

**(1-(1H-BENZOİMİDAZOL-2-YL)-ETHANONE  
TİYOSEMİKARBAZON) LİGANTININ METAL  
KOMPLEKSLERİNİN MANYETİK  
SUSSEPTİBİLİTE VE  
KARARLILIK SABİTLERİNİN  
TAYİNİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**İbrahim KOPAN**

**DANIŞMAN  
Yrd. Doç. Dr. Mehmet POYRAZ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**MAYIS 2008**

**AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**(1-(1H-BENZOİMİDAZOL-2-YL)-ETHANONE TİYOSEMİKARBAZON)**  
**LİGANTININ METAL KOMPLEKSLERİNİN MANYETİK**  
**SUSSEPTİBİLİTE VE KARARLILIK SABİTLERİNİN**  
**TAYİNİ**

**İbrahim KOPAN**

**DANIŞMAN**  
**Yrd. Doç. Dr. Mehmet POYRAZ**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Mayıs 2008**

## ONAY SAYFASI

**Yrd. Doç. Dr. Mehmet POYRAZ** danışmanlığında,

**İbrahim KOPAN** tarafından hazırlanan

(1-(1H-BENZOİMİDAZOL-2-YL)-ETHANONE TİYOSEMİKARBAZON) LİGANTININ  
METAL KOMPLEKSLERİNİN MANYETİK SUSSEPTİBİLİTE VE KARARLILIK  
SABİTLERİNİN TAYİNİ

başlıklı bu çalışma, lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca

// 2008

tarihinde aşağıdaki jüri tarafından

Kimya Anabilim Dalında

Yüksek Lisans tezi olarak oybirliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

	Ünvanı, Adı, SOYADI	İmza
Başkan	Yrd. Doç. Dr. Mehmet POYRAZ	
Üye	Doç. Dr. İbrahim EROL	
Üye	Yrd. Doç. Dr. Hüseyin BERBER	
Üye	Yrd. Doç. Dr. Sabri ÇEVİK	
Üye	Yrd. Doç. Dr. Mustafa UÇAR	

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetin Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve

..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Zehra BOZKURT

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

(1-(1H-BENZOİMİDAZOL-2-YL)-ETHANONE TİYOSEMİKARBAZON)

LİGANTININ METAL KOMPLEKSLERİNİN MANYETİK

SUSSEPTİBİLİTE VE KARARLILIK SABİTLERİNİN

TAYİNİ

İbrahim KOPAN

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Mehmet POYRAZ

Bu çalışmada daha önce sentezlenen [1-(1H-Benzimidazol-2-yl)-Ethanone Tiyosemikarbazon] ligantının metal komplekslerinin kararlılık sabitleri tayin edilmiş ve manyetiklik ölçümleri gerçekleştirilecektir. Kararlılık sabitlerinin bulunmasında spektroskopik metod (job) kullanılmıştır.

Çalışmada kullanılan ligantla sentezlenen metal komplekslerinin kararlılık sıralaması  $Fe^{+2} < Co^{+3} < Ni^{+2} < Cu^{+2} > Zn^{+2}$  şeklinde bulunmuştur. Bu sıralama Irving-Williams kararlılık serisiyle uyum içindedir.

İlgili eşitlikleri kullanarak ortaklaşmamış elektronlar (n) hesaplanmış ve bu sonuçlardan komplekslerin manyetikliği hakkında yorum yapılmıştır.

Sonuçlara göre  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{3+}$  ve  $Fe^{2+}$  komplekslerinin diamanyetik,  $Ni^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  komplekslerinin ise paramanyetik olduğu sonucuna varılmıştır.

**2008, 63 sayfa**

**Anahtar kelimeler:** Tiyosemikarbazon, Metal Kompleks, Manyetik Suseptibilite, Kararlılık Sabitleri

## **ABSTRACT**

**MSc Thesis**

### **THE DETERMINATION OF THE MAGNETIC SUSCEPTIBILITY AND THE STABILITY CONSTANT OF METAL COMPLEXES OF 1-(1H-BENZOIMIDAZOL-2-YL)-ETHANONE THIOSEMICARBAZONE**

**İbrahim KOPAN**

**Afyon Kocatepe University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry**

**Supervisor: Asist. Prof. Dr. Mehmet POYRAZ**

In this research, the stability constants of metal complexes of previously synthesised [1-(1H-Benzimidazol-2-yl)-Ethanone Tiosemicarbozone ligand were determined and their magnetic measurements were performed. The stability constants of the metal complexes were determined by using a spectroscopic method (Job).

For a given ligand the stability constanf of complexes with metal ions follows the order:  $\text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{3+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ . This order matches Irving-Williams series of stability.

The number of unpair electrons (n) on the metal for each complex was also calculated using relevant equations.

It was found that  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Co}^{3+}$  complexes are diamagnetic and  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  complexes are paramagnetic.

**2008, 63 pages**

**Keywords:** Thiosemicarbazone, Metal Complex, Magnetic Susceptibility, Stability Constant

## TEŞEKKÜR

Bu alıŐma Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. Mehmet POYRAZ yönetiminde hazırlanarak Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuŐtur.

ÇalıŐmalarımın her aŐamasında bilgi ve tecrübesini esirgemeyen ve bana büyük özveri ile çalışma imkanı veren değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Mehmet POYRAZ'a, teşekkür ederim.

ÇalıŐmamda kullandığım ligantın sentezini yapan Prof. Dr. Şeref DEMİRAYAK'a, metal komplekslerinin sentezini yapan ve tez yazımındaki yardımlarından dolayı Ayşe GÜNEY'e spektroskopik ölçümleri yapan Burcu ERDEM'e, Anadolu Üniversitesi, Fen Fakóltesi Araştırma laboratuvarlarında ölçümlerin yapılmasını sağlayan ve sonuçları değerlendiren Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Hüseyin BERBER'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans eđitimim süresince bana destek veren hocam Yrd. Doç. Dr. Sabri ÇEVİK'e teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemde en büyük emeđe sahip olan sevgili aileme bana verdikleri emek için ayrıca teşekkür ederim.

İbrahim KOPAN

## İÇİNDEKİLER

ONAY SAYFASI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
SEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
<b>1. GİRİŞ</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Konunun Tanıtımı</b>	<b>1</b>
<b>2. GENEL BİLGİLER</b>	<b>4</b>
<b>2.1. Tiyosemikarbazonlar</b>	<b>4</b>
2.1.1 Tiyosemikarbazonun Genel Özellikleri	4
<b>2.2. Metal Kompleksleri</b>	<b>5</b>
2.2.1 Metal Komplekslerinin Genel Özellikleri	5
<b>2.3 Manyetik Suseptibilite ve Ölçme Yöntemi</b>	<b>8</b>
2.3.1 Tiyosemikarbazonların Geçiş Metal Komplekslerinin Manyetik Değerleri	10
2.3.1.1 Tiyosemikarbazonların $d^1$ Kompleksleri	10
2.3.1.2 Tiyosemikarbazonların $d^2$ Kompleksleri	11
2.3.1.3 Tiyosemikarbazonların $d^3$ Kompleksleri	11
2.3.1.4 Tiyosemikarbazonların $d^4$ Kompleksleri	12
2.3.1.5 Tiyosemikarbazonların $d^5$ Kompleksleri	12
2.3.1.6 Tiyosemikarbazonların $d^6$ Kompleksleri	14
2.3.1.7 Tiyosemikarbazonların $d^7$ Kompleksleri	16
2.3.1.8 Tiyosemikarbazonların $d^8$ Kompleksleri	17
2.3.1.9 Tiyosemikarbazonların $d^9$ Kompleksleri	20
2.3.1.10 Tiyosemikarbazonların $d^{10}$ Kompleksleri	22

<b>2.4 Metal Komplekslerinin Stokiyometrisinin Bulunması ve Kararlılık Sabitlerinin Hesaplanması</b>	25
<b>3. MATERYAL VE METOT</b>	30
<b>3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler</b>	30
<b>3.2 Kullanılan Cihazlar</b>	30
<b>3.3 Ligantın Sentezi</b>	30
3.3.1 [1-1[H-Benzoimidazol-2yl]-Ethanone Tiyosemikarbazon]'un (H <sub>2</sub> L) Sentezi	30
<b>3.4 Metal Komplekslerin Sentezi</b>	30
3.4.1 [1-1(H-Benzoimidazol-2yl)-Ethanone Tiyosemikarbazon]'un Co(III) Kompleksinin Sentezi	31
3.4.2 [1-1(H-Benzoimidazol-2yl)-Ethanone Tiyosemikarbazon]'un Zn(II)	31
<b>3.5 Komplekslerin Manyetik Suseptibilite Ölçümlerinin Hesaplanması</b>	31
3.5.1 Nikel Kompleksi	31
3.5.2 Demir Kompleksi	32
3.5.3 Bakır Kompleksi	32
3.5.4 Kobalt Kompleksi	32
3.5.5 Çinko Kompleksi	32
<b>3.6 Komplekslerin Bileşimlerinin ve Kararlılık Sabitlerinin Spektroskopik Olarak Tayini</b>	33
3.6.1 Job Yöntemi ile Komplekslerin Bileşim Oranı	33
3.6.2. Ligand, Metal ve Metal Kompleksinin Molar Absorbansları	38
<b>3.7 Kararlılık Sabitlerinin Hesaplanması</b>	44
3.7.1 Co-L Kompleksi Kararlılık Sabitinin Hesaplanması	44
<b>4. BULGULAR</b>	46
<b>4.1 Metal Komplekslerin Elementel Analiz Verileri</b>	46
<b>4.2 Ligantın ve Metal Komplekslerinin IR Verileri (KBr disk)</b>	46
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ</b>	53
<b>6. KAYNAKLAR</b>	55
<b>7. ÖZGEÇMİŞ</b>	xiii



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### 1. Simgeler

g	Gram
A	Absorbans
mL	Mililitre
K	Kelvin
°C	Santigrad
$x_M$	Dengedeki metalin mol kesri
K	Kararlılık sabiti
$X_G$	Gram suseptibilite
$X_M$	Moler suseptibilite
R	Numune ve tüp için okunan değer
$R_0$	Tüp boş iken okunan değer
c	Manyetik cihazın kalibrasyon sabiti
L	Tüp içerisindeki numunenin uzunluğu
$\epsilon$	Molar absorptivite
$\mu$	Manyetik moment
$\lambda$	Dalga boyu
$\lambda_{max}$	Maksimum dalga boyu

### 2. Kısaltmalar

TSC	Tiyosemikarbazon
FT-IR	Fourier Transform Infra Red
UV	Ultraviyole
BM	Bohr Magnetonu

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
<b>Şekil 1.1</b> Tiyosemikarbazonun Yapısı	2
<b>Şekil 1.2</b> S-Alkil Tiyosemikarbazon	2
<b>Şekil 1.3</b> 1-(1H-Benzimidazol-2-yl)-Ethanone Thiosemicarbazone] Ligantının Yapısı	3
<b>Şekil 1.4</b> Benzimidazol Halkasının Yapısı	3
<b>Şekil 2.1</b> Tiyosemikarbazidin Yapısı (trans hali)	4
<b>Şekil 2.2</b> Tiyosemikarbazonun tion ve tiol tautomerlerinin açık yapısı	5
<b>Şekil 2.3</b> Tiyosemikarbazonun Metal ile Koordinasyonu	6
<b>Şekil 2.4</b> Tiyosemikarbazonun Metal ile Koordinasyonu	7
<b>Şekil 2.5</b> Tiyosemikarbazonlarda Template Etkisinin Oluşumu	7
<b>Şekil 2.6</b> VO <sup>2+</sup> Tiyosemikarbazon Kompleksi	10
<b>Şekil 2.7</b> Dimerik Okzo Vanadyum Kompleksi	11
<b>Şekil 2.8</b> [Cr(HDMPT)Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] Kompleksi	12
<b>Şekil 2.9</b> 2-asetilpiridin-N(4),N(4)-(bütan-1,4-diyl) tiyosemikarbazonun Fe kompleksi	14
<b>Şekil 2.10</b> Heterosiklik bis(tiyosemikarbazonun) [FeL(NCS) <sub>2</sub> ] kompleksinin düşünülen pentagonal bipiramit yapısı	15
<b>Şekil 2.11</b> Tiyofen-2-karboksaldehid tiyosemikarbazonun Ru(II) komplekslerinin genel yapısı	15
<b>Şekil 2.12</b> [CoL <sub>2</sub> X <sub>2</sub> ] yapısı (A), [CoL <sub>2</sub> X]X yapısı(B)	17
<b>Şekil 2.13</b> Beş Koordinasyonlu (NiL <sub>2</sub> X <sub>2</sub> ) n(H <sub>2</sub> O) Kompleksi	18
<b>Şekil 2.14</b> Di-2-piridil keton N(4)-fenil tiyosemikarbazonun Ni(II) Kompleksi	19
<b>Şekil 2.15</b> Pd(II) Tiyosemikarbazon Kompleksi	19
<b>Şekil 2.16</b> Di-2-Piridil Keton N(4), N(4)-(bütan-1,4-diyl) Tiyosemikarbazon Ligandının Cu(II) Kompleksi	20
<b>Şekil 2.17</b> 2-Benzoilpiridin N(4)-Fenil Tiyosemikarbazonun [CuLNCS] Kompleksi	21

## ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

<b>Şekil 2.18</b>	2-Amino -5-Klorobenzofenon S-Metil Tiyosemikarbazonun [CuLCl]Cl.H <sub>2</sub> O Kompleksi	22
<b>Şekil 2.19</b>	4-Methoksilbenzaldehid Tiyosemikarbazonun Ligandının [ZnL <sub>2</sub> X <sub>2</sub> ] Kompleksi	22
<b>Şekil 2.20</b>	1-Piridin-2Ylethan-1-One Tiyosemikarbazonun Zn(II) Kompleksleri	23
<b>Şekil 2.21</b>	2-asetil piridin N <sup>1</sup> -etil tiyosemikarbazon ligandının Zn kompleksleri	24
<b>Şekil 2.22</b>	2,6-Diasetilpiridin Bis( <sup>2</sup> N-Tiyosemikarbazon) Cd(II) Kompleksi	25
<b>Şekil 3.1</b>	Ligant ile demirin kompleks oluşum oranı için metal konsantrasyona karşı kompleks alan grafiği	36
<b>Şekil 3.2</b>	Ligant ile kobaltın kompleks oluşum oranı için kobalt konsantrasyona karşı kobalt alan grafiği	36
<b>Şekil 3.3</b>	Ligant ile çinkonun kompleks oluşum oranı için metal konsantrasyona karşı kompleks alan grafiği	37
<b>Şekil 3.4</b>	Ligant ile bakırın kompleks oluşum oranı için metal konsantrasyona karşı kompleks alan grafiği	37
<b>Şekil 3.5</b>	Ligant ile nikelin kompleks oluşum oranı için metal konsantrasyona karşı kompleks alan grafiği	38
<b>Şekil 3.6</b>	Ligant konsantrasyona karşı alan grafiği	38
<b>Şekil 3.7</b>	Demir (II) klorür'ün konsantrasyona karşı alan grafiği	39
<b>Şekil 3.8</b>	Kobalt (II) klorür'ün konsantrasyona karşı alan grafiği	39
<b>Şekil 3.9</b>	Çinko (II) klorür'ün konsantrasyona karşı alan grafiği	40
<b>Şekil 3.10</b>	Bakır (II) klorür'ün konsantrasyona karşı alan grafiği	40
<b>Şekil 3.11</b>	Nikel (II) klorür'ün konsantrasyona karşı alan grafiği	41
<b>Şekil 3.12</b>	Demir (II) kompleksinin konsantrasyona karşı alan grafiği	41
<b>Şekil 3.13</b>	Kobalt (III) kompleksinin konsantrasyona karşı alan grafiği	42
<b>Şekil 3.14</b>	Çinko (II) kompleksinin konsantrasyona karşı alan grafiği	42
<b>Şekil 3.15</b>	Bakır (II) kompleksinin konsantrasyona karşı alan grafiği	43

## ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

<b>Şekil 3.16</b>	Nikel (II) kompleksinin konsantrasyona karşı alan grafiği	43
<b>Şekil 4.1</b>	$[Zn(NO_3)(H_2O)(H_2L)].NO_3$ Kompleksinin IR Spektrumu	48
<b>Şekil 4.2</b>	$CoL(HL).H_2O$ Kompleksinin IR Spektrumu	49
<b>Şekil 4.3</b>	Cu-Ligant Kompleksinin IR Spektrumu	50
<b>Şekil 4.4</b>	Ni-Ligant Kompleksinin IR Spektrumu	51
<b>Şekil 4.5</b>	Fe-Ligant Kompleksinin IR Spektrumu	52

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
<b>Çizelge 3.1</b> Kobalt, Nikel, Çinko, Bakır ve Demir Komplekslerinin Ligand ile Birleşme Oranının Belirlenmesinde Derişim ve Alan Değerleri	34
<b>Çizelge 3.2</b> Hesaplanan molar absorpsiyon katsayıları, metal ligand oranı ve kararlılık sabitleri	45
<b>Çizelge 4.1</b> Metal Komplekslerin Deneysel Verim Değerleri, Renkleri ve Elementel Analiz Verileri	46
<b>Çizelge 4.2</b> Ligantın ve metal komplekslerinin karakteristik IR bandları	47

# 1. GİRİŞ

## 1.1 Konunun Tanıtımı

1934 Yılında tiyosemikarbazid bileşiğinin Ni(II) kompleksinin elde edilmesiyle başlayan tiyosemikarbazid kökenli bileşiklerin koordinasyon kimyası, ilk kez 1946 'da tiyosemikarbazonların biyolojik aktivitelerinin tanımlanmasıyla daha önemli hale gelmiştir (Mesut 2002).

Tiyosemikarbazonlar, tiyosemikarbazid ve karbonil grubu içeren alifatik, aromatik veya heterosiklik aldehit veya ketonların kolayca verdikleri kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşur.

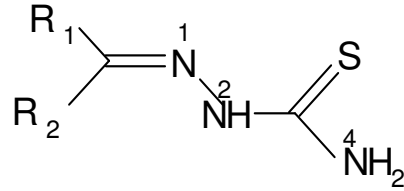
Tiyosemikarbazonların molekül yapısının esnekliği ile ilintili olarak, geçiş metalleri ve diğer metaller ile verdikleri bileşiklerde son derece değişken davranışlar sergilemeleri ve metal kompleks bileşiklerinin serbest ligantlara göre daha da etkili biyolojik aktivite göstermeleri bu sınıf bileşiklerin önemini iyice artırmıştır (Genel 1999).

Tiyosemikarbazon metal kompleks bileşikleri antimikrobiyal, antimalarial, antitümör, antikonvulsant ve antileukemik ajanları olarak etkinlik gösterdikleri belirlenmiştir (Kurt 2003).

Ayrıca diğer tiyosemikarbazon türevi de tüberküloz hastalığının klinik tedavisinde (Lima 1999) ve metal kompleksleri tümörlü hücrelere karşı toksik etki gösterdiği gözlenmiştir (Gomez-Saiz 2004).

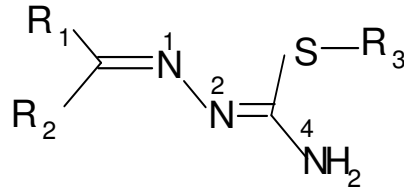
İncelenen metal komplekslerin çoğunda, tiyosemikarbazonların kükürt ve azometin azotundan ( $N^1$ ) koordinasyona katıldığı belirlenmiştir. Tiyosemikarbazonlara N ve S atomlarına yakın fonksiyonel grup ile gelen ilave bir donör merkez bunlara tridentat ligand olarak hareket etme olanağı tanımaktadır.

Heterosiklik tiyosemikarbazonlarda üç dişli koordinasyon geniş bir şekilde çalışılmış ve metal kompleksleri elde edilmiştir. Ayrıca bis tiyosemikarbazonlar metallerle oluşturduğu komplekslerde dört dişli olarak metale bağlandığı gözlenmiştir (Brown 2002).



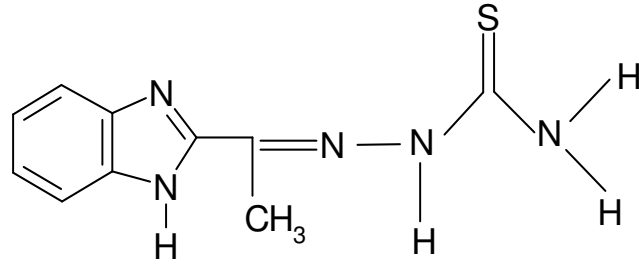
Şekil 1.1 Tiyosemikarbazonun yapısı

Tiyosemikarbazonların kükürt atomu alkilasyonu ile elde edilen S-Alkil türevlerinin koordinasyona katılan metal iyonu ile olan bağ türü değişmekte olup, d6n6r 6zelliği oldukça azalan k6k6rt atomu yerine terminal azot (N<sup>4</sup>) atomu katılır.



Şekil 1.2 S-Alkil Tiyosemikarbazon; R<sub>3</sub>=Alkil

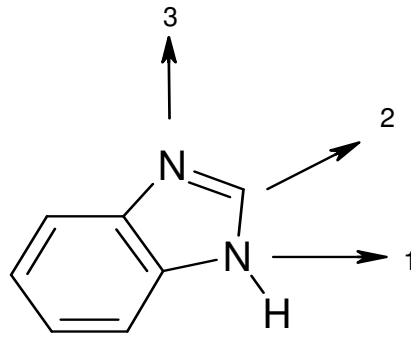
Tez 6alışmasında kullanılan [1-(1H-Benzimidazol-2-yl)-Ethanone Tiyosemikarbazon] ligantının fonksiyonel gruplarından birisi benzimidazold6r.



