KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İMİDAZOL VE OKSİNDOLÜN ÇEŞİTLİ METAL BİLEŞİKLERİ İLE REAKSİYONLARI, OLUŞAN KOMPLEKSLERİN YAPILARININ KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS

Nihal İKİZOĞLU

Anabilim Dalı: Kimya

Danışman: Doç. Dr. Asgar KAYAN

KOCAELİ, 2012

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İMİDAZOL VE OKSİNDOLÜN ÇEŞİTLİ METAL BİLEŞİKLERİ İLE REAKSİYONLARI, OLUŞAN KOMPLEKSLERİN YAPILARININ KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS

Nihal İKİZOĞLU

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 14 Aralık 2011

Tezin Savunulduğu Tarih: 04 Ocak 2012

Tez Danışmanı	Üye	Üye
Doç.Dr.Asgar KAYAN	Yrd.Doç.Dr.Seda K.BOZBAŞ	Doç.Dr.Metin ÖZER
(A. Kayan)	( )	( )

KOCAELİ, 2012

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

İmidazol ve oksindol ile bunların metal kompleksleri tıpta önemli kullanım alanı olan bileşiklerdir. Bu bileşikler yapılarındaki bazı önemli fonksiyonel gruplardan dolayı çeşitli biyolojik aktivite gösterirler.

Bu çalışmada 2-merkaptan-1-metilimidazol ve 5-nitro-2-oksindol ana madde olarak kullanılmış ve çeşitli metal bileşikler (çinko (II), bakır (II), nikel (II), titan (IV)) ile tepkimeye sokularak kompleks bileşikler sentezlenmiştir. Sentezlenen metal kompleks bileşiklerinin yapıları analiz edilmiş ve polimer oluşumundaki aktivasyonları incelenmiştir.

İmidazol ve oksindol bileşiklerin metal komplekslerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu konusunda çalışmamın başından sonuna kadar bilgi ve tecrübesiyle beni yönlendiren ve desteğini benden esirgemeyen tez danışmanım Doç. Dr. Asgar KAYAN'a, bileşik ve metal komplekslerinin infrared spektrumlarını almamda yardımcı olan Prof. Dr. Hikmet AĞIRBAŞ'a, laboratuvar çalışmalarımda varlığıyla bana destek olan araştırma görevlisi Gamze YALÇIN'a, hayatım boyunca attığım her adımda beni maddi-manevi destekleyen ve bugünlere gelmemi sağlayan anneme, her türlü desteğinin yanı sıra başarılarımla sessizce gurur duyan ancak tezimi yazdığımı göremeyen canım babama, yüksek lisans eğitimim boyunca bana sürekli destek olan biricik eşim Yasin İKİZOĞLU'na ve tezimi yazarken içimdeki kıpırtılarıyla beni yalnız bırakmayan canım oğluma sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER DİZİNİ ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iii
SİMGELER VE KISALTMALAR v
ÖZET vi
ABSTRACT vii
1. GİRİŞ 1
1.1. İmidazol 2
1.2. Tiyoller (Merkaptanlar) 2
1.3. 2-merkaptan-1-metilimidazol (Metimazol) 2
1.3.1. 2-merkaptan-1-metilimidazolün kullanım alanları 3
1.3.2. 2-merkaptan-1-metilimidazolün metal kompleksleri 3
1.4. İndol ve Türevleri 8
1.5. Oksindol ve Türevleri 10
1.5.1. Oksindol bileşiğinin metal kompleksleri 11
2. MALZEME VE YÖNTEM 16
2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 16
2.2. Kullanılan Çözücüler 16
2.3. Kullanılan Cihazlar 17
2.4. Yöntem 17
3. DENEYSEL KISIM 19
3.1. İmidazol ile Metal Bileşiklerinin Tepkimeleri 19
3.1.1. Çinko (II) asetat ve 2-merkaptan-1-metilimidazol tepkimesi 19
3.1.2. Bakır (II) asetat ve 2-merkaptan-1-metilimidazol tepkimesi 21
3.1.3. Nikel (II) asetat ve 2-merkaptan-1-metilimidazol tepkimesi 23
3.2. Oksindol ve Metal Bileşikleri Tepkimeleri 25
3.2.1. Çinko (II) asetat ve 5-nitro-2-oksindol tepkimesi 25
3.2.2. Bakır (II) asetat ve 5-nitro-2-oksindol tepkimesi 27
3.2.3. Nikel (II) asetat ve 5-nitro-2-oksindol tepkimesi 29
3.2.4. Tetraizopropoksititan(IV) ve 5-nitro-2-oksindol tepkimesi 31
3.3. Polimerlerin GPC Ölçümleri 33
3.3.1. Bis(1-metil-1H-imidazol-2-iltiyo)çinko(II) ile GPTS'in polimerleşmesi 33
3.3.2. (5-nitro-1H-2-oksindol)titan(IV)oksit ile GPTS'in polimerleşmesi 33
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 35
4.1. Deneysel Değerlerin Yorumlanması 35
4.1.1. IR değerlerinin yorumlanması 35
4.1.2. ^{1}H-NMR spektrumlarının yorumlanması 35
4.1.3. Element analizlerinin yorumlanması 36
4.1.4. Erime noktası ve iletkenlik ölçümlerinin yorumlanması 37
4.2. Kompleks Bileşiklerin Uygulama Alanı 37
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 39
KAYNAKLAR 40
ÖZGEÇMİŞ 43

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. 1: İmidazol (1, 3 diazol) 2
Şekil 1. 2: 2-merkaptan-1-metil imidazol 2
Şekil 1. 3: Bis- ve tris(merkaptanimidazol)borat ligandları (sırasıyla Bm^R ve Tm^R olarak kısaltılmıştır) 3
Şekil 1. 4: 2-merkaptan-1-tertbutilimidazolün metal bromürlerle tepkimesi 4
Şekil 1. 5: 2-merkaptan-1-metilimidazol ile $Os_3(CO)_{10}(MeCN)_2$ tepkimesi 4
Şekil 1. 6: 2-merkaptan-1-metilimidazol ile $[Ru_3(CO)_{12}]$ tepkimesi 4
Şekil 1. 7: 2-merkaptan-1-metilimidazol ile $[Os_3(CO)_{10}(\mu\text{-dppm})]$ tepkimesi 5
Şekil 1. 8: 2-merkaptan-1-metilimidazol ile $[Ru_3(CO)_{10}(\mu\text{-dppm})]$ tepkimesi 5
Şekil 1. 9: 2-merkaptan-1-metilimidazol ile $[Mn_2(CO)_{10}]$ tepkimesi 6
Şekil 1. 10: $[M_2(CO)_{10}]$ (M = Mn, Re) ile pridin-2-tiyol tepkimesi 6
Şekil 1. 11: $[MCl_3(PPh_3)_2(NCMe)]$, (M = Re, Tc) ile 1H-imidazol-2-tiyol tepkimesi 6
Şekil 1. 12: 2-merkaptan-1-metilimidazol bileşiğinin cıva (II) kompleksinin sentezi 7
Şekil 1. 13: N-tert-bütil-2-imidazol ile $CoCl_2.6H_2O$ tepkimesi 8
Şekil 1. 14: Serotonin (3-(2-aminoetil)-5-hidroksiindol, güçlü bir sinir iletici) 9
Şekil 1. 15: Melatonin (3-(2-aminoetil-N-asetil)-5- metoksiindol, gece-gündüz ritmini düzenlemede etkili) 9
Şekil 1. 16: LSD (Lisergik asit dietilamit, halüsinasyon maddesi) 9
Şekil 1. 17: Mitomisin ve Elliptisin molekülleri 10
Şekil 1. 18: 2-hidroksi indol (oksindol) molekülü 10
Şekil 1. 19: 3-hidroksi indol (indoksil) molekülü 10
Şekil 1. 20: 5-nitro-2-oksindol bileşiği 11
Şekil 1. 21: Metal bileşiklerinin çeşitli oksindol türevleri ile tepkimesinden elde edilen kompleks bileşiklerinin yapısı 11
Şekil 1. 22: Hücre çoğalmasını engelleyen isatin-β-tiyosemikarbazon kompleksleri 12
Şekil 1. 23: Çeşitli metal iyonlarının 3-salisilidinhidrazon-2-indolinon kompleksleri 12
Şekil 1. 24: Ni metal iyonunun Schiff baz bileşiği ile oluşturduğu kompleksin yapısı 13
Şekil 1. 25: Cu metal iyonunun Schiff baz bileşiği ile oluşturduğu kompleksin yapısı 13
Şekil 1. 26: Cu ve Ni iyonlarının hidrojen yokluğunda Schiff baz bileşiği ile oluşturduğu kompleksin yapısı 14
Şekil 1. 27: Schiff bazlarının yapısı 14
Şekil 1. 28: Schiff bazlarının metal komplekslerinin yapısı 15
Şekil 1. 29: 2-Benzoil-3-hidroksi-1-naftilamino-3-fenil-2-propen-1-on bileşiğinin metal komplekslerinin yapısı 15

Şekil 3. 1: Çinko(II) asetat ve 2-merkaptan-1-metilimidazol tepkimesi (bis(1-metil-1H-imidazol-2-iltiyo)çinko(II)) 19

Şekil 3. 2: Bis(1-metil-1H-imidazol-2-iltiyo)çinko(II) bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu 20
Şekil 3. 3: Bis(1-metil-1H-imidazol-2-iltiyo)çinko(II) bileşiğinin FTIR spektrumu 20
Şekil 3. 4: Bakır (II) asetat ve 2-merkaptan-1-metilimidazol tepkimesi (bis(1-metil-1H-imidazol-2-iltiyo)bakır(I)) 21
Şekil 3. 5: Bis(1-metil-1H-imidazol-2-iltiyo)bakır(I) bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu 22
Şekil 3. 6: Bis(1-metil-1H-imidazol-2-iltiyo)bakır(I) bileşiğinin FTIR spektrumu 22
Şekil 3. 7: Nikel (II) asetat ile 2-merkaptan-1-metilimidazol tepkimesi (bis(1-metil-1H-imidazol-2-iltiyo)nikel(II) 23
Şekil 3. 8: Bis(1-metil-1H-imidazol-2-iltiyo)nikel(II) bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu 24
Şekil 3. 9: Bis(1-metil-1H-imidazol-2-iltiyo)nikel(II) bileşiğinin FTIR spektrumu 24
Şekil 3. 10: Çinko asetat ve 5-nitro-2-oksindol tepkimesi (bis(5-nitro-2-oksindolin-1-il)çinko(II)) 25
Şekil 3. 11: Bis(5-nitro-2-oksindolin-1-il)çinko(II) bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu 26
Şekil 3. 12: Bis(5-nitro-2-oksindolin-1-il)çinko(II) bileşiğinin FTIR spektrumu 26
Şekil 3. 13: Bakır (II) asetat ve 5-nitro-2-oksindol tepkimesi ((5-nitro-2-oksindolin-1-il)bakır(I)) 27
Şekil 3. 14: (5-nitro-2-oksindolin-1-il)bakır(I) bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu 28
Şekil 3. 15: (5-nitro-2-oksindolin-1-il)bakır(I) bileşiğinin FTIR spektrumu 28
Şekil 3. 16: Nikel (II) asetat ve 5-nitro-2-oksindol tepkimesi (bis(5-nitro-2-oksindolin-1-il)nikel(II)) 29
Şekil 3. 17: Bis(5-nitro-2-oksindolin-1-il)nikel(II) bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu 30
Şekil 3. 18: Bis(5-nitro-2-oksindolin-1-il)nikel(II) bileşiğinin FTIR spektrumu 30
Şekil 3. 19: Tetraizopropoksititan(IV) ve 5-nitro-2-oksindol tepkimesi ((5-nitro-1H-2-oksindol)titan(IV)oksit) 31
Şekil 3. 20: (5-nitro-1H-2-oksindol)titan(IV)oksit bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu 32
Şekil 3. 21: (5-nitro-1H-2-oksindol)titan(IV)oksit bileşiğinin FTIR spektrumu 32
Şekil 3. 22: Bis(1-metil-1H-imidazol-2-iltiyo)çinko(II) ile polimerleştirilen GPTS'in GPC grafiği 33
Şekil 3. 23: 5-nitro-1H-2-oksindol)titan(IV)oksit ile polimerleştirilen GPTS'in GPC grafiği 34

Şekil 4. 1: Bis(1-metil-1H-imidazol-2-iltiyo)çinko(II) bileşiğinin GPTS ile polimer oluşumunda katalizör olarak kullanım mekanizması 38

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler:

R−:	Alkil grubu
δ:	Kimyasal kayma
µS/cm:	İletkenlik birimi
ν_{max}:	Maksimum gerilme frekansı

Kısaltmalar:

C:	Karbon atomu
°C:	Celcius derece sıcaklık birimi,
Cd:	Kadmiyum atomu
Cu:	Bakır atomu
d:	dublet (ikili)
dd:	dublet of dublet (ikilinin ikilisi)
DMSO-d_6:	Dimetilsülfoksit (döteryumlu)
FTIR:	Fourier transform infrared spektroskopisi
GPC:	Gel permeation chromatography (Jel geçirgenlik kromatografisi)
GPTS:	3-glisidiloksipropiltrimetoksisilan
H:	Hidrojen atomu
Hg:	Cıva atomu
^{1}H-NMR:	Proton-nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
IR:	İnfrared spektroskopisi
i:	İzotaktik
K:	Kelvin sıcaklık birimi
KBr:	Potasyum bromür
LADH:	Karaciğerde alkol dehidrojenaz
m:	Multiplet (çoklu)
M:	Metal
MA:	Ortalama molekül ağırlığı
MAn:	Sayıca ortalama molekül ağırlığı
Mn:	Manganez atomu
N:	Azot atomu
Ni:	Nikel atomu
PhSH:	Tiyofenil
ppm:	Parts per million, milyonda bir
RT:	Oda sıcaklığı
Re:	Renyum atomu
s:	Singlet (tekli)
S:	Kükürt atomu
Tc:	Teknesyum atomu
Ti:	Titan atomu
Zn:	Çinko atomu

İMİDAZOL VE OKSİNDOLÜN ÇEŞİTLİ METAL BİLEŞİKLERİ İLE REAKSİYONLARI, OLUŞAN KOMPLEKSLERİN YAPILARININ KARAKTERİZASYONU

Nihal İKİZOĞLU

Anahtar Kelimeler: 2-merkaptan-1-metilimidazol, 5-nitro-2-oksindol, metal kompleksleri (çinko (II), bakır (II), nikel (II), titan (IV)), halka açılımı

Özet: İmidazol ve oksindol tıbbi alanda geniş biyolojik aktiviteye ve iyi birer kompleks oluşturma özelliğine sahip olan bileşiklerdir. Literatürde 2-merkaptan-1-metilimidazol ve 5-nitro-2-oksindol ile ilgili pek çok çalışma vardır. Bu çalışmada da imidazol ve oksindolün çeşitli metal bileşikleri ile reaksiyonu sonucu elde edilen komplekslerin elementel analizi, IR, ^{1}H-NMR gibi spektroskopik yöntemlerle karakterizasyonu yapılmıştır. Buna ek olarak sentezlenen metal komplekslerinin polimer oluşumdaki uygulama alanı incelenmiş ve bunların halka açılımında etkili oldukları tespit edilmiştir.

REACTIONS OF IMIDAZOLE AND OXINDOLE WITH METAL COMPOUNDS, CHARACTERIZATION OF STRUCTURES OF SYNTHESIZED COMPLEXES

Nihal İKİZOĞLU

Keywords: 2-mercapto-1-methylimidazole, 5-nitro-2-oxindole, metal complexes (zinc (II), copper (II), nickel (II), titan (IV)), ring opening

Abstract: Imidazole and oxindole compounds have wide range of biological activity on medical area and characteristics on synthesis of complexes. There are lots of studies about 2-mercapto-1-methylimidazole and 5-nitro-2-oxindole in the literature. In this study characterization of synthesized complexes has been done by the results of reactions of imidazole and oxindole with various metal compounds by the spectroscopic methods as elemental analysis, IR and ^{1}H-NMR. Additionally, application area of synthesized metal complexes on formation of polymer has been studied and it has been identified that these metal complexes are effective on ring opening.

1. GİRİŞ

Son yıllarda dünyada kimyasal maddelerle ilgili yürütülen bilimsel araştırmalar biyokimya, anorganik kimya, organik kimya, polimer kimyası ve ilaç kimyası alanlarında yoğunlaşmaktadır.

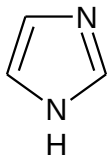
Metal-kükürt bağı içeren kimyasal maddeler biyolojik ve çevresel sistemler için önemlidir. Özellikle sistein gibi metal-kükürt bağı içeren bileşikler canlı sistemlerde ağır metal atıklarını gidermekte kullanılmaktadır. Bundan dolayı kükürt içeren metal kompleksleri üzerinde dikkate değer çalışmalar yapılmaktadır. İmidazol ve oksindol ile bunların metal kompleksleri de yapılarındaki bazı önemli fonksiyonel gruplardan dolayı çeşitli biyolojik aktiviteler göstermekte ve tıpta yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Örneğin, literatürde oksindol ve türevlerinin imidazol bileşikleri gibi çok önemli biyolojik özelliklere sahip oldukları ve bu ligandın metal komplekslerinin antibakteriyel, antiviral, antitüberküloz, antifungal, antikanser ve anti-HIV olarak kullanıldıkları vurgulanmaktadır.

