$; 1646 cm^{-1} (L^1H_2), 1610 cm^{-1} (L^2H_2), $\text{C}=\text{N}_{\text{oksim}}$; 1593 cm^{-1} (L^1H_2), 1526 cm^{-1} (L^2H_2), N-O ; 948 cm^{-1} (L^1H_2), 953 cm^{-1} (L^2H_2) de tek pik olarak gözlenmişlerdir.

Serbest ligandlarda 862 cm^{-1} (L^1H_2) ve $844 (L^2H_2) \text{ cm}^{-1}$ de gözlenen C=S titreşim bandları Ni(II) ve Co(II) komplekslerinde ise $855-826 \text{ cm}^{-1}$ civarında ortaya çıkmıştır (Afrasiabi et al., 2005, Beraldo et al., 2003).

Ligandların Ni(II) ve Co(II) komplekslerindeki CH alifatik ve CH aromatik titreşimleri beklenildiği gibi $2850-3009 \text{ cm}^{-1}$ ve $3005-3092 \text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenmiştir (Nigam et al., 2000, Rebolledo et al., 2005).

Serbest ligandlarda $1114-1122 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenen tiyosemikarbazonlara ait N-N titreşim bandları Ni(II) ve Co(II) komplekslerinde ise $1119-1150 \text{ cm}^{-1}$ civarında ortaya çıkmıştır (Afrasiabi 2005, Beraldo, 2003).

Manyetik süssebilite sonuçlarına göre $(L^1H_2)_2Ni$ ve $(L^2H_2)_2Ni$ kompleksleri diamanyetiktir. Aynı ligantların $(L^1H_2)_2Co$ ve $(L^2H_2)_2Co$ komplekslerinin hesaplanan manyetik süssebilite değerleri sırasıyla; 2.012 B.M. ve 1.801 B.M. olarak bulunmuştur. Buna göre $(L^1H_2)_2Co$ ve $(L^2H_2)_2Co$ komplekslerinin geometrik yapılarının kare düzlem olduğu kanısına varılmıştır.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışmanın ilk kısmında bulunan vic-dioksimlerin tiyosemikarbazonlu türevlerinin sentez reaksiyonları literatürde bulunan yöntemle sentezlenmiştir. Reaksiyon süresi ve pH bu bileşiklerin sentezinde çok önemlidir. Bu sebeple bu tezde ortaya konan deneysel prosedür daha sonra bu konuda çalışacak olan araştırmacılara yardımcı olacaktır.

Ayrıca karakterize edilen bu bileşiklerin spektrumları literatüre yakınlık göstermekle birlikte net sonuçları ortaya koymaktadır. Özellikle L^1H_2 ligantının 1H -NMR spektrumunda 11.32-10.13 ppm, L^2H_2 ligantının da 11.19-9.88 ppm -OH protonları bileşikler için tanımlayıcı piklerdir.

İkinci aşamada sentezlenen L^1H_2 ve L^2H_2 orijinal birer ligand olup metal kompleksleri daha detaylı incelenmesi gereken türdür. Özellikle daha büyük çaplı metal iyonları ile yapacakları kompleksler geometrileri ve multinükleer kompleksler oluşturma ihtimali bakımından ilgi çekici sonuçlar gösterebilir.

L^1H_2 ve L^2H_2 ligandları literatürde bulunmayan ve ilk defa sentezlenmiş birer ligand olup, metal kompleksleri incelenmiştir. Yine bu konuda çalışacak araştırmacılar başka aldehit ve ketonların önce tiyosemikarbazid ve daha sonra *anti*-klorogliksim ile aynı yöntemle vereceği reaksiyonları inceleyebilir. Bu çalışmalar araştırmacıyı yeni bir vic-dioksim serisine götürebilir.

