

T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

TİYAZOLO[5,4-d]TİYAZOL TÜREVİ YENİ LİGANDLARIN
VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NAİLE DELİCE KARADEMİR

DENİZLİ, ARALIK - 2021

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**TİYAZOLO[5,4-d]TİYAZOL TÜREVİ YENİ LİGANDLARIN
VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NAİLE DELİCE KARADEMİR

DENİZLİ, ARALIK - 2021

Bu tez çalışması BAP tarafından 2021FEBE045 nolu proje ile desteklenmiştir.

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

Naile DELİCE KARADEMİR

ÖZET

**TİYAZOLO[5,4-d]TİYAZOL TÜREVİ YENİ LİGANDLARIN VE METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
NAİLE DELİCE KARADEMİR
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: DR. ÖĞR. ÜYESİ SEVİL SÖYLEYİCİ)**

DENİZLİ, ARALIK - 2021

Bu çalışmada, ilk olarak biyolojik aktivite gösterdiği belirlenen daha sonraları ise yarı iletken polimer türevlerinde, organik alan etkili transistörlerde ve güneş pili gibi birçok uygulama alanında yer bulan, floresans özelliğe sahip tiyazolo[5,4-d]tiyazol grubunu içeren yeni Schiff bazı ligandı LH sentezlenmiştir. Ligandın Co(II), Ni(II), Cu(II), ve Zn(II) tuzları ile kompleksleri hazırlanmış ve bileşiklerin karakterizasyonu yapılmıştır. Schiff bazı ligandı LH'nin sentezi için; birinci basamakta salisilaldehit N-(3-Bromopropil)ftalimit ile türevlendirilerek N1 bileşiği, ardından elde edilen ürünün ditiyoksamitle reaksiyonundan tiyazolo[5,4-d]tiyazol türevi ilk bileşik N2 ve bu bileşiğin indirgenmesi ile bünyesinde amin grubu bulunduran N3 bileşiği sentezlenmiştir. N3'ün salisilaldehit ile reaksiyonundan Schiff baz ligandı LH ve ligandın Co(II), Ni(II), Cu(II), ve Zn(II) asetat tuzları ile reaksiyonundan metal kompleksleri elde edilmiştir.

Sentezlenen ligand ve komplekslerin yapıları FT-IR, LC-MS/MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-VİS, Floresans Spektrofotometresi analizleriyle karakterize edilmiş ayrıca komplekslerin magnetik susseptibilite ölçümleri yapılmıştır.

ANAHTAR KELİMELER:Tiyazolo[5,4-d]tiyazol, Metal Kompleks, Schiff Bazı

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW THIAZOLO[5,4-d]THIAZOL DERIVATIVE LIGANDS AND METAL COMPLEXES

MSC THESIS

NAİLE DELİCE KARADEMİR

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

(SUPERVISOR:ASSİST. PROF. SEVİL SÖYLEYİCİ)

DENİZLİ, DECEMBER 2021

In this study, a new Schiff base ligand LH containing fluorescent thiazolo[5,4-d]thiazole group, which was first determined to show biological activity, later found a place in many application areas such as semiconductor polymer derivatives, organic field-effect transistors and solar cells were synthesized. Complexes of the ligand with Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) salts were prepared and the compounds were characterized. For the synthesis of Schiff base ligand LH; in the first step, N1 compound was derivatized with salicylaldehyde N-(3-bromopropyl)phthalimide, then the thiazolo[5,4-d]thiazole derivative N2 was synthesized from the reaction of the obtained product with dithioamide. The N3 compound containing the amine group was synthesized by reduction of N2. Schiff base ligand LH obtained from the reaction of N3 with salicylaldehyde. Metal complexes were synthesized from the reaction of the ligand with the acetate salts of Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II).

The structures of the synthesized ligands and complexes were characterized by FT-IR, LC-MS-MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-vis. Fluorescence Spectrophotometer analyzes of the ligand and magnetic susceptibility measurements of the complexes were made.

KEYWORDS:Thiazolo[5,4-d]thiazole, Metal Complex, Schiff Base

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Tiyazoller.....	3
2.2 Tiyazolo-Tiyazoller	6
2.2.1 Genel Özellikleri.....	6
2.2.2 Sentezi.....	8
2.2.3 Uygulama Alanları ve Literatür Çalışmaları	8
2.3 Schiff Bazları.....	14
2.3.1 Genel Özellikleri.....	14
2.3.2 Sentezi.....	16
2.4 Schiff Baz Metal Kompleksleri	17
2.4.1 Genel Özellikleri.....	17
2.4.2 Sentezi.....	20
2.4.3 Uygulama Alanları ve Literatür Çalışmaları	20
3. MATERYAL VE METOT	30
3.1 Materyal.....	30
3.1.1 Kullanılan Kimyasallar ve Stok Çözeltiler	30
3.2 Metot	31
3.2.1 2-[3-(1,3-dioiksoizoindol-2-il)propoksi]benzaldehit (N1) Bileşiğinin Genel Sentezi	33
3.2.2 2,5-bis- [2,1-fenilenoksi-3,1-propandiil-2- (1H-izoindol-1,3 (2H) -dion) -tiyazolo [5,4-d] tiyazol (N2) Bileşiğinin Genel Sentezi	34
3.2.3 2,5-bis-[(2,1-fenilenoksi-3-(1-propanamin)]-tiyazolo[5,4-d]tiyazol (N3) Bileşiğinin Genel Sentezi	34
3.2.4 2,5-bis [2,1-fenilenoksi-3,1-propandiilnitriilo (E) metilidin-2-fenol] -tiyazolo [5,4-d] tiyazol (LH) Ligandının Sentezi	35
3.2.5 Komplekslerin Sentezi	36
4. BULGULAR	37
4.1 Bileşiklerin Karakterizasyonu	37
4.1.1 2-[3-(1,3-dioiksoizoindol-2-il)propoksi] benzaldehit (N1) Bileşiğinin Karakterizasyonu	37
4.1.2 2,5-bis- [2,1-fenilenoksi-3,1-propandiil-2- (1H-izoindol-1,3 (2H) -dion) -tiyazolo [5,4-d] tiyazol (N2) Bileşiğinin Karakterizasyonu.....	40
4.1.3 2,5-bis-[(2,1-fenilenoksi-3-(1-propanamin)]-tiyazolo[5,4-d] tiyazol (N3) Bileşiğinin Karakterizasyonu	43
4.1.4 2,5-bis [2,1-fenilenoksi-3,1-propandiilnitriilo (E) metilidin-2-fenol] -tiyazolo [5,4-d] tiyazol (LH) Ligandının Karakterizasyonu.....	46
4.2 Komplekslerin Karakterizasyonu	49

4.2.1	Kobalt Kompleksinin Karakterizasyonu.....	49
4.2.2	Nikel Kompleksinin Karakterizasyonu.....	51
4.2.3	Bakır Kompleksinin Karakterizasyonu.....	52
4.2.4	Çinko Kompleksinin Karakterizasyonu.....	54
4.3	Kompleks Stokiyometrisinin (Ligand/Metal Oranı) Tayini.....	55
4.4	Bileşiklerin UV Analizleri.....	57
4.5	Bileşiklerin Spektroflorimetrik Analizleri.....	60
4.6	Komplekslerin Magnetik Süsseptibilite Sonuçları.....	62
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	64
6.	KAYNAKLAR.....	75
7.	ÖZGEÇMİŞ.....	80

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Tiyazol halka yapısı ve numaralandırılması	3
Şekil 2.2: Tiyazol halkası hesaplanmış π elektron yoğunlukları	3
Şekil 2.3: Tiyazol halkası rezonans yapıları	4
Şekil 2.4: Tiyazol sentezi yöntemleri	5
Şekil 2.5: Tiyazolo-tiyazol Halkası	6
Şekil 2.6: Ephriam' ın önerdiği dört üyeli halka sistemi	6
Şekil 2.7: Benzaldehit ve ditiyoksamit arasındaki kondenzasyon reaksiyonu....	7
Şekil 2.8: Tiyazolo-tiyazol halka sisteminin numaralandırılmasını gösterir şema	7
Şekil 2.9: Tiyazolo [5,4-d] tiyazol sentez reaksiyonu	8
Şekil 2.10: Hua ve ark. nın sentezlediği bileşikler	9
Şekil 2.11: Kudrjasova ve ark.' nın sentezlediği bileşikler	10
Şekil 2.12: Sathiyam ve ark.' nın sentezlediği CzTT ve p-CzTT Sentez reaksiyonu	10
Şekil 2.13: Olgun ve Gülfen' in sentezlediği p-PhTT kopolimerinin sentez reaksiyonu	11
Şekil 2.14: Millan ve ark.' nın sentezledikleri bileşiğin 2D birim yapısı ve koordinasyon ağ yapısı	11
Şekil 2.15: Rossler ve Boldt tarafından sentezlenen malzemelerin yapı taşları	12
Şekil 2.16: Santos ve ark.' nın sentezlediği bileşikler	12
Şekil 2.17: Zhang ve ark. tarafından sentezlenen tiyazolo[5,4-d]tiyazol türevi	13
Şekil 2.18: Reginato ve ark.' nın çalıştığı bileşikler ve oksidasyon potansiyelleri	13
Şekil 2.19: Schiff bazı sentez reaksiyonu	14
Şekil 2.20: Azometin bağındaki polarizasyonun gösterimi	15
Şekil 2.21: Schiff bazlarının oluşum mekanizması	16
Şekil 2.22: Hugo Schiff tarafından izole edilen kompleksin gösterimi	18
Şekil 2.23: (A) iki, (B) üç ve (C) dört dişli Schiff bazları	19
Şekil 2.24: Mohammed ve ark.' nın sentezlediği ligandlar	21
Şekil 2.25: Manikshete ve ark.' nın sentezlediği Schiff bazı ligandı	21
Şekil 2.26: Sevgi ve ark.' nın sentezlediği metal kompleksin reaksiyon gösterimi	22
Şekil 2.27: Neelakantan ve ark.' nın sentezlediği kompleksler	22
Şekil 2.28: Tümel ve ark.' nın sentezlediği Schiff baz ligantları ve metal kompleksleri	23
Şekil 2.29: Yang ve ark.' nın sentezlediği metal komplekslerin genel formülü ve koordinasyon yapısının gösterimi	24
Şekil 2.30: Gupta ve Sutar' ın çalışmalarında Schiff baz metal komplekslerinin katalizör uygulama özelliğinin gösterimi	24
Şekil 2.31: Yousif ve ark. tarafından çalışılan kompleksin yapısı	25
Şekil 2.32: Fadl ve ark.' nın sentezledikleri ligand ve kompleksin yapısı, korozyon önleyici ve mekanik performans özelliği	26
Şekil 2.33: Dasami ve ark.' nın sentezlediği SB1 ve SB2	27
Şekil 2.34: Derkowska- Zielinska ve ark.' nın sentezlediği bileşikler	27
Şekil 2.35: Choi ve ark.' nın sentezlediği bileşik ve metal iyonlarına karşı floresans ve kolorimetrik tepkisi	29

Şekil 3.1: Sentez şeması.....	32
Şekil 3.2: N1' in sentez reaksiyonu	33
Şekil 3.3: N2' nin sentez reaksiyonu	34
Şekil 3.4: N3' ün sentez reaksiyonu.....	34
Şekil 3.5: LH' in sentez reaksiyonu.....	35
Şekil 3.6: Kompleks oluşum reaksiyonu.....	36
Şekil 4.1: N1 bileşiği.....	37
Şekil 4.2: N1 bileşiği FT-IR spektrumu	38
Şekil 4.3: N1 bileşiği ¹ H-NMR spektrumu	39
Şekil 4.4: N1 bileşiği ¹³ C-NMR spektrumu	39
Şekil 4.5: N1 bileşiği kütle spektrumu	40
Şekil 4.6: N2 bileşiği.....	40
Şekil 4.7: N2 bileşiği FT-IR spektrumu	41
Şekil 4.8: N2 bileşiği ¹ H-NMR spektrumu	42
Şekil 4.9: N2 bileşiği ¹³ C-NMR spektrumu	42
Şekil 4.10: N2 bileşiği kütle spektrumu	43
Şekil 4.11: N3 bileşiği.....	43
Şekil 4.12: N3 bileşiği FT-IR spektrumu	44
Şekil 4.13: N3 bileşiği ¹ H-NMR spektrumu	45
Şekil 4.14: N3 bileşiği ¹³ C-NMR spektrumu	45
Şekil 4.15: N3 bileşiği kütle spektrumu	46
Şekil 4.16: LH ligandı.....	46
Şekil 4.17: LH ligandı FT-IR spektrumu	47
Şekil 4.18: LH ligandı ¹ H-NMR spektrumu	48
Şekil 4.19: LH ligandı ¹³ C-NMR spektrumu	48
Şekil 4.20: LH ligandı kütle spektrumu	49
Şekil 4.21: Kobalt Kompleksi.....	49
Şekil 4.22: Kobalt Kompleksi FT-IR spektrumu	50
Şekil 4.23: Kobalt Kompleksi kütle spektrumu	50
Şekil 4.24: Nikel Kompleksi	51
Şekil 4.25: Nikel Kompleksi FT-IR spektrumu	51
Şekil 4.26: Nikel Kompleksi Kütle spektrumu	52
Şekil 4.27: Bakır Kompleksi	52
Şekil 4.28: Bakır Kompleksi FT-IR spektrumu	53
Şekil 4.29: Bakır Kompleksi Kütle spektrumu	53
Şekil 4.30: Çinko Kompleksi	54
Şekil 4.31: Çinko Kompleksi FT-IR spektrumu	54
Şekil 4.32: Çinko Kompleksi Kütle spektrumu	55
Şekil 4.33: LH–Zn(II) kompleksine ait Job grafiği.....	56
Şekil 4.34: N1, N2, N3, LH bileşiklerinin DMSO' da alınan UV-vis spektrumları	57
Şekil 4.35: LH' ın farklı çözücülerdeki UV-vis absorpsiyon spektrumları	58
Şekil 4.36: Ligand ve komplekslere ait DMSO çözücüsünde alınan UV-Vis spektrumları.....	59
Şekil 4.37: N1, N2, N3, LH bileşiklerinin DMSO' da floresans spektrumları .	60
Şekil 4.38: LH' ın farklı çözücülerde alınan floresans spektrumları	61
Şekil 4.39: LH ligandı ve Cu ₂ L, Ni ₂ L, Co ₂ L, Zn ₂ L komplekslerinin DMSO' da floresans spektrumları	62

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4.1: LH–Zn(II) kompleksine ait Job metodu verileri.....	56
Tablo 4.2: N1, N2, N3, LH bileşiklerinin UV-vis absorpsiyon dalga boyları ..	57
Tablo 4.3: LH' farklı çözücülerdeki UV-vis absorpsiyon dalga boyları	58
Tablo 4.4: Ligand ve komplekslere ait DMSO çözücüsünde alınan absorpsiyon değerleri.....	59
Tablo 4.5: N1, N2, N3, LH bileşiklerinin floresans emisyon dalga boyları	60
Tablo 4.6: LH' in farklı çözücülerde alınan floresans emisyon dalga boyları..	61
Tablo 4.7: LH ve Cu ₂ L, Ni ₂ L, Co ₂ L, Zn ₂ L komplekslerinin DMSO' da alınan floresans emisyon dalga boyları	62
Tablo 4.8: Cu ₂ L, Ni ₂ L, Co ₂ L, Zn ₂ L komplekslerine ait magnetik süsseptibilite ölçümlerinin deneysel ve teorik manyetik momentleri	63
Tablo 5.1: Sentezlenen bileşik ve komplekslere ait molekül formülü, molekül ağırlığı, verim, erime sıcaklığı değerleri ve renkleri	65
Tablo 5.2: Bileşiklerin oda sıcaklığında ve ısıtılarak, etanol, metanol, kloroform, aseton, DCM, su, benzen, DMF, DMSO, etilasetat, asetonitril de çözüme durumları.....	66
Tablo 5.3: Bileşiklerin ve ligandın ¹ H-NMR spektrum verileri.....	67
Tablo 5.4: Bileşiklerin ¹³ C-NMR spektrum verileri	69
Tablo 5.5: Bileşik ve Komplekslerin önemli FT-IR spektrum bantları (cm ⁻¹) .	71

SEMBOL LİSTESİ

UV-vis: Ultraviyole- görünür bölge spektroskopisi

¹H-NMR: Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometre

¹³C-NMR: Karbon Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometre

IR: İnfrared Spektrofotometre

LC-MS/MS:Sıvı kromatografisi kütle spektrometresi

DMF:Dimetilformamit

DMSO:Dimetilsülfoksit

DCM:Diklorometan

Ar:Aromatik

OAc: Asetat

e.n : Erime Noktası

b.n: Bozunma Noktası

M:Metal Atomu

μ:Magnetik Süsseptibilite

nm: nanometre

π: pi

σ:sigma

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimimin ve tezimin her aşamasında desteklerini esirgemeyen değerli danışman hocam Sayın Dr. Öğretim Üyesi Sevil SÖYLEYİCİ' ye saygılarımı sunar teşekkür ederim.

Analizlerin yapılmasında yardımcı olan PAÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü ve İLTAM Laboratuvarı öğretim görevlileri ve araştırma görevlilerine;

Manevi destekleriyle her zaman yanımda olan eşim ve çocuklarıma;
Teşekkürler...

1. GİRİŞ

Anorganik kimyanın dallarından biri olan koordinasyon kimyası, metal iyonlarının, ligand denilen elektron çifti verici (donör) moleküllerle oluşturduğu komplekslerin özelliklerini inceleyen bilim dalıdır. Farklı donör grupları ihtiva eden ligandların geçiş metalleriyle oluşturdukları kompleks bileşikler hakkında ilk çalışmalar Alfred Werner tarafından yapılmış ve bu çalışmalar koordinasyon kimyasının temellerini oluşturmuştur. Metal kompleks bileşikleri olarak bilinen koordinasyon bileşikleri sadece anorganik kimyada değil kimyanın birçok alanında yapılan araştırmalarda ilgi ve çalışma alanı bulmaktadır.

Koordinasyon bileşiklerinin oluşumunda çok çeşitli ve yapısal özellikleri farklı ligand türleri bulunmaktadır. Bunlardan organik ligand türevleri incelendiğinde heterosiklik bileşikler, biyolojik sistemlerdeki fonksiyonlarının yanında birçok farklı alandaki uygulamalarla önemli bir bileşik sınıfını oluşturur. Tiyazolo[5,4-d]tiyazol da bu gruptaki hetero-halkalı aromatik bir bileşiktir. Tiyazolo[5,4-d]tiyazol bileşikleri, iki tiyazol halkasının karbon atomlarından birleşmesiyle meydana gelmiş bitişik halkalı aromatik türlerin önemli bir sınıfını oluşturmaktadır. Floresans özellik gösteren bu halka sistemi endüstride özellikle koordinasyon polimerlerinin sentezinde, alan etkili transistörler, elektrolüminesans ve fotovoltajik özellikli optik cihaz uygulamaları yanında biyolojik aktivite çalışmalarında da yer almaktadır.

Bunun yanında koordinasyon kimyasında sıklıkla yer bulan ligandlardan olan Schiff bazları çok fazla sayıda çalışmaya konu olmuştur. Schiff bazlarının çeşitliliğinin temel sebebi, karbonil bileşiklerinin ve aminlerin çeşitliliğinden ve sentez kolaylığından kaynaklanmaktadır. Koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında bu ligandlar metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir (Kuru ve Serin, 2018). Geçiş ve geçişsiz metallerin Schiff bazı kompleksleri, bileşiklerin kolay sentezlenebilmeleri, geniş kompleksleşme kabiliyeti yada yüksek termal stabilite, süblimasyon kolaylığı ve floresans özellik gibi birçok yararlı özellik nedeniyle çeşitli uygulamalar için yaygın olarak kullanılmaktadır (Gondia ve Sharma, 2018). Schiff bazı kompleksleri polimer teknolojisi, tarım ve boyar madde gibi bazı alanlardaki uygulamalarının yanında özellikle bazı türevlerinin anti tümör

özelliği göstermesi nedeniyle kemoterapi ve antimikrobiyal özelliği sebebiyle de ilaç sanayinde kullanılmaktadır (Kuru ve Serin, 2018).

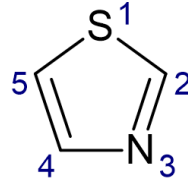
Ayrıca Schiff bazı metal kompleksleri ile yapılan çalışmalarda komplekslerin enerji depolama alanında küresel enerji sorununa önemli katkı sağlayabileceği düşünölmektedir. Çok sayıda bilim adamı, çeşitli enerji dönüşüm süreçleri için moleküler malzemeler olarak işlev görebilen farklı metal Schiff bazı kompleks türleri hakkında çalışmalar yapmışlardır. Enerji dönüşümü ve depolama cihazlarında kullanılabilen, çok işlevli malzemeler olarak görev yapan molekül örnekleri de bulunmaktadır (Zhang ve ark., 2018).

Literatürde Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi ile ilgili birçok çalışmaya rastlanmıştır. Fakat tiyazolo[5,4-d]tiyazol gibi hetero-halkalı aromatik grup taşıyan Schiff bazıları ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada tiyazolo[5,4-d]tiyazol halkası içeren Schiff bazı ligandı dört basamakta hazırlanmıştır. Son adımda ligandın geçiş metal kompleksleri sentezlenmiştir. Schiff bazı ligandı için ilk olarak salisilaldehit ve N-(3-bromopropil) ftalimit kullanılarak N1, ikinci adımda N1 ile ditiyoksamitin reaksiyonundan N2, üçüncü adımda N2'nin hidrazin hidrat ile indirgenmesiyle N3 ve dördüncü adımda N3' ün salisilaldehit ile tepkimesinden tiyazolo[5,4-d]tiyazol türevi Schiff bazı LH elde edilmiştir. Elde edilen Schiff bazı ligandı literatürde kaydına rastlanmayan yeni bir sentezdir. Beşinci ve son basamakta tiyazolo[5,4-d]tiyazol halkası içeren Schiff bazı LH'ın Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) kompleksleri sentezlenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

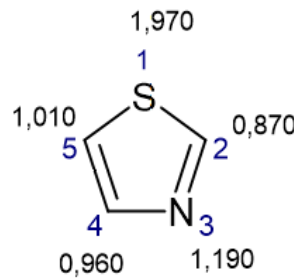
2.1 Tiyazoller

Tiyazol, kükürt ve azot içeren beş üyeli heterosiklik bir yapıdır. İlk defa Hantzsch ve Weber tarafından “tiyofen serilerinin piridini” olarak tanımlanmıştır. “Ring Index” tarafından önerilen numaralandırılması Şekil 2.1’deki gibidir ve S atomu 1 numaralı atom alınarak numaralandırılır. Sistematik adlandırılmada 1,3-tiyazol olarak adlandırılrsa da bileşikler yaygın olarak tiyazol olarak bilinmektedir (Ergüç, 2016).



Şekil 2.1: Tiyazol halka yapısı ve numaralandırılması

Tiyazol halkası düzlemsel bir yapıda olup, her bir atom için hesaplanmış π elektron yoğunlukları Şekil 2.2’deki gibidir. Tiyazol halkasındaki π elektron fazlalığı hetero atomlar üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu nedenle nükleofilik saldırı 2 nolu karbon atomu üzerinden gerçekleşirken, elektrofilik saldırı ise 5 nolu pozisyonda, bu karbonun bloke olması durumunda 4 nolu konumda gerçekleşmektedir.

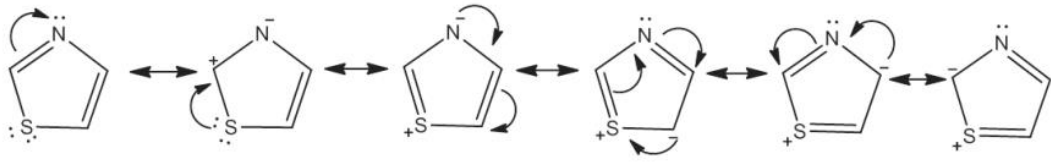


Şekil 2.2: Tiyazol halkası hesaplanmış π elektron yoğunlukları

Tiyazol ısıya karşı dayanıklı, 530°C’de bozunan, renksiz, kaynama noktası 118 °C olan bir maddedir. Piridin halkasına benzetilmesine rağmen piridinden daha az bazik özellik gösterir, birçok metal tuzu ile kompleks oluşturabilir (Gürbüz,

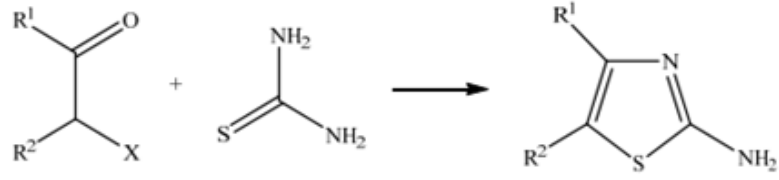
2019). Tiyazolün kendisi doğada bulunmamasına rağmen tiyazol halkası birçok doğal ürünün yapısında bulunur. B1 vitamini ile penisilinlerin bileşimlerinde bulunması nedeniyle biyolojik ve farmasötik alanlarda heterosiklik kimyanın önemli bir kısmını oluşturmuşlardır. Bazı türevlerinin, fungusit, pestisit ve bakteriyosit olarak kullanım alanları bulunmaktadır. Bazik özellik gösterir ve birçok metal tuzu ile kompleks oluşturabilir. Yüksek termal kararlılığından ötürü, tiyazol halkası içeren birçok polimer sentezlenmiştir.

Bağ yapmamış elektron çifti ihtiva eden hetero atomlar molekülün rezonans yapılarını artırmış (Şekil 2.3), konjugasyon sayesinde moleküller optik elektroaktif materyal olarak daha önemli hale gelmiştir (Eryılmaz, 2014).

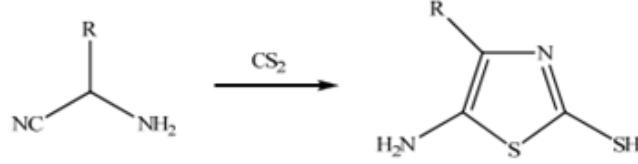


Şekil 2.3: Tiyazol halkası rezonans yapıları

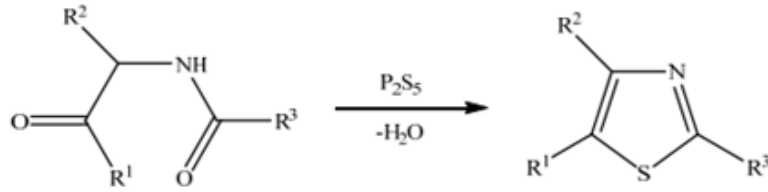
Şekil 2.4' de gösterilen tiyazol sentez yönteminde en yaygın ve en eski yöntem Hantzschtiyazol sentezidir. Alkil, aril veya heterosiklik sübstitüentlerin uygun bir şekilde seçilmesi ile halkanın 2-, 3-, 4- veya 5- konumlarına istenilen gruplar bağlanabilir (Gürbüz, 2019). Şekil 2.4' de gösterilen diğer yöntemlerle de tiyazol halkası sentezi yapılabilmektedir (Ergüç, 2016).



A) Hantzsch Tiyazol Sentezi



B) Cook-Heilbron Tiyazol Sentezi



C) Gabriel Tiyazol Sentezi

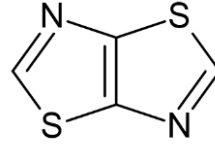
Şekil 2.4: Tiyazol sentezi yöntemleri

Tiyazol, organik elektroniklerde kullanılan yarı iletken organik bileşikler arasında 1990'lardan beri yer almaktadır. Amino tiyazol ve türevleri ağır metal iyonlarını absorbe eden amino tiyazol modifiyeli silikajelerde kullanılmaktadır. Piyasada B1 vitamininin de (tiyamin) etkin bir halkası olan tiyazol halkası içeren birçok ilaç üretilmiştir. Aynı zamanda biyolojik yönden önemli olan antibiyotik gibi biyomoleküllerin yapısında mevcuttur. Penisilin yapısında tiyazol halkası vardır. Örneğin analjezik, antikonvülzan, antimikrobiyal, hipolipidemik, antioksidan, osteoporoz inhibitörü ve anti alzheimer aktiviteli ilaçlardaki etken maddedir. Yapılan son çalışmalar anti kanser etkilerinin de olduğunu göstermiştir (Gür, 2019)

2.2 Tiyazolo-Tiyazoller

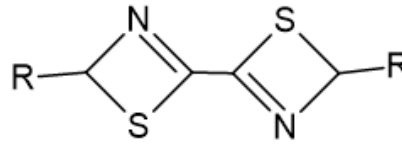
2.2.1 Genel Özellikleri

Tiyazolo- tiyazol bileşikleri, hetero halkalı bileşikler sınıfındandır. Kükürt ve azot içeren tiyazol halkasının karbon atomlarından birleşmesiyle meydana gelmiş, bitişik halkalı (bisiklik) aromatik türlerdir (Şekil 2.5).



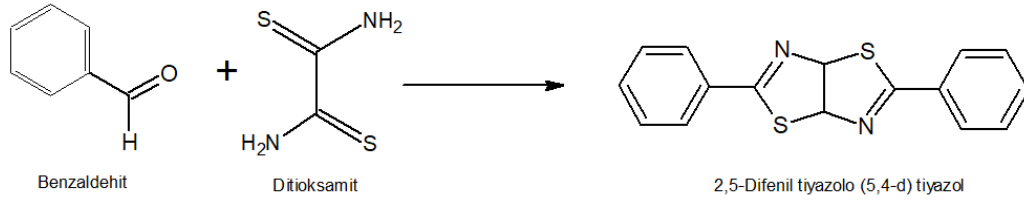
Şekil 2.5: Tiyazolo-tiyazol Halkası

Tiyazola-tiyazol bileşiklerinin ilk olarak sentezi, Ephriam tarafından ditiyoksamidin benzaldehit ile bir çözücü olmadan ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Ephraim' in önerdiği yapı Şekil 2.6'da görülen, birleştirilmiş 4 üyeli iki halka sistemi yapısındadır (Johnson ve Ketcham, 1960).



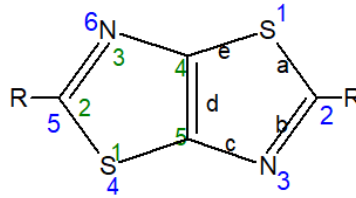
Şekil 2.6: Ephriam' in önerdiği dört üyeli halka sistemi

Bu halka yapısının doğru olmadığını Johnson ve Ketcham 1960 yılında yaptığı bir dizi deneyler sonucu ispatlamışlardır. Önerilen yapının termal ve kimyasal stabilitesinin yanında kızılötesi ve ultraviyole absorpsiyon spektrumlarıyla tutarlı olmadığını, reaksiyon sonucu oluşan ürünün şekil 2.7'de gösterilen iki kaynaşmış 5 üyeli halka yapısı içeren 2,5-difeniltiyazolo[5,4-d]tiyazol olduğunu ispatlamışlardır (Johnson ve Ketcham, 1960).



Şekil 2.7: Benzaldehit ve ditiyoksamit arasındaki kondenzasyon reaksiyonu

Heterobisiklik sistemin tiyazolo[5,4-d]tiyazol olarak adlandırılması gerektiğini gösterir numaralandırma sistemi Şekil 2.8’de gösterildiği gibidir. 2 ve 5 konumları, süstitüentlerin eklenebildiği tek noktadır ve bunlar eşdeğerdir (Ketcham, 1956).



Şekil 2.8: Tiyazolo-tiyazol halka sisteminin numaralandırılmasını gösterir şema

Alifatik aldehytlerden tiyazolo[5,4-d]tiyazol bileşiğini ilk olarak 1962’de Fikrat ve Oneto, ditiyoksamid ile 4-siyano-2,2-dimetil bütiraldehit arasındaki kondenzasyon reaksiyonu ile elde etmeye çalışmışlardır. Fakat elde edilen ürünler karakterize edilememiştir (Ketcham ve Mah, 1971).

