



İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

2-AMİNO-5-MERKAPTO-1,3,4-TİYADİAZOL'ÜN YENİ
İMİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE BAZI METAL
KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

Şenay TOKATLI

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Kimya Programı

Danışman

Y. Doç. Dr. Ayşe ERÇAĞ

Kasım, 2006

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**2-AMİNO-5-MERKAPTO-1,3,4-TİYADİAZOL'ÜN YENİ
İMİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE BAZI METAL
KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ**

Şenay TOKATLI

**Kimya Anabilim Dalı
Anorganik Kimya Programı**

Danışman

Y. Doç. Dr. Ayşe ERÇAĞ

Kasım, 2006

İSTANBUL

Bu çalışma 24/11/2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Yrd.Doç.Dr. Ayşe ERÇAĞ (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof.Dr. Bahri ÜLKÜSEVEN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof.Dr. Mahmure ÜSTÜN ÖZGÜR
Yıldız Teknik Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi

Doç.Dr. İrfan KIZILCIKLI
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Yrd.Doç.Dr. Hülya ÇELİK ONAR
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

ÖNSÖZ

Gerek teorik gerekse deneysel çalışmalarım süresince her zaman yakın ilgi ve desteğini gördüğüm tez danışmanım Yrd.Doç.Dr.Ayşe Erçağ'a içtenlikle teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bilimsel ve manevi destek veren başta Prof.Dr.Bahri Ülküseven olmak üzere çalışmamın her aşamasında bana yardımlarını esirgemeyen Anorganik Kimya Anabilim dalı araştırma görevlisi arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca her şartta yanımda olan aileme şükranlarımı sunarım.

Kasım, 2006

ŞENAY TOKATLI

“2-Amino-5-Merkapto-1,3,4-Tiyadiazol’ün Yeni İmin Bileşiklerinin Sentezi ve Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi” konu başlıklı yüksek lisans tezi T-1161/18062001 proje numarası ile İ.Ü.Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
ŞEKİL LİSTESİ.....	VI
TABLO LİSTESİ.....	VIII
ÖZET	IX
SUMMARY	X
I GİRİŞ.....	1
I.1 KONUNUN TANITIMI VE AMACI	1
II GENEL KISIMLAR.....	3
II.1 İMİN BİLEŞİKLERİ	3
II.1.1 İmin Bileşikleri Hakkında Genel Bilgi	3
II.1.2 İmin Bileşiklerinin Sınıflandırılması	3
II.1.3 İmin Bileşiklerinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	4
II.1.4 İmin Bileşiklerinin Tautomerizmi	4
II.1.5 İmin Bileşiklerinin Biyolojik Önemi	5
II.1.6 İmin Bileşiklerinin Oluşum Mekanizması.....	5
II.1.7 İmin Bileşikleri Sentezinde Metal İyonlarının Yönlendirici Etkileri.....	6
II.1.8 İmin Bileşiklerinin Kullanım Alanları.....	7
II.1.9 İmin Bileşiklerinin Termokromik ve Fotokromik Etkileri	8
II.2 ÇİNKO VE BAKIRIN BİYOLOJİK ÖNEMİ	8
II.3 TİYADİAZOLLER	13
II.3.1 Tiyadiazoller Hakkında Genel Bilgi	13
II.3.2 1,3,4-Tiyadiazoller.....	13
II.3.3 2-Amino-1,3,4-Tiyadiazoller	13
II.3.4 2-Amino-1,3,4-Tiyadiazollerin Bazı İmin Bileşikleri	14
II.3.5 Tiyadiazollerin ve İmin Bileşiklerinin Bazı Metal Kompleksleri.....	15
II.3.6 Tiyadiazollerin Biyolojik Aktivitesi	19
II.3.6.1 2-Amino-1,3,4-Tiyadiazol ve Türevlerinin Biyolojik Aktivitesi	19
II.3.6.2 2-Amino-1,3,4-tiyadiazol Türevlerinin İmin Bileşiklerinin Biyolojik Aktivitesi ...	20
II.4 2-AMINO-5-MERKAPTO-1,3,4-TİYADIAZOL (AMT)	21
II.4.1 Formül ve Adlandırma.....	21
II.4.2 AMT'nin Tautomerisi [3]	21
II.4.3 2-Amino-5-Merkapto-1,3,4-Tiyadiazol'ün Sentez Yöntemleri	21

II.4.3.1 AMT'nin İlk Sentezi.....	21
II.4.3.2 AMT'nin Diğer Sentez Yöntemi.....	22
II.4.4 AMT'nin aril-alkil türevlerinin sentezi :	22
II.4.5 AMT'nin Özellikleri.....	23
II.4.5.1 Fiziksel Özellikleri	23
II.4.5.2 AMT'nin Spektroskopik Özellikleri.....	23
II.4.6 AMT'nin Biyolojik Aktivitesi	23
II.4.7 AMT'nin İmin Bileşikleri.....	25
II.4.8 AMT'nin Metal Kompleksleri.....	27
II.4.9 AMT'nin İmin Bileşiklerinin Metal Kompleksleri.....	29
II.4.10 AMT'nin Kullanım Alanları.....	30
II.4.10.1 AMT ve Türevlerinin Antifouling ve Antikorozyif Etkileri.....	31
III MALZEME VE YÖNTEM.....	33
III.1 KİMYASAL MADDELER	33
III.2 CİHAZ.....	33
III.3 AMT'NİN İMİN LİGANDLARININ SENTEZİ	33
III.3.1 Ligandların Genel Sentez Yöntemleri.....	34
III.3.2 Diğer Bazı İmin Bileşiklerinin Sentez Şartlarının Araştırılması.....	36
III.4 LİGANDLARIN İNCELENMESİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER.....	36
III.4.1 IR Spektrumlarının Alınması	36
III.4.2 UV-Görünür Alan Spektrumlarının Alınması.....	36
III.5 METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ.....	36
III.6 KOMPLEKSLERİN İNCELENMESİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER.....	37
III.6.1 IR Spektrumlarının Alınması	37
III.6.2 UV-Görünür Alan Spektrumlarının Alınması.....	37
IV BULGULAR	38
IV.1 AMT'NİN ÖZELLİKLERİ.....	38
IV.2 İMİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ	39
IV.3 LİGANDLARININ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ.....	39
V TARTIŞMA VE SONUÇ	65
V.1 AMT'NİN GENEL ÖZELLİKLERİ	65
V.2 LİGANDLARIN GENEL ÖZELLİKLERİ.....	66
V.2.1 2HNAMT'in Genel Özellikleri	66
V.2.2 2H3MBAMT'nin Genel Özellikleri.....	66
V.2.3 5BrSAMT'nin Genel Özellikleri.....	67

V.2.4 4IzopBAMT'nin Genel Özellikleri	67
V.3 LİGANDLARIN SPEKTRUM VERİLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	67
V.3.1 2HNAMT'nin Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi	67
V.3.2 2H3MBAMT'in Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi.....	68
V.3.3 5BrSAMT'in Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi.....	69
V.3.4 4IzopBAMT'in Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi	70
V.4 KOMPLEKSLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ.....	72
V.4.1 2HNAMT Zn(II) Kompleksinin Genel Özellikleri.....	72
V.4.2 2HNAMT Cu(II) Kompleksinin Genel Özellikleri	72
V.4.3 2H3MBAMT Zn(II) Kompleksinin Genel Özellikleri	72
V.4.4 2H3MBAMT Cu(II) Kompleksinin Genel Özellikleri	72
V.4.5 5BrSAMT'in Zn(II) Kompleksinin Genel Özellikleri.....	73
V.4.6 5BrSAMT'in Cu(II) Kompleksinin Genel Özellikleri	73
V.5 KOMPLEKSLERİN SPEKTRUM VERİLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	73
V.5.1 2HNAMT-Zn(II) Kompleksinin Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi	73
V.5.2 2HNAMT-Cu(II) Kompleksinin Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi.....	74
V.5.3 2H3MBAMT Zn(II) Kompleksinin Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi.....	76
V.5.4 2H3MBAMT Cu(II) Kompleksinin Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi.....	78
V.5.5 5BrSAMT Zn(II) Kompleksinin Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi.....	79
V.5.6 5BrSAMT Cu(II) Kompleksinin Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi.....	81
V.6 SONUÇ.....	83
KAYNAKLAR.....	84
ÖZGEÇMİŞ	88

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1 : İmin grubunun tautomerizmi	4
Şekil 2 : İmin Bileşiklerinin Tautomerizmi.....	4
Şekil 3 : Bir İmin Bileşiğinin Oluşumu.....	5
Şekil 4 : Ni(II) Varlığında Meydana Gelen Tri-dentat Makrosiklik Halka.....	7
Şekil 5 : Tiyadiazoller	13
Şekil 6 : 2 –Amino-1,3,4-Tiyadiazolün Tautomer Şekilleri.....	14
Şekil 7 : 2-Amino-1,3,4-tiyadiazolün tereftalaldehitte oluşturduğu imin bileşiği	14
Şekil 8 : 2-Amino-5-fenil-1,3,4-tiyadiazollerin bazı imin bileşikleri	14
Şekil 9 : ATDA'nin Ag(I) Kompleksi.....	15
Şekil 10 : ATDA'nin Cu(II) Kompleksi.....	16
Şekil 11 : AMT.....	21
Şekil 12 : Aril(alkil)AMT.....	22
Şekil 13 : AMT'nin organokalay kompleksi.....	29
Şekil 14: AMT'nin bazı imin bileşiklerinin Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin genel yapıları.....	30
Şekil 15 : Deneme 1: 2HNAMT Sentez Reaksiyonu.....	35
Şekil 16 : Deneme 2: 2H3MBAMT Sentez Reaksiyonu.....	35
Şekil 17 : Deneme 3: 5BrSAMT Sentez Reaksiyonu.....	35
Şekil 18 : Deneme 4 : İzopBAMT Sentez Reaksiyonu.....	35
Şekil 19 : AMT'nin IR Spektrumu (KBr)	46
Şekil 20 : 2HNAMT'nin IR Spektrumu (KBr)	47
Şekil 21 : 2H3MBAMT'nin IR Spektrumu (KBr)	48
Şekil 22 : 5BrSAMT'nin IR Spektrumu (KBr)	49
Şekil 23 : 4İzopBAMT'nin IR Spektrumu (KBr)	50
Şekil 24 : 2HNAMT'in ¹ H-NMR Spektrumu	51
Şekil 25 : 2H3MBAMT'in ¹ H-NMR (D ₂ O) Spektrumu	52
Şekil 26 : 5BrSAMT'in ¹ H-NMR Spektrumu (200 MHz).....	53

Şekil 27 : 5BrSAMT'in $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (400 MHz).....	54
Şekil 28 : 4İzopBAMT'in $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu	55
Şekil 29 : Zn2HNAMT'in IR Spektrumu (KBr).....	56
Şekil 30 : Zn2H3MBAMT'in IR Spektrumu (KBr).....	57
Şekil 31 : Zn5BrSAMT'nin IR Spektrumu (KBr).....	58
Şekil 32 : Cu2HNAMT'nin IR Spektrumu (KBr).....	59
Şekil 33 : Cu2H3MBAMT'nin IR Spektrumu (KBr)	60
Şekil 34 : Cu5BrSAMT'nin IR Spektrumu (KBr)	61
Şekil 35 : Zn2HNAMT'in $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.....	62
Şekil 36 : Zn2H3MBAMT'in $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu	63
Şekil 37 : Zn5BrSAMT'in $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu	64
Şekil 38 : AMT'nin kimyasal yapısı.....	66
Şekil 39 : 2HNAMT	68
Şekil 40 : 2H3MBAMT.....	69
Şekil 41 : 5BrSAMT.....	70
Şekil 42 : 4İzopBAMT	71
Şekil 43 : 2HNAMT-Zn(II).....	74
Şekil 44 : 2HNAMT-Cu(II).....	75
Şekil 45 : 2H3MBAMT-Zn(II).....	78
Şekil 46 : 2H3MBAMT-Cu(II)	79
Şekil 47 : 5BrSAMT-Zn(II)	81
Şekil 48 : 5BrSAMT-Cu(II)	82

TABLO LİSTESİ

Tablo 1 : 2-Amino-5-fenil-1,3,4-tiyadiazol'ün 2-Hidroksinaftaldehit, Salisilaldehit, Vanilinle yaptığı imin bileşiklerinin Th(IV), Ce(III), In(III), UO ₂ ²⁺ Komplekslerinin genel yapıları ve spektroskopik özellikleri	17
Tablo 2 : Literatürde rastlanan AMT imin bileşikleri.....	25
Tablo 3 : AMT- Pb(II), Cd(II), Zn(II), Sn(II) Komplekslerinin IR Spektrum Verileri[3]	27
Tablo 4 : AMT'nin Fiziksel Özellikleri	38
Tablo 5 : Ligandların IR Spektrumlarından Seçilmiş Bandlara Ait Değerler (cm ⁻¹).....	40
Tablo 6 : Ligandların Fiziksel Özellikleri, Elementel Analiz Verileri ve UV-Görünür Alan Spektrumlarındaki λ_{\max} (nm) Değerleri	41
Tablo 7 : Komplekslerin Fiziksel Özellikleri, Elementel Analiz Verileri ve UV-Görünür Alan Spektrumlarındaki λ_{\max} (nm) Değerleri	42
Tablo 8 : Komplekslerin IR Spektrumlarından Seçilmiş Bandlara Ait Değerler (KBr Disk, cm ⁻¹)	43
Tablo 9 : Ligandların ¹ H-NMR verileri	44
Tablo 10 : Komplekslerin ¹ H-NMR verileri	45

ÖZET

2-AMİNO-5-MERKAPTO-1,3,4-TİYADİAZOL'ÜN YENİ İMİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

2-Amino-5-Merkapto-1,3,4-Tiyadiazol (AMT) biyolojik aktiviteye sahip heterosiklik bir bileşiktir. Bu nedenle hem ilaç hem de pestisid hazırlanmasında kullanılmaktadır. AMT deniz ortamında antifouling ve antikorozyon etkiler göstermektedir. Aynı zamanda ilginç ligand özelliklerine sahiptir. Moleküldeki $-NH_2$ grubu vasıtasıyla imin bileşikleri elde edilmektedir. İmin bileşiklerinin ve metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinde artış ve çeşitlenme mümkündür.

Çalışmamızda AMT'nin 2-Hidroksinaftaldehit ile 2HNAMT, 2-Hidroksi-3-metoksibenzaldehit ile 2H3MBAMT, 5-Bromosalisilaldehit ile 5BrSAMT ve 4-İzopropilbenzaldehit ile 4İzopBAMT olmak üzere dört adet imin türevi ilk olarak sentezlendi. Sentezlenen imin ligandlarının ilk üçünün $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ve $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ tuzları kullanılarak Zn(II) ve Cu(II) kompleksleri izole edildi.

Elde edilen kompleksler $[Zn(2HNAMT)_2]$, $[Cu(2HNAMT)_2]$, $[Zn(5BrSAMT)_2]$, $[Cu(5BrSAMT)_2]$, $[Zn(2H3MBAMT)_2]$ ve $[Cu(2H3MBAMT)_2]$, (M/L;1/2) bis yapısında ve nonelektrolit karakterdedir. Bağlanma halkadaki tautomerik protonun deprotonasyonu ile, tiyadiazol halkasından gerçekleşmiştir.

Elde edilen bileşiklerin yapı aydınlatma çalışmaları elementel analiz, UV, FT-IR, 1H -NMR spektroskopisi, molar iletkenlik, magnetik geçirgenlik, atomik absorpsiyon ölçümleri ile yapıldı.

SUMMARY

INVESTIGATION OF SOME IMINE COMPOUNDS OF 2-AMINO-5-MERCAPTO-1,3,4-THIADIAZOLE AND SOME OF ITS METAL COMPLEXES

2-Amino-5-Mercapto-1,3,4-Thiadiazole (AMT) is a heterocyclic compound which has biologic activity and is used to prepare drug and pesticide. AMT has antifouling and anticorrosive effects in marine environment. It also has interesting ligand features. Imine compounds are obtained via $-NH_2$ group in the molecule. It is possible to expect an increase and variation of biological activities of both these imine compounds and their metal complexes.

In our study, four imine derivatives of AMT 2HNAMT by 2-Hydroxynaphthylaldehyde, 2H3MBAMT by 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyde, 5BrSAMT by 5-Bromosalicylaldehyde and 4IzopBAMT by 4-Isopropylbenzaldehyde were synthesized firstly. Zn(II) and Cu(II) complexes were isolated by using the synthesized imine ligands $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ve $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ salts.

Obtained complexes $[Zn(2HNAMT)_2]$, $[Cu(2HNAMT)_2]$, $[Zn(5BrSAMT)_2]$, $[Cu(5BrSAMT)_2]$, $[Zn(2H3MBAMT)_2]$ and $[Cu(2H3MBAMT)_2]$, (M/L;1/2) has a bis structure and nonelectrolyte feature. Banding is occurred at the thiadiazole band by turning into deproton of the tautomeric proton at the the band.

Structural elucidation studies were conducted by elemental analysis, UV, FT-IR, 1H -NMR spectra, magnetic susceptibility, atomic absorption measurements.

I GİRİŞ

I.1 KONUNUN TANITIMI VE AMACI

İki azot ve bir kükürt içeren heterosiklik bileşik olan tiyadiazollerin biyolojik aktiviteleri bilinmektedir. 1,3,4-Tiyadiazoller ve 2- ve 5- substitue türevlerinin antikanser, antitümör, antibakteriyel, antiülser, hipoglisemik, antihisteminik, antihelmintik etkileri yanında herbisit, intektisit, fungusit ve germisit etkileri vardır [1-15]. Substitüe tiyadiazol bileşikleri bu biyolojik aktiviteleri nedeniyle hem ilaç hem de pestisit hazırlanmasında kullanılmaktadır.

Bir tiyadiazol bileşiği olan 2-Amino-5-merkapt-1,3,4-tiyadiazol (AMT) ve türevlerinin antikanser, antitümör, antibakteriyel, antiülser, antimikrobiyel, antifoulant, hipoglisemik, herbisit, intektisit, fungusit ve germisit etkileri ile ilgili çalışmalar mevcuttur [1-15]. Antienflamatuar ve antidepresan etkileri üzerine çalışmalar yapılmaktadır [16,17]. Özellikle bir çok iltihaplı hastalığın tedavisinde kullanılabileceği yönündeki olumlu gelişmeler, yeni çalışmalara yol göstermektedir. Karaciğer hastalıklarının tedavisi için de çalışmalar mevcuttur [18]. AMT ve 5-alkil(aril)merkapt-1,3,4-tiyadiazol türevleri azo boya üretiminde önemli bir komponenttir. Aynı zamanda AMT ve metal kompleksleri antifoulant etki gösterirler [15].

AMT'nin imin bileşiklerinin biyolojik aktiviteleri incelenmiş ve AMT'ye göre değişiklikler ve bazı artışlar tespit edilmiştir. İmin bileşiği oluşumunda Cl, F, Br, CH₃O, NO₂ substitüe aromatik aldehytler kullanıldığında bitki hormonu aktivitesi ortaya çıkmaktadır.

Çinko ve Bakır ise bitki ve hayvan metabolizmasında önemli bir yere sahiptir[19, 20].

Çalışmamızda AMT'nin yeni bazı imin bileşiklerinin sentezlenmesi ve tanımlanması, ikinci aşamada ise bu imin bileşiklerinin $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ve $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ tuzları ile reaksiyonlarından Zn(II) ve Cu(II) komplekslerinin sentezlenerek yapılarının açıklanması hedeflenmiştir.

II GENEL KISIMLAR

II.1 İMİN BİLEŞİKLERİ

II.1.1 İmin Bileşikleri Hakkında Genel Bilgi

Aktif karbonil grubu içeren bileşikler ile primer aminlerin kondensasyonu sonucu elde edilen imin bileşikleri (şif bazları) ilk defa 1864 yılında U. SCHIFF tarafından sentezlenmiştir.

Aldehitler çok kolay bir şekilde primer aminlerle reaksiyon verip imin bileşikleri oluştururken, bu işlem ketonlarda o kadar kolay değildir ve çok sayıda faktöre bağlıdır. Ketonlardan imin bileşiklerini elde edebilmek için; katalizör seçimi, uygun pH aralığı, reaksiyonda oluşacak su ile azeotrop karışım veren bir çözücünün seçilmesi ve uygun reaksiyon sıcaklığı gibi bir çok faktörün göz önüne alınması gerekmektedir .

Aromatik aminler ile aldehitlerden oluşan imin bileşikleri alifatik bileşiklerden oluşan ürünlerden daha stabildir ve hidrolize karşı dirençlidirler [21].

II.1.2 İmin Bileşiklerinin Sınıflandırılması

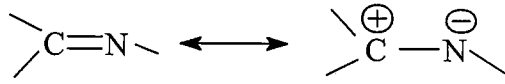
İmin Bileşiklerinin oluşumunda en fazla kullanılan karbonil bileşikleri; salisilaldehid, β -diketonlar, fenonlar, pridoksal, o-hidroksi-naftaldehid, piridin-2-aldehid, diasetil piridin, 4-propanoil pirazon, diformil fenol ve piruvik asiddir. Kullanılan amin bileşikleri ise diaminler, aminopirinler, alkil aminler ve amino asidlerdir [22].

İmin Bileşiklerinin sınıflandırılması türedikleri amin bileşiğine göre yapılabilir. Şüphesiz, birçok sınıflandırma mümkün olmakla birlikte en genel sınıflandırma bu şekilde yapılandır. İmin bileşikleri primer aminlerden, diaminlerden, süstitüe aromatik aminlerden ve aminoasidlerden elde edilebilirler. Ayrıca anilinden elde edilenlere

aniller, hidrazinden meydana gelenlere hidrazon ve azin, hidroksil aminden oluşana oksimler adı verilir.

II.1.3 İmin Bileşiklerinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Karbon-azot çift bağı etrafındaki dönmenin karbon-karbon çift bağındakine göre kolay olması stereoizomerlerin birbirine dönüşebilmesini sağlar. Bunun nedeni ise; daha elektronegatif olan azotun azometin bağında polarizasyona neden olmasıdır.

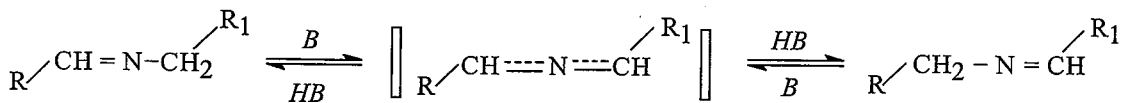


Şekil 1 : İmin grubunun tautomerizmi

Fakat imin bileşikleri stereoizomerlerinin aralarında çok az enerji farkı olması nedeniyle birkaç istisna dışında izole edebilmek mümkün değildir. Eğer azometin grubundaki azot atomunda elektronegatif bir grup var ise (oksimler ve hidrazonlardaki gibi) elektronegatif grubun azot atomunun negatif yüklerini karbona doğru itmesi, polarizasyonun azalmasına, dolayısıyla kovalent çift bağ karakterinin artmasına neden olur. Azot atomunda elektronegatif bir grubun bulunması bu suretle azometin bağı etrafındaki dönme kolaylığını azaltır ve böyle stereoizomerler izole edilebilirler [21].

II.1.4 İmin Bileşiklerinin Tautomerizmi

Azometin grubunun içerdiği azotun nükleofil oluşu nedeniyle imin bileşiklerinde oldukça immobil bir tautomerizm ortaya çıkar. Bu tautomerleşmede bir karbondaki proton diğer karbona aktarılır.



Şekil 2 : İmin Bileşiklerinin Tautomerizmi

Bu şekildeki tautomerizm, pridoksal ve α -aminoasidler arasındaki transaminasyon ile aynı olduğundan biyolojik bir öneme sahiptir.

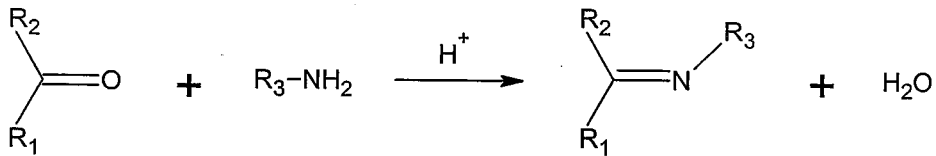
II.1.5 İmin Bileşiklerinin Biyolojik Önemi

İmin bileşiklerinin en ilgi çekici biyolojik aktivitelerinden biri aminoasid biyosentezinde oynadıkları roldür. İmin bileşikleri α -aminoasidlerin, $RCH(NH_2)COOH$, biyosentezinde önemli ara bileşiklerdir. α -aminoasidler organizmada proteinlerin sentezinde kullanılır. Yiyeceklerin yeterli miktarda alınması zorunlu aminoasid içermemesi halinde organizma bazı durumlarda ihtiyaç fazlası bir aminoasidi transaminasyon tepkimesiyle gereksinim duyduğu aminoaside dönüştürülür. Bu işlemde, ihtiyaç fazlası aminoasidin amino grubu, bir *keto*- aside taşınır. Organizma için çok önemli olan bu transaminasyon reaksiyonun bir dizi "imin ara ürünü" üzerinden yürüdüğü düşünülmektedir [23].

Ayrıca bazı imin bileşiklerinin antibakteriyel etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Bu tür etkiye sahip bileşiklere örnek olarak; 2,3-RR' $C_6H_3OCH_2CONHN:CH(CNR)R$ " verilebilir. Formülde; R=Cl; R¹=H, R=H; R¹=Me, R¹¹=Ph, 4-MeOC₆H₄, 4-OHC₆H₅, 2-OHC₆H₅, 3-O₂NC₆H₅, 4-ClC₆H₅, 3,4-(OH)₂C₆H₃, 3,4-(MeO)₂C₆H₃ olabilir [24].

II.1.6 İmin Bileşiklerinin Oluşum Mekanizması

Asid katalizörlüğünde yapılan bir reaksiyon için genel reaksiyon şeması;



Şekil 3 : Bir İmin Bileşiğinin Oluşumu

şeklinindedir. Böyle bir reaksiyonun iki ana kademedен oluştuğu belirlenmiştir. Birinci aşamada primer amin ile *Lewis Bazı* olan karbonil bileşiğinin kondensasyonu ile bir "karbonilamin ara bileşiği" oluşurken, ikinci aşamada; karbonilamin ara ürününün dehidrasyonu sonucunda imin bileşiği oluşmaktadır [25].

Bu mekanizma hidrazonların, semikarbazonların ve oksimlerin oluşum mekanizmalarının benzeridir. Aradaki fark, oksimlerin, hidrazonların ve semikarbazonların aksine imin bileşiklerinin hidrolize yatkın olmalarıdır yani dehidrasyon kademesinin hız belirleyen adım olarak ortaya çıkmasıdır. İmin oluşumu pH'a bağlı bir tepkimedir. Çünkü; mekanizmadaki protonlanmamış serbest aminin karbonil grubuna katılmasında çözelti çok asidik olursa, amin değişimi ihmal edilebilecek kadar azalır. Bu şekilde olduğunda, normalde hızlı bir şekilde gerçekleşen bu katılma yavaşlar ve tepkime dizisinde hız belirleyen basamak haline gelir. Tepkimede dehidrasyon kademesi, amin katılmasının aksine, asit derişiminin artması ile hızlanır. Yani; asitliğin yüksek olması dehidrasyon kademesinin daha hızlı, fakat aminin katılması basamağının daha yavaş yürütmesine neden olur. Buna karşılık asitliğin azalması ile bu olay tersine şeklinde yürüyecektir. En uygun pH, bu iki aşırı ucun arasındaki 3–4 civarındadır. Uygun pH'ta tepkimenin toplam hızı en yüksek olur. Bu pH'ta aminin bir kısmı protonlanmıştır. Fakat nükleofilik katılma tepkimesini başlatabilmek için yeterli miktarda serbest amin de bulunmaktadır. Bu pH'da yeterli hızda ayrılmanın gerçekleşebilmesi için gerekli asit vardır [23].

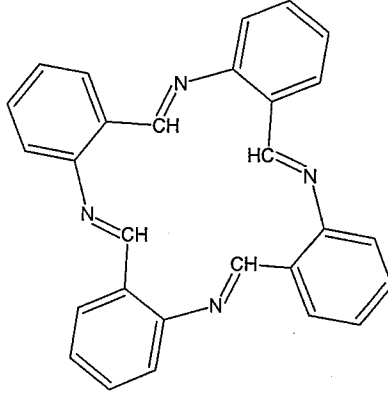
II.1.7 İmin Bileşikleri Sentezinde Metal İyonlarının Yönlendirici Etkileri

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin kondensasyon reaksiyonu metal iyonları varlığından etkilenir. Metal iyonları, reaksiyon sonunda oluşan imin bileşikleri ile kompleks verebileceği gibi, kondensasyon reaksiyonundaki bir ara ürünü yakalayarak reaksiyon ürününün farklı olmasına yol açabilmektedirler. Örneğin; metilaminin metal iyonları varlığında α -diketonlarla kondensasyonu imin bileşiklerinin verecek şekilde olurken, metal iyonları bulunmadığı takdirde α -diiminler polimerik kondensasyon ürünlerine dönüşürler.

Burada metal iyonları, reaksiyon yönlendirici ve sterokimyasal seçici rol oynamaktadır. Metal iyonları ligandları kompleks oluşturacak şekilde biraraya getirip, reaksiyonu o yönde yönlendirmektedirler. Bu tür reaksiyonlar kimyada "*kinetik template*" reaksiyonları olarak bilinir ve organik kimyada büyük halkalı bileşiklerin sentezinde kullanılabilirler.

Örnek olarak; o-aminobenzaldehidin kendi kendine kondensasyonu bir trimer verdiği halde, metal iyonları varlığında dört dişli (tetradentat) makrosiklik bir bileşik meydana

getirmesidir. Ancak Ni(II) iyonları kullanıldığında, ikinci bir ürün olarak üç dişli bir ürünün *pseudo*-oktahedral yapıda bir nikel kompleksi elde edilir.



Şekil 4 : Ni(II) Varlığında Meydana Gelen Tri-dentat Makrosiklik Halka

Benzer metal iyonu yönlendirmesi, β -diketonların, salisiladehid tipi bileşiklerin ve o-hidroksiasetofenonun bis-etilendiamin-Nikel(II)klorür kompleksi ile yapılan reaksiyonlarında da ortaya çıkar [26].

II.1.8 İmin Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Genelde renkli katılar olmasına rağmen bazıları renksiz ve saydamdır. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde kullanılabilir (fenilen mavisi ve naftol mavisi gibi.) Ayrıca parfüm ve ilaç endüstrisinde de oldukça fazla kullanılabilir. Bunun yanında özellikle biyokimya ve analitik kimya açısından da gittikçe artan öneme sahip maddelerdir. Bu bileşiklerin sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu, tümör oluşumunu engelleyici gibi özelliklerinin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önem taşımaktadır [27]. Bunun dışında elektronik gösteri sistemleri içinde sıvı kristal olarak, kauçuk sentezinde katalizör olarak da kullanılabilir. Oluşan imin bileşikleri keskin erime noktalarına sahip oldukları için karbonil bileşiklerinin tanınmasında ve metallerle kompleks verebilme özelliklerine sahip olmaları nedeniyle de metal miktarlarının tayininde de kullanılmaktadırlar. Ayrıca imin bileşikleri fungusid ve böcek öldürücü ilaçların bileşiminde de bulunabilir [28].

Salisilaldehitin etilendiamin ve propilendiamin gibi alkilen diaminlerle kondensasyonuyla meydana gelen imin bileşikleri benzin içinde kullanılarak metalin korozyonunu önlemek amacıyla kullanılır. Polisiloksan ve PVC'nin stabilizasyonu için disalisilidenpropilendiamin kullanılmaktadır. Aynı zamanda bu imin bileşiğinin nikel çelatının termoplastik reçineler için ışık stabilizatörü olarak kullanılmasının uygun olduğu rapor edilmiştir [29].

Aminoasitlerden oluşan imin bileşiklerinin; bakır, nikel, krom, kobalt, kalay, çinko, rutenyum, kadmiyum ve demir gibi metal iyonları ile kompleks oluşturucu özelliğe sahip maddelerdir. Bu kompleksler, çeşitli endüstri dallarında kullanılırlar ve kimya biliminin birçok bölümlerini ilgilendiren önemli bir bileşik sınıfıdır. Aminoasitlerden türeyen iminler ayrıca çelat oluştururlar.

II.1.9 İmin Bileşiklerinin Termokromik ve Fotokromik Etkileri

Katı hal yapı çalışmalarında imin bileşiklerinde aromatik aldehit'te orto mevkiinde hidroksil grubunun varlığı hem termokromik hem de fotokromik etkilerin başlıca şartı olarak kabul edilebilir.

Salisilaldehitten türeyen imin bileşikleri $C_6H_5(2-OH)-CH=N-R$ kristal formda hem fotokromik hem de termokromik etki gösterirler. Renk değişimi ya UV uyarımından sonra ya da sıcaklık değişiminden sonra ortaya çıkar. Kristalde aşağıda teklif edilen model planar moleküllerde sıcaklığa duyarlı bir denge olarak termokromizm sergiler; I : Enol formu; düşük sıcaklıklarda stabil, II : Keto formu; yüksek sıcaklıklarda stabil, III : Trans keto formu; yüksek enerjiye dayalı proton transferi planar değildir [30].

