T.C

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

1,3,4-TİYADİAZOL HALKASI İÇEREN YENİ SCHİFF BAZI LİGANTLARI VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

ÇİLER GÖKGÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nesrin ERSAN BEYNEK

EDİRNE-2022

ÇİLER GÖKGÖZ'ün hazırladığı "**1,3,4-TİYADİAZOL HALKASI İÇEREN YENİ SCHİFF BAZI LİGANTLARI VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ**" başlıklı bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Kimya Anabilim Dalında bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri İmza

Prof. Dr. Nesrin ERSAN BEYNEK

Prof. Dr.Gönül YENİLMEZ ÇİFTÇİ

Doç. Dr. Gühergül ULUÇAM

Tez Savunma Tarihi 28/04/2022

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

İmza

Prof. Dr. Nesrin ERSAN BEYNEK

Tez Danışmanı

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof. Dr. Hüseyin Rıza Ferhat KARABULUT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

T.Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

DOĞRULUK BEYANI

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında, tüm verilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini, kullanılan verilerde tahrifat yapılmadığını, tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını, kullanılan tüm literatür bilgilerinin bilimsel normlara uygun bir şekilde kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını ve bu tezin tamamı ya da herhangi bir bölümünün daha önceden Trakya Üniversitesi ya da farklı bir üniversitede tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

28/04/2022

Çiler GÖKGÖZ

Yüksek Lisans Tezi

1,3,4-Tiyadiazol Halkası İçeren Yeni Schiff Bazı Ligantları ve Metal Komplekslerinin Sentezi

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

Koordinasyon kimyasında, Schiff-bazları ve metal iyon komplekslerinin önemli bir yeri bulunmaktadır. Özellikle Schiff-bazlarının geçiş ve ağır metal iyon komplekslerinin boya sanayisinde, çevre kimyasında, zirai amaçlarda, biyokimya ve ilaç endüstrisinde çok geniş bir kullanım alanı vardır. Ayrıca doğrudan ya da metal iyonların kontrol ettiği Schiff baz reaksiyonları, supramoleküler kimyada oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Biz, bu çalışmada doğrudan ve metal iyon kontrollu olarak bazı geçiş ve ağır metal iyonlarının kullanıldığı biyokimyasal aktivite ya da boyar madde özelliğine sahip olabilecek Schiff bazı komplekslerini sentezlemeyi amaç edindik.

Bu çalışmada, yeni bir 1,3,4-tiyadiazol halkaları içeren diamin bileşiği **L1** sentezlenip, yapısı aydınlatılmış ve bazı metal perklorat tuzları varlığında, **L1** ile piridin-2-karbaldehitin metal iyon yönlendirmeli Schiff baz reaksiyonu ile [M**L2**]$(ClO_4)_2$ komplekslerinin sentezleri gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca bir 1,3,4-tiyadiazol türevi olan, 2-amino-5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol ile salisilaldehitin doğrudan Schiff baz kondenzasyonundan elde edilen **L3** ligantı ve bu ligantın çeşitli metal perklorat tuzları ile reaksiyonundan [M(**L3**)$_2$]$(ClO_4)_2$ kompleksleri sentezlenmiştir. Bundan başka, aldehit bileşiği olarak isatin ve 2-hidroksinaftaldehit ve amino bileşiği olarak ta 2-amino-5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol, kullanılarak çeşitli metal perkloratların varlığında, metal iyon yönlendirmeli Schiff bazı reaksiyonundan iki yeni **L4** ve **L5** ligantlarının metal iyon kompleksleri sırasıyla [M(**L4**)$_2$] ve [M(**L5**)$_2$]$(ClO_4)_2$ sentezlenmiştir.

Sentezlenen tüm Schiff baz ligantlarının ve metal iyon komplekslerinin yapıları iletkenlik, UV, IR, ^{1}H NMR, kütle spektrumları yardımıyla aydınlatılmıştır.

Yıl : 2022

Sayfa Sayısı : 162

Anahtar Kelimeler : 1,3,4-tiyadiazol, 2-amino-5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol, isatin, salisilaldehit, 2-hidroksinaftaldehit, Schiff baz.

Master of ScienceThesis

Synthesis of New Schiff Base Ligands Containing 1,3,4-Thiadiazole Ring, and Their Metal Complexes.

Trakya University Institute of Natural Sciences

Department of Chemistry

ABSTRACT

Schiff-bases and metal ion complexes have an important place in coordination chemistry. Especially the transition and heavy metal ion complexes of Schiff-bases have a wide range of uses in the paint industry, environmental chemistry, agricultural purposes, biochemistry and pharmaceutical industries. In addition, Schiff base reactions, directly or controlled by metal ions, have a very important place in supramolecular chemistry. In this study, we aimed to synthesize Schiff base complexes that may have biochemical activity or dyestuff properties in which some transition and heavy metal ions are used directly and metal ion templated. In this study, we aimed to synthesize Schiff base complexes that may have biochemical activity or dyestuff properties in which some transition and heavy metal ions are used directly and metal ion templated.

In this study, a novel diamine compound, **L1,** containing 1,3,4-thiadiazole rings was synthesized and its structure was elucidated. In the presence of some metal perchlorate salts Schiff base complexes, [M**L2**]$(ClO_4)_2$, were synthesized using of **L1** and pyridine-2-carbaldehyde.

It is also a ligand, **L3** obtained from Schiff base condensation of 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole derivative of 1,3,4-thiadiazole and salicylaldehyde then its some metal ion complexes, [M(**L3**)$_2$]$(ClO_4)_2$, were synthesized.

Furthermore, in the presence of various metal perchlorates [M(**L4**)$_2$] and [M(**L5**)$_2$]$(ClO_4)_2$ complexes of two new **L4** and **L5** ligands were synthesized from the Schiff reaction of 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole and isatin or 2-hydroxynaphthaldehyde respectively.

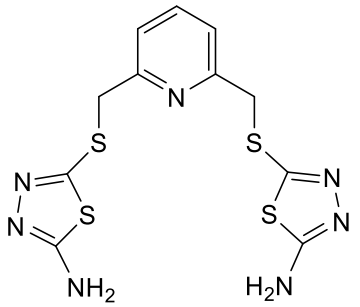
The structures of all synthesized Schiff base ligands and their metal ion complexes were elucidated with the help of conductivity, UV, IR, ^{1}H NMR, mass spectrums.

Year : 2022

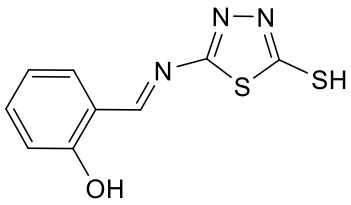
Number of Pges : 162

Keywords : 1,3,4-Thiadiazole, 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole, indole, isatin, saliycylaldehyde, 2-hydroxy-naphthaldehyde, Schiff base.

Direkt Sentezlenen Bileşikler

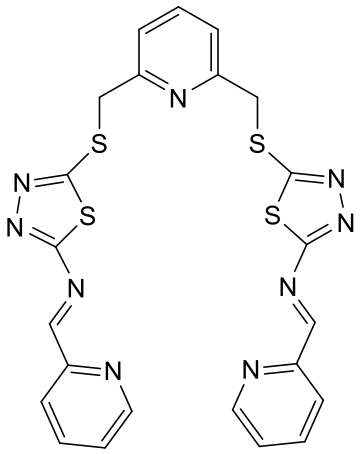


[L1]

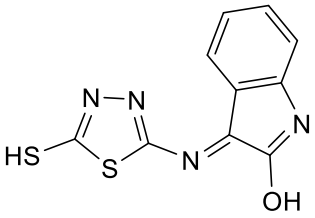


[L3]

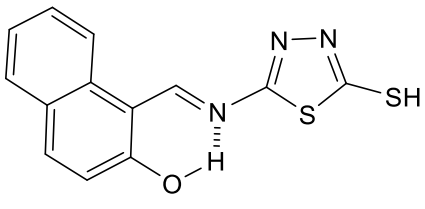
Metal-iyon Kontrollü Sentezlenen Bileşikler



[L2]



[L4]



[L5]

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim boyunca çalışmalarımda bilgi ve tecrübesini benimle paylaşan değerli hocam Prof. Dr. Nesrin Beynek'e, lisans eğitimim boyunca üzerimde emeği olan tüm Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü hocalarıma, yüksek lisans eğitimime devam edebilmem için gerekli kolaylığı sağlayan Kilim Grup Kartaltepe Mensucat Fabrikası yetkililerine, benden hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen annem Fatma Satırlı, babam Seçkin Satırlı ve kardeşim Büşra Satırlı'ya teşekkür ederim.

Ayrıca TÜBAP 2021/78 no'lu "1,3,4-Tiyadiazol Halkası İçeren Yeni Schiff Bazı Ligantları ve Metal Komplekslerinin Sentezi" isimli yüksek lisans projesi ile bu tezi finansal olarak destekleyen Trakya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine teşekkür ederim.

Bu çalışma eşim Gökhan Gökgöz ve kızım Zeynep Bilge Gökgöz'e ithaf olunur.

İÇİNDEKİLER

BÖLÜM 1: GİRİŞ 1

BÖLÜM 2: KURAMSAL TEMELLER 3

2.1. Schiff Bazları 3

2.1.1. Schiff Bazlarında Tautomeri 12

2.2. Tiyadiazoller ve Türevleri 14

2.2.1. 1,2,3-Tiyadiazol (60) Türevleri 15

2.2.2. 1,2,4-Tiyadiazol (61) Türevleri 15

2.2.3. 1,2,5-Tiyadiazol (62) Türevleri 16

2.2.4. 1,3,4-Tiyadiazol (63) Türevleri 16

2.2.4.1. 2-Amino-5-Merkapto-1,3,4-Tiyadiazoller (AMT) (72) 19

2.2.5. Tiyadiazol Türevlerinde Tautomeri 23

2.2.6. Tiyadiazol Türevlerini İçeren Schiff Baz Reaksiyonları 25

2.3. İndoller ve Türevleri 27

2.3.1. İsatin ve Türevleri 29

2.3.2. İndol Türevlerinde Tautomeri 31

2.3.3. İndol Türevlerini İçeren Schiff Baz Reaksiyonları 33

2.4. Salisilaldehit ve Naftaldehit Türevleri 36

2.4.1. Salisilaldehit ve Naftaldehit Türevlerinde Tautomeri 37

2.4.2. Salisilaldehit ve Naftaldehit Türevi İçeren Schiff Baz Reaksiyonları 42

BÖLÜM 3: MATERYALLER 44

3.1. Kullanılan Kimyasal Çözücüler 44

3.2. Kullanılan Kimyasal Bileşikler 45

3.3. Kullanılan Cihazlar 46

BÖLÜM 4: DENEYLER VE SONUÇLAR 47

4.1. Diamin Bileşiği L1 (5,5'-Piridin-2,6-diyl-*bis*-(methylene)-*bis*-(sulfanediyl)-*bis*-(1,3,4-thiadiazol-2-amine)) Sentezi 47

4.1.1. Dibutil-2,6-piridindikarboksilat (256) Sentezi 47

4.1.2. 2,6-Piridindimetanol (23) Sentezi 48

4.1.3. 2,6-*Bis*-(bromometil)piridin (24) Sentezi 49

4.2. Metal-İyon Kontrollü L2 Komplekslerinin Sentezleri 51

4.3. (E)-2-(((5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil)fenol (L3) Ligantının Sentezi 55

4.3.1. L3 Ligantının Bazı Metal-İyon Komplekslerinin Sentezleri 56

4.4. Metal-iyon Kontrollü L4 Komplekslerinin Sentezleri 60

4.5. Metal-İyon Kontrollü L5 Komplekslerinin Sentezleri 64

BÖLÜM 5: SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR 68

5.1. Diamin Bileşiği, L1 (5,5'-Piridin-2,6-diyl-*bis*-(methylene)-*bis*-(sulfanediyl)-*bis*-(1,3,4-thiadiazol-2-amine)) 68

5.1.1. Dibutilpiridin-2,6-dikarboksilat (256) 69

5.1.2. 2,6-Piridindimetanol (23) 70

5.1.3. 2,6-*Bis*-(bromometil)piridin (24) 72

5.1.4. Diamin Bileşiği L1 73

5.2. Metal-İyon Kontrollü Sentezlenen L2 Kompleksleri 77

5.3. (*E*)-2-(((5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil)fenol (L3) Ligantı 82

5.3.1. L3 Ligantının Bazı Metal-İyon Kompleksleri 87

5.4. Metal-İyon Kontrollü Sentezlenen L4 Kompleksleri 95

5.5. Metal-İyon Kontrollü L5 Komplekslerinin Sentezleri 99

BÖLÜM 6: SONUÇLAR VE ÖNERİLER 107

EK-1 108

[ML2]$(ClO_4)_2$ Komplekslerinin IR Spektrumları 108

[M$(L3)_2$] ve [M$(L3)_2$]$(ClO_4)_2$ Komplekslerinin IR Spektrumları 111

[M$(L4)_2$] Komplekslerinin IR Spektrumları 114

[M$(L5)_2$] ve [M$(L5)_2$]$(ClO_4)_2$ Komplekslerinin IR Spektrumları 116

EK-2 118

Başlangıç Maddelerine Ait Spektrumlar 118

EK-3 123

L1 Bileşiğinin UV Spektrumu 123

[ML2]$(ClO_4)_2$ Komplekslerinin UV Spektrumları 123

$[M(L3)_2]$ ve $[M(L3)_2](ClO_4)_2$ Komplekslerinin UV Spektrumları 126
$[M(L4)_2]$ Komplekslerinin UV Spektrumları 128
$[M(L5)_2]$ ve $[M(L5)_2](ClO_4)_2$ Komplekslerinin UV Spektrumları 130
KAYNAKÇA 133
ÖZGEÇMİŞ 139
TEZ ÖĞRENCİSİNE AİT TEZ İLE İLGİLİ BİLİMSEL FAALİYET 140

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AMT	2-Amino-5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol
Ar	Argon gazı
AZOBM	(2-hidroksi-5-((4-nitrofenil)diazenil)benzaldehit)
AZOBMS	(2-((4-metilpiridin-2-ylimino)metil)-4-((4-nitrofenil)diazenil) fenol)
AZOBMSP	(poli-(4-amino-4'-(2-hidroksi-5-((4 nitrofenil)diazenil)benziliden amino)- bifenil-2,2'-disülfonik asit)
BuOH	n-Butanol
br	Broad (yayvan)
^{13}C NMR	Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
cm	Santimetre
°C	Santigrad derece
δ	Kimyasal kayma
d	Doublet
dd	Doublet doublet
DMF	N,N'-dimetil formamid
DMSO	Dimetil sülfoksit
DNA	Deoksiribonükleik asit
e.n.	Erime noktası

EtOH	Etil alkol
g	Gram
HIV	Human ımmunadeficiency Virus
^{1}H NMR	^{1}H Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
Hz	Hertz
IR	Infrared spektroskopisi
J	Eşleşme sabiti
kay.	Kaynama noktası
L	Ligant
LOD	Limit of detection
M	Metal
m	Multiplet
MeOH	Metil alkol
MTT	3,4,5-dimetil-tiyazolil-2,5-difeniltetrazolyum bromür
ml	Mililitre
mmol	Milimol
MS	Kütle spektroskopisi
MW	Mikrodalga
MT	Merkapto 1,3,4-tiyadiazol
m/z	kütle/yük
µs	Mikro Siemens
nm	Nanometre
-o	Orto
OCMK	Mezo gözenekli karbon moleküler elekler
-p	Para

P_4S_{10}	Fosfor pentasülfit
ppm	part per millon
p-TOLUSCAD	(2-((*p*-tolilimino)metil)fenol)
PYAMT	(*E*)-5-((piren-1-ilmetilen)amino)-1,3,4-tiyadiazol-2-tiol)
s	Singlet
SEMISCAD	(2-(2-hidroksibenziliden)hidrazinkarboksamid)
t	Triplet
THF	Tetrahidrofuran
US	Ultrason
UV	Ultraviyole Spektroskopisi
vd.	ve diğerleri

ŞEKİL DİZİNİ

Şekil 2.1.	Genel bir Schiff baz reaksiyonu	**3**
Şekil 2.2.	Metal-iyon kontrollü Schiff baz reaksiyonu	**4**
Şekil 2.3.	Curtis Sentezi makrohalkalı ürünleri izomerik **2** ve **3** ün Ni^{+2} kompleksleri	**4**
Şekil 2.4.	**A.** Metal iyon yönlendirmesi olmadan doğrudan Schiff baz kondenzasyonundan elde edilecek olası ürünler. **B**. Metal yönlendirmeli Schiff baz kondenzasyonu	**5**
Şekil 2.5.	Metal yönlendirmeli N_5S_2 donörlü makrohalka imin kompleksleri [M(**27**)] $(ClO_4)_2$ sentezleri.	**8**
Şekil 2.6.	Metal yönlendirmeli Schiff baz kompleksi [Pb**(29)**]$(ClO_4)_2.2H_2O$'nun sentezi	**9**
Şekil 2.7.	2-hidroksi-1-naftaldimin türevi olan Schiff baz **32**'nin sentezi	**9**
Şekil 2.8.	Diazo boyar maddeleri olan AZOBMS (35) ve AZOBMSP (37) nin sentezi	**10**
Şekil 2.9.	1,2,4-Triazol türevi Schiff bazları **42**, **43** ve **44**'ün ve bu ligantların bazı metal iyon komplekslerinin sentezi	**11**
Şekil 2.10.	Diazo grubu içeren Schiff bazı ligantları **51-55**'in sentezi	**12**
Şekil 2.11.	*o*-Hidroksi Schiff bazlarında tautomerik yapılar	**12**
Şekil 2.12.	Schiff bazları **56** ve **57**'nin enol-imin ve keto-amin tautomerik yapıları	**13**
Şekil 2.13.	Bazı *o*-hidroksi aromatik Schiff bazlarında keto-enol tautomerisi	**14**
Şekil 2.14.	Tiyadiazollerin izomerleri	**14**
Şekil 2.15.	1,3,4-Tiyadiazol **(63)** içeren bazı biyoaktif bileşikler **67-71**	**18**

Şekil 2.16. Genel olarak 1,3,4-tiyadiazol **(63)** türevlerinin kullanıldığı reaksiyonlar **19**
Şekil 2.17. AMT'nin potasyum tuzu **72A**'nın sentezi **19**
Şekil 2.18. 1,3,4-tiyadiazol halkası içeren diazo boyaları **81-85**'in sentezleri **20**
Şekil 2.19. PYAMT **(93)** Schiff baz kemosensör sentezi **21**
Şekil 2.20. Hg^{+2} iyonunu seçici olarak tespit eden PYAMT **(93)** kemosensörünün ON-OFF mekanizmasının çalışması **22**
Şekil 2.21. 1,3,4-Tiyadiazol halkaları içeren **94** ve **97** ligantlarının sentezleri **23**
Şekil 2.22. 1,3,4-Tiyadiazol **(63)** türevlerinin ve AMT **(72)** nin tautomerik dengeleri **23**
Şekil 2.23. Schiff baz ligantları **109-120**'nin ve Zn(II) komplekslerinin sentezi **24**
Şekil 2.24. İmin ligantları **117-120**'nin keto- ve enol- tautomerik formları **24**
Şekil 2.25. İmin bileşikleri **117-120**'nin oksovanadyum (IV) kompleksleri **25**
Şekil 2.26. Schiff baz ligantı **122** ve bazı metal iyon komplekslerinin sentezi **26**
Şekil 2.27. 5-Sübstitüye-1,3,4-tiyadiazol-2-amin bileşikleri **128-131**'in herbiri ile aromatik aldehit **132** ve **137**'nin Schiff baz reaksiyonları **26**
Şekil 2.28. İndigo boyası **148**'den isatin **(108)**, oksindol **(149)** ve indol **(147)** oluşumu **28**
Şekil 2.29. İndol çekirdeğinin farmakolojik önemi **28**
Şekil 2.30. İsatin içeren hetero halkalı bileşiklerin kullanıldığı biyolojik aktiviteler **30**
Şekil 2.31. İndollerden isatinlerin hazırlanması **30**
Şekil 2.32. İsatin içeren **152-155** makrohalka Schiff bazlarının sentezi **31**
Şekil 2.33. İsatinin tautomer formları **31**
Şekil 2.34. İndol türevi içeren bileşik **157** nin keto-enol tautomerleri. **32**
Şekil 2.35. İndol türevi imin bileşiği **158**'in keto-enol formu ve enol formunda Cu(II) kompleksinin sentezi **33**
Şekil 2.36. İndol türevi Schiff baz ligantları **172-177** ve Ni(II) komplekslerinin sentezi **34**
Şekil 2.37. AMT türevi imin bileşikleri **180** ve **181**'in sentezi **34**
Şekil 2.38. İsatin türevi Schiff baz bileşikleri **187-191**'in sentezi **35**

Şekil 2.39. İndol türevi Schiff bazları **201-212**'nin mikrodalga veya ultrasonik banyo ortamında reaksiyonları **35**
Şekil 2.40. Schiff bazları **213-216**'nın keto-enol tautomerizmi ve tersinir termokromizm **37**
Şekil 2.41. Naftalin türevli Schiff bazlarında tautomeri dengeleri **38**
Şekil 2.42. Schiff baz **219-221** yapıları ve keto-enol tautomerleri **38**
Şekil 2.43. Schiff baz ligantları **230-236**'nın sentezi **39**
Şekil 2.44. Salisil aldehit ve naftaldehit türevli **238** ve **239** Schiff bazlarının keto-enol formları **40**
Şekil 2.45. İmin bileşikleri **240** ve **241**'in tautomerik yapıları **41**
Şekil 2.46. Schiff bazları **246-247**'nin sentezi ve tautomerik yapıları **41**
Şekil 2.47. Schiff baz bileşiği **250**'nin ve metal iyon komplekslerinin sentezi **42**
Şekil 2.48. 2-Hidroksinaftaldimin türevi **251** ve **252** ligantlarının ve metal komplekslerinin sentezleri **43**
Şekil 5.1. **L1** bileşiğinin sentezi **68**
Şekil 5.2. Dibutilester **256** sentezi **69**
Şekil 5.3. Dibutilester bileşiği **256'**ya ait IR spektrumu **69**
Şekil 5.4. Dibutilester bileşiği **256'**ya ait ^{1}H NMR spektrumu **70**
Şekil 5.5. 2,6-Piridindimetanol **(23)** sentezi **70**
Şekil 5.6. 2,6-Piridindimetanol **(23)'**e ait IR spektrumu **71**
Şekil 5.7. 2,6-Piridindimetanol **(23)'**e ait ^{1}H NMR spektrumu **71**
Şekil 5.8. 2,6-B*is*-(bromometil)piridin **(24)** sentezi **72**
Şekil 5.9. 2,6-B*is*-(bromometil)piridin **(24)'**e ait ^{1}H NMR spektrumu **72**
Şekil 5.10. Diamino bileşiği **L1** sentezi **73**
Şekil 5.11. **L1** bileşiğinin IR spektrumu **73**
Şekil 5.12. **L1** bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu **74**
Şekil 5.13. **L1** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu **75**
Şekil 5.14. Bileşik **L1** in kütle parçalanma bölgeleri **76**
Şekil 5.15. **L1** bileşiğinin kütle spektrumu **77**
Şekil 5.16. Metal-iyon kontrollu **L2** komplekslerinin sentezi **77**
Şekil 5.17. [Zn**L2**]$(ClO_4)_2$ kompleksinin IR spektrumu **78**
Şekil 5.18. [Ni**L2**]$(ClO_4)_2$ kompleksinin kütle spektrumu **79**

Şekil 5.19. [Zn**L2**]$(ClO_4)_2$ kompleksinin kütle spektrumu **80**
Şekil 5.20. [Zn**L2**]$(ClO_4)_2$ kompleksinin kütle parçalanma bölgeleri **81**
Şekil 5.21. **L3** ligantının sentezi **82**
Şekil 5.22. **L3** ligantının IR spektrumu **83**
Şekil5.23A **L3** ligantına ait aseton-d_6 ile çekilen ^{1}H NMR spektrumu **84**
Şekil 5.23B **L3** ligantına ait DMSO-d_6 ile çekilen ^{1}H NMR spektrumu **85**
Şekil 5.24. **L3** ligantının ^{13}C NMR spektrumu **85**
Şekil 5.25. **L3** ligantının kütle spektrumu **86**
Şekil 5.26. **L3** ligantının [M(**L3**)$_2$]$(ClO_4)_2$ metal iyon komplekslerinin sentezi **87**
Şekil 5.27. **L3** ligantının metal iyon kompleksleri [M(**L3**)$_2$] sentezleri **87**
Şekil 5.28. [Hg(**L3**)$_2$]$(ClO_4)_2$ kompleksinin IR spektrumu **88**
Şekil 5.29. [Zn(**L3**)$_2$] kompleksinin IR spektrumu **89**
Şekil 5.30. [Zn(**L3**)$_2$] kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu **90**
Şekil 5.31. [Zn(**L3**)$_2$] kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu **90**
Şekil 5.32. [Cd(**L3**)$_2$] kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu **91**
Şekil 5.33. [Zn(**L3**)$_2$] kompleksine ait kütle spektrumu **92**
Şekil 5.34. [Co(**L3**)$_2$] kompleksine ait kütle spektrumu **93**
Şekil 5.35. [Hg(**L3**)$_2$]$(ClO_4)_2$ kompleksine ait kütle spektrumu **93**
Şekil 5.36. Metal-iyon kontrollü [M(**L4**)$_2$] komplekslerinin sentezi **95**
Şekil 5.37. [Cd(**L4**)$_2$] kompleksinin IR spektrumu **96**
Şekil 5.38. [Co(**L4**)$_2$] kompleksinin IR spektrumu **96**
Şekil 5.39. **L4** ligantının enol- ve keto- tautomer yapıları **97**
Şekil 5.40. [Co(**L4**)$_2$] kompleksine ait kütle spektrumu **98**
Şekil 5.41. [Zn(**L4**)$_2$] kompleksine ait kütle spektrumu **98**
Şekil 5.42. Metal-iyon kontrollü [M(**L5**)$_2$]$(ClO_4)_2$ komplekslerinin sentezi **99**
Şekil 5.43. Metal-iyon kontrollü [M(**L5**)$_2$] komplekslerinin sentezi **99**
Şekil 5.44. [Hg(**L5**)$_2$]$(ClO_4)_2$ kompleksinin IR spektrumu **101**
Şekil 5.45. [Zn(**L5**)$_2$] kompleksinin IR spektrumu **101**
Şekil 5.46. [Zn(**L5**)$_2$] kompleksine ait ^{1}H NMR spektrumu **102**
Şekil 5.47. [Cd(**L5**)$_2$] kompleksine ait ^{1}H NMR spektrumu **103**
Şekil 5.48. [Zn(**L5**)$_2$] kompleksine ait ^{13}C NMR spektrumu **103**
Şekil 5.49. [Cd(**L5**)$_2$] kompleksine ait ^{13}C NMR spektrumu **104**

Şekil 5.50. [Zn(**L5**)$_2$] kompleksine ait kütle spektrumu **105**
Şekil 5.51. [Cd(**L5**)$_2$] kompleksine ait kütle spektrumu **105**

ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Schiff bazlarının bazı örnekleri ve uygulama alanları	**7**
Çizelge 2.2.	1,3,4-Tiyadiazol **(63)**'ün bağ parametreleri	**17**
Çizelge 4.1.	[M**L2**)]$(ClO_4)_2$ komplekslerinin renkleri ve verimleri	**53**
Çizelge 4.2.	[M**L2**]$(ClO_4)_2$ komplekslerinin IR (cm^{-1}) spektrum değerleri	**53**
Çizelge 4.3.	[M**L2**]$(ClO_4)_2$ komplekslerinin UV-visible spektrum ve iletkenlik değerleri	**54**
Çizelge 4.4.	[M**L2**]$(ClO_4)_2$ komplekslerinin bazı çözücülerde çözünürlükleri	**54**
Çizelge 4.5.	[M(**L3**)$_2$] ve [M(**L3**)$_2$]$(ClO_4)_2$ komplekslerinin renkleri ve verimleri	**58**
Çizelge 4.6	[M(**L3**)$_2$] ve [M(**L3**)$_2$]$(ClO_4)_2$ komplekslerinin IR (cm^{-1}) spektrum değerleri	**59**
Çizelge 4.7	[M(**L3**)$_2$] ve [M(**L3**)$_2$]$(ClO_4)_2$ komplekslerinin UV-visible spektrum ve iletkenlik değerleri	**59**
Çizelge 4.8.	[M(**L3**)$_2$] ve [M(**L3**)$_2$]$(ClO_4)_2$ komplekslerinin çözünükleri	**60**
Çizelge 4.9.	[M**L4**] komplekslerinin renkleri ve verimleri	**62**
Çizelge 4.10.	[M**L4**] komplekslerinin IR (cm^{-1}) spektrum değerleri	**62**
Çizelge 4.11.	[M**L4**] komplekslerinin UV-visible spektrum ve iletkenlik değerleri	**63**
Çizelge 4.12.	[M**L4**] komplekslerinin çözünürlükleri	**63**
Çizelge 4.13.	[M(**L5)$_2$**]$(ClO_4)_2$ ve [M(**L5)$_2$**] komplekslerinin renkleri ve verimleri	**66**
Çizelge 4.14.	[M(**L5)$_2$**]$(ClO_4)_2$ ve [M(**L5)$_2$**] komplekslerinin IR (cm^{-1}) spektrum değerleri.	**66**

Çizelge 4.15. [M(**L5)$_2$**](ClO_4)$_2$ ve [M(**L5)$_2$**] komplekslerinin UV-visible spektrum ve iletkenlik değerleri **67**

Çizelge 4.16. [M(**L5)$_2$**](ClO_4)$_2$ ve [M(**L5)$_2$**] komplekslerinin çözünükleri **67**

Çizelge 5.1. Diamino bileşiği **L1**'in kütle spektrum değerlendirmesi **76**

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Koordinasyon kimyasında, Schiff-bazları ve metal iyon komplekslerinin önemli bir yeri bulunmaktadır. Özellikle Schiff-bazlarının geçiş ve ağır metal iyon komplekslerinin boya sanayisinde, çevre kimyasında, zirai amaçlarda, biyokimya ve ilaç endüstrisinde çok geniş bir kullanım alanı vardır. Ayrıca doğrudan ya da metal iyonların kontrol ettiği Schiff baz reaksiyonları, supramoleküler kimyada oldukça önemli bir yer tutmaktadır.

Tiyadiazollerin hidrojen bağı oluşturan ve elektron çifti verici olarak işlev gören bölgeleri nedeniyle çok geniş uygulama alanları vardır ve iyi bir biyolojik aktiviteye sahiptirler. Tiyadiazol ve türevleri ilaç ve boya endüstrisinde oldukça önemlidir.

Çalışmamızda biyokimyasal aktivite ya da boyar madde özelliğine potansiyel olarak sahip olabileceğini düşündüğümüz tiyadiazol halkası içeren doğrudan ve metal iyon yönlendirmeli olarak Schiff bazı ligantlarını ve çeşitli geçiş ve ağır metal iyonlarını kullanarak komplekslerini sentezlemeyi hedefledik.

Bu amaçla, yeni bir 1,3,4-tiyadiazol halkaları içeren diamin bileşiği sentezlenip, yapısı aydınlatılmış ve bu bileşik ile piridin-2-karbaldehitin metal iyon yönlendirmeli Schiff baz koordinasyon bileşiklerinin sentezleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, 2-amino-5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol ile salisilaldehitin doğrudan Schiff baz reaksiyonundan elde edilen **L3** ligantı ve bu ligantın Cu(II), Zn(II), Cd(II), Co(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II),

Hg(II) perklorat kompleksleri elde edilmiştir. Ayrıca, 2-amino-5-merkapto-1,3,4-tiyadiazolün isatin veya 2-hidroksinaftaldehit ile çeşitli metal tuzlarının varlığında metal iyonlarının kontrol ettiği Schiff baz reaksiyonundan da iki yeni ligantın çeşitli metal koordinasyon bileşiklerinin sentezleri gerçekleştirilmiştir.

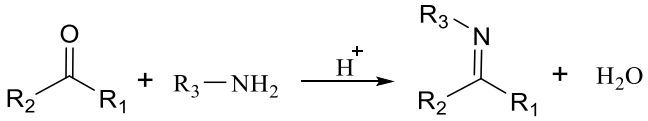
Çalışmalarımızda sentezlenen tüm Schiff baz ligantların ve metal iyon komplekslerinin yapıları iletkenlik, UV, IR, ^{1}H NMR, kütle spektrumları yardımıyla aydınlatılmıştır. Sentezlenen bu ligantların ve metal komplekslerinin ilaç endüstrisinde, tekstil sanayinde boyar madde olarak kullanılabileceği öngörülmektedir.

BÖLÜM 2

KURAMSAL TEMELLER

2.1. Schiff Bazları

Schiff bazları, primer aminlerle, aldehit ve ketonlar gibi bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonu sonucunda oluşan azometin grubu içeren bileşiklerdir. İlk kez 1864 yılında Hugo Schiff tarafından sentezlenmiştir (Şekil 2.1).

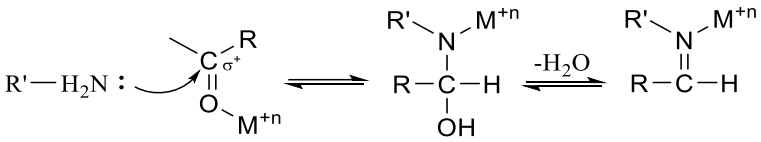


Şekil 2.1. Genel bir Schiff baz reaksiyonu.

Ketonlardan Schiff bazı elde edilmesi, aldehitlere kıyasla daha zordur. Ketonlardan Schiff bazı elde edilirken, azeotropik damıtma veya nem çekici maddelerle ortamdaki suyun uzaklaştırılması ve uygun çözücü seçimi, pH aralığı, katalizör seçimi ve reaksiyonun uygun sıcaklıkta gerçekleşmesi gibi birçok etkene dikkat edilmesi gereklidir. Ayrıca Schiff bazı eldesinde aromatik ketonların reaksiyonları alifatik ketonların reaksiyonundan daha yavaş gerçekleşir. Aldehitler ise uygun bir ortamda ve düşük sıcaklıkta aminlerle gayet kolay imin reaksiyonu verirler. Schiff bazlarının oluşumunda pH çok önemlidir ve 3-4 aralığında olmalıdır. Çünkü düşük veya yüksek pH'larda Schiff bazı oluşumu yavaştır.

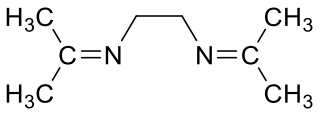
İstenilen ürünün doğrudan sentezlenemediği Schiff baz reaksiyonlarında kalıp etkisi gösteren metal iyonunun yönlendirmesiyle elde edilen bileşikler koordinasyon kimyasında önemli rol oynamaktadır. İmin bağı oluşturmak için kalıp etkisi gösteren

metal iyonunun yönlendirdiği genel bir metal-iyon kontrollü Schiff baz reaksiyonu Şekil 2.2. de görülmektedir.



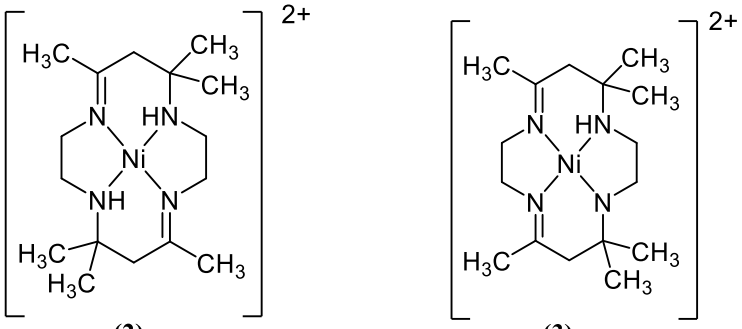
Şekil 2.2. Metal-iyon kontrollü Schiff baz reaksiyonu.

Curtis sentezi olarak ta bilinen halka yapılı bileşiklerin metal-iyon kontrollu Schiff baz reaksiyonları 1960 yılında ilk kez Curtis tarafından gerçekleştirilmiştir. Curtis sentezinde, $[Ni(l,2\text{-diaminoetan})_3]^{2+}$ ile kuru asetonun reaksiyonundan elde edilen ürünün başlangıçta diimin bileşiğinin N,N'-(etan-1,2-dil)-*bis*-(propan-2-imin) (**1**) in *bis*-ligand Ni(II) kompleksi olduğu düşünülmüştür (Lindoy, 1989, s. 28).



(1)

Ancak, ürünün kuvvetli asit veya alkali varlığında kararlılığı, izomerik makrohalkalı Ni^{2+} kompleksleri **2** ve **3** ün bir karışımı olarak gösterilmiştir (Şekil 2.3) (Curtis, 1968). Bu dikkat çekici halka kapanma reaksiyonunda, iki tane 1,2-diaminoetan kısmı arasındaki köprülerin oluşumu, köprü başına iki aseton molekülünün kondenzasyonunu içermektedir.

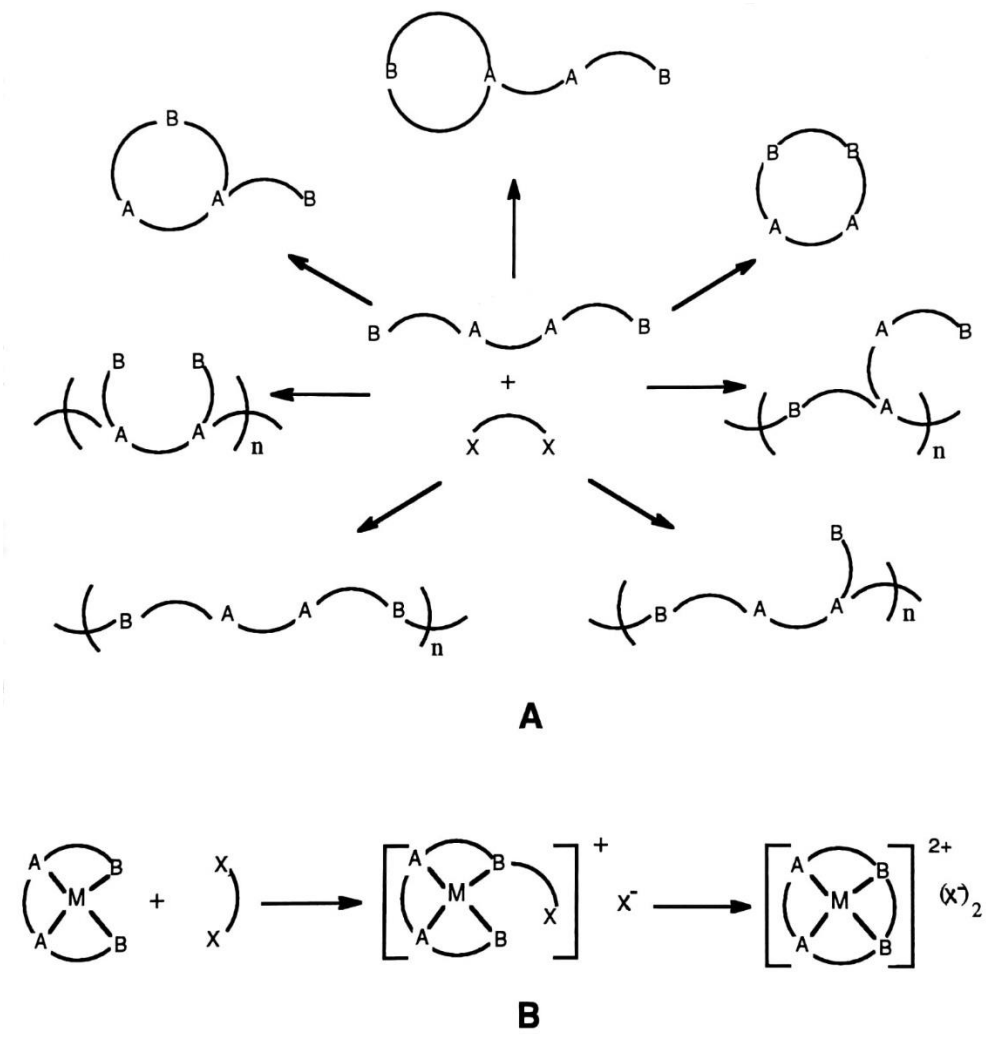


(2) **(3)**

Şekil 2.3. Curtis sentezi makrohalkalı ürünleri izomerik **2** ve **3** ün Ni^{2+} kompleksleri.

Curtis'in çalışmasının ardından çok sayıda kalıp etkisi gösteren metal iyonun yönlendirdiği Schiff bazı kondenzasyonları gerçekleştirilmiştir. Özellikle halka kapanma reaksiyonlarında istenmeyen polimerik ürünlerin oluşumu engellenerek, metal

iyonlarının yönlendirmesiyle yüksek verimle istenilen ürünün sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.4) (Beynek, 1997, s.86).



Şekil 2.4. A. Metal iyon yönlendirmesi olmadan doğrudan Schiff baz kondenzasyonundan elde edilecek olası ürünler. **B.** Metal yönlendirmeli Schiff baz kondenzasyonu.

Kalıp etkisi gösteren metal-iyon kontrollü reaksiyonlarda metal iyonu için iki olası rol tanımlanmıştır (Thompson & Busch, 1964). İlk olarak, metal iyonu, örneğin ürünler ve reaktantlar arasındaki bir denge karışımından istenilen ürünü ayırabilir. Bu şekilde, ligant oluşumu, metal kompleksi olarak organize olur. Metal iyonu bu nedenle bir dengenin konumunu değiştirmede etkilidir. Böyle bir işlem **termodinamik template etki** olarak isimlendirilmiştir. İkinci olarak, metal iyonu, istenilen ürünün oluşumunu kolaylaştırılacak şekildeki bir kondenzasyonun sterik seyrini yönlendirebilir. Bu işlem ise, **kinetik template etki** olarak adlandırılmıştır.

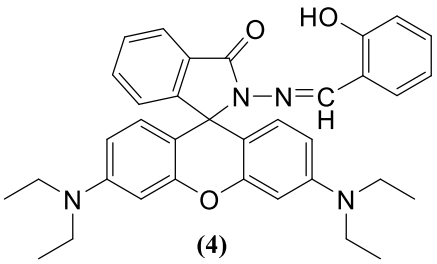
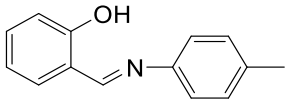
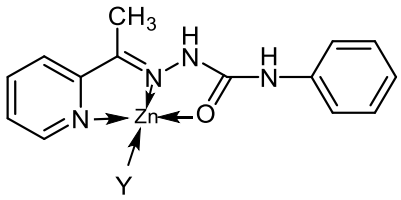
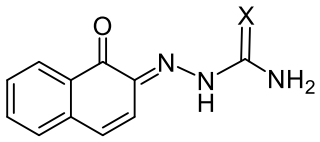
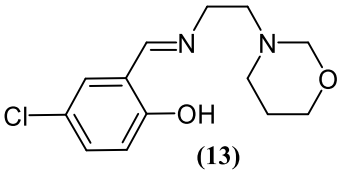
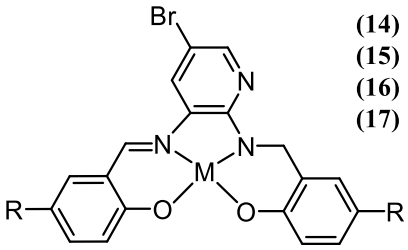
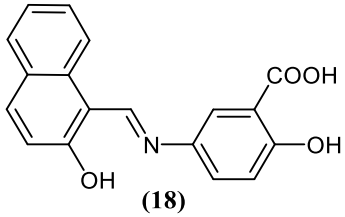
Her iki tür etkinin işleyişinin örnekleri çokça çalışılmıştır. Bununla birlikte, bu etkiler metal iyonun belirli bir reaksiyondaki rolü için oldukça karmaşık olabilir, örneğin her iki etkinin özelliklerini de içerebilir. Ayrıca metal iyonu, bu tür işlemlerde daha az belirgin roller oynayabilir. Örneğin, tek tek fonksiyonel grupları maskeleyebilir veya etkinleştirebilir veya her iki yönlendirme etkisinde bulunan daha kolay tanımlanmış sterik etkilerle doğrudan ilişkili olmayan başka yollarla reaksiyonu etkileyebilir (Lindoy, 1989).

Kalıp etkisi gösteren metallerin yönlendirmesi ile yapılan reaksiyonların avantajlarının yanı sıra bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Reaksiyonların gerçekleşmesinde metal iyonuna gereksinim olduğu için elde edilen ürün de çoğunlukla bir metal kompleksi olmaktadır. Ancak ürün bir koordinasyon bileşiği olarak değil de organik bileşik olarak elde edilmek istenirse metalin uzaklaştırılması gereklidir. Bazı durumlarda demetalizasyon işlemini gerçekleştirmek hemen hemen imkansızdır.

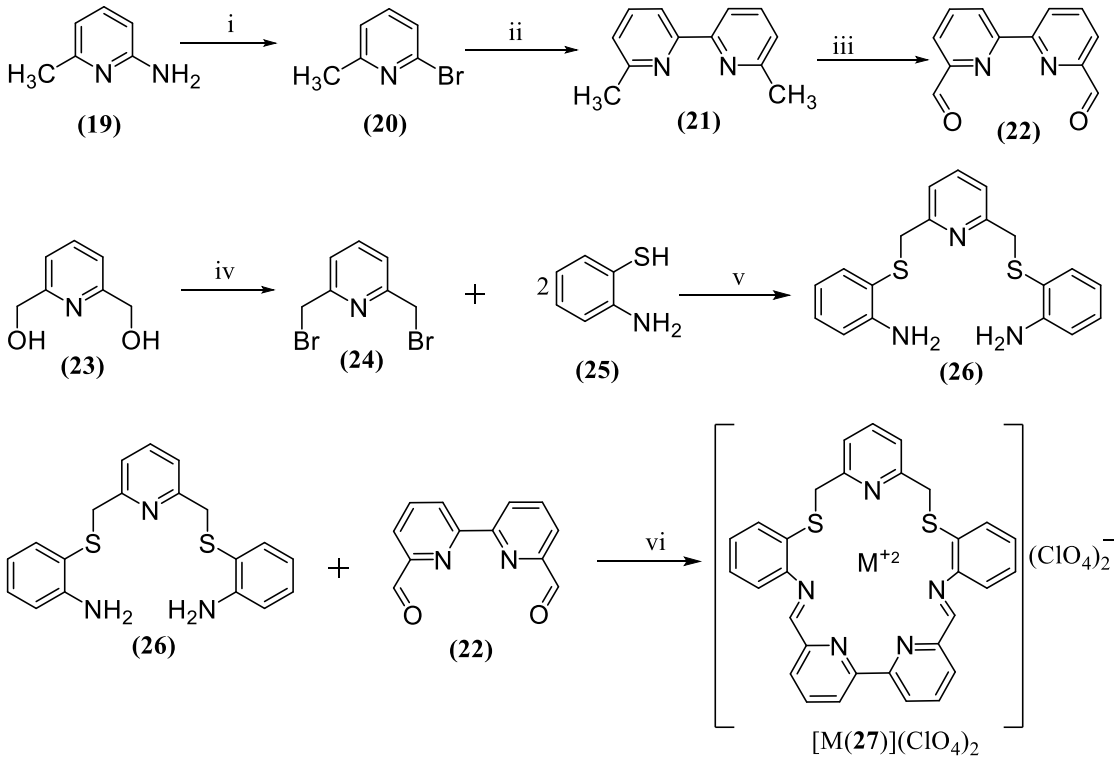
Schiff bazları ve bunların metal kompleksleri koordinasyon kimyasının gelişiminde önemli rol oynamaktadır. Schiff bazları genellikle birden fazla dönor atoma sahip olup, şelat bileşikleri oluşturmaya eğilimlidir. Schiff baz ligantlarının kolay sentezlenebilir olması, kolay bulunabilirliği, elektronik özellikleri ve organik sentezlerdeki önemi bu ligantları ilgi çekici kılmıştır. Schiff bazları boya endüstrisi, kataliz, tarımsal alanda, zararlı metallerin uzaklaştırılmasında, metalürji, elektro kaplama, fotoğrafçılık, polimer kimyası gibi çok geniş alanlarda kullanılmaktadır (More, Joshi, Mishra & Khanna, 2019).

Schiff bazları ve metal kompleksleri ayrıca, tıpta da çok geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bugün bazı hastalık teşhis ve tedavisinde özellikle de kemoterapi alanında kullanılan ilaçlar çok pahalı ve ciddi toksik etkilere sahiptir. Bu yüzden yapılan çalışmalarda Schiff bazlarının Cu(II) kompleksleri platin bazlı ilaçlardan daha fazla antikanser aktivite gösterdiği saptanmıştır. Ni(II) komplekslerinin biyolojik alanda geniş uygulamaları vardır ve genellikle katalizör olarak kullanılırlar. Co(II) kompleksleri ise potansiyel nükleaz inhibitörleri olarak kullanılırlar ve çok yönlü biyolojik özelliklere sahiptirler (Vamsikrishna, Daravath, Ganji, Pasha & Shivaraj, 2020). Çizelge 2.1. de farklı uygulama alanları olan bazı Schiff baz örnekleri verilmiştir.

Çizelge 2.1. Schiff bazlarının bazı örnekleri ve uygulama alanları.

Yapı	Uygulama Alanı	Kaynak
 **(4)**	Boyar madde	(Bar vd., 2021)
 **(5)**	Korozyon önleyici	(Olasunkanmi, Idris, Adewole, Wahab & Ebenso, 2020)
 **(6)** Y= Tiyofen **(7)** Y= Piridin **(8)** Y= Pikolin **(9)** Y= Anilin **(10)** Y= Amonyak	Antimikrobiyal	(More vd., 2019)
 **(11)** X= O **(12)** X= S	Antikanser	(More vd., 2019)
 **(13)**	Antibakteriyel	(More vd., 2019)
 M= Zn(II), Ni(II) **(14)** R= Br **(15)** R= —C≡C$C_6H_4NO_2$ **(16)** R= —C≡C$Si(CH_3)_3$ **(17)** R= —C≡C$C_6H_4OCH_3$	Optik Malzeme	(More vd., 2019)
 **(18)**	Kemosensör	(Zhang vd., 2019)

2,2′-Bipiridin-6,6′-dikarboksialdehit **(22)** ile 2,6-*bis*-(2-aminotiyofenoksimetil) piridin **(26)'**nın Zn(II), Cd(II), Hg(II) ve Pb(II) perklorat tuzları varlığında N_5S_2 donorlu makrohalkalı Schiff baz metal iyon kompleksleri [M(**27**)]$(ClO_4)_2$ lerin sentezlendiği (Şekil 2.5) ve yapılarının aydınlatıldığı bir çalışmada, elde edilen komplekslerin U2OS hücrelerinin mitokondriyal aktivitesi üzerine sitotoksik etkileri, MTT analizi kullanılarak test edilmiş, [Hg(**27**)]$(ClO_4)_2$ ve [Pb(**27**)]$(ClO_4)_2$'nin sitotoksik aktivitesinin zamanla önemli ölçüde arttığı gözlemlenmiştir. Metal komplekslerin *in vitro* olarak *E.coli* den saflaştırılan plazmit DNA pUC18 ile etkileşime girme yeteneği elektroforetik mobilite yöntemi ile araştırılmış, [Cd(**27**)]$(ClO_4)_2$ ve [Hg(**27**)]$(ClO_4)_2$ maruz kaldıktan sonra DNA'nın tamamen bölünmesine yol açmıştır (Uluçam vd., 2008).

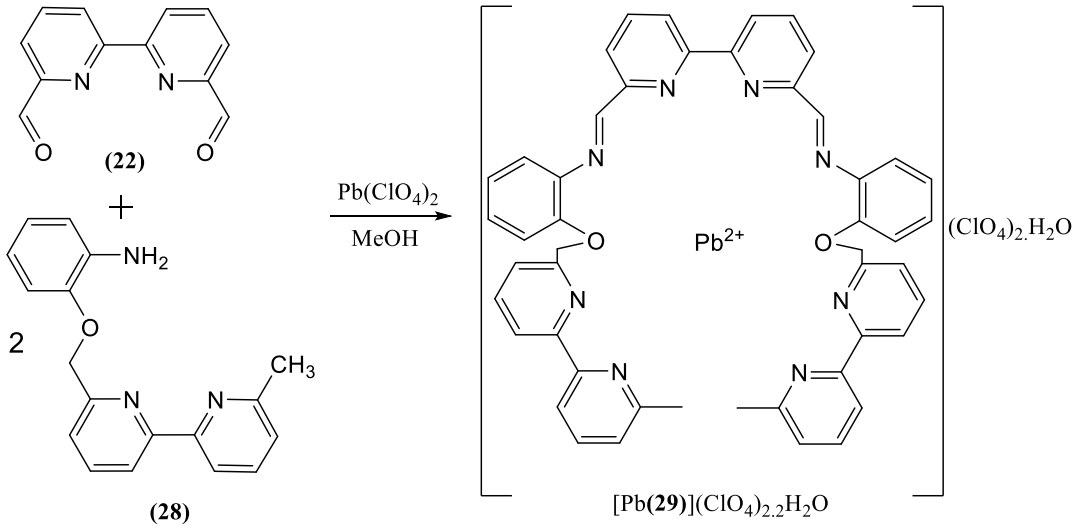


i: %47 HBr, Br_2, $NaNO_2$, NaOH ; ii: $NiCl_2(PPh_3)_2$, Zn, Et_4NI, THF, argon gazı ; iii: SeO_2, 1,4-dioksan; iv: %47 HBr, NaOH ; v: Na, EtOH, argon gazı ; vi:MeOH, $[M(ClO_4)_2]$ {M: Zn^{+2}, Cd^{+2}, Hg^{+2}, Pb^{+2}}

Şekil 2.5. Metal yönlendirmeli N_5S_2 donörlü makrohalka imin kompleksleri [M(**27**)] $(ClO_4)_2$ sentezleri.

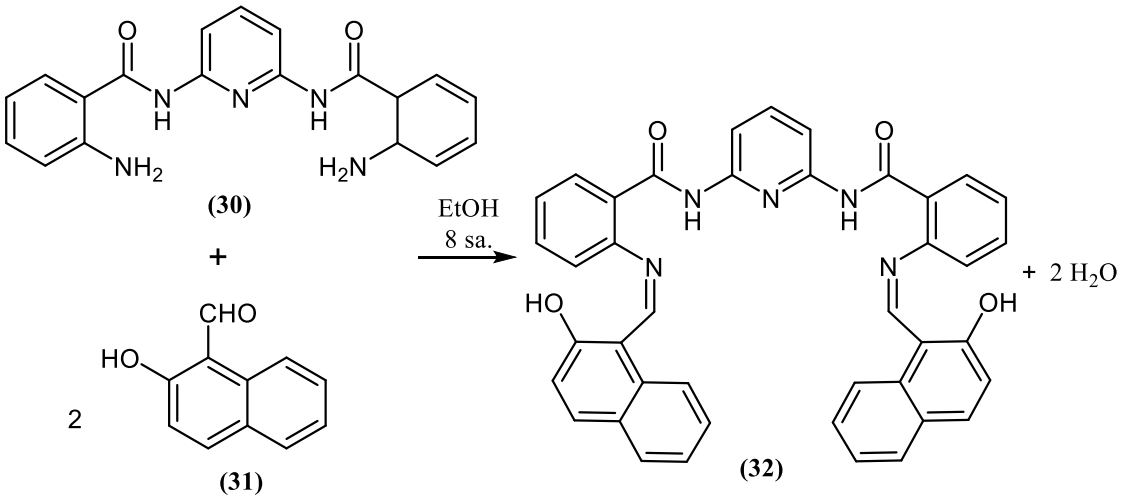
Üç bipiridin birimi içeren yeni bir metal yönlendirmeli Pb(II) Schiff baz kompleksi [Pb(**29**)]$(ClO_4)_2.2H_2O$ nun sentezinin gerçekleştirildiği bir çalışmada, Pb(II)perklorat iyonu varlığında, dialdehit bileşiği olarak **22** ile yeni bir amin bileşiği 6-metil-6′-(2-aminofenoksimetil)-2,2′-bipiridin **(28)**'in kondenzasyonu gerçekleştirilmiş (Şekil 2.6) ve

yapısı aydınlatılmıştır. Daha sonra [Pb**(29)**]$(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ kompleksinin üç tane Gram-negatif ve iki tane Gram-pozitif bakteriye ve ayrıca *Candida albicans* mantarına karşı antibakteriyel ve antifungal aktiviteleri *in vitro* olarak çalışılmış, standart ilaçlarla kıyaslandığında *Staphylococcus aureus, Listeria monocytogenes* bakterileri ve *Candida albicans* mantarı üzerinde orta derecede antifungal aktivite gösterdiği tespit edilmiştir (Beynek, Tan & Beynek, 2015).



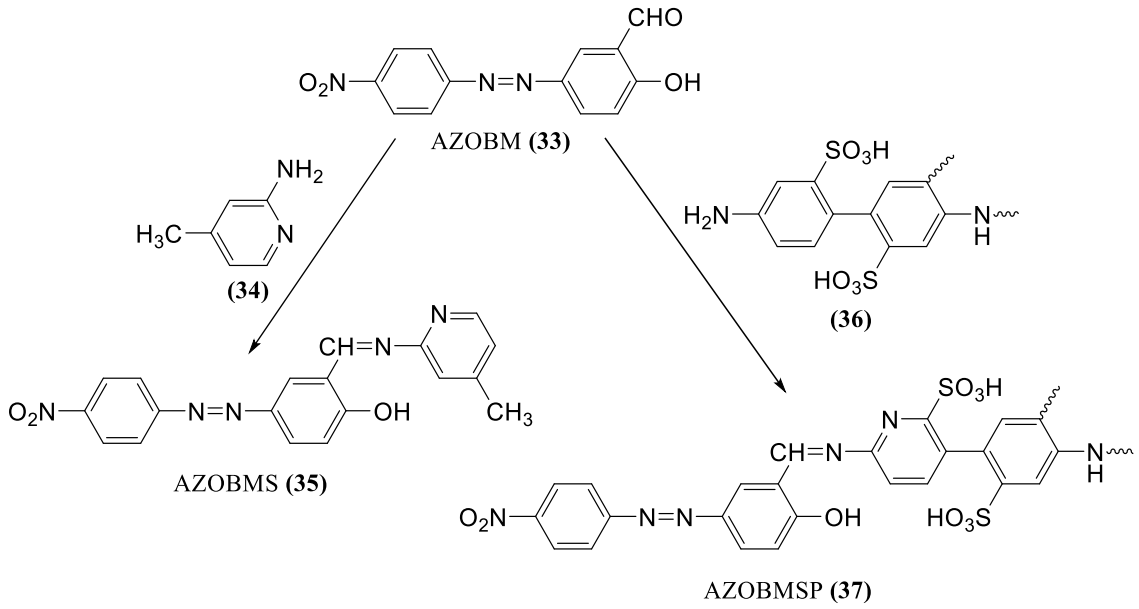
Şekil 2.6. Metal yönlendirmeli Schiff baz kompleksi [Pb(**29**)]$(ClO_4)_2.2H_2O$'nun sentezi.

30 ile 2-hidroksi-1-naftaldehitin **(31)** Schiff baz kondenzasyonundan elde edilen ligant **32** (Şekil 2.7) ve bu ligantın Cu(II), Co(II), Ni(II) komplekslerinin sentezlendiği bir çalışmada, bu komplekslerin yüksek antimikrobiyal etki gösterdikleri ve çok iyi antioksidan özelliğe sahip oldukları saptamıştır (El-Boraey, Serag El-Din & EL-Gammal, 2021).



Şekil 2.7. 2-Hidroksi-1-naftaldimin türevi olan Schiff baz **32'**nin sentezi.

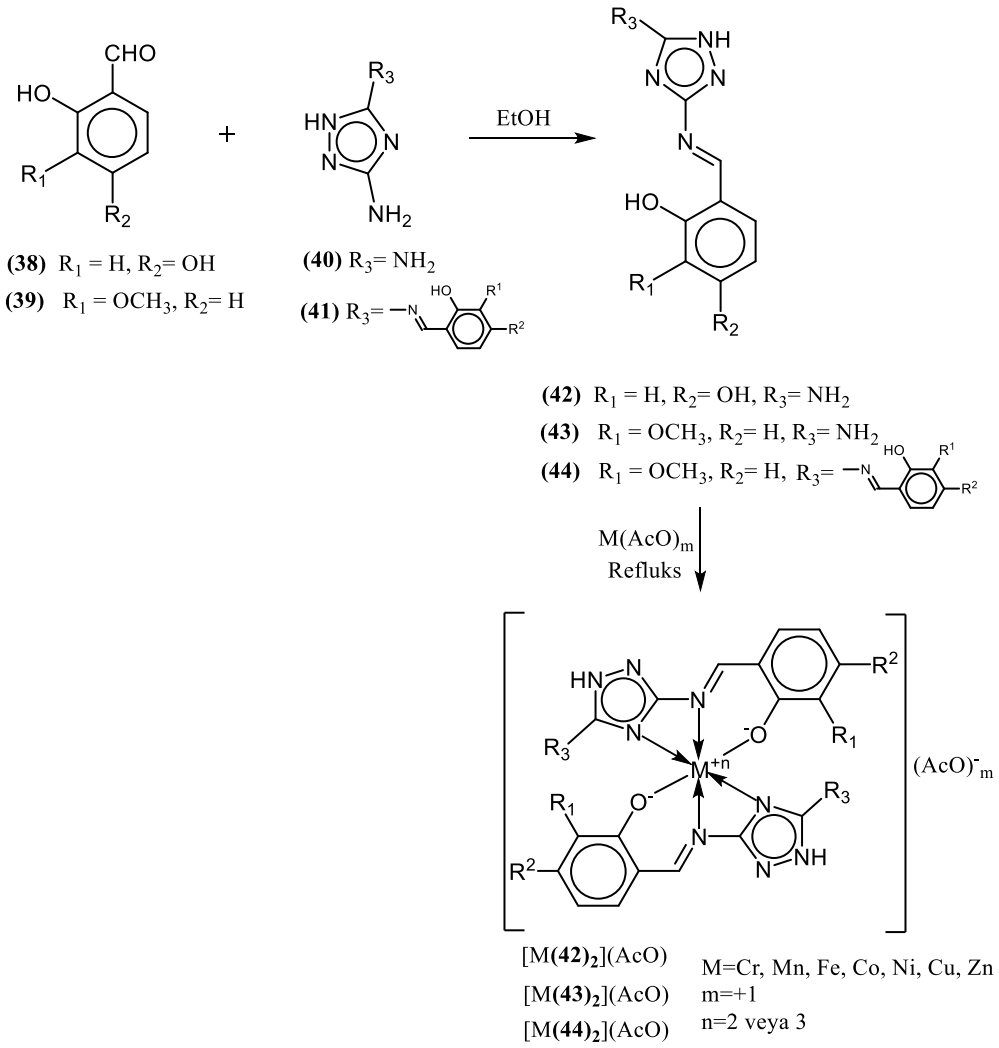
Boyar madde olarak kullanılmak üzere yapılan bir çalışmada, aldehit grubu içeren diazo boya bileşiği olan AZOBM (2-hidroksi-5-((4-nitrofenil)diazenil)benzaldehit) **(33)** ile amin türevi olarak 2-amino-4-metilpiridin **(34)** ve poli-(4,4'-diamino)bifenil-2,2'-disülfonik asidin **(36)** kullanıldığı kondenzasyon reaksiyonlarından termal kararlılığa sahip yeni Schiff baz diazo boyar maddeleri AZOBMS (2-((4-metilpiridin-2-ylimino) metil)-4-((4-nitrofenil)diazenil)fenol) **(35)** ve AZOBMSP (poli-(4-amino-4'-(2-hidroksi-5-((4-nitrofenil)diazenil)benzilidenamino)-bifenil-2,2'-disülfonikasit) **(37)** sentezlenmiş (Şekil 2.8), yapıları FT-IR, UV-Vis, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR TG-DTA ve floresans teknikleri ile aydınlatılan bu azometin boyaları AZOBMS **(35)** ve AZOBMSP **(37)'**nin azo boya bileşiği olan AZOBM **(33)'**e kıyasla daha yüksek termal kararlılığa sahip olduğu belirlenmiştir (Şenol, 2017).



Şekil 2.8. Diazo boyar maddeleri olan AZOBMS **(35)** ve AZOBMSP **(37)** nin sentezi.

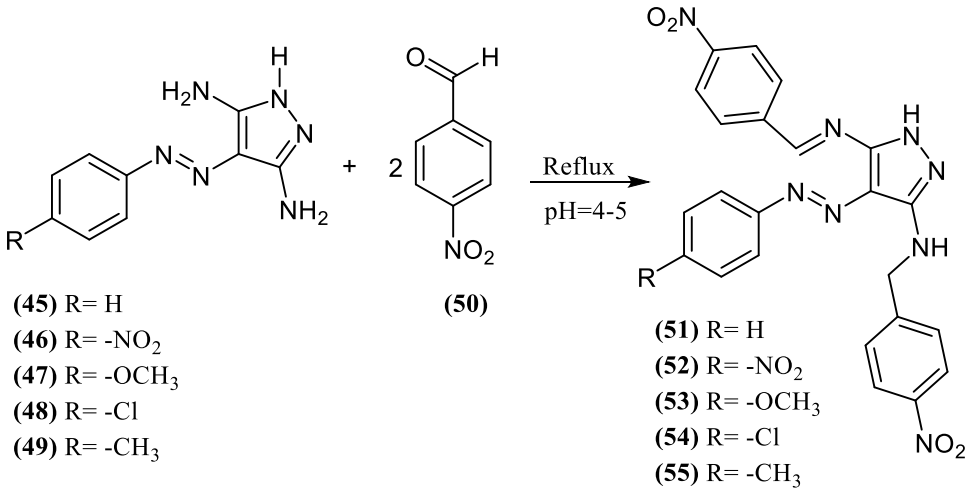
Schiff bazları ile ilgili son yıllarda yapılan yeni metal bazlı ilaç olarak bakteriyel enfeksiyonlarda kullanılabilirliği öngörülen 3,4-türevli salisilaldehit **38** veya **39** ile 5-sübstitüye-3-amino-1,2,4-triazol **40** veya **41**'in kondenzasyonundan 1,2,4-triazol türevi imin ligandları **42**, **43** veya **44** ve bu ligantların bazı metal kompleksleri sentezlenmiş (Şekil 2.9), spektral, analitik ve bilgisayar destekli çalışmalarla yapıları belirlenmiştir. Elde edilen Schiff baz ligantları ve metal komplekslerinin 5 bakteri türüne karşı antibakteriyel aktivite çalışmaları sonucunda metal komplekslerin ligantlardan daha aktif oldukları saptanmış, ayrıca bütirilkolinesteraz ve asetilkolinesteraz enzimlerine karşı

inhibasyon aktivite çalışmaları sonucunda bazı ligantların metal komplekslerinin bu enzimleri daha fazla inhibe ettiği görülmüştür (Sumrra vd., 2021).



