



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**2-AMİNO-5-MERKAPTO-1,3,4-TİYADİAZOL'ÜN ÇEŞİTLİ
ALDEHİTLERLE KONDENZASYONU İLE YENİ SCHIFF
BAZLARININ SENTEZİ**

**Cenk HACIOĞLU
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı**

**Danışman
Yrd. Doç. Dr. Adem ÇINARLI**

**2. Danışman
Doç. Dr. Aydın TAVMAN**

Ekim 2011

İSTANBUL

Bu çalışma 03/10/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Yrd. Doç Dr. Adem ÇINARLI (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Cemil İBİŐ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Süleyman TANYOLAÇ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. İrfan KIZILCIKLI
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Doç Dr. Bahattin YALÇIN
Marmara Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 5082 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmalarım sırasında özverilerini ve tecrübelerini benden esirgemeyen sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Adem Çınarlı'ya ve sayın hocam Doç. Dr. Aydın Tavman'a,

Çalışmalarım sırasınca bana her konuda yardımcı olan, manevi desteğini her zaman hissettiğim sayın hocam Demet Gürbüz'e, her zaman beni destekleyen ve teşvik eden sevgili arkadaşlarım Semih Kurban'a,

Destekleri ve değerli bilgileri ile yüksek lisans çalışmamı yürütmemde yardımcı olan Organik Kimya Anabilim Dalındaki hocalarıma,

Verdikleri manevi desteklerle çalışmamda emeği olan aileme, gösterdikleri özveriden dolayı annem Neşe Hacıoğlu ve babam Güner Hacıoğlu'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran, 2011

Cenk HACIOĞLU

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
TABLO LİSTESİ	v
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	5
2.1. SCHIFF BAZLARI	5
2.1.1. Giriş.....	5
2.1.2. Schiff Bazlarının Yapısı.....	6
2.1.3. Sentez Yöntemleri.....	8
2.2. TİYADİAZOLLER	9
2.2.1. Giriş	9
2.2.2. Yapısal Özellikleri	11
2.2.3. 1,3,4-Tiyadiazoller	12
2.2.4. Sentez Yöntemleri.....	14
2.2.4.1. Açihidrazinlerle	14
2.2.4.2. Tiyoaçilhidrazinler İle	15
2.2.4.3. Tiyosemikarbazit İle.....	16
2.2.4.4. Tiyokarbazid İle.....	19
2.2.4.5. Tiyosemikarbazon İle.....	20
2.2.4.6. Ditiyokarbazetler İle.....	20
2.2.4.7. Diğer Yöntemler	22

2.3. BOYAR MADDELER	23
2.3.1. Giriş.....	23
2.3.2. Maddelerde Renklilik.....	23
2.3.3. Boyarmadde Kimyasında Kullanılan Sınıflandırmalar	24
<i>2.3.3.1. Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması.....</i>	<i>24</i>
3. MALZEME VE YÖNTEM	25
3.1. KULLANILAN CİHAZ VE YARDIMCI GEREÇLER.....	25
3.2. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER.....	26
3.3. 2-AMİNO-5-MERKAPTO--1,3,4-TİYADİAZOL BİLEŞİĞİNDEN ÇEŞİTLİ ALDEHİTLERLE SCHİFF BAZLARININ SENTEZİ, ÖZELİKLERİ VE SPEKTROSKOPİK VERİLERİ.....	27
3.3.1. 2-(((5-Merkapto-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil)-6-metoksifenol	27
<i>3.3.1.1. Özellikleri.....</i>	<i>27</i>
<i>3.3.1.2. Spektroskopik Analiz Verileri.....</i>	<i>30</i>
3.3.2. 3-(((5-Merkapto-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil)benzen-1,2-diol.....	31
<i>3.3.2.1. Özellikleri.....</i>	<i>31</i>
<i>3.3.2.2. Spektroskopik Analiz Verileri.....</i>	<i>32</i>
3.3.3. 5-(((2,4-Dimetoksifenil)metiliden)amino)-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol	35
<i>3.3.3.1. Özellikleri.....</i>	<i>35</i>
<i>3.3.3.2. Spektroskopik Analiz Verileri.....</i>	<i>36</i>
3.3.4. 2-(((5-Merkapto-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil)-6-metilfenol.....	38
<i>3.3.4.1. Özellikleri.....</i>	<i>38</i>
<i>3.3.4.2. Spektroskopik Analiz Verileri.....</i>	<i>39</i>
3.3.5. 2-(((5-Merkapto-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil)-4-metoksifenol	42
<i>3.3.5.1. Özellikleri.....</i>	<i>42</i>
<i>3.3.5.2. Spektroskopik Analiz Verileri.....</i>	<i>43</i>
3.3.6. 5-(((2,5-Dimetoksibenziliden)amino)-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol.....	45
<i>3.3.6.1. Özellikleri.....</i>	<i>45</i>
<i>3.3.6.2. Spektroskopik Analiz Verileri.....</i>	<i>46</i>
3.3.7. 2,4-Dikloro-6-(((5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil)fenol	48
<i>3.3.7.1. Özellikleri.....</i>	<i>48</i>
<i>3.3.7.2. Spektroskopik Analiz Verileri.....</i>	<i>49</i>

3.3.8. 4-(((5-Merkapto-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil)benzen-1,2-diol.....	52
3.3.8.1. <i>Özellikleri</i>	52
3.3.8.2. <i>Spektroskopik Analiz Verileri</i>	53
3.3.9. 5-(((3,4-Dimetoksifenil)metiliden)amino)-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol	55
3.3.9.1. <i>Özellikleri</i>	55
3.3.9.2. <i>Spektroskopik Analiz Verileri</i>	56
3.3.10. 5-(((3,4-Dimetoksibenziliden)amino)-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol.....	58
3.3.10.1. <i>Özellikleri</i>	58
3.3.10.2. <i>Spektroskopik Analiz Verileri</i>	59
3.3.11. 2-(((5-Merkapto-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil)-4-metilfenol.....	61
3.3.11.1. <i>Özellikleri</i>	61
3.3.11.2. <i>Spektroskopik Analiz Verileri</i>	62
3.3.12. 4-Bromo-2-(((5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil)fenol	64
3.3.12.1. <i>Özellikleri</i>	64
3.3.12.2. <i>Spektroskopik Analiz Verileri</i>	65
3.3.13. 5-(((2,3-Dimetoksifenil)metiliden)amino)-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol	68
3.3.13.1. <i>Özellikleri</i>	68
3.3.13.2. <i>Spektroskopik Analiz Verileri</i>	69
3.3.14. 5-(((3-Metoksifenil)metiliden)amino)-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol.....	71
3.3.14.1. <i>Özellikleri</i>	71
3.3.14.2. <i>Spektroskopik Analiz Verileri</i>	72
3.3.15. 2-Bromo-4-kloro-6-(N-(5-sülfanil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)karboksimidol)	
fenol	74
3.3.15.1. <i>Özellikleri</i>	74
3.3.15.2. <i>Spektroskopik Analiz Verileri</i>	75
3.3.16. 5-(((4-Klorofenil)metiliden)amino)-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol	77
3.3.16.1. <i>Özellikleri</i>	77
3.3.16.2. <i>Spektroskopik Analiz Verileri</i>	78
3.3.17. 5-(((2-Klorofenil)metiliden)amino)-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol	80
3.3.17.1. <i>Özellikleri</i>	80
3.3.17.2. <i>Spektroskopik Analiz Verileri</i>	81
3.3.18. 5-(((3-Klorofenil)metiliden)amino)-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol.....	83
3.3.18.1. <i>Özellikleri</i>	83

3.3.18.2. Spektroskopik Analiz Verileri	84
4. BULGULAR	86
4.1. DENEMELER.....	86
4.1.1. 2-(((5-Merkapto-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil)-6-metoksifenol	86
4.1.2. 3-(((5-Merkapto-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil)benzen-1,2-diol.....	86
4.1.3. 5-(((2,4-Dimetoksifenil)metiliden)amino)-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol	86
4.1.4. 2-(((5-Merkapto-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil)-6-metilfenol.....	86
4.1.5. 2-(((5-Merkapto-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil)-4-metoksifenol	87
4.1.6. 2,5- 5-(((2,5-Dimetoksifenil)metiliden)amino)-1,3,4-tiyadiazole-2-tiyol.	87
4.1.7. 2,4-Dikloro-6-(((5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil)fenol	87
4.1.8. 4-(((5-Merkapto-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil)benzen-1,2-diol.....	87
4.1.9. 5-(((3,4-Dimetoksifenil)metiliden)amino)-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol	88
4.1.10. 5-(((3,4-Dimetoksibenziliden)amino)-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol.....	88
4.1.11. 2-(((5-Merkapto-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil)-4-metilfenol.....	88
4.1.12. 4-Bromo-2-(((5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil)fenol	88
4.1.13. 5-(((2,3-Dimetoksifenil)metiliden)amino)-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol	89
4.1.14. 5-(((3-Metoksifenil)metiliden)amino)-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol.....	89
4.1.15. 2-Bromo-4-kloro-6-(((5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil) fenol	89
4.1.16. 5-(((4-Klorofenil)metiliden)amino)-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol	89
4.1.17. 5-(((2-Klorofenil)metiliden)amino)-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol	90
4.1.18. 5-(((3-Klorofenil)metiliden)amino)-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol.....	90
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	91
5.1. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TOPLU ŞEKİLDE SUNUMU	95
KAYNAKLAR	97
ÖZGEÇMİŞ	103

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.2.1	: Tiyadiazol izomerleri	11
Şekil 3.3.1	: 1 No'lu bileşiğin yapısı	28
Şekil 3.3.2	: 1 No'lu bileşiğin IR spektrumu	28
Şekil 3.3.3	: 1 No'lu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu	29
Şekil 3.3.4	: 1 No'lu bileşiğin MS spektrumu	30
Şekil 3.3.5	: 2 No'lu bileşiğin yapısı	32
Şekil 3.3.6	: 2 No'lu bileşiğin IR spektrumu	32
Şekil 3.3.7	: 2 No'lu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu	33
Şekil 3.3.8	: 2 No'lu bileşiğin MS spektrumu	34
Şekil 3.3.9	: 3 No'lu bileşiğin yapısı	36
Şekil 3.3.10	: 3 No'lu bileşiğin IR spektrumu	36
Şekil 3.3.11	: 3 No'lu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu	37
Şekil 3.3.12	: 4 No'lu bileşiğin yapısı	39
Şekil 3.3.13	: 4 No'lu bileşiğin IR spektrumu	39
Şekil 3.3.14	: 4 No'lu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu	40
Şekil 3.3.15	: 4 No'lu bileşiğin MS spektrumu	41
Şekil 3.3.16	: 5 No'lu bileşiğin yapısı	43
Şekil 3.3.17	: 5 No'lu bileşiğin IR spektrumu	43
Şekil 3.3.18	: 5 No'lu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu	44
Şekil 3.3.19	: 6 No'lu bileşiğin yapısı	46
Şekil 3.3.20	: 6 No'lu bileşiğin IR spektrumu	46
Şekil 3.3.21	: 6 No'lu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu	47
Şekil 3.3.22	: 7 No'lu bileşiğin yapısı	49
Şekil 3.3.23	: 7 No'lu bileşiğin IR spektrumu	49
Şekil 3.3.24	: 7 No'lu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu	50
Şekil 3.3.25	: 7 No'lu bileşiğin MS spektrumu	51
Şekil 3.3.26	: 8 No'lu bileşiğin yapısı	53
Şekil 3.3.27	: 8 No'lu bileşiğin IR spektrumu	53
Şekil 3.3.28	: 8 No'lu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu	54
Şekil 3.3.29	: 9 No'lu bileşiğin yapısı	56
Şekil 3.3.30	: 9 No'lu bileşiğin IR spektrumu	56
Şekil 3.3.31	: 9 No'lu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu	57
Şekil 3.3.32	: 10 No'lu bileşiğin yapısı	59
Şekil 3.3.33	: 10 No'lu bileşiğin IR spektrumu	59
Şekil 3.3.34	: 10 No'lu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu	60
Şekil 3.3.35	: 11 No'lu bileşiğin yapısı	62
Şekil 3.3.36	: 11 No'lu bileşiğin IR spektrumu	62
Şekil 3.3.37	: 11 No'lu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu	63
Şekil 3.3.38	: 12 No'lu bileşiğin yapısı	65
Şekil 3.3.39	: 12 No'lu bileşiğin IR spektrumu	65
Şekil 3.3.40	: 12 No'lu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu	66

Şekil 3.3.41	: 12 No'lu bileşiğin MS spektrumu	67
Şekil 3.3.42	: 13 No'lu bileşiğin yapısı	69
Şekil 3.3.43	: 13 No'lu bileşiğin IR spektrumu	69
Şekil 3.3.44	: 13 No'lu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu	70
Şekil 3.3.45	: 14 No'lu bileşiğin yapısı	72
Şekil 3.3.46	: 14 No'lu bileşiğin IR spektrumu	72
Şekil 3.3.47	: 14 No'lu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu	73
Şekil 3.3.48	: 15 No'lu bileşiğin yapısı	75
Şekil 3.3.49	: 15 No'lu bileşiğin IR spektrumu	75
Şekil 3.3.50	: 15 No'lu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu	76
Şekil 3.3.51	: 16 No'lu bileşiğin yapısı	78
Şekil 3.3.52	: 16 No'lu bileşiğin IR spektrumu	78
Şekil 3.3.53	: 16 No'lu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu	79
Şekil 3.3.54	: 17 No'lu bileşiğin yapısı	81
Şekil 3.3.55	: 17 No'lu bileşiğin IR spektrumu	81
Şekil 3.3.56	: 17 No'lu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu	82
Şekil 3.3.57	: 18 No'lu bileşiğin yapısı	84
Şekil 3.3.58	: 18 No'lu bileşiğin IR spektrumu	84
Şekil 3.3.59	: 18 No'lu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu	85
Şekil 5.1	: 11 No'lu bileşiğin yapısı	93
Şekil 5.2	: 1 No'lu bileşiğin MS spektrumu.....	95

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.2.1 : Kullanılan kimyasal maddeler	25
---	-----------

ÖZET

2-AMİNO-5-MERKAPTO-1,3,4-TİYADİAZOL'ÜN ÇEŞİTLİ ALDEHİTLERLE KONDENZASYONU İLE YENİ SCHIFF BAZLARININ SENTEZİ

Karbonil bileşikleri primer amin grupları ile kondenzasyon reaksiyonları verir ve karbon azot çifte bağı meydana gelir. Bu bağı imin veya azometin bağı adı verilir. Karbonil bileşiği aldehit ise oluşan bağı aldimin, keton ise oluşan bağı ketimin adı verilir.

Schiff bazları reversibl oksijen bağlama, katalitik etki göstermeleri, fotokromik ve termokromik özellikleri, anyon sensörü olarak kullanılmaları ve antikanser, antibakteriyel, antifungal ve antiviral gibi biyolojik etkilere sahip olmaları gibi özellikleri nedeniyle önemli bir bileşik sınıfıdır. Bu nedenle Schiff bazı türevleri biyolojide, farmokolojik ve analitik çalışmalarda, çelikte korozyon inhibitörü, boyarmadde olarak ve diğer pek çok alanda önem arz eden bileşiklerdir.

Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılırlar ve merkez atomuna yapısında bulunan donör atomları ile bağlanırlar. Azometin veya imin bağları oldukça ilginç bağlardır, maddenin geometrik izomerini ve spektral özelliklerini çok fazla etkilerler.

Bu çalışmada; 2-amino-5-merkapt- 1,3,4,-tiyadiazol'un çeşitli aldehit türevleri ile kondenzasyonundan 18 adet yeni Schiff bazı elde edilmiştir. Elde edilen bu bileşiklerin yapıları erime noktası, elementel analiz, IR, ¹H-NMR, kütle spektroskopisi teknikleri yardımıyla aydınlatılmıştır. Schiff bazlarının en önemli göstergesi olan azometin bağı (-HC=N-) oluşumu IR ve ¹H-NMR spektrumlarında tespit edilerek Schiff bazlarının oluştuğu teyit edilmiştir. IR spektrumlarında C=N titreşimleri 1600 cm⁻¹ civarında tespit edilmiştir. OH ve SH grupları da pek çok bileşiğin ¹H-NMR spektrumunda tespit edilmiştir: OH protonları 9.5-11.5 ppm aralığında görülürken, SH protonlarına ait pikler 14 ppm civarında ortaya çıkmaktadır. Bileşikler üzerindeki süstitüentlerin ve hidrojen köprülerinin etkileri spektroskopik olarak incelenmiştir.

SUMMARY

SYNTHESIS OF THE NEW SCHIFF BASES BY CONDENSATION OF 2-AMINO-5-MERKAPTO-1,3,4-THIADIAZOLE WITH ALDEHYDE DERIVATIVES

Schiff bases are typically formed by the condensation of a primer amine and carbonyl compounds.

Schiff bases are very important compounds which are able to bond with reversible oxygen and have anticancer, antibacterial, antifungal, antiviral, catalytic, photocromic, thermocromic characteristic features. With all these benefits, working with Schiff bases is very common in divisions of biology, pharmacology and analitical chemistry. Also it is known that Schiff bases have been used as a dye stuff.

The Schiff bases used to as a ligand and connected central atoms with (by) donor atoms. Azomethine or imine bonds are very interesting bonds and they effect the spectral characteristics of the compound.

