T.C.

FIRAT ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİYADİAZOL TÜREVİ SCHIFF BAZI LİGANDLARIN KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Nevin TURAN

Tez Yöneticisi

Prof. Dr. Memet ŞEKERCİ

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ELAZIĞ-2008

T.C.

FIRAT ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİYADİAZOL TÜREVİ SCHIFF BAZI LİGANDLARIN KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Nevin TURAN

Doktora Tezi

Kimya Anabilim Dalı

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

Danışman: **Prof. Dr. Memet ŞEKERCİ**

Üye: : **Prof. Dr. Mustafa BOYBAY**

Üye: : **Prof. Dr. Hamdi TEMEL**

Üye: **Doç Dr. Niyazi BULUT**

Üye: **Yar. Doç. Dr. Orhan GÖRGÜLÜ**

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

BUGÜNÜMÜN MİMARI

BABAM'A…

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının planlanması ve yürütülmesinde çalışmalarım süresince destek ve ilgisini esirgemeyen bilgi, tecrübe ve hoşgörülerinden yararlandığım Sayın Hocam Prof. Dr. Memet ŞEKERCİ'ye sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Bu çalışmanın yürütülmesi sırasında benden her türlü destek ve katkılarını esirgemeyen öncelikle annem ve abim H. Rüstem TURAN olmak üzere tüm aileme sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince her türlü yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Arş. Gör. Zuhal ERGİN, Dr. Sibel DUMAN, kuzenim Abdulkadir TEPE, kardeşlerim Nazan TURAN ve A. Ruşen TURAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmayı finanse eden FÜBAB'a (Proje no: 1275) katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Nevin TURAN

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR ..... **IV**
İÇİNDEKİLER ..... **V**
ŞEKİLLER LİSTESİ ..... **VIII**
TABLOLAR LİSTESİ ..... **XIII**
SİMGELER LİSTESİ ..... **XIV**
KISALTMALAR LİSTESİ ..... **XV**
ÖZET ..... **XVI**
ABSTRACT ..... **XVII**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL BİLGİLER **6**
2.1. Schiff Bazları 6
2.1.1. Schiff Bazlarının Asit-Baz Reaksiyonları 8
2.1.2. Schiff Bazlarının Tautomerisi 9
2.1.3. Aromatikliğin Schiff Bazlarına Etkisi 10
2.1.4. pH'ın Etkisi 11
2.1.5. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri 12
2.2. Tiyadiazoller 13
2.2.1. Elde Edilişleri 15
2.2.1.1. Açil Hidrazinlerden 15
2.2.1.2. Tiyosemikarbazit ve Türevlerinden 16
2.2.1.3. Ditiyokarbazik Asit Tuzları ve Esterlerinden 16
2.2.1.4. Diğer Yöntemler 17
2.2.2. Tiyadiazollerin Önemi 19
2.3. Literatürde Konu İle İlgili Çalışmalar 22
2.4. Analiz Yöntemleri 52
2.4.1. Elementel Analiz 52
2.4.2. Magnetik Süsseptibilite Ölçümleri 52
2.4.3. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) 54
2.4.4. İnfrared Spektroskopisi (IR) 54
2.4.5. Ultraviole Spektroskopisi 55
2.4.6. Termal Analiz ve Uygulama Alanları 55
3. MATERYAL ve METOD **57**
3.1. Kullanılan Materyaller 57

3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler 57
3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler 58
3.2. Uygulanan Metod 58
3.2.1. 2-Amino-5-(2-Amino-1,3,4-Tiyadiazolil)-1,3,4-Tiyadiazol'ün (1) Sentezi..... 58
3.2.2. N-[5′-Amino-2,2′-Bis(1,3,4-Tiyadiazol)-5-İl]-2-Hidroksibenzaldehit İmin Ligandının (L^1H) Sentezi 59
3.2.3. N-[5′-Amino-2,2′-Bis(1,3,4-Tiyadiazol)-5-İl]-2-Hidroksibenzaldehit İmin Ligandının (L^1H) $CoCl_2.6H_2O$ Kompleksinin Sentezi 59
3.2.4. N-[5′-Amino-2,2′-Bis(1,3,4-Tiyadiazol)-5-İl]-2-Hidroksibenzaldehit İmin Ligandının (L^1H) $NiCl_2.6H_2O$ Kompleksinin Sentezi 60
3.2.5. N-[5′-Amino-2,2′-Bis(1,3,4-Tiyadiazol)-5-İl]-2-Hidroksibenzaldehit İmin Ligandının (L^1H) $CuCl_2.2H_2O$ Kompleksinin Sentezi 60
3.2.6. N-[5′-Amino-2,2′-Bis(1,3,4-Tiyadiazol)-5-İl]-2-Hidroksibenzaldehit İmin Ligandının (L^1H) $ZnCl_2$ Kompleksinin Sentezi 61
3.2.7. N-[5′-Amino-2,2′-Bis(1,3,4-Tiyadiazol)-5-İl]-2-Hidroksibenzaldehit İmin Ligandının (L^1H) $FeCl_2.6H_2O$ Kompleksinin Sentezi 61
3.2.8. N-[5′-Amino-2,2′-Bis(1,3,4-Tiyadiazol)-5-İl]-2-Hidroksibenzaldehit İmin Ligandının (L^1H) $CdCl_2.H_2O$ Kompleksinin Sentezi 61
3.2.9. N-(5-Etil-1,3,4-Tiyadiazol-2-İl)Tereftalaldehit İmin Ligandının (L^2) Sentezi 62
3.2.10. N-(5-Etil-1,3,4-Tiyadiazol-2-İl)Tereftalaldehit İmin Ligandının (L^2) $CoCl_2.6H_2O$ Kompleksinin Sentezi 62
3.2.11. N-(5-Etil-1,3,4-Tiyadiazol-2-İl)Tereftalaldehit İmin Ligandının (L^2) $NiCl_2.6H_2O$ Kompleksinin Sentezi 63
3.2.12. N-(5-Etil-1,3,4-Tiyadiazol-2-İl)Tereftalaldehit İmin Ligandının (L^2) $CuCl_2.2H_2O$ Kompleksinin Sentezi 63
3.2.13. N-(5-Etil-1,3,4-Tiyadiazol-2-İl)Tereftalaldehit İmin Ligandının (L^2) $ZnCl_2$ Kompleksinin Sentezi 63
3.2.14. N-(5-Etil-1,3,4-Tiyadiazol-2-İl)Tereftalaldehit İmin Ligandının (L^2) $FeCl_2.6H_2O$ Kompleksinin Sentezi 64
3.2.15. N,N′-Bis[5-(4-Nitrofenil)-1,3,4-Tiyadiazol-2-İl]Tereftalaldehitdiimin Ligandının (L^3) Sentezi 64
3.2.16. N,N′-Bis[5-(4-Nitrofenil)-1,3,4-Tiyadiazol-2-İl]Tereftalaldehitdiimin Ligandının (L^3) $CoCl_2.6H_2O$ Kompleksinin Sentezi 65
3.2.17. N,N′-Bis[5-(4-Nitrofenil)-1,3,4-Tiyadiazol-2-İl]Tereftalaldehitdiimin Ligandının (L^3) $NiCl_2.2H_2O$ Kompleksinin Sentezi 65

3.2.18. N,N′-Bis[5-(4-Nitrofenil)-1,3,4-Tiyadiazol-2-İl]Tereftalaldehitdiimin Ligandının (L^3) $CuCl_2.2H_2O$ Kompleksinin Sentezi 66
3.2.19. Template etki ile elde edilen $FeCl_2.6H_2O$ Kompleksinin Sentezi.....66
3.2.20. Template etki ile elde edilen $MnCl_2.4H_2O$ Kompleksinin Sentezi 67
4. SONUÇLAR 68
4.2. N-[5′-Amino–2,2′-Bis(1,3,4-Tiyadiazol)-5-İl]-2-Hidroksibenzaldehit İmin (L^1H) Ligandının Karakterizasyonu 70
4.3. N-[5′-Amino–2,2′-Bis(1,3,4-Tiyadiazol)-5-İl]-2-Hidroksibenzaldehit İmin (L^1H) Ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Fe(II) ve Cd(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu 74
4.4. 2-Amino-5-Etil-1,3,4-Tiyadiazol'ün Karakterizasyonu 99
4.5 N-(5-Etil-1,3,4-Tiyadiazol-2-İl)Tereftalaldehit İmin Ligandının (L^2) Karakterizasyonu ……..100
4.6. N-(5-Etil-1,3,4-Tiyadiazol-2-İl)Tereftalaldehit İmin Ligandının (L^2) Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Fe(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu 103
4.7. 5-Nitrofenil-1,3,4-Tiyadiazol-2-Amin'nin Karakterizasyonu 123
4.8. N,N′-Bis[5-(4-Nitrofenil)-1,3,4-Tiyadiazol-2-İl]Tereftalaldehitdiimin (L^3) Ligandının Karakterizasyonu 125
4.9. N,N′-Bis[5-(4-Nitrofenil)-1,3,4-Tiyadiazol-2-İl]Tereftalaldehitdiimin (L^3) Ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve template etki ile elde edilen Fe(II), Mn(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu 129
5. TARTIŞMA 150
KAYNAKLAR
..... 16
9**ÖZGEÇMİŞ.....**

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. 2-Amino-5-(2-amino-1,3,4-tiyadiazolil)-1,3,4-tiyadiazol'ün (1) sentezi 59

Şekil 3.2. N-[5′-amino-2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin ligandının (L^1H) sentezi 59

Şekil 3.3. N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin ligandının (L^2) sentezi..... 62

Şekil 3.4. N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin ligandının (L^3) sentezi 65

Şekil 4.1. 2-Amino–5-(2-amino–1,3,4-tiyadiazolil)-1,3,4-tiyadiazol (1) 68

Şekil 4.2. 2-Amino–5-(2-amino–1,3,4-tiyadiazolil)-1,3,4-tiyadiazol'ün (1) IR spektrumu (KBr) 68

Şekil 4.3. 2-Amino–5-(2-amino–1,3,4-tiyadiazolil)-1,3,4-tiyadiazol'ün (1) ^{1}H-NMR spektrumu 69

Şekil 4.4. N-[5′-amino–2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin ligandı (L^1H) 70

Şekil 4.5. N-[5′-amino-2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandının IR spektrumu (KBr)..... 70

Şekil 4.6. N-[5′-amino-2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandının ^{1}H-NMR spektrumu..... 72

Şekil 4.7. N-[5′-amino-2,2′-bis-(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandının TGA/DTA termogramı 73

Şekil 4.8. N-[5′-amino–2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandının Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin yapısı 74

Şekil 4.9. N-[5′-amino–2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandının Co(II) kompleksinin IR spektrumu..... 74

Şekil 4.10. $[Co(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].4C_2H_5OH$ kompleksinin TGA/DTA termogramı 75

Şekil 4.11. $[Co(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].4C_2H_5OH$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu..... 76

Şekil 4.12. N-[5′-amino–2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandının Zn(II) kompleksinin IR spektrumu..... 77

Şekil 4.13. $[Zn(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].C_2H_5OH$ kompleksinin TGA/DTA termogramı 78

Şekil 4.14. $[Zn(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].C_2H_5OH$ kompleksinin kompleksinin UV-Vis. Spektrumu . 79

Şekil 4.15. N-[5′-amino–2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandının Ni(II) kompleksinin yapısı..... 80

Şekil 4.16. N-[5′-amino–2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandının Ni(II) kompleksinin IR spektrumu 80

Şekil 4.17. $[Ni(L^1)_2].2H_2O.3C_2H_5OH$ kompleksinin TGA/DTA termogramı 81

Şekil 4.18. $[Ni(L^1)_2].2H_2O.3C_2H_5OH$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu 82

Şekil 4.19. N-[5′-amino–2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandının Cu(II) kompleksinin yapısı 83

Şekil 4.20. N-[5′-amino–2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandının Cu(II) kompleksinin IR spektrumu..... 83

Şekil 4.21. $[Cu_2(L^1)_2].2Cl.2H_2O.2DMF$ kompleksinin TGA/DTA termogramı..... 84

Şekil 4.22. $[Cu_2(L^1)_2].2Cl.2H_2O.2DMF$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu 85

Şekil 4.23. N-[5′-amino–2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandının Cd(II) kompleksinin yapısı 86

Şekil 4.24. N-[5′-amino–2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandının Cd(II) kompleksinin IR spektrumu..... 86

Şekil 4.25. $[Cd(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].4H_2O.C_2H_5OH$ kompleksinin TGA/DTA termogramı..... 87

Şekil 4.26. $[Cd(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].4H_2O.C_2H_5OH$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu..... 88

Şekil 4.27. N-[5′-amino–2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandının Fe(II) kompleksinin yapısı..... 89

Şekil 4.28. N-[5′-amino–2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandının Fe(II) kompleksinin IR spektrumu 89

Şekil 4.29. $[Fe(L^1)_2(H_2O)_2].2H_2O.3C_2H_5OH$ kompleksinin TGA/DTA termogramı 90

Şekil 4.30. $[Fe(L^1)_2(H_2O)_2].2H_2O.3C_2H_5OH$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu 91

Şekil 4.31. 2-Amino-5-etil-1,3,4-tiyadiazol..... 99

Şekil 4.32. 2-Amino-5-etil-1,3,4-tiyadiazol'ün IR spektrumu (KBr) 99

Şekil 4.33. N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) ligandı 100

Şekil 4.34. N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin ligandının (L^2) IR spektrumu (KBr)..... 100

Şekil 4.35. N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) ligandının ^{1}H-NMR spektrumu 101

Şekil 4.36. N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) ligandının TGA/DTA termogramı..... 102

Şekil 4.37. N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) ligandının Co(II) kompleksinin yapısı 103

Şekil 4.38. N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) ligandının Co(II) kompleksinin IR spektrumu..... 103

Şekil 4.39. $[Co(L^2)(H_2O)_4].2Cl.H_2O$ kompleksinin TGA/DTA termogramı 104

Şekil 4.40. $[Co(L^2)(H_2O)_4].2Cl.H_2O$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu..... 105

Şekil 4.41. N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) ligandının Ni(II) kompleksinin yapısı 106

Şekil 4.42. N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) ligandının Ni(II) kompleksinin IR spektrumu..... 106

Şekil 4.43. $[Ni_2(L^2)(H_2O)_4(Cl)_4].4H_2O$ kompleksinin TGA/DTA termogramı 107

Şekil 4.44. $[Ni_2(L^2)(H_2O)_4(Cl)_4].4H_2O$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu 108

Şekil 4.45. N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) ligandının Cu(II) kompleksinin yapısı 109

Şekil 4.46. N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) ligandının Cu(II) kompleksinin IR spektrumu..... 109

Şekil 4.47. $[Cu(L^2)_2.Cl_2].2H_2O$ kompleksinin TGA/DTA termogramı 110

Şekil 4.48. $[Cu(L^2)_2.Cl_2].2H_2O$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu… 111

Şekil 4.49. N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) ligandının Fe(II) kompleksinin yapısı 112

Şekil 4.50. N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) ligandının Fe(II) kompleksinin IR spektrumu..... 112

Şekil 4.51. $[Fe(L^2)_2Cl_2].C_2H_5OH$ kompleksinin TGA/DTA termogramı 113

Şekil 4.52. $[Fe(L^2)_2Cl_2].C_2H_5OH$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu 114

Şekil 4.53. N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) ligandının Zn(II) kompleksinin yapısı 115

Şekil 4.54. N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) ligandının Zn(II) kompleksinin IR spektrumu 115

Şekil 4.55. $[Zn(L^2)_2Cl_2].H_2O$ kompleksinin TGA/DTA termogramı 116

Şekil 4.56. $[Zn(L^2)_2Cl_2].H_2O$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu….. 117

Şekil 4.57. 5-Nitrofenil-1,3,4-tiyadiazol-2-amin'nin yapısı 123

Şekil 4.58. 5-Nitrofenil-1,3,4-tiyadiazol-2-amin'nin IR spektrumu (KBr) 123

Şekil 4.59. 5-Nitrofenil-1,3,4-tiyadiazol-2-amin'nin ^{1}H-NMR spektrumu 124

Şekil 4.60. N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin (L^3) ligandı.. 125

Şekil 4.61. N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin (L^3) ligandının IR spektrumu 125

Şekil 4.62. N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin (L^3) ligandının ^{1}H-NMR spektrumu 127

Şekil 4.63. N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin (L^3) ligandının TGA/DTA termogramı 128

Şekil 4.64. N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin (L^3) ligandının Co(II) kompleksinin yapısı 129

Şekil 4.65. N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin (L^3) ligandının Co(II) kompleksinin IR spektrumu 129

Şekil 4.66. $Co(L^3)Cl_2].2H_2O$ kompleksinin TGA/DTA termogramı 130

Şekil 4.67. $Co(L^3)Cl_2].2H_2O$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu…..... 131

Şekil 4.68. N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin (L^3) ligandının Ni(II) kompleksinin yapısı 131

Şekil 4.69. N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin (L^3) ligandının Ni(II) kompleksinin IR spektrumu 132

Şekil 4.70. $[Ni_2(L^3)_2(Cl)_4].2H_2O$ kompleksinin TGA/DTA termogramı 132

Şekil 4.71. $[Ni_2(L^3)_2(Cl)_4].2H_2O$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu..... 133

Şekil 4.72. N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin (L^3) ligandının Cu(II) kompleksinin yapısı 134

Şekil 4.73. N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin (L^3) ligandının Cu(II) kompleksinin IR spektrumu 134

Şekil 4.74. $[Cu_2(L^3)_2(Cl_2)].2Cl$ kompleksinin TGA/DTA termogramı 135

Şekil 4.75. $[Cu_2(L^3)_2(Cl_2)].2Cl$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu… 136

Şekil 4.76. Template etki ile elde edilen Fe(II) kompleksinin yapısı 137

Şekil 4.77. Template etki ile elde edilen Fe(II) kompleksinin IR spektrumu 137

Şekil 4.78. $[Fe(L^{3*})_2Cl_2].3H_2O$ kompleksinin TGA/DTA termogramı 138

Şekil 4.79. $[Fe(L^{3*})_2Cl_2].3H_2O$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu 139

Şekil 4.80. Template etki ile elde edilen Mn(II) kompleksinin yapısı 139

Şekil 4.81. Template etki ile elde edilen Mn(II) kompleksinin IR spektrumu 140

Şekil 4.82. $[Mn(L^{3*})(H_2O)_2Cl_2].H_2O$ kompleksinin TGA/DTA termogramı 140

Şekil 4.83. $[Mn(L^{3*})(H_2O)_2Cl_2].H_2O$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu 141

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 4.1. N-[5′-amino–2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandı ve Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Fe(II) ve Cd(II) komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri 92

Tablo 4.2. N-[5′-amino-2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Fe(II) ve Cd(II) komplekslerinin IR(cm^{-1}) spektrum sonuçları..... 93

Tablo 4.3. (L^1H) Ligandına ait komplekslerin manyetik momentleri (B.M.) 94

Tablo 4.4. (L^1H) Ligandı ve komplekslerinin UV-Vis. spektrumları (nm) (Dimetilformamid) 95

Tablo 4.5. (L^1H) Ligandı ve komplekslerinin termogravimetrik analiz sonuçları 96

Tablo 4.6. N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) ligandı ve Co(II), Ni(II), Cu(II), Fe(II) ve Zn(II) komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri 118

Tablo 4.7. N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II), Fe(II) ve Zn(II) komplekslerinin IR(cm^{-1}) spektrum sonuçları 119

Tablo 4.8. (L^2) Ligandına ait komplekslerin manyetik momentleri (B.M.) 120

Tablo 4.9. (L^2) Ligandı ve komplekslerinin UV-VIS spektrumları (nm) (Dimetilformamid) 121

Tablo 4.10. (L^2) Ligandı ve komplekslerinin termal analiz sonuçları 122

Tablo 4. 11. N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin (L^3) ligandına ait Co(II), Ni(II), Cu(II) ve template etki ile elde edilen Fe(II), Mn(II) komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri 142

Tablo 4.12. N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin (L^3) ligandına ait Co(II), Ni(II), Cu(II) ve template etki ile elde edilen Fe(II), Mn(II) komplekslerinin IR (cm^{-1}) spektrum sonuçları 143

Tablo 4.13. (L^3) Ligandına ait Co(II), Ni(II), Cu(II) ve template etki ile elde edilen Fe(II), Mn(II) komplekslerinin manyetik momentleri (B.M.) 145

Tablo 4.14. ((L^3) Ligandına ait Co(II), Ni(II), Cu(II) ve template etki ile elde edilen Fe(II), Mn(II) komplekslerinin UV-Vis. spektrumları (nm) (Dimetilsülfoksit ve Dimetilformamid karışımı)..... 146

Tablo 4.15. (L^3) Ligandına ait Co(II), Ni(II), Cu(II) ve template etki ile elde edilen Fe(II), Mn(II) komplekslerinin termal analiz sonuçları 147

SİMGELER LİSTESİ

B.M.	: Bohr Magneton
g	: Gram
δ	: Kimyasal Kayma
mL	: Mililitre
M	: Molarite
nm	: Nanometre
Π	: Pi
cm	: Santimetre
°C	: Santigrad Derece
%	: Yüzde

KISALTMALAR LİSTESİ

DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
DMSO-d_6	: Dötero Dimetilsülfoksit
E.N.	: Erime Noktası
FTIR	: Furier Transform Infrared Spektroskopisi
^{1}H-NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
IR	: Infrared Spektroskopisi
LMYT	: Ligandan Metale Yük Aktarım Geçişleri
M.A.	: Molekül Ağırlığı
UV-Vis.	: Ultraviole Görünür Bölge Spektroskopisi
TGA	: Termogravimetrik Analiz

ÖZET

Doktora Tezi

TİYADİAZOL TÜREVİ SCHIFF BAZI LİGANDLARIN KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Nevin TURAN

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

2008, Sayfa: 179+XVII

Bu çalışma dört basamaktan oluşmaktadır. Birinci basamakta, deneysel kısımda belirtildiği gibi 2-amino-5-(2-amino-1,3,4-tiyadiazolil)-1,3,4-tiyadiazol (1) bileşiği literatüre uygun olarak sentezlenmiştir. Daha sonra 2-amino-5-(2-amino-1,3,4-tiyadiazolil)-1,3,4-tiyadiazol ile salisilaldehitin reaksiyonu sonucu N-[5′-amino–2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandı elde edilmiştir. İkinci basamakta, hazır olarak temin edilen 2-amino-5-etil-1,3,4-tiyadiazol bileşiği tereftalaldehit ile reaksiyona sokularak N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) ligandı sentezlenmiştir. Üçüncü basamakta ise 5-nitrofenil-1,3,4-tiyadiazol-2-amin ve tereftalaldehitin reaksiyonundan N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin (L^3) ligandı sentezlenmiştir. Son basamakta, bu ligandlar (L^1H, L^2, L^3) ile $CoCI_2.6H_2O$, $CuCI_2.2H_2O$, $NiCI_2.6H_2O$, $CdCI_2.H_2O$, $ZnCI_2$, $MnCI_2.4H_2O$ ve $FeCI_2.6H_2O$ metal tuzlarının reaksiyonu sonucu kompleksler sentezlenmiştir.

Önerilen yapılar L^1H'ın Fe(II), Co(II), Zn(II) ve Cd(II) kompleksleri için oktahedral, Ni(II) kompleksi için tetrahedral ve Cu(II) kompleksi için kare düzlemdir. Bütün L^2 komplekslerinin yapıları oktahedraldir. L^3'ün Co(II) ve Cu(II) kompleksleri tetrahedral iken Mn(II), Fe(II) ve Ni(II) kompleksleri için oktahedral yapı önerilmiştir.

Sentezlenen ligand ve komplekslerin yapıları IR, ^{1}H-NMR, elementel analiz, magnetik süsseptibilite, UV-Vis. ve termogravimetri-diferansiyel termal analiz (TGA- DTA) yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: 1,3,4-Tiyadiazol, Salisilaldehit, Tereftalaldehit, Schiff Bazı ve Kompleksler

ABSTRACT

PhD Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COMPLEXES OF SCHIFF BASE LIGANDS THIADIAZOLE DERIVATIVE

Nevin TURAN

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciencies

Department of Chemistry

2008, Page: 179+XVII

This study has been occured in four stages. In the first stage, the 2-amino-5-(2-amino-1,3,4-thiadiazole-yl)-1,3,4-thiadiazole (L^1) compound, as stated in the experimental section was synthesized according with literature. Then, the N-[5′-amino–2,2′-bis(1,3,4-thiadiazole)-5-yl]-2-hydroxybenzaldehyde imine (L^1H) was obtained by the reaction of 2-amino-5-(2-amino-1,3,4-thiadiazoleyl)-1,3,4-thiadiazole (L^1) and salicylaldehyde. In the second stage, the N-(5-ethyl-1,3,4-thiadiazole-2-yl)terephthalaldehyde imine (L^2) compound was synthesized by the reaction terephthalaldehyde and 2-amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole, which provided from the chemical company. In the third stage, the N,N′-bis[5-(4-nitrophenyl)-1,3,4-thiadiazole-2-yl]terephthalaldehydediimine (L^3) compound was synthesized by the reaction 5-nitrophenyl-1,3,4-thiadiazole-2-amine and terephthalaldehyde. In the last stage, the complexes were synthesized by the reaction of these ligands (L^1H, L^2, L^3) with $CoCI_2.6H_2O$, $CuCI_2.2H_2O$, $NiCI_2.6H_2O$, $CdCI_2.H_2O$, $ZnCI_2$, $MnCI_2.4H_2O$ and $FeCI_2.6H_2O$ metal salts.

The suggested structures for the L^1H complexes of Fe(II), Co(II), Zn(II) and Cd(II) are octahedral, for the Ni(II) complex is tetrahedral and for the Cu(II) complex is square-planar. The structures all of the L^2 complexes are octahedral. Octahedral structures are suggested for the Fe(II), Ni(II) and Mn(II) complexes, whereas the Co(II) and Cu(II) complexes of the L^3 are tetrahedral.

The structure of synthesized ligands and their complexes were characterized by using IR, ^{1}H-NMR spectra, elemental analysis, magnetic susceptibility, UV-Vis. and thermogravimetry-differential thermal analysis (TGA-DTA).

Keywords: 1,3,4-Thiadiazole, Salicylaldehyde, Terephthalaldehyde, Schiff Base and Complexes.

1. GİRİŞ

1,3,4-Tiyadiazol ve türevlerinden elde edilen Schiff bazı ve komplekslerinin sentez ve karakterizasyonunu amaçlayan bu çalışmamızda ikisi literatüre kayıtlı olan, diğeri hazır olarak temin edilen tiyadiazol bileşiklerinin farklı aldehitler kullanılarak Schiff bazları hazırlanmış ve bunların çeşitli geçiş metal kompleksleri sentezlenmiştir.

Elde edilen 1'i literatürde kayıtlı, 19'u orijinal olan bileşiğin sentezi yapılmış, spektroskopik yöntemler kullanılarak (IR, ^{1}H-NMR, UV-görünür bölge spektroskopisi, magnetik süsseptibilite, elementel analiz, erime noktası tayini TGA ve DTA) yapısal özellikleri ortaya konulmuştur.

Çeşitli tipte ligandların geçiş metalleri ile oluşturdukları kompleksler konusunda ilk bilimsel çalışmalar A. Werner tarafından yapılmış ve koordinasyon kimyasının esas temelleri bu bilim adamının 1910'lu yıllardaki başarılı çalışmaları üzerine inşa edilmiştir [1].

Koordinasyon bileşikleri; merkezde bir atom veya iyon ile buna bağlanmış değişik sayıda yüklü veya yüksüz gruplardan meydana gelen bileşiklerdir. Merkez atomuna bağlı yüklü veya yüksüz gruplara da ligand denir. Koordinasyon bileşiklerinde ligandlar merkez atomuna donör atom denilen atomlar ile bağlanır. Ligandlar bir donör atomuyla bağlanabildiği gibi, iki veya daha çok sayıda donör atomuyla da bağlanabilir. Böyle ligandlara iki, üç, dört, beş…… dişli şelat denir [1].

Koordinasyon bileşikleri, sayılarının fazlalığı, yapıları, renkleri, magnetik özellikleri ve kimyasal tepkimeleri nedeniyle anorganik kimyada çok önemlidir ve geniş bir araştırma alanına sahiptir [1].

Koordinasyon bileşiklerinin endüstrideki önemi giderek artmaktadır. Bu bileşiklerden boyar madde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayisinde, tıpta biyolojik olayların açıklanmasında, tarım alanında, roket yakıtı hazırlanmasında, tekstil endüstrisinde, gıda maddelerinde ve bunlardan başka daha birçok alanda büyük ölçüde yararlanılmaktadır. Bu bileşiklerin yeni sentezlerinin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir [2,3].

Biyolojik sistemlerde koordinasyon bileşikleri çok büyük öneme sahiptir. Hemoglobin ve klorofil bunun tipik örnekleridir. Bilindiği gibi hemoglobinin oksijen taşımadaki rolü ve klorofilin yeşil bitkilerin oksijen üretmesindeki fonksiyonları hayati derecede önemlidir. Bu

yapılarda metal, pirol halka sistemine bağlanarak kompleks bir yapı oluşturmuştur. Miyoglobin, ftalosiyanin ve B_{12} vitamini de benzer öneme sahip koordinasyon bileşikleridir. Metalin biyosistemdeki önemi Biyoanorganik kimyanın gelişmesine yol açmıştır.

Komplekslerin kararlılığı metal ve ligandların yapısına bağlıdır. Koordinasyon bileşiklerinin kararlılığını etkileyen metalin yapısıyla ilgili faktörler:

1. Metal iyonunun büyüklüğü
2. İyonun yükü
3. İyonlaşma gerilimi'dir.

Çeşitli ligandlarla oluşan komplekslerin kararlılığı iyonlaşma geriliminin artması ile artar. Metal yükünün komplekslerin kararlılığı üzerine etkisi iyon yarıçapının kararlılığa etkisinden daha belirgindir.

Komplekslerin kararlılığı sadece yük-yarıçap ilişkisine bağlı olmayıp aynı zamanda kristal alan kararlılık enerjisine de bağlıdır. +2 ve +3 yüklü metallerin meydana getirdiği komplekslerin kararlılığı için aşağıdaki sıra geçerlidir:

$$d^0 > d^1 > d^2 > d^3 \leftrightarrow d^4 > d^5 > d^6 > d^7 > d^8 \leftrightarrow d^{10}$$

Elementlerin yapısına bağlı olan koordinasyon sayısı genellikle metalin değerliği ile doğru orantılı olarak değişmektedir, metal değerliği ne kadar büyükse koordinasyon sayısı da o kadar büyüktür. Dört ve altı koordinasyon sayısına sahip metallerin kompleks bileşikleri en kararlı bileşiklerdir.

Ligand kararlılığının kompleks kararlılığı üzerine etkileri şöyle sıralanabilir:

1. Ligandın bazikliği
2. Ligandın taşıdığı donör atom sayısı
3. Ligand başına düşen metal şelat halka sayısı
4. Şelat halkalarının büyüklüğü
5. Ligandın yapısındaki sterik etkiler
6. Rezonans etkiler

Bu çalışmada, birinci sıra geçiş metallerinden mangan, demir, kobalt, nikel, bakır ve çinko elementleri ile ikinci sıra geçiş metallerinden kadmiyum elementi incelendi. Temel geçiş

metallerinde aynı periyotda en dış tabakanın altında yer alan d alt tabakası elektronlarla dolar. Dolayısıyla yukarıdaki elementlerin temel hal konfigürasyonları düzenlenirken elektronlar (n-1)d orbitallerine girer. Atomların d orbitallerinde elektronun bulunması elementlere çeşitli değerliklerde bileşikler oluşturma yeteneği kazandırır [4]. Temel seviyelerinde $3d^1$ yapısında olan skandiyum ile $3d^{10}$ yapısındaki çinkonun dışında diğer birinci sıra geçiş metallerinin iki veya daha çok değerliği vardır. Değerlikteki çeşitlilik d^1'den d^5 yapısına doğru artar d^5'den d^{10} yapısına doğru azalır.

Geçiş metallerinden periyot boyunca ilerledikçe çekirdek etkin yükü artar. Bunun nedeni d orbitallerinin perdeleme etkisinin küçük olmasıdır. Çekirdek etkin yükündeki artış atom yarıçapının düşmesine, iyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisinin artmasına neden olur. Ancak bu değişim kristal alan etkisi nedeniyle düzgün değildir. Örneğin düşük spinli d^6 yapısında, yüksek kristal alan kararlılık enerjisi nedeniyle yarıçapta beklenenden daha fazla bir düşüş gözlenir.

Mangan, $3d^5\ 4s^2$ elektron dizilişinde bir metaldir. Bileşiklerinde -3'den +7'ye kadar değişebilen yükseltgenme basamağına sahiptir. Ancak en kararlı ve önemli yükseltgenme basamağı +2'dir. Mangan karbonil ligandı ile oluşturduğu komplekslerde -3, -2, -1 ve 0 değerlerinde olabilir. Mn(II) kompleksleri genelde altı ve dört koordinasyonlu bileşikler halindedir. Genelde halojenlerle tetrahedral kompleksler oluşturur. Bazı şelatlarla örneğin etilendiamin, etilendiamin tetraasetik asit (EDTA) ve okzalat iyonu ile çeşitli koordinasyon sayılarında kompleks oluşturur. Mn(II) kompleksleri büyük bir çoğunlukla yüksek spin kompleksleridir. Ancak CN^- gibi az sayıda ligand ile düşük spinli $[Mn(CN)_6]^{-4}$ kompleks oluşturur [1,5].

Demir, temel halde $3d^6\ 4s^2$ elektron dizilişinde bir metaldir. Bileşiklerinde -2, 0, +1, +2, +3, +4 ve +6 yükseltgenme basamağında olabilir. Demirin en önemli yükseltgenme basamağı +2 ve +3 olanlarıdır. Demir karbonil ligandlarıyla oluşturduğu komplekslerde -2 ve 0 yükseltgenme basamağında bulunur. Ancak bu örnekler değerlik kavramının fiziksel anlamdan çok formal anlam taşımasından ileri gelmektedir. Fe(III) hemen hemen bütün ligandlarla kompleks oluşturur ve kompleklerinin büyük bir kısmının koordinasyon sayısı altıdır. Ancak az sayıda tedrahedral kompleksleri vardır. Spektrokimyasal olarak zayıf ve oldukça büyük olan klorür iyonları tedrahedral yapıda $[FeCI_4]^-$ komplekslerini oluşturur. Fe(III) iyonlarının oksijen içeren ligandlara karşı ilgisi vardır [5]. Fosfatlar, polifosfatlar, gliserol ve şekerler gibi polioller Fe(III) ile kompleks oluştururlar.

Kobalt, $3d^7\ 4s^2$ elektron dizilişinde bir metaldir. Bileşiklerinde -1, 0, +1……. +5 yükseltgenme basamağında olabilir. Geçiş metallerinde periyot boyunca ilerledikçe metalin

yüksek değerlikli bileşiklerinin kararlılığı azalmaktadır. Yükseltgenme sayısının +4 ve +5 olduğu bileşiklerin sayısı azdır. Ancak bu metalin en önemli yükseltgenme sayısı +2 ve +3'tür. Co(II) kompleksleri kararlı bileşiklerdir. Bu bileşiklerden birçoğunun oktahedral ve tedrahedral yapıda oldukları bilinmektedir. CN^- ve NO_2^- gibi, spektrokimyasal seriye göre güçlü ligandlarla oluşan komplekslerde Co(II) kolaylıkla elektron vererek Co(III)'e dönüşür [1,5].

Nikel, $3d^8\ 4s^2$ elektron dizilişinde bir metaldir. Bileşiklerinde büyük bir çoğunlukla +2 yükseltgenme basamağında bulunur. Karbonil ligandının metallerle yaptığı diğer komplekslerinde olduğu gibi nikel karbonilde de nikel yükseltgenme sayısı sıfırdır. Nikel komplekslerinin koordinasyon sayısı 4, 5, 6 olabilmektedir. Su, amonyak ve etilendiamin gibi ligandlarla yaptığı komplekslerde koordinasyon sayısının 6 olduğu bilinmektedir. Ayrıca bazı şelatlarla olan komplekslerinde nikelin üçgen çift piramit veya kare piramit yapısında olduğu görülmüştür [5].

Bakır, $3d^9\ 4s^2$ elektron dizilişine sahip bir metaldir. Bileşiklerinde +1, +2 ve +3 yükseltgenme sayısında olabilir. Ancak bunlardan en önemlisi +2 yükseltgenme basamağında olanıdır. Doğada en çok bulunan filizleri oksit ve sülfürleridir. Bakır; açık kırmızı renkli, oldukça yumuşak, tel ve levha haline kolayca gelebilen ve elektriği en iyi ileten metaldir.

Havada yavaş ve yüzeysel olarak Cu_2O'e yükseltgenen bakır, sadece HNO_3 ve derişik H_2SO_4 gibi yükseltgen asitlerde çözünür.

Bakır komplekslerinin koordinasyon sayısı 4, 5 ve 6 olabilmektedir. Bakır'ın çeşitli ligandlarla yapmış olduğu komplekslerinde sık rastlanan yapı Jahn-Teller bozunmasına uğramış oktahedral komplekslerdir. +1 değerlikli Cu iyonu sp melezleşmesi ile koordinasyon sayısı 2 olan çizgisel, $[Cu(NH_3)_2]^{+2}$ iyonunda olduğu gibi, kompleksler oluşturur.

Cu(II) kare düzlem kompleksler de verir. Bunun nedeni ise zayıf ve kuvvetli alanda bir eşleşmemiş elektrona sahip olmasıdır. Üçgen çift piramit yapıdaki bakır komplekslerinin koordinasyon sayısı 5'tir. Bunun en iyi örneği ise $[CuCI_5]^{-3}$ iyonudur [6].

Çinko, $3d^{10}\ 4s^2$ elektron dizilişinde bir metaldir. Bileşiklerinde büyük bir çoğunlukla +2 değerlik alır. Çinko, sert kırılgan bir metaldir. $ZnCI_2$ hidroskopik bir maddedir. Su çekme vasıtası olarak kullanılır.

Kadmiyum, $4d^{10}\ 5s^2$ elektron dizilişinde bir metaldir. Kadmiyum, beyaz ve yumuşak bir metaldir. Yoğunluğu 8.64 ve erime noktası 321°C'dir. Seyreltik hidroklorik asit ve sülfürik asitte zor çözünür. Seyreltik nitrik asitte çok çözünür.

IIB grubu elementleri olan Zn ve Cd metallerinin erime ve kaynama sıcaklıkları düşüktür. Çünkü elektron dizilişlerinde d orbitallerinin dışındaki s orbitallerinin de dolu olması, kapalı elektron kabukları oluşturur ve metal- metal bağlarını zayıflatır [7].

2. GENEL BİLGİLER

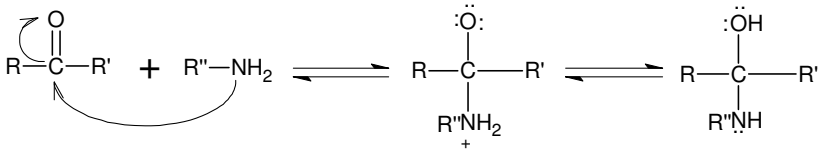
2.1. Schiff Bazları

Schiff bazları ilk kez 1864 yılında Alman kimyacı H. Schiff tarafından elde edilmiştir [8]. Karbonil bileşikleri amino grupları ile kondenzasyon reaksiyonları verir ve karbon ile azot arasında bir çift bağ meydana gelir. Bu tür bileşiklere Schiff bazları (imin) adı verilir. Oluşan bağa da azometin bağı denir. Bu bileşikler çok zayıf bazik özellik gösterirler. Ligand olarak ilk defa 1930'larda Pfeiffer ve arkadaşları tarafından kullanılmışlardır [9]. Bu önemli bir olaydır. Çünkü o güne kadar bilim adamları NH_2, $H_2N\text{-}NH_2$, $C_2O_4^{-2}$ ve CN^- gibi küçük moleküllü ligandları kullanmak zorundaydılar. Yine aynı grup çeşitli Schiff bazları sentezleyerek bu ligandların bakır komplekslerini elde etmeyi başarmışlardır.

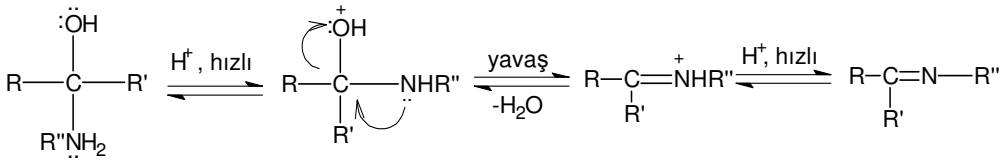
Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı (-C=N-) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur [10]. Schiff bazları RCH=NR' genel formülüyle de gösterilebilir, bu formülde R ve R' alkil veya alkil sübstitüentleridir.

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının iki ana basamaktan oluştuğu anlaşılmıştır. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondenzasyonundan karbonilamin ara bileşiği meydana gelir. İkinci basamakta ise bu karbonilamin ara bileşiğinin dehidratasyonu sonunda Schiff bazı oluşur. Bu mekanizma hidrazonların, semikarbazonların ve oksimlerin oluşumu mekanizmalarının benzeridir. Reaksiyon mekanizması aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.

I. basamak (katılma)



II. basamak (ayrılma)



Schiff Bazı

Reaksiyon asit katalizörlüğünde gerçekleşmektedir. İmin oluşumu pH'a bağlı bir tepkimedir. Mekanizmaya bakıldığında ilk basamak, protonlanmamış serbest aminin karbonil grubuna katılmasıdır. Şayet çözelti çok asidik olursa, aminin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Böyle olduğunda normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve tepkime dizisinde hız belirleyen basamak haline gelir. Tepkimedeki ikinci basamak, protonlanmış OH grubunun su olarak ayrılmasıdır. İlk basamağın aksine asit derişiminin artması ikinci basamağın hızını arttırır. Çünkü OH kuvvetli bir baz ve zor ayrılabilir bir grup iken OH_2^+ zayıf baz ve kolay ayrılabilir bir grup olup H_2O şeklinde ayrılabilir.

Asitliğin yüksek olması, ikinci basamağın daha hızlı fakat birinci basamağın daha yavaş yürümesine neden olur. Buna karşılık asitliğin azalmasıyla, birinci basamak daha hızlı, ikinci basamak ise daha yavaş yürür. En uygun pH, bu iki aşırı ucun arasındaki pH'tır (pH~3-4). Uygun pH'ta tepkimenin toplam hızı en yüksek olur. Bu pH'ta aminin bir kısmı protonlanmıştır; fakat nükleofilik katılma tepkimesini başlatabilmek için yeterli miktarda protonlanmamış serbest amin de bulunmaktadır. Aynı zamanda bu pH'ta yeterli hızda ayrılmanın gerçekleşebilmesi için istenen asit vardır.

Schiff bazlarının oluşumu genel olarak kondenzasyon, hidroliz ve aldol kondenzasyonundan sakınmak için orta bazik çözeltilerde (katalizörsüz) pH'tan bağımsız bir reaksiyon gösterir. Nötral ve hafif asidik çözeltilerde ise asit katalizli bir reaksiyon gösterir.

Orta derecede asidik çözeltilerde hem hidroliz hem de kondenzasyon asitliğin artmasıyla artar. Bu nedenle imin bileşiklerinin oluşumunda kuvvetli asitlerden kaçınılmalı, zayıf asitler kullanılmalıdır.

Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-alkil veya aril sübstitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının kondenzasyon dengesi sulu veya kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde hidrolize kaymaya yatkındır. Kondenzasyonlar genellikle suyun azeotrop teşkili ile destilasyon yoluyla ortamdan uzaklaştırılabildiği çözücülerde yapılır. α-Pozisyonunda bir sübstitüent taşımayan aldehitler çoğu zaman aminlerle başarılı kondenzasyon yapamazlar. Çünkü başlangıçta teşekkül etmiş olan iminler daha sonra dimerik veya polimerik kondenzasyona kadar giderler. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminlerle alifatik aldehitler başarılı kondenzasyona uğrarlar.

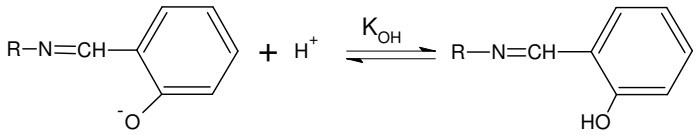
α-Pozisyonunda dallanmış bulunan alifatik aldehitler aminlerle iyi bir verimle kondense olurlar. Tersiyer alifatik aldehitler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarlarda imin verirler. Aromatik aldehitler, reaksiyonda teşekkül eden suyun çoğu kez uzaklaştırılması gerekmeksizin bile çok kolay kondenzasyon yapabilirler.

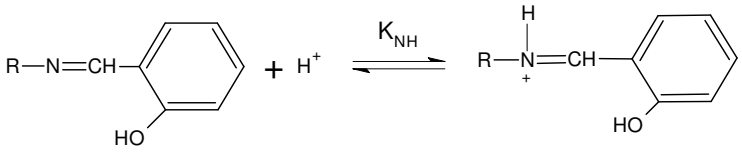
İmin vermek hususunda ketonlar aldehitlerden daha az reaktiftirler. Asit katalizi kullanılarak yüksek reaksiyon sıcaklığında ve çok uzun reaksiyon süresinde teşekkül eden suyun uzaklaştırılmasıyla, iyi verimle Schiff bazları elde edilebilir. Ketonlardaki sterik engel sistemi bu yapıyı oldukça anreaktif kılar [11].

Azometinler syn ve anti izomerleri halinde teşekkül ederler. Alkenlerdeki cis-izomerine karşı olan izomere syn- ve trans- izomerine karşı olan izomere anti- izomeri denir. Ancak bu izomerler arasındaki enerji farklarının çok düşük olması nedeniyle bunların izolasyonu hemen hemen imkansızdır. Azometinlerin analizinde başlıca kimyasal, elektrokimyasal, IR absorpsiyon spektroskopisi, Uv-vis., kütle, NMR, florenans ve fotokimyasal yöntemler kullanılır.

2.1.1. Schiff Bazlarının Asit-Baz Reaksiyonları

Salisilaldehit ile primer aminlerin reaksiyonu sonucunda oluşan Schiff bazlarının yapısı incelendiğinde, fenolik oksijen ve imin azotu olmak üzere iki fonksiyonel grubun olduğu görülebilir. Bu iki grup da bazik karakterde olduğundan Schiff bazları diprotik baz gibi davranırlar. Schiff bazlarının proton ile reaksiyonları aşağıdaki şekilde gösterilebilir.

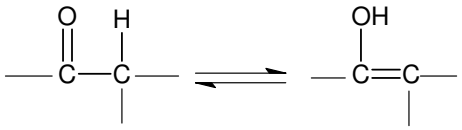




Schiff bazlarının protonasyon dengeleri olarak ifade edilen bu dengelerin denge sabitleri ise Schiff bazı protonasyon sabitleri olarak adlandırılmaktadır. Schiff bazlarının birinci protonasyonunun öncelikle imin azotunda mı, yoksa fenolik oksijende mi gerçekleştiğine dair yapılan çalışmalarda, protonasyonun çözücünün polaritesine bağlı olarak değişeceği vurgulanmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda düşük polariteli çözücülerde moleküler türler daha kararlı olduğu için, protonun fenolik oksijene bağlanacağı, yüksek polariteli çözücülerde ise imin azotuna bağlanacağı gösterilmiştir. Gerçekte bu durum, Schiff bazının tautomerik dengelerinin bir sonucudur [12].

2.1.2. Schiff Bazlarının Tautomerisi

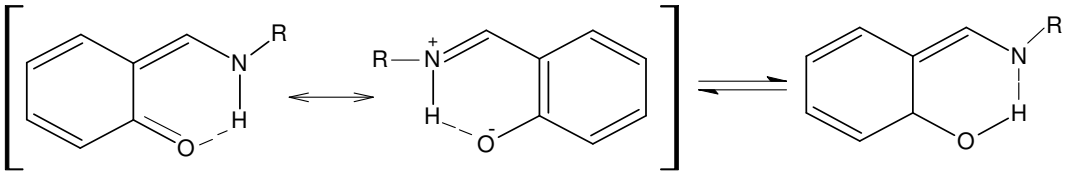
Schiff bazlarının tautomerik formlarını tanımlamadan önce karbonil bileşiklerinin tautomerik formlarını tanımlamak gerekir. Karbonil bileşiklerinde α hidrojeninin asitliği, kuvvetli bir baz olmaksızın bile belirgindir. Asidik α hidrojeni taşıyan karbonil bileşikleri tautomerler adı ile bilinen iki yapıda bulunabilirler. Tautomer, birbirine dönüşebilen özel bir yapı izomeridir. İki yapının birbirine göre farkı yalnızca çift bağın ve α hidrojeninin yerinden kaynaklanır. Basit bir ketonun iki tautomeri vardır; enol ve keto tautomerler. Karbonil bileşiğinin bilinen yapısı, aynı zamanda onun keto tautomeridir. Vinil alkol yapısında olan enol (-en + -ol) tautomeri ise α karbonundan asidik bir hidrojenin karbonil oksijenine geçmesi ile oluşur. Bir hidrojen atomu farklı yerde bulunduğu için iki tautomer birbirinin rezonans yapıları değildir. Bunlar dengede bulunan iki farklı yapıdır.



keto enol

Saf bir sıvı içinde enol'e göre keto şeklinin bağıl çokluğu, IR ya da NMR spektroskopisi yardımıyla ölçülebilir. Basit aldehit ve ketonların çoğu öncelikle keto şeklinde bulunmaktadır.

Salisilaldehit ve türevlerinin primer aminlerle kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan Schiff bazları farklı tautomerik dengeler meydana getirmektedir. Pridoksal ve salisilaldehit ile yapılan çalışmalarda, Schiff bazlarının ketoenamin ve enolimin formlarının bulunduğu ifade edilmiştir. Bunlar aşağıdaki şekilde gösterilebilir. Spektrofotometrik olarak yapılan bu çalışmalarda, ketoenamin ve enolimin türlerinin yüzdesinin çözücü polaritesine bağlı olarak değiştiği ve düşük polaritedeki çözücülerde, polar enolaminin tautomerisinin daha fazla bulunduğu ispatlanmıştır. Su ve dimetilformamid gibi daha yüksek dielektrik sabitine sahip çözücülerde ise ketonamin türleri baskındır. Schiff bazlarının spektrofotometrik olarak yapı aydınlatılması, tautomerik dengeler esas alınarak yapılmaktadır [12].

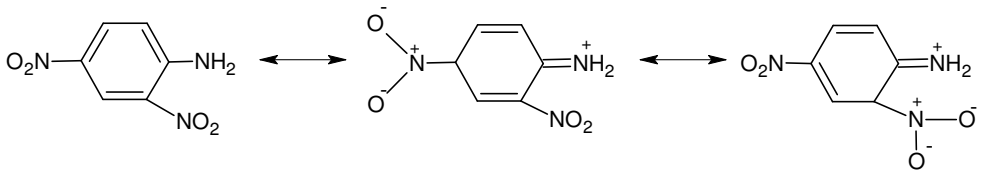


Ketoenamin Formu Enolimin Formu

Schiff bazlarının enolimin- ketoenamin tautomerleri

2.1.3. Aromatikliğin Schiff Bazlarına Etkisi

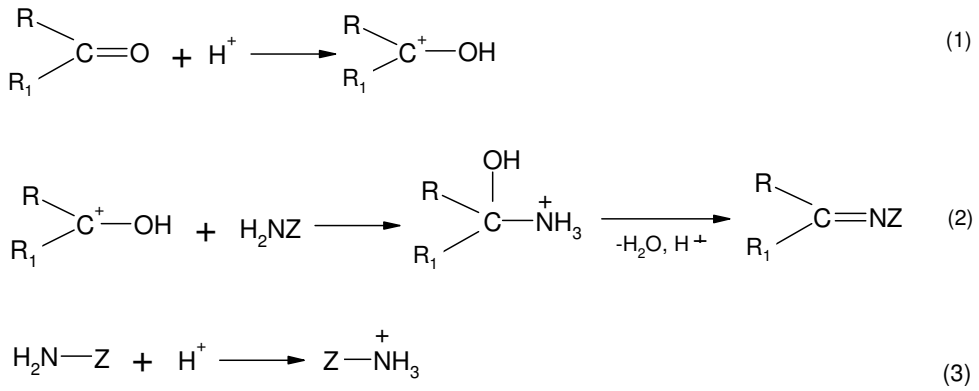
Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici sübstitüentler taşıması aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür (NO_2 gibi gruplar). Çünkü azot üzerindeki ortaklanmamış elektron halkaya dağılır. Aynı şey aromatik aldehitlerle olursa reaksiyon hızı yükselir. Aromatik aldehitler ve ketonlar oldukça kararlı azometin bağı teşkil edebilirler [13].



Aromatik aminler halkaya elektron veren gruplar olduğundan (-OH gibi) reaksiyon hızı yükselir [13].

2.1.4. pH'ın Etkisi

Kondenzasyon reaksiyonlarının mekanizması katılma-ayrılma reaksiyonu üzerinden yürüdüğünden azometin bileşiklerinin meydana gelmesi ortamın pH'ı ile yakından ilgilidir. Reaksiyon pH'a bağlılığını gösteren mekanizmayı şu şekilde gösterebiliriz.



(1)

(2)

(3)

Görülüyor ki reaksiyonlarda H^+ önemli bir rol oynamaktadır; ancak aşırısından kaçınmak gerektiği (3 numaralı) reaksiyonda görülmektedir. Çünkü nükleofile proton katılması ile etkin olmayan bir amonyum iyonu oluşur. Böyle olursa azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftini kaybeder ve ortaklanmamış elektron çifti olmadığı için azot karbonil karbonuna bağlanmaz. Bu grup nükleofilik özellik göstermez. İyi sonuç alabilmek ancak zayıf asitlerle olur. Çünkü zayıf asitlerle reaksiyonda karbokatyon oluşur ve oluşan karbonil grubunun elektrofil gücü artar (pH ~3-4'de çalışmalıdır) [13].

2.1.5. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

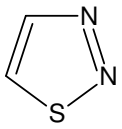
C=N bağının en karakteristik özelliklerinden birisi metallerle kompleks teşkil etmesidir. Bu bağın bir diğer özelliği de metal iyonlarıyla stabil kompleks teşkil edecek kadar yeterli bazlığa sahip olmamasından dolayıdır. Bu nedenle kararlı kompleksler teşkil edebilmek için molekülde kolayca hidrojen atomu verebilecek bir ilave grubun bulunmasına ihtiyaç vardır. Bu tercihen bir hidroksil grubu olmalıdır, öyle ki metal atomu ile beş veya altılı şelat halkası meydana getirsin. Metal iyonları karbonil bileşiğinin primer aminlerle kondense olarak yaptığı bileşiklerle etkileşerek reaktantları bir kompleks teşkil edecek şekilde bir araya getirirler.

Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusuyla birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir [12]. Schiff bazlarının yapılarında bulunan gruplardan dolayı bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır [14].

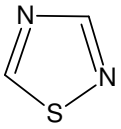
Schiff bazları biyolojik ve yapısal önemleri yüzünden üzerinde çok çalışılan bileşiklerdir. Bazı Schiff bazı bileşikleri metal iyonları için spektrofotometrik belirteç olarak kullanılmaktadır. Ayrıca salisilaldehit ile alkil ve aril aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-alkil ve N-aril salisilidenaminler çok komplike bir sistem olan pridoksal ve B_1 vitaminlerinin yapısının anlaşılması için uygun ve faydalı bir modeldir. Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivitesi göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır [14,15]. Ayrıca bazı Schiff bazı kompleksleri değişik uygulama alanları bulmaktadır. Örneğin platin kompleksinin antitümör aktivite gösterdiği [16], kobalt komplekslerinin oksijen taşınması ve ayrılması reaksiyonları için, oksijen taşıyıcı model olarak kullanıldığı [17,18], demir komplekslerinin katodik oksijen indirgenmesinde katalizör olarak kullanıldığı [19], bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite gösterdiği bilinmektedir [20]. Bazı geçiş metal komplekslerinin geçiş metal iyonları ile yaptıkları komplekslerin bazı endüstriyel ve biyokimyasal olaylarda katalitik aktivite göstermeleri oldukça ilgi uyandırmıştır [21].

2.2. Tiyadiazoller

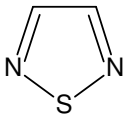
Bir kükürt ve iki azot içeren beşli heterohalkalar ‘‘tiyadiazol’ler’’ olarak tanımlanır. Tiyadiazollerin oksadiazollerde olduğu gibi 1,2,3-, 1,2,4-, 1,2,5-, 1,3,4- tiyadiazol yapısında olmak üzere dört izomer şekli mevcuttur.



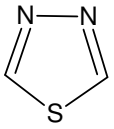
1,2,3-tiyadiazol



1,2,4-tiyadiazol



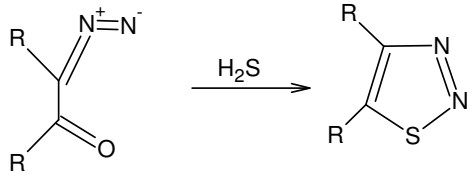
1,2,5-tiyadiazol



1,3,4-tiyadiazol

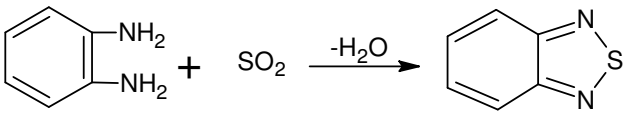
Aromatik karakterdeki bu halkaların elektronik yapıları diğer benzer beşli heteroaromatik halka sistemlerine benzer şekilde açıklanabilir.

1,2,3-Tiyadiazol kaynama noktası 157°C olan bir bileşiktir. 1,2,3-Tiyadiazollerin sentezinde en çok kullanılan yöntem diazoketonların hidrojen sülfür ile reaksiyonudur [22].



1,2,4-Tiyadiazol kaynama noktası 121°C olan renksiz bir sıvıdır.

1,2,5-Tiyadiazoller bilinmemektedir. Ancak 3,4-benzo-1,2,5-tiyadiazol SO_2'nin o-fenilendiamin ile reaksiyonundan elde edilir. Erime noktası 44°C dir.



