

**T.C.**  
**AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**  
**2019-YL-145**

**PİRAZOLON GRUBU TAŞIYAN**  
**HİDRAZONOKSİM LİGANDLARININ VE GEÇİŞ**  
**METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE**  
**SPEKTROFOTOMETRİK İNCELENMESİ**

**Emrah KOÇ**

**Tez Danışmanı:**  
**Doç. Dr. Nursabah SARIKAVAKLI**

**AYDIN**



**T.C.**  
**AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE**  
**AYDIN**

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Emrah Koçtarafından hazırlanan Pirazolon Grubu Taşıyan Hidrazonoksim Ligandlarının ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve Spektrofotometrik İncelenmesi başlıklı tez, 01.11.2019 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan : Prof. Dr. Ramazan GÜP	Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi	
Üye : Doç. Dr. Nursabah SARIKAVAKLI	Adnan Menderes Üniversitesi	
Üye : Dr. Öğr. Üyesi Fatih EYDURAN	Adnan Menderes Üniversitesi	

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu yüksek lisans tezi, Enstitü Yönetim Kurulunun .....Sayılı kararıyla ..... tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Gönül AYDIN  
Enstitü Müdürü



**T.C.**  
**AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE**  
**AYDIN**

Bu tezde sunulan tüm bilgi ve sonuçların, bilimsel yöntemlerle yürütülen gerçek deney ve gözlemler çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, çalışmada bana ait olmayan tüm veri, düşünce, sonuç ve bilgilere bilimsel etik kuralların gereği olarak eksiksiz şekilde uygun atıf yaptığımı ve kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

07/10/2019

Emrah KOÇ



## ÖZET

### PIRAZOLON GRUBU TAŞIYAN HİDRAZONOKSİM LİGANGLARININ VE GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE SPEKTROFOTOMETRİK İNCELENMESİ

Emrah KOÇ

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Nursabah SARIKAVAKLI

2019, 81 sayfa

Bu çalışmada kloralhidrat ile hidroksilaminhidroklorür'ün tepkimesiyle *amphi*-klorogliksim elde edilmiş, daha sonra *amphi*-klorogliksimin derişik HCl ile muamele edilerek *anti*-klorogliksim elde edilmiştir (Karadeniz ve Bekaroğlu, 1983). *anti*-Klorogliksimin bazik ortamda hidrazin hidrat ile tepkimesi sonucu *anti*-gliksimhidrazin [(1Z,2E)-2-(hidroksimino) etanhidroksihidrazid] (GH<sub>2</sub>), Sarıkavaklı ve İrez (2005)'e göre sentezlenmiştir. Sentezlenen bu maddeden (GH<sub>2</sub>), etilasetoasetat ile KOH ve etanol karışımında reaksiyona girmesiyle pirazolon grubu taşıyan hidrazonoksim bileşikleri elde edilmiştir (Şener ve Karcı, 2015). Bu bileşiklerden bazı anilin türevleri ile diazonyum tuzlarının kenetlenmesi sonucu pirazolon grubu taşıyan hidrazonoksim bileşikleri ve nikel, bakır, kobalt metalleriyle kompleks yapıları sentezlenmiştir (Nuralın ve Ertan, 2006). Sentezlenen pirazolon türevlerinin nikel(II), bakır(II) ve kobalt(II) kompleksleri izole edilip, ligand ve kompleks yapıları <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, IR spektroskopisi ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Pirazolonlar günümüzde boya sektöründe, farmasötik alanda, tarım ilaçlarında sıklıkla kullanılmaktadır. Bu çalışmada kimya, tıp, eczacılık, biyokimya ve literatürde rastlanmayan dört yeni ligand ve onların 12 adet metal kompleksi sentezlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Pirazolon, Hidrazonoksim, Ligand, Geçiş Metal Kompleksleri





## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND SPECTROPHOTOMETRICAL INVESTIGATION OF HYDRAZONEOXIME LIGANDS BEARING PYRAZOLONE GROUP AND THEIR METAL COMPLEXES

Emrah KOÇ

M. Sc.Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: (Assoc. Prof. Dr. Nursabah SARIKAVAKLI)

2019, 81 pages

In this study, *amphi*-chloroglixime was obtained by reaction of chloralhydrate and hydroxylaminehydrochloride, following that *amphi*-chloroglixime was treated with concentrated HCl to obtain *anti*-chloroglixime (Karadeniz and Bekaroglu, 1983). *anti*-Chloroglixime compound was synthesized using the protocol to synthesise *anti*-glyoxymhydrazine [(1Z,2E)-2-(hydroxyimino) ethanhydroxyhydrazide] (GH<sub>2</sub>) which was used in (Sarıkavaklı and Irez, 2005). From this synthesized material (GH<sub>2</sub>), hydrazoneoxime compounds carrying pyrazolone group were obtained by reacting of ethylacetoacetate in a mixture of KOH and ethanol (Sener and Karci, 2015). As a result of the coupling of some aniline derivatives and diazonium salts, hydrazoneoxime compounds bearing pyrazolone group and their complex structures with nickel, copper and cobalt metals were synthesized (Nuralin and Ertan, 2006). The synthesized pyrazolone derivatives nickel(II), copper(II) and cobalt(II) complexes were isolated, ligand and complex structures were elucidated using <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, IR spectroscopy and elemental analysis techniques. Pyrazolone compounds are widely used in paint industry, pharmaceuticals and pesticides. In this study four new ligands and their 12 metal complexes were synthesized. These complexes are important in the fields of medicine, biochemistry, analytical chemistry and chemical industry and were not shown before in the literature.

**KeyWords:** Pyrazolone, Hydrazoneoxime, Ligand, Transition Metal Complex.



## ÖNSÖZ

Bu çalışma Adnan Menderes Üniversitesi FenEdebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Nursabah SARIKAVAKLI yönetiminde yapılarak Fen Bilimleri Enstitüsü' ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans eğitimim boyunca gerek ders döneminde, gerek laboratuvar çalışmalarında gerekse tez yazımında her an yardımını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Nursabah SARIKAVAKLI' ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımda değerli katkılarını esirgemeyen Gazi Üniversitesi öğretim üyesi sayın Dr. Öğr. Üyesi Fatma Erol' a teşekkürlerimi sunarım.

Eğitime başlamamda da etkili olan ve bu süreçte her zaman manevi desteğiyle yüksek lisans tezini bitirmeme yardımcı olan hayat arkadaşım Gülünar' a, kızım Hayat' a ve eğitim süresi boyunca dört farklı şehirde yaşadığımız süreçte bana destek olan aileme sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Ayrıca Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri FEF-18022 proje numarasıyla destek olan üniversitemize ve ilgili birimlerine teşekkürlerimi sunarım.

Emrah KOÇ



## İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI.....	iii
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI .....	v
ÖZET .....	vii
ABSTRACT.....	ix
ÖNSÖZ .....	xi
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ.....	xvii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xix
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xxv
EKLER DİZİNİ.....	xxvii
1. GİRİŞ .....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ .....	3
2.1. Azo Boyar Maddeler .....	3
2.1.1. Azo-HidrazonTautomerisi.....	3
2.1.2. Metal Kompleks Boyar Maddeler .....	5
2.1.3. Azo Boyar Maddelerin Sentez Yöntemleri .....	5
2.1.3.1. Diazolama tepkimeleri .....	5
2.1.3.2. Kenetleme tepkimeleri .....	6
2.2. Oksimler .....	6
2.2.1. Oksimlerin Özellikleri.....	6
2.2.2. Oksimlerin Kullanım Alanları.....	8
2.2.3. Oksimlerin Bazı Sentez Yöntemleri ve Tepkimeleri.....	8
2.3. Hidrazonlar.....	11
2.3.1. Hidrazonların Özellikleri.....	12
2.3.2. Hidrazonların Kullanım Alanları .....	13

2.3.3. Hidrazonların Bazı Sentez Yöntemleri.....	13
2.4. Pirazoller .....	14
2.4.1. Pirazollerin Özellikleri .....	15
2.4.2. Pirazollerin Kullanım Alanları .....	16
2.4.3. Pirazollerin Bazı Sentez Yöntemleri ve Tepkimeleri .....	17
2.5. Pirazolonlar .....	19
2.5.1. Pirazolonların Özellikleri .....	20
2.5.2. Pirazolonların Kullanım Alanları .....	21
2.5.3. Pirazolonların Bazı Sentez Yöntemleri ve Tepkimeleri .....	23
2.5.3.1. 1-Aril-3-metil-5-pirazolonların sentezi .....	23
2.5.3.2. 1-Aril-5-pirazolon-3-karboksilik asitlerin sentezi .....	23
2.5.3.3. 3-Aril-1-metil-5-pirazolonların (izopirazolonlar) sentezi.....	24
2.5.3.4. İminopirazolonların sentezi .....	24
2.5.3.5. Diokspirazolidinlerin sentezi.....	25
2.5.3.6. Kondenzasyon tepkimeleri .....	25
2.5.3.7. Amitlerle tepkimeleri.....	26
2.5.3.8. Alkilleme tepkimeleri .....	26
2.5.3.9. Açılma tepkimeleri .....	27
2.5.3.10. Mannich tepkimeleri.....	27
2.5.3.11. Aromatik aminlerle tepkimeleri.....	28
2.5.3.12. Nitröz asit ile tepkimeleri .....	28
2.5.3.13. Fosfor pentasülfür ile tepkimeleri.....	28
2.5.3.14. Formilleme tepkimeleri .....	29
2.5.3.15. Nitrolama tepkimeleri.....	29
2.5.3.16. Sülfolama tepkimeleri .....	30
2.5.3.17. Halojenlenme tepkimeleri .....	30

2.5.3.18. Siyanojen bromür ile tepkimeleri .....	31
2.5.3.19. Yükseltgenme tepkimeleri.....	31
2.5.3.20. İndirgenme tepkimeleri .....	32
2.5.3.21. Diazonyum tuzlarıyla kenetlenme tepkimeleri.....	32
2.5.3.22. Grignard reaktifleriyle tepkimeleri.....	33
2.5.3.23. Tiyosiyatlanma tepkimeleri .....	33
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	35
3.1. Materyal .....	35
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	35
3.1.2. Kullanılan Cihazlar .....	35
3.2. Yöntem.....	35
3.2.1. <i>amphi-</i> ve <i>anti-</i> Kloroglioksim Sentezi .....	35
3.2.2. <i>anti</i> -Glioksimhidrazin [(1 <i>Z</i> ,2 <i>E</i> )-2-(hidroksiimino)etanhidroksi hidrazid] (GH2) Sentezi.....	37
3.2.3. Ligandların Sentezi .....	39
3.2.3.1. 2-[(1 <i>Z</i> ,2 <i>E</i> )- <i>N</i> -hidroksi-2-(hidroksiimino)etanimidoil]-5-metil-4-[( <i>Z</i> )- fenildiazenil]-2,4-dihidro-3 <i>H</i> -pirazol-3-on (H110).....	39
3.2.3.2. 2-[(1 <i>Z</i> ,2 <i>E</i> )- <i>N</i> -hidroksi-2-(hidroksiimino)etanimidoil]-5-metil-4-[( <i>Z</i> )-(4- nitrofenil)diazenil]-2,4-dihidro-3 <i>H</i> -pirazol-3-on (H120).....	40
3.2.3.3. 2-[(1 <i>Z</i> ,2 <i>E</i> )- <i>N</i> -hidroksi-2-(hidroksiimino)etanimidoil]-4-[( <i>Z</i> )-(4- metoksifenil)diazenil]-5-metil-2,4-dihidro-3 <i>H</i> -pirazol-3-on (H130).....	42
3.2.3.4. 2-[(1 <i>Z</i> ,2 <i>E</i> )- <i>N</i> -hidroksi-2-(hidroksiimino)etanimidoil]-5-metil-4-[( <i>Z</i> )-(4- metilfenil)diazenil]-2,4-dihidro-3 <i>H</i> -pirazol-3-on (H140) .....	43
3.2.4. Komplekslerin Sentezi .....	44
3.2.4.1. 2-[(1 <i>Z</i> ,2 <i>E</i> )- <i>N</i> -hidroksi-2-(hidroksiimino)etanimidoil]-5-metil-4-[( <i>Z</i> )- fenildiazenil]-2,4-dihidro-3 <i>H</i> -pirazol-3-on (H110) Ligandının Kompleksleri .....	44

3.2.4.2. 2-[(1Z,2E)-N-hidroksi-2-(hidroksiimino)etanimidoil]-5-metil-4-[(Z)-(4-nitrofenil)diazenil]-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (H120) Ligandının Kompleksleri .....	45
3.2.4.3. 2-[(1Z,2E)-N-hidroksi-2-(hidroksiimino)etanimidoil]-4-[(Z)-(4-metoksifenil) diazenil]-5-metil-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (H130) Ligandının Kompleksleri .....	46
3.2.4.4. 2-[(1Z,2E)-N-hidroksi-2-(hidroksiimino)etanimidoil]-5-metil-4-[(Z)-(4-metilfenil)diazenil]-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (H140) Ligandının Kompleksleri .....	47
4. BULGULAR .....	48
5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....	49
5.1. H110 Ligandının Yapısının Aydınlatılması .....	49
5.2. H120 Ligandının Yapısının Aydınlatılması .....	51
5.3. H130 Ligandının Yapısının Aydınlatılması .....	54
5.4. H140 Ligandının Yapısının Aydınlatılması .....	56
5.5. Sentezlenen Komplekslerin Yapılarının Aydınlatılması .....	59
KAYNAKLAR .....	69
EKLER .....	77
ÖZGEÇMİŞ .....	81



## KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

CHCl <sub>3</sub>	: Kloroform
Å	: 1x10 <sup>-10</sup> metre
atm	: Atmosfer Basıncı
B.M.	: Bohr Magnetonu
B.N.	: Bozunma Noktası
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
E.N.	: Erime Noktası
FT-IR	: Fouirer Transform Infrared Spektroskopisi
g	: Gram
M.A.	: Molekül Ağırlığı
mak.	: Maksimum
mL	: Mililitre
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
ppm	: Milyonda Bir Kısım
UV	: Ultra Viyole
vb.	: Ve benzeri
vd.	: Ve diğerleri
ε	: Molar Soğurma Katsayısı
λ	: Art arda gelen iki dalga üzerindeki iki benzer nokta arasındaki uzaklık



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Azo-hidrazon tautomerisi.....	4
Şekil 2.2. Keto-enol tautomerleşmesi .....	4
Şekil 2.3. Diazolama tepkimesi.....	5
Şekil 2.4. Enol-keto tipi kenetlenme bileşeni pirazolon türevinin diazo- kenetlenme tepkime mekanizması .....	6
Şekil 2.5. Oksimlerin genel gösterimi .....	7
Şekil 2.6. <i>vic</i> -Dioksimlerde geometrik izomeri.....	7
Şekil 2.7. Olefinlere NOCl katılması .....	9
Şekil 2.8. Nitrolama yöntemiyle oksim sentezi.....	9
Şekil 2.9. Oksimlerin ısı ve ışık etkisiyle bozunması.....	10
Şekil 2.10. <i>amphi</i> - İzomerin <i>anti</i> - izomere dönüşüm tepkimesi .....	10
Şekil 2.11. Oksimlerin nükleofillerle tepkimeleri .....	11
Şekil 2.12. Kondenzasyon tepkimesi .....	11
Şekil 2.13. Sarıakavaklı ve İrez tarafından sentezlenen üç yeni <i>vic</i> -dioksim ligandı ve metal kompleksleri .....	12
Şekil 2.14. $\beta$ -Haloketonların hidrazin ile tepkimesi.....	13
Şekil 2.15. Pürin türevinin hidrazon bileşiğinden elde edilmesi .....	14
Şekil 2.16. Pirazol ve pirazolidin yapısı.....	16
Şekil 2.17. Pirazolün bağ açıları ve uzunlukları.....	16
Şekil 2.18. Hidrazin ve ketonlardan pirazol sentezi .....	17
Şekil 2.19. Azo bileşiklerinden pirazol sentezi .....	17
Şekil 2.20. Semikarbazit hidroklorür tuzundan pirazol sentezi.....	18
Şekil 2.21. Asetilhidrazin ve diketonlardan pirazol sentezi .....	18
Şekil 2.22. Pirazollerin nitrolanması .....	18
Şekil 2.23. Pirazollerin sülfolanması.....	19

Şekil 2.24. Pirazollerin brom ile tepkimesi .....	19
Şekil 2.25. Pirazolonun yapısı .....	19
Şekil 2.26. Farklı pirazolon yapıları .....	20
Şekil 2.27. Pirazol-5-on muhtemel tautomerik yapıları .....	20
Şekil 2.28. Antipirin ve edavaron yapıları.....	21
Şekil 2.29. PO13 yapısı .....	22
Şekil 2.30. Hidroksibenzo[a]fenazın pirazol-5(4 <i>H</i> )-on türevlerinin sentezi .....	22
Şekil 2.31. 1-Aril-3-metil-5-pirazolonlar sentezi .....	23
Şekil 2.32. 1-Aril-5-pirazolon-3-karboksilik asit sentezi .....	23
Şekil 2.33. 3-Aril-1-metil-5-pirazolonlar sentezi .....	24
Şekil 2.34. 1-Fenil-3-metil-5-iminopirazolon sentezi .....	24
Şekil 2.35. İminopirazolon bileşikleri .....	24
Şekil 2.36. Diokspirazolidin bileşikleri .....	25
Şekil 2.37. Kondenzasyon tepkimeleri .....	25
Şekil 2.38. Pirazolonların amitlerle tepkimeleri .....	26
Şekil 2.39. Pirazolonların alkilleme tepkimeleri .....	26
Şekil 2.40. Pirazolonların orto- esterle alkillenmesi.....	26
Şekil 2.41. Pirazolonların Michael katılma tepkimeleri .....	27
Şekil 2.42. Pirazolonların izopropil alkol ile alkilleme tepkimeleri .....	27
Şekil 2.43. Pirazolonların açılme tepkimeleri.....	27
Şekil 2.44. Pirazolonların Mannich tepkimeleri .....	28
Şekil 2.45. Pirazolonların aromatik aminlerle tepkimeleri .....	28
Şekil 2.46. Pirazolonların nitroz asit ile tepkimeleri .....	28
Şekil 2.47. Pirazolonların fosfor pentasülfür ile tepkimeleri.....	29
Şekil 2.48. Pirazolonların formilleme tepkimeleri .....	29
Şekil 2.49. Pirazolonların fosfor oksiklorür ile formilleme tepkimeleri .....	29

Şekil 2.50. 2-Pirazolin-5-on' un nitrolama tepkimeleri .....	29
Şekil 2.51. 3-Metil-1-fenil-2-pirazolin-5-on' un nitrolama tepkimesi .....	30
Şekil 2.52. Pirazolonların amilnitrat ile nitrolama tepkimesi.....	30
Şekil 2.53. Pirazolonların sülfolama tepkimesi.....	30
Şekil 2.54. Pirazolonların halojenlenme tepkimeleri .....	31
Şekil 2.55. Pirazolonların fosfor oksiklorür ile halojenlenme tepkimesi .....	31
Şekil 2.56. Pirazolonların siyanojen bromür ile tepkimesi .....	31
Şekil 2.57. Pirazolonların yükseltgenmesi .....	32
Şekil 2.58. Pirazolonların indirgenmesi .....	32
Şekil 2.59. Pirazolonların amil alkol ile indirgenmesi .....	32
Şekil 2.60. Pirazolonların diazonyum tuzuyla kenetlenme tepkimesi.....	33
Şekil 2.61. Pirazolonların 3-aminopiridin ile tepkimesi.....	33
Şekil 2.62. Pirazolonların Grignard reaktifi ile tepkimesi.....	33
Şekil 2.63. Pirazolonların tiyosiyatlanma tepkimesi .....	34
Şekil 3.1. <i>amphi</i> -Klorogliksim sentezi .....	36
Şekil 3.2. <i>anti</i> -Klorogliksim sentezi.....	36
Şekil 3.3. Klor- <i>amphi</i> -gliksim sentezi.....	36
Şekil 3.4. Sentezlenen klor- <i>anti</i> -gliksim .....	37
Şekil 3.5. <i>anti</i> -Gliksimhidrazin (GH2) sentezi .....	37
Şekil 3.6. <i>anti</i> -Gliksimhidrazin .....	38
Şekil 3.7. H100 sentez tepkimesi .....	38
Şekil 3.8. Sentezlenen H100 .....	39
Şekil 3.9. Diazonyum tuzu genel tepkimesi .....	39
Şekil 3.10. H110 sentezi tepkimesi .....	40
Şekil 3.11. H120 sentezi tepkimesi .....	41
Şekil 3.12. H130 sentezi tepkimesi .....	42

Şekil 3.13. H140 sentezi tepkimesi .....	43
Şekil 5.1. H110 FT-IR spektrumu .....	50
Şekil 5.2. H110 1H-NMR spektrumu.....	50
Şekil 5.3. H110 13C-NMR spektrumu .....	50
Şekil 5.4. H110 kimyasal yapısı .....	51
Şekil 5.5. H120 FT-IR spektrumu .....	52
Şekil 5.6. H120 1H-NMR spektrumu.....	53
Şekil 5.7. H120 13C-NMR spektrumu .....	53
Şekil 5.8. H120 kimyasal yapısı.....	54
Şekil 5.9. H130 FT-IR spektrumu .....	54
Şekil 5.10. H130 1H-NMR spektrumu.....	55
Şekil 5.11. H130 13C-NMR spektrumu .....	56
Şekil 5.12. H130 kimyasal yapısı .....	56
Şekil 5.13 H140 FT-IR spektrumu .....	57
Şekil 5.14. H140 1H-NMR spektrumu.....	57
Şekil 5.15. H140 13C-NMR spektrumu .....	58
Şekil 5.16. H140 kimyasal yapısı .....	58
Şekil 5.17. Ligandların tautomerleşmesi .....	59
Şekil 5.18. H111 FT-IR spektrumu .....	61
Şekil 5.19. H112 FT-IR spektrumu .....	61
Şekil 5.20. H113 FT-IR spektrumu .....	62
Şekil 5.21. H121 FT-IR spektrumu .....	62
Şekil 5.22. H122 FT-IR spektrumu .....	63
Şekil 5.23. H123 FT-IR spektrumu .....	63
Şekil 5.24. H131 FT-IR spektrumu .....	64
Şekil 5.25. H132 FT-IR spektrumu .....	64

Şekil 5.26. H133 FT-IR spektrumu .....	65
Şekil 5.27. H141 FT-IR spektrumu .....	65
Şekil 5.28. H142 FT-IR spektrumu .....	66
Şekil 5.29. H143 FT-IR spektrumu .....	66
Şekil 5.30. Komplekslerin kimyasal yapısı .....	67







## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Bazı azol bileşikleri.....	15
---	----





## EKLER DİZİNİ

Ek 1. H110, H111, H112, H113 ligand ve komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri ve elementel analiz verileri .....	77
Ek 2. H120, H121, H122, H123 ligand ve komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri ve elementel analiz verileri .....	77
Ek 3. H130, H131, H132, H133 ligand ve komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri ve elementel analiz verileri .....	79
Ek 4. H140, H141, H142, H143 ligand ve komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri ve elementel analiz verileri .....	80



## 1. GİRİŞ

Koordinasyon kimyası, bütün kimya bilim dallarının kesiştiği bir noktada bulunan bir daldır. Bundan dolayı da koordinasyon kimyasının gelişmesi kimyanın diğer dallarının gelişmesine bağımlı kalmış ve gecikmiştir. Özellikle valans sayısı teorisi koordinasyon kimyasının gelişmesini uzun yıllar engellemiş daha sonra A.Werner tarafından bu sorun aşılmıştır. Bir katyonun valans sayısının yanı sıra bir de koordinasyon sayısının olabileceği gösterilmiştir. Kimyasal bağlar üzerinde ortaya atılan görüşlerin çoğalması (Pauling'in bağlar teorisi gibi), enstrümental analiz metotlarının gelişmesi ve koordinasyon kimyasında kullanılabilir hale gelmesi, atom pillerinin ve roketlerin yapımlarında yeni ve daha saf maddelere ihtiyaç duyulması, susuz ortam tepkimelerinin gelişmesiyle beraber koordinasyon kimyası hızla gelişmiştir. Ayrıca hemoglobin, klorofil, sitokrom gibi hayati önemi olan maddelerin birer koordinasyon bileşiği olmasının koordinasyon kimyasının önemi daha da arttırmıştır (Gündüz, 2005).

Koordinasyon kimyasının, biyolojik bileşiklerin yapılarındaki önemi, sanayideki kullanım oranının ve alanının günden güne artması, son zamanlarda kanser araştırmalarında özellikle *vic*-dioksim komplekslerinin antitümör etkilerinin bulunması, bitkilerin klorofil renk maddesine benzerliğinden dolayı biyolojik yapıların aydınlatılmasında kullanılması gibi etkenlerden dolayı önemi günden güne artmaktadır (Chakravorty, 1974).

Bir merkez atomunun (M), ligand (L) olarak adlandırılan farklı sayılarda atom veya atom gruplarınca koordine edilmesiyle oluşan bileşiklere koordinasyon bileşikleri veya kompleksleri denilmektedir. Merkezi atom çoğunlukla pozitif yüklü geçiş elementlerinden oluşurken, ligandlar ise anyonik veya moleküler haldedirler (Ölmez ve Yılmaz, 1998).

Metal komplekslerindeki ligandların, doğrudan metale bağlı olan atomuna donör (verici) atom olarak adlandırılır. Komplekslerde daha çok geçiş metalleri bulunur. Ligand olarak kloro ( $Cl^-$ ), siyano ( $CN^-$ ) ve nitro ( $NO_2$ ) anyonları veya aqua ( $H_2O$ ), amin ( $NH_3$ ) gibi nötral moleküller bulunabilir (Gündüz, 2005).

Oksim ve hidrazonlar endüstride, ilaç sanayisinde ve özellikle de tıp alanında günümüzde birçok hastalığın tedavisinde aktif olarak kullanılmaktadır. Özellikle

vic-dioksim komplekslerinin antitümör etkileri olduğu bilinmektedir. İlk defa anti-bakteriyel aktiviteleri ile dikkat çekmiş olan hidrazonlarda ise bu özelliklerinin anlaşılmasından sonra farmakolojik özellikleri üzerinde çok sayıda çalışma yapılmıştır. Günümüzde hidrazinler, hidrazonlar ve mono- ve di-oksimler (özellikle vic-dioksimlerle) ile ilgili yapılan çalışmalar olmasına rağmen; hidrazinlerin vic-dioksimlerle oluşturduğu türevlerin etkilerine ilişkin çok az sayıda çalışma bulunmaktadır.

Oksimler, karbonil oksijeni, azometin ve imin nitrojeni gibi birçok potansiyel bağlanma bölgesine sahiptir. Metallerle azot veya oksijen atomları üzerinden farklı şekillerde koordinasyon bağı yaparak geçiş metallerinin çoğu ile kararlı koordinasyon bileşikleri verirler (Macit vd., 2000). Bunların Cu(II), Ni(II) ve Co(II) tuzlarıyla  $M(\text{Oksim})_nX_2$  (n: 2, 4, X:Cl) tipinde kompleksler verdiği bilinmektedir (Canpolat ve Kaya, 2002).

Oksimler ve onların metal kompleksleri potansiyel uygulamalarda, reaktiflik örneklerinde ve onların zengin fizikokimyasal özelliklerinden dolayı tıp alanında, biyoorganik sistemlerde katalizlerde, elektrokimyasal ve algılayıcı olarak (Kandaz vd., 2002) elektrooptikal sensörlerde mevcut uygulamaları, geniş fizikokimyasal reaktivite özellikleri açısından büyük ilgi görmektedirler. Oksim ligandlarının kanser araştırmalarında özellikle antitümör etkilerinin bulunması, bitkilerin klorofil renk maddesine benzerliğinden dolayı biyolojik yapıların aydınlatılmasında kullanılması bu bileşiklerin önemini artırmıştır (Abele vd., 2004). Günümüzde halen oksimlerle (özellikle vic-dioksimlerle) ve onların çeşitli metallerle kompleks oluşum reaksiyonları ve kullanımları ile ilgili yoğun çalışmalar sürmektedir.

Aynı şekilde pirazolonların optik lazer kaydedici sistemleri, lazer yazıcı sistemleri vb. ileri teknolojilerde kullanılabilmeleri yanısıra önemli farmakolojik ve biyolojik aktiflikleri bulunmaktadır. Pirazolonlar, antiinflamatuvar maddeler, (Hiremath, 2002), antipiretikler (Souza, 2002) ve protein kinazların inhibitörleri (Bianchini, 2012) gibi biyolojik ve farmakolojik özellikler sergilemesi dolayısıyla birçok alanda kullanılan heteroaromatik yapılardır. Son zamanlarda pirazolon türevleri, antiprion bileşikler olarak da kullanılmaktadır (Kimata, 2007).

