

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ*FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI İSATİN-3-TİYOSEMİKARBAZON VE TÜREVLERİNİN
METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KUANTUM
KİMYASAL HESAPLANMASI**

YÜKSEK LİSANS

Kimyager Baybars KÖKSOY

Anabilim Dalı: Kimya

Danışman: Doç. Dr. Fatma KANDEMİRLİ

KOCAELİ, 2008

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI İSATİN-3-TİYOSEMİKARBAZON METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KUANTUM KİMYASAL
HESAPLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Baybars KÖKSOY

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 26 Mayıs 2008

Tezin Savunulduğu Tarih: 18 Temmuz 2008

Tez Danışmanı

Doç. Dr.Fatma KANDEMİRLİ

(.....)

Üye

**Yrd.Doç. Dr. Seda
GÜNEŞDOĞDU SAĞDINÇ**

(.....)

Üye

Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR

(.....)

KOCAELİ, 2008

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

İsatin-3-tiyosemikarbazonlar, türevleri ve bunların metal kompleksleri çeşitli biyolojik aktivite gösteren bileşiklerdir. Bu bileşiklerin en önemli kullanım alanı tıbbi alandadır ve yapısındaki bazı önemli fonksiyonel gruplardan dolayı geniş alanda aktiviteye sahiptirler. Elde edilen 5-metoksiisatin-3-(N-fenil)tiyosemikarbazon, 5-meoksiisatin3-(N-sikloheksil)tiyosemikarbazon ve onun nikel ve çinko kompleksi literatürde bulunmayan yeni sentezlenmiş bileşiklerdir ve bu bileşiklerinde yine teorik olarak incelenmesi amaç edinilmiştir. Bunun yanı sıra elde edilen 9 farklı isatin-3-tiyosemikarbazon bileşiklerinin çinko(II) ve nikel(II) kompleksleri sentezlenmiş, bunlardan 5-metoksiisatin-3-(N-sikloheksil)tiyosemikarbazon Zn ve Ni komplekslerinin bilgisayar ortamında teorik verileri hesaplanmıştır.

İsatin-3-tiyosemikarbazon bileşiklerinin metal komplekslerinin sentezi ve kuantum kimyasal hesaplaması konusunda çalışmamın başından sonuna kadar, deneyimi ile beni yönlendiren ve desteğini benden esirgemeyen tez danışmanım Doç.Dr.Fatma KANDEMİRLİ'ye infrared sonuçlarının yorumlanmasında bana özveri ile yardımcı olan Yrd.Doç.Dr Seda SAĞDINÇ GÜNEŞDOĞDU'ya ve Yrd.Doç.Dr.Mehmet YILMAZ'a, hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen , beni bu günlere getiren aileme ve tezimin gerçekleşmesinde 2007/033 nolu projesiyle destek veren KOCAELİ ÜNİVERSİTESİNE teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	ii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
TABLolar DİZİNİ	vii
SİMGELER	viii
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
1.GİRİŞ	1
1.1 Schiff Bazları	1
1.2 Semikarbazon ve Tiyosemikarbazon Bileşikleri	1
1.3. 1 <i>H</i> -indol-2,3-dion(isatin)	2
1.4. Tiyosemikarbazitler	3
1.5. İsatın-3-Tiyosemikarbazonlar	4
1.6. İsatın-3-Tiyosemikarbazonların Tıbbi Uygulama Alanları	5
1.7. İsatın-3-Tiyosemikarbazon Bileşiklerinin Metal Kompleksleri	6
2.GENEL KISIMLAR	8
2.1. Molekül Modelleme	8
2.2. İnfrared Spektroskopisi	13
2.3. UV Spektroskopisi	14
2.4. İnfrared Spektroskopisiyle Metal Komplekslerinin İlişkisi	14
2.5. Önceki Çalışmalar	15
3.MALZEME VE YÖNTEM	24
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	24
3.2. Kullanılan Çözücüler	24
3.3. Kullanılan Cihazlar	24
3.4 Yöntem	25
4.DENEYSEL KISIM	27
4.1. Tiyosemikarbazitlerin Sentezi	27
4.1.1 4-sikloheksil-3-tiyosemikarbazitin eldesi	27
4.1.2 4-fenil-3-tiyosemikarbazitin eldesi	27
4.2 İsatın-3-tiyosemikarbazonların Sentezi	28
4.2.1 5-floroisatin-3-(N-sikloheksil)tiyosemikarbazonun eldesi(FIsH ₂)	28
4.2.2 5-floroisatin-3-(N-fenil)tiyosemikarbazonun eldesi(FİfenilH ₂)	29
4.2.3 5-floroisatin-3-(N-benzil)tiyosemikarbazonun eldesi(FİbenzH ₂)	30
4.2.4. 5-metoksiisatin-3-(N-sikloheksil)tiyosemikarbazonun eldesi(MetsikloH ₂)	30
4.2.5. 5-metoksiisatin-3-(N-fenil)tiyosemikarbazonun eldesi(MetfenilH ₂)	31
4.2.6. İsatın-3-(N-sikloheksil)tiyosemikarbazonun eldesi(İSTSCH ₂)	32
4.2.7 .İsatın-3-(N-fenil)tiyosemikarbazonun eldesi(İSfenilH ₂)	33
4.2.8. İsatın-3-(N-klorofenil)tiyosemikarbazonun eldesi(İSıfkh ₂)	33
4.2.9. İsatın-3-(N-benzil)tiyosemikarbazonun eldesi(İSbenzH ₂)	34
4.3 İsatın-3-tiyosemikarbazonların Metal Komplekslerinin Sentezi	34
4.3.1 Bis(5-floroisatin-3-(N-sikloheksil)tiyosemikarbazonato)çinko(II) eldesi	35

4.3.2 Bis(5-floroisatin-3-(N-sikloheksil)tiyosemikarbazonato)nikel(II) eldesi.....	35
4.3.3 Bis(5-floroisatin-3-(N-fenil)tiyosemikarbazonato)çinko(II) eldesi.....	35
4.3.4 Bis(5-floroisatin-3-(N-fenil)tiyosemikarbazonato)nikel(II) eldesi.....	35
4.3.5 Bis(5-floroisatin-3-(N-benzil)tiyosemikarbazonato)çinko(II) eldesi	36
4.3.6 Bis(5-metoksiisatin-3-(N-sikloheksil)tiyosemikarbazonato)çinko(II) eldesi ...	36
4.3.7 Bis(5-metoksiisatin-3-(N-sikloheksil)tiyosemikarbazonato)nikel(II) eldesi	36
4.3.8 Bis(5-metoksiisatin-3-(N-fenil)tiyosemikarbazonato)çinko(II) eldesi	37
4.3.9 Bis(5-metoksiisatin-3-(N-fenil)tiyosemikarbazonato)nikel(II) eldesi	37
4.3.10 Bis(isatin-3-(N-sikloheksil)tiyosemikarbazonato)çinko(II) eldesi.....	37
4.3.11 Bis(İsatin-3-(N-sikloheksil)tiyosemikarbazonato)nikel(II) eldesi	38
4.3.12. Bis(isatin-3-(N-fenil)tiyosemikarbazonato)çinko(II) eldesi.....	38
4.3.13 Bis(İsatin-3-(N-fenil)tiyosemikarbazonato)nikel(II) eldesi	38
4.3.14 Bis(isatin-3-(N-benzil)tiyosemikarbazonato)çinko(II) eldesi	39
4.3.15 Bis(İsatin-3-(N-benzil)tiyosemikarbazonato)nikel(II) eldesi	39
4.3.16 Bis(isatin-3-(N-4-(klorofenil))tiyosemikarbazonato)çinko(II) eldesi.....	39
4.3.17 Bis(İsatin-3-(N-4-(klorofenil))tiyosemikarbazonato)nikel(II) eldesi	40
5.BULGULAR VE TARTIŞMA	41
5.1 Deneysel Değerlerin Yorumlanması.....	42
5.1.1. IR değerlerinin yorumlanması	42
5.1.2. UV sonuçlarının değerlendirilmesi	45
5.1.3. ¹ H-NMR spektrumlarının yorumlanması	46
5.2. Modelleme Sonuçlarının Değerlendirilmesi	47
5.2.1. Ligantların reaksiyon mekanizmasının incelenmesi	47
5.2.2. Sentezlenen ligantların elektronik parametrelerin incelenmesi.....	50
5.2.3. Sentezlenen komplekslerin elektronik parametrelerinin incelenmesi.....	61
5.2.4 Teorik ve deneysel IR sonuçlarının MetsikloH ₂ ve onun Zn(II) ve Ni(II) kompleksleri için karşılaştırılması.....	71
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	74
KAYNAKLAR.....	75
EKLER.....	77
ÖZGEÇMİŞ	103

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. 1: Schiff Bazlarının sentez reaksiyonu.....	1
Şekil 1. 2: Semikarbazon ve tiyosemikarbazon bileşiklerinin sentez reaksiyonu	1
Şekil 1. 3: İsatın molekülü	2
Şekil 1. 4: Mitomisin ve Elliptisin molekülleri	3
Şekil 1. 5: İsatın bileşiğin sentez reaksiyonu	3
Şekil 1. 6: Tiyosemikarbazit bileşiklerinin sentez reaksiyonu(1)	4
Şekil 1. 7: Tiyosemikarbazit bileşiklerinin sentez reaksiyonu(2)	4
Şekil 1. 8: isatin-3-tiyosemikarbazon bileşiklerinin sentez reaksiyonu(1)	5
Şekil 1. 9: İsatın-3-tiyosemikarbazonların bileşiklerinin sentez reaksiyonu(2).....	5
Şekil 2. 1: Gordon A.Bain ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen isatin-3-tiyosemikarbazonların yapısı.....	15
Şekil 2. 2: Douglas X.West ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen 1-metilsatin ve isatin-3-tiyosemikarbazonların yapısı	17
Şekil 2. 3: Maria C.Rodriguez-Arguelles ve arkadaşları tarafından çeşitli emtal komplekslerinde kullanılan isatin-3-tiyosemikarbazon bileşiğinin yapısı.....	19
Şekil 2. 4: Anita Rai ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen heterosiklik tiyosemikarbazonların genel yapısı.....	20
Şekil 2. 5: Zahid H.Chohan ve arkadaşları tarafından sentezlenen ve çeşitli biyolojik aktiviteye sahip komplekslerin eldesinde kullanılan isatin türevlerinin yapısı ..	22
Şekil 2. 6: Elena Cristureen ve arkadaşları tarafından Sn(IV) ve Zr(IV) sentezinde kullanılan isatin-3-tiyosemikarbazonların genel yapısı	23
Şekil 4. 1: 4-sikloheksil-3-tiyosemikarbazit bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	27
Şekil 4. 2: 4-fenil-3-tiyosemikarbazit bileşiğinin sentez reaksiyonu	28
Şekil 4. 3: 5-floroisatin-3-(N-sikloheksil)tiyosemikarbazon bileşiğinin sentez reaksiyonu	29
Şekil 4. 4: 5-floroisatin-3-(N-fenil)tiyosemikarbazon bileşiğinin sentez reaksiyonu	29
Şekil 4. 5: 5-floroisatin-3-(N-benzil)tiyosemikarbazon bileşiğinin sentez reaksiyonu	30
Şekil 4. 6: 5-metoksiisatin-3-(N-sikloheksil)tiyosemikarbazon bileşiğinin sentez reaksiyonu	31
Şekil 4. 7: 5-metoksiisatin-3-(N-fenil)tiyosemikarbazon bileşiğinin sentez reaksiyonu	32
Şekil 4. 8: İsatın-3-(N-sikloheksil)tiyosemikarbazon bileşiğinin sentez reaksiyonu .	32
Şekil 4. 9: İsatın-3-(N-fenil)tiyosemikarbazon bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	33
Şekil 4. 10: İsatın-3-(N-4(4-klorofenil))tiyosemikarbazon bileşiğinin sentez reaksiyonu	34
Şekil 4. 11: İsatın-3-(N-benzil)tiyosemikarbazon bileşiğinin sentez reaksiyonu	34
Şekil 5. 1: Yeni sentezlenen farklı 9 tiyosemikarbazonun genel yapısı	41
Şekil 5. 2: 1a+2b, TS1, AD1, TS2, 3b moleküllerinin AM1 ile hesaplanan uzaysal düzenlenmesi	47

Şekil 5. 3: MetfenilH ₂ ve MetsikloH ₂ bileşiklerinin RHF/6-311 metoduyla optimize edilmiş şekli.....	50
Şekil 5. 4: ISbenzH ₂ , ISfenilH ₂ , ISıfkH ₂ ve ISTscH ₂ bileşiklerinin RHF/6-311 metoduyla optimze edilmiş şekilleri	51
Şekil 5. 5: FİbenzH ₂ ve FısH ₂ bileşiklerinin B3LYP/6-31G(d,p) metoduyla optimize edilmiş şekilleri.....	51
Şekil 5. 6: Metsiklo bileşiğinin RHF metodunda 4 farklı temel setinde hesaplanmış bağ uzunluklarının birbirleri arasındaki değişimi.....	52
Şekil 5. 7: Metfenil bileşiğinin RHF metodunda 4 farklı temel setinde hesaplanmış bağ uzunluğunun birbirleri arasındaki değişimi	53
Şekil 5. 8: ISbenz bileşiğinin RHF metodunda 4 farklı temel setinde hesaplanmış bağ uzunluğunun birbirleri arasındaki değişimi.....	54
Şekil 5. 9: ISfenil bileşiğinin RHF metodunda 4 farklı temel setinde hesaplanmış bağ uzunluğunun birbirleri arasındaki değişimi.....	54
Şekil 5. 10: ISıfk bileşiğinin RHF metodunda 4 farklı temel setinde hesaplanmış bağ uzunluğunun birbirleri arasındaki değişimi.....	55
Şekil 5. 11: ISTsc bileşiğinin RHF metodunda 4 farklı temel setinde hesaplanmış bağ uzunluğunun birbirleri arasındaki değişimi.....	55
Şekil 5. 12: Metsiklo bileşiğinin RHF metodunda 4 farklı temel setinde hesaplanmış bağ açılarının birbirleri arasındaki değişimi.....	56
Şekil 5. 13: Metfenil bileşiğinin RHF metodunda 4 farklı temel setinde hesaplanmış bağ açılarının birbirleri arasındaki değişimi.....	56
Şekil 5. 14: Metfenil bileşiğinin RHF metodunda 4 farklı temel setinde hesaplanmış Mulliken yüklerinin birbirleri arasındaki değişimi.....	57
Şekil 5. 15: Metsiklo bileşiğinin RHF metodunda 4 farklı taban kümesinde hesaplanmış Mulliken yüklerinin birbirleri arasındaki değişimi.....	58
Şekil 5. 16: Metsiklo ve Metfenil bileşiklerinin HOMO orbitallerinin 3 boyutlu gösterimi.....	59
Şekil 5. 17: Metfenil ve Metsiklo bileşiklerinin LUMO orbitallerinin 3 boyutlu gösterimi.....	59
Şekil 5. 18: ISbenzH ₂ , ISfenilH ₂ , ISıfkH ₂ ve ISTscH ₂ bileşiklerinin HOMO orbitallerinin 3 boyutlu gösterimi	60
Şekil 5. 19: ISbenzH ₂ , ISfenilH ₂ , ISıfkH ₂ ve ISTscH ₂ bileşiklerinin LUMO orbitallerinin 3 boyutlu gösterimi	61
Şekil 5. 20: Metfenil-Zn , Metsiklo-Zn komplekslerinin RHF/lan2DZ, Fİbenz-Zn ve Fıs-Zn komplekslerinin B3LYP/Lan2DZ metoduyla optimize edilmiş geometrik şekilleri	69
Şekil 5. 21: Metsiklo-Zn, Metfenil-Zn komplekslerinin HOMO-LUMO orbitallerinin 3 boyutlu gösterimi	70

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2. 1: H ₂ Is4M, H ₂ IsDM, H ₂ Is4E, H ₂ Is4E, H ₂ IsDE, H ₂ Is4P, H ₂ Ispip ve H ₂ IsHexim bileşiklerinin ve Cu metaliyle oluşturdukları kompleksin IR değerleri ve yeni oluşan metal bantlarının IR değerleri.....	16
Tablo 2. 2: 1-metilisatin-3-(N-metil)tiyosemikarbazon ve 1-metilisatin-3-(N-dimetil)tiyosemikarbazon bileşiklerinin ve Co(II),Ni(II),Cu(II) komplekslerinin IR verileri	18
Tablo 5. 1: Sentezlenen 9 ligant ve onların çinko(II) ve nikel(II) komplekslerinin (C=O), (C=N), (C=S), (M-N), (M-O) ve (M-S) bantlarının IR verileri.....	44
Tablo 5. 2: Sentezlenen 9 ligantın UV-visible spektrum değerleri(nm).....	45
Tablo 5. 3: Sentezlenen 9 Zn(II) kompleksinin UV-visible spektrum değerleri(nm)	45
Tablo 5. 4: Sentezlenen 8 Ni(II) kompleksinin UV-visible spektrum değerleri(nm)	46
Tablo 5. 5: MetsikloH ₂ Bileşiği için reaksiyon gerçekleşirken incelenen 5 durum için bağ uzunlukları.....	49
Tablo 5. 6: MetsikloH ₂ Bileşiği için reaksiyon gerçekleşirken incelenen 5 durum için mulliken yükleri	49
Tablo 5. 7: MetsikloH ₂ ve onun Zn(II) kompleksinin LanL2DZ/RHF metoduyla hesaplanan bağ uzunlukları	62
Tablo 5. 8: MetsikloH ₂ ve onun Zn(II) kompleksinin LanL2DZ/RHF metoduyla hesaplanan bağ açıları	63
Tablo 5. 9: MetsikloH ₂ ve onun Zn(II) kompleksinin LanL2DZ/RHF metoduyla hesaplanan dihedral açıları	64
Tablo 5. 10: MetsikloH ₂ ve onun Ni(II) kompleksinin LanL2DZ/RHF metoduyla hesaplanan bağ uzunlukları	65
Tablo 5. 11: MetsikloH ₂ ve onun Ni(II) kompleksinin LanL2DZ/RHF metoduyla hesaplanan bağ açıları	66
Tablo 5. 12: FİbenzH ₂ ve FİsH ₂ Bileşiklerinin RHF/6-31G(d,p) ve B3LYP/6-31G(d,p) metodları kullanılarak hesaplanan bağ uzunlukları	67
Tablo 5. 13: FİbenzH ₂ ve onun çinko kompleksinin RHF/6-31G(d,p) ve LanL2DZ metoduyla hesaplanan bağ uzunlukları	68
Tablo 5. 14: FİbenzH ₂ ve FİsH ₂ bileşiklerinin RHF/6-31G(d,p) ve B3LYP/6-31G(d,p) metodlarıyla hesaplanan bağ uzunlukları.....	69
Tablo 5. 15: FİbenzH ₂ ve onun çinko kompleksinin RHF/6-31G(d,p) ve LanL2DZ metoduyla hesaplanan bağ açıları.....	70
Tablo 5. 16: MetsikloH ₂ ve onun Zn ve Ni komplekslerinin teorik ve deneysel IR değerlerinin kıyaslanması.....	72

SİMGELER

A°	: Angström
c	: Işık hızı
$C_{\mu i}$: Moleküler orbital açılım katsayısı
E	: Elektron yükü
E_0	: Sıfır nokta enerjisi
E_C	: Korelasyon enerjisi
g	: Gaussian fonksiyonlar, gradyent vektörü
G	: Enerjinin konuma göre ikinci türevi
h	: Planck sabiti
\hat{H}	: Moleküler hamiltonyen
H^c	: Tek elektron için core (iç) Hamiltonian
ε	: Dalga fonksiyonu, etkin dielektrik sabiti, orbital enerjisinin diyagonal matrisi
$\bar{\nu}$: Dalga sayısı
ν	: Gerilme titreşimleri, Frekans
λ	: Dalga boyu
ν	: Potansiyel enerji
m	: Elektron kütlesi
ϕ_μ	: Atomik orbital
ψ_i	: Moleküler orbital
ψ	: Dalga sayısı
R	: Yarıçap
$S_{\mu\nu}$: Çakışma integrali
ν_{it}	: Molekülün titreşim frekansı
ΔE	: Molekülün iki enerji seviyesi arasındaki fark
Δn	: Enerji seviyeleri
V_A	: Çekirdek-elektron potansiyel enerjisi
Z	: Atom numarası

KISALTMALAR

AM1	: Austin Model 1
AMBER	: Assited Model Building and Energy Refinement
B3LYP	: LYP korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu
B3LYP/6-31G(d,p)	: Temel set
B3LYP/LanLD2Z	: Temel set
C	: Karbon atomu
¹³ C-NMR	: Karbon-13 nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
Cu	: Bakır atomu
DFT	: Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi)
e.n	: Erime noktası
EPR	: Elektron Paramanyetik Rezonans
F	: Hartree-Fock işlemcisi
FT-IR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
Gaussian-View 3.0	: Gaussian View 3.0 paket programı
¹ H-NMR	: Proton-nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
H	: H atomu
HOMO	: highest occupied molecular orbital
HyperChem	: HyperChem-7.5 software paket programı
INDO	: Intermediate Neglect of Differential Overlap
IR	: İnfrared Spektroskopisi
KBr	: Potasyum bromür
La	: Lantan atomu
LCAO	: Lineer Combination Atomic Orbital
LUMO	: Lowest unoccupied molecular orbital
M	: Metal
MM+	: Moleküler Mekanik+
MNDO	: Modified Neglect of Diatomic Overlap (Diatomik üst üste inmenin deęişen ihmali)
MO	: Moleküler Orbital
MS	: Kütle spektroskopisi
NDDO	: Neglect of Diatomic Differential Overlap.
Ni	: Nikel atomu
O	: Oksijen atomu
Pb	: Kurşun atomu
Pr	: Prasedmiyum atomu
PM3	: Parametrization Method 3
RHF	: Restricted Hartree-Fock (Sınırlı Hartree-Fock)
S	: Kükürt atomu
SCF	: Self Consistent Field
SE-MO	: Semi-empirical molecular orbital(yarı deneysel moleküler orbital)
Sn	: Kalay atomu
THF	: Tetrahidrofur

UV : Ultraviyole spektroskopisi
UV-visible : Görünür bölge ultraviyole spektroskopisi
Zn :Çinko atomu
Zr : Zirkonyum atomu

**BAZI İSATİN-3-TİYOSEMİKARBAZON VE TÜREVLERİNİN METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KUANTUM KİMYASAL
HESAPLANMASI**

Baybars KÖKSOY

Anahtar Kelimeler: İsatın-3-tiyosemikarbazon, metal kompleksleri, moleküler modelleme

Özet: 1H-indol-2,3-dion(isatin) ve bunun türevleri olan 1H-indol-2,3-dion-3-(N-alkil)tiyosemikarbazon bileşikleri oldukça geniş bir aralıkta biyolojik aktiviteye ve iyi bir kompleks olma özelliğine sahip bileşiklerdir. Literatürde isatin-3-tiyosemikarbazonlarla ilgili pek çok çalışma vardır ve isatin -3-tiyosemikarbazonların gösterdikleri biyolojik aktivite nedeniyle günümüzde hala ilgi odağıdır ve olmaya devam edecektir. İsatın-3-tiyosemikarbazon bileşiklerinin metal komplekslerinin sentezi ve kuantum kimyasal hesaplaması adlı bu çalışmada farklı isatin türevlerinin ve farklı tiyosemikarbazit türevlerinin sentezleri sonucu elde edilen tiyosemikarbazonların metal kompleksleri sentez edilmiş ve elementel analiz, UV, IR, ¹H-NMR gibi spektroskopik yöntemlerle karakterizasyonu yapılmıştır. Bununla birlikte bu elde edilen komplekslerin ve ligantların bilgisayar ortamında modellemeleri yapılmış, ligandın elde edilmiş reaksiyonunun AM1 metoduyla mekanizması, teorik bağ açıları, bağ uzunlukları gibi değerleri hesaplanmış ve son olarakta yeni sentezlenmiş olan 5-metoksiisatin-3-(N-sikloheksil)tiyosemikarbazon molekülünün çinko(II) ve nikel(II) komplekslerinin teorik ve deneysel olarak IR değerleri karşılaştırılmıştır.

SYNTHESIS AND QUANTUM CHEMICAL STUDIES ON METAL COMPLEXATION OF SOME ISATIN DERIVATIVES

Baybars KÖKSOY

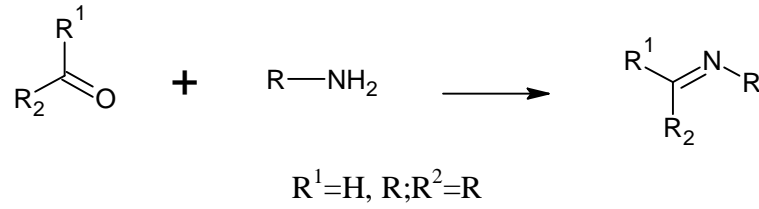
Keywords: Isatin-3-thiosemicarbazones, metal complexes, molecular modellization

Abstract: 1H-indole-2,3-dione (isatin) and 1H-indole-2,3-dione-3-(N-alkyl)thiosemicarbazones, have a wide range of biological activity and they effort promising metal complexes. There are many studies about isatin-3-thiosemicarbazones in the literature and by their biological activities, isatin-3-thiosemicarbazones are in great interest at present. In this study with the name ‘Synthesis and quantum chemical calculations of the metal complexes of isatin-3-thiosemicarbazones’, metal complexes of thiosemicarbazones which were formed after the synthesis of different isatin derivatives and different thiosemicarbazides, were obtained. In this work after the synthesis of some isatin complexes was performed with spectroscopic methods such as UV, NMR and elemental analysis. The bond angles, bond lengths, mulliken charges were calculated and reaction mechanism of synthesis of the ligand were studied and they were compared with the experimantal and theoretical IR data.

1.GİRİŞ

1.1 Schiff Bazları

Primer aminlerin aldehit veya ketonlarla kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan ve karbon-azot ikili bağıyla (imin bağı) tanımlanan bileşikler Schiff bazları olarak adlandırılmaktadır.

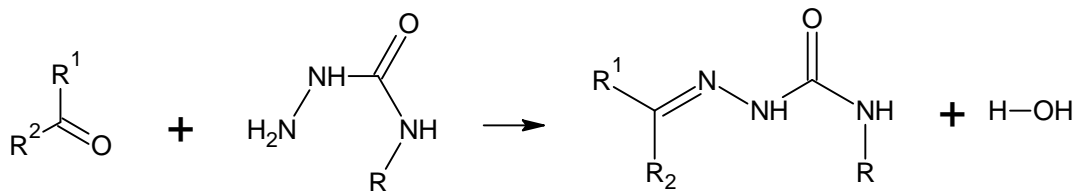


Şekil 1. 1: Schiff Bazlarının sentez reaksiyonu

Schiff bazları, reaksiyona giren karbonil bileşiğinin aldehit veya keton olmasına bağlı olarak aldimin veya ketimin olarak isimlendirilebilir. Bununla birlikte amin ve karbonil bileşiklerinin yapılarına ve mol oranlarına bağlı olarak birbirinden farklı yapıda çok çeşitli Schiff bazları elde etmek mümkündür.

1.2 Semikarbazon ve Tiyosemikarbazon Bileşikleri

Semikarbazit bileşikleriyle karbonil bileşiklerinin reaksiyonu ile oluşan bileşiklere semikarbazon denir.

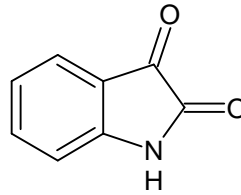


Şekil 1. 2: Semikarbazon ve tiyosemikarbazon bileşiklerinin sentez reaksiyonu

Semikarbazit bileşiklerinde oksijen atomunun yerine kükürt atomu varsa bu bileşiklere tiyosemikarbazit, karbonil bileşikleriyle reaksiyonu sonucu elde edilen bileşiklere de tiyosemikarbazon denir. Gerek semikarbazon bileşikleri gerekse tiyosemikarbazonlar çözüdüğüleri çözücü içerisinde tautomerik yapı halinde bulunurlar. Reaktifin asitliğine ya da bazlığına göre ortam asidik yada bazik yapılabilir. Bunun anlamı bazı karbonil kondenzasyon reaksiyonları pH ayarlaması gerektirebilir. Normalde Schiff bazlarının oluşması için asidik ya da bazik ortam gerekmez, pH=7 de reaksiyon rahatlıkla yürür ancak keton iminleri zor reaksiyon verirler ve kullanılan semikarbazit yada tiyosemikarbazit bileşiği bazik yapıdaysa ortamın asidik yapılması reaksiyonun kolay bir şekilde gerçekleşmesini ve ürünün veriminin artmasını sağlar.

1.3. 1*H*-indol-2,3-dion(isatin)

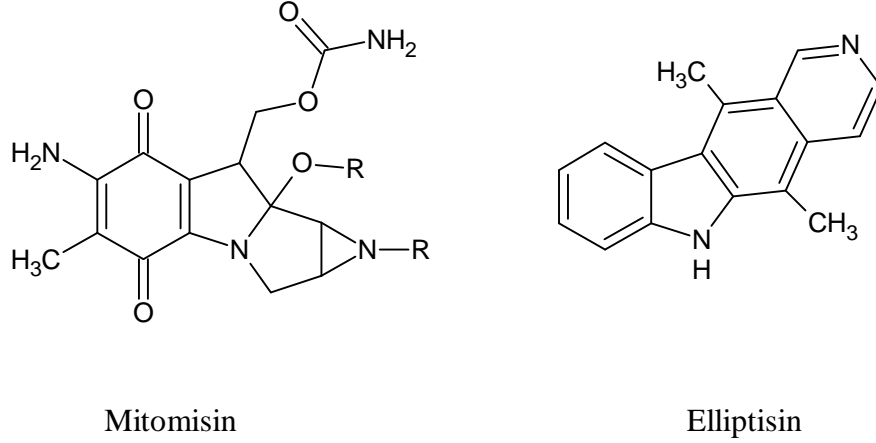
Oksoindoller, memelilerin merkezi sinir sistemindeki vücut sıvılarında ve dokularında bulunan ve antibakteriyel, antifungal, antiviral, antikonsulvant gibi geniş bir aralıkta biyolojik aktiviteye sahip olan bileşiklerdir. İsatın (1*H*-indol-2,3-dion; 2,3-dioksoindolin veya indolin-2,3-dion) 19.yüzyılda indigo bileşiğinin oksidasyonunun bir ürünü olarak keşfedilmiştir ve muhtemel bir tautomeri içerisinde bulunduğu rapor edilmiştir[1].



Şekil 1. 3: İsatın molekülü

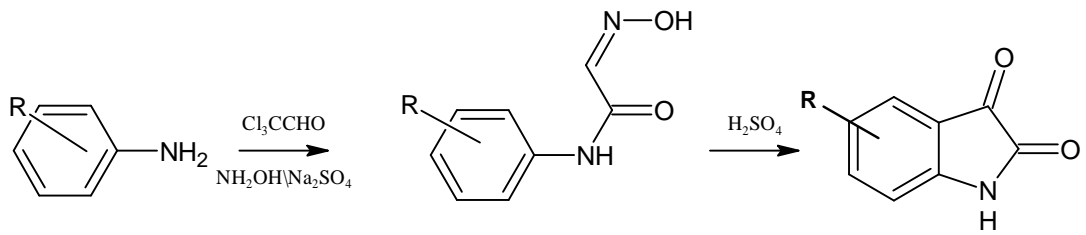
İndol türevleri üzerindeki araştırmalar, indolün ilk sentezlendiği 1866 tarihinden beri, yüzyılı aşkın süredir artarak devam etmekte ve indol çekirdeği farmasötik ve fizyolojik önemi nedeniyle güncelliğini korumaktadır. Metabolitleri canlı biyokimyası için önem taşıyan aminoasit triptopan (3-(1*H*-indol-3-il)-2-aminopropiyonik asit bir indol türevidir. Bunun yanında 3-(2-aminoetil)-5-hidroksiindol (serotonin) önemli bir sinir ileticidir. Ayrıca dimerik vinka alkaloidleri vinkristin ve vinblastin kanser tedavisinde kullanılan ilk antimikotik ilaçlardır.

Doğal kaynaklı mitomisinler ve elliptisin antitümör etkisi gösteren bileşiklerdir(Şekil-1. 4). Görüldüğü üzere indol ve indol çekirdeğine sahip bileşiklerin bir çok biyolojik aktiviteye sahip oldukları kanıtlanmıştır ve bunların böyle geniş alanda biyolojik aktiviteye sahip olmaları yeni indol türevlerinin sentezlenmesine ön ayak olmuştur.



Şekil 1. 4: Mitomisin ve Elliptisin molekülleri

İsatin molekülü için bir sentez yöntemi aşağıda gösterilmiştir, bu sentez Senear ve arkadaşları tarafından bulunmuştur ve isatin molekülü için en yaygın ve en kolay sentez şeklidir[2].

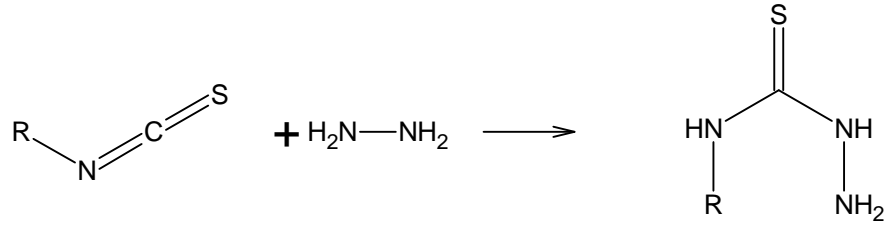


Şekil 1. 5: İsatın bileşiğın sentez reaksiyonu

1.4. Tiyosemikarbazitler

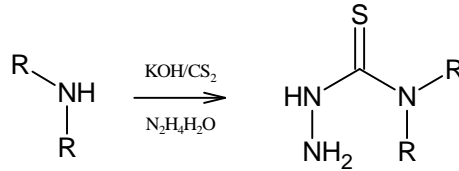
Tiyosemikarbazitler, yapısında kükürt ve azot atomları içeren organik bileşiklerdir. Literatürde 2 şekilde sentezine yer verilmiştir

Karali ve arkadaşları[3] tarafından uygulanan sentez aşaması aşağıdaki gibidir



Şekil 1. 6: Tiyosemikarbazit bileşiklerinin sentez reaksiyonu(1)

Bir başka yol da Tanushree Ratan Bal ve arkadaşları[4] tarafından önerilmiştir



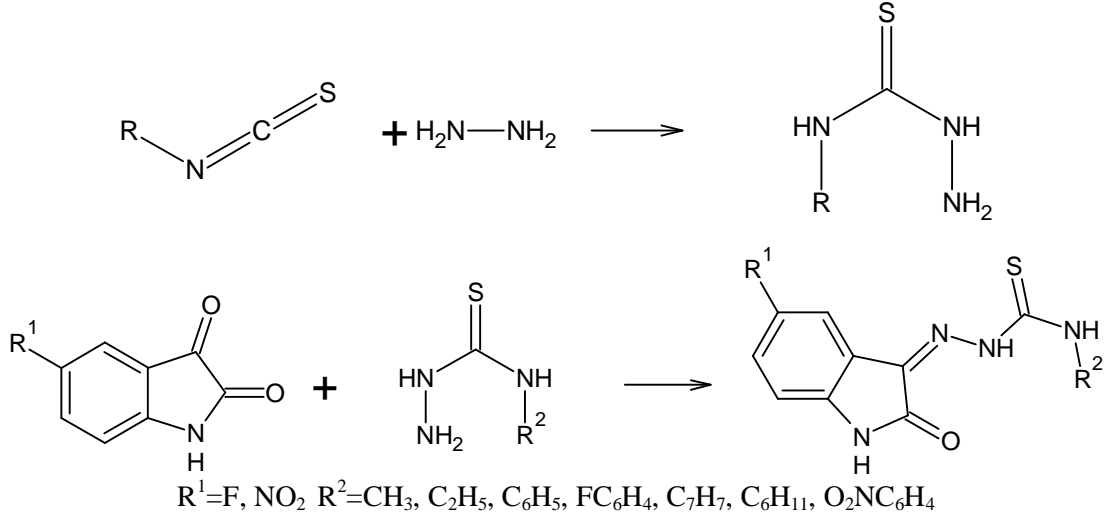
Şekil 1. 7: Tiyosemikarbazit bileşiklerinin sentez reaksiyonu(2)

1.5. İsatın-3-Tiyosemikarbazonlar

İsatın-3-tiyosemikarbazonlar, adından da anlaşıldığı gibi içerisinde kükürt atomu bulunan tiyosemikarbazit bileşikleriyle, isatin(1H-indol-2,3-dion) adı verilen bileşiklerin reaksiyonu sonucu elde edilen, yapısında oksijen, kükürt, azot atomları bulunan bileşiklerdir. Yapısında bulunan kükürt atomundan dolayı tiyosemikarbazon adını alırlar. Bu bileşiklerin ve bunların farklı türevlerinin sentez etme yöntemlerinden bazıları literatürde verilmiştir.

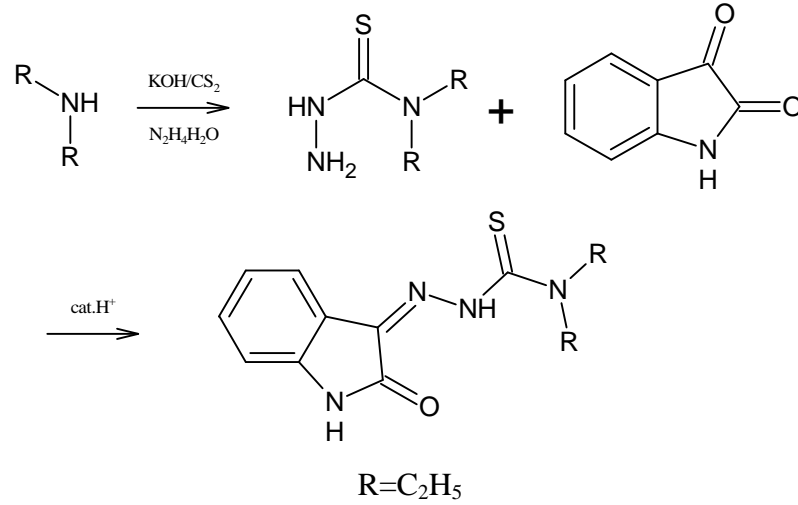
Tiyosemikarbazonların ve isatin-3-tiyosemikarbazonların elde edilmesinde 2 yöntem vardır;

Karali ve çalışma arkadaşları [3], 5 konumunda flor ve nitro bulunan isatin moleküllerini, katalitik oranda (1-2 damla) sülfürik veya glasiyal asetik asit varlığında farklı türevlerdeki tiyosemikarbazit bileşikleriyle reaksiyona sokmuş ve 5-floroisatin-3-(N-substitüe)tiyosemikarbazon ve 5-nitroisatin-3-(N-sübstitüe)tiyosemikarbazon bileşiklerini sentezlemişlerdir.



Şekil 1. 8: İsatın-3-tiyosemikarbazon bileşiklerinin sentez reaksiyonu(1)

Tanushree Ratan Bal ve arkadaşları[4] da aslında benzer bir sentez yöntemi, kullanmışlardır, yalnızca tiyosemikarbazit eldesi Karali ve arkadaşlarınınkinden farklıdır.



Şekil 1. 9: İsatın-3-tiyosemikarbazonların bileşiklerinin sentez reaksiyonu(2)

1.6. İsatın-3-Tiyosemikarbazonların Tıbbi Uygulama Alanları

İsatın-3-tiyosemikarbazonların çeşitli biyolojik aktiviteler gösterdiği bilinmektedir. Yapısını oluşturan isatin molekülü bir aminoasit olan triptopan bileşiğine benzer olduğundan geniş bir alanda biyolojik aktiviteye sahiptir: Bundan dolayı da birçok makalede çalışma konusu olmuşlardır. Bunlardan bazıları aşağıda verilmiştir;

5-floroisatin-3-(N-substitue)tiyosemikarbazonlar; antituberküloz, antiviral etki (Karalı ve çalışma arkadaşları, 2007) [3], İsatın-3-tiyadiazol, isatin-3-tiyazol, isatin-3-benzotiyadiazol ve isatin-3-(p-toluensulfonil)tiyosemikarbazonlar; antifungal etki (Zahid H.Chocan ve çalışma arkadaşları, 2004) [5], 1-(N-alkil)substitue-isatin-3-(N,N-dietil)tiyosemikarbazonlar; anti-HIVetki (Tanushree Ratan Bal ve çalışma arkadaşları, 2005) [4], N-metilsatin-3-tiyosemikarbazon; antiviral etki (R.Boon, 1997) [6], İsatın-3-(N-substitue)tiyosemikarbazonlar; antimikrobiyal ve antibakteriyel etki (S.N.Pandeya ve çalışma arkadaşları, 1999) [7].

1.7. İsatın-3-Tiyosemikarbazon Bileşiklerinin Metal Kompleksleri

İsatın-3-tiyosemikarbazonlar sentez edilip onların biyolojik aktiviteleri kanıtlanınca bu bileşiklerin yapısı itibariyle iyi bir ligant olabileceği düşünülmüş ve bu bileşiklerin ve türevlerinin metal kompleksleri sentez edilmiştir:

1-metilisatin-3-tiyosemikarbazonun bakır(II), nikel(II) ve kobalt(II) kompleksleri; (Marissa Belicchi Ferrari ve çalışma arkadaşları,2002)[8], İsatın-3-tiyosemikarbazonun çinko(II) ve civa(II) kompleksleri; (N.T.Akinchan ve çalışma arkadaşları,2002)[9], İsatın-3-tiyosemikarbazonun mangan(II), demir(II), kobalt(II), bakır(II), çinko(II), nikel(II) kompleksleri; (Maria C.Rodriquez-Argüelles ve çalışma arkadaşları,1998) [10], İsatın-3-(N-substitüe)tiyosemikarbazonların lantan(III) ve prasedmiyum(III) kompleksleri; (Anita Rai ve çalışma arkadaşları,2004) [11]

İsatın-3-hekzametileniminiltiyosemikarbazonun kobalt(II), nikel(II), bakır(II), çinko(II), kadmiyum(II), kurşun(II) kompleksleri;(Elena Labisbal ve çalışma arkadaşları,2000) [12], N-metilisatin-3-tiyosemikarbazonun kalay(IV) ve zirkonyum(IV) kompleksleri; (Elena Cristurean ve çalışma arkadaşları,2004) [13]

İsatın-3-tiyosemikarbazonun Ru(II) kompleksi; (Upal Kanti Mazumder ve arkadaşları,2004) [17], İsatın-3-tiyosemikarbazonun Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II) ve Hg(II) kompleksi; (Sandra S.Konstantinovic ve arkadaşları,2004)[16]

N-metilisatin ve isatin-3-tiyosemikarbazonun Co(II), Ni(II), Cu(II) kompleksleri (N.M.Samus and A.P.Gulya,2004)[18].

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda, 5-metoksiisatin-3-(N-alkil)tiyosemikarbazon, 5-floroisatin-3-(N-alkil)tiyosemikarbazon ve isatin-3-(N-alkil)tiyosemikarbazon

bileşiklerini ve bunların Ni ve Zn komplekslerini sentezlemektir. Bu bileşikleri ve bunların komplekslerini sentezlemedeki amaç, sentezlenen ve aktivitesi olduğu bilinen elimizdeki farklı isatin-3-tiyosemikarbazonların metal komplekslerini ve isatin-3-tiyosemikarbazonların teorik olarak (bağ uzunlukları, bağ açıları, atomik yükleri, enerjileri) ve koordinasyon esnasında isatin-3-tiyosemikarbazon bileşğinde hangi fonksiyonel grupların nasıl bir değişim içerisine girdiğini hem teorik hem de deneysel IR verileriyle incelemektir. Bunun yanı sıra ligandın sentez reaksiyonunun teorik olarak incelenmesidir.