Bu çalışmanın amacı metal bileşiklerinden yola çıkarak imidazol ve oksindol içeren komplekslerin sentezlenmesi, yapılarının aydınlatılması ve oluşan ürünlerin katalizör olarak polimerleşmede kullanılması amaçlanmıştır. Buradan yola çıkarak yapılan bu çalışmanın ilk bölümünde imidazol ve oksindol ile ilgili genel bilgilerle birlikte bu bileşiklerin metal komplekslerinden bahsedilmektedir. İkinci bölümde, deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler ve yöntem anlatılmaktadır. Üçüncü bölümde ise deneysel çalışmalar verilmektedir. Bulgular ve tartışmalar bölümünde, elde edilen verilere dayalı sonuçlar bildirilmektedir. Son bölümde de sonuçların değerlendirmesi ve çalışma ile ilgili öneriler sunulmaktadır.

Sonuç olarak bu çalışmada, imidazol ve oksindolün metal komplekslerinin sanayide kullanılmak üzere uygun birer katalizör olup olmadıkları araştırılmış ve yapılan çalışmalar sonucunda sentezlenen kompleks bileşiklerin halka açılımında ılımlı birer katalizör olarak kullanılabilecekleri tespit edilmiştir.

1.1. İmidazol

İmidazol iki azotlu bir diazoldür (Şekil 1. 1). Oldukça kararlı, renksiz ve kokusuz katı bir bileşiktir. İmidazol diğer 1,3 diazoller gibi suda ve organik çözücülerde çözünür, ancak bazlık bakımından diğer diazollerden daha güçlü bir bazdır.



Şekil 1. 1: İmidazol (1, 3 diazol)

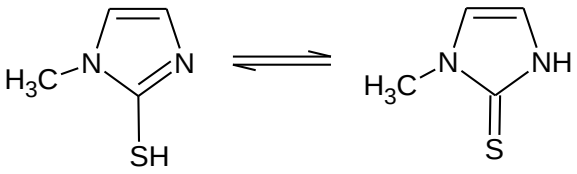
İmidazol doğal bir halkadır ve doğada birçok bileşikte bulunduğu gibi yapay olarak üretilen birçok ilacın yapısında da imidazol halkası bulunur. İmidazol, yarı-eksojen bir amino asit olan histidinde, adenin ve guanin gibi pürin bazlarında, ürik asitte, hidantoin gibi ilaçlarda, B grubu vitaminler arasında yer alan biotinin yapısında bulunur. Histidin kalıntısı içeren birçok enzim vardır; bunların çoğu hidrolitik enzimlerdir ve imidazol kısmı enzimin aktif merkezini oluşturur. Hormon etkisi gösteren histamin de 4-β-amino etil imidazoldür.

1.2. Tiyoller (Merkaptanlar)

Tiyoller, alkollerin −2 değerlikli oksijeni yerine −2 değerlikli kükürt geçmiş türevleridirler. Merkaptan adı, cıva yakalayıcısı anlamındaki Latince “Mercurium captans”dan gelir ve suda çözünen cıva tuzlarının çözünmez duruma geçmesi olayı ile ilgilidir. Tiyollerin genel formülü R−SH’dir.

1.3. 2-merkaptan-1-metilimidazol (Metimazol)

2-merkaptan-1-metilimidazol de erime noktası yaklaşık 145°C olan bir çeşit tiyoldür (Şekil 1. 2). Aminoasetilaldehit dietil asetalin metil izotiyosiyanat ile ya da tiyosiyanik asidin N-sübstitüte amino asetaller ile reaksiyonundan elde edilebilir [1].



Şekil 1. 2: 2-merkaptan-1-metil imidazol

1.3.1. 2-merkaptan-1-metilimidazolün kullanım alanları

2-merkaptan-1-metilimidazol genel olarak hipertiroidizim belirtilerini kontrol etmek ve birkaç yıl için ötiroit durumdaki hastaları korumak için kullanılan 1949 yılında geliştirilmiş bir anti-tiroit ilacıdır (Amerikan Hastanesi Formüler Servisi, 2000).

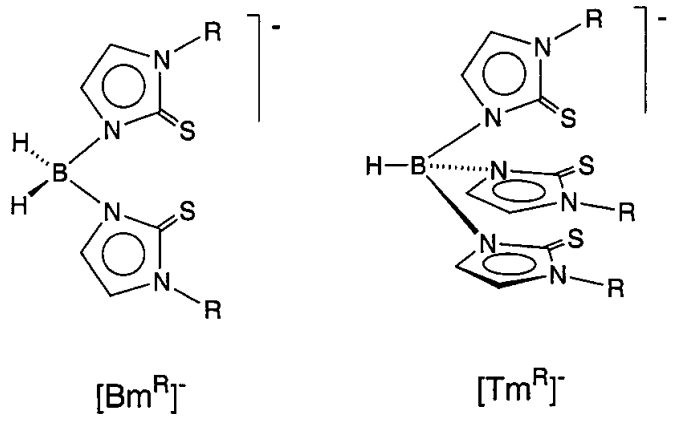
Bu ilaç, hastalığın durumuna göre, birkaç hafta ile 1-2 yıl süre ile verilebilir. Ancak tedavi sürecinde bu ilacın kullanımında doz önemli bir ayrıntıdır. Alerji, deri döküntüleri, artralji, agranürositoz gibi yan etkilerin dozla ilgili gibi görülmektedir [2].

2-merkaptan-1-metilimidazol aynı zamanda siyanürsüz gümüş kaplamada da kullanılır (Budavari, 2000).

1.3.2. 2-merkaptan-1-metilimidazolün metal kompleksleri

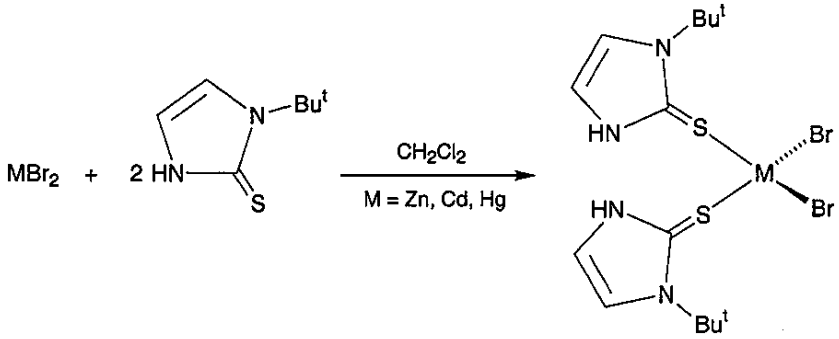
Heterosiklik tiyonlar ve onların konjuge bazlarının (tiyonato iyonlarının) geniş bir koordinasyon kimyası vardır.

1996'da Garner ve arkadaşlarının yaptığı bir araştırmada 2-merkaptan-1-alkilimidazol bileşikleri, ana grup ve geçiş metalleri ile koordine edilmiş ve son yıllarda poli(merkaptan imidazol)borat oluşumu için yapı taşı olarak kullanılmıştır [3]. Trofimenko'nun çok yönlü poli(pirazolil)boratları, yumuşak analoglar olarak algılandığı için Bm^R ve Tm^R ligantları (Şekil 1. 3) karaciğerde alkol dehidrojenaz (LADH) ve hidrojenaz gibi kükürtçe zengin metaloenzimler için model bileşiklerinin hazırlanması uygulamalarında kullanılmıştır [4, 5].



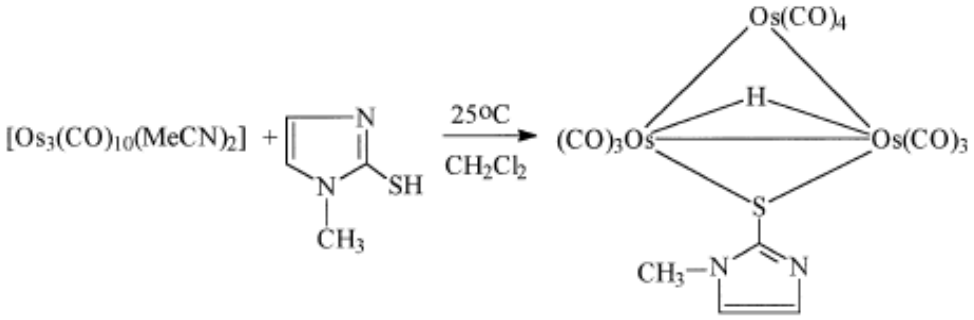
Şekil 1. 3: Bis- ve tris-(merkaptanimidazol)borat ligantları (sırasıyla Bm^R ve Tm^R olarak kısaltılmıştır)

2003 yılında yapılan başka bir araştırmada 2-merkaptan-1-tert-bütilimidazol bileşikleri çeşitli metal bromürlerle (Zn, Cd, Hg bromürlerle) tepkimeye sokulmuş ve imidazolün metal kompleksleri Şekil 1. 4'teki gibi elde edilmiştir [6].



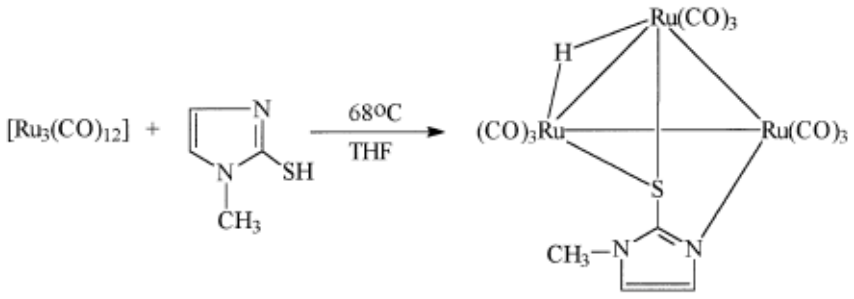
Şekil 1.4: 2-merkaptan-1-tertbutilimidazolün metal bromürlerle tepkimesi

Azam ve çalışma arkadaşlarının 2002 yılında yaptıkları bir çalışmada [7], 2-merkaptan-1-metilimidazol $Os_3(CO)_{10}(MeCN)_2$ ile 25°C'de $(\mu\text{-H})Os_3(CO)_{10}\{\mu\text{-SC=NCH=CHN(CH}_3)\}$ elde etmek üzere tepkimeye sokulmuştur (Şekil 1. 5).



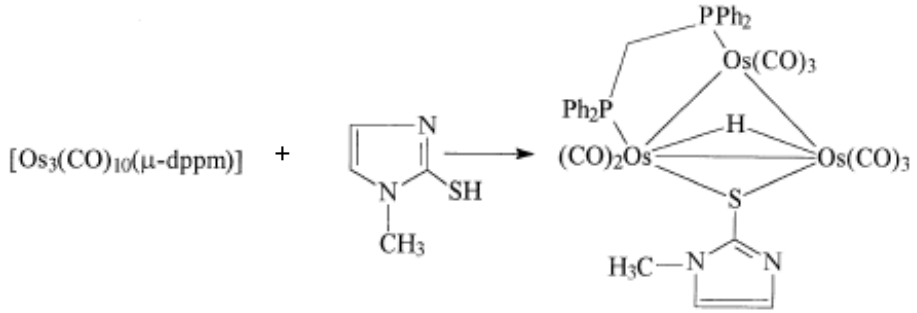
Şekil 1. 5: 2-merkaptan-1-metilimidazol ile $Os_3(CO)_{10}(MeCN)_2$ tepkimesi

Aynı çalışmada bu kez 2-merkaptan-1-metilimidazol 68°C'de $[Ru_3(CO)_{12}]$ ile tepkimeye sokulmuş ve $[(\mu\text{-H})Ru_3(CO)_9\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{-SC=NCH=CHN(CH}_3)\}]$ elde edilmiştir (Şekil 1. 6).



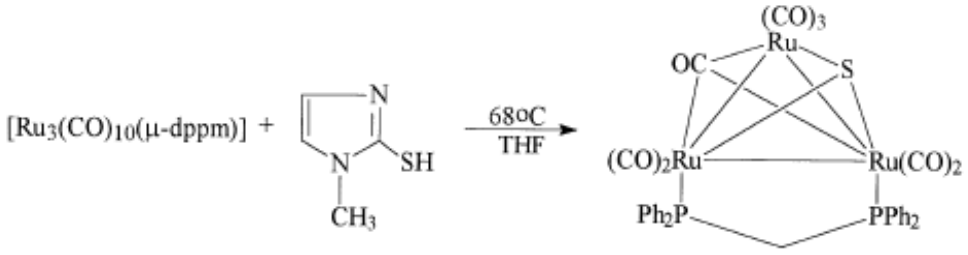
Şekil 1. 6: 2-merkaptan-1-metilimidazol ile $[Ru_3(CO)_{12}]$ tepkimesi

Yine bu araştırmada, Azam ve arkadaşları daha önceki çalışmalarından edindikleri bilgiler ışığında 2-merkaptan-1-metilimidazolü PhSH'lı $[Os_3(CO)_{10}(\mu\text{-dppm})]$ tepkimeye sokmuşlardır. Bu tepkimeden 110°C'de tam da bekledikleri gibi aşağıdaki şekilde S-H oksidatif yan ürün elde etmişlerdir (Şekil 1. 7).



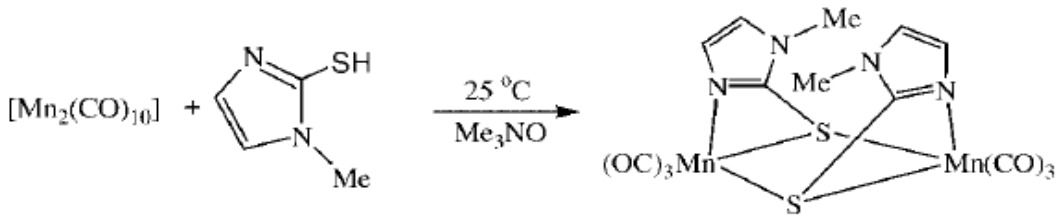
Şekil 1. 7: 2-merkaptan-1-metilimidazol ile $[Os_3(CO)_{10}(\mu\text{-dppm})]$ tepkimesi

Son olarak, $[Os_3(CO)_{10}(\mu\text{-dppm})]$ bileşiğini $[Ru_3(CO)_{10}(\mu\text{-dppm})]$ ile karşılaştırmak üzere Şekil 1. 8'deki gibi yeni bir tepkime gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen bileşik daha önce Bonnet ve arkadaşları tarafından $[(\mu\text{-H})Ru_3(\mu\text{-SPh})(CO)_8(\mu\text{-dppm})]$ bileşiğinin 95°C'deki C-S bağının yarılma tepkimesinde de rapor edilmiştir [8].



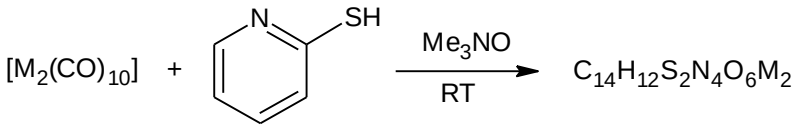
Şekil 1. 8: 2-merkaptan-1-metilimidazol ile $[Ru_3(CO)_{10}(\mu\text{-dppm})]$ tepkimesi

2009 yılında Ghosh S. ve arkadaşları tarafından yayınlanan bir çalışmada, ilk olarak $[Mn_2(CO)_{10}]$ gibi çeşitli metal bileşikleri ile 2-merkaptan-1-metilimidazol tepkimesinden oda koşullarında Şekil 1. 9'daki gibi kompleks bileşikler sentezlenmiştir [9].



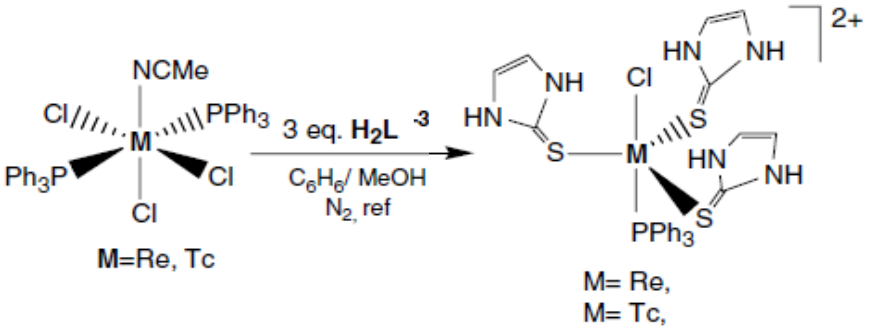
Şekil 1. 9: 2-merkaptan-1-metilimidazol ile $[Mn_2(CO)_{10}]$ tepkimesi

Bu tepkimeden elde edilen ürün 1996 yılında Kabir ve arkadaşlarının yaptığı çalışmadaki ürün ile farklılık göstermektedir [10]. Çünkü Kabir ve arkadaşlarının yaptığı araştırmada metal bileşiği pridin-2-tiyol ile tepkimeye sokulmuş ve Şekil 1. 10'daki ürün elde edilmiştir. Buradaki farklılıktan yola çıkarak S. Ghosh ve arkadaşları, metal karbonil kompleksleriyle birlikte heterosiklik tiyonların reaktiviteleri tiyonların elektronik özellikleri ve sterik isteklerinden oldukça etkilenir sonucuna varmışlardır. 2-merkaptan-1-metilimidazolün reaktivitesi tiyol işlevselliğinin yanı sıra heterosiklik halka içindeki metil grubu ile ek bir azot atomu bulundurmasından kaynaklanmaktadır.



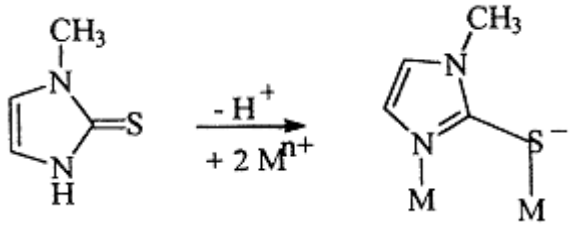
Şekil 1. 10: $[M_2(CO)_{10}]$ (M = Mn, Re) ile pridin-2-tiyol tepkimesi

2005 yılında yayımlanan bir çalışmada, renyum (III) ve teknesyum (III) bileşiklerinin 2-merkaptan-1,3-azol ligandı ile tepkimesinden Şekil 1. 11'deki gibi kompleks bileşikler elde edilmiştir [11].