**Şekil 1.3** 1-(1H-Benzimidazol-2-yl)-Ethanone Thiosemicarbazone] ligantının yapısı

Benzimidazol türevli tiyosemikarbazonlardaki benzimidazol halka yapısının histidin aminoasidi başta olmak üzere, B<sub>12</sub> ve diğer vitaminlerin, ayrıca pürin bazları ve diğer birçok biyokimyasal yapıya olan yakınlığı nedeniyle gerek araştırma amaçlı, gerekse ticari ilaç üretiminde büyük öneme sahip olmuş hala da birçok ilacın temel bileşenlerinden birisini oluşturmaktadır.

Benzimidazol ligandı metal atomunun yapısına, reaksiyon şartlarına ve bağlı olan sübstitüent gruba göre mono-di-tridentat özelliği gösterir. Ancak ilk koordinasyon bağı (3) numaralı piridin azotu üzerindedir.



**Şekil 1.4** Benzimidazol halkasının yapısı

Yapılan tez çalışmasında daha önce sentezlenen [1-(1H-Benzimidazol-2-yl)-Ethanone Tiyosemikarbazone] ligantının metal komplekslerinin kararlılık sabitlerinin job metoduyla tayini ve manyetiklik değerlerinin ölçülmesi amaçlanmıştır.

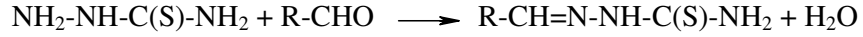


## 2. GENEL BİLGİLER

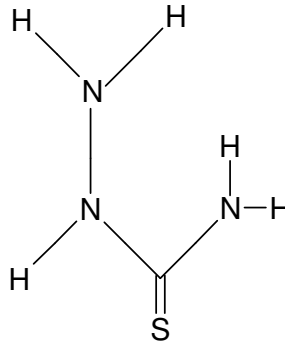
### 2.1 Tiyosemikarbazonlar

#### 2.1.1 Tiyosemikarbazonun Genel Özellikleri

Genel olarak, 1 mol karbonil bileşiği ile 1 mol tiyosemikarbazidin 1:1 oranında su / etil alkol karışımında geri soğutucu altında bir saat kaynatılmasından elde edilmektedir. Reaksiyon kondenzasyon şeklinde olup su ayrılması ile gerçekleşir. Reaksiyon şöyledir:



Tiyosemikarbazonların temel fonksiyonel grubu tiyosemikarbazidlerdir. Yapısı Şekil 2.1 de gösterilmiştir. Tiyosemikarbazid susuz alkolde potasyum tiyosiyanat (KSCN) ile hidrazin sülfatın reaksiyonundan oluşur. Bu reaksiyon pH 5,5 ile 6,5 arasında geri soğutucu altında gerçekleşir. Su ve etanolde çözülebilen kristalleri vardır ve erime sıcaklığı 180<sup>0</sup>C civarındadır. Kristaller renksiz olup saflığına göre erime noktası da değişebilir. Tiyosemikarbazid molekülünün üç boyutlu tam kristal yapısı incelenmiş olup serbest halde trans konfigürasyonda olduğu belirlenmiştir (Genel 1999).



Şekil 2.1 Tiyosemikarbazidin yapısı (trans hali) (Genel 1999)

Tiyosemikarbazonlar, çözültide tion ve tiol tautomerlerinin bir denge karışımı halinde bulunurlar.

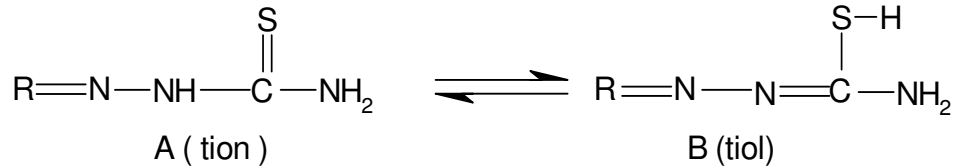
Tiyokarbonil C=S bağında karbon atomu asidik bir merkezdir, terminal N<sup>4</sup> atomu önemli bir baziklik göstermez. Böylece C=S bağının aktifliği azot atomları tarafından azaltılmış olur. Bazı tiyosemikarbazonların X-ışını kristal verileri C<sup>3</sup>-N<sup>2</sup> ve C<sup>3</sup>-N<sup>4</sup> bağlarının tek bağlardan daha kısa olduğunu göstermiştir. Bunlar daha çok çift bağ karakteri sergilerler. (Kurt 2003).

Belirgin erime noktalarına sahiptirler. Organik çözücülerde kolay çözünürken, eterde nispeten daha az suda ise hiç çözünmezler. Karbonil bileşiğine bağlı olarak renk de kazanabilirler.

## 2.2 Metal Kompleksleri

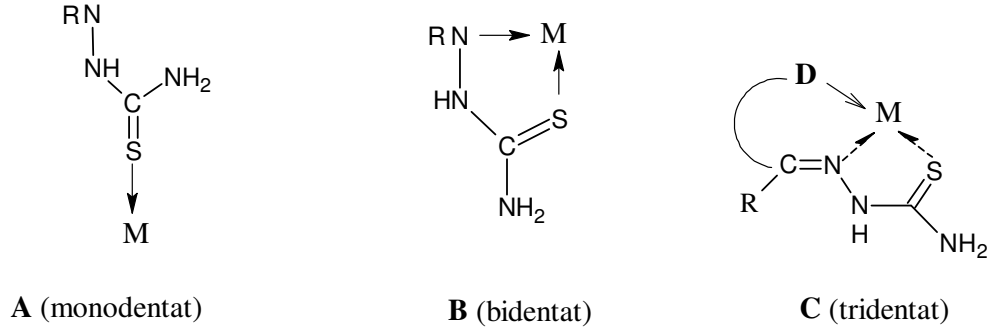
### 2.2.1 Metal Komplekslerinin Genel Özellikleri

Çözültide tion ve tiol dengesinde var olan tiyosemikarbazonların tion yapısı nötral bidentat ligant olarak hareket ederken tiol yapısı halinde bir proton kaybederek tek yüklü bidentat ligant olarak hareket eder. Böylece şartlara bağlı olarak özellikle pH etkisiyle kompleks katyonik, nötral veya anyonik olabilir. Bununla birlikte birçok tion grubu metal tiyosemikarbazonlar tanımlanırken tiol yapısında kompleksleri yeterince tanımlanmamıştır (Genel 1999).



Şekil 2.2 Tiyosemikarbazonun tion ve tiol tautomerlerinin açık yapısı (Genel 1999)

Tiyosemikarbazonlar çok nadir S atomu üzerinden koordinasyona katılıp monodentat ligant olarak davrandıkları halde Şekil 2.3 (A), genelde kompleks metal iyonuna cis yapıda kükürt atomu ve hidrazin azot atomu üzerinden bidentat ligant olarak koordine olur Şekil 2.3 (B). Tiyosemikarbazonların eldesinde kullanılan karbonil bileşiğinin fonksiyonel grup içermesi durumunda yapıya kazandırılacak ilave dönör merkezi sayesinde tiyosemikarbazon tridentat ligant olarak metal atomuna koordine olur Şekil 2.3 (C) (Kurt 2003).



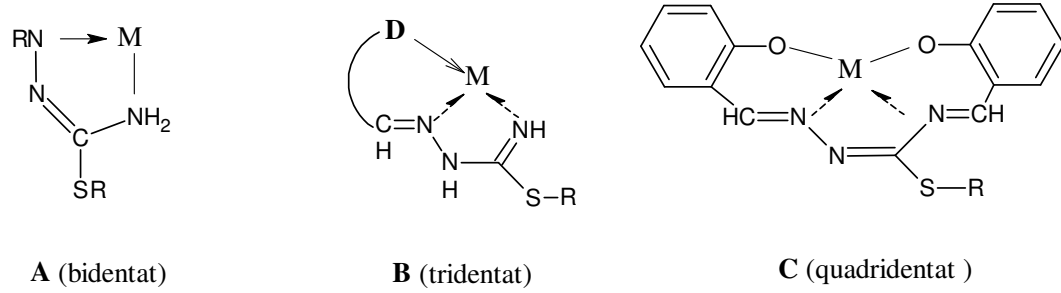
**Şekil 2.3** Tiyosemikarbazonun metal ile koordinasyonu (Kurt 2003)

S-Alkil tiyosemikarbazonlarda S atomunun alkillenmiş olması analog alkillenmemiş tiyosemikarbazona kıyasla, molekül geometrisini değiştirdiği gibi kompleks oluşumuna iştirak eden metal iyonu ile koordinasyon bağı türünü de temelden değiştirir.

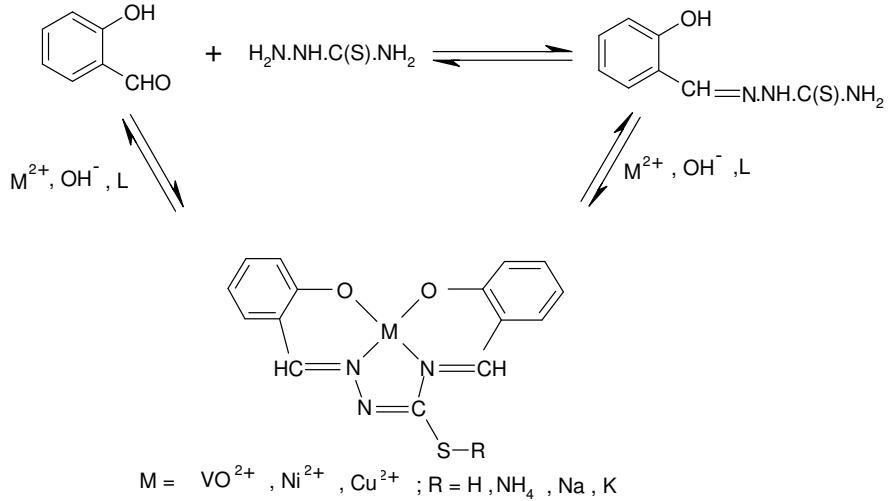
Bidentat ligant hidrazin ve tiyoamit N atomları üzerinden gerçekleşip (A), alkil grubunun sterik etkisi ve S atomunun elektron yük yoğunluğunun azalması bu duruma neden olarak gösterilir. S-alkil tiyosemikarbazonlarda karbonil bileşiği ile gelen ilave dönör merkezi sayesinde tridentat ligant davranışı gözlenmektedir (B) (Kurt 2003).

Ancak Gerbeleu ve arkadaşları S atomunun alkilasyonu terminal amino grubu azotunun sadece kompleksleşmeye teşvik etmekle kalmayıp ayrıca tiyosemikarbazonun monoasit davranışını etkilemiştir. Gerbeleu Cu(II), Ni(II) ve VO(IV) gibi metal tuzlarının varlığında bu ligantların terminal azot atomuna bir diğer aldehit veya keton bağlayarak dört dişli quadridentat kompleks oluşumuna S atomuyla katılmayan makro ligant ürünler

elde etmiştir (C) (Mesut 2002). Bu işlem “Template” etki olarak adlandırılır. Gerbeleu ve Zhovmir template kondenzasyonunu kullanarak kükürdün koordinasyona katılmadığı tiyosemikarbazon komplekslerini elde etmişlerdir. Burada katyon kısmen oluşan ligandı cis konumda tutmaya yardım ederken halkanın geri kalan kısmı sentezlenmiştir (Bal 2003).



**Şekil 2.4** Tiyosemikarbazonun metal ile koordinasyonu (Mesut 2002)



**Şekil 2.5** Tiyosemikarbazonlarda template etkisinin oluşumu (Bal 2003)

Ligantların metal komplekslere sentezlerinde bilinen yöntemler kullanılmıştır. Kompleksler metal tuzunun etil alkoldeki çözeltisinin oda sıcaklığında etanol ile çözülmüş ligant üzerine ilave edilerek sentezlenmiştir.

### **2.3 Manyetik Suseptibilite ve Ölçme Yöntemi**

Bir maddenin manyetik özelliği içinde bulunan elektronlar ve çekirdeklerin elektriksel özelliklerinden ileri gelir. Ancak çekirdeklerden gelen manyetik özellikler, elektronlardan gelen manyetik özelliklerden binlerce defa daha küçüktür. Bu nedenle, maddenin manyetik özelliği denince akla elektronlardan meydana gelen manyetik özellikler gelir. Buna rağmen maddenin manyetik yönden çok küçük olan ve çekirdeğinden ileri gelen manyetik özelliği de büyük ölçüde incelenmiş ve ondan da yararlanma yolları araştırılmış ve nükleer manyetik rezonans yöntemi geliştirilmiştir (Gündüz 1998).

Koordinasyon bileşikleri genelde iki tür manyetik özellik gösterir. Bunlar paramanyetik ve diamanyetikdir. Diamanyetik bir madde, mıknatıs alanı tarafından itilen maddedir. İtilme, alan şiddetiyle orantılıdır. Bir madde paramanyetik de olsa, ayrıca bir de diamanyetik özelliği vardır. Ne var ki, bu özellik şiddet bakımından paramanyetik özellikten çok daha küçüktür. Bu nedenle, paramanyetik özellik gösteren maddelerin diamanyetik özelliği çoğu zaman ihmal edilir. Diamanyetik özellik maddenin elektronca dolmuş tabakalarının bir özelliğidir. Bilindiği gibi bir maddenin hiç değilse bir tane elektronca dolmuş tabakası bulunur. Bu nedenle, yukarıda da söylendiği gibi, bir madde paramanyetik de olsa dolmuş tabakaları nedeniyle bir miktar da diamanyetik özellik gösterir. Paramanyetik özellik ise bir madde üzerine uygulanan manyetik alanın şiddetiyle orantılı olarak çekilir. Maddenin paramanyetik özelliği, içinde bulunan ortaklanmamış elektronlardan ileri gelir (Gündüz 1998).

Geçiş metal komplekslerinin manyetik suseptibilitelerinin tespitinde, çok çeşitli teknikler kullanılır. Bunlar; Gouy, Faraday ve Quincke metodlarıdır. Son yıllarda ise Evans tarafından geliştirilen yeni tip manyetik suseptibilite terazisi kullanılır. Katıların manyetik suseptibilitelerinde Gouy metodu kullanılırken sıvılarda ise Evans metodu kullanılır.

Ölçme metotları içinde en çok kullanılanı Gouy metodudur. Bu metotta Gouy terazisi denen bir düzenek kullanılır. Böyle bir terazi yan mikro bir terazi, güçlü ve homojen olmayan alanı da olan bir daimi veya elektromıknatis ve numune kabından meydana gelir. Mıknatisin paralel yüzleri arasındaki alan homojen, konik yüzleri arasındaki alan ise heterojendir. Numune, çapı 3-6 mm olan silindir şeklinde cam bir tübe, 7-10 cm yüksekliğine kadar doldurulur. Ve silindir şekline getirilmiş olan numunenin alt ucu daire şeklinde olan paralel yüzeylerin merkezlerinden geçen çizginin tam ortasına getirilerek ölçüm yapılır.

Bir manyetik suseptibilite aleti şu şekilde kullanılmaktadır.

- 1) Öncelikle ölçüm aleti çalıştırılır ve 10 dakika beklenir.
- 2) Daha sonra ölçüm aleti sıfıra ayarlanır.
- 3) Temiz boş bir örnek tüp koyulur ve değer okunur.( $R_0$ )
- 4) Tüp içerisindeki numune tartılır ve numunenin kütlesi belirlenir.( $M$ )
- 5) Tüp içerisindeki numunenin yüksekliği ölçülür. Örneğin yüksekliği en az 1,5 cm olmalıdır.( $L$ )
- 6) Daha sonra içinde örnek olan tüp makineye koyulur ve değer okunur.( $R$ )
- 7) Aşağıdaki formül kullanılarak numunenin gram suseptibilitesi hesaplanır. (Formüldeki  $c$  ise makinenin kalibrasyon sabitidir.)

$$X_g = \frac{L[c(R - R_0)]}{m \times 10^9}$$

$$c = \frac{1191}{R_{std} - R_0}$$

Diamanyetik bileşikler için  $X_g$  negatif, paramanyetik bileşikler içinse pozitif değer alır.

Molar suseptibilite ise bir maddenin formül gramının gram suseptibilitesi ile çarpımından elde edilir. Molar suseptibilite ( $X_m$ );  $X_m = X_g \cdot M_a$

Burada  $M_a$  molekül kütlesini ifade eder.

Efektif manyetik moment ise

$$\mu = 2,84 \sqrt{X_m T} \quad \text{BM} \quad (\text{T: Mutlak Sıcaklık})$$

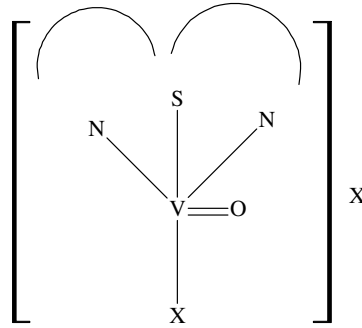
bağıntısı ile hesaplanır ve  $\mu_{ef}$  ile gösterilir.

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

### 2.3.1 Tiyosemikarbazonların Geçiş Metal Komplekslerinin Manyetik Değerleri

#### 2.3.1.1 Tiyosemikarbazonların $d^1$ Kompleksleri

Vanadyum komplekslerinin birçok kullanım alanı olması ile birlikte özellikle medikal uygulamalarda ve diyabet tedavisinde kullanımı ile son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir. Beş koordinasyon yapan  $VO^{2+}$  tiyosemikarbazon komplekslerin çoğunluğu tetragonal bipiramit yapısındadır (Agarwal et al. 2004). Monomerik Oksovanadyum kompleksine  $[VO(L)X]X$ ,  $\{L = 4[N\text{-furan-2}^1 - \text{adlimin}]\text{amino}) \text{ antipiridin tiyosemikarbazon ; } X = Cl, Br, NO_3 \text{ veya } NCS\}$  kompleksini örnek verilebilir. Tridentat davranan liganta vanadyum, hidrazin ve terminal azotlarında ve kükürten koordine olmuştur (Şekil 2.7).  $\nu(V-S) / \nu(V-N) 360-310 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu(V=O) 980-960 \text{ cm}^{-1}$  gözlenmiştir (Agarwal et al. 2004).

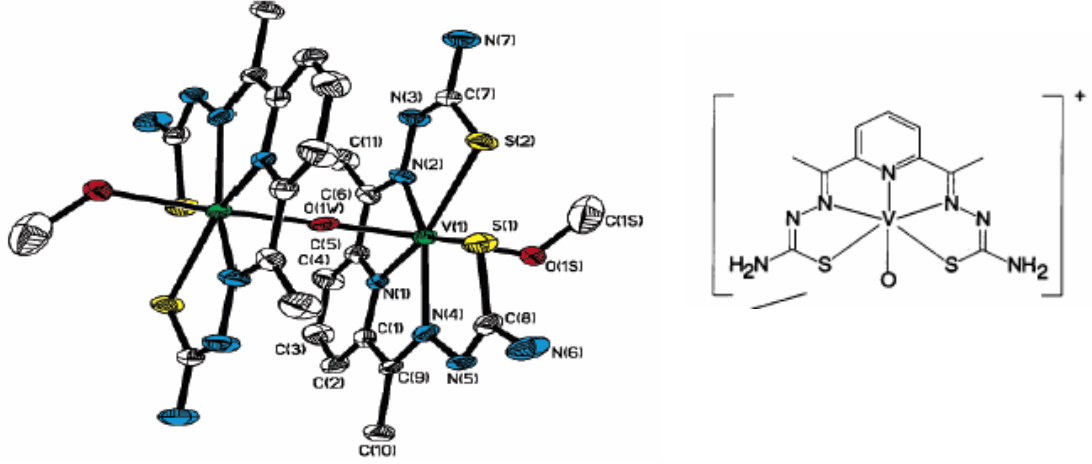


Şekil 2.6  $VO^{2+}$  Tiyosemikarbazon kompleksi (Agarwal et al. 2004)

Tetragonal bipiramit yapıya başka bir örnek olarak  $[VOCl(ONS).OCMe_2]$  kompleksi de (ONS= R-salisilaldehit tiyosemikarbazon; R=5,6- $C_4H_4$ ) verilebilir (Wang et al. 2001).

Dimerik okso vanadyum kompleksinde  $[\{V(daptsc)(MeOH)\}_2-(\mu-O)]^{2+}$  (daptsc= 2,6-diasetilpiridin bis tiyosemikarbazon) vanadyum(IV) hidrazin azotu, piridin azotu ve kükürt atomları ile liganta koordine olmuştur. Kompleks  $[V_2O]^{6+}$  merkezine ve  $[V^{VI}-$

O– V<sup>IV</sup>] ünitesine sahip dimerik ve pentagonal bipiramit yapıdadır. Ligantın da  $\nu(\text{C}=\text{S})$  frekansı  $874\text{-}809\text{ cm}^{-1}$  de görülürken, komplekste bu band kaybolmuş ve  $\nu(\text{C}-\text{S})=795\text{-}739\text{ cm}^{-1}$  görülmüştür (Şekil 2.8) (Shongwe et al. 2006).



Şekil 2.7 Dimerik Okzo Vanadyum kompleksi (Shongwe et al. 2006)

Skandiyum(III)'ün tiyosemikarbazonla çok fazla çalışması yapılmamıştır.

### 2.3.1.2 Tiyosemikarbazonların d<sup>2</sup> Kompleksleri

Tiyosemikarbazonların bu tip komplekslerine rastlanılmamıştır.

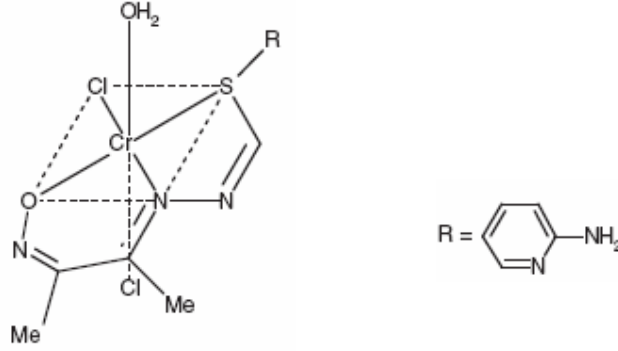
### 2.3.1.3 Tiyosemikarbazonların d<sup>3</sup> Kompleksleri

Cr(III) iyonunun tiyosemikarbazonların S ve hidrazinik N atomundan yaptığı iyonik [Cr[HTSC]<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O ve nötral [Cr[TSC]<sub>3</sub>] koordinasyon bileşikler örnek verilebilir (Kurt 2003).

