

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

134782

**TİYAZOL HALKALI TİYOSEMİKARBAZİT TÜREVİ YENİ SCHIFF BAZLARININ
ELDE EDİLiŞİ VE BAZI BİRİNCİ SIRA GEÇİŞ METALLERİYLE VERDİKLERİ
KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Kamiran SARAÇ

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ YÖNETİM BİRİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi (FÜBAP) tarafından desteklenmiştir (FÜBAP-Proje No : 572)

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TİYAZOL HALKALI TİYOSEMİKARBAZİT TÜREVİ YENİ SCHIFF
BAZLARININ ELDE EDİLİŞİ VE BAZI BİRİNCİ SIRA GEÇİŞ
METALLERİYLE VERDİKLERİ KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Kamiran SARAÇ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

ELAZIĞ - 2003

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

134782

**TİYAZOL HALKALI TİYOSEMİKARBAZİT TÜREVİ YENİ SCHIFF BAZLARININ
ELDE EDİLİŞİ VE BAZI BİRİNCİ SIRA GEÇİŞ METALLERİYLE VERDİKLERİ
KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Kamiran SARAÇ

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ YÖNETİM BİRİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi (FÜBAP) tarafından desteklenmiştir (FÜBAP-Proje No : 572)

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TİYAZOL HALKALI TİYOSEMİKARBAZİT TÜREVİ YENİ SCHİFF BAZLARININ
ELDE EDİLİŞİ VE BAZI BİRİNCİ SIRA GEÇİŞ METALLERİYLE VERDİKLERİ
KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Kamiran SARAÇ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez, Tarihinde Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile
Başarılı / Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Habibe ÖZMEN

Üye : Doç. Dr. Kadir Demirelli

Üye : Doç. Dr. Ayşe Aydoğan

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...12/07/2023 tarih ve

34-1 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın planlanmasında ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince benden destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım Sayın Hocalarım Prof. Dr. Alaaddin ÇUKUROVALI' ya, Yrd. Doç. Dr. Habibe ÖZMEN'e ve Dr. İbrahim YILMAZ'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım esnasında Fırat Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünün olanaklarından faydalanmamı sağlayan ve desteğini esirgemeyen Sayın Hocam Prof. Dr. Misir AHMEDZADE' ye ve bütün bölüm elemanlarına, laboratuvar çalışmalarında yardımını benden esirgemeyen Mesut GÖMLEKSİZ'e ve tez yazımında bana yardımcı olan Abdurrahman ÖKSÜZ'e teşekkür ederim.

Tez çalışmamda FÜBAP-572 nolu proje kapsamında maddi destek sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Birimine teşekkür ederim.

Tezimde bana manevi destek sağlayan ve bana güç veren çok değerli aileme ve Final Dersanesi idarecilerine de teşekkür ederim.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS
530 N. Dearborn Street, Chicago, IL 60610-5708
Tel: 773.936.7000 Fax: 773.936.7001
www.uchicago.edu

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

İÇİNDEKİLER.....	I
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	IV
TABLoların LİSTESİ.....	V
ŞEMALARIN LİSTESİ.....	VII
ÖZET.....	IXX
ABSTRACT.....	X
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK KISIM.....	3
2.1. Koordinasyon Bileşikleri.....	3
2.1.1. Koordinasyon Bileşiklerinin Önemi.....	5
2.2. Tiyazoller.....	5
2.2.1. Tiyazollerin Reaksiyonları.....	6
2.2.2. Tiyazollerin Sentezi.....	6
2.2.2.1. α -Halojenokarbonil Bileşiklerinden.....	6
2.2.2.2. α -Açilketonlardan.....	6
2.2.2.3. 2-Aminotiyazolden Tiyazol Elde Edilmesi.....	7
2.2.3. Tiyazollerin Önemi.....	7
2.3. Schiff Bazları.....	7
2.4. Tiyosemikarbazonlarla İlgili Yapılan Çalışmalar.....	9
3. MATERYAL VE METOD.....	14
3.1. Araç ve Gereçler.....	14
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	14
3.2.1. Dietil Eterin Saflaştırılması.....	14
3.2.2. Etil Alkolün Saflaştırılması.....	14
3.2.3. Tetrahidrofurun Saflaştırılması.....	14
3.3. Başlangıç ve Yeni Maddelerin Sentezi.....	15
3.3.1. 2-Hidroksibenziliden Tiyosemikarbazon (1) Bileşiğinin Sentezi.....	15
3.3.2. 4-Tolil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^1_H) Ligandının Sentezi.....	15
3.3.2.1. 4-Tolil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^1_H)'ün Cu(II) Kompleksinin Sentezi.....	16
3.3.2.2. 4-Tolil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^1_H)'ün Ni(II) Kompleksinin Sentezi.....	16
3.3.2.3. 4-Tolil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^1_H)'ün Co(II) Kompleksinin Sentezi.....	17

3.3.2.4. 4-Tolil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^1_H)'ün Zn(II)	
Kompleksinin Sentezi.....	18
3.3.3. 4-Fenil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^2_H) Ligandının Sentezi	18
3.3.3.1. 4-Fenil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^2_H)'ün Cu(II)	
Kompleksinin Sentezi.....	19
3.3.3.2. 4-Fenil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^2_H)'ün Ni(II)	
Kompleksinin Sentezi.....	20
3.3.3.3. 4-Fenil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^2_H)'ün Co(II)	
Kompleksinin Sentezi.....	20
3.3.3.4. 4-Fenil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^2_H)'ün Zn(II)	
Kompleksinin Sentezi.....	21
3.3.4. 2-Hidroksi-5-Brombenziliden Tiyosemikarbazon (2) Bileşiğinin Sentezi	22
3.3.4.1. 4-Fenil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^3_H) Ligandının Sentezi	22
3.3.4.2. 4-Fenil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^3_H)'ın Cu(II)	
Kompleksinin Sentezi.....	23
3.3.4.3. 4-Fenil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino)Tiyazol (L^3_H)'ün Ni(II)	
Kompleksinin Sentezi.....	23
3.3.4.4. 4-Fenil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^3_H)'ün Co(II)	
Kompleksinin Sentezi.....	24
3.3.4.5. 4-Fenil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^3_H)'ün Zn(II)	
Kompleksinin Sentezi.....	25
3.3.5. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^4_H) Ligandının Sentezi	25
3.3.5.1. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^4_H)'ın Cu(II)	
Kompleksinin Sentezi.....	26
3.3.5.2. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^4_H)'ün Ni(II)	
Kompleksinin Sentezi.....	27
3.3.5.3. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^4_H)'ün Co(II)	
Kompleksinin Sentezi.....	27
3.3.5.4. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^4_H)'ün Zn(II)	
Kompleksinin Sentezi.....	28
3.3.6. 2-Hidroksi-3-Metoksibenziliden Tiyosemikarbazon (3) Bileşiğinin Sentez	29
3.3.6.1. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-3-Metoksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^5_H)	
Ligandının Sentezi.....	29
3.3.6.2. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-3-Metoksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^5_H)'nın Cu(II)	
Kompleksinin Sentezi.....	30

3.3.6.3. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-3-Metoksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^5_H)'nın Ni(II) Kompleksinin Sentezi.....	30
3.3.6.4. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-3-Metoksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^5_H)'nın Co(II) Kompleksinin Sentezi.....	31
3.3.6.5. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-3-Metoksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^5_H)'nın Zn(II) Kompleksinin Sentezi.....	32
4. SONUÇLAR.....	33
4.1. 4-Tolil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^1_H)'ün Karakterizasyonu	33
4.1.1. 4-Tolil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^1_H)'ün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu.....	35
4.2. 4-Fenil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^2_H)'ün Karakterizasyon.....	37
4.2.1. 4-Fenil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^2_H)'nın Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu.....	39
4.3. 4-Fenil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^3_H)'ün Karakterizasyonu	41
4.3.1. 4-Fenil-2-(2-Hidroksi-5-brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^3_H)'ün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu.....	43
4.4. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^4_H)'ün Karakterizasyonu	45
4.4.1. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-5-brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^4_H)'ün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu.....	47
4.5. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-3-Metoksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^5_H)'ün Karakterizasyonu.....	49
4.5.1. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-3-metoksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^5_H)'ün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu	51
5. TARTIŞMA.....	53
KAYNAKLAR.....	56

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 4.1. 4-tolil-2-(2-hidroksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^1_H)'ün IR spektrumu	33
Şekil 4.2. 4-tolil-2-(2-hidroksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^1_H)'ün 1H -NMR spektrumu	34
Şekil 4.3. 4-tolil-2-(2-hidroksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^1_H)'ün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin IR spektrumu	35
Şekil 4.4. 4-fenil-2-(2-hidroksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^2_H)'ün IR spektrumu	37
Şekil 4.5. 4-fenil-2-(2-hidroksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^2_H)'ün 1H -NMR spektrumu	38
Şekil 4.6. 4-fenil-2-(2-hidroksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^2_H)'ün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin IR spektrumu	39
Şekil 4.7. 4-fenil-2-(2-hidroksi-5-brombenziliden hidrazino) tiyazol (L^3_H)'ün IR spektrumu ...	41
Şekil 4.8. 4-fenil-2-(2-hidroksi-5-brombenziliden hidrazino) tiyazol (L^3_H)'ün 1H -NMR spektrumu.....	42
Şekil 4.9. 4-fenil-2-(2-hidroksi-5-brombenziliden hidrazino) tiyazol (L^3_H)'ün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin IR spektrumu	43
Şekil 4.10. 4-tolil-2-(2-hidroksi-5-brombenziliden hidrazino) tiyazol (L^4_H)'ün IR spektrumu ..	45
Şekil 4.11. 4-tolil-2-(2-hidroksi-5-brombenziliden hidrazino) tiyazol (L^4_H)'ün 1H -NMR spektrumu.....	46
Şekil 4.12. 4-tolil-2-(2-hidroksi-5-brombenziliden hidrazino) tiyazol (L^4_H)'ün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin IR spektrumu	47
Şekil 4.13. 4-tolil-2-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^5_H)'ün IR spektrumu	49
Şekil 4.14. 4-tolil-2-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^5_H)'ün 1H -NMR spektrumu.....	50
Şekil 4.15. 4-tolil-2-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^5_H)'nin Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin IR spektrumu	51

TABLoların LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.1. Çalışmada Kullanılan Schiff Bazlarının Formülleri.....	2
Tablo 4.1. 4-tolil-2-(2-hidroksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^1_H)'ün IR spektrumu değerlendirmesi.....	33
Tablo 4.2. 4-tolil-2-(2-hidroksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^1_H)'ün 1H -NMR spektrumu değerlendirmesi.....	34
Tablo 4.3. 4-tolil-2-(2-hidroksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^1_H)'ün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin IR spektrumu değerlendirme si	36
Tablo 4.4. 4-tolil-2-(2-hidroksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^1_H)'ün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin formülü, moleköl ağırlığı, magnetik momenti, erime noktası sonuçları.....	36
Tablo 4.5. 4-fenil-2-(2-hidroksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^2_H)'ün IR spektrumu değerlendirmesi.....	37
Tablo 4.6. 4-fenil-2-(2-hidroksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^2_H)'ün 1H -NMR spektrumu değerlendirmesi.....	38
Tablo 4.7. 4-fenil-2-(2-hidroksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^2_H)'ün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin IR spektrumu değerlendirme si	40
Tablo 4.8. 4-fenil-2-(2-hidroksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^2_H)'ün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin formülü, moleköl ağırlığı, magnetik momenti, erime noktası sonuçları.....	40
Tablo 4.9. 4-fenil-2-(2-hidroksi-5-brombenziliden hidrazino) tiyazol (L^3_H)'ün IR spektrumu değerlendirmesi.....	41
Tablo 4.10. 4-fenil-2-(2-hidroksi-5-brombenziliden hidrazino) tiyazol (L^3_H)'ün 1H -NMR spektrumu değerlendirme si	42
Tablo 4.11. 4-fenil-2-(2-hidroksi-5-brombenziliden hidrazino) tiyazol (L^3_H)'ün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin IR spektrumu değerlendirme si.....	44
Tablo 4.12. 4-fenil-2-(2-hidroksi-5-brombenziliden hidrazino) tiyazol (L^3_H)'ün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin formülü, moleköl ağırlığı, magnetik momenti, erime noktası sonuçları	44
Tablo 4.13. 4-tolil-2-(2-hidroksi-5-brombenziliden hidrazino) tiyazol (L^4_H)'ün IR spektrumu değerlendirmesi.....	45
Tablo 4.14. 4-tolil-2-(2-hidroksi-5-brombenziliden hidrazino) tiyazol (L^4_H)'ün 1H -NMR spektrumu değerlendirme si	46

Tablo 4.15. 4-tolil-2-(2-hidroksi-5-brombenziliden hidrazino) tiyazol (L^4_H)'ün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin IR spektrumu değerlendirmesi.....	48
Tablo 4.16. 4-fenil-2-(2-hidroksi-5-brombenziliden hidrazino) tiyazol (L^4_H)'ün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin formülü, molekül ağırlığı, magnetik momenti, erime noktası sonuçları	48
Tablo 4.17. 4-tolil-2-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^5_H)'ün IR spektrumu değerlendirmesi.....	49
Tablo 4.18. 4-tolil-2-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^5_H)'ün 1H -NMR spektrumu değerlendirmesi.....	50
Tablo 4.19. 4-tolil-2-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^5_H)'ün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin IR spektrumu değerlendirmesi.....	52
Tablo 4.20. 4-fenil-2-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^5_H)'ün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin formülü, molekül ağırlığı, magnetik momenti, erime noktası sonuçları	52



ŞEMALARIN LİSTESİ

Sayfa No

Şema 3.1. 2-Hidroksibenziliden Tiyosemikarbazon (1) Bileşiğinin Elde Edilme Reaksiyonu..	15
Şema 3.2. 4-Tolil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^1_H) Ligandının Elde Edilme Reaksiyonu.....	15
Şema 3.3. 4-Tolil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^1_H) in Cu(II) Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu.....	16
Şema 3.4. 4-Tolil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^1_H)'ün Ni(II) Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu.....	17
Şema 3.5. 4-Tolil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^1_H)'ün Co(II) Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu.....	17
Şema 3.6. 4-Tolil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^1_H)'ün Zn(II) Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu.....	18
Şema 3.7. 4-Fenil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^2_H) Ligandının Elde Edilme Reaksiyonu.....	19
Şema 3.8. 4-Fenil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^2_H)'ün Cu(II) Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu.....	19
Şema 3.9. 4-Fenil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^2_H)'ün Ni(II) Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu.....	20
Şema 3.10. 4-Fenil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^2_H)'ün Co(II) Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu.....	21
Şema 3.11. 4-Fenil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^2_H)'ün Zn(II) Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu.....	21
Şema 3.12. 2-Hidroksi-5-Brombenziliden Tiyosemikarbazon (2) Bileşiğinin Elde Edilme Reaksiyonu.....	22
Şema 3.13. 4-Fenil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^3_H) Ligandının Elde Edilme Reaksiyonu.....	22
Şema 3.14. 4-Fenil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^3_H)'ın Cu(II) Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu.....	23
Şema 3.15. 4-Fenil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino)Tiyazol (L^3_H)'ün Ni(II) Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu.....	24
Şema 3.16. 4-Fenil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^3_H)'ün Co(II) Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu.....	24
Şema 3.17. 4-Fenil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^3_H)'ün Zn(II) Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu.....	25

Şema 3.18. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^4_H) Ligandının Elde	
..... Edilme Reaksiyonu.	26
Şema 3.19. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^4_H)'ın Cu(II)	
Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu.	26
Şema 3.20. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^4_H)'ün Ni(II)	
Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu.	27
Şema 3.21. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^4_H)'ün Co(II)	
Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu.	28
Şema 3.22. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^4_H)'ün Zn(II)	
Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu.	28
Şema 3.23. 2-Hidroksi-3-Metoksibenziliden Tiyosemikarbazon (3) Bileşiğinin Elde Edilme	
Reaksiyonu.....	29
Şema 3.24. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-3-Metoksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^5_H) Ligandının	
Elde Edilme Reaksiyonu.	29
Şema 3.25. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-3-Metoksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^5_H)'nın Cu(II)	
Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu.	30
Şema 3.26. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-3-Metoksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^5_H)'nın Ni(II)	
Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu.	31
Şema 3.27. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-3-Metoksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^5_H)'nın Co(II)	
Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu.	32
Şema 3.28. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-3-Metoksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^5_H)'nın Zn(II)	
Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu.	32

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TIYAZOL HALKALI TIYOSEMİKARBAZİT TÜREVİ YENİ SCHİFF BAZLARININ ELDE EDİLİŞİ VE BAZI BİRİNCİ SIRA GEÇİŞ METALLERİYLE VERDİKLERİ KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Kamiran SARAÇ

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
2003, Sayfa: 57

Bu çalışmada, 4-tolil-2-(2-hidroksibenzilidenhidrazino)tiyazol (L^1_H), 4-fenil-2-(2-hidroksibenzilidenhidrazino) tiyazol (L^2_H), 4-fenil-2-(2-hidroksi-5-brombenziliden hidrazino) tiyazol (L^3_H), 4-tolil-2-(2-hidroksi-5-brombenziliden hidrazino) tiyazol (L^4_H), 4-tolil-2-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^5_H) ligandları ve bu ligandların bazı birinci sıra geçiş metalleri ile yapmış oldukları kompleksler sentezlendi. 2-Hidroksibenzaldehitin, tiyosemikarbazitle reaksiyonundan 2-hidroksibenziliden tiyosemikarbazon elde edildi. 2-hidroksibenziliden tiyosemikarbazon ile tolil klor metil ketonun ve fenil klor metil ketonun reaksiyonlarından (L^1_H) ve (L^2_H) ligandları elde edildi. 2-Hidroksi-5-brombenzaldehitin, tiyosemikarbazit ile reaksiyonundan 2-hidroksi-5-brombenziliden tiyosemikarbazon elde edildi. 2-hidroksi-5-brombenziliden tiyosemikarbazon ile fenil klor metil ketonun ve tolil klor metil ketonun reaksiyonundan (L^3_H) ve (L^4_H) ligandları elde edildi. 2-Hidroksi-3-metoksibenzaldehitin tiyosemikarbazit ile reaksiyonundan 2-hidroksi-5-brombenziliden tiyosemikarbazon elde edildi. 2-Hidroksi-3-metoksibenziliden tiyosemikarbazon ile tolil klor metil ketonun reaksiyonundan da (L^5_H) ligandı elde edildi.

(L^1_H), (L^2_H), (L^3_H), (L^4_H), (L^5_H) ligandlarının Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) tuzları ile metal / ligand oranı 1 : 2 olan mononükleer kompleksleri sentezlendi. Bu ligandların fenolik OH ve imin azotundan(CH=N-) metale iki dişli ligand olarak bağlandığı gözlemlendi. Elde edilen ligand ve komplekslerin yapıları IR, 1H -NMR, magnetik süsseptibilite ve erime noktası ile aydınlatıldı. Tüm verilerden faydalanılarak Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin yapıları tetrahedral yapıda olduğu öne sürüldü.

Anahtar Kelimeler : Tiyazol, Schiff Bazı, Kobalt, Nikel, Bakır, Çinko Kompleksleri.

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOĞRULAMA MERKEZİ

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME TRANSITION METAL COMPLEXES OF THE SCHIFF BASE HAVING THIAZOLE RING THIOSEMICARBAZITE DERIVATED

Kamiran SARAÇ

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences,

Department of Chemistry

2003, Page: 57

In this study, 4-tolyl-2-(2-hydroxybenzylidene hidrazino) thiazole (L^1_H), 4-phenyl-2-(2-hydroxybenzylidene hidrazino) thiazole (L^2_H), 4-phenyl-2-(2-hydroxy-5-bromobenzylidene hidrazino) thiazole (L^3_H), 4-tolyl-2-(2-hydroxy-5-bromobenzylidene hidrazino) thiazole (L^4_H), 4-phenyl-2-(2-hydroxy-3-methoxybenzylidene hidrazino) thiazole (L^5_H) ligands and their complexes with some first row transition metal complexes were synthesised. 2-Hydroxybenzylidene thiosemicarbazone was synthesised from the reactions of 2-hydroxybenzaldehyde and thiosemicarbazide. 4-Tolyl-2-(2-hydroxybenzylidene hidrazino) thiazole (L^1_H) and 4-phenyl-2-(2-hydroxybenzylidene hidrazino) thiazole (L^2_H) were synthesised from the reactions of 2-hydroxybenzylidene thiosemicarbazone with tolyl chloro methyl keton and phenyl chloro methyl keton. 2-Hydroxy-5-bromobenzylidene thiosemicarbazone was synthesised from the reactions of 2-hydroxy-5-bromobenzaldehyde and thiosemicarbazide. 4-Phenyl-2-(2-hydroxy-5-bromobenzylidene hidrazino) thiazole (L^3_H) and 4-tolyl-2-(2-hydroxy-5-bromobenzylidene hidrazino) thiazole (L^4_H) were synthesised from the reactions of 2-hydroxy-5-bromobenzylidene thiosemicarbazone with phenyl chloro methyl keton and tolyl chloro methyl keton, respectively. 2-Hydroxy-3-methoxybenzylidene thiosemicarbazone was synthesised from the reactions of 2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde and thiosemicarbazide. 4-Tolyl-2-(2-hydroxy-3-methoxybenzylidene hidrazino) thiazole (L^5_H) was synthesised from the reaction of 2-hydroxy-3-methoxybenzylidene thiosemicarbazone with tolyl chloro methyl keton respectively.

Complexes of Cu(II), Ni(II), Co(II) and Zn(II) (Metal / Ligand ratio of 1 : 2) were synthesised from their salts with (L^1_H), (L^2_H), (L^3_H), (L^4_H) and (L^5_H) Schiff bases. Ligands were behaved as bidentate ligand from phenolic -OH, imine nitrogen(-CH=N-) sites. Structure of synthesised ligands and their complexes have been characterized by FT- IR, 1H -NMR, magnetic susceptibility measurements, melting points. It was concluded that Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) complexes have tetrahedral geometry.