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. Azo Boyar Maddeler

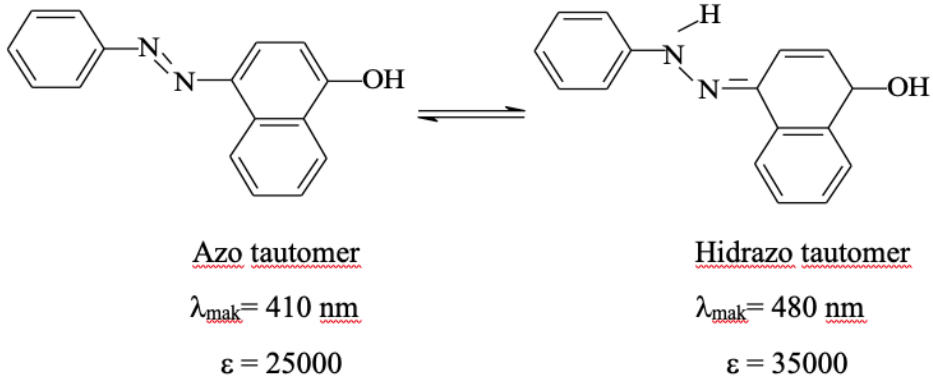
Boyarmaddeler, tekstilde sıklıkla kullanıldığı gibi saç, gıda, deri, kâğıt, kozmetik ve plastik gibi maddeleri renklendirmede kullanılan organik bileşiklerdir. Kimyasal yapılarına göre azo, nitro ve nitrozo, polimetin, arilmetin, aza  $\square 18 \square$ annulen, kükürt ve karbonil boyar maddeleri olarak gruplara ayrılan organik boyar maddelerin en önemli ve nicel olarak en fazla olanı azo boyar maddeleridir.

Azoboyarmaddeler yapılarındaki kromofor grup olan azo ( $-N=N-$ ) grubuyla karakterize edilir. Azogrubundaki azot atomları,  $sp^2$ hibritleşmesi ile karbon atomlarına bağlanır. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından bir tanesi aromatik (benzen, naftalen ve türevleri) veya heterohalkalıdır ise enolleşebilen alifatik zincire bağlı bir grup olabilir. Bundan dolayı molekül en az bir aril grubu içerir. Azoboyarmaddeleri  $Ar-N=N-R$  (R: Aril, heteroaril veya enolleşebilen alkil) şeklinde gösterilebilir.

#### 2.1.1. Azo-HidrazonTautomerisi

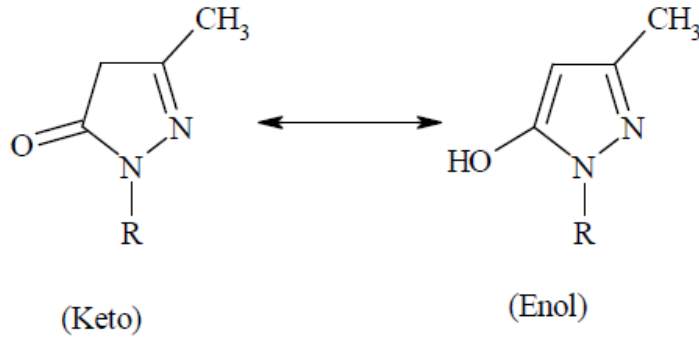
Molekül içinde  $\sigma$  bağı göçü ile birbirine dönüşebilen özel yapı izomerlerine tautomer denir. Tautomerler rezonans sınır formülleri olmayıp, enerji düzeyleri birbirine çok yakın olan ve atomların yer değiştirmeleri ile birbirine dönüşebilen izomer bileşiklerdir. Proton tautomerisinde, bir proton ayrılır ve yine aynı molekülün başka bir atomuna bağlanır. Bu olayın tautomeri adını alabilmesi için oksijen veya azota bağlı protonların tautomerisi gibi kolay ve hızlı olması gerekir. Keto-enol, imin-enamin, nitrozo-oksım ve azo-hidrazo çok bilinen tautomerlerdir (Uyar, 1981).

o-, p-Hidroksiazobileşiklerinin önemli bir özelliği de azo-hidrazotautomerisi göstermeleridir. Hangi bileşikte hangi tautomerik yapının daha baskın olduğunu bilmek çok önemlidir. Çünkü azo ve hidrazotautomerlerin renkleri, boyama güçleri ve haslık özellikleri farklıdır. Genellikle hidrazo yapısı, azo yapısından daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yapar ve daha iyi boyama gücüne sahiptir. 4-fenilazo-1-naftoldeki azo-hidrazotautomerlerin absorpsiyon maksimumları ve  $\square$  değerleri aşağıda verilmiştir (Zollinger, 1991).



Şekil 2.1. Azo-hidrazon tautomerisi

5-Pirazolon türevleri iki tautomerik yapıda bulunabilirler. Katı fazda ve birçok çözücü içinde 5-pirazolon formunda bulunmakta iken, DMSO, etanol ve su içinde 5-hidroksipirazolon formunda bulunmaktadır (Zollinger, 1991).



Şekil 2.2. Keto-enol tautomerleşmesi

Azo-hidrazontautomerik dengesi bileşiğin yapısından başka, uygulandığı çözücü, sıcaklık ve pH'ya, elektronik ve sterik etkiye, uygulanan maddenin hidrofobik veya hidrofilik gibi etkenlere bağlıdır.

Boyarmadde ve çözücü arasındaki molekül içi hidrojen bağları tautomeride hangi yapının baskın olacağı konusunda belirleyici biri etkindir. Yapılan çalışmalara göre hidrazon formunun azo formuna göre daha kararlı olduğu belirlenmiştir.



Hidrazon formundaki molekül içi hidrojen bağları, hidrazon formunu daha kararlı hale getirdiği görülmüştür.

### 2.1.2. Metal Kompleks Boyar Maddeler

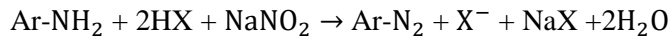
Co, Cr, Cu ve Ni metal iyonları kullanılarak belirli gruplara sahip azo boyar maddelerin reaksiyonu sonucu oluşan kompleks yapılarıdır. 1:1 ve 1:2'lik oranlarda kompleksler oluşabilir. Krom kompleksleri yün, poliamid; bakır kompleksleri pamuk ve deri boyama işlerinde sıklıkla kullanılır (Başer ve İnanıcı, 1990).

### 2.1.3. Azo Boyar Maddelerin Sentez Yöntemleri

Azo bileşiklerinin sentezinde kenetleme reaksiyonu, aminlere nitro bileşiklerin katılması, nitro bileşiklerin indirgenmesi ve amino bileşiklerin oksidasyonu gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bunlardan en önemlisi diazolan aromatik aminlerin kenetleme reaksiyonlarıdır (Başer ve İnanıcı, 1990).

#### 2.1.3.1. Diazolama tepkimeleri

Bir birincil aromatik aminin sulu çözeltisi 0-5 °C' de NaNO<sub>2</sub> ile tepkimesi sonucu diazonyum tuzu elde edilir.



(Ar: Aril X: Cl, Br, NO<sub>3</sub>, HSO<sub>4</sub>)

Şekil 2.3. Diazolama tepkimesi

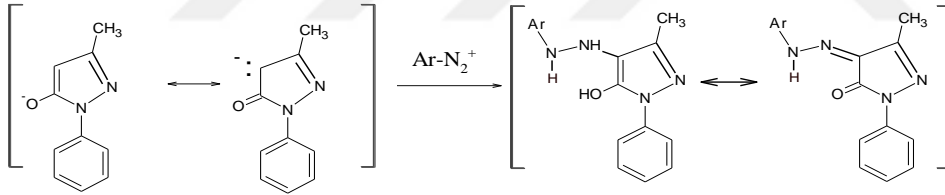
Diazolama tepkimesinde aminin nitrozolanması temel basamaktır. İkincil alifatik ya da aromatik aminlerde nitrozolandırma tepkimesi bu basamakta durur. Birincil aminlerle, oluşan nitrozaminler hızla diazonyum iyonuna dönüşür. Nitrozolama türü ortamın asitliğine bağlı olarak değişir. Diazonyum iyonu bu tepkimede Lewis asitidir. Protonlanan nitroz asitten, sadece derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibi kuvvetli asidik ortamda nitrozonyum katyonu (NO<sup>+</sup>) oluşur (Başer ve İnanıcı, 1990).

Diazolama tepkimelerinde aromatik birincil amin gruplarına anilin, sübstitüe anilin bileşikleri, naftilamin, naftilamin sülfon asitleri ve diaminler örnek olarak verilebilir (Başer ve İnanıcı, 1990).

### 2.1.3.2. Kenetleme tepkimeleri

Azo boyar maddeleri bir diazonyum bileşiği ile kenetlenme bileşeninin tepkimesi sonucunda sentezlenmektedir. Diazonyum iyonları zayıf elektrofilik reaktifler oldukları için  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-NHR$  vb. elektron-donör sübstitüentler taşıyan aromatik bileşikler ile tepkime verirler. Bu tür bileşikler kenetleme bileşeni olarak kullanılırlar (Başer ve İnanıcı, 1990).

Enol tipi kenetlenme bileşeni olan piridondan (Ertan ve Eyduran, 1995) ve pirazolondan (Metwally vd., 2012) bazı azo boyarmaddeleri diazo-kenetlenme yöntemiyle sentezlenmiştir.



Şekil 2.4. Enol-keto tipi kenetlenme bileşeni pirazolondan türevinin diazo-kenetlenme tepkime mekanizması

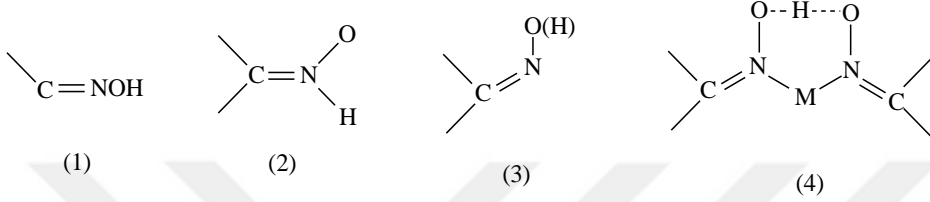
## 2.2. Oksimler

Yapısında karbon-azot çifte bağı içeren, aldehit ve ketonların hidrosilaminle tepkimeleri sonucu oluşan oksimler, oksi ve imin kelimelerinin türetilmesiyle meydana gelen gruplardır.

### 2.2.1. Oksimlerin Özellikleri

Oksimler, sudaki çözünürlükleri düşük, genellikle renksiz ve orta derecede eriyen katılardır. Sadece molekül ağırlığı düşük olanlar uçucu özelliğe sahiptirler (Kamata vd., 1995). Yapılarındaki hidroksil grubunda bulunan protondan dolayı zayıf asidik özellik gösterirler. Alifatik oksimlerin asitliği molekül ağırlığı ile ters

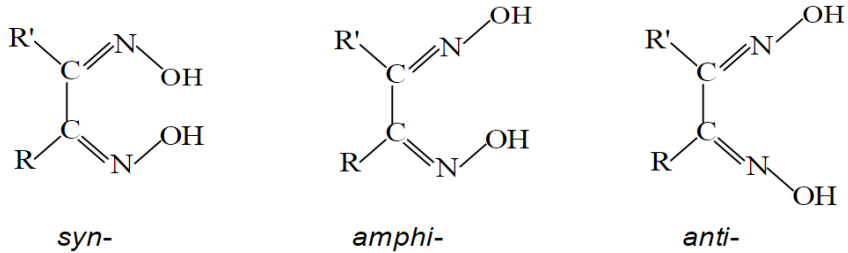
orantılı değişir. Aromatik oksimlerde ise aromatik halkaya bağlı sübstitüentlere bağlı olarak asitliği değişmektedir (Migrdichian, 1957).



Şekil 2.5. Oksimlerin genel gösterimi

Bileşikteki oksim grubu sayısına göre; mono, di, tri, tetraoksim olarak bulunabilmekte ve bu şekilde isimlendirilmektedir. Koordinasyon kimyasında ligand olarak sıklıkla monooksimler ve *vic*-dioksimler tercih edilir. Bileşikte iki oksim grubu da komşu karbonlarda bulunuyorsa bu oksimlere komşu anlamına gelen *vicinal*, kısaca *vic*-dioksimler denilmektedir (Demetęül ve Serin, 2008).

*vic*-Dioksimlerde, O-H gruplarının birbirine göre konumları ve isimlendirilmesi Şekil2.6'da gösterilmiştir. Birbirlerine dönüşüm enerjileri genelde az olduğundan, bu formları (*syn*-, *anti*- ve *amphi*-) ayrı ayrı izole etmek oldukça zordur. Ancak bazı formları ayırmak mümkün olabilmektedir. Yapılan çalışmalarda elde edilen yeni *vic*-dioksim türevlerinden çok az bir kısmında *anti*- ve *amphi*-formu ayrılabilmiş ve spektroskopik olarak karakterize edilebilmiştir. Çeşitli makrosiklik halka ihtiva eden çok sayıdaki *vic*-dioksim bileşiklerinde, genellikle en kararlı olan, *anti*- form izole edilebilmiştir (Bekaroğlu, 1990).



Şekil 2.6. *vic*-Dioksimlerde geometrik izomeri

Oksimlerin yapısındaki -OH grubunun C=N etrafındaki pozisyonu geometrik izomeriye neden olmaktadır. C=N grubu etrafında dönme zorluğu olduğundan dolayı bu izomerlerin ayrı ayrı izole edilebilmektedir. Oksimler uzun süre ışık ve

havadan korunmadığında ve kuvvetli ısıtılarda bozunmaya uğrarlar. Örneğin benzofenonoksim ısıtıldığı zaman bozularak azot, amonyak, benzofenon ve imine ayrışır.

### 2.2.2. Oksimlerin Kullanım Alanları

Oksimlerde ve eczacılıkta hem son ürün, hem de ara ürün olarak kullanılmaktadır. Bazı oksim ve oksimlerin çeşitli oksialkil ve amino türevleri fizyolojik ve biyolojik açıdan çeşitli özellikler gösterdikleri, ayrıca motor yağlarının, boyaların, epoksit reçinelerinin, lastiklerin bazı özelliklerinin iyileştirilmesinde kullanıldıkları bilinmektedir.

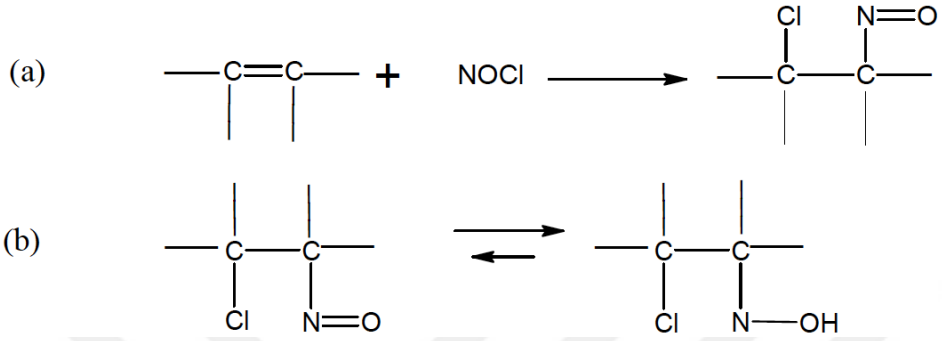
Sanayide kullanılan birçok polimer maddenin yüksek sıcaklığa, ışığa, darbeye, gerilmeye vb. etkilere dayanıklı hale getirilebilmesi için oksimler kullanılmaktadır.

Oksimler boyar maddeler için ara ürünler, yakıtlarda oktan miktarının artırılmasında, manyetik teyp bantlarının yapısında, değerli metallerin geri kazandırılmasında, tatlandırıcılarda, parfümlerde ve kozmetik nemlendiricilerde kullanılmaktadır (Kurtoğlu ve Serin, 2006).

Oksim bileşikleri, şelat oluşturabilme, oksijen tutma, biyolojik olarak kendiliğinden parçalanabilme gibi özellikleri yanında motor yağlarında korozyonu önleyici madde olarak amidoksimler kullanılır. Benzamidoksimin ve süksinik diamidoksimin gümüş tuzları fototermografik özellikler gösterir. Kısmen amidoksimlenmiş poliakrilonitril liflerinin boya tutma kapasitesini arttırdığı görülmüştür.

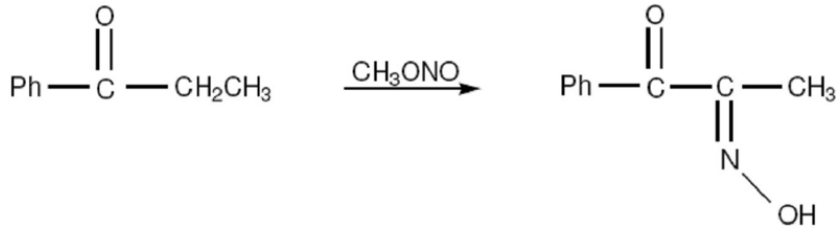
### 2.2.3. Oksimlerin Bazı Sentez Yöntemleri ve Tepkimeleri

Olefinlere NOCl katılmasında her zaman ilk ürün  $\beta$ -halonitrozo bileşiğidir, fakat bu yalnızca birbirini izleyen C ve N atomları varlığında ve hidrojen atomu yok ise (a) stabildir. Eğer var ise (b) nitrozo bileşiği oksime tautomerize olur (Constantinos vd., 2006).



Şekil 2.7. Olefinlere NOCl katılması

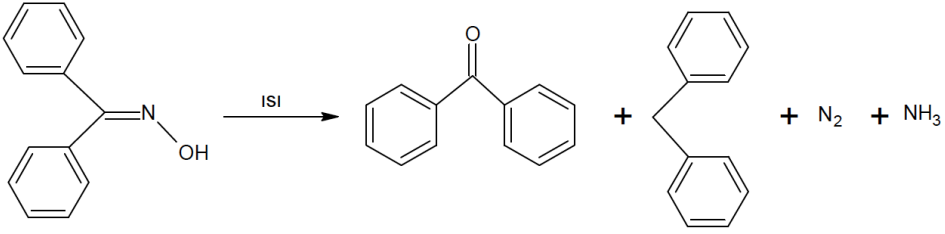
Nitrolama yöntemi  $\alpha$ -keto oksimlerin sentezinde kolay uygulanan bir yöntemdir. Aktif metilen grubu içeren bileşiklerden yararlanarak Şekil 2.8' teki tepkime gerçekleşir (Burakevich vd.,1971).



Şekil 2.8. Nitrolama yöntemiyle oksim sentezi

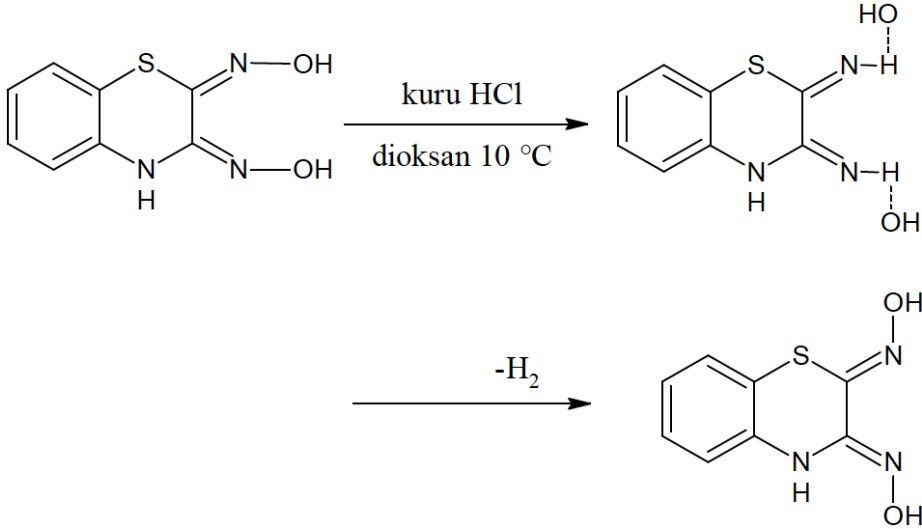
Oksimlerin en bilinen tepkimelerinden biri Beckman çevrilmesidir. Burada ketoksimler asitler ile etkileştirilerek amide dönüşürler. Beckman çevrilmesinde en çok sülfürik asit, polifosforik asit ve fosfor pentaklorür gibi maddeler reaktif olarak kullanılırlar.

Oksimler oldukça kararlı bileşikler olmasına rağmen, uzun süre ışık ve hava ile etkileşimi sonrasında, karbonil ve azotlu organik maddeler oluşturarak bozunurlar. Kuvvetli ısıtmalar da bozunmalara neden olur. Örneğin benzofenonoksimin ısıtma sonucu benzofenon ve imine ayrışmasıdır.



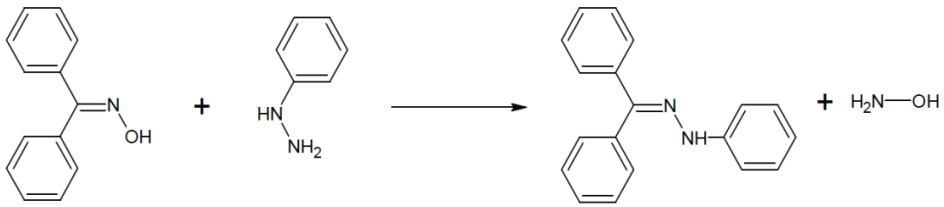
Şekil 2.9. Oksimlerin ısı ve ışık etkisiyle bozunması

Oksimlerin tuzları, kuvvetli mineral asitlerle olan tepkimesiyle oluşurlar. Bu tuzlar kolaylıkla izole edilebilirler. Asit varlığında izomer dönüşümlerini görmek mümkündür. *amphi*- İzomer HCl ile etkileştirildiğinde *anti*- izomerine dönüşür (Gök ve Serin, 1988).



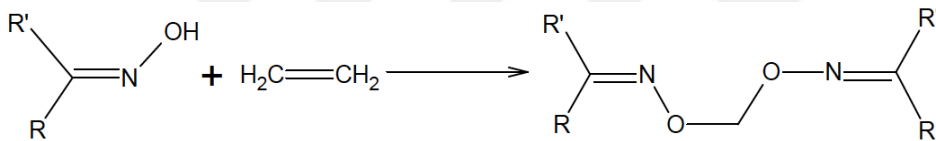
Şekil 2.10. *amphi*- İzomerin *anti*- izomere dönüşüm tepkimesi

Nükleofilik özellikteki birçok reaktif oksimlerle tepkime verebilir. Fenilhidrazin nükleofili ile tepkime denge halinde olsa bile reaktifin fazlası kullanılır ve denge bozulur. □-hidroksilaminonitril, oksimlerin siyanür asit ile reaksiyonu sonucu oluşur (Macit, 1996).



Şekil 2.11. Oksimlerin nükleofillerle tepkimeleri

Ketoksimler, diklormetanla kondenzasyon tepkimeleri sonucu metilen dioksimleri verirler. Tepkimede, palladyum (II) ve potasyum süperoksit (KO<sub>2</sub>) veya potasyum karbonat (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) katalizör olarak kullanılır (Hosokawa et al., 1980).



Şekil 2.12. Kondenzasyon tepkimesi

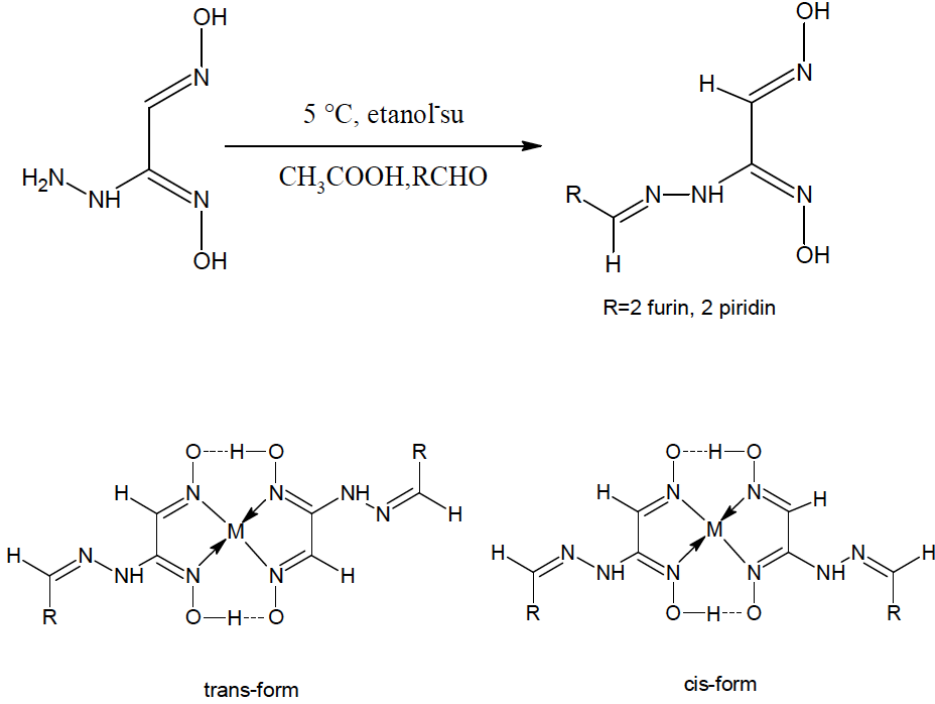
### 2.3. Hidrazonlar

Hidrazonlar aldehit veya keton türevidir ve türetildikleri aldehit veya ketonun sonuna hidrazon kelimesi getirilerek adlandırılır. Karbamil hidrazonlar, özel bir durumdur ve genel olarak semikarbazonlar olarak adlandırılırlar. □-Diketonların bis- hidrazonları genel olarak osazon olarak bilinir.

Hidrazinin iki mol karbonil bileşiği ile tepkimesindenoluşan hidrazonlar, azinler (aldazinler ve ketazinler) olarak da adlandırılırlar. Bu tip bileşikler karbonil bileşiğinin sonuna azin kelimesi getirilerek; asetonazin □(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=N-N=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>□ asetaldehitazin (phCH=N-N=CHph) gibi aldazin ve ketazin son eklerini kullanılarak adlandırılabilir.

Hidrazinlerin aldehit ve ketonlarla hidrazidhidrazon yapısında bileşikler verdikleri, bunlardan özellikle izonikotinik asit hidrazidinden (izoniazid) hidrazid hidrazon yapısında birçok türevin hazırlanmış olduğu bilinmektedir. Hidrazonlar eser metal iyonlarının spektrofotometrik ve fluorometrik açıklanmasında şelatligandlar olarak kullanılmaktadır (Sarıkavaklı, 2017).

Sarıkavaklı ve İrez (2005), üç yeni (*anti*-glioksim hidrazin, *anti*-2-*pridinaldehitglioksim hidrazon* ve *anti*-2-furankarboksialdehitglioksim hidrazon) *vic*-dioksim ligandı ve bu ligandların Ni(II), Co(II) ve Cu(II) metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Mononükleer komplekslerde metal-ligand oranı 1:2 olarak tespit etmişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarını elementel analiz, IR,  $^1\text{H-NMR}$ , UV-Visible spektral ile aydınlatmışlardır.



Şekil 2.13. Sarıkavaklı ve İrez tarafından sentezlenen üç yeni *vic*-dioksim ligandı ve metal kompleksleri

### 2.3.1. Hidrazonların Özellikleri

Basit alkil hidrazon türevleri genellikle sıvıdır. Alkil grubundaki karbon zinciri küçükse, suda çözünür. Örneğin, formaldehit dimetilhidrazonun erime noktası 103 °C ve 730 mmHg basınç altındaki kaynama noktası 72 °C'dir. Fenilhidrazonlar genellikle katıdır. Alifatik olan fenilhidrazonların birçoğunun erime noktası düşüktür. Azinler ise, genellikle oda sıcaklığında katı halde bulunurlar.



Hidrazonun oluşumu, çifte bağ oluşumunda rol oynayan azotun bazikliğini azaltır. Aynı şekilde, imin oluşumu da aminlerin bazlık kuvvetini azaltır. Bu yüzden, fenilhidrazonlar ve semikarbazonlar, kendilerini meydana getiren hidrazinlerden ve semikarbazitlerden daha zayıf bazlardır.