[Cr(HDMPT)Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] kompleksinde (HDMPT= 4-(2-piridil)-1-diasetilmonoksim-3-tiyosemikarbazon) (Şekil 2.9) (El-Ayaan et al. 2003), Cr(III) tridentat liganta azomethin azotu, kükürt ve oksim grubundan bağlanırken, kompleksin IR spektrumunda ise  $\nu(\text{CS})$ ,  $\nu(\text{OH})$ ,  $\delta(\text{OH})$  bandları kaybolduğu ve  $\nu(\text{S}-\text{C}=\text{N})$ ,  $\nu(\text{C}-\text{S})$  bandlarının oluştuğu görülmüştür.  $14350\text{ cm}^{-1}$  ve  $21650\text{ cm}^{-1}$  de güçlü iki elektronik spektrum bandlarının



sırasıyla  ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$  ;  ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$  geçişleri olarak yorumlanmış ve oktahedral kompleksin 3,78 BM magnetik momente sahip olduğu bulunmuştur.



**Şekil 2.8** [Cr(HDMPT)Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] kompleksi (Genel 1999)

[CrL<sub>3</sub>] tip paramagnetik, oktahedral komplekslerde p-substitue benzaldehit tiyosemi-karbazonun bidentat ve monoanyonik olduğu bulunmuştur (Genel 1999).

#### 2.3.1.4 Tiyosemikarbazonların d<sup>4</sup> Kompleksleri

Bazı schiff bazlı ligantlar ile 1-salisil 4-benzilamido tiyosemikarbazonun ve 1-fenil 4-benzilamido tiyosemikarbazonun , Mn(III) kompleksleri mevcuttur ( Genel 1999).

Aynı zamanda benzil  $\alpha$ -monoxime ve fenil tiyosemikarbazitten türetilerek hazırlanan tiyosemikarbazonun (BMPTH<sub>2</sub>), Mn(III) kompleksi MnL<sub>2</sub>(OAc) H<sub>2</sub>O, oktahedral yapıda olup, magnetik momenti 4,51 BM'dir. 480 cm<sup>-1</sup> ve 340 cm<sup>-1</sup> görülen IR absorpsiyon bandlarının sırasıyla  $\nu(M-N)$  ve  $\nu(M-S)$ 'e ait olduğu düşünülmüştür. Metal, liganta iki azomethin azotu ve kükürdünden bağlanmıştır (Sharma and Srivastava 2007).

#### 2.3.1.5 Tiyosemikarbazonların d<sup>5</sup> Kompleksleri

N-heterosiklik tiyosemikarbazonların şelat oluşturma özellikleri ilgi çekicidir. N-heterosiklik tiyosemikarbazonların tedavi edici uygulamalarda, demir yüklü farelerden

fazla demiri uzaklaştırmadaki başarısı, şelasyon tedavisinde her yönüyle dikkate değerdir (Sreekanth et al 2005). Bu durum özellikle anemi hastalarında fazla demirin uzaklaştırılmasında etkin olabileceği düşünülmüştür. Ayrıca N(4)-disubstitüe 2-asetilpiridin tiyosemikarbazon sıtmaya karşı aktivitesi ilk saptanan tiyosemikarbazondur ve Fe(III) kompleksinin biyolojik etkinliği ile ilgili birden çok çalışma vardır (Sreekanth et al. 2005).

Tridentat, 2-piridin formamit N(4)-metiltiyosemikarbazon ligantının Fe(III) ile oluşturduğu  $[\text{FeL}_2]\text{ClO}_4$  komplekste, metal liganta azomethin azotu, kükürt ve piridin azotundan koordine olmuş ve  $\nu(\text{M-N})$   $489\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{M-S})$   $377\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{M-N}_{\text{pyr}})$   $345\text{ cm}^{-1}$  bandları gözlenmiştir.  $20950\text{ cm}^{-1}$  de görülen elektronik spektrum bandı  ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$  geçişinde görev alırken,  $12460\text{-}17850\text{ cm}^{-1}$  de ki band  ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$  geçişinde görevlidir (West et al. 1999).

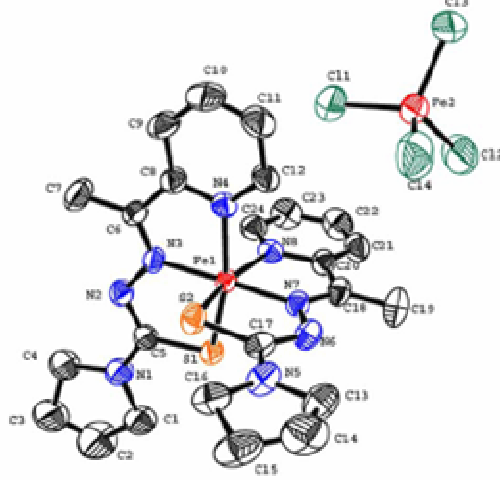
Fe(III) komplekslerinde metal liganta koordine olurken, azomethin azotu trans, kükürt ise cis pozisyonundadır (Sreekanth et al. 2005, Saha et al 2005, Pal et al 2007). Bu da kompleksleşme sırasında liganttaki azomethin (C=N) çift bağın rotasyonuna işaret eder (Saha et al. 2005).

Bazı Fe(III) komplekslerinde yüksek ve alçak spin durumları bir arada bulunmaktadır. Örnek olarak 2-benzoilpiridin-N(4), N(4)-(bütan-1-4-diyl) tiyosemikarbazon ligantının  $[\text{FeL}_2]\text{FeCl}_4$  kompleksinde alçak spin  $S=1/2$  ( ${}^2\text{T}_{2g}$ ) bulunması beklenirken, alçak spin ( ${}^2\text{T}_{2g}$ ) ve yüksek spin ( ${}^6\text{A}_{g1}$ ) merkezlerinin her ikisi de bulunmuştur (Kurup and Sreekanth 2004).

Alçak spin Fe(III) kompleksleri, bükülmüş oktahedral geometriye sahiptir (Kurup and Sreekanth 2004). Örnek olarak bükülmüş oktahedral geometriye sahip 2-asetilpiridin-N(4),N(4)-(bütan-1,4-diyl) tiyosemikarbazonun,  $[\text{FeL}_2]\text{FeCl}_4$  kompleksini verilebilir (Şekil 2.10) (Sreekanth et al. 2005).

Fe(III) oktahedral kompleksleri,  $t_{2g}$ 'den  $e_g$ 'ye iki elektronun intramoleküler transferinden dolayı sıcaklığa bağımlı spin geçişleri sergiler. Komplekslerde Fe(III)'ün hem alçak hem

de yüksek spin durumunun kanıtı, bu komplekslerin spin geçiş davranışlarını sergilediğini belirtir ( Bera et al. 1999).

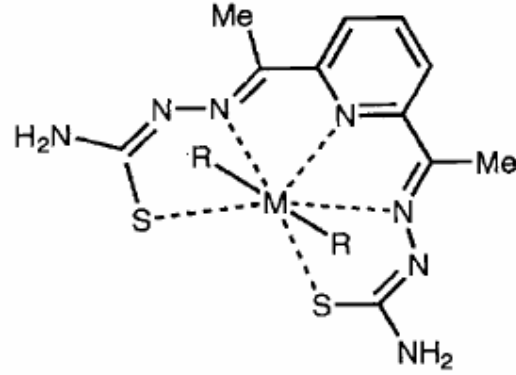


**Şekil 2.9** 2-Asetilpiridin-N(4),N(4)-(bütan-1,4-diyl) Tiyosemikarbazonun Fe kompleksi  
( Bera et al. 1999)

Mn(II) komplekslerinin analitik özellikleri önemli roller oynar (Chandra and Gupta 2005). Mn(II) tiyosemikarbazon kompleksleri genelde bükülmüş oktahedral yapıda (Demertzi et al. 20005, Sreekanth et al. 2006, Philip 2006) görülse de az da olsa tetrahedral kompleksleri de ( Chandra and Gupta 2005) görülmüştür.

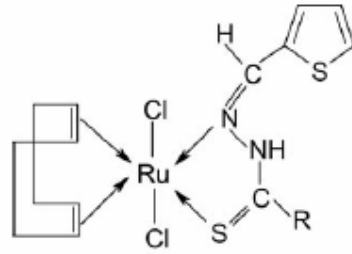
### 2.3.1.6 Tiyosemikarbazonların d<sup>6</sup> Kompleksleri

Fe(II)'nin [FeL]Cl<sub>2</sub> (L= 2-tiyosemikarbazido-1-4 naphthoquinone) metal kompleksinin manyetik momenti 3,87 BM ölçülmüştür. Bozulmuş oktahedral geometriye sahip olan bu metal kompleks de metal, liganta hidrazinik azotundan, kükürttten ve quinone karbonilinden koordine olmuştur ve  $\nu(\text{M-N})$  455cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{M-S})$  335 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{M-O})$  525 cm<sup>-1</sup> bandları gözlenmiştir (Chikate and Padhye 2005). Heterosiklik bis(tiyosemikarbazonun) [FeL(NCS)<sub>2</sub>] metal kompleksinin geometrisinin ise pentagonal bipiramit olduğu görülmüştür (Şekil 2.11) ( Brown et al. 2002).



**Şekil 2.10** Heterosiklik Bis(tiyosemikarbazonun)  $[FeL(NCS)_2]$  kompleksinin düşünölen pentagonal bipiramit yapısı ( Brown et al. 2002)

Tiyofen-2-karboksaldehit tiyosemikarbazon türevlerinin Ru(II) ile hazırlanan siklooktadien Ru(II) komplekslerinde  $[Ru(\eta^4-C_8H_{12})LCl_2]$  (Şekil 2.12), metal liganta kükürt ve azomethin azotundan koordine olmuştur ( Singh et al. 2006). Diamagnetik 1-(arilidin)4-aril tiyosemikarbazonun oktahedral Ru(II) komplekslerinin kristal yapılarından rutenyumun liganta kükürt ve hidrazin azotundan koordine olurken, kükürt atomlarının birbirine trans konumda ve azot atomlarının cis konumda bağı olduğu görölmüştür ( Mishra et al 2006).



**Şekil 2.11** Tiyofen-2-Karboksaldehit Tiyosemikarbazonun Ru(II) komplekslerinin genel yapısı ( Mishra et al 2006)

4-fenil tiyosemikarbazonun  $[Rh(L_3)]Cl$  kompleksinde  $\nu(M-N)$   $520\text{ cm}^{-1}$  de,  $\nu(M-S)$   $430\text{ cm}^{-1}$  bandları görölmüş ve metalin liganta azometin azotu ve tion kükürdünden

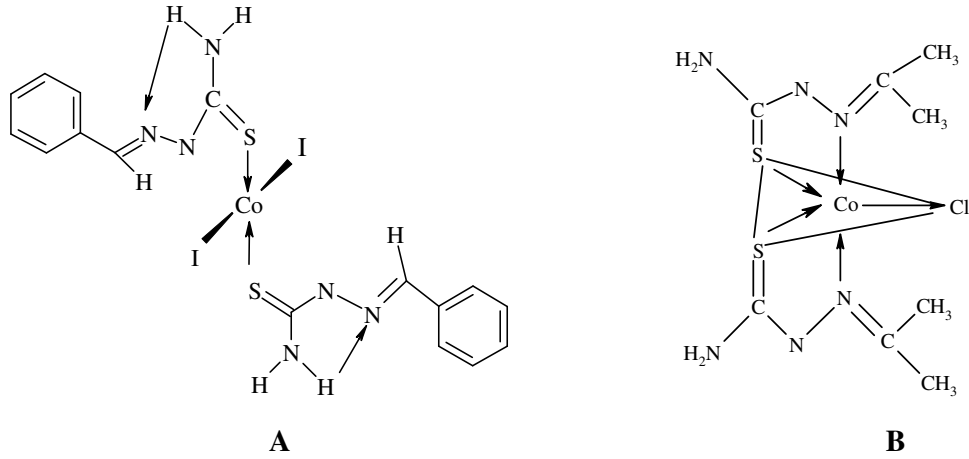
bağlandığı gözlenmiştir. 17260-17650  $\text{cm}^{-1}$ , 20210-20910  $\text{cm}^{-1}$ , 27170-28590  $\text{cm}^{-1}$  deki elektronik bandlar sırasıyla, oktahedral geometriyle uyuşan  $^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{1g}$ ,  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ ,  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$  geçişleriyle uyumlu olduğu saptanmıştır ( Sharma et al. 2007).

Salisaldehidtiyosemikarbazonun  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ile  $[\text{Rh}(\text{HSTSC})]^+$  verdiği kompleksi üç dişli olup alkollü solüsyonu sodyum asetat ile ısıtıldığında suda çözülebilen koyu kahve-rengi  $[\text{Rh}(\text{HTSTSC})\text{STSC}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bileşiğini oluşturmuştur. Bu bileşik HCl ile muamele edildiğinde  $[\text{Rh}(\text{HTSC})_2]\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bileşiğine dönüşür. Konsantre amonyak çözeltisiyle ısıtılan bu bileşik açık kahverenkli  $\text{NH}_4[\text{Rh}(\text{HTSC})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , KOH ile koyu kırmızı  $\text{K}[\text{Rh}(\text{HSTC})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  bileşiğini vermiştir (Kurt 2003).

Pirazolil tiyosemikarbazonun Co(III) ile verdiği  $[\text{CoL}]\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksi bozulmuş oktahedral yapıda olup, ligantın azomethin azotu trans, pirazolil halka azotu ve tiyolato kükürdü cis pozisyonundadır ( Saha et al. 2007).

### 2.3.1.7 Tiyosemikarbazonların $d^7$ Kompleksleri

Genel formülleri  $\text{CoLX}_2$  ve  $\text{Co}(\text{L-H})$  olan ( $\text{L}=\text{NH}_2\text{C}(\text{S})\text{NHN}=\text{CR}_1\text{R}_2$ ;  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{Me}$ ;  $\text{R}_1=\text{Me}$ ,  $\text{R}_2=\text{Ph}$ ;  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{sikloheksanon}$ ;  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ) bazı Co(II) tiyosemikarbazon komplekslerinin spektroskopik verilerinde yapılan karakterizasyonlarında  $\text{R}_1$  ve/veya  $\text{R}_2$  aril grubu olduğu zaman ligant monodentat davranır ve kükürt atomundan koordine olup  $[\text{CoS}_2\text{X}_2]$  tetrahedral yapı oluştururken (Şekil 2.13 A),  $\text{R}_1$  ve  $\text{R}_2$  alkil veya sikloheksan olduğunda ligant bidentat davranıp  $[\text{CoS}_2\text{N}_2\text{X}]$  trigonal bipiramit yapı (Şekil 2.13 B) oluşturduğu elde edilmiştir ( Dessy et al. 1978, Bellito and Tomlinson 1978). Aseton tiyosemikarbazonun  $\text{CoBr}_2$  ile verdiği trigonal bipiramit yapısındaki  $[\text{CoL}_2\text{Br}]\text{Br}$  komplekste iki kükürt atomu ve Br atomları aynı düzlemedir ( Dessy et al 1978).



**Şekil 2.12**  $[\text{CoL}_2\text{X}_2]$  yapısı (A),  $[\text{CoL}_2\text{X}]\text{X}$  yapısı(B) ( Genel 1999)

Sikloheksanontiyosemikarbazonun kırmızı-kahverengi pseudo oktahedral geometrideki Co(II) kompleksi kloroformda  $60\text{ }^\circ\text{C}$  bir saat ısıtıldığında yeşil renge dönerken, kompleks soğukta tekrar kırmızı-kahverengini aldığı görülmüştür. Burada yeşil kompleksin tetrahedral yapısı S köprüleri ile kırmızı-kahverengi kompleksin pseudo oktahedral yapısına geri döner (Kurt 2003).

Diğer taraftan indoksil tiyosemikarbazon Co(II) komplekslerinde  $[\text{CoL}_2\text{X}_2]$  ( $\text{X}=\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $(\frac{1}{2})\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NCS}^-$ ) farklı fizikokimyasal tekniklerden nitrat, tiyosiyanat ve klor kompleksleri için altı koordinasyonlu yapı düşünülürken, sülfat kompleksinin beş koordinasyonlu trigonal-bipiramital geometride olduğu bulunurken ( Chandra and Kumar 2005 a), 2-metilsikloheksanon tiyosemikarbazonun Co(II) kompleksleri  $[\text{CoL}_2\text{X}_2]$  ( $\text{X}=\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$ ) ise oktahedral yapıda bulunmuştur ( Chandar and Kumar 2005 b).

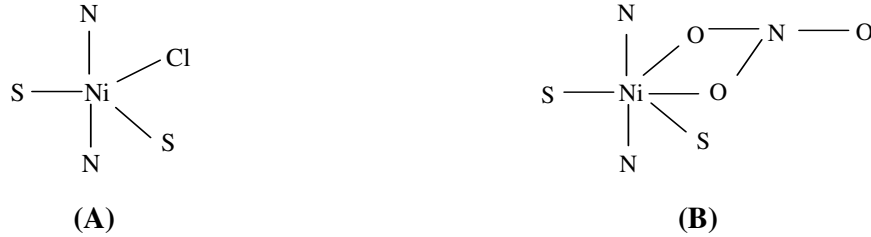
### 2.3.1.8 Tiyosemikarbazonların $d^8$ Kompleksleri

Ni(II)'nin tiyosemikarbazon kompleksleri genellikle oktahedral (Ferrari et al 2002 Chandra and Kumar 2005 b, Afrasiabi et al 2003,) ve kare düzlem ( Arguelles et al. 2004, Gradinaru et al. 2004, El-Asmy et al. 2001) geometri sergiler. Fenantren quinon tiyosemikarbazon'un oktahedral  $[\text{NiL}_2]$  kompleksinde (Afrasiabi et al. 2003) metal liganta azomethin azotu, thiolato kükürdü ve karbonil oksijeninden bağlanırken,

piridoksal tiyosemikarbazonun kare düzlem  $[\text{Ni}(\text{L-H})\text{N}_3]\text{H}_2\text{O}$  kompleksinde (Leovac et al. 2007) metal liganta imin azotu, tiolato kükürdü, fenolik oksijen ve piridin azotundan koordine olmuştur.

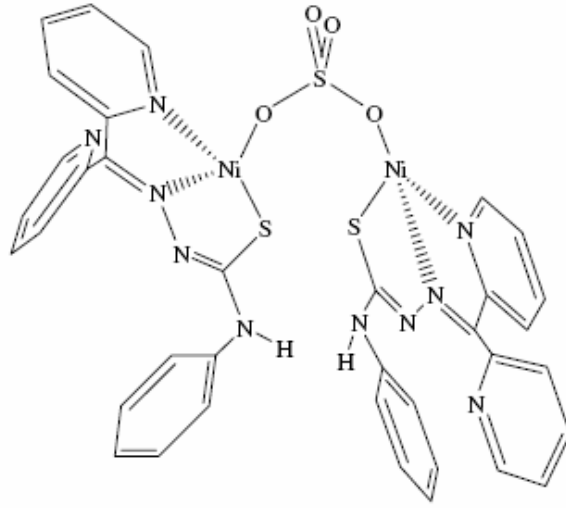
Piridoksal tiyosemikarbazonun kırmızı renkli kare düzlem  $[\text{Ni}(\text{PLTSC-H})\text{N}_3]$   $\text{H}_2\text{O}$  kompleksi diamagnetik iken, kahverengi bozulmuş oktahedral  $[\text{Ni}(\text{PLTSC})_2](\text{NO}_3)_2$  kompleksi paramagnetiktir (Leovac et al. 2007). Paramagnetik merkezlerin çiftleşmemiş elektronları arasındaki etkileşmeler zayıf değişmeler nedeniyle bozulmuş oktahedral bileşikler oluşturur (Kurt 2003).

Siklo hekzanon tiyosemikarbazonun farklı anyonları ile hazırlanan  $(\text{NiL}_2\text{X}_2) \cdot n(\text{H}_2\text{O})$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$ ) kompleksinde, anyon klor atomu olduğunda oluşan kompleks yeşil renkte, paramagnetik ve beş koordinasyonlu yapıya sahiptir (Şekil 2.14 A). Anyon  $\text{NO}_3^-$  olduğunda ise kompleks susuz yeşil renkte, paramagnetik ve trigonal bipiramit için kapalı bir geometriye bozulmuş polihedron oktahedral yapıdadır (Şekil 2.14 B) (Genel 1999).



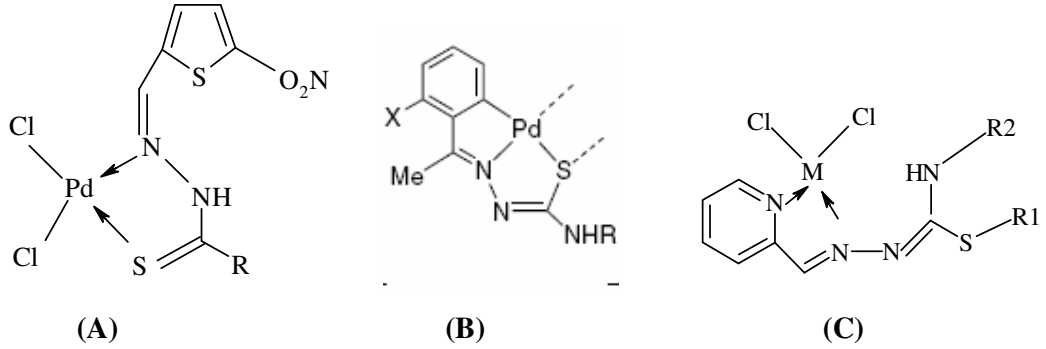
**Şekil 2.13** Beş koordinasyonlu  $(\text{NiL}_2\text{X}_2) \cdot n(\text{H}_2\text{O})$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$ ) kompleksi  
(Genel 1999)

Di-2-piridil keton N(4)-fenil tiyosemikarbazonun  $\text{Ni}(\text{II})$  ve  $\text{Cu}(\text{II})$  ile oluşturduğu  $[\text{LM}_2(\text{Z})]$  tipindeki kompleksler tanımlanmıştır (Suni et al. 2006, 2007)  $[\text{Ni}_2\text{L}_2(\text{SO}_4)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kompleksinde binükleer yapı bidentat sülfat anyonu ile köprülenmiştir (Şekil 2.15) (Suni et al. 2007).