II.2 ÇİNKO VE BAKIRIN BİYOLOJİK ÖNEMİ

Çinko, yıldızı son yıllarda parlayan bir elementtir. Etkileri ve önemi yeni yeni anlaşılmaya başlamıştır. 100 den fazla enzimin yapısına girmesinin yanında vücut işlevlerinde en fazla rol alan elementtir.

İnsan bedeninde toplam olarak 2 - 2,5 mg bulunur. Demirden sonra yoğunluğu en fazla olan ikinci maddedir. Toprakta bulunur. Fakat suda eriyebilmesi nedeniyle kolay olarak da topraktan kaybolabilir. Diğer bir çok element ve vitamin gibi pişirme esnasında suya

geçer. Özellikle sebzelerden yiyecek hazırlanırken pişirme suyu tüketilmediği takdirde yok olur gider. Tahılların öğütülmesi gibi işlemlerde de çinko içeriği tahrip olur. Emilimi demire benzer. Hayvansal kökenli olanı bitkisel kökenlilere oranla daha iyi emilirler. Vücudumuzda en çok erkeklerde prostat bezinde bulunur. Her iki cinste de bulunduğu diğer dokular göz retinası, kalp, dalak, deri, beyin ve böbrek üstü bezidir. Dışkı ile atılır. Az miktarda idrar ile de atılabilir. Ter ile doğal olarak kaybolur.

Çinko çok sayıda vücut fonksiyonunda rol almaktadır. Alkol dehidrogenaz enziminin yapısına girerek içki olarak alınan ve ayrıca vücuttaki kimyasal olaylarda oluşan alkolün etkisizleştirme işlemini yapar. AVitaminin fonksiyonlarına etki eder. Deri sağlığına yararlıdır. Deri hücrelerinin üremesine, yağ bezlerinin çalışmasına, kollajen dokuya etki eder. Böylelikle hem cildimizin sağlığının korunmasına hem de yanık vs. nedenlerle oluşan kayıpların tamir edilmesine yardımcı olur. Enerji üretimine ve kemiğe fosforun tutunmasına etkilidir. Bizzat kemik ve dişlerin yapısına girer. Prostat bezi, göz, dalak ve adale dokularına bu gün kesin olarak belirlenemeyen etkisi vardır. Antioksidan özelliği ile hem hücreleri serbest radikallerden korur hem de hücre zarı ve fonksiyonlarına yardım eder. İmmun sisteme destek verir. Dış enfeksiyon etkenlerine karşı antikor üretimine yardımcı olur. Aşıların etkilerini göstermesine katkı sağlar. Protein sindirimine etkili enzimlerin yapısında bulunur. İnsulin aktivitesine etkili olup tat alma işlemine etkisi vardır. Beyin fonksiyonlarına, adale, eklem ve damar tabakalarına olumlu etkisi bulunur.

Bu elementin etkili olduğu bir çok fonksiyon bulunduğunu biliyoruz. Fakat bu etkilerin nasıl meydana geldiği, hangi mekanizmaların kullanıldığını net olarak ortaya koyacak araştırmalar henüz tamamlanmamıştır. Bu gün daha çok yapılan, bir takım sorunlarda olumlu etkisi bilinerek ilaç gibi kullanılmasıdır.

Çinkonun Tedavide Kullanıldığı Konular

- ◆ En çok yaralanmalar, yanıklar, doku hasarları
- ◆ Sedef Hastalığı, akne gibi cilt sorunları
- ◆ Soğuk algınlığı, ses kısıklığı,
- ◆ Prostat sorunları, erkeklerin cinsel problemleri,
- ◆ Katarakt

- ◆ Yüksek tansiyon
- ◆ Şizofreni, anorexia nervosa gibi ruhsal sorunlar
- ◆ Enfeksiyonlara yatkınlık, immun sistemi güçlendirmek
- ◆ Kısırlık, gebelik
- ◆ Duyma azalması
- ◆ Halsizlik, adale güçsüzlüğü
- ◆ Çevresel kirliliğin zararlı etkilerinden korunmak için
- ◆ Çinko eksikliğinin yarattığı sorunlardan ziyade bazı sorunları olan kişiler incelendiğinde çinko düzeylerinin yetersiz olduğu görülmektedir. Bu nedenle eksikliğinin bazı sorunlara yol açması mümkün iken bazı sorunlardan kurtulmak için çinko alımı gereklidir demek daha doğru olacaktır.

Çinko Gereksinimi

Erişkinlerin normal bir beslenme ile aldıkları miktar 10 mg kadardır. Tedavi dozu ise 30 - 60 mg olmalıdır. Çinko sülfat halinde olursa 220 mg dan 55 mg vucuda geçer. Çinko glukonat halinde olursa tamamına yakını alınır. Çinko alımı ile birlikte bakır da alınması gerekli bir uygulamadır[19].

Bakır, İnsan vücudunda toplam 80 - 100 mg kadar bulunur. Kan için gereken Hemoglobin yapımı yanında başka işlevleri de vardır. Eksikliği ve fazlalığı bazı sorunlara yol açabilir. Ağız yolu ile alınan bakır 15 dakika içersinde mideden emilir. Karaciğere geldikten sonra seruplazmin yapısına girer ve vücuttaki bakırın % 90'ı bu halde bulunur. Bunun da çoğu karaciğer ve beyindedir. Yeni doğmuş bir bebeğin karaciğerinde çok yoğun olarak bulunurken 10 yaşına geldiğinde erişkinlerle aynı orana ulaşmaktadır. Yiyeceklerdeki C Vitamini, çinko ve manganez emilimi olumsuz etkilerken protein ve taze sebzeler olumlu etkiler. Fazlası çoğunlukla dışkı az bir miktarda da idrar ile atılır.

Çok az bulunmasına karşın önemli görevleri vardır.

- Kandaki Hemoglobin yapımına etkilidir. Alyuvarlarda eritrocuprein halinde bulunur.
- Hücre solunumu ve enerji salınımı işlevlerini gerçekleştiren sitokrom sisteminin bir parçasıdır.

- C Vitamini ile birlikte özellikle kemik ve bağ dokusunda kollojen yapımını sağlar.
- Dokuların iyileşmesine ve kemik yapısının sağlamlığına etkilidir.
- Başta SOD (sitoplazmik superoksit dismutaz) olmak üzere bir çok enzim için gereklidir.
- Oksijensiz serbest radikal metabolizmasına etkilidir. Bu yolla anti enflamatuvar etki denilen dokuların şişme ve kızarmasını giderici etki gösterir.
- Bazı amino asitlerin dönüşümüne etkilidir. Tirozinin deriye ve saça renk veren melanine dönüşümünü sağlar.
- Fosfo lipidlerin yapımı için gerekli olup, sinirlerin myelin ile kaplanmasına katkı yapar.
- Tiroid Hormonlarından T3 ün T4 haline dönüşümünü sağlar.
- Sinirlerdeki aktiviteler elektrik iletimine dayanır. Bakır da iyi bir iletken olarak bunu sağlar.
- Alerjik olaylarda rol alan Histamin maddesinin kan düzeylerinin ayarlanmasına etkilidir. Bunu histamin metabolizmasını sağlayan histaminaz enzimine olan etkisi ile yapar.

Bakır metabolizmasının bozukluğuna neden olan Wilson Hastalığı denilen genetik bir hastalık vardır. Bu hastalıkta serum ve saçlarda bakır düzeyi düşerken karaciğer ve beyin de bakır depolanmaktadır. Nadir görülen Menke Hastalığında ise küçük çocuklarda barsaklardan emilimin bozulması ile bakır barsak duvarında birikmektedir. Her iki hastalık da tedavi edilmediği takdirde ölümcüldür. Eksikliğinde;

- Kansızlık oluşur. Bakır eksikliği sık olarak demir eksikliği ile beraber görülür. Halsizlik, solukluk, ödem oluşur.
- Büyümede yavaşlama, saç dökülmesi, iştahsızlık, ishal, cilt sorunları meydana gelir.
- Fazla çinko alımı bakır eksikliğine yol açabilir. Bu durumda bakır eksikliği belirtileri çinko fazlalığı ile karışabilir.
- Azalan kandaki alyuvar aktivitesine bağlı olarak dokuların oksijenlenme bozuklukları ortaya çıkar.
- Dokuların kendini tamir etmesi gecikir.

- Tiroid hormonlarının azalması sonucu hipotirodik yakınmalar, kolesterol artışı, kalpte çarpıntı gibi sorunlar ortaya çıkar.
- Kemik yapısı etkilenir, sinirlerdeki iletiler yavaşlar.
- Farklı kan hücrelerinin ve sistemlerin bakır eksikliğinden etkilenmesi sonucu savunma sistemi zarar görür. Bu da enfeksiyonlara eğilim ve yakalanılan enfeksiyonların ağır seyretmesine yol açar.

Bakırın fazlalığı sorunları eksikliğine oranla daha sık ortaya çıkar. Özellikle düşük çinko düzeyleri ile birlikte bulunur. Bakırın fazla olduğu durumların bir neden mi yoksa sonuç mu olduğu bu gün için kesin değildir. Yani bu hastalıklara bakırın fazla olması mı neden olmaktadır yoksa bir şekilde bu hastalıklarda kandaki bakır oranı artmaktadır diyebilmek mümkün olmamaktadır. WHO denilen Dünya Sağlık Örgütü bakırı toksik madde olarak kabul etmemektedir. Bakırın kanda fazla olarak bulunabildiği hastalıklar veya bakır fazlalığının yol açtığı sorunlar şunlardır.

- Ruhsal sorunlar; anksiyete, depresyon, hafıza zayıflığı, konsantrasyon bozukluğu, iştahsızlık, manik atak, şizofreni, sara, otizm gibi
- Eklem, adale ağrıları, yaşlılık sorunları, kekemelik, çocuklarda hiperaktivite,
- Kadınlarda adet öncesi sendromu, gebelik pre-eklampisi, doğum sonrası psikoza.
- Hafif düzeydeki fazlalık belirtileri olan kişiler yanlışlıkla hastalık hastası veya nörotik kişiler olarak kabul edilebilir. Huzursuzluk, halsizlik, adale eklem ve baş ağrılarının sebebi izah edilemediğinde bakır fazlalığını düşünmek gerekir.

Saçta bakır ölçümü her zaman güvenilir sonuç vermeyebilir. Şüphe edilen vakalarda 24 saatlik idrar ve kanda seruplazmin düzeyleri bakılmalıdır. İçme sularında, su saklama ve yemek pişirmek için bakır kapların kullanılması fazlalık belirtilerine kolaylıkla yol açabilir.

Bakırın Kullanımı

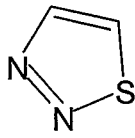
İlaç olarak kullanımı pek önerilmez. Tedavi dozu ile toksik dozu arasındaki sınır çok yakındır. Yine de kansızlık, halsizlik, vitiligo denilen derinin renksiz olma durumunda (sam yeli), allerji, mide ülserleri gibi sorunlarda düşük dozlarda kullanılır. Çok yaygın olarak romatizmal ağrılarda bileklik olarak kullanılmıştır. Bir çok kişi işe yaradığını

belirtmiş ise de tedavi olarak kabul edilmesi zor olmuştur. SOD enzimi ilaç olarak kullanılmaktadır. Bu enzim bakır yanında manganez ve çinko da içermektedir [20].

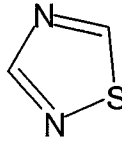
II.3 TİYADİAZOLLER

II.3.1 Tiyadiazoller Hakkında Genel Bilgi

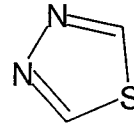
Beşli halkada iki azot ve bir kükürt atomu içeren bileşiklere “Tiyadiazoller” adı verilir. 1,2,3-Tiyadiazol, 1,2,4-Tiyadiazol ve 1,3,4-Tiyadiazol olmak üzere birbirini izomer üç tiyadiazol halkası vardır [31].



1,2,3-Tiyadiazol



1,2,4-Tiyadiazol



1,3,4-Tiyadiazol

Şekil 5 : Tiyadiazoller

II.3.2 1,3,4-Tiyadiazoller

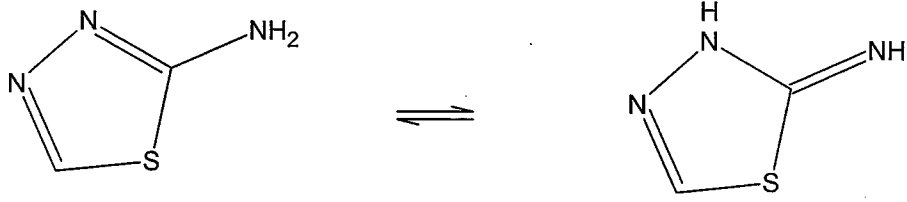
Deney hayvanlarında ve izole edilen tümörlerde yapılan denemeler sonucunda, tümör büyümelerini engelleyici özellikleri olduğu ortaya konmuştur. Diğer araştırma konusu ise tarım ilaçları üretimi ve kullanımınıdır [1].

II.3.3 2-Amino-1,3,4-Tiyadiazoller

1,3,4-Tiyadiazollerin en önemli türevlerinden biri 2-Amino-1,3,4-Tiyadiazoller ve onun türevleri kanser tedavisi amacıyla yoğun araştırmalara maruz kalmışlardır. Söz konusu bileşik 1896 yılından beri bilinmekte ancak net bilgilere 1940 yılından itibaren rastlanmaktadır.

Saf halde erime noktası 194°C dir. Kimyasal bakımdan aromatik amin özelliklerine sahiptir. Zayıf bazdır. $\text{pK}_a=3,5282$, $\text{pK}_b=10,4718$

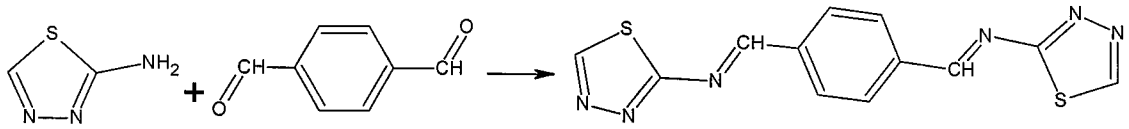
Serbest amin grubundaki bir hidrojenin 3 numaralı azot atomu üzerine geçmesiyle imin bileşiği meydana gelir. Moleküldeki tautomeri aşağıdaki gibi gösterilir [1].



Şekil 6 : 2-Amino-1,3,4-Tiyadiazolün Tautomer Şekilleri

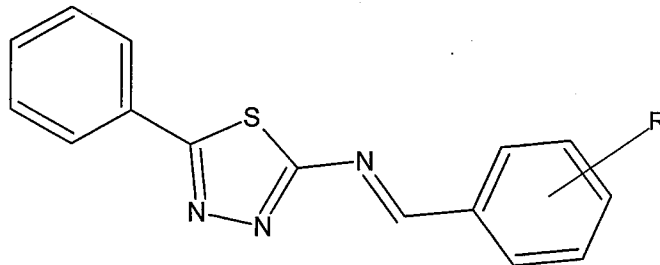
II.3.4 2-Amino-1,3,4-Tiyadiazollerin Bazı İmin Bileşikleri

2-Amino-1,3,4-tiyadiazolle ilgili ilk imin bileşiği tereftalaldehitte 1967'de elde edilmiştir. Ligand/aldehit oranı 2/1'dir. E.N : 250-2°C. Yapısı IR Spektroskopisiyle aydınlatılmıştır [32].



Şekil 7 : 2-Amino-1,3,4-tiyadiazolün tereftalaldehitte oluşturduğu imin bileşiği

2-Amino-5-fenil-1,3,4-tiyadiazollerin imin bileşikleri;



Şekil 8 : 2-Amino-5-fenil-1,3,4-tiyadiazollerin bazı imin bileşikleri

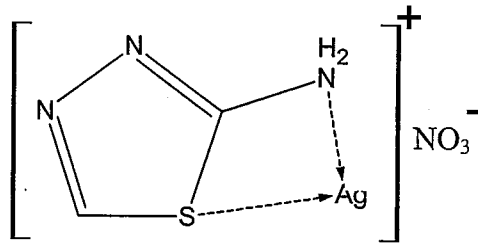
R= Salisilaldehit, Vanilin, 2-Hidroksinaftaldehit, 2-Hidroksiasetofenon, 2-Hidroksi-1-metilbenzaldehit, 4-Hidroksibenzaldehit, 4-Hidroksi-3-metoksibenzaldehit.

Yapıları UV, IR ve $^1\text{H-NMR}$ Spektrumlarıyla aydınlatılmıştır [33].

II.3.5 Tiyadiazollerin ve İmin Bileşiklerinin Bazı Metal Kompleksleri

2-Amino-1,3,4-tiyadiazolün L/M 1/1 kompleksleri:

Ag(I) iyonları ile



Şekil 9 : ATDA'nin Ag(I) Kompleksi

LAgNO_3 formülüne uyan bir koordinatif bağlanma söz konusudur. Bağlanma 1 no'lu kükürt atomu ve amin grubu üzerinden olmaktadır, [1].

Pd(II) Kompleksi; PdX_2L tetraedral yapıdadır. PdX_2L_2 (X: Cl^- , Br^- , I^-)

Cu(II), tartarat ve 2-Amino-1,3,4-tiyadiazollerin üçlü kompleksleri $\text{M}[\text{Cu}(\text{T})(\text{OH})\text{L}]$ yapısındadır [34].

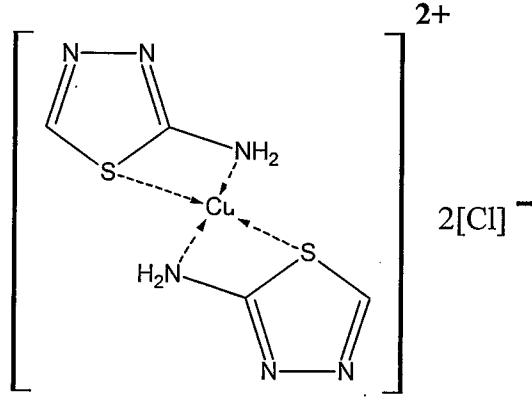
Köprülenmiş tetranükleer Cu(I) ve Ag(I) kompleksleri :

$[\text{Cu}_4(\text{ATDA})_6]\text{ClO}_4$ ve $[\text{Ag}_4(\text{ATDA})_6]\text{ClO}_4$ tetranükleer kompleksleri üzerinde iki Cu(I) ve Ag(I) atomları iki ATDA ligandlarıyla 6 üyeli bir $\text{N}_2\text{M}_2\text{N}_2$ iskeleti formu vermek için köprülenir. İki $\text{N}_2\text{M}_2\text{N}_2$ iskeletleri diğer ATDA ligandlarıyla dikdörtgen M_4 göbekli tetranükleer yapı sağlamak için paralel bağlanır . 4 Cu ve 4Ag atomu bir trigonal kare geometriye sahiptir Tetranükleer kompleks üzerinde ClO_4^- iyonları ve ATDA'nın NH_2 grupları arasında iki türlü H bağı vardır.

2-Amino 1,3,4-tiyadiazolün L/M 2/1 kompleksleri:

$ZnCl_2(ATDA)_2$ yapısıyla verilen kompleksin bozuk tetraedral yapıya sahip olduğundan sözedilmiştir.

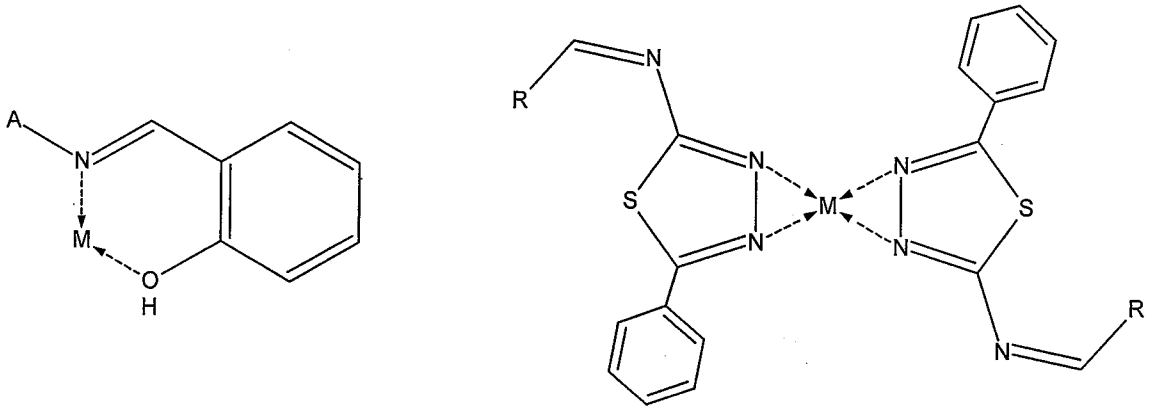
Aşağıda formülü gösterilen Cu(II) kompleksleri tetraedral yapıdadır, [1].



Şekil 10 : ATDA'nin Cu(II) Kompleksi

Yapılan denemelerde 2 mol ligand, 1 mol Cu^{2+} ve 2 mol Cl^- ile birleşebilmektedir. Ligand amin azotu ve 1 mevkiindeki kükürt atomları üzerinden koordinasyon bağı yapmıştır. Kompleks katyonik karakterdedir.

2-Amino-5-fenil-1,3,4-tiyadiazol'ün Salisilaldehit, Vanilin, 2-Hidroksinaftaldehitte yaptığı imin bileşiklerinin Th(IV), Ce(III), In(III), UO_2^{2+} Komplekslerinin genel yapıları ve spektroskopik özellikleri aşağıda verilmiştir, [33].



A : Tiyadiazol halkası

R : Aldehit halkası

Tablo 1 : 2-Amino-5-fenil-1,3,4-tiyadiazol'ün 2-Hidroksinaftaldehit, Salisilaldehit, Vanilinle yaptığı imin bileşiklerinin Th(IV), Ce(III), In(III), UO₂²⁺ Komplekslerinin genel yapıları ve spektroskopik özellikleri

Kompleks	Bozunma Sıcaklığı, Renk Elementel Analiz (Hesaplanan) Bulunan	IR Spektrum Verileri (cm ⁻¹)
[Th(NO ₃) ₂ L ₁ .2H ₂ O](NO ₃) ₂	203, sarı C, (22,6), 23 H, (1,9), 2,4 N, (12,3), 12,1	v(NH ₂) 3310, 3200, 3295 v(NH), --- v(tiyamid bantları) I 1510 II 1325 III 1032 IV 768
[Ce(NO ₃)L ₁ .2H ₂ O](NO ₃) ₂	199, kahverengi C, (28), 27.6 H, (2.4), 2.3 N, (13.1), 13.2	v(NH ₂) 3124, 3263, 3400 v(NH), --- v(tiyamid bantları) I 1510 II 1330 III 1038 IV 788
[InCl ₂ L ₁ .2H ₂ O]Cl	241, sarı C, (33.5), 33.4 H, (2.8), 3.2 N, (7.8), 8	v(NH ₂) 3175, 3302 v(NH), --- v(tiyamid bantları) I 1519 II 1353 III -- IV 717
[UO ₂ (NO ₃)L ₁ .2H ₂ O]NO ₃	259, kırmızı C, (25.3), 25.1 H, (2.1), 1.8 N, (9.9), 9.8	v(NH ₂) 3120, 3270, 3395 v(NH), --- v(tiyamid bantları) I 1515 II 1352 III 1030 IV 790

$[\text{Th}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{L}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_2$	252, sarı C, (33.4), 33.1 H, (2.4), 2.1 N, (13), 13.2	v(NH ₂) 3175, 3302 v(NH), --- v(tiyamid bantları) I 1519 II 1353 III -- IV 717
$[\text{CeNO}_3 \cdot \text{L}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_2$	183, sarı C, (39), 38.8 H, (2.8), 3.1 N, (13.6), 13.3	v(NH ₂) 3124, 3263, 3400 v(NH), --- v(tiyamid bantları) I 1510 II 1330 III 1038 IV 788
$[\text{InCl}_2 \cdot 2\text{L}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	265, sarı C, (44), 43.9 H, (3.2), 3.5 N, (10.3), 10.1	v(NH ₂) 3175, 3302 v(NH), --- v(tiyamid bantları) I 1519 II 1353 III -- IV 717
$[\text{UO}_2\text{NO}_3 \cdot 2\text{L}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$	273, kahverengi C, (36.3), 35.8 H, (2.7), 3.2 N, (11.3), 10.9	v(NH ₂) 3120, 3270, 3395 v(NH), --- v(tiyamid bantları) I 1515 II 1352 III 1030 IV 790
$[\text{Th}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{L}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_2$	252, sarı C, (33.4), 33.1 H, (2.4), 2.1 N, (13), 13.2	v(NH ₂) 3175, 3302 v(NH), --- v(tiyamid bantları) I 1519 II 1353 III -- IV 717

$[CeNO_3 2L_3 \cdot 2H_2O](NO_3)_2$	275, sarı C, (36.5), 36.2 H, (3.1), 3.3 N, (13.6), 13.3	$v(NH_2)$ 3124, 3263, 3400 $v(NH)$, --- $v(\text{tiyoamid bantları})$ I 1510 II 1330 III 1038 IV 788
$[InCl_2 2L_3 \cdot 2H_2O]Cl$	227, turuncu C, (41), 39.7 H, (3.5), 3.4 N, (9.6), 9.7	$v(NH_2)$ 3175, 3302 $v(NH)$, --- $v(\text{tiyoamid bantları})$ I 1519 II 1353 III -- IV 717
$[UO_2NO_3 2L_3 \cdot 2H_2O]NO_3$	285, kahverengi C, (34.2), 34.3 H, (2.9), 3.2 N, (10.7), 10.5	$v(NH_2)$ 3120, 3270, 3395 $v(NH)$, --- $v(\text{tiyoamid bantları})$ I 1515 II 1352 III 1030 IV 790

II.3.6 Tiyadiazollerin Biyolojik Aktivitesi

II.3.6.1 2-Amino-1,3,4-Tiyadiazol ve Türevlerinin Biyolojik Aktivitesi

Antibakteriyel ve anitümör potansiyelleri ile ilgili araştırmalar 1945 yıllarından günümüze kadar devam etmiştir.

Bu araştırmaların ilkinde ATDA'nın sıçanlarda tiroid bezine uzun ve seçimli bir tesiri bulunduğu anlaşılmıştır. Madde toksik olmayan dozlarda 20-40 saatte tiroid bezinin yapısında değişme ile birlikte kangrenleşmeye de sebep olmaktadır. İlacın üst üste kullanılması toksisite süresini uzatır. Karaciğer, barsaklar, testisidler, pankreas ve adrenalın salgısında bozucu tesir göstermez ancak sinir sistemini eksite eder. Ayrıca iyodun metabolizmasını engelleyerek tiroksin sentezini önler.

ATDA izonikotinamid ile birlikte antilösemik etkiye de sahiptir. Bu etki izonikotinasidi, 6-Amino pikonilik asid ve pikolinamid ile arttırılabilir. Nikotinamid ve nikotin asidi ise antilösemik etkiyi bloke eder.

ATDA'nın antitümör potansiyelini karşılaştırmak için yapılan denemelerde, farelerdeki 6C 3HED lymhosarcoma tümörüne olan etkisinin folik asit antagonistlerinden az olduğu ileri sürülmektedir.

Maddenin antibakteriyel fonksiyonları araştırılmış ve "Xanthomonos oryzae", "X.citri", "pseudomonos" ve "E. Carotova" türü bakterilere karşı etkin olduğu denemelerle ispatlanmıştır. Bu bakterilerden ilk ikisine karşı kullanımı iki Japon araştırmacı tarafından patent haline geliştirilmiştir.

ATDA pirinç bitkisi yapraklarındaki küfü oluşturan bakterilere ve turunçgillerdeki çürümeye sebep olan bakteri türlerine çok etkili, ayrıca biraz yüksek dozlarda kullanıldığında domatesi solduran "P.solanacearum" bakterisine karşı antibakteriyel potansiyele sahip olduğu açıklanmaktadır.

Söz konusu firma tarafından "T-28" kod numarası verilen ATDA yapraklarla ilgili tedavilerde ve kök şerbeti olarak kullanıldığı zaman da etkilidir. Yaprak spreyi olarak da kullanılır ve hemen tesir gösterir, ancak bu etki uzun süreli değildir. Madde çeltik suyuna verildiğinde oluşan dayanıklı artığın aktivitesi yavaş olur.

ATDA'nın hassas bakterilerde nikotinamid gibi antagonist etki gösterdiği düşünülmektedir. Zira, nikotinamid adenin dinükleotide (NAD) nikotinamid ile aynı tarzda entegre olmaktadır[1].

II.3.6.2 2-Amino-1,3,4-tiyadiazol Türevlerinin İmin Bileşiklerinin Biyolojik Aktivitesi

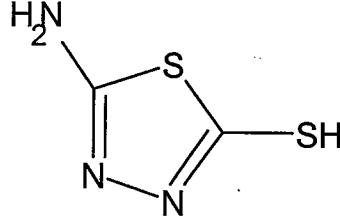
ATDA'nın imin bileşiklerinin biyolojik aktiviteleri incelenmiş ve ATDA'ye göre değişiklikler ve bazı artışlar tespit edilmiştir. İmin bileşiği oluşumunda Cl, F, Br, CH₃O, NO₂ substitüe aromatik aldehytler kullanıldığında bitki hormonu aktivitesi ortaya çıkmaktadır. Sitokin ve Auksin üzerinde aktivite gösterdikleri tespit edilmiştir [35].

II.4 2-AMİNO-5-MERKAPTO-1,3,4-TİYADİAZOL (AMT)

II.4.1 Formül ve Adlandırma

a) Kapalı Formül: $C_2H_3N_3S_2$

b) Açık Formül



Şekil 11 : AMT

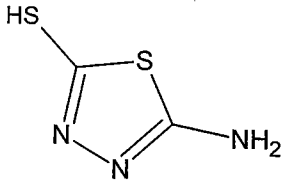
c) Konstitüsyon isimleri

2-Amino-5-merkaptto-1,3,4-tiyadiazol

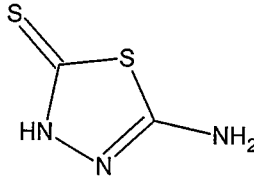
2-Ämino-1,3,4-Tiyadiazol- 5-tiyol

5-Amino-1,3,4-tiyadiazol-2(3*H*)-tiyon

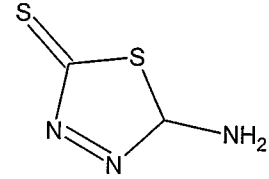
II.4.2 AMT'nin Tautomerisi [3]



I : Tiyol



II : Tiyon



III : Tiyon

II.4.3 2-Amino-5-Merkapto-1,3,4-Tiyadiazol'ün Sentez Yöntemleri

II.4.3.1 AMT nin İlk Sentezi

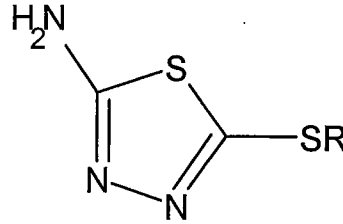
AMT ilk defa 1958 yılında Ch'eng-Yao Chang, Shu-Yü Yang, K'e-Ch'in Cheng, J.Selmiciu ve Hsing-Han Lei tarafından sentezlenmiştir. Karbon Sülfür ve Tiyosemikarbazitten farklı solventlerle farklı verimlerle elde edilmişlerdir. Açıklanan

yöntem şöyledir; 41,4 ml CS₂ ve 30 g H₂NNHCSNH₂ 660 ml piridin (C₆H₅N) içinde 108-10 °C'de 5 saat reflüks edilir veya 6,9 ml CS₂ ve 5 g H₂NNHCSNH₂ 31 ml trietilamonyum (Et₃N) içinde 78-80°C'de 1,5 saat reflüks edilir, ürün 2-Amino-5-merkapt-1,3,4-tiyadiazol'dür (EN 232°C(H₂O)) [36].

II.4.3.2 AMT nin Diğer Sentez Yöntemi

0,6 g susuz Na₂CO₃ 70 ml susuz Etil alkol içindeki 18.2 g tiyosemikarbazid süspansiyonuna eklenir, karışım reflüks altında 1 saat karıştırılarak ısıtılır. Sonra su banyosunda üzerinde 4 saat ısıtılır. Çökelti 80 ml su içine çözülür, 10 ml konsantre HCl ile asitlendirilir ve AMT elde edilir [3].

II.4.4 AMT'nin aril-alkil türevlerinin sentezi :



Şekil 12 : Aril(alkil)AMT

1. **Yöntem :** (Alkil, aril)tiyosemikarbazidin CS₂ ile piridin veya trietilamonyum hidroksit içinde reflüksü ile elde edilirler [36].
2. **Yöntem :** Tiyosemikarbazidin (alkil, aril)rodanürlerle Polifosforik asit içinde heterosiklizasyonu ile elde edilirler [37].
3. **Yöntem :** Ditiyokarbazik asit esterlerinin bromosiyanojenle reaksiyonuyla elde edilirler [38]
4. **Yöntem :** Metilsülfat ve etilsülfatın bazik ortamda soğutarak etil alkol içinde AMT'ye eklenmesiyle elde edilirler [39].
5. **Yöntem :** Bütiliyodürün bazik ortamda etil alkol içinde AMT'ye eklenmesiyle ve reflüks edilmesiyle elde edilirler [40].