2.GENEL KISIMLAR

2.1. Molekül Modelleme

2.1.1 Organik ve kompleks moleküllerin kuantum kimyasal hesaplamaları

Bu çalışmada bileşiklerin elektronik yapılarının incelenmesi için gerekli olan elektronik parametreler; RHF ve DFT metodları ve STO, 3-21G, 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) temel setleri ile hesaplandı. Hesaplanan elektronik parametreler; HOMO-LUMO enerjileri, yük yoğunlukları, bağ uzunlukları ve bağ açılarıdır.

Deneysel çalışmaları desteklemek amacıyla kimyacılar için üç farklı hesaplamalı yöntem seçeneği vardır. Bunlar moleküler mekanik, ab initio ve yarıdeneysel moleküler orbital yöntemleridir. Bu yöntemlerin her birinin iyi ya da kötü olduğu durumlar mevcuttur.

Moleküler mekanik yöntemleri arasında AMBER, CHARM, MODEL ve MM gibi programları sayabiliriz. Bu programlar, bir kimyasal sistemdeki atomlar arasındaki etkileşimleri klasik mekanik kuralları ile tanımlar. Bu programlar oldukça hızlıdır ve temel haldeki bir sistemin enerjisini tam olarak hesaplayabilirler. Enzimler gibi büyük yapıları sistemler için bile tepkime ısı ve konformasyon kararlılıkları gibi nicelikler hesaplanabilir. Bununla birlikte bu yöntemlerle elektronik yapıya bağlı olan özellikler yada elektronik yapı hakkında bilgi edinilebilmektedir. Bir tepkimer sistemi modellenerek bağ oluşumu ya da bağ parçalanması ihtiva eden işlemler yapılamaz.

Ab initio moleküler orbital yöntemleri kuantum mekaniksel temellere dayanır ve bu yöntemler ile elektronik yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Teoride bir tepkime sistemi tam olarak modellenebilir. Hesaplama süresi moleküler mekanik yöntemlere göre binlerce kere daha fazladır. Hesaplama süresini azaltmak için geometrilere ve kullanılan parametrelerde bazı basitleştirmeler yapılabilir. Ancak bu basitleştirmeler kesin olmayan sonuçların elde edilmesine neden olur.

Bazı yarı deneysel moleküler orbital yöntemleri (Dewar 1977);

CNDO: Complete Neglect of Differential Overlap, INDO: Intermediate Neglect of Differential Overlap; Özellikle singlet ve triplet yarılmalarında iyi sonuçlar verir. MINDO/3: Modified INDO; Oluşum ısılarında doğruya yakın sonuçlar verir. NDDO: Neglect of Diatomic Differential Overlap; Farklı atomlar üzerindeki orbitaller arasındaki örtüşmeyi ihmal eder. MNDO: Modified Neglect of Diatomic Overlap; NDDO yaklaşımına benzer. Özellikle oluşum ısıları ve diğer moleküler özellikler hakkında iyi sonuçlar verir. AM1: Austin Model 1; MNDO yönteminin çekirdek-çekirdek itme fonksiyonlarında küçük bir değişiklikle oluşturuldu. PM3: MNDO yönteminin üçüncü parametrizasyonudur. PM5: MNDO yönteminin beşinci parametrizasyonudur. En son geliştirilen semiempirical moleküler orbital yöntemlerindedir

Ab initio ve SE-MO yöntemlerinin her ikisi de orbitalleri hidrojen benzeri orbitaller olarak tanımlar. Dalga fonksiyonlarında Slater veya Gaussian tipi orbitaller kullanılır.

Bir sistemin varyasyon yöntemiyle hesaplanması aşağıdaki basamakları içerir;

- a- Sistem için bir Hamiltonian (H) yazılır.
- b- Değişken parametreler içeren bir dalga fonksiyonu (Ψ) seçilir.
- c- Enerji minimumlaştırılır.

Değişik yaklaşımları anlayabilmek için 'kendi içinde uyumlu' SCF (Self Consistent Field) yönteminin açıklanması gerekir. Hückel kuramında, moleküler orbitaller (Ψ), atomik orbitallerin (ϕ) doğrusal bileşimi olarak yazılır (Linear Combination Atomic Orbital, LCAO yaklaşımı).

$$\Psi = \sum_v c_v \phi_v \quad (2.1)$$

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

Burada H tek elektron işlemcisidir. Eğer (2.1) nolu eşitlik (2.2) nolu eşitlikle yerleştirilirse;

$$\sum_v c_v (H - E)\phi_v = 0 \quad (2.3)$$

(2.3) nolu eşitlik ϕ_μ atomik orbitalleriyle çarpılır ve üç boyutlu uzayda integrali alınırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir;

$$\sum_v c_v \int \phi_\mu (H - E)\phi_v dV = 0 \quad (2.4)$$

$H_{\mu\nu}$ ve $S_{\mu\nu}$ nicelikleri şöyle tanımlanabilir:

$$\int \phi_\mu H \phi_\nu dV = H_{\mu\nu} \quad (2.5)$$

ve

$$\int \phi_\mu E \phi_\nu dV = E \int \phi_\mu \phi_\nu dV = ES_{\mu\nu} \quad (2.6)$$

sonuç olarak

$$\sum_v c_v (F_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}) = 0 \quad (2.7)$$

Her bir atomik orbital için böyle bir eşitlik yazılabilir. Bu şekildeki bir eşitliğin çözümü, aşağıdaki gibi bir determinantın çözümünü gerektirir:

$$\left| H_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu} \right| = 0 \quad (2.8)$$

Hartree-Fock-Roothaan yaklaşımı

SCF yöntemi serbest tanecik yöntemini esas alır. Her elektronun, diğer elektronların ve çekirdeğin yarattığı bir elektrostatik alan içinde hareket ettiğini kabul eder.

Genelde bir moleküler sistem için tam bir Hamiltonian kullanılmaz. Tam Hamiltonian, çekirdek ve elektron kinetik enerji operatörlerini, tüm yüklü parçacıklar arasındaki elektrostatik etkileşimleri, çekirdek ve elektronların orbital ve spin hareketinden oluşan manyetik momentler arasındaki etkileşimleri içerir. Sonuç olarak tam Hamiltonian, çalışılan Hamiltonian'dan daha karışıktır.

Bu eşitlikte F, Hartree-Fock işlemcisidir. (2.2) nolu eşitlikte yaptığımız düzenlemeleri burada da yapabiliriz.

$$\sum_v c_v (F_{\mu v} - ES_{\mu v}) = 0 \quad (2.9)$$

$$|F_{\mu v} - ES_{\mu v}| = 0 \quad (2.10)$$

$$F_{\mu v} = \int \phi_\mu F \phi_v dV \quad (2.11)$$

H ' dan farklı olarak F işlemcisi tam Hamiltonian ile tarif edilir. F 'nin matris elemanları Lennard-Jones, Hall ve Roothaan tarafından türetilen bir ifade ile şu şekilde verilir:

$$F_{\mu v} = H_{\mu v}^c + \sum_p \sum_s P_{p\sigma} [(\mu v | p\sigma) - 1/2(\mu p | v\sigma)] \quad (2.12)$$

H^c , tek elektron için core (iç) Hamiltonianıdır. Bu terim tek elektron kinetik enerji işlemcisi ve moleküldeki tüm atomik çekirdekler ile tek elektron arasındaki potansiyel enerjiden oluşmaktadır.

$$H^c = -(\hbar^2/2m)\nabla^2 + \sum_A V_A \quad (2.13)$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{x^2} + \frac{\partial^2}{y^2} + \frac{\partial^2}{z^2} \quad (2.14)$$

V_A , çekirdek-elektron potansiyel enerjisidir ve $-Z_A e^2/r_A$ 'ya eşittir. (2.12) nolu eşitlikteki $P_{p\sigma}$ bağ derecesidir.

$$P_{p\sigma} = 2 \sum_k c_{kp} c_{k\sigma} \quad (2.15)$$

(2.12) nolu eşitlikteki son terim ise uzayda $\phi_\mu \phi_\nu$ ve $\phi_p \phi_\sigma$ dağılımına sahip iki elektron arasındaki itmeyi fiziksel olarak ifade eder.

$$(J_{p\sigma}) = \iint \phi_\mu(1) \phi_\nu(1) (e^2/r_{12}) \phi_p(2) \phi_\sigma(2) dV_1 dV_2 \quad (2.16)$$

(2.12) nolu eşitlik sadece kapalı kabuk (closed shell) elektron konfigürasyonuna sahip sistemler için yani tüm dolu moleküler orbitallerinde iki elektron içeren sistemler için uygulanır. Radikaller ve uyarılmış elektronik durumlar için daha farklı eşitlikler kullanılır. SCF de $F_{\mu\nu}$ elemanları ile $S_{\mu\nu}$ çakışma integralleri kolaylıkla hesaplanır. Başlangıçta c katsayılarının kaba bir tahmini yapılır. Bu katsayılar ile $F_{\mu\nu}$ integralleri bulunur. Her seferinde enerji hesaplanır. Bulunan enerji değerleri birbirine eşit olduğu zaman hesaplama tamamlanır.

3.2.2. Yarı deneysel yaklaşımlar

SCF LCAO moleküler orbital yaklaşımına dayanan ilk semiempirical moleküler orbital yöntemi Pople ve diğerleri (1965) tarafından geliştirilen CNDO dur. Bundan sonra yine aynı kişiler tarafından INDO ve NDDO yaklaşımları geliştirilmiştir. Bu yöntemler 1975 yılına kadar birçok organik bileşiğin özelliklerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Dewar ve diğerleri bu yaklaşımlara dayanarak MINDO/3 adını verdikleri yeni bir yöntem geliştirdiler. Sadece 10 element için geçerli olan bu yöntem, C, H, N ve O içeren moleküllerin oluşum ısılarında, bağ uzunluklarında ve iyonlaşma potansiyellerinde uygun sonuçlar vermesine rağmen yine de bazı yetersizliklere sahipti. Diatomik parametrelerin kullanılmasından dolayı diğer elementler için bu yöntemi geliştirmek oldukça zordu. Bu nedenle Dewar ve diğerleri (1977) tarafından NDDO yaklaşımına dayanan MNDO yöntemi geliştirildi. Bu yöntemle C, H, N ve O içeren moleküllerin hesaplanan çeşitli değerlerindeki

ortalama hatalar azaldı. Bu yöntemde sadece atomik parametreler kullanıldığı için, yöntemin diğer elementler için de gelişimini sağlamak oldukça kolaydı. Bundan sonraki sekiz yıl içinde C, H, N ve O elementlerine ek olarak 16 element için de bu yöntem kullanılabilir hale geldi.

MNDO-PM olarak adlandırılan ve MNDO' nun üçüncü parametrizasyonu olduğunu göstermek için PM3 şeklinde gösterilen program ise en son geliştirilen yöntemlerden birisidir. Çok sayıda element için parametreleri aynı anda optimize edebilen bir yaklaşımdır.

Son birkaç yıldır çeşitli moleküler orbital yöntemlerini yapısında bulunduran MOPAC, AMPAC ve MNDO 88 gibi paket programlar geliştirilmiştir. Bu programların hepsi benzer özelliklere sahiptir. Ancak bunlardan MOPAC diğer iki paket programının önemli özelliklerini de bünyesinde toplamıştır.

2.2. İnfrared Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi, elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeni ile molekülün elektrik dipol momenti etkileşerek molekülün titreşim hareketlerini inceler. Molekülün dipol momentinin titreşim hareketiyle değişmesi gereklidir. Eş atomlu moleküllerin (örneğin; H₂ gibi) dipol momentleri sıfır olduğundan bu moleküller titreşim spektrumu veremezler. Değişik atomlu moleküller ise (örneğin; HCl gibi) dipol momente sahip oldukları için titreşim spektrumu verirler. İnfrared özellikle bir moleküldeki fonksiyonel grupları tanımlamak için kullanılır.

İnfrared spektroskopisi dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre yakın infrared, orta infrared ve uzak infrared olmak üzere üç kısma ayrılır.

1. Yakın infrared bölgesi (12800-4000cm⁻¹): Molekül titreşimlerinin üst ton ve harmonikleri gözlenir. Bu bölgede su, karbondioksit, kükürt, düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonlar ve tarım endüstrisiyle ilgili moleküller incelenebilir. Yakın infrared bölgede yapılan bu ölçümler genellikle katı veya sıvı numunelerin yansıtma ölçümlerine veya gazların geçirgenlik özelliğine dayanır.

2. Orta infrared bölgesi ($4000-400\text{cm}^{-1}$): Temel titreşimler genellikle bu bölgeye düşer. Bu sebeple infrared spektroskopide en çok kullanılan bölgedir. Orta infrared absorpsiyon ve yansıma spektrometre, organik ve biyokimyasal maddelerin yapılarının aydınlatılmasında oldukça önemli bir yöntemdir.

3. Uzak infrared bölgesi ($400-10\text{cm}^{-1}$): Ağır atomların titreşim frekanslarının ve örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir[19]. Uzak IR bölgesi metal ametal bağlarını içerdiği için özellikle anorganik bileşiklerin yapılarının aydınlatılması açısından önemlidir[11-14]. İsatın-3-tiyosemikarbazon bileşiklerinin ve türevlerinin komplekslerine bakıldığında, metal atomuna bağlanmanın isatin birimindeki karbonil oksijeni, tiyosemikarbazit birimindeki imin azotu ve tiyo kükürtü üzerinden olduğuna karar vermek açısından bizim için önemlidir.

2.3. UV Spektroskopisi

Mor ötesi ışınması, dalga boyu 10-400nm olan ışımadır ve elektromanyetik spektrumda X-ışınları ve görünür bölge arasında bulunur. 10-200nm bölgesinde uzak mor ötesi ve 200-400nm bölgesine mor ötesi (veya yakın mor ötesi) denir; 400-800nm bölgesi görünür bölgedir. Uzak mor ötesi bölgesinde hava da soğurma yaptığından (içindeki su, oksijen, azot ve karbondioksitten dolayı) uzak mor ötesi ışınmasının kullanıldığı spektroskopik analizleri vakumda yapmak gerekir, bunun için uzak mor ötesi bölgesine vakum bölgesi de denir.

Bütün organik bileşikler mor ötesi ışınmasını soğururlar, bununla beraber bir kısmı çok kısa dalga boylarında ışınma yaptıklarından sadece 200 nm den yukarıda soğurma yapan organik bileşiklerin mor ötesi analizinin pratik değeri vardır. Mor ötesi spektrometreleri, kırmızı ötesi, NMR ve kütle spektrometrelerinden önce geliştirilip kullanılmıştır; fakat günümüzde daha çok bu yeni tekniklerin kullanılmasından dolayı mor ötesi analizlerinden yapı aydınlatılmasında yararlanılması oldukça kısıtlıdır.

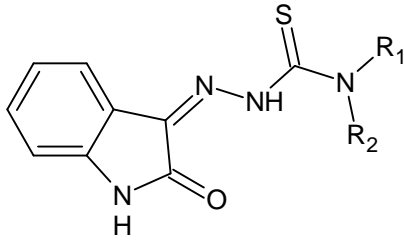
2.4.İnfrared Spektroskopisiyle Metal Komplekslerinin İlişkisi

IR spektroskopisi, metal komplekslerini açıklamada ve karakterize etmede kullanılan önemli bir spektroskopik yöntemdir. Bunun nedeni kompleksleşmenin olacağı

ligantın fonksiyonel gruplarının orta IR bölgesinde karakteristik piklere sahip olması ve oluşan metal bağlarının uzak IR bölgesinde yeni pikler vermesidir.

2.5. Önceki Çalışmalar

Gordon A.Bain ve çalışma arkadaşları N(4)-metil, N(4)-etil, N(4)dimetil, N(4)dietil, N(4)-propil, N(4)-dipropil gibi tiyosemikarbazitlerle isatinin reaksiyonu sonucu bu tiyosemikarbazitlerin tiyosemikarbazonlarını ve bunların Cu kompleksini sentez etmişlerdir, daha sonra bu sentez ettikleri bileşiklerin IR datalarına bakmışlardır.[14]



$R_1 = \text{H, CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

$R_2 = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

Şekil 2. 1: Gordon A.Bain ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen isatin-3-tiyosemikarbazonların yapısı

Tablo 2. 1: H₂Is4M, H₂IsDM, H₂Is4E, H₂Is4E, H₂IsDE, H₂Is4P, H₂Ispip ve H₂Ishexim bileşiklerinin ve Cu metaliyle oluşturdukları kompleksin IR değerleri ve yeni oluşan metal bantlarının IR değerleri

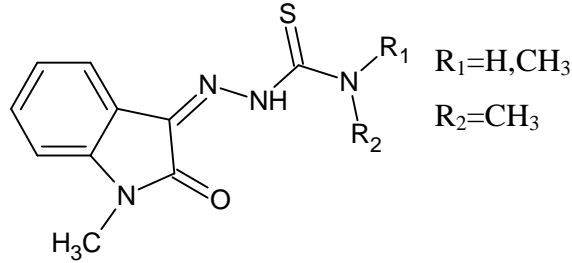
Bileşik	$\nu(C=O)$	$\nu(C=N)$	$\nu(C=S)$	$\nu(Cu-N)$	$\nu(Cu-O)$	$\nu(Cu-S)$
H ₂ Is4M	1683	1591	810	-	-	-
H ₂ IsDM	1684	1588	802	-	-	-
H ₂ Is4E	1677	1590	817	-	-	-
H ₂ IsDE	1682	1588	802	-	-	-
H ₂ Is4P	1679	1588	815	-	-	-
H ₂ IsDP	1693	1596	802	-	-	-
H ₂ Ispip	1688	1584	799	-	-	-
H ₂ Ishexim	1678	1588	800	-	-	-
[Cu(HIs4M)Cl]	1669	1557	795	450	418	382
[Cu(HIsDM)Cl]	1655	1580	780	450	430	381
[Cu(H ₂ Is4E)Cl]	1695	1584	808	448		372
[Cu(HIsDE)Cl]	1650	1578	811	450	425	383
[Cu(H ₂ Is4P)Cl]	1682	1571	808	450		372
[Cu(HIsDP)Cl]	1651	1592	811	473	417	372
[Cu(HIspip)Cl]	1647	1593	798	441	418	370
[Cu(HIshexim)Cl]	1639	1583	808	405	412	379

H₂Is4M=isatin-3-(N-metil)tiyosemikarbazon, H₂IsDM=isatin-3-(N-dimetil)tiyosemikarbazon, H₂Is4E= isatin-3-(N-etil)tiyosemikarbazon, H₂IsDE= isatin-3-(N-dietil)tiyosemikarbazon, H₂Is4P= isatin-3-(N-propil)tiyosemikarbazon, H₂IsDP=isatin-3-(N-dipropil)tiyosemikarbazon, H₂Ispip=isatin-3-(N-piperidin)tiyosemikarbazon, H₂Ishexim=isatin-3-(N-hekzaiminil)tiyosemikarbazon

Tablo 2. 1 den görüldüğü gibi her bir ligant için isatin biriminde ki karbonil oksijeni 1678-1693 cm⁻¹ de belirtilmiştir. Kompleks oluşumundan sonra bu karbonil frekansında ortalama 30 cm⁻¹ lik bir düşüş görülmektedir. Bu frekans düşüşü karbonil bandında bir zayıflama olduğunu dolayısıyla metal atomuna karbonil oksijeninden bir koordinasyon olduğunu göstermektedir. Bu düşüş [Cu(H₂Is4P)Cl] ve [Cu(H₂Is4E)Cl] komplekslerinde görülmemiştir, buda karbonil oksijeni üzerinden bağlanmanın olmadığını göstermektedir. Bunun yanı sıra $\nu(C=S)$ bandında yaklaşık 70cm⁻¹lik ve $\nu(C=N)$ bandında da (4-34)cm⁻¹ lik frekans düşüşleri gözlenmiştir. Buradan Gordan A. Bain ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada metallere isatin-3-(N-alkil)tiyosemikarbazon bileşiklerinin reaksiyonunda

bağlanmanın karbonil oksijeni, tiyo kükürtü ve imin azotu üzerinden olduğu gözlenmektedir, bunların birer kanıtı olarak da uzak IR bölgesinde her bir kompleks için (ligantın 3 dişli ya da 2 dişli davranmasına göre) 2 yada 3 yeni titreşim gözlenmiştir, bu bantlar $(405-450)\text{cm}^{-1}$ aralığında beliren $\nu(\text{Cu}-\text{N})$, $(412-430)\text{cm}^{-1}$ aralığında beliren $\nu(\text{Cu}-\text{O})$ ve $(370-382)\text{cm}^{-1}$ aralığında beliren $\nu(\text{Cu}-\text{S})$ bantlarıdır.

Douglas X. West ve çalışma arkadaşları da 1-metilsatin-N(4)alkil tiyosemikarbazonların Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinde benzer bir IR çalışması yapmışlardır.



Şekil 2. 2: Douglas X. West ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen 1-metilsatin ve isatin-3-tiyosemikarbazonların yapısı

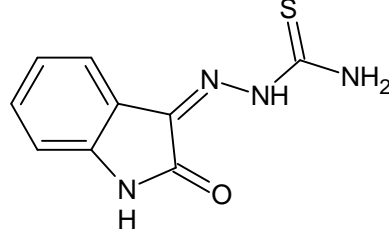
Tablo 2. 2: 1-metilisatin-3-(N-metil)tiyosemikarbazon ve 1-metilisatin-3-(N-dimetil)tiyosemikarbazon bileşiklerinin ve Co(II), Ni(II), Cu(II) komplekslerinin IR verileri

Bileşik	$\nu(C = O)$	$\nu(C = N)$	$\nu(C = S)$	$\nu(M - N)$	$\nu(M - O)$	$\nu(M - S)$
HMI _s 4M	1678	1610	790	-	-	-
[Co(MI _s 4M) ₂]	1630	1598	720	442	410	365
[Co(MI _s 4M)Cl]	1630	1588	718	430	408	360
[Ni(MI _s 4M) ₂]	1625	1598	715	435	410	374
[Ni(MI _s 4M)Cl]	1650	1592	718	442	412	374
[Cu(MI _s 4M) ₂]	1670	1592	725	440	-	368
[Cu(MI _s 4M)Cl]	1644	1595	720	454	393	350
[Cu(MI _s 4M)Br] ₂	1645	1598	718	456	375	351
HMI _s 4DM	1680	1605	782	-	-	-
[Co(MI _s 4DM) ₂]	1650	1598	724	438	415	360
[Co(MI _s 4DM)Cl]	1630	1590	722	445	412	365
[Ni(MI _s 4DM) ₂]	1655	1600	725	448	418	364
[Cu(MI _s 4DM) ₂]	1675	1600	722	445	-	368
[Cu(MI _s 4DM)Cl]	1650	1595	720	446	415	375
[Cu(MI _s 4DM)Br] ₂	1640	1590	718	454	377	342

Bain ve arkadaşlarının çalışmasına benzer şekilde burada da bağlanmanın isatin-3-tiyosemikarbazon bileşiğinin karbonil oksijeni, tiyo kükürtü ve imin azotu üzerinden olduğu görülmektedir. Buradaki karbonil frekans düşüşleri Co(II) komplekslerinde (48-50) cm^{-1} , Ni komplekslerinde (33-53) cm^{-1} ve Cu(II) kompleksinde (5-40) cm^{-1} dir. Yine tiyo kükürtünde ve imin azotunda benzer şekilde frekans kaymaları vardır. (C=S) bandında yaklaşık (65-75) cm^{-1} , (C=N) bandında (5-22) cm^{-1} düşüşler belirtilmiştir.

Maria C.Rodriguez-Arguelles ve arkadaşları da isatin-3-tiyosemikarbazonun birçok geçiş metliyle komplekslerini sentezlemiş ve IR verilerinden yararlanmıştır. Bu çalışmada isatin-3-tiyosemikarbazonun Zn kompleksinin karbonil grubu frekansında herhangi bir frekans düşüşüne rastlanmamış ve bundan dolayı da Zn kompleksinin karbonil oksijeni üzerinden bağlanmadığını, ligantın 2 dişli davranarak (C=S) ve (C=N) grupları üzerinden metale koordine olduğunu belirtmişlerdir. Ligandın Co(II) kompleksinde ise dimerleşme olmadığını sadece tek bir ligantın metal atomuyla koordine olduğunu ve metal tuzu olarak kullanılan Co(asetat)₂.4H₂O dan gelen asetatında metal atomuyla koordine olarak kaldığını, bunu da IR

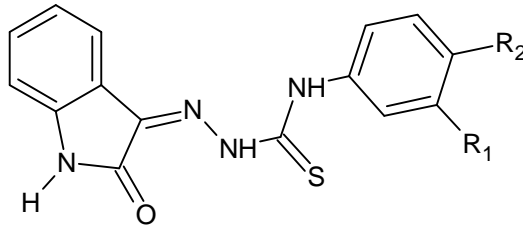
spektrumunda 1545 ve 1414 cm^{-1} de 2 tane asetat anyonuna bağlı simetrik ve asimetrik titreşimlerden geldiğini belirtmişlerdir. Ayrıca 3500-3000 cm^{-1} de gözlenen 2 tane pik gözlendiğini bunların tiyosemikarbazonun (NH_2) ve isatin halkasının (NH) titreşimleri olarak göstermişlerdir.



Şekil 2. 3: Maria C.Rodriguez-Arguelles ve arkadaşları tarafından çeşitli metal komplekslerinde kullanılan isatin-3-tiyosemikarbazon bileşiminin yapısı

Anita Rai ve çalışma arkadaşları, genel formülü $\text{Na}[\text{Ln}(\text{L})_2\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{Ln}=\text{La}(\text{III})$ veya $\text{Pr}(\text{III})$) olan 10 yeni $\text{La}(\text{III})$ ve $\text{Pr}(\text{III})$ kompleksini, isatin ve 4-fenil-tiyosemikarbazit, 4-(4-klorofenil)tiyosemikarbazit, 4-(2-nitrofenil)tiyosemikarbazit, 4-(2-bromofenil)tiyosemikarbazit ve 4-(2-metilfenil)tiyosemikarbazitin kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilen isatin-3-tiyosemikarbazon bileşiklerinin, metanol içerisinde ve NaOH varlığında, sentez etmiştir.

Sentezlenen ligantlar için yapılan IR çalışmasında 3350-3300, 3230-3200 ve 1620-1600 cm^{-1} titreşimleri sırasıyla $\nu(\text{NH})$ ve $\nu(\text{C}=\text{N})$ titreşimleri olarak işaretlenmiştir. 3500-3300 arasındaki NH titreşimi metal kompleksinin spektrumunda görünmüş ve buda bu azotun metale koordine olmadığını göstermiştir. Ligantta 3200 cm^{-1} de gözlenen pik metale koordinasyondan dolayı kompleksin spektrumunda kaybolmuştur. Bununla birlikte 3.bant olan ($\text{C}=\text{N}$) bandı (1620-1600) cm^{-1} de işaretlenmiştir. Bu band komplekste yaklaşık olarak 15-20 cm^{-1} civarında negatif bir düşüş gözlenmiştir, bununla bağlantılı olarakta uzak infrared bölgesinde 430-400 cm^{-1} arasında $\nu(\text{La}-\text{N})$ bandı işaretlenmiştir.



$R_1: H, CH_3, Br, NO_2$; $R_2: H, Cl$

Şekil 2. 4: Anita Rai ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen heterosiklik tiyosemikarbazonların genel yapısı

Bunların dışında tiyoamid grubunun titreşimi olarak 1460-1500, 1270-1280, 1040-1020 ve 785-760 cm^{-1} de 4 band işaretlenmiştir, bunlar; $\delta(N-H)$, $\nu(C-H)$, $\nu(C-S)$ ve $\delta(C-H)$ olarak belirlenmiştir. Bu 4 bandın komplekste kaybolmasının nedeni tiyo-tiyol tautomerisinden kaynaklı olabileceğini belirtmişlerdir. Komplekslerin IR spektrumunda 600 cm^{-1} deki band bu tautomerinin gerçekleştiğini kanıtlar ve buna ek olarak 360-385 cm^{-1} de yeni bir pik gözlenmiş ve $\nu(Ln-S)$ şeklinde işaretlenmiştir.

1680 ve 3180 cm^{-1} deki bandlar, isatin birimindeki $\nu(C=O)$ ve $\nu(N-H)$ olarak belirlenmiştir. Bu 2 band komplekslerde enol tautomerisinden dolayı kaybolmaktadır ve 1580 ile 1520-1530 cm^{-1} de $\nu(C=N)$ ve $\nu(NCO)$ yeni 2 band kaydedilmiştir. Ayrıca bütün komplekslerde 3400 cm^{-1} de suyun metale koordinasyonundan kaynaklanan geniş bir bant gözlenmektedir.

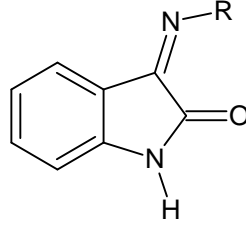
IR çalışmasının yanı sıra ^1H-NMR ve $^{13}C-NMR$ çalışmaları da yapılmış ve IR değerleri bu çalışmalarla desteklenmiştir, ^1H-NMR da görünen en önemli nokta imin azotuyla tiyo grubu arasında kalan NH taki protonun metale koordinasyondan dolayı kopmasıdır. Bundan dolayı ligantın ^1H-NMR spektrumunda 11.2 ppm deki NH protonu kompleksin spektrumunda görülmemesidir. Aromatik halkadaki hidrojenlerin ligantta komplekslerde 7.85-8.30 ppm de sinyal verdiği gözlenmiştir.

Marisa Belicchi Ferrari ve arkadaşları da 1-metilisatin-3-tiyosemikarbazonun; bakır, nikel ve kobalt komplekslerini sentez edip bunları spektroskopik yöntemlerle karakterize etmişlerdir.

[CuCIL]_n, [NiL₂] ve [CoL₂]₂[CoCl₄].2EtOH şeklinde kristal yapıları karakterize edilmiş ve bütün bileşiklerdeki ligantların monoprotonlanmış O, N, S terdentat ligant gibi davrandığı saptanmıştır. Bakır kompleksinin koordinasyon geometrisinin karepiramit olduğu ve 1 klor atomunu düzleme paralel uzandığını ve 1 kükürt atomu üzerinden aksiyal pozisyonda polimerik zincirli yapıda olduğu tespit edilmiştir. Nikel kompleksinde ise 6 donör atom ve 2 ligant yapısının etkisiyle, bozunmuş oktahedral yapıdadır. Kobalt kompleksinin moleküler yapısı ise oktahedral [CoL₂]⁺ katyonları ile [CoCl₄]²⁻ anyonlarının etanol molekülleriyle sarılmasından ibarettir.

IR spektrumunda 3426, 3247 ve 3150 cm⁻¹ titreşimleri ligant yapısındaki $\nu(\text{NH}_2)$ ve $\nu(\text{NH})$ ile belirtilmiştir. Kompleks spektrumunda bu bantlardan bir tanesi yok olmuştur. Bu komplekslerden Co ve Ni de en belirgin bağlanma (C=O) fonksiyonel grubundan olmuştur ki, ligantta 1676 cm⁻¹ de, kobalt kompleksinde 1658 cm⁻¹, bakır kompleksinde 1688 cm⁻¹ ve nikel kompleksinde 1654 cm⁻¹ de işaretlenmiştir. Görüldüğü üzere negatif düşüşün olduğu kobalt ve nikel komplekslerinde bağlanmaya karbonil oksijeni katılmıştır. Bununla beraber $\nu(\text{C}=\text{S})$ bandı yaklaşık 832 cm⁻¹ de ligantta işaretlenmiştir ve bu band komplekslerin spektrumunda karbonil grubunda olduğu gibi düşük bir frekansa kaymıştır.

Zahid H.Chohan ve arkadaşları da, isatinin, tiyazol, tiyadiazol, benzatiyadiazol ve p-toluen-sülfonil hidrazitle reaksiyonu sonucu isatinin bir seri türevini ve bunların kobalt(II), bakır(II), nikel(II) ve çinko(II) komplekslerini sentez etmişler ve bu bileşiklerin elementel analiz, molar iletkenlik, manyetik moment, IR, ¹H-NMR ve elektronik spektrumlarına bakarak karakterize etmişlerdir. Sentezlenen bu bileşikler, Escherichia coli, Bacillus subtilis, Shigella flexneri, Staphylococcus aureus, Pseudomonas aeruginosa ve Salmonella typhi gibi bakteriler üzerindeki etkilerine bakılmış ve bu bileşiklerin antibakteriyel ve antifungal ajanların gösterdikleri biyolojik aktiviteye yakın etkiler gösterdikleri saptanmıştır.



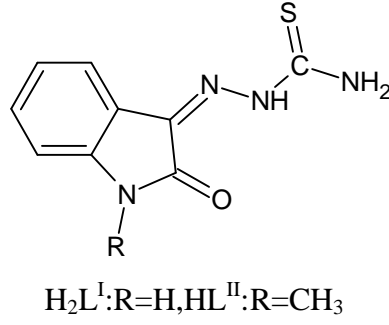
R: C₃H₂NS(tiyazol), C₂HN₂S(tiyadiazol), C₇H₄NS(benzatiazol), C₇H₈O₂NS(p-toluen-sülfolil)

Şekil 2. 5: Zahid H.Chohan ve arkadaşları tarafından sentezlenen ve çeşitli biyolojik aktiviteye sahip komplekslerin eldesinde kullanılan isatin türevlerinin yapısı

Sentezlenen bu bileşiklerin IR spektrumuna bakıldığında, koordinasyonun (C=N) ve (C=O) üzerinden gerçekleştiği bu bantların frekanslarındaki negatif düşüşlerden anlaşılmıştır. Bütün komplekslerde (C=N) ve (C=O) bantlarında 15-20 cm⁻¹ lik düşüşler gözlenmiştir. Bununla birlikte, 435-415 cm⁻¹ aralığında (M-N), 415 cm⁻¹ ve civarlarında da (M-O) bantları yeni olarak gözlenmiş ve işaretlenmiştir.

Ayrıca komplekslerin UV spektrumları incelenmiş ve d-d geçişlerinin Ni(II) kompleksi için; 10280-10315 cm⁻¹, 15615-15710 cm⁻¹ ve 26360-26415 cm⁻¹, kobalt(II) kompleksi için; 7380-7475 cm⁻¹, 17265-17380 cm⁻¹ ve 20550-20675 cm⁻¹, bakır(II) kompleksi için ise; 15155-15255 cm⁻¹ arasında bir geçiş olduğunu saptamışlar.

Elena Cristureen ve arkadaşları, isatin ve 1-metil isatinin tiyosemikarbazitle reaksiyonu sonucu elde ettiği 2 farklı tiyosemikarbazonun Sn(IV) ve Zr(IV) komplekslerini sentezlemiş ve karakterize etmiştir.



Şekil 2. 6: Elena Cristureen ve arkadaşları tarafından Sn(IV) ve Zr(IV) sentezinde kullanılan isatin-3-tiyosemikarbazonların genel yapısı

$M(HL^I)_2$ ve $[ML_2^{II}]Cl_2$ yapısındaki kompleksler sentezlenmiştir. Burada $M=Sn(IV)$ ve $Zr(IV)$ iken H_2L^I isatin-3-tiyosemikarbazon, HL^{II} ise 1-metil-3-tiyosemikarbazondur. Kompleksler, IR, elementel analiz, molar iletkenlik gibi ölçümlerle karakterize edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda sentezlenen ligantların üç dişli davrandığını kanıtlamıştır.

IR verilerine bakıldığında ligantlarda 1699 cm^{-1} de ve 1681 cm^{-1} de işaretlenen (C=O) bandı komplekste sırasıyla 1662 ve 1660 cm^{-1} de işaretlenmiştir. Benzer şekilde 1622 ve 1613 da işaretlenen (C=N) bandının frekansı da 1603 cm^{-1} ve 1609 cm^{-1} e düşmüştür. Her iki komplekste de yeni(C=N) bantları 1609 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} ve bunlarla birlikte $481-470\text{ cm}^{-1}$ arasında (M-N), $430-420\text{ cm}^{-1}$ (M-S) bantları işaretlenmiştir.

3.MALZEME VE YÖNTEM

3.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sikloheksilisotiyosiyonat; 4-sikloheksil-3-tiyosemikarbazit bileşğinin eldesinde kullanıldı, fenilisotiyosiyonat; 4-fenil-3-tiyosemikarbazit bileşğinin eldesinde kullanıldı, 4-benzil-3-tiyosemikarbazit; isatin-3-tiyosemikarbazonların eldesinde kullanıldı, 4-(4-klorofenil)-3-tiyosemikarbazit; isatin-3-tiyosemikarbazonların eldesinde kullanıldı, hidrazin hidrat; tiyosemikarbazitlerin eldesinde kullanıldı, isatin; isatin-3-tiyosemikarbazonların eldesinde kullanıldı, 5-floroisatin; 5-floroisatin-3-tiyosemikarbazonların eldesinde kullanıldı, 5-metoksiisatin; 5-metoksiisatin-3-tiyosemikarbazonların eldesinde kullanıldı, çinko(II)asetat.4hidrat: İsatın-3-tiyosemikarbazonların ve türevlerinin Zn kompleksi eldesinde kullanıldı, Ni(II)asetat.4hidrat; isatin-3-tiyosemikarbazonların ve türevlerinin Ni kompleksi eldesinde kullanıldı.

3.2.Kullanılan Çözücüler

Etanol: Tiyosemikarbazit, tiyosemikarbazon bileşiklerinin ve metal komplekslerinin eldesinde çözücü olarak ve saflaştırılmasında kullanıldı, etilasetat ve petroleteri; yapılan sentezlerin TLC ile kontrolünde kullanıldı, metanol; kristallendirme ve yıkama işlemleri için kullanıldı, dietileter; sentezlenen metal komplekslerinin saflaştırılmasında yıkama çözücüsü olarak kullanıldı, THF; sentezlenen bileşiklerin UV spektrumunun belirlenmesinde kullanılmıştır.

3.3.Kullanılan Cihazlar

IR Schimadzu: Sentezlenen tüm ligant ve komplekslerin önemli fonksiyonel gruplarının belirlenmesinde ve metal-azot, metal-oksijen,metal-kükürt bandlarının uzak infrared bölgesinde belirlenmesinde kullanılmıştır.

UV Schimadzu: Sentezlenen bileşiklerin özellikle komplekslerin d-d ve yük aktarım geçişlerinin belirlenmesinde kullanılmıştır.

Uv lambası: Sentezlenen organik bileşiklerin saflık kontrolünde kullanılmıştır.

Erime noktası tayin cihazı: Sentezlenen bütün bileşiklerin erime noktasını belirlemek ve saflıklarının kontrol edilmesi için kullanılmıştır .

Vakum pompası: Elde edilen hem organik hem de anorganik maddelerin süzülmesi esnasında ve düşük basınçta uçurulması gereken çözücülerin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır.

Manyetik karıştırıcı ısıtıcı: Isı ve karıştırma gereken bütün reaksiyonların kurulmasında kullanılmıştır.

Evaporatör: Çözücü yoğunlaştırmada ve uzaklaştırmada kullanılmıştır.

Gaussian G03W: Sentezlenen tüm ligant ve komplekslerin bilgisayar ortamında modellenmesinde kullanılmıştır.

3.4 Yöntem

Bütün ligant ve kompleksler Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarında sentez edildi ve bu bileşiklerin bilgisayar ortamındaki çalışmaları Gaussian 03W paket programıyla yapıldı.

Çalışılan örneklerin FTIR spektrumları, KBr disk hazırlanarak Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya laboratuvarında bulunan Shimadzu FT-IR 8201 spektrometre ile oda sıcaklığında $4000-400\text{cm}^{-1}$ aralığında kaydedildi. IR spektrometrenin resolüsyonu 4cm^{-1} dir ve scan sayısı 10 dur.

Elde edilen ligantların ve komplekslerin saflıklarını kontrol etmekte ve komplekslerdeki proton kayıplarını belirlemek amacıyla $^1\text{H-NMR}$ analizleri TÜBİTAK ATAL Enstrumental Analiz laboratuvarında BRUKER DPX-400,400 MHz yüksek performans dijital FT-NMR spektrometresinde yapıldı.

UV-görünür bölgede elektronik spektrum (200–1100 nm), Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya laboratuvarında bulunan (1 cm kuartz hücre; 0–2.5 absorbans değeri aralığında), THF çözücüsü kullanılarak UV-1601PC Shimadzu spektrofotometresinde alındı.

Elde edilen komplekslerin, kimyasal formüllerini doğrulamak amacıyla C, H, N ve S mikro analizleri [CHNS-932 (LECO)] TÜBİTAK ATAL Enstrümental analiz laboratuvarında yaptırıldı.

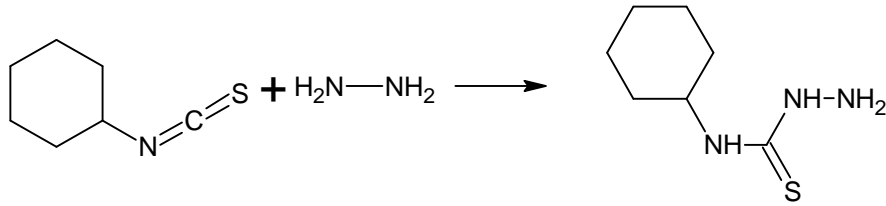
4.DENEYSEL KISIM

4.1. Tiyosemikarbazitlerin Sentezi

Eşit mol oranlarında hidrazin hidratın ve alkil-isotiyosiyonatın reaksiyonu sonucu elde edildiler.