**Şekil 2.14** Di-2-piridil keton N(4)-fenil Tiyosemikarbazonun Ni(II) kompleksi  
( Suni et al. 2007)

Pd(II) ve Pt(II) tiyosemikarbazon komplekslerinde liganın bidentat davrandığı ve metalin liganta azomethin azotu ve kükürttten koordine olduğu ( Neto et al. 2006, Singh et al. 2004, Castineiras et al. 2004) görülmekle birlikte (Şekil 2.16 A ), Pd(II) komplekslerinde liganın tridentat davranış (Martinez et al. 2006) (Şekil 2.16 B) sergilediği ayrıca bazı komplekslerde kükürt atomunun koordinasyona katılmadığı da görülmektedir. 2-piridil-S-metil tiyosemikarbazon ve 2-piridil-S-benzil tiyosemikarbazon liganlarının Pd(II) ile komplekslerinde, metal liganta azomethin ve piridin azotundan koordine olmuştur (Şekil 2.16 C) ( Kızılcıklı et al 2007).

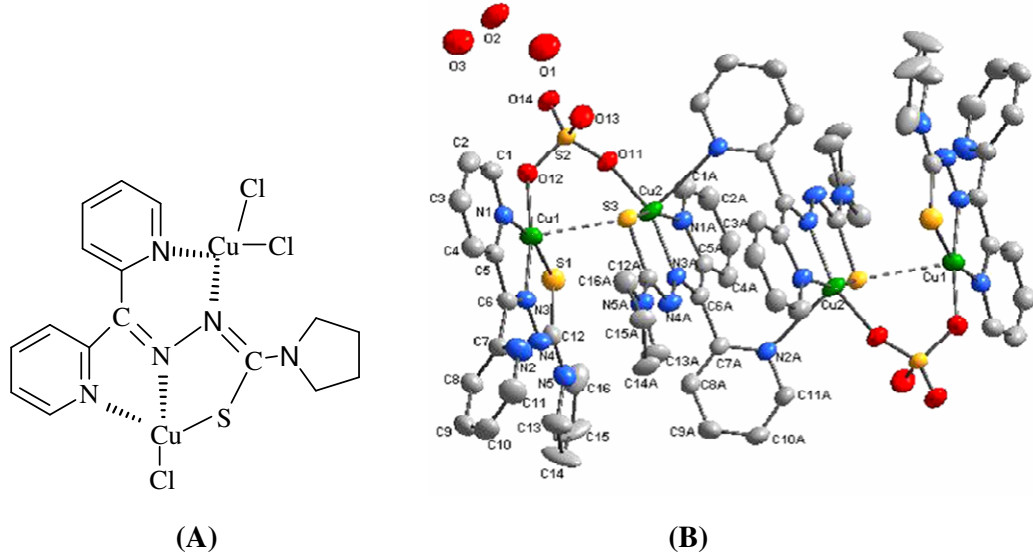


**Şekil 2.15** Pd(II) Tiyosemikarbazon kompleksi ( Kızılcıklı et al 2007)



### 2.3.1.9 Tiyosemikarbazonların d<sup>9</sup> Kompleksleri

Quaridentat ligant olan di-2-piridil keton N(4), N(4)-(bütan-1,4-diyil) tiyosemikarbazon ligantının Cu(II) tuzlarının etkileşimi sonucu supramoleküler olarak adlandırılan iki çekirdekli [Cu<sub>2</sub>L<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] kompleksi (Şekil 2.17 A) ile sülfat köprülü dört çekirdekli [Cu<sub>4</sub>L<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] kompleksi (Şekil 2.17 B) elde edilmiştir (Philip et al. 2006).

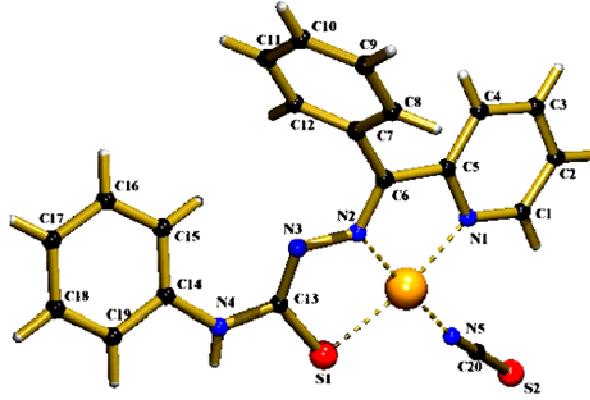


**Şekil 2.16** Di-2-piridil keton N(4), N(4)-(bütan-1,4-diyil) Tiyosemikarbazon ligantının Cu(II) kompleksi (Philip et al. 2006)

2-piridin formamid tiyosemikarbazonun iki çekirdekli [CuLCl]<sub>2</sub> kompleksin de Cu(II) merkezine nötral ligantın tion kükürdü, azometin azotu, piridin azotu ve üç klor atomu bağlıdır. Klor atomlarından biri terminal kloru diğer iki ise yandaki metal merkeziyle köprüleşmeyi sağlamaktadır. Bu dimerik iki klor köprülü metal merkezlerinden her biri tetragonal bozunmaya sahip oktahedral komplekslere örnektir (Aguirre et al. 2006).

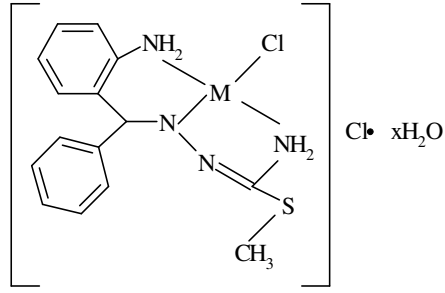
6-metil-2-formilpiridin 4N-dimetil tiyosemikarbazonun anyon formunda elde edilen [CuL<sub>2</sub>] kompleksi ise bozulmuş oktahedral yapıdadır. Kompleksi X-ray kristal yapısında Cu(II)'in liganta piridin azotu, azometin azotu ve kükürten bağlandığı görülmüştür (Ali et al. 2001).

Kare düzlem geometriye sahip komplekslere kloro (N(4))-m-tolil-2-asetilpiridin tiyosemikarbazonunun [CuLCl] kompleksi (Mendes et al. 2007) ile 2-benzoilpiridin N(4)-fenil tiyosemikarbazonunun [CuLNCS] kompleksi (Joseph et al. 2006) (Şekil 2.18) örnek verilebilir. [CuLNCS] kompleksin de metal liganta piridin ve azomethin azotları, kükürt ve NCS iyonundan koordine olurken  $\nu(\text{M-N}_{\text{py}})$ ,  $\nu(\text{M-N}_{\text{azo}})$ ,  $\nu(\text{N-S})$  IR pikleri sırasıyla  $276\text{cm}^{-1}$ ,  $452\text{cm}^{-1}$ ,  $346\text{cm}^{-1}$  de görülmüştür ve kompleksin magnetik momenti 1,85 BM olarak hesaplanmıştır (Joseph 2006). Aynı zamanda Cu(II) komplekslerinin kare piramit geometrik (Saiz et al. 2005, Sau et al. 2003) yapıları da görülmektedir.



**Şekil 2.17** 2-Benzoilpiridin N(4)-fenil Tiyosemikarbazonun [CuLNCS] kompleksi  
(Saiz et al. 2005, Sau et al. 2003)

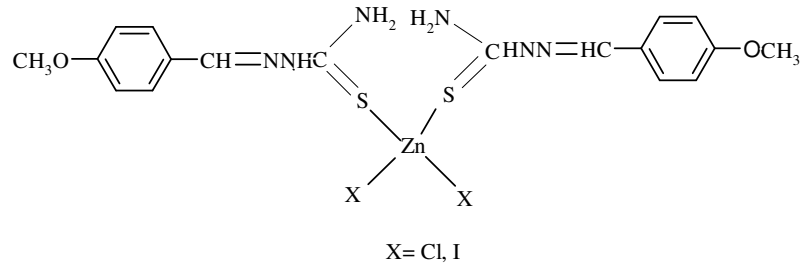
Aynı zamanda 2-amino -5-klorobenzofenon S-metil tiyosemikarbazonunun [CuLCl]Cl.H<sub>2</sub>O kompleksinde (Şekil 2.19) kükürt atomu koordinasyona katılmamış, metal liganta tiyoamit ve azometin azotlarından bağlanmıştır (Kurt et al. 2007).



**Şekil 2.18** 2-Amino -5-Klorobenzofenon S-Metil Tiyosemikarbazonun  $[CuLCl]Cl \cdot xH_2O$  kompleksi (Kurt et al. 2007)

### 2.3.1.10 Tiyosemikarbazonların $d^{10}$ Kompleksleri

4-metoksilbenzaldehit tiyosemikarbazonun ligantının dört koordinasyonlu  $[ZnL_2X_2]$  komplekslerinin ( $X=Cl, I$ ) (Şekil 2.20) X-ray kristal analizinden metal ligantlara kükürt atomundan koordine olurken, diğer iki koordinasyonda metal tuzunun anyonun yer aldığı görülmüştür ve kompleks tetragonal yapıdadır (Tian et al. 2002).



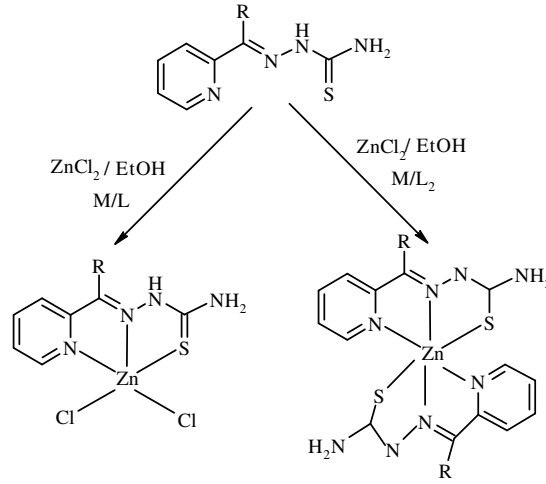
**Şekil 2.19** 4-Metoksilbenzaldehyd Tiyosemikarbazonun ligantının  $[ZnL_2X_2]$  kompleksi (Tian et al. 2002)

Reaksiyona katılan ligant metal oranı oluşan kompleksin yapısına etki etmektedir. 1(E)-1-piridin-2ylethan-1-one tiyosemikarbazonun  $ZnCl_2$  ile 1:1 oranında reaksiyonu sonucunda beş koordinasyonlu bozulmuş kare piramit geometride  $[ZnCl_2(H-L)]$  kompleksi elde edilirken, 1:2 oranında reaksiyonunda ise altı koordinasyonlu bozulmuş

oktahedral geometride  $[ZnL_2]$  kompleksi elde edilmiştir (Şekil 2.21) (Demertezi et al. 2006).

Beş koordinasyonlu anyonik etil-2-etil asetat tiyosemikarbazonun  $Zn(II)$  ile verdiği bozulmuş trigonal bipiramit geometrideki  $[ZnL_2(MeOH)]$  kompleksinde bidentat liganta metal azomethin azotu ve kükürtten bağlanırken, beşinci koordinasyonu oksijen atomu ile gerçekleştirmiştir.

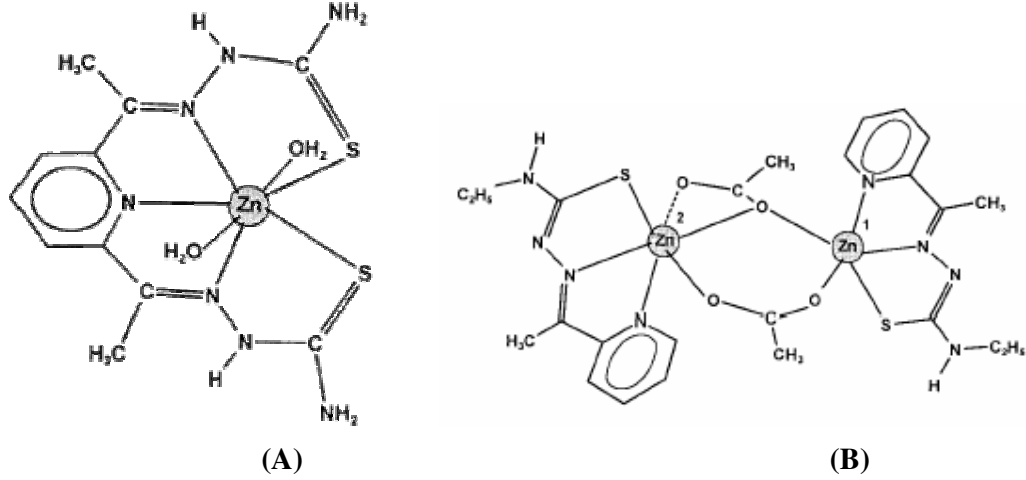
Yedi koordinasyonlu çinko kompleksler çok az rastlanmamakla birlikte pentagonal bipiramit yapıda ki  $[ZnL-(H_2O)_2](NO_3)_2$ , (L=2,6-Diasetilpiridin bis(tiyosemikarbazone)) kompleksi yedi koordinasyonlu çinko tiyosemikarbazon komplekslerine örnek verilebilir (Şekil 2.22 A) (Casas et al. 2000).



**Şekil 2.20** 1-Piridin-2-Ylethan-1-one Tiyosemikarbazonun  $Zn(II)$  kompleksleri

Anyonik 2-asetil piridin  $N^1$ -etil tiyosemikarbazon ligantının ,  $[ZnL(OAc)]_2$  kompleksi dimerik yapıdadır. İki çekirdekli kompleks iki asetat molekülü ile köprülenmiştir. Kompleksteki çinko merkezleri farklı koordinasyona ve geometriye sahiptir.  $[Zn(1)N_2O_2S]$  beş koordinasyonlu bir yapı olup trigonal bipiramit yapıdayken,

[Zn(2)N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S] altı koordinasyonlu ve pseudo oktahedral yapıdadır (Şekil 2.22 B) (Casas et al. 2000).



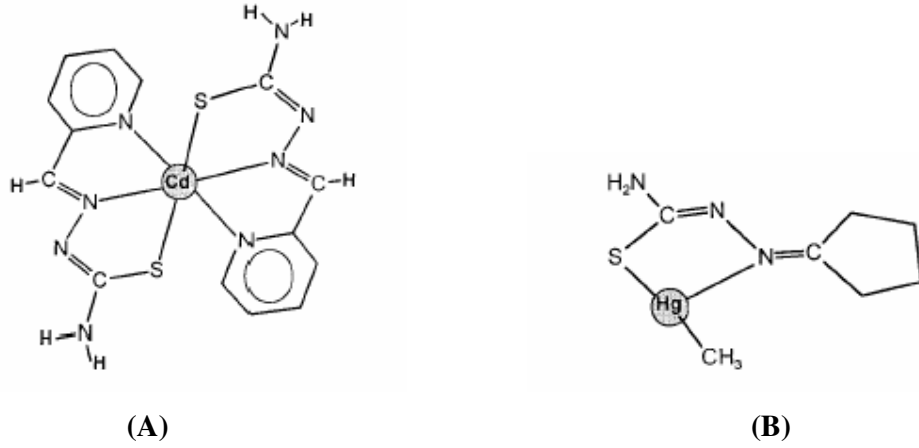
Şekil 2.21 2-Asetil piridin N<sup>1</sup>-etil Tiyosemikarbazon ligandının Zn kompleksleri

Cd(II) 'nin 2-klorobenzaldehit tiyosemikarbazon ile dört koordinasyonlu [CdL<sub>2</sub>X<sub>2</sub>], (X=I, Br) kompleksleri trigonal bipiramit geometriye sahip ve metal ligantlara kükürt atomlarında koordine olurken, diğer iki koordinasyon I ya da Br tarafından tamamlanmıştır (Tian et al. 1997).

Tridentat anyonik piridin-2- karbaldehit tiyosemikarbazonun [CdL<sub>2</sub>] kompleksi (Şekil 2.23 A) piridin azotu, azometin azotu ve kükürt atomun liganta koordine olmuş ve bozulmuş oktahedral geometridir ( Casas et al. 2000).

Yedi koordinasyonlu Cd(II) komplekslerine [Cd(dap-L)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] kompleksi, (L=2,6-diasetilpiridin bis(<sup>2</sup>N-tiyosemikarbazon) ) kompleksi örnek verilebilir ( Ali et al. 2006).

Hg(II) tiyosemikarbazon komplekslerinde koordinasyon sayısı düşüktür (Casas et al. 2000). [HgMeL], (L= cyclopentan tiyosemikarbazon) kompleksinde (Şekil 2.23 B) metal thion kükürdü ve azometin azotundan liganta bağlanmıştır (Casas et al. 2000).



**Şekil 2.22** 2,6-Diasetilpiridin bis(<sup>2</sup>N-Tiyosemikarbazon) Cd(II) kompleksi

Özet olarak tiyosemikarbazonun Cu(II) kompleksinin biyolojik aktivitesi anlaşıldığı 1946 dan günümüze kadar tiyosemikarbazonun bir çok metal kompleksi sentezlenmiştir. Ligantlar genelde nötral olmakla birlikte anyonik türleri de kompleks oluşturabilmektedir. Metal liganda kükürt ve bir ya da birden fazla azot atomundan bağlanabileceği gibi, kükürt ve azot atomlarının her ikisine bağlanabilmektedir. Metal komplekslerde koordinasyon sayısı yedi (pentagonal bipiramit), altı (oktahedral), beş (üçgen bipiramit, kare piramit), dört (tetrahedral, kare düzlem) olabilirken, hem tek çekirdekli hem de çok çekirdekli metal kompleksler sentezlenmiştir.

#### **2.4. Metal Komplekslerinin Stokiyometrisinin Bulunması ve Kararlılık Sabitlerinin Hesaplanması**

Ultraviyole ve görünür alan moleküler absorpsiyon spektroskopisi yapı tayininde, kalitatif ve kantitatif analizde çok kullanılan bir metottur. Ultraviyole ve görünür alan spektroskopisine elektronik spektroskopisi de denir. Çünkü, bu metot maddede bulunan elektronlarla ilgilidir (Gündüz 2002).

Ultraviyole ve görünür alan spektroskopileri 200-1000 nm dalga boyundaki ışınlarla çalışılır. Ancak vakumlu olan cihazlar 110 nm de dahi çalışırlar. Ultraviyole spektroskopisi yapılarına göre ikiye ayrılır.

- a) Tek ışın demetli spektroskopisi
- b) Çift ışın demetli spektroskopisi

Bu spektroskopi ile en dıştaki orbitaller arasındaki elektron geçişleri incelenir. Hem organik hem de inorganik maddeler UV ve görünür bölgede absorpsiyon verirler. Geçiş metalleri katyonları genellikle renklidir. Bu renkliliği açıklayabilmek için iki teori geliştirilmiştir. İnorganik maddelerde kristal alan teorisi, organik maddelerde ise moleküler orbital teorisi ile açıklanır. Bu teorilerin her ikisi de çözültide geçiş elementleri d orbitallerinin farklı enerjilerde olduğunu kabul eder. Buna göre geçiş elementlerindeki elektronik geçişler elektronun düşük enerjili bir d orbitalinden, yüksek enerjili bir d orbitaline geçmesiyle gerçekleşir. Geçiş elementleri katyonları gaz halindeyken bir elektrik veya manyetik alanın etkisinde olmadıklarından orbitaller arası elektron geçişleri olmaz. Ancak bunlar bir polar çözücü ortamına girince kompleksleşme olur. Bunun sonucu d orbitallerinde enerjice farklı orbitaller meydana gelir.

UV spektroskopisinden kalitatif analizde, titrasyonda, molekül kütlesi tayininde, asit sabiti tayininde ve kompleks stokiyometrisinin ve kararlılık sabitlerinin bulunmasında yararlanılmaktadır.

Spektrofotometrik verilerden yararlanılarak yapılan kantitatif analizler en çok yapılan analizlerdir. Bunun başlıca nedenleri;

- a) Hem organik, hem de inorganik maddelere uygulanabilmesi
- b)  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  M maddelere bazen de  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  M maddelere uygulanabilmesi
- c) Oldukça spesifik olması
- d) Doğruluk derecesinin yüksek olması
- e) İstenilen analiz bilgilerine kolaylıkla ulaşılabilmesidir.

Kompleks stokiyometrisini bulmak için başlıca üç metot uygulanmaktadır. Bunlar;

- a) Mol oranı metodu
- b) Eğim metodu
- c) Job veya devamlı değişmeler metodudur.

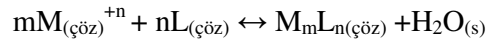
Bu çalışmada kompleksin bileşim oranını ve kararlılığının tayininde sık kullanılan bir yöntem olan job metodunu kullanıldı.

Job metodu, kompleksin organik ve katyonik bileşenlerinin oranlarını kullanan spektrofotometrik bir yöntemdir. Ayrıca bu metod, suyun çökmesi ve koagülasyon işlemlerinde de uygulanmaktadır ( Bryce, 2005).