Şekil 1. 11: $[MCl_3(PPh_3)_2(NCMe)]$, (M = Re, Tc) ile 1H-imidazol-2-tiyol tepkimesi

2000 yılında Bell ve arkadaşlarının yaptığı bir araştırmada 2-merkaptan-1-metilimidazol bileşiğinin cıva (II) kompleksi elde edilmiş ve kompleks oluşumunun Şekil 1. 12'deki gibi olduğu tespit edilmiştir [12].



Şekil 1. 12: 2-merkaptan-1-metilimidazol bileşiğinin cıva (II) kompleksinin sentezi

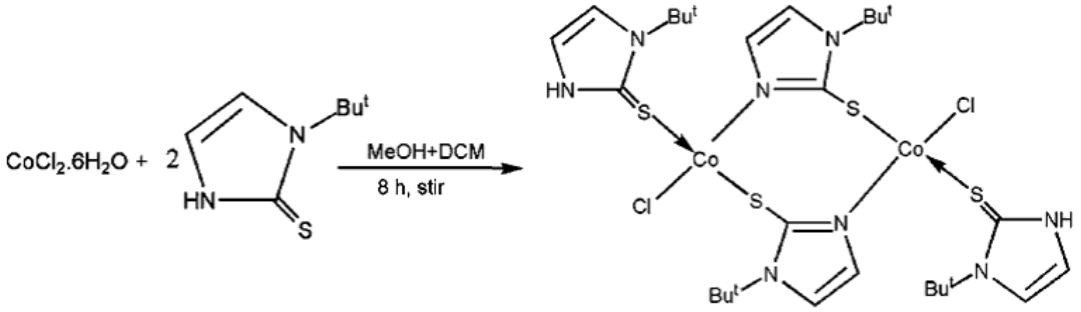
Bu çalışmaya göre, ligandın kükürt atomundan kaynaklanan bir anyonik kökü ve C-N bağından kaynaklanan bir π-elektron yoğunluğu bulunmaktadır. Bu etkilerin her ikisi de koordinasyon oluşturma eğilimindedir, ancak anyonik ligandın köprü potansiyeli kompleks oluşumunda daha belirleyicidir.

2004 yılında yine Bell ve arkadaşlarının yaptıkları başka bir araştırmada kadmiyum asetat dihidrat bileşiği etanolde çözündükten sonra 1-metilimidazol-2(3H)-tiyon ile reaksiyona sokulmuştur [13]. Bu reaksiyon sonucunda bis(1-metilimidazol-2(3H)tiyonato)kadmiyum(II) bileşiği elde edilmiştir. Bu bileşiğin yapılan element analizi sonuçları şu şekildedir. ($C_8H_{10}N_4S_2Cd$ için hesaplanan değer: %C: 28.37, %H: 2.98, %N: 16.53, bulunan değer: %C: 28.30, %H: 2.93, %N: 16.57). Bu reaksiyon ve kompleks sentezi, bizim yaptığımız çalışmadaki metal bileşiklerinin 2-merkaptan-1-metilimidazol bileşiği ile reaksiyonu ile paraleldir ve benzer sonuçlar elde edilmiştir.

İbrahim M. M. ve arkadaşlarının 2009 yılında yaptıkları bir çalışmada 2-merkaptan-1-siklohekzilimidazol bileşiğinin çinko (II) ve kadmiyum (II) bromür kompleksleri elde edilmiştir [14]. Elde edilen çinko (II) bromür kompleksinin yapısı; $C_{18}H_{28}N_4S_2Br_2Zn$ (588.48): Hesaplanan değer: %C: 36.71, %H: 4.79, %N: 9.52, %S: 10.87, bulunan değer: %C: 35.24, %H: 4.71, %N: 9.43, %S: 10.62, ^{1}H-NMR (DMSO), 298 K): δ = 1.25–1.64 [p, 8H, CH_2(6,8)], 1.83–1.97 [q, 8H, CH_2(5,9)], 1.94 [m, 4H, CH_2(7)], 4.72 [m, 2H, CH(4)], 6.87 [d, 2H, H^3- tiyoimidazol], 6.11 [d, 2H, H^2-tiyoimidazol], ve 11.11 ppm [b, 2H, NH], ^{13}C-NMR (DMSO, 298 K): δ = 26.0 [C(6,8)], 26.2 [C(5,9)], 32.2 [C(7)], 66.9 [C(4)], 115.7 [C^3(tiyoimidazol)], 115.9

[C^2(tiyoimidazol)], ve 164.3 ppm [C1 =S], IR (KBr): ν (cm^{-1}): 3176 [s, br, NH], 1575 [s, -C=C- + C=N], 1458 [s, tiyoamit I], 1289 [m, tiyoamit II], 1107 [m, tiyoamit III], 731 ve 673 [s, tiyoamit IV], 667 [m, δ (C=S)], ve 513 [s, π (C=S)] olarak belirtilmiştir. Benzer şekilde kobalt (II) bromür kompleksinin yapısı da şu şekilde aydınlatılmıştır: $C_{18}H_{28}N_4S_2Br_2Cd$ (635.86): hesaplanan değer: %C: 33.99, %H: 4.44, %N: 8.81, %S: 10.07, bulunan değer: %C: 34.62, %H: 4.39, %N: 8.63, %S: 10, ^{1}H-NMR (DMSO), 298 K): δ = 1.22–1.63 [p, 8H, CH_2(6,8)], 1.81– 1.94 [q, 8H, CH_2(5,9)], 1.92 [m, 4H, CH_2(7)], 4.70 [m, 2H, CH(4)], 6.82 [d, 2H, H^3-tiyoimidazol], 6.88 [d, 2H, H^2- tiyoimidazol], ve 10.89 ppm [b, 2H, NH]. ^{13}C-NMR (DMSO, 298 K): δ = 25.9 [C(6,8)], 25.9 [C(5,9)], 32.2 [C(7)], 66.9 [C(4)], 115.7 [C^3(tiyoimidazol)], 115.8 [C^2(tiyoimidazol)] ve 165.1 ppm [C^1=S], IR (KBr): ν (cm^{-1}): 3170 [s, br, NH], 1571 [s, -C=C- + C=N], 1430 [s, tiyoamit I], 1298 [m, tiyoamit II], 1100 [m, tiyoamit III], 744 and 681 [s, tiyoamit IV], 669 [m, δ (C=S)] ve 511 [s, π (C=S)].

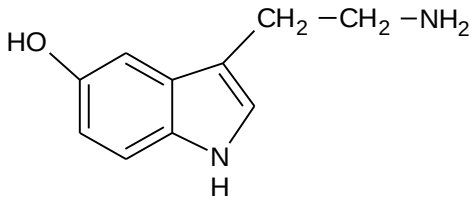
Son olarak, Aggarwal ve arkadaşlarının 2010 yılında yayınladıkları bir çalışmada kobalt (II) klorür hekzahidrat bileşiğinin N-tert-bütil-2-imidazol ile tepkimesi incelenmiş [15] ve Şekil 1. 13'teki tepkime denklemi elde edilmiştir.



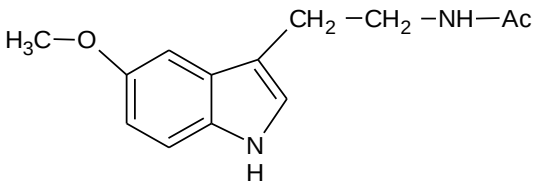
Şekil 1. 13: N-tert-bütil-2-imidazol ile $CoCl_2.6H_2O$ tepkimesi

1.4. İndol ve Türevleri

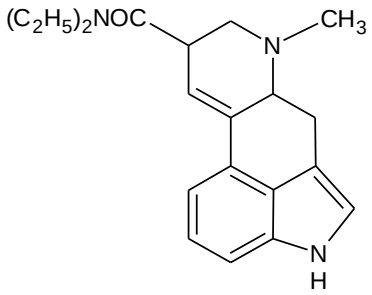
İndol erime noktası 52°C olan renksiz kristalli bir katıdır. İndol halkası, doğada birçok bileşikte bulunur. Örneğin esansiyel bir amino asit olan triptofan, β-indolil alanindir; triptofanın metaboliti olan ve insan dışkısında bulunan skatol, bir β-metilindoldür; indol-3-asetik asit bir bitki büyüme hormonudur. Fizyolojik etkisi olan bazı indol türevleri şunlardır (Şekil 1. 14, Şekil 1. 15, Şekil 1. 16).



Şekil 1. 14: Serotonin (3-(2-aminoetil)-5-hidroksiindol, güçlü bir sinir iletici)

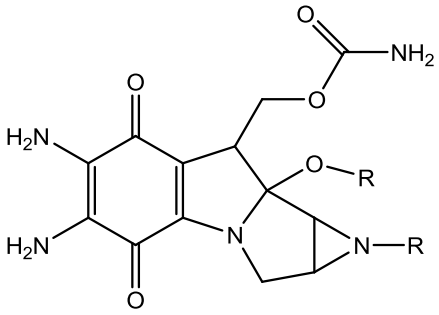


Şekil 1. 15: Melatonin (3-(2-amino-N-asetil etil)-5- metoksiindol, gece-gündüz ritmini düzenlemede etkili)

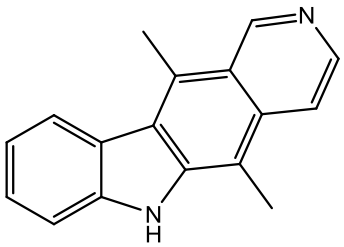


Şekil 1. 16: LSD (Lisergik asit dietilamit, halüsinasyon maddesi)

Bunlardan başka yohimbin, reserpin ve striknin de indol alkaloitleridirler. Dimerik vinka alkaloidleri vinkristin ve vinblastin kanser tedavisinde kullanılan ilk antimikotik ilaçlardandır. Doğal kaynaklı mitomisinler ve elliptisin antitümör etkisi gösteren bileşiklerdir (Şekil 1. 17). Görüldüğü üzere indol ve indol çekirdeğine sahip bileşiklerin birçok biyolojik aktiviteye sahip oldukları kanıtlanmıştır ve bunların böyle geniş alanda biyolojik aktiviteye sahip olmaları yeni indol türevlerinin sentezlenmesine ön ayak olmuştur.



Mitomisin



Elliptisin

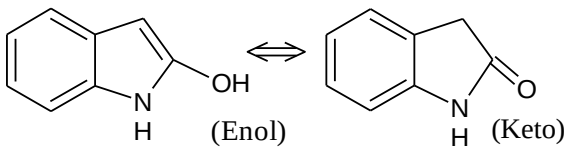
Şekil 1. 17: Mitomisin ve Elliptisin molekülleri

1.5. Oksindol ve Türevleri

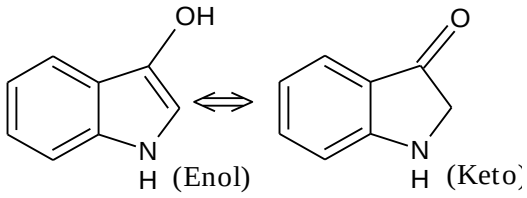
Oksindoller, memelilerin merkezi sinir sistemindeki vücut sıvılarında ve dokularında bulunan ve antibakteriyel, antifungal, antiviral, antikonsulvant gibi geniş bir aralıkta biyolojik aktiviteye sahip olan bileşiklerdir [16].

İndolün substitüsyon reaksiyonları hemen hemen sadece 3- konumunda, 3- konumu dolu ise 2- konumunda meydana gelir [17].

2-Hidroksi indol (oksindol) ve 3-hidroksi indol (indoksil), önemli hidroksi indollerdir (Şekil 1. 18 ve Şekil 1. 19).

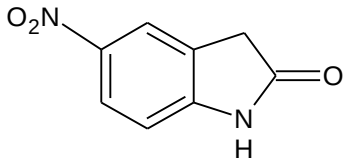


Şekil 1. 18: 2-hidroksi indol (oksindol) molekülü



Şekil 1. 19: 3-hidroksi indol (indoksil) molekülü

Bir oksindol türevi olan 5-nitro-2-oksindol (Şekil 1. 20), kanser teşhis ve tedavisinde Aurora kinaz inhibitörü, RET inhibitörü, tümör görüntüleme için olası tirozin kinaz inhibitörü olarak, ayrıca nöroprotektif ve toksik maddelerin üretiminde kullanılan bir maddedir.

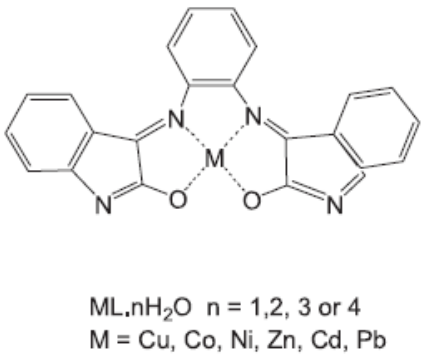


Şekil 1. 20: 5-nitro-2-oksindol bileşiği

1.5.1. Oksindol bileşiğinin metal kompleksleri

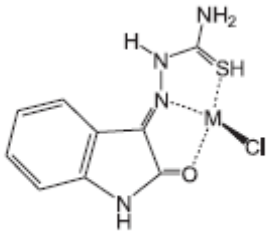
Literatürde oksindol ve türevlerinin çeşitli metal bileşikleri ile tepkimeleri sonucu oluşan kompleks bileşiklerini içeren yayınlar bulunmaktadır.

2006 yılında Cerchiaro ve Ferreira'nın yaptığı bir çalışmada süreç içinde oksindol bileşiklerinin metal komplekslerinin farmakolojik aktiviteleri ve bunların anti-bakteriyel, anti-proliferatif ve mutajenik özellikleri incelenmiştir [18]. Bu çalışmada bakır (II), nikel (II), kobalt (II), çinko (II) bileşikleri çeşitli oksindol türevleri ile tepkimeye sokulmuş ve Şekil 1. 21'daki yapıda kompleks bileşikler elde edilmiştir.



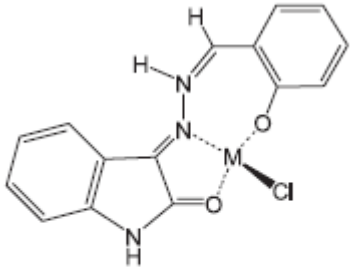
Şekil 1. 21: Metal bileşiklerinin çeşitli oksindol türevleri ile tepkimesinden elde edilen kompleks bileşiklerinin yapısı

Cerchiaro ve Ferreira'nın bu çalışmalarının devamında nikel (II) ve bakır (II) bileşiklerinin isatin-β-tiyosemikarbazon ile kompleks bileşikleri elde edilmiş ve bunların anti-tümör aktivitesini incelenmiştir. Bulunan sonuçlara göre, bu kompleksler insan lösemisinin hücre çoğalmasını engelleyebilmektedir (Şekil 1. 22).



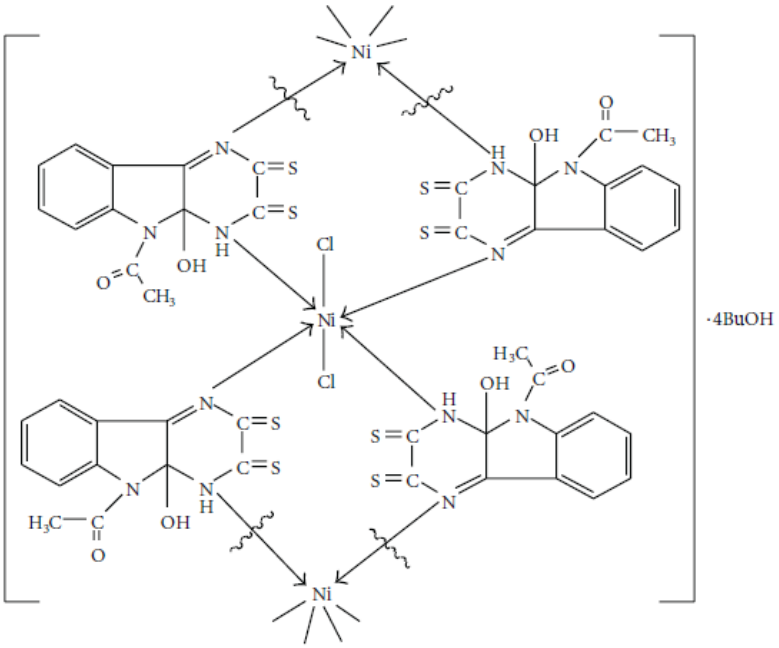
Şekil 1. 22: Hücre çoğalmasını engelleyen isatin-β-tiyosemikarbazon kompleksleri

Diğer yandan, iki değerli bakır, kobalt, nikel ve çinko iyonlarının 3-salisilidinhidrazon-2-indolinon kompleksleri gram-pozitif ve gram-negatif organizmalara karşı anti-mikrobiyal aktivite göstermektedir (Şekil 1. 23).