6. Yöntem : AMT ve fenilklorürün bazik ortamda etil alkol/su içinde reflüksüyle elde edilirler [41].

II.4.5 AMT'nin Özellikleri

II.4.5.1 Fiziksel Özellikleri

AMT beyaz renkli, ince toz halinde bulunur. Eter, kloroform, etilasetat, dioksan gibi organik çözücülerde ve etil alkolde çözünmez, MeOH, DMF ve DMSO'da çözünür. AMT etil alkol ve tekrar kristallendirilerek saflaştırılır. (Termal Bozunma Noktası: 247°C).

II.4.5.2 AMT'nin Spektroskopik Özellikleri

AMT'nin IR Spektrum Bandları

v(NH) 2924 o

v(NH₂) 3130 o, 3265 o, 3310 o

v(tiyoamid bağları)

I 1552 y

II 1332 k

III 1050 y

IV 748 y

(orta, kuvvetli, geniş, yarılmış, omuz) [3]

II.4.6 AMT'nin Biyolojik Aktivitesi

AMT ve türevlerinin antikanser, antitümör, antibakteriyel, antiülser, antimikrobiyel, antifoulant, hipoglisemik, herbisit, insektisit, fungusit ve germisit etkileri ile ilgili çalışmalar mevcuttur [1-15]. Antienflamatuar ve antidepresan etkileri üzerine çalışmalar yapılmaktadır [16-17]. Özellikle birçok iltihaplı hastalığın tedavisinde kullanılabileceği yönündeki olumlu sonuçlar yeni çalışmalara yol göstermektedir. Karaciğer hastalıklarının tedavisi için çalışmalar da mevcuttur [18]. AMT bir karbonik anhidraz inhibitörüdür [18]. Radyoprotektif etkileri kanıtlanmıştır [44]. Yıpranmaya karşı dayanıklılık göstermelerinden dolayı polimerlerle karıştırıldığında onların viskozite gösterme özelliklerini iyileştirirler. Aynı zamanda AMT ve metal kompleksleri antifoulant (deniz ortamında kirlenmeyi önleyici) etki gösterirler. AMT ve metal komplekslerin antifoulant etkisi deniz ortamında gemilerin çeperlerinde kirliliğe neden

olan hayvansal ve bitkisel organizmalara karşı etkilidir. Gemi diplerine yapışan organizma larvalarını kontrol eder. Uygulama AMT ve AMT'nin Zn(II), Sn(II), Pb(II), Cd(II) kompleksleri uygun reçineyle karıştırılıp disperse edilerek kullanılır [15].

Bunların dışında

- Bistiyadiazol üre (hipoglisemik)[10,11]
- 2-benzamidotiyadiazol (farelerde antiülser 100mg/kg)[3,4]
- Heterosiklilmetilmerkapt-2-amino-1,3,4-tiyadiazol(Mide ülseri)
- (Gram (+) ve gram (-) bakterilerine karşı) [3,4]
- N-(5-metilmerkapt-1,3,4-tiyadiazol-2-il)-N'-(5-propilmerkapt-1,3,4-tiyadiazol-2-il) metilendiamin (Xanthomonas oryzae ve Xanthomonas citri bakterilerine karşı antiseptik [9].
- 2-fenilsülfonil-5-H-1,3,4-tiyadiazolo[3,2-a]pirimidin-5-on (çin hardalı üzerindeki Alternaria brassicola mantarına karşı) [12,13]
- 2-(klorometansülfonil-klorür)amin-5-metilmerkapt-1,3,4-tiyadiazol (pirinç yaprak mantarlarına karşı) [12,13]
- 2-amino-5-[(ar)alkilmerkapt]tiyadiazollerin antidepresan [17]
- karaciğer hastalıkları ve düzensizlikleri [18]
- tiyoüre türevi farmakodinamik
- N,N'-bis(5-R-merkapt-1,3,4-tiyadiazol-2-yl)üre Hipoglisemik aktivite [10,11]
- 2-amino-1,3,4-tiyadiazol-5-tiyon HCl Radyoprotektif [44]
- Tiyadiazolüreler herbisid [7,8]

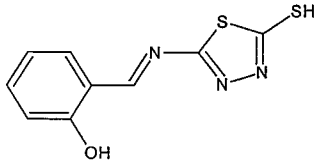
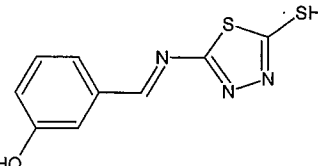
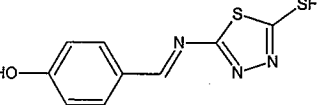
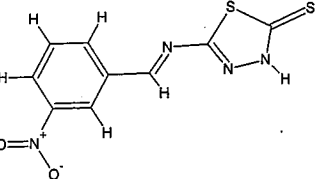
Etkilerine sahiptir.

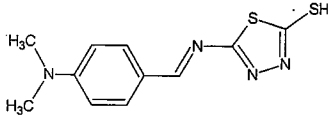
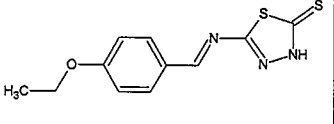
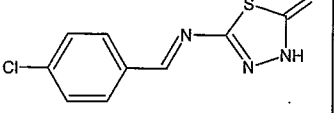
II.4.7 AMT'nin İmin Bileşikleri

AMT'nin imin bileşiklerinin eldesinde 1 mol AMT'ye 1 mol aldehit katıldığında imin türevleri elde edilmektedir. İmin bileşikleri daha önce açıklanan şekilde, metil alkolde çözülmüş sıcak AMT çözeltisi, seçilen aldehitin metil alkoldeki çözeltisi 1:1 mol oranında ilave edilerek sentez edilir ve metil alkol veya izopropilalkolden tekrar kristallendirilerek saflaştırılır [35,45-49].

Aşağıdaki tabloda, literatürde rastlanan bazı arilidenamino-1,3,4-tiyadiazol türevlerinin kimyasal yapıları ve IUPAC isimleri görülmektedir.

Tablo 2 : Literatürde rastlanan AMT imin bileşikleri

Bileşik	
1	 <p>2-(o-hidroksibenzilidenamino)-5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol</p>
2	 <p>2-(m-hidroksibenzilidenamino)-5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol</p>
3	 <p>2-(p-hidroksibenzilidenamino)-5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol</p>
4	 <p>2-(m-nitrobenzilidenamino)-5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol</p>

5		2-(p-dimetilaminobenzilidenamino)-5-merkaptotriazol-1,3,4-diazol
6		2-(p-etoksibenzilidenamino)-5-merkaptotriazol-1,3,4-diazol
7		2-(p-klorobenzilidenamino)-5-merkaptotriazol-1,3,4-diazol

Literatürde 1,3,4-tiyadiazol sistemi ile ilgili çalışmalarda 1,3,4-tiyadiazol halka sisteminin sübstitüentin elektronegatifliğine göre değişmek üzere 1550-1500, 1430-1370 ve 1280-1200 cm^{-1} aralığında değişen IR pikleri verdiği belirtilmektedir. Tiyadiazol sistemine ait halka titreşimleri de 586-500 cm^{-1} aralığında gözlenmektedir. –SH formunun 2600-2500 cm^{-1} aralığında çıktığı tespit edilmiştir. 830-800 cm^{-1} aralığında ise halka dışındaki C-S sistemine ait titreşimler izlenebilmektedir.

p-Metoksibenziliden-2-amino-5-merkaptotriazol bileşiğinin 10^{-4} M'lik bir çözeltisinin UV spektrumunda iki adet pikin (205,4 ve 227,2 nm) gözlendiği belirtilmiştir. Konsantrasyon $5 \cdot 10^{-5}$ M olduğunda 204,8; 227,2 ve 316,4 nm olmak üzere üç farklı pik gözlenmiştir. Görünür bölgede 10^{-4} ve $2,5 \cdot 10^{-4}$ M olmak üzere iki farklı konsantrasyonda 403,2 nm'de tek bir maksimum absorpsiyon bulunmaktadır. Bu bileşiğin metillenmesinden ele geçen p-metoksibenziliden-2-amino-5-metilmerkaptotriazol bileşiğinde ise $1,66 \cdot 10^{-4}$ M konsantrasyonda 205 nm'de bir pik gözlenirken 217,3-227,2 nm arasında omuzlara rastlanmaktadır. Konsantrasyon $5 \cdot 10^{-5}$ M olduğunda omuzlar ortadan kalkmakta ve 201,3 ve 283,2 nm'de olmak üzere iki ayrı pik meydana gelmektedir. $1,25 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonundaki çözeltide ise 367,3 nm'de tek pik gözlenmektedir. Dolayısıyla kükürt atomu üzerinde bulunan hidrojenin alkil grupları ile yer değiştirmesi sonucunda bağlanan grubun bazikliğine göre maviye kayma

durumu artmaktadır. Tiyol-tiyon tautomerisi, azot atomu üzerindeki p- π elektron çifti, aromatik halka üzerindeki altı adet elektron ve tiyadiazol sisteminde yer alan dört elektronun topluca bir etkisinden söz edilebilir. Kükürt üzerine tersiyer butil grubu bağlandığında, sağlanan +I etkisi nedeniyle azot üzerindeki elektronlar çekilerek kükürt atomu etrafındaki elektron yoğunluğunun artması nedeniyle maviye kayma etkisinin arttığı düşünülmektedir [35,45-49]

II.4.8 AMT'nin Metal Kompleksleri

AMT halka içi ve halka dışı olmak üzere iki çeşit donör grup içeren polidentat bir ligandır[34].

- Tetraedral Kompleksleri :

AMT'nin Co(II) ve Fe(II) komplekslerinin tetraedral ve koordinasyonun azot heteroatomu ve tiyol sülfür atomu üzerinden olduğu belirtilmiştir [3].

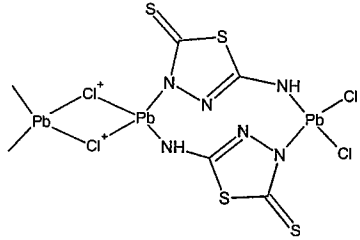
- Oktaedral Kompleksleri :

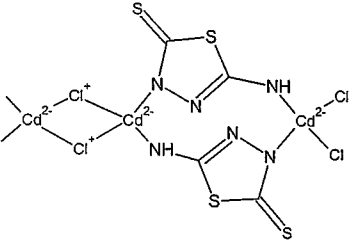
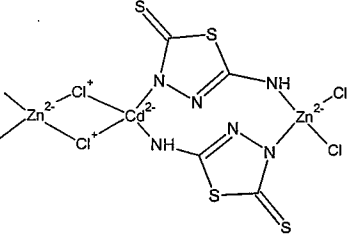
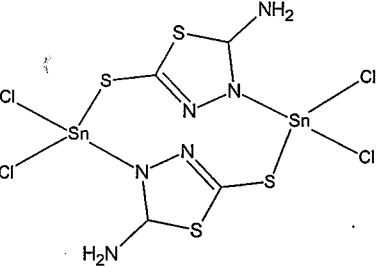
AMT'nin Ru(III), Ru(II), Rh(II), Pd(IV) komplekslerinin oktaedral ve koordinasyonun tiyol sülfür atomuyla imino grubunun azot atomu üzerinde olduğu söylenmiştir[3].

- M(AMT)Cl yapıdaki kompleksleri :

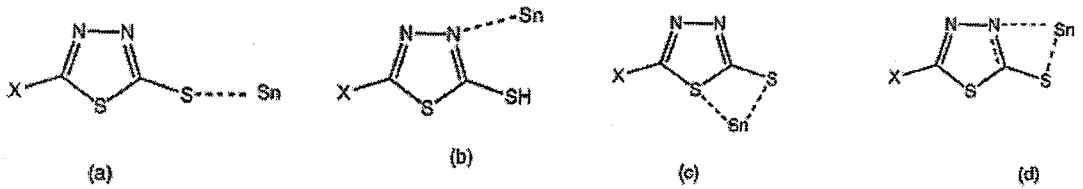
Pb(II), Cd(II), Zn(II), Sn(II) metalleriyle verdiği kompleksler ve spektroskopik özellikleri Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 3 : AMT- Pb(II), Cd(II), Zn(II), Sn(II) Komplekslerinin IR Spektrum Verileri[3]

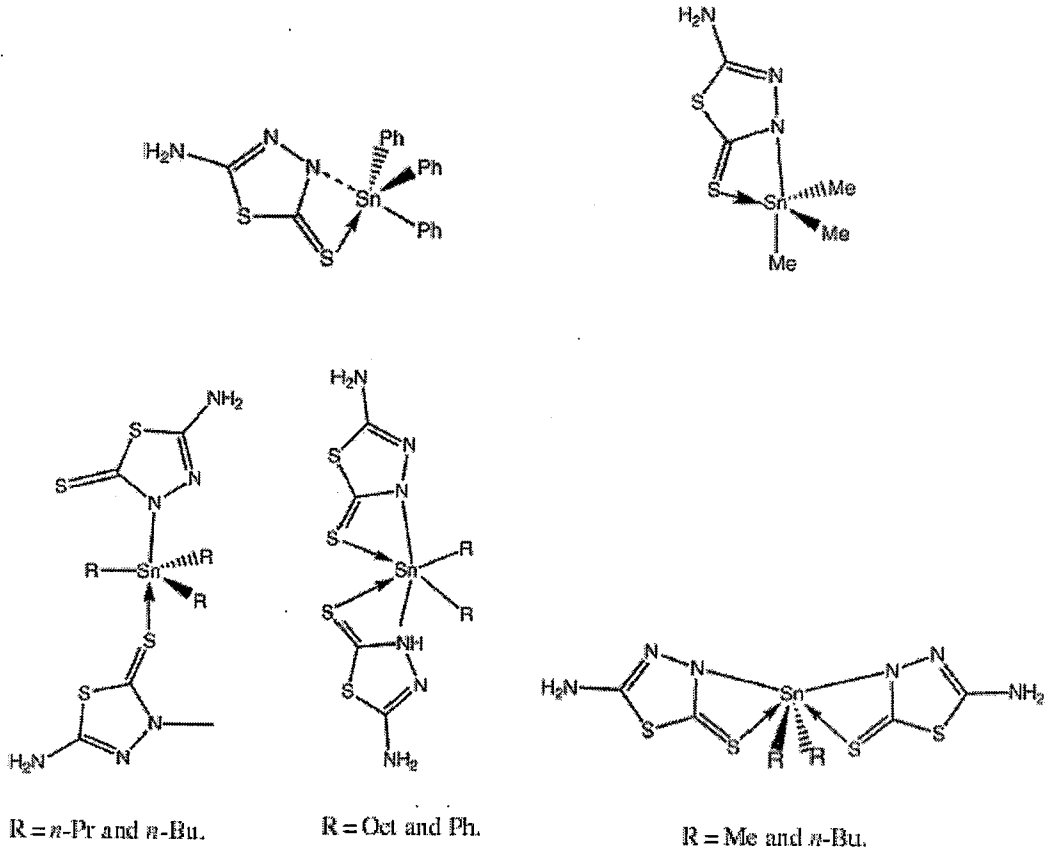
Kompleks	Bozunma Sıcaklığı, Renk Elementel Analiz (Hesaplanan) Bulunan	IR Spektrum Verileri (cm ⁻¹)
	260, sarı C, (6.41), 6.80 H, (0.54), 0.60 N, (11.21), 11.10 S, (17.08), 17.30 Pb, (55.29), 55.33	v(NH ₂) 3310, 3200, 3295 v(NH), --- v(tiyoamid bantları) I 1510 II 1325 III 1032 IV 768

	<p>>300, sarı C, (8.56), 8.58 H, (0.72), 0.70 N, (14.98), 15.01 S, (22.87), 22.80 Cd, (40.07), 40.16</p>	<p>$\nu(\text{NH}_2)$ 3124, 3263, 3400 $\nu(\text{NH})$, --- $\nu(\text{tiyoamid bantları})$ I 1510 II 1330 III 1038 IV 788</p>
	<p>>300, beyaz C, (10.31), 10.20 H, (0.87), 0.70 N, (18.04), 18.00 S, (27.48), 27.20 Zn, (28.07), 28.00</p>	<p>$\nu(\text{NH}_2)$ 3175, 3302 $\nu(\text{NH})$, --- $\nu(\text{tiyoamid bantları})$ I 1519 II 1353 III -- IV 717</p>
	<p>>300, sarı C, (8.37), 8.39 H, (0.70), 0.80 N, (14.65), 1.68 S, (22.32), 22.96 Sn, (41.38), 41.47</p>	<p>$\nu(\text{NH}_2)$ 3120, 3270, 3395 $\nu(\text{NH})$, --- $\nu(\text{tiyoamid bantları})$ I 1515 II 1352 III 1030 IV 790</p>

2006 yılında yeni yapılan bir çalışmada AMT'nin organokalay kompleksleri rapor edilmiştir. AMT'nin elektron donör grupları ve olası bağlanma yerleri aşağıda sunulmaktadır[50].



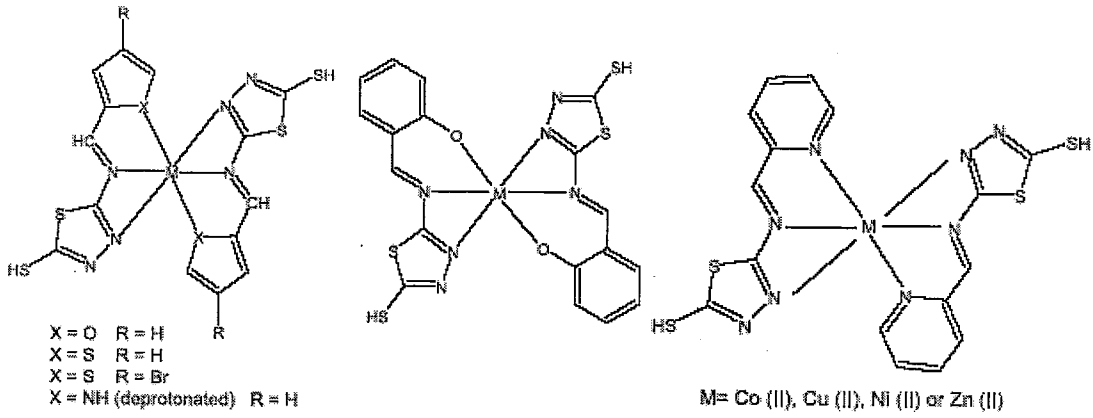
Bu çalışmada elde edilen bazı komplekslerin açık formülleri de Şekil 14'de gösterilmektedir[50].



Şekil 13 : AMT'nin organokalay kompleksi

II.4.9 AMT'nin İmin Bileşiklerinin Metal Kompleksleri

AMT'nin bazı imin bileşikleri ile ilgili bilgileri önceki kısımlarda sunmuştuk, ancak imin bileşiklerinin kompleks yapılarını inceleyen çalışmalara rastlanmamıştı. 2006 yılında yapılan yeni bir çalışmada AMT'nin Furan-2-aldehit, Tiyofen-2-aldehit, 4-Bromotiyofen-2-aldehit, Pirel-2-aldehit, Salisilaldehit ve Piridin-2-aldehit ile imin bileşikleri sentezlenmiş ve bu imin ligandlarının Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) kompleksleri sentezlenmiş ve antibakteriyel özellikleri test edilmiştir. Öngörülen yapı formülleri Şekil 14'de görülmektedir [51].



Şekil 14: AMT'nin bazı imin bileşiklerinin Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin genel yapıları

II.4.10 AMT'nin Kullanım Alanları

İki azot ve bir kükürt içeren heterosiklik bileşik olan tiyadiazollerin biyolojik aktiviteleri bilinmektedir. 1,3,4- Tiyadiazoller ve 2- ve 5-substitue türevlerinin antikanser, antitümör, antibakteriyel, antiülser, hipoglisemik, antihistaminik, antihelminetik etkileri yanında herbisit, insektisit, fungusit ve germisit etkileri vardır [1-14]. Sübstitue tiyadiazol bileşikleri bu biyolojik aktiviteleri nedeniyle hem ilaç hem de pestisit hazırlanmasında kullanılmaktadır. Bir tiyadiazol bileşiği olan 2-amino-5-merkaptto-1,3,4-tiyadiazol (AMT) ve türevlerinin de literatürde, antikanser, antitümör, antibakteriyel, antiülser, antimikrobiyel, antifoulant, hipoglisemik, herbisit, insektisit, fungusit ve germisit etkilere sahip olduğunu kanıtlar çalışmalara rastlanmıştır.[1-15]. Antienflamatuar ve antidepresan etkilerinden söz edilmiştir[16,17]. Özellikle birçok iltihaplı hastalığın tedavisinde kullanılabileceği yönündeki olumlu sonuçlar, bu alandaki çalışmaların artmasına sebep olmuştur[18].

AMT ve 5-alkil(aril)merkaptto türevleri azo boya üretiminde önemli bir komponenttir. Aromatik aminlerle AMT veya türevlerinin diazolandırılmasıyla sentezlenen boyalar parlak renk çeşitliliği sağlar. Bu boyalarla hidrofobik polyester, asetat, poliamid ve naylon 66 materyalleri boyandığında yüksek kalitede ışık ve yıkama haslıkları elde edilmiştir. AMT'nin antikoroziyel etkileri mevcuttur. Korozyonu önleyici etkisi konsantrasyon artışıyla artar, sıcaklık artışıyla azalır. Antikoroziyel etki AMT'nin fiziksel olarak adsorbe edilmesiyle ortaya çıkar [42]. Ayrıca AMT Pb(II) ve Cd(II)'nin kantitatif

taininde kullanılmaktadır [43]. AMT bir karbonik anhidraz inhibitörüdür[18]. Radyo protektif etkileri kanıtlanmıştır[44]. Yıpranmaya karşı dayanıklılık gösterirler ki, polimerlerle karıştırıldığında onların viskozite gösterme özelliklerini iyileştirirler. Aynı zamanda AMT ve metal komplekslerinin antifoulant (deniz ortamında kirlenmeyi önleyici) etkileri mevcuttur. AMT ve metal komplekslerinin antifoulant etkisi, deniz ortamında gemilerin çeperlerinde kirliliğe neden olan hayvansal ve bitkisel organizmaların üremesine engel olmaları şeklinde ortaya çıkar. AMT ve AMT'nin Zn(II), Sn(II), Pb(II), Cd(II) kompleksleri uygun reçine ile karıştırılıp disperse edilerek kullanılır [15]. Yapılan literatür çalışmasına göre AMT baz katalizörlüğünde aldehitlerle imin bileşiklerini vermektedir[35,45-49]. AMT'nin imin bileşiklerinin biyolojik aktiviteleri incelenmiş ve AMT'ye göre değişiklikler ve bazı artışlar tesbit edilmiştir. İmin bileşiği oluşumunda Cl, F, Br, CH₃O, NO₂ substitüe aromatik aldehitler kullanıldığında bitki hormonu aktivitesi ortaya çıkmaktadır. Sitokinin ve auksin üzerinde aktivite gösterdikleri tesbit edilmiştir [35].

Yapılan çalışmalarda AMT ve türevlerinin yapılarının korozyon inhibisyonuna etkisi karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. AMT'nin bakır kompleksinin ve klor substitüentli imin türevinin kullanılmasıyla boyanın daha iyi bir film tabakası oluşturduğu ve dolayısıyla korozyonu önleme etkisinin arttığı rapor edilmiştir. Ayrıca para pozisyonunda (-N(CH₃)₂) grubu içeren AMT benziliden türevinin bazikliğin artmasıyla beraber çözünürlüğünün ve buna bağlı olarak da antikorozyon etkisinin arttığı rapor edilmiştir [41].

AMT, metallerin yüzeyinde meydana gelen kirliliği önlemek amacıyla da kullanılabilir. Özellikle petrokimya veya rafineri proseslerinde yüksek sıcaklıktaki hidrokarbon yağlarının metal yüzeyinde meydana getirdikleri kirliliği önlemek amacıyla çeşitli tiyadiazol, triazol bileşikleri alüminyum bileşikleriyle kombine edilmiş ve kirlilik önleyici etkisi test edilmiştir. AMT'nin de bu ortamda kullanılabilirliği vardır.

II.4.10.1 AMT ve Türevlerinin Antifouling ve Antikorozyon Etkileri

Yapılan çalışmalarda AMT'nin bazı kompleksleri ve türevlerinin (metal kompleksleri) antifouling (deniz ortamında kirlenmeyi önleyici) ve antikorozyon etkili olduğu tespit edilmiştir. AMT'nin ve Pb(II), Cd(II), Zn(II), Sn(II) komplekslerinin antifouling etkisi mevcuttur [3].

Bu etki tek başına veya hacimce %6.7 katılan tribütiltin oksid ile ortaya çıkmaktadır. Verilen bilgiye göre AMT veya Pb(II), Cd(II), Zn(II), Sn(II) kompleksleri seçilen karışımlarla taze hazırlanmış ve 10 µm kalınlığa kadar hızlı bir şekilde santrifüj edilmiştir. Boyanacak yüzeylerse dirençli olması bakımından polivinil kloridden yapılmış zımparalanmış levhalardır ve her iki yüzeyleri de iki kez hazırlanan boya ile boyanmış ve deniz suyuna daldırılmıştır. AMT ve Pb(II) ve Zn(II) komplekslerinin kendi başlarına antifoulant etkisi gözlenmemiştir. Bunun yanında Cd(II) ve Sn(II) kompleksleri daldırıldıkları kısımda özellikle hayvansal gelişmeden kaynaklanan kirlenmeleri 1 ile 3 ay arasında geciktirmiştir. Alg gelişmeleri ise 16. gün sonunda gözlenmiştir.

Ancak %6.7 katılan tribütiltin oksid ile hepsi antifouling etki göstermiştir. 11 ay süreyle yapılan denemenin sonucu yapılan kontrollerde katkısız boyaların yalnızca hayvansal kirliliği engellediği, katkılı boyaların ise bu süre sonunda aktif olduğu ve hiçbir kirlenmeye izin vermediği bildirilmektedir[3].

III MALZEME VE YÖNTEM

III.1 KİMYASAL MADDELER

Reaktif kimyasal maddelerin tamamı kimyasal saflıktadır. 2-Amino-5-merkaptto-1,3,4-Tiyadiazol, 5-Bromosalisilaldehid, 2-Hidroksinaftaldehid, 2-Hiroksi-3-metoksibenzaldehid, 2-Hidroksi-5-nitrobenzaldehit, 4-İzopropilbenzaldehit, izatin (Indol-2,3-dion), 2-Hidroksiasetofenon, Propiyon aldehid, 3-Indolkarbaldehid, Glutardialdehid, Piperonal, Piridin-2-karbaldehid, Glioksal, Metilglioksal, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, izopropil alkol, metil alkol, etil alkol, NaOH, DMF, DMSO, Eter.

III.2 CİHAZ

Elementel analiz (*Carb-Erba 1106*, İ.Ü), FT-IR Spektrometre (FT-IR Mattsen 1000) 1H -NMR Spektrometre (Bruker AC-200 FT-NMR, TÜBİTAK-MAM), Erime noktası (Gallenkamp MPD 350, BM 2.5), Terazı (Gec Avery VA/WA Analytical Balances), UV/Görünür Spektrofotometre(ATI-Unicam, UV/Visible Spektrofotometre, UV 2 series), Atomik Absorbsiyon Spektrofotometre (Varian spectra AA, 220IFS), Magnetik Geçirgenlik terazisi MK I model , Sherwood Scientific

III.3 AMT'NİN İMİN LİGANDLARININ SENTEZİ

2-Hidroksinaftaldehid (2HN), 2-Hidroksi-3-metoksibenzaldehid (2H3MB), 5-Bromosalisilaldehid (5BrS) ve 4-izopropilbenzaldehit (4İzopB) ile AMT (2-Amino-5-merkaptto-1,3,4-tiyadiazol)'den türeyen imin bileşikleri hazırlanırken bilinen prosedüre göre [35,45-49], metil alkolde çözülen aldehid, reflüks altında sıcakta metil alkolde çözülmüş AMT'ye damla damla ilave edilerek çalışıldı. Safsızlıklar etil alkol ve eter ile yıkanarak uzaklaştırıldı. Oluşan ürünlerin saflığı İnce Tabaka Kromatografisi(İTK) ile

kontrol edildi. İzopropil alkol - etil alkol karışımından tekrar kristallendirildi. Geliştirilen sentez reçetesi aşağıda verildi.

III.3.1 Ligandların Genel Sentez Yöntemleri

10 mmol (1,35 g) AMT sıcakta reflüks altında metanolde (20 mL)'de çözüldü, 10 mmol aldehit 20 mL metanol ile seyreltildi sonra AMT'nin sıcak çözeltisine yavaş yavaş ilave edildi. Renkleri çok açık sarıdan kırmızıya kadar değişen imin bileşikleri oluşmaya başladı. Reaksiyon karışımı 20 dak. daha manyetik karıştırıcı ile reflüks altında karıştırıldı ve soğutuldu. Oluşan çökelti etil alkol ve eter ile yıkanarak süzüldü. Daha sonra izopropil alkol - etil alkol karışımından tekrar kristallendirildi. Vakumda P₂O₅ üzerinde kurutuldu. Aşağıda bu yöntemle göre ilk kez sentez edilen imin bileşiklerinin oluşum reaksiyonları ile birlikte verilmektedir.

Sentezlenen imin bileşiklerinin kullanılan aldehite göre kod adları, isimlendirilmeleri ve IUPAC adları ;

AMT + 2-Hidroksinaftaldehit → 2HNAMT

2-(2-Hidroksinaftilidenamino)-5-Merkapto-1,3,4-Tiyadiazol

2-[(3-hydroxy-naphthalen-2-ylmethylene)-amino]-[1,3,4]tiyadiazole-5-thione(IUPAC)

AMT + 2-Hidroksi-3-metoksibenzaldehit → 2H3MBAMT

2-(2-Hidroksi-3-metoksibenziliden amino-5-Merkapto-1,3,4-Tiyadiazol

2-[(2-hydroxy-3-metoxybenzylidene)-amino]-[1,3,4]tiyadiazole-5-thione(IUPAC)

AMT + 5-Bromosalisilaldehit → 5BrSAMT

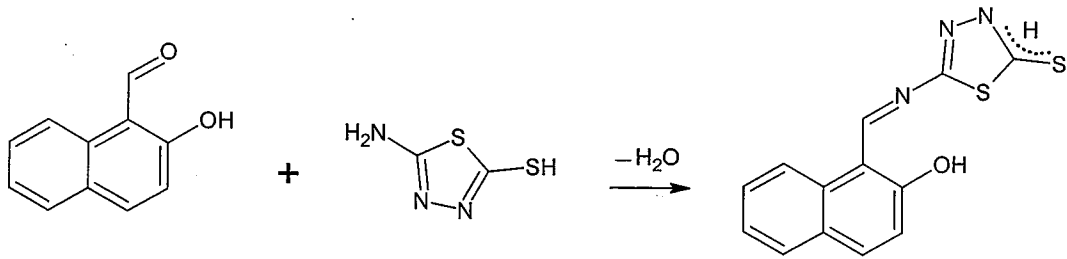
2-(5-Bromosalisilidenamino)-5-Merkapto-1,3,4-Tiyadiazol

2-[(5-Bromo-2-hydroxybenzylidene)-amino]-[1,3,4]tiyadiazole-5-thione (IUPAC)

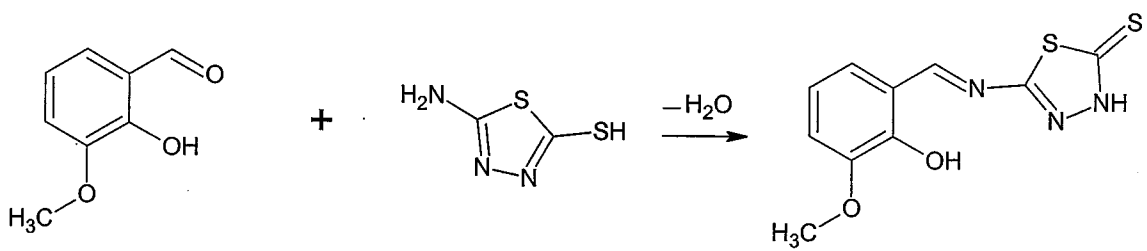
AMT + 4-Izopropilbenzaldehyt → IzopBAMT

2-(4-IzopropilBenzilidenamino)-5-Merkapto-1,3,4-Tiyadiazol

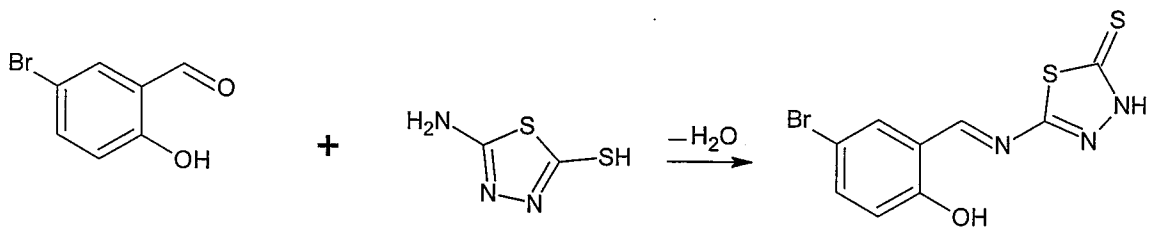
2-[(4-isopropyl-benzylidene)-amino]-[1,3,4]tiyadiazole-5-thione (IUPAC)



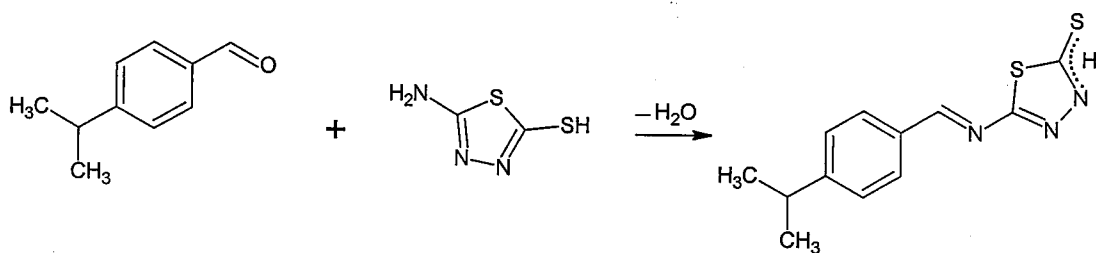
Şekil 15 : Deneme 1: 2HNAMT Sentez Reaksiyonu



Şekil 16 : Deneme 2: 2H3MBAMT Sentez Reaksiyonu



Şekil 17 : Deneme 3: 5BrSAMT Sentez Reaksiyonu



Şekil 18 : Deneme 4 : IzopBAMT Sentez Reaksiyonu

III.3.2 Diğer Bazı İmin Bileşiklerinin Sentez Şartlarının Araştırılması

İzatin, 2-Hidroksiasetofenon, 2-Hidroksi-5-nitrobezaldehit, Propiyon aldehyd(PA), Indolkarbaldehyd (In), Glutardialdehyd (Gl), Piperonal (Pi), Piridin-2-karbaldehyd(PCA), Glioksal(Glx), Metilglioksal(MGlx) ile 2-Amino-5-merkaptio-1,3,4-tiyadiazol (AMT)'nin imin bileşiklerinin sentezi çeşitli yöntemler ile ve birçok kez tekrarlandı ancak çalışılan reaksiyon şartlarında ürün izole edilemedi.