### 2.3.2. Hidrazonların Kullanım Alanları

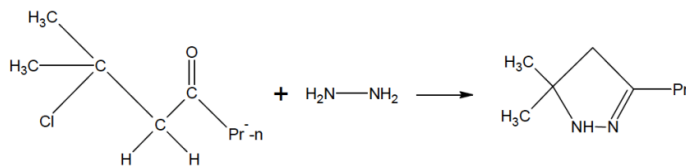
Hidrazonların polimerler için plastikleştirici, stabilizör, antioksidan ve polimerleşme başlatıcıları olarak kullanım alanları mevcuttur. Spektrofotometrik, florimetrik, gravimetrik ve potansiyometrik uygulamaların yanında, indikatör ve spot testi reaktifi olarak da kullanılmaktadır.

Ayrıca hidrazonlar zararlı bitkileri, böcek ve kemirgenleri öldüren ve bitkilerin gelişimini düzenleyen ilaçların yapımında ve çeşitli hastalıkların tedavisinde sıklıkla kullanılırlar (Singh 1982, Goyal 1992). Örneğin; tüberküloz, cüzzam, lösemi, zihinsel rahatsızlıklar, kötü huylu tümörler gibi rahatsızlıkların teşhis ve tedavisinde kullanılmaktadır (Buu-Hoi vd., 1953).

### 2.3.3. Hidrazonların Bazı Sentez Yöntemleri

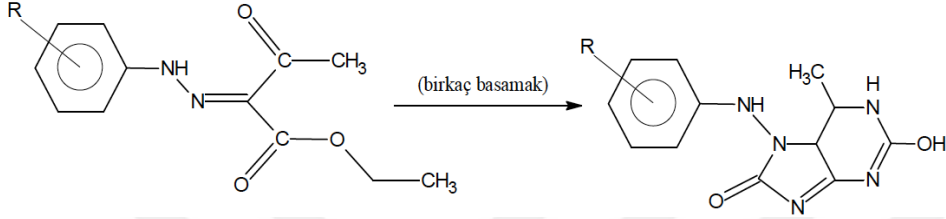
Bir keton ve aldehitin bir hidrazin ( $H_2NNH_2$ ) ile KOH varlığında tepkimesi sonucu imin oluşma tepkimesi ilk olarak 1911 yılında birbirinden bağımsız olarak Ludwig Wolff ve N.M. Kishner tarafından bulunmuştur. Bu yöntem bir keton ve aldehiti alkana çevirmek için geçerli bir yöntemdir.  $R_2C = O \rightarrow R_2CH_2$  Wolff-Kishner reaksiyonu  $240\text{ }^\circ\text{C}$ ' de gerçekleşir. Oda sıcaklığında tepkimenin gerçekleşmesi için çözücü olarak dimetilsülfoksit kullanılması gereklidir.

$\beta$ -Haloketonlar hidrazin ile beş üyeli halkalı hidrazonları verirler (Overberger vd., 1966).



Şekil 2.14.  $\beta$ -Haloketonların hidrazin ile tepkimesi

Antibiyotik yapımında kullanılan pürin türevi, hidrazon bileşiğinden elde edilmiştir (Sharma vd., 2004).

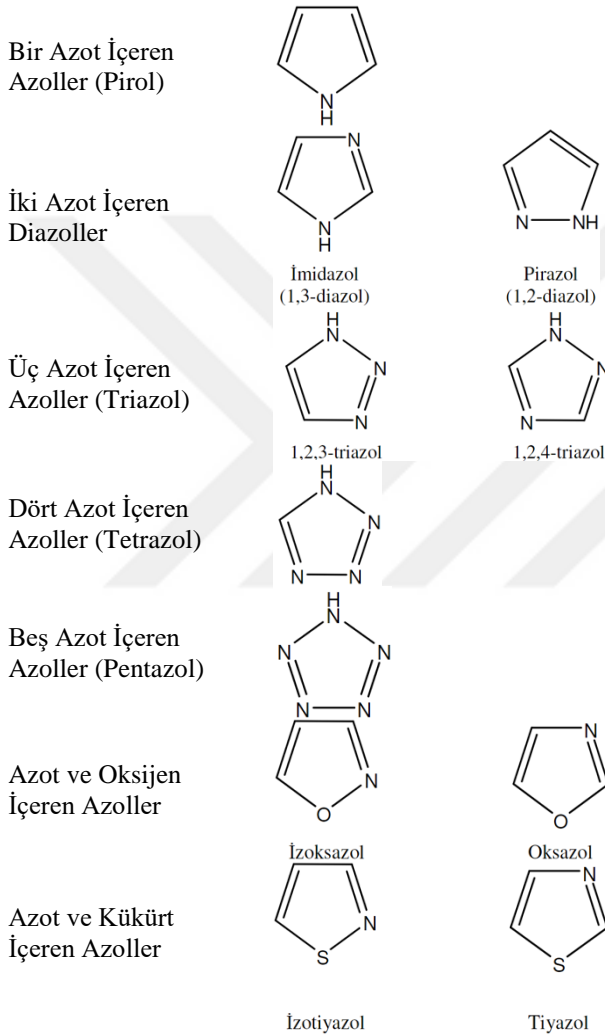


Şekil 2.15. Pürin türevinin hidrazon bileşiğinden elde edilmesi

## 2.4. Pirazoller

Heteroksiklik bileşikler, halkada bulunan karbon atomlarının dışında (N, S veya O vb.) en az bir atom bulduran yapılarıdır. Azol bileşikleri, beş atomlu heterosiklik yapıda hidrojen atomuna bağlı en az bir azot atomu içeren bileşiklerin genel ismidir. Azot atomuyla birlikte oksijen içeren bileşiklere oksazol, kükürt içeren bileşiklere tiyazol denilir. Beşli halkada iki hetero-atom mevcutsa diazol, üç hetero-atom mevcutsa triazol, dört hetero-atom mevcutsa tetraazol ve beş hetero-atom mevcutsa pentazol olarak isimlendirilirler. Bazı azol bileşikleri Çizelge 2.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Bazı azol bileşikleri



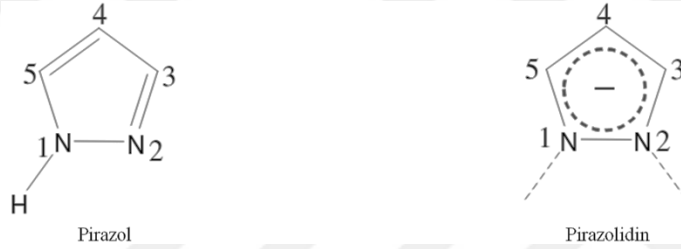
### 2.4.1. Pirazollerin Özellikleri

Pirazoller birbirine komşu iki azot atomu içeren 5 üyeli aromatik halkalı, renksiz, bazlık özelliği az, suda çözünebilir, eterde çözünmeyen kararlı bileşiklerdir. Erime noktası 70 °C, kaynama noktası 188 °C'dir.

Yakın zamanlara kadar pirazol halkasının doğada mevcut olmadığı düşünülmüştür. İlk doğal pirazol türevi (3-n-nonyl pirazol) Houttuynia Cordata (Tropikal Asya'da

pipraceae ailesine ait bir bitki)'dan izole edilip, antimikrobiyal aktivitesi incelenmiştir (Koyuncu, 2003).

Pirazoller termal ve hidrolitik olarak oldukça kararlı bileşiklerdir. Ligand olarak pirazollerin iki numaralı konumundaki azot atomu ile metallere bağlanabilirler. Pirazol bileşiklerinin deprotonasyonu ile pirazolid iyonu oluşur ve pirazolid iyonu iki azot atomu ile beraber koordinasyona katılabilir (Şekil 2.16).



Şekil 2.16. Pirazol ve pirazolidin yapısı

Pirazol bileşiklerinin yapısında fazlaca  $\pi$ -elektronları mevcuttur. Azot atomu elektronegatifliğinden dolayı halka elektronlarını kendisine doğru çeker. Bunun sonucunda 3 ve 5 numaralı pozisyonlarda bulunan karbonlar kısmen elektropozitif olur. Böylece pirazol yapısı nükleofilik katılmalara uygun hale gelir (Eicher vd., 2003).

Pirazolün bağ açıları ve uzunlukları Şekil 2.17’de gösterilmiştir.

Bağ uzunlukları (Å)

$$N_1-N_2 = 1.349$$

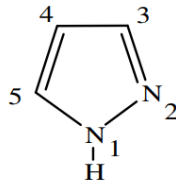
$$N_2-C_3 = 1.331$$

$$C_3-C_4 = 1.416$$

$$C_4-C_5 = 1.373$$

$$C_5-N_1 = 1.359$$

$$N_1-H = 0.998$$



Bağ açıları (°)

$$C_5-N_1-N_2 = 113.1$$

$$N_1-N_2-C_3 = 104.1$$

$$N_2-C_3-C_4 = 111.9$$

$$C_3-C_4-C_5 = 104.5$$

$$C_4-C_5-N_1 = 104.1$$

Şekil 2.17. Pirazolün bağ açıları ve uzunlukları

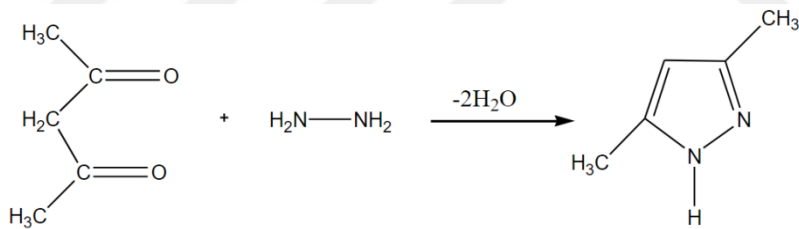
#### 2.4.2. Pirazollerin Kullanım Alanları

Genel olarak pirazol kimyasında güçlü gelişmeler olmasına rağmen pirazol türevi bileşiklere gösterilen ilgi 70’li yıllara kadar sınırlı kalmıştır (Halcrow, 2005). Aril

pirazoller, önemli biyolojik ve farmakolojik özellikleri olduğundan dolayı birçok bileşiğin sentezlenmesinde kullanılırlar. Geçmişte pirazol türevleri lokal anestezi ve yatıştırıcı ilaçlarında sıklıkla kullanılırken, günümüzde tümör ve kanser tedavisinde kullanılmaları için çalışmalar sürmektedir. Ayrıca sara nöbetlerine karşı, antidepresan, antienflamatuar, ateş düşürücü, mide salgılarını arttırıcı, eklem iltihaplarını önleyici, antibakteriyal, bitki öldürücü, mantar öldürücü, pestisit, boyar madde, güneşten koruyucu madde ve analitik ayıraç olarak çok çeşitli kullanım alanları oldukça fazladır.

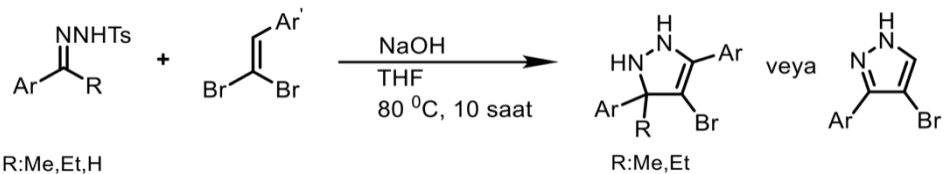
### 2.4.3. Pirazollerin Bazı Sentez Yöntemleri ve Tepkimeleri

Bir asidin varlığında hidrazin ya da mono sübtitue hidrazin ile  $\beta$ -diketon reaksiyonunu sonucu pirazol sentezlenebilir. Bu metot simetrik olmayan  $\beta$ -diketonların kullanımında, izomerik pirazol oluşumu nedeniyle simetrik olmayan pirazol türevi sentezlemek için uygun değildir.



Şekil 2.18. Hidrazin ve ketonlardan pirazol sentezi

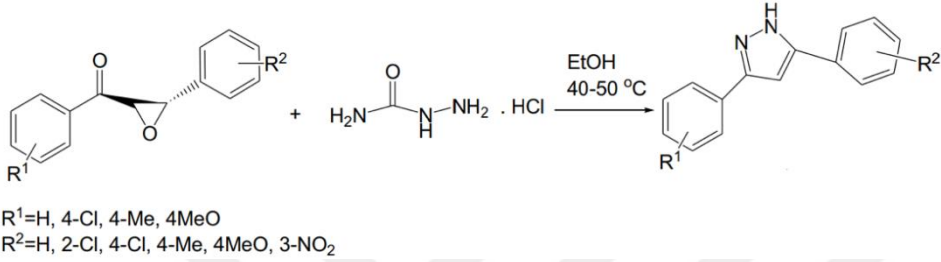
1,3-Dipolar diazo bileşikleri ile alkinil bromürlerin tepkimesi sonucu, bazik ortamda yüksek verimle 3,5-diaril-4-bromo-1H-pirazoller sentezlenir (Sotelo vd., 2013).



Şekil 2.19. Azo bileşiklerinden pirazol sentezi

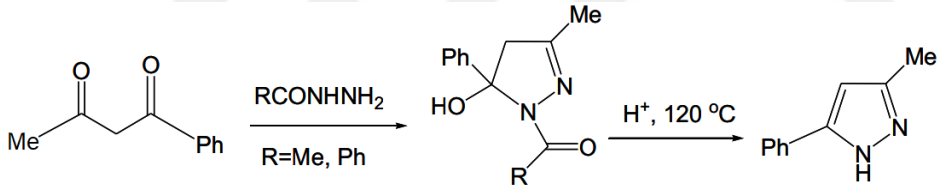
3,5-Diaril-1H-pirazol serisinin sentezinde hidrazin hidratın yüksek toksik etkisinden daha güvenli ve kolay bir yol olan semikarbazit hidroklorür tuzu

kullanılarak  $\alpha$ -epoksi ketonlarla tepkimesi kullanılabilir (Nikpour ve Beigvand, 2008).



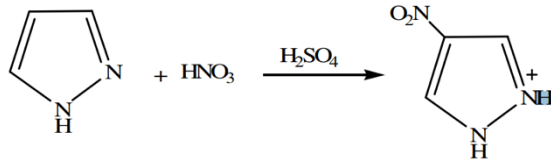
Şekil 2.20. Semikarbazit hidroklorür tuzundan pirazol sentezi

3-Metil-5-fenil-pirazollerin ya da tautomerik karışımı halinde bulunan bileşiklerin sentezinde simetrik olmayan 1,3-diketonlar ile asetilhidrazin türevlerinin tepkimesi yolu kullanılabilir (Wang ve Qin, 2004).



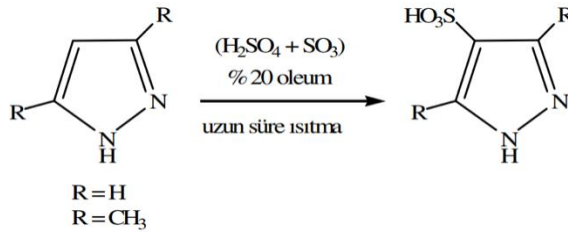
Şekil 2.21. Asetilhidrazin ve diketonlardan pirazol sentezi

Pirazoller sülfürik asit ve derişik nitrik asit karışımıyla tepkimeye girmesi sonucu 4 numaralı konumdan nitrolanma gerçekleşir.



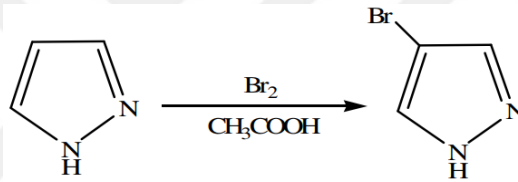
Şekil 2.22. Pirazollerin nitrolanması

Pirazollerin sülfolanması kuvvetli tepkime şartları altında 4 numaralı konumdan sülfonik asit grubunun katılmasıyla gerçekleşir (Gupta vd., 1998).



Şekil 2.23. Pirazollerin sülfolanması

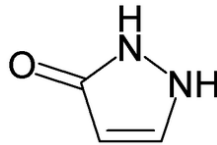
Pirazoller, kloroform ya da asetik asit içerisinde brom ile tepkimesi sonucu 4 numaralı konumdan bromlanabilirler (Gupta vd., 1998).



Şekil 2.24. Pirazollerin brom ile tepkimesi

## 2.5. Pirazolonlar

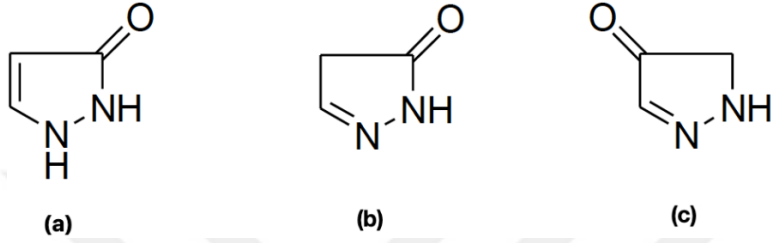
Pirazol (1,2-diazol) halkasına bir karbonil grubunun eklenmesiyle beş üyeli bir laktam halkası olan pirazolonlar elde edilirler (Ekekwe vd., 2012). Pirazolonlar, iki komşu azot içeren beş üyeli hetero atomlu halkalı bileşiklerin okso türevleri olarak da tanımlanabilirler. Pirazolonların basit formülü,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$  şeklindedir (Şekil 2.25). Pirazolon kimyası Ludwig Knorr'un 1883 yılındaki fenilhidrazin ile asetoasetik ester tepkimesiyle başlamaktadır (Knorr, 1883). Günümüzde ise boya ve farmasotik alanlarında önemli ekonomik değere sahiptir.



Şekil 2.25. Pirazolonun yapısı

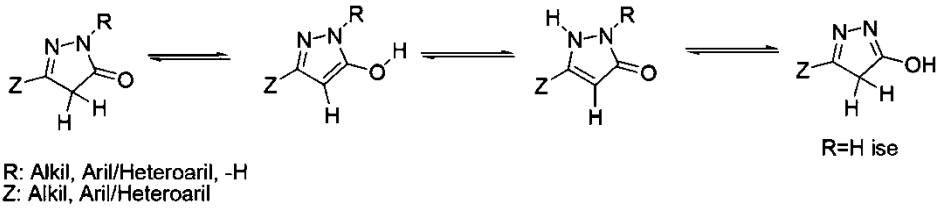
Pirazolonlar yapısındaki oksijen atomu ve çift bağ konumuna göre farklı formlarda bulunurlar. Ayrıca bu formların farklı tautomerik yapıları mevcuttur. Örneğin 3-

pirazolin-5-on (a), 2-pirazolin-5-on (b), 2-pirazolin-4-on (c) yapıları Şekil 2.26'da gösterilmiştir.



Şekil 2.26. Farklı pirazolon yapıları

Pirazolonların 3-pirazolin-5-on bileşikleri ilaç sektöründe oldukça çok çalışılmaktadır. Bu bileşiklerden *N*-süstitüe pirazolon türevleri üç farklı tautomerik formda; azot üzerinden süstitüe olmayan türevler ise dört farklı tautomerik formda bulunabilmektedir (Şekil 2.27) (Metwally vd., 2012).



Şekil 2.27. Pirazol-5-on muhtemel tautomerik yapıları

### 2.5.1. Pirazolonların Özellikleri

Pirazolonlar hem asidik hem de bazik karakteri olan bileşiklerdir. Genellikle zayıf asidik karakterleri baskın olduğu için kuvvetli bazlarla titre edilebilmektedirler. Birçok pirazolon sulu alkali çözeltilerde kolaylıkla çözünebilmektedir. Düşük molekül ağırlığına sahip pirazolonlar sıcak suda çözünebilirken, yüksek molekül ağırlığına sahip pirazolonlar ise birçok organik çözücüde çözünebilmektedir.

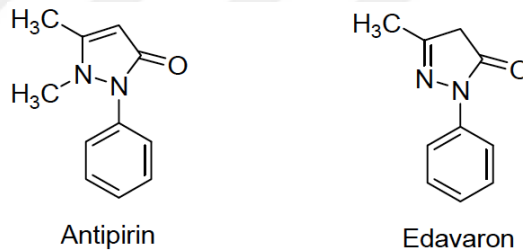
Pirazolon bileşiklerinin kompleks oluşturma özelliği de vardır. Karbonilin oksijen atomu sayesinde metal iyonlarına koordine olabilmektedirler (Resmi vd., 2013).



## 2.5.2. Pirazolonların Kullanım Alanları

Pirazolonlar boya sektöründe, farmasötik alanda, tarım ilaçlarında ve az da olsa plastik sanayisinde kullanım alanları mevcuttur.

Tıbbi amaçlarla kullanılan antipirin ve edavaron pirazolon türevleridir (Şekil 2.28). Pirazolonlar analjezik, antibakteriyel, antifungal, antienflamatuar, antimikrobiyal, antidiyabetik, antihiperglisemik ve anksiyolitik gibi çok farklı biyolojik özellikler gösterirler. Bu özelliklere fenazon (Antipirin), aminopirin (Piramidon), propilenazon (İzopropilfenazon), noraminopirin metansülfonat sodyum (Novalgin), fenilbütazon (Butazolidin), nifenazon (Nicopyron) oksifenbütazon (Tanderil), morazon (Tarugan), izopirin ve piperilon örnek olarak gösterilebilir. Hemen hemen bütün bu bileşiklerin ana maddesi, 2-konumundan metillenmiş 1-fenil-3-metil-5-pirazolondur (Metwally vd., 2012).



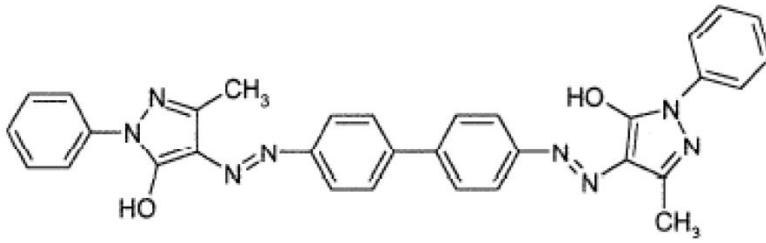
Şekil 2.28. Antipirin ve edavaron yapıları

Pirazolonlar boya ve pigment alanlarında da sıklıkla kullanılırlar. Pirazolon pigmentleri genel olarak arilid sarı tipi ve disazo tipi olarak 2 tipte mevcuttur (Karcı ve Ertan, 2002). Disazopirazolonlar yapı olarak diarilid pigmentlerine benzerler, farklı olarak bir pirazolon halkası eklenmiş halidir. Pirazolon pigmentleri sarı, turuncu ve kırmızı renk aralığını içerir. İlk pirazolon pigmenti 1884 yılında Ziegler ve Lochner tarafından sentezlenen PY100 (Tartrazin Sarısı)'dür (Ziegler ve Locher, 1887).

Endüstriyel açıdan önemli olan pirazolon boyaalarının büyük bir kısmı azo boyaalarıdır. Pirazolon molekülü, iyi renk mukavemeti, ışık haslığı ve diğer olumlu özellikler sergileyen azo boyaaları ve pigmentleri vermek üzere 4 numaralı konumundan diazonyum bileşikleriyle birleşmektedir (Metwally vd., 2012).

Pirazolonlar deri ve yün boyamada kullanılmalarının yanı sıra, pamuklu boyalar, sentetik pigmentler, plastikler için pigmentler ve boyalar için ön madde olarak da kullanılmaktadır. Böylece pirazolonlar hemen hemen tüm boya tipleri arasında bulunur. Yün boyalar için hem pirazolonda hem de kenetleme bileşiklerinde sübstitüent olarak sülfö ve karboksil grupları kullanılır. Pirazolon türevlerinin kromlu kompleksler oluşturabilmesi, krom boyaların üretiminde kullanılmasını sağlamıştır (Metwally vd., 2012).

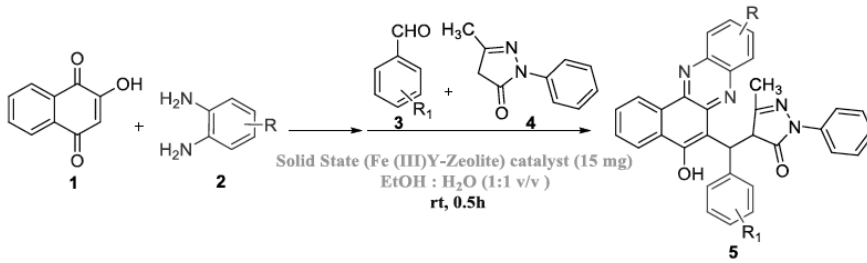
Birçok pirazolon pigmentinden sadece birkaçı ticari olarak kullanılmaktadır. Örnek olarak PO13 (21110), PO34 (21115), PR37 (21205), PR38 (21120), PR41 (21200) ve PR111 gösterilebilir. Pirazolonlar iyi ışık haslığına ve uygun çözücü haslığına sahiptir. Amerika Birleşik Devletleri'nde pirazolon turuncusu olarak bilinen PO13 (Şekil 2.29), ressamlar tarafından yaygın olarak kullanılmaktadır (Karcı ve Ertan, 2002).



Şekil 2.29. PO13 yapısı

Kandhasamy vd. (2017), sentezledikleri hidroksibenzofenazin pirazolon bileşikleri ile nano lifli matrislerin kansere özgü tanı ve tedavisi için biyolojik aktivitelerini incelemişlerdir. Sentezlenen tüm hidroksibenzo[a]fenazin pirazol-5(4H)-on türevleri insan kanser hücreleri kullanılarak antikanser aktivitesi açısından taranmıştır. Sentezlenen bileşiklerden (5a–5p) ve 5i (BPP)'nin sitotoksisiteyi arttırdığı ve antikanser aktivite sergiledikleri gösterilmiştir. Aynı zamanda sentezlenen bileşiklerden bpp (5i) yüklü phb-pcl nanofibroz scaffold yapımı gerçekleştirilmiştir ve in vitro, kontrollü ilaç salınımı sergilediği gözlemlenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin antimikrobiyal aktiviteleri incelendiğinde *P. aeruginosa*, *S. typhi*, *E. coli* ve MRSA bakterilerine karşı belirgin olarak antibakteriyel etki gösterdikleri gözlemlenmiştir.



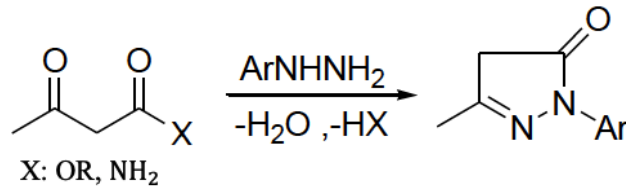
Şekil 2.30. Hidroksibenzo[a]fenazin pirazol-5(4*H*)-on türevlerinin sentezi

### 2.5.3. Pirazolonların Bazı Sentez Yöntemleri ve Tepkimeleri

Günümüzde pirazolonların sentezleriyle ilgili çalışmalar devam etmekte olup bazı sentez yöntemleri aşağıda belirtilmiştir.

#### 2.5.3.1. 1-Aril-3-metil-5-pirazolonların sentezi

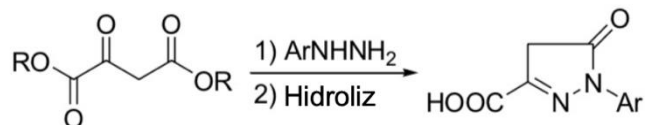
Aril hidrazinler ile asetoasidik ester ya da asetoasetamitlerin tepkimesiyle endüstriyel 1-aril-3-metil-5-pirazolonlar sentezlenir (Kalluraya vd., 2001).



Şekil 2.31. 1-Aril-3-metil-5-pirazolonlar sentezi

#### 2.5.3.2. 1-Aril-5-pirazolon-3-karboksilik asitlerin sentezi

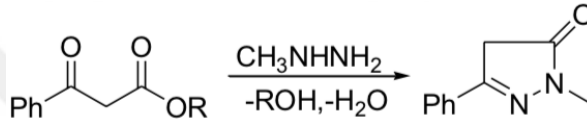
Metil pirazolon veren asetoasetik ester ve asetoasetamitlerin yanı sıra, karboksilik asit içeren pirazolon türevlerinin sentezlenebilmesi için dietil oksalasetat önemli hale gelmiştir (Metwally vd., 2012).



Şekil 2.32. 1-Aril-5-pirazolon-3-karboksilik asit sentezi

### 2.5.3.3. 3-Aril-1-metil-5-pirazolonların (izopirazolonlar) sentezi

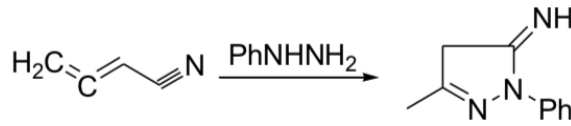
1-Aril-3-metil-5-pirazolonlardaki aril ve metil gruplarının yapıdaki pozisyonlarının değişimiyle izopirazolonlar meydana gelmektedir. Etil-3-okso-3-fenilpropionat ile metil hidrazinin ısıtılmasıyla 214 °C' de eriyebilen 1-metil-3-fenil-5-pirazolon elde edilebilir (Carpino, 1958).