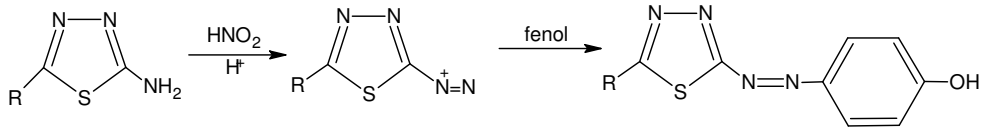
o-Fenilendiamin

Benzo-1,2,5-tiyadiazol

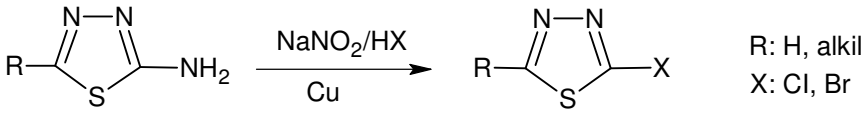
1,3,4-Tiyadiazol, aromatik karakterde, renksiz, erime noktası 45°C kaynama noktası 203°C olan bir bileşiktir. Seyreltik alkali çinko, % 30'luk hidrojen peroksit ile parçalanabilir. Asitlere karşı oldukça dayanıklıdır.

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

2-Amino-1,3,4-tiyadiazol türevleri diazolandıktan sonra fenollerle 2-(4-dihidroksi fenilaza)-1,3,4-tiyadiazollere dönüşürler. Bu kenetlenme ürünü azoboyar madde olarak kullanılabilmektedir [22].

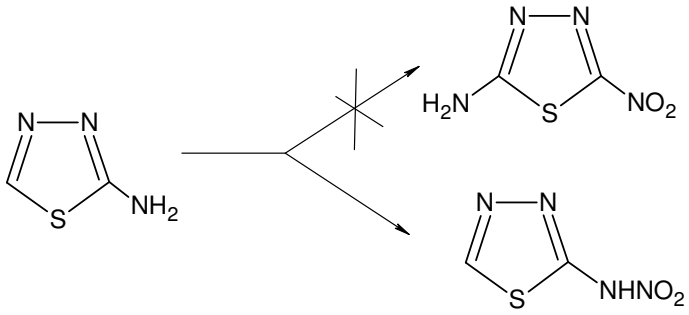


2-Amino-1,3,4-tiyadiazolün diazonyum tuzları bakır tuzları katalizörlüğünde Sendmayer reaksiyonuna girerek 2-halojeno-1,3,4-tiyadiazol türevlerini vermektedir.



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

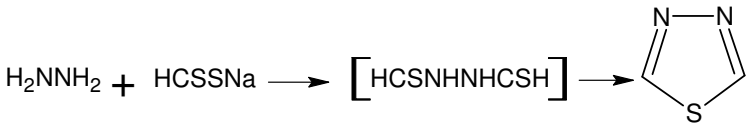
1,3,4-Tiyadiazol halkasının nitrolanması başarılamamıştır. Diğer taraftan 2-amino-1,3,4-tiyadiazolün dumanlı nitrik asit ile 40°C'de reaksiyonu ile 2-amino-5-nitro-1,3,4-tiyadiazol elde edildiği bildirilmekle beraber, elde edilen bileşiğin erime derecesi Konaka tarafından benzer şekilde elde edilmiş olan 2-nitroamino-1,3,4-tiyadiazolün erime noktası ile aynı olduğu saptanmıştır [22].



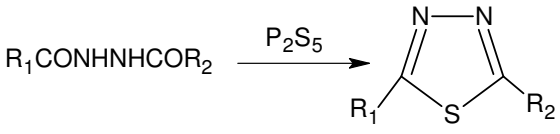
2.2.1. Elde Edilişleri

2.2.1.1. Açil Hidrazinlerden

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

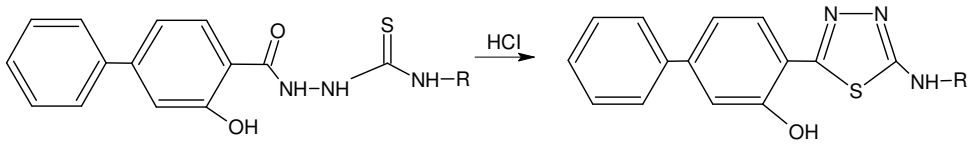


Diaçil hidrazinlerin dioksan içerisinde fosfor pentasülfür ile reaksiyonu sonucu 2,5-disübstitüe-1,3,4-tiyadiazoller elde edilir [22].

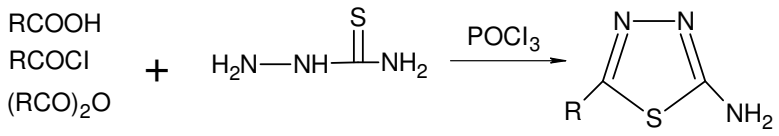


2.2.1.2. Tiyosemikarbazit ve Türevlerinden

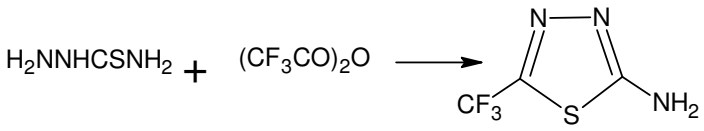
Biyolojik aktivite göstermesiyle ilginç bir bileşik sınıfını teşkil eden 1-aroil-4-sübstitüe tiyosemikarbazit, asitli ortamdaki halka kapanmasıyla tiyadiazol türevini verir [23].



Karboksilikasit ve türevlerinin, tiyosemikarbazit ile reaksiyonu sonucu 2-amino-5-sübstitüe-1,3,4-tiyadiazoller elde edilir [23, 24, 25].

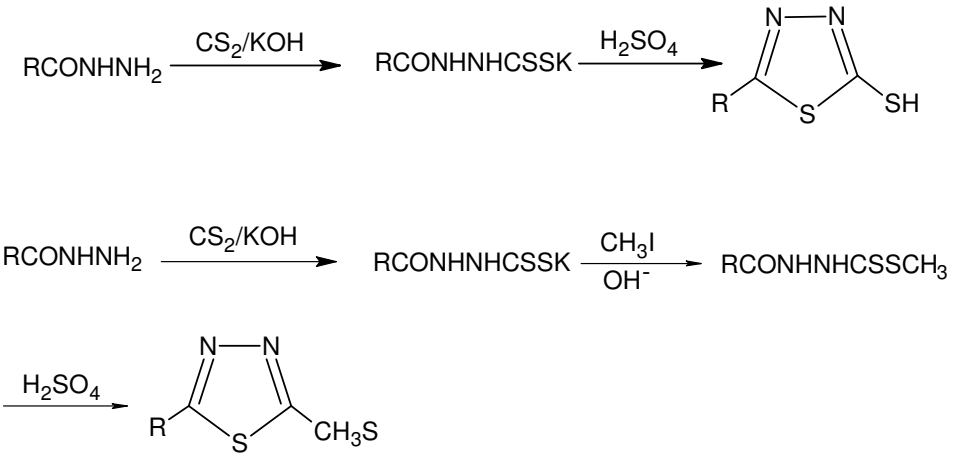


Lalazari ve Sharghi, tiyosemikarbazit ve trifloroasetik asit anhidritinin soğukta reaksiyonu ile 2-amino-5-triflorometil-1,3,4-tiyadiazol bileşiğini elde etmişlerdir [24,25].



2.2.1.3. Ditiyokarbazik Asit Tuzları ve Esterlerinden

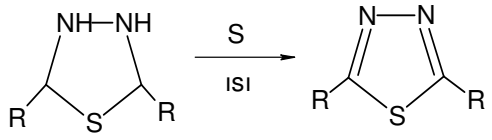
2-Merkapto/alkil merkapto-5-sübstitüe-1,3,4-tiyadiazoller ditiyokarbazik asit tuzları ve esterlerinden yola çıkılarak elde edilirler. Açil hidrazinlerin metanol içerisinde karbon sülfür ve potasyum hidroksit ile verdikleri 3-açilditiyokarbazit türevleri veya bu bileşiğin alkali ortamda metil iyodür ile reaksiyonundan elde edilen esterlerin oda sıcaklığında sülfürik asit ile reaksiyonu sonucu 2-merkapto-5-aril-1,3,4-tiyadiazol türevleri elde edilmiştir [26].



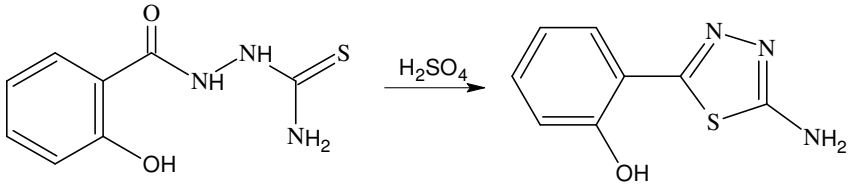
R:Alkil, Aril

2.2.1.4. Diğer Yöntemler

1. Tiyobenzoil klorür ve diazometanın reaksiyonu ile 2-fenil-1,3,4-tiyadiazol elde edilmiştir. Ayrıca 2,5-dialkil-1,3,4-tiyadiazolidinlerin kükürt varlığında piperidin içerisinde ısıtılmasıyla 2,5-dialkil-1,3,4-tiyadiazoller elde edilmiştir [27].

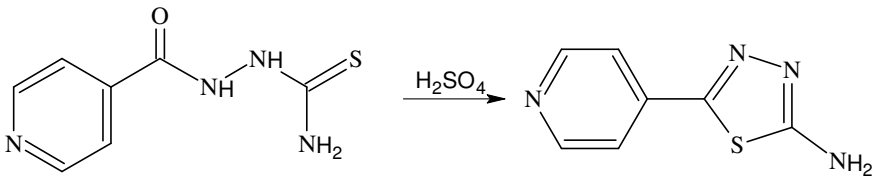


2. 2-(2-Hidroksibenzoil)hidrazinkarbotiyoamit derişik H_2SO_4 çözeltisi içerisinde ısıtılmasıyla 2-(5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-il)fenol ligandı elde edilmiştir [27].



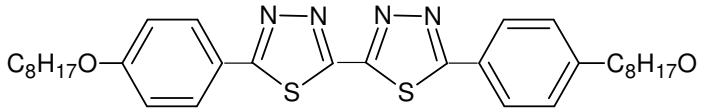
2-(5-Amino-1,3,4-tiyadiazol-2-il)fenol

3. 2-İzonikotinoilhidrazinkarbotiyoamid'in derişik H_2SO_4 çözeltisi içerisinde ısıtılmasıyla 5-(piridin-4-il)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin ligandı elde edilmiştir [27].



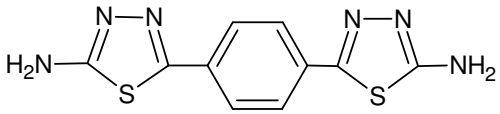
5-(Piridin-4-il)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin

4. Mariyuki ve arkadaşları, geçtiğimiz yıllarda, merkezde 2,2'-bis-1,3,4-tiyadiazol halkası bulunan termotropik sıvı kristal kuaterner fenil anologları ve 5,5'bis(4-metoksi ve 4-oktiloksi-fenil)-1,3,4-tiyadiazol bileşiklerini hazırlayarak onların fotoelimünesans (PL) ve elektroelimünesans (EL) özelliklerini değerlendirmişlerdir. PL spektrumları bu bileşiklerin katı halde mavi ve yeşil fluoresans yaydıklarını göstermiştir. Oktiloksi bileşiği mavi emisyonla elektroelimünesans (EL) spektrumu ortaya çıkarmış olup organik (EL) uygulamaları için bir alternatif teşkil etmektedir [28].

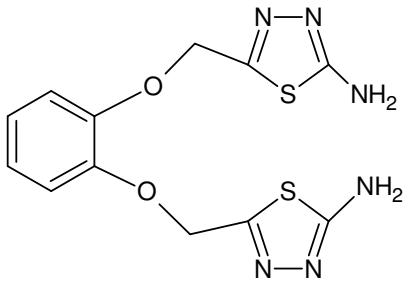


5,5′-Bis(4-oktiloksi-fenil)-1,3,4-tiyadiazol

5. Tiyosemikarbazit, $POCl_3$ ve ftalik asitin reaksiyonu sonucu 1,4-bis(2-amino-1,3,4-tiyadiazolil)benzen elde edilmiştir [29].



6. 2-[2-(Siyanometoksi)fenoksi]asetonitril, trifluoro asetikasit ve tiyosemikarbazitin reaksiyonu sonucu 5-({2-[(2-amino-1,3,4-tiyadiazol-5-il)metoksi]fenoksi}metil)2-amino-1,3,4-tiyadiazol bileşiği elde edilmiştir [30].



2.2.2. Tiyadiazollerin Önemi

Azot ve kükürt içeren birçok hetero halkalı bileşiğin çeşitli biyolojik aktivitelere sahip oldukları bilinmektedir. 1,3,4-Tiyadiazoller de bu yönüyle teknolojik açıdan oldukça faydalı bileşikler olarak tanımlanmaktadır.

1960'tan beri 1,3,4-tiyadiazoller üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Fakat Schiff bazları ve onların metal komplekslerinin sentezi ve yapısal davranışları üzerine çok az çalışma yapılmıştır [31].

Çeşitli biyolojik aktif koordinasyon bileşikleri arasında ligand olarak kullanılan tiyadiazol bileşikleri ve kompleksleri büyük ilgi çekmektedir. Koordinasyon bileşiklerinde geçiş metallerinin kullanılmasındaki nedenlerden biri biyolojik aktif maddeler olarak kullanılmalarıdır.

Tiyadiazol halkası –N=C–S bağından dolayı fungisidal özellik göstermektedir. 2,5-disübstitüeli 1,3,4-tiyadiazol türevleri herbisidal, radyoprotektiv, diüretik ve bakteriostatik özellik göstermektedir [31, 32].

Ariloksimetil tiyadiazoller ve türevlerinin geniş spektrumlu antidepresif ve antiflammatuar (sakinleştirici) etkilere sahip oldukları, 2,5-disübstitüe-1,3,4-tiyadiazolerden hazırlanan Schiff bazlarının da benzer aktivitelere sahip oldukları bulunmuştur. Bu bileşiklerde ilginç yapısal özelliklerin başında antialerjik özelliklere sahip bazı 1,3,4-tiyadiazollerde gözlendiği şekilde 1,3,4-tiyadiazol halkasının bir metoksi köprüsü taşımasıdır [30].

Yakın zamanda sentezlenen ve değişik sübstitüe gruplar içeren 2- ve 4- sübstitüe 1,3,4-tiyadiazol bileşiklerinin geniş ölçüde antialerjik, antimikrobiyal, antitüberküloz ve antiinflammatory aktiviteler gibi ilginç biyolojik özelliklere sahip oldukları bildirilmektedir [33,34].

Tiyadiazol bileşikleri ve türevleri antimikrobiyal aktiviteye ilave olarak biyolojik aktif bitkilerin yetiştirilmesindeki düzenli etkisinden dolayı kimyada önemli bir yere sahiptir. Tiyadiazol azot veya sülfür atomları yoluyla metal iyonlarına bağlanabilir. Özellikle N,N′ bağlı ligandlar 1,3,4-tiyadiazol gibi birbirine yakın iki donör N atomundan dolayı geniş bir aralıkta köprü oluşturabilir. Bu kompleksler özel biyolojik aktiviteleri, olağanüstü farmolojik özellikleri ve potansiyel endüstriyel uygulamalarının yanı sıra spesifik yapıları, karakteristik özellikleri ve reaksiyona girme kabiliyetlerinden dolayı son birkaç yıldır üzerinde çalışılan ve dikkat çeken bir konu olmuştur [35,36].

1,3,4-Tiyadiazol bileşikleri 2 ve 5 konumlarında farklı sübstitüentlerin kullanılmasına izin verir. Son yıllarda özellikle 2 pozisyonunda –SH (tiyol) ve $–SO_2NH_2$ (sülfoamido) içeren 1,3,4-tiyadiazol ligandlarının ve metal komplekslerinin eldesi ve spektroskopik çalışmaları laboratuarlarda gerçekleştirilmektedir. Metal iyonlarının bu ligandlarla olan etkileşimlerine yaygın olarak çalışılmaktadır [37].

Katı haldeki geçiş metal komplekslerinin magnetik özelliklerini köprü atomları ve ligand koordinasyonu, metalin geometrisi ve metal-metal uzaklıkları etkilemektedir. Son zamanlarda tiyadiazollerin vermiş oldukları metal komplekslerin özellikleri ayrı bir inceleme konusu olmuştur [38].

Tiyadiazol ve tiyazol bileşikleri dört üyeli heteroksiklik halkaların biyolojik özelliklerinden dolayı mevcut protein artıklarındaki imidazol kısmıyla yapısal olarak benzerdir. Böyle ligandların Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II) gibi çeşitli metal iyonları ile oluşturdukları kompleksler bağlanma şekillerine bağlı olarak çeşitli biyolojik roller oynarlar. Son yıllarda, biyolojik çalışmalarda metal iyonları üzerinde önemle durulmakta ve çalışılmaktadır. İnorganik farmakoloji; diagnostik tools, antibakteriyal, antiviral ve antikanser ilaç olarak kullanılan 25'den fazla inorganik bileşik ile önemli bir alan olmaya başlamıştır. Kanser virüsleriyle ligand ve metal arasındaki etkileşim antikanser terapi için bir yol göstericidir. Önemli bir biyomolekül ve metal iyonunun koordinasyonu çalışması olan finger proteinindeki çinko kompleksi son zamanlarda HIV ve HPV enfeksiyonlarına karşı antiviral ajan olarak kullanılmaktadır. 6-Merkaptopurinin palladyum ve platin kompleksleri adenokarsinomas hücrelerine zarar verirken dialkilditiyofosfatın cisplatin ve karboplatin kompleksleri kemoterapide kanser

önleyici ilaç olarak kullanılır. Şelatlaşmış kompleks pek çok bileşiğin biyolojik aktivitesini arttırmaktadır [39].

Son 20 yıl boyunca özel bir yapı ve özelliğe sahip olan 1,3,4-tiyadiazol bileşiklerinin pek çok türünün spektroskopik analiz, tıp ve pestiside gibi uygulama alanlarında sentezleri yaygın olarak rapor edilmektedir. Hatta pek çok metal tuzları ile kompleksleri sentezlenmiş ve kristal yapıları elde edilmiştir. Supramoleküler kimya ve kristal mühendisliğinin gelişmesiyle organik kristaller yüksek nonlinearity özellikleri ve inorganik liner olmayan optik materyallerdeki elektro-optik etkilerinden dolayı daha cazip hale gelmiştir. Böyle uygulamalar bu bileşiklerin teknolojik parametrelerin önemi üzerindeki bilgileri detaylandırmıştır. Örneğin katı halli kristal yapılar ve onların termal kararlılık özelliklerinden dolayı araştırılmaya değer görülmüştür. Şu ana kadar tiyadiazol türevlerinden elde edilen kristal yapıların termal davranışları üzerinde çok az şey bilinmektedir. Kristal yapı çalışmaları supramoleküller yapıların anlaşılması ve uygulanır hale getirilmesi için molekül içi etkileşimler hakkında bilgi verir [40].

Değişik sübstitüeli 1,3,4-tiyadiazol halkası ve onların metal kompleksleri ile oluşan kristal bileşiklerin yapısı ve elektronik modifikasyonları karbonik anhidrat enzimindeki inhibisyon etkisi ve farmakolojik özelliklerinden dolayı ilgi çekmektedir. Ayrıca 1,3,4-tiyadiazol halkası içeren ligandlar toksik metal iyonlarını etkileyebilir. Bu yüzden protonlanmış kopolimer yapısındaki poly(stiren-kodivinilbenzen) bileşiğine 1-amino-1,3,4-tiyadiazol-5-tiyol'ü bağlamak için altın ve platin ekstraktları kullanılmaktadır. Altın/reçine bağ modeli düşük molekül ağırlıklı tiyoeter türevli 2-amino-5-benzilmerkapto-1,3,4-tiyadiazol kullanılarak incelenmektedir [37].

Azot ve sülfür içeren heterosiklik bileşikler biyolojik aktivite gösteren metal komplekslerin sentezlenmesinde kullanılmaktadır. Biyolojik aktivite gösteren sülfa ilaçlar ve ligandlar uzun zamandan beri bilinmektedir. Sülfa ilaçların kondenzasyon ürünleri, aldehitler, ketonlar ve türevleri ile birlikte çok iyi biyolojik aktivite göstermelerinin yanı sıra çok iyi kompleks verme yeteneğine sahiptirler [41].

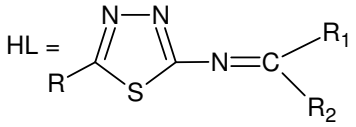
Aromatik sülfonamid ve türevlerini içeren bileşikler, 1,3,4-tiyadiazol halkasıyla karbonik anhidrat enzimlerine karşı iyi bir inhibitör olarak bilinir [42].

[4-Amino-N-(5-metil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)sülfanilamid] N-sübstitüeli sülfanilamidler arasında en çok kullanılan antibakteriyel ilaçlar arasındadır. Sülfametizol üriner sistem enfeksiyonlarının tedavisinde kullanılır [43].

1,3,4-Tiyadiazolden elde edilen polimerik maddeler ve elektriksel iletken polimerlerin başarılı uygulamaları yıllardır araştırmaların ilgi odağı olmuştur. Koruyucu kaplamada, yarı iletkenlikte, katalitik ve analitik uygulamalarda yoğun araştırmaların yapılmasını sağlamıştır. 2,5-dimerkapto-1,3,4-tiyadiazol (DMT) ve makro moleküllü metal kompleksleri uzun zamandan beri araştırmacıların üzerinde durduğu bir konu olmuştur. N ve S gibi donör atomlar termal davranışların ve elektriksel iletkenliğin artmasında büyük katkı sağlamaktadır [44].

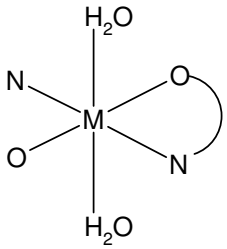
2.3. Literatürde Konu İle İlgili Çalışmalar

2-Amino-5-aril-1,3,4-tiyadiazol'den elde edilen Schiff bazının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin sentezi, spektral ve termal çalışmaları'nı yapan Nath ve ark. [31], 2-hidroksi-1-naftaldehit (HL^1) ve 2-hidroksi-asetofenon (HL^2)'nin 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiyadiazol ile kondenzasyonundan elde edilen Schiff bazlarını ve 2-hidroksibenzaldehit (HL^3) ve 2-hidroksiasetofenon (HL^4)'ün 2-amino-5-(2-metoksifenil)-1,3,4-tiyadiazol ile reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) gibi geçiş metalleri ile komplekslerini sentezlemişlerdir. $ML_2.nH_2O$ yapısındaki bu kompleksleri elementel analiz, molar iletkenlik, elektronik spektrum, magnetik ölçümler ve IR gibi çalışmalarla karakterize etmişlerdir. Bu analitik veriler metal/ligand oranının 1/2 oranında olduğunu göstermiştir. Magnetik momentler ve elektronik spektral veriler Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin bozulmuş oktahedral geometriye, Zn(II) kompleksinin ise tetrahedral bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinde bulunan su moleküllerinin varlığını termal çalışmalarla belirlemişlerdir.

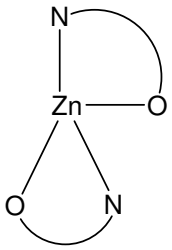


$R=C_6H_5$,	$R_1=H$,	$R_2=2\text{-}HOC_{10}H_6$ (HL^1)
$R=C_6H_5$,	$R_1=CH_3$,	$R_2=2\text{-}HOC_6H_4$ (HL^2)
$R=2\text{-}OCH_3C_6H_4$,	$R_1=H$,	$R_2=2\text{-}HOC_6H_4$ (HL^3)
$R=2\text{-}OCH_3C_6H_4$,	$R_1=CH_3$,	$R_2=2\text{-}HOC_6H_4$ (HL^4)

Schiff bazlarının yapısı



(I)



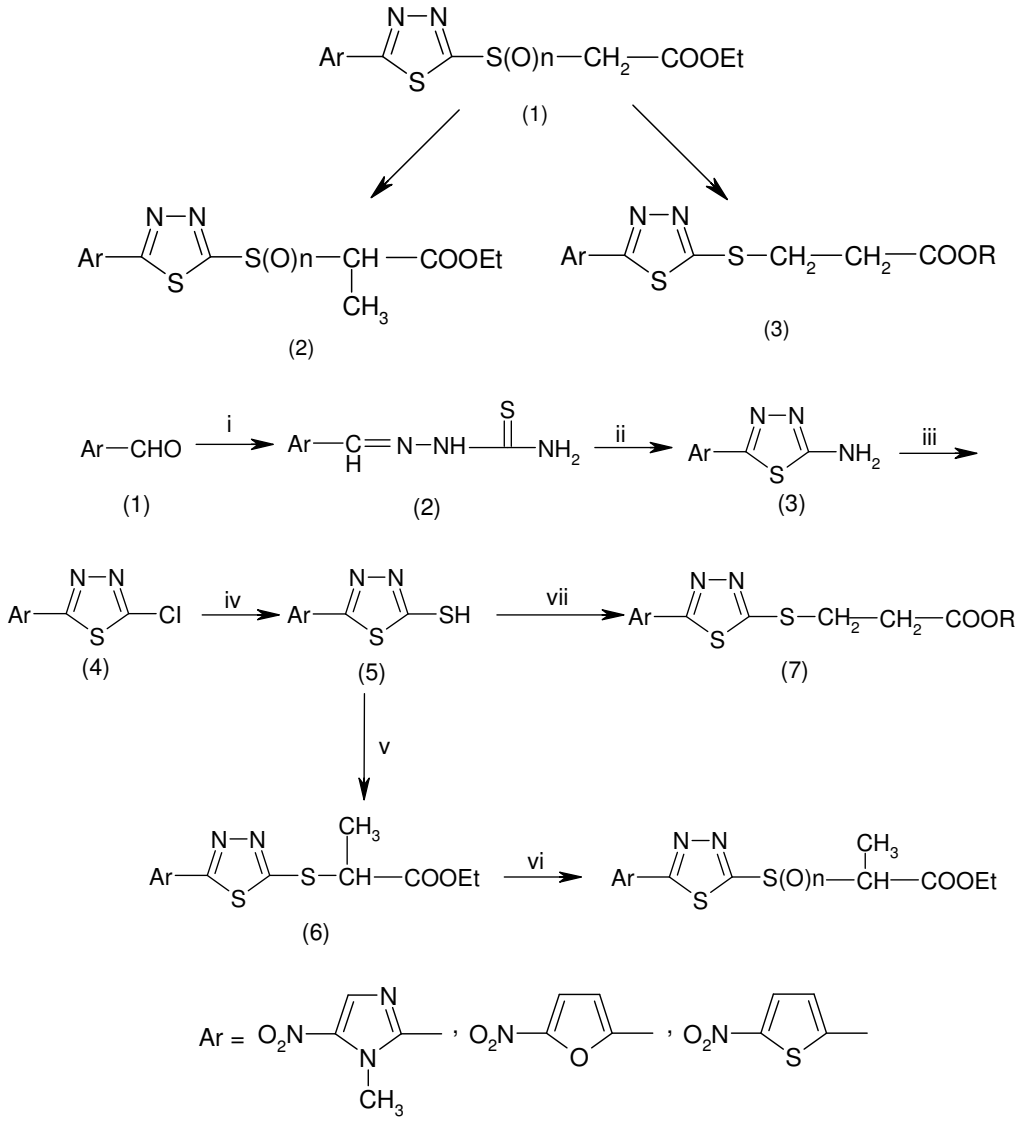
(II)

Bazı alkil [5-(nitroaril)-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyo]propiyonatların antimikrobakteriyal aktiviteleri ve sentezi çalışmasını gerçekleştiren Foroumadi ve ark. [33], iki seri 2- ve 3-[5-(nitroaril)-1,3,4-tiyadiazol-2-il-tiyo, sülfinil ve sülfonil] propiyonik asit alkil esterleri sentezlemiş ve BACTEC 460 radiyometrik sistem kullanarak Micobakterium H37Ru'ya karşı antitüberküloz özelliklerini incelemişlerdir. % 90'dan daha fazla yasaklanan bileşikler için MIC değerleri elde etmişlerdir. İki gurup arasındaki sonuçlar göstermiştir ki sentezlenen türevler arasında propil 3-[5-(5-nitrotiyofen-2-il)-1,3,4-tiyadiazol-2-il-tiyo]propiyonat en aktif bileşiktir (MIC:1,56 $mgml^{-1}$).

Tüberküloz, micobakterium tarafından meydana gelen dünya nüfusunun yaklaşık % 32'sini etkileyen bulaşıcı bir hastalıktır. Yeni antitüberküler ilaçlara dünya üzerinde acil olarak ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışmanın amacı antitüberküloz aktivite gösteren yeni kimyasal ajanlar bulmaktır.

5-Nitroheterosiklik bileşikler, antibakterial, antiprotozal ve antikanser ajanlar olarak kullanılır. Alizera ve ark., C_2 pozisyonunda 1,3,4-tiyadiazol ve 5-nitroheterosiklik gibi farklı sübstitüentler içeren birkaç yeni bileşik sentezlemiş ve micobakteriuma karşı aktivitelerini incelemişlerdir. Elde edilen bileşiklerin saflığını ince tabaka kromatografisi ile belirlemişlerdir.

.



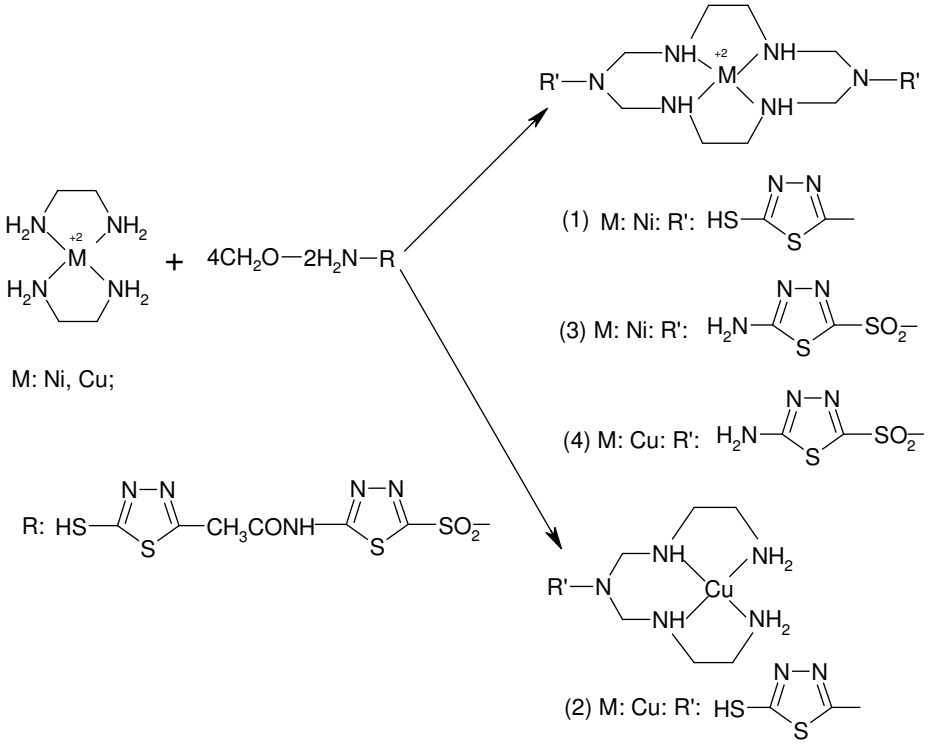
R = H, Metil, Etil, n-Propil, n-Bütil

6 ve 7 nolu bileşiklerin sentezi. (i) tiyosemikarbazit, EtOH, HCI, reflaks; (ii) amonyum ferik sülfat, H_2O, reflaks; (iii) $NaNO_2$, HCI, Cu; (iv) tiyoüre, EtOH, reflaks; (v) etil-2-bromopropiyonat, KOH, EtOH; (vi) MCPBA, $NaHCO_3$, CH_2CI_2, reflaks; (viii) alkil 3-bromopropiyonat, KOH, EtOH, reflaks.

1,3,4-Tiyadiazol bulunduran ligandlarla bazı komplekslerin sentezi, karakterizasyonu ve bazı termal davranışlarını inceleyen Olar ve ark. [45], $[MLCI_3]m.H_2O$ (1) M: Ni, L: L(1), n=1, m=2; (2) M: Cu, L: L(2), n=1, m=2; (3) M: Ni, L: L(3), n=2, m=0; (4) M: Cu, L: L(3), n=1,

m=2 tipindeki komplekslerin termal davranışlarını incelemişlerdir. Komplekslerin yapısı elektronik ve magnetik çalışmalarla ve IR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. Termal davranışlar komplekslerin bileşimleri termal kararlılık aralığı ve su moleküllerinin sayısı ile ilgili bilgiler vermiştir.

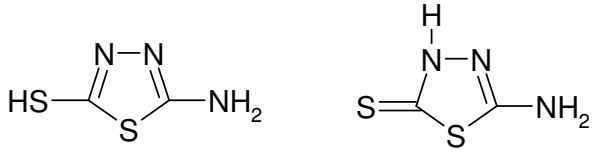
Farklı ligand ve metal iyonları kompleksler için farklı termal davranışlar meydana getirmiştir. Kompleksler HIV virüsine karşı biyolojik aktivite göstermemişlerdir. Termal kararlılık ile ilgili bu çalışma termal bozulmayla sülfür meydana getiren 2-amino-1,3,4-tiyadiazol ile bazı komplekslerine bir örnektir. Hatta donör olarak sülfür içeren ligandların diğer komplekslerine de delildir.



1,3,4-Triazol veya 1,3,4-tiyadiazol ve tiyosemikarbazitlerin sentezi ve antibakteriyal özelliklerini inceleyen Spalinska ve ark. [34], ditiyoasitler veya 5-sübstitüyeli-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol türevleri reaksiyon şartlarına göre karbondisülfit reaksiyonu ile yeni tiyosemikarbazit türevleri sentezlemişlerdir. Ditiyoasitler 4-amino-1,2,4-triazo-1,2,4-triazol-2-tiyoldeki hidrazine dönüştürülmüştür. Bu bileşiklerden biri 1,2,4-triazol-1,3,4-tiyadiazine dönüştürülmüştür. Bileşikler aldehitlerle kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. 4-Fenilpiperazin

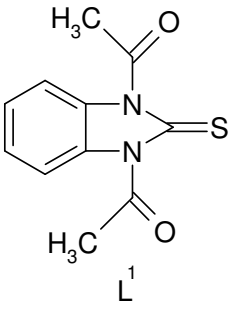
karbotiyohidrazid izotiyosiyanatların reaksiyonundan elde edilmiş ve 1,3,4-tiyadiazolamin türevlerine dönüştürülmüştür. Birkaç yeni aerobik ve anaerobik bakterilere duyarlılığı test edilmiştir. Anaerobikler 6.2–100 µg/ml'den daha az oranlardaki konsantrasyonda çok duyarlı olduğu görülmüştür.

5-Amino-2-tiyol-1,3,4-tiyadiazol ligandı'nın Cu(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerinin termal bozunmasını inceleyen Ars de Figueiredo Jr ve ark. [46], bronz kalıntılarını korumada ve endüstriyel alanlarda kullanılan 5-amino-2-tiyol-1,3,4-tiyadiazol (HATT) ile Cu(II) ve Zn(II) komplekslerini bakır alaşımının korozyon ürünleriyle 5-amino-2-tiyol-1,3,4-tiyadiazol (HATT)'nin reaksiyonuyla elde etmişlerdir. Bu çalışmada bu komplekslerin termal bozunmaları anlatılmıştır. TG/DTG, DTA spektroskopisi, X- ışınları difraksiyonu ve elementel analiz metodları ile analizler yapılmıştır. Gaz ürünler (CO_2, SO_2, NO_2 ve H_2O) termal bozunmalar sonucu açığa çıkmıştır. Son artıklar CuO ve ZnO'tir. 5-Amino-2-tiyol-1,3,4-tiyadiazol (HATT) tautomerik bir bileşiktir. Metal korozyonunu önlemede kullanılır.

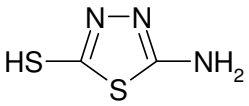


5-Amino-2-tiyol-1,3,4- tiyadiazol tiyol ve tiyon biçimlerinin tautomerik yapıları

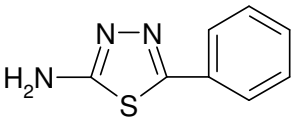
1,3-Bis(aseto)benzimidazolin-2-tiyon ve heterosiklik aminlerin birleşimiyle oluşan Fe(II) ve Fe(III) komplekslerin sentetik ve katı durumlu yapısal çalışmalarını yapan Mishra ve ark. [47], 1,3-bis(aseto)benzimidazol-2-tiyon (L^1), 2-amino-5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol (L^2), 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiyadiazol (L^3), 2-amino-5-o-hidroksifenil-1,3,4-oxadiazol (L^4) ve 4-amino-3-merkapto-5-fenil-1,2,4-triazol (L^5) bileşiklerinin kondenzasyonu ile Fe(II) ve Fe(III) tuzları kullanılarak Fe(II) ve Fe(III) komplekslerini sentezlemişlerdir. Oda sıcaklığında ve çeşitli sıcaklıklarda $[FeL^1{}_{1/2}L^3CI_2OH]$ ve $[FeL^1{}_{1/2}L^5CI_2OH]$ kompleksleri için magnetik moment değerleri ve $[FeL^1{}_{1/2}L^5CI_2OH]$ kompleksinin dönüşümlü voltamogramı ölçülmüştür. Dinükleer/polinükleer Fe^{II}/Fe^{III} kompleksleri son zamanlardaki çalışmalardan metaloenzimler için bir model olarak alınır.



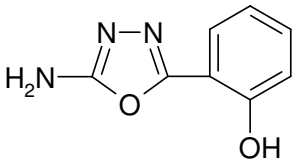
L^1



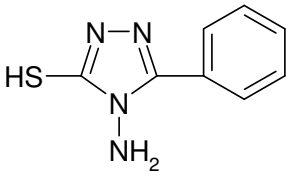
L^2



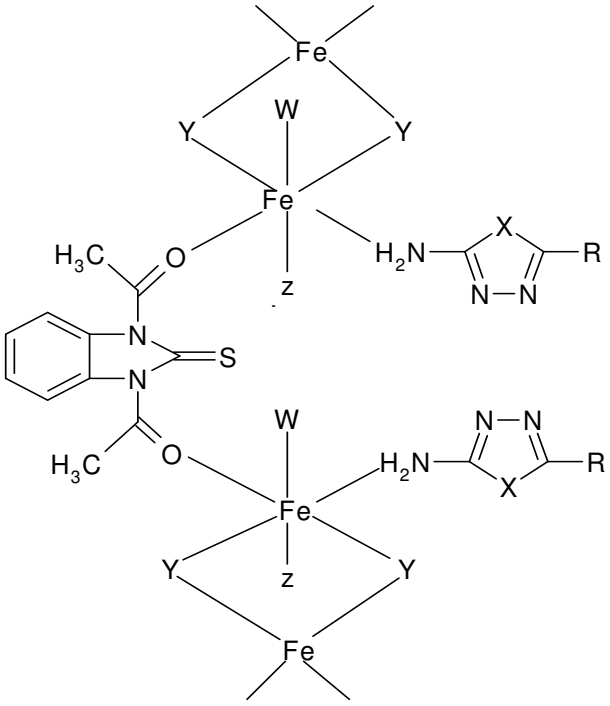
L^3



L^4



L^5

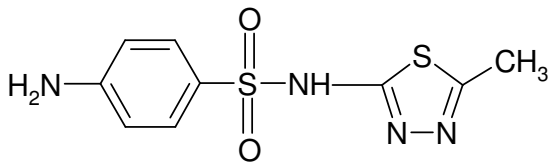


L	X	R
L^2	S	SH
L^3	S	Ph
L^4	O	o-OH-Ph
L^5	—N(NH$_2$)—	Ph

Fe(III) kompleksleri için, Y = CI, Z = OH, W = CI

Fe(II) kopmleksleri için, Y = SO_4, Z = OH, W = H_2O

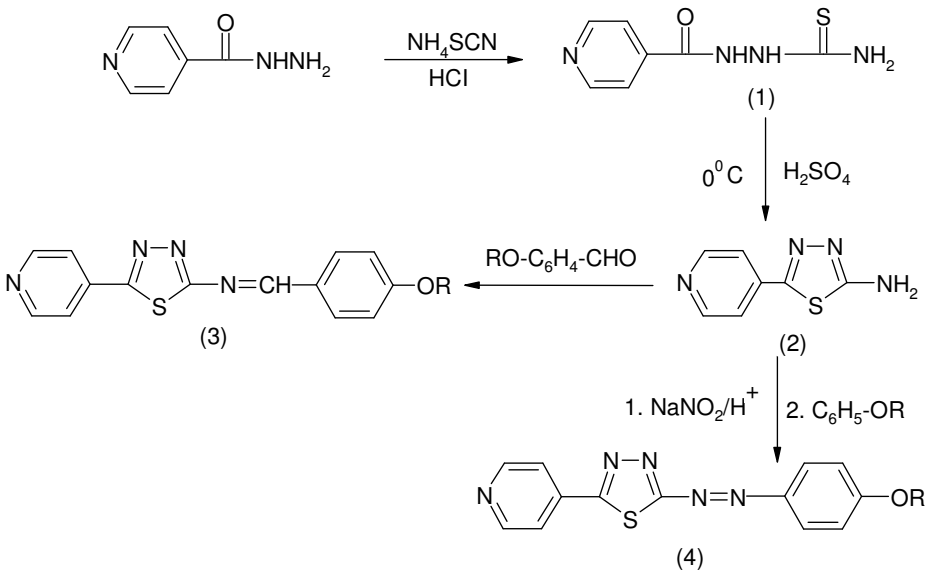
Sülfamethizolün koordinasyon kimyası: $[Cu(sulfametizolat)_2(dmf)_2]_\infty$, $[Cu(sülfametizolat)_2(py)_2(OH_2)].H_2O$ ve $[M(sülfametizolat)_2(py)_2(OH_2)_2]$ komplekslerinin kristal yapısını inceleyen Borras ve ark. [43], [4-amino-N-(5-metil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)sülfonilamid] (Hsmtz) ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerini sentezlenerek karakterize etmişlerdir. $Cu(smtz)_2(py)_2(OH_2).H_2O$ (I), $M(smtz)_2(py)_2(OH_2)_2$ M = Co (2), Ni (3) ve $[Cu(smtz)_2(dmf)_2]\infty$ (4) yapıları X-ışınları difraksiyon yöntemiyle aydınlatılmıştır. Cu(II) kompleksinin kare piramit geometriye diğer kompleks bileşiklerin bozulmuş oktahedral geometriye sahip oldukları görülmüştür. (4) bileşiğinde tiyadiazol ve amino grubuna ait azot atomları iki metal katyonu ile bir köprü halinde bağ yaparak hareket etmesine rağmen 1, 2, 3 bileşiklerinde sülfometizol deprotonlanarak monodentat ligand olarak hareket ettiği görülmüştür. Elde edilen bu yapılar IR, elektronik EPR ve termal analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.



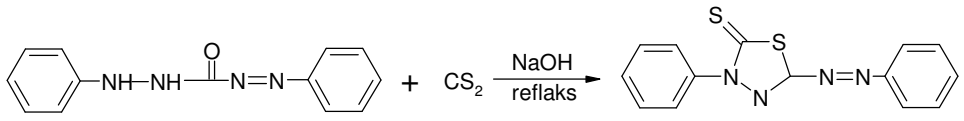
$[Zn(eatz)_2(OAc)_2]$ kompleksinin (eatz: 5-etil-2-amino-1,3,4-tiyadiazol) kristal yapısı, termal bozunma kinetiği ve antimikrobiyal özelliklerini araştıran Shen ve ark. [35], 5-etil-2-amino-1,3,4-tiyadiazol) ligandı kullanılarak Zn(II) kompleksi sentezlemişlerdir. Kompleksin yapısı $[Zn(eatz)_2(OAc)_2]$ olarak X-ışınları difraksiyon yöntemiyle aydınlatılmıştır. Monoklinik sisteme ait kristal bozunmuş bir tetrahedron geometriye sahiptir. Kompleksde eatz bileşiği tek dişli bir ligand olarak hareket eder. Kristal yapı molekül içi ve molekül dışı hidrojen bağları ile tespit edilmiş termal analizler, $[Zn(eatz)_2\ (OAc)_2]$ kompleksinde 650°C'de N_2 atmosferinde son ürünün $Zn(CN)_2$ olduğunu ortaya çıkarmıştır. Termal bozunma kinetik analizi ilk geçişin çift basamaklı olduğunu göstermiştir. Biyolojik aktivite çalışmaları kompleksin stophylococcus aureus bakterisine karşı antimikrobiyal özellik gösterdiği görülmüştür.

5-(4-Piridil)-2-amino-1,3,4-tiyadiazol'den elde edilen Schiff bazları ve azo bileşiklerinin sentezi, mezomorfik özelliklerin ve yarı deneysel hesaplarla yapı çalışmalarını yapan Para ve ark. [48], 1,3,4-tiyadiazol halkası ve piridin içeren Schiff bazı ve azo bileşikleri sentezlenmiş ve bunların sıvı kristal özelliklerini incelemişlerdir. Maddelerin sıvı kristal özellikleri ile ilgili çalışmalar bunların optik, elektriksel ve tıp alanlarında kullanılmalarından kaynaklanmaktadır. Sıvı kristal özelliğini molekül içi etkileşimlerin yanı sıra molekülün şekli ve

konformasyonu etkiler. Sıvı kristal madde molekülleri içinde esnek bir zincirin olduğu kabul edilir. Bu erime noktasını azaltabilir bu yüzden sıvı kristal bölgenin kararlılığı artabilir.

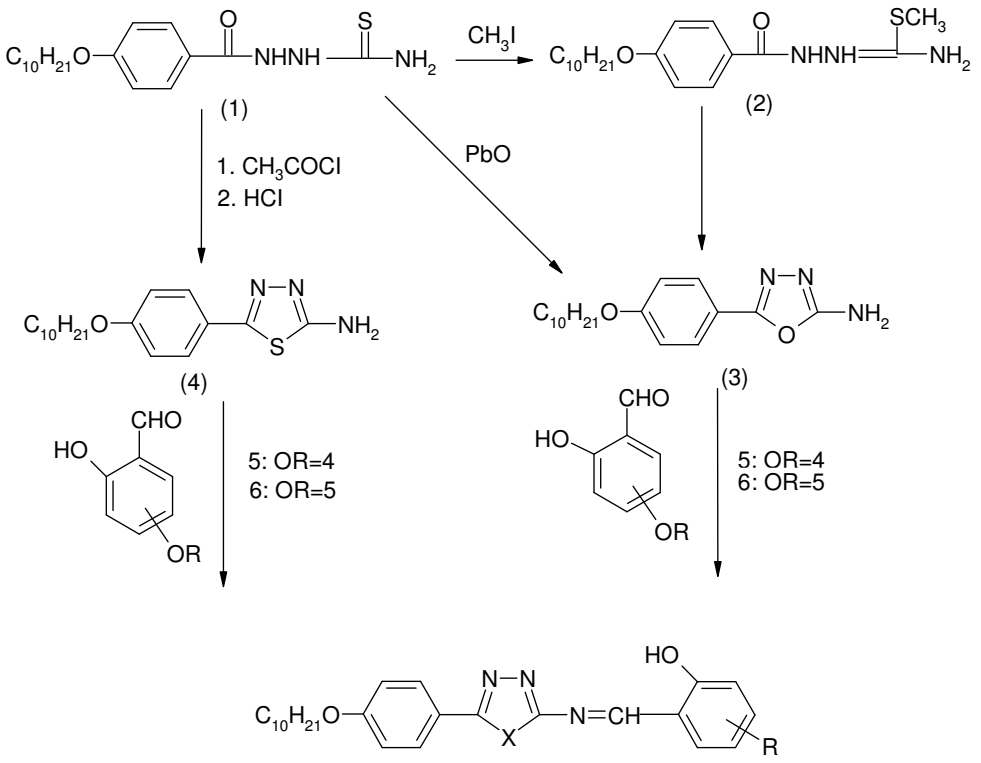


3-Fenil-5-fenilazo-3H-[1,3,4]tiyadiazol-2-tiyon bileşiği'nin teorik ve deneysel çalışmalarını yapan Jian ve ark. [49], 3-fenil-5-fenilazo-3H-[1,3,4]tiyadiazol-2-tiyon bileşiği sentezleyerek X-ışınları difraksiyon yöntemi ve IR spektroskopisi ile molekülün yapısını aydınlatmışlardır. Genişletilmiş MO hesabı yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) kullanılarak B3LYP/6-31 g* seviyesinde yapılmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucu teorik ve deneysel sonuçların birbirini desteklediği görülmüştür. Farklı sıcaklıkta bileşiklerin termodinamik özellikleri temel titreşim analizi sonucu hesaplanmıştır

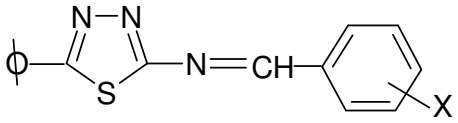


1,3,4-Tiyadiazol ve 1,3,4-oxadiazol içeren Schiff bazlarının sıvı kristal özelliklerinde yan alkoksi grubunun durumu ve heterosiklik halkanın etkisi çalışmasını yapan Parra ve ark. [50], Dört üyeli 1,3,4-tiyadiazol ve 1,3,4-oxadiazol halkası içeren Schiff bazları hazırlayarak sıvı kristal özelliklerini incelemişlerdir. Yapılan çalışma sonucu tiyadiazol bileşiklerinin hepsi

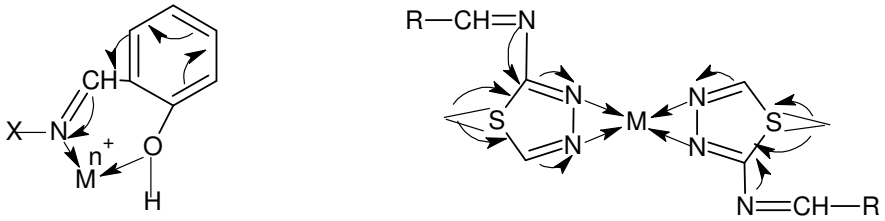
enantiyotropik simetrik C fazını göstermiştir. Oxadiazol bileşiklerin sıvı kristal özellik göstermedikleri görülmüştür.



2-Amino-5-fenil-1,3,4-tiyadiazol bileşiğinden elde edilen heterosiklik Schiff bazlarının şelat özelliklerini inceleyen El-Haty ve ark. [51], 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiyadiazol bileşiğini salisilaldehit (L_1), p-hidroksibenzaldehit (L_2) ve vanilin (L_3) kullanarak elde ettikleri Schiff bazlarının Th(IV), Ce(III), In(III) ve UO_2^2 komplekslerini sentezlemişlerdir. Kondüktometrik, spektrofotometrik ve mikroanalitik metotlarla kompleks yapılar aydınlatılmıştır. Ligand molekülü çift dişli molekül olarak metal iyonu ile koordine olmuştur. L_1 bileşiği fenolik oksijen ve iminin nitrojeni ile bağlanmıştır. L_2 ve L_3 bileşikleri halkadaki iki komşu azot atomu ile bağlanmıştır. Kompleksler DMF çözücüsünde 1:1 ve 1:2 oranında elektrolit olarak davranmıştır.



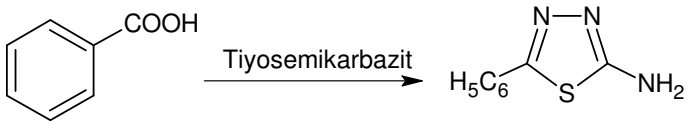
X = o- OH (L_1); p-OH (L_2); p-OH, m- OCH (L_3)



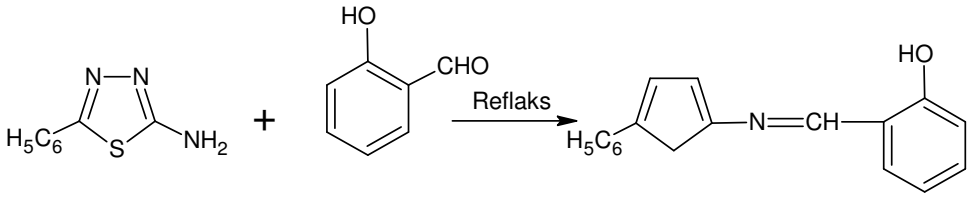
X = Tiyadiazol halkası, R = Aldehit halkası

Polyester lifli boyalar için 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiyadiazol grubuyla azoboyar maddelerin sentezi çalışmasını yapan Desai ve ark. [52], 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiyadiazol (II) bileşiğini benzoik asit (I) ve tiyosemikarbazitin kondenzasyonuyla hazırlamışlardır. 2-Amino-5-fenil-1,3,4-tiyadiazol bileşiği daha sonra salisilaldehit ile reaksiyona sokularak 2-(6-hidroksi Schiff bazı-1-il)-5-fenil-1,3,4- tiyadiazol (III) bileşiği elde edilmiştir. Çeşitli aril aminler 2-(6-hidroksi Schiff bazı-1-il)-5-fenil-1,3,4-tiyadiazol bileşiği ile reaksiyonu sonucu (IV) bileşiği elde edilmiştir. % 2 oranında bu bileşiklere polyester lif uygulandığında iyi derecede ışığı geçirerek yıkama, terleme, ovalama ve süblimleşme olaylarını mükemmel ve hızlı bir şekilde gösterdikleri görülmüştür.

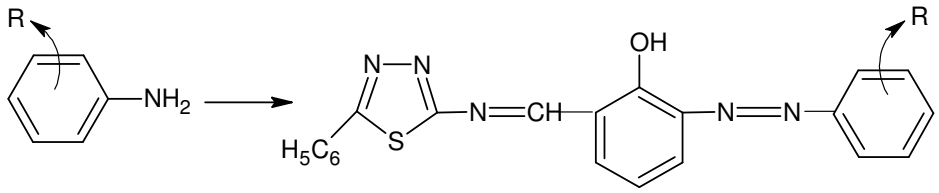
Dispersiyon boyar maddeleri, çok az suda çözülmeleriyle ve selüloz asetat ve polyester gibi hidrofobik dokular için emme kabiliyetine sahip olan küçük moleküllerdir. Son on yılda pek çok dispersiyon boyar maddesi renklerinin kalıcılığı avantajından dolayı polyester madde elde edilmesinde kullanılmaktadır. Uygulamadaki gelişmeler 3. hamur kâğıtların yüksek sıcaklıklarda katılaşması ve boyaların taşınma işlemlerini içerir. Pek çok farklı heterosiklik bileşik özellikle tiyazol, izotiyazol, tiyofen ve tiyadiazol türevleri, benzonoid bileşikleri ile karşılaştırıldığında böyle grupların belirgin batokromik etkisinden dolayı bu gruplarla çalışılmaktadır.



(I) (II)



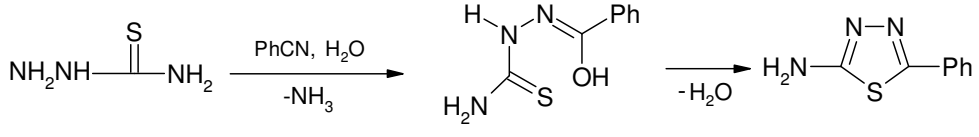
(III)



(IV)

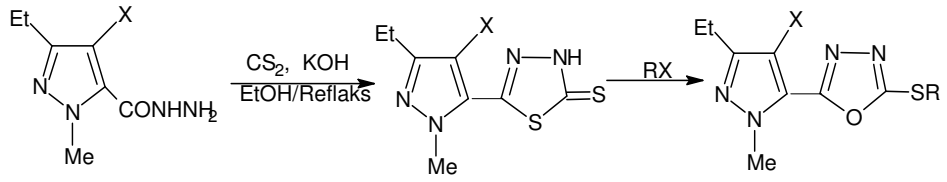
R = H, 4-Nitro, 3-nitro, 2-nitro, 4-metoksi, 3-metoksi, 2-metoksi, 4-metil, 3-metil, 2-metil, 4-kloro, 3-kloro,2-nitro-4-kloro, 2,4-dinitro-6-bromo, 2-siyano-4-nitro, 2,6-dibromo-4-metil, 2,6-dibromo-4-nitro, 2,6-dikloro-4-nitro.

2-Amino-5-fenil-1,3,4-tiyadiazol ligandının kristal ve molekül yapısını inceleyen Ishankhodzhaeva ve ark. [53], tiyosemikarbazit ve benzonitril kullanarak amonyakla nötürleştirme işleminden sonra 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiyadiazol bileşiğini elde etmişlerdir. IR ve ^{1}H-NMR spektroskopisi ile yapı aydınlatılmış ve elde edilen tek kristal X-ışını yöntemi ile incelenmiştir.



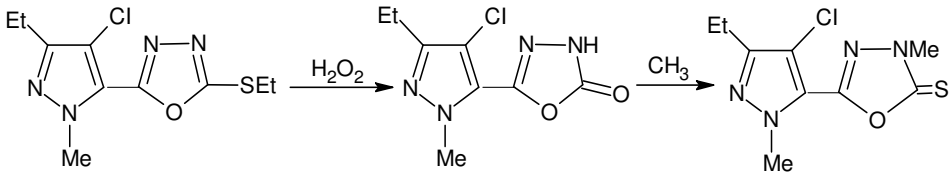
(1) (2)

2-Alkil(alkiltiyo)-5-pirazolil-1,3,4-tiyadiazol (oksazol) bileşiğinin sentezi ve Rizoetonia Solani'ye karşı fungisidal özelliklerini inceleyen Chen ve ark. [54], birkaç seri 2-alkil-5-[(4-kloro)-3-etil-1-metil-1H-pirazol-5-il)-1,3,4-tiyadiazol (oksazol)] bileşikleri sentezleyerek fungisidal özelliklerini araştırmışlardır. Fungisidal aktivite Çin'de pirinçte oluşan küflere karşı değerlendirilmiştir. Yapılan incelemeler sonucu 5-(4-kloro-3-etil-1-metil-1H-pirazol-5-il)-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyon bileşiğinin çok yüksek fungisidal özellik gösterdiği görülmüştür.