In this study, the new Schiff bases were synthesized by condensation of 2-amino-5-mercapto- 1,3,4,-thiadiazole with aldehyde derivatives. The structure of new ligands were elucidated on the basis of elemental analyses, IR, ¹H-NMR, and MS spectroscopic techniques. The most important indicator of Schiff bases which is azomethine bond (-HC =N-) were identified and were confirmed to occur via IR and NMR spectrums. Besides, in IR spectrums, the C=N vibrations around 1600 cm⁻¹ have been identified. OH and SH groups in many compounds have been identified via ¹H-NMR spectrums as well. The effects of the substituents and hydrogen bridges on the compounds were investigated spectroscopically.

1. GİRİŞ

Schiff bazları ilk defa 1860'da Alman kimyacı Hugo Schiff tarafından elde edilmiştir [1-3]. Çok zayıf bazik özellik gösteren Schiff bazları 1930'larda Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmıştır [4]. Schiff bazlarının koordinasyon bileşiklerinin incelenmesine Pfeiffer'den sonra da devam edilmiş ve bu devamlılık günümüze kadar gelmiştir.

Karbonil bileşikleri primer amin grupları ile kondenzasyon reaksiyonları verir ve karbon azot çifte bağı meydana gelir. Bu bağı imin veya azometin bağı adı verilir. Karbonil bileşiği aldehit ise oluşan bağ aldimin, keton ise oluşan bağı ketimin adı verilir.

Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılırlar ve merkez atomuna yapısında bulunan donör atomları ile bağlanırlar. Yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davranabilirler. Pfeiffer' den bugüne kadar dört dişli Schiff bazlarının metal şelatlarına olan ilgi bu komplekslerin değişik uygulama alanları bulmalarından dolayı artmıştır.

Schiff bazları ligandların önemli bir sınıfıdır ve günümüze kadar koordinasyon kimyası içerisinde çok geniş bir çalışma alanına sahip olmuştur [5-12]. Bu bileşikler supramoleküler bileşiklerin eldesinde son derece önemlidir.

Schiff bazı türevleri biyolojide [13-17], farmakolojik [18] ve analitik [19] çalışmalarda, çelikte korozyon inhibitörü [19], boyarmadde olarak [20-22] önem arz eden bileşiklerdir.

Schiff bazları tekstil kimyasında, boyarmaddeler başta olmak üzere metabolizma içinde de çok sayıda metal – ligand kompleksi yapılarında rol almaktadırlar [23-29]. Aminoasitler, üzerlerinde amin grubu bulundurdıkları için kolaylıkla Schiff bazı yapısını oluşturabilirler [23].

İnsanoğlu doğal ürünlerden, örtünme gereksinimi duyduğu günden bu yana faydalanmaktadır. İlk zamanlarda hayvan derisinden yararlanılırken, zamanla tarım teknolojisini geliştirerek ürettiği doğal elyaflardan örtünme ve kullanma malzemeleri elde etmiştir. Daha sonra, elde ettiği bu malzemeleri çeşitli renklere boyamıştır. İlk zamanlarda boyama işleminde doğal boyalardan faydalanırken, 1800 yıllarında, kimyacılar ilk renklendirici bileşikleri sentez yoluyla elde etmişlerdir. Bu sentez başarısı boyama sektöründe bir devrim gerçekleştirmiştir. Bunun nedeni renklendiricilerin laboratuvarlarda üretilmesi, doğal boyaların elde edilış yöntemlerinden daha ucuz, yine doğal boya bitkilerinin bulunması ve / veya yetiştirilmesinin yanında daha bol ve kontrol edilebilir haslıkta ve çeşitli renklere üretilmesini mümkün kılmasıdır. Doğal boyaların renk skalasının darlığı ve boyamada en önemli özelliklerden biri olan haslıkların kontrol edilebilir olmayışı, sentetik boyaların sanayide kullanım oranlarını hızla arttırmıştır. 1900 lerin ilk yarısından itibaren polimer sanayisinin de gelişmesiyle yapay elyaf üretimi artmış ve bu yapay elyafların renklendirilmesi için gereken boyarmadde sentezi daha da önemli hale gelmiştir.

Sentetik boya sanayisinde kullanılan boyaların büyük çoğunluğunu, Schiff bazları üzerinden sentezlenen azo boyarmaddeler oluşturmaktadır. 1858-1862 yıllarında P. Griess'in azo boyarmaddelerin sentezi ile yeni dönem başlamıştır [30-31]. Daha sonra da boyarmadde sınıflarından biri olan metal kompleks boyarmaddeler keşfedilmiştir.

1912 yılında salisilik asit artığı içeren azo boyarmaddelerinin suda çözünebilen krom komplekslerinin yapılmasının mümkün olduğu keşfedildikten sonra, bu yönde pek çok ilerleme kaydedilmiştir. Krom kompleksleri daha çok yün, poliamid, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyacılığında kullanılır. Işığ ve yıkama haslıkları yüksektir. Özellikle metal-kompleks boyarmaddeler belirli gruplara sahip azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks oluşturmamasından meydana gelmiştir. Bu boyarmaddeler yün, poliamid, pamuk, deri boyamacılığında kullanılırlar. Bunların ışık ve yıkama haslıkları yüksek olduğundan tercih sebebidirler [32].

Boyarmaddeler birkaç şekilde sınıflandırılabilir. Bunlardan boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması aşığıdaki gibidir:

Bazik, Asidik, Direkt, Mordan, Reaktif, Küpe, İnkışaf, Metal- kompleks, Dispersiyon, Pigment boyarmaddeler olarak sınıflandırılabilir. Bunların birçoğunun yapısında azo boyarmaddeler vardır.

Boyarmaddeler günlük yaşamda büyük öneme sahiptirler. Özellikle tüketim toplumu olarak insan hayatının vazgeçilmezleri olarak giysi, otomotiv, ev tekstili gibi tekstil sektörünün her alanında kullanılırlar. Bu sebeple hergün yeni tür boyarmaddeler sentez edilmektedir.

Kalitenin öneminin artması ile boyarmaddelerden istenen özelliklerde büyük öneme sahip olmuştur. Özellikle ışık, yıkama, ter haslıkları büyük önem arz etmektedir. Bunların iyileştirilmesi içinde çeşitli gruplara sahip boyarmaddeler üretilmektedir. Bunun yanında antibakteriyal boyarmadde sentezleride yapılmakta olup bunların etkileride araştırılmaktadır.

Azo boyarmaddeler ve metal kompleksleri, kemoterapik ve antiseptik özellikleri yanında, bazı yiyecek maddelerinin boyanması, yiyecek tohumlarının saklanması için, redoks indikatörü olarak ve en yaygın şekilde de tekstil boyarmaddesi olarak kullanılmaktadır [33].

Literatürde 2-amino-5-merkapto- 1,3,4,-tiyadiazol bileşiklerinin aldehitlerle olan Schiff bazlarının çok fazla çalışılmadığı görülmüştür. Bu çalışmada; 2-amino-5-merkapto-1,3,4,-tiyadiazol'ün aldehit türevleri ile reaksiyonlarından yeni Schiff bazları sentezi amaçlanmıştır. Sentezlenen bu yeni bileşiklerin yapılarının; elementel, ¹H-NMR, FTIR ve MS gibi yöntemlerle aydınlatılmıştır.

Bu çalışmamızda elde edilen bileşiklerin potansiyel olarak antimikrobiyal özelliğe sahip olanları tespit edilmiştir. Tekstilde antibakteriyel özellik son bitim işlemlerinde çok aranan bir özelliktir. Bu özellikteki boyarmaddeler ile yapılan boyamalar ile elde edilen boyanmış tekstil materyallerinin antibakteriyel apre yapılmasına da gerek kalmayacaktır. Bu ise zaman, enerji ve kimyasal madde tasarrufu sağlayacaktır. Tekstil sektörü için önemli olan bu faktörlerden tasarruf sağlanması ile maliyet düşecek; bu hem sektör hem de ülkemiz için kayda değer bir katkı sağlayacaktır. Bu nedenle çalışmamızdan elde

edilen Schiff bazlarının, özellikle antibakteriyel etki gösterenler ile, ileriki çalışmalarda azo boyarmadde sentezi gerçekleştirilecektir.

Yine daha sonraki çalışmalarda elde edilen bu Schiff bazlarının reversibl oksijen bağlama, katalitik etki göstermeleri, fotokromik ve termokromik özellikleri, anyon sensörü, korozyon inhibitörü olarak kullanılabilirliği araştırılacaktır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. SCHIFF BAZLARI

2.1.1. Giriş

Schiff bazları primer aminlerin aldehit veya ketonlarla kondenzasyonundan elde edilirler. Bu reaksiyon sonucu karbon ile azot arasında bir çift bağ meydana gelir. Karbonil bileşiği aldehit ise oluşan bağa azometin veya aldimin, keton ise oluşan bağa imin veya ketimin adı verilir. Bu tür bileşiklere Schiff bazı adı verilir ve çok zayıf bazik özellik gösterirler. Azometin ve imin bağları oldukça ilginç bağlardır. Maddenin geometrik izomerini ve spektral özelliklerini çok fazla etkilerler. Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılırlar ve merkez atomuna, yapısında bulunan donör atomları ile bağlanırlar. İlk defa ligand olarak kullanımları 1930'lu yıllarda Pfeiffer ve arkadaşları tarafından gerçekleşmiştir [34]. Bu olayın önemi, o zamana kadar bilim adamlarının NH_3 , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CN^- ve $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ gibi küçük molekülü ligandları kullanmak zorunda oluşlarıdır. Pfeiffer ve arkadaşları aynı zamanda çeşitli Schiff bazları sentezleyerek, bu ligandların bakır komplekslerini elde etmişlerdir. Schiff bazlarının koordinasyon bileşiklerinin incelenmesine Pfeiffer'den sonra da devam edilmiş ve bu devamlılık günümüze kadar gelmiştir [35].

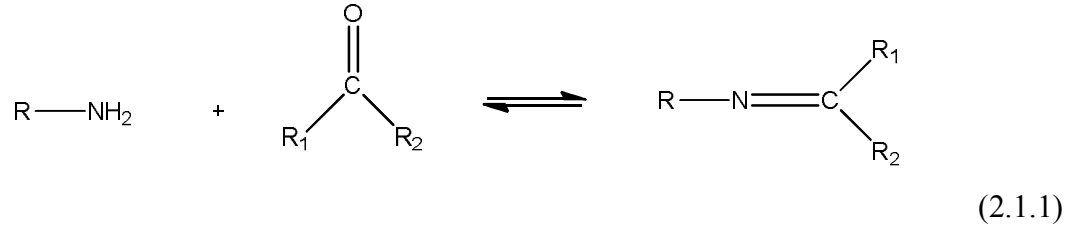
Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı olarak bilinmektedirler. Koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti verebilirler. Yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davranabilirler. Bu komplekslerin değişik uygulama alanları bulmalarından dolayı, Pfeiffer'den bugüne kadar dört dişli Schiff bazlarının metal şelatlarına olan ilgi artmıştır.

Elektron çekici grup içeren ligandların metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin fazla olduğu, bütün bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite gösterdiği, özellikle hidroksi substitue Schiff bazı ve komplekslerinin daha fazla aktivite gösterdiği bulunmuştur. Schiff bazları ve kompleksleri, tersinir olarak oksijen bağlamaları, olefinlerin hidrojenlenmesindeki katalitik aktiviteleri, elektrokimyasal elektron transferi, foto kromik özellikleri ve bazı toksik metallerle kompleks oluşturmaları gibi önemli pek çok konuda çalışmalar mevcuttur. Schiff bazlarında, azometin grubuna yer değiştirebilir ve

mümkün olduğunca yakın hidrojen atomu bulunması, 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için gereklidir. Bu grubun hidroksil grubu olması tercih edilir. Genel formülleri; R ve R' alkil veya alkil sübtitüentlerini gösterecek şekilde $RCH=NR'$ ifadesiyle gösterilir [36].

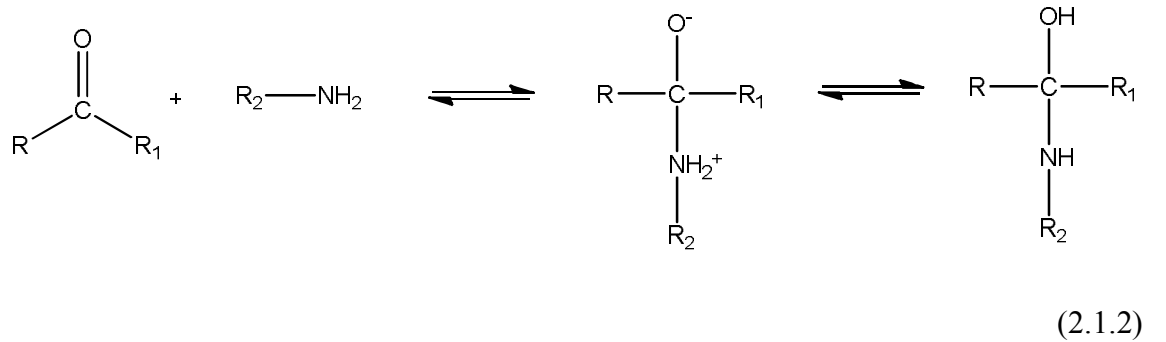
2.1.2. Schiff Bazlarının Yapısı

Schiff bazları, primer aminlerin aldehit veya ketonlarla kondensasyon reaksiyonu vermesi neticesinde oluşan ve karbon-azot çift bağı (imin bağı) ile karakterize edilen bileşiklerin genel adıdır (2.1.1). Reaksiyon çıkış bileşiklerinin aldehit veya keton olmasına bağlı olarak aldimin veya ketimin olarak adlandırılırlar. Aynı zamanda reaksiyona girecek aldehit ve ketonların yapılarına ve miktarlarına bağlı olarak çok çeşitli Schiff bazları üretmek mümkündür.

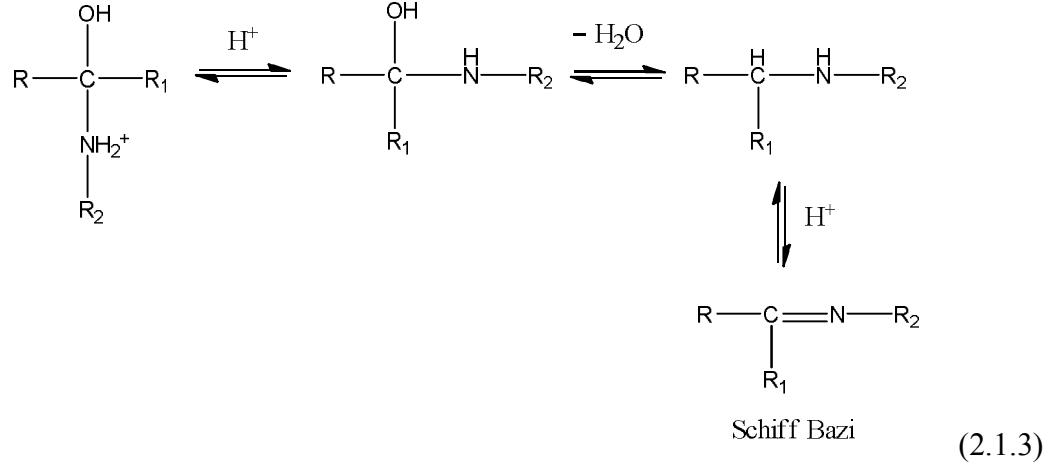


Aldehit ve keton gibi karbonil bileşiklerle primer aminlerin reaksiyonu ile Schiff bazı eldesinin iki ana basamaktan oluştuğu belirlenmiştir.

1. Katılma basamağı



2. Ayrılma basamağı



İlk basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondenzasyonundan karbonilamin ara bileşiği meydana gelir. İkinci basamakta ise bu karbonilamin bileşiğinin dehidratasyonu sonucunda Schiff bazı oluşur [37].

Reaksiyonda katalizör olarak asit kullanılır, zira imin oluşumu ortamın pH'ına bağlıdır. Fazla asidik çözeltilerde amin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Aromatik aminler, azot üzerindeki elektron çiftinin aromatik halkaya doğru yönelmesinden dolayı alifatik aminlere göre daha zayıf bazlardır. Alifatik aminlerden sentezlenen Schiff bazları kuvvetli asidik ortamda hidrolitik bozunmaya uğrarlar. Orto ve meta fenilen diaminlerden türetilen Schiff bazlarının pH 2.5 civarında bile bozunmadıkları tespit edilmiştir [38]. En uygun ve tepkimenin toplam hızının en yüksek olduğu pH, ayrılmanın yeterli hızda gerçekleşmesi için yeterli asit miktarının sağlandığı pH~3-4 arasındadır. Asitliğin yüksek olması ikinci basamağın hızını artırırken birinci basamağın hızını düşürür. Asitliğin azalması da bunun tam tersi etkiye yol açar. Uygun pH aralığı bu iki aşırı durum göz önüne alınarak belirlenmiştir.