Anahtar Kelimeler : Thiazole,, Schiff Base, Copper(II), Cobalt(II), Nickel(II) and Zinc(II) Complexes

1. GİRİŞ

Çeşitli ligandların metallerle meydana getirdikleri koordinasyon bileşiklerinin biyolojik sistemlerdeki önemi arttıkça analitik kimyadaki uygulamaları da gün geçtikçe artmaktadır. Koordinasyon bileşikleri, sayılarının fazlalığı, yapıları, renkleri, manyetik özellikleri, kimyasal tepkimeleri ve canlı organizmadaki etkinliği nedeniyle anorganik ve analitik kimyada geniş bir araştırma sahasına sahiptir. Ayrıca, çeşitli metal komplekslerinin biyolojik sistemlerde etkinliğinin belirlenmesi amacıyla, biyoanorganik ve biyokimya bilim dalları da bu bileşikler ile yakından ilgilenmektedir. Biyolojik sistemlerdeki koordinasyon bileşiklerine hemoglobin, klorofil ve B vitamini örnek verilebilir. Bu yapılarda metal, pirrol halka sistemine bağlanarak kompleks bir yapı meydana getirir. Bunların dışında koordinasyon bileşikleri gıda maddelerinde, tekstil, boyar madde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayisinde, tıpta, biyolojik olayların açıklanmasında, tarım alanında, roket yakıtı hazırlanmasında ve bunlardan başka daha birçok alanda bu bileşiklerden yararlanılmaktadır [1-5].

Elementlerin çeşitli ortamlardaki miktarlarının tayini birçok bakımdan önem taşımaktadır. Bunların dışında toksik elementlerin hayati öneme haiz olmalarından dolayı bulundukları yerlerde miktarları az da olsa tayin edilmeleri ve olup olmadıklarının araştırılması gelmektedir [6-10]. Bu tayinler için çok çeşitli yöntemler geliştirilmiş olmasına rağmen hiçbirisi yeterli ve seçici değildir. Bu nedenle, günümüzde bütün hızı ile yeni ve etkili yöntemlere gerek duyulmaktadır. Bu konuda daha çok aranan özellik ise seçiciliği yüksek ve hatta tam olan yöntemler olmasıdır [11-13]. Bugüne kadar bütün bu şartları sağlayacak bir yöntem bulunamadığından bir başka yöne eğilim olmuş ve iyon seçici elektrotlar yapılmaya başlanmıştır. Bu alanda bugüne kadar yapılan elektrotlar ise yine amacı tam olarak karşılayamamıştır. İşte bu yüzden tekrar kimyasal seçiciliği olan kimyasal maddelere dönüş yapılmıştır [9-15]. Schiff bazları bu amaca uygun görünmektedir ve konu ile ilgili çalışmalar da umut vericidir [16-18].

Schiff bazları koordinasyon kimyasında çok sık kullanılan ligandlardır. Bu ligandlar genellikle aldehit ve ketonların primer aminlerle kondenzasyonu sonucu oluşur ve oluşan bu bazlar kompleks hazırlamada oldukça önemli gruplardır [19]. Schiff bazları, eğer karbonil bileşikleri veya aminler ya da herikisi de aktif fonksiyonel gruplar içerirse etkin bir şelat oluştururlar.

1969 yılından beri Schiff bazlarıyla ilgili çalışmalar devam etmektedir. Önceleri orto-hidroksi, orto-amino veya orto-merkaptoaminlerin karbonil bileşikleri ile kondenzasyonu istenen yan ürünler verirken halka kapanmasına ve sonuçta heterosiklik bileşiklerin oluşmasına neden oluyordu. Bu problemin çözümü H. Schiff tarafından bulunmuş ve Schiff bazını metal şelatı halinde elde etmiştir.

Schiff bazlarının bilim çevrelerinde gördüğü ilgi ve pratik hayatımızdaki önemi günden güne artmaktadır. Özellikle son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek pek çok Schiff bazının bulunması bu konuda yapılan çalışmaların artmasına neden olmuştur.

Metabolizmada gerçekleşen birçok reaksiyon vitamin B₆'nın koenzim olarak görev aldığı bilinmektedir. Vitamin B₆ koenziminin ise yapısal olarak pridoksal ve pridoksal-5-fosfat'a benzer bileşikler içerdiği ve Schiff bazı oluşumunda daha çok prioksal-5-fosfat'ın aktif olarak rol aldığı ifade

edilmektedir. Bu aldehitin fonksiyonel gruplarının fazla olması Schiff bazı oluşum mekanizmasının aydınlatılmasını zorlaştırmaktadır. Bu nedenle Schiff bazı oluşum mekanizmasının incelendiği birçok çalışmada pridoksal-5-fosfat’a benzer bir yapıda olan salisilaldehitten türeyen Schiff bazları çalışılmış ve salisilaldehitin vitamin B₆ tipi reaksiyonların anlaşılmasına yardım edeceği ifade edilmiştir.

Analitik kimyacılar, koordinasyon bileşiklerinin oluşumundan çok, ligandın protonasyon sabiti olarak bilinen proton alma özelliği ve komplekslerin kararlılık sabitlerinin belirlenmesi ile ilgilenir. Protonasyon tayininde potansiyometri, kondüktometri, polarografi, spektrofotometri gibi metotlar kullanılmaktadır. Fakat bunlar arasında uygulama alanı en geniş ve doğruluğu genel olarak en yüksek olan metot potansiyometrik metottur.

Bu çalışmada,tiyazol halkalı tiyosemikarbazit türevi yeni schiff bazları elde edildi. Elde edilen bu ligandlar; 4-tolil-2-(2-hidroksibenziliden hidrazino) tiyazol (L¹_H), 4-fenil-2-(2-hidroksibenziliden hidrazino) tiyazol (L²_H), 4-fenil-2-(2-hidroksi-5-brombenziliden hidrazino) tiyazol (L³_H), 4-tolil-2-(2-hidroksi-5-brombenziliden hidrazino) tiyazol (L⁴_H), 4-tolil-2-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden hidrazino) tiyazol (L⁵_H) ligandları olup Tablo 1.1’ de verilmiştir. Ayrıca bu ligandların Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) tuzları ile yapmış oldukları kompleksler sentezlendi.

Tablo 1.1. Çalışmada Kullanılan Schiff Bazlarının Formülleri

Maddenin Kodu	Maddenin Formülü
L ₁	
L ₂	
L ₃	
L ₄	
L ₅	

2. TEORİK KISIM

2.1. Koordinasyon Bileşikleri

Koordinasyon bileşikleri, merkezde bir metal atom veya iyonu ile buna bağlı değişik sayıda yüklü veya yüksüz gruplardan meydana gelen bileşiklerdir. Metal iyonuna bağlanan ve yapısında ortaklanmamış elektron çifti ihtiva eden yüklü veya yüksüz gruplara ligand denir. Koordinasyon bileşiklerinde, ligandlar merkez atomuna donör atom denilen atomlar ile bağlanırlar. Metal atomuna bağlanacak tek bir donör atom taşıyan ligandlara monodentat (tek dişli), iki donör atom taşıyan ligandlara bidentat (iki dişli), üç, dört, beş ve daha fazla sayıda donör atom taşıyan ligandlara ise polidentat (çok dişli) ligand denir.

Metalin iki ya da daha fazla donör atoma sahip ligandlarla reaksiyonu sonucunda bir veya birden çok halkalı bileşikler oluşur. Bu reaksiyon sonucunda oluşan koordinasyon bileşiklerine şelat bileşikleri denir. Şelat etkisi arttıkça, metal liganda daha kuvvetli tutunur ve kompleksin kararlılığı artar. Elektron alan metalin, elektron veren ligandla arasındaki elektron çiftinin oluşturduğu bağ koordine kovalent bağ olup, polar kovalent özellik gösterir. Buradan da anlaşılabileceği gibi kompleks oluşum reaksiyonları bir Lewis asit-baz reaksiyonudur.

Kompleksler ve şelatlar genellikle bütün metaller tarafından oluşturulabilirler fakat, genellikle geçiş metalleri ile oluşturulurlar. Geçiş metalleri periyotlar çizelgesinin d ve f bloku olarak adlandırılan bölgelerinde bulunurlar. Bu metallerin sık rastlanan yükseltgenme basamakları bazı karakteristik özellikleri yönünden temel grup elementlerinden ayrılırlar. Her geçiş metali çoğunlukla birden fazla farklı yükseltgenme basamağında bulunabilir ve bileşikleri genellikle renklidir. Metal iyonları değişik molekül veya iyonlarla kompleks bileşikler veya iyonlar oluşturabilir. Metalin kendisi veya bileşikleri çoğunlukla katalitik etki gösterir.

Geçiş metallerinin sahip olabilecekleri yükseltgenme basamaklarının çok çeşitli olması, d ve f orbitallerindeki elektronları verebilmelerinden ileri gelmektedir. Geçiş metallerinin hidratlaşmış iyonları d orbitallerindeki elektronik geçişlerden dolayı genellikle renklidir. Elektronik geçişleri ile ilgili enerjinin ışık spektrumunun görünür bölgesine rastlaması halinde bileşikler renkli görülür. Renksiz görünmesi durumu ise yarı dolu orbital olmadığını gösterir [14].

Elektronların orbitallere dağılımı maddenin manyetik özelliğini belirler. Orbitallerinde çiftleşmemiş elektronları bulunan maddeler paramanyetik, bütün elektronları orbitallerde çiftleşmiş olarak bulunan maddeler ise diyamanyetik özellik gösterirler. Paramanyetik maddeler manyetik kuvvet çizgilerini çekerken diyamanyetik maddeler iter. Bir geçiş metal bileşiğinin manyetik özelliğinin bilinmesi, maddenin yapısı hakkında bilgi verir [20].

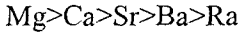
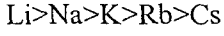
Komplekslerin kararlılığı metal ve ligandların yapısına bağlıdır. Koordinasyon bileşiklerinin kararlılığını etkileyen metalin yapısı ile ilgili faktörler;

TE. TUSANOLAR ETİM KURDU
KOORDINASYON MERKEZİ

- Metal iyonunun büyüklüğü
- İyonun yükü
- İyonlaşma gerilimi

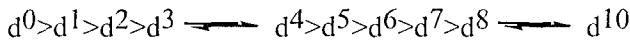
Çeşitli ligandlarla oluşan komplekslerin kararlılığı iyonlaşma geriliminin büyümesi ile artar.

+1 ve +2 yüklü iyonlar için;



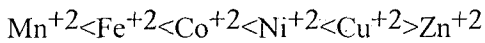
sırası geçerlidir. Metal yükünün komplekslerin kararlılığı üzerine etkisi iyon yarıçapının kararlılığa etkisinden daha belirgindir [3].

Komplekslerin kararlılığı sadece yük-yarıçap ilişkisine bağlı olmayıp aynı zamanda kristal alan kararlılık enerjisine de bağlıdır. +2 ve +3 yüklü metallerin meydana getirdiği komplekslerin kararlılığı için aşağıdaki sıra geçerlidir;



Elementlerin yapısına bağlı olan koordinasyon kimyası genellikle metalin değerliği ile doğru orantılı olarak değişmektedir; metal değerliği ne kadar büyükse koordinasyon sayısı da o kadar büyüktür. Dört veya altı koordinasyon sayısına sahip metallerin kompleks bileşikler en kararlı ve en çok incelenenleridir [20-21].

Birinci sıra geçiş metalleriyle ilgili araştırmalar, iki değerlikli metal iyonu komplekslerinin kararlılıkları için bu sıralamanın;



şeklinde olduğunu göstermektedir. Bu seri Irving-Williams serisi olarak da bilinir [20].

Ligand yapısının kompleks kararlılığı üzerine etkileri şu şekilde sıralanabilir:

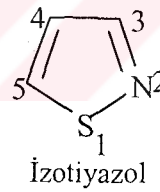
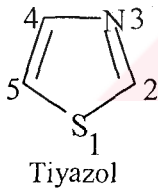
- Ligandın bazikliği
- Ligandın taşıdığı donör atom sayısı
- Ligand başına düşen metal şelat halka sayısı
- Şelat halkalarının büyüklüğü
- Ligandın yapısındaki sterik etkiler
- Rezonans etkiler

2.1.1. Koordinasyon Bileşiklerinin Önemi

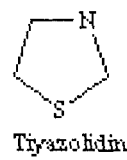
Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik sistemlerdeki önemi gün geçtikçe artmaktadır. Özellikle çeşitli metal komplekslerinin canlı organizmadaki etkinliğinin tespit edilmesi bu bileşiklere olan ilgiyi artırmaktadır. Vücutta biriken zararlı maddelerin atılmasında, kanser tedavisinde koordinasyon bileşiklerinden faydalanılır. Bilindiği gibi hemoglobinin oksijen taşımadaki rolü ve klorofilin yeşil bitkilerin oksijen üretmesindeki fonksiyonları hayati derecede önemlidir. Bu yapılarda metal, pirrol halka sistemine bağlanarak kompleks bir yapı oluşturmuştur. Miyogloblin, ftalosiyanın ve vitamin B₁₂ de benzer öneme sahip koordinasyon bileşikleridir. Biyolojik mekanizmalarda önemli rol oynayan B₁₂ vitamini ve B₁₂ koenzimlerinin yapısını açıklamakta, model bileşik olarak, kobalt atomu ile dimetilglioksim bileşiği kullanılmıştır. Donör atomlara sahip moleküllerin geçiş metalleri ile meydana getirdikleri komplekslerin boyar madde ve ilaç kimyası gibi pek çok alanlarda kullanılması, bu bileşiklerin önemini daha da artırmaktadır [22].

2.2. Tiyazoller

Tiyazol, 1,3-azollerden biridir. Piridin kokusunda k.n.: 117°C olan bir sıvıdır. Molekülü oldukça kararlı, bazlığı zok zayıf olan doğal bir halkadır. Beşli halkada bir kükürt ve bir azot atomu 1,3 yerlerinde içeren bileşik tiyazol , 1,2 yerlerinde içeren bileşik ise izotiyazol adını alır.



Aromatik karakterdeki bu bileşiklerin elektronik yapıları sp² hibridize oksijen atomu yerine sp² bihidrize kükürt atomu alınmak üzere oksazol ve izoksazol halkalarının elektronik yapısı ile aynıdır. Tiyazol ve izotiyazoldeki azot atomu bir ortaklanmamış elektron çifti içerir. Dihidrotiyazollere Tiyazolinler ve tetrahidrotiyazollere ise Tiyazolidinler adı verilir.



2.2.1. Tiyazollerin Reaksiyonları

Tiyazol, kimyasal reaksiyonlara karşı çok ilgisiz bir bileşiktir. Nitrolama ve sülfolama reaksiyonlarını bilinen koşullarda vermez, dumanlı sülfürik asitle ancak 350 °C'ta sülfolanabilir. Brom ile 300 °C gibi yüksek bir sıcaklıkta ancak düşük verimle 2-bromtiyazol verir. Alkil tiyazoller biraz daha ılıman şartlarda reaksiyon verebilirler. Tiyazol (pK_a : 2.5), imidazol (pK_a : 7.1) ve piridinden (pK_a : 5.2) çok daha zayıf bazik özellik gösteren bir bileşiktir. Ancak tiyazolün bazikliği oksazolden (pK_a : 0.8) biraz daha kuvvetlidir.

i) Alkillenmesi : Tiyazol alkil iyodür ile N-metiltiyazolonyum iyodür verir. Tiyazol alkil iyodür ile N-metiltiyazolonyum iyodür verir.

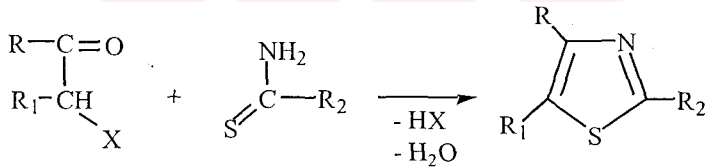
ii) Yükseltgenmesi : Zayıf ve orta yükseltgenler etkilemez; güçlü yükseltgenlerle halka parçalanır.

iii) İngirgenmesi : Kimyasal indirgenler etkilemez, katalitik hidrojenleme ile halka parçalanır. Tiyazol halkasının indirgenmiş şekilleri tiyazolin ve tiyazolidindir. Tiyazolin ve tiyazolidin türevleri halk oluşturma senteziyle elde edilebilirler.

2.2.2. Tiyazollerin Sentezi

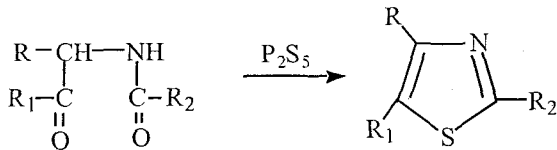
2.2.2.1. α -Halojenokarbonil Bileşiklerinden

α -Halojenokarbonil bileşiklerinin bir tiyoamid ile reaksiyonundan tiyazoller elde edilir.



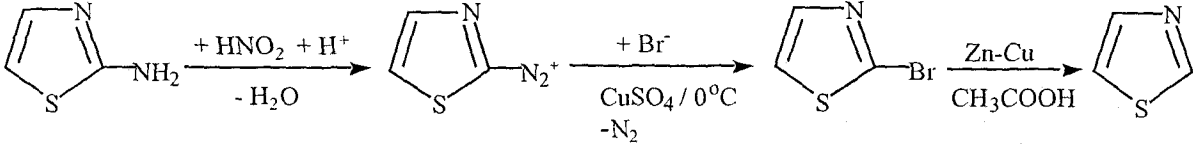
2.2.2.2 α -Açılketonlardan

α -açılketonların P_2S_5 ile muamele edilmesinden bir halka kapanması sonucu tiyazoller oluşur.



2.2.2.3. 2-Aminotiyazolden Tiyazol Elde Edilmesi

Tiyazol en iyi olarak 2-aminotiyazol'ün diazolandırılması üzerinde oluşan 2-bromotiyazolün indirgenmesinden elde edilir.



2.2.3. Tiyazollerin Önemi

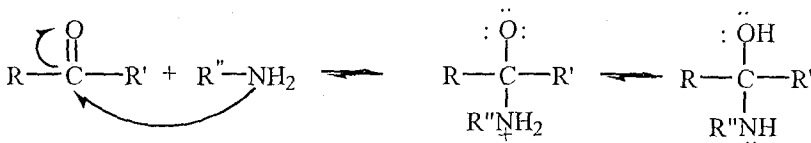
Tiyazol ve türevleri bir çok alanda kullanılan kimyasal madde gruplarından biridir. Bunların önemi daha çok ilaç olarak kullanılmalarından kaynaklanmaktadır. Tiyazol ve türevleri herbisidal, antiinflamator, antimikrobiyal ve antibakteriyel aktiviteler gösterir. B₁ vitamininde ve koenzimkarboksilazda tiyazol halkası mevcuttur [23-25]. Tiyazol grubu ihtiva eden ilaçlardan bazıları; sülfatiyazol, süksinoil sülfatiyazol ve ultraseptil'dir.

2.3. Schiff Bazları

Genel olarak karbonil bileşiklerinin primer aminlerle kondenzasyonu sonucu yapısında imin grubunu (C = N) oluşturan azometin bileşikleri, ilk kez 1864'te Schiff tarafından sentezlendiği için o zamandan beri Schiff bazları olarak bilinmektedir [26-27]. Schiff bazları R - CH = NR' genel formülüyle de gösterilebilir. Bu formülde R ve R' alkil veya aril sübstitüentleridir.

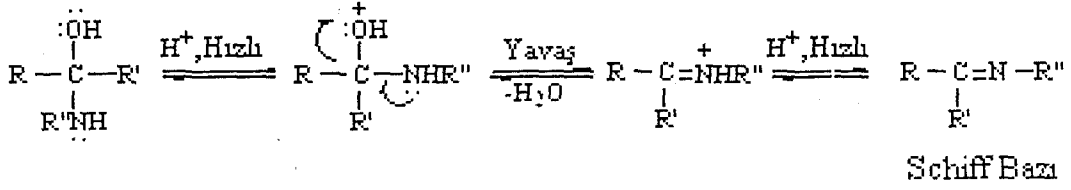
Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının iki ana basamaktan oluştuğu anlaşılmıştır. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondenzasyonundan bir karbinolamin ara bileşiği meydana gelir. İkinci basamakta ise bu karbonilamin ara bileşiğinin dehidratasyonu sonunda Schiff bazı oluşur. Bu mekanizma, hidrazonların, semikarbazonların ve oksimlerin oluşum mekanizmalarının benzeridir. Reaksiyon mekanizması aşağıda gösterilmiştir.

I. basamak (katılma)



T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
AKADEMİK YETERLİK MERKEZİ

II. basamak (ayrılma)



Reaksiyon asit katalizörlüğünde gerçekleşmektedir. İmin oluşumu pH'a bağlı bir tepkimedir. Mekanizmaya bakıldığında ilk basamak, protonlanmamış serbest aminin karbonil grubuna katılmasıdır. Şayet çözelti çok asidik olursa, aminin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Böyle olduğunda, normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve tepkime dizisinde hız belirleyen basamak haline gelir. Tepkimedeki ikinci basamak, protonlanmış OH grubunun su olarak ayrılmasıdır. İlk basamağın aksine asit derişiminin artması ikinci basamağın hızını artırır. Çünkü OH kuvvetli bir baz ve zor ayrılabilir bir grup iken OH_2^+ zayıf baz ve kolay ayrılabilir bir grup olup H_2O şeklinde ayrılabilir.

Asitliğin yüksek olması, ikinci basamağın daha hızlı fakat birinci basamağın daha yavaş yürütmesine neden olur. Buna karşılık asitliğin azalmasıyla, birinci basamak daha hızlı, ikinci basamak ise daha yavaş yürür. En uygun pH, bu iki aşırı ucun arasındaki pH'tır (pH ~3-4). Uygun pH'ta tepkimenin toplam hızı en yüksek olur. Bu pH'ta aminin bir kısmı protonlanmıştır fakat nükleofilik katılma tepkimesini başlatabilmek için yeterli miktarda protonlanmamış serbest amin de bulunmaktadır. Aynı zamanda bu pH'ta yeterli hızda ayrılmanın gerçekleşebilmesi için istenen asit vardır.

Schiff bazlarının oluşumunda genel olarak kodenazyon, hidroliz ve aldol kodenazyonundan sakınmak için orta bazik çözeltilerde (katalizörsüz) pH'tan bağımsız bir reaksiyon gösterir. Nötral ve hafif asidik çözeltilerde ise asit katalizli bir reaksiyon gösterir. Orta derecede asidik çözeltilerde hem hidroliz hem de kondanzasyon asitliğin artmasıyla artar. Bu nedenle imin bileşiklerinin oluşumunda kuvvetli asitlerden kaçınılmalı, zayıf asitler kullanılmalıdır.