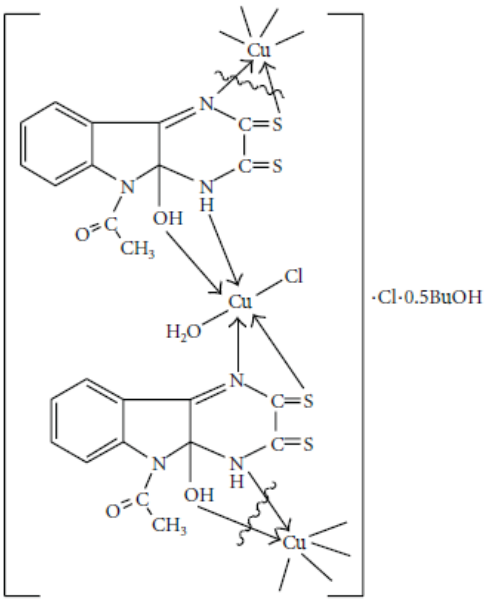


Şekil 1. 23: Çeşitli metal iyonlarının 3-salisilidinhidrazon-2-indolinon kompleksleri

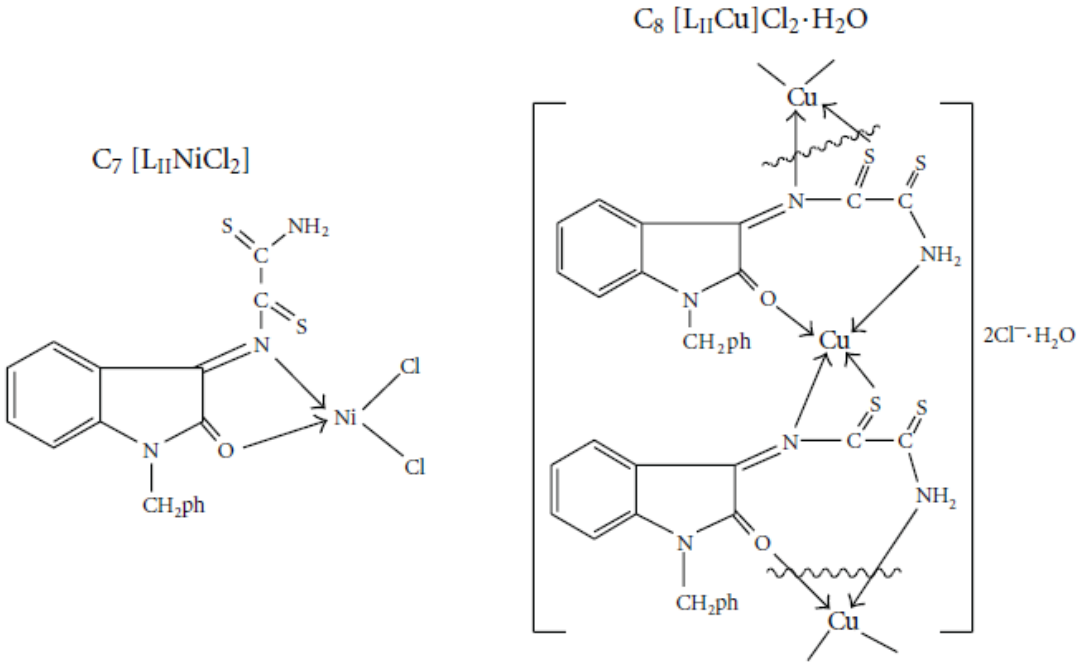
2009 yılında Abdul-Ganhi ve Khalel'in yaptıkları bir çalışmada [19], önce N (1)-konumunda isatin ile ditiyooksamidin reaksiyonundan yeni Schiff baz bileşikleri ve sonra da bu bileşiklerin çeşitli metal kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 1. 24, Şekil 1. 25 ve Şekil 1. 26).



Şekil 1. 24: Ni metal iyonunun Schiff baz bileşiği ile oluşturduğu kompleksin yapısı

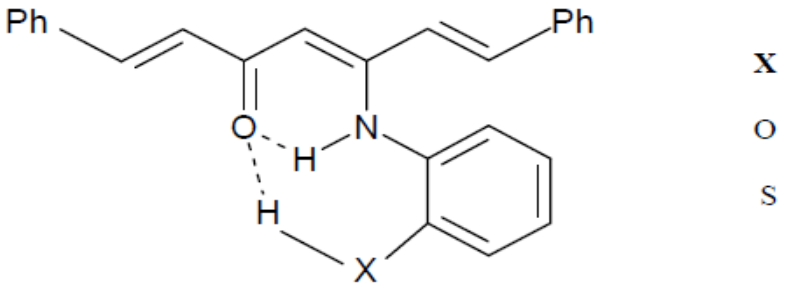


Şekil 1. 25: Cu metal iyonunun Schiff baz bileşiği ile oluşturduğu kompleksin yapısı

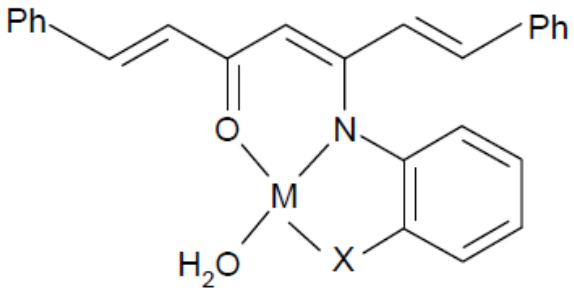


Şekil 1. 26: Cu ve Ni iyonlarının hidrojen yokluğunda Schiff baz bileşiği ile oluşturduğu kompleksin yapısı

Krishnankutty ve arkadaşlarının 2008 yılında yaptıkları bir araştırmada Schiff bazlarının yapısı (Şekil 1. 27) ve bunların metal kompleksleri üzerinde çalışılmış ve Şekil 1. 28'daki gibi kompleks yapıları elde edilmiştir [20].



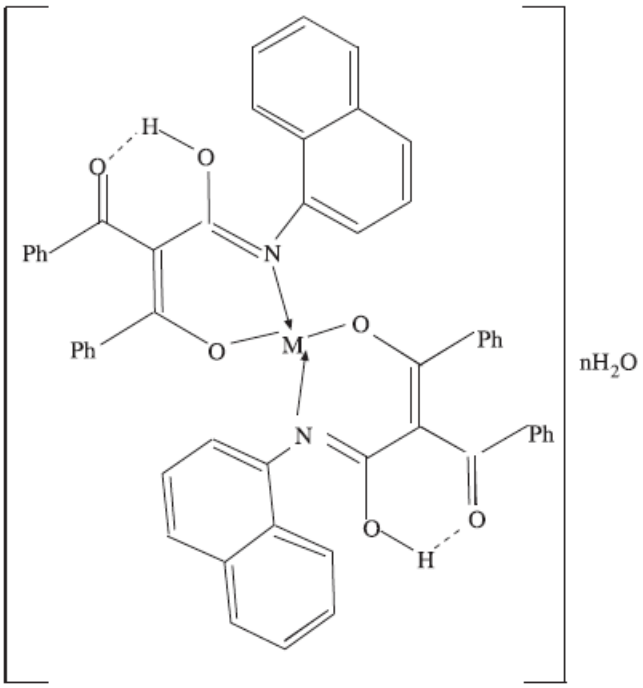
Şekil 1. 27: Schiff bazlarının yapısı



M = Ni(II), Cu(II), Zn(II)

Şekil 1. 28: Schiff bazlarının metal komplekslerinin yapısı

1998 yılında Sönmez M., 2-Benzoil-3-hidroksi-1-naftilamino-3-fenil-2-propen-1-on bileşiğinin bakır (II), nikel (II), kadmiyum (II), kobalt (II) ve çinko (II) ile kompleks bileşiklerini Şekil 1. 29'deki gibi elde etmiş ve yapıları karakterize etmiştir [21].



Şekil 1. 29: 2-Benzoil-3-hidroksi-1-naftilamino-3-fenil-2-propen-1-on bileşiğinin metal komplekslerinin yapısı

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

2-merkaptan-1-metilimidazol: Çeşitli metal komplekslerin sentezinde kullanıldı.

5-nitro-2-oksindol: Çeşitli metal komplekslerin sentezinde kullanıldı.

Çinko asetat dihidrat: İmidazol ve oksindol bileşiklerinin Zn komplekslerinin sentezinde kullanıldı.

Bakır (II) asetat monohidrat: İmidazol ve oksindol bileşiklerinin Cu komplekslerinin sentezinde kullanıldı.

Nikel (II) asetat tetrahidrat: İmidazol ve oksindol bileşiklerinin Ni komplekslerinin sentezinde kullanıldı.

Tetraizopropoksi titan: ($Ti(OPr)_4$): İmidazol ve oksindol bileşiklerinin Ti komplekslerinin sentezinde kullanıldı.

2.2. Kullanılan Çözücüler

Etanol: İmidazol ve oksindol bileşiklerinin metal komplekslerinin sentezinde çözücü olarak ve saflaştırılmasında kullanıldı.

Petrol eteri: İmidazol ve oksindol bileşiklerinin metal komplekslerinin saflaştırılmasında kullanıldı.

Dietil eter: Oksindol bileşiklerinin metal komplekslerinin yıkanmasında kullanıldı.

Kloroform: İmidazol ve oksindol bileşiklerinin metal komplekslerinin iletkenliklerinin incelenmesinde kullanılmıştır.

2.3. Kullanılan Cihazlar

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

Vakum evaporatörü: Elde edilen kompleks bileşiklerden düşük basınçta uçurulması gereken çözücülerin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır.

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

InoLab Conductivity Meter Level 1: Sentezlenen kompleks bileşiklerin iletkenliklerinin ölçülmesinde kullanılmıştır.

Electrothermal 9200: Sentezlenen kompleks bileşiklerin erime noktalarının ölçülmesinde kullanılmıştır.

Schimadzu LC-20AD Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC): Polimerlerin molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılım indeksini belirlemek için kullanılmıştır.

Bruker 300 MHz Ultra Shield TM: Sentezlenen kompleks bileşiklerin ^{1}H-NMR spektrumlarının ölçülmesinde kullanılmıştır. (İnönü Üniversitesi)

Leco CHNS-932 elemental analyzer: Sentezlenen kompleks bileşiklerin element analizlerinin yapılmasında kullanılmıştır. (İnönü Üniversitesi)

2.4. Yöntem

Bütün kompleks bileşikler Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarında sentez edildi.

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 cm^{-1} aralığında kaydedildi. IR spektrometrenin ayırma gücü 4 cm^{-1} dir ve tarama sayısı 20 dir.

Elde edilen komplekslerin saflıklarını kontrol etmekte ve komplekslerdeki proton kayıplarını belirlemek amacıyla ^{1}H-NMR analizleri Malatya İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji Merkez Araştırma Laboratuvarında yaptırıldı.

Elde edilen komplekslerin kimyasal formüllerini doğrulamak amacıyla C, H, N ve S mikro analizleri Malatya İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji Merkez Araştırma Laboratuvarında yaptırıldı.

3. DENEYSEL KISIM

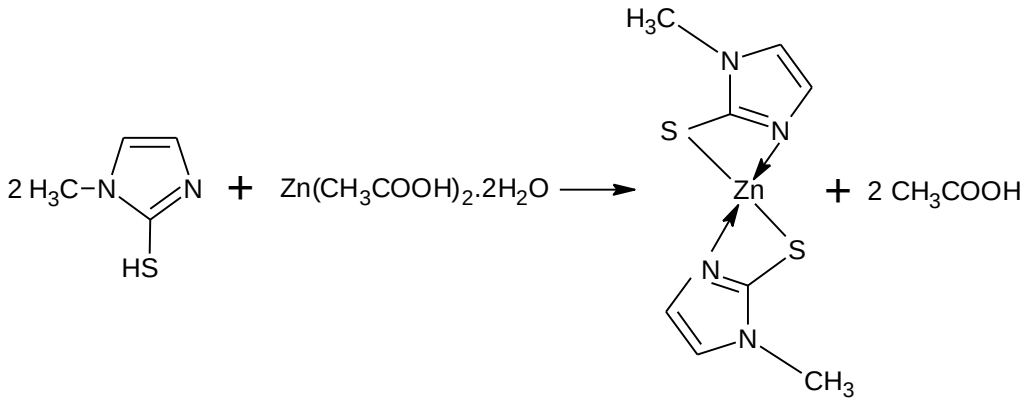
3.1. İmidazol ile Metal Bileşiklerinin Tepkimeleri

3.1.1. Çinko (II) asetat ve 2-merkaptan-1-metilimidazol tepkimesi

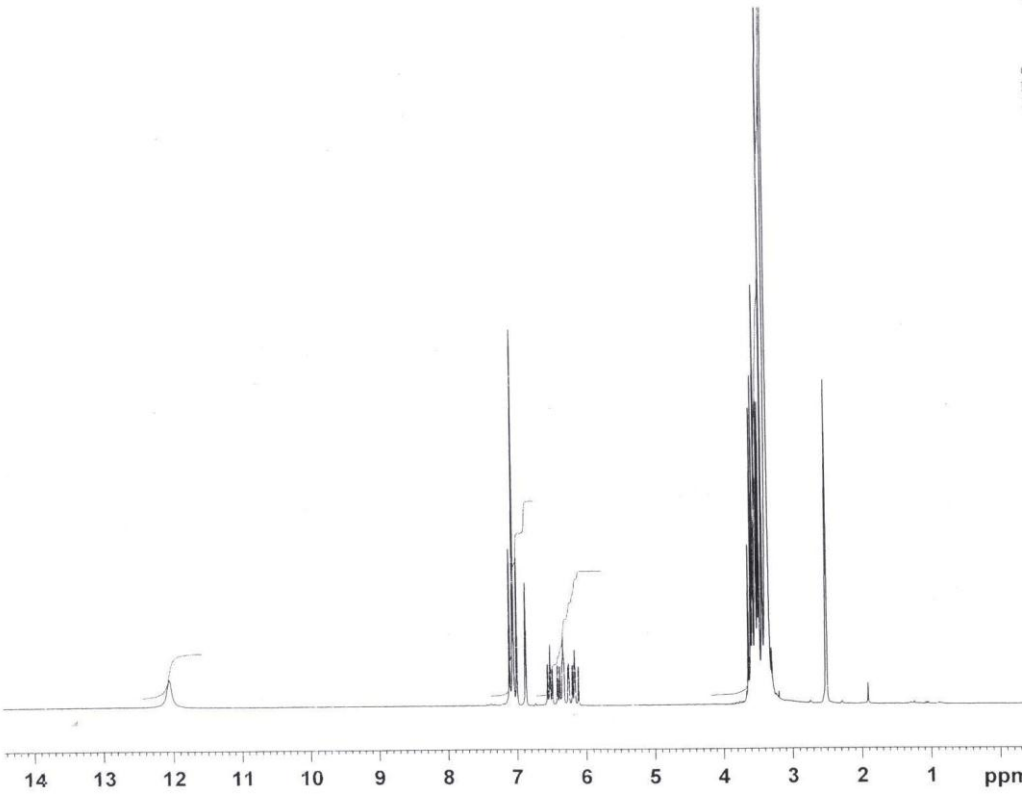
0,3000 gram ($2{,}548.10^{-3}$ mol) 2-merkaptan-1-metilimidazol ve 0,2855 gram ($1{,}274.10^{-3}$ mol) $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ alındı. Karışım yaklaşık 35 ml etanolde çözüldü. Beyaz çözelti elde edildi. 2 saat reflaks yapıldı. Soğutuldu ve süzgeç kağıdıyla filtrasyon yapıldı. Daha sonra etanol ile yıkandı ve beyaz kristaller elde edildi (Şekil 3. 1).

Element Analizi: $C_8H_{10}N_4S_2Zn$ için hesaplanan değer: % C: 32.94, % H: 3.46, % N: 19.20, % S: 21.98. Bulunan değer: % C: 32.71, % H: 3.44, % N: 18.71, % S: 21.63. Erime noktası: 387°C. İletkenlik (µS/cm): 0.1.

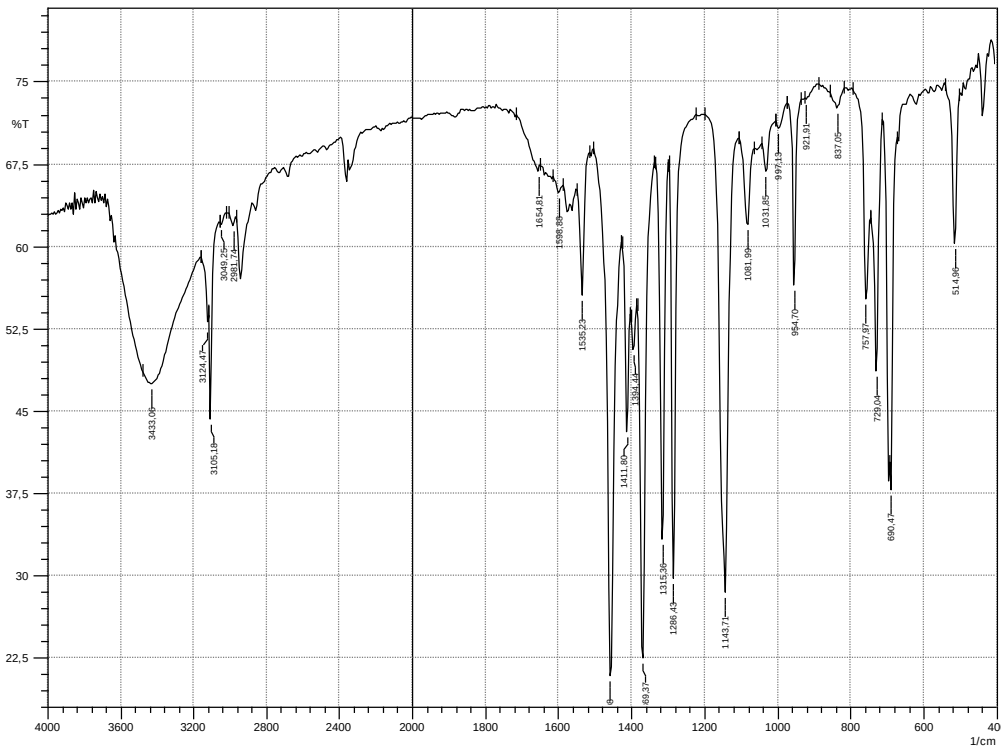
^{1}H-NMR (DMSO-d_6) δ ppm: 12.05 (s, 1H, S-H, küçük bir miktar), 7.103-7.192 (m, 2H, CH=), 6.87-6.99 (m, 2H, CH=), 3.36 (s, 6H, CH_3-N)



Şekil 3. 1: Çinko (II) asetat ve 2-merkaptan-1-metilimidazol tepkimesi (bis(1-metil-1H-imidazol-2-iltiyo)çinko(II))



Şekil 3. 2: Bis(1-metil-1H-imidazol-2-iltiyo)çinko(II) bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 3. 3: Bis(1-metil-1H-imidazol-2-iltiyo)çinko(II) bileşiğinin FTIR spektrumu

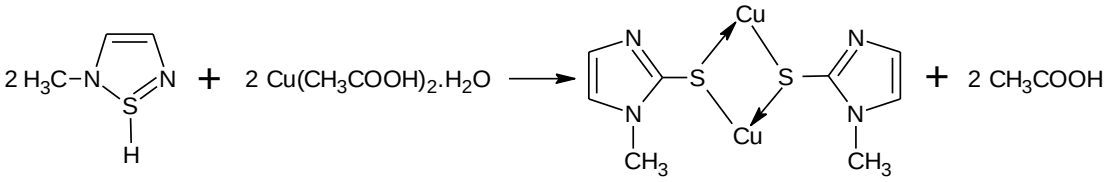
FTIR (KBr, ν_{max} (cm^{-1})): 3433.06 (O–H), 3124.47, 3105.18, 3049.25, 2981.74, 1654.81 (C=C), 1598.88 (C=N), 1535.23, 1458.08, 1411.80, 1394.44, 1369.37, 1315.36, 1286.43, 1143.71, 1081.99, 1031.85, 997.13, 954.70, 921.91, 837.05, 757.97, 729.04, 690.47, 514.96.