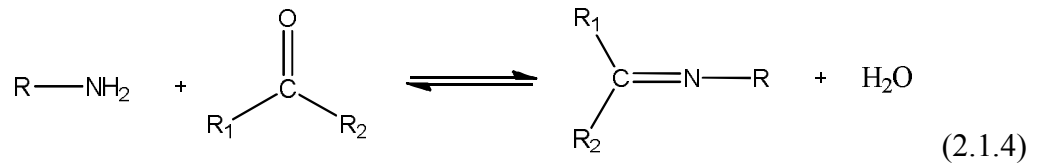
Schiff bazlarının sentezi kondenzasyon, hidroliz ve aldol kondenzasyonundan sakınmak için katalizörsüz ve orta bazik çözeltilerde, pH'tan bağımsız ortamlarda gerçekleştirilir. Asitliğin artmasıyla hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının arttığı görülür. Bu nedenle kuvvetli asitlerden kaçınılmalıdır. Ortamın nötral veya hafif asidik olması durumunda asit katalizli bir reaksiyon gerçekleşir. Sulu çözeltilerde Schiff bazlarının kondenzasyon dengesi hidrolize kaymaya meyilli olduğundan kondenzasyonlar suyun

destilasyon ile ortamdan uzaklaştırılabildiği ortamlarda gerçekleştirilir. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminlerle alifatik aldehytlerin kondenzasyonu başarılı sonuç verir. Alifatik grubu alfa pozisyonunda dallanmış aldehytlerin aminlerle verdiği kondenzasyon reaksiyonu yüksek verimde gerçekleşir. Ayrıca aminlerin aldehytlerle kondenzasyonunun gerçekleşme olasılığı aldehytin alfa pozisyonunda bir süstitüent taşımasıyla artar. Çünkü karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondenzasyonundan oluşan n-alkil veya aril süstitüe imin yapısındaki Schiff bazları daha sonra polimerik reaksiyona kadar gidebilirler. Aldehytlerin ketonlardan daha çok tercih edilmeleri, aldehytlerin imin oluşturmada ketonlardaki sterik engel de göz önüne alınarak daha reaktif olmalarıdır [39].

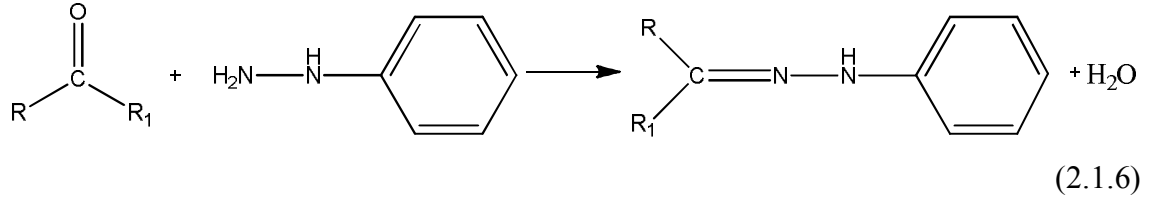
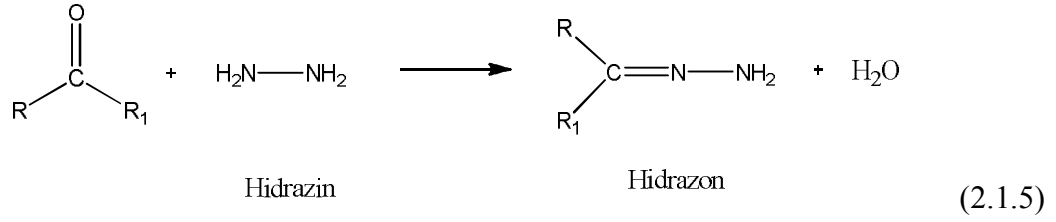
2.1.3. Sentez Yöntemleri

Genellikle bir amin bileşiği ve karbonil grubu üzerinden yürüyen reaksiyonlar ile sentez edilirler. Reaksiyon mekanizması şöyledir: İlk aşamada amin grubundaki azot elektronegatif yapısı itibariyle karbonil grubundaki karbona nükleofilik katılma gerçekleştirir. Pozitif yüklenen azot bir protonunu negatif yüklü oksijene vererek kararlı hale geçmeye çalışır. –OH grubu asidik ortamda su olarak yapıdan ayrılır. pH<3 olması durumunda amin tuzu meydana geleceğinden serbest amin konsantrasyonu düşer. Konsantrasyonun düşmesi katılmanın hızını düşüreceğinden bu çift yönlü reaksiyon tepkimenin hızında belirleyici rol oynar. Asitlik ne kadar azalırsa birinci basamağı hızı o kadar artarken ikinci basamağın hızında da düşme gözlemlenir. En uygun pH, bu iki farklı durum arasındaki optimum dengenin yakalandığı 3-4 arasındır [40].

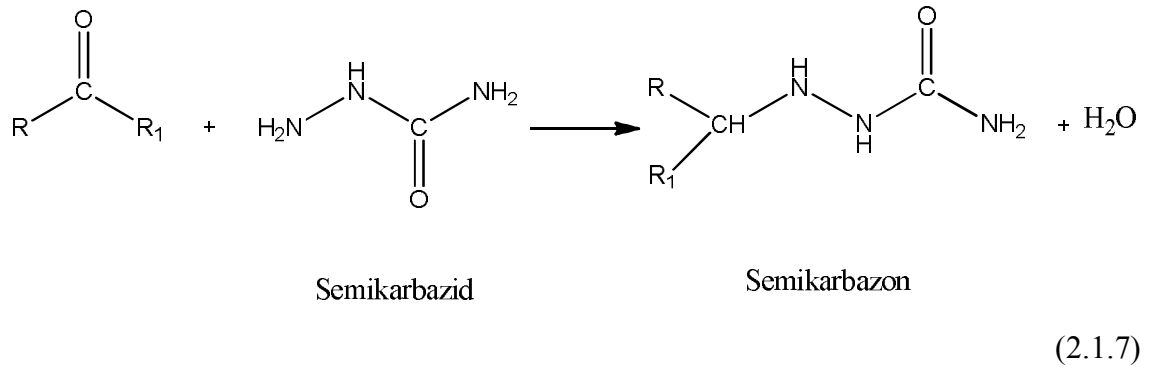
Aldehyt ve ketonların primer aminler ile reaksiyonları sonucu Schiff bazları elde edilir.



Benzer şekilde aldehyt ve keton gibi karbonil grubu olan yapıların hidrazin veya fenilhidrazin gibi aminli bileşiklerle reaksiyonu sonucu Schiff bazı yapısında hidrazon ve fenilhidrazon yapıları oluşmaktadır.



Ayrıca aldehit ve ketonların semikarbazit ile reaksiyonu sonucu Schiff bazları oluşmaktadır.



2.2. TİYADİAZOLLER

2.2.1. Giriş

Heterosiklik moleküller doğada yaygın olarak bulunan ve çok çeşitli alanlarda kullanılmakta olan maddelerdir. Azot ve kükürt içeren birçok hetero halkalı bileşiğin çeşitli biyolojik aktivitelere sahip oldukları bilinmektedir. Bu nedenle yaşamımızda önemli bir rolleri vardır. Doğada bulunmalarının yanında sentetik yollarla da kolayca elde edilebilmeleri bu önemlerini daha da arttırmaktadır. İlaçtan boya endüstrisine kadar birçok alanda kullanılmaktadırlar. 1,3,4-Tiyadiazoller bu çeşitli biyolojik aktif bileşikler arasında büyük ilgi çekmektedirler. $-\text{N}=\text{C}-\text{S}-$ bağından kaynaklanan fungisidal özellikleri hem ilaç hem de boya endüstrisinde önemli bir fayda olarak görülür. Yapısında tiyadiazol ihtiva eden Schiff bazları, boyarmadde sentezinde kullanılarak

boyarmaddenin antibakteriyel özellik göstermesini ve materyale ayrıca bir antibakteriyel özellik kazandıran işlem yapılmasına gerek duyulmamasını sağlarlar. Ayrıca 2,5-disübstitüe-1,3,4-tiyadiazol bileşiklerinden elde edilen Schiff bazlarının geniş spektrumlu antidepresif ve antiinflammatuar etkilere sahip oldukları bulunmuştur. Antialerjik özelliklere sahip bazı 1,3,4-tiyadiazol çalışmaları da mevcuttur. Bu bileşiklerin ortak yapısal özelliği 1,3,4-tiyadiazol halkasının bir metoksi köprüsü taşımasıdır [41-53].

Aynı zamanda biyolojik aktif geçiş metalleri ile ligand olarak kullanılan tiyadizaol bileşikleri ve kompleksleri içerdikleri geçiş metalleri ve hetero halkalı yapıları nedeniyle yüksek biyolojik aktivite gösterirler. Çeşitli tiyadiazol türevlerinin herbisit ve fungusitlere karşı geniş spektrumlu aktivitelere sahip oldukları ve bitki büyüme regülatörleri olarak davrandıkları bilinmektedir. Molekül yapısına yeni grupların girmesiyle biyolojik aktivitede farklılıklar gözlemlendiği de bazı çalışmalarda belirtilmiştir [54-55]. 2- ve 4- sübstitüe 1,3,4-tiyadiazol bileşiklerinin geniş ölçüde antialerjik, antimikrobiyal, antitüberküloz ve antiinflammatory gibi biyolojik aktivitelere sahip oldukları belirlenmiştir [41,56]. Antiinflammatuar ilaçların temel etkileri siklooksigenaz enzim inhibisyonu ile gerçekleşir [56,57]. Yakın zamanda yapılan çalışmalarda 2,6-ditersiyer butil fenol gruplarının, 2-amino ve 2-hidroksi-1,3,4-tiyadizaol bileşiklerine 5 pozisyonundan bir metilenoksi ya da etilenoksi köprüsüyle bağlı bileşiklerin siklooksigenaz ve 5-lipoksigenaz enzimlere karşı seçimli inhibitör özelliği gösterdiği bulunmuştur. Hem siklooksigenaz hem de lipoksigenaz enzimlerinin araşidonik asitten lökotrienlerin ve prostoglandinlerin biyosentezindeki ara basamakları katalizleyen enzimler olduğu göz önüne alınırsa, 1,3,4-tiyadiazollerin biyokimyasal önemi daha kolay anlaşılabilir [58].

Yukarıda sıralanan pek çok özellik nedeniyle, bazı sübstitüe grupların heterohalkaya ilave edilmesiyle yeni bileşiklerin elde edilmesi yönündeki çalışmalar artmış ve bu sübstitüe grupların heterohalkanın antiviral, inhibisyon, antimikrobiyal, antialerjik, antiinflammatuar özellikleri üzerine ne gibi etkiler yaptığı bulunmaya çalışılmaktadır.

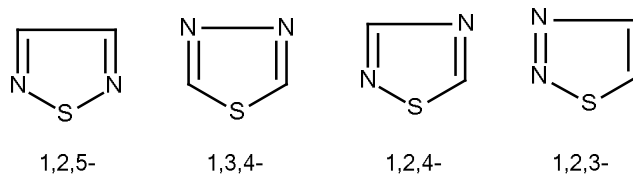
1,3,4-Tiyadiazollerden polimer sentezinde de faydalanılmıştır. Özellikle elektriksel iletkenliği olan polimerlerin uygulamalarında, koruyucu kaplamada, yarı iletkenlikte,

katalitik ve analitik uygulamalarda araştırmalara konu olmuştur. Bu iletken özelliğin ortaya çıkmasında N ve S gibi donör atımların termal davranışları büyük rol oynamaktadır [59].

Yapısında N ve S bulunduran heterosiklik bileşiklerden biyolojik aktiviteleri olan ligandların sentezlenmelerinde çokça faydalanılmaktadır. Ligandların ve sülfa ilaçların biyolojik aktivite gösterdikleri uzun süredir bilinen bir konudur [56]. Tiyadiazol yapısında bulunan N ve S atomları yoluyla metal iyonlarını bağlayabildiği gibi özellikle 1,3,4-tiyadiazol birbirine yakın iki donör N atomundan dolayı geniş bir aralıktaki köprü oluşturabilirler. Bu kompleksler biyolojik aktiviteleri, farmakolojik özellikleri, spesifik yapıları, karakteristik özellikleri ve reaksiyona girme kabiliyetlerinden dolayı son yıllarda üzerine çokça çalışılan bir konudur [60,61]. 1,3,4-tiyadiazol bileşiklerinin pek çok metal tuzları ve kompleksleri sentezlenmiş, kristal yapıları elde edilmiş, pek çok türüne ait spektroskopik analiz, tıp ve pestisit gibi uygulama alanlarında sentezleri son 20 yıl içinde yaygın olarak rapor edilmiştir.

2.2.2. Yapısal Özellikleri

Beşli heterohalkanın bir kükürt ve iki azot atomu içerdiği yapılara “tiyadiazol” adı verilir. Kükürtün yerini oksijenin aldığı yapılar da “oksadiazoller” olarak adlandırılmaktadır. Her bir seride dört izomer başlığı bulunur.

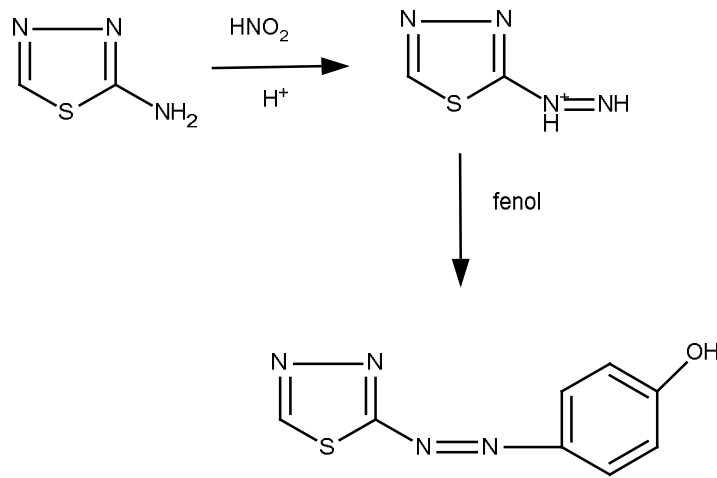


şekil 2.2.1: Tiyadiazol izomerleri

Aromatik yapıda bileşiklerdir ve diğer heteroaromatik halkalı yapılara benzer elektronik yapıdadırlar.

2.2.3. 1,3,4-Tiyadizaoller

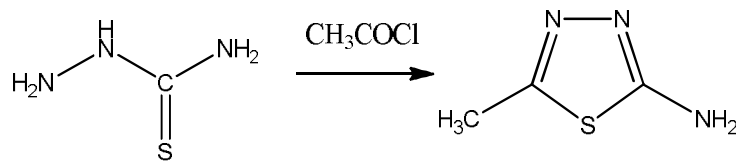
1,3,4-Tiyadiazol erime noktası 45°C, kaynama noktası 203°C olan oldukça kararlı bir bileşiktir. Çinko ve hidroklorik asit veya %30 hidrojen peroksit'e karşı dayanıksız olmasına ve sulu bazlı ortamda bozunmasına rağmen peroksit'e karşı 1,2,4-tiyadiazolden daha kararlıdır ve mineral asitlere karşı da dirençlidir. 220 nm üzerinde absorpsiyon yapmayan bir bileşiktir. 5-Amino-1,3,4-tiyadizaol bileşiği türevlerinden, azo boyarmadde sentezinde kullanılmak üzere oluşturulacak diazoniyum tuzlarının yüksek kenetlenme yetenekleri vardır [62].

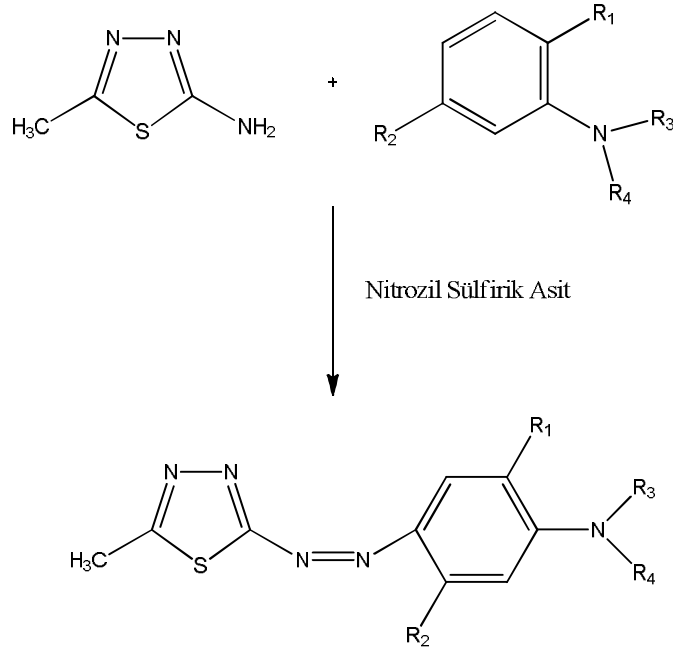


(2.2.1)

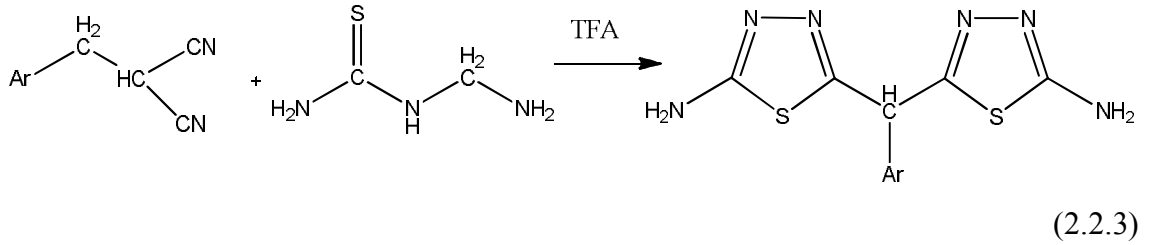
1,3,4-Tiyadiazol türevi bileşikleri içeren yapılar boyarmadde olarak kullanılmalarının yanında yükseltgenme inhibitörleri, farmasötik maddeleri ve metal kompleksi oluşturma reaktifleri olarak da kullanılmaktadır.