Şekil 2.9. 1,2,4-Triazol türevi Schiff bazları **42, 43 ve 44**'ün ve bu ligantların bazı metal iyon komplekslerinin sentezi.

Diazo grubu içeren Schiff bazı bileşiklerinde azo grubunun bağlı olduğu fenile *para*-pozisyonundaki farklı fonksiyonel grupların (Şekil 2.10), DNA etkileşimi, antibakteriyel ve antikanser aktivitesine etkilerinin incelendiği bir çalışmada klor türevli bileşiğin *Salmonella typhimurium* bakterisine karşı oldukça etkili olduğu, klor ve metil türevli bileşiklerin ise benzer antikanser aktivite gösterdiği gözlemlenmiştir. Gram negatif (-) ve gram pozitif (+) bakterilerine karşı test edildiklerinde ise diazo yapısında klor bağlı diimin bileşiğinin gram negatif (-), metil türevli olanın ise gram pozitif (+) bakterilere karşı etkili olduğu saptanmıştır (Şener vd., 2021).



(45) R= H
(46) R= -NO_2
(47) R= -OCH_3
(48) R= -Cl
(49) R= -CH_3

(50)

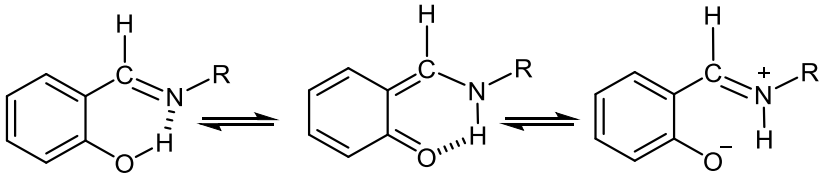
(51) R= H
(52) R= -NO_2
(53) R= -OCH_3
(54) R= -Cl
(55) R= -CH_3

Şekil 2.10. Diazo grubu içeren Schiff bazı ligantları **51-55**'in sentezi.

2.1.1. Schiff Bazlarında Tautomeri

Birbirine dönüşebilen bileşiklerin dengede bulunmasına **tautomeri** denir ve bu birbirine dönüşebilen bileşiklere de **tautomer** denir. Tautomeri iki veya daha fazla izomer arasındaki farklılık gösteren bağların, atomların farklı konumlarının veya farklı grupların elektron delokalizasyonunu kapsar.

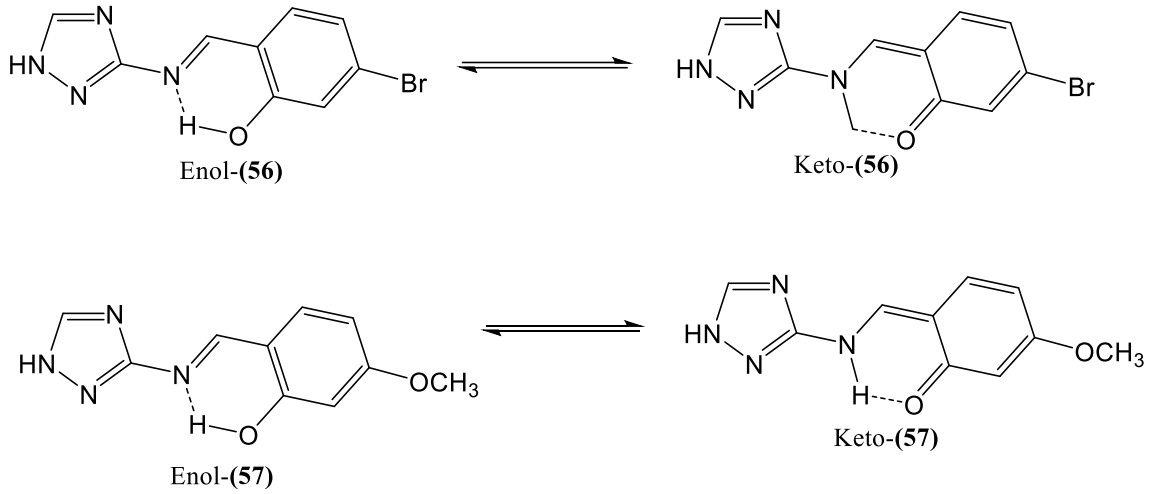
o-Hidroksi Schiff bazlarının, fenolik oksijen atomundan nitrojen atomuna molekül içi proton transferine bağlı olarak farklı tautomerik yapılara sahip olması mümkündür. Proton transferi, fenol-imin O-H…N ve keto-amin keto-amin, O…H-N formları olarak bilinen iki tautomerik yapı ile sonuçlanır (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. *o*-Hidroksi Schiff bazlarında tautomerik yapılar.

Çeşitli benzaldehitlerin ve salisilaldehitlerin, 3-amino-1H-1,2,4-triazol ile kondenzasyonundan çeşitli Schiff bazlarının sentezlendiği bir çalışmada, ^{1}H, ^{13}C ve ^{15}N NMR verileri, salisilaldehitlerden türetilen Schiff bazlarının enol-imin formlarının baskın yapılar olduğu ve tautomerik denge karışımları olarak bulunduğu farklı çözücüler kullanılarak saptanmıştır (Şekil 2.12). Bu dengelerin pozisyonlarının, fenol halkasındaki sübstitüentlere çok az bağlı olduğu ve genellikle katı haldeki keto-amin formlarının

katkılarının, DMSO çözeltilerine kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür (Kolodziej, Morawiak, Schilf & Kamienski, 2019).

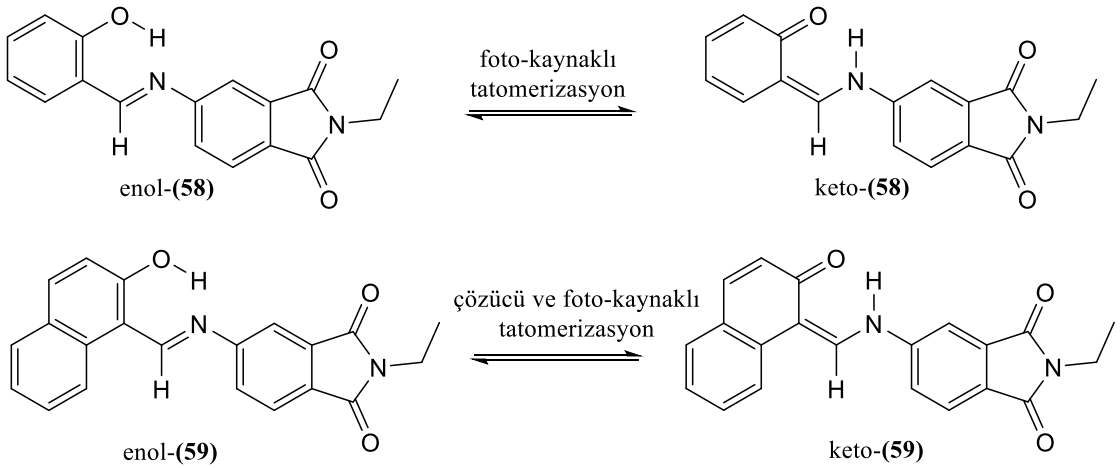


Şekil 2.12. Schiff bazları **56** ve **57**'nin enol-imin ve keto-amin tautomerik yapıları.

Yordanov ve ekibi de, bazı 2-hidroksi aromatik aldehitlerin reaksiyonundan çeşitli Schiff bazları sentezlemişler ve bu Schiff bazlarının çözücü ve ışık etkisi ile keto-enol tautomerisine sahip olduğunu saptamışlardır (Şekil 2.13).

Sentezlenen bu bileşiklerden naftil grubu içeren bileşikte çözücüye bağlı olarak tautomerik denge K_T toluende 0,12, asetonitrilde 0,22, metanolde 0,63 keto formu olarak gözlemlenmiştir. Salisil grubu içeren bileşiğin absorpsiyon spektrumunda tautomerizm görülmemiştir. Daha sonra farklı alkollerle de çalışıldığında, floresans spektrumunda keto tautomere büyük bir oranda dönüştüğü belirlenmiştir. Ayrıca belli enerji ile uyarıldığında keto-enol formları gözlemlenmiş, enol formu için daha yüksek enerjilere gereksinim olduğu saptanmıştır.

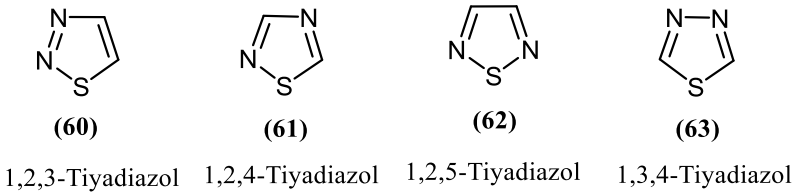
Sonuç olarak protik ve aprotik çözücülerde salisilik grup içeren bileşik temel halde tautomerizasyon göstermezken, naftilik grup içeren bileşik temel halde solvent yardımıyla tautomerizasyon göstermektedir. Her iki bileşik de foton uyarımı ile tautomerizasyon göstermiştir (Yordanov vd., 2020).



Şekil 2.13. Bazı *o*-hidroksi aromatik Schiff bazlarında keto-enol tautomerisi.

2.2. Tiyadiazoller ve Türevleri

Molekül formülü $C_2H_2N_2S$ olan tiyadiazoller, bir kükürt ve iki azot atomu içeren beş üyeli heterosiklik bileşiklerdir. Tiyadiazolün Şekil 2.14. te gösterildiği gibi bilinen 1,2,3-tiyadiazol **(60)**, 1,2,4-tiyadiazol **(61)**, 1,2,5-tiyadiazol **(62)** ve 1,3,4-tiyadiazol **(63)** olmak üzere 4 tane izomeri bulunmaktadır.



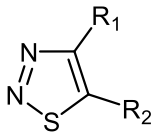
Şekil 2.14. Tiyadiazollerin izomerleri

Tiyadiazollerin, "hidrojen bağı oluşturan" ve "elektron çifti verici" olarak işlev gören bölgeleri sayesinde çok geniş uygulama alanları bulunmaktadır. Ligant olarak kullanıldıklarında kompleksleşme reaksiyonu için birden fazla potansiyel bağlanma yeri sağlarlar ve iyi bir biyolojik aktiviteye sahiptirler (Bhatia, Sharma & Kaundal, 2014). Ayrıca aromatik halkanın güçlü aromatikliği sayesinde, biyolojik reseptörlerle etkileşime giren çeşitli fonksiyonel gruplar eklendiğinde, olağanüstü özelliklere sahip bileşikler elde edilmektedir. Farmakolojik etkilerinin yüksek ve yan etkilerinin düşük olmaları sebebiyle ilaç endüstrisinde çok önemli bir yere sahiptirler. Aynı zamanda kısıtlı bir farmakofor görevi görürler. Tiyadiazol ve türevleri, antikonvülsan, antidepresan, analjezik, antiinflamatuar, antiplatelet, antimalaryal, antitümoral, antiviral, antimikobakteriyel,

antimikrobiyal, diüretik ve kas gevşetici aktivite gösterdiklerinden bu amaçlar için kullanılmaktadır (Kushwaha, Kushwaha & Ra, 2012).

2.2.1. 1,2,3-Tiyadiazol (60) Türevleri

1 konumunda kükürt, 2 ve 3 konumunda ise iki azot atomu içeren heterosiklik yapılardır.

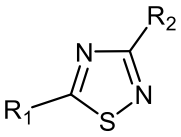


1,2,3-tiyadiazol **(60)** türevi

1,2,3-tiyadiazol **(60)** türevi yapılar genellikle,
Hidrazonların tiyonil klorür ile siklizasyonundan (Hurd-Mori sentezi),
Diazoalkanların bir C = S bağı üzerine siklokatılması ile (Pechmann sentezi),
α-Diazo tiyokarbonil bileşiklerinin heterosiklizasyonundan (Wolff sentezi),
Diğer kükürt içeren heterosiklik bileşiklerin halka dönüşümünde sentezlenmektedir.

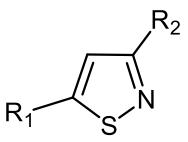
2.2.2. 1,2,4-Tiyadiazol (61) Türevleri

1 konumunda kükürt, 2 ve 4 konumunda ise iki azot atomu içeren heterosiklik yapılardır.

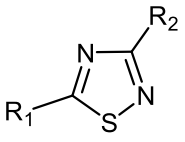


1,2,4-tiyadiazol **(61)** türevi

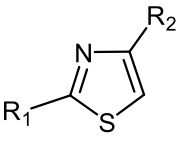
1,2,4-tiyadiazol **(61)**'in fotokimyası oldukça ilgi çekicidir, çünkü halka sistemi tiyazol ve isotiyazol kombinasyonu olarak görülebilir.



isotiyazol türevi



1,2,4-tiyadiazol **(61)** türevi



tiyazol türevi

1,2,4-tiyadiazol **(61)** halkaları;

Bir N-tiyoaçil amidinin oksidatif siklizasyonundan,

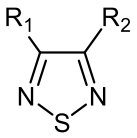
Nitril sülfitlerin bir nitril ile siklokatılmasından,

İyoamidlerin veya tiyoürelerin oksidasyonundan,

Halojenlenmiş metilmerkaptanlar ile amidinlerin kondenzasyonundan (Kushwaha vd., 2012) sentezlenebilirler.

2.2.3. 1,2,5-Tiyadiazol (62) Türevleri

1 konumunda kükürt, 2 ve 5 konumunda ise iki azot atomu içeren heterosiklik yapılardır.



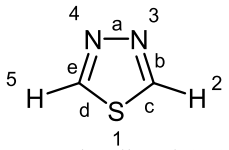
1,2,5-tiyadiazol **(62)** türevi

1,2,5-tiyadiazol halkasını sentezlemede genellikle 1,2,3-ditiyazollerin asetonitril çözeltilerinin sulu amonyak ile reaksiyonu kullanılmaktadır.

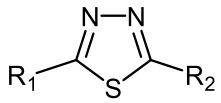
1,2,5-tiyadiazoller **(62)** için yaygın bir diğer sentetik yöntem ise, S_2Cl_2 veya PhNSOR gibi bir elektrofilik sülfür içeren bileşikler ile bir α-aminokarboksamidin reaksiyonudur (Philipp vd., 2004).

2.2.4. 1,3,4-Tiyadiazol (63) Türevleri

1,3,4- tiyadiazoller, 1 konumunda kükürt, 3 ve 4 konumunda ise iki azot atomu içeren heterosiklik yapılardır. 1,3,4-tiyadiazol ilk olarak 1882'de Fischer tarafından tanımlanmış olup, Bush ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Ancak doğru halka sistemi ilk olarak 1956'da Goerdler ve ark. tarafından gösterilmiştir (Goerdler, Ohm, & Tegmeyer, 1956). 1,3,4-tiyadiazol halkasının bağ parametreleri Çizelge 2.2. de verilmiştir.



1,3,4-tiyadiazol **(63)**



1,3,4-tiyadiazol **(63)** türevi

Çizelge 2.2. 1,3,4-tiyadiazol **(63)**'ün bağ parametreleri.

Bond length		Bond angle	
Type	Å	Type	(°)
a	1.371	α	112.2
b	1.302	β	114.6
c	1.721	γ	86.4
d	1.721	δ	114.6
e	1.302	ε	112.2

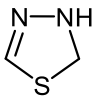
1,3,4-tiyadiazol **(63)** ve türevleri, tiyosemikarbazitlerden, tiyokarbazitlerden, karboksilik asitlerden, diaçilhidrazinlerden, ditiyokarbazatlardan ve tiyohidrazitlerden başlayarak sentezlenebilirler (Hu, Li, Wang, Yang & Zhu, 2014).

Genel olarak 1,3,4-tiyadiazol **(63)** türevleri üç alt sınıfa ayrılmıştır:

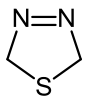
a) Nötr tiyadiazolleri içeren aromatik sistemler

b) Kovalent veya polar olmayan beş üyeli heterosiklikler olarak tanımlanan ve halkayı oluşturan beş atomla birlikte altılı bir elektron yapısına sahip mezoiyonik sistemler

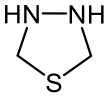
c) 1,3,4-tiyadiazoller **(63)** ve tetrahidro-1,3,4-tiyadiazoller gibi aromatik olmayan sistemler kısmen indirgenmiş sistemlerde, çift bağın pozisyonu, bir Δ^2-1,3,4-tiyadiazol olan Δ ön eki ile gösterilir (Sharma, Verma, Prajapati & Sharma, 2013).



(64)
2,3-dihidro-1,3,4-tiyadiazol



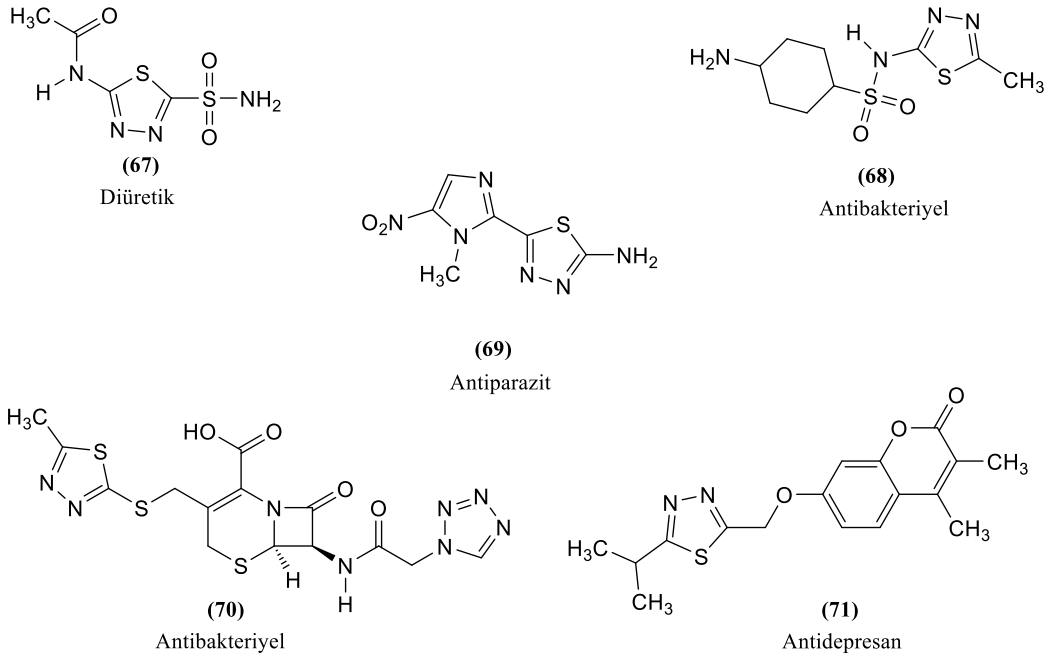
(65)
2,5-dihidro-1,3,4-tiyadiazol



(66)
1,3,4-tiyadiazolidin

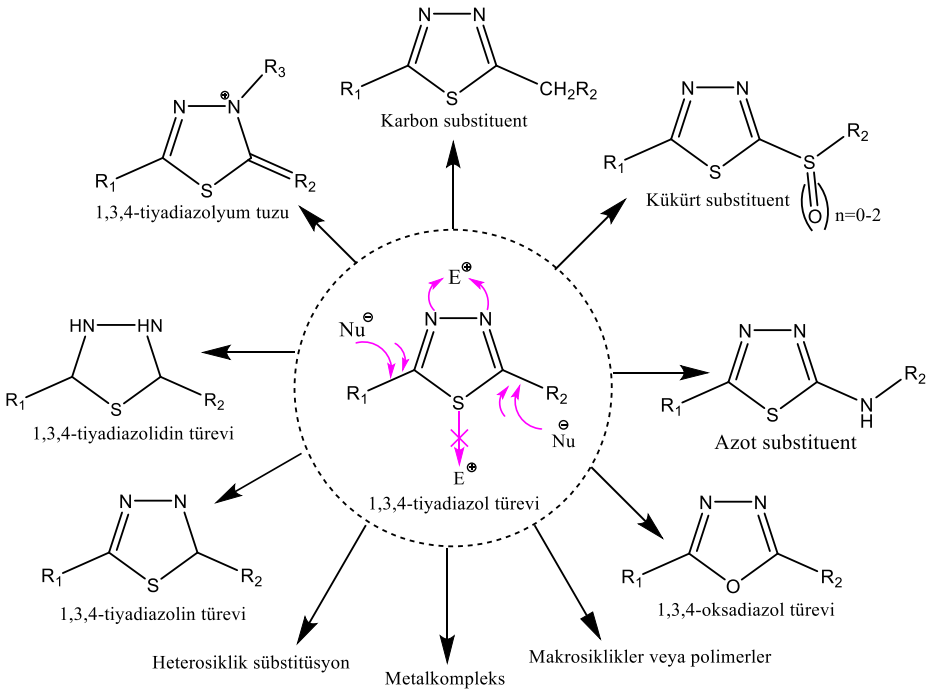
Kükürt ilaçlarının ortaya çıkışı ve daha sonra mezoiyonik bileşiğin keşfi, tiyadiazol alanındaki ilerlemeyi büyük ölçüde hızlandırmıştır. 1,3,4-tiyadiazolün **(63)** mezoiyonik doğası ve halkada bulunan kükürt atomu sayesinde iyi bir liposolubiliteye (yağda çözünürlük) ve doku geçirgenliğine sahip olmasını sağlar. Merkapto, hidroksil ve amino sübtitüentleri taşıyan bu tiyadiazol türevi bileşikler birçok tautomerik formda bulunabilirler (Sharma vd., 2013).

1,3,4-tiyadiazollerin **(63)** uygulama alanları oldukça geniştir. 1,3,4-tiyadiazol **(63)** halkasının güçlü aromatikliği sebebiyle bu bileşikler ve türevleri kompleks yapıcı ajanlar olarak ilgi görmektedirler (Barboiu, Cimpoesu, Guran & Supuran, 1996). Antikanser, antibakteriyel, antifungal, antidepresan, antiviral, antiparazit, anti-HIV gibi birçok özelliğe sahiptirler. Ayrıca, tarım alanında herbisitler ve bakterisitler olarak da kullanılırlar (Sharma vd., 2013). Araştırmacılar son yıllarda etkinlikleri daha yüksek, yan etkileri ise daha düşük 1,3,4-tiyadiazol **(63)** çekirdeğine sahip yeni bileşikler elde etmeyi hedeflemektedirler (Haider, Alam & Hamid, 2015). Şekil 2.15. de 1,3,4-tiyadiazol **(63)** içeren biyoaktif bileşiklerden bazıları görülmektedir (Barbosa & Aguiar, 2019).



Şekil 2.15. 1,3,4-Tiyadiazol **(63)** içeren bazı biyoaktif bileşikler **67-71**.

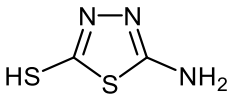
Şekil 2.16. da **63** türevlerinin reaksiyonlarından elde edilen bazı önemli yapılar şematik olarak gösterilmiştir (Hu vd., 2014).



Şekil 2.16. Genel olarak 1,3,4-tiyadiazol (**63**) türevlerinin kullanıldığı reaksiyonlar.

2.2.4.1. 2-Amino-5-Merkapto-1,3,4-Tiyadiazoller (AMT) (72)

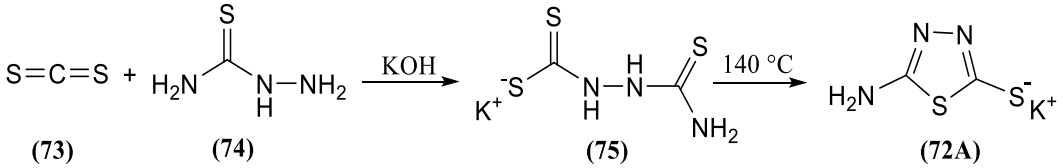
1,3,4-tiyadiazollerin **(63)** en önemli türevlerinden biri 2-amino-5-merkapto-1,3,4-tiya-diazol (AMT) **(72)** tir. Ayrıca 2-amino-1,3,4-tiyadiazol-5-tiyol ya da 5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-(3H)-tiyon olarak da isimlendirilmektedir. Erime noktası 194 °C olup zayıf baz özelliği gösterirler.



(72)

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

Karbon disülfür ile hidrazin karbotiyoamidin bazik ortamda reaksiyonundan **72**'nin potasyum tuzu **72A** sentezlenmiştir (Şekil 2.17) (Haider, Alam & Hamid, 2015).

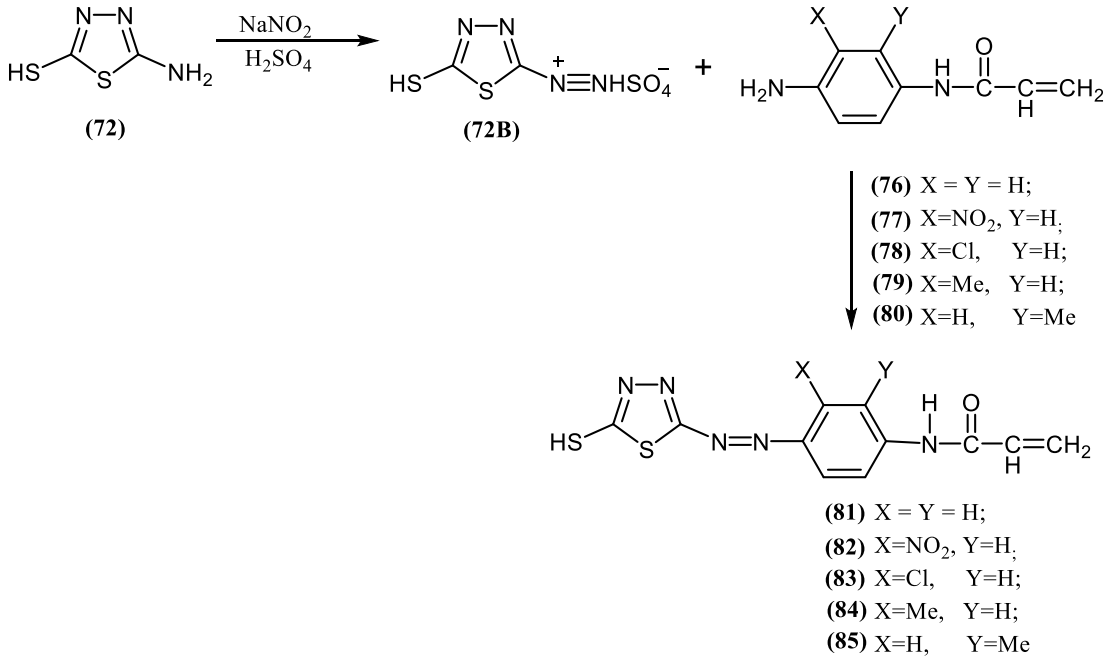


(73) **(74)** **(75)** **(72A)**

Şekil 2.17. AMT nin potasyum tuzu **72A**'nın sentezi

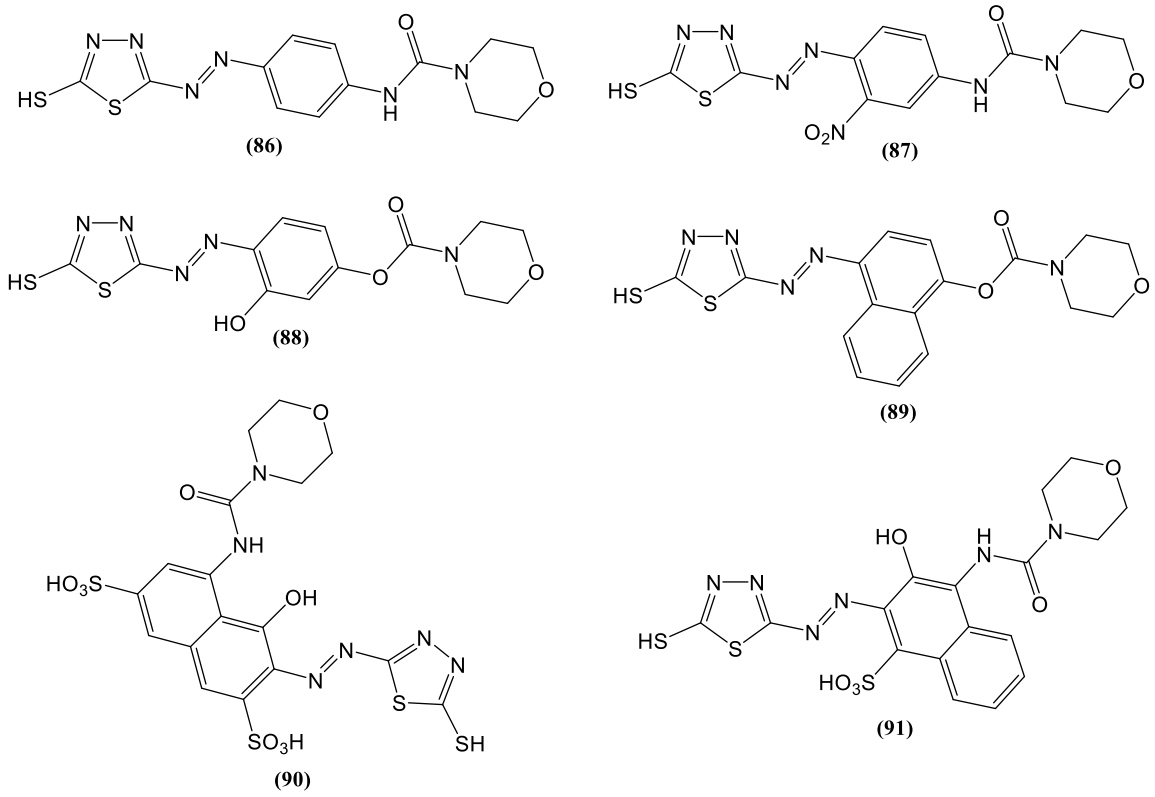
Aminotiyadiazoller dispers boyaların üretiminde, çevre kirliliğinin önlenmesinde kullanılmalarının yanı sıra birçok biyolojik aktif bileşiklerin oluşturulmasında da kullanılmaktadır. Özellikle son yıllarda biyolojik aktivite gösteren Schiff bazlarının elde edilmesinde amin bileşiği olarak kullanımları ile de dikkat çekmektedirler.

AMT'den **(72)** türetilen boyalar parlak kırmızı tonların üretimi için oldukça ilgi çekicidir. Bu gruplar diğer boya kategorileriyle karşılaştırıldığında çok fazla çalışılmadığı için daha fazla dikkat çekmektedirler. Bu konuda yapılan bir çalışmada AMT **(72)**'nin çeşitli N-fenilakrilamidler ile reaksiyonundan elde edilen diazo boyalar **81-85** (Şekil 2.18) polyester kumaşların üzerinde parlak kırmızı tonlar elde etmek için kullanılmış ve kumaş üzerinde çok iyi parlaklık ve derinlik sağlamıştır. Boyanmış kumaşın iyi ışık, yıkama, sürtme, ter haslıklarına sahip olduğu saptanmıştır. Kumaş yıkandıktan sonra da parlaklık ve derinliğinde kayda değer bir değişim olmamıştır. Böylece sentezlenen bu boyaların kumaşa iyi nüfus ettiği ve mükemmel affinite gösterdiği belirlenmiştir (Maradiya, 2009).

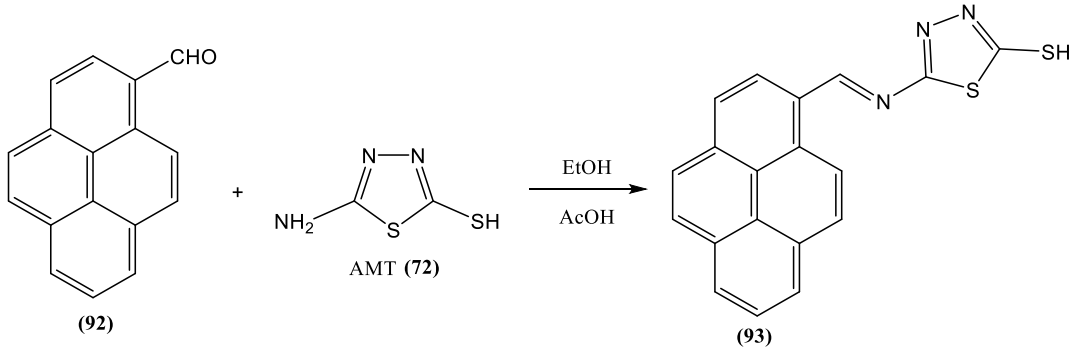


Şekil 2.18. 1,3,4-Tiyadiazol halkası içeren diazo boyaları **81-85**'in sentezleri.

Hamidian ve ekibi, AMT **(72)** bileşiğini kullanarak parlak kırmızı boya olarak, 5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol ve morfolin halkaları içeren bazı yeni diazo ürünleri **86-91**'i elde etmişlerdir (Hamidian, Afrooz & Fozooni 2012).



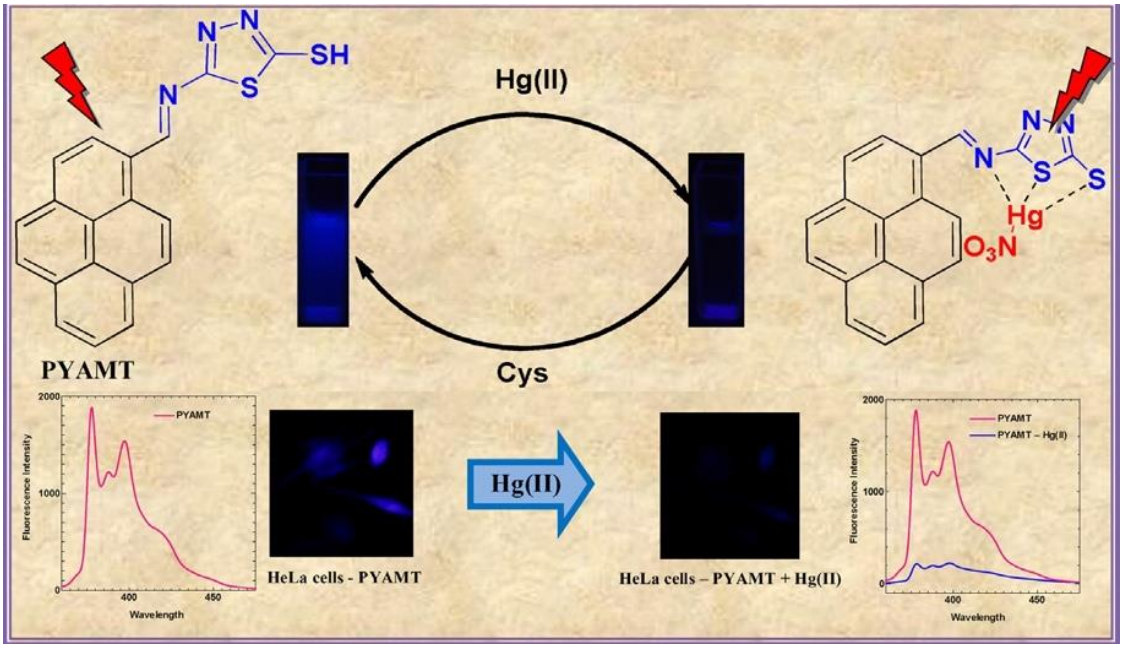
Rani ve John, çevre kirliliğinde atık sularda bulunan zararlı metal iyonlarının özellikle civanın yüksek toksisitesi, uçuculuğu, metilasyonu ve kalıcı karakteri nedeniyle uzaklaştırılması son yıllarda önemli bir sorun olması nedeniyle yaptıkları çalışmalarında Hg^{+2} iyonları için bir şelatör görevi gören bir reseptör olarak piren-1-karbaldehit ile AMT **(72)**'nin Schiff baz kondenzasyonu ile bir kemosensör olan (PYAMT) **(93)** ü sentezlemişlerdir (Şekil 2.19).



Şekil 2.19. PYAMT **(93)** Schiff baz kemosensör sentezi.

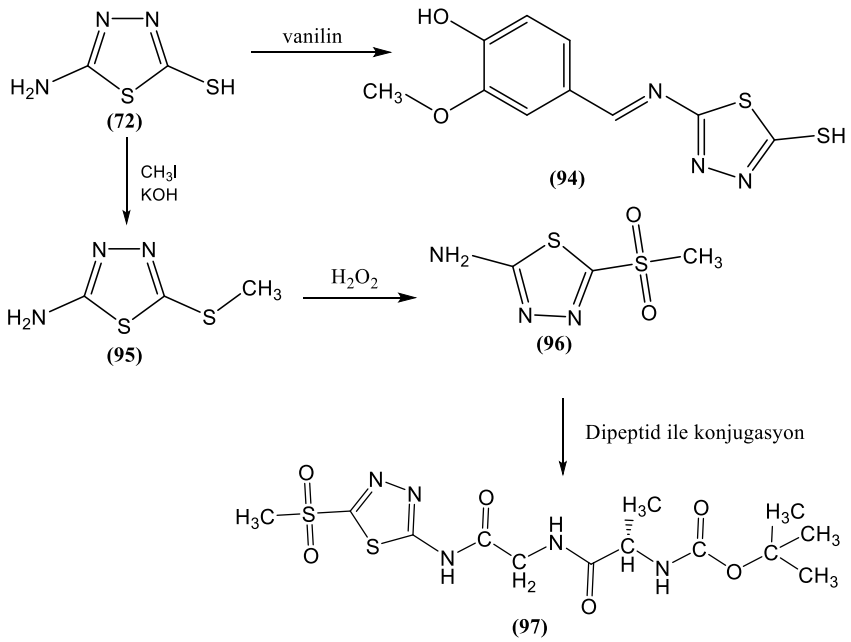
Burada, Hg^{+2} iyonuna karşı yüksek hassasiyet ve seçiciliğe sahip piren bazlı amino merkapto tiyadiazol yapısı floresan 'kapatma' probu olarak işlev gören sensör, yüksek LOD (limit of detection), sponton algılama, etkili anti-parazit özelliği ve geniş pH

aralığı gibi birçok avantaj göstermiştir (Şekil 2.10). Bunlara ek olarak hücre görüntüleme sonuçları probun canlı hücrelerde de uygulanabilirliğini göstermiştir (Rani ve John, 2018).



Şekil 2.20. Hg^{2+} iyonunu seçici olarak tespit eden PYAMT **(93)** kemosensörünün ON-OFF mekanizmasının çalışması.

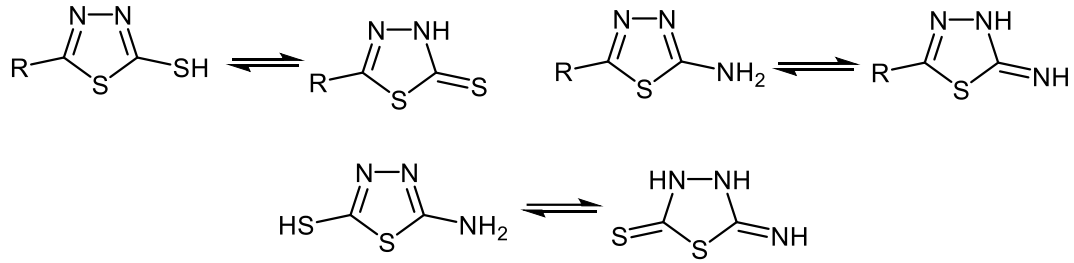
Ameen ve Qasir, AMT **(72)** ile vanilinin kondenzasyonundan Schiff bazı **(94)**'ü ve ayrıca 2-amino-5-metilsülfonil-1,3,4-tiyadiazol bileşiğinin (**96**) dipeptit konjugasyonu ile **(97)** bileşiğini sentezlemişlerdir (Şekil 2.21). Yapıları aydınlatılan bileşiklerin yüksek antifungal ve antimikrobiyal aktiviteye sahip olduklarını ve bileşik **(94)**'ün gram pozitif bakteriler için gentamisine ve mantarlar için ketokonazole (antifungal bir ajan) kıyasla çok daha yüksek etki gösterdiğini saptamışlardır (Ameen & Qasir, 2012).



Şekil 2.21. 1,3,4-Tiyadiazol halkaları içeren **94** ve **97** ligantlarının sentezleri.

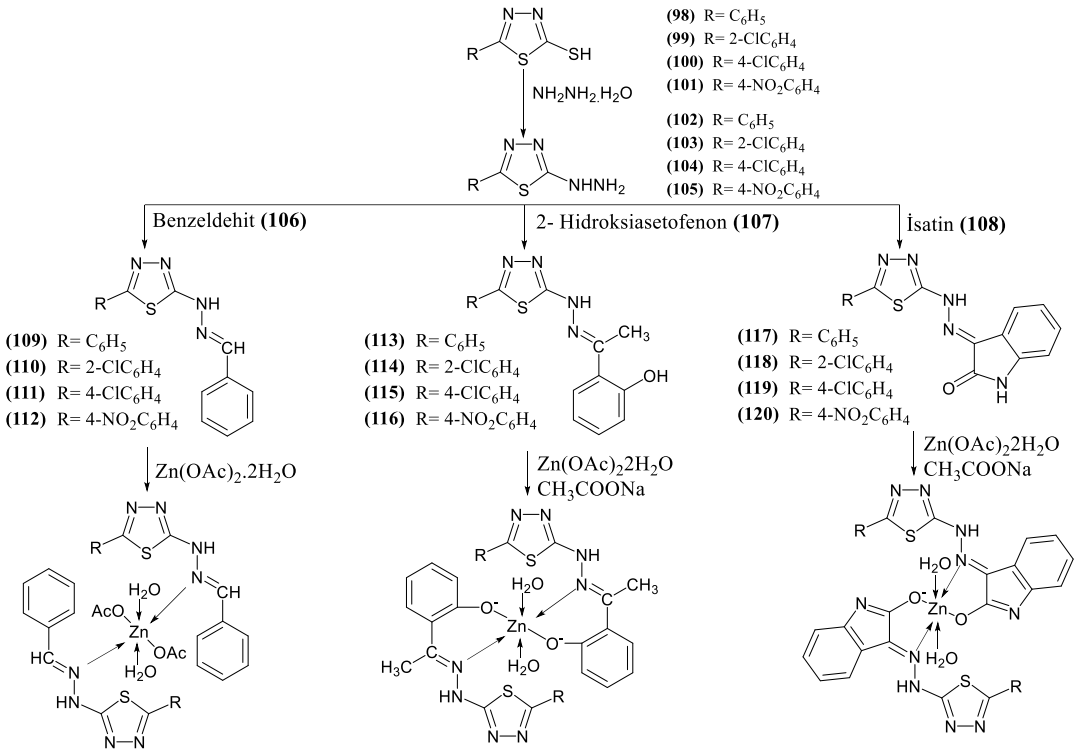
2.2.5. Tiyadiazol Türevlerinde Tautomeri

1,3,4-tiyadiazol **(63)** türevlerinin ve AMT (**72)** nin tautomerisi Şekil 2.22 de gösterilmiştir (Hu vd., 2014).



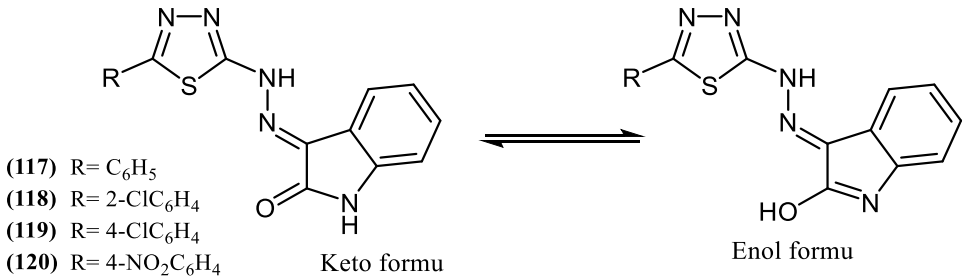
Şekil 2.22. 1,3,4-Tiyadiazol **(63)** türevlerinin ve AMT (**72)** nin tautomerik dengeleri.

Singh ve ekibi, 2-merkapto-5-[substitüye fenil]-1,3,4-tiyadiazol bileşikleri **98-101**'in hidrazinle reaksiyonundan elde ettikleri amin bileşikleri **102-105** ile aldehit bileşiği olarak benzaldehit **(106)**, 2-hidroksiasetofenon **(107)** veya isatin **(108)**'in kondenzasyonundan sentezledikleri 1,3,4-tiyadiazol içeren Schiff bazları **109-120** nin ve onların Zn(II) komplekslerinin (Şekil 2.23) antimikrobiyal ve antibakteriyel aktivite özelliklerini incelemişler ve kompleksleşmenin antimikrobiyal aktiviteyi arttırdığını tespit etmişlerdir (Singh, Pandey & Sengupta, 2013).



Şekil 2.23. Schiff baz ligantları **109-120**'nin ve Zn(II) komplekslerinin sentezi.

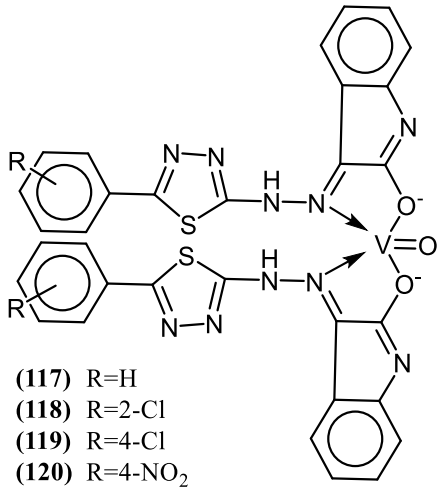
Ayrıca elde edilen bileşiklerin IR spektrumlarını incelediklerinde indolin-2,3-dion içeren Schiff baz bileşiğinde isatinin sekonder aminine uzak olan keton grubu, amin grubu içeren 1,3,4-tiyadiazol türevi ile imin oluştururken, sekonder aminine komşu keton grubu aynen kalarak **keto** formunda bir Schiff baz ligantları meydana gelmiştir. **Keto** formunda bulunan Schiff baz bileşiğinin Zn ile koordinasyonunda ise **enol** formuna dönüştüğü tespit edilmiştir (Şekil 2.24) (Singh vd., 2013).



Şekil 2.24. İmin ligantları **117-120**'nin keto- ve enol- tautomerik formları.

Aynı grup, 5-[sübstitüe fenil]-1,3,4-tiyadiazol halkası içeren amin bileşikleri **102-105**'in herbirinin **108** ile oluşturdukları Schiff bazları **117-120**'nin (Şekil 2.25) oksovanadyum (IV) komplekslerini de sentezlemişler ve aynen Zn ile koordinasyonlarında olduğu gibi bu ligantların **keto** formundan oksovanadyum (IV) ile

koordinasyonlarında **enol** formuna dönüştüklerini tespit etmişlerdir (Şekil 2.24). Antifungal ve antibakteriyal aktivite çalışmaları sonucunda da bir önceki çalışma ile paralel olarak oksovanadyum (IV) komplekslerinin de serbest ligantlardan daha yüksek antimikrobiyal etki gösterdiğini saptamışlardır (Sahani, Yadava, Pandey ve Sengupta, 2014).



(117) R=H
(118) R=2-Cl
(119) R=4-Cl
(120) R=4-NO_2

Şekil 2.25. İmin bileşikleri **117**-**120** nin oksovanadyum (IV) kompleksleri.

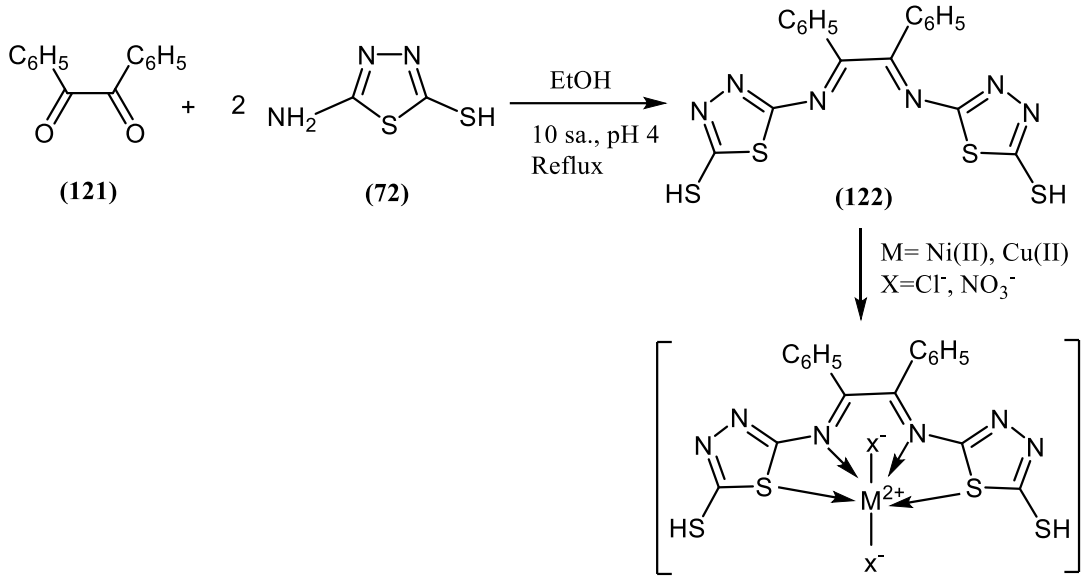
2.2.6. Tiyadiazol Türevlerini İçeren Schiff Baz Reaksiyonları

1,3,4-Tiyadiazol halkası içeren Schiff baz ligantları antimikrobiyal, antitümör, antifungal, antibakteriyel, antiviral, anti-hepatit B viral aktivite göstermeleri nedeniyle son yıllarda oldukça dikkat çekmektedir.

AMT **(72)** ile 1,2-difeniletan-1,2-dion **(121)**'in Schiff baz kondenzasyonundan ligant **122** ve bu ligantın Cu(II) ve Ni(II) komplekslerini sentezlendiği bir çalışmada (Şekil 2.26) [Ni(**122**)Cl_2] kompleksinin oktahedral, [Cu(**122**)Cl_2] ve [Ni(**122**)]$(NO_3)_2$ kompleksinin ise tetrahedral yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Bu bileşiklerin antimikrobiyal aktiviteleri incelendiğinde, komplekslerin ligant **122** den daha yüksek antimikrobiyal aktivite gösterdiği saptanmıştır (Chandra, Gautam, Rajor & Bhatia, 2015).

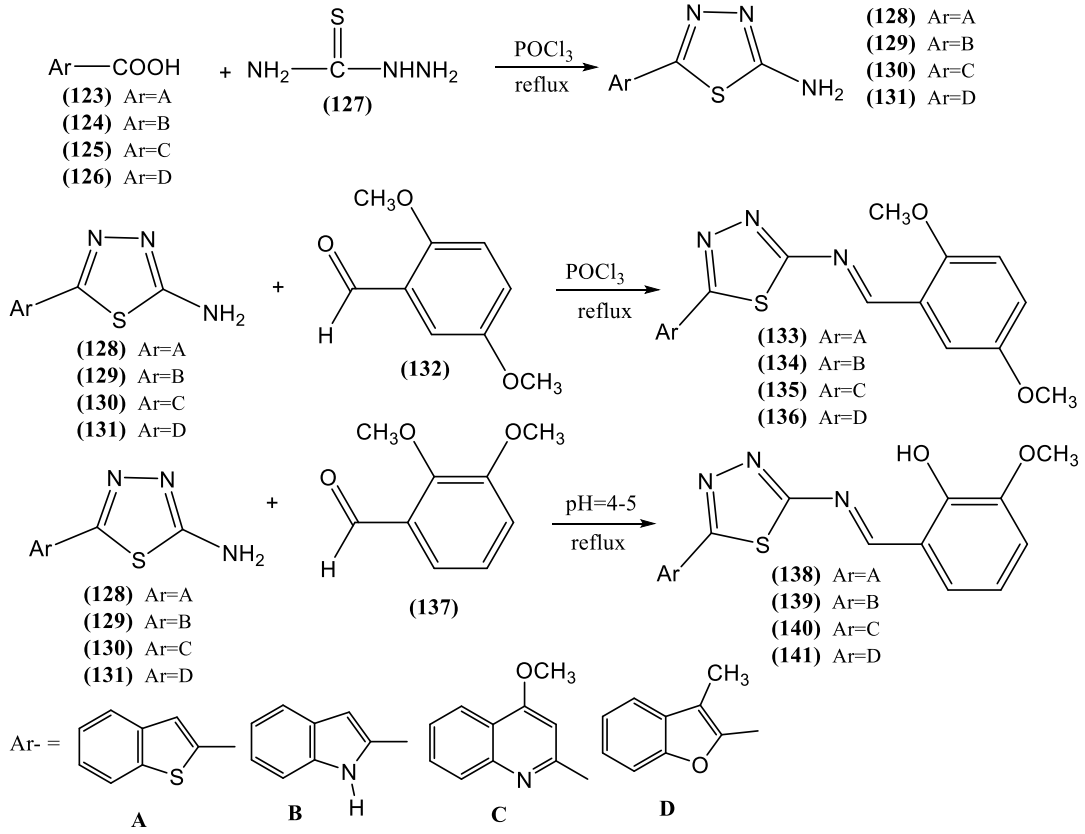
1,3,4-Tiyadiazol **(63)** çekirdeğinin farmakolojideki önemi nedeniyle, 5-sübtitüye-1,3,4-tiyadiazol-2-amin bileşikleri **128**-**131** ile aromatik aldehit türevi **132** ve **137**'nin nin kondenzasyonlarından sırasıyla **133**-**136** ve **138**-**141** Schiff bazı bileşikleri elde

edilmiştir (Şekil 2.27). Bu Schiff bazlarının antibakteriyel aktiviteleri araştırılmış ve bazı bakterilere karşı oldukça yüksek aktivite gösterdikleri saptanmıştır (Gür vd., 2020).



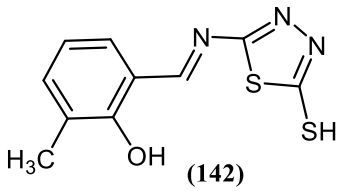
(121) (72) (122)

Şekil 2.26. Schiff baz ligantı **122** ve bazı metal iyon komplekslerinin sentezi.

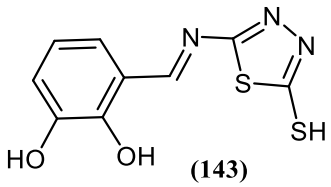


Şekil 2.27. 5-Sübstitüe-1,3,4-tiyadiazol-2-amin bileşikleri **128-131**'in her biri ile aromatik aldehit **132** ve **137**'nin Schiff baz reaksiyonları.

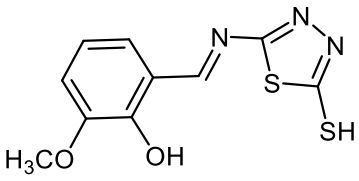
AMT **(72**) ile salisilaldehit türevlerinin Schiff baz kondenzasyonuyla sentezlenen imin bileşikleri **142-146**'nın yapıları elementel analiz, IR, ^{1}H NMR, kütle spektroskopisi ile aydınlatılmış ve bu bileşiklerin antifungal, antibakteriyel, diüretik, herbisit gibi biyolojik aktivitelere sahip oldukları tespit edilmiştir. Ayrıca sentezlenen maddelerden bazılarının da boyar madde sentezinde kullanılabileceği anlaşılmıştır (Hacıoğlu, 2011, s.28, 32, 36, 39, 43).



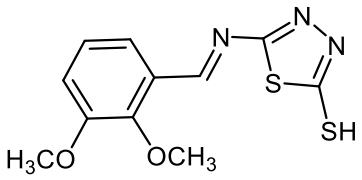
(142)



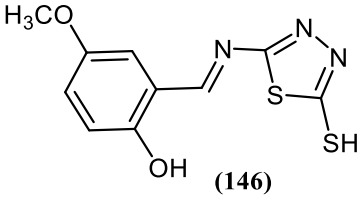
(143)



(144)



(145)

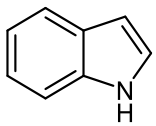


(146)

2.3. İndoller ve Türevleri

İndoller **(147)** benzen halkasına pirol yapısının bağlanmasıyla oluşan bileşiklerdir. İndolün erime noktası 52-54^{o}C'dir. Çoğu aminin aksine indoller bazik değildir. İndolü protonlamak için hidroklorik asit gibi güçlü asitler gerekir. pK_a=63.6'dır (Gribble, 2003).

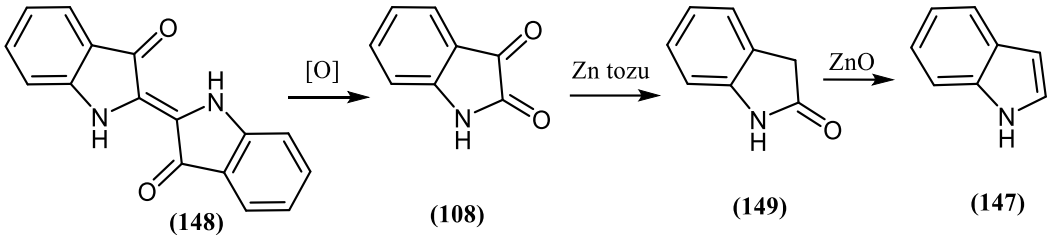
Baeyer tarafından 1866 yılında oksindolün indirgenmesiyle sentezlenen indol doğal ve sentetik bileşik olan birçok yapıda bulunmaktadır.



(147)

İndol

İndigo boyasının keşfiyle indol kimyası başlamış olup, indol ismi indigo boyasının oleum ile birleşiminden meydana gelmektedir ve indol eldesi Şekil 2.28 de gösterilmiştir.

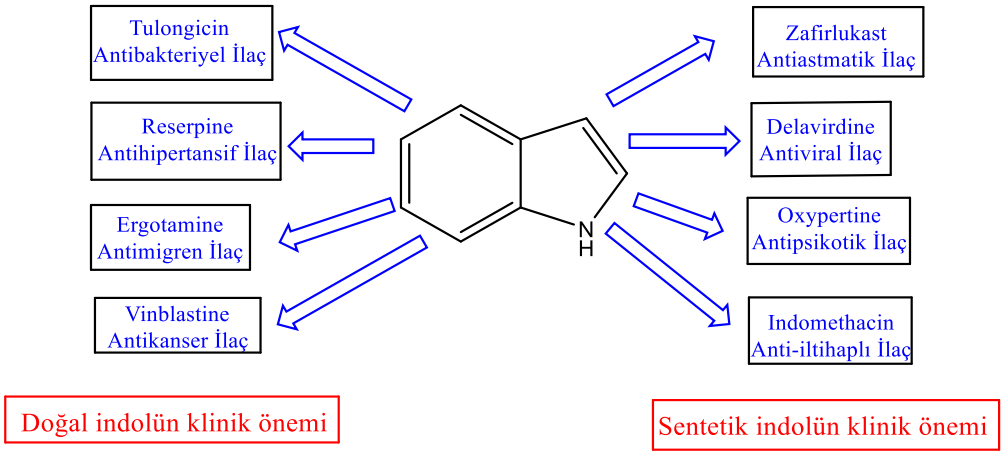


Şekil 2.28. İndigo boyası **148**'den isatin **(108)**, oksindol **(149)** ve indol **(147)** oluşumu.

İndol oluşumunda kullanılan en yaygın yöntem Fischer sentezidir. Bu reaksiyon, aldehitlerin veya ketonların aril hidrazonlarını yeniden düzenleme yoluyla orta sübstitüsyonunu içeren bir işlemle indollere dönüştürür (Sundberg, 1996, s.54).

İndigo dünyada en çok üretilen ve bilinen en eski boyalardan biridir. Çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Başlangıçta çeşitli bitkilerden elde edilmekle birlikte deniz yumuşakçalarından da elde edilmekteydi. Ancak 1 gram indigo boya üretmek için 9000'e yakın deniz yumuşakçasına ihtiyaç vardır. Bu nedenle günümüzde indigo boya üretimi için kimyasal sentez yöntemleri kullanılmaktadır. Ancak indigo boya üretiminde kullanılan inorganik katalizörler, toksik kimyasallar ve petrokimya türevleri kullanıldığından çeşitli sağlık ve çevre sorunlarına yol açmaktadır. Bunun sonucunda araştırmacılar çevresel sorunları göz önünde bulundurarak yeni yöntemler geliştirmişlerdir. Bu yeni yöntemler arasında enzimatik sentez oldukça iyi bir alternatif olarak görülmektedir (Mendoza-Avila, Chauahan & Vazquez-Duhalt, 2020)

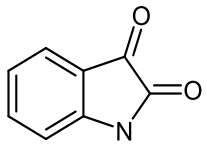
İndoller farmokolojik açıdan çok önemli yapılardır. İndolün farmokolojik önemi Şekil 2.29 da gösterilmiştir (Kumari & Singh, 2019).



Şekil 2.29. İndol çekirdeğinin farmakolojik önemi.

İndollerin biyolojik sistemlerde yaygın olarak kullanılması ve tıp alanında geniş bir dağılım göstermesi indollere olan ilgiyi arttırmıştır ve kimyagerleri bu alandaki çalışmalara teşvik etmiştir (Gribble, 2010, s.4).

2.3.1. İsatin ve Türevleri

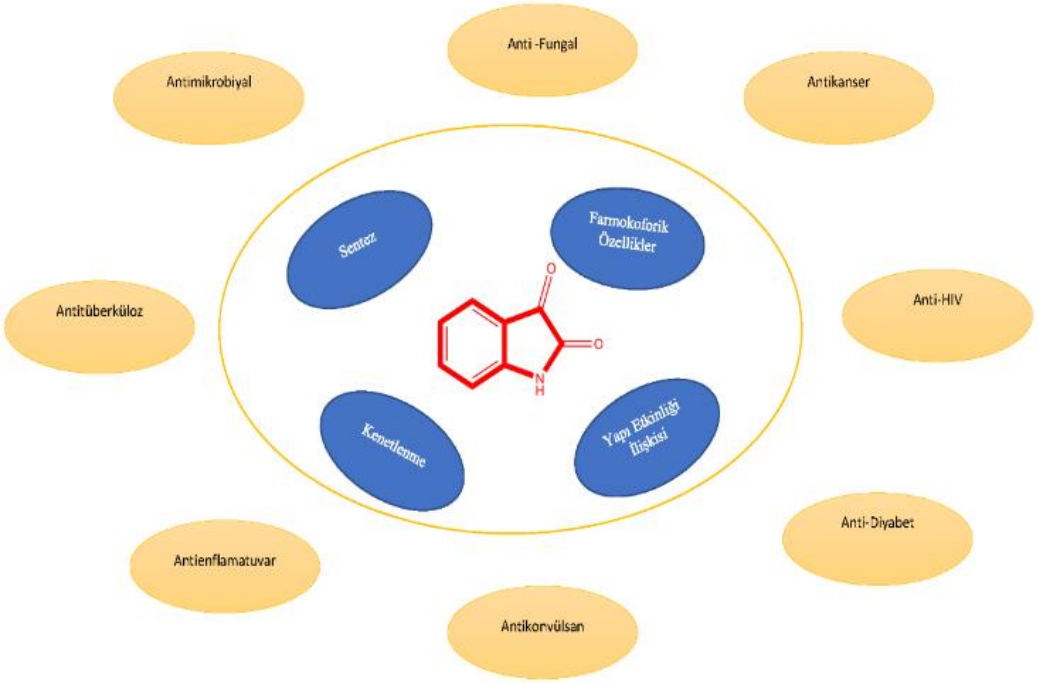


(108)
İsatin

Bir indol türevi olan isatin, ilk olarak 19. yüzyılda kromik asit ve nitrik asitin indigo oksidasyon ürünü olarak sentezlenmiştir. Su, alkol ve asetik asitte kırmızı iğne şeklinde kristallenen isatin, sıcak su, alkol, asetik asit, benzen, hidroklorik asit ve konsantre sülfirik asit içinde çözünür. Sodyum veya potasyum tuzunu oluşturan potasyum hidroksit çözeltisinde çözünür. Eterde az çözünür. Çözeltinin ısıtılması tuz oluşumu ile halkanın açılmasına neden olur. Çözelti asitlendirildiğinde halka kapanması meydana gelir ve isatin çöker (Sumpter, 1944).

