

**T.C**  
**FIRAT ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**5-ALKİL-2-AMİNO-1,3,4-**  
**İYADİYAZOLİLDİİYOKARBAMAT SENTEZİ VE GEÇİŞ**  
**METAL KOMPLEKSLERİ**

**FATMA ÖZ**

**Tez Yöneticisi:**

**Prof. Dr. Mustafa ARSLAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ELAZIĞ, 2008**

T.C.  
FIRAT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**5-ALKİL-2-AMİNO-1,3,4-  
TİYADİYAZOLİLDİTİYOKARBAMAT SENTEZİ VE GEÇİŞ  
METAL KOMPLEKSLERİ**

Fatma ÖZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

Bu tez, ..... tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile başarılı/başarısız olarak değerlendirilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Mustafa ARSLAN

Üye : Prof. Dr. Mehmet KAYA

Üye : Yrd. Doç. Dr. Erol ÇİL

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...../...../..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

## TEŞEKKÜR

Bu araŐtırmanın planlamasında ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince benden destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörüsünden yararlandığım Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa ARSLAN'a sonsuz saygı ve Őükranlarımı sunarım.

Bütün çalışmalarım süresince ailesi ile geçirmesi gereken zamanlarda bile bilgisini ve ilgisini üzerimden eksik etmeyip, sonsuz destek veren hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. A. Orhan GÖRGÜLÜ'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Tez hazırlama süresince sabırla yardımını esirgemeyen Kimya Bölüm Sekreteri Mehmet ORHAN'a, laboratuvar çalışmalarım esnasında yardımcı olan yüksek lisans öğrencisi Furkan ÖZEN'e ve laboratuvar malzemeleri konusunda yardımcı olan Abdurrahman ÖKSÜZ'e teşekkür ederim. NMR ve elementel analiz çekimlerini alan Anadolu Üniversitesi ArŐ. Gör. Güner SAKA, Prof. Dr. Rıdvan SAY ve Yrd. Doç. Dr. Hakan DAL'a teşekkür ederim.

Ayrıca kendisine fazla zaman ayıramama rağmen benden desteğini esirgemeyen sevgili eŐim Oktay ÖZ'e teşekkür ederim.

Fatma ÖZ

## İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER .....	I
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	III
TABLolar LİSTESİ.....	IV
ÖZET .....	V
ABSTRACT.....	VI
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1.    Karbamatlar .....	3
2.1.1.    Ditiyokarbamatların Özellikleri .....	3
2.1.2.    Ditiyokarbamatların Sentezi .....	3
2.2.    Tiyadiazoller.....	4
2.2.1.    Tiyadiazollerin Özellikleri .....	4
2.3.    Tiyadiazollerin Sentezi .....	5
2.4.    Ditiyokarbamatlarla İlgili Son Çalışmalar.....	7
3.    MATERYAL ve METOD.....	15
3.1.    Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	15
3.2.    Kullanılan Malzeme ve Araç Gereçler .....	15
3.3.    Kullanılan Kimyasalların Saflaştırılması.....	15
3.4.    Spektroskopik Çalışmalar.....	15
3.5.    5-Alkil-2-Amino-1,3,4-Tiyadiazollerin Sentezi .....	15
3.5.1.    Piropil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolün Sentezi(1) .....	15
3.5.2.    5-Hekzil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolün Sentezi (2) .....	16
3.6.    5-Alkil-2-Amino-1,3,4-Tiyadiazolilditiyokarbamatların Sentezi .....	16
3.6.1.    5-Propil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolilditiyokarbamatın (L <sup>1</sup> K) Sentezi .....	16
3.6.2.    5-Hekzil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolilditiyokarbamatın (L <sup>2</sup> K ) Sentezi .....	17
3.7.    L <sup>1</sup> K ligandının Co(II), Ni(II), Zn(II) Komplekslerinin Hazırlanması .....	17

3.7.1.	Ni(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> Kompleksinin Hazırlanması .....	17
3.7.2.	Zn(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> Kompleksinin Hazırlanması.....	17
3.7.3.	Co(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> Kompleksinin Hazırlanması .....	17
3.8.	L <sup>2</sup> K ligandının Co(II) Ni(II) Zn(II) komplekslerinin hazırlanması .....	18
3.8.1.	Ni(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> Kompleksinin Hazırlanması .....	18
3.8.2.	Zn(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> Kompleksinin Hazırlanması.....	18
3.8.3.	Co(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> Kompleksinin Hazırlanması .....	18
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA .....	20
4.1.	5-Piropil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolün Karakterizasyonu (1) .....	20
4.2.	5-Hekzil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolün Karakterizasyonu (2).....	22
4.3.	5-Propil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolilditiyokarbamatın karakterizasyonu (L <sup>1</sup> K) .....	24
4.4.	5-Hekzil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolilditiyokarbamatın karakterizasyonu (L <sup>2</sup> K) .....	26
4.5.	[(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> Ni] [(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> Co] [(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> Zn] Komplekslerinin Karakterizasyonu .....	28
4.6.	[(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> Ni] [(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> Co] [(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> Zn] Komplekslerinin Karakterizasyonu .....	34
5.	SONUÇLAR .....	41
	KAYNAKLAR .....	43
	ÖZGEÇMİŞ.....	45

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 4.1. 5-Piropil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolün IR spektrumu .....	21
Şekil 4.2. 5-Piropil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	21
Şekil 4.3. 5-Piropil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolün <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	21
Şekil 4.4. 5-Hekzil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolün IR spektrumu .....	23
Şekil 4.5. 5-Hekzil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	23
Şekil 4.6. 5-Hekzil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolün <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	23
Şekil 4.7. 5-Propil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolilditiyokarbamatın IR spektrumu .....	25
Şekil 4.8. 5-Propil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolilditiyokarbamatın <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	25
Şekil 4.9. 5-Propil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolilditiyokarbamatın <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	25
Şekil 4.10. 5-Hekzil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolilditiyokarbamatın IR spektrumu .....	27
Şekil 4.11. 5-Hekzil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolilditiyokarbamatın <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	27
Şekil 4.12. 5-Hekzil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolilditiyokarbamatın <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	27
Şekil 4.13. [(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> Ni] Kompleksinin IR spektrumu.....	29
Şekil 4.14. [(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> Ni]Kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	30
Şekil 4.15. [(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> Ni] Kompleksinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	30
Şekil 4.16. [(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> Co] Kompleksinin IR spektrumu .....	31
Şekil 4.17. [(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> Zn] Kompleksinin IR spektrumu .....	33
Şekil 4.18. [(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> Zn] Kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	33
Şekil 4.19. [(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> Zn] Kompleksinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	34
Şekil 4.20. [(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> Ni] Kompleksinin IR spektrumu.....	35
Şekil 4.21. [(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> Ni] Kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	36
Şekil 4.22. [(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> Ni] Kompleksinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	36
Şekil 4.23. L <sup>2</sup> K Co(II) Kompleksinin IR spektrumu .....	38
Şekil 4.24. [(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> Zn] kompleksinin IR spektrumu .....	39
Şekil 4.25. [(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> Zn] kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	40
Şekil 4.26. [(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> Zn] kompleksinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	40

## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 4.1. (1) Bileşiği'nin IR, $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu ve elementel analiz sonuçları.....	20
Tablo 4.2. (2) Bileşiği'nin IR, $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu ve elementel analiz sonuçları.....	22
Tablo 4.3. (3) Bileşiği'nin IR, $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu ve elementel analiz sonuçları.....	24
Tablo 4.4. (4) Bileşiği'nin IR, $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu ve elementel analiz sonuçları.....	26
Tablo 4.5. (5) Bileşiği'nin IR, $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu ve elementel analiz sonuçları.....	28
Tablo 4.6. (6) Bileşiği'nin IR, $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu ve elementel analiz sonuçları.....	31
Tablo 4.7. (7) Bileşiği'nin IR, $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu ve elementel analiz sonuçları.....	32
Tablo 4.8. (8) Bileşiği'nin IR, $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu ve elementel analiz sonuçları.....	34
Tablo 4.9. (9) Bileşiği'nin IR, $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu elementel analiz sonuçları .....	37
Tablo 4.10. (10) Bileşiği'nin IR, $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu elementel analiz sonuçları .....	38

## ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

### 5-ALKİL-2-AMİNO-1,3,4-TİYADİAZOLİLDİTİYOKARBAMAT SENTEZİ VE GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİ

**Fatma ÖZ**

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

2008, Sayfa: 44

Bu çalışmada iki yeni karbamat ligandı ve bu ligandların geçiş metalleri olan Ni(II), Co(II) ve Zn(II) kompleksleri sentezlendi. Bu amaçla n-bütirikasit ve n-heptanoikasit, tiyosemikarbazit ile reaksiyonuna sokuldu ve 5-propil-2-amino-1,3,4-tiyadiazol ve 5-hekzil-2-amino-1,3,4-tiyadiazol bileşikleri elde edildi. 5-propil-2-amino-1,3,4-tiyadiazol ve 5-hekzil-2-amino-1,3,4-tiyadiazol 'un potasyum hidroksit ve karbon disülfür ile reaksiyonlarından ditiyokarbamat tuzları sentezlendi. Ni(II), Co(II), Zn(II) klorürleri ile ditiyokarbamat tuzları reaksiyona sokularak kompleksleri elde edildi. Elde edilen komplekslerin  $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{L}^1)_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]$  ( $\text{L}^1$ : 5-propil-1,3,4-tiyadiazolilditiyokarbamat),  $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2]$ , ( $\text{L}^2$ : 5-propil-1,3,4-tiyadiazolilditiyokarbamat) şeklinde olduğu bulundu.

Sentezlenen ara bileşikler, ligandlar ve komplekslerin yapıları IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , ve elementel analiz yöntemleri ile aydınlatıldı. Ayrıca komplekslerin magnetik süsseptibilite ölçümleri de yapıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Ditiyokarbamatlar, Geçiş Metal Kompleksleri, Tiyadiazoller



## ABSTRACT

Master Thesis

### THE SYNTHESIS OF 5-ALKYL-2-AMINO-1,3,4- THIADIAZOLYLDITHIOCARBAMATE AND TRANSITION METALS COMPLEXES

Fatma OZ

Firat University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

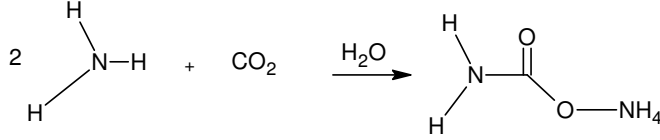
2008, Page: 44

In this study, two new carbamate ligands and their transition metal complexes as Ni(II), Co(II) and Zn(II) complexes were synthesized. For this purposes n-butyric acid and n-heptanoic acid were reacted with thiosemicarbazide, and 5-propyl-2-amino-1,3,4-thiadiazole and 5-hexyl-2-amino-1,3,4-thiadiazole were obtained. Dithiocarbamate salts were synthesized from the reaction of 5-propyl-2-amino-1,3,4-thiadiazole and 5-hexyl-2-amino-1,3,4-thiadiazole with potassium hydroxide and carbondisulfide. The complexes of Ni(II), Co(II) and Zn(II) were synthesized from the reaction of Ni(II), Co(II) and Zn(II)chlorides with dithiocarbamate salts. The complexes were determined as  $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{L}^1)_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]$  ( $\text{L}^1$ : 5-propyl-1,3,4-thiadiazolyldithiocarbamate),  $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2]$ , ( $\text{L}^2$ : 5-hexyl-1,3,4-thiadiazolyldithiocarbamate). The structures of ligands, intermediates and complexes were determined by using IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , and elemental analysis techniques. In addition the magnetic susceptibilities of the complexes were measured.

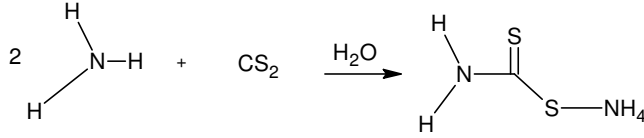
Key words: Dithiocarbamate, transitions metal complexes, thiadiazole.

## 1. GİRİŞ

Karbamatlar karbonik asidin yarı amitleridir. Karbamatların sülfür analogu olan ditiyokarbamatlar da ditiyokarbamik asidin yarı amitleridir. Karbamat ve ditiyokarbamatların basit oluşum şekilleri aşağıdaki gibidir [1].



Karbamik asidin amonyum tuzu



Ditiyokarbamikasidin amonyum tuzu

Ditiyokarbamatlar organosülfür kimyasında kimyasal bileşikler sınıfı olarak ilk önceleri keşfedildi. Debus 1850' de Liebig's Annalen der Chemie dergisinde ditiyokarbomikasıtların sentezini yazdı. İlk olarak kuvvetli metal bağı özelliklerini tanımladı. Delepine ditiyokarbamatlar alanında çalışan öncülerden biridir. Ditiyokarbamatların metal tuzları ile yaptıkları bileşiklerin suda çözünmemesinden dolayı bu özellikler ölçülebilmıştır [1].

Fakat bunlara sodyum ve diğer alkali metaller ile toprak alkali metaller dahil değildir. Çünkü bu metal bağı ditiyokarbamatlar suda çözünebilmektedir. Ditiyokarbamatlar diğer tüm metallerle şelat kompleksi oluşturma eğilimindedirler. Bu özellikten dolayı inorganik analizler için değişik ditiyokarbamatlar pratik olarak kullanılmıştır [1].

Ditiyokarbamatlar kauçuk kimyasında vulkanizasyon hızlandırıcı ve antioksidan olarak kullanılmaktadır. Ayrıca tarımsal alanda bu bileşiklerin kullanılması endüstriyel ürünlerin üretilmesini kolaylaştırmıştır.

XX. Yüzyılın son çeyreğindeki araştırmalar göstermiştir ki ditiyokarbamatlar biyolojik sistemde öncü etkiye sahiptir. Ditiyokarbamatlar enzim araştırmalarında inhibitör olarak yoğun şekilde kullanılmaktadır. Ditiyokarbamatların kullanım kolaylığı hem metal bağ kurma kapasitesi hem de kükürt atomunu bileşik bağlama yeteneğinden gelmektedir. Biyolojik aktivitelerinden dolayı hem tıp hem de tarımsal alanda pratik uygulamaları mevcuttur. Ditiyokarbamatlar tıpta farklı dermatofitlerin kontrol deneyinde kullanıldı. Buna örnek olarak

Gordon'un 1942'de scabiesin tedavisinde tetrametiltiyouram (tiyouram terimi, sülfüre iki mol karbomoil grubunun bağlı olduğunu ifade eder) disülfürleri kullanmıştır. Bugün bu maddeleri içeren birçok sabun ve losyon ticari olarak üretilmektedir. Diğer ilginç bir gelişme kronik alkolizm tedavisinde ilaç olarak kullanılmalarıdır [1].

Hald ve Jacopsen 1948'de tetrametiltiyouram disülfür kullanımı üzerine olan deneyleri gerçekleştirdi. Bu ilaç şimdi antabuse gibi ticari isim adı altında özellikle İskandinav ve diğer Avrupa ülkelerinde yoğun olarak kullanılmaktadır. 1931 ve 1937'de Guy, ilk olarak ditiyokarbamatların böcek öldürücü aktivitelerini rapor etti. Guy, bu çalışmada belli tiyouram disülfürleri çeşitli yaprak yiyen böceklere karşı kuvvetli ilaç etkisi gösterdiğini tespit etti. 1960'larda yapılan bu çalışmada Mc Mullen limonlardaki beyaz sineğin kontrolünde daha iyi böcek öldürücü olarak etilenbisditiyokarbamikasidin çinko ve magnezyum komplekslerini kullandı ve etkisinin daha fazla olduğunu gösterdi. Daha sonra N,N-dimetil-5-alkilsülfonilditiyokarbamatlar'ın kemirici uzaklaştırıcı, önleyici ilaç olarak kullanılmasına yönelik Goodhve tarafından patent alınmıştır [1].

Martin, ditiyokarbamatların fungusid aktivitesi üzerine çalışmalarda bulundu. Vulkanizasyon işleminde sülfür aktivitesini benzer şekilde hızlandırabileceğini söyledi. Tisdale ve Nilliums'ın 1934 deki patenti  $X(Y)NCS_2Z$  formülünü içermektedir. Burada X hidrojen veya alkil, Y ise hidrojen, alkil, aril, Z ise metaldir. Böylece tiyouramsülfür türevleri baktericid mikrohicid ve fungicid olarak kullanıldı [1].

Bu çalışmada 5-propil-2-amino-1,3,4-tiyadiazol ve 5-hekzil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolden, 5-propil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolilditiyokarbamat ve 5-hekzil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolilditiyokarbamat ligantları sentezlendi. Bu ligantlar Co(II), Ni(II), Zn(II)'nin metal tuzları ile etkileştirilerek kompleksleri elde edildi. Ligantların ve komplekslerin yapıları IR, elementel analiz,  $^1H$ ,  $^{13}C$  NMR spektroskopisi kullanılarak aydınlatıldı.

## 2. GENEL BİLGİLER

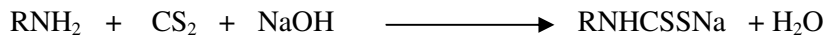
### 2.1. Karbamatlar

#### 2.1.1. Ditiyokarbamatların Özellikleri

Ditiyokarbamatlar tarımda pestisit olarak ve kauçuk sanayinde vulkanizasyonu hızlandırıcı ve antioksidan olarak kullanılmaktadır. Ditiyokarbamat (DTC) komplekslerinin toksikolojik ve yapı değiştirme (mutasyonel) etkileri olduğundan dolayı DTC komplekslerini hızlı ve doğru bir yöntemle ayırmak, belirlemek ve tayin etmek gereklidir. Ditiyokarbamatlar sistemik fungusitlerden değildir fakat mantar enfeksiyonundan önce uygulanan koruyucu fungusittir. Bu nedenle, bu maddeler esas olarak yüzeyde birikerek mantarları hasara uğrattırır. Bu kalıntıların bu özelliği, başlıca rutubetten, sıcaklıktan ve atmosferik nemden etkilenir. Bazı iki değerli metal iyonlarının alkilenbisditiyokarbamatlarının analizi, düşük çözünürlükleri, düşük kararlılıkları ve polimerik yapıları nedeni ile zordur. Ditiyokarbamatlar sıcak mineral asitlerle amin ve karbon disülfüre (CS<sub>2</sub>) parçalanır.