Boyarmadde sentezi amaçlanan bir çalışmada tiyosemikarbazit ile açil klorür reaksiyonu üzerinden elde edilen 2-metil-5-amino-1,3,4-tiyadiazol, nitrozil sülfirik asitli ortamda çeşitli anilin türevleriyle kenetlenme reaksiyonu sonucu azo boyarmadde sentezi gerçekleştirilmiştir [63,64].

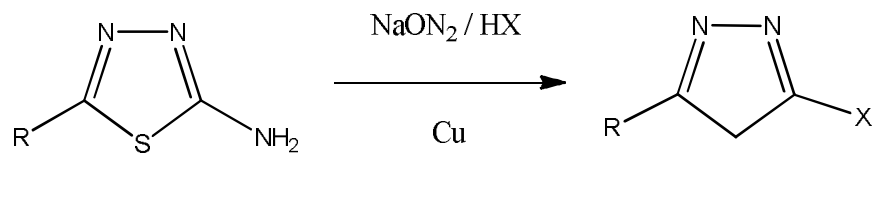




Benzilmalonitril'in tiyosemikarbazit ile TFA (trifloro asetik asit) varlığında reaksiyon vermesiyle çeşitli 2-amino-1,3,4-tiyadiazol türevlerinin eldesi gerçekleştirilebilir.



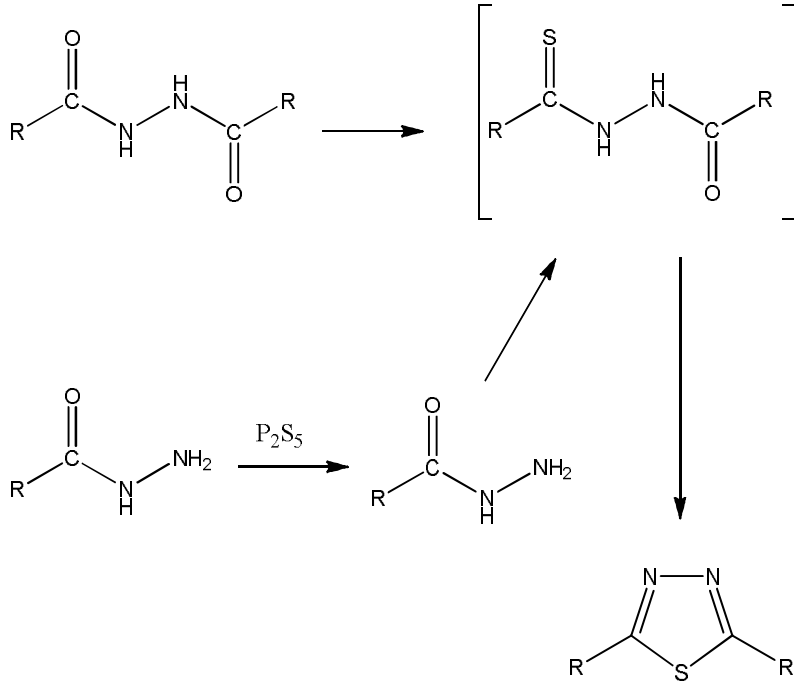
Azot atomlarının elektronegatifliklerinin yüksek oluşundan dolayı halkanın elektron yoğunluğu bu taraftadır. Bu halkadaki durum karbon atomlarının elektron yüklerini azalttığından karbon atomları nükleofilik yapılara ilgilidir. Bu karbonlara halojen atomu bağlanmasının kolay olduğu anlamına gelir. 2-Halojen-1,3,4-tiyadiazol bu yolla sentezlenebileceği gibi, bu yapının nükleofilik gruplarla reaksiyona girme etkinliği fazladır.



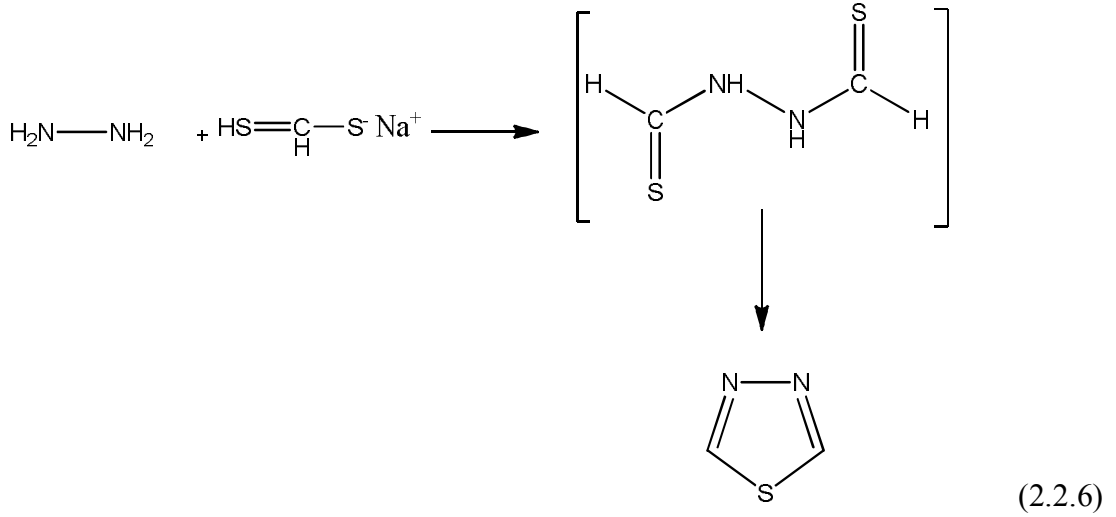
2.2.4. Sentez Yöntemleri

2.2.4.1. Açilhidrazinler ile

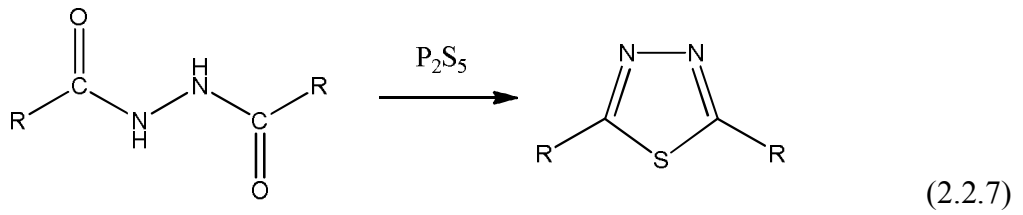
Benzoilhidrazin veya N,N'-dibenzoilhidrazinin difosfor pentasülfür ile reaksiyonu sonucu 2,5-difenil-1,3,4-tiyadizaol oluşumu ilk kez Stolle tarafından gerçekleştirilmiştir [60].



Hidrazin'in sodyum ditiyoformat ile reaksiyonu sonucu ile de 1,3,4-tiyadiazol sentezinin gerçekleştiği bilinmektedir.

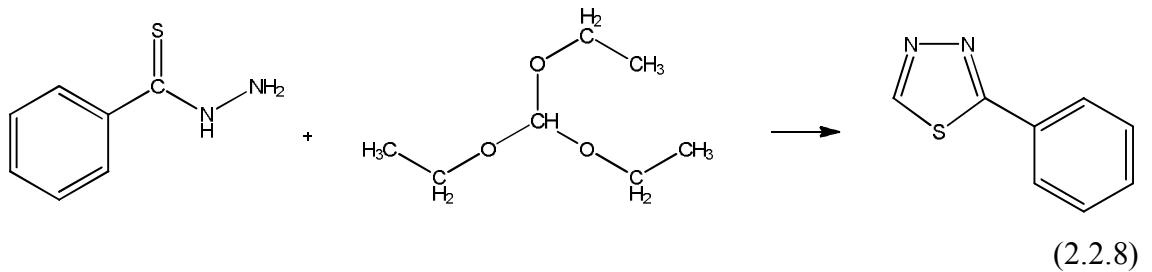


Diaçil hidrazinlerin pentasülfür ile dioksan ortamında reaksiyonu sonucu 2,5-disüstitüe-1,3,4-tiyadiazol elde edilir [65].

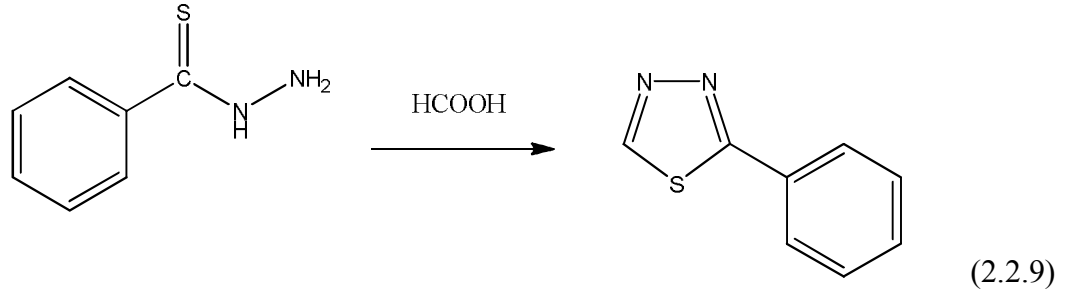


2.2.4.2. Tiyoaçilhidrazinler İle

Tiyoaçilhidrazinler, açilhidrazinler gibi 1,3,4-tiyadiazollerin sentezinde çok sık kullanılmaktadırlar. Örnek reaksiyon olarak 2-fenil-1,3,4-tiyadiazol sentezi için tiyobenzoilhidrazin'in etil ortoformat ile ısıtılması verilebilir.



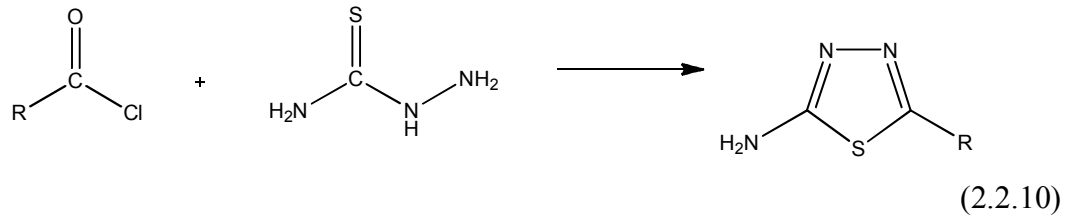
Ayrıca tiyobenzolhidrazinler formik asit varlığında 2-fenil-1,3,4-tiyadiazole dönüşürler [62].



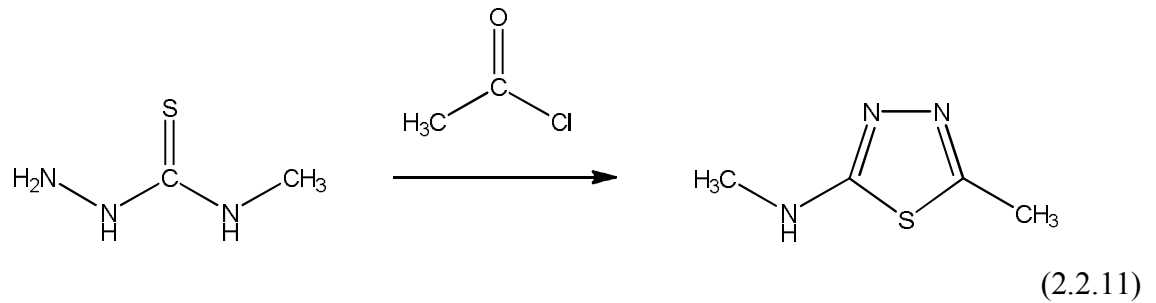
2.2.4.3. Tiyosemikarbazit İle

1,3,4-Tiyadiazol sentezlerinin bir çoğu halka kapanması reaksiyonudur. Aynı zamanda birçok sentez tiyosemikarbazid veya substitue tiyosemikarbazid üzerinden yine halka kapanması reaksiyonlarıyla gerçekleştirilmektedir.

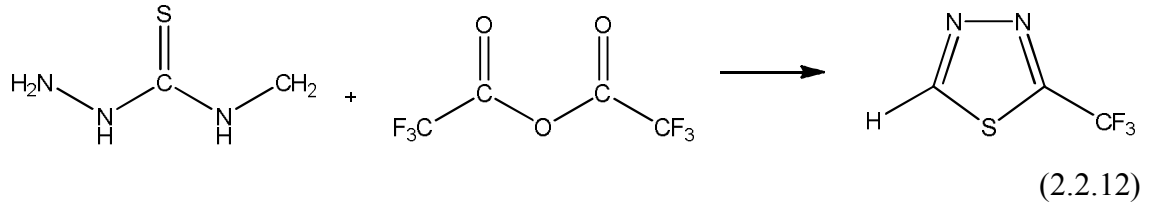
Tiyosemikarbazidin asetil klorür ile halkalanma reaksiyonu vererek 2-amino-5-substitue-1,3,4-tiyadiazol meydana getirdiği gözlemlenmiştir.



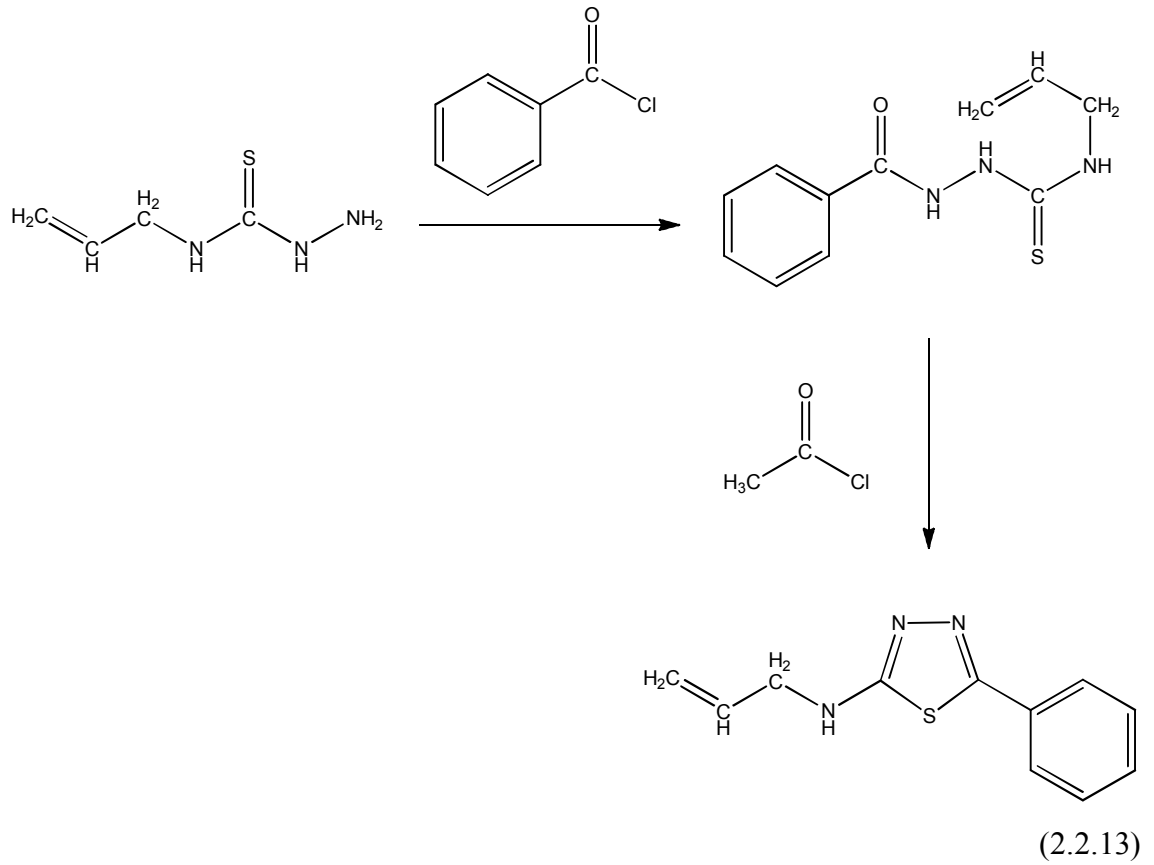
Reaksiyonda gösterilen R grubunun metil olması durumunda 2-amino-5-metil-1,3,4-tiyadiazol oluşabileceği gibi, bu grup çeşitlendirilerek (benzil, heptil, propil gibi) çeşitli bileşikler sentezlemek için genel bir yoldur. Pulvermarcher çalışmalarında alkil ve aril substitue tiyosemikarbazidlerin asetil klorür ile halkalanma reaksiyonu vereceğini göstermiştir [60].



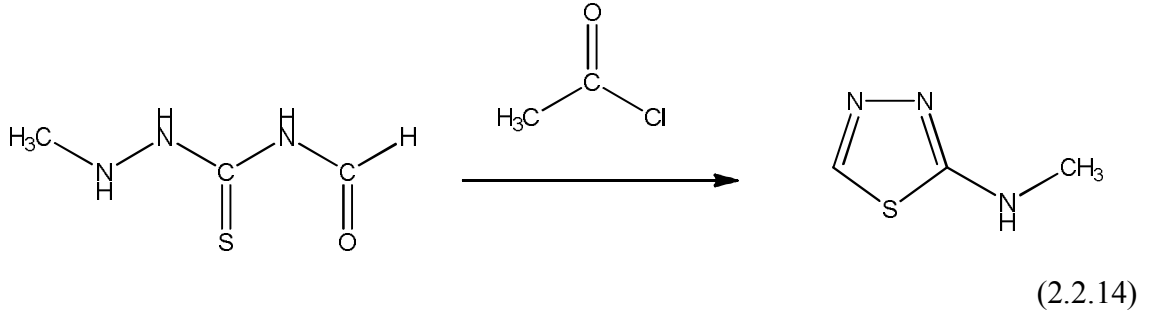
Lalazari ve Sharghi, tiyosemikarbazit ve trifloroasetik asit anhidritinin soğukta reaksiyonu ile 2-amino-5-triflorometil-1,3,4-tiyadiazol bileşiğini elde etmişlerdir [62,25].