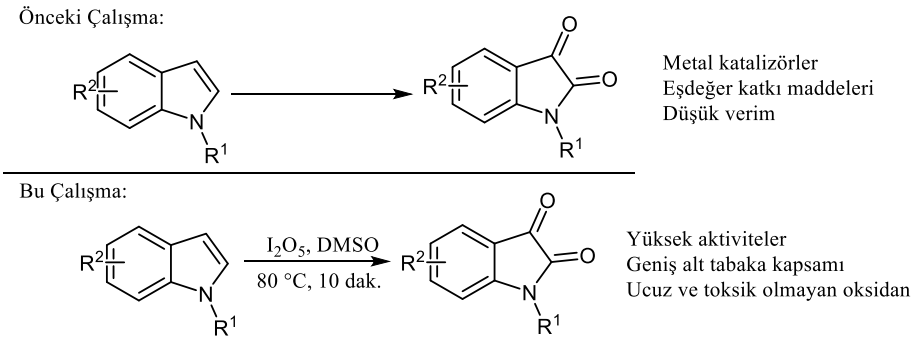
İsatin, amino asit prolin için bir renk reaktifidir. Bu özelliğinden dolayı polenlerde ve diğer amino asitlerin tayini için kullanılmaktadır (Jarrahpour, Khalili, Clercq, Salmi & Brunel, 2007). Ayrıca HIV-I proteinazın kolorimetrik tayininde, suç araştırmalarında ve kemiklerin yaş tayini için de kullanılmaktadır (Atta, Farahat, Ghobashy & Marei, 2011).

Birkaç tane reaksiyon merkezine sahip olması isatinin Schiff bazlarına kolaylıkla katılabilmesini sağlamaktatır (Pakravan, Kashanian, Khodaei & Harding, 2013). İsatinin Schiff bazları, antibakteriyel, antifungal, anti-HIV, antimikrobiyal, antiflamatuar etkiye sahip yapılar olup, son yıllarda araştırmacıların dikkatini çekmektedir (Chemchem vd., 2020). İnsanlarda tanımlanan endojen bir bileşik olan isatin, anksiyojenik, yatıştırıcı, antikonvülsan aktivitelere de sahiptir (Pandeya, Smithai, Jyoti & Sridhar, 2005). İsatin içeren hetero halkalı bileşiklerin kullanıldığı biyolojik aktiviteler Şekil 2.30 da şematik olarak gösterilmiştir (Nath, Pathania, Grover & Akhtar, 2020).



Şekil 2.30. İsatin içeren hetero halkalı bileşiklerin kullanıldığı biyolojik aktiviteler.

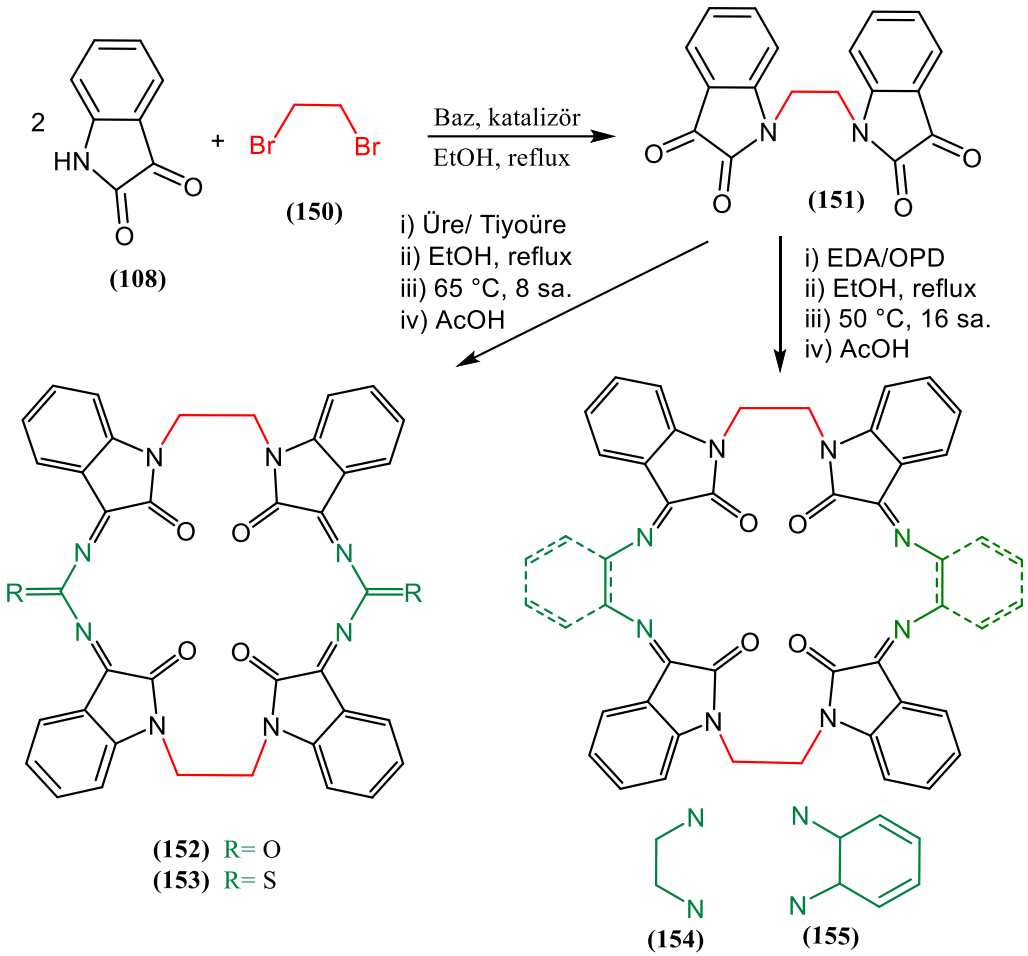
İsatinlerin sentezi için çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Ancak bu yöntemlerde bazı eksiklerle karşılaşılmış ve bazı yeni yöntemler bulunmuştur. Bu yeni yöntemlerde isatinlerin sentezinde iyot bileşiklerine yer verilmiş, bu sayede Şekil 2.31 de gösterildiği gibi indollerden isatin eldesinde çevreye zarar vermeyen ve kolayca elde edilebilen yöntemler kullanılmaya başlanmıştır (Wang & Jiang, 2017).



Şekil 2.31. İndollerden isatinlerin hazırlanması.

İsatinin, 1,2-dibromoetan **(150)** ile reaksiyonundan elde edilen **151** ile çeşitli amin bileşiklerinin (üre, tiyoüre, etilendiamin, ortofenilendiamin) Schiff baz reaksiyonlarından antioksidan ve antibakteriyel aktivite gösteren **152-155** makrohalkaların sentezlendiği (Şekil 2.32) bir çalışmada, bu makrohalkaların antibakteriyel etkileri mevcut ilaç penisilin ile karşılaştırılmış ve penisiline göre daha yüksek etki gösterdikleri anlaşılmıştır. Ayrıca

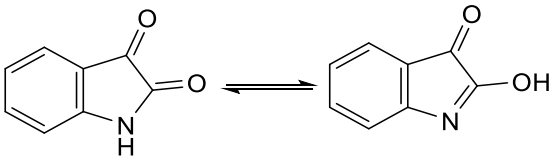
bileşiklerin DNA'ya bağlanma yeteneklerinin en yüksekten en düşüğe olan sıralamasını ortofenilen diamin bileşiği **155** > etilendiamin bileşiği **154** > tiyoüre bileşiği **153** > üre bileşiği **152** olarak tespit edilmiştir. Başlangıç maddesinin ise DNA ya bağlanma kapasitesinin en düşük olduğu belirlenmiştir (Dileepan vd., 2018).



Şekil 2.32. İsatin içeren **152-155** makrohalka Schiff bazlarının sentezi.

2.3.2. İndol Türevlerinde Tautomeri

İndol türevi olan isatin (**108**)'in, tautomerik formları ilk kez 1882 yılında önerilmiştir (Şekil 2.33) (Cerchiaro & Ferreira, 2006).

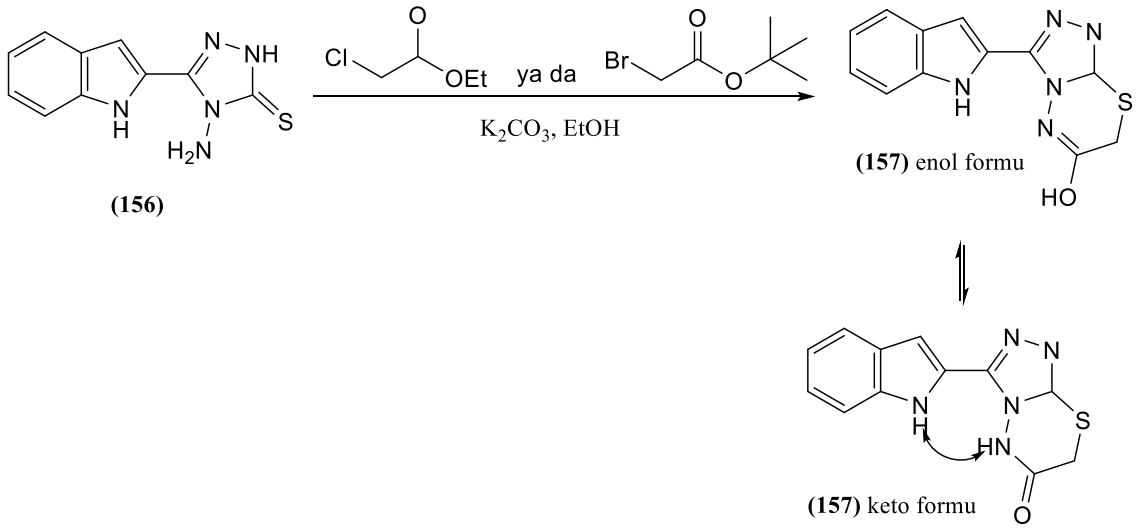


(108) keto formu
2,3-dioksoindolin

(108) enol formu
2-hidroksi-indolin-3-on

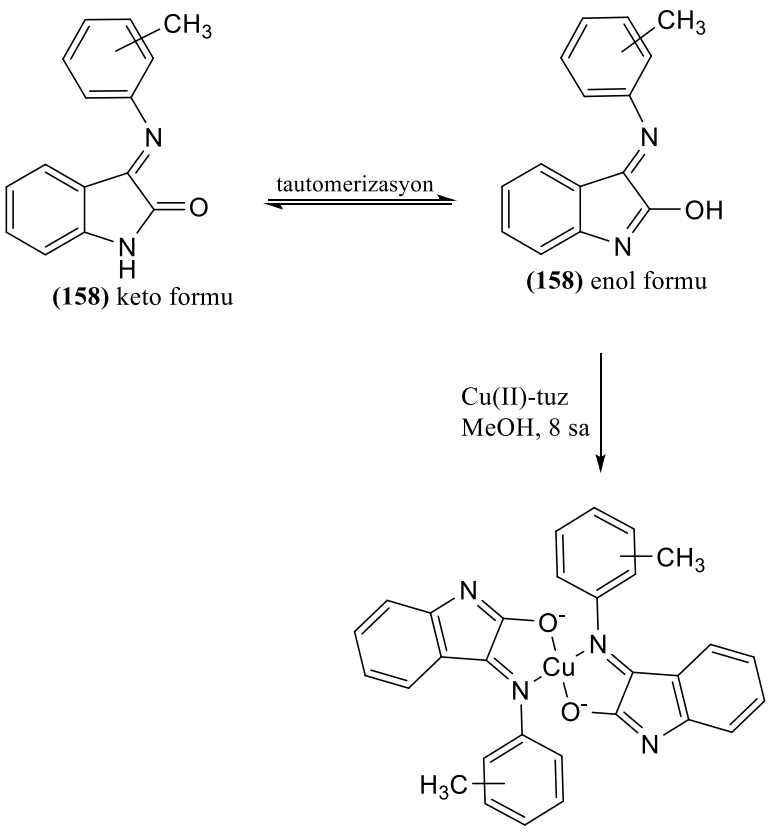
Şekil 2.33. İsatinin tautomer formları.

156'nın EtOH ve K_2CO_3 varlığında etilkloroasetat veya *ter*-butilbromoasetat ile reaksiyonundan indol türevi **157 s**entezlenmiş ve bu bileşiğin enol formunda olduğu ^{1}H NMR spektrumu ile tespit edilmiştir. Bu molekülün sentezi ve önerilen iki tautomerinin yapısı Şekil 2.34 te gösterilmiştir (Boraei, Haukka, Soliman & Barakat, 2020).



Şekil 2.34. İndol türevi içeren bileşik **157** nin keto-enol tautomerleri.

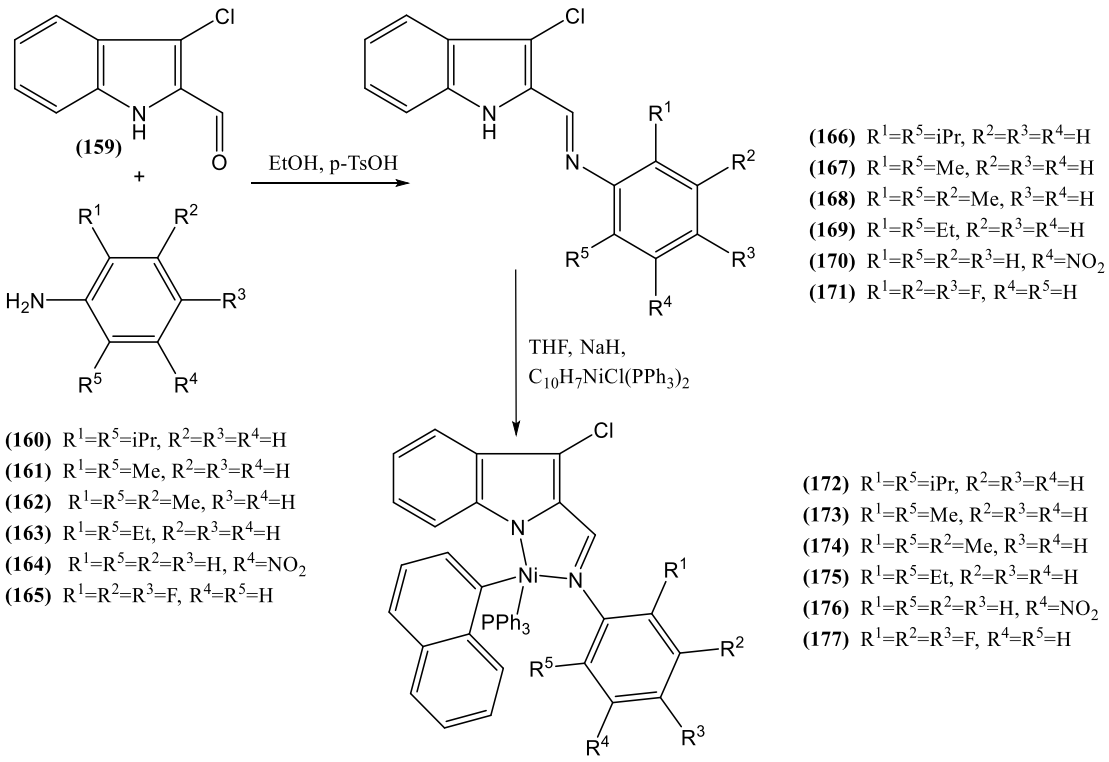
İndol türevlerinde tautomeri ile ilgili yapılan bir çalışmada, **108** ve *o/p*-toluidinin (2/4-aminotoluen) kondenzasyonu ile elde edilen Schiff baz ligantı **158** ve Cu(II) kompleksi sentezlenmiştir. Ligantın ^{1}H NMR spektrumunda her iki tautomere ait pikler görülmüş ve her iki tautomerin değişen oranlarda aynı anda varlığı saptanmıştır. Ancak Cu(II) kompleksinin sadece enol formunda olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.35) (Enamullah, Zaman, Bindu, Islam & Islam, 2020).



Şekil 2.35. İndol türevi imin bileşiği **158**'in keto-enol formu ve enol formunda Cu(II) kompleksinin sentezi.

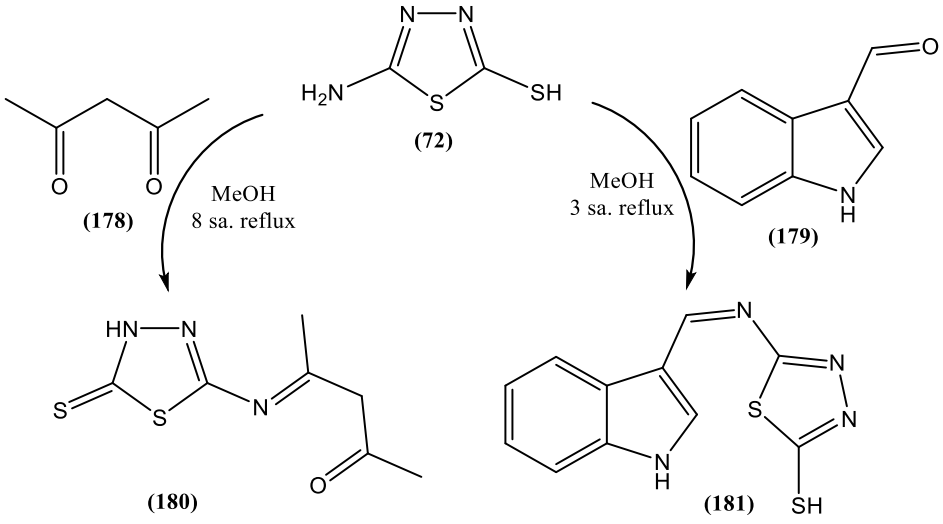
2.3.3. İndol Türevlerini İçeren Schiff Baz Reaksiyonları

Hem endüstriyel uygulama kolaylığı hem de çevreye duyarlılığı açısından indol türevi içeren Schiff baz ligantları **172-177** ve bu ligantların Ni(II) kompleksleri sentezlenmiş (Şekil 2.36) ve komplekslerin kare düzlem yapılarda oldukları X-ray analizi ile belirlenmiştir (Li, Gao, Zhang & Sun, 2003).



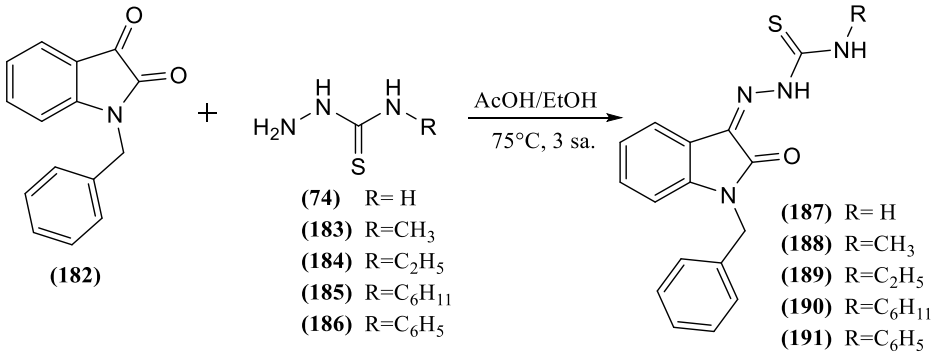
Şekil 2.36. İndol türevi Schiff baz ligantları **172-177** ve Ni(II) komplekslerinin sentezi.

AMT **(72)**'nin, pentan-2,4-dion **(178)** ve indol-3-karboksaldehit **(179)** ile kondenzasyon reaksiyonlarından sırasıyla **180** ve **181** Schiff baz bileşikleri sentezlenmiş (Şekil 2.37), sentezlenen bileşiklerin Cu^{+2} iyonuna karşı iyi afinite gösterdiği ve özellikle **181** Schiff bazının Cu^{+2} iyonu için seçici kemosensör olarak kullanılabileceği gösterilmiştir (Bandi, Singh ve Upadhyay, 2014).



Şekil 2.37. AMT türevi imin bileşikleri **180** ve **181**'in sentezi

İsatin türevi **182**'nin hidrazinkarbotiyoamid türevleri **74, 183-186** ile reaksiyonundan Schiff baz bileşikleri **187-191** sentezlenmiş (Şekil 2.38) ve çok iyi antioksidan ve antihemolitik aktivite gösterdikleri tespit edilmiştir (Haribabu vd., 2016).



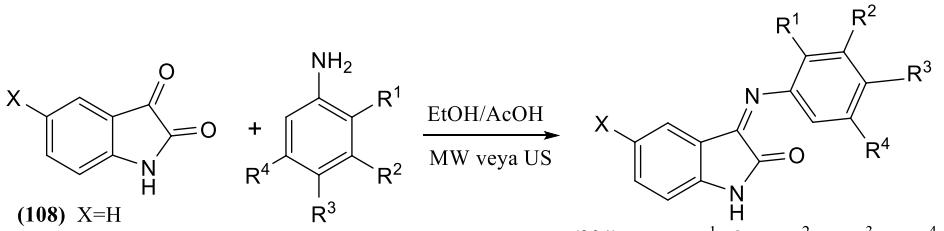
(182)

(74) R= H
(183) R=CH_3
(184) R=C_2H_5
(185) R=C_6H_{11}
(186) R=C_6H_5

(187) R= H
(188) R=CH_3
(189) R=C_2H_5
(190) R=C_6H_{11}
(191) R=C_6H_5

Şekil 2.38. İsatin türevi Schiff baz bileşikleri **187-191**'in sentezi.

Chemchem ve ekibi, son yıllarda yapılan yeşil kimya çalışmaları arasında, zaman ve verim açısından başarılı olmaları nedeniyle ultrason (US) ve mikrodalga (MW) yöntemleri oldukça ilgi çekmesiyle isatin türevi bir dizi Schiff baz bileşiği **201-212**'yi ultrasonik banyo ve mikrodalga ile oldukça yüksek verim ve çok düşük maliyetle sentezlemişlerdir (Şekil 2.39). Sentezledikleri bileşiklerin yapılarını aydınlatıp, antibakteriyel aktivite çalışmaları sonucunda oldukça yüksek aktivite gösterdiklerini tespit etmişlerdir (Chemchem vd., 2020).



(108) X=H
(192) X=Br

(193) R^1=OMe, R^2=H, R^3=H, R^4=COOH
(194) R^1=H, R^2=OMe, R^3=H, R^4=COOH
(195) R^1=H, R^2=H, R^3=H, R^4=COOH
(196) R^1=Me, R^2=H, R^3=H, R^4=COOH
(197) R^1=Me, R^2=H, R^3=H, R^4=Br
(198) R^1=H, R^2=OMe, R^3=Br, R^4=H
(199) R^1=Me, R^2=H, R^3=OMe, R^4=H
(200) R^1=Cl, R^2=H, R^3=H, R^4=COOH

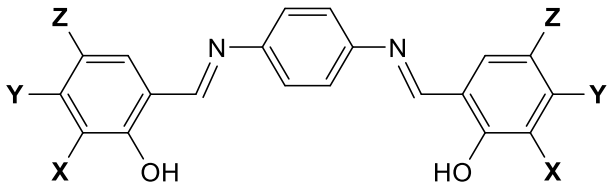
(201) X=H; R^1=OMe, R^2=H, R^3=H, R^4=COOH
(202) X=H; R^1=H, R^2=OMe, R^3=H, R^4=COOH
(203) X=H; R^1=H, R^2=H, R^3=H, R^4=COOH
(204) X=H; R^1=Me, R^2=H, R^3=H, R^4=COOH
(205) X=H; R^1=Me, R^2=H, R^3=H, R^4=Br
(206) X=H; R^1=H, R^2=OMe, R^3=Br, R^4=H
(207) X=H; R^1=Me, R^2=H, R^3=OMe, R^4=H
(208) X=Br; R^1=OMe, R^2=H, R^3=H, R^4=COOH
(209) X=Br; R^1=H, R^2=OMe, R^3=H, R^4=COOH
(210) X=Br; R^1=Cl, R^2=H, R^3=H, R^4=COOH
(211) X=Br; R^1=Me, R^2=H, R^3=H, R^4=COOH
(212) X=Br; R^1=Me, R^2=H, R^3=H, R^4=Br

Şekil 2.39. İndol türevi Schiff bazları **201-212'**nin mikrodalga veya ultrasonik banyo ortamında reaksiyonları.

2.4. Salisilaldehit ve Naftaldehit Türevleri

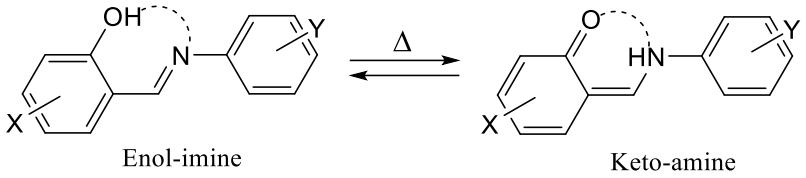
Salisilik ve naftalik grup içeren Schiff bazları, son yıllarda endüstriyel ve tıbbi, birçok uygulamaları nedeniyle oldukça ilgi gören termokromik malzemelerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun sebebi de Schiff bazlarının sentez kolaylığı, farklı birçok yapıda bulunması, renklenme sıcaklıklarının geniş olması ve daha birçok alandaki mükemmel performansıdır. Termokromik malzemeler binalarda bina kaplaması olarak yazın serin kışın sıcak etki göstermek için ve binanın enerji tüketimini azaltmak için kullanılmaktadır. Aynı zamanda askeri malzemelerde renk değişimi için kullanılırlar (Shi vd., 2019).

Bu amaçla yapılan bir çalışmada, metoksi- veya nitro-sübstitüye salisilaldehit ile *p*-fenilendiaminin kondenzasyonundan Schiff baz bileşikleri **213-126** sentezlenmiş ve yapıları IR, UV, ^{1}H NMR, TG-DSC ve SEM teknikleri ile aydınlatılmıştır. Oda sıcaklığında molekül yapılarının farklı olduğu tespit edilen bu Schiff bazları farklı renklerde olup, ısı ile renk değiştirme süreçleri gözlemlendiğinde ısıtıldıktan sonra **213**'ün rengi açık turuncudan kırmızıya, **214**'ün turuncudan koyu turuncuya, **215**'in limon sarısından turuncuya, **216**'nın koyu sarıdan açık turuncuya döndüğü saptanmıştır (Shi vd., 2019).



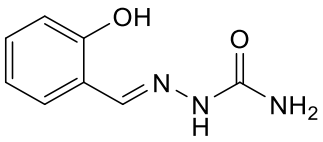
(213) X=H, Y=H, Z=H;
(214) X=OCH_3, Y=H, Z=H;
(215) X=H, Y=OCH_3, Z=H;
(216) X=H, Y=H, Z=NO_2.

Oda sıcaklığında yapısal farkların keto-enol tautomerisinden kaynaklandığı (Şekil 2.40), soğutulduğunda keto formu enol formuna dönüşerek rengin tersine çevrildiği bu sürecin tersinir termokromizm olduğu belirlenmiştir. Bu tür malzemelerde kullanılabilirliği açısından değerlendirildiklerinde Schiff bazı **213**'ün en iyi performansa, en iyi kararlılığa ve en kısa tepki süresine sahip olduğu tespit edilmiştir (Shi vd., 2019).



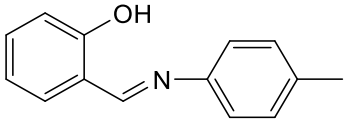
Şekil 2.40. Schiff bazları **213-216**'nın keto-enol tautomerizmi ve tersinir termokromizm.

Salisilaldimin Schiff bazlarının korozyon inhibitörleri olarak ta kullanılabilirliği ile ilgili birçok çalışma yapılmış ve inorganik maddelerden (kromatlar, dikromatlar, fosfatlar, nitritler, nitratlar vb) daha az toksik, daha etkili ve çevre açısından daha duyarlı oldukları anlaşılmıştır. Bu amaçla yapılan bir çalışmada, salisilaldehit ile K_2CO_3 varlığında semikarbazid bileşiğinin reaksiyonundan SEMISCAD (2-(2-hidroksibenziliden)hidrazinkarboksamid) **(217)**, *p*-toluidin bileşiğiyle reaksiyonundan *p*-TOLUSCAD (2-((*p*-tolilimino)metil)fenol) **(218)** bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen her iki bileşiğinde 1M HCl çözeltisinde korozyonu önemli ölçüde önleyici özellik gösterdiği saptanmıştır (Olasunkanmi vd., 2020).



(217)

SEMISCAD

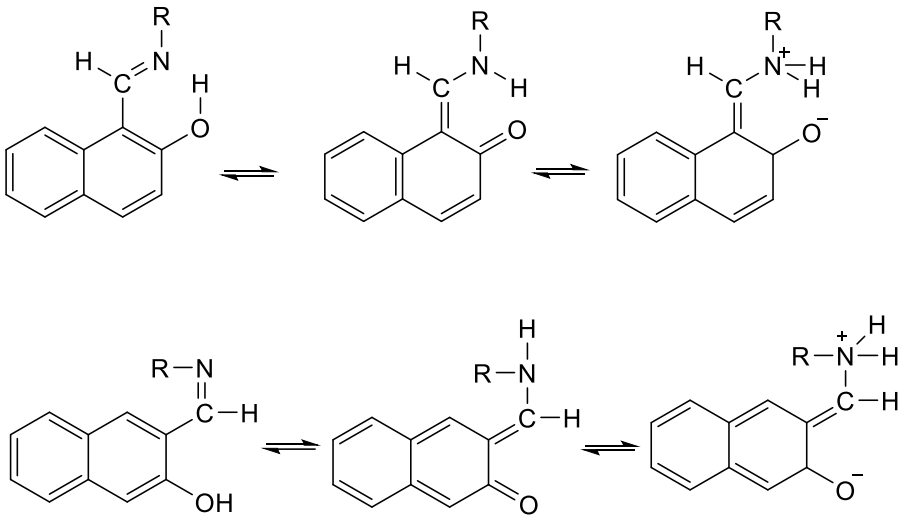


(218)

p-TOLUSCAD

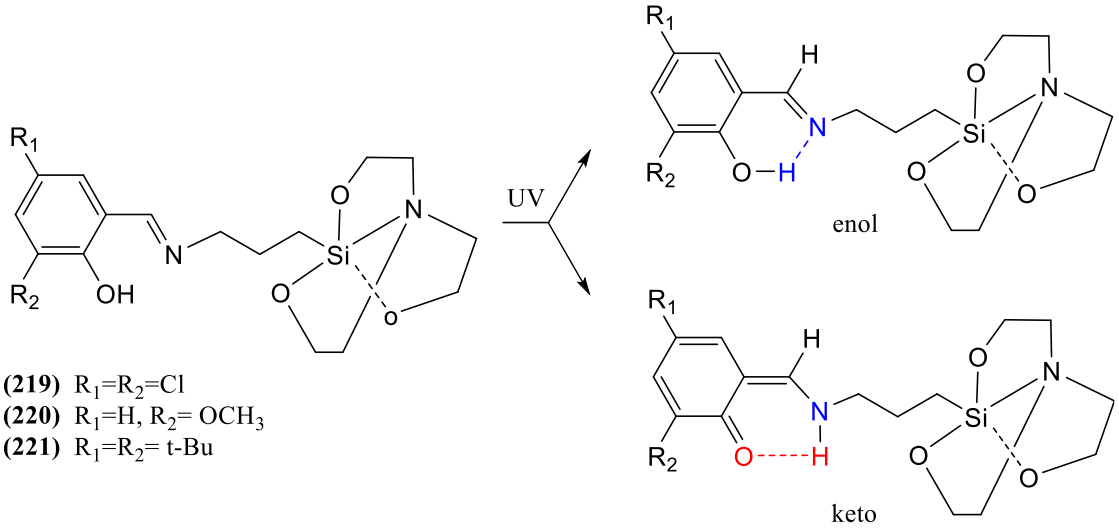
2.4.1. Salisilaldehit ve Naftaldehit Türevlerinde Tautomeri

Keto-enol tautomerisinde H bağı önemli bir yer tutmaktadır. Bu yüzden aromatik *o*-hidroksi aldehit türevlerinin oluşturduğu Schiff bazları oldukça kararlı bir yapılara sahiptir (Şekil 2.41). 2-Hidroksi-1-naftaldehitlerden elde edilen Schiff bazlarında polar çözücülerde keto formunun, apolar çözücülerde enol formunun baskın olduğu belirlenmiştir.



Şekil 2.41. Naftalin türevli Schiff bazlarında tautomeri dengeleri.

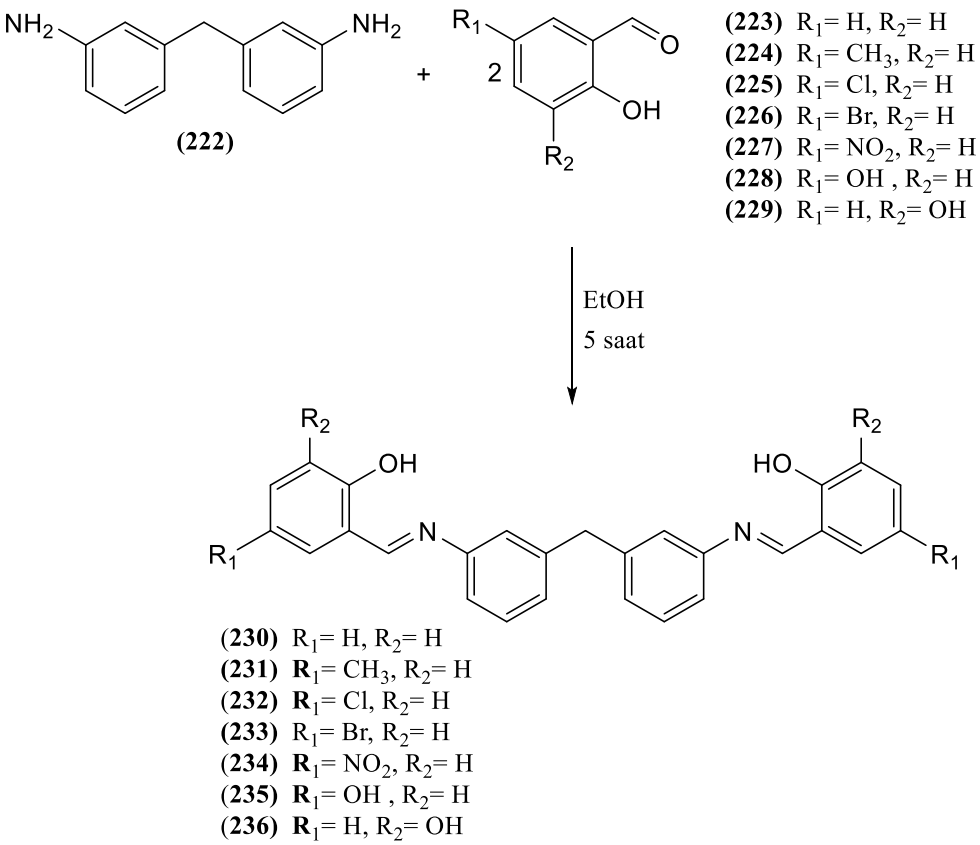
Salisilaldehitin 3,5-diklor, 3-metoksi ve 3,5-ditersiyer-butil türevleri ile hazırlanan Schiff baz propilsilatronları **219-221** (Şekil 2.42) yapıları FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve UV-Vis spektral yöntemleri ve single kristal X-ray difraksiyonu ile aydınlatmış ve tüm yapıların silisyumun penta koordineli trigonal bipramidal geometriye sahip olduğu belirlenmiştir. Bileşiklerin sübstitüsyon etkisinin, termal, biyosidal, su buharı absorpsiyon özellikleri incelendiğinde aromatik halkada klor, metoksi ve tersiyer butil grupları olduğunda keto-enol tautomer türlerinin çözeltide çözücü polaritesine bağlı olarak kararlılıklarının arttığı saptanmıştır. Biyolojik etki çalışmalarında ise sadece aromatik halkada metoksi sübstitüenti bulunan bileşiğin aktivite gösterdiği tespit edilmiştir (Bargan vd., 2020).



(219) R_1=R_2=Cl
(220) R_1=H, R_2= OCH_3
(221) R_1=R_2= t-Bu

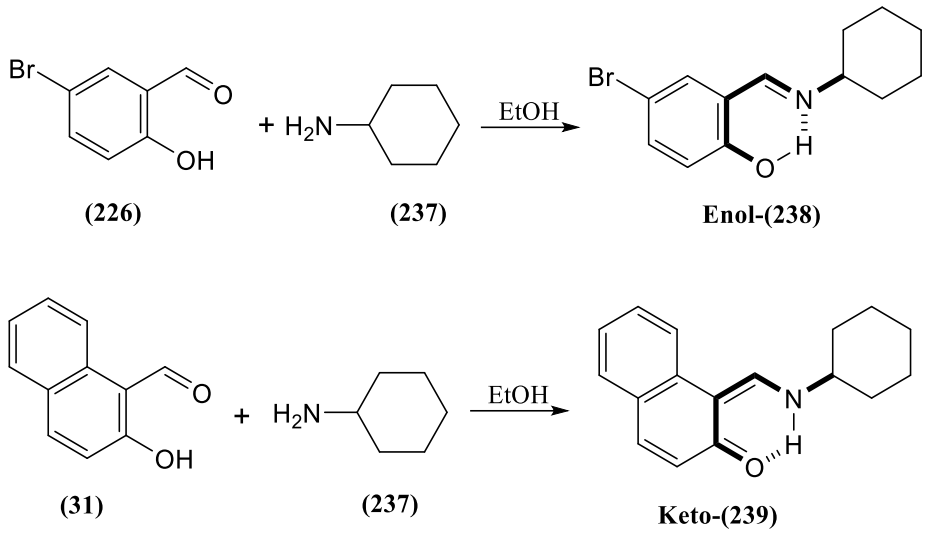
Şekil 2.42. Schiff baz **219-221** yapıları ve keto-enol tautomerileri.

Keto-enol tautomerisinin gözlemlendiği, salisilaldehit türevleri **223-229** ile 3,3-metilendianilin **(222)** kondenzasyonundan elde edilen **230-236** Schiff baz ligantlarının sentezi Şekil 2.43. de verilmiştir (Gonzalez-Hermandez, Leon-Martinez & Barba, 2019).



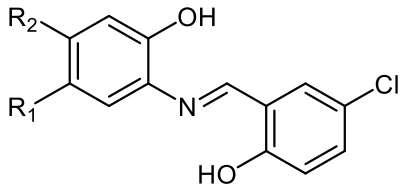
Şekil 2.43. Schiff baz ligantları **230-236**'nın sentezi

Salisilaldehit ve naftaldehit türevlerinden oluşan Schiff bazlarının keto-enol formları ile ilgili yapılan bir başka çalışmada sikloheksilaminin **(237)**, 5-bromosalisilaldehit **(226)** veya 2-hidroksi-1-naftaldehit **(31)** ile reaksiyonundan elde edilen (Şekil 2.44) ve boyar madde olarak etki gösteren Schiff bazları **238** ve **239**'un farklı tautomerik yapılara sahip oldukları belirlenmiştir. Salisilaldehit türevi **226** ile elde edilen Schiff baz **238** enol formunda iken, 2-hidroksinaftaldehit **(31)** ile elde edilen Schiff baz **239**'un keto formunda olduğu UV-vis spektrumu ile tespit edilmiştir (Safin vd., 2021).

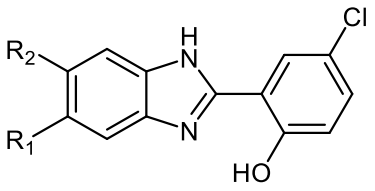


Şekil 2.44. Salisilaldehit ve naftaldehit türevli **238** ve **239** Schiff bazlarının keto-enol formları.

Klor sübstitüye salisilaldehitin bazı fenil amin türevleri ile kondenzasyonundan imin bileşikleri **240-244** sentezlenmiş, sentezlenen Schiff bazlarından **240** ve **241** için belli oranlarda tautomer yapılar tespit edilmiştir (Şekil 2.45).

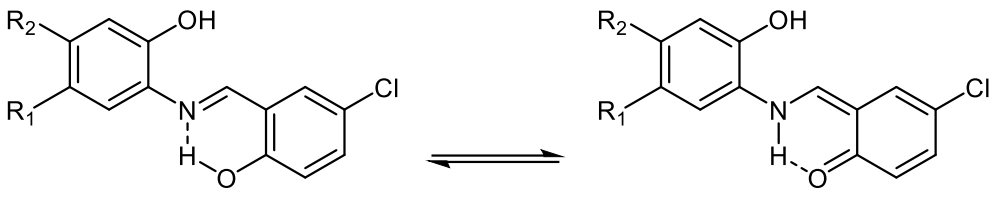


(240) R_1=CH_3, R_2=H
(241) R_1=Cl, R_2=NO_2



(242) R_1=CH_3, R_2=H
(243) R_1=CH_3, R_2=CH_3
(244) R_1=Cl, R_2=NO_2

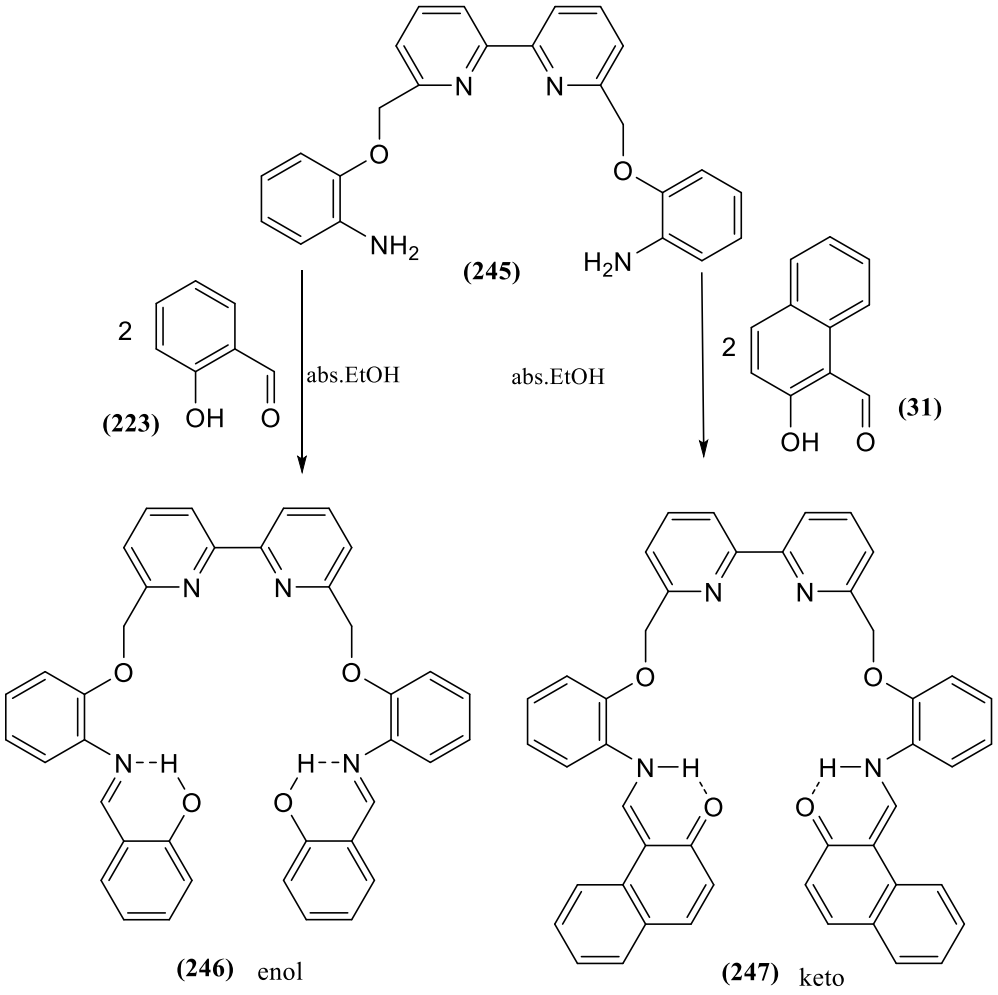
Ayrıca bu bileşiklerin $CoCl_2$, $PdCl_2$, $CuCl_2$, $ZnCl_2$ ile metal kompleksleri elde edilmiş ve sentezlenen bileşiklerin antimikrobiyal aktiviteleri altı bakteri (Staphylococcus aureus, Staphylococcus epidermidis, Escherichia coli, Klebsiella pneumoniae, Pseudomonas aeruginasa ve Proteus mirobilis) ve üç mantara (Candida albicans, Candida paropsilosis ve Candida tropikalis) karşı test edilmiş, tüm bileşikler antifungal ve antimikrobiyal aktivite gösterirken metal komplekslerin ligantlardan daha fazla antimikrobiyal etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Özellikle Co(II) kompleksleri diğer metal komplekslere göre daha geniş bir aralıkta antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu saptanmıştır (Alterhoni, Tavman, Hacioglu, Şahin & Tan, 2021).



(240) $R_1=CH_3$, $R_2=H$
(241) $R_1=Cl$, $R_2=NO_2$

Şekil 2.45. İmin bileşikleri **240 ve 241**'in tautomerik yapıları

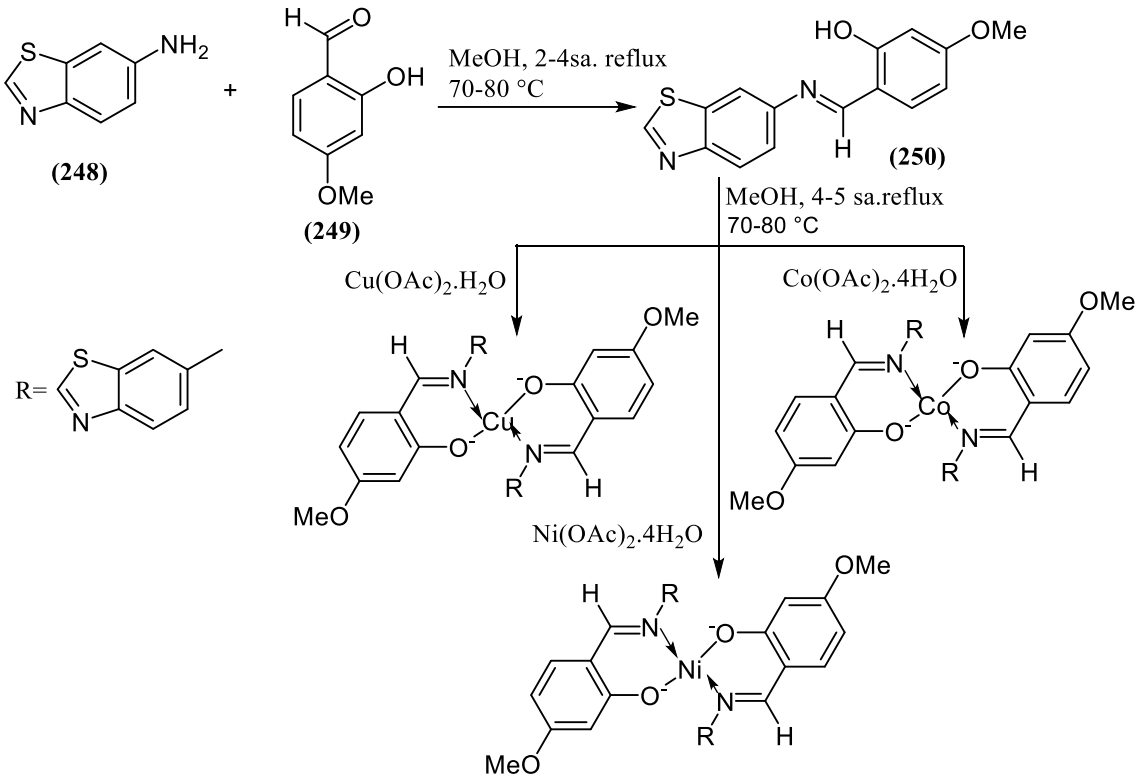
Bipridin türevi bir diamino bileşiği **245**'in salisilaldehit **(223)** veya 2-hidroksinaftaldehit **(31)** ile reaksiyonlarından elde edilen **246** ve **247** Schiff bazlarının (Şekil 2.46) yapıları aydınlatıldığında salisilaldehitten elde edilen Schiff bazı **246** enol formunda iken, 2-hidroksinaftaldehitten elde edilen Schiff bazı **247** keto formunda olduğu ^{1}H NMR spektrumlarından saptanmıştır (Tan, 2014, s.119).



Şekil 2.46. Schiff bazları **246-247**'nin sentezi ve tautomerik yapıları.

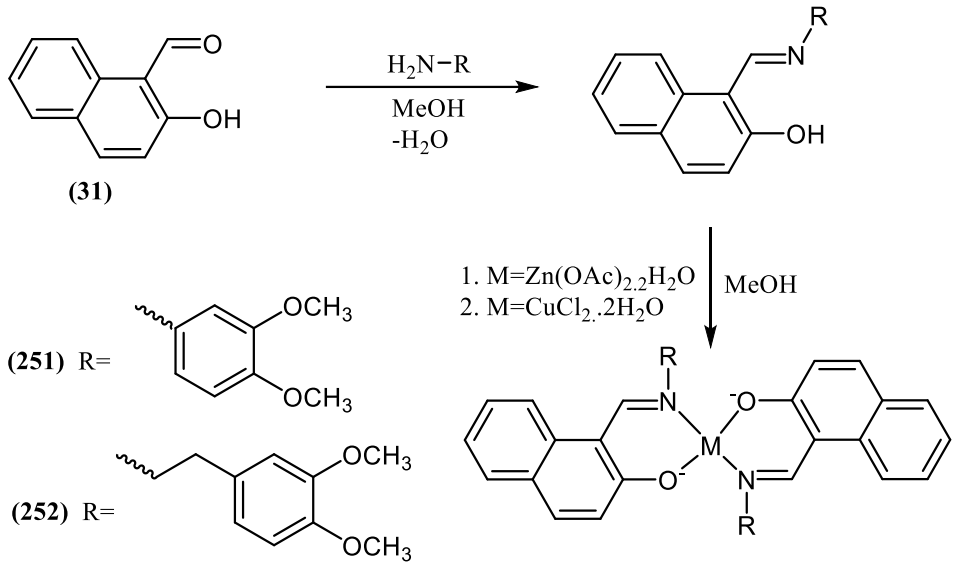
2.4.2. Salisilaldehit ve Naftaldehit Türevi İçeren Schiff Baz Reaksiyonları

6-Aminobenzotiyazol **(248)** ile 4-metoksisalisilaldehitin **(249)** kondenzasyonuyla Schiff baz ligant **250** ve bu ligantın Cu(II), Ni(II), Co(II) metal iyon kompleksleri sentezlenmiş (Şekil 2.47), tüm metal komplekslerin yapılarının kare düzlem olduğu belirlenmiştir. Bu bileşiklerle yapılan aktivite çalışmaları, metal komplekslerin liganda göre daha yüksek antibakteriyel özelliğe sahip olduğunu, ayrıca sitotoksik etki sonuçları da komplekslerin antitümör etkilerinin daha fazla olduğunu göstermiştir (Vamsikrishna vd., 2020).



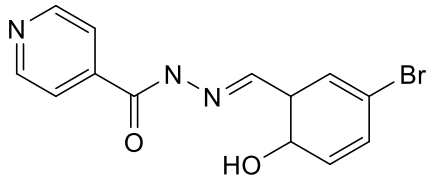
Şekil 2.47. Schiff baz bileşiği **250**'nin ve metal iyon komplekslerinin sentezi.

Satheesh ve ekibi, **31** ile 3,4-dimetoksianilin veya 2-(3,4-dimetoksifenil)etan-1-aminin reaksiyonlarından **251** ve **252** Schiff baz ligandlarını bu ligantların Cu(II) ve Zn(II) iyon komplekslerini sentezleyip (Şekil 2.48) yapılarını aydınlattıktan sonra antimikrobiyal ve antifungal aktivite çalışmalarından orta derecede antimikrobiyal etki gösterirken, önemli ölçüde antifungal etki gösterdiklerini saptamışlardır. Ayrıca metal komplekslerin ligandlardan daha yüksek antimikrobiyal aktiviteye sahip oldukları ve Zn(II) komplekslerinin Cu(II) komplekslerinden daha yüksek antibakteriyel aktivite gösterdikleri anlaşılmıştır (Sathessh, Suchetan, Rajanaika & Foro, 2021).

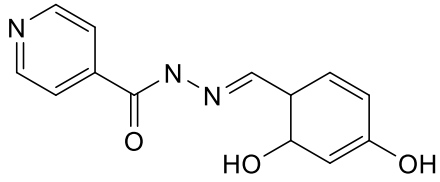


Şekil 2.48. 2-Hidroksinaftaldimin türevi **251** ve **252** ligandlarının ve metal komplekslerinin sentezleri.

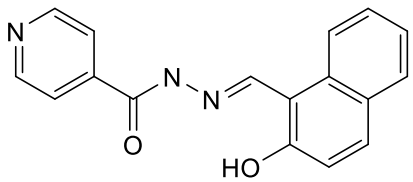
Schiff bazları ile ilgili bir diğer çalışmada imin yapıları **253-255** sentezlenmiş ve yapıları aydınlatılmış, sentezlenen bileşiklerin antibakteriyel aktiviteleri Vancomycin, Penisilin, Gentamycin, Nalidiksik asit ve Streptamycin standart ilaçları ile karşılaştırılmış ve oldukça yüksek antibakteriyel aktivite gösterdikleri görülmüştür. Özellikle standart ilaç olan Vancomycin, Gentamycin ve Streptamycin'den daha yüksek antibakteriyel aktivite gösterdiği de anlaşılmıştır (Sedaghat vd., 2014).



(253)



(254)



(255)

BÖLÜM 3

MATERYALLER

3.1. Kullanılan Kimyasal Çözücüler

Aseton-d_6	Merck
Aseton	Merck
Asetonitril	Merck
n-Butanol	Merck
Diklorometan	Merck
DMSO-d_6	Merck
Etanol	Merck
Etilasetat	Merck
Hekzan	Merck
Kloroform	Merck
$CDCl_3$	Merck
Metanol	Merck
Petrol eteri (40-60°C)	Merck
Tiyonil klorür	Merck

3.2. Kullanılan Kimyasal Bileşikler

2-Amino-5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol	Merck
Bakır(II) perklorat.hekzahidrat	Aldrich
Civa(II) perklorat.hekzahidrat	Aldrich
Çinko(II) perklorat.hekzahidrat	Aldrich
Hidrobromik asit (%47)	Merck
Hidroklorik asit	Merck
2-Hidroksi-1-naftaldehit	Acros
İsatin	Aldrich
Kalsiyum oksit	Aldrich
Kadmiyum(II) perklorat.hekzahidrat	Aldrich
Kobalt(II) perklorat.hekzahidrat	Aldrich
Kurşun(II) perklorat.hekzahidrat	Aldrich
Mangan(II) perklorat.hekzahidrat	Aldrich
Metalik sodyum	Merck
Nikel (II) perklorat.hekzahidrat	Aldrich
2-Piridinkarboksaldehit	Merck
2,6-Piridindikarboksilik asit	Aldrich
Salisilaldehit	Acros
Sodyum bikarbonat	Merck
Sodyum borhidrür	Merck
Sodyum karbonat	Merck
Sodyum sülfat (susuz)	Merck

3.3. Kullanılan Cihazlar

Isıtıcılı manyetik karıştırıcı: Chittern Scientiffic firması yapımı 4 kademeli sıcaklık, 10 kademeli hız ayarlı ısıtıcı kullanılmıştır.

Döner buharlaştırıcı: Çözücülerin uçurulmasında Buchi Laboratoriums technic AGCH 9200 Rotary evaporatör kullanılmıştır.

Vakum etüvü: Elde edilen ürünlerin kurutulmasında Nüve EV 018 (-760 mmHg) Vakummetre kullanılmıştır.

Erime noktası tayin cihazı: Gallenkamp marka erime noktası tayin cihazı ile ürünlerin e.n. tayinleri yapılmıştır.

IR Spektrofotometresi: Schimatzu IR-470 Infrared Spectrophotometer (KBr disk kullanılarak) kullanılarak ve FTIR Perkin Elmer Frontier ATR li spektrofotometre ile bileşiklerin IR analizleri yapılmıştır.

UV-spektrofotometresi: Schimadzu UV/VIS Spectrophotometer UV-1600 cihazı ile ölçümler yapılmıştır.

İletkenlik Ölçüm Cihazı: Meter Lab marka iletkenlik ölçüm cihazı ile metal kompleksleri için iletkenlik değerleri ölçülmüştür.

NMR Cihazı: ^{1}H, ^{13}C NMR analizleri için Varian 300 MHz ve Varian UNITY INOVA 500 MHz cihazlarında $CDCl_3$-d_3, DMSO-d_6 ve aseton-d_6 çözücüleri kullanılarak ölçümler yapılmıştır.

Kütle Analiz Cihazı: LC-Q-TOF (Likit Kromatografi-Uçuş Zamanlı Kütle Spektroskopisi) Abi-SCİEX 4600 Triple Quadrapol TOF (Trakya Üniversitesi) cihazı ve Brucker Daltonics MALDİ MS MİCROFLEX Mass Spektrometresinde (Gebze İleri teknoloji Enstitüsü) matrikssiz ya da dithranol (DIT) matriksi kullanılarak kütle analizleri yapılmıştır.

Susuz etanolün hazırlanması: 2 gün 200 °C de fırında kurutulan CaO ile etanolün sürekli ekstraksiyonundan susuz etanol elde edilmiştir.

Hassas Terazi: Gec-Avery marka VA 304 model cihazda tartım yapılmıştır.

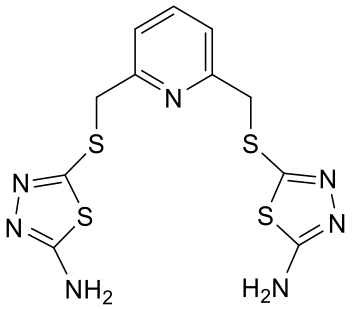
Vakum Etüvü: Sentezlenen ürünlerin kurutma işlemi için Nüve EV 018 (-760 mmHg) vakummetre kullanılmıştır.

TLC Kabini: Vilber Lourmat marka CN-6 model ve lamba modeli BVL-6 olan TLC kabini kullanılmıştır.

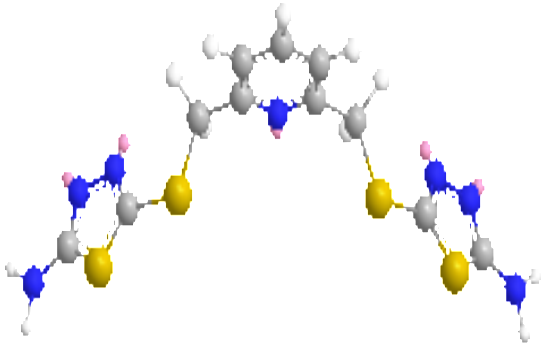
BÖLÜM 4

DENEYLER VE SONUÇLAR

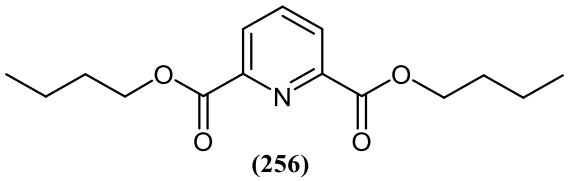
4.1. Diamin Bileşiği L1 (5,5'-Piridin-2,6-diyl-*bis*-(methylene)-*bis*-(sulfanediyl)-*bis*-(1,3,4-thiadiazol-2-amine)) Sentezi



[L1]



4.1.1. Dibutil-2,6-piridindikarboksilat (256) Sentezi (Newcomb, Timko, Walba & Cram, 1977).



(256)

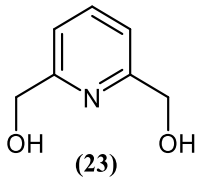
20 mL n-BuOH ve 1.102 mL (44.8 mmol) $SOCl_2$ geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile 15 dk karıştırarak ısıtıldı. Tepkime ortamı 0 °C'ye kadar soğutulup, karışıma 1 g (5.98 mmol) 2,6-piridindikarboksilik asit eklendi. Sıcaklık yavaş yavaş arttırıldı ve 2 gün geri soğutucu altında karıştırarak ısıtma işlemine devam edildi. Tepkime TLC de

MeOH:hekzan (5:1) karışımından yürütülerek kontrol edilip, reaksiyon sonlandırıldı. Karışımın içindeki butanol evapore edildi. Geriye kalan çözelti sudan kristallendirildi ve ürün kristalleri vakum etüvünde kurutuldu. Verim: %96 (1,6096 g), e.n. 64-65 °C (kay., e.n. 62°C).

ν_{max}/cm^{-1} (KBr disk): 3062, 3002, 2956, 2933, 2885, 2870, 2076, 1735 (C=O), 1577(C_6H_4), 1465, 1433, 1385, 1371, 1331, 1309, 1288, 1240 (C-O), 1229, 1173, 1153, 1124, 1089, 1060, 1019, 994, 955, 860, 813, 797, 764, 737, 722, 694, 652, 543, 519, 492, 421.

δ_H (300 MHz; $CDCl_3$): 0.98 (6H, t, *J* 7.3 Hz, CH_3), 1.50 (4H, p, *J* 7.4 Hz, -$OCH_2CH_2C\underline{H_2}$), 1.82 (4H, p, *J* 6.7 Hz, -$OCH_2C\underline{H_2}CH_2$), 4.42 (4H, t, *J* 6.8 Hz, -$OC\underline{H_2}CH_2CH_2$), 8.01 (1H, t, *J* 7.4 Hz, py), 8.25 (2H, d, *J* 7.8 Hz, py).

4.1.2. 2,6-Piridindimetanol (23) Sentezi (Newcomb vd., 1977).



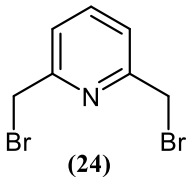
(23)

40 mL EtOH bulunan balona 2 g (7,16 mmol) dibutil-2,6-piridin dikarboksilat **(256)** ilave edildi manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözünmesi sağlandıktan sonra 1,354 g (35,8 mmol) $NaBH_4$ katılıp, oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Sıcaklık yavaş yavaş arttırılıp 17 saat geri soğutucu altında ısıtılmaya devam edildi. Karışımın içindeki EtOH uzaklaştırılıp, geriye kalan karışıma 30 mL su eklendi. 2 M HCl ile pH 3'e ayarlanıp, daha sonra doymuş Na_2CO_3 çözeltisi ile pH 9'a getirildi. Karışımın içindeki su vakum altında uzaklaştırılıp, kalan katı süzgeç kağıdına sarıldı ve 300 mL kloroform ile 3 gün sürekli soxhlet aparatında ekstraksiyonuna bırakıldı. Ardından döner buharlaştırıcıda kloroform tamamen uzaklaştırılıp, kalan beyaz renkli kristal ürün vakum etüvünde kurutuldu. Verim: %88.2 (0,8832 g), e.n. 115-116 °C (kay., e.n. 115-120 °C)

ν_{max}/cm^{-1} (KBr disk): 3350 (OH), 3046, 2941, 2895, 2762, 1598, 1575, 1469, 1443, 1412, 1370, 1348, 1220, 1159, 1103, 1081, 1015, 1007, 975, 911, 814, 784, 764, 657, 628, 613, 534, 452.

δ_H (300 MHz; $CDCl_3$): 3.09 (2H, s (br), OH), 4.78 (4H, s, CH_2), 7.19 (2H, d, *J* 7.6 Hz, py), 7.70 (1H, t, *J* 7.7 Hz, py).

4.1.3. 2,6-*Bis*-(bromometil)piridin (24) Sentezi (Baker, Buggle, McOmie & Watkins 1958).



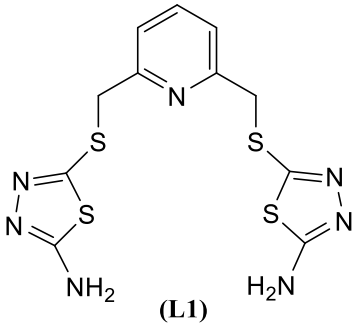
(24)

1 g (7.2 mmol) 2,6-piridindimetanol **(23)** ve 10 mL (86.4 mmol) %47'lik HBr geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Karışım 125 °C de 6 saat ısıtıldı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Karışım 25 mL suda çözülüp karışımın pH'ı doymuş $NaHCO_3$ ile 8'e getirildi. Sulu çözelti diklorometan ile ekstrakte edilip, organik fazlar birleştirildi. Susuz Na_2SO_4 eklenerek ortamdaki suyun uzaklaştırılması sağlanıp süzüldü. Çözücü vakum altında uzaklaştırıldı, kalan katı petrol eterinden kristallendirildi. Yünümsü beyaz kristaller elde edildi. Kristaller beklediği zaman koyu pembe bir renk aldığından, bir sonraki kullanımda tekrar kristallendirilerek kullanıldı. Verim: %67 (1.276 g), e.n. 85-87 °C (kay., e.n. 84-89 °C)

ν_{max}/cm^{-1} (KBr disk): 3202, 2840, 2655, 1980, 1895, 1809, 1592, 1577, 1569, 1455, 1436, 1347, 1275, 1240, 1219, 1202, 1160, 1148, 1121, 1104, 1087, 1064, 1021, 1000, 977, 929, 905, 870, 815, 799, 755, 736, 702, 636, 615, 569, 506, 449, 431.

δ_H (300 MHz; $CDCl_3$): 4.54 (4H, s, CH_2), 7.37 (2H, d, *J* 7.7 Hz, py), 7.71 (1H, t, *J* 7.7 Hz, py).

4.1.4. **Diamin Bileşiği L1 Sentezi**



(L1)

Argon gazı altında 7.5 mL sodyum etoksit (7.5 ml susuz EtOH de 0.11 g (5 mmol) metalik sodyum) çözeltisine 7.5 mL absolute EtOH deki 0.666 g (5 mmol) AMT çözeltisi yarım saat içinde oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. Üzerine 5 mL abs. EtOH de 0.662 g (2.5 mmol) 2,6-*bis*-(bromometil)piridin **(24)** çözeltisi yarım saat içinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon dört saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Daha sonra karışım soğutularak 20 mL soğuk suya döküldü. Oluşan krem renkli ürün süzüldü, su ile yıkanıp vakum etüvünde kurutuldu. Verim: %97 (0.903 g), e.n. 236 °C

ν_{max}/cm^{-1} (KBr tablet): 3254 (N-H), 3092 (N-H), 1631, 1585 (py), 1576, 1505, 1462, 1411, 1366, 1320, 1209, 1146, 1138, 1078, 1071, 1042, 996, 883, 861, 815, 747, 680 (C-S), 617, 554, 412.