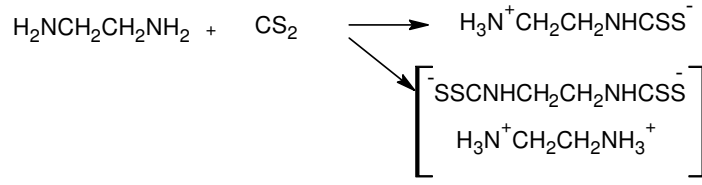
#### 2.1.2. Ditiyokarbamatların Sentezi

Ditiyokarbamik asitlerden amonyum tuzları soğuk ortamda elde edilir. Ditiyokarbamik asitler kararlı değildir, tiyosiyamik asit ve hidrojen sülfüre parçalanırlar. Amonyum ditiyokarbamatlar amonyağın alkoldeki çözeltisine karbon disülfür ilavesi ile elde edilir. N-Süstitüe ditiyokarbamik asitler RNHCSSH veya R<sub>2</sub>NCSSH karbondisülfür ile primer veya sekonder aminlerle genellikle alkolde veya suda süstitüe amonyum tuzlarını oluştururlar.



Ditiyokarbamik asit kuvvetli mineral asit ilavesi ile ditiyokarbamatlar sulu çözeltiden çöktürülebilir. Ditiyokarbamik asitler oldukça dayanıksızdır. Fakat kısa bir süre için 5 °C'nin altında tutulabilir. Örneğin etilenbisditiyokarbamik asit bu yolla sodyum tuzundan elde edilebilir. Fakat difenilditiyokarbamik asit diğer ditiyokarbamik asitlere benzemez. Çünkü diğer karbamik asitler dayanıklı değilken difenilditiyokarbamik asitin benzenden elde edilen kristalleri oda şartlarında yeterince dayanıklıdır.

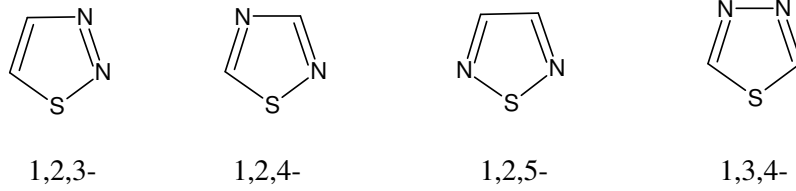
Eğer diaminler bir eşdeğer-g karbondisülfür ile reaksiyona sokulduğunda sadece beklenen iç tuz oluşmaz, aynı zamanda önemli miktarda bisditiyokarbamat da oluşur. Sulu etilen diaminden iç tuz elde edilirken % 30 da bisditiyokarbamat elde edilir [1].



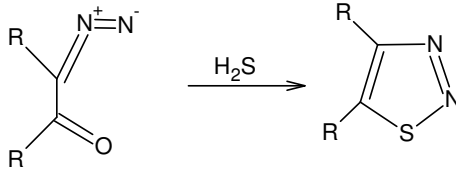
## 2.2. Tiyadiazoller

### 2.2.1. Tiyadiazollerin Özellikleri

Bir kükürt ve iki azot atomu içeren beş üyeli heterosiklik halkalar “tiyadiazol” olarak tanımlanırlar. Tiyadiazollerin, oksadiazollerde olduğu gibi 1,2,3-, 1,2,4-, 1,2,5-, 1,3,4-tiyadiazol yapısında olmak üzere dört izomer şekli mevcuttur [2].



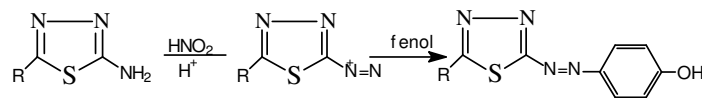
1,2,3-tiyadiazollerin sentezinde en çok kullanılan yöntem diazoketonların hidrojen sülfür ile reaksiyonudur.



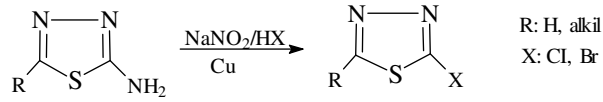
1,3,4-Tiyadiazol, aromatik karakterde, renksiz, erime noktası 45 °C, kaynama noktası 203 °C olan bir bileşiktir. Seyreltik alkali çinko, %30'luk hidrojen peroksit ile parçalanabilir. Asitlere karşı oldukça dayanıklıdır.

2-Amino-1,3,4-tiyadiazol türevlerinin diazonyum tuzları yüksek kenetleme yeteneğine sahiptir ve nükleofillerle kolaylıkla yer değiştirebilirler.

2-Amino-1,3,4-tiyadiazol türevleri diazolandıktan sonra fenollerle 2-(4-dihidroksifenilaza)-1,3,4-tiyadiazollere dönüşürler. Bu kenetlenme ürünü azo boyarmadde olarak kullanılabilir [2].

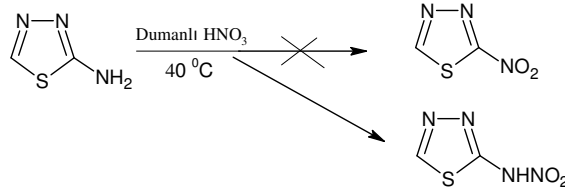


2-Amino-1,3,4-tiyadiazolün diazonyum tuzları bakır tuzları katalizörlüğünde Sandmeyer reaksiyonuna girerek 2-halojen-1,3,4-tiyadiazol türevlerini vermektedir [2].



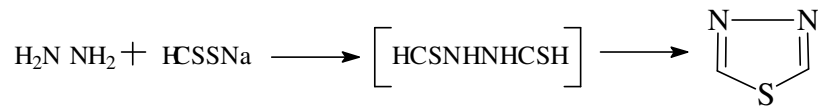
1,3,4-Tiyadiazol halkasındaki iki azot atomundan dolayı karbon atomlarında elektron yoğunluğu düşüktür. Bu nedenle 2-halojen-1,3,4-tiyadiazollerin nükleofilik gruplarla reaksiyona girme etkinliği artacağından 2-halojen -1,3,4-tiyadiazoller yeni türevlerin sentezinde önemli ara ürün olarak kullanılırlar [2].

1,3,4-Tiyadiazol halkasının nitrolanması başari lamamıştır. Diğer taraftan 2-amino-1,3,4-tiyadiazolün dumanlı nitrik asit ile 40 °C'de reaksiyonu ile 2-amino-5-nitro-1,3,4-tiyadiazol elde edildiği bildirilmekle beraber, elde edilen bileşimin erime derecesi Konaka tarafından benzer şekilde elde edilmiş olan 2-nitroamino-1,3,4-tiyadiazolün erime noktası ile aynı olduğu tespit edilmiştir [2].

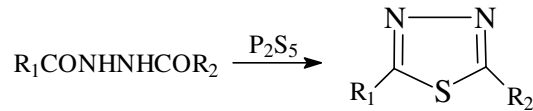


### 2.3. Tiyadiazollerin Sentezi

Açilhidrazinlerden hidrazinin sodyum ditiyoformat ile reaksiyonu sonucu 1,3,4-tiyadiazol elde edildiği bilinmektedir.

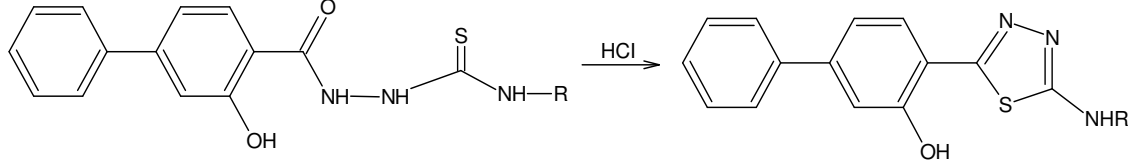


Diaçilhidrazinlerin dioksan içerisinde fosfor pentasülfürle reaksiyonu sonucu 2,5-disüstitüe-1,3,4-tiyadiazoller elde edilir.

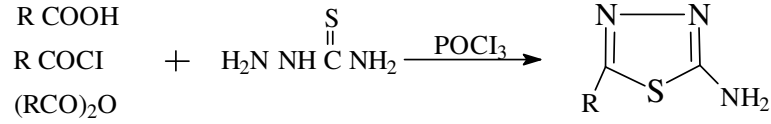


### A. Tiyosemikarbazit ve Türevlerinden

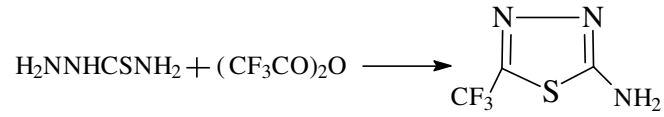
Biyolojik aktivite göstermesiyle ilginç bir bileşik sınıfını teşkil eden 1-aroil-4-süstitüe tiyosemikarbazit, asitli ortamdaki halka kapanmasıyla tiyadiazol türevini verir [2].



Karboksilik asit ve türevlerinin, tiyosemikarbazit ile reaksiyonu ile 2-amino-5-süstitüe-1,3,4-tiyadiazoller elde edilir [2].

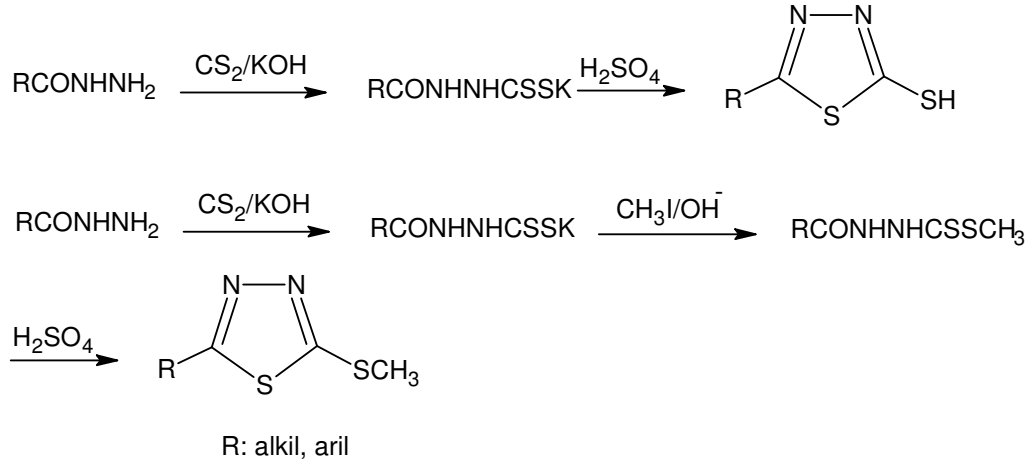


Lalazari ve Sharghi, tiyosemikarbazit ve trifluorasetik asit anhidridinin soğukta reaksiyonu ile 2-amino-5-trifluormetil-1,3,4-tiyadiazol bileşiğini elde etmişlerdir [2].



### B. Ditiyokarbazik Asit Tuzları ve Esterlerinden

2-Merkapto/alkil merkaptto-5-süstitüe-1,3,4-tiyadiazoller ditiyokarbazik asit tuzları ve esterlerinden hareketle elde edilirler. Açıldihidrazinlerin metanol içerisinde karbon sülfür ve potasyum hidroksit ile verdikleri 3-açılditiyokarbazit türevleri veya bu bileşiğin alkali ortamda metil iyodürle reaksiyonundan elde edilen esterlerin oda sıcaklığında sülfirik asitle reaksiyonu sonucu 2-merkaptto/alkil merkaptto-5-aryl-1,3,4-tiyadiazol türevleri elde edilmiştir [2].



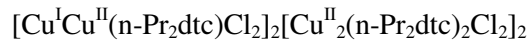
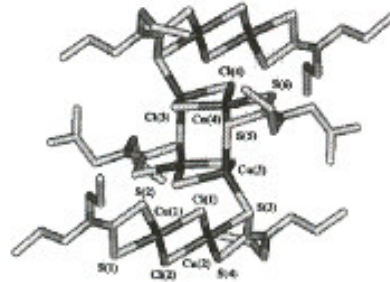
### C. Diğer Yöntemler

Tiyobenzoil klorür ve diazometanın reaksiyonu ile 2-fenil-1,3,4-tiyadiazol elde edilmiştir. Ayrıca 2,5-dialkil-1,3,4-tiyadiazolidinlerin kükürt varlığında piperidin içerisinde ısıtılmasıyla 2,5-dialkil-1,3,4-tiyadiazoller elde edilmiştir [2].

#### 2.4. Ditiyokarbamatlarla İlgili Son Çalışmalar

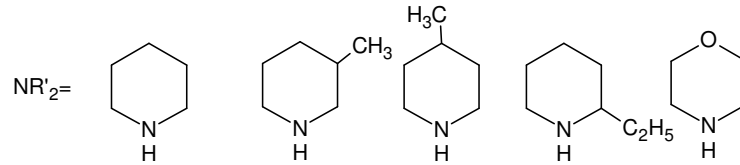
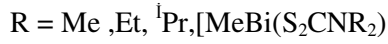
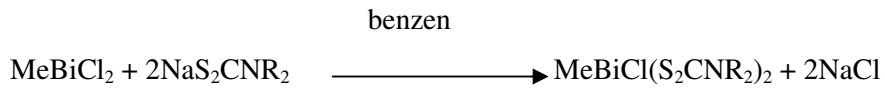
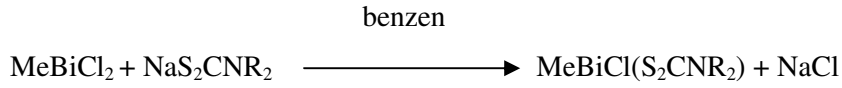
R. Lozano ve arkadaşları 2006 yılında yaptıkları bir çalışmada farklı çözeltilerde di- $\mu$ -sülfido-bis(sülfido-N,N-di-i-propilditiyokarbamat)di-tungsten(V) kompleksine piridin ve sübtitüe piridinlerle (3-metilpiridin, 4-metilpiridin, 3,5-dimetilpiridin, 3-aminopiridin, 4-aminopiridin) 5-6 koordineli metal komplekslerinin karakterizasyonunu ve termal bozunmalarını incelemiştir. B, piridin ve piridin türevleri, dtc, ditiyokarbamat olmak üzere  $\text{W}_2\text{S}_4(\text{di-i-propildtc})_2\text{B}_2$  şeklinde kompleksler meydana gelmiştir [3].

Ryo Kawajiri ve arkadaşları 2006 yılında yaptıkları çalışmada karışık değerlikli Cu(I) ve Cu (II) oktanükleer iskeletli ditiyokarbamat komplekslerini sentezleyerek manyetik özellikleri ile X-ışınlarını çalışmışlardır [4].

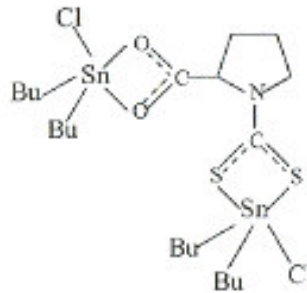
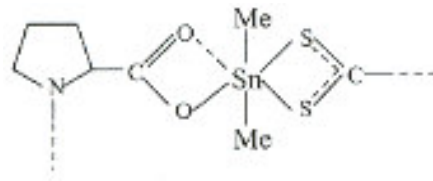




A.K.Jain ve arkadaşları 2006 yılında ditiyokarbamatların metil bizmut (III) komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu çalışmada piridin türevleri ile morfolinin ditiyokarbamatları kullanılmıştır. Bizmut tuzu ile hem 1:1 hem de 1:2 stokiyometrik oranında kompleksler benzen ortamında sentezlenmiştir. Ligant ve komplekslerin yapıları IR, NMR, X ışınları ile aydınlatılmış, termal çalışmaları TGA ile yapılmıştır. Buna ilaveten TGA'dan arta kalan kısmının SEM'leri alınarak Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> kalıntısı ayrıca çalışılmıştır [5].

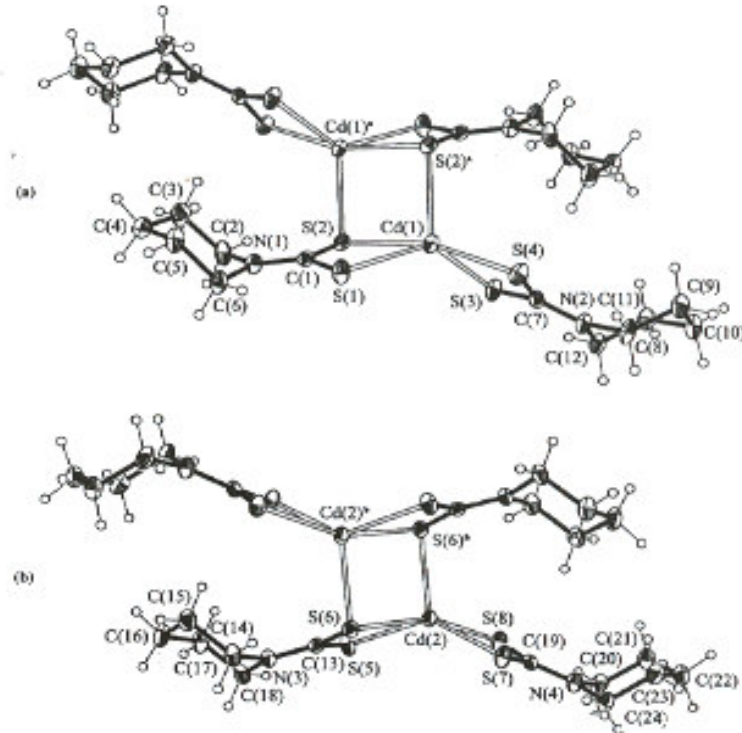


T. Sedaghat ve K. Goadarzi 2005 yılında yaptıkları çalışmada ditiyokarbamatların yeni organokalay komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu çalışmada SnR<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (R= Me, Bu) ve bir α-amino asit olan 1-pirolinin ditiyokarbamat tuzu ile reaksiyonundan [SnMe<sub>2</sub>(dte-pirol)] ve [Sn<sub>2</sub>Bu<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>(dte-pirol)] komplekslerini sentezlemişlerdir [6].



D. C. Menezes ve arkadaşları 2005 yılında yaptıkları çalışmada kalay(IV)'ün pirolidinditiyokarbamat kompleksini sentezleyip karakterize ettikten sonra antifungal aktivitelerini ölçmüşlerdir. Bu çalışmada  $\text{SnCl}_2$ ,  $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}]$ ,  $[\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2]$  ve  $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{Cl}]$  metal tuzları pirolidin ditiyokarbamat ile oldukça iyi verimde kompleksleri elde edilmiştir.  $[\text{Sn}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4]_2\text{Cl}_2]$  ve  $[\text{Sn}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4]_2\text{-nBu}_2]$  komplekslerinin insan patolojik mantarı olan *candida albicans*ın üremesine karşı yüksek aktivite gösterdiği bulunmuştur [7].