Şekil 2.33. 3-Aril-1-metil-5-pirazolonlar sentezi

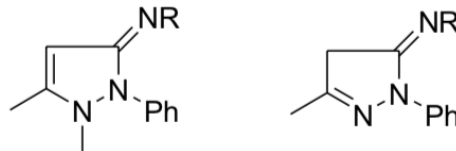
### 2.5.3.4. İminopirazolonların sentezi

Bütadiennitril ile fenil hidrazinin metanolde ve daha sonradan hidroklorik asit ile ısıtılmasıyla 1-fenil-3-metil-5-iminopirazolonlar sentezlenebilir (Metwally vd., 2012).



Şekil 2.34. 1-Fenil-3-metil-5-iminopirazolon sentezi

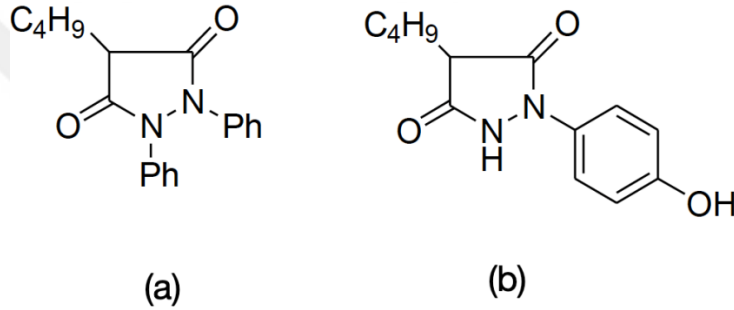
Bir diğer yöntem olarak 5-kloropirazolyum klorürlerin amonyak veya aminlerle tepkimesi gösterilebilir. Fosfor oksiklorür ile antipirinin reaksiyonu sonucu 5-kloro-2,3-dimetil-1-fenilpirazolyum klorür oluşur. Bu bileşik amonyum veya aminlerle makul bir sıcaklıkta ısıtılırsa imino bileşiklerine dönüşür. Yüksek sıcaklıklarda ise metil grubunun ayrılmasıyla yine imino bileşikleri oluşur (Metwally vd., 2012).



Şekil 2.35. İminopirazolon bileşikleri

### 2.5.3.5. Diokspirazolidinlerin sentezi

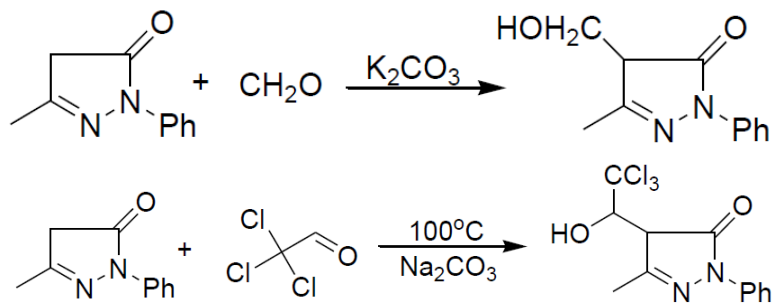
Dietil maleat ile hidrobenzenin sodyum etoksit varlığında kondenzasyonu ile 1,2-difenil-3,5-pirazolidindion elde edilir. Aşağıdaki bileşikler 4-bütül-1,2-difenil-3,5-pirazolidindion (fenilbütazon) (a) ve 4-bütül-1-(4-hidroksifenil)-2-fenil-3,5-pirazolidindion (oksifenbütazın) (b), pirazolidindion gruplarıdır.



Şekil 2.36. Diokspirazolidin bileşikleri

### 2.5.3.6. Kondenzasyon tepkimeleri

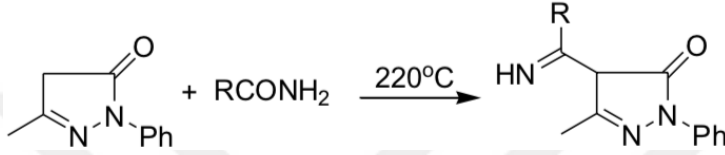
Pirazolonlar aldehit ve ketonlarla 4 numaralı karbon atomundan (C4) tepkimeye girerler. Tepkime şartlarına bağlı olarak mono ve bipirazolon türevlerinin her ikisi de tepkime verebilir. Formaldehit ve kloral gibi aktif aldehitlerden su molekülü ayrılmaz ve aldol benzeri ara ürünler izole edilebilir.



Şekil 2.37. Kondenzasyon tepkimeleri

### 2.5.3.7. Amitlerle tepkimeleri

3-Metil-1-fenil-2-pirazolin-5-on yüksek sıcaklıkta çeşitli amitlerle (formamit, asetmit vb.) kondenzasyon tepkimesi verir (Metwally vd., 2012).

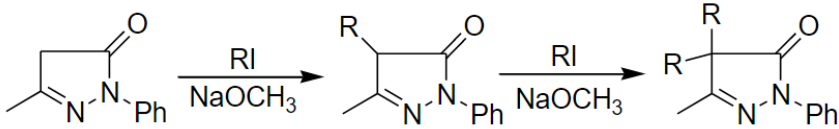


Şekil 2.38. Pirazolonların amitlerle tepkimeleri

### 2.5.3.8. Alkilleme tepkimeleri

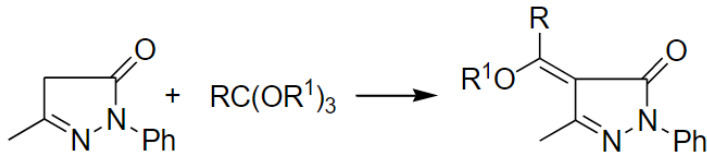
Pirazolonlar reaksiyon şartlarına ve alkil grubunun etkinliğine göre 4 numaralı karbonundan, 2 numaralı azotundan veya oksijen atomundan alkilleme tepkimeleri verebilmektedir.

Pirazolonlar reaktif halojen atomuna sahip bileşiklerle 4 numaralı karbonundan alkilleme tepkimesi verir. 3-Metil-1-fenil-2-pirazolin-5-on bileşiği alkil iyodür ve sodyum metoksit ile tepkimesinden 4-alkil türevleri oluşur. Ortamda aşırı alkil iyodür varlığında ise 4,4-dialkil türevleri oluşur (Knorr, 1887).



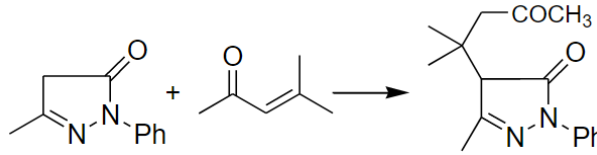
Şekil 2.39. Pirazolonların alkilleme tepkimeleri

Pirazolonlar orto esterler ile 4 numaralı karbonundan alkillenirler (Metwally vd., 2012).



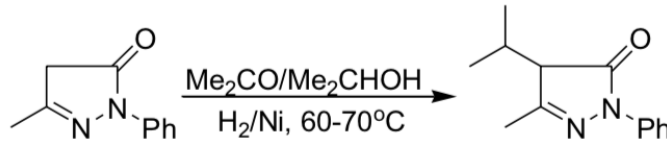
Şekil 2.40. Pirazolonların orto- esterle alkillenmesi

$\alpha$ ,  $\beta$ - Doymamış ketonlar 2-pirazolin-5-on ile Michael katılması tepkimesini verirler (Johnson, 1947).



Şekil 2.41. Pirazolonların Michael katılma tepkimeleri

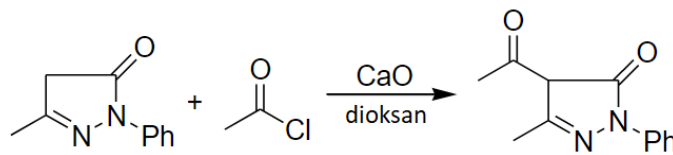
3-Metil-1-fenil-2-pirazolin-5-on izopropil alkol ve aynı anda 60-70 °C ve 1,5 atm’ de Raney nikeli (veya kobalt) kullanılarak asetonla 4-izopropil-3-metil-1-fenil-2-pirazolin-5-on bileşiğini verir (Metwally vd., 2012).



Şekil 2.42. Pirazolonların izopropil alkol ile alkilleme tepkimeleri

### 2.5.3.9. Açılma tepkimeleri

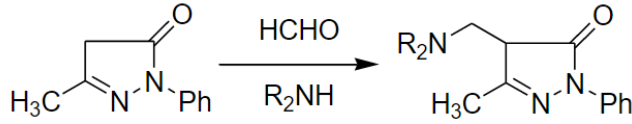
Asetil klorür ve kalsiyum oksit dioksan varlığında 1,3-disübstitüe-5-pirazolonlarla çok hızlı gerçekleşen açılma tepkimesi verirler (Jensen, 1959).



Şekil 2.43. Pirazolonların açılma tepkimeleri

### 2.5.3.10. Mannich tepkimeleri

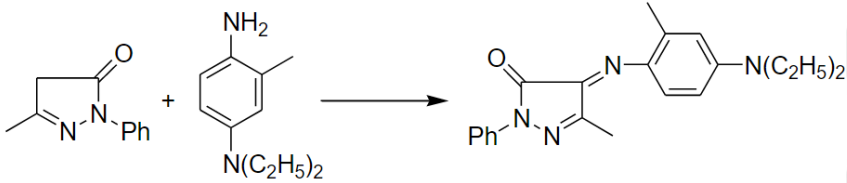
2-Pirazolin-5-on’ un ikincil aminler ile formaldehit varlığında Mannich tepkimesi sonucu 4-dialkil aminometil türevlerine karşılık gelen bileşikler oluşturur (Dube vd., 2014).



Şekil 2.44. Pirazolonların Mannich tepkimeleri

### 2.5.3.11. Aromatik aminlerle tepkimeleri

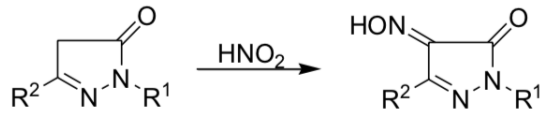
AgO<sub>2</sub> gibi yükseltgeyici reaktiflerin varlığında *N,N*-dietil-3-metilbenzen-1,4-diamin ile 3-metil-1-fenil-2-pirazolin-5-on' un kolay aminleme tepkimesi sonucunda 4-arilimino-2-pirazolin-5-on bileşiğini oluşturur (Metwally vd., 2012).



Şekil 2.45. Pirazolonların aromatik aminlerle tepkimeleri

### 2.5.3.12. Nitröz asit ile tepkimeleri

Pirazolonlar nitröz asit ile tepkimeye girerek oksim benzeri nitrozo türevlerini oluşturur. Bu bileşikler oksimino izomerleri olarak bulunabilirler. Ayrıca bu bileşikler açık sarıdan koyu kırmızıya kadar güçlü renklerdedir. Nitröz asit ile 2-pirazolin-5-on Knorr tarafından tepkimeye sokulmuş, 4-oksimino-2-pirazolin-5-on olduğu görülmüştür (Knorr, 1887).

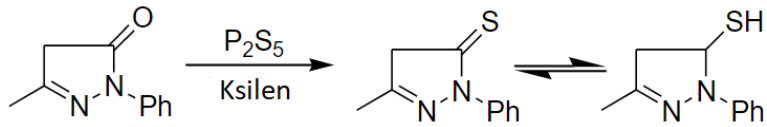


Şekil 2.46. Pirazolonların nitröz asit ile tepkimeleri

### 2.5.3.13. Fosfor pentasülfür ile tepkimeleri

Difosfor pentasülfür ile 3-metil-1-fenil-2-pirazolin-5-on 130-150 °C civarında sülfürleme tepkimesi gerçekleşir. Bu tepkime 3-metil-1-fenil-2-pirazolin-5-on' un tiyol formunun hazırlanması için sıklıkla kullanılan bir yöntemdir (Stoermer, 1907).

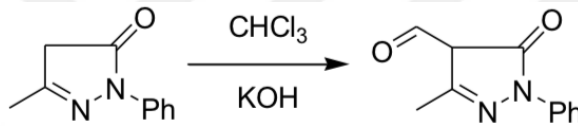




Şekil 2.47. Pirazolonların fosfor pentasülfür ile tepkimeleri

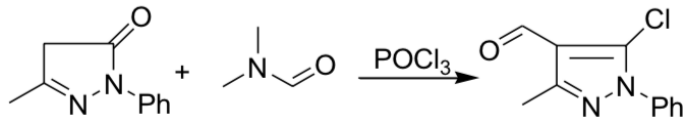
### 2.5.3.14. Formilleme tepkimeleri

3-Metil-1-fenil-2-pirazolin-5-on bileşiğinin formilleme tepkimesi Reimer-Tieman şartları ( $CHCl_3/KOH$ ) altında gerçekleşerek 3-metil-1-fenilpirazol-4-karbaldehit oluşturur (Emerson, 1943).



Şekil 2.48. Pirazolonların formilleme tepkimeleri

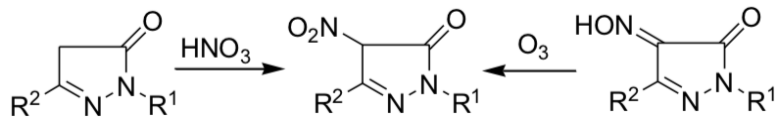
Diğer taraftan Vilsmaier-Haak formillemesinde, fosfor oksiklorür ve *N,N*-dimetilformamit ile 3-metil-1-fenil-2-pirazolin-5-on tepkimesi sonucunda kolaylıkla 5-kloro-3-metil-1-fenilpirazol-4-karbaldehit oluşur (Datterl vd., 2010).



Şekil 2.49. Pirazolonların fosfor oksiklorür ile formilleme tepkimeleri

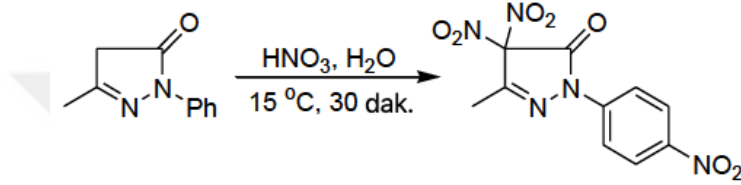
### 2.5.3.15. Nitrolama tepkimeleri

2-Pirazolin-5-on bileşikleri seyreltilmiş nitrik asit ile 4-nitropirazolonları oluşturur. Aynı şekilde 4-oksiminopirazolonlar ozonla yükseltgenerek yine 4-nitropirazolon tepkimesini verir (Curtius, 1912).



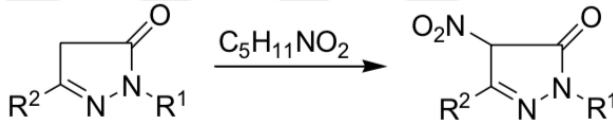
Şekil 2.50. 2-Pirazolin-5-on' un nitrolama tepkimeleri

Bir diğ er nitrolama tepkimesi 3-Metil-1-fenil-2-pirazolin-5-on' un, 15 °C' de yeteri kadar HNO<sub>3</sub> ile yarım saat boyunca etki ettirilmesiyle % 90 verimle beyaz renkli katı halde 3-metil-4,4-dinitro-1-(4-nitrofenil)pirazol-5-on' un oluşmasıdır (Bergman vd., 1999).



Şekil 2.51. 3-Metil-1-fenil-2-pirazolin-5-on' un nitrolama tepkimesi

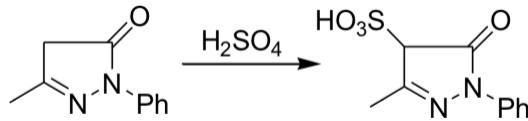
Bir diğ er yöntem olarak aseton varlığında veya birkaç gün boyunca amilnitrat ile 1,3-disübstitüe-2-pirazolin-5-on bileş iğ inin tepkimesi sonucu 4-nitropirazolon türevinin oluşması gösterilebilir (Metwally vd., 2012).



Şekil 2.52. Pirazolonların amilnitrat ile nitrolama tepkimesi

### 2.5.3.16. Sülf olama tepkimeleri

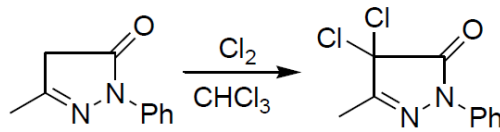
Kaufmann, 3-metil-1-fenil-2-pirazolin-5-on' un sülf ürik asit ile 4-sülf onik türevinin oluştuğ u sülf olama tepkimesini gerçekleştirmiştir (Kaufmann, 1941).



Şekil 2.53. Pirazolonların sülf olama tepkimesi

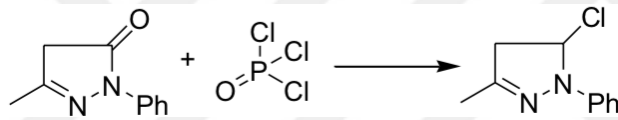
### 2.5.3.17. Halojenlenme tepkimeleri

3-Metil-1-fenil-2-pirazolin-5-on' un halojenlenmesi hemen hemen sadece 4 nolu konumdan gerçekleşir. Klor gazının kloroform çözeltilisinden geçirilmesiyle 4,4-dikloropirazolon elde edilmiştir (Knorr, 1887).



Şekil 2.54. Pirazolonların halojenlenme tepkimeleri

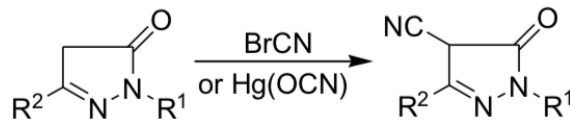
Pirazolonların iyot katılması sulu alkalın çözeltide potasyum iyodürle tepkimesi sonucu gerçekleşir. Bu tip bileşikler çok kararsız ve ışığa karşı duyarlı olup saf olarak elde edilmesi de oldukça zordur. Pirazolonlara 150 °C’ de basınç altında fosfor oksiklorür ile tepkimesi sonucu C=O bağının kırılmasıyla 5-kloropirazolon elde edilir (Eller vd., 2011).



Şekil 2.55. Pirazolonların fosfor oksiklorür ile halojenlenme tepkimesi

### 2.5.3.18. Siyanojen bromür ile tepkimeleri

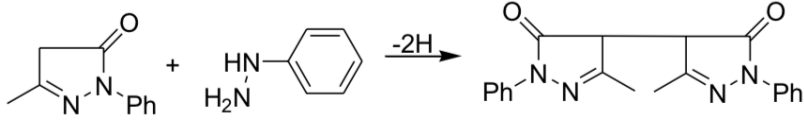
2-Pirazolin-5-onlara siyano grubunun katılması, alüminyum klorür veya Hg(OCN) varlığında siyano bromür ile tepkimesi sonucu 4 numaralı konumdan gerçekleşir ve 4-siyano-2-pirazolin-5-on türevlerini oluşturur. Eğer alkil grupları 4 numaralı konumda bulunuyorlarsa tepkimenin gerçekleşmesi daha zor olur (Metwally vd., 2012).



Şekil 2.56. Pirazolonların siyanojen bromür ile tepkimesi

### 2.5.3.19. Yükseltgenme tepkimeleri

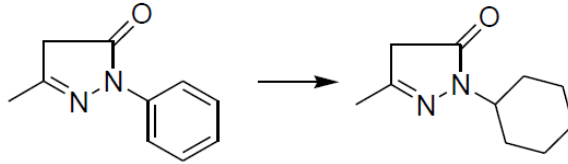
3-Metil-1-fenil-2-pirazolin-5-on fenil hidrazin, nitroz asit veya demir(III)klorür gibi zayıf yükseltgeyici maddelerin sınırlı miktarda kullanılarak gerçekleşen tepkimesi sonucu 4,4-bisarilmetilpirazolon oluşur (Heise ve Hintzmann, 2012).



Şekil 2.57. Pirazolonların yükseltgenmesi

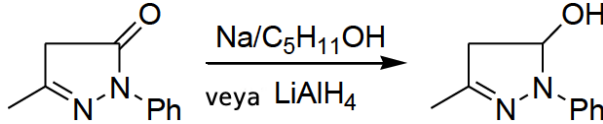
### 2.5.3.20. İndirgenme tepkimeleri

Pirazolon halkası indirgenme için oldukça kararlı bir yapıya sahiptir. Aromatik halkada bulunan mevcut süstitüe gruplar, heterosiklik halka indirgenmeden farklı koşullarda sikloheksil grubuna indirgenebilir (Metwally vd., 2012).



Şekil 2.58. Pirazolonların indirgenmesi

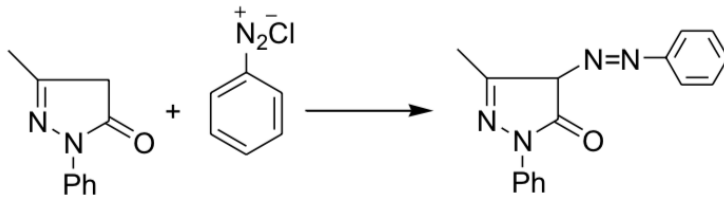
Sodyum amil alkol veya lityum alüminyum hidrür varlığında 2-pirazolin-5-on bileşiğinin karbonil grubunu 5-hidroksipirazolin türevlerine indirger (Metwally vd., 2012).



Şekil 2.59. Pirazolonların amil alkol ile indirgenmesi

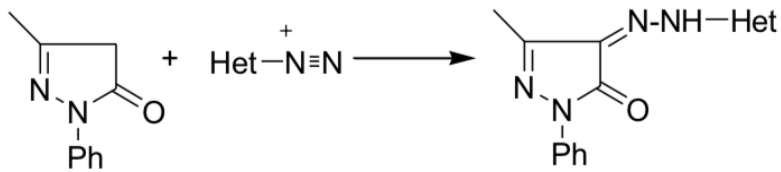
### 2.5.3.21. Diazonyum tuzlarıyla kenetlenme tepkimeleri

Diazonyum tuzları ile pirazolon molekülünün tepkimesi sonucunda arilazo grupları oluşur. 3-Metil-1-fenil-2-pirazolin-5-on' un diazonyum tuzuna bağlanması kolayca gerçekleşir ve ticari boyaların sentezinde geniş ölçüde bu tepkime kullanılır (Knorr, 1887).



Şekil 2.60. Pirazolonların diazonyum tuzuyla kenetlenme tepkimesi

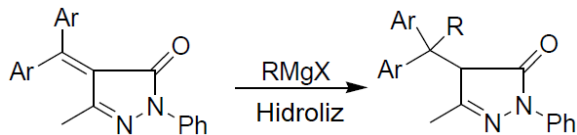
Bazı yeni 4-hetarilazo-3-metil-1-fenil-2-pirazolinon boyalarının sentezi, diazolanın 3-aminopiridin veya diazolanın 3-aminokinolin asitin 3-metil-1-fenil-2-pirazolin-5-on ile tepkimesi yoluyla gerçekleşir (Metwally vd., 2012).



Şekil 2.61. Pirazolonların 3-aminopiridin ile tepkimesi

### 2.5.3.22. Grignard reaktifleriyle tepkimeleri

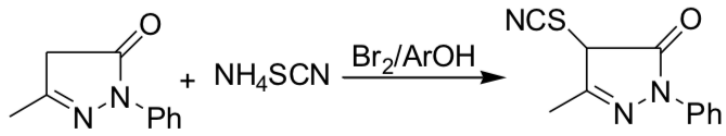
2-Pirazolin-5-on molekülünün 4-ariliden türevleri ile Grignard reaktifi 4-arilalkil türevlerini oluşturur (Mustafa vd., 1955).



Şekil 2.62. Pirazolonların Grignard reaktifi ile tepkimesi

### 2.5.3.23. Tiyosiyanatlama tepkimeleri

3-Metil-1-fenil-2-pirazolin-5-on bromür varlığında amonyum tiyosiyanat ile yeni ve son derece seçici tiyosiyatlanmaya maruz bırakılınca 3-metil-1-fenil-4-tiyosiyonato-2-pirazolin-5-on oluşturur (Metwally vd., 2012).



Şekil 2.63. Pirazolonların tiyosiyanatlama tepkimesi

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Riedel firmalarından temin edilmiştir. Ayrıca gerekli olan diğer maddeler laboratuvar şartlarında sentezlenmiştir.

##### 3.1.2. Kullanılan Cihazlar

**Fouirer Transform Infrared Spektrofotometresi:** Perkin Elmer Mattson 1000 FT-IR, Pamukkale Üniversitesi, DENİZLİ.

**<sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C- NMR Spektroskopisi:** 300-Mhz BrukerSpektrometer, İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi (İBTAM), MALATYA.

**Elemental Analiz:** İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi (İBTAM), MALATYA.

**Erime Noktası Tayin Cihazı:** Büchi SMP-20, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, AYDIN.

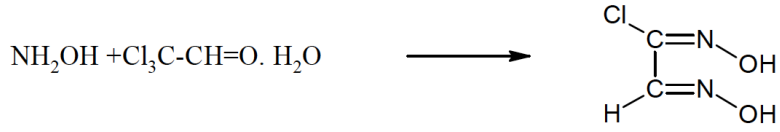
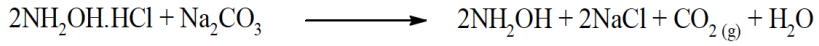
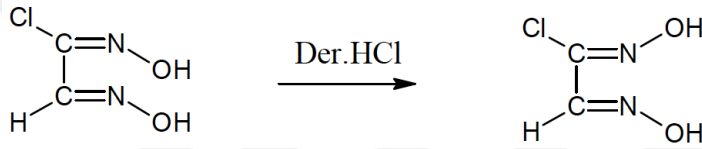
**Evaporatör:** Heidolph VV 2000, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, AYDIN.

**Magnetik Susseptibilite Cihazı:** Sherwood Sci., Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü, MUĞLA.

#### 3.2. Yöntem

##### 3.2.1. *amphi-* ve *anti-* Klorogliksim Sentezi

Kloralhidrat ile hidroksilaminhidroklorür' ün literatürde belirtilen metoda göre reaksiyona girmesi ile *amphi*-klorogliksim (Şekil 3.1) elde edildikten sonra bu maddenin derişik HCl asidi ile muamele edilmesi ile *anti*-klorogliksim (Şekil 3.2) sentezlendi (Raper, 1985; Karadeniz ve Bekaroğlu, 1983).

Şekil 3.1. *amphi*-Klorogliksim senteziŞekil 3.2. *anti*-Klorogliksim sentezi

Sentezlenen *amphi*- ve *anti*- klorogliksime ait sentez fotoğrafları Şekil 3.3 ve Şekil 3.4' de gösterilmiştir.

Şekil 3.3. Klor-*amphi*-gliksim sentezi

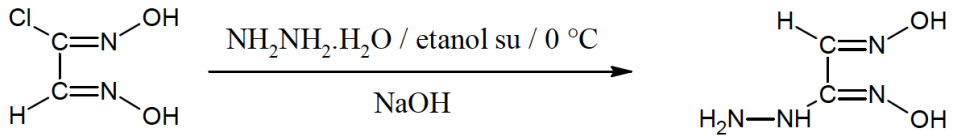




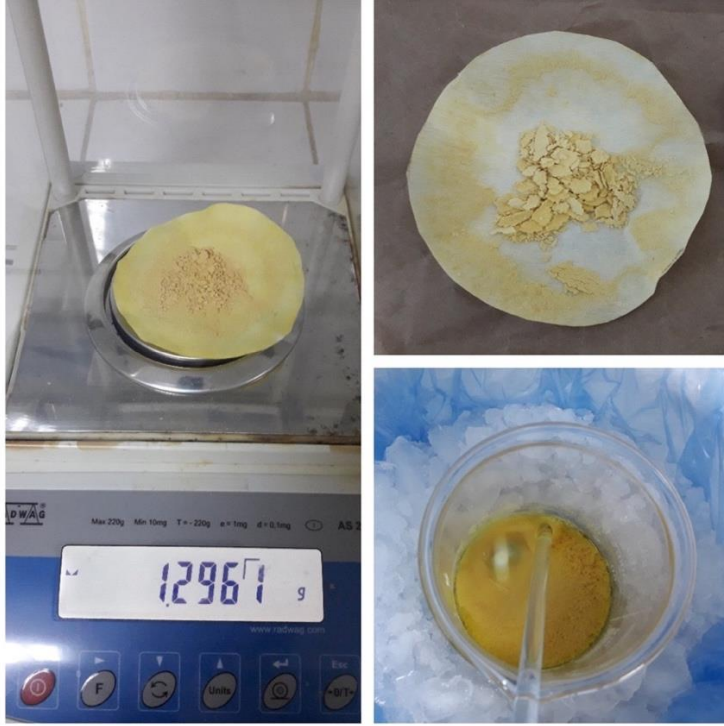
Şekil 3.4. Sentezlenen klor-*anti*-glioksım

### 3.2.2. *anti*-Glioksımhidrazin [(1*Z*,2*E*)-2-(hidroksiimino)etanhidroksi hidrazid] (GH<sub>2</sub>) Sentezi

Çıkış maddesi olarak kullanılan *anti*-glioksımhidrazin [(1*Z*,2*E*)-2-(hidroksiimino)etanhidroksi hidrazid] (GH<sub>2</sub>) literatürde belirtildiği şekilde sentezlenmiştir. *anti*-Klorogliksimin buz banyosu yardımıyla 0 °C' de bazik ortamda etanol-su (4:1) sisteminde hidrazin hidrat (Şekil 3.5) ile tepkimesi neticesinde *anti*-glioksımhidrazin sentezlendi (Sarıkavaklı ve İrez, 2005).