Sonuç olarak, salisilaldehid (2-hidroksibenzadehid) ve 2-hidroksi-4-metoksibenzadehid literatürde belirtilen şekilde *anti*-klorogliksim ile reaksiyona

sokularak, daha önce literatürde yer almayan iki yeni *vic*-dioksimin tiyosemikarbazonlu türevleri ve bunların Ni(II) ve Co(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Ligand ve komplekslerin ¹H-NMR ve IR spektrum değerlerinin *vic*-dioksim türevleri için literatürde verilen karakteristik değerleri ile uyum halinde olması ve elementel analiz sonuçları bize çalışmada yapılan reaksiyonların başarılı olduğunu gösterir.

Oksimlerin sağlık alanında kullanımları oldukça yaygındır. Bunlardan bazıları şöyle sıralanabilir; bazı çalışmalarda oksimlerin ağrı kesici etkilerinin yanı sıra lokal anestezi etkileri vardır. Oksimlerin çoğunun antimikrobiyal etkilere sahip oldukları belirlenerek, antibiyotik olarak kullanılmaktadır. Bazı oksim türevlerinin parazit öldürücü etkiye sahip oldukları açıklanmıştır. Kalbin düzensiz çalışması gibi bazı kalp hastalıklarının tedavisinde oksimlerden yararlanılmaktadır. Göz içi tansiyonunun düşürülmesinde oksim türevlerinin etkili oldukları tesbit edilmiştir. Bazı psikiyatri hastalıklarının tedavisinde yine oksimlerden yararlanılmaktadır (Abballa and Khalili 1992, DeHaven-Hudkins et al., 1993, Ballantyne 1991, Clement, 1992).

Dolayısıyla çalışmamızda elde edilen bileşiklerin hem *vic*-dioksim türevi olması hemde tiyosemikarbazon türevi içermesi bakımından farmakolojik ve bakteriyel özellikleri incelenebilir.

Tablo 1. L¹H₂ ve L²H₂ Ligandlarının ve Ni(II)–Co(II) Komplekslerinin; Bazı Fiziksel Özellikleri ve Elementel Analiz Sonuçları

Ligant veya Kompleksin İsmi	Formülü ve Molekül Ağırlığı	Rengi	E.N.	Yüzde Verimi (%)	Elementel Analiz Sonuçları				
					(C)%	(H)%	(N)%	(S)%	(O)%
L ¹ H ₂	C ₁₀ H ₁₁ N ₅ O ₃ S (281 g.mol ⁻¹)	Krem	221 ° C	60	42.74 (45.50)	3.91 (4.71)	24.91 (22.76)	11.38 (9.54)	17.08 (16.98)
(L ¹ H ₂) ₂ Ni	C ₂₀ H ₂₀ N ₁₀ O ₆ S ₂ Ni (617.7 g.mol ⁻¹)	Kahverengi	327 ° C	83	38.75 (36.88)	3.08 (3.60)	22.70 (19.26)	10.37 (11.78)	15.56 (14.52)
(L ¹ H ₂) ₂ Co	C ₂₀ H ₂₀ N ₁₀ O ₆ S ₂ Co (617.9 g.mol ⁻¹)	Koyu Kahverengi	352 ° C	66	38.51 (42.70)	3.25 (4.02)	22.61 (19.16)	10.35 (8.21)	16.42 (15.32)
L ² H ₂	C ₁₁ H ₁₄ N ₅ O ₄ S (312 g.mol ⁻¹)	Açık Kahverengi	208 ° C	55	42.30 (47.70)	4.48 (5.01)	22.43 (19.45)	10.25 (10.38)	20.51 (19.84)
(L ² H ₂) ₂ Ni	C ₂₂ H ₂₄ N ₁₀ O ₈ S ₂ Ni (677.7 g.mol ⁻¹)	Kahverengi	391 ° C	73	38.89 (35.65)	3.38 (4.03)	20.62 (16.67)	9.42 (9.43)	18.85 (16.51)
(L ² H ₂) ₂ Co	C ₂₂ H ₂₄ N ₁₀ O ₈ S ₂ Co (677.9 g.mol ⁻¹)	Koyu Kahverengi	402 ° C	63	38.65 (38.33)	3.56 (4.25)	20.39 (16.44)	9.44 (9.53)	18.38 (18.67)