Öncelikle metal, ligant ve metal komplekslerinin maximum absorpsiyon yaptığı dalga boyları tespit edilir. Çünkü kompleksin maximum absorpsiyon yaptığı dalga boyunda ligantın ve metalin absorpsiyon yapmaması gerekir. Daha sonra metal, ligant ve kompleksin çözeltileri hazırlanır. Absorbans değerlerine bakılır. Absorbans değerleri Lambert-Beer kanununa göre 0-1 arasında bir değer olmak zorundadır. Eğer absorbans değeri 1'den yüksek ise Lambert-Beer kanununa göre konsantrasyonla absorbans arasında doğru orantı olduğu için çözeltinin seyreltilmesi gerekmektedir. İlk önce çözücü metanol kullanılarak metal tuzu çözeltileri  $1 \times 10^{-4}$  ile  $9 \times 10^{-4}$  M arasında hazırlanır. Absorbans- dalga boyu grafiğinden maximum dalga boyu bulunur ve absorbans-derişim grafiği çizilerek eğimden  $\epsilon$  yani molar absorblanma kat sayısı bulunur. Daha sonra aynı işlemler ligant ve metal kompleksleri için uygulanır.

Son olarak job tarafından ortaya konulan ve izomolar seriler metodu olarak tanınan bir yol takip edilir. İzomolar seriler katyon ve anyon çözeltilerinin değişik oranlarda karıştırılması ile elde edilir. Karışımın toplam hacmi sabit kalmalıdır. Hazırlanan çözeltinin absorpsiyonu maximum absorbansı veren dalga boyunda ölçülür. Bulunan absorpsiyon değerleri metalin mol kesrine karşılık grafiğe geçirilir. Grafikte bulunan maximum absorbansa karşılık verilen mol kesri oranı kompleksin çözeltideki stokiyometrisini verir. Grafikte ki eğrinin tepe noktasının yuvarlaklığı kompleksin ayrışmasını, sivri olmasıyla kompleksin dayanıklılığını gösterir.

Kompleksin;



denkleminde kararlılık sabiti,



$$K = \frac{[M_m L_n]}{[M^{+n}]^m [L]^n} \quad (1)$$

bulunur.

Kompleks bileşiminin m ve n değerleri bulunur. Metal ve ligantın mol kesirleri toplamı sabittir.

$$X_M^{+n} + X_L = 1$$

$$X_M^{+n} = 1 - X_L$$

Metalin mol sayısı

$$X_M^{+n} = \frac{\text{Metalin mol sayısı}}{\text{Metalin mol sayısı} + \text{Ligantın mol sayısı}}$$

$$\frac{n}{m} = \frac{X_L}{X_{M^{+n}}} = \frac{1 - X_{M^{+n}}}{X_{M^{+n}}}$$

Absorbans metalin mol kesrine karşı grafiğe geçirilirse n ve m değerleri hem hesaplanarak hem de grafikten bulunabilir. Ancak bu çalışmada daha güvenilir olduğu için alana karşı metal mol kesri grafiği çizildi. Metal komplekslerindeki ligant ve katyon bileşenlerinin oranları hesaplandı. Kararlılık sabiti  $[M_m L_n]$  için absorbansın maximum olduğu değerde hesaplanır (Balaban 1999).

$$C_M^{+n} = [M^{+n}] + [M_m L_n]$$

$$[M^{+n}] = [C_M^{+n}] - [M_m L_n]$$

$$C_L = [L] + [M_m L_n]$$

$$[L] = C_L - [M_m L_n]$$

$$[C_M^{+n}] = [M_m L_n]_{ex}$$

Lambert-Beer yasasına göre absorbans ile derişim doğru orantılı olacak şekilde birbiri ile ilişkilidir.

$$A_{ex} = \varepsilon \times l \times C_M^{+n} = \varepsilon \times l \times [M_m L_n]_{ex}$$

$\varepsilon$  = Molar absorplanma katsayısı

$l$  = Işının çözelti içerisinde aldığı yol

$C$  = Çözeltinin konsantrasyonu

$$A = \varepsilon \times l \times [M_m L_n]$$

$$\frac{A}{A_{ex}} = \frac{\varepsilon * l * [M_m L_n]}{\varepsilon * l * C_{M^{+n}}}$$

$$[M_m L_n] = \frac{A}{A_{ex}} \times C_{M^{+n}}$$

1. denklemden yerine yazılırsa

$$K = \frac{(A / A_{ex}) \times C_{M^{+n}}}{[M^{+n}]^m \times [L]^n}$$

$$K = \frac{(A/A_{ex}) \times C_{M^{+n}}}{[C_{M^{+n}} - (A/A_{ex}) \times C_{M^{+n}}]^m [C_L - (A/A_{ex}) \times C_{M^{+n}}]^n} \quad (2)$$

Uygun dalga boylarında maksimum absorban değerleri bulunarak komplekslerin metal-ligant oranları ve kararlılık sabitleri denklemden hesaplanır. Komplekslerin metal-ligant oranları ve kararlılık sabitleri değerlerinin bulunmasında U.V spektroskopisi kullanılmıştır.

### **3. MATERYAL VE METOT**

#### **3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler**

Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıkta olup Sigma-Aldrich, Alfa Easer, Carlo Erba ve Riedel-de Haen firmalarından sağlanmıştır. Bu kimyasallar herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır.

#### **3.2 Kullanılan Cihazlar**

Spektrofometrik ölçümler, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Araştırma laboratuvarında yapılmış olup, Shimadzu UV- 22450 UV-Visible Spektrometre cihazı kullanıldı. Manyetik ölçümler ise Sherwood Magway MSB Mk1 Manyetik Susceptibility Terazisi kullanılarak yapılmıştır.

#### **3.3 Ligantın Sentezi**

##### **3.3.1 1-1[H-Benzoimidazol-2yl]-Ethanone Tiyosemikarbazonun (H<sub>2</sub>L) Sentezi**

Deneylerde kullanılan ligant Anadolu Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Farmasötik Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Prof. Dr. Şeref Demirayak ve çalışma grubu tarafından sentezlenmiştir. Ligantın sentezi daha önce literatürde belirtilen metotlarda küçük değişiklikler yapılarak gerçekleştirilmiştir (Furniss et al. 1989). 5 mmol tiyosemikarbazid, 5 mmol 2-asetilbenzimidazol ve 1 ml asetik asit karışımı alkol içinde 6 saat refluks edilerek soğutulmuştur. Oluşan çökelek süzildükten sonra etanolde kristallendirilmiştir. Verim: % 70-80.

#### **3.4 Metal Komplekslerinin Sentezi**

Çalışmada kullanılan metal kompleksleri Yrd. Doç. Dr. M. Poyraz çalışma grubu üyesi Ayşe Güney tarafından sentezlenmiş olup kullanılan yöntemler aşağıda açıklanmıştır.

### 3.4.1 [1-1(H-Benzoimidazol-2yl)-Ethanone Tiyosemikarbazon]'un Co(III) Kompleksinin Sentezi

20 ml etanolde çözünen 0.635 g (0.267 mmol)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın çözeltisi, 40 ml etanolde çözünen 0.125 g (0.538 mmol) ligantın çözeltisine damla damla ilave edildi. Oluşan çözelti, yağ banyosunda geri soğutucu altında 60-70 °C'de 40 saat karıştırılarak refluks edildi. Elde edilen siyah-kırmızı renkteki çözelti oda sıcaklığında ağzı delikli tıpa ile kapatılıp buharlaşmaya bırakıldı. 2 gün sonra çözülden bordo renkte kristaller toplandı. Verim: % 30.

### 3.4.2 [1-1(H-Benzoimidazol-2yl)-Ethanone Tiyosemikarbazon]'un Zn(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II) Kompleksinin Sentezi

Bu metal komplekslerin sentezinde de yukarıdaki yöntem kullanılmış olup metal tuzu olarak  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tuzları kullanılmıştır. Mol oranı olarak M / L = 1 / 2 oranı esas alınmıştır. Verimler % 30-60 arasındadır.

## 3.5 Komplekslerin Manyetik Suseptibilite Ölçümlerinin Hesaplanması

Manyetik ölçümlerden elde edilen sonuçlardan teorik eşitlikler kullanılarak her bir kompleks için ortaklanmamış elektron sayısı (n) hesaplanmıştır.

### 3.5.1 Nikel Kompleksi $[\text{Ni}(\text{HL})_2]$

$$M_{\text{boş}} = 0.8061$$

$$M_{\text{dolu}} = 0.9115$$

$$L = 3\text{cm}$$

$$n = 2 \text{ (Paramanyetik, BM} = 2.65)$$

$$t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$R_o = -32$$

$$R = 168$$

### 3.5.2 Demir Kompleksi [Fe(HL)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O]

$$M_{\text{boş}} = 0.8061 \text{ g}$$

$$M_{\text{dolu}} = 0.8383 \text{ g}$$

$$L = 2 \text{ cm}$$

$$n = 0 \text{ (Diyamanyetik)}$$

$$t = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$R_o = -32$$

$$R = 0$$

### 3.5.3 Bakır Kompleksi [Cu(HL)<sub>2</sub>]

$$M_{\text{boş}} = 0.8061 \text{ g}$$

$$M_{\text{dolu}} = 0.9199 \text{ g}$$

$$L = 3 \text{ cm}$$

$$n = 1 \text{ (Paramanyetik, BM} = 2.04)$$

$$t = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$R_o = -32$$

$$R = 96$$

### 3.5.4 Kobalt Kompleksi [CoL(HL) .H<sub>2</sub>O]

$$M_{\text{boş}} = 0.8061 \text{ g}$$

$$M_{\text{dolu}} = 0.9061 \text{ g}$$

$$L = 3 \text{ cm}$$

$$t = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$n = 0 \text{ (Diyamanyetik)}$$

$$R_o = -32$$

$$R = -12$$

### 3.5.5 Çinko Kompleksi [[Zn(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O) (H<sub>2</sub>L)].NO<sub>3</sub>]

$$M_{\text{boş}} = 0.8061 \text{ g}$$

$$M_{\text{dolu}} = 0.886$$

$$L = 3 \text{ cm}$$

$$t = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$n = 0 \text{ (Diyamanyetik)}$$

$$R_o = -32$$

$$R = -44$$

### **3.6 Komplekslerin Bileşimlerinin ve Kararlılık Sabitlerinin Spektroskopik Olarak Tayini**

Bölüm 2.4 de açıklandığı gibi job metodu kullanıldığında Co kompleksinin 424 nm de, Ni kompleksinin 384 nm de, Cu kompleksinin 399 nm de, Zn kompleksinin 405 nm de ve Fe kompleksinin 420 nm de ligant ve metalden farklı olarak maksimum absorptans gösterdiği görülmüştür. Bu dalga boyunda ölçümler yapılarak komplekslerin kararlılık sabitleri hesaplanmıştır.

Bu yöntemde, metallerin ve ligantın metanolde  $5 \times 10^{-4}$  M çözeltileri kullanılmıştır. Daha sonra toplam hacim sabit kalacak şekilde metal-ligant çözeltileri karıştırılarak bir seri izomolar kompleks çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin absorpsiyonları belirlenmiş olan maksimum dalga boylarında ölçülmüştür. İzomolar karışımların değişen mol oranlarına karşılık ölçülen absorptansları grafiğe geçirilerek komplekslerin bileşim oranları bulunmuştur.

#### **3.6.1 Job Yöntemi ile Komplekslerin Bileşim Oranı**

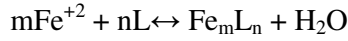
Komplekslerin bileşim oranlarının belirlenmesi için 9 deney tüpüne 5 ml'den başlamak üzere ve her tüp için 0.5 ml azaltarak ligant çözeltisi konulur. Bu tüplerin üzerine toplam hacim 5.0 ml olacak şekilde her tüpe  $5 \times 10^{-4}$  M metal çözeltisi ilave edilir ve belirlenen dalga boyunda değerlerinde okunur. Bu işlem beş metal kompleksi için yapılır. İzomolar karışımlar için  $X_M$ 'ye karşı absorptans değerleri grafiğe geçirilerek komplekslerin bileşim oranları belirlenir.

**Çizelge 3.1** Kobalt, Nikel, Çinko, Bakır ve Demir komplekslerinin ligant ile birleşme oranının belirlenmesinde derişim ve alan değerleri

$5 \times 10^{-5}$ M <sup>a</sup> Ligant (mL)	$5 \times 10^{-5}$ <sup>b</sup> MCl <sub>2</sub>	$1 \times 10^{-4}$ M FeCl <sub>2</sub> (mL)	AlanCo L <sub>2</sub> $\lambda_{\max}$ 424nm	AlanNiL <sub>2</sub> $\lambda_{\max}$ 384 nm	AlanZnL $\lambda_{\max}$ 405nm	AlanCuL <sub>2</sub> $\lambda_{\max}$ :399nm	AlanFeL <sub>2</sub> $\lambda_{\max}$ 420nm
4,5	0,5	0,5	0,814	2,058	1,0155	5,343	0,0539
4,0	1,0	1,0	3,449	4,618	3,3403	6,612	1,4836
3,5	1,5	1,5	3,861	6,574	4,2248	7,948	3,2169
3,0	2,0	2,0	3,656	3,360	8,7037	9,338	4,0313
2,5	2,5	2,5	2,580	14,042	7,9515	8,621	2,9554
2,0	3,0	3,0	1,970	13,155	7,2376	5,820	2,2267
1,5	3,5	3,5	1,632	10,863	4,5921	3,460	1,4879
1,0	4,0	4,0	0,880	7,065	2,8620	0,762	0,9572
0,5	4,5	4,5	0,285	2,351	1,2532	0,000	0,31

<sup>a</sup>Demir ile ligantın kompleks oluşum oranı için  $4 \times 10^{-4}$  diğer bütün metaller için  $5 \times 10^{-5}$ , <sup>b</sup>M= Ni<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup> ve Cu<sup>+2</sup>

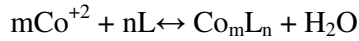
Fe kompleksi için bileşim oranı şu şekilde belirlenir:



$$\frac{n}{m} = \frac{X_L}{X_{M^{+n}}} = \frac{1 - X_{M^{+n}}}{X_{M^{+n}}}$$

$$\frac{n}{m} = \frac{1-0,4}{0,4} = 1,5 \quad \text{Kompleks bileşimi Fe(HL)}_2$$

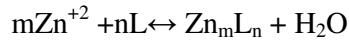
Co kompleksi için bileşim oranı şu şekilde belirlenir:



$$\frac{n}{m} = \frac{X_L}{X_{M^{+n}}} = \frac{1 - X_{M^{+n}}}{X_{M^{+n}}}$$

$$\frac{n}{m} = \frac{1-0,3}{0,3} = 2,33 \quad \text{Kompleks bileşimi Co(HL)}_3$$

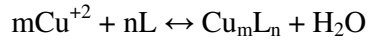
Zn kompleksi için bileşim oranı şu şekilde belirlenir:



$$\frac{n}{m} = \frac{X_L}{X_{M^{+n}}} = \frac{1 - X_{M^{+n}}}{X_{M^{+n}}}$$

$$\frac{n}{m} = \frac{1-0,5}{0,5} = 1 \quad \text{Kompleks bileşimi ZnH}_2\text{L}$$

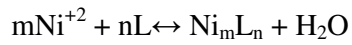
Cu kompleksi için bileşim oranı şu şekilde belirlenir:



$$\frac{n}{m} = \frac{X_L}{X_{M^{+n}}} = \frac{1 - X_{M^{+n}}}{X_{M^{+n}}}$$

$$\frac{n}{m} = \frac{1-0,4}{0,4} = 1,5 \quad \text{Kompleks bileşimi Cu(HL)}_2$$

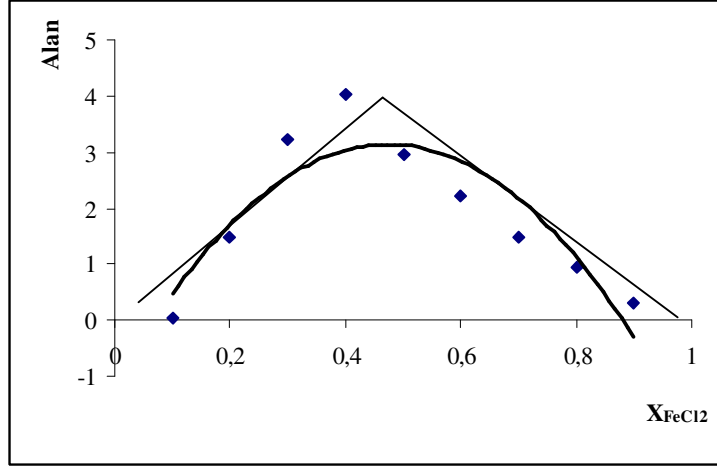
Ni kompleksi için bileşim oranı şu şekilde belirlenir:



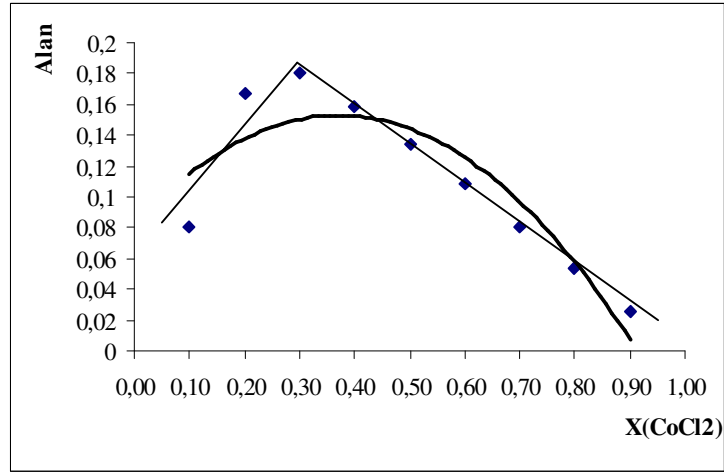
$$\frac{n}{m} = \frac{X_L}{X_{M^{+n}}} = \frac{1 - X_{M^{+n}}}{X_{M^{+n}}}$$

$$\frac{n}{m} = \frac{1-0,4}{0,4} = 1,5 \quad \text{Kompleks bileşimi Ni(HL)}_2$$

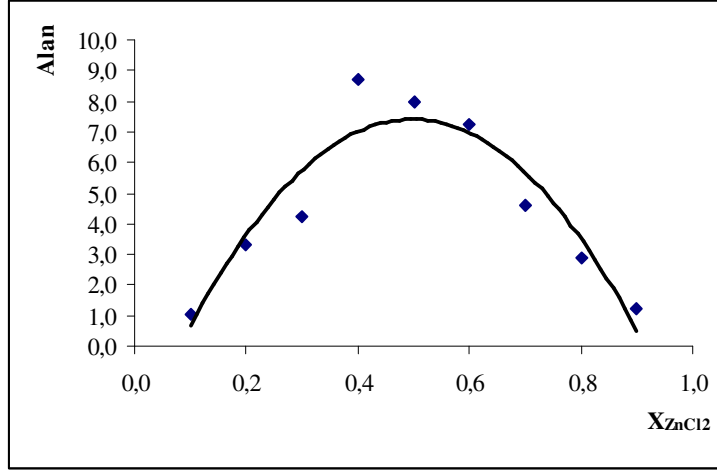




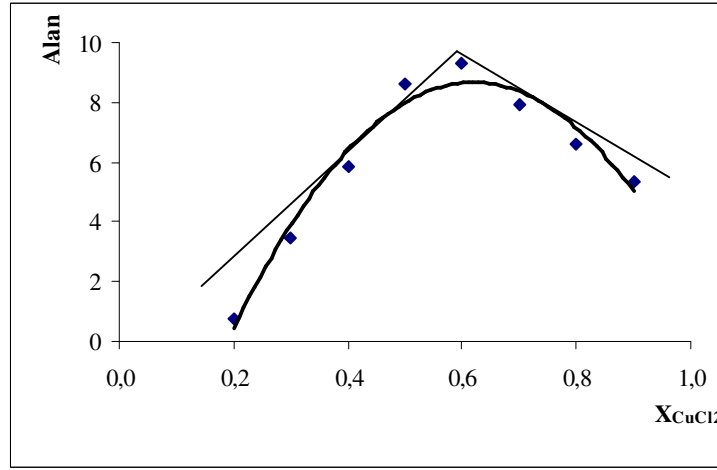
**Şekil 3.1** Ligant ile demirin kompleks oluşum oranı için metal konsantrasyona karşı kompleks alan grafiği.



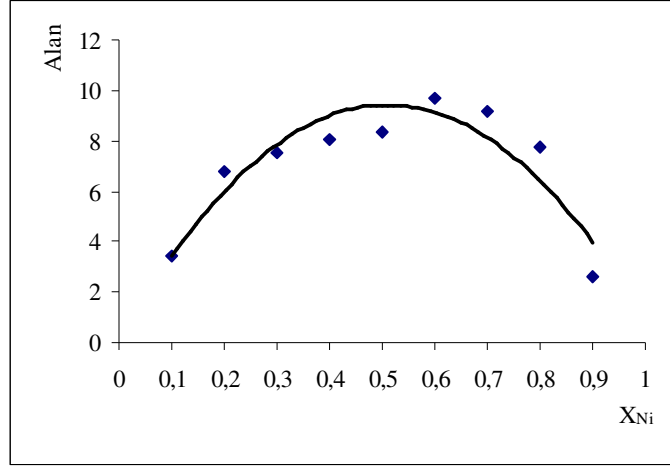
**Şekil 3.2** Ligant ile kobaltın kompleks oluşum oranı için kobalt konsantrasyona karşı kobalt alan grafiği.