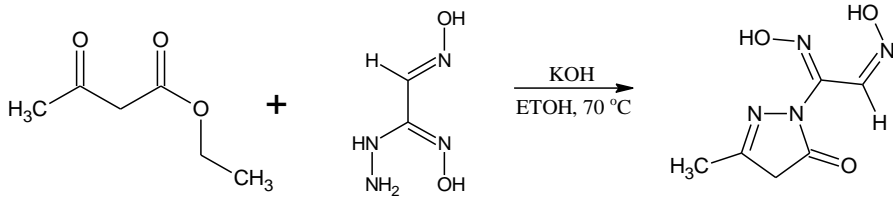


Şekil 3.5. *anti*-Glioksımhidrazin (GH<sub>2</sub>) sentezi

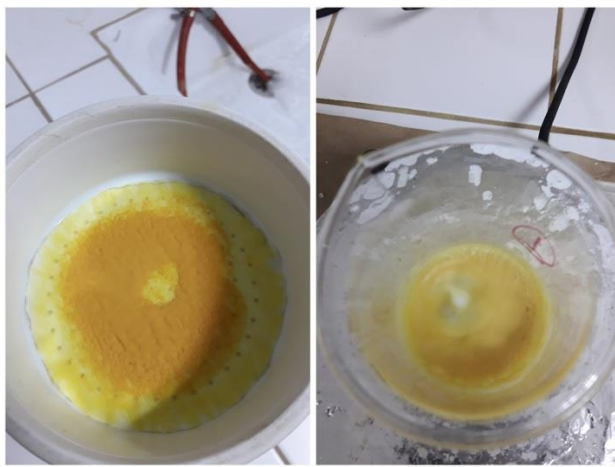


Şekil 3.6. *anti*-Glioksimhidrazin

Şener ve Karcı (2015)'nin belirttiği tepkime doğrultusunda  $\text{GH}_2$  ve etilasetoasetat, KOH ve etanol karışımında  $70\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tepkimeye girmesi ile pirazolon grubu taşıyan hidrazonoksim bileşiği sentezlenmiştir. Etil asetoasetat KOH varlığında sürekli karıştırma yapılarak damla damla *anti*-glioksim hidrazin çözeltisine eklenerek 30 dakika boyunca karıştırılır. Çözelti karışırken bir süre sonra çökmeye başlar. Sentezlenen 2-[(1Z,2Z)-N-hidroksi-2-(hidroksiimino)etanimidoil]-5-metil-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (H100)'un rengi açık kahverengi iken vakum altında süzgeç kağıdı kullanılarak süzildikten sonra krem renklidir. Erime noktası  $116\text{ }^\circ\text{C}$  olarak kaydedilmiştir.



Şekil 3.7. H100 sentez tepkimesi

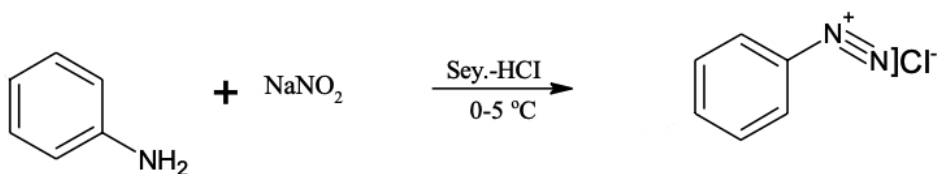


Şekil 3.8. Sentezlenen H100

### 3.2.3. Ligandların Sentezi

#### 3.2.3.1. 2-[(1Z,2E)-N-hidroksi-2-(hidroksiimino)etanimidoil]-5-metil-4-[(Z)-fenildiazenil]-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (H110)

Sentezlenen H100 maddesine diazonyum tuzunu bağlayabilmek için öncelikle diazonyum sentezlenir. Bunun için  $1 \times 10^{-2}$  mol (0,91 mL) anilin bir behere alınır.  $3 \times 10^{-2}$  mol (0,92 mL) HCl anilinin üzerine oda sıcaklığında damla damla manyetik karıştırıcı altında ilave edilir.

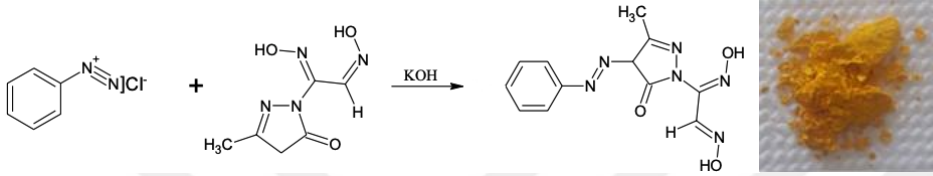


Şekil 3.9. Diazonyum tuzu genel tepkimesi

Şekil 3.9' daki tepkimeye göre 1:1 oranında,  $1 \times 10^{-2}$  mol (0,69 g)  $\text{NaNO}_2$  tartılarak saf sudaki doymun çözeltisi hazırlanır. Hazırlanan  $\text{NaNO}_2$  çözeltisi  $0^\circ\text{C}$ ' deki anilin çözeltisine damla damla manyetik karıştırıcı altında eklenir.

$1 \times 10^{-2}$  mol (0,4 g) NaOH yeteri kadar suda çözülüp üzerine 20 mL etil alkol eklenir. Bu çözeltiye daha önceden sentezlenmiş olan 0,7610 g H100 maddesi

eklenerek çözünmesi sağlanır. Diazonyum tuzu 0 °C' deki H100 çözeltilisine damla damla eklenerek yarım saat süreyle manyetik karıştırıcıyla karıştırılır. Çöken sarı renkli madde süzülür, su ile yıkanır ve vakum altında kurutulur.



Şekil 3.10. H110 sentezi tepkimesi

H110: Verim: % 87, E.N(B.N): 165°C, Renk: Sarı. Sentezlenen bu madde; etanol, DMF, DMSO'da çözünmektedir.

$C_{12}H_{12}N_6O_3$  (288,27 g mol<sup>-1</sup>) Hesaplanan: % 50,00 C, % 4,20 H, % 29,15 N; Bulunan: % 50,60 C, % 4,40 H, % 29,21 N.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3271 (N-H), 3681(O-H), 2970 (C-H<sub>aromatik</sub>), 2844 (C-H<sub>alifatik</sub>), 1598-1664 (C=N<sub>oksim</sub>), 1556 (C=N<sub>hidrazon</sub>), 1033(N-O), 1484 ve 1441 (N-N<sub>azo</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO, ppm): 13,01 s, 2H (NH), 11,81; 12,20 s, 4H (OH), 7,84 s, 2H (CH=NOH), 7,39; 7,40; 7,42 t, 7,55; 7,57 d, 7,17; 7,18; 7,20 t; 4H (Ar-H), 13,01 s, 2H (-CH=N-NH), 2,18 s -CH<sub>3</sub>.

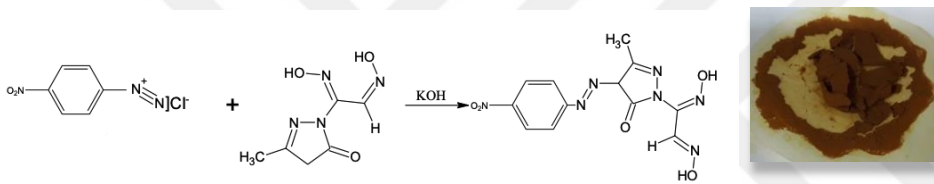
<sup>13</sup>C-NMR (DMSO, ppm): 148,35(N-C=N-OH); 148,80(CH=N-OH); 156,99 (C=N-N);12,03 (CH<sub>3</sub>); 158,17 (C=N-NH);159,76 (C=O); 129,96, 116,68, 126,05, 142,80 (Ar-C).

### 3.2.3.2. 2-[(1Z,2E)-N-hidroksi-2-(hidroksiimino)etanimidoil]-5-metil-4-[(Z)-(4-nitrofenil)diazenil]-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (H120)

$1 \times 10^{-2}$  mol (1,38 g) 4-nitroanilin bir behere alınır. Aynı formüle göre  $3 \times 10^{-2}$  mol (0,92 mL) HCl anilinin üzerine oda sıcaklığında damla damla manyetik karıştırıcı altında ilave edilir.

Şekil 3.9' daki tepkimeye göre 1:1 oranında,  $1 \times 10^{-2}$  mol (0,69 g)  $\text{NaNO}_2$  tartılarak saf sudaki doygun çözeltisi hazırlanır. Hazırlanan  $\text{NaNO}_2$  çözeltisi  $0^\circ\text{C}$ ' deki 4-nitroanilin çözeltisine damla damla manyetik karıştırıcı altında eklenir.

$1 \times 10^{-2}$  mol (0,4 g)  $\text{NaOH}$  yeteri kadar suda çözülüp üzerine 20 mL etil alkol eklenir. Bu çözeltiliye daha önceden sentezlenmiş olan 0,7610 g H100 maddesi eklenerek çözünmesi sağlanır. Diazonyum tuzu  $0^\circ\text{C}$ ' deki H100 çözeltisine damla damla eklenerek yarım saat süreyle manyetik karıştırıcıyla karıştırılır. Çöken kahverengi madde süzülür, su ile yıkanır ve vakum altında kurutulur.



Şekil 3.11. H120 sentezi tepkimesi

H120: Verim: % 75, E.N(B.N):  $250^\circ\text{C}$ , Renk: Koyu kahve. Sentezlenen bu madde; etanol, aseton, DMF ve DMSO' de çözünmektedir.

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_7\text{O}_5$  ( $333,27 \text{ g mol}^{-1}$ ) Hesaplanan: % 43,25 C, % 3,33 H, % 29,42 N;  
Bulunan: % 43,83 C, % 3,40 H, % 29,35 N.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3271 (N-H), 3681(O-H), 2970 (C-H<sub>aromatik</sub>), 2864 (C-H<sub>alifatik</sub>), 1609-1677 (C=N<sub>oksim</sub>), 1543 (C=N<sub>hidrazon</sub>), 1033(N-O), 1506 ve 1483 (N-N<sub>azo</sub>), 1417 ve 1376 (-NO<sub>2</sub>).

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO, ppm):13,03 s, 2H (NH), 11,84 d; 12,22 d 4H (OH), 7.85 s, 2H (CH=NOH), 7,68; 7,70 d, 7,76; 7,78 d, 4H (Ar-H), 13,03 s, 2H (-CH=N-NH), 2,20 s -CH<sub>3</sub>.

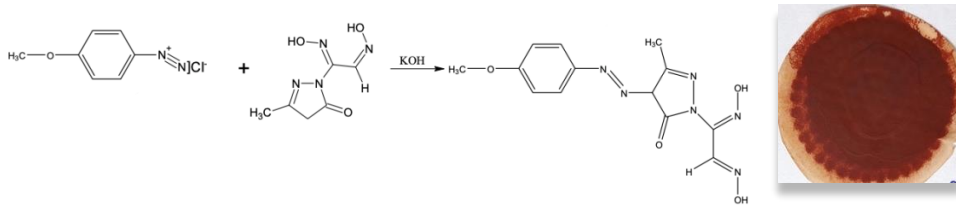
$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO, ppm): 149,18 (N-C=N-OH); 147,47 (CH=N-OH); 157,40 (C=N-N); 12,07 (CH<sub>3</sub>); 156,19(C=N-NH); 158,05 (C=O); 116,89, 125,86, 129,41, 136,99 (Ar-C).

### 3.2.3.3. 2-[(1Z,2E)-N-hidroksi-2-(hidroksiimino)etanimidoil]-4-[(Z)-(4-metoksifenil)diazenil]-5-metil-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (H130)

$1 \times 10^{-2}$  mol (1,23 g) p-anisidin bir behere alınır.  $3 \times 10^{-2}$  mol (0,92 mL) HCl anilinin üzerine oda sıcaklığında damla damla manyetik karıştırıcı altında ilave edilir.

Şekil 3.9' daki tepkimeye göre 1:1 oranında,  $1 \times 10^{-2}$  mol (0,69 g)  $\text{NaNO}_2$  tartılarak saf sudaki doygun çözeltilisi hazırlanır. Hazırlanan  $\text{NaNO}_2$  çözeltilisi  $0^\circ\text{C}$ ' deki p-anisidin çözeltilisine damla damla manyetik karıştırıcı altında eklenir.

$1 \times 10^{-2}$  mol (0,4 g) NaOH yeteri kadar suda çözülüp üzerine 20 mL etil alkol eklenir. Bu çözeltiliye daha önceden sentezlenmiş olan 0,7610 g H100 maddesi eklenerek çözünmesi sağlanır. Diazonyum tuzu  $0^\circ\text{C}$ ' deki H100 çözeltilisine damla damla eklenerek yarım saat süreyle manyetik karıştırıcıyla karıştırılır. Çöken kiremit kırmızı renkli madde süzülür, su ile yıkanır ve vakum altında kurutulur.



Şekil 3.12. H130 sentezi tepkimesi

H130: Verim: % 83, E.N(B.N):  $230^\circ\text{C}$ , Renk: Koyu Turuncu. Sentezlenen bu madde; etanol, aseton, DMF ve DMSO' da çözünmektedir.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_4$  ( $318,29 \text{ g mol}^{-1}$ ) Hesaplanan: % 49,06 C, % 4,43 H, % 26,40 N; Bulunan: % 49,13 C, % 4,37 H, % 26,48 N.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3235 (N-H), 3681 (O-H), 2970 (C-H<sub>aromatik</sub>), 2844 (C-H<sub>alifatik</sub>), 1595-1648 (C=N<sub>oksim</sub>), 1553 (C=N<sub>hidrazon</sub>), 1033 (N-O), 1454 ve 1474 (N-N<sub>azo</sub>), 1738 -C=O.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO, ppm): 13,07 s, 2H (NH), 11,79 s, 12,17-12,21 d, 4H (OH), 7,83 s, 2H (CH=NOH), 6,98 m, 7,52 m, 4H (Ar-H), 13,07 s, 2H (-CH=N-NH), 2,16 s -CH<sub>3</sub>, 3,74 s -OCH<sub>3</sub>.

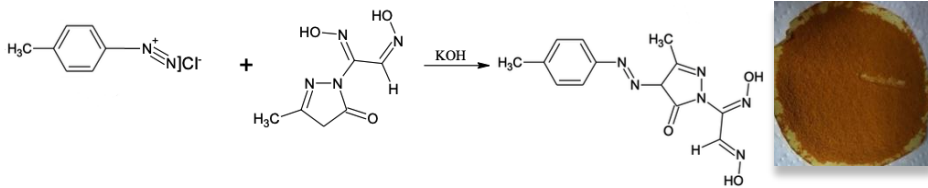
$^{13}\text{C}$ -NMR (DMSO, ppm): 148,62 (N=C=N-OH); 144,97 (CH=N-OH); 157,97 (C=N-N); 12,04 (CH<sub>3</sub>); 157,26 (C=N-NH); 158,35 (C=O); 115,28, 118,28, 148,62, 135,27 (Ar-C); 55,89 (OCH<sub>3</sub>).

### 3.2.3.4. 2-[(1Z,2E)-N-hidroksi-2-(hidroksiimino)etanimidoil]-5-metil-4-[(Z)-(4-metilfenil)diazenil]-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (H140)

$1 \times 10^{-2}$  mol (1,04 g) p-toluidin bir behere alınır.  $3 \times 10^{-2}$  mol (0,92 mL) HCl anilinin üzerine oda sıcaklığında damla damla manyetik karıştırıcı altında ilave edilir.

Şekil 3.9' daki tepkimeye göre 1:1 oranında,  $1 \times 10^{-2}$  mol (0,69 g) NaNO<sub>2</sub> tartılarak saf sudaki doygun çözeltisi hazırlanır. Hazırlanan NaNO<sub>2</sub> çözeltisi 0 °C' deki p-toluidin çözeltisine damla damla manyetik karıştırıcı altında eklenir.

$1 \times 10^{-2}$  mol (0,4 g) NaOH yeteri kadar suda çözümlenip üzerine 20 mL etil alkol eklenir. Bu çözeltiye daha önceden sentezlenmiş olan 0,7610 g H100 maddesi eklenerek çözünmesi sağlanır. Diazonyum tuzu 0 °C' deki H100 çözeltisine damla damla eklenerek yarım saat süreyle manyetik karıştırıcıyla karıştırılır. Çöken açık kahverengi madde süzülür, su ile yıkanır ve vakum altında kurutulur.



Şekil 3.13. H140 sentezi tepkimesi

H140: Verim: % 76, E.N(B.N): 243 °C, Renk: Açık kahve. Sentezlenen bu madde; etanol, aseton, DMF ve DMSO' da çözünmektedir.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (302,29 g mol<sup>-1</sup>) Hesaplanan: % 51,65 C, % 4,67 H, % 27,80 N;  
Bulunan: % 51,70 C, % 4,71 H, % 27,80 N.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3168 (N-H), 3681(O-H), 2970 (C-H<sub>aromatik</sub>), 2844 (C-H<sub>alifatik</sub>), 1594-1669 (C=N<sub>oksim</sub>), 1536 (C=N<sub>hidrazon</sub>), 1033(N-O), 1492 ve 1449 (N-N<sub>azo</sub>), 1738 -C=O, 2970 -CH<sub>3</sub>(fenil) ve CH<sub>3</sub>(metil).

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO, ppm): 13,05 s, 2H (NH), 11,76-11,80 d, 12,18 s, 4H, (OH), 7,83 s, 2H (CH=NOH), 7,18; 7,20; 7,22 t, 7,46 m, 4H (Ar-H), 13,05 s, 2H (-CH=N-NH), 2,27 s -CH<sub>3</sub>(fenil), 2,17 s -CH<sub>3</sub>(metil).

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO, ppm): 148,67 (N-C=N-OH); 148,20 (CH=N-OH); 158,30 (C=N-N); 12,02 (CH<sub>3</sub>); 157,12 (C=N-NH); 160,64 (C=O); 116,69, 126,24, 130,42, 135,68 (Ar-C); 20,97 (CH<sub>3</sub>).

### 3.2.4. Komplekslerin Sentezi

#### 3.2.4.1. 2-[(1Z,2E)-N-hidroksi-2-(hidroksiimino)etanimidoil]-5-metil-4-[(Z)-fenildiazenil]-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (H110) Ligandının Kompleksleri

Üç adet behere  $3,8 \times 10^{-4}$  mol (0,1 g) 2-[(1Z,2E)-N-hidroksi-2-(hidroksiimino)etanimidoil]-5-metil-4-[(Z)-fenildiazenil]-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (H110) ligandı alınır, oda sıcaklığında 10 ml mutlak alkolde çözülür. Üç ayrı behere sırasıyla  $1,91 \times 10^{-4}$  mol (0,045 g) NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O,  $1,91 \times 10^{-4}$  mol (0,045 g) CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O,  $1,91 \times 10^{-4}$  mol (0,033 g) CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O alınarak 10 ml saf suda çözümleri sağlanır. Alkolde çözülen H110 ligandı damla damla Ni(II), Co(II) ve Cu(II) tuzlarına eklenir. Seyreltik 0,1 N NaOH çözeltisi hazırlanır. Ni(II) ve Co(II) çözeltilerinin pH' ı 6 olana kadar NaOH çözeltisi damla damla eklenir. Bu çözeltiler 80 °C' de 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılır. 4-5 saat su banyosunda 55 °C' de bekletilir. Sıcak çözeltiler süzülür ve suyla yıkanır. Çökelekler oda koşullarında kurutulur.

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>N<sub>12</sub>O<sub>6</sub>Ni: Verim: % 52, E.N(B.N): >370°C, Renk: Kiremit Kırmızısı.

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>N<sub>12</sub>O<sub>6</sub>Ni: (633,21 g mol<sup>-1</sup>) Hesaplanan: % 45,52 C, % 3,50 H, % 26,54 N;  
Bulunan: % 45,60 C, % 3,43 H, % 26,47 N.

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>N<sub>12</sub>O<sub>6</sub>Co: Verim: % 76, E.N(B.N): >230°C, Renk: Koyu Kahve.

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>N<sub>12</sub>O<sub>6</sub>Co: (633,45 g mol<sup>-1</sup>) Hesaplanan: % 45,51 C, % 3,50 H, % 26,53 N;  
Bulunan: % 45,58 C, % 3,43 H, % 26,44 N.

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>N<sub>12</sub>O<sub>6</sub>Cu: Verim: % 68, E.N(B.N): >193°C, Renk: Koyu Kahve.



$C_{24}H_{22}N_{12}O_6Cu$ : (638,06 g mol<sup>-1</sup>) Hesaplanan: % 45,18 C, % 3,48 H, % 26,34 N;  
Bulunan: % 45,59 C, % 3,55 H, % 25,77 N.

H110 bileşiklerin Ni, Cu ve Co komplekslerin bazı fiziksel özellikleri ve elementel analiz verileri Ek 1' de verilmiştir.

### 3.2.4.2. 2-[(1Z,2E)-N-hidroksi-2-(hidroksiimino)etanimidoil]-5-metil-4-[(Z)-(4-nitrofenil)diazenil]-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (H120) Ligandının Kompleksleri

Üç adet behere  $3,8 \times 10^{-4}$  mol (0,1 g) 2-[(1Z,2E)-N-hidroksi-2-(hidroksiimino)etanimidoil]-5-metil-4-[(Z)-(4-nitrofenil)diazenil]-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (H120) ligandı alınır, 10 ml mutlak alkolde çözülür. Üç ayrı behere sırasıyla  $1,91 \times 10^{-4}$  mol (0,045 g)  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $1,91 \times 10^{-4}$  mol (0,045 g)  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $1,91 \times 10^{-4}$  mol (0,033 g)  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  alınarak 10 ml saf suda çözümleri sağlanır. Alkolde çözülen H120 ligandı damla damla Ni(II), Co(II) ve Cu(II) tuzlarına eklenir. Seyreltik 0,1 N NaOH çözeltisi hazırlanır. Ni(II) ve Co(II) çözeltilerinin pH' ı 6 olana kadar NaOH çözeltisi damla damla eklenir. Bu çözeltiler 80 °C' de 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılır. 4-5 saat su banyosunda 55 °C' de bekletilir. Sıcak çözeltiler süzülür ve suyla yıkanır. Çökelekler oda koşullarında kurutulur.

$C_{24}H_{20}N_{14}O_{10}Ni$ : Verim: % 80, E.N(B.N): >240°C, Renk: Kiremit Kırmızısı.

$C_{24}H_{20}N_{14}O_{10}Ni$ : (723,21 g mol<sup>-1</sup>) Hesaplanan: % 39,86 C, % 2,79 H, % 27,12 N;  
Bulunan: % 39,93 C, % 2,85 H, % 27,69 N.

$C_{24}H_{20}N_{14}O_{10}Co$ : Verim: % 76, E.N(B.N): >200°C, Renk: Koyu Kahve.

$C_{24}H_{20}N_{14}O_{10}Co$ : (723,45 g mol<sup>-1</sup>) Hesaplanan: % 39,85 C, % 2,79 H, % 27,11 N;  
Bulunan: % 39,27 C, % 3,34 H, % 27,67 N.

$C_{24}H_{22}N_{12}O_6Cu$ : Verim: % 65, E.N(B.N): >195°C, Renk: Koyu Kahve.

$C_{24}H_{20}N_{14}O_{10}Cu$ : (728,06 g mol<sup>-1</sup>) Hesaplanan: % 39,59 C, % 2,77 H, % 26,93 N;  
Bulunan: % 39,99 C, % 2,83 H, % 26,99 N.

H120 bileşiklerin Ni, Cu ve Co komplekslerin bazı fiziksel özellikleri ve elementel analiz verileri Ek 2' de verilmiştir.

**3.2.4.3. 2-[(1Z,2E)-N-hidroksi-2-(hidroksiimino)etanimidoil]-4-[(Z)-(4-metoksifenil)diazenil]-5-metil-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (H130) Ligandının Kompleksleri**

Üç adet behere  $3,8 \times 10^{-4}$  mol (0,1 g) 2-[(1Z,2E)-N-hidroksi-2-(hidroksiimino)etanimidoil]-4-[(Z)-(4-metoksifenil)diazenil]-5-metil-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (H130) ligandı alınır, 10 ml mutlak alkolde çözülür. Üç ayrı behere sırasıyla  $1,91 \times 10^{-4}$  mol (0,045 g)  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $1,91 \times 10^{-4}$  mol (0,045 g)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $1,91 \times 10^{-4}$  mol (0,033 g)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  alınarak 10 ml saf suda çözümleri sağlanır. Alkolde çözülen H130 ligandı damla damla Ni(II), Co(II) ve Cu(II) tuzlarına eklenir. Seyreltik 0,1 N NaOH çözeltisi hazırlanır. Ni(II) ve Co(II) çözeltilerinin pH' ı 6 olana kadar NaOH çözeltisi damla damla eklenir. Bu çözeltiler  $80^\circ\text{C}$ ' de 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılır. 4-5 saat su banyosunda  $55^\circ\text{C}$ ' de bekletilir. Sıcak çözeltiler süzülür ve suyla yıkanır. Çökelekler oda koşullarında kurutulur.

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_{12}\text{O}_8\text{Ni}$ : Verim: % 78, E.N(B.N):  $>370^\circ\text{C}$ , Renk: Kiremit Kırmızısı.

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_{14}\text{O}_{10}\text{Ni}$ : (793,60 g mol<sup>-1</sup>) Hesaplanan: % 45,05 C, % 3,78 H, % 24,25 N; Bulunan: % 45,13 C, % 3,72 H, % 24,32 N.

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_{12}\text{O}_8\text{Co}$ : Verim: % 65, E.N(B.N):  $>350^\circ\text{C}$ , Renk: Koyu Kahve.

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_{12}\text{O}_8\text{Co}$ : (693,50 g mol<sup>-1</sup>) Hesaplanan: % 45,03 C, % 3,78 H, % 24,24 N; Bulunan: % 45,09 C, % 3,72 H, % 24,17 N.

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_{12}\text{O}_8\text{Cu}$ : Verim: % 68, E.N(B.N):  $>196^\circ\text{C}$ , Renk: Koyu Kahve.

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_{12}\text{O}_8\text{Cu}$ : (798,12 g mol<sup>-1</sup>) Hesaplanan: % 44,73 C, % 3,75 H, % 24,08 N; Bulunan: % 44,79 C, % 3,68 H, % 24,66 N.

H130 bileşiklerin Ni, Cu ve Co komplekslerin bazı fiziksel özellikleri ve elementel analiz verileri Ek 3' de verilmiştir.

### 3.2.4.4. 2-[(1Z,2E)-N-hidroksi-2-(hidroksiimino)etanimidoil]-5-metil-4-[(Z)-(4-metilfenil)diazenil]-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (H140) Ligandının Kompleksleri

Üç adet behere  $3,8 \times 10^{-4}$  mol (0,1 g) 2-[(1Z,2E)-N-hidroksi-2-(hidroksiimino)etanimidoil]-5-metil-4-[(Z)-(4-metilfenil)diazenil]-2,4-dihidro-3H-pirazol-3-on (H140) ligandı alınır, 10 ml mutlak alkolde çözülür. Üç ayrı behere sırasıyla  $1,91 \times 10^{-4}$  mol (0,045 g)  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $1,91 \times 10^{-4}$  mol (0,045 g)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $1,91 \times 10^{-4}$  mol (0,033 g)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  alınarak 10 ml saf suda çözümleri sağlanır. Alkolde çözülen H140 ligandı damla damla Ni(II), Co(II) ve Cu(II) tuzlarına eklenir. Seyreltik 0,1 N NaOH çözeltisi hazırlanır. Ni(II) ve Co(II) çözeltilerinin pH'ı 6 olana kadar NaOH çözeltisi damla damla eklenir. Bu çözeltiler 80 °C' de 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılır. 4-5 saat su banyosunda 55 °C' de bekletilir. Sıcak çözeltiler süzülür ve suyla yıkanır. Çökelekler oda koşullarında kurutulur.