Tablo 2. L¹H₂ ve L²H₂ Ligantlarının ve Ni(II)-Co(II) Kompleklerinin IR Spektrum Değerleri (cm⁻¹)

	H ₂ O	-NH	-OH	C=S	C=N _{tiyosemikarbazon}	C=N _{oksim}	N-N	N-O	C-H _{aromatik}	C-H _{alifatik}
L ¹ H ₂	3443	3320	3159- 3280	862	1677	1602	1114	948	3061	2984-2936
(L ¹ H ₂) ₂ Ni	3401	3307	3165	826	1603	1522	1150	945	3054	2938-2850
(L ¹ H ₂) ₂ Co	3442	3396	3170	855	1646	1593	1119	948	3049	3009-2943
L ² H ₂	3450	3405	3361- 3166	844	1688	1596	1122	963	3043	2942-2935
(L ² H ₂) ₂ Ni	3448	3334	3184	839	1606	1530	1133	978	3005	2968-2907
(L ² H ₂) ₂ Co	3442	3333	3240	832	1610	1526	1145	953	3092	2958-2906

Tablo 3. L¹H₂ ve L²H₂ Ligantlarının ve Ni(II) Kompleklerinin ¹H- NMR Değerleri (ppm)

	N-H	O-H	C-H _{oxim}	CH _{aromatik}	C=N	-OH	-CH ₃
L ¹ H ₂	8.50 8.05	11.32 10.13	8.35	7.88-6.77	6.84	6.85	-
L ² H ₂	10.08 8.09	11.19 9.88	8.26	7.77-6.40	6.43	6.27	2.47

ÖZET

Bu çalışmada, literatürde bulunmayan, *vic*-dioksim grubu taşıyan tiyosemikarbazonlar (L^1H_2 , L^2H_2) sentezlenerek bu ligandların metal kompleksleri Ni(II) ve Co(II) elde edilmiştir. *Anti*-kloroglioksim'in salisilaldehit (2-hidroksibenzaldehid) tiyosemikarbazon ve 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit tiyosemikarbazon ile alkol varlığında, $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta reaksiyona girmesiyle, *vic*-dioksim grubu taşıyan tiyosemikarbazonlar sentezlenmiştir (L^1H_2 , L^2H_2). Ligandların alkoldeki çözeltileri metal tuzlarının $MCl_2 \cdot XH_2O$ sulu çözeltisiyle karıştırılarak metal kompleksleri elde edilmiştir. Sentezlenen ligandlar, metal:ligand oranı 1:2 olan $[(LH)_2M]$ şeklinde $M=Co(II)$, ve $Ni(II)$ trinükleer yapıli kompleksler oluşturmuştur. Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin kare düzlem yapı oluşturduğu düşünölmektedir. Yapısal aydınlatma 1H NMR, FT-IR, manyetik süssebilite ve elementel analiz tekniklerinin kombinasyonu ile yapılmıştır.

SUMMARY

In this study, new *vic*-dioxime (L^1H_2 , L^2H_2) ligand bearing thiosemicarbazone side groups and their metal complexes [Ni(II) and Co(II)] which have not been described in the literature previously were synthesized. The *vic*-dioxime ligands of bearing thiosemicarbazone groups were synthesized by reacting *anti*-chloroglyoxime with salicylaldehyde (2-hydroxybenzaldehyde) thiosemicarbazone and 2-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde thiosemicarbazone in ethanol at $-15\text{ }^\circ\text{C}$ (L^1H_2 , L^2H_2). The Ni(II) and Co(II) complexes of ligands were prepared in ethanol by using $MCl_2 \cdot xH_2O$ as metal salts to buffer the medium. Ligands form trinuclear complexes $[(LH)_2M]$ with a metal:ligand ratio of 1:2 with $M = \text{Ni(II)}$ and Co(II) . Ni(II) and Co(II) complexes are proposed to be square planar. Structural assignments are supported by a combination of $^1\text{H-NMR}$, FT-IR, magnetic susceptibility measurements and elemental analyses.