δ_H (500 MHz; DMSO-d_6): 4.34 (4H, s, CH_2), 7.26 (4H, s, NH_2), 7.30 (2H, d, *J* 7.7 Hz, py), 7.72 (1H, t, *J* 7.7 Hz, py).

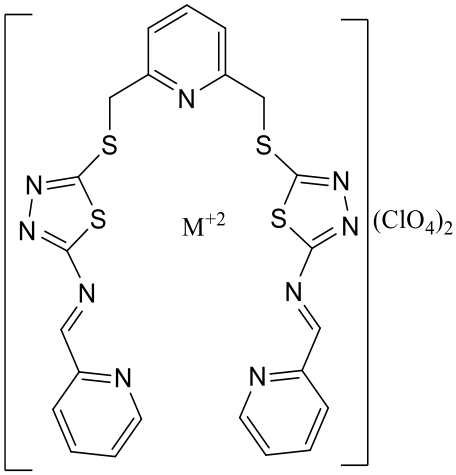
δ_C (75 MHz; DMSO-d_6): 40.55 (CH_2), 122.34, 138.06, 149.72, 156.80, 170.42.

Q-TOF (m/z): (370.0000)[h], (370.0055)[a] [**L1**+H]$^+$ ($C_{11}H_{12}N_7S_4$)
(391.9900)[h], (391.9878)[a] [**L1**+Na]$^+$ ($C_{11}H_{11}N_7S_4Na$)
(275.0400)[h], (275.0692)[a] [**L1**-AMT+K]$^+$ ($C_9H_9N_4S_2K$)
(245.0100)[h], (245.0805)[a] [**L1**-AMT-NH_2+Na]$^+$ ($C_9H_8N_3S_2Na$)
(h:hesaplanan, a:analiz edilen)

UV-visible (DMSO): 298 nm π→π* (aromatik halka).

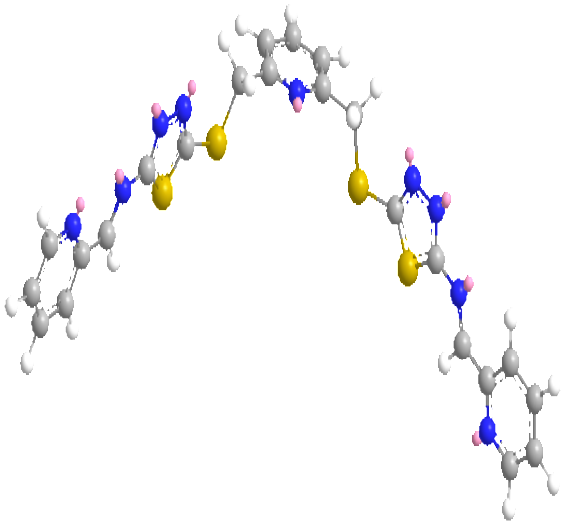
İletkenlik Λ_M (µs/cm) / sıcaklık (°C) (10^{-3} M DMSO): 4.2 µs/cm / 25.2 °C

4.2. Metal-İyon Kontrollü L2 Komplekslerinin Sentezleri



[M**L2**](ClO$_4$)$_2$

M= Mn^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2}, Cd^{+2}, Hg^{+2}, Pb^{+2},



Argon gazı altında 0.27 g (2 mmol) 2-piridinkarboksaldehit 10 ml MeOH de ısıtılarak çözüldü ve 2 mmol uygun metal tuzu 10 ml MeOH de çözülüp geri soğutucu altındaki çözeltiye damla damla ilave edildi. 0.369 g (1 mmol) diamino bileşiği **L1** 10 ml metanolde çözülüp, geri soğutucu altındaki çözeltiye damla damla ilave edildi. Reaksiyona geri soğutucu altında, 5 saat devam edildi. Sıcak sıcak süzüldü ve çözücünün yarısı vakum altında uzaklaştırıldı ve kristallenmeye bırakıldı. Çöken **L2** metal kompleksleri süzülüp MeOH ile yıkandıktan sonra kurutuldu.

Cu(ClO$_4$)$_2$.6H$_2$O ile yapılan kompleks çalışmaları ise aynı prosedür kullanılarak oda sıcaklığında çalışıldı.

[Mn**L2**](ClO$_4$)$_2$: ν_{max}/cm^{-1} (ATR): 3169, 1590, 1580, 1571, 1559, 1495, 1461, 1452, 1171, 1047 (ClO$_4$)$^-$, 839, 747, 717, 620 (ClO$_4$)$^-$, 420, 403.

[Co**L2**](ClO$_4$)$_2$: ν_{max}/cm^{-1} (KBr tablet): 3424, 2960, 1641(C=N), 1612, 1596, 1574, 1539, 1484, 1449, 1366, 1340, 1302, 1238, 1225, 1113, 1088 (ClO$_4$)$^-$, 928, 905, 883, 803, 784, 758, 678, 627 (ClO$_4$)$^-$, 608, 409.

[Ni**L2**](ClO$_4$)$_2$: ν_{max}/cm^{-1} (ATR, neat): 3310, 1612 (C=N), 1572, 1530, 1495, 1449, 1387, 1301, 1047, 1082 (ClO$_4$)$^-$, 886, 802, 782, 756, 678, 623 (ClO$_4$)$^-$, 608, 483, 427.

[Cu**L2**](ClO$_4$)$_2$: ν_{max}/cm^{-1} (ATR, neat): 3301, 1608 (C=N), 1583, 1523, 1451, 1044 (ClO$_4$)$^-$, 809, 757, 687, 619 (ClO$_4$)$^-$, 420.

[Zn**L2**]$(ClO_4)_2$: ν_{max}/cm^{-1} (KBr tablet): 3440, 1609 (C=N), 1593, 1574, 1516, 1452, 1356, 1324, 1222, 1084 $(ClO_4)^-$, 921, 880, 774, 755, 672, 624 $(ClO_4)^-$, 419.

[Cd**L2**]$(ClO_4)_2$: ν_{max}/cm^{-1} (ATR, neat): 3177, 1590, 1500, 1453, 1084 $(ClO_4)^-$, 753, 622 $(ClO_4)^-$, 403.

[Hg**L2**]$(ClO_4)_2$: ν_{max}/cm^{-1} (ATR, neat): 3298, 1610 (C=N), 1577, 1567, 1555, 1504, 1469, 1446, 1376, 1353, 1176, 1048$(ClO_4)^-$, 936, 926, 837, 815, 792, 749, 704, 673, 649, 620$(ClO_4)^-$, 468, 440, 418, 412.

[Pb**L2**]$(ClO_4)_2$: ν_{max}/cm^{-1} (ATR, neat): 3424, 1619 (C=N), 1596, 1571, 1510, 1456, 1436, 1116, 1081 $(ClO_4)^-$, 758, 627 $(ClO_4)^-$, 412.

[Co**L2**]$(ClO_4)_2$;

Q-TOF (m/z):	(539.940)[h], (539.384)[a]	[Co**L2** – imino py + Na^+] ($C_{17}H_{14}N_8S_4CoNa$)
	(408.600)[h], (409.197)[a]	[**L2** – 2 imino py + K^+] ($C_{11}H_{11}N_7S_4K$)
	(360.040)[h], (360.325)[a]	[**L2** –AMT – İmino py + H^+] ($C_{15}H_{14}N_5S_3$)
	(170.010)[h], (170.022)[a]	[**L2** –2 AMT – 2 İmino py + H^+] ($C_7H_8NS_2$)

(h: hesaplanan, a: analiz edilen)

[Ni(**L2)(**$ClO_4)_2$] ;

Q-TOF (m/z):	(830.280)[h],	(830.537)[a]	[Ni(**L2)(**$ClO_4)_2$ + $2H^+$ + Na] ($C_{23}H_{19}Cl_2N_9O_8S_4NiNa$)
	(703.930)[h],	(704.361)[a]	[Ni(**L2)(**ClO_4)] ($C_{23}H_{17}ClN_9O_4S_4Ni$)
	(605.990)[h],	(606.326)[a]	[Ni(**L2)**+H^+] ($C_{23}H_{18}N_9S_4Ni$)
	(548.060)[h],	(548.187)[a]	[**L2** + H^+] ($C_{23}H_{18}N_9S_4$)
	(459.030)[h],	(459.153)[a]	[**L2-** Piridin + H]$^+$ ($C_{17}H_{15}N_8S_4$)

[Zn(**L2)(**$ClO_4)_2$];

Q-TOF (m/z):	(814.990)[h],	(815.277)[a]	[Zn(**L2)(**$ClO_4)_2$ + $3H^+$] ($C_{23}H_{20}Cl_2N_9O_8S_4Zn$)
	(752.900)[h],	(752.979)[a]	[Zn(**L2)(**ClO_4) + $2H^+$ + K^+] ($C_{23}H_{19}ClN_9O_4S_4KZn$)
	(714.530)[h],	(714.633)[a]	[Zn(**L2)(**ClO_4) + $2H^+$] ($C_{23}H_{19}ClN_9O_4S_4Zn$)
	(367.990)[h],	(367.735)[a]	[**L1**-H^+] ($C_{11}H_{10}N_7S_4$)

Elde edilen **L2** komplekslerinin renkleri ve verimleri Çizelge 4.1. de, IR spektrum verileri Çizelge 4.2. de, UV spektrum ve iletkenlik değerleri Çizelge 4.3. de, komplekslerin çözünürlükleri Çizelge 4.4. de verilmiştir.

Çizelge 4.1. [M**L2**]$(ClO_4)_2$ komplekslerinin renkleri ve verimleri

Kompleks	**Renk**	**% Verim**
[Mn**L2**]$(ClO_4)_2$	Koyu krem-kahverengi	73
[Co**L2**]$(ClO_4)_2$	Kahverengi	70
[Ni**L2**]$(ClO_4)_2$	Koyu yeşil	68
[Cu**L2**]$(ClO_4)_2$	Koyu yeşil	65
[Zn**L2**]$(ClO_4)_2$	Sarı	59
[Cd**L2**]$(ClO_4)_2$	Açık kahve	61
[Hg**L2**]$(ClO_4)_2$	Kahverengi	67
[Pb**L2**]$(ClO_4)_2$	Açık kahve	58

Çizelge 4.2. [M**L2**]$(ClO_4)_2$ komplekslerinin IR (cm^{-1}) spektrum değerleri

Kompleks	$\boldsymbol{\nu(C=N)}$	**Aromatik Halka**	$\boldsymbol{\nu\ (ClO_4)^-}$
[Mn**L2**]$(ClO_4)_2$	1590	1580	1047, 627
[Co**L2**]$(ClO_4)_2$	1641	1596	1088, 627
[Ni**L2**]$(ClO_4)_2$	1612	1572	1082, 623
[Cu**L2**]$(ClO_4)_2$	1608	1583	1044, 619
[Zn**L2**]$(ClO_4)_2$	1609	1593	1084, 624
[Cd**L2**]$(ClO_4)_2$	1610	1590	1084, 622
[Hg**L2**]$(ClO_4)_2$	1610	1577	1048, 620
[Pb**L2**]$(ClO_4)_2$	1619	1596	1081, 627

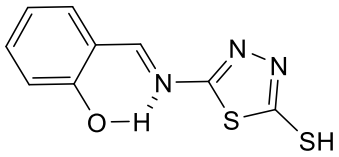
Çizelge 4.3. [M**L2**]$(ClO_4)_2$ komplekslerinin UV-visible spektrum ve iletkenlik değerleri

	UV (nm) (DMSO)		**İletkenlik (10^{-3} M) (DMSO)**
Kompleks	**$\lambda(\pi \rightarrow \pi^*)$ aromatik halka**	**$\lambda(\pi \rightarrow \pi^*)$ (C=N)**	**Λ_M (µs/cm)/Sıcaklık (°C)**
[Mn**L2**]$(ClO_4)_2$	-	315.0	14.5/24.9
[Co**L2**]$(ClO_4)_2$	299.0	-	1.0/24.6
[Ni**L2**]$(ClO_4)_2$	297.5	-	35.2/25.1
[Cu**L2**]$(ClO_4)_2$	297.5	-	42.6/24.8
[Zn**L2**]$(ClO_4)_2$	-	304.5	20.8/24.6
[Cd**L2**]$(ClO_4)_2$	297.5	-	9.8/25.4
[Hg**L2**]$(ClO_4)_2$	298.5	-	20.6/25.2
[Pb**L2**]$(ClO_4)_2$	297.0	-	32.2/24.7

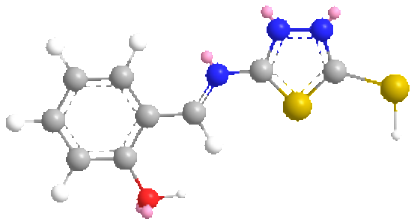
Çizelge 4.4. [M**L2**]$(ClO_4)_2$ komplekslerinin bazı çözücülerde çözünükleri

	Aseton		**Asetonitril**		**Dikloro metan**		**DMSO**		**Etil asetat**		**Kloroform**		**Metanol**	
KOMPLEKS	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak
[Mn**L2**]$(ClO_4)_2$	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+
[Co**L2**] $(ClO_4)_2$	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+
[Ni**L2**] $(ClO_4)_2$	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+
[Cu**L2**] $(ClO_4)_2$	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+
[Zn**L2**] $(ClO_4)_2$	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+
[Cd**L2**] $(ClO_4)_2$	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+
[Hg**L2**] $(ClO_4)_2$	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+
[Pb**L2**] $(ClO_4)_2$	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+

4.3. (E)-2-(((5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil)fenol (L3) Ligantının Sentezi



L3



Argon gazı altında 0.122g (1 mmol) salisilaldehit **(223)** 5 ml absolute EtOH de geri soğutucu altında ısıtılarak çözüldü. Üzerine 5 ml absolute EtOH de çözülen 0.1332g (1 mmol) AMT çözeltisi damla damla ilave edildi. Tüm karışım 4 saat reflux edildi. Sıcak sıcak süzüldü ve çözücünün yarısı evaporatörde uçurulup kristallenmeye bırakıldı. Çöken madde süzülüp EtOH ile yıkandı ve kurutuldu. Sarı yünümsü ürün elde edildi. Verim: %68 (0.16 g), e.n. 274-275 °C

ν_{max}/cm^{-1} (ATR, neat): 3038, 2863, 1621 (C=N), 1604, 1569, 1524, 1477, 1440, 1369, 1269, 1237, 1212, 1191, 1146, 1108, 1066, 1030, 977, 900, 797, 752, 734, 685, 610, 554, 538, 505, 479, 473, 459.

δ_H (500 MHz; aseton-d_6): 7.04-7.09 (2H, m, Ar-H), 7.58 (1H, t, *J* 7.0 Hz, Ar-H), 7.75 (1H, d, *J* 7.8 Hz, Ar-H), 8.96 (1H, s, HC=N), 11.63 (1H, s, Ar-OH), 13.28 (1H, br(s), AMT-SH).

δ_H (500 MHz; DMSO-d_6): 6.93-6.98 (2H, m, Ar-H), 7.47 (1H, t, *J* 7.0 Hz, Ar-H), 7.82 (1H, d, *J* 7.8 Hz, Ar-H), 8.84 (1H, s, HC=N), 11.10 (1H, s, Ar-OH), 13.48 (br (s), AMT-SH).

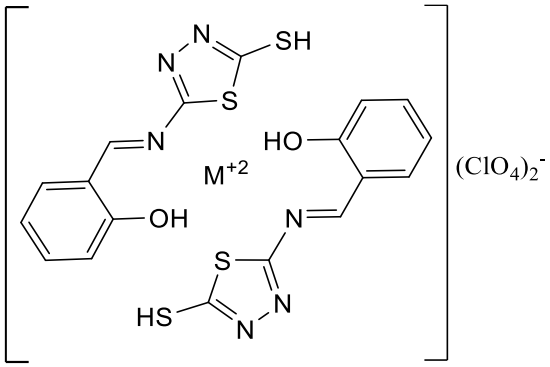
δ_C (75 MHz; DMSO-d_6): 117.39, 120.08, 120.33, 130.60, 136.20, 160.68, 164.44, 166.48, 187.05.

Q-TOF (m/z): [**L3**-H]$^-$; (236.0000)^{h}, (236.0114)^{a} (h: hesaplanan, a: analiz edilen).

UV-visible (DMSO): 321.5 nm π→π* (C=N) , 282.5 nm π→π* (aromatik halka).

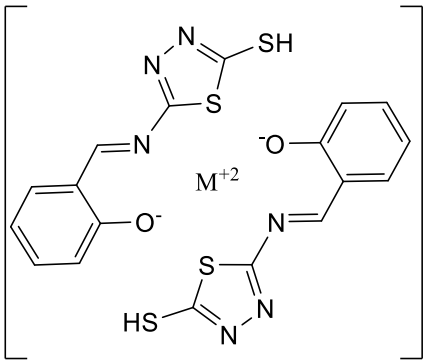
İletkenlik (10^{-3} M): Δ_M (µs/cm)/Sıcaklık (°C) (DMSO): 0.9 / 25.4 °C.

4.3.1. L3 Ligantının Bazı Metal-İyon Komplekslerinin Sentezleri



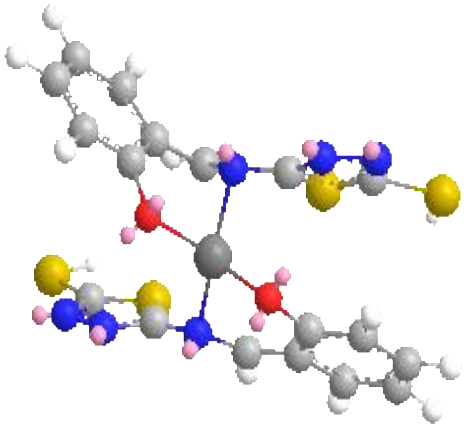
$[M(\mathbf{L3})_2](ClO_4)_2$

M= Cu^{+2}, Hg^{+2}, Pb^{+2}



$[M(\mathbf{L3})_2]$

M= Mn^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Cd^{+2}



0.0237 g (0.1 mmol) **L3** ligantı sıcakta 5 ml MeOH de manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözüldü ve bu karışıma 5 ml MeOH de çözülen 0.05 mmol uygun metal tuzları damla damla ilave edilerek 4 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Kristallenmeye bırakıldı. Toz halinde çöken $[M(\mathbf{L3})_2](ClO_4)_2$ kompleksleri süzülüp kurutuldu.

$Cu(ClO_4)_2.6H_2O$ ile yapılan kompleks çalışmaları ise aynı prosedür kullanılarak oda sıcaklığında yapılmıştır. Elde edilen komplekslerin renkleri ve verimleri Çizelge 4.5. te, önemli IR spektrum verileri Çizelge 4.6. da, UV spektrum ve iletkenlik değerleri Çizelge 4.7. de, çözünürlükleri ise Çizelge 4.8. de verilmiştir.

$[Mn(\mathbf{L3})_2]$: ν_{max}/cm^{-1} (KBr tablet): 3280, 3072, 1641 (C=N), 1504,1395, 1318, 1129, 1062, 1036, 790, 684, 640, 614, 579, 422.

$[Co(\mathbf{L3})_2]$: ν_{max}/cm^{-1} (ATR, neat): 3331, 3240 3104, 1605 (C=N), 1550, 1466, 1360, 1173, 1030, 674, 643, 610, 567, 531, 429, 407.

[Ni(**L3**)$_2$]: ν_{max}/cm^{-1} (ATR, neat): 3256, 3084, 2919, 1609 (C=N), 1550, 1531, 1482, 1446, 1361, 1328, 1110, 1055, 1026, 978, 961, 750, 690, 671, 643, 611, 430, 407.

[Zn(**L3**)$_2$]: ν_{max}/cm^{-1} (ATR, neat): 3039, 2975, 2863, 1621, 1605 (C=N), 1569, 1524, 1479, 1440, 1368, 1270, 1191, 1146, 1109, 1030, 977, 798, 754, 688, 554, 505, 469, 442, 459.

[Cd(**L3**)$_2$]: ν_{max}/cm^{-1} (ATR, neat): 3257, 3078, 2962, 1638 (C=N), 1610, 1602, 1571, 1509, 1495, 1460, 1396, 1363, 1343, 1324, 1259, 1208, 1196, 1016, 901, 862, 793, 754, 703, 681, 673, 609, 573, 555, 510, 466, 438, 409.

[Cu(**L3**)$_2$](ClO_4)$_2$: ν_{max}/cm^{-1} (ATR, neat): 3307, 3189, 1607 (C=N), 1605, 1334, 1279, 1061(ClO_4)$^-$, 684, 618(ClO_4)$^-$, 431.

[Hg(**L3**)$_2$](ClO_4)$_2$: ν_{max}/cm^{-1} (ATR, neat): 3326, 3230, 3187, 1707, 1607 (C=N), 1561, 1505, 1465, 1456, 1374, 1326, 1296, 1277, 1198, 1041 (ClO_4)$^-$, 938, 927, 847, 812, 797, 768, 738, 672, 653, 621 (ClO_4)$^-$, 459, 433.

[Pb(**L3**)$_2$](ClO_4)$_2$: ν_{max}/cm^{-1} (KBr tablet): 3408, 3280, 1616 (C=N), 1548, 1468, 1369, 1334, 1286, 1145, 1110, 1084 (ClO_4)$^-$, 940, 761, 657 (ClO_4)$^-$, 544, 432.

[Zn(**L3**)$_2$]:

δ_H (500 MHz; DMSO-d_6): 6.93-6.98 (4H, m, Ar-H), 7.47 (2H, t, *J* 7.2 Hz, Ar-H), 7.82 (2H, d, *J* 7.8 Hz, Ar-H), 8.84 (2H, s, HC=N), 11.11 (2H, s, Ar-OH).

δ_C (75 MHz; DMSO-d_6): 117.45, 120.05, 120.30, 122.64, 130.59, 136.22, 160.47, 166.46, 192.20.

[Cd(**L3**)$_2$]:

δ_H (500 MHz; DMSO-d_6): 6.92-6.97 (4H, m, Ar-H), 7.44 (2H, t, *J* 7.3 Hz, Ar-H), 7.78 (2H, d, *J* 7.2 Hz, Ar-H), 8.85 (2H, s, HC=N), 11.37 (2H, br, Ar-OH), 13.38 (2H, br, SH).

Q-TOF (m/z):

[Zn(**L3**)$_2$];	(537.940)^h,	(537.443)^a	[Zn(**L3**)$_2$] ($C_{18}H_{14}N_6O_2S_4Zn$)
	(495.990)^h,	(495.897)^a	[(**L3**)$_2$+Na^+] ($C_{18}H_{13}N_6O_2S_4Na$)
	(473.580)^h,	(473.604)^a	[(**L3**)$_2$-H^+] ($C_{18}H_{13}N_6O_2S_4$)
	(369.060)^h,	(368.940)^a	[(**L3**)$_2$-AMT +3H^++Na^+] ($C_{16}H_{16}N_3O_2S_2Na$)
	(237.000)^h,	(237.311)^a	[**L3**] ($C_9H_7N_3OS_2$)
[Cd(**L3**)$_2$];	(353.930)^h,	(354.212)^a	[Cd**L3**+3H^+] ($C_9H_{10}N_3OS_2Cd$)
	(238.010)^h,	(238.010)^a	[**L3**+H^+] ($C_9H_8N_3OS_2$)
[Hg(**L3**)$_2$](ClO_4)$_2$;	(772.610)^h,	(772.530)^a	[Hg(**L3**)$_2$ (ClO_4)] ($C_{18}H_{14}N_6O_6S_4HgCl$)
	(665.950)^h,	(665.619)^a	[Hg(**L3**)$_2$ (ClO_4)-AMT+Na^+] ($C_{18}H_{11}N_3O_6S_2HgCl$)
	(438.970)^h,	(439.125)^a	[Hg**L3**] ($C_9H_7N_3OS_2Hg$)

(h: hesaplanan, a: analiz edilen).

Çizelge 4.5. [M(**L3**)$_2$] ve [M(**L3**)$_2$](ClO_4)$_2$ komplekslerinin renkleri ve verimleri

Kompleks	**Renk**	**% Verim**
[**L3**]	Sarı-parlak	68
[Mn(**L3**)$_2$]	Koyu sarı	68
[Co(**L3**)$_2$]	Sarı	69
[Ni(**L3**)$_2$]	Açık turuncu	58
[Zn(**L3**)$_2$]	Sarı	63
[Cd(**L3**)$_2$]	Sarı	54
[Cu(**L3**)$_2$](ClO_4)$_2$	Koyu yeşil	71
[Hg(**L3**)$_2$](ClO_4)$_2$	Sarı-yeşil	75
[Pb(**L3**)$_2$](ClO_4)$_2$	Krem	66

Çizelge 4.6. [M(**L3**)$_2$] ve [M(**L3**)$_2$](ClO$_4$)$_2$komplekslerinin IR (cm^{-1}) spektrum değerleri

Kompleks	**ν(O-H)**	**Aromatik Halka**	$\boldsymbol{\nu(C=N)}$	$\boldsymbol{\nu\ (ClO_4)^-}$
[**L3**]	-	1524, 3038	1621	-
[Mn(**L3**)$_2$]	-	1504, 3072	1641	-
[Co(**L3**)$_2$]	3331	1550, 3104	1605	-
[Ni(**L3**)$_2$]	-	1531, 3084	1604	-
[Zn(**L3**)$_2$]	-	1524, 3039	1621	-
[Cd(**L3**)$_2$]	-	1571, 3078	1638	-
[Cu(**L3**)$_2$](ClO$_4$)$_2$	3308	3189	1607	618, 1061
[Hg(**L3**)$_2$](ClO$_4$)$_2$	3326	1505, 3187	1607	624, 1041
[Pb(**L3**)$_2$](ClO$_4$)$_2$	3408	1507, 3280	1616	657, 1084

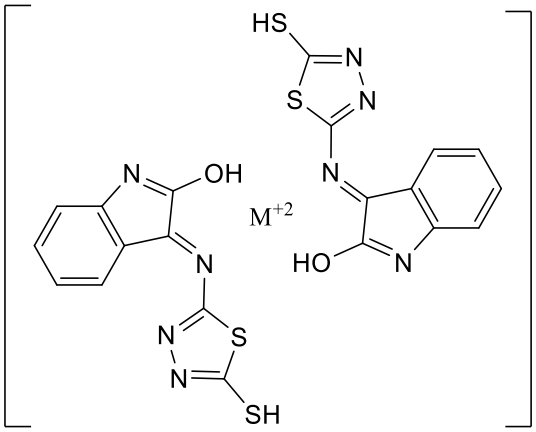
Çizelge 4.7. [M(**L3**)$_2$] ve [M(**L3**)$_2$](ClO$_4$)$_2$ komplekslerinin UV-visible spektrum ve iletkenlik değerleri

	UV (nm) (DMSO)		**İletkenlik (10^{-3} M) (DMSO)**
Kompleks	$\boldsymbol{\lambda(\pi \rightarrow \pi^*)}$ **aromatik halka**	$\boldsymbol{\lambda(\pi \rightarrow \pi^*)}$ **(C=N)**	**Λ$_M$ (µs/cm)/Sıcaklık (°C)**
[**L3**]	282.5	321.5	0.9/25.4
[Mn(**L3**)$_2$]	258.5	313.5	1.2/25.2
[Co(**L3**)$_2$]	-	323.0	1.4/25.1
[Ni(**L3**)$_2$]	-	323.5	1.1/25.4
[Zn(**L3**)$_2$]	-	323.0	1.6/24.1
[Cd(**L3**)$_2$]	-	325.5	10.0/25.2
[Cu(**L3**)$_2$](ClO$_4$)$_2$	296.5	-	39.7/24.8
[Hg(**L3**)$_2$](ClO$_4$)$_2$	283.5	-	7.3/24.8
[Pb(**L3**)$_2$](ClO$_4$)$_2$	-	322.5	40.5/24.9

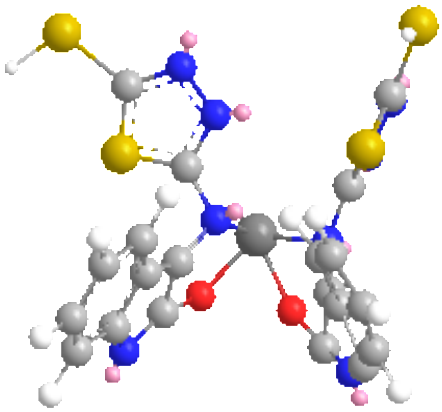
Çizelge 4.8. [M(**L3**)$_2$] ve [M(**L3**)$_2$](ClO$_4$)$_2$ komplekslerinin çözünükleri

Çözücü	Aseton		Asetonitril		Dikloro metan		DMSO		Etil asetat		Kloroform		MeOH	
Bileşik	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak
[**L3**]	+	+	-	+	-	-	+	+	-	+	-	-	-	+
[Mn(**L3**)$_2$]	-	az	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+
[Co(**L3**)$_2$]	-	+	-	-	-	-	+	+	-	+	-	-	-	+
[Ni(**L3**)$_2$]	-	+	-	-	-	-	+	+	-	+	-	-	-	+
[Zn(**L3**)$_2$]	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+
[Cd(**L3**)$_2$]	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+
[Cu(**L3**)$_2$](ClO$_4$)$_2$	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+
[Hg(**L3**)$_2$](ClO$_4$)$_2$	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+
[Pb(**L3**)$_2$](ClO$_4$)$_2$	-	+	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+

4.4. Metal-iyon Kontrollü L4 Komplekslerinin Sentezleri



[(M(**L4**)$_2$]



0.074 g (0.5 mmol) isatin **(108)** 5 ml MeOH de ısıtılarak çözüldü. Üzerine 5 ml MeOH de çözülen 0.5 mmol uygun metal tuzu eklendi ve geri soğutucu altında ısıtıldı. 10 ml MeOH de çözülen 0.133 g (1 mmol) AMT geri soğutucu altındaki çözeltiye damla damla ilave edildi. Sıcak sıcak süzüldü ve çözücünün yarısı evaparatörde uçurulup, kristallenmeye bırakıldı. Daha sonra oluşan katılar süzülüp MeOH ile yıkandıktan sonra kurutuldu.

Elde edilen komplekslerin renkleri ve verimleri Çizelge 4.9. da, IR spektrum verileri Çizelge 4.10. da, UV spektrum ve iletkenlik değerleri Çizelge 4.11. de, çözünürlükleri Çizelge 4.12. de verilmiştir.

[Mn(**L4**)$_2$]: ν_{max}/cm^{-1} (KBr tablet): 3280, 3088 (aromatik halka), 2704 (SH), 1737(C=O), 1638 (C=N), 1570, 1494, 1392, 1321, 1139, 1072, 1040, 790, 681, 620, 576, 547, 438, 416.

[Co(**L4**)$_2$]: ν_{max}/cm^{-1} (ATR, neat): 3258, 3064 (aromatik halka), 2957, 2707(SH), 1635 (C=N), 1504 (aromatik halka), 1495, 1390, 1320, 1136, 1073 , 1039, 790, 682, 617, 567, 539, 469

[Ni(**L4**)$_2$]: ν_{max}/cm^{-1} (KBr tablet): 3424-3328 (OH), 3248, 3104 (aromatik halka), 2944 (SH), 1750, 1724(C=O), 1622 (C=N), 1555, 1481, 1465, 1395, 1347, 1321, 1200, 1177, 1142, 1097, 1056, 1027, 956, 752, 739, 707, 665, 636, 553, 435, 411.

[Zn(**L4**)$_2$]: ν_{max}/cm^{-1} (ATR, neat): 3424-3360(OH), 3280, 3136 (aromatik halka), 2944, 2784 (SH), 1744 (C=O), 1612 (C=N), 1552, 1488, 1472, 1363, 1331, 1200, 1174, 1145, 1123, 1059, 1033, 956, 775, 720, 678, 640, 620, 547, 435, 409.

[Cd(**L4**)$_2$]: ν_{max}/cm^{-1} (ATR, neat): 3454-3408 (OH), 3354, 3263, 3202, 3164 (aromatik halka), 3096, 2950, 2757 (SH), 1968, 1740 (C=O), 1611 (C=N), 1561, 1499, 1470, 1287, 1211, 1181, 1144, 1109, 1038, 968, 956, 888, 767, 736, 670, 485, 433.

[Pb(**L4**)$_2$]: ν_{max}/cm^{-1} (KBr tablet): 3440-3360 (OH), 3264, 3168 (aromatik halka), 1604 (C=N), 1558, 1504, 1392, 1368, 1328, 1116, 1078, 1036, 755, 678, 624, 560, 435.

[Co(**L4**)$_2$];

Q-TOF (*m/z*):	(584.940)[h],	(585.087)[a]	[Co(**L4**)$_2$ +H$^+$] ($C_{20}H_{13}N_8O_2S_4Co$)
	(465.970)[h],	(465.537)[a]	[Co(**L4**)$_2$-MT] ($C_{18}H_{11}N_6O_2S_2Co$)
	(353.000)[h],	(353.355)[a]	[Co(**L4**)$_2$-2MT+2H$^+$] ($C_{16}H_{14}N_4O_2Co$)
	(318.990)[h],	(318.227)[a]	[Co(**L4**)$_2$-2AMT] ($C_{16}H_8N_2O_2Co$)

[(Zn)(**L4**)$_2$];

Q-TOF (*m/z*):	(651.850)[h],	(651.836)[a]	[(Zn)$_2$(**L4**)$_2$] ($C_{20}H_{12}N_8O_2S_4Zn_2$)
	(587.930)[h],	(587.727)[a]	[Zn(**L4**)$_2$] ($C_{20}H_{12}N_8O_2S_4Zn$)
	(571.920)[h],	(571.642)[a]	[Zn(**L4**)$_2$-OH] ($C_{20}H_{12}N_8OS_4Zn$)
	(455.960) [h],	(456.333)[a]	[Zn(**L4**)$_2$-AMT] ($C_{18}H_{10}N_5O_2S_2Zn$)
	(287.290)[h],	(287.229)[a]	[**L4**+H^++Na^+] ($C_{10}H_7N_4OS_2Na$

(h: hesaplanan, a: analiz edilen).

Çizelge 4.9. [M**L4**] komplekslerinin renkleri ve verimleri

Kompleks	**Renk**	**Verim**
[Mn(**L4**)$_2$]	Kırmızı-parlak toz	46
[Co(**L4**)$_2$]	Siyah-toz	57
[Ni(**L4**)$_2$]	Kırmızı-parlak	69
[Zn(**L4**)$_2$]	Kahverengi-toz	48
[Pb(**L4**)$_2$]	Kırmızı-yuvarlak	47

Çizelge 4.10. [M**L4**] komplekslerinin IR (cm^{-1}) spektrum değerleri

Kompleks	$\boldsymbol{\nu(O-H)}$	**Aromatik Halka**	$\boldsymbol{\nu(C=O)}$	$\boldsymbol{\nu(C=N)}$	$\boldsymbol{\nu\ (ClO_4)^-}$
[Mn(**L4**)$_2$]	-	3088	1737	1638	-
[Co(**L4**)$_2$]	-	3064	-	1635	-
[Ni(**L4**)$_2$]	3424, 3328	3104	1724	1622	-
[Zn(**L4**)$_2$]	3424, 3360	3136	1744	1612	-
[Cd(**L4**)$_2$]	3454, 3408	3164	1740	1611	-
[Pb(**L4**)$_2$]	3440, 3360	3168	-	1604	-

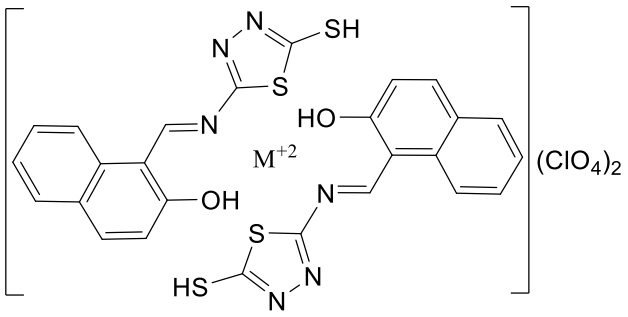
Çizelge 4.11. [M**L4**] komplekslerinin UV-visible spektrum ve iletkenlik değerleri

	UV (nm) (DMSO)	**İletkenlik (10^{-3} M) (DMSO)**
Kompleks	$\lambda(\pi \rightarrow \pi^*)$ (C=N)	**Λ_M (µs/cm)/Sıcaklık (°C)**
[Mn(**L4**)$_2$]	353.5	0.8/25.1
[Co(**L4**)$_2$]	367.6	5.1/24.8
[Ni(**L4**)$_2$]	347.8	0.6/24.6
[Zn(**L4**)$_2$]	354.0	1.7/24.6
[Cd(**L4**)$_2$]	358.8	3.8/24.9
[Pb(**L4**)$_2$]	354.2	15.6/25.4

Çizelge 4.12. [M**L4**] komplekslerinin çözünürlükleri

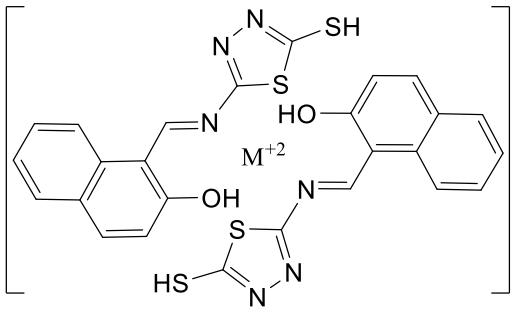
ÇÖZÜCÜ	**Aseton**		**Asetonitril**		**Dikloro metan**		**DMSO**		**Etil asetat**		**Kloroform**		**MeOH**	
KOMPLEKS	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak
[Mn**(L4)**$_2$**]**	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+
[Co**(L4)**$_2$]	-	-	-	-	-	-	+	+	-	az	-	-	-	+
[Ni(**L4**)$_2$]	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+
[Zn(**L4**)$_2$]	-	-	-	-	-	-	+	+	-	az	-	-	-	+
[Cd(**L4**)$_2$]	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+
[Pb(**L4**)$_2$]	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+

4.5. Metal-İyon Kontrollü L5 Komplekslerinin Sentezleri



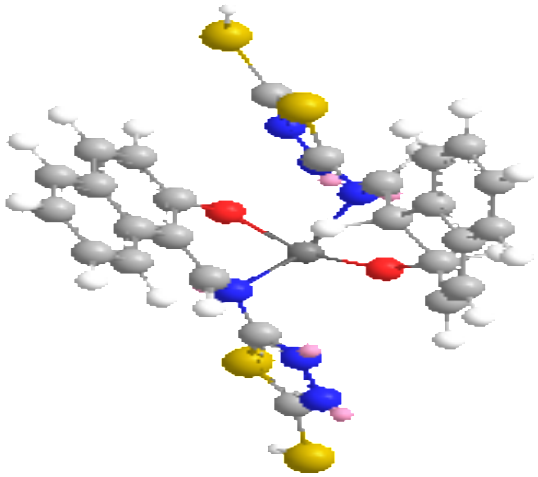
$[M(\mathbf{L5})_2](ClO_4)_2$

{**M**= Cu^{+2}, Hg^{+2}}



$[M(\mathbf{L5})_2]$

{**M:** Mn^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Cd^{+2}, Pb^{+2}}



0.086 g (0.5 mmol) 2-hidroksi-1-naftaldehit **(31)** ile 0.25 mmol uygun metal tuzu 10 ml MeOH de çözüldü ve geri soğutucu altında ısıtıldı. 10 ml MeOH de çözülen 0.067 g (0.5 mmol) AMT bu çözeltiye damla damla ilave edildi. Reaksiyon 4 saat daha ısıtıldı. Sıcak sıcak süzüldü ve çözücünün yarısı rotevoporatörde uçurulup kristallenmeye bırakıldı. Çöken madde süzülüp, metanol ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Elde edilen komplekslerin renkleri ve verimleri Çizelge 4.13. te, IR spektrum verileri Çizelge 4.14. te, UV spektrum ve iletkenlik değerleri Çizelge 4.15. te, çözünürlükleri Çizelge 4.16. da verilmiştir.

$[Mn(\mathbf{L5})_2]$: ν_{max}/cm^{-1} (ATR, neat): 3328, 3247, 3102, 2922, 1607 (C=N), 1551, 1469, 1362, 1326, 1270, 1174, 1057, 1032, 823, 717, 676, 610, 591, 568, 447, 430.

$[Co(\mathbf{L5})_2]$: ν_{max}/cm^{-1} (ATR, neat): 3063, 2960, 2880, 1616 (C=N), 1607, 1598, 1585, 1567, 1472, 1517, 1513, 1509, 1440, 1423, 1358, 1334, 1283, 1172, 1164, 1094, 1086, 1077, 1063, 1040, 882, 862, 834, 785, 680, 661, 634, 621, 608, 561, 540, 519, 417, 403.

[Ni(**L5**)$_2$]: ν_{max}/cm^{-1} (ATR, neat): 3065, 2880, 1616 (C=N), 1598, 1567, 1517, 1509, 1472, 1423, 1391, 1349, 1317, 1266, 1212, 1185, 1063, 822, 810, 745, 740, 680, 656, 531, 511, 431, 418.

[Cu(**L5**)$_2$](ClO$_4$)$_2$: ν_{max}/cm^{-1} (KBr tablet): 3296, 3180, 1619 (C=N), 1509, 1430, 1405, 1373, 1344, 1326, 1311, 1255, 1244, 1199, 1044 (ClO$_4^-$), 938, 926, 845, 797, 750, 723, 700, 642, 619 (ClO$_4^-$), 452, 413, 405.

[Zn(**L5**)$_2$]: ν_{max}/cm^{-1} (ATR, neat): 3063, 2879, 1616 (C=N), 1598, 1567, 1507, 1471, 1423, 1316, 1266, 1185, 1139, 1088, 1063, 986, 953, 822, 810, 779, 740, 716, 658, 620, 603, 446, 431, 416.

[Cd(**L5**)$_2$]: ν_{max}/cm^{-1} (ATR, neat): 3304, 1615 (C=N), 1509, 1388, 1331, 1044, 715, 431.

[Hg(**L5**)$_2$](ClO$_4$)$_2$ ν_{max}/cm^{-1}: 3299, 1680, 1626 (C=N), 1593, 1582, 1576, 1549, 1526, 1506, 1472, 1461, 1447, 1438, 1385, 1353, 1253, 1244, 1223, 1207, 1193, 1174, 1055 (ClO$_4^-$), 934, 925, 863, 778, 766, 749, 721, 656, 643, 619 (ClO$_4^-$), 571, 555, 540, 532, 509, 499, 487, 435, 411, 403.

[Pb(**L5**)$_2$] ν_{max}/cm^{-1}: 3260, 3065(aromatik halka), 1638(C=N), 1618, 1606, 1598, 1584, 1568, 1535, 1505, 1479, 1472, 1407, 1393, 1325, 1316, 1282, 1266, 1197, 1171, 1147, 1125, 1093, 1086, 1078, 1062, 1046, 1035, 973, 967, 873, 866, 833, 780, 774, 750, 745, 740, 715, 689, 681, 661, 620, 571, 538, 531, 518.

[Zn(**L5**)$_2$]:

δ_H (500 MHz; DMSO-d$_6$): 7.22 (2H, d, *J* 8.9 Hz, Ar-H), 7.44 (2H, t, *J* 7.1 Hz, Ar-H), 7.63 (2H, t, *J* 7.2 Hz, Ar-H), 7.89 (2H, d, *J* 8.0 Hz, Ar-H), 8.10 (2H, d, *J* 9.0 Hz, Ar-H), 8.81 (2H, d, *J* 8.5 Hz, Ar-H), 9.41 (2H, s, HC=N), 12.97 (2H, br, SH).

δ_C (75 MHz; DMSO-d$_6$): 119.25, 123.03, 124.89, 128.12, 129.36, 129.60, 132.43, 138.44, 138.84, 141.62, 163.84, 164.09, 165.61.

[Cd(**L5**)$_2$]:

δ_H (500 MHz; DMSO-d$_6$): 7.23 (2H, d, *J* 8.8 Hz, Ar-H), 7.44 (2H, t, *J* 7.0 Hz, Ar-H), 7.63 (2H, t, *J* 7.1 Hz, Ar-H), 7.89 (2H, d, *J* 7.8 Hz, Ar-H), 8.11 (2H, d, *J* 9.0 Hz, Ar-H), 8.82 (2H, d, *J* 8.6 Hz, Ar-H), 9.41 (2H, s, HC=N), 12.98 (2H, s, SH).

δ_C (75 MHz; DMSO-d$_6$): 119.25, 122.99, 124.85, 127.99, 128.23, 129.29, 129.60, 132.36, 138.44, 138.79, 141.06, 163.89, 165.59.

[Zn(**L5**)$_2$]:
Q-TOF (m/z): (637.970)^{h} , (638.083)^{a} [Zn(**L5**)$_2$] ($C_{26}H_{18}N_6O_2S_4Zn$)

(597.030)^{h} , (595.981)^{a} [(**L5**)$_2$+Na]$^+$ ($C_{26}H_{18}N_6O_2S_4Na$)

(287.020)^{h} , (287.188)^{a} [**L5**] ($C_{13}H_9N_3OS_2$)

[Cd(**L5**)$_2$]:
Q-TOF (m/z): (501.890)^{h} , (502.317)^{a} [Cd**L5**(ClO_4)+2H$^+$] ($C_{13}H_{11}N_3O_5S_2CdCl$)

(288.030)^{h} , (288.027)^{a} [**L5**+H$^+$] ($C_{13}H_{10}N_3OS_2$)

(h: hesaplanan, a: analiz edilen).

Çizelge 4.13. [M(**L5**)$_2$](ClO_4)$_2$ ve [M(**L5**)$_2$] komplekslerinin renkleri ve verimleri

Kompleks	**Renk**	**% Verim**
[Mn(**L5**)$_2$]	Kahverengi-toz	48
[Co(**L5**)$_2$]	Turuncu-toz	43
[Ni(**L5**)$_2$]	Kahverengi-toz	46
[Cu(**L5**)$_2$](ClO_4)$_2$	Siyah-kristal	44
[Zn(**L5**)$_2$]	Kahverengi-toz	45
[Cd(**L5**)$_2$]	Kahvrengi-toz	71
[Hg(**L5**)$_2$](ClO_4)$_2$	Kahverengi-toz	61
[Pb(**L5**)$_2$]	Kahverengi-toz	43

Çizelge 4.14. [M(**L5**)$_2$](ClO_4)$_2$ ve [M(**L5**)$_2$] komplekslerinin IR (cm^{-1}) spektrum değerleri

Kompleks	**Aromatik Halka**	$\boldsymbol{\nu(C=N)}$	$\boldsymbol{\nu\ (ClO_4)^-}$
[Mn(**L5**)$_2$]	3102, 1551	1607	-
[Co(**L5**)$_2$]	3063, 1517	1607	-
[Ni(**L5**)$_2$]	3065, 1517	1616	-
[Cu(**L5**)$_2$](ClO_4)$_2$	3180, 1509	1619	1044, 619
[Zn(**L5**)$_2$]	3063, 1507	1616	-
[Cd(**L5**)$_2$]	- 1509	1615	-
[Hg(**L5**)$_2$](ClO_4)$_2$	1506	1626	1055, 619
[Pb(**L5**)$_2$]	3065, 1505	1638	-

Çizelge 4.15. [M(**L5**)$_2$](ClO$_4$)$_2$ ve [M(**L5**)$_2$] komplekslerinin UV-visible spektrum ve iletkenlik değerleri

	UV (nm) (DMSO)		**İletkenlik (10^{-3} M) (DMSO)**
Kompleks	$\lambda(d \rightarrow d)$	$\lambda(\pi \rightarrow \pi^*)$ **(C=N)/aromatikhalka**	**Λ_M / Sıcaklık (µs/cm)/ (°C)**
[Mn(**L5**)$_2$]	432.5	330.0/ -	2.1/24.7
[Co(**L5**)$_2$]	433.5	336.5/289.0	8.2/24.4
[Ni(**L5**)$_2$]	434.5	340.5/289.5	1.3/25.4
[Cu(**L5**)$_2$](ClO$_4$)$_2$	-	357.4/ -	84.6/25.1
[Zn(**L5**)$_2$]	434.0	340.0/290.0	3.8/24.6
[Cd(**L5**)$_2$]	434.5	340.0/290.0	3.1/24.8
[Hg(**L5**)$_2$](ClO$_4$)$_2$	-	- /298.0	13.1/24.9
[Pb(**L5**)$_2$]	421.0	329.5/ -	7.7/25.2

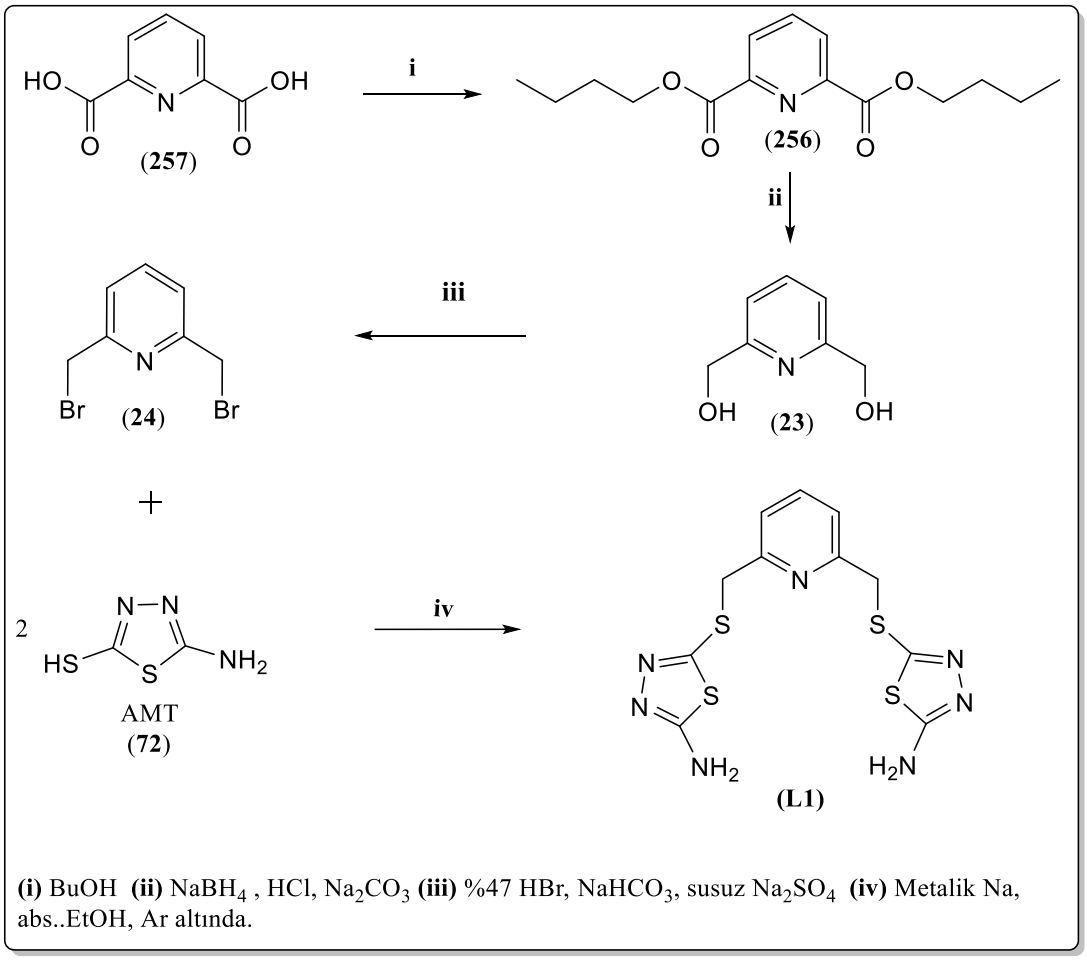
Çizelge 4.16. [M(**L5**)$_2$](ClO$_4$)$_2$ ve [M(**L5**)$_2$] komplekslerinin çözünükleri

ÇÖZÜCÜ	**Aseton**		**Asetonitril**		**Dikoloro metan**		**DMSO**		**Etil asetat**		**Kloroform**		**MeOH**	
KOMPLEKS	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak
[Mn(**L5**)$_2$]	az	+	-	az	-	-	+	+	-	az	-	-	-	+
[Co(**L5**)$_2$]	az	+	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+
[Ni(**L5**)$_2$]	az	+	-	az	-	-	+	+	-	az	-	-	-	+
[Cu(**L5**)$_2$](ClO$_4$)$_2$	-	az	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+
[Zn(**L5**)$_2$]	az	+	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+
[Cd(**L5**)$_2$]	-	az	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+
[Hg(**L5**)$_2$](ClO$_4$)$_2$	-	az	-	-	-	-	+	az	-	-	-	-	-	+
[Pb(**L5**)$_2$]	-	az	-	-	-	-	+	+	-	az	-	-	-	+

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

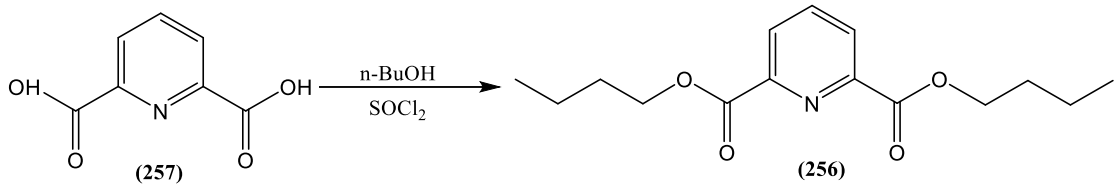
5.1. Diamin Bileşiği, L1 (5,5'-Piridin-2,6-diyl-*bis*-(methylene)-*bis*-(sulfanediyl)-*bis*-(1,3,4-thiadiazol-2-amine))



(i) BuOH **(ii)** $NaBH_4$, HCl, Na_2CO_3 **(iii)** %47 HBr, $NaHCO_3$, susuz Na_2SO_4 **(iv)** Metalik Na, abs..EtOH, Ar altında.

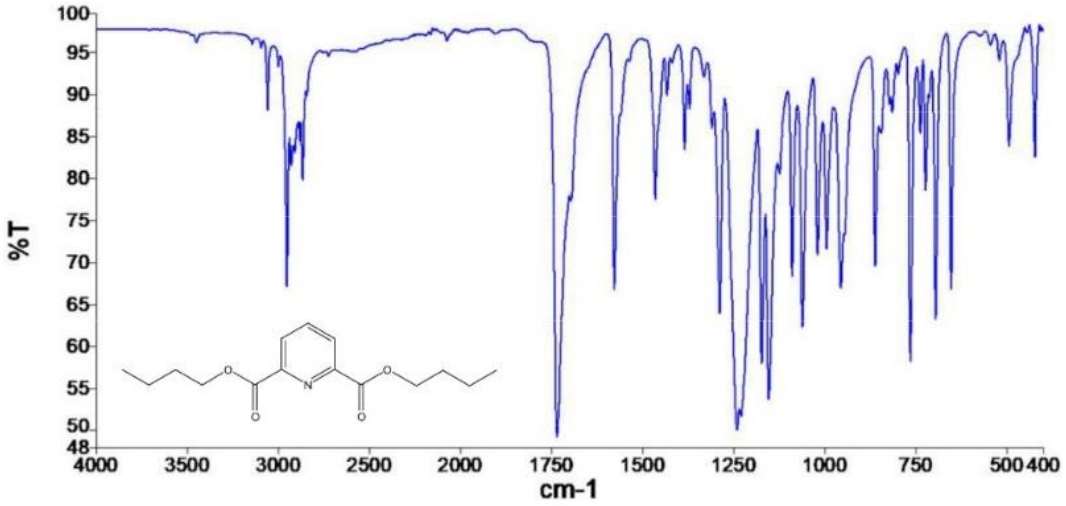
Şekil 5.1. L1 bileşiğinin sentezi

5.1.1. Dibutilpiridin-2,6-dikarboksilat (256) (Newcomb vd., 1977)

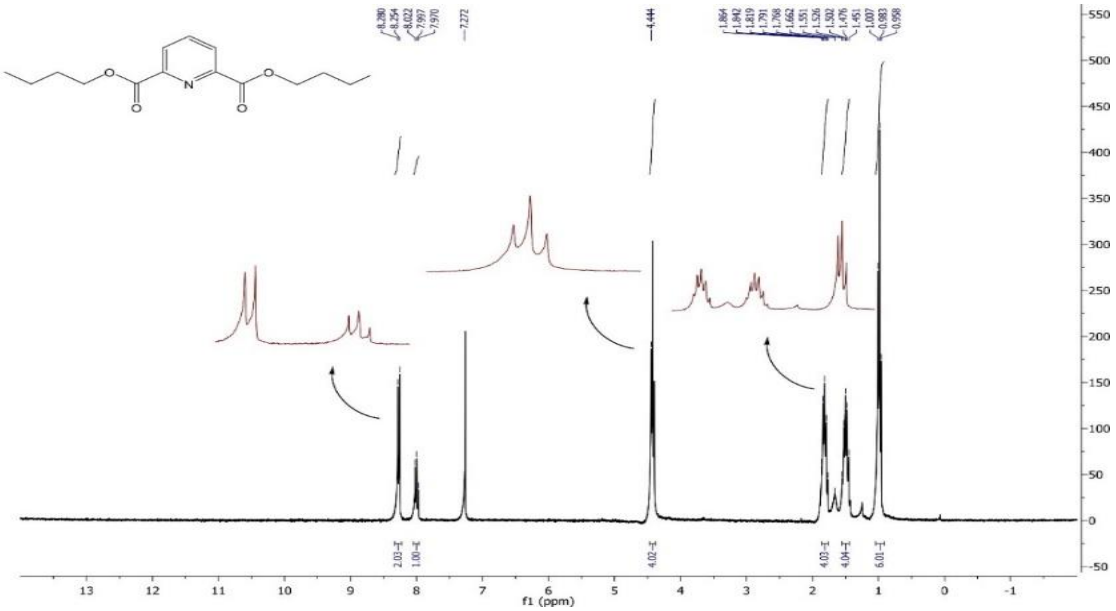


Şekil 5.2. Dibutilester **256** sentezi

2,6-piridindikarboksilik asidin **(257)** BuOH ve $SOCl_2$ ile esterleşme reaksiyonundan dibutilester bileşiği **256** % 96 verimle elde edilmiş (Şekil 5.2) ve erime noktası 64-65 ºC olup, kaynak ile uyumlu olarak bulunmuştur. Alınan IR (Şekil 5.3) ve ^{1}H NMR spektrumlarında (Şekil 5.3) OH piklerinin görülmemesi ve ayrıca ^{1}H NMR spektrumunun 3 tane aromatik, 18 tane alifatik proton olmak üzere toplam 21 proton göstermesi ile yapı desteklenmiştir.

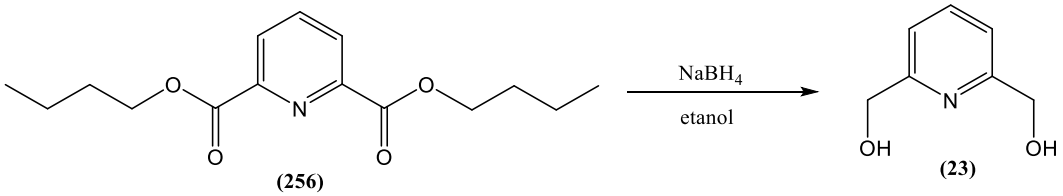


Şekil 5.3. Dibutil ester bileşiği **256**'ya ait IR spektrumu



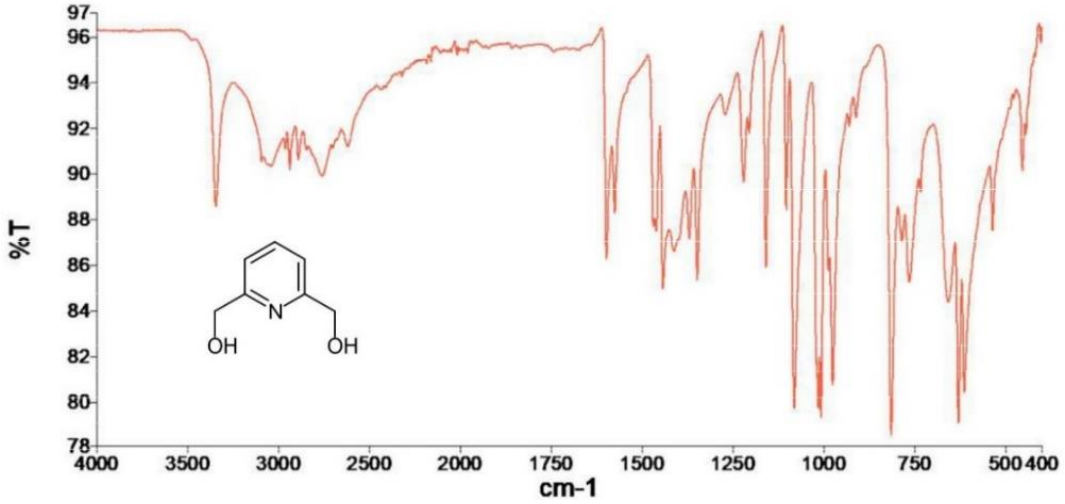
Şekil 5.4. Dibutil ester bileşiği **256**'ya ait ^{1}H NMR spektrumu

5.1.2. 2,6-Piridindimetanol (23) (Newcomb vd., 1977)

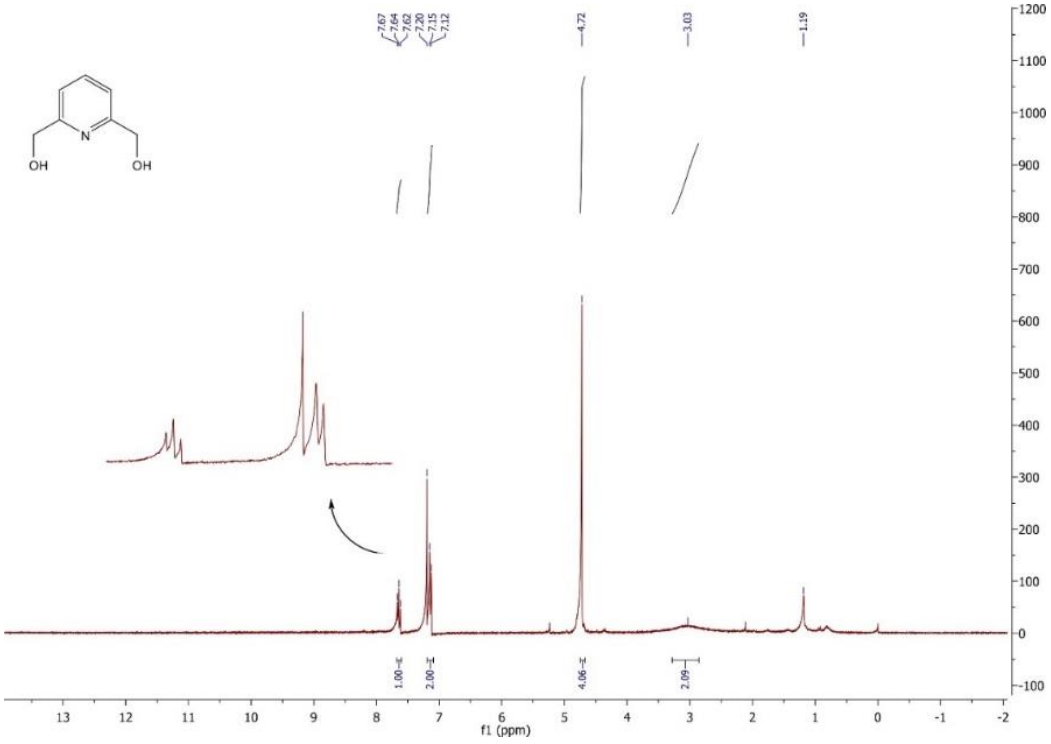


Şekil 5.5. 2,6-Piridindimetanol (**23**) Sentezi

Dibutilester bileşiği **256**, $NaBH_4$ ile dialkol bileşiği **23'**e %88 verimle indirgenmiştir (Şekil 5.5). Elde edilen ürünün e.n. 115-116 olup, kaynakta verilen değer ile uyumludur (kay., e.n. 115-120 ºC). Dialkol bileşiği **23**'ün IR spektrumunda, başlangıç bileşiği diester yapısındaki ν(C=O) titreşimine ait 1735 cm^{-1} deki keskin pikin bulunmadığı ve ν(O-H) titreşimine ait 3350 cm^{-1} de yeni pikin oluştuğu görülmüş ve yapımızı desteklemiştir (Şekil 5.6). Dialkol bileşiği **23** ün ^{1}H NMR spektrumunda 3.09 ppm de yayvan bir singlet pik OH protonlarını, 4.78 ppm deki keskin singlet pik CH_2 protonlarını, 7.19 ppm de bir doublet pik ve 7.70 ppm de bir triplet pik piridin protonlarını göstermektedir. Sonuç olarak spektrumun toplam 9 proton içermesi, yapımız ile uyumludur (Şekil 5.7).