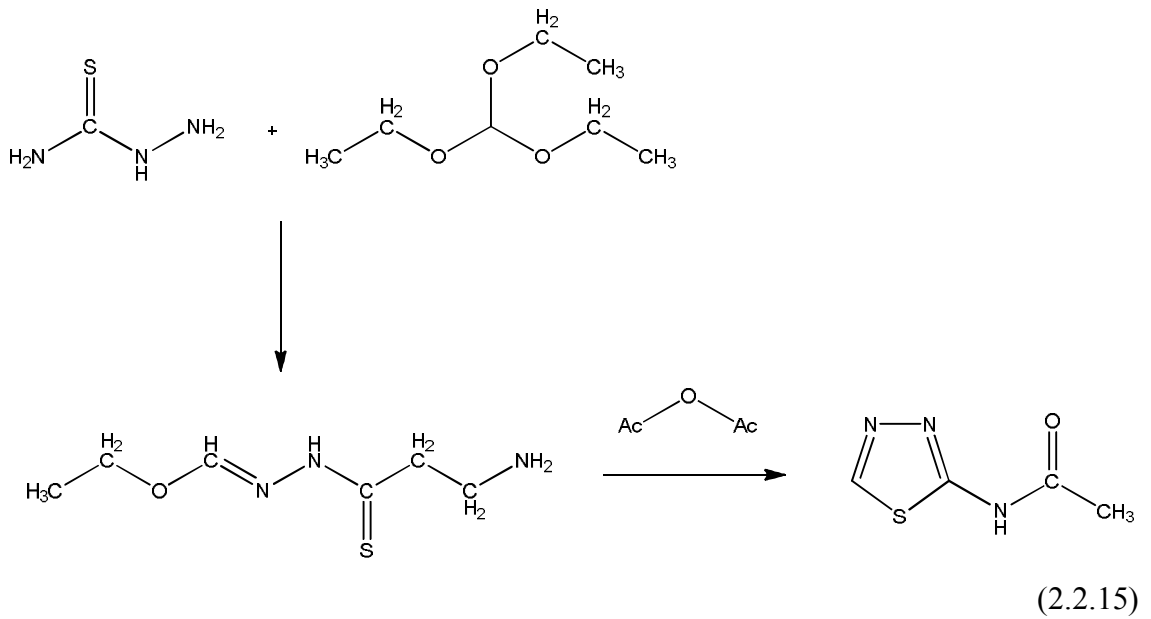
Pulvermarcher ile başlayan açıl halojenürlerin halkalanma reaktifi olarak kullanılması daha sonraları Marckwald ve Bottun çalışmalarıyla geliştirilmeye devam etmiştir. 4-Alliltiyosemikarbazidin benzoil klorür ile reaksiyonu sonucu oluşan 4-allil-1-benzoiltiyosemikarbazidin asetil klorür ile ısıtılmasıyla meydana gelen halkalanma reaksiyonu sonucu 2-allilamino-5-fenil-1,3,4-tiyadiazol oluştuğu gözlenmiştir [60].



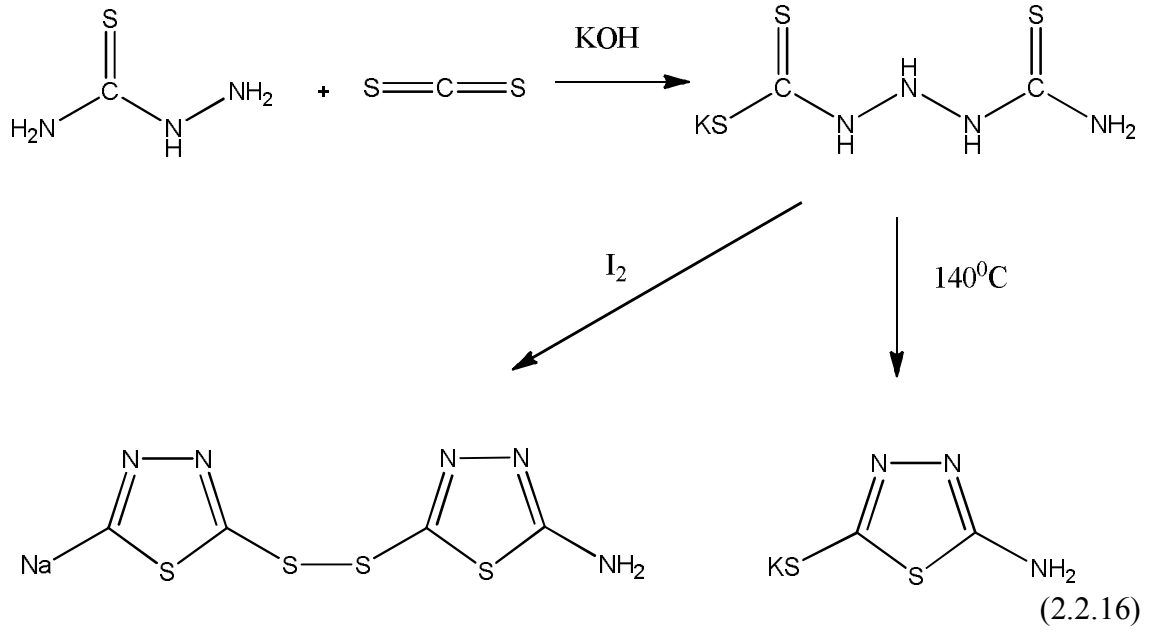
Ayrıca, 1-formil-4-metiltiyosemikarbazid ile asetil klorürün etkileşmesi sonucu 2-metilamino-1,3,4-tiyadiazol meydana geldiği bilinmektedir.



Aynı miktarda tiyosemikarbazidin, ortoformat ile ısıtılması sonucu meydana gelen etilformat tiyosemikarbazon yapısının asetik anhidrit ile reaksiyonu sonucu 2-asetamido-1,3,4-tiyadiazol sentezi gerçekleşir.

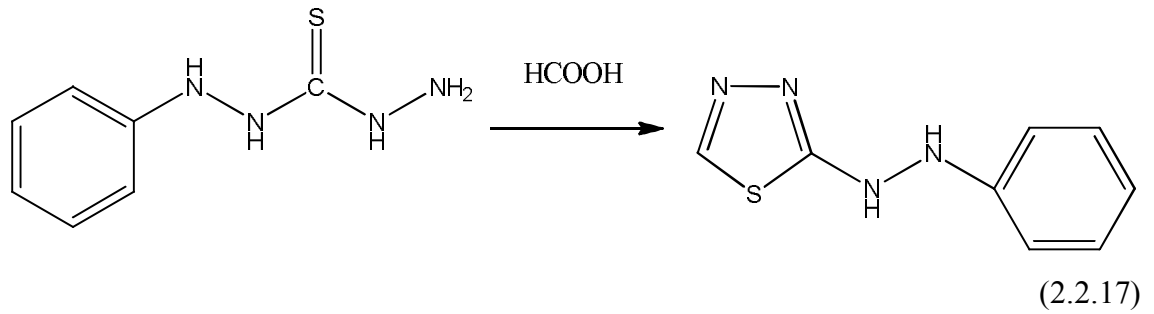


Tiyosemikarbazid karbon bisülfür ve potasyum hidroksit reaksiyona girdiğinde tiyosemikarbazid-4-ditiyokarboksilik asidin potasyum tuzu meydana gelir ve bu tuz yapısı ısı ile (140°C) halkalanma reaksiyonu vererek 2-amino-5-merkпто-1,3,4-tiyadiazolün potasyum tuzunu oluşturur. Oluşan tuz yapısının sulu çözeltisine iyot eklenmesi sonucu da iki tiyadiazol halkası arasında disülfür yapısı meydana gelir [61].

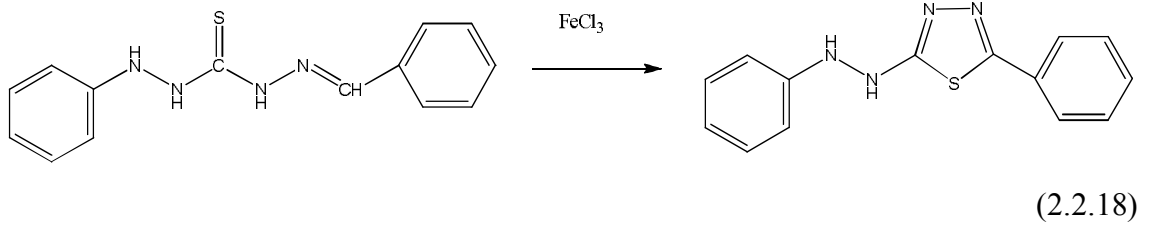


2.2.4.4. Tiyokarbazid İle

Tiyokarbazidler de tiyosemikarbazidlere benzer şekilde tiyadiazol türevleri meydana getirirler. 1-Feniltiyokarbazid'e formik asit ilave edilip ısıtılırsa 2-fenilhidrazin-1,3,4-tiyadiazol meydana gelir. Tiyosemikarbazidler formik asit ile aynı ortamda benzer sonuçlar verirler [62].

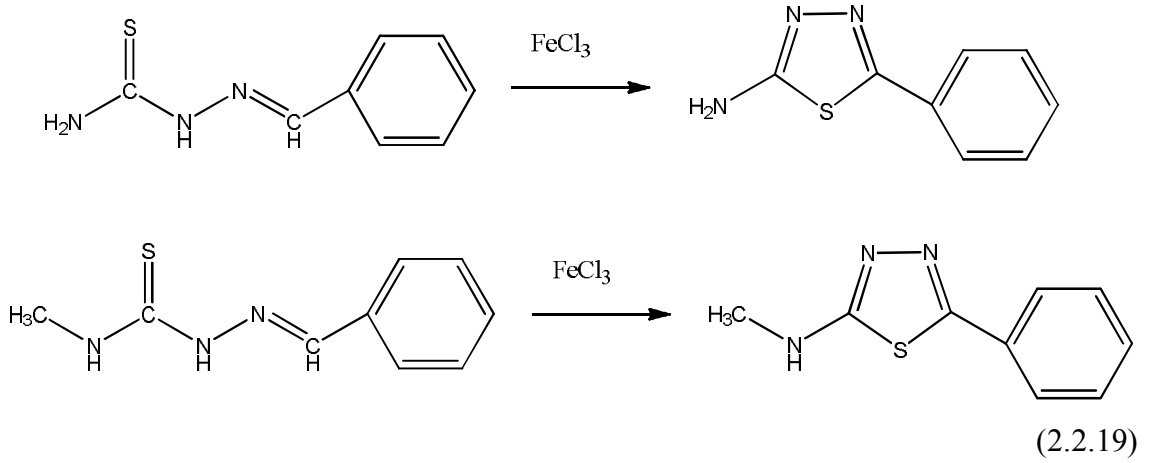


1-Fenilbenzaltiyokarbohidrazon'un yükseltgenerek 2-fenil-5-fenilhidrazino-1,3,4-tiyadiazol oluşması da tiyosemikarbazonların yükseltgenme reaksiyonuyla benzerlik gösterir.



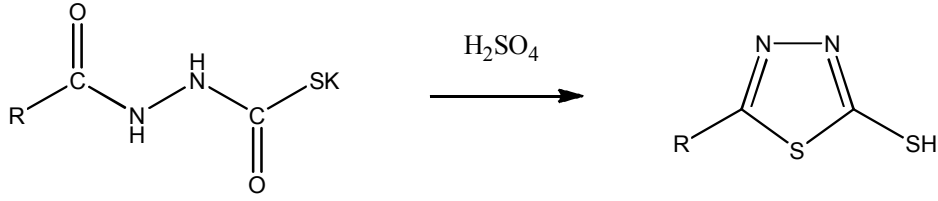
2.2.4.5. Tiyosemikarbazon İle

İlk kez benzaltiyosemikarbazonun demir (III) klorür ile yükseltgenmesi sonucu halkalanma reaksiyonu vererek 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiyadiazol eldesi 1901 yılında Young ve Eyre tarafından gerçekleştirilmiştir. Örneğin, 4-fenil- benzaltiyosemikarbazon ve 4-metil-benzaltiyosemikarbazon'un aynı şartlarda yükseltgenmesi sonucu elde edilecek ürünler 2-anilino-5-fenil-1,3,4-tiyadiazol ve 2-metilamino-5-fenil-1,3,4-tiyadiazol olacaktır [62].



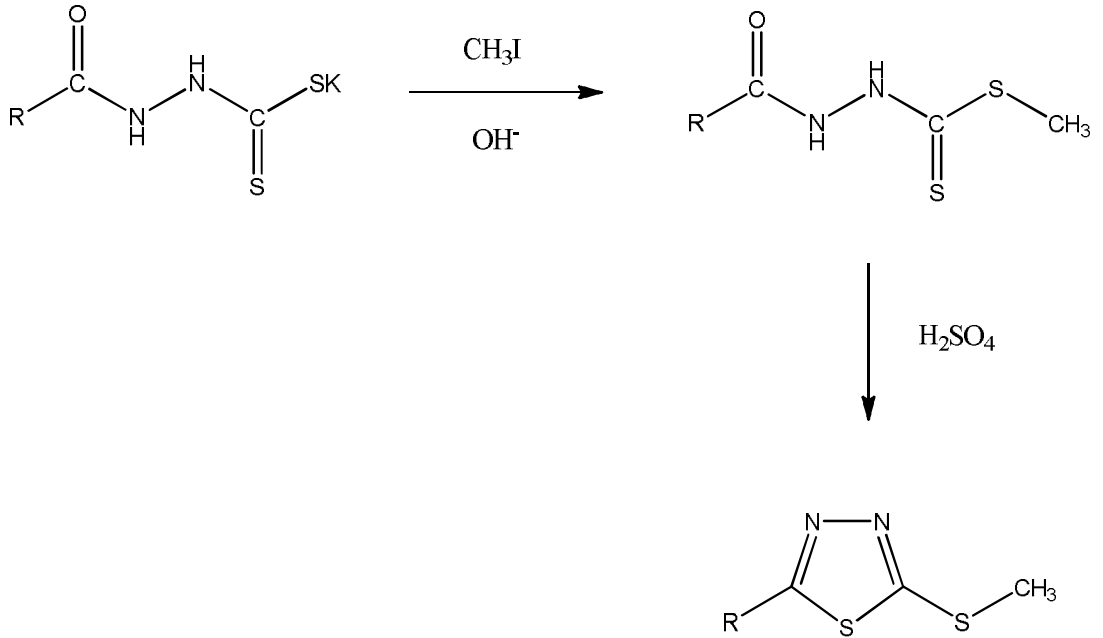
2.2.4.6. Ditiyokarbazitler İle

Bir diğer yöntem ditiyokarbazik asit tuzları ve esterlerden yola çıkarak alkil merkapto-5-sübstitüe-1,3,4-tiyadiazol türevleri elde edilirler. Örnek olarak 3-açiltiyosemikarbazit türevlerinin 25 °C civarında sülfirik asit ile reaksiyonu sonucu 2-merkapto-5-aril-1,3,4-tiyadiazol türevlerinin eldesi mümkündür.



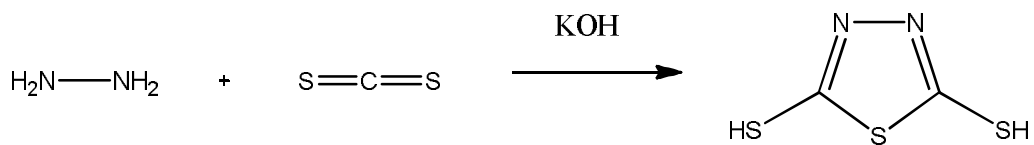
(2.2.20)

Aynı şekilde veya 3-açiltiyosemikarbazit bileşiğinin bazik ortamda metil iyodür ile reaksiyonu ile elde edilen esterler de oda sıcaklığında sülfirik asit varlığında 2-merkpto-5-aril-1,3,4-tiyadiazol türevleri oluşturacak şekilde halkalanırlar. R grubu aril veya alkil olabilir. Ester yapının bazik koşullarda ısıtılması sonucu 1,3,4-oksodiazol yapıların oluşması mümkündür [66].



(2.2.21)

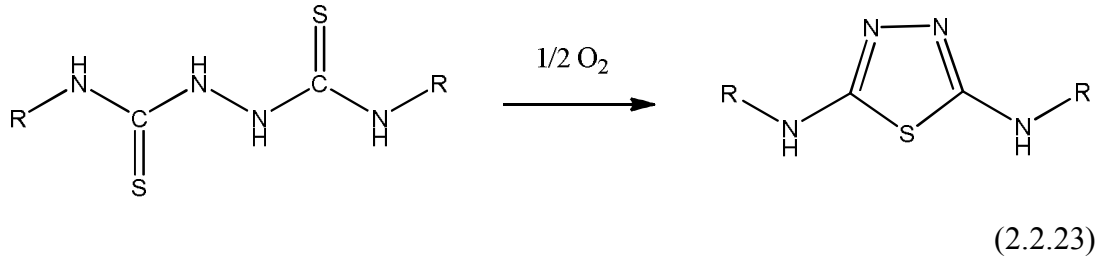
Bu reaksiyonun başlangıç maddesi olan tiyosemikarbazit türevleri, hidrazinlerin bazik ortamda karbon sülfür ile reaksiyonu sonucu elde edilebilir. Aynı zamanda karbon sülfürün alkali ortamda hidrazin yapıya saldırması ile 2,5-dimerkpto-1,3,4-tiyadiazol oluşumu gerçekleşebilmektedir [67].