N- alkil veya N- aril süstitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının kodenazyon dengesi sulu veya kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde hidroliz olmaya yatkındır. Kondenzasyonlar genellikle suyun azeotrop teşkili ile destilasyon yoluyla ortamdan uzaklaştırılabildiği çözücülerde yapılır. α - pozisyonunda bir süstitüent taşımayan aldehytler çoğu zaman aminlerle başarılı kondenzasyon yapamazlar. Çünkü başlangıçta teşekkül etmiş olan iminler daha sonra dimerik veya polimerik kondenzasyona kadar giderler. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminlerle alifatik aldehytler başarılı kondenzasyona uğrarlar.

α -pozisyonunda dallanmış bulunan alifatik aldehytler aminlerle iyi bir verimle kondense olurlar. Tersiyer alifatik aldehytler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarlarda imin verirler.

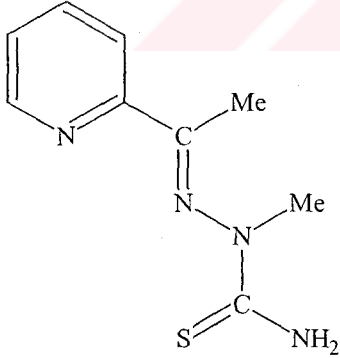
Aromatik aldehitler, reaksiyonda teşekkül eden suyun çoğu kez uzaklaştırılması gerekmeksizin bile çok kolay kondenzasyon yapabilirler.

İmin vermek hususunda ketonlar aldehitlerden daha az reaktiftirler. Asit katalizi kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığında ve çok uzun reaksiyon süresinde teşekkül eden suyun uzaklaştırılmasıyla iyi verimle Schiff bazları elde edilebilir. Ketonlardaki sterik engel sistemi bu yapıyı oldukça anreaktif kılar.

Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici sübstitüentler taşıması aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür. Aynı şey aromatik aldehitlerle olursa reaksiyon hızı yükselir. Aromatik aldehitler ve ketonlar oldukça kararlı azometin bağı teşkil edebilirler. Azometinler syn ve anti izomerleri halinde teşekkül ederler. Ancak bu izomerler arasındaki enerji farklarının çok düşük olması nedeniyle bunların izolasyonu hemen hemen imkansızdır.

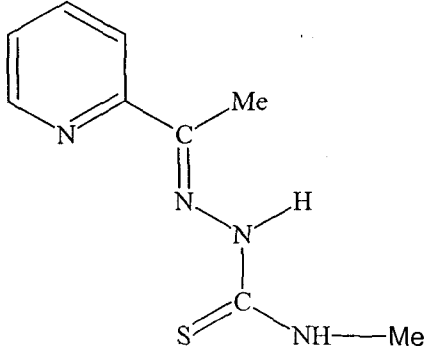
2.4. Tiyosemikarbazonlarla İlgili Yapılan Çalışmalar

Tiyosemikarbazonlar son zamanlarda çok çalışılan konulardandır. Bunların çeşitli metallerle vermiş oldukları kompleksler ve yapılar özellikle güçlü biyolojik aktiviteye sahip olmaları nedeniyle ilaç sanayisinde oldukça fazla kullanılmaktadır. 2-asetil piridin tiyosemikarbazonların platinyum ile vermiş oldukları komplekslerin antitümör kimyası üzerine çalışma yapmış ve çıkış maddesi olarak 2-asetil piridin ve uygun sübstitüentteki tiyosemikarbazit reaksiyonundan 2-asetil 2-metil tiyosemikarbazon ligandı elde etmişlerdir [28].

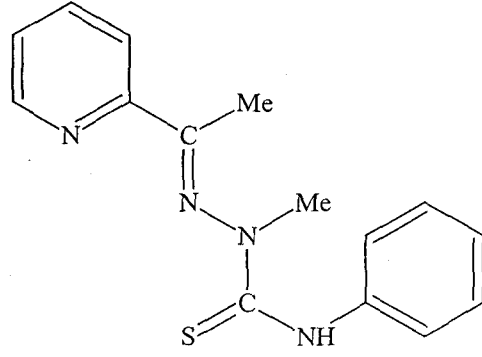


a) 2-asetil piridin (2-metil tiyosemikarbazon)

Bu yapıda alkil grupları değiştirilerek farklı türde ligandlar yapmışlardır.

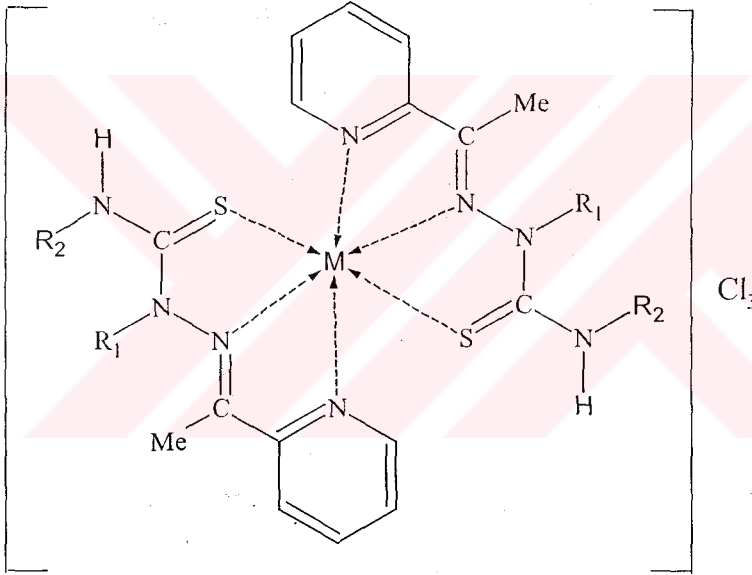


b) 2-asetil piridin
(4-metil tiyosemikarbazon)



b) 2-asetil piridin
(4-fenil tiyosemikarbazon)

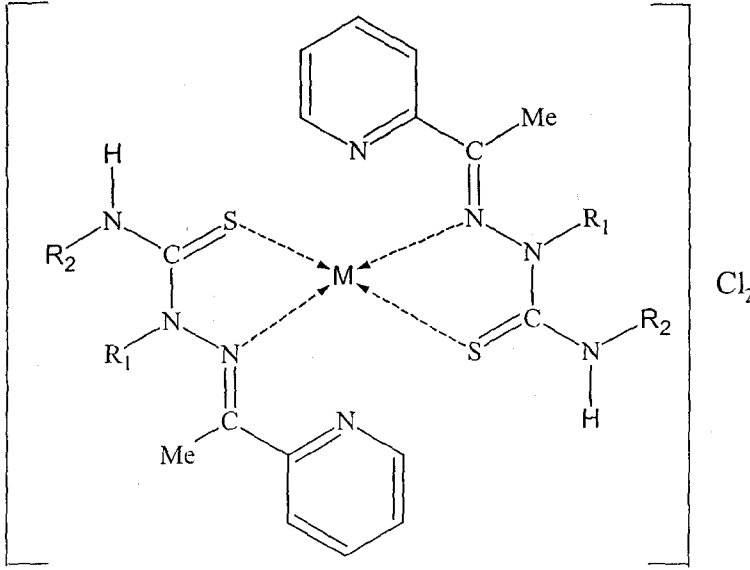
Bu ligandların Ru^{III} , Rh^{III} , Ir^{III} , Pd^{II} ve Pt^{II} ile kompleksleri sentezlenmiştir. Komplekslerin yapıları aşağıdaki gibidir.



(a)

$\text{R}_1 = \text{H}$ veya Me , $\text{R}_2 = \text{Me}$ veya fenil

$\text{M} = \text{Ru}^{\text{III}}$, Rh^{III} veya Ir^{III}



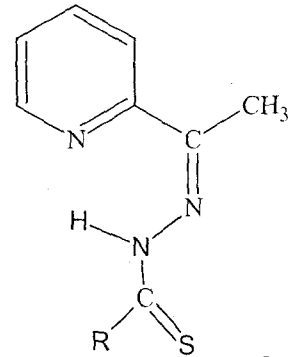
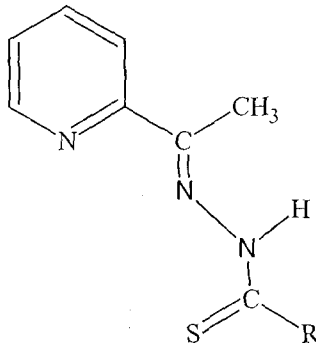
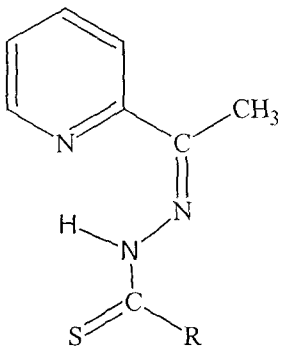
(b)

$R_1 = \text{H veya Me}, R_2 = \text{Me veya fenil}$

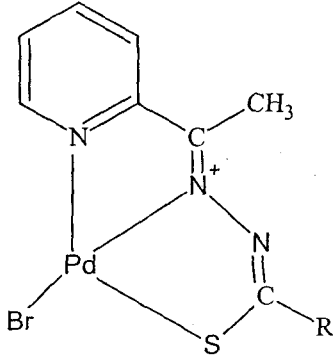
$M = \text{Pd}^{\text{II}} \text{ veya } \text{Pt}^{\text{II}}$

Elde edilen komplekslerin farklı yapılar gösterdiği belirlenmiştir. (a) yapısının oktahedral, (b) yapısının ise kare düzlem yapıda olduğu saptanmıştır.

2-asetil piridin tiyosemikarbazonun N sübstitüe olmuş palladyum komplekslerinin yapısı ve biyolojik etkileri üzerine çalışma yapmışlar. Çıkış maddesi olarak kullanılan 2-asetil piridin ve uygun sübstitüntteki tiyosemikarbazit etkileşmesi ile elde edilen ligandlar ve bu ligandların Pd(II) ile vermiş olduğu kompleksleri incelemişlerdir. Elde edilen kompleksin kare piramid yapıda olduğu tespit edilmiştir [20].



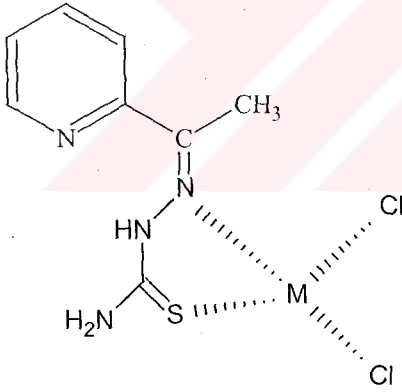
a) HA4Et, $R = \text{NHCH}_2\text{CH}_3$ ve Hachemix, $R = \text{N}$



b) Pd (Hac4Et) Br, Pd (Achemix) Br

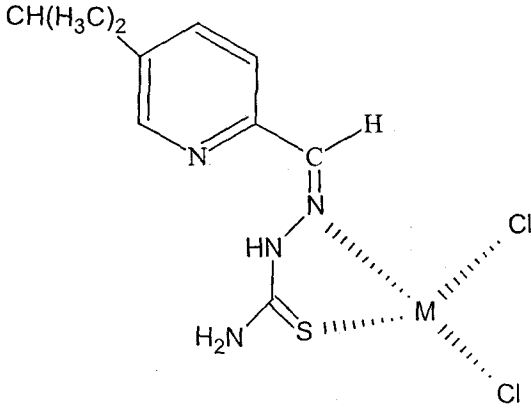
Para izopropil benzaldehit ve metil 2-piridilketon tiyosemikarbazonların Zn(II) ve Cd(II) ile vermiş oldukları komplekslerin karakterizasyonu ve biyolojik aktiviteleri üzerine yapılan çalışmada [30];

a) Metil 2-piridil keton ile tiyosemi karbazitin reaksiyonundan elde edilen ligandın Zn(II) ve Cd(II) metalleriyle vermiş olduğu kompleks,



a) Metil 2-piridin keton tiyosemikarbazon
M = Zn(II), Cd(II)

b) Para izo propil benzaldehit ile tiyosemikarbazit reaksiyonundan elde edilen ligand Zn(II) ve Cd(II) metalleriyle vermiş olduğu kompleksler elde etmişlerdir.

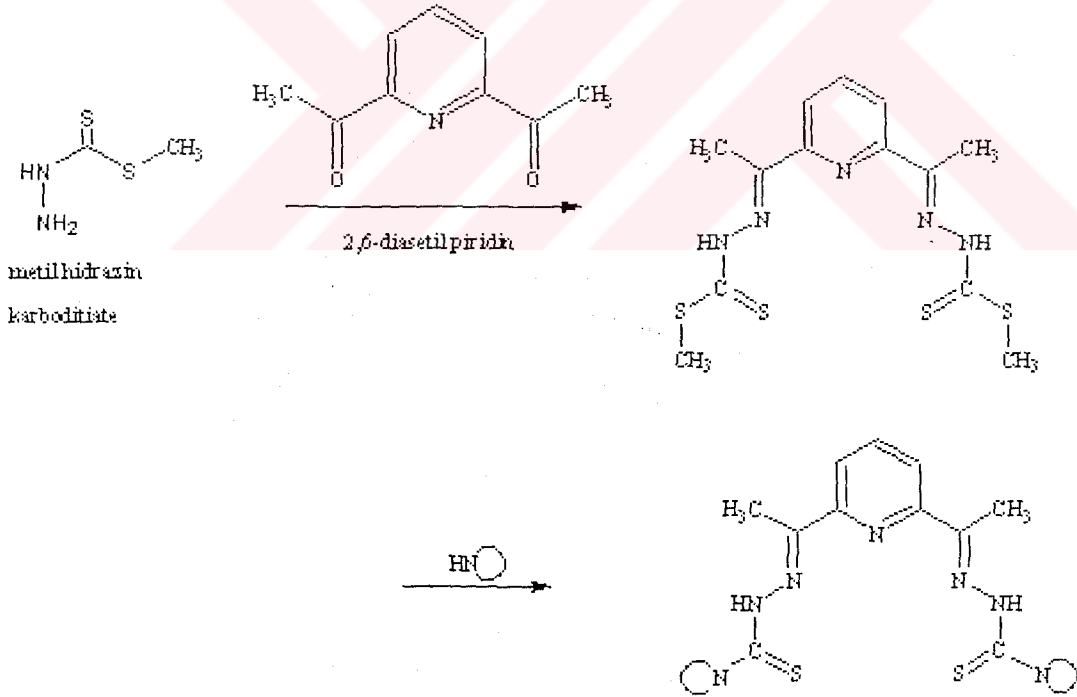


b) Para izo propil benzaldehit tiyosemikarbazon

M = Zn(II), Cd(II)

Elde edilen kompleks yapıları kare düzlem yapıda olduğu belirtilmektedir.

2,6-diasetil piridin Bis (N⁴ azosiklik tiyosemikarbazonların bazı metal komplekslerinin sentezi ve biyolojik aktiviteleri üzerine yapılan çalışmada, çıkış maddesi olarak metilhidrazin karboditiye ve 2,6-diasetil piridin ile reaksiyonunda istenilen ligand elde edilmiştir [31].



Elde edilen ligandda S-CH₃ (metil) grubu ikincil bir amin tarafından yer değiştirilerek çok sayıda istenilen bileşikler sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin Mn(II), Fe(III), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Pt(II) ile kompleksleri sentezlenmiştir. Komplekslerin güçlü bir antitümör aktiviteye sahip oldukları belirlenmiştir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Araç ve Gereçler

Yapılan çalışmalarda çeşitli ebatlarda balonlar, soğutucular, huniler, damlatma hunileri, erlenler, beherler, büretler, kılcal borular ve manyetik karıştırıcılar kullanıldı. Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu; NMR Spektrometresi (90 MHz Jeol FT-NMR), FT-IR Spektrometresi (Atı Unicam Mattson 1000 Series), Magnetik Süsseptibilite (Criston), Erime Noktası Tayin Cihazı (Gallenkamp) kullanıldı.

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

2-hidroksibenzaldehit (Merck), 2-hidroksi-5-brombenzaldehyt (Merck), 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit (Merck), tiyosemikarbazit (Merck), Nikel(II) asetat (Merck), Bakır(II) asetat (Merck), Kobalt(II) asetat (Merck), Çinko(II) asetat (Merck), susuz Magnezyum sülfat (Merck), susuz Kalsiyum klorür (Merck). Çözücüler; Aseton (Karlo-Erba), Ticari alkol, Tetrahidrofuran (Merck), Dietil eter (Merck), saf su.

Deneylerde kullanılan bütün çözücüler ve diğer kimyasal maddeler gerekli görüldüğü zaman literatürde belirtildiği şekilde saflaştırıldı.

3.2.1. Dietil Eterin Saflaştırılması

Eterdeki başlıca safsızlıklar su, etanol ve peroksit olabilir. Bir miktar eteri aynı hacimde % 2'lik KI ve birkaç damla seyreltik HCl ile çalkalamakla ele geçen karışım nişasta çözeltisi ile bir renk verirse eterde peroksit olduğu anlaşılır. Peroksitleri eterden uzaklaştırmak için 60 gr FeSO_4 , 6 ml derişik H_2SO_4 ve 110 ml su ile elde edilen çözeltinin 20 ml'si 1 L eter ile çalkalandı. Daha sonra karışım süzülerek süzüntünün her 1 litresine 3 gr metalik Na preslendi. Atmosfer basıncında distillenip mutlak eter olarak reaksiyonlarda kullanıldı [25].

3.2.2. Etil Alkolün Saflaştırılması

Ticari etil alkolden mutlak etil alkol hazırlamak için saf CaO bir elektrik fırınında 6 saat 900°C 'ta ısıtıldı. 1 L ticari alkole 250 gr CaO ilave edildi. Geri soğutucu altında 6 saat kaynatılarak bir gece dinlenmeye bırakıldı ve CaO üzerinden damıtıldı.

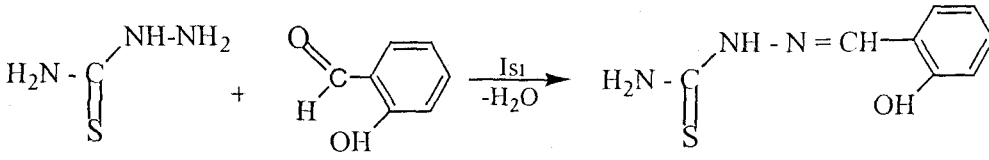
3.2.3. Tetrahidrofuranın Saflaştırılması

1 L tetrahidrofuran üzerine 5 gr lityum alüminyum hidrür (LiAlH_4) ilave edildi. İki saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra LiAlH_4 üzerindern damıtıldı.

3.3. Başlangıç ve Yeni Maddelerin Sentezi

3.3.1. 2-Hidroksibenziliden Tiyosemikarbazon (1) Bileşiğinin Sentezi

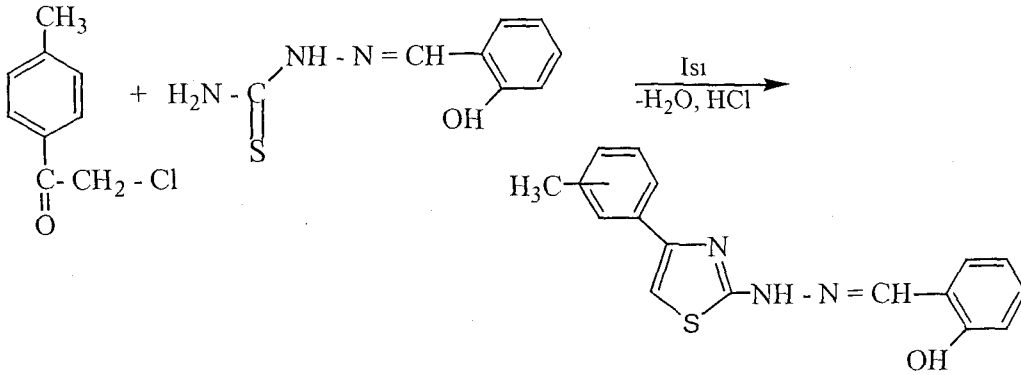
5 gr tiyosemikarbazit 150 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Üzerine 6.7 gr (0.06 mol) 2-hidroksibenzaldehidin 50 ml mutlak etil alkoldeki çözeltisi oda şartlarında damla damla ilave edildi. Daha sonra geri soğutucu altında iki saat kaynatıldı. Sonra ortamın sıcaklığı oda sıcaklığına düşürüldü ve 24 saat karıştırıldı. Soğuk suda çöktürülen beyaz çökelek süzüldü, alkolle birkaç defa yıkandıktan sonra kurutuldu, 10.1 gr madde elde edildi. Verim % 93. Ürünün yapısı Şema 3.1.'de verildi.



Şema 3.1. 2-Hidroksibenziliden Tiyosemikarbazon (1) Bileşiğinin Elde Edilme Reaksiyonu.

3.3.2. 4-Tolil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^I_H) Ligandının Sentezi

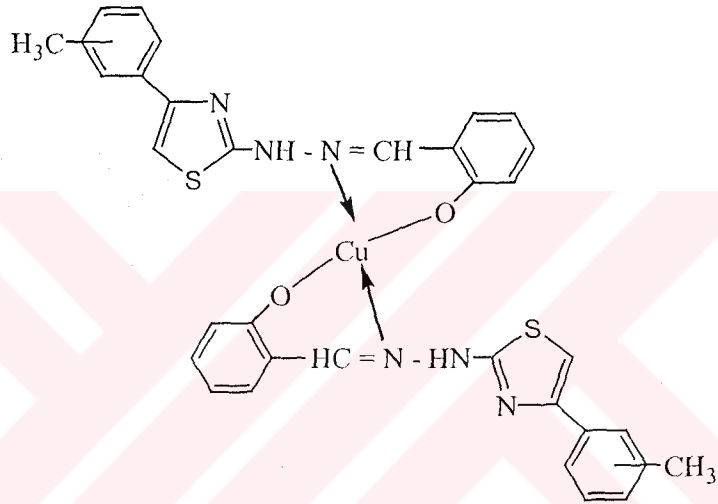
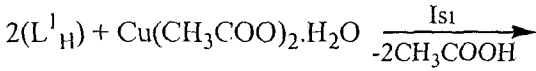
0.975 gr (1) bileşiği 30 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Üzerine 0.9 gr tolil klor metil keton damla damla ilave edildi. 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra iki saat geri soğutucu altında kaynatıldı, oluşan yeşil renkli çökelek süzüldü ve % 5'lik NH_3 ile pH 8 civarına getirilerek nötrleştirildi. Bu sırada oluşan çökelek sarıya döndü, çökelek süzüldü. Alkol, aseton ve saf su ile birkaç defa yıkandıktan sonra kurutuldu. 1.22 gr madde elde edildi. Verim % 67. Ürünün yapısı Şema 3.2.'de verildi.