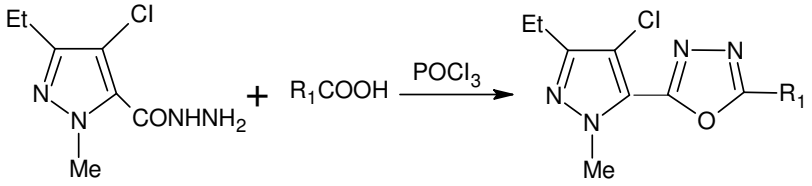


(1) (2) (3)

(1) X = CI, H; (2) X = CI, H; (3) X = CI, R = CH_3, n-C_3H_7, n-C_5H_{11}, n-C_7H_{15}, n-C_8H_{17}, $CH(CH_3)CO_2Et$; X = H, CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_5H_{11}, $CH(CH_3)CO_2Et$

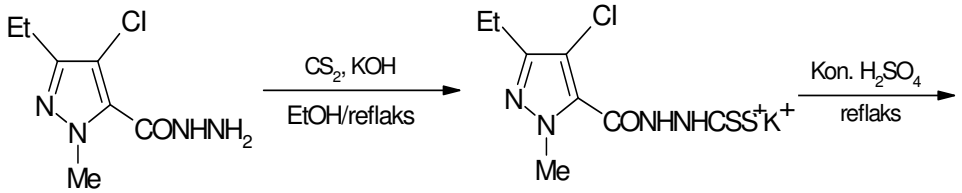


(3) (4) (5)

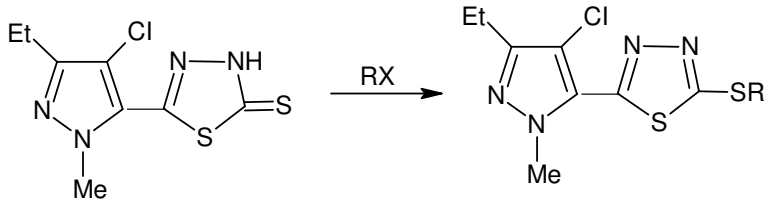


(1) (6)

R = CH_2CI, CF_3, C_2H_5, C_4H_9



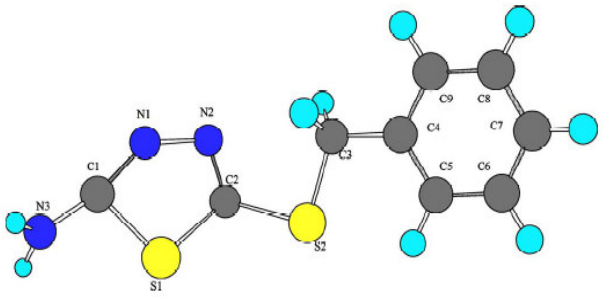
(1) (7)

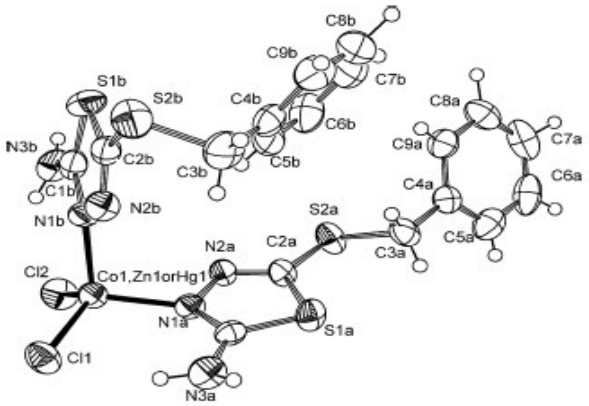


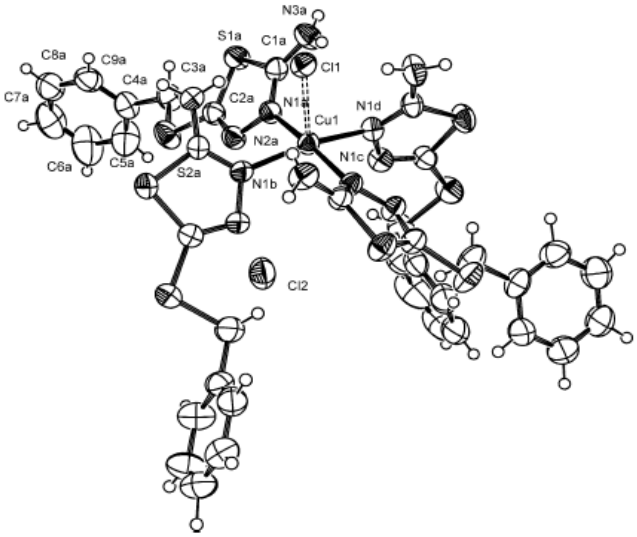
(8) (9)

R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, $CH_2CH{=}CH_2$, n-C_5H_{11}

Düşük ağırlıklı protonlanmış kopolimer reçinesi 2-amino-5-benzilmerkapto-1,3,4-tiyadiazol bileşiğinin Co(II), Hg(II), Cu(II) ve Zn(II) metal komplekslerinin kristal yapısının IR, termal analiz ve magnetik analiz yöntemleri ile belirlenmesi çalışmasını yapan Cami ve ark. [37], protonlanmış düşük ağırlıklı bir kopolimer reçinesi olan 2-amino-5-benzilmerkapto-1,3,4-tiyadiazol ($C_9H_9N_3S_2$) ligandının Co(II), Hg(II), Cu(II) ve Zn(II) metal komplekslerinin monomerik kristallerinin metal/reçine bağ yapısını açıklamak için sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. Kompleks kristallerinin triklinik bir görüntüye sahip olduğu görülmüştür. Tüm sistem farklı monomerik birimler içerir. Co(II), Hg(II) ve Zn(II) iyonları 2 klor atomu ve birbirine N(1) tiyadiazol atomuyla koordine olmuş 2 tiyoeter monodentad ligandın tetrahedral düzenlenmesiyle çevrelenmiştir. Cu(II) iyonu birbirine N(1) tiyadiazol atomu ile bağlanmış 4 tiyoeter monodentad ligandı birbirine yakın bozulmuş kare piramit polihedron düzenlenme ile bir klor atomuyla bağlanmıştır. Spektroskopik verilerin yapı modelleri ile uyumlu olduğu görülmüştür.

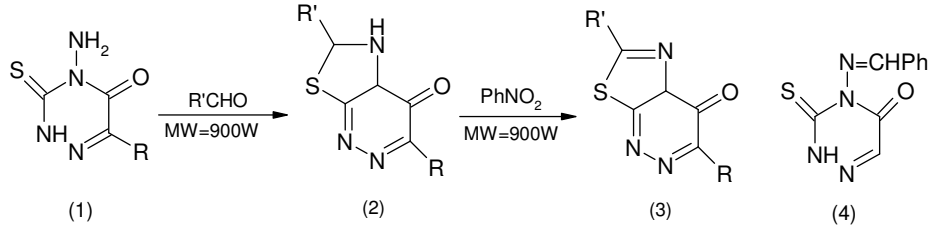

N1
N2
C1
C2
C3
C4
C5
C6
C7
C8
C9
N3
S1
S2


C8b
C9b
C7b
S1b
S2b
C4b
C6b
C8a
C7a
N3b
C2b
C3b
C5b
C9a
C6a
C1b
C4a
N1b
N2b
S2a
N2a
C2a
C5a
C3a
Cl2
Co1,Zn1orHg1
N1a
S1a
Cl1
N3a


N3a
S1a
C1a
C8a
C9a
C3a
Cl1
C4a
C7a
C2a
N1
N1d
Cu1
N2a
N1c
C6a
C5a
S2a
N1b
Cl2

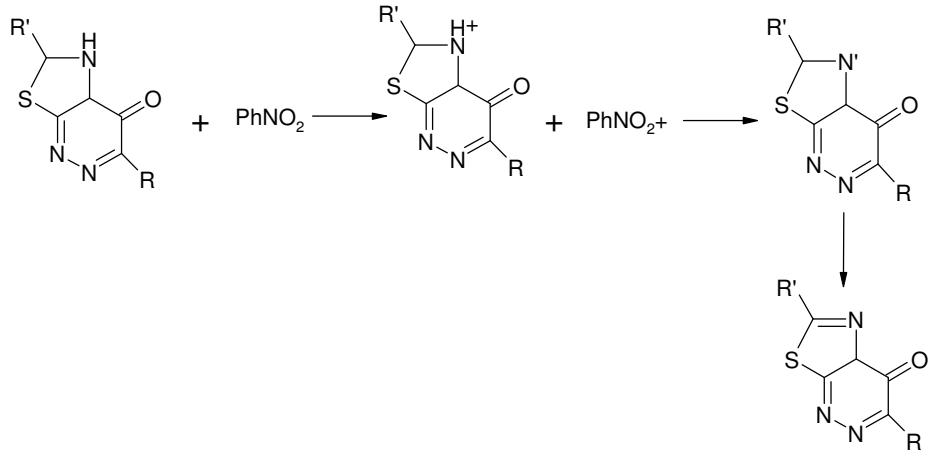
1,3,4-Tiyadiazol [2,3,C] [1,2,4] triazon bileşiğinin mikrodalga tekniği ile elektron transferi çalışmasını gerçekleştiren Abdi Oskooie ve ark. [55], 4-amino-6-metil-1,2,4-triazin-5-one reaksiyonunu çeşitli karboksilik asitlerle fosfooksiklorit kullanarak [1,3,4]tiyadiazol[2,3,C][1,2,4]triazin-4-one iki sübstitüyeli bileşiği sentezlemişlerdir.

Mikro dalga tekniği ile organik bileşiklerin sentezi günümüzde yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Çözücüsüz organik reaksiyonlar ya da kuru ortamda mikrodalga ışınları yöntemi ile organik bileşikler sentezlenmektedir. [1,3,4]tiyadiazol[2,3,C][1,2,4]triazinler kimyasal ve biyolojik özelliklerinden dolayı önemli bir bileşik sınıfını oluşturmaktadır.



(1) (2) (3) (4)

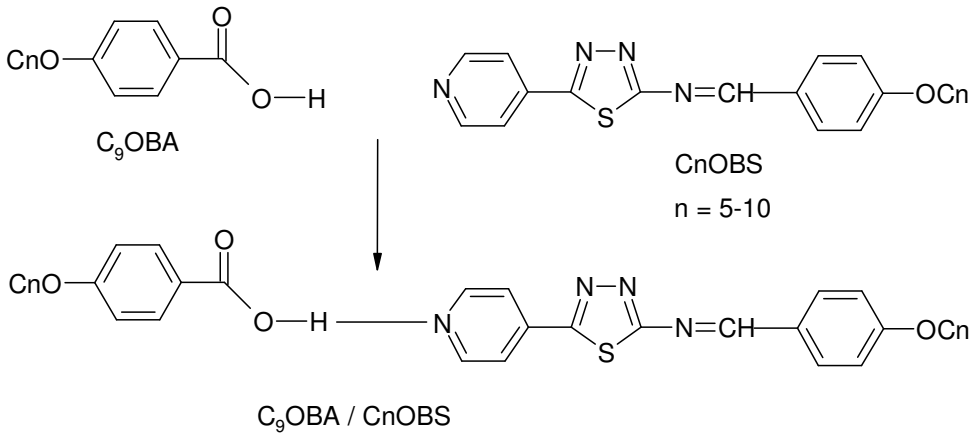
R = CH_3, R' = Ph, p-$CH_3C_6H_4$, p-$NO_2C_6H_4$, p-ClC_6H_4



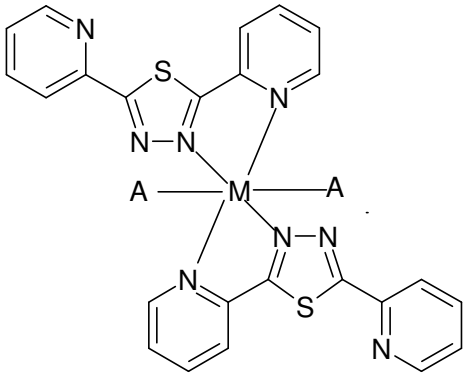
Mezogenik heterosiklik Schiff bazları ve hidrojen bağlı mezogenik 4-N-Noniloksibenzoik asit komplekslerinin mezomorfik davranışları, IR çalışmaları ve PM3 Semi Emprikal (yarı deneysel) hesaplamalarını yapan Para ve ark. [56], mezogenik 4-noniloksibenzoik asit ve mezogenik 5-(4-piridil)-2-(4-n-alkoksi)benzilidenamino-1,3,4-

tiyadiazol kullanılarak bir seri molekül içi hidrojen bağlı kompleksler elde etmişlerdir. Komplekslerin termal davranışları termal mikroskobi ve diferansiyel taramalı kalorimetri yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Molekül içi hidrojen bağlarının varlığı FTIR spektroskopisi ile belirlenmiş ayrıca bu çalışmada PM3 yöntemiyle yarı deneysel hesaplamalar yapılmıştır.

Sıvı kristal bileşikleri piridin grubu ve karboksilik grupları arasındaki molekül içi hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır. Hidrojen bağları polimerik ve monomerik sıvı kristal elde edilmesinde sıkça kullanılır.



2,5-Bis(2-piridil)-1,3,4-tiyadiazol ligandının Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin yapısını inceleyen Bentiss ve ark. [38], heterosiklik ve polidentad bir ligand olan 2,5-bis (2-piridil)-1,3,4-tiyadiazol (bptd) ligandı kullanılarak Co(II), Ni(II) ve Cu(II) nitrat ya da perklorat anyonları ile $Co(bptd)_2(H_2O)_2(NO_3)_2$ (I), $Ni(bptd)_2(H_2O)_2(ClO_4)_2$ (II), $Co(bptd)_2(H_2O)_2(ClO_4)_2$ (III) ve $Cu(bptd)_2(NO_3)_2$ (IV) monomerik kompleksleri elde etmişlerdir. Benzer sentezlere rağmen Cu(II) kompleksinde ligand olarak nitrat kullanılırken (I). kompleksde serbest iyon olarak görülmektedir.



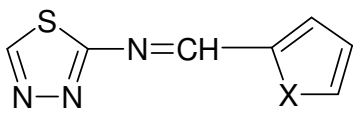
(I) M=Co, A=H_2O, C= NO_3^-

(II) M=Ni, A=H_2O C=ClO_4^-

(III) M=Co, A=H_2O, ClO_4^-

(IV) M=Cu, A=NO_3

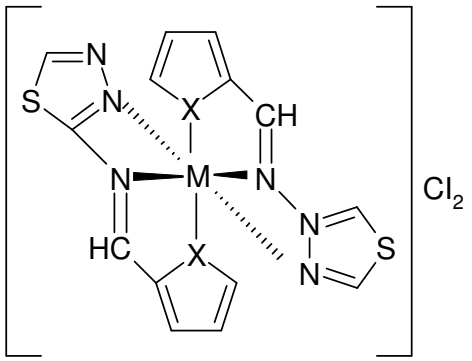
Furanil, tiyofenil ve pirol türevleri ile tiyadiazol içeren Schiff bazı bileşiklerinin antibakteriyal Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) kompleksleri çalışmasını yapan H. Choan ve ark. [39], 2-amino-1,3,4-tiyadiazol'ün furan-, tiyofen- ve pirol-2-karboksialdehit ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu Schiff bazları oluşturup $[M(L)_2]X$ tipinde kompleksler elde etmişlerdir. Burada M: Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II), L: L^1, L^2, L^3 ve X: CI_2'dir. Elde edilen bileşiklerin spektral, fiziksel ve analitik özellikleri incelenerek karakterize edilmiş ve pseudomanas aeruginosa, staphylocuocus aureus ve escherichia coli gibi bakterilere karşı antibakteriyel özellikleri incelenmiştir. Schiff bazlarının antibakteriyal etkisi şelatlaşmış komplekslerde artış göstermektedir. Ayrıca antibiyotiklere karşı dayanıklılık konusunda yeni uygulama alanı oluşturmuştur.



L_1; X=O

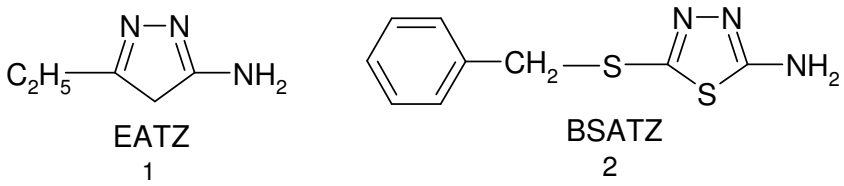
L_2; X=S

L_3; X=NH



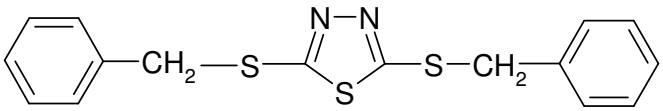
1,3,4-Tiyadiazolden elde edilen organik kristallerin yapı ve termal davranışlarını inceleyen Shen ve ark. [40], 5-etil-2-amino-1,3,4-tiyadiazol (EATZ), 5-benzilsülfonil-2-amino-1,3,4-tiyadiazol (BSATZ) ve 2,5-bis-benzilsülfonil-1,3,4-tiyadiazol (BBSTZ) bileşiklerinin

kristal yapılarını elde etmiş ve kristal sistemleri, latis parametrelerini belirlemişlerdir. Organik kristal içeren tiyadiazol bileşiğindeki molekül içi ve molekül dışı etkileşimleri karşılaştırmak için termal davranışlar, bozunma sıcaklıkları ve erime noktaları N_2 atmosferinde DSC ve TGA yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.



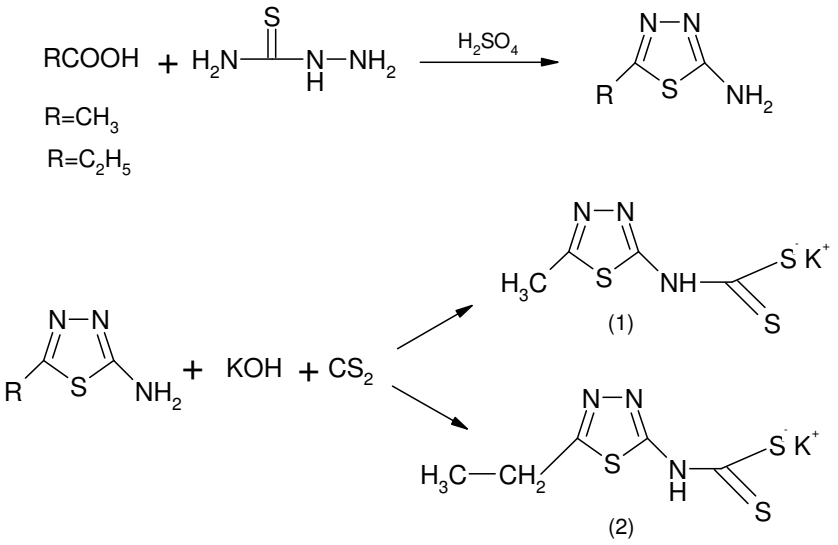
EATZ
1

BSATZ
2



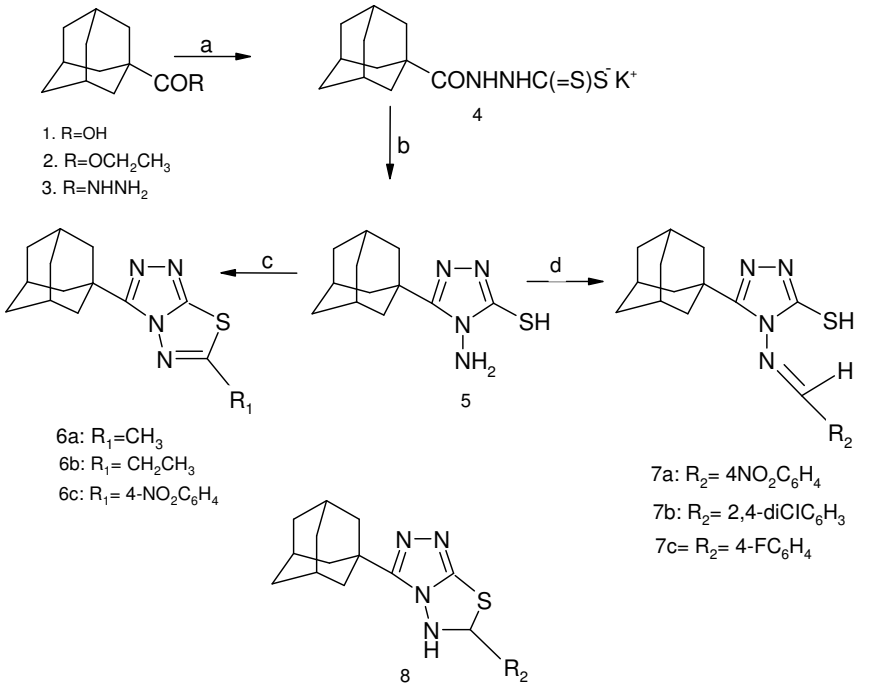
BBSTZ
3

İki 2-amino-5-alkil-1,3,4-tiyadiazolil karbamat ligandı ve Co(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerinin sentez ve karakterizasyonu gerçekleştiren Görgülü ve ark. [57], 2-amino-5-metil-1,3,4-tiyadiazol ve 2-amino-5-etil-1,3,4-tiyadiazol bileşiğinden elde edilen iki yeni monodentad karbamat ligandı sentezlemişlerdir. Ligandın metal kompleksleri metanol çözücüsü yardımıyla Co(II), Ni(II), Zn(II) klorür tuzları kullanılarak yapılmıştır. Ligand ve komplekslerin yapısı IR, ^{13}C ve ^{1}H-NMR, elementel analiz, magnetik süsseptibilite teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Ayrıca ligandın termal davranışları termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.



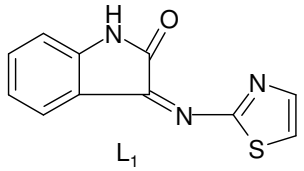
2-Amino-5-fenil-1,3,4-tiyadiazol bileşiğinin çeşitli aromatik aldehitlerle reaksiyonu sonucu elde edilen asit katalizli Schiff bazlarının kinetik çalışmasını yapan R. Mahmoud ve ark. [58], 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiyadiazol bileşiği farklı sıcaklıklarda metanol çözeltisi kullanılarak çeşitli aromatik aldehitlerle kondenzasyon reaksiyonu sonucu asetik asit katalizli maddelerin kinetik çalışmasını yapmışlardır. Reaksiyon, Schiff bazlarının maksimum absorpsiyon dalga boyunda absorbansı ölçülerek kinetik davranışları incelenmiştir. Düşük asetik asit konsantrasyonu durumunda reaksiyon aldehit ve asetik asitin her birinde 3. ve 1. sıradadır. Diğer taraftan yüksek asetik asit konsantrasyonu durumunda ($\geq$0.15 M) reaksiyon asit konsantrasyonundan bağımsızdır. Asetik asitin katalizör olması durumunda reaksiyonun elde edilme oran basamağı karbinolaminin dehidrasyonu olarak verilmektedir. Reaksiyondaki asetik asit ve hidroklorik asitin pH etkisi araştırılmıştır.

6-Sübstitüeli 3-(1-adamantly)-1,2,4-triazol[3,4,b][1,3,4]tiyadiazol'ün sentezi ve antiviral özelliklerinin değerlendirilmesi çalışmasını yapan Kritsanida ve ark. [59], sert ve delinmez madde (adamantly) grubu içeren 3,6-disübstitüe 1,2,4-triazol[3,4,b][1,3,4]tiyadiazol bileşiğini sentezlemiş ve antiviral özelliklerini incelemişlerdir. Bunun için öncelikle adamantan karboksilik asiti hidrazite dönüştürüp ditiyokarbamat tuzlarını sentezlemişlerdir. Ditiyokarbamat tuzlarını triazollere ve sonrada 3,6-disübstitüe 1,2,4-triazol[3,4,b][1,3,4]tiyadiazol türevlerine dönüştürmüşlerdir.

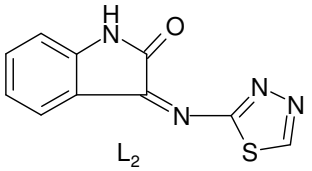


1,3,4-Tiyadiazol içeren iki heterosiklik ligandın Cu(II) komplekslerinin sentezi ve kristal yapı çalışmalarını yapan Shen ve ark. [36], 3-metil-6-fenil-[1,2,4]triazol[3,4,b][1,3,4]tiyadiazol ve $CuCl_2$ karışımına asetik asit ve KSCN ilave edilerek $Cu(TRTZ)_2(OAc)_2(H_2O)].1.5H_2O$ ve $[Cu(TRTZ)_2(SCN)_2(H_2O)_2].2DMF$ komplekslerini elde etmişlerdir. Komplekslerin termal davranışları ve IR spektrumları incelenmiş ve tek kristal yapıları elde edilmiştir.

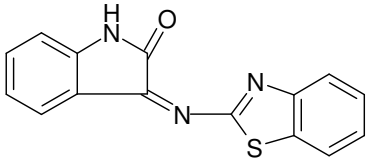
İsatin türevi antibakteriyal ve antifungal bileşikler ve onların geçiş metal kompleksleri konulu çalışmayı yapan H. Choan ve ark. [60], tiyadiazol, tiyazol, benzotiyazol ve p-toluen sülfonil hidrazit grupları içeren izatinlerle Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerini sentezlemiş sentezlenen bileşiklerin yapısını elementel analiz, molar iletkenlik, magnetik momentler, IR, NMR ve elektronik spektral analizlerle karakterize etmişlerdir. Bu bileşiklerin çeşitli bakterilere karşı antibakteriyal ve antifungal özellikleri incelenmiştir.



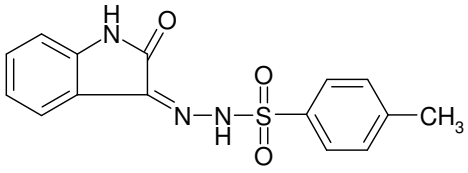
L_1



L_2

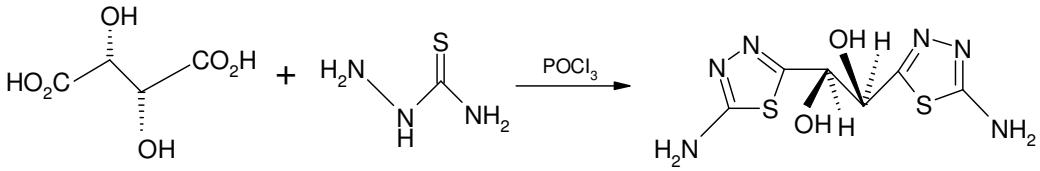


L_3

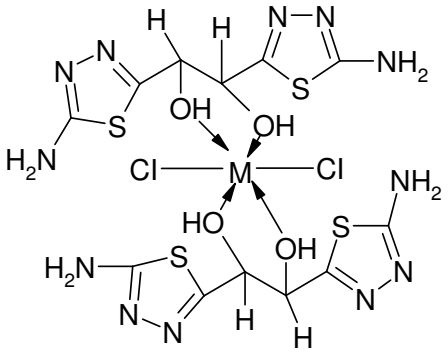


L_4

1,3,4-Tiyadiazol grupları içeren ligandın Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin hazırlanması ve karakterizasyonu çalışmasını yapan Öztürk ve ark. [61], (1R,2R)-1,2-bis-(5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-il)etan-2,2-diol (L) ligandını; tiyosemikarbazit, (2R,3R)-(+)-tartarik asit ve fosfooksiklorid kullanarak hazırlamışlardır. Daha sonra Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri elde edilmiştir. Ligand ve komplekslerin yapısı IR, ^{13}C ve ^{1}H-NMR, elementel analiz, magnetik süsseptibilite, UV-görünür bölge spektroskopisi, TG ve DTA teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Magnetik süsseptibilite değerleri de göz önüne alınarak Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin bozulmuş oktahedral geometride olduğu görülmüştür.

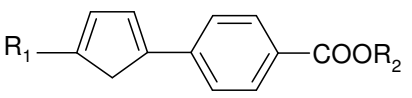


I L

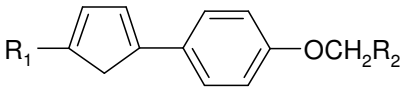


M = Co(II), Ni(II), Cu(II)

Bir mezogenik birim olarak 1,3,4-tiyadiazolden türetilen Schiff bazlarının sentezi ve özelliklerini inceleyen Xu ve ark. [62], -CH=N- içeren 2,5-disübstitüeli 1,3,4-tiyadiazol türevi sıvı kristali, 2-amino-5-(4-alkoksifenil)-1,3,4-tiyadiazol ve p-alkoksibenzaldehitin reaksiyonu sonucu sentezlemişlerdir. Elde edilen yapılar elementel analiz, IR, ^{1}H-NMR, MS ve DSC kullanılarak karakterize edilmiş ve sıvı kristal özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen bu bileşikler farklı mezomorfik özellikler göstermiştir. Bu mezomorfik bileşiklerin termal kararlılıkları fenil grubundaki OH'ın hidrojen bağı yapmasından kaynaklanmaktadır.

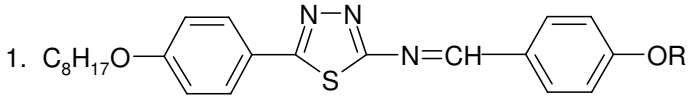


B.

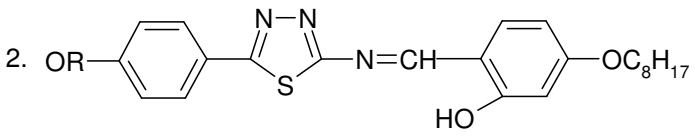


(R_1 = C_nH_{2n+1}, $C_nH_{2n+1}O$, $C_nH_{2n+1}O$-C_6H_5) R_2 = C_nH_{2n+1}, $C_nH_{2n+1}O$, $C_nH_{2n+1}O$-C_6H_5, C_nH_{2n+1}-C_6H_4-$(CH_2)_n$—)

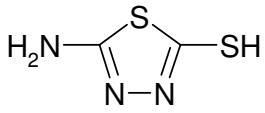
1.



2.

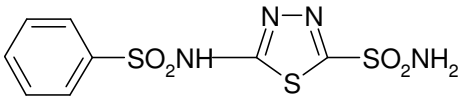


5-Amino-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol (Hatm)'den elde edilen Cu(II) komplekslerinin IR spektrumu. İlaç metal komplekslerinin spektroskopik davranışlarını inceleyen E. Chufan ve ark. [42], Hatm ve Cu(II) komplekslerinin IR spektrumunu $[Cu(atm)_2(H_2O)]$ ve $(Cu(Hatm)(Hlm)_2(SO_4)]$ kompleksleri elde ederek incelemişlerdir. Hatm ligandının Raman spektrumu da incelenmiştir. Komplekslerdeki Hatm, HIm, H_2O ve SO_4 titreşimleri serbest liganddaki titreşimlerle karşılaştırılmış metal-ligand titreşimleri hakkında önemli bilgi elde edilmiştir. Bu çalışma sonucunda komplekslerin bozulmuş kare piramit geometriye sahip olduğu görülmüştür.

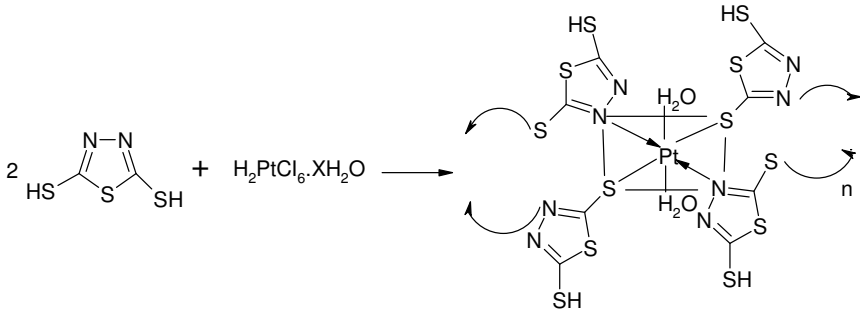


2-Amino-1,3,4-tiyadiazol bileşiğinin geçiş metalleriyle oluşturduğu komplekslerin π-akseptörleriyle spektrofotometrik ve elektriksel çalışmalarını gerçekleştiren Gaber ve ark. [63], donör olarak 2-amino-1,3,4-tiyadiazol, akseptör olarak 2,3-dikloro-3,6-disiyano-p-benzoquin (DDQ), p-kloranil (p-CHL), o-kloranil (o-CHL), p-bromanil (BRL) ve kloranilik asit (CHA) arasında oluşan yük transfer (CT) komplekslerini spektrofotometrik olarak incelemişlerdir. Benesi-Hildebrand ve Job Continuous titreşim metodu ile K sabiti, molar emme faktörü (ε), dipol moment ve stokiyometrik oranlar bulunmuş katı CT kompleksleri sentezlenerek farklı spektral metotlarla karakterize edilmiştir. Spektral değişiklikler CT etkileşimlerinin akseptörlerin türüne bağlı olduğunu göstermiştir. Aktivasyon enerjisi ölçümlerinden katı CT komplekslerinin elektriksel özellikleri incelenmiştir.

Dietilentriamin ve benzolamid bileşiğinin Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve X-ışını yapılarını inceleyen Alzuet ve ark. [64], dietilentriamin ile benzolamid (H_2bz, 5-fenilsülfonamid-1,3,4-tiyadiazol-2-sülfonamid)'in Zn(II) ve Cu(II) komplekslerini sentezleyerek ligand ve komplekslerin yapılarını IR, UV-görünür bölge spektroskopisi, magnetik süsseptibilite, elektronik ve EPR spektroskopisi ve X-ışınları yöntemleri ile karakterize etmişlerdir. $[M(Hb_2)_2(dien)]$ (M = Cu(II), Zn(II); dien = dietilen triamin) bileşiğinin kristal yapı kompleksleri elde edilmiş, kristal yapının kare piramit geometriye sahip olduğu görülmüştür. Benzolamid anyonu deprotone sülfonamid grubuna tiyadiazoldeki komşu N atomuyla tek dişli bir ligand olarak bağlanmıştır. Spektroskopik özellikler kristal yapılarla uyumludur. EPR ve elektronik spektroskopi çalışmaları Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin kare düzlem geometriye yakın bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir.



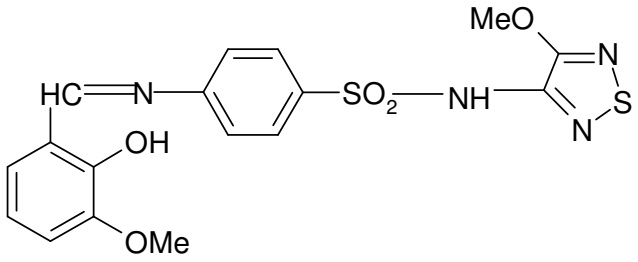
Poly[di(2,5-dimerkapto-1,3,4-tiyadiazol)]-platin(IV)] kompleksinin sentezi, spektral karakterizasyonu, termal çalışmaları ve DC elektriksel iletkenlik çalışmalarını yapan EL-Shekeil ve ark. [44], poly[di(2,5-dimerkapto-1,3,4-tiyadiazol)-pt(IV)] kompleksini [PDMT-pt(IV)] 2,5-dimerkapto-1,3,4-tiyadiazol bileşiği ile 2:1 molar oranında hidrojen hekzakloroplatinat(IV) hidrat ile 1:8 oranındaki su ve metanol karışımında 24 saat reflaks ederek elde etmişlerdir. Kompleks elementel analiz, elektronik spektrum, FTIR spektroskopisi, magnetik süsseptibilite, termal analiz (TGA ve DTA) ve X-ışınları difraksiyon yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçların önerilen yapılarla uyum içerisinde olduğu görülmüştür. DC elektriksel iletkenlik ölçümlerine çeşitli sıcaklıklarda 300-500 K'de % 5 I_2 katıldıktan sonra ve 100°C'de 24 saat ısıtıldıktan sonra çalışılmıştır. Kompleks yarı iletken bir özellik göstermiştir. Yüksek sıcaklıkta ısıtılmış kompleksin elektriksel iletkenliği 10^{-9} Scm^{-1} ve $5.6.10^{-9}$ Scm^{-1} olarak ölçülmüştür. Elektriksel iletkenlik davranışları band teorisi ile açıklanmıştır.

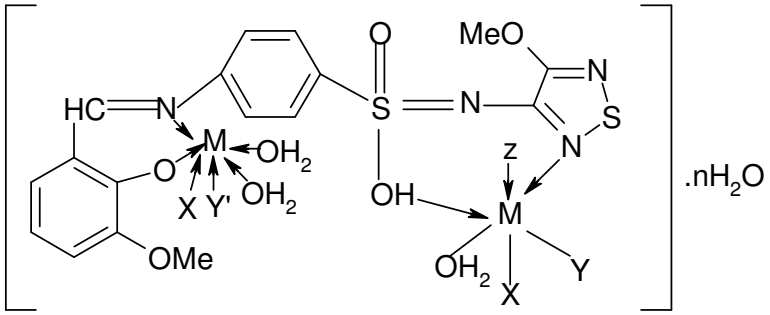


Benzilpiridin tuzları ile nikel 1,2,5-tiyadiazol-3,4-ditiyolat komplekslerinin sentezi ve kristal yapısını inceleyen Chunlin Ni ve ark. [65], $[BrBzPy]_2[Ni(tdas)_2]$ (1) ve $[BrFBzPy]_2[Ni(tdas)_2]$ (2) komplekslerini disodyum 1,2,5-tiyadiazol-3,4-ditiyolat (Na_2tdas), $NiCI_2.6H_2O$ ve 1-(4'-brombenzil) piridin bromid (BrFBzPyBr) bileşiklerinin reaksiyonuyla hazırlamışlardır. Kristalografik veriler 1. kompleksin monoklinik 2. kompleksin triklinik olduğunu göstermiştir. $[Ni(tdas)_2]^{-2}$ anyonu bir quasi-planar yapı göstermektedir. Bis-1,2-

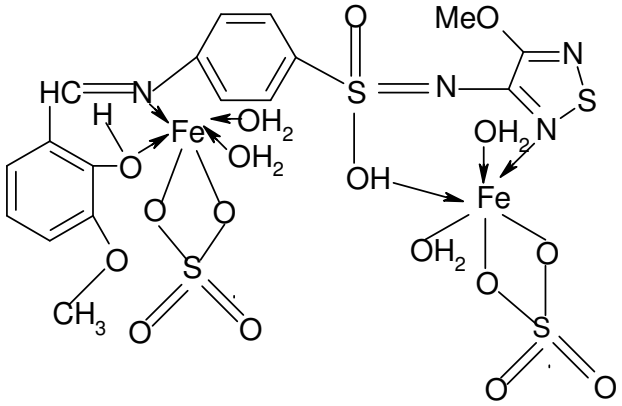
ditiyolen metal kompleksleri magnetik, süper iletkenlik ve optik özellik gösterdiklerinden dolayı moleküller uygulamada yoğun şekilde kullanılmaktadır. Bu komplekslerden biri $M(tdas)_2^{-n}$ (tdas = 1,2,5-tiyadiazol-3,4-ditiyolat) kompleks bileşiğidir.

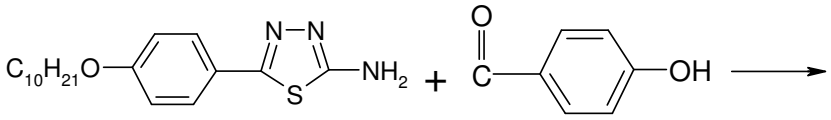
Sülfametrol ve o-vanilin'den türetilen Schiff bazı ve komplekslerinin sentezi, spektral özellikleri, termal karakterizasyonu ve biyolojik aktivitelerini inceleyen G. Mohamed ve ark. [41], o-vanilin (3-metoksisalisilaldehit) ve sülfametrol [N'-(4-metoksi-1,2,5-tiyadiazol-3-il)sülfanilamid] H_2L'nin kondenzasyonundan elde edilen Schiff bazı ve metal kompleksleri hazırlamışlardır. Sentezlenen ligand ve komplekslerin yapısı IR, ^{1}H-NMR, elementel analiz, magnetik moment, molar iletkenlik, kütle spektroskopisi, UV-görünür bölge spektroskopisi ve termal analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Komplekslerin elementel analiz sonuçları incelendiğinde yapının $[M_2X_3(HL)(H_2O)_5].yH_2O$ şeklinde olduğu görülmüştür. Burada M = Mn(II), Co(II), Zn(II) ve Cd(II), X = CI, y = 0-3; $[FeCI_5(HL)(H_2O)_3].2H_2O$; $[(FeSO_4)_2(H_2L)(H_2O)_4]$ ve $[(UO_2)_2(NO_3)_3(H_2O)].2H_2O$ molar iletkenlik ölçümleri sonucu metal şelatların non-elektrolit olduğu görülmüştür. IR spektrum sonuçları enolik sülfonamid-OH, azometin grubu-N, fenolik-OH ve tiyadiazol-N atomu yoluyla ON ve NO ile tetradentat durumda metal iyonu ile bağlandığını göstermiştir. Magnetik moment sonucunda komplekslerin oktahedral yapıda oldukları görülmüştür. Komplekslerin termal davranışları ilk basamakta hidrate suyun ayrıldığını sonraki basamaklarda ise ligand ve anyonların bozunduğunu göstermiştir. E*, ΔH*, ΔS* ve ΔG* gibi termodinamik parametreler Coats-Redfern metodu kullanılarak DrTG eğrilerinden hesaplanmıştır. Ligand ve komplekslerin antibakteriyal özellikleri incelenmiş incelemeler sonucunda metal şelatların Schiff bazı ligandından daha fazla antimikrobiyal özellik gösterdiği bulunmuştur.

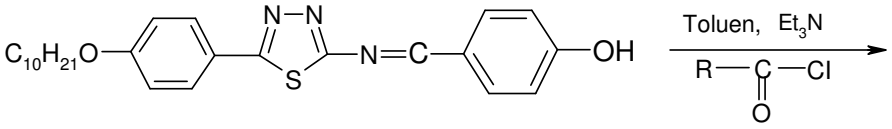


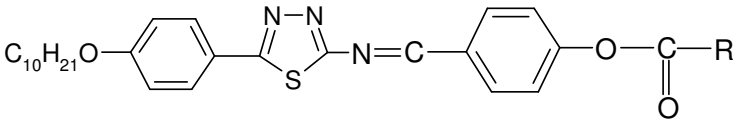


M = Fe(III)	X = Y = Y' = CI		n = 2
M = Mn(II)	X = Y = CI	Y' = Z = H_2O	n = 0
M = Co(II)	X = Y = CI	Y' = Z = H_2O	n = 2
M = Ni(II)	X = Y = CI	Y' = Z = H_2O	n = 0
M = Cu(II)	X = Y = CI	Y' = Z = H_2O	n = 3
M = Zn(II)	X = Y = CI	Y' = Z = H_2O	n = 0
M = Cd(II)	X = Y = CI	Y' = Z = H_2O	n = 0

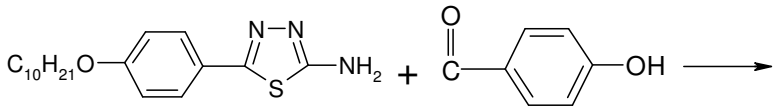


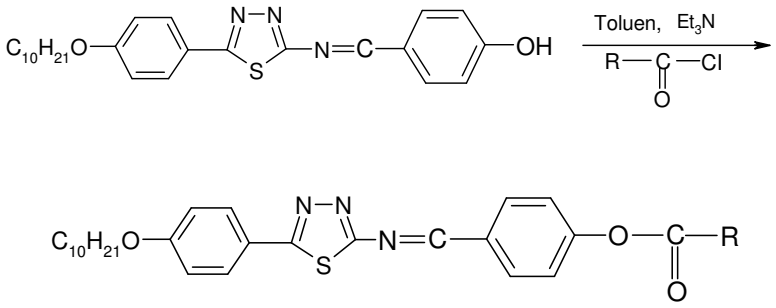




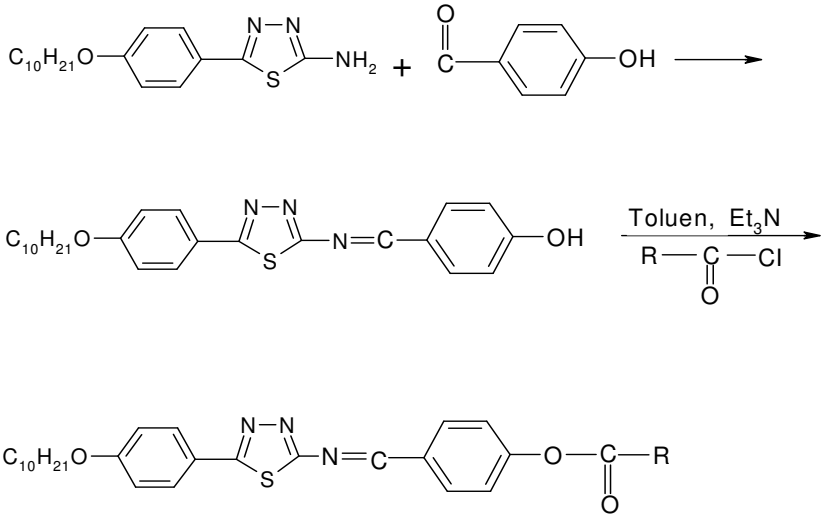


1,3,4-Tiyadiazol içeren ester türevi Schiff bazlarının sentezi ve mezomorfik özelliklerini inceleyen Para ve ark. [66], yapılan çalışmada öncelikle 1,3,4-tiyadiazol içeren ester türevli Schiff bazları sentezlemişlerdir. Çalışmada ester grubunun kullanılmasının nedeni esnek uçlara sahip olması ve ester zincirindeki karbonil gruplarının konumudur. Yapı analizi için IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR teknikleri kullanılarak yapılar aydınlatılmıştır.





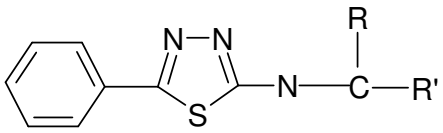
R = n-C_nH_{2n+1} n = 7, 8, 9



R = n-C_nH_{2n+1} n = 8, 9, 10

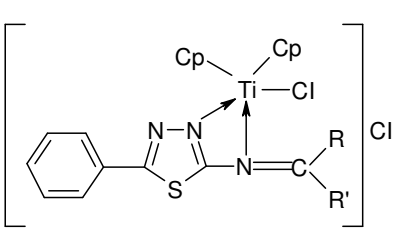
2-Amino-5-fenil-1,3,4-tiyadiazol ile bis(siklopentadienil)titanyum(IV) türevlerinin sentezi, spektral ve antimikrobiyal özelliklerini inceleyen Srivastava ve ark. [67], Bis(siklopentadienil)titanyum(IV); benzaldehit (SPT), 4-nitrobenzaldehit (SNT), 4-metoksibenzaldehit (SMT), 2-hidroksibenzaldehit (SSTH) ve 2-hidroksiasetofenon (SATH) ile 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiyadiazol reaksiyonunu tetrahidrofuran çözücüsü kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Yapılan sentez çalışmaları sonucu $[Cp_2TiCI(SB)]CI$ (SB = SPT, SNT ve SMT) ve $[Cp_2TiCI(SB')]CI$ (SB′H = SSTH ve SATH) kompleksleri elde edilmiş, yapılar IR, ^{1}H-NMR, elementel analiz, magnetik moment, elektriksel iletkenlik, UV-görünür bölge

spektroskopisi yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen ligand ve komplekslerin çeşitli mantar ve bakterilere karşı inhibitör özellikleri incelenmiştir.

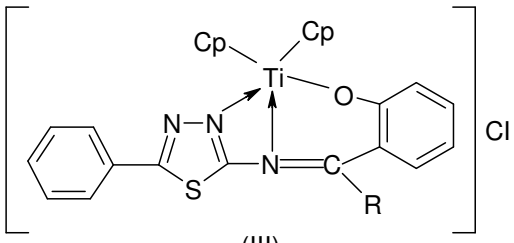


(I)

R = H, R^1= C_6H_5 (SPT); R = H, R^1= 4-NO_2. C_6H_4 (SNT); R = H, R^1= 4-OCH_3 (SMT); R = H, R^1= 2-OH. C_6H_4 (SSTH); R = CH_3, R^1= 2-OH. C_6H_4 (SATH).

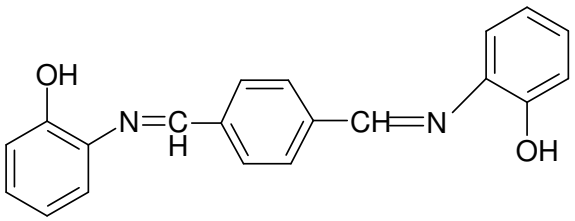


(II)

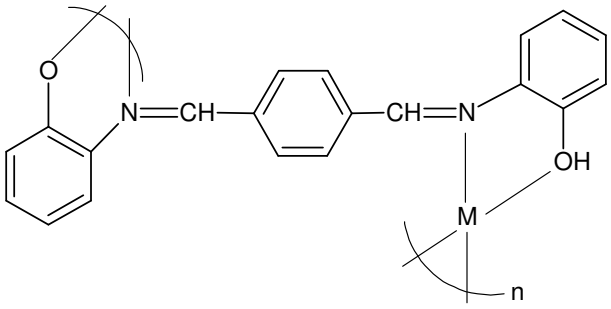


(III)

Çeşitli geçiş metalleri içeren Schiff bazı komplekslerinin koordinasyon zinciri polimerleri çalışmasını yapan H. Patel ve ark. [68], o-aminofenol ve tereftalaldehitin reaksiyonu sonucu N,N′-di(hidroksifenil)tereftalaldehitdimin Schiff bazını (H_2SB) elde etmişlerdir. Elde edilen Schiff bazının $[M(SB)(H_2O)_2]_n$ genel formülüne sahip polişelatları sentezlenmiştir. Burada M = Mn(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II). Polişelatların yapısı IR, elementel analiz, magnetik moment, UV-görünür bölge spektroskopisi ve TGA yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Elde edilen polişelatların oktahedral geometriye sahip olduğu ve bağların azot ve hidroksil oksijen atomları ile oluştuğu görülmüştür.

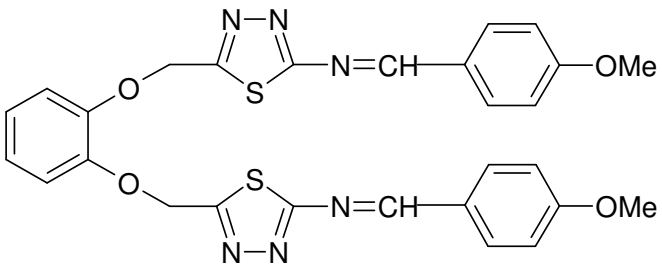


Ligandın yapısı



M = Mn(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II).

Bazı 2-amino-1,3,4-tiyadiazol türevlerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması çalışmasını yapan Mustafa Er [30], 5-({2-[(2-amino-1,3,4-tiyadiazol-5il)metoksi] fenoksi}metil)2-amino-1,3,4-tiyadiazol bileşiği ile 4-metoksibenzaldehitin reaksiyonu sonucu 5-({2-[(2-[4-metoksifenil]metilenamino-1,3,4-tiyadiazol-5-il)metoksi)]fenoksi}metil)2-(4-metoksifenil)metilenamino-1,3,4-tiyadiazol bileşiğini elde etmiştir.



2.4. Analiz Yöntemleri

Koordinasyon bileşiklerinin analiz ve karakterizasyonunda kullanılan yöntemler aşağıda özetlenmiştir.

2.4.1. Elementel Analiz

Bütün kimyasal bileşikler elementlerden oluşmuştur. Bu nedenle bir örneğin nicel ve nitel elementel analizi, bileşimini ve yapısını aydınlatmak için yaygın olarak kullanılır. Ligand ve komplekslerin incelenmesinde sentez ve karakterizasyonunda da bu analizlerden yararlanılır. Bu amaçla değişik analiz yöntem ve teknikleri geliştirilmiştir. Element ve örneğin özelliklerine göre uygun yöntem tercih edilir.

2.4.2. Magnetik Süsseptibilite Ölçümleri

Magnetik süsseptibilite maddelerinin magnetik alanda polarlaşması olarak tanımlanabilir. Magnetik alanda maddeler paramanyetizma ve diyamanyetizma diye iki türlü özellik gösterir. Yarı dolu orbitallerde elektronların spinleri çiftleştiğinde diyamanyetizma, aksi halde paramanyetizma oluşur [69]. Magnetik süsseptibilite ölçmek için çeşitli yöntemler vardır. Gouy metodu yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu metod; homojen olmayan magnetik alanın, numuneye uyguladığı kuvvetin tartım tekniği ile ölçülmesi temeline dayanır. Magnetik alanda paramanyetik maddelerin ağırlığı atarken, diyamanyetik maddelerin ağırlığı değişmez veya azalır.

Gouy terazisi ile ölçme yaparken madde havanda toz haline getirilerek tanecik büyüklüğünde homojenlik sağlanır ve cam tüplere 1.5 cm boyunda boşluk kalmayacak şekilde numune doldurulup magnetik süsseptibilite ölçülür.

Gram başına magnetik süsseptibilite Xg,

$$X_g = \frac{C.l.(R - R_0)}{m.10^9}$$

Bağıntısına göre hesaplanır. Burada;

m : Numunenin ağırlığı (g) ($m = m_2 - m_1$)

m_1 : Boş tüpün ağırlığı (g)

m_2 : Tüp + numunenin ağırlığı (g)

Xg : Gram magnetik süsseptibilite

C_{BAL} : Kalibrasyon sabiti

I : Örneğin uzunluğu (cm)

R : Numunenin okunan değeri

Ro : Boş tüpün okunan değeri

Gram süsseptibilite Xg, hesaplandıktan sonra molar süsseptibilite X_M,

$$X_M = X_g.M$$

bağıntısı ile bulunur. Burada M, maddenin molekül ağırlığıdır. Bohr Magneton cinsinden manyetik moment μ,

$$\mu = 2.84.\sqrt{(T.X_M)}$$

bağıntısı ile hesaplanır. Burada T, Kelvin eşeline göre sıcaklıktır.

2.4.3. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Çeşitli kimyasal bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında etkili olan NMR tekniği hidrojen, karbon gibi atomların çekirdekleri üzerine kurulmuştur. Bu çekirdekler pek çok inorganik ve koordinasyon bileşiklerinin yapısında bulunur.

Bu metotla bir molekülde hidrojen ihtiva eden grupların sayıları yanında buna komşu olan grupları da tespit edilmektedir. Az da olsa kantitatif amaçlar için de kullanılmaktadır. Kantitatif amaçlarda az kullanılmasının nedeni çok pahalı ve ancak yüzde 5-10'luk numunelere uygulanabilir olmasıdır. Metodun dezavantajı katı ve akıcılığı çok az numunelere uygulanamamasıdır.

2.4.4. İnfrared Spektroskopisi (IR)

İnfrared spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarını absorplaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi yöntemidir. Homonükleer (N_2, O_2, CI_2, v.b. gibi) moleküller hariç bütün moleküller infrared ışınlarını absorplar ve infrared spektrumu verir.

İnfrared spektroskopisi daha çok yapı analizinde kullanılır. Her maddenin kendine özgü bir infrared spektrumu vardır. Bir maddenin infrared spektrumu, ultraviyole spektrumuna göre karışıktır. Bunun nedeni infrared ışınları enerjileri moleküllerin titreşim enerjileri seviyelerinde ve molekülde birçok titreşim moleküllerin titreşim merkezlerinin olmasıdır. Molekül içindeki atomların titreşimleri sırasında atomlar arasındaki uzaklık devamlı büyüyüp küçüldüğünden, iki atom arasında titreşim halinde bir elektriksel alan meydana gelir. Bu titreşim infrared ışının elektriksel alanının titreşimine uyunca ışın absorplanır ve ışını absorplayan molekülün elektriksel yük dağılımı daha da asimetrik olur ve dipol momenti büyür, buna karşılık N_2, O_2, CI_2 gibi moleküllerde dipol moment değişmesi olmadığından bunlar infrared ışınlarını absorplamazlar.

2.4.5. Ultraviole Spektroskopisi

UV ve görünür ışık kullanılan absorbsiyon spektrometresi yapı aydınlatılmasında oldukça etkilidir. UV alanındaki absorpsiyon elektronik yapı ile ilgilidir. Spektrum genel olarak dalga uzunluğu ile absorpsiyon şiddeti (T veya A) arasında çizilmiş bir grafik ise de burada spektral verilerin molar absorptivite (C veya logC) şeklinde verilmesi yaygındır. Bu veriler daha çok maksimum absorpsiyonun görüldüğü dalga boyu (λmak) ve buna karşılık gelen λmak (veya log λmak) değerlerini içeren tablolar halinde gösterilir. λmak elektronik geçiş sırasında absorplanan enerjiyi belirler. σ elektronları kararlı olup uyarılmaları güçtür. Bunlar ancak uzak UV bölgede (<200 nm) uyarılabilir. π elektronları ise daha uzun boylu dalga boyunda geçiş sağlayabilirler.

2.4.6. Termal Analiz ve Uygulama Alanları

Herhangi bir numunenin kontrollü bir sıcaklık değişimine bağlı olarak bazı fiziksel özelliklerinin tesbit edilmesini inceleyen metoda 'Termal Analiz' metodu denir. Termal analiz metodlarından birisi olan diferansiyel termal analiz tekniği (DTA) organik ve anorganik maddelerin bozunması esnasında endotermik veya ekzotermik etki gösterirken bir diğer termal analiz tekniği olan termogravimetrik analiz (TG) ise bu maddelerin bozunması esnasında meydana gelen kütle kayıplarını göstermektedir. TG analizi daha ziyade kütle değişimini incelemekle reaksiyon stokiyometrisi hakkında geniş ölçüde bilgiler vermektedir.

Kimyasal bir maddenin saflığının belirlenmesi ve karakterizasyonunda erime noktası tayininin önemi büyüktür. Bu nedenle DTA tekniği erime noktası tayini yapmak için kullanılan en elverişli metottur. Çok yüksek erime noktasına sahip organik veya anorganik bileşiklerin erime noktası DTA ile tam olarak tespit edilmektedir. Bunun sebebi ise bir madde eridiği zaman katı halde atomları bir arada tutan kuvveti yenmek için enerjiye ihtiyacı vardır. Bu enerji DTA'da endotermik etki olarak gözükmektedir. Kaynama ve buharlaşma olayları endotermik etki olarak değerlendirilirken, olay sırasında dışarı ısı veren donma olayı ise ekzotermik olarak değerlendirilmektedir.

Termal analiz metotlarının günümüzde en yaygın kullanım alanlarından bazıları şunlardır: İnşaat yapımında kullanılan malzemelerin termal dayanıklılıklarının incelenmesinde, seramik ve cam endüstrisinde, camsı geçiş sıcaklıklarının belirlenmesinde, polimer ve plastiklerin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin tespit edilmesinde ve yine tekstil endüstrisinde lif sağlamlığının tespiti ve su ihtiva edip etmediğinin belirlenmesinde kullanılmaktadır [70].