III.4 LİGANDLARIN İNCELENMESİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER

Sentezlenen yeni ligandların karakterizasyonları, elementel analiz, IR ve UV Görünür Alan spektrumları, ¹H NMR spektrumu ile yapıldı. Tüm değerler bulgular bölümünde Tablo 5, 6, 9 ve Şekil 20-28'de verildi.

III.4.1 IR Spektrumlarının Alınması

Hazırlanan ligandların hepsi katı formdadır ve infrared spektrumları KBr tablet ile yaklaşık 1 mg örnek/25 mg KBr oranı ile 4000-400 cm⁻¹ arasında alındı. Kimyasal yapıları karakterize edebilen önemli bandlar merkezi imin gurubuna ait $\nu(\text{C}=\text{N})$, heterosiklik halkadaki $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{NH})$, ve halkaya bağlı $\nu(\text{tiyoamid bandları})$, $\nu(\text{C}=\text{S})$, aldehide bağlı fenolik hidroksi grubuna ait $\nu(\text{OH})$ gibi ilgi çekici diğer bandlar Şekil 20-23'de verildi.

III.4.2 UV-Görünür Alan Spektrumlarının Alınması

İmin bileşiklerinin elektronik spektrumları, DMF içinde hazırlanan ligand çözeltileri ile 1=1 cm² lik küvet kullanılarak elde edildi.

İmin Ligandı (L) : 10⁻⁴ M (DMF)

Referans : DMF

şeklindedir. Elde edilen spektrumlarda λ_{max} değerleri Tablo 6'de verildi.

III.5 METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

İmin ligandı ve metal tuzunun, (Zn(OAc)₂).2H₂O ve Cu(OAc)₂.H₂O, etil alkol içinde ayrı ayrı çözülmesiyle elde edilen çözeltiler karıştırılmak sureti ile gerçekleştirilen genel prosedür [43] modifiye edilerek uygulandı. Uygulanan sentez reçetesi şöyledir: 5 mmol ligand yaklaşık 40 mL etil alkolde hafifçe ısıtılarak ve reflüks edilerek çözüldü. Diğer

tarafından 2.5 mmol metal tuzu 20 mL etil alkol(1-2 damla glasiyel asetik ait damlatılmış)de yine ısıtılarak çözüldü. İki çözelti yavaş yavaş birleştirilerek 65-75° C'de 1/2 saat süreyle karıştırılarak ısıtıldı. Bu süre içerisinde renkli bir çökelti oluşumu gözlemlendi. Çözütünün fazlası evapore edilerek uzaklaştırıldı. Karışım havayla teması kesilerek 5°C'de bekletildi. Oluşan kompleks trompta süzülde. Safsızlıklardan arındırılmak için önce sıcak etil alkol sonra eter ile yıkandı. Bazı durumlarda yıkama işlemi tekrarlandı. Ürün P₂O₅ üzerinde vakumda kurutuldu. Ürünlerin saflıkları İTK ile test edildi.

Yukarıda anlatılan yöntemle göre, 2HNAMT, 2H3MBAMT, 4IzopBAMT ve 5BrSAMT Zn(OAc)₂.2H₂O ve Cu(OAc)₂.H₂O tuzları ile kompleksleri sentez edildi. Komplekslerin çözünürlükleri ve diğer fiziksel özellikleri ile ilgili verileri Bulgular Bölümünde Tablo 7'de verildi.

III.6 KOMPLEKSLERİN İNCELENMESİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER

III.6.1 IR Spektrumlarının Alınması

Hazırlanan metal komplekslerinin infrared spektrumları KBr tablet ile yaklaşık 1 mg Örnek/25 mg KBr oranı ile 4000-400 cm⁻¹ arasında alındı. Kimyasal yapıları karakterize edebilen önemli bandlar merkezi imin grubuna ait $\nu(\text{C}=\text{N})$, heterosiklik halkadaki $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{NH})$, ve halkaya bağlı $\nu(\text{tiyoamid bandları})$, $\nu(\text{C}=\text{S})$, aldehide bağlı fenolik hidroksi grubuna ait $\nu(\text{OH})$ gibi ilgi çekici diğer bandlar Şekil 29-34'de verildi.

III.6.2 UV-Görünür Alan Spektrumlarının Alınması

Metal komplekslerinin elektronik spektrumları, DMF içinde hazırlanan metal komplekslerinin çözeltileri 1=1 cm'lik küvet kullanılarak elde edildi.

Kompleks : 10⁻⁴ M (DMF)

Referans : DM

şeklindedir. Elde edilen spektrumlarda λ_{max} değerleri Tablo 7'de verildi.

IV BULGULAR

Çalışmamızda elde edilen bulgular, AMT'nin İmin Ligandlarının Sentezi (**Bölüm IV.2**), İmin Ligandlarının Metal Komplekslerinin Sentezi (**Bölüm IV.3**) başlıkları altında sunuldu.

IV.1 AMT'NİN ÖZELLİKLERİ

AMT'nin fiziksel özellikleri Tablo 4'de verildi. AMT'nin spektroskopik verileri IR spektrumu, Şekil 19'de gösterildi.

Tablo 4 : AMT'nin Fiziksel Özellikleri

Bileşik	Renk	b.n.	Çözünürlüğü	Elementel Analiz		
				Bulunan (Hesaplanan)		
				%C	%H	%N
AMT	Renksiz	228-233°C	DMSO	17.80 (18.00)	2.40 (2.26)	31.8 (31.6)

AMT'nin IR Spektrum Verileri (cm^{-1}); $\nu(\text{NH}_2)$ 3310, 3265, 3130 ; $\nu(\text{NH})$ 2924 , ν (tiyoamid bandları) I 1552, II 1332, III 1050, IV 748.

AMT'nin ^1H - NMR Spektrum verileri (ppm) ; δ 7 (sbr, 2H, NH_2), δ 13.2 (s, 2H, N(3)-H)

AMT'nin UV verileri (λ_{max} , nm) ; 207, 318

IV.2 İMİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ

2HNAMT, 2H3MBAMT, 4İzopBAMT, 5BrSAMT ligandlarına ait fiziksel veriler Tablo 6'de verildi. IR spektrum verileri Tablo 5 ve grafikleri, Şekil 20-23'de gösterildi. ¹H-NMR verileri Tablo 9'de ¹H-NMR spektrum grafikleri Şekil 24-28'de gösterildi.

Bu ligandların tamamı ilk kez bu çalışmada sentez edildi ve yapıları aydınlatıldı. Ayrıca İzatin ile yapılan çalışmada imin ligandı sentezlendi fakat, saflaştırma işleminde problemler çıkması nedeni ile çalışma dışında bırakıldı. 2-Hidroksiasetofenon, 2-Hidroksi-5-nitrobenzaldehit, Propiyonaldehid, 3-Indolkarbaldehid, Piridin-2-karbaldehid, Glutardialdehit, Piperonal, Glioksal, Metilglioksal ile yapılan reaksiyonlarda imin ligandı sentezi çalışmaları olumlu sonuç vermemiştir.

IV.3 LİGANDLARININ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

2HNAMT, 2H3MBAMT, İzopBAMT, 5BrSAMT, Zn(OAc)₂ ve Cu(OAc)₂, 1/2, komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri Tablo 7'de ve IR spektrum verileri Tablo 8 ve grafikleri Şekil 29-34'de gösterildi. Ligandların Zn(II) ve komplekslerine ait ¹H-NMR spektrum verileri Tablo 10, grafikleri Şekil 35-37'de verildi.

Tablo 5 : Ligandların IR Spektrumlarından Seçilmiş Bandlara Ait Değerler (cm⁻¹)

Bileşik	v(OH)	v(NH)	v(C=N) _{imin}	v(tiyoamid I)	v(tiyoamid II)	v(tiyoamid III)	v(tiyoamid IV)	Diğer
2HNAMT	-	3087	1620	1601	1393	1069	815	1424-w-halka
2H3MBAMT	3434	3237	1616	1605	1374	1066	792	1458-w-halka, 2960- 2825 v(alkil)
5BrSAMT	-	3095	1620	1601	1358	1069	804	1466-w-halka, 2371
IzopBAMT	-	3403	1612	1566	1385	1054	792	1481-w-halka, 2960- 2871 v(alkil) 3240 v(C - H)

Tablo 6 : Ligandların Fiziksel Özellikleri, Elementel Analiz Verileri ve UV-Görünür Alan Spektrumlarındaki λ_{max} (nm) Değerleri

Ligand	Formül	Renk	b.n. (°C)	%Verim	Çözündüğü Çözücü	λ_{Max} (nm)	Elementel Analiz,		
							%C	%H	%N
2HNAMT	$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_3\text{OS}_2$	Koyu Turuncu	259	65-70	Etilalkol, aseton	209, 317, 440	52.29 (54.3)	3.10 (3.13)	15.02 (14.61)
2H3MBAMT	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$	Turuncu	256	80-85	Etilalkol, aseton	220, 302, 405	44.38 (44.93)	3.69 (3.39)	15.98 (15.72)
5BrSAMT	$\text{C}_9\text{H}_6\text{BrN}_3\text{OS}_2$	Sarı	257-259	65-70	Etilalkol, aseton	218, 290, 410	34.27 (34.19)	1.98 (1.91)	13.654 (13.29)
IzopBAMT	$\text{C}_{12}\text{H}_3\text{N}_3\text{S}_2$	Yeşil-Sarı	243	70-75	Etilalkol, aseton	207, 319, 394	54.35 (54.72)	4.26 (4.97)	15.745 (15.95)

Tablo 7 : Komplekslerin Fiziksel Özellikleri, Elementel Analiz Verileri ve UV-Görünür Alan Spektrumlarındaki λ_{max} (nm) Değerleri

Kompleks	Elementel Analiz Bulunan (Hesaplanan)				b.n. (°C)	Λ^a_M	λ_{Max} (nm)	Renk
	%C	%H	%N	%M				
(2HNAMT)-Zn(ac) ₂ (2/1)	49.50(48.94)	2.82(2.52)	12.92(13.1)	11.02(10.24)	>300	3,05	301, 462	Koyu turuncu
(2HNAMT)-Cu(ac) ₂ (2/1)	47.00(49.08)	2.03(2.53)	11.94(13.21)	10.45(9.99)	>300	8,9	218, 316	Koyu kırmızı
(2H3MBAMT)-Zn(ac) ₂ (2/1)	40.50(40.17)	2.93(2.69)	14.67(14.05)	11.80(10.93)	>300	3,05	308, 365, 435	Koyu turuncu
(2H3MBAMT)-Cu(ac) ₂ (2/1)	38.28(40.29)	1.99(2.71)	13.28(14.10)	11.00(10.66)	>300	10,1	311, 440	Koyu kırmızı
(5BrSAMT)-Zn(ac) ₂ (2/1)	31.00(31.07)	1.48(1.44)	12.12(12.07)	11.25(9.39)	>300	3,05	297, 356, 452	Turuncu
(5BrSAMT)-Cu(ac) ₂ (2/1)	28.69(28.79)	1.48(1.26)	12.54(11.26)	9.65(9.16)	>300	8,9	209, 296, 401	Koyu kırmızı

a = Molar iletkenlik $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

Tablo 8 : Komplekslerin IR Spektrumlarından Seçilmiş Bandlara Ait Değerler (KBr Disk, cm^{-1})

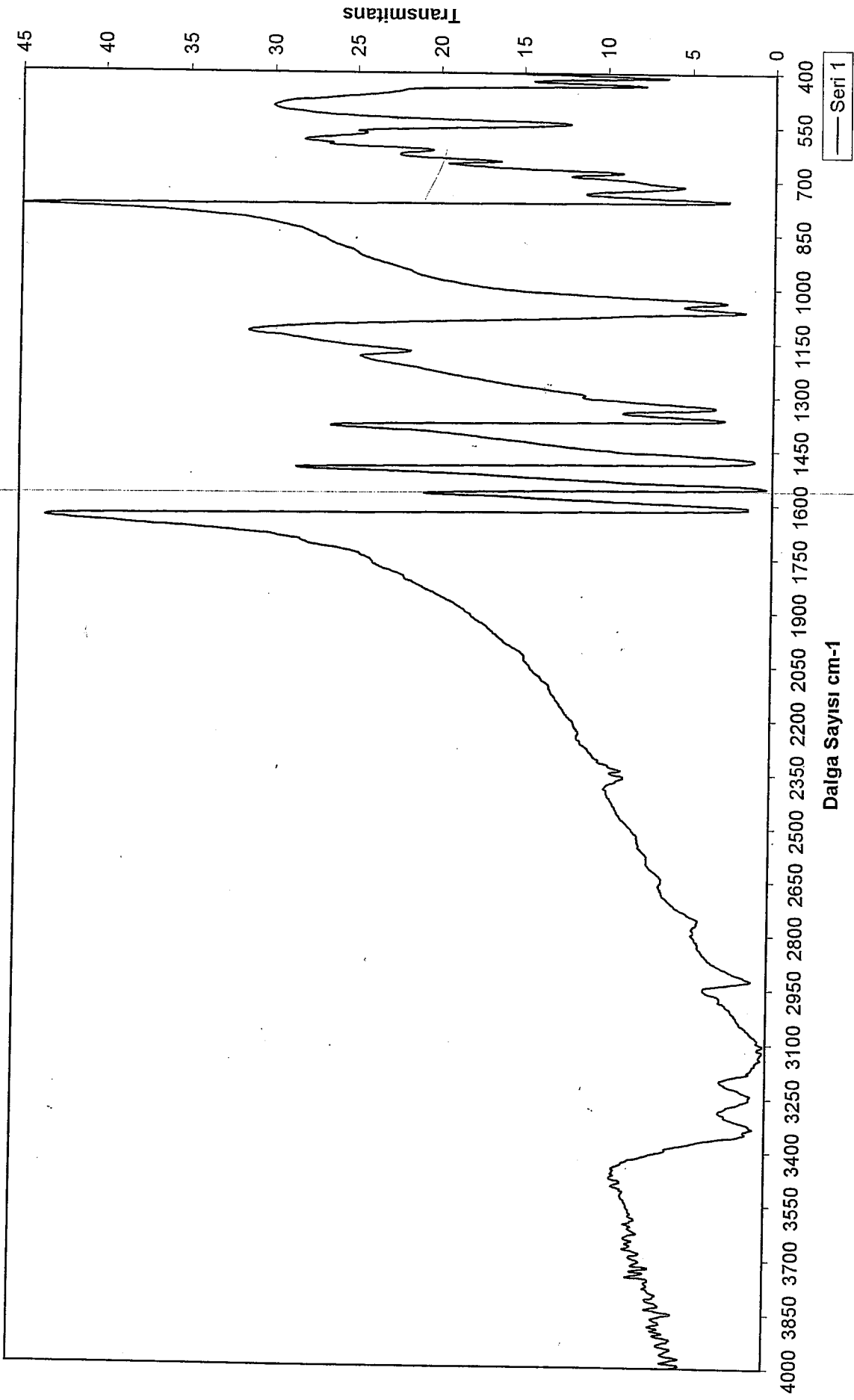
Kompleks	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{min}}$	$\nu(\text{tiyoamid I})$	$\nu(\text{tiyoamid II})$	$\nu(\text{tiyoamid III})$	$\nu(\text{tiyoamid IV})$
(2HNAMT)- Zn(ac) ₂	3453	-	1620	1589	-	1058	Şiddeti oldukça azalmıştır
(2HNAMT)- Cu(ac) ₂	3453	-	1620	1589	-	1042	Şiddeti oldukça azalmıştır
(2H3MBAMT)- Zn(ac) ₂	3434	-	1616	1589	-	1058	Şiddeti oldukça azalmıştır
(2H3MBAMT)- Cu(ac) ₂	3434	-	1616	1589	-	1042	Şiddeti oldukça azalmıştır
(5BrSAMT)- Zn(ac) ₂	3434	-	1620	1597	-	1058	Şiddeti oldukça azalmıştır
(5BrSAMT)- Cu(ac) ₂	3434	-	1620	1597	-	1039	Şiddeti oldukça azalmıştır

Tablo 9 : Ligandların ¹H-NMR verileri

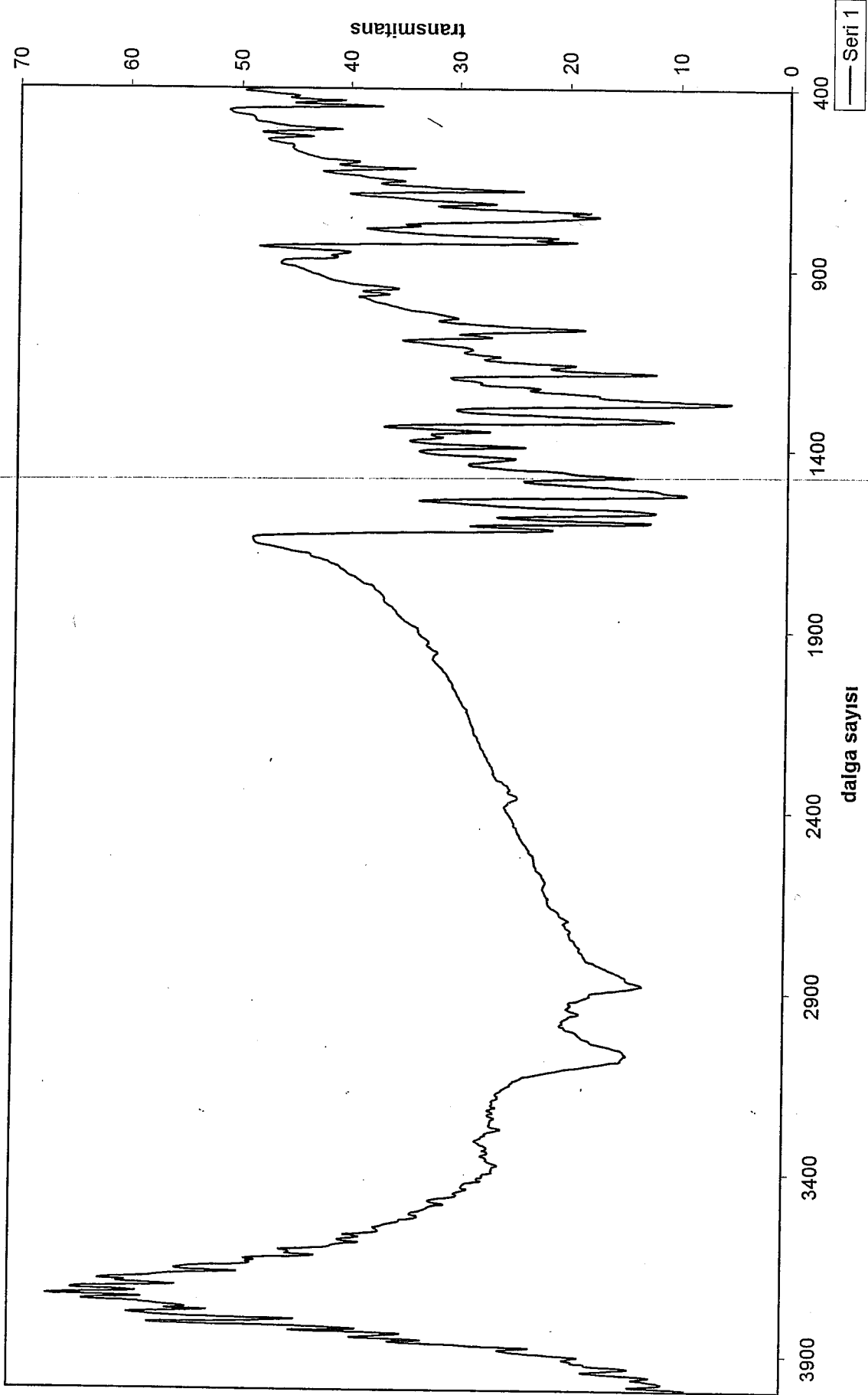
Ligand	Kimyasal Kayma δ (ppm) (DMSO-d ₆)
2HNAMT	7 (s 1H, SH,değişebilir) 7.2 - 8.8 (m 6H, Ar-H) 9.4 (s 1H, CH) 10.8 (s 1H, OH) 14.6 (s 1H, NH, değişebilir)
2H3MBAMT	3.8 (s 1H, OCH ₃) 6.8 - 7.6 (m 1H, Ar-H) 8.8 (s 1H, CH) 10.8 (s 1H, OH) 14.4 (s 1H, NH, değişebilir)
5BrSAMT	6.95 - 8 (m 3H, Ar-H) 8.8 (s 1H, CH) 11.2 (s 1H, OH) 14.5 (s 1H, NH, değişebilir)
IzopBAMT	1.2 (s 6H, CH ₃) 2.98 (m 1H, CH) 7.25 (s 1H, SH,değişebilir) 7.3 - 7.9 (m 1H, Ar-H) 8.6 (s 1H, CH)

Tablo 10 : Komplekslerin ¹H-NMR verileri

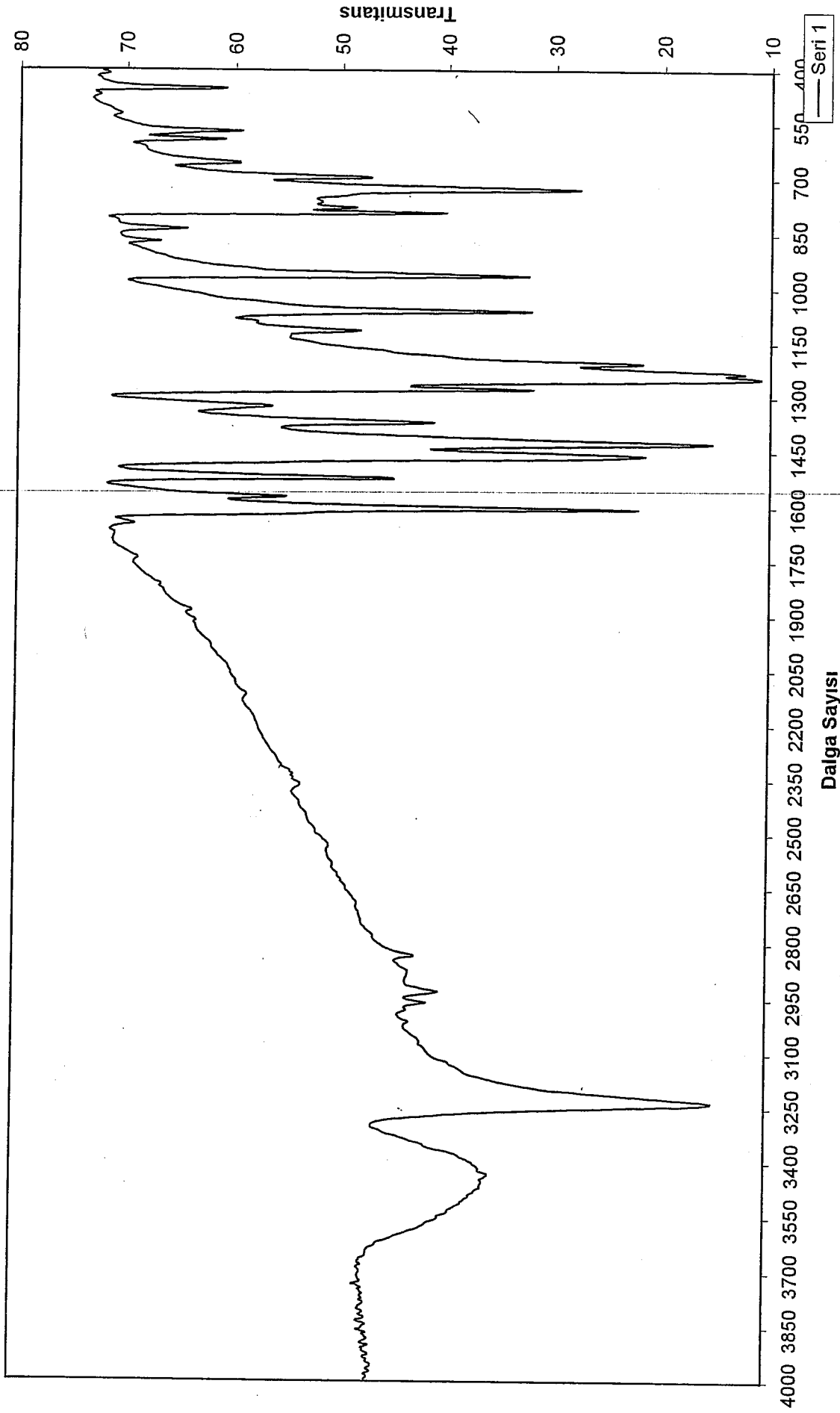
Kompleks	Kimyasal Kayma δ (ppm) (DMSO-d ₆)
(2HNAMT)-Zn(ac) ₂	7.15 - 8.7 (m 6H, Ar-H) 9.4 (s 1H, CH) 10.8 (s 1H, OH)
(2H3MBAMT)-Zn(ac) ₂	3.9 (s 1H, OCH ₃) 6.9 - 7.3 (m 1H, Ar-H) 9.9 (s 1H, CH) 11.1 (s 1H, OH)
(5BrSAMT)-Zn(ac) ₂	6.9 - 7.7 (m 1H, Ar-H) 9.9 (s 1H, CH) 10.9 (s 1H, OH)



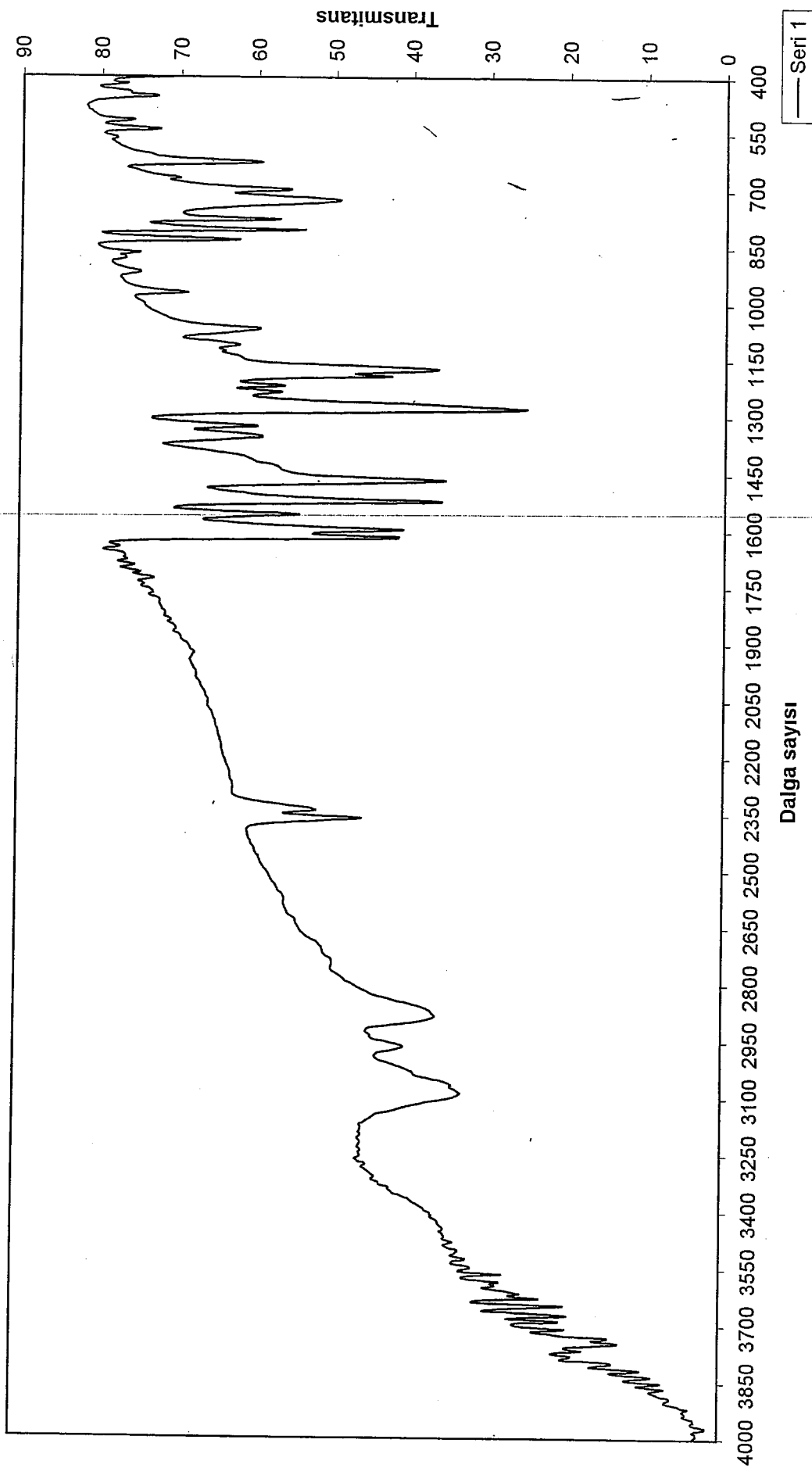
Şekil 19 : AMT'nin IR Spektrumu (KBr)