4.1.1 4-sikloheksil-3-tiyosemikarbazitin eldesi:

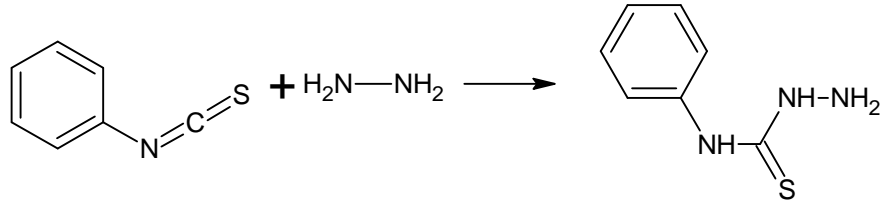
5mmol (0.705g) sikloheksilisotiyosiyonat 40 mL etanol içerisinde çözüldükten sonra buz banyosunda üzerine damla damla 5mmol (0.25) hidrazinhidratın 20mL etanol içerisindeki çözeltisi damlatılarak yaklaşık olarak 2 saat karıştırıldı. Oluşan ürün 1 gece buzdolabında bekletildikten sonra süzüldü ve tekrar etanolde kristallendirildi.(%75 verim) (e.n:130°C)



Şekil 4. 1: 4-sikloheksil-3-tiyosemikarbazit bileşiğinin sentez reaksiyonu

4.1.2 4-fenil-3-tiyosemikarbazitin eldesi:

5mmol (0.675g) fenilisotiyosiyonat 40 mL etanol içerisinde çözüldükten sonra buz banyosunda üzerine damla damla 5mmol (0.25g) hidrazin hidratın 20mL etanol içerisindeki çözeltisi damlatılarak yaklaşık olarak 2 saat karıştırıldı. Oluşan ürün 1 gece buzdolabında bekletildikten sonra süzüldü ve tekrar etanolde kristallendirildi.(%65 verim) (e.n: 139°C)



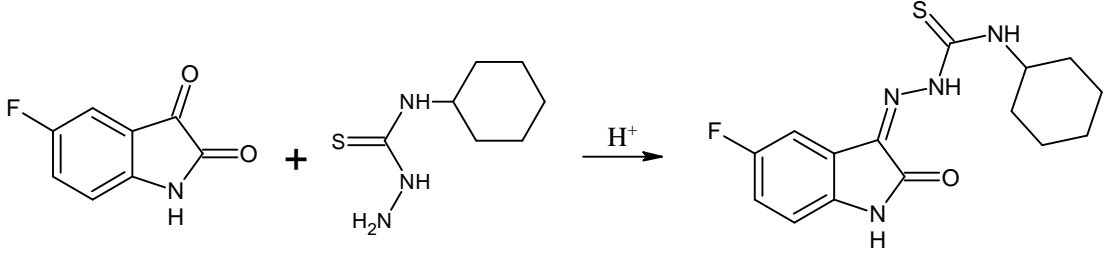
Şekil 4. 2: 4-fenil-3-tiyosemikarbazit bileşiğinin sentez reaksiyonu

4.2 İsatın-3-tiyosemikarbazonların Sentezi

Eşit mol oranlarında isatin ve tiyosemikarbazitlerin katalitik(2-3 damla) asit varlığında reaksiyonu sonucu elde edildiler

4.2.1 5-floroisatin-3-(N-sikloheksil)tiyosemikarbazonun eldesi(FIsH₂)

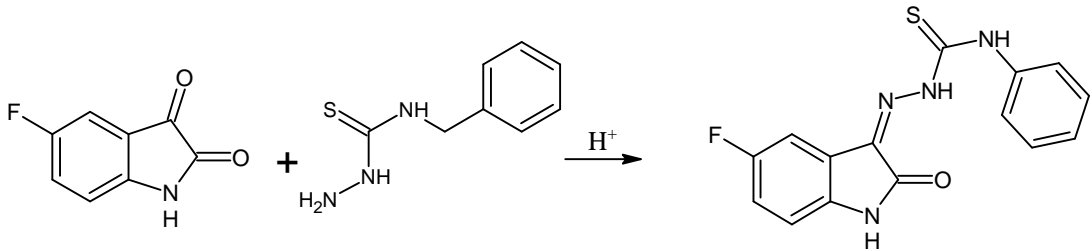
3.5mmol (0.5775g) 5-floroisatinin 20mL etanol içerisindeki çözeltisi yaklaşık 50-55°C ye kadar ısıtılarak çözüldü ve 3.5mmol (0.605g) 30mL etanol içerisindeki 4-sikloheksil-3-tiyosemikarbazit çözeltisine eklendi. 2-3 dakika geçtikten sonra 1-2 damla derişik H₂SO₄ damlatıldı. Karışım 3-6 saat arası su banyosunda refluks edildi, soğutuldu, ham ürün süzüldü ve yeniden etanolde kristallendirildi.(C₁₅H₁₇OFN₄S)(M_A=320.38g/mol) (%89verim) (e.n:249-250°C)
 IR(cm⁻¹):3362, 3282, 3221(NH), 1695(C=O), 1608(C=N), 873(C=S), ¹H-NMR(DMSO-d₆,ppm):1.15(t, 1H, siklo-C₄-H_{aks}), 1.28-1.35(m, 2H, siklo-C₃-H_{aks}), 1.42-1.51(m, 2H, siklo-C₂-H_{aks}, C₆-H_{aks}), 1.64(d, 1H, siklo-C₄-H_{ekv}), 1.77(d, 2H, siklo-C₃-H_{ekv}, C₅-H_{ekv}), 1.92(d, 2H, siklo-C₂-H_{ekv}, C₆-H_{ekv}),4.18-4.21(m, 1H, siklo-C₁-H), 6.92(dd, 1H, indol-C₇-H), 7.19(dt, 1H, indol C₆-H),7.62(dd, 1H, indol-C₄-H), 8.87(d, 1H, N₄-H), 11.21(s, 1H, indol-NH), 12.47(s, 1H, N₂-H), ¹³C-NMR(ppm):25.36(siklo-C₃, C₅), 25.57(siklo-C₄), 31.96(siklo-C₂, C₆), 54.27(siklo-C₁), 108.60(indol-C₄), 112.46(indol-C₇), 117.76(indol-C₆), 121.83(indol-C_{3a}), 131.57(indol-C_{7a}), 138.91(indol-C₃), 158.70(indol-C₅), 163.17(indol C=O), 176.17(C=S), hesaplı. %C:56.23, %H:5.35, %N:17.49, bul. %C:55.96, %H:4.81, %N:17.52)



Şekil 4. 3: 5-floroisatin-3-(N-sikloheksil)tiyosemikarbazon bileşiğinin sentez reaksiyonu

4.2.2 5-floroisatin-3-(N-fenil)tiyosemikarbazonun eldesi(FIfenilH₂)

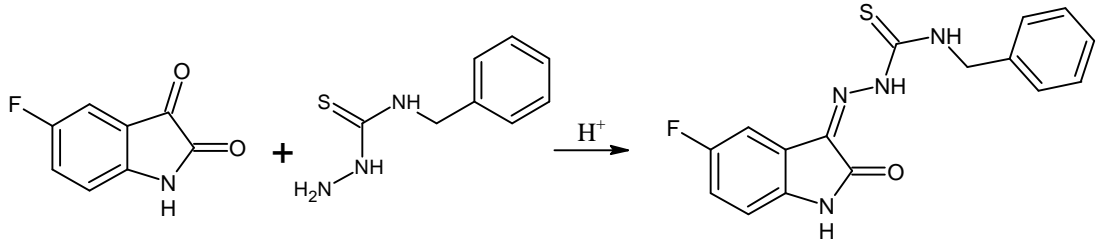
3.5mmol (0.5775g) 5-floroisatinin 20mL etanol içerisindeki çözeltisi yaklaşık 50-55°C ye kadar ısıtılarak çözüldü ve 3.5mmol (0.584g) 30mL etanol içerisindeki 4-fenil-3-tiyosemikarbazit çözeltisine eklendi. 2-3 dakika geçtikten sonra 1-2 damla derişik H₂SO₄ damlatıldı. Karışım 3-6 saat arasında su banyosu üzerinde reflüks edildi, sonra çözelti soğutuldu, ham ürün süzöldü ve yeniden etanolde kristallendirildi.(C₁₅H₁₁OFN₄S) (M_A=314.33g/mol) (%79 verim) (e.n:218°C), IR(cm⁻¹):3363, 3177(NH), 1690(C=O), 873(C=S), ¹H-NMR(DMSO-d₆, ppm):6.93(dd, 1H, indol-C₇-H), 7.20(dt, 1H, indol-C₆-H), 7.29(t, 1H, fenil-C₄-H), 7.44(t, 2H, fenil-C₃-H, C₅-H), 7.62(d, 2H, fenil-C₂-H, C₆-H), 7.65(dd, 1H, indol-C₄-H), 10.81(s, 1H, N₄-H), 11.22(s, 1H, indol-NH), 12.67(s, 1H, N₂-H), MS(m/z)(%):313(MH, 12), 178(100), 315(MH⁺, 72), 180(100), (Hesap. %C:57.31, %H:3.53, %N:17.82, Bul. %C:57.19, %H:3.16, %N:17.73)



Şekil 4. 4: 5-floroisatin-3-(N-fenil)tiyosemikarbazon bileşiğinin sentez reaksiyonu

4.2.3 5-floroisatin-3-(N-benzil)tiyosemikarbazonun eldesi(FİbenzH₂)

3.5mmol (0.5775g) isatinin 20mL etanol içerisindeki çözeltisi yaklaşık 50-55°C ye kadar ısıtılarak çözüldü ve 3.5mmol (0.633g) 30mL etanol içerisindeki 4-benzil-3-tiyosemikarbazit çözeltisine eklendi. 2-3 dakika geçtikten sonra 1-2 damla derişik H₂SO₄ damlatıldı. Karışım 3-6 saat arası su banyosu üzerinde refluks edildi, soğutuldu, oluşan kristaller etanolde yeniden kristallendirildi.(C₁₆H₁₃OFN₄S) (M_A=328.36g/mol) (%92verim) (e.n:246-247°C), IR(cm⁻¹):3363, 3240, 3178(NH), 1690(C=O), 1612(C=N), 850(C=S), ¹H-NMR(DMSO-d₆, ppm):4.90(d, 2H, benzil-CH₂), 6.93(dd, 1H, indol-C₇-H), 7.20(dt, 1H, indol-C₆-H), 7.28(t, 1H, benzil-C₄-H), 7.34-7.39(m, 4H, benil-C₂-H, C₃-H, C₅-H, C₆-H), 7.49(dd, 1H, indol-C₄-H), 9.87(t, 1H, N₄-H), 11.24(s, 1H, indol-NH), 12.57(s, 1H, N₂-H), MS(m/z)(%):327(MH⁺,100) (Hesapl. %C:58.52, %H:3.99, %N:17.06, Bul. %C:58.52, %H:3.77, %N:17.23)

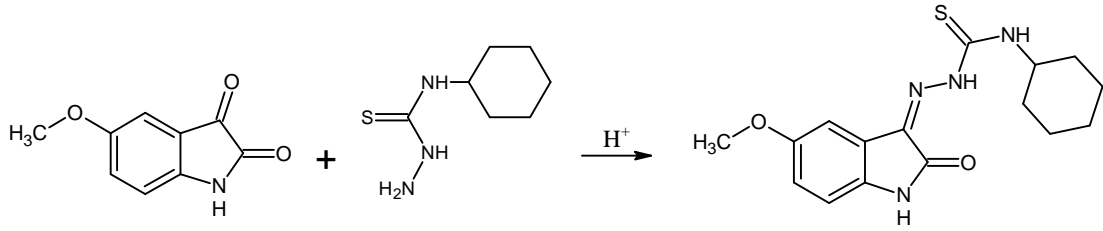


Şekil 4. 5: 5-floroisatin-3-(N-benzil)tiyosemikarbazon bileşğinin sentez reaksiyonu

4.2.4. 5-metoksiisatin-3-(N-sikloheksil)tiyosemikarbazonun eldesi(MetsikloH₂)

2mmol (0.354g) 5-metoksiisatinin 15mL etanol içerisindeki çözeltisi yaklaşık 50-55°C ye kadar ısıtılarak çözüldü ve 2mmol (0.346g) 20mL etanol içerisindeki 4-sikloheksil-3-tiyosemikarbazit çözeltisine eklendi. 2-3 dakika geçtikten sonra 1-2 damla derişik H₂SO₄ damlatıldı. Karışım 2-4 saat arası su banyosunda refluks edildi, çözelti soğutuldu, oluşan kristaller yeniden etanolde çözümlenerek kristallendirildi.(C₁₆H₂₀O₂N₄S) (M_A=332g/mol) (%83verim) (e.n:252°C), IR(cm⁻¹):3300, 3211(NH), 1695(C=O), 1602(C=N), 868(C=S), ¹H-NMR(DMSO, ppm):1.15(t, 1H, siklo-C₄-H_{aks}), 1.22-1.38(m, 2H, siklo-C₃-H_{aks}), 1.45-1.52(m, 2H, siklo-C₂-H_{aks}, C₆-H_{aks}), 1.63(d, 1H, siklo-C₄-H_{ekv}), 1.77(d, 2H, siklo-C₃-H_{ekv}, C₅-H_{ekv}), 1.92(d, 2H, siklo-C₂-H_{ekv}, C₆-H_{ekv}), 3.30(s, 3H, metoksi-CH₃), 4.12-4.18(m, 1H, siklo-C₁-H), 6.80(dd, 1H, indol-C₇-H), 6.98(dt, 1H, indol-C₆-H), 7.30(dd, 1H,

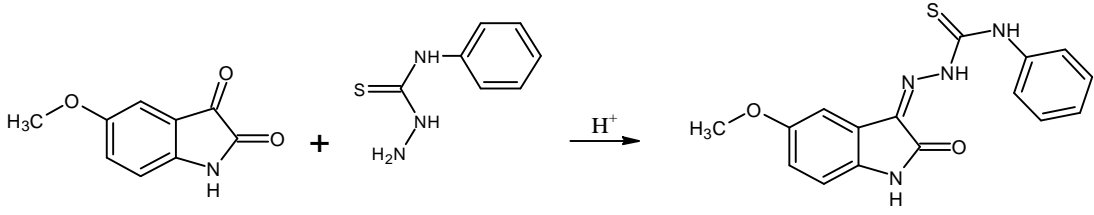
indol-C₄-H), 8.87(d, 1H, N₄-H), 11.00(s, 1H, indol-NH), 12.60(s, 1H, N₂-H), ¹³C-NMR(ppm):24.88(siklo-C₃, C₅), 25.05(siklo-C₄), 31.43(siklo-C₂, C₆), 53.81(siklo-C₁), 55.75(Metoksi-C), 106.82(indol-C₄), 111.66(indol-C₇), 116.91(indol-C₆), 120.74(indol-C_{3a}), 132.02(indol-C_{7a}), 135.93(indol-C₃), 155.28(indol-C₅), 162.75(indol-C=O), 175.78(C=S), MS(m/z)(%):333.41(MH⁺, 100), 331.40(MH⁻, 12), 175(100), (hesapl. %C:57.81, %H:6.06, %N:16.85, %S:9.64, bul. %C:57.50, %H:5.91, %N:16.77, %S:9.86)



Şekil 4. 6: 5-metoksiisatin-3-(N-sikloheksil)tiyosemikarbazon bileşiğinin sentez reaksiyonu

4.2.5. 5-metoksiisatin-3-(N-fenil)tiyosemikarbazonun eldesi(MetfenilH₂)

2mmol (0.354g) 5-metoksiisatinin 15mL etanol içerisindeki çözeltisi yaklaşık 50-55°C ye kadar ısıtılarak çözüldü ve 2mmol (0.334g) 20mL etanol içerisindeki 4-fenil-3-tiyosemikarbazit çözeltisine eklendi. 2-3 dakika geçtikten sonra 1-2 damla derişik H₂SO₄ damlatıldı. Karışım 2-4 saat arası su banyosunda refluks edildi, soğutuldu, oluşan ham ürün etanolde yeniden kristallendirildi.(C₁₆H₁₄O₂N₄S) (M_A=326g/mol) (%77verim) (e.n:242°C), IR(cm⁻¹):3306, 3240(NH), 1699(C=O), 1605(C=N), 864(C=S), ¹H-NMR(DMSO-d₆, ppm):3.30(s, 3H, metoksi-CH₃), 6.84(dd, 1H, indol-C₇-H), 6.95(dd, 1H, indol-C₆-H), 7.30(t, 1H, fenil-C₄-H), 7.41(t, 2H, fenil-C₃-H, C₅-H), 7.61(d, 2H, fenil-C₂-H, C₆-H), 7.64(dd, 1H, indol-C₄-H), 10.80(s, 1H, N₄-H), 11.20(s, 1H, indol-NH), 12.80(s, 1H, N₂-H), ¹³C-NMR(ppm):56.13(metoksi-C), 107.16(indol-C₄), 112.29(indol-C₇), 117.95, (indol-C₆), 121.20(indol-C_{3a}), 126.29(fenil-C₃, C₅), 126.65(fenil-C₂, C₆), 128.88, (fenil-C₄), 133.01(indol-C₇), 136.68(indol-C₃), 138.91(fenil-C₁), 155.82(indol-C_{7a}), 163.29(indol-C=O), 176.89(C=S), MS(m/z)(%):327.36(MH⁺, 100), 325.33(MH⁻,90), (Hesapl. %C:58.88, %H:4.32, %N:17.16, %S:9.82, Bul. %C:58.50, %H:4.27, %N:17.11, %S:9.94)

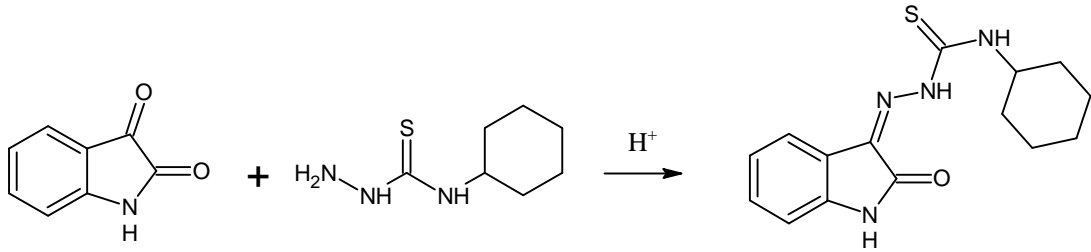


Şekil 4. 7: 5-metoksiisatin-3-(N-fenil)tiyosemikarbazon bileşiğinin sentez reaksiyonu

4.2.6. İsatın-3-(N-sikloheksil)tiyosemikarbazonun eldesi(ISTSCH₂)

3.5mmol (0.514g) isatinin 20mL etanol içerisindeki çözeltisi yaklaşık 50-55°C ye kadar ısıtılarak çözüldü ve 3.5mmol (0.605g) 30mL etanol içerisindeki 4-sikloheksil-3-tiyosemikarbazit çözeltisine eklendi. 2-3 dakika geçtikten sonra 1-2 damla derişik H₂SO₄ damlatıldı. Karışım 3-6 saat arası refluks edildi, soğutuldu, ham ürün süzöldü, etil alkol ve eterle yıkandıktan sonra desikatörde kurutuldu.

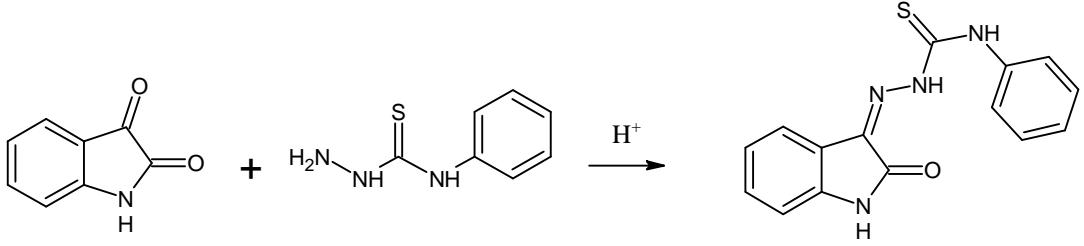
(%85verim)(e.n:221°C) (M_A=302.34g/mol) (C₁₅H₁₈ON₄S), IR(cm⁻¹):3366, 3283, 3231(NH), 1684(C=O), 1618(C=N), 864(C=S), ¹H-NMR(DMSO-d₆,ppm):1.15(t, 1H, siklo-C₄-H_{aks}), 1.22-1.40(m, 2H, siklo-C₃-H_{aks}), 1.42-1.50(m, 2H, siklo-C₂-H_{aks}, C₆-H_{aks}), 1.65(d, 1H, siklo-C₄-H_{ekv}), 1.77(d, 2H, siklo-C₃-H_{ekv}, C₅-H_{ekv}), 1.92(d, 2H, siklo-C₂-H_{ekv}, C₆-H_{ekv}), 4.14-4.20(m, 1H, siklo-C₁-H), 6.92(dd, 1H, indol-C₇-H), 7.20(dt, 1H, indol-C₆-H), 7.35(dt, 1H, indol-C₅-H), 7.70(dd, 1H, indol-C₄-H), 8.85(d, 1H, N₄-H), 11.20(s, 1H, indol-NH), 12.50(s, 1H, N₂-H), (Hesapl. %C:59.57, %H:6.00, %N:18.52, %S:10.60, Bul. %C:59.28, %H:6.07, %N:17.88, %S:10.38)



Şekil 4. 8: İsatın-3-(N-sikloheksil)tiyosemikarbazon bileşiğinin sentez reaksiyonu

4.2.7. İsatın-3-(N-fenil)tiyosemikarbazonun eldesi (ISfenilH₂)

3.5mmol (0.514g) isatinin 20mL etanol içerisindeki çözeltisi yaklaşık 50-55°C ye kadar ısıtılarak çözüldü ve 3.5mmol (0.584g) 30mL etanol içerisindeki 4-fenil-3-tiyosemikarbazit çözeltisine eklendi. 2-3 dakika geçtikten sonra 1-2 damla derişik H₂SO₄ damlatıldı. Karışım 3-6 saat arası refluks edildi, soğutuldu, ham ürün süzöldü, etanol ve eterle yıkandıktan sonra desikatörde kurutuldu. (%89verim) (C₁₅H₁₂ON₄S) (e.n:235°C) (M_A=296.35g/mol), IR(cm⁻¹):3298, 3244, 3176(NH), 1693(C=O), 1620(C=N), 863(C=S), ¹H-NMR(DMSO-d₆, ppm):6.92(dd, 1H, indol-C₇-H), 7.11(dt, 1H, indol-C₆-H), 7.26(t, 1H, fenil-C₄-H), 7.38(dt, 1H, indol-C₅-H), 7.43(t, 2H, fenil-C₃-H, C₅-H), 7.62(d, 2H, fenil-C₂-H, C₆-H), 7.78(dd, 1H, indol-C₄-H), 10.82(s, 1H, N₄-H), 11.26(s, 1H, indol-NH), 12.80(s, 1H, N₂-H), (Hesapl. %C:60.79, %H:4.08, %N:18.90, %S:10.82, Bul. %C:60.13, %H:4.07, %N:18.68, %S:10.9)

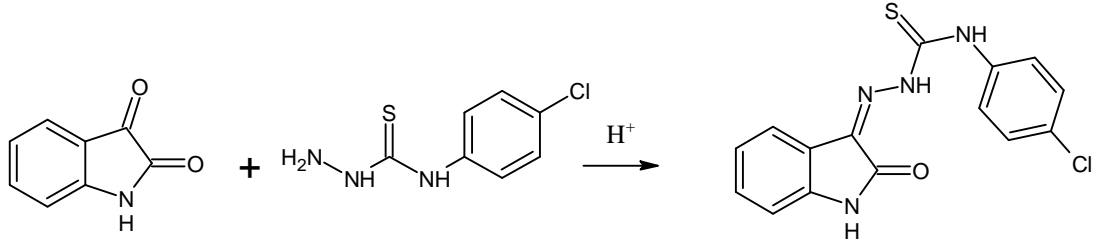


Şekil 4. 9: İsatın-3-(N-fenil)tiyosemikarbazon bileşğinin sentez reaksiyonu

4.2.8. İsatın-3-(N-klorofenil)tiyosemikarbazonun eldesi (ISıfkH₂)

3.5mmol (0.514g) isatinin 20mL etanol içerisindeki çözeltisi yaklaşık 50-55°C ye kadar ısıtılarak çözüldü ve 3.5mmol (0.7017g) 30mL etanol içerisindeki 4-(4-klorofenil)-3-tiyosemikarbazit çözeltisine eklendi. 2-3 dakika geçtikten sonra 1-2 damla derişik H₂SO₄ damlatıldı. Karışım 3-6 saat arası refluks edildi, soğutuldu, ham ürün süzöldü, etil alkol ve eterle yıkandıktan sonra desikatörde kurutuldu.

(%77verim)(C₁₅H₁₁OCIN₄S)(e.n:226°C)(M_A=330.84g/mol), IR(cm⁻¹):3309, 3184(NH), 1693(C=O), 1622(C=N), 864(C=S), ¹H-NMR(DMSO-d₆,ppm): 6.92(dd, 1H, indol-C₇-H), 7.13(dt, 1H, indol-C₆-H), 7.38(dt, 1H, indol-C₅-H), 7.48(t, 2H, fenil-C₃-H, C₅-H), 7.67(d, 2H, fenil-C₂-H, C₆-H), 7.77(dd, 1H, indol-C₄-H), 10.85(s, 1H, N₄-H), 11.27(s, 1H, indol-NH), 12.84(s, 1H, N₂-H), (Hesapl. %C:54.46, %H:3.34, %N:16.88, %S:9.66, Bul. %C:54.52, %H:3.42, %N:16.67, %S:10.55)

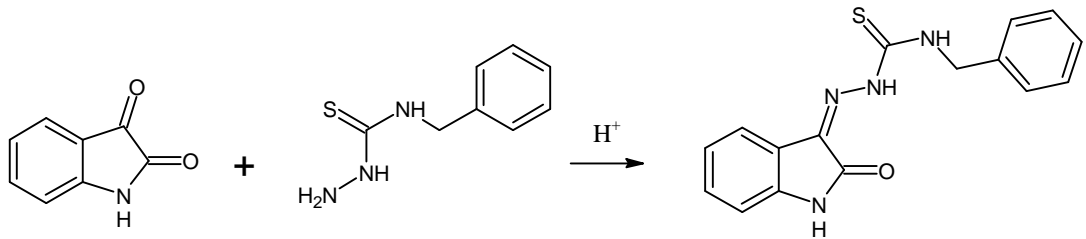


Şekil 4. 10: İsatın-3-(N-4(4-klorofenil))tiyosemikarbazon bileşiğinin sentez reaksiyonu

4.2.9. İsatın-3-(N-benzil)tiyosemikarbazonun eldesi (ISbenzH₂)

3.5mmol isatinin (0.514g) 20mL etanol içerisindeki çözeltisi yaklaşık 50-55°C ye kadar ısıtılarak çözüldü ve 3.5mmol (0.633g) 30mL etanol içerisindeki 4-benzil-3-tiyosemikarbazit çözeltisine eklendi. 2-3 dakika geçtikten sonra 1-2 damla derişik H₂SO₄ damlatıldı. Karışım 3-6 saat arası su banyosunda refluks edildi, soğutuldu, ham ürün süzöldü, etil alkol ve eterde yıkandıktan sonra desikatörde kurutuldu.

(%74 verim) (C₁₆H₁₄ON₄S) (e.n:218°C) (M_A=310.38g/mol), IR(cm⁻¹):3365, 3242(NH), 1693(C=O), 1620(C=N), 862(C=S), ¹H-NMR(DMSO-d₆,ppm):4.86(d, 2H, benzil-CH₂), 6.91(dd, 1H, indol-C₇-H), 7.05(dt, 1H, indol-C₆-H), 7.25(t, 1H, benzil-C₄-H), 7.31(dt, 1H, indol-C₅-H) 7.32-7.36(m, 4H, benzil-C₂-H, C₃-H, C₅-H, C₆-H), 7.63(dd, 1H, indol-C₄-H), 9.77(t, 1H, N₄-H), 11.18(s, 1H, indol-NH), 12.64(s, 1H, N₂-H), (Hesapl. %C:61.91, %H:4.46, %N:17.70, %S:10.13, Bul. %C:61.64, %H:4.40, %N:17.84, %S:10.82)



Şekil 4. 11: İsatın-3-(N-benzil)tiyosemikarbazon bileşiğinin sentez reaksiyonu

4.3 İsatın-3-tiyosemikarbazonların Metal Komplekslerinin Sentezi

Metal tuzlarının sentezlenen ligantlarla belirli oranlarda reaksiyona girmesiyle elde edildiler.

4.3.1 Bis(5-floroisatin-3-(N-sikloheksil)tiyosemikarbazonato)çinko(II) eldesi

1mmol (0.32g) FlsH_2 20mL etanolde 50-55°C ye kadar ısıtılarak çözüldü ve üzerine 0.5mmol (0.1097g) çinko(II)asetat.2 hidratın 10mL etanoldeki çözeltisi damla damla eklendi ve 6-9 saat su banyosunda refluks edildi. Ürün reaksiyon ortamında çöktü ve mat sarı renkli katı önce süzüldü, sora etanol ve eterle yıkandı ve ürün desikatörde kurutuldu(%90verim) (e.n:290°C), IR(cm^{-1}): 1695(C=O), 1583(C=N), 816(C=S) (hesp: %C:49.46, %H:4.61, %N:15.53, %S:8.89, bul. :%C:49.74, %H:4.62, %N:14.95, %S:8.94)

4.3.2 Bis(5-floroisatin-3-(N-sikloheksil)tiyosemikarbazonato)nikel(II) eldesi

1mmol (0.32g) FlsH_2 20mL etanolde 50-55°C ye kadar ısıtılarak çözüldü ve üzerine 0.5mmol (0.124g) nikel(II)asetat.4 hidratın 10mL etanoldeki çözeltisi damla damla eklendi,2 saat su banyosunda refluks edildi ve 2 gün boyunca karıştırıldı.Ürün reaksiyon ortamında çöktü ve kahverengi katı önce süzüldü,sora etanol ve eterle yıkandı ve desikatörde kurutuldu(%90verim) (e.n:273°C), IR: 1664(C=O), 1576(C=N), 819(C=S), (hesp: %C:50.36, %H:4.76, %N:15.68, %S:8.97, bul.: %C:50.54, %H:4.68, %N:15.44, %S:8.99)

4.3.3 Bis(5-floroisatin-3-(N-fenil)tiyosemikarbazonato)çinko(II) eldesi

1mmol (0.314g) FifenilH_2 20mL etanolde 50-55°C ye kadar ısıtılarak çözüldü ve üzerine 0.5mmol (0.1097g) çinko(II)asetat.2 hidratın 10mL etanoldeki çözeltisi damla damla eklendi ve 6-9 saat su banyosunda refluks edildi. Ürün reaksiyon ortamında çöktü ve koyu turuncu renkli katı önce süzüldü, sora etanol ve eterle yıkandı ve ürün desikatörde kurutuldu(%92verim) (e.n:311°C), IR(cm^{-1}): 1693(C=O), 1593(C=N), 817(C=S), $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 ,ppm):6.99-7.69(aromatik C-H), 10.33(s, NH), 11.49(s, indol-NH), (hesp: %C:52.06, %H:2.91, %N:16.19, %S:9.26, bul. :%C:52.34, %H:3.24, %N:16.44 ,%S:9.57)

4.3.4 Bis(5-floroisatin-3-(N-fenil)tiyosemikarbazonato)nikel(II) eldesi

1mmol (0.314g) FifenilH_2 20mL etanolde 50-55°C ye kadar ısıtılarak çözüldü ve üzerine 0.5mmol (0.125g) nikel(II)asetat.4 hidratın 10mL etanoldeki çözeltisi damla

damla eklendi, 2 saat su banyosunda refluks edildi ve 2 gün boyunca karıştırıldı. Ürün reaksiyon ortamında çöktü ve koyu kahverengi katı önce süzüldü, sora etanol ve eterle yıkandı ve ürün desikatörde kurutuldu(%85verim) (e.n:278°C), IR(cm⁻¹): 1666(C=O), 1593(C=N), 820(C=S), (hesp: %C:51.22, %H:3.15, %N:15.93, %S:9.11, bul.: %C:50.68, %H:3.14, %N:15.89, %S:9.19)

4.3.5 Bis(5-floroisatin-3-(N-benzil)tiyosemikarbazonato)çinko(II)eldesi

1mmol (0.328g) FİbenzH₂ 20mL etanolde 50-55°C ye kadar ısıtılarak çözüldü ve üzerine 0.5mmol (0.1097g) çinko(II)asetat.2 hidratın 10mL etanoldeki çözeltisi damla damla eklendi ve 6-9 saat su banyosunda refluks edildi. Ürün reaksiyon ortamında çöktü ve koyu sarı renkli katı önce süzüldü, sonra etanol ve eterle yıkandı ve ürün desikatörde kurutuldu(%90verim)(e.n:320°C), ¹H-NMR(DMSO-d₆,ppm):4.55(d, benzil-CH₂), 7.0-8.1(aromatik C-H), 9.34(t, NH), 10.77(s, indol-NH), IR(cm⁻¹): 1685(C=O), 1585(C=N), 814(C=S), (hesp: %C:53.37, %H:3.36, %N:15.56, %S:8.90, bul.: %C:52.86, %H:3.46, %N:15.36, %S:8.75)

4.3.6 Bis(5-metoksiisatin-3-(N-sikloheksil)tiyosemikarbazonato)çinko(II) eldesi

0.8mmol (0.265g) MetsikloH₂ 20mL etanolde 50-55°C ye kadar ısıtılarak çözüldü ve üzerine 0.4mmol (0.098g) çinko(II)asetat.2 hidratın 10mL etanoldeki çözeltisi damla damla eklendi ve 6-9 saat su banyosunda refluks edildi. Ürün reaksiyon ortamında çöktü ve koyu turuncu renkli katı önce süzüldü, sonra etanol ve eterle yıkandı ve ürün desikatörde kurutuldu(%80verim) (e.n:320°C), ¹H-NMR(DMSO-d₆,ppm):1-2(sikloheksil C-H), 3.35(s, CH₃-metoksi), 4.15(m, sikloheksil C-H), 6.8-7.9(aromatik C-H), 8.92(d, NH), 10.65(s,indol-NH), IR(cm⁻¹): 1690(C=O), 1587(C=N), 816(C=S), (hesp: %C:51.50, %H:5.40, %N:15.01, %S:8.59, bul.: %C:51.59, %H:5.20, %N:14.81, %S:8.92)

4.3.7 Bis(5-metoksiisatin-3-(N-sikloheksil)tiyosemikarbazonato)nikel(II) eldesi

0.8mmol (0.265g) MetsikloH₂ 20mL etanolde 50-55°C ye kadar ısıtılarak çözüldü ve üzerine 0.4mmol (0.099g) nikel(II)asetat.4 hidratın 10mL etanoldeki çözeltisi damla damla eklendi, 2 saat su banyosunda refluks edildi ve 2 gün boyunca karıştırıldı. Ürün reaksiyon ortamında çöktü ve açık koyu kahverengi renkli katı önce süzüldü, sora etanol ve eterle yıkandı ve ürün desikatörde kurutuldu.

(%72 verim) (e.n:300°C), IR(cm⁻¹): 1661(C=O), 1579(C=N), 817(C=S), (hesp: %C:51.97, %H:5.45, %N:15.15, %S:8.67, bul.: %C:51.43, %H:5.30, %N:14.53, %S:8.21)

4.3.8 Bis(5-metoksiisatin-3-(N-fenil)tiyosemikarbazonato)çinko(II) eldesi

0.8mmol (0.261g) MetfenilH₂ 20mL etanolde 50-55°C ye kadar ısıtılarak çözüldü ve üzerine 0.4mmol (0.098g) çinko(II)asetat.2 hidratın 10mL etanoldeki çözeltisi damla damla eklendi ve 6-9 saat su banyosunda refluks edildi. Ürün reaksiyon ortamında çöktü ve kiremit renkli katı önce süzüldü, sora etanol ve eterle yıkandı ve ürün desikatörde kurutuldu.(%64 verim) (e.n:320°C), ¹H-NMR(DMSO-d₆, ppm):3.35(s, CH₃-metoksi), 6.91-7.72(aromatik C-H), 10.76(s, NH), 11.04(s, indol-NH), IR(cm⁻¹): 1697(C=O), 1589(C=N), 817(C=S), (hesp:%C:53.67,%H:3.66,%N:15.64,%S:8.95, bul.:%C:53.64, %H:3.65, %N:15.67, %S:9.08)

4.3.9 Bis(5-metoksiisatin-3-(N-fenil)tiyosemikarbazonato)nikel(II) eldesi

0.8mmol (0.26g) MetfenilH₂ 20mL etanolde 50-55°C ye kadar ısıtılarak çözüldü ve üzerine 0.4mmol (0.099g) nikel(II)asetat.4 hidratın 10mL etanoldeki çözeltisi damla damla eklendi, 2 saat su banyosunda refluks edildi ve 2 gün boyunca karıştırıldı. Ürün reaksiyon ortamında çöktü ve kahverengi-eflatun katı önce süzüldü, sora etanol ve eterle yıkandı ve ürün desikatörde kurutuldu(%90verim) (e.n:300°C) IR(cm⁻¹): 1670(C=O), 1589(C=N), 818(C=S), (hesp: %C:54.17, %H:3.69, %N:15.79, %S:9.04, bul.: %C:54.00, %H:3.73, %N:15.71, %S:9.07)

4.3.10 Bis(isatin-3-(N-sikloheksil)tiyosemikarbazonato)çinko(II) eldesi

1 mmol (0.302g) ISTSCH₂ 20mL etanolde 50-55°C ye kadar ısıtılarak çözüldü ve üzerine 0.5mmol (0.1097g) çinko(II)asetat.2 hidratın 10mL etanoldeki çözeltisi damla damla eklendi ve 6-9 saat refluks edildi. Ürün reaksiyon ortamında çöktü ve sarı renkli katı önce süzüldü, sora etanol ve eterle yıkandı ve ürün desikatörde kurutuldu(%80 verim) (e.n:288-290°C), ¹H-NMR(DMSO-d₆,ppm):1-2(sikloheksil C-

H), 4.11(m, siklohekzil C-H), 6.90-8.3(aromatik C-H), 8.95(d, NH), 10.80(s, indol-NH), IR(cm^{-1}):1688(C=O), 1595(C=N), 819(C=S), (hesp: %C:53.92, %H:5.128, %N:16.77, %S:9.60, bul.: %C:53.49, %H:5.644, %N:16.06, %S:9.58)

4.3.11 Bis(İsatin-3-(N-siklohekzil)tiyosemikarbazonato)nikel(II) eldesi

1 mmol (0.302g) ISTSCH₂ 20mL etanolde 50-55°C ye kadar ısıtılarak çözüldü ve üzerine 0.5mmol (0.125g) nikel(II)asetat.4 hidratın 10mL etanoldeki çözeltisi damla damla eklendi, 2 saat refluks edildi ve 2 gün boyunca karıştırıldı. Ürün reaksiyon ortamında çöktü ve kahverengi katı önce süzüldü, sora etanol ve eterle yıkandı ve ürün desikatörde kurutuldu.(%90 verim)(e.n:265°C), IR(cm^{-1}): 1664(C=O), 1595(C=N), 823(C=S), (hesp: %C:53.47, %H:5.18, %N:16.54, %S:9.69, bul.: %C:52.99, %H:5.17, %N:16.14, %S:9.37)

4.3.12. Bis(isatin-3-(N-fenil)tiyosemikarbazonato)çinko(II) eldesi

1 mmol (0.296) ISfenilH₂ 20mL etanolde 50-55°C ye kadar ısıtılarak çözüldü ve üzerine 0.5mmol (0.1097g) çinko(II)asetat.2 hidratın 10mL etanoldeki çözeltisi damla damla eklendi ve 6-9 saat refluks edildi. Ürün reaksiyon ortamında çöktü ve koyu turuncu renkli katı önce süzüldü, sora etanol ve eterle yıkandı ve ürün desikatörde kurutuldu.(%90verim)(e.n:310°C), ¹H-NMR(DMSO-d₆,ppm): 7.01-8.11(aromatik C-H), 10.68(s, NH), 11.01(s, indol-NH), IR(cm^{-1}): 1703(C=O), 1595(C=N), 802(C=S), (hesp: %C:54.92, %H:3.38, %N:17.08, %S:9.77, bul.: %C:54.52, %H:3.31, %N:16.91, %S:10.10)

4.3.13 Bis(İsatin-3-(N-fenil)tiyosemikarbazonato)nikel(II) eldesi

1 mmol (0.296g) ISfenilH₂ 20mL etanolde 50-55°C ye kadar ısıtılarak çözüldü ve üzerine 0.5mmol (0.124g) nikel(II)asetat.4 hidratın 10mL etanoldeki çözeltisi damla damla eklendi, 2 saat su banyosunda refluks edildi ve 2 gün boyunca karıştırıldı. Ürün reaksiyon ortamında çöktü ve koyu kahverengi katı önce süzüldü, sora etanol ve eterle yıkandı ve ürün desikatörde kurutuldu.(%81verim) (e.n:296°C), IR(cm^{-1}): 1660(C=O), 1595(C=N), 802(C=S), (hesp: %C:52.48, %H:3.41, %N:16.25, %S:9.87, bul.: %C:52.79, %H:3.60, %N:16.24, %S:9.33)

4.3.14 Bis(isatin-3-(N-benzil)tiyosemikarbazonato)çinko(II) eldesi

1mmol(0.31g) ISbenzH₂ 20mL etanolde 50-55°C ye kadar ısıtılarak çözüldü ve üzerine 0.5mmol(0.1097g) çinko(II)asetat.2 hidratın 10mL etanoldeki çözeltisi damla damla eklendi ve 6-9 saat su banyosunda refluks edildi. Ürün reaksiyon ortamında çöktü ve sarı renkli katı önce süzüldü, sora etanol ve eterle yıkandı ve ürün desikatörde kurutuldu.(%79 verim)(e.n:318°C), ¹H-NMR(DMSO-d₆,ppm):4.80(d, benzil-CH₂), 6.95-7.40(aromatik C-H), 9.45(t, NH), 10.81(s, indol-NH), IR(cm⁻¹): 1690(C=O), 1599(C=N), 814(C=S), (hesp: %C:56.18, %H:3.83, %N:16.38, %S:9.37, bul.: %C:55.72, %H:3.79, %N:16.24, %S:9.58)

4.3.15 Bis(İsatin-3-(N-benzil)tiyosemikarbazonato)nikel(II) eldesi

1 mmol ISbenzH₂(0.31g) 20mL etanolde 50-55°C ye kadar ısıtılarak çözüldü ve üzerine 0.5mmol(0.124g) nikel(II)asetat.4 hidratın 10mL etanoldeki çözeltisi damla damla eklendi, 2 saat su banyosunda refluks edildi ve 2 gün boyunca karıştırıldı. Ürün reaksiyon ortamında çöktü ve açık kahverengi katı önce süzüldü, sora etanol ve eterle yıkandı ve ürün desikatörde kurutuldu(%84 verim)(e.n:265-267°C) IR(cm⁻¹): 1659(C=O), 1595(C=N), 818(C=S), (hesp: %C:56.73, %H:3.86, %N:16.54, %S:9.46, bul.: %C:56.35, %H:3.84, %N:16.40, %S:9.60)

4.3.16 Bis(isatin-3-(N-4-(klorofenil))tiyosemikarbazonato)çinko(II) eldesi

1 mmol ISıfkh₂(0.331g) 20mL etanolde 50-55°C ye kadar ısıtılarak çözüldü ve üzerine 0.5mmol(0.1097g) çinko(II)asetat.2 hidratın 10mL etanoldeki çözeltisi damla damla eklendi ve 6-9 saat su banyosunda refluks edildi. Ürün reaksiyon ortamında çöktü ve koyu turuncu renkli katı önce süzüldü, sora etanol ve eterle yıkandı ve ürün desikatörde kurutuldu(%82verim)(e.n:321°C), ¹H-NMR(DMSO-d₆, ppm):7.03-8.08(aromatik C-H), 10.73(s, NH), 11.06(s, indol-NH), IR(cm⁻¹): 1695(C=O), 1600(C=N), 816(C=S), (hesp: %C:48.69, %H:2.78, %N:15.45, %S:8.84, bul.: %C:48.43, %H:3.03, %N:14.96, %S:8.81)

4.3.17 Bis(İsatin-3-(N-4-(klorofenil))tiyosemikarbazonato)nikel(II) eldesi

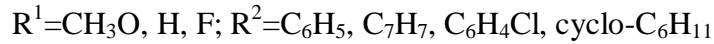
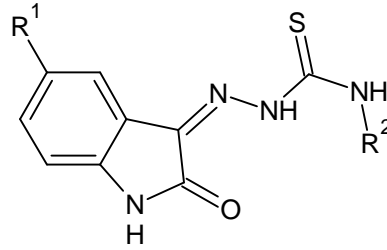
1 mmol İSıf H_2 (0.331g) 20mL etanolde 50-55°C ye kadar ısıtılarak çözüldü ve üzerine 0.5mmol(0.124g) nikel(II)asetat.4 hidratın 10mL etanoldeki çözeltisi damla damla eklendi, 2 saat su banyosunda refluks edildi ve 2 gün boyunca karıştırıldı. Ürün reaksiyon ortamında çöktü ve koyu kahverengi katı önce süzüldü, sora etanol ve eterle yıkandı ve ürün desikatörde kurutuldu(%70verim)(e.n:265-267°C)

IR(cm^{-1}): 1672 (C=O), 1595 (C=N), 817(C=S), (hesp: %C:51.16, %H:2.80, %N:15.59, %S:8.92, bul.: %C:51.37, %H:3.08, %N:15.71, %S:8.63)

Sentezlenen ligantların ^1H -NMR spektrumlarında ve ^{13}C -NMR spektrumlarında yapılan atom numaralandırmaları [3] nolu makaleden alıntı yapılmıştır.