Termal analiz metotlarının endüstrideki bu geniş uygulamalarının yanında anorganik, organik ve biyokimya sahasında da geniş uygulamaları giderek artmaktadır. Bu alan özellikle koordinasyoncular için çok kullanışlı ve yeni bir alan sayılmaktadır. Biyolojik maddelerin termal özelliklerinin incelenmesinde ve kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılan bileşiklerin incelenmesinde bu metot kullanılmaktadır. Anorganik bileşiklerin yapısında bulunan suyun adsorbe veya koordinasyon suyu olup olmadığının incelenmesinde bu metot koordinasyoncular için kesin sonuçlar vermektedir. Ayrıca bu bileşiklerin bozunma sıcaklığının belirlenmesi ve analiz sonunda meydana gelen yeni bileşiğin özelliklerinin incelenmesinde kullanılmaktadır. Termal analiz metoduyla bileşiklerin hangi sıcaklıklarda hangi konfigürasyon değişikliklerine uğradığının tespit edilmesi IR ve magnetik süsseptibilitenin de yardımıyla mümkün olmaktadır [71].

3. MATERYAL ve METOD

3.1. Kullanılan Materyaller

3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

1. FT-IR (Perkin Elmer Precisely Spectrum One), Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü.

2. UV-Vis. (Shimadzu UV-1700 Spectrophotometer), Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü.

3. Elementel analiz cihazı (Leco CHNS-O 932), İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü, (Leco CHNS-932) Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü.

4. ^{1}H-NMR spektrometresi (a Bruker GmbH DPX-300 MHz FT), Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü. ^{1}H-NMR spektrometresi (GEMINI VARIAN 200 MHz), Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü.

5. Magnetik süsseptibilite cihazı (Sherwood Scientific Magnetic Succestibility Balance MK1), Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü.

6. Diferansiyel termal analiz cihazı (Shimadzu DTG-60 AH), Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü.

7. Termogravimetrik analiz cihazı (Shimadzu DSC 60 A), Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü.

8. Erime noktası tayin cihazı (Gallenkamp), Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü.

9. Manyetik ve mekanik karıştırıcılar, Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü.

10. Etüv (Memmert), Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü.

11. Cam malzeme olarak; çeşitli ebatlarda balonlar, soğutucular, huniler, beherler, büretler ve saat camları.

12. Su trompu

13. 100 ve 360°C'lik termometreler

14. Desikatör

15. Isıtma için; yağ banyosu, manyetik ısıtıcı ve karıştırıcılar

16. Soğutucu olarak; buz banyosu

17. Elektronik terazi (Gec Avery)

18. pH kağıdı.

19. Azot gazı (Habaş, % 99 saflıkta)

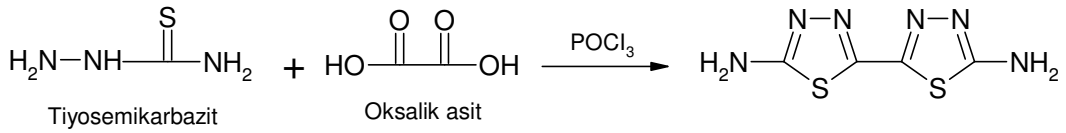
3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tiyosemikarbazit (Alfa Aesar), oksalik asit (Merck), $POCl_3$ (Merck), NaOH (Merck), salisilaldehit (Acros), tereftalalaldehit (Merck), glasiyel asetik asit (Birka), 2-Amino-5-etil-1,3,4-tiyadiazol (Aldrich), 2-Amino-5-nitro-fenil-1,3,4-tiyadiazol, $CoCl_2.6H_2O$ (Merck), $NiCl_2.6H_2O$ (Merck), $CuCl_2.2H_2O$ (Merck), $FeCl_2.6H_2O$ (Merck), $MnCl_2.4H_2O$ (Merck), $ZnCl_2$ (Merck) ve $CdCl_2.H_2O$ (Merck). Kullanılan çözücüler etil alkol (Alfa Aesar), DMSO (Merck), DMF (Fluka), kloroform (Alfa Aesar), aseton (Birpa), metanol (Labkim).

3.2. Uygulanan Metod

3.2.1. 2-Amino-5-(2-Amino-1,3,4-Tiyadiazolil)-1,3,4-Tiyadiazol'ün (1) Sentezi

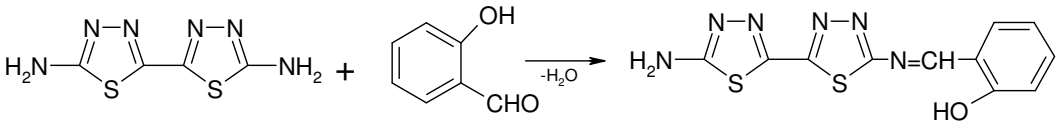
5.04 g (0.04 mol) oksalik asit, 9.48 g (0.104 mol) tiyosemikarbazit beherde iyice karıştırıldı. 2 ağızlı 250 ml'lik bir reaksiyon balonuna kondu, üzerine 9.5 mL (0.104 mol) $POCl_3$ ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında başlatıldı, sıcaklık 1 saat sonra 60°C'ye yükseltildi. 60°C'de 1 saat, 95°C'de 3 saat ısıtıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra soğutuldu, üzerine kırılmış buz ilave edildi. 10 M NaOH çözeltisi ile pH'10'a ayarlandı. Bazik ortamda çöken kirli beyaz renkli ürün süzüldü, su ve etil alkolde yıkandı, açık havada kurutuldu. [29]. Verim: 2.00 g (% 25), E.N.: 325°C, M.A: 200.24 g/mol, Elementel Analiz: Teorik (Deneysel); C: 23.99 (23.61), H: 2.01 (2.00), N: 41.97 (41.82), S: 32.03 (32.02).



Şekil 3.1. 2-Amino-5-(2-amino-1,3,4-tiyadiazolil)-1,3,4-tiyadiazol'ün (1) sentezi

3.2.2. N-[5′-Amino-2,2′-Bis(1,3,4-Tiyadiazol)-5-İl]-2-Hidroksibenzaldehit İmin Ligandının (L^1H) Sentezi

4.00 g (0.02 mol) 2-amino-5-(2-amino-1,3,4-tiyadiazolil)-1,3,4-tiyadiazol ligandı DMF'de çözüldü. Bu çözelti üzerine 2.44 g (0.02 mol) salisilaldehit ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine 20-30 dakika kadar devam edildi. Bu süre sonunda 3 mL glasiyel asetik asit ilave edilerek pH'5'e ayarlandı. 3 saatlik bir reflaks işleminden sonra elde edilen ligand süzülüp DMF ile yıkandı. Sentezlenen açık sarı renkli ligand oda sıcaklığında kurutuldu. Verim: 4.01 g (% 66), E.N.: 330°C, M.A: 304 g/mol, Elementel Analiz: Teorik (Deneysel); C: 43.42 (43.31), H: 2.63 (2.44), N: 27.63 (27.49), S: 21.05 (21.02).



Şekil 3.2. N-[5′-amino-2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin ligandının (L^1H) sentezi

3.2.3. N-[5′-Amino-2,2′-Bis(1,3,4-Tiyadiazol)-5-İl]-2-Hidroksibenzaldehit İmin Ligandının (L^1H) $CoCl_2.6H_2O$ Kompleksinin Sentezi

0.61 g (0.002 mol) N-[5′-amino-2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) 30 mL DMF çözücüsünde karıştırıcı üzerinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.24 g (0.001 mol) $CoCl_2.6H_2O$'nun 10 ml etil alkoldeki çözeltisi yavaşça karıştırıcı üzerinde ilave edildi. Karışım 12 saat reflaks edildikten sonra behere alınarak 10 mL kalıncaya kadar buharlaştırıldı ve oda sıcaklığında dinlenmeye bırakıldı. Elde edilen koyu yeşil renkli çökelti

DMF ve etil alkol ile birkaç kez dikkatlice yıkanarak oda sıcaklığında kurutuldu. Verim: 0.47 g (% 50), E.N.: 336°C, M.A: 940.93 g/mol, Elementel Analiz: Teorik (Deneysel); C: 43.36 (43.06), H: 5.30 (5.14), N: 17.85 (17.79), S: 13.60 (13.35).

3.2.4. N-[5′-Amino-2,2′-Bis(1,3,4-Tiyadiazol)-5-İl]-2-Hidroksibenzaldehit İmin Ligandının (L^1H) $NiCl_2.6H_2O$ Kompleksinin Sentezi

250 mL'lik reaksiyon balonunun içerisinde 1.22 g (0.004 mol) N-[5′-amino-2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin ligandı (L^1H) 30 mL DMF çözücüsünde karıştırıcı üzerinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.48 g (0.002 mol) $NiCl_2.6H_2O$'nun 10 mL etil alkoldeki çözeltisi manyetik karıştırıcı yardımıyla sıcakta çözüldü ve reaksiyon balonuna damla damla ilave edildi. Karışım 12 saat reflaks edildikten sonra elde edilen vişne kırmızısı renkli çökelti su trompunda süzüldü. Kompleks DMF ve etil alkol karışımında birkaç defa yıkandıktan sonra 100°C'deki etüvde kurutuldu. Verim: 1.04 g (% 62), E.N.: >360°C, M.A: 838.71 g/mol, Elementel Analiz: Teorik (Deneysel); C: 40.06 (40.15), H: 4.29 (3.94), N: 20.03 (19.73), S: 15.26 (15.16).

3.2.5. N-[5′-Amino-2,2′-Bis(1,3,4-Tiyadiazol)-5-İl]-2-Hidroksibenzaldehit İmin Ligandının (L^1H) $CuCl_2.2H_2O$ Kompleksinin Sentezi

0.61 g (0.002 mol) N-[5′-amino-2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin ligandı (L^1H) 30 mL DMF çözücüsünde karıştırıcı üzerinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.34 g (0.002 mol) $CuCl_2.2H_2O$'nun 10 mL etil alkoldeki çözeltisi yavaşça karıştırıcı üzerinde ilave edildi. Karışım 12 saat reflaks edildikten sonra behere alınarak 10 mL kalıncaya kadar buharlaştırıldı ve oda sıcaklığında dinlenmeye bırakıldı. Elde edilen açık yeşil kompleks DMF ve etil alkol ile birkaç kez dikkatlice yıkanarak 100°C'deki etüvde kurutuldu. Verim: 0.64 g (% 65), E.N.: 335°C, M.A: 986.00 g/mol, Elementel Analiz: Teorik (Deneysel); C: 34.08 (34.01), H:3.25 (3.15) N: 19.88 (19.69), S: 12.98 (12.86).

3.2.6. N-[5′-Amino-2,2′-Bis(1,3,4-Tiyadiazol)-5-İl]-2-Hidroksibenzaldehit İmin Ligandının (L^1H) $ZnCl_2$ Kompleksinin Sentezi

0.61 g (0.002 mol) N-[5′-amino-2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin ligandı (L^1H) 20 mL DMF çözücüsünde 15 dakika ısıtılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.14 g (0.001 mol) $ZnCl_2$'nin 10 mL etil alkoldeki çözeltisi yavaşça karıştırıcı üzerinde ilave edildi. Karışım 6 saat reflaks edildikten sonra oluşan sarı renkli kompleks DMF ve etil alkol ile birkaç kez dikkatlice yıkanarak 100°C'deki etüvde kurutuldu. Verim: 0.41 g (% 50), E.N.: 340°C, M.A: 809.38 g/mol, Elementel Analiz: Teorik (Deneysel); C: 41.51 (41.27), H: 3.95 (3.88), N: 20.76 (20.64), S: 15.82 (15.66).

3.2.7. N-[5′-Amino-2,2′-Bis(1,3,4-Tiyadiazol)-5-İl]-2-Hidroksibenzaldehit İmin Ligandının (L^1H) $FeCl_2.6H_2O$ Kompleksinin Sentezi

0.61 g (0.002 mol) N-[5′-amino-2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin ligandı (L^1H) 20 mL DMF çözücüsünde 15 dakika ısıtılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.24 g (0.001 mol) $FeCl_2.6H_2O$'nun 10 mL etil alkoldeki çözeltisi yavaşça karıştırıcı üzerinde ilave edildi. Karışım 6 saat reflaks edildikten sonra oluşan koyu kırmızı kompleks DMF ve etil alkol ile birkaç kez dikkatlice yıkanarak 100°C'deki etüvde kurutuldu. Verim: 0.47 g (% 54), E.N.: 345°C, M.A: 871.85 g/mol, Elementel Analiz: Teorik (Deneysel); C: 38.54 (38.21), H: 4.59 (4.20), N: 19.27 (18.98), S: 14.68 (14.41).

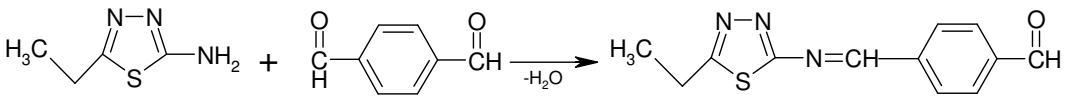
3.2.8. N-[5′-Amino-2,2′-Bis(1,3,4-Tiyadiazol)-5-İl]-2-Hidroksibenzaldehit İmin Ligandının (L^1H) $CdCl_2.H_2O$ Kompleksinin Sentezi

0.20 g (0.001 mol) $CdCl_2.H_2O$ 10 mL etil alkolde karıştırıcı üzerinde çözüldü. Üzerine 0.61 g (0.002 mol) N-[5′-amino-2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin ligandının (L^1H) 30 mL DMF çözücüsünde çözünmüş çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Karışım 12 saat reflaks edildikten sonra behere alınarak 10 mL kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Çözelti soğutularak 100 mL'lik suya damla damla ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan açık yeşil çökelek süzgeç kağıdında süzülüp oda sıcaklığında kurutuldu. Verim: 0.56 g (% 60),

E.N.: 340°C, M.A: 928.41 g/mol, Elementel Analiz: Teorik (Deneysel); C: 36.19 (36.33), H: 4.31 (4.24), N: 18.10 (18.05), S: 13.79 (13.46).

3.2.9. N-(5-Etil-1,3,4-Tiyadiazol-2-İl)Tereftalaldehit İmin Ligandının (L^2) Sentezi

İki ağızlı reaksiyon balonuna 0.26 g (0.002 mol) 2-amino-5-etil-1,3,4-tiyadiazol ligandı konuldu. Üzerine yaklaşık 30 mL etil alkol ilave edildi. 10 dakika ısıtılarak çözüldü. Daha sonra üzerine 0.27 g (0.002 mol) 20 mL etil alkolde çözünmüş tereftalaldehit çözeltisi damla damla ilave edildi. 3 mL glasiyel asetik asit katılarak pH'5'e ayarlandı. 36 saatlik reflaks işleminden sonra soğutulan çözelti 100 mL saf suya damla damla ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan koyu sarı çökelek süzülerek etil alkol ile yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Verim: 0.29 g (% 60), E.N.: 170°C, M.A: 245 g/mol, Elementel Analiz: Teorik (Deneysel); C: 58.76 (58.72), H: 4.49 (4.22), N: 17.14 (17.20), S: 13.06 (13.32).



Şekil 3.3. N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin ligandının (L^2) sentezi

3.2.10. N-(5-Etil-1,3,4-Tiyadiazol-2-İl)Tereftalaldehit İmin Ligandının (L^2) $CoCl_2.6H_2O$ Kompleksinin Sentezi

0.74 g (0.003 mol) N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin ligandı (L^2) 30 mL metil alkolde geri soğutucu altında çözüldü. Bu çözeltiye 0.71 g (0.003 mol) $CoCl_2.6H_2O$ tuzunun 10 mL etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 12 saat geri soğutucu altında reflaks edildikten sonra behere alınarak 10 mL kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Çözelti 1:1 oranındaki aseton ve su karışımında çöktürüldü. Oluşan koyu kırmızı çökelek süzgeç kağıdında süzülüp metil alkol ile birkaç kez yıkanarak oda sıcaklığında kurutuldu. Verim: 0.67 g (% 48), E.N.: 210°C, M.A: 464.84 g/mol, Elementel Analiz: Teorik (Deneysel); C: 30.98 (31.31), H: 4.52 (4.88), N: 9.04 (9.18), S: 6.88 (6.83).

3.2.11. N-(5-Etil-1,3,4-Tiyadiazol-2-İl)Tereftalaldehit İmin Ligandının (L^2) $NiCl_2.6H_2O$ Kompleksinin Sentezi

0.74 g (0.003 mol) N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin ligandı (L^2) 30 mL metil alkolde geri soğutucu altında çözüldü. Bu çözeltiye 1.43 g (0.006 mol) $NiCl_2.6H_2O$ tuzunun 10 mL su ve metanol karışımındaki çözeltisi damla damla ilave edildi ve reaksiyon karışımı 24 saat geri soğutucu altında reflaks edildi. Oluşan açık kırmızı renkli çökelek su ile yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Verim:1.05 g (% 54), E.N.: 250°C, M.A: 648.24 g/mol, Elementel Analiz: Teorik (Deneysel); C: 22.21 (21.55), H: 4.16 (3.87), N: 6.48 (6.18), S: 4.94 (4.64).

3.2.12. N-(5-Etil-1,3,4-Tiyadiazol-2-İl)Tereftalaldehit İmin Ligandının (L^2) $CuCl_2.2H_2O$ Kompleksinin Sentezi

1.47 g (0.006 mol) N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin ligandı (L^2) 30 mL metil alkolde geri soğutucu altında çözüldü. Bu çözeltiye 0.51 g (0.003 mol) $CuCl_2.2H_2O$ tuzunun 15 mL su ve metanol karışımındaki çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 24 saat geri soğutucu altında reflaks edildikten sonra behere alınarak 10 mL kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Çözelti 1:1 oranındaki aseton ve su karışımında çöktürüldü. Oluşan açık yeşil renkli çökelek süzgeç kağıdında süzülüp alkolde birkaç kez yıkanarak oda sıcaklığında kurutuldu. Verim: 1.15 g (% 58), E.N.: 235°C, M.A: 660.46 g/mol, Elementel Analiz: Teorik (Deneysel); C: 43.61 (43.43), H: 3.94 (4.20), N: 12.72 (12.60), S: 9.69 (10.11).

3.2.13. N-(5-Etil-1,3,4-Tiyadiazol-2-İl)Tereftalaldehit İmin Ligandının (L^2) $ZnCl_2$ Kompleksinin Sentezi

1.47 g (0.006 mol) N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin ligandı (L^2) 30 mL etil alkolde 10 dakika geri soğutucu altında ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye 0.41 g (0.003 mol) $ZnCl_2$ tuzunun 15 mL etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 24 saat geri soğutucu altında reflaks edildikten sonra behere alınarak 10 mL kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Elde edilen çözelti 1:2 oranındaki kloroform ve aseton karışımında çöktürüldü. Elde edilen kirli beyaz renkli çökelek oda sıcaklığında kurutuldu. Verim: 1.00 g (% 52),

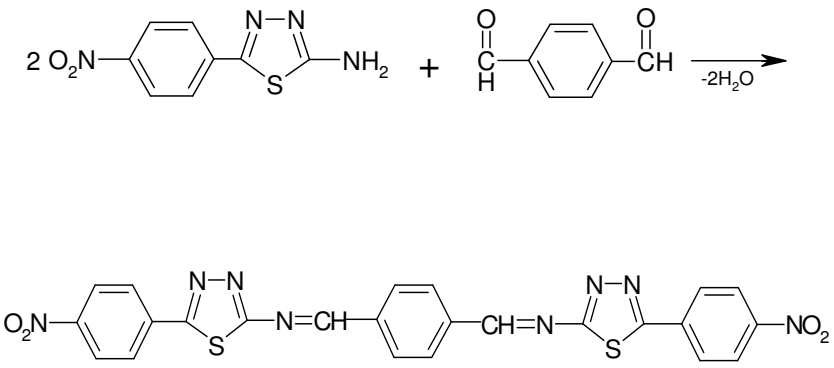
E.N.: 230°C, M.A: 644.28 g/mol, Elementel Analiz: Teorik (Deneysel); C: 44.70 (44.95), H: 3.73 (3.51), N:13.04 (12.88), S:9.93 (9.89).

3.2.14. N-(5-Etil-1,3,4-Tiyadiazol-2-İl)Tereftalaldehit İmin Ligandının (L^2) $FeCl_2.6H_2O$ Kompleksinin Sentezi

1.47 g (0.006 mol) N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin ligandı (L^2) 30 mL etil alkolde 10 dakika geri soğutucu altında çözüldü. Bu çözeltiye 0.70 g (0.003 mol) $FeCl_2.6H_2O$ tuzunun 15 mL etil alkoldeki çözeltisi damla damla karıştırıcı üzerinde ilave edildi. Reaksiyon karışımı 24 saat geri soğutucu altında reflaks edildikten sonra bir behere alınarak 10 mL kalıncaya kadar buharlaştırıldı ve oda sıcaklığında dinlenmeye bırakıldı. Elde edilen koyu kırmızı çökelek süzülerek alkol ve su ile birkaç defa yıkandı oda sıcaklığında kurutuldu. Verim: 1.09 g (% 55), E.N.: 225°C, M.A: 662.75 g/mol, Elementel Analiz: Teorik (Deneysel); C: 47.08 (47.00), H: 4.22 (4.25), N:12.67 (12.30), S: 9.66 (9.72).

3.2.15. N,N′-Bis[5-(4-Nitrofenil)-1,3,4-Tiyadiazol-2-İl]Tereftalaldehitdiimin Ligandının (L^3) Sentezi

İki ağızlı reaksiyon balonu içerisinde 5.42 g (0.01 mol) tereftalaldehit 20 mL etil alkolde 10 dakika ısıtılarak çözüldü. 4.44 g (0.02 mol) 2-amino-5-nitrofenil-1,3,4-tiyadiazol 30 mL DMF'de manyetik karıştırıcı ile sıcakta çözüldü ve balona ilave edildi. Geri soğutucu altında 12 saatlik bir reflaks işleminden oluşan kiremit kırmızısı rengindeki ürün süzgeç kağıdında süzülüp, oda sıcaklığında kurutuldu. Verim: 3.36 g (% 62), E.N.: 325°C, M.A: 542 g/mol, Elementel Analiz: Teorik (Deneysel); C: 53.14 (52.98), H: 2.58 (2.53), N: 20.66 (20.48), S: 11.81 (12.09).



Şekil 3.4. N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin ligandının (L^3) sentezi

3.2.16. N,N′-Bis[5-(4-Nitrofenil)-1,3,4-Tiyadiazol-2-İl]Tereftalaldehitdiimin Ligandının (L^3) $CoCl_2.6H_2O$ Kompleksinin Sentezi

0.54 g (0.001 mol) N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin Schiff bazı ligandı (L^3) alınarak 20 mL DMSO çözücüsünde karıştırıcı üzerinde çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.24 g (0.001 mol) $CoCl_2.6H_2O$ tuzunun 10 mL etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Yaklaşık 24 saatlik bir reflaks işleminden sonra çözelti bir behere alınarak 10 mL kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Elde edilen açık sarı renkli madde süzülerek DMSO ve etil alkol ile yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Verim: 0.45 g (% 64), E.N: 345°C, M.A: 707.84 g/mol, Elementel Analiz: Teorik (Deneysel); C: 40.69 (40.56), H: 2.54 (2.35), N: 15.82 (15.65), S: 9.04 (9.15).

3.2.17. N,N′-Bis[5-(4-Nitrofenil)-1,3,4-Tiyadiazol-2-İl]Tereftalaldehitdiimin Ligandının (L^3) $NiCl_2.2H_2O$ Kompleksinin Sentezi

1.08 g (0.002 mol) N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin Schiff bazı ligandı (L^3) alınarak 20 mL DMSO da çözüldü. Üzerine 0.48 g (0.002 mol) $NiCl_2.6H_2O$ tuzunun 10 mL etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Metal tuzu ilave edildikten sonra renk değişimi ve çökelek oluşumu gözlendi. Reaksiyon 6 saat reflaks edildikten sonra çöken açık sarı rengindeki madde süzüldü, DMSO ile yıkandı ve oda sıcaklığında

kurutuldu. Verim: 0.86 g (% 62), E.N.: 348˚C, M.A: 1379.24 g/mol, Elementel Analiz: Teorik (Deneysel); C: 41.76 (41.32), H: 2.32 (2.19), N: 16.24 (16.27), S: 9.28 (9.04).

3.2.18. N,N′-Bis[5-(4-Nitrofenil)-1,3,4-Tiyadiazol-2-İl]Tereftalaldehitdiimin Ligandının (L^3) $CuCl_2.2H_2O$ Kompleksinin Sentezi

1.08 g (0.002 mol) N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin Schiff bazı ligandı (L^3) alınarak iki boyunlu balon içerisinde 20 mL DMSO da çözüldü. 0.34 g (0.002 mol) $CuCl_2.2H_2O$ tuzu 10 mL etil alkolde çözülerek balona damla damla ilave edildi. Metal tuzunun ilavesi ile renk değişimi gözlendi. Yaklaşık 12 saatlik bir reflaks işleminden sonra çöken açık yeşil rengindeki madde süzüldü, DMSO ile yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Verim: 0.95 g (% 70), E.N.: 347˚C M.A: 1352.92 g/mol, Elementel Analiz: Teorik (Deneysel); C: 42.58 (42.50), H: 2.07 (2.25), N: 16.57 (16.45), S: 9.46 (9.29).

3.2.19. Template etki ile elde edilen $FeCl_2.6H_2O$ Kompleksinin Sentezi

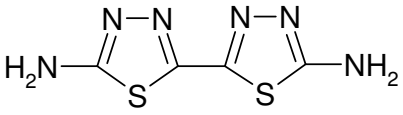
İki ağızlı reaksiyon balonu içerisinde 2.68 g (0.02 mol) tereftalaldehit 20 mL etil alkolde 10 dakika ısıtılarak çözüldü. 4.44 g (0.02 mol) 2-amino-5-nitrofenil-1,3,4-tiyadiazol 30 mL DMF'de manyetik karıştırıcı ile sıcakta çözüldü ve balona ilave edildi. Diğer taraftan 2.35 g (0.01 mol) $FeCl_2.6H_2O$ tuzunun 10 mL etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Metal tuzunun ilavesi ile renk değişimi gözlendi. Yaklaşık 12 saatlik bir reflaks işleminden sonra çözücünün yarısı buharlaştırıldı. Çözelti su ve aseton karışımında çöktürüldü. Oluşan bordo renkli çökelek süzgeç kağıdında süzülüp oda sıcaklığında kurutuldu. Verim: 6.43 g (% 75), E.N.: 357˚C, M.A: 856.75 g/mol, Elementel Analiz: Teorik (Deneysel); C: 44.82 (44.79), H: 3.03 (3.00), N: 13.07 (13.20), S: 7.47 (7.38).

3.2.20. Template etki ile elde edilen $MnCl_2.4H_2O$ Kompleksinin Sentezi

İki ağızlı reaksiyon balonu içerisinde 2.68 g (0.02 mol) tereftalaldehit 20 mL etil alkolde 10 dakika ısıtılarak çözüldü. 4.44 g (0.02 mol) 2-amino-5-nitrofenil-1,3,4-tiyadiazol 30 mL DMF'de manyetik karıştırıcı ile sıcakta çözüldü ve balona ilave edildi. Daha sonra üzerine 3.96 g (0.02 mol) $MnCl_2.4H_2O$ tuzunun 10 mL etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Metal tuzunun ilavesi ile renk değişimi gözlendi. Yaklaşık 24 saatlik bir reflaks işleminden herhangi bir çökelek oluşmadı bunun üzerine soğutulan çözelti 100 mL saf suya damla damla ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan siyah renkli katı süzülerek etil alkol ve DMF ile yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Verim: 8.29 g (% 80), E.N.: 340˚C M.A: 517.84 g/mol, Elementel Analiz: Teorik (Deneysel); C: 37.08 (36.87), H: 3.09 (3.01), N: 10.81 (10.67), S: 6.18 (5.89).

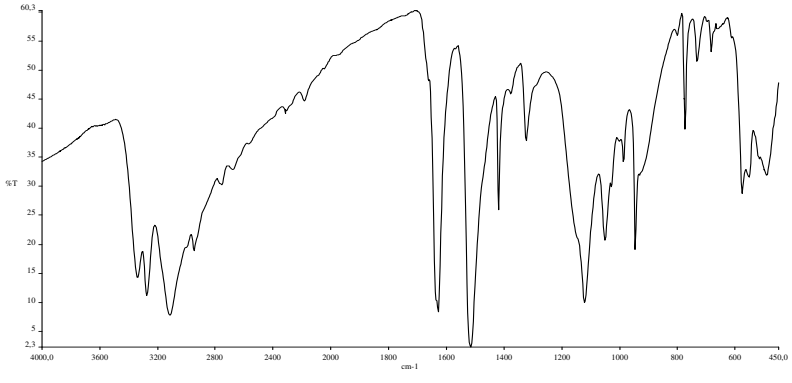
4. SONUÇLAR

4.1. 2-Amino-5-(2-Amino-1,3,4-Tiyadiazolil)-1,3,4-Tiyadiazol'ün Karakterizasyonu



Şekil 4.1. 2-Amino–5-(2-amino–1,3,4-tiyadiazolil)-1,3,4-tiyadiazol (1)

a) IR Spektrumu

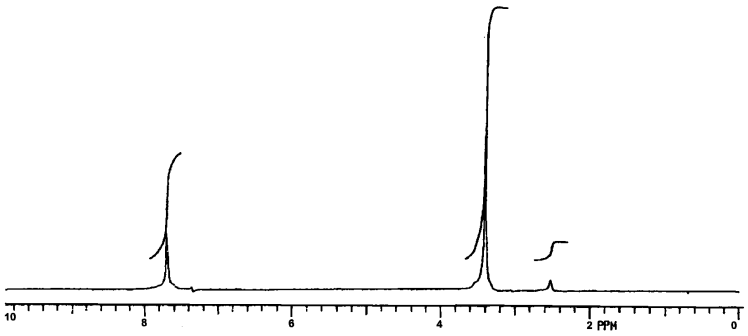


Şekil 4.2. 2-Amino–5-(2-amino–1,3,4-tiyadiazolil)-1,3,4-tiyadiazol'ün (1) IR spektrumu (KBr)

2-Amino-5-(2-amino-1,3,4-tiyadiazolil)-1,3,4-tiyadiazol'ün (1) IR spektrum sonuçları

Fonksiyonel Grup (cm^{-1})	Titreşim türü IR Spektrumu (KBr diskinde alındı)
3340, 3284	N-H gerilme titreşimi
1628	C=N gerilme titreşimi
1514	N-H eğilme titreşimi

b) ^{1}H-NMR Spektrumu

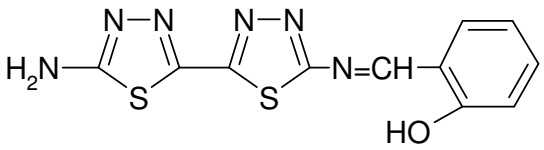


Şekil 4.3. 2-Amino–5-(2-amino–1,3,4-tiyadiazolil)-1,3,4-tiyadiazol'ün (1) ^{1}H-NMR spektrumu

2-Amino-5-(2-amino-1,3,4-tiyadiazolil)-1,3,4-tiyadiazol'ün (1) ^{1}H-NMR spektrum sonuçları

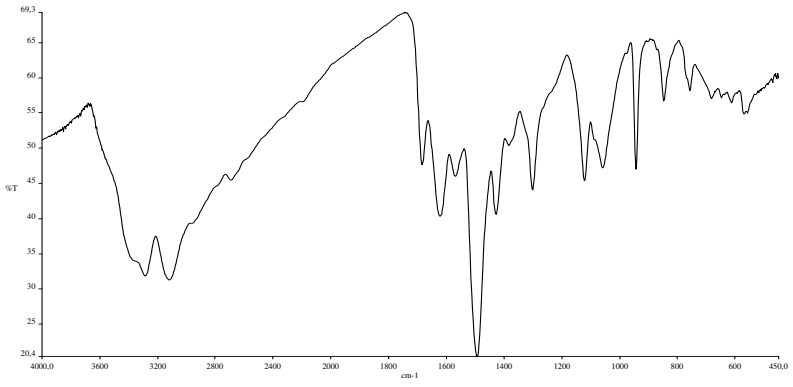
(200 MHz, DMSO-d_6, ppm): δ_H = 7.70 (s, 4H, NH_2 protonları) [29].

4.2. N-[5′-Amino–2,2′-Bis(1,3,4-Tiyadiazol)-5-İl]-2-Hidroksibenzaldehit İmin (L^1H) Ligandının Karakterizasyonu



Şekil 4.4. N-[5′-amino–2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin ligandı (L^1H)

a) IR Spektrumu



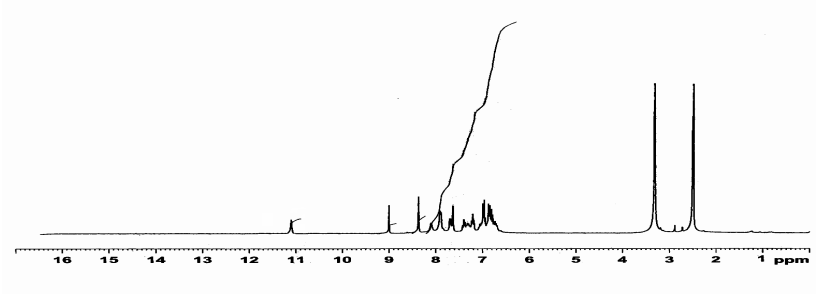
Şekil 4.5. N-[5′-amino-2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandının IR spektrumu (KBr)

N-[5′-amino–2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandının IR spektrum sonuçları

Fonksiyonel Grup (cm^{-1})	Titreşim türü IR Spektrumu (KBr diskinde alındı)
3379	O-H gerilme titreşimi
3287	N-H gerilme titreşimi
3119	Aromatik C-H gerilme titreşimi
2749	Aldehitteki C-H gerilme titreşimi
1684	CH=N gerilme titreşimi
1621	C=N gerilme titreşimi
1570	N-H eğilme titreşimi
1492	>C=N-N=C< gerilme titreşimi
1302	Fenolik OH eğilme titreşimi
1060–948	N-N gerilme titreşimi
758–754	C-S-C gerilme titreşimi

N-[5′-amino–2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandının IR spektrumu incelendiğinde aminden farklı olarak 3379 cm^{-1}'de OH gerilme titreşiminin gözlenmesi [51], 1684 cm^{-1}'de azometin grubuna ait CH=N gerilme titreşiminin gözlenmesi [72] ve 3287 cm^{-1}'de -NH_2' ye ait NH gerilme titreşiminin varlığı Schiff bazı sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir [61]. 1302 cm^{-1}'de gözlenen absorpsiyon bandı fenolik OH eğilme titreşiminin varlığını göstermektedir [73].

b) ^{1}H-NMR Spektrumu

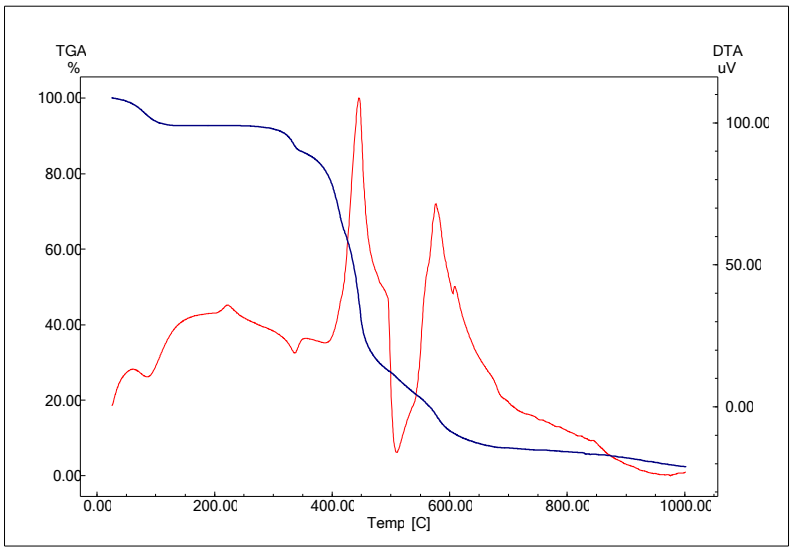


Şekil 4.6. N-[5′-amino-2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandının ^{1}H-NMR spektrumu

N-[5′-amino–2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandının ^{1}H-NMR spektrum sonuçları

(300 MHz, DMSO-d_6, ppm): δ_H = 11.20 (s, 1H, Ar-O<u>H</u> protonu), 9.00 (s, 1H, C<u>H</u>=N protonu), 6.50-8.50 (m, 4H, Ar-C<u>H</u> protonları), 8.40 (2H, N<u>H</u>$_2$ protonları) [41,48,50,62].

c) TGA-DTA Termogramı



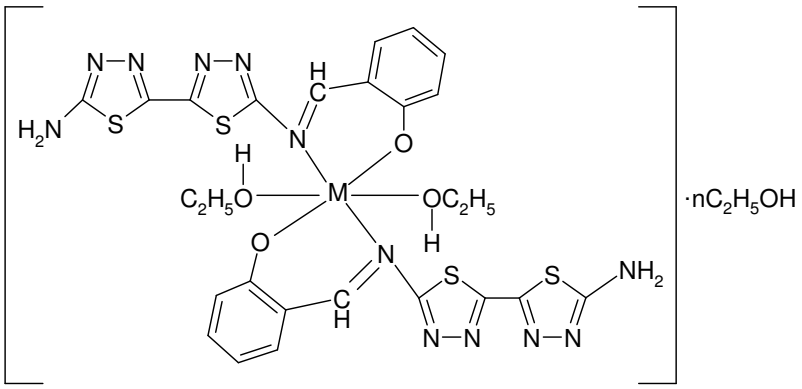
Şekil 4.7. N-[5′-amino-2,2′-bis-(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandının TGA/DTA termogramı

TGA: Sıcaklık (ºC)-Kütle Kaybı (%)

Teorik(Deneysel):	50.37-333.56	1. basamak 10.85(11.11)
	333.56-470.18	2. basamak 55.56(55.55)
	470.18-645.25	3. basamak 25.33(25.18)
	645.25-	4. basamak 8.88(7.41)

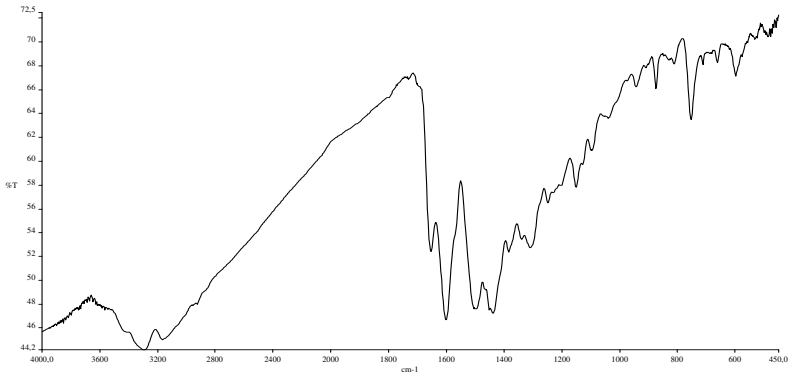
DTA: 83.35ºC Endotermik, 219.48ºC, 450.35ºC, 580.15ºC Ekzotermik

4.3. N-[5′-Amino–2,2′-Bis(1,3,4-Tiyadiazol)-5-İl]-2-Hidroksibenzaldehit İmin (L^1H) Ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Fe(II) ve Cd(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu



M = Co(II), n = 4; M = Zn(II), n = 1.

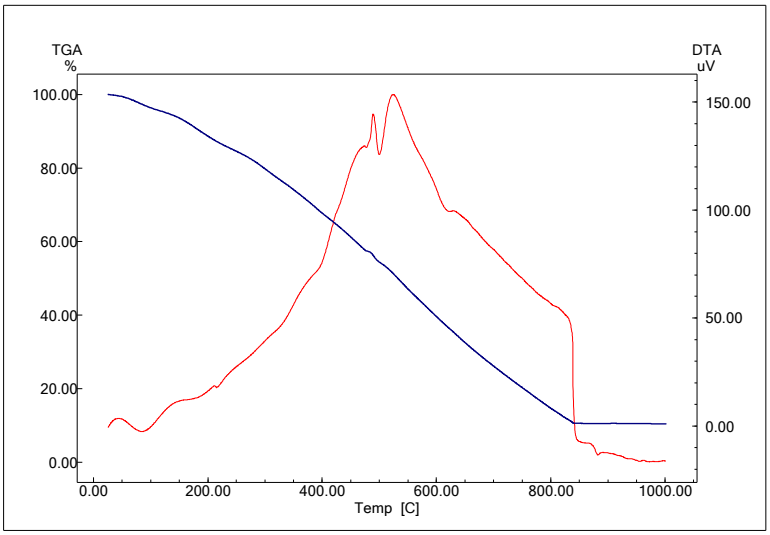
Şekil 4.8. N-[5′-amino–2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandının Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin yapısı



Şekil 4.9. N-[5′-amino–2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandının Co(II) kompleksinin IR spektrumu

IR (KBr, cm^{-1}): υ(O-H): 3406, υ(N-H): 3285, $υ(C-H)_{arom.}$: 3153, υ(CH=N): 1653, υ(C=C): 1602, υ(>C=N-N=C<): 1439-1499, υ(C-O eğilme titreşimi): 1284, υ(N-N): 943-1056, υ(C-S-C): 754, υ(M-O): 570, υ(M-N): 480.

Magnetik Süsseptibilite ($μ_{eff}$): 3.30



Şekil 4.10. $[Co(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].4C_2H_5OH$ kompleksinin TGA/DTA termogramı

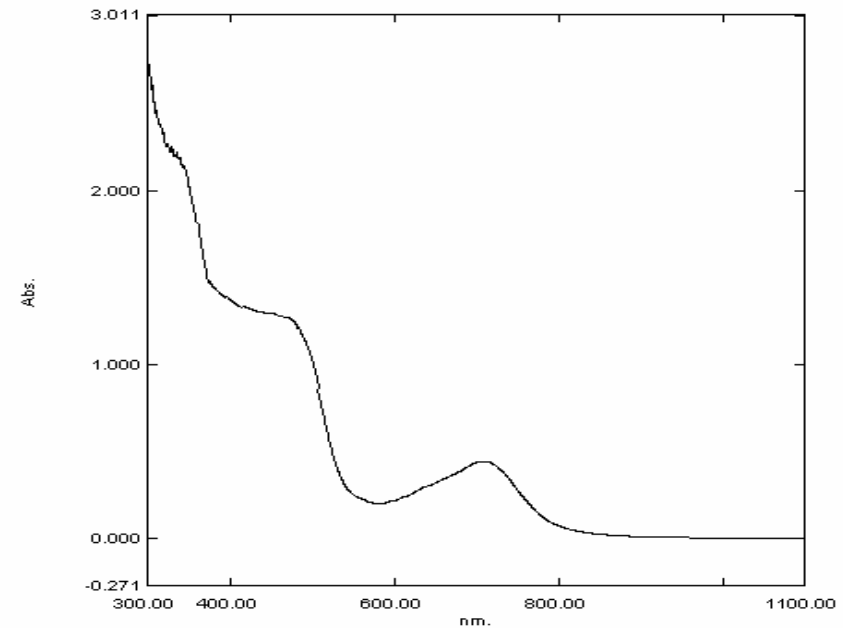
TGA: Sıcaklık-Kütle Kaybı (%)

Teorik(Deneysel): 50.16-380.10ºC 1. basamak 29.33(29.68), 1.70(1.35)

380.10-845.24ºC 2. basamak 61.00 (60.00)

845.24ºC - 3. basamak 7.96(8.15)

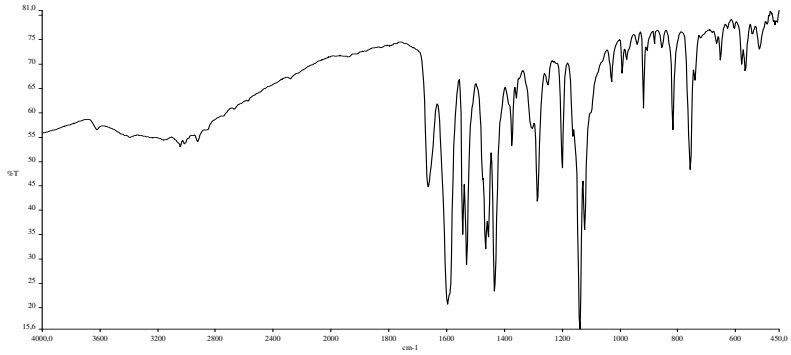
DTA: 80.34 ºC, 215.27ºC Endotermik, 495.20 ºC, 525.18ºC Ekzotermik.



Şekil 4.11. $[Co(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].4C_2H_5OH$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu

UV-Vis. Spektrum Sonuçları (DMF, nm):

301: $\pi \rightarrow \pi^*$, 479-500: $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$; 703-710: $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}$

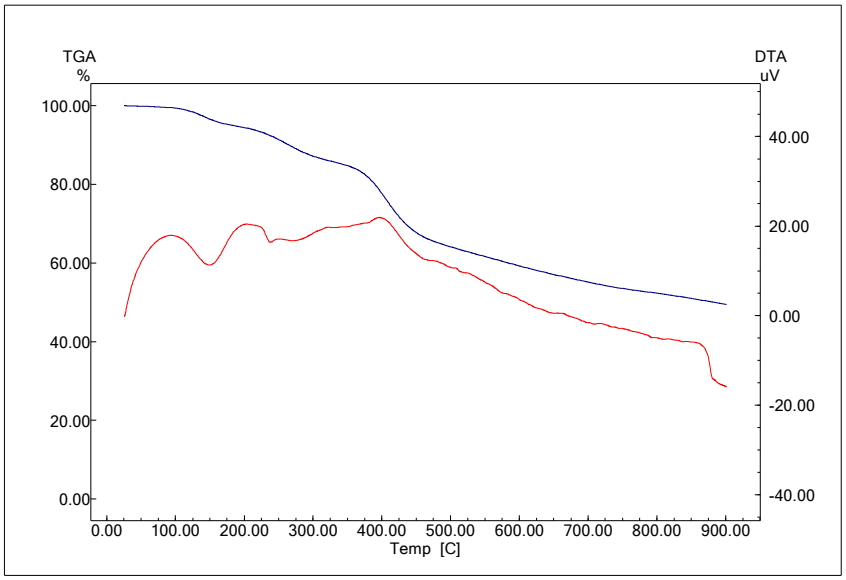


Şekil 4.12. N-[5′-amino–2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandının Zn(II) kompleksinin IR spektrumu

IR (KBr, cm^{-1}): υ(O-H): 3406-3615, υ(N-H): 3270, $\upsilon(C\text{-}H)_{arom.}$: 3127, υ(CH=N): 1664, υ(C=C): 1601, (N-H eğilme titreşimi):1572, υ(>C=N-N=C<): 1434-1489, (C-O eğilme titreşimi): 1286, υ(N-N): 949-1063, υ(C-S-C): 758, υ(M-O): 567, υ(M-N): 465

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6, ppm): δ_H = 9.20 (s, 1H, C<u>H</u>=N protonu), 6.50-8.50 (m, 4H, Ar-C<u>H</u> protonları), 8.40 (2H, N<u>H$_2$</u> protonları), 1.10 (3H, CH_3 protonları), 3.40 (2H, CH_2 protonları) [41,48].

Magnetik Süsseptibilite (μ_{eff}): Dia.



Şekil 4.13. $[Zn(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].C_2H_5OH$ kompleksinin TGA/DTA termogramı

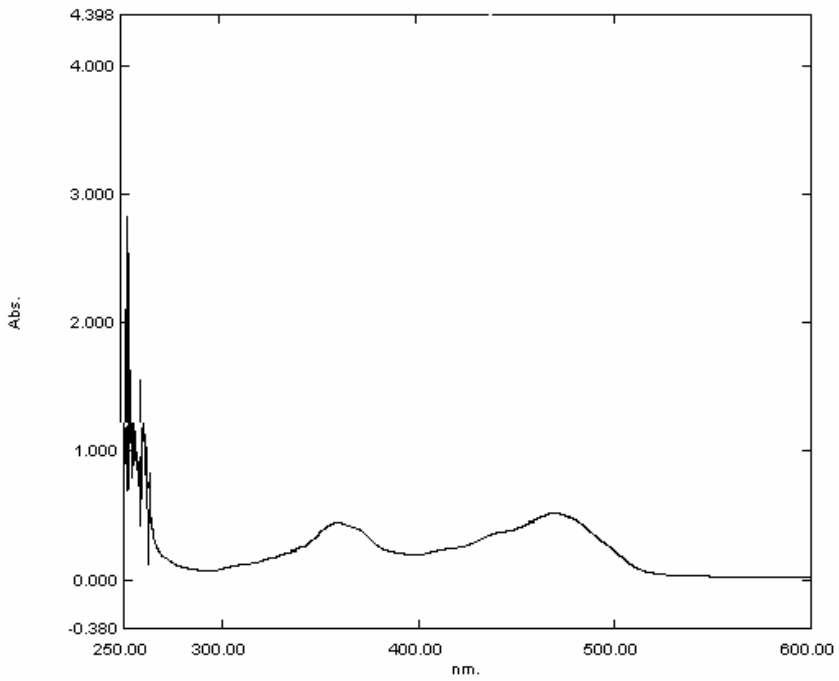
TGA: Sıcaklık (ºC)-Kütle Kaybı (%)

Teorik(Deneysel): 75.12-175.46 1. basamak 5.68(5.19)

175.46-350.35 2. basamak 11.37 (11.11)

350.35-458.16 3. basamak 24.71(23.70)

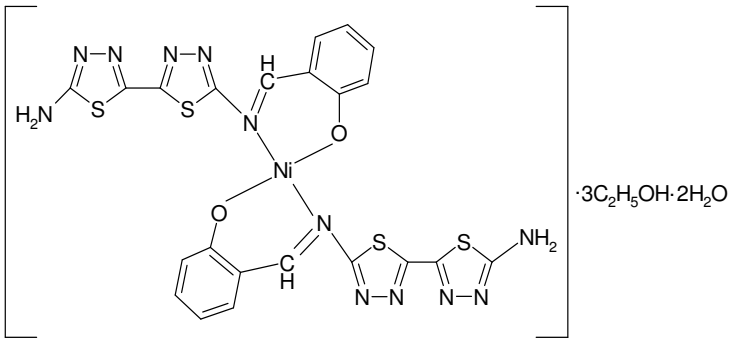
DTA: 150.16, 240.34ºC Endotermik, 400.16ºC Ekzotermik.



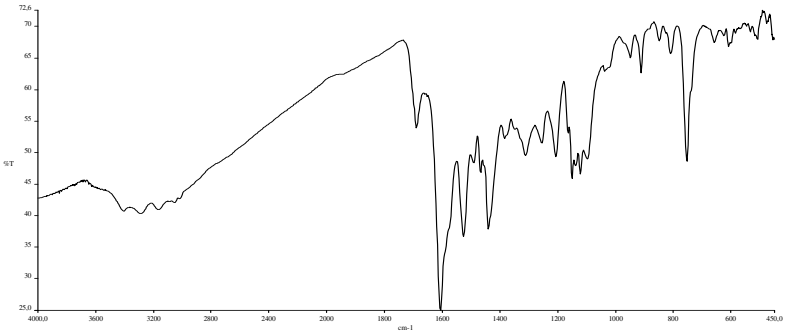
Şekil 4.14. $[Zn(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].C_2H_5OH$ kompleksinin kompleksinin UV-Vis. spektrumu

UV-Vis. Spektrum Sonuçları (DMF, nm):

280: $\pi \rightarrow \pi^*$, 377-460: L → M yük aktarım geçişleri



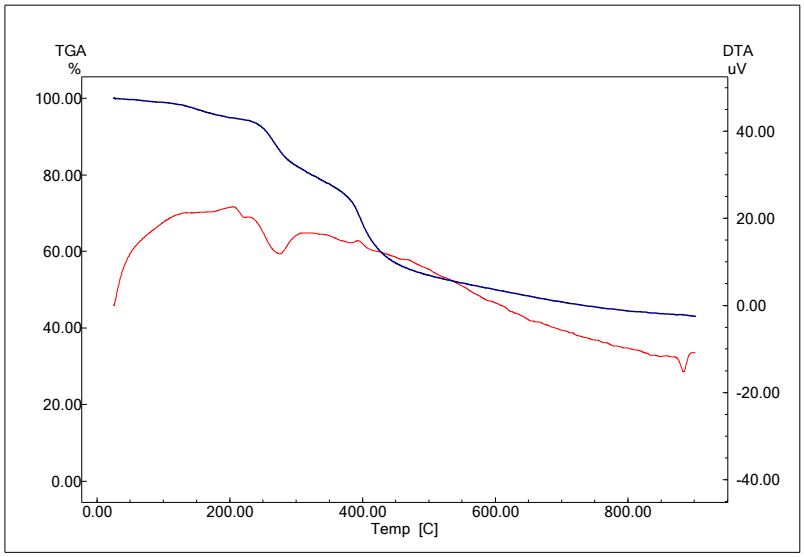
Şekil 4.15. N-[5′-amino–2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandının Ni(II) kompleksinin yapısı



Şekil 4.16. N-[5′-amino–2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandının Ni(II) kompleksinin IR spektrumu

IR (KBr, cm^{-1}): υ(O-H): 3401, υ(N-H): 3290, $\upsilon(C\text{-}H)_{arom.}$: 3159, υ(CH=N): 1679, υ(C=C): 1604, (N-H eğilme titreşimi):-, υ(>C=N-N=C<): 1430-1489, (C-O eğilme titreşimi): 1295, υ(N-N): 949-1050, υ(C-S-C): 754, υ(M-O): 510, υ(M-N): 474

Magnetik Süsseptibilite (μ_{eff}): 2.35



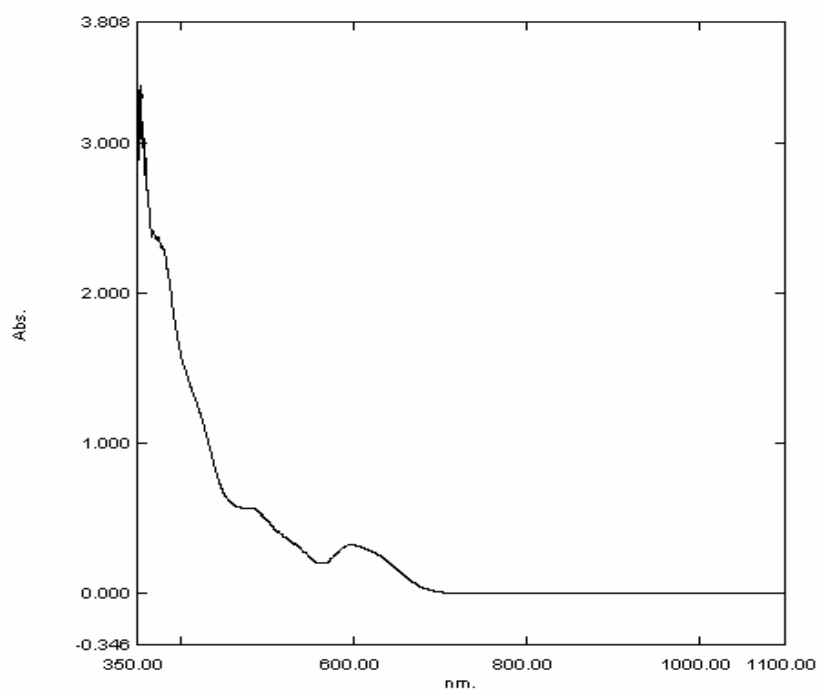
Şekil 4.17. $[Ni(L^1)_2].2H_2O.3C_2H_5OH$ kompleksinin TGA/DTA termogramı

TGA: Sıcaklık (ºC)-Kütle Kaybı (%)

Teorik(Deneysel): 25.85-280.48 1. basamak 4.29 (4.44), 16.45 (15.56)

280.48-463.58 2. basamak 23.85 (23.70)

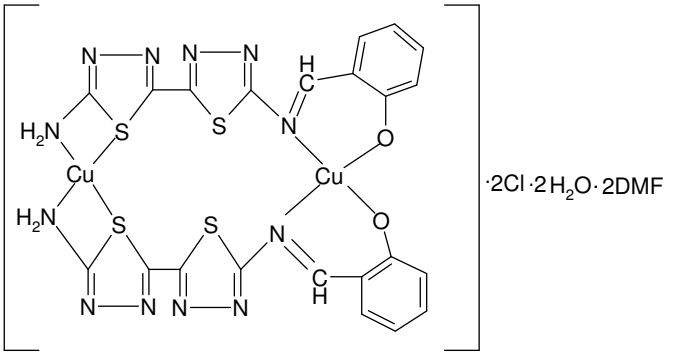
DTA: 275.34ºC Endotermik, 400.16ºC Ekzotermik.