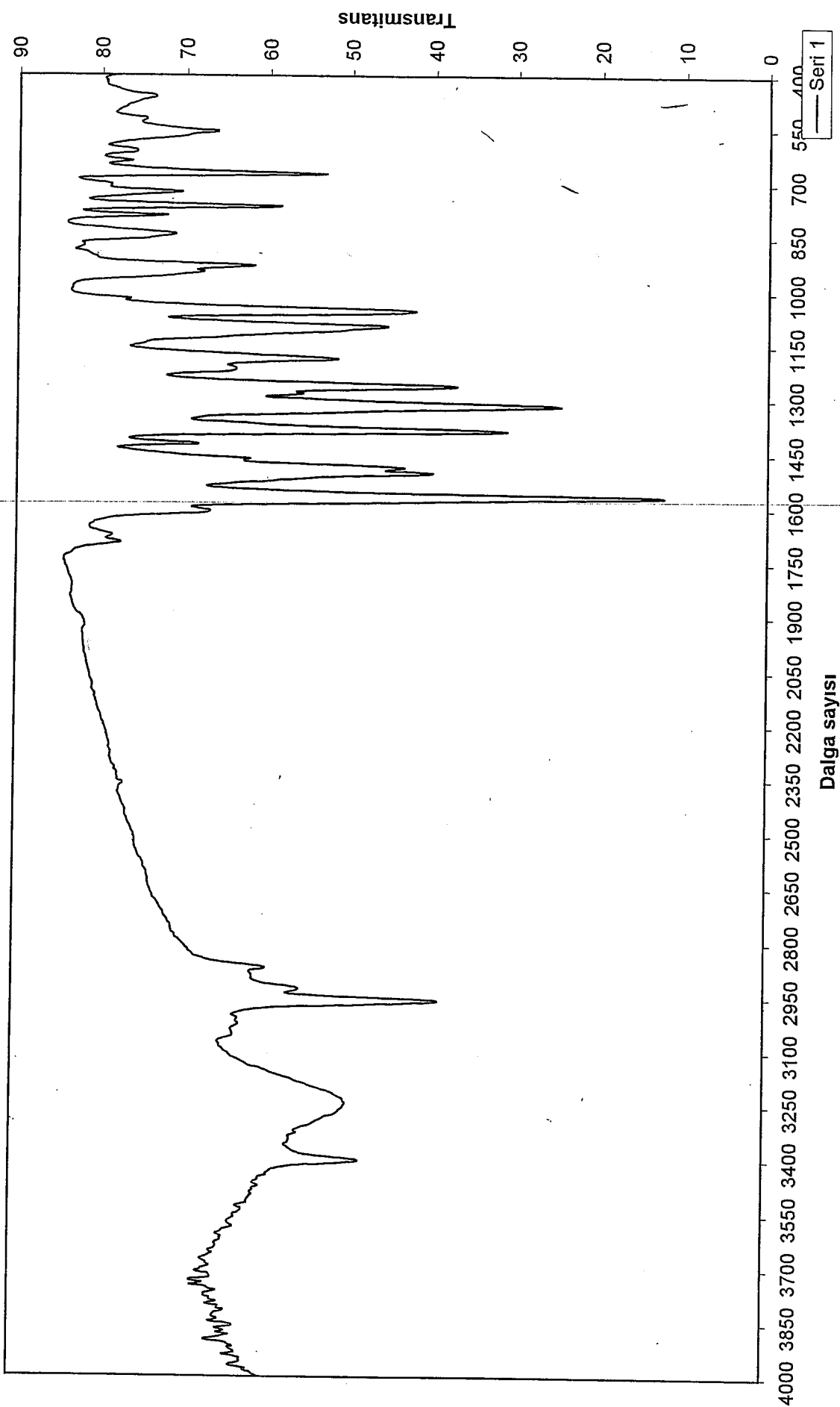
Şekil 20 : 2HNAMT'nin IR Spektrumu (KBr)



Şekil 21 : 2H3MBAMT'nin IR Spektrumu (KBr)



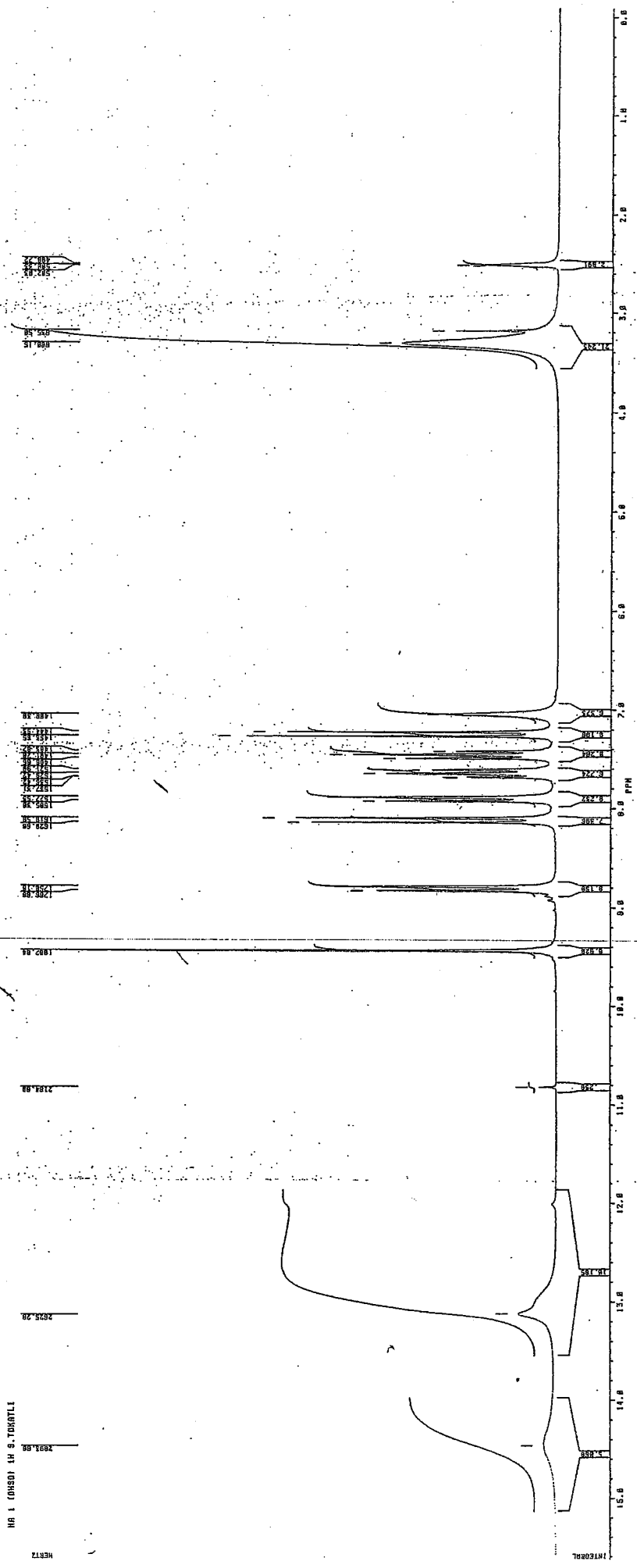
Şekil 22 : 5Br-SAMT'nin IR Spektrumu (KBr)



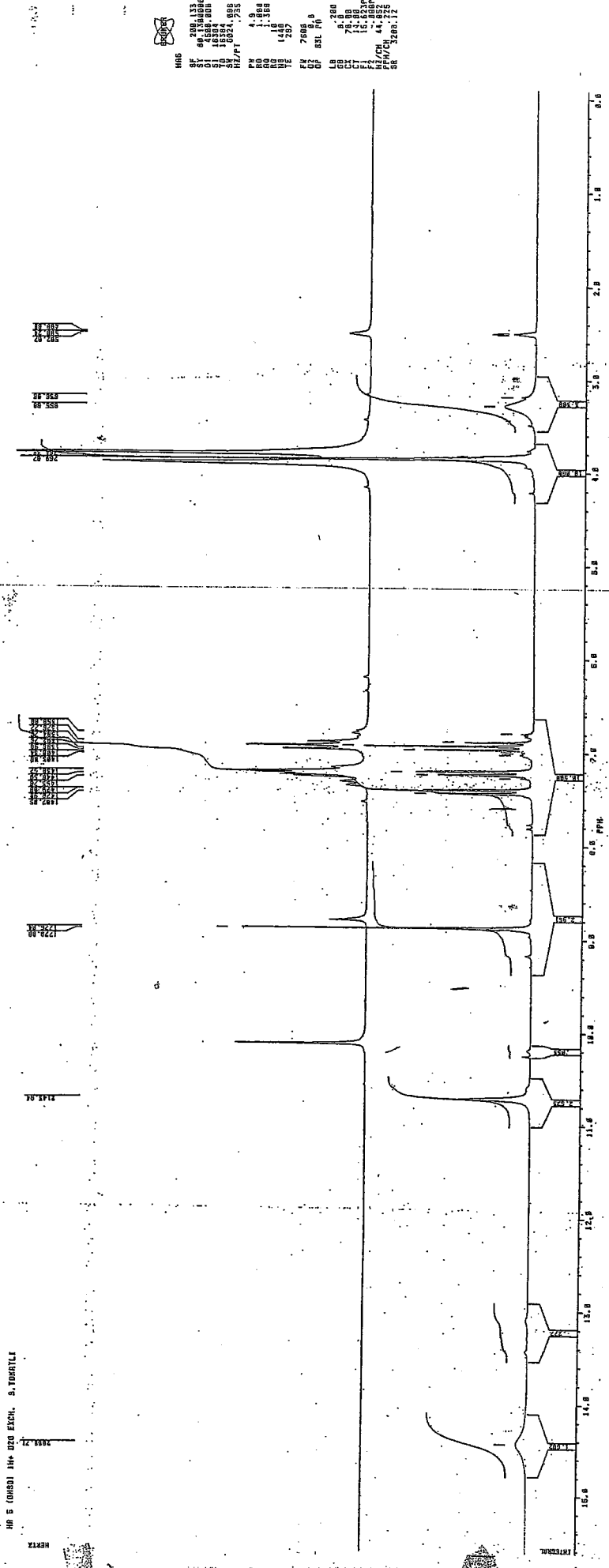
Şekil 23 : 4İzopBAMT'nin IR Spektrumu (KBr)



*H*1
 SF 200.133
 ST 09.10000
 SI 1.00000
 S1 1.00000
 CD 1.00000
 HZ/PT 200
 PW 4.0
 RO 1.000
 RD 1.000
 RS 1.000
 WZ 0.00
 GZ 7000.0
 DP 0.31
 LB 200
 CB 70.0
 CY 24.00
 F1 10.000
 F2 10.000
 HZ/CH 41.500
 SR 1.000000



Şekil 24 : 2HNAMT'in ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 25 : 2H3MBAMT'in ¹H-NMR (D₂O) Spektrumu

Current Data Parameters
 NAME 060503.ozan
 EXPNO 7
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20030506
 Time 9.52
 INSTRUM dry400
 PROBHD 5 mm Multinu
 PULPROG zg30
 TD 32768
 SOLVENT DMSO
 NS 32
 DS 2
 SWH 8223.685 Hz
 FIDRES 0.250957 Hz
 AQ 1.9923444 sec
 RG 574.7
 DW 60.800 usec
 DE 8.00 usec
 TE 300.0 K
 D1 4.0000000 sec

===== CHANNEL f1 =====

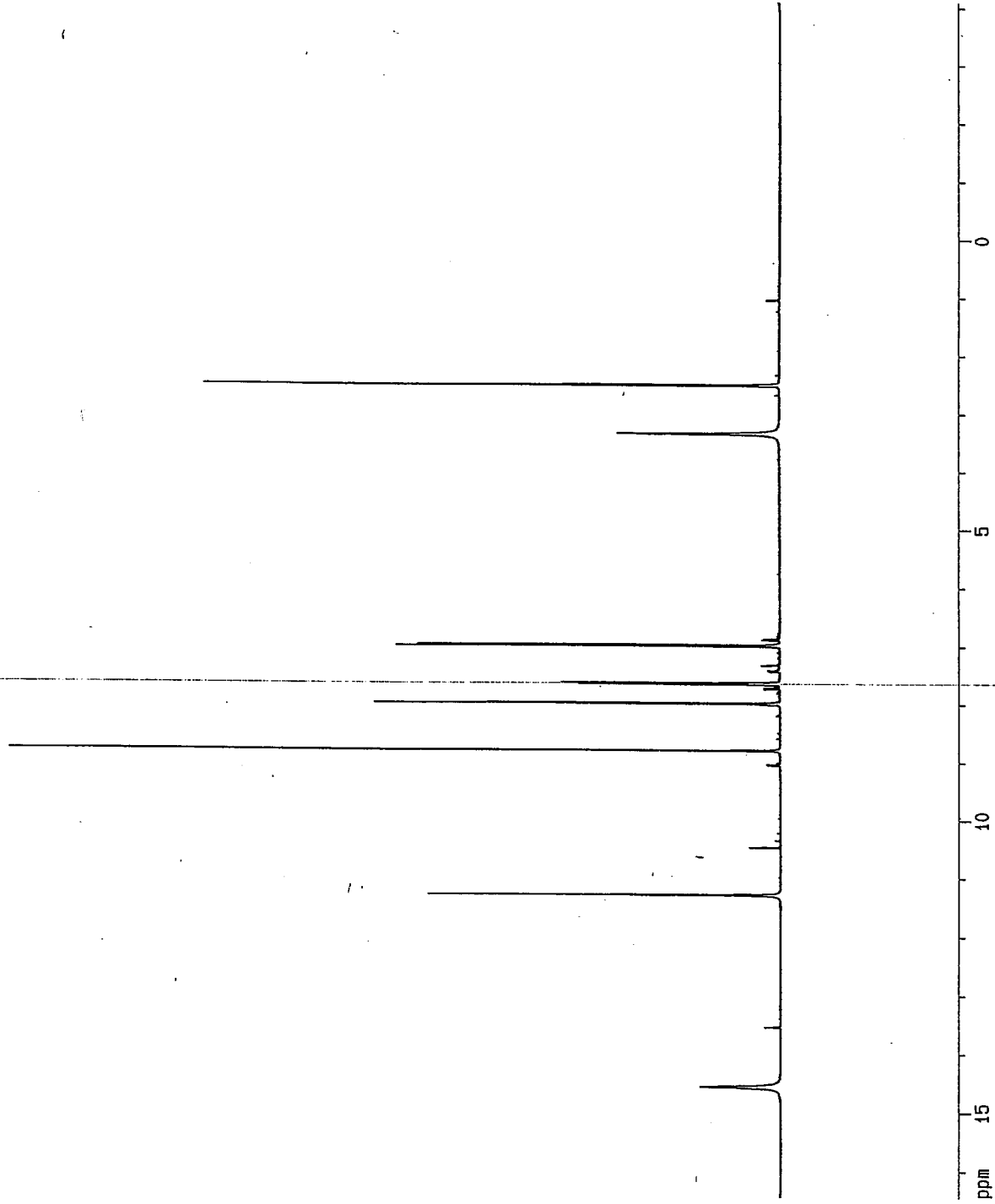
NUC1 1H
 P1 9.10 usec
 PL1 -3.00 dB
 SF01 400.1324710 MHz

F2 - Processing parameters


SI 32768
 SF 400.1300000 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters

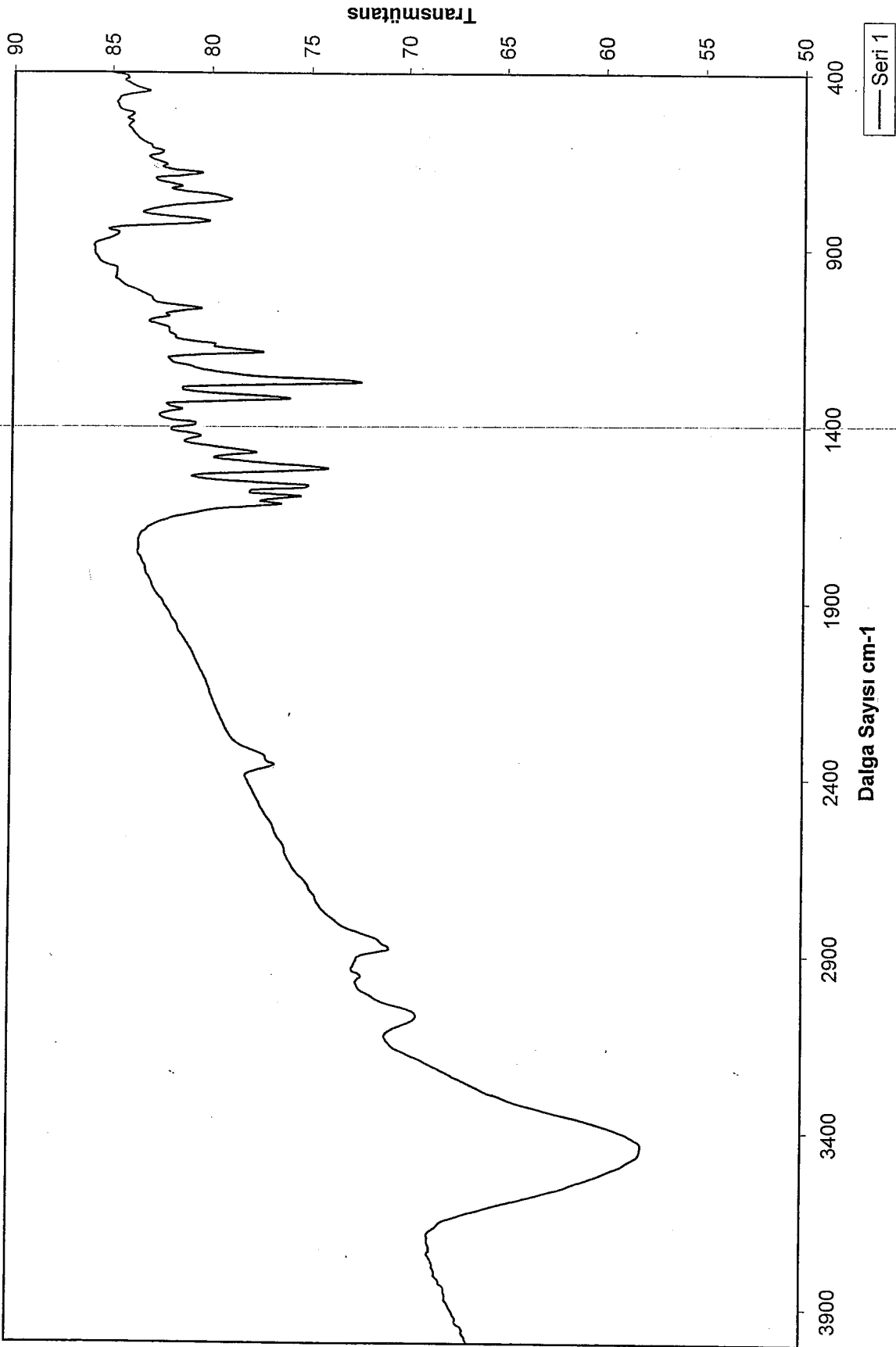
CX 20.00 cm
 F1P 16.452 ppm
 F1 6582.81 Hz
 F2P -4.101 ppm
 F2 -1640.87 Hz
 PPRCM 1.02763 ppm/cm
 HZCM 411.18420 Hz/cm



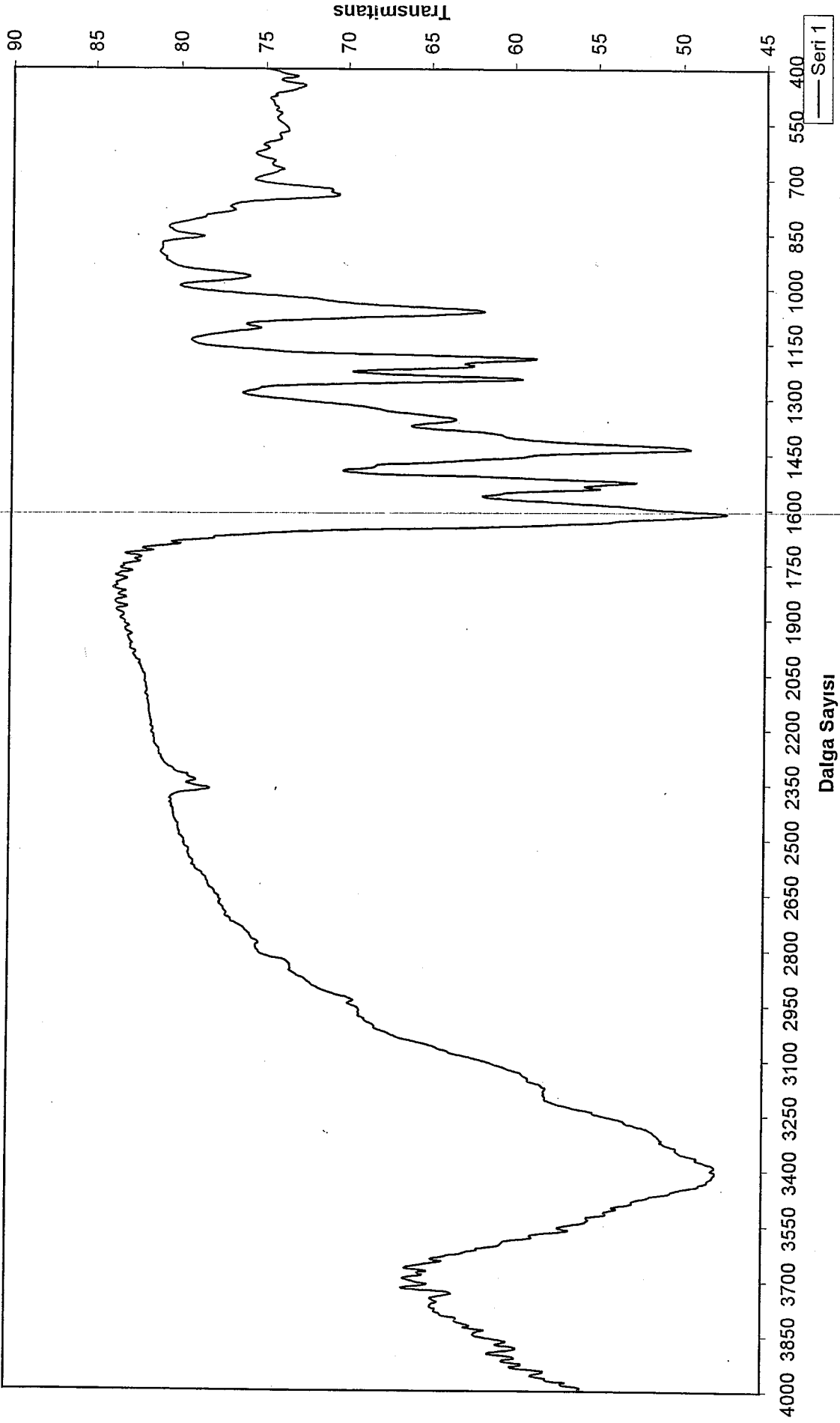
Şekil 27 : 5BrSAMT'in ^1H -NMR Spektrumu (400 MHz)



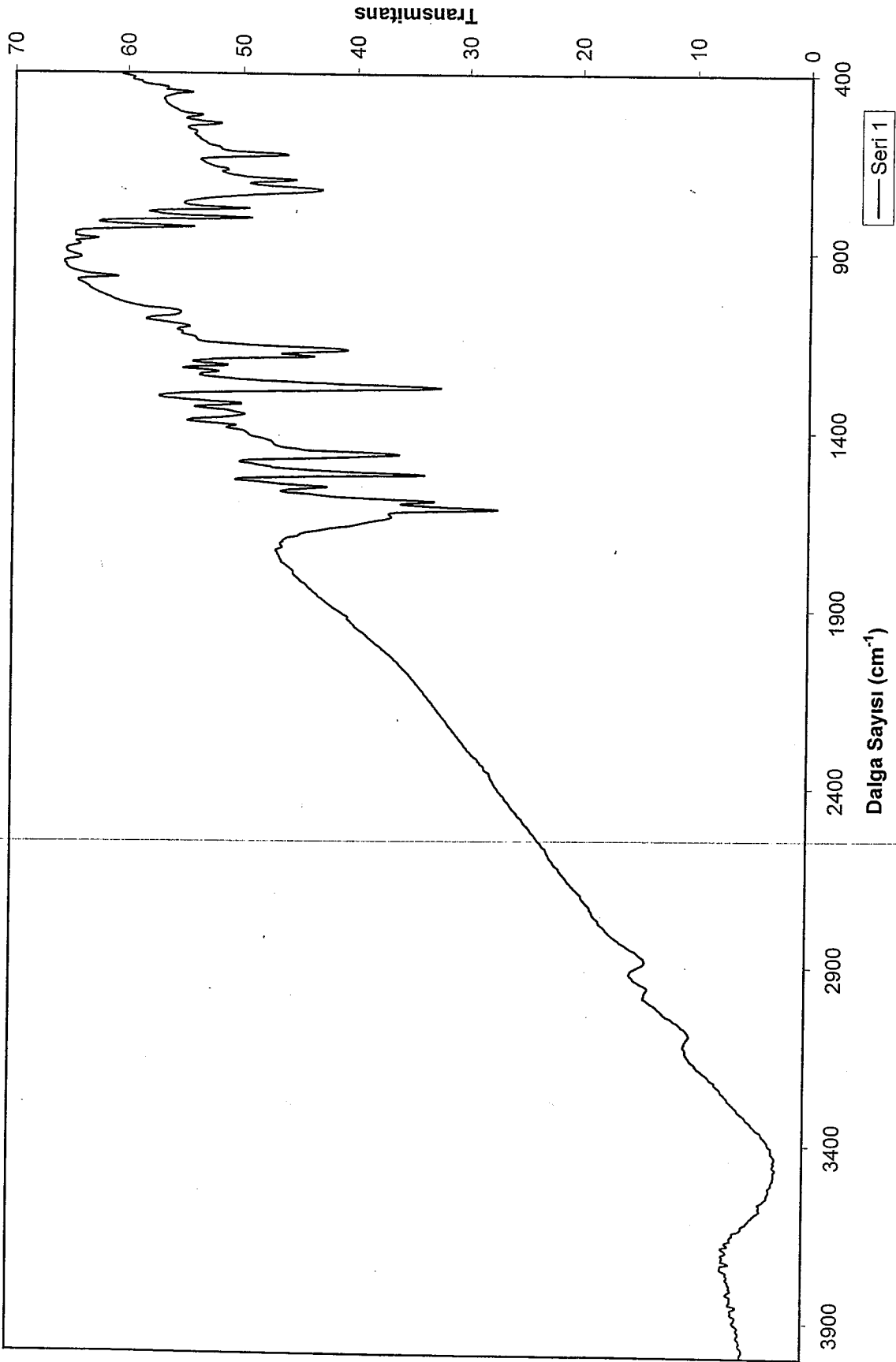
 UR4 4.9
 S1 1.288
 S2 1.358
 S3 1.388
 S4 1.418
 S5 1.448
 S6 1.478
 S7 1.508
 S8 1.538
 S9 1.568
 S10 1.598
 S11 1.628
 S12 1.658
 S13 1.688
 S14 1.718
 S15 1.748
 S16 1.778
 S17 1.808
 S18 1.838
 S19 1.868
 S20 1.898
 S21 1.928
 S22 1.958
 S23 1.988
 S24 2.018
 S25 2.048
 S26 2.078
 S27 2.108
 S28 2.138
 S29 2.168
 S30 2.198
 S31 2.228
 S32 2.258
 S33 2.288
 S34 2.318
 S35 2.348
 S36 2.378
 S37 2.408
 S38 2.438
 S39 2.468
 S40 2.498
 S41 2.528
 S42 2.558
 S43 2.588
 S44 2.618
 S45 2.648
 S46 2.678
 S47 2.708
 S48 2.738
 S49 2.768
 S50 2.798
 S51 2.828
 S52 2.858
 S53 2.888
 S54 2.918
 S55 2.948
 S56 2.978
 S57 3.008
 S58 3.038
 S59 3.068
 S60 3.098
 S61 3.128
 S62 3.158
 S63 3.188
 S64 3.218
 S65 3.248
 S66 3.278
 S67 3.308
 S68 3.338
 S69 3.368
 S70 3.398
 S71 3.428
 S72 3.458
 S73 3.488
 S74 3.518
 S75 3.548
 S76 3.578
 S77 3.608
 S78 3.638
 S79 3.668
 S80 3.698
 S81 3.728
 S82 3.758
 S83 3.788
 S84 3.818
 S85 3.848
 S86 3.878
 S87 3.908
 S88 3.938
 S89 3.968
 S90 3.998
 S91 4.028
 S92 4.058
 S93 4.088
 S94 4.118
 S95 4.148
 S96 4.178
 S97 4.208
 S98 4.238
 S99 4.268
 S100 4.298
 S101 4.328
 S102 4.358
 S103 4.388
 S104 4.418
 S105 4.448
 S106 4.478
 S107 4.508
 S108 4.538
 S109 4.568
 S110 4.598
 S111 4.628
 S112 4.658
 S113 4.688
 S114 4.718
 S115 4.748
 S116 4.778
 S117 4.808
 S118 4.838
 S119 4.868
 S120 4.898
 S121 4.928
 S122 4.958
 S123 4.988
 S124 5.018
 S125 5.048
 S126 5.078
 S127 5.108
 S128 5.138
 S129 5.168
 S130 5.198
 S131 5.228
 S132 5.258
 S133 5.288
 S134 5.318
 S135 5.348
 S136 5.378
 S137 5.408
 S138 5.438
 S139 5.468
 S140 5.498
 S141 5.528
 S142 5.558
 S143 5.588
 S144 5.618
 S145 5.648
 S146 5.678
 S147 5.708
 S148 5.738
 S149 5.768
 S150 5.798
 S151 5.828
 S152 5.858
 S153 5.888
 S154 5.918
 S155 5.948
 S156 5.978
 S157 6.008
 S158 6.038
 S159 6.068
 S160 6.098
 S161 6.128
 S162 6.158
 S163 6.188
 S164 6.218
 S165 6.248
 S166 6.278
 S167 6.308
 S168 6.338
 S169 6.368
 S170 6.398
 S171 6.428
 S172 6.458
 S173 6.488
 S174 6.518
 S175 6.548
 S176 6.578
 S177 6.608
 S178 6.638
 S179 6.668
 S180 6.698
 S181 6.728
 S182 6.758
 S183 6.788
 S184 6.818
 S185 6.848
 S186 6.878
 S187 6.908
 S188 6.938
 S189 6.968
 S190 6.998
 S191 7.028
 S192 7.058
 S193 7.088
 S194 7.118
 S195 7.148
 S196 7.178
 S197 7.208
 S198 7.238
 S199 7.268
 S200 7.298
 S201 7.328
 S202 7.358
 S203 7.388
 S204 7.418
 S205 7.448
 S206 7.478
 S207 7.508
 S208 7.538
 S209 7.568
 S210 7.598
 S211 7.628
 S212 7.658
 S213 7.688
 S214 7.718
 S215 7.748
 S216 7.778
 S217 7.808
 S218 7.838
 S219 7.868
 S220 7.898
 S221 7.928
 S222 7.958
 S223 7.988
 S224 8.018
 S225 8.048
 S226 8.078
 S227 8.108
 S228 8.138
 S229 8.168
 S230 8.198
 S231 8.228
 S232 8.258
 S233 8.288
 S234 8.318
 S235 8.348
 S236 8.378
 S237 8.408
 S238 8.438
 S239 8.468
 S240 8.498
 S241 8.528
 S242 8.558
 S243 8.588
 S244 8.618
 S245 8.648
 S246 8.678
 S247 8.708
 S248 8.738
 S249 8.768
 S250 8.798
 S251 8.828
 S252 8.858
 S253 8.888
 S254 8.918
 S255 8.948
 S256 8.978
 S257 9.008
 S258 9.038
 S259 9.068
 S260 9.098
 S261 9.128
 S262 9.158
 S263 9.188
 S264 9.218
 S265 9.248
 S266 9.278
 S267 9.308
 S268 9.338
 S269 9.368
 S270 9.398
 S271 9.428
 S272 9.458
 S273 9.488
 S274 9.518
 S275 9.548
 S276 9.578
 S277 9.608
 S278 9.638
 S279 9.668
 S280 9.698
 S281 9.728
 S282 9.758
 S283 9.788
 S284 9.818
 S285 9.848
 S286 9.878
 S287 9.908
 S288 9.938
 S289 9.968
 S290 9.998
 S291 10.028
 S292 10.058
 S293 10.088
 S294 10.118
 S295 10.148
 S296 10.178
 S297 10.208
 S298 10.238
 S299 10.268
 S300 10.298
 S301 10.328
 S302 10.358
 S303 10.388
 S304 10.418
 S305 10.448
 S306 10.478
 S307 10.508
 S308 10.538
 S309 10.568
 S310 10.598
 S311 10.628
 S312 10.658
 S313 10.688
 S314 10.718
 S315 10.748
 S316 10.778
 S317 10.808
 S318 10.838
 S319 10.868
 S320 10.898
 S321 10.928
 S322 10.958
 S323 10.988
 S324 11.018
 S325 11.048
 S326 11.078
 S327 11.108
 S328 11.138
 S329 11.168
 S330 11.198
 S331 11.228
 S332 11.258
 S333 11.288
 S334 11.318
 S335 11.348
 S336 11.378
 S337 11.408
 S338 11.438
 S339 11.468
 S340 11.498
 S341 11.528
 S342 11.558
 S343 11.588
 S344 11.618
 S345 11.648
 S346 11.678
 S347 11.708
 S348 11.738
 S349 11.768
 S350 11.798
 S351 11.828
 S352 11.858
 S353 11.888
 S354 11.918
 S355 11.948
 S356 11.978
 S357 12.008
 S358 12.038
 S359 12.068
 S360 12.098
 S361 12.128
 S362 12.158
 S363 12.188
 S364 12.218
 S365 12.248
 S366 12.278
 S367 12.308
 S368 12.338
 S369 12.368
 S370 12.398
 S371 12.428
 S372 12.458
 S373 12.488
 S374 12.518
 S375 12.548
 S376 12.578
 S377 12.608
 S378 12.638
 S379 12.668
 S380 12.698
 S381 12.728
 S382 12.758
 S383 12.788
 S384 12.818
 S385 12.848
 S386 12.878
 S387 12.908
 S388 12.938
 S389 12.968
 S390 12.998
 S391 13.028
 S392 13.058
 S393 13.088
 S394 13.118
 S395 13.148
 S396 13.178
 S397 13.208
 S398 13.238
 S399 13.268
 S400 13.298
 S401 13.328
 S402 13.358
 S403 13.388
 S404 13.418
 S405 13.448
 S406 13.478
 S407 13.508
 S408 13.538
 S409 13.568
 S410 13.598
 S411 13.628
 S412 13.658
 S413 13.688
 S414 13.718
 S415 13.748
 S416 13.778
 S417 13.808
 S418 13.838
 S419 13.868
 S420 13.898
 S421 13.928
 S422 13.958
 S423 13.988
 S424 14.018
 S425 14.048
 S426 14.078
 S427 14.108
 S428 14.138
 S429 14.168
 S430 14.198
 S431 14.228
 S432 14.258
 S433 14.288
 S434 14.318
 S435 14.348
 S436 14.378
 S437 14.408
 S438 14.438
 S439 14.468
 S440 14.498
 S441 14.528
 S442 14.558
 S443 14.588
 S444 14.618
 S445 14.648
 S446 14.678
 S447 14.708
 S448 14.738
 S449 14.768
 S450 14.798
 S451 14.828
 S452 14.858
 S453 14.888
 S454 14.918
 S455 14.948
 S456 14.978
 S457 15.008
 S458 15.038
 S459 15.068
 S460 15.098
 S461 15.128
 S462 15.158
 S463 15.188
 S464 15.218
 S465 15.248
 S466 15.278
 S467 15.308
 S468 15.338
 S469 15.368
 S470 15.398
 S471 15.428
 S472 15.458
 S473 15.488
 S474 15.518
 S475 15.548
 S476 15.578
 S477 15.608
 S478 15.638
 S479 15.668
 S480 15.698
 S481 15.728
 S482 15.758
 S483 15.788
 S484 15.818
 S485 15.848
 S486 15.878
 S487 15.908
 S488 15.938
 S489 15.968
 S490 15.998
 S491 16.028
 S492 16.058
 S493 16.088
 S494 16.118
 S495 16.148
 S496 16.178
 S497 16.208
 S498 16.238
 S499 16.268
 S500 16.298
 S501 16.328
 S502 16.358
 S503 16.388
 S504 16.418
 S505 16.448
 S506 16.478
 S507 16.508
 S508 16.538
 S509 16.568
 S510 16.598
 S511 16.628
 S512 16.658
 S513 16.688
 S514 16.718
 S515 16.748
 S516 16.778
 S517 16.808
 S518 16.838
 S519 16.868
 S520 16.898
 S521 16.928
 S522 16.958
 S523 16.988
 S524 17.018
 S525 17.048
 S526 17.078
 S527 17.108
 S528 17.138
 S529 17.168
 S530 17.198
 S531 17.228
 S532 17.258
 S533 17.288
 S534 17.318
 S535 17.348
 S536 17.378
 S537 17.408
 S538 17.438
 S539 17.468
 S540 17.498
 S541 17.528
 S542 17.558
 S543 17.588
 S544 17.618
 S545 17.648
 S546 17.678
 S547 17.708
 S548 17.738
 S549 17.768
 S550 17.798
 S551 17.828
 S552 17.858
 S553 17.888
 S554 17.918
 S555 17.948
 S556 17.978
 S557 18.008
 S558 18.038
 S559 18.068
 S560 18.098
 S561 18.128
 S562 18.158
 S563 18.188
 S564 18.218
 S565 18.248
 S566 18.278
 S567 18.308
 S568 18.338
 S569 18.368
 S570 18.398
 S571 18.428
 S572 18.458
 S573 18.488
 S574 18.518
 S575 18.548
 S576 18.578
 S577 18.608
 S578 18.638
 S579 18.668
 S580 18.698
 S581 18.728
 S582 18.758
 S583 18.788
 S584 18.818
 S585 18.848
 S586 18.878
 S587 18.908
 S588 18.938
 S589 18.968
 S590 18.998
 S591 19.028
 S592 19.058
 S593 19.088
 S594 19.118
 S595 19.148
 S596 19.178
 S597 19.208
 S598 19.238
 S599 19.268
 S600 19.298
 S601 19.328
 S602 19.358
 S603 19.388
 S604 19.418
 S605 19.448
 S606 19.478
 S607 19.508
 S608 19.538
 S609 19.568
 S610 19.598
 S611 19.628
 S612 19.658
 S613 19.688
 S614 19.718
 S615 19.748
 S616 19.778
 S617 19.808
 S618 19.838
 S619 19.868
 S620 19.898
 S621 19.928
 S622 19.958
 S623 19.988
 S624 20.018
 S625 20.048
 S626 20.078
 S627 20.108
 S628 20.138
 S629 20.168
 S630 20.198
 S631 20.228
 S632 20.258
 S633 20.288
 S634 20.318
 S635 20.348
 S636 20.378
 S637 20.408
 S638 20.438
 S639 20.468
 S640 20.498
 S641 20.528
 S642 20.558
 S643 20.588
 S644 20.618
 S645 20.648
 S646 20.678
 S647 20.708
 S648 20.738
 S649 20.768
 S650 20.798
 S651 20.828
 S652 20.858
 S653 20.888
 S654 20.918
 S655 20.948
 S656 20.978
 S657 21.008
 S658 21.038
 S659 21.068
 S660 21.098
 S661 21.128
 S662 21.158
 S663 21.188
 S664 21.218
 S665 21.248
 S666 21.278
 S667 21.308
 S668 21.338
 S669 21.368
 S670 21.398
 S671 21.428
 S672 21.458
 S673 21.488
 S674 21.518
 S675 21.548
 S676 21.578
 S677 21.608
 S678 21.638
 S679 21.668
 S680 21.698
 S681 21.728
 S682 21.758
 S683 21.788
 S684 21.818
 S685 21.848
 S686 21.878
 S687 21.908
 S688 21.938
 S689 21.968
 S690 21.998
 S691 22.028
 S692 22.058
 S693 22.088
 S694 22.118
 S695 22.148
 S696 22.178
 S697 22.208
 S698 22.238
 S699 22.268
 S700 22.298
 S701 22.328
 S702 22.358
 S703 22.388
 S704 22.418
 S705 22.448
 S706 22.478
 S707 22.508
 S708 22.538
 S709 22.568
 S710 22.598
 S711 22.628
 S712 22.658
 S713 22.688
 S714 22.718
 S715 22.748
 S716 22.778
 S717 22.808
 S718 22.838
 S719 22.868
 S720 22.898
 S721 22.928
 S722 22.958
 S723 22.988
 S724 23.018
 S725 23.048
 S726 23.078
 S727 23.108
 S728 23.138
 S729 23.168
 S730 23.198
 S731 23.228
 S732 23.258
 S733 23.288
 S734 23.318
 S735 23.348
 S736 23.378
 S737 23.408
 S738 23.438
 S739 23.468
 S740 23.498
 S741 23.528
 S742 23.558
 S743 23.588
 S744 23.618
 S745 23.648
 S746 23.678
 S747 23.708
 S748 23.738
 S749 23.768
 S750 23.798
 S751 23.828
 S752 23.858
 S753 23.888
 S754 23.918
 S755 23.948
 S756 23.978
 S757 24.008
 S758 24.038
 S759 24.068
 S760 24.098
 S761 24.128
 S762 24.158
 S763 24.188
 S764 24.218
 S765 24.248
 S766 24.278
 S767 24.308
 S768 24.338
 S769 24.368
 S770 24.398
 S771 24.428
 S772 24.458
 S773 24.488
 S774 24.518
 S775 24.548
 S776 24.578
 S777 24.608
 S778 24.638
 S779 24.668
 S780 24.698
 S781 24.728
 S782 24.758
 S783 24.788
 S784 24.818
 S785 24.848
 S786 24.878
 S787 24.908
 S788 24.938
 S789 24.968
 S790 24.998
 S791 25.028
 S792 25.058
 S793 25.088
 S794 25.118
 S795 25.148
 S796 25.178
 S797 25.208
 S798 25.238
 S799 25.268
 S800 25.298
 S801 25.328
 S802 25.358
 S803 25.388
 S804 25.418
 S805 25.448
 S806 25.478
 S807 25.508
 S808 25.538
 S809 25.568
 S810 25.598
 S811 25.628
 S812 25.658
 S813 25.688
 S814 25.718
 S815 25.748
 S816 25.778
 S817 25.808
 S818 25.838
 S819 25.868
 S820 25.898
 S821 25.928
 S822 25.958
 S823 25.988
 S824 26.018
 S825 26.048
 S826 26.078
 S827 26.108
 S828 26.138
 S829 26.168
 S830 26.198
 S831 26.228
 S832 26.258
 S833 26.288
 S834 26.318
 S835 26.348
 S836 26.378
 S837 26.408
 S838 26.438
 S839 26.468
 S840 26.498
 S841 26.528
 S842 26.558
 S843 26.588
 S844 26.618
 S845 26.648