Şema 3.2. 4-Tolil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^I_H) Ligandının Elde Edilme Reaksiyonu.

3.3.2.1. 4-Tolil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^I_H)'ün Cu(II) Kompleksinin Sentezi

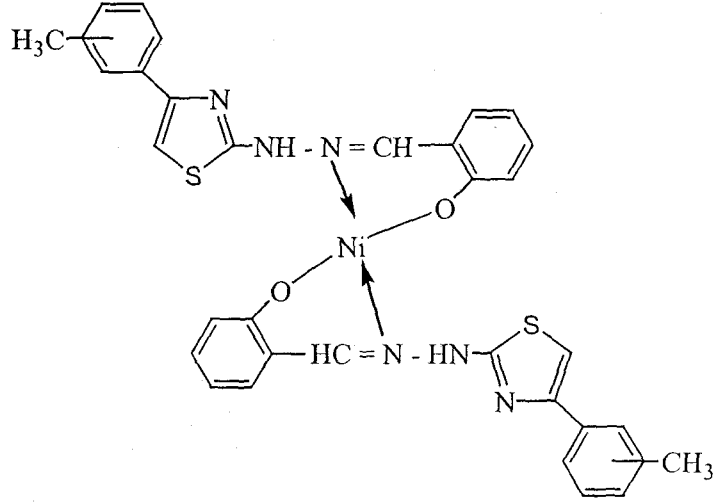
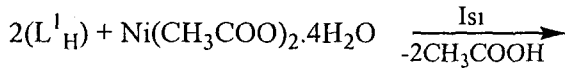
0.2 gr (L^I_H) ligandı 20 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.065 gr $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ 'ın 5 ml mutlak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilmeye başlandı. Metal tuzu ilavesi ile koyu kahve renkli bir çökelek oluştu. 1 saat geri soğutucu altında kaynatıldı, renkte herhangi bir değişiklik meydana gelmeyince ortama verilen ısı kesildi ve çökelek süzüldü. Etil alkolde birkaç defa yıkandıktan sonra kurutuldu. Verim % 72. Ürünün yapısı Şema 3.3.'de verildi.



Şema 3.3. 4-Tolil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^I_H) in Cu(II) Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu.

3.3.2.2. 4-Tolil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^I_H)'ün Ni(II) Kompleksinin Sentezi

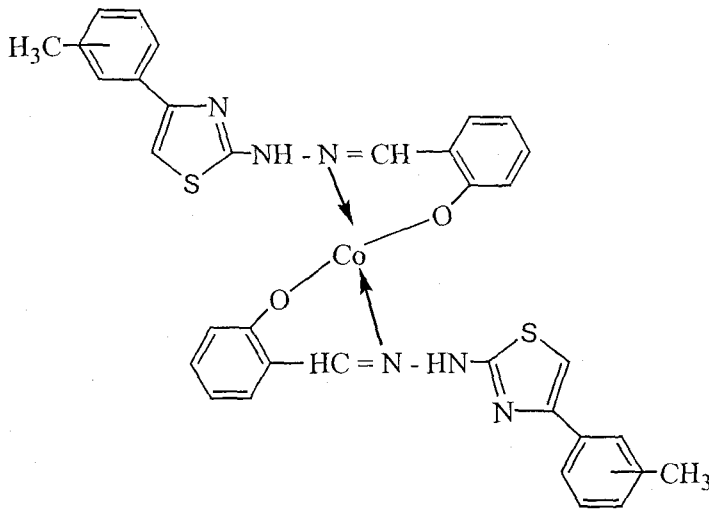
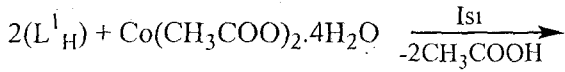
0.2 gr (L^I_H) ligandı 20 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.080 gr $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 'ın 5 ml mutlak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Metal tuzu ilavesi ile açık yeşil renkli bir çökelek oluştu. 1 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu süre içinde renkte herhangi bir değişiklik meydana gelmeyince ortama verilen ısı kesildi ve çökelek süzüldü. Etil alkolde birkaç defa yıkandıktan sonra kurutuldu. Verim % 68. Ürünün yapısı Şema 3.4.'de verildi



Şema 3.4. 4-Tolil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^I_H)'ün Ni(II) Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu.

3.3.2.3. 4-Tolil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^I_H)'ün Co(II) Kompleksinin Sentezi

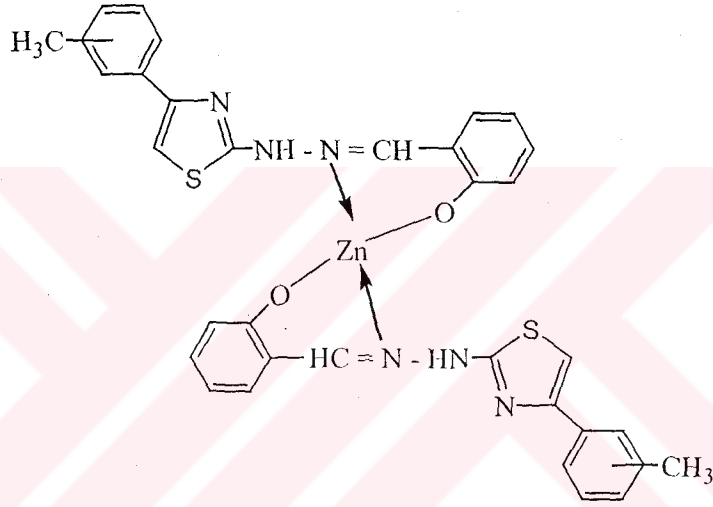
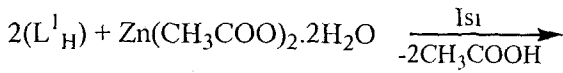
0.2 gr (L^I_H) ligandı 20 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.081 gr $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 'ın 5 ml mutlak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Metal tuzu ilavesi ile açık yeşil renkli bir çökelek oluştu ve 1 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Renkte herhangi bir değişiklik meydana gelmeyince ortama verilen ısı kesildi ve çökelek süzüldü. Çökelek etil alkolde birkaç defa yıkandıktan sonra kurutuldu. Verim % 65. Ürünün yapısı Şema 3.5.'de verildi



Şema 3.5. 4-Tolil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^I_H)'ün Co(II) Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu

3.3.2.4. 4-Tolil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^1_H)'ün Zn(II) Kompleksinin Sentezi

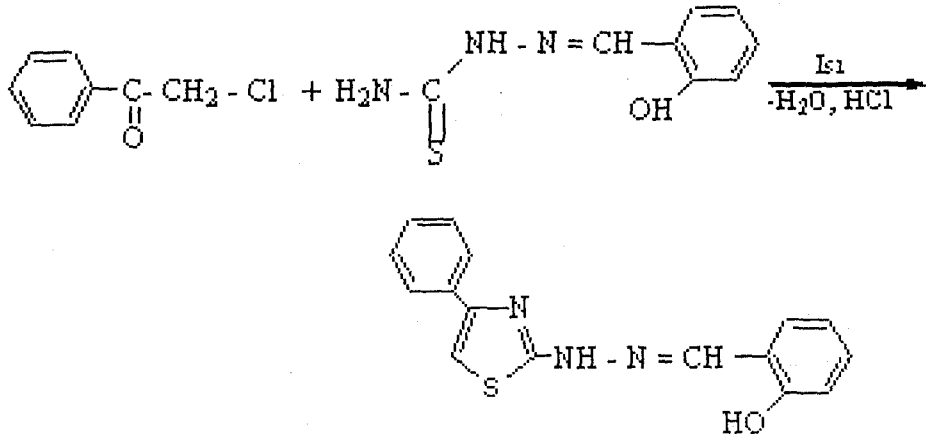
0.2 gr (L^1_H) ligandı 20 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.070 gr $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 'ın 5 ml mutlak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Metal tuzu ilavesi ile önce açık sarı renkli bir çökelek oluştu. 1 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Renkte herhangi bir değişiklik meydana gelmeyince ortama verilen ısı kesildi ve çökelek süzüldü. Çökelek etil alkolde birkaç defa yıkandıktan sonra kurutuldu. Verim % 70. Ürünün yapısı Şema 3.6.'da verildi



Şema 3.6. 4-Tolil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^1_H)'ün Zn(II) Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu.

3.3.3. 4-Fenil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^2_H) Ligandının Sentezi

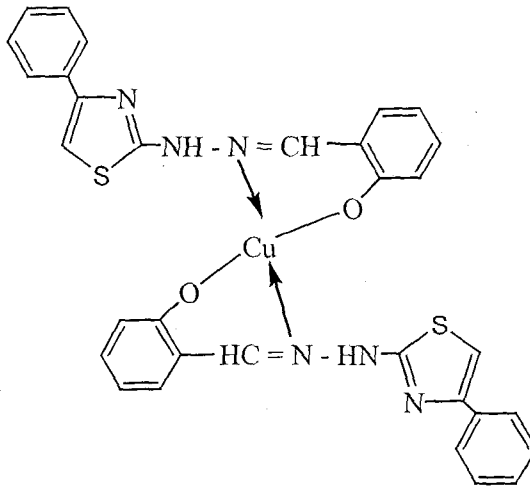
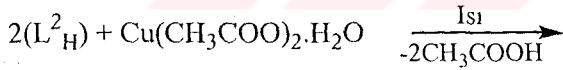
1.25 gr (1) bileşiği 30 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Üzerine 1 gr fenil klor metil keton damla damla ilave edildi. 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra iki saat geri soğutucu altında kaynatıldı, oluşan açık sarı renkli çökelek süzüldü ve % 5'lik NH_3 ile pH 8 civarına getirilerek nötrleştirildikten sonra süzüldü. Alkol ve saf su ile yıkandıktan sonra kurutuldu. 1.25 gr madde elde edildi. Verim % 55.6. Ürünün yapısı Şema 3.7.'de verildi



Şema 3.7. 4-Fenil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^2_H) Ligandının Elde Edilme Reaksiyonu.

3.3.3.1. 4-Fenil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^2_H)'ün Cu(II) Kompleksinin Sentezi

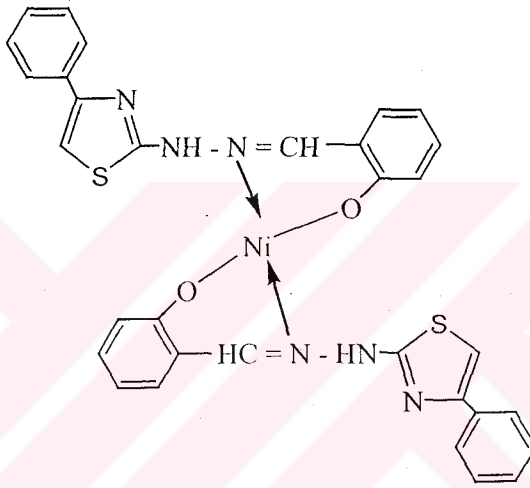
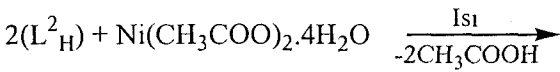
0.2 gr (L^2_H) ligandı 20 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.065 gr $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın 5 ml mutlak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilmeye başlandı. Metal tuzu ilavesi ile koyu kahve renkli bir çökelek oluştu. 1 saat geri soğutucu altında kaynatıldı, renkte herhangi bir değişiklik meydana gelmeyince ortama verilen ısı kesildi ve çökelek süzüldü. Etil alkolde birkaç defa yıkandıktan sonra kurutuldu. Ürünün yapısı Şema 3.8.'de verildi



Şema 3.8. 4-Fenil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^2_H)'ün Cu(II) Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu.

3.3.3.2. 4-Fenil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L²_H)'ün Ni(II) Kompleksinin Sentezi

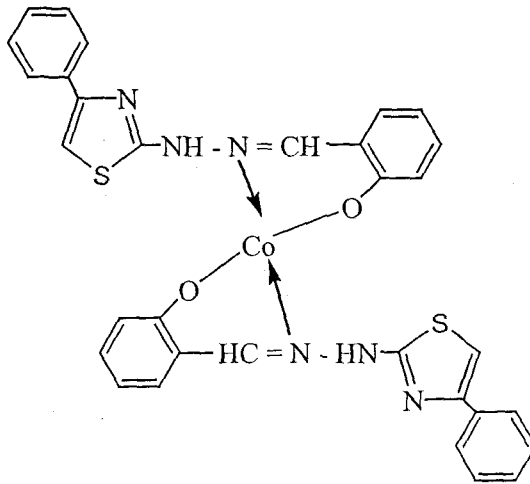
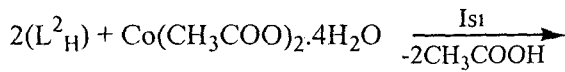
0.2 gr (L²_H) ligandı 20 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.067 gr Ni(CH₃COO)₂.4H₂O'ın 5 ml mutlak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Metal tuzu ilavesi ile kahve renkli bir çökelek oluştu. 1 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Renkte herhangi bir değişiklik meydana gelmeyince ortama verilen ısı kesildi ve çökelek süzüldü. Etil alkolde birkaç defa yıkandıktan sonra kurutuldu. Ürünün yapısı Şema 3.9.'da verildi



Şema 3.9. 4-Fenil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L²_H)'ün Ni(II) Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu.

3.3.3.3. 4-Fenil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L²_H)'ün Co(II) Kompleksinin Sentezi

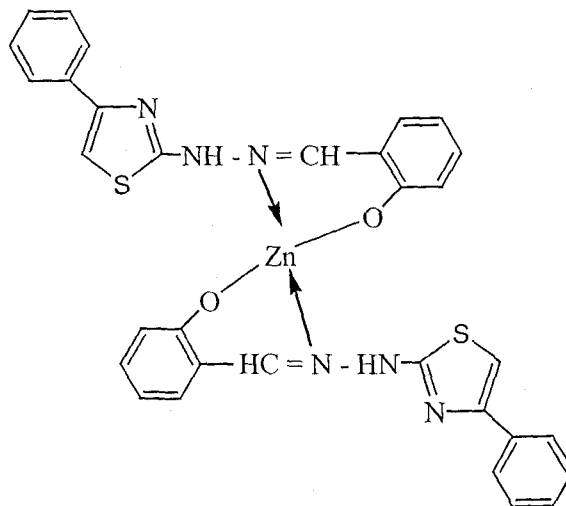
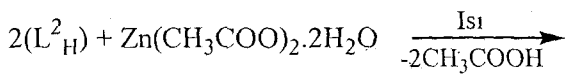
0.15 gr (L²_H) ligandı 15 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.063 gr Co(CH₃COO)₂.4H₂O'ın 5 ml mutlak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Metal tuzu ilavesi ile koyu yeşil renkli bir çökelek oluştu. 1 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu sürede renk açık yeşile döndü ve ortama verilen ısı kesildi, çökelek süzüldü. Etil alkolde birkaç defa yıkandıktan sonra kurutuldu. Ürünün yapısı Şema 3.10.'da verildi.



Şema 3.10. 4-Fenil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^2_H)'ün Co(II) Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu.

3.3.3.4. 4-Fenil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^2_H)'ün Zn(II) Kompleksinin Sentezi

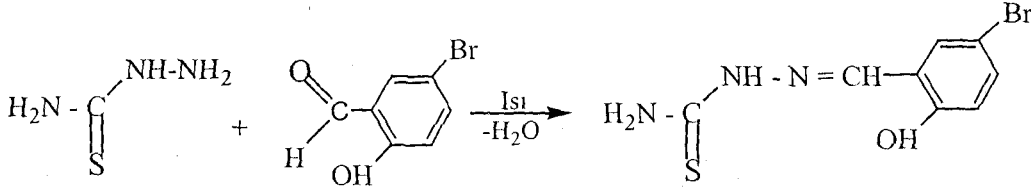
0.2 gr (L^2_H) ligandı 20 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.075 gr $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 'ın 5 ml mutlak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Metal tuzu ilavesi ile sarı renkli bir çökelek oluştu. 1 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Renkte herhangi bir değişiklik meydana gelmeyince ortama verilen ısı kesildi ve çökelek süzüldü. Etil alkolde birkaç defa yıkandıktan sonra kurutuldu. Ürünün yapısı Şema 3.11.'de verildi.



Şema 3.11. 4-Fenil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^2_H)'ün Zn(II) Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu.

3.3.4. 2-Hidroksi-5-Brombenziliden Tiyosemikarbazon (2) Bileşiğinin Sentezi

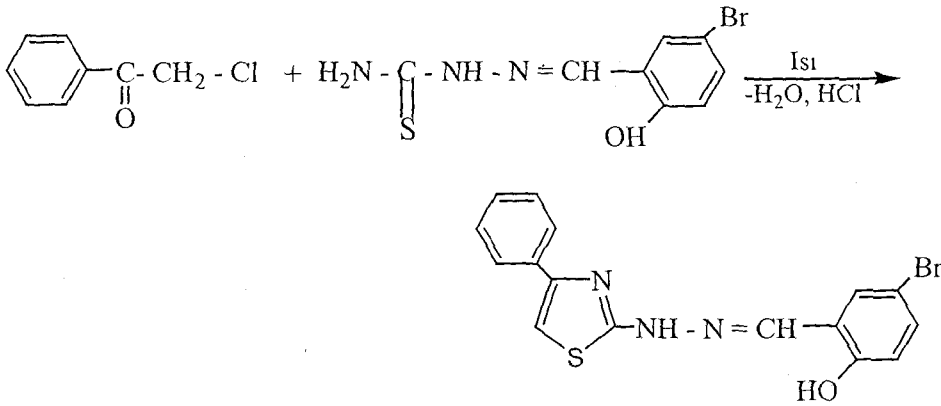
1.34 gr tiyosemikarbazit 25 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Üzerine 2.97 gr 2-hidroksi-5-brombenzaldehydin 50 ml mutlak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Daha sonra geri soğutucu altında 70°C'de 30 dakika kaynatıldı. Sonra ortamın sıcaklığı oda sıcaklığına kadar getirildi ve 24 saat karıştırıldı. Soğuk suda çöktürüldükten sonra oluşan sarı renkli çökelek süzüldü. Alkolde birkaç defa yıkandıktan sonra kurutuldu. 3.01 gr madde elde edildi. Verim % 75. Ürünün yapısı Şema 3.12.'de verildi.



Şema 3.12. 2-Hidroksi-5-Brombenziliden Tiyosemikarbazon (2) Bileşiğinin Elde Edilme Reaksiyonu.

3.3.4.1. 4-Fenil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^3_H) Ligandının Sentezi

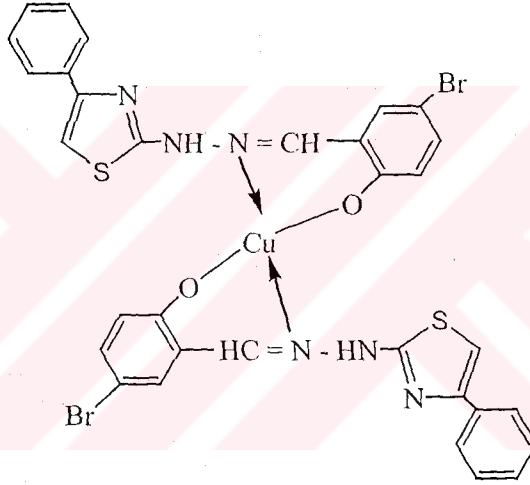
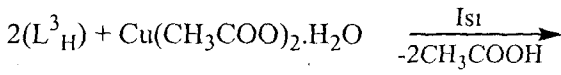
1.99 gr (2) bileşiği 30 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Üzerine 1 gr fenil-klor metil keton damla damla ilave edildi. 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra iki saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan koyu sarı renkli çökelek süzüldü ve % 5'lik NH_3 ile pH 7 civarına getirilinceye kadar işleme devam edildi. Oluşan çökelek süzüldü. Alkol ve aseton ile birkaç defa yıkandıktan sonra kurutuldu. 1.02 gr madde elde edildi. Verim % 35. Ürünün yapısı Şema 3.13.'de verildi.



Şema 3.13. 4-Fenil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^3_H) Ligandının Elde Edilme Reaksiyonu.

3.3.4.2. 4-Fenil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^3_H)'ın Cu(II) Kompleksinin Sentezi

0.2 gr (L^3_H) ligandı 20 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.053 gr $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ 'ın 5 ml mutlak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilmeye başlandı. Metal tuzu ilavesi ile kahve renkli bir çökelek oluştu. 1 saat geri soğutucu altında kaynatıldı, renk koyu kahverengine dönünce 30 dakika daha kaynatılmaya devam edildi. Renkte herhangi bir değişiklik meydana gelmeyince ortama verilen ısı kesildi ve çökelek süzüldü. Etil alkolde birkaç defa yıkandıktan sonra kurutuldu. Verim % 70. Ürünün yapısı Şema 3.14.'de verildi.

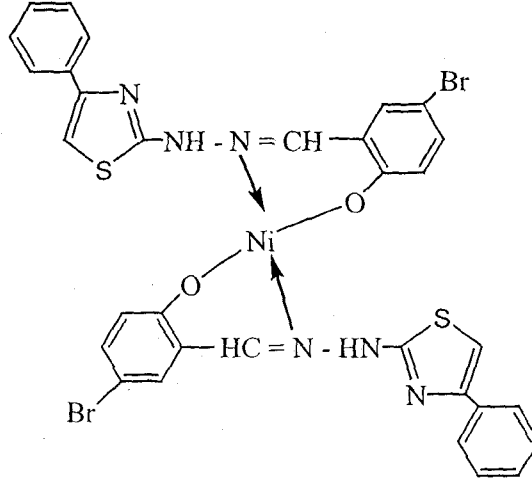
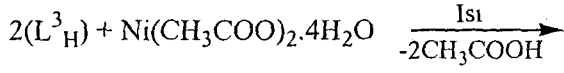


Şema 3.14. 4-Fenil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^3_H)'ın Cu(II) Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu.

3.3.4.3. 4-Fenil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino)Tiyazol (L^3_H)'ün Ni(II) Kompleksinin Sentezi

0.15 gr (L^3_H) ligandı 15 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.049 gr $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 'ın 5 ml mutlak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Metal tuzu ilavesi ile yeşil renkli bir çökelek oluştu. 1 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu süre sonunda renk koyu yeşile döndü ve ortama verilen ısı kesildi ve çökelek süzüldü. Etil alkolde birkaç defa yıkandıktan sonra kurutuldu. Verim % 70. Ürünün yapısı Şema 3.15.'de verildi.