5.BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada 9 farklı isatin-3-tiyosemikarbazon ve bu 9 farklı ligantın Zn(II) ve Ni(II) kompleksleri sentezlenip bu ligantların ve komplekslerin UV, ¹H-NMR ve elementel analiz gibi spektroskopik yöntemlerle karakterizasyonu yapıldı. Bunun yanı sıra sentezlenen ligant ve komplekslerin IR spektrumunun karşılaştırılması ve en son olarak ta bu bileşiklerin bilgisayar ortamında modellenmesi yapıldı ve teorik IR datalarıyla deneysel IR dataları karşılaştırıldı.



Şekil 5. 1: Yeni sentezlenen farklı 9 tiyosemikarbazonun genel yapısı

Sentez edilen ligantlar öncelikle karakterize edildi, bu karakterizasyon yapılırken ¹H-NMR, ¹³C-NMR, elementel analiz gibi spektroskopik yöntemlere başvuruldu ve elde edilen analiz sonuçları bu ligantların saf bir şekilde elde edildiğini ve yapılarının doğruluğunu gösterdi. Ligantların analizi yapıldıktan sonra bu ligantların Zn ve Ni kompleksleri sentezlendi ve benzer şekilde elde edilen komplekslerinde IR, UV, ¹H-NMR ve elementel analiz yöntemleriyle yapılarının doğruluğu kanıtlandı. Ayrıca çinko(II) komplekslerinde ligantın 2 dişli ve (C=N), (C=S) grupları üzerinden, nikel(II) komplekslerinde ise bu koordinasyona (C=O) grubunun da katılarak ligantın 3 dişli davrandığı IR sonuçlarıyla desteklendi. Şimdi sırasıyla önce deneysel sonuçların yorumlanmasına sonra da bilgisayar ortamında yapılan modellemelerin ve bulunan değerlerin yorumlanmasını inceleyelim.

5.1 Deneysel Değerlerin Yorumlanması

5.1.1. IR değerlerinin yorumlanması

İsatin-3-tiyosemikarbazon ligantlarının IR spektrumlarıyla ilgili çalışmalara incelendiğinde iyi bir kompleksleştirici olarak düşünülen bu ligantların 3 ana fonksiyonel grup üzerinden metal atomuna koordine olduğu ve bu grupların (C=O), (C=N) ve (C=S) olduğu bilinmektedir[12,14].

Bu 3 fonksiyonel grubun IR verileri;(C=O) için 1678-1700 cm^{-1} aralığında, (C=N) için 1625-1575 cm^{-1} ve (C=S) grubu içinde 868-792 cm^{-1} aralığındadır[3,11,12,14].

Sentezlenen ISTSCH₂, ISıfkh₂, ISbenzH₂, ISfenilH₂, FIsH₂, FİbenzH₂, FİfenilH₂, MetsikloH₂ ve MetfenilH₂ ligantları için Tablo 5.1 den görüldüğü gibi isatin birimindeki karbonil grubunun frekansının daha önceki çalışmalarda belirtilen frekans aralıklarıyla uyum içindedir.

Çinko(II) komplekslerinde koordinasyonunu 4 lü olduğu yani metal atomuna ligantın imin azotu ve tiyo kükürtü üzerinden koordine olduğunu çinko(II) komplekslerinin IR değerleri incelenerek yorumlanabilir.

ISTSCH₂ bileşiğinin IR spektrumunda 1684, 1618 ve 864 cm^{-1} deki datalar sırasıyla (C=O), (C=N) ve (C=S) titreşim bantlarının değerleridir. ISTSCH₂ bileşiğinin çinko kompleksinde bu gruplardan 2 sinde negatif bir düşüş gözlenmektedir. Ligantta 1684 te gözlenen (C=O) bandı, çinko kompleksinde 1688 cm^{-1} olarak işaretlenmiştir. Metal atomuna koordinasyon olduğu zaman metal atomu bağ üzerindeki elektronları kendi üzerine çekeceğinden çift bağlı fonksiyonel grupların π bağı dediğimiz bağında zayıflama olacaktır, bu zayıflama o bandın daha az bir enerjide titreşmesine dolayısıyla dalga sayısında negatif bir düşüşe neden olacaktır. Buna dayanarak karbonil bandında negatif bir düşüşün görülmediği açıkça ortadadır. Buda ISTSCH₂ ligantının çinko(II) kompleksinde metal atomuna koordinasyonda karbonil grubunun aktif olmadığını göstermektedir.

Ligantta 1618 cm^{-1} olarak işaretlenen bant komplekste 1595 cm^{-1} de işaretlenen (C=N) bandıdır ve görüldüğü gibi yaklaşık 23 cm^{-1} lik bir negatif düşüş vardır. Benzer şekilde ligantta 864 cm^{-1} de işaretlenen (C=S) bandı komplekste 823 cm^{-1} de işaretlenmiştir. Burada da yaklaşık 41 cm^{-1} lik bir negatif kayma görülmektedir. IR spektrumu sadece bağlanmanın olduğu fonksiyonel gruplardaki değişimi göstermez,

ayrıca oluşan yeni metal-N, metal-S ve metal-O bandlarını da uzak infrared bölgesinde gösterir. Farklı isatin-3-tiyosemikarbazonların komplekslerinin IR çalışmalarında uzak infrared bölgesinde metal-N bağlarının $430-400\text{ cm}^{-1}$ [11], metal-S bağlarının 320 cm^{-1} civarlarında [9], metal-O bağlarının da $345-410\text{ cm}^{-1}$ aralığında olduğu literatürde verilmiştir. ISTSCH_2 bileşiğinin çinko kompleksinin spektrumuna bakıldığında uzak infrared bölgesinde 318 cm^{-1} ve 422 cm^{-1} de 2 yeni pik gözlenmiştir. Bu piklerde sırasıyla (M-S) ve (M-N) bantları olarak düşünülmüştür.

ISTSCH_2 ligantının Ni(II) kompleksinin IR verilerine baktığımızda daha evvelde bahsettiğimiz gibi koordinasyona karbonil grubundaki oksijende katılmaktadır. Çinko kompleksinde negatif bir düşüş göstermeyen karbonil bandı nikel(II) kompleksinde 1664 cm^{-1} e yani yaklaşık 20 cm^{-1} lik bir negatif düşüş gösterdiğini görmekteyiz. Buda bağlanmanın karbonil oksijeni üzerinden olduğunun bir kanıtıdır. Uzak infrared bölgesinde yeni gözlenen 374 cm^{-1} deki pikte bu görüşümüzün doğruluğunu kanıtlamaktadır.

Diğer sentez edilmiş ligant ve komplekslerin hem çinko(II) hem de nikel(II) komplekslerini incelersek benzer IR değerlerinin ortaya çıktığını görmekteyiz.

ISfkh_2 ligantında 1693 cm^{-1} de işaretlenen (C=O) titreşimi, çinko(II) kompleksinde 1695 , nikel(II) kompleksinde 1672 cm^{-1} de işaretlendi. (C=N) bandı ligantta 1622 cm^{-1} de, çinko kompleksinde 1600 cm^{-1} , nikel kompleksinde 1595 cm^{-1} ve (C=S) bandı da ligantta 864 cm^{-1} de işaretlenirken, çinko kompleksinde 816 cm^{-1} , nikel kompleksinde 817 cm^{-1} olarak işaretlenmiştir. Aynı zamanda uzak infrared bölgesinde çinko kompleksinde 430 ve 329 cm^{-1} de, nikel kompleksinde 434 , 324 ve 352 cm^{-1} de sırasıyla (M-N), (M-S) ve (M-O) bantları işaretlenmiştir

Benzer şekilde sentezlenen diğer ligantların ve komplekslerinin (C=O), (C=N), (C=S), (M-N), (M-O) ve (M-S) IR dataları Tablo 5.1 de verilmiştir.

Bunun yanı sıra Zn komplekslerinde tiyo-tiyol tautomerisinden kaynaklanan yeni bir (C=N) bandı sözkonusudur. Bu band bütün çinko komplekslerinde gözlenmiştir. Bu bandın varlığında bize koordinasyonun kükürt atomu üzerinden ve tiyol grubundan bağlandığının bir kanıtıdır.

ISTSC-Zn kompleksinde bu band 1612 cm^{-1} de, Metsiklo-Zn de 1620 cm^{-1} de, ISıfk-Zn de 1614 cm^{-1} te, ISbenz-Zn de 1612 cm^{-1} de, ISfenil-Zn de 1612 cm^{-1} de, Metfenil-Zn de 1630 cm^{-1} da işaretlenmiştir

Tablo 5. 1: Sentezlenen 9 ligant ve onların çinko(II) ve nikel(II) komplekslerinin (C=O), (C=N), (C=S), (M-N), (M-O) ve (M-S) bantlarının IR verileri

Bileşik	$\nu(C=O)$	$\nu(C=N)$	$\nu(C=S)$	$\nu(M-N)$	$\nu(M-O)$	$\nu(M-S)$
ISTSCH ₂	1684	1618	864	-	-	-
[Zn(HISTSC) ₂]	1688	1595	819	422	-	318
[Ni(HISTSC) ₂]	1664	1595	823	420	374	316
ISıfkH ₂	1693	1622	864	-	-	-
[Zn(HISıfk) ₂]	1695	1600	816	430	-	329
[Ni(HISıfk) ₂]	1672	1595	817	434	352	324
ISbenzH ₂	1693	1620	862	-	-	-
[Zn(HISbenz) ₂]	1690	1599	814	420	-	333
[Ni(HISbenz) ₂]	1659	1595	818	424	345	329
ISfenilH ₂	1693	1620	863	-	-	-
[Zn(HISfenil) ₂]	1703	1595	802	434	-	325
[Ni(HISfenil) ₂]	1660	1595	802	420	346	327
FısH ₂	1695	1608	873	-	-	-
[Zn(HFıs) ₂]	1695	1583	816	422	-	326
[Ni(HFıs) ₂]	1664	1576	819	430	341	325
FİfenilH ₂	1691	1595	873	-	-	-
[Zn(HFİfenil) ₂]	1693	1593	820	418	-	328
[Ni(HFİfenil) ₂]	1666	1593	818	414	376	
MetsikloH ₂	1695	1602	868	-	-	-
[Zn(HMetsiklo) ₂]	1690	1587	816	422	-	320
[Ni(HMetsiklo) ₂]	1661	1579	817	428	341	326
MetfenilH ₂	1699	1605	864	-	-	-
[Zn(HMetfenil) ₂]	1697	1589	817	434	-	321
[Ni(HMetfenil) ₂]	1670	1589	818	430	343	325
FİbenzH ₂	1690	1612	877	-	-	-
[Zn(HFİbenz) ₂]	1685	1585	814	424	-	320

5.1.2. UV sonuçlarının değerlendirilmesi

Koordinasyon esnasında bazı yük-aktarım geçişleri yada d-d geçişleri olabileceğinden komplekslerin UV-visible spektrumları önem kazanmaktadır.

Tablo 5. 2: Sentezlenen 9 ligantın UV-visible spektrum değerleri(nm)

Bileşik	1	2	3	4	5	6	7
IStscH ₂	250	268	278	288	296	364	373
ISfenilH ₂	258	-	-	-	-	364	370
ISıfkH ₂	250	260	-	-	302	-	370
ISbenzH ₂	252	268	278	288	296	364	372
FısH ₂	244	-	282	288	296	-	370
FIbenzH ₂	250	254	282	-	-	364	374
FIfenilH ₂	-	260	-	-	302	366	-
MetsikloH ₂	244	-	-	292	-	364	372
MetfenilH ₂	-	259	-	290	-	364	382

Tablo 5. 3: Sentezlenen 9 Zn(II) kompleksinin UV-visible spektrum değerleri(nm)

bileşik	1	2	3	4	5	6	7
IStsc-Zn	-	254	268	290	296	364	434
ISfenil-Zn	250	-	258	-	302	308	444
ISıfk-Zn	-	-	260	-	300	312	444
ISbenz-Zn	-	254	268	288	296	360	434
Fıs-Zn	250	254	-	294	300	-	440
FIbenz-Zn	250	254	-	282	-	365	440
FIfenil-Zn	-	-	256	-	300	-	450
Metsiklo-Zn	-	-	258	282	300	-	412
Metfenil-Zn	-	-	258	-	-	380	420

Tablo 5.3 ye baktığımızda Zn(II) komplekslerinin hepsinde liganttaki datalara benzer datalar görülmekte yalnızca ligantta bulunan 370nm civarındaki pik kaybolup yerine 412-450nm arasında pikler gelmektedir. Bunun nedeni metal atomuyla ligant arasındaki yük aktarım geçişlerindedir. Literatürde verildiği gibi bu bantların çıkması gereken yerde tablodaki aralıktır ve bu çıkan pik kükürt atomunun yük aktarımına aittir[9].

Tablo 5. 4: Sentezlenen 8 Ni(II) kompleksinin UV-viaible spektrum değerleri(nm)

Bileşik	1	2	3	4	5	6	7
IS _{tsc} -Ni	244	264	292	378	450	636	832
IS _{fenil} -Ni	-	260	300	414	435	636	826
IS _{ıfk} -Ni	-	264	300	410	-	637	883
IS _{benz} -Ni	254	262	296	374	450	635	842
F _{ıs} -Ni	-	260	294	380	458	632	832
F _{Iphenyl} -Ni	-	260	-	410	453	664	824
Metsiklo-Ni	260	264	300	382	454	636	814
Metfenil-Ni	-	262	-	380	414	746	907

Tablo 5.4 e baktığımızda ise yine liganttakine benzer pikler görülmekte ancak Ni atomunun d-d geçişlerine ait 2 tane farklı pik gözlenmektedir. Bunlar 632-746nm arasında ve 814-907 nm arasındaki piklerdir. Ni(II) komplekslerinde 636-640 nm arasında ve 969-972nm arasında d-d geçişleri yapıldığı bilinmektedir[5] 244-300 nm arasındaki bütün pikler aromatik halkaların UV spektrum datalarının belirtildiği yerlerdir[9], her ligantta ve komplekste bu bantlara rastlamak mümkündür.(Tablo5.14, 5.15 ve 5.16)

5.1.3. ¹H-NMR spektrumlarının yorumlanması

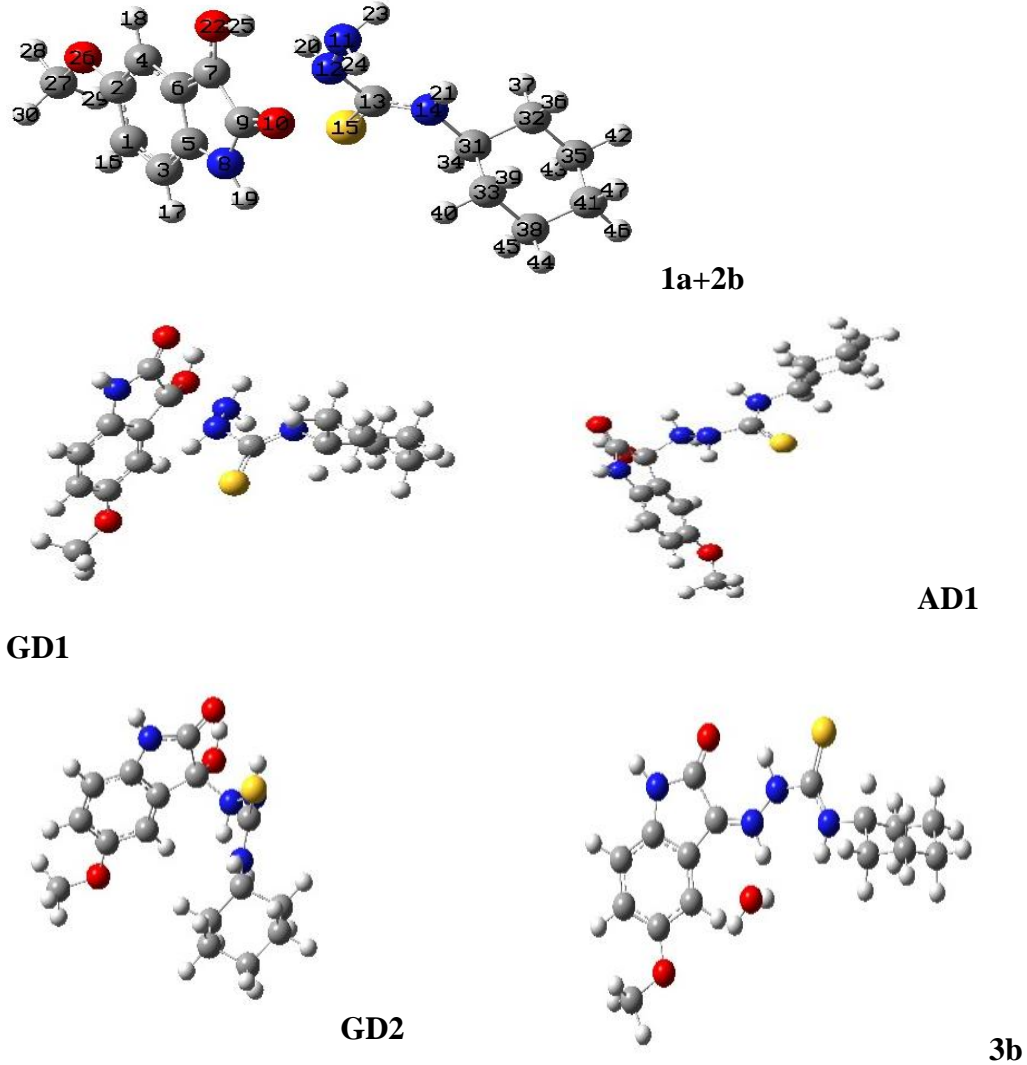
Bütün ligantların ve Zn komplekslerinin ¹H-NMR spektrumu alınmış olup karakterizasyonu yapılmıştır.Ligantlarda sikloheksil grubu içeren bileşiklerde 1-2 ppm arasından kalan bölgede sikloheksil grubunun pikleri gelirken, 4.90 ppm civarında benzil-CH₂, 6.92 ppm ile 7.77ppm arasındaki bölgede isatin birimindeki aromatik hidrojenlerin piklerinin geldiği bunun yanı sıra, 8.85-10.87 ppm aralığında (C=S) grubuyla tiyosemikarbazit grubunun R birimi arasında kalan N-H, 11.00 ppm civarında indol-NH ve son olarakta 12-13 ppm arasında da imin grubuyla tiyo grubu arasında kalan N-H piklerin geldiği belirlenmiştir.

Zn komplekslerinde oluşan tiyo-tiyol tautomerisinden dolayı imin azotu ile tiyo grubu arasında kalan azot atomuna bağlı hidrojen (12-13 ppm) kaybolmaktadır. Buda bütün Zn komplekslerinde görülmüştür

5.2. Modelleme Sonuçlarının Değerlendirilmesi

5.2.1. Ligantların reaksiyon mekanizmasının incelenmesi

Sentezlenen ligantların bağ açıları, bağ uzunlukları ve yüklerinin hesaplanması bilgisayar ortamında Gaussian G03W paket programında yapıldı. Reaksiyon mekanizmasını incelerken başlangıç maddesi olarak 5-metoksiisatin yerine protonlanmış 5-metoksiisatin kabul edildi. Reaksiyon mekanizması yarı deneysel metotlardan olan AM1 ile incelendi. Şekil.5.2 de başlangıç maddelerinin, geçiş durumunu(GD) nun, ara ürünlerin ve ürünleri oluşturan atomların uzaysal düzenlenmesi verilmiştir



Şekil 5. 2:1a+2b, TS1, AD1, TS2, 3b moleküllerinin AM1 ile hesaplanan uzaysal düzenlenmesi

Tablo 5.5 de Yarı deneysel metot olan AM1 ile hesaplanan 1a+2a , GD1, AD1, GD2, 3b moleküllerinin bağ uzunlukları, Tablo 5.6 te de, Mulliken yükleri verilmiştir. Geçiş durumları için negatif sanal frekans bulunmuştur. Genellikle bir sanal frekans, geçiş durumunun karakteristiğidir. GD1 ve GD2 de bulunan negatif frekanslar sırasıyla -289 cm^{-1} ve -1693 cm^{-1} dir. Geçiş durumunu daha hassas bir şekilde belirlemek için iç reaksiyon koordinatının (intrinsic reaction coordinate-IRC) hesaplanması gerekmektedir. Bundan dolayı her bir geçiş durumu için iç reaksiyon koordinatı hesaplanmıştır. Reaksiyon mekanizması iki basamakta incelenebilir: Birinci basamakta sikloheksil-3-tiyosemikarbazit molekülündeki N11 atomu 5-metoksiisatin molekülündeki C7 atomu ile reaksiyona girer. Başlangıçta birbirlerinden uzakta olan (C5--- N8= 3.00Å) başlangıç maddelerinin (1a, 2b) toplam enerjisi 0.199962a.u dur.

Başlangıç durumunda C7- C9, C7- C6 ve C7- O22 bağ uzunlukları sırasıyla 1.415Å, 1.554 Å, 1.306Å iken geçiş durumunda bu uzaklıklar sırasıyla 1.561 Å, 1.455Å, 1.327 Å değerlerini almakta ara durumda ise sırasıyla 1.590 Å, 1.507 Å, 1.390 Å değerlerini almaktadır. Başlangıç durumunda C-O arasında çift bağ karakteri varken sikloheksil-3-tiyosemikarbazit molekülündeki N11 atomunun 5-metoksiisatin molekülündeki C7 atomuna bağlanması ile tek bağ karakterine dönüşmektedir.

Mulliken yüklerinde N11 atomunun başlangıçtaki değerlerinden düşme gözlenmekte yani 1a-2b durumunda $-0.287 \bar{e}$ iken GD1 durumunda $-0.171 \bar{e}$ ye yükseldiği buda nükleofilik olarak karbonile bu grubun saldırdığını daha sonra **ADI** halinde yani ara ürün durumunda bu azot atomunun pozitif yüke ($0.003 \bar{e}$) geçtiğini gösterir. In1 durumunda C7 ile N11 arasında bir bağ oluşması azotun o anda 4 bağ yaptığının bir kanıtıdır. Ara ürün çok kararlı olmadığından C7 atomuna bağlı OH grubu üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti hemen yan komşusundaki kısmen pozitif yüklü azot atomunun hidrojenini azotun o bağ üzerindeki elektronları kendisine çekmesinden dolayı alır. Bu durumda su molekülünün ayrılmasıyla C7-N11 bağı bir çift bağa dönüşür.

Tablo 5. 5: MetsikloH₂ Bileşiği için reaksiyon gerçekleşirken incelenen 5 durum için bağ uzunlukları

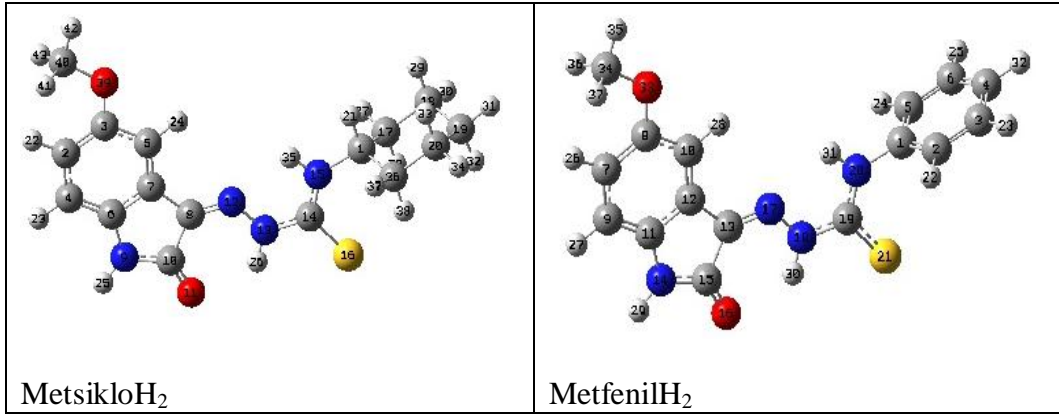
Bağ uzunluğu	1a+2a	GD1	AD1	GD2	3b
C9-O10	1.226	1.229	1.231	1.233	1.230
C9-C7	1.554	1.561	1.590	1.576	1.553
C9-N8	1.404	1.390	1.382	1.380	1.393
C7-C6	1.415	1.455	1.507	1.498	1.457
C6-C5	1.459	1.448	1.433	1.434	1.442
C7-O22	1.306	1.327	1.390	1.456	3.000
O22-H25	0.990	0.981	0.976	0.980	0.963
C7-N11	3.000	2.051	1.557	1.494	1.318
N11-H23	1.013	1.017	1.034	1.018	1.023
N11-H24	1.014	1.017	1.034	1.408	3.262
N11-N12	1.358	1.366	1.399	1.364	1.352
N12-C13	1.454	1.463	1.471	1.471	1.475
O22-H23	3.630	2.730	2.437	2.731	2.166
O22-H24	3.288	2.855	2.583	1.340	0.963

Tablo 5. 6: MetsikloH₂ Bileşiği için reaksiyon gerçekleşirken incelenen 5 durum için mulliken yükleri

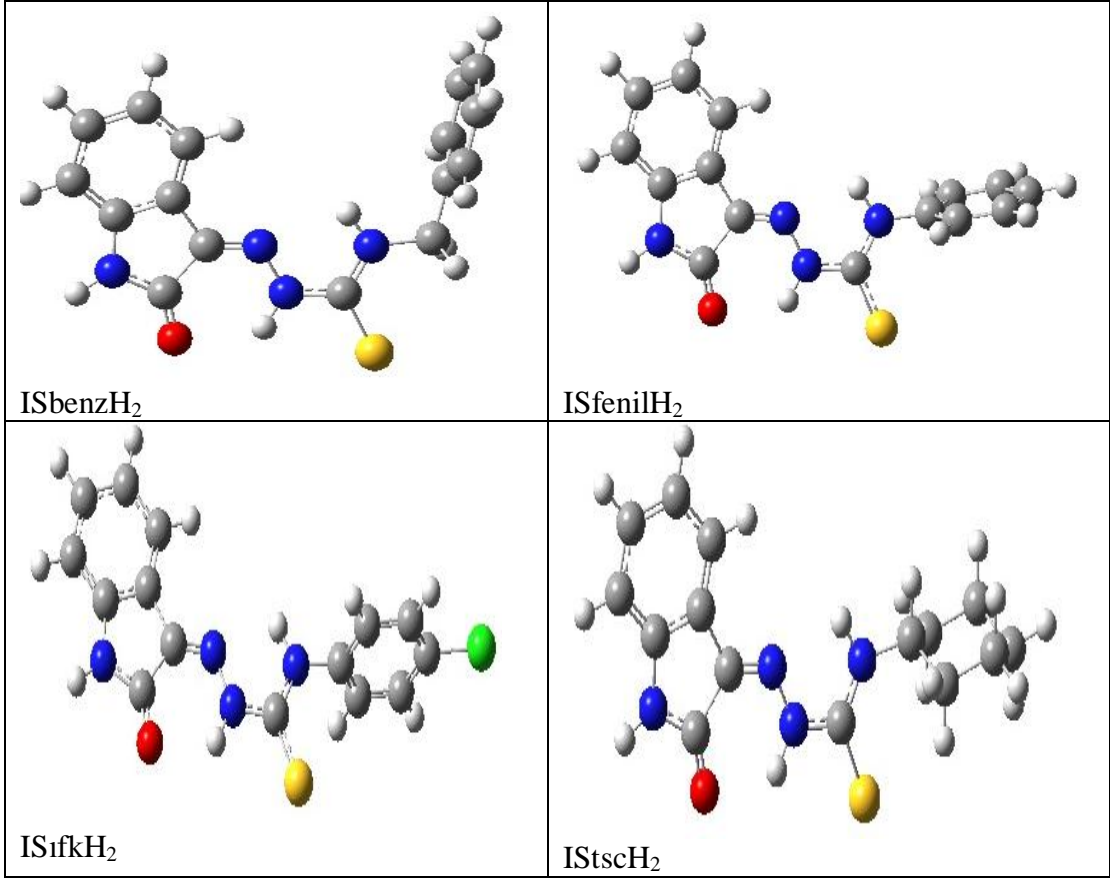
Mulliken yük	1a+2a	GD1	AD1	GD2	3b
C5	0.152	0.0591	0.0258	0.033	0.0760
C6	-0.201	-0.201	-0.182	-0.160	-0.152
C7	0.280	0.277	0.139	0.081	0.0890
C9	0.318	0.297	0.286	0.294	0.336
N8	-0.293	-0.291	-0.282	-0.282	-0.301
O10	-0.225	-0.259	-0.277	-0.283	-0.254
H25	0.312	0.285	0.264	0.279	0.227
N11	-0.287	-0.171	0.003	-0.030	0.0268
H23	0.156	0.195	0.239	0.250	0.303
H24	0.174	0.213	0.256	0.350	0.226
N12	-0.274	-0.280	-0.279	-0.283	-0.238

5.2.2. Sentezlenen ligantların elektronik parametrelerin incelenmesi

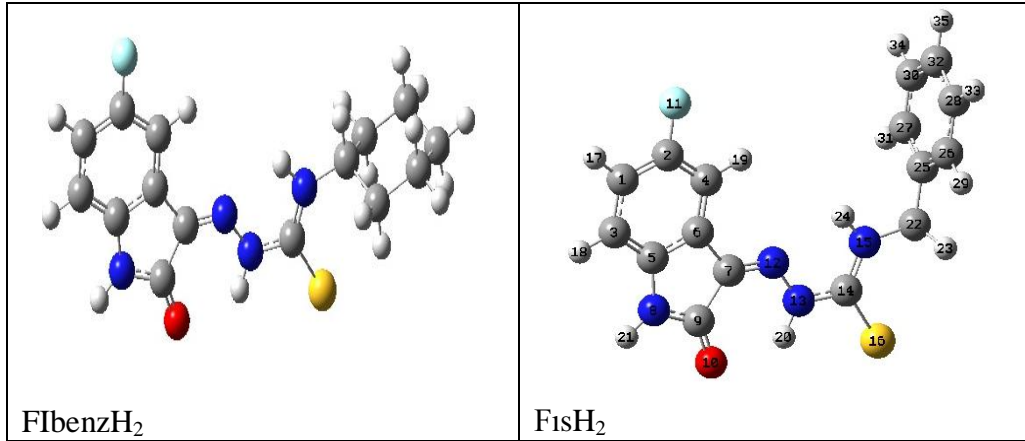
Deneysel olarak sentezlenen ligantların elektronik parametrelerinin değerlendirilmesi için ilk önce optimize edilmesi gerekir. Bu çalışmada ligantlar RHF metoduyla 4 farklı temel sette STO-3G,3-21G,6-31G(d,p) ve 6-311G(d,p) de optimize edildi(şekil-5.3, şekil-5.4) ve daha sonra bağ açıları, bağ uzunlukları, mulliken yükleri hesaplandı ve taban kümeleri arasında kıyaslama yapıldı.



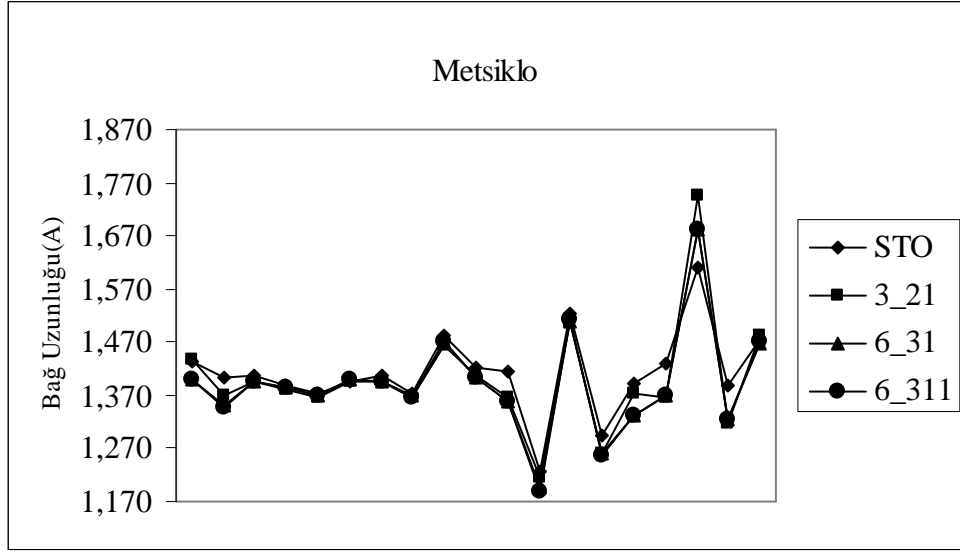
Şekil 5. 3: MetfenilH₂ ve MetsikloH₂ bileşiklerinin RHF/6-311 metoduyla optimize edilmiş şekli



Şekil 5. 4: ISbenzH₂, ISfenilH₂, ISıfkH₂ ve ISTscH₂ bileşiklerinin RHF/6-311 metoduyla optimize edilmiş şekilleri

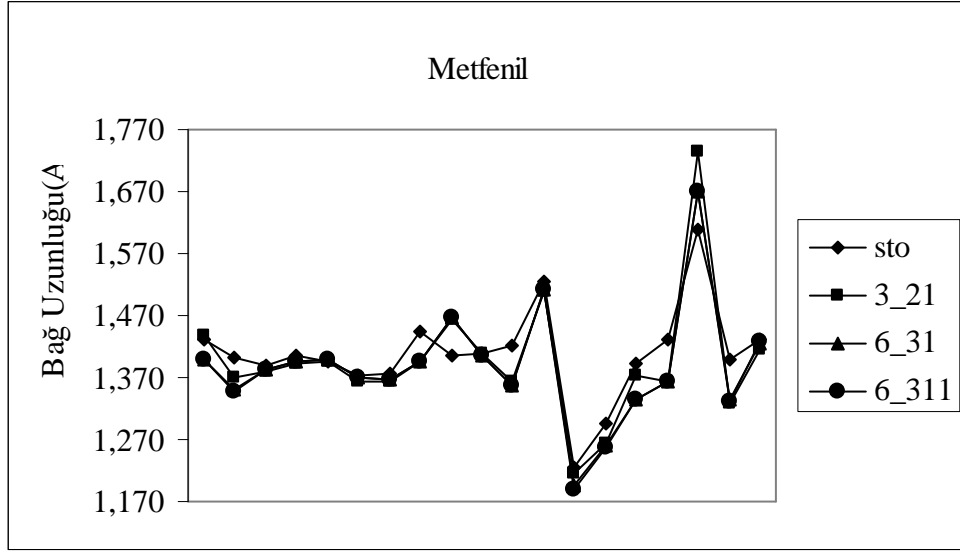


Şekil 5. 5: FİbenzH₂ ve FısH₂ bileşiklerinin B3LYP/6-31G(d,p) metoduyla optimize edilmiş şekilleri



Şekil 5. 6: Metsiklo bileşiğinin RHF metodunda 4 farklı temel setinde hesaplanmış bağ uzunluklarının birbirleri arasındaki değişimi

Şekilde 5-metoksiisatin-3-(N-sikloheksil)tiyosemikarbazon(Metsiklo) bileşiğinin RHF/STO RHF/3-21, RHF/6-31G(d,p), RHF/6-311G(d,p) taban kümeleri için bağ uzunluğunun değişim grafiği görülmektedir. Şekil 5.6 dan görüldüğü gibi özellikle 6-31G(d,p) ve 6-311G(d,p) taban kümelerinin sonuçları birbirine oldukça yakın ve uyumlu olduğu görülmektedir. 4 taban küme için değişimin en çok olduğu fonksiyonel gruplar C=S,C=O,C=N bağlarının olduğu yerlerdir, buralarda farklılıklar daha belirgindir.3-21G taban kümesi dışındaki diğer 3 taban kümeye göre yapılan bağ uzunlukları hesaplamalarında 6-311G(d,p) ye doğru bir azalma söz konusudur.



Şekil 5. 7: Metfenil bileşiğinin RHF metodunda 4 farklı temel setinde hesaplanmış bağ uzunluğunun birbirleri arasındaki değişimi

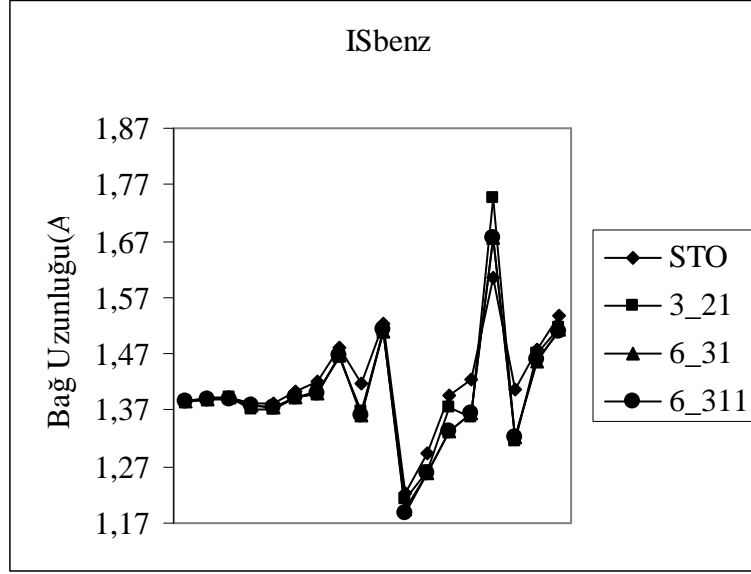
5-metoksiisatin-3-(N-fenil)tiyosemikarbazon(Metfenil) bileşiğinin RHF/STO

RHF/3-21, RHF/6-31G(d,p), RHF/6-311G(d,p) taban kümeleri için bağ uzunluğunun değişim grafiğine baktığımızda da benzer şekilde Metsiklo bileşiği için söylediğimiz şeylerin geçerli olduğunu görmekteyiz. Ligantın metal atomuyla koordinasyonu isatin-3-tiyosemikarbazon bileşiklerinde C=S,C=N,C=O fonksiyonel gruplarındaki O,N,S atomları üzerinden olur, şimdi 2 ligant için 4 farklı taban kümedeki bağ uzunluklarını sırasıyla verelim;

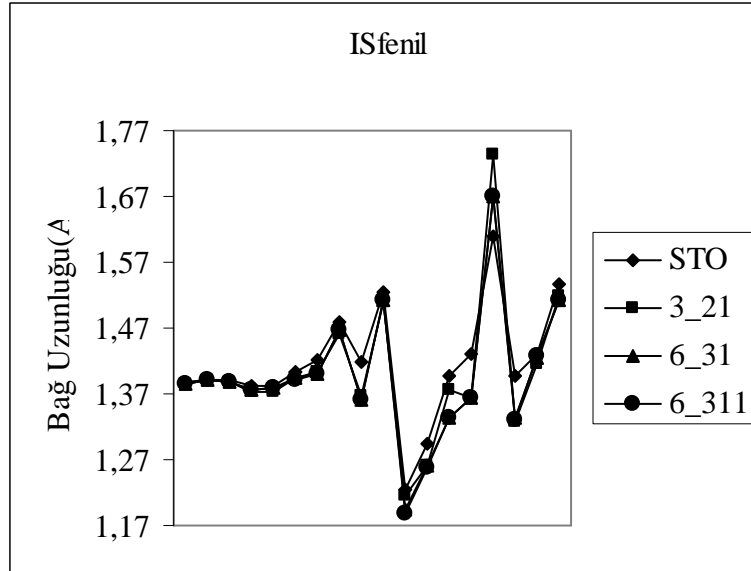
Metsiklo için; (C=S),RHF/STO=1.612 Å, RHF/3-21G=1.745 Å, RHF/6-31G(d,p)=1.681 Å,RHF/6-311G(d,p)=1.680 Å ;(C=O), RHF/STO=1.225 Å, RHF/3-21G=1.215 Å, RHF/6-31G(d,p)=1.197 Å, RHF/6-311G(d,p)=1.190 Å; (C=N),RHF/STO=1.296 Å, RHF/3-21G=1.262 Å, RHF/6-31G(d,p)=1.261 Å, RHF/6-311G(d,p)=1.258 Å iken, Metfenil molekülü için; (C=S),RHF/STO=1.608 Å, RHF/3-21G=1.734 Å, RHF/6-31G(d,p)=1.671 Å, RHF/6-311G(d,p)=1.669Å ; (C=O),RHF/STO=1.225 Å, RHF/3-21G=1.215 Å, RHF/6-31G(d,p)=1.197 Å, RHF/6-311G(d,p)=1.190 Å ;(C=N),RHF/STO=1.409 Å, RHF/3-21G=1.409 Å, RHF(6-31G(d,p)=1.405 Å, RHF/6-311G(d,p)=1.405 Å dür.

fonksiyonel grupların sayısı arttıkça C-O ve C-N bağ uzunluklarında önemli azalmalar, C-S bağ uzunluğunda ise önemli artma olmaktadır. Bu değişimler farklı orbital çakışmalarının sonucu olarak oluşan bağların özelliği nedeniyle.

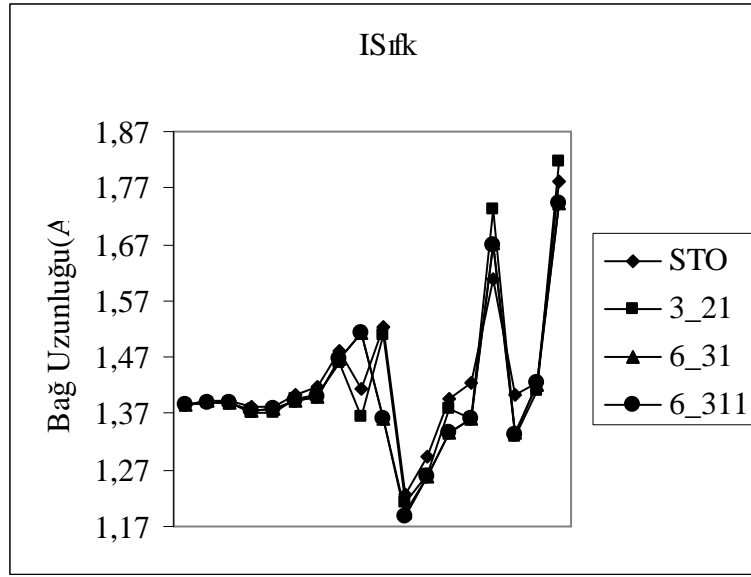
Diğer ligantlar için de benzer durumlar söz konusudur ve grafikleri aşağıda verilmiştir.