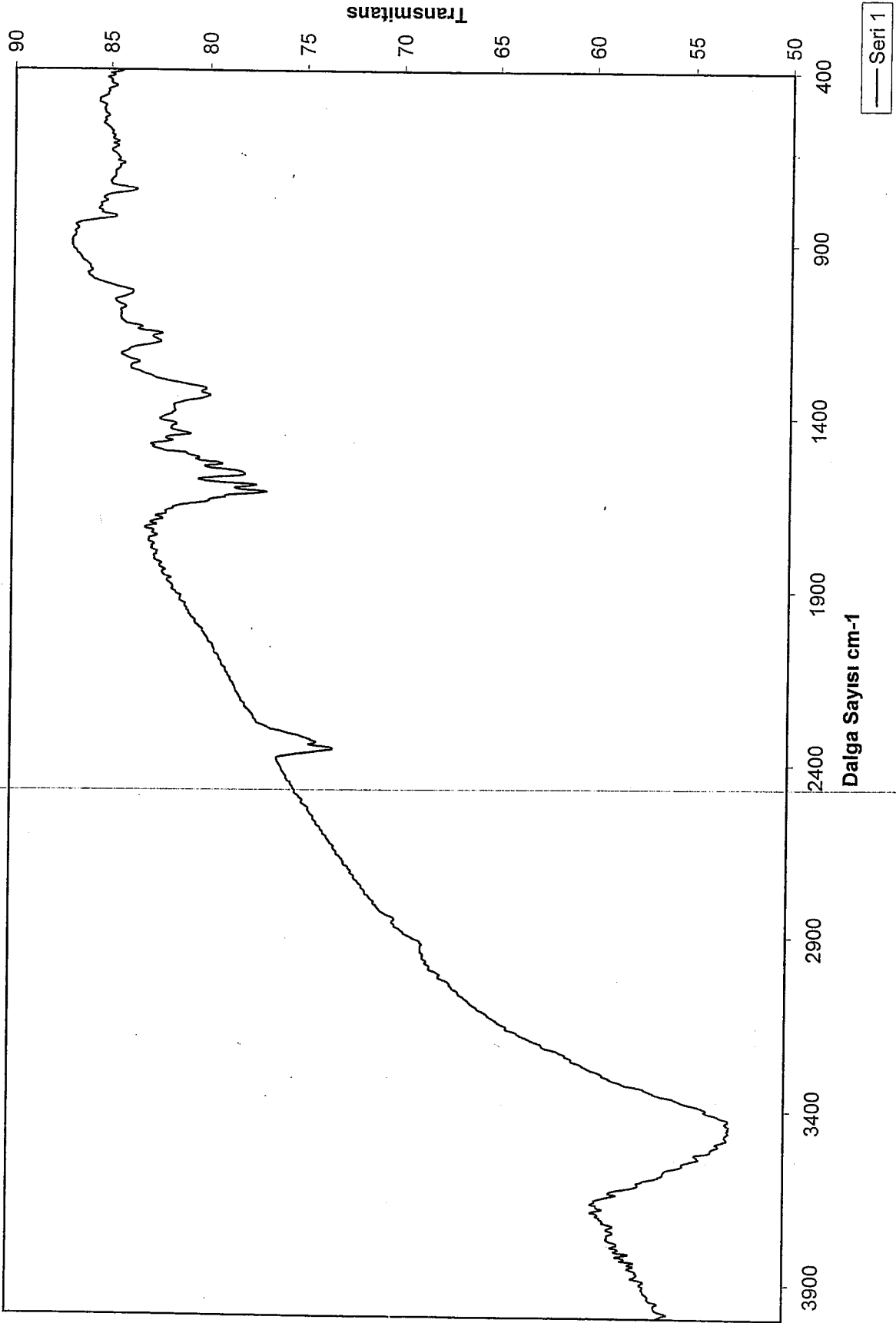
Şekil 29 : Zn₂HNAMT'in IR Spektrumu (KBr)



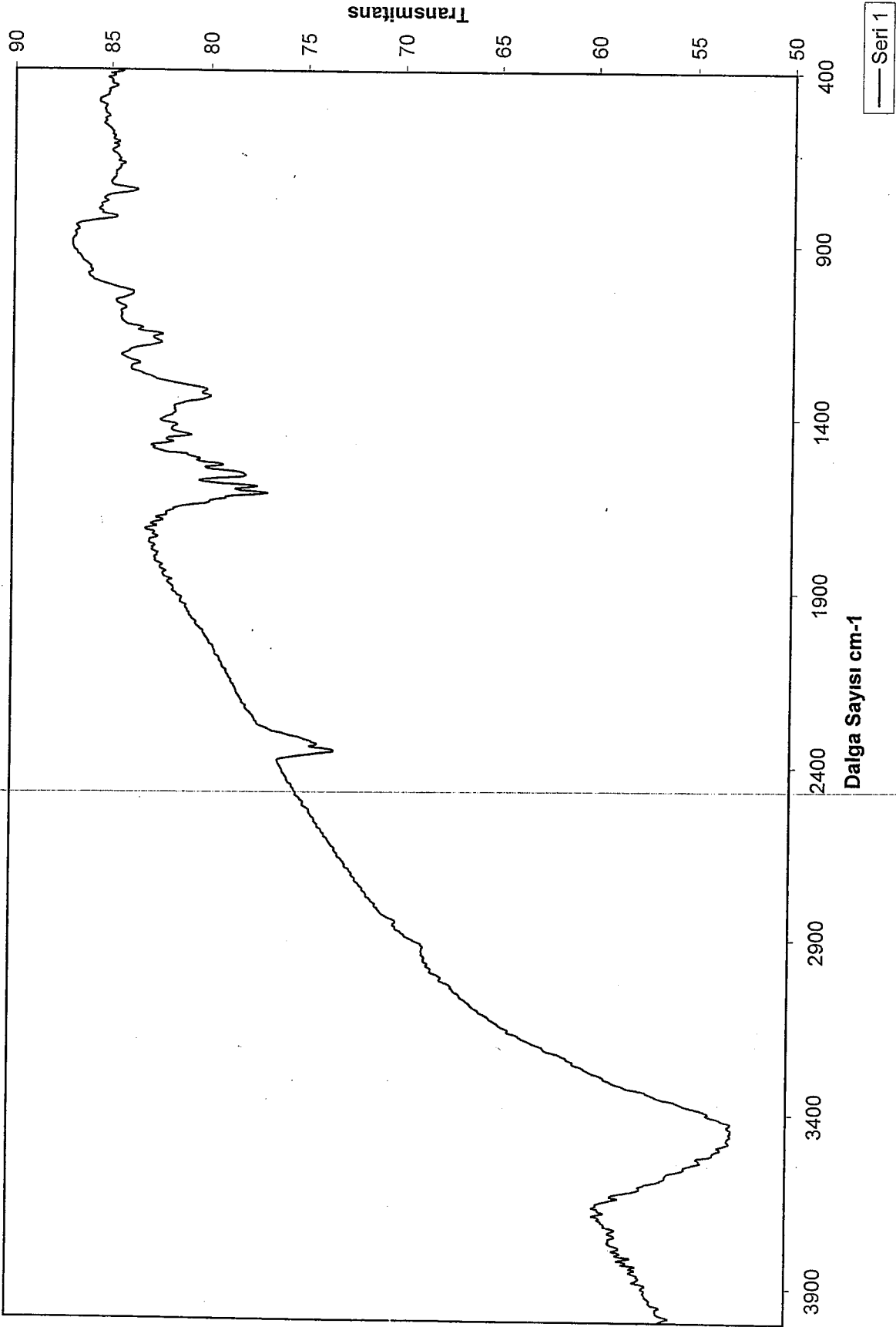
Şekil 30 : Zn₂H₃MBAMT'in IR Spektrumu (KBr)



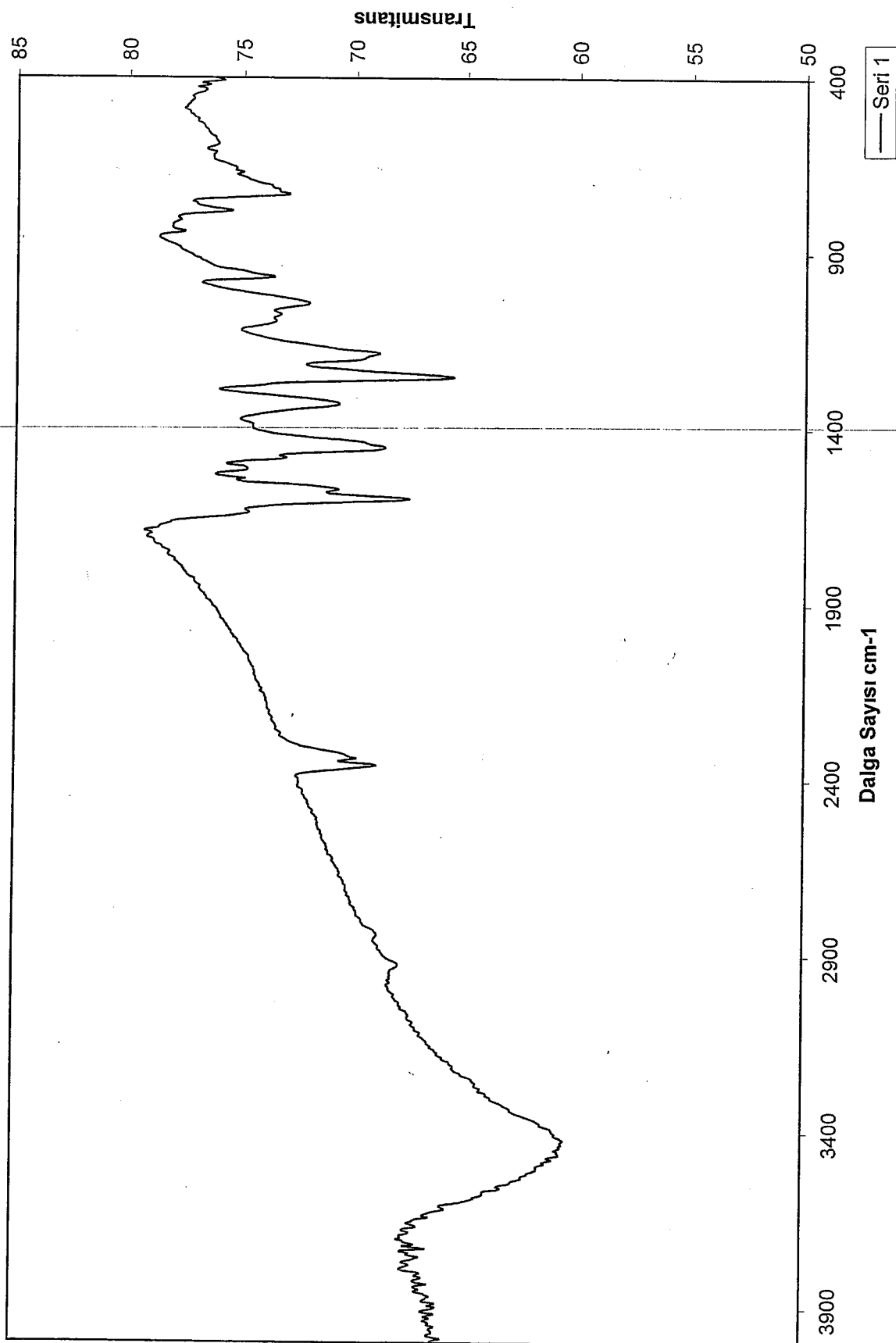
Şekil 31 : Zn₅BrSAMT'nin IR Spektrumu (KBr)



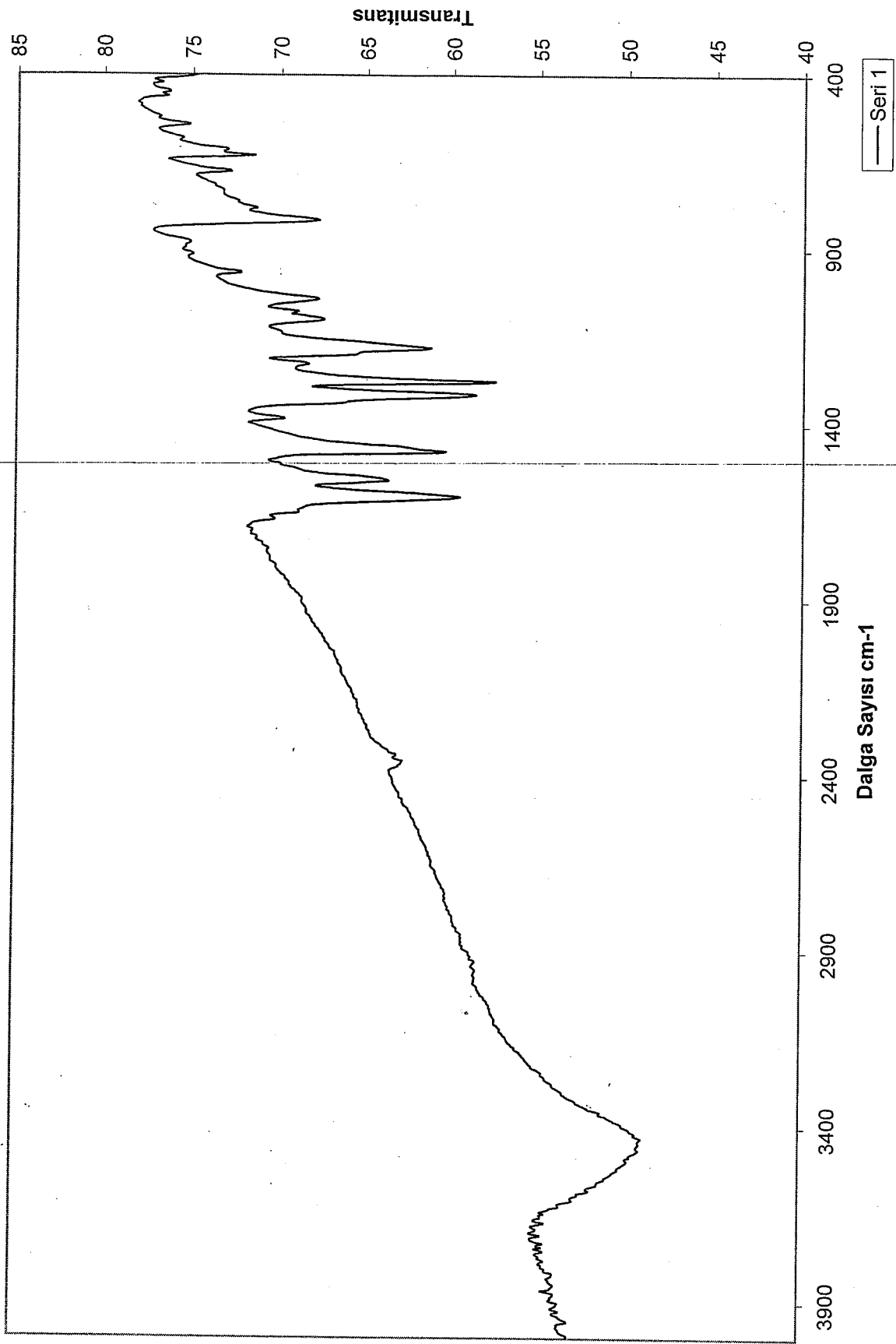
Şekil 32 : Cu₂HNAMT'nin IR Spektrumu (KBr)



Şekil 32 : Cu₂HNAMT'nin IR Spektrumu (KBr)



Şekil 33 : Cu₂H₃MBAMT'nin IR Spektrumu (KBr)

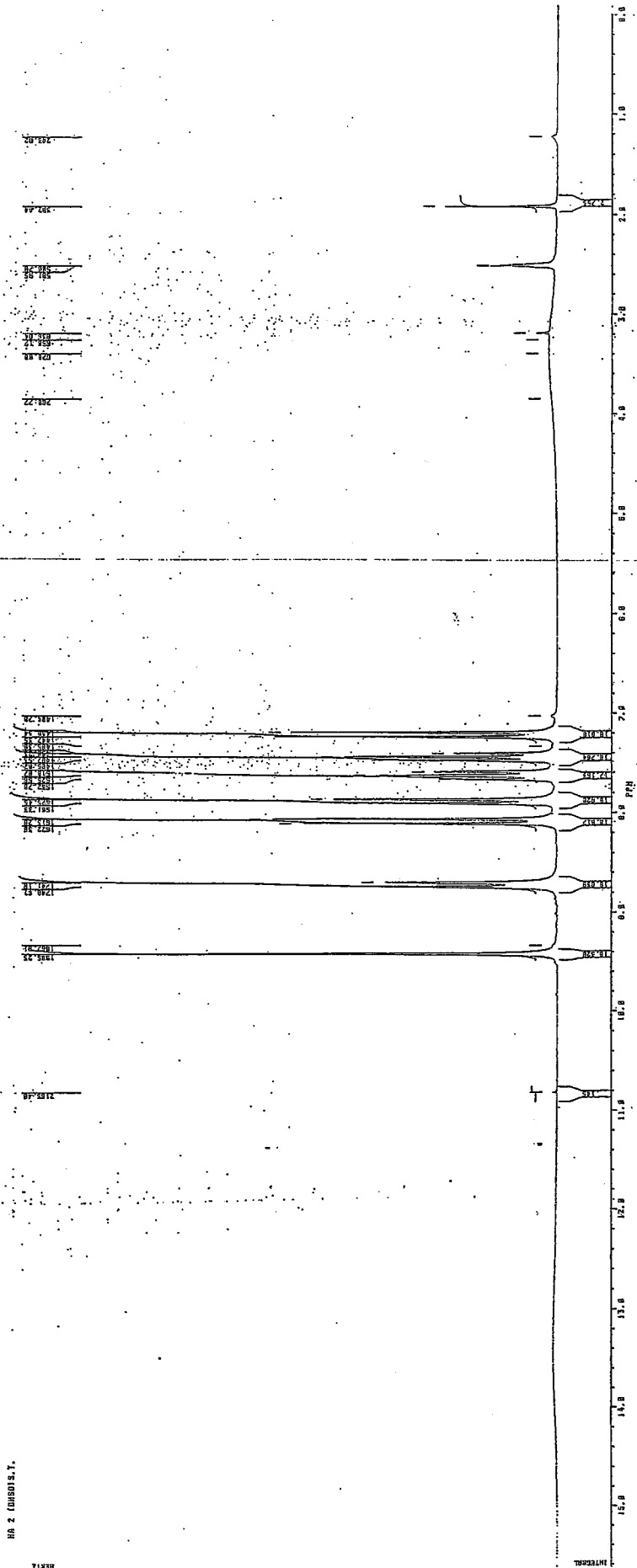


Şekil 34 : Cu₅BrSAMT'nin IR Spektrumu (KBr)

WWS
 SF 208.133
 ST 00.1100000
 SI 10000.000
 SU 10000.000
 SZ/PT 7.55
 SV 1.0
 SW 1.000
 SX 1.000
 SY 1.000
 SZ 1.000
 TA 2.00
 TB 2.00
 TC 2.00
 TD 2.00
 TE 2.00
 TF 2.00
 TG 2.00
 TH 2.00
 TI 2.00
 TJ 2.00
 TK 2.00
 TL 2.00
 TM 2.00
 TN 2.00
 TO 2.00
 TP 2.00
 TQ 2.00
 TR 2.00
 TS 2.00
 TT 2.00
 TU 2.00
 TV 2.00
 TW 2.00
 TX 2.00
 TY 2.00
 TZ 2.00
 UA 2.00
 UB 2.00
 UC 2.00
 UD 2.00
 UE 2.00
 UF 2.00
 UG 2.00
 UH 2.00
 UI 2.00
 UJ 2.00
 UK 2.00
 UL 2.00
 UM 2.00
 UN 2.00
 UO 2.00
 UP 2.00
 UQ 2.00
 UR 2.00
 US 2.00
 UT 2.00
 UY 2.00
 UZ 2.00
 VA 2.00
 VB 2.00
 VC 2.00
 VD 2.00
 VE 2.00
 VF 2.00
 VG 2.00
 VH 2.00
 VI 2.00
 VJ 2.00
 VK 2.00
 VL 2.00
 VM 2.00
 VN 2.00
 VO 2.00
 VP 2.00
 VQ 2.00
 VR 2.00
 VS 2.00
 VT 2.00
 VY 2.00
 VZ 2.00
 WA 2.00
 WB 2.00
 WC 2.00
 WD 2.00
 WE 2.00
 WF 2.00
 WG 2.00
 WH 2.00
 WI 2.00
 WJ 2.00
 WK 2.00
 WL 2.00
 WM 2.00
 WN 2.00
 WO 2.00
 WP 2.00
 WQ 2.00
 WR 2.00
 WS 2.00
 WT 2.00
 WY 2.00
 WZ 2.00
 XA 2.00
 XB 2.00
 XC 2.00
 XD 2.00
 XE 2.00
 XF 2.00
 XG 2.00
 XH 2.00
 XI 2.00
 XJ 2.00
 XK 2.00
 XL 2.00
 XM 2.00
 XN 2.00
 XO 2.00
 XP 2.00
 XQ 2.00
 XR 2.00
 XS 2.00
 XT 2.00
 XY 2.00
 XZ 2.00
 YA 2.00
 YB 2.00
 YC 2.00
 YD 2.00
 YE 2.00
 YF 2.00
 YG 2.00
 YH 2.00
 YI 2.00
 YJ 2.00
 YK 2.00
 YL 2.00
 YM 2.00
 YN 2.00
 YO 2.00
 YP 2.00
 YQ 2.00
 YR 2.00
 YS 2.00
 YT 2.00
 YY 2.00
 YZ 2.00
 ZA 2.00
 ZB 2.00
 ZC 2.00
 ZD 2.00
 ZE 2.00
 ZF 2.00
 ZG 2.00
 ZH 2.00
 ZI 2.00
 ZJ 2.00
 ZK 2.00
 ZL 2.00
 ZM 2.00
 ZN 2.00
 ZO 2.00
 ZP 2.00
 ZQ 2.00
 ZR 2.00
 ZS 2.00
 ZT 2.00
 ZY 2.00
 ZZ 2.00

HA 2 (000000.0)