Tiyazolo[5,4-d]tiyazol yapısı dikkat çekici derecede stabildir ve elektrofilik süstitüent reaksiyonlarına girmez. Çekirdek, güçlü nükleofilik reaktifler tarafından saldırıya uğrar. Tiyazolo[5,4-d]tiyazol diğer tipik aromatik sistemler gibi, ultraviyole bölgesinde (220-280 nm) absorpsiyon sergiler. Kızılötesi spektrum oldukça basittir ve molekülün yüksek simetrisini yansıtan az sayıda güçlü banttandır oluşur. Çekirdek, güçlü elektrofilik karaktere sahip kararlı bir aromatik sistemin özelliklerine sahiptir (Johnson ve ark., 1970).

2,5-difenil tiyazolo[5,4-d]tiyazol yapısı (Şekil 2.7) elektron çekici (akseptör) grup olarak benzen halkası, donör grup olarak tiyazol halkası bulundurmaktadır (Knighton ve ark., 2010). Bu özellik bileşiğe elektro aktif malzeme özelliği kazandırmaktadır. Elektro aktif bir malzeme için gereklilik, elektron konjugasyonuna katılan elektron vericisi veya alıcısı yeteneğidir (Pinto ve ark., 2001).

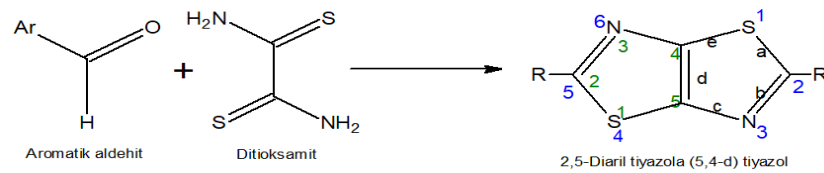
İki tiyazol halkasının karbon atomlarından birleşmesiyle meydana gelmiş bisiklik merkezi birim içeren tiyazolo[5,4-d]tiyazol bileşiklerini özellikle çekici kılan; organik elektronikler için rijit bir düzlemsel yapı, güçlü elektron eksikliği karakteri, ışıltama, yüksek oksidatif stabilite ve opto elektronik cihazlarda iyi bir yük transferi için gerekli olan π -istifleme etkileşimi oluşturabilmeleridir (Kudrjasova ve ark., 2014; Santos ve ark., 2021).

Tiyazolo[5,4-d]tiyazol halka yapısındaki π konjuge sistem ve hetero atomların üstündeki ortaklaşmamış elektronların varlığı ışığa ve elektrokimyasal özellikleri için merkezi temel sağlar (Pinto ve ark., 2001).

2.2.2 Sentezi

Ditiyoksamidin aromatik aldehitlerle reaksiyonu, 2,5-diaril tiyazolo[5,4-d]tiyazollerin genel sentezini sağlar ancak formaldehit veya diğer basit alifatik aldehitler ile benzer bir kondenzasyon yoluyla ana heterosiklik yapı veya alkil türevleri doğrudan elde edilememektedir (Ketcham, 1956).

Literatür tarandığında 2,5-diaril tiyazolo[5,4-d]tiyazol sentezi ditiyooksamitten oran olarak 1 mol, aromatik aldehitten 2 mol alınarak, balonda uygun çözücü içinde kondanse edilmesiyle gerçekleşir. Bileşik çözücüde çökeltir ve saflaştırma için toplanır. Sentez reaksiyonu Şekil 2.9' da verilmiştir (Marin, 2017).



Şekil 2.9: Tiyazolo [5,4-d] tiyazol sentez reaksiyonu

2.2.3 Uygulama Alanları ve Literatür Çalışmaları

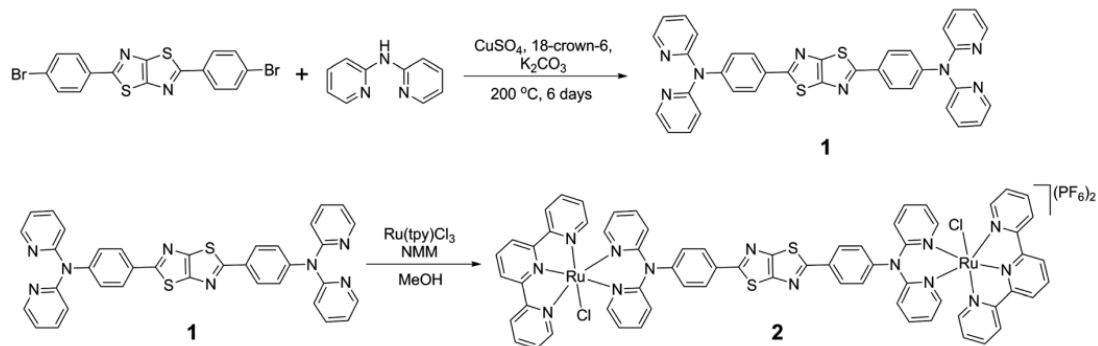
Heterosiklik bileşikler doğada çok geniş bir şekilde dağılmıştır ve birçok biyolojik süreç için gereklidir. Bu alanda, büyük ölçüde 4-amino antipirinin pirazolon türevlerine ve piridin türevlerine dayanan N-heterosiklik ligandlardan

türetilen metal kompleksleri, farmasötik, klinik ve analitik uygulamalarda önemli bir rol oynar. Bazı ilaçların bileşenlerinde organik bileşikler yerine metal kompleksleri uygulandığında artan aktivite gösterdiği araştırılmıştır (Raman ve ark., 2007).

Tiyazolo[5,4-d]tiyazolün tek halkalı yapısal bileşeni olan tiyazol, vitamin B1 ve penisilin yapısal bir bileşendir. Kanser, alerji, anti-bakteriyel, fungal ve viral enfeksiyonların tedavisinde yararlı olan birçok türeve sahiptir (Marin, 2017).

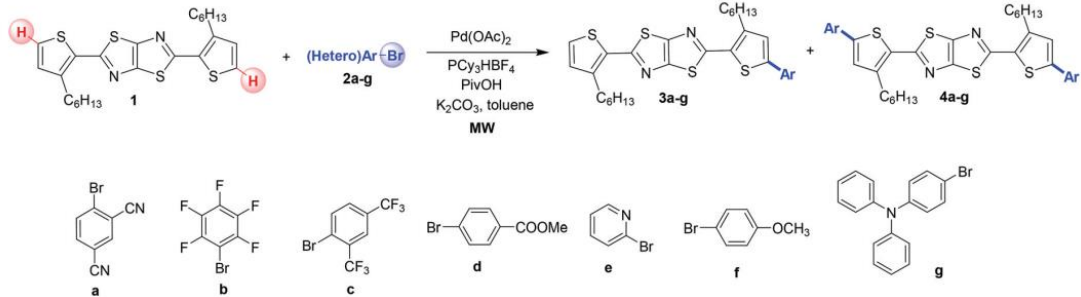
Tiyazolo[5,4-d]tiyazol bileşiklerinin ilk olarak biyolojik aktiviteleri (Ketcham ve Mah, 1971) araştırma konusu olmuştur. İlerleyen zamanda optik, elektroaktif malzemeler olarak önem kazanmışlardır. Yarı iletken polimerler, alan etkili transistörler elektrolüminesans ve fotovoltaiıklar gibi optik cihaz uygulamalarında yer almaları bu heterobisiklik bileşiklerin odak noktası olmalarını sağlamıştır (Pinto ve ark., 2001). Ayrıca boya duyarlı organik güneş pilleri materyalleri olarak uygulanabilirliği (Kudrjasova ve ark., 2014), yenilenebilir enerji kaynaklarının öneminin arttığı günümüzde tiyazolo[5,4-d]tiyazol yapısı içeren moleküllerin popülerlik kazanmasını sağlamıştır. Bunların yanında floresans metal kompleksleri ve sensör özellikleri de çalışılmıştır (Eryılmaz, 2014).

Hua ve ark., floresans özellik gösteren fotoaktif madde olarak, tiyazolo[5,4-d]tiyazolile kaynaşmış, elektron donör çekirdeği olarak triarilamin içeren yeni bir bis-şelatlayıcı ligand sentezlemiştir. Çalışmada ligandın Ru(II) kompleksi sentezlenmiş ve spektro elektrokimyasal teknikler kullanılarak yapı incelenmiştir. Elde edilen veriler, kompleks oluşumunun bileşiğin floresans özelliğinin ayarlanabilirliği ve katalitik uygulamalara katkıda bulunabilirliği gibi elektronik ve spektral özellikler sergilediğini göstermiştir (Hua ve ark., 2016).



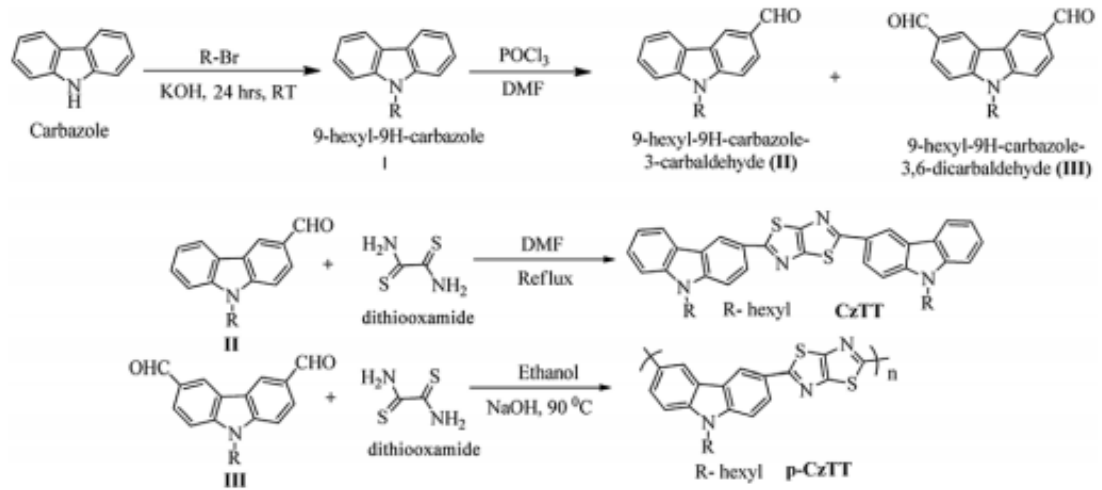
Şekil 2.10: Hua ve ark.'nın sentezlediği bileşikler

Kudrjasova ve ark. yaptığı çalışmada bir dizi tiyazolo[5,4-d]tiyazol tabanlı küçük moleküllü sentezlemiştirler (Şekil 2.11). Sentezlenen moleküller organik güneş pillerinde elektron vericisi veya elektron alıcısı materyalleri olarak uygulanmak üzere tasarlanmıştır (Kudrjasova ve ark., 2014).



Şekil 2.11: Kudrjasova ve ark.'nın sentezlediği bileşikler

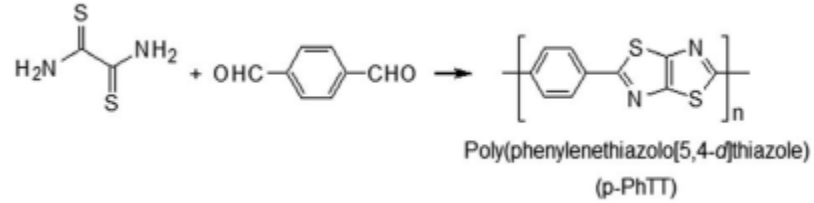
Sathiyani ve arkadaşları tiyazolo[5,4-d]tiyazol grupları içeren CzTT bileşiğini ve kopolimerini p-CzTT sentezlemiştir (Şekil 2.12). Bunların elektriksel iletkenliğini iyileştirmek için HCl, Fe(III), Cu(II), H₃BO₃ ve I₂ maddeleri ile katkılanmışlardır ve bunların floresans ve elektriksel iletkenlik özelliklerini incelemiştirler (Sathiyani ve ark., 2016).



Şekil 2.12: Sathiyani ve ark.'nın sentezlediği CzTT ve p-CzTT Sentez reaksiyonu

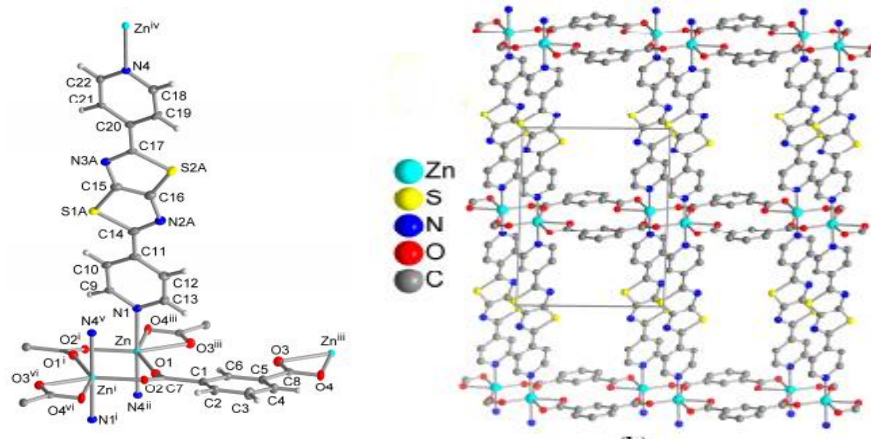
Olgun ve Gülfe 2014 yılında yaptıkları çalışmada p-PhTT kopolimeri ve HCl, Cu(II), Fe(III), H₃BO₃, I₂ ile katkılı bileşiklerini sentezlemiştirler (Şekil 2.13). Tüm katkı maddelerinin p-PhTT polimerin elektriksel iletkenliğini arttırdığını

görmüşlerdir. Farklı katkı maddelerinin kullanılması, polimerin elektro-optik özelliklerini ve HOMO-LUMO enerji seviyelerini değiştirmiştir. Çalışılan bileşiklerin, ışık yayan diyotlar, fotovoltailer ve doğrusal olmayan optik alanlarında çeşitli potansiyel kullanımlara sahip olabileceği düşünülmüştür (Olgun ve Gülfen, 2014).



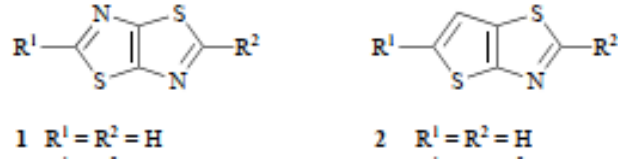
Şekil 2.13: Olgun ve Gülfen' in sentezlediği p-PhTT kopolimerinin sentez reaksiyonu

Gözenekli bir yapıya sahip MOF türevi malzemenin adsorbsiyon özelliklerini gösterir çalışmalarında, Millan ve ark. koordinasyon polimerleri sınıfına ait çözücü dolgulı bir koordinasyon ağını sentezlemişlerdir (Şekil 2.14). Çözücü molekülleri, CO₂ adsorbsiyonu için çözücü değişimi yoluyla gözenekliliği muhafaza eder (Millan ve ark., 2018).



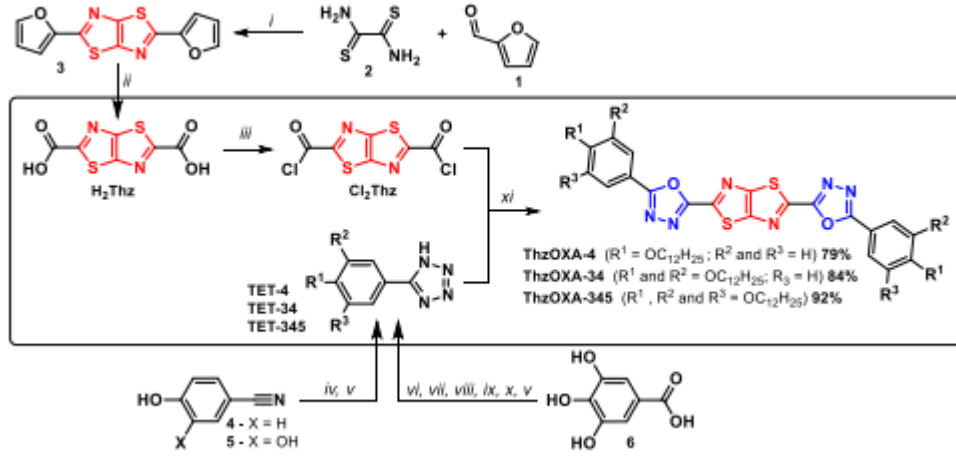
Şekil 2.14: Millan ve ark.' nın sentezledikleri bileşiğin 2D birim yapısı ve koordinasyon ağ yapısı

Doğrusal olmayan optik malzemelerin yapı taşları olarak beş üyeli halkalar ilgi çekici bulunmuş ve p-elektron köprüleri 1 ve 2'yi taşıyan kromoforların doğrusal olmayan optik özellikleri için sentezleri Rossler ve Boldt tarafından yapılmıştır (Şekil 2.15) (Rossler ve Boldt, 1998).



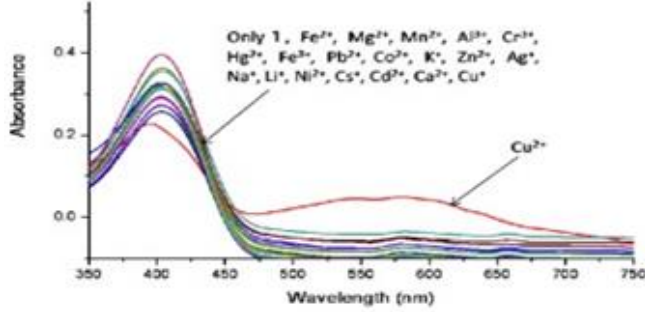
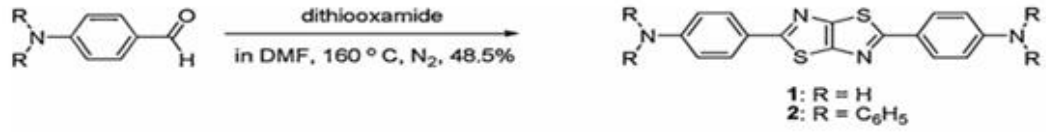
Şekil 2.15: Rossler ve Boldt tarafından sentezlenen malzemelerin yapı taşları

Santos ve ark. tarafından tiyazolo[5,4-d]tiyazol türevi lüminesans sıvı kristal özellikli bileşikler olan ThzOXA bileşikleri sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.16) (Santos ve ark., 2021).



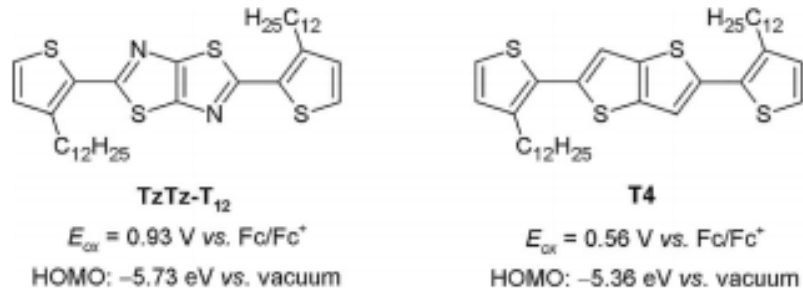
Şekil 2.16: Santos ve ark.'nın sentezlediği bileşikler

Tiyazolo[5,4-d]tiyazol türevlerine dayalı organik radikal kaynaklı Cu^{2+} seçici kolorimetrik algılama sistemi Zhang ve ark. tarafından sentezlenmiştir (Şekil 2.17). Tiyazolo[5,4-d]tiyazol türevleri 1 ve 2, çeşitli metal iyonları arasında yalnızca Cu^{2+} ile yeşilimsi sarıdan maviye belirgin bir kolorimetrik değişiklik ve floresan söndürme gözlemlenmiştir (Zhang ve ark., 2014.).



Şekil 2.17: Zhang ve ark. tarafından sentezlenen tiyazolo[5,4-d]tiyazol türevi

Tiyazolo[5,4-d]tiyazol içeren bileşiklerin organik ve boyaya duyarlı güneş pillerinde fotoaktif malzemeler olarak uygulanması, Reginato ve ark. tarafından yapılan çalışmada incelenmiştir. Tiyazolo[5,4-d]tiyazol halkası, azot atomlarının varlığından dolayı tiyofen türevinden daha fazla elektron eksikliğine sahiptir ve bu nedenle üstün oksidatif stabilite gösterir. Örnek olarak, basit tiyazolo[5,4-d]tiyazol türevi TzTz-T₁₂, tiyeno tiyofen muadili T4'ten çok daha yüksek bir temel oksidasyon potansiyeli göstermektedir (Şekil 2.18) (Reginato ve ark., 2016).



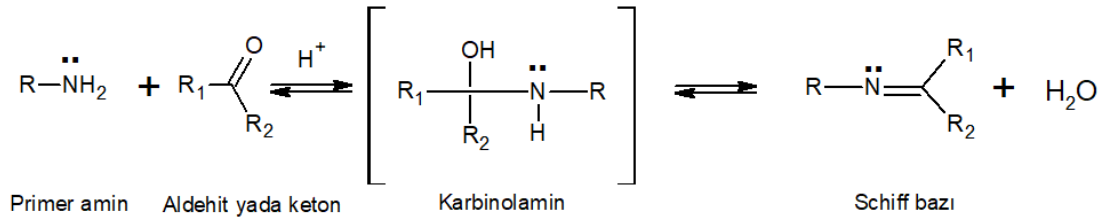
Şekil 2.18: Reginato ve ark.'nın çalıştığı bileşikler ve oksidasyon potansiyelleri

2.3 Schiff Bazları

2.3.1 Genel Özellikleri

Bu bileşikler ilk kez Alman kimyager Hugo Schiff tarafından sentezlenmiştir (Schiff, 1869). Schiff bazları literatürde iminler, azometinler, aldiminler, ketiminler gibi isimlerle de adlandırılabilir. Schiff bazları Pfeiffer tarafından ise 1930' larda ilk kez ligand olarak kullanılmıştır. Koordinasyon kimyasında sıklıkla karşılaşılan ligandlardan biri olan Schiff bazları, yapısında karbon-azot (C=N) çift bağı bulunduran bileşiklerdir. Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar kompleksin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vererek oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilir (Pirbudak, 2016).

Schiff bazları, Şekil 2.19'deki sentez reaksiyonunda gösterildiği gibi karbonil bileşikleri ile primer aminlerin asitli ortamda kondenzasyon reaksiyon ürünleridir ve yapısında ki karbon-azot (C=N) çift bağından dolayı bazik özelliktedirler. Karbonil bileşiği aldehit ise oluşan bağ azometin (aldimin), keton ise oluşan bağa imin (ketimin) adı verilir (Yardan, 2010). Eğer anilinden türeyorsa anilinler olarak adlandırılır (Duman, 2007).



Şekil 2.19: Schiff bazı sentez reaksiyonu

C=N azotunun bazlığına aldehit ve amin bileşeninde bulunan çeşitli sübstituentlerin etkisinin olduğu bilinmektedir. Bunlar ne kadar akseptör ve rezonansa katılan gruplardan oluşursa Schiff bazı bileşiğine o ölçüde kararlılık kazandırmaktadır (Küçükumlu, 2010).

Karbon-azot çift bağında azot daha elektronegatif olduğundan azometin bağında polarizasyona neden olur (Şekil 2.20). Buda stereoizomerlerin birbirine dönüşebilmesini sağlar.



Şekil 2.20: Azometin bağındaki polarizasyonun gösterimi

Schiff bazlarında stereoizomerlerinin enerji farkı çok az olduğu için izole edilmeleri güçtür. Fakat azometin grubundaki azotta elektronegatif grup bağlı olması negatif yüklerin karbona itilmesini ve polaritenin azalarak, azometin bağı etrafındaki dönmenin zorlaşmasını ve stereoizomerlerin izole edilmesini sağlar (Öztürk, 1998).

Orto pozisyonunda OH grubu içeren aromatik aldehitlerden hazırlanan Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı (O—H···N veya O···H—N) oluşmaktadır. Hidrojen bağının tipi molekülün stereokimyasına ve azot atomuna bağlı; süstitüe gruba bağlı değildir. Yalnızca kullanılan aldehitin türüne bağlıdır. Hidrojen bağının varlığı IR, ¹H-NMR spektroskopik yöntemleri ile de ispatlanmıştır. IR spektrumlarında hidrojen bağı yapmamış bileşiklerde 3600 cm⁻¹ de görülen OH gerilme titreşimi, hidrojen bağı oluşturmuş bileşiklerde 2300-3300 cm⁻¹ arasında geniş bir bölgeye yayılmış olarak gözlenir (Baran, 2009).

Schiff bazları geniş bir ürün yelpazesine sahiptir. Bunun nedeni karbonil grubu ve amin bileşiklerinin çeşitliliği ve sentez kolaylığıdır (Devim, 2020).

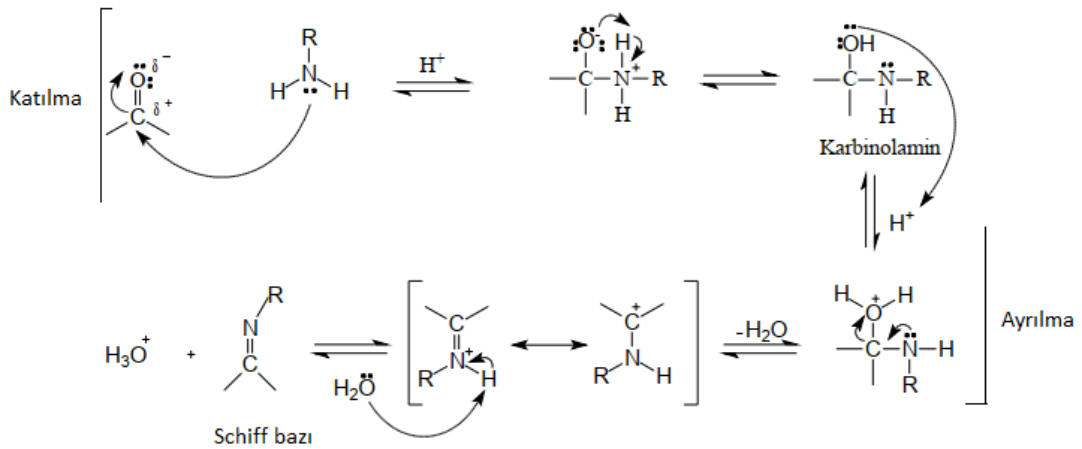
Schiff bazlarının önemi; biyo-süreçlerde ara maddeler olarak, yaşamın en temel süreçlerinden olan çeşitli reaksiyonlarda yer alması ve antibakteriyel, antifungal özellikleri ile bilinen bir olgudur (Qin ve ark., 2013). Schiff bazları; metallere çok sayıda kompleks oluşturmalarından dolayı koordinasyon kimyasında büyük yer tutar. Metal komplekslerinin antibakteriyel, antifungal, antiviral özellikleri sebebiyle farmasotik kimyada, parfüm üretiminde, plastik sanayinde, metal komplekslerinin renkli olmasından dolayı boya sanayinde, elektronik endüstrisinde, polimer üretiminde önemli yere sahiptir. Bunların yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada, sıvı kristal teknolojisinde elektronik gösteri sistemleri içinde sıvı kristal

olarak, anti kanser özelliğine sahip olmasından dolayı tıpta, fungusid (mantar öldürücü) ve insektisit (böcek öldürücü) ilaçların bileşimiyle tarımda da büyük öneme sahiptirler. Sentetik oksijen taşıyıcısı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu olarakta kullanılırlar (Pirbudak, 2016).

2.3.2 Sentezi

İminleri hazırlamak için en yaygın yöntem, Schiff tarafından keşfedilen orijinal reaksiyondur. Temel olarak, bir aldehitin (veya bir keton) birincil bir aminle reaksiyonundan ve bir su molekülünün ortadan uzaklaştırılmasından oluşur (Şekil 2.21). Bu reaksiyon, asit katalizi ile hızlandırılabilir ve genellikle suyu uzaklaştırmak için bir Dean Stark aparatında bir karbonil bileşiği ve bir amin karışımının geri akışıyla gerçekleştirilir. Bu uzaklaştırma önemlidir, çünkü aminalin imine dönüşümü geri dönüşümlüdür (Qin ve ark., 2013). Ayrıca aldehitler kullanılırsa suyun uzaklaştırılmasına gerek yoktur.

Schiff bazları sentez tepkimesi ayrılma ve katılma basamakları olmak üzere iki ana basamakta gerçekleşir. Öncelikle primer aminle karbonil grubunun kondensasyonundan bir karbinolamin ara bileşiği meydana gelir. Daha sonra da bu ara bileşiğin dehidratasyonundan Schiff bazı elde edilir. Sentezlenen Schiff bazlarının oluşum mekanizmasının gösterimi Şekil 2.21’de verilmiştir (Karaca, 2018).



Şekil 2.21: Schiff bazlarının oluşum mekanizması

Schiff bazlarının oluşum reaksiyonu çift yönlüdür ve reaksiyonda bir mol su oluşmaktadır. Suyun ortamdan uzaklaştırılmaması tepkimeyi sola kaydırır ve tepkimeyi imin oluşumu yönünde destekler. Reaksiyon sonucu meydana gelen su azeotrop oluşturan bir çözücüyle uzaklaştırılır (Küçükdumlu, 2010).

Schiff baz reaksiyonunun hidrolize yatkın olması düşük pH' larda kendini oluşturan karbonil ve amin bileşiklerine ayrılmasına neden olur. Reaksiyon azot atomunda en az bir tane eşlenmemiş elektron içeren elektronegatif atom bulunan aminlerle yapıldığı takdirde tam olarak tamamlanır ve hidrolize uğramayacağı için yüksek verimle izole edilebilir. Azot atomunda bulunan elektronegatif bir grup (oksimler, fenilhidrazon, semikarbazonlar gibi) azometinlerin stabilitesini arttırmaktadır (Öztürk, 1998). Alkil-aril ve Diaril ketonlardan Schiff bazı elde edilirken, reaksiyon suyunun uzaklaştırılması gerekli olduğu halde, dialkil ve aldehitlerden Schiff bazı sentezinde suyun uzaklaştırılmasına gerek duyulmamaktadır (Topal, 2016).

Mekanizmada H^+ iyonu derişimi önemli bir role sahiptir. H^+ iyonu derişiminin aşırı olmasıyla amin amonyum iyonuna dönüşür ve ilk basamakta gerekli olan nükleofil derişimini azaltır. Bu durumda azot karbonil karbonuna bağlanamaz. Tepkime yavaşlar. H^+ iyonu derişimi azlığında ise ara ürün olan protonlanmış karbinolamin (Şekil 2.21) derişimi azalacak ve tepkime yavaşlayacaktır. Bu etkiden dolayı Schiff baz oluşumu genellikle pH 4-5 arasında en hızlı gerçekleşir (Yardan, 2010).

Schiff bazları; amonyak ile elde edilirse dayanıklı değildirler, bekletildiğinde polimerleşebilirler. Bunun yerine birincil aminler kullanıldığında daha dayanıklı bileşikler elde edilebilir (Gür, 2019).

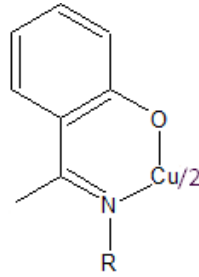
2.4 Schiff Baz Metal Kompleksleri

2.4.1 Genel Özellikleri

Metal kompleksleri; merkezi metal katyonu ve ona bağlanmış ligandlardan meydana gelir. Ligandlar; en az bir tane ortaklaşmamış elektron çiftine sahip atomu

bulunan organik bileşiklerdir. Metal komplekslerinde metal katyonu bir veya daha fazla olabilir. Çok sayıda ligand bulunmasını rağmen donör atom sayısı azdır. Bunların en çok bilinenleri ve geniş ölçüde incelenmiş olanları kükürt, azot ve oksijendir (Topal, 2016). Azot donör atomu bulunduran, literatürde pek çok türevi kaydedilmiş olan ve üzerinde çok çalışılan ligandlardan biri de Schiff bazlarıdır.