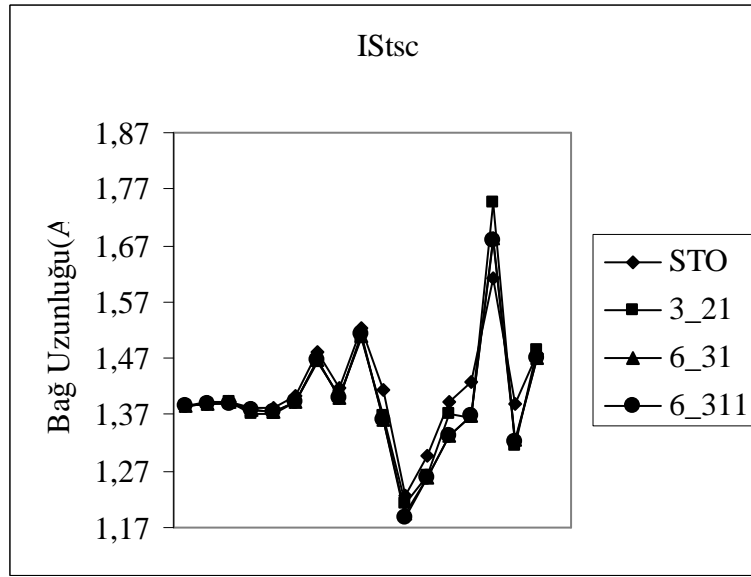
Şekil 5. 8: ISbenz bileşiğinin RHF metodunda 4 farklı temel setinde hesaplanmış bağ uzunluğunun birbirleri arasındaki değişimi



Şekil 5. 9: ISfenil bileşiğinin RHF metodunda 4 farklı temel setinde hesaplanmış bağ uzunluğunun birbirleri arasındaki değişimi



Şekil 5. 10: ISıfk bileşiğinin RHF metodunda 4 farklı temel setinde hesaplanmış bağ uzunluğunun birbirleri arasındaki değişimi

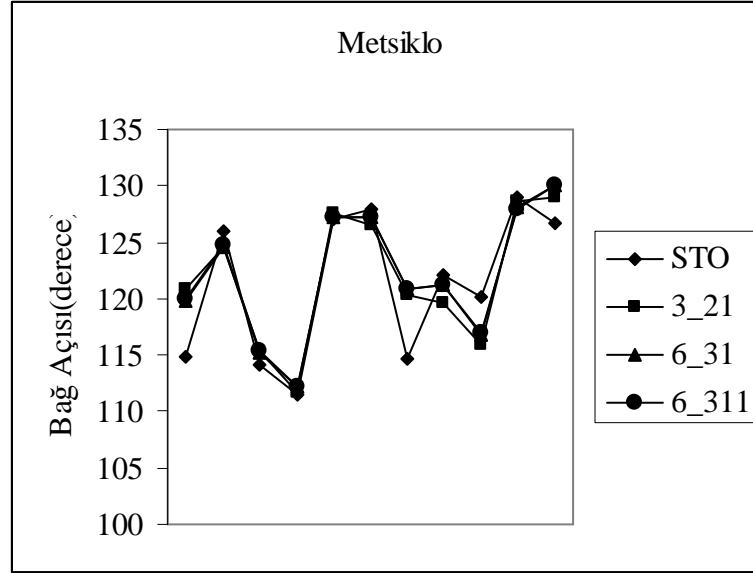


Şekil 5. 11: IStsc bileşiğinin RHF metodunda 4 farklı temel setinde hesaplanmış bağ uzunluğunun birbirleri arasındaki değişimi

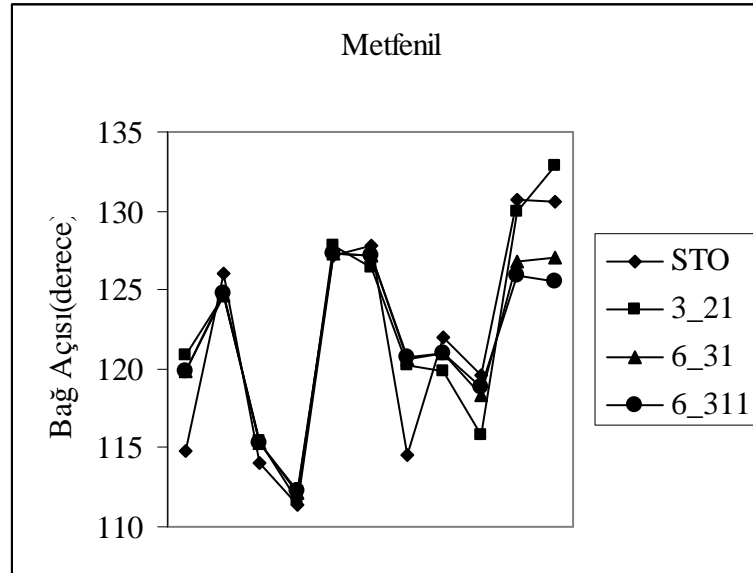
İsatin-3-(N-substitue)tiyosemikarbazonların bağ uzunluklarından görüldüğü gibi hem kendi içlerinde hem de birbirleriyle uyumlu olduğu açıkça görülmektedir. Özellikle bahsettiğimiz gibi RHF/6-31G(d,p) ve RHF/6-311G(d,p) birbirleriyle oldukça iyi uyuma sahiptir. Birbirleri arasındaki tek fark N(4) atomuna bağlı olan gruplardan kaynaklanan kısmi kaymalardır özellikle N(4) atomuna yakın olan C=S, N-N, C-N gibi bağ uzunluklarını etkilemektedir. Bağ uzunluklarından görüldüğü gibi bu

ligantların bağ açıları bu şekilde grafiksel olarak bakmak mümkündür. Aynı temel setler bağ açıları da benzer bir uyum göstermektedirler.

Metfenil ve Metsiklo nun bağ açıları incelendiğinde;



Şekil 5. 12: Metsiklo bileşiğinin RHF metodunda 4 farklı temel setinde hesaplanmış bağ açılarının birbirleri arasındaki değişimi



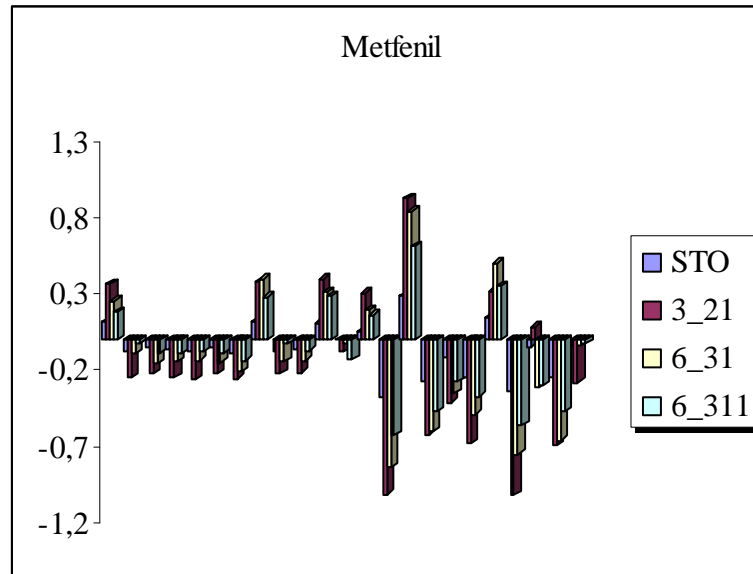
Şekil 5. 13: Metfenil bileşiğinin RHF metodunda 4 farklı temel setinde hesaplanmış bağ açılarının birbirleri arasındaki değişimi

RHF/STO dışında diğ er 3 taban kümenin birbiriyle uyumlu olduğ u görölmektedir. Ligantın metale koordinasyonu esnasında belli atomların bağ açılarını değ işmektedir. Bu açılardan bazılarını 4 taban kümenin değerleri;

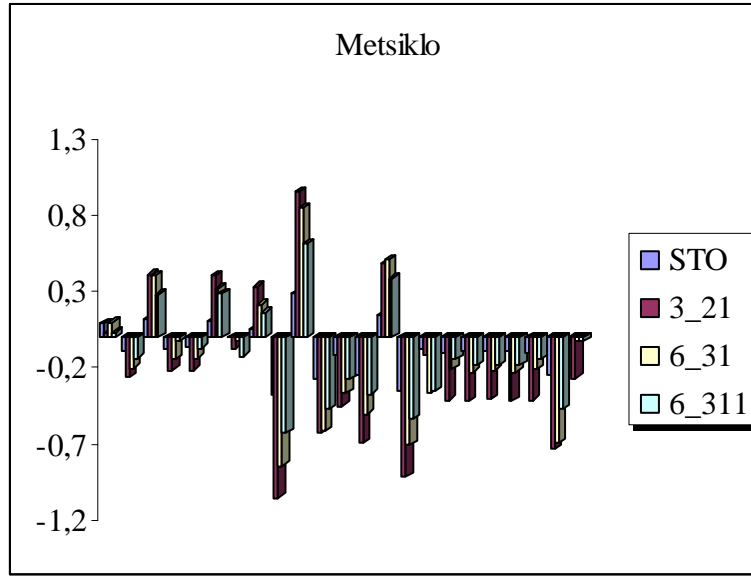
Metsiklo için; N13- C14-S16 arasındaki aç ı RHF/STO için 120.152°, RHF/3-21G için, 115.825°, RHF/6-31G(d,p) için 116.802° ve RHF/6-311G(d,p) için 116.928° iken Metfenil de N18-C19-S21 arasındaki aç ı RHF/STO için 119.637 ° , RHF/3-21G için 115.836°, RHF/6-31G(d,p) için 118.374°, RHF/6-311G(d,p) için de 118.890° dir. Özellikle bu aç ıda kompleks oluşurken baz ı değ işmeler söz konusu olacaktır.

Sentez edilen bileş iklerin aynı zamanda Mulliken yükleride hesaplanmıştır.

Benzer şekilde yükler kısmında da bir uyum söz konusudur, dolayısıyla Metsiklo ve Metfenil in yük değerlerini inceleyelim;



Ş ekil 5. 14: Metfenil bileş iğ inin RHF metodunda 4 farklı temel setinde hesaplanmış Mulliken yüklerinin birbirleri arasındaki değ işimi



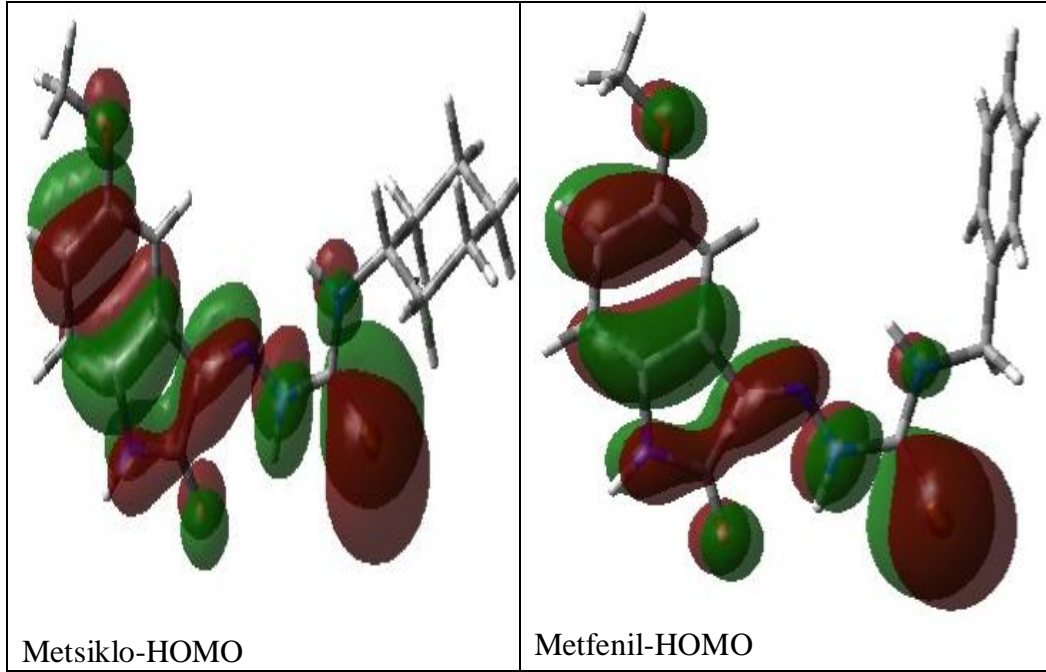
Şekil 5. 15: Metsiklo bileşiğinin RHF metodunda 4 farklı taban kümesinde hesaplanmış Mulliken yüklerinin birbirleri arasındaki değişimi

Mulliken yüklerini hesaplamak bize koordinasyon esnasında hangi atomlar üzerinde nasıl bir yük dağılımının olduğunu anlamamıza yardım edecektir. Elektronegatif atomların bağlı olduğu karbon atomlarında kısmi pozitif yüklenme (eğer aromatik halkaya bağlı değilse) dolayısıyla elektronegatif atomlarda da kısmi negatif yük dağılımı olması olağandır. Metoksi isatinlerin Ab initio hesaplamaları, C, N, O, S atomlarında farklı polarizasyon fonksiyonları sayılarında birbirinden ayrılan farklı taban kümeleri kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. 6-311(d,p) taban kümesi STO-3G taban kümesi yerine kullanıldığında, bu heterosiklik atomların N, O, S yüklerinde önemli polarizasyona sebep olur. N, O ve S atomunda negatif yük artması, bunların bağlı olduğu C atomlarında pozitif yük artması gözlenmiştir. Bu değişimler farklı orbital çakışmalarının sonucu olarak oluşan bağların özelliği nedeniyledir.

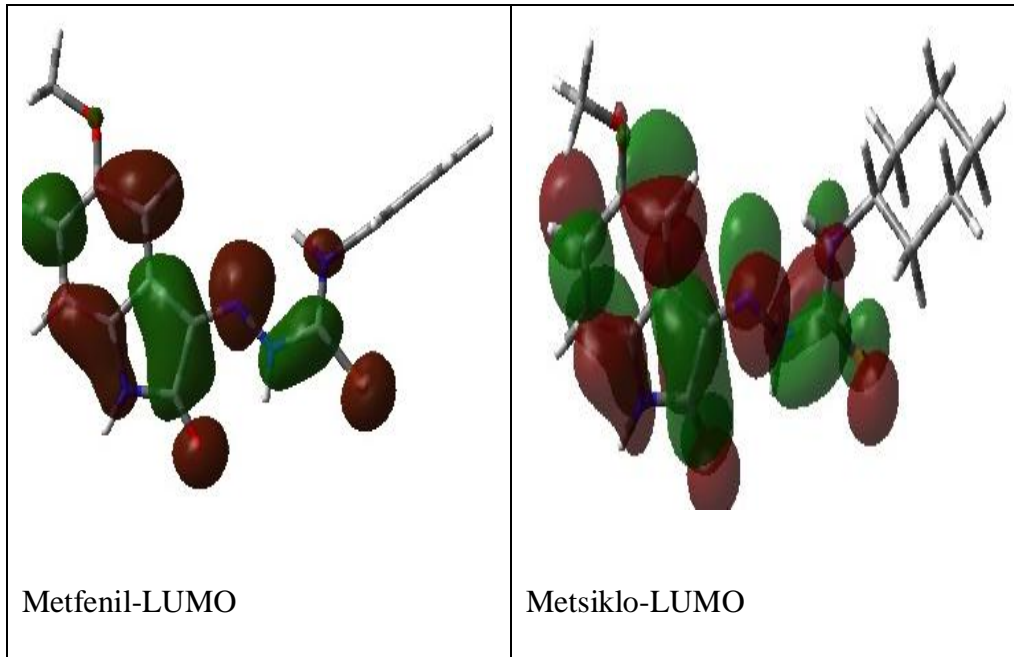
Sonuç olarak elektronik yoğunluk dağılımı için yeni kanallar oluşur ve bu durumda atomlarda homojen delokalizasyon oluşur.

Her iki grafiğe ve Metsiklo, Metfenil bileşiklerine bakarak (C=S),(C=N) ve (C=O) bağlarındaki polarizlenmeye ve değerlerine bakalım; Metfenil molekülünde, S atomu ve onun bağlı olduğu C atomunun 6-31G(d,p) deki değeri, S=-0.3180, C=0.5023; O atomu ve onun bağlı olduğu C atomu; O=-0.6028, C=0.8444, N atomu ve bağlı olduğu C atomu; N=-0.3536, C=0.1914 tür.

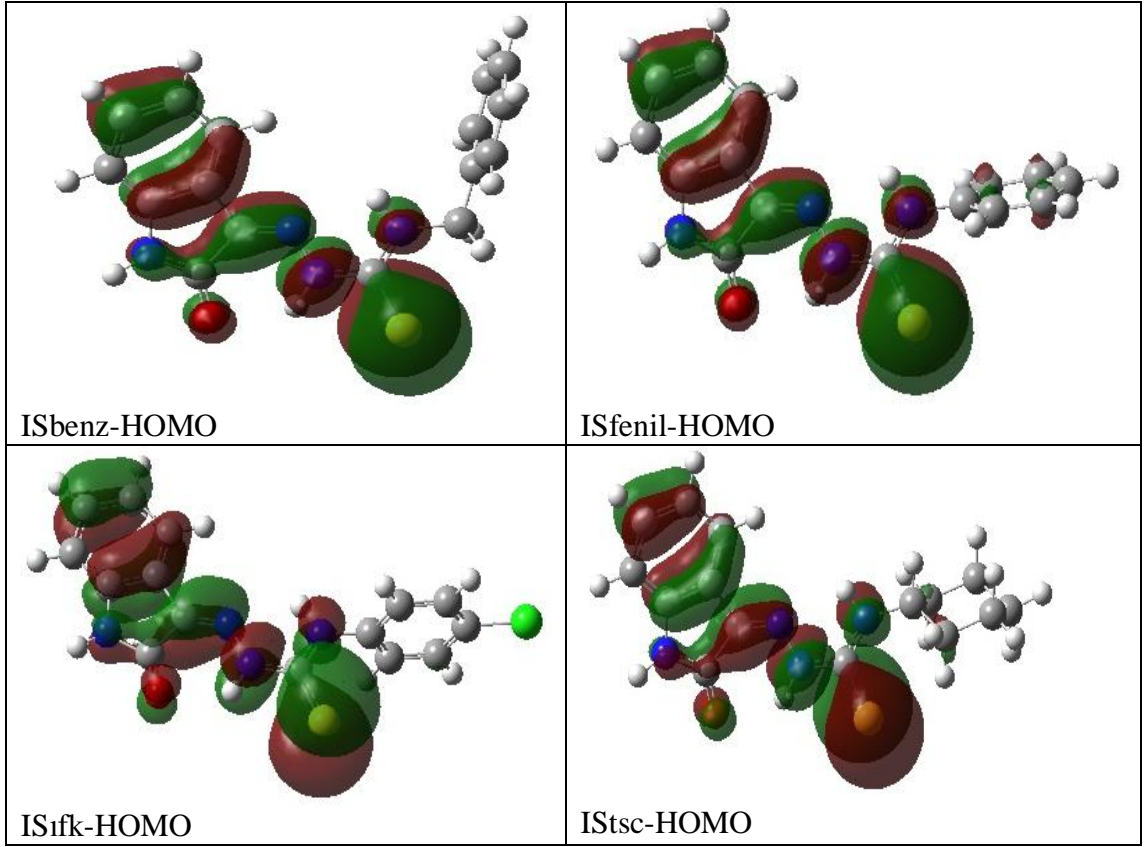
Benzer deęerler de Metsiklo ve diğer ligantlar için geçerlidir.



Şekil 5. 16: Metsiklo veMetfenil bileşiklerinin HOMO orbitallerinin 3 boyutlu gösterimi

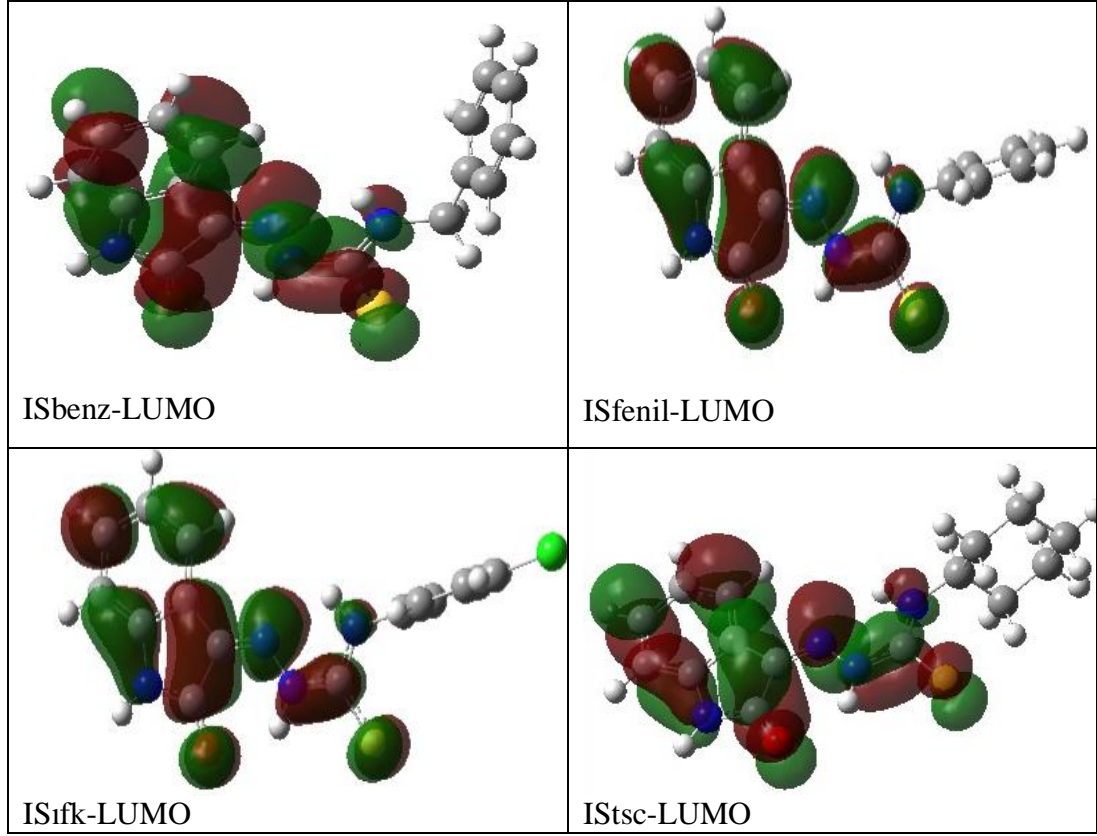


Şekil 5. 17: Metfenil ve Metsiklo bileşiklerinin LUMO orbitallerinin 3 boyutlu gösterimi



Şekil 5. 18: ISbenzH₂, ISfenilH₂, ISıfkH₂ ve IStscH₂ bileşiklerinin HOMO orbitallerinin 3 boyutlu gösterimi

Ligantların teorik olarak yapılan hesaplamalarında HOMO ve LUMO orbitallerine bakarsak genelde bu orbitallerin yoğunluğunun molekülün isatin biriminin üzerinde ve C=N, C=O ile C=S grubuyla buna komşu olan 2 N-H üzerinde bulunduğunu görmekteyiz(Şekil-5.16, Şekil-5.17, Şekil-5.18 ve Şekil-5.19)



Şekil 5. 19: ISbenzH₂, ISfenilH₂, ISıfkH₂ ve ISTscH₂ bileşiklerinin LUMO orbitallerinin 3 boyutlu gösterimi

5.2.3. Sentezlenen Komplekslerin Elektronik Parametrelerinin İncelenmesi

Literatürde bulunmayan yeni sentezlenmiş ligant olan , MetsikloH₂ nin Zn(II) ve Ni(II) kompleksleri optimize edildi, bağ açıları, bağ uzunlukları, , HOMO-LUMO orbitalleri ve teorik titreşim frekansları hesaplandı

Tablo 5. 7: MetsikloH₂ ve onun Zn(II) kompleksinin LanL2DZ/RHF metoduyla hesaplanan bağ uzunlukları

Bağ uzunlukları			
MetsikloH ₂	MetsikloZn	MetsikloH ₂	Metsiklo-Zn
O39-C40	C77-O76	1,434	1,433
C3-O39	C32-O76	1,379	1,379
C3-C5	C32-C10	1,401	1,399
C3-C2	C32-C33	1,392	1,390
C5-C7	C10-C11	1,378	1,381
C2-C4	C33-C25	1,405	1,403
C7-C6	C11-C12	1,404	1,405
C4-C6	C25-C12	1,374	1,375
C7-C8	C11-C13	1,468	1,475
C6-N9	C12-N15	1,418	1,404
N9-C10	N15-C14	1,366	1,381
C10-O11	C14-O26	1,228	1,217
C10-C8	C14-C13	1,505	1,531
C8-N12	C13-N16	1,274	1,284
N12-N13	N16-N17	1,349	1,374
N13-C14	N17-C18	1,383	1,315
C14-S16	C18-S20	1,733	1,810
C14-N15	C18-N19	1,331	1,342
N15-C1	N19-C59	1,482	1,474
-	Zn-S20	-	2,357
-	Zn-N16	-	2,178

Tabloya baktığımızda Lan2DZ metoduyla hesaplanan ligant ve onun Zn(II) kompleksinin bağ uzunluklarını görmekteyiz. Burada önemli olan koordinasyonun gerçekleştiği C=S, C=N bağlarındaki uzama, kısalma ve yeni oluşan metal-N ve metal-S bağlarıdır. C8-N12 bağı ile C14-S16 bağı metale koordinasyonun olduğu yerlerdir ve buralarda tabloya baktığımızda bağ uzunluklarında bir artış gözlemlemekteyiz, bunun nedeni çift bağı olan C=S ve C=N fonksiyonel gruplarındaki pi bağları üzerinden metale koordinasyon olunca normalde tekli bağlardan kısa olan çift bağlar da elektronların metale doğru yönelmesinden dolayı bir bağ zayıflığı ve buna bağlı olarak bağ uzaması gözlemlemekteyiz Bu koordinasyonu konu başında yorumlanan deneysel IR değerleri de desteklemektedir çünkü hem C=S hem de C=N bandının frekansında bir düşüş gözlenmektedir. Bağlanmanın olduğu atomların dışında onlara komşu olan bağlarda da oynamalar olabilir.Örneğin;S atomu üzerinden metale koordinasyon ve N atomu üzerinde metale koordinasyon gerçekleşince bu 2 fonksiyonel grup arasında kalan N-N

bağında S atomunun metale yönelmesi sonucu bir uzama olması söz konusu olabilir, bunu da tabloya batkımızda liganntta N16-N17 bağı 1.349 iken, komplekste 1.374 e yükselmiştir. Oluşan Zn-S ve Zn-N bağları da sırasıyla 2.357 ve 2.178 olarak hesaplanmıştır. Bu bağların diğer bağlara göre uzun olmasının nedeni kovalent karakterden çok iyonik karakter taşıdığındandır. Çünkü kompleks oluşurken tiyo-tiyol tautomerisi[11] gerçekleşir buda oradaki protonun kaybıyla sonuçlanan ve C=S bağının tam anlamıyla kırılıp C-S- e dönüşmesiyle açıklanır.

Tablo 5. 8: MetsikloH₂ ve onun Zn(II) kompleksinin LanL2DZ/RHF metoduyla hesaplanan bağ açıları

Bağ açıları			
MetsikloH ₂	Metsiklo-Zn	MetsikloH ₂	Metsiklo-Zn
O39-C40-C3	C77-O76-C32	121,401	121,410
O39-C3-C2	O76-C32-C33	124,211	124,380
O39-C3-C5	O76-C32-C10	115,123	114,906
C6-N9-C10	C12-N15-C14	111,593	112,527
N9-C10-O11	O26-C14-N12	127,485	123,993
C8- C10-O11	O26-C14-C13	126,395	130,974
C8-N12-N13	C13-N16-N17	122,293	116,071
N12- N13-C14	N16-N17-C18	120,454	119,086
N13- C14-S16	N17-C18-S20	116,564	127,144
S16- C14-N15	S20-C18-N19	128,127	116,110
C14- N15-C1	C18-N19-C59	129,282	124,340
-	C18-S20-Zn	-	91,883
-	S24-Zn-S20	-	129,585
-	N5-Zn-N16	-	128,652
-	S24-Zn-N5	-	85.64
-	S20-Zn-N16	-	85.64

Tablo 5.8 e baktığımızda S24-Zn-S20 ve N5-Zn-N16 açıların sırasıyla 128 ve 129, S24-Zn-N5 ve S20-Zn-N16 açıların da 85.64 derece olduğunu görmekteyiz. Bu açılar eğer yapımız tetrahedral olsaydı 109.5 kare düzlem olsaydı 90 ar derece veya yakınında olmalıydı. Ancak açılardaki bu farklılık yapının ne bir kare düzlem ne de bir tetrahedral olduğunu göstermektedir. Yapı modellemeye bakıldığında düzlem üzerinde veya buna benzer bi şekilde durmamaktadır, buda bozunmuş tetrahedral yapı olma olasılığını kuvvetlendirmektedir.

Tablo 5. 9: MetsikloH₂ ve onun Zn(II) kompleksinin LanL2DZ/RHF metoduyla hesaplanan dihedral açıları

Dihedral açıları			
MetsikloH ₂	Metsiklo-Zn	MetsikloH ₂	Metsiklo-Zn
C40-O39-C3-C5	C77-O76-C32-C10	180,00	-174,954
C40-O39-C3-C2	C77-O76-C32-C33	0,00	5,498
O39-C3-C5-C7	O76-C32-C10-C11	180,00	-179,367
O39-C3-C2-C4	O76-C32-C33-C25	-180,00	179,050
C6-N9-C10-O11	C12-N15-C14-O26	180,00	-179,519
O11-C10-C8-N12	O26-C14-C13-N16	0,00	0,0165
C8-N12-N13-C14	C13-N16-N17-C18	-180,00	174,065
N12-N13-C14-S16	N16-N17-C18-S20	-180,00	1,464
S16-C14-N15-C1	S20-C18-N19-C59	0,00	-179,354

Tablo 5.9 ya baktığımızda dihedral açıların nasıl değiştiğini görmekteyiz, dihedral açıların yapının herhangi bir kısmının düzlemde mi yoksa değil mi sorusuna cevap vermemizi sağlar. Görüldüğü gibi komplekste 0 ve 180 olarak belirtilen rakamlar o bağların yada grupların düzlemde ve doğrusal olduğunu gösteriyor, ama metal kompleksinde ise bu bağlardan sapmalar olduğunu bunun da liganttaki imin azotu ve tiyo kükürtünün metale doru yönelmesinin bağ açılarında değişikliklere neden olduğunu gösterir.

Tablo-5.10 a baktığımızda Ni(II) kompleksinde bağlanmanın olduğu C=S, C=N ve C=O bağ uzunluklarında artma gözlenmektedir. Bunun nedeni aynı Zn kompleksinde olduğu gibi metale doğru koordinasyon olduğu zaman bu çift bağların pi bağı denilen bağlarındaki elektronların metale doğru yönelmesinden dolayı bir uzama söz konusudur yani tek bağ karakterine doğru bir yönelme vardır. Buda teorik değerlerle desteklenmektedir. MetsikloH₂ ligantında başlangıçta C=S, C=N ve C=O bağ uzunlukları sırasıyla; 1.733 Å, 1.274 Å ve 1.228 Å iken Ni kompleksinde sırasıyla 1.790 Å, 1.326 Å ve 1.259 Å'e yükselmiştir.

Bağ açılarındaki bakıldığında bağ uzunluklarına paralel biçimde bir artış vardır. Bunun da nedeni metal atomunun ligantın C=S, C=N, C=O fonksiyonel gruplarıyla oluşturduğu bağların düzlemleriyle alakalıdır.

Tablo 5. 10: MetsikloH₂ ve onun Ni(II) kompleksinin LanL2DZ/RHF metoduyla hesaplanan bağ uzunlukları

Bağ uzunlukları(A°)			
MetsikloH ₂	Metsiklo-Ni	MetsikloH ₂	Metsiklo-Ni
O39-C40	C77-O76	1,434	1,454
C3-O39	C33-O76	1,379	1,402
C3-C5	C33-C34	1,401	1,413
C3-C2	C32-C33	1,392	1,410
C5-C7	C34-C15	1,378	1,398
C2-C4	C32-C31	1,405	1,417
C7-C6	C15-C16	1,404	1,431
C4-C6	C31-C16	1,374	1,390
C7-C8	C15-C14	1,468	1,454
C6-N9	C16-N13	1,418	1,420
N9-C10	N13-C12	1,366	1,392
C10-O11	C12-O11	1,228	1,259
C10-C8	C14-C12	1,505	1,487
C8-N12	C14-N17	1,274	1,326
N12-N13	N17-N18	1,349	1,359
N13-C14	N18-C19	1,383	1,362
C14-S16	C19-S21	1,733	1,790
C14-N15	C19-N20	1,331	1,360
N15-C1	N20-C58	1,482	1,479
	Ni-S21	-	2,420
	Ni-N17	-	1,900
	Ni-O11		2,480

Tablo 5. 11: MetsikloH₂ ve onun Ni(II) kompleksinin LanL2DZ/RHF metoduyla hesaplanan bağ açıları

Bağ açıları			
MetsikloH ₂	Metsiklo-Ni	MetsikloH ₂	Metsiklo-Ni
O39-C40-C3	C77-O76-C33	121,401	118,522
O39-C3-C2	O76-C33-C32	124,211	124,1
O39-C3-C5	O76-C33-C34	115,123	114,848
C6-N9-C10	C16-N13-C12	111,593	110,871
N9-C10-O11	N13-C12-O11	127,485	127,571
C8- C10-O11	O11-C12-C14	126,395	126,497
C8-N12-N13	C14-N17-N18	122,293	118,835
N12- N13-C14	N17-N18-C19	120,454	113,750
N13- C14-S16	N18-C19-S21	116,564	124,345
S16- C14-N15	S21-C19-N20	128,127	118,541
C14- N15-C1	C19-N20-C58	129,282	126,333
-	O11-Ni-O1	-	75,599
-	O11-Ni-N6	-	97,644
-	O11-Ni-S24	-	89,178
-	N17-Ni-N6	-	178,144
-	N17-Ni-O1	-	97,649
	N17-Ni-S24		96,506
	S21-Ni-S24		109,895
	S21-Ni-O1		89,172
	S21-Ni-N6		96,503
	O1-Ni-S24		157,220

Tablo-5.11 de ki bağ açılarına baktığımızda, merkezdeki Ni atomunun 3 fonksiyonel grupta(C=N, C=S, C=O) yaptığı açılar belirtilmiştir. Değerlerdende anlaşıldığı gibi yapı tam bir oktahedral yapı değildir. 6 lı bir koordinasyon vardır ve bu yapı bozunmuş oktahedral yapıya denk gelmektedir. N17-Ni-N6 açısı 178.144 tür eğer oktahedral yapı olsaydı bu açı 180 derece olmalıydı aynı şekilde O11-Ni-S24 ve S21-Ni-O1 açılarıda sırasıyla 89.178, 89.172 değil 90 ar derece olmaları gerekirdi.

Tablo 5. 12: FIbenzH₂ ve FIsH₂ Bileşiklerinin RHF/6-31G(d,p) ve B3LYP/6-31G(d,p) metodları kullanılarak hesaplanan bağ uzunlukları

Bağ Uzunlukları(A ^o)	RHF/6-31G(d,p)		B3LYP/6-31G(d,p)	
	FIbenzH ₂	FIsH ₂	FIbenzH ₂	FIsH ₂
C(6)-C(4)	1.379	1.379	1.393	1.393
C(6)-C(7)	1.467	1.468	1.454	1.454
C(7)-C(9)	1.509	1.509	1.495	1.494
C(5)-N(8)	1.402	1.402	1.407	1.406
N(8)-C(9)	1.36	1.36	1.378	1.378
C(9)-O(10)	1.196	1.196	1.23	1.196
N(12)-C(7)	1.261	1.261	1.334	1.302
N(13)-C(14)	1.367	1.371	1.392	1.398
N(13)-N(12)	1.331	1.330	1.331	1.332
C(14)-S(16)	1.676	1.680	1.673	1.677
C(14)-N(15)	1.322	1.323	1.343	1.342
N(15)-C(22)	1.459	1.470	1.460	1.473
C(22)-C(25)	1.512	-	1.513	-
C(25)-C(27)	1.390	1.532	1.399	1.540
C(25)-C(26)	1.390	1.532	1.403	1.540
C(2)-F(11)	1.331	1.331	1.351	1.351

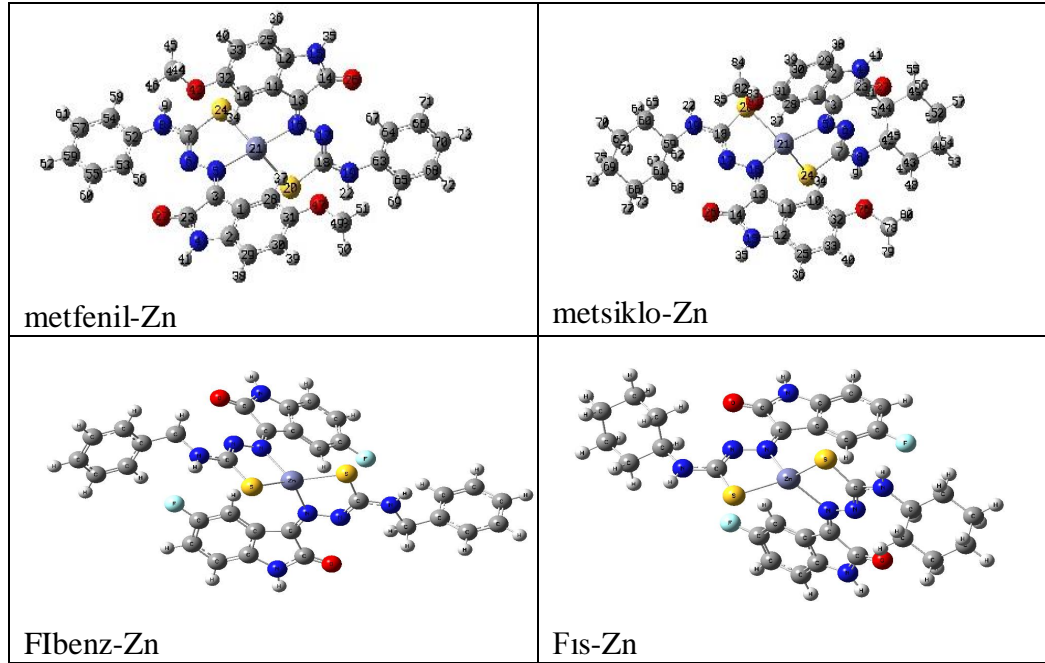
Burada C(9)-O(10) ve N(12)-C(7) bağ uzunlukları sırasıyla 1.196 A^o ve 1.261 A^o dir, fakat bileşikteki olası tiyo-tiyol tautomerisinden dolayı C(14)-S(16) bağ uzunluğu daha uzundur ve değeride 1.676 A^o dir.

Burada asıl önemli olan teorik ligantın bağ uzunluklarıyla kompleksin bağ uzunlukları arasında bir uyum yakalamaktır.

Tablo 5. 13: FIbenzH₂ ve onun çinko kompleksinin RHF/6-31G(d,p) ve LanL2DZ metoduyla hesaplanan bağ uzunlukları

Bağ Uzunlukları(A°)	RHF/6-31G(d,p)		LanL2DZ	
	FIbenzH ₂	Zn kompleksi	FIbenzH ₂	Zn kompleksi
C(6)-C(7)	1.467	1.474	1.467	1.474
C(7)-C(9)	1.509	1.531	1.510	1.531
C(5)-N(8)	1.402	1.399	1.415	1.399
N(8)-C(9)	1.36	1.385	1.356	1.385
C(9)-O(10)	1.196	1.215	1.234	1.215
N(12)-C(7)	1.261	1.287	1.274	1.287
N(13)-C(14)	1.367	1.315	1.371	1.315
N(13)-N(12)	1.331	1.374	1.356	1.374
C(14)-S(16)	1.676	1.809	1.751	1.809
C(14)-N(15)	1.322	1.340	1.321	1.340
N(15)-C(22)	1.459	1.474	1.481	1.474
C(22)-C(25)	1.512	1.516	1.514	1.516
C(25)-C(27)	1.390	1.401	1.399	1.401
C(25)-C(26)	1.390	1.396	1.398	1.396
C(2)-F(11)	1.331	1.381	1.380	1.381
M(1)-S(16)	-	2.350	-	2.350

Tablo 5.12 ve Tablo 5.13 e baktığımız zaman metale bağlanmanın olduğu elektronegatif atomların bağlı olduğu fonksiyonel grupların metale koordinasyondan dolayı bağ uzunluğunda artış görülmelidir. Tablo 5.13 de N(12)-C(7) bağ uzunluğu 1.261 A° iken çinko kompleksinde imin azotundan metale koordinasyon olacağından bağ uzunluğunun 1.287 A° e çıktığı ,benzer şekilde, 1.676 A° olan C(14)-S(16) bağ uzunluğunun da 1.809 A° e çıktığı görülmektedir.



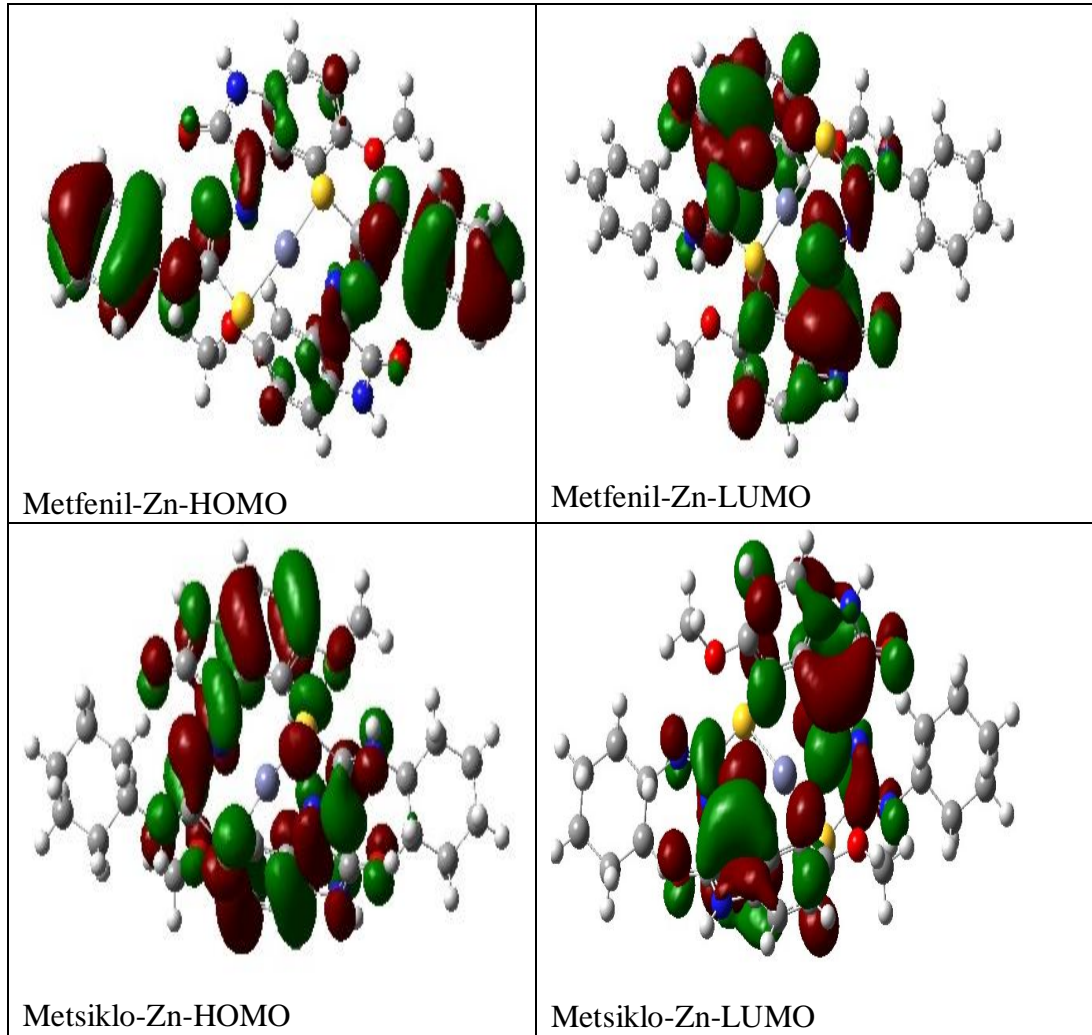
Şekil 5. 20: Metfenil-Zn , Metsiklo-Zn komplekslerinin RHF/lan2DZ, FIbenz-Zn ve FIs-Zn komplekslerinin B3LYP/Lan2DZ metoduyla optimize edilmiş geometrik şekilleri

Tablo 5. 14: FIbenzH₂ ve FIsH₂ bileşiklerinin RHF/6-31G(d,p) ve B3LYP/6-31G(d,p) metodlarıyla hesaplanan bağ uzunlukları

Bağ Açılı(°)	RHF/6-31G(d,p)		B3LYP/6-31G(d,p)	
	FIbenzH ₂	FIsH ₂	FIbenzH ₂	FIsH ₂
C(5)-N(8)-C(9)	112.12	112.12	111.44	111.46
N(8)-C(9)-O(10)	127.21	127.18	127.40	127.37
O(10)-C(9)-C(7)	127.28	127.31	126.94	127.00
C(6)-C(5)-N(8)	109.46	109.46	109.12	109.10
N(8)-C(9)-C(7)	105.51	105.50	105.66	105.64
C(6)-C(7)-N(12)	126.18	126.19	127.35	127.30
C(9)-C(7)-N(12)	127.69	127.69	125.45	125.48
C(7)-N(12)-N(13)	120.74	120.80	117.55	117.81
N(12)-N(13)-C(14)	120.73	127.28	120.84	121.23
N(13)-C(14)-N(15)	120.73	115.10	120.84	113.70
N(13)-C(14)-S(16)	118.70	116.71	119.02	117.10
S(16)-C(14)-N(15)	125.27	128.19	126.4	129.2
C(14)-N(15)-C(22)	116.03	129.97	124.18	129.24

Tablo 5. 15: FlbenzH₂ ve onun çinko kompleksinin RHF/6-31G(d,p) ve LanL2DZ metoduyla hesaplanan bağ açıları

Bağ Açılı(°)	RHF/6-31G(d,p)		LanL2DZ	
	FlbenzH ₂	Zn kompleksi	FlbenzH ₂	Zn kompleksi
C(5)-N(8)-C(9)	112.12	112.45	111.45	112.45
N(8)-C(9)-O(10)	127.21	123.89	127.96	123.89
O(10)-C(9)-C(7)	127.28	131.14	125.60	131.14
C(6)-C(5)-N(8)	109.46	109.34	109.33	109.34
N(8)-C(9)-C(7)	105.51	104.94	106.43	104.94
C(6)-C(7)-N(12)	126.18	128.09	126.94	128.09
C(9)-C(7)-N(12)	127.69	126.29	127.17	126.29
C(7)-N(12)-N(13)	120.74	115.23	121.36	115.23
N(12)-N(13)-C(14)	120.73	119.68	120.20	119.68
N(13)-C(14)-N(15)	120.73	116.64	117.37	116.64
N(13)-C(14)-S(16)	118.70	127.24	117.59	127.24
S(16)-C(14)-N(15)	125.27	116.12	125.04	116.13
C(14)-N(15)-C(22)	116.03	123.62	124.62	123.62
S(38)- Zn(37)-S(16)	-	122.84	-	122.84
C(39)- S(38)-Zn(37)	-	93.16	-	93.16
Zn(1)-S(16)- C(14)	-	93.16	-	93.16



Şekil 5. 21: Metsiklo-Zn, Metfenil-Zn komplekslerinin HOMO-LUMO orbitallerinin 3 boyutlu gösterimi

Metsiklo-Zn ve Metfenil-Zn komplekslerinin HOMO ve LUMO orbitallerine baktığımızda bu orbitallerin yoğunluğunun indol halkası üzerinde olduğu Şekil-5.21 de görülmektedir.