Alexander V. Ivanov ve arkadaşları N-N-Pentametilen ditiyokarbamatın multinükleer Cd(II) komplekslerini sentezleyip X-ışınlarını çalışmışlardır. Ayrıca bu çalışmada karakterizasyon için kadmiyum NMR'ı da kullanılmıştır [8].

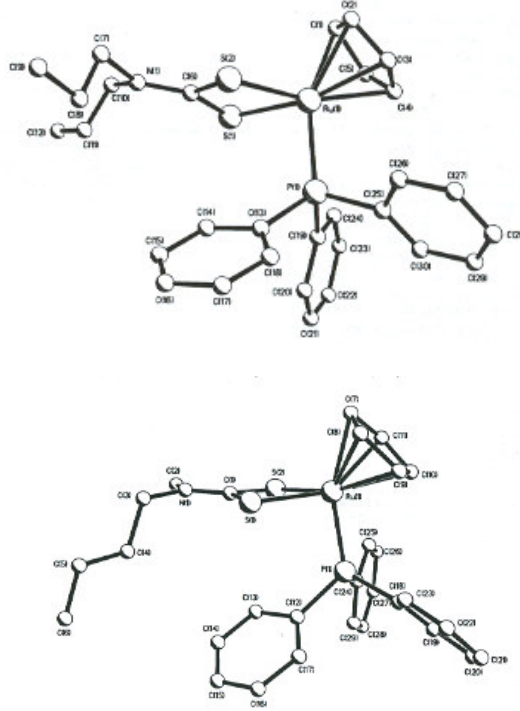


G. Faragio ve arkadaşları 2005 yılında pirolidin ditiyokarbamatın Pd(II) komplekslerini yapmışlardır. Ayrıca bu çalışmada ditiyokarbamat esterleri de ligant olarak kullanılmıştır [9].

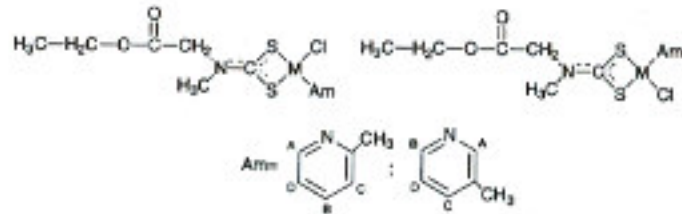


PyDTM: 1-pirolidinkarboditiyometilester

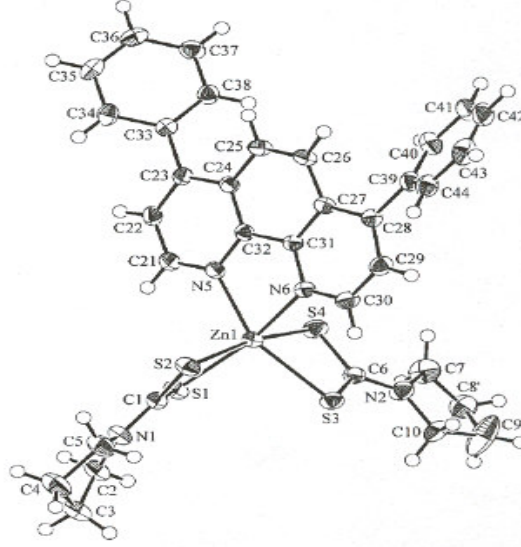
Graem Hoegath ve S. Faulkner 2006 yılında yaptıkları çalışmada siklopentadienin fenil fosfin Rutenyum(II) ditiyokarbamat komplekslerini çalışmışlardır. Bu çalışmada  $[\text{CpRu}(\text{PPh}_3)(\text{S}_2\text{CNPr}_2)]$  ve  $[\text{CpRu}(\text{PPh}_3)(\text{S}_2\text{CNMeBu})]$  kompleksleri sentezlenmiş yapıları X ışını ile aydınlatılmıştır [10].



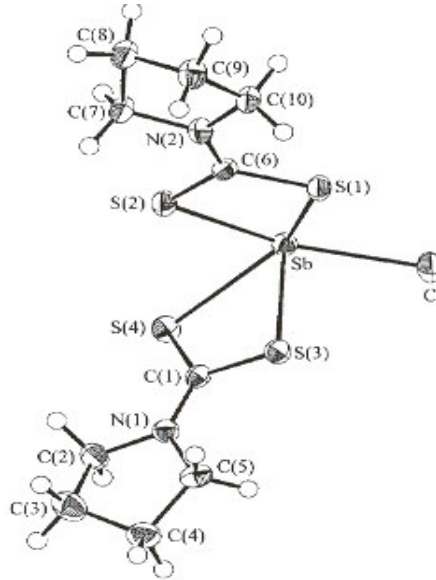
L. Giovagnini ve arkadaşları 2005 de yaptıkları çalışmada etilsarkosinditiyokarbamat (ESDT) ve 2 veya 3-pirolin Pt(II)ve Pd(II) ile yaptıkları komplekslerin anti-tümör etkisi olduğunu tespit etmişlerdir. Kompleksleri sentzedikten sonra DNA üzerindeki etkileri ortaya koymuşlardır. Özellikle,  $[\text{Pt}(\text{ESDT})(2\text{-pikolin})\text{Cl}]$ , cis-platin kompleksi *invitro* da daha yüksek anti-tümör aktivite göstermiştir [11].



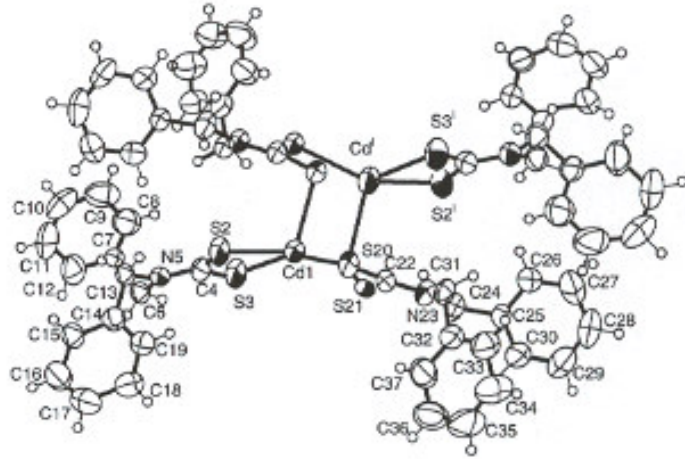
E.R.T. Tiekink, C.S. Lai 2003'de yaptıkları çalışmada Zn(4,7-difenil-1,10-fenontirolin)bis(pirolidinditiyokarbamat)<sub>2</sub> komplekslerini sentezleyerek X-ışınlarını yayınlamışlardır [12].



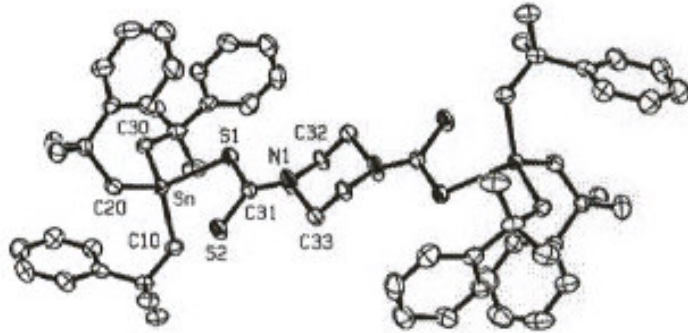
E.R.T. Tiekink, C.S. Lai 2003'de yaptıkları çalışmada pirolidinditiyokarbamatın Sb(III) kompleksini sentezleyip X-ışınlarını yayınlamışlardır [13].



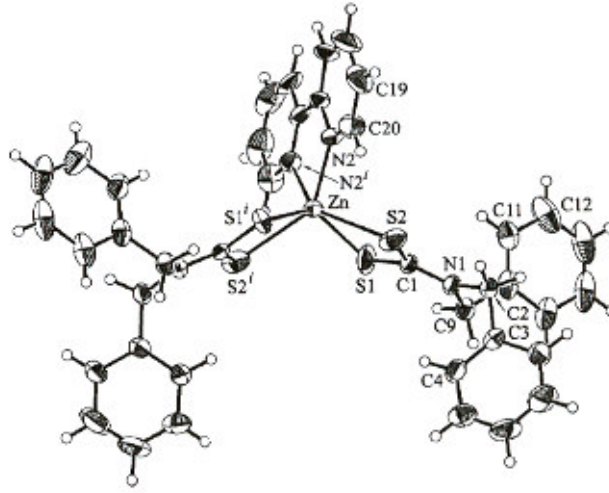
Bis[(N,N-dibenzilditiyokarbamat)Cd(II)] kompleksinin Saravanan ve arkadaşları 2003'de sentezleyip X-ışınlarını yayınlamışlardır [14].



L. Tian ve arkadaşları 2004 yılında yaptıkları çalışmada Bis[tris(2-metil-2-fenilpropil)kalay]piperazinilditiyokarbamat kompleksini sentezleyip X-ışınlarını yayınlamışlardır [15].

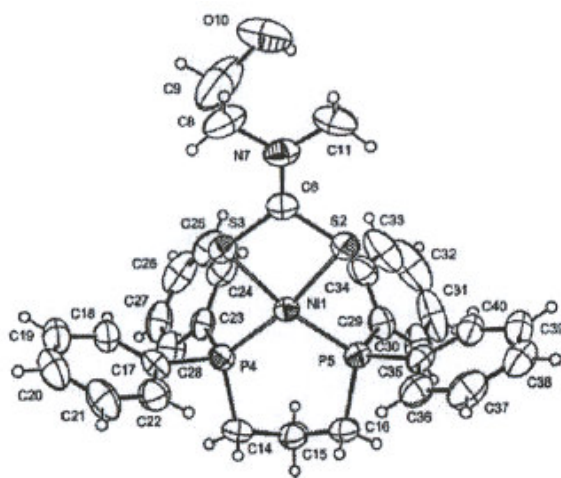
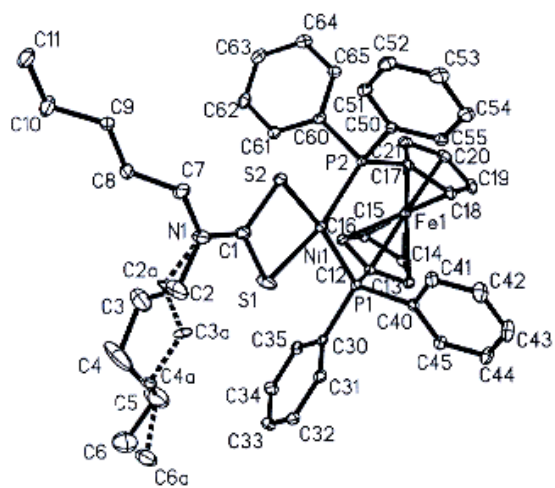


C.S. Lai ve E.R.T. Tiekink 2004 yılında yaptıkları çalışmada (2,2'bipiridin)bis(N,N-dibenzilditiyokarbamat)Zn(II) kompleksini sentezleyip X-ışınlarını yayınlamışlardır [16].



R. Pastorek ve arkadaşları 2006 yılında yaptıkları çalışmada çift dişli fosfin ligantları ile simetrik Ni(II) ditiyokarbamat komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu çalışmada ditiyokarbamat olarak pentil ve benzil ditiyokarbamatlar kullanılmıştır. Fosfin ligantları olarak 1,2-bis(difenilfosfinoetan) (dppe), 1,4-bis(difenilfosfinobütan) (dppb), 1,1'-bis(difenilfosfinoferrosen) (dppf) kullanılmıştır. Binükleer kompleks sentezinde ise 1,6-bis(difenilfosfinohekzan) (dpph) kullanılmıştır. Çalışmada Nikel tuzları olarak  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NCS}^-$  tuzları kullanılmıştır [17].

A. Manohar ve arkadaşları 2006 yılında yaptıkları çalışmada aynı ligantları kullanarak N-(2-hidroksietil)-N-metilditiyokarbamatoNi(II)'nin çift dişli fosfor ligantları ile kompleksini sentezlemiş ve kristal yapılarını X-ışınları ile aydınlatmışlardır [18].



### **3. MATERYAL ve METOD**

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

Reaktif olarak tiyosemikarbazit, n-heptonoik asit, bütirik asit, %85'lik KOH, derişik sülfirik asit % 98'luk, karbondisülfür % 99,

Çözücü olarak: saf su, dietil eter, mutlak aseton, mutlak THF

#### **3.2. Kullanılan Malzeme ve Araç Gereçler**

Cam malzeme olarak; çeşitli ebatlarda balonlar, soğutucular, damlatma hunileri, huniler, erlenmayerler, beherler, pipetler, sinterli süzgeçler ve kılcal borular

Magnetik karıştırıcılar,

Su trompu ve desikatör,

Soğutucu olarak; su-buz banyoları, -85 °C'ye kadar soğutulmuş etil alkol,

Vakum pompası kullanıldı.

#### **3.3. Kullanılan Kimyasalların Saflaştırılması**

THF, metalik sodyum üzerinden damıtıldı.

Aseton kuru potasyum karbonat üzerinden damıtılarak saflaştırıldı.

#### **3.4. Spektroskopik Çalışmalar**

Sentezlenen bileşiklerin yapıların aydınlatılabilmesi için IR, NMR, magnetik susseptibilite ve elementel analiz yöntemlerinden yararlanılmıştır. Bileşiklerin <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları 500 MHz BRUKER DPX-500, High Performance Digital FT-NMR (Anadolu Üniversitesi) cihazlarıyla Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> iç standart maddeleri kullanılarak, başlangıç ve ara maddeler CDCl<sub>3</sub>'de ligand ve kompleksler DMSO-d<sub>6</sub>'da alınmıştır. IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum One FT-IR Spektrometresi ile sıvılar NaCl penceresinde, katılar ise KBr ile disk haline getirilerek alındı. Elementel analizleri Leco 932 CHNSO Mikroelementel analiz cihazıyla yapıldı. Komplekslerin magnetik özelliklerini belirlemek için Sherwood marka magnetik susseptibilite (Model MK1) cihazı kullanıldı.

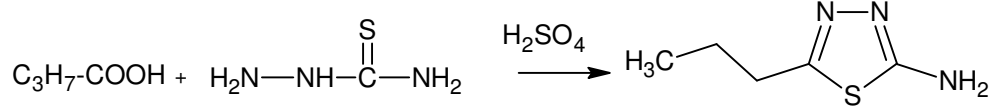
#### **3.5. 5-Alkil-2-Amino-1,3,4-Tiyadiazollerin Sentezi**

##### **3.5.1. Piropil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolün Sentezi(1)**

100 mL'lik bir reaksiyon balonuna bütirik asitten 0.3 mol (26.4 g), tiyosemikarbazitten 0.3 mol (27.3 g) konularak üzerine damla damla 34 mL derişik sülfirik asit ilave edildi. Reaksiyon 90 °C'de 8 saat devam ettirildi. Reaksiyon karışımı buz-su karışımına döküldü ve 25

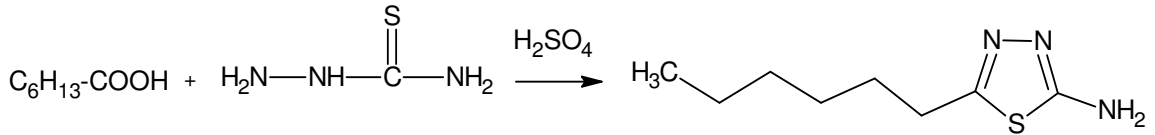


mL derişik NH<sub>3</sub> ilave edilerek nötrale edildi. Oluşan beyaz çökelek sinterli süzgeçten süzöldü [23]. E.N: 203-202



### 3.5.2. 5-Hekzil-2-amino-1,3,4-tiyadiazölün Sentezi (2)

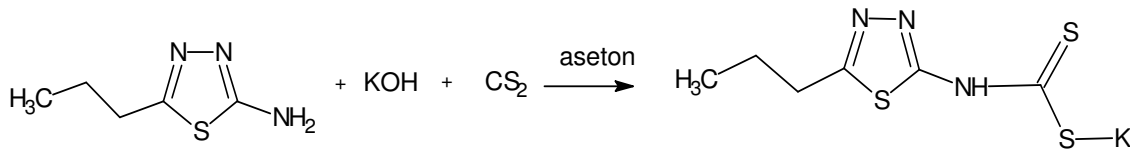
100 mL'lik bir reaksiyon balonuna n-heptanoik asitten 0.3 mol (39 g), tiyosemikarbazitten 0.3 mol (27.3 g) konuldu. Üzerine damla damla 34 mL sülfirik asit ilave edildi. Reaksiyon 90 °C'de 8 saat devam ettirildi. Reaksiyon karışımı buz-su karışımına dököldü ve 25 mL derişik NH<sub>3</sub> ilave edilerek nötrale edildi. Oluşan beyaz çökelek sinterli süzgeçten süzöldü [23]. E.N: 191-189



### 3.6. 5-Alkil-2-Amino-1,3,4-Tiyadiazölditiyokarbamatların Sentezi

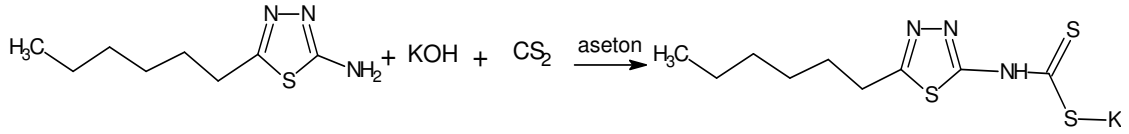
#### 3.6.1. 5-Propil-2-amino-1,3,4-tiyadiazölditiyokarbamatın (L<sup>1</sup>K) Sentezi

100 mL'lik bir reaksiyon balonuna % 85'lik KOH'de 10 mmol (0.66 g) konuldu. Damla damla su ilave edilerek minimum miktarda suda çözüldü. Karıştırılarak 5-propil-2-amino-1,3,4-tiyadiazölden 10 mmol (1.432 g) eklendi. Üzerine saflaştırılmış kurutulmuş asetondan 25 ml ilave edildi. Daha sonra 11.55 mmol CS<sub>2</sub> (0.761 g) ilave edildi. Damlatma işlemi ile beraber çökelek oluşmaya başladı. Reaksiyon oda şartlarında bir gece devam ettirildikten sonra, reaksiyon karışımı sinterli süzgeçten süzöldü. Çökelek eter ile iyice renksiz oluncaya kadar yıkandıktan sonra desikatörde muhafaza edildi. Verim: 2.342 g (% 91). E.N: 202-200



### 3.6.2. 5-Hekzil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolilditiyokarbamatın (L<sup>2</sup>K ) Sentezi

100 mL'lik bir reaksiyon balonuna % 85'lik KOH'de 10 mmol (0.66 g) konuldu. Damla damla su ilave edilerek minimum miktarda suda çözüldü. Karıştırılarak 5-hekzil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolden 10 mmol (1.855 g) eklendi. Üzerine saflaştırılmış kurutulmuş asetondan 25 mL ilave edildi. Daha sonra 11.55 mmol CS<sub>2</sub> (0.761 g) ilave edildi. Damlatma işlemi ile beraber çökelek oluşmaya başladı. Reaksiyon oda şartlarında bir gece devam ettirildikten sonra, reaksiyon karışımı sinterli süzgeçten süzüldü. Çökelek eter ile iyice renksiz oluncaya kadar yıkandı. Katı kısım desikatöre konuldu. Verim: 2.785 g (% 93) E.N: 188-186



### 3.7. L<sup>1</sup>K ligandının Co(II), Ni(II), Zn(II) Komplekslerinin Hazırlanması

#### 3.7.1. Ni(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub> Kompleksinin Hazırlanması

5-Propil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolilditiyokarbamat'dan 0.20 g alındı. 100 mL'lik bir beherde, 50 mL saf suda çözüldü. 0.093 g NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O bileşiği 15 mL saf suda çözüldükten sonra, manyetik karıştırıcı ile oda şartlarında karıştırılarak ligand çözeltisine damla damla ilave edildi. Başlangıç rengi kahverengi iken, metal tuzunun damlatılma işlemi bitince kahverengi-yeşil arası bir renk meydana geldi. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra 30 dk daha karıştırılmaya devam edildi. Reaksiyon karışımı vakum yardımıyla süzülerek, katı madde ayrıldıktan sonra saf suyla yıkandı ve etüvde 50 °C'de kurutuldu. Verim: 0.177 g (% 92) E.N: 212-210.