**Şekil 3.3** Ligant ile çinkonun kompleks oluşum oranı için metal konsantrasyona karşı kompleks alan grafiği.



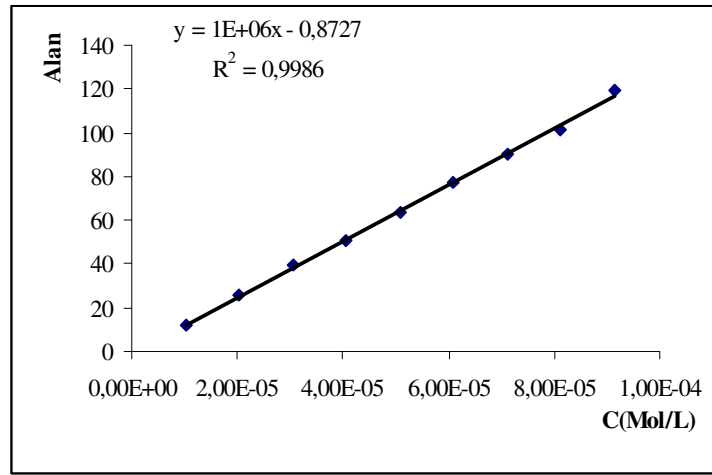
**Şekil 3.4** Ligant ile bakırın kompleks oluşum oranı için metal konsantrasyona karşı kompleks alan grafiği.



**Şekil 3.5** Ligant ile nikelin kompleks oluşum oranı için metal konsantrasyonuna karşı kompleks alan grafiği.

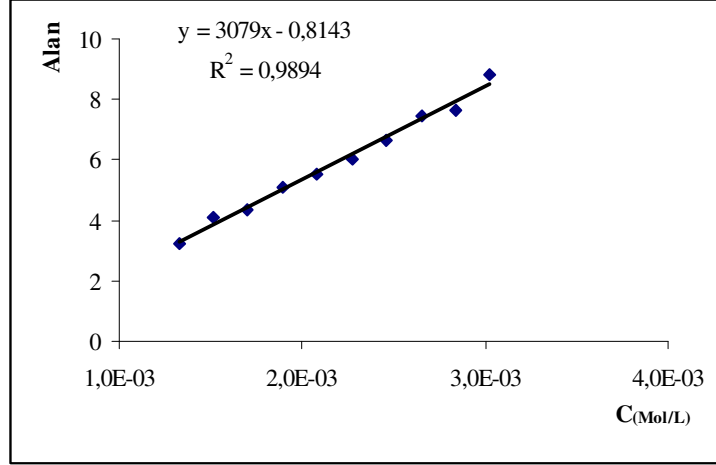
### 3.6.2. Ligant, Metal ve Metal Komplekslerinin Molar Absorbansları

Metal ve ligantın molar absorbansını hesaplamak için her ikisinin de farklı konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanır ve her bir kompleks için belirlenen dalga boyunda absorbansları ölçülür. Absorbansların konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirilmesi ile SPSS 11.05 programı ile linear regrasyon yöntemine göre doğrunun eğiminden molar absorbansları hesaplanır.



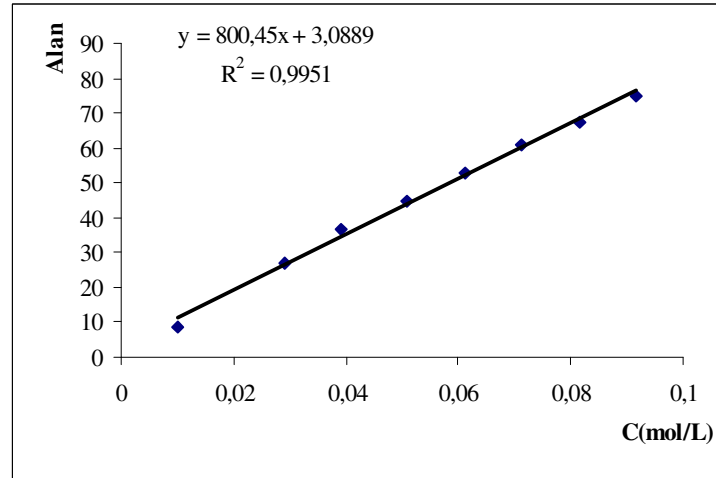
**Şekil 3.6** Ligant konsantrasyonuna karşı alan grafiği

Ligant için hesaplanan molar absorbans değeri ve standart sapması  $\epsilon = 1,285 \times 10^6 \pm 0,018$  olarak bulunmuştur.



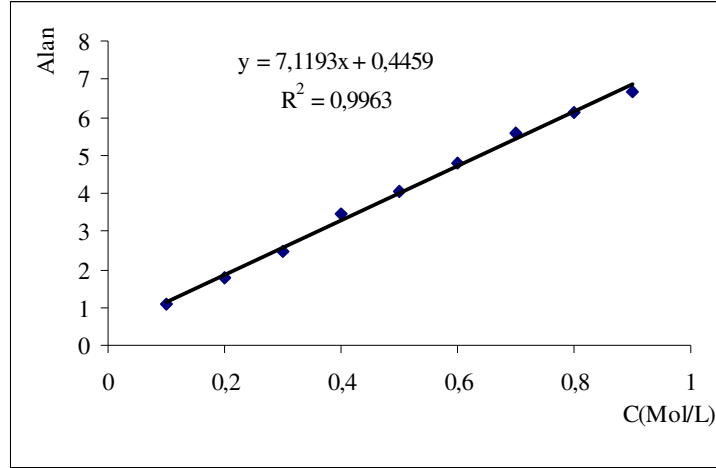
Şekil 3.7 Demir (II) klorür'ün konsantrasyona karşı alan grafiği.

Demir(II) klorür için hesaplanan molar absorbans değeri ve standart sapması  $\epsilon = 3078,996 \pm 112,806$  olarak bulunmuştur.



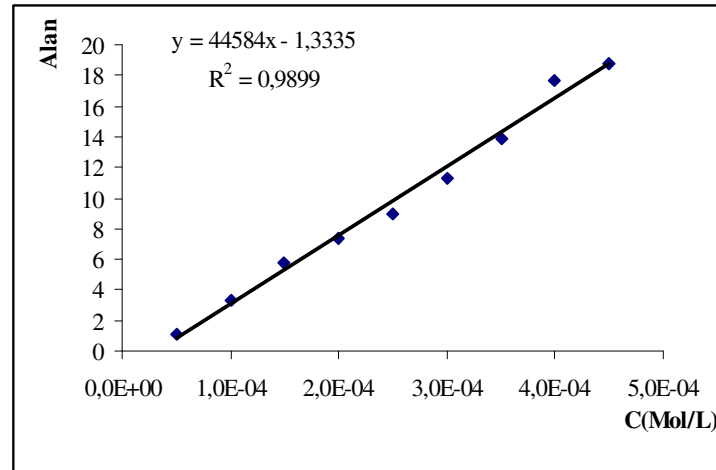
Şekil 3.8 Kobalt (II) klorür'ün konsantrasyona karşı alan grafiği.

Kobalt(II) klorür için hesaplanan molar absorbans değeri ve standart sapması  $\epsilon = 8,045 \times 10^2 \pm 0,020$  olarak bulunmuştur.



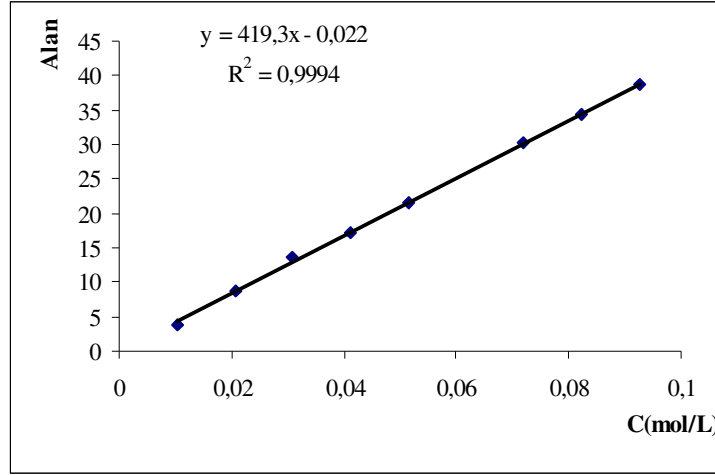
Şekil 3.9 Çinko (II) klorür'ün konsantrasyona karşı alan grafiği.

Çinko klorür için hesaplanan molar absorbans değeri ve standart sapması  $\epsilon = 7,119 \pm 0,164$  olarak bulunmuştur.



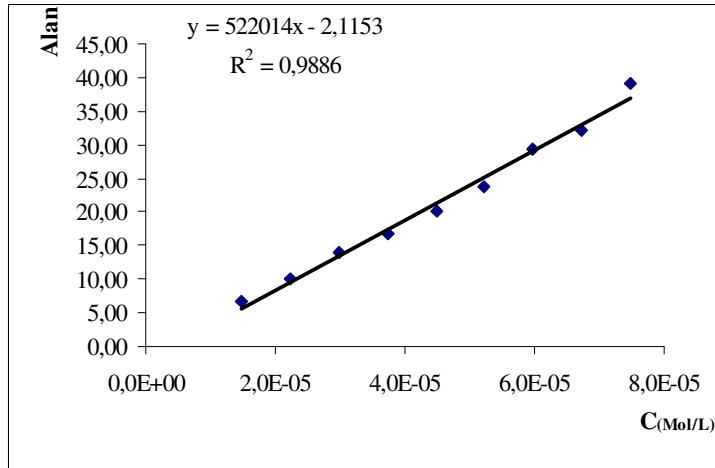
Şekil 3.10 Bakır (II) klorür'ün konsantrasyona karşı alan grafiği.

Bakır klorür için hesaplanan molar absorbans değeri ve standart sapması  $\epsilon = 44583,867 \pm 1700,365$  olarak bulunmuştur.



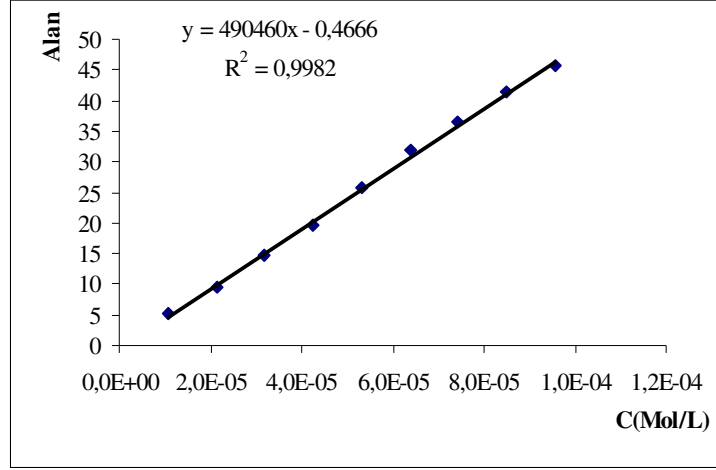
Şekil 3.11 Nikel (II) klorür'ün konsantrasyona karşı alan grafiği.

Nikel klorür için hesaplanan molar absorbans değeri ve standart sapması hesaplanarak absorpsiyon katsayısı  $\epsilon = 4,193 \times 10^2 \pm 0,043$  olarak bulunmuştur.



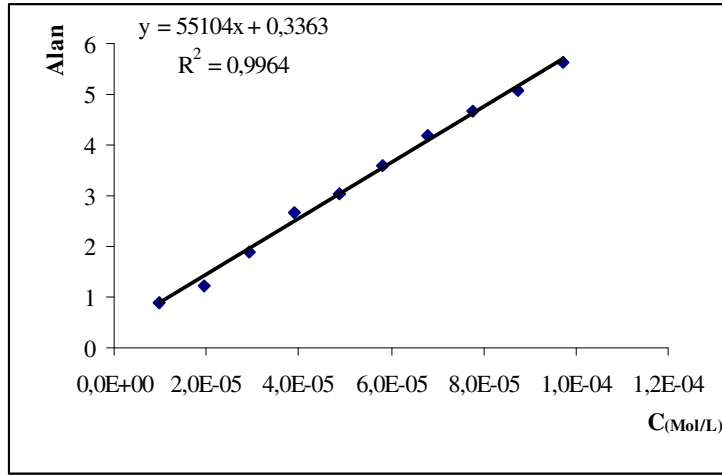
Şekil 3.12 Demir(II) kompleksin konsantrasyona karşı alan grafiği.

Demir kompleksi için hesaplanan molar absorbans değeri ve standart sapması  $\epsilon = 520109,22 \pm 16918,444$  olarak bulunmuştur.



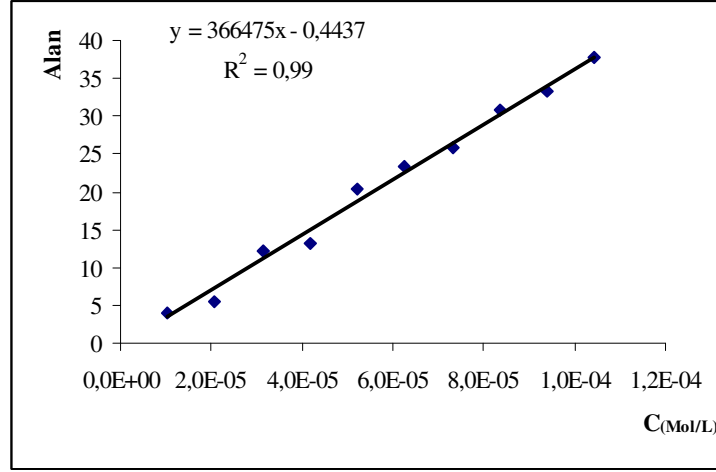
Şekil 3.13 Kobalt (III) kompleksinin konsantrasyona karşı alan grafiği.

Kobalt kompleksi için grafikten hesaplanan molar absorbans değeri ve standart sapması  $\epsilon = 490459,72 \pm 7980,036$  olarak bulunmuştur.



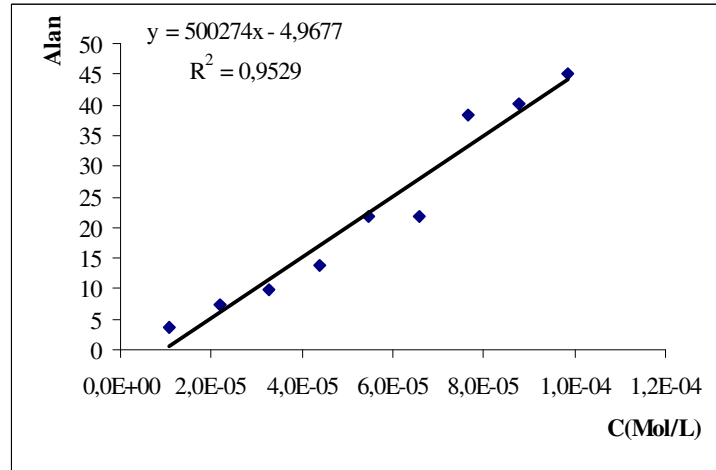
Şekil 3.14 Çinko (II) kompleksinin konsantrasyona karşı alan grafiği

Çinko kompleksi için hesaplanan molar absorbans değeri ve standart sapması  $\epsilon = 55103,594 \pm 1175,031$  olarak bulunmuştur.



Şekil 3.15 Bakır (II) kompleksinin konsantrasyona karşı alan grafiği

Bakır kompleksi için hesaplanan molar absorbans değeri ve standart sapması  $\epsilon = 366474,74 \pm 13029,185$  olarak bulunmuştur.



Şekil 3.16 Nikel (II) kompleksinin konsantrasyona karşı alan grafiği.



Nikel kompleksi için hesaplanan molar absorptans değeri ve standart sapması  $\epsilon = 494532,56 \pm 29007,008$  olarak bulunmuştur. Ancak bu çalışmada 6. ve 7. numunelerin absorptans alanlarında sapma olmaktadır bu numunelerin verileri hesaplamalara dahil edilmemiştir. Tüm verilerle hesaplanırsa;  $\epsilon = 500274,22 \pm 42054,934$  olarak bulunmuştur.

### 3.7 Kararlılık Sabitlerinin Hesaplanması

Komplekslerin kararlılık sabitleri şu şekilde hesaplanır:



$$[M^{+n}] = [C_M^{+n}] - [M_mL_n]$$

$$[L] = C_L - [M_mL_n]$$

$$A = \epsilon_m [M^{+n}] + \epsilon_L [L] + \epsilon_{MmLn} [M_mL_n]$$

$$A = \epsilon_m \{C_M - [M_mL_n]\} + \epsilon_L \{C_L - [M_mL_n]\} + \epsilon_{MmLn} [M_mL_n]$$

$$K = \frac{[M_mL_n]}{[M^{+n}]^m [L]^n}$$

#### 3.7.1 Co-L Kompleksi Kararlılık Sabitinin Hesaplanması

$$A = 0,180$$

$$\epsilon_m = 8,045 \times 10^2$$

$$\epsilon_L = 1,285 \times 10^6$$

$$\epsilon_{MmLn} = 490459,72$$

$$0,202 = 8,085 \times 10^2 (2,0 \times 10^{-5} - [CoL_2]) + 1,285 \times 10^6 (3,0 \times 10^{-5} - 2[CoL_2]) + 4,905 \times [CoL_2]$$

$$[CoL_2] = 1,845 \times 10^{-5}$$

$$[Co^{+2}] = 2,0 \times 10^{-5} - 1,845 \times 10^{-5} = 1,548 \times 10^{-6}$$

$$[L] = 3,0 \times 10^{-5} - 1,6 \times 1,845 \times 10^{-5} = 4,765 \times 10^{-7}$$

$$K = \frac{1,845 \times 10^{-5}}{1,548 \times 10^{-6} \times (4,765 \times 10^{-7})^{1,6}} = 5,249 \times 10^{13}$$

Diğer metal komplekslerinin kararlılık sabitlerinin hesabında da bu yöntem kullanılmış ve kararlılık sabitlerinin değerleri Çizelge 3.2 de verilmiştir.

**Çizelge 3.2** Hesaplanan molar absorpsiyon kat sayıları, metal ligant oranı ve kararlılık sabitleri.

Madde	Absorpsiyon katsayısı ( $\epsilon$ ) ve standart sapması	$\lambda_{\max.}$ (nm)	Abs	n/m	[MLn] <sup>2+</sup>	K <sub>f</sub>
Co-L		424	0,202	2,33	CoL <sub>2</sub>	5,249 x10 <sup>13</sup>
Ni-L		384	0,384	1,50	NiL <sub>2</sub>	1,9 x10 <sup>12</sup>
Cu-L		399	0,406	1,56	CuL <sub>2</sub>	1,83 x10 <sup>12</sup>
Zn-L		405	0,450	1,08	ZnL	1,07 x10 <sup>10</sup>
Fe-L		420	0,424	1,56	FeL <sub>2</sub>	4,02 x10 <sup>12</sup>
CoCl <sub>2</sub>	(8,085±0,020)x10 <sup>2</sup>	527				
NiCl <sub>2</sub>	(4,193±0,043)x10 <sup>2</sup>	409				
CuCl <sub>2</sub>	(4,458±0,170)x10 <sup>4</sup>	270				
ZnCl <sub>2</sub>	7,119±0,164	203				
FeCl <sub>2</sub>	(3,079±0,113)x10 <sup>3</sup>	203				
Ligant	(1,285±0,018)x10 <sup>6</sup>	333				
Co-kompleks	(4,905±0,008)x10 <sup>5</sup>	335				
Ni-kompleks	(4,945±0,290)x10 <sup>5</sup>	320				
Cu-kompleks	(3,665±0,130)x10 <sup>5</sup>	400				
Cu-kompleks	(6,338±0,196)x10 <sup>5</sup>	309				
Zn-kompleks	(5,510±0,118)x10 <sup>4</sup>	377				
Zn-kompleks	(1,555±0,040)x10 <sup>4</sup>	350				
Zn-kompleks	(1,165±0,028)x10 <sup>5</sup>	334				
Fe-kompleks	(5,201±0,169)x10 <sup>5</sup>	326				

## 4. BULGULAR

### 4.1. Metal Komplekslerin Elementel Analiz Verileri

Metal komplekslerinin elementel analiz verileri (C, H, N, S), deneysel verim değerleri ve renkleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