HERTZ

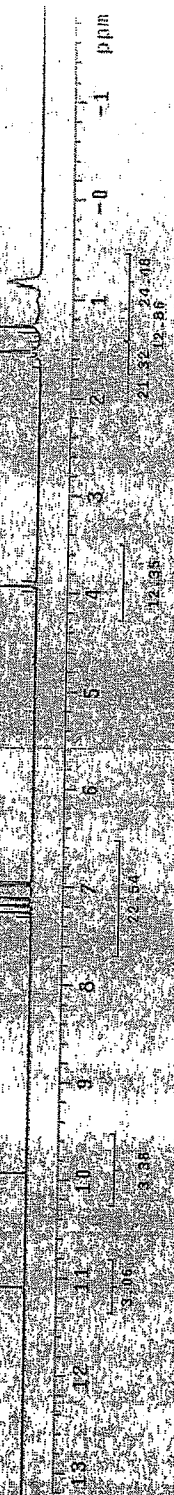


Şekil 35 : Zn₂HNAMT'in ¹H-NMR Spektrumu

```

S8
0305182100
NAME: 354016
DATE: Aug 2006
SOLVENT: CDCl3
PROC: cdc13
FILE: ACQUISITION
EW: 6383.8
AQ: 1.005
RG: 32788
AS: 16
DS: 16
AQ: 1.000
RG: 16
AQ: 16
SF: TRANSMITTED
TO: 399.883
F1: 751.3
F2: 50
F3: 57.850
P1: 0.13
P2: 0
P3: 0
P4: 0
P5: 0
P6: 0
P7: 0
P8: 0
P9: 0
P10: 0
P11: 0
P12: 0
P13: 0
P14: 0
P15: 0
P16: 0
P17: 0
P18: 0
P19: 0
P20: 0
P21: 0
P22: 0
P23: 0
P24: 0
P25: 0
P26: 0
P27: 0
P28: 0
P29: 0
P30: 0
P31: 0
P32: 0
P33: 0
P34: 0
P35: 0
P36: 0
P37: 0
P38: 0
P39: 0
P40: 0
P41: 0
P42: 0
P43: 0
P44: 0
P45: 0
P46: 0
P47: 0
P48: 0
P49: 0
P50: 0
P51: 0
P52: 0
P53: 0
P54: 0
P55: 0
P56: 0
P57: 0
P58: 0
P59: 0
P60: 0
P61: 0
P62: 0
P63: 0
P64: 0
P65: 0
P66: 0
P67: 0
P68: 0
P69: 0
P70: 0
P71: 0
P72: 0
P73: 0
P74: 0
P75: 0
P76: 0
P77: 0
P78: 0
P79: 0
P80: 0
P81: 0
P82: 0
P83: 0
P84: 0
P85: 0
P86: 0
P87: 0
P88: 0
P89: 0
P90: 0
P91: 0
P92: 0
P93: 0
P94: 0
P95: 0
P96: 0
P97: 0
P98: 0
P99: 0
P100: 0

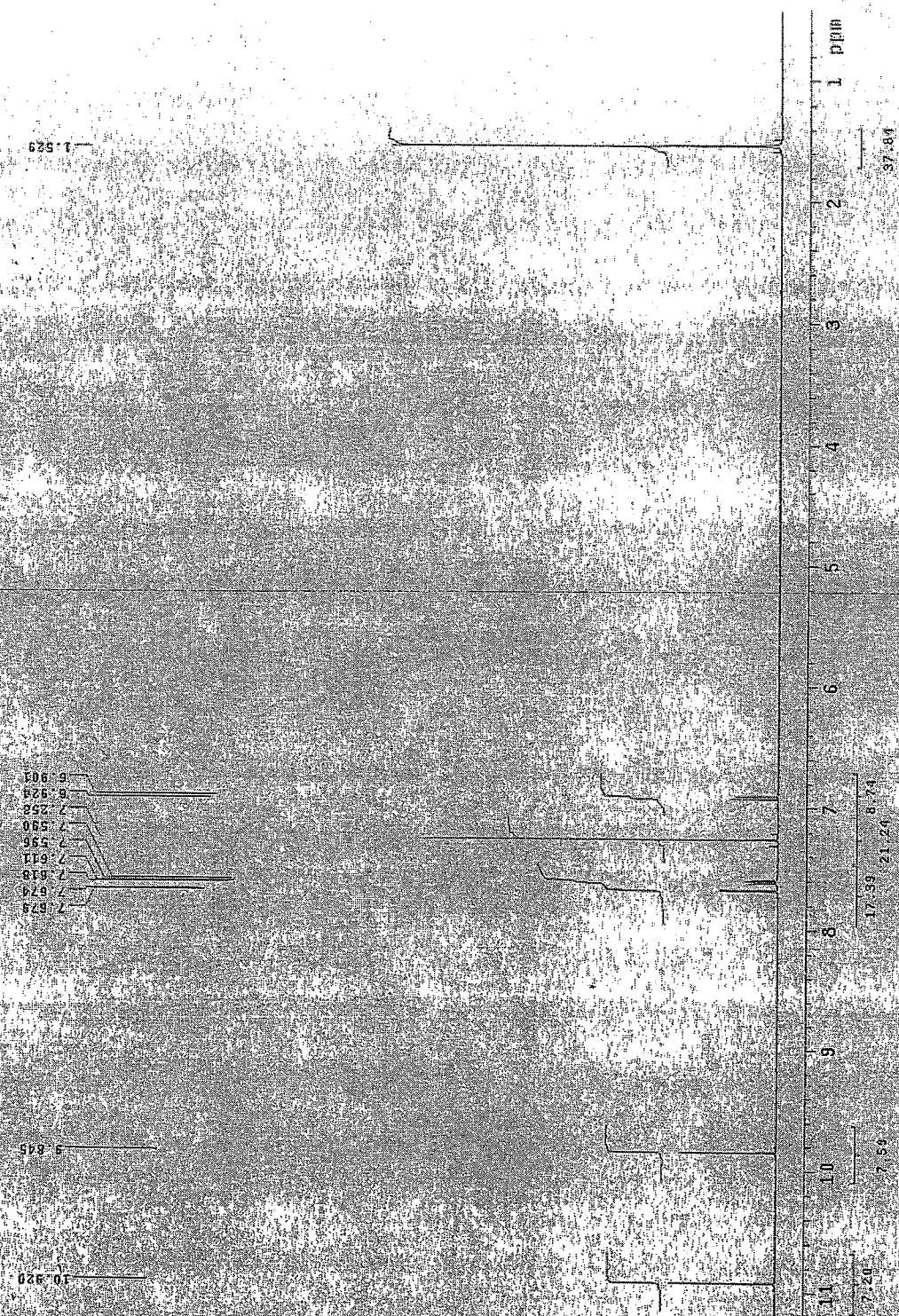
```



Sekil 36 : Zn₂H₃MBAMT* in ¹H-NMR Spektrum

```

ST      exp5 - c2p10
SAMPLE  date Jul 31 2006
solvent  CHCl3
File     ACQUISITION exp5
AV       6385.6
AQ       1.1998
RG       25528
RG       not used
BS       16
AQ       1.000
PT       32
CT       52
TRANSFIR H1
F1F2     389.883
F0F1     431.3
F1F0     60
P1P0     7.650
DECOUPLER G13
IN       0
NUC1     13C
NUC2     1H
P1P0     48
NUC1     131B5
TEMP     30.0
AQ       not used
SOLV     CHCl3
HST     0.015
PV00     15.300
ALFA     20.010
FLAGS   0
IN       0
AP       0
BS       0
PROB     not used
FN       not used
SP       168.5
WD       4627.0
CT1     785.6
FFB     0
CP       48.0
LP       -82.6
PLOT     340
SC       0
VS       833
CH       3
AQ       3
AL     exp5
PT
    
```



Şekil 37 : Zn5BrSAMT'in ¹H-NMR Spektrumu

V TARTIŞMA VE SONUÇ

Çalışmamızda, amino ve merkaptto gruplarını içeren heterosiklik bir bileşik olan 2-Amino-5-merkaptto-1,3,4-tiyadiazol ile oniki değişik aldehit arasında imin türevi sentez reaksiyonu yapıldı. Bunlardan dört tanesi ilk kez olmak üzere reaksiyon şartlarının optimizasyonu ile elde edildi.

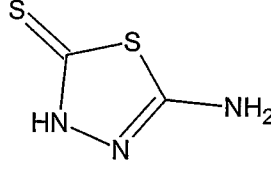
Elde edilen bu dört adet yeni imin ligandının saflığı İTK ile kontrol edildi ve E.N.'ları ölçüldü. Yapıları elementel analiz, IR, ¹H-NMR spektrumları ile aydınlatıldı.

2HNAMT, 2H3MBAMT, 5BrSAMT, 4IzopBAMT ligandlarının Zn(CH₃COO)₂.2H₂O ve Cu(CH₃COO)₂.H₂O tuzları ile kompleksleri izole edildi.

Çalışmamızda elde edilen katı komplekslerin yapıları, elementel analiz, IR, ¹H-NMR, UV-Görünür Alan, atomik absorpsiyon spektrum verileri, magnetik moment ve iletkenlik ölçümleri ile belirlendi ve yapı formülleri önerildi.

V.1 AMT'NİN GENEL ÖZELLİKLERİ

AMT'nin saflığı İTK ve b.n. (247°C) verileri ile test edildi. AMT metil alkol, etil alkolde ve organik çözücülerde soğukta çözünmez, sıcakta çözünür. DMF ve DMSO da çözünür.



5-amino-1,3,4-thiadiazole-2(3H)-thione

Şekil 38 : AMT'nin kimyasal yapısı

AMT'nin IR spektrumunda (Şekil 19) halka dışı $\nu(\text{NH}_2)$ bandı 3130 cm^{-1} ile 3310 cm^{-1} arasında geniş ve yoğun bir şekilde gözlenmektedir. Halkadaki $\nu(\text{NH})$ bandı 2924 cm^{-1} de daha keskin band görülür. Tiyadiazol halkasının w-halka titreşim bandı 1500 cm^{-1} 'de keskin ve kuvvetli bir band olarak görülür. $2700\text{--}3150 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki alanda orta şiddetteki bandlar moleküller arası hidrojen köprülerine ithaf edilir [3]. $\nu(\text{C}=\text{S})$ bandı 1161 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Tiyol formuna ithaf edilen $\nu(-\text{SH})$ bandları ise belirgin değildir.

V.2 LİGANDLARIN GENEL ÖZELLİKLERİ

V.2.1 2HNAMT'in Genel Özellikleri

2HNAMT, Naftaldehit ve AMT'nin 1/1 oranında kondensasyonundan %65–70 verimle koyu turuncu renkte kristalize ürün olarak elde edildi. Elde edilen imin bileşiğinin bozunma sıcaklığı 259°C 'dir. Çalışmamızda ilk sentez edilen 2HNAMT; metil alkol, aseton, THF, DMF ve DMSO'da çözünmekte, suda çözünmemektedir.

V.2.2 2H3MBAMT'nin Genel Özellikleri

2H3MBAMT, 2-Hidroksi-3-metoksibenzaldehit ve AMT'in 1/1 oranında kondensasyonundan %80-85 verimle turuncu renkte kristalize ürün olarak elde edildi. Elde edilen imin bileşiğinin bozunma sıcaklığı 256°C 'dir. Çalışmamızda ilk sentez edilen 2H3MBAMT; metil alkol, aseton, THF, DMF ve DMSO'da çözünmekte suda çözünmemektedir.

V.2.3 5BrSAMT'nin Genel Özellikleri

5BrSAMT, 5-BromoSalisilaldehit ve AMT'in 1/1 oranında kondensasyonundan %65-70 verimle açık sarı renkte kristalize ürün olarak elde edildi. Elde edilen imin bileşiğinin bozunma aralığı 257-259°C'dir. Çalışmamızda ilk sentez edilen 5BrSAMT; metil alkol, aseton, THF, DMF ve DMSO'da çözünmekte, suda çözünmemektedir.

V.2.4 4IzopBAMT'nin Genel Özellikleri

IzopBAMT, 4-Izopropilbenzaldehit ve AMT'in 1/1 oranında kondensasyonundan %65-70 verimle yeşil-sarı renkte elde edildi. Elde edilen imin bileşiğinin bozunma sıcaklığı 243°C'dir. Çalışmamızda ilk kez sentez edilen IzopBAMT; metil alkol, aseton, THF, DMF ve DMSO'da çözünmekte suda çözünmemektedir.

V.3 LİGANDLARIN SPEKTRUM VERİLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

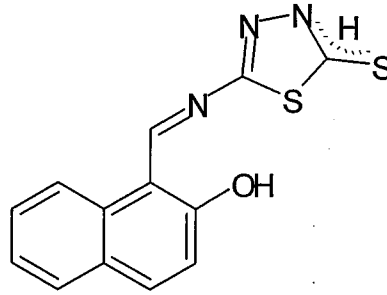
V.3.1 2HNAMT'nin Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi

2HNAMT'nin IR spektrumu Şekil 20'de verilmiştir. İmin azotu ile hidroksil iyonu arasında keto – enol tautomerisi nedeni ile 3450 – 3500 cm^{-1} bölgesinde fenolik OH grubu bandı görülmemektedir. AMT'de 3100-3300 cm^{-1} arasında gözlenen halkaya bağlı $\nu(-\text{NH}_2)$ grubundan kaynaklanan bandlar imin bileşiği oluşumu nedeniyle gözlenmemektedir. 3087 cm^{-1} de orta şiddetli karakteristik $\nu(\text{NH})$ bandı görülür. 1620 cm^{-1} 'deki keskin band merkezi imin $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imin}}$ titreşimine; 1601 cm^{-1} 'deki band $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{halka}}$ titreşimine karşılık gelir (tiyoamid I). 1424 cm^{-1} 'deki keskin band karakteristik tiyadiazol w-halka titreşiminden kaynaklanır. 1393, 1069 cm^{-1} 'de gözlenen keskin bandlar, tiyoamid II ve tiyoamid III bandlarıdır. $\nu(\text{C}=\text{S})$ titreşim bandı 815 cm^{-1} 'de gözlenmektedir (tiyoamid IV). 2400 – 2600 cm^{-1} arasındaki alanda band gözlenmemesi ligandın tiyon yapısını destekler.

2HNAMT'in DMSO- d_6 içindeki (TMS referans) $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 24) Tiyadiazol halkasına bağlı tiyon kükürdü ile halka içi azot atomu arasındaki tiyon-tiyol tautomerisinin bir sonucu olarak $\delta 7,0$ ppm'de gözlenen singlet band SH protonuna atfedilmektedir. Spektrumda ayrıca NH protonuna ait küçük ve geniş bir band $\delta 14,6$ ppm'de gözlenmektedir. Bu durum aynı protonun geçiş halini göstermektedir.

Naftaldehitten kaynaklanan aromatik CH protonları (6H) δ 7,2 – 8,8 ppm arasında gözlenmektedir. İmin protonuna (HC=N) ait band singlet olarak δ 9,4 ppm'de gözlenmektedir (δ 10,8 ppm'de çok küçük bir band olarak gözlenen OH protonu yine aynı çözücüde başka bir cihazla (400 Mhertz) çekildiğinde δ 10,8 ppm'de belirgin bir şekilde gözlenmektedir. SH protonu ise gözlenmemekte ve NH protonu δ 14.6 ppm'de çok net bir şekilde tek proton olarak gözlenmektedir. Bu da tiyon– tiyol tautomerisinin bir göstergesidir.][3,33,50,51,52].

Tüm analiz verilerine göre ligandın yapısı için aşağıdaki formül önerilmektedir.



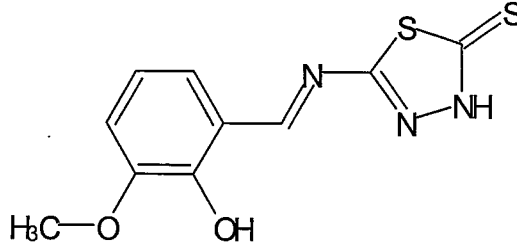
Şekil 39 : 2HNAMT

V.3.2 2H3MBAMT'in Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi

2H3MBAMT'nin IR spektrumu Şekil 21'de verilmiştir. 3434 cm^{-1} deki geniş band fenolik OH grubu gerilme titreşimine aittir. AMT'de $3100\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenen halkaya bağlı $\nu(-\text{NH}_2)$ grubundan kaynaklanan bandlar imin bileşiği oluşumu nedeniyle gözlenmemektedir. 3237 cm^{-1} de orta şiddette karakteristik $\nu(\text{NH})$ bandı görülür. $2960\text{--}2825\text{ cm}^{-1}$ de metoksi grubundan kaynaklanan orta şiddette alifatik $\nu(\text{C-H})$ titreşim bandları görülür. 1616 cm^{-1} deki keskin band merkezi imin $\nu(\text{C=N})_{\text{imin}}$ titreşimine; 1605 cm^{-1} deki band ise, $\nu(\text{C=N})_{\text{halka}}$ titreşimine karşılık gelir (Tiyamid I). 1458 cm^{-1} deki keskin band karakteristik tiyadiazol w-halka titreşiminden kaynaklanır. $1374, 1066\text{ cm}^{-1}$ de gözlenen keskin bandlar, Tiyamid II ve Tiyamid III bandlarıdır. $\nu(\text{C=S})$ titreşim bandı (Tiyamid IV) 792 cm^{-1} de gözlenmektedir. $2400\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$ arasındaki alanda band gözlenmemesi tiyon yapısını destekler.

2H3MBAMT'nin DMSO-d₆ içindeki (TMS referans) ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 25) δ3,8 ppm'deki singlet band metoksi grubundaki CH protonlarına aittir. δ6,8-7,6 ppm'deki multiplet band benzen halkasındaki aromatik CH protonlarına karşılık gelmektedir. İmin protonu (HC=N) δ8,8 ppm'de gözlenir. δ10,8 ppm'deki singlet OH ve δ14.4 ppm'deki singlet ise halkadaki NH protonuna aittir (her ikisi de değişebilir özelliktedir). SH protonunun gözlenmeyişi ligandın tiyon formunda olduğunu gösterir[3,33,50,51,52].

Tüm analiz verilerine göre ligandın yapısı için aşağıdaki formül önerilmektedir.



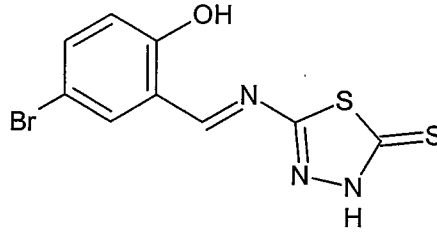
Şekil 40 : 2H3MBAMT

V.3.3 5BrSAMT'in Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi

5BrSAMT'nin IR spektrumu Şekil 22'de verilmiştir. İmin azotu ile hidroksil iyonu arasında keto – enol tautomerisi nedeni ile 3450 – 3500 cm⁻¹ bölgesinde fenolik OH grubu bandı net olarak görülmemektedir. AMT'de 3100-3300 cm⁻¹ arasında gözlenen halkaya bağlı ν(-NH₂) grubundan kaynaklanan bandlar imin bileşiği oluşumu nedeniyle gözlenmemektedir. 3095 cm⁻¹ de şiddetli karakteristik ν(NH) bandı görülür. 1620 cm⁻¹'deki keskin band merkezi imin ν(C=N)_{imin} titreşimine; 1601 cm⁻¹ tiyoamid I,ν(C=N) halka titreşimine karşılık gelir . 1466 cm⁻¹'deki keskin band karakteristik tiyadiazol w-halka titreşiminden kaynaklanır. 1358, 1069 cm⁻¹'de gözlenen keskin bandlar, II ve III ν(tiyoamid bandları)'dır. Tiyoamid IV, ν(C=S) titreşim bandı 804 cm⁻¹'de gözlenmektedir. 2400 – 2600 cm⁻¹ arasındaki alanda band gözlenmemesi tiyon yapısını destekler.

5BrSAMT'nin DMSO-d₆ içindeki (TMS referans) ¹H-NMR spektrumunda (Tablo 9 ve Şekil 26 ve 27). δ6,95-8 ppm'deki multipler band benzen halkasındaki aromatik CH protonlarına karşılık gelmektedir. AMT'de gözlenen halkaya bağlı v(-NH₂) grubundan kaynaklanan δ7 ppm'deki geniş singlet band, imin bileşiği oluşumu nedeniyle gözlenmemektedir. Buna karşılık imin karbonuna ait proton δ 8,8 ppm'de gözlenir. δ11,2 ppm'deki singlet OH ve δ14.5 ppm'deki singlet ise halkadaki NH protonuna aittir (her ikisi de değişebilir özelliktedir) [3,33,50,5152].

Tüm analiz verilerine göre ligandın yapısı için aşağıdaki formül önerilmiştir.



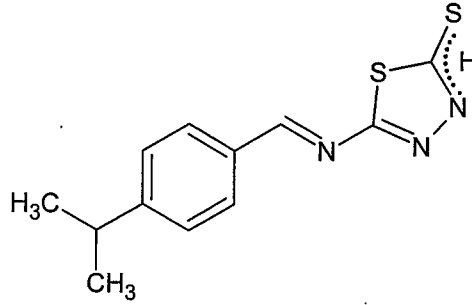
Şekil 41 : 5BrSAMT

V.3.4 4IzopBAMT'in Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi

IzopBAMT'nin IR spektrumu Şekil 23'de verilmiştir. Bileşiğin kızılötesi spektrumunda, 3403 cm⁻¹'de v(NH) gerilmeleri gözlenmektedir. AMT'de 3100-3300 cm⁻¹ arasında gözlenen halkaya bağlı v(-NH₂) grubundan kaynaklanan bandlar imin bileşiği oluşumu nedeniyle gözlenmemektedir. 2960 - 2871cm⁻¹'de alkil gruplarına ait karakteristik titreşim bandları gözlenmektedir. 1612 cm⁻¹'deki keskin band merkezi imin v(C=N)_{imin} titreşimine, 1566 cm⁻¹'deki ise, v(C=N) halka titreşimine karşılık gelir(Tiyoamid I) . 1481 cm⁻¹'deki keskin band karakteristik tiyadiazol w-halka titreşiminden kaynaklanır. 1385, 1054 cm⁻¹'de gözlenen keskin bandlar, II ve III v(tiyoamid bandları)'dır. Tiyoamid IV, v(C=S) titreşim bandı 792 cm⁻¹'de gözlenmektedir. 2400 - 2600 cm⁻¹ arasındaki alanda band gözlenmemesi tiyon yapısını destekler.

IzopBAMT'nin DMSO-d₆ içindeki (TMS referans) ¹H-NMR spektrumunda (Tablo 9 ve Şekil 28) δ1,2 ppm'deki şiddetli multipllet band izopropil grubundaki CH₃ protonlarına, δ2,8 ppm'deki multipllet band ise isopropil grubunun CH protonlarına aittir. AMT'de gözlenen halkaya bağlı v(-NH₂) grubundan kaynaklanan δ7 ppm'deki geniş singlet band, imin bileşiği oluşumu nedeniyle gözlenmemektedir. δ7,25 ppm'deki şiddetli singlet band halkadaki değişebilir SH protonlarına atfedilir. δ7,3-7,9 ppm arasında aromatik halkanın para mevkiinden bölünmesi nedeni ile iki simetrik multipllet band gözlenmelidir. Aynı ayrı toplam dört protona denk düşmekle birlikte bandlardan δ7.3 ppm'tekinin üç proton içerdiği integral değerlerinden görülür. Bunun içinde SH protonundan kaynaklanan kayma değerinin de varolduğu anlaşılmaktadır. İmin karbonuna ait proton ise δ8,6 ppm'de gözlenir. SH protonunun gözlenişi ve NH protonunun gözlenmeyişi ligandın tiyol formunda olduğunu gösterir.

Tüm analiz verilerine göre ligandın IR'de tiyon NMR'da tiyol olan formül yapısı aşağıdaki şekilde önerilmektedir. Ligandların çözelti halinde tiyon – tiyol tautomerisi gösterdiği fakat katı halde tiyon yapısını tercih ettikleri anlaşılmaktadır[3,33,50,51,52].



Şekil 42 : 4İzopBAMT

V.4 KOMPLEKSLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ

V.4.1 2HNAMT Zn(II) Kompleksinin Genel Özellikleri

2HNAMT (L_1) ligandının $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ M/L oranı 1/1 ve 1/2 olacak şekilde reaksiyonu yapıldı. Elementel analiz verilerine göre her iki durumda da metal-ligand oranı 1/2 olan kompleks elde edildi. Kompleksin rengi turuncu ve bozunma sıcaklığı $>300^\circ C$ 'dir. Diamagnetiktir. Nonelektrolit karakter gösterir. Suda ve genel organik çözücülerde iyi çözünmez, DMF ve DMSO'da çözünür. Hava ve neme karşı dayanıklıdır, zamanla renk değişimi gözlenmez.

V.4.2 2HNAMT Cu(II) Kompleksinin Genel Özellikleri

2HNAMT (L_1) ligandının $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ M/L oranı 1/1 ve 1/2 olacak şekilde reaksiyonu yapıldı. Elementel analiz verilerine göre her iki durumda da metal-ligand oranı 1/2 olan kompleks elde edildi. Kompleksin rengi koyu kırmızı ve bozunma sıcaklığı $>300^\circ C$ 'dir. Paramagnetiktir. Nonelektrolit karakter gösterir. Suda ve genel organik çözücülerde iyi çözünmez, DMF ve DMSO'da çözünür. Hava ve neme karşı dayanıklıdır, zamanla renk değişimi gözlenmez.

V.4.3 2H3MBAMT Zn(II) Kompleksinin Genel Özellikleri

2H3MBAMT (L_2) ligandının $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ M/L oranı 1/1 ve 1/2 olacak şekilde reaksiyonu yapıldı. Elementel analiz verilerine göre her iki durumda da metal-ligand oranı 1/2 olan kompleks elde edildi. Kompleksin rengi turuncu ve bozunma sıcaklığı $>300^\circ C$ 'dir. Diamagnetiktir. Nonelektrolit karakter gösterir. Suda ve genel organik çözücülerde iyi çözünmez, DMF ve DMSO'da çözünür. Hava ve neme karşı dayanıklıdır, zamanla renk değişimi gözlenmez.

V.4.4 2H3MBAMT Cu(II) Kompleksinin Genel Özellikleri

2H3MBAMT (L_2) ligandının $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ M/L oranı 1/1 ve 1/2 olacak şekilde reaksiyonu yapıldı. Elementel analiz verilerine göre her iki durumda da metal-ligand oranı 1/2 olan kompleks elde edildi. Kompleksin rengi koyu kırmızı ve bozunma sıcaklığı $>300^\circ C$ 'dir. Paramagnetiktir. Nonelektrolit karakter gösterir. Suda ve genel organik çözücülerde iyi çözünmez, DMF ve DMSO'da çözünür. Hava ve neme karşı dayanıklıdır, zamanla renk değişimi gözlenmez.

V.4.5 5BrSAMT'in Zn(II) Kompleksinin Genel Özellikleri

5BrSAMT(L₃) ligandı Zn(OAc)₂.2H₂O M/L oranı 1/1 ve 1/2 olacak şekilde reaksiyonu yapıldı. Elementel analiz verilerine göre her iki durumda da metal-ligand oranı 1/2 olan kompleks elde edildi. Kompleks turuncu kristaller şeklindedir. Bozunma sıcaklığı >300°C'dir. Havaya ve neme karşı dayanıklıdır. Diamagnetiktir. Nonelektrolit karakter gösterir. Suda, genel organik çözücülerde iyi çözünmez, DMF, DMSO, THF, asetonitril gibi koordine olabilen çözücülerde ise çözünmektedir.

V.4.6 5BrSAMT'in Cu(II) Kompleksinin Genel Özellikleri

5BrSAMT(L₃) ligandı Cu(OAc)₂.H₂O M/L oranı 1/1 ve 1/2 olacak şekilde reaksiyonu yapıldı. Elementel analiz verilerine göre her iki durumda da metal-ligand oranı 1/2 olan kompleks elde edildi. Kompleksin rengi koyu kırmızı ve bozunma sıcaklığı >300°C'dir. Paramagnetiktir Nonelektrolit karakter gösterir. Suda, genel organik çözücülerde iyi çözünmez, DMF, DMSO, THF, asetonitril gibi koordine olabilen çözücülerde ise çözünmektedir.

V.5 KOMPLEKSLERİN SPEKTRUM VERİLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

V.5.1 2HNAMT-Zn(II) Kompleksinin Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi

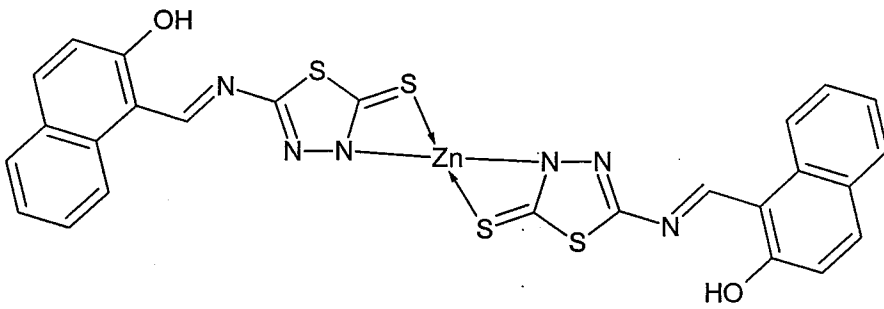
(2HNAMT)-Zn(II) kompleksinin IR spektrumu Şekil 29'da verilmiştir. Fenolik OH grubuna ait band komplekste 3453 cm⁻¹'de geniş ve belirgin bir band halini almıştır. Bu veri OH grubundan bağlanma olmadığına göstergesidir(molekülde hidrate veya koordine su bulunmamaktadır). Aynı zamanda kompleksleşmeyle birlikte imin azotu ile OH grubu arasındaki keto-enol tautomerisinin de kaybolduğu ifade edilebilir. Ligandda 1620 cm⁻¹'de gözlenen merkezi imin $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imin}}$ bandı ve 969 cm⁻¹'de gözlenen merkezi iminin tamamlayıcı bandı komplekste değişikliğe uğramadan kalmıştır. Bu, imin bandının koordinasyona katılmadığı şeklinde yorumlanır. Ligandda 1601 cm⁻¹'de gözlenen keskin Tiyoamid I ($\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{halka}}$) bandı komplekste 1589 cm⁻¹'e kaymıştır, 1393 cm⁻¹'de gözlenen keskin Tiyoamid II bandı ise komplekste kaybolmuştur. 1069 cm⁻¹'de gözlenen tiyoamid III bandı ise 1058 cm⁻¹'e kaymıştır. Tiyoamid IV olarak nitelenen 815 cm⁻¹'deki $\nu(\text{C}=\text{S})$ bandı komplekste oldukça zayıflamıştır. Ayrıca ligandda 3087 cm⁻¹'deki gözlenen karakteristik $\nu(\text{NH})$ bandı da komplekste kaybolmuştur. Bu kompleksleşme ile birlikte NH protonunun kooptuğu şekilde

yorumlanabilir. Dolayısı ile halka dışı kükürt atomundan deprotonasyonla birlikte bağlanma sözkonusudur.

(2HNAMT)-Zn(II) kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (Şekil 35) incelendiğinde aromatik halka piklerinde küçük kaymalar gözlenmektedir. İmin protonunun ($\text{HC}=\text{N}$) herhangi bir değişikliğe uğramadığı görülmektedir. Bu imin azotunun koordinasyona girmedığı şeklinde yorumlanır. Naftalen halkasındaki aromatik CH protonlarına ait multipler band $\delta 7.15\text{-}8.8$ ppm'de aynen gözlenmektedir. $\delta 14.6$ ppm'deki NH protonu kaybolmuştur. Buna bağlı olarak tautomerik SH protonu da gözlenmemektedir. Bu grubun deprotonasyonla birlikte kompleksleşmeye katıldığı şeklinde yorumlanmaktadır (Ligandda $\delta 10.8$ ppm değerinde görülen OH protonuna ait singlet, komplekste de yerini korumaktadır).

Spektroskopik verilere göre imin azotu ve hidroksil oksijeni kompleksleşmeye katılmamıştır. Halka bazlı ve SH protonunun deprotonasyonu ile oluşan (4 no'lu azot atomu ile halka dışı kükürt atomu üzerinden) bir kompleks yapı önerilmektedir [3,33,50,51,52].

Analitik veriler de bu yapıyı desteklemektedir. Kompleksin önerilen açık formülü aşağıda sunulmuştur.



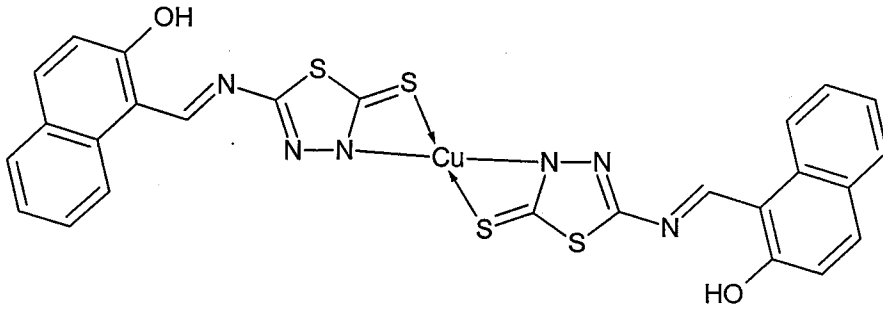
Şekil 43 : 2HNAMT-Zn(II)

V.5.2 2HNAMT-Cu(II) Kompleksinin Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi

(2HNAMT)-Cu(II) kompleksinin IR spektrumu Şekil 32'de verilmiştir. Fenolik OH grubuna ait band komplekste 3453 cm^{-1} 'de geniş ve belirgin bir band halini almıştır. Bu

veri OH grubundan bağlanma olmadığına göstergesidir(molekülde hidrate veya koordine su bulunmamaktadır). Aynı zamanda kompleksleşmeyle birlikte imin azotu ile OH grubu arasındaki keto-enol tautomerisinin de kaybolduğu ifade edilebilir. Ligandda 1620 cm^{-1} 'de gözlenen merkezi imin $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imin}}$ bandı ve 969 cm^{-1} 'de gözlenen merkezi iminin tamamlayıcı bandı komplekste değişikliğe uğramadan kalmıştır. Bu, imin bandının koordinasyona katılmadığı şeklinde yorumlanır. Ligandda 1601 cm^{-1} 'de gözlenen keskin Tiyoamid I ($\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{halka}}$) bandı komplekste 1589 cm^{-1} 'e kaymıştır, 1393 cm^{-1} 'de gözlenen keskin Tiyoamid II bandı ise komplekste kaybolmuştur. 1069 cm^{-1} 'de gözlenen tiyoamid III bandı ise 1042 cm^{-1} 'e kaymıştır. Tiyoamid IV olarak nitelenen 815 cm^{-1} 'deki $\nu(\text{C}=\text{S})$ bandı komplekste oldukça zayıflamıştır. Ayrıca ligandda 3087 cm^{-1} 'deki gözlenen karakteristik $\nu(\text{NH})$ bandı da komplekste kaybolmuştur. Bu kompleksleşme ile birlikte NH protonunun koştuğu şekilde yorumlanabilir. Dolayısı ile halka dışı kükürt atomundan deprotonasyonla birlikte bağlanma sözkonusudur[3,33,50,51,52].

Zn(II) kompleksine benzer şekilde elde edilen Cu(II) kompleksinin IR spektrum verileri yine benzer sonuçlar göstermektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alınamadığından yorumlara katılamamıştır. Ancak gerek IR sonuçları ve gerekse analitik veriler Zn(II) kompleksi ile oldukça yakın sonuçlar göstermektedir ki, bu kompleks için de benzer kompleks yapısı önerilmektedir. Önerilen kompleks formülü aşağıda sunulmuştur.