5.2.4 Teorik ve deneysel IR sonuçlarının MetsikloH₂ ve onun Zn(II) ve Ni(II) kompleksleri için karşılaştırılması

MetsikloH₂ bileşiğinin ve onun 2 kompleksinin IR spektrumlarının karşılaştırılması için bilgisayar ortamında Gaussian 03W paket programında LAN2LDZ metodu kullanılarak bu moleküller optimize edildi ve titreşim frekansları hesaplandı.

Deneysel olarak IR değerlerinin kıyaslanması Tartışma kısmının en başında ayrıntılıca incelenmiş ve açıklamaları yapılmıştır. Burada da kullanılan hesaplama yöntemi deneyselle uyum içerisindedir. Hem ligantın hem de onun 2 kompleksinin IR değerleri de birbiriyle uyumaktadır (Tablo-5.13).

Tablo 5. 16: MetsikloH₂ ve onun Zn ve Ni komplekslerinin teorik ve deneysel IR değerlerinin kıyaslanması

Deneysel ır			Lan2DZ			işaretleme
MetsikloH ₂	Metsiklo-zn	Metsiklo-ni	MetsikloH ₂	Metsiklo-zn	Metsiklo-ni	
3375	3381	3379	3921	3927	3927	$\nu(\text{N}_9\text{H})_{\text{Halka2}}$
3300	3258	3262	3841	3886	3881	$\nu(\text{N}_{15}\text{H})_{\text{tiyo}}$
3212	-	-	3782	-	-	$\nu(\text{N}_{13}\text{H})_{\text{tiyo}}$
3069	3047	-	3430	3427	3427	$\nu(\text{C-H})_{\text{Halka1}}$
-	-	-	3401	3399	3398	$\nu(\text{C-H})_{\text{Halka1}}$
2994	2996	2999	3367	3367	3364	$\nu(\text{C-H})_{\text{metoksi}}$
2930	-	2930	3312	3305	3292	$\nu(\text{C-H})_{\text{Halka3}}$
-	-	-	3297	3292	3290	$\nu(\text{C-H})_{\text{metoksi}}$
2853	2851	2851	3254	3256	3254	$\nu(\text{C-H})_{\text{Halka3}}$
-	-	-	3247	3247	3248	$\nu(\text{C-H})_{\text{Halka3}}$
-	-	-	3244	3242	3244	$\nu(\text{C-H})_{\text{Halka3}}$
-	-	-	3226	3237	3240	$\nu(\text{C-H})_{\text{Halka3}}$
-	-	-	3219	3211	3212	$\nu(\text{C-H})_{\text{Halka3}}$
-	-	-	3214	3203	3202	$\nu(\text{C-H})_{\text{metoksi}}$
-	-	-	3211	3196	3196	$\nu(\text{C-H})_{\text{Halka3}}$
-	-	-	3199	3192	3192	$\nu(\text{C-H})_{\text{Halka3}}$
-	-	-	3183	3184	3186	$\nu(\text{C-H})_{\text{Halka3}}$
-	-	-	3181	3176	3181	$\nu(\text{C-H})_{\text{Halka3}}$
1695	1690	1661	1884	1886	1873	$\nu(\text{C=O})_{\text{Halka2}}$
1622	1634	1647	1848	1845	1843	$\nu(\text{C-C})_{\text{Halka1}}$
-	1620	-	-	1822	1826	$\nu(\text{C}_{14}=\text{N}_{15})$
1603	1587	1580	1838	1822	1817	$\nu(\text{C}_8=\text{N}_{12})$
-	-	-	1796	1797	1790	$\nu(\text{C-C})_{\text{Halka1}}$
1528	1504	1501	1740	1699	1703	$\delta(\text{N}_{15}\text{H})$
1485	-	-	1719	-	-	$\delta(\text{N}_{13}\text{H})$
-	1477	1477	1658	1658	1657	Scis(metoksi)
1457	1454	1454	1649	1654	1653	$\delta(\text{C-H})_{\text{Halka1}}$, Scis(metoksi)
1435	1437	1437	1626	1622	1623	$\delta(\text{N}_9\text{H})$, $\delta(\text{C-H})$, Scis(metoksi)
-	1396	1396	1611	1611	1611	Scis(metoksi)
1363	1364	1360	1584	1572	1551	$\delta(\text{C-H})_{\text{Halka3}}$, $\delta(\text{N}_{15}\text{H})$, $\nu(\text{C}_{14}\text{N}_{15})$
1315	1344	1346	1557	1562	1549	$\delta(\text{N}_9\text{H})$, $\nu(\text{C}_6-\text{N}_9)$
1296	1281	1288	1538	1549	1535	$\nu(\text{C}_{14}-\text{N}_{15})$, $\delta(\text{C-H})_{\text{Halka1}}$
1252	1269	-	1521	1522	1521	$\delta(\text{C-H})_{\text{Halka3}}$
-	1221	1225	1487	1487	1485	$\nu(\text{N}_{13}-\text{C}_{14}-\text{N}_{15})$, $\delta(\text{C-H})_{\text{Halka3}}$
1200	-	-	1449	1450	1444	$\omega(\text{CH})_{\text{Halka1}}$
1178	1171	1169	1424	1406	1404	$\omega(\text{Ring}_5)$
1165	-	-	1422	1400	1398	$\nu(\text{C}_9-\text{N}_{10})$, $\nu(\text{C}_3-\text{O}_{39})$, $\nu(\text{N}_{12}-\text{N}_{13})$
1148	1148	1150	1382	1392	1392	$\delta(\text{isatin})$
1126	-	-	1351	1374	1359	$\delta(\text{Ring}_1)$, $\nu(\text{C}_9-\text{N}_{10})$, $\nu(\text{N}_{12}\text{N}_{13})$
1113	1101	1101	1336	1336	1339	$\nu(\text{C}_9-\text{N}_{10}-\text{C}_6)$
-	1086	-	1314	1322	1328	$\nu(\text{C}_{14}-\text{N}_{15})$, $\omega(\text{CH}_2)_{\text{Halka3}}$
1026	1036	1040	1298	1298	1295	$\omega(\text{CH})_{\text{metoksi}}$, $\nu(\text{N}_{13}-\text{C}_{14}-\text{N}_{15})$
986	976	980	1276	1280	1292	$\omega(\text{isatin})$, $\nu(\text{N}_{13}-\text{C}_{14}-\text{N}_{15})$
897	891	893	1248	1242	1241	$\nu(\text{N}_{12}-\text{N}_{13})$, $\nu(\text{C}_1-\text{N}_{15})$
868	816	818	1183	1139	1139	$\nu(\text{C}=\text{S})$, $\nu(\text{C}_1-\text{N}_{15})$
856	877	860	1129	1138	1123	$\nu(\text{C}_{40}-\text{O}_{39})$, $\delta(\text{Ring}_1)$
839	841	841	1102	1091	1089	$\omega(\text{C-C})_{\text{Halka1}}$, $\delta(\text{CH})_{\text{Halka1}}$
795	789	791	1091	1090	1072	$\delta(\text{C}_8=\text{N}_{12})$, $\delta(\text{isatin})$, $\delta(\text{CNH})$
752	760	766	1057	1063	1068	$\gamma(\text{CH})_{\text{Halka1}}$
729	739	743	977	994	989	$\rho(\text{CH}_2)_{\text{Halka3}}$
683	696	698	968	976	975	$\gamma(\text{CH})_{\text{Halka1}}$, $\gamma(\text{CH})_{\text{Halka3}}$
660	648	654	956	956	956	$\gamma(\text{CH})_{\text{Halka1}}$
619	623	623	931	918	919	$\gamma(\text{CH})_{\text{Halka3}}$
-	605	605	922	916	909	$\gamma(\text{C}_9=\text{O})$, $\gamma(\text{N}_{15}\text{H})_{\text{tiyo}}$
577	579	581	896	883	877	$\rho(\text{CH}_2)_{\text{Halka3}}$
530	523	530	860	850	844	$\gamma(\text{CC})_{\text{Halka1}}$
509	-	-	843	-	-	$\gamma(\text{N}_{13}\text{H})_{\text{tiyo}}$
473	484	484	830	845	844	$\gamma(\text{N}_{15}\text{H})_{\text{tiyo}}$
451	463	465	805	790	811	$\rho(\text{iskelet})$
-	-	-	755	757	760	$\rho(\text{CH}_2)_{\text{Halka1}}$, $\rho(\text{CH}_2)_{\text{Halka3}}$

-	422	428	-	577	580	$\nu(\text{M-N})$
413	-	-	646	540	578	$\tau(\text{Ring}_1)$
-	397	391		520	556	$\gamma(\text{N}_9\text{H})_{\text{Hyo}}$
-	-	341	-	-	364	$\nu(\text{M-O})$
			484	364	361	$\tau(\text{C-N}_{12})$
	320	320		357	343	$\nu(\text{M-S})$

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada 9 farklı isatin-3-tiyosemikarbazonun ve bunların Zn ve Ni geçiş metalleriyle kompleksleri sentez edildi. Sentez edilen bütün bileşiklerin karakterizasyonu yapıldı ve teorik değerlerle desteklendi.

Teorik olarakta bu ligantların ve komplekslerin Gaussian paket programı kullanılarak elektronik özellikleri incelendi ve teorik IR değerleri deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı.

Sentez edilen 5-metoksiisatin-3-tiyosemikarbazonlar, henüz literatürde bulunmayan organik bileşiklerdir ve dolayısıyla bunların metal kompleksleride literatürde yoktur. Bu bileşiklerin türevlerinin biyolojik aktivite gösterdiği bilinmekte ve bu yeni sentez edilen 5-metoksiisatin-3-tiyosemikarbazon ve bunların metal komplekslerinin de böyle bir biyolojik aktivite gösterebilme olasılığı bulunduğundan ilerisi için bu tür bir çalışma için orjinallik kazandırmaktadır. Benzer şekilde sentez edilen 17 kompleksinde bu şekilde biyolojik aktivitelerine bakılması ilginç bir çalışma olabilir. Devamı olarakta bu yeni bileşiklerin teorik değerlerle desteklenmesi çalışmayı dahada kapsamlı hale getirebilir.

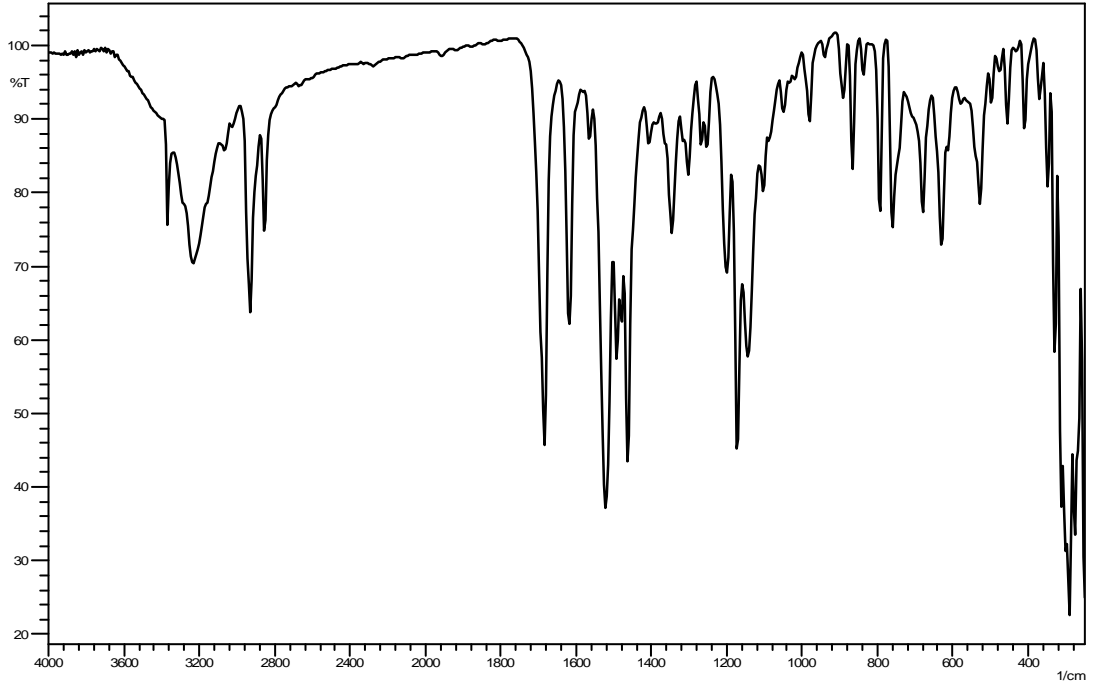
KAYNAKLAR

- [1] Cerchiaro, G., Ferreira, C.M.A., "Oxindoles and Copper Complexes with Oxindole-derivatives as potential pharmacological agents", *J.Braz.Chem.Soc*, 17, 1473-1485, (2006)
- [2] Senear, A.E., Herbert, S., "The synthesis of potential antimalarials. 7-chloro- α -(2-pyridyl)-4-quinolinemethanol", *J.Am.Chem.Soc*, 2, 2695-2697, (1946)
- [3] Karali, N., Gürsoy, A., Kandemirli, F., "Synthesis and structure-anti tuberculosis activity relationship of 1H-indole-2,3-dione derivatives", *Bioorg.Med.Chem*, 1-17, (2007)
- [4] Ratan, B.T., Anand, B., "Synthesis and evaluation of anti-HIV activity of isatin-3-thiosemicarbazone derivatives", *Bioorg.Med.Chem.Lett*, 15, 4451-4455, (2005)
- [5] Chohan, H.Z., Pervez, H., "Isatin derived antibacterial and antifungal compounds and their Transition metal complexes", *J.Enzyme.Inh.Med.Chem*, 19(5), 417-423, (2004)
- [6] Boon, R., *Antiviral chem.chemother*, 8, 1-5, (1997)
- [7] Pandeya, S.N., Sriram, D., Nath, G., *Indian.J.Pharm.Sci*, 61, 358, (1999)
- [8] Ferrari, M.B., Pelizzi, C., Pelosi, G., "Preparation, characterization and x-ray structures of 1-methylisatin-3-thiosemicarbazone copper, nickel and cobalt complexes", *Polyhedron*, 21, 2593-2599, (2002)
- [9] Akinchan, N.T., Drozdewski, P.M., Holzer, W., "Synthesis and spectroscopic studies on zinc(II) and mercury(II) complexes of isatin-3-thiosemicarbazone", *J.Mol.Struc*, 641, 17-22, (2002)
- [10] Rodriguez-Arguelles, M.C., and et all., "Transition-metal complexes of isatin-3-thiosemicarbazone, x-ray crystal structure of two nickel complexes", *J.Inorg.Chem*, 73, 7-15, (1999)
- [11] Rai, A., Sengupta, S.K., Pandey, Om.P., "Lanthanum(III) and praseodymium(III) complexes with isatin-thiosemicarbazones", *Spectrochimica Acta Part A* 61, 2761-2765, (2005)
- [12] Labisbal E., and et all., "Spectral and structural studies of metal complexes of Isatin-3-hexamethyleniminylthiosemicarbazone prepared electrochemically", *Polyhedron*, 19, 1255-1262, (2000)

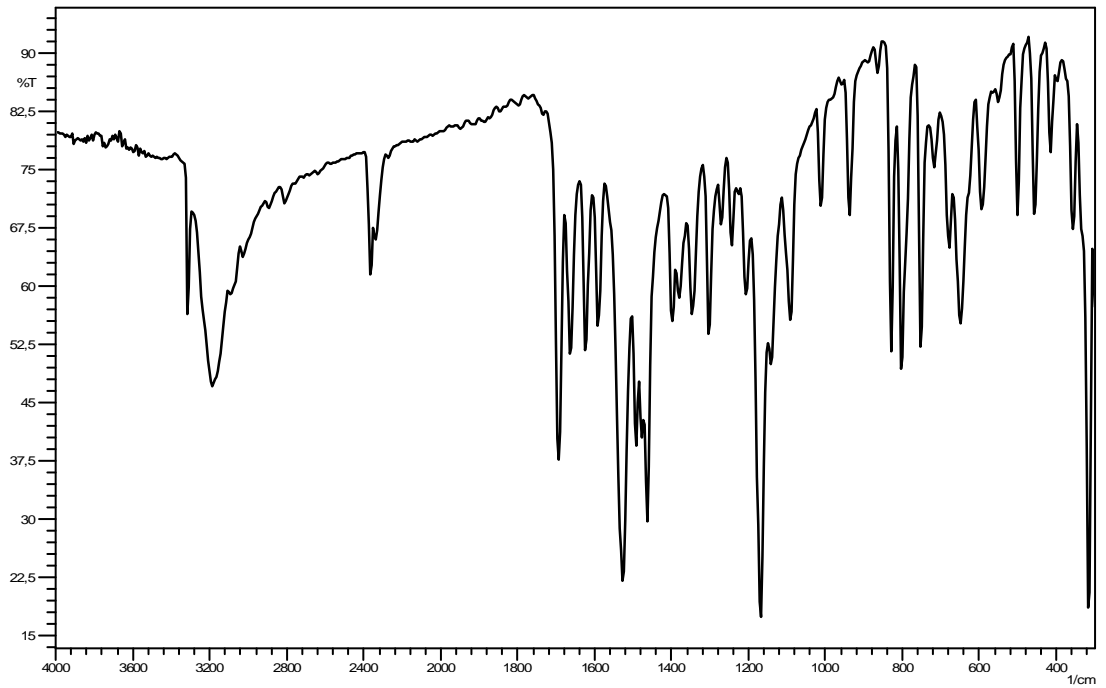
- [13] Cristurean, E., Parneis, C., "Controlled synthesis II. reaction of Sn(IV) and Zr(IV) with isatin-3-thiosemicarbazones and N-methylisatin-3-thiosemicarbazone" *Chimie.Anul XIII*, I-II, 155-159, (2004)
- [14] West, D.X., El-Sawaf, K.A. and Bain, G.A., "Metal complexes of N(4)-substituted analogues of the antiviral drug methisazone(1-methylisatin-thiosemicarbazone)", *Transition.Met.Chem*, 23, 1-6, (1998)
- [15] Sathisha, M.P., and et all., "Synthesis, structure, electrochemistry, and spectral characterization of bis-isatin thiocarbohydrazone metal complexes and their antitumor activity against Ehrlich Ascites Carcinoma in Swiss Albino Mice", *Metal-Based Drugs*, 2008, 1-11, (2007)
- [16] Konstantinovic, S.S., and et all., "Spectrophotometric study of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II) and Hg(II) complexes with isatin-3-thiosemicarbazone", *J.Serb.Chem.Soc*, 72(10), 975-981, (2007)
- [17] Mazumder, U.K., et all., "Synthesis, anticancer and antibacterial activity of some novel mononuclear Ru(II) complexes", *Chem.Pharm.Bull*, 52(2), 178-185, (2004)
- [18] Samus, N.M., and et all., "Coordination Compounds of Copper(II), Nickel(II) and Cobalt(II) with 3-thiosemicarbazones of Isatin and N-methylisatin", *Russian.J.Gen.Chem*, 74, 1428-1432, (2004)
- [19] Chang, R., 'Basis Principles of Spectroscopy', second Edition, *Mc GrawHill*, New York, 221-245 (1971).
- [20] Aras, E "Gama ve UV ışınları ile katalarda oluşturulan paramanyetik merkezlerin elektron spin rezonans(ESR deneyleri ve simülasyon tekniği ile incelenmesi", Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 2-4, 2004

EKLER

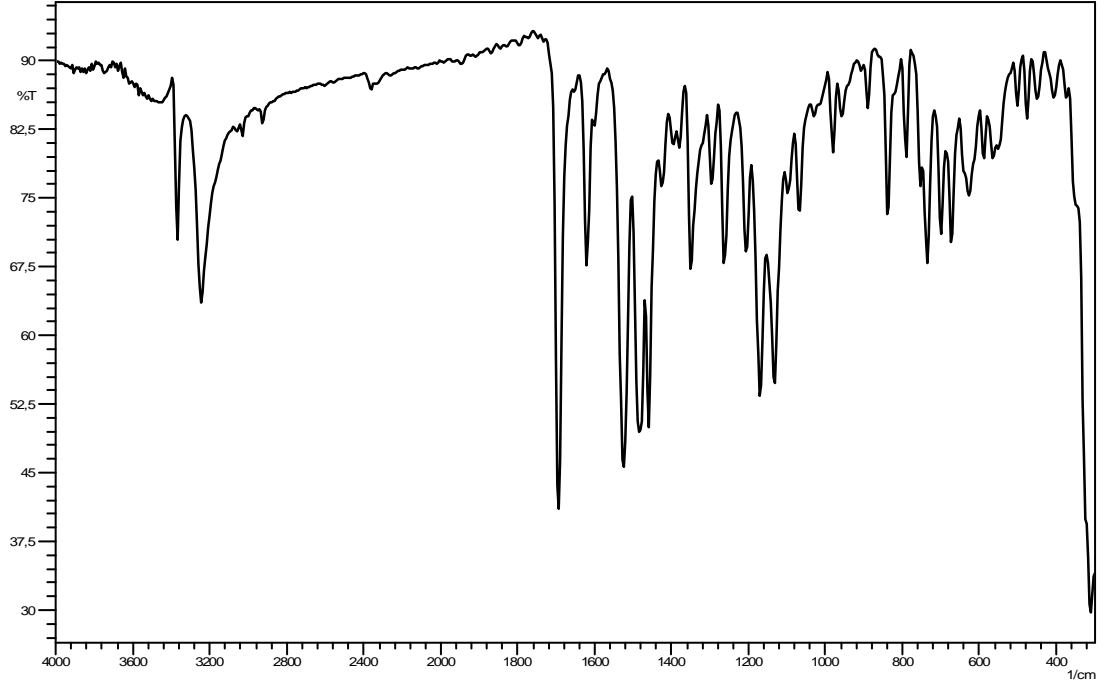
EK-A: İNFRARED SPEKTRUMLARI



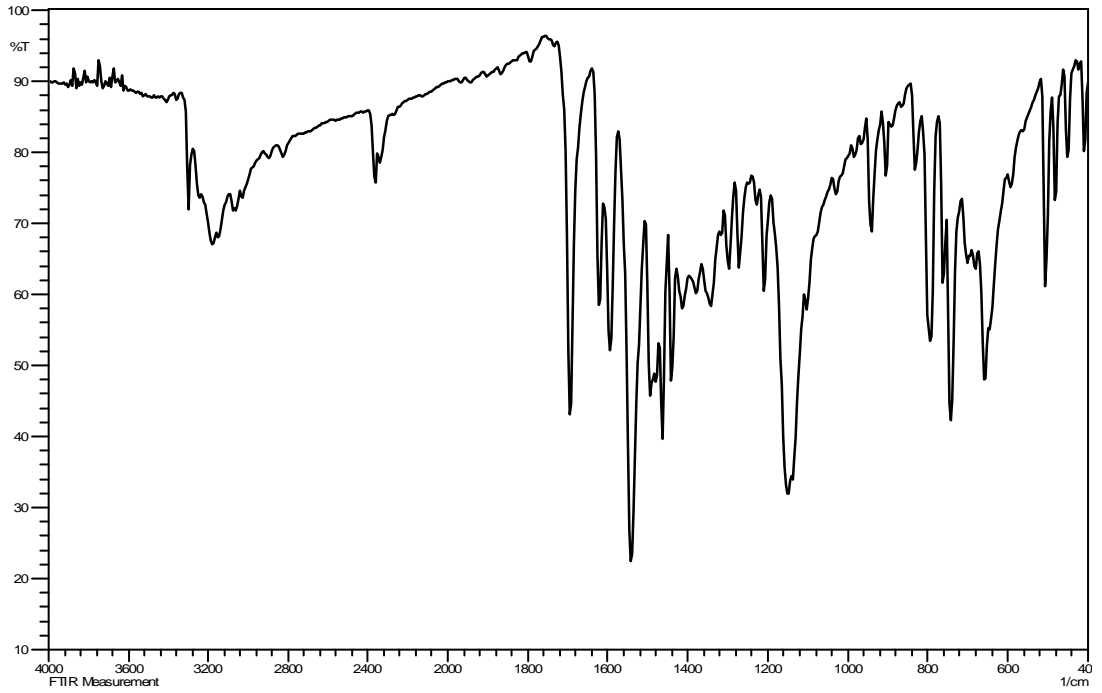
İsatin-3-(N-klorofenil)tiyosemikarbazon



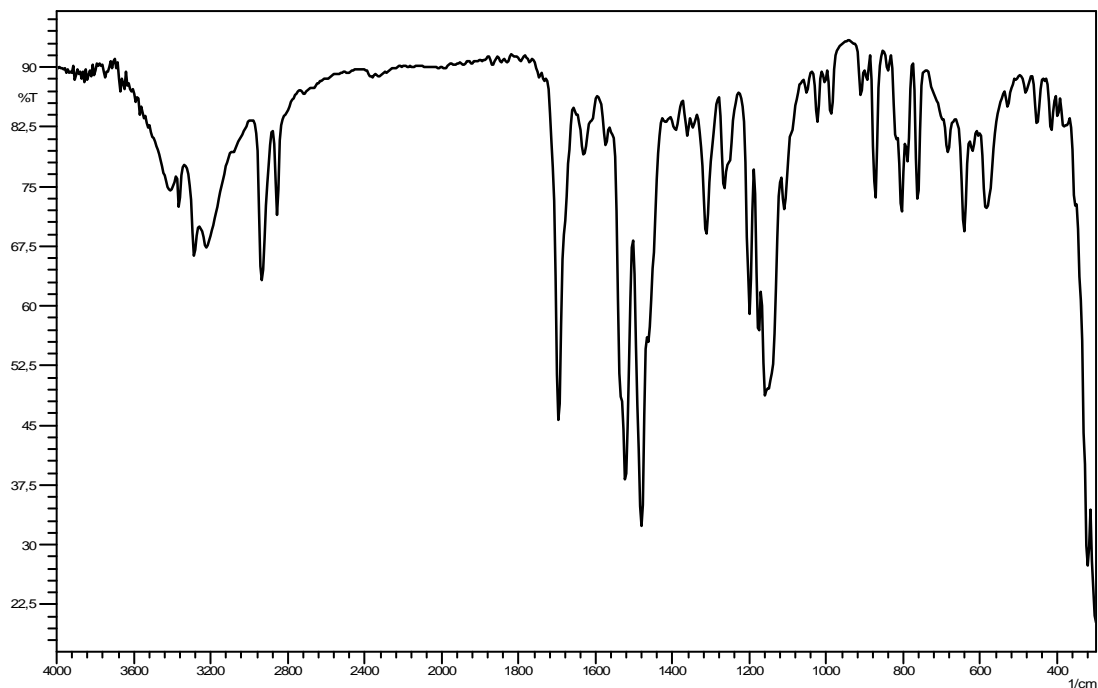
İsatin-3-(N-benzil)tiyosemikarbazon



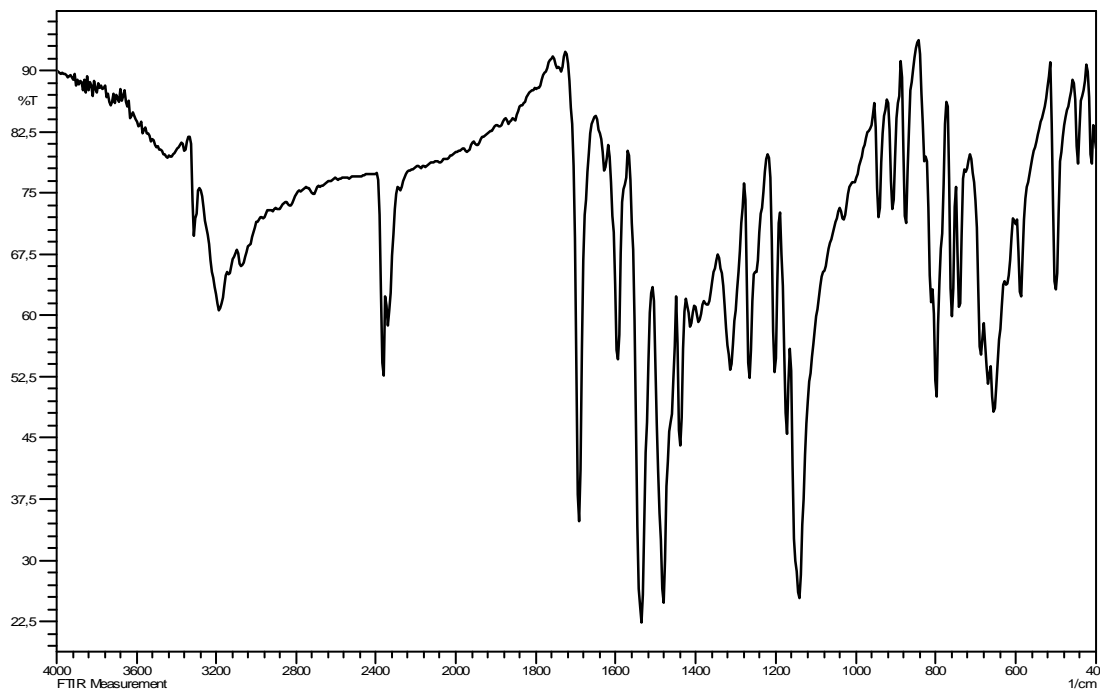
İsatin-3-(N-fenil)tiyosemikarbazon



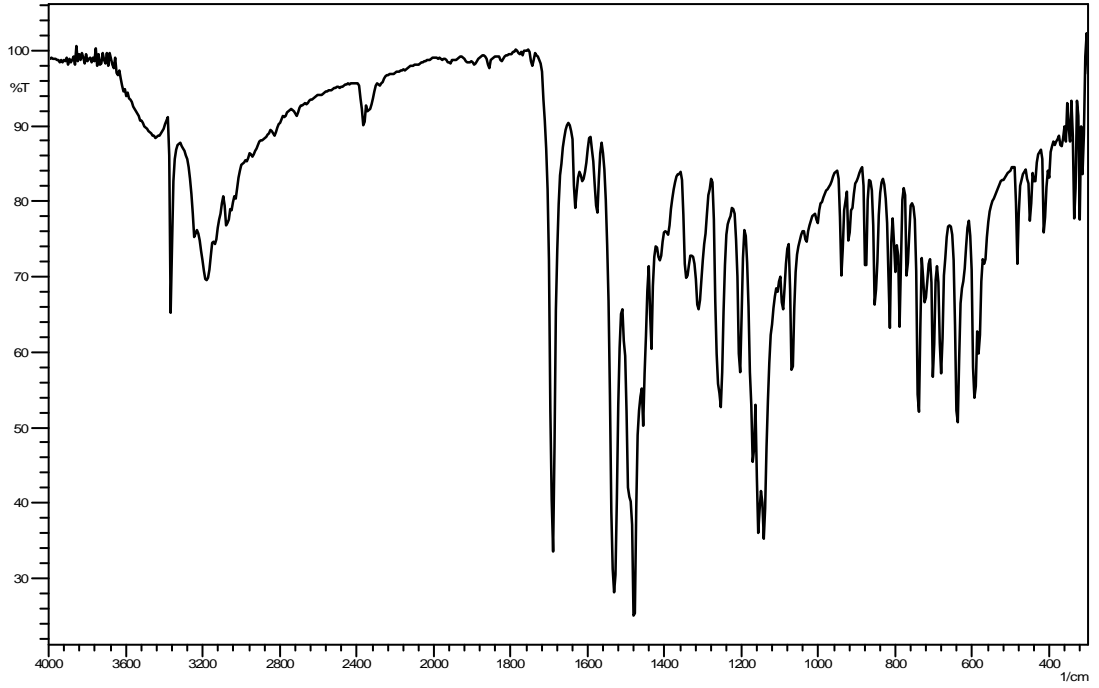
5-floroisatin-3-(N-sikloheksil)tiyosemikarbazon



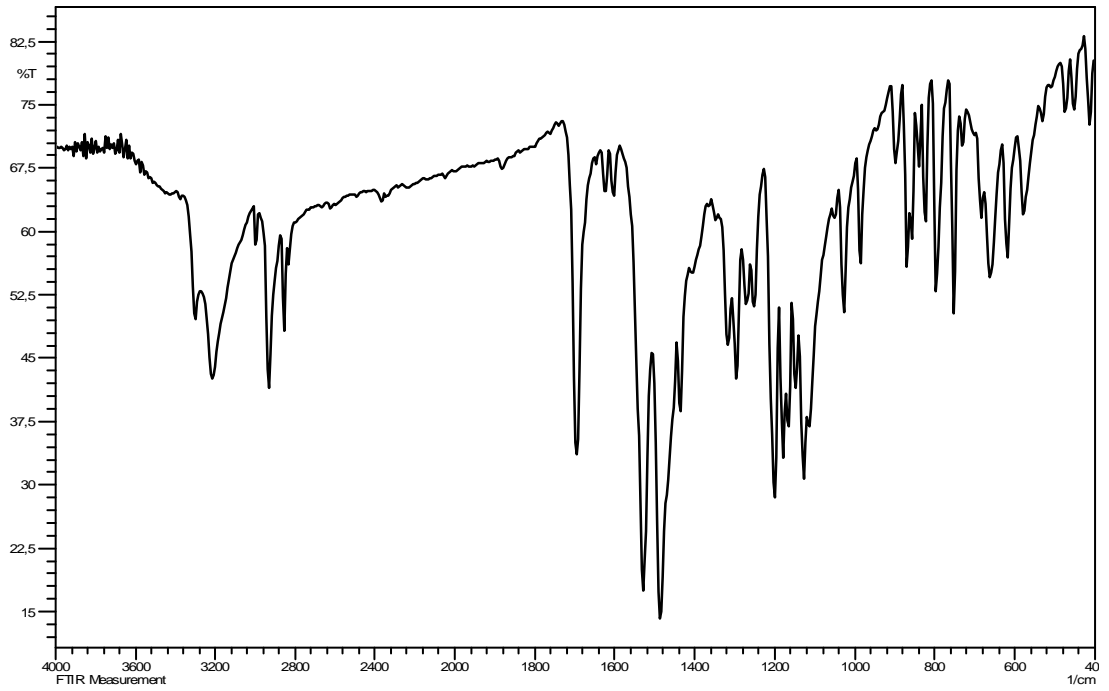
5-floroisatin-3-(N-fenil)tiyosemikarbazon



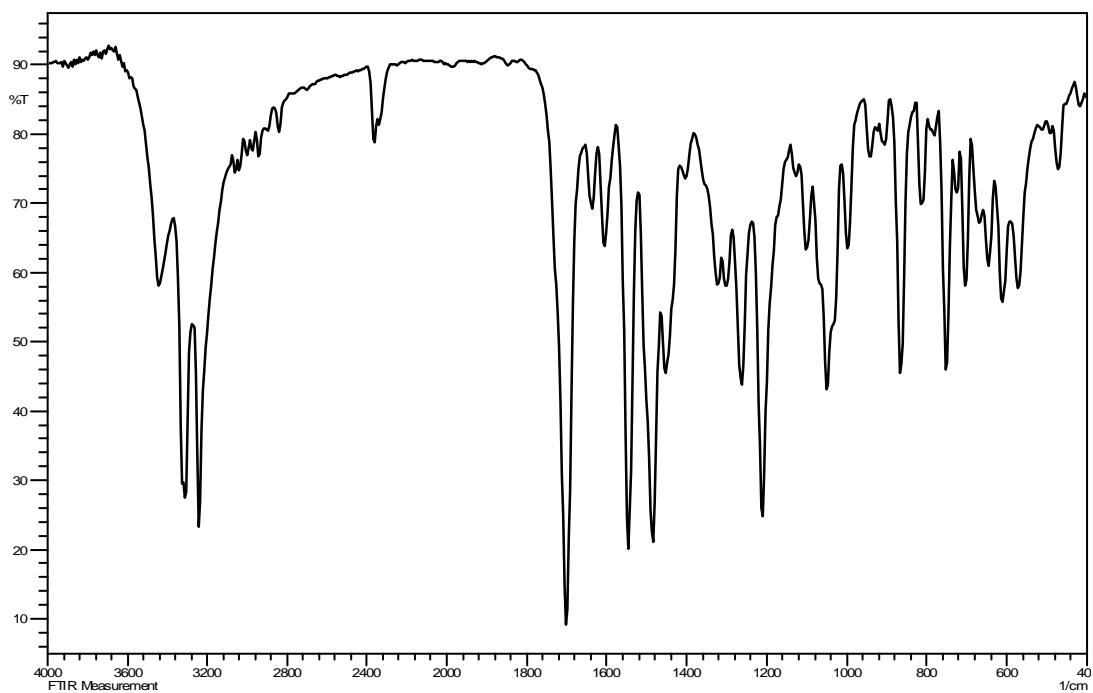
5-floroisatin-3-(N-benzil)tiyosemikarbazon



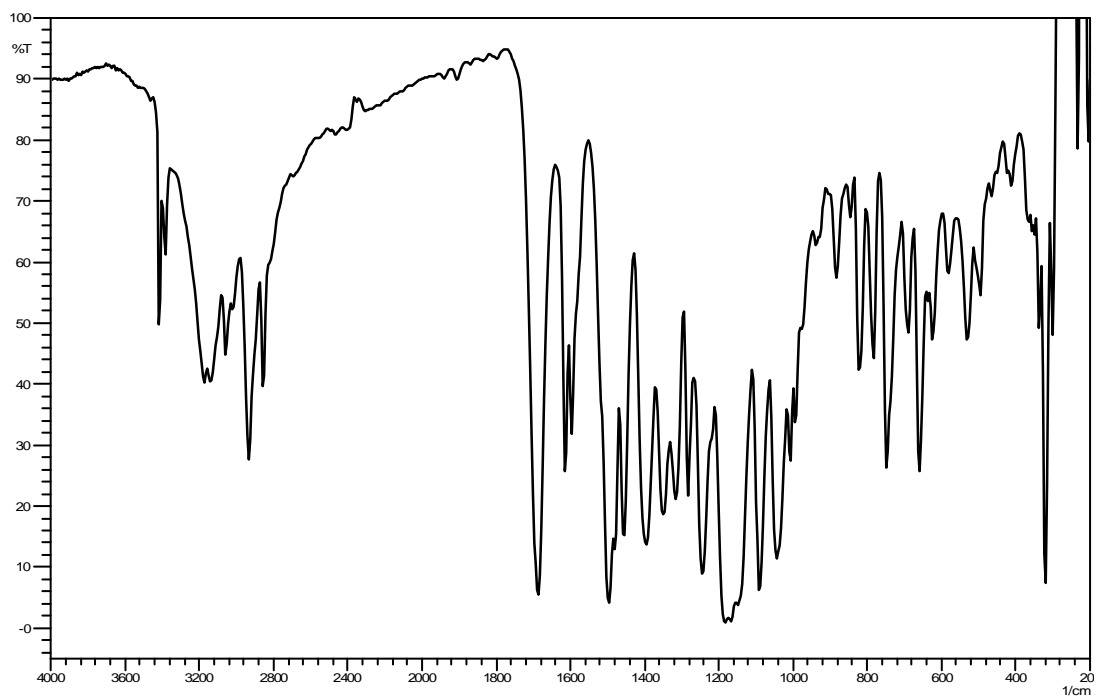
5-metoksiisatin-3-(N-sikloheksil)tiyosemikarbazon



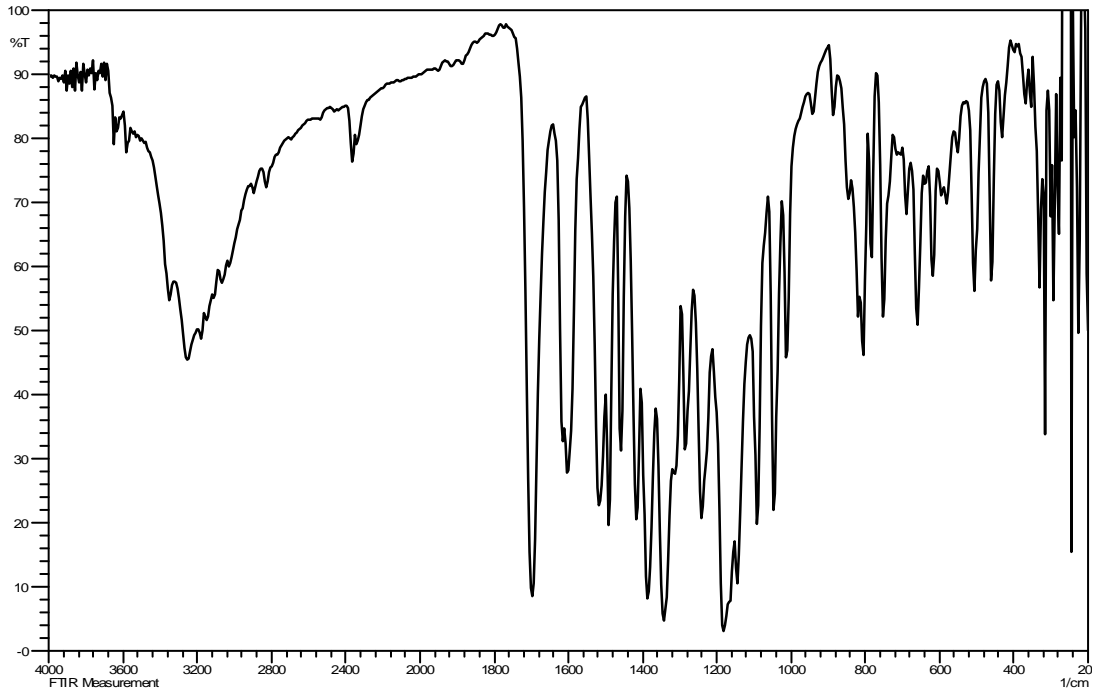
5-metoksiisatin-3-(N-fenil)tiyosemikarbazon