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_{12}\text{O}_8\text{Ni}$ : Verim: % 72, E.N(B.N):  $>370^\circ\text{C}$ , Renk: Kiremit Kırmızısı.

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_{14}\text{O}_{10}\text{Ni}$ : (661,27 g mol<sup>-1</sup>) Hesaplanan: % 47,23 C, % 3,96 H, % 25,42 N; Bulunan: % 45,16 C, % 3,89 H, % 25,36 N.

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_{12}\text{O}_8\text{Co}$ : Verim: % 70, E.N(B.N):  $>230^\circ\text{C}$ , Renk: Koyu Kahve.

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_{12}\text{O}_8\text{Co}$ : (661,51 g mol<sup>-1</sup>) Hesaplanan: % 47,21 C, % 3,96 H, % 25,41 N; Bulunan: % 47,28 C, % 3,89 H, % 25,57 N.

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_{12}\text{O}_8\text{Cu}$ : Verim: % 64, E.N(B.N):  $>195^\circ\text{C}$ , Renk: Koyu Kahve.

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_{12}\text{O}_8\text{Cu}$ : (666,12 g mol<sup>-1</sup>) Hesaplanan: % 46,88 C, % 3,93 H, % 25,23 N; Bulunan: % 46,81 C, % 3,88 H, % 27,17 N.

H140 bileşiklerin Ni, Cu ve Co komplekslerin bazı fiziksel özellikleri ve elementalanaliz verileri Ek 4' de verilmiştir.

#### 4. BULGULAR

Bu çalışmada kloralhidrat ile hidroksilaminhidroklorür' ün tepkimesiyle *amphi*-kloroglioksim elde edilmiş, daha sonra *amphi*-kloroglioksimin derişik HCl ile muamele edilerek *anti*-kloroglioksim elde edilmiştir. *anti*-Kloroglioksimin bazik ortamda hidrazin hidrat ile tepkimesi sonucu *anti*-glioksimhidrazin [(1Z,2E)-2-(hidroksimino) etanhidroksihidrazid] (GH<sub>2</sub>), Sarıkavaklı ve İrez (2005)' e göre sentezlenmiştir. Sentezlenen GH<sub>2</sub>, etilasetoasetat ile KOH ve etanol karışımında reaksiyona girmesiyle pirazolon grubu taşıyan hidrazonoksim bileşikleri elde edilmiştir. Bu bileşiklerden bazı anilin türevleri ile diazonyum tuzlarının kenetlenmesi sonucu pirazolon grubu taşıyan hidrazonoksim bileşikleri ve nikel, bakır, kobalt metalleriyle kompleks yapıları sentezlenmiştir. Sentezlenen pirazolon türevlerinin nikel(II), bakır(II) ve kobalt(II) kompleksleri izole edilip, ligand ve kompleks yapıları <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR spektroskopisi, elementel analiz ve magnetik süssebilite teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Sentezlenen ligand ve bu ligandların Ni, Co ve Cu komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri ve elementel analiz sonuçları Ek 1, 2, 3 ve 4'te gösterilmiştir.

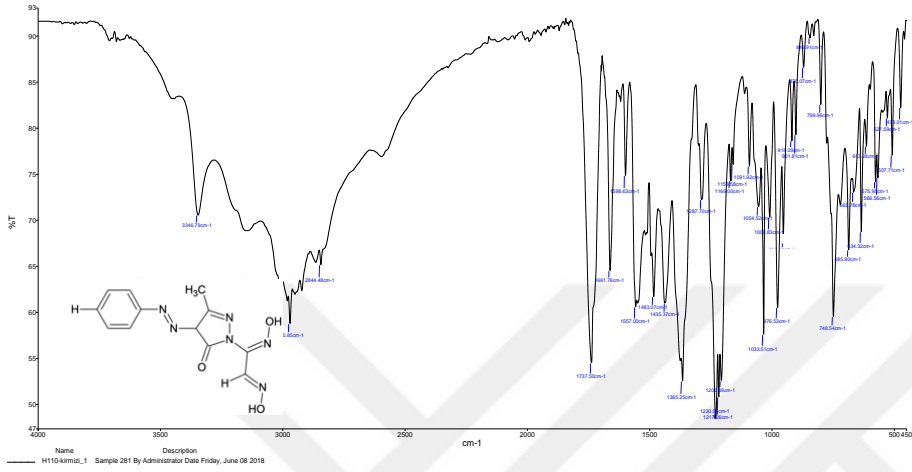
## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu bölümde sentezlenen ligand ve komplekslerin yapıları aydınlatılmıştır. Çıkış maddesi olarak kullanılan *amphi*-kloroglioksim, *anti*-kloroglioksim, *anti*-glioksimhidrazin (GH<sub>2</sub>) ve 2-[(1Z,2Z)-*N*-hidroksi-2-(hidroksiimino)etanimidoil]-5-metil-2,4-dihidro-3*H*-pirazol-3-on (H100) literatüre göre sentezlenmiş ve erime noktaları saptanarak literatürle uyum içerisinde oldukları gözlenmiştir. Literatürde kayıtlı olmayan 2-[(1Z,2E)-*N*-hidroksi-2-(hidroksiimino)etanimidoil]-5-metil-4-[(*Z*)-fenildiazenil]-2,4-dihidro-3*H*-pirazol-3-on (H110), 2-[(1Z,2E)-*N*-hidroksi-2-(hidroksiimino)etanimidoil]-5-metil-4-[(*Z*)-(4-nitrofenil)diazenil]-2,4-dihidro-3*H*-pirazol-3-on (H120), 2-[(1Z,2E)-*N*-hidroksi-2-(hidroksiimino)etanimidoil]-4-[(*Z*)-(4-metoksifenil)diazenil]-5-metil-2,4-dihidro-3*H*-pirazol-3-on (H130), 2-[(1Z,2E)-*N*-hidroksi-2-(hidroksiimino)etanimidoil]-5-metil-4-[(*Z*)-(4-metilfenil)diazenil]-2,4-dihidro-3*H*-pirazol-3-on (H140) grubu taşıyan hidrazonoksim bileşikleri ve nikel, bakır, kobalt metalleriyle kompleks yapıları <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR spektroskopisi, manyetik süssebtibilite ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Sentezlenen ligandlar ve kompleks bileşikler katı halde olduklarından, FT-IR spektrumları KBr ile çözülerek kaydedilmiştir.

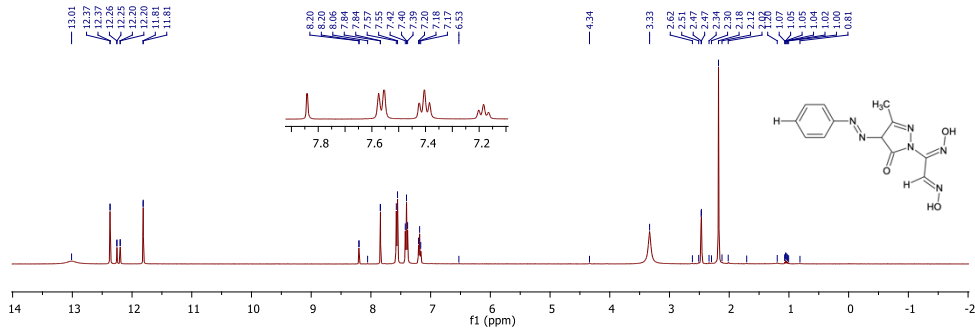
### 5.1. H110 Ligandının Yapısının Aydınlatılması

Şekil 5.1' deki H110 bileşiğine ait FT-IR spektrumları incelendiğinde, 3681 cm<sup>-1</sup> arasında O-H gerilme titreşimini, 1595-1648 cm<sup>-1</sup> ve 1553 cm<sup>-1</sup> sırasıyla karakteristik C=N<sub>Oksim</sub> ve C=N<sub>Hidrazon</sub> bandları görülmektedir. FT-IR spektrumlarındaki 3271 cm<sup>-1</sup> deki bandlar -NH gerilme titreşiminden, 3088 cm<sup>-1</sup> deki bandlar aromatik halkadaki -CH gerilme titreşiminden, 2970 cm<sup>-1</sup> deki band alifatik -CH gerilme titreşiminden, 1667 cm<sup>-1</sup> deki band -C=O gerilme titreşiminden ve 1543 ve 1483 cm<sup>-1</sup> deki bandlar ise azo grubuna ait -N=N- gerilme titreşimlerinden ve N-O gerilme titreşimleri 1033 cm<sup>-1</sup> de görülmektedir (Karataş vd., 1991; Özcan vd., 2001; Güp ve Bedük, 2002; Canpolat ve Kaya, 2004; Özkan vd., 2005).



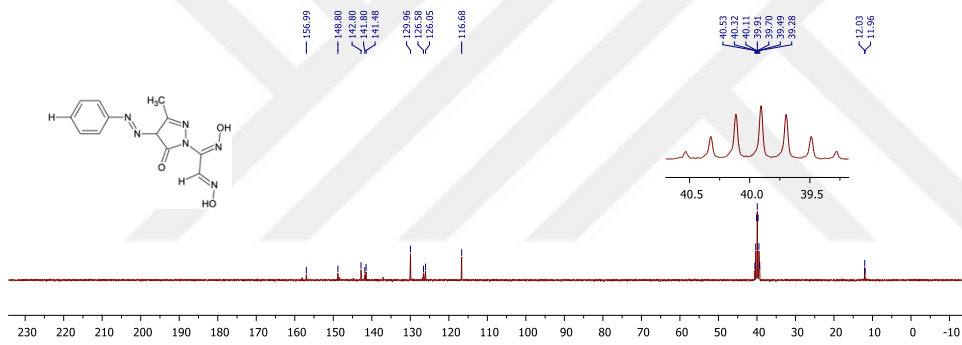
Şekil 5.1. H110 FT-IR spektrumu

H110 ligandına ait Şekil 5.2’deki  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları incelendiğinde karakteristik  $=\text{N-OH}$  grupları için 11,81 ppm ve 12,20 ppm’de iki tane dublet rezonanslarının gözlemlenmesi bileşiğin *anti*- formunda olduğunu gösterir (Ertaş vd., 1987). Oksime ait  $\text{HC}=\text{N}$  grubu protonlarına ait pikler sırasıyla 7,84 ppm’de dublet ve hidrazona ait  $\text{HN}=\text{N}=\text{C}$  grubu protonlarına ait pik 13,01 ppm’de singlet olarak gözlemlenmiştir. Bileşiklerdeki aromatik halkaya ait protonlar disüstitüe fenil halkası protonları için beklendiği gibi 7,39 ppm, 7,40 ppm, 7,42 ppm’de triplet ve 7,55 ppm, 7,57 ppm’de dublet ve 7,17 ppm, 7,18 ppm, 7,20 ppm’de triplet olmak üzere beş hidrojenlik multipl olarak rezonans oluşmuştur (Güp ve Bedük, 2002; Canpolat ve Kaya, 2004). Ligandların pirazolone halkasına bağlı  $-\text{CH}_3$  grubuna ait protonlar için sırasıyla 2,18 ppm’de singlet olarak gözlemlenmiştir.

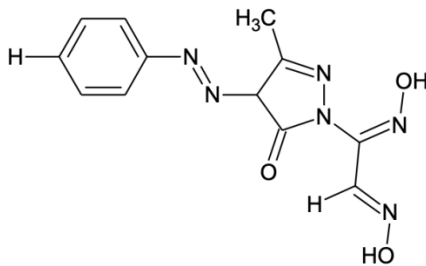


Şekil 5.2. H110  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

Şekil 5.3' teki H110 ligandına ait  $^{13}\text{C}$ -NMR değerleri incelendiğinde 148,35 ppm' de (N-C=N-OH) ve 148,80 ppm' de (CH=N-OH) gruplarının iki farklı sinyal vermesi asimetrik sübstitüe *vic*-dioksim ligandının *anti*- formunda olduğunu göstermektedir. Yapıdaki diğer sinyaller ise 156,99 (C=N-N); 158,17 (C=N-NH); pirazolon halkasına bağlı metil grubu (CH<sub>3</sub>) 12,03 ppm civarında ve pirazolon halkasına bağlı olan karbonil grubu ise (C=O) 159,76 ppm' degörülmektedir. Aromatik karbona (Ar-C) ait sinyaller ise 129,96, 116,68; 126,05, 142,80 ppm civarında iki farklı sinyal olarak görülmektedir (Durmuş vd., 2004; Canpolat ve Kaya, 2002; Kurtoğlu vd., 2008).



Şekil 5.3. H110  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

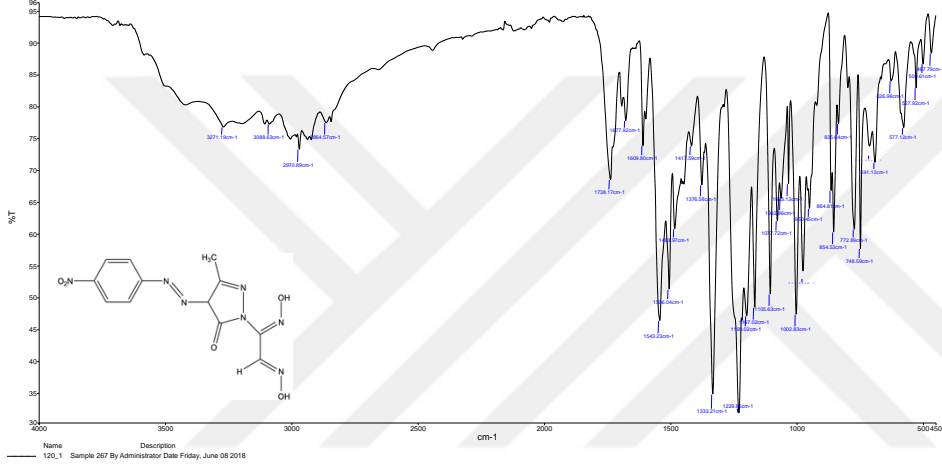


Şekil 5.4. H110 kimyasal yapısı

## 5.2. H120 Ligandının Yapısının Aydınlatılması

H120 bileşiğine ait Şekil 5.5' teki FT-IR spektrumları incelendiğinde; 3681 cm<sup>-1</sup> arasında O-H gerilme titreşimini, 1609-1677 cm<sup>-1</sup> ve 1543cm<sup>-1</sup> sırasıyla karakteristik C=N<sub>Oksim</sub> ve C=N<sub>Hidrazon</sub> bandları görülmektedir. FT-IR spektrumlarındaki 3271 cm<sup>-1</sup> deki bandlar -NH gerilme titreşiminden, 2970 cm<sup>-1</sup> deki bandlar aromatik halkadaki -CH gerilme titreşiminden, 2864 cm<sup>-1</sup>,

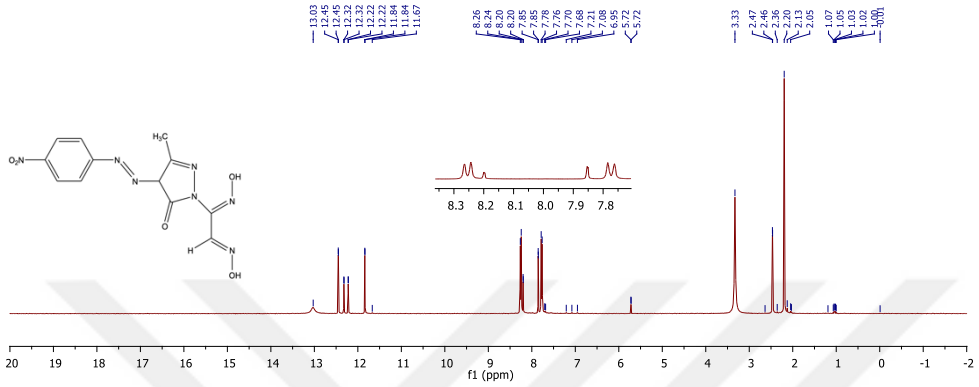
deki band alifatik -CH gerilme titreşiminden,  $1738\text{ cm}^{-1}$ ' deki band -C=O gerilme titreşiminden ve  $1506$  ve  $1483\text{ cm}^{-1}$ ' deki bandlar ise azo grubuna ait -N=N- gerilme titreşimlerinden ve N-O gerilme titreşimleri  $1033\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Bileşikteki  $1417$  ve  $1376\text{ cm}^{-1}$ ' deki bandlar ise -NO<sub>2</sub> titreşimlerine aittir.



Şekil 5.5. H120 FT-IR spektrumu

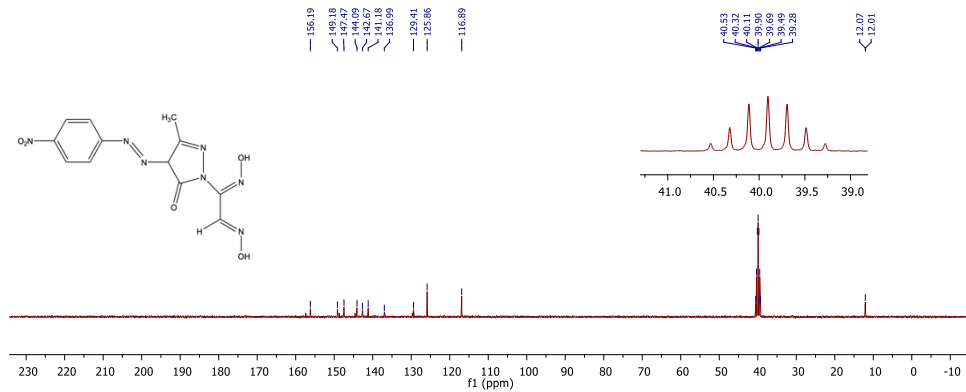
H120 ligandına ait Şekil 5.6' daki <sup>1</sup>H-NMR spektrumları incelendiğinde karakteristik =N-OH grupları için  $11,84\text{ ppm}$  ve  $12,22\text{ ppm}$ ' de iki tane dublet rezonanslarının gözlemlenmesi bileşiğin *anti*- formunda olduğunu gösterir (Ertaş vd., 1987). Oksime ait HC=N grubu protonlarına ait pik  $7,85\text{ ppm}$ ' de dublet ve hidrazona ait HN-N= grubu protonlarına ait pik ise  $13,03\text{ ppm}$ ' de singlet olarak gözlemlenmiştir. Bileşiklerdeki aromatik halkaya ait protonlar disüstitüe fenil halkası protonları için beklendiği gibi  $7,68\text{ ppm}$ ,  $7,70\text{ ppm}$ ' de dublet,  $7,76\text{ ppm}$ ,  $7,78\text{ ppm}$ ' de dublet olmak üzere dört hidrojenlik multipllet olarak rezonans oluşmuştur (Güp ve Bedük, 2002; Canpolat ve Kaya, 2004). Ligandın pirazolon halkasına bağlı -CH<sub>3</sub> grubuna ait protonlar  $2,20\text{ ppm}$ ' de singlet olarak gözlemlenmiştir.



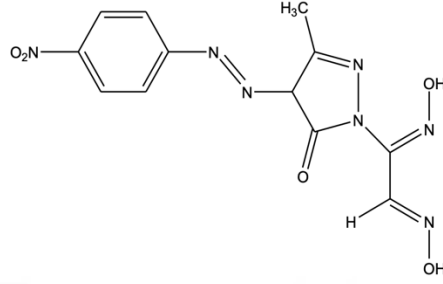


Şekil 5.6. H120 <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

Şekil 5.7' deki H120 ligandına ait <sup>13</sup>C-NMR değerleri incelendiğinde 149,18 ppm' de (N-C=N-OH) ve 147,47 ppm' de (CH=N-OH) gruplarının iki farklı sinyal vermesi asimetrik süstitüe *vic*-dioksim ligandının *anti*- formunda olduğunu göstermektedir. Yapıdaki diğer sinyaller ise 157,40 (C=N-N); 156,19 (C=N-NH); pirazolon halkasına bağlı metil grubu (CH<sub>3</sub>) 12,07 ppm civarında, pirazolon halkasına bağlı olan karbonil grubu ise (C=O) 158,05 ppm' de görülmektedir. Aromatik karbona (Ar-C) ait sinyaller ise 116,89, 125,86; 129,41, 136,99 ppm civarında iki farklı sinyal olarak görülmektedir (Durmuş vd., 2004; Canpolat ve Kaya, 2002; Kurtoğlu vd., 2008).



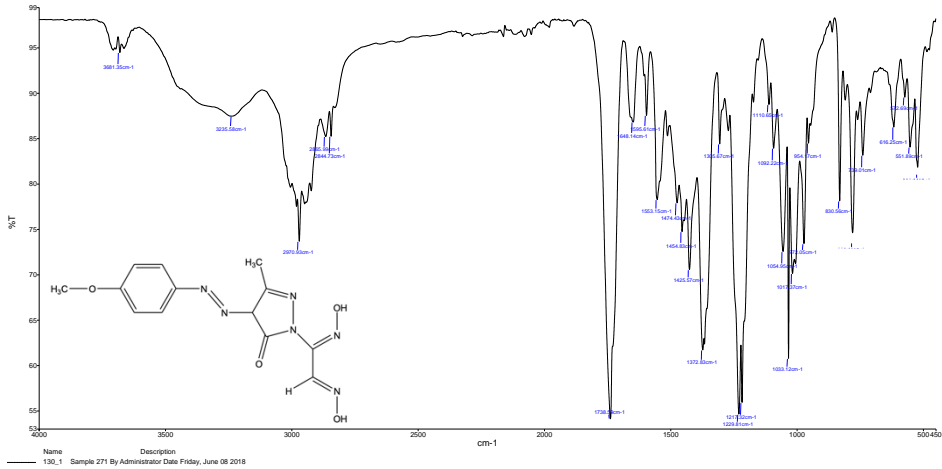
Şekil 5.7. H120 <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



Şekil 5.8. H120 kimyasal yapısı

### 5.3. H130 Ligandının Yapısının Aydınlatılması

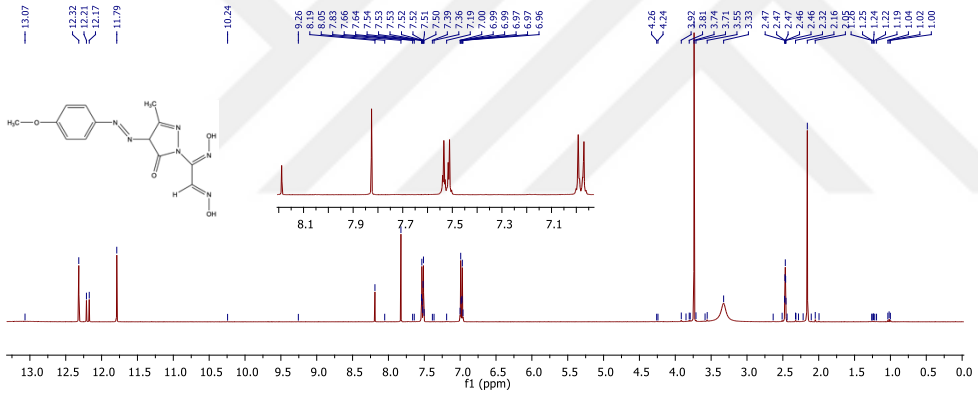
Şekil 5.9’ daki H130 bileşiğine ait FT-IR spektrumları incelendiğinde;  $3681\text{ cm}^{-1}$  arasında O-H gerilme titreşimini,  $1595\text{-}1648\text{ cm}^{-1}$  ve  $1553\text{ cm}^{-1}$  sırasıyla karakteristik  $\text{C}=\text{N}_{\text{Oksim}}$  ve  $\text{C}=\text{N}_{\text{Hidrazon}}$  bandları görülmektedir. FT-IR spektrumlarındaki  $3235\text{ cm}^{-1}$ , deki bandlar -NH gerilme titreşiminden,  $2970\text{ cm}^{-1}$ , deki bandlar aromatik halkadaki -CH gerilme titreşiminden,  $2844\text{ cm}^{-1}$ , deki band alifatik -CH gerilme titreşiminden,  $1738\text{ cm}^{-1}$ , deki band -C=O gerilme titreşiminden ve  $1454$  ve  $1474\text{ cm}^{-1}$ , deki bandlar ise azo grubuna ait -N=N- gerilme titreşimlerinden ve N-O gerilme titreşimleri  $1033\text{ cm}^{-1}$ , de görülmektedir.



Şekil 5.9. H130 FT-IR spektrumu

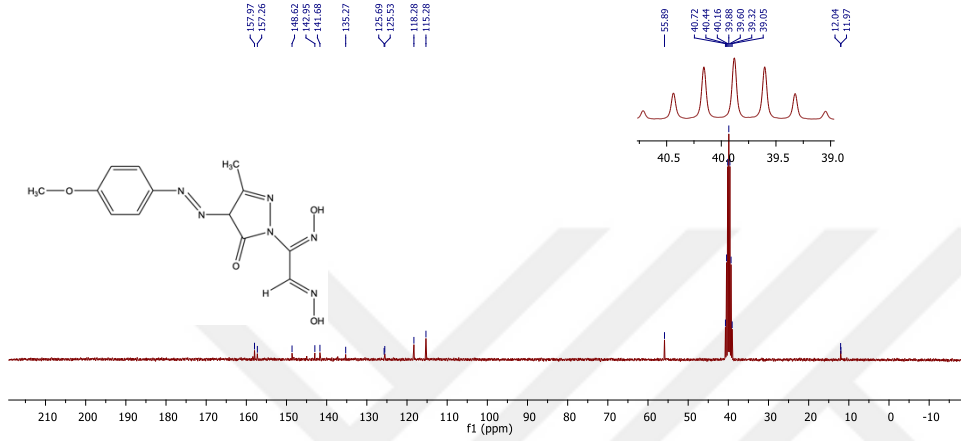
H130 ligandına ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları incelendiğinde karakteristik -N-OH grupları için  $11,79\text{ ppm}$ ’ de singlet ve  $12,17\text{-}12,21\text{ ppm}$ ’ de dublet rezonanslarının

gözlemlenmesi bileşiğin *anti*- formunda olduğunu gösterir (Ertaş vd., 1987). Oksime ait HC=N grubu protonlarına ait pik 7,83' de singlet ve hidrazona ait HN-N= grubu protonlarına ait pik ise 13,07 ppm' de singlet olarak gözlemlenmiştir. Bileşiklerdeki aromatik halkaya ait protonlar disüstitüe fenil halkası protonları için beklendiği gibi sırasıyla 6,98 ppm ve 7,52 ppm' de dört hidrojenlik multiyet olarak rezonans oluşmuştur (Güp ve Bedük, 2002; Canpolat ve Kaya, 2004). Ligandların pirazolon halkasına bağlı -CH<sub>3</sub> grubuna ait protonlar için 2,16' da singlet olarak gözlemlenmiştir. H130 ligandına ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda fenil halkasına bağlı -OCH<sub>3</sub> grubuna ait protonların sinyalleri 3,74 ppm' de singlet olarak gözlenmektedir.

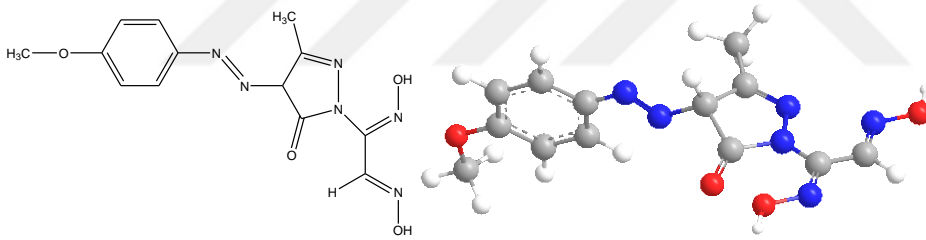


Şekil 5.10. H130 <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

Şekil 5.11' deki H130 ligandına ait <sup>13</sup>C-NMR değerleri incelendiğinde 148,62 ppm' de (N-C=N-OH) ve 144,97 ppm' de (CH=N-OH) gruplarının iki farklı sinyal vermesi asimetrik süstitüe *vic*-dioksim ligandının *anti*- formunda olduğunu göstermektedir. Yapıdaki diğer sinyaller ise 157,97 (C=N-N); 157,26 (C=N-NH); pirazolon halkasına bağlı metil grubu (CH<sub>3</sub>) 12,04 ppm civarında, pirazolon halkasına bağlı olan karbonil grubu ise (C=O) 158,35 ppm' de görülmektedir. Aromatik halkaya bağlı metoksi (OCH<sub>3</sub>) grubuna ait sinyal 55,89 ppm' de ve aromatik karbona (Ar-C) ait sinyaller ise 115,28, 118,28; 148,62, 135,27 ppm civarında iki farklı sinyal olarak görülmektedir (Durmuş vd., 2004; Canpolat ve Kaya, 2002; Kurtoglu vd., 2008).