**Çizelge 4.1** Metal komplekslerinin deneysel verim değerleri, renkleri ve elementel analiz verileri ( Güney 2008)

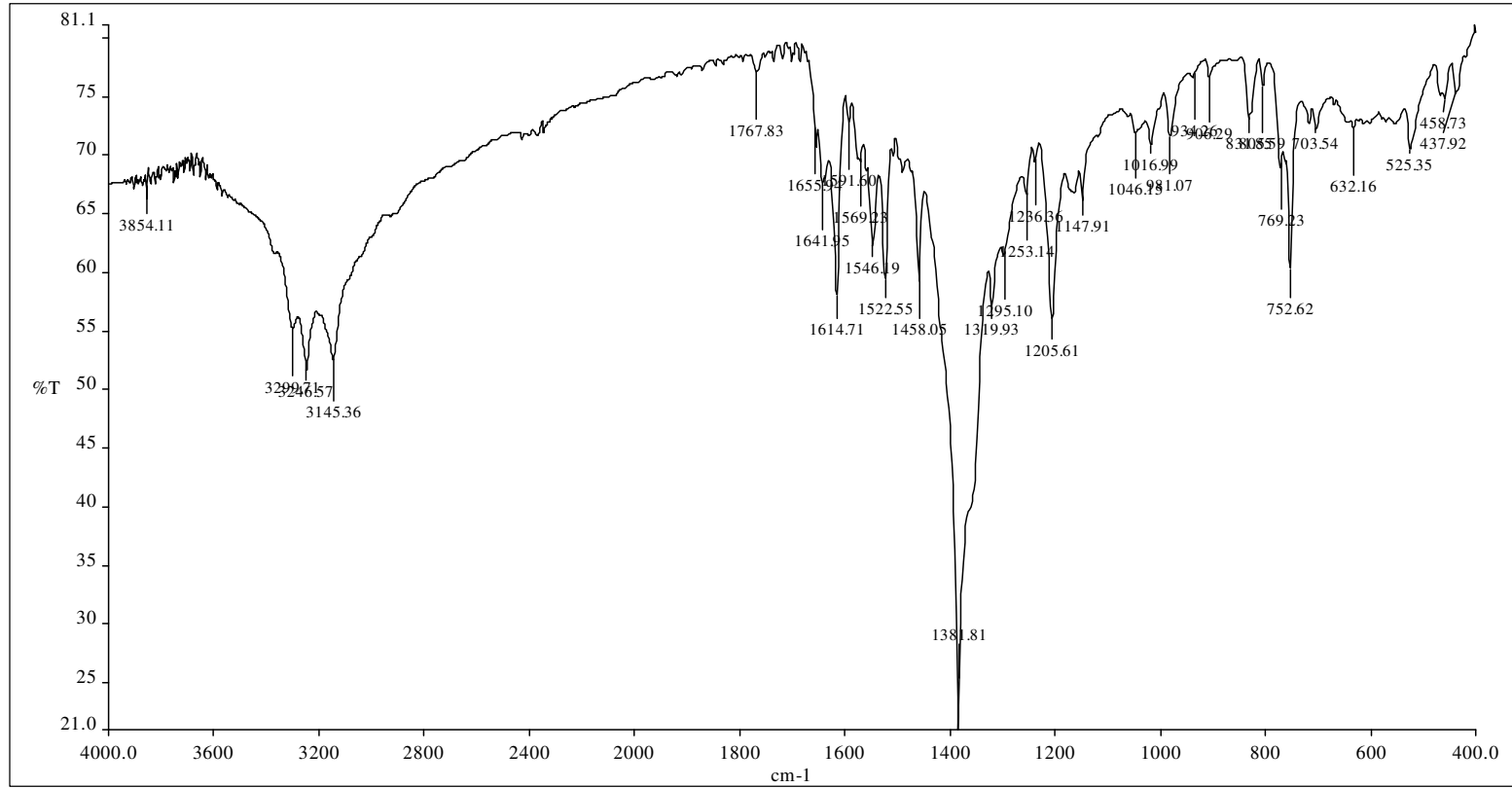
Madde	Formül Tartısı Verim	Renk	Elementel Analiz			
			% Bulunan		% Teorik	
			C	H	N	S
<b>CoL(HL) .H<sub>2</sub>O</b>	540,54 % 30	Bordo	44,29 (44,33)	4,15 (4,06)	24,58 (25,96)	11,08 (11,81)
<b>[Zn(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O) (H<sub>2</sub>L)].NO<sub>3</sub></b>	440,73 % 59	Açık sarı	27,24 (27,27)	2,86 (2,72)	21,98 (22,38)	7,36 (7,29)
<b>Fe(HL)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O</b>	556,29 % 54	Kırmızı	43,85 (43,2)	4,42 (4,32)	24,48 (25,17)	10,83 (11,53)
<b>Ni(HL)<sub>2</sub></b>	523 % 42	Kırmızı	46,67 (45,92)	3,76 (3,82)	25,97 (26,78)	12,63 (12,26)
<b>Cu(HL)<sub>2</sub></b>	528,22 % 32	Yeşil	45,83 (45,5)	4,10 (3,79)	25,64 (26,53)	11,61 (12,15)

### 4.2 Ligantın ve Metal Komplekslerinin IR Verileri (KBr disk)

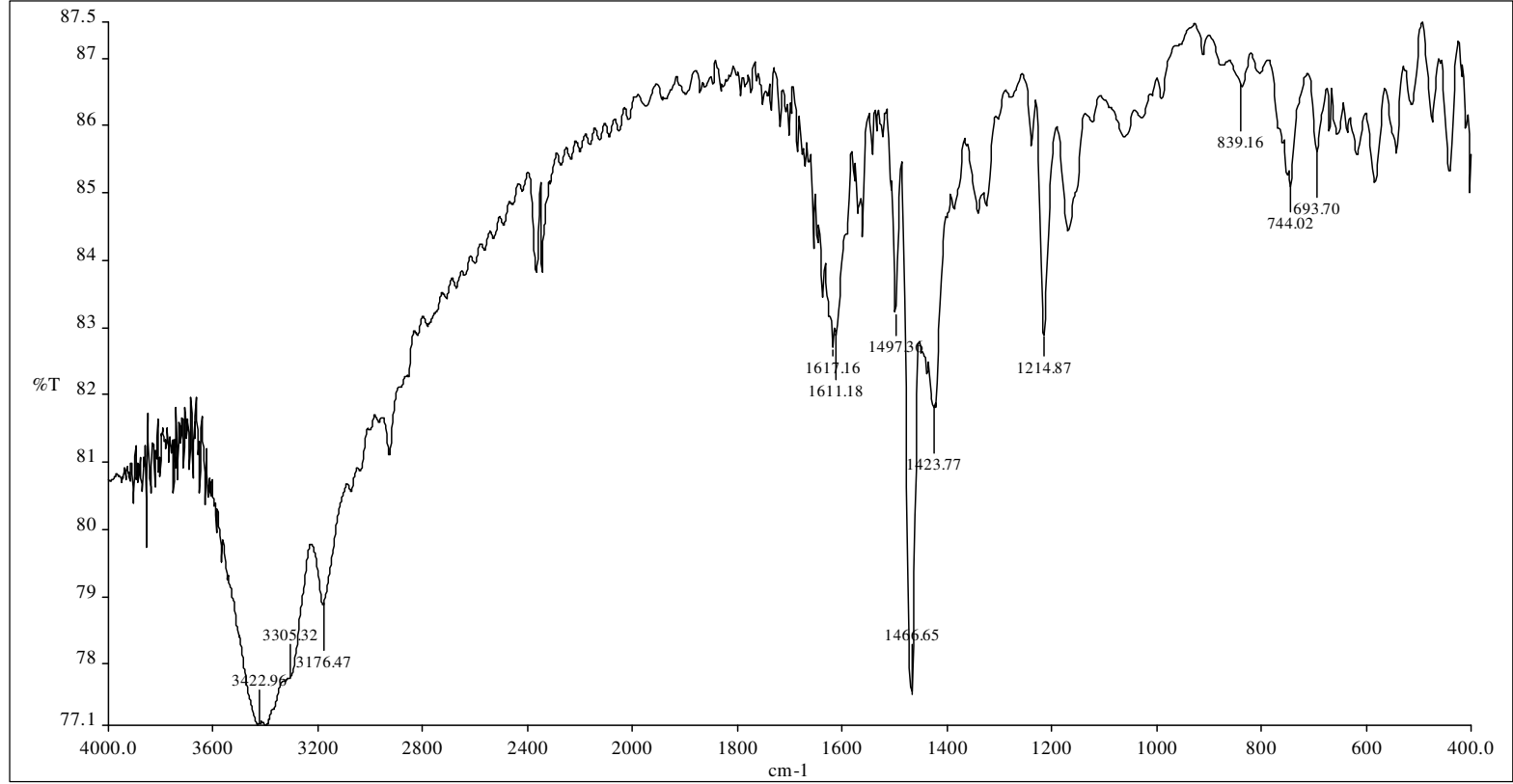
Ligantın ve metal komplekslerinin KBr disk tekniği kullanılarak alınmıştır. Metal komplekslerinin IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3 Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’te verilmiştir. Kimyasal yapıları karakterize eden önemli IR bandları ise Çizelge 4.2’de gösterilmiştir (Güney 2008).

**Çizelge 4.2** Ligantın ve metal komplekslerinin karakteristik IR bandları

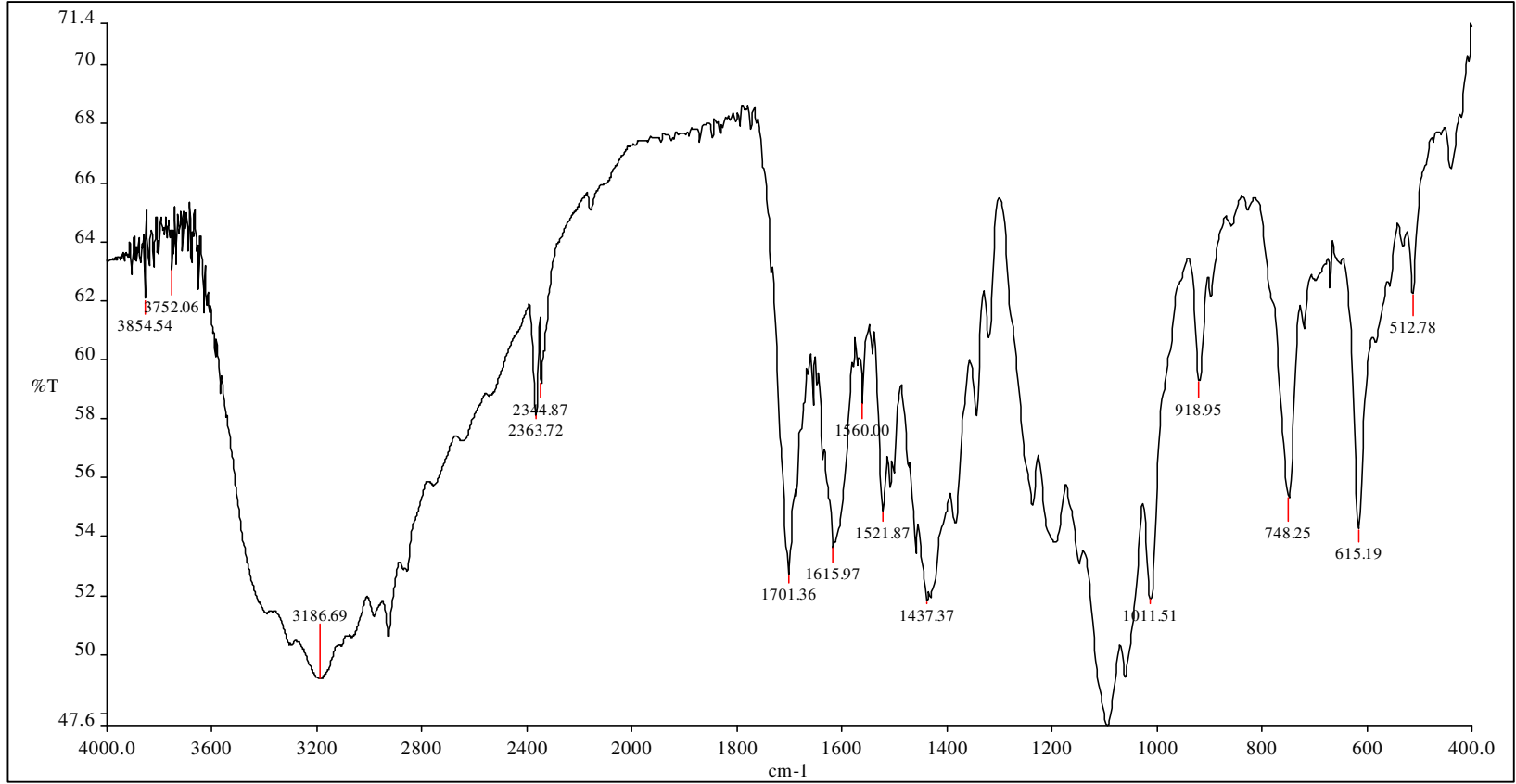
	$\nu(\text{NH})$ + $\nu(\text{NH}_2)$ + $\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C-H})_{\text{aro}}$	$\nu(\text{C-H})_{\text{alifa}}$	$\delta(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=N})$ + $\delta(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{N-C=S})$	$\nu(\text{C=S})$ + $\gamma(\text{CH})$	$\nu(\text{C-N})_{\text{aro}}$	$\nu(\text{C-N})_{\text{alifa}}$	$\gamma(\text{C-H})$	$\delta(\text{NH})$	$\delta$ halka
<b>Ligant</b>	3429 - 3227	3187	2969 2918 2857	1370	1617	1499 1468 1447	846	1321 1278	1055	766	1543	656
<b>CoL(HL).H<sub>2</sub>O</b>	3422 3305 3170	3070 3036	2924 2879 2851	1339	1612	1496 1464	839	1236	1060	744	1541	695
<b>[Zn(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)(H<sub>2</sub>L)].NO<sub>3</sub>*</b>	3300 3246 3145	3058 3030	2985 2918	1320	1615 1547	1490 1458	832	1236	1046	753	1522	630
<b>Fe(HL)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O</b>	3440 3291	3170	2850	1326	1631	1494 1463	834	1039	1054	748	1533	627
<b>Ni(HL)<sub>2</sub></b>	3353 3251	3170	2803	1317	1610	1469 1449	808	1254	1055	744	1534	621
<b>Cu(HL)<sub>2</sub></b>	3299 3186	3064	2924 2851	1342	1615	1457 1437	828	1236	1011	748	1521	615



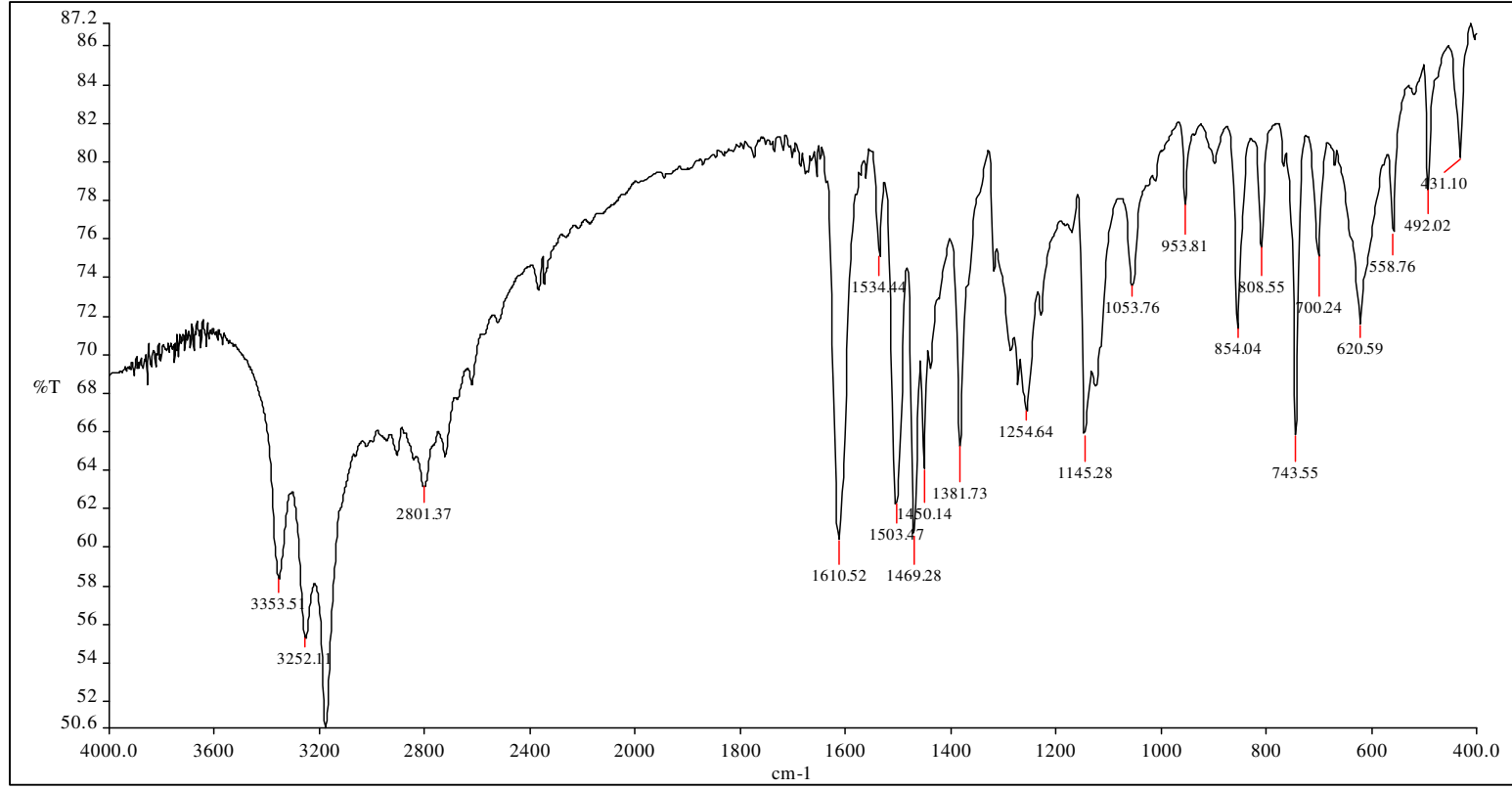
Şekil 4.1  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{L})].\text{NO}_3$  kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.2 CoL(HL).H<sub>2</sub>O kompleksinin IR spektrumu

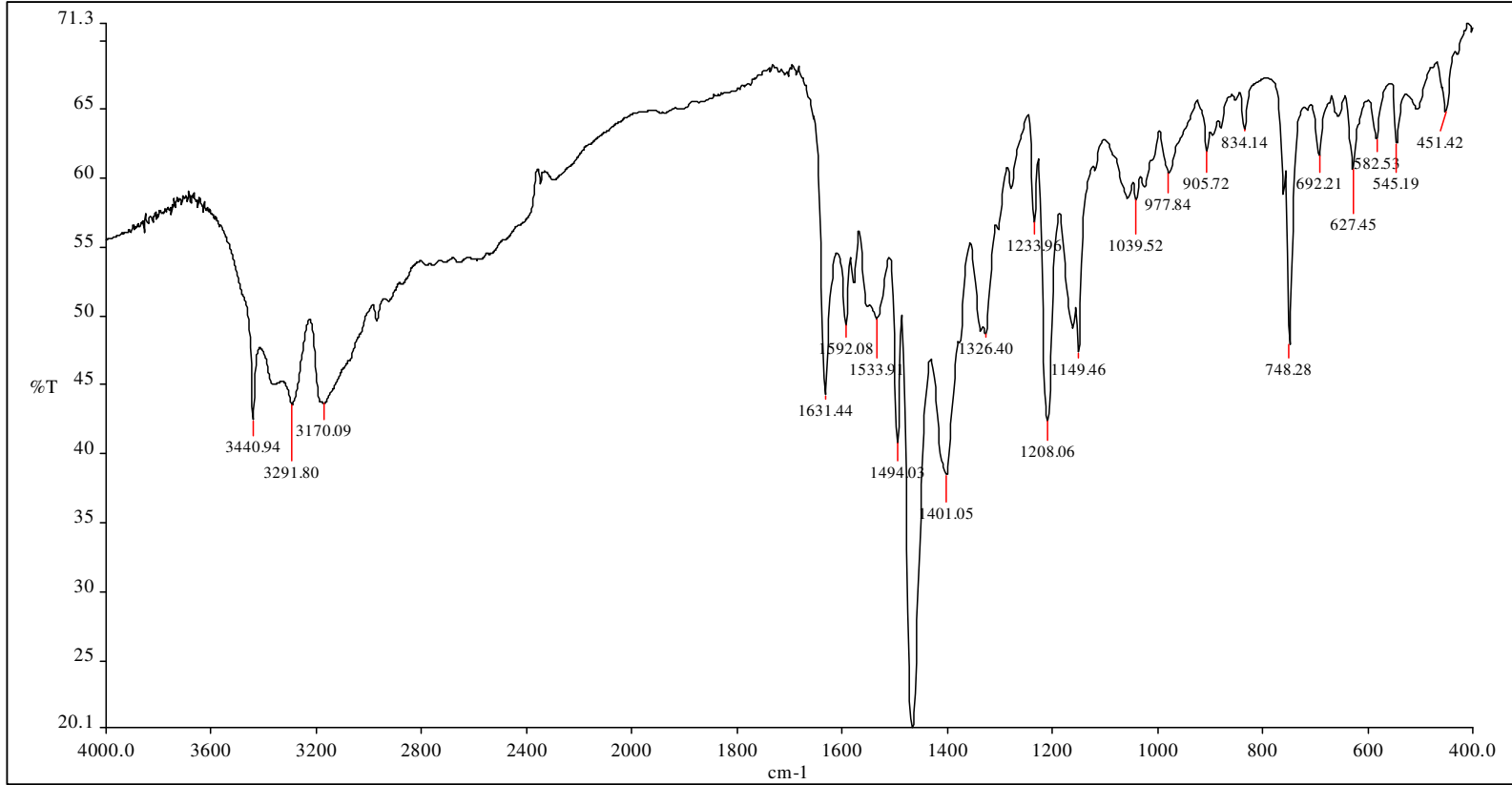


Şekil 4.3 Cu(HL)<sub>2</sub> kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.4 Ni(HL)<sub>2</sub> kompleksinin IR spektrumu





Şekil 4.5  $\text{Fe}(\text{HL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin IR spektrumu

## 5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Çalışmada kullanılan [1-(1H-Benzimidazol-2-yl)-Ethanone Tiyosemikarbazon] ligantıyla sentezlenen metal komplekslerinin kararlılık sıralaması  $Fe^{+2} < Co^{+3} < Ni^{+2} < Cu^{+2} > Zn^{+2}$  şeklinde bulunmuştur. Bu sıralama  $Co^{+3}$  değerlikli olmasına rağmen Irving-Williams kararlılık serisiyle uyum içindedir. Bu sıralama seri boyunca elementlerin büyüklüklerindeki azalma ve ligant alan etkileriyle açıklanır (Huhey 1983).

Manyetik hesaplamalar sonucunda metal komplekslerinde ki ortaklaşmamış elektron sayısı (n) aşağıdaki şekilde bulunmuştur.  $Zn^{+2}$  kompleksi  $n=0$ ,  $Co^{+3}$  kompleksi  $n=0$ ,  $Cu^{+2}$  kompleksi  $n=1$ ,  $Fe^{+2}$  kompleksi  $n=3$ ,  $Ni^{+2}$  kompleksi  $n=2$  şeklindedir. Bu verilerden ve daha önce elde edilen kristal yapılarından yararlanılarak geometriler şu şekilde olduğu görülmüştür.

$Co^{+3}$  kompleksinin kristal yapısı daha önce elde edilmiş olup yapı oktahedral geometri olarak bulunmuştur (Poyraz 2008). Manyetik ölçümünde ise kompleksin diyamanyetik olduğunu göstermiştir. Bu veriler bize bu kompleksin  $d^6$  eşleşmiş spinli, yani alçak spin kompleksi olduğunu gösterir.