Keywords: *vic*-Dioxime; thiosemicarbazone; metal complexes

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında beni yönlendiren, bana yardımcı olan ve çalışma imkanı veren danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Nursabah Sarıkavaklı'ya teőekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince ihtiyaç duyduğum imkanları sağlayan Adnan Menderes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Yüksek lisan öğlenimim süresince manevi desteğini ve bilgisini benden esirgemeyen değerli hocam Dr. İlknur Babahan 'a saygı ve teőekkürlerimi sunarım.

Yakın ilgi ve yardımlarından dolayı çalışma arkadaşım Arş.Gör.Hakan Can Söyleyici 'ye teşekkür ederim.

Benim bugünlere gelmemde büyük emekleri olan sevgili aileme, yaptıkları her şey için en içten teőekkürlerimi sunarım.

Nesrin ÖZTUNAR

KAYNAKLAR

Abdalla, S., and Khalili F., 1992, Effects of Dichloroglyoxime on Isolated Guinea Pig Smooth Muscle and Atrium, *Drug. Chem. Toxicol.*, 15, 145.

Afrasiabi, Z., Sinn, E., Kulkarni, P.P., Ambike, V., Padhye, S., Deobagakar, D., Heron, M., Gabbutt, C., Anson, C. E., Powell, A.K., 2005, Synthesis and characterization of copper(II) complexes of 4- alkyl/aryl-1,2-naphthoquinones thiosemisemicar-bazones derivatives as potent DNA cleaving agents, *Inorganica Chimica Acta*, 358:2023–2030

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 Trinuclear Complexes with Tetrahedrally Coordinated Palladium(II), *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 5.

Akazome, M., Tsuji, Y. and Watanabe, Y., 1990, Ruthenium Complexes Catalyzed Selective Deoxygenation of Ketoximes to Ketimines, *Chem. Letters*, 4, 635.

Avram, M. and Mateescu, Gh. D., 1972. *Infrared Spectroscopy*, Wiley- Interscience, New York.

Balantyne, B., 1991, Ophthalmic Effects of Oximes: A Review, *Vet. Hum. Toxicol.*, 33, 151.

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.

Britzinger, H. and Titzmann, R., 1952, Notiz über einige halogenierte aliphatische Oxime, *Ber.*, 85, 345.

Beraldo, H., Barreto, A.M., Vieira, R.P., Rebolledo, A.P., Speziali, N.L., Pinheiro, C.B., Chapuis, G., 2003, Structural studies and spectral characteristics of 4-

benzoylpyridine thiosemicarbazone and N(40)-phenyl-4-benzoylpyridine thiosemicarbazone, Journal of Molecular Structure, 645:213–220 pp.

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, pp. 122, London.

Chattopadhyay S.K., Chattopadhyay D., Banerjee T., Kuroda R. and Ghosh S. 1997. Studies of nickel(II) complexes of 3-hydroxyiminobutanone (4-phenyl thiosemicarbazone). Crystal structure of bis (3- hydroxyiminobutanone (4-phenyl thiosemicarbazone) nickel(II) nitrate, monohydrate, $[\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{OS})_2](\text{NO}_3)\text{H}_2\text{O}$. Polyhedron Vol. 16: 1925-1930

Canpolat, E., Kaya, M., 2002, Synthesis and characterization of Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) complexes of a new *vic*-dioxime ligand, J. Coord. Chem., 55(12):1419–1426 pp.

Caton, J. E., and Banks, C.V., 1967, Hydrogen Bonding in some Copper(II) and Nickel(II) *vic*-Dioximes, J. Inorg. Chem., 6, 1670.