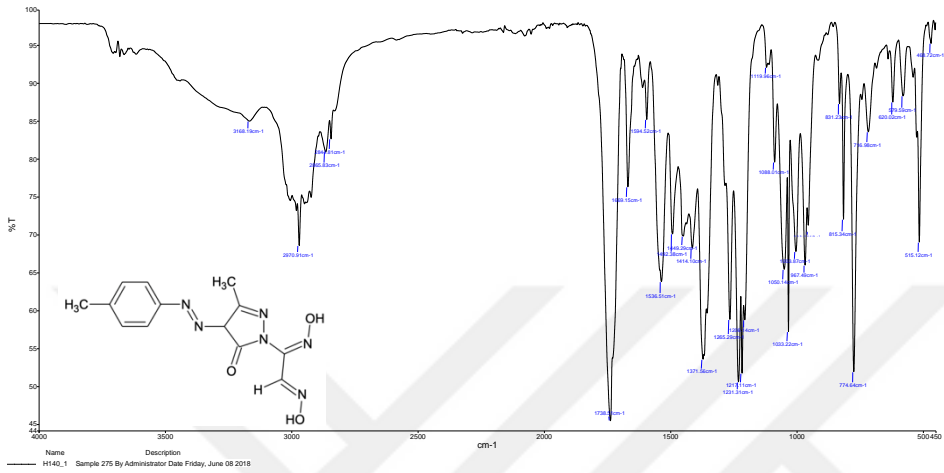
Şekil 5.11. H130 <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



Şekil 5.12. H130 kimyasal yapısı

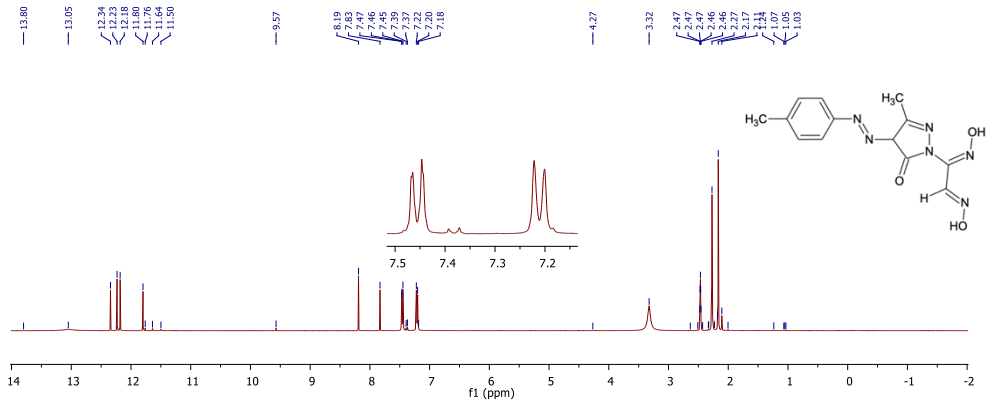
#### 5.4. H140 Ligandının Yapısının Aydınlatılması

Şekil 5.13' deki H140 bileşiğine ait FT-IR spektrumları incelendiğinde; 3681  $\text{cm}^{-1}$  arasında O-H gerilme titreşimini, 1594-1669  $\text{cm}^{-1}$  ve 1536  $\text{cm}^{-1}$  sırasıyla karakteristik  $\text{C}=\text{N}_{\text{Oksim}}$  ve  $\text{C}=\text{N}_{\text{Hidrazon}}$  bandları görülmektedir. FT-IR spektrumlarındaki 3168  $\text{cm}^{-1}$ ' deki bandlar -NH gerilme titreşiminden, 2970  $\text{cm}^{-1}$ ' deki bandlar aromatik halkadaki -CH gerilme titreşiminden, 2844  $\text{cm}^{-1}$ ' deki band alifatik -CH gerilme titreşiminden, 1738  $\text{cm}^{-1}$ ' deki band  $\text{C}=\text{O}$  gerilme titreşiminden ve 1492 ve 1449  $\text{cm}^{-1}$ ' deki bandlar ise azo grubuna ait  $\text{N}=\text{N}$ -gerilme titreşimlerinden ve N-O gerilme titreşimleri 1033  $\text{cm}^{-1}$ ' de görülmektedir. Bu bileşikte 2970  $\text{cm}^{-1}$ ' de gözlenen bandlar fenil ve pirazol halkasına bağlı metil gruplarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır



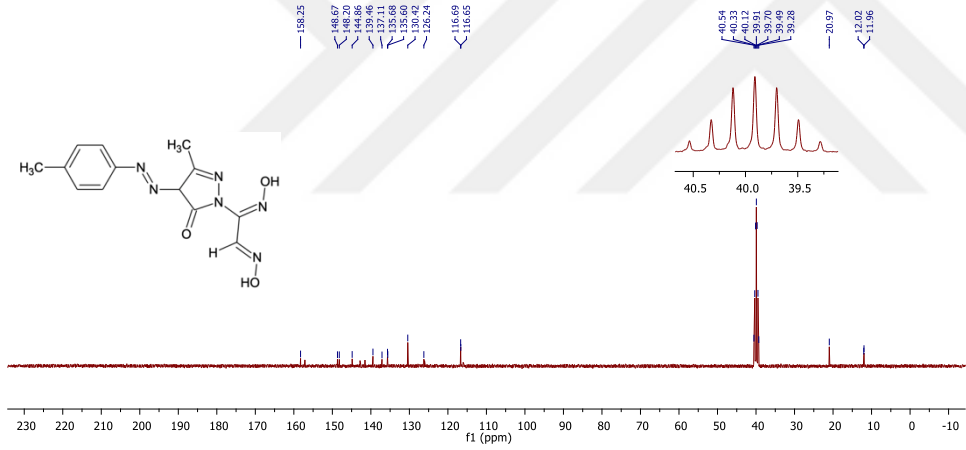
Şekil 5.13 H140 FT-IR spektrumu

Şekil 5.14' teki H140 ligandına ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları incelendiğinde karakteristik  $=\text{N-OH}$  grupları için 11,76-11,80 ppm' de dublet ve 12,18 ppm' de singlet rezonanslarının gözlemlenmesi bileşiğin *anti*- formunda olduğunu gösterir (Ertaş vd., 1987). Oksime ait  $\text{HC}=\text{N}$  grubu protonlarına ait pik ise 7,83 ppm' de singlet ve hidrazona ait  $\text{HN}=\text{N}=\text{N}$  grubu protonlarına ait pik ise 13,05 ppm' de singlet olarak gözlemlenmiştir. Bileşiklerdeki aromatik halkaya ait protonlar disübstitüe fenil halkası protonları için beklendiği gibi 7,18 ppm, 7,20 ppm, 7,22 ppm' de triplet ve 7,46 ppm' de multipler olarak rezonans oluşmuştur (Güp ve Bedük, 2002; Canpolat ve Kaya, 2004). Ligandların pirazolon halkasına bağlı –  $\text{CH}_3$  grubuna ait protonlar 2,27 ppm' de singlet olarak gözlemlenmiştir.

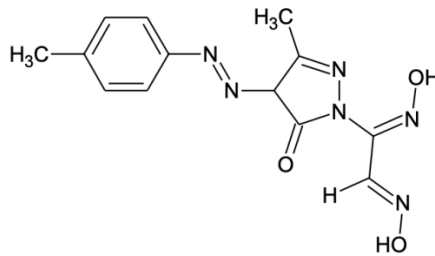


Şekil 5.14. H140  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

Şekil 5.15’ deki H140 ligandına ait  $^{13}\text{C}$ -NMR değerleri incelendiğinde 148,67 ppm’ de (N=C=N-OH) ve 148,20 ppm’ de (CH=N-OH) gruplarının iki farklı sinyal vermesi asimetrik sübstitüe *vic*-dioksim ligandının *anti*- formunda olduğunu göstermektedir. Yapıdaki diğer sinyaller ise 158,30 (C=N-N); 157,12 (C=N-NH); pirazolon halkasına bağlı metil grubu ( $\text{CH}_3$ ) 12,02 ppm civarında, pirazolon halkasına bağlı olan karbonil grubu (C=O) ise 160,64 ppm’ de görülmektedir. Aromatik halkaya bağlı metil ( $\text{CH}_3$ ) grubuna ait sinyal 20,97 ppm’ de ve aromatik karbona (Ar-C) ait sinyaller ise 116,69, 126,24; 130,42, 135,68 ppm civarında iki farklı sinyal olarak görülmektedir (Durmuş vd., 2004; Canpolat ve Kaya, 2002; Kurtoğlu vd., 2008).



Şekil 5.15. H140  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

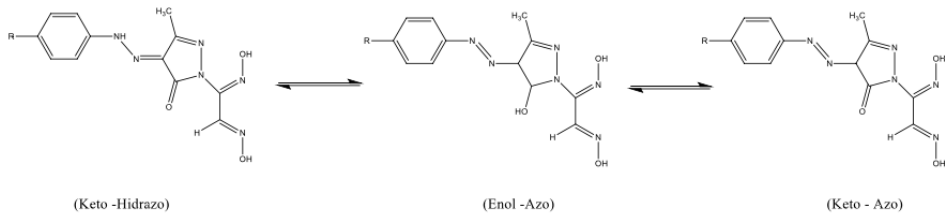


Şekil 5.16. H140 kimyasal yapısı

Ligand içinde asimetri nedeniyle komplekslerin *anti*- ve *amphi*- olmak üzere iki formu beklenir. Genellikle hidrazonoksim konfigürasyonlarında *anti*- formu *amphi*- formuna nazaran daha düşük enerjili yani daha kararlıdır. Aynı zamanda

*anti*- formlarının erime noktası *amphi*- formuna nazaran daha yüksektir. Elde edilen *anti*- yapısında olan bu ligandlarda (H110, H120, H130 ve H140) metal-ligand oranı 1:1' den büyük olmaya başladığı andan itibaren yeşil renkli kompleksin önce açık kahverengiye, oranın 1:2 olduğunda da kırmızıya döndüğü görülmektedir. Reaksiyon ortamı sulu olduğu zaman *amphi*- formunun *anti*-formuna dönmesi uzun zaman almakta ancak reaksiyon ortamı alkol olduğu zaman dönüşüm hem kolay hem de kısa zamanda olmaktadır. Bu iki formun birbirlerine dönüşüm enerjilerinin düşük olması sebebiyle, biri diğerine kolaylıkla dönüşebilmektedirler. Düşük enerjili olan *anti*-formuna dönüşüm genellikle hakim ise de, bu durumun istisnaları da vardır.

Şekil 5.17'de sentezlenen ligandların olası tautomerik formları gösterilmiştir. -R grubu H110 ligandı için -H, H120 ligandı için -NO<sub>2</sub>, H130 ligandı için -OCH<sub>3</sub> ve H140 ligandı için -CH<sub>3</sub> olarak gösterilmiştir. <sup>1</sup>H-NMR ve FT-IR spektrumları dikkate alındığında -OH ve -NH piklerinin görünmemesi ligand yapılarının daha çok keto-azo formunda olduğunu göstermektedir.



R: -H, -NO<sub>2</sub>, -OCH<sub>3</sub>, -CH<sub>3</sub>

Şekil 5.17. Ligandların tautomerleşmesi

## 5.5. Sentezlenen Komplekslerin Yapılarının Aydınlatılması

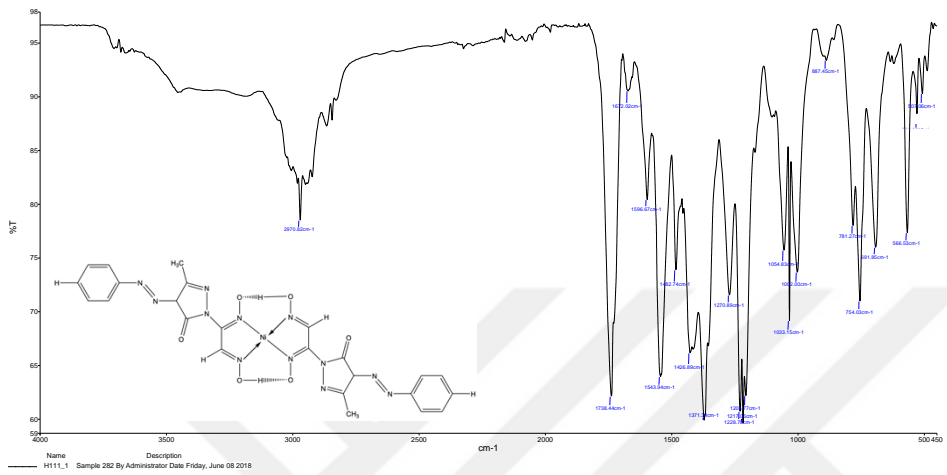
Bu çalışmada sentezlenen ligandlarının her birinin Ni(II), Cu(II) ve Co(II) tuzları kullanılarak on iki adet kompleks bileşik sentezlenmiş ve sentezlenen bu komplekslerin yapıları FT-IR spektroskopisi, elemental analizleri (Ek 1, 2, 3 ve 4) ve magnetik susseptibilite ölçüm teknikleri ile aydınlatılmıştır. Komplekslerin FT-IR spektrumları (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3271-3168 (N-H), 2970 (C-H<sub>aromatik</sub>), 2844-2864 (C-H<sub>alifatik</sub>), 1594-1677 (C=N<sub>oksim</sub>), 1536-1556 (C=N<sub>hidrazon</sub>), 1738 (H...OH), 1033(N-O), 1449-1484 (N-N<sub>azo</sub>) Şekil 5.18' den Şekil 5.29' a kadar verilmiştir.

Elementel analiz ve FT-IR spektrumları incelendiğinde, komplekslerin tek çekirdekli mononükleer kompleksler verdiği görülmüş ve elde edilen komplekslerin metal-ligand oranı 1:2 olup, kare düzlem bir yapıya sahip oldukları anlaşılmaktadır.

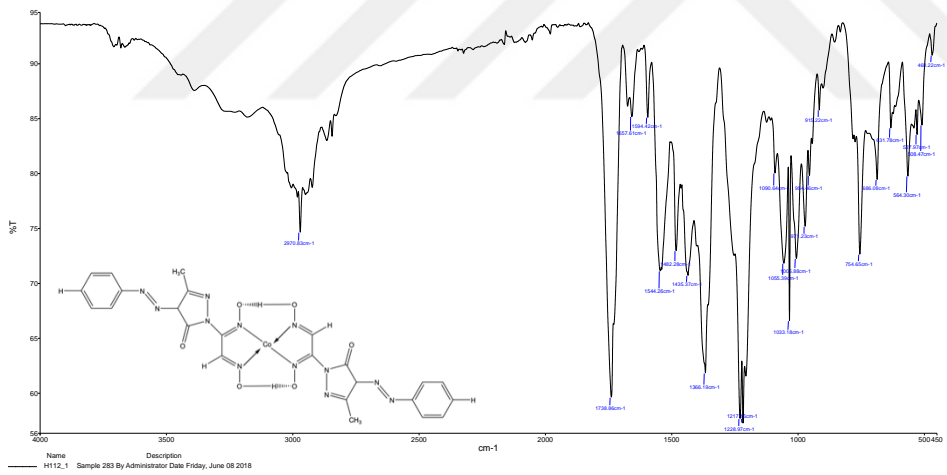
Ligandlarının her birinin Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin FT-IR spekturumlarına bakıldığında (O---H—O) gerilme bandları 1738' de keskin bir pik olarak görülmektedir.

Bu geçiş metal komplekslerinde ligandların metallerle N,N<sup>1</sup> atomları üzerinden koordinasyona girerek, vic-dioksim kompleksleri için karakteristik olan özelliklerini göstermektedir. Komplekslerde ligandlara bağlanma noktalarındaki birer protonun kopması sonucu hidrojen köprüsü (O---H—O) oluştuğunun görülmeside ayrıca kompleks oluşumunda ligandların koordinasyona azot üzerinden girdiğinin bir başka kanıtıdır. Kompleksler iki glioksim hidrazon molekülündeki dört azot atomu ile aynı düzlemedir. Komplekslerdeki bu moleküller arası hidrojen bağlarının oluşması komplekslerin kararlılığını artırmasını sağlar ve suda çözünmelerini engel olur. Komplekslerin çözünlüklerinin az olması ve bozunma noktalarının çok yüksek olması, bu komplekslerin iç kompleksler halinde olduğunu göstermektedir. Ayrıca komplekslerde ortaya çıkan (O---H—O) hidrojen köprüsüne ait pikler için karakteristik bandlar ligandlarda gözlenen OH grubuna ait gerilme titreşimlerinin kaybolduğunu göstermektedir. Elde edilen bütün bu veriler kare düzlem yapılı Ni(II), Cu(II) ve Co(II) kompleksleri için literatürlerde verilen değerlerle uyum içindedir (Ertaş vd., 1987 ; Bekaroğlu, 1990).