$Ni^{+2}$  kompleksinin kristal yapısı daha önce elde edilmiş olup yapı oktahedral geometri olarak bulunmuştur (Sarı 2005). Manyetik ölçümlerden komplekste 2 ortaklaşmamış elektron bulunduğu hesaplanmıştır. Bu sonuç  $d^8$  halini göstermektedir.

$Zn^{+2}$  kompleksinin kristal yapısı daha önce elde edilmiş olup yapı bozulmuş kare piramit geometri olarak bulunmuştur (Poyraz 2008). Manyetik ölçümü kompleksin diyamanyetik olduğunu göstermiştir. Bu veriler bize bu kompleksin  $d^{10}$  eşleşmiş spinli olduğunu göstermiştir.

$Cu^{+2}$  kompleksinin manyetiklik ölçümlerinden komplekste bir tane ortaklaşmamış elektron bulunduğu hesaplanmıştır. Kompleksin yapısının daha önceki verilerden oktahedral geometride olduğu tahmin edilmişti. Bu veriler de kompleksin  $d^9$  halini göstermektedir.

$\text{Fe}^{+2}$  kompleksinin manyetiklik ölçümlerinden kompleksin diyamanyetik olduğunu göstermiştir. Kompleksin yapısının daha önceki verilerden oktahedral geometride olduğu tahmin edilmişti. Bu veriler bize bu kompleksin  $d^6$  eşleşmiş spinli, yani alçak spin kompleksi olduğunu gösterir.

## 6. KAYNAKLAR

- Afrasiabi, Z., Sinn, E., Padhyle, S., Dutta, S., Padhye, S., 2003, "Transition Metal Complexes of Phenanthrenequinone Thiosemicarbazone as Potential Anticancer Agents: Synthesis, Structure, Spectroscopy, Electrochemistry and In vitro Anticancer Activity Against Human Breast", *Journal of Inorganic Biochemistry*, Vol. 95, pp. 306-314.
- Agarwal, R.K., Prasad, S., Gahlot, N., 2004, "Synthesis, Spectral and Thermal of Some Penta Coordinated Complexes of Oxavanadium (IV) Derived from Thiosemicarbazones of 4 Aminoantipyrine", *Turk J. Chem.*, Vol.28, pp. 691-701.
- Aguirre, M.C., Borrás, J., Castineiras, A., Monteagudo, J.M.G., Santos, I.G., Niclos, J., West, D.X., 2006, "Synthesis, Characterization and Properties of Some Copper (II) Complexes of 2-Pyridineformamide Thiosemicarbazone (Ham4DH)", *Eur. J. Inorg. Chem.*, pp. 1231-1244.
- Ali, M.A., Mirza, A.H., Hossain, A.M.S., Nazimuddin, M., 2001, "Synthesis, Characterization, Antifungal Properties and X-ray Structures of Five- and Six-Coordinate Copper(II) Complexes of the 6-methyl-2-formylpyridine<sup>4</sup>N-dimethylthiosemicarbazone", *Polyhedron*, Vol.20, pp. 1045-1052.
- Ali, M.A., Mirza, A.H., Ejau, W.B., Bernhardt, P.V., 2006, "Preparation and Characterization of Pentagonal-Bipyramidal Zinc(II) and Cadmium(II) Complexes of a neutral N<sub>3</sub>S<sub>2</sub> Thiosemicarbazone Derived from 2-N-methylthiosemicarbazide and X-ray Crystal and Molecular Structures of the Free Ligand and Its Cadmium(II) complexes, Cd(dap-2Nmetsc)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>", *Polyhedron*, Vol.25, pp. 3337-3342.
- Arguelles, M.R., Lopez-Silva, E., Sanmartín J., Bacchi, A., Pelizzi, C., Zani, F., 2004, "Cobalt and Nickel Complexes of Versalite Imidazole- and Pyrrole-2-carbaldehyde Thiosemicarbazones. Synthesis, Characterization and antimicrobial Activity", *Inorganica Chimica Acta*, Vol.357, pp. 2543-2552.

- Bal, Tülay, 2003, “Bazı N<sup>1</sup>, N<sup>4</sup>- Diarilidenhidrazin Karboksimidotioik Asid Alkil Esterlerinin Ni(II), Fe(III) ile Verdiği Template Ürünlerin Sentezi ve İncelenmesi”, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Balaban, Ayla, 1999, “2-Piridinkarbaldehit Tiyosemikarbazon ile Schiff Bazı Komplekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Bazı Komplekslerin Kararlılık Sabitlerinin Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Bera, P., Saha, N., Kumar, S., Banerjee, D., Bhattacharya, R., 1999, “New Iron(III) Complexes With Thiosemicarbazones Derived From 5-Methyl-3-Formylpyrazole”, Transition Met. Chem., Vol.24, pp. 425-430.
- Bellito, C., Gattegno, D., Bossa, M., Giuliani, A.M., 1976, “Conformational Studies of Some Potentially Bidentate Thiosemicarbazones and Related Complexes of Zinc(II)”, J. Chem. Soc., Dalton Trans, pp. 758-762.
- Brown, C.A., Kaminsky, W., Claborn, K.A., Goldberg, K.I., Westb, D., 2002, “Structural Studies of 2,6-Diacetyl and 2,6-Diformylpyridine Bis(Thiosemicarbazones)”, J. Braz. Chem. Soc., Vol.13, No.1, pp. 10-18.
- Bryce, M., Talens-Aleson, F.I., 2005, “A Three-Component Job Method For The Study of Complexation and Its Effect on Co-Adsorption of Organic Compounds”, Elsevier, pp. 85-90.
- Casas, J.S., Tasende, M.S.G., Sordo, J., 2000, “Main Group Metal Complexes of Semicarbazone and Thiosemicarbazone. A Structural Review”, Coordination Chemistry Reviews, Vol.209, pp. 197-261.

- Castineras, A., Bermejo E., West, D.X., El-Sawaf, A.K., Swearingen, J.K., 1998, "Spectral and Structural Studies of Metal Complexes of 1-phenylgloxalbis{N(3)- diethylthiosemicarbazone}", *Polyhedron*, Vol.17, no.16, pp. 2751-2757.
- Chandra, S., Gupta, L.K., 2005, "Spectroscopic Evulation of Manganese (II) Complexes derived from Semicarbazones and Thiosemicarbazones, *Spectrochimica Acta*, Part A1, pp. 2549-2554.
- Chandra,S., Kumar, U., 2005, "Spectral and Magnetic Studies on Manganese (II), Cobalt (II) and Nickel(II) Complexes with Schiff Basses", *Spectrochimica Acta* Vol.61, pp. 219-224.
- Chikate, R.C., Padhye, S.B., 2005, "Transition Metal quinone-thiosemicarbazone Complexes 2: Magnetsim, ESR and Redox Behavior of Iron(II),Iron(III),Cobalt(II) and Copper(II) Complexes of 2-thiosemicarbazido-1-4-naphthoquinone", *Polyhedron*, Vol.24, pp. 1689-1700.
- Demertzi, D.K., Gangadharmath, U., Demertzis, M.A., Sanakis, Y., 2005, "Crystal Structure and Spectral Studies of a Novel Manganese(II) Complexes of 4-phenyl-2-acetyl pyridine Thiosemicarbazone: Extended network of [Mn(Ac4Ph)] via Hydrogen Bond Linkages and  $\pi$ - $\pi$  Interaction, *Inorganic chemistry Communication*, Vol.8, pp. 619-622.
- Demertezi, D.K., Yadav, P.,N., Wiecek, J., Skoulika, S., Varadinova, T., Demertezis, M.A., 2006, "Zinc(II) Complexes Derived from Pyridine-2-carbaldehyde Thiosemicarbazone and (1E)-1-pyridin-2-ylethan-1-one Thiosemicarbazone Synthesis, Crystal Structure and Antiproliferative Activity of Zinc(II) Complexes", *Journal of Inorganic Biochemistry*, Vol.100, pp. 2558-1567.

- El-Asmy, A.A., Khalifa, M.E., Hassanian M.M., 2001, "Synthesis of Mono and Binuclear Complexes of  $\alpha$ -Oximinoacetoacetonilide-4-phenylthiosemicarbazone", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., Vol.31(10), pp. 1787-1801.
- Ferrari, M.B., Pelizzi, C., Pelosi, G., Elles, M.C.R., 2002, "Preparation, Characterization and X-Ray Structure of 1-methylisatin 3-thiosemicarbazone Copper, Nickel and Cobalt Complexes", Polyhedron, Vol.21, pp. 2593-2599.
- Genel, A.Y., 1999, "Bazı S-Alkil ve S-Aril İsoyosemikarbazonların  $d^{5-10}$  Metal İyonları ile Verdiği Komplekslerin Spektroskopik Yöntemle İncelenmesi", Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Gomez-Saiz, P., Garcia-Tojal, J., Diez-Gomez, V., Gil-Garcia, R., Pizarro, J.L., Arriortua, M.I., Rojo, T., 2004 "Indirect Evidences of Desulfurization of a Thiosemicarbazonecopper(II) System in Aqueous Basic Medium ", Inorganic Chemistry Communication, pp. 259-262.
- Gradinaru, J., Forni, A., Simanov, Y., Popovici, M., Zecchin, S., Gdaniec, M., Fenton, D., 2004, " Mononuclear Nickel (II) and Copper (II) Complexes with Schiff Base Ligands Derived From 2,6-diformyl-4-methylphenol and S-methyl isothiosemicarbazones", Inorganic Chimica Acta, Vol.357, pp. 2728-2736.
- Gündüz, T., 1998, "Koordinasyon Kimyası", Gazi Kitabevi, s. 175.
- Gündüz, T., 2002, "İnstrümental Analiz", Gazi Kitabevi, s. 230.
- Güney, A., 2008, "1-(1H-Benzoimidazol-2-yl)-Ethanone Tiyosemikarbazon Ligantının ve Co, Zn Komplekslerinin Sentezi, Yapısal Karakterizasyonu ve Biyolojik Aktivitelerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.
- Honey, E.J., 1983, "Inorganic Chemistry Third Edition", Harper International, p.

- Joseph, M., Kuriakose, M., Kurup, M.R.P., Suresh, E., Kishore, A., Bhat, S.G., 2006, "Structural, Antimicrobial and Spectral Studies of Copper of 2-Benzoylpyridine N(4)phenyl Thiosemicarbazone", *Polyhedron*, Vol.25, pp. 61-70.
- Kızılcıklı, İ., Kurt, Y.D., Akkurt, B., Genel, A.Y., Birteksöz, S., Ülküseven, B., 2007, "Antimicrobial Activity of a Series of thiosemicarbazones and Their Zn<sup>II</sup> and Pd<sup>II</sup> Complexes", *Folia Microbial*, Vol.52(1), pp. 15-25.
- Kurt, Y.D., 2003, "2-Amino-5-Klorobenzofenon Tiyosemikarbazon Türevlerinin Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kurt, Y.D., Ülküseven, B., Güner, S., Köseoğlu, Y., 2007, "Copper(II) and Palladium(II) complexes of 2-amino-5-chlorobenzophenone-S-methylthiosemicarbazones", *Transition Metal Chemistry*, Vol.32, pp. 494-500.
- Kurup, M.R., Sreekanth, A., 2004, "Synthesis, EPR and Mössbauer Spectral Studies of New Iron(III) Complexes With 2-Benzoylpyridine-N(4), N(4)-(Bütane-1,4-diyl) Thiosemicarbazone (Hbpytsc) X-Ray Structure of [Fe(Bpytsc)<sub>2</sub>][FeCl<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O] and The Free Ligand", *Polyhedron*, Vol. 23, pp. 969-978.
- Leovac, V.M., Jovanovic, L.S., Divjakovic, V., Pevec, A., Leban, I., Armbruster, T., 2007, "Transition Metal complexes with Thiosemicarbazide-based Ligands. Part LIV. Nickel(II) Complexes with Pyridoxal Semi- (PLSC) and Thiosemicarbazone (PLTSC). Crystal and Molecular Structure of [Ni(PLSC)(H<sub>2</sub>O)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and [Ni(PLTSC-H)<sub>p.y</sub>] NO<sub>3</sub>," *Polyhedron*, Vol.26, pp. 49-58.



- Martinez, J., Adrio, L.A., Antelo, J.M., Pereira, M.T., Fernandez, J.J., Vila, J.M., 2006, "New thiosemicarbazone Palladacycles with Chelating bis(diphenylphosphino) Methane", *Polyhedron*, Vol. 25, pp. 2848-2858.
- Mendes, I.C., Moreira, J.P., Mangrich, A.S., Balena, S.P., Rodrigues, B.L., Beraldo, H., 2007, "Coordination to copper(II) Strongly Enhances the in vitro antimicrobial activity of Pyridine-derived N(4)-tolyl thiosemicarbazones", *Polyhedron*, Vol. 26, pp. 3263-3270.
- Mesut, Y., 2002, "2-Hidroksi-1-Naftaldehid Tiyosemikarbazon ve Bazı S-Alkil Esterlerinin Geçiş Metal Komplekslerinin Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Mishra, D., Naskar, S., Drew, M.G.B., Chattopadhyay, S.K., 2006, "Synthesis, Spectroscopic and Redox Properties of Some Ruthenium(II) Thiosemicarbazone Complexes: Structural Description of four These Complexes", *Inorganic Chimica Acta*, Vol. 359, pp. 585-592.
- Neto, J.L., Lima, G.M., Beraldo, H., 2006, "Platinum and Palladium Complexes of Thiosemicarbazones Derived of 2-acetylthiophene: Synthesis and Spectral Studies, *Spectrochimica Acta*, Part A, pp. 669-672.
- Pal, S., Barik, A.K., Aich, P., Peng, S.M., Lee, G.H., Kar, S.K., 2007, "X-Ray Structure of Iron(III) and Co(III) Complexes Containing 2-S-Methyl-6-Methyl-4-Formyl Pyrimidine-N(4)-Ethylthiosemicarbazone", *Struct. Chem.*, Vol. 18, pp. 149-155.
- Philip, V., Suni, V., Maliyeckal, R., Kurup, P., Nethaji, M., 2006, "Manganese(II) Complexes of Substituted di-2-Pyridyl ketone Thiosemicarbazones Structural and Spectral Studies", *Spectrochimica Acta*, A-64, pp. 171-177.
- Poyraz, M., Sarı, M., Demirci, F., Koşar, M., Demirayak, Ş., Büyükgüngör, O., 2008, "Synthesis, crystal structure and biological activity of 1-(1H-benzimidazol-2-yl)-

ethanone thiosemicarbazone and its cobalt complex” Polyhedron, doi:10.1016/j.poly.

Poyraz, M., Sarı, M., Güney, A., Demirci, F., Demirayak, Ş., Şahin, E., 2008, “Synthesis, characterization and antimicrobial activity of a Zn(II) complex with 1-(1*H*-benzoimidazol-2-yl)-ethanone thiosemicarbazone”, Journal of Coordination Chemistry, 61, pp.0000.

Saha, N., Sau, D.K., Chaudhuri, S., Mandal, P.C., 2005, “Synthesis, Spectroscopy and Cyclic Voltammetry of new Iron(III) Complexes With 5-Methy-3-Formyl Pyrazole 3-Hexamethyleneiminyl Thiosemicarbazone (HMPz3Hex):X-Ray Crystallographic Identification of [Fe(MPz3Hex)<sub>2</sub>] ClO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O With an Indication for Unusual Rotation About the Azomethine Double Bond on Complexation With Iron(III)”, Transition Met. Chemistry, Vol.30, pp.532-540.

Saha, N.C., Saha, N., Chaudhuri, S., 2007, “X-Ray Structure of Cobalt (III) Complexes with Bio-relevant Pyrazolyl Thiosemicarbazone: Indication of structural changes on the Increasing Bulkiness of the Alkyl Substituents on Thiosemicarbazone Moiety”, Struct. Chem., Vol.18, pp. 245-251.

Saiz, P.G., Garcia, R.G., Maestro, M.A., Pizarro, J.L., Arriortua, M.I., Lezama, L., Rojo, T., Tojal, J.G, 2005, “Unexpected Behaviour of Pyridine 2 carbaldehyde Thiosemicarbazone to copper(II) Entities in Aqueous Basic Medium-Partial Transformation of thioamide into Nitrile”, Eur. J. Inorg. Chem., pp. 2639-2650.

Sarı, M., Poyraz, M., Demirci, M., Demirayak, Ş., Büyükgüngör, O., 2005, “Crystal Structure of [1-(1*H*-Benzoimidazol-2-yl)-ethanone thiosemicarbazone]<sub>2</sub>Nickel, [C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>10</sub>S<sub>2</sub>Ni]”, Analytical Sciences: X-ray Structure Analysis Online, 21(11), x183).

- Sau, D.K., Butcher, R.J., Chaudhuri, S., Saha, N., 2003, "Spectroscopic, Structural and Antibacterial Properties of Copper(II) Complexes with biorelevant 5-methyl-3-formylpyrazole N(4)benzyl-N(4)-methylthiosemicarbazone", *Molecular and Cellular Biochemistry*, Vol.253, pp.21-29.
- Sharma, V.K, Srivastava, S., 2007, "Synthesis, Magnetic and Spectral Studies of Chromium (III), Manganese(III), Iron(III) and Cobalt(III) Complexes of Thiosemicarbazones Derived from Benzil  $\alpha$ -monoxime and Unsubstituted/Substituted Thiosemicarbazides as Biological Agents", *Journal of Coordination Chemistry*, i-first, pp. 1-14.
- Sharma, V.K., Srivastava, S., Srivastava, A., 2007, "Spectroscopic, Thermal and Biological Studies on Some Trivalent Ruthenium and Rhodium NS Chelating Thiosemicarbazone Complexes", *Bioinorganic Chemistry and Applications*, Vol.2007, Article ID 68374, 10 pages.
- Shongwe, M.S, Al-Kharovsi, H.N.R., Adams, H., Morris, M.J., Bill, E., 2006, "Unprecedented  $[V_2O]^{6+}$  Core of Centrosymmetric Thiosemicarbazonato Dimer: Spontaneous Deoxygenation of Oxavanadium(IV)", *Inorganic Chemistry*, Vol.45, pp.1103-1107.
- Singh, S., Bharti, N., Naqvi, F., Azam, A., 2004, "Synthesis, Characterization and in vitro Antiamoebic Activity of 5-nitrothiophene-2carboxaldehyde Thiosemicarbazones and their Palladium(II) and Ruthenium(II) Complexes", *Medical Chemistry*, Vol.39, pp. 459-465.
- Singh, S., Athar, F., Maurya, M.R., Azam, A., 2006, " Cyclooctadien Ru(II) Complexes of Thiophene-2carboxaldehyde-derived thiosemicarbazones: Synthesis, Characterization and Antiamoebic Activity", *European Journal of Medicinal Chemistry* Vol.41, pp. 592-598.

- Sreekanth, A., Fun, H.K., Kurup, M.R.P., 2005, "Structural and Spectral Studies of an Iron(III) complexes  $[\text{Fe}(\text{Pranthas})_2][\text{FeCl}_4]$  Derived From 2-Acetylpyridine-N(4)-(butane-1,4-diyl) Thiosemicarbazone (Hpranthas), *Journal of Molecular Structure*, Vol.737, pp. 61-67.
- Sreekanth, A., Joseph, M., Fun, H-K., Kurup, P., 2006, "Formation of Manganese(II) Complexes of Substitued Thiosemicarbazones Derived from 2-Benzyl pyridine: Structural and Spectroscopic Studies", *Polyhedron*, Vol. 25, pp. 1408-1414.
- Suni, V., Kurup, M.R.P., Nethaji, M., 2007, "Structural and Spectral Investigations and Some New Ni(II) Complexes of di-2-pyridyl ketone N(4)-phenyl thiosemicarbazone", *Polyhedron*, Vol. 26, pp. 3097-3102.
- Tian, Y., Duan, C., Zhao, C., You, X., 1997, "Synthesis Crystal Structure and Second-Order Optical Nonlinearity of Bis( 2-chloro-benzaldehyde tiyosemicarbazone) Cadmium Halides ( $\text{CdL}_2\text{X}_2$ ; X=I, Br)", *Inorg. Chem.*, Vol. 36, pp. 1247-1252.
- Tian, Y., Yu, W.T., Zhao, C.Y., Jiang, M.H., Cai, Z.G., Fun, H.K., 2002, "Structural Characterization and Second-Order Optical Properties of Zinc Halide Thiosemicarbazone Complexes", *Polyhedron*, Vol. 21, pp. 1217-1222.
- Wang, D., Ebel, M., Schulzke, C., Grüning, C., Hazari, S.K.S., Rehder, D., 2001, Vanadium (IV and V) Complexes Containing SNO (Dithiocarbonylhidrazone; Thiosemicarbazone) Donor Sets", *Eur. J. Inorg. Chem.* pp. 935-942.
- West, D.X., Swearingen, J.K., Martinez, J.V., Ortega S.H., El-Sawaf, A.K., Van Meurs, F., Castinerias, A., Garcia, I., Bermejo, E., 1999, " Spectral and Structural Studies of 2-Pyridinformamide-N(4)-Methylthiosemicarbazone, *Polyhedron*, Vol. 18, pp. 2919-2929.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	İbrahim KOPAN
Doğum Yeri	Afyonkarahisar
Doğum Tarihi	10.09.1982
Yabancı Dili	İngilizce

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise	Cumhuriyet Lisesi / Afyonkarahisar (1996-2000)
Lisans	Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Böl. / Afyonkarahisar (2001-2005)

### Tez Süresince Yapılan Çalışmalarla İlgili Yayınlar

#### Poster ve Bildiriler

1. Mehmet POYRAZ, Sabri ÇEVİK, İbrahim KOPAN, Ayşe GÜNEY, Musa

SARI

[1-1(H-Benzoimidazol-2yl)-Ethanone Tiyosemikarbazone] Ligantının Metal

Komplekslerinin Eldesi, Karakterizasyonu”, XX. Ulusal Kimya Kongresi, 4-8

Eylül 2006, Kayseri / Türkiye