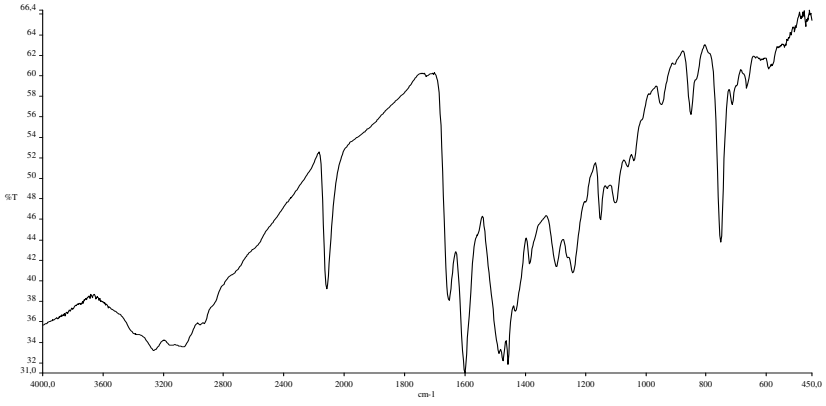
Şekil 4.18. $[Ni(L^1)_2].2H_2O.3C_2H_5OH$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu

UV-Vis. Spektrum Sonuçları (DMF, nm) :

328-354: $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, 433-477: L → M yük aktarım geçişleri, 600: $^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$



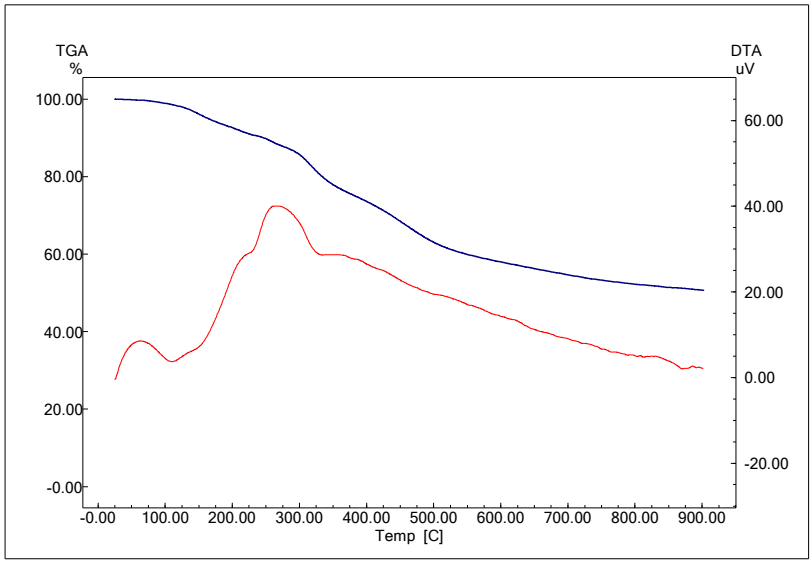
Şekil 4.19. N-[5′-amino–2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandının Cu(II) kompleksinin yapısı



Şekil 4.20. N-[5′-amino–2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandının Cu(II) kompleksinin IR spektrumu

IR (KBr, cm^{-1}): υ(O-H): 3392, υ(N-H): 3266, $\upsilon(C\text{-}H)_{arom.}$: 3054-3150, υ(CH=N): 1653, υ(C=C): 1600, (N-H eğilme titreşimi):1527, υ(>C=N-N=C<): 1426-1486, (C-O eğilme titreşimi): 1297, υ(N-N): 949-1056, υ(C-S-C): 723, υ(M-O): 587, υ(M-N): 469

Magnetik Süsseptibilite (μ_{eff}): 0.92



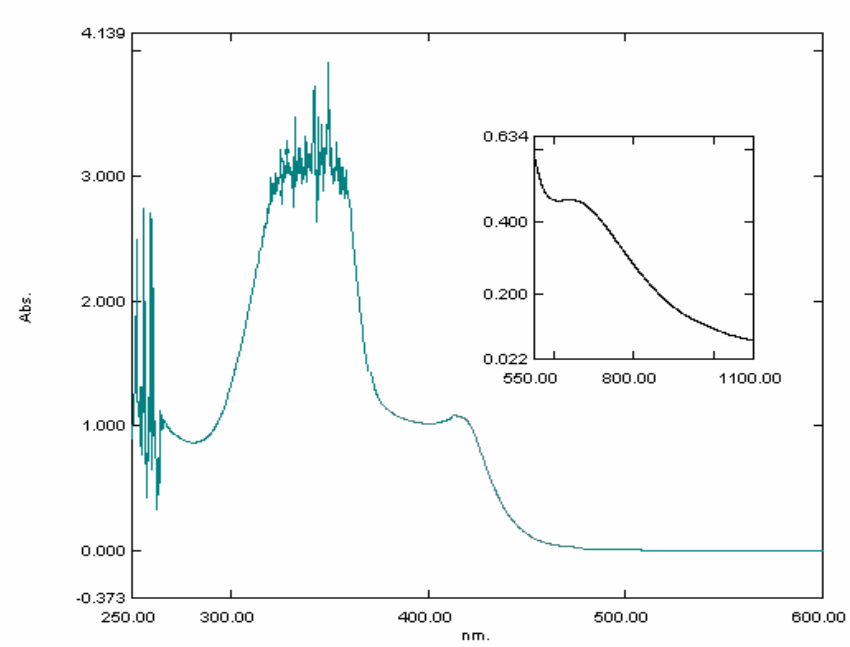
Şekil 4.21. $[Cu_2(L^1)_2].2Cl.2H_2O.2DMF$ kompleksinin TGA/DTA termogramı

TGA: Sıcaklık (ºC)-Kütle Kaybı (%)

Teorik(Deneysel): 70.34-160.81 1. basamak 3.65(3.70)

160.81-340.12 2. basamak 14.81(14.81)

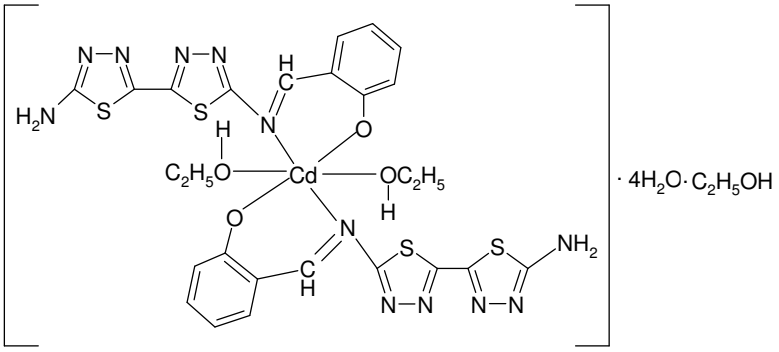
DTA: 110.35ºC Endotermik



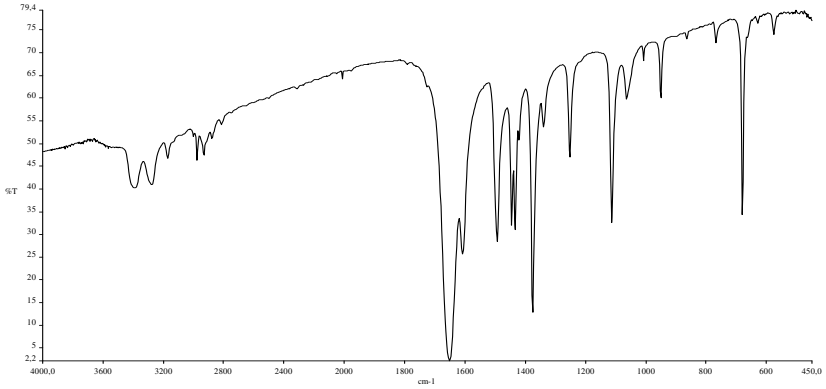
Şekil 4.22. $[Cu_2(L^1)_2].2Cl.2H_2O.2DMF$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu

UV-Vis. Spektrum Sonuçları (DMF, nm) :

303-350: $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, 433: L → M, 450: $^2B_1 \rightarrow {}^2E$, 641: $^2B_1 \rightarrow {}^2A_1$



Şekil 4.23. N-[5′-amino–2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandının Cd(II) kompleksinin yapısı

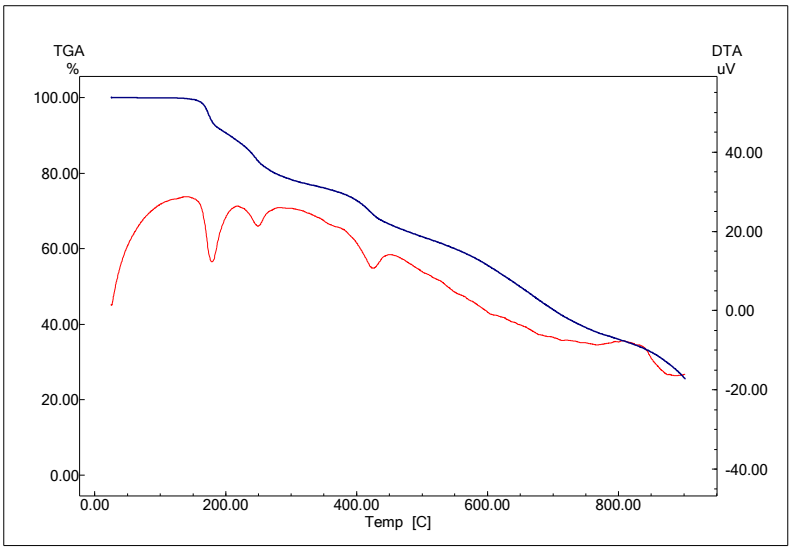


Şekil 4.24. N-[5′-amino–2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandının Cd(II) kompleksinin IR spektrumu

IR (KBr, cm^{-1}): υ(O-H): 3410-3392, υ(N-H): 3277, $\upsilon(C\text{-}H)_{arom.}$: 3173, υ(CH=N): 1654, υ(C=C): 1608, (N-H eğilme titreşimi):-, υ(>C=N-N=C<): 1434-1494, (C-O eğilme titreşimi): 1253, υ(N-N): 951-1061, υ(C-S-C): 756, υ(M-O): 577, υ(M-N): -

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6, ppm): δ_H = 9.15 (s, 1H, C<u>H</u>=N protonu), 6.50-8.50 (m, 4H, Ar-C<u>H</u> protonları), 8.40 (2H, N<u>H$_2$</u> protonları), 1.10 (3H, CH_3 protonları), 3.40 (2H, CH_2 protonları) [41,50].

Magnetik Süsseptibilite (μ_{eff}): Dia.

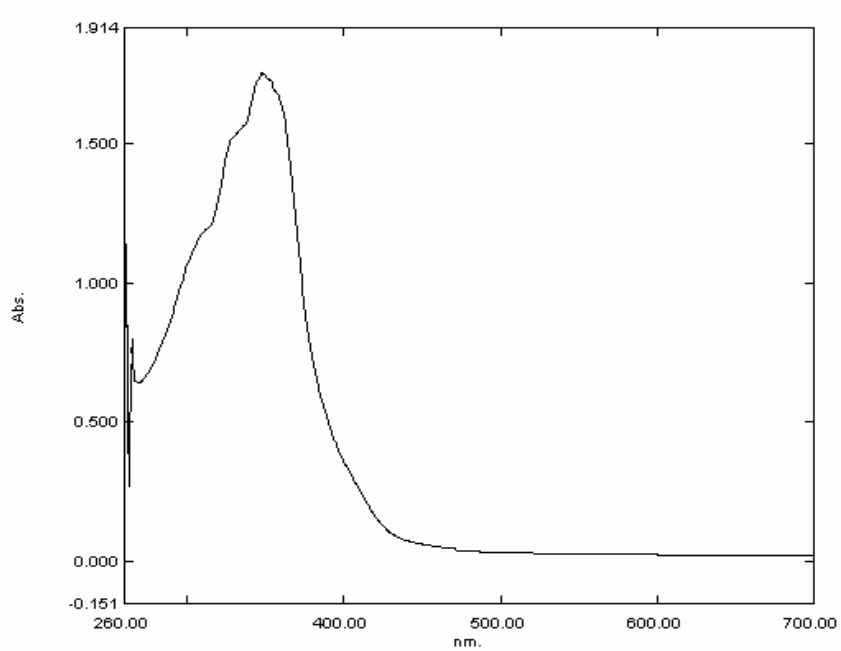


Şekil 4.25. $[Cd(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].4H_2O.C_2H_5OH$ kompleksinin TGA/DTA termogramı

TGA: Sıcaklık (ºC)-Kütle Kaybı (%)

Teorik(Deneysel):	80.32-184.75	1. basamak 7.76(7.41)
	184.75-284.18	2. basamak 14.86(14.82)
	284.18-450.72	3. basamak 10.77(9.63)
	450.72-770.16	4. basamak 28.87(29.63)

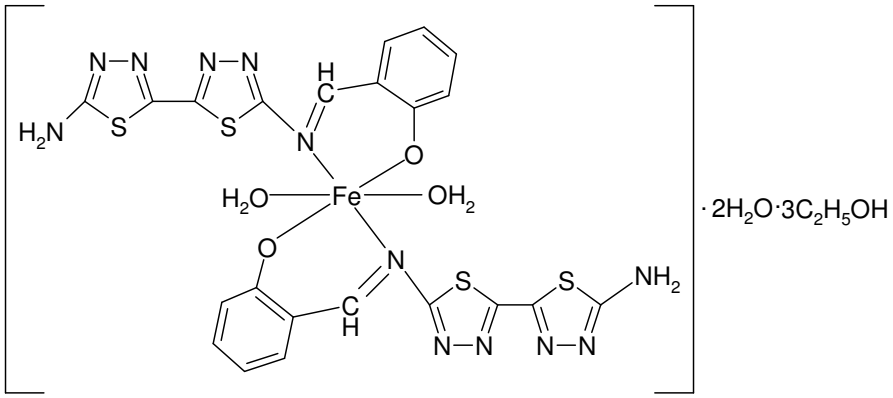
DTA: 180.34ºC, 250.34ºC Endotermik



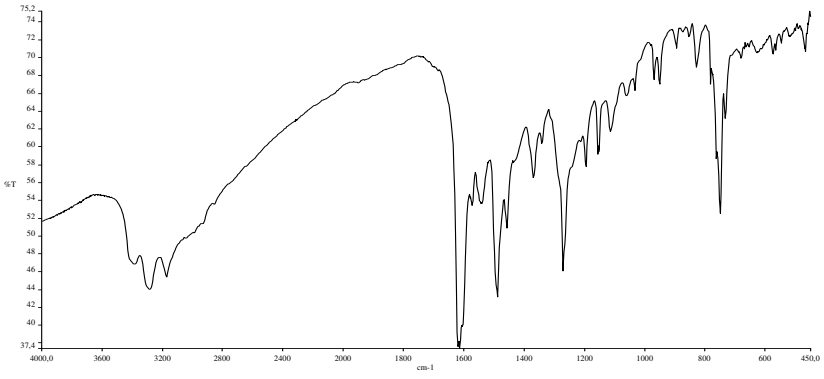
Şekil 4.26. $[Cd(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].4H_2O.C_2H_5OH$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu

UV-Vis. Spektrum Sonuçları (DMF, nm) :

265: $\pi \rightarrow \pi^*$, 307-360: L → M yük aktarım geçişleri



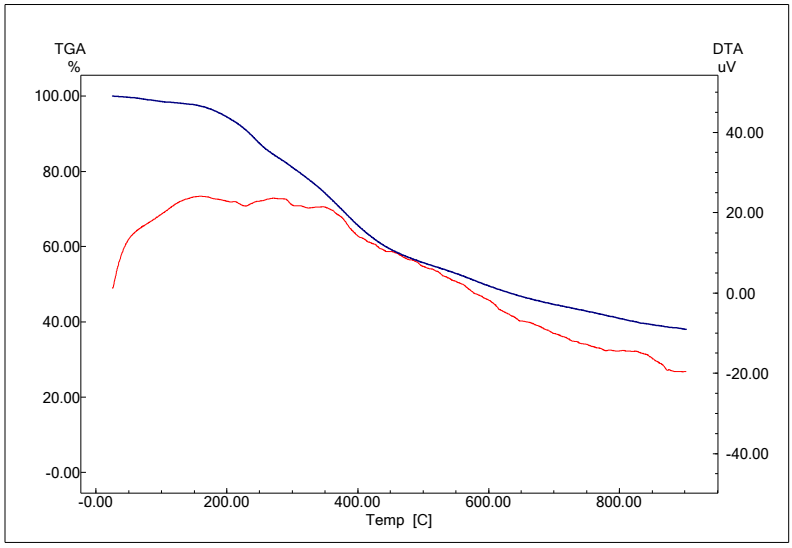
Şekil 4.27. N-[5′-amino–2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandının Fe(II) kompleksinin yapısı



Şekil 4.28. N-[5′-amino–2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandının Fe(II) kompleksinin IR spektrumu

IR (KBr, cm^{-1}): υ(O-H): 3399, υ(N-H): 3286, $υ(C-H)_{arom.}$: 3173, υ(CH=N): 1650, υ(C=C): 1608, (N-H eğilme titreşimi):1572, υ(>C=N-N=C<): 1430-1489, (C-O eğilme titreşimi): 1271, υ(N-N): 950-1060, υ(C-S-C): 753, υ(M-O): 574, υ(M-N): 467

Magnetik Süsseptibilite ($μ_{eff}$): 4.92.

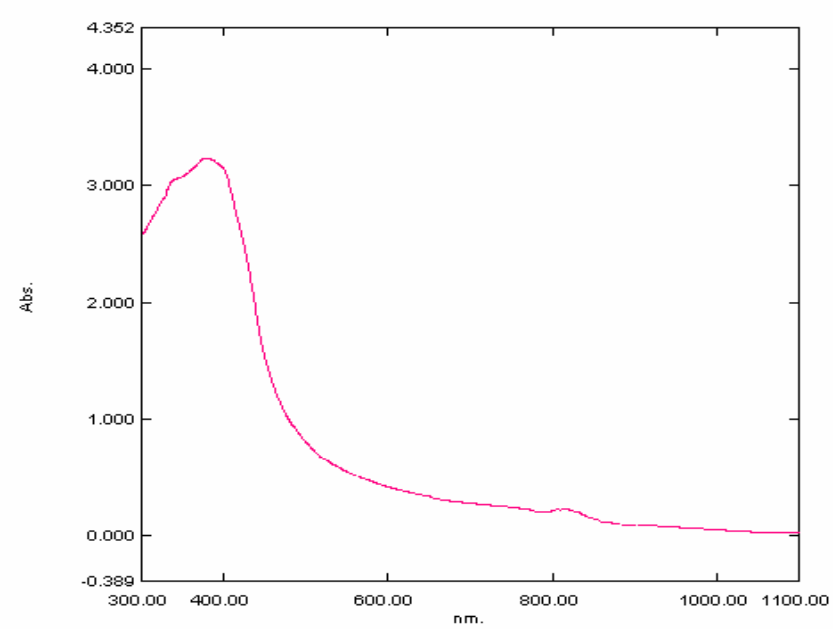


Şekil 4.29. $[Fe(L^1)_2(H_2O)_2].2H_2O.3C_2H_5OH$ kompleksinin TGA/DTA termogramı

TGA: Sıcaklık (ºC)-Kütle Kaybı (%) :

Teorik(Deneysel):	50.35-180.63	1. basamak 4.13 (3.70)
	180.63-330.42	2. basamak 19.96 (19.26)
	330.42-489.16	3. basamak 22.94 (22.22)

DTA: 230.35ºC Endotermik



Şekil 4.30. $[Fe(L^1)_2(H_2O)_2].2H_2O.3C_2H_5OH$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu

UV-Vis. Spektrum Sonuçları (DMF, nm) :

303-330: $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, 424: L → M yük aktarım geçişleri, 818: $^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$

Tablo 4.1. N-[5′-amino–2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandı ve Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Fe(II) ve Cd(II) komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri

Bileşikler (Renkler)	Molekül Ağ. (g/mol)	Erime Sıcaklığı (°C)	Verim (%)	μ_{eff} (B.M.)	Elementel Analiz, (%)/ Hesaplanan (Bulunan)			
					C	H	N	S
Ligand (L^1H) $C_{11}H_8N_6S_2O$ (Açık Sarı)	304.00	330	66	-	43.42 (43.31)	2.63 (2.44)	27.63 (26.49)	21.05 (21.02)
$[Co(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].4C_2H_5OH$ (Koyu Yeşil) $C_{34}H_{50}N_{12}S_4O_8Co$	940.93	336	50	3.30	43.36 (43.06)	5.30 (5.14)	17.85 (17.79)	13.60 (13.35)
$[Ni(L^1)_2].2H_2O.3C_2H_5OH$ (Vişne Kırmızısı) $C_{28}H_{36}N_{12}S_4O_7Ni$	838.71	>360	62	2.35	40.06 (40.15)	4.29 (3.94)	20.03 (19.73)	15.26 (15.16)
$[Cu_2(L^1)_2.].2Cl.2H_2O.2DMF$ (Açık Yeşil) $C_{28}H_{32}N_{14}S_4O_6Cu_2Cl_2$	986.00	335	65	0.92	34.08 (34.01)	3.25 (3.15)	19.88 (19.69)	12.98 (12.86)
$[Zn(L^1)_2(EtOH)_2].EtOH$ (Sarı) $C_{28}H_{32}N_{12}S_4O_5Zn$	809.38	340	50	Dia	41.51 (40.97)	3.95 (3.88)	20.76 (20.64)	15.82 (15.66)
$[Fe(L^1)_2(H_2O)_2].2H_2O.3EtOH$ (Koyu Kırmızı) $C_{28}H_{40}N_{12}S_4O_9Fe$	871.85	345	54	4.92	38.5 (38.21)	4.59 (4.20)	19.27 (18.98)	14.68 (14.41)
$[Cd(L^1)_2(EtOH)_2].4H_2O.EtOH$ (Açık Yeşil) $C_{28}H_{40}N_{12}S_4O_9Cd$	928.41	340	60	Dia	36.19 (36.33)	4.31 (4.24)	18.10 (18.05)	13.79 (13.46)

Tablo 4.2. N-[5′-amino-2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Fe(II) ve Cd(II) komplekslerinin IR(cm^{-1}) spektrum sonuçları

Bileşikler	**Co(II)**	**Ni(II)**	**Cu(II)**	**Zn(II)**	**Fe(II)**	**Cd(II)**
O-H	3406	3401	3392	3406-3615	3399	3392-3410
N-H	3285	3290	3266	3270	3286	3277
Aromatik (C-H)	3153	3159	3054-3150	3127	3173	3173
CH=N	1653	1679	1653	1664	1650	1654
C=C	1602	1604	1600	1601	1608	1608
N-H eğilme titreşimi	-	-	1527	1572	1572	-
>C=N-N=C<	1439-1499	1430-1489	1426-1490	1434-1489	1430-1489	1434-1494
C-O eğilme titreşimi	1284	1295	1297	1286	1271	1253
N-N	943-1056	949-1054	949-1056	949-1063	950-1060	951-1061
C-S-C	754	754	723	758	753	756
M-O	570	510	587	567	574	577
M-N	480	474	469	465	467	-

$[Co(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].4C_2H_5OH$, $[Ni(L^1)_2].2H_2O.3C_2H_5OH$, $[Cu_2(L^1)_2].2Cl.2H_2O.2DMF$, $[Zn(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].C_2H_5OH$, $[Fe(L^1)_2(H_2O)_2].2H_2O.3C_2H_5OH$ ve $[Cd(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].4H_2O$ C_2H_5OH komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde 3615–3392 cm^{-1}'de gözlenen yayvan bandlar su molekülü ve etil alkol molekülüne ait OH ve 3290–3266 cm^{-1}'de NH gerilme titreşimlerini göstermektedir [61,72,74]. Ligandda imin grubunun (CH=N) varlığını gösteren 1684 cm^{-1}'de gözlenen titreşim bandının, kompleks bileşiklerde düşük enerjili bölgeye kaydığı (1679–1650 cm^{-1}) görülmüştür. Bu kayma azometin grubunun azot atomunun M-N bağının oluşumunda yer aldığını göstermiştir [31,72,75]. Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronları metal iyonuna vererek metal atomu ile koordine kovalent bağ yapmıştır.

$[Co(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].4C_2H_5OH$, $[Ni(L^1)_2].2H_2O.3C_2H_5OH$, $[Zn(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].$ C_2H_5OH, $[Fe(L^1)_2(H_2O)_2].2H_2O.3C_2H_5OH$. ve $[Cd(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].4H_2O.C_2H_5OH$ komplekslerinde tiyadiazol halkasına ait (>C=N-N=C<), (N-N) ve (C-S-C) gerilme titreşimlerinde belirgin bir kaymanın olmaması halka üzerinden bağlanmanın olmadığını göstermektedir. $[Cu_2(L^1)_2].2Cl.2H_2O.2DMF$ kompleksinde 723 cm^{-1}'de gözlenen C-S-C gerilme

titreşimi ve 3266 cm^{-1}'de gözlenen NH_2 gerilme titreşimlerindeki belirgin değişim Cu(II) kompleksinin S atomu ve NH_2'ye ait azot atomu üzerinden reaksiyona girdiğini göstermektedir. Ayrıca $[Cu_2(L^1)_2].2Cl.2H_2O.2DMF$ kompleksinde gözlenen NH_2 eğilme titreşiminin 1527 cm^{-1}'de gözlenmesi Cu(II) kompleksinde NH_2'ninde koordinasyona katıldığını göstermektedir. Düşük frekans bölgesine olan bu kayma metal iyonunun NH_2'ye ait N atomu ile bağ oluşturduğunun göstergesidir. $[Cu_2(L^1)_2].2Cl.2H_2O.2DMF$ kompleksinde gözlenen bu durum azotun elektronlarının metal iyonları tarafından çekilmesi ile NH_2 bağının zayıflaması ve düşük enerjiye kayması şeklinde açıklanabilir [76,77].

$[Cu_2(L^1)_2].2Cl.2H_2O.2DMF$ kompleksinin IR spektrumunda 1655-1650 cm^{-1} bölgesinde gözlenmesi gereken DMF'ye ait karbonil piki keskin olmayan azometin grubuna (CH=N) ait band ile aynı bölgede çıkmıştır [36,43].

N-[5′-amino-2,2′-bis-(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) Schiff bazında 1302 cm^{-1}'de gözlenen fenolik OH'a ait eğilme titreşimi komplekslere ait spektrumlarda gözlenmemiştir. Ayrıca komplekslerde C-O'ya ait gerilme titreşimlerinin gözlenmesi (1297–1253 cm^{-1}) fenolik OH protonunu atarak metal iyonu ile koordinasyona girdiğini göstermektedir [31,50,51,78]. Ayrıca liganddan farklı olarak sırası ile (587–510 cm^{-1}) ve (480-465 cm^{-1})'de M-N ve M-O titreşim bandlarının gözlenmesi metal atomunun azot ve oksijen atomu üzerinden reaksiyona katıldığını göstermektedir [31,41,45].

M-OH_2 gerilme titreşimi genellikle keskinliği ve şiddetinin düşük olmasından dolayı bu titreşimleri belirlemek güçtür [42]. $[Fe(L^1)_2(H_2O)_2].2H_2O.3C_2H_5OH$ kompleksinde 894–829 cm^{-1}'de gözlenen koordinasyon suyuna ait band metal iyonunun su molekülleri ile bağlandığını göstermektedir [74].

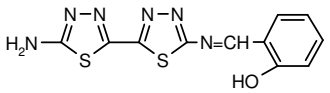
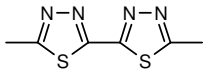
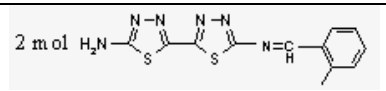
Tablo 4.3. (L^1H) Ligandına ait komplekslerin manyetik momentleri (B.M.)

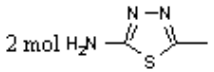
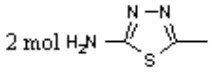
Kompleksler	**d Orbitli Elektron Sayısı**	**Komplekslerin Geometrisi**	**Eşleşmemiş Elektron Sayısı**	**Deneysel (B.M.)**
$[Fe(L^1)_2(H_2O)_2].2H_2O.3C_2H_5OH$	(d^6)	Oktahedral	4	4.92
$[Co(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].4C_2H_5OH$	(d^7)	Oktahedral	3	3.30
$[Ni(L^1)_2].2H_2O.C_2H_5OH$	(d^8)	Tetrahedral	2	2.35
$[Cu_2(L^1)_2].2Cl.2H_2O.2DMF$	(d^9)	Kare Düzlem	1	0.92
$[Zn(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].C_2H_5OH$	(d^{10})	Oktahedral	0	Dia
$[Cd(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].4H_2O.C_2H_5OH$	(d^{10})	Oktahedral	0	Dia

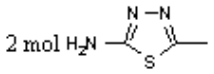
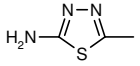
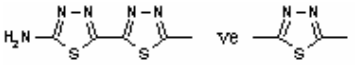
Tablo 4.4. (L^1H) Ligandı ve komplekslerinin UV-Vis. spektrumları (nm) (Dimetilformamid)

Bileşik	**Liganda ait geçişler**	**Komplekslere ait geçişler**		
Ligand (L^1H)	260, 318-377 $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$	-	-	-
$[Fe(L^1)_2(H_2O)_2].2H_2O.3C_2H_5OH$	303-330 $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$	424 $L \rightarrow M$	818 $^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$	
$[Co(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].4C_2H_5OH$	301 $\pi \rightarrow \pi^*$	479-500 $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$	703-710 $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}$	
$[Ni(L^1)_2].2H_2O.C_2H_5OH$	328-354 $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$	433-477 $L \rightarrow M$	600 $^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$	
$[Cu_2(L^1)_2].2Cl.2H_2O.2DMF$	303-350 $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$	433 $L \rightarrow M$	450 $^2B_1 \rightarrow {}^2E$	641 $^2B_1 \rightarrow {}^2A_1$
$[Zn(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].C_2H_5OH$	280 $\pi \rightarrow \pi^*$	377-460 $L \rightarrow M$		
$[Cd(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].4H_2O.C_2H_5OH$	265 $\pi \rightarrow \pi^*$	307-360 $L \rightarrow M$		

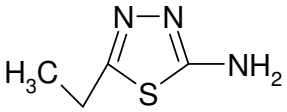
Tablo 4.5. (L^1H) Ligandı ve komplekslerinin termogravimetrik analiz sonuçları

Bileşikler ve Bozunma Sonucu Kalan Ürünler	**Sıcaklık °C**	**Kütle Kaybı Teorik(Deneysel), %**	**Ayrılan Gruplar**
 $C_{11}H_8N_6S_2O$ [L^1H]	50.37-333.56	10.85(11.11)	OH ve NH_2
$C_{11}H_5N_5S_2$	333.56-470.18	55.56(55.55)	
C_7H_5N	470.18-645.25	25.33(25.18)	
CHN	645.25-	8.88(7.41)	N=CH
$[Co(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].4C_2H_5OH$ $(C_{34}H_{50}N_{12}S_4O_8Co)$	50.16-380.10	29.33(29.68) 1.70(1.35)	6 mol C_2H_5OH ve1/2O_2
$C_{22}H_{14}N_{12}S_4O_2Co$	380.10-845.24	61.00(60.00)	
CoO	845.24-	7.96(8.15)	CoO
$[Ni(L^1)_2].2H_2O$ $3C_2H_5OH$ $C_{28}H_{36}N_{12}S_4O_7Ni$	25.85-280.48	4.29 (4.44) 16.45 (15.56)	2 mol hidrate su ve 3 mol C_2H_5OH

$C_{22}H_{14}N_{12}S_4O_2Ni$	280.48-463.58	23.85(23.70)	2 mol 
$C_{18}H_{10}N_9S_3O_2Ni$	463.58-		
$[Cu_2(L^1)_2].2Cl.2H_2O.2DMF$ $C_{28}H_{32}N_{14}S_4O_6Cu_2Cl_2$	70.34-160.81	3.65(3.70)	2 mol hidrate su
$C_{28}H_{28}N_{14}S_4O_4Cu_2Cl_2$	160.81-340.12	14.81(14.81)	2 Cl ve 2 DMF
$C_{22}H_{14}N_{12}S_4O_2Cu_2$	340.12-		
$[Zn(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].C_2H_5OH$ $C_{28}H_{32}N_{12}S_4O_5Zn$	75.12-175.46	5.68(5.19)	C_2H_5OH
$C_{26}H_{26}N_{12}S_4O_4Zn$	175.46-350.35	11.37(11.11)	2 mol C_2H_5OH
$C_{22}H_{12}N_{12}S_4O_2Zn$	350.35-458.16	24.71(23.70)	2 mol 
$C_{18}H_8N_6S_2O_2Zn$	458.16-		
$[Fe(L^1)_2(H_2O)_2].2H_2O.3C_2H_5OH$ $C_{28}H_{40}N_{12}S_4O_9Fe$	50.35-180.63	4.13(3.70)	2 mol hidrate su

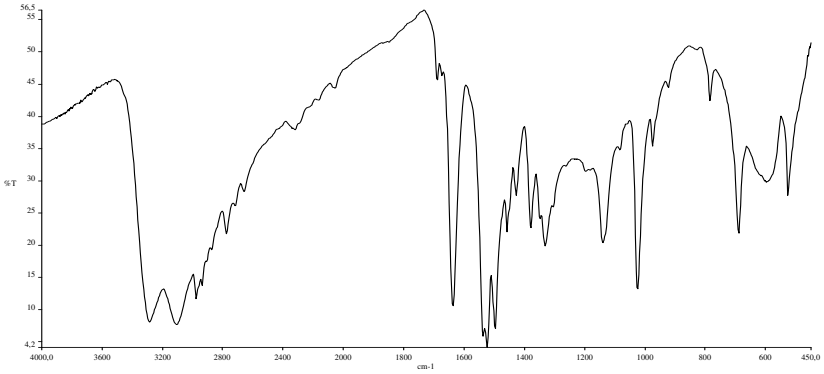
$C_{28}H_{36}N_{12}S_4O_7Fe$	180.63-330.42	19.96(19.26)	2 mol koordinasyon suyu ve 3 mol C_2H_5OH
$C_{22}H_{14}N_{12}S_4O_2Fe$	330.42-489.16	22.94(22.22)	
$C_{18}H_{10}N_6S_2O_2Fe$	489.16-		
$Cd(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].4H_2O.C_2H_5OH$ $C_{28}H_{40}N_{12}S_4O_9Cd$	80.32-184.75	7.76(7.41)	4 mol hidrate su
$C_{28}H_{32}N_{12}S_4O_5Cd$	184.75-284.18	14.86(14.82)	3 mol C_2H_5OH
$C_{22}H_{14}N_{12}S_4O_2Cd$	284.18-450.72	10.77(9.63)	
$C_{20}H_{10}N_9S_3O_2Cd$	450.72-770.16	28.87(29.63)	
$C_{14}H_8N_2O_2Cd$	770.16-		

4.4. 2-Amino-5-Etil-1,3,4-Tiyadiazol'ün Karakterizasyonu



Şekil 4.31. 2-Amino-5-etil-1,3,4-tiyadiazol

a) IR Spektrumu



Şekil 4.32. 2-Amino-5-etil-1,3,4-tiyadiazol'ün IR spektrumu (KBr)

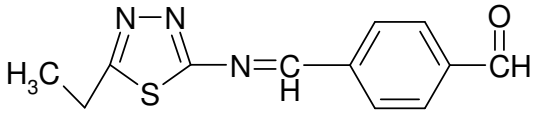
2-Amino-5-etil-1,3,4-tiyadiazol'ün IR spektrum sonuçları

Fonksiyonel Grup (cm^{-1})	**Titreşim türü IR Spektrumu (KBr diskinde alındı)**
3287, 3108	NH gerilme titreşimi
2979	Alifatik C-H gerilme titreşimi
1637	C=N gerilme titreşimi
1536	N-H eğilme titreşimi
1497-1458	Tiyadiazol halkası
780	C-S-C gerilme titreşimi

b) 2-Amino-5-etil-1,3,4-tiyadiazol'ün ^{1}H-NMR spektrum sonuçları

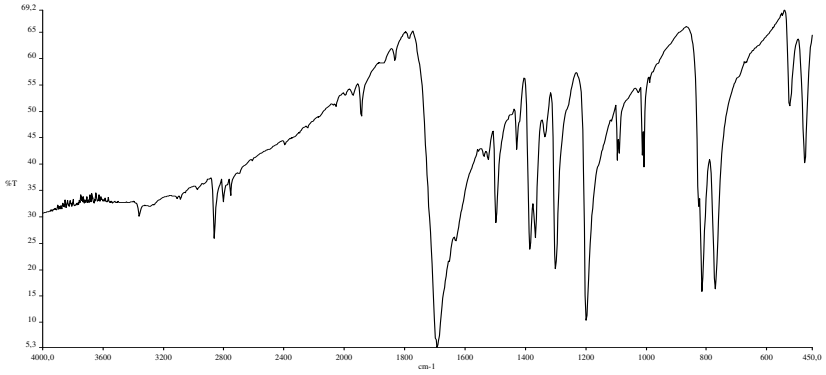
($CDCl_3$, ppm): δ_H = 5.44 (2H, NH_2 protonları), 2.97-2.92 (2H, CH_2 protonları), 1.38-1.34 (3H, CH_3 protonları) [40].

4.5 N-(5-Etil-1,3,4-Tiyadiazol-2-İl)Tereftalaldehit İmin Ligandının (L^2) Karakterizasyonu



Şekil 4.33. N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) ligandı

a) IR Spektrumu



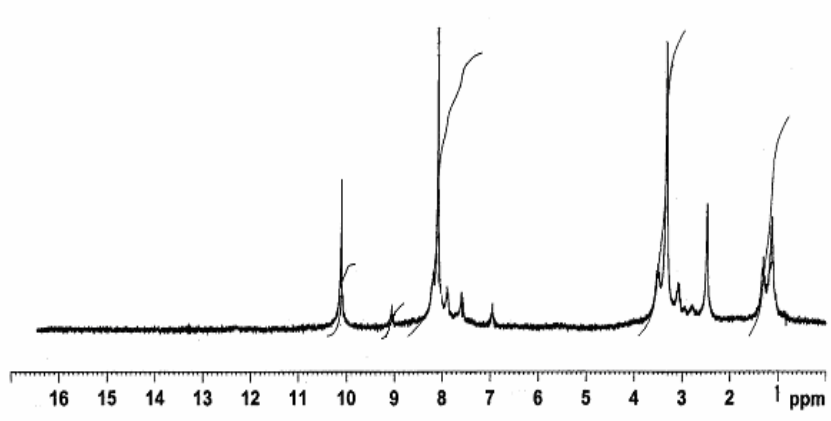
Şekil 4.34. N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin ligandının (L^2) IR spektrumu (KBr)

N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) ligandının IR spektrum sonuçları

Fonksiyonel Grup (cm^{-1})	Titreşim türü IR Spektrumu (KBr diskinde alındı)
3090-3082	Aromatik C-H gerilme titreşimi
2865-2806	Alifatik C-H gerilme titreşimi
2757	Aldehitteki C-H gerilme titreşimi
1692	-COH da C=O gerilme titreşimi
1629	CH=N gerilme titreşimi
1498-1444	>C=N-N=C< gerilme titreşimi
1045-980	N-N gerilme titreşimi
772	C-S-C gerilme titreşimi

N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin ligandının (L^2) IR spektrumu incelendiğinde, 1692 cm^{-1}'de aldehit grubuna ait karbonil (C=O) gerilme titreşiminin gözlenmesi, 1629 cm^{-1}'de azometin grubuna ait (CH=N) gerilme titreşiminin gözlenmesi ve 2-amino-5-etil-1,3,4-tiyadiazol'de 3287, 3108 cm^{-1}'de çift band şeklinde gözlenen N-H gerilme titreşimlerinin gözlenmemesi Schiff bazı sentezinin tek taraflı olarak gerçekleştiğini göstermektedir [50,51].

b) ^{1}H-NMR Spektrumu

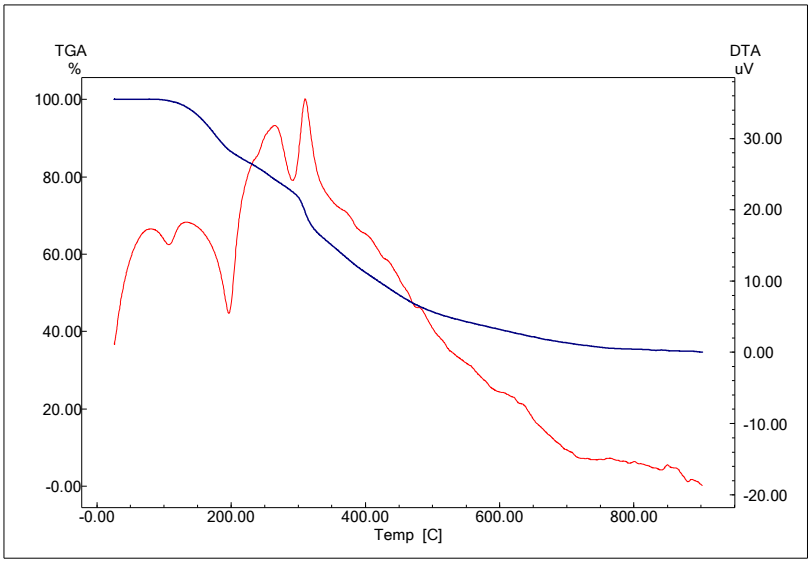


Şekil 4.35. N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) ligandının ^{1}H-NMR spektrumu

N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) ligandının ^{1}H-NMR spektrum sonuçları

(300 MHz, DMSO-d_6, ppm): δ_H = 10.10 (s, 1H, -COH protonu), 9.10 (s, 1H, C<u>H</u>=N protonu), 8.20-6.80 (m, 4H, Ar-C<u>H</u> protonları), 3.40 (2H, CH_2 protonları), 1.20 (3H, CH_3 protonları)

c) TGA-DTA Termogramı:



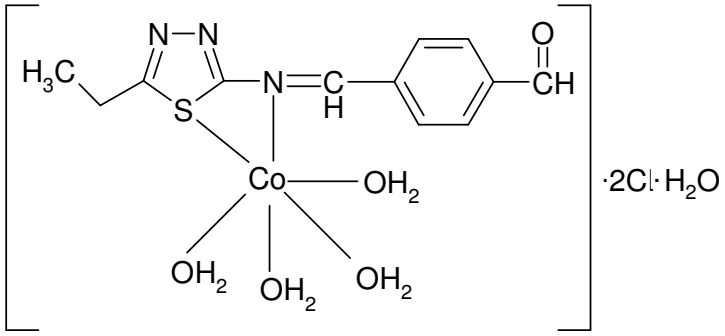
Şekil 4.36. N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) ligandının TGA/DTA termogramı

TGA: Sıcaklık (ºC)-Kütle Kaybı (%)

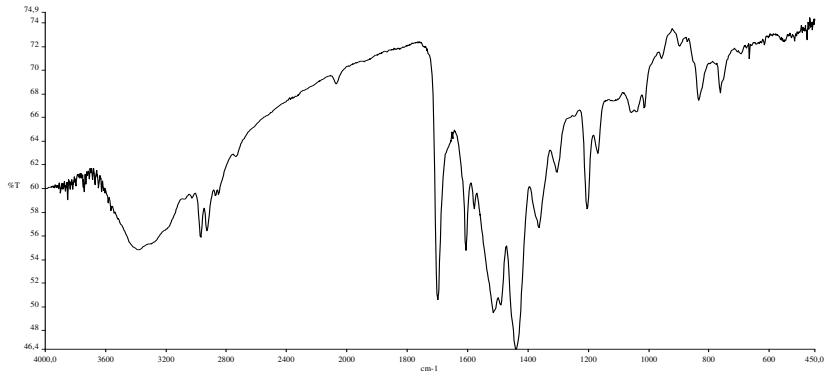
Teorik(Deneysel): 115.16-200.36 1. basamak 11.84 (11.85)
200.36-300.24 2. basamak 11.84 (11.85)
300.24- 620.88 3. basamak 34.29 (34.81)

DTA: 104.35ºC, 190.30ºC ve 217.25 ºC Endotermik, 313.58 ºC Ekzotermik

4.6. N-(5-Etil-1,3,4-Tiyadiazol-2-İl)Tereftalaldehit İmin Ligandının (L^2) Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Fe(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu



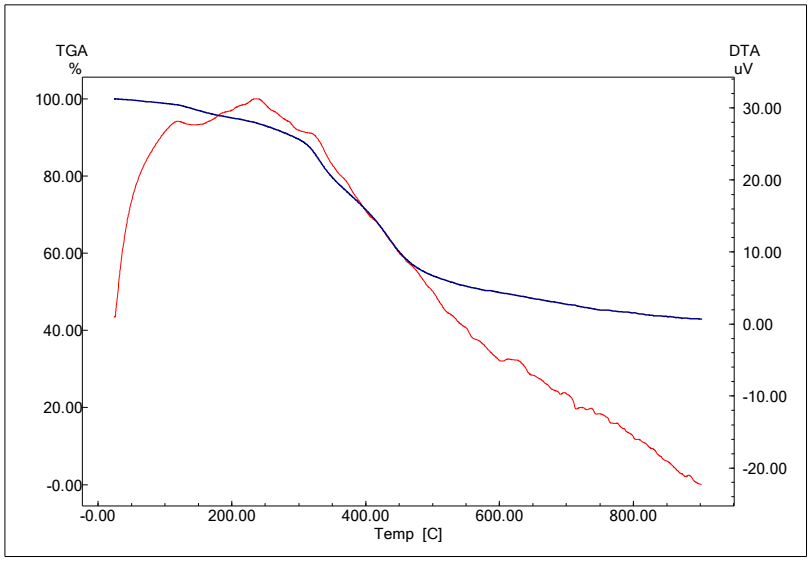
Şekil 4.37. N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) ligandının Co(II) kompleksinin yapısı



Şekil 4.38. N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) ligandının Co(II) kompleksinin IR spektrumu

IR (KBr, cm^{-1}): υ(O-H): 3400-3384, $\upsilon(C\text{-}H)_{arom.}$: 3095, $\upsilon(C\text{-}H)_{alift.}$: 2967-2923, υ(C=O): 1693, υ(CH=N): 1604, υ(>C=N-N=C<): 1496-1440, υ(N-N): 1050-977, υ(C-S-C): 765-669, υ(M-N): 513

Magnetik Süsseptibilite (μ_{eff}): 3.11

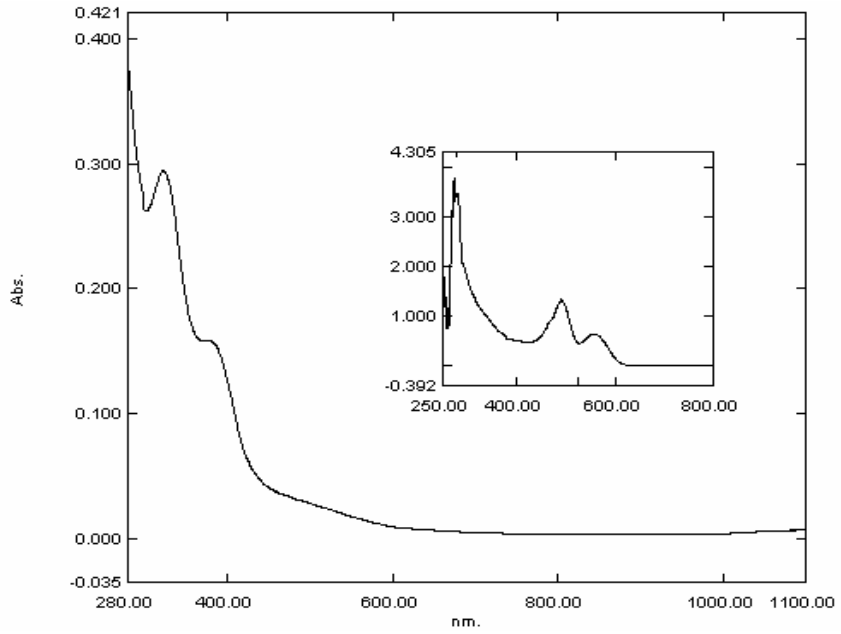


Şekil 4.39. $[Co(L^2)(H_2O)_4].2Cl.H_2O$ kompleksinin TGA/DTA termogramı

TGA: Sıcaklık (ºC)-Kütle Kaybı (%)

Teorik(Deneysel): 50.45-190.64 1. basamak 3.87 (3.70)
190.64-330.78 2. basamak 15.59 (14.81)
330.78-370.16 3. basamak 15.25 (15.55)

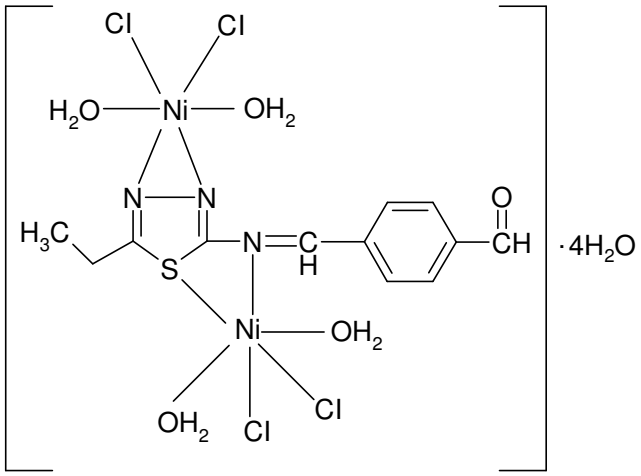
DTA: 120.42ºC, 326.16ºC Endotermik



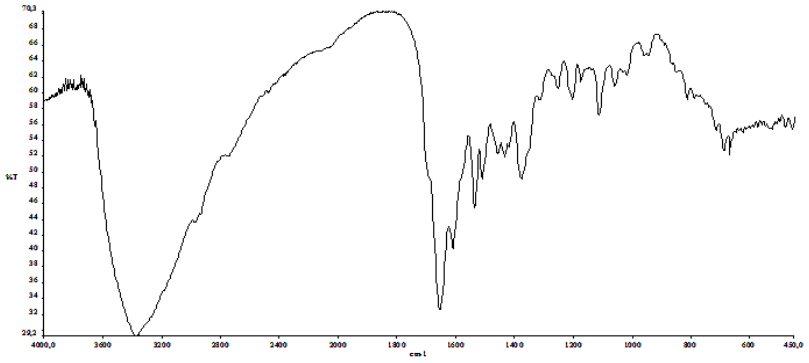
Şekil 4.40. $[Co(L^2)(H_2O)_4].2Cl.H_2O$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu

UV-Vis. spektrum sonuçları (DMF, nm):

302-360: $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, 505: $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$, 570: $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$



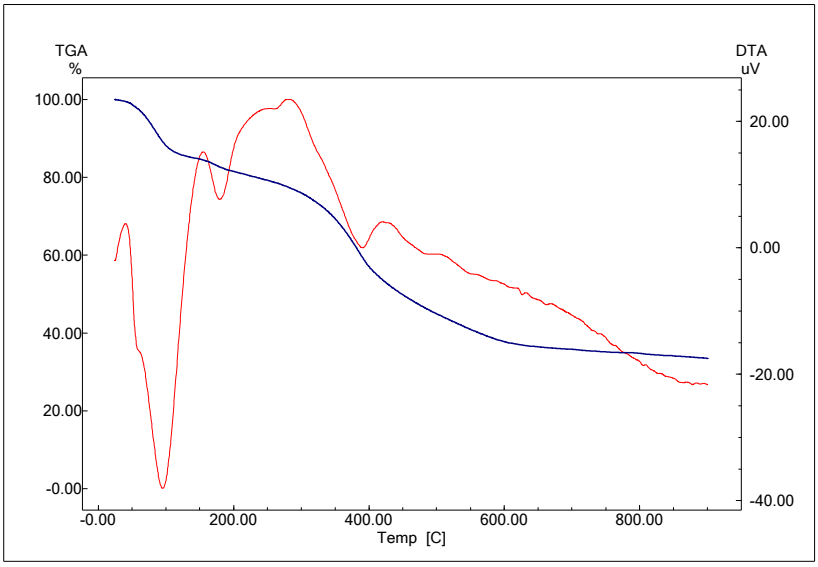
Şekil 4.41. N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) ligandının Ni(II) kompleksinin yapısı



Şekil 4.42. N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) ligandının Ni(II) kompleksinin IR spektrumu

IR (KBr, cm^{-1}): υ(O-H): 3373, $υ(C-H)_{arom.}$: -, $υ(C-H)_{alift.}$: 2972-2865, υ(C=O): 1687, υ(CH=N): 1610, υ(>C=N-N=C<): 1460-1434, υ(N-N): 1050-943, υ(C-S-C): 762-667, υ(M-N): 529-460

Magnetik Süsseptibilite ($μ_{eff}$): 2.59



Şekil 4.43. $[Ni_2(L^2)(H_2O)_4(Cl)_4].4H_2O$ kompleksinin TGA/DTA termogramı

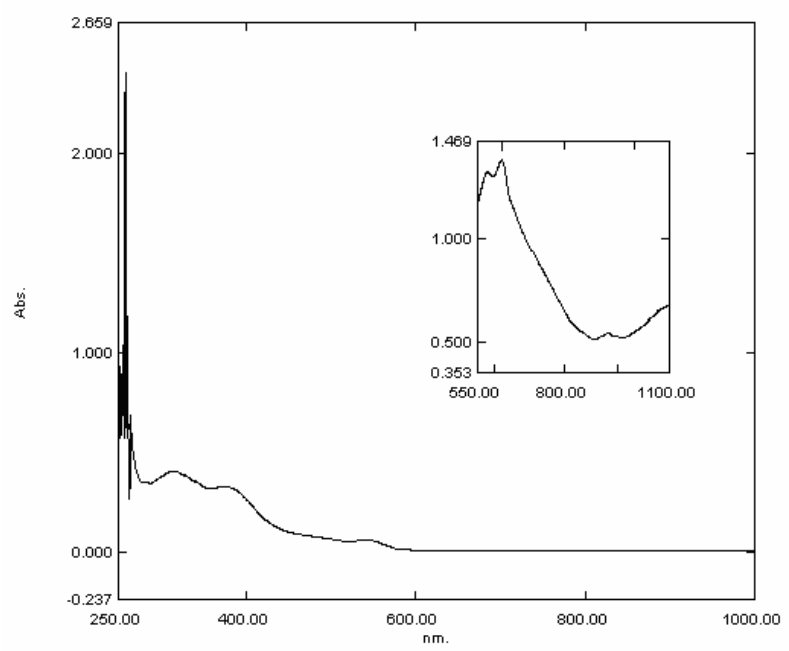
TGA: Sıcaklık (ºC)-Kütle Kaybı (%)

Teorik(Deneysel): 30.85-100.98 1. basamak 11.11 (11.11)

100.98-276.42 2. basamak 11.11 (11.11)

276.42-400.46 3. basamak 21.88 (21.48)

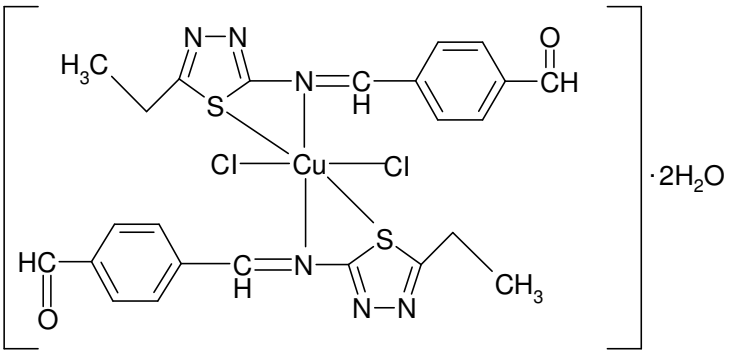
DTA: 98.26ºC, 158.21ºC, 360.35ºC Endotermik



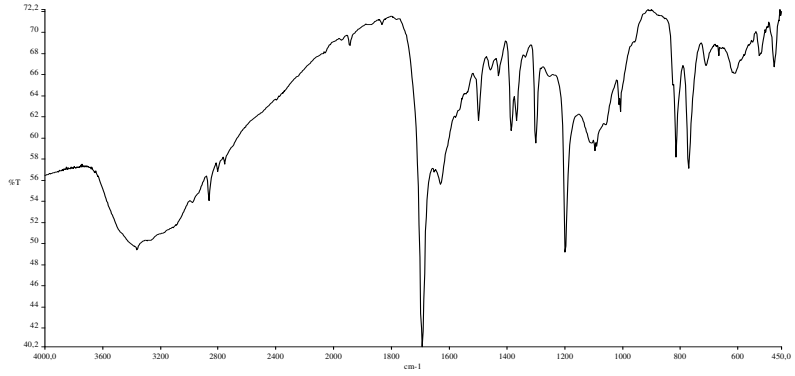
Şekil 4.44. $[Ni_2(L^2)(H_2O)_4(Cl)_4].4H_2O$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu

UV-Vis. spektrum sonuçları (DMF, nm):

302-370: $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, 544: $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$, 578-618: $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$, 944: $^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$



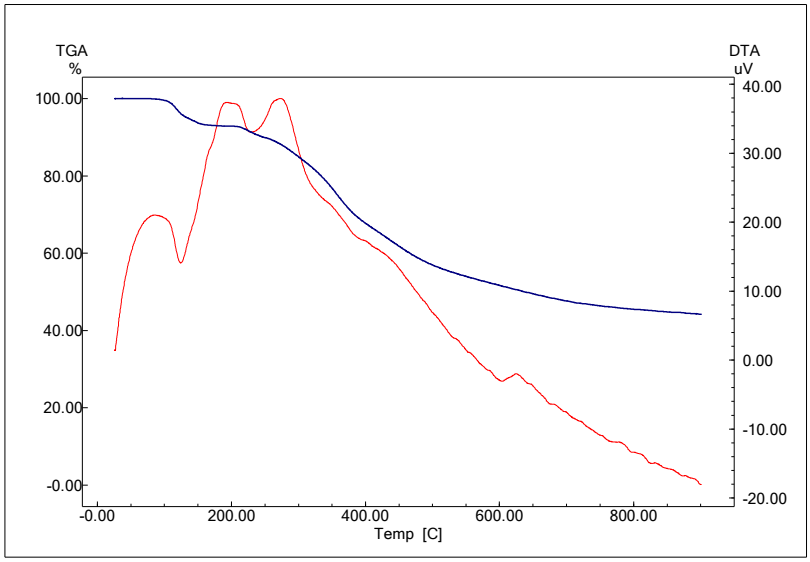
Şekil 4.45. N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) ligandının Cu(II) kompleksinin yapısı



Şekil 4.46. N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) ligandının Cu(II) kompleksinin IR spektrumu

IR (KBr, cm^{-1}): υ(O-H): 3364, $υ(C-H)_{arom.}$: 3090-3060, $υ(C-H)_{alift.}$: 2866-2806, υ(C=O): 1692, υ(CH=N): 1607, υ(>C=N-N=C<): 1490-1440, υ(N-N): 1040-975, υ(C-S-C): 766-630, υ(M-N): 527-460

Magnetik Süsseptibilite ($μ_{eff}$): 1.07



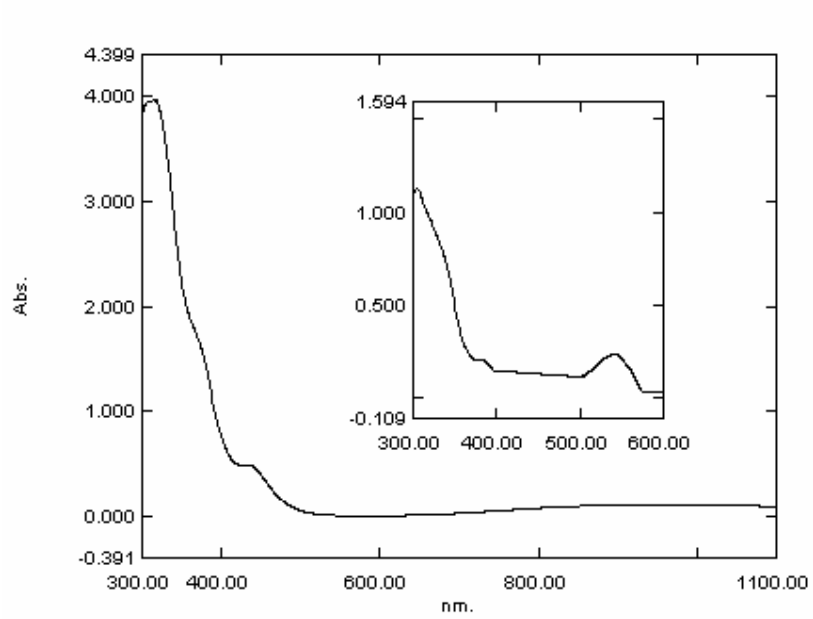
Şekil 4.47. $[Cu(L^2)_2.Cl_2].2H_2O$ kompleksinin TGA/DTA termogramı