Schiff bazlarından türetilen metal kompleksleri yüz yılı aşkın süredir bilinmektedir. Bis (salisilaldimino) Cu (II) kompleksi, 1:2 metal ligand stokiyometrisini kuran Schiff tarafından 1869'da izole edildi (Şekil 2.22).



Şekil 2.22: Hugo Schiff tarafından izole edilen kompleksin gösterimi

Fakat Schiff bazı komplekslerinin sistematik sentetik çalışması 1931'de Pfeiffer ve arkadaşları tarafından başlatılmıştır. 1931- 1942 yılları arasında, Pfeiffer ve arkadaşları, bir çok çalışmayla salisilaldehitten, o-amino benzaldehit ve pirol-2-aldehitten türetilen çok sayıda Schiff bazlarından ve ikame ürünlerinden çeşitli kompleksler üretmişlerdir (Holm ve ark., 1966).

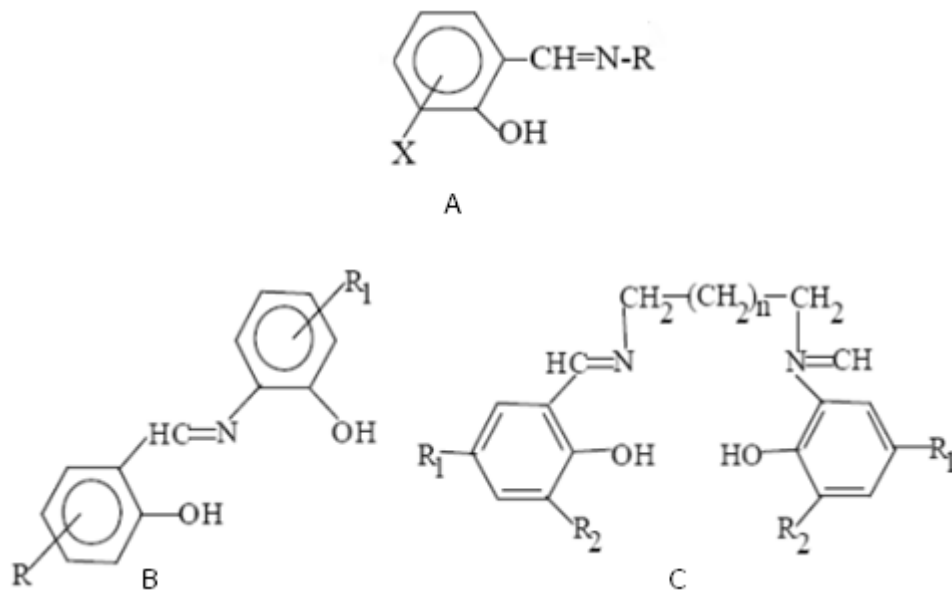
Ligandlar; merkezi metal atomuna elektron çiftleri verebilen Lewis bazlarıdır. Azometin bağındaki azot atomu eşleşmemiş elektron bulundurduğu için elektron verici olup bazik karakterdedir. Azometin azotu olarak da tanımlanabilen bu atom bir Schiff bazı için öncelikli koordinasyon noktasıdır.

Azot atomunun bir çift bağ ile bağlanmış olduğu azometin sistemi de π orbitalleri sayesinde geri bağlanmaya uygun d-metal iyonları için koordinasyon bölgesi olabilir. Sonuçta; azot atomunun da bulunduğu bu grup hem σ donör hem de π donör-akseptör fonksiyonu gösterebilmektedir. Bu durum, Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerinin yüksek kararlılığının bir nedenidir (Öztürk, 1998.).

Azometin grubunun ligand olarak kararlı kompleksler oluşturabilmesinde ikinci önemli faktör; bir metal iyonu ile reaksiyona girmesi üzerine beş veya altı üyeli bir şelat halkasının oluşmasına yetecek kadar yoğunlaşma sahasının yakınında, genellikle -OH gibi bir fonksiyonel grup taşımasıdır (Holm et al., 1966).

Schiff bazı ligandları, özellikle -OH fonksiyonel grubu azometin grubuna yakın olduğunda iyi kenetleme maddeleri olarak kabul edilir. Stabil kompleksler oluşturmak için metallere karşı ilginç şelatlama stilleri sergileyen çeşitli donör atomlara (O, S, P, vb.) sahip ayırt edici bir ligand türüdür. Schiff bazı kompleksleri, yapısal çeşitliliklerinden dolayı koordinasyon kimyasında stereokimyasal yapılar olarak da ilgi çekmiştir (Fadl ve ark., 2019).

Schiff bazları sentezinde aldehit ve amin bileşikleri uygun pozisyonlarda ve çok sayıda donör atom içerecek şekilde seçildikleri takdirde çok farklı yapılarda şelatlaştırıcı ligandlar hazırlanabilmektedir, bu ligandlar arasında iki dişli, üç dişli, dört dişli, farklı yapılarda beş ve altı dişli ligandlar üretebilmek mümkündür (Şekil 2.23) (Atakol, 2014; Küçükdumlu, 2010)



Şekil 2.23: (A) iki, (B) üç ve (C) dört dişli Schiff bazları

2.4.2 Sentezi

Genel yöntem; Schiff bazı ve metal tuzu seçilen çözücüde ayrı ayrı çözüldükten sonra geri soğutucu altında 2-3 saat reflux edilerek kompleks bileşiğin elde edilmesidir. Bu genel yöntem dışında iki yöntem daha literatürde verilmiştir. Bunlardan biri aldehit, amin ve metal tuzunun template kondensasyonu, diğeri ise Aldehidato komplekslerinin aminlerle reaksiyonu şeklinde açıklanabilir. Ayrıca elektrokimyasal yöntemlerle de komplekslerin sentezi, metallerin susuz ortamda anodik yükseltgenmesiyle mümkündür.

Metal asetatlar, alkolde çözünebildiklerinden ve orta kuvvette zayıf asit tuzu olduklarından dolayı en uygun reaktantlardır. Bunların yerine metal nitrat ve klorürlerin kullanımı da mümkündür. Schiff bazlarının sentezinde çözücü olarak mutlak alkol, aseton, asetonitril, eterler, tetrahidrofur ve bu çözücülerin karışımları kullanılabilir (Küçükdumlu, 2010).

2.4.3 Uygulama Alanları ve Literatür Çalışmaları

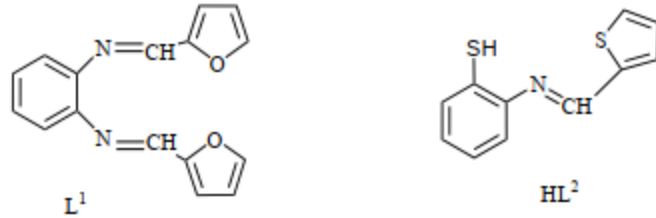
Schiff bazının metal kompleksleri, iyi ışımaya özelliklerine, yüksek iletkenliğe ve termal stabiliteye sahip olmaları, sentez kolaylığı, geniş kompleksleşme kabiliyeti, elektron taşıma, ve süblimasyon kolaylığı gibi birçok yararlı özellik nedeniyle geniş çapta incelenmiştir. Bu kompleksler, koordine edilmiş metal iyonunun ikame edici türevlerini değiştirerek ayarlanabilir özellikleri gösterme ve aktivitelerini artırma becerisine sahiptir (Gondia ve Sharma, 2018).

Schiff bazları ve bunların metal kompleksleri, erişimin basitliği ve kolaylığından dolayı; kataliz, manyetizma, elektrokimya, nano bilim, enerji malzemeleri ve biyolojik uygulamalar supramoleküler kimya dahil geniş bir alan yelpazesinde kullanılmıştır. Hala kullanımlarını en iyi hale getirmek ve yaygınlaştırılmak için literatür çalışmalarındaki çeşitlilik ve çokluk devam etmektedir. Bu alanlarda çalışmaların süregelmesi, yapı-özellik ilişkilerinin anlaşılması için gereklidir (Liu & Hamon, 2019).

Schiff bazı metal komplekslerinin biyolojik aktiviteleri (Qin et al., 2013), antibakteriyel, antifungal etkileri birçok çalışmaya konu olmuş, metal

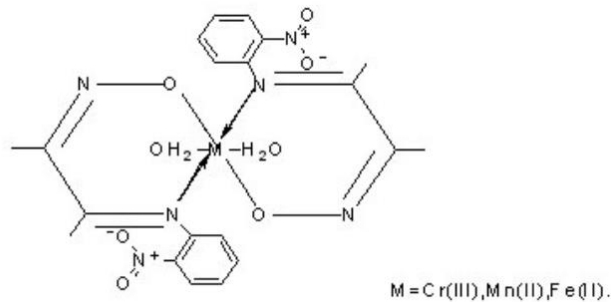
komplekslerinin ligandan daha fazla antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir (Pervaiz ve ark., 2019).

Literatür incelendiğinde Şekil 2.24’de gösterilen L^1 , HL^2 Schiff baz ligantlarını ve Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve $UO_2(II)$ iyonları içeren komplekslerini Mohamed ve ark. sentezlemişlerdir. IR spektrumları, L^1 ’in dört dişli bir şekilde metal iyonlarına koordine olduğunu, HL^2 ligandının tridentat bir şekilde metal iyonlarına koordine olduğunu göstermiştir. Sentezlenen ligandlar ve metal kompleksleri, antibakteriyel ve antifungus açısından da araştırılmıştır. Aktivite verileri, metal komplekslerinin, bakteri türlerine karşı ana Schiff bazı ligandan daha güçlü antibakteriyel bileşikler olduğunu göstermiştir (Mohamed ve ark., 2006).



Şekil 2.24: Mohammed ve ark.’nın sentezlediği ligandlar

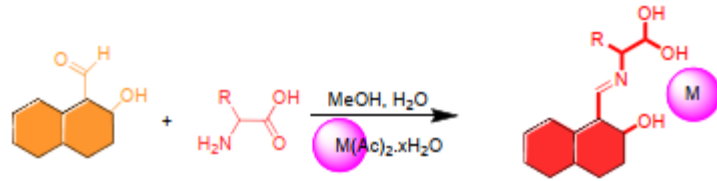
İki dişli Schiff baz ligandını ve Cr(III), Mn(II) ve Fe(II) komplekslerini Manikshete ve ark. Sentezlenmiştir (Şekil 2.25). Manyetik ve spektral ölçümler sonrasında Cr(III), Mn(II) ve Fe(II) kompleksleri oktahedral yapı sergilediği görülmüştür. Ligandların ve bunların metal komplekslerinin antibakteriyel ve antifungal aktiviteleri incelenmiştir (Manikshete ve ark., 2010).



Şekil 2.25: Manikshete ve ark.’nın sentezlediği Schiff bazı ligandı

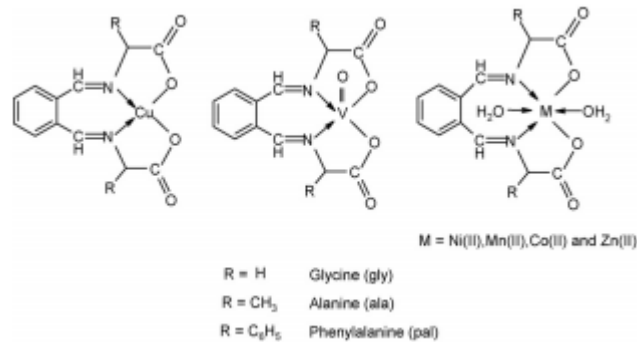
Şekil 2.26’deki kompleks reaksiyonu ile Fe(III), Ni(II), Co(II), Cu(II) ve Zn(II) metal kompleksleri Sevgi ve ark. tarafından sentezlenmiş ve yapıları spektral

tekniklerle karakterize edilmiştir. Bazı metal komplekslerinin ana liganda kıyasla, antifungal ve antibakteriyel özelliklerin daha fazla inhibitör aktivite gösterdiğini raporlamışlardır (Sevgi ve ark., 2018).



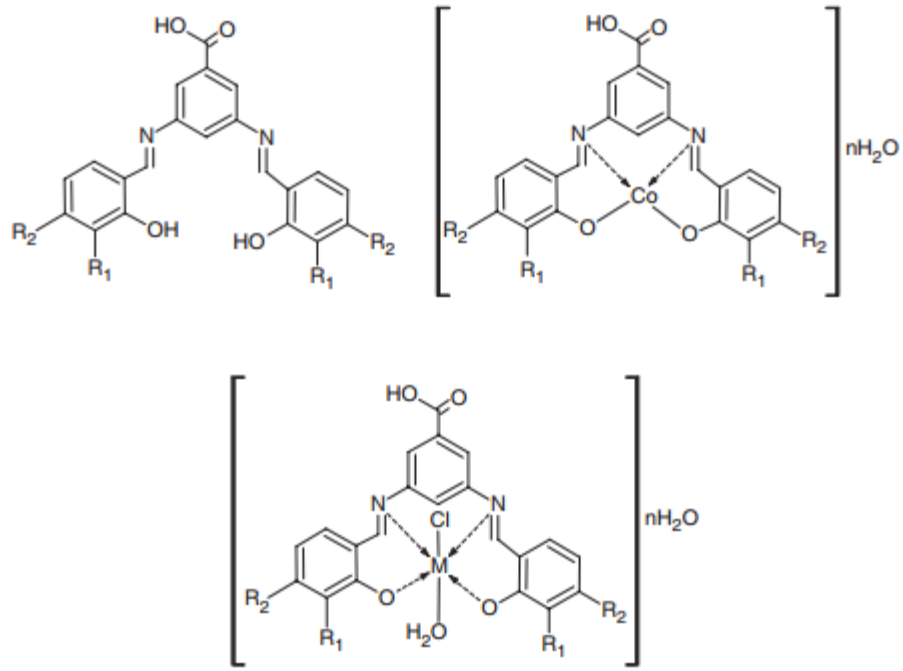
Şekil 2.26: Sevgi ve ark.'nın sentezlediği metal kompleksin reaksiyon gösterimi

Neelakantan ve ark. Şekil 2.27' de gösterilen amino asit Schiff baz metal (II) komplekslerinin spektral karakterizasyonu ile biyolojik aktivitelerini ve DNA parçalama çalışmalarını raporlamışlardır. Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin biyolojik aktivite gösterdikleri, Cu(II) ve VO(II) komplekslerinin DNA parçalama aktivitesi gösterdikleri görülmüştür. Spektral çalışmalar ile Co(II), Ni(II), Mn(II) ve Zn(II) komplekslerini iki su molekülümlü oktahedral yapıda tanımlamışlardır (Neelakantan ve ark., 2008).



Şekil 2.27: Neelakantan ve ark.'nın sentezlediği kompleksler

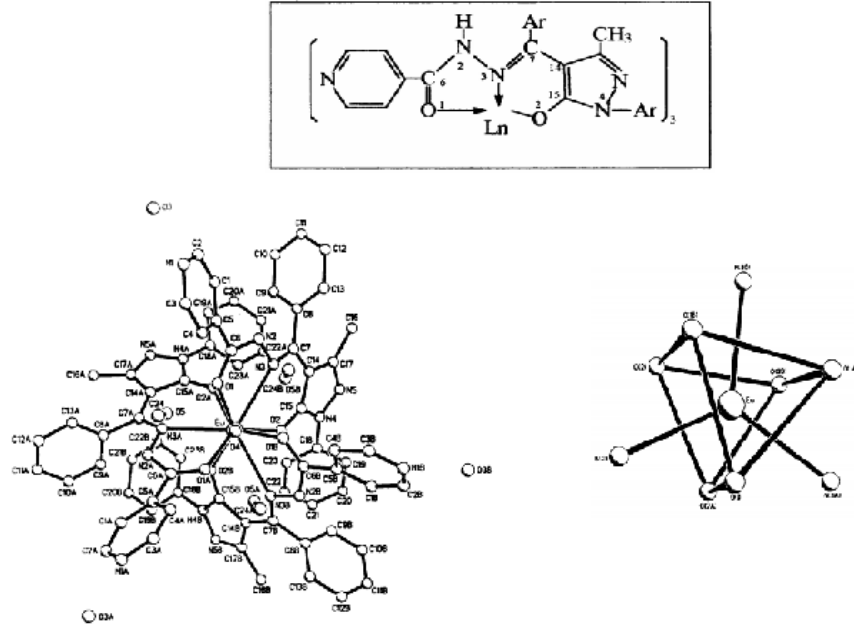
Schiff bazlı metal komplekslerinin antimikrobiyal, genotoksisite ve elektrokimyasal özelliklerini araştırmak için Tümer ve ark. H₂L¹ – H₂L³ ligandları ve bunların Co(II), Fe(III) ve Ru(III) metal komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.28). Ligantlar ve metal kompleksleri genotoksisite ve antimikrobiyal özellik göstermişlerdir (Tümer ve ark., 2008).



Ligand	R ¹	R ²	M
H ₂ L ¹	OH	OH	Fe ^{III} , Ru ^{III}
H ₂ L ²	H	OH	Fe ^{III} , Ru ^{III}
H ₂ L ³	OCH ₃	H	Fe ^{III} , Ru ^{III}

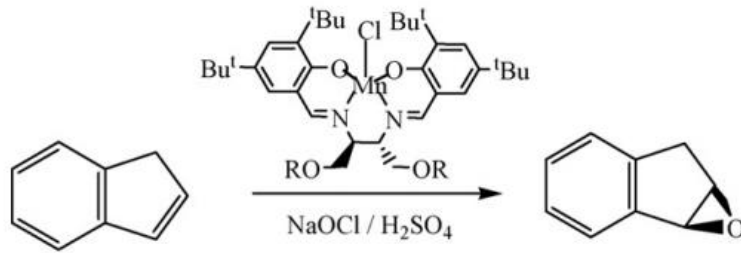
Şekil 2.28: Tümel ve ark.'nın sentezlediği Schiff baz ligantları ve metal kompleksleri

Schiff bazı ligandı ile bazı nadir toprak metal komplekslerinin kristal yapısı ve antitümör aktivitesi Yang ve ark. tarafından raporlanmıştır. Şekil 2.29'da komplekslerin genel formülü ve koordinasyon yapısı verilmiştir. X-ışını kırınım analizi, Eu kompleksinin koordinasyon yapısının üçgen prizma olduğunu göstermiştir. La ve Eu kompleksleri, antitümör aktiviteye sahiptir ve lösemi hücreleri için inhibitör oranları sırasıyla %87.1 ve %78.5'dir (Yang ve ark., 2000).



Şekil 2.29: Yang ve ark.'nın sentezlediği metal komplekslerin genel formülü ve koordinasyon yapısının gösterimi

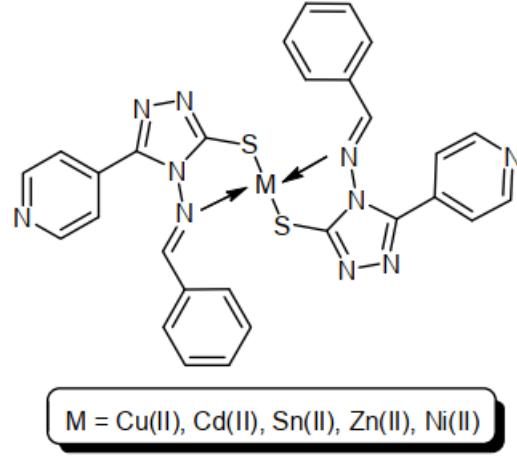
Birçok Schiff baz kompleksinin yüksek ısı ve nem kararlılıkları, yüksek sıcaklıkta meydana gelen reaksiyonlarda katalizör olarak uygulanmaları için yararlı özelliklerdir. Birçok çalışmaya konu olan bu özellik Gupta ve Sutar'ın raporlaştırdıkları çalışmada yer almıştır (Şekil 2.30). Schiff baz metal kompleksleri yüksek sıcaklıkta ($> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) ve nem varlığında çeşitli reaksiyonlarda mükemmel katalitik aktivite göstermişlerdir (Gupta ve Sutar, 2008).



Şekil 2.30: Gupta ve Sutar'ın çalışmalarında Schiff baz metal komplekslerinin katalizör uygulama özelliğinin gösterimi

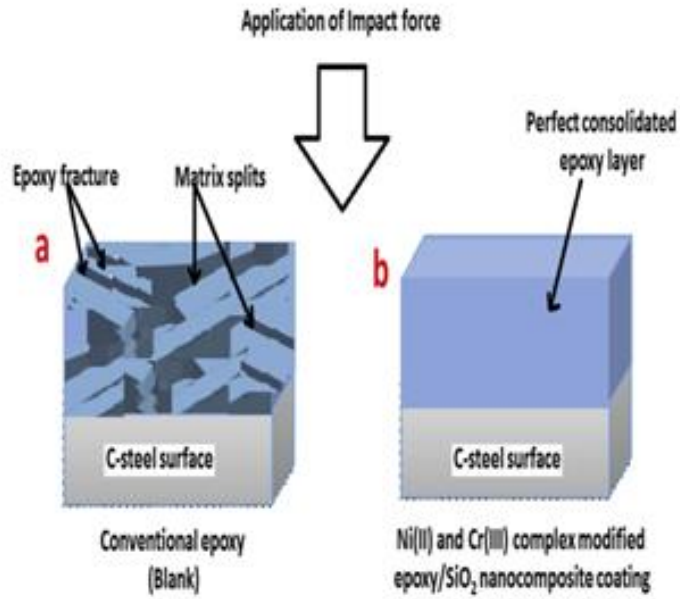
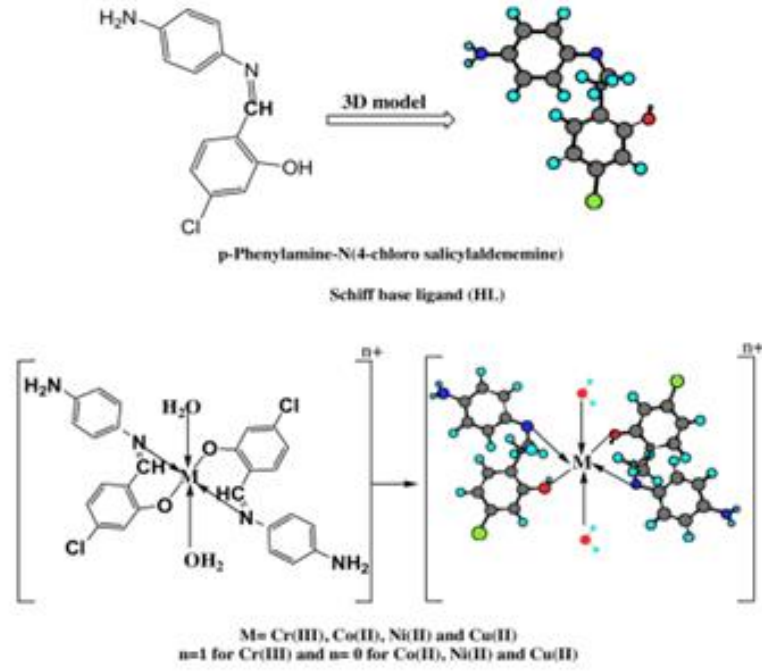
PVC'nin foto stabilitesinin artırılması için PVC Schiff bazı metal kompleksleri (Şekil 2.31) ile katkılandırılmış, katkı maddeleri içeren PVC filmlerin foto stabilizasyonu Yousif ve ark. tarafından başarıyla gerçekleştirilmiştir. Katkı maddeleri, HCl tutucular, UV emiciler, peroksit ayrıştırıcı ve / veya radikal

temizleyiciler olarak işlev görebilmiş ve bu nedenle PVC filmleri stabilize edebilmiştir (Yousif ve ark., 2016).



Şekil 2.31: Yousif ve ark. tarafından çalışılan kompleksin yapısı

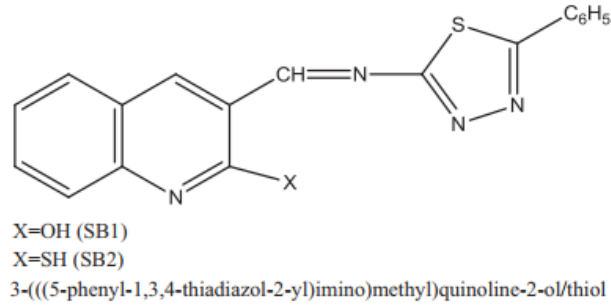
Korozyon önleyici olarak metal kompleks bazlı pigmentler esas olarak kaplamalarda kullanılır ve ürünleri endüstriyel cilalarda uygulamalara sahiptir. Fadl ve ark. Schiff bazı ligandı p-Phenylamine-N(4-kloro salisilaldenemin) HL 'nin Cr(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zr(IV) metal komplekslerinin çelik yüzeyindeki koruyucu davranışını ve mekanik direncini arttırmak için SiO₂ nanopartikülleri ile birleştirmişlerdir. Yaptıkları çalışmayla Schiff bazlarının üstün korozyon önleyici ve mekanik performans özelliklerinin olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.32) (Fadl ve ark., 2019).



Şekil 2.32: Fadl ve ark.'nın sentezledikleri ligand ve kompleksin yapısı, korozyon önleyici ve mekanik performans özelliği

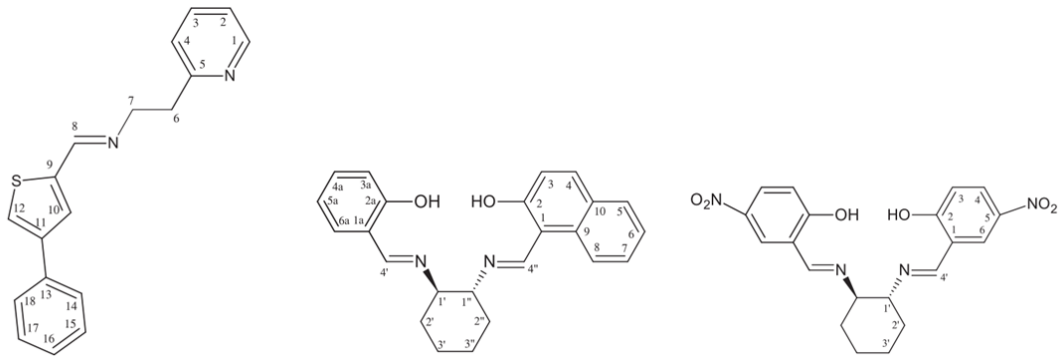
Inhibitörlerin kullanımı, özellikle asidik ortamda metallerin korozyona karşı korunması için en pratik yöntemlerden biridir. Genellikle O, N, S gibi hetero atomlardaki düzlemsellik ve eşleşmemiş elektronlar, bu moleküllerin metalik yüzey üzerindeki adsorpsiyonunu belirleyen önemli özelliklerdir. Schiff baz yapıları her iki

gereksinime de sahiptir. Dasami ve ark. Şekil 2.33’de görülen SB1 ve SB2 Schiff bazını sentezlemişler, yumuşak çeliğin korozyonu için çok iyi inhibitör olduğunu, verimliliğin inhibitör konsantrasyonunun artmasıyla arttığını ve sıcaklıkla azaldığını belirtmişlerdir (Dasami ve ark., 2015).



Şekil 2.33: Dasami ve ark.’nın sentezlediği SB1 ve SB2

Doğrusal olmayan optik malzemeler, optik veri depolama, optik anahtarlar, optik iletişim ve optik sınırlama gibi fotonik aygıtların geliştirilmesindeki potansiyel uygulamaları nedeniyle çok popülerdir. Organik doğrusal olmayan optik malzemeleri genellikle elektron donör ve akseptör grupların büyük D- π -A konjuge sistemine sahip π -elektron köprü aracılığıyla bağlanmasıyla oluşur. Ortak π -elektron köprü grupları arasında karbon-karbon çift bağları (C = C) ve karbon-azot çift bağları (C = N) veya azot-azot çift bağları (N = N) bulunur. Schiff bazları da bu alanda önemli bir potansiyeldir. Derkowska-Zielinska ve ark. Şekil 2.34’ de verilen Schiff bazlarını sentezlemiş ve doğrusal olmayan optik malzemeler için potansiyel uygulamalara ve ayrıca ışık yayan diyotlar gibi fotonik cihazların üretiminde çok öneme sahip olduğunu göstermişlerdir (Derkowska-Zielinska ve ark., 2020).

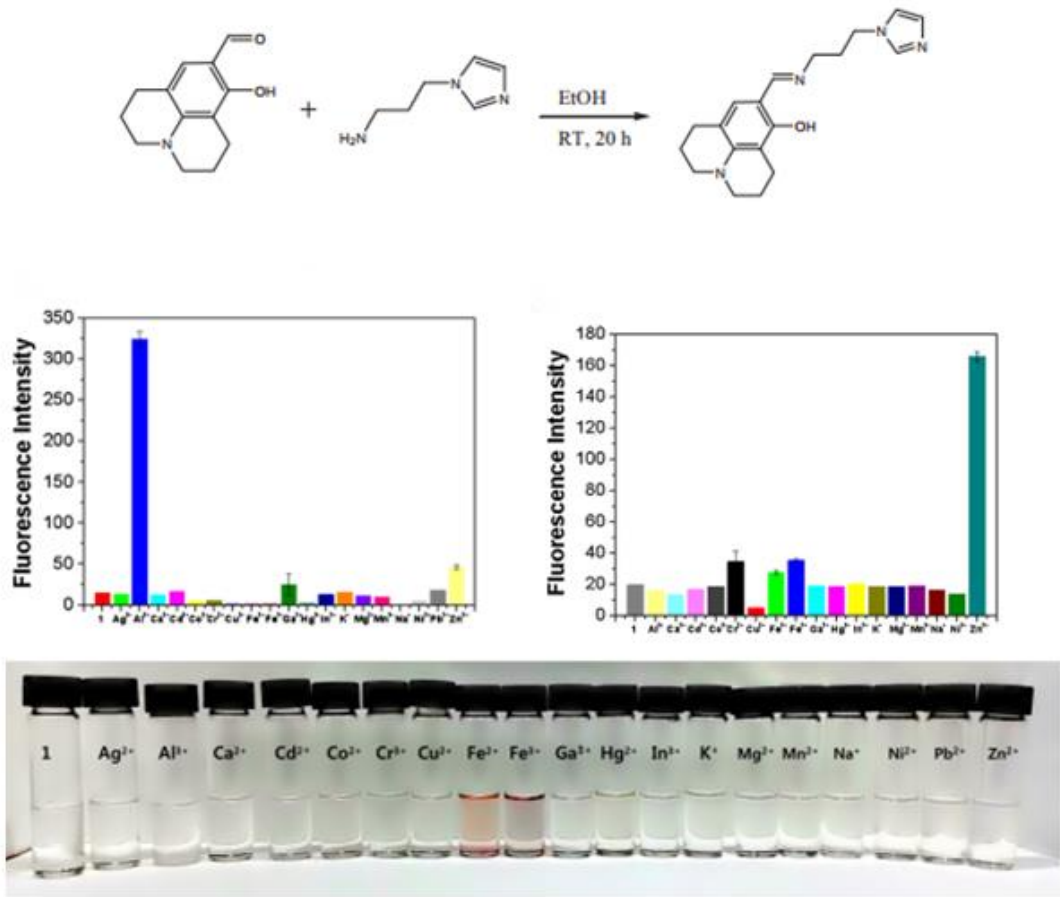


Şekil 2.34: Derkowska- Zielinska ve ark.’nın sentezlediği bileşikler

Son yıllarda moleküler yarı iletkenler, enerji araştırmalarında çok fazla dikkat çekmiş ve odak noktası olmuştur. Koordinasyon ve organometalik bileşikler, ışığın elektriğe, elektriğin ışığa dönüşümü, bu enerjiyi üreten güneş pili ve enerji tasarrufu uygulamalarında geniş çapta araştırılmıştır. Bu durum dünya çapındaki enerji sorununun çözümüyle alakalı iki tamamlayıcı konuyu temsil ediyor. Bu enerji dönüştürme malzemeleri, iki enerji formunun verimli üretimi, dönüşümü ve kullanımı için kullanışlıdır. Özellikle, metal Schiff baz kompleksleri, Schiff baz ligandlarının sentezinin kolaylığı, çeşitli metal iyonlarına karşı yüksek koordinasyon afinitesi, sağlam kimyasal yapı ve seri üretim için çeşitlendirmenin kolaylığı nedeniyle pratik uygulamalar bağlamında çekicidir. Zhang ve ark. Çeşitli Schiff bazlarının enerji ile ilgili uygulamalarını içeren incelemeler yapmış, organik ışık yayan diyotlar, boyaya duyarlı güneş pilleri, enerji depolama ve potansiyel termoelektrik uygulamalar için metal Schiff bazı komplekslerine dayalı enerji malzemelerini raporlaştırmışlardır (Zhang ve ark., 2018).