3.1.2. Bakır (II) asetat ve 2-merkaptan-1-metilimidazol tepkimesi

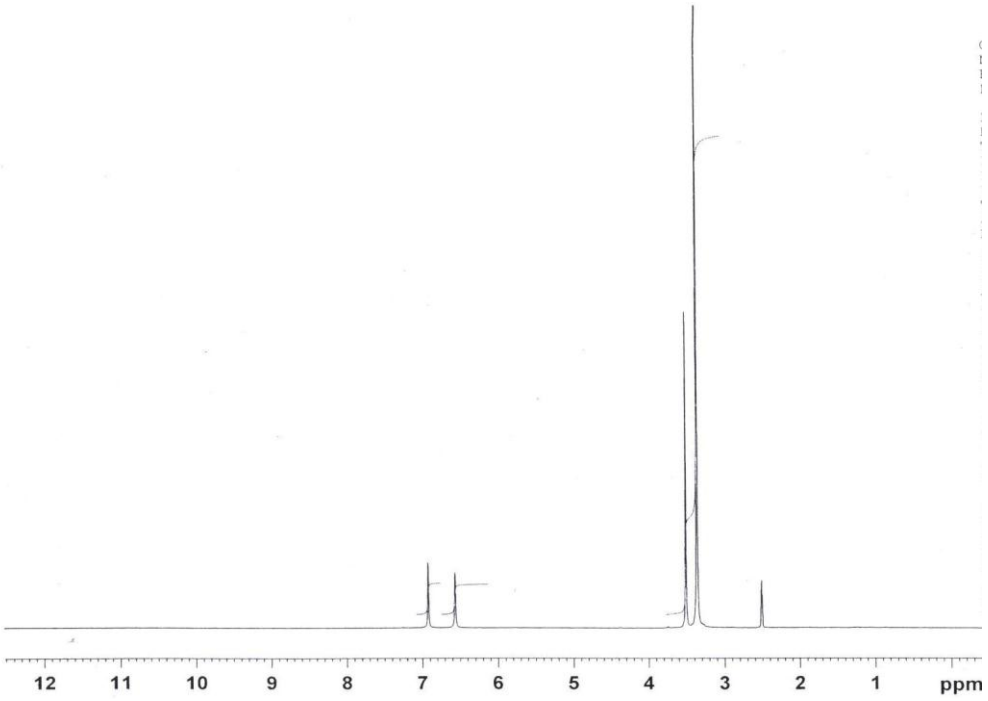
0,3000 gram ($2,548.10^{-3}$ mol) 2-merkaptan-1-metilimidazol ve 0,2570 gram ($1,274.10^{-3}$ mol) $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$ alındı. Karışım yaklaşık 35 ml etanolde çözüldü. Koyu mavi çözelti elde edildi. Reflaks başlatıldı. 20 dakikada rengi biraz açıldı. 2 saat sonra reflaks bitirildi. Soğutuldu, süzgeç kağıdıyla filtrasyon yapıldı. Daha sonra etanol ile yıkandı ve açık mavi kristaller elde edildi (Şekil 3. 4).

Element Analizi: $C_8H_{10}Cu_2N_4S_2$ için hesaplanan değer: % C: 27.19, % H: 2.85, % N: 15.85, % S: 18.15. Bulunan değer: % C: 27.35, % H: 2.92, % N: 15.76, % S: 18.24. Erime noktası: 288°C'de bozunuyor. İletkenlik (µS/cm): 0.1.

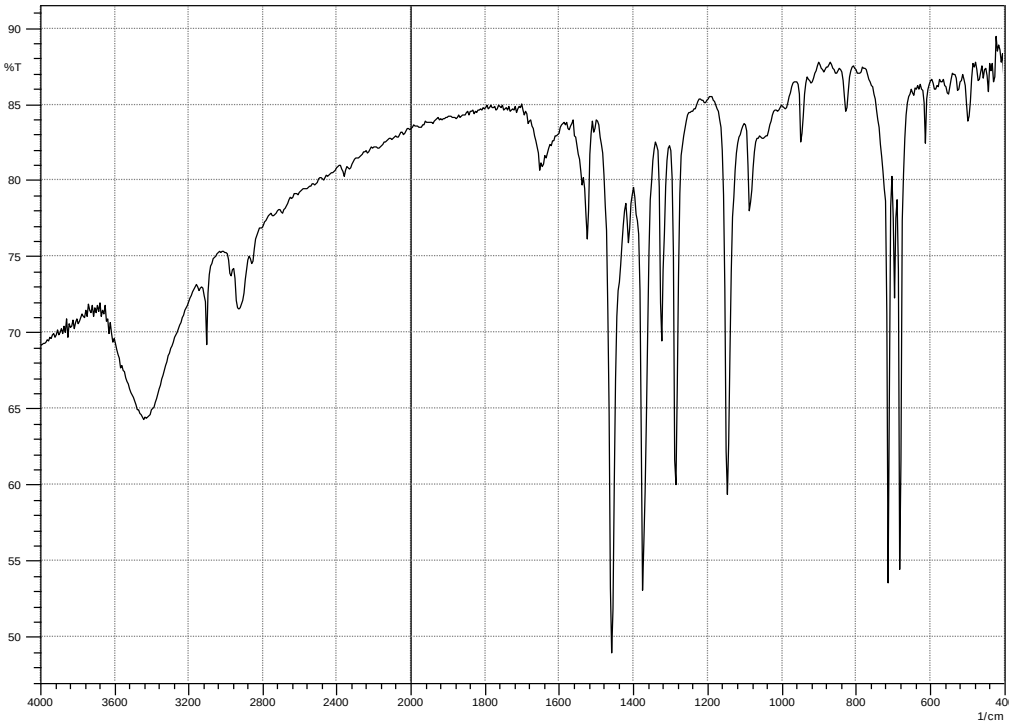
^{1}H-NMR (DMSO-d_6) δ ppm: 6.92 (d, 2H, CH=), 6.56 (d, 2H, CH=), 3.36-3.50 (s, 6H, CH_3-N)



Şekil 3. 4: Bakır (II) asetat ve 2-merkaptan-1-metilimidazol tepkimesi (bis(1-metil-1H-imidazol-2-iltiyo)bakır(I))



Şekil 3. 5: Bis(1-metil-1H-imidazol-2-iltiyo)bakır(I) bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



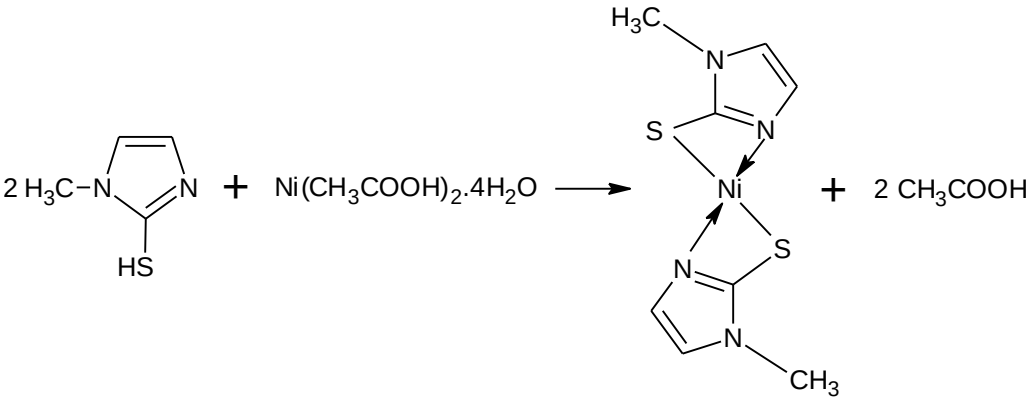
Şekil 3. 6: Bis(1-metil-1H-imidazol-2-iltiyo)bakır(I) bileşiğinin FTIR spektrumu

3.1.3. Nikel (II) asetat ve 2-merkaptan-1-metilimidazol tepkimesi

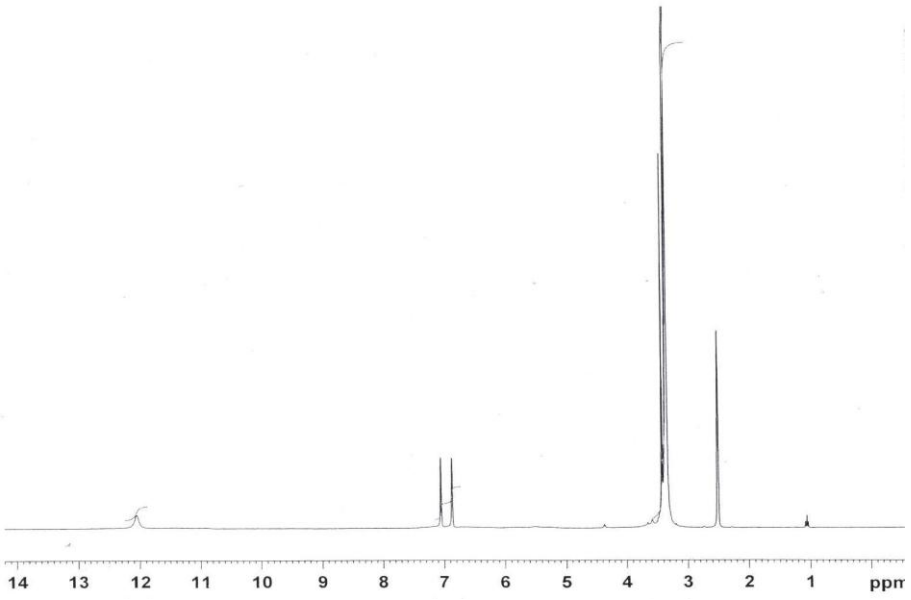
0,3000 gram ($2{,}548.10^{-3}$ mol) 2-merkaptan-1-metilimidazol ve 0,3240 gram ($1{,}274.10^{-3}$ mol) $Ni(CH_3COO)_2.4H_2O$ alındı. Karışım yaklaşık 35 ml etanolde çözüldü. Koyu yeşil çözelti elde edildi. 2 saat reflaks yapıldı. Soğutuldu, süzgeç kağıdıyla filtrasyon yapıldı. Daha sonra yeniden etanol ile yıkandı ve koyu yeşil kristaller elde edildi (Şekil 3. 7).

Element Analizi: $C_8H_{10}N_4S_2Ni$ için hesaplanan değer: % C: 33.71, % H: 3.54, % N: 19.66, % S: 22.50. Bulunan değer: % C: 33.82, % H: 3.58, % N: 19.20, % S: 21.70. Erime noktası: 344°C'de bozunuyor. İletkenlik (µS/cm): 0.1.

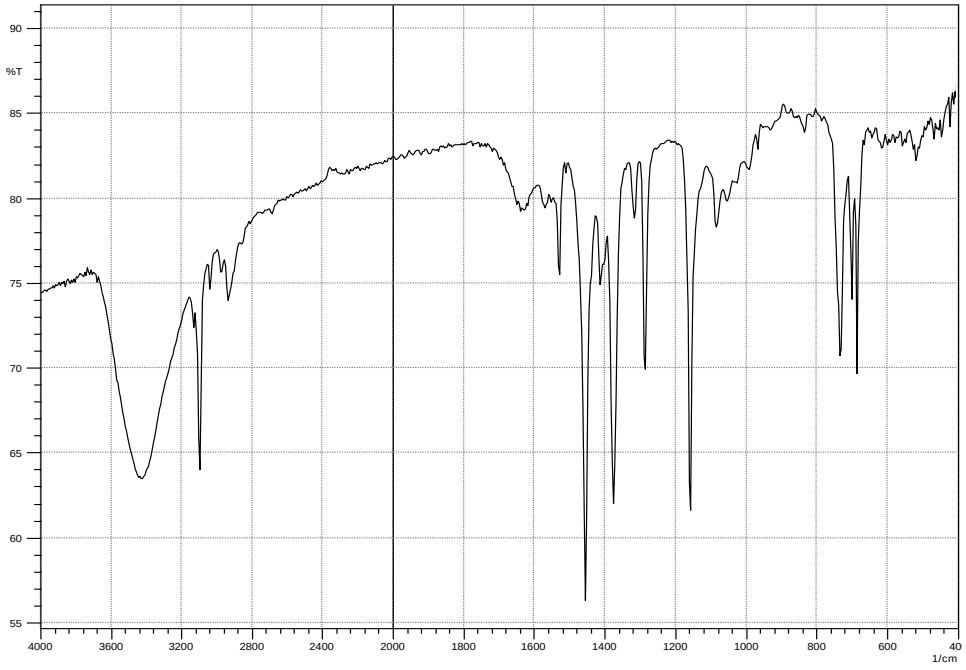
^{1}H-NMR (DMSO-d_6) δ ppm: 12.05 (s, 1H, S-H, küçük), 7.05 (m, 2H, CH=), 6.87 (m, 2H, CH=), 3.42 (s, 6H, CH_3-N).



Şekil 3. 7: Nikel (II) asetat ile 2-merkaptan-1-metilimidazol tepkimesi (bis(1-metil-1H-imidazol-2-iltiyo)nikel(II))



Şekil 3. 8: Bis(1-metil-1H-imidazol-2-iltiyo)nikel(II) bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 3. 9: Bis(1-metil-1H-imidazol-2-iltiyo)nikel(II) bileşiğinin FTIR spektrumu

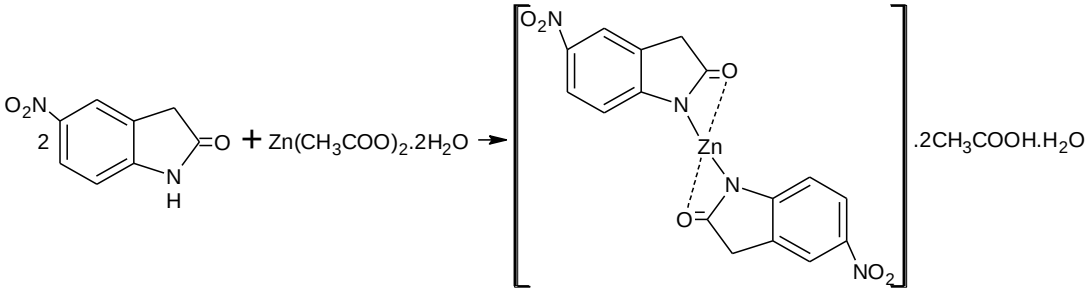
3.2. Oksindol ve Metal Bileşikleri Tepkimeleri

3.2.1. Çinko (II) asetat ve 5-nitro-2-oksindol tepkimesi

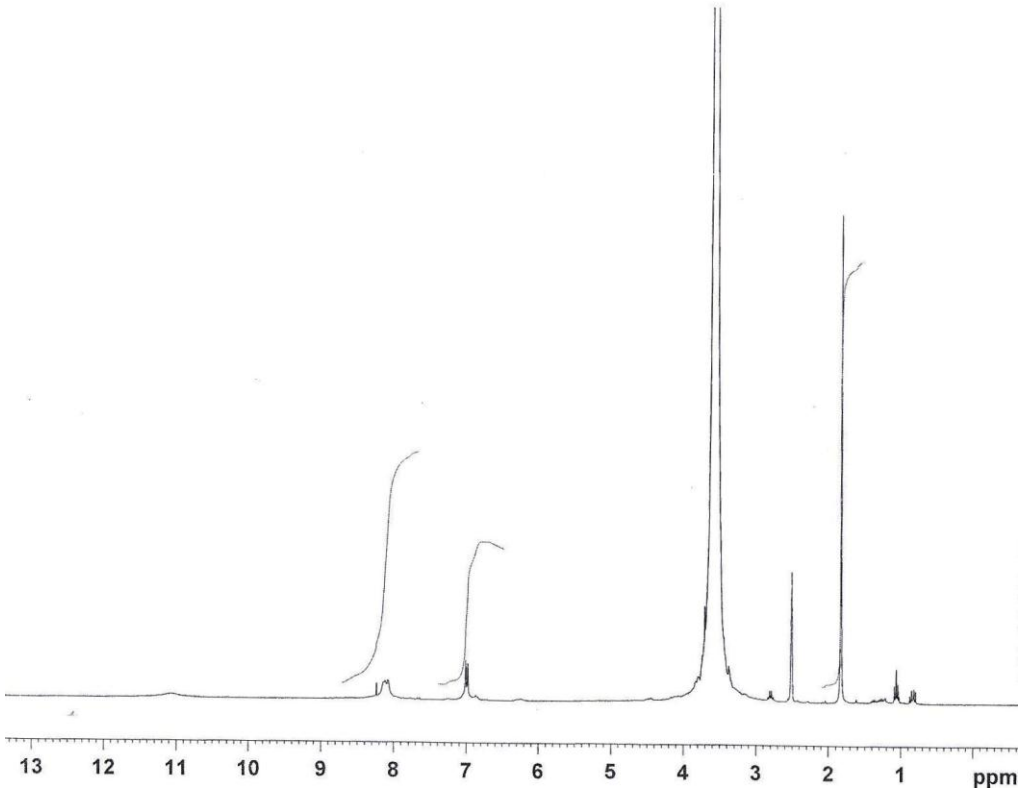
0,3000 gram ($1,633.10^{-3}$ mol) 5-nitro-2-oksindol tartıldı ve yaklaşık 20 ml etanolde çözüldü. Üzerine 0,1800 gram ($0,8160.10^{-3}$ mol) $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ eklendi ve bej rengi çözelti elde edildi. Yaklaşık 90°C'de reflaks başlatıldı. 5 dakikada maddenin rengi saydam kahverengi oldu. 3 saat sonra reflaks bitirildi. Vakum evaporatörü ile çözücü etanolden küçük bir miktar kalıncaya kadar uzaklaştırma işlemi yapıldı. Elde edilen bu derişik çözeltiye 15 ml dietil eter ilave edildi ve dekantasyonla çözünen kısımlar uzaklaştırıldı. Tekrar iki kez dietil eterle yıkandı ve kurutuldu. Sonunda koyu kahverengi ürün elde edildi (Şekil 3. 10).