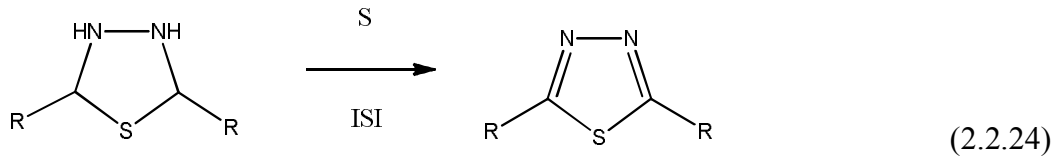
(2.2.22)

2.2.4.7. Diğer Yöntemler

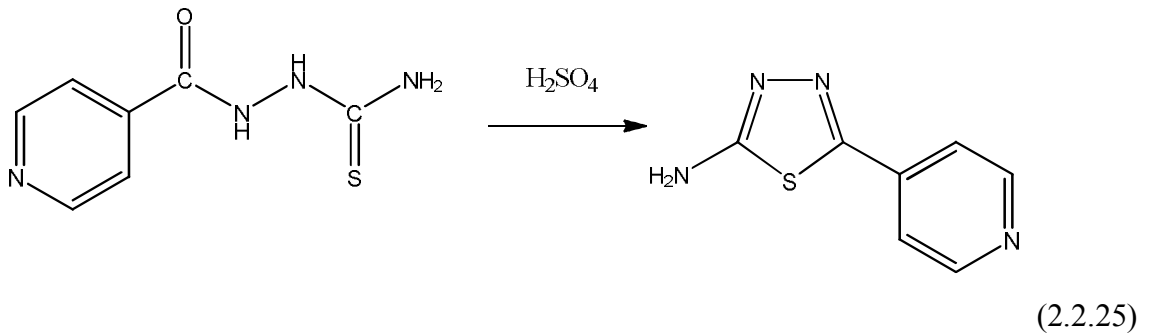
Diğer bir elde yöntemi bitiyöre veya substitüe bitiyöre bileşiklerinden yola çıkarak, bu bileşiklerin yükseltgenmesi sonucu 2,5-diamino-1,3,4-tiyadiazole halkalanmasının gerçekleştirilmesidir. Yükseltgenme işlemi farklı yöntemlerle uygulanabilir.



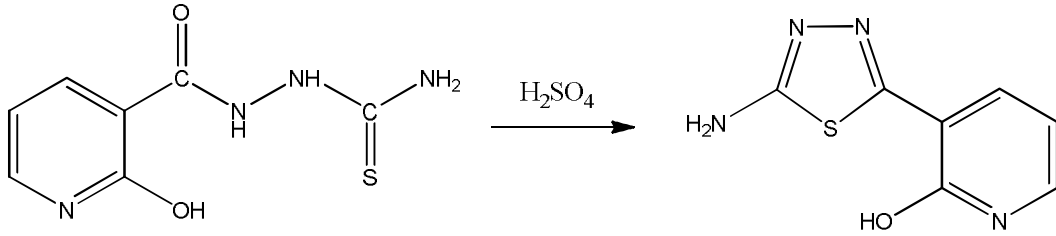
Başka bir yöntem piperidin içerisindeki 2,5-dialkil-1,3,4-tiyadiazolid bileşiğinin kükürt varlığında ısıtılması sonucu 2,5-dialkil-1,3,4-tiyadiazol eldesidir.



2-İzonikotinoilhidrazinkarbotiyoamid bileşiğinin derişik H_2SO_4 çözeltisi içerisinde ısıtılmasıyla 5-(piridin-4-il)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin ligandı eldesi gerçekleştirilmiştir [68].



Benzer şekilde 2-izonikotinoilhidrazinkarbotiyoamid yerine 2-(2-hidroksibenzoil)-hidrazinkarbotiyoamid'in kullanılması durumunda bu sefer aynı şartlarda elde edilecek ürün 5-(piridin-4-il)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin ligandı olacaktır [69].



(2.2.26)

2.3. BOYARMADELER

2.3.1. Giriş

Cisimlerin (kumaş,elyaf) kendilerini renkli hale getirmede uygulanan maddelere ise boyarmadde denir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir [70].

2.3.2. Maddelerde Renklilik

Boyarmaddeler, ışığın görünür bölgesinde (400-700 nm) kısmen veya tamamen ışığı soğurma yeteneğine sahip bileşiklerdir. Işık denilen gözümüzle algıladığımız elektromagnetik dalga bölgesi çok dar bir alandır. Gözümüzün duyarlı olduğu bu bölge, 400-750 nm lik dalga boyuna sahiptir. Bunların dışındaki 10 nm ile 400 nm arasındaki bölgeye ise morötesi denir. Güneşten gelen ışınlar, görünen ışınlar yanında morötesi ışınları da kapsar [71].

Eğer bir cisim, üzerine düşen ışığın tamamını yansıtıyorsa göze beyaz olarak görünür. Buna karşılık cisim, gelen ışığın tamamını absorblayıp hiç yansıma yapmıyorsa siyah renklidir. Cisim, üzerine düşen beyaz ışıktan, belli dalga boyundaki bazı ışık veya ışıkları absorbluyorsa, beyaz ışıktan geri kalanları yansır ve bu yansıyan ışıkların dalga boyuna bağlı olan bir renkte görülür [72].

Boyarmaddelerin yapısında “kromofor” ve “oksokrom” gibi gruplar vardır. Bu grupların dışında, renklerin koyulaşmasını sağlayan “batokrom” gruplar ve renk yükseltici “hipsokrom” gruplar bulunabilir [73].

2.3.3. Boyarmadde Kimyasında Kullanılan Sınıflandırmalar

Bu sınıflandırmaya örnek olarak boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre boyanması verilmiştir. Diğer sınıflandırma türleri ise ele alınmamıştır.

Boyarmaddelerin çeşitli liflere olan affiniteleri farklı olduğu için, bu gruplardan bazıları yalnız selüloz liflerini, bazıları da yalnız protein liflerini boyarsa da her ikisini, hatta sentetik lifleri de boyayan gruplar da vardır [74].

2.3.3.1. Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması

- 1- Bazık Boyarmaddeler
- 2- Asid Boyarmaddeler
- 3- Direkt boyarmaddeler
- 4- Mordan Boyarmaddeler
- 5- Reaktif Boyarmaddeler
- 6- Küpe Boyarmaddeleri
- 7- İnkişaf Boyarmaddeleri
- 8- Metal-Kompleks Boyarmaddeler
- 9- Dispersiyon Boyarmaddeleri
- 10- Pigment boyarmaddeleri

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN CİHAZ VE YARDIMCI GEREÇLER

İnce tabaka kromatografisinde (TLC) “Merck, 5549” silika jel tabaka, prepatif ince tabaka kromatografisinde “Merck, 5717” silika jel tabaka ile “Desega Min UVIS , 50 Hz UVP” ultraviyole lamba kullanıldı.

Elde edilen saf maddelerin erime noktaları “BÜCHİ Melting Point B-540” model erime noktası cihazında açık kapiler tüplerle tayin edildi.

Sentezlenen ve başlangıç maddelerinin Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektrumları, potasyum bromür ile tablet yapılarak, “Perkin Elmer” marka FT-IR spektrometresinde alındı.

Nükleer Magnetik Rezonans ($^1\text{H-NMR}$) spektrumları, maddelerin çözünürlüklerine göre tetrametilsilan (TMS) standartı kullanılarak Dimetil sülfoksit (DMSO- d_6) da “Varian 500 MHz Gemini” spektrometresinde alındı.

Kütle (MS) spektrumları, Thermo Finnigan MS Spektrometre cihazı ile alındı.

Başlangıç maddelerinin ve sentezlenen maddelerin FT-IR spektrumları, İ.Ü. Kimya Bölümü Organik Kimya Laboratuvarında, NMR ($^1\text{H-NMR}$), MS spektrumları ve elementel analizleri İ.Ü. İleri Analizler Laboratuvarında yapılmıştır.

- Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı: Are marka cihaz.
- Terazi: RADWAG (10^{-3} hassasiyet) marka cihaz.
- Erime Noktası Tayin Cihazı: Gallenkamp marka cihaz
- Vakumlu Etüv: THERMO ELECTRON COR. HERAUES marka cihaz.

3.2. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Tablo 3.2.1.

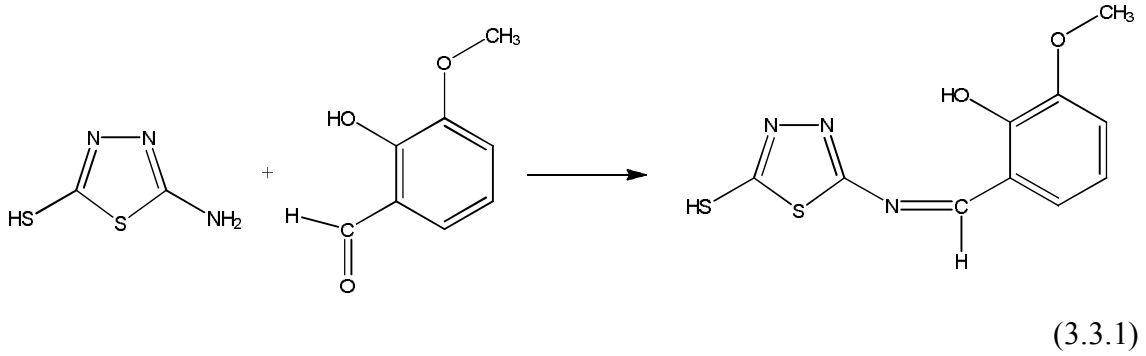
Madde Adı	Firma Adı
Kloroform	Merck
Metanol	Merck
Aseton	Merck
o-vanilin	Merck
2,3-Dihidroksibenzaldehit	Merck
2,4-Dimetoksibenzaldehit	Merck
2-Hidroksi-3-Metilbenzaldehit	Merck
2-Hidroksi-5-Metoksibenzaldehit	Merck
2,5-Dimetoksibenzaldehit	Merck
3,5-Diklorosalisilaldehit	Merck
3,4-Dihidroksibenzaldehit	Merck
3,4-Dimetoksibenzaldehit	Merck
2-Hidroksi-5-Nitrobenzaldehit	Merck
3-Bromo-5-Kloro-2-Hidroksibenzaldehit	Merck
5-Metilsalisilaldehit	Merck
5-Brom-2-Hidroksibenzaldehit	Merck
2,3-Dimetoksibenzaldehit	Merck
2-Klorobenzaldehit	Merck
3-Metoksibenzaldehit	Merck
3-Klorobenzaldehit	Fluka
4-Klorobenzaldehit	Merck
3-Hidroksi-4-Metoksibenzaldehit	Merck
2,4-Diklorobenzaldehit	Aldrich
1,2,3-Tiyadiazol-5-Merkapto-2-Amino	Aldrich

3.3. 2-AMİNO-5-MERKAPTO-1,3,4-TİYADİAZOL BİLEŞİĞİNDEN ÇEŞİTLİ ALDEHİTLERLE SCHİFF BAZLARININ SENTEZİ, ÖZELİKLERİ VE SPEKTROSKOPİK VERİLERİ

3.3.1. 2-(((5-Merkapto-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil)-6-metoksifenol (1)

0,380 g o-Vanilin (0,0025 mol) bir behere alınarak 10 ml etanol içerisinde ısıtılarak çözüldü. Hazırlanan bu çözelti sıcaklığı 70-75°C civarında iken, bir balon içerisinde yine 10 ml etanolde çözülmüş halde bulunan 0,333 g 2-amino-5-merkaptotiyadiazol (0,0025 mol) üzerine, sıcaklık 75°C civarında tutularak ve karıştırılarak damla damla ilave edildi. Karıştırmadan önce başlangıç maddeleri çözeltileri renksiz iken, karıştırma sonrasında maddelerin hızlı bir şekilde reaksiyona girdiği ve sarı ile turuncu arası bir renk oluştuğu gözlemlendi. Renk dönüşümü ilave işlemi bitene kadar artarak devam etti ve sabitlendi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 3,5-4 saat reflüks edildi. Reflüks sonunda dipte oluşan açık turuncu çökelti süzülerek ayrı bir behere alındı. Kristallendirme işlemi için metanolde ısıtılarak çözüldü ve süzüldü. Süzüntü kristal oluşumu için bir gece bekletildi. Oluşan kristaller dekante edilerek ayrıldı.

Verim: % 77.67



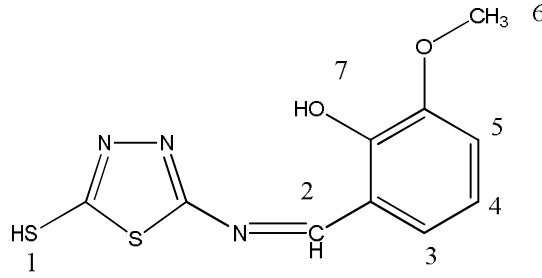
3.3.1.1. Özellikleri

Molekül Formülü: C₁₀H₉N₃O₂S₂

Molekül ağırlığı: 267,33 g

Erime noktası: 171°C

3.3.1.2. Spektroskopik Analiz Verileri

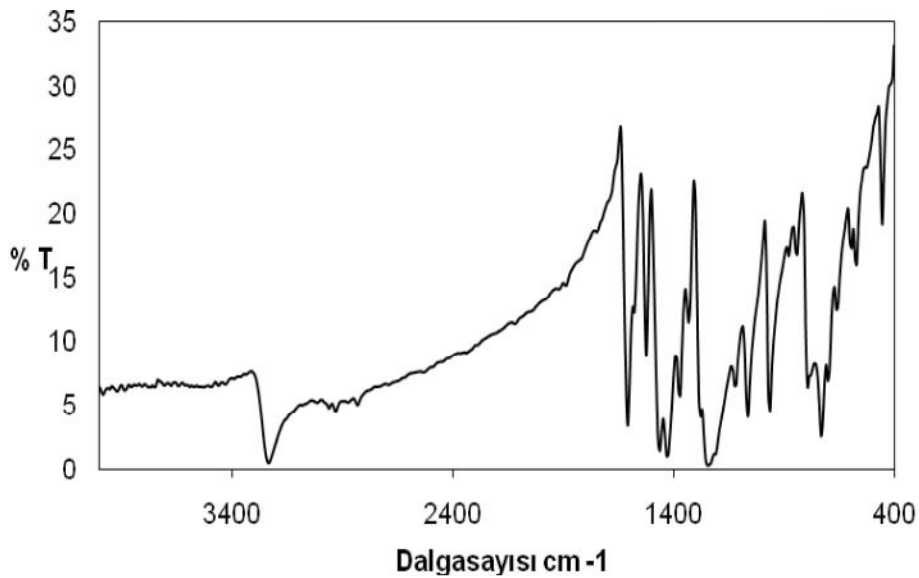


Şekil 3.3.1: 1 No'lu bileşiğin yapısı

FTIR(KBr) : 3092 (aromatik halka, =CH gerilmesi), 1592 (-C=N gerilmesi), 1453 (aromatik halka, C=C gerilmesi), 1376 (C-H eğilmesi), 1276 (-C-O gerilmesi), 853-723 (aromatik halka, düzlem dışı =CH eğilmeleri) cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO) : δ 3.81 ppm (s, -OCH₃, 3H), 6.97 ppm (t, -aromatik H⁴, 1H, J=8,3), 7.12 ppm (d, -aromatik H⁵, 1H), 7.21 ppm (d, -aromatik H³, 1H), 8.84 ppm (s, N=CH, 1H), 10.78 ppm (s, -OH, 1H)

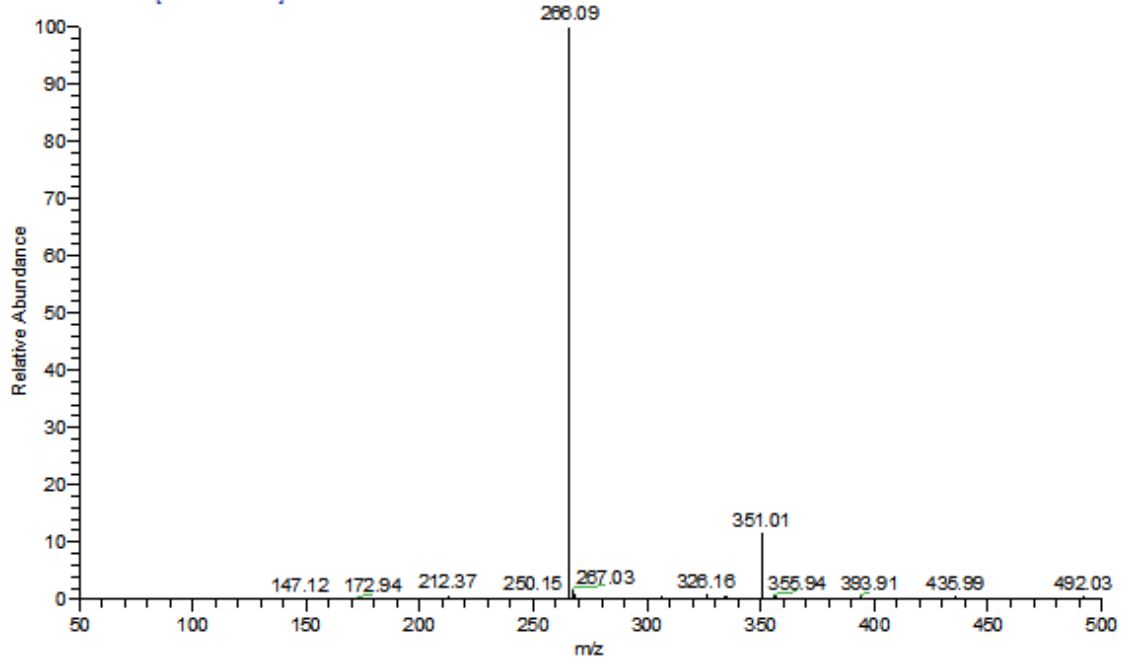
Elementel Analiz : Hesaplanan: C(44.93%), H(3.39%), N(15.72%), S(23.99%)
Bulunan: C(44.81%), H(3.54%), N(15.63%), S(23.81%)