Yukarıda bahsedilen uygulama alanlarının dışında bağlanma ve sinyalleme birimi olarak; çoğunlukla metal iyonu ve anyon tespiti için kemosensör çalışmaları yapılmıştır. Kemosensrlerin geliştirilmesi, tıpta, canlı sistemlerde ve çevrede önemli rolleri nedeniyle oldukça değerli bir araştırma alanı olarak kabul edilmiştir. Çeşitli sensör türleri arasında, floresans ve kromojenik "ıplak göz" kemosensörler, yüksek hassasiyetleri, basitlikleri, seçicilikleri ve kolay operasyonel kullanımları nedeniyle metal iyonu tespiti için sıklıkla kullanılmaktadır (Choi ve ark., 2014; Hijji ve ark., 2009; Sarveswari ve ark., 2017; Singh ve Bhatnagar, 2004).

Choi ve arkadaşları Şekil 2.35' de gösterilen floresans ve kolorimetrik kemosensör bileşiği sentezlemişlerdir. Bileşik Zn^{2+} ve Al^{3+} iyonlarına karşı anında floresan tepki göstermiştir. Bileşiğin zeltisine Fe^{2+} ve Fe^{3+} eklendikten sonra, zeltelerin rengi anında Fe^{2+} için renksizden turuncuya ve Fe^{3+} için mora dönüşmüştür (Choi ve ark., 2014).



Şekil 2.35: Choi ve ark.'nın sentezlediği bileşik ve metal iyonlarına karşı floresans ve kolorimetrik tepkisi

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan Kimyasallar ve Stok Çözeltiler

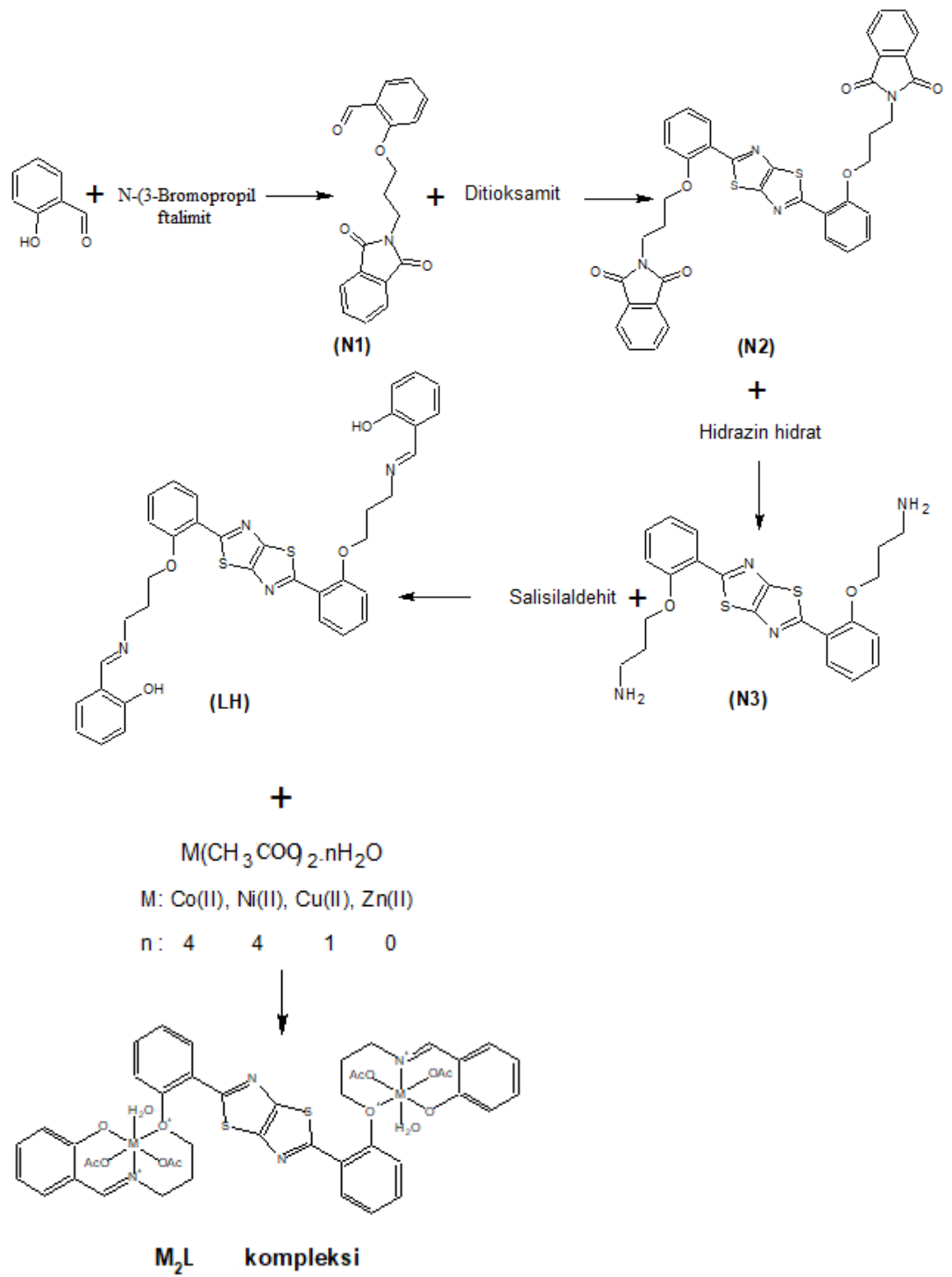
Deneylerde kullanılan kimyasallar Merck, Fluka, Carlo Erba, Aldrich, gibi firmalardan temin edilmiştir. Çalışmadaki ligand ve kompleksler Kimya Bölümü Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda sentezlenmiştir. Deneylerde salisilaldehit, N-(3-bromopropil) ftalimit, ditioksamit, asetonitril, diklorometan, DMF, hidrazin hidrat (%80), asetik asit, dietil eter, etanol, metanol, kloroform, DMSO, benzen, etilasetat, hekzan, aseton, kobalt (II) asetat tetrahidrat, nikel(II) asetat tetrahidrat, bakır(II) asetat monohidrat, çinko(II) asetat kullanılmıştır.

Deney takibinde silikajel tabakasıyla (SiO_2 , Merck 60 F₂₅₄) kaplanmış alüminyum plakalar (Silikajel 60, SiO_2 , Merck 70-230 Mesh) kullanılmıştır.

Kullanılan Cihazlar: NMR Spektroskopisi Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde AGILENT 400/54 (400 MHz) NMR Spektrometresi cihazıyla yapılmıştır. Kütle Spektrofotometresi Thermo TSQ Quantum Access Max. LC-MS/MS cihazı kullanılarak Pamukkale Üniversitesi İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde yapılmıştır, Diğer spektroskopik ölçümler Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Perkin-Elmer UATR Two SpectrometerIR Spektrometresi; Shimadzu-1601UV-Vis Spektrofotometresi, Floresans Spektrometresi Agilent Varian Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometresi, Erime noktası Tayini Stuatmeltingpoint (SMP30); Manyetik Süsseptibilite Sherwood Scientific MX1 Model Gouy Terazisi cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2 Metot

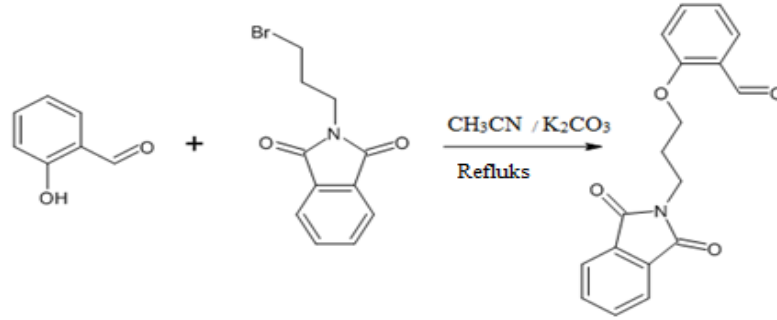
Çalışmada tiyazolo[5,4-d]tiyazol yapısı içeren yeni bir Schiff Bazı ligandı kullanılarak Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) iyonları ile kompleksler sentezlenmiştir. Birinci basamakta salisilaldehitin türevlendirilmesi ile 2-[3-(1,3-dioiksoizindol-2-il)propoksi] benzaldehit (N1) bileşiği elde edilmiştir. İkinci basamakta N1 bileşiğinin ditiyooksamit ile reaksiyonundan 2,5-bis-[2,1-fenilenoksi-3,1-propandiil-2-(1H-izoindol-1,3(2H)-dion)]-tiyazolo[5,4-d]tiyazol (N2) sentezlendikten sonra hidrazin hidrat ile indirgeme yapılarak diamin türevi tiyazolo[5,4-d]tiyazol bileşiği 2,5-bis-[(2,1-fenilenoksi-3-(1-propanamin)]-tiyazolo[5,4-d]tiyazol (N3) elde edilmiştir. Son basamakta diamin türevi N3 bileşiği ile salisilaldehitin kondenzasyon tepkimesinden Schiff baz ligandı 2,5-bis[2,1-fenilenoksi-3,1-propandiilnitri(E)metilidin-2-fenol]tiyazolo[5,4-d]tiyazol (LH) sentezlenmiş, sonrada kompleksler sentezlenmiştir. İlgili sentez şeması aşağıda verilmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.36 : Sentez şeması

3.2.1 2-[3-(1,3-dioksoizindol-2-il)propoksi]benzaldehit (N1) Bileşğinin Genel Sentezi

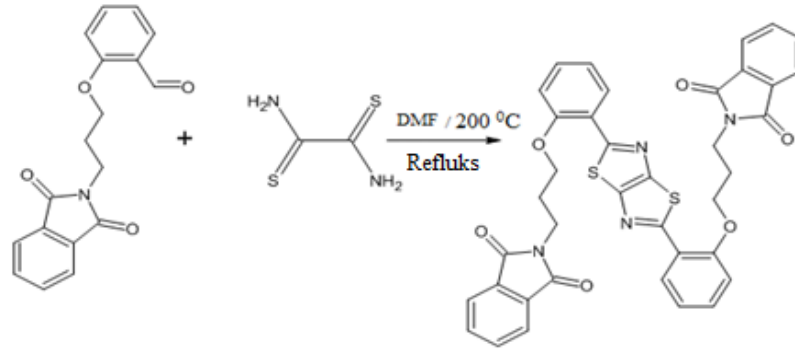
Literatürdeki yöntemeye göre sentezlenen N1' in sentez reaksiyonu Şekil 3.2' de gösterilmiştir (Shan ve ark., 2011).



Şekil 3.2: N1' in sentez reaksiyonu

250 mL'lik iki boyunlu bir balonda 60 mL asetonitril içinde 0,2 g (0,74mmol) N-(3-bromopropil) ftalimit çözüldü. Sonrasında 0,11 g (0,79 mmol) potasyum karbonat ve 0.08 mL (0,74 mmol) salisilaldehit eklendi. Reaksiyon 24 saat reflüks edildi ve ince tabaka kromatografisi (2:1, diklorometan: hekzan) ile takip edildi. Süre sonunda reaksiyon karışımın çözücüsü evaporatörde uçuruldu. Kalıntı üzerini 25 mL diklorometan ilave edilerek 2x25 mL saf su ile yıkandı. Organik faz MgSO₄ ile kurutuldu. Süzölen organik faz kristallenmeye bırakıldı ve ertesi gün parlak krem rengi kristaller elde edildi.

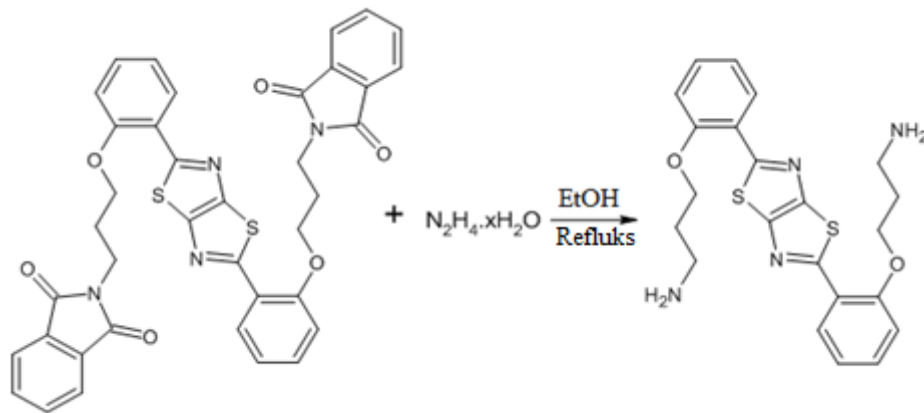
3.2.2 2,5-bis- [2,1-fenilenoksi-3,1-propandiil-2- (1H-izoindol-1,3 (2H) - dion] -tiyazolo [5,4-d] tiyazol (N2) Bileşğinin Genel Sentezi



Şekil 3.3: N2' nin sentez reaksiyonu

50 mL lik tek boyunlu balona 0,1 g (0,32 mmol) N1 ve 0,018 g (0,15 mmol) ditioksamit alınarak 10 mL DMF eklendi. Karışım geri soğutucu altında 200 °C'de 2 saat reflüks edildi. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (kloroform) ile takip edildi. Kendi halinde oda sıcaklığına soğutulmaya bırakılan koyu turuncu renkli çözeltide çöken koyu kristaller süzöldü ve etanolde yıkandı, oda sıcaklığında kurutuldu.

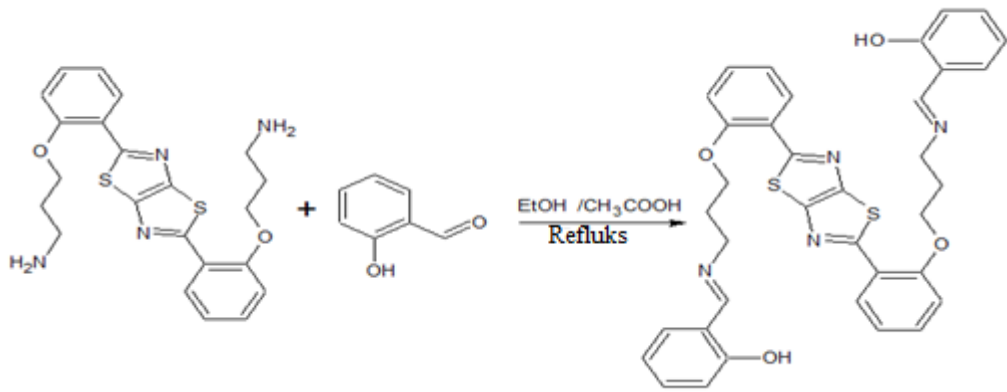
3.2.3 2,5-bis-[(2,1-fenilenoksi-3-(1-propanamin)]-tiyazolo[5,4-d]tiyazol (N3) Bileşğinin Genel Sentezi



Şekil 3.4: N3' ün sentez reaksiyonu

50 mL lik tek boyunlu balona N₂'den 0,07 g (0,1 mmol) alınıp 10 mL etanol eklendi. Ardından balona 1 mL hidrazin hidrat ilave edilip 4 saat süreyle refluks edildi. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (etilasetat) ile takip edildi. Ürün oda sıcaklığına soğutuldu, çöken limon sarısı katı süzüldü, etanol de yıkandı, oda sıcaklığında kurutuldu.

3.2.4 2,5-bis [2,1-fenilenoksi-3,1-propandiilnitrilo (E) metilidin-2-fenol] -tiyazolo [5,4-d] tiyazol (LH) Ligandının Sentezi

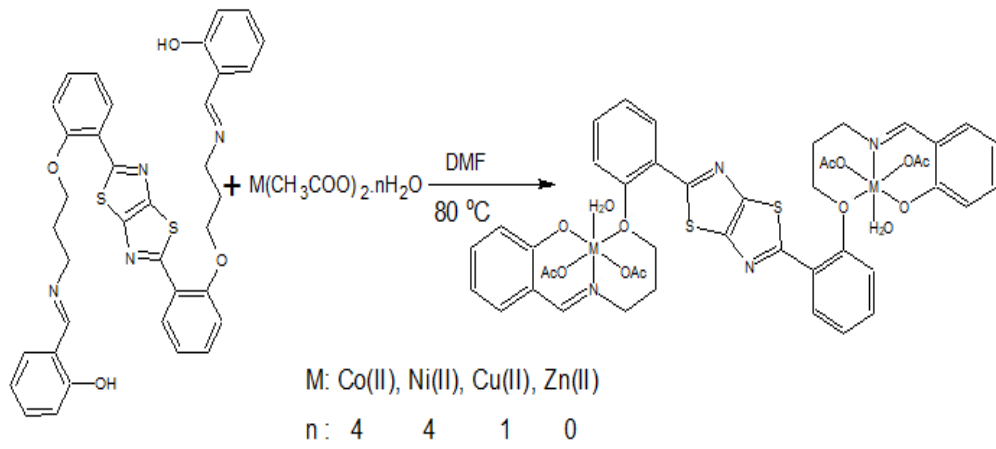


Şekil 3.5: LH' ın sentez reaksiyonu

50 mL lik tek boyunlu balonda 10 mL etanol içinde 0,05 g (0,11 mmol) N3 alınıp ısıtıldı. Üzerine 0,02 ml salisilaldehit ve 1 damla asetik asit ilave edilerek 2 saat süreyle refluks edildi. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile takip edildi (2;1, etilasetat; hekzan). Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu, çöken limon sarısı katı kısım etanol de yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu.

3.2.5 Komplekslerin Sentezi

LH 'ın metal komplekslerinin sentezi literatürdekine benzer şekilde (Maurya ve ark., 2003), 15 mL dimetil formamid içindeki 0,03 g LH ($4,6 \times 10^{-2}$ mmol) çözeltisi ve metal tuzunun 10 ml DMF içindeki $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ($9,2 \cdot 10^{-2}$ mmol, 0,018 g), $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($9,2 \cdot 10^{-2}$ mmol, 0,022 g), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($9,2 \cdot 10^{-2}$ mmol, 0,023 g), ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ($9,2 \cdot 10^{-2}$ mmol, 0,020 g) çözeltisi karıştırılarak sentezlendi. Karışım 80°C ' de 2 saat boyunca karıştırılarak ısıtıldı. Soğutulduğunda renkli kompleks çöktü, süzüldü, alkol ile yıkandı ve kurutuldu.



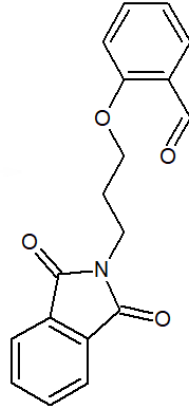
Şekil 3.6: Kompleks oluşum reaksiyonu

4. BULGULAR

Bu tez çalışması kapsamında literatürde olmayan yeni bir ligand ve bu ligandın dört farklı metal kompleksi sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapısı IR, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR analizleri, kütle spektroskopisi ve manyetik süsseptibilite teknikleri ile aydınlatıldı. ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektrumları DMSO-d₆ ve CDCl₃ çözücülerinde kaydedilmiştir. IR spektrumları ATR tekniği kullanılarak alınmış ve analiz için karakteristik titreşim frekansları değerlendirilmiştir. Kütle spektroskopisi verileri LC-MS/MS tekniği ile elde edilmiştir. Elde edilen bulgulara bu bölümde yer verilmiştir.

4.1 Bileşiklerin Karakterizasyonu

4.1.1 2-[3-(1,3-dioksoizindol-2-il)propoksi] benzaldehit (N1) Bileşiğinin Karakterizasyonu



Şekil 4.1: N1 bileşiği

Krem renkli katı, C₁₈H₁₅NO₄: 309,31g/mol, Verim:(0.22 g) % 95, e.n:143 °C

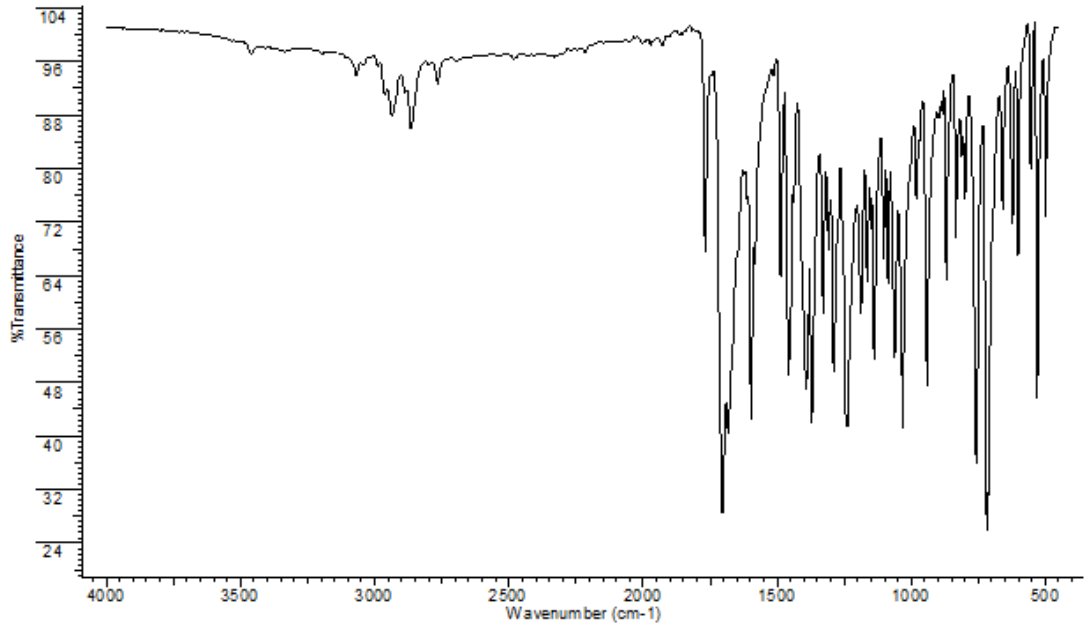
¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 10,41 (s, H, HC=O), 7,84 -6,93 (m, 8H, Ar-H), 4,16-4,15(d, 2H, -OCH₂), 3,93-3,92 (d, 2H, -NCH₂), 2,29-2,23 (q, 2H, -CH₂)

^{13}C -NMR (100.58 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 189,19 (-HC=O), 168,39(C=O), 161,29 (ArC-O-), 136,79-134,74-132,07-127,82-124,55-123,37-121,04-113,83 (Ar-C), 66,51(-O-CH $_2$), 35,23(-CH $_2$ -N), 27,94(-CH $_2$ -)

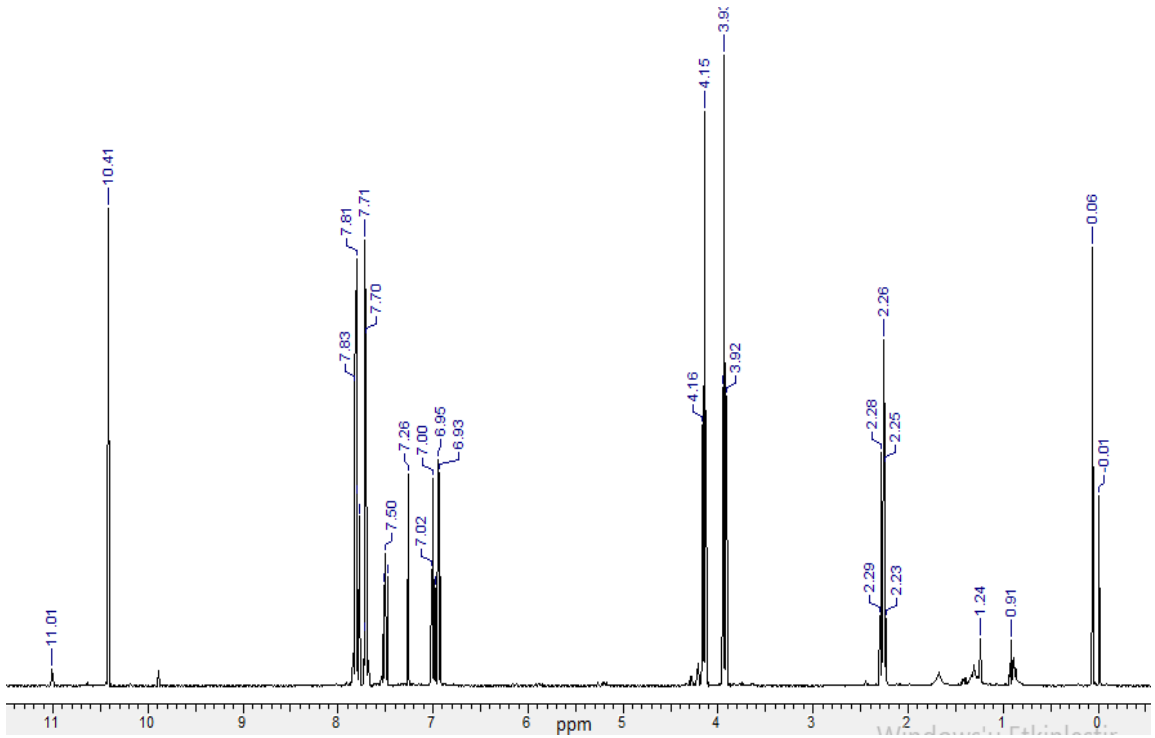
FT-IR (cm^{-1}):3054 (C-H)_{Ar}, 2765(C-H)_{Ald}, 1683 (C=O)_{Ald}, 1583 (C=C)_{Ar}, 1032 (C-O).

UV-Vis (nm): 310, 321 ($\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$)

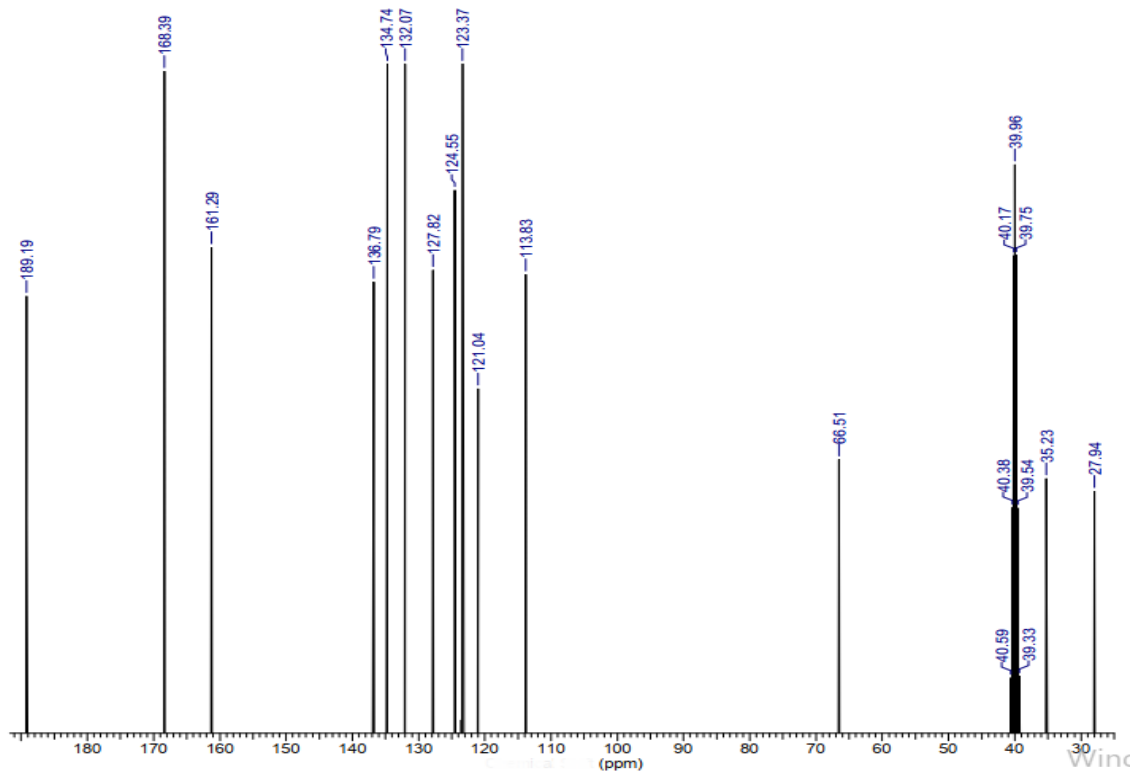
MS (m/z): 310,23 [M+H] $^+$



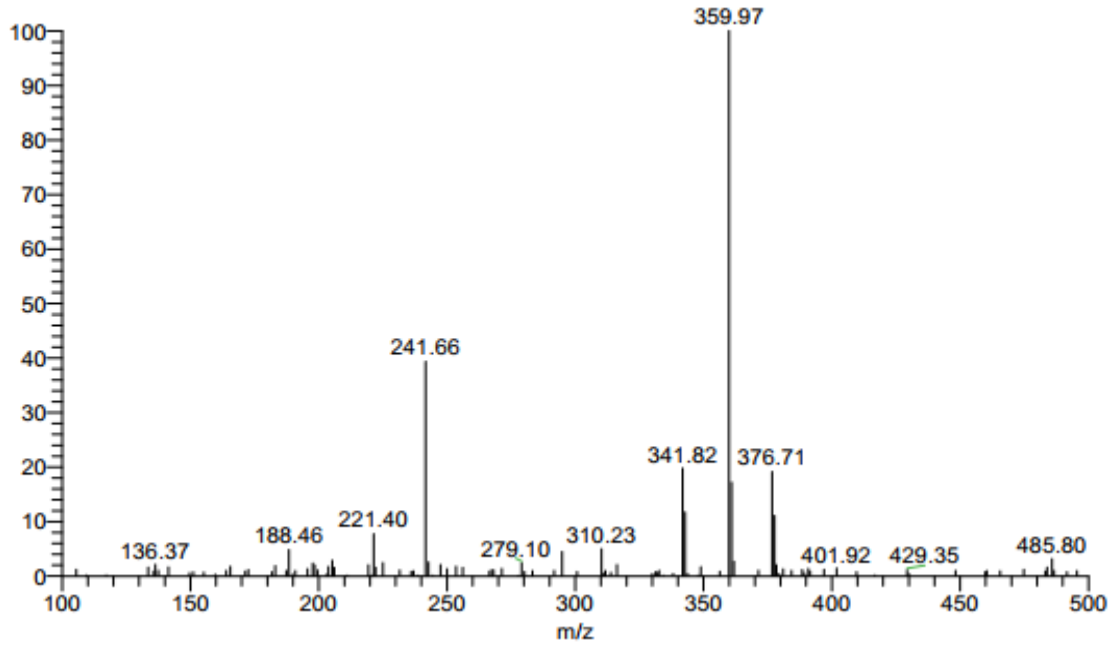
Şekil 4.2: N1 bileşiği FT-IR spektrumu



Şekil 4.3: N1 bileşiği ^1H -NMR spektrumu

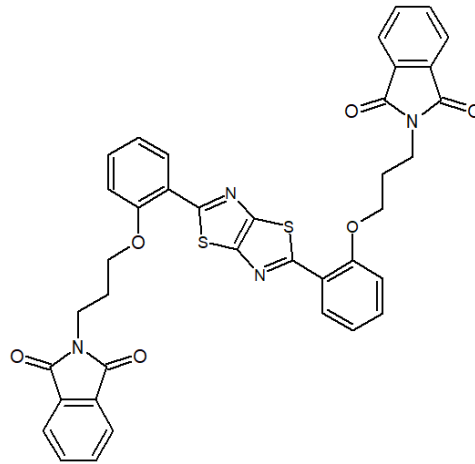


Şekil 4.4: N1 bileşiği ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.5: N1 bileşiği kütle spektrumu