Element Analizi: $C_{20}H_{20}N_4O_{11}Zn$ için hesaplanan değer: % C: 43.06, % H: 3.61, % N: 10.04. Bulunan değer: % C: 43.10, % H: 3.377, % N: 9.860. Erime noktası: 196°C. İletkenlik (µS/cm): 0.1.

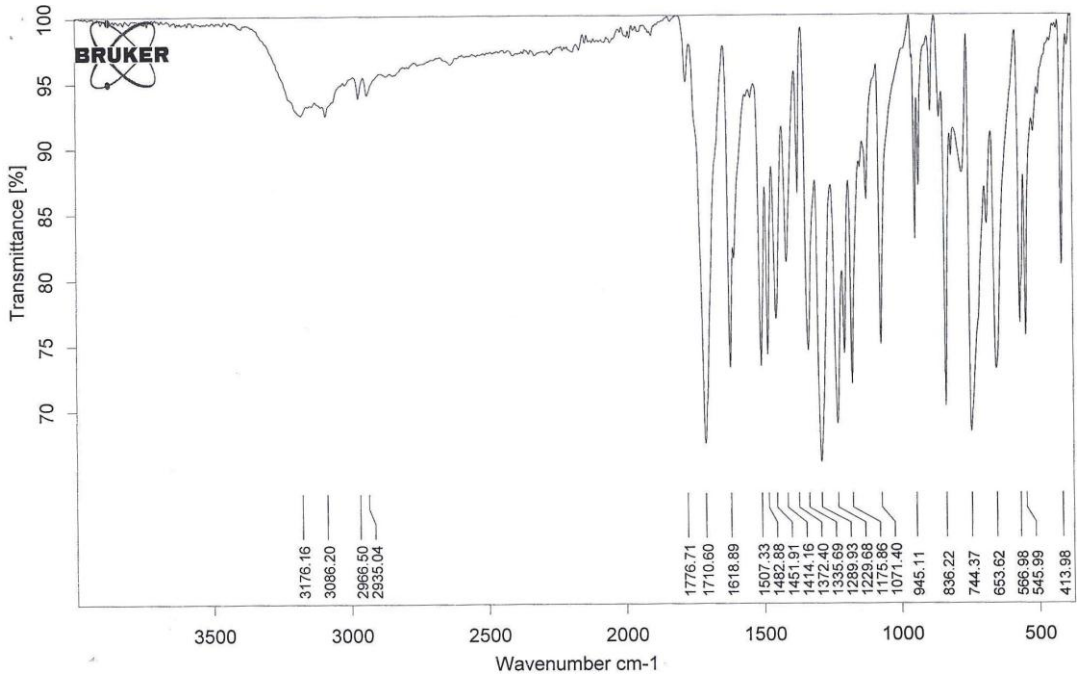
^{1}H-NMR (DMSO-d_6) δ ppm: 11.06 (s, O-H), 8.14-8.17 (dd, 2H, CH=), 8.09 (s, 2H, CH=), 6.97-7.00 (d, 2H, CH=), 3.63 (s, 4H, CH_2)



Şekil 3. 10: Çinko (II) asetat ve 5-nitro-2-oksindol tepkimesi (bis(5-nitro-2-oksindolin-1-il)çinko(II))



Şekil 3. 11: Bis(5-nitro-2-oksindolin-1-il)çinko(II) bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 3. 12: Bis(5-nitro-2-oksindolin-1-il)çinko(II) bileşiğinin FTIR spektrumu

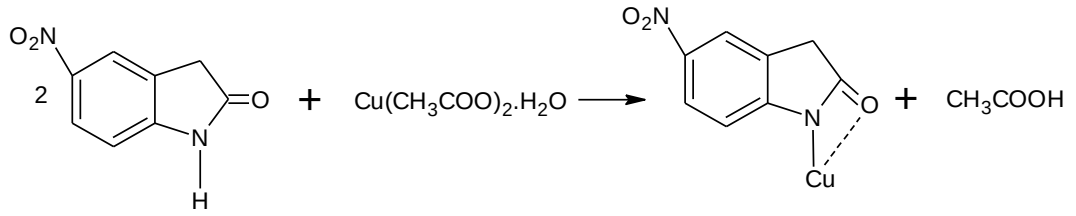
FTIR (KBr, ν_{max} (cm^{-1})): 3176.16 (N-H, çok küçük), 3086.20 (C-H, benzen), 2966.50 (C-H, CH_3), 2935.04 (C-H, CH_2), 1710.60 (C=O), 1618.89 (C=C, N-H), 1507.33 (NO_2 ve C=C), 1482.88 (CH_2), 1451.91 (CH_3), 1372 (CH_3), 1335.69 (NO_2), 1289.93 (C-O), 1229.68 (C-H), 1175.86 (C-N), 1071.40 (C-C), 945.11, 836.22 (C-H, benzen), 744.37 (CH_2), 545.99 (Zn-N), 413.98 (Zn-O).

3.2.2. Bakır (II) asetat ve 5-nitro-2-oksindol tepkimesi

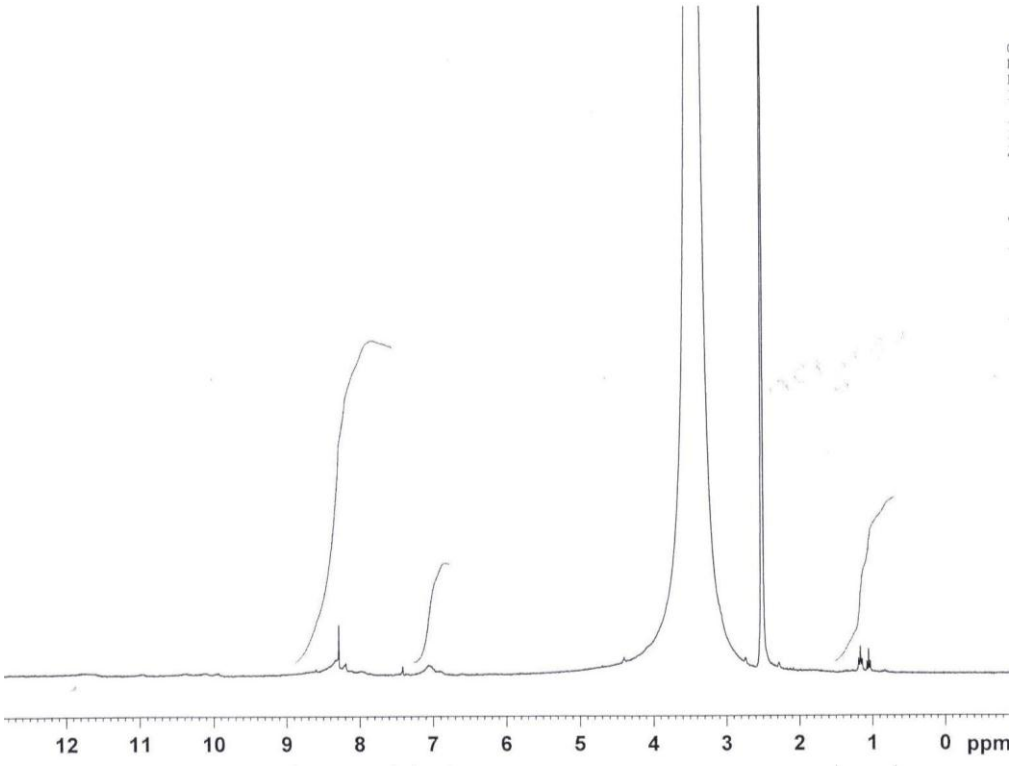
0,3000 gram ($1,633.10^{-3}$ mol) 5-nitro-2-oksindol alındı. 20 ml etanolde çözüldü. Bej rengi çözelti elde edildi. Üzerine 0,1650 gram ($0,8160.10^{-3}$ mol) koyu mavi renkli $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$ tartıldı ve eklendi. Yeşil renkli çözelti oluştu. Yaklaşık 90°C'de reflaks başlatıldı. 10 dakikada maddenin rengi küf yeşiline döndü. 3 saat sonra reflaks bitirildi. Vakum evaporatörü ile çözücü etanolden küçük bir miktar kalıncaya kadar uzaklaştırma işlemi yapıldı. Kalan derişik çözeltiye 15 ml dietil eter ilave edildi ve dekantasyonla çözünen kısımlar uzaklaştırıldı. Tekrar iki kez dietil eterle yıkandı ve kurutuldu. Sonunda kahverengi ürün elde edildi (Şekil 3. 10).

Element Analizi: $C_8H_5N_2O_3Cu$ için hesaplanan değer: % C: 39.92, % H: 2.090. Bulunan değer: % C: 39.85, % H: 2.614. İletkenlik (µS/cm): 0.1.

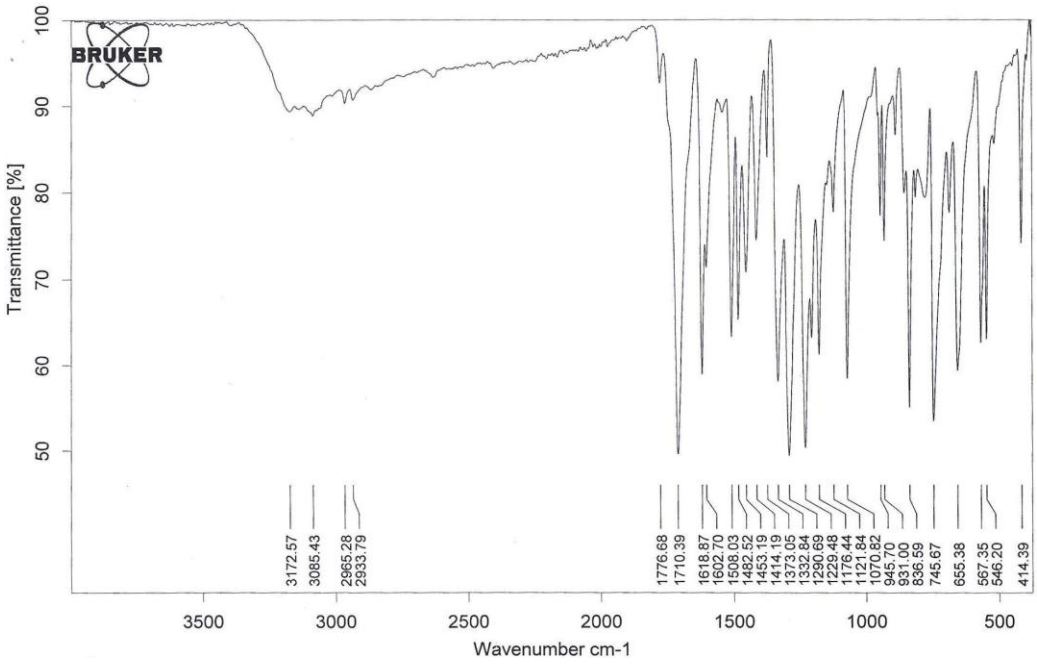
^{1}H-NMR (DMSO-d_6) δ ppm: 8.28 (m, 1H, CH=), 8.10 (s, 1H, CH=), 6.94-7.06 (s, 1H, CH=), 3.43 (s, 2H, CH_2)



Şekil 3. 13: Bakır (II) asetat ve 5-nitro-2-oksindol tepkimesi ((5-nitro-2-oksindolin-1-il)bakır(I))



Şekil 3. 14: (5-nitro-2-oksindolin-1-il)bakır(I) bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



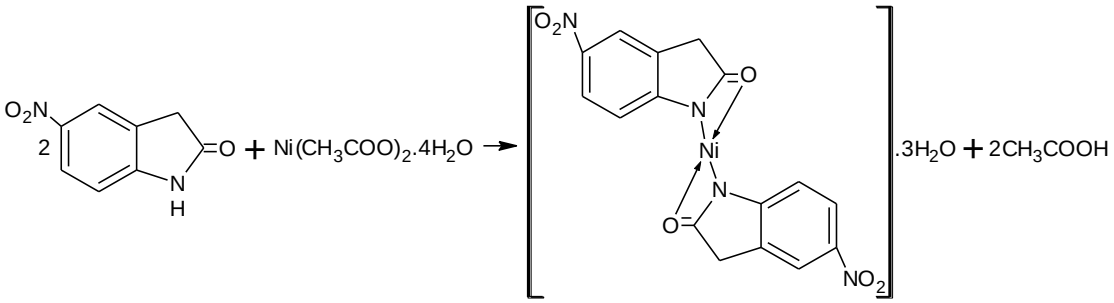
Şekil 3. 15: (5-nitro-2-oksindolin-1-il)bakır(I) bileşiğinin FTIR spektrumu

FTIR (KBr, ν_{max} (cm^{-1})): 3172.57, 3085.43 (C-H, asim, benzen), 2965.28 (C-H, CH_3), 2933.79 (C-H, asim, CH_2), 1710.39 (C=O, asim), 1618.87 (C=C, N-H), 1508.03 (NO_2, asim ve C=C), 1482.52 (CH_2), 1453.19 (CH_3, asim), 1373.05 (CH_3, sim), 1332.84 (NO_2, sim), 1290.69 (C-O, sim), 1229.48 (C-H), 1176.44 (C-N), 1070.82 (C-C), 945.70, 836.59 (C-H), 745.67 (CH_2), 414.39 (Cu-N).

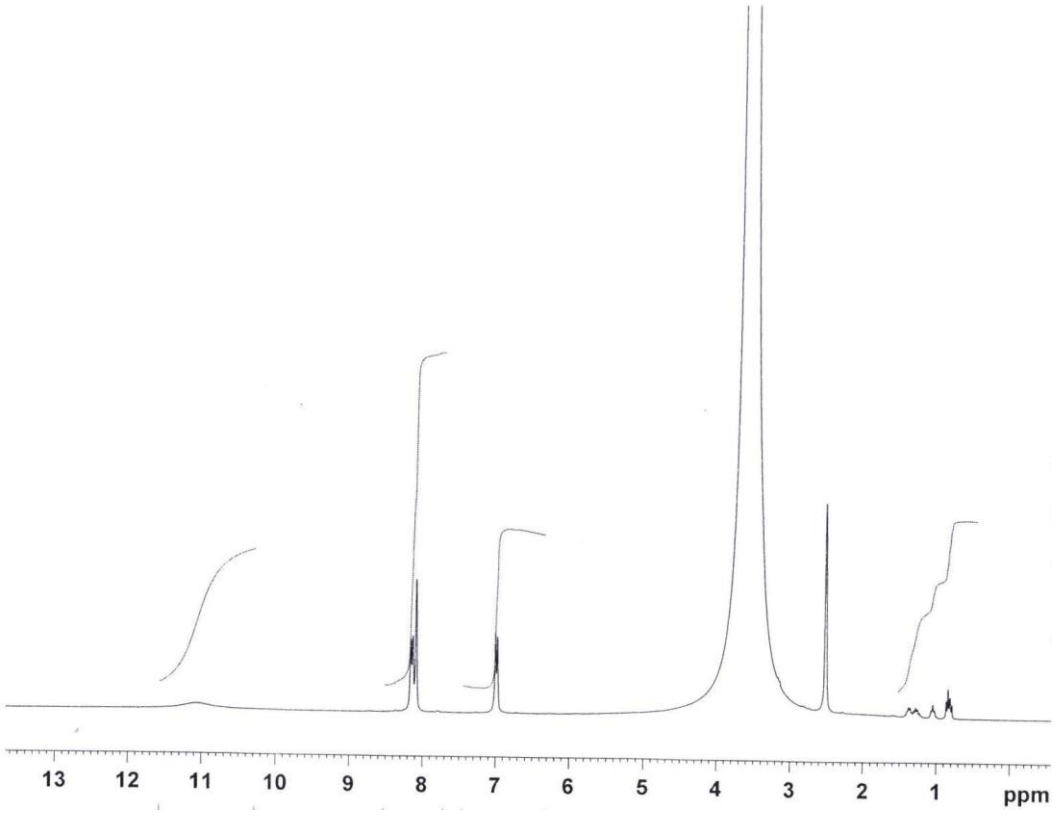
3.2.3. Nikel (II) asetat ve 5-nitro-2-oksindol tepkimesi

0,3000 gram ($1,633.10^{-3}$ mol) 5-nitro-2-oksindol alındı. 25 ml etanolde çözüldü. Elde edilen çözeltiye 0,2070 gram ($0,8160.10^{-3}$ mol) $Ni(CH_3COO)_2.4H_2O$ eklendi. Yaklaşık 90°C'de reflaks başlatıldı. Başlangıçta bej rengi olan çözeltinin rengi 5 dakikada açıldı ve 10 dakikada da saydam açık kahverengiye döndü. 3 saat sonra reflaks bitirildi. Vakum evaporatörü ile çözücü etanolden küçük bir miktar kalıncaya kadar uzaklaştırma işlemi yapıldı. Kalan derişik çözeltiye 15 ml dietil eter ilave edildi ve dekantasyonla çözünen kısımlar uzaklaştırıldı. Tekrar iki kez dietil eterle yıkandı, kurutuldu ve toprak rengi kristaller elde edildi (Şekil 3. 16).