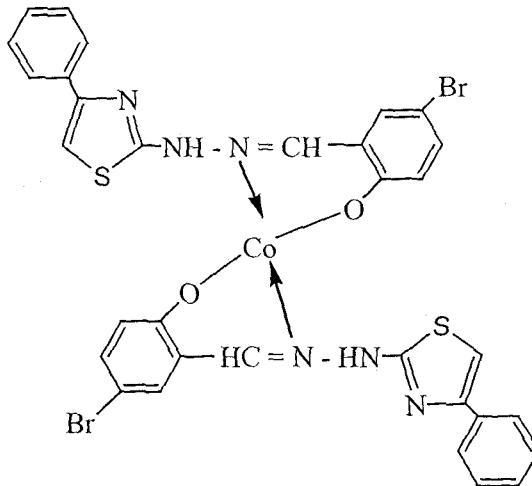
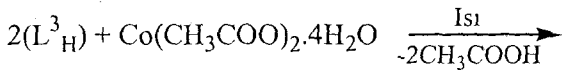
İC. YERLEKÖKÜTÜ KURUMU
FENİL-2-(2-HİDROKSİ-5-BROMBENZİLİDEN HİDRAZİNO) TİYAZOL



Şema 3.15. 4-Fenil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino)Tiyazol (L^3_H)'ün Ni(II) Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu.

3.3.4.4. 4-Fenil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^3_H)'ün Co(II) Kompleksinin Sentezi

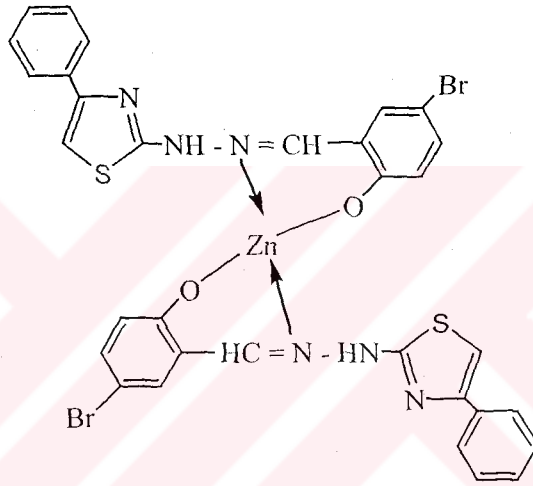
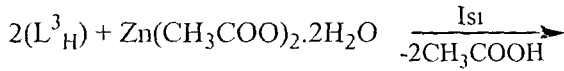
0.2 gr (L^3_H) ligandı 20 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.077 gr $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 'ın 5 ml mutlak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Metal tuzu ilavesi ile kahve renkli bir çökelek oluştu. 1 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Renkte herhangi bir değişiklik gözlenmeyince ısı kesildi ve açık kahve renkli çökelek süzüldü. Etil alkolde birkaç defa yıkandıktan sonra kurutuldu. Verim % 68. Ürünün yapısı Şema 3.16.'da verildi.



Şema 3.16. 4-Fenil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^3_H)'ün Co(II) Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu.

3.3.4.5. 4-Fenil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^3_H)'ün Zn(II) Kompleksinin Sentezi

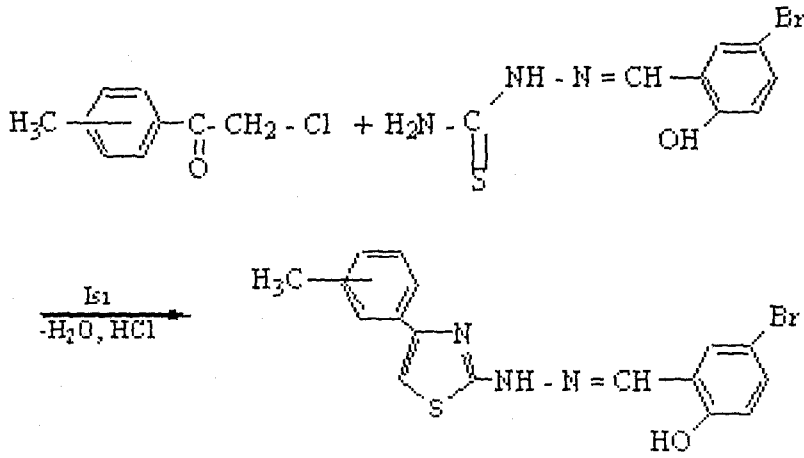
0.15 gr (L^3_H) ligandı 15 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.0439 gr $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 'ın 5 ml mutlak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Metal tuzu ilavesi ile açık sarı renkli bir çökelek oluştu. 1 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Renkte herhangi bir değişiklik meydana gelmeyince ortama verilen ısı kesildi ve çökelek süzüldü. Etil alkolde birkaç defa yıkandıktan sonra kurutuldu. Verim % 70. Ürünün yapısı Şema 3.17.'de verildi.



Şema 3.17. 4-Fenil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^3_H)'ün Zn(II) Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu

3.3.5. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^4_H) Ligandının Sentezi

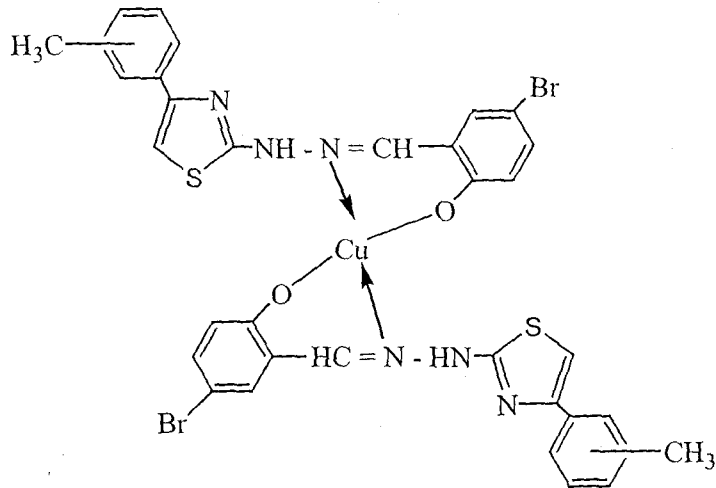
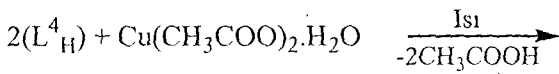
1.1 gr (2) bileşiği 30 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Üzerine 0.65 gr tolil-klor metil keton damla damla ilave edildi. 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra iki saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan sarı renkli çökelek süzüldü ve % 5'lik NH_3 ile pH 8 civarına getirilinceye kadar işleme devam edildi. Oluşan çökelek süzüldü. Alkol ile birkaç defa yıkandıktan sonra kurutuldu. 1.86 gr madde elde edildi. Verim % 50. Ürünün yapısı Şema 3.18.'de verildi.



Şema 3.18. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^4_H) Ligandının Elde Edilme Reaksiyonu.

3.3.5.1. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^4_H)'ın Cu(II) Kompleksinin Sentezi

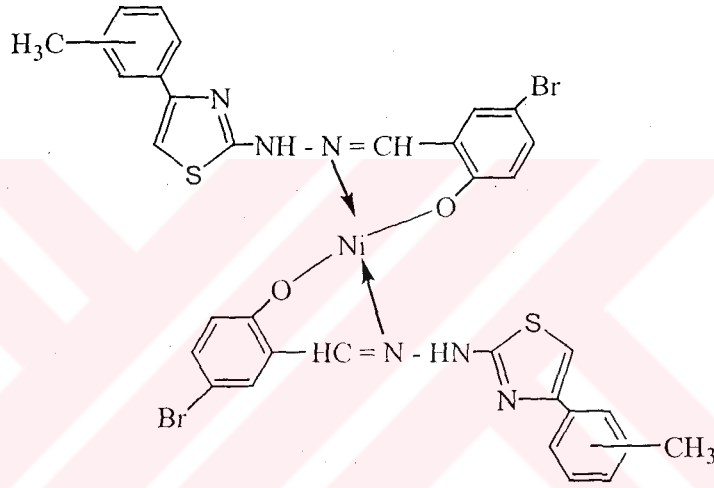
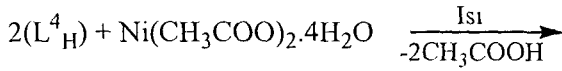
1.1 gr (L^4_H) ligandı 20 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.051 gr $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ 'ın 5 ml mutlak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilmeye başlandı. Metal tuzu ilavesi ile koyu kahve renkli bir çökelek oluştu. 1 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Renkte herhangi bir değişiklik meydana gelmeyince ortama verilen ısı kesildi ve çökelek süzüldü. Etil alkolde birkaç defa yıkandıktan sonra kurutuldu. Verim % 70. Ürünün yapısı Şema 3.19.'da verildi.



Şema 3.19. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^4_H)'ın Cu(II) Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu.

3.3.5.2. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^4_H)'ün Ni(II) Kompleksinin Sentezi

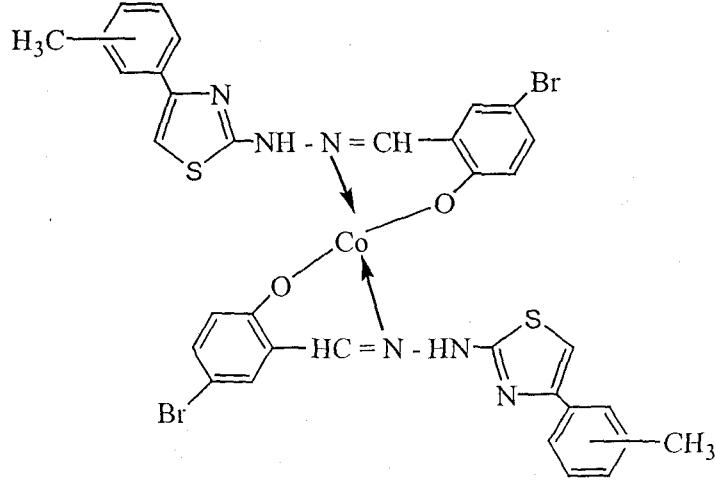
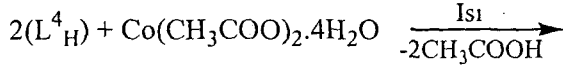
0.1 gr (L^4_H) ligandı 10 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.032 gr $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 'ın 5 ml mutlak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Metal tuzu ilavesi ile yeşil renkli bir çökelek oluştu. Karışım 1 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Renkte herhangi bir değişiklik meydana gelmeyince ortama verilen ısı kesildi ve çökelek süzüldü. Etil alkolde birkaç defa yıkandıktan sonra kurutuldu. Verim % 68. Ürünün yapısı Şema 3.20.'de verildi.



Şema 3.20. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^4_H)'ün Ni(II) Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu.

3.3.5.3. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^4_H)'ün Co(II) Kompleksinin Sentezi

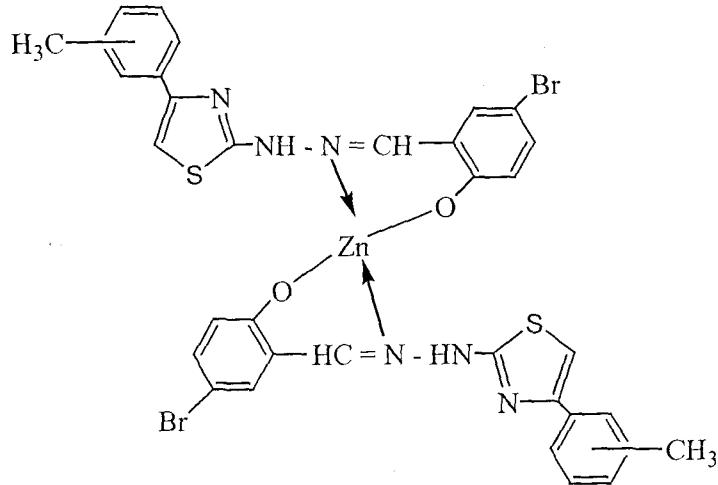
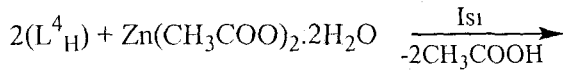
0.2 gr (L^4_H) ligandı 20 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.072 gr $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 'ın 5 ml mutlak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Metal tuzu ilavesi ile açık kahve renkli bir çökelek oluştu. 1 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Renkte bir değişiklik meydana gelmeyince ortama verilen ısı kesildi ve açık kahve renkli çökelek süzüldü. Etil alkolde birkaç defa yıkandıktan sonra kurutuldu. Verim % 70. Ürünün yapısı Şema 3.21.'de verildi.



Şema 3.21. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^4_H)'ün Co(II) Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu.

3.3.5.4. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^4_H)'ün Zn(II) Kompleksinin Sentezi

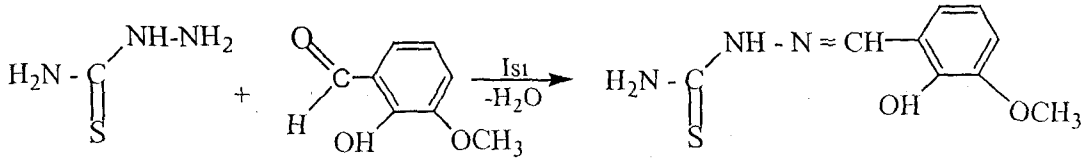
0.2 gr (L^4_H) ligandı 20 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.064 gr $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 'ın 5 ml mutlak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Metal tuzu ilavesi ile sarı renkli bir çökelek oluştu. 1 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Renkte herhangi bir değişiklik meydana gelmeyince ortama verilen ısı kesildi ve çökelek süzüldü. Etil alkolde birkaç defa yıkandıktan sonra kurutuldu. Verim % 70. Ürünün yapısı Şema 3.22.'de verildi.



Şema 3.22. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^4_H)'ün Zn(II) Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu.

3.3.6. 2-Hidroksi-3-Metoksibenziliden Tiyosemikarbazon (3) Bileşiğinin Sentezi

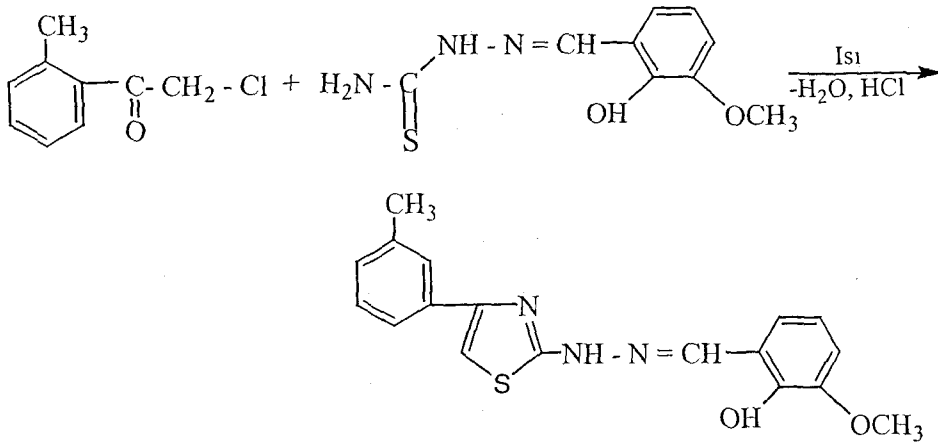
1 gr tiyosemikarbazit 15 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Üzerine 1.37 gr 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehitin 25 ml mutlak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Daha sonra geri soğutucu altında 60°C'de 30 dakika kaynatıldı. Verilen ısı kapatıldıktan sonra ortamın sıcaklığı oda sıcaklığına düşürüldü ve 24 saat karıştırıldı. Soğuk suda çöktürüldükten sonra oluşan çökelek süzüldü. Alkolde birkaç defa yıkandıktan sonra kurutuldu. 2 gr madde elde edildi. Verim % 87. Ürünün yapısı Şema 3.23.'de verildi.



Şema 3.23. 2-Hidroksi-3-Metoksibenziliden Tiyosemikarbazon (3) Bileşiğinin Elde Edilme Reaksiyonu.

3.3.6.1. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-3-Metoksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^5_{II}) Ligandının Sentezi

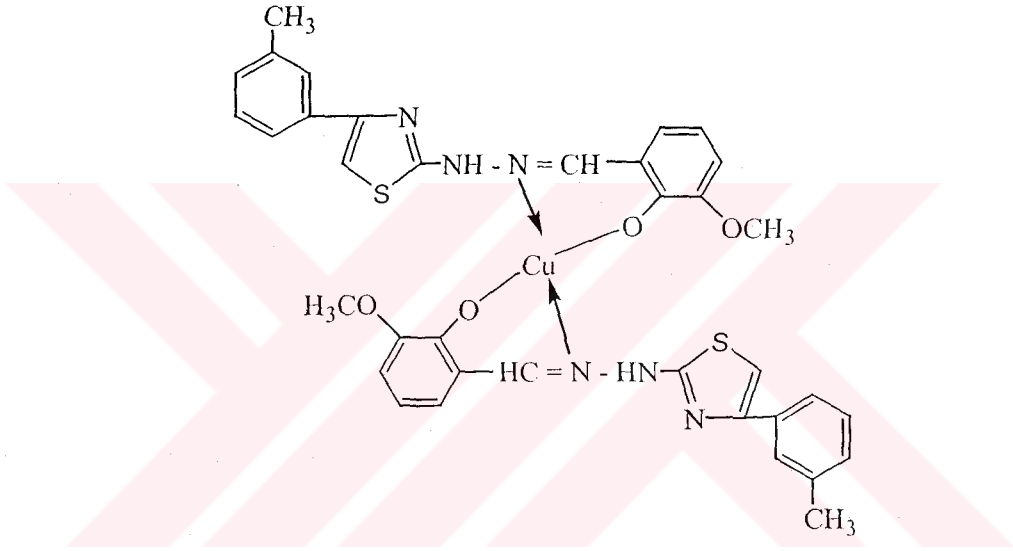
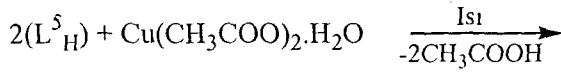
2 gr (3) bileşiği 30 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Üzerine 1.34 gr tolil-klor metil keton damla damla ilave edildi. 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra iki saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan açık sarı renkli çökelek süzüldü ve % 5'lik NH_3 ile pH 7 civarına getirilinceye kadar işleme devam edildi. Oluşan çökelek süzüldü. Alkol ile birkaç defa yıkandıktan sonra kurutuldu. 1.67 gr madde elde edildi. Verim % 50. Ürünün yapısı Şema 3.24.'de verildi.



Şema 3.24. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-3-Metoksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^5_{II}) Ligandının Elde Edilme Reaksiyonu.

3.3.6.2. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-3-Metoksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^5_H)'nın Cu(II) Kompleksinin Sentezi

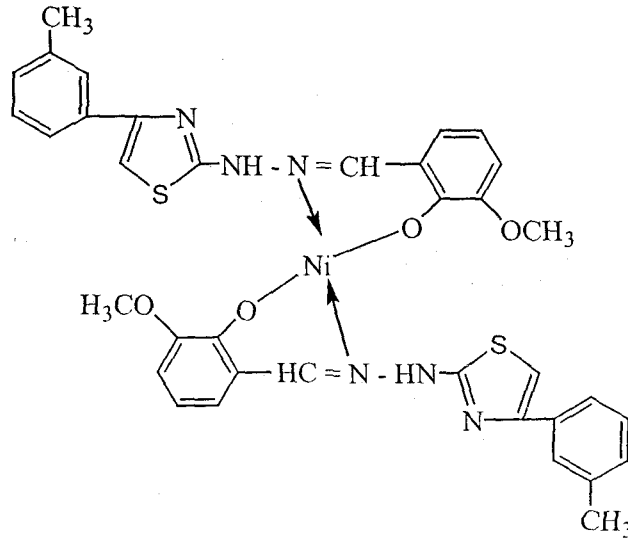
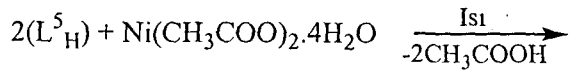
0.2 gr (L^5_H) ligandı 20 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.060 gr $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ 'ın 5 ml mutlak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilmeye başlandı. Metal tuzu ilavesi ile koyu kahve renkli bir çökelek oluştu. 1 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Renkte herhangi bir değişiklik meydana gelmeyince ortama verilen ısı kesildi ve çökelek süzüldü. Etil alkolde birkaç defa yıkandıktan sonra kurutuldu. Verim % 70. Ürünün yapısı Şema 3.25.'de verildi.



Şema 3.25. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-3-Metoksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^5_H)'nın Cu(II) Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu.

3.3.6.3. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-3-Metoksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^5_H)'nın Ni(II) Kompleksinin Sentezi

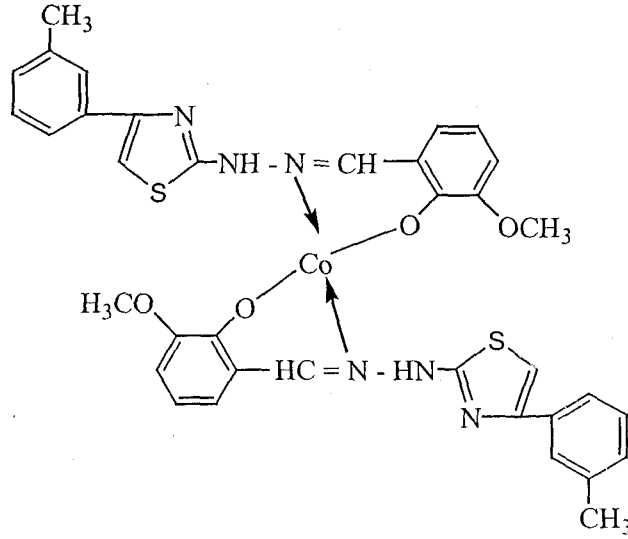
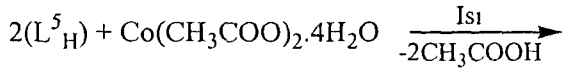
0.2 gr (L^5_H) ligandı 20 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.073 gr $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 'ın 5 ml mutlak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Metal tuzu ilavesi ile koyu yeşil renkli bir çökelek oluştu. 1 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Renkte herhangi bir değişiklik meydana gelmeyince ortama verilen ısı kesildi ve çökelek süzüldü. Etil alkolde birkaç defa yıkandıktan sonra kurutuldu. Verim % 70. Ürünün yapısı Şema 3.26.'da verildi.