4.1.2 2,5-bis- [2,1-fenilenoksi-3,1-propandiil-2- (1H-izoindol-1,3 (2H) - dion] -tiyazolo [5,4-d] tiyazol (N2) Bileşiğinin Karakterizasyonu



Şekil 4.6: N2 bileşiği

Koyu sarı renkli katı, $C_{38}H_{28}N_4O_6S_2$: 700,78 g/mol, Verim: (0.1 g) %92, b.n: 245°C

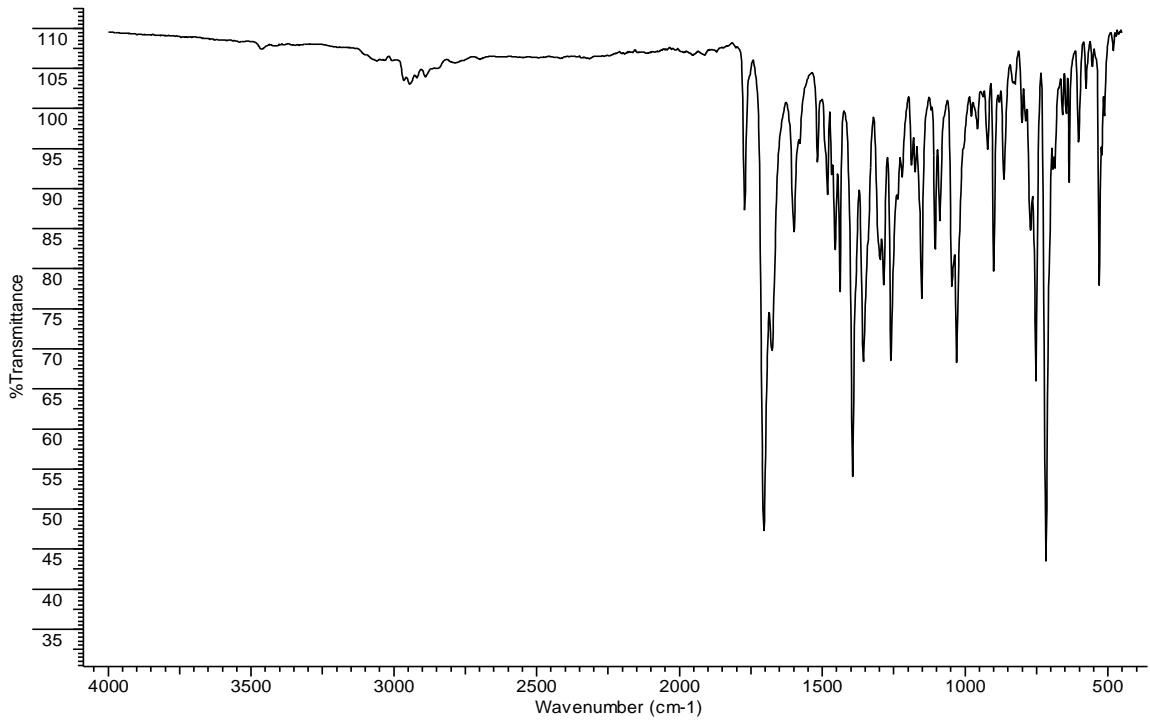
1H -NMR (400 MHz, DMSO, δ ppm): 8,80-7,01 (m, 16H, Ar-H), 4,29-4,04 (t, 4H, -OCH₂), 3,86-3,72(q, 4H, -NCH₂), 2,24-2,01(t, 4H, -CH₂-)

^{13}C -NMR (100.58 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 168,21(C=O), 158,90 (TzTz-C), 155,71(ArC-O-),134,57-131,84-131,64-127,78-124,06-123,20-122,00-113,12(Ar-C), 121,20 (TzTz-C=C), 66,43(-OCH₂), 35,40(-CH₂-N), 28,36(-CH₂-)

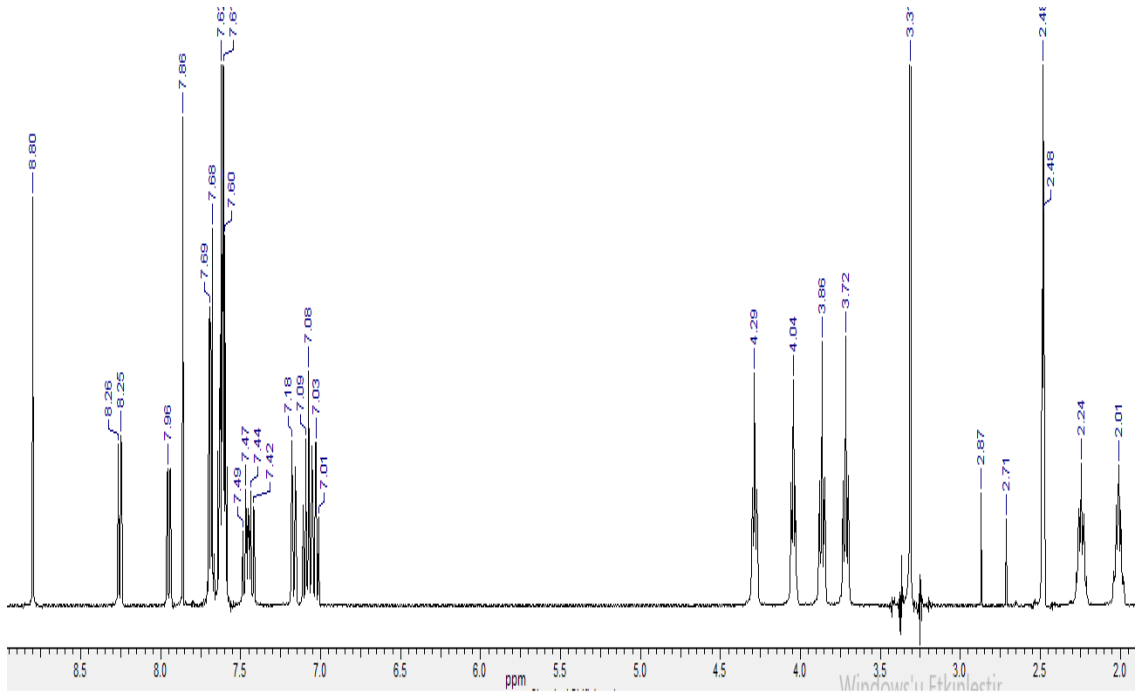
FT-IR (cm^{-1}):(C-H)Ar:3054, (C=N): 1676, (C=C)Ar:1599,(C=C):1516, (C-N):1259, (C-S):1029,(C-O):1046 cm^{-1}

UV-Vis (nm): 287, 307, 338, 358, 377, 395 ($\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$)

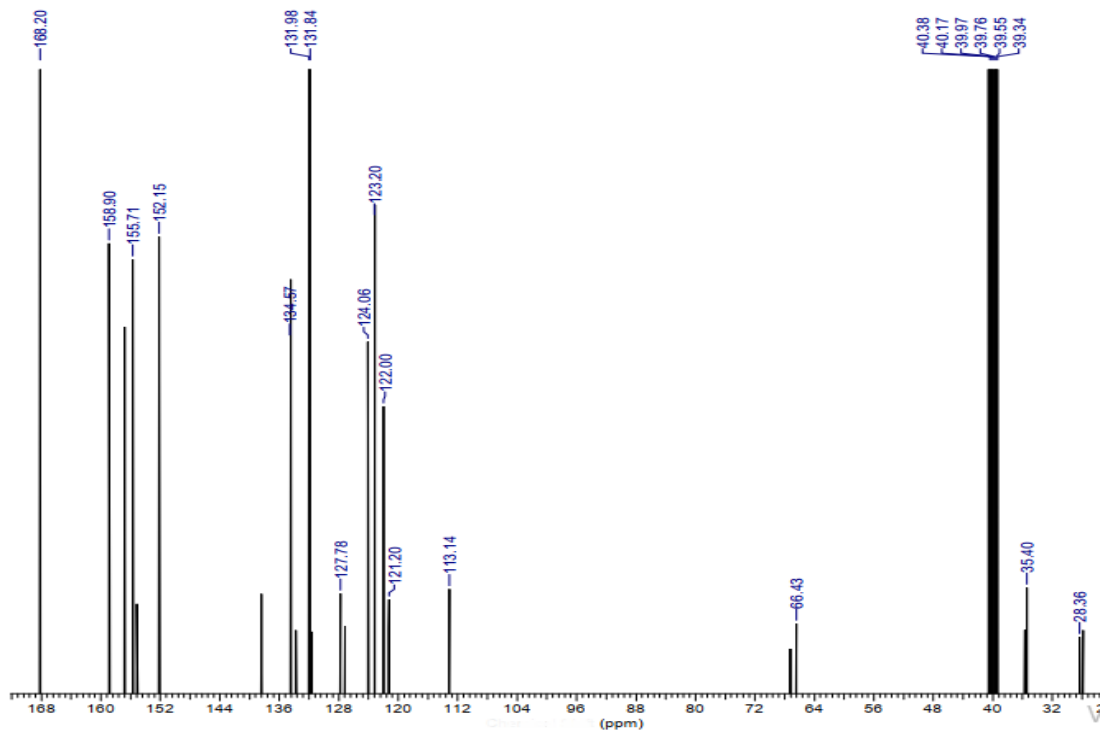
MS (m/z): 701,32 [M+H]⁺



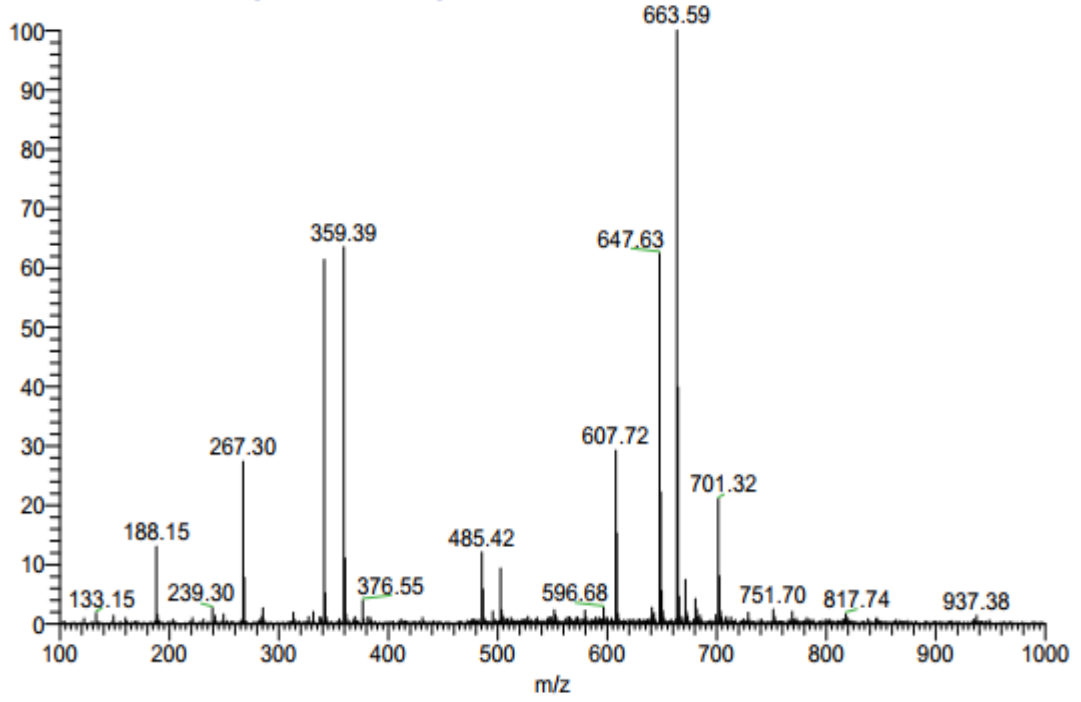
Şekil 4.7: N2 bileşiği FT-IR spektrumu



Şekil 4.8: N2 bileşiği ^1H -NMR spektrumu

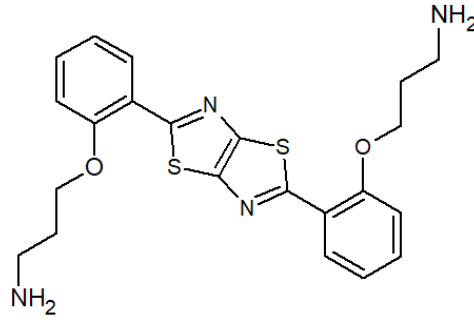


Şekil 4.9: N2 bileşiği ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.10: N2 bileşiği kütle spektrumu

4.1.3 2,5-bis-[(2,1-fenilenoksi-3-(1-propanamin)]-tiyazolo[5,4-d] tiyazol(N3) Bileşiğinin Karakterizasyonu



Şekil 4.11: N3 bileşiği

Limon sarısı renkli katı, $C_{22}H_{24}N_4O_6S_2$: 440,58 g/mol, Verim: (0.04 g) % 90, e.n:257°C

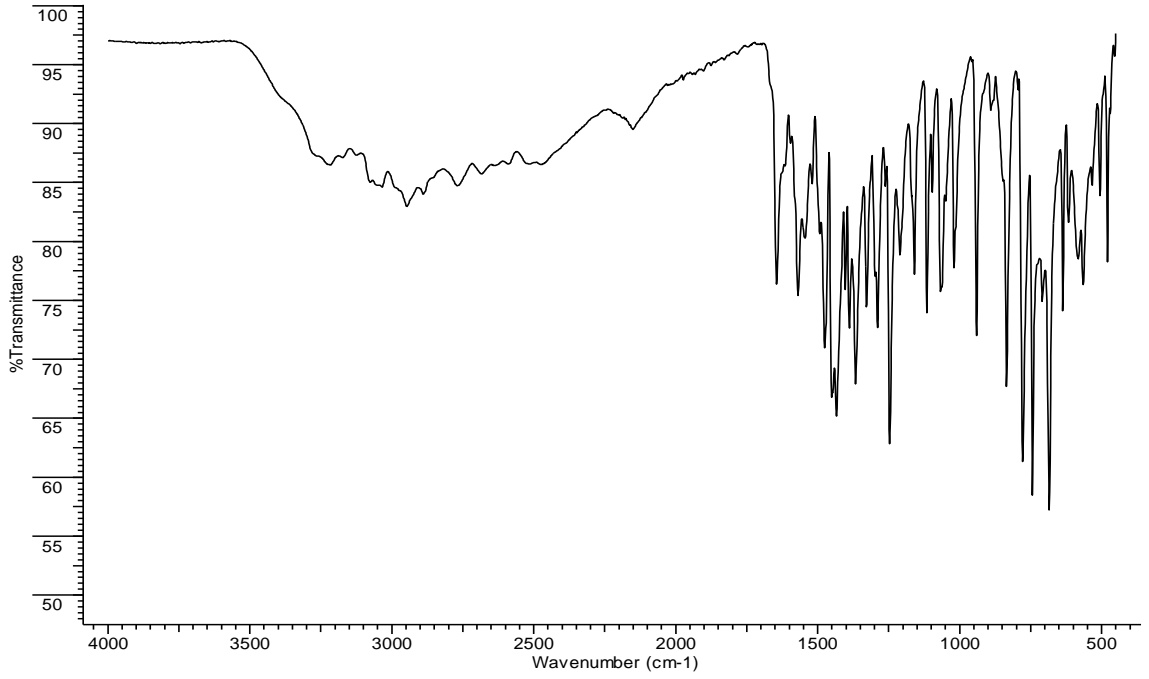
1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 8,34-6,85 (m, 8H, Ar-H), 4,59-4,04 (m, 4H, -NH₂), 3,42-3,34 (d, 4H, -O-CH₂), 3,01-2,90 (d, 4H, -N-CH₂), 2,09-1,60 (m, 4H, -CH₂-)

^{13}C -NMR (100.58 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 163,15 (TzTz-C), 155,89 (ArC-O-), 132,19-128,74-125,73-113,39(Ar-C), 121,50 (TzTz-C=C), 67,32(-O-CH $_2$), 38,31 (-CH $_2$ -N), 31,20 (-CH $_2$ -)

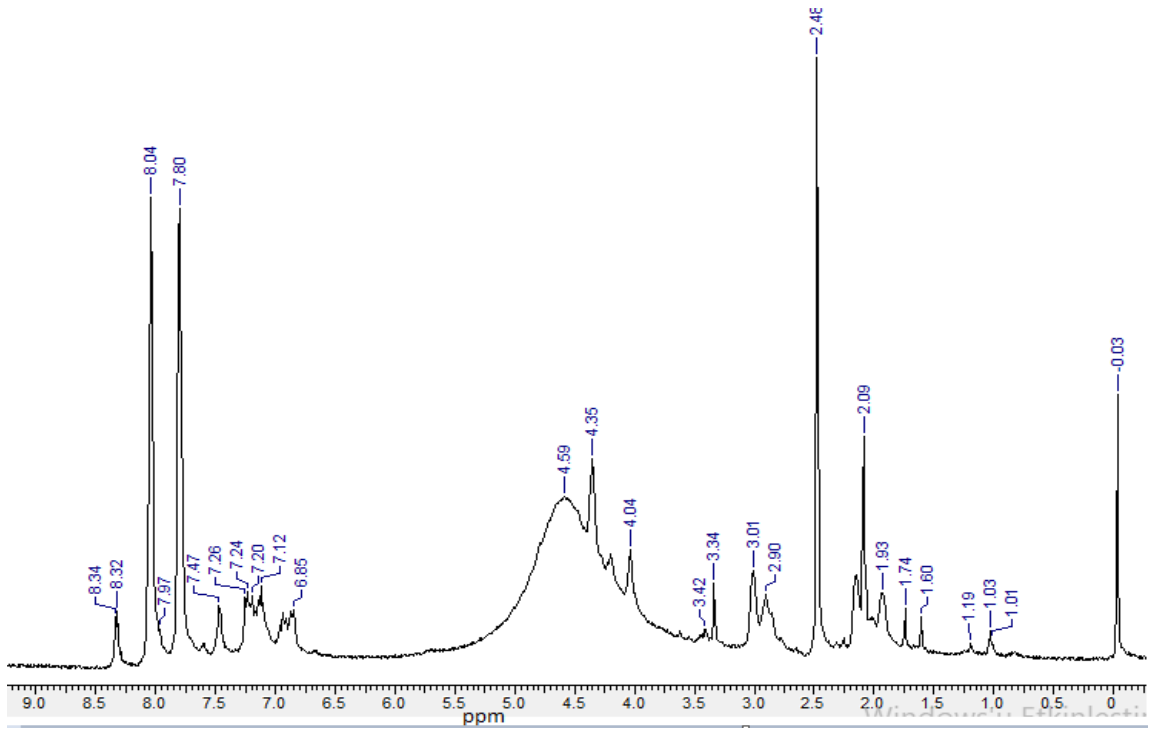
FT-IR (cm^{-1}): (N-H): 3160, (C-H)Ar: 2946, (C=N):1644, (C=C)Ar: 1569, (C=C): 1520, (C-N):1246, (C-O):1067, (C-S):1020

UV-Vis (nm): 289,308, 339, 360, 376, 394 ($\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$)

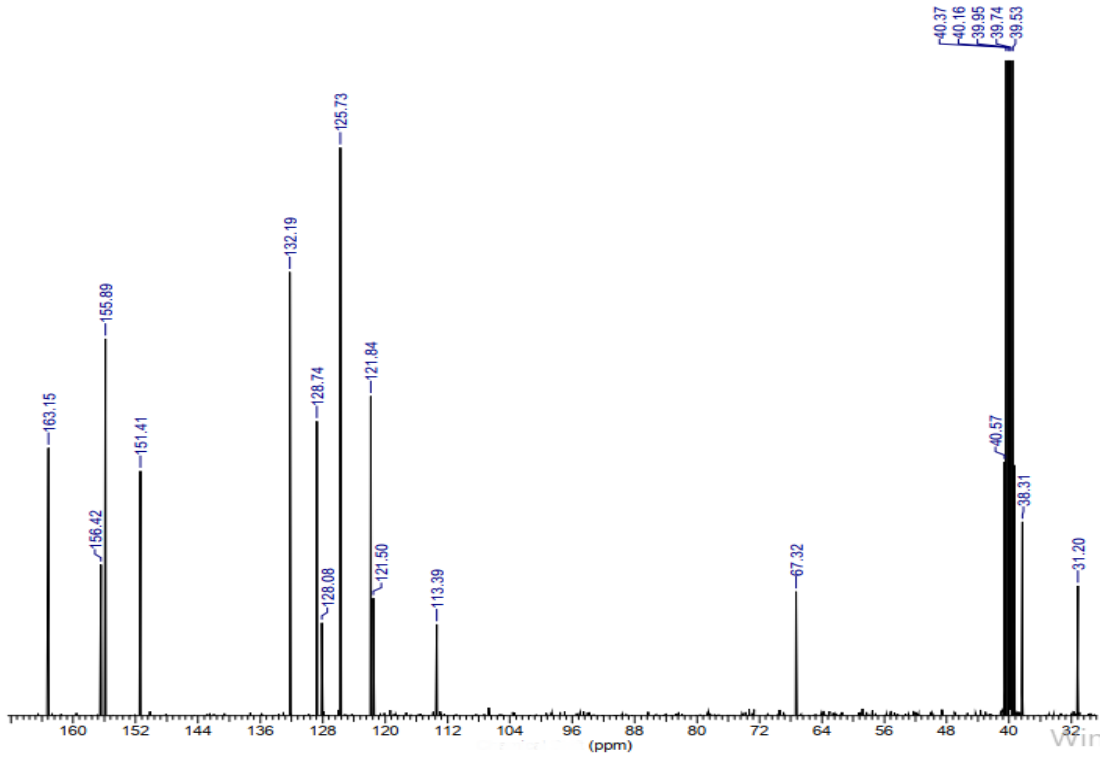
MS (m/z): 441,27 [M+H] $^+$



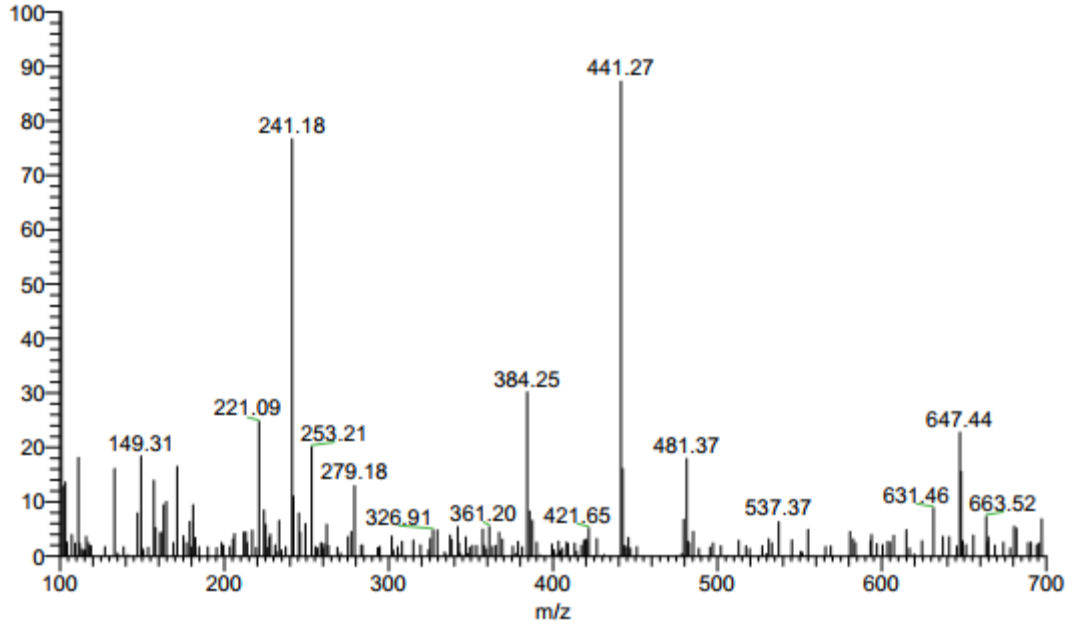
Şekil 4.12: N3 bileşiği FT-IR spektrumu



Şekil 4.13: N3 bileşiği ^1H -NMR spektrumu

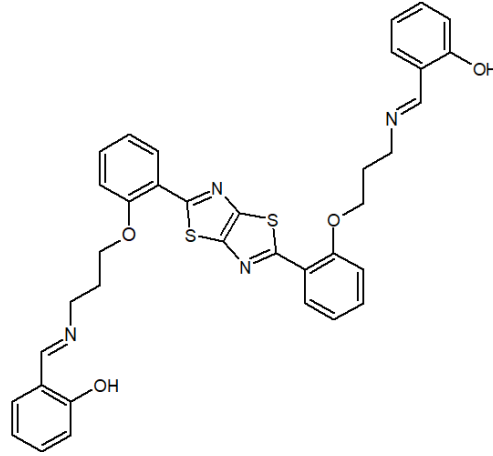


Şekil 4.14: N3 bileşiği ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.15: N3 bileşiği kütle spektrumu

4.1.4 2,5-bis [2,1-fenilenoksi-3,1-propandiilnitri] (E) metilidin-2-fenol] -tiyazolo [5,4-d] tiyazol (LH) Ligandının Karakterizasyonu



Şekil 4.16: LH ligandı

Sarı renkli katı, $C_{36}H_{32}N_4O_4S_2$: 648,79 g/mol, Verim: (0.061 g) %83,
e.n:186°C

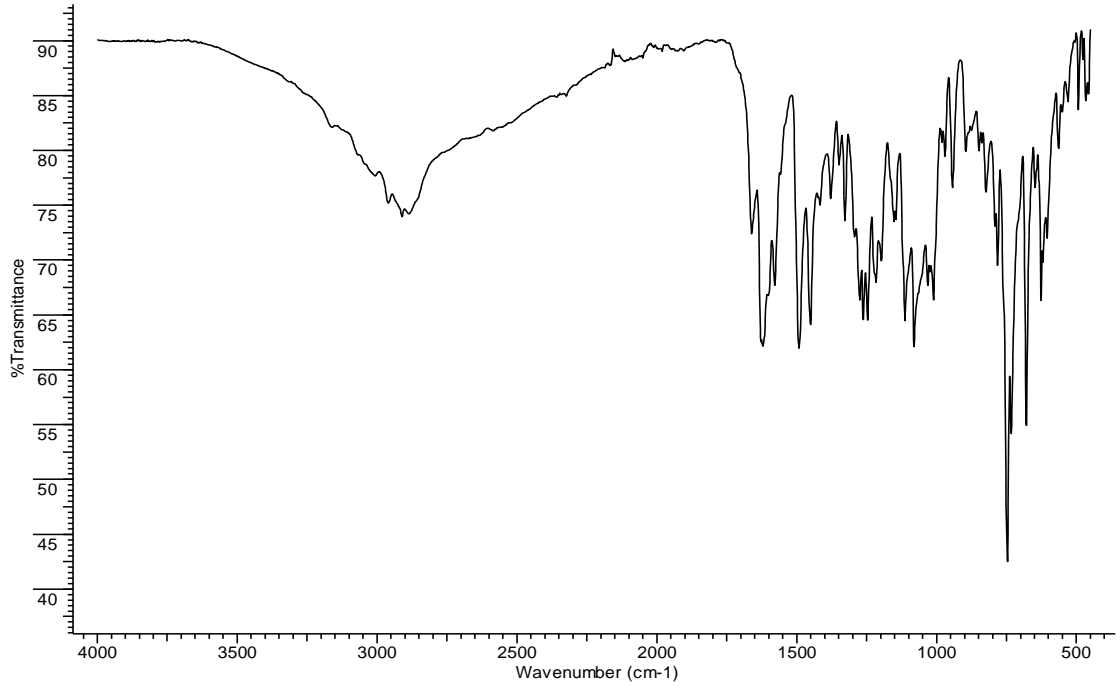
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 13,46 (s, 2H, -OH), 8,61 (s, 2H, -N=CH-), 8,37-6,84 (m, 16H, Ar-H), 4,38-4,37 (d, 4H, -OCH $_2$), 3,94-3,90 (t, 4H, -NCH $_2$), 2,35-2,33 (d, 4H, -CH $_2$ -)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.58 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 166,89 (ArC-OH), 163,10 (TzTz-C), 161,02 (-C=N-), 155,81 (ArC-O-), 132,72-132,09-121,63-119,08-113,46 (ArC), 116,87 (TzTz-C=C), 67,29(-OCH $_2$), 55,77(-CH $_2$ -N), 30,44(-CH $_2$ -)

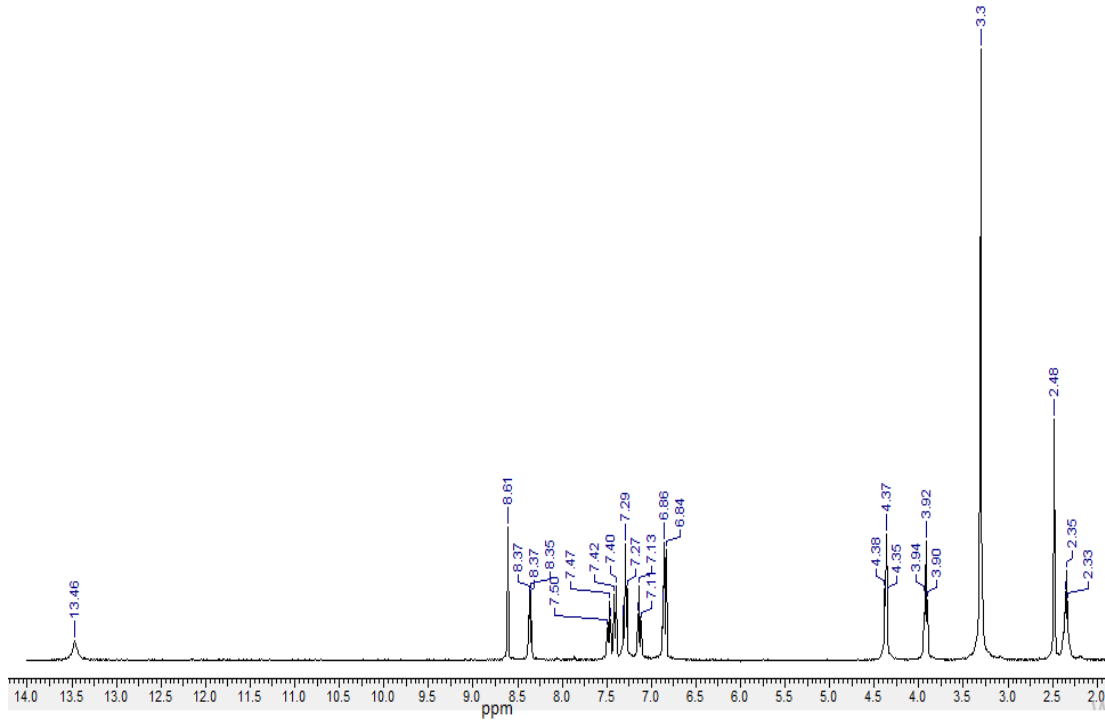
FT-IR(cm^{-1}): 3166 (O-H), 2910 (C-H) $_{\text{Ar}}$, 1660 (C=N) $_{\text{TzTz}}$, 1621 (C=N) $_{\text{imin}}$, 1578 (C=C) $_{\text{Ar}}$, 1515(C=C), 1450 (C-O) $_{\text{fenolik}}$, 1246(C-N), 1080 (C-O), 1031(C-S)