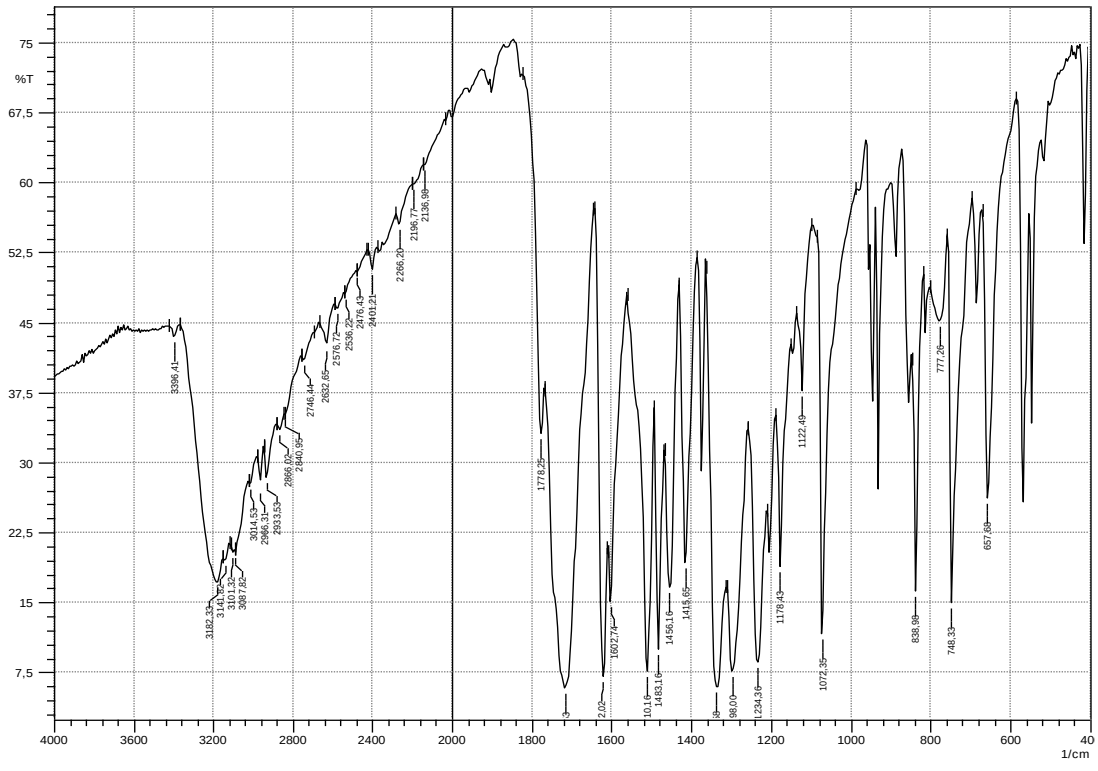
Element Analizi: $C_{16}H_{16}N_4O_9Ni$ için hesaplanan değer: % C: 41.15, % H: 3.450. Bulunan değer: % C: 41.09, % H: 3.820. Erime noktası: 230°C. İletkenlik (µS/cm): 0.1.



Şekil 3. 16: Nikel (II) asetat ve 5-nitro-2-oksindol tepkimesi (bis(5-nitro-2-oksindolin-1-il)nikel(II))



Şekil 3. 17: Bis(5-nitro-2-oksindolin-1-il)nikel(II) bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 3. 18: Bis(5-nitro-2-oksindolin-1-il)nikel(II) bileşiğinin FTIR spektrumu

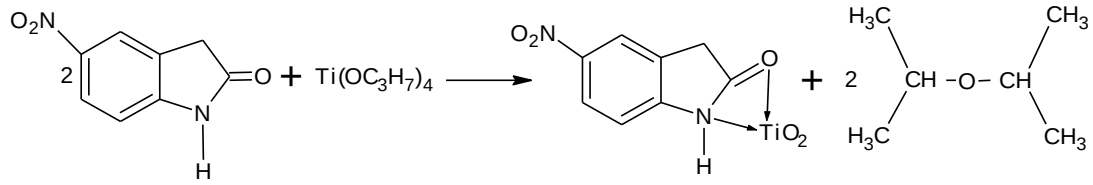
FTIR (KBr, cm^{-1}): 3182.33, 1778.25, 1716.53, 1622.02, 1602.74, 1510.16, 1483.16, 1415.65, 1336.58, 1298.00, 1234.36, 1178.43, 1122.49, 1072.35, 838.98, 748.33, 657.68

3.2.4. Tetraizopropoksititan(IV) ve 5-nitro-2-oksindol tepkimesi

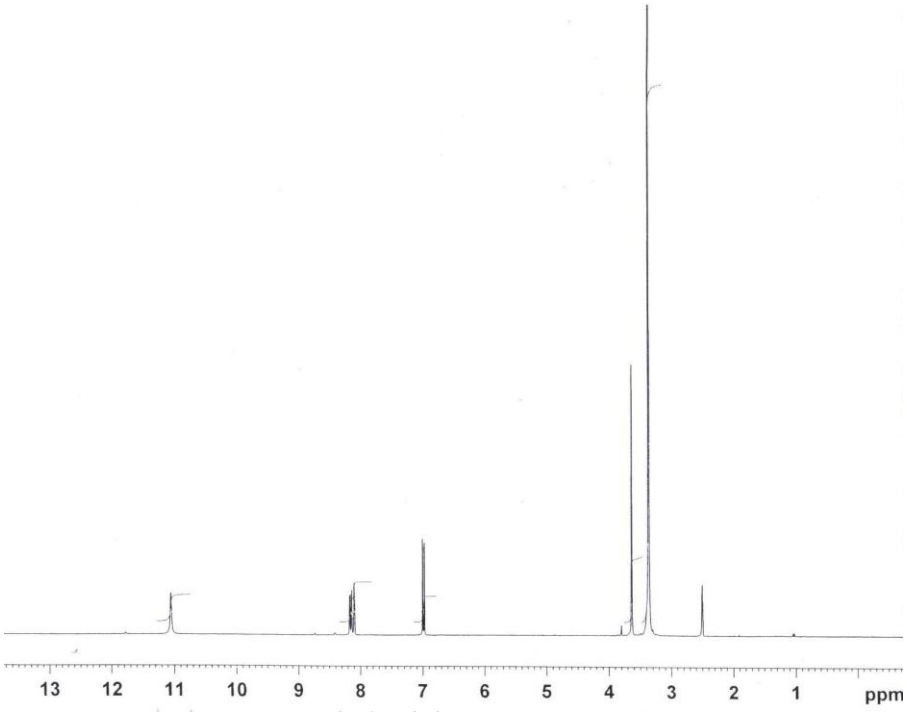
0,3000 gram ($1,633.10^{-3}$ mol) 5-nitro-2-oksindol alındı. Üzerine 0,2400 gram ($0,8160.10^{-3}$ mol) $Ti(OC_3H_7)_4$ eklendi. Oda sıcaklığında karıştırılmaya başlandı. Bir gün karıştırıldı ve koyu krem renkli çökelti elde edildi (Şekil 3. 19).

Element Analizi: $C_8H_6N_2O_5Ti$ için hesaplanan değer: % C: 37.24, % H: 2.34, % N: 10.86. Bulunan değer: % C: 37.19, % H: 3.06, % N: 10.89. Erime noktası: 204°C. İletkenlik (μS/cm): 0.1.

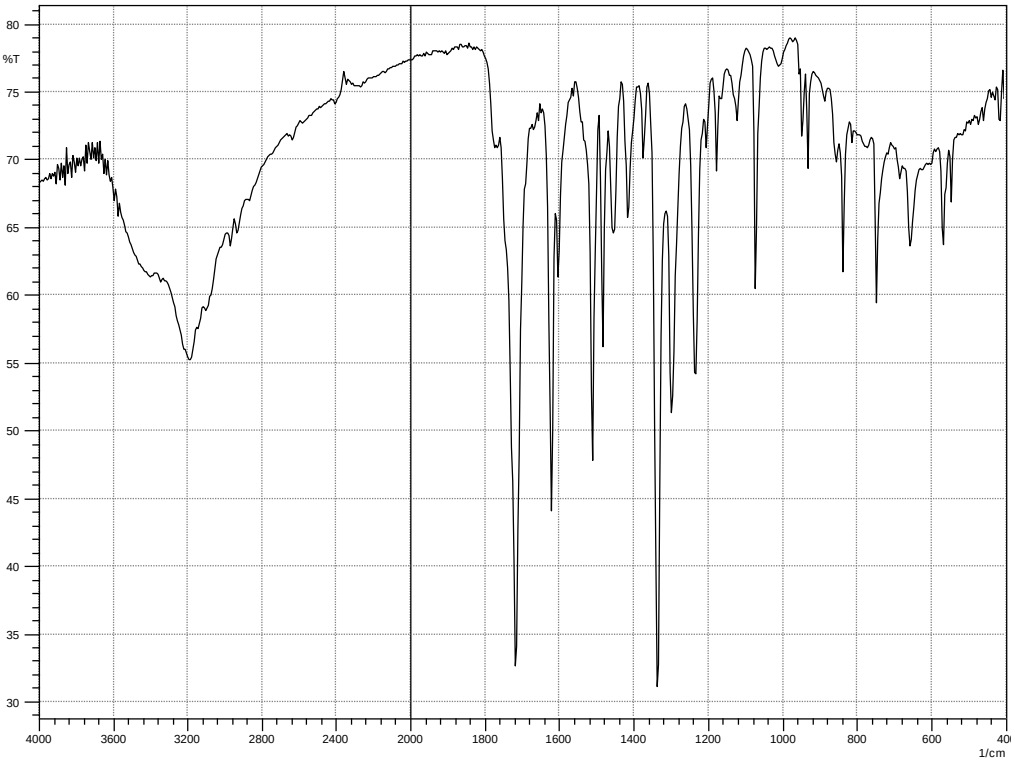
^{1}H-NMR (DMSO-d_6) δ ppm: 11.05 (s, N-H), 8.14-8.17 (dd, 1H, CH=), 8.10 (s, 1H, CH=), 6.97-7.00 (d, 1H, CH=), 3.36 (s, 2H, CH), 2.50.



Şekil 3. 19: Tetraizopropoksititan ve 5-nitro-2-oksindol tepkimesi ((5-nitro-1H-2-oksindol)titan(IV)oksit)



Şekil 3. 20: (5-nitro-1H-2-oksindol)titan(IV)oksit bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 3. 21: (5-nitro-1H-2-oksindol)titan(IV)oksit bileşiğinin FTIR spektrumu

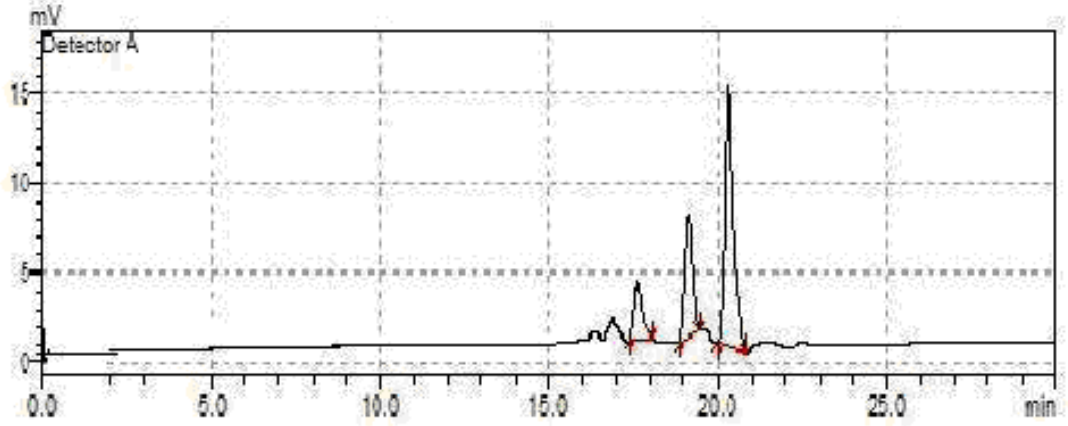
3.3. Polimerlerin GPC Ölçümleri

3.3.1. Bis(1-metil-1H-imidazol-2-iltiyo)çinko(II) ile GPTS'in polimerleşmesi

Küçük bir şişenin içine 50 mg katalizör (bis(1-metil-1H-imidazol-2-iltiyo)çinko(II) bileşiği) alındı ve üzerine azot gazı altında 1,5 mL GPTS eklendi. Karışım 75°C sıcaklıkta 48 saat karıştırıldı. Daha sonra 30°C sıcaklıkta GPC ölçümü yapıldı ve Şekil 3. 22'deki grafik elde edildi.

GPC: MA: 974, MAn: 971 Da, MA/MAn: 1.0. Monomerin polimere dönüşme oranı: % 45.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, ppm) δ: 80.1 (CH, s, i), 71.0 (CH, s, i), 58.4 (CH, s), 74.2, 73.5 (CH_2, s, i). Diğer sinyaller: 73.3 (O-*CH_2*-CH_2-'den CH_2), 72.4 (-*CH_2*-O'den CH_2), 50.0 (CH_3O), 23.2 (CH_2*CH_2*CH_2'den CH_2), 6.6 (*CH_2*-Si).

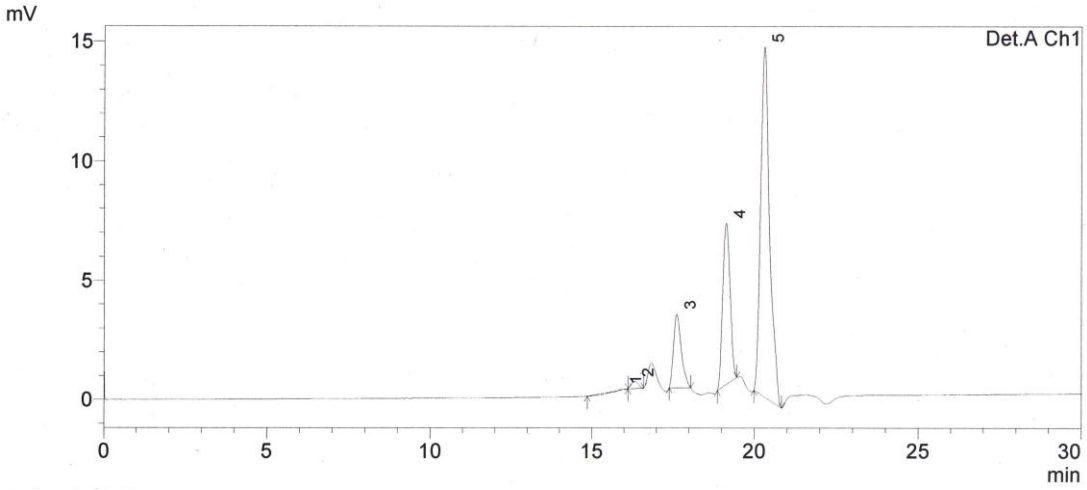


Şekil 3. 22: Bis(1-metil-1H-imidazol-2-iltiyo)çinko(II) ile polimerleştirilen GPTS'in GPC grafiği

3.3.2. (5-nitro-1H-2-oksindol)titan(IV)oksit ile GPTS'in polimerleşmesi

Küçük bir şişenin içine 50 mg katalizör ((5-nitro-1H-2-oksindol)titan(IV)oksit bileşiği) alındı ve üzerine azot gazı altında 1,5 mL GPTS eklendi. Karışım 75°C sıcaklıkta 48 saat karıştırıldı. Daha sonra 30°C sıcaklıkta GPC ölçümü yapıldı ve Şekil 3. 23'deki grafik elde edildi.

GPC: MA: 982, MAn: 979 Da, MA/MAn: 1.0.



Şekil 3.23: (5-nitro-1H-2-oksindol)titan(IV)oksit ile polimerleştirilen GPTS'in GPC grafiği

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Deneysel Değerlerin Yorumlanması

4.1.1. IR değerlerinin yorumlanması

2-merkaptan-1-metilimidazol bileşiğindeki S-H bağı FTIR spektrumunda 2500 cm^{-1} civarında pik verirken, bu bileşiğin metal (Zn, Ni ve Cu) komplekslerinin spektrumlarında S-H bağının piki görülmemektedir. Bu da 2-merkaptan-1- metil imidazolün metal atomlarına S atomundan bağlandığını göstermektedir.

FTIR spektrumunda 5-nitro-2-oksindol bileşiğindeki N-H bağı 3180 cm^{-1} civarında şiddetli pik vermektedir. 5-nitro-2-oksindol molekülü metal tuzlarına bağlandığında oluşan metal (Zn, Ni ve Cu) komplekslerinin FTIR spektrumları N-H piklerinin kaybolduğunu ya da çok küçük bir miktar safsızlık dolayısıyla küçük şiddette pik geldiğini göstermektedir. Bu da 5-nitro-2-oksindol molekülünün metal atomlarına N atomundan bağlandığını göstermektedir.