Şema 3.26. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-3-Metoksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^5_{H})'nın Ni(II) Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu.

3.3.6.4. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-3-Metoksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^5_{H})'nın Co(II) Kompleksinin Sentezi

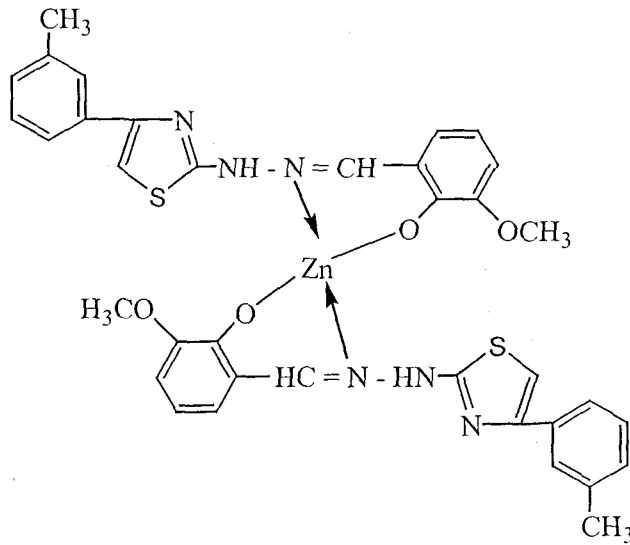
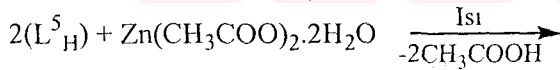
0.2 gr (L^5_{H}) ligandı 20 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.073 gr $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 'ın 5 ml mutlak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Metal tuzu ilavesi ile açık kahve renkli bir çökelek oluştu. 1 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Renkte herhangi bir değişiklik gözlenmeyince ısı kesildi ve çökelek süzüldü. Etil alkolde birkaç defa yıkandıktan sonra kurutuldu. Verim % 70. Ürünün yapısı Şema 3.27.'de verildi.



Şema 3.27. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-3-Metoksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^5_H)'nın Co(II) Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu.

3.3.6.5. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-3-Metoksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^5_H)'nın Zn(II) Kompleksinin Sentezi

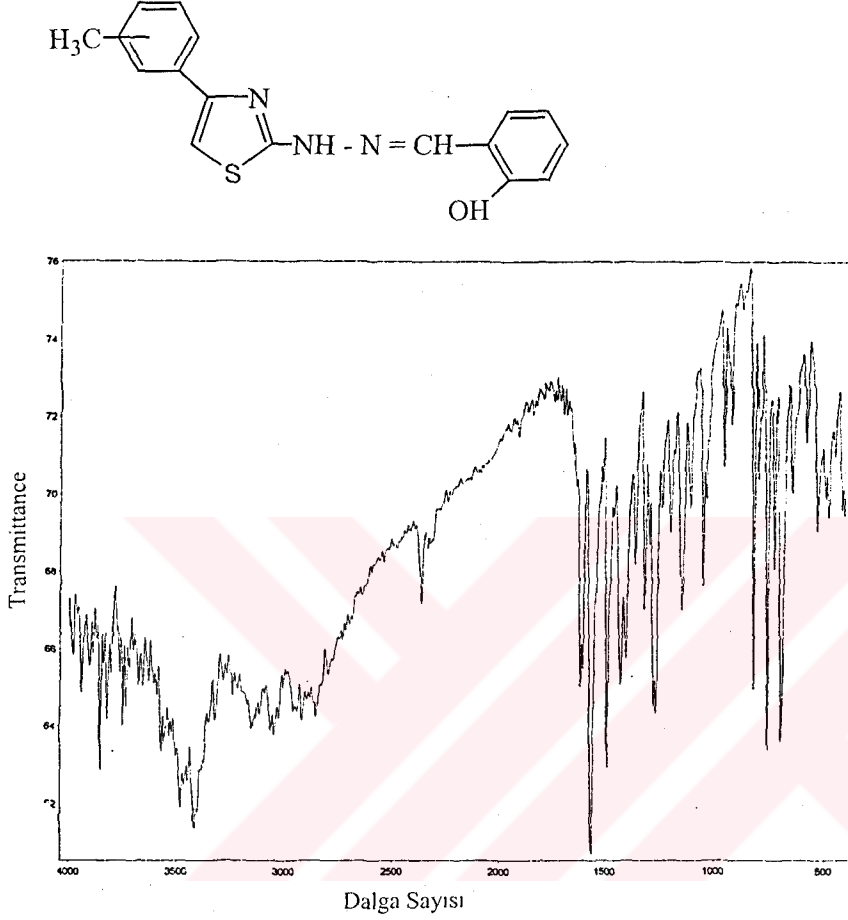
0.2 gr (L^5_H) ligandı 20 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.064 gr $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 'ın 5 ml mutlak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Metal tuzu ilavesi ile sarı renkli bir çökelek oluştu. 1 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Renkte herhangi bir değişiklik meydana gelmeyince ortama verilen ısı kesildi ve çökelek süzüldü. Etil alkolde birkaç defa yıkandıktan sonra kurutuldu. Verim % 70. Ürünün yapısı Şema 3.28.'de verildi.



Şema 3.28. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-3-Metoksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^5_H)'nın Zn(II) Kompleksinin Elde Edilme Reaksiyonu.

4. SONUÇLAR

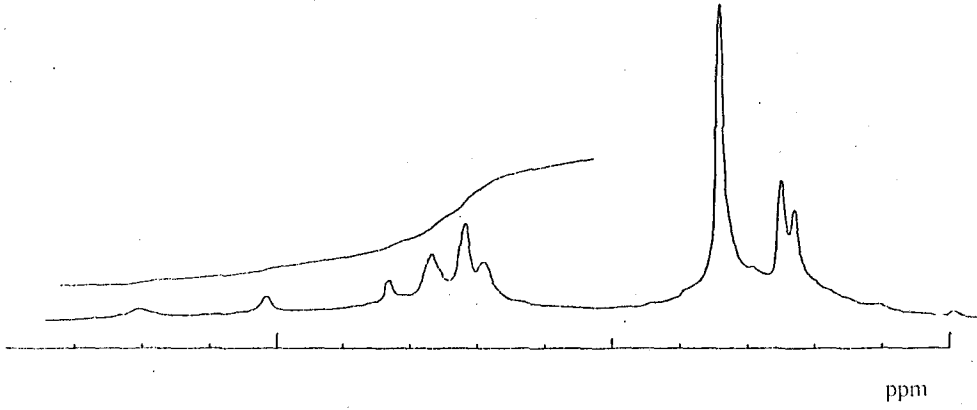
4.1. 4-Tolil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^1_H)'ün Karakterizasyonu



Şekil 4.1. 4-tolil-2-(2-hidroksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^1_H)'ün IR spektrumu

Tablo 4.1. 4-tolil-2-(2-hidroksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^1_H)'ün IR spektrumu değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3441	OH gerilme titreşimi
1623	C = N gerilme titreşimi
1608	C = N (tiyazol halkası içindeki)
1573	C = C gerilme titreşimi
1111	C - O eğilme titreşimi
793	C = N eğilme titreşimi
644	C - S - C titreşimi

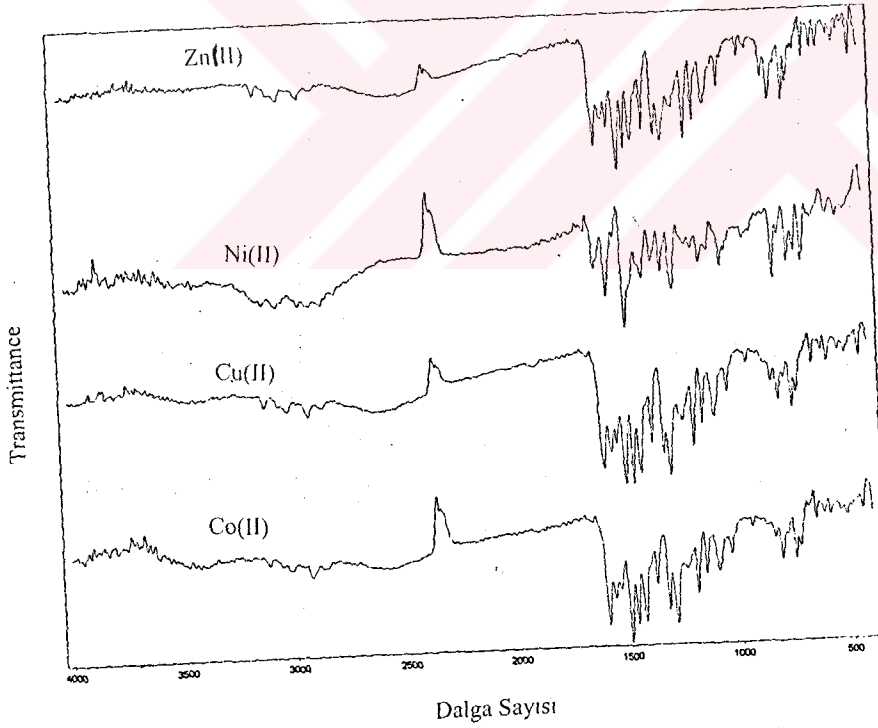
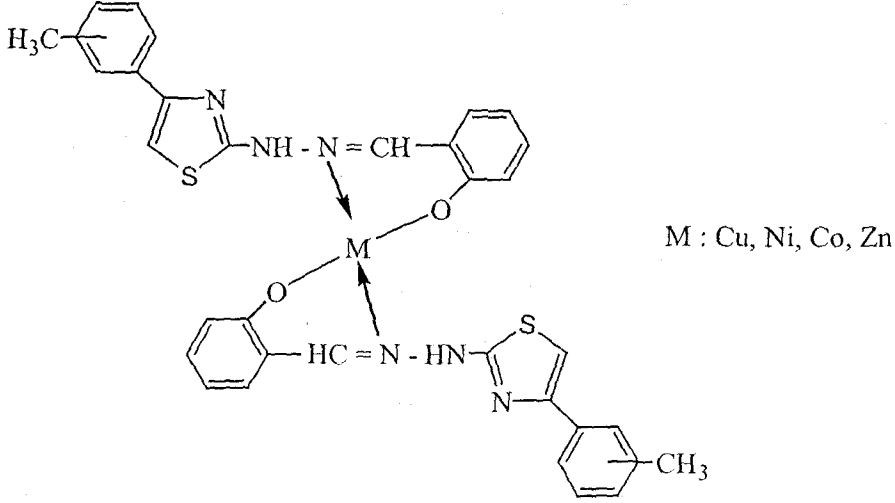


Şekil 4.2. 4-tolil-2-(2-hidroksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^1_H)'ün 1H -NMR spektrumu

Tablo 4.2. 4-tolil-2-(2-hidroksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^1_H)'ün 1H -NMR spektrumu değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup
2.3	(-CH ₃), 3H
6.97	(S - CH = C), 1H
7.19	(Ar - H), 4H
7.70	(Ar - H), 4H
8.34	(CH = N), 1H
10.2	(-OH), 1H
12.1	(-NH), 1H

4.1.1. 4-Tolil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^1_H)'ün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu



Şekil 4.3. 4-tolil-2-(2-hidroksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^1_H)'ün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin IR spektrumu

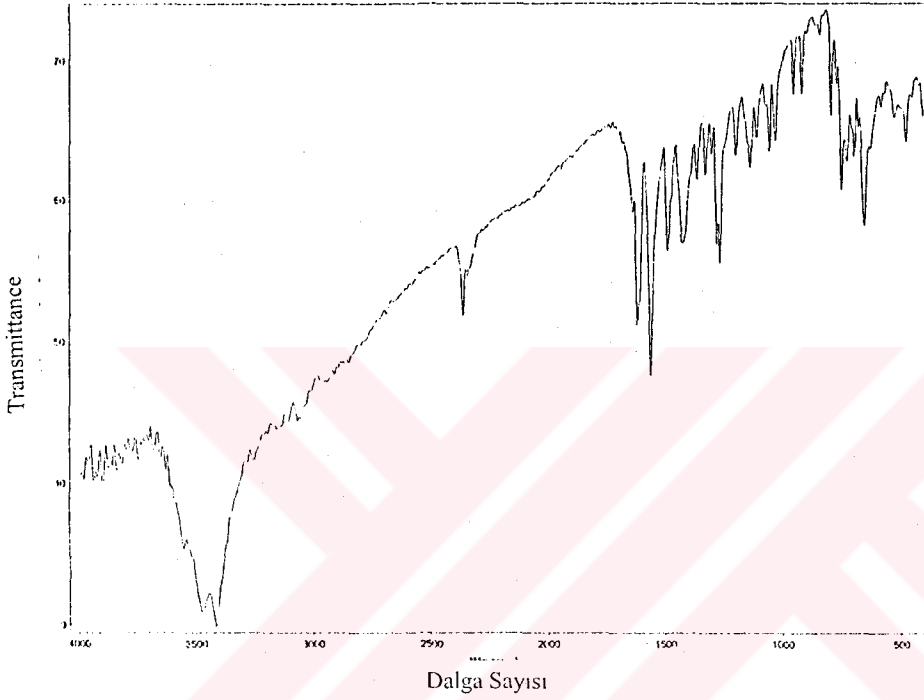
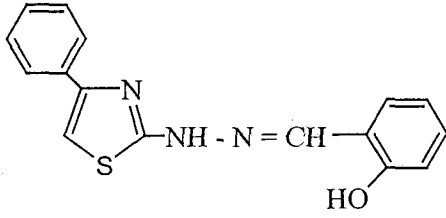
Tablo 4.3. 4-tolil-2-(2-hidroksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^I_H)'ün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin IR spektrumu değeri

Bileşikler	ν (O-H)	ν (C = N)	ν (C = C)	ν (C - O)	ν (C - S - C)
L^I_H Ligandı	3444	1623	1573	1111	644
(L^I) ₂ Cu Kompleksi	-	1606	1562	1105	644
(L^I) ₂ Ni Kompleksi	-	1600	1562	1095	644
(L^I) ₂ Co Kompleksi	-	1602	1562	1086	644
(L^I) ₂ Zn Kompleksi	-	1608	1562	1090	644

Tablo 4.4. 4-tolil-2-(2-hidroksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^I_H)'ün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin formülü, molekül ağırlığı, magnetik momenti, erime noktası sonuçları

Bileşikler	Formülü ve Molekül Ağırlığı	μ_{eff} (B.M.)	Erime Noktası (°C)
L^I_H Ligandı	$C_{17}H_{15}N_3OS$ 353	-	238
(L^I) ₂ Cu Kompleksi	$C_{34}H_{28}N_6O_2S_2Cu$ 353	Diamanyetik	288
(L^I) ₂ Ni Kompleksi	$C_{34}H_{28}N_6O_2S_2Ni$ 626.6	2.24	>310
(L^I) ₂ Co Kompleksi	$C_{34}H_{28}N_6O_2S_2Co$ 662.9	3.75	>310
(L^I) ₂ Zn Kompleksi	$C_{34}H_{28}N_6O_2S_2Zn$ 669.3	Diamanyetik	>310

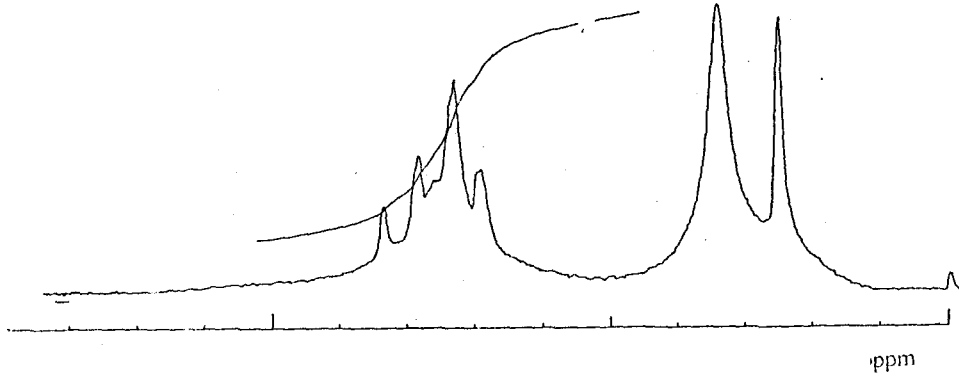
4.2. 4-Fenil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^2_H)'ün Karakterizasyonu



Şekil 4.4. 4-fenil-2-(2-hidroksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^2_H)'ün IR spektrumu

Tablo 4.5. 4-fenil-2-(2-hidroksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^2_H)'ün IR spektrumu değerlendirilmesi

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
3450	OH gerilme titreşimi
1625	C = N gerilme titreşimi
1609	C = N (tiyazol halkası içindeki)
1578	C = C gerilme titreşimi
1111	C - O eğilme titreşimi
789	C = N eğilme titreşimi
647	C - S - C titreşimi

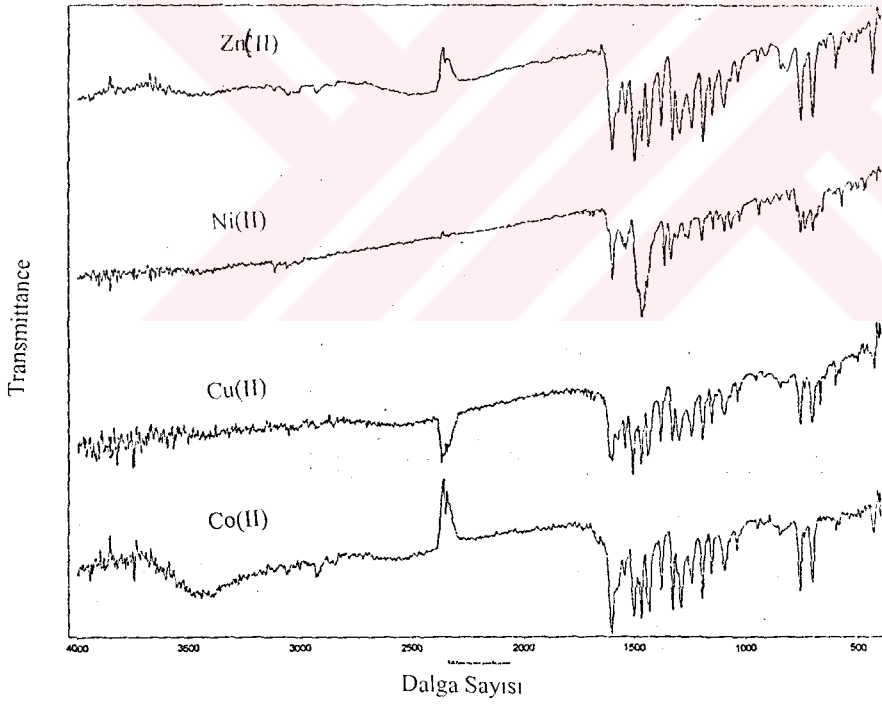
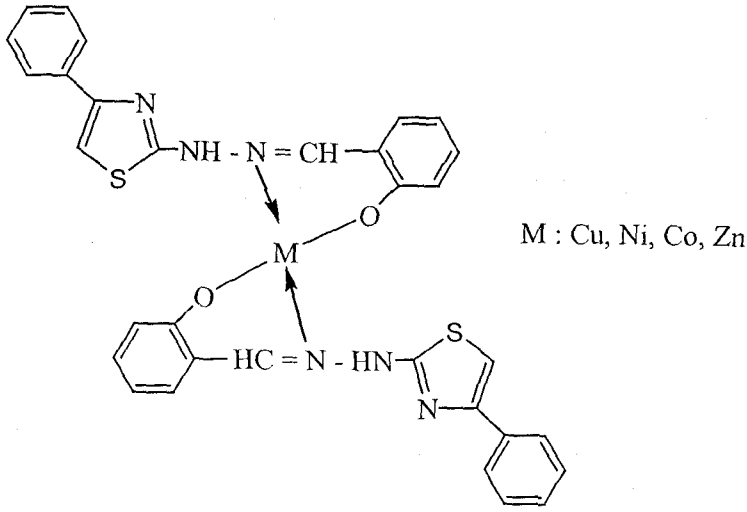


Şekil 4.5. 4-fenil-2-(2-hidroksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^2_H)'ün 1H -NMR spektrumu

Tablo 4.6. 4-fenil-2-(2-hidroksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^2_H)'ün 1H -NMR spektrumu değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup
6.95	(S - CH = C), 1H
7.28	(Ar - H), 3H
7.82	(Ar - H), 4H
8.35	(CH = N), 1H
10.2	(-OH), 1H
12.11	(-NH), 1H

4.2.1. 4-Fenil-2-(2-Hidroksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^2_H)'nin Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu



Şekil 4.6. 4-fenil-2-(2-hidroksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^2_H)'ün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin IR spektrumu

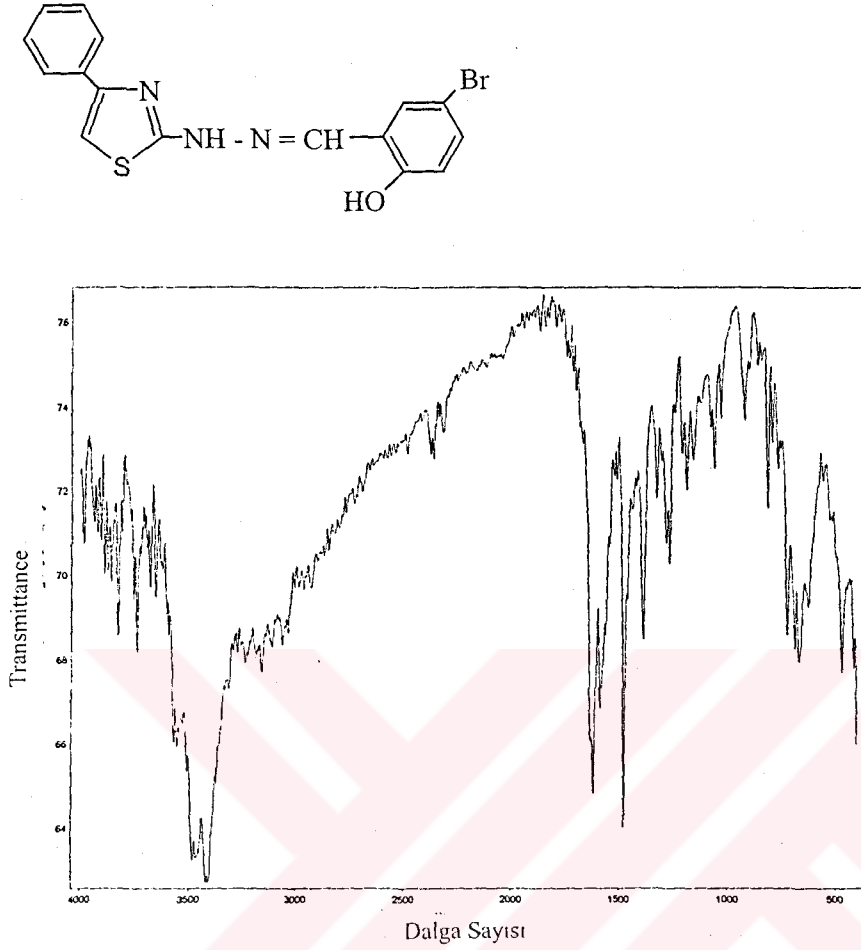
Tablo 4.7. 4-fenil-2-(2-hidroksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^2_H)'ün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin IR spektrumu değeri