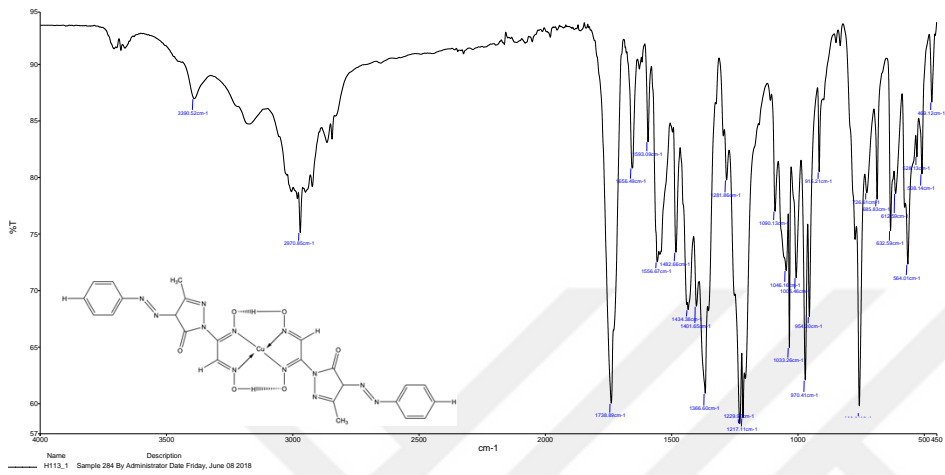




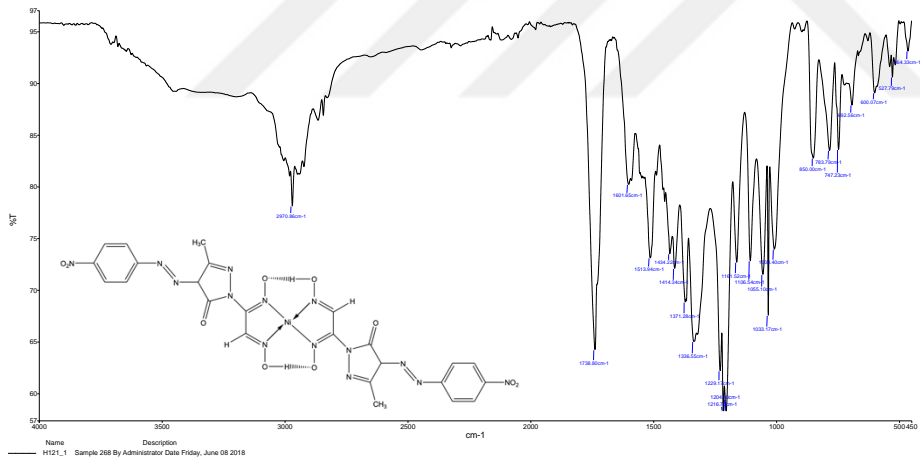
Şekil 5.18. H111 FT-IR spektrumu



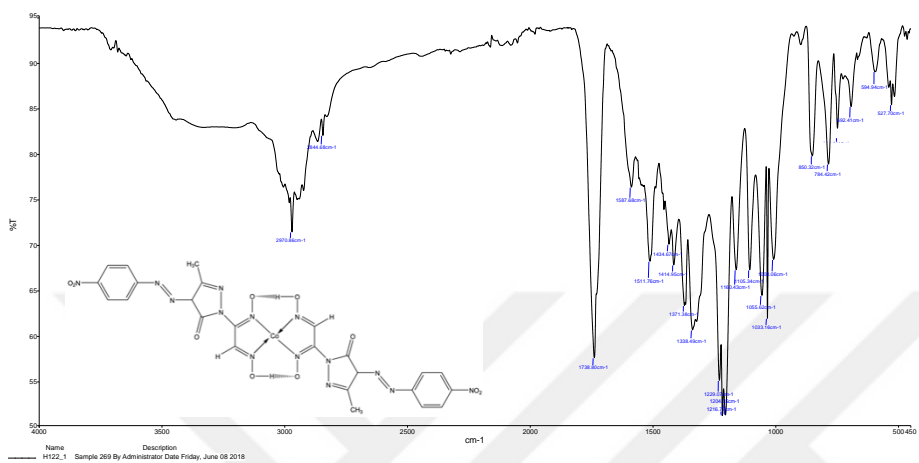
Şekil 5.19. H112 FT-IR spektrumu



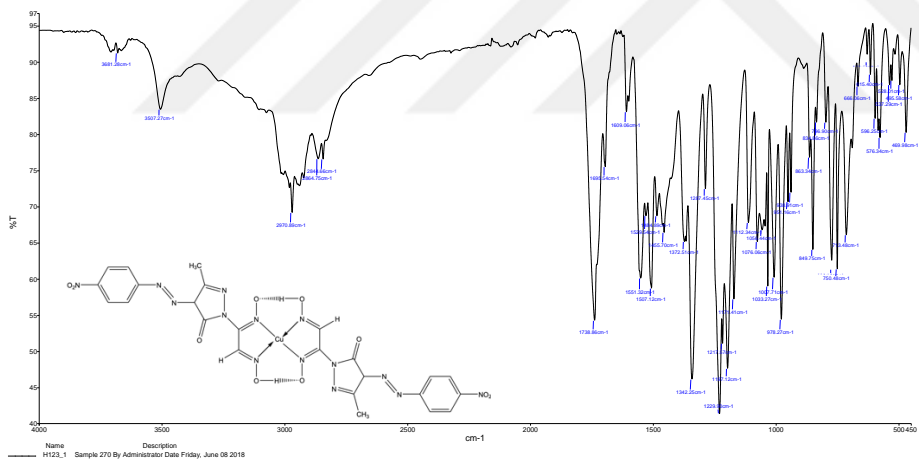
Şekil 5.20. H113 FT-IR spektrumu



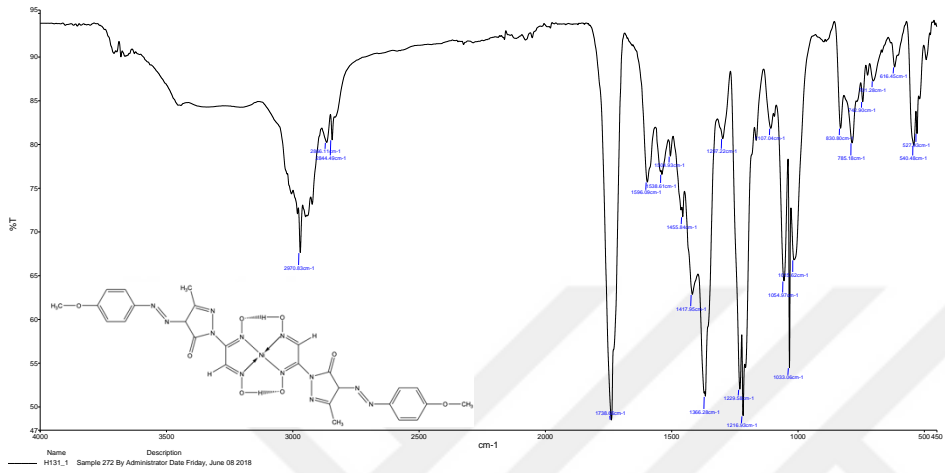
Şekil 5.21. H121 FT-IR spektrumu



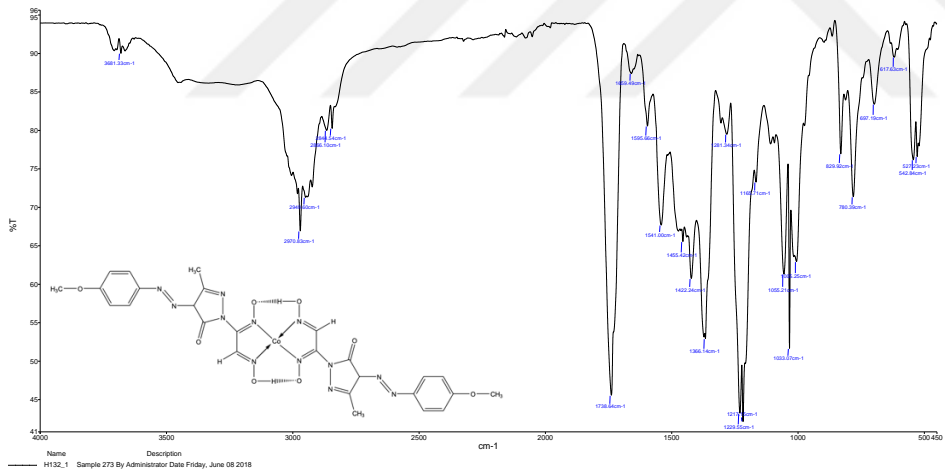
Şekil 5.22. H122 FT-IR spektrumu



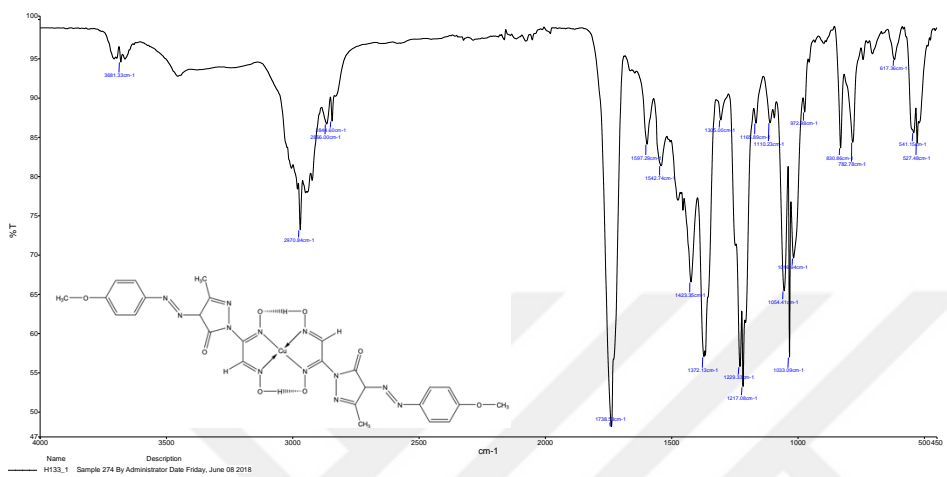
Şekil 5.23. H123 FT-IR spektrumu



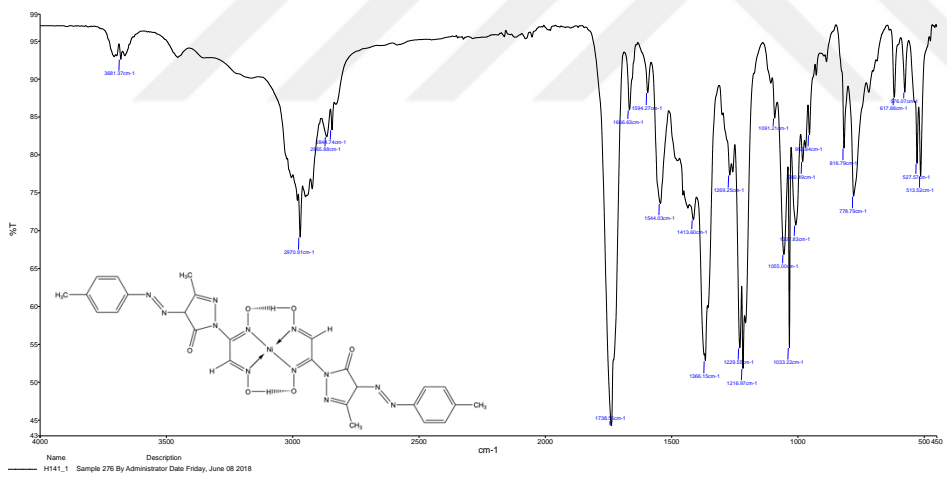
Şekil 5.24. H131 FT-IR spektrumu



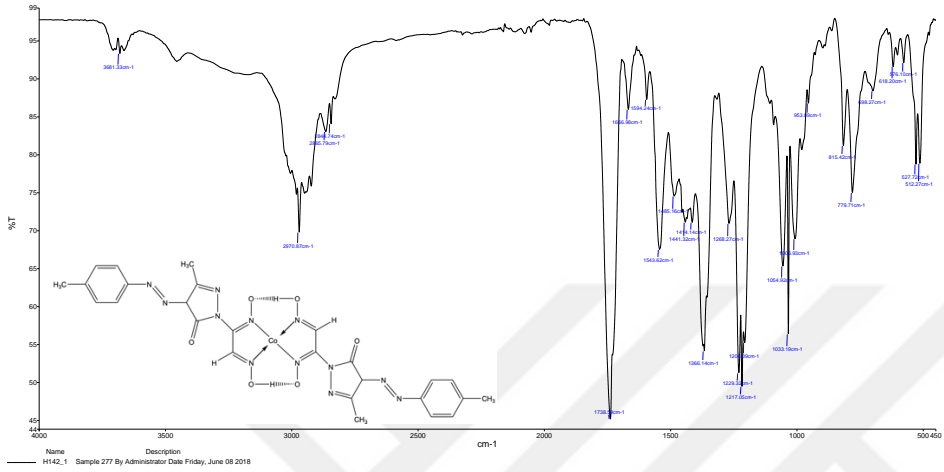
Şekil 5.25. H132 FT-IR spektrumu



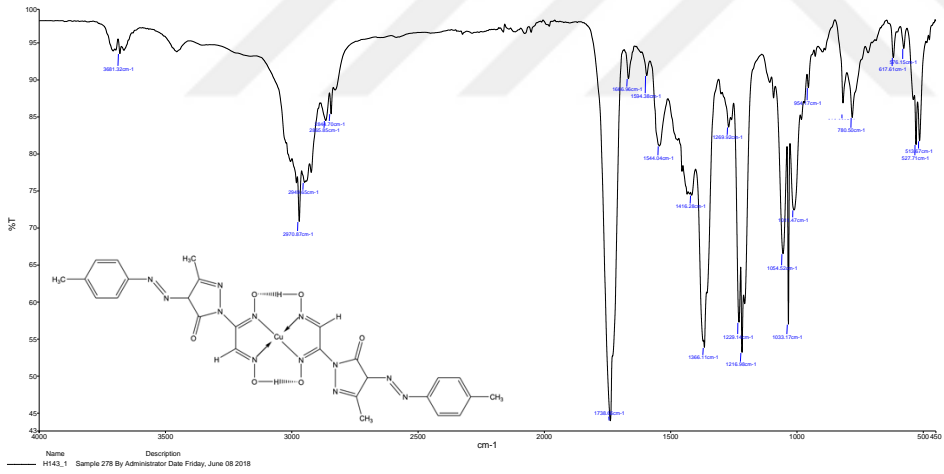
Şekil 5.26. H133 FT-IR spektrumu



Şekil 5.27. H141 FT-IR spektrumu



Şekil 5.28. H142 FT-IR spektrumu

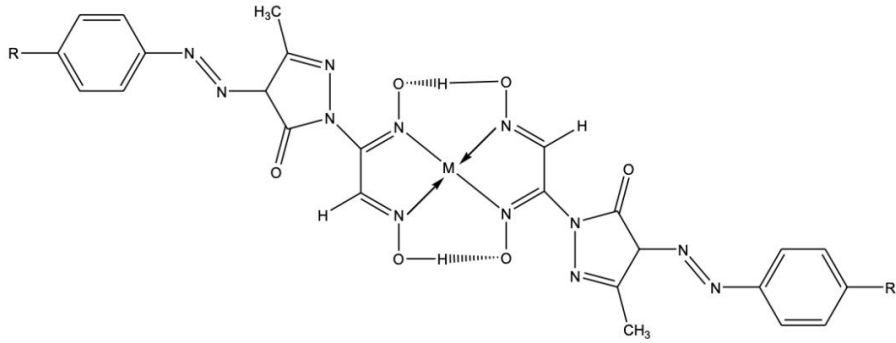


Şekil 5.29. H143 FT-IR spektrumu

Genellikle, süstitüe olmayan *vic*-dioksimlerin metal komplekslerinin çözünürlüklerinin az oluşu ya da olmayışı bu bileşiklerin gerek yapı ve gerekse reaksiyonlarının incelenmesini güçleştirmektedir. Bu sebeple elde edilen komplekslerin yapı aydınlatılmasında  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopisinden yararlanılamamıştır.

Şekil 5.30' da kompleks bileşiklerinin analiz sonuçlarına göre öngörülen genel kimyasal yapısı gösterilmiştir. H111, H112 ve H113 kompleksleri için R ile gösterilen-H;M ile gösterilen ise sırayla Ni, Co ve Cu metallere aittir. H121, H122

ve H123 kompleksleri için R ile gösterilen  $-\text{NO}_2$ ; M ile gösterilen ise sırayla Ni, Co ve Cu metallere aittir. H131, H132 ve H133 kompleksleri için R ile gösterilen  $-\text{OCH}_3$ ; M ile gösterilen ise sırayla Ni, Co ve Cu metallere aittir. H141, H142 ve H143 kompleksleri için R ile gösterilen  $-\text{CH}_3$ ; M ile gösterilen ise sırayla Ni, Co ve Cu metallere aittir.



R:  $-\text{H}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{CH}_3$

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

Şekil 5.30. Komplekslerin kimyasal yapısı

Sentezlenen pirazolon grubu taşıyan hidrazonoksim komplekslerinin manyetik süssebtibilite değerleri incelendiğinde Ni(II) kompleksleri diamanyetik özellik gösterirken, Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin ise paramanyetik özellik gösterdiği görülmektedir. Ligandların (H110, H120, H130, H140) Cu(II) ve Co(II) metal kompleksleri için ölçülen değerleri; H110 için 1,63 ve 2,05 B.M., H120 için 1,76 ve 2,07 B.M., H130 için 1,77 ve 2,08 ve H140 için 1,77 ve 2,09 B.M. elektrona karşılık gelmektedir. Dolayısıyla her üç metal iyonunda koordinasyon bağı için kullanılan metal orbitalleri s ve p orbitalleridir. Elde edilen bu değerlerin literatür bilgileri ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir (Selwood, 1956). Ayrıca ligand ve kompleksler için elementel analiz değerlerinin teorik olarak hesaplanan değerlere çok yakın olması beklenen molekül yapılarını doğrulamaktadır.

Günümüzde yapılmakta olan kimyasal araştırmaların birçoğu biyolojik aktiviteye sahip olabilecek yeni bileşiklerin sentezlenmesi ve aktiviteilerinin ölçülmesi yönünde yoğunlaşmaktadır. Bu nedenle bu çalışmada sentezlenen ligand ve kompleks bileşiklerinin biyolojik aktiviteilerinin incelenmesi hususu, bu alandaki çalışmalara katkıda bulunacaktır.

Sentezlenen pirazolon grubu taşıyan hidrazonoksim bileşiklerinin ve onların geçiş metal komplekslerinin tek başlarına ve/veya antikanser bir ilaç olan Campto ile birlikte kullanıldıklarında insan kanser hücre hatlarındaki sitotoksik, genotoksik ve apoptotik etkisinin belirlenmesi hususu bilim literatüründe özgün bir yere sahip olacaktır. Çalışmamızdan elde edilecek verilerle kanser tedavisinde kullanılan antikanser ilaçların yanısıra, kanser hücrelerini daha etkili bir şekilde yok edecek yeni bileşiklerin ortaya konması açısından, yeni tedavi stratejilerinin gelişmesine olanak tanıyacak yeni çalışmalar için de bir çıkış noktası oluşturacaktır. Böylelikle, antikanser ilaç geliştirmeye yönelik güncel yaklaşımlara bir alternatif olarak, bu etkiyi oluşturmaya yönelik yeni tedaviler ortaya çıkacak ve kanser hastalarının daha etkili ilaçlarla yaşam kalitesinin artması sağlanabilecektir. Bu durumda toplum sağlığı ve toplumsal gönenc açısından son derece önemli katma değerlerin elde edileceği de açıktır.



## KAYNAKLAR

- Abele, E., Abele, R., Lukevics, E., 2004. Pyrrole Oximes: Synthesis, Reactions, and Biological Activity. **Chemistry Of Heterocyclic Compounds**, 40(1):1-15.
- Başer, İ., İnanıcı, Y. 1990. Anyonik Azo Boyarmaddeleri. Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniversitesi, pp.58-60, İstanbul.
- Bekaroğlu, Ö. 1990. Sübstitüe Makrosiklik Maddeler ve Komplekslerin Sentezi Yapı ve Özelliklerinin Spektroskopik Yöntemle İncelenmesi. **Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Dergisi Özel Sayısı**, 2(1): 41-50.
- Bergman, J., Bergman, S., Brimert, T. 1999. Syntheses of gem-dinitro heterocyclic compounds, their ring-opening reactions and transformations into indoles, indazoles and benzoxazinones. **Tetrahedron**, 55: 10447-10466.
- Bianchini R., Bonanni M., Corsi M., Infantino A. S. 2012. Viable And Straight Forward Approach To The Preparation Of Water Soluble Pyrazol-5-One Derivatives Through Glycoconjugation. **Tetrahedron**, 68: 8636-8644.
- Burakevich, J.V., Lore, A.M., Volpp, G.P. 1971. Phenylglyoxime: Separation, Characterization, and Structure of Three Isomers. **J. Org. Chem.**, 36: 1-7.
- Buu-Hoi, N. P., Xuong, N.D., Nam, N.H., Binon, F., Royer, R. 1953. Tuberculostatic hydrazides and their derivatives. **J.Chem. Soc.**, 278(0): 1358-1364.
- Canpolat, E., Kaya, M. 2002. Synthesis and Characterization of vic-Dioximes Derivatives and Investigation of Its Complexes with Ni(II), Co(II), Cu(II) and UO<sub>2</sub> VI Metals. **Journal of Coordination Chemistry**, 55(8):961–968.
- Canpolat, E., Kaya, M., Yazıcı, A. 2004. Synthesis and characterizati-on of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes with a new vic-dioxime (E,E)-N'-hydroxy-2-(hydroxyimino)-N-(4-[(2-phenyl-1,3-dioxolan-4yl)methyl]amino}butyl)ethanimidami-de. **Russian Journal of Coordination Chemistry**, 30(2):87–93.
- Carpino, A. 1958. A New Synthesis of Unsaturated Acids. **J. Am. Chem. Soc.**, 80(3): 599-601.

- Chakravorty, A. 1974. Structure Chemistry of Transition Metals Complexes of Oximes. **Coord. Chem. Rev.**, 13: 1-46.
- Constantinos, J. M., Theocharis, C. S., Spyros, P. P. 2006. The Coordination Chemistry of Pridyl Oximes. **Polyhedron**, 25(1): 134-194.
- Curtius, T. 1912. Über die Reduktion der aromatischen Aldazine. **J. Prakt. Chem.**, 85: 37-77.
- Datterl, B., Troestner, N., Kucharski, D., Holzer, W. 2010. Heterocyclic Analogues of Xanthone and Xanthione. 1*H*-Pyrano[2,3-*c*:6,5-*c'*]dipyrazol-4(7*H*)-ones and Thiones: Synthesis and NMR Data. **Molecules**, 15: 6106-6126.
- Demetgül, C., Serin, S. 2008. Synthesis And Characterization Of A New Vic-Dioxime Of Chitosan Derivative Ant Its Transition Metal Complexes. **Carbohydrate Poymers**, 72(3): 506-512.
- Dube, P.N., Bule, S.S., Mokale, S.N., Kumbhare, M.R., Dighe, P.R., Ushir, Y.V. 2014. Synthesis and Biologic Evaluation of Substituted 5-methyl-2-phenyl-1*H*-pyrazol-3(2*H*)-one Derivatives as Selective COX-2 Inhibitors: Molecular Docking Study. **Chemical Biology and Drug Design**, 84: 409–419.
- Durmuş, M., Ahsen, V., Luneau, D., Pecaut, J. 2004. Synthesis and structures of morpholine substituted new vic-dioxime ligand and its Ni(II) complexes. **Inorganica Chimica Acta**, 357(2): 588-594.
- Eicher, T., Hauptmann, S. 2003. Pyrazole. The Chemistry of Heterocycles: Structure, Reactions, Synthesis and Applications. Wiley-VCH, pp.236-243, Weinheim.
- Ekekwe, N.D., Arinze, A.J., Nnanna, L.A., Ukpabi, C.F., Agwu, A., Ogwuegbu, M.O.C. 2012. Synthesis, Complexation and Characterization of 1-Phenyl-3-Methyl-4-(*p*-nitrobenzoyl) Pyrazolone-5(HNPz) and its complexes of Barium(II), Strontium(II) and Zinc(II). **American Journal of Chemistry**, 2(2): 52-56.
- Eller, G.A., Holzer, W., Vilkauskaite, G., Arbaciauskiene, E., Sackus, A. 2011. Sonogashira Coupling Offers a New Synthetic Route to Thieno[2,3-*c*]pyrazoles. **Synth. Commun.**, 41: 541-547.

- Emerson, E. 1943. The Condensation Of Aminoantipyrine. II. A New Color Test For Phenolic Compounds. **J. Org. Chem.**, 08: 417-428.
- Ertan, N., Eyduran, F. 1995. The Synthesis Of Some Hetarylazopyridone Dyes And Solvent Effects On Their Absorption Spectra. **Dyes and Pigments**, 27: 313-320.
- Ertas, M., Ahsen, V., Gül, A., Bekaroglu, O. 1987. Synthesis Of a Novel [10]Ferrocenophanedioxime With Bridge Hetero atoms And Of Its Nickel(II) Complex. **Journal Of Organometallic Chemistry**, 335: 105-108.
- Goyal, R. N. 1992. Electrochemistry of hydrazones: A review. **J. Scientific and Industrial Research**, 51: 948–963.
- Gök, Y., Serin, S. 1988. Synthesis and Complex Formation of the Structural Isomers 2,3-bis(hydroxyimino)-2,3-dihydro-4R-1,4-benzothiazine. **Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.**, 18(10): 975-988.
- Gupta, R.R., Kumar, M., Gupta, V. 1998. 1,2-Azoles. Heterocyclic Chemistry II Five Membered Heterocycles, Springer, pp.435-455, Berlin.
- Gündüz, T. 2005. Koordinasyon Kimyasının Tarihçesi. Koordinasyon Kimyası, Gazi Kitabevi, pp.2-11, Ankara.
- Güp, R., Bedük, A.D. 2002. Synthesis and Characterization of Complexes of Ni(II), Co(II) and Cu(II) with Four para-Aminobenzoate Derivatives of Unsymmetrical vic-Dioximes. **Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.**, 32: 1043-1055.
- Halcrow, M. A. 2005. The synthesis and coordination chemistry of 2,6-bis(pyrazolyl)pyridines and related ligands — Versatile terpyridine analogues. **Coord. Chem. Rew.**, 249(24): 2880-2908.
- Heise, H., Hintzmann, M. 2012. Pyrazolone Derivatives. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Elvers, B., Bellussi, G., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Vol 30, pp.547-556, Almanya.

- Hiremath, S. P., Rudresh, K., Saundane, A. R. 2002. Synthesis And Biological Activities Of New 5 Hydrazino-10-Substituted- 7H-Indolo[2, 3-C]Isoquinolines And 1-(10-Substituted-7H- Indolo[2,3 C]Isoquinolin-5-Yl)-3,5-Disubstituted Pyrazoles, -3- Methylpyrazol-5-Ones And -3,5-Disubstituted Pyrazolines. **Indian J. Chem.**, 41(2): 394-400.
- Hosokawa, T., Ohta, T., Okamoto, Y., Murahashi, S. I. 1980. Pd(II)- Catalyzed Condensation Reaction of Ketoximes and Dichloromethane Using Potassium Superoxide. **Tetrahedron Letters**, 21: 1259-1260.
- Jensen, B.S. 1959. The Synthesis of 1-Phenyl-3-methyl-4-acyl-pyrazolones-5. **Acta Chem. Scand.**, 13: 1668-1670.
- Johnson, A.W. 1947. The reaction of  $\alpha\beta$ -ethynyl ketones with active methyl and methylene compounds. **J. Chem. Soc.**, 324: 1626-1631.
- Kalluraya, B., Gunaga, P., Banji, D., Isloor, AM. 2001. Synthesis and biological studies of some imidazolinone derivatives. **Boll. Chim. Farm.**, 140: 428-432.
- Kamata, T., Fukaya, T., Matsuda, H., Mizukami, F., Tachiya, M., Ishikawa, T., Uchida, T. 1995. Enhancement of The 3RD-order Nonlinear-optical Property of a One-Dimensional Platinum Complex by Fabricating Its Metastable form. **Journal of Physical Chemistry**, 99: 13239-13246.
- Kandaz, M., Çoruhlu, S. Z., Yılmaz. İ., Özkaya., A. İ. 2001. A Novel (E,E)-Dioxime And Its Mono-, Di- And Trinuclear Complexes Bearing Tetradentate Octyl Sulfanyl Phenylamino Substituents. Synthesis, Characterization And Electrochemical Properties Of Its Transition Metal Complexes. **Transition Metal Chemistry**, 27(8):877-883.
- Karadeniz, K., Bekaroğlu, Ö. 1983. The Synthesis and Complex Formation of Four New Macrocyclic *vic*-Dioximes. **Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.**, 13: 1029-1045.
- Karataş, I., İrez, G., Sezgin, M., Uçan, H. I., Bedük, A. D. 1991. The synthesis of some new bis(1,2-dioximes) and their polymeric metal complexes. **Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.**, 21(67): 1031-1040.

- Karcı, F., Ertan, N. 2002. Hetarylazo disperse dyes derived from 3-methyl-1-(3',5'-dipiperidino-s-triazinyl)-5-pyrazolone as coupling component **Dyes Pigm.**, 55: 99-108.
- Kaufmann, H.P., Steinhoff, F. 1940. Über Antipyrin-4-sulfonsäure und ihre Abkömmlinge. **Arch. Pharm.**, 278: 437-442.
- Kimata, A., Nakagawa, H., Ohyama, R., Fukuuchi, T., Ohta, S., Dohura, K., Suzuki, T., Miyata, N. 2007. New Series Of Antiprion Compounds: Pyrazolone Derivatives Have The Potent Activity Of İnhibiting Protease-Resistant Prion Protein Accumulation. **J. Med. Chem.**, 50(21): 5053-5056.
- Knorr, L. 1883. Einwirkung von Acetessigester auf Phenylhydrazin. **Ber. Dtsch.Chem. Ges.**, 16: 2597-2599.
- Knorr, L. 1887. Synthetische Versuche mit dem Acetessigester. **Justus Liebig's Annalen der Chemie**, 238: 137-219.
- Kurtoğlu, M., İspir, E., Kurtoğlu, N., Serin, S. 2008. Novel vic-dioximes: Synthesis, complexation with transition metal ions, spectral studies and biological activity. **Dyes and Pigments**, 77(1): 75-80.
- Kurtoğlu, M., Serin, S., 2006. Oksimler; sentezi, reaksiyonları ve metal kompleksleri. **Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen ve Mühendislik Dergisi**, 9(2):25-32.
- Macit, M. 1996. Bazı Yeni Sübstitüe Glioksim Bileşikleri ve Bunların Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Pd(II) Tuzları ile Verdikleri Komplekslerin İncelenmesi. Doktora Tezi, Selçuk Üni. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı, Konya.
- Metwally, M.A., Bondock, S. A., El-Desouky, S.I., Abdou, M.M. 2012. Pyrazol-5-ones: Tautomerism, Synthesis and Reactions. **International Journal of Modern Organic Chemistry**, 1(1): 19-54.
- Migrdichian, V. 1957. Organic Synthesis Open-Chain Saturated Compounds. ReinholdPub. Corp., Newyork.

- Mustafa, A., Asker, W., Kamel, M., Shalaby, A.F.A., Hassan A.E.A.E. 1955. Action of Grignard Reagents. VII. Benzoxazones, Benzoxaz-2,4-diones and 2,3-Diphenylquinazolone-4. **J. Am. Chem. Soc.**, 77: 1612-1615.
- Nikpour, F., Beigvand, M. 2008. A facile and convenient approach to the synthesis of 3,5-diaryl-1*H*-pyrazoles. **Monatsh. Chem.** 139:821-824.
- Ölmez, H., Yılmaz V.T. 1998. Anorganik Kimya Temel Kavramlar. Furkan Kitapevi, İstanbul.
- Overberger, C.G., Anselme, J.T., Lonbardino, J.G. 1966. Organic Compounds with Nitrogen-Nitrogen Double Bonds. Ronald Press Company, New York.
- Özcan, E., Karapınar, E., Karapınar, N. 2001. The synthesis and Ni(II), Co(II), Cu(II), Cd(II) and Zn(II) complexes of two new unsymmetrical vic-dioximes. **Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.**, 31(7): 1163-1174.
- Özkan, E., Canpolat, E., Kaya, M., 2005. Synthesis of new glyoxime derivatives, characterization and investigation of their complexes with Co(II), Ni(II), and Cu(II) metals and thermal studies. **Russian Journal of Coordination Chemistry**, 31(7): 506-510.
- Raper, E.S. 1985. "Complexes of Heterocyclic Thione Donors", **Coord. Chem. Rev.**, 61: 115-184.
- Resmi, S. R., Kamala Bhai Amma, V.K., Babu, G., Biju, C.R. 2013. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Screening of Novel Pyrazolone Derivatives. **Journal of Drug Discovery and Therapeutics**, 1(6): 50-55.
- Sarıkavaklı N., İrez G. 2005. Synthesis and Complex Formation of Some Novel vic-Dioxime Derivatives of Hydrazones. **Turk J Chem.**, 29: 107-115.
- Sarıkavaklı, N. 2017. Hidrazon Grubu Taşıyan vic-Dioksim Türevlerinin ve Onların Metal Komplekslerinin Sentezi ve Spektrofotometrik İncelemesi. **Iğdır Üni. Fen Bilimleri Enst. Der.**, 7(4): 161-168.
- Sharma, P., Sharma, S., Rane, N. 2004. Synthesis and in vitro Antimicrobial Activities of 2-hydroxy-6-methyl-7-(arylamino)-1,7-dihydropurin-8-ones. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, 12: 3135-3139.

- Singh, R. B. 1982. Hydrazones as analytical reagents: A review. **Talanta**, 29: 77–84.
- Sotelo, E., Diz, P. M., Coelho, A., Maatougui, A. E., Azuaje, J., Caamano, O., Gil, A. 2013. Copper-Catalyzed Huisgen 1,3-Dipolar Cycloaddition under Oxidative Conditions: Polymer-Assisted Assembly of 4-Acyl-1-Substituted 1,2,3-Triazoles. **Journal of Organic Chemistry**, 78(13): 413–420.
- Souza, F., Souza, V. T., Ratzlaff, V., Borges, L. P., Olivera, M.R., Bonaccorso, H.G., Zanatta, N., Martins, M. A. P., Mello, C. F. 2002. Hypothermic and antipyretic effects of 3-methyl- and 3-phenyl-5-hydroxy-5-trichloromethyl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxyamides in mice. **Eur. J. Pharmacol**, 451(2): 141–147.
- Stoermer, R., Johannsen, D. 1907. Über Thiopyrazolone. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, 40: 3701–3703.
- Şener, N., Karıcı, F., Şener, İ., Serkan, Y. 2015. Synthesis, Absorption Properties and Biological Evaluation of Some Novel Disazo Dyes Derived from Pyrazole Derivatives. **Asian Journal of Chemistry**, 27(8): 3003–3012.
- Uyar, T. 1981. Organik Kimya: Temel Kavramlar, A.İ.T.İ.A., Ankara.
- Wang, Z.-X., Qin, H.-L. 2004. Solventless syntheses of pyrazole derivatives. **Green Chem.**, 6: 90–92.
- Ziegler, J.H., Locher M. Ueber die Condensationsproducte der secundären Hydrazine mit Dioxyweinsäure. **Ber. Dtsch. Chem. Ges.**, 1887, 20(1): 841–844.
- Zollinger, H. 1991. Colour Chemistry. Werhwin, New York.





## EKLER

Ek 1. H110, H111, H112, H113 ligand ve komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri ve elementel analiz verileri

Bileşik	Formül	M.A. (g/mol)	Renk	E.N. (°C)*B.N.	Verim	Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan) %		
						C	H	N
H110	$C_{12}H_{12}N_6O_3$	288,27	Sarı	165	87	50,00 (50,60)	4,20 (4,40)	29,15 (29,21)
H111	$C_{24}H_{22}N_{12}O_6Ni$	633,21	Kiremit Kırmızısı	>370 *	52	45,52 (45,60)	3,50 (3,43)	26,54 (26,47)
H112	$C_{24}H_{22}N_{12}O_6Co$	633,45	Koyu Kahverengi	230 *	76	45,51 (45,58)	3,50 (3,43)	26,53 (26,44)
H113	$C_{24}H_{22}N_{12}O_6Cu$	638,06	Koyu Kahverengi	193 *	68	45,18 (45,59)	3,48 (3,55)	26,34 (25, 77)

Ek 2. H120, H121, H122, H123 ligand ve komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri ve elementel analiz verileri

Bileşik	Formül	M.A. (g/mol)	Renk	E.N. (°C)*B.N.	Verim	Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan) %		
						C	H	N
H120	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N <sub>7</sub> O <sub>5</sub>	333,26	Kahverengi	250	75	43,25 (43,83)	3,33 (3,40)	29,42 (29,35)
H121	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> N <sub>14</sub> O <sub>10</sub> Ni	723,21	Kiremit Kırmızısı	240 *	80	39,86 (39,93)	2,79 (2,85)	27,12 (27,69)
H122	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> N <sub>14</sub> O <sub>10</sub> Co	723,45	Koyu Kahverengi	200 *	76	39,85 (39,27)	2,79 (3,34)	27,11 (27,67)
H123	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> N <sub>14</sub> O <sub>10</sub> Cu	728,06	Koyu Kahverengi	195 *	65	39,59 (39,99)	2,77 (2,83)	26,93 (26,99)

Ek 3. H130, H131, H132, H133 ligand ve komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri ve elementel analiz verileri

Bileşik	Formül	M.A. (g/mol)	Renk	E.N. (°C)*B.N.	Verim	Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan) %		
						C	H	N
H130	$C_{13}H_{14}N_6O_4$	318,29	Kiremit Kırmızısı	230	83	49,06 (49,13)	4,43 (4,37)	26,40 (26,48)
H131	$C_{26}H_{26}N_{12}O_8Ni$	693,6	Kiremit Kırmızısı	>370 *	78	45,05 (45,13)	3,78 (3,72)	24,25 (24,32)
H132	$C_{26}H_{26}N_{12}O_8Co$	693,50	Koyu Kahverengi	>350 *	65	45,03 (45,09)	3,78 (3,72)	24,24 (24,17)
H133	$C_{26}H_{26}N_{12}O_8Cu$	698,12	Koyu Kahverengi	196*	68	44,73 (44,79)	3,75 (3,68)	24,08 (24,66)

Ek 4. H140, H141, H142, H143 ligand ve komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri ve elementel analiz verileri

Bileşik	Formül	M.A. (g/mol)	Renk	E.N. (°C)*B.N.*B.N.	Verim	Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan) %		
						C	H	N
H140	$C_{13}H_{14}N_6O_3$	302,29	Açık Kahverengi	243	76	51,65 (51,70)	4,67 (4,71)	27,80 (27,74)
H141	$C_{26}H_{26}N_{12}O_6Ni$	661,27	Kiremit Kırmızısı	>370 *	72	47,23 (47,16)	3,96 (3,89)	25,42 (25,36)
H142	$C_{26}H_{26}N_{12}O_6Co$	661,51	Koyu Kahverengi	230 *	70	47,21 (47,28)	3,96 (3,89)	25,41 (25,57)
H143	$C_{26}H_{26}N_{12}O_6Cu$	666,12	Koyu Kahverengi	195*	64	46,88 (46,81)	3,93 (3,88)	25,23 (27,17)

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Emrah KOÇ  
Doğum Yeri ve Tarihi : İstanbul, 1984

### BİLİMSEL FAALİYETLERİ

- a) Makaleler  
-SCI  
-Diğer
- b) Bildiriler  
-Uluslar arası  
-Ulusal
- c) Katıldığı Projeler

### EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen-Edebiyat  
Fakültesi Kimya Bölümü

Yüksek Lisans Öğrenimi : Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Bölümü (Y1) (Tezli)

Yabancı Diller : İngilizce

### İLETİŞİM

E-Posta Adresi :hayatemrah58@gmail.com

Tarih : 07/10/2019