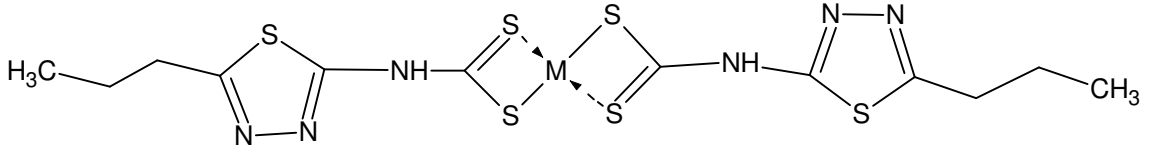
#### 3.7.2. Zn(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub> Kompleksinin Hazırlanması

5-Propil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolilditiyokarbamat ligandından 0.20 g alındı. 100 mL'lik bir beherde, 50 mL saf suda tamamen çözüldü. 0.053 g ZnCl<sub>2</sub> bileşiği 15 mL saf suda tamamen çözüldükten sonra manyetik karıştırıcı ile oda şartlarında karıştırılarak ligand çözeltisine damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi bitince açık fıstık yeşili renk oluştu. Karıştırma işlemine oda şartlarında 30 dk devam edildi. Reaksiyon karışımı vakum yardımıyla süzülerek, katı madde ayrıldıktan sonra saf suyla yıkandı ve etüvde 50°C'de kurutuldu. Verim: 0.177 g (%91) E.N:160-158.

#### 3.7.3. Co(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub> Kompleksinin Hazırlanması

5-Propil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolilditiyokarbamat ligandından 0.20 g alındı. 0.092 g CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O'de bileşiği 15 mL saf suda tamamen çözüldükten sonra manyetik karıştırıcı ile oda şartlarında karıştırılarak ligand çözeltisine damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi bitince

oluşan renk koyu kahverengi idi. Damlatma işleminden sonra 30 dk boyunca oda şartlarında karıştırılmaya devam edildi. Reaksiyon karışımı vakum yardımıyla süzülerek, katı madde ayrıldıktan sonra saf suyla yıkandı ve etüvde 50 °C'de kurutuldu. Verim: 0.172 g (%89) E.N:240.



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

### 3.8. L<sup>2</sup>K ligandının Co(II) Ni(II) Zn(II) komplekslerinin hazırlanması

#### 3.8.1. Ni(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub> Kompleksinin Hazırlanması

5-Hekzil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolilditiyokarbamat ligandından 0.20 g alındı. 100 mL'lik bir beherde 50 mL saf suda tamamen çözüldü. 0.079 g NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O bileşiği 15 mL saf suda tamamen çözüldükten sonra manyetik karıştırıcı ile oda şartlarında karıştırılarak ligand çözeltisine damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi bitince oluşan renk kahverengi idi. Damlatma işleminden sonra 30 dk boyunca oda şartlarında karıştırılmaya devam edildi. Reaksiyon karışımı vakum yardımıyla süzülerek, katı madde ayrıldıktan sonra saf suyla yıkandı ve etüvde 50 °C'de kurutuldu. Verim: 0.182 g ( % 94) E.N:187-185.

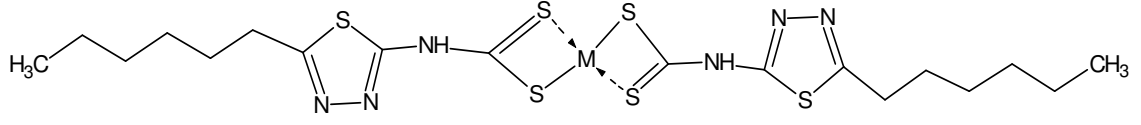
#### 3.8.2. Zn(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub> Kompleksinin Hazırlanması

5-Hekzil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolilditiyokarbamat ligandından 0.20 g alındı. 100 mL'lik bir beherde 50 mL saf suda tamamen çözüldü. 0.045 g ZnCl<sub>2</sub> bileşiği 15 mL saf suda tamamen çözüldükten sonra manyetik karıştırıcı ile oda şartlarında karıştırılan ligand çözeltisine damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi bitince oluşan renk açık fıstık yeşili idi. Damlatma işleminden sonra 30 dk boyunca oda şartlarında karıştırılmaya devam edildi. Reaksiyon karışımı vakum yardımıyla süzülerek, katı madde ayrıldıktan sonra saf suyla yıkandı ve etüvde 50 °C'de kurutuldu. Verim: 0.176 g ( %90) E.N:185-188.

#### 3.8.3. Co(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub> Kompleksinin Hazırlanması

5-Hekzil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolilditiyokarbamat ligandından 0.20 g alındı. 100 mL'lik bir beherde 50 mL saf suda tamamen çözüldü. 0.0794 g CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O bileşiği 15 mL saf suda tamamen çözüldükten sonra manyetik karıştırıcı ile oda şartlarında karıştırılan ligand çözeltisine damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi bitince oluşan renk koyu kahverengi idi. Damlatma işleminden sonra 30 dk boyunca oda şartlarında karıştırılmaya devam edildi.

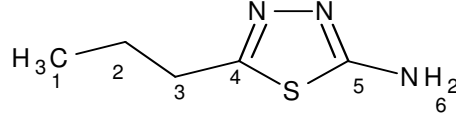
Reaksiyon karışımı vakum yardımıyla süzülerek, katı madde ayrıldıktan sonra saf suyla yıkandı ve etüvde 50 °C'de kurutuldu. Verim: 0.183 g (% 94) E.N: 248.



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

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. 5-Piropil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolün Karakterizasyonu (1)



(1) Bileşiğinin karakteristik IR bandları ile <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu ve elementel analiz sonuçları Tablo 4.1 ve Şekil 4.1-4.3’de verilmiştir.

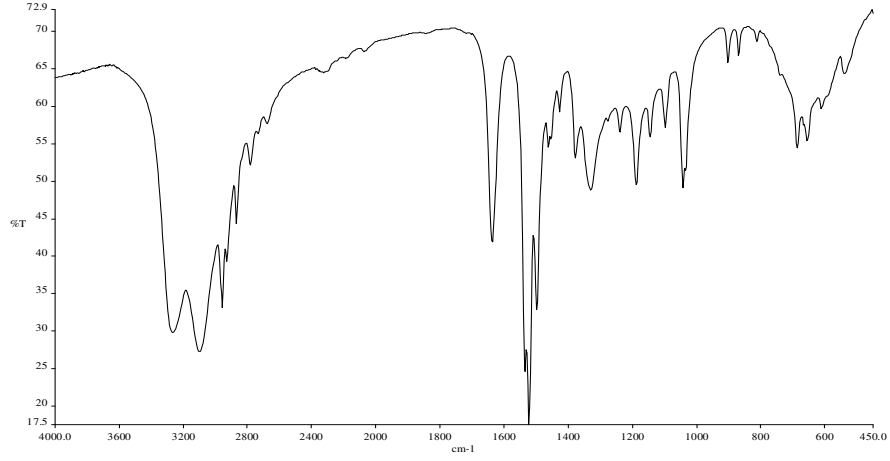
**Tablo 4.1.** (1) Bileşiği’nin IR, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-NMR spektrumu ve elementel analiz sonuçları

C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> S (143 g.mol <sup>-1</sup> )				NMR (ppm)			
IR Sonuçları (cm <sup>-1</sup> )				<sup>1</sup> H		<sup>13</sup> C	
v(C-H)	2957-2784			H <sub>1</sub>	0.9	C <sub>1</sub>	13.79
v(C=N)	1637			H <sub>2</sub>	1.6	C <sub>2</sub>	22.94
v(NH <sub>2</sub> )	3269, 3100			H <sub>3</sub>	2.7	C <sub>3</sub>	31.84
v(C-N)	1535, 1523			H <sub>6</sub>	7.0	C <sub>4</sub>	158.72
v(C-S-C)	741					C <sub>5</sub>	168.64
Elementel analiz sonuçları							
	%C	%H	%N	%S			
Hsp	41.93	6.33	29.34	22.39			
Bul.	42.50	6.21	29.24	22.19			

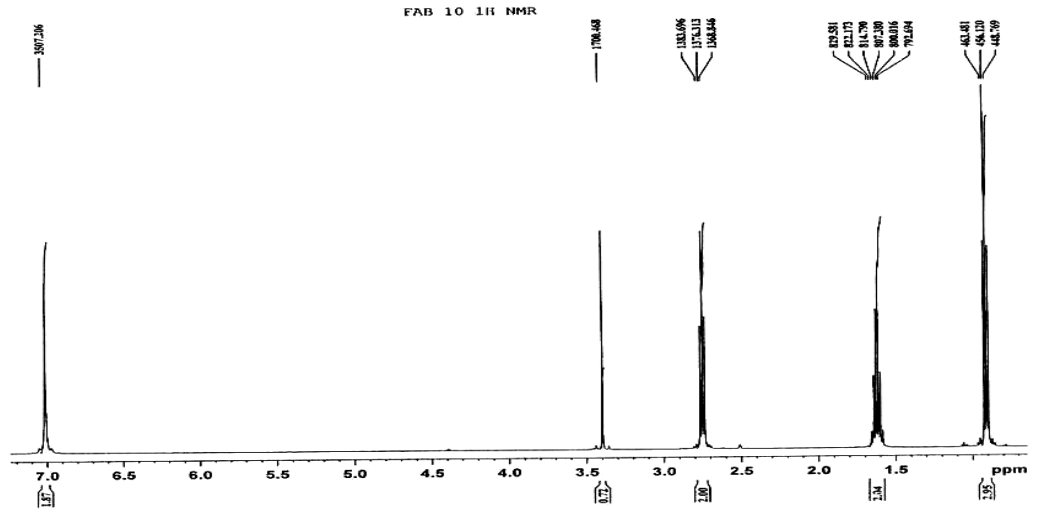
IR spektrumunda, 3269 ve 3100 cm<sup>-1</sup> deki -NH<sub>2</sub> ikili pikinin gözlenmesi, tiyadiazol halkasında bulunan C=N gerilme titreşiminin 1637 cm<sup>-1</sup>’de, C-N gerilme titreşiminin 1535 cm<sup>-1</sup> ve 1523 cm<sup>-1</sup>, -C-S-C- 741 cm<sup>-1</sup>’de gerilme titreşimlerinin gözlemlenmesi (1) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.

<sup>1</sup>H-NMR spektrumunda metil ve metilen protonları 0.9 ve 2.7 ppm aralığında görülürken, -NH<sub>2</sub> protonları 7.0 ppm’de gözlenmektedir.

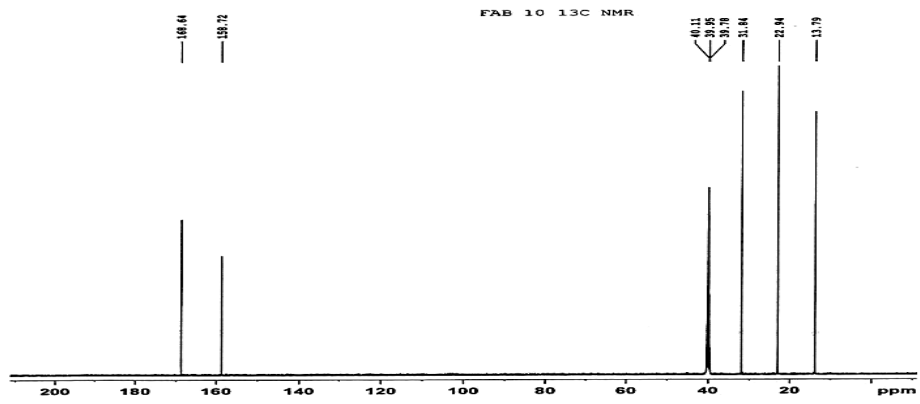
<sup>13</sup>C-NMR spektrumunda metil ve metilen karbonları yüksek alanda 13.79 ile 31.84 ppm aralığında görülmektedir. Halkada yer alan karbon atomlarından C<sub>4</sub> 158.72 ppm’de, elektronegatif bir grup olan NH<sub>2</sub>’ye bağlı C<sub>5</sub> karbonu ise daha düşük alanda (168.64 ppm) pik vermektedir. Elementel analiz verileri de bileşiğin yapısı ile uyum içindedir.



Şekil 4.1. 5-Piropil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolün IR spektrumu

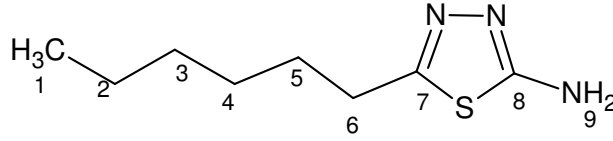


Şekil 4.2. 5-Piropil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 4.3. 5-Piropil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolün <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

#### 4.2. 5-Hekzil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolün Karakterizasyonu (2)



(2) Bileşiğinin karakteristik IR bandları ile  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu ve elementel analiz sonuçları Tablo 4.2 ve Şekil 4.4-4.6'de verilmiştir.

**Tablo 4.2.** (2) Bileşiği'nin IR,  $^1\text{H-}^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu ve elementel analiz sonuçları

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}$ (173 g.mol $^{-1}$ )					NMR (ppm)			
IR Sonuçları (cm $^{-1}$ )					$^1\text{H}$		$^{13}\text{C}$	
v(C-H)	2956-2855				H $_1$	0.9	C $_1$	14.37
v(NH $_2$ )	3269, 3106				H $_{2,3,4}$	1.3	C $_2$	22.45
v(C=N)	1638				H $_5$	1.6	C $_3$	28.44
v(C-N)	1535, 1523				H $_6$	2.8	C $_4$	29.49
v(C-S-C)	690				H $_9$	7.0	C $_5$	29.37
Elementel analiz sonuçları							C $_6$	31.33
	%C	%H	%N	%S			C $_7$	158.87
Hesp	51.86	8.16	22.68	17.31			C $_8$	168.59
Bul.	51.56	7.82	22.43	17.25				

IR spektrumunda gözlenen 3269 ve 3106 cm $^{-1}$  deki -NH $_2$  ikili pikinin gözükmesi, tiyadiazol halkasında bulunan C=N gerilme titreşiminin 1638 cm $^{-1}$ 'de, C-N bağının 1535 ve 1523 cm $^{-1}$  ve -C-S-C- 690 cm $^{-1}$ 'de gerilme titreşimlerinin gözlemlenmesi (2) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.

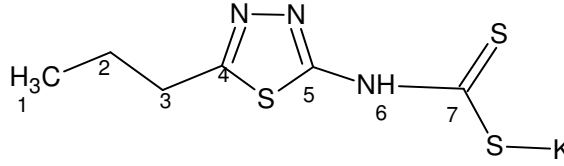
$^1\text{H-NMR}$  spektrumunda metil ve metilen protonları 0.9 ve 2.8 ppm aralığında görülürken, -NH $_2$  protonları 7.0 ppm'de gözlenmektedir.

$^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda metil ve metilen karbonları yüksek alanda, 14.37 ile 31.33 ppm aralığında görülmektedir. Halkada yer alan karbon atomlarından C $_7$  158.87 ppm'de, elektronegatif bir grup olan NH $_2$ 'ye bağlı C $_8$  karbonu ise daha düşük alanda (168.59 ppm) pik vermektedir. Elementel analiz verileri de bileşiğin yapısı ile uyum içindedir.





#### 4.3. 5-Propil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolilditiyokarbamatın karakterizasyonu (L<sup>1</sup>K)



(3) Bileşiğinin karakteristik IR bandları ile <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu ve elementel analiz sonuçları Tablo 4.3 ve Şekil 4.7-4.9’de verilmiştir.