UV-Vis (nm): 256, 288, 320, 338, 357, 375, 394 ($\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$),

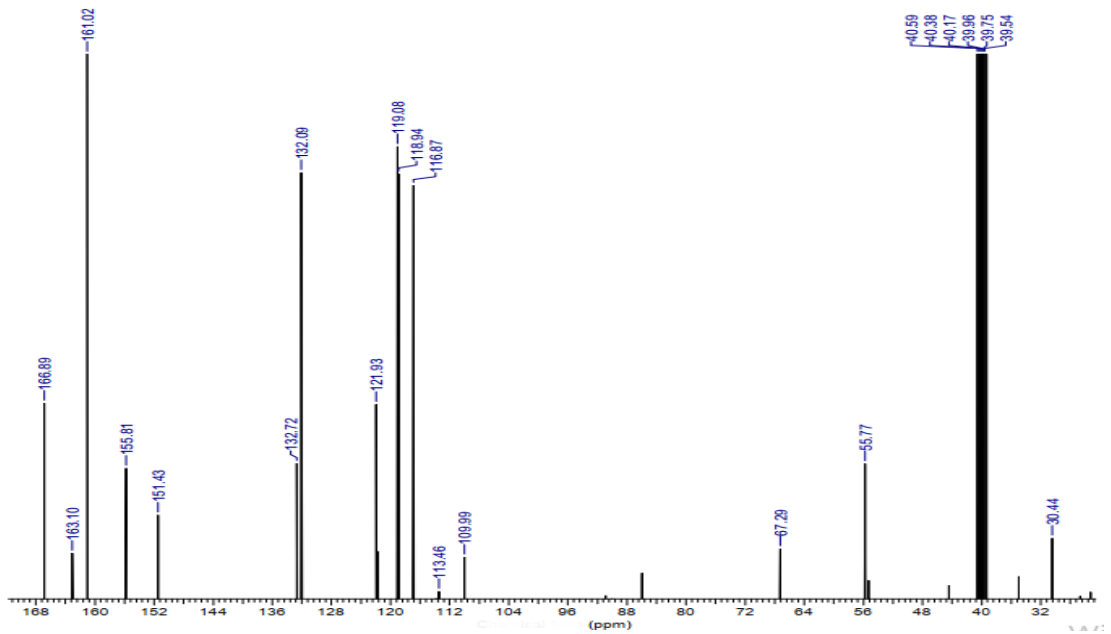
MS (m/z): 647,46 [M-H] $^+$



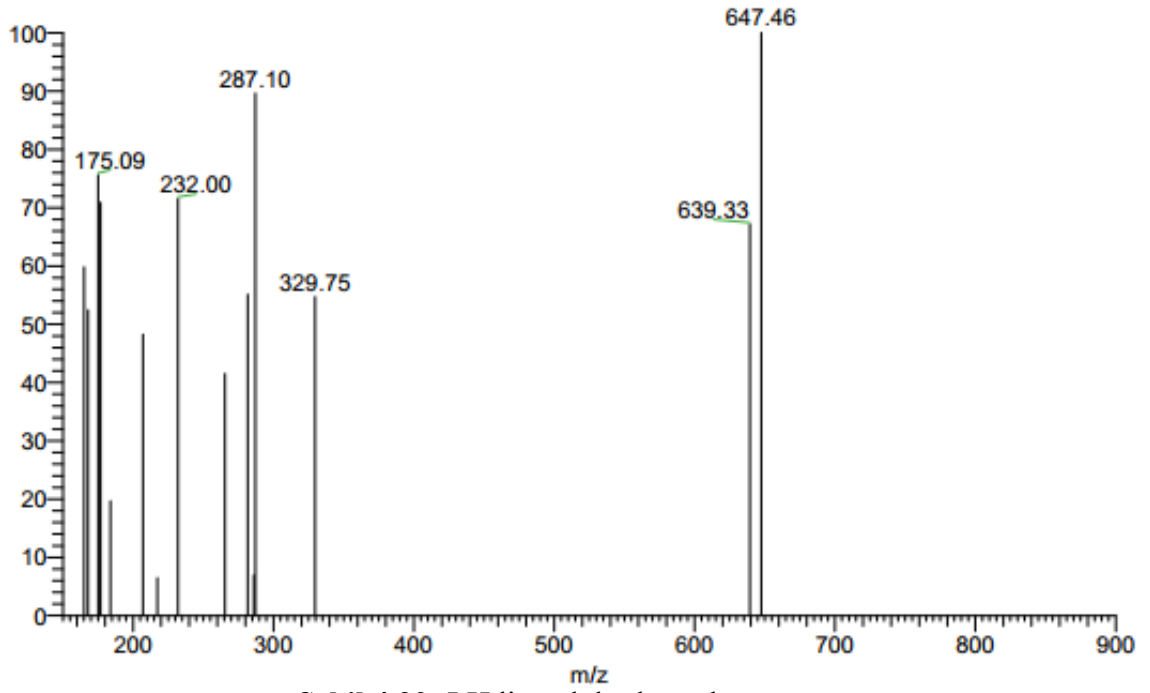
Şekil 4.17: LH ligandı FT-IR spektrumu



Şekil 4.18: LH ligandı ^1H -NMR spektrumu



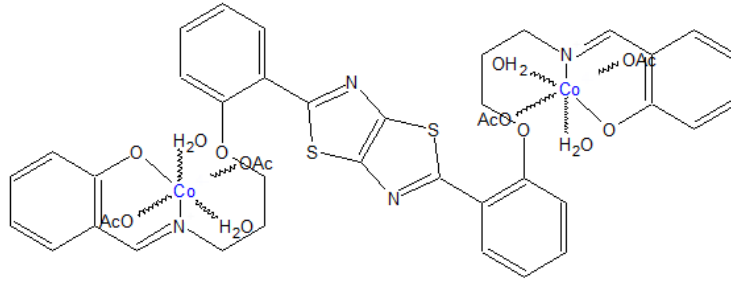
Şekil 4.19: LH ligandı ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.20: LH ligandı kütle spektrumu

4.2 Komplekslerin Karakterizasyonu

4.2.1 Kobalt Kompleksinin Karakterizasyonu



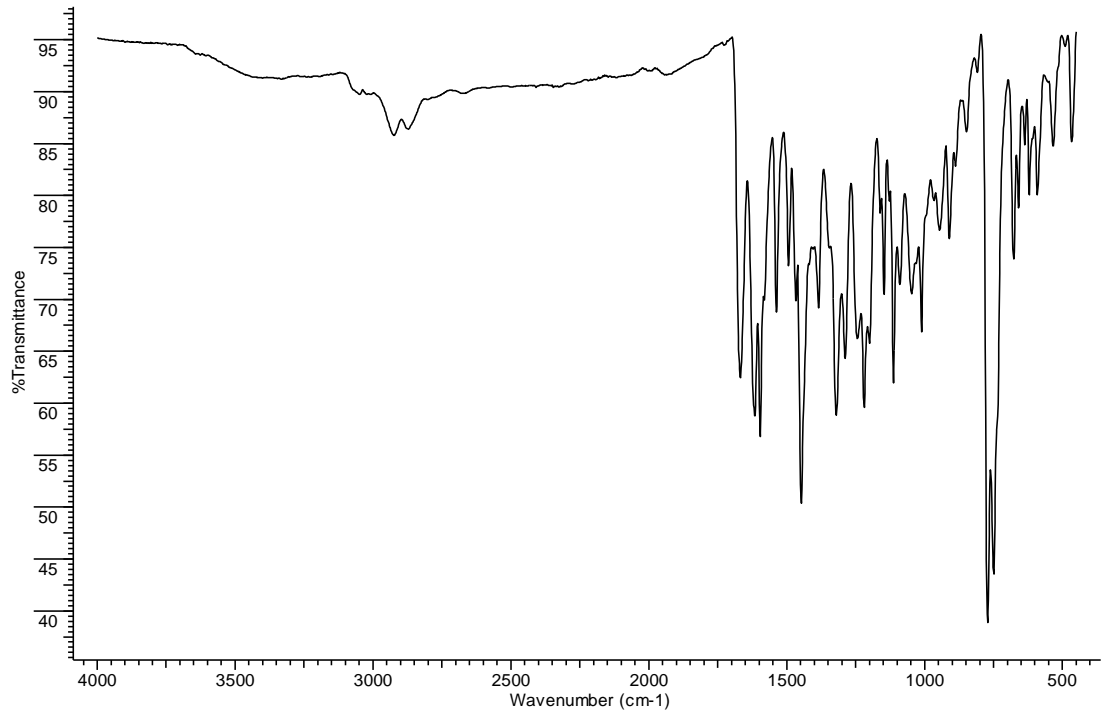
Şekil 4.21: Kobalt Kompleksi

Koyu yeşil renkli katı, $C_{44}H_{50}Co_2N_4O_{16}S_2(LCO_2(H_2O)_4(CH_3COO)_4)$: 1072,88 g/mol, Verim: (0.018 g) %30, b.n: 243 °C

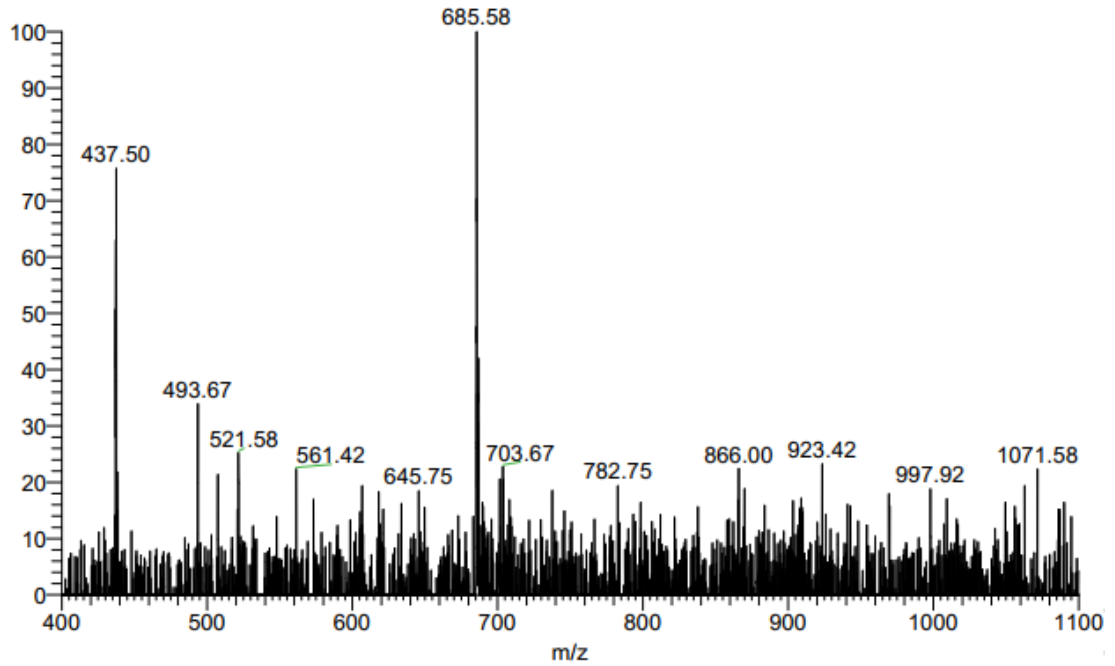
FT-IR(cm^{-1}): 1668(C=N)_{TzTz}, 1615(C=N)_{imin}, 1595(C=C)_{Ar}, M-OAc: 1537, (C=C): 1492, (C-O)_{fenolik}:1447, (C-N):1243, (C-O):1089 (C-S):1047, 636 (M-O), 590 (M-N)

UV-Vis (nm): 273, 341, 362, 376, 397($\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$),

MS (m/z): 1071,88[M-H]⁺

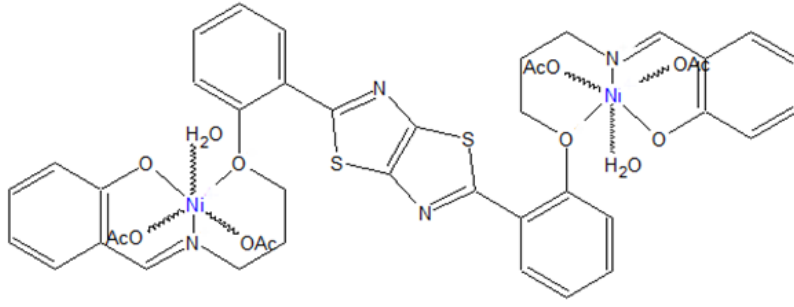


Şekil 4.22: Kobalt Kompleksi FT-IR spektrumu



Şekil 4.23: Kobalt Kompleksi kütle spektrumu

4.2.2 Nikel Kompleksinin Karakterizasyonu



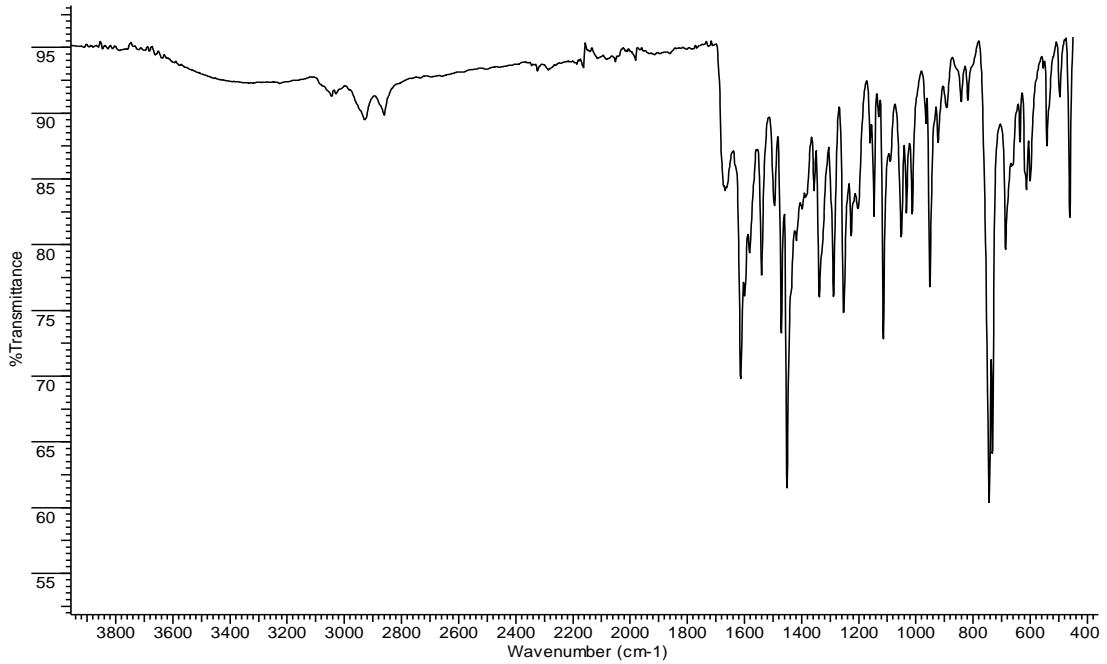
Şekil 4.24: Nikel Kompleksi

Yeşil renkli katı, $C_{44}H_{46}Ni_2N_4O_{14}S_2$ ($LNi_2(H_2O)_2(CH_3COO)_4$): 1036,37g/mol,
Verim: (0.027 g) %57, b.n: 334 °C

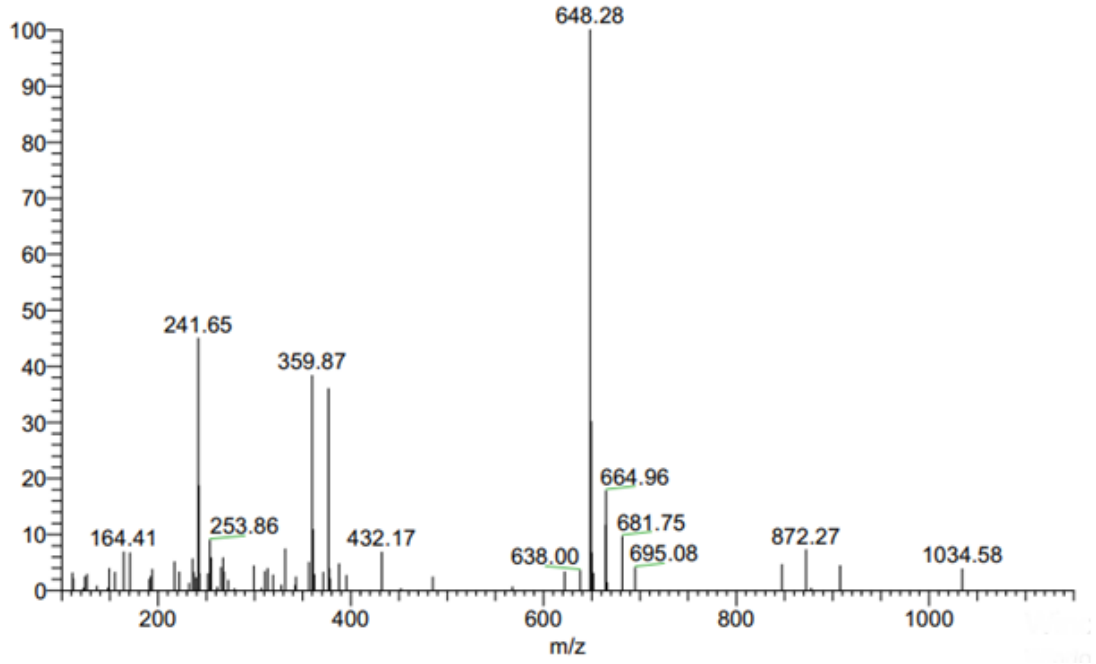
FT-IR(cm^{-1}): 1667 (C=N), 1612 (C=N)_{imin}, 1595(C=C)_{Ar}, 1540 (M-OAc),
1494(C=C), 1450(C-O)_{fenolik}, 1113 (C-N), 1082(C-O), 1051(C-S), 625 (M-O), 541
(M-O)

UV-Vis (nm): 268, 342, 355, 375, 394 ($\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$),

MS (m/z): 1034,37[M-2H]⁺

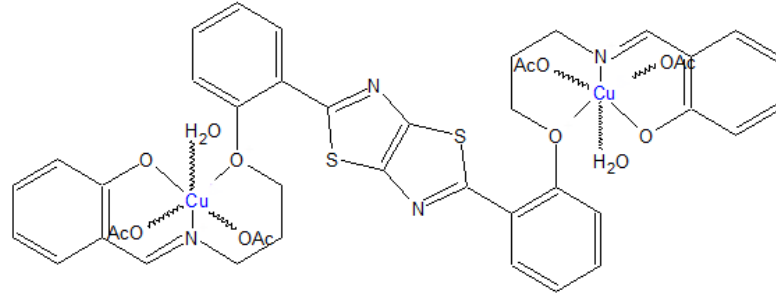


Şekil 4.25: Nikel Kompleksi FT-IR spektrumu



Şekil 4.26: Nikel Kompleksi Kütle spektrumu

4.2.3 Bakır Kompleksinin Karakterizasyonu



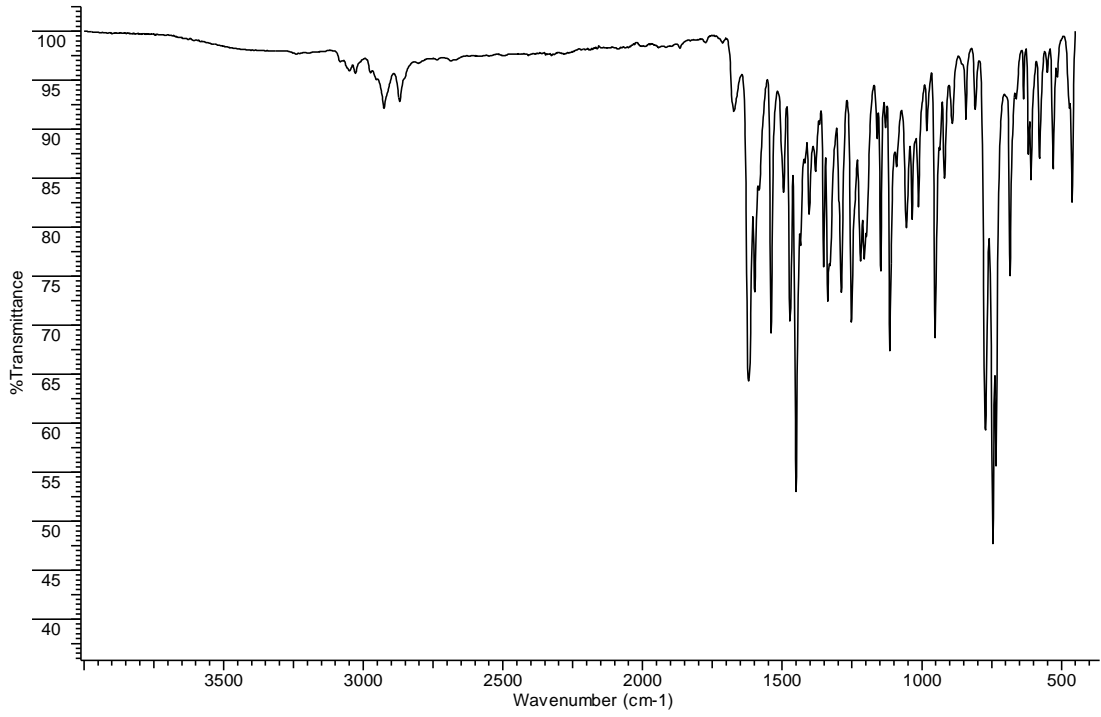
Şekil 4.27: Bakır Kompleksi

Yeşil renkli katı, $C_{44}H_{50}Cu_2N_4O_{14}S_2(LCu_2(H_2O)_2(CH_3COO)_4)$: 1050,11 g/mol, verim: (0.024 g) %50, b.n: 329 °C

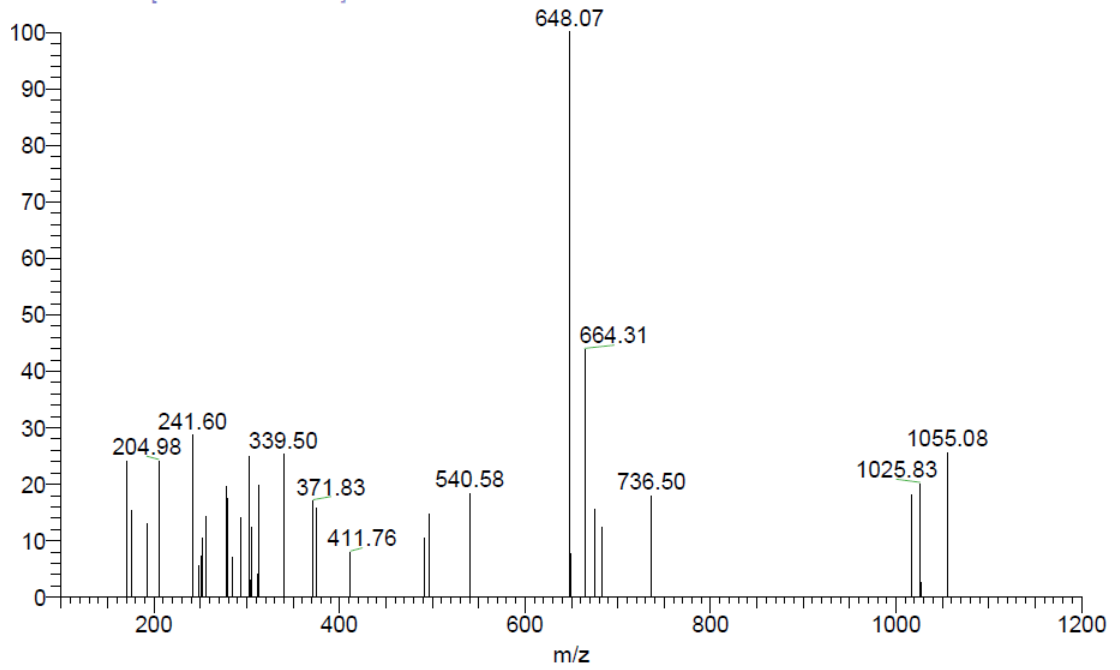
FT-IR(cm^{-1}):1673(C=N)_{TzTz},(C=N)_{imin}:1620, (C=C)_{Ar}:1598, M-OAc:1539, (C=C):1495,(C-O)_{fenolik}:1450, (C-N):1114, (C-O):1055 (C-S):1034, 635 (M-O), 550 (M-O)

UV-Vis (nm): 268, 342, 370, 374, 394, 522 ($\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$)

MS (m/z): 1055,11[M+5H]⁺

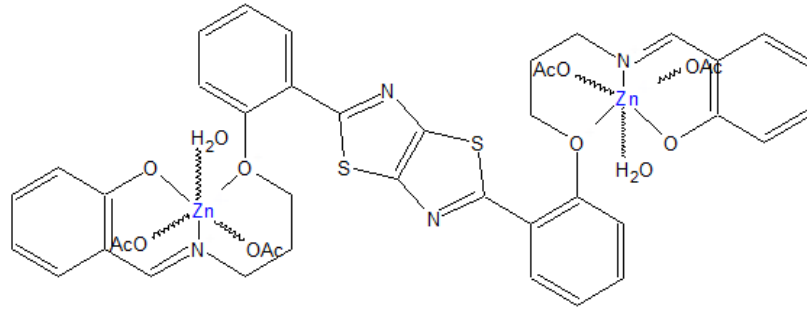


Şekil 4.28: Bakır Kompleksi FT-IR spektrumu



Şekil 4.29: Bakır Kompleksi Kütle spektrumu

4.2.4 Çinko Kompleksinin Karakterizasyonu



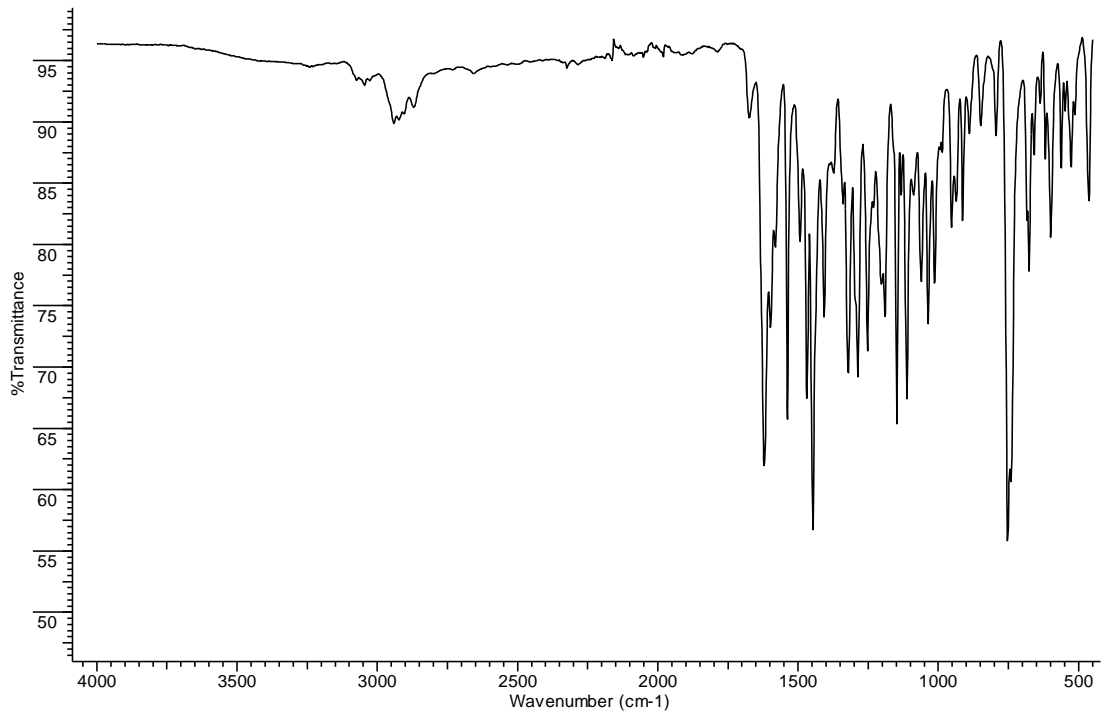
Şekil 4.30: Çinko Kompleksi

Krem renkli katı, $C_{44}H_{46}Zn_2N_4O_{14}S_2(LZn_2(H_2O)_2(CH_3COO)_4)$: 1049,76 g/mol, verim: (0.023 g) %48, b.n: 355 °C

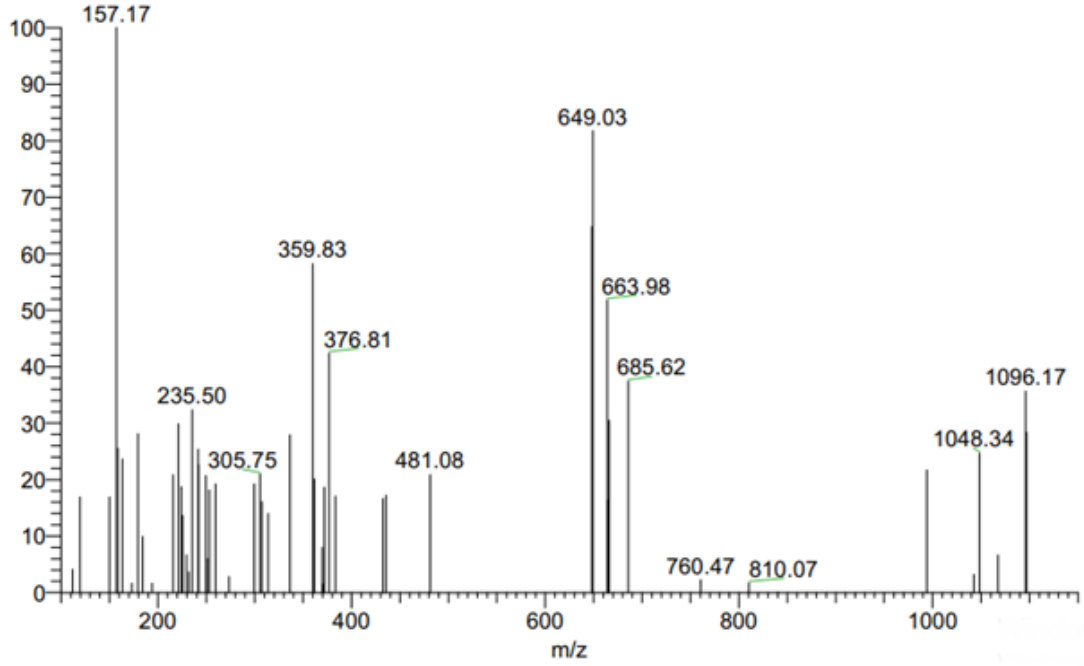
FT-IR(cm^{-1}): 1673(C=N), 1620(C=N)_{imin}, 1597(C=C)_{Ar}, 1538 M-OAc, 1493(C=C), 1447 (C-O)_{fenolik}, 1111(C-N), 1080(C-O), 1036(C-S), 636 (M-O), 561 (M-N).