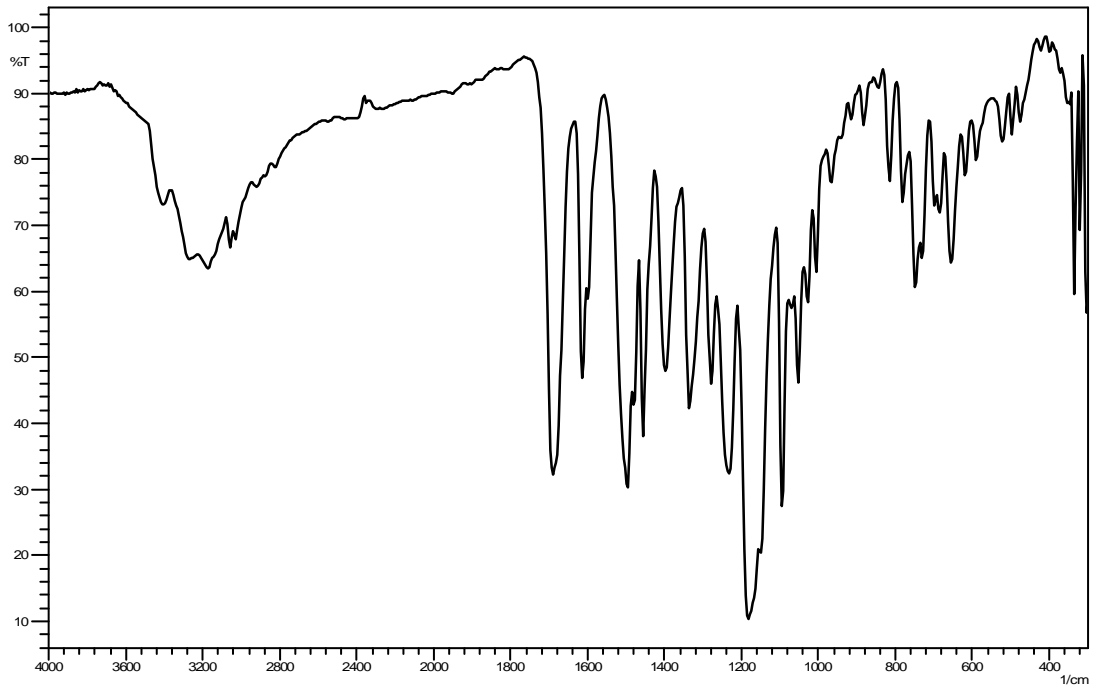
IStc-Zn kompleksi



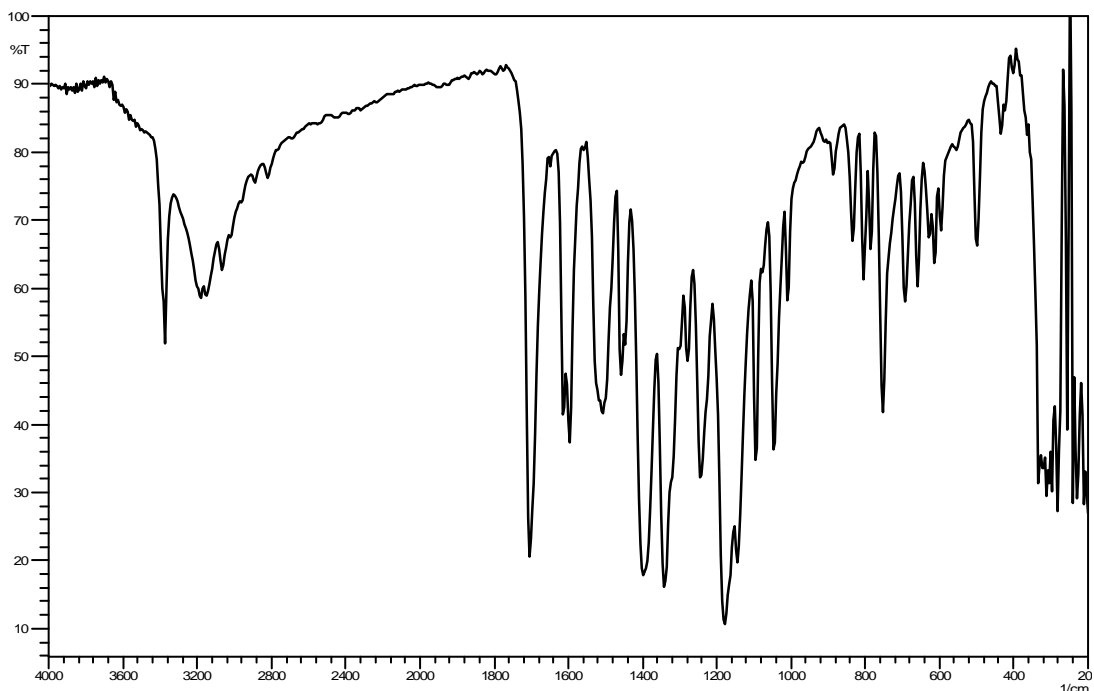
ISıfk-Zn kompleksi



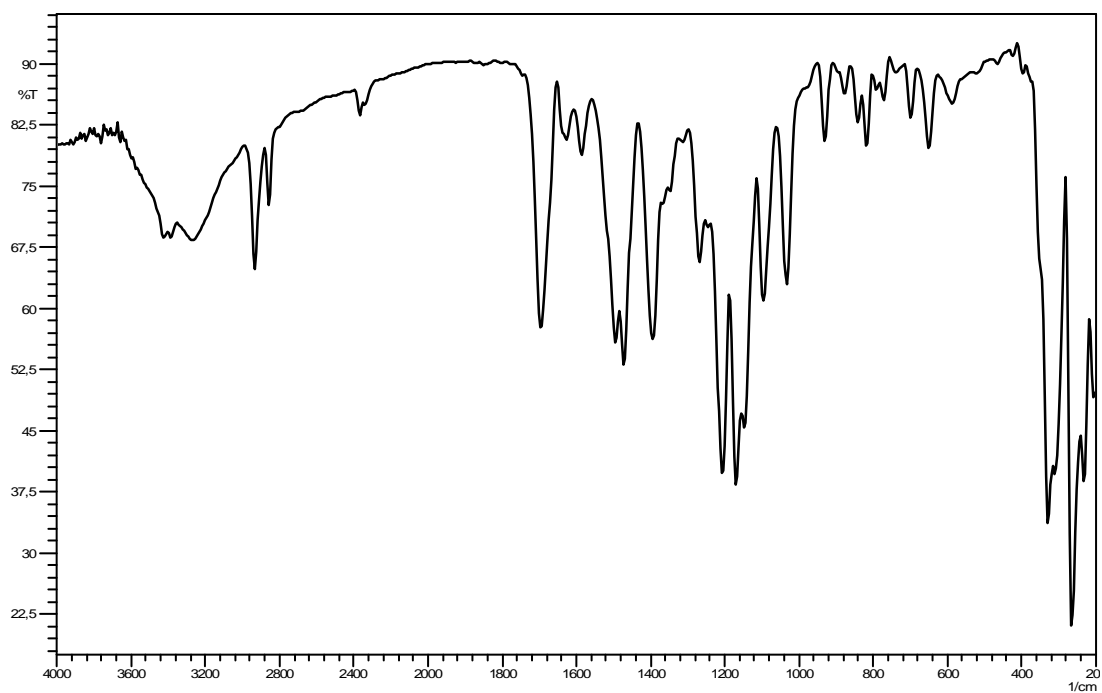
ISbenz-Zn kompleksi



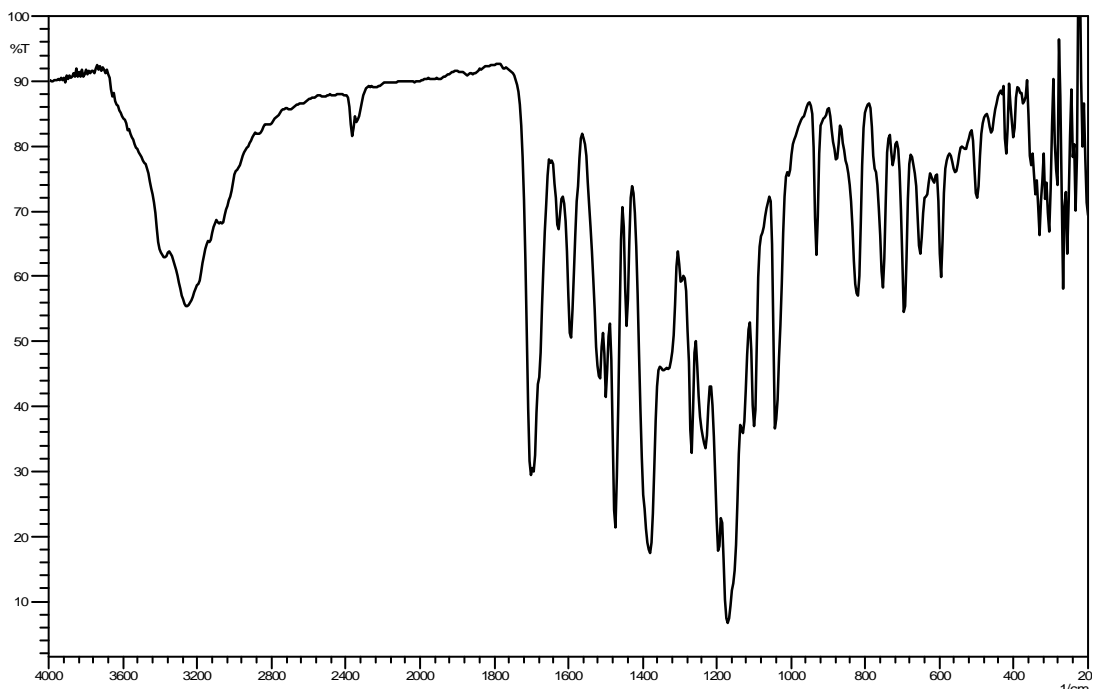
ISfenil-Zn kompleksi



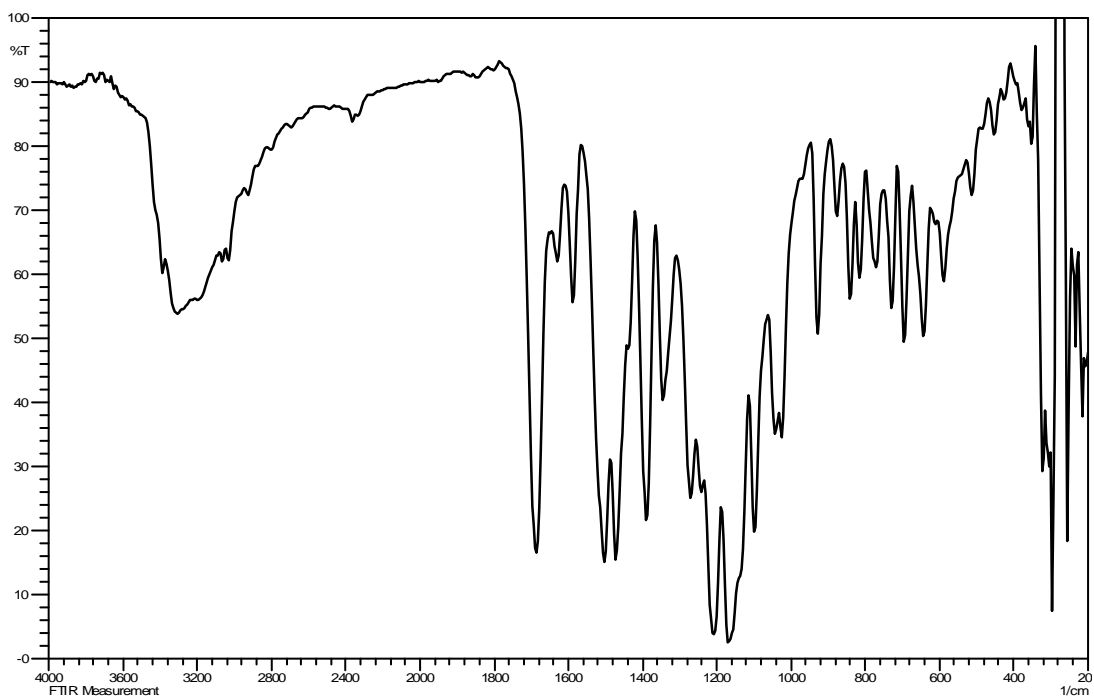
FIs-Zn kompleksi



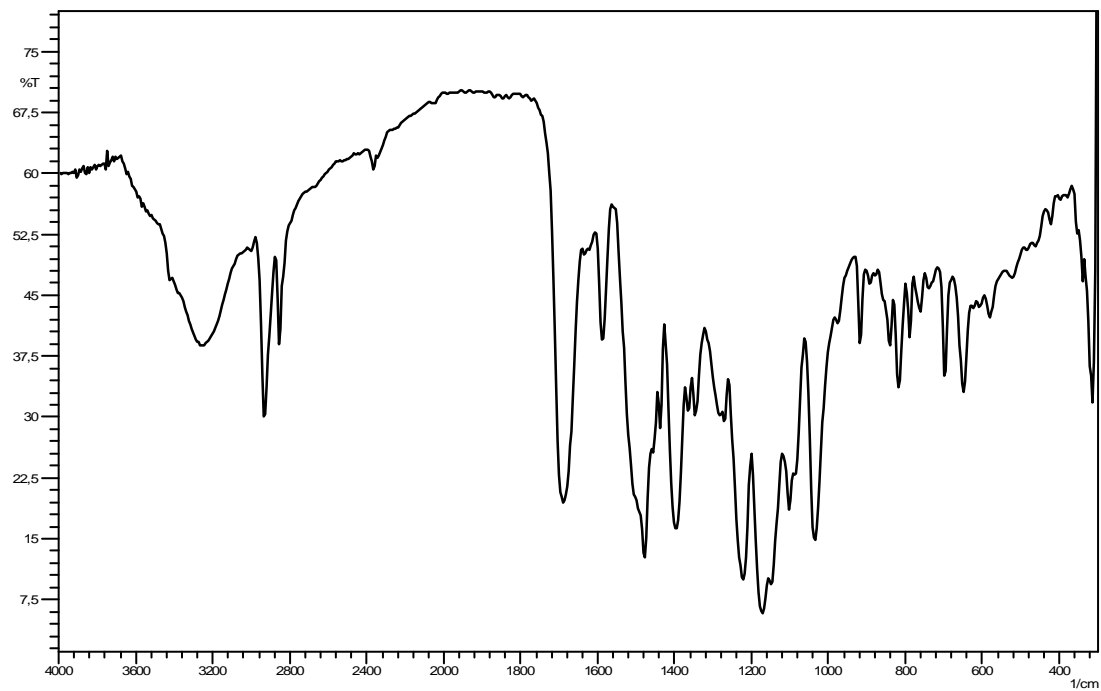
Fifenil-Zn kompleksi



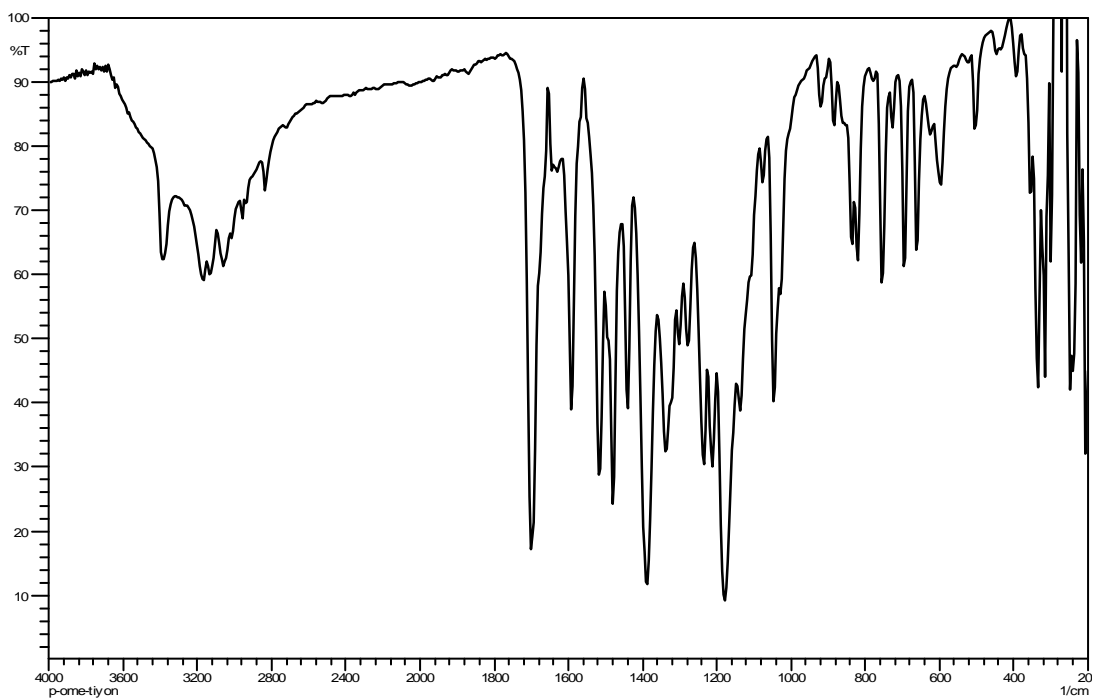
Fibenz-Zn kompleksi



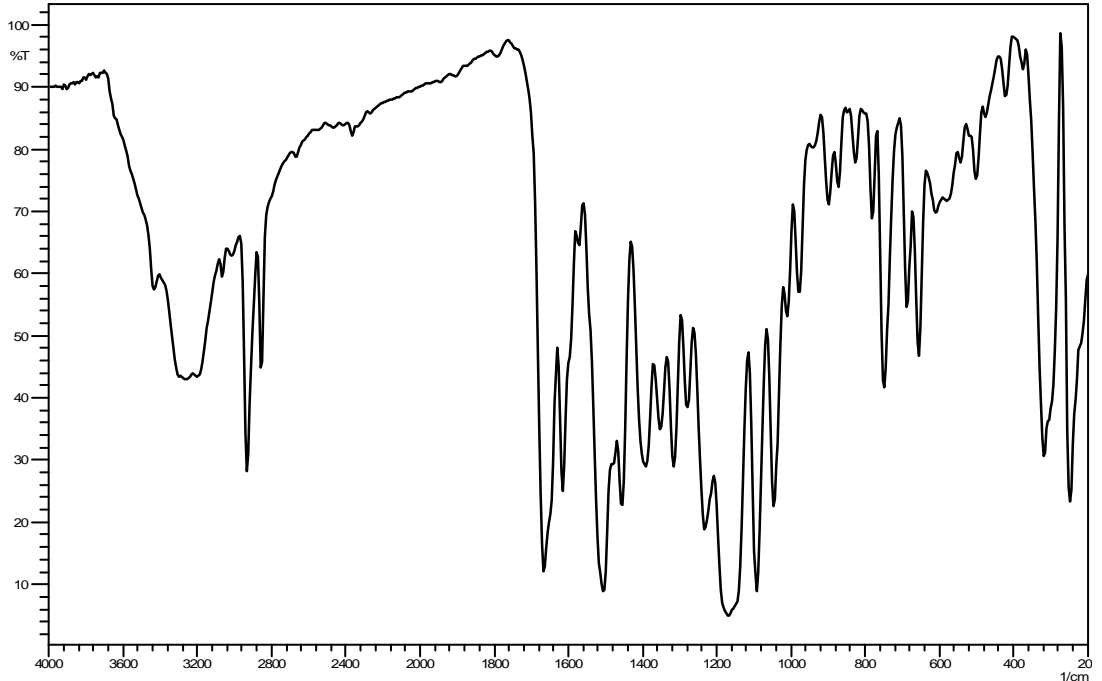
Metsiklo-Zn kompleksi



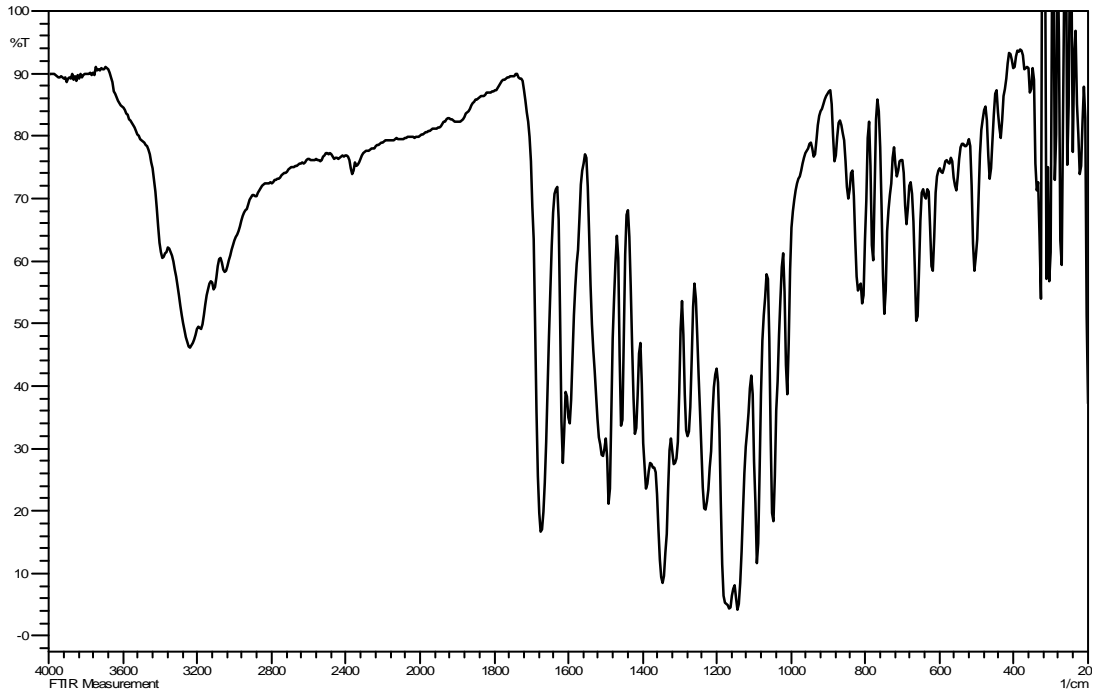
Metfenil-Zn



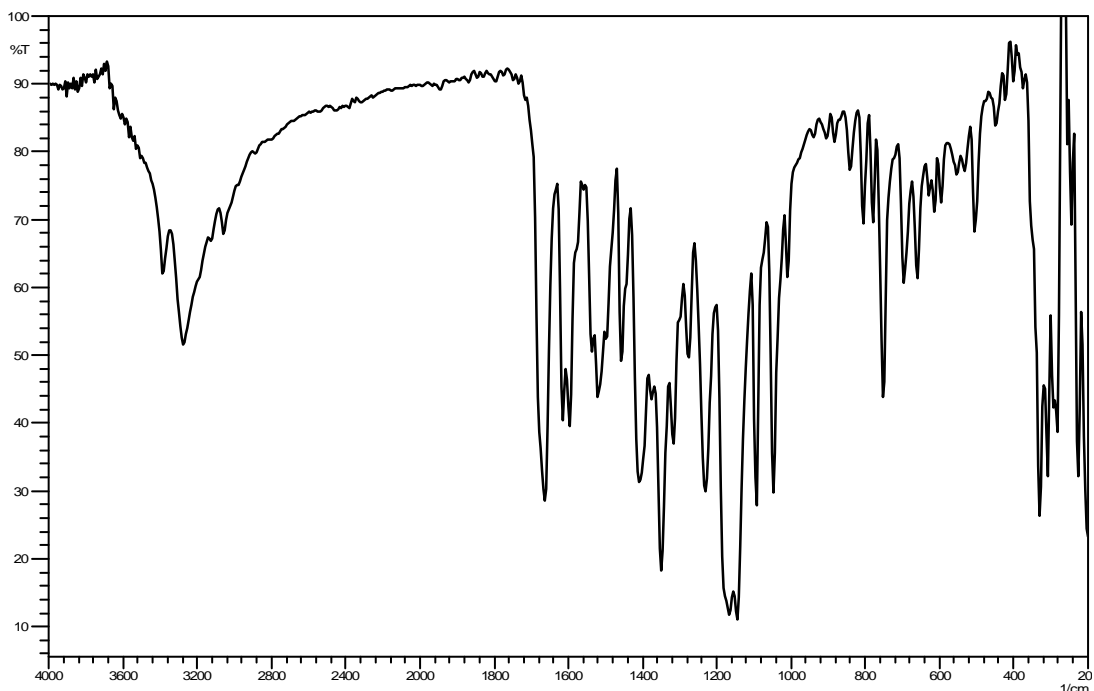
ISstsc-Ni kompleksi



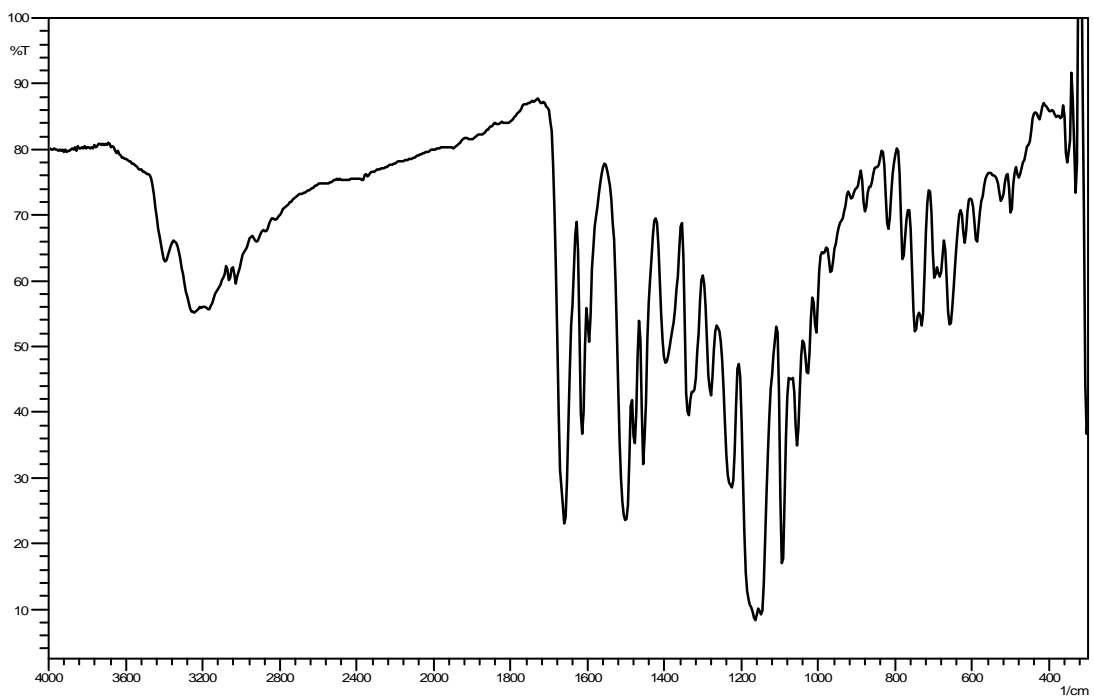
ISıfk-Ni kompleksi



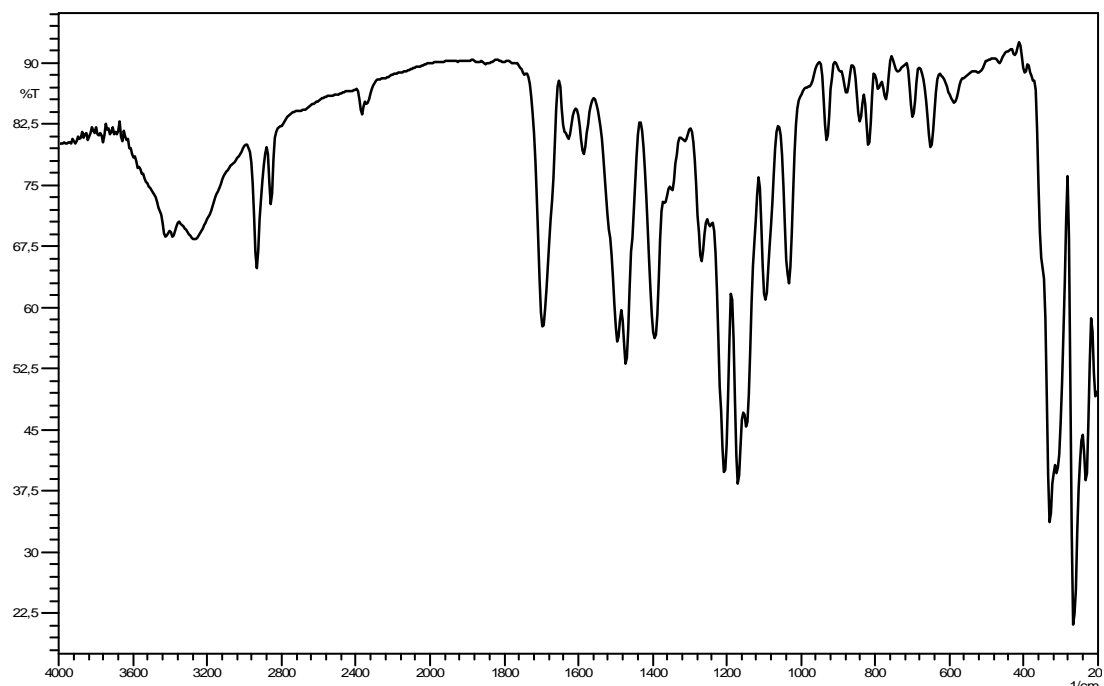
ISfenil-Ni kompleksi



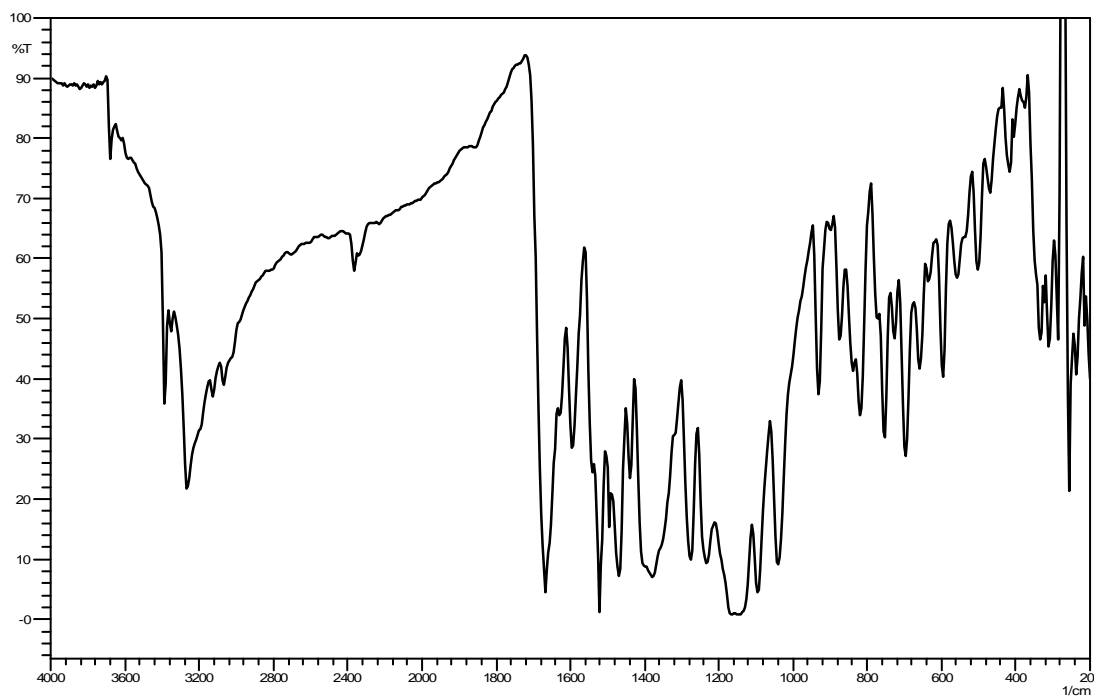
ISbenz-Ni kompleksi



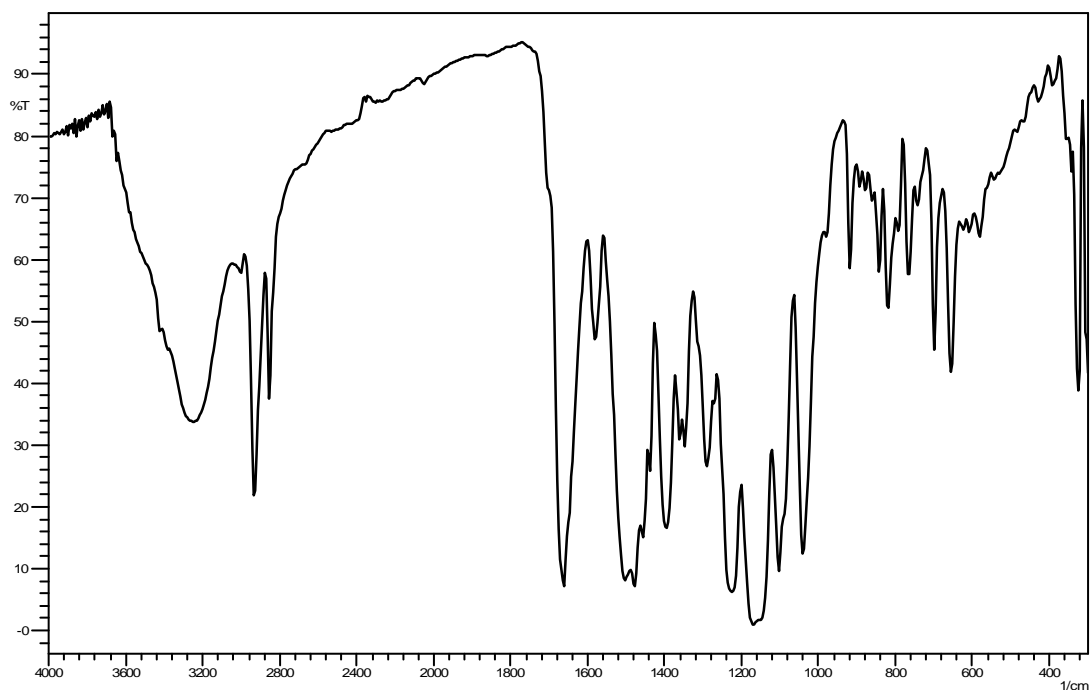
Fls-Ni kompleksi



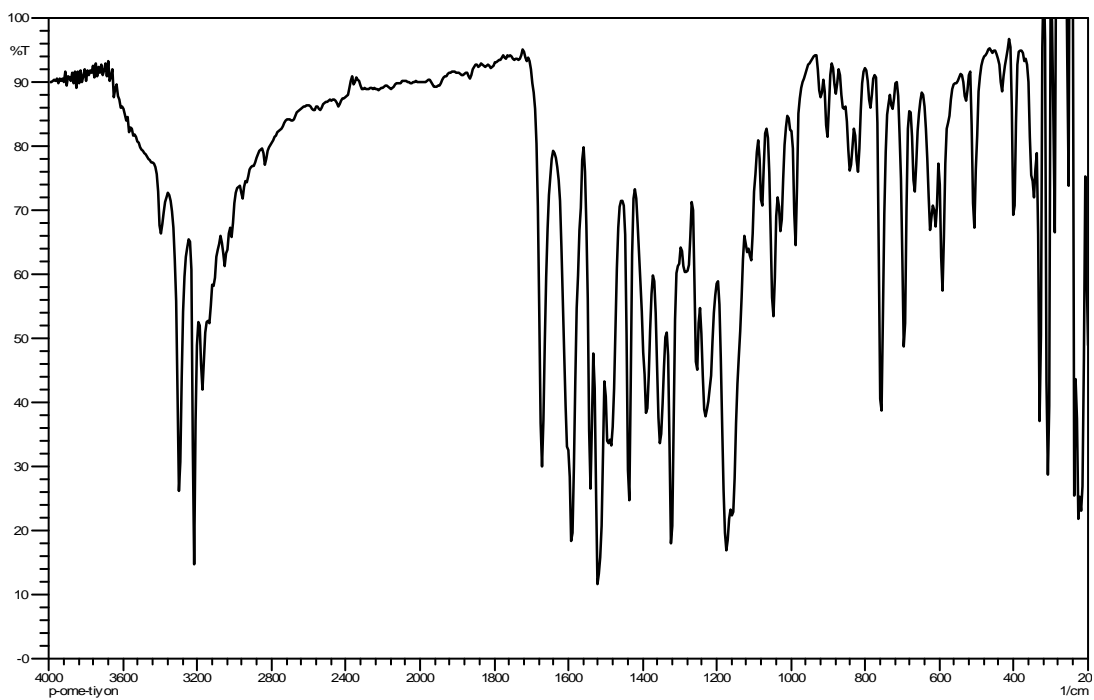
Fifenil-Ni kompleksi



Metsiklo-Ni kompleksi



Metfenil-Ni kompleksi



EK-B: ¹H-NMR SPEKTRUMLARI

İsatin-3-(N-sikloheksil)tiyosemikarbazon

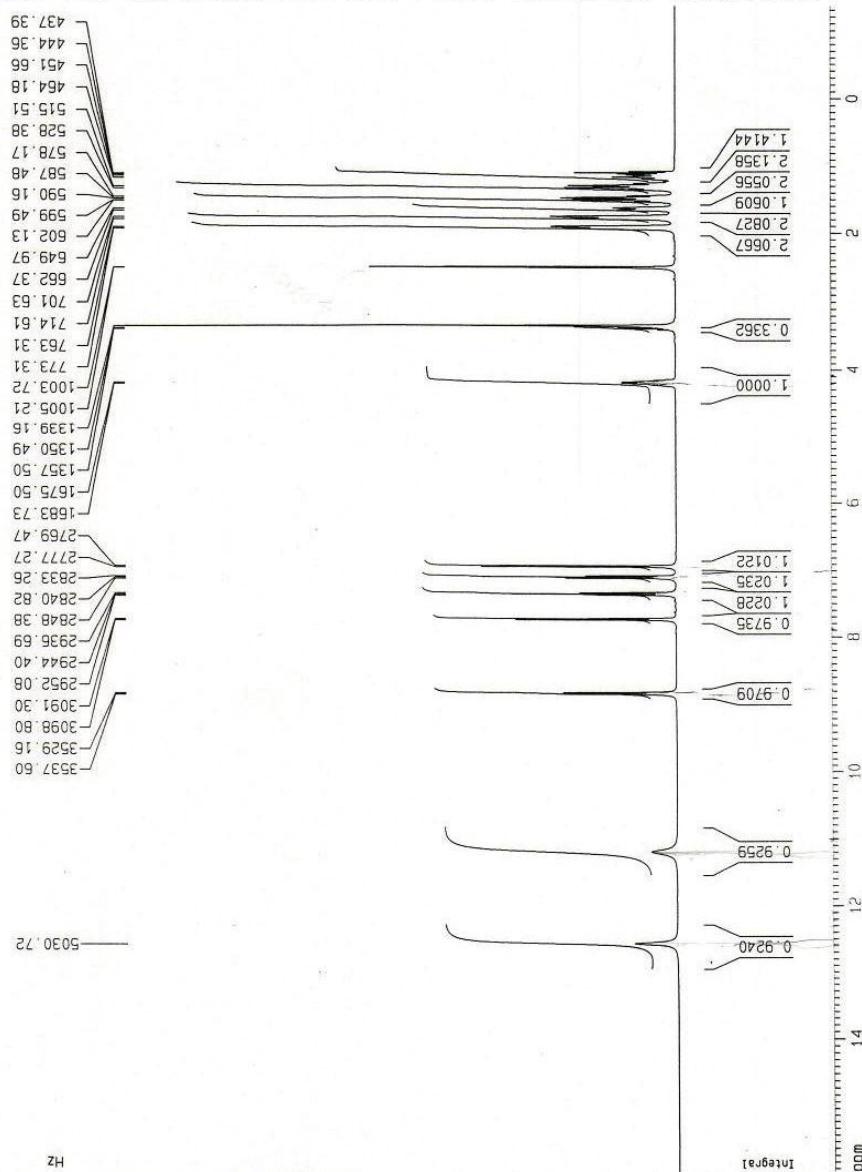
Current Data Parameters
 NAME 29may1508
 EXPNO 8
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20080529
 Time 10.39
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm GNP 1H/1
 PULPROG zg30
 TD 65536
 SOLVENT DMSO
 NS 25
 DS 0
 SWH 8278.146 Hz
 FIDRES 0.126314 Hz
 AQ 3.958243 sec
 RG 436.1
 DM 60.400 usec
 DE 8.00 usec
 TE 0.0 K
 D1 1.00000000 sec
 MCREST 0.00000000 sec
 MCMRK 0.01500000 sec