**Tablo 4.3.** (3) Bileşiği’nin IR, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-NMR spektrumu ve elementel analiz sonuçları

C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> S <sub>3</sub> K(258 g.mol <sup>-1</sup> )		NMR (ppm)			
IR Sonuçları (cm <sup>-1</sup> )		<sup>1</sup> H		<sup>13</sup> C	
v(C-H)	2962-2869	H <sub>1</sub>	0.9	C <sub>1</sub>	13.97
v(C=N)	1589	H <sub>2</sub>	1.7	C <sub>2</sub>	23.18
v(C=S)	1008	H <sub>3</sub>	2.9	C <sub>3</sub>	32.23
v(N-H)	3230	H <sub>6</sub>	11.3	C <sub>4</sub>	160.76
v(C-N)	1535, 1523, 1510			C <sub>5</sub>	170.20
v(C-S-C)	731			C <sub>7</sub>	213.58
Elementel analiz sonuçları					
	%C	%H	%N	%S	
Hesp	27.99	3.13	16.32	37.37	
Bul.	27.51	2.374	15.61	36.44	

5-Propil-2-amino-1,3,4-tiyadiazol (1) bileşiğine ait IR spektrumunda gözlenen 3100 cm<sup>-1</sup>’deki NH<sub>2</sub> pikinin kaybolup 3269 cm<sup>-1</sup>’deki pikin 3230 cm<sup>-1</sup>’de kaymış olması ve 1510 cm<sup>-1</sup>’de karbon disülfürün bağlanmasıyla oluşan yeni C-N bağına ait ve 1510 cm<sup>-1</sup>’de pik ve 1008 cm<sup>-1</sup>’de gözlenen C=S bağına ait yeni pik L<sup>1</sup>K bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.

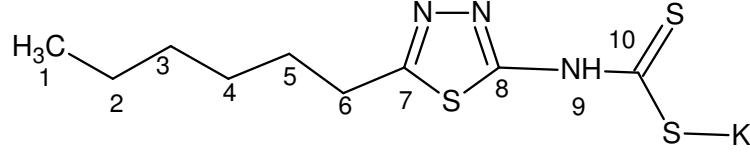
<sup>1</sup>H-NMR spektrumunda metil ve metilen protonları 0.9 ve 2.9 ppm aralığında görülürken, (1) bileşiğindeki 7.0 ppm’de –NH<sub>2</sub> protonlarının karbon disülfürün bağlanmasından sonra –NH protonu daha düşük alana (11.3 ppm) kaydığı gözlenmektedir.

<sup>13</sup>C-NMR spektrumunda metil ve metilen karbonları yüksek alanda 13.97 ile 32.23 ppm aralığında görülmektedir. Halkada yer alan karbon atomlarından C<sub>4</sub> 160.76 ppm’de, elektronegatif bir grup olan NH’a bağlı C<sub>5</sub> karbonu ise daha düşük alanda (170.20 ppm) pik vermektedir. 213.58 ppm’deki pik karbon disülfürün azot atomuna bağlandığını göstermektedir. Bu pik ditiyokarbamatlar için karakteristiktir.

Elementel analiz verileri bileşiğin yapısı ile uyum içindedir.



#### 4.4. 5-Hekzil-2-amino-1,3,4-tiyadiazoliditiyokarbamatın karakterizasyonu (L<sup>2</sup>K)



(4) Bileşiğinin karakteristik IR bandları ile <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu ve elementel analiz sonuçları Tablo 4.4 ve Şekil 4.10-4.12’de verilmiştir.

**Tablo 4.4.** (4) Bileşiği’nin IR, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-NMR spektrumu ve elementel analiz sonuçları

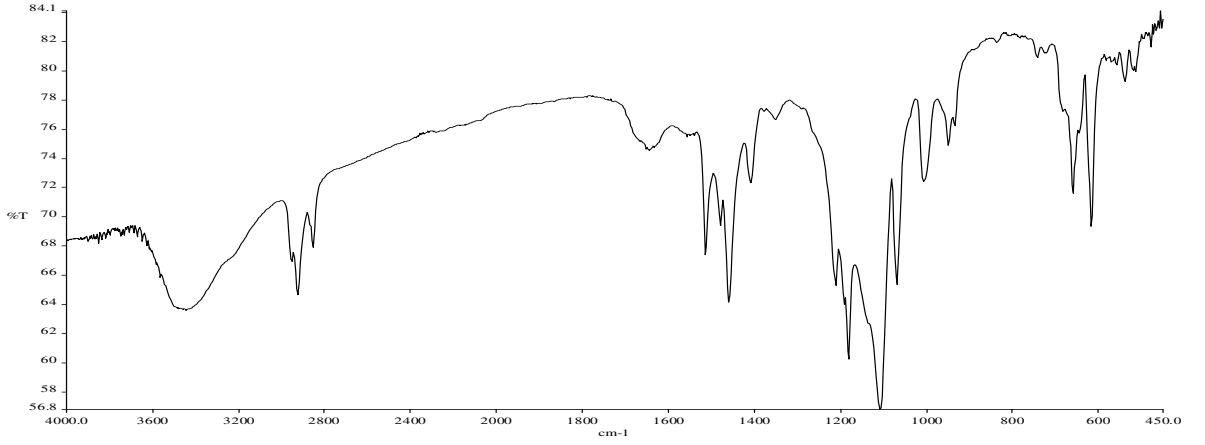
C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> S <sub>3</sub> K(288g.mol <sup>-1</sup> )				NMR (ppm)			
IR Sonuçları (cm <sup>-1</sup> )							
v(C-H)		2855-1955		<sup>1</sup> H		<sup>13</sup> C	
v(N-H)	3230	H <sub>1</sub>	0.9	C <sub>1</sub>	14.42		
v(C=N)	1643	H <sub>2,3,4</sub>	1.2-1.4	C <sub>2</sub>	22.47		
v(C-N)	1535, 1523, 1514	H <sub>5</sub>	1.7	C <sub>3</sub>	28.59		
v(C=S)	1006	H <sub>6</sub>	2.9	C <sub>4</sub>	29.88		
v(C-S-C)	683	H <sub>9</sub>	10.7	C <sub>5</sub>	30.25		
Elementel analiz sonuçları						C <sub>6</sub>	31.45
	%C	%H	%N	%S		C <sub>7</sub>	161.03
Hesp	36.09	4.71	14.03	32.12		C <sub>8</sub>	171.85
Bul.	34.56	4.03	11.96	34.56		C <sub>10</sub>	197.56

5-Hekzil-2-amino-1,3,4-tiyadiazol (2) bileşiğine ait IR spektrumunda gözlenen 3106 cm<sup>-1</sup>deki NH<sub>2</sub> pikinin kaybolup 3269 cm<sup>-1</sup> deki pikin 3230 cm<sup>-1</sup> ‘e kaymış olması ve 1008 cm<sup>-1</sup> ‘de gözlenen C=S bağına ait yeni pik L<sup>2</sup>K bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.

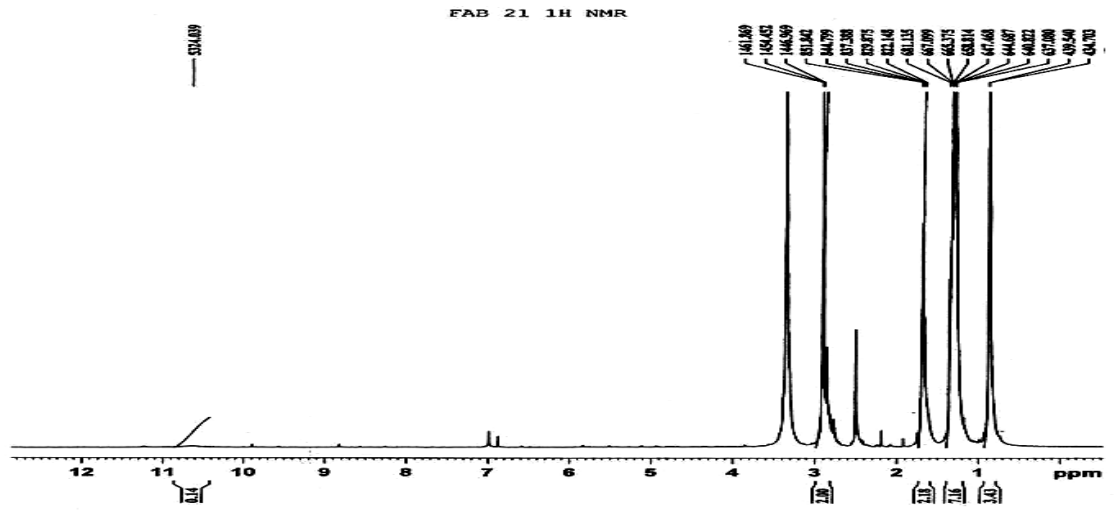
<sup>1</sup>H-NMR spektrumunda metil ve metilen protonları 0.9 ve 2.9 ppm aralığında görülürken, (2) bileşiğindeki 7.0 ppm’de –NH<sub>2</sub> protonlarının, karbon disülfürün bağlanmasından sonra –NH protonu daha düşük alana (10.7 ppm) kaydığı gözlenmektedir.

<sup>13</sup>C-NMR spektrumunda metil ve metilen karbonları yüksek alanda, 14.42 ile 31.45 ppm aralığında görülmektedir. Halkada yer alan karbon atomlarından C<sub>7</sub> 161.03 ppm’de, elektronegatif bir grup olan NH’a bağlı C<sub>8</sub> karbonu ise daha düşük alanda (171.85 ppm) pik vermektedir. 197.56 ppm’ deki pik, karbon disülfürün azot atomuna bağlandığını göstermektedir. Bu pik ditiyokarbamatlar için karakteristiktir.

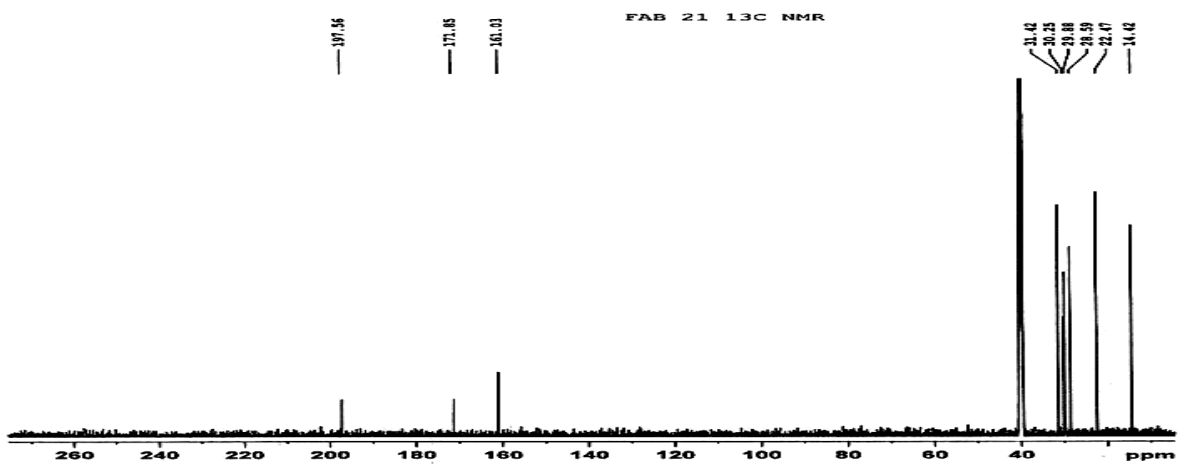
Elementel analiz verileri bileşiğin yapısı ile uyum içindedir.



Şekil 4.10. 5-Hekzil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolilditiyokarbamatın IR spektrumu



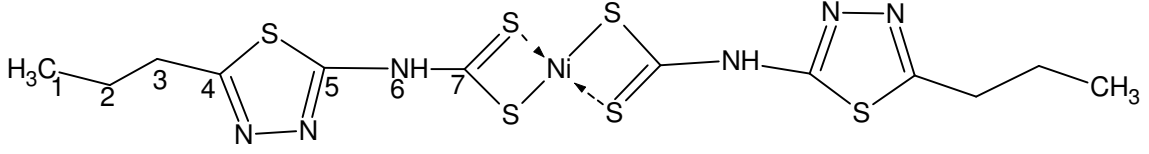
Şekil 4.11. 5-Hekzil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolilditiyokarbamatın <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 4.12. 5-Hekzil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolilditiyokarbamatın <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

#### 4.5. [(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>Ni] [(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>Co] [(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>Zn] Komplekslerinin Karakterizasyonu

##### [(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>Ni] Kompleksinin Karakterizasyonu (5)



(5) Bileşiğinin karakteristik IR bandları ile <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu ve elementel analiz sonuçları Tablo 4.5 ve Şekil 4.13-4.15’de verilmiştir.

**Tablo 4.5.** (5) Bileşiği’nin IR, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-NMR spektrumu ve elementel analiz sonuçları

C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> NiS <sub>6</sub> (495.37g.mol <sup>-1</sup> )		NMR (ppm)			
IR Sonuçları (cm <sup>-1</sup> )		<sup>1</sup> H		<sup>13</sup> C	
v(C-H)	2959-2870	H <sub>1</sub>	0.9	C <sub>1</sub>	13.94
v(C=N)	1624	H <sub>2</sub>	1.6	C <sub>2</sub>	22.84
v(C=S)	1020	H <sub>3</sub>	2.8	C <sub>3</sub>	32.34
v(N-H)	3153	H <sub>6</sub>	12.9	C <sub>4</sub>	162.02
v(C-N)	1537, 1518, 1496			C <sub>5</sub>	169.61
v(C-S-C)	754			C <sub>7</sub>	
v(C≡N)	1445				
Elementel analiz sonuçları					
	%C	%H	%N	%S	
Hesp	29.09	3.26	16.96	38.84	
Bul.	28.86	2.45	16.67	38.79	
$\mu_{\text{eff}}$ (B.M)	Dia				

5-Propil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolilditiyokarbamat (L<sup>1</sup>K) bileşiğine ait IR spektrumunda gözlenen 3230 cm<sup>-1</sup> N-H pikin 3153 cm<sup>-1</sup> kaymış olması ve 1510 cm<sup>-1</sup> de C-N bağına ait pikin 1496 cm<sup>-1</sup>’e kaymış olması 1008 cm<sup>-1</sup> ‘de oluşan C=S bağına ait pikin 1020 cm<sup>-1</sup>’e kaymış olması [(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>Ni] kompleksinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca L<sup>1</sup>K ligandında gözlenmeyen –C≡N gerilme titreşimine ait pik, [(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>Ni] kompleksinde 1445 cm<sup>-1</sup>’de çok şiddetli olarak gözlenmektedir. Bu veri literatürde benzer kompleksler için de verilmiştir [23].

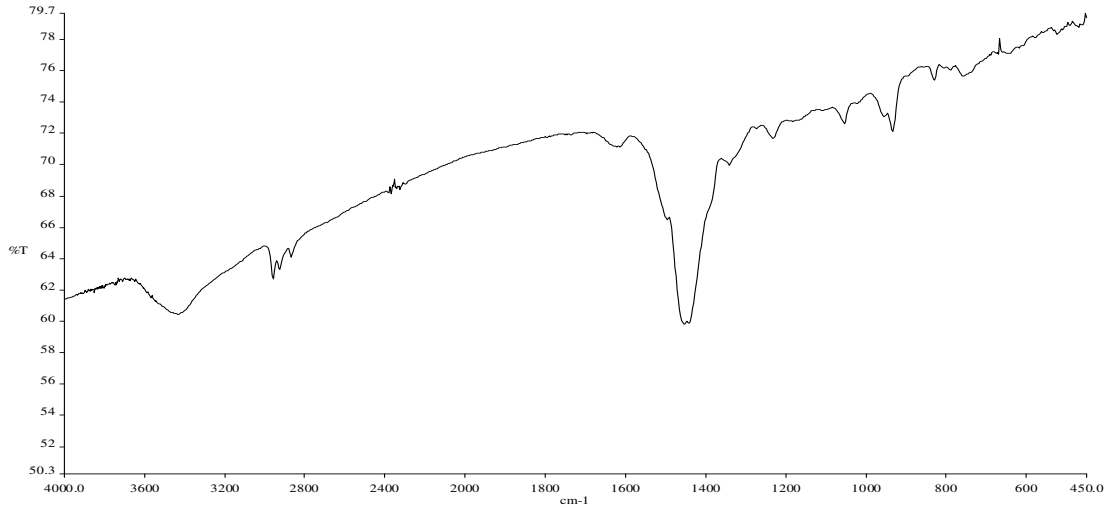
<sup>1</sup>H-NMR spektrumunda metil ve metilen protonları 0.9 ve 2.8 ppm aralığında görülürken, (3) bileşiğindeki 11.3 ppm’de –NH protonu Ni (II) ile kompleks oluşturduktan sonra daha düşük alana (12.9 ppm) kaydığı gözlenmektedir.

<sup>13</sup>C-NMR spektrumunda metil ve metilen karbonları yüksek alanda 13.94 ile 32.34 ppm aralığında görülmektedir. Halkada yer alan karbon atomlarından C<sub>4</sub> 162.02 ppm’de,

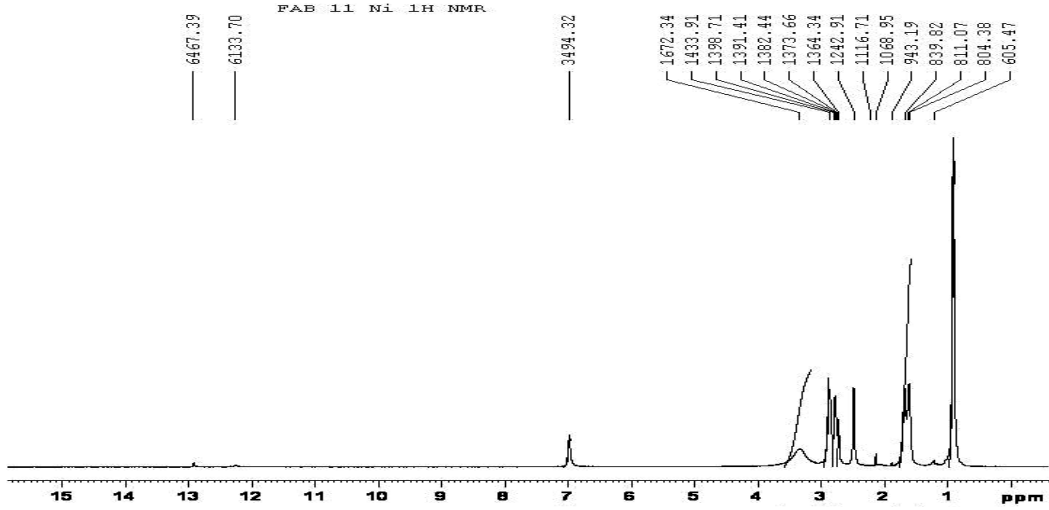
elektronegatif bir grup olan NH'a bağılı C<sub>5</sub> karbonu ise 169.20 ppm'de pik vermektedir. C<sub>4</sub> karbonu, ligandın C<sub>4</sub> ile karşılaştırıldığında daha düşük alana kaymıştır. Aynı şekilde C<sub>5</sub> karbon atomları karşılaştırıldığında komplekste C<sub>5</sub> karbonu daha yüksek alana kaymıştır. L<sup>1</sup>K ligandının C<sub>7</sub> karbon atomu 213.58 ppm'de zayıf şiddette gözlenirken komplekste gözlenememiştir. Bu muhtemelen kompleksin çözünürlüğünün düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Literatürde Nikelin 2-amino-5-alkil-1,3,4-tiyadiazolilditiyokarbamat (alkil: metil, etil) komplekslerinin çözünmemesinden dolayı NMR spektrumlarının alınamadığı rapor edilmiştir [23].