TGA: Sıcaklık (ºC)-Kütle Kaybı (%)

Teorik(Deneysel): 67.21-150.72 1. basamak 5.45 (5.92)

150.72-334.60 2. basamak 10.73 (10.37)

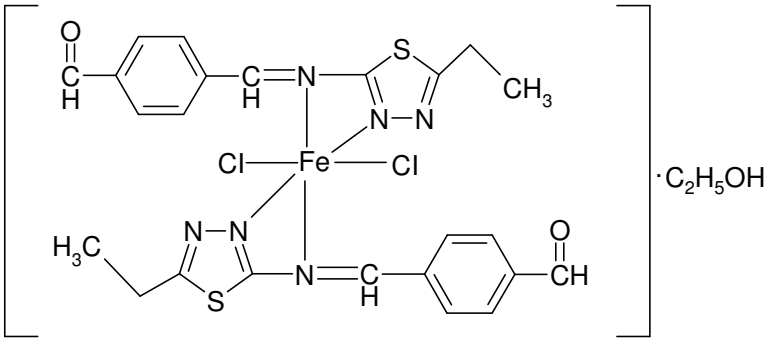
DTA: 126.18ºC Endotermik, 200.51ºC, 276.18ºC Ekzotermik



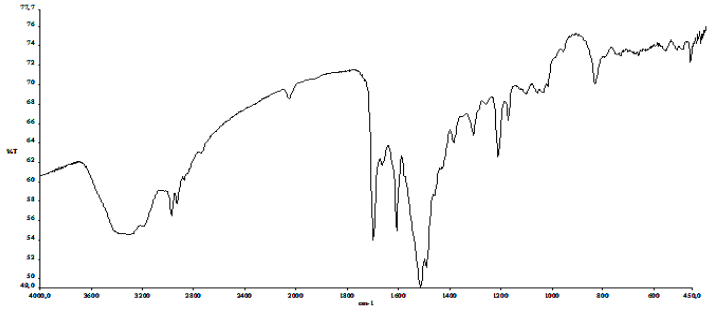
Şekil 4.48. $[Cu(L^2)_2.Cl_2].2H_2O$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu

UV-Vis. spektrum sonuçları (DMF, nm):

306: $\pi \rightarrow \pi^*$, 315: $^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$, 431: L → M, 540: $^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$



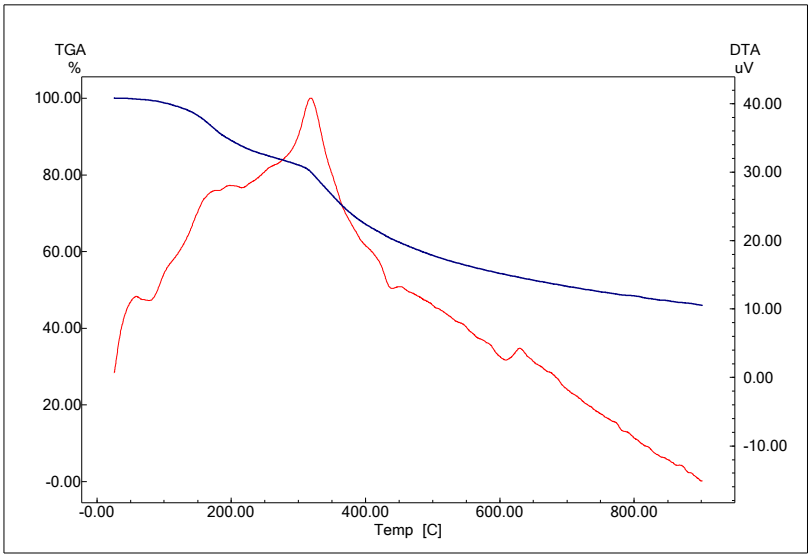
Şekil 4.49. N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) ligandının Fe(II) kompleksinin yapısı



Şekil 4.50. N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) ligandının Fe(II) kompleksinin IR spektrumu

IR (KBr, cm^{-1}): υ(O-H): 3480-3300, $υ(C-H)_{arom.}$: 3186, $υ(C-H)_{alift.}$: 2974-2850, υ(C=O): 1699, υ(CH=N): 1607, υ(>C=N-N=C<): 1492-1440, υ(N-N): 1037-952, υ(C-S-C): 772, υ(M-N): 520-470

Magnetik Süsseptibilite ($μ_{eff}$): 4.73



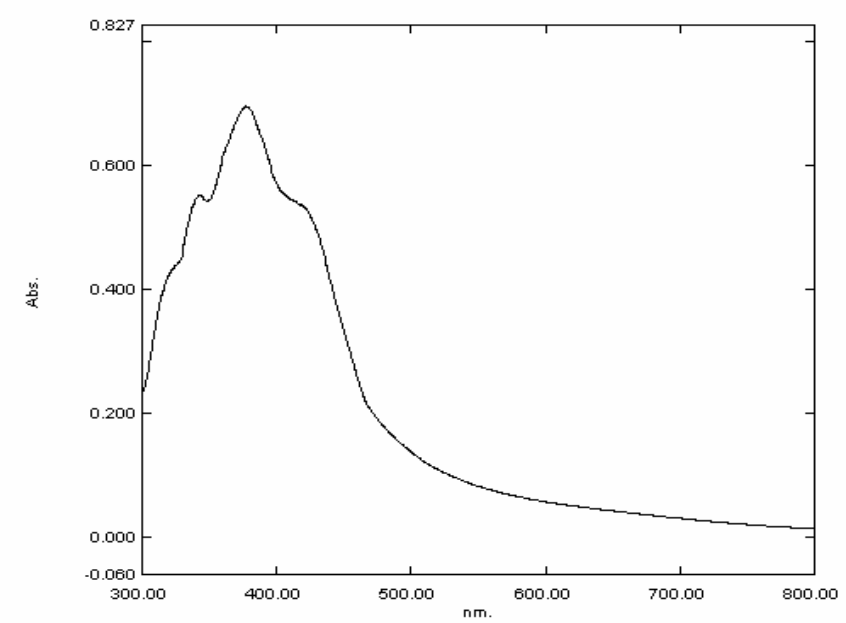
Şekil 4.51. $[Fe(L^2)_2Cl_2].C_2H_5OH$ kompleksinin TGA/DTA termogramı

TGA: Sıcaklık (ºC)-Kütle Kaybı (%)

Teorik(Deneysel): 50.64-184.46 1. basamak 6.94 (6.66)

184.46-334.16 2. basamak 10.10 (10.37)

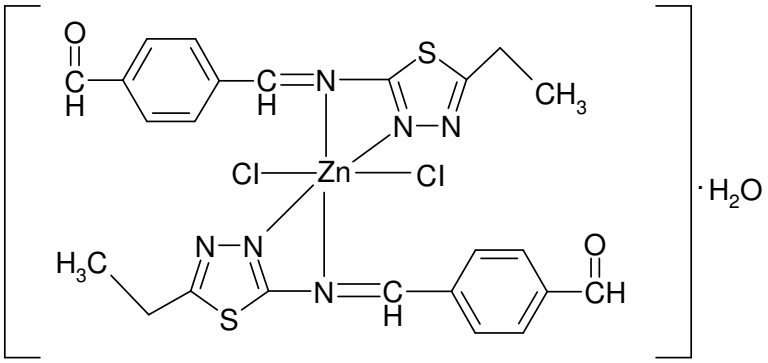
DTA: 83.66ºC Endotermik, 320.10ºC Ekzotermik



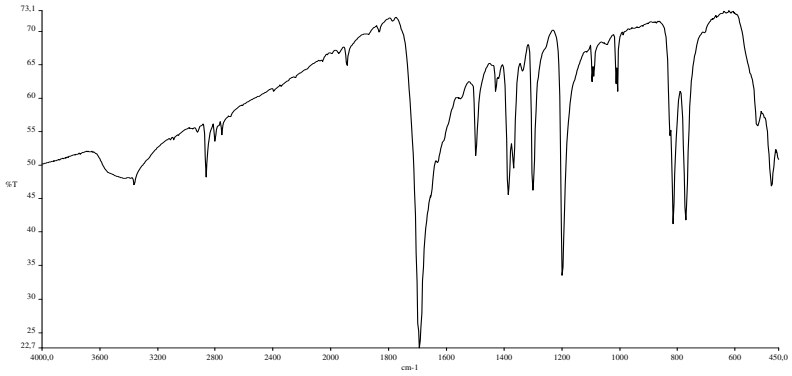
Şekil 4.52. $[Fe(L^2)_2Cl_2].C_2H_5OH$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu

UV-Vis. spektrum sonuçları (DMF, nm):

307-318: $\pi \rightarrow \pi^*$, 324-430: $n \rightarrow \pi^*$, $L \rightarrow M$ yük aktarım geçişleri



Şekil 4.53. N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) ligandının Zn(II) kompleksinin yapısı

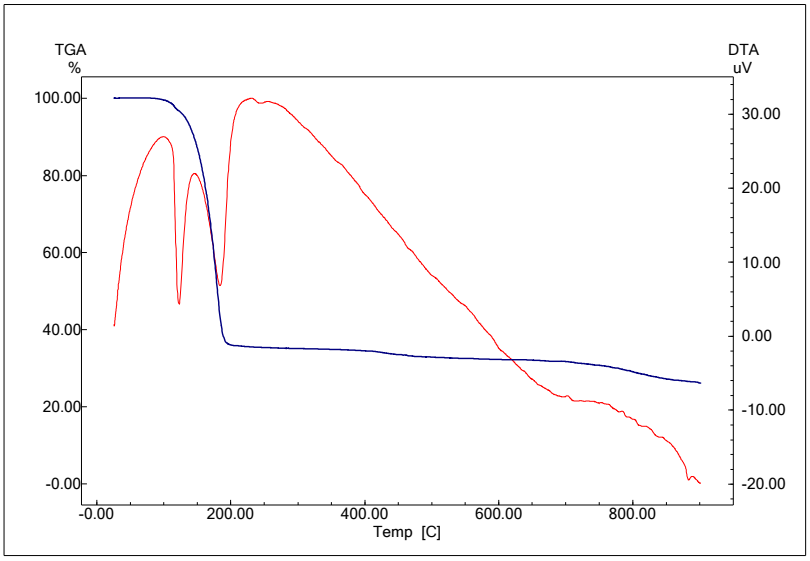


Şekil 4.54. N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) ligandının Zn(II) kompleksinin IR spektrumu

IR (KBr, cm^{-1}): υ(O-H): 3505-3363, $\upsilon(C\text{-}H)_{arom.}$: -, $\upsilon(C\text{-}H)_{alift.}$: 2865-2806, υ(C=O): 1690, υ(CH=N): 1610, υ(>C=N-N=C<): 1490-1430, υ(N-N): 1013-1004, υ(C-S-C): 772, υ(M-N): 522

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6, ppm): δ_H = 10.10 (s, 1H, -COH protonu), 9.15 (s, 1H, C<u>H</u>=N protonu), 8.20-6.80 (m, 4H, Ar-C<u>H</u> protonları), 3.40 (2H, CH_2 protonları), 1.20 (3H, CH_3 protonları) [41].

Magnetik Süsseptibilite (μ_{eff}): Dia.



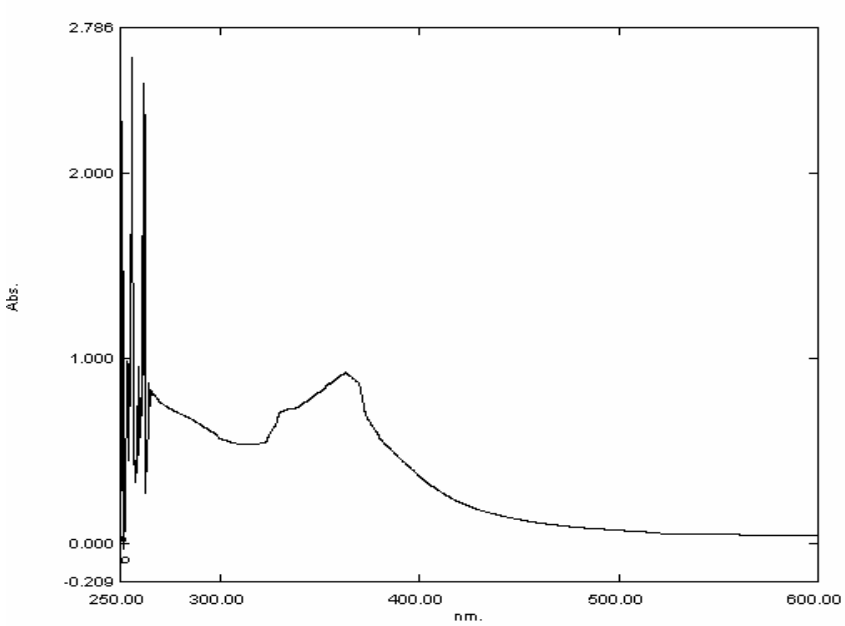
Şekil 4.55. $[Zn(L^2)_2Cl_2].H_2O$ kompleksinin TGA/DTA termogramı

TGA: Sıcaklık (ºC)-Kütle Kaybı (%)

Teorik(Deneysel): 87.35-121.42 1. basamak 2.79 (2.96)

121.42-200.28 2. basamak 56.63 (57.03)

DTA: 120.34ºC Endotermik



Şekil 4.56. $[Zn(L^2)_2Cl_2].H_2O$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu

UV-Vis. spektrum sonuçları (DMF, nm):

301-313: $\pi \rightarrow \pi^*$, 360: $n \rightarrow \pi^*$, L → M yük aktarım geçişleri

Tablo 4.6. N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) ligandı ve Co(II), Ni(II), Cu(II), Fe(II) ve Zn(II) komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri

Bileşikler (Renkler)	Molekül Ağ. (g/mol)	Erime Sıcaklığı (°C)	Verim (%)	μ_{eff} (B.M.)	Elementel Analiz, (%)/Hesaplanan (Bulunan)			
					C	H	N	S
$[L^2]$ $C_{12}H_{11}N_3SO$	245	170	60	_	58.76 (58.72)	4.49 (4.22)	17.14(17.20)	13.06 (13.32)
$[Co(L^2)(H_2O)_4].2Cl.H_2O$ (Koyu Kırmızı) $C_{12}H_{21}Cl_2CoN_3SO_6$	464.84	210	48	3.11	30.98 (31.31)	4.52 (4.88)	9.04 (9.18)	6.88 (6.83)
$[Ni_2(L^2)(H_2O)_4(Cl)_4].4H_2O$ (Açık Kırmızısı) $C_{12}H_{27}Cl_4Ni_2N_3SO_9$	648.24	250	54	2.59	22.21 (21.55)	4.16 (3.87)	6.48 (6.18)	4.94 (4.64)
$[Cu(L^2)_2.Cl_2].2H_2O$ (Açık Yeşil) $C_{24}H_{26}Cl_2CuN_6S_2O_4$	660.46	235	58	1.07	43.61 (43.43)	3.94 (4.20)	12.72(12.60)	9.69 (10.11)
$[Zn(L^2)_2Cl_2].H_2O$ (Kirli Beyaz) $C_{24}H_{24}Cl_2ZnN_6S_2O_3$	644.28	230	52	Dia	44.70 (44.95)	3.73 (3.51)	13.04(12.88)	9.93 (9.89)
$[Fe(L^2)_2Cl_2].EtOH$ (Koyu Kırmızı) $C_{26}H_{28}Cl_2FeN_6S_2O_3$	662.75	225	55	4.73	47.08 (47.00)	4.22 (4.25)	12.67(12.30)	9.66 (9.72)

Tablo 4.7. N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II), Fe(II) ve Zn(II) komplekslerinin IR(cm^{-1}) spektrum sonuçları

Bileşikler	**Co(II)**	**Ni(II)**	**Cu(II)**	**Fe(II)**	**Zn(II)**
O-H	3400-3384	3373	3364	3480-3300	3505-3363
Aromatik (C-H)	3095	-	3090-3060	3186	-
Alifatik (C-H)	2967-2923	2972–2865	2866-2806	2974-2850	2865-2806
-COH da CH	2754	2757	2757	2750	2755
C=O	1693	1687	1692	1699	1690
CH=N	1604	1610	1607	1607	1610
>C=N-N=C<	1496-1440	1460-1434	1490-1440	1492-1440	1490-1430
N-N	1050-977	1050-943	1040-975	1037-952	1013-1004
C-S-C	765-669	762-667	766-630	772	772
M-N	513-471	529-460	527-460	520-470	522

$[Co(L^2)(H_2O)_4].2Cl.H_2O$, $[Ni_2(L^2)(H_2O)_4(Cl)_4].4H_2O$, $[Cu(L^2)_2.Cl_2].2H_2O$, $[Zn(L^2)_2Cl_2].H_2O$ ve $[Fe(L^2)_2Cl_2].C_2H_5OH$ komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde 3505-3300 cm^{-1}'de su molekülü ve etil alkol molekülüne ait OH gerilme titreşimi görülmüştür [61,72]. N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) ligandında 1629 cm^{-1}'de gözlenen karakteristik azometin halkasına ait (CH=N) gerilme titreşimi komplekslerde düşük frekanslı dalga bölgesine kaydığı (1610-1604 cm^{-1}) gözlenmiştir. Bu düşük dalga boyuna kayma azometin grubuna ait azot atomunun metal-N bağının oluşumuna katıldığını göstermektedir [31,41,67,79].

$[Co(L^2)(H_2O)_4].2Cl.H_2O$, $[Ni_2(L^2)(Cl)_4(H_2O)_4].4H_2O$, $[Cu(L^2)_2.Cl_2].2H_2O$ komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) ligandında 772 cm^{-1}'de gözlenen C-S-C gerilme titreşimi kompleks moleküllerde (766-630 cm^{-1}) daha düşük frekanslara kaymıştır bu belirgin kaymalar tiyadiazol halkasının kompleks oluşumuna S atomu üzerinden katıldığını göstermektedir. Ayrıca $[Ni_2(L^2)(H_2O)_4(Cl)_4].4H_2O$ kompleksinde (N-N) gerilme titreşimindeki değişimden kompleks oluşumunun ayrıca tiyadiazol halkasındaki azot atomu üzerinden de gerçekleştiği görülmüştür.

$[Zn(L^2)_2Cl_2].H_2O$ ve $[Fe(L^2)_2Cl_2].C_2H_5OH$ komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde kompleks oluşumunun azometin grubuna ait azot atomu ve tiyadiazol halkası üzerindeki azot atomu üzerinden oluştuğu gerilme titreşimlerindeki değişimden gözlenmiştir.

$[Ni_2(L^2)(Cl)_4(H_2O)_4].4H_2O$ ve $[Zn(L^2)_2Cl_2].H_2O$ komplekslerinin IR spektrumlarında aromatik C-H gerilme titreşimlerinin gözlendiği aralıkta yayvan bir bandın görülmesinden dolayı bu titreşimler tam olarak belirlenememiştir.

IR spektroskopisinde düşük frekans bölgesi olan 400-500 cm^{-1}'de Schiff bazı ligandı için absorpsiyon bandı gözlenmezken kompleks yapılarda bu bölgede bandlar gözlenmiştir. Komplekslerde 560-427 cm^{-1}'de gözlenen ve literatürlede desteklenen bandlar M-N gerilme titreşimlerini göstermektedir. Buradan da metal atomunun azometin azotu ve tiyadiazol halkasına ait azot atomu üzerinden koordinasyona girdiği sonucuna varılmıştır [31,41,45].

$[Co(L^2)(H_2O)_4].2Cl.H_2O$ kompleksinde 0.1 M $AgNO_3$ çözeltisi kullanılarak yapılan klorür iyonu tayini sonucu neticesinde klorür iyonlarının kompleksin dışında $[Ni_2(L^2)(H_2O)_4(Cl)_4].4H_2O$, $[Cu(L^2)_2.Cl_2].2H_2O$, $[Zn(L^2)_2Cl_2].H_2O$ ve $[Fe(L^2)_2Cl_2].C_2H_5OH$ komplekslerinde ise kompleks molekülü içinde olduğu sonucuna varılmış ve metal iyonu ile klorür iyonu arasında M-Cl bağı oluşmuştur [72]. Literatüre göre 315-272 cm^{-1}'de gözlenen [60] M-Cl gerilme titreşimleri kullandığımız infrared cihazının çalışma aralığının altında olmasından dolayı belirlenememiştir.

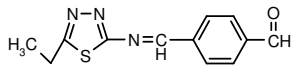
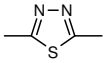
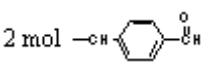
Tablo 4.8. (L^2) Ligandına ait komplekslerin manyetik momentleri (B.M.)

Kompleksler	**d Orbitali Elektron Sayısı**	**Komplekslerin Geometrisi**	**Eşleşmemiş Elektron Sayısı**	**Deneysel (B.M.)**
$[Fe(L^2)_2Cl_2].C_2H_5OH$	(d^6)	Oktahedral	4	4.73
$[Co(L^2)(H_2O)_4].2Cl.H_2O$	(d^7)	Oktahedral	3	3.11
$[Ni_2(L^2)(Cl)_4(H_2O)_4].4H_2O$	(d^8)	Oktahedral	2	2.59
$[Cu(L^2)_2.Cl_2].2H_2O$	(d^9)	Oktahedral	1	1.07
$[Zn(L^2)_2Cl_2].H_2O$	(d^{10})	Oktahedral	0	Dia

Tablo 4.9. (L^2) Ligandı ve komplekslerinin UV-VIS spektrumları (nm) (Dimetilformamid)

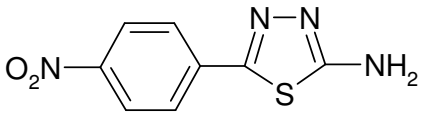
Bileşik	**Liganda ait geçişler**	**Komplekslere ait geçişler**		
Ligand (L^2)	304-354,390 $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$	-	-	-
$[Fe(L^2)_2Cl_2].C_2H_5OH$	307-318 $\pi \rightarrow \pi^*$	324-430 $n \rightarrow \pi^*$ $L \rightarrow M$		
$[Co(L^2)(H_2O)_4].2Cl.H_2O$	302-360 $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$	505 $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$	570 $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$	
$[Ni_2(L^2)(H_2O)_4(Cl)_4].4H_2O$	302-370 $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$	544 $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$	578-618 $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$	944 $^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$
$[Cu(L^2)_2.Cl_2].2H_2O$	306 $\pi \rightarrow \pi^*$	315 $^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$	431 $L \rightarrow M$	540 $^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$
$[Zn(L^2)_2Cl_2].H_2O$	301-313 $\pi \rightarrow \pi^*$	360 $n \rightarrow \pi^*$ $L \rightarrow M$		

Tablo 4.10. (L^2) Ligandı ve komplekslerinin termal analiz sonuçları

Bileşikler ve Bozunma Sonucu Kalan Ürünler	**Sıcaklık °C**	**Kütle Kaybı Hesaplanan (Bulunan), %**	**Ayrılan Gruplar**
 **$C_{12}H_{11}N_3SO$ [L^2]**	25.50-115.16	-	Termal kararlı
$C_{12}H_{11}N_3SO$	115.16-200.36	11.84 (11.85)	$-CH_2CH_3$
$C_{10}H_6N_3SO$	200.36-300.24	11.84 (11.85)	-CHO
$C_9H_5N_3S$	300.24- 620.88	34.29 (34.81)	
C_7H_5N	620.88-		
$[Co(L^2)(H_2O)_4].H_2O$ **$C_{12}H_{21}Cl_2CoN_3SO_6$**	50.45-190.64	3.87 (3.70)	1 mol hidrate su
$C_{12}H_{19}Cl_2CoN_3SO_5$	190.64-330.78	15.59 (14.81)	4 mol koordinasyon suyu
$C_{12}H_{11}Cl_2CoN_3SO$	330.78-370.16	15.25 (15.55)	2 Cl atomu
$C_{12}H_{11}CoN_3SO$	370.16-		
$[Ni_2(L^2)(H_2O)_4(Cl)_4].4H_2O$ **$C_{12}H_{27}Cl_4Ni_2N_3SO_9$**	30.85-100.98	11.11 (11.11)	4 mol hidrate su
$C_{12}H_{19}Cl_4Ni_2N_3SO_5$	100.98-276.42	11.11 (11.11)	4 mol koordinasyon suyu
$C_{12}H_{11}Cl_4Ni_2N_3SO$	276.42-400.46	21.88 (21.48)	4 Cl atomu
$C_{12}H_{11}Ni_2N_3SO$	400.46-		
$[Cu(L^2)_2.Cl_2].2H_2O$ **$C_{24}H_{26}Cl_2CuN_6S_2O_4$**	67.21-150.72	5.45 (5.92)	2 mol hidrate su
$C_{24}H_{22}Cl_2CuN_6S_2O_2$	150.72-334.60	10.73 (10.37)	2 Cl atomu
$C_{24}H_{22}CuN_6S_2O_2$	334.60-		
$[Zn(L^2)_2Cl_2].H_2O$ **$C_{24}H_{24}Cl_2ZnN_6S_2O_3$**	87.35-121.42	2.79 (2.96)	2 mol hidrate su
$C_{24}H_{20}Cl_2ZnN_6S_2O$	121.42-200.28	56.63 (57.03)	2 mol $-CH_2CH_3$, 2 Cl atomu ve 
$C_{16}H_4ZnN_6S_2$	200.28-		

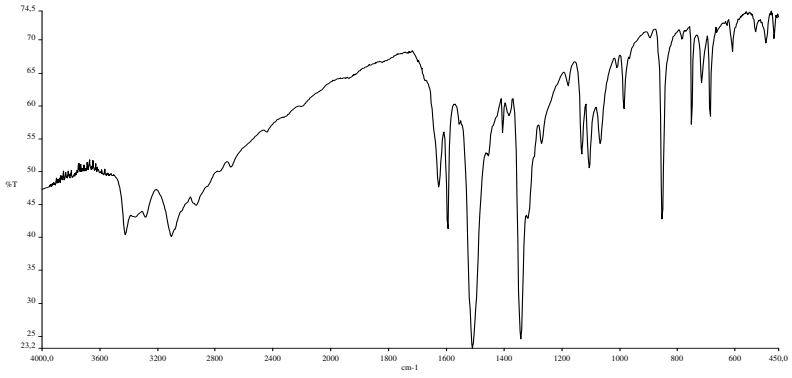
$[Fe(L^2)_2Cl_2].C_2H_5OH$ **$C_{26}H_{28}Cl_2FeN_6S_2O_3$**	50.64-184.46	6.94 (6.66)	1 mol C_2H_5OH
$C_{24}H_{22}Cl_2FeN_6S_2O_2$	184.46-334.16	10.10 (10.37)	2 Cl atomu
$C_{24}H_{22}FeN_6S_2O_2$	334.16-		

4.7. 5-Nitrofenil-1,3,4-Tiyadiazol-2-Amin'nin Karakterizasyonu



Şekil 4.57. 5-Nitrofenil-1,3,4-tiyadiazol-2-amin'nin yapısı

a) IR Spektrumu

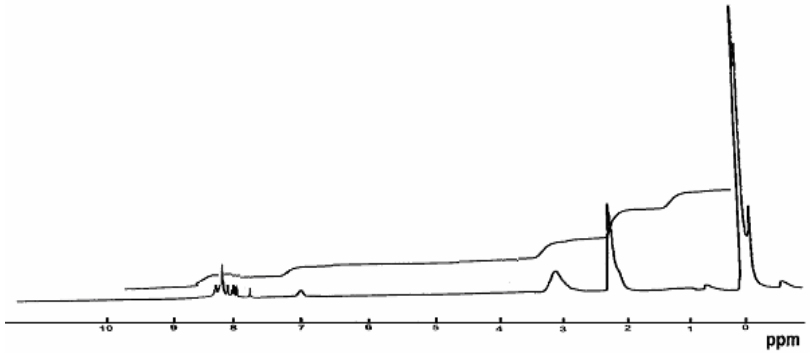


Şekil 4.58. 5-Nitrofenil-1,3,4-tiyadiazol-2-amin'nin IR spektrumu (KBr)

5-Nitrofenil-1,3,4-tiyadiazol-2-amin'nin IR spektrum sonuçları

Fonksiyonel Grup (cm^{-1})	Titreşim türü IR Spektrumu (KBr diskinde alındı)
3423-3284	N-H gerilme titreşimi
3105	Aromatik C-H gerilme titreşimi
1630	N-H eğilme titreşimi
1600	C=C gerilme titreşimi
1556-1455	>C=N-N=C< gerilme titreşimi
1341	$-NO_2$ gerilme titreşimi
1068-986	N-N gerilme titreşimi
753-689	C-S-C gerilme titreşimi

b) H-NMR Spektrumu

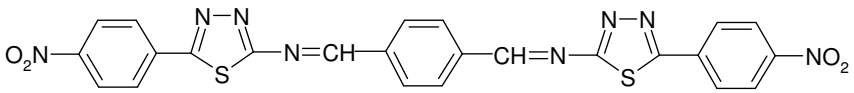


Şekil 4.59. 5-Nitrofenil-1,3,4-tiyadiazol-2-amin'nin ^{1}H-NMR spektrumu

5-Nitrofenil-1,3,4-tiyadiazol-2-amin'nin ^{1}H-NMR spektrum sonuçları

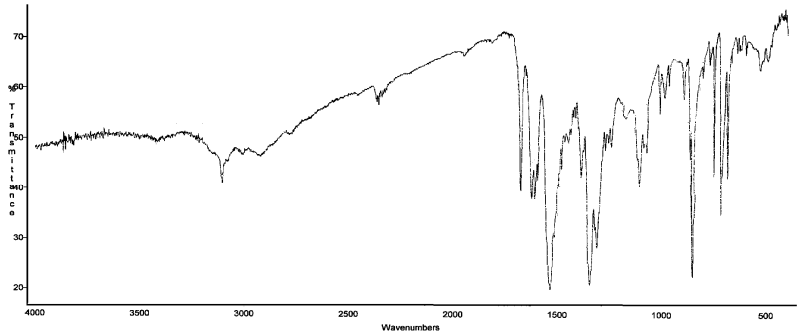
(200 MHz, DMSO-d_6, ppm): δ_H = 8.50-7.80 (m, 4H, Ar-C<u>H</u> protonları), 7.00 (s, 2H, NH_2 protonları).

4.8. N,N′-Bis[5-(4-Nitrofenil)-1,3,4-Tiyadiazol-2-İl]Tereftalaldehitdiimin (L^3) Ligandının Karakterizasyonu



Şekil 4.60. N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin (L^3) ligandı

a) IR Spektrumu



Şekil 4.61. N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin (L^3) ligandının IR spektrumu

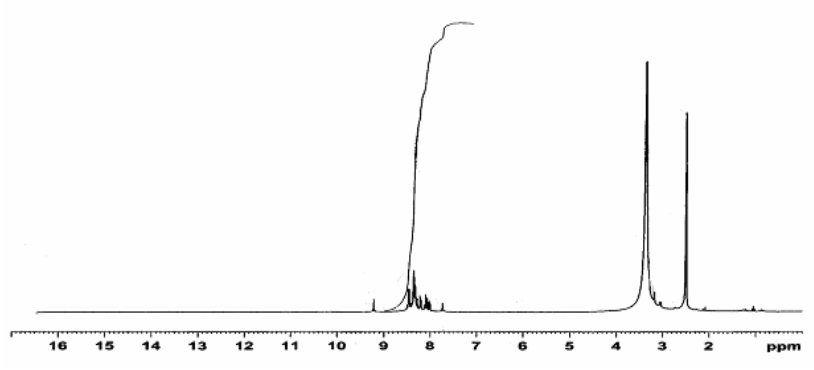
N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin (L^3) ligandının IR spektrum sonuçları

Fonksiyonel Grup (cm^{-1})	**Titreşim türü IR Spektrumu (KBr diskinde alındı)**
3154-3006	Aromatik C-H gerilme titreşimi
2945-2791	Alifatik C-H gerilme titreşimi
1676-1624	CH=N gerilme titreşimi
1609	C=C gerilme titreşimi
1568-1482	>C=N-N=C< gerilme titreşimi
1349	NO_2 gerilme titreşimi
1073-1010,987	N-N gerilme titreşimi
752-687	C-S-C gerilme titreşimi

5-Nitrofenil-1,3,4-tiyadiazol-2-amin bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde 3423, 3359, 3284 cm^{-1}'de NH_2'ye ait (N-H) simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri görülmektedir [42,61,63]. 1556-1455 cm^{-1}'de >C=N-N=C< gerilme titreşimi, 1068-986 cm^{-1}'de N-N gerilme titreşimi ve 753-689 cm^{-1}'de C-S-C gerilme titreşimi görülmektedir [41,53,57]. Ayrıca 1341 cm^{-1}'de NO_2 gerilme titreşimi görülmektedir [80,81].

N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin (L^3) ligandı oluşurken NH_2 grubunun varlığını gösteren (3423-3284 cm^{-1}) bölgesinde gözlenen NH_2'ye ait karakteristik N-H gerilme titreşimleri gözlenmemiştir. 5-Nitrofenil-1,3,4-tiyadiazol-2-amin bileşiğinde görülmeyen ve 1676-1624 cm^{-1}'de gözlenen azometin grubuna (CH=N) ait yeni pikler Schiff bazı sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir [31,41,51,53,72]. 5-Nitrofenil-1,3,4-tiyadiazol-2-amin bileşindeki diğer karakteristik pikler önemli bir değişim göstermeden gözlenmiştir.

b) ^{1}H-NMR Spektrumu

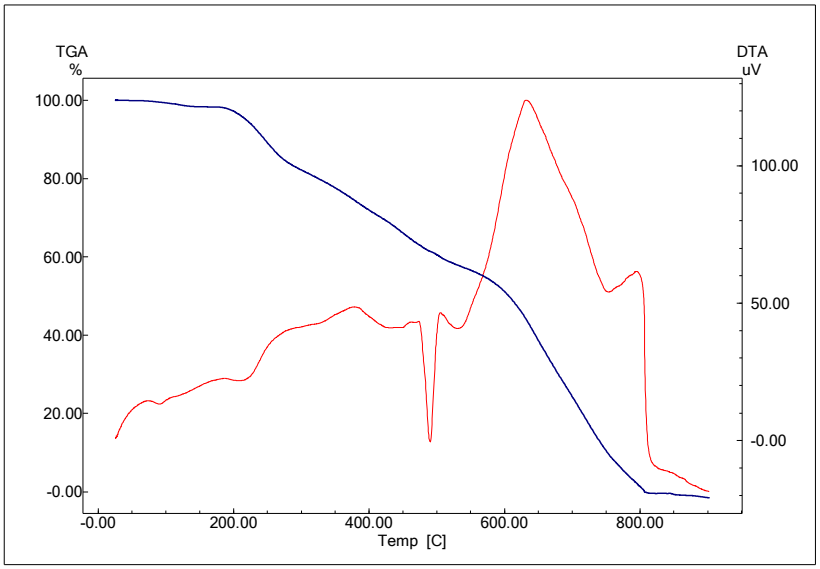


Şekil 4.62. N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin (L^3) ligandının ^{1}H-NMR spektrumu

N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin (L^3) ligandının ^{1}H-NMR spektrum sonuçları

(300 MHz, DMSO-d_6, ppm): δ_H = 9.20 (s, 2H, C<u>H</u>=N protonu), 8.50-7.70 (m, 12H, Ar-C<u>H</u> protonları).

c) TGA-DTA Termogramı



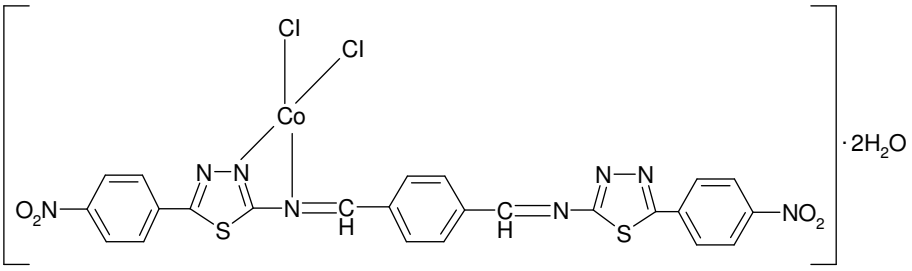
Şekil 4.63. N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin (L^3) ligandının TGA/DTA termogramı

TGA: Sıcaklık (ºC)-Kütle Kaybı (%)

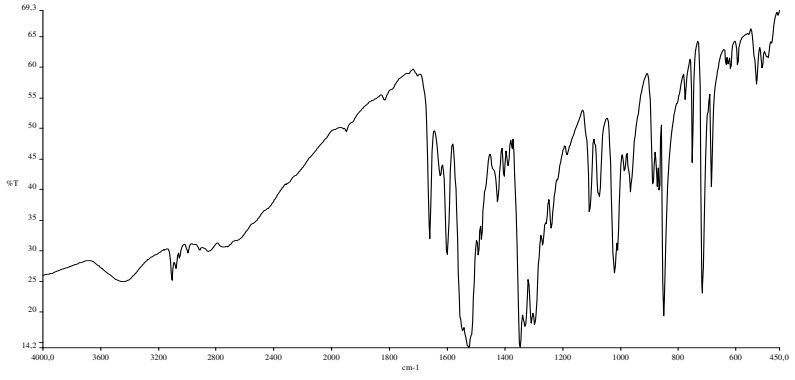
Teorik(Deneysel): 150.34-495.12 1. basamak 45.01(44.44)
495.12-810.46 2. basamak 54.98(54.07)

DTA: 217.43ºC, 495.56ºC Endotermik, 626.24ºC Ekzotermik

4.9. N,N′-Bis[5-(4-Nitrofenil)-1,3,4-Tiyadiazol-2-İl]Tereftalaldehitdiimin (L^3) Ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve template etki ile elde edilen Fe(II), Mn(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu



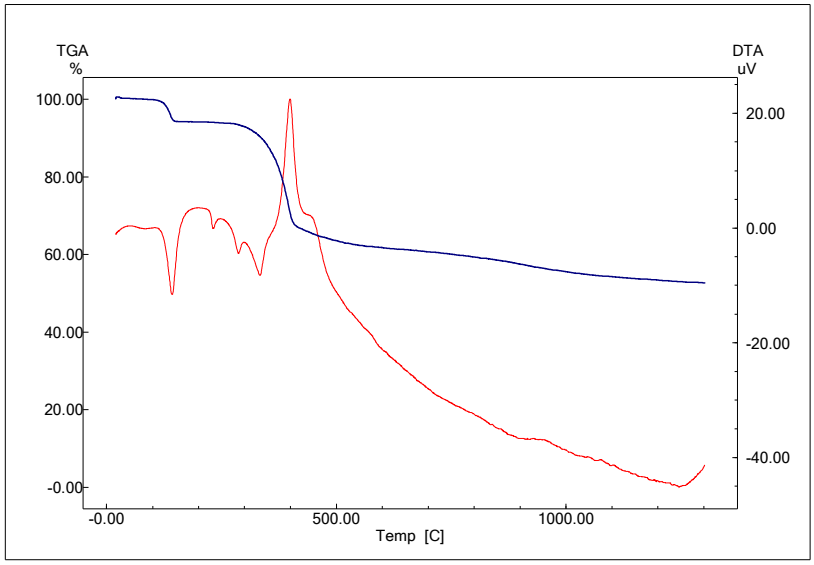
Şekil 4.64. N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin (L^3) ligandının Co(II) kompleksinin yapısı



Şekil 4.65. N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin (L^3) ligandının Co(II) kompleksinin IR spektrumu

IR (KBr, cm^{-1}): υ(O-H): 3444, $\upsilon(C\text{-}H)_{arom.}$: 3108-3000, $\upsilon(C\text{-}H)_{alift.}$: 2960-2857, υ(C=O):-, υ(CH=N): 1651-1624, υ(>C=N-N=C<): 1548-1482, $\upsilon(NO_2)$: 1349, υ(N-N): 1021-987, υ(C-S-C): 752-686, υ(M-N): 460

Magnetik Süsseptibilite (μ_{eff}): 2.18



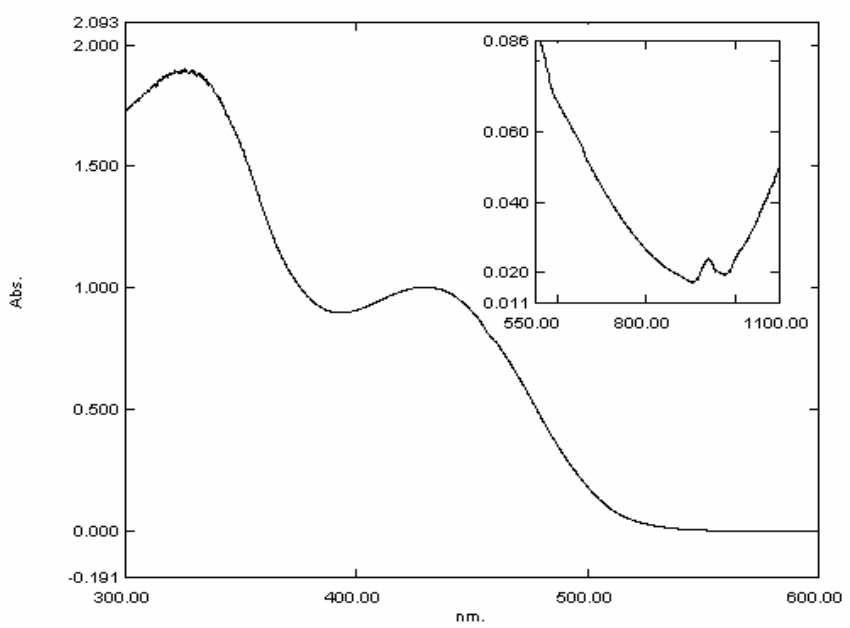
Şekil 4.66. $Co(L^3)Cl_2].2H_2O$ kompleksinin TGA/DTA termogramı

TGA: Sıcaklık (ºC)-Kütle Kaybı (%) :

Teorik(Deneysel): 50.16-140.50 1. basamak 5.09(5.19)

200.10-420.35 2. basamak 27.30(27.40)

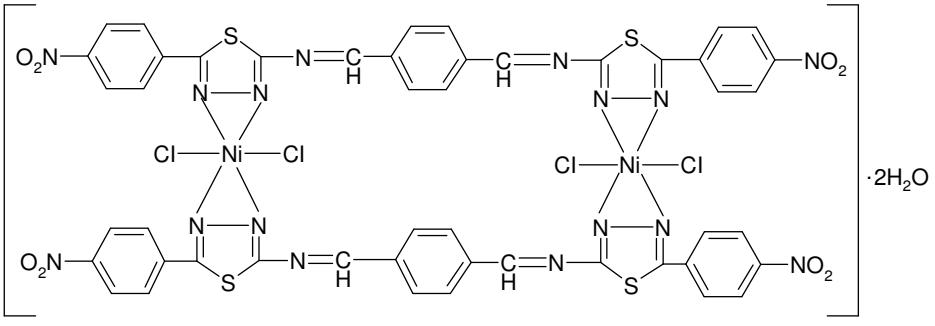
DTA: 137.48ºC, 233.20ºC, 286.42ºC, 343.50ºC Endotermik, 410.36ºC Ekzotermik



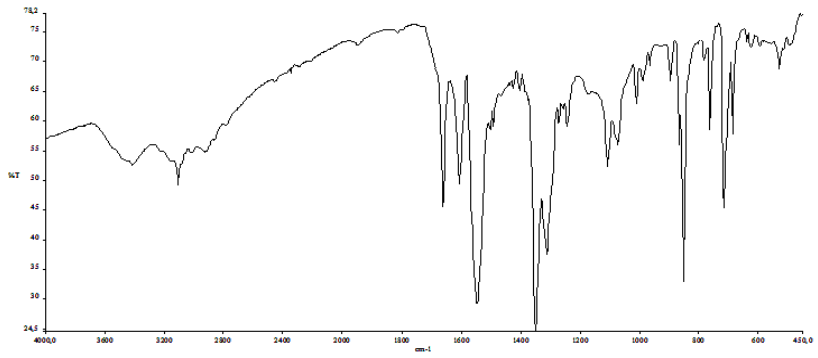
Şekil 4.67. $Co(L^3)Cl_2].2H_2O$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu

UV-Vis. spektrum sonuçları (DMF-DMSO, nm):

308-368: $\pi \rightarrow \pi^*$, n $\rightarrow \pi^*$, 454-500: $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$, 982 : d-d geçişi



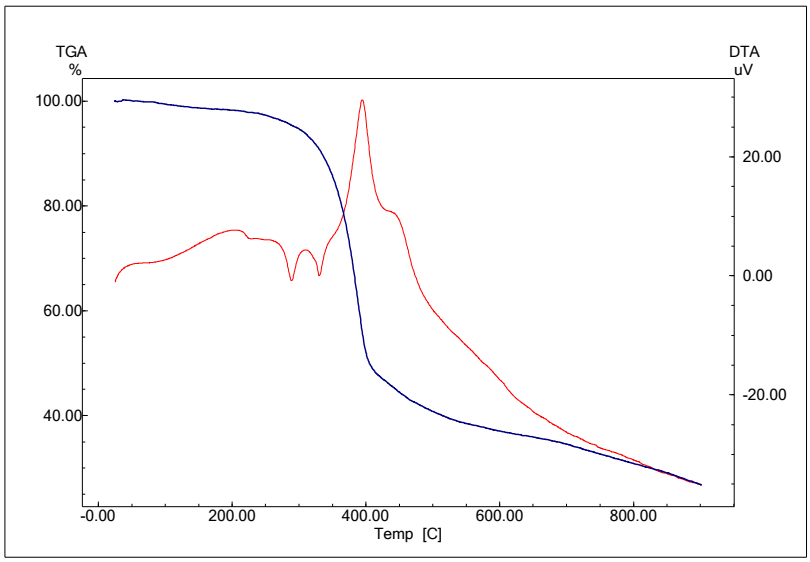
Şekil 4.68. N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin (L^3) ligandının Ni(II) kompleksinin yapısı



Şekil 4.69. N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin (L^3) ligandının Ni(II) kompleksinin IR spektrumu

IR (KBr, cm^{-1}): υ(O-H): 3500-3414, $\upsilon(C\text{-}H)_{arom.}$: 3108, $\upsilon(C\text{-}H)_{alift.}$: 2923, υ(C=O):-, υ(CH=N): 1670-1622, υ(>C=N-N=C<): 1575-1493, $\upsilon(NO_2)$: 1349, υ(N-N): 1076-990, υ(C-S-C): 756-690, υ(M-N): 483

Magnetik Süsseptibilite (μ_{eff}): 3.28

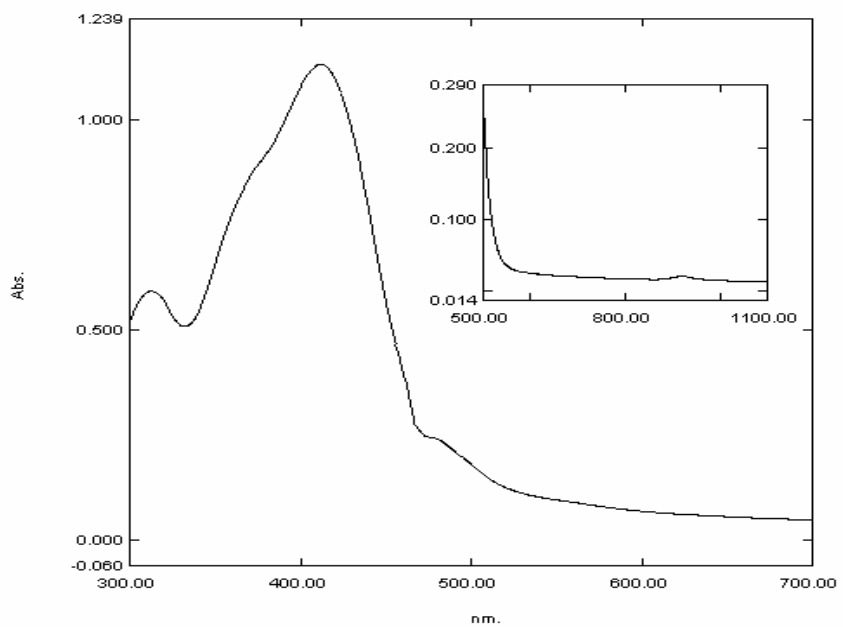


Şekil 4.70. $[Ni_2(L^3)_2(Cl)_4].2H_2O$ kompleksinin TGA/DTA termogramı

TGA: Sıcaklık (ºC)-Kütle Kaybı (%)

Teorik(Deneysel): 50.18-200.34 1. basamak 2.61(2.96)
200.34-400.10 2. basamak 60.45(61.48)

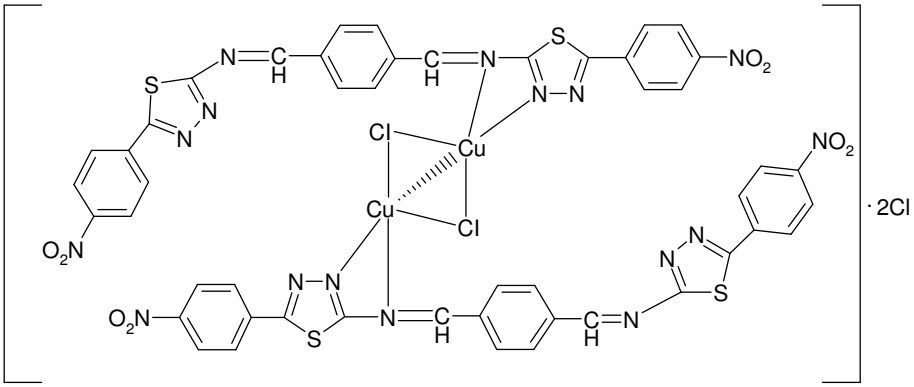
DTA: 226.46ºC, 320.30ºC, 360.12ºC Endotermik, 430.26ºC Ekzotermik



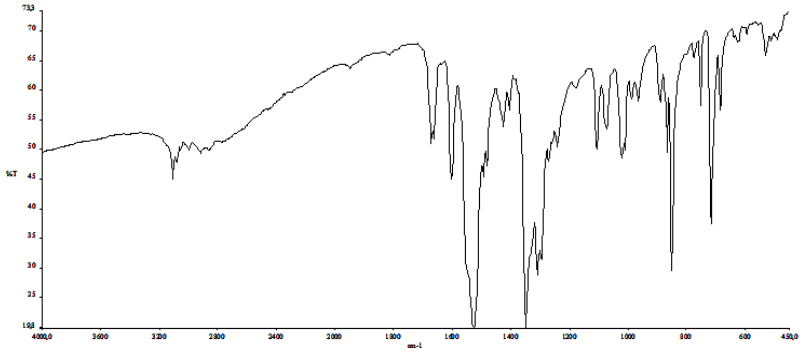
Şekil 4.71. $[Ni_2(L^3)_2(Cl)_4].2H_2O$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu

UV-Vis. spektrum sonuçları (DMF-DMSO, nm):

301-374: $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, 414: $^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$, 467: $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$, 960: $^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$



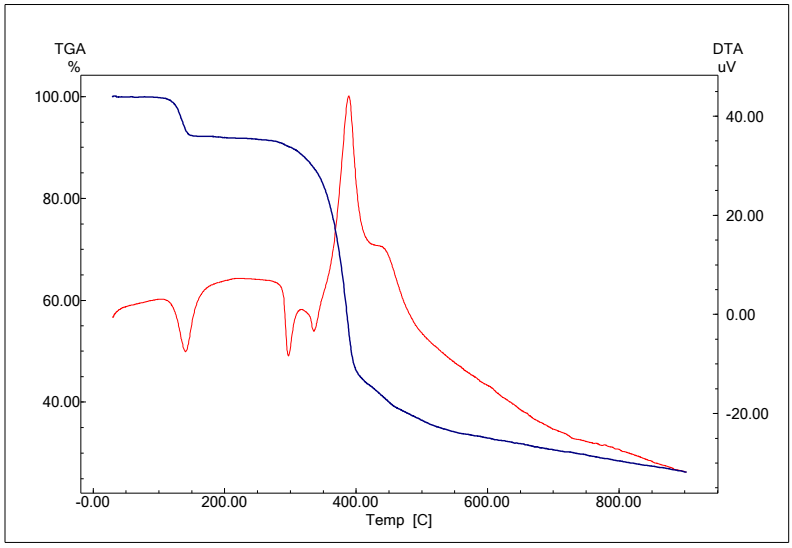
Şekil 4.72. N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin (L^3) ligandının Cu(II) kompleksinin yapısı



Şekil 4.73. N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin (L^3) ligandının Cu(II) kompleksinin IR spektrumu

IR (KBr, cm^{-1}): υ(O-H): -, $\upsilon(C\text{-}H)_{arom.}$: 3109-3000, $\upsilon(C\text{-}H)_{alift.}$: 2989-2857, υ(C=O):-, υ(CH=N): 1670-1662, υ(>C=N-N=C<): 1542-1482, $\upsilon(NO_2)$: 1349, υ(N-N): 1022-989, υ(C-S-C): 753-686, υ(M-N): 510-480

Magnetik Süsseptibilite (μ_{eff}): 0.42



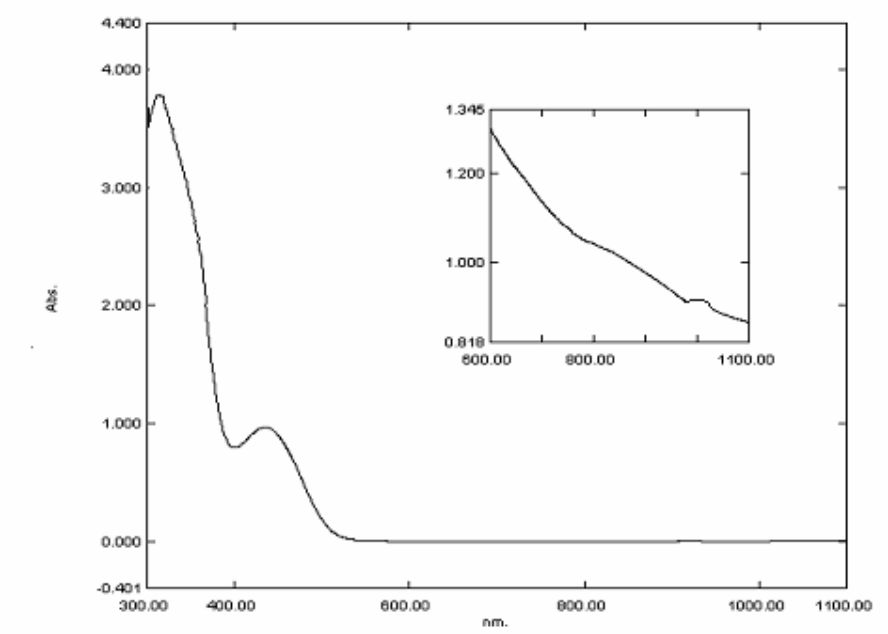
Şekil 4.74. $[Cu_2(L^3)_2(Cl_2)].2Cl$ kompleksinin TGA/DTA termogramı

TGA: Sıcaklık (ºC)-Kütle Kaybı (%)

Teorik(Deneysel): 110.05-200.45 1. basamak 10.50(10.37)

200.45-400.00 2. basamak 51.15(51.11)

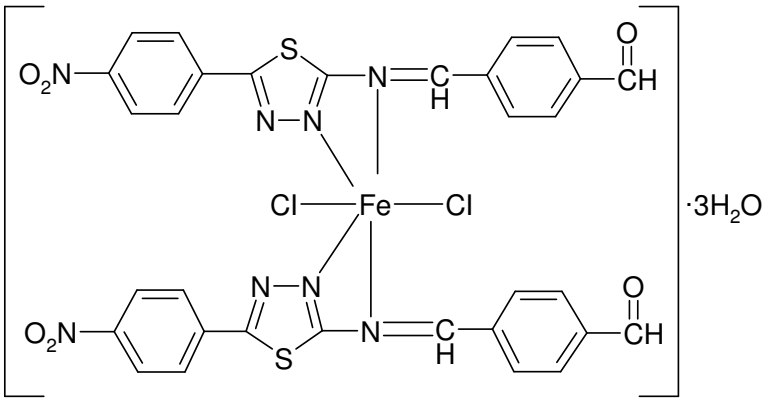
DTA: 139.20ºC, 250.10ºC, 300.02ºC Endotermik, 400.76ºC Ekzotermik



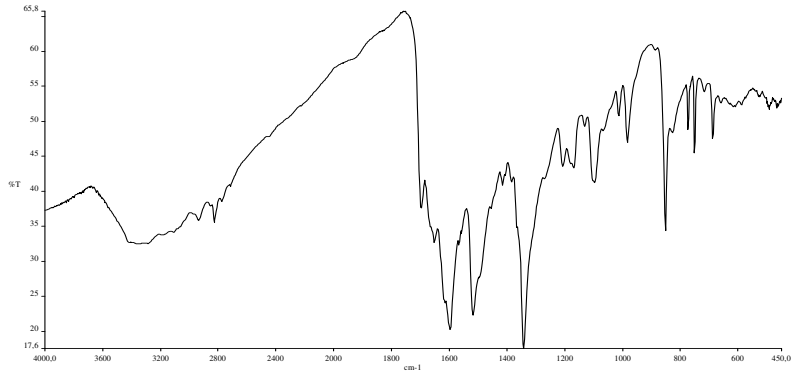
Şekil 4.75. $[Cu_2(L^3)_2(Cl_2)].2Cl$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu

UV-Vis. spektrum sonuçları (DMF-DMSO, nm):

311-358: $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, 435: L→M yük aktarım geçişleri, 991: d-d geçişi



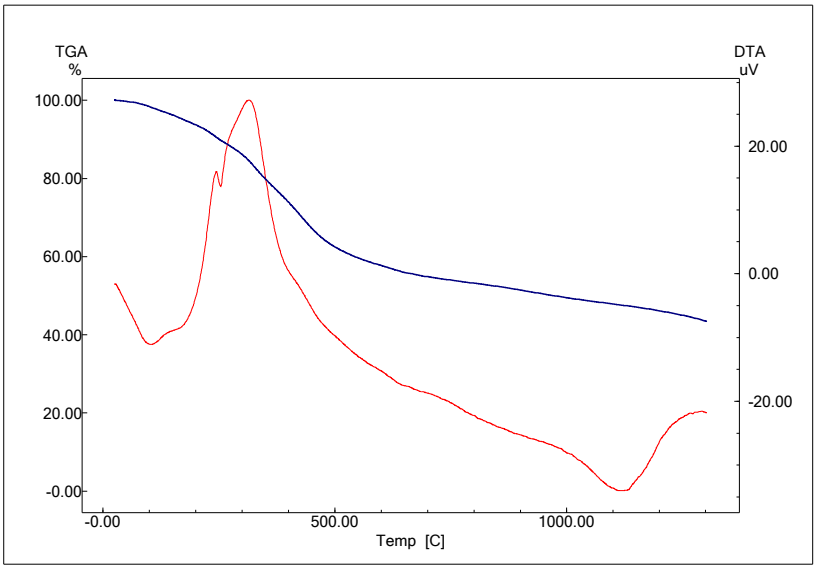
Şekil 4.76. Template etki ile elde edilen Fe(II) kompleksinin yapısı



Şekil 4.77. Template etki ile elde edilen Fe(II) kompleksinin IR spektrumu

IR (KBr, cm^{-1}): υ(O-H): 3406, $\upsilon(C\text{-}H)_{arom.}$: 3181, $\upsilon(C\text{-}H)_{alift.}$: 2928-2829, υ(C=O):1696, υ(CH=N): 1651, υ(>C=N-N=C<): 1560-1519, $\upsilon(NO_2)$: 1341, υ(N-N): 1014-984, υ(C-S-C): 751-684, υ(M-N): 466

Magnetik Süsseptibilite (μ_{eff}): 5.40



Şekil 4.78. $[Fe(L^{3*})_2Cl_2].3H_2O$ kompleksinin TGA/DTA termogramı

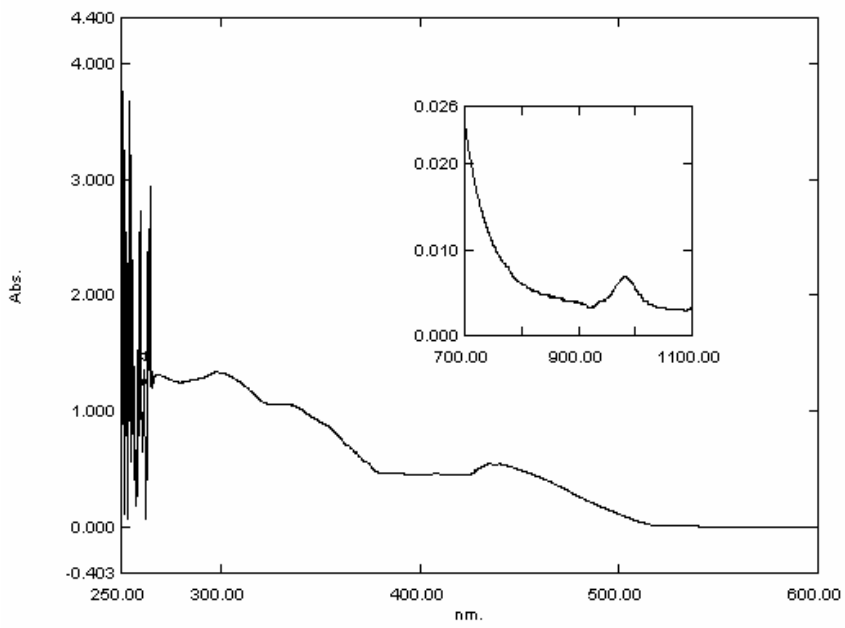
TGA: Sıcaklık (ºC)-Kütle Kaybı (%)

Teorik(Deneysel): 50.16-200.30 1. basamak 6.30(6.67)

200.30-680.13 2. basamak 36.76(37.03)

DTA: 106.35ºC, 170.55ºC Endotermik, 370.98ºC Ekzotermik.