UV-Vis (nm): 268, 342, 370, 375, 393 ($\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$)

MS (m/z): 1048,34[M-H]⁺



Şekil 4.31: Çinko Kompleksi FT-IR spektrumu



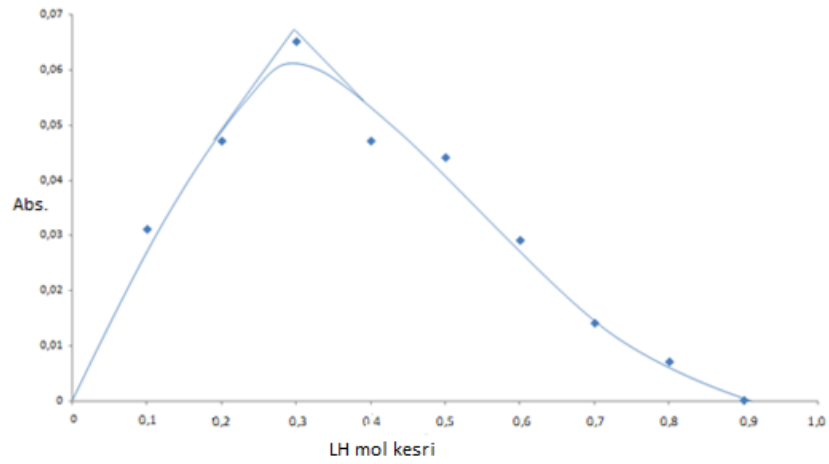
Şekil 4.32: Çinko Kompleksi Kütle spektrumu

4.3 Kompleks Stokiyometrisinin (Ligand/Metal Oranı) Tayini

Komplekslerin ligand metal oranının belirlenmesi amacı ile Job metodu uygulandı. Öncelikle ligand ve metal asetat tuzlarından ayrı ayrı hazırlanan 10^{-3} M çözeltiler aşağıda Tablo 4.1 de verilen oranlarda karıştırıldı. LH-Zn(II) kompleksi ile yapılan çalışmada hazırlanan çözeltiler UV-Vis spektrofotometresinde okunarak absorbans değerleri grafiğe geçirildi. Elde edilen grafikten Ligand/ Metal oranı 1:2 olarak belirlendi. Job metodu sonucu elde edilen grafik Şekil 4.33'de verilmiştir (Köksal, 2006; Zencir, 2005).

Tablo 4.1: LH–Zn(II) kompleksine ait Job metodu verileri

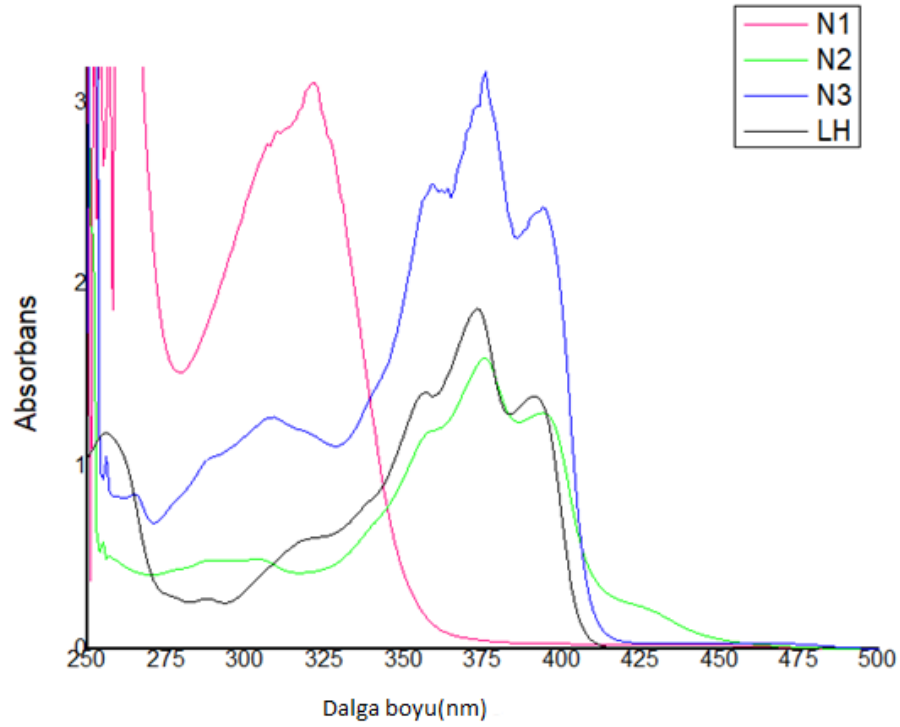
<i>LH (ml)</i>	<i>Zn(II)asetat (ml)</i>	<i>LH mol kesri</i>	<i>Absorbans</i>
-	10	0	0,000
1	9	0,1	0,037
2	8	0,2	0,047
3	7	0,3	0,065
4	6	0,4	0,047
5	5	0,5	0,044
6	4	0,6	0,029
7	3	0,7	0,014
8	2	0,8	0,009
9	1	0,9	0,001
10	-	1,0	0,000



Şekil 4.33: LH–Zn(II) kompleksine ait Job grafiği

4.4 Bileşiklerin UV Analizleri

Sentezlenen bileşiklerin 10^{-6} M DMSO çözücüsünde alınan UV-vis absorpsiyon spektrumları Şekil 4.34’ de ve gözlenen piklerin dalga boyları da Tablo 4.2’de verilmiştir.

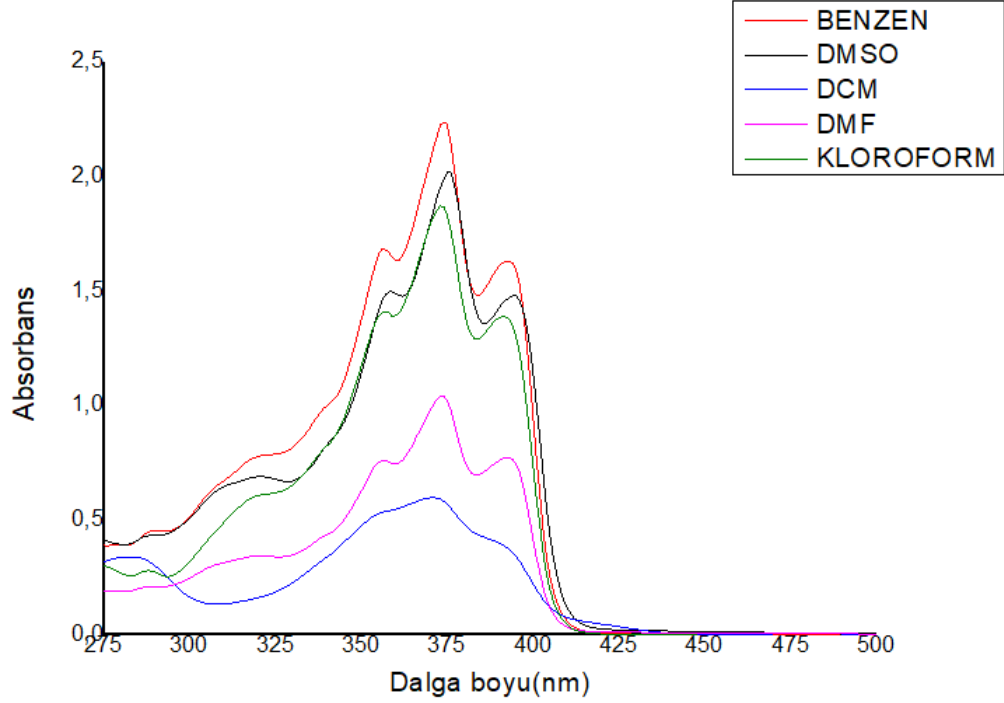


Şekil 4.34: N1, N2, N3, LH bileşiklerinin DMSO’ da alınan UV-vis spektrumları

Tablo 4.2: N1, N2, N3, LH bileşiklerinin UV-vis absorpsiyon dalga boyları

Bileşik	Gözlenen Piklerin Dalga Boyları						
	$\lambda_{max}(nm)$ $\pi \rightarrow \pi^*, n \rightarrow \pi^*$						
N1	-	-	321	-	-	-	-
N2	-	287	307	338	358	377	395
N3	-	289	308	339	360	376	394
LH	256	288	320	338	357	375	394

LH'ın farklı çözücülerde 10^{-6} M derişimde hazırlanan (benzen, DMSO, DCM, DMF, kloroform) çözeltilerin UV-vis absorpsiyon spektrumları Şekil 4.35' de, gözlenen piklerin dalga boyları Tablo 4. 3' de verilmiştir.

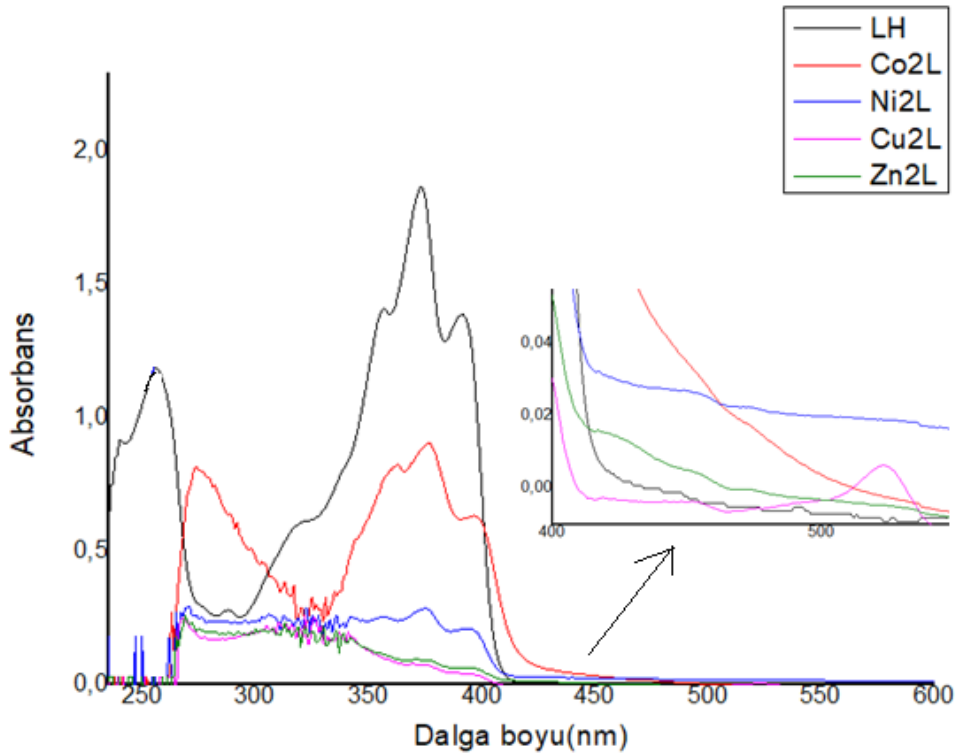


Şekil 4.35: LH' ın farklı çözücülerdeki UV-vis absorpsiyon spektrumları

Tablo 4.3: LH' farklı çözücülerdeki UV-vis absorpsiyon dalga boyları

Çözücü	Gözlenen Piklerin Dalga Boyları					
	$\lambda_{max}(nm)$ $\pi \rightarrow \pi^*, n \rightarrow \pi^*$					
Benzen	289	319	338	356	374	393
DMSO	288	320	338	358	375	394
DCM	282	-	-	356	372	390
DMF	287	319	338	356	373	393
Kloroform	287	319	338	357	373	392

Ligandın ve komplekslerin 10^{-6} M DMSO' da alınan UV- vis spektrumları Şekil4.36' da, gözlenen piklerin dalga boyları da Tablo 4.4'de verilmiştir.



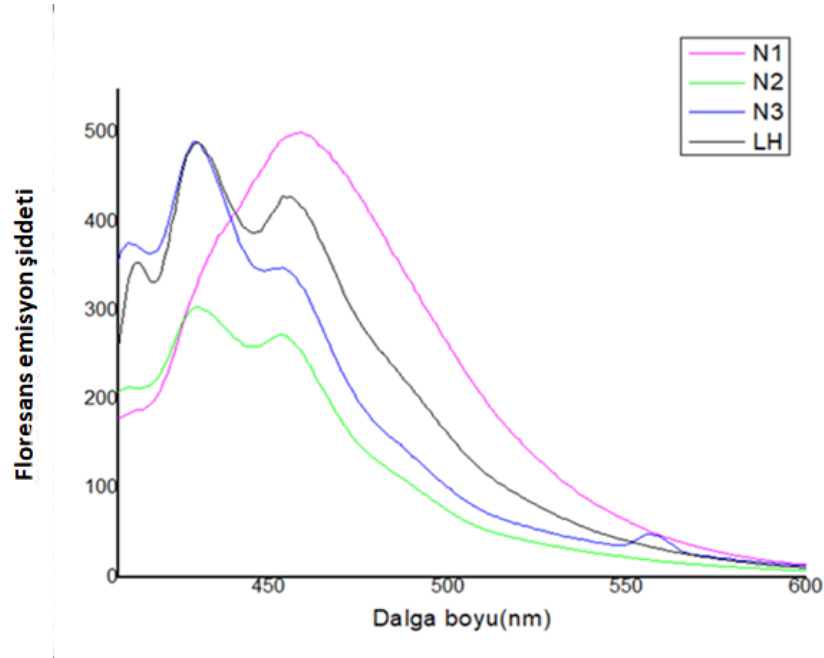
Şekil 4.36: Ligand ve komplekslere ait DMSO çözücüsünde alınan UV-Vis spektrumları

Tablo 4.4: Ligand ve komplekslere ait DMSO çözücüsünde alınan absorpsiyon değerleri

<i>Bileşik</i>	<i>Gözlenen Piklerin Dalga Boyları</i>							
	$\lambda_{max.}(nm)$							
	$\pi \rightarrow \pi^*, n \rightarrow \pi^* d \rightarrow d$							
LH	256	288	320	338	357	375	394	-
Co₂L	273	-	-	341	362	376	397	-
Ni₂L	268	-	-	342	355	375	394	-
Cu₂L	268	-	-	342	370	374	394	522
Zn₂L	268	-	-	342	370	375	393	-

4.5 Bileşiklerin Spektroflorimetrik Analizleri

N1 bileşiği ve floresans özellik gösteren Tiyazolo[5,4-d]tiyazol grubu taşıyan bileşiklerin DMSO' da 10^{-6} M çözeltide ilk olarak uyarma (excitation) dalga boyu taraması yapıldı. Bileşiklerin uyarma dalga boyları sırası ile N1, N2, N3, LH için sırasıyla 388, 456, 390, 466 nm olarak okundu. Bu uyarma dalga boylarında çözeltilerin emisyonları kaydedildi. Alınan floresans emisyon spektrumları Şekil 4.37' de, gözlenen maksimum floresans pik dalga boyları Tablo 4.5' de verilmiştir.



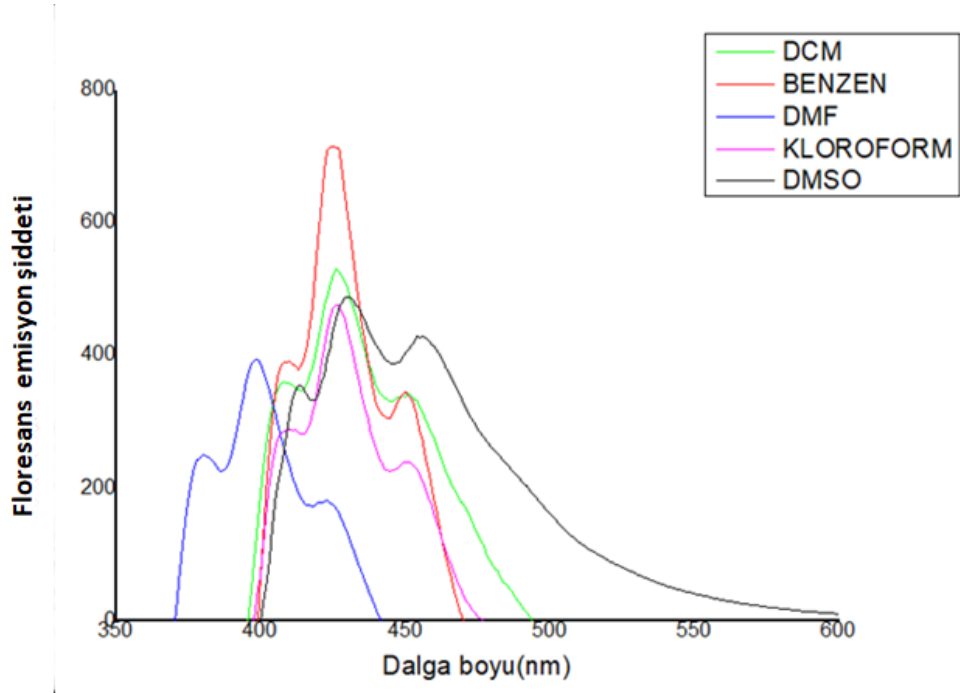
Şekil 4.37: N1, N2, N3, LH bileşiklerinin DMSO' da floresans spektrumları

Tablo 4.5: N1, N2, N3, LH bileşiklerinin floresans emisyon dalga boyları

Bileşikler	Gözlenen Piklerin Dalga Boyları $\lambda_{max.}(nm)$			
N1	413	458	-	-
N2	410	430	453	-
N3	410	429	454	557
LH	413	429	454	-

LH'ın farklı çözücülerde (DCM, benzen, DMF, kloroform, DMSO) alınan floresans spektrumları Şekil 4.38' de, gözlenen maksimum pik dalga boyları Tablo

4.6’da verilmiştir. Çözücüler, DCM, benzen, DMF, kloroform ve DMSO için sırasıyla uyarma dalga boyları 234, 336, 356, 400 ve 466 nm de alınmıştır.

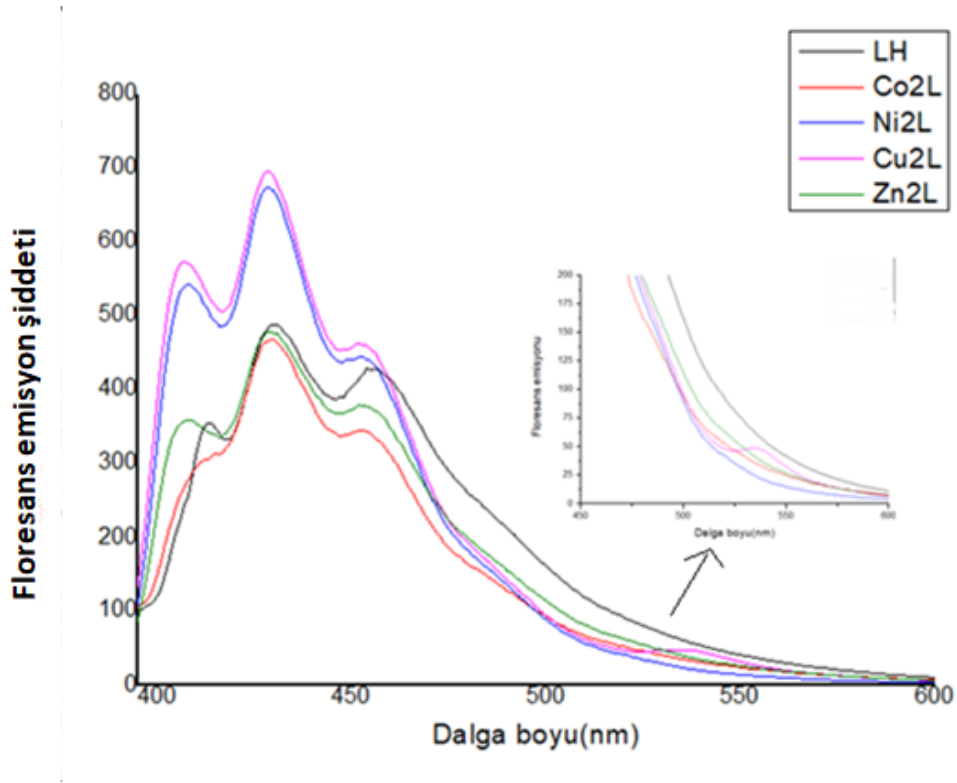


Şekil 4.38: LH’ ın farklı çözücülerde alınan floresans spektrumları

Tablo 4.6: LH’ ın farklı çözücülerde alınan floresans emisyon dalga boyları

Çözücü	Gözlenen Piklerin Dalga Boyları $\lambda_{max.}(nm)$		
DCM	408	426	450
BENZEN	409	424	449
DMF	379	397	422
KLOROFORM	408	424	450
DMSO	413	430	455

LH ligandı ve komplekslerin DMSO’ da 10^{-6} M çözeltide ilk olarak uyarma (excitation) dalga boyu taraması yapıldı. LH, Co_2L , Ni_2L , Cu_2L , Zn_2L bileşiklerinin sırasıyla uyarma dalga boyları 466, 390, 374, 374, 376 nm dir. Alınan floresans spektrumları Şekil 4.39’ da, gözlenen maksimum pik dalga boyları da Tablo 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.39: LH ligandı ve Cu₂L, Ni₂L, Co₂L, Zn₂L komplekslerinin DMSO' da floresans spektrumları

Tablo 4.7: LH ve Cu₂L, Ni₂L, Co₂L, Zn₂L komplekslerinin DMSO' da alınan floresans emisyon dalga boyları

<i>Kompleksler</i>	<i>Gözlenen Emisyon Dalga Boyları $\lambda_{max.}(nm)$</i>			
LH	413	430	455	
Co₂L	411	429	482	
Ni₂L	407	428	452	
Cu₂L	406	428	452	522
Zn₂L	407	428	453	

4.6 Komplekslerin Magnetik Süsseptibilite Sonuçları

Manyetik susseptibilite, komplekslerin manyetik özelliklerinden faydalanarak geometrik yapılarının aydınlatılmasına yardımcı olmaktadır. Sentezlenen Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) komplekslerine ait magnetik süsseptibilite ölçümleri yapıp deneysel ve teorik manyetik momentler Bohr Magnetonu (B.M.) cinsinden Tablo 4.8'de verilmiştir (Dede ve Karipcin, 2008; Şenyüz, 2008).

Tablo 4.8: Cu₂L, Ni₂L, Co₂L, Zn₂L komplekslerine ait magnetik süsseptibilite ölçümlerinin deneysel ve teorik manyetik momentleri

<i>Kompleks</i>	<i>d Elektron Sayısı</i>	<i>Tek Elektron Sayısı(n)</i>	<i>Teorik</i> $\mu_{eff}=[n.(n+2)]^{1/2}$ <i>(B.M.)</i>	<i>Deneysel</i> $\mu_{eff}=2,828.(X_M. T)^{1/2}$ <i>(B.M.)</i>
Co₂L	7	3	3,87	2,73
Ni₂L	8	2	2,82	1,75
Cu₂L	9	1	1,73	1,16
Zn₂L	10	0	0	0

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Heterosiklik bileşikler, halka içi atomlarında en az bir heteroatom (O, N, S) ihtiva eden halkalı bileşiklerdir. 3'lü, 4'lü, 5'li, 6'lı veya daha büyük halkalı yapıda olabilir. Boya, ışığa duyarlı madde, antioksidan, kauçuk vulkanizasyon gibi birçok malzemenin yapı taşı heterosiklik bileşiklere rastlanmaktadır. Tiyazolo[5,4-d]tiyazol bileşikleri, iki tiyazol halkasının karbon atomlarından birleşmesiyle meydana gelmiş bitişik halkalı heterosiklik aromatik türlerin önemli bir sınıfını oluşturmaktadır ve floresans özellik göstermektedir. Yarı iletken polimer uygulamaları, alan etkili transistörler, elektrolüminesans ve fotovoltaik özellikli optik cihaz uygulamaları gibi birçok uygulaması bulunan tiyazolo[5,4-d]tiyazol bileşiklerinin geçiş metalleri ile yapılan ve özellikle kompleks türevi bileşik çalışmaları çok azdır. Çalışmamızda floresans özellik gösteren Tiyazolo[5,4-d]tiyazol bileşiğinin Schiff bazı türevinin elde edilmesi, ardından da bu türevin geçiş metal komplekslerinin sentezi hedeflenmiştir.

Öncelikle bileşiklerin başlangıç maddesi olarak kullanılacak olan N1 kodlu bileşiğimiz literatürde daha önceden Shan ve ark.(2011) tarafından sentezlenmiştir. Tiyazolo[5,4-d]tiyazol grubu içeren N2, N3, LH kodlu diğer bileşikler ve kompleksler literatüre yeni kazandırılmıştır. Ligand amacıyla sentezlenen bileşikler ve ligandın verimi %95-83 aralığında yüksek verimle elde edilirken kompleksler %57-30 aralığındaki verim değerlerinde elde edilmiştir. Sentezlenen bileşikler ve komplekslerin formülleri, verimleri, erime/bozunma sıcaklıkları, renkleri ve kütle değerleri Tablo 5.1'de gösterilmiştir.

Erime sıcaklıkları; N1, N3 ve LH sırasıyla 143, 257, 186 °C' de erirken N2 245 °C de bozunmuştur. Komplekslerin bozunma sıcaklıkları diğer bileşiklere göre genel olarak daha yüksektir. Kompleks oluşumu sırasında M-O ve M-N koordine kovalent bağlarının oluşumu, molekül ağırlığının artışı ve şelat etkisinin yapıya kazandırdığı kararlılık kompleksin daha yüksek sıcaklıkta bozunmasına neden olmaktadır (Zencir, 2005).

Tablo 5.1: Sentezlenen bileşik ve komplekslere ait molekül formülü, molekül ağırlığı, verim, erime sıcaklığı değerleri ve renkleri

<i>Bileşik ve Kompleksler</i>	<i>Formül</i>	<i>Verim(%)</i>	<i>Molekül Ağırlığı (g/mol)</i>		<i>Erime Sıcaklığı (°C)</i>	<i>Renk</i>
			<i>Hesaplanan</i>	<i>DeneySEL</i>		
N1	C ₁₈ H ₁₅ NO ₄	95	309,31	310,23	143	Krem
N2	C ₃₈ H ₂₈ N ₄ O ₆ S ₂	92	700,78	701,32	245*	Koyu sarı
N3	C ₂₂ H ₂₄ N ₄ O ₆ S ₂	90	440,58	441,21	257	Limon sarısı
LH	C ₃₆ H ₃₂ N ₄ O ₄ S ₂	83	648,79	647,46	186	Limon sarısı
Co₂L	C ₄₄ H ₅₀ Co ₂ N ₄ O ₁₆ S ₂	30	1072,88	1071,58	243*	Koyu Yeşil
Ni₂L	C ₄₄ H ₄₆ Ni ₂ N ₄ O ₁₄ S ₂	57	1036,37	1034,58	334*	Yeşil
Cu₂L	C ₄₄ H ₅₀ Cu ₂ N ₄ O ₁₄ S ₂	50	1050,11	1055,09	329*	Yeşil
Zn₂L	C ₄₄ H ₄₆ Zn ₂ N ₄ O ₁₄ S ₂	48	1049,76	1048,34	355*	Krem

*:bozunma sıcaklığı

Sentezlenen bileşiklerin çözünürlüğü, etanol, metanol, kloroform, aseton, DCM, su, benzen, DMF, DMSO, etilasetat, asetonitril çözücülerinde oda sıcaklığında ve ısıtılarak araştırılmış ve sonuçlar Tablo 5.2’ de verilmiştir.

Tablo 5.2: Bileşiklerin oda sıcaklığında ve ısıtılarak, etanol, metanol, kloroform, aseton, DCM, su, benzen, DMF, DMSO, etilasetat, asetonitril de çözünme durumları

Bileşik	Etanol	Metanol	Kloroform	Aseton	DCM	Su	Benzen	DMF	DMSO	Etilasetat	Asetonitril
N1	a	-	-	+	+	+	-	+	-	-	-
	b	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+
N2	a	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	b	-	-	+	-	+	-	-	+	+	-
N3	a	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	b	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-
LH	a	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	b	-	-	+	-	+	-	+	+	-	-

(-): Çözünmedi, (+):Çözündü (a): Oda sıcaklığı, (b) Isıtılınca

Metal komplekslerinin yukarıdaki farklı çözücülerde yapılan çözünürlük denemelerinde DMSO dışındaki çözücülerde çözünmediği görüldü. Kompleks bileşiklerin çözünürlüğünü arttırmak amacıyla DMSO çözücüsünde kompleksler ısıtılarak çözünmesi sağlanmıştır.

Bileşiklere ait ¹H-NMR spektrum verileri Tablo 5.3’ de verilmiştir. N1 bileşiğinin NMR spektrumunda (Şekil 4.3), aldehit grubuna ait-HC=O piki 10,41 ppm’ de singlet pik ve aromatik yapılar özgülü ArC-H piklerinin 6,93-7,84 ppm’de multipler pikler olarak görüldü. Bunun yanında O ve N’ a bağlı CH₂ gruplarına ait proton piklerinin sırasıyla 3,92-4,16 ppm arasında dublet pikler olarak, diğer CH₂ piki ise 2,23-2,30 ppm’ de quater pik olarak görüldü. N2’ nin NMR spektrumunda (Şekil 4.8) aldehit grubuna ait HC=O pikinin olmadığı, aromatik yapılar özgülü ArC-H pikleri de 7,00-8,84 ppm’de multipler pikler olarak görüldü. Bunun yanında CH₂ piklerinden O ve N’ a bağlı olanlar sırasıyla 4,33-3,90 ppm arasında multipler pikler

olarak, diğer CH₂ piki ise 2,43-2,47 ppm’ de triplet pik olarak görüldü. N3 spektrumunda (Şekil 4.13) NH₂ piki 4,04-4,59 ppm’de geniş bir band şeklinde gözlemlendi. LH ligandının ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.18) amin grubuna ait bu geniş bandın kaybolduğu, azometin (H-C=N) protonuna ait 8,61 ppm de singlet pik ve Schiff bazının orto-hidroksi grubundaki OH protonuna ait 13,56 ppm de singlet pik görüldü. ¹H-NMR sonuçlarının yapıları doğruladığı ve literatürle uyum içerisinde olduğu belirlendi. Komplekslerin çözünürlüğünün DMSO içerisindeki çözünürlüklerinin çok az olması nedeniyle kompleks ¹H-NMR analizlerimizde çözücü piki dışında pike rastlanmamıştır.

Tablo 5.3: Bileşiklerin ve ligandın ¹H-NMR spektrum verileri

Bileşik	(δ, ppm)							
	-OH	HC=O	N=CH	Ar.C-H	NH ₂	O-CH ₂	N-CH ₂	CH ₂
N1		10,41 (s, H)	-	6,93-7,84 (m, 8H)	-	4,16-4,15 (d, 2H)	3,92-3,93 (d, 2H)	2,23-2,29 (q, 2H)
N2	-	-	-	7,01-8,80 (m, 16H)	-	4,29-4,04 (t, 4H)	3,86-3,72 (q, 4H)	2,24-2,01 (t, 4H)
N3	-	-	-	6,85-8,34 (m, 8H)	4,04-4,59 (m, 4H)	3,34-3,42 (d, 4H)	2,90-3,01 (d, 4H)	1,60-2,09 (m, 4H)
LH	13,46 (s, 2H)		8,61 (s, 2H)	6,84-8,37 (m, 16H)	-	4,37-4,38 (d, 4H)	3,90-3,94 (t, 4H)	2,33-2,35 (d, 4H)

Bileşiklerin ¹³C-NMR spektrum verileri Tablo 5.4’ de verilmiştir. N1 spektrumunda (Şekil 4.4), aldehit grubunda bulunan -HC=O pikinin 189,19 ppm’de ve aromatik yapılara özgü Ar-C pikler 136,79-134,74-132,07-127,82-124,55-123,37-121,04-113,83 ppm’de görüldü. Bunun yanında CH₂ piklerinden O ve N’ a bağlı olanlar sırasıyla 66,51-35,23 ppm arasında pikler olarak, diğer CH₂ piki ise 27,94 ppm’ de görüldü. N2’ nin ¹³C-NMR spektrumunda (Şekil 4.9) aldehit grubuna ait –HC=O pikinin olmadığı, aromatik yapılara özgü Ar-C piklerinin 134,57-131,84-134,64-127,78-124,06-123,20-122,00-113,14 ppm aralığında olduğu belirlendi. Bunun yanında CH₂ piklerinden O ve N bağlı olanlar sırasıyla 66,43-35,40 ppm’ de, diğer CH₂ piki ise 28,36 ppm’de görüldü. Tiyazolo[5,4-d]tiyazol yapısında TzTz-C ve TzTz-C=C karbonlarına ait iki yeni pik sırasıyla 158,90 ve 155,71 ppm’ de görüldü. N3 spektrumunda (Şekil 4.14) aromatik yapılara özgü Ar-C pikler 132,19-128,74-125,73-113,39 ppm’ de görüldü. Bunun yanında CH₂ piklerinden O ve N’ a

bağlı olanlar sırasıyla 67,32-38,31 ppm' de, diğer CH₂ piki ise 31,20 ppm' de görüldü. TzTz-C ve TzTz-C=C karbonlarına ait pikler sırasıyla 163,10 ve 155,89 ppm' de görüldü.