[(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>Ni] kompleksinin magnetik süsseptibilite ölçümlerinden kompleksin diamagnetik olduğu anlaşılmaktadır. Bu da d<sup>8</sup> sisteminde olan Ni(II) kompleksinin karedüzlem geometride olduğunu ifade eder.

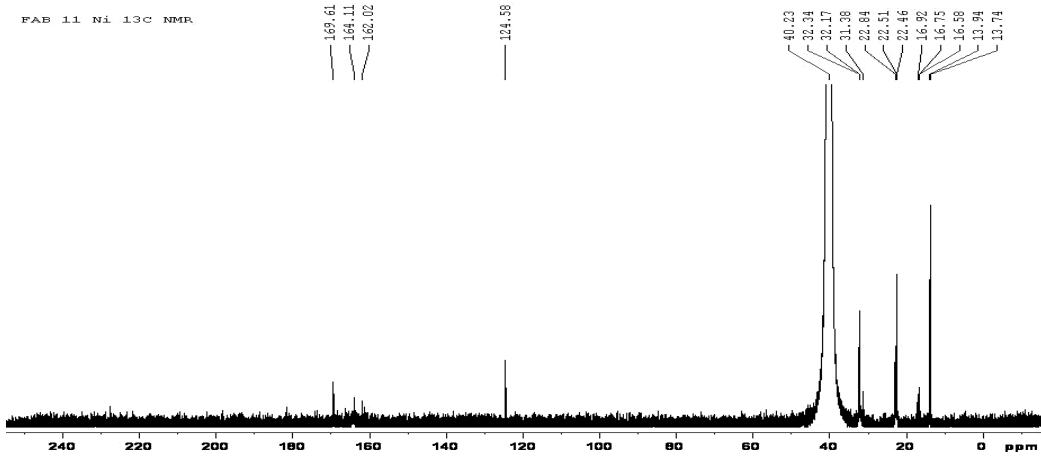
Elementel analiz verileri de bileşiğin yapısı ile uyum içindedir.



**Şekil 4.13.** [(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>Ni] Kompleksinin IR spektrumu

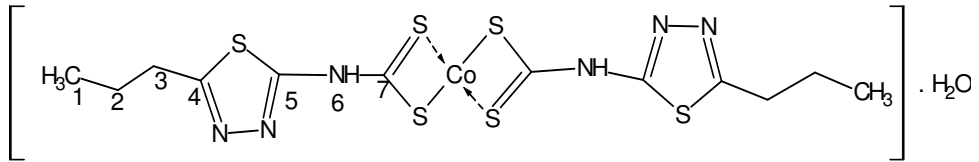


Şekil 4.14.  $[(L^1)_2Ni]$  Kompleksinin  $^1H$ -NMR spektrumu



Şekil 4.15.  $[(L^1)_2Ni]$  Kompleksinin  $^{13}C$ -NMR spektrumu

### $[(L^1)_2Co]$ Kompleksinin Karakterizasyonu (6)



(6) Bileşiminin karakteristik IR bandları ile  $^1H$ -NMR ve  $^{13}C$ -NMR spektrumu ve elementel analiz sonuçları Tablo 4.6 ve Şekil 4.16'da verilmiştir.

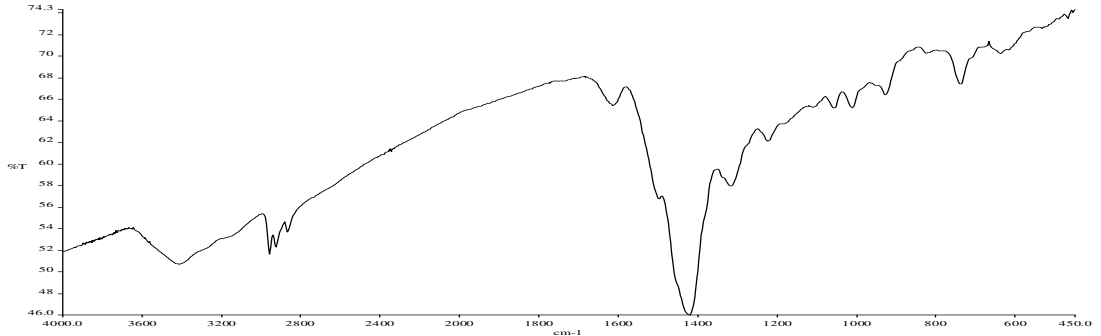
**Tablo 4.6. (6) Bileşiği'nin IR, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-NMR spektrumu ve elementel analiz sonuçları**

C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> CoOS <sub>6</sub> (513.63g.mol <sup>-1</sup> )				
<b>IR Sonuçları (cm<sup>-1</sup>)</b>				
v(C-H)	2958-2868			
v(C=N)	1613			
v(C=S)	1011			
v(N-H)	3175			
v(C-N)	1497			
v(C-S-C)	739			
v(C≡N)	1423			
<b>Elementel analiz sonuçları</b>				
	%C	%H	%N	%S
Hesp	28.06	3,53	11.47	37.46
Bul.	28.40	5.570	16.71	35.39
μ <sub>eff</sub> (B.M)	2.10			

5-Propil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolilditiyokarbamat (L<sup>1</sup>K) bileşiğine ait IR spektrumunda 3230 cm<sup>-1</sup> 'de gözlenen N-H pikin 3175 cm<sup>-1</sup> kaymış olması ve 1510 cm<sup>-1</sup> de C-N bağına ait pikin 1497 cm<sup>-1</sup>'e kaymış olması, 1008 cm<sup>-1</sup>'de oluşan C=S bağına ait pikin 1011 cm<sup>-1</sup> 'e kaymış olması [(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>Co] bileşiğinin olduğunu göstermektedir. Ayrıca L<sup>1</sup>K ligandında gözlenmeyen -C≡N gerilme titreşimine ait pik, [(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>Co] kompleksinde 1423 cm<sup>-1</sup>'de çok şiddetli olarak gözlenmektedir. Bu veri literatürde benzer kompleksler için de verilmiştir [23].

[(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>Co] kompleksinin magnetik süsseptibilite değerinin μ<sub>eff</sub> = 2.10 BM olması kompleksin 1 elektrona eşdeğer paramagnetik olduğunu göstermektedir. Literatürde, karedüzlem kobalt kompleksleri için, oda sıcaklığında bir tane ortaklanmamış elektrona karşılık magnetik süsseptibilite değerinin 2.1 ile 2.9 BM arasında değişebileceği ifade edilmektedir [24]. Kompleksin paramagnetik olması dolayısı ile NMR spektrumları alınamamıştır. IR verilerinden magnetik süsseptibilite değerinden kompleksin olduğu anlaşılmaktadır. Bu da d<sup>7</sup> sisteminde olan Co(II) kompleksinin karedüzlem geometride olduğunu göstermektedir.

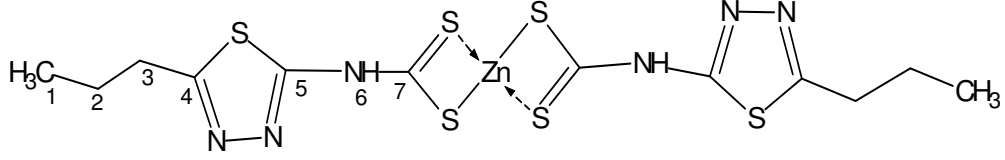
Ayrıca bileşiğin elementel analiz verileri bileşiğin yapısı ile uyum içindedir.



**Şekil 4.16. [(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>Co] Kompleksinin IR spektrumu**



### [(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>Zn] Kompleksinin Karakterizasyonu (7)



(7) Bileşiğinin karakteristik IR bandları ile <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu ve elementel analiz sonuçları Tablo 4.7 ve Şekil 4.17-4.19'de verilmiştir.

**Tablo 4.7.** (7) Bileşiği'nin IR, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-NMR spektrumu ve elementel analiz sonuçları

C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> ZnS <sub>6</sub> (502.09g.mol <sup>-1</sup> )				NMR (ppm)			
IR Sonuçları (cm <sup>-1</sup> )				<sup>1</sup> H		<sup>13</sup> C	
v(C-H)	2961-2868			H <sub>1</sub>	0.9	C <sub>1</sub>	13,73
v(C=N)	1613			H <sub>2</sub>	1.6-1.7	C <sub>2</sub>	22.84
v(C=S)	1001			H <sub>3</sub>	2.8-2.9	C <sub>3</sub>	31.67
v(N-H)	3175			H <sub>6</sub>	11.9	C <sub>4</sub>	153,74
v(C-N)	1506					C <sub>5</sub>	169,11
v(C-S-C)	746					C <sub>7</sub>	200.78
v(C≡N)	1434						
Elementel analiz sonuçları							
	%C	%H	%N	%S			
Hesp	28.71	3.21	16.74	38.32			
Bul.	29.40	2.55	17.48	35.86			
$\mu_{\text{eff}}$ (B.M)				Dia			

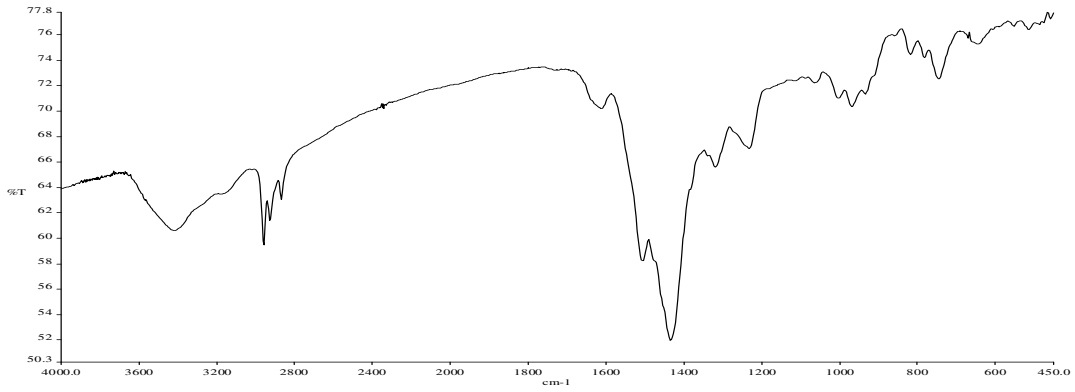
5-Propil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolilditiyokarbamat(L<sup>1</sup>K) bileşiğine ait IR spektrumunda gözlenen 3230 cm<sup>-1</sup> N-H pikin 3175 cm<sup>-1</sup> kaymış olması ve 1510 cm<sup>-1</sup> de C-N bağına ait pikin 1506 cm<sup>-1</sup>'e kaymış olması, 1008 cm<sup>-1</sup>'de oluşan C=S bağına ait pikin 1001 cm<sup>-1</sup> 'e kaymış olması [(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>Zn] bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca L<sup>1</sup>K ligandında gözlenmeyen –C≡N gerilme titreşimine ait pik, [(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>Zn] kompleksinde 1434 cm<sup>-1</sup>'de çok şiddetli olarak gözlenmektedir. Bu veri literatürde benzer kompleksler için de verilmiştir[23].

<sup>1</sup>H-NMR spektrumunda metil ve metilen protonları 0.9 ve 2.9 ppm aralığında görülürken, (3) bileşiğindeki 11.3 ppm'de –NH protonu Zn(II) ile kompleks oluşturduktan sonra daha düşük alana (11.9 ppm) kaydığı gözlenmektedir.

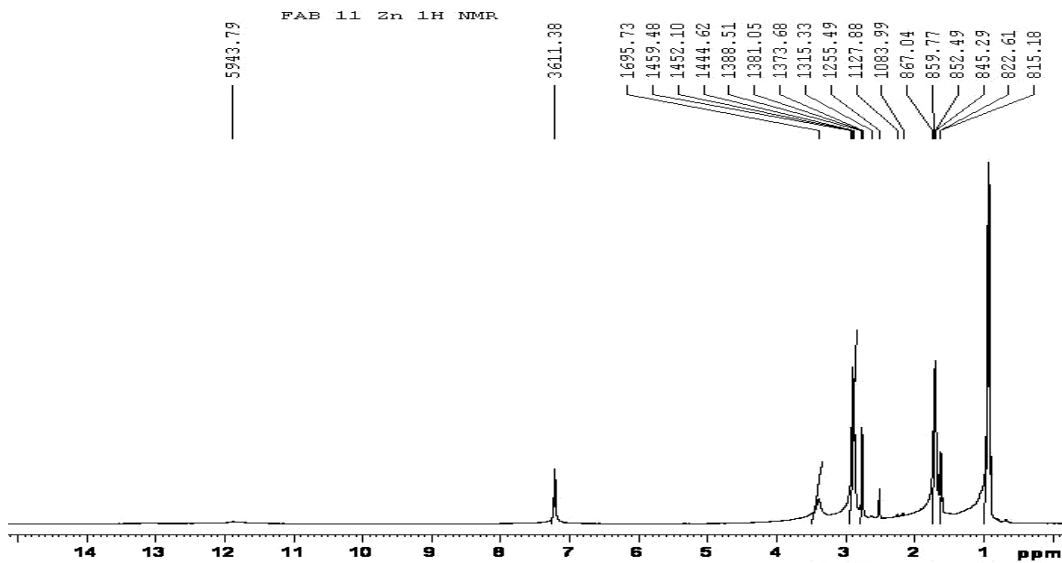
$^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda metil ve metilen karbonları yüksek alanda 13.73 ile 31.67 ppm aralığında görülmektedir. Halkada yer alan karbon atomlarından  $\text{C}_4$  153.74 ppm'de, elektronegatif bir grup olan  $\text{NH}$ 'a bağlı  $\text{C}_5$  karbonu ise 169.11 ppm'de pik vermektedir.  $\text{C}_4$  karbonu, ligandın  $\text{C}_4$ 'ü ile karşılaştırıldığında daha yüksek alana kaymıştır. Aynı şekilde  $\text{C}_5$  karbon atomu da daha düşük alana kaymıştır.  $\text{L}^1\text{K}$  ligandının  $\text{C}_7$  karbon atomu 213.58 ppm'de gözlenirken, komplekste 200.78 ppm'de gözlenmektedir.

$[(\text{L}^1)_2\text{Zn}]$  kompleksinin magnetik süsseptibilite ölçümleri beklendiği gibi kompleksin diamagnetik olduğunu göstermektedir.  $d^{10}$  sisteminde olan  $\text{Zn}(\text{II})$  kompleksin karedüzlem veya tetrahedral geometride bulunabilir. Ancak  $\text{L}^1\text{K}$  ligandının özelliğine bağlı olarak, ligandın zorlaması ile karedüzlem kompleks olabileceği düşünülmektedir.

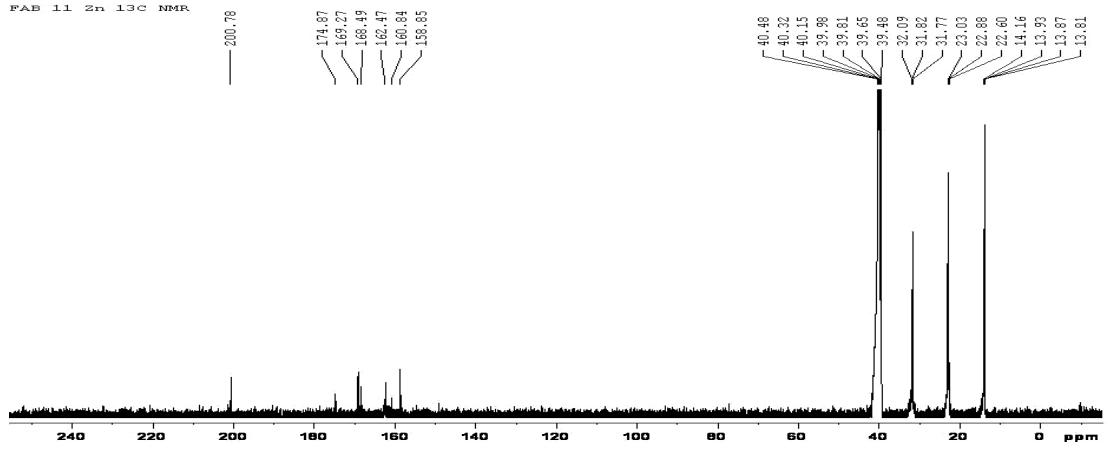
Elementel analiz verileri de bileşiğin yapısı ile uyum içindedir.



Şekil 4.17.  $[(\text{L}^1)_2\text{Zn}]$  Kompleksinin IR spektrumu



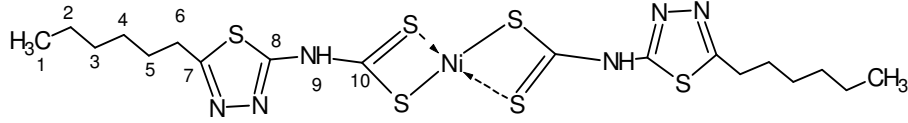
Şekil 4.18.  $[(\text{L}^1)_2\text{Zn}]$  Kompleksinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



Şekil 4.19. [(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>Zn] Kompleksinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

#### 4.6. [(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>Ni] [(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>Co] [(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>Zn] Komplekslerinin Karakterizasyonu

##### [(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>Ni] Kompleksinin Karakterizasyonu (8)



(8) Bileşiğinin karakteristik IR bandları ile <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu ve elementel analiz sonuçları Tablo 4.8 ve Şekil 4.20-4.22’de verilmiştir.