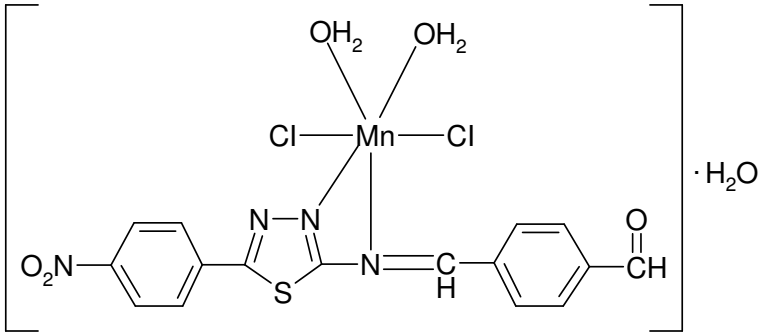
.(*):Template etki ile elde edilen kompleksler



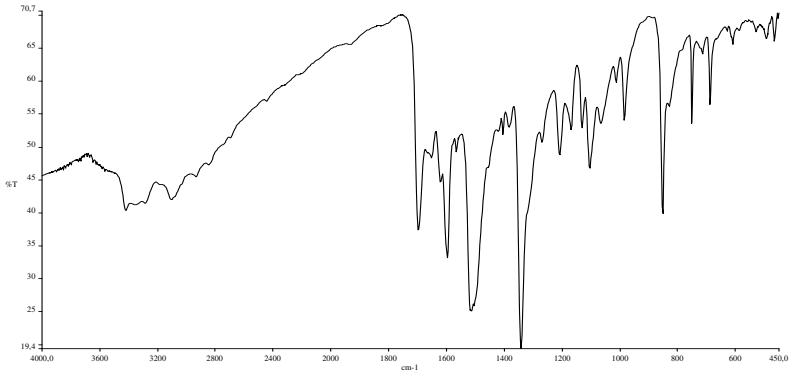
Şekil 4.79. $[Fe(L^{3*})_2Cl_2].3H_2O$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu

UV-Vis. spektrum sonuçları (DMF-DMSO, nm):

305-356: $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, 443-454: L→M, 980: d-d geçişi



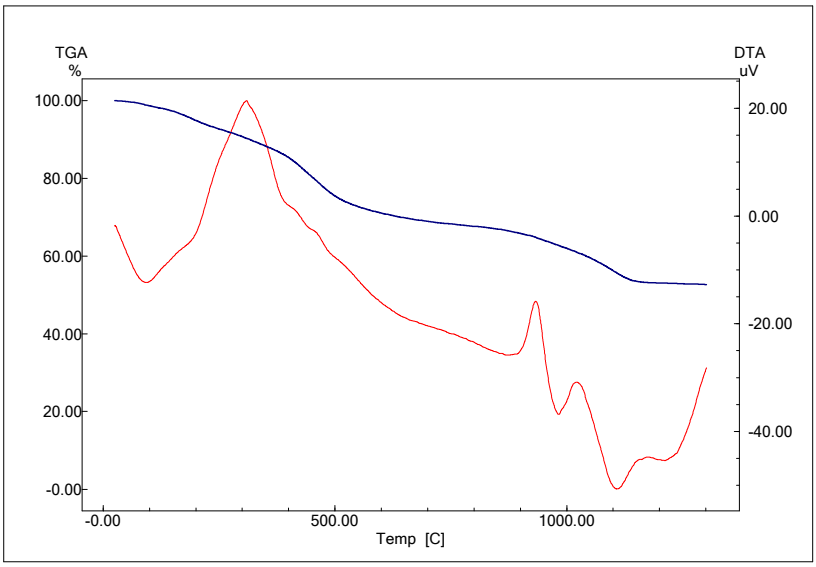
Şekil 4.80. Template etki ile elde edilen Mn(II) kompleksinin yapısı



Şekil 4.81. Template etki ile elde edilen Mn(II) kompleksinin IR spektrumu

IR (KBr, cm^{-1}): υ(O-H): 3422-3384, $\upsilon(C\text{-}H)_{arom.}$: 3106-3054, $\upsilon(C\text{-}H)_{alift.}$: 2917, υ(C=O):1698, υ(CH=N): 1651, υ(>C=N-N=C<): 1561-1514, $\upsilon(NO_2)$: 1341, υ(N-N): 1013-985, υ(C-S-C): 752-684, υ(M-N): 467

Magnetik Süsseptibilite (μ_{eff}): 5.23



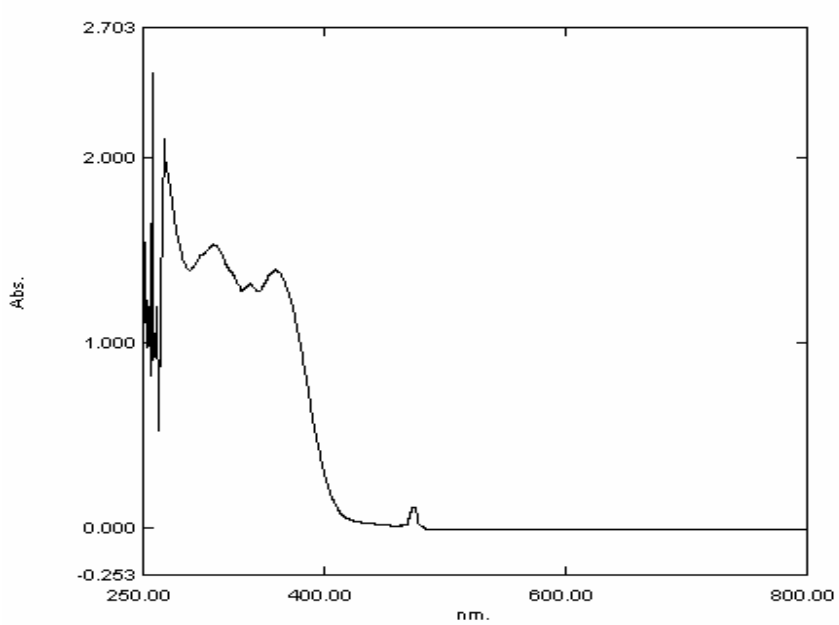
Şekil 4.82. $[Mn(L^{3*})(H_2O)_2Cl_2].H_2O$ kompleksinin TGA/DTA termogramı

TGA: Sıcaklık (ºC)-Kütle Kaybı (%)

Teorik(Deneysel): 50.25-175.10 1. basamak 3.48(3.70)

175.10-480.04 2. basamak 20.64(19.26)

DTA: 88.95ºC Endotermik, 300.70ºC Ekzotermik



Şekil 4.83. $[Mn(L^{3*})(H_2O)_2Cl_2].H_2O$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu

UV-Vis. spektrum sonuçları (DMF-DMSO, nm):

303-336: $\pi \rightarrow \pi^*$, 359: $^4T_{1g}(D) \rightarrow {}^6A_{1g}$, 380: $^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}.E_{1g}(G)$, 463: $^4T_{2g}(G) \rightarrow {}^6A_{1g}$

Tablo 4. 11. N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin (L^3) ligandına ait Co(II), Ni(II), Cu(II) ve template etki ile elde edilen Fe(II), Mn(II) komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri

Bileşikler (Renkler)	Molekül Ağ. (g/mol)	Erime Sıcaklığı (°C)	Verim (%)	μ_{eff} (B.M.)	Elementel Analiz, (%)/Hesaplanan (Bulunan)			
					C	H	N	S
Ligand (L^3) $C_{24}H_{14}N_8S_2O_4$ (Kiremit Kırmızısı)	542	325	62	-	53.14 (52.98)	2.58 (2.53)	20.66 (20.48)	11.81 (12.09)
$Co(L^3)Cl_2].2H_2O$ $C_{24}H_{18}Cl_2CoN_8S_2O_6$ (Açık Sarı)	707.84	345	64	2.18	40.69 (40.56)	2.54 (2.35)	15.82 (15.65)	9.04 (9.15)
$[Ni_2(L^3)_2(Cl)_4].2H_2O$ $C_{48}H_{32}Cl_4Ni_2N_{16}S_4O_{10}$ (Açık Sarı)	1379.24	348	62	3.28	41.76 (41.32)	2.32 (2.19)	16.24 (16.27)	9.28 (9.04)
$[Cu_2(L^3)_2(Cl_2)].2Cl$ $C_{48}H_{28}Cl_4Cu_2N_{16}S_4O_8$ (Açık Yeşil)	1352.92	347	70	0.42	42.58 (42.50)	2.07 (2.25)	16.57 (16.45)	9.46 (9.29)
$[Fe(L^{3*})_2Cl_2].3H_2O$ $C_{32}H_{26}Cl_2FeN_8S_2O_9$ (Bordo)	856.75	357	75	5.40	44.82 (44.79)	3.03 (3.00)	13.07 (13.20)	7.47 (7.38)
$[Mn(L^{3*})(H_2O)_2Cl_2].H_2O$ $C_{16}H_{16}Cl_2MnN_4SO_5$ (Siyah)	517.84	340	80	5.23	37.08 (36.87)	3.09 (3.01)	10.81 (10.67)	6.18 (5.89)

Tablo 4.12. N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin (L^3) ligandına ait Co(II), Ni(II), Cu(II) ve template etki ile elde edilen Fe(II), Mn(II) komplekslerinin IR (cm^{-1}) spektrum sonuçları

Bileşikler	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Fe(II)	Mn(II)
O-H	3444	3500-3414	-	3406	3422-3384
Aromatik (C-H)	3108-3000	3108	3109-3000	3181	3106-3054
Alifatik (C-H)	2960-2857	2923	2989-2857	2928-2829	2917
C=O	-	-	-	1696	1698
CH=N	1661-1624	1670-1622	1662-1622	1651	1651
C=C	1602	1608	1603	1604	1602
>C=N-N=C<	1548-1482	1575-1493	1542-1482	1560-1519	1561-1514
$\upsilon(NO_2)$	1349	1349	1349	1341	1341
N-N	1021-987	1076-990	1022-989	1014-984	1013-985
C-S-C	752-686	756-690	753-686	751-684	752-684
M-N	460	483	510-480	466	467

$Co(L^3)Cl_2].2H_2O$, $[Ni_2(L^3)_2(Cl)_4].2H_2O$, $[Mn(L^{3*})(H_2O)_2Cl_2].H_2O$ ve $[Fe(L^{3*})_2Cl_2].3H_2O$ komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde 3500-3384 cm^{-1}'de su molekülüne ait OH gerilme titreşimi görülmüştür. N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin (L^3) ligandında 1676-1624 cm^{-1}'de gözlenen karakteristik azometin halkasına ait (CH=N) gerilme titreşimleri $[Co(L^3)Cl_2].2H_2O$, $[Cu_2(L^3)_2(Cl_2)].2Cl$, $[Mn(L^{3*})(H_2O)_2Cl_2].H_2O$ ve $[Fe(L^{3*})_2Cl_2].3H_2O$ komplekslerinde düşük frekans bölgesine kaydığı (1662-1624 cm^{-1}) gözlenmiştir. Bu düşük dalga boyuna kayma azometin grubuna ait azot atomunun metal-N bağının oluşumuna katıldığını göstermektedir. Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronları metal iyonuna vererek metal ile koordine kovalent bağ yapmıştır [31,41,67,72,79].

$[Co(L^3)Cl_2].2H_2O$, $[Cu_2(L^3)_2(Cl_2)].2Cl$, $[Mn(L^{3*})(H_2O)_2Cl_2].H_2O$ ve $[Fe(L^{3*})_2Cl_2].3H_2O$ komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde N,N'-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin (L^3) ligandında 753-684 cm^{-1}'de gözlenen C-S-C gerilme titreşimi kompleks moleküllerde kayda değer bir kayma göstermemektedir. Buda tiyadiazol halkasının kompleks oluşumuna C-S-C bağı üzerinden katılmadığını göstermektedir. $[Co(L^3)Cl_2].2H_2O$,

$[Cu_2(L^3)_2(Cl_2)].2Cl$, $[Mn(L^{3*})(H_2O)_2Cl_2].H_2O$ ve $[Fe(L^{3*})_2Cl_2].3H_2O$ komplekslerinin azometin grubuna ait azot atomu ve tiyadiazol halkası üzerindeki azot atomu üzerinden bağlandığı >C=N-N=C<, N-N ve azometin grubu (CH=N) gerilme titreşimlerindeki değişimden gözlenmiştir [31,50,51].

$[Ni_2(L^3)_2(Cl)_4].2H_2O$ kompleksinde C-S bandları ve halkadaki C=N gerilme titreşimlerinin yüksek alana kayması tiyadiazol halkasının iki azot atomu ile çift dişli ligand olarak koordine olduğunu göstermiştir. Bu durum azometin grubuna ait titreşim bandında çok az bir değişimle desteklenmektedir [51].

$[Mn(L^{3*})(H_2O)_2Cl_2].H_2O$ ve $[Fe(L^{3*})_2Cl_2].3H_2O$ komplekslerinde 1696 ve1698 cm^{-1}'de C=O gerilme titreşimi gözlenmiştir. Buda template olarak bırakılan reaksiyonun tek taraflı Schiff bazı oluşturarak kompleks oluşumuna katıldığını göstermektedir.

IR spektroskopisinde düşük frekans bölgesi olan 400-500 cm^{-1}'de Schiff bazı ligandı için absorpsiyon bandı gözlenmezken kompleks yapılarda bu bölgede bandlar gözlenmiştir. Komplekslerde 510-460 cm^{-1}'de gözlenen ve literatürlede desteklenen bandlar M-N gerilme titreşimlerini göstermektedir. Buradan da metal atomunun azometin azotu ve tiyadiazol halkasına ait azot atomu üzerinden koordinasyona girdiği sonucuna varılmıştır [31,41,45].

Schiff bazı ligandında 1349 cm^{-1}'de gözlenen $-NO_2$ gerilme titreşimi komplekslerin spektrumlarında önemsenecek nitelikte değişimler göstermemektedir. Ayrıca $[Co(L^3)Cl_2].2H_2O$, $[Ni_2(L^3)_2(Cl)_4].2H_2O$, $[Mn(L^{3*})(H_2O)_2Cl_2].H_2O$ ve $[Fe(L^{3*})_2Cl_2].3H_2O$ komplekslerinde gözlenmesi gereken M-Cl titreşimlerinin 400 cm^{-1} altında olmasından dolayı gözlenmesi mümkün olmamıştır.

(*):Template etki ile elde edilen kompleksler

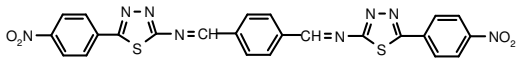
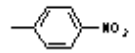
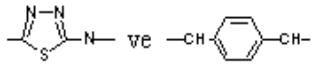
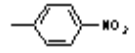
Tablo 4.13. (L^3) Ligandına ait Co(II), Ni(II), Cu(II) ve template etki ile elde edilen Fe(II), Mn(II) komplekslerinin manyetik momentleri (B.M.)

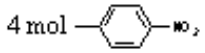
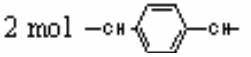
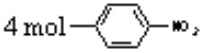
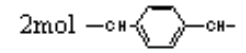
Kompleksler	**d Orbitali Elektron Sayısı**	**Komplekslerin Geometrisi**	**Eşleşmemiş Elektron Sayısı**	**Deneysel (B.M.)**
$[Mn(L^{3*})(H_2O)_2Cl_2].H_2O$	(d^5)	Oktahedral	5	5.23
$[Fe(L^{3*})_2Cl_2].3H_2O$	(d^6)	Oktahedral	4	5.40
$[Co(L^3)Cl_2].2H_2O$	(d^7)	Tetrahedral	3	2.18
$[Ni_2(L^3)_2(Cl)_4].2H_2O$	(d^8)	Oktahedral	2	3.28
$[Cu_2(L^3)_2(Cl_2)].2Cl$	(d^9)	Tetrahadral	1	0.42

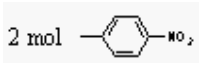
Tablo 4.14. (L^3) Ligandına ait Co(II), Ni(II), Cu(II) ve template etki ile elde edilen Fe(II), Mn(II) komplekslerinin UV-Vis. spektrumları (nm) (Dimetilsülfoksit ve Dimetilformamid karışımı)

Bileşik	**Liganda ait geçişler**	**Komplekslere ait geçişler**		
Ligand (L^3)	304-370 $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$			
$[Mn(L^{3*})(H_2O)_2Cl_2].H_2O$	303-336 $\pi \rightarrow \pi^*$	359 $^4T_{1g}(D) \rightarrow {}^6A_{1g}$	380 $^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}.E_{1g}(G)$	463 $^4T_{2g}(G) \rightarrow {}^6A_{1g}$
$[Fe(L^{3*})_2Cl_2].3H_2O$	305-356 $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$	443-454 L→M	980 d-d geçişi	
$[Co(L^3)Cl_2].2H_2O$	308-368 $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$	454-500 $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$	982 d-d geçişi	
$[Ni_2(L^3)_2(Cl)_4].2H_2O$	301-374 $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$	414 $^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$	467 $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$	960 $^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$
$[Cu_2(L^3)_2(Cl_2)].2Cl$	311-358 $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$	435 L→M	991 d-d geçişi	

Tablo 4.15. (L^3) Ligandına ait Co(II), Ni(II), Cu(II) ve template etki ile elde edilen Fe(II), Mn(II) komplekslerinin termal analiz sonuçları

Bileşikler ve Bozunma Sonucu Kalan Ürünler	**Sıcaklık °C**	**Kütle Kaybı Hesaplanan (Bulunan), %**	**Ayrılan Gruplar**
 **$C_{24}H_{14}N_8S_2O_4$ [L^3]**	150	-	Termal kararlı
$C_{24}H_{14}N_8S_2O_4$	150.34-495.12	45.01(44.44)	2 mol 
$C_{12}H_6N_6S_2$	495.12-810.46	54.98(54.07)	2mol 
C_8H_6-	810.46-		
$[Co(L^3)Cl_2].2H_2O$ **$C_{24}H_{18}Cl_2CoN_8S_2O_6$**	50.16-140.50	5.09(5.19)	2 mol hidrate su
$C_{24}H_{18}Cl_2CoN_8S_2O_6$	140.50-200.10	-	Termal kararlı
$C_{24}H_{14}Cl_2CoN_8S_2O_4$	200.10-420.35	27.30(27.40)	2 CI atomu, 2 mol 
$C_{12}H_6CoN_6S_2$	420.35-		

$[Ni_2(L^3)_2(Cl)_4].2H_2O$ **$C_{48}H_{32}Cl_4Ni_2N_{16}S_4O_{10}$**	50.18-200.34	2.61(2.96)	2 mol hidrate su
$C_{48}H_{28}Cl_4Ni_2N_{16}S_4O_8$	200.34-400.10	60.45(61.48)	4 CI atomu,
			4 mol 
			2 mol 
$C_8H_4Ni_2N_{12}S_4$	400.10-		
$[Cu_2(L^3)_2(Cl_2)].2Cl_2$ **$C_{48}H_{28}Cl_4Cu_2N_{16}S_4O_8$**	110.05-200.45	10.50(10.37)	4 CI atomu
$C_{48}H_{26}Cu_2N_{16}S_4O_8$	200.45-400.00	51.15(51.11)	4 mol  2mol 
$C_8Cu_2N_{12}S_4$	400.00-		
$[Fe(L^{3*})_2Cl_2].3H_2O$ **$C_{32}H_{26}Cl_2FeN_8S_2O_9$**	50.16-200.30	6.30(6.67)	3 mol hidrate su

$C_{32}H_{20}Cl_2FeN_8S_2O_6$	200.30-680.13	36.76(37.03)	2 mol Cl ve 
$C_{20}H_{12}FeN_6S_2O_2$	680.13-		
$[Mn(L^{3*})(H_2O)_2Cl_2].H_2O$ **$C_{16}H_{16}Cl_2MnN_4SO_5$**	50.25-175.10	3.48(3.70)	1 mol hidrate su
$C_{16}H_{14}Cl_2MnN_4SO_4$	175.10-480.04	20.64(19.26)	2 mol koordinasyon suyu ve 2 CI atomu
$C_{16}H_{10}MnN_4SO_2$	480.04-		

5. TARTIŞMA

Bu çalışma üç aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada deneysel kısımda belirtildiği gibi önce 2-amino-5-(2-amino-1,3,4-tiyadiazolil)-1,3,4-tiyadiazol (1) bileşiği literatüre uygun bir şekilde sentezlenmiştir. Daha sonra 2-amino-5-(2-amino-1,3,4-tiyadiazolil)-1,3,4-tiyadiazol bileşiği ile salisilaldehitin reaksiyonu sonucu N-[5′-amino-2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandı elde edilmiştir. İkinci aşamada hazır olarak temin edilen 2-amino-5-etil-1,3,4-tiyadiazol bileşiği tereftalaldehit ile reaksiyona sokularak N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) ligandı sentezlenmiştir. Üçüncü aşamada ise 5-nitrofenil-1,3,4-tiyadiazol-2-amin ve tereftalaldehitin reaksiyonundan N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin (L^3) ligandı sentezlenmiştir. Sentezlenen bu ligandlar $CoCl_2.6H_2O$, $CuCl_2.2H_2O$, $NiCl_2.6H_2O$, $CdCl_2.H_2O$, $ZnCl_2$, $MnCl_2.4H_2O$ ve $FeCl_2.6H_2O$ metal tuzları ile reaksiyona sokularak kompleks bileşikler hazırlanmıştır. Elde edilen ligand ve komplekslerin yapıları IR, ^{1}H-NMR, elementel analiz, erime noktası tayini, magnetik süsseptibilite, UV-Vis., TGA ve DTA yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Hazırlanan ligand ve komplekslerin çözünürlüğü araştırılmıştır. N-[5′-amino-2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandı ve komplekslerinin oda sıcaklığında etil alkol, aseton, kloroform, n-hekzan gibi çözücülerde kısmen DMF ve DMSO'da ise ısı yardımıyla tamamen çözündüğü, N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) ligandının oda sıcaklığında etil alkol, metil alkol, aseton, kloroform ve DMF'de çözündüğü, komplekslerinin oda sıcaklığında metil alkol, aseton, kloroform ve DMF'de çözündüğü, N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin (L^3) ligandının oda sıcaklığında etil alkol ve aseton karışımında, DMF'de çözündüğü, komplekslerinin ise DMF ve DMSO'da çözündüğü tespit edilmiştir.

Komplekslerin magnetik süsseptibiliteleri ölçülerek metal iyonlarının şelat halka içerisindeki geometrileri belirlenmiştir ve kompleks yapıların karakterizasyonunda kullanılmıştır.

Elektronik absorpsiyon spektroskopisi kullanılarak komplekslerdeki elektronik geçişler incelenmiştir.

Ligand ve komplekslerin termal kararlılığı, termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel termal analiz (DTA) teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Bu işlem azot atmosferinde, 25-1000°C sıcaklık aralığında, 15°C/dakika ısıtma hızı ile yapılmıştır.

Ligand ve komplekslerin yapısındaki fonksiyonel grupların belirlenmesi için IR spektroskopisinden yararlanılmıştır. Bu yöntem ile ligand ve kompleks moleküllerine ait karakteristik titreşim bandları tespit edilmiştir. Ligandın hangi donör atomlar üzerinden koordinasyona girdiği infrared spektrumlarında meydana gelen band kaymaları dikkate alınarak ortaya konmuştur. Elde edilen spektrum sonuçları ligand ve kompleks molekülleri arasında karşılaştırılarak literatürle uygunluğu tartışılmıştır.

N-[5′-amino-2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) Schiff bazı ligandının IR spektrumu incelendiğinde aminden farklı olarak 3379 cm^{-1}'de fenolik O-H gerilme titreşiminin gözlenmesi [31,51], 1684 cm^{-1}'de azometin grubuna ait (CH=N) gerilme titreşiminin gözlenmesi [78] ve 3287 cm^{-1}'de -NH_2' ye ait N-H gerilme titreşiminin varlığı Schiff bazı sentezinin tek taraflı olarak gerçekleştiğini göstermektedir [82]. 1302 cm^{-1}'de gözlenen absorpsiyon bandı fenolik OH eğilme titreşiminin varlığını göstermektedir [83].

Schiff bazlarının yapısındaki (CH=N) imin grubunun gerilme titreşimi genellikle zayıf bir banddır. Aromatik halkaya bağlı bulunan imin grubunun (CH=N) gerilme titreşimi aromatik (C=C) gerilmesine yakın olduğu için saf band olarak belirtilmesi çoğu zaman zordur [84]. (CH=N) grubu gerilme titreşimi 1690-1640 cm^{-1} arasında gözlenirken buna karşılık konjuge sistemlerdeki imin grubu gerilme titreşimi 100 cm^{-1} kadar düşük frekansa kayabilir [1].

N-[5′-amino-2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandında imin grubunun (CH=N) varlığını gösteren ve 1684 cm^{-1} bölgesinde gözlenen titreşim bandının kompleks bileşiklerde düşük enerjili bölgeye kaydığı (1679-1650 cm^{-1}) görülmüştür. Bu kayma azometin grubunun (CH=N) azot atomunun (M-N) bağının oluşumunda yer aldığını göstermiştir [72].

N-[5′-amino-2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) Schiff bazının IR spektrumu incelendiğinde 3287 cm^{-1}'de N-H gerilme titreşimi [43,85], 1570 cm^{-1}'de gözlenen band ise N-H düzlem içi eğilme titreşimini göstermektedir.

N-[5′-amino-2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) Schiff bazı ligandının IR spektrumu incelendiğinde 3379 cm^{-1}'de fenolik OH gerilme tireşimi kompleks bileşiklerde gözlenmemektedir [51]. Yine fenolik C-O gerilme titreşimlerinin kompleks moleküllerde (1297-1253 cm^{-1}) daha düşük enerjili bölgeye kaymaları kompleks oluşurken metal atomunun oksijen atomu yoluyla koordinasyona girdiğini göstermektedir [31,50,78].

$[Co(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].4C_2H_5OH$, $[Ni(L^1)_2].2H_2O.3C_2H_5OH$, $[Cu_2(L^1)_2].2Cl_2.-2H_2O.2DMF$, $[Zn(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].C_2H_5OH$, $[Fe(L^1)_2(H_2O)_2].2H_2O.3C_2H_5OH$ ve

$[Cd(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].4H_2O.C_2H_5OH$ komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde 3615-3392 cm^{-1}'de su molekülü ve etanol molekülüne ait OH gerilme titreşimleri gözlenmiştir [72,74]. Kompleks bileşiklerde fenolik protonların metal iyonu ile yerdeğiştirmesinden dolayı fenolik OH bandları gözlenmemektedir. $[Fe(L^1)_2(H_2O)_2].2H_2O.3C_2H_5OH$ kompleksinde 894-769 cm^{-1}'de gözlenen M-OH_2 titreşim bandı metal iyonu ile suyun koordinasyonunu göstermektedir [42,86]. Bu durum termal analiz sonuçları ile de desteklenmektedir.

$[Co(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].4C_2H_5OH$, $[Ni(L^1)_2].2H_2O.3C_2H_5OH$, $[Zn(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].-C_2H_5OH$, $Fe(L^1)_2(H_2O)_2].2H_2O.3C_2H_5OH$ ve $[Cd(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].4H_2O.C_2H_5OH$ komplekslerinde tiyadiazol halkasına ait (>C=N-N=C<), (N-N) ve (C-S-C) gerilme titreşimlerinde belirgin bir kaymanın olmaması halka üzerinden bağlanmanın olmadığını göstermektedir. $[Cu_2(L^1)_2].2Cl_2.2H_2O.2DMF$ kompleksinde 723 cm^{-1}'de gözlenen C-S-C gerilme titreşimi ve 3266 cm^{-1}'de gözlenen NH_2 gerilme titreşimlerindeki belirgin değişim Cu(II) kompleksinin S atomu ve -NH_2'ye ait azot atomu üzerinden reaksiyona girdiğini göstermektedir. Ayrıca $[Cu_2(L^1)_2].2Cl_2.2H_2O.2DMF$ kompleksinde gözlenen NH_2 eğilme titreşiminin 1527 cm^{-1}'de gözlenmesi Cu(II) kompleksinde NH_2'ninde koordinasyona katıldığını göstermektedir. Düşük frekans bölgesine olan bu kayma metal iyonunun NH_2'ye ait N atomu ile bağ oluşturduğunun göstergesidir. $[Cu_2(L^1)_2].2Cl_2.2H_2O.2DMF$ kompleksinde gözlenen bu durum azotun elektronlarının metal iyonları tarafından çekilmesi ile NH_2 bağının zayıflaması ve düşük enerjiye kayması şeklinde açıklanabilir [76,77].

$[Cu_2(L^1)_2].2Cl.2H_2O.2DMF$ kompleksinin IR spektrumunda 1655-1650 cm^{-1} bölgesinde gözlenmesi gereken DMF'ye ait karbonil piki, azometin grubuna (CH=N) ait keskin olmayan band ile aynı bölgede çıkmıştır [36,43].

$[Cu_2(L^1)_2].2Cl_2.2H_2O.2DMF$ kompleksinde bulunan klor iyonunun metal iyonu ile koordine olup olmadığı 0.1 M $AgNO_3$ çözeltisi kullanılarak yapılan klorür tayini ile belirlenmiştir. Yapılan ölçüm sonucu beyaz renkli çökelek gözlenmesi ile Cl iyonlarının koordinasyon küresinin dışında olduğu sonucuna varılmıştır. Literatürde bunlara benzer komplekslerin sentezinde Cl^- iyonu ligand olarak koordinasyon küresinin dışında bulunduğu tespit edilmiştir [72].

Kompleks bileşiklerin IR spektrumları incelendiğinde ligandan farklı olarak (587-510 cm^{-1}) aralığındaki bandlar M-O, (480-465 cm^{-1}) aralığındaki bandlar ise M-N gerilme titreşimlerine aittir [31]. $[Cd(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].4H_2O.C_2H_5OH$ kompleksinin M-O gerilme titreşimi, IR spektrumunda bu bölgenin net çıkmamasından dolayı belirlenememiştir. Elde edilen bu veriler literatür ile desteklenmiş bunun sonucunda elde edilen komplekslerin azometin azotu ve fenolik oksijen üzerinden koordinasyona girdiği sonucuna varılmıştır [68].

N-[5′-amino-2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) ligandının DMSO-d_6'da çözünmesi ile alınan ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde 11.20 ppm'de fenolik OH protonu, 9.00 ppm'de azometin grubu (CH=N) protonu, 8.50-6.50 ppm'de aromatik protonlar, 8.40 ppm'de NH_2 protonları gözlenmiştir. Bu sonuçlarda Schiff bazı oluşumunun tek taraflı olarak gerçekleştiğini göstermektedir [41,48,50,62].

$[Zn(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].C_2H_5OH$ ve $[Cd(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].4H_2O.C_2H_5OH$ komplekslerine ait ^{1}H-NMR spektrumları incelendiğinde OH protonları gözlenmemiş ve CH=N protonunda (9.20, 9.15 ppm) düşük alana kayma gözlenmiştir. Buda kompleks oluşumunun fenolik O-H ve azometin grubu CH=N üzerinden gerçekleştiğini desteklemektedir [41]. Ayrıca $[Zn(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].C_2H_5OH$ ve $[Cd(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].4H_2O.C_2H_5OH$ komplekslerinde 1.10 ppm'de CH_3 ve 3.40 ppm'de CH_2 protonları gözlenmektedir.

Elementel analiz sonuçlarına göre $[Co(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].4C_2H_5OH$ kompleksinin oktahedral [72], $[Ni(L^1)_2].2H_2O.3C_2H_5OH$ kompleksinin tetrahedral [78,87,88], $[Cu_2(L^1)_2].2Cl_2.2H_2O.2DMF$ kompleksinin kare düzlem [72,89], $[Zn(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].C_2H_5OH$ [90] kompleksinin oktahedral [90,91], $[Fe(L^1)_2(H_2O)_2].2H_2O.3C_2H_5OH$ kompleksinin oktahedral [41,86] ve $[Cd(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].4H_2O.C_2H_5OH$ kompleksinin oktahedral [41] yapılara sahip olduğu elementel analiz, UV-görünür bölge spektroskopisi ve magnetik süsseptibilite sonuçları gözönüne alınarak belirlenmiştir.

Komplekslerin magnetik süsseptibilite ölçümlerinde (B. M.); magnetik momentlerinin denel bulguları ile merkez iyonlar için önerilen eşleşmemiş elektron sayısına göre hesaplanan magnetik momentler karşılaştırılmış, elementel analiz sonuçları ve UV-görünür bölge spektrum sonuçları da göz önünde bulundurularak $[Co(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].4C_2H_5OH$, $[Ni(L^1)_2].2H_2O.3C_2H_5OH$, $[Cu_2(L^1)_2].2Cl_2.2H_2O.2DMF$ ve $[Fe(L^1)_2(H_2O)_2].2H_2O.3C_2H_5OH$ komplekslerinin paramanyetik, $[Zn(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].C_2H_5OH$ ve $[Cd(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].4H_2O.C_2H_5OH$ komplekslerinin diyamanyetik oldukları manyetik moment ölçümü neticesinde tespit edilmiştir [92,93].

$[Co(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].4C_2H_5OH$, $[Ni(L^1)_2].2H_2O.3C_2H_5OH$, $[Cu_2(L^1)_2].2Cl_2.2H_2O.2DMF$ ve $[Fe(L^1)_2(H_2O)_2].2H_2O.3C_2H_5OH$ komplekslerinin magnetik süsseptibilite değerleri sırasıyla 3.30, 2.35, 0.92 ve 4.92 B.M. olarak ölçülmüştür.

Sentezlenen N-[5′-amino-2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) Schiff bazı ve komplekslerinin elektronik absorpsiyon spektrumları DMF çözücüsü kullanılarak yapıldı. Ligand ve komplekslerin UV-görünür bölge spektrumlarında 260-318 nm dolayında gözlenen bandlar benzen, tiyadiazol halkası ve azometin (CH=N) grubunda bulunan çift bağlardaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. N-[5′-amino-2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-

5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) Schiff bazında 377 nm dolayında gözlenen bandlar ise azometin grubu ve tiyadiazol halkasında bulunan N atomu üzerindeki ortaklanmamış elektronların n → π^* geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Bu n → π^* geçişleri komplekslerin elektronik absorpsiyon spektrumlarında hipsokromik kayma göstermiştir. Bu düşük enerji bölgesine kayma ligandın metal iyonu ile koordinasyona girdiğini göstermektedir.

$Co(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].4C_2H_5OH$ kompleksinde elektronik absorpsiyon bandı 260-710 nm aralığında gözlenmiştir. Co(II) kompleksinde 301-436 nm bölgesinde gözlenen absorpsiyon bandları yük aktarım geçişlerini ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini göstermektedir. 479-500 nm'de $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ ve 703-710 nm'de $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ geçişi düşük orbital katkılı yüksek spin oktahedral geometriyi desteklemektedir [60,81,94].

$[Ni(L^1)_2].2H_2O.3C_2H_5OH$. kompleksinde 328-354 nm dolayında gözlenen absorpsiyon bandı $\pi \rightarrow \pi^*$, n → π^* geçişlerini, 433-477 nm'deki absorpsiyon bandı ise yük aktarım geçişlerini göstermektedir. 600 nm dolayında $^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$ geçişi tetrahedral geometriyi desteklemektedir [78,87,88].

$[Cu_2(L^1)_2].2Cl_2.2H_2O.2DMF$ kompleksinin elektronik absorpsiyon spektrumunda 433 nm dolayındaki absorpsiyon bandı S → Cu(II) yük transfer geçişinden kaynaklanmaktadır. 641 nm ve 450 nm'deki absorpsiyon bandları $^2B_1 \rightarrow {}^2A_1$ ve $^2B_1 \rightarrow {}^2E$ geçişlerini göstermektedir. $[Cu_2(L^1)_2].2Cl_2.2H_2O.2DMF$ kompleksinde 0.92 B. M. gibi düşük bir magnetik moment değeri komşu moleküllerle olan güçlü etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Bu geçişler kare düzlem yapıyı desteklemektedir [89,72].

$[Cd(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].4H_2O.C_2H_5OH$. kompleksinin UV-görünür bölge spektrumunda 265 nm'de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi, 307-360 nm'de N (σ) → M yük aktarım geçişleri gözlenmektedir. Azot ve oksijen donör atomlarını içeren Schiff bazlarında Cd(II) komplekslerinde oktahedral yapı beklenmektedir [41].

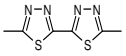
$[Fe(L^1)_2(H_2O)_2].2H_2O.3C_2H_5OH$ kompleksinin elektronik absorpsiyon spektrumunda 303-330 nm aralığında $\pi \rightarrow \pi^*$ ve n → π^* geçişleri, 424 nm'de L → M yük aktarım geçişi gözlenmektedir [41]. 818 nm'de $^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ geçişi oktahedral yapıyı desteklemektedir [41,86].

$[Zn(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].C_2H_5OH$ kompleksinin elektronik absorpsiyon spektrumunda 280 nm'de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi, 377-460 nm dolayındaki absorpsiyon bandları ise L → M yük aktarım geçişleri olup oktahedral yapıya sahip komplekslerde görülmektedir. Ayrıca N-O içeren Schiff bazlarının literatür bilgisiyle desteklenmektedir [57,95,96].

N-[5′-amino-2,2′-bis(1,3,4-tiyadiazol)-5-il]-2-hidroksibenzaldehit imin (L^1H) Schiff bazı ligandının TGA eğrisi incelendiğinde altı basamakta bozunmaların meydana geldiği

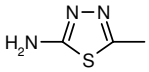
görülmüştür. 50.37-333.56°C sıcaklık aralığında iki bozunma basamağı ile $–NH_2$ ve OH gruplarının uzaklaştığı görülmüştür. Bu olay 83.35°C'de endotermik ve 219.48°C de ekzotermik piklerle desteklenmektedir. OH grubunun hangi aralıkta uzaklaştığını belirlemek için ligand yaklaşık 200°C sıcaklığa kadar etüvde kurutulduktan sonra IR çekildi. Yapılan inceleme sonucu fenolik OH grubuna ait titreşim bandının kaybolduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç belirtilen bozunma basamağı aralıklarında OH grubunun ayrıldığını desteklemektedir.

DTA eğrisinde 333.00°C'deki endotermik pik erime olayını göstermektedir. Bu endotermik pikten sonra TGA eğrisinde daha yüksek sıcaklıklarda kütle kayıpları başlamaktadır. Bu kütle kayıpları ligandın kısmi bozunmasını göstermektedir. Bu kütle kayıpları ayrıca ekzotermik piklerle desteklenmektedir.

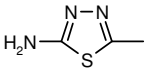
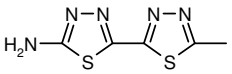
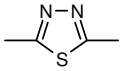
TGAeğrisinde 333.56-470.18°C ve 470.18-645.25°C sıcaklıklarında sırasıyla  ve  gruplarının ayrıldığı gözlenmiştir. Bu olay DTA eğrisinde 450.35°C ve 580.15°C'de ekzotermik piklerle desteklenmektedir. Ekzotermik piklerdeki yayvanlık ve şiddetteki büyüklük bu aralıkta organik kısımların aniden yandığını göstermektedir [97]. TGA eğrisinde son basamaktaki kütle kaybı CH=N grubunun bozunduğunu göstermektedir. TGA eğrisinde bozunma işlemi için bulunan kütle kayıpları teorik değerlerle kıyaslandığında birbirine çok yakın olduğu gözlenmiştir.

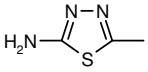
$Co(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].4C_2H_5OH$ kompleksinde etanolün ayrılması ve diğer bozunmalar birlikte yürümekte ve hangi aralıkta hangi grubun ayrıldığını tam olarak ortaya koymak mümkün olmamaktadır. Literatür bilgileri dikkate alınarak 6 mol etanolün 50.16-380.10°C sıcaklık aralığında yapıyı terk ettiği söylenebilir [72,89]. Bu olay DTA eğrisinde 80.34°C ve 215.27°C'de gözlenen endotermik piklerle de desteklenmektedir. 380.10-845.24°C sıcaklık aralığında 2 mol ligandın yapıyı terk ettiği söylenebilir. Bu olay DTA eğrisinde 495.20 ve 525.18°C'de gözlenen ekzotermik piklerle de desteklenmektedir. Kompleks bozunmasını CoO dönüşerek tamamlamaktadır.

$[Ni(L^1)_2].2H_2O.3C_2H_5OH$ kompleksinin termal özelliği incelendiğinde bozunmanın üç basamakta gerçekleştiği görülmüştür. Ardarda gerçekleşen I. ve II. bozunma basamaklarında 3 mol etanolün ve 2 mol hidrat suyunun 25.85-280.48°C sıcaklık aralığında uzaklaştığı görülmüştür [41]. Bu kompleksin TGA eğrisinde oda sıcaklığından itibaren hidrate su molekülleri ve etanolün bu düşük sıcaklıklarda uzaklaşması kompleks molekülü ile zayıf etkileşme yaptıklarını ve böylece ligand olarak bağlanmadıklarını ortaya koymaktadır. Bir başka ifade ile kompleks yapısında bulunan su molekülü komplekste örgüye hidrojen bağı ile bağlanan su molekülü halindedir. Bu olay DTA eğrisinde 275.34°C'de endotermik piklede desteklenmektedir.

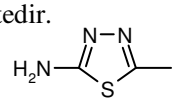
Bozunma işleminin III. basamağında 280.48-463.58°C sıcaklık aralığında 2 mol  grubunun ayrıldığı gözlenmiştir. DTA eğrisinde bu olay 400.16°C'de görülen ekzotermik piklede desteklenmektedir.

$[Cu_2(L^1H_2].2Cl_2.2H_2O.2DMF$ kompleksinin TGA analizinde bozunmanın I. basamağında zayıf bir hidrojen bağı ile yapıya bağlı bulunan yani koordinasyona girmeyen 2 mol suyun 70.34-160.81°C sıcaklık aralığında uzaklaştığı ve DTA eğrisinde ise 110.35°C'de endotermik pik olarak etki ettiği görülmüştür. Bozunmanın II. basamağında 160.81-340.12 sıcaklık aralığında 2 mol Cl atomu ve 2 mol DMF'nin ayrılmasının birlikte gerçekleştiği görülmüştür. Literatürde 299-380°C sıcaklık aralığında Cl atomlarının yapıyı terk ettiği gözlenmiştir [98].

Elementel analiz sonuçlarına ve spektroskopik verilere dayanılarak ortaya konulan $[Cd(L^1)_2\ (C_2H_5OH)_2].4H_2O.C_2H_5OH$ kompleksinin yapısına bakıldığında koordinasyona giren etil alkol ve koordinasyona girmeyen su molekülleri ve etil alkol gözlenmektedir. Bu sonuç dehidratasyon işlemi ile I. basamakta oldukça zayıf bir bağ ile yapıya bağlı bulunan koordinasyona girmeyen su molekülünün yapıdan ayrıldığını göstermektedir. Kompleks molekülünde 80.32-184.75°C sıcaklık aralığında dehidratasyon reaksiyonu DTA eğrisinde 180.34°C'de gözlenen endotermik pik ile karakterize edilmiştir. Bozunmanın II. basamağında 184.75-284.18°C sıcaklık aralığında koordinasyona giren ve koordinasyona girmeyen etil alkolün uzaklaştığı gözlenmektedir. Bu olay 250.34°C'de gözlenen endotermik piklede desteklenmektedir [72,89]. Bozunmanın III. ve IV. basamaklarında 284.18-450.72°C ve 450.72-770.16°C sıcaklık aralıklarında sırasıyla  ve  ,  grupları ayrılmıştır.

$Zn(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].C_2H_5OH$ kompleksinin TGA analizinde I. bozunma basamağında 75.12-175.46°C sıcaklık aralığında koordinasyona girmeyen etil alkolün yapıdan uzaklaştığı, II. basamakta ise 175.46-350.35°C sıcaklık aralığında koordinasyona giren etil alkolün yapıdan ayrıldığı gözlenmiştir. Bu olay DTA eğrisinde 150.16°C ve 240.34°C'de gözlenen endotermik piklerle de desteklenmektedir. Bozunmanın III. basamağında ise 350.35-458.16°C sıcaklık aralığında ise 2 mol  grubunun ayrılması takip etmektedir. Bu durum 400.16°C'de gözlenen ekzotermik pik ile karakterize edilmiştir.

$[Fe(L^1)_2(H_2O)_2].2H_2O.3C_2H_5OH$ kompleksinin termal özelliği incelendiğinde bozunmanın dört basamakta gerçekleştiği görülmüştür. Bozunmanın I. basamağında zayıf bir hidrojen bağı ile yapıya bağlı bulunan yani koordinasyona girmeyen 2 mol suyun 50.35-180.63°C sıcaklık aralığında uzaklaştığı görülmüştür. Bozunmanın II. ve III. basamağında ise 180.63-330.42°C sıcaklık aralığında kuvvetli bir bağ ile metal iyonuna bağlanmış bulunan

2 mol koordinasyon suyu ve 3 mol koordinasyona girmeyen etil alkolün uzaklaştığı gözlenmektedir. Bu olay 230.35°C'de gözlenen endotermik pik ile de desteklenmektedir. Bozunmanın IV.basamağında 330.42-489.16°C sıcaklık aralığında ise 2 mol  grubunun ayrılması takip etmektedir.

$[Ni(L^1)_2].2H_2O.3EtOH$, $[Cu_2(L^1)_2].2Cl_2.2H_2O.2DMF$, $[Zn(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].C_2H_5OH$, $[Fe(L^1)_2(H_2O)_2].2H_2O.3C_2H_5OH$ ve $[Cd(L^1)_2(C_2H_5OH)_2].4H_2O.C_2H_5OH$ komplekslerinde 900°C'de bozunmalar halen devam etmektedir. Tüm bu komplekslerin TGA eğrileri incelendiğinde dehidratasyon işlemi ve diğer organik kısımların bozunma basamakları için gözlenen kütle kayıpları teorik değerlerle kıyaslandığında birbirine çok yakın oldukları görülmüştür.

2-Amino-5-etil-1,3,4-tiyadiazol bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde 3287, 3108 cm^{-1}'de gözlenen ikili band N-H simetrik gerilme titreşimini, 1536 cm^{-1}'de gözlenen keskin band ise NH düzlem içi eğilme titreşimini göstermektedir.

2-Amino-5-etil-1,3,4-tiyadiazol ligandında 3287, 3108 cm^{-1}'de gözlenen NH_2'ye ait simetrik N-H gerilme titreşimi oluşan N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) Schiff bazında gözlenmemiştir. Ayrıca 1692 cm^{-1}'de aldehite ait karbonil (C=O) gerilme titreşiminin gözlenmesi ve 1629 cm^{-1}'de azometin grubuna ait (CH=N) yeni bir bandın oluşması Schiff bazı ligandı sentezinin tek taraflı olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) Schiff bazı ligandının DMSO-d_6'da çözünmesiyle alınan ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde 1.20 ppm'de CH_3 protonları, 3,40 ppm'de CH_2 protonları, 8.20-6.80 ppm'de aromatik CH protonları, 9.10 ppm'de azometin grubu (CH=N) protonu ve 10.10 ppm'de aldehit protonu gözlenmiştir [62,99,100]. Elde edilen Schiff bazı ligandının elementel analiz sonucu yukarıdaki sonuçları desteklemektedir.

$[Zn(L^2)_2Cl_2].H_2O$ kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde 9.15 ppm'de azometin grubu (CH=N) protonu görülmektedir. Bu sonuç kompleks oluşumunun azometin grubu üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir. Diğer spektrum değerlerinde önemli bir değişiklik gözlenmemektedir [41].

$[Co(L^2)(H_2O)_4].2Cl.H_2O$, $[Ni_2(L^2)(H_2O)_4(Cl)_4].4H_2O$, $[Cu(L^2)_2.Cl_2].2H_2O$, $[Zn(L^2)_2Cl_2].H_2O$ ve $[Fe(L^2)_2Cl_2].C_2H_5OH$ komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde 3505-3300 cm^{-1} bölgesinde gözlenen geniş ve şiddetli bandlar su molekülleri ve etil alkoldeki O-H grubu için karakteristik olan OH gerilme titreşimleridir [70,72,76]. Bu bandın komplekslerde gözlenmesi yapılarında su moleküllerinin ve etanol'ün varlığını desteklemektedir [72,74]. $[Co(L^2)(H_2O)_4].2Cl.H_2O$ ve $[Ni_2(L^2)(H_2O)_4(Cl)_4].4H_2O$

komplekslerinde sırası ile 894-831 cm^{-1} ve 816 cm^{-1}'de gözlenen M-OH_2 titreşim bandı metal iyonu ile suyun koordinasyonunu göstermektedir [86].

$[Co(L^2)(H_2O)_4].2Cl.H_2O$, $[Ni_2(L^2)(H_2O)_4(Cl)_4].4H_2O$, $[Cu(L^2)_2.Cl_2].2H_2O$ ve $[Zn(L^2)_2Cl_2].H_2O$ komplekslerinde 3400-3373 cm^{-1} bölgesinde gözlenen bandlar hidrate suyun varlığını göstermektedir. Bu durum termal analiz sonuçları ile de desteklenmektedir.

N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) ligandında imin grubunun varlığını gösteren ve 1629 cm^{-1} bölgesinde gözlenen karakteristik (CH=N) gerilme titreşimi metal şelatların oluşumu sırasında daha düşük enerjili bölgeye kaydığı (1610-1604 cm^{-1}) gözlenmiştir. Bu düşük enerjili bölgeye olan kayma azometin grubunun (CH=N) azot atomunun metal-N bağının oluşumunda yer aldığını göstermiştir [101]. Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronları metal iyonuna vererek metal ile koordinasyona girmiştir. Bu durum bütün komplekslerde gözlenmiştir.

$[Co(L^2)(H_2O)_4].2Cl.H_2O$ ve $[Cu(L^2)_2.Cl_2].2H_2O$ komplekslerinde sırasıyla 1496-1440 cm^{-1}'de gözlenen >C=N-N=C< gerilme titreşimleri ve 1050-970, 1040-975 cm^{-1}'de gözlenen N-N gerilme titreşimlerinde kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. Ancak 765-669 ve 766-630 cm^{-1}'de gözlenen C-S-C gerilme titreşimlerindeki kaymalar kompleks oluşumunun tiyadiazol halkasına ait S atomu üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir.

$[Ni_2(L^2)(H_2O)_4(Cl)_4].4H_2O$ kompleksinin IR spektrumu ligand bileşiği ile karşılaştırıldığında 1460-1434 cm^{-1}'de >C=N-N=C< gerilme titreşimi, 1050-943 cm^{-1}'de N-N gerilme titreşimi ve 762-667 cm^{-1}'de gözlenen C-S-C gerilme titreşimindeki kaymadan kompleks oluşumunun tiyadiazol halkası üzerinden gerçekleştiği görülmüştür [67].

$[Zn(L^2)_2Cl_2].H_2O$ ve $[Fe(L^2)_2Cl_2].EtOH$ komplekslerinin IR spektrumu incelendiğinde kompleks oluşumunun tiyadiazol halkasındaki ve azometin grubundaki azot atomu üzerinden gerçekleştiği >C=N-N=C<, N-N ve CH=N gerilme titreşimlerinin düşük enerjili bölgeye kaymasından görülmüştür [67].

İnfrared absorpsiyon spektroskopisinde düşük frekans bölgesi olan 500-400 cm^{-1}'de N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) Schiff bazı ligandı için absorpsiyon bandı gözlenmezken $[Co(L^2)(H_2O)_4].2CI.H_2O$, $[Ni_2(L^2)(H_2O)_4(Cl)_4].4H_2O$, $[Cu(L^2)_2.Cl_2].2H_2O$, $[Zn(L^2)_2Cl_2].H_2O$ komplekslerinde (529-460 cm^{-1}) bölgesinde gözlenen M-N gerilme titreşimleri tespit edilerek metal iyonunun azometin grubu ve tiyadiazol halkasındaki azot atomu üzerinden koordinasyona girdiği sonucuna varılmıştır [39,45,64].

0.1 M $AgNO_3$ çözeltisi kullanılarak yapılan klorür tayininde $[Co(L^2)(H_2O)_4].2CI.H_2O$ kompleksinde klorür iyonlarının koordinasyon küresinin dışında, $[Ni_2(L^2)(H_2O)_4(Cl)_4].4H_2O$,

$[Cu(L^2)_2.Cl_2].2H_2O$, $[Zn(L^2)_2Cl_2].H_2O$ ve $[Fe(L^2)_2Cl_2].C_2H_5OH$ komplekslerinde ise koordinasyon küresinin içerisinde olduğu görülmüştür.

$[Ni_2(L^2)(H_2O)_4(Cl)_4].4H_2O$, $[Cu(L^2)_2.Cl_2].2H_2O$, $[Zn(L^2)_2Cl_2].H_2O$ ve $[Fe(L^2)_2Cl_2]$.EtOH komplekslerinin IR spektrumunda klorür iyonu ile metal iyonunun koordinasyonunu gösteren M-Cl titreşim bandları kullandığımız IR aleti çalışma sınırlarının altında olmasından dolayı gözlenmesi mümkün olmamıştır. Literatüre göre M-Cl gerilme titreşimi (315-290 cm^{-1}) bölgesinde gözlenmektedir [60,82,102].

Elementel analiz sonuçlarına göre $[Co(L^2)4H_2O].2Cl_2.H_2O$, $[Ni_2(L^2)(H_2O)_4(Cl)_4].4H_2O$, $[Cu(L^2)_2.Cl_2].2H_2O$,$[Zn(L^2)_2Cl_2].H_2O$ ve $[Fe(L^2)_2Cl_2].C_2H_5OH$ komplekslerinin oktahedral yapılara sahip olduğu UV-görünür bölge spektrumu, elementel analiz ve magnetik süsseptibilite sonuçları göz önüne alınarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar oktahedral yapılar için literatürde verilen değerlerle uyum halindedir [41,60,59,68,81].

$[Co(L^2)(H_2O)_4].2Cl.H_2O$, $[Ni_2(L^2)(H_2O)_4(Cl)_4].4H_2O$, $[Cu(L^2)_2.Cl_2].2H_2O$ ve $[Fe(L^2)_2Cl_2].C_2H_5OH$ komplekslerinin manyetik moment ölçümleri sonucunda paramanyetik $[Zn(L^2)_2Cl_2].H_2O$ kompleksinin ise diyamanyetik olduğu tespit edilmiştir. $[Co(L^2)(H_2O)_4].2Cl.H_2O$, $[Ni_2(L^2)(H_2O)_4(Cl)_4].4H_2O$, $[Cu(L^2)_2.Cl_2].2H_2O$ ve $[Fe(L^2)_2Cl_2].C_2H_5OH$ komplekslerinin magnetik süsseptibilite değerleri sırasıyla 3.11, 2.59, 1.07 ve 4.73 B.M. olarak ölçülmüştür.

Sentezlenen N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) Schiff bazı ligandı ve komplekslerinde 304-354 nm aralığında gözlenen bandlar benzen, tiyadiazol halkası ve azometin (CH =N) grubunda bulunan çift bağlardaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Schiff bazında 390 nm civarında gözlenen bandlar ise azometin grubu ve tiyadiazol halkasında bulunan azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektronların $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Bu $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri komplekslerin elektronik spektrumlarında kısa dalga boylarına kayma göstermiştir. Bu düşük enerji bölgesine kayma ligandın metal ile koordinasyona girdiğini göstermektedir [103].

$[Co(L^2)4H_2O].2CI_2.H_2O$ kompleksinde elektronik absorpsiyon bandları 302-570 nm bölgesinde gözlenmiştir. 505 nm dolayında $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ geçişi, 570 nm civarında $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ geçişlerinin gözlenmesi oktahedral yapıyı desteklemektedir [81,83,104].