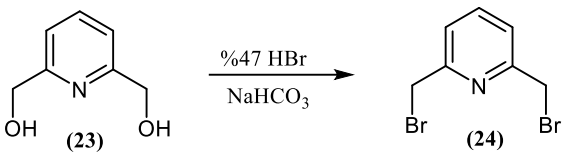


Şekil 5.6. 2,6-Piridindimetanol (**23**)'e ait IR spektrumu



Şekil 5.7. 2,6-Piridindimetanol (**23**)'e ait ^{1}H NMR spektrumu

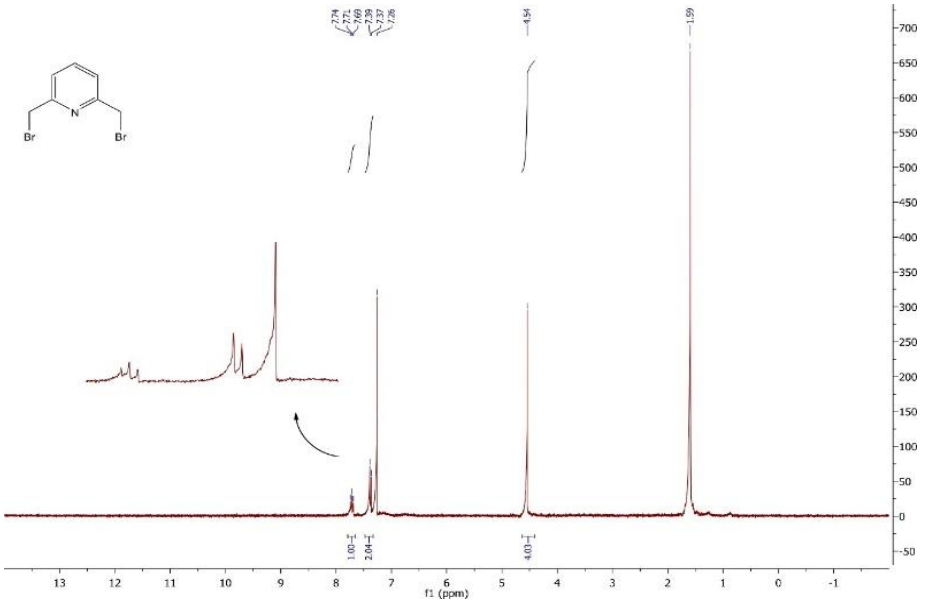
5.1.3. 2,6-*Bis*-(bromometil)piridin (24) (Baker vd., 1958)



Şekil 5.8. 2,6-*Bis*-(bromometil)piridin **(24)** sentezi

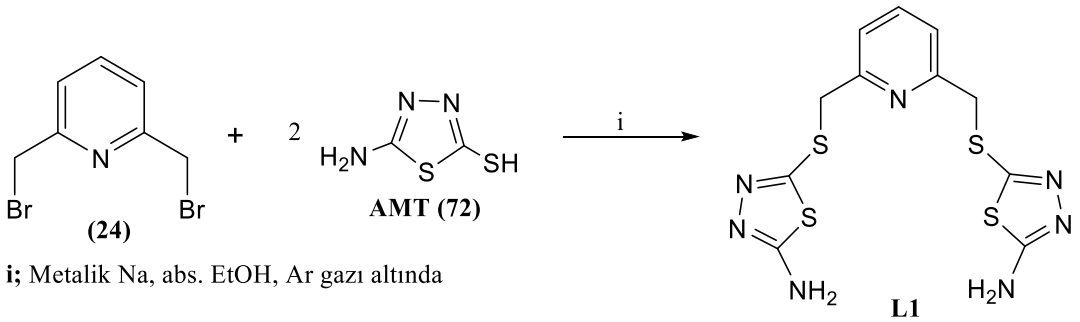
Dialkol bileşiği **23,** HBr ile bromlanarak dibromo bileşiği **24** %67 verimle elde edilmiştir (Şekil 5.8). Dibromo bileşiği **24**'ün erime noktası 85-87 ºC bulunmuş ve kaynakla uyumlu olduğu saptanmıştır (kay.e.n. 84-89 ºC). Bu reaksiyon esnasında yan ürün olarak 2-(dibromometil)-6-(hidroksimetil)piridin ya da 2-(bromo-metil)-6-(dibro-mometil)piridinlerin oluşmaması için, nötralleştirme işleminin 0 ºC yapılmasına çok dikkat edilmesi gerekmektedir. Ayrıca, beyaz parlak kristal ürün **24** kısa bir süre sonra yapısı açıklanamayan pembe renkli kristallere dönüşmektedir, bu yüzden **L1** bileşiğinin sentezinde kullanılırken yeniden kristallendirilmesi gerekmektedir.

Dibromo bileşiği **24**'ün ^{1}H NMR spektrumunda beklenildiği gibi bromun bağlı olduğu CH_2 protonları, başlangıç bileşiği dialkol **23'**te OH'ın bağlı CH_2 protonlarına göre (4.78 ppm) daha yüksek alana kayarak 4.54 ppm'de keskin bir singlet olarak saptanmıştır. Piridin protonları, 7.37 ppm'de bir doublet ve 7.71 ppm'de de bir triplet pik vermiş ve beklenen toplam 7 proton gözlemlenerek yapı desteklenmiştir (Şekil 5.9).



Şekil 5.9. 2,6-*Bis*-(bromometil)piridin **24**'e ait NMR spektrumu

5.1.4. Diamin Bileşiği L1

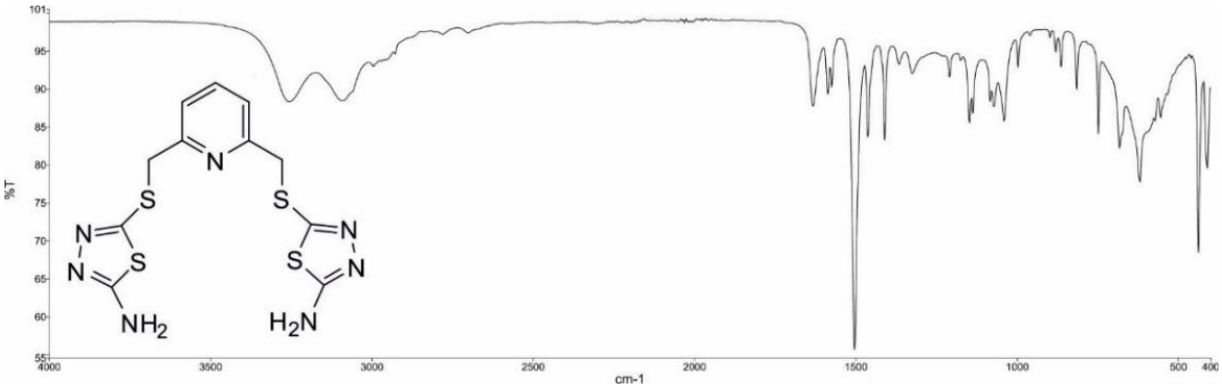


i; Metalik Na, abs. EtOH, Ar gazı altında

Şekil 5.10. Diamino bileşiği **L1** sentezi

AMT **(72)** ile dibromo bileşiği **24**'ün reaksiyonu %97 verimle inert atmosfer altında (Ar) altında gerçekleştirilmiş ve yeni diamino bileşiği **L1** sentezlenmiştir (Şekil 5.10). Krem renkli **L1** bileşiğinin erime noktası 236 °C olarak saptanmıştır.

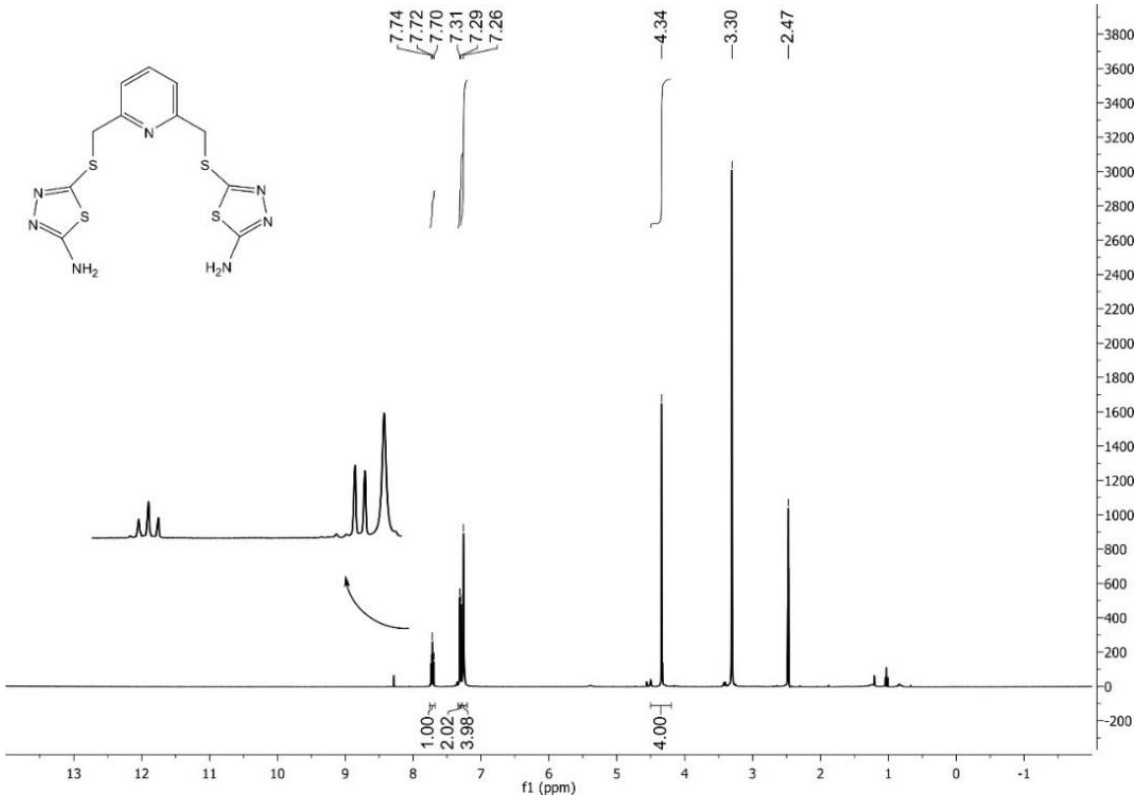
L1'in IR spektrumunda beklendiği gibi, primer aminler için tipik simetrik ve asimetrik ν(N-H) gerilim bantları 3254, 3092 cm^{-1} de iki yayvan bant olarak, görülmüş ve başlangıç maddesi AMT'nin tiyol grubu için karakteristik olan 2925-2775 cm^{-1} bölgesinde beklenen ν(S-H) gerilim bantlarına rastlanmamış (Fleming & Williams, 1972), olması reaksiyona girmeden kalan başlangıç maddesinin kalmadığını göstermektedir (Şekil 5.11).



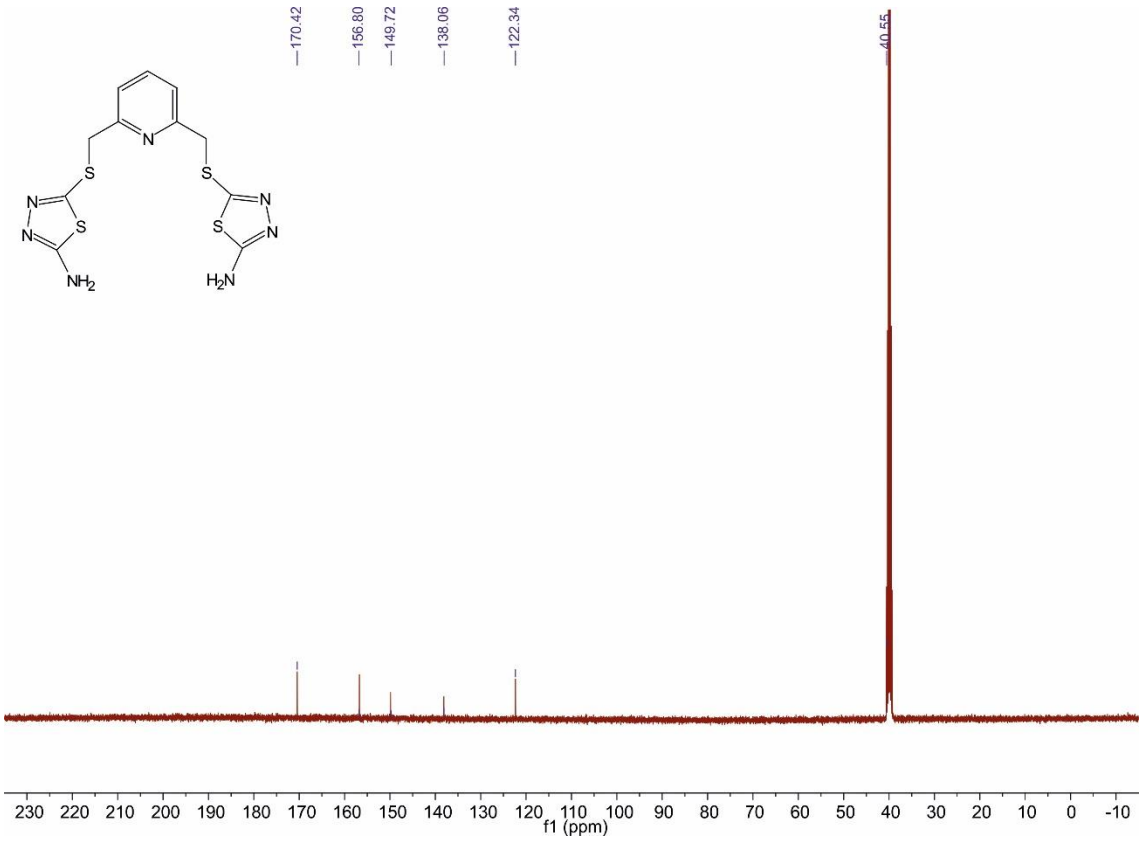
Şekil 5.11. L1 bileşiğinin IR spektrumu

L1 bileşiğinin, DMSO-d_6 çözücüsünde alınan ^{1}H NMR spektrumu, CH_2 protonları 4.34 ppm de 4 protona karşılık gelen bir singlet verirken, başlangıç maddesi AMT'de bulunan 7.05 ppm deki NH_2 protonları **L1** ligantında 7.26 ppm'e kaymış ve 4 proton integrasyonlu singlet olarak gözlemlenmiştir. Yapıdaki piridine ait aromatik

protonlar ise tek integrasyonlu bir triplet ve iki integrasyon gösteren bir doublet olmak üzere sırasıyla 7.30 ve 7.72 ppm'de pik vermiş ve toplam integrasyon, 11 protonu göstererek yapımızı doğrulamıştır (Şekil 5.12). ^{13}C NMR spektrumunda 40.55 ppm de CH_2 karbonu, AMT halkasında 2 ve piridin halkasında 3 karbon olmak üzere toplam 6 pik gözlemlenmiş olup, yapımızı desteklemektedir (Şekil 5.13).



Şekil 5.12. L1 bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu



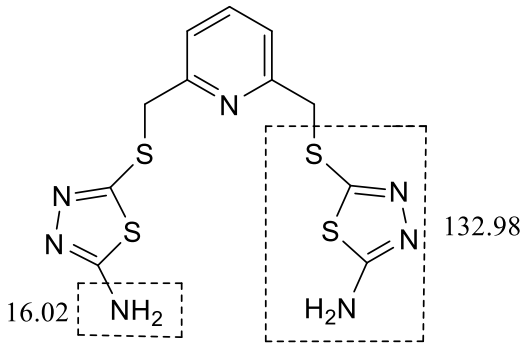
Şekil 5.13. L1 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

Diamino bileşiği **L1**'in (Q-TOF) kütle spektrumunda temel pik 370.0055 değeri [**L1**+H]$^+$ yapısı için, hesaplanan *m/z* 370.0000 değeri yapımızla örtüşmektedir. Spektrumda ayrıca gözlenen *m/z* 391.9878 değeri [**L1**+Na]$^+$ için hesaplanan değer 391.9900 olup, yapımızla uyumludur. Bunların dışında ise *m/z* değeri 275.0692 olan pik yapımızdan bir AMT nin ayrılıp K^+ iyonu ile birlikte bulunan [**L1**-AMT+K]$^+$ nın hesaplanmış *m/z* değeri 275.1104 dir. Son olarak görülen belirgin pik *m/z* 245.0805 değeri, yapımızdan bir AMT'nin yanısıra diğer AMT'ye bağlı bir NH_2 grubunun da ayrılıp sodyum iyonu ilavesiyle [**L1**-(AMT+NH_2)+Na]$^+$'ya ait hesaplanmış *m/z* 244.9977 olup, yapımızdan parçalanan grupların pikleri de belirlenmiştir (Şekil 5.14, 5.15 ve Çizelge 5.1).

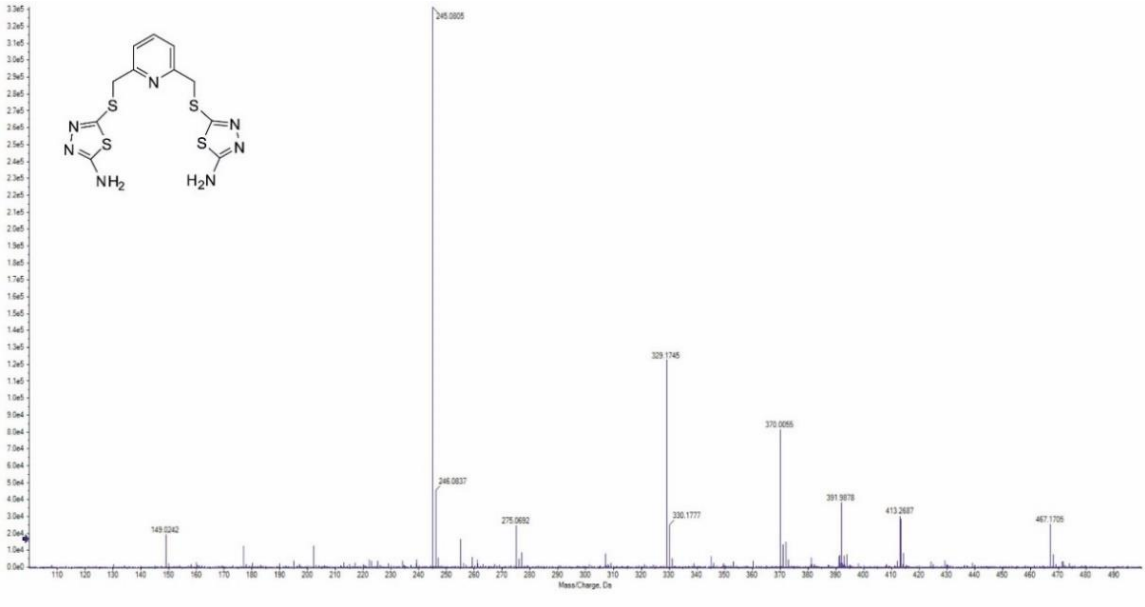
Çizelge 5.1. Diamino bileşiği **L1'**in kütle spektrum değerlendirmesi

İyon	Kütlesi[a] (m/z)	Kütlesi[h] (m/z)	Ayrılan molekül bölümü
[**L1**+H]$^+$ $(C_{11}H_{12}N_7S_4)^+$	370.0055	370.0000	-
[**L$_1$**+Na]$^+$ $(C_{11}H_{11}N_7S_4Na)^+$	391.9878	391.9900	-
[**L1**-AMT+K]$^+$ $(C_9H_9N_4S_2K)^+$	275.0692	275.1104	AMT ($C_2H_3N_3S_2$)
[**L1**-(AMT+NH_2)+Na]$^+$ $(C_9H_8N_3S_2Na)^+$	245.0805	244.9977	AMT+NH_2 ($C_2H_5N_4S_2$)

(a:analiz edilen, h:hesaplanan)

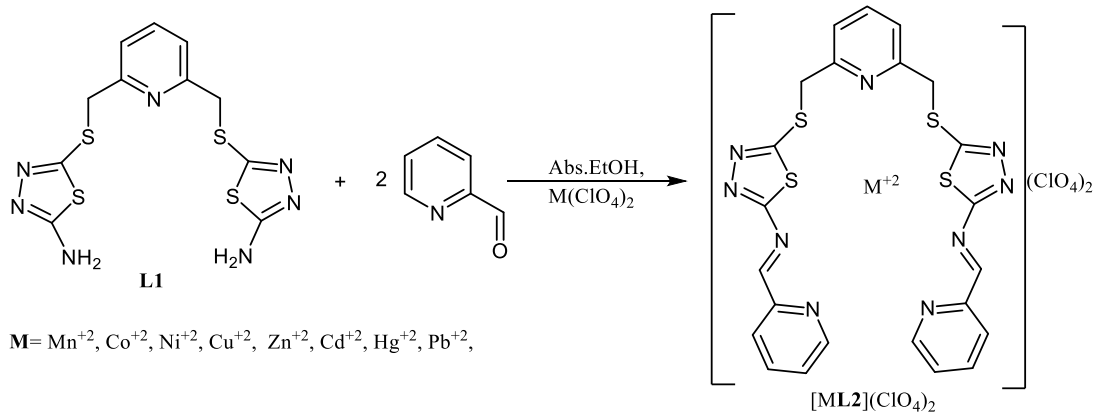


Şekil 5.14. Bileşik **L1** in kütle parçalanma bölgeleri



Şekil 5.15. L1 bileşiğinin kütle spektrumu

5.2. Metal-İyon Kontrollü Sentezlenen L2 Kompleksleri



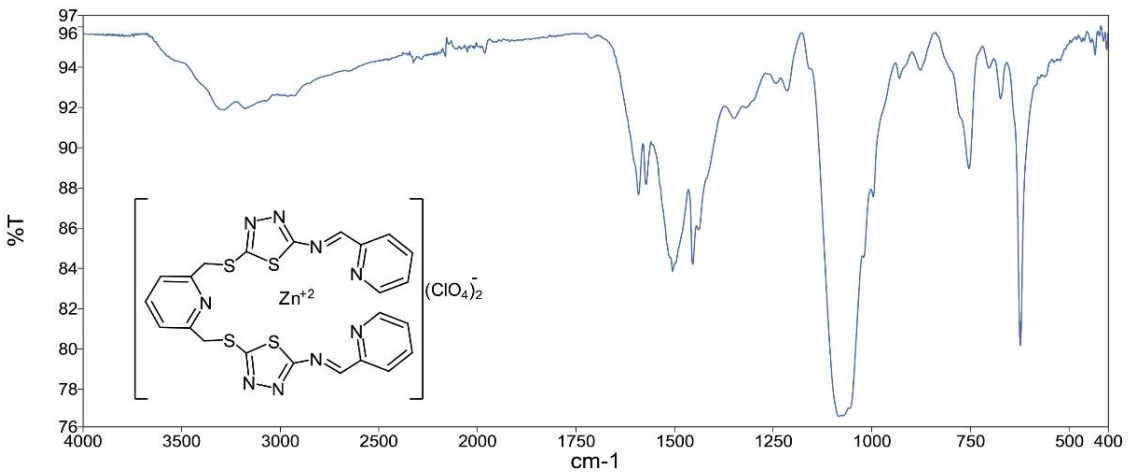
Şekil 5.16. Metal-iyon kontrollü **L2** komplekslerinin sentezi

Aldehit bileşiği 2-piridinkarboksaldehitin metal iyonlarının varlığında, diamin bileşiği **L1** ile Schiff baz kondenzasyonları sonucu %58-73 verimlerle sarı-kahverengi renk tonlarında **L2** ligantının [M**L2**]$(ClO_4)_2$ kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 5.16, Çizelge 4.1).

Sentezlenen [M**L2**]$(ClO_4)_2$ komplekslerin IR spektrumlarında başlangıç bileşiklerinden **L1** de görülen 3254 ve 3092 cm^{-1} de iki omuz şeklindeki NH_2 ye ait simetrik ve asimetrik gerilim piklerinin ve 2-piridinkarboksaldehitin 1695 cm^{-1} deki karbonil ν(C=O) titreşim pikinin görülmemesi reaksiyona girmeden kalan başlangıç maddelerinin kalmadığını göstermektedir. Schiff bazlarında ν(C=N) imin titreşim pikleri için 1610-1640 cm^{-1} civarında keskin pik görülmesi beklendiğinden (Fleming & Williams, 1972) sentezlenen [M**L2**]$(ClO_4)_2$ kompleksleri bu değerlerle uyumlu olarak 1590-1641 cm^{-1} aralığında ν(C=N) imin titreşim pikleri vermiştir.

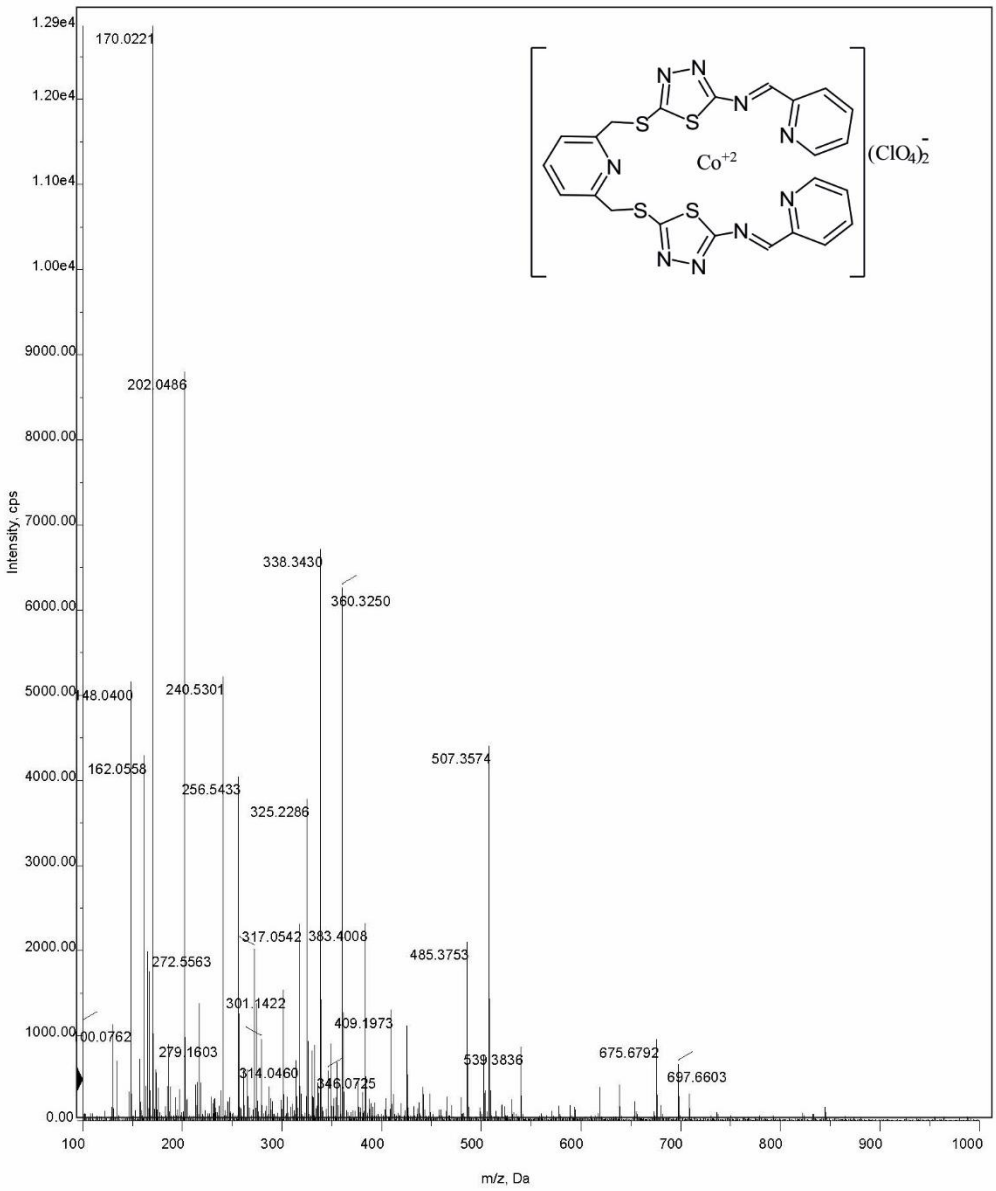
Metal komplekslerinde C_{3v} simetrisine sahip koordine olmuş perklorat grubu ~1158, ~1030, ~920 ve ~648 cm^{-1} de IR bantları göstermektedir. C_{2v} simetrisine sahip bidentat perklorat yapısına çok nadir rastlanmasına karşın IR spektrumunda spektrumunda ~1170 ve ~928 cm^{-1} değerlerine ait bantların görülmemesi yapılarda bidentat perkloratın olmadığına kanıt olarak gösterilebilmektedir. T_d simetrisine sahip koordine olmamış iyonik perklorat anyonu ise 4 temel titreşime sahiptir ve bunlardan yalnızca ν_3(~1075-1100 cm^{-1}) ve ν_4(~626 cm^{-1}) değerlerinde gözlenen iki gerilme titreşimi IR spektrumunda aktiftir (Navanneetham & Soundararajan, 1980). [M**L2**]$(ClO_4)_2$ komplekslerinin yeni pik olarak ν_3(1044-1088 cm^{-1}) aralıklarında tipik

şiddetli yayvan ve ν_4(619-627 cm^{-1}) aralıklarında keskin olmak üzere iki gerilim titreşim piklerine sahip olmaları komplekslerin koordine olmamış iyonik perklorat anyonlarına sahip olduklarını göstermektedir (Çizelge 4.2 ve Ek1). [M**L2**]$(ClO_4)_2$ komplekslerinden [Zn**L2**]$(ClO_4)_2$ kompleksinin IR spektrumu örnek olarak Şekil 5.17 de verilmiştir.



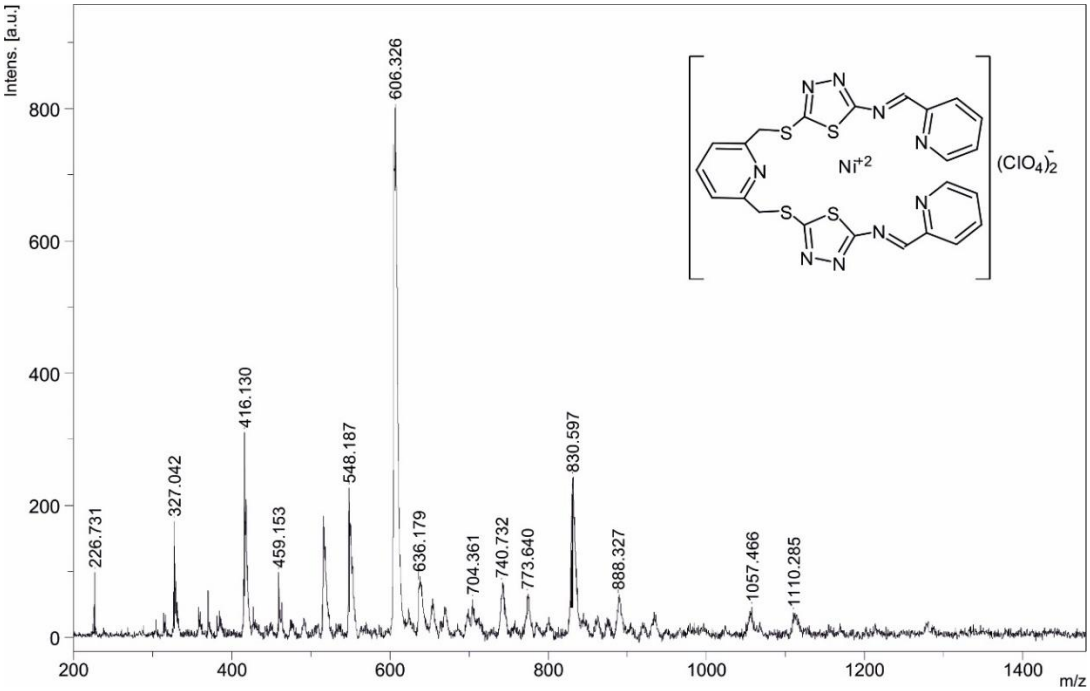
Şekil 5.17. [Zn**L2**]$(ClO_4)_2$ kompleksinin IR spektrumu

Alınan Q-TOF kütle spektrumlarında [Co**L2**]$(ClO_4)_2$ kompleksi için, yapıdan bir iminopiridinin ayrılıp, yapıya bir Na^+ iyonunun eklenmesiyle *m/z* değeri 539.384 olan [Co**L2 –** imino py + Na^+], bu yapıdan Co metalinin ve ikinci iminopiridinin ayrılması yani kalan **L1** bileşiğine bir K^+ iyonu ilavesiyle *m/z* 409.197 olan [**L1** + K^+], **L1** bileşiğinden iki amin grubunun ayrılıp, yapıya bir Na^+ iyonunun eklenmesiyle *m/z* 360.325 olan [**L1** –2NH_2 **+** Na^+] yapısı ve son olarak **L1** yapısından iki AMT grubunun ayrılıp bir proton ilavesiyle da *m/z* 170.022 olan [**L1 –2**AMT + H^+] yapısı parçalanma ürünleri saptanmış ve hesaplanan değerlerle (sırasıyla *m/z* 539.940, 408.600, 360.040, 170.010) uyumlu oldukları belirlenmiştir (Şekil 5.18, Bölüm 4.2).



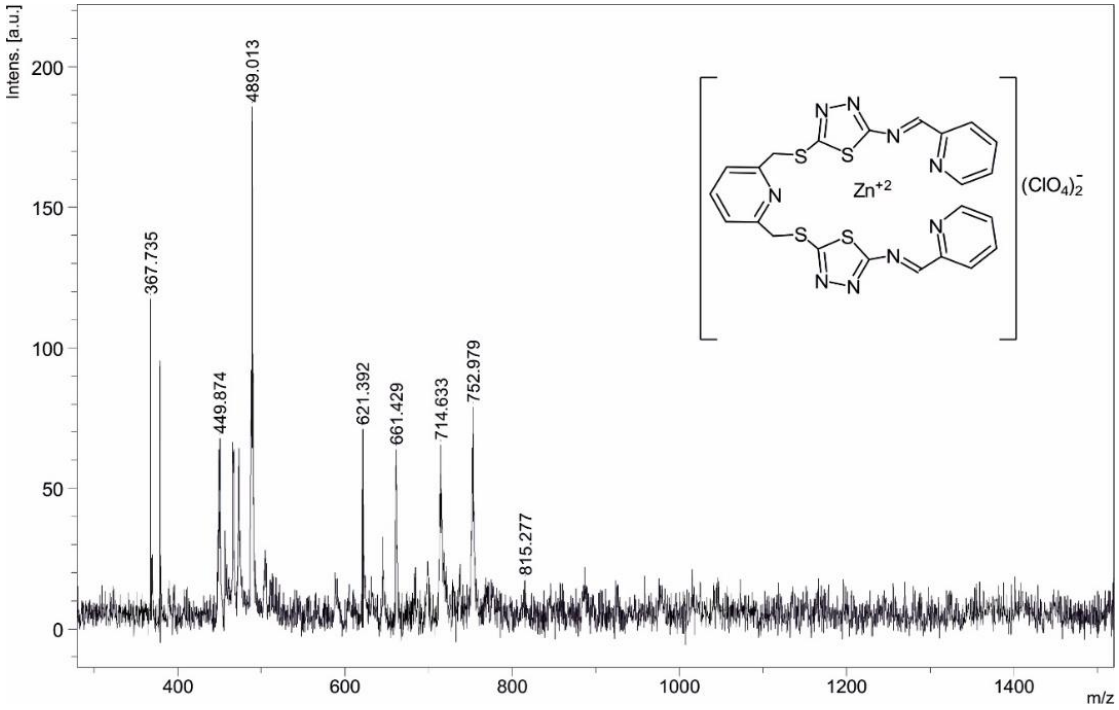
Şekil 5.18. [Co**L2**]$(ClO_4)_2$ kompleksinin kütle spektrumu

[Ni**L2**]$(ClO_4)_2$ kompleksinin Q-TOF kütle spektrumunda *m/z* değeri 830.537 olan [Ni(**L2)(**$ClO_4)_2$ + $2H^+$ + Na^+] pikini ve sırasıyla *m/z* değeri 704.361, bir $(ClO_4)^-$ anyonunun ayrıldığı [Ni(**L2)(**ClO_4)] yapısı, *m/z* değeri 606.326 ikinci $(ClO_4)^-$ anyonunun ayrıldığı [Ni(**L2)** + H^+] yapısı, *m/z* değeri 548.187 metalin ayrıldığı [**L2** + H^+] yapısı ve son olarak *m/z* değeri 459.153 **L2** ligantından iminin bağlı olduğu bir piridinin ayrıldığı [**L2 –** Piridin + H^+] yapısı parçalanma ürünleri olarak bulunmuş ve hesaplanan değerlerle (sırasıyla *m/z* 830.280; 703.930; 605.990; 548.060; 459.030) uyumlu oldukları belirlenmiştir (Şekil 5.19, Bölüm 4.2).



Şekil 5.19. [Ni**L2**]$(ClO_4)_2$ kompleksinin kütle spektrumu

[Zn**L2**]$(ClO_4)_2$ kompleksi için Q-TOF kütle spektrumu *m/z* değeri 815.277 olan [Zn(**L2)(**$ClO_4)_2$ + $3H^+$] pikinin yanısıra sırasıyla *m/z* değeri 752.979 olan bir $(ClO_4)^-$ anyonunun ayrıldığı K^+ iyonu ilaveli [Zn(**L2)(**ClO_4) + K^+] piki ve *m/z* değeri 714.633 ile K^+ iyonu ilavesiz [Zn(**L2)(**ClO_4) + $2H^+$] piki, son olarak *m/z* değeri 367.735 olan Zn(II) metal iyonunun ayrıldığı [**L2**-H^+] piki olmak üzere parçalanma ürünleri belirlenmiş ve hesaplanan değerler sırasıyla 814.990, 752.900, 714.530 ve 367.990 olup, analiz sonuçları ile uyumlu bulunmuştur (Şekil 5.20, Bölüm 4.2).



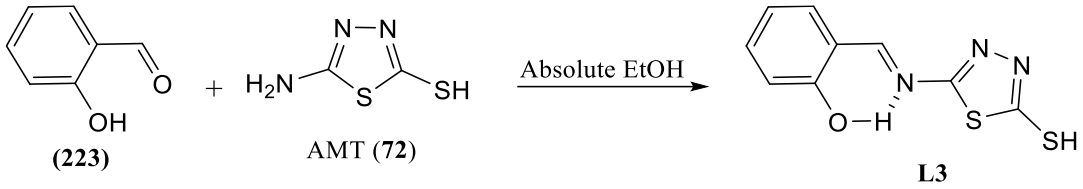
Şekil 5.20. [Zn**L2**]$(ClO_4)_2$ kompleksinin kütle spektrumu

[M**L2**]$(ClO_4)_2$ komplekslerinin DMSO çözeltisinde alınan UV değerlerine göre 296.5-299.0 nm aralıklarında aromatik halkaya ait C=C gruplarının π→π* geçişleri gözlemlenmiş, [Mn**L2**]$(ClO_4)_2$ ve [Zn**L2**]$(ClO_4)_2$ kompleksinde sırasıyla 315 ve 304.5 nm'de aromatik halkadaki C=N gruplarının yapmış olduğu π→π* geçişleri saptanmıştır (Çizelge 4.3, Ek 3).

[M**L2**]$(ClO_4)_2$ komplekslerinin 10^{-3} M DMSO çözeltisinde alınan molar iletkenlik değerleri 24.6-25.4 ºC de 0.8-35.2 µS/cm aralığında bulunmuştur (Çizelge 4.3).

Çeşitli çözücülerde [M**L2**]$(ClO_4)_2$ komplekslerinin sıcak ve soğuk ortamda çözünürlüklerine bakıldığında tüm komplekslerin hem sıcakta hem de soğukta sadece DMSO da çözündükleri ve MeOH de ise sadece sıcakta çözündükleri belirlenmiştir (Çizelge 4.4).

5.3. (*E*)-2-(((5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil)fenol (L3) Ligantı

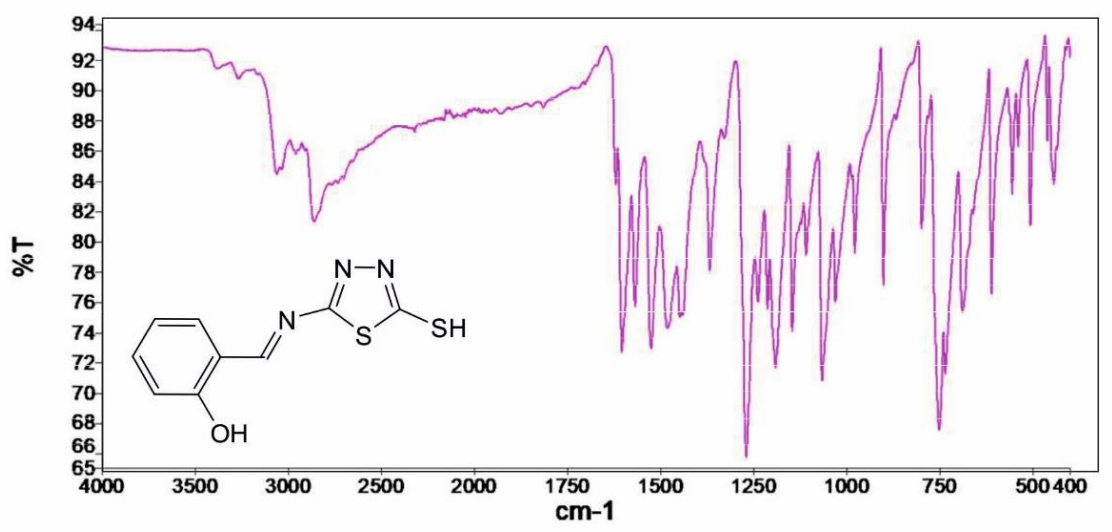


(223) AMT (**72**) **L3**

Şekil 5.21. **L3** Ligantının sentezi

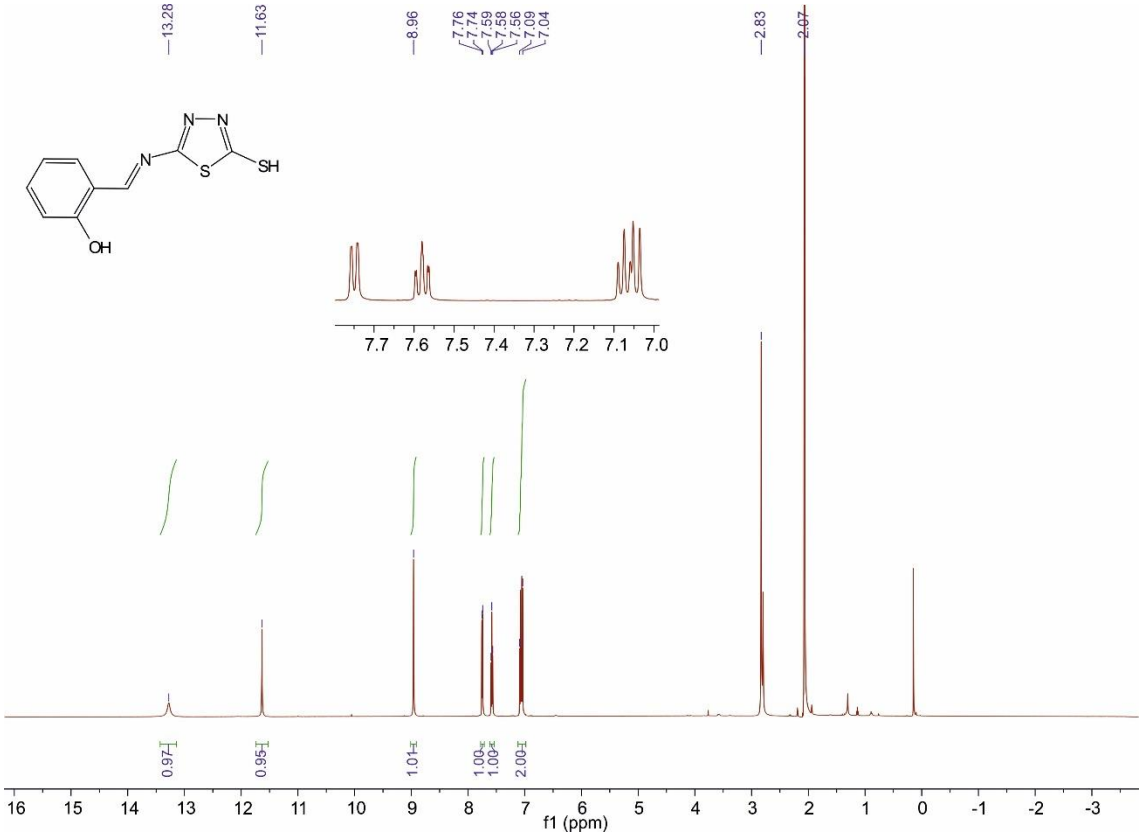
Amin bileşiği AMT ve aldehit bileşiği olarak salisilaldehitin **(223)** kullanıldığı Schiff baz reaksiyonu doğrudan gerçekleştirilmiş, molekül içi hidrojen bağlarının etkisiyle % 68 gibi yüksek bir verimle **L3** ligantı elde edilmiştir (Şekil 5.21). Bileşiğin erime noktası 274-275 ºC olarak bulunmuştur.

Ligant **L3** ün IR spektrumunda başlangıç maddesi olan salisilaldehitin 1660 cm^{-1} deki aldehit ν(C=O) titreşiminin kaybolduğu ve onun yerine istenilen ürünün sentezlendiğini destekleyen 1621 cm^{-1} de ν(HC=N) iminin gerilme titreşimi oluşmuştur. Ayrıca 2-hidroksi yapısında olan salisilaldehitin IR spektrumunda bu bileşiğin molekül içi H-bağları nedeniyle fenolik -OH pikine ait 3500-3600 cm^{-1} arasındaki beklenen titreşimi vermediği görülmüştür (Issa, Khedr & Rizk, 2008). **L3** ligantında da yapısındaki molekül içi H-bağları nedeniyle yine fenolik-OH pikleri saptanamamıştır. Salisilaldehitin 1150 cm^{-1} gözlenen keskin fenolik ν(C-O) piki **L3** ligantında çok az bir kayma ile 1146 cm^{-1} de görülmektedir (Issa vd., 2008). Ayrıca başlangıç maddesi olan amin bileşiği AMT'nin IR spektrumuna bakıldığında 1,3,4-tiyadiazol halkasına bağlı primer amine ait tipik simetrik ve asimetrik ν(N-H) gerilme bantları 3360-3267 cm^{-1} arasında ve ν(S-H) gerilim pikleri 3096-2925 cm^{-1} de iki keskin pik olarak gözlemlenirken, **L3** ligantında ν(N-H) pikleri kaybolurken o bölgede sadece ν(S-H) titreşimi 3038-2863cm^{-1} e kaymış olarak tespit edilmiştir (Şekil 5.22) (Fleming & Williams, 1972). Tüm IR spektrum bulguları **L3** ligantının yapısını desteklemektedir.



Şekil 5.22. L3 ligantının IR spektrumu

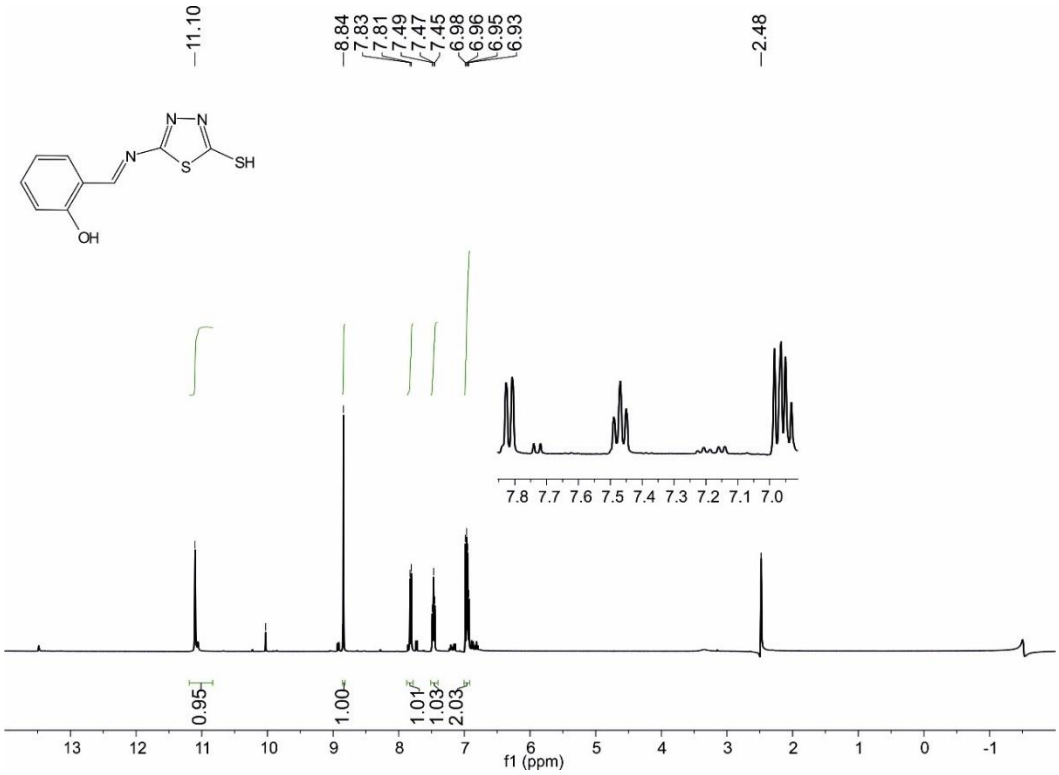
Ligant **L3** ün d_6-asetonda alınan ^{1}H NMR spektrumunda, başlangıç bileşiği AMT nin 7.05 ppm deki NH_2 ve salisilaldehitin karbonil (HC=O) protonlarının bulunmaması ortamda başlangıç reaktiflerinin kalmadığını gösterirken, Schiff baz bileşiklerinin oluşumunu gösteren spesifik imin protonuna (HC=N) ait singlet pik 8.96 ppm'de saptanmıştır. Ayrıca 2 integrasyona sahip bir doublet ve bir triplet içeren 7.04-7.09 ppm aralığında bir multiplet pik, birer integrasyonlu bir triplet ve bir doublet pik sırasıyla 7.58 ve 7.75 ppm'de aromatik halkaya ait protonları göstermektedir. Başlangıç maddesi salisilaldehitin fenolik (O-H) protonu 10.14 ppm de bir singlet pik verirken (Ek 2) **L3** bileşiğinde bu pik daha zayıf alana kayarak 11.63 ppm'de yine singlet olarak görülmüştür. Başlangıç bileşiği AMT nin ise S-H protonu 13.13 ppm de bir singlet verirken (Ek 2) **L3** ligantında 13.28 ppm'de çok zayıf broad singlet pik olarak tespit edilmiştir. Sonuçta toplam 7 proton içeren integrasyon değeri ile ^{1}H NMR spektrumu, **L3** yapısını desteklerken (Şekil 5.23A) 11.63 ppm de OH protonu ve 8.96 ppm de (HC=N) imin piklerinin bulunması **L3** ligantının enol formunda bulunduğunu da göstermektedir.



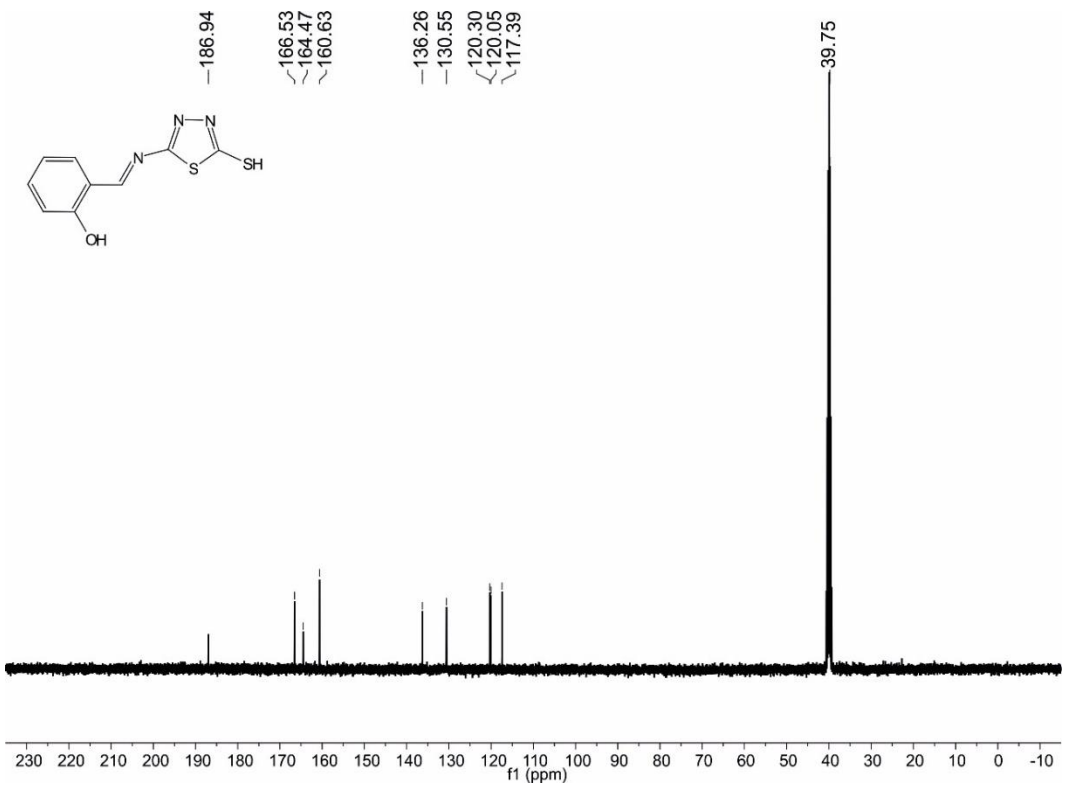
Şekil 5.23A. L3 ligantına ait aseton- d_6 ile çekilen ^{1}H NMR spektrumu

Ligant **L3** ün d_6-DMSO da alınan ^{1}H NMR spektrumunda ise aromatik halkaya ait protonlar 2 integrasyonlu bir doublet ve bir triplet içeren 6.93-6.98 ppm aralığında bir multiplet, birer integrasyonlu bir triplet ve bir doublet pik sırasıyla 7.47 ve 7.82 ppm'de saptanmıştır. İmin protonu (HC=N) de 8.84 ppm'de saptanmış olup asetona göre (8.96) daha yüksek alana alana kaymıştır. Fenolik OH protonu da 11.10 ppm'de, asetonda ise bu pik 11.63 ppm de olup yine daha yüksek alana alana kaymıştır. d_6-DMSO da **L3** ligantında AMT nin SH piki 13.48 ppm'de integrasyonu çok düşük olarak ancak varlığı tespit edilebilmiştir, oysa asetonda bu pik 13.28 ppm de ve tam beklenilen integrasyona sahip olup, DMSO çözücüsünde SH etkileşimin fazla olduğu ve daha düşük alana kaydığı söylenebilir (Şekil 5.23B).

L3' ün ^{13}C NMR spektrumunda yapıda bulunan 9 karbon piki saptanmış ve yapımızı desteklemiştir (Şekil 5.24).

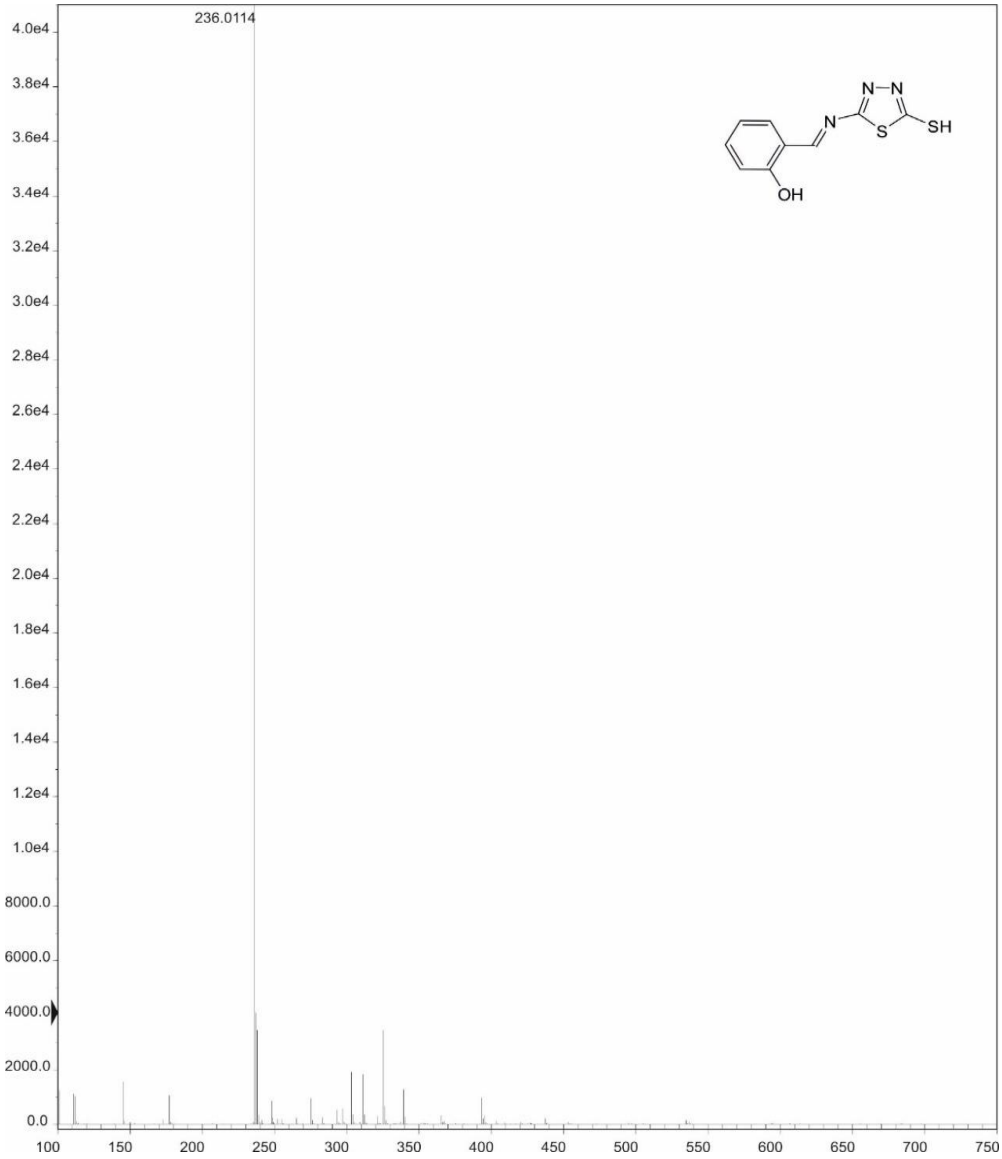


Şekil 5.23B. L3 ligantına ait DMSO-d_6 ile çekilen ^{1}H NMR spektrumu



Şekil 5.24. L3 ligantına ait ^{13}C NMR spektrumu

Q-TOF kütle spektrumunda ligant **L3** ün deprotone olmuş *m/z* değeri 236.0114 olarak bulunmuştur. Bu değer de deprotone **L3** ligantı [**L3**-H]$^-$ için hesaplanan *m/z* kütle değeri olan 236.0000 ile örtüşerek yapımızla uyum sağlamaktadır (Şekil 5.25).

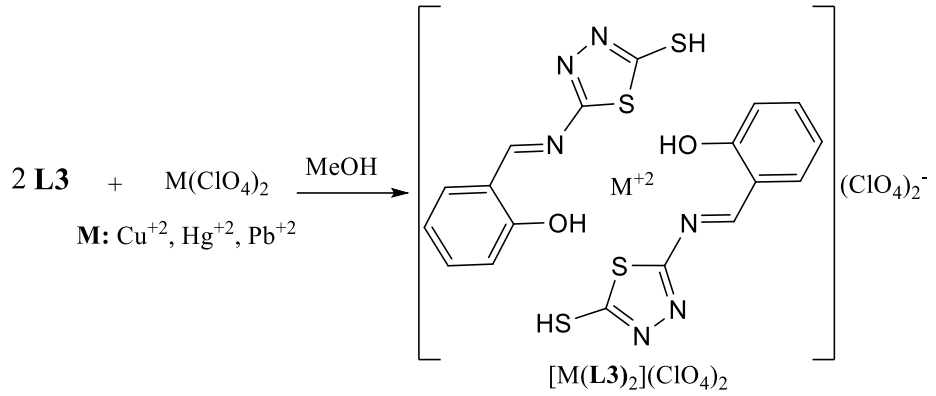


Şekil 5.25. L3 ligantına ait kütle spektrumu

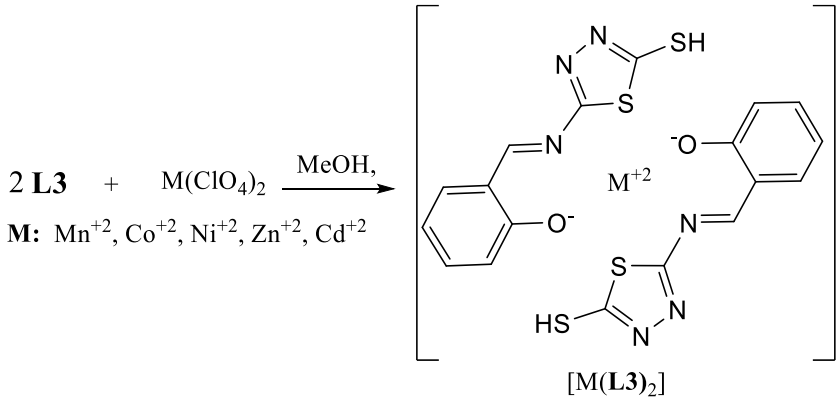
UV spektrumuna bakıldığında ligantın 282.5 nm'de aromatik halkaya ait π→π* geçişi ve 321.5 nm'de (C=N) grubuna ait π→π* geçişi yaptığı gözlemlenmiştir.

Ligantın 10^{-3} M konsantrasyonlu DMSO çözeltisindeki molar iletkenliğine bakıldığında, molekül içi hidrojen bağları nedeniyle bu değer çok küçük olarak 25.4 ºC de 0.9 µS/cm olarak ölçülmüş (Broomhead & Kane-Maguire, 1967), ayrıca yapının non-elektrolit olduğunu da göstermektedir.

5.3.1. L3 Ligantının Bazı Metal-İyon Kompleksleri



Şekil 5.26. L3 ligantının $[M(\mathbf{L3})_2](ClO_4)_2$ metal iyon komplekslerinin sentezi



Şekil 5.27. L3 ligantının metal iyon kompleksleri $[M(\mathbf{L3})_2]$ sentezleri

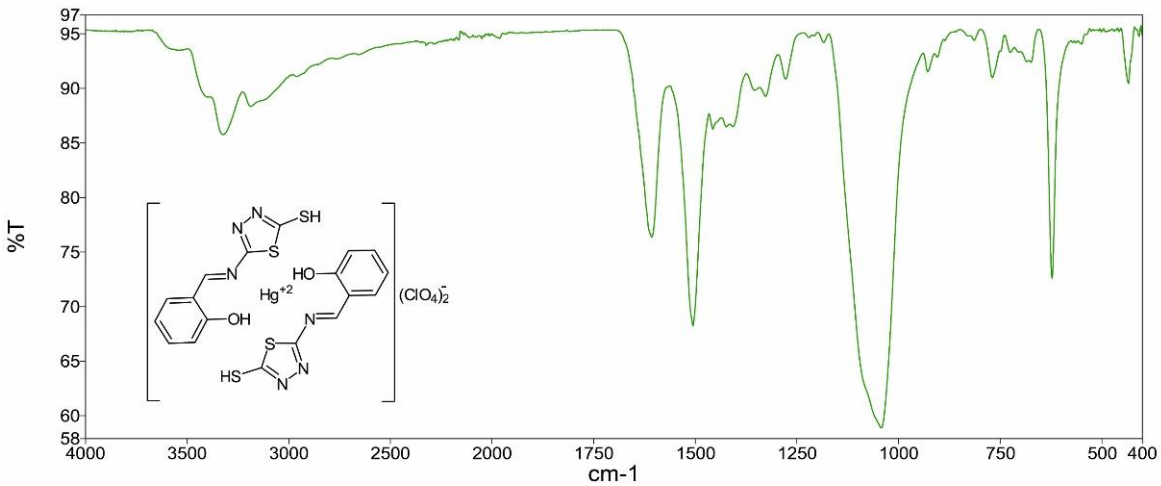
L3 ligantının koordinasyon çalışmaları sonucu, iki **L3** ligantı uygun pozisyonda metal iyonları ile bağlanarak, metal iyon kompleksleri sentezlenmiştir. $[M(\mathbf{L3})_2](ClO_4)_2$ kompleksleri, **L3** ligantının MeOH de Cu(II), Hg(II) ve Pb(II) perklorat tuzları ile reaksiyonundan %66-75 aralığında verimlerle elde edilirken (Şekil 5.26), Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) perklorat tuzları ile reaksiyonda ise %54-69 verimlerle $[M(\mathbf{L3})_2]$ kompleksleri elde edilmiştir (Şekil 5.27). Sentezlenen tüm Schiff baz komplekslerinin renkleri ve verimleri Çizelge 4.5 te verilmiştir.

Schiff baz imin yapılarında 1620 cm^{-1} civarında bulunması gereken tipik ν(HC=N) imin gerilme titreşimleri tüm komplekslerde 1604-1641 cm^{-1} aralığında görülmüş olup, ligant **L3** ün 1621 cm^{-1} deki imin gerilme titreşimine göre kaymalar göstermiştir, bu kaymaların metal iyonu ile azometin nitrojeninin koordine olmasından kaynaklandığı

literatürde saptanmıştır (Vamsikrishna vd., 2020). Ayrıca ν(HC=N) imin gerilme piklerinin varlığı tüm komplekslerin enolik formda olduğunu ve hiç birinde keto formunun oluşmadığını göstermiş, aynı zamanda 1750 cm^{-1} civarında ν(C=O) titreşimine de rastlanılmamış olması komplekslerin enol formunda olduklarını desteklemektedir (Çizelge 4.6, Ek 1).

Salisilaldehitte bulunan fenolik ν(OH) titreşimine ait 3500-3600 cm^{-1} arasındaki pikler, **L3** yapısının molekül içi H-bağları nedeniyle saptanamamıştı, tüm **L3** komplekslerinde de bu yüzden ν(OH) titreşimi gözlenememiş ancak **L3** ün nötr komplekslerinde OH grubunun deprotone olmasıyla da bu titreşim gerilim bantları gözlemlenememiş olabilir diye düşünülmüştür (Şekil 5.28, 5.29). Diğer çalışmalarda da bu fenolik OH titreşimlerinin görülmemesi -OH hidrojenin deprotone olmasıyla da ilişkilendirilmiştir (Singh vd., 2013). Bu durumda **L3** ve metal komplekslerinin yapıları IR spektrum değerleriyle uyumlu bulunmuştur.