4.1.2. ^{1}H-NMR spektrumlarının yorumlanması

2-merkaptan-1-metilimidazol bileşiğinin metal komplekslerinin ^{1}H-NMR spektrumları tahmin edilen pikleri göstermektedir. 2-merkaptan-1-metilimidazolün S-H protonu ^{1}H-NMR spektrumunda 12 ppm civarında pik verirken, imidazol molekülü metal atomlarına bağlandığında bu pik görülmemektedir. Buradan da imidazolün S-H bağının kırılarak metal atomlarına S atomundan bağlandığı sonucuna varılmaktadır.

Örneğin, Ni kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 3. 8'de görüldüğü üzere 7.05 (s, 2H, CH=), 6.87 (s, 2H, CH=), 3.43 (s, 6H, CH_3) civarlarında beklenen pikler göstermektedir.

2-merkaptan-1-metilimidazol ligandının çinko kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu CH= protonları için 7.1 ve 6.9 ppm civarında çoklu pikler göstermektedir. Buradan yola çıkarak deneysel kısımda Şekil 3.1'de gösterildiği gibi çinko ve azot atomları arasında kuvvetli koordine kovalent bağ olduğu sonucuna varılmaktadır. Bu bağlanmadan dolayı iki CH= çoklu bantlara yarılmaktadır. ^{1}H-NMR spektrumunda

döteryumlu DMSO'dan kaynaklanan CH_3 için 2.5 ppm ve H_2O için 3.36 ppm'de gelen iki pik görülmektedir. Element analizi sonuçlarına göre ortamda safsızlık olarak ^{1}H-NMR'da ortaya çıkan kadar suyun kalmadığı anlaşılmaktadır, ancak element analizindeki çok küçük sapma ortamda bir miktar suyun kalmış olabileceğini göstermektedir.

Literatürde nitratlı ve halojenli metal bileşiklerinin 2-merkaptan-1-metilimidazol ile S-H bağı kırılmadan tepkimeye girdikleri görülmektedir [6, 7]. Bu çalışmada S-H bağının kırılmasının asetatın, nitrat ve bromürün aksine kuvvetli baz özelliği göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Deneysel kısımdaki sonuçlara göre, çinko ve nikelin aksine bakır (II) asetat 2-merkaptan-1-metilimidazol ile tepkimeye girdiğinde +2'den +1'e indirgenmektedir. Bunun nedeninin ise, çinko ve nikelin bileşiklerinde daha çok +2 değerlik almasının yanı sıra bakırın hem +2 hem de +1 değerlik almayı tercih etmesi olduğu düşünülmektedir. Bu konuda ileride daha çok çalışma yapılması planlanmaktadır.

5-nitro-2-oksindol bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumunda yaklaşık 11.05 ppm'de N-H piki görülmekteyken, bu ligandın metal tuzlarıyla oluşturduğu kompleks bileşiklerin ^{1}H-NMR spektrumlarında bu pik gözlenmemektedir veya bazı komplekslerde eser miktarda ortaya çıkmaktadır. Bu da oksindolün metal atomlarına N atomu üzerinden H atomunun ayrılarak bağlandığını göstermektedir.

Sentezlenen kompleks bileşiklerindeki CH= ve -CH_2 pikleri beklendiği gibi 7.00 ppm ve 3.60 ppm civarlarında gelmektedir.

Çinko ve nikel komplekslerinde metal atomlarına iki mol oksindol molekülü bağlanırken, bakır atomuna bir mol oksindol bağlanmaktadır. Bunun da yine imidazol kompleksinde olduğu gibi bakırın yüksek sıcaklıkta (90°C gibi) +2'den +1 değerliğe indirgenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Elde edilen kompleks yapıları element analizi ve ^{1}H-NMR sonuçlarına göre önerilmiştir.

4.1.3. Element analizlerinin yorumlanması

2-merkaptan-1-metilimidazol ve 5-nitro-2-oksindolün metal bileşikleriyle oluşturdukları komplekslerin element analizi sonuçlarına göre kompleks bileşiklerin yapılarının tahmin edilen yapılara uygun oldukları görülmektedir.

4.1.4. Erime noktası ve iletkenlik ölçümlerinin yorumlanması

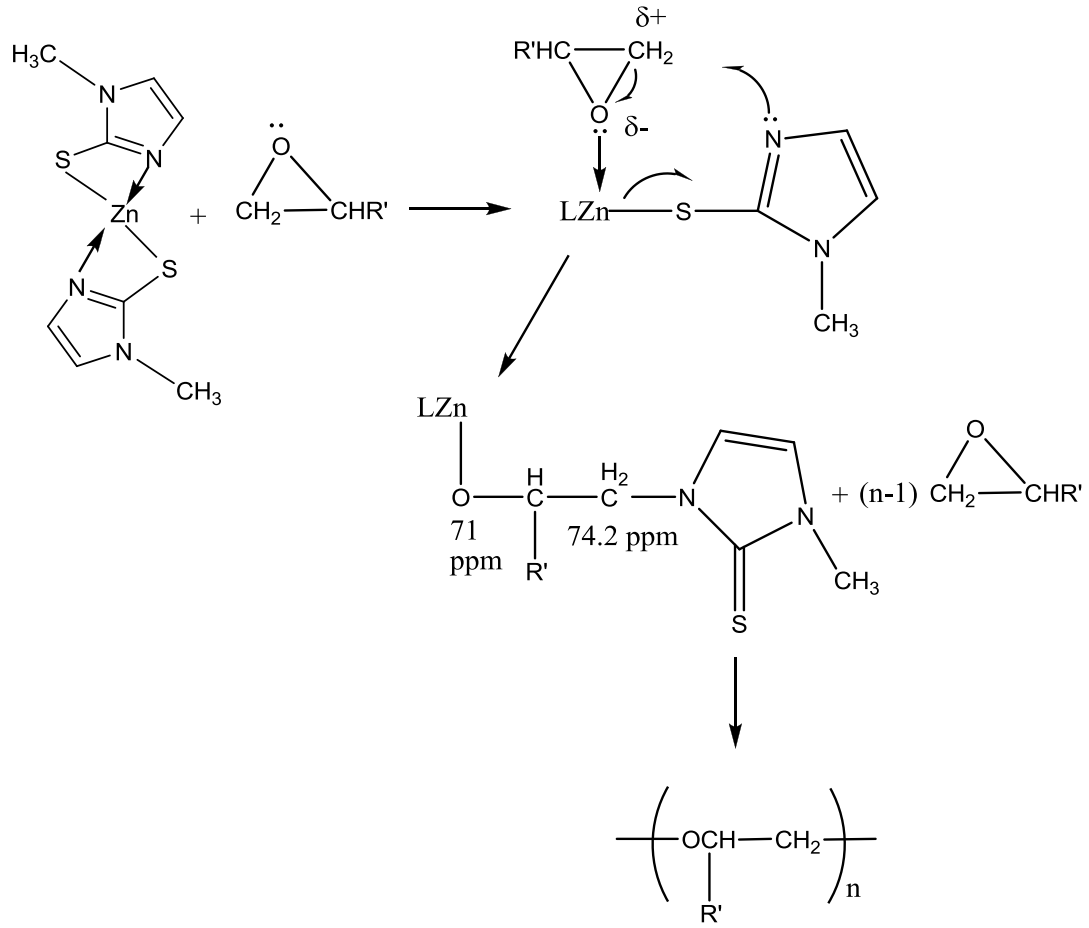
2-merkaptan-1-metilimidazol ve 5-nitro-2-oksindol bileşiklerinin metal tuzlarıyla oluşturdukları kompleks bileşiklerin erime noktaları tek tek tespit edilmek istendiğinde erime sırasında çoğunun bozunduğu gözlenmektedir.

Sentezlenen kompleks bileşiklerinin iletkenlik ölçümleri yapıldığında ise 0.1 μS/cm kadar düşük öz iletkenlik değerleri okunmuştur. Bu da komplekslerin iyonik değil kovalent yapılı olduklarını göstermektedir.

4.2. Kompleks Bileşiklerin Uygulama Alanı

Deney kısmında belirtilen GPC sonuçlarına göre bis(1-metil-1H-imidazol-2-iltiyo)çinko(II) ve (5-nitro-1H-2-oksindol)titan(IV)oksit bileşiklerinin GPTS ile polimerleşmesinde katalizör olarak kullanıldığı görülmektedir. 75°C sıcaklıkta 2 günde gerçekleştirilen polimerleşme sonucunda Şekil 3. 22-23'te görüldüğü gibi farklı molekül ağırlıklarına sahip polimerler elde edilmektedir.

Şekil 4.1'de bis(1-metil-1H-imidazol-2-iltiyo)çinko(II) bileşiğinin katalizör olarak kullanılmasıyla elde edilen polimerin oluşum mekanizması gösterilmektedir. Sonuçlar bu polimerleşmenin gerçekleştiğini ve katalizörlerin ılımlı katalizör olduğunu göstermektedir.



Şekil 4. 1: Bis(1-metil-1H-imidazol-2-iltiyo)çinko(II) bileşiğinin GPTS ile polimer oluşumunda katalizör olarak kullanım mekanizması

Buradan elde edilen sonuç son zamanlarda yapılan ve yayınlanan literatürle de uyumluluk göstermektedir [22]. Polimerleşme tepkimesi metanol ile sonlandırılıp polimer petrol eteri ile yıkandığında daha yüksek ortalama molekül ağırlığına sahip polimer elde edilebilmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, 2-merkaptan-1-metilimidazol ve 5-nitro-2-oksindol kullanılarak dört koordinasyonlu çinko, nikel, bakır ve titan kompleks bileşikleri sentezlenmiş ve element analizi ve spektroskopik yöntemlerle karakterizasyonları yapılmıştır. Bu komplekslerden iki tanesi epoksit halkasının açılımında katalizör olarak kullanılmıştır. Sentezlenen kompleks bileşikler ile ilgili, GPC sonuçları halka açılımını, iletkenlik sonuçları ise bu bileşiklerin kovalent yapılı olduklarını göstermektedir. Daha sonraki dönemlerde bu kompleks bileşiklerle ilgili olarak daha detaylı incelemeler yapılacaktır.

KAYNAKLAR

[1] Aboul-Enein, H.Y., Al-Badr, A.A. "Methimazole", ***Analytical Profiles of Drug Substances and Excipients,*** 8, 351–370, (1979).

[2] Cooper, D.S., "The side-effects of antithyroid drugs", ***Endocrinologist,*** 9, 457-467, (1999).

[3] Garner, M., Reglinski, J., Cassidy, I., Spicer, M.D., Kennedy, A.R. ***Chemical Communications***, 1975–1976, (1996).

[4] Kimblin, C., Bridgewater, B.M.; Churchill, D.G.; Parkin, G. ***Chemical Communications,*** 2301–2302, (1999).

[5] Alvarez, H.M.; Krawiec, M.; Donovan-Merket, B.T.; Fouzi, M.; Rabinovich, D. ***Inorganic Chemistry Journal,*** *40*, 5736–5737, (2001).

[6] White, J. L., Tanski, J. M., Churchill, D. G., Rheingold, A. L., Rabinovich, D. "Synthesis and structural characterization of 2-mercapto-1-*tert*-butylimidazole and its group 12 metal derivatives $(HmimtBu)_2MBr_2$ (M = Zn, Cd, Hg)", **Journal of Chemical Crystallography,** 33, 437-445, (2003).

[7] Azam, K. A., Hanif, K. M., Ghosh, A. C., Kabir, S. E., Karmakar, S. R., Malik, K.M. A., Parvin, S., Rosenberg, E., "Triosmium and triruthenium clusters containing deprotonated 2-merkaptan-1-metilimidazol ligand", ***Polyhedron,*** 21, 885-892, (2002).

[8] Bonnet, J.J., Fompeyrine, P., Lavigne , G., "High yield synthesis of sulfido-triruthenium cluster complexes containing bis(diphenyl-phosphino)methane", ***Journal of the Chemical Society Dalton Transactions,*** 91-95, (1987).

[9] Ghosh, S., Kabir, S. E., Pervin, S., Hossain, G. M. G., Hawort, D. T., Lindeman, S. V., Siddiquee, T. A., Bennett, D. W., Roesky, H. W., "New mixed-metal carbonyl complexes bridging 2-mercapto-1-methtlimidazole ligand", ***Journal of Inorganic and General Chemistry,*** 76-87, (2009).

[10] Kabir, S. E., Karim, M. M., Kundu, K., Ullah, S. M. B., Hardcastle, K. I., "Some pyridine-2-thiolato and 6-methylpyridine-2-thiolato complexes of manganese: crystal structure of $[Mn_2(\mu\text{-}pyS)_2(CO)_6]$ (pyS = pyridine-2-thiolato ligand)", ***Journal of Organometallic Chemistry,*** 517, 155-159, (1996).

[11] Marchesi, E., Marchi, A., Marvelli, L., Peruzzini, M., Brugnati, M., Bertolasi, V., "Rhenium (III) and technetium (III) complexes with 2-mercapto-1,3-azole ligands and X-ray crystal structures", ***Inorganica Chimica Acta,*** 358, 352-362, (2005).

[12] Bell, N.A., Clegg, W., Creighton, J.R., Raper, E.S., "Complexes of heterocyclic thiones and Group 12 metals Part 2: The chemical and electrochemical synthesis of mercury (II) complexes of 1-methylimidazoline-2(3H)-thionate. The crystal structure of trans-[bis-{(h1-S-1-methylimidazoline-2(3H)-thione)(h1-S-1-methylimidazoline-2(3H)-thionate)-(m2-S,N-1-methylimidazoline-2-thionate) mercury(II)}] at 160 K", ***Inorganica Chimica Acta,*** 303, 12-16, (2000).

[13] Bell, N.A, Clegg, W., Coles, S.J., Constable, C.P., Harrington, R.W., Hursthouse, M.B., Light , M.E., Raper, E.S., Sammon, C., Walker, M.R., "Complexes of heterocyclic thiones and group 12 metals: Part VI. Preparation and characterisation of complexes of cadmium (II) halides with 1-methylimidazoline-2(3H)-thione, 1,3-thiazolidine-2-thione and 1,3-benzothiazoline-2-thione. Crystal structures of polymeric (1,3-thiazolidine-2-thione)cadmium (II) chloride, bis(1,3-thiazolidine-2-thione)cadmium (II) iodide and monomeric bis(1-methylimidazoline-2(3H)-thione)cadmium (II) bromide", ***Inorganica Chimica Acta,*** 357, 2091-2099, (2004).

[14] Ibrahim, M.M., Al-Juaid, S.S., Mohsen, Q., "Synthesis and Characterization of 2-Mercapto-1-cyclohexylimidazole–Based Zinc(II) and Cadmium(II)Bromide Complexes: The Crystal Structure of [Zn(Hmim *chexyl*)2(Br)2] with N–H…Br Intermolecular Hydrogen Bonding Interactions", ***Phosphorus, Sulfur, and Silicon the Related Elements, Taylor & Francis Group,*** 184:9, 2324–2332, (2009).

[15] Aggarwal, V., Kumar, V.R., Singh, U.P., "Synthesis and Molecular Structure of Sulfur Containing Cobalt Compounds", ***Journal of Chemical Crystallography,*** 41, 121-126, (2010).

[16] Silva, J.F.M., Garden, S.J., Pinto, A., "The chemistry of isatins: a review from 1975 to 1999", ***Journal of the Brazilian Chemistry Society,*** 12, 273-324, (2001).

[17] Altınışık, M., 2011, *Organik Kimya* [online], Mustafa Altınışık, http://www.mustafaaltinisik.org.uk/89-1-02.pdf, (**Ziyaret tarihi: 24 Ekim 2011**).

[18] Cerchiaro, G., Ferreira, A.M.C., "Oxindoles and copper complexes with oxindole-derivatives as potential pharmacological agents", ***Journal of the Brazilian Chemistry Society,*** 17:8, 1473-1485, (2006).

[19] Abdul-Ghani, A.J, Khalel, A.M.N., "Synthesis and characterization of new schiff bases derived from N (1)-substituted isatin with dithiooxamide and their Co (II), Ni (II), Cu (II), Pd (II) and Pt (IV) complexes", ***Hindawi Publishing Corporation Bioinorganic Chemistry and Applications***, doi:10.1155/413175, (2009).

[20] Krishnankutty, K., Ummathur, M.B, Sayudevi, P., "Metal Complexes Of Schiff Bases Derived From Dicinnamoylmethane And Aromatic Amines", ***The Journal of the Argentine Chemical Society,*** 96:1-2, 13-21, (2008).

[21] Sönmez, M., "Synthesis and characterization of copper(II), nickel(II), cadmium(II), cobalt(II) and zinc(II) complexes with 2-Benzoyl-3-hydroxy-1-

naphthylamino-3-phenyl-2-propen-1-on", ***Turkish Journal of Chemistry***, 25, 181-185, (2001).

[22] Kayan, A., "Polymerization of 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane with different catalysts", ***Journal of Applied Polymer Science,*** 123:6, 3527-3534, (2012).

[23] Kandemirli, F., Saracoğlu, M., Bulut, G., Ebenso, E., Arslan, T., Kayan, A., "Synthesis, theoretical study on Zinc (II) and Ni(II) complexes of 5-methoxyisatin 3-[N-(4-chlorophenyl) thiosemicarbazone]", ***ITB Journal Science,*** 44A, 1, 000-000, 2012 (baskıda).

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Almanya'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kocaeli'nde tamamladı. 1999 yılında girdiği Boğaziçi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanları Bölümü Kimya Öğretmenliği Programı'ndan 2005 yılında mezun oldu. 2006-2012 yılları arasında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı. 2007 yılından beri Özel Kocaeli Bahçeşehir Anadolu Lisesi'nde Kimya öğretmeni olarak görev yapmakta olup, evlidir ve erkek bebek beklemektedir.