Celement, J.G., 1992, Efficacy of Various Oximes Against GF Poisoning in Mice, Arch. Toxicol., 66, 143.

Chakravorty, A., 1974, Structure Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes, Coord. Chem. Rev., 13, 1-46.

DeHaven-Hudkins, D.L., Komer, K.M., Peterson, J.A., et al., 1993, Opioid Agonist Properties of Two Oxime Derivatives of Naltrexane, NPC 831 and NPC 836, Pharmacol. Biochem. Behav., 44, 45.

Durmus, M., Ahsen, V., Luneau, D., Pécaut, J., 2004, Synthesis and structures of morpholine substituted new *vic*-dioxime ligand and its Ni(II) complexes, Inorganica Chimica Acta, 357:588–594 pp.

El-Shazly, R.M., Al-Hazmi, G.A.A., Ghazy, S.E., El-Shahawi, M.S., El-Asmya, A.A., 2005, Spectroscopic, thermal and electrochemical studies on some nickel(II) thiosemicarbazone complexes, Spectrochimica Acta Part A, 61:243–252 pp.

Erdik, E., 1993, Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Büro Kitabevi, Ankara.

Ertaş, M., Ahsen, V., Gül, A., and Bekaroğlu, Ö., 1987, Synthesis of novel -10-ferrocenophanedioxime with Bridge Heteroatoms and of Nickel(II) Complexes, J. Organometallic Chemistry, 335, 105-108.

Gök, Y and Ö. Bekaroğlu, 1981, The Synthesis and Complexes Formation of Stereoisomers of Some New *vic*-Dioximes, Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem., 11, 621.

Gök, Y., 1981, Yeni *vic*-Dioksim Sentezleri, Geometrik İzomerleri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının incelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon..

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.

Gül, A. and Bekaroğlu, Ö., 1982, The Synthesis and Complex Formation of 5,6-Dihydrocyclopent(F,G)Acetophylene-1,2-Dione Dioxime, Synth. React., Inog. Met.-Org. Chem., 12, 889.

Gündüz, T., 1988, Enstrümental Analiz, A. Ü. Fen Edebiyat Fak., Ankara.

Jouad, E.M., Allain, M., Khan, M.A., Bouet, G.M., 2005, Structural and spectral studies of nickel(II), copper(II) and cadmium(II) complexes of 3-furaldehyde thiosemicarbazone, Polyhedron, 24:327–332 pp

Hamuryudan, E. and Bekaroğlu, Ö., 1994 “Synthesis and Complexation of a New 14-Membered N₂O₂ Macrocyclic with *vic*-Dioxime Moieties”, Chem. Ber., 127, 2483.

Kaminsky W., Jasinski J.P., Woudenberg R., Goldberg K.I., West D.X., 2002,

Karadeniz, K. and Bekaroğlu, Ö., 1983, The Synthesis and Complex of Four New Macrocyclic *vic*-Dioximes, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 13, 1029.

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. and İrez, G., 1993, Synthesis of Some Polyamidoximes and Their Complexes with Ni(II), Co(II), and Cu(II) Salts, Macromolecular Reports, A30, 241-249.

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.

Merey, Ş. and Bekaroğlu, Ö., 1996, Synthesis and Complexation of a New Seven Membered Heterocyclic *vic*-Dioxime, *J. Coord. Chem.*, 40, 177.

Musluoğlu, E. and Ö. Bekaroğlu, 1996, Synthesis and Complexation of A New Branched *vic*-Dioxime, *J. Coord. Chem.*, 39, 253.

Newman, N., 1972, *An Advanced Organic Laboratory Course*, Macmillan, pp. 8-10, New York.

Nigam, S., Patel, M.M., Ray, A., 2000, Normal coordinate analyses and CNDO/II calculations of isonitrosopropiophenone(propiofeneno neoxime), and its semicarbazone and thiosemicarbazone derivatives:synthesis and characterization of their metal complexes, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61:1389–1398.