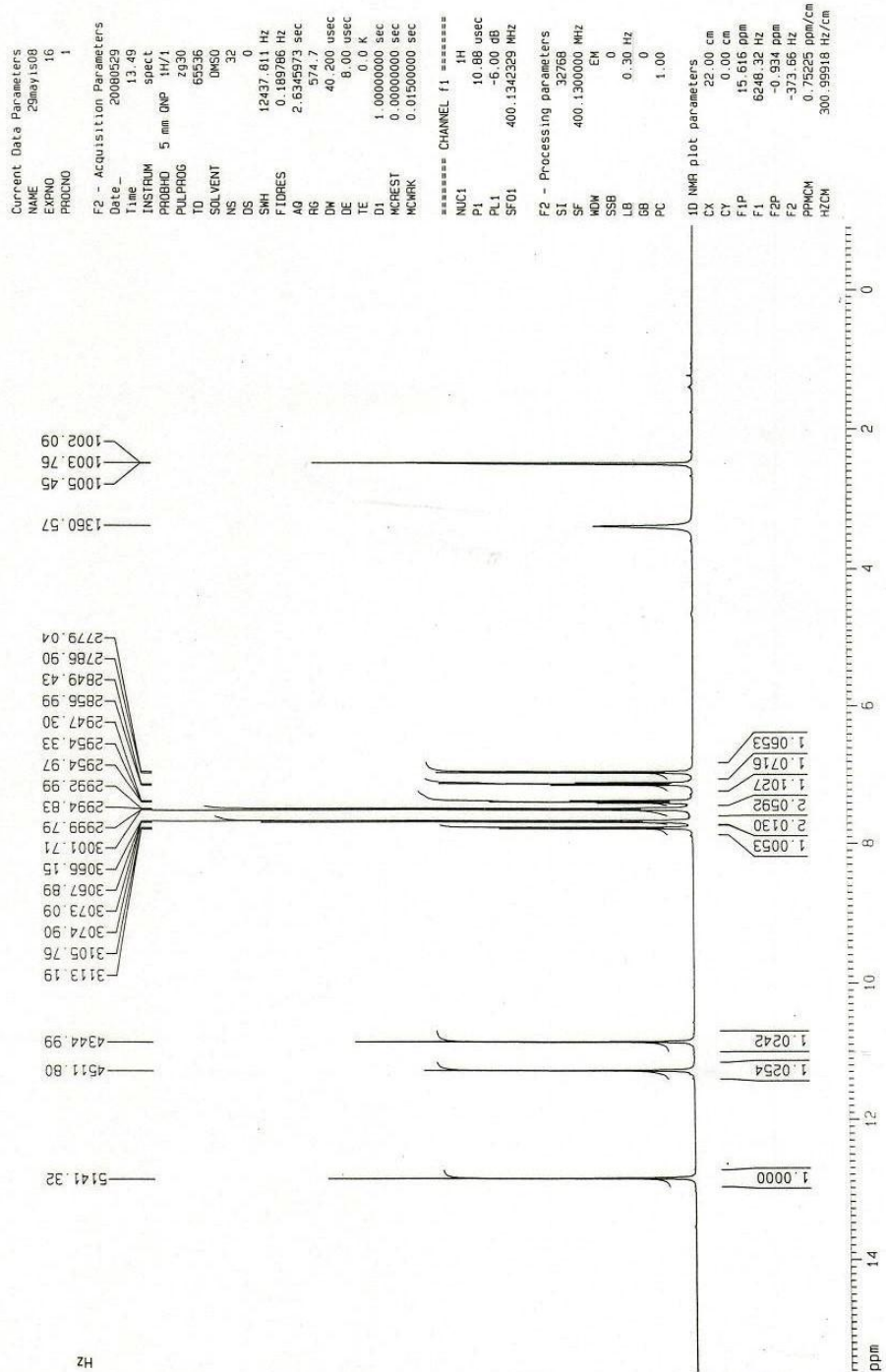
***** CHANNEL f1 *****
 NUC1 1H
 P1 10.88 usec
 PL1 -6.00 dB
 SF01 400.1324710 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 400.1300000 MHz
 MDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

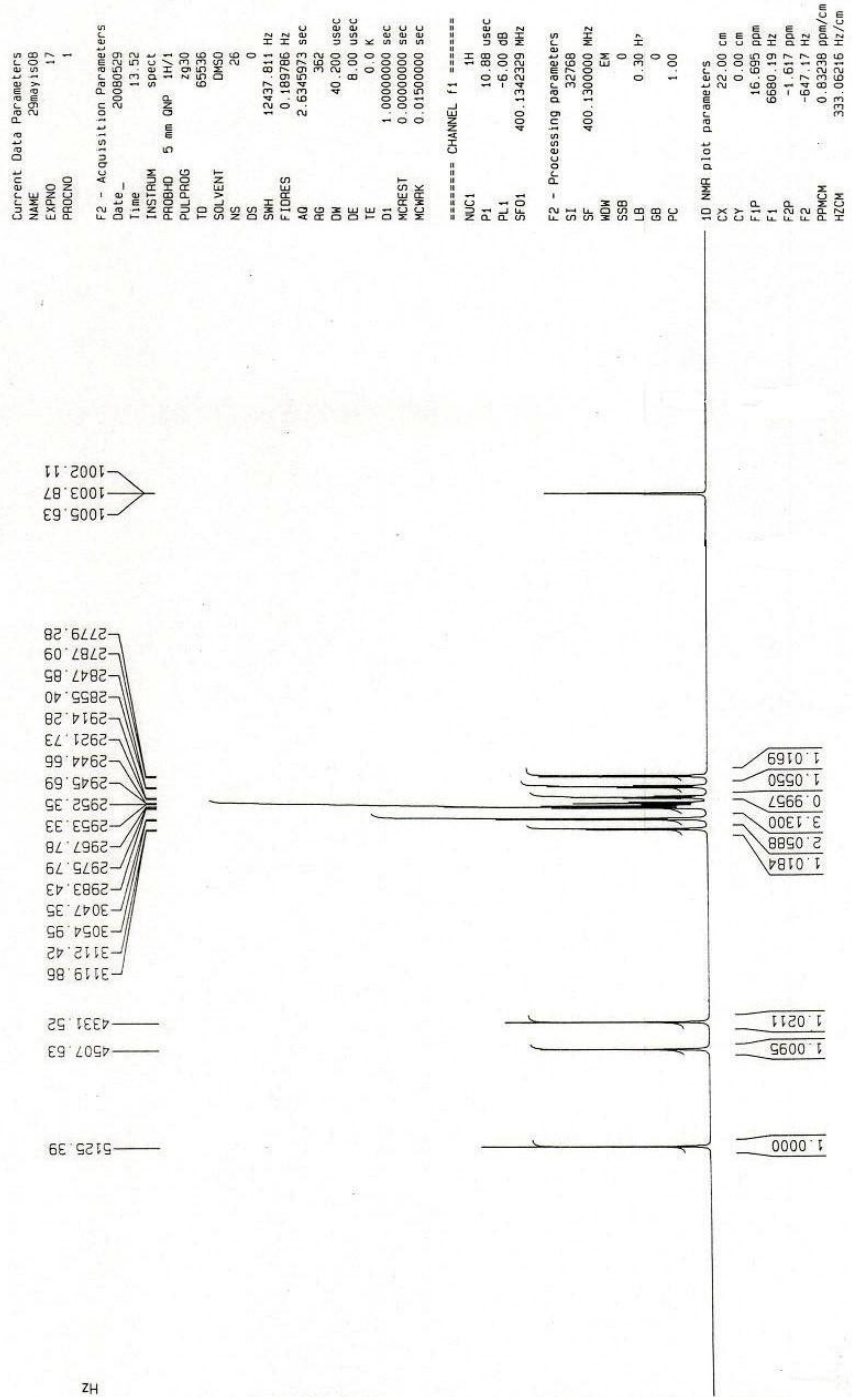
10 NMR plot parameters
 CX 22.00 cm
 CY 0.00 cm
 FIP 15.945 ppm
 F1 6380.09 Hz
 F2 -1.367 ppm
 F2 -547.11 Hz
 PPMCM 0.78693 ppm/cm
 HZCM 314.87258 Hz/cm



Isatin-3-(N-4(klorofenil))tiyosemikarbazon



Isatin-3-(N-fenil)tiyosemikarbazon



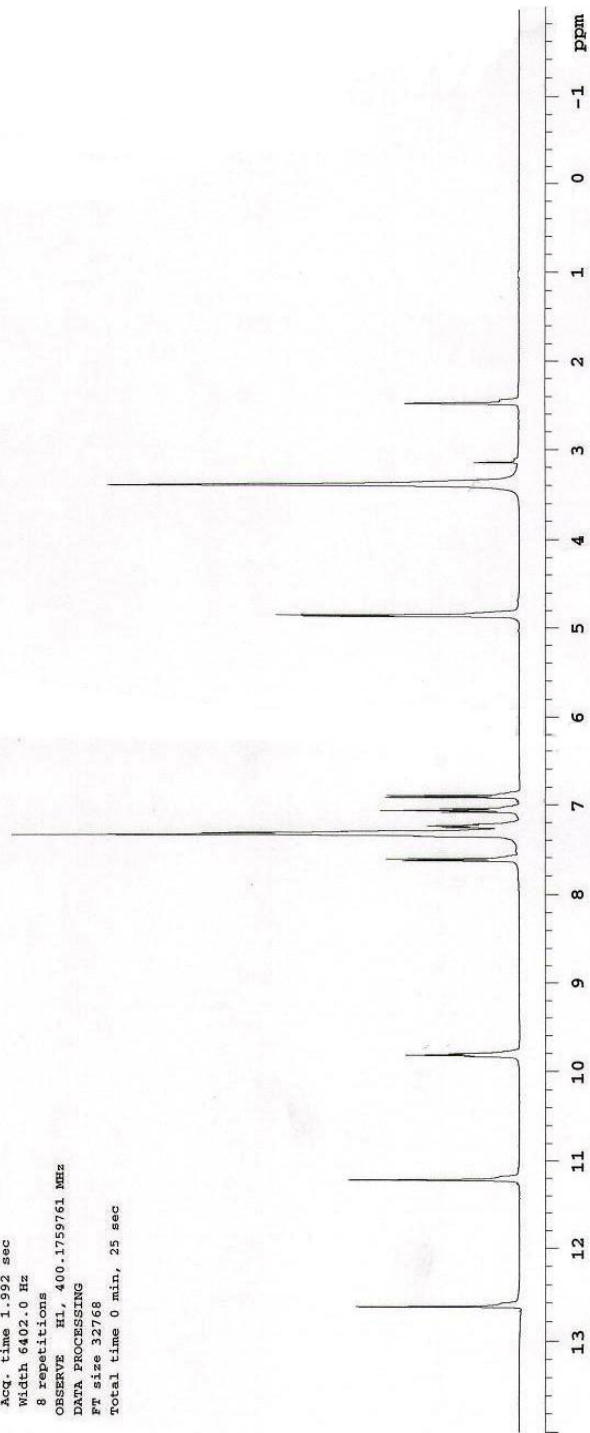
İsatin-3-(N-benzil)tiyosemikarbazon

Archive directory: /export/home/vnmr1/vnmrsys/data
Sample directory: BB-05_18Jan2008

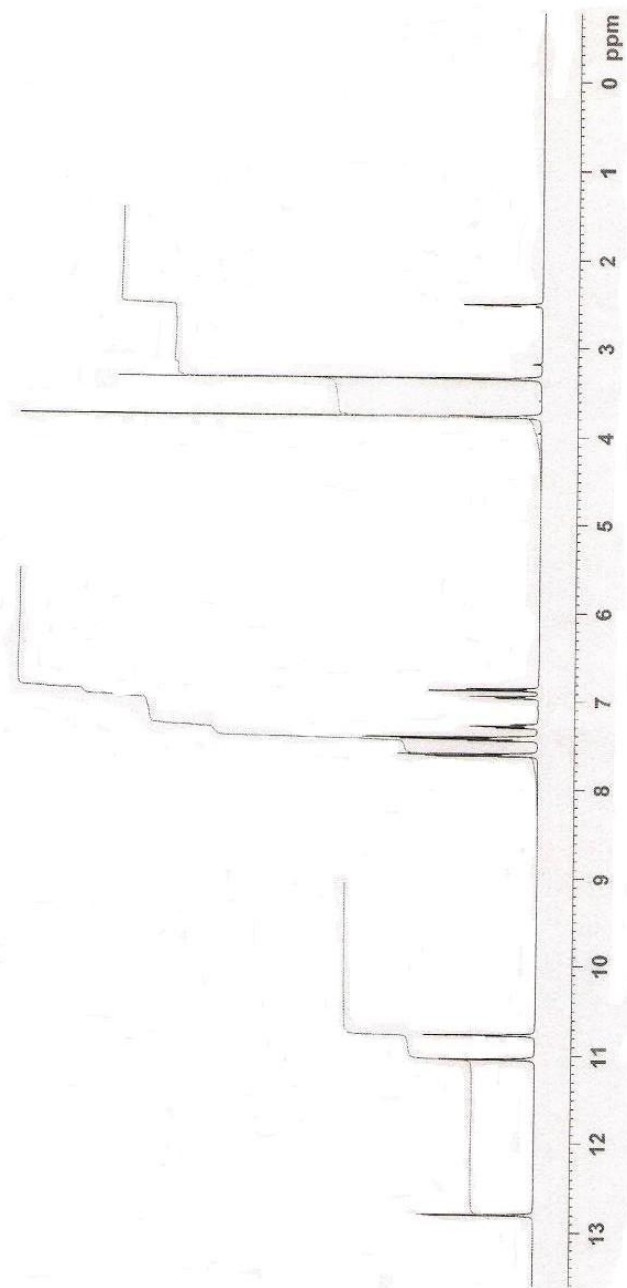
Pulse Sequence: s2pul

Solvent: DMSO
Ambient temperature
File: PROTON
Mercury-400BB "mercury400"

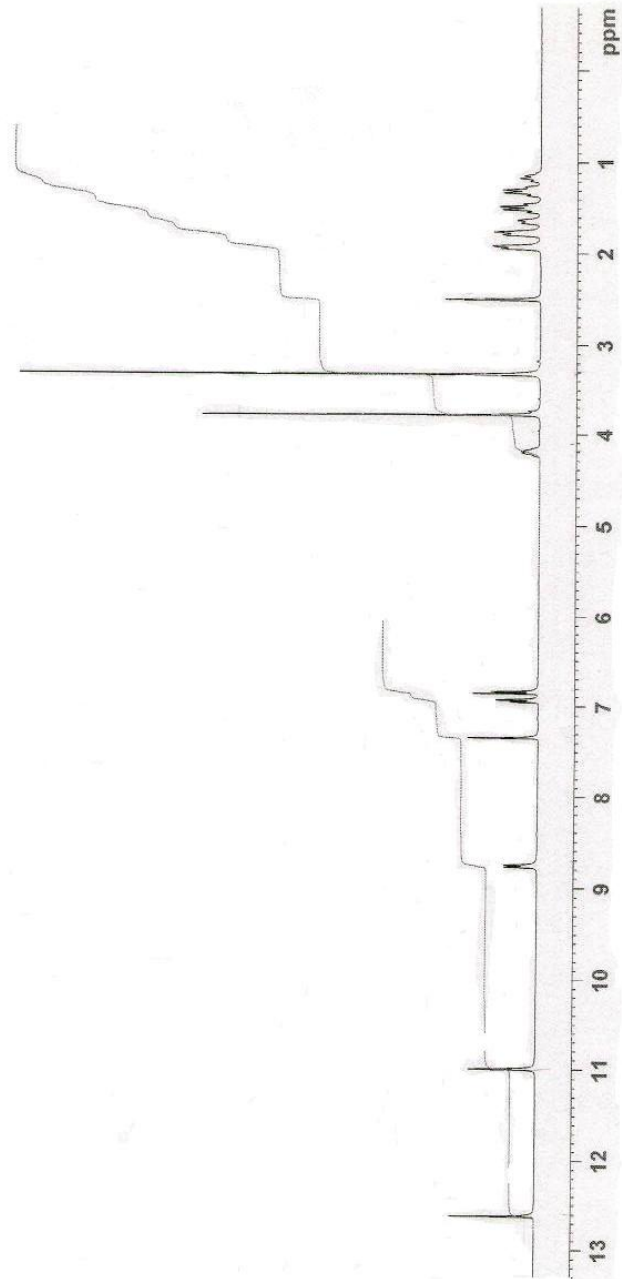
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.992 sec
Width 6402.0 Hz
8 repetitions
OBSERVE H1, 400.1753761 MHz
DATA PROCESSING
Ft size 32768
Total time 0 min, 25 sec



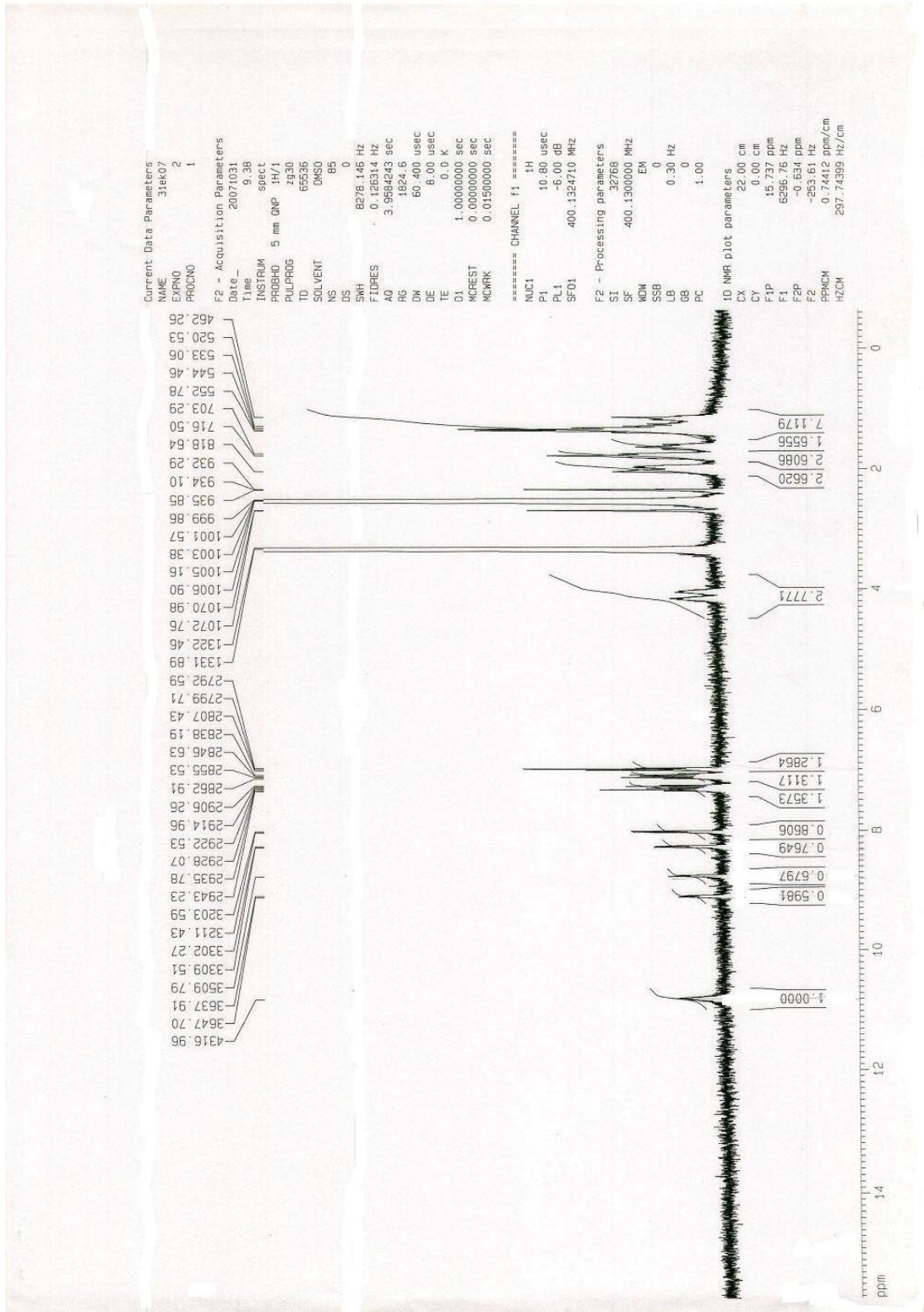
5-metoksiisatin-3-(N-fenil)tiyosemikarbazon



5-metoksiisatin-3-(N-sikloheksil)tiyosemikarbazon



ISTSC-Zn kompleksi



Ifenil-Zn kompleksi

```

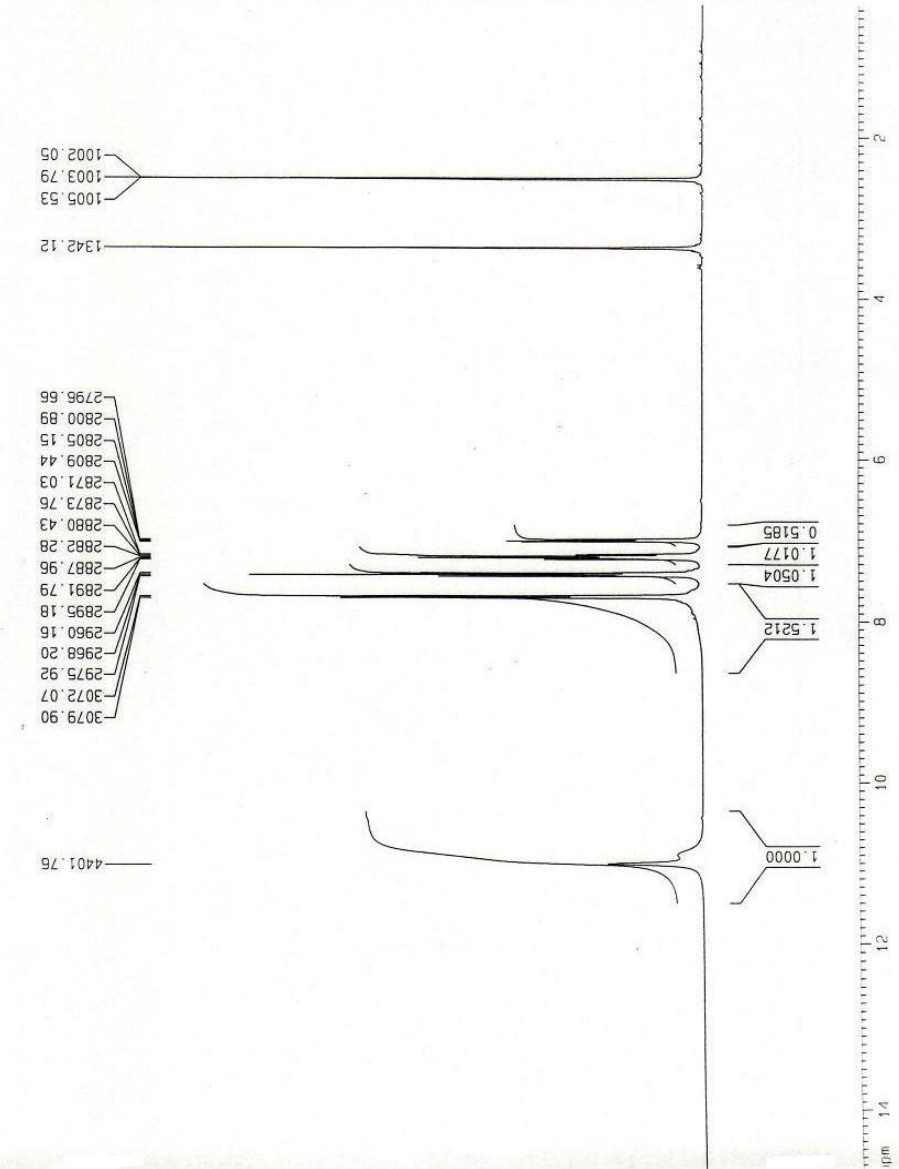
Current Data Parameters
NAME      25may150B
EXPNO    11
PROCNO    1

F2 - Acquisition Parameters
Date_     20080529
Time      12.09
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm QNP 1H/1
PULPROG   zg30
TD         65536
SOLVENT   DMSO
NS         32
DS         0
SWH        11185.683 Hz
FIDRES     0.170680 Hz
AQ         2.9295092 sec
RG         574.7
DM         44.700 usec
DE         8.00 usec
TE         0.0 K
D1         1.0000000 sec
MCFEST     0.0000000 sec
MCWRK     0.0150000 sec

===== CHANNEL f1 =====
NUC1       1H
P1         10.68 usec
PL1        -6.00 dB
SFO1       400.136532 MHz

F2 - Processing parameters
SI         32768
WDW        EN
SSB        0
LB         0.30 Hz
GB         0
PC         1.00

1D NMR plot parameters
CX         22.00 cm
CY         0.00 cm
F1P        14.800 ppm
F1         5921.87 Hz
F2P        0.337 ppm
F2         134.94 Hz
PQCN       0.05740 ppm/cm
HZCN       263.02715 Hz/cm
    
```



Metfenil-Zn kompleksi

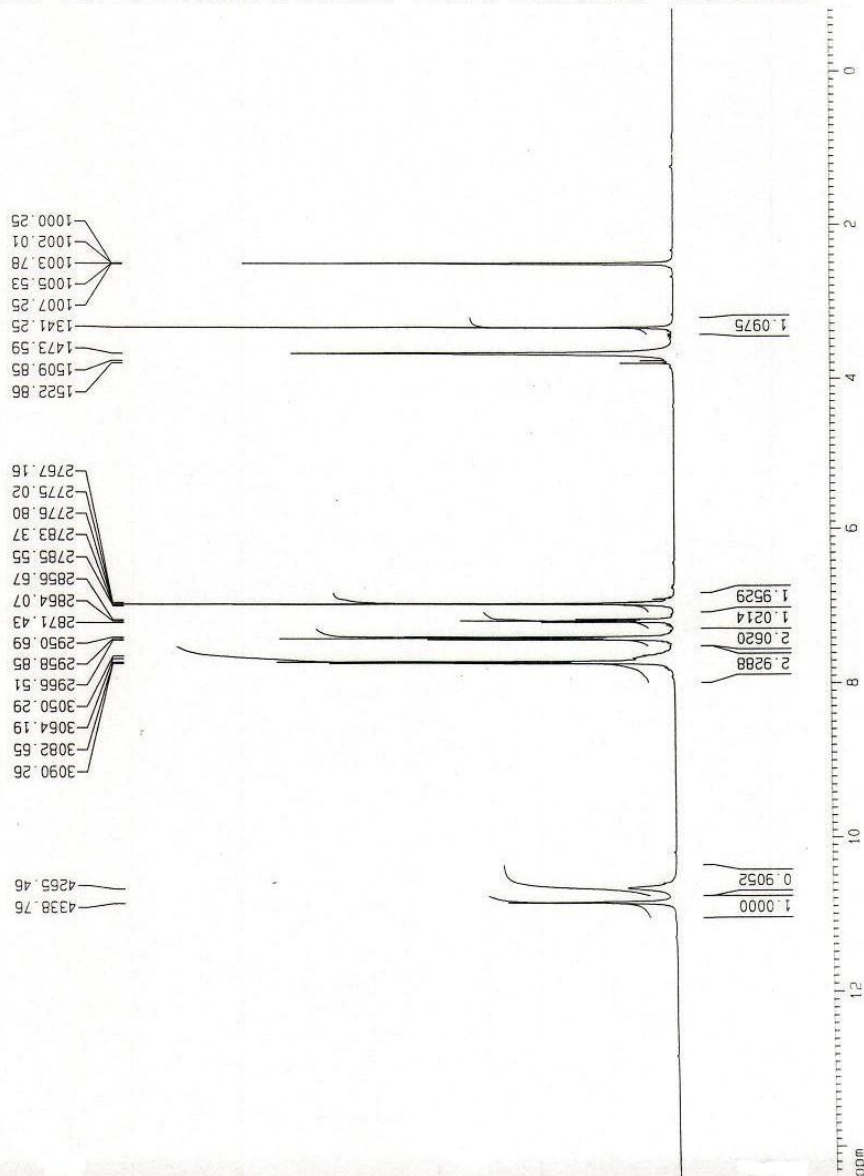
Current Data Parameters
 NAME 29may1808
 EXPNO 14
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20080929
 Time 13.36
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H/1
 PULPROG zg30
 TO 65536
 SOLVENT DMSO
 NS 75
 DS 0
 SWH 12437.811 Hz
 FIDRES 0.189786 Hz
 AQ 2.6345973 sec
 RG 574.7
 DM 40.200 usec
 DE 8.00 usec
 TE 0.0 K
 D1 1.0000000 sec
 MCREST 0.0000000 sec
 MCMRK 0.01500000 sec

***** CHANNEL f1 *****
 NUC1 1H
 P1 10.88 usec
 PL1 -6.00 dB
 SF01 400.1342329 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 400.1300000 MHz
 EM
 MDW 0
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters
 CX 22.00 cm
 CY 0.00 cm
 F1P 14.393 ppm
 F1 5759.87 Hz
 F2P -0.826 ppm
 F2 -330.47 Hz
 PPMCM 0.69175 ppm/cm
 HZCM 276.78839 Hz/cm



Metsiklo-Zn kompleksi

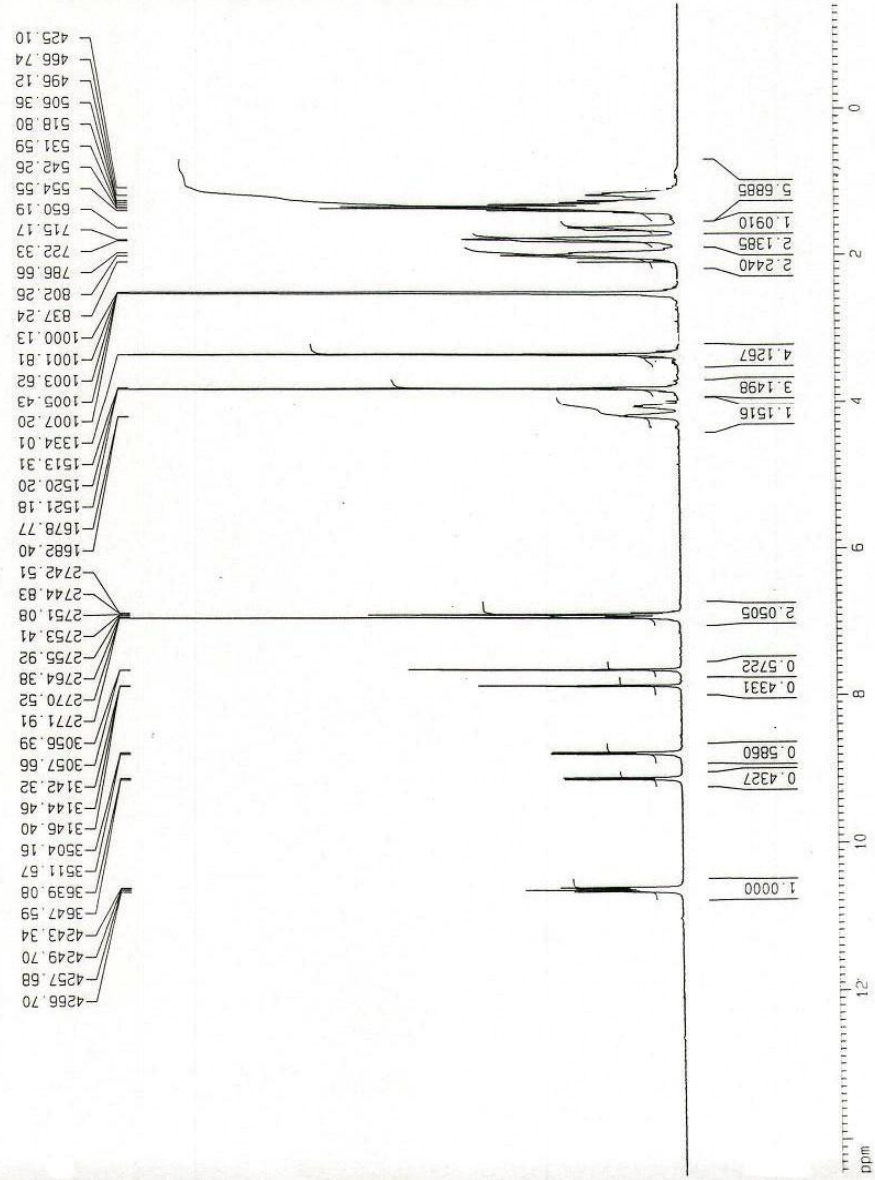
Current Data Parameters
 NAME 29may1508
 EXPNO 15
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20080529
 Time 13.44
 INSTRUM spect
 PROBRD 5 mm QNP 1H/1
 PULPROG zg30
 TD 65536
 SOLVENT DMSO
 NS 66
 DS 0
 SWH 12437.811 Hz
 FIDRES 0.189786 Hz
 AQ 2.6349973 sec
 RG 1024
 DW 40.200 usec
 DE 8.00 usec
 TE 0.0 K
 D1 1.0000000 sec
 MCREST 0.0000000 sec
 MCPRK 0.0150000 sec

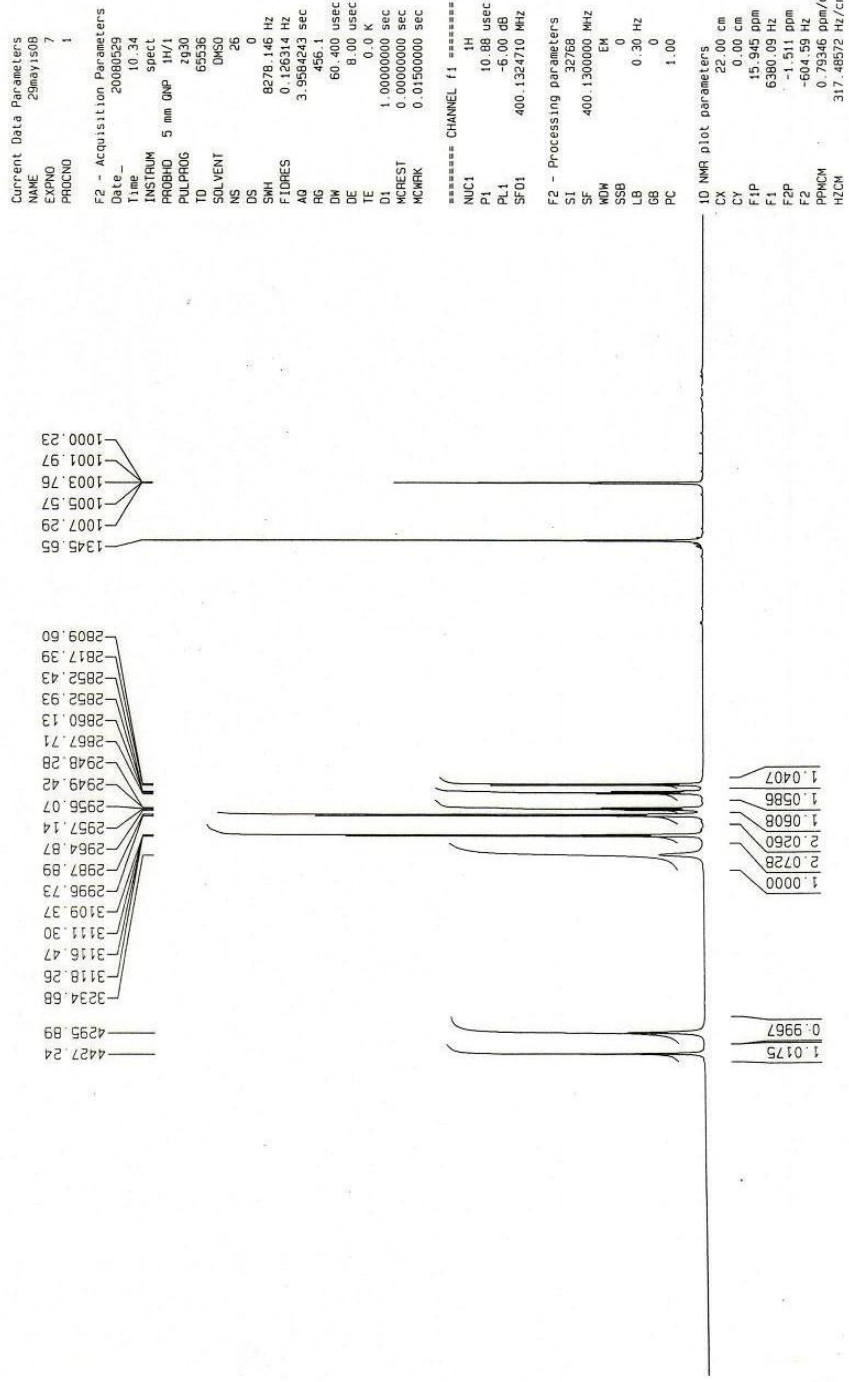
===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 10.88 usec
 PL1 -6.00 dB
 SF01 400.1342329 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 400.1300000 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters
 CX 22.00 cm
 CY 0.00 cm
 FIP 14.464 00m
 F1 5787.67 Hz
 F2 -1.438 00m
 F2 -575.20 Hz
 PRMCM 0.72282 ppm/cm
 HZCM 289.22088 Hz/cm



ISıfk-Zn kompleksi



ISfenil-Zn kompleksi

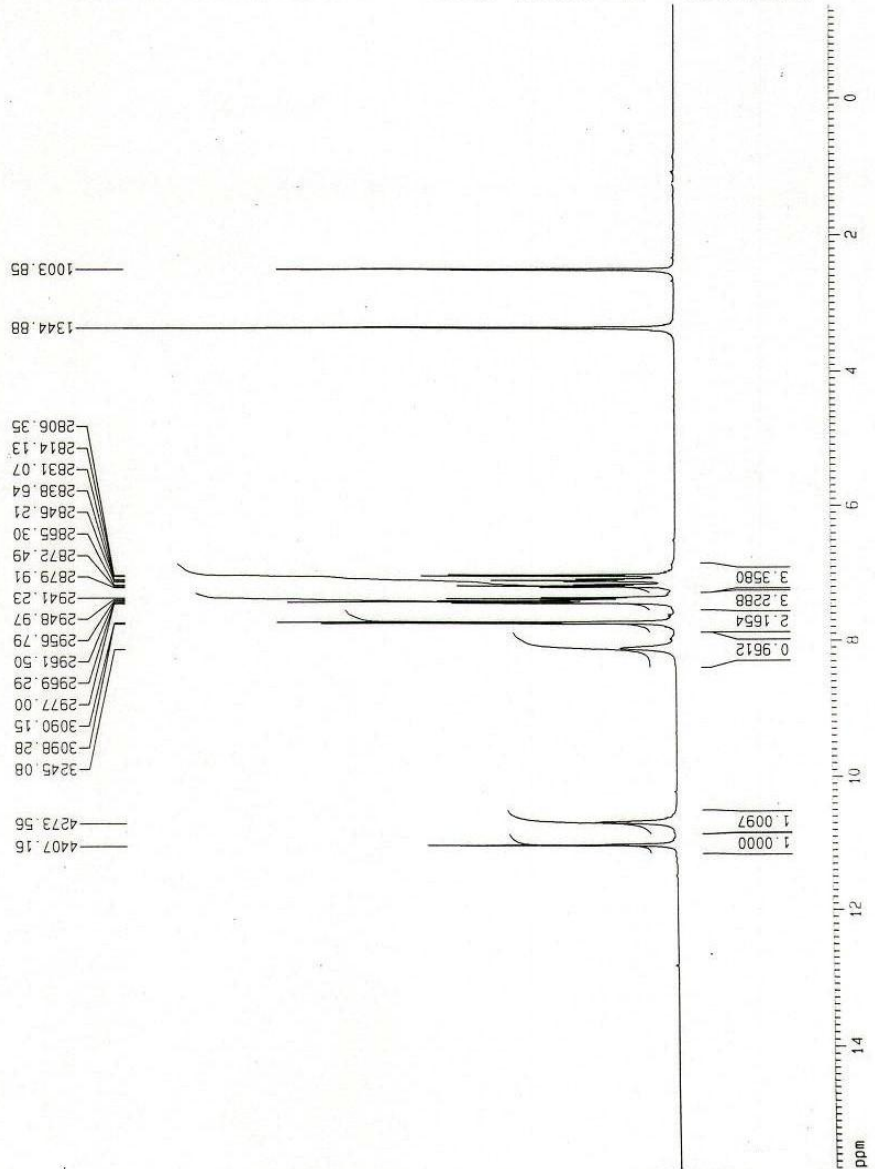
Current Data Parameters
 NAME 29may1508
 EXPRNO 9
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20080529
 Time 10.55
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H/1
 PULPROG zg30
 TD 65536
 SOLVENT DMSO
 NS 74
 DS 0
 SWH 8278.146 Hz
 FIDRES 0.126314 Hz
 AQ 3.9584243 sec
 RG 456.1
 DW 60.400 usec
 DE 8.00 usec
 TE 0.0 K
 D1 1.00000000 sec
 MCREST 0.00000000 sec
 MCMRK 0.01500000 sec

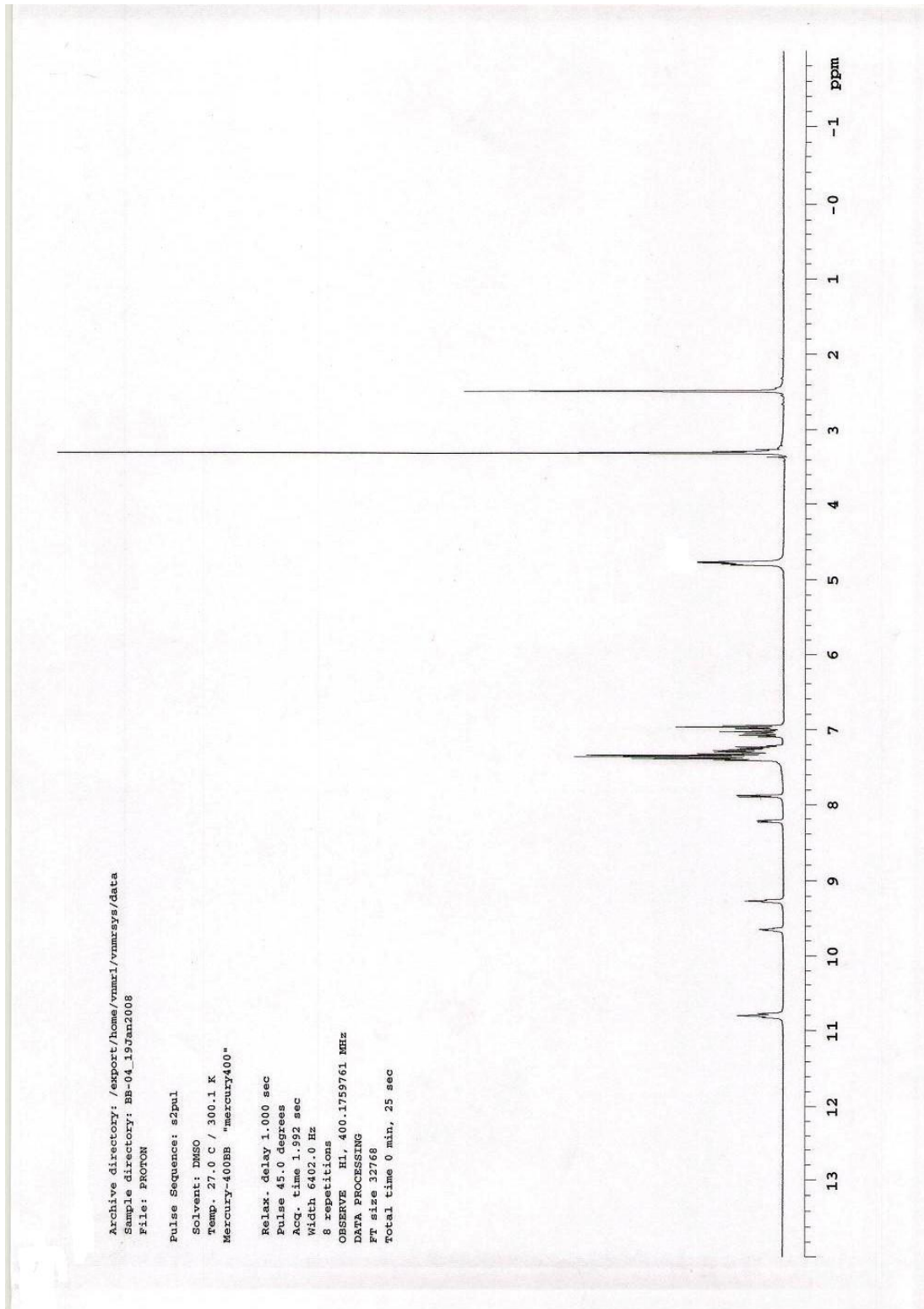
***** CHANNEL f1 *****
 NUC1 1H
 P1 10.88 usec
 PL1 -6.00 dB
 SFO1 400.1324710 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 400.1300000 MHz
 NDM EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

ID NMR plot parameters
 CX 22.00 cm
 CY 0.00 cm
 FIP 15.801 ppm
 F1 6322.60 Hz
 F2P -1.391 ppm
 F2 -556.69 Hz
 PPMCM 0.78148 ppm/cm
 HZCM 312.69513 Hz/cm



ISbenz-Zn kompleksi



ÖZGEÇMİŞ

15.10.1982 yılında İstanbul da doğdu. İlk ve orta öğretimini de bu şehirde tamamladıktan sonra 2000 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2005 yılında mezun oldu. 2005-2006 öğretim yılında Kocaeli Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı ve 2005 yılından beri araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.