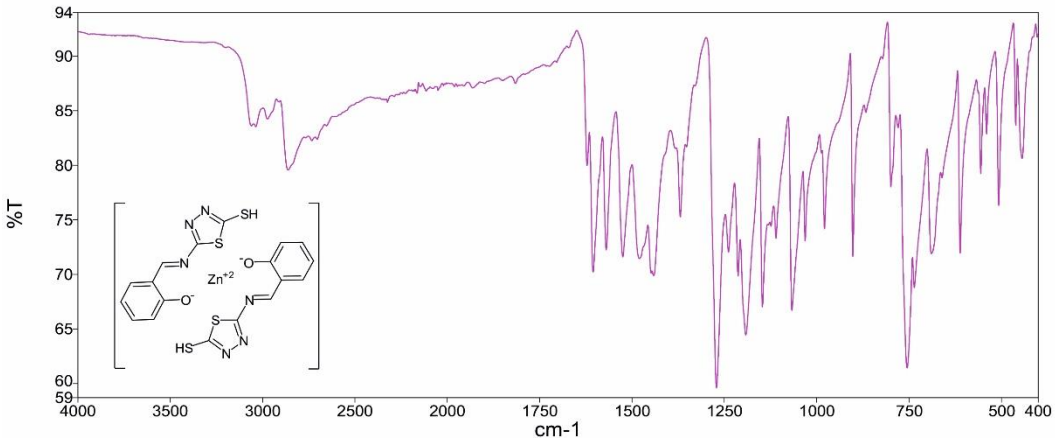
$[Cu(\mathbf{L3})_2](ClO_4)_2$, $[Hg(\mathbf{L3})_2](ClO_4)_2$ ve $[Pb(\mathbf{L3})_2](ClO_4)_2$ komplekslerinin IR spektrumlarında yeni pik olarak 1041-1084 cm^{-1} aralıklarında kuvvetli yayvan ve 618-657 cm^{-1} aralıklarında ise keskin olmak üzere, iyonik perkloratın tipik ν_3 ve ν_4 gerilim titreşim piklerinin saptanması bu komplekslerinin yapıları ile uyum sağlamaktadır (Şekil 5.28, Bölüm 4.3.1 ve Ek 1).



Şekil 5.28. $[Hg(\mathbf{L3})_2](ClO_4)_2$ kompleksinin IR spektrumu

$[Mn(\mathbf{L3})_2]$, $[Co(\mathbf{L3})_2]$, $[Ni(\mathbf{L3})_2]$, $[Zn(\mathbf{L3})_2]$ ve $[Cd(\mathbf{L3})_2]$ komplekslerinde ise perkloratın tipik gerilim titreşimlerinin görülmemesi yapıları ile uyumlu olup, karşıt

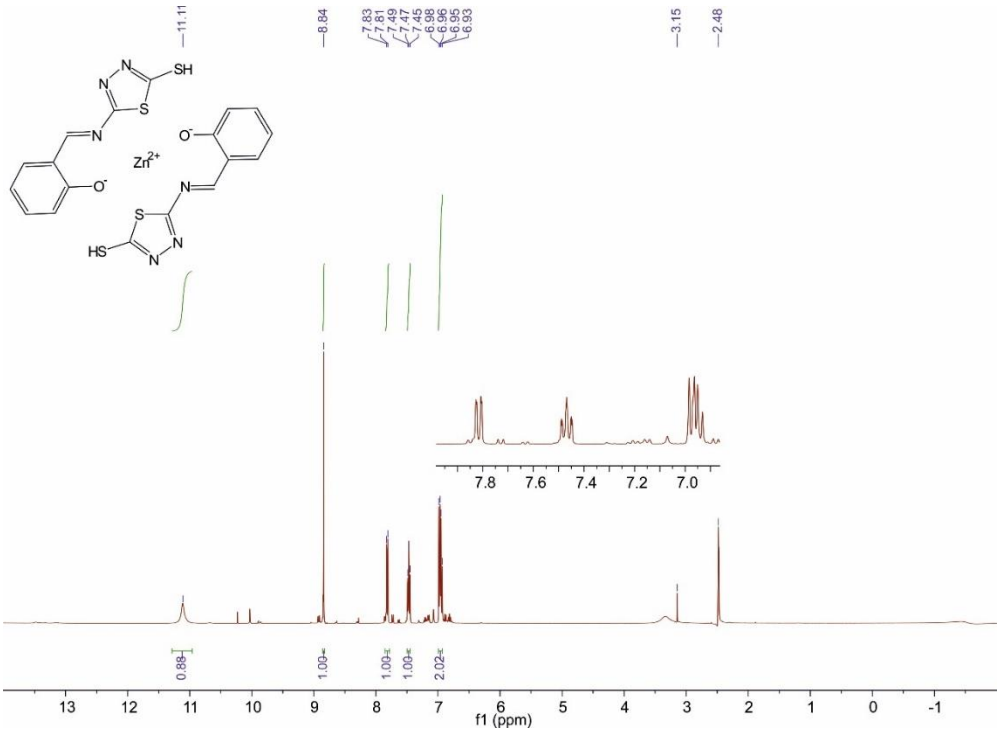
iyonu bulunmayan bu kompleksler ligand **L3** ün fenolik OH gruplarının deprotone olması ile yük dengesini sağlayıp nötr kompleksler oluşturmuşlardır (Şekil 5.29, Bölüm 4.3.1 ve Ek 1).



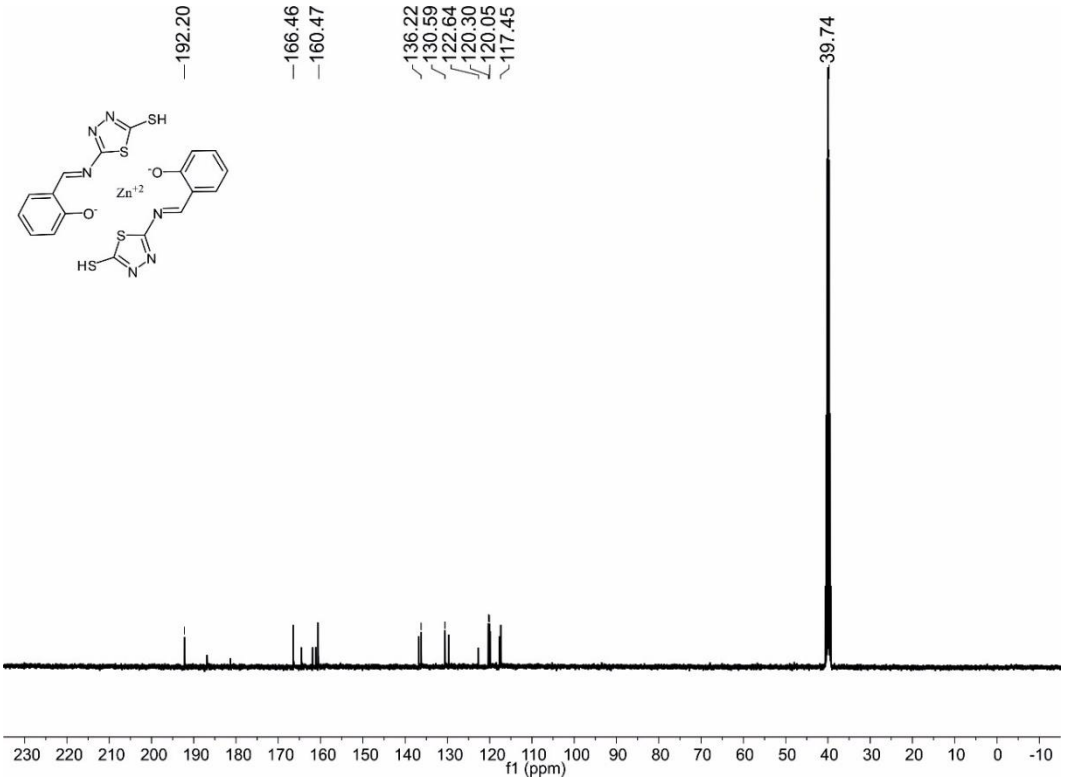
Şekil 5.29. [Zn(**L3**)$_2$] kompleksinin IR spektrumu

[Zn(**L3**)$_2$] kompleksinin d_6-DMSO da alınan ^{1}H NMR spektrumunda simetrik iki **L3** molekülünün biri için yapıyı destekleyen 2 integrasyona sahip bir doublet ve bir triplet içeren 6.93-6.98 ppm aralığındaki multiplet bir pik, ayrıca aromatik halkaya ait birer integrasyonlu bir triplet ve bir doublet pik sırasıyla 7.47 ve 7.82 ppm de saptanmış, bu aromatik pikler **L3** ligantına göre hiç sapma göstermemiştir. Spesifik imin protonuna (HC=N) ait singlet pik ise komplekste 8.84 ppm de görülürken, ligant **L3** ün imin protonu 8.96 ppm'de pik vermiş, 0.8 ppm yüksek alana kayarak, beklendiği gibi azometin nitrojeniyle Zn iyonunun koordine olduğunu göstermektedir (Vamsikrishna vd., 2020). Merkapto protonuna ait (S-H) piki pik ise L3 ligantının DMSO-d_6 da alınan NMR da olduğu gibi görülememiştir. Fenolik (O-H) protonuna ait pik ise broad ve zayıf singlet olarak 11.11 ppm de saptanmış, bu pik **L3** te 11.63 ppm'deki (OH) protonu ile kıyaslandığında 0.52 ppm yüksek alana kaydığı tespit edilmesi Zn iyonu ile koordine olduğunu göstermektedir (Vamsikrishna vd., 2020). [Zn(**L3**)$_2$] kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu kompleksleri meydana getiren simetrik iki **L3** ten biri için toplam 7 proton piki ile yapıyı doğrulamaktadır (Şekil 5.30).

[Zn(**L3**)$_2$] kompleksinin d_6-DMSO da alınan ^{13}C NMR spektrumunda da simetrik yapıyı destekleyen bir **L3** molekülünün içerdiği karbon sayısına eşit 9 farklı karbon görülmüştür (Şekil 5.31).

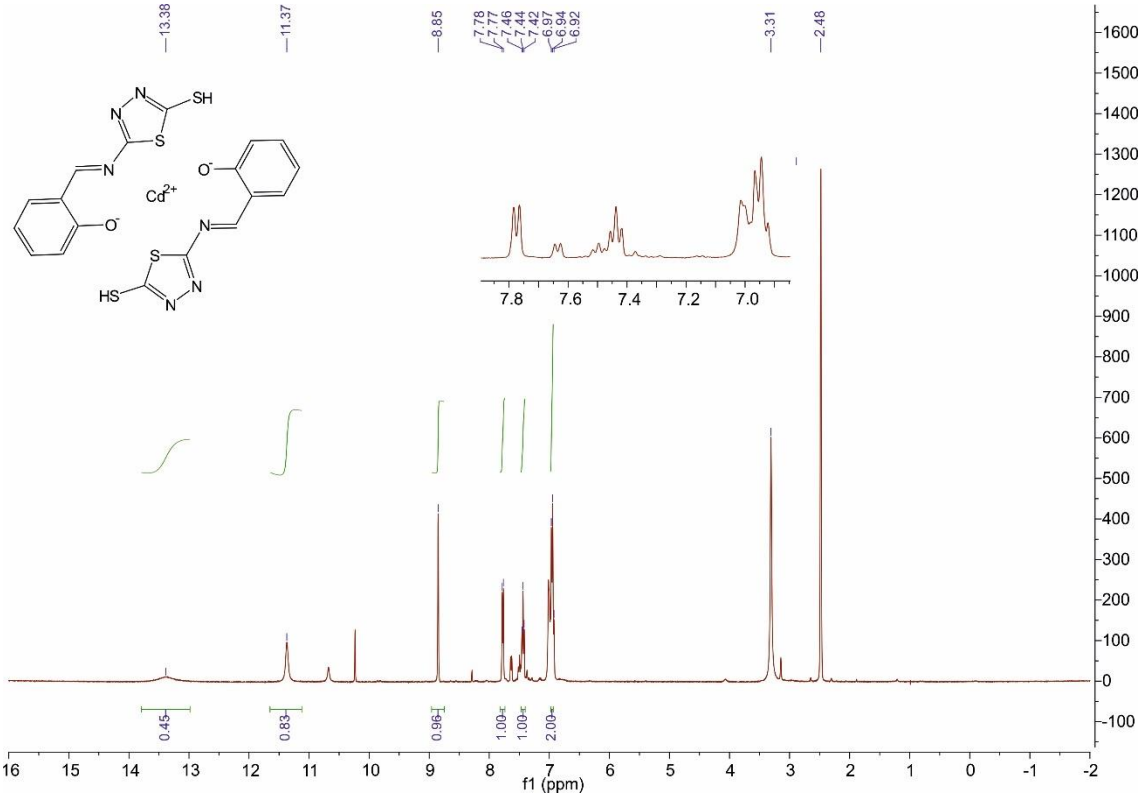


Şekil 5.30. [Zn(**L3**)$_2$] kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu



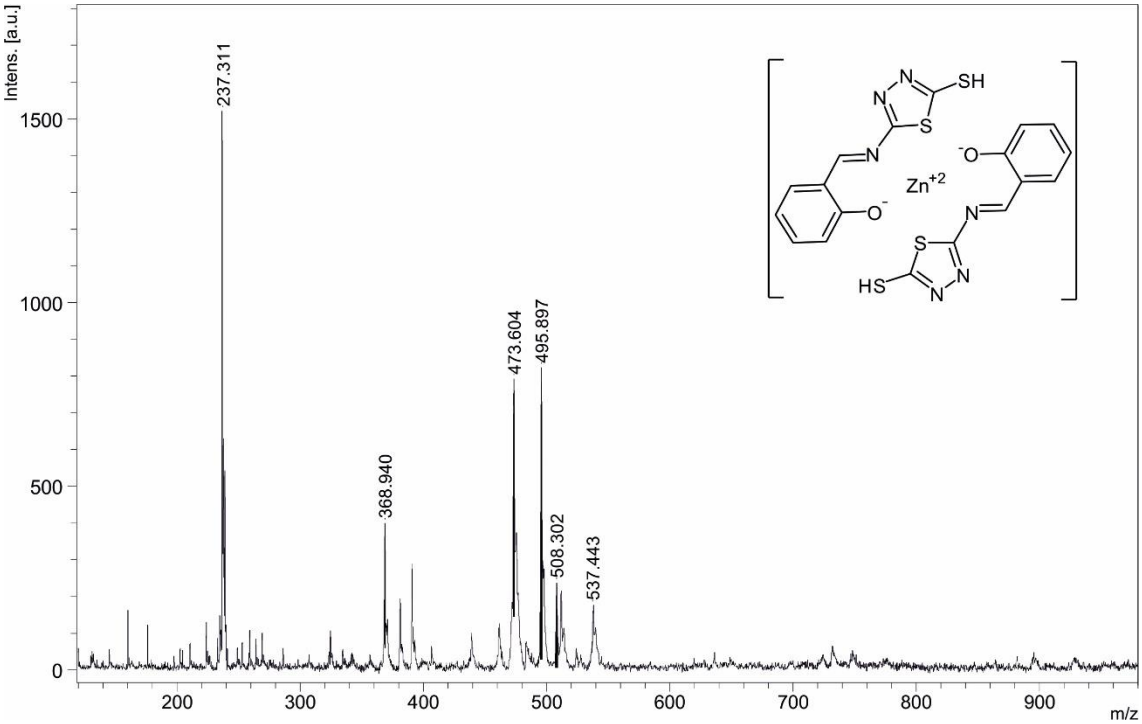
Şekil 5.31. [Zn(**L3**)$_2$] kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu

[Cd(**L3**)$_2$] kompleksinin d$_6$-DMSO da alınan ^{1}H NMR spektrumunda da (Şekil 5.32) [Zn(**L3**)$_2$] kompleksinin ^{1}H NMR spektrumuna çok yakın sonuçlar bulunmuş, ancak [Cd(**L3**)$_2$] kompleksinde 13.38 ppm de (SH) protonu görülmüş ve L3 ligantı ile karşılaştırıldığında 13.48 ppm de saptanabilen pike göre 0.10 ppm düşük alana kaydığı gözlemlenmiştir. Her iki komplekste te imin protonlarının bulunması, komplekslerin enol formunda olduğunu da desteklemektedir.



Şekil 5.32. [Cd(**L3**)$_2$] kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu

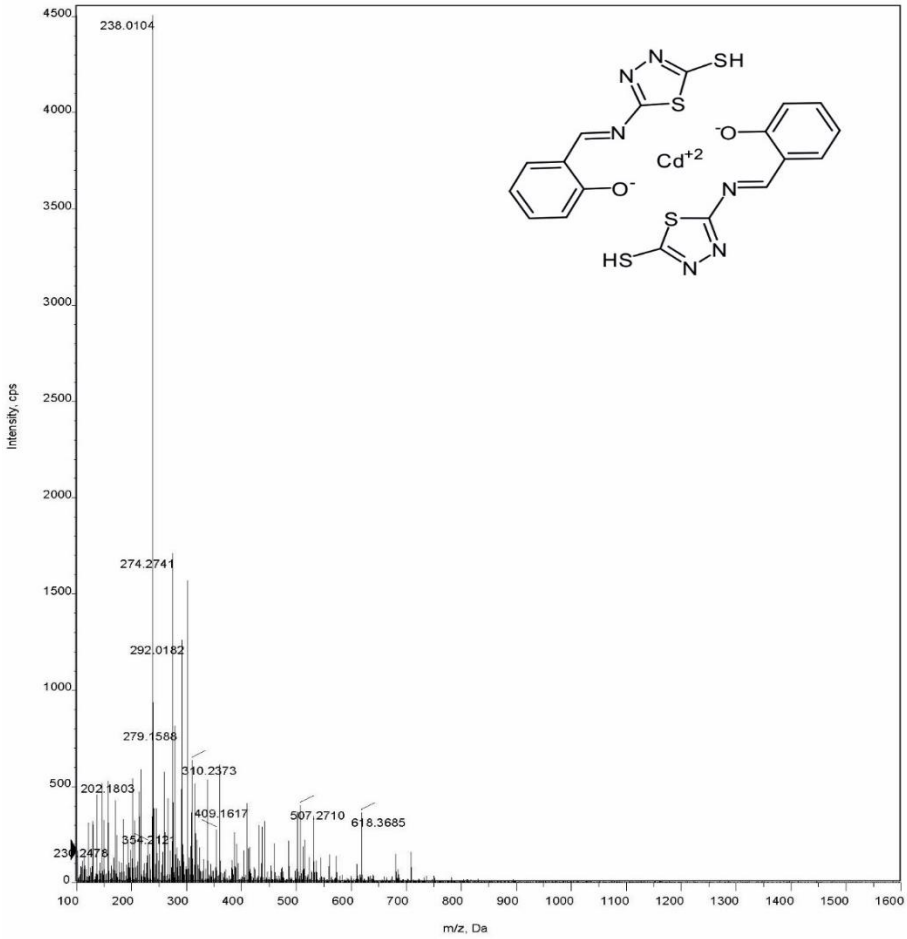
[Zn(**L3**)$_2$] kompleksi için Q-TOF kütle spektrumu *m/z* değeri 537.443 olan [Zn(**L3**)$_2$] pikinin yanısıra sırasıyla *m/z* değerleri 495.897 olan Zn(II) iyonunun ayrılıp Na^+ ilaveli [(**L3**)$_2$ + Na]$^+$ piki, 473.604 olan Zn(II) iyonunun ayrıldığı [(**L3**)$_2$ + H]$^+$ piki, 368.940 olan [(**L3**)$_2$ –AMT+Na^++3H^+] piki ve 237.311 olan [**L3**] piki olmak üzere parçalanma ürünleri saptanmış ve hesaplanan *m/z* değerleri de sırasıyla 537.940, 495.990, 473.580, 369.060, 237.000 olup analiz sonuçları ile uyumlu bulunmuştur (Şekil 5.33, Bölüm 4.3.1).



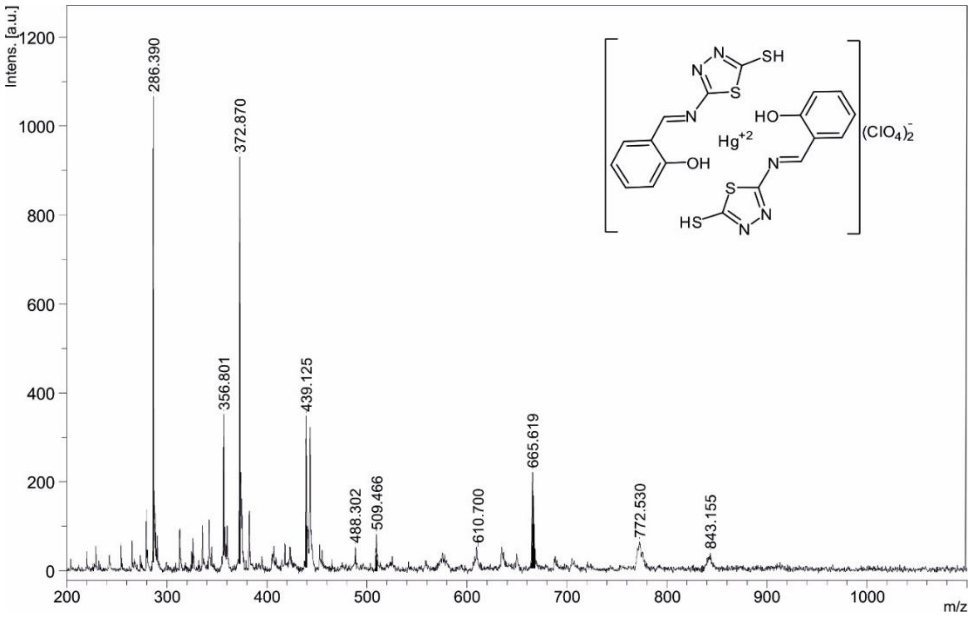
Şekil 5.33 [Zn(**L3**)$_2$] kompleksine ait kütle spektrumu

[Cd(**L3**)$_2$] kompleksi için Q-TOF kütle spektrumu *m/z* değeri 354.212 olan bir **L3** ün ayrıldığı ve $3H^+$ ilaveli [Cd(**L3**)+$3H^+$] pikinin yanısıra *m/z* değeri 238.010 olan Cd(II) iyonunun ayrılıp bir H^+ ilaveli [**L3** + H]$^+$ piki saptanmış ve hesaplanan *m/z* değerleri de sırasıyla 353.930, 238.010 olup analiz sonuçları ile uyumlu bulunmuştur (Şekil 5.34, Bölüm 4.3.1).

[Hg(**L3**)$_2$]$(ClO_4)_2$ kompleksi için Q-TOF kütle spektrumu *m/z* değeri 772.530 olan bir $(ClO_4)^-$ anyonunun ayrıldığı [Hg(**L3**)$_2$](ClO_4) yapısına ait pikinin yanısıra *m/z* değerleri 665.619 olan [Hg(**L3**)$_2$](ClO_4) yapısından bir AMT grubunun ayrılıp Na^+ ilaveli [Hg(**L3**)$_2$ (ClO_4)-AMT+Na^+] piki ve 439.125 olan ikinci $(ClO_4)^-$ anyonunun ve bir **L3** ün ayrıldığı [Hg**L3**] ün piki olmak üzere parçalanma ürünleri saptanmış ve hesaplanan *m/z* değerleri sırasıyla 772.610, 665.950 ve 438.970 olup, analiz sonuçları ile uyumlu bulunmuştur (Şekil 5.35, Bölüm 4.3.1).



Şekil 5.34 [Cd(**L3**)$_2$] kompleksine ait kütle spektrumu



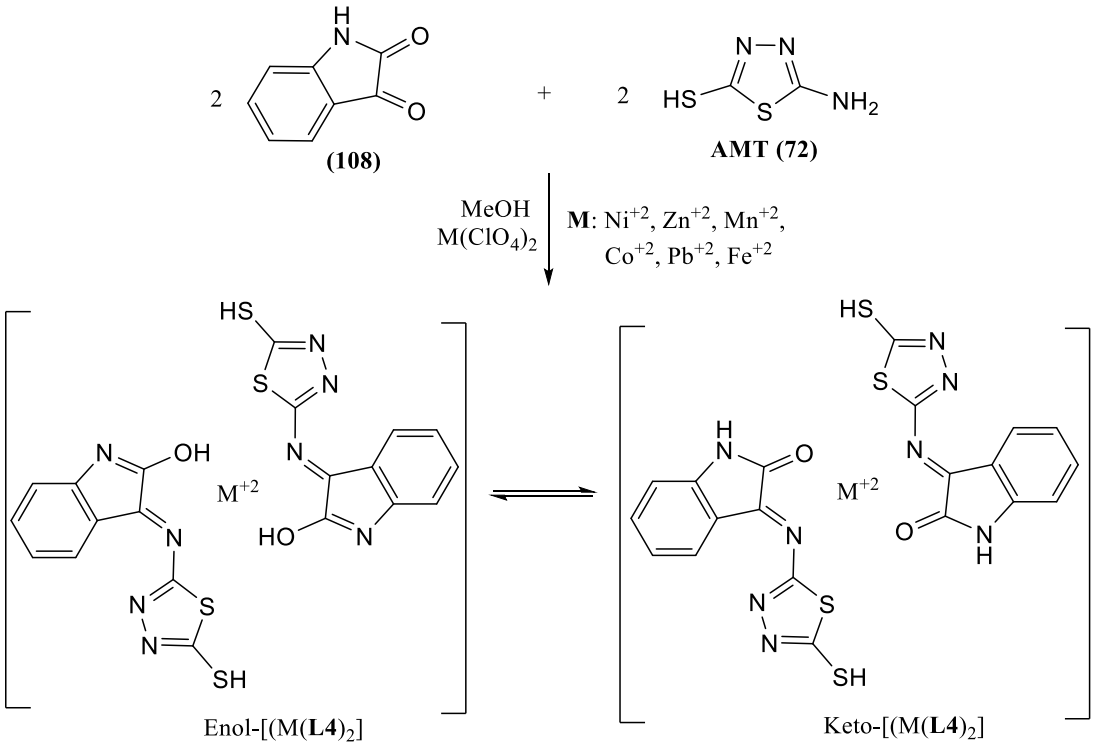
Şekil 5.35. [Hg(**L3**)$_2$](ClO$_4$)$_2$ kompleksine ait kütle spektrumu

L3'ün metal komplekslerinin DMSO çözücüsünde alınan UV spektrumlarına bakıldığında 258.5-296.5 nm arasında aromatik halkaya ait π→π* geçişleri gözlemlenirken, 313.5-325.5 nm arasında (C=N) grubuna ait π→π* geçişleri yaptığı gözlemlenmiştir (Çizelge 4.7 ve Ek 3). UV spektroskopisinde 400 nm ve üzerinde gözlemlenen geçişler bileşiğin keto formunun, 270-350 nm ve üzerinde gözlemlenen geçişler bileşiğin enol formunun daha baskın olduğuna işaret etmektedir (Gök, 2012, s.146). Çizelge 4.7 deki değerlere bakıldığında 258.5-325.5 nm aralığında geçişler gözlemlenmiş ve bu da sentezlenen metal komplekslerinin enol formunda olduğunu göstermektedir. Ayrıca diğer spektral analizlerde de tautomerik yapının keto formu pikleri salisilaldimin türevi ligantımız **L3** ve kompleksleri için saptanmamıştır.

[M(**L3**)$_2$] komplekslerinin DMSO çözeltisinde 10^{-3} M konsantrasyondaki çözeltilerinin molar iletkenlik değerlerine 24.1-25.4 ºC aralığında bakıldığında 1.1-10.0 µS/cm arasında ölçülmüş olup, bu bileşiklerin nötral olmaları nedeniyle non-elektrolit oldukları iletkenlik ölçümleriyle desteklenmektedir. Ayrıca bu kadar düşük çıkma sebepleri molekül içi hidrojen bağları ile de ilişkilendirilmiştir (Broomhead vd., 1967). [M(**L3**)$_2$](ClO_4)$_2$ komplekslerinde ise iletkenlik 39.7-73.0 µS/cm aralığında ölçülmüş ve nötral yapılara göre daha yüksek olarak çıkmış olması bu yapıların 2:1 elektrolit olabileceğini ancak yine kaynakta verilen değerlerden (Geary, 1971) düşük olma nedeni yine molekül içi hidrojen bağları ile de ilişkilendirilebilir (Broomhead vd., 1967).

L3 ligantı ve metal komplekslerinin çeşitli çözücülerdeki çözünürlüklerini incelediğimizde **L3** ligantımızın hem sıcak hem de soğukta aseton ve DMSO da çözündüğü, buna karşılık CH_3CN, etilasetat ve MeOH de sadece sıcakta çözündüğü saptanmıştır. **L3** metal komplekslerinde ise tüm kompleksler hem sıcak hem soğukta sadece DMSO çözücüsünde çözünmüş, bunun dışında tümü sıcak MeOH de çözünürken diğer çözücülerdeki çözünürlükleri metallere göre değişiklik göstermiştir (Çizelde 4.8).

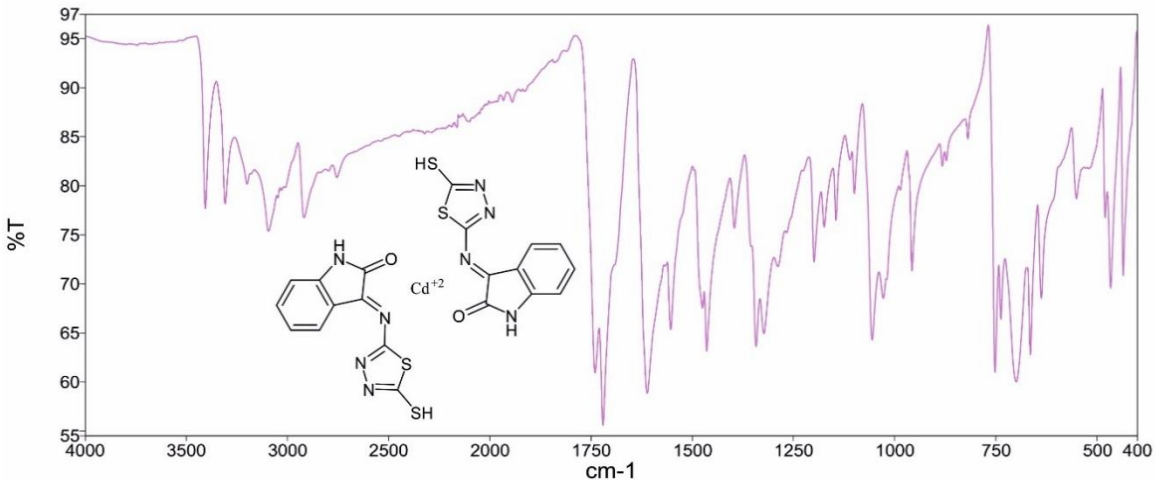
5.4. Metal-İyon Kontrollü Sentezlenen L4 Kompleksleri



Şekil 5.36. Metal-iyon kontrollü [M(**L4**)$_2$] komplekslerinin sentezi

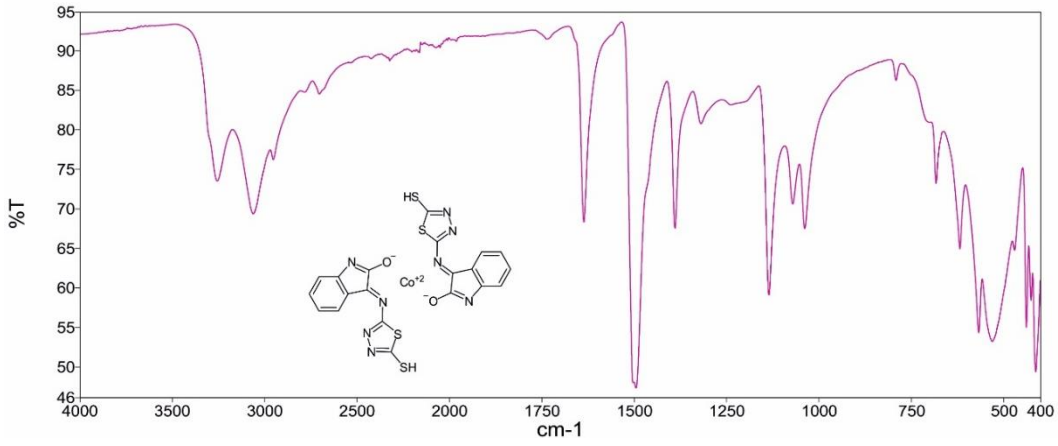
108:AMT **(72)**:metal perklorat tuzunun 2:2:1 mol oranlarında metal iyonunun yönlendirme etkisini kullanarak Schiff baz reaksiyonları sonucu 2 tane **L4** ligantı içeren metal (II) kompleksleri %43-69 arasındaki verimlerle ilk kez sentezlenmiş (Şekil 5.36) ve [M(**L4**)$_2$] komplekslerinin renkleri ile verimleri Çizelge 4.9 da verilmiştir.

[M(**L4**)$_2$] komplekslerinin IR spektrumuna bakıldığında, tüm komplekslerde iyonik perkloratın 1100 cm^{-1} civarında şiddetli yayvan ve 620 cm^{-1} civarında ise keskin olmak üzere, tipik ν_3 ve ν_4 gerilim titreşim piklerinin görülmemesi karşıt iyonu bulunmayan nötral yapılara sahip olduğunu göstermektedir. [Ni(**L4**)$_2$], [Zn(**L4**)$_2$] ve [Cd(**L4**)$_2$] komplekslerinin, **L4** ligantının içerdiği indol türevinin keto ve enol tautomerik formlarının karışımı olarak elde edildiği IR spektrumunda, indol grubuna bağlı keto formu için hem 1724-1744 cm^{-1} de ν(C=O) gerilim titreşimi, ve hem de enol formunda bulunan 3424-3328 cm^{-1} de ν(OH) gerilim titreşimine ait bantlar gözlemlenerek belirlenmiştir (Şekil 5.37).



Şekil 5.37. [Cd(**L4**)$_2$] kompleksinin IR spektrumu

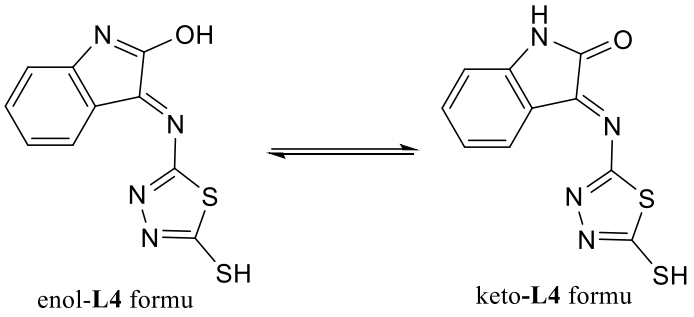
[Mn(**L4**)$_2$] kompleksinde ise sadece keto formuna ait 1737 cm^{-1} de ν(C=O) gerilim titreşimi görülmüş, enol formunda ν(OH) titreşimine ait 3400-3600 cm^{-1} arasındaki pikler molekül içi H-bağları nedeniyle saptanamamış olabileceğinden yapı ya sadece keto formunda ya da enol karışımı olarak bulunmaktadır. Keto formuna ait 1750 cm^{-1} civarında ν(C=O) gerilim titreşimleri görülmemiş olan [Co(**L4**)$_2$] kompleksinde, enol formunun tipik ν(OH) titreşimlerine ait 3400-3600 cm^{-1} arasındaki beklenen pikler molekül içi H-bağları nedeniyle görülemezken, [Pb(**L4**)$_2$] kompleksinde 3440-3360 cm^{-1} de ν(OH) gerilim titreşimine ait bantlar görülerek bu yapıların enol formu ile uyumlu olduğu bulunmuştur (Şekil 5.38).



Şekil 5.38. [Co(**L4**)$_2$] kompleksinin IR spektrumu

[M(**L4**)$_2$] komplekslerinde, salisilik yapı içeren **L3** bileşiğinin komplekslerinde olduğu gibi tautomer yapılar imin-enol ve keto-amin üzerinden değil de, isatindeki keto

yapısı halka içindeki amin ile tautomer oluşturduğundan (Şekil 5.40) Schiff baz imin yapısı bozulmamaktadır. 1620 cm^{-1} civarında bulunması gereken tipik ν(HC=N) imin gerilme titreşimleri (Vamsikrishna vd., 2020) tüm [M(**L4**)$_2$] komplekslerinde 1604 -1638 cm^{-1} aralığında görülmesi, Schiff baz komplekslerinin oluşmuş olduğunu göstermektedir (Şekil 5.39 ve Ek 1).



enol-**L4** formu

[Co(**L**$_4$)$_2$], [Pb(**L**$_4$)$_2$]
[Ni(**L**$_4$)$_2$], [Zn(**L**$_4$)$_2$], [Cd(**L**$_4$)$_2$]

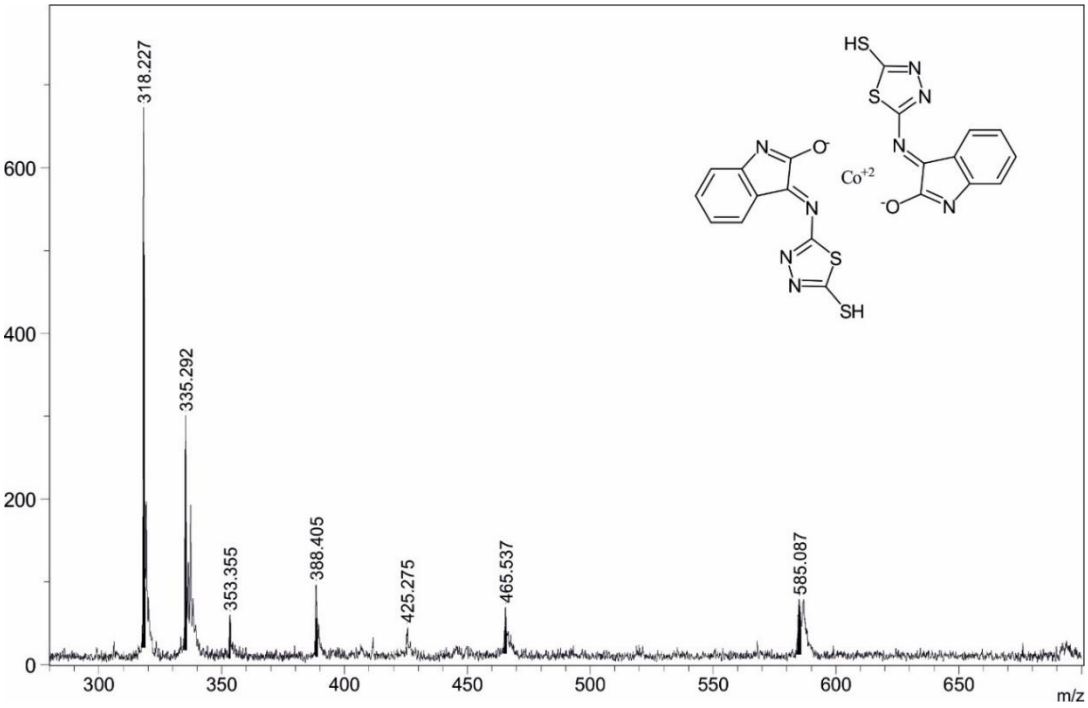
keto-**L4** formu

[Mn(**L**$_4$)$_2$],
[Ni(**L**$_4$)$_2$], [Zn(**L**$_4$)$_2$], [Cd(**L**$_4$)$_2$]

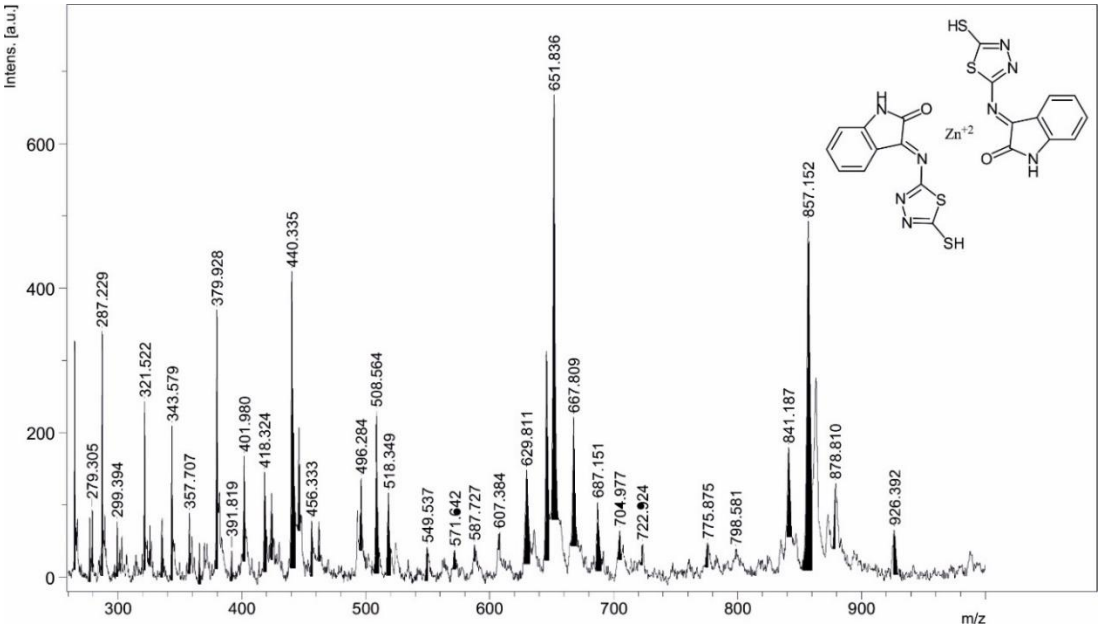
Şekil 5.39. L4 ligantının enol- ve keto- tautomer yapıları

[Co(**L4)**$_2$] kompleksi için Q-TOF kütle spektrumu *m/z* değeri 585.087 [Co(**L4)**$_2$+H^+] pikinin yanısıra *m/z* değerleri 465.537 için yapıdan bir MT grubunun ayrıladığı [Co(**L4)**$_2$-MT] piki, 353.355 için yapıdan iki MT grubunun ayrıldığı [Co(**L4)**$_2$-2MT+2H^+] piki ve son olarak 318.227 iki AMT grubunun ayrıldığı [Co(**L4)**$_2$-2AMT] pik olmak üzere parçalanma ürünleri saptanmış ve hesaplanan *m/z* değerleri de sırasıyla 584.940, 465.970, 353.000, 455.960, 318.990 olup analiz sonuçları ile uyumlu bulunmuştur (Şekil 5.40, Bölüm 4.4).

[Zn(**L4)**$_2$] kompleksi için Q-TOF kütle spektrumu *m/z* değeri 587.727 [Zn(**L4)**$_2$] pikinin yanısıra *m/z* değerleri 651.836 için [Zn$_2$(**L4)**$_2$] piki, 571.642 için bir OH grubu ayrılan [Zn(**L4)**$_2$-OH] piki, 456.333 için yapıdan bir AMT grubu ayrılan [Zn(**L4)**$_2$-AMT] piki ve son olarak 287.229 için Zn iyonunun ve bir **L4** ligantının ayrıldığı sodyum ilaveli [**L4**+H^++Na^+] piki olmak üzere parçalanma ürünleri saptanmış ve hesaplanan *m/z* değerleri de sırasıyla 587.930, 651.850, 571.920, 455.960, 287.290 olup analiz sonuçları ile uyumlu bulunmuştur (Şekil 5.41, Bölüm 4.4).



Şekil 5.40. [Co(**L4**)$_2$] kompleksine ait kütle spektrumu



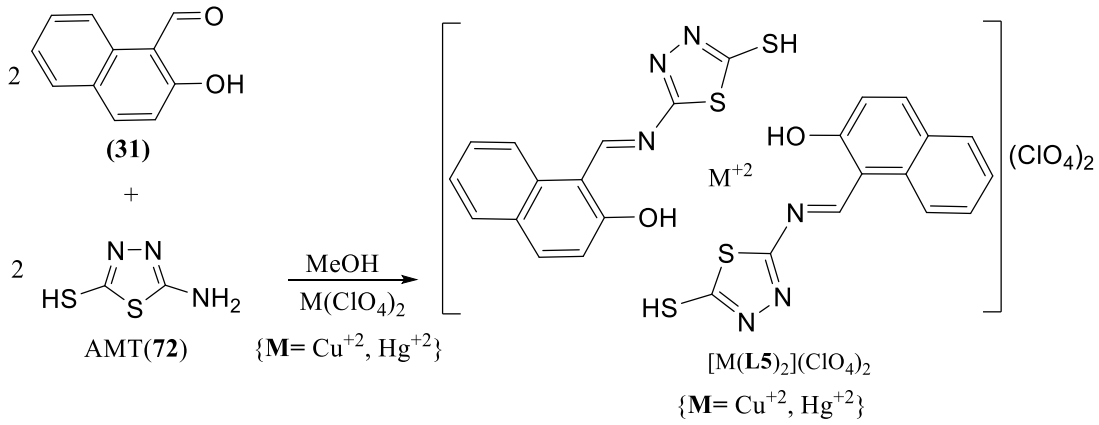
Şekil 5.41. [Zn(**L4**)$_2$] kompleksine ait kütle spektrumu

[M(**L4**)$_2$] komplekslerinin DMSO çözücüsünde alınan UV spektrumlarına bakıldığında 250-290 nm civarında aromatik halkaya ait π→π* geçişleri gözlemlenememiştir. 347.8-377.2 nm arasında C=N grubu π→π* geçişleri yaptığı görülmüştür (Çizelge 4.11, Ek 3).

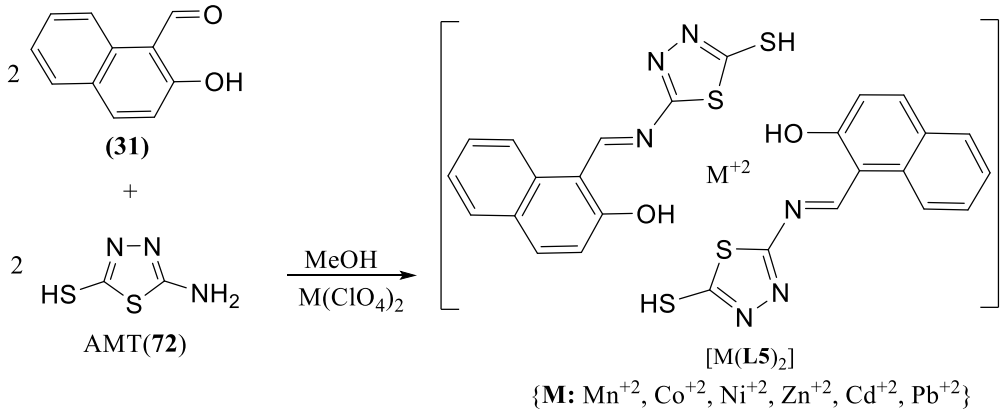
[M(**L4**)$_2$] komplekslerinin 10^{-3} M DMSO çözeltisindeki molar iletkenlikleri 24.6-25.4 ºC sıcaklık aralığında iletkenlik değerleri 0.6-15.6 µS/cm arasında ölçülmüş olup (Çizelge 4.11), bu komplekslerin nötral olmaları nedeniyle non-elektrolit oldukları iletkenlik ölçümleriyle de desteklenmektedir. Ayrıca bu kadar düşük çıkma sebepleri molekül içi hidrojen bağları ile de ilişkilendirilmiştir (Broomhead vd., 1967).

[M(**L4**)$_2$] komplekslerinin, bazı çözücülerdeki çözünürlüklerini incelediğimizde tüm kompleksler hem sıcak hem soğukta sadece DMSO çözücüsünde çözünmüş, bunun dışında tümü sıcak MeOH de çözünürken, sıcakta etilasetatta [Co(**L4**)$_2$] ve [Zn(**L4**)$_2$] kompleksleri çok az çözünmüşlerdir (Çizelde 4.12).

5.5. Metal-İyon Kontrollü L5 Komplekslerinin Sentezleri



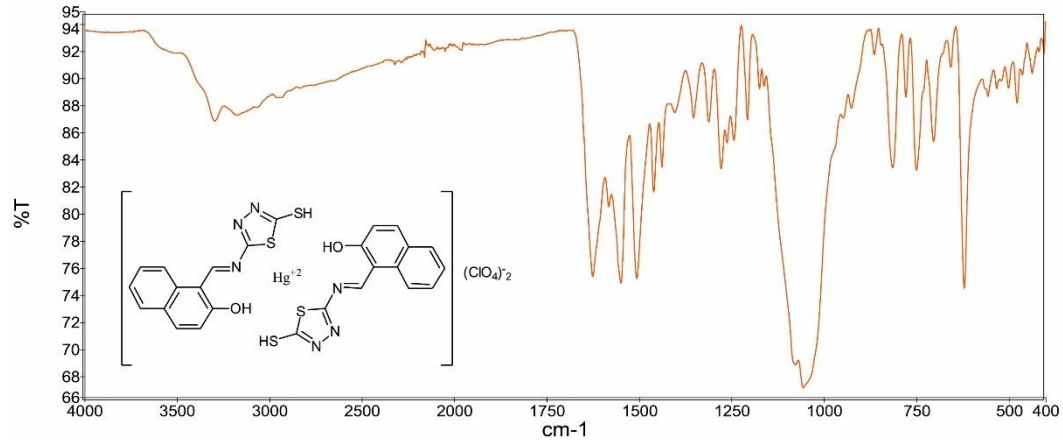
Şekil 5.42. Metal-iyon kontrollü [M(**L5**)$_2$](ClO_4)$_2$ komplekslerinin sentezi



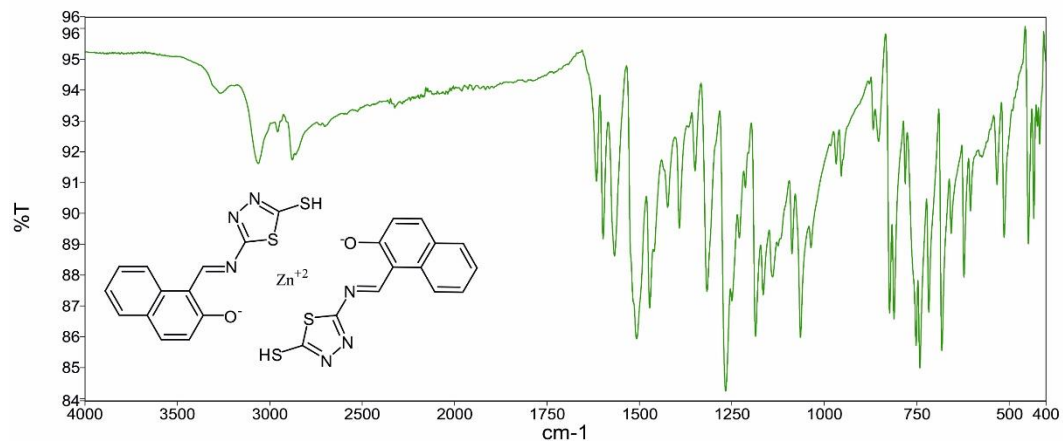
Şekil 5.43. Metal-iyon kontrollü [M(**L5**)$_2$] komplekslerinin sentezi

Metal iyonları varlığında, 2-hidroksi-1-naftaldehit (**31**) ile AMT nin Schiff baz kondenzasyonundan ilk kez 2 tane **L5** ligantının metal (II) iyonları ile koordine olduğu metal iyon kompleksleri sentezlenmiştir. Cu(II) ve Hg(II) iyonları ile $[M(\mathbf{L5})_2](ClO_4)_2$ kompleksleri, %43-61 aralığında verimlerle elde edilirken (Şekil 5.42), Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonları ile $[M(\mathbf{L5})_2]$ kompleksleri %43-71 verimlerle elde edilmiştir (Şekil 5.43). Sentezlenen tüm Schiff baz komplekslerinin renkleri ve verimleri Çizelge 4.13 te verilmiştir.

$[M(\mathbf{L5})_2](ClO_4)_2$ ve $[M(\mathbf{L5})_2]$ komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde öncelikle başlangıç maddesi 2-hidroksi-1-naftaldehitin IR spektrumu göz önüne alınmış ve 2-hidroksi yapısında olan bu bileşiğin molekül içi H-bağı yapması sebebi ile sahip olduğu fenolik -OH pikinin 3500-3600 cm^{-1} aralığında beklenen titreşimi vermediği görülmüştür (Issa vd., 2008). Tüm komplekslerde de molekül içi H-bağı sebebi ile yine fenolik –OH titreşimleri görülmezken, 1702 cm^{-1} deki spesifik aldehit ν(C=O) titreşimi ile amin bileşiği AMT de bulunan spesifik amine ait 3438 ve 3355 cm^{-1} deki ν(N-H) titreşimlerinin komplekslerde kaybolduğu ve buna karşılık istenilen ürünün sentezlendiğini destekleyen 1607-1638 cm^{-1} değerleri arasında Schiff bazları için spesifik olan imin ν(C=N) titreşiminin oluştuğu enol formunda yapılar tespit edilmiştir. Başlangıç maddelerinin olmaması aynı zamanda 1750 cm^{-1} civarında yeni bir keto yapısına uygun ν(C=O) titreşimi de görülmediğinden tüm komplekslerimizin enol formda olduğuda IR spektrumu ile desteklenmektedir (Şekil 5.44, Şekil 5.45 ve Ek 1). $[Cu(\mathbf{L5})_2](ClO_4)_2$ ve $[Hg(\mathbf{L5})_2](ClO_4)_2$ komplekslerinde perklorat iyonlarına ait pikler sırasıyla 1044-1055 cm^{-1} yayvan, 619 cm^{-1} de keskin olarak gözlemlenirken (Şekil 5.44 ve Ek 1), diğer metal komplekslerinde ise perkloratın tipik gerilim titreşimlerinin görülmemesi yapıları ile uyumlu olan, karşıt iyonu bulunmayan, ligand **L5** lerin fenolik OH gruplarının deprotone olması ile yük dengesini sağlayıp nötr $[M(\mathbf{L5})_2]$ kompleksleri oluşmuştur (Şekil 5.45 ve Ek 1).



Şekil 5.44. [Hg(**L5**)$_2$](ClO$_4$)$_2$ kompleksinin IR spektrumu

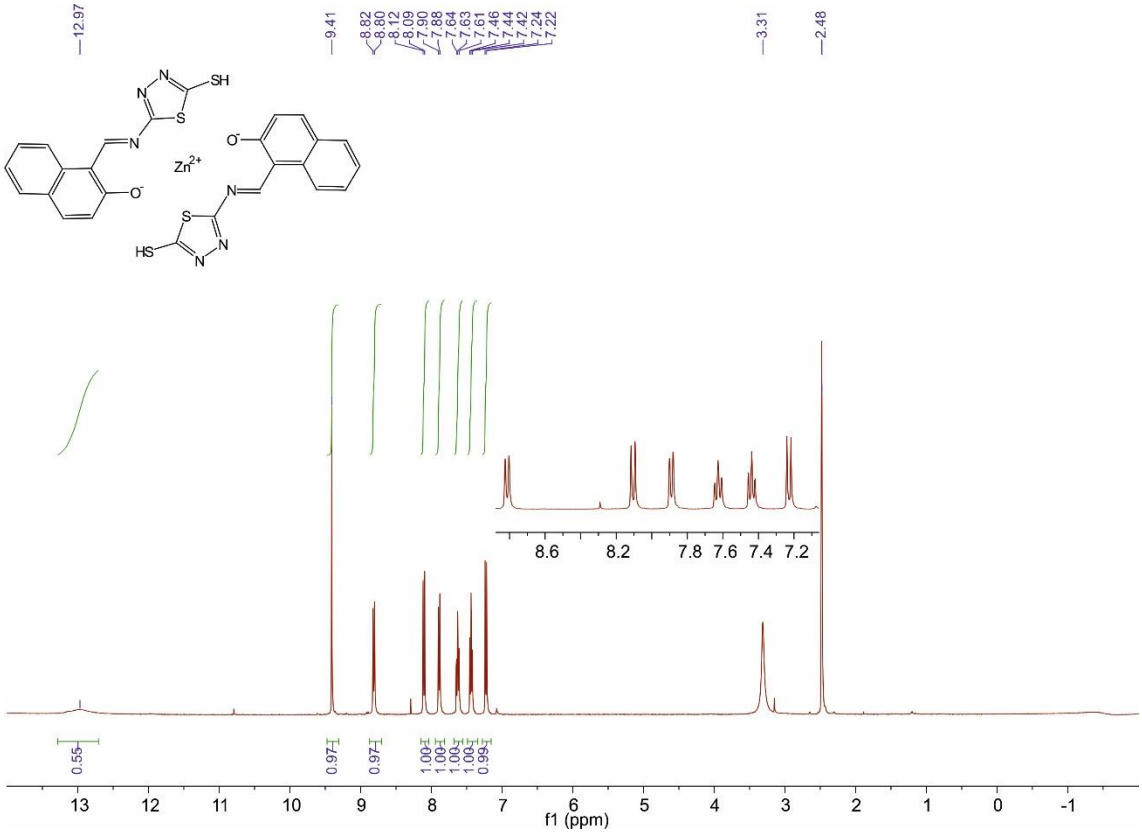


Şekil 5.45. [Zn(**L5**)$_2$] kompleksinin IR spektrumu

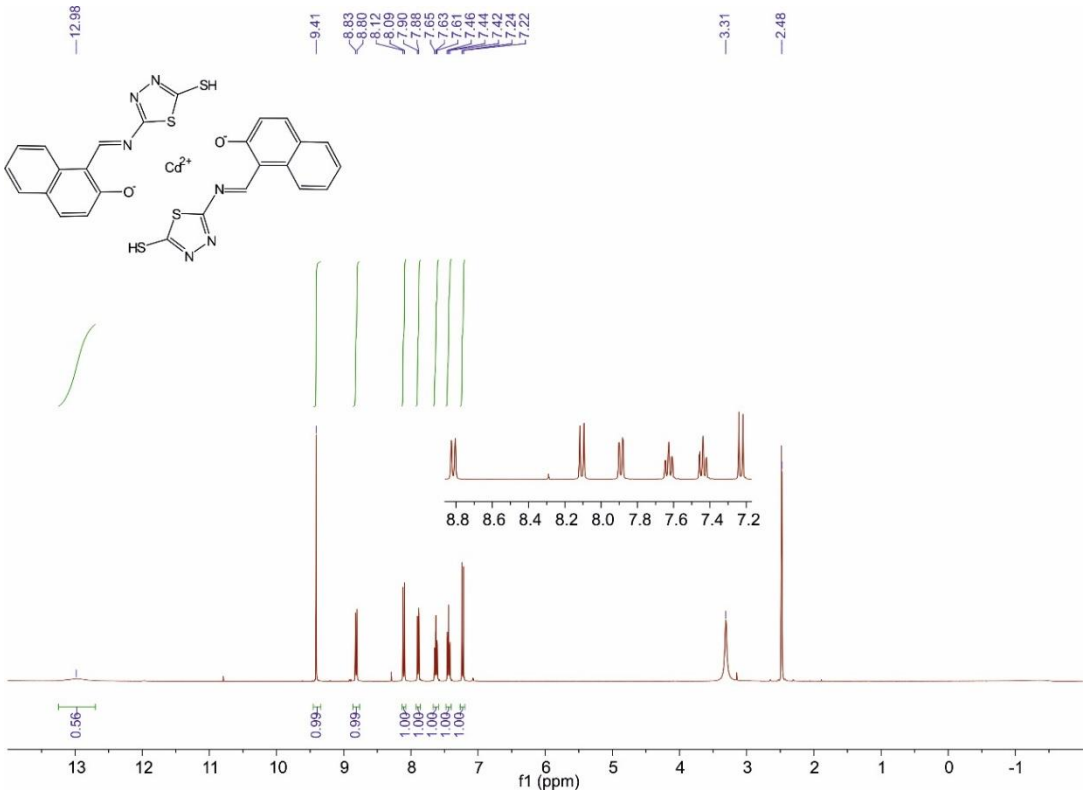
[Zn(**L5**)$_2$] kompleksinin d$_6$-DMSO da alınan ^{1}H NMR spektrumunda simetrik olan iki **L5** molekülünden biri için yapımızı destekleyen naftalik aromatik halkaya ait 6 pik 7.23 ppm de bir doublet, 7.44 ppm ile 7.63 ppm de birer triplet ve 7.89 ppm, 8.10 ppm ve 8.81 ppm de birer doublet olarak tespit edilmiş, tüm piklerin birer protona karşılık gelen birer integrasyona sahip oldukları belirlenmiştir. Spesifik imin (H-C=N) protonunu, 9.41 ppm de singlet, tiyol protonu (S-H) 12.98 ppm de zayıf broad singlet pik olarak gözlemlenmiştir. Ayrıca yapımızdaki (O-H) protonu deprotonasyon nedeniyle ya da hidrojen bağları oluşumu yüzünden görülememiştir. ^{1}H NMR spektrumu kompleksleri meydana getiren simetrik iki **L5** ten biri için toplam 9 protondan (OH) protonu dışında 8 proton ile yapıyı doğrulamaktadır (Şekil 5.46). Ayrıca keto formu için imin protonu (HC=N) yerine, iki yeni (=CH-N-H) protonlarının spektrumda görülmemesi

komplekslerimizin enol formunda olduklarını desteklemekte (Bilge, Kılıç, Hayvalı, Hökelek & Safran, 2009) ve IR spektrum değerleriyle de uyum sağlamaktadır.

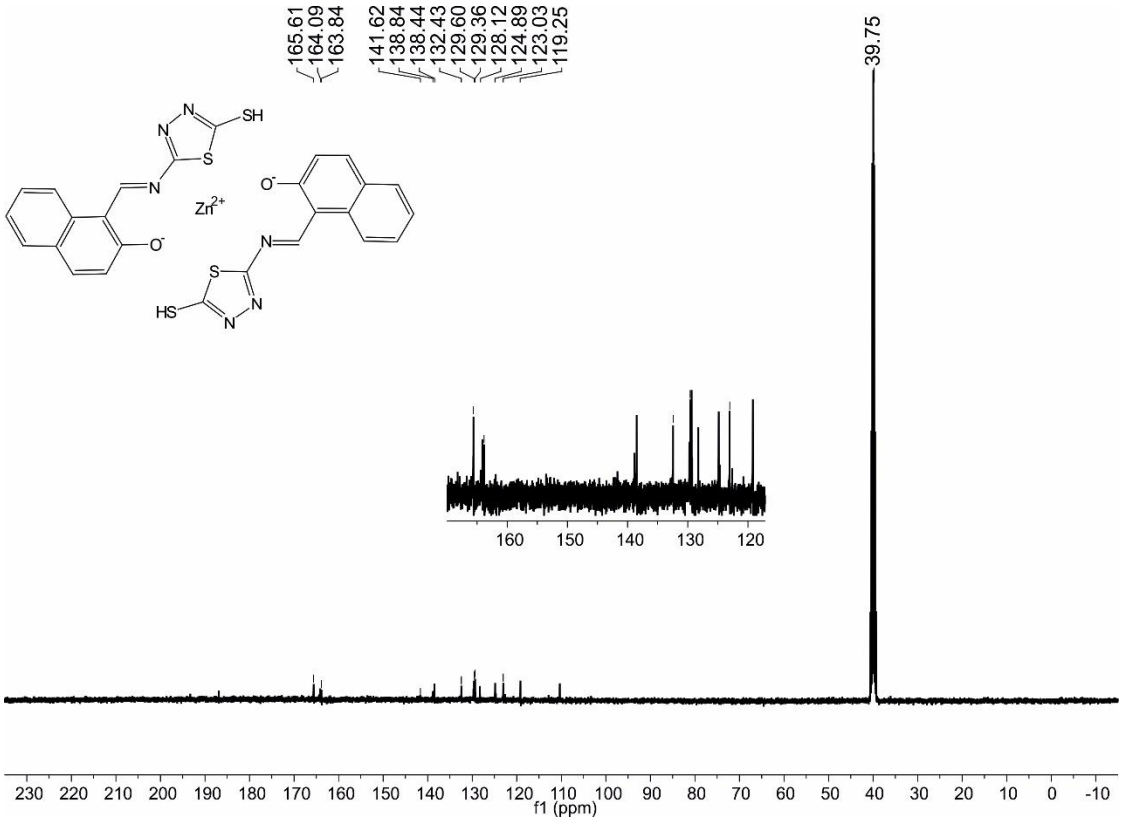
[Cd(**L5**)$_2$] kompleksinin d_6-DMSO da alınan ^{1}H NMR spektrumu [Zn(**L5**)$_2$] kompleksinin spektrumuna çok benzer olup, naftalik aromatik halkaya ait 6 pik, imin (H-C=N) protonunu ve tiyol protonu (S-H) olmak üzere toplam 8 proton gözlemlenmiş, (O-H) protonu yine görülmemiş ve keto yapısında oluşacak yeni piklerinde görülememiş olması enol formunda olduğunu desteklemiştir (Şekil 5.46). [Zn(**L5**)$_2$] ve [Cd(**L5**)$_2$] komplekslerinin d_6-DMSO da alınan ^{13}C NMR spektrumları çok benzer olup, simetrik olan iki **L5** molekülünden biri için yapıda bulunan 13 farklı karbon piki gözlemlenerek doğrulamıştır (Şekil 5.48, Şekil 5.49).