Özcan, E., Karapınar, E., Karapınar, N., 2001, The synthesis and Ni(II), Co(II), Cd(II), and Zn(II) complexes of two new unsymmetrical *vic*-dioximes, *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 31(7):1163-1174.

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. Molecular Structure*, 249, 277.

Pedersen, S. B. and Larsen, E., 1973, *anti- amphi* and *cis-trans* Isomerisms in Some Bis(dioximato) Nickel (II) Complexes, *Acta Chem. Scand.*, 27, 3291.

Ponzio, G., and Baldracco, F., 1930, *Ricerche Sulle Diossime*, *Gazz. Chim. Ital.*, 60, 415.

Rebolledo, A.P., Vieites, M., Gambino, D., Piro, O.E., Castellano, E.E., Zani, C.L., Souza-Fagundes, E.M., Teixeira, L.R., Batista, A.A., Beraldo, H., 2005, Palladium(II) complexes of 2-Benzoylpyridine derived thiosemicarbazones: spectral characterization, structural studies and cytotoxic activity, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99:698–706

Sengupta, P., Dinda, R., Ghosh, S., Sheldrick, W.S., 2003, Synthesis and characterization of some biologically active ruthenium(II) complexes of thiosemicarbazones of pyridine-2-aldehyde and thiophene 2-aldehyde involving some ring substituted 4-phenylthiosemicarbazides and 4-cyclohexylthiosemicarbazide Crystal structure of $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{L}_6\text{H})_2] (\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, [L_6H =4-(cyclohexyl)thiosemicarbazone of pyridine-2-aldehyde], *Polyhedron* 22:444-453.

Serin, S., 2001, New *vic*-dioxime transition metal complexes, *Transition Metal Chemistry*, 26:300-3006.

Silverstein, R. M., Clayton Bassler, G., Morrill C., 1991, Spectrometric Identification of Organic Compounds, Fifth Edition, John WILEY & Sons, Inc.

Soykan, C., Erol, İ., 2003, Synthesis, characterization, and biological activity of *N*-(4-acetylphenyl)maleimide and its oxime, carbazone, thiosemicarbazone derivatives and their Polymers, J. Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 41:1942–1951.

Thompson, M.C. and Busch, D.E., 1963, Reactions of Coordination Ligands VI, J. Am. Chem. Soc., 86, 213.

Tschugaeff, L., 1907, Cobaltdioxime(II). Communication on Complex Compounds, Ber., 40, 3498.

Tümer, M., 1999, Antimicrobial Activity Studies of The Binuclear Metal Complexes Derived From Tridentate Schiff Base Ligands, Transition Met. Chem., 414.

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.

Uğur, A., Mercimek, B., Özler, M.A., Şahin, N., 2000, Antimicrobial effects of bis(Δ^2 -2-imidazoliny)-5,5-dioxime and its mono- and trinuclear complexes, Transition Metal Chemistry, 25: 421-425.

Yıldırım, S., Pekacar, A.İ., Uçan, M., 2003, The synthesis of four new bis(Amino-2-naphthylglyoximes) and their polymeric complexes, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 33(7):1253–1261.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

- Adı Soyadı : Nesrin ÖZTUNAR
- Doğum Yeri ve Tarihi : İncirliova/ 1977
- Adres : Aydınlıkevler B –Blok No: 6 İncirliova / AYDIN
- Telefon: : 0 532 672 47 85
- e-mail : noztunar@adu.edu.tr
- Öğrenim Durumu
- Lise : Aydın Lisesi
- Lisans : Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat
Fakültesi
Kimya Bölümü (1996- 2001)
- Yabancı Dil : İngilizce
- Bilgisayar Bilgisi : Ms Windows, Ms Office, Chemskech
- Mesleki Bilgiler : Gıda Sektörü / Sorumlu Yönetici (2002...)
- Çalışma Konuları : Tiyosemikarbazonların *vic*- Dioksimli Türevlerinin
ve Komplekslerinin Sentezi
- Medeni Durumu : Bekâr