Şekil 3.3.2: 1 No'lu bileşiğin IR spektrumu



Şekil 3.3.3: 1 No'lu bileşğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

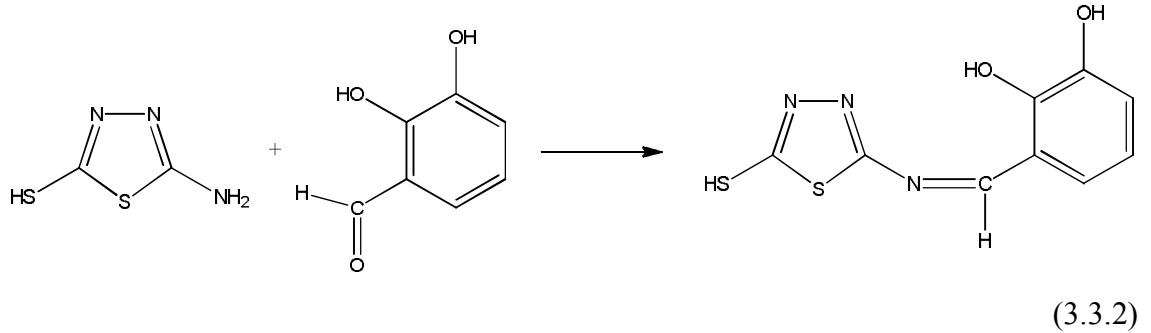


Şekil 3.3.4: 1 No'lu bileşiğin MS spektrumu

3.3.2. 3-(((5-Merkapto-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil)benzen-1,2-diol (2)

0,310 g 2,3-Dihidroksibenzaldehit (0,0025 mol) bir behere alınarak 10 ml etanol içerisinde ısıtılarak çözüldü. Hazırlanan bu çözelti sıcaklığı 70-75°C civarında iken, bir balon içerisinde yine 10 ml etanolde çözülmüş halde bulunan 0,333 g 2-amino-5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol (0,0025 mol) üzerine, sıcaklık 75°C civarında tutularak ve karıştırılarak damla damla ilave edildi. Karıştırmadan önce başlangıç maddeleri çözeltileri renksiz iken, karıştırma sonrasında maddelerin hızlı bir şekilde reaksiyona girdiği ve turuncu bir renk oluştuğu gözlemlendi. Renk dönüşümü ilave işlemi bitene kadar artarak devam etti ve sabitlendi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 3 saat reflüks edildi. Reflüks sonunda dipte oluşan koyu turuncu çökelti süzülerek ayrı bir behere alındı. Kristallendirme işlemi için metanolde ısıtılarak çözdürüldü ve süzüldü. Süzüntü kristal oluşumu için bir gece bekletildi. Oluşan kristaller dekante edilerek ayrıldı.

Verim: % 74.86



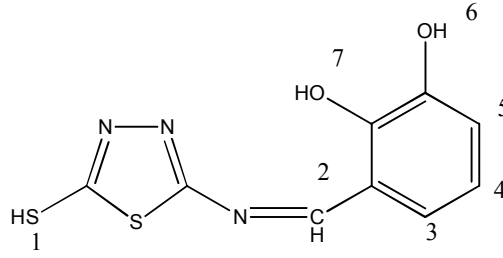
3.3.2.1. Özellikleri

Molekül Formülü: C₉H₇N₃O₂S₂

Molekül ağırlığı: 253,30 g

Erime noktası: 200°C

3.3.2.2. Spektroskopik Analiz Verileri



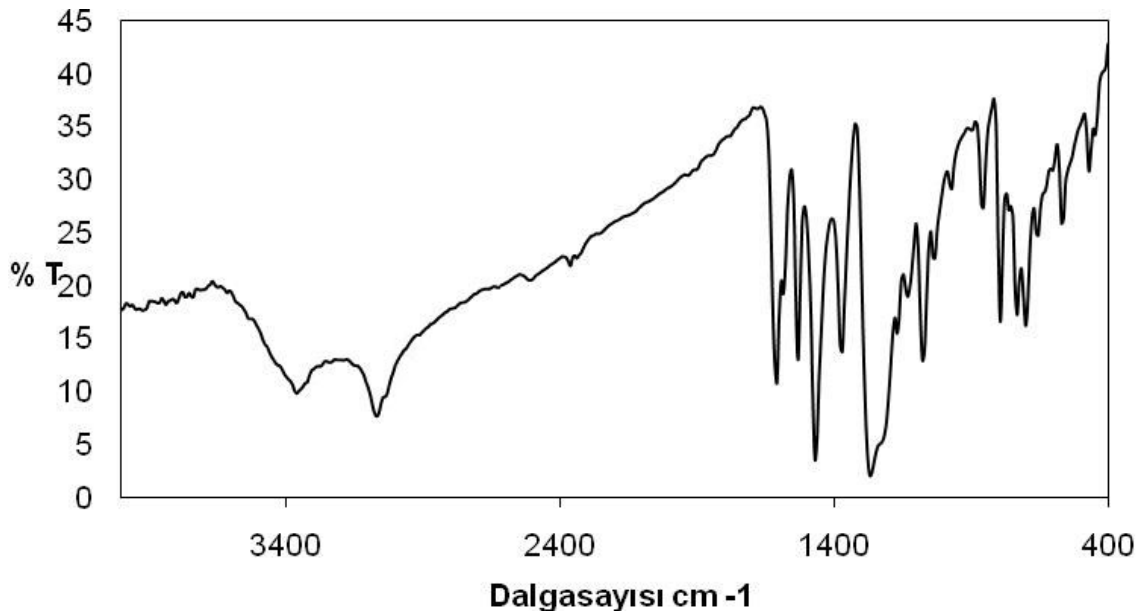
Şekil 3.3.5: 2 No'lu bileşiğin yapısı

FTIR(KBr) : 3396 (–OH gerilmesi), 3069 (aromatik halka, =CH gerilmesi), 1615 (–C=N gerilmesi), 1530 (aromatik halka, C=C gerilmesi), 1269 (C–H eğilmesi), 1076 (–C–O gerilmesi), 892-730 (aromatik halka, düzlem dışı =CH eğilmeleri) cm^{-1}

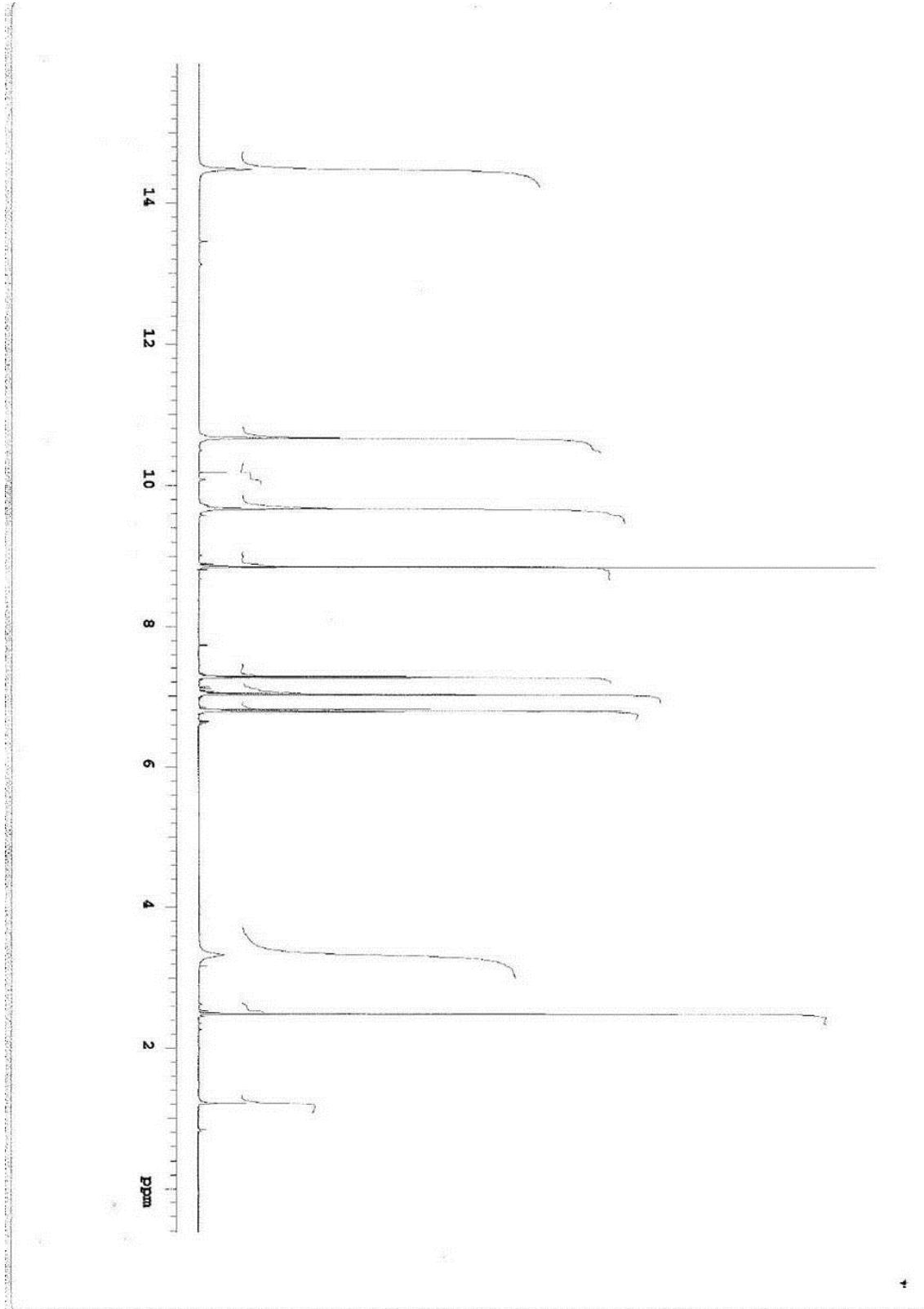
¹H-NMR (DMSO) : δ 6.79 ppm (t, -aromatik H⁴, 1H, J=7.97), 7.02 ppm (dd, aromatik H⁵, 1H, J₁=1.45, J₂=7.82), 7.26 ppm (dd, -aromatik H³, 1H, J₁=1.45, J₂=8.11), 8.84 ppm (s, –N=CH, 1H), 9.66 ppm (s, –OH, 1H), 10.66 ppm (s, –OH, 1H), 14.47 ppm (s, –SH, 1H)

Elementel Analiz : Hesaplanan: C(42.68%), H(2.79%), N(16.59%), S(25.61%)

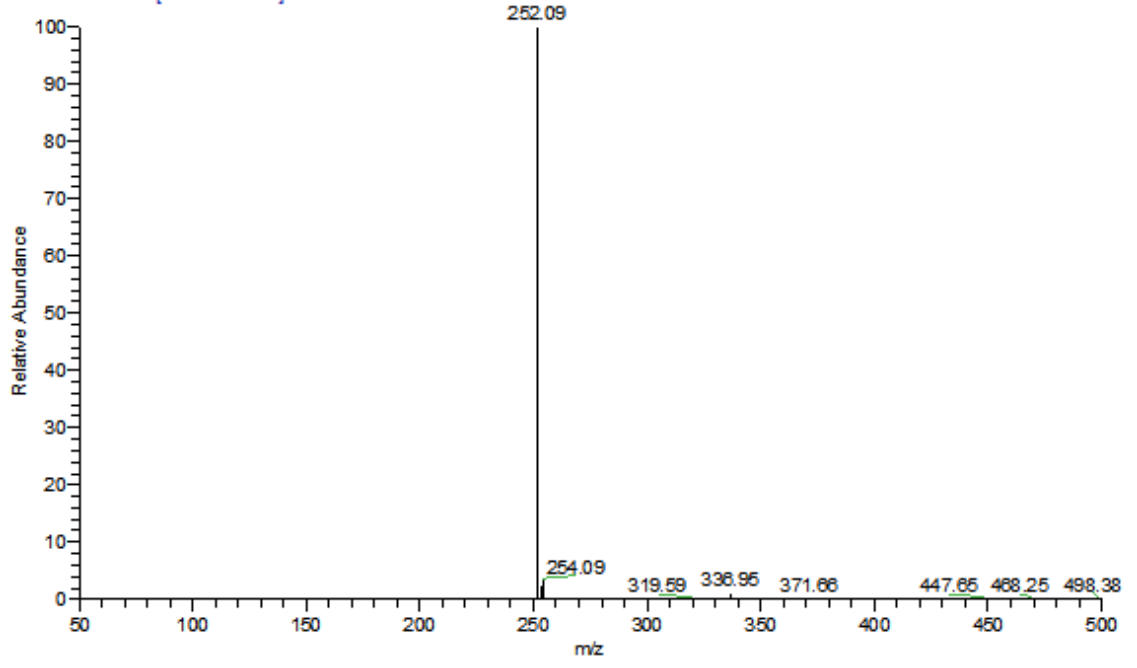
Bulunan: C(42.63%), H(2.86%), N(16.83%), S(25.61%)



Şekil 3.3.6: 2 No'lu bileşiğin IR spektrumu



Şekil 3.3.7: 2 No'lu bileşğin ¹H-NMR spektrumu

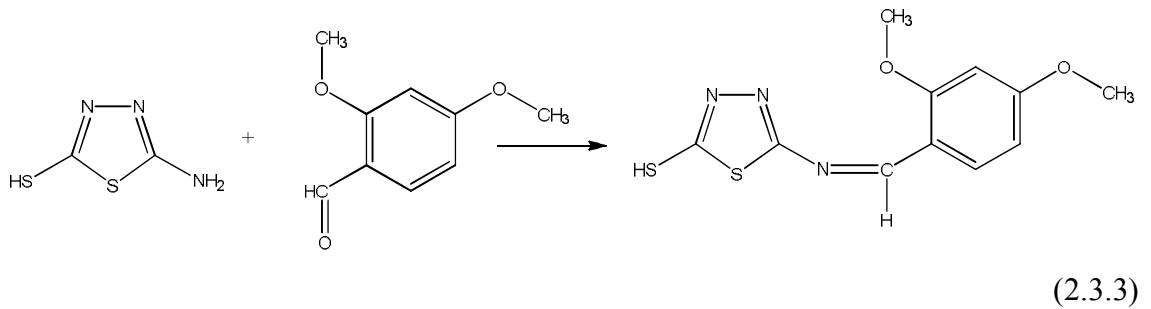


Şekil 3.3.8: 2 No'lu bileşiğin MS spektrumu

3.3.3. 5-{{(2,4-Dimetoksifenil)metiliden]amino}-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol (3)

0.415 g 2,4-Dimetoksibenzaldehit (0,0025 mol) bir behere alınarak 10 ml etanol içerisinde ısıtılarak çözüldü. Hazırlanan bu çözelti sıcaklığı 70-75°C civarında iken, bir balon içerisinde yine 10 ml etanolde çözülmüş halde bulunan 0,333 g 2-amino-5-merkapt-1,3,4-tiyadiazol (0,0025 mol) üzerine, sıcaklık 75°C civarında tutularak ve karıştırılarak damla damla ilave edildi. Karıştırmadan önce başlangıç maddeleri çözeltileri renksiz iken, karıştırma sonrasında maddelerin hızlı bir şekilde reaksiyona girdiği sarı bir renk oluştuğu gözlemlendi. Renk dönüşümü ilave işlemi bitene kadar artarak devam etti ve sabitlendi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 3 saat reflüks edildi. Reflüks sonunda dipte oluşan koyu sarı çökelti süzülerek ayrı bir behere alındı. Kristallendirme işlemi için metanolde ısıtılarak çözüldürüldü ve süzüldü. Süzüntü kristal oluşumu için bir gece bekletildi. Oluşan kristaller dekante edilerek ayrıldı.