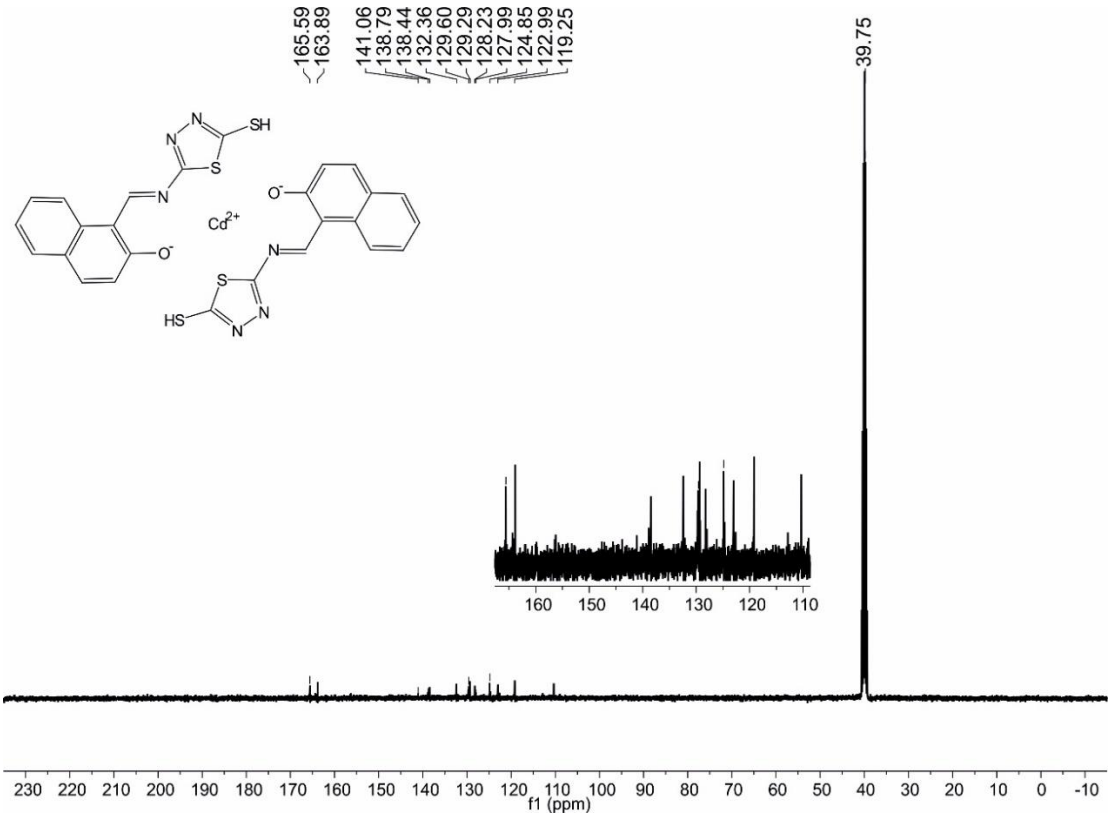
Şekil 5.46. [Zn(**L5**)$_2$] kompleksine ait ^{1}H NMR spektrumu.



Şekil 5.47. [Cd(**L5**)$_2$] kompleksine ait ^{1}H NMR spektrumu



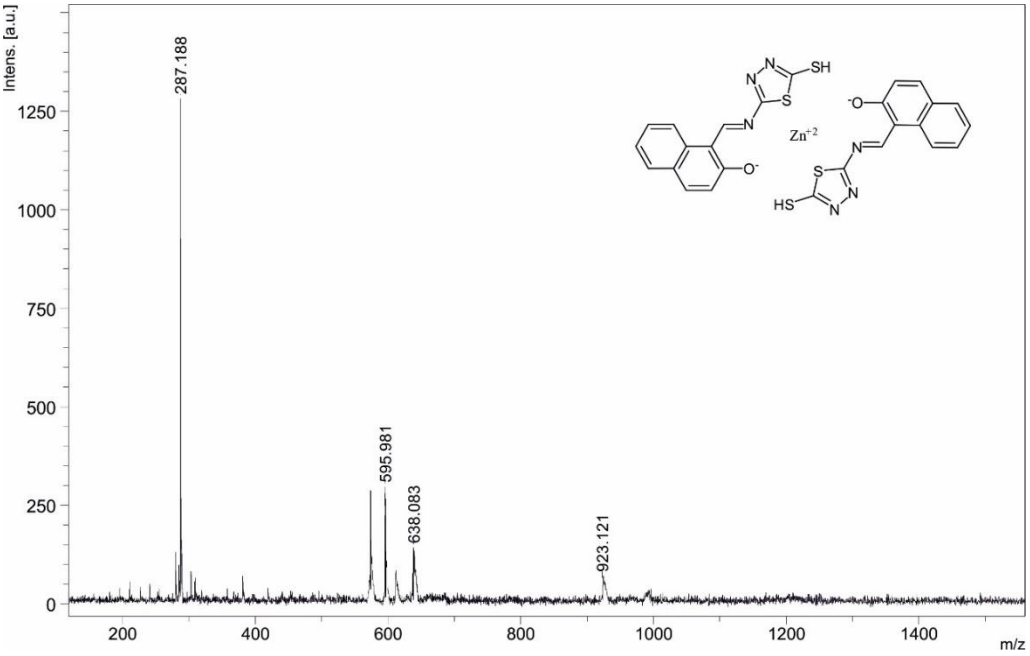
Şekil 5.48. [Zn(**L5**)$_2$] kompleksine ait ^{13}C NMR spektrumu



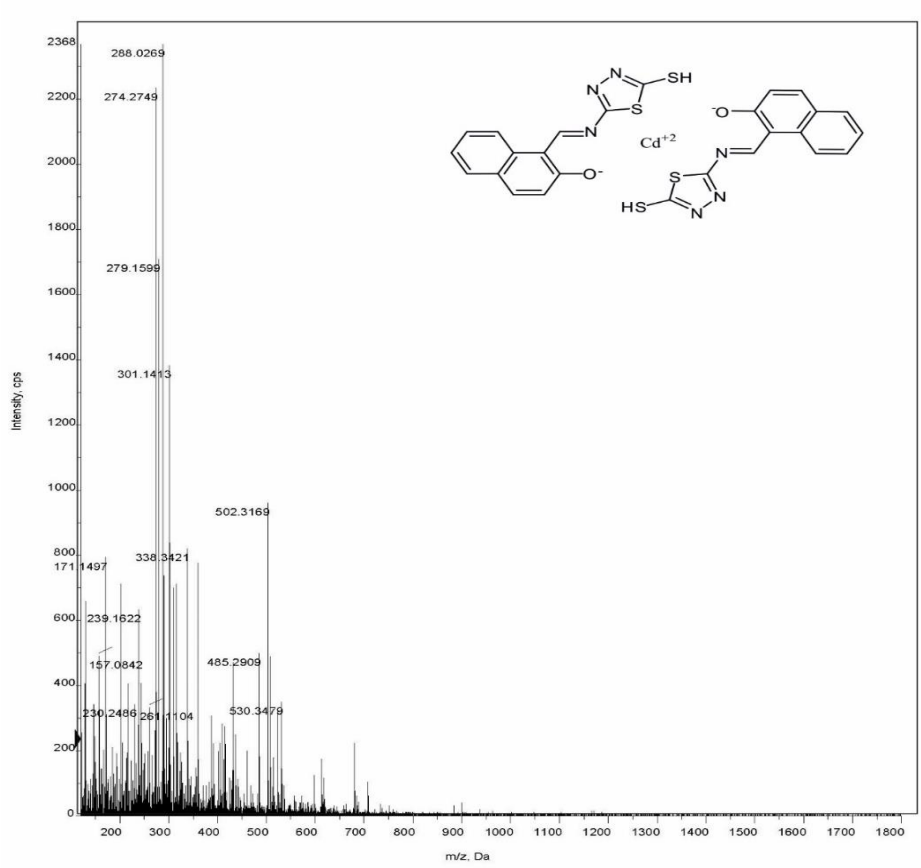
Şekil 5.49. [Cd(**L5)**$_2$] kompleksine ait ^{13}C NMR spektrumu

[Zn(**L5)**$_2$] kompleksinin Q-TOF kütle spektrumunda *m/z* değeri 638.083 olan [Zn(**L5)**$_2$] pikinin yanısıra sırasıyla *m/z* değerleri 595.981 olan Zn(II) iyonunun ayrılıp Na^+ ilaveli [(**L5)**$_2$ +Na]$^+$ piki ve 287.188 olan [**L5**] piki görülmüş hesaplanan *m/z* değerleri de 637.970, 597.030 ve 287.020 olup analiz sonuçları ile uyumlu bulunmuştur (Şekil 5.50, Bölüm 4.5).

[Cd(**L5)**$_2$] kompleksinin Q-TOF kütle spektrumunda *m/z* değeri 502.317 olan kompleksten bir naftalik grubun ayrılmış [Cd(**L5**)$_2$-Naftalikgrup+H^+] yapısının hesaplanan değeri 501.890 ve *m/z* değeri 288.027 olan [**L5+**H]$^+$ yapısı için hesaplanan değer 288.020 olup analiz sonuçları ile uyumlu bulunmuştur (Şekil 5.51, Bölüm 4.5).



Şekil 5.50. [Zn(**L5**)$_2$] kompleksine ait kütle spektrumu



Şekil 5.51. [Cd(**L5**)$_2$] kompleksine ait kütle spektrumu

[M(**L5**)$_2$] komplekslerinin DMSO çözücüsünde alınan UV spektrumlarına bakıldığında 289-290 nm değerleri arasında aromatik halkaya ait π→π* geçişleri, 329.5-340.5 nm aralığında C=N grubu π→π* geçişleri yaptığı görülmüş 421-434.5 nm aralığında metal komplekslerine ait spesifik geçişler olan d→d geçişleri yaptığı gözlenmiştir (Çizelge 4.15 ve Ek 3).

[M(**L5**)$_2$] komplekslerinin DMSO çözeltisinde 10^{-3} M konsantrasyondaki çözeltilerinin molar iletkenlik değerlerine 24.4-25.5 ºC aralığında bakıldığında 1.3-8.4 µS/cm arasında ölçülmüş olup, bu bileşiklerin nötral olmaları nedeniyle non-elektrolit oldukları iletkenlik ölçümleriyle desteklenmektedir. Ayrıca bu kadar düşük çıkma sebebleri molekül içi hidrojen bağları ile de ilişkilendirilmiştir (Broomhead vd., 1967). [M(**L5**)$_2$](ClO_4)$_2$ komplekslerinde ise iletkenlik 84.6 µS/cm olarak ölçülmüş ve nötral yapılara göre daha yüksek olarak ölçülmüş olması bu yapıların 2:1 elektrolit olabileceğini ancak yine kaynakta verilen değerlerden (Geary, 1971) düşük olma nedeni yine molekül içi hidrojen bağları ile ilişkilendirilebilir.

[M(**L5**)$_2$] ve [M(**L5**)$_2$](ClO_4)$_2$ komplekslerinin bazı çözücülerdeki çözünürlüklerine bakıldığında tüm kompleksler hem sıcak hem soğukta sadece DMSO çözücüsünde çözünmüş olup, tüm kompleksler sıcak MeOH de çözünürken, sıcakta aseton, asetonitril ve etilasetatta bazı metal kompleksleri çok az çözünmüşlerdir (Çizelde 4.16).

BÖLÜM 6

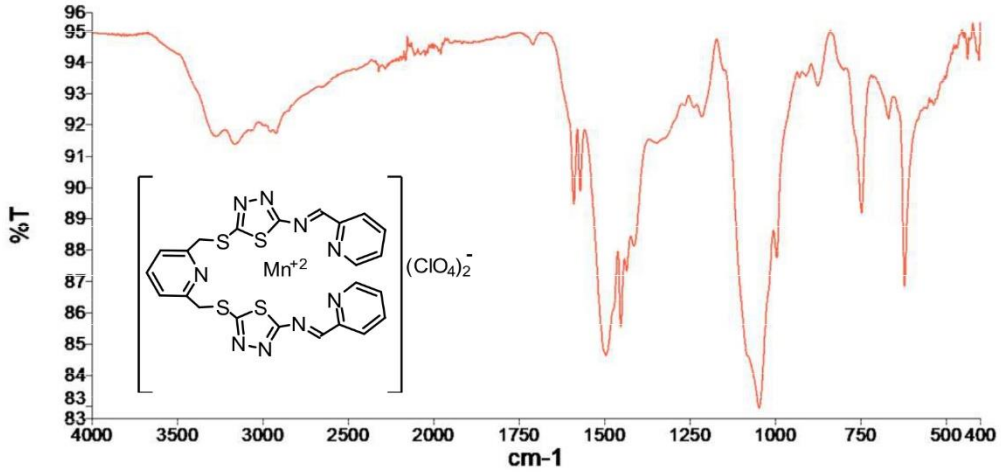
SONUÇLAR VE ÖNERİLER

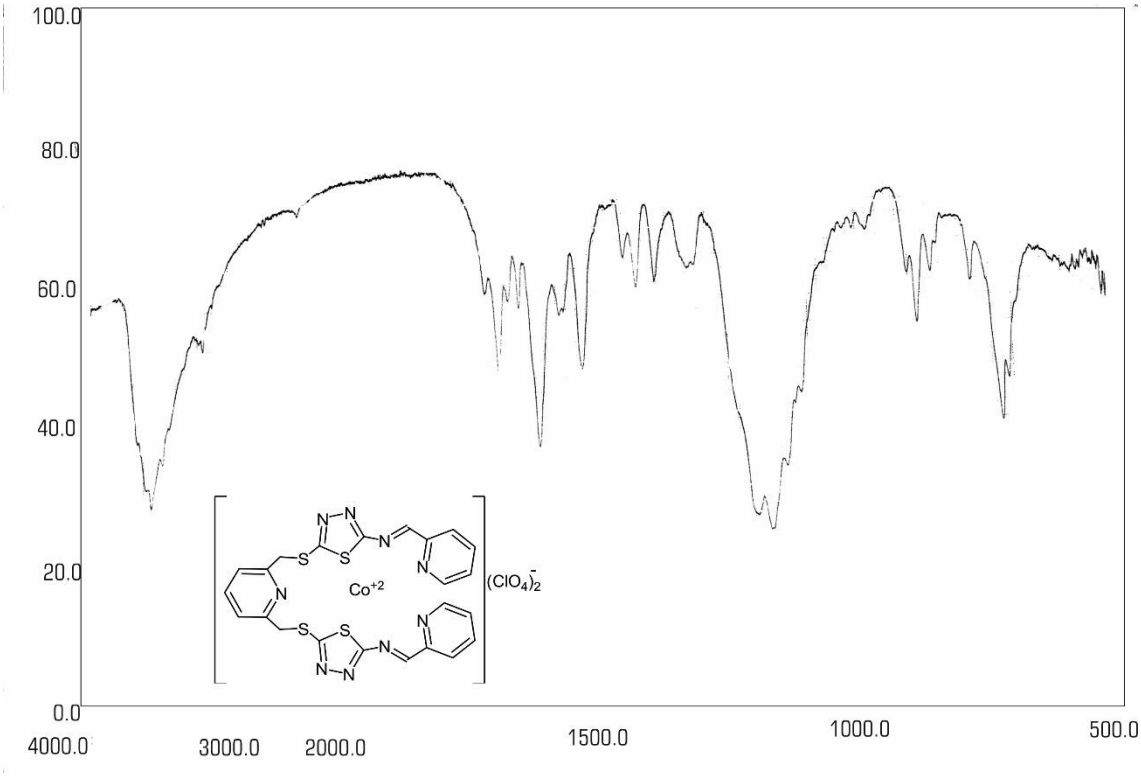
1,3,4-tiyadiazol türevleri Schiff bazı oluşumunda büyük önem taşır ve 1,3,4-tiyadiazol grubu kullanılarak sentezlenen Schiff bazları ve metal komplekslerinin çok geniş kullanımı alanı bulunmaktadır. Katalizör, tıp, çevre,ilaç hammaddesi, boyar madde olarak kullanımları bunlardan sadece birkaçıdır.

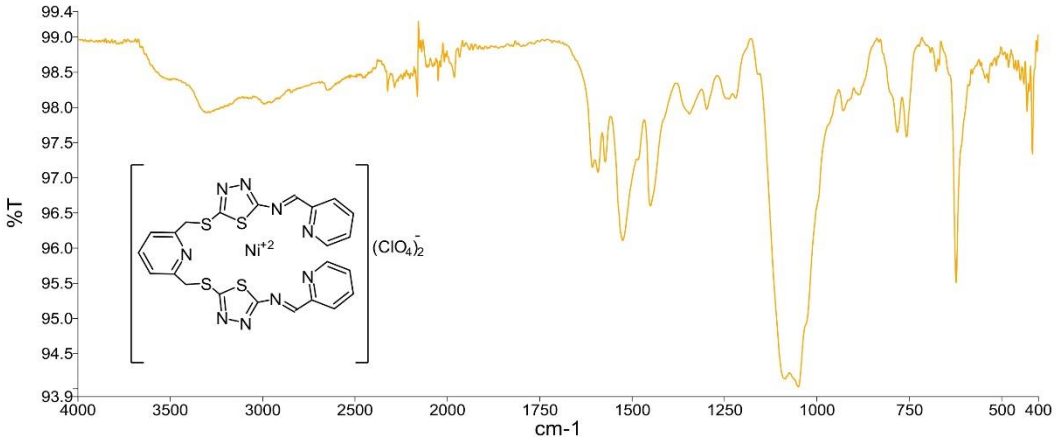
Biz de sentezlediğimiz bu Schiff baz bileşiklerin ve bunların komplekslerini boyar madde olarak ve sağlık alanında ilaç hammaddesi olarak kullanılabileceğini düşünerek antimikrobiyal, antibakteriyel, antikanser ve antioksidan etkilerinin araştırılmasının yanısıra boyar madde olarak kullanımının incelemesinin yapılması planlanmaktadır.

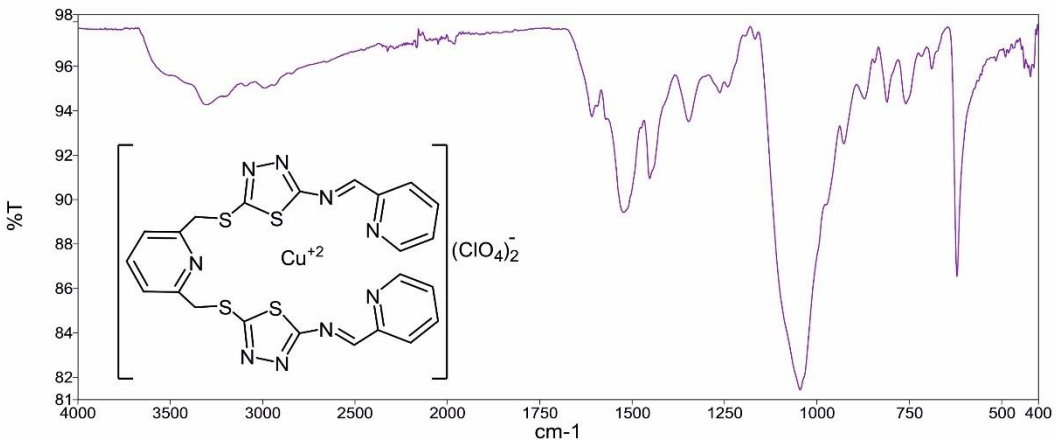
EK-1

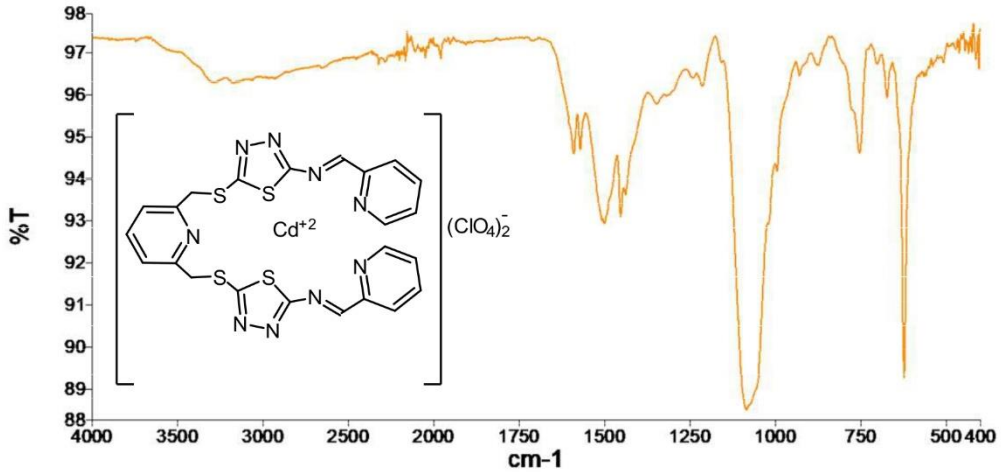
[ML2](ClO4)2 Komplekslerinin IR Spektrumları

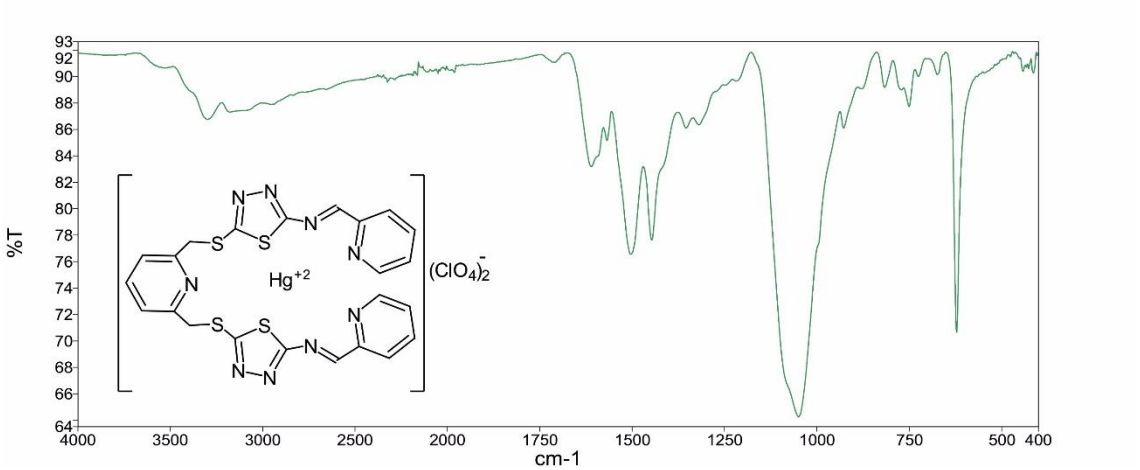


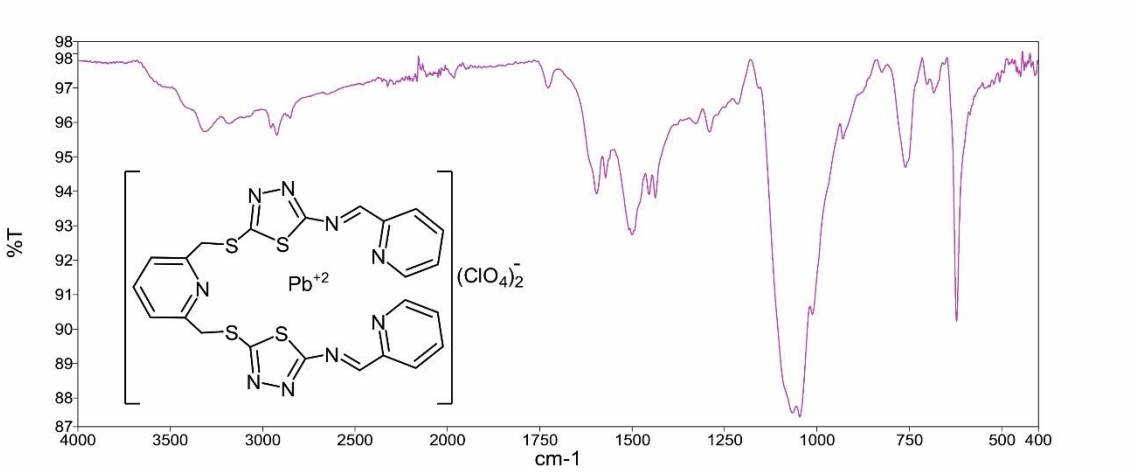



%T
cm-1
Ni+2
(ClO4)2-

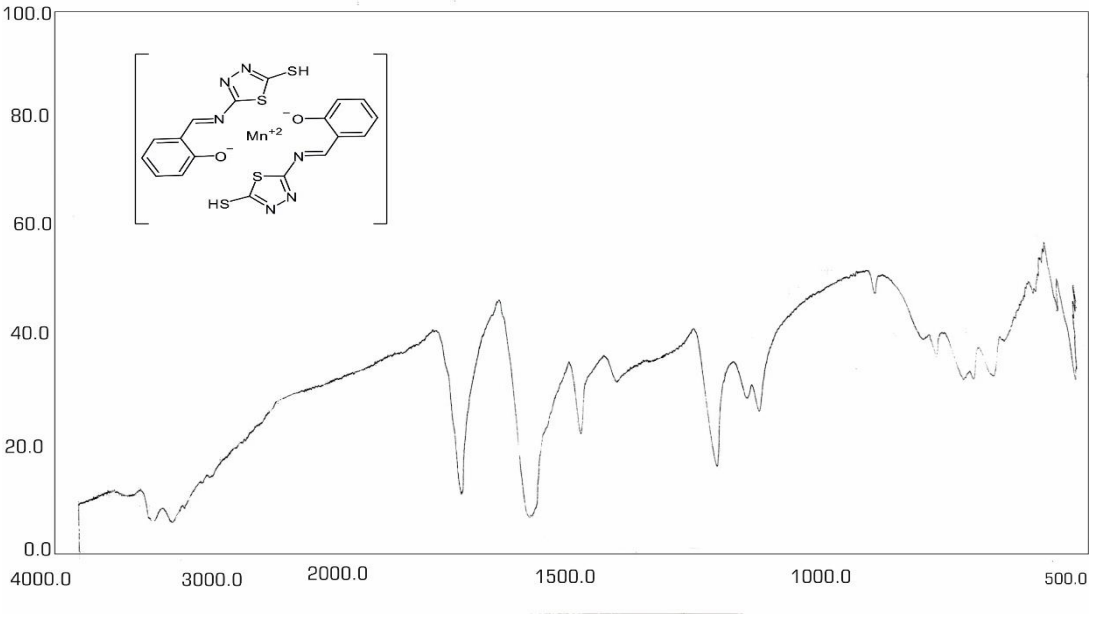

%T
cm-1
Cu+2
(ClO4)2-

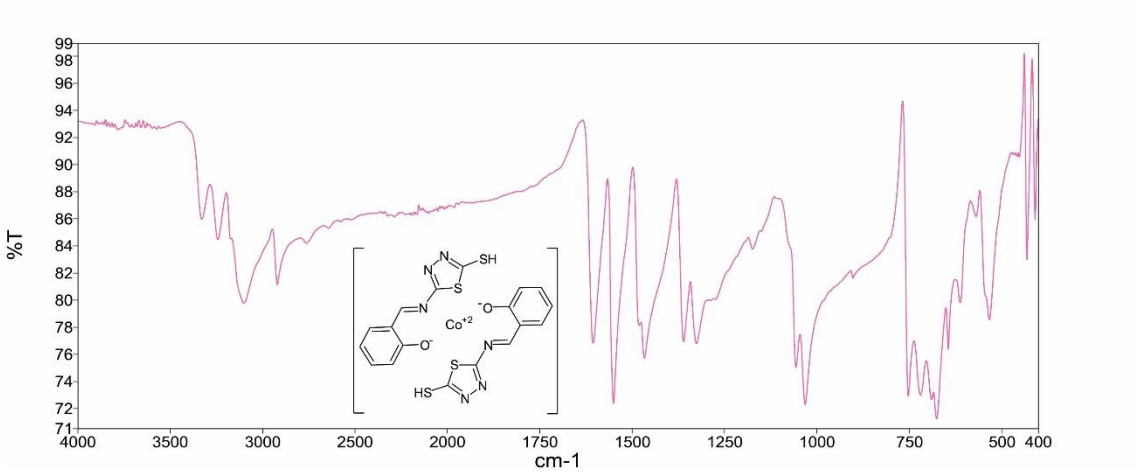

%T
cm-1
Cd+2
(ClO4)2-

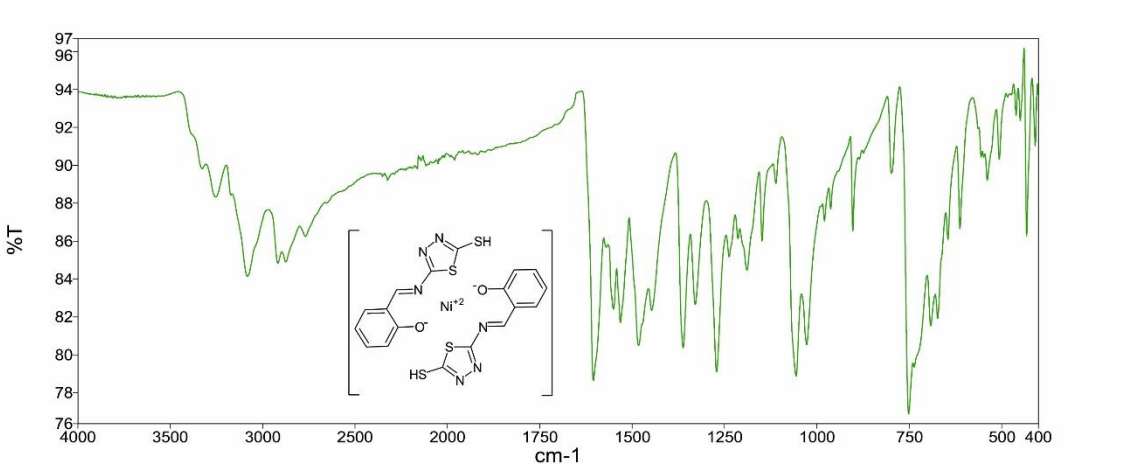

%T
cm-1
Hg+2
(ClO4)2-

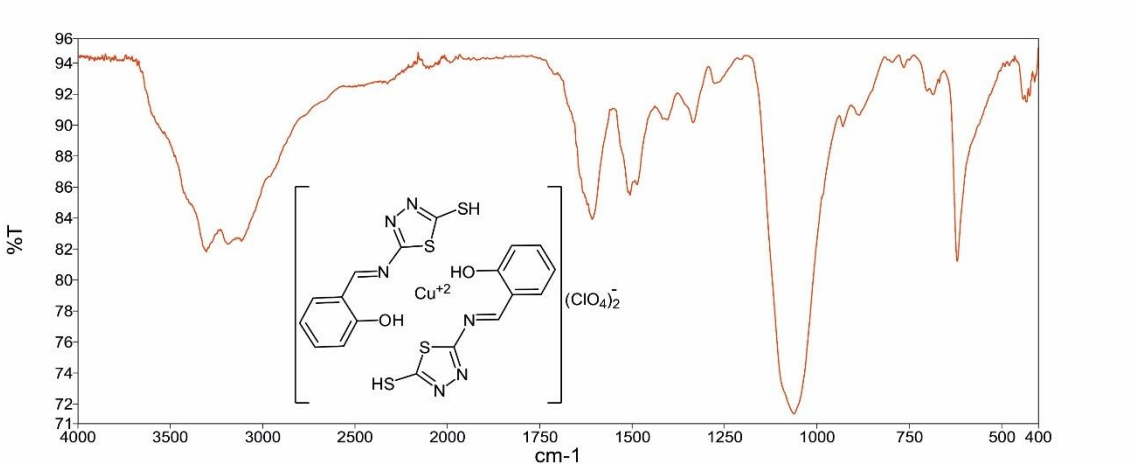

%T
cm-1
Pb+2
(ClO4)2-

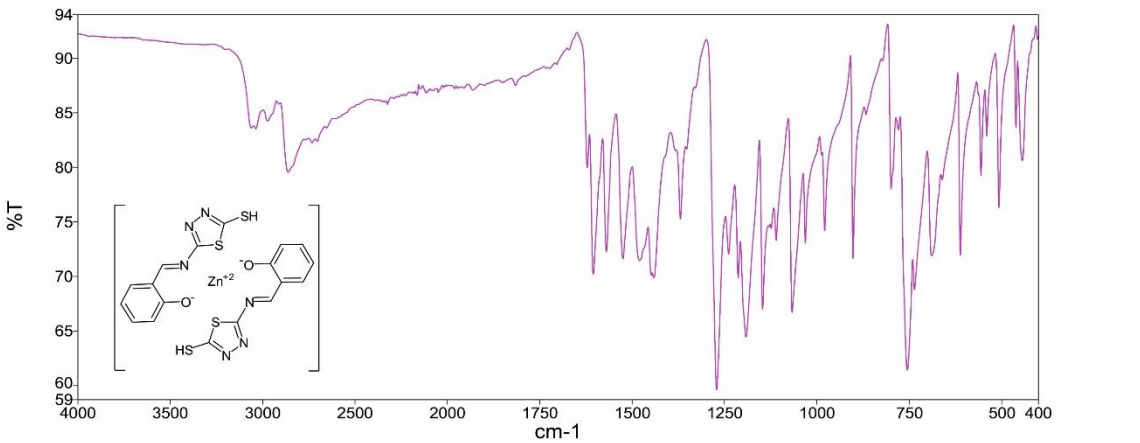
$[M(L3)_2]$ ve $[M(L3)_2](ClO_4)_2$ Komplekslerinin IR Spektrumları

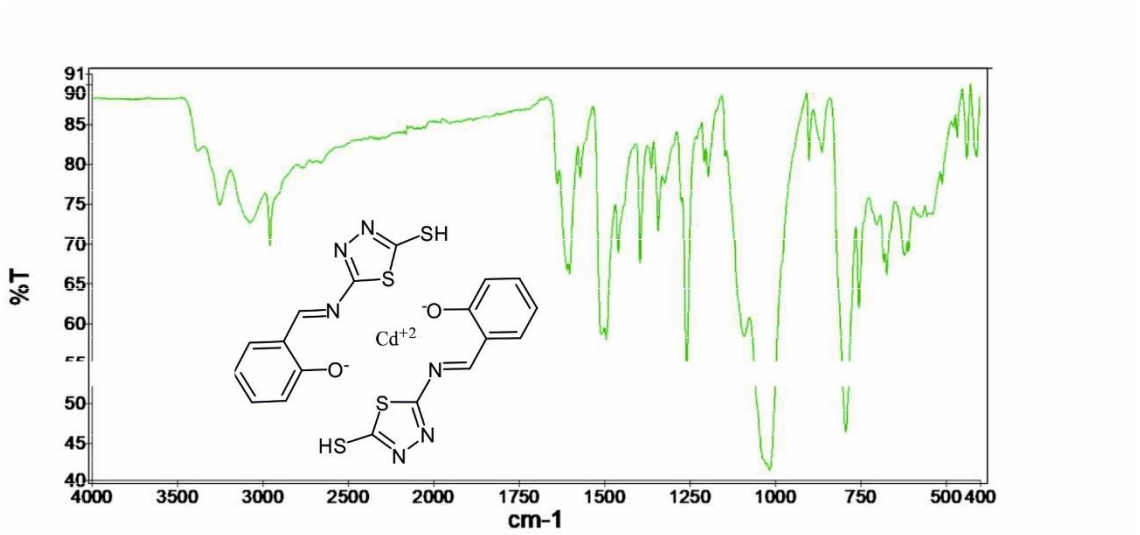


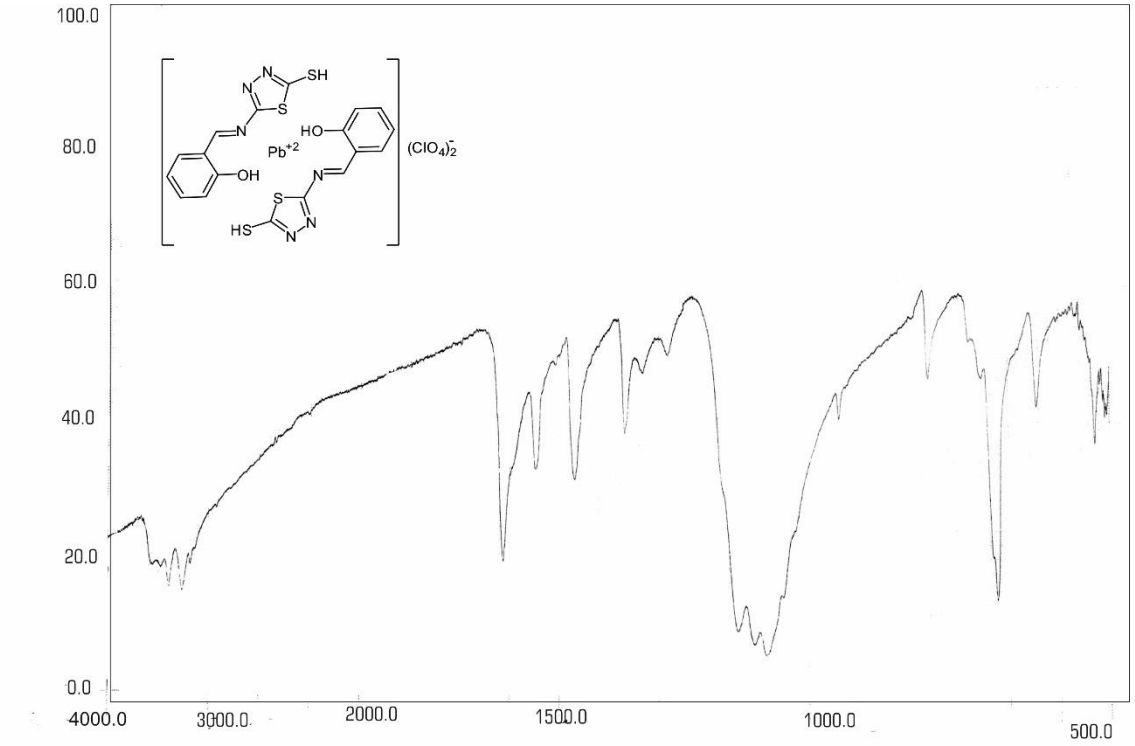




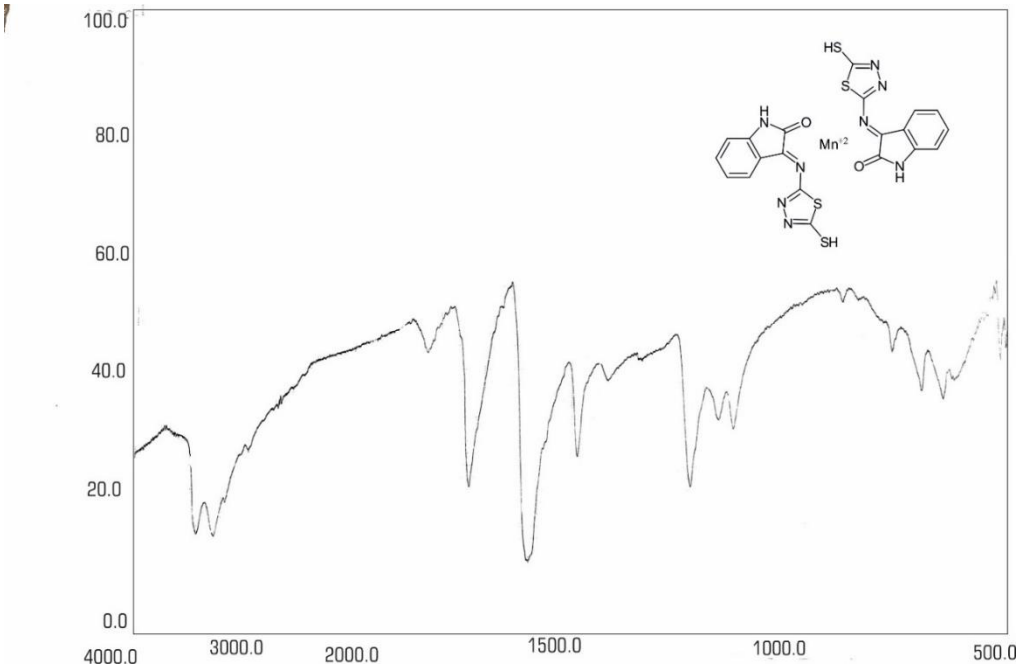

%T
cm-1
Cu+2
(ClO4)2-
SH
HO
OH
HS

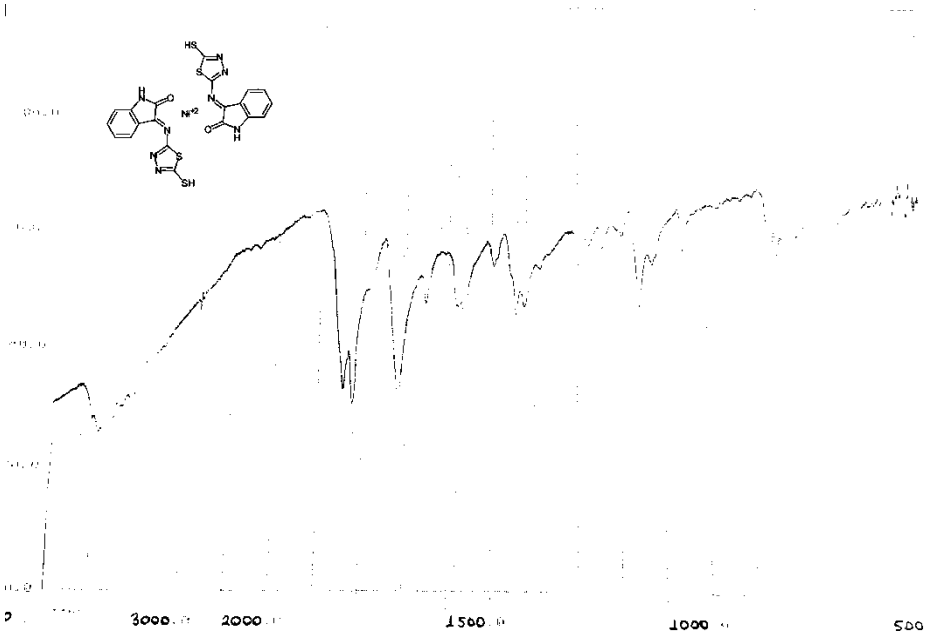

%T
cm-1
Zn+2
SH
HS

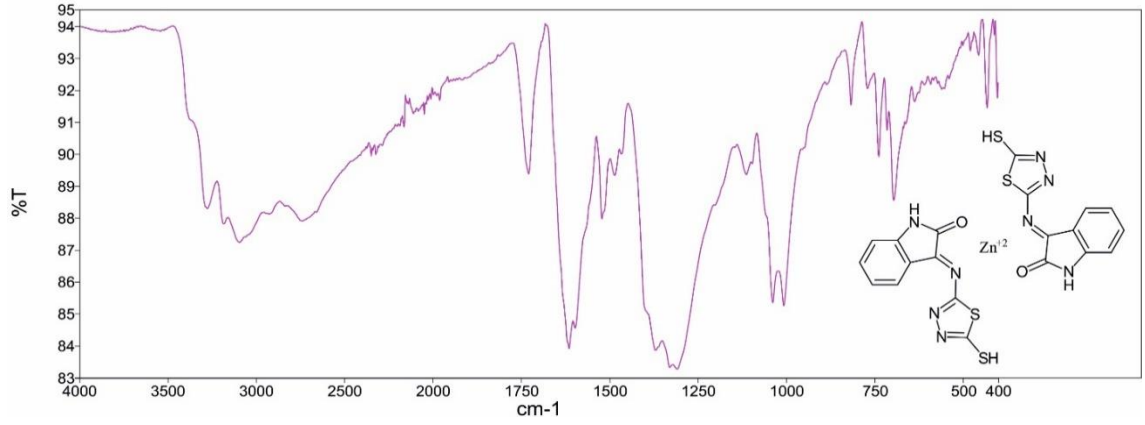

%T
cm-1
Cd+2
SH
HS

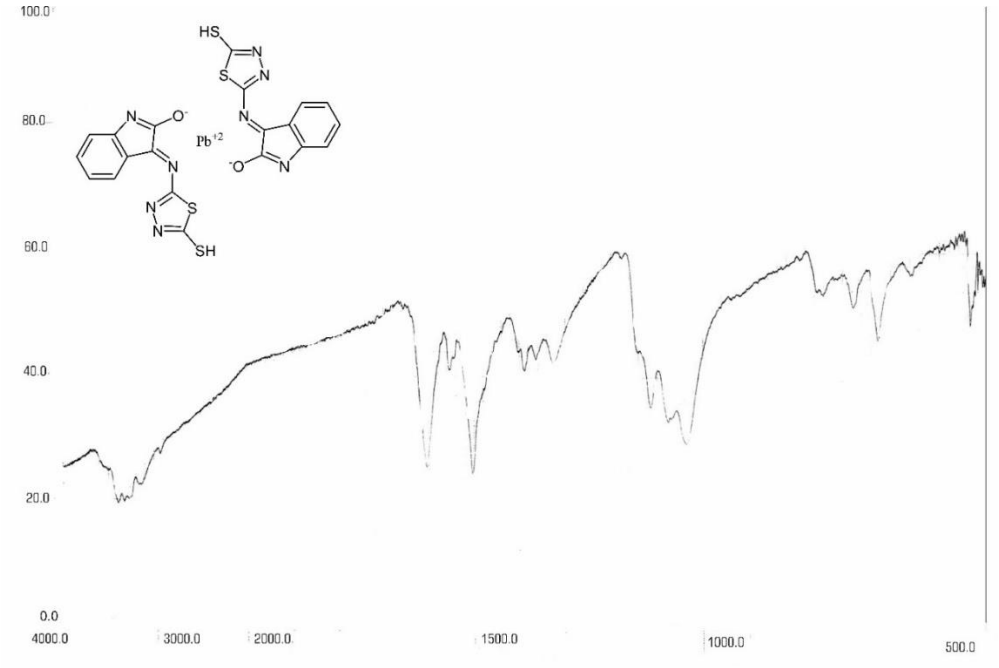

100.0
80.0
60.0
40.0
20.0
0.0
4000.0
3000.0
2000.0
1500.0
1000.0
500.0
SH
N
N
S
HO
Pb+2
(ClO4)-2
OH
N
S
HS
N
N

[M(L4)$_2$] Komplekslerinin IR Spektrumları

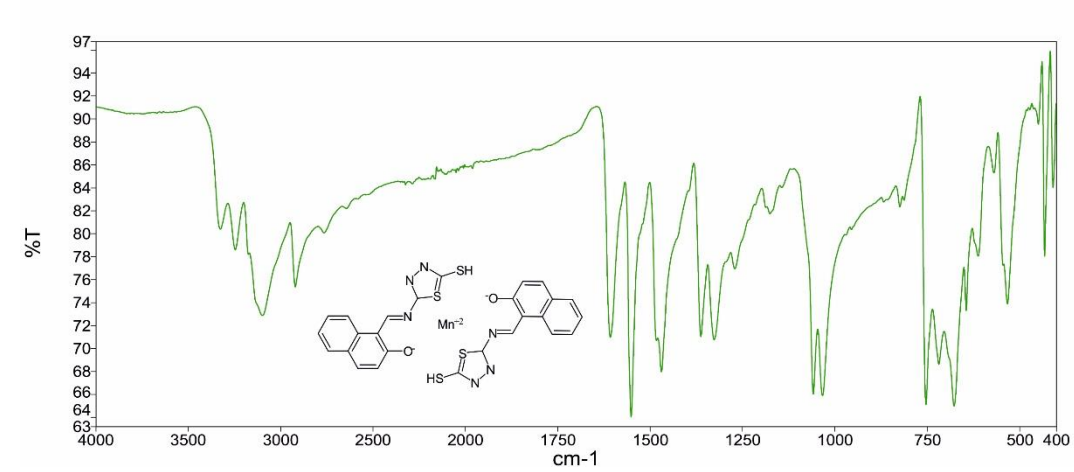


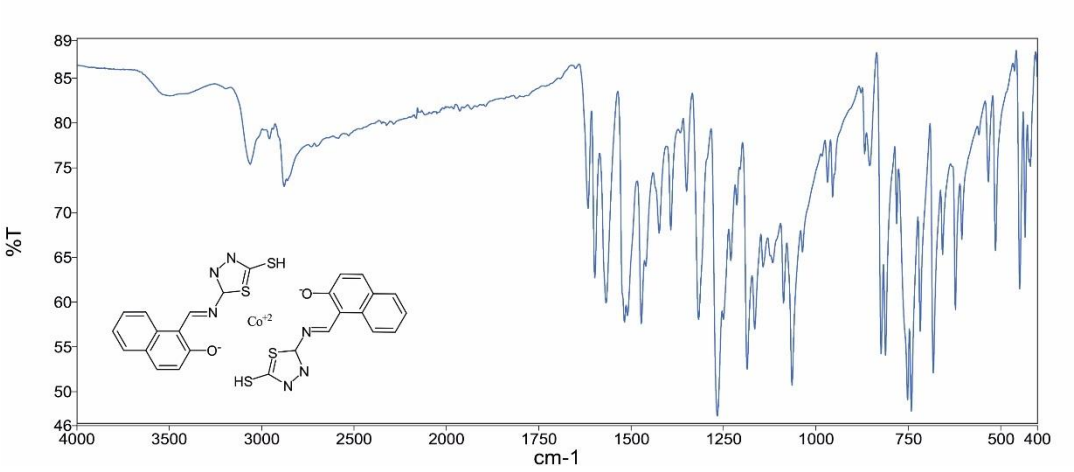


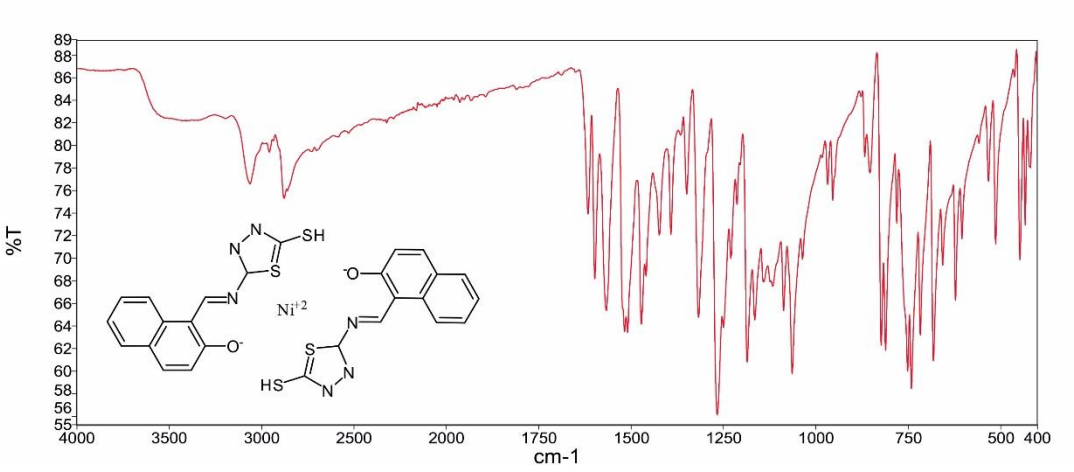

%T
cm-1
4000
3500
3000
2500
2000
1750
1500
1250
1000
750
500
400
Zn+2

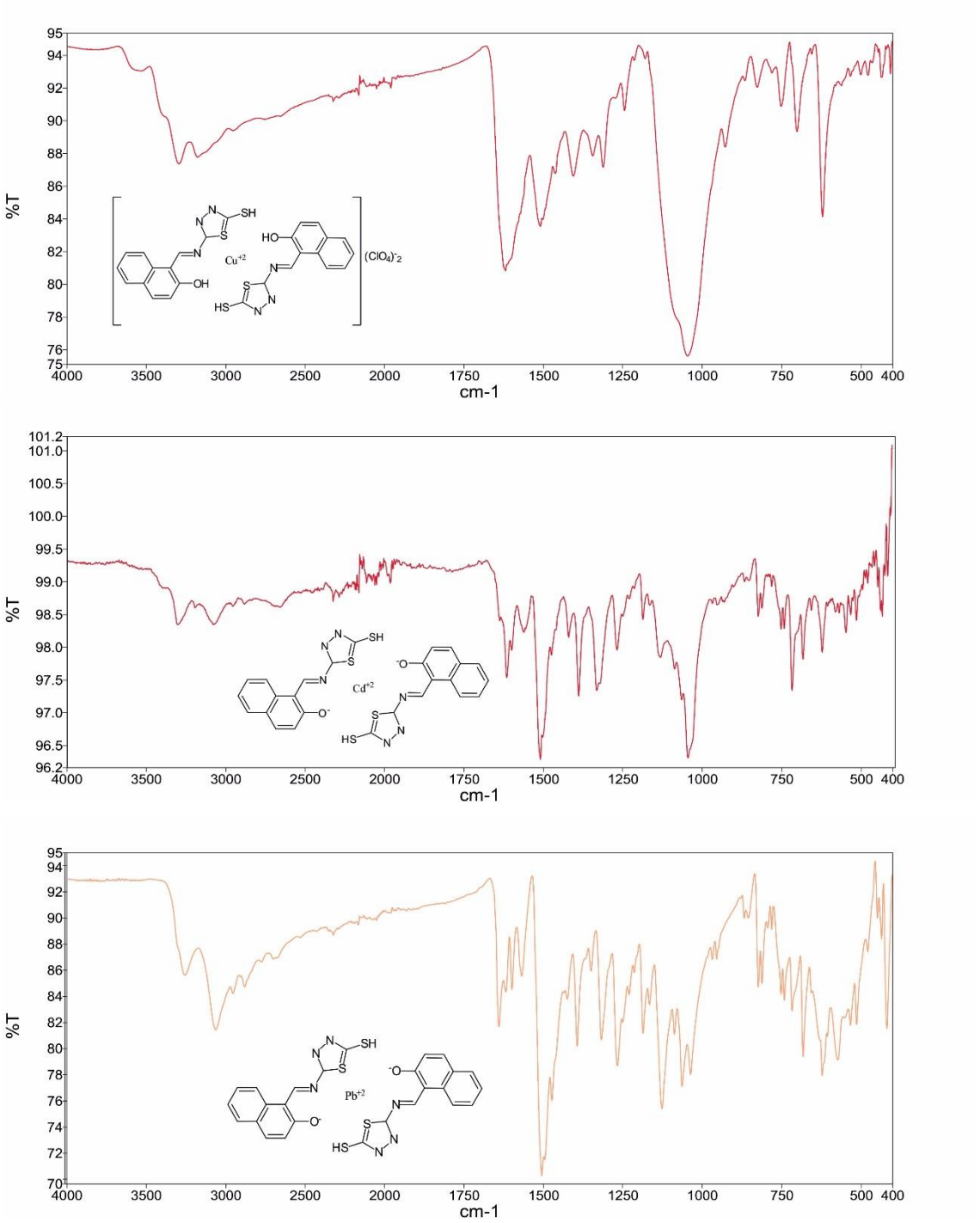

Pb+2
4000.0
3000.0
2000.0
1500.0
1000.0
500.0

$[M(L5)_2]$ ve $[M(L5)_2](ClO_4)_2$ Komplekslerinin IR Spektrumları



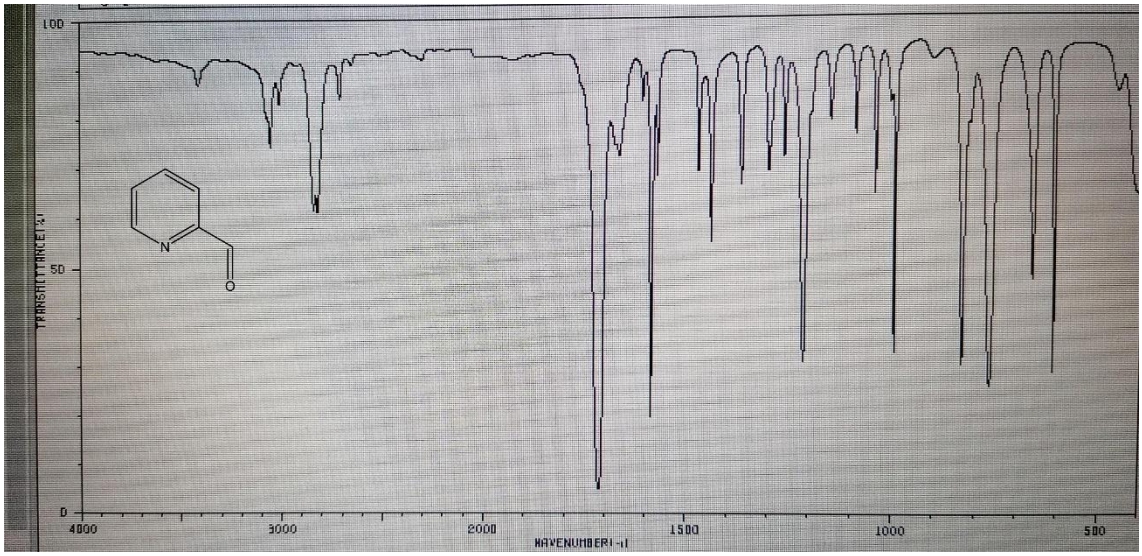


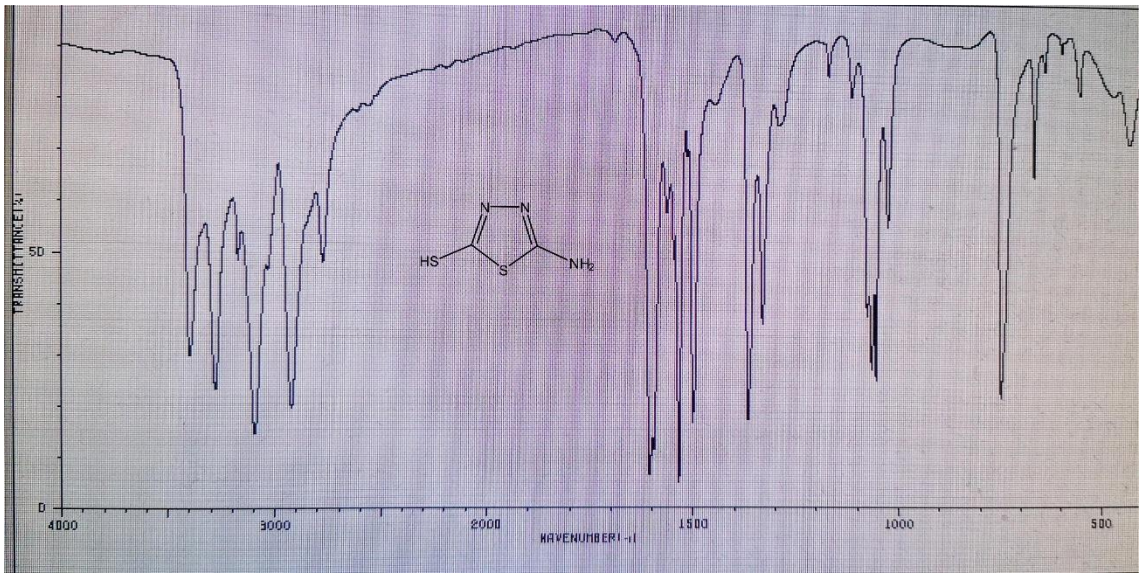


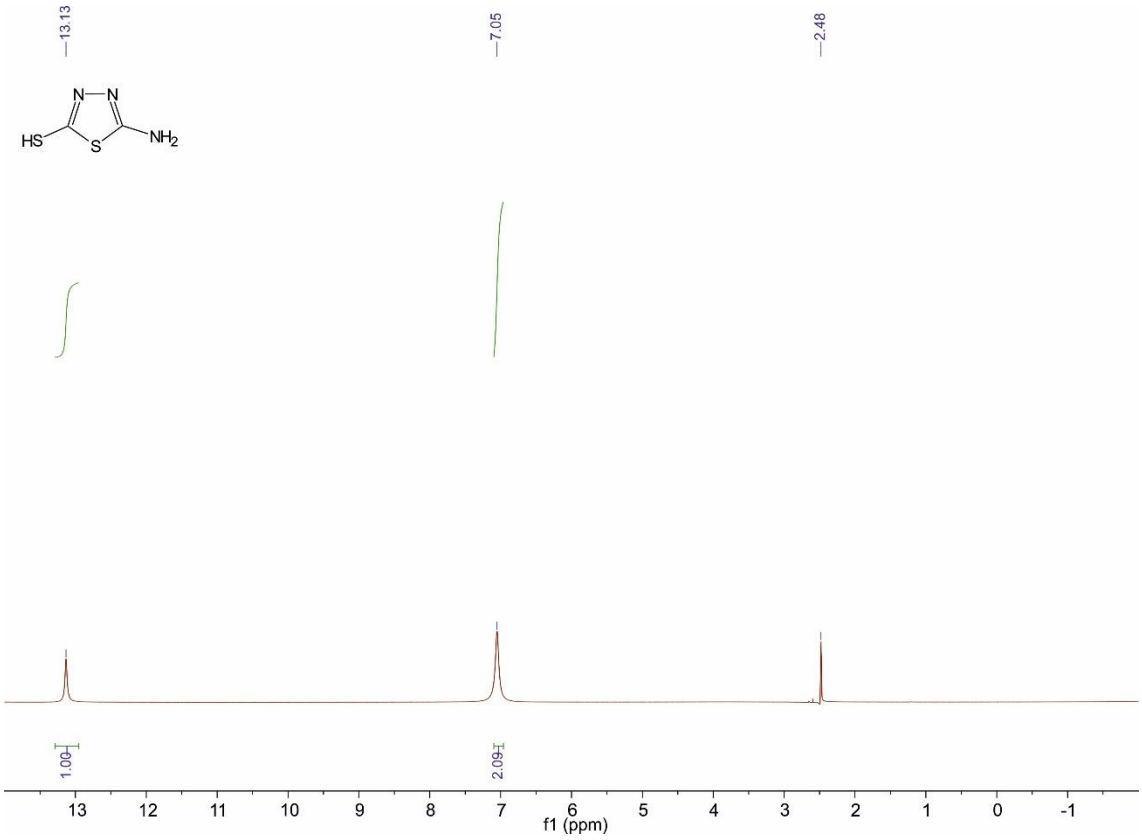

%T
cm-1
Cu+2
(ClO4)-2
Cd+2
Pb+2

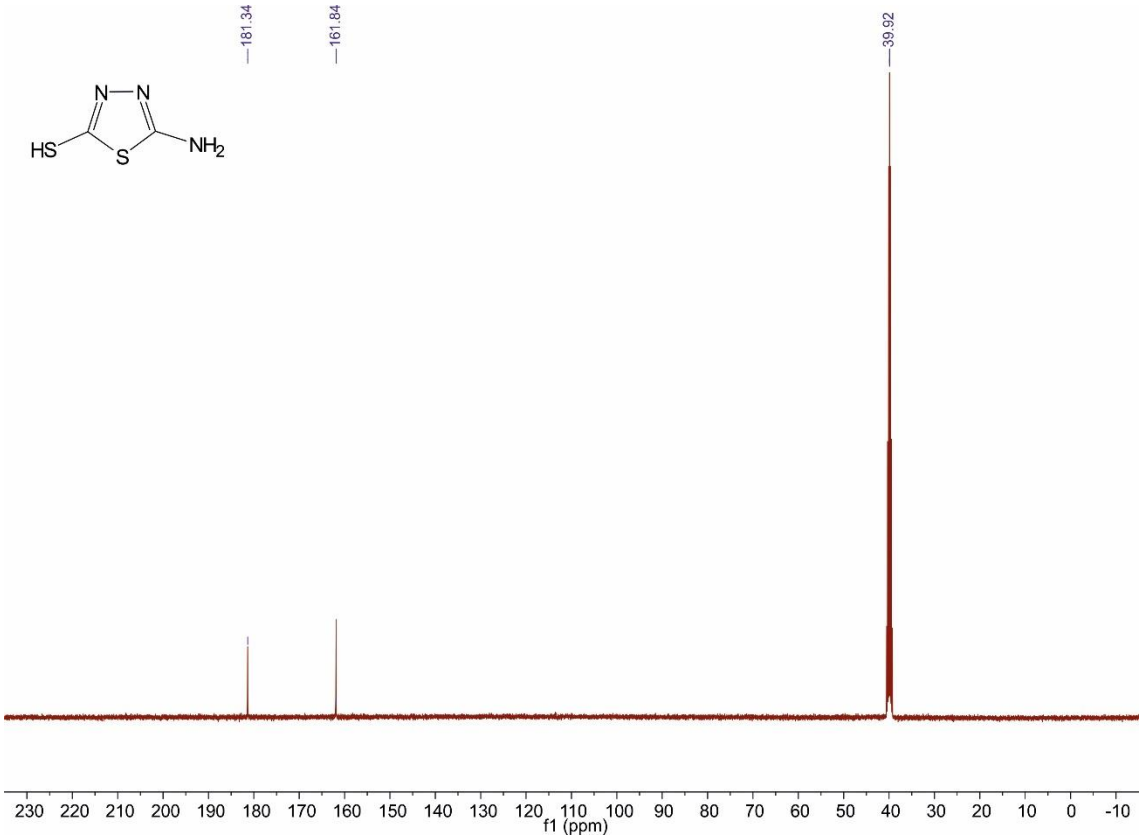
EK-2

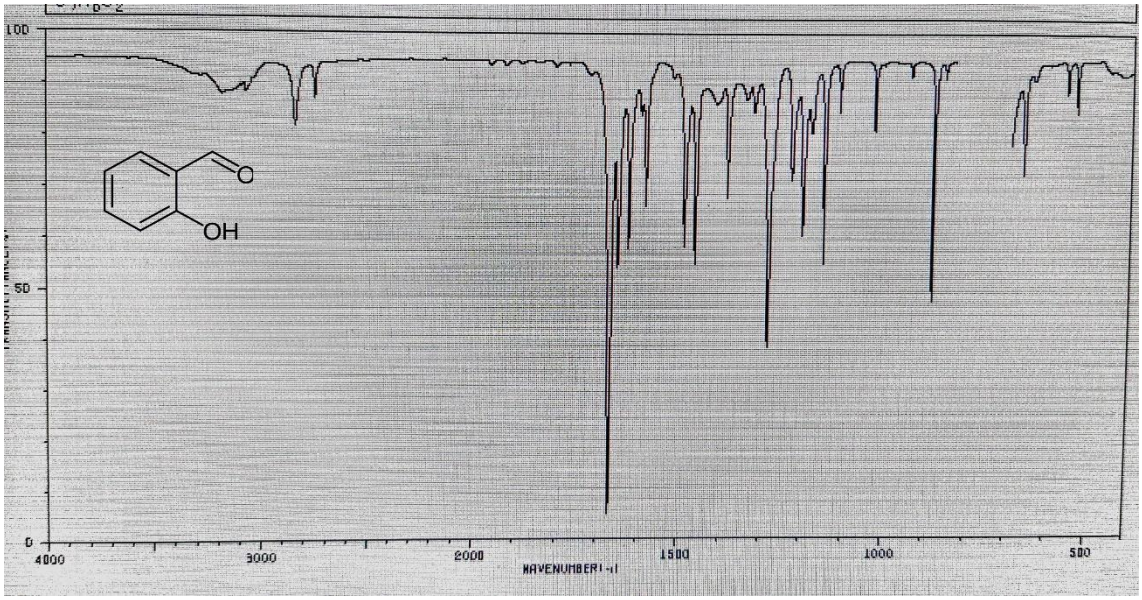
Başlangıç Maddelerine Ait Spektrumlar

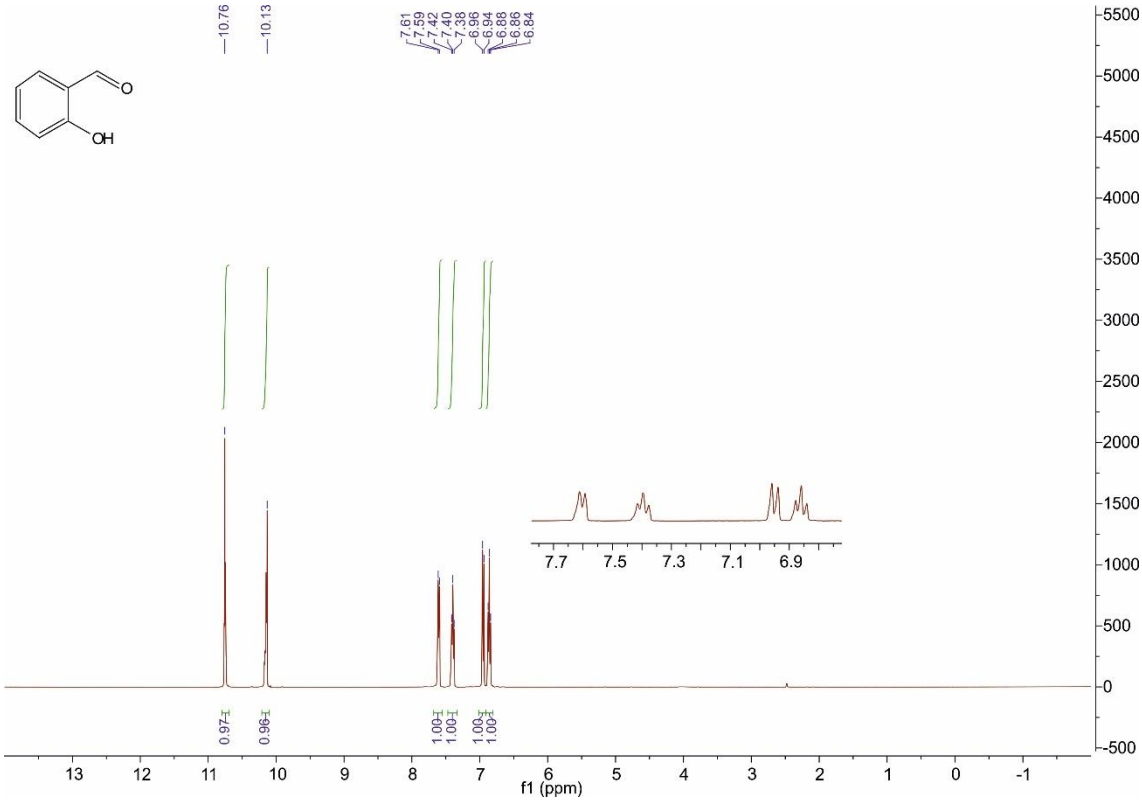


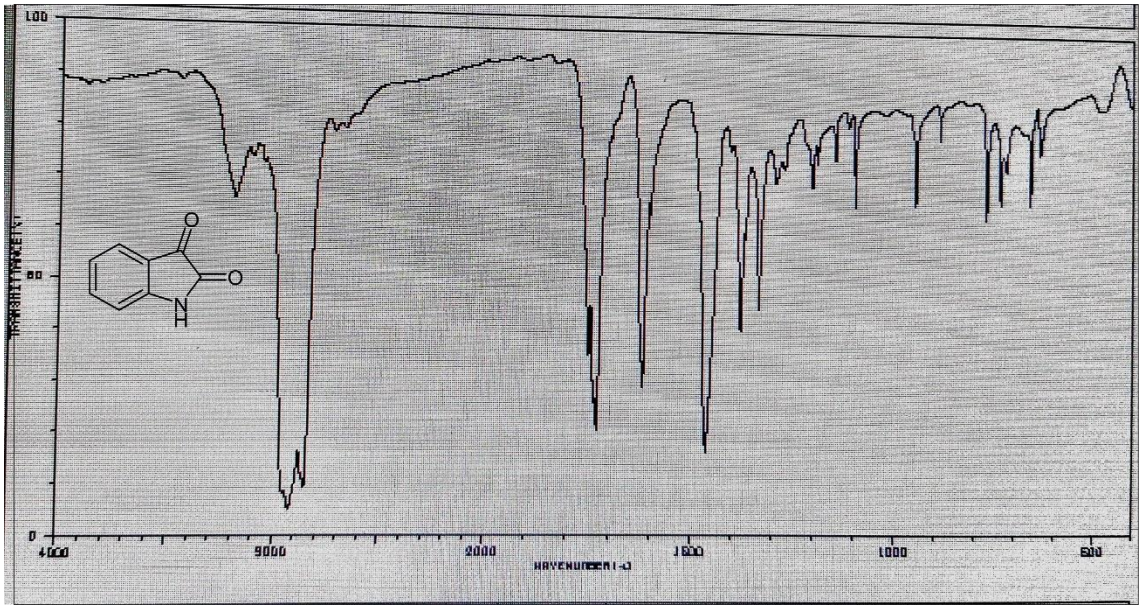


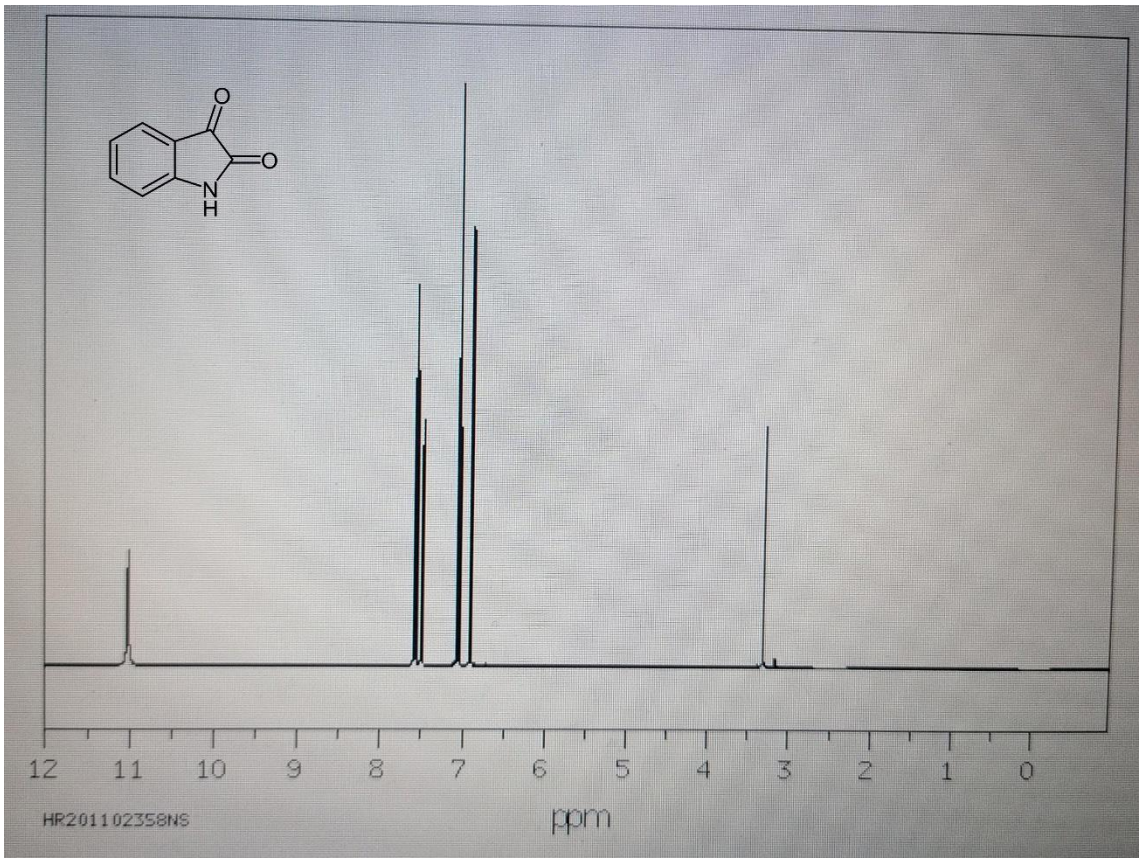

13.13
7.05
2.48
HS
NH2
1.00
2.09
13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 -1
f1 (ppm)