Bileşikler	ν (O-H)	ν (C = N)	ν (C = C)	ν (C - O)	ν (C- S - C)
L^2_H Ligandı	3452	1625	1578	1115	647
$(L^2)_2$ Cu Kompleksi	-	1610	1570	1106	650
$(L^2)_2$ Ni Kompleksi	-	1608	1570	1106	650
$(L^2)_2$ Co Kompleksi	-	1608	1572	1108	650
$(L^2)_2$ Zn Kompleksi	-	1610	1572	1106	650

Tablo 4.8. 4-fenil-2-(2-hidroksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^2_H)'ün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin formülü, molekül ağırlığı, magnetik momenti, erime noktası sonuçları

Bileşikler	Formülü ve Molekül Ağırlığı	μ_{eff} (B.M.)	Erime Noktası (°C)
L^2_H Ligandı	$C_{16}H_{13}N_3OS$ 339	-	200
$(L^2)_2$ Cu Kompleksi	$C_{32}H_{24}N_6O_2S_2Cu$ 839.5	2.66	>310
$(L^2)_2$ Ni Kompleksi	$C_{32}H_{24}N_6O_2S_2Ni$ 834.6	2.72	>310
$(L^2)_2$ Co Kompleksi	$C_{32}H_{24}N_6O_2S_2Co$ 834.9	0.137	>310
$(L^2)_2$ Zn Kompleksi	$C_{32}H_{24}N_6O_2S_2Zn$ 841.3	Diamanyetik	>310

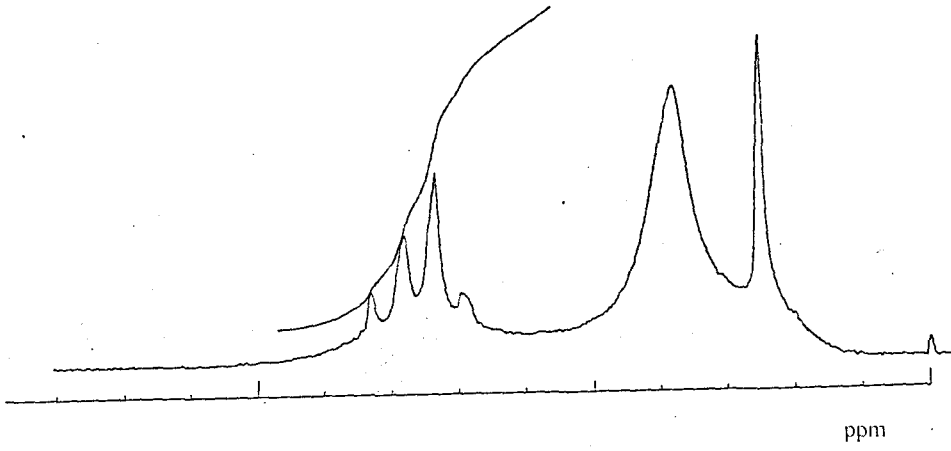
4.3. 4-Fenil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^3_H)'ün Karakterizasyonu



Şekil 4.7. 4-fenil-2-(2-hidroksi-5-brombenziliden hidrazino) tiyazol (L^3_H)'ün IR spektrumu

Tablo 4.9. 4-fenil-2-(2-hidroksi-5-brombenziliden hidrazino) tiyazol (L^3_H)'ün IR spektrumu değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
3445	OH gerilme titreşimi
1623	C = N gerilme titreşimi
1610	C = N (tiyazol halkası içindeki)
1575	C = C gerilme titreşimi
1111	C - O eğilme titreşimi
790	C = N eğilme titreşimi
644	C - S - C titreşimi

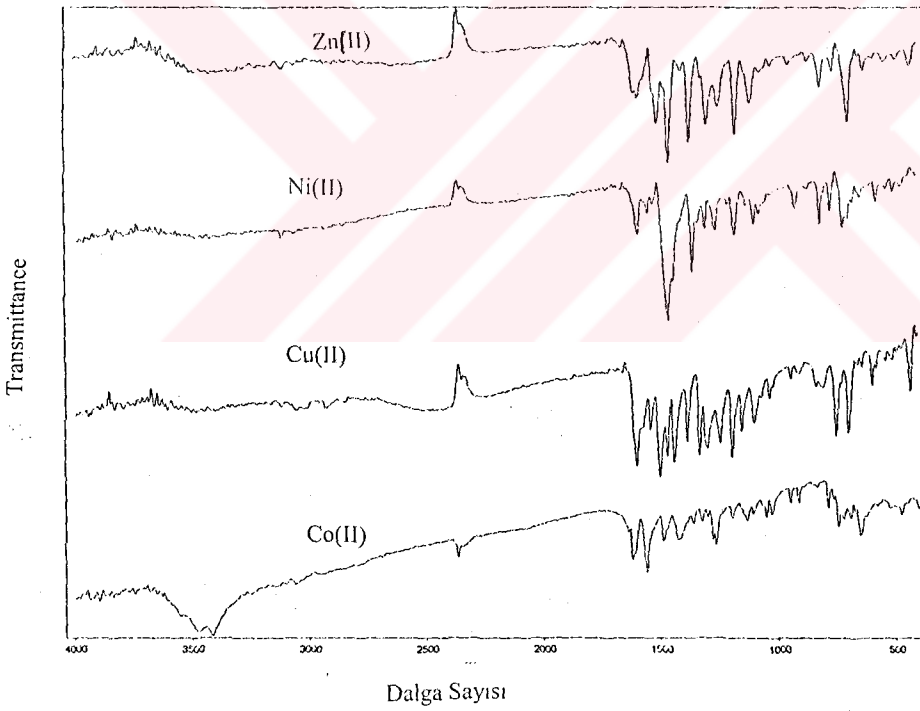
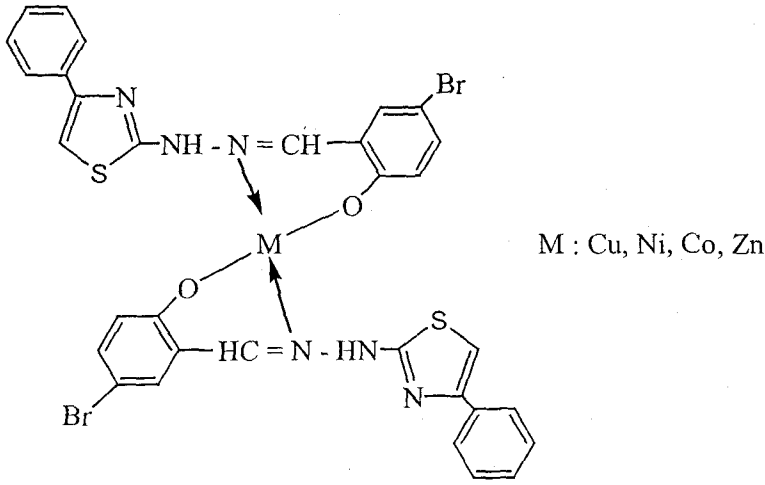


Şekil 4.8. 4-fenil-2-(2-hidroksi-5-brombenziliden hidrazino) tiyazol (L^3_H)'ün 1H -NMR spektrumu

Tablo 4.10. 4-fenil-2-(2-hidroksi-5-brombenziliden hidrazino) tiyazol (L^3_H)'ün 1H -NMR spektrumu değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup
6.97	(S - CH = C), 1H
7.38	(Ar - H), 5H
7.79	(Ar - H), 3H
8.31	(CH = N), 1H
10.2	(-OH), 1H
12.1	(-NH), 1H

4.3.1. 4-Fenil-2-(2-Hidroksi-5-brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^3_H)'ün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu



Şekil 4.9. 4-fenil-2-(2-hidroksi-5-brombenziliden hidrazino) tiyazol (L^3_H)'ün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin IR spektrumu

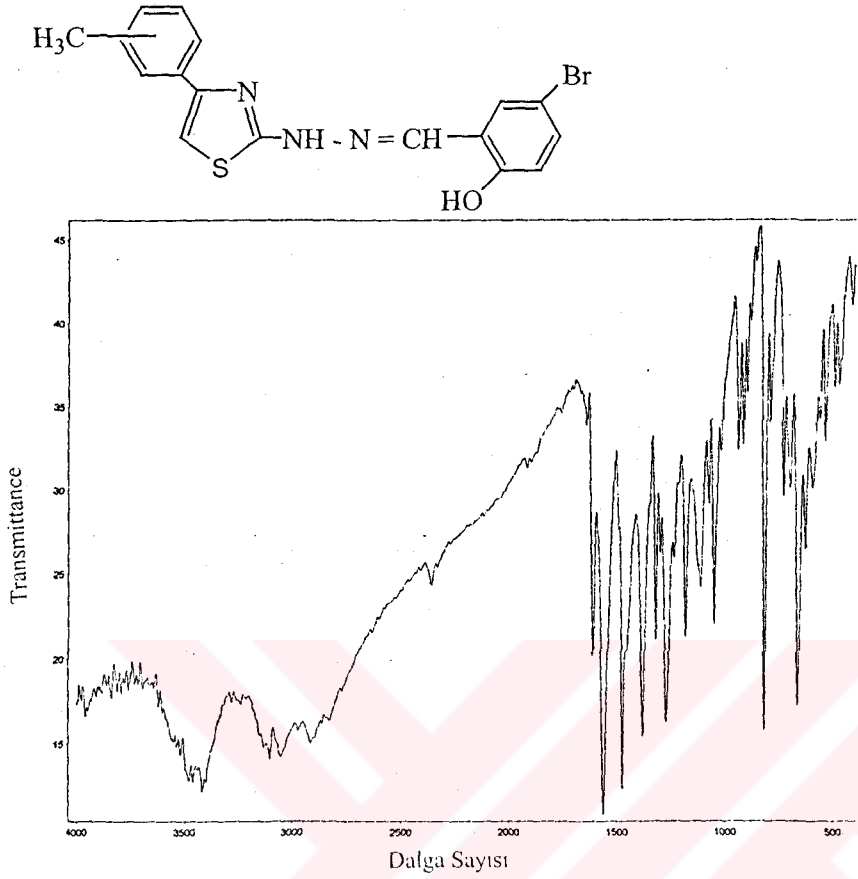
Tablo 4.11. 4-fenil-2-(2-hidroksi-5-brombenziliden hidrazino) tiyazol (L^3_H)'ün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin IR spektrumu değerdendirilmesi

Bileşikler	ν (O-H)	ν (C = N)	ν (C = C)	ν (C - O)	ν (C - S - C)
L^3_H Ligandı	3445	1623	1575	1110	645
$(L^3)_2$ Cu Kompleksi	-	1610	1565	1105	645
$(L^3)_2$ Ni Kompleksi	-	1610	1565	1095	645
$(L^3)_2$ Co Kompleksi	-	1613	1565	1086	645
$(L^3)_2$ Zn Kompleksi	-	1613	1565	1101	645

Tablo 4.12. 4-fenil-2-(2-hidroksi-5-brombenziliden hidrazino) tiyazol (L^3_H)'ün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin formülü, molekül ağırlığı, magnetik momentı, erime noktası sonuçları

Bileşikler	Formülü ve Molekül Ağırlığı	μ_{eff} (B.M.)	Erime Noktası (°C)
L^3_H Ligandı	$C_{16}H_{12}N_3OSBr$ 374	-	235
$(L^3)_2$ Cu Kompleksi	$C_{32}H_{22}N_6O_2S_2Br_2Cu$ 809.5	Diamanyetik	275
$(L^3)_2$ Ni Kompleksi	$C_{32}H_{22}N_6O_2S_2Br_2Ni$ 804.6	0.081	>310
$(L^3)_2$ Co Kompleksi	$C_{32}H_{22}N_6O_2S_2Br_2Co$ 804.9	3.61	>310
$(L^3)_2$ Zn Kompleksi	$C_{32}H_{22}N_6O_2S_2Br_2Zn$ 811.3	Diamanyetik	>310

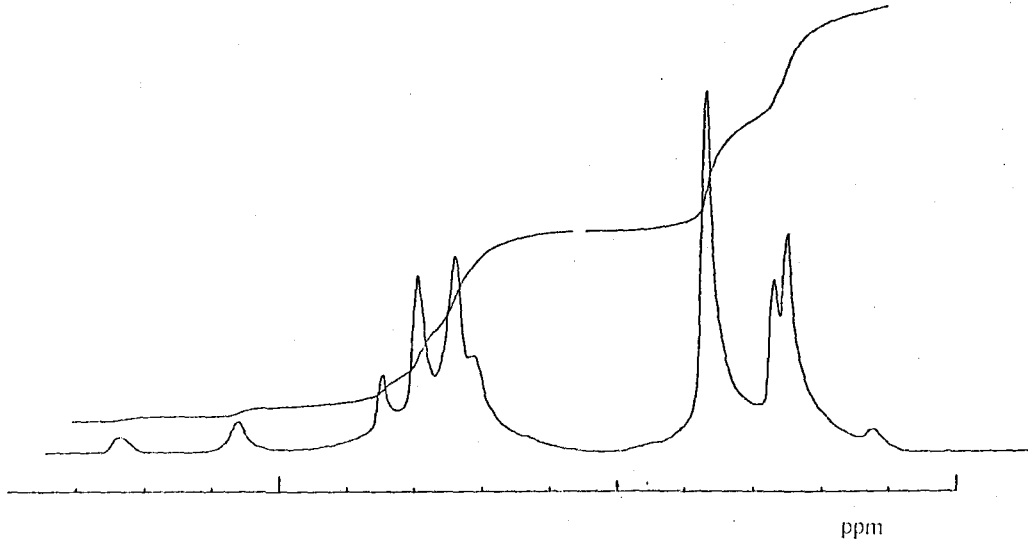
4.4. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-5-Brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^4_H)'ün Karakterizasyonu



Şekil 4.10. 4-tolil-2-(2-hidroksi-5-brombenziliden hidrazino) tiyazol (L^4_H)'ün IR spektrumu

Tablo 4.13. 4-tolil-2-(2-hidroksi-5-brombenziliden hidrazino) tiyazol (L^4_H)'ün IR spektrumu değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
3445	OH gerilme titreşimi
1625	C = N gerilme titreşimi
1610	C = N (tiyazol halkası içindeki)
1575	C = C gerilme titreşimi
1109	C - O eğilme titreşimi
790	C = N eğilme titreşimi
644	C - S - C titreşimi

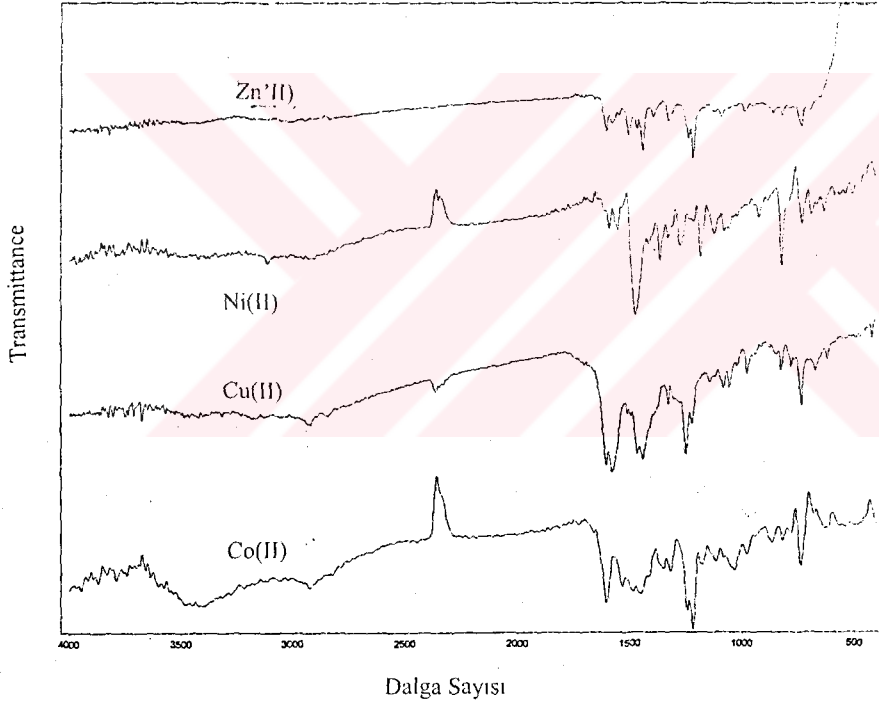
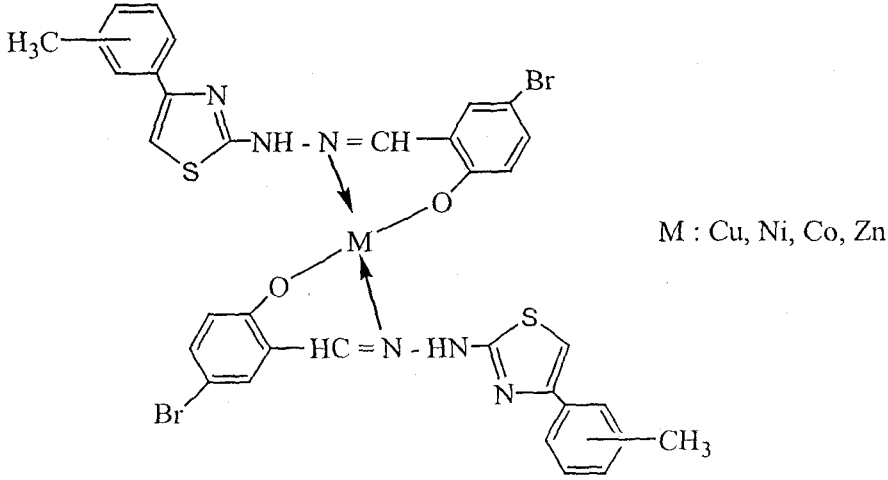


Şekil 4.11. 4-tolil-2-(2-hidroksi-5-brombenziliden hidrazino) tiyazol (L^4_H)'ün 1H -NMR spektrumu

Tablo 4.14. 4-tolil-2-(2-hidroksi-5-brombenziliden hidrazino) tiyazol (L^4_H)'ün 1H -NMR spektrumu değerlendirilmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup
2.34	(-CH ₃), 3H
7.09	(-CH), 1H
7.24	(Ar - H), 4H
7.71	(Ar - H), 3H
8.1	(CH = N), 1H
10.5	(-OH), 1H
12.3	(-NH), 1H

4.4.1. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-5-brombenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^4_H)'ün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu



Şekil 4.12. 4-tolil-2-(2-hidroksi-5-brombenziliden hidrazino) tiyazol (L^4_H)'ün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin IR spektrumu

TE. YERLİ KÜLTÜR VE TURİZM BAKANLIĞI
MÜHÜRÜ

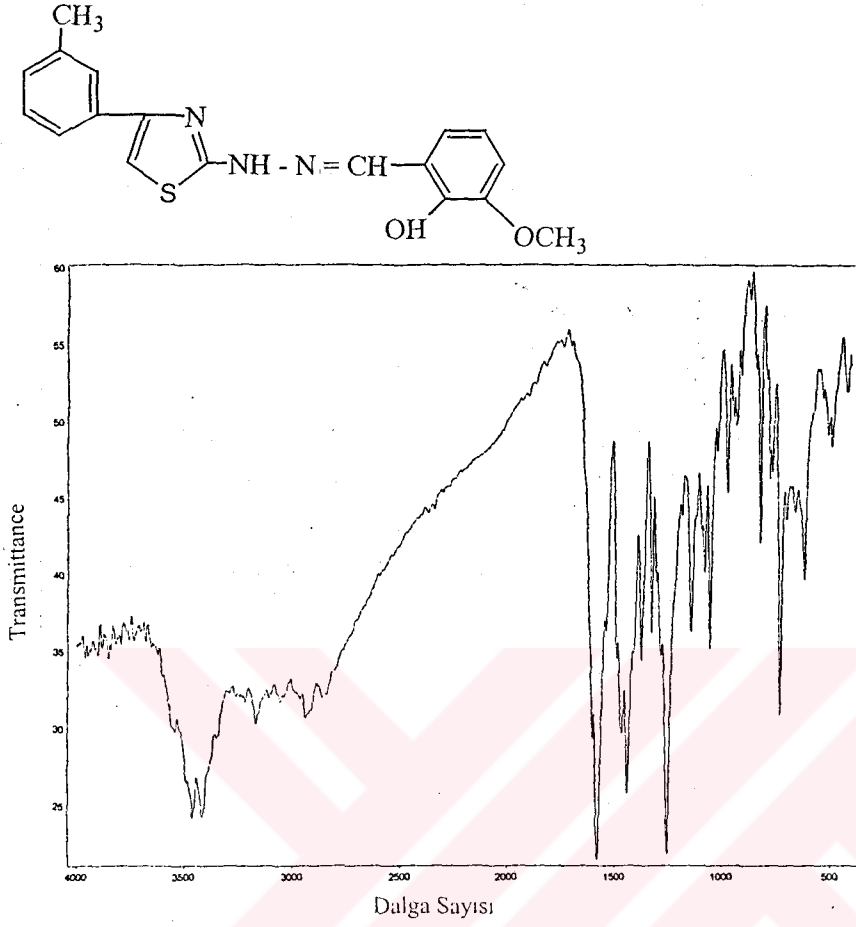
Tablo 4.15. 4-tolil-2-(2-hidroksi-5-brombenziliden hidrazino) tiyazol (L^4_H)'ün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin IR spektrumu değerlendirmesi