Schiff bazı gruplarını C=N grubuna ait karakteristik pik olan karbon pikinin kimyasal kayma değerlerinin literatürde 150 ile 200 ppm değerleri arasında olduğu gözlenmektedir. LH ligandın da bu değer 161,02 ppm değerinde gözlendi (Şekil 4.19) (Uçar, 2019). 166,89 ppm'de ArC-OH karbon piki, Ar-C gruplarına ait pikler 132,72-132,09-121,63-119,08-113,46-109,99 ppm aralığında, CH₂ piklerinden O ve N bağlı karbonlara pikler sırasıyla 67,29-55,77 ppm arasında, diğer CH₂ kimyasal kayma değeri ise 30,44 ppm'de görüldü.

Tablo 5.4: Bileşiklerin ¹³C-NMR spektrum verileri

Bileşik	(δ, ppm)										
	(-HC=O)	(C=O)	(ArC-OH)	(TzTz-C)	(-C=N-)	(ArC-O-)	(Ar-C),	(TzTz-C=C)	(-O-CH ₂)	(-CH ₂ -N)	(-CH-)
N1	189,19	169,39	-	-	-	161,29	136,79-134,74- 132,07-127,82- 124,55-123,37- 121,04-113,83 134,57-131,84-	-	66,51	35,23	27,94
N2	-	168,21	-	158,90	-	155,71	134,64,127,78- 124,06,123,20- 122,00-113,14 132,19-128,74-	121,20	66,43	35,40	28,36
N3	-	-	-	163,15	-	155,89	125,73-113,39 132,72-132,09-	121,84	67,32	38,31	31,20
LH	-	-	166,89	163,10	161,02	155,81	121,63-119,08- 113,46-109,99	116,87	67,29	55,77	30,44

Sentezlenen ligand ve komplekslerin IR spektrumları ATR-IR tekniği kullanılarak 4000-400 cm^{-1} aralığında kaydedildi. Bileşiklerin IR spektrumları incelenerek karakteristik titreşim frekansları belirlendi. Bileşiklere ait gözlemlenen karakteristik pikler Tablo 5.5’ de yer almaktadır.

IR spektrumunda N1 bileşğinde aldehit grubuna ait karbonil C=O ve C-H gerilme titreşim bantları sırasıyla 1683, 2765 cm^{-1} , diğer tüm bileşiklerde de var olan alkoksi C-O bağ piki 1032 cm^{-1} de, Ar(C-H) bağ piki 3054 cm^{-1} de görüldü. Bunun yanında 1763 cm^{-1} , 1704 cm^{-1} ve 1614 cm^{-1} ’deki piklerin ftalimid grubuna ait spesifik pik değerleri gözlemlendi.

N2 bileşiği tiyazolo[5,4-d]tiyazol halka sistemini taşımaktadır. Bileşiğin IR spektrumuna bakıldığında aldehit grubuna ait karbonil C=O ve C-H piklerinin olmadığı yerine tiyazolo[5,4-d]tiyazol halka sistemine ait C=N, C=C, C-N, C-S bağlarının varlığını gösteren sırasıyla 1676, 1516, 1259, 1029 cm^{-1} de gerilme titreşimlerinin görüldü. Ftalimid grubuna ait piklerinde korunduğu görüldü.

N2 bileşiğinin hidrazin hidrat ile yapılan indirgeme reaksiyonu sonucu N3 bileşiği elde edildi. IR spektrumunda N1 ve N2 bileşiklerinde bulunan ftalimit grubunun karakteristik 1763 cm^{-1} , 1704 cm^{-1} ve 1614 cm^{-1} piklerinin kaybolduğu ve 3500-3100 aralığında oluşan yeni NH₂ grubundan kaynaklı piklerde yayvanlaşma olduğu gözlemlendi. Amin grubu N-H gerilme titreşim bandının 3217 cm^{-1} pik verdiği görüldü.

Schiff bazı ligandı LH’in IR spektrumunda NH₂ grubuna ait 3217 cm^{-1} pikinin kaybolduğu ve azometin C=N, fenolik OH, C-O piklerinin oluştuğu görüldü. Bunlar sırasıyla 1621, 3166, 1450 cm^{-1} olarak görüldü (Tablo 5.5) (Eryılmaz, 2014).

Komplekslerin IR spektrumunda fenolik OH pikinin kaybolduğu ve imin azotuna ait 1621 cm^{-1} gerilme pikinin şiddetinde belirgin azalmanın olduğu görüldü. Asetat molekülü gerilme titreşim bantları Co₂L, Ni₂L, Cu₂L, Zn₂L kompleksleri için sırasıyla 1537, 1540, 1539, 1538 cm^{-1} , M-O bağı için sırasıyla 636, 625, 635, 636 cm^{-1} , M-N bağı için sırasıyla 590, 541, 550, 561 cm^{-1} ’ dir (Maurya ve ark., 2003).

Tablo 5.5: Bileşik ve Komplekslerin önemli FT-IR spektrum bantları (cm⁻¹)

Bileşik ve Kompleksler	H ₂ O gerilme	v(N-H) (amin)	v(O-H) (fenilik)	v(C-H) (Ar.)	v(C-H) (aldehy.)	v(C=O) (aldehy.)	v(C=N) (Tztz)	v(C=N) (imin)	v(C=C) (ar.)	OAc gerilme	v(C=C) (Tztz)	v(C-O) (fenilik)	v(C-N) (Tztz)	v(C-O) (alkoks)	v(C-S) (Tztz)	v(M-O)	v(M-N)
N1	-	-	-	3054	2765	1683	-	-	1583	-	-	-	-	1032	-	-	-
N2	-	-	-	3054	-	-	1676	-	1599	-	1516	-	1259	1044	1029	-	-
N3	-	3217	-	2946	-	-	1644	-	1569	-	1520	-	1246	1067	1020	-	-
LH	-	-	3166	2910	-	-	1660	1621	1578	-	1515	1450	1246	1080	1031	-	-
Co ₂ L	3332	-	-	2924	-	-	1668	1615	1595	1537	1492	1447	1243	1089	1047	636	590
Ni ₂ L	3227	-	-	2929	-	-	1667	1612	1596	1540	1494	1450	1252	1082	1056	625	541
Cu ₂ L	3239	-	-	2926	-	-	1673	1620	1598	1539	1495	1450	1251	1055	1034	635	550
Zn ₂ L	3240	-	-	2941	-	-	1673	1620	1597	1538	1493	1447	1252	1080	1036	636	561

Bileşiklerin DMSO’da alınan UV-Vis spektrumları incelendiğinde (Şekil 4.34) bileşiklerin $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait piklerin 256-395 nm aralığında (Tablo 4.2) olduğu görülmüştür. N1 bileşiğinin 321 nm’de $n \rightarrow \pi^*$ maksimum absorpsiyon piki verdiği görülmektedir. Yapıya eklenen tiyazolo[5,4-d]tiyazol grubu ile birlikte piklerde belirgin bir kırmızıya kayma olduğu ve N2, N3, LH bileşiklerinde maksimum absorpsiyon piklerinin 358-395 nm arasında olduğu görüldü. Gözlemlenen maksimum dalga boyları tiyazolo[5,4-d]tiyazol grubuna ait karakteristik piklerdir (Ketcham, 1956). LH bileşiğinde diğerlerinden farklı olarak 256 nm’de gözlenen $\pi \rightarrow \pi^*$ absorpsiyon piki C=N grubundaki pi bağı elektronları arasındaki geçişten kaynaklanmaktadır ve bu grup yapılar için karakteristiktir (Bakırdere, 2008).

LH’ ın farklı çözücülerde $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait spektrumlarda (Şekil 4.35) maksimum dalga boyları 282-395 nm aralığında gözlenmiştir ve DCM dışında belirgin bir farklılık göstermemektedir (Tablo 4.3).

Komplekslerin ve ligandın DMSO’ da alınan UV-Vis spektrumlar incelendiğinde (Şekil 4.36) görülüyor ki; komplekslerin çözünürlüğünün az olması tiyazolo[5,4-d]tiyazol grubuna ait 357-394 nm arasındaki karakteristik maksimum piklerin absorpsiyon şiddetlerinin düşmesine neden olmuş bu nedenle piklerin dalga boylarında önemli bir kayma olmamıştır. LH’ a ait 256 nm civarında yayvan olarak gözlenen, C=N grubuna ait absorpsiyon piki komplekslerde bir miktar kayma göstererek Co₂L için 273 nm diğer kompleksler için 268 nm de görülmüştür. Ayrıca LH’ da 288-320 nm aralığında görülen absorpsiyon piklerini kompleks bileşiklerin çözünürlüğünün oldukça düşük olması nedeniyle net belirlenememiştir. Elde edilen bu veriler değerlendirildiğinde özellikle imin grubuna ait absorpsiyon değerindeki kaymanın gözle görünür olduğu ve kompleks oluşumun bu bölgeden gerçekleştiği anlaşılmıştır. Kompleks bileşiklerden sadece Cu₂L için d-d geçişinden kaynaklanan absorpsiyon piki 522 nm’ de gözlenmiştir. Diğerlerinde d-d geçişinden kaynaklanan pike rastlanmamıştır. Bu durum bakır kompleksi ile oluşan yapının daha kararlı bir yapı oluşturduğunu göstermektedir (Bakırdere, 2008).

Sentezlenen bileşiklerin her birinden 100 mL 10^{-6} M derişimde DMSO' da ve LH' ın farklı çözücü sistemlerinde çözeltileri hazırlandı. Daha sonra hazırlanan çözeltiler ile uyarma (excitation) dalga boyu taraması yapıldı ve uyarma dalga boyları belirlenerek bu dalga boyunda çözeltilerin emisyonları kaydedildi. Böylece sentezlenen bileşiklerin ve ligandın emisyon değişimleri incelendi.

Floresans emisyon spektrumlarına bakıldığında Şekil 4.37' de bileşiklerin floresans özellik gösteren tiyazolo[5,4-d]tiyazol yapısını bulduran bileşikler N2, N3 ve LH'ın, N1 bileşiginden farklı emisyon spektrumu oluşturduğu görülmüştür. LH' ın farklı çözücülerde alınan floresans spektrumlarından elde edilen emisyon dalga boyları Şekil 4.38' de ve Tablo 4.6' da verilmiştir.

LH ve komplekslere ait floresans emisyon spektrumları (Şekil 4.39) karşılaştırıldığında metal katyonunun florofor gruba doğrudan bağlanması durumunda, özellikle florofor grubunda (tiyazolo[5,4-d]tiyazol) fotofiziksel özelliklerinde değişiklik ifade eden bir sinyale dönüşmesi beklenmektedir. Dolayısı ile tiyazolo[5,4-d]tiyazol yapısı metallerle uygun koordinasyonda bağlanmadığından emisyon dalga boyu metal ilavesi ile değişmemektedir. Bu da bağlanmanın Schiff bazı grubundan olduğunu gösteren bir kanıttır. UV-Vis spektrumunda olduğu gibi Cu(II) kompleksinde 522 nm de görünen emisyon piki d-d geçişlerinden kaynaklanan yük transfer bandı olarak tanımlanmaktadır (Küçükmevezir ve ark., 2016; Sezer ve ark., 2018).

Job metodu, komplekslerde metal-ligand oranını bulmada kullanılan bir yöntemdir. Ayrı ayrı hazırlanan 10^{-3} M çinko asetat ve ligand çözeltilerinin Tablo 4.1'de verilen oranlarda karıştırılması ile elde edilen kompleks çözeltilerinin absorbans değerleri 438 nm'de okundu. Ligandın mol kesrine karşılık absorbans değeri grafiğe geçirildi (Şekil 4.33). Elde edilen 0.33 civarındaki tepe noktası bize kompleks stokiyometrisinin (ligand:metal) 1:2 olduğunu gösterdi. Bu sonuç kütle spektrumundan elde edilen bulgularla da desteklenmektedir (Köksal, 2006; Zencir, 2005).

Sentezlenen komplekslerin manyetik momentleri oda sıcaklığında ölçülmüş (Tablo 4.8) ve Co(II), Ni(II), Cu(II) komplekslerin paramanyetik özellik gösterdikleri, Zn(II) kompleksinin beklendiği gibi diamanyetik özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Dinükleer Co(II), Ni(II), Cu(II) komplekslerin manyetik

susseptibilite değerleri sırasıyla 2,73-1,75-1,16 B.M. olarak saptanmıştır. Dinükleer komplekslerin manyetik susseptibilite değerlerinin tek atoma karşılık gelen değerden daha yüksek çıkması beklenirken, beklenenden daha düşük çıkması kompleksteki iki metal merkezi arasındaki manyetik (antiferromanyetik) etkileşimin bir göstergesidir (Dede ve Karıpcin, 2008; Maurya ve ark., 2003). Manyetik susseptibilite değerleri, komplekslerin geometrik yapılarının aydınlatılmasında yardımcı olmaktadır. Bu değerler komplekslerdeki Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) metallerinin oktahedral geometriye sahip ve yüksek spinli metal kompleksleri oluşturduğunu göstermektedir (Chandra ve Gupta, 2005; Söyleyici, 2005).

Sonuç olarak bu çalışma kapsamında yapısında floresans bir grup ihtiva eden yeni bir Schiff bazı ligandının sentezi ve daha sonra bu ligandın farklı geçiş metal kanyonları ile metal komplekslerinin sentezi yapılmıştır. Tüm bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Sentezlenen Cu (II) kompleksinin absorpsiyon ve emisyon spektrumları incelendiğinde diğer metal kanyonlarına göre ligandla daha kararlı bir yapı oluşturduğu görülmüştür. Bu farklılık bize LH ligandının Cu (II) iyonu için daha geniş kapsamlı sensör ya da faz transfer uygulamalarında kullanılabileceğini göstermektedir. Ayrıca literatürde biyolojik aktivite çalışmaları içeren tiyazolo[5,4-d]tiyazol ve Schiff bazı grubu ihtiva eden LH ligand ve metal komplekslerinin biyolojik aktiviteleri yönünden de incelenebilme kapasitesi bulunmaktadır.

6. KAYNAKLAR

- Atakol, A. "Hetero-Dinükleer Komplekslerde İkinci Metal Atomunun Etkisinin Teorik Ve Deneysel Olarak İncelenmesi." *Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, (2014).*
- Bakırdere, E. G. Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) Metallerinin N2O2 Tipi Schiff Bazları İle Oluşturdukları Komplekslerin Sentezi Ve Karakterizasyonu (Issue I). *Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, (2008).*
- Baran, T. "Heterosiklik Ve Amino Asit Türevi İki Yeni Schiff Bazı Ligandı Ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu". *Yüksek Lisans Tezi, Rize Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Rize, (2009).*
- Chandra, S., and Gupta, L. K. Spectral, physicochemical and biological characterization of 2,5,11,14,19,20-hexaaza-3,12-dimethyl-4,13-dipropyltricyclo [13.3.1.1(6-10)]cosane-1(19),2,4,6(20),7,9,11,13,15,17-decaene and its transition metal complexes. *Transition Metal Chemistry, 30(5), 630–635. https://doi.org/10.1007/s11243-005-4826-4, (2005)*
- Choi, Y. W., Park, G. J., Na, Y. J., Jo, H. Y., Lee, S. A., You, G. R., and Kim, C. A single schiff base molecule for recognizing multiple metal ions: A fluorescence sensor for Zn(II) and Al(III) and colorimetric sensor for Fe(II) and Fe(III). *Sensors and Actuators, B: Chemical, 194, 343–352. https://doi.org/10.1016/j.snb.12.114, (2014)*
- Dasami, P. M., Parameswari, K., and Chitra, S. Corrosion inhibition of mild steel in 1M H₂SO₄ by thiadiazole Schiff bases. *Measurement: Journal of the International Measurement Confederation, 69, 195–201. https://doi.org/10.1016/j.measurement.03.025, (2015)*
- Dede, B., and Karipcin, F. Bazı Yeni Dinükleer Bakır(II) Schiff Bazı Komplekslerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu. *SDÜ Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi (E-Dergi), 3(1), 42–50, (2008)*
- Derkowska-Zielinska, B., Barwiolek, M., Cassagne, C., & Boudebs, G. Nonlinear optical study of Schiff bases using Z-scan technique. *Optics and Laser Technology, 124(July), 105968. https://doi.org/10.1016/j.optlastec.105968,(2019).*
- Devim, M. "1-Aminopirimidin-2-On/Tiyon Türevlerinin Schiff Bazları Ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezleri." *Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kayseri, (2020).*
- Duman, H., 1,10-Fenantrolin türevi bir Schiff bazı ve geçiş metal komplekslerinin sentezi spektroskopik ve termal analizi, *Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, s.3, (2007).*
- Ergüç, A. Yeni Tiyazol Türevlerinin Sentezi Ve Biyolojik Etki Çalışmaları. *Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Farmasötik Kimya Anabilim Dalı Eskişehir, (2016).*
- Eryılmaz, Z. "Ag Tiyazolo-Tiyazol Komplekslerinin Sentezi Ve Özelliklerinin İncelenmesi." *Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Sakarya, (2014).*
- Fadl, A. M., Abdou, M. I., Laila, D., and Sadeek, S. A. Application insights of Schiff base metal complex/SiO₂ hybrid epoxy nanocomposite for steel surface coating: Correlation the protective behavior and mechanical properties with material loading. *Progress in Organic Coatings, 136(June), 105226. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.105226, (2019).*

- Gondia, N. K., and Sharma, S. K. Spectroscopic characterization and photophysical properties of schiff base metal complex. *Journal of Molecular Structure*, 1171, 619–625. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.06.010>, (2018).
- Gupta, K. C., and Sutar, A. K. Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 252(12–14), 1420–1450. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2007.09.005>, (2008).
- Gür, Y. “Tiyazol Grubu İçeren Polimerlerin Sentezi,Karakterizasyonu Ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi.” *Yüksek Lisans Tezi, Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Adıyaman, (2019).
- Gürbüz, Ç. U. ”Tiyazolo - tiyazol, schiff baz türevi bileşiklerin sentezi, optik özellikleri ve güneş pillerinde kullanımı”. *Yüksek Lisans Tezi,Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*,Kimya Anabilim Dalı,Sakarya, (2019).
- Hijji, Y. M., Barare, B., Kennedy, A. P., and Butcher, R. Synthesis and photophysical characterization of a Schiff base as anion sensor. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 136(2), 297–302. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.11.045>, (2009).
- Holm, R. H., Chakravorty, A., and Everett, G. W. Metal Complexes of Schiff Bases and β -Ketoamines. *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 7, 7, 83–214, (1966).
- Hua, C., Rizzuto, F. J., Zhang, X., Tuna, F., Collison, D., & D’Alessandro, D. M. Spectroelectrochemical properties of a Ru(ii) complex with a thiazolo[5,4-d]thiazole triarylamine ligand. *New Journal of Chemistry*, 41(1), 108–114. <https://doi.org/10.1039/C6NJ02802K>,(2016).
- Johnson, J. R., and Ketcham, R. Thiazolothiazoles. I. The Reaction of Aromatic Aldehydes with Dithiooxamide. *Journal of the American Chemical Society*, 82(11), 2719–2724. <https://doi.org/10.1021/ja01496a017>, (1960).
- Johnson, J. R., Rotenberg, D. H., and Ketcham, R. Thiazolothiazoles. II. The Parent Heterocycle and its Carboxylic and Amino Derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 92(13), 4046–4050. <https://doi.org/10.1021/ja00716a036>, (1970).
- Karaca, E. Ö. Yeni Schiff Bazı Bileşiklerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması. *Journal of Polytechnic*, 0900(1), 245–249. <https://doi.org/10.2339/politeknik.382621>, (2018).
- Ketcham. Thiazolothiazoles. The Reaction Of Aromatic Aldehydes With Dithiooxamide (Issue September). Ph.DThesis,Cornell University, Ithaca, (1956).
- Ketcham, R., and Mah, S. Thiazolothiazoles. 3. Synthesis and Biological Evaluation of Functionalized Dialkyl Derivatives from $\gamma,\gamma',\gamma,\gamma'$ -Tetramethylthiazolo[5,4-d]thiazole-2,5-dibutyronitrile1b. *Journal of Medicinal Chemistry*, 14(8), 743–747. <https://doi.org/10.1021/jm00290a018>, (1971).
- Knighton, R. C., Hallett, A. J., Kariuki, B. M., and Pope, S. J. A. A one-step synthesis towards new ligands based on aryl-functionalised thiazolo[5,4-d]thiazole chromophores. *Tetrahedron Letters*, 51(41), 5419–5422. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2010.07.172>, (2010).
- Köksal, N. A. Bazı Triazolotiyon Ve Oksadiazolotiyon Türevlerinin Protonasyon Ve Kompleks Kararlılık Sabitlerinin Potansiyometrik Ve Spektrofotometrik Yöntemlerle Tayini. *Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*,Kimya Anabilim Dalı, Elazığ, (2006).
- Küçükdumlu, A. “Bazı Oksim Ve Schiff Bazları İle Metal Komplekslerinin İncelenmesi” (Vol. 9, Issue 1). *Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Trabzon, (2010).
- Küçükmuvezir, F., Özgür İleri, E. E., ve Ergun, Ü. ONNO tipi bir Schiff bazı ve İndirgenmiş Türevinin Çeşitli Metallerle Yaptığı Komplekslerin Floresans

- Özelliklerinin İncelenmesi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 4(1), 862–872, (2016).
- Kudrjasova, J., Herckens, R., Penxten, H., Adriaensens, P., Lutsen, L., Vanderzande, D., and Maes, W. Direct arylation as a versatile tool towards thiazolo[5,4-d]thiazole-based semiconducting materials. *Organic and Biomolecular Chemistry*, 12(26), 4663–4672. <https://doi.org/10.1039/c4ob00360h>, (2014).
- Kuru, Ü. A., ve Serin, S. “Schiff Bazı Ve Metal Kompleksleri” ,*Ç.Ü Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*. 36–9, 121, (2018).
- Liu, X., and Hamon, J. R. Recent developments in penta-, hexa- and heptadentate Schiff base ligands and their metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 389, 94–118. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.03.010>, (2019).
- Manikshete, A. H., Kamble, V. N., Sarsamkar, S. K., & Doedware, S. Synthesis, spectral and biological studies of Cr(III), Mn(II) and Fe(II) complexes with diacetylmonoxime. *Oriental Journal of Chemistry*, 26(2), 573–580, (2010).
- Marin, D. M. The Synthesis And Photophysical Characterization Of Porphyrin Photoactive Materials For Use As Sensitizers In Organic Photovoltaics And Photodynamic Therapy. *Ph.D Thesis, The University of North Carolina, Charlotte*, (2017).
- Maurya, R. C., Patel, P., and Rajput, S. Synthesis and characterization of N-(o-vanillinidene)-p-anisidine and N,N'-bis(o-vanillinidene)ethylenediamine and their metal complexes. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 33(5), 817–836. <https://doi.org/10.1081/SIM-120021648>, (2003).
- Millan, S., Makhloufi, G., and Janiak, C. Incorporating the thiazolo[5,4-d]thiazole unit into a coordination polymer with interdigitated structure. *Crystals*, 8(1). <https://doi.org/10.3390/cryst8010030>, (2018).
- Mohamed, G. G., Omar, M. M., and Hindy, A. M. Metal complexes of Schiff bases: Preparation, characterization, and biological activity. *Turkish Journal of Chemistry*, 30(3), 361–382, (2006).
- Neelakantan, M. A., Rusalraj, F., Dharmaraja, J., Johnsonraja, S., Jeyakumar, T., and Sankaranarayana Pillai, M. Spectral characterization, cyclic voltammetry, morphology, biological activities and DNA cleaving studies of amino acid Schiff base metal(II) complexes. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71(4), 1599–1609. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2008.06.008>, (2008).
- Olgun, U., and Gülfen, M. Effects of different dopants on the band gap and electrical conductivity of the poly(phenylene-thiazolo[5,4-d]thiazole) copolymer. *RSC Advances*, 4(48), 25165–25171. <https://doi.org/10.1039/c4ra02425g>, (2014).
- Öztürk, N. S. “Değişik piridin aldehitler ile çeşitli anilinlerden türeyen schiff bazlarının sentezi ve bazı geçiş metal komplekslerinin hazırlanması.” *Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul*, (1998).
- Pervaiz, M., Ahmad, I., Yousaf, M., Kirn, S., Munawar, A., Saeed, Z., Adnan, A., Gulzar, T., Kamal, T., Ahmad, A., and Rashid, A. Synthesis, spectral and antimicrobial studies of amino acid derivative Schiff base metal (Co, Mn, Cu, and Cd) complexes. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 206, 642–649. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.05.057>, (2019).
- Pinto, M. R., Takahata, Y., and Atvars, T. D. Z.. Photophysical properties of 2,5-diphenyl-thiazolo[5,4-d]thiazole. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 143(2–3), 119–127. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(01\)00520-2](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(01)00520-2), (2001).
- Pirbudak, G. “Bazı Schiff Baz Bileşiklerinin Elektronik Ve Fotofiziksel

- Özelliklerinin İncelenmesi “ (Issue June). *Yüksek Lisans Tezi Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Anabilim Dalı, Bitlis, (2016).
- Qin, W., Long, S., Panunzio, M., and Biondi, S. Schiff bases: A short survey on an evergreen chemistry tool. *Molecules*, 18(10), 12264–12289. <https://doi.org/10.3390/molecules181012264>, (2013).
- Raman, N., Johnson Raja, S., Joseph, J., and Dhaweethu Raja, J. Synthesis, Spectral Characterization And Dna Cleavage Study Of Heterocyclic Schiff Base Metal Complexes. *J. Chil. Chem. Soc.*, 2(52), 1138–1141, (2007).
- Reginato, G., Mordini, A., Zani, L., Calamante, M., and Dessì, A. Photoactive Compounds Based on the Thiazolo[5,4-d]thiazole Core and Their Application in Organic and Hybrid Photovoltaics. *European Journal of Organic Chemistry*, 2016(2), 233–251. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201501237>, (2016).
- Rosler, A., and Boldt, P. Improved access to thiazolo [5 , 4-d] thiazole and thieno [2 , 3-d] thiazole. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 685–687, (1998).
- Santos, A. B. S., Manfredi, A. M., Salla, C. A. M., Farias, G., Giroto, E., Eccher, J., Westphal, E., Curcio, S. F., Cazati, T., Malvestiti, I., Falcão, E. H. L., Bechtold, I. H., and Gallardo, H. Highly luminescent liquid crystals by connecting 1,3,4-oxadiazole with thiazolo[5,4-d]thiazole units. *Journal of Molecular Liquids*, 321, 114887. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114887>, (2021).
- Sarveswari, S., Beneto, A. J., and Siva, A. Colorimetric sensing of cyanide and fluoride ions by diaminomalenonitrile based Schiff bases. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 245, 428–434. <https://doi.org/10.1016/j.snb01.174>, (2017).
- Sathiyam, G., Thangamuthu, R., and Sakthivel, P. Synthesis of carbazole-based copolymers containing carbazole-thiazolo[5,4-: D] thiazole groups with different dopants and their fluorescence and electrical conductivity applications. *RSC Advances*, 6(73), 69196–69205. <https://doi.org/10.1039/c6ra08888k>, (2016).
- Schiff, H. Untersuchungen über Salicinderivate; *Justus Liebigs Annalen Der Chemie*, 150(2), 193–200. <https://doi.org/10.1002/jlac.18691500206>, (1869).
- Şenyüz, N. Yeni Schiff Baz Ligantları Ve Bunların Bazı Metal Komplekslerinin Sentezlenerek Yapılarının Aydınlatılması. *Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Samsun, (2008).
- Sevgi, F., Bağkesici, U., Kursunlu, A. N., and Guler, E. Fe (III), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of Schiff bases based-on glycine and phenylalanine: synthesis, magnetic/thermal properties and antimicrobial activity. *Journal of Molecular Structure*, 1154(Iii), 256–260. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.10.052>, (2018).
- Sezer, H., Ergun, E., ve Ergun, Ü. Bis-N,N'(Salisiliden)-1,4-Bütandiaminin Çeşitli Metallerle Karşı Gösterdiği Floresans Özelliklerinin İncelenmesi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6(1), 1163–1177, (2018).
- Shan, W. J., Huang, L., Zhou, Q., Meng, F. C., and Li, X. S. Synthesis, biological evaluation of 9-N-substituted berberine derivatives as multi-functional agents of antioxidant, inhibitors of acetylcholinesterase, butyrylcholinesterase and amyloid-β aggregation. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 46(12), 5885–5893. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2011.09.051>, (2011).
- Singh, L. P., and Bhatnagar, J. M. Copper(II) selective electrochemical sensor based on Schiff Base complexes. *Talanta*, 64(2), 313–319. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.02.020>, (2004).
- Topal, T. “Oksim Grubu İçeren Çok Dişli Yeni Ligantlar Ve Metal Komplekslerinin

- Sentezi.” *Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Denizli, (2016).*
- Tümer, M., Akgün, E., Toroğlu, S., Kayraldiz, A., and Dönbak, L. Synthesis and characterization of Schiff base metal complexes: Their antimicrobial, genotoxicity and electrochemical properties. *Journal of Coordination Chemistry*, 61(18), 2935–2949. <https://doi.org/10.1080/00958970801989902>, (2008)
- Uçar, Y. “Schiff Bazı Ve Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Kuantum Kimyasal Hesaplamaları Ve Elektrokimyasal Davranışının Araştırılması”, *Yüksek Lisans Tezi, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Niğde, (2019).*
- Yang, Z. Y., Yang, R. D., Li, F. S., and Yu, K. B. Crystal structure and antitumor activity of some rare earth metal complexes with Schiff base. *Polyhedron*, 19(26–27), 2599–2604. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)00562-3](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)00562-3), (2000).
- Yardan, A. “Çok Dişli Schiff Bazlarının Sentezi Ve Bazı Geçiş Metalleri (M=Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ Ve Cu²⁺) İle Yaptığı Koordinasyon Bileşiklerinin Hazırlanması, Yapılarının Aydınlatılması Ve Termal Davranışlarının İncelenmesi.” *Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2010).*
- Yousif, E., Hasan, A., and El-Hiti, G. A. Spectroscopic, physical and topography of photochemical process of PVC films in the presence of schiff base metal complexes. *Polymers*, 8(6). <https://doi.org/10.3390/polym8060204>, (2016).
- Zencir, S. Diazolu ve schiff bazlı kaliks[4]aren bileşikleri ve metal kompleksleri. *Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, (2005).*
- Zhang, J., Xu, L., and Wong, W.-Y. Energy materials based on metal Schiff base complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 355, 180–198. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.08.007>, (2018).
- Zhang, X., Kang, M., Choi, H., Jung, J. Y., Swamy, K. M. K., Kim, S., and Kim, D. (n.d.). Organo Radical Induced Cu²⁺ + Selective Sensing Based on Thiazolothiazole Derivatives. 1–11, (2014)