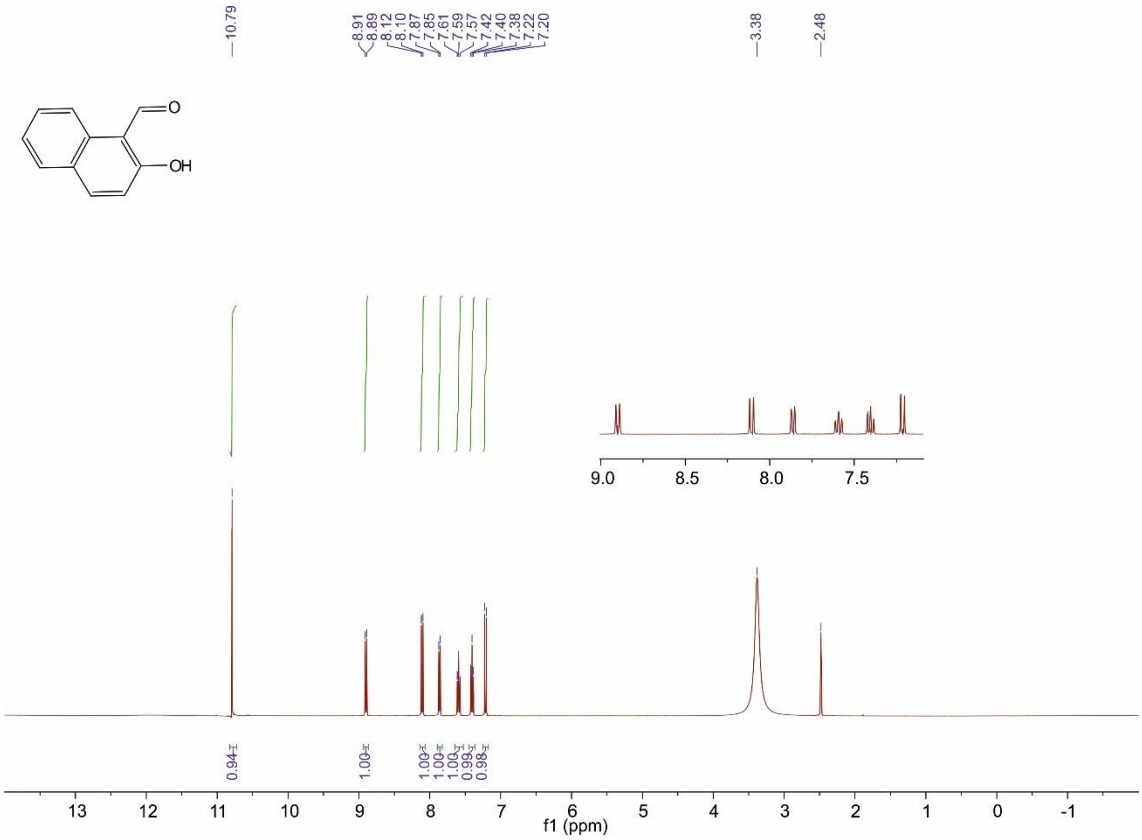

181.34
161.84
39.92
HS
NH2
230 220 210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10
f1 (ppm)


100
50
0
4000
3000
2000
1500
1000
500
WAVENUMBER1-1
O
OH


10.76
10.13
7.61
7.59
7.42
7.40
7.38
6.96
6.94
6.88
6.86
6.84
O
OH
0.97
0.96
1.00
1.00
1.00
1.00
7.7
7.5
7.3
7.1
6.9
f1 (ppm)

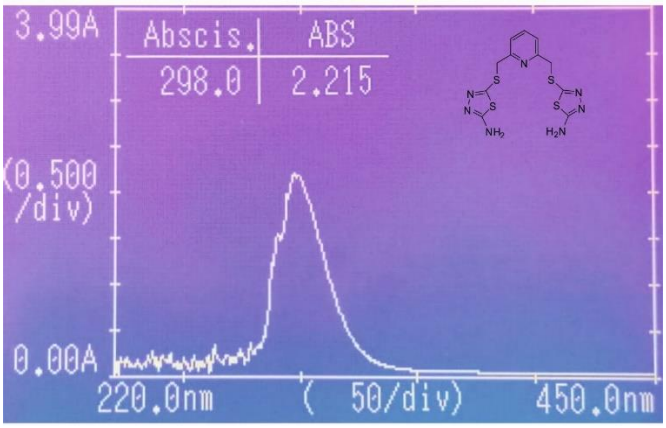

100
50
0
4000
3000
2000
1500
1000
500
O
O
N
H


O
O
N
H
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
ppm
HR201102358NS

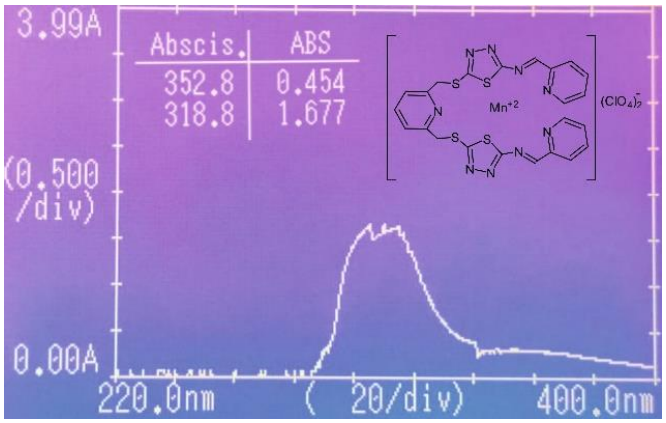

10.79
8.91
8.89
8.12
8.10
7.87
7.85
7.61
7.59
7.57
7.42
7.40
7.38
7.22
7.20
3.38
2.48
O
OH
9.0
8.5
8.0
7.5
0.94
1.00
1.00
1.00
1.00
0.99
0.98
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
-1
f1 (ppm)

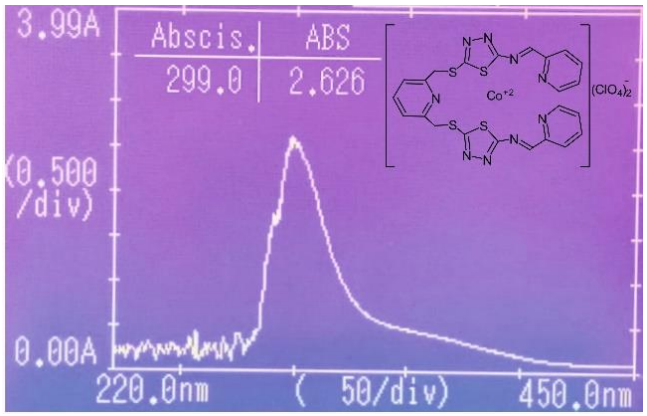
EK-3

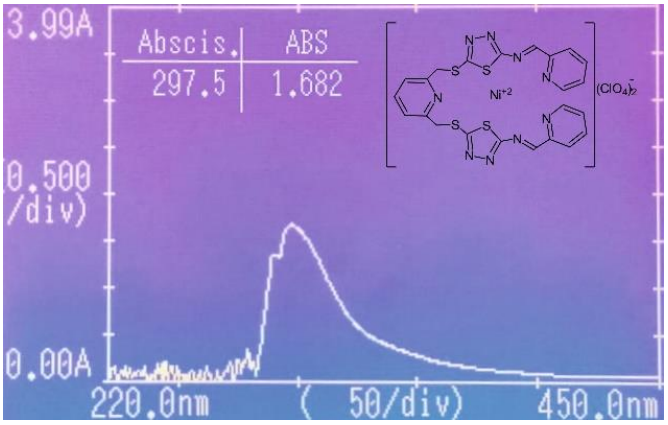
L1 Bileşiğinin UV Spektrumu

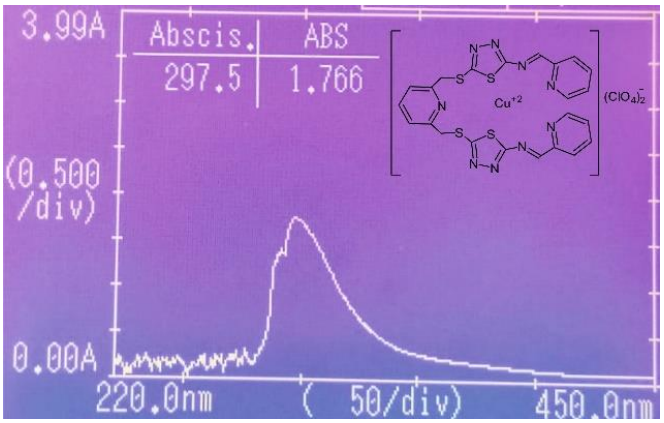


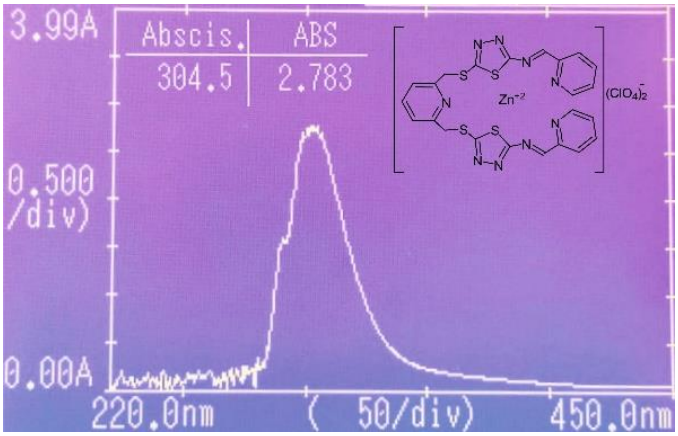
[ML2](ClO4)2 Komplekslerinin UV Spektrumları

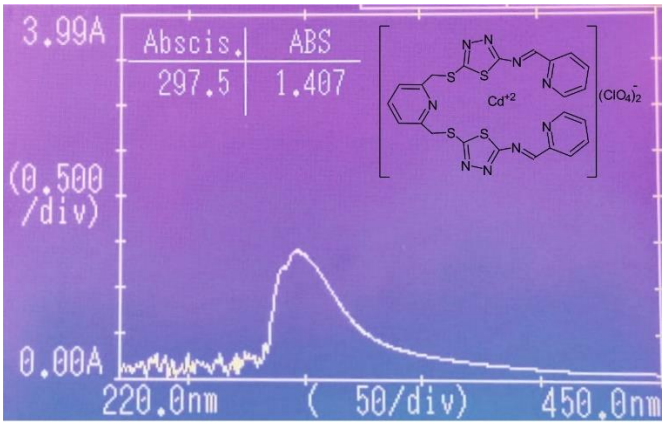


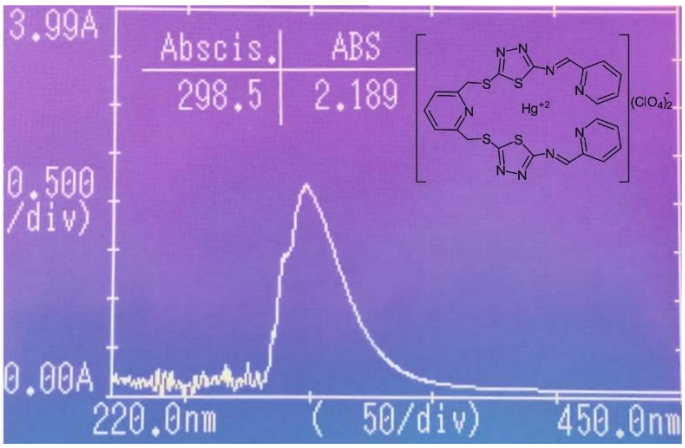


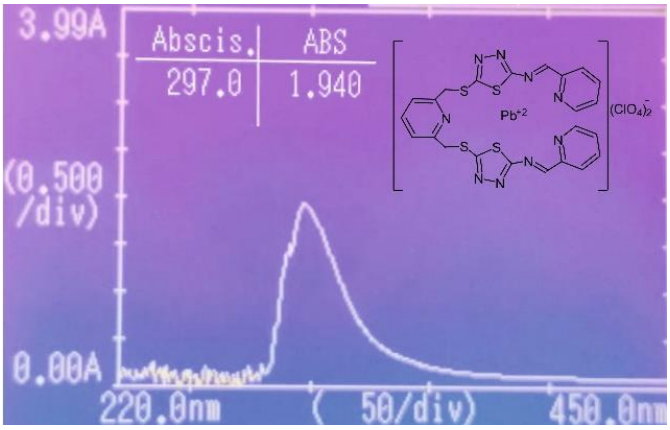

3.99A
Abscis.
ABS
297.5
1.682
Ni+2
(ClO4)2
0.500
/div)
0.00A
220.0nm
(50/div)
450.0nm


3.99A
Abscis.
ABS
297.5
1.766
Cu+2
(ClO4)2
(0.500
/div)
0.00A
220.0nm
(50/div)
450.0nm

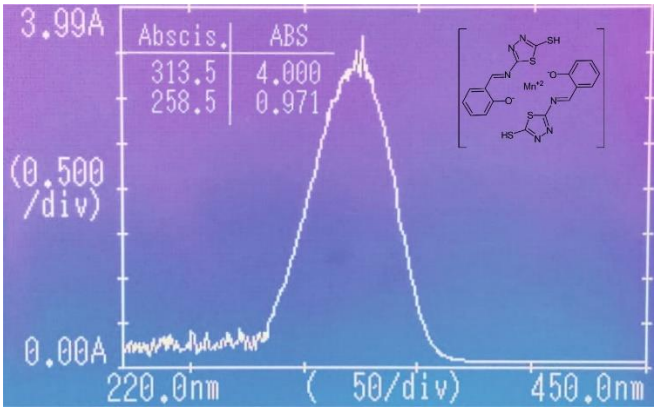

3.99A
Abscis.
ABS
304.5
2.783
Zn+2
(ClO4)2
0.500
/div)
0.00A
220.0nm
(50/div)
450.0nm

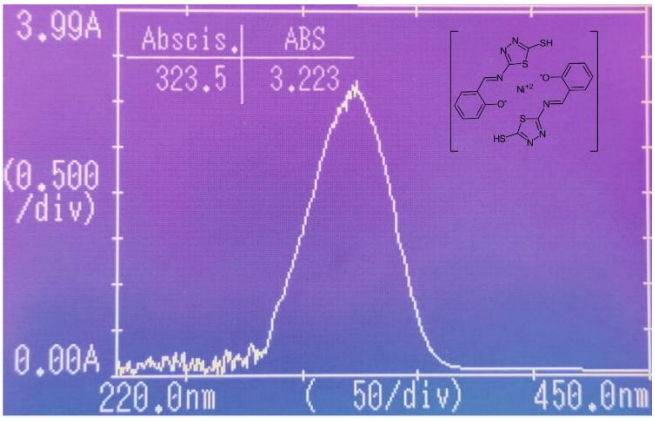

3.99A
Abscis.
ABS
297.5
1.407
(0.500
/div)
0.00A
220.0nm
(50/div)
450.0nm

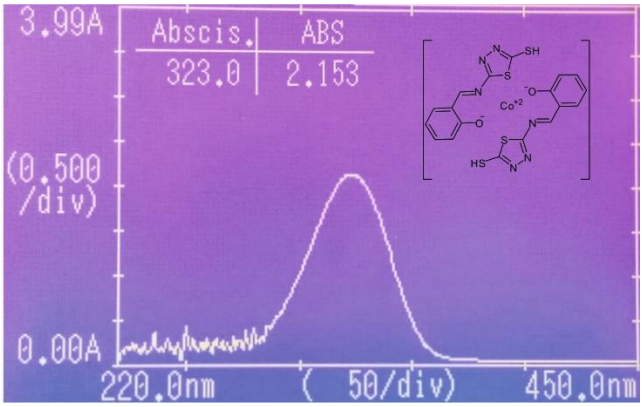

3.99A
Abscis.
ABS
298.5
2.189
0.500
/div)
0.00A
220.0nm
(50/div)
450.0nm

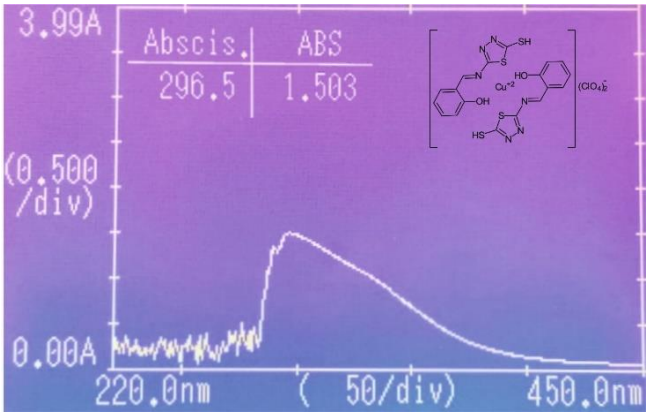

3.99A
Abscis.
ABS
297.0
1.940
(0.500
/div)
0.00A
220.0nm
(50/div)
450.0nm

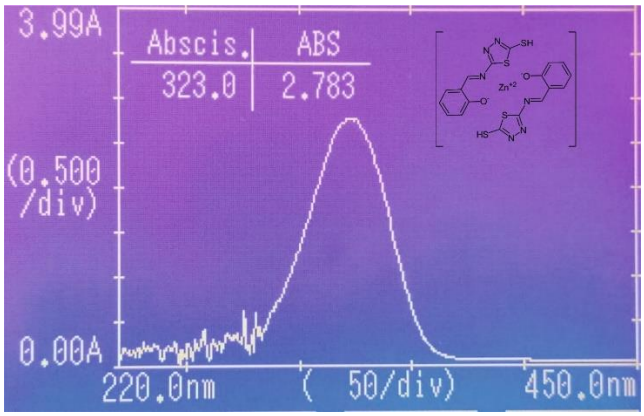
$[M(L3)_2]$ ve $[M(L3)_2](ClO_4)_2$ Komplekslerinin UV Spektrumları

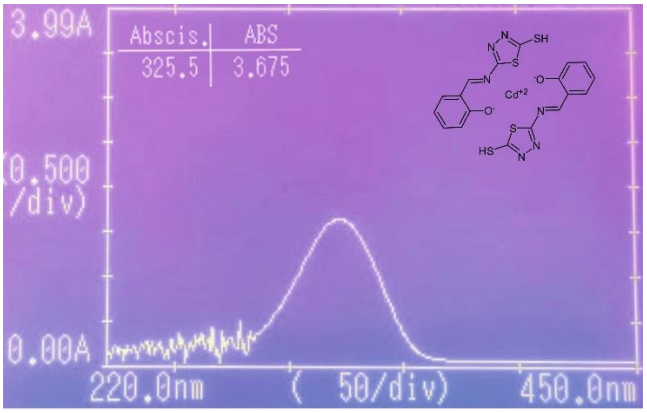


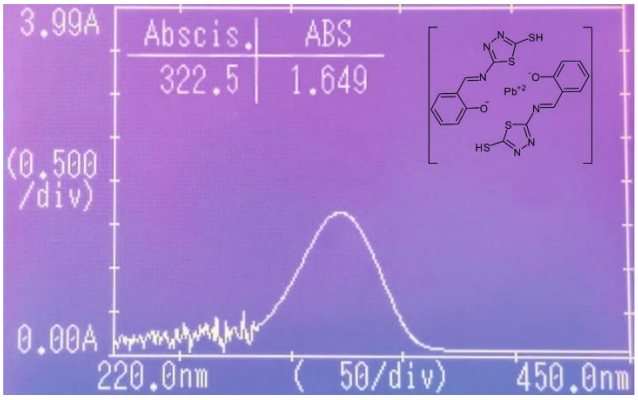


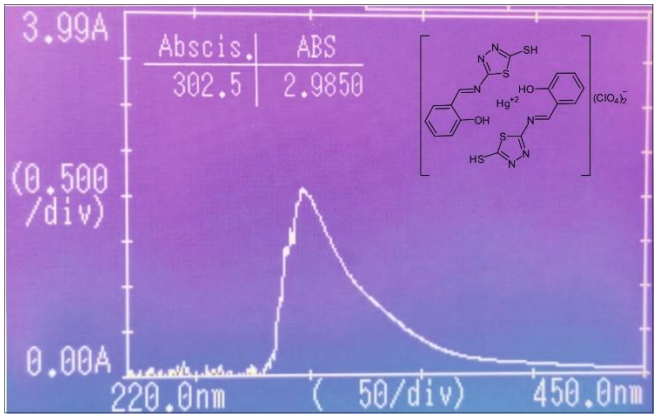



3.99A
Abscis.
ABS
296.5
1.503
(0.500
/div)
0.00A
220.0nm
(50/div)
450.0nm

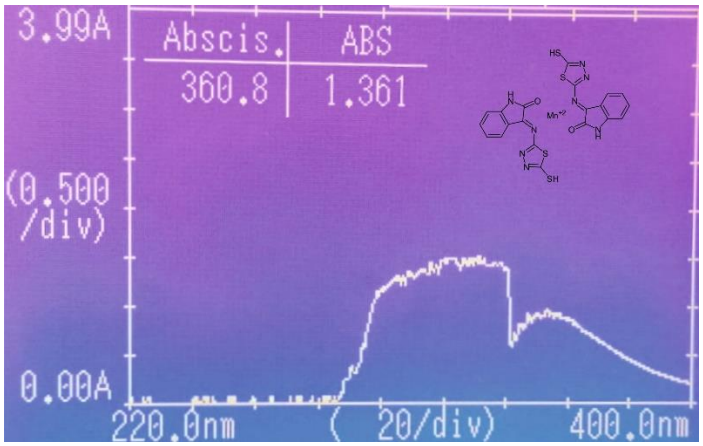

3.99A
Abscis.
ABS
323.0
2.783
(0.500
/div)
0.00A
220.0nm
(50/div)
450.0nm

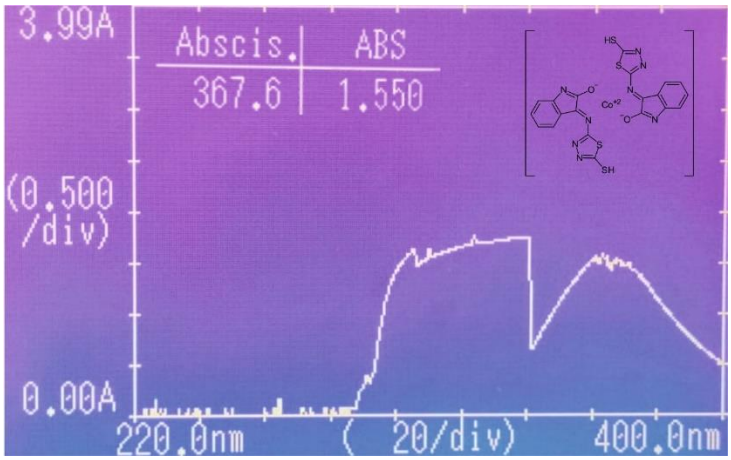

3.99A
Abscis.
ABS
325.5
3.675
0.500
/div)
0.00A
220.0nm
(50/div)
450.0nm

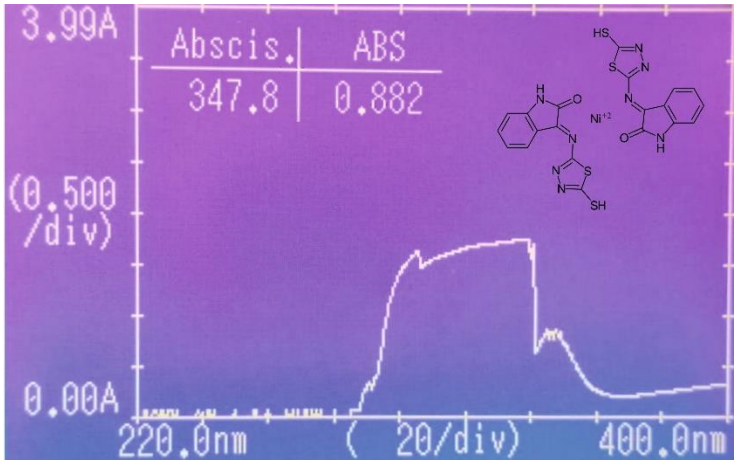

3.99A
Abscis.
ABS
322.5
1.649
(0.500
/div)
0.00A
220.0nm
(50/div)
450.0nm

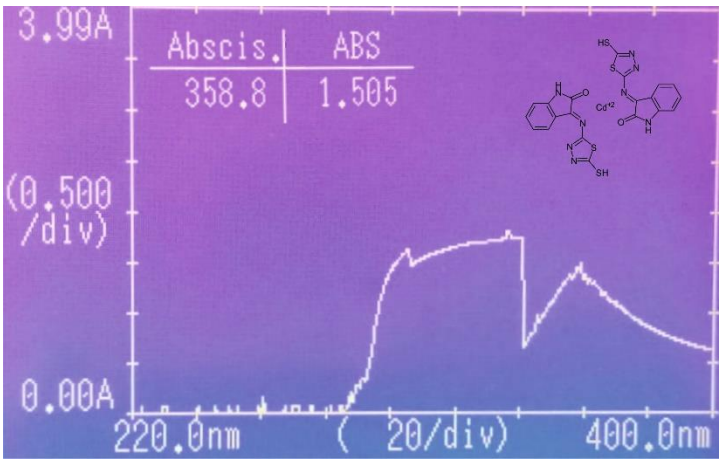


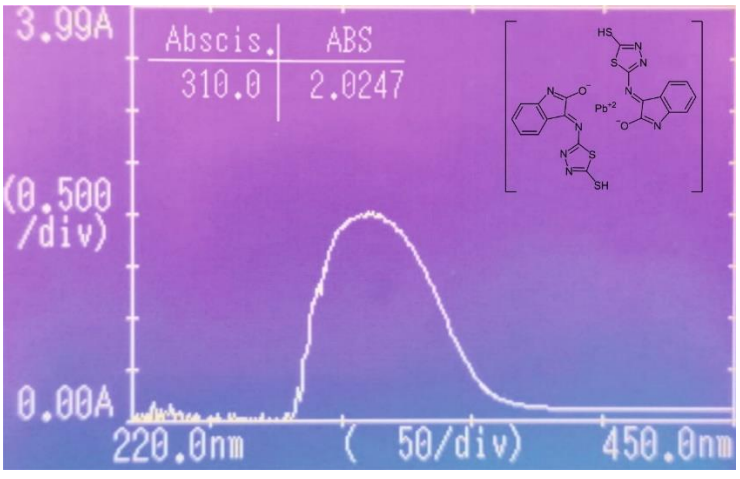
[M(L4)$_2$] Komplekslerinin UV Spektrumları



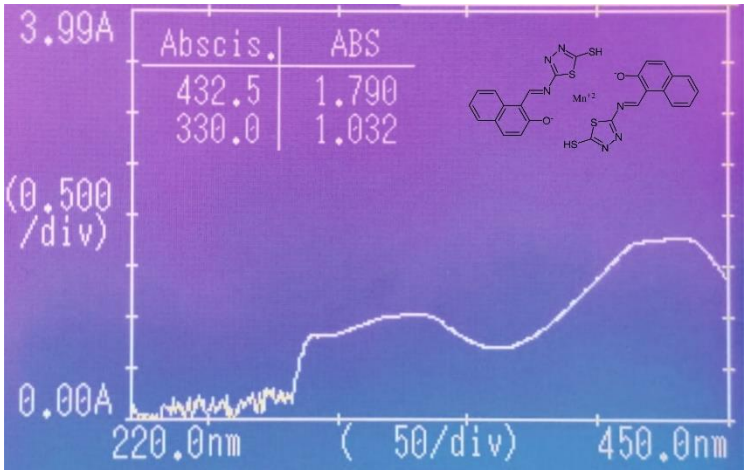


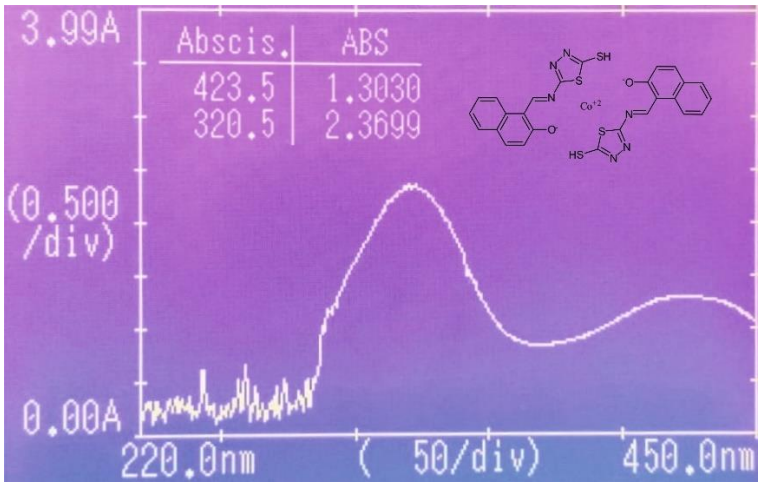

3.99A
Abscis.
ABS
347.8
0.882
(0.500
/div)
0.00A
220.0nm
(20/div)
400.0nm

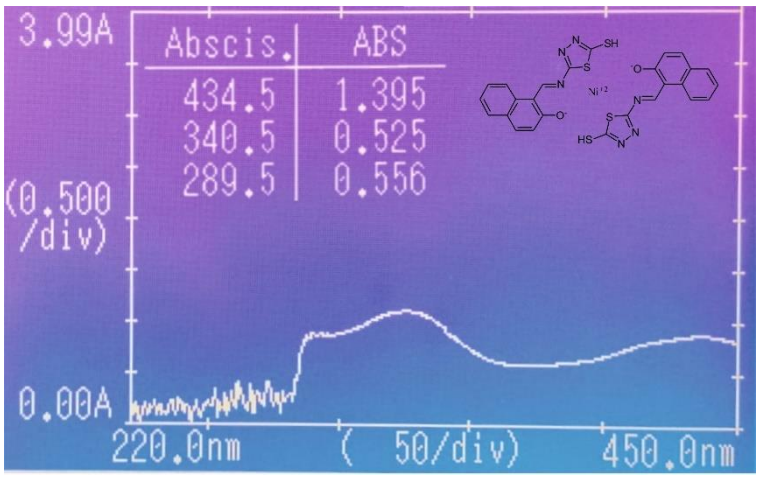

3.99A
Abscis.
ABS
358.8
1.505
(0.500
/div)
0.00A
220.0nm
(20/div)
400.0nm

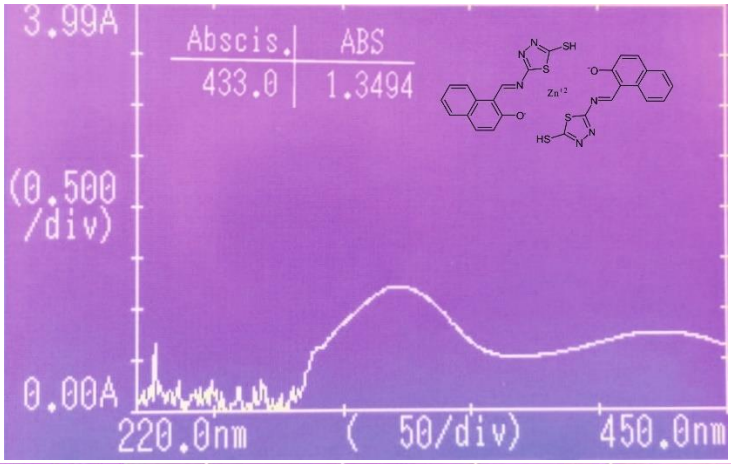

3.99A
Abscis.
ABS
310.0
2.0247
(0.500
/div)
0.00A
220.0nm
(50/div)
450.0nm

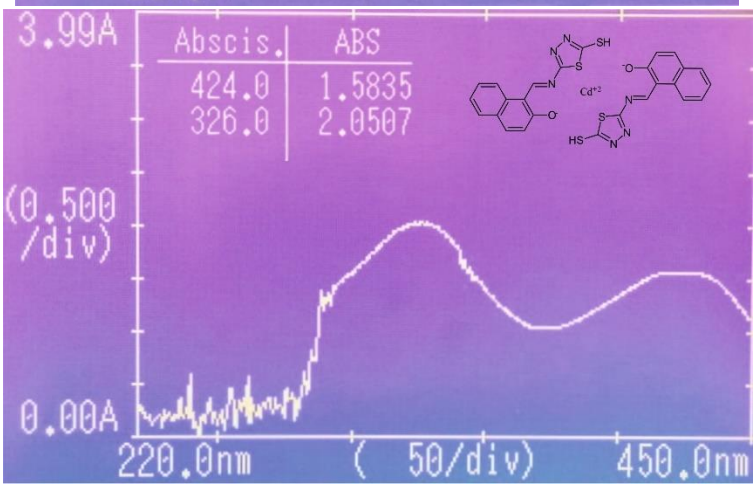
$[M(L5)_2]$ ve $[M(L5)_2](ClO_4)_2$ Komplekslerinin UV Spektrumları

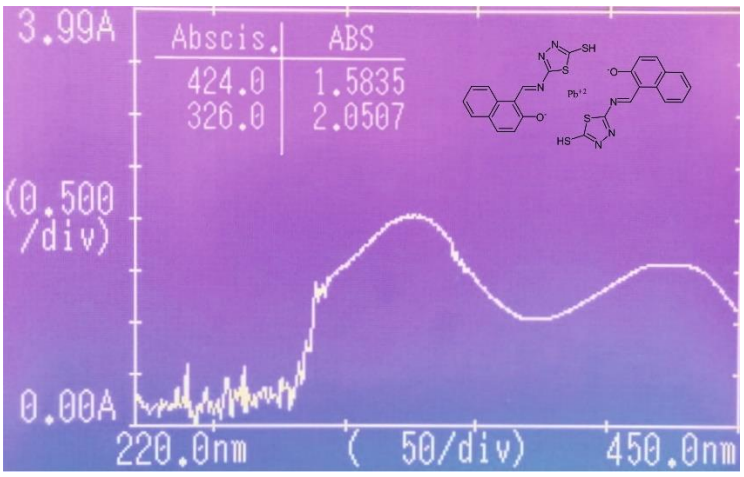


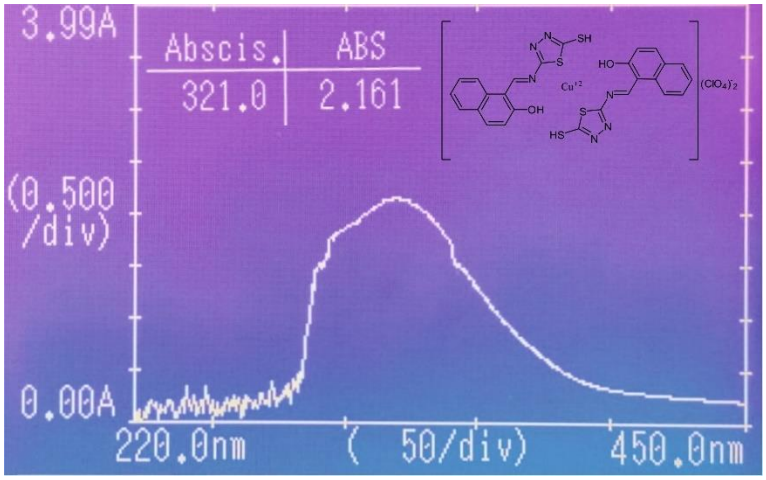


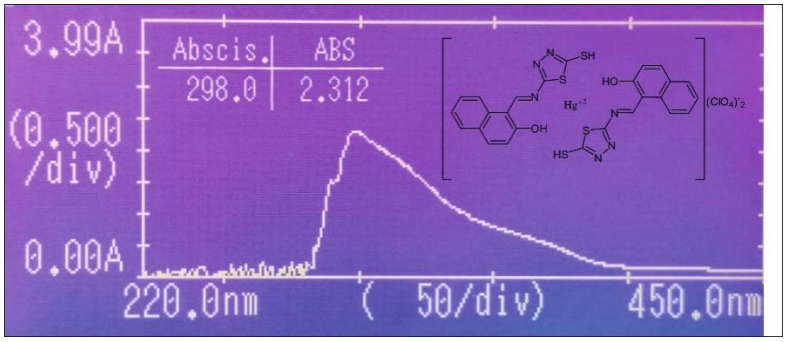



3.99A
Abscis.
ABS
433.0
1.3494
(0.500
/div)
0.00A
220.0nm
(50/div)
450.0nm


3.99A
Abscis.
ABS
424.0
1.5835
326.0
2.0507
(0.500
/div)
0.00A
220.0nm
(50/div)
450.0nm


3.99A
Abscis.
ABS
424.0
1.5835
326.0
2.0507
(0.500
/div)
0.00A
220.0nm
(50/div)
450.0nm


3.99A
Abscis.
ABS
321.0
2.161
(0.500
/div)
0.00A
220.0nm
(50/div)
450.0nm


3.99A
Abscis.
ABS
298.0
2.312
(0.500
/div)
0.00A
220.0nm
(50/div)
450.0nm

KAYNAKÇA

Alterhoni, E., Tavman, A., Hacioglu, M., Şahin, O., & Tan, A. S. B. (2021). Synthesis, structural characterization and antimicrobial activity of Schiff bases and benzimidazole derivatives and their complexes with $CoCl_2$, $PdCl_2$, $CuCl_2$ and $ZnCl_2$. *Journal of Molecular Structure, 1229(129498).* doi: https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129498

Ameen, H. A., & Qasir, A. J. (2012). Synthesis and Preliminary Antimicrobial Study of 2-Amino-5-Mercapto-1,3,4-Thiadiazole Derivatives. *Iraqi Journal of Pharmaceutical Sciences, 21(1),* 98-104.

Atta, K. F. M., Farahat, O. O. M., Ghobashy, S. M. & Marei, M. G. (2011). Synthesis and Antibacterial Activities of Novel 2,5-Diphenylindolo[2,3-*e*] Pyrazolo [1',5':3",4"] pyrimido [2",1"-*c*] [1,2,4] triazines. *Molecules, 16,* 10387-10408.

Baker, W., Buggle, K., McOmie, J., & Watkins, D. (1958). 718. Attempts to prepare new aromatic systems. Part VII. 15: 16-Dihydro-15: 16-diazapyrene. The synthesis of di (pyridine-2: 6-dimethylene). *Journal of the Chemical Society,* 3594-3603.

Bandi, K. R., Singh, A. K. & Upadhyay, A. (2014). Electroanalytical and naked eye determination of Cu^{2+} ion in various environmental samples using 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol based Schiff bases. *Materials Science and Engineering C, 34,* 149-157.

Bar, N., Chowdhury, P., Roy, D., Adhikari, S., Mondal, S., Das, G. K., & Chandra, S. K. (2021). Photochromism of dye containing Schiff base-metal complex: A revisit through spectro-kinetic, thermodynamic and theoretical analyses for the design of a molecular logic gate. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 420, 113505.* doi: https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113505

Barboiu, M., Cimpoesu, M., Guran, C., & Supuran, C. T. (1996). 1,3,4-Thiadiazole Derivatives. Part 9. Sytnhesis and Biological Activity of Metal Complexes Of 5-(2-Aminoethly)-2-Amino-1,3,4-Thiadiazole. *Metal-Based Drug, 3(5),*227-232.

Barbosa, G. A. D., & Aguiar, A. P. (2019). Synthesis of 1,3,4-Thiadiazole Derivatives and Microbiological Activities: A Review. *Revista Virtual de Quimica, 11(3),* 806-848.

Bargan, A., Zaltariov, M. F., Vlad, A., Dumitriu, A. M. C., Soroceanu, A. M. M., Dascalu, M., Varganici, C. D., Cazacu, M., & Shova, S. (2020). Keto-enol tautomerism in new silatranes Schiff bases tailed with different substituted salicylic aldehyde. *Arabian Journal of Chemistry, 13,* 3100-3111.

Beynek N. (1997). *Metal-ion control in the template synthesis of helical complexes.* (Yayımlanmış Doktora Tezi). University of Manchester Institute of Science and technology (UMIST) Manchester, England.

Beynek, N., Tan, N., & Beynek, H. (2015). Template synthesis, characterization, and antimicrobial activity of a new lead (II) Schiff base complex. *Main Group Metal Chemistry, 38(5-6),* 145-150.

Bhatia, R., Sharma, A. & Kaundal, A. (2014). A Review on 1,3,4-Thiadiazole Derivatives. *Indian Journal of Pharmaceutical Science & Research, 4,*165-172.

Bilge, S., Kiliç, Z., Hayvali, Z., Hökelek, T., & Safran, S. (2009). Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in Schiff bases: Part VI. Syntheses and structural investigation of salicylaldimine and naphthaldimine derivatives. *Journal of Chemical Sciences, 121(6),* 989-1001.

Broomhead, J. A. & Kane-Maguire, L. A. P. (1967). The Synthesis and Characterisation of Diacidobis(ethylenediamine)-ruthenium(III) Complexes and Related Compounds. *J. Chem. Soc.,* 546-553.

Boraei, A. T. A., Haukka, M., Soliman, S. M., & Barakat, A. (2020). Synthesis, X-ray structure, tautomerism aspect, and chemical insight of the 3-(1 H -Indol-2-yl)-7 H -[1,2,4]triazolo[3,4- b][1,3,4]thiadiazin-6-ol. *Journal of Molecular Structure, 1227.* doi: https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129429

Cerchiaro, G., & Ferreira, A. M. D. (2006). Oxindoles and Copper Complexes with Oxindole-Derivatives as Potential Pharmacological Agents. *Journal of the Brazilian Chemical Society, 17(8),* 1473-1485.

Chandra, S., Gautam, S., Rajor H. K., & Bhatia, R. (2015). Syntheses, spectroscopic characterization, thermal study, molecular modeling, and biological evaluation of novel Schiff's base benzil bis(5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol) with Ni(II), and Cu(II) metal complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 137,* 749-760.

Chemchem, M., Menacer, R., Merabet, N., Bouridane, H., Yahiaoui, S., Moussaoui, S., & Belkhiri, L. (2020). Green synthesis, antibacterial evaluation and QSAR analysis of some isatin Schiff bases. *Journal of Molecular Structure, 1208(127853).* doi: https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.127853

Curtis, N. (1968). Macrocyclic coordination compounds formed by condensation of metal-amine complexes with aliphatic carbonyl compounds. *Coordination Chemistry Reviews, 3(1),* 3-47.

Dileepan, A. G. B., Prakash, T. D., Kumar, A. G., Rajam, P. S., Dhayabaran, V. V., & Rajaram, R. (2018). Isatin based macrocyclic Schiff base ligands as novel candidates for antimicrobial and antioxidant drug design: In vitro DNA binding and biological studies. *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology, 183,* 191-200.

El-Boraey, H. A., Serag El-Din, A. A., & EL-Gammal, O. A. (2021). Design, Spectroscopic Characterization, Thermal, 3D Molecular Modeling, XRD and in Vitro Antioxidant and Antimicrobial Screening of Novel N_2O_2 Tetradentate Schiff's Base Metal Complexes. *Egyptian Journal of Chemistry, 64(9),* 1-2.

Enamullah, M., Zaman, M. A., Bindu, M. M., Islam, M. K., & Islam, M. A. (2020). Experimental and theoretical studies on isatin-Schiff bases and their copper(II)-complexes: Syntheses, spectroscopy, tautomerism, redox potentials, EPR, PXRD and DFT/TDDFT. *Journal of Molecular Structure, 1201*. doi: https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127207

Fleming, I., & Williams, D. H. (1972). *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*. Maidenhead: McGrawHill.

Geary, W. J. (1971). The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds. *Coordination Chemistry Reviews, 7(1),* 81-122.

Goerdeler, J., Ohm, J., & Tegtmeyer, O. (1956). Darstellung und Eigenschaften des 1.2. 4-und des 1.3. 4-Thiodiazols. *Chemische Berichte, 89(6),* 1534-1543.

Gonzalez-Hernandez, A., Leon-Martinez, M. & Barba, V. (2019). Synthesis, characterization and structural analysis of bis-Schiff bases using 3,30-methylendianiline and salicylaldehyde derivatives. *Journal of Molecular Structure, 1182,* 308-316.

Gribble, G. W. (2003). Novel chemistry of indole in the synthesis of heterocyles. *Pure And Applied Chemistry, 75,* 1417-1432.

Gribble, G. W. (Ed.) (2010). *Heterocyclic Scaffolds II: Reactions and Applications of Indoles.* Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.

Gür, M., Yerlikaya, S. Şener, N., Özkınalı, S., Baloglu, M. C., Gökçe, H., Celik Altunoglu, Y. Demir S., & Şener, İ. (2020). Antiproliferative-antimicrobial properties and structural analysis of newly synthesized Schiff bases derived from some 1,3,4-thiadiazole compounds. *Journal of Molecular Structure, 1219(128570).* doi: https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128570

Hacıoğlu, C. (2011). *2.Amino-5-Merkapto-1,3,4-Tiyadiazol'ün Çeşitli Aldehitlerle Kondenzasyonu İle Yeni Schiff Bazların Sentezi.* (Yayımlanmış Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Üniversitesi/ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. URL: https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp

Haider, S., Alam, M. S., & Hamid, H. (2015). 1,3,4- Thiadiazoles: A potent multi targeted pharmacological scaffold. *European Journal of Medicinal Chemistry, 92,* 156-177.

Hamidian, H., Afrooz, M., & Fozooni, S. (2012). Synthesis of New 1,3,4-Thiadiazole Derivatives Containing of Morpholine Ring. *Asian Journal of Chemistry, 25(1),*487-489.

Haribabu, J., Subhashree, G. R., Saranya, S., Gomathi, K., Karvembu, R., & Gayathri, D. (2016). Isatin based thiosemicarbazone derivatives as potential bioactive agents: Anti-oxidant and molecular docking studies. *Journal of Molecular Structure, 1110,* 185-195.

Hu, Y., Li, C. Y., Wang, X. M., Yang, Y. H., & Zhu, H. L. (2014). 1,3,4-Thiadiazole: Synthesis, Reactions, and Applications in Medicinal, Agricultural, and Materials Chemistry. *Chemical Reviews, 114,* 5572-5610.

Issa, R. M., Khedr, A. M., & Rizk, H. (2008). ^{1}H NMR, IR and UV/VIS Spectroscopic Studies of Some Schiff Bases Derived from 2-Aminobenzothiazole and 2-Amino-3-Hydroxypyridine. *Journal of the Chinese Chemical Society, 55(4),* 875-884.

Jarrahpour, A., Khalili, D., Clercq, E. D., Salmi, C., & Brunel, J. M. (2007). Synthesis, Antibacterial, Antifungal and Antiviral Activity Evaluation of Some New bis-Schiff Bases of Isatin and Their Derivatives. *Molecules 12,* 1720-1730.

Kołodziej, B., Morawiak, M., Schilf, W., & Kamieński, B. (2019). Structure investigations of Schiff bases derived from 3-amino-1H-1, 2, 4-triazole. *Journal of Molecular Structure, 1184,* 207-218.

Kumari, A., & Singh, R. K. (2019). Medicinal chemistry of indole derivatives: Current to future therapeutic prospectives. *Bioorganic Chemistry, 89(103021),* 1-35.

Kushwaha, N., Kushwaha, S. K. S., & Rai, A. K. (2012). Biological Activities of Thiadiazole Derivatives: A Review. *International Journal Of Chemtech Research, 4(2),* 517-531.

Li, J., Gao, T., Zhang, W., & Sun, W. H. (2003). Synthesis and characterization of 2-imino-indole nickel complexes and their ethlylene oligomerization study. *Inorganic Chemistry Communications, 6,* 1372-1374.

Lindoy, L. F. (1989). *The chemistry of macrocylic ligand complexes.* New York: Cambridge University Press.

Maradiya, H. R. (2009). Disperse Dyes Derived From 2-Amino-5-Mercapto-1,3,4-Thiadiazole. *Chemistry of Heterocylic Compounds,10(45),* 1252-1256.

Mendoza-Avila, J., Chauhan, K., & Vazquez-Duhalt, R. (2020). Enzymatic synthesis of indigo-derivative industrial dyes. *Dyes and Pigments, 178(108384).* doi: https://doi.org/ 10.1016/j.dyepig.2020.108384

More, M. S., Joshi, P. G., Mishra, Y. K. & Khanna, P. K. (2019). Metal complexes driven from Schiff bases and semicarbazones for biomedical and allied applications: a review. *Materials Today Chemistry, 14.* doi: https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.100195

Nath, R., Pathania, S., Grover, G., & Akhtar, M. J. (2020). Isatin containing heterocycles for different biological activities: Analysis of structure activity relationship. *Journal of Molecular Structure, 1222(15).* doi: https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128900

Navaneetham, N., & Soundararajan, S. (1980). 4-Nitro 2-picoline-l-oxide complexes of lanthanide perchlorates. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Chemical Sciences, 89,* 17-23.

Newcomb, M., Timko, J. M., Walba, D. M., & Cram, D. J. (1977). Host-guest complexation. 3. Organization of pyridyl binding sites. *Journal of the American Chemical Society, 99(19),* 6392-6398.

Olasunkanmi, L. O., Idris, A. O., Adewole, A. H., Wahab, O. O., & Ebenso, E. E. (2020). Adsorption and Corrosion Inhibition Potentials of Salicylaldehyde-based Schiff Bases of Semicarbazide and p-Toluidine on Mild Steel in Acidic Medium: Experimental and Computational Studies. *Surfaces and Interfaces, 100782(21).* doi: https://doi.org/10.1016 /j.surfin.2020.100782

Pakravan, P., Kashanian, S., Khodaei, M. M., & Harding, F. J. (2013). Biochemical and pharmacological characterization of isatin and its derivatives: from structure to activity. *Pharmacological Reports, 65,* 313-335.

Pandeya, S. N., Smithai S., Jyoti, M., & Sridhar, S. K. (2005). Biological activities of isatin and its derivatives. *Acta Pharmaceutica, 55,* 27-46.

Philipp, D. M., Muller, R., Goddard, W. A., Abbound, K. A., Mullins, M. J., Snelgrove, R. V., & Athey, P. S. (2004). The synthesis of symmetrical bis-1,2,5-thiadiazole ligands. *Tetrahedron Letters, 45,* 5441-5444.

Rani, B. K., & John, S. A. (2018). Fluorogenic mercury ion sensor based on pyrene-amino mercapto thiadiazole unit. *Journal of Hazardous Materials, 343,* 98-106.

Safin, D. A., Babashkina, M. G., Bolte, M., Ptaszek, A. L., Kukułka, M., & Mitoraj, M. P. (2021). Novel sterically demanding Schiff base dyes: an insight from experimental and theoretical studies. *Journal of Luminescence, 238(118264).* doi: https://doi.org/10.1016/ j.jlumin.2021.118264

Sahani, M. K., Yadava, U., Pandey, O. P. & Sengupta, S. K. (2014). Synthesis, spectral characterization and antimicrobial studies of nano-sized oxovanadium(IV) complexes with Schiff bases derived from 5-(phenyl/substituted phenly)-2-hydrazino-1,3,4-thiadiazole and indoline-2,3-dione. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 125,* 189-194.

Satheesh, C., Suchetan, P., Rajanaika, H., & Foro, S. (2021). New (N, O) Schiff bases of 2-hydroxynaphthaldehyde and their homoleptic Zn (II) and Cu (II) complexes–Synthesis, structural characterization, Hirshfeld surface analysis and antimicrobial activity studies. *Inorganica Chimica Acta, 515,* 120017. doi: https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.120017

Sedaghat, T., Yousefi, M., Bruno, G., Rudbari, H. A., Motamedi, H., & Nobakht, V. (2014). Synthesis, spectral characterization, crystal structure and antibacterial studies of diorganotin (IV) complexes with isonicotinoyl hydrazone derivatives. *Polyhedron, 79,* 88-96.

Sharma, B., Verma, A., Prajapati, S., & Sharma, U. K. (2013). Synthetic Methods, Chemistry, and the Anticonvulsant Activity of Thiadiazoles. *International Journal of Medicinal Chemistry, 2013.* doi: https://doi.org/10.1155/2013/348948

Shi, M., Xu, C., Yang, Z., Wang, L., Tan, S., & Xu, G. (2019). Tuning of reversible thermochromic properties of salicylaldehyde Schiff bases through the substitution of methoxy and nitro groups. *Journal of Molecular Structure, 1182,* 72-78.

Singh, A. K., Pandey, O. P., & Sengupta, S. K. (2013). Synthesis, spectral and antimicrobial activity of Zn(II) complexes with Schiff bases derived from 2-hydrazino-5-[substituted phenyl]-1,3,4-thiadiazole and benzaldehyde/2-hydroxyacetophenone/ indoline-2,3-dione. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 113,* 393-399.

Sumpter, W. C. (1944). The Chemistry of Isatin. *Chemical Reviews, 34(3),* 393-434. doi: https://doi.org/10.1021/cr60109a003

Sumrra, S. H., Zafar, W., Asghar, M. L., Mushtaq, F., Raza, M. A., Nazar, M. F., Nadeem, M. A., Imran, M., & Mumtaz, S. (2021). Computational investigation of

molecular structures, spectroscopic properties, cholinesterase inhibition and antibacterial activities of triazole Schiff bases endowed metal chelates. *Journal of Molecular Structure, 1238(130382).* doi: https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130382

Sundberg, R. J. (1996). *Indoles.* San Diego: Academic Press.

Şener, N., Özkinali, S., Altunoglu, Y. C., Yerlikaya, S., Gökçe, H., Zurnaci, M., Gür, M., Baloglu, M. C., & Şener, İ. (2021). Antiproliferative properties and structural analysis of newly synthesized Schiff bases bearing pyrazole derivatives and molecular docking studies. *Journal of Molecular Structure, 1241(130520).* doi: https://dx.doi.org/10.1016/ j.molstruc.2021.130520

Şenol, D. (2017). Synthesis and Characterization of Schiff Base Polymer Dyes Containing Electron-Withdrawing and Electron Releasing Groups. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry, 45(1),* 67-80.

Tan, N. (2014). *Yeni Schiff Bazlarının Ve Metal Komplekslerinin Sentezi.* (Yayımlanmış Yüksek Lisans tezi). Trakya Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.

Thompson, M. C., & Busch, D. H. (1964). Reactions of coordinated ligands. IX. Utilization of the template hypothesis to synthesize macrocyclic ligands in situ. *Journal of the American Chemical Society, 86(18),* 3651-3656.

Uluçam, G., Beynek, N., Seller, Z., Akalın, G., Turan, G., & Benkli, K. (2008). Synthesis, characterization of some transition-metal complexes of a new heptadentate N5S2 Schiff-base ligand and the effects of these metal complexes on U2OS cells cytotoxicity and DNA cleavage activity. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 183(9),* 2237-2247.

Vamsikrishna, N., Daravath, S., Ganji, N., Pasha, N., & Shivaraj (2020). Synthesis, structural characterization, DNA interaction, antibacterial and cytotoxicity studies of bivalent transition metal complexes of 6- aminobenzothiazole Schiff base. *Inorganic Chemistry Communications, 113(107767).* doi: https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020. 107767

Wang, C. P., & Jiang, G. F. (2017). An efficient method based on indoles for the sytnhesis of isatins by taking advantage of I_2O_5 as oxidant. *Tetrahedron Letters, 58(18),* 1747-1750.

Yordanov, D., Deneva, V., Georgiev, A., Crochet, A., Fromm, K. M., & Antonov, L. (2020). Indirect solvent assisted tautomerism in 4-substituted phthalimide 2-hydroxy-Schiff bases. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 237.* doi: https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118416

Zhang, M., Gong, L., Sun, C., Li, W., Chang, Z., & Qi, D. (2019). A new fluorescent-colorimetric chemosensor based on a Schiff base for detecting Cr^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{3+} and Al^{3+} ions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 214,* 7-13.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad: Çiler GÖKGÖZ

Eğitim ve Akademik Durum:

Lise: Edirne 1. Murat Anadolu Lisesi (2004-2007)

Lisans: Trakya Üniversitesi Kimya Bölümü (2007-2011)

Yüksek Lisans: Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı (2017-2022)

İş Deneyimi: Kilim Grup Kartaltepe Mensucat Fabrikası Kimya Laboratuvar Şefi (2012-2015) ve (2019-)

TEZ ÖĞRENCİSİNE AİT TEZ İLE İLGİLİ BİLİMSEL FAALİYET

Çiler GÖKGÖZ, Nesrin BEYNEK VII. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Çorum "Yeni Multidentat Tiyadiazol Türevli Diamin Ligantının Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu" başlıklı poster sunumu.