Bileşikler	ν (O-H)	ν (C = N)	ν (C = C)	ν (C - O)	ν (C - S - C)
L^4_H	3450	1620	1575	1110	644
$(L^4)_2$ Cu Kompleksi	-	1613	1570	1105	644
$(L^4)_2$ Ni Kompleksi	-	1613	1570	1100	644
$(L^4)_2$ Co Kompleksi	-	1615	1570	1085	644
$(L^4)_2$ Zn Kompleksi	-	1613	1570	1100	644

Tablo 4.16. 4-fenil-2-(2-hidroksi-5-brombenziliden hidrazino) tiyazol (L^4_H)'ün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin formülü, molekül ağırlığı, magnetik momenti, erime noktası sonuçları

Bileşikler	Formülü ve Molekül Ağırlığı	μ_{eff} (B.M.)	Erime Noktası (°C)
L^4_H Ligandı	$C_{17}H_{14}N_3OSBr$ 388	-	255
$(L^4)_2$ Cu Kompleksi	$C_{34}H_{26}N_6O_2S_2Br_2Cu$ 837.5	Diamanyetik	297
$(L^4)_2$ Ni Kompleksi	$C_{34}H_{26}N_6O_2S_2Br_2Ni$ 832.6	3.22	>310
$(L^4)_2$ Co Kompleksi	$C_{34}H_{26}N_6O_2S_2Br_2Co$ 832.9	3.67	>310
$(L^4)_2$ Zn Kompleksi	$C_{34}H_{26}N_6O_2S_2Br_2Zn$ 839.3	Diamanyetik	>310

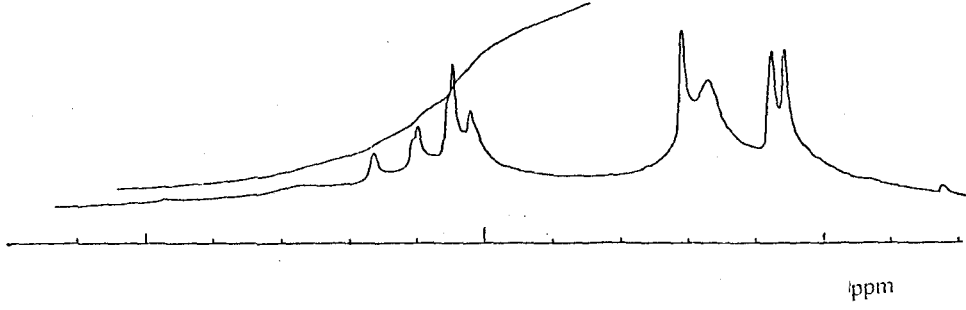
4.5. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-3-Metoksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^5_H)'ün Karakterizasyonu



Şekil 4.13. 4-tolil-2-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^5_H)'ün IR spektrumu

Tablo 4.17. 4-tolil-2-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^5_H)'ün IR spektrumu değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
3440	OH gerilme titreşimi
1622	C = N gerilme titreşimi
1610	C = N (tiyazol halkası içindeki)
1575	C = C gerilme titreşimi
1110	C - O eğilme titreşimi
793	C = N eğilme titreşimi
645	C - S - C titreşimi

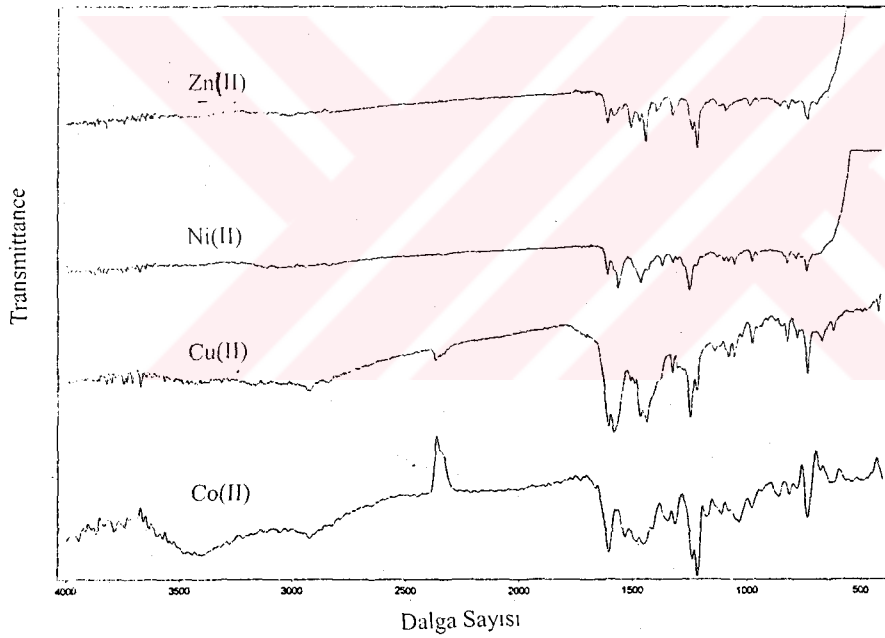
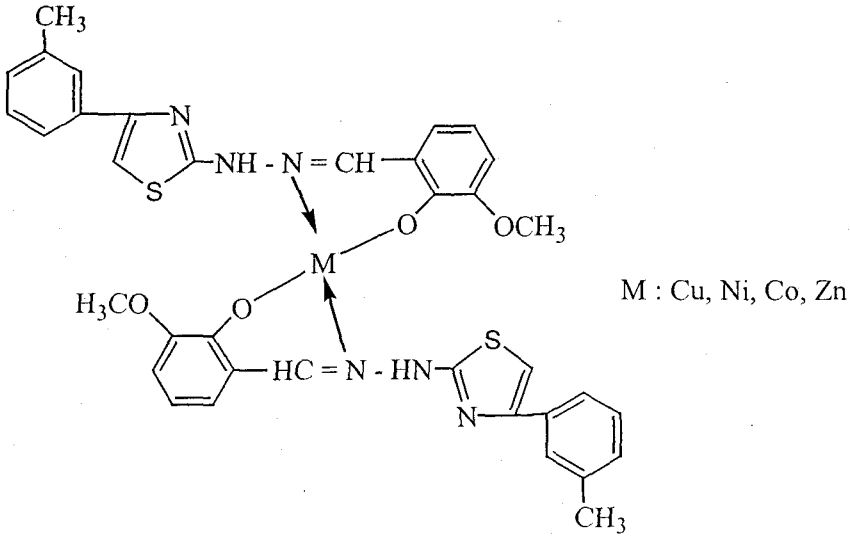


Şekil 4.14. 4-tolil-2-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^5_H)'ün 1H -NMR spektrumu

Tablo 4.18. 4-tolil-2-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^5_H)'ün 1H -NMR spektrumu değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup
2.3	(-CH ₃), 3H
3.84	(- O - CH ₃), 3H
6.94	(CH = N), 1H
7.19	(Ar - H), 3H
7.72	(Ar - H), 4H
8.4	(CH = N), 1H
9.37	(-OH), 1H
11.45	(-NH), 1H

4.5.1. 4-Tolil-2-(2-Hidroksi-3-metoksibenziliden Hidrazino) Tiyazol (L^5_H)'ün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu



Şekil 4.15. 4-tolil-2-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^5_H)'nin Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin IR spektrumu

Tablo 4.19. 4-tolil-2-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^5_H)'ün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin IR spektrumu değerdendirmesi

Bileşikler	ν (O-H)	ν (C = N)	ν (C = C)	ν (C - O)	ν (C - S - C)
L^5_H	3445	1619	1578	1110	645
(L^5) ₂ Cu Kompleksi	-	1608	1572	1105	644
(L^5) ₂ Ni Kompleksi	-	1610	1572	1105	645
(L^5) ₂ Co Kompleksi	-	1610	1574	1100	644
(L^5) ₂ Zn Kompleksi	-	1610	1572	1095	644

Tablo 4.20. 4-fenil-2-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden hidrazino) tiyazol (L^5_{II})'ün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin formülü, molekül ağırlığı, magnetik momenti, erime noktası sonuçları

Bileşikler	Formülü ve Molekül Ağırlığı	μ_{eff} (B.M.)	Erime Noktası (°C)
L^5_{II} Ligandı	$C_{18}H_{17}N_3OSBr$ 388	-	197
(L^5) ₂ Cu Kompleksi	$C_{36}H_{32}N_6O_2S_2Br_2Cu$ 739.5	Diamanyetik	289
(L^5) ₂ Ni Kompleksi	$C_{36}H_{32}N_6O_2S_2Br_2Ni$ 734.6	3.16	>310
(L^5) ₂ Co Kompleksi	$C_{36}H_{32}N_6O_2S_2Br_2Co$ 734.9	2.70	>310
(L^5) ₂ Zn Kompleksi	$C_{36}H_{32}N_6O_2S_2Br_2Zn$ 741.3	Diamanyetik	>310

5. TARTIŞMA

Çalışmanın birinci kısmında 2-hidroksi benzaldehit ile tiyosemikarbazon etkileşmesinden 2-hidroksi benziliden tiyosemikarbazon (1) bileşiği elde edilmiştir. Elde edilen bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde OH, C=N titreşim bantları sırası ile 3441 cm^{-1} ve 1623 cm^{-1} civarlarında gözlenmiştir. Aldehit bileşiklerindeki karbonil (C=O) pikinin beklenen yerde (1670 cm^{-1}) gözlenmesi ve C=N'e ait 1623 cm^{-1} 'de bir pikin gözlenmesi 2-hidroksi benziliden tiyosemikarbazon (1) bileşiğinin oluştuğunu desteklemektedir.

Elde edilen 2-hidroksi benziliden tiyosemikarbazon (1) bileşiği ile tolil klor metil keton etkileştirilerek (L^1_H) ligandı sentezlendi. (L^1_H)'nin IR spektrumu incelendiğinde OH, C=N, C=C, C-S-C titreşim bandları sırası ile 3441 , 1623 , 1573 , 644 cm^{-1} civarında olduğu görülmüştür.

(L^1_H)'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde NH protonu 12.1 ppm , OH protonu 10.2 ppm CH=N protonu 8.34 ppm , aromatik H'lar $7.70\text{-}7.19\text{ ppm}$ arasında ve S-CH-C protonu ise 6.97 ppm , CH_3 'deki H'lar 2.3 ppm 'de gözlenmiştir.

(L^1_H)'nin Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinde metal / ligand oranının $1 : 2$ olduğu tespit edilmiştir. Bu komplekslerin IR spektrumlarına bakıldığında (L^1_H)'nin IR spektrumunda gözlenen C=N 1623 cm^{-1} pikinin düşük enerjili bölgeye (Cu(II) için 1606 cm^{-1} , Ni(II) için 1600 cm^{-1} , Co(II) için 1602 cm^{-1} , Zn(II) için 1608 cm^{-1} 'e kaymış olması ve OH pikinin kaybolması metalin N ve O donör atomları üzerinden liganda bağlandığının bir delilidir (Tablo 4.3).

Sentezlenen 2-hidroksi benziliden tiyosemikarbazon (1) fenil klor metil keton ile etkileştirilerek (L^2_H) ligandı hazırlandı. (L^2_H)'nin IR spektrumu incelendiğinde OH, C=N, C=C, C-S-C gruplarının titreşim bandları 3450 , 1625 , 1578 , 647 cm^{-1} civarında olduğu görülmüştür.

(L^2_H)'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde NH protonu 12.1 ppm , OH protonu 10.2 ppm CH=N protonu 8.35 ppm , aromatik H'lar $7.82\text{-}7.28\text{ ppm}$ arasında ve S-CH-C protonu ise 6.95 ppm 'de gözlenmiştir.

(L^2_H)'nin Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinde metal / ligand oranının $1 : 2$ olduğu tespit edilmiştir. Bu komplekslerin IR spektrumlarına bakıldığında (L^2_H)'nin IR spektrumunda gözlenen C=N grubuna ait 1625 cm^{-1} bandı (Cu(II) için 1610 cm^{-1} , Ni(II) için 1608 cm^{-1} , Co(II) için 1608 cm^{-1} , Zn(II) için 1610 cm^{-1} 'e) kaymış olması ve OH pikinin gözlenmemesi metalin N ve O donör atomları üzerinden liganda bağlandığını göstermektedir (Tablo 4.7).

Çalışmanın ikinci kısmında, 2-hidroksi-5-brombenzaldehyt ile tiyosemikarbazitin etkileşmesinden 2-hidroksi-5-brom benziliden tiyosemikarbazon (2) elde edildi. Hazırlanan 2-hidroksi-5-brom benziliden tiyosemikarbazon (2) bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde OH, C=N, titreşim bandları sırasıyla 3441 , 1623 cm^{-1} civarında olduğu gözlenmiştir. Aldehit bileşiklerindeki C=O pikinin beklenen yerde (1670 cm^{-1})'de gözlenmemesi ve C=N'e ait pikin 1623 cm^{-1} 'de yeni bir bandın ortaya çıkması 2-hidroksi-5-brom benziliden tiyosemikarbazon (2)'nin oluşumunu kanıtlamaktadır.

Elde edilen 2-hidroksi-5-brom benziliden tiyosemikarbazon (2) ile fenil klor metil keton etkileştirilerek (L^3_H) ligandı sentezlendi. (L^3_H)'nin IR spektrumu incelendiğinde OH, C=N, C=C, C-S-C titreşim bandları sırası ile 3445, 1623, 1575, 644 cm^{-1} civarında olduğu görülmüştür.

(L^3_H)'nin 1H -NMR spektrumu incelendiğinde NH protonu 12.1 ppm, OH protonu 10.2 ppm CH=N protonu 8.31 ppm, aromatik H'lar 7.79-7.38 ppm arasında ve S-CH-C protonu ise 6.97 ppm'de gözlenmiştir.

(L^3_H)'nin Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinde metal / ligand oranının 1 : 2 olduğu tespit edilmiştir. Bu komplekslerin IR spektrumlarına C=N 1623 cm^{-1} pikinin düşük enerjili bölgeye Cu(II) için 1610 cm^{-1} , Ni(II) için 1610 cm^{-1} , Co(II) için 1613 cm^{-1} , Zn(II) için 1613 cm^{-1} 'e kaymış olması ve OH pikinin kaybolması metalin N ve O donör atomları üzerinden liganda bağlandığının bir delilidir (Tablo 4.11).

2-Hidroksi-5-brom benziliden tiyosemikarbazon (2) ile tolil klor metil keton etkileştirilerek (L^4_H) ligandı sentezlendi. (L^4_H)'nin IR spektrumu OH, C=N, C=C, C-S-C gruplarının titreşim bandları sırası ile 3445, 1625, 1575, 644 cm^{-1} civarında olduğu görülmüştür.

(L^4_H)'nin 1H -NMR spektrumu incelendiğinde NH protonu 12.3 ppm, OH protonu 10.5 ppm CH=N protonu 8.1 ppm, aromatik H'lar 7.71-7.24 ppm'de CH_3 'deki H'lar 2.3 ppm'de gözlenmiştir.

(L^4_H)'nin Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinde metal / ligand oranının 1 : 2 olduğu tespit edilmiştir. Bu komplekslerin IR spektrumlarına bakıldığında (L^4_H)'nin IR spektrumlarında gözlenen C=N'nin 1625 cm^{-1} pikinin düşük enerjili bölgeye (Cu(II) için 1613 cm^{-1} , Ni(II) için 1613 cm^{-1} , Co(II) için 1615 cm^{-1} , Zn(II) için 1613 cm^{-1} 'e kaymış olması ve OH pikinin gözlenmemesi metalin N ve O donör atomları üzerinden liganda bağlandığının bir delilidir (Tablo 4.15).

Çalışmanın üçüncü kısmında 2-hidroksi-3-metoksi benzaldehit ile tiyosemikarbazitin etkileşmesinden 2-hidroksi-3-metoksi benziliden tiyosemikarbazon (3) bileşiği elde edilmiştir.

Elde edilen 2-hidroksi-3-metoksi benziliden tiyosemikarbazon (3) bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde OH, C=N titreşim bandları 3441 ve 1623 cm^{-1} civarında olduğu gözlenmiştir. Aldehit bileşiklerindeki C=O pikinin beklenen yerde (1670 cm^{-1})'de gözlenmemesi ve C=N'e ait pikin 1623 cm^{-1} 'de bir pikin gözlenmesi 2-hidroksi-3-metoksi benziliden tiyosemikarbazon (3) bileşiğinin oluştuğunu desteklemektedir.

Elde edilen 2-hidroksi-3-metoksi benziliden tiyosemikarbazon (3) bileşiği ile tolil klor metil keton etkileştirilerek (L^5_H) ligandı sentezlendi.

(L^5_H)'nin IR spektrumu incelendiğinde OH, C=N, C=C, C-S-C titreşim bandları sırası ile 3440, 1622, 1575, 645 cm^{-1} civarında olduğu görülmüştür.

(L^5_H)'nin 1H -NMR spektrumu incelendiğinde NH protonu 11.45 ppm, OH protonu 9.37 ppm CH=N protonu 8.4 ppm, aromatik H'lar 7.72-7.19 ppm arasında ve CH_3 'deki H'lar 2.3 ppm'de gözlenmiştir.

(L⁵_H)'nin Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinde metal / ligand oranının 1 : 2 olduğu tespit edilmiştir. Bu komplekslerin IR spektrumlarına C=N 1619 cm⁻¹ pikinin dűřük alana (Cu(II) için 1608 cm⁻¹, Ni(II) için 1610 cm⁻¹, Co(II) için 1610 cm⁻¹, Zn(II) için 1610 cm⁻¹'e) kaymış olması ve OH pikinin kaybolması metalin N ve O donör atomları üzerinden liganda bağlandığının bir delilidir (Tablo 4.19).



KAYNAKLAR

1. Metzler, D.E. And Snell, E.E., 1952, Jour. Am. Chem. Soc., 74 : 979.
2. Purcell, K.F. and Kotz, J.C., 1977, Inor. Chem., II, 527-528.
3. Basalo, F. And Johnson, R., 1964, "The Metal Complexes", Coordination Chemistry, W.A. Benjamin, New York / Amsterdam.
4. Corlson, C.A., McCreynolds, J.P. and Verhoek, F., 1945, Jour. Am. Chem. Soc., 67 : 1334-1339.
5. Fayyaz, U.M. and Grant, M.V., 1979, "The Kinetic and Mechanism of Substitution of Square Planar Complexes", Aust. J. Chem., 32 : 2159-2170.
5. Zishen, W., Huixa, W., Zhenhuan, Y. And Changhai, H., 1987, XXV. International Conference on Coordination Chemistry, Book of Abstract, 663.
6. Giacomelli, A., Rotunno, T. And Senatore, L., 1985, "Spectrophotometric Study of The Equalibrium Between Sodiumtetrapentilborate and Complexes Schiff Bases", Inorg. Chem., 24 : 1303-1306.
7. Kamenicek, J. And Jaroslow, O., 1984, "Complexes With Aromatic Tridentate Schiff Bases", C.A., 100 : 78843.
8. Ghiron, A.F., Murman, K. And Schlemper, O., 1985, "Condensation of a Pseudoaromatic Complexes", Inorg. Chem., 24 : 3271-3278.
9. Canati, F., Ganadu, M.L., Antonetta, M. And Monsani, R., 1985, "¹³C-NMR Characterization of Nickel(II) Complexes", Inorg. Chem., 24, 4030-4033.
10. Kolis, J., Hamilton, E.D. and Kildahl, N.R., 1979, Inorg. Chem., 18 : 1826-1831.
11. Black, D.S.C. and Hartshorn, A.J., 1972-1973, Coordination Chemistry, Reviews, 9 : 219-274.
12. Konefal, E., Loeb, J., Stephan, D.W. and Willis, C., 1984, "Coordination Modes of Polidentate Ligands", Inorg. Chem., 23 : 538-545.
13. Maggio, F., Pizzino, T., Romano, V. And Dia, G., 1976, J. Inorg. Nucl. Chem., 38 : 599-601.
14. Ledbetler, J.W., 1977, "IR Spectra of N-Arylimines o-Hydroxybenzaldehyde", J. Physy. Chem., 81 : 56-59.
- ~~15. Porterfield, W.W., 1986, *Inorganic Chemistr*, Addison Wesley Publishing Co., 286, Canada.~~
16. Pfeiffer, T. And All, 1932, "Tricyclische Orthokondensierte Nebenvalenzring", Liebigs Annalen der Chemie, 492 : 81-127.
17. Meffin, P.J., Williams, R.L., Blaschke, R.F. and Rowland, M., 1977, J. Pharm. Sci., 66 : 135.
18. Pasavento, M. And Soldi, T., 1983, Analyst, 108 : 1128-1134.
19. Fay, R.C. and Howie, J.K., 1979, Jour. Am. Chem. Soc., 101 : p. 115.
20. Atkinson, R., Brewer, G., Kokot, E., Mockler, G. And Sinn, E., 1985, "Copper II and Nickel II Complexes of Unsymmetrical Tetra Dentate Schiff Base Ligands", Inorg. Chem., 24, 127-134.
21. Gündüz, T., 1994, *Koordinasyon Kimyast*, Bilim Kitap Kirtasiye, Ankara.

22. Çukurovalı, A., Ahmedzade, M., Yılmaz, İ., 2000, "Synthesis and Characterization of a New Cyclobutane-Substituted Schiff Base Ligand and Its Co(II), Cu(II) and Ni(II) Complexes", *Syn React Inorg Met* 30 (5): 843-853.
23. Erdik, E., 1993, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, s. 365-367.
24. Ün, R., 1971, *Organik Kimya II Ders Notları*, 49-51.
25. Tüzün, C., 1996, *Organik Kimya*, 545-547, Ankara.
26. Murat, E., 2002, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
27. Yılmaz, İ., 1998, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
28. Offiong, E., Martelli, S., 1997, Stereochemistry and antitumour Activity of Platinum Metal Complexes of 2-Acetylpyridine Thiosemicarbazones, *Transition Met. Chem.*, 22, 263-269.
29. Papageorgiou, A., Lakovidou, Z., 1997, Antineoplastic and Cytogenetic Effects of Complexes of Pd(II) with 4N-Substituted Derivatives of 2-Acetylpyridine-Thiosemicarbazone, *Anticancer Research*, 17 : 247-252.
30. Jose, M., Perez, Martinez, A.I., Martin-Ambite, A., 1999, Synthesis and Characterization of Complexes of p-Isopropylbenzaldehyde and Methyl-2-Pyridylketone Thiosemicarbazones with Zn(II) and Cd(II) Metallic Centers. Cytotoxic Activity and Induction of Apoptosis in PAM-Ras Cells., *Journal of Inorganic Biochemistry*, 75.
31. Mohan, M., Agarwal, A. And Jha, N.K., 1998, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 34.