Tablo 4.8. (8) Bileşiği’nin IR, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-NMR spektrumu ve elementel analiz sonuçları

C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> NiS <sub>6</sub> (579.54 g.mol <sup>-1</sup> )					NMR (ppm)			
IR Sonuçları (cm <sup>-1</sup> )					<sup>1</sup> H		<sup>13</sup> C	
v(C-H)	2950-2851				H <sub>1</sub>	0.8	C <sub>1</sub>	14.32
v(C-N)	1497				H <sub>2,3,4</sub>	1.2-1,6	C <sub>2</sub>	22.37
v(C=S)	1017				H <sub>5</sub>	2.1	C <sub>3</sub>	28.13
v(C=N)	1608				H <sub>6</sub>	2.8	C <sub>4</sub>	28.46
v(N-H)	3164				H <sub>9</sub>	12.9	C <sub>5</sub>	29.47
v(C-S-C)	691						C <sub>6</sub>	31.22
v(C <sup>≡</sup> N)	1426						C <sub>7</sub>	
Elementel analiz sonuçları							C <sub>8</sub>	
	%C	%H	%N	%S			C <sub>10</sub>	
Hesp	37.30	4.87	14.50	33.20				
Bul.	38.82	5.79	14.09	34.55				
μ <sub>eff</sub> (B.M)	Dia							

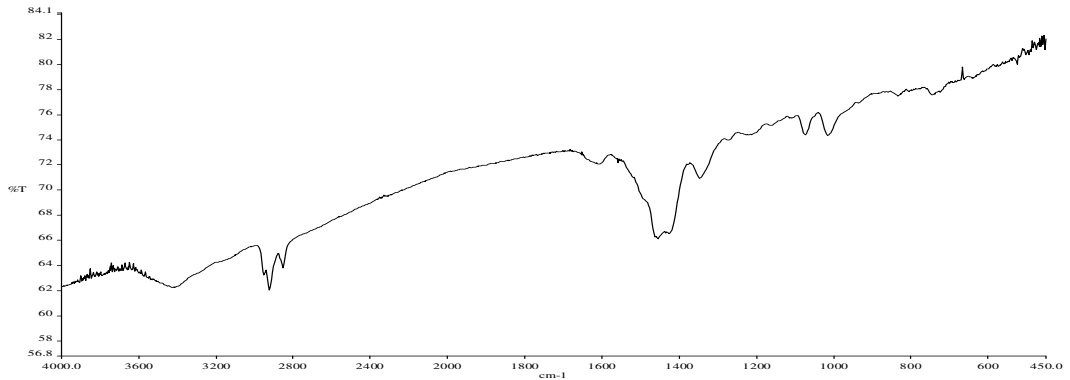
5-Hekzil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolilditiyokarbamat ( $L^2K$ ) bileşiğine ait IR spektrumunda gözlenen  $3230\text{ cm}^{-1}$ deki  $NH_2$  pikinin  $3164\text{ cm}^{-1}$  kaymış olması ve karbon sülfürün bağlanmasıyla oluşan C-N bağına ait  $1514\text{ cm}^{-1}$  deki pikin  $1497\text{ cm}^{-1}$  kaymış olması ve  $1006\text{ cm}^{-1}$  'deki C=S bağına ait pikin  $1017\text{ cm}^{-1}$  kaymış olması  $[(L^2)_2Ni]$  bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca  $L^2K$  ligandında gözlenmeyen  $-C\equiv N$  gerilme titreşimine ait pik,  $[(L^2)_2Ni]$  kompleksinde  $1426\text{ cm}^{-1}$ 'de çok şiddetli olarak gözlenmektedir. Bu veri literatürde benzer kompleksler için de verilmiştir [23].

$^1H$ -NMR spektrumunda metil ve metilen protonları 0.8 ve 2.8 ppm aralığında görülürken (4) bileşiğindeki 10.7 ppm'de  $-NH$  protonu Ni (II) ile kompleks oluşturduktan sonra daha düşük alana (12.9 ppm) kaydığı gözlenmektedir.

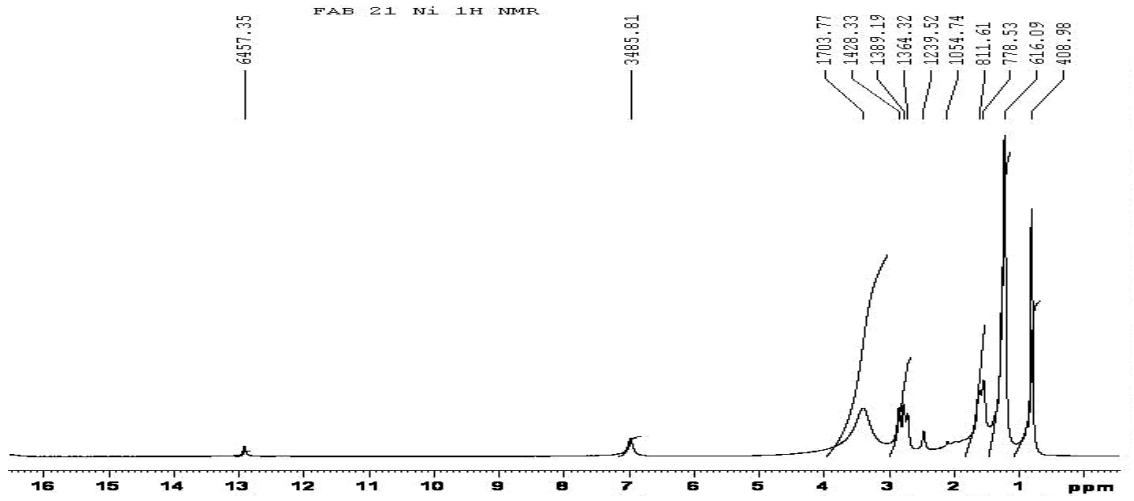
$^{13}C$ -NMR spektrumunda metil ve metilen karbonları yüksek alanda 14.32 ile 31.22 ppm aralığında görülmektedir. Halkada yer alan karbon atomlarından  $L^2K$  ligandının  $C_7$  karbon atomu 161.03 ppm'de,  $C_8$  karbon 171.85 ppm'de,  $C_{10}$  karbon atomu 197.56 ppm'de gözlenirken komplekste gözlenememiştir. Bu muhtemelen kompleksin çözünürlüğünün düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Literatürde Nikelin 2-amino-5-alkil-1,3,4-tiyadiazolilditiyokarbamat (alkil: metil, etil) komplekslerinin çözünmemesinden dolayı NMR spektrumlarının alınamadığı rapor edilmiştir [23].

$[(L^2)_2Ni]$  kompleksinin magnetik süsseptibilite ölçümleri kompleksin diamagnetik olduğunu göstermektedir. Bu da  $d^8$  sisteminde olan Ni(II) kompleksinin karedüzlem geometride olduğunu ifade eder.

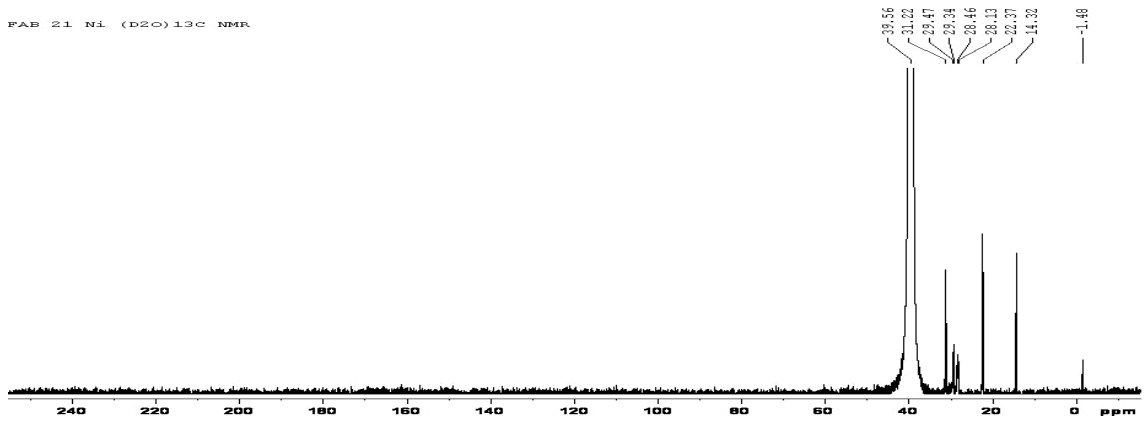
Elementel analiz verileri de bileşiğin yapısı ile uyum içindedir.



Şekil 4.20.  $[(L^2)_2Ni]$  Kompleksinin IR spektrumu

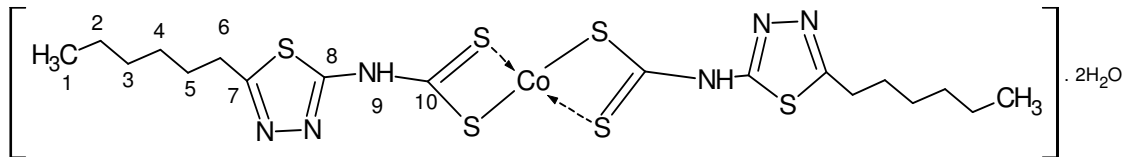


Şekil 4.21.  $[(L^2)_2Ni]$  Kompleksinin  $^1H$ -NMR spektrumu



Şekil 4.22.  $[(L^2)_2Ni]$  Kompleksinin  $^{13}C$ -NMR spektrumu

### $[(L^2)_2Co]$ Kompleksinin Karakterizasyonu (9)



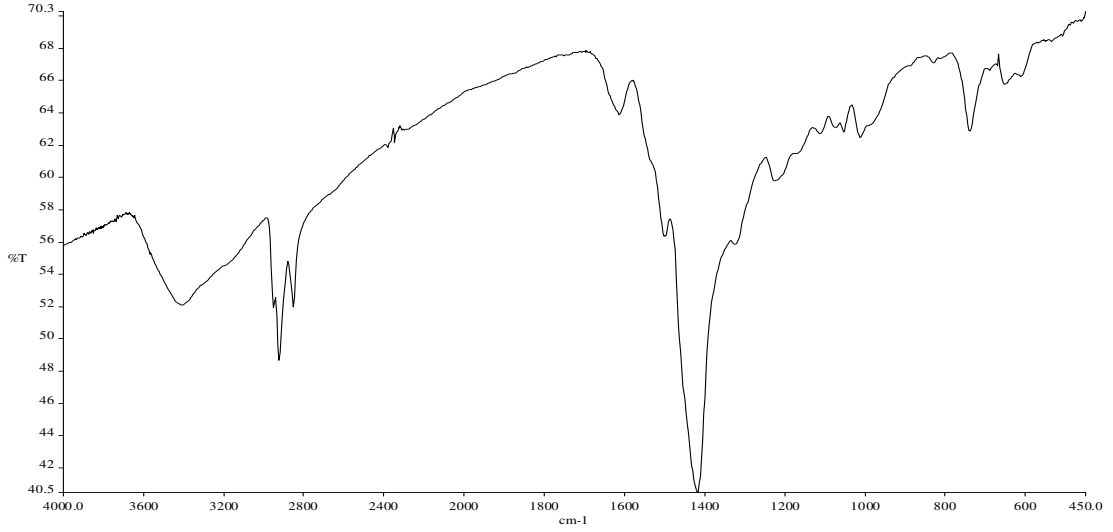
(9) Bileşiğinin karakteristik IR bandları ile  $^1H$ -NMR ve  $^{13}C$ -NMR spektrumu ve elemental analiz sonuçları Tablo 4.9 ve Şekil 4.23'de verilmiştir.

**Tablo 4. 9. (9) Bileşiği'nin IR, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-NMR spektrumu elementel analiz sonuçları**

C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> CoO <sub>2</sub> S <sub>6</sub> (615.81g.mol <sup>-1</sup> )				
<b>IR Sonuçları (cm<sup>-1</sup>)</b>				
v(C-H)	2954-2853			
v(C=N)	1614			
v(C=S)	1013			
v(N-H)	3164			
v(C-N)	1500			
v(C-S-C)	739			
v(C <sup>≡</sup> N)	1421			
<b>Elementel analiz sonuçları</b>				
	%C	%H	%N	%S
Hesp	35.11	5.24	13.65	31.24
Bul.	29.30	3.37	10.97	18.18
$\mu_{\text{eff}}$ (B.M)				2.88

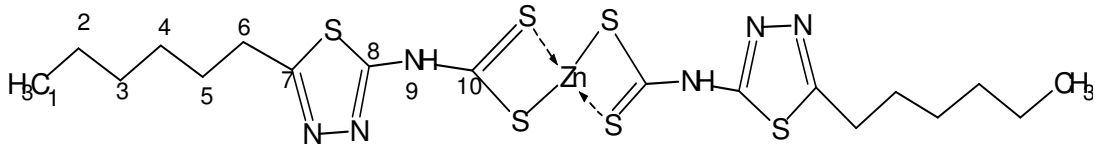
5-Hekzil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolilditiyokarbamat (L<sup>2</sup>K) bileşiğine ait IR spektrumunda gözlenen 3230 cm<sup>-1</sup>deki NH<sub>2</sub> pikinin 3164 cm<sup>-1</sup> kaymış olması ve karbon sülfürün bağlanmasıyla oluşan C-N bağına ait 1514 cm<sup>-1</sup> deki pikin 1500 cm<sup>-1</sup> kaymış olması ve 1006 cm<sup>-1</sup>deki C=S bağına ait pikin 1013 cm<sup>-1</sup> kaymış olması [(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>Co] bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca L<sup>2</sup>K ligandında gözlenmeyen -C<sup>≡</sup>N gerilme titreşimine ait pik, [(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>Co] kompleksinde 1421 cm<sup>-1</sup>'de çok şiddetli olarak gözlenmektedir. Bu kompleksin oluştuğunu gösteren en büyük belirtilerdendir. Bu veri literatürde benzer kompleksler için de verilmiştir [23].

[(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>Co] kompleksinin magnetik süsseptibilite değerinin  $\mu_{\text{eff}} = 2.88$  BM olması kompleksin 1 elektrona eşdeğer paramagnetik olduğunu göstermektedir. Literatürde, karedüzlem kobalt kompleksleri için, oda sıcaklığında bir tane ortaklanmamış elektrona karşılık magnetik süsseptibilite değerinin 2.1 ile 2.9 BM arasında değişebileceği ifade edilmektedir [24]. Bu da d<sup>7</sup> sisteminde olan Co(II) kompleksinin karedüzlem geometride olduğunu göstermektedir. Kompleksin paramagnetik olması dolayısı ile NMR spektrumları alınamamıştır. IR verilerinden ve magnetik süsseptibilite değerinden kompleksin oluştuğu anlaşılmaktadır. Ancak elementel analiz verileri incelendiğinde hesaplanan ile bulunan arasında fark olduğu görülmektedir. Bunun da tam olarak ayrılamayan safsızlıktan kaynaklandığı düşünölmektedir.



Şekil 4.23.  $[(L^2)_2Co]$  Kompleksinin IR spektrumu

### $[(L^2)_2Zn]$ kompleksinin Karakterizasyonu



(10) Bileşiğinin karakteristik IR bandları ile  $^1H$ -NMR ve  $^{13}C$ -NMR spektrumu ve elementel analiz sonuçları Tablo 4.10 ve Şekil 4.24-4.26'de verilmiştir.

Tablo 4.10. (10) Bileşiği'nin IR,  $^1H$ - $^{13}C$ -NMR spektrumu elementel analiz sonuçları

$C_{18}H_{28}N_6ZnS_6(586.25g.mol^{-1})$					
IR Sonuçları ( $cm^{-1}$ )				NMR (ppm)	
				$^1H$	$^{13}C$
$\nu(C-H)$	2984-2856				
$\nu(C-N)$	1512		$H_1$	0.9	$C_1$ 14.16
$\nu(C=S)$	1015		$H_{2,3,4}$	1.3 -1.6	$C_2$ 22.60
$\nu(C=N)$	1610		$H_5$	2.8	$C_3$ 23.03
$\nu(N-H)$	3170		$H_6$	2.9	$C_4$ 31.77
$\nu(C-S-C)$	738		$H_9$		$C_5$ 31.82
$\nu(C=N)$	1432				$C_6$ 32.09
<b>Elementel analiz sonuçları</b>					$C_7$ 162.47
	%C	%H	%N	%S	$C_8$ 174.87
Hesp	36.88	4.81	14.34	32.82	$C_{10}$ 200.78
Bul.	36.09	4.107	13.54	29.27	
$\mu_{eff}(B.M)$	Dia				

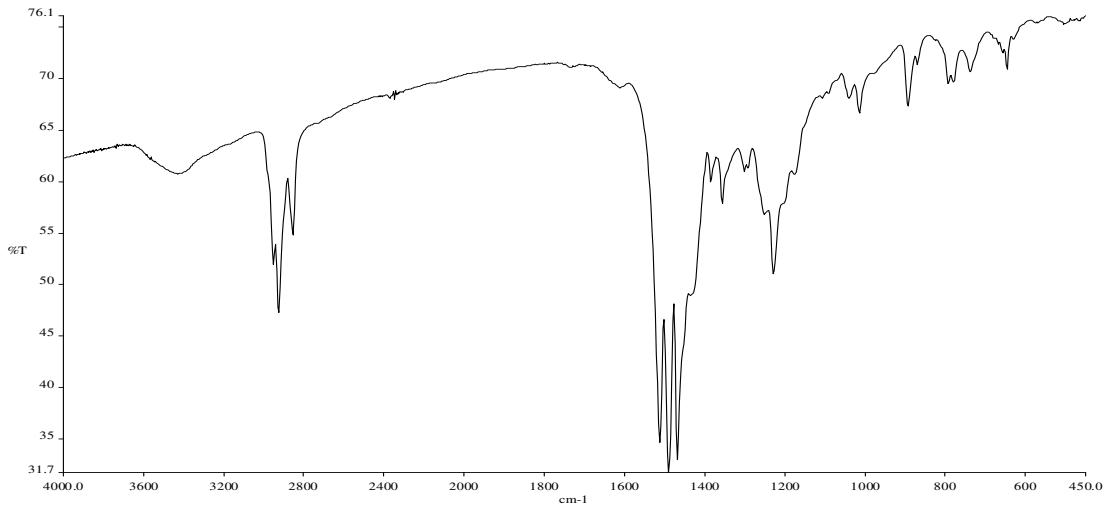
5-Hekzil-2-amino-1,3,4-tiyadiazolilditiyokarbamat ( $L^2K$ ) bileşiğine ait IR spektrumunda gözlenen  $3230\text{ cm}^{-1}$ deki  $\text{NH}_2$  pikinin  $3170\text{ cm}^{-1}$  kaymış olması ve karbon sülfürün bağlanmasıyla oluşan C-N bağına ait  $1514\text{ cm}^{-1}$  deki pikin  $1512\text{ cm}^{-1}$  kaymış olması ve  $1006\text{ cm}^{-1}$  deki C=S bağına ait pikin  $1015\text{ cm}^{-1}$  kaymış olması  $[(L^2)_2\text{Zn}]$  bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca  $L^2K$  ligandında gözlenmeyen  $-\text{C}=\text{N}$  gerilme titreşimine ait pik,  $[(L^2)_2\text{Zn}]$  kompleksinde  $1432\text{ cm}^{-1}$ 'de çok şiddetli olarak gözlenmektedir. Bu veri literatürde benzer kompleksler için de verilmiştir[23].