$[Ni_2(L^2)(H_2O)_4(Cl)_4].4H_2O$ kompleksinde ise elektronik absorpsiyon bandları 302-944 nm bölgesinde gözlenmiştir. Ni(II) kompleksinde 302-685 nm bölgesinde gözlenen absorpsiyon bandları bu bölgedeki d-d geçişlerini ve LMYT geçişlerini göstermekle birlikte Ni(II) kompleksinin koordinasyon sayısının altı olduğunu ve oktahedral bir çevrede

bulunduğunu göstermektedir [101]. 544 nm'de $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ ve 578-618 nm'de $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ [83] 630-685 nm'de $^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$ [61,89] 944 nm'de $^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ [68] geçişleri gözlenmektedir.

$[Cu(L^2)_2.Cl_2].2H_2O$ kompleksinde 431 nm dolayında gözlenen band LMYT geçişini göstermektedir [S → Cu(II)] [89]. 315 nm'de görülen $^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ geçişi M → L yük aktarım geçişini göstermektedir [60]. Yaklaşık 540 nm dolayında gözlenen $^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ geçişi oktahedral yapıyı desteklemektedir.

$[Fe(L^2)_2Cl_2].C_2H_5OH$ kompleksinde 430-324 dolayında gözlenen bandlar L → M yük aktarım geçişini göstermektedir [41].

$[Zn(L^2)_2Cl_2].H_2O$ kompleksinin elektronik spektrumunda 360 nm dolayında oktahedral yapıya sahip olan komplekslerle uyumlu L → M yük aktarım geçişi gözlenmektedir [41,91,59].

N-(5-etil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)tereftalaldehit imin (L^2) Schiff bazı ligandının termal analiz sonuçları incelendiğinde üç basamakta bozunmanın gerçekleştiği görülmüştür. I. basamakta 115.16-200.36°C sıcaklık aralığında $–CH_2CH_3$ grubunun, II. basamakta 200.36-300.24°C sıcaklık aralığında –CHO grubunun, III. basamakta tiyadiazol halkasının yapıdan ayrıldığı gözlenmiştir. Bu olay TGA eğrisinde kütle kaybı DTA eğrisinde ise 104.35ºC, 190.30ºC ve 217.25 ºC'de endotermik ve 313.58 ºC'de ekzotermik etki olarak gözlenmektedir. Ligandın bozunması 900°C'de hala devam etmektedir.

Elementel analiz sonuçlarına ve spektroskopik verilere dayanılarak ortaya konulan $[Co(L^2)4H_2O].2CI_2.H_2O$ kompleksinin yapısına bakıldığında koordinasyona giren ve girmeyen su molekülleri gözlenmektedir. Bu sonuç TGA eğrisinde kütle kaybı DTA eğrisinde ise endotermik pik ile de karakterize edilmektedir.

$[Co(L^2)4H_2O].2CI_2.H_2O$ kompleksinin termal analiz eğrisi incelendiğinde ilk basamakta 50.45-190.64°C sıcaklık aralığında % 3.70'lik kütle kaybı meydana gelmektedir. Bu kütle kaybı kompleksteki 1 mol hidrate suya karşılık gelmektedir. Ayrıca DTA eğrisindeki 120.42°C'deki endotermik pikde bu bozunmayı desteklemektedir. Su molekülünün bu düşük sıcaklıkta uzaklaşması kompleks molekülü ile zayıf etkileşme yaptığını göstermektedir. Yani su molekülleri örgü kuvveti içerisinde yer almayıp kristal kürenin boşluklarında yer almaktadır [105].

İkinci basamakta 190.64-330.78°C sıcaklık aralığında %14.81'lik kütle kaybı ile 4 mol koordinasyon suyunun ayrıldığı görülmüştür [72,98]. Bu durum DTA eğrisinde 326.16°C'deki endotermik pik ile de karakterize edilmiştir. Bütün bu verilerden şunu çıkarmak mümkündür. Kompleksin yapısında bulunan su molekülleri kompleks ile iki çeşit etkileşim halindedir.

- Örgü düzeyine hidrojen bağı ile bağlanan su molekülleri

- Metal iyonu ile kuvvetli koordine olmuş su molekülleri

Bozunmanın III. basamağında ise 330.78-370.16°C sıcaklık aralığında aralığında %15.55'lik kütle kaybı ile 2 mol Cl atomunun ayrıldığı görülmüştür [98].

$[Ni_2(L^2)(H_2O)_4(Cl)_4].4H_2O$ kompleksinin termal özellikleri incelenirken bozunmanın I. basamağında oldukça zayıf bir bağ ile yapıya bağlı bulunan koordinasyona girmeyen hidrate su moleküllerinin ayrılması gözlenmektedir. 30.85-100.98°C sıcaklık aralığında % 11.11'lik kütle kaybı ile 4 mol hidrat suyunun ayrıldığı görülmüştür. Bu olay DTA eğrisinde 98.26°C'de endotermik pik olarak etki etmektedir. Bu kompleksin TGA eğrisinde oda sıcaklığından itibaren hidrate su moleküllerinin bu düşük sıcaklıkta ayrılması su molekülünün ligand olarak yapıya bağlanmadığını göstermektedir.

Bozunman işleminin II. basamağında ise 4 mol koordinasyon suyunun 100.98-276.42°C sıcaklık aralığında ayrıldığı gözlenmektedir. Bu olay 158.21°C'de görülen endotermik pik ile de desteklenmektedir.

Dehidratasyon işlemini tamamlayan susuz $[Ni_2(L^2)(H_2O)_4(Cl)_4].4H_2O$ kompleksi III. basamakta 276.42-400.46°C sıcaklık aralığında 4 mol Cl atomunu kaybetmektedir [98]. Bu olay TGA eğrisinde kütle kaybı DTA eğrisinde ise 360.35°C'de endotermik pik olarak etki etmektedir.

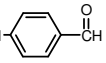
$[Cu(L^2)_2.Cl_2].2H_2O$ kompleksinin elementel analiz sonuçları, magnetik moment ve spektroskopik analiz verileri bu bileşiğin koordinasyona girmiş su molekülü içermediğini ancak 2 mol hidrate suya sahip olduğunu göstermiştir.

Bozunma işlemi I. basamakta oldukça zayıf bir hidrojen bağı ile yapıya bağlı bulunan su moleküllerinin yapıdan uzaklaşması ile gerçekleşmektedir. 67.21-150.72°C sıcaklık aralığındaki dehidratasyon işlemi DTA eğrisinde 126.18°C'de görülen endotermik pik ile karakterize edilmiştir. Bu olay TGA eğrisinde % 5.92'lik kütle kaybı ile 2 mol hidrat suyunun ayrılması ile de desteklenmektedir [105].

TGA eğrisinde II. basamakta 150.72-334.60°C sıcaklık aralığında % 10.37'lik kütle kaybı ile 2 mol Cl atomu yapıdan uzaklaşmaktadır [98]. Bu olay DTA eğrisinde 200.51°C ve 276.18°C'de görülen ekzotermik piklerle de desteklenmektedir.

$[Fe(L^2)_2Cl_2].C_2H_5OH$ kompleksinde I. bozunma basamağında, 50.64-184.46°C sıcaklık aralığında 1 mol etanol uzaklaşmıştır. Bu olay TGA eğrisinde % 6.66'lık kütle kaybı ile DTA eğrisinde ise 83.66°C'de görülen endotermik pik ile karakterize edilmiştir [89]. TGA eğrisinde

II. basamakta 184.46-334.16°C sıcaklık aralığında % 10.37'lik kütle kaybı ile 2 mol Cl atomu yapıdan uzaklaşmaktadır. Bu olay DTA eğrisinde 320.10°C'de görülen ekzotermik pik ile de desteklenmektedir [98].

$[Zn(L^2)_2Cl_2].H_2O$ kompleksinin TGA analizinde I. basamakta dehidratasyon reaksiyonu oluşarak zayıf hidrojen bağı ile yapıya bağlı bulunan yani koordinasyona girmeyen 1 mol hidrate suyun 87.35-121.42°C sıcaklık aralığında uzaklaştığı görülmektedir. Bu olay DTA eğrisinde 120.34°C'de görülen endotermik pik ile de desteklenmektedir. Bozunmanın II. basamağında ise 2Cl, 2-CH_2CH_3 ve 2  grupları 121.42-200.28°C sıcaklık aralığında ayrılmaktadır.

Tüm kompleks bileşiklerin TGA eğrisi incelendiğinde dehidratasyon işlemi ve diğer organik kısımların bozunması sırasındaki kütle kayıpları teorik değerlerle kıyaslandığında birbirine çok yakın olduğu gözlenmiştir.

Her bir kompleksin TGA eğrisi birbiriyle mukayese edildiğinde, eğrilerin paralel kaymaları hangi kompleksin daha kararlı olduğuna dair sistemli bir sonuca gitmemize yardımcı olmamaktadır. Ayrıca tüm komplekslerde bozunmaların 900°C'de halen devam etmesinden dolayı metal oksitlerin meydana gelme sıcaklığı belirlenememiştir. Bu nedenle oksitlerin meydana gelme sıcaklığına paralel olarak belirlenen termal kararlılık sırası elde edilememiştir.

5-Nitrofenil-1,3,4-tiyadiazol-2-amin maddesinin IR spektrumu incelendiğinde 3423-3284 cm^{-1}'de ikili olarak gözlenen pik NH_2'ye ait (N-H) gerilme titreşimini [42,60,62], 1630 cm^{-1}'de gözlenen band ise düzlem içi N-H eğilme titreşimini göstermektedir [85]. 1341 cm^{-1}'de $–NO_2$ gerilme titreşimi gözlenmiştir [80,81].

Elde edilen N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin (L^3) Schiff bazı ligandının IR spektrumu incelendiğinde 5-nitrofenil-1,3,4-tiyadiazol-2-amin bileşiğinde 3423-3284 cm^{-1}'de ikili olarak gözlenen pik NH_2'ye ait (N-H) gerilme titreşimleri 1630 cm^{-1}'de keskin olarak gözlenen N-H eğilme titreşiminin kaybolması ve 1676-1624 cm^{-1}'de azometin grubuna (CH=N) ait yeni bandların görülmesi Schiff bazı sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir [31,67,72, 75]. Bu sonuçlar ^{1}H-NMR sonuçları ile desteklenmektedir.

N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin (L^3) Schiff bazı ligandının DMSO-d_6'da çözünmesiyle alınan ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde 9.20 ppm'de azometin grubu (CH=N) protonu ve 8.50-7.70 ppm'de aromatik protonlar gözlenmiştir [66,67,95]. Ligandın elementel analiz sonucu yukarıdaki sonuçları desteklemektedir.

N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin (L^3) Schiff bazı ligandında imin grubunun (CH=N) varlığını gösteren 1676-1624 cm^{-1}'de gözlenen titreşim bandı

$[Co(L^3)Cl_2].2H_2O$, $[Cu_2(L^3)_2Cl_2].2Cl$, $[Fe(L^{3*})_2Cl_2].3H_2O$ ve $[Mn(L^{3*})(H_2O)_2Cl_2].H_2O$ komplekslerinde düşük enerjili bölgeye (1662-1624 cm^{-1}) kaymıştır. Bu kayma azometin grubunun (CH=N) azot atomunun M-N bağının oluşumunda yer aldığını göstermiştir. Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronları metal iyonuna vererek metal ile koordine kovalent bağ yapmıştır [43].

$[Ni_2(L^3)_2(Cl)_4].2H_2O$ kompleksinde 756-687 cm^{-1}'de C-S-C bandları ve 1575-1493 cm^{-1}'de halkadaki C=N gerilme titreşimlerinin yüksek alana kayması tiyadiazol halkasının iki azot atomu ile çift dişli ligand olarak koordine olduğunu göstermiştir. Bu durum azometin grubuna ait titreşim bandında çok az bir değişimle desteklenmektedir [51].

$[Co(L^3)Cl_2].2H_2O$, $[Cu_2(L^3)_2(Cl_2)].2Cl$, $[Mn(L^{3*})(H_2O)_2Cl_2].H_2O$ ve $[Fe(L^{3*})_2Cl_2].3H_2O$ komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde N,N'-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin (L^3) ligandında 753-684 cm^{-1}'de gözlenen C-S-C gerilme titreşimi kompleks moleküllerde kayda değer bir kayma göstermemektedir. Buda tiyadiazol halkasının kompleks oluşumuna C-S-C bağı üzerinden katılmadığını göstermektedir. $[Co(L^3)Cl_2].2H_2O$, $[Cu_2(L^3)_2(Cl_2)].2Cl$, $[Mn(L^{3*})(H_2O)_2Cl_2].H_2O$ ve $[Fe(L^{3*})_2Cl_2].3H_2O$ komplekslerinin IR spektrumu incelendiğinde (1560-1482 cm^{-1}) >C=N-N=C< gerilme titreşimlerinde ve (1022-984 cm^{-1}) N-N gerilme titreşimlerindeki kaymalar kompleks oluşumunun tiyadiazol halkasında bulunan N atomu üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir [50,51].

$[Cu_2(L^3)_2(Cl_2)].2Cl$ kompleksinde Nakamatoya göre 290-184 cm^{-1} aralığında gözlenmesi gereken köprü Cu-Cl-Cu sistemine ait gerilme titreşimleri kullandığımız IR cihazının çalışma sınırlarının altında olmasından dolayı gözlenememiştir [106]. Ancak elementel analiz, magnetik süsseptibilite ve UV-görünür bölge spektrum sonuçları göz önüne alınarak böyle bir yapı önerilmiştir. $[Cu_2(L^3)_2(Cl_2)].2Cl$ kompleksinde 0.42 B. M. gibi düşük bir magnetik moment değeri komşu moleküllerle olan güçlü anti-ferromagnetik etkileşimlerden kaynaklanmaktadır.

$[Co(L^3)Cl_2].2H_2O$, $[Ni_2(L^3)_2(Cl)_4].2H_2O$**,** $[Mn(L^{3*})(H_2O)_2Cl_2].H_2O$ ve $[Fe(L^{3*})_2Cl_2].3H_2O$ komplekslerinde 3500-3384 cm^{-1}'de gözlenen yayvan bandlar komplekslerin yapısındaki su molekülüne ait OH gerilme titreşimlerini göstermektedir. Bu durum elementel analiz sonuçları ile de desteklenmektedir.

$[Mn(L^{3*})(H_2O)_2Cl_2].H_2O$ ve $[Fe(L^{3*})_2Cl_2].3H_2O$ komplekslerinde 1696 ve1698 cm^{-1}'de C=O gerilme titreşimi gözlenmiştir. Template olarak bırakılan bu reaksiyonlarda IR spektrumu

---

.(*): Template etki ile elde edilen kompleksler

ve elementel analiz sonuçları sonucu Schiff bazı oluşumunun tek taraflı olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Bu sonuçlar ve diğer spektroskopik analiz sonuçları dikkate alınarak yapılar belirlenmiştir.

$[Mn(L^{3*})(H_2O)_2Cl_2].H_2O$ kompleksinde 829 cm^{-1}'de gözlenen M-OH_2 titreşim bandı metal iyonu ile suyun koordinasyonunu göstermektedir [86]. Infrared spektrumunda bu bölge titreşim bakımından zengindir. Bu nedenle keskinlik ve şiddet bakımından zayıf olan bu titreşimleri belirlemek çoğu zaman zordur [42].

IR spektroskopisinde düşük frekans bölgesi olan 600-400 cm^{-1}'de Schiff bazından farklı olarak gözlenen bandlar M-N titreşim bandlarına aittir. $[Co(L^3)Cl_2].2H_2O$, $[Ni_2(L^3)_2(Cl)_4].2H_2O$, $[Cu_2(L^3)_2(Cl_2)].2Cl$, $[Mn(L^{3*})Cl_2(H_2O)_2].H_2O$ ve $[Fe(L^{3*})_2Cl_2].3H_2O$ komplekslerinde (510-460 cm^{-1}) bölgesinde M-N gerilme titreşimleri tespit edilerek metal iyonunun azometin grubu ve tiyadiazol halkasındaki azot atomu üzerinden koordinasyona girdiği sonucuna varılmıştır [31,37,39,45].

0.1 M $AgNO_3$ çözeltisi kullanılarak yapılan klorür tayininde $[Cu_2(L^3)_2(Cl_2)].2Cl$ kompleksinde klorür iyonlarının kompleksin dışında $[Co(L^3)Cl_2].2H_2O$, $[Ni_2(L^3)_2(Cl)_4].2H_2O$, $[Mn(L^{3*})(H_2O)_2Cl_2].H_2O$ ve $[Fe(L^{3*})_2Cl_2].3H_2O$ komplekslerinde ise kompleks yapısının içerisinde olduğu sonucuna varılmıştır.

Elementel analiz sonuçlarına göre $[Co(L^3)Cl_2].2H_2O$ ve $[Cu_2(L^3)_2(Cl_2)].2Cl$ komplekslerinin tetrahedral [45,72,102], $[Fe(L^{3*})_2Cl_2].3H_2O$, $[Ni_2(L^3)_2(Cl)_4].2H_2O$ ve $[Mn(L^{3*})Cl_2(H_2O)_2].H_2O$ komplekslerinin oktahedral [81,86,91,] yapıya sahip oldukları magnetik süsseptibilite, elementel analiz ve UV-görünür bölge spektrum sonuçları göz önüne alınarak belirlenmiştir.

$[Co(L^3)Cl_2]2H_2O$, $[Cu_2(L^3)_2(Cl_2)].2Cl$, $[Ni_2(L^3)_2(Cl)_4].2H_2O$, $[Fe(L^{3*})_2Cl_2].3H_2O$ ve $[Mn(L^{3*})(H_2O)_2Cl_2].H_2O$ komplekslerinin manyetik moment ölçümü sonucunda paramanyetik oldukları tespit edilmiştir.

$[Co(L^3)Cl_2]2H_2O$, $[Cu_2(L^3)_2(Cl_2)].2Cl$, $[Ni_2(L^3)_2(Cl)_4].2H_2O$, $[Fe(L^{3*})_2Cl_2].3H_2O$ ve $[Mn(L^{3*})(H_2O)_2Cl_2].H_2O$ komplekslerinin manyetik süsseptibilite değerleri sırasıyla 2.18, 0.42, 3.28, 5.40 ve 5.23 B.M. olarak ölçülmüştür.

Sentezlenen N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin (L^3) Schiff bazı ligandı ve komplekslerinde 303-324 dolayında gözlen bandlar benzen, tiyadiazol halkası ve azometin (CH=N) grubunda bulunan çift bağlardaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerden kaynaklanmaktadır. Schiff bazında 358-370 nm'de dolayında gözlenen band ise azot atomu üzerinde bulunan ortaklanmamış elektronların $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır [101].

Bu n → π* geçişleri komplekslerin elektronik absorpsiyon spektrumlarında kısa dalga boyuna kayma göstermiştir. Bu düşük enerji bölgesine kayma ligandın metal ile koordinasyona katıldığını göstermektedir.

Komplekslerde 400-991 nm arasında gözlenen diğer bandlar, liganddan metale yük transfer geçişlerini ve metallerin d-d geçişlerinden ileri gelmektedir.

$[Co(L^3)Cl_2].2H_2O$ kompleksinde UV-görünür bölge spektrum bandları 308-982 nm bölgesinde gözlenmiştir. Co(II) kompleksinde 982 nm bölgesinde gözlenen absorpsiyon bandı metalin d-d geçişlerinden ileri gelmektedir. Kompleks bileşiğinde 454-500 nm'deki absorpsiyon bandı $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ geçişi tetrahedral geometrideki geçişi desteklemektedir [72,104].

$[Ni_2(L^3)_2(Cl)_4].2H_2O$ kompleksinin elektronik absorpsiyon spektrumunda 301-374 nm bölgesinde gözlenen absorpsiyon bandları π → π* geçişleri ve n → π* geçişlerini göstermektedir. Ni(II) kompleksinin elektronik spektrumunda 414 nm'de $^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ [81], 467 nm'de $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ ve 960 nm'de $3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ geçişleri gözlenmektedir [68]. Bu geçişler oktahedral geometrideki geçişleri göstermektedir.

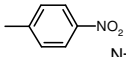
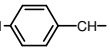
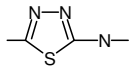
$[Cu_2(L^3)_2(Cl_2)].2Cl$ kompleksinin dimetilsülfoksit ve dimetilformamid karışımında alınan elektronik absorpsiyon spektrumunda 435-311 nm'de gözlenen bandlar metalden liganda yük aktarım geçişlerini veya d-d geçişlerini göstermektedir. Elementel analiz ve elektronik spektrum sonuçları bu komplekste Cu(II) iyonunun oluştuğunu göstermektedir. Bu durum Cu(II) merkezleri arasındaki güçlü spin spin etkileşimleri ile olmaktadır. Bu etkileşim iki d orbitalinin üst üste binmesiyle σ ve δ bağlarını oluşması ya da ligandın donör orbitallerinden biriyle aynı anda iki Cu(II) merkezinin molekül orbitallerinin çakışması ile oluşur [108]. 435, 991 nm'de gözlenen geniş bandlar karakteristik tetrahedral Cu(II) kompleksini göstermektedir. Ayrıca 0.42 B.M. değerine sahip Cu(II) kompleksindeki davranış Cu-Cu çifti arasındaki güçlü anti-ferromagnetik etkileşim ile açıklanabilir [45,109,110].

$[Fe(L^{3*})_2Cl_2].3H_2O$ kompleksinin elektronik spektrumunda 305-356 nm'de gözlenen absorpsiyon bandları π → π* ve n → π* geçişlerini, 980 nm'de gözlenen absorpsiyon bandı ise d-d geçişlerini göstermektedir. 443-454 nm de gözlenen band L → M yük aktarım geçişlerini göstermektedir. Magnetik moment değeri ve bandların pozisyonları oktahedral yapıyı desteklemektedir [86].

$[Mn(L^{3*})(H_2O)_2Cl_2].H_2O$ kompleksinin elektronik spektrumunda yaklaşık 380 nm civarında $^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}.E_{1g}(G)$ geçişi tipik bir oktahedral Mn(II) kompleksinde görülür; ayrıca yaklaşık 463 ve 359 nm'deki bandlar $^4T_{2g}(G) \rightarrow {}^6A_{1g}$ ve $^4T_{1g}(D) \rightarrow {}^6A_{1g}$ geçişlerini göstermektedir. Bu geçişler oktahedral yapıyı desteklemektedir [41,91,95]. Kompleksin

oktahedral geometride verilen manyetik iyonu 6 üyelidir. Oktahedral alanda sadece 6 üyeli d^5 konfigürasyonu $^6A_{1g}$'dir. Bu nedenle orada izinli geçişler görülmeyebilir [91].

25 -1000 °C sıcaklık aralığında, azot atmosferinde, 15°C /dakika ısıtma hızı oranları ile elde edilen TGA ve DTA eğrileri kullanılarak ligand ve komplekslerin termal kararlılıkları incelenmiştir.

N,N′-bis[5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il]tereftalaldehitdiimin (L^3) Schiff bazı ligandının TGA ve DTA eğrileri incelendiğinde 150.34-495.12°C ve 495.12-810.46°C sıcaklık aralıklarında olmak üzere iki basamakta bozunma gerçekleşmiştir. İlk basamakta 2 mol  grubu ayrılmıştır. İkinci basamakta ise ligandın 2 mol  ve 2 mol  organik kısımları ayrılmıştır.

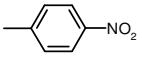
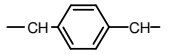
DTA eğrilerinde 217.43°C, 495.56°C ve 626.24°C'de gözlenen endotermik ve ekzotermik pikler organik kısımların bozunmasını desteklemektedir [111].

Elementel analiz sonuçlarına ve spektroskopik verilere dayanılarak ortaya konulan $[Co(L^3)Cl_2].2H_2O$ kompleksinin yapısına bakıldığında koordinasyona girmeyen su molekülü gözlenmektedir. TGA ve DTA eğrisi incelendiğinde bozunmanın I. basamağında 50.16-140.50°C sıcaklık aralığındaki kütle kaybı zayıf bir bağ ile yapıya bağlı bulunan koordinasyona girmeyen hidrate su molekülünün eliminasyonunu göstermektedir. Bu DTA eğrisinde 137.48°C'de gözlenen endotermik pik ile karakterize edilmiştir. Su molekülünün bu düşük sıcaklıktaki desolvasyonu sonucu su molekülü örgü kuvveti içinde yer almayıp kristal kürenin boşluklarında yer almaktadır [105]. Bozunmanın II. basmağında ise 200.10-420.35 °C sıcaklık aralığında metale bağlı 2Cl atomu ve 4-nitrofenil grubunun ayrıldığı görülmektedir. Bu durum DTA eğrisinde 233.20°C, 286.42°C ve 343.50°C'de gözlenen endotermik pikler ve 410.36°C'de gözlenen ekzotermik pik ile de karakterize edilmiştir. Bu kompleksin TGA eğrisi incelendiğinde bu gruplar için gözlenen kütle kayıpları teorik değerlerle kıyalandığında birbirine çok yakın olduğu gözlenmiştir [45,41,98].

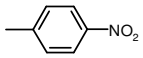
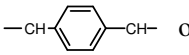
DTA eğrisinde 343.50°C sıcaklık aralığında gözlenen endotermik pik füzyon olayından kaynaklanmakta ve erime noktası cihazı ile tayin edilen değerlerle uyum sağlamaktadır. DTA eğrisinde koordine ve hidrate su moleküllerinin ayrılması dışında gözlenen diğer endotermik ve ekzotermik pikler ise faz değişikliklerinde veya örgü düzenlenmesinden kaynaklanmaktadır [76,112].

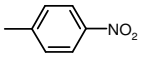
$[Ni_2(L^3)_2(Cl)_4].2H_2O$ kompleksinin 25-1000°C sıcaklık aralığında çekilen TGA ve DTA eğrileri incelendiğinde iki basamakta bozunma gerçekleştiği görülmüştür. Nikel kompleksinin bozunması I. basamakta dehidrasyon işlemi ile oldukça zayıf bir hidrojen bağı ile yapıya

bulunan koordinasyona girmeyen (hidrate) su moleküllerinin yapıdan uzaklaşması ile gerçekleşmektedir. 50.18-200.34°C sıcaklık aralığındaki bu hidratasyon reaksiyonu DTA eğrisinde 226.46°C gözlenen endotermik pik ile karakterize edilmiştir. Bu olay TGA eğrilerinde gözlenen kütle kaybı verileri ile de ayrıca desteklenmektedir. Su molekülünün bu düşük sıcaklıktaki desolvasyonu kompleks molekülü ile zayıf etkileşme yaptığını göstermektedir. Yani su molekülü örgü kuvveti içerisinde yer almayıp kristal kürenin boşluklarında yer almaktadır.

II. Basamakta 230.34-400.10°C sıcaklık aralığında dehidratasyonunu tamamlayan susuz nikel kompleksi bozunmasının ilk basamağında 4Cl atomunu kaybetmektedir. Bu olay TGA eğrilerinde kütle kaybı ile ve DTA eğrilerinde ise endotermik etki olarak gözlenmektedir [98]. Kompleksin 4Cl atomunu kaybetmesini takiben 4 mol  ve 2 mol  grupları bozunmuştur. Nikel kompleksinin 320.30-360.12°C'deki endotermik pik füzyon olayından kaynaklanmakta ve erime noktası cihazı ile tayin edilen değere uyum sağlamaktadır. Kompleksin son basamağında diğer organik gruplar ayrılmıştır. DTA eğrisindeki hidrate su moleküllerinin ayrılması dışında gözlenen diğer endotermik ve ekzotermik pikler faz değişikliklerinden veya örgü düzenlenmesinden kaynaklanmaktadır [112]. Bozunma 1000°C'ye kadar tamamlanmamıştır.

$[Cu_2(L^3)_2].CI_4$ kompleksinin TGA ve DTA analizinde ilk basamakta koordinasyona giren 2mol Cl atomu ve koordinasyona girmeyen 2 mol Cl 110.05-200.45°C sıcaklık aralığında ayrıldığı görülmüştür [41,72,98]. Bu bozunma TGA eğrisinde kütle kaybı, DTA eğrisinde 139.20°C'de endotermik pik olarak etki etmektedir.

Susuz $[Cu_2(L^3)_2].CI_4$ kompleksinin ikinci basamağında 200.45-400.00°C sıcaklık aralığında 4 mol  ve 2 mol  organik gruplar ayrılmıştır. Bu olay TGA eğrisinde kütle kaybı ve DTA eğrisinde ise endotermik ve ekzotermik etki olarak gözlenmiştir. Bozunma 1000°C'ye kadar tamamlanmamıştır.

$[Fe(L^{3*})_2Cl_2].3H_2O$ kompleksinde bozunma tek basamakta gerçekleşmektedir. Kompleks molekülünde dehidratasyon ve diğer bozunmalar birlikte yürümektedir. Literatür bilgileri dikkate alınarak 3 mol suyun 50.16-200.30°C sıcaklık aralığında yapıyı terk ettiği söylenebilir. Dehidratasyon işlemi TGA eğrisinde kütle kaybı ve DTA eğrisinde 106.35°C ve 170.55°C'lerde endotermik pikler olarak gözlenmektedir. Kütle kaybı 200.30-680.13°C sıcaklık aralığında 2 mol  ve 2Cl gruplarının ayrılması ile devam etmektedir. Bu olay iki ekzotermik pikin varlığı ile desteklenmektedir.

Elementel analiz sonuçları, mağnetik moment ve spektroskopik verilere dayanılarak ortaya konulan $[Mn(L^{3*})(H_2O)_2Cl_2].H_2O$ kompleksinin yapısına bakıldığında koordinasyona giren ve girmeyen su molekülleri gözlenmektedir. Bu komplekste I. bozunma basamağında 50.25-175.10°C sıcaklık aralığındaki dehidratasyon reaksiyonu DTA eğrilerinde gözlenen endotermik pik ile karakterize edilmiştir. Su molekülünün bu düşük sıcaklıktaki desolvasyonu kompleks molekülü ile zayıf etkileşme yaptığını göstermektedir. Yani su molekülü örgü kuvveti içerisinde yer almayıp kristal kürenin boşluklarında yer almaktadır.

Bozunmanın II. basamağında ise kuvvetli bir bağ ile metal iyonuna bağlanmış durumda bulunan koordinasyon suyu ve 2Cl atomunun 175.10-480.04°C sıcaklık aralığında uzaklaştığı görülmektedir [98]. Bu komplekte Cl atomlarının ayrılması sırasındaki kütle kayıpları DTA eğrisinde yayvan bir ekzotermik pik olarak gözükmektedir.

Tüm kompleks bileşiklerin TGA eğrisi incelendiğinde dehidratasyon işlemi ve diğer organik kısımların bozunması sırasındaki kütle kayıpları teorik değerlerle kıyaslandığında birbirine çok yakın olduğu gözlenmiştir. Termal analiz sonucunda nikel kompleksi dışında tüm komplekslerde 1000°C'de bozunmaların halen devam etmesinden dolayı son ürünleri belirlemek mümkün olmamıştır.

Bu tez kapsamında elde edilen orijinal üç ligand ve onaltı kompleks C=N gruplarının hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak indirgenme reaksiyonları verebilmesinden dolayı elektrokimyasal ve pologrefik çalışmaların planlanmasına yardımcı olabilir [113]. Ayrıca sentezlediğimiz ligandlar uygulama alanı olarak antifungal, antibakteriyel, antitümör ve antikanser olarak biyolojik çalışmalarda kullanılabilir [114].

KAYNAKLAR

1. Öncü, B. K., 1969, Bazı birinci sıra geçiş metalleri ve antimon'un propan-1,3-disalisilaldimin komplekslerinin sentezi ve yapılarının spektrofotometrik yöntemlerle incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Ünv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
2. Fay, R. C. and Howie, J. K., 1979, J. Am. Chem. Soc., 101: p.115.
3. Meffin, P. J., Williams, R. L., Blaschke, R. F. and Rowland, M., 1977, J. Pharm. Sci., 66: 135.
4. Huheey, J.E., Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity. Harper International, Third Edition 1983.
5. Cotton, F. A. and Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, Interscience Publishers, Third Edition, 1972.
6. Schiff, H., 1869, Liebigs Annalen der Chemie., 50, 197.
7. Tunalı, N. K. ve Özkar, S., 1993, Anorganik Kimya, Gazi Üniversitesi Yayın No:185, Ankara.
8. Schiff, H., 1869, Untercuhungen Über Salicinderivate, Ann. Chem., 150, 193-200.
9. Pfeiffer, T., and All, 1932, 'Tricyclische Orthokondensierte Nebenvalenzring', Liebigs Annalen der Chemic, 492, 81-127.
10. Patai, S., 1970, Chemmistry of The Carbon-Nitrogen Double Bond, Wiley, 238-247, New York.
11. Ağaoğlu, G., 1999, Schiff bazı metal komplekslerinin karakterizasyonu ve termal özelliklerinin incelenmesi, Fırat Ünv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
12. Yılmaz, İ., 2002, Bazı Schiff bazları ile metal komplekslerinin sentezi, protonasyon ve kararlılık sabitlerinin potansiyometrik metotla tayini, Fırat Ünv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ.
13. Uyar, T., 1998, Organik Kimya, 270-271-334, Ankara.
14. Köksal, H., 1999, Yeni imin-oksim ligandlarının ve metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması, Fırat Ünv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ.

15. Scovill, J. P., Klayman, D. L. and Lambors, C., 1984, J. Med-Chem. 27, 87.

16. Kuduk, J., 1994, Transition Metal Chemistry, 19, 239-296.

17. Isse, A. A., Vianello, A. E., 1991, J. Mol. Catal., 70, 197.

18. Felicio, R. C., Cavalheiro, E. T. G., Dockal, E. R., 2001, Polyhedron, 20, 261-268.

19. Gaber, M. and Issa, R. M., Alf, F. A., 1989, Studies of Ti(IV) chaletes with N_2O_2 Schiff bases of 2-hydroxy-1-naphthaldeyhde with aromatic diamines, Thermochimica Acta, 155, 309-316.

20. Ready, K. H. and Lingappa, Y., 1994, Indian J. of Chemistry, 919-923.

21. Xu, D., Chen, B. K., Cheng, C. K., Miki, N., 1989, Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 2384.

22. Shafiee, A., Naimi, E., Maansobi, P., Foroumadi, A. and Shekari, M., 1995, J.Heterocyclic Chem., 32, 1235.

23. Dogan, H. N., Rollas, S., Erdeniz, H., 1998, II Farmaco, 53, 462-467.

24. Rollas, S., Karakuş, S., Durgun, B. B., 1996, II Farmaco, 51(12), 811-814.

25. Holla, B. S., Sarojini, B. K., Gonsalves, R., 1998, II Farmaco, 53, 395-398.

26. Ambrogi, V., Blonh, K., Daturi, S., Logemann, W., Parenti, M. A., 1972, Journal of Pharmaceutical Sciences, 61(9), 1483.

27. Çetin, A., 2004, 1,3,4-Oksadiazol, 1,3,4-tiyadiazol ve 1,2,4-triazol halkası ihtiva eden bazı bileşiklerin sentezi ve karakterizasyonu, Fırat Ünv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ.

28. Drozdzeewski, P., Brozyna A., Kukiak M., 2004, "Synthesis, X-ray crystal structure and vibriational spectra of apolymeric copper(II) complex with 2-thiophene acetic acid", Polyhedron, 23: 1785-1792.

29. Muğlu, H., 2003, Aril, arilen, alkilen grupları içeren mono ve bis(2-amino-1,3,4-tiyadiazolil)'lerin sentezi ve türevleri, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ.

30. Er, M., 1999, Bazı 2-amino-1,3,4-tiyadiazol türevlerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Trabzon.

31. Nath, M., Kumar, A. and Vashistha, S., 1998, Synthesis, spectral and thermal studies of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of Schiff bases derived from 2-amino-5-aryl-1,3,4-thiadiazole, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 28(6), 893-906.

32. Srivasvata, A. K., Pandey, O. P. and Sengupta, S. K., 2005, Synthesis, spectral and antimicrobial studies of bis(cyclopentadienyl)titanium(IV) derivatives with Schiff bases derived from 2-amino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole, Bioinorganic Chemistry and Applications, Vol. 3, Nos. 3-4.

33. Foroumadi, A., Kargar, Z., Sakhteman, A., Sharifzadeh, Z., Feyzmohammadi, R., Kazemi, M. and Shafiee, A., 2006, Synthesis and antimycobacterial activity of alkyl[5-(nitroaryl)-1,3,4-thiadiazol-2-ylthio]propionates, Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters, 16, 1164-1167.

34. Spalinska, K., Foks, H., Kedzia, A., Wierzbowska, M., Kwapisz, E., Gebska, A. and Zilkolwska-Klinkosz, M., 2006, Synthesis and antibacterial activity of substituted thiosemicarbazides and of 1,3,4-thiadiazole or 1,3,4-triazole derivatives, Phosphorus, Sulfur and Silicon, 181: 609-625.

35. Shen, X-O., Zhong, H-J., Zheng, H., Zhang, H-Y., Zhao, G-H., Wu, Q-A., Mao, H-Y., Wang, E-B. and Zhang, Y., 2004, Crystal structure, thermal decomposition kinetics and antimicrobial activities of $[Zn(eatz)_2(OAc)_2]$ (eatz = 5-ethyl-2-amino-1,3,4-thiadiazole), Polyhedron 23, 1851-1857.

36. Shen, X-Q., Yang, R., Yao, H-C., Zhang, H-Y., LI, G., Zhang, H-Q., Chen, P-K. and Hou, H-W., 2006, Synthesis and crystal structures of two Cu(II) complexes based on a fused heterocycle ligand containing 1,3,4-thiadiazole, Journal of Coordination Chemistry, Vol. 59, No.18, 2031-2038.

37. Cami, G. E., Liu Gonzalaz, M. Sanz Ruiz, F. and Pedregosa, J. C., 2005, Structural, vibrational, thermal and magnetic investigation of novel Co(II), Cu(II), Zn(II) and Hg(II) crystalline metal complexes with 2-amino-5-benzylmercapto-1,3,4-thiadiazole: a low weight model of protonated copolymer resin, Journal of Physics and Chemistry of Solids 66, 936-945.

38. Bentiss, F., Lagrenee, M., Wignacourt, J. P. and Holt, E. M., 2002, Complexes of cobalt(II), nickel(II) and copper(II) with a thia ligand; 2,5-bis(2-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole: structural identification, Polyhedron 21, 403-408.

39. Chohan, H. Z., Pervez, H., Rauf, A., Scozzafava, A. and Supuran, C. T., 2002, Antibacterial Co(II), Cu(II), Ni(II) and Zn(II) complexes of thiadiazole derived furanyl,

thiophenyl and pyrrolvl Schiff bases, Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry, Vol. 17 (2), pp. 117-122.

40. Shen, X-Q., Li, Z-J., Zhang, H-Y., Qiao, H-B., Wu, Q-A., Wang, H-Y. and Zu, Y., 2005, Structure and thermal behaviors of organic crystals based on substituted 1,3,4-thiadiazoles, Journal of Physics and Chemistry of Solids 66, 1755-1760.

41. Mohamed, G. G. and Sharaby, M. C., 2007, Metal complexes of Schiff base derived from sulphametrole and o-vanilin synthesis, spectral, thermal characterization and biological activity, Spectrochimica Acta Part A 66, 949-958.

42. Chufan, E. E., Pedregosa, J. C. and Borras, J., 1997, Spectroscopic behaviour of metal-drug complexes. Infrared spectra of Cu(II) complexes with 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol (Hatm), Vibrational Spectroscopy 15, 191-199.

43. Borras, E., Alzuet, G., Borras, J., Serevr-Carrio, J., Castineiras, A., Liu-Gonzalez, M., Sanz-Ruiz, F., 2000, Coordination chemistry of sulfamethizole: crystal structures of [Cu(sulfamethizolate)$_2$(py)$_2$(OH$_2$)] H$_2$O, [M(sulfamethizolate)$_2$(py)$_2$(OH$_2$)$_2$] [M = Co and Ni] and {Cu(sulfamethizolate)$_2$(dmf)$_2$}$_\infty$, Polhedron 19, 1859-1866.

44. El-Shekeıl, A. G., and Al-Shuja'a, O. M., 2007, Synthesis, spectral characterization, thermal studies and DC electrical conductivity of poly[di(2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole)-platinum(IV)] complex, Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 44, 445-451.

45. Olar, R., Badea, M., Stanica, N., Cristurean E. and Marinescu, D., 2005, Synthesis, characterisation and thermal behaviour of some complexes with ligands having 1,3,4-thiadiazole moieties, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 82, 417-422.

46. Ars de Figueiredo Jr, J. C. D., De Bellis, V. M., Yoshida, M. I., Lins, V. F. C. and Cruz Souza, L. A., 2005, Thermal decomposition of 5-amino-2-thiol-1,3,4-thiadiazole (HATT) Cu(II) and Zn(II) complexes, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 79, 313-317.

47. Mishra, L. and Said, M. K., 1993, Synthetic and solid state structural studies of iron(II) and iron(III) complexes incorporating 1,3-bis(aceto)benzimidazolin-2-thione and heterocyclic amines, J. Indian Chem. Soc., Vol. 70, pp. 981-985.

48. Parra, M., Alderete, J., Zuniga, C., Gallardo, H., Hidalgo, P., Vergara, J. and Hernandez, S., 2001, Azo compounds and Schiff's bases derived from 5-(4-pyridyl)-2-amino-1,3,4-

thiadiazole: synthesis, mesomorphic properties and structural study by semi-empirical calculations, Liquid Crystals, Vol. 28, No.11, 1659-1666.

49. Jian, F., Zhao, P., Hou, Y. and Lu, L., 2005, Theoretical and experimental study on 3-phenyl-5-phenylazo-3H-[1,3,4] thiadiazole-2-thione, Structural Chemistry, Vol. 16, No. 2.

50. Parra, M., Hernandez, S., Alderete, J. and Zuniga, C., 2000, New Schiff's bases containing 1,3,4-thiadiazole and 1,3,4-oxadiazole units: a study of the effect of the heterocyclic ring and the position of the lateral alkoxy group on liquid crystalline properties, Liquid Crystals, Vol. 27, No.8, 995-1000.

51. El-Haty, M. T. and Adam, F. A., 1986, Chelating properties of heterocyclic Schiff bases derived from 2-amino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole, Bulletin De La Societe Chimique De France, No: 5.

52. Desai, T. R., and Desai, K. R., 1998, Synthesis of azo disperse dyes with 2-amino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole moiety for dyeing polyester fibre, Indian Journal of Fibre and Textile Rescareh, Vol. 23, pp. 185-188.

53. Ishankhodzhaeva, M. M., Kadyrova, S. A., Surazhskaya, M. D., Parpiev, N. A. and Koz'min, P. A., 2001, Crystalline and molecular structure of 2-amino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole, Russion Journal of Organic Chemistry, Vol. 37, No.5, pp. 721-723.

54. Chen, H., Li, Z. and Han, Y., 2000, Synthesis and fungicidal activity against Rhizoctonia Solani of 2-alkyl (alkylthio)-5-pyrazolyl-1,3,4-oxadiazoles (thiadiazoles), J. Agric. Food Chem., 48, 5312-5315.

55. Abdi Oskooie, S. H., Heravi, M. M., Khosrofar, P. and Faridbod, F., 2002, New synthesis of [1,3,4]thiadiazolo[2,3-c][1,2,4]triazinone; transfer of active electron by microwaves, Phosphorun, Sulfur and Silicon, Vol. 177: 2399-2402.

56. Para, M., Alderete, J., Zuniga, C., Jimenez, V. and Hidalgo, P., 2003, Hydrogen-bonded complexes between mesogenic heterocyclic Schiff's bases and mesogenic 4-N-nonyloxybenzoic acid: mesomorphic behaviour, FTIR study and PM3 semi-empirical calculations, Liquid Crystals, Vol. 30, No. 3, 297-304.

57. Görgülü, A. O. and Çukurovali, A., 2002, Synthesis and characterization of two 2-amino-5-alkyl-1,3,4-thiadiazolyl carbamate ligands and their Co(II), Ni(II) and Zn(II) complexes, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, Vol. 32., No.6., pp. 1033-1042.

58. Mahmoud, M. R., El-Shafeı A. K. and Adam, F. A., 1980, Kinetics of acid-catalysed Schiff base formation between 2-amino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole and aromatic aldehydes, Gazzetta Chimica Italiana, 110 Published by the Societa Chimica Italiana.

59. Kritsanida, M., Mouroutsou, A., Marakos, P., Pouli, N., Papakonstantinou-Garoufalias, S., Pannecouque, C., Witvrouw, M. and De Clercq, E., 2002, Synthesis and antiviral activity evaluation of some new 6-substituted 3-(1-adamantyl)-1,3,4-triazolo [3,4-b][1,3,4]thiadiazoles, II Farmaco, 57, 253-257.

60. Chohan, Z. H., Pervez, H., Rauf, A., Khan, K. M. and Supuran, C. T., 2004, Isatin-derived antibacterial and antifungal compounds and their transition metal complexes, Journal of Enzyme Inhibition and Medicial Chemistry, Vol. 19(5), pp. 417-423.

61. Öztürk, Ö. F., Cansız, A., and Koparır, M., 2007, Preparation and characterization of Co(II), Ni(II), and Cu(II) complexes of a ligand containing 1,3,4-thiadiazole groups, Transition Metal Chemistry, 32:224-227.

62. Xu, Y., Lu, W. and Tai, Z., 2000, Synthesis and properties of Schiff's bases derived from 1,3,4-thiadiazole as a mesogenic unit, Mol. Cryst. Liq. Cryt., Vol. 350, pp. 151-159.

63. Gaber, M. M., Al-Shihry, S. S., 2005, Spectrophotometric and electrical studies of charge transfer complexes of 2-amino-1,3,4-thiadiazole with π-acceptors, Spectrochimica Acta Part A 62, 526-531.

64. Alzuet, G., Ferrer-Llusar, S., Borras, J., Martinez-Manez, R., 2000, New Cu(II) and Zn(II) complexes of benzolamide with diethylenetriamine: synthesis, spectroscopy and X-ray structures, Polyhedron 19, 725-730.

65. Ni, C., Dang, D., Ni, Z., Li, Y., Xie, J., Meng, O. and Yao, Y., 2004, Synthesis and crystal structures of two new nickel 1,2,5-thiadiazole-3,4-dithiolate complexes as benzylpyridinium salts, J. Coord. Chem., Vol. 57, No. 17-18, pp. 1529-1536.

66. Para, M., Vergara, J., Alderete, J. and Zuniga, C., 2004, Synthesis and mesomorphic properties of esters derived from Schiff's bases containing 1,3,4-thiadiazole, Liquid Crystals, Vol 31, No. 11, 1531-1537.

67. Srivasvata, A. K., Pandey, O. P. and Sengupta, S. K., 2005, Synthesis, spectral and antimicrobial studies of bis(cyclopentadienyl)titanium(IV) derivatives with Schiff bases derived from 2-amino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole, Bioorganic Chemistry and Applications, Vol. 3, Nos. 3-4.

68. Patel, N. H., Patel ,K. M., Patel, K. N. and Patel, M. N., 2001, Coordination chain polymers of some transition metals with Schiff base, Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., 31(6), 1031-1039.

69. Bekaroğlu, Ö., Can, S., 1988, Synthesis and characterization of a crown-ether substituted salicylaldimine Schiff base ligands and its complexes with cobalt(II), cupper(II), nickel(II) and uranyl(IV), Journal of Chemical Socicty, Dalton Transition, 2831.

70. Dodd, W. J. and Tonge, H. K., 1987, Analytical chemistry by open learning thermal methods, Published on Behalf of Alcol, London, 338 sf.

71. Köksal, H., 1996, Geçiş metallerinin naftilsalisilaldimlerle kompleks bileşiklerinin sentezi, yapı ve spektral özelliklerinin incelenmesi, Selçuk Ünv. Yüksek Lisans Tezi, Konya.

72. Abu-El-Wafa, S. M., El-Wakiel, N. A., Issa, R. M. and Mansour, R. A., 2005, Formation of novel mono- and multi-nuclear complexes of Mn(II), Co(II) and Cu(II) with bis azo-dianils containing the pyrimidine moiety: Thermal, magnetic and spectral studies, Journal of Coordination Chemistry, Vol. 58, No. 8, 683-694.

73. Amer, S. A., Gaber, M. and Issa, R. M., 1988, Synthesis and properties of the binuclear vanadium(III) and oxavanadium(IV) chelates with tetradentate Schiff bases, Polihedron, 7, 2635-2640.

74. Abdalla, E. M. and Said, A. A., 2003, Thermal studies on cobalt(II), nickel(II), and copper(II) ternary complexes of N-(2-acetamido)iminodiacetic acid and imidazoles, Thermochimica Acta 405, 269-277.

75. Hassan, M. U., Chohan, Z. H., Scozzafava, Andrea. and Supuran C. T., 2004, Carbonic anhydrase inhibitors: Schiff's bases of aromatic and heterocyclic sulfonamides and their metal complexes, Journal of Enzyme Inhibition and Medicial Chemistry, Vol. 19(3), pp. 263-267.

76. Şekerci, M., 1997, 1,3-Dioksasikloalkan alkilamino grupları içeren ligandların metal komplekslerinin eldesi, Fırat Ünv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ.

77. Kolawole, A. and Patel, K. S., 1981, The stereochemistry of oxovanadium(IV) complexes derived from salicylaldehyde and polymetlylenediamines, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1241-1245.

78. Sivasankaran Nair, M. and Selwin Joseyphus, R., 2007, Synthesis and characterization of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of tridentate Schiff base derived from vanilin and DL-α-aminobutyric acid, Spectrochimica Acta Part A xx, No. 5.

79. Akbar Ali, M., Edwards A. A. and Tuah J., 1998, New nickel(II), copper(II), platinum(II) and palladium(II) complexes of a multidentate sulfur-nitrogen chelating agent, Transition Met. Chem., 23, 41.

80. Maradiya, H. R., Patel V. S., 2002, Thiadiazole-based monomeric and polymeric dyes for cellulose triacetate fiber, International Journal of Polymer Anal. Charact., 7: 314-330,

81. Kopel, P., Kamenicek, J., Petricek, V., Kurecka, A., Kalinska, B. and Mrozinski, J., 2006 xx-xx, Synthesis and study on nickel and copper complexes with 1,3,5-benzenetricarboxylic acid. crystal and molecular structure of $[Cu_3(mdpta)_3(btc)](ClO_4)_3$ $4H_2O$, Polyhedron xx.

82. Hosny, M. W., 1997, Synthesis and equilibrium studies of the metal complexes of 4-amino-N-(2,6-dimethyl-4-pyrimidinyl)-benzenesülfonamide (sulphadimidine), Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., 27(2), 197-220.

83. Öztürk, Ö. F., Şekerci, M. and Özdemir, E., 2006, Preparation of complexes of 1-amino-6,7-0-cyclohexylidene-4-azaheptane with transition metal acetates, Russian Journal of General Chemistry, Vol. 76, No. 1, pp. 33-36.

84. Parikh, V. M., 1973, Absorption Spectroscopy of Organic Molecules, Nelson, British Columbia.

85. Temel, H., Soran, S., Şekerci M., 2007, Spectroscopic studies of new Co(II), Cu(II) and Ni(II) complexes with 1,2-bis(m-aminophenoxy)ethane, Russian Journal of Inorganic Chemistry, Vol. 52, No. 5, pp. 709-712.

86. Sharaby, C. M., 2007, Synthesis, spectroscopic, thermal and antimicrobial studies of some novel metal complexes of Schiff base derived from [N^1-(4-methoxy-1,2,5-thiadiazol-3-yl)sulfanilamide] and 2-thiophene carboxaldehyde, Spectrochimica Acta Part A 66, 1271-1278.

87. Gup, R., Kıran, B., 2005, Synthesis and spectroscopic studies of copper(II) and nickel(II) complexes containing hydrazonic ligands and heterocyclic coligand, Spectrochimica Acta Part 62, 1188-1195.

88. Al-Awadi, N., Shuaib, N. M., El-Dissouky, A., 2006, Synthesis and spectroscopic characterization of nickel(II) complexes of 1-benzotriazol-yl-[(p-x-phenyl) hydrazone]propan-2-one, Spectrochimica Acta Part A 65, 36-43.

89. El-Metwally, N. M., Gabr, I. M., Shallaby A. M. and El-Asmy, A. A., 2005, Synthesis and spectroscopic characterization of new mono- and binuclear complexes of some NH(1) thiosemicarbazides, Journal of Coordination Chemistry, Vol. 58, No.13, 1145-1159.

90. Mahmoud, M. R., El-Bordany, E. A., Azap, M. E., Soliman, E. A., 2007, Synthesis of new thiadiazoles,1,2,4-triazolo[3,4-b]-1,3,4-thiadiazoles and 1,2,4-Triazolo[2,3-c] quinazoline derivatives from 3,1-benzoxazin(4H)-one derivative, Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 181: 1275-1289.

91. Temel, H., İlhan, S. and Şekerci, M., 2002, Synthesis and characterization of a new bidentate Schiff base and its transition metal complexes, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, Vol. 32, No. 9, pp. 1625-1634.

92. Ölmez, H., Yılmaz, V. T., 1998, Anorganik Kimya Temel Kavramlar, Furkan Kitapevi, 285-370, İstanbul.

93. Gündüz, T., 1994, Koordinasyon Kimyası, Ankara Ünv. Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara.

94. Kopel, P., Travnicek, Z., Kvitek, L., Cernosek, Z., Wrzeszcz, G. and Marek, J., 2003, Synthesis and characterization of Cu(II), Co(II) and Ni(II) complexes of trithiocyanuric acid: The structure of [N,N-bis(3-aminopropyl)-1,3-propane-diamine]-(trithiocyanurato)nickel(II), J. Coord. Chem., Vol. 56, No. 1, pp. 1-11.

95. Patel, S. H., Parekh, H. M.,. Panchal P. K and Patel, M. N., 2007, Polymeric coordination compounds derived from transition metal(II) with tetradentate Schiff-base: synthetic, spectroscopic, magnetic and thermal approach, Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 44, 599-603.

96. Uçan, S. Y. and Uçan, M., 2005, Synthesis and characterization of new Schiff bases and their cobalt(II), nickel(II), copper(II), zinc(II), cadmium(II) and mercury(II) complexes, Synthesis and Reactivity Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry, 35: 417-421.

97. Ölmez, H., Arslan, F., and Icbudak, H., 2004, Spectrothermal studies on Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) salicylato(1,10-phenanthroline)complexes, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol.76, 793-800.

98. Abdel-Latif, S. A., Hassib, H. B., Issa Y. M., 2007, Studies on some salicylaldehyde Schiff base derivatives and their complexes with Cr(III), Mn(II), Fe(III), Ni(II) and Cu(II), Spectrochimica Acta Part A 67, 950-957.

99. Temel, H., İlhan, S., Şekerci, M. and Ziyadanoğullları, R., 2002, The synthesis and spectral characterization of new Cu(II), Ni(II), Co(III) and Zn(II) complexes with Schiff base, Spectroscopy Letters, 35(2), 219-228

100. Huang, G., Song, Q. and Ma, Y., 2001, Metal copmlexes of ferrocenecarboxaldehyde 2,4-dichlorobenzoylhdrazone, Synth. React Inorg. Met.-Org. Chem., 31(2), 297-302.

101. Köksal, H., 1996, Geçiş metallerinin naftilsalisilaldimlerde kompleks bileşiklerinin sentezi, yapı ve spektral özelliklerinin incelenmesi, K. S. Ünv., Yüksek Lisans Tezi.

102. Nakamoto, K., 1986, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wilay-Interscience, New York.

103. Sönmez, M., Levent A. and Şekerci, M., 2004, Synthesis, characterization, and thermal investigation of some metal complexes containing polydentate ONO-donör heterocyclic Schiff base ligand, Russian Journal of Coordination Chemistry, Vol, 30, No. 9, pp. 655-659.

104. Singh, B. and Sing, V. L., 2000, Mono-and trinuclear metal complexes of a 12-membered tetraaza macrocycle: Synthesis and Characharacterization Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., 30(5), 897-907.

105. Donia, A. M., Gouda, M. M. and Ayad, M. I., 1992, Thermal behaviour of some aromatic daimine complexes, Thermochim Acta, 194: 155-163 and Ayad, M. I., 1993. Thermal behaviour of some crystal solvates of manganese(III) complexes, Monatshefte für Chemie, 124: 981-986.

106. Zurowska, B., Mrozinski, J., Ciunik, Z., 2007, Structure and magnetic properties of a copper(II) compound with syn-anti carboxylato- and linear Cu-Cl-Cu chloro-bridges, Polyhedron 26, 3085-3091.

107. Pasini, A., Ferrari, R. P., Lanfranconi, S., Pozzi, A., Laurenti, E., Moroni, M., 1997, Metal complexes of quadridentate Schiff bases which can form a four-membered chelate ring, Inorganica Chimica Acta 266, 1-3.

108. El-Dissouky, A., Al-Fulij, O. and Kandil, S. S., 2004, Co(II) and Cu(II) complexes of (2-thiophene)-(5,6-diphenyl-[1,2,4]-triazin-3-yl)hydrazone, J. Coor., Vol. 57, No. 7, pp. 605-614.

109. Yamada, Y., Nakamura, H. and Tsuchida, T., 1958, 1960, Bull. Chem. Soc. Jpn. 31, 303; 33, 1278.

110. Yılmaz, V. T., Hamamcı, S. and Andac, Ö., 2003, Mono-and binuclear copper(II) complexes of saccharin with 2-pyridinepropanol synthesis, spectral, thermal and structural characterization, Transition Metal Chemisty 28: 676-681.

111. Şekerci, M., 2000, Magnetospectral and thermal studies of cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes of new asymmetrical 1,2-dihydroxyimino-3,8-diaza-9-phenylnonane, Russian Journal of Inorganic Chemistry, Vol. 45, No. 10, pp. 1525-1530.

112. Gaber, M., Issa, R. M., Aly, F. A. and Ayad, M. I., 1989, Studies of Ti(IV) chelates with N_2O_2 Schiff bases of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde with aromatic diamines, Thermochim Acta, 155: 309-316 and Ayad, M. M. and Ayad, M. I., 1991, Synthesis, thermal and electrical studies on zirconyl complexes with schiff bases drived from 2-hydroxy-1-naphthaldehyde and some aromatic diamines, Thermochim Acta, 176:21-29.

113. Bilge, S., 1999, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Solak, A.O., Yılmaz, S., Kılıç, Z., 1996. J. Electroanalytical Chemistry, 408, 119-124.

114. AQRA, F. M., 2003, Transation Metal Chemistry, 28, 224-228.