Şekil 44 : 2HNAMT-Cu(II)

V.5.3 2H3MBAMT Zn(II) Kompleksinin Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi

(2H3MBAMT)-Zn(II) Kompleksinin IR spektrumu Şekil 30'de verilmiştir. Kompleksin IR Spektrum verilerine göre 3434 cm^{-1} 'deki fenolik OH protonundan kaynaklanan geniş band komplekste değişikliğe uğramadan aynen görülmektedir. Bu veri OH grubundan bağlanma olmadığına göstergesidir. Liganda 1616 cm^{-1} 'de gözlenen merkezi imin v(C=N)_{imin} bandı komplekste değişikliğe uğramadan kalmıştır. Liganda 1605 cm^{-1} 'de gözlenen v(C=N)_{halka} titreşim bandı (tiyoamid I) komplekste 1589 cm^{-1} 'e kaymıştır. Ayrıca 1374 cm^{-1} 'de gözlenen keskin tiyoamid II bandı komplekste gözlenmemektedir. 1066 cm^{-1} 'de tiyoamid III bandının da komplekste 1058 cm^{-1} 'e kaydığı gözlenmektedir. C=S grubundan kaynaklanan 792 cm^{-1} 'deki tiyoamid IV bandının şiddeti komplekste oldukça zayıflamıştır. Ayrıca C-S grubuna ait 600 cm^{-1} ve 680 cm^{-1} 'deki titreşim bandları kompleksin spektrumunda oldukça zayıflamış olarak gözlenmektedir. Liganda 3237 cm^{-1} 'deki gözlenen karakteristik v(NH) bandı da komplekste gözlenmemektedir. Bu da tautomerik protonun kompleksleşme ile deprotone olduğunu gösterir. Bu durumda ligandın halka dışı kükürt atomu üzerinden bir proton kaybederek anyonik yapı üzerinden kompleksleştiği sonucuna varılır. Koordinasyona katılan atomlardan ilki anyonik durumdaki halka dışı kükürt atomudur. 2HNAMT'de olduğu gibi ikinci donör atomun 4 numaralı azot atomu olduğu ilk akla gelen olasılık olsa da spektral data bunu desteklemez.

Ligand molekülünün tiyadiazol halkasında bulunan -N-C-S(=S) sistemi temelde ditiyokarbamat köküdür. Ditiyokarbamatlar metal iyonları ile her iki kükürt atomunu kullanarak kompleksleşmeye katılırlar (Örnek : Zineb). Çünkü ditiyokarbamatlarda karboksilik asitlerde olduğu gibi çift bağ delokalizedir.

2H3MBAMT ligandı için de benzer bir koordinasyon söz konusu olmalıdır. Terminal ve halka kükürtleri arasında Zn(II)'nin konumlandığını düşünmek gerekir. Böyle bir bağlanma halkadaki 4 numaralı azot ile 5 pozisyonundaki karbon arasında bulunan ve moleküldeki konjuge çift bağ sisteminin bir parçası olan C=N çift bağ sisteminin etkilenmesi demektir. Metalin $\delta+$ etkisi göz önüne alınacak olursa bu etkilenmenin metale doğru bir elektron yoğunluğu artması şeklinde olması beklenir ki imin

protonunun kimyasal kaymasındaki bu değişme bunun sonucu olmalıdır. Konjuge sistemler sözkonusu olduğunda böyle uzak etkileşimler mümkündür.

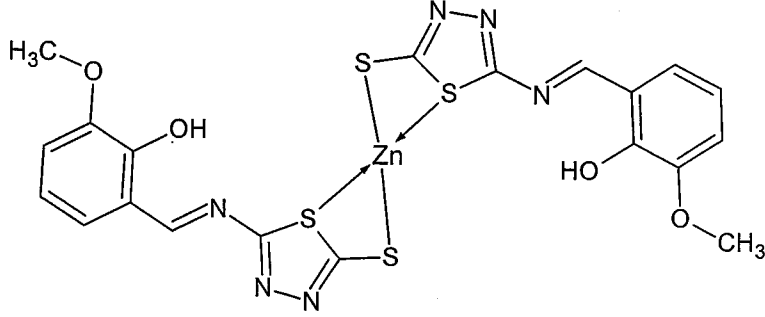
(2H3MBAMT)-Zn(II) kompleksinin ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 35) Metoksi grubuna ait protonlar δ3,8 ppm'de aynen gözlenmektedir. Benzen halkasındaki aromatik CH protonlarına ait multipler band δ6.5-7.6 ppm'de hemen hemen aynı pozisyonda görülmektedir. Halkadaki NH protonunun gözlenmeyişi ya N atomu ya da S atomu üzerinden deprotonasyona işarettir. Liganda δ10.8 ppm değerinde görülen OH protonuna ait singlet, küçük bir kaymayla aynen gözlenmektedir. Bu OH grubunun kompleksleşmeye katılmadığı şeklinde yorumlanabilir.

İmin (HC=N) protonu δ8.8 ppm'den δ9.9 ppm'e kaymıştır. Bu düşük alana olan alışılmadık kayma imin azotunun kompleksleşmeye girdiği şeklinde bir yorumlama için oldukça büyük bir kaymadır ve moleküldeki konjugasyonun etkili bir biçimde değiştirdiğini göstermektedir. Böyle bir değişiklik 4 numaralı halka azotunun koordinasyona girdiği diğer kompleksler (Cu-2HNAMT, Zn-2HNAMT) de gözlenmez.

Örneğimizde aromatik halka protonları da bu değişmeden koordinasyon bölgesine uzak olmalarına rağmen etkilenmiş ve kayma göstermiştir. Liganda aromatik protonların kimyasal kayma değerleri δ6.80-7.60 ppm arasında iken Zn(II) kompleksinde δ6.90-7.30 ppm aralığında toplanmıştır. Aromatik halka üzerindeki elektron yoğunluğu ve dolayısı ile protonların perdeleme nicelikleri değişmiştir.

Halka içi ve halka dışı kükürt atomlarının kompleksleşmeye katılarak ditiyonit yapısında çelattığı düşünülmektedir[3,33,50,51,52].

Analitik veriler de bu yapıyı desteklemektedir. Kompleksin önerilen açık formülü aşağıda sunulmuştur.



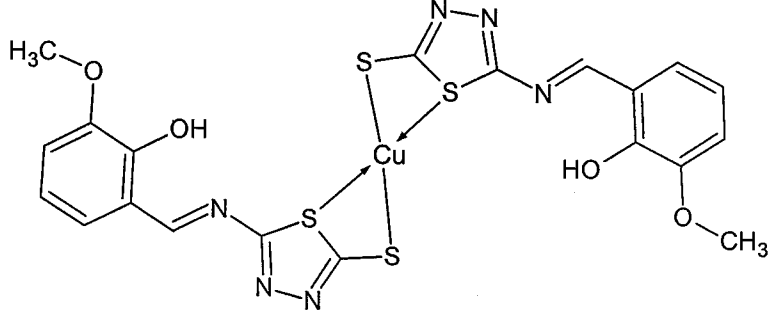
Şekil 45 : 2H3MBAMT-Zn(II)

V.5.4 2H3MBAMT Cu(II) Kompleksinin Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi

(2H3MBAMT)-Cu(II) Kompleksinin IR spektrumu Şekil 33 verilmiştir. Kompleksin IR Spektrum verilerine göre fenolik OH grubuna ait band komplekste de 3434 cm^{-1} 'deki yerini korumaktadır. Bu veri OH grubundan bağlanma olmadığının göstergesidir. Liganda 1616 cm^{-1} 'de gözlenen merkezi imin $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imin}}$ bandı komplekste değişikliğe uğramadan kalmıştır. Liganda 1605 cm^{-1} 'de gözlenen $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{halka}}$ titreşim bandı (tiyoamid I) komplekste 1589 cm^{-1} 'e kaymıştır. Ayrıca 1374 cm^{-1} 'de gözlenen keskin tiyoamid II bandı komplekste gözlenmemektedir. 1066 cm^{-1} 'de tiyoamid III bandının da komplekste 1042 cm^{-1} 'e kaydığı gözlenmektedir. C=S grubundan kaynaklanan 792 cm^{-1} 'deki tiyoamid IV bandının şiddeti komplekste oldukça zayıflamıştır. Ayrıca C-S grubuna ait 600 cm^{-1} ve 680 cm^{-1} 'deki titreşim bandları kompleksin spektrumunda oldukça zayıflamış olarak gözlenmektedir. Liganda 3237 cm^{-1} 'deki gözlenen karakteristik $\nu(\text{NH})$ bandı da komplekste gözlenmemektedir. Bu da tautomerik protonun kompleksleşme ile deproton olduğunu gösterir. Bu durumda ligandın halka dışı kükürt atomu üzerinden bir proton kaybederek anyonik yapı üzerinden kompleksleştiği sonucuna varılır. Koordinasyona katılan atomlardan ilki anyonik durumdaki halka dışı kükürt atomu, ikincisi ise halka içi kükürt atomudur[3,33,50,51,52].

Zn(II) kompleksine benzer şekilde elde edilen Cu(II) kompleksinin IR spektrum verileri yine benzer sonuçlar göstermektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alınmadığından yorumlara katılamamıştır. Ancak gerek IR sonuçları ve gerekse analitik veriler Zn(II) kompleksi ile oldukça yakın sonuçlar göstermektedir ki, bu kompleks için de benzer kompleks yapısı önerilmektedir.

Analitik veriler de bu yapıyı desteklemektedir. Kompleksin önerilen açık formülü aşağıda sunulmuştur.



Şekil 46 : 2H3MBAMT-Cu(II)

V.5.5 5BrSAMT Zn(II) Kompleksinin Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi

(5BrSAMT)-Zn(II) Kompleksinin IR spektrumu Şekil 31'de verilmiştir. Kompleksin IR Spektrum verilerine göre fenolik OH grubuna ait band komplekste geniş ve belirgin bir band halini almıştır. Bu veri OH grubundan bağlanma olmadığının göstergesidir. Aynı zamanda kompleksleşmeyle birlikte imin azotu ile OH grubu arasındaki keto- enol tautomerisinin de kaybolduğu ifade edilebilir. Ligandda 1620 cm^{-1} 'de gözlenen merkezi imin $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imin}}$ bandı komplekste değişikliğe uğramadan kalmıştır. Ligandda 1601 cm^{-1} 'de gözlenen $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{halka}}$ titreşim bandı (tiyoamid I) komplekste 1597 cm^{-1} 'e kaymıştır. Ayrıca 1358 cm^{-1} 'de gözlenen keskin tiyoamid II bandı komplekste gözlenmemektedir. 1069 cm^{-1} 'deki tiyoamid III bandının da komplekste 1058 cm^{-1} 'e kaydığı gözlenmektedir. C=S grubundan kaynaklanan 804 cm^{-1} 'deki tiyoamid IV bandının şiddeti komplekste oldukça zayıflamıştır. Ayrıca C-S grubuna ait 600 cm^{-1} ve 680 cm^{-1} 'deki titreşim bandları kompleksin spektrumunda oldukça zayıflamış olarak gözlenmektedir. Ligandda 3095 cm^{-1} 'de gözlenen karakteristik $\nu(\text{NH})$ bandı da komplekste gözlenmemektedir. Bu da tautomerik protonun kompleksleşme ile deproton olduğunu gösterir. Bu durumda ligandın halka dışı kükürt atomu üzerinden bir proton kaybederek anyonik yapı üzerinden kompleksleştiği sonucuna varılır. Koordinasyona katılan atomlardan ilki anyonik durumdaki halka dışı kükürt atomudur.

2HNAMT'de olduğu gibi ikinci donör atomun 4 numaralı azot atomu olduğu ilk akla gelen olasılık olsa da spektral data bunu desteklemez.

Ligand molekülünün tiyadiazol halkasında bulunan $-N-C-S(=S)$ sistemi temelde ditiyokarbamat köküdür. Ditiyokarbamatlar metal iyonları ile her iki kükürt atomunu kullanarak kompleksleşmeye katılırlar (Örnek : Zineb). Çünkü ditiyokarbamatlarda karboksilik asitlerde olduğu gibi çift bağ delokalizedir.

5BrSAMT ligandı için de benzer bir koordinasyon söz konusu olmalıdır. Terminal ve halka kükürtleri arasında Zn(II)'nin konumlandığını düşünmek gerekir. Böyle bir bağlanma halkadaki 4 numaralı azot ile 5 pozisyonundaki karbon arasında bulunan ve moleküldeki konjuge çift bağ sisteminin bir parçası olan C=N çift bağ sisteminin etkilenmesi demektir. Metalin $\delta+$ etkisi göz önüne alınacak olursa bu etkilenmenin metale doğru bir elektron yoğunluğu artması şeklinde olması beklenir ki imin protonunun kimyasal kaymasındaki bu değişim bunun sonucu olmalıdır. Konjuge sistemler sözkonusu olduğunda böyle uzak etkileşimler mümkündür.

(5BrSAMT)-Zn(II) kompleksinin 1H -NMR spektrumunda (Şekil 37) benzen halkasındaki aromatik CH protonlarına ait multipler band $\delta 6.9-7.7$ ppm'de hemen hemen aynı pozisyonda görülmektedir. Halkadaki NH protonunun gözlenmeyişi ya N atomu ya da S atomu üzerinden deprotonasyona işarettir. Ligandda $\delta 11.2$ ppm değerinde görülen OH protonuna ait singlet, küçük bir kaymayla aynen gözlenmektedir. Bu OH grubunun kompleksleşmeye katılmadığı şeklinde yorumlanabilir.

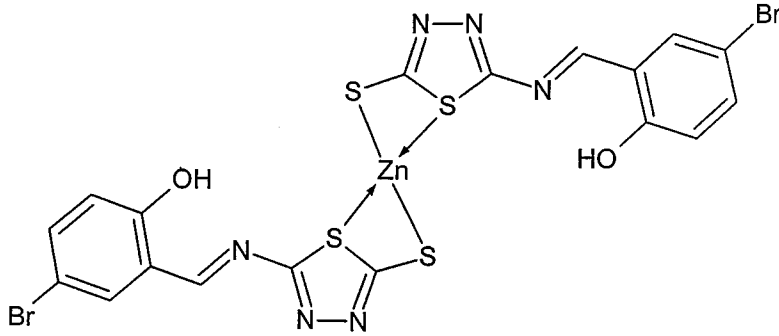
İmin (HC=N) protonu $\delta 8.8$ ppm'den $\delta 9.9$ ppm'e kaymıştır. Bu düşük alana olan alışılmadık kayma imin azotunun kompleksleşmeye girdiği şeklinde bir yorumlama için oldukça büyük bir kaymadır ve moleküldeki konjugasyonun etkili bir biçimde değiştiğini göstermektedir. Böyle bir değişiklik 4 numaralı halka azotunun koordinasyona girdiği diğer kompleksler (Cu-2HNAMT, Zn-2HNAMT) de gözlenmez.

Örneğimizde aromatik halka protonları da bu değişmeden koordinasyon bölgesine uzak olmalarına rağmen etkilenmiş ve kayma göstermiştir. Ligandda aromatik protonların kimyasal kayma değerleri $\delta 6.95-8$ ppm arasında iken Zn(II) kompleksinde $\delta 6.90-7.70$

ppm aralığında toplanmıştır. Aromatik halka üzerindeki elektron yoğunluğu ve dolayısı ile protonların perdeleme nicelikleri değişmiştir.

Halka içi ve halka dışı kükürt atomlarının kompleksleşmeye katılarak ditiyonit yapısında çelatlaştığı düşünülmektedir[3,33,50,51,52]. 5BrSAMT-Zn(II) kompleksi de 2H3MBAMT-Zn(II) kompleksi ile benzer özellikler sergilemektedir.

Analitik veriler de bu yapıyı desteklemektedir. Kompleksin önerilen açık formülü aşağıda sunulmuştur.



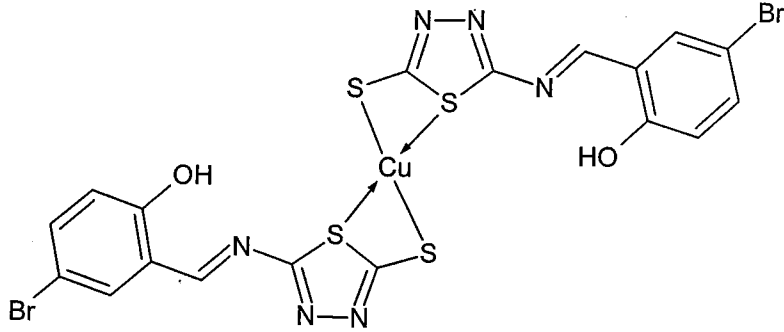
Şekil 47 : 5BrSAMT-Zn(II)

V.5.6 5BrSAMT Cu(II) Kompleksinin Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi

(5BrSAMT)-Cu(II) Kompleksinin IR spektrumu Şekil 34'de verilmiştir. Kompleksin IR Spektrum verilerine göre fenolik OH grubuna ait band komplekste geniş ve belirgin bir band olarak gözlenmektedir. Bu veri OH grubundan bağlanma olmadığının göstergesidir. Aynı zamanda kompleksleşmeyle birlikte imin azotu ile OH grubu arasındaki keto- enol tautomerisinin de kaybolduğu ifade edilebilir. Liganda 1620 cm^{-1} 'de gözlenen merkezi imin $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imin}}$ bandı komplekste değişikliğe uğramadan kalmıştır. Liganda 1601 cm^{-1} 'de gözlenen $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{halka}}$ titreşim bandı (tiyoamid I) komplekste 1597 cm^{-1} 'e kaymıştır. Ayrıca 1358 cm^{-1} 'de gözlenen keskin tiyoamid II bandı komplekste gözlenmemektedir. 1069 cm^{-1} 'deki tiyoamid III bandının da komplekste 1039 cm^{-1} 'e kaydığı gözlenmektedir. C=S grubundan kaynaklanan 804 cm^{-1} 'deki tiyoamid IV bandı komplekste oldukça zayıflamıştır. Ayrıca C-S grubuna ait 600

cm^{-1} ve 680 cm^{-1} 'deki titreşim bandları kompleksin spektrumunda oldukça zayıflamış olarak gözlenmektedir. Liganda 3095 cm^{-1} 'de gözlenen karakteristik $\nu(\text{NH})$ bandı da komplekste gözlenmemektedir. Bu da tautomerik protonun kompleksleşme ile deprotona olduğunu gösterir. Bu durumda ligandın halka dışı kükürt atomu üzerinden bir proton kaybederek anyonik yapı üzerinden kompleksleştiği sonucuna varılır. Koordinasyona katılan atomlardan ilki anyonik durumdaki halka dışı kükürt atomu ikincisi ise halka içi kükürt atomudur[3,33,50,51,52].

Analitik veriler de bu yapıyı desteklemektedir. Kompleksin önerilen açık formülü aşağıda sunulmuştur.



Şekil 48 : 5BrSAMT-Cu(II)

V.6 SONUÇ

Bir heterosiklik monoamin olan 2-amino-5-merkapt-1,3,4,-tiyadiazol (AMT) üzerine çeşitli fonksiyonel gruplar içeren aromatik aldehitlerin etkimesi ile gerçekleştirilen tepkimeler sonucunda 2-Hidroksinaftaldehit ile 2HNAMT, 5-Bromosalisilaldehit ile 5BrSAMT, 2-Hidroksi-3-metoksibenzaldehit ile 2H3MBAMT ve İzopropilaldehit ile 4İzopBAMT imin ligandları izole edilerek saflaştırıldı.

Bu yeni imin ligandlarının Zn(II) ve Cu(II) tuzları ile tepkimelerinden $[Zn(2HNAMT)_2]$, $[Cu(2HNAMT)_2]$, $[Zn(5BrSAMT)_2]$, $[Cu(5BrSAMT)_2]$, $[Zn(2H3MBAMT)_2]$, $[Cu(2H3MBAMT)_2]$ katı kompleksleri elde edildi. Kompleksler (M:L ; 1:2) bis yapısında ve nonelektrolit karakterdedir. Komplekslerde tiyadiazol halkasından bağlanma gerçekleşmiş ve tautomerik proton deprotone olmuştur.

Tüm komplekslerde birincil olarak halka dışı kükürt atomu vasıtasıyla metale koordinasyon olmuştur. 2HNAMT ligandında ikinci etkileşim yerinin halka içi 4 numaralı N atomu olduğu, diğer iki liganda ise halka içi S atomu olduğu düşünülmektedir. Komplekslerin çeşitli çözücü karışımlarında kristallendirme çalışmaları ise devam etmektedir.

KAYNAKLAR

1. ÜLKÜSEVEN, B. ; ÖZCAN, E.,(1986) *Doktora Tezi*, İ.Ü.Müh. Fak. "2-Amino-1,3,4-tiyadiazolün Cu(II) kompleksinin elde edilerek yapısının incelenmesi"
2. RAO, R. P.; SINGH, J. N., (1973), "Synthesis of 2-Amino-1,3,4-thiadiazoles derivatives as potential anticancer agents", *Vijana Parishad Anusandhan Patrika*, 16,2,73-87
3. HASEGAWA, Y.; TAKEDA, S.; OGAWA, Y; HOSAKA, K., (1989), "Preparation of 5-(heterocyclilmethylthio)-1,3,4-thiadiazole derivatives as antiulcer agents", *Jpn.Kokai Tokkyo Koho JP 01,160,976*
4. HASEGAWA, Y.; YANAGISAWA, T.; HOSAKA, K., (1989), "1,3,4-Thiadiazoles as ulcer inhibitors", *Jpn.Kokai Tokkyo Koho JP 01,233,282*
5. SHAMS EL-DİNE, S. A.; HABİB, N., (1978), "Synthesis of azo heterocycles as potential antimicrobial agents", *Sci. Pharm.*, 46, 3,194-200
6. ZUHAİR, M. E.; ABU-AL-TEMON, A.; HUSSEM, F. A.; SALMAN, S. R.; ATDUJAILİ, D.; ROCHE, V. F., (1992), "Synthesis and antimicrobial activity of N-[5-4-tert-amino-2-butynyl)thio-1,3,4-thiodiazole-2-yl]-2-carbamates", *Eur.J.Med.Chem.*,27,2,93-9.
7. METZGER, C.; EUE, R. S.; ROBERT, R., (1975), "Herbicidal cyclic N-thiadiazolyl-2-carboxylic acidamides", *Ger. Offen*, 2,411,288
8. CEBELA, T. BUNTROCK, R. E., (1989), Preparation thiodiazole derivatives as herbicides", US. US. 4,876,044.
9. YASHİNAGA, E.; CHİYOMORU, I.; KAWADA, H.HO, H.,(1974), "Thiadiazole bactericides for agricultural use" Japan,7408,255.
10. SHAMS EL-DİNE, S.A.; HAZAO, A.A.B., (1974), "Chemical studies in the field of oral hypoglycemic agents", *J.Drug.Res.*, 6,3,103-8.
11. OTELEANU, D; DİMİTRIU, M. A.,(1975), "Synthesis of N,N₁-bis(5-R-mercapto-1,3,4-thiadiazole-2-yl)urea compounds possibily having hypoglycemic activity", *Farmacia*, 24,4,215-20
12. SHAMS EL-DİNE, S.A.; HAZAO, A.A.B., (1974)), "Synthesis of compounds with potential fungicidal activity", *Pharmazie*, 119,12,761-3

13. TAKUNAGA, Y.; KAKU, K.; KOJIMA, Y.; MACNA, S.; SASO, Y., (1987) "Preparation of thiadiazolopyrimidinones as agrochemical fungicides", *Eur. Pat. Appl.* EP 242690
14. CHIYOMARU, I.; YOSHINAGA, E.; KAWADA, H.; HO, H., (1974), "Agricultural and horticultural germicide", Japan 711,416
15. OSMAN, M. M. ; ABD EL-MALEK, M. M.; TADROD, A.B. ; MICHAEL, A. M.,(1995), "Synthesis, of heterocyclic metal complexes and their evaluation as marine antifoulant" *J.Chem.Tech. Biotechnol.*, 62, 46-53.
16. GAMMILL, R. B.; VANDER, V. S.; NUGENT, R. A., (1999), "Preparation of thiadiazoles amides useful as antiinflammatory agents", *World Intellectual Property Organization*.
17. BRUFANI, M.; LOCHE, A.; PERLINI, V.; PACORD.(1994), "Preparation of 2-Amino-5-[(ar)alkylthio]thiadiazoles as antidepressan", *Eur. Pat. Appl.* EP 579,129.
18. ANTONOROLI, S.B.; ARMANDODORONI, B.M.;CELLAI, L, (1992), "Acetazolamide-like carbonic anhidrase inhibitors with topical acular hypotensive activity", *J.Med. Chem.*,35,14,2697-703.
19. ÇAKIR, R.; (2003) "Madenler ve eser elementler"
<http://eski.annecocuk.com/elementler/cinko.htm>
20. ÇAKIR, R.; (2003) "Madenler ve eser elementler"
<http://eski.annecocuk.com/elementler/bakir.htm>
21. BIÇAK, N., (1980), *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Kimya Fak., "1-2-Asenaftendion'un Primer Aminlerle Doğrudan Metal İyonları Varlığındaki Reaksiyonları "
22. YAZICI, KARABAĞ, A., E.T. (1998), İ.Ü. Müh. Fak., *Bitirme Projesi* " Amino Asitlerden Türeyen Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Araştırılması ."
23. FESSENDER, R. ; J. FESSENDER, (1990) : *Organik Kimya* 4. Baskı
24. PATIL, S. A. ; YADAWA, M. S., (1997), "Synthesis, characterization and biological studies of Cobalt(II) and Nickel(II) complexes with new schiff bases." *Transition Met. Chem.*, 22, 220-224.
25. NIMITZ, J. S., (1991), "Experiment In Organic Chemistry, From Microscale To Macroscale."
26. BEKAROĞLU, Ö.T., İ.T.Ü. Kimya Fak., "N,N¹-Bis (2-Aminobenzoil) Etilen diamin N,N¹-Bis(2-salisildenimin benzoil) Etilendiaminin Bazı Metallerle Reaksiyonları."

27. ERTURAN, S. ; YALÇIN, M. ; CANKURTARAN, H., KUNT, G. (1997) XI. Kimya kongresi, *Kongre Özetleri Kitabı*. 494.
28. TEZCAN, İ. (1974), İ.T.Ü. Kimya Fak. "O-O¹ –Dihidroksi Schiff Bazları ile Bunların Cu ve Ni Kompleksleri
29. OTHMER, K., (1968) *Encyclopedia of Chemical Technology, Second Edition*, 16, 795-804.
30. HADJOURDIS, E.; MOUSTAKALI-M., I., and XEXAKIS, J., (1979), "Effect of crystal and molecular structure on the thermochromism and photochromism of some salicylidene-2-aminopyridines." *Israel J. of Chem.*, 202-207.
31. ÜN, R., *Organik Kimya* (1990), 2. Baskı
32. GÜRSOY, A. ; AMAL, H., (1967), İ.Ü Ecz. Fak. "2-Amino-1,3,4-tiyadiazolün schiff bazları"
33. EL-HATY, M. T.; ADAM, F. A.,(1986), "Chelating properties of heterocyclic Schiff bases derived from 2-amino-5phenyl-1,3,4-thiadiazole" *Bull. Soc. Chim. Fr.* 5, 729-32
34. DASH, D. C.; MEHER, F. ; MOHANTY, C., (1986), "Studies on Copper(II) ternary complexes with tartrate and 2-amino-1,3,4-thiadiazole and its 5-substituted derivatives" *J.Indian Chem. Soc.*, 939-941
35. WANG, Y.; YANG, J.; YE, W.; ZHOU, Q.; LU, B., (1999) "Studies on schiff bases possessing hormone activity. (II) Synthesis and activity on schiff bases of thiadiazole", *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, 20, 12, 1903-1905.
36. CHANG, C.; YANG, S.; CHENG, K.; SELMIĆIU, J.; LEI, H. (1958) "The synthesis of 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole and acetazolamide" *Yao Hsüeh Hsüej Pao*, 6, 351-5.
37. UTEG, K. H.; (1969) "2-Amino-5-alkylthio-1,3,4-thiadiazole from dithiocarbazic acid esters and bromocyanogen" *Z.Chem.* 9, 12, 450.
38. WAHAB, A., (1979), "Thiadiazole derivatives. IV. Synthesis of some 5-mercapto-1,3,4-thiadiazoles and 5-ethylthio-2-arylamino-1,3,4-thiadiazoles", *Boll. Chim. Farm.*, 118, 7, 391-6.
39. SHUKUROV, S. S.; KUKONIEV, M. A., (1993), "New synthesis of 2-Amino-5-(ar)alkylthio-1,3,4-thiadiazoles", *Zh. Org. Khim.*, 29, 11, 2325-8.
40. PALO, G., (1958), "Synthesis of sulfonyl compounds by catalytic halogenation. II. Preparation of sulfonamides of sulfones of 1,3,4-thiadiazole and of ²-1,3,4-thiadiazoline by chlorination of thio esters", *Farmaco Ed. Sci.* 13, 650-64

41. CHAUDARY, R. S.; SINGH, A., (1997), "2-Mercaptobenzothiazol and 2-Amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole as corrosion inhibitors for 304 stainless steel", *J. Electrochem Soc. India*, 46,3,119-126
42. MÍNOEL, J.; RAMON, L.; FORÍZS, E.; KUN, A., (1998), "Conductometric method for the quantitative analysis for Pb(II) and Cd(II) with 2-Mercapto-5-R-amino-1,3,4-thiadiazole derivatives", *J. Pharm. Biomed Anal.*, 18,1,2,83-91.
43. KRUTOVSKÍKH, G. N.; RUSANOV, A. M.; GORNAEVA, G. F.; VARTANYAN, L. P.; KOLASOVA, M. B., (1977), "Radioprotective effect of thiadiazole derivatives", *Khim-Farm. Zh.*, 11,4,48-52.
44. OTELEANU, D.; ZUCHI, G.; DIMITRIU, M. A., (1984) "Synthesis of some azomethines; 2-(o-hydroxybenzylideneamino)-5-R-mercapto-1,3,4-thiadiazoles" *Farmacia.*, 32, 3,137-45
45. OTELEANU, D.; ZUCHI, G.; DIMITRIU, M. A., (1985) "Synthesis of some azomethines; 2-(m-hydroxybenzylideneamino)-5-(alkylthio)-1,3,4-thiadiazoles" *Farmacia.*, 33, 4,193-202
46. OTELEANU, D.; ZUCHI, G.; DIMITRIU, M. A., (1986) "Synthesis of some azomethines; 2-(p-hydroxybenzylideneamino)-5-R-mercapto-1,3,4-thiadiazoles" *Farmacia.*, 34, 4,193-200
47. OTELEANU, D.; ZUCHI, G.; DIMITRIU, M. A., (1988) "Synthesis of some azomethines; meta-nitrobenzylidene-2-amino-5-R-mercapto-1,3,4-thiadiazoles" *Farmacia.*, 36, 3,129-133
48. OTELEANU, D.; ZUCHI, G.; DIMITRIU, M. A., (1990) "Synthesis of some azomethines; 2-[p-(dimethylamino)benzylideneamino]-5-(substituedmercapto)-1,3,4-thiadiazoles" *Farmacia.*, 38, 2,119-26
49. OTELEANU, D.; ZUCHI, G., (1992) "Synthesis of some azomethines; 2-(p-e8oxybenzylidene)-2-amino-5-R-mercapto)-1,3,4-thiadiazoles" *Farmacia.*, 40, 1-4
50. NATH, M.; SULAXNA; SONG, X.; ENG, G., (2006) "Synthesis, spectral and thermal studies of some organotin(IV) derivatives of 5-amino-3H-1,3,4-thiadiazole-2-thione" *Spectrochimica Acta Part A.*, 64, 148-155
51. CHOCHAN, Z. H.; PERVEZ, H.; RAUF, A.; KHAN, K. M.; SUPURAN, C. T., (2006) "Antibacterial cobalt (II), copper (II), nickel (II) and zinc (II) complexes of mercaptothiadiazole-derived furanyl, thienyl, pyrrolyl, salicylyl and pyridinyl Schiff bases" *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry.*, 21, 2,193-201
52. OLAR, R.; BADEA, M.; STANICA, N.; CRISTUREAN, E.; MARINESCU, D.; EMANDI, A., (2004) "Synthesis, Spectroscopic and Magnetic Characterisation of Some Nickel (II) complexes with 2-Amino-1,3,4-Thiadiazole-5-Thiol" *Analele Universitatii din Bucuresti-Chimie.*, 13,2,185-190

ÖZGEÇMİŞ

15.06.1975 İstanbul'da doğdu. ilk ve orta öğrenimini Küçükçekmece ilçesinde tamamladı. 1992 yılında Bakırköy Yahya Kemal Beyatlı Lisesi'den mezun oldu. 1993 yılında girdiği İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya bölümü'ndeki lisans eğitimini 1997 yılında tamamladı. 1998 yılında İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Anorganik Kimya Anabilimdalı yüksek lisans programına başladı.