$^1\text{H-NMR}$  spektrumunda metil ve metilen protonları 0.9 ve 2.9 ppm aralığında görülürken (4) bileşiğindeki 10.7 ppm'de  $-\text{NH}$  protonu  $\text{Zn(II)}$  ile kompleks oluşturduktan sonra gözlenmemiştir.

$^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda metil ve metilen karbonları yüksek alanda 14.16 ile 32.09 ppm aralığında görülmektedir. Halkada yer alan karbon atomlarından  $\text{C}_7$  162.47 ppm'de, elektronegatif bir grup olan  $\text{NH}$ 'a bağlı  $\text{C}_8$  karbonu ise 174.87 ppm'de pik vermektedir.  $\text{C}_7$  karbonu ligandın  $\text{C}_7$  ile karşılaştırıldığında daha düşük alana kaymıştır. Aynı şekilde  $\text{C}_8$  karbon atomları karşılaştırıldığında komplekste  $\text{C}_8$  karbonu daha düşük alana kaymıştır.  $L^2K$  ligandının  $\text{C}_{10}$  karbon atomu 197.56 ppm'de gözlenirken komplekste 200.78 ppm'de gözlenmiştir.

$[(L^2)_2\text{Zn}]$  kompleksinin magnetik süsseptibilite ölçümleri beklendiği gibi kompleksin diamagnetik olduğunu göstermektedir.  $d^{10}$  sisteminde olan  $\text{Zn(II)}$  kompleksi karedüzlem veya tetrahedral geometride bulunabilir. Ancak  $L^2K$  ligandının özelliğine bağlı olarak, ligandın zorlaması ile karedüzlem kompleks olabileceği düşünülmektedir

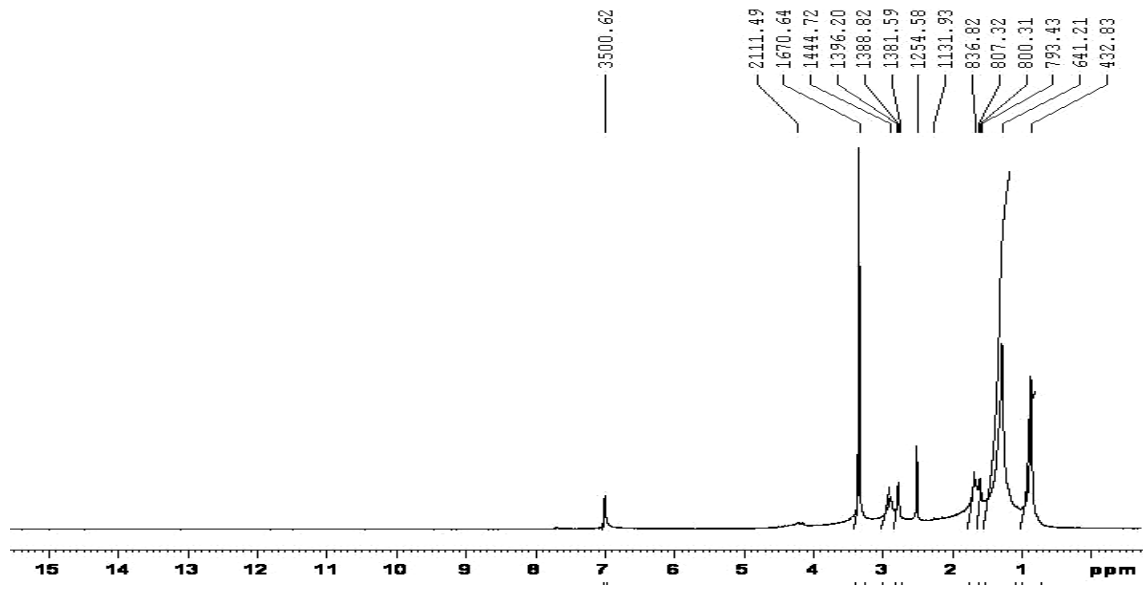
Elementel analiz verileri de bileşiğin yapısı ile uyum içindedir.



Şekil 4.24.  $[(L^2)_2\text{Zn}]$  kompleksinin IR spektrumu

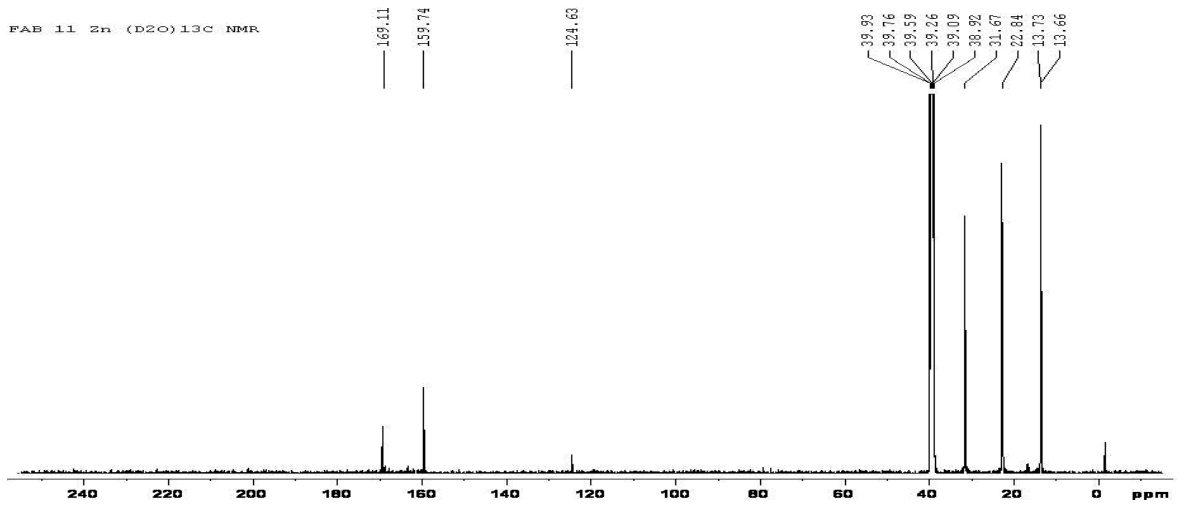


FAB 21 ZnCl2 1H NMR



Şekil 4.25.  $[(L^2)_2Zn]$  kompleksinin  $^1H$ -NMR spektrumu

FAB 11 2n (D2O) 13C NMR



Şekil 4.26.  $[(L^2)_2Zn]$  kompleksinin  $^{13}C$ -NMR spektrumu

## 5. SONUÇLAR

1.  $L^1K$ 'nın oluştuğu, (1)'deki  $3269$  ve  $3100\text{ cm}^{-1}$ 'deki  $-NH$  'a ait ikili pikin yerine bağlanan kükürt atomlarının etkisi ile  $3230\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen tekli pik ve  $1008$ 'de yeni oluşan  $-C=S$  bağına ait piklerden anlaşılmaktadır. Ayrıca (1) bileşiğine ait IR spektrumunda gözlenen  $1535$ ,  $1523\text{ cm}^{-1}$ 'de ki  $-C-N$  bağına ait iki pike ilave olarak  $L^1K$  yapısında  $-NH$  bağlı  $1510\text{ cm}^{-1}$  de ditiyo grubundaki  $-C-N$  bağına ait gerilme titreşimini gösteren yeni bir pik gözlenmiştir[19, 20, 21 22].

$L^1K$   $^{13}C$  NMR spektrumunda  $213.58\text{ ppm}$ 'de gözlenen yeni pik  $-C=S$  bağına aittir ve bu pik ditiyokarbamatlar için karakteristiktir.

(1) Bileşiğine ait  $^1H$ -NMR'daki  $7.0\text{ ppm}$ 'de gözlenen  $-NH_2$ 'ye ait pik, bağlanan kükürt atomlarının etkisi ile  $11.3\text{ ppm}$ 'e kaymıştır ve bu pik  $D_2O$ 'da çekilen NMR spektrumunda görülmemektedir.

2.  $[(L^1)_2Ni]$  ve  $[(L^1)_2Zn]$  komplekslerine ait  $^1H$ -NMR spektrumunda bulunan  $-NH$  bağına ait pikler ( $12.93$ ,  $11.88\text{ ppm}$ )  $D_2O$ 'da çekilen NMR spektrumunda görülmemektedir.

$[(L^1)_2Co]$  kompleksine ait IR spektrumu incelendiğinde  $L^1K$  bileşiğinin  $1008\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen karakteristik pikinin  $1011\text{ cm}^{-1}$ 'e kaydığı,  $-C-N$  gerilme titreşimi pikinin  $1510\text{ cm}^{-1}$  den  $1497\text{ cm}^{-1}$ 'e kaydığı görülmüştür.

3.  $L^2K$ 'nın oluştuğu, (2)'deki  $3269$  ve  $3106\text{ cm}^{-1}$ 'deki  $-NH$ 'a ait ikili pikin yerine bağlanan kükürt atomlarının etkisi ile  $3230\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen tekli pik ve  $1008$ 'de yeni oluşan  $-C=S$  bağına ait piklerden anlaşılmaktadır. Ayrıca (2) bileşiğine ait IR spektrumunda gözlenen  $1535$ ,  $1523\text{ cm}^{-1}$  de ki  $-C-N$  bağına ait iki pike ilave olarak  $L^1K$  yapısında  $-NH$  bağlı  $1514\text{ cm}^{-1}$  de ditiyo grubundaki  $-C-N$  bağına ait gerilme titreşimini gösteren yeni bir pik gözlenmiştir[19, 20, 21 22].

$L^2K$   $^{13}C$  NMR spektrumunda  $197.56\text{ ppm}$ 'de gözlenen yeni pik  $-C=S$  bağına aittir ve bu pik ditiyokarbamatlar için karakteristiktir.

(2) Bileşiğine ait  $^1H$ -NMR'daki  $7.0\text{ ppm}$ 'de gözlenen  $-NH_2$ 'ye ait pik, bağlanan kükürt atomlarının etkisi ile  $10.7\text{ ppm}$ 'e kaymıştır ve bu pik  $D_2O$ 'da çekilen NMR spektrumunda görülmemektedir.

4.  $[(L^2)_2Ni]$   $[(L^2)_2Zn]$  komplekslerine ait  $^1H$ -NMR spektrumunda bulunan  $-NH$  bağına ait pikler ( $12.91\text{ ppm}$ )  $D_2O$ 'da çekilen NMR spektrumunda görülmemektedir.

5.  $[(L^2)_2Co]$  kompleksine ait IR spektrumu incelendiğinde  $L^2K$  bileşiğinin  $1006\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen karakteristik pikinin  $1013\text{ cm}^{-1}$ 'e kaydığı,  $-C-N$  gerilme titreşimi pikinin  $1514\text{ cm}^{-1}$ 'den  $1497\text{ cm}^{-1}$ 'e kaydığı görülmüştür[19, 20, 21 22].

Sonuç olarak karboksilik asit olan n-bütirikasit ve n-heptanoikasit ile tiyosemikarbazit, reaksiyonuna sokuldu ve 5-propil-2-aminotiyadiazol ve 5-hekzil-2-aminotiyadiazol bileşikleri elde edildi. Bu tiyadiazollerin karbon disülfür ve potasyum hidroksit ile reaksiyonlarından ditiyokarbamat tuzları sentezlendi. Co(II), Ni(II) ve Zn(II) klorürleri ile ditiyokarbamat tuzları reaksiyona sokularak kompleksleri elde edildi.

Elde edilen komplekslerin  $[Ni(L^1)_2]$ ,  $[Co(L^1)_2]$ ,  $[Zn(L^1)_2]$  ( $L^1$ : 5-propil-1,3,4-tiyadiazolilditiyokarbamat),  $[Ni(L^2)_2]$ ,  $[Co(L^2)_2]$ ,  $[Zn(L^2)_2]$ , ( $L^2$ : 5-propil-1,3,4-tiyadiazolilditiyokarbamat) şeklinde olduğu bulundu.

## KAYNAKLAR

- [1]. G. D Thorn and R. A. Ludwig, The Dithiocarbamates And Related Compounds, 1962, Elsevier, Newyork.
- [2]. A.Çetin, 2004, 1,3,4-oksadiazol, 1,3,4-tiyadiazol, 1,2,4-triazol halkası ihtiva eden bazı bileşiklerin sentezi ve karakterizasyonu,Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [3]. R.Lozano, F de Jesus, 2006, Synthesis, spectral, thermal and kinetic studies on the adducts with pyridines of tungsten[V] binuclear thiocomplexes with di-isopropyl-dithiocarbamate, Polihedron xxx, xxx-xxx.
- [4]. Ryo Kawajiri, T. Okuba, 2006 ,Structural and magnetic studies on a new mixed-valence Cu-I \_ Cu-II octanuclear cluster with dithiocarbamate derivative Polihedron 25, 2650-2654.
- [5]. A.K.Jain,V.Sharma,,2006 Synthesis and characterization of methylbismuth(III) complexes containing dithio ligands 2.Crystal and molecular structure of [MeBiCl(S<sub>2</sub>CNET<sub>2</sub>)] and transformation of some N[MeBi(S<sub>2</sub>CNR'<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] to Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Journal of Organometallic Chemistry 691, 4128-4134.
- [6]. T.Sedaghat, K.Goodarzi, 2005, Synthesis and spectroscopic studies of new organotin [IV]complexes with dithiocarbamate derivative of L-proline Main Group Chemistry,121-126.
- [7]. D. C. Menezes, F. T. Vieira, 2005 ,Tin[IV] complexes of pyrrolidinedithiocarbamate synthesis characterisation and antifungal activity European Journal of Medicinal Chemistry 40, 1277-1282.
- [8]. A. V. Ivanov, A.V. Gerasimenko, 2006, Conformational isomerism of the binuclear N,N-pentamethylenedithiocarbamate cadmium(II) complex, [Cd<sub>2</sub>{S<sub>2</sub>CN(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>}<sub>4</sub>] on multinuclear (<sup>15</sup>N, <sup>13</sup>Cd) CP/MAS NMR and single-crystal X-ray diffraction data, Inorganica Chimica Acta 359, 3855-3864.
- [9]. G. Faroglia, S. Sitran, 2005, Pyrrolidine dithiocarbamates of Pd(II), Inorganica Chimica Acta 358, 971-980.
- [10]. G. Hogarth, S. Faulkner, 2006, Cyclopentadienyl ruthenium(II) dithiocarbamate complexes: Crystalstructures of [CpRu(PPh<sub>3</sub>)(S<sub>2</sub>CNPr<sub>2</sub>)] and [CpRu(PPh<sub>3</sub>)(S<sub>2</sub>CNMeBu)], Inorganice Cimica Acta 359, 1018-1022.
- [11]. L. Giovagnini, C. Marzano, 2005, Mixed complexes of Pt(II) and Pd(II) with ethylsarcosinedithiocarbamate and 2-/3- picoline as antitumar agents Journal of Inorganic Biochemistry 99, 2139-2150.
- [12]. Sing Lai, E. R. T. Tiekink, 2003, (4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline) bis(pyrrolidinedithiocarbamato)zinc(II) chloroform solvate, Applied Organomettallic Chemistry 17, 197-198.

- [13]. C. Sing Lai, E.R. Tiekink, 2003, Chlorobis(pyrrolinedithiocarbamato)antimony(III), *Applied Organomettallic Chemistry* 17, 195-196.
- [14]. M. Saravanan, K. Ramalingam, 2004, A new polymorph for bis[bis(N,N-dibenzyldithiocarbamato)cadmium(II)], *Applied Organomettallic Chemistry* 18, 103.
- [15]. L. Tian, Z. Shang, 2004, Bis[tris(2-methyl-2-phenylpropyl)tin]piperazinyldithiocarbamate, *Applied Organomettallic Chemistry* 18, 253-254.
- [16]. C. S. Lai and E. R. T. Tiekink, 2004, (2,2'-Bipyridine)bis(N,N-dibenzyldithiocarbamato)zinc(II) *Applied Organomettallic Chemistry* 18, 197-198.
- [17]. R. Pastorek, J. Kamenicek, 2006, Symmetric Ni(II) dithiocarbamates with bidentate phosphines ligands *Journal of Coordination Chemistry* 59, 911-919.
- [18]. A.Manohar, K. Ramalaingam, 2006, N-(2-Hydroxyethyl)-N-Methyldithiocarbamato Complexes of Nickel (II) with Phosphorus Donor Ligands, *Anorg. Allg. Chem* 632, 461-464.
- [19]. Kenneth D. Karlin, *Progress In Inorganic Chemistry* V: 53, 2005, John Wiley and Sons, Inc.
- [20]. *Monatshefte für Chemie* 116, 431-436, (1985), O. P. Pandey, S. K. Sengupta and S. C. Tripathi.
- [21]. V. K. Ahluwaila, K. K. Arora and Gurvinder Kaur, 1986, *Synth. React. Inorg. met.-org. Chem;* 16(1), 127-136.
- [22]. 1,3-Dikloropropan-1-ol'ün tersiyer amin türevlerinden ksantatların sentezi ve geçiş metal kompleksleri, A. Orhan Görgülü Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı (2002).
- [23]. A.O.Görgülü and A.Çukurovalı, 2002, Synthesis and characterization of two 2-Amino-5-alkyl-1,3,4-thiadizolyl Carbamate Ligands and Their Co(II), Ni(II), and Zn(II) Complexes, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* V=32, No. 6, pp. 1003-1042,
- [24].N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2001, Butterworth-Heinemann, Oxford.

## ÖZGEÇMİŞ

20. 07. 1981 Elazığ doğumluyum. 1991 yılında Şair Hayri İlkokulundan, 1994 yılında Mezre Ortaokulundan, 1997 yılında Balakgazi Lisesinden mezun oldum. 1999 yılında Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünü kazandım. 2003 yılında mezun oldum. 01. 03. 2005 tarihinden itibaren Fırat Tıp merkezi Patoloji laboratuvarında sözleşmeli olarak çalışmaktayım.