Verim: % 80.53



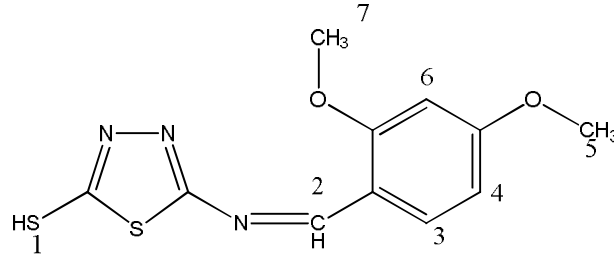
3.3.3.1. Özellikleri

Molekül Formülü: C₁₁H₁₁N₃O₂S₂

Molekül ağırlığı: 281,35 g

Erime noktası: 230°C

3.3.3.2. Spektroskopik Analiz Verileri

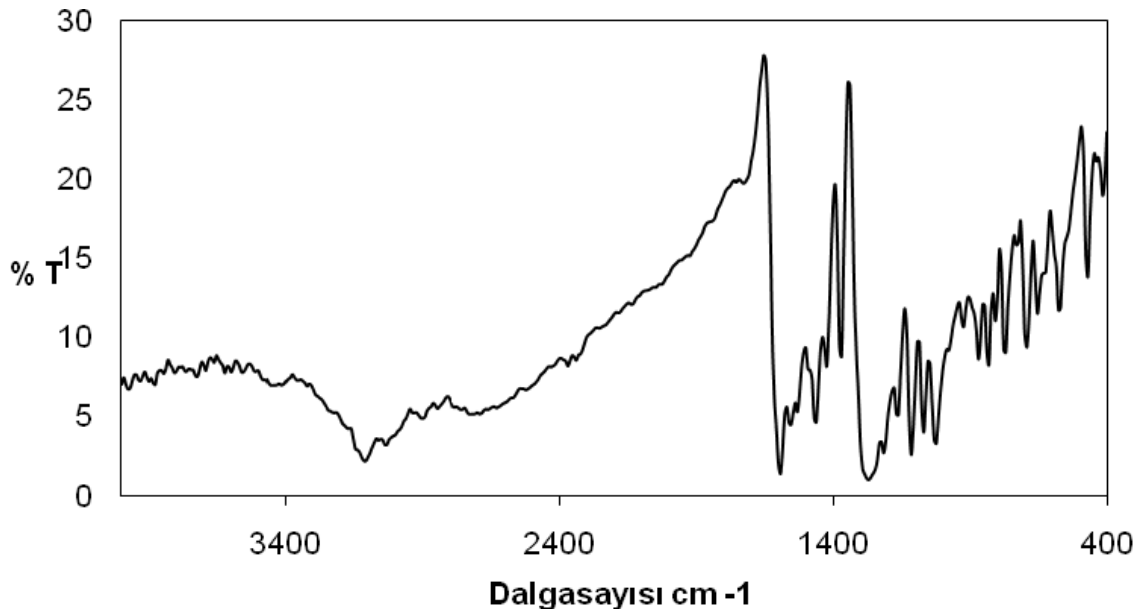


Şekil 3.3.9: 3 No'lu bileşiğin yapısı

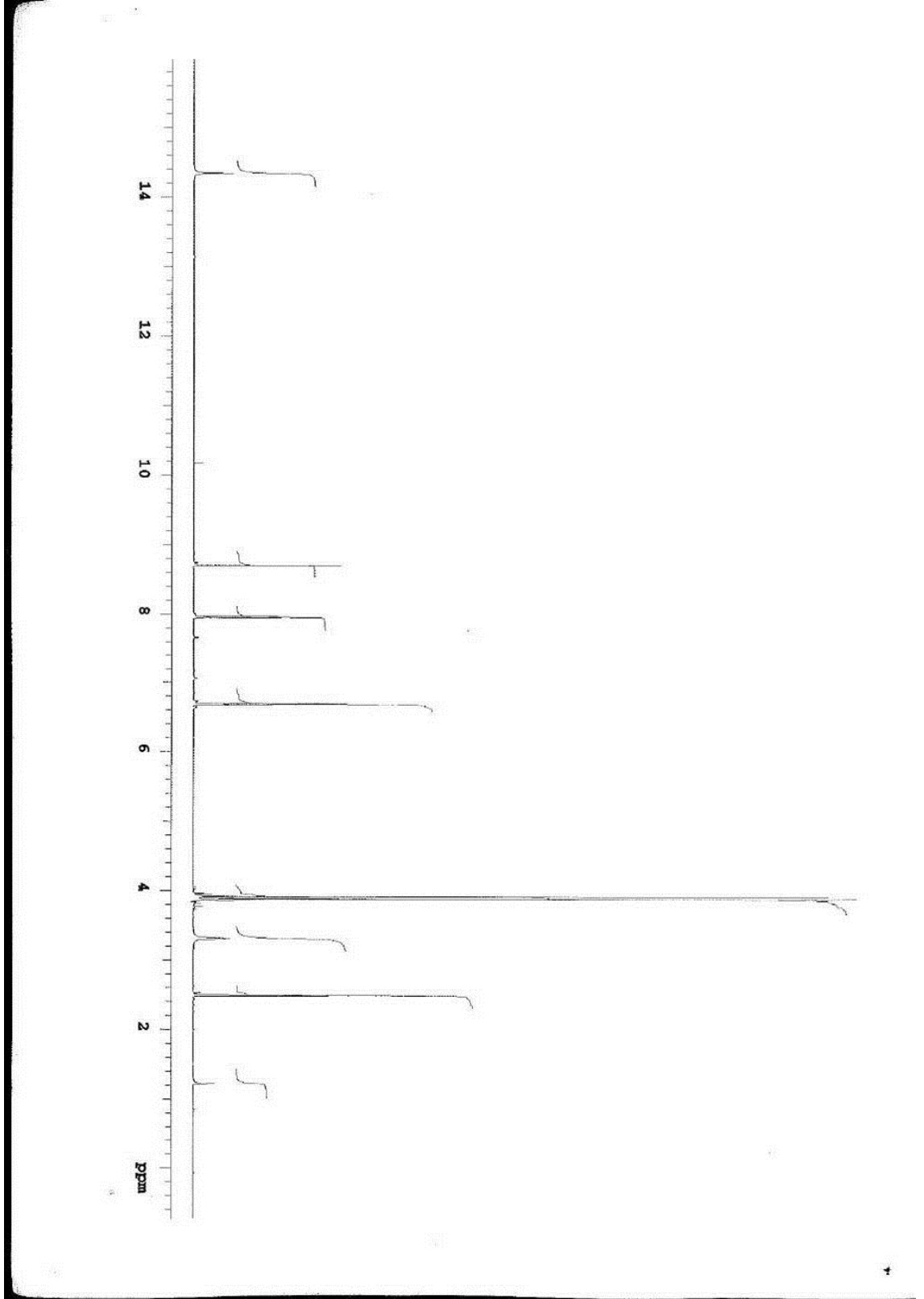
FTIR(KBr) : 3098 (aromatik halka, =CH gerilmesi), 2920 (–CH₃ gerilmesi), 1592 (–C=N gerilmesi), 1530 (aromatik halka, C=C gerilmesi), 1253 (C–H eğilmesi), 1115 (–C–O gerilmesi), 869-769 (aromatik halka, düzlem dışı =CH eğilmeleri) cm⁻¹

¹H-NMR (DMSO) : δ 3.87 ppm (s, –OCH₃, 3H), 3.91 ppm (s, –OCH₃, 3H), 6.69 ppm (m, -aromatik H³+ H⁴, 2H), 7.96 ppm (d, -aromatik H⁶, 1H), 8.69 ppm (s, –N=CH, 1H), 14.33 ppm (s, –SH, 1H)

Elementel Analiz : Hesaplanan: C(46.96%), H(3.94%), N(14.93%), S(22.79%)
Bulunan: C(46.91%), H(4.04%), N(15.15%), S(23.84%)



Şekil 3.3.10: 3 No'lu bileşiğin IR spektrumu

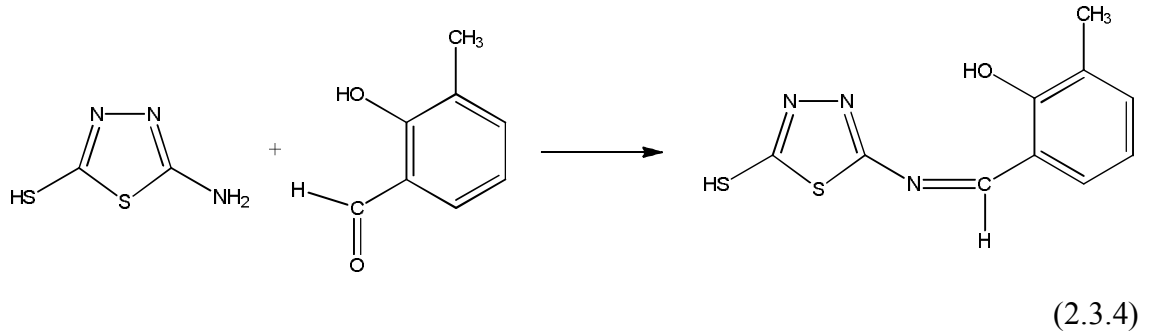


Şekil 3.3.11: 3 No'lu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

3.3.4. 2-(((5-Merkapto-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil)-6-metilfenol (4)

0.340 g 2-Hidroksi-3-metilbenzaldehit (0,0025 mol) bir behere alınarak 10 ml etanol içerisinde ısıtılarak çözüldü. Hazırlanan bu çözelti sıcaklığı 70-75°C civarında iken, bir balon içerisinde yine 10 ml etanolde çözülmüş halde bulunan 0,333 g 2-amino-5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol (0,0025 mol) üzerine, sıcaklık 75°C civarında tutularak ve karıştırılarak damla damla ilave edildi. Karıştırmadan önce başlangıç maddeleri çözeltileri renksiz iken, karıştırma sonrasında maddelerin hızlı bir şekilde reaksiyona girdiği ve parlak sarı bir renk oluştuğu gözlemlendi. Renk dönüşümü ilave işlemi bitene kadar artarak devam etti ve sabitlendi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 3 saat reflüks edildi. Reflüks sonunda dipte oluşan parlak sarı çökelti süzülerek ayrı bir behere alındı. Kristallendirme işlemi için metanolde ısıtılarak çözüldürüldü ve süzüldü. Süzüntü kristal oluşumu için bir gece bekletildi. Oluşan kristaller dekante edilerek ayrıldı.

Verim: % 73,42



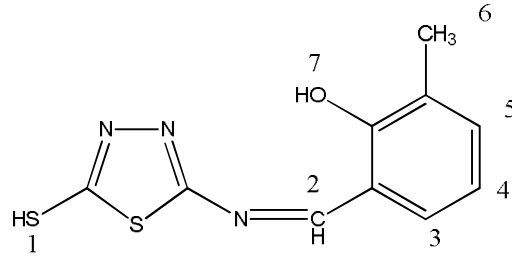
3.3.4.1. Özellikleri

Molekül Formülü: C₁₀H₉N₃OS₂

Molekül ağırlığı: 251,33 g

Erime noktası: 249°C

3.3.4.2. Spektroskopik Analiz Verileri

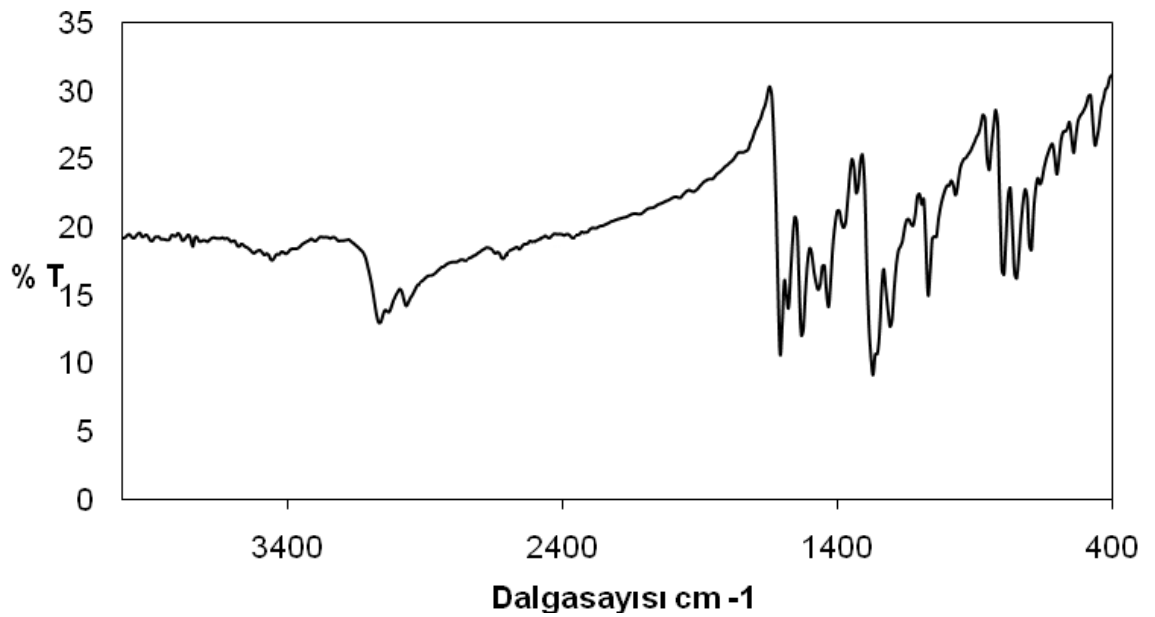


Şekil 3.3.12: 4 No'lu bileşiğin yapısı

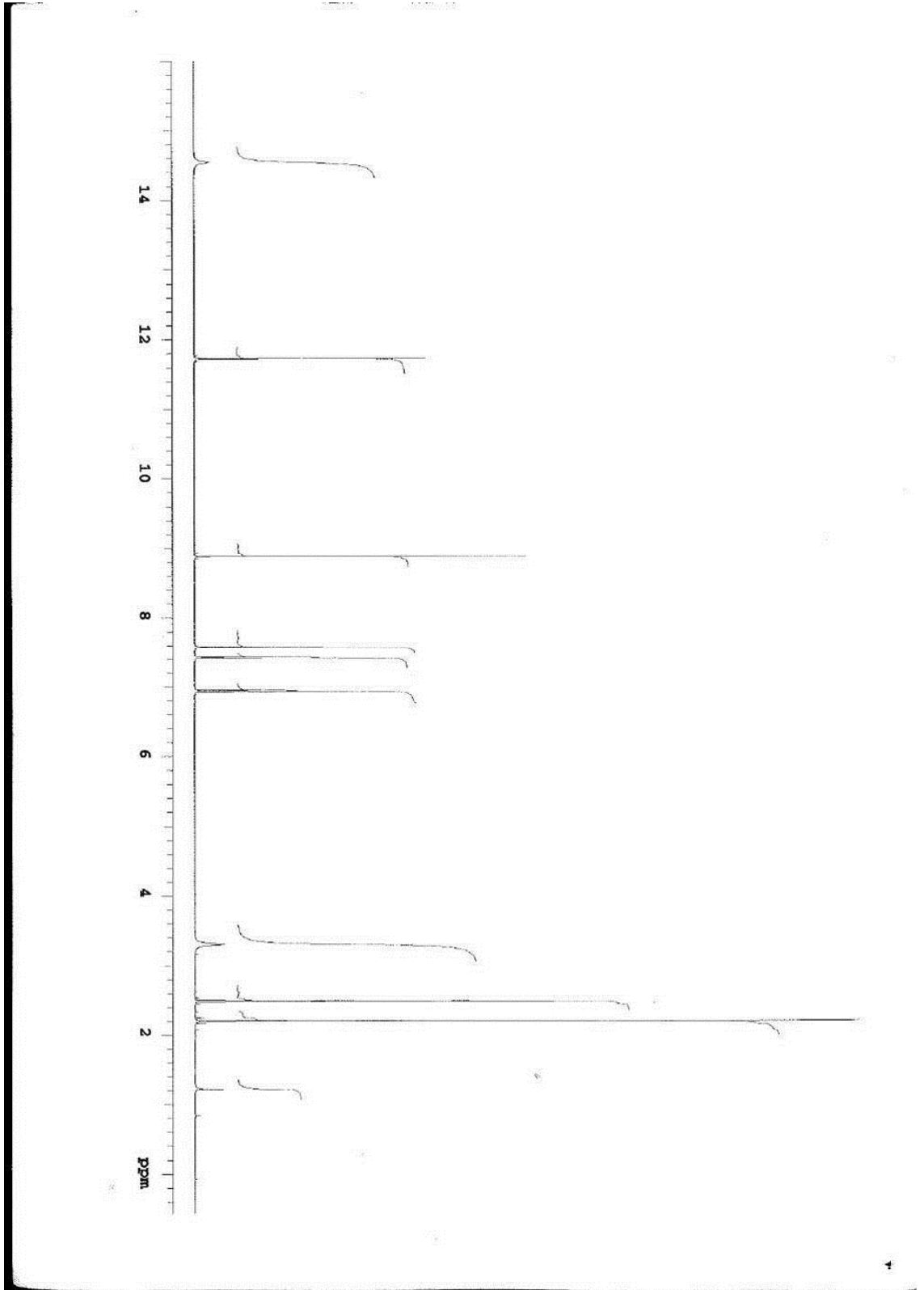
FTIR(KBr) : 3452 (–OH gerilmesi), 3061 (aromatik halka, =CH gerilmesi), 2912 (–CH₃ gerilmesi), 1615 (–C=N gerilmesi), 1538 (aromatik halka, C=C gerilmesi), 1430 (C–H eğilmesi), 1269 (–C–O gerilmesi), 800-753 (aromatik halka, düzlem dışı =CH eğilmeleri) cm⁻¹

¹H-NMR (DMSO) : δ 2.20 ppm (s, –CH₃, 3H), 6.94 ppm (t, **aromatik H⁴**, 1H, J=7.54), 7.41 ppm (d, **-aromatik H⁵**, 1H), 7.58 ppm (d, **-aromatik H³**, 1H), 8.88 ppm (s, –N=CH, 1H), 11.72 ppm (s, OH, 1H), 14.54 ppm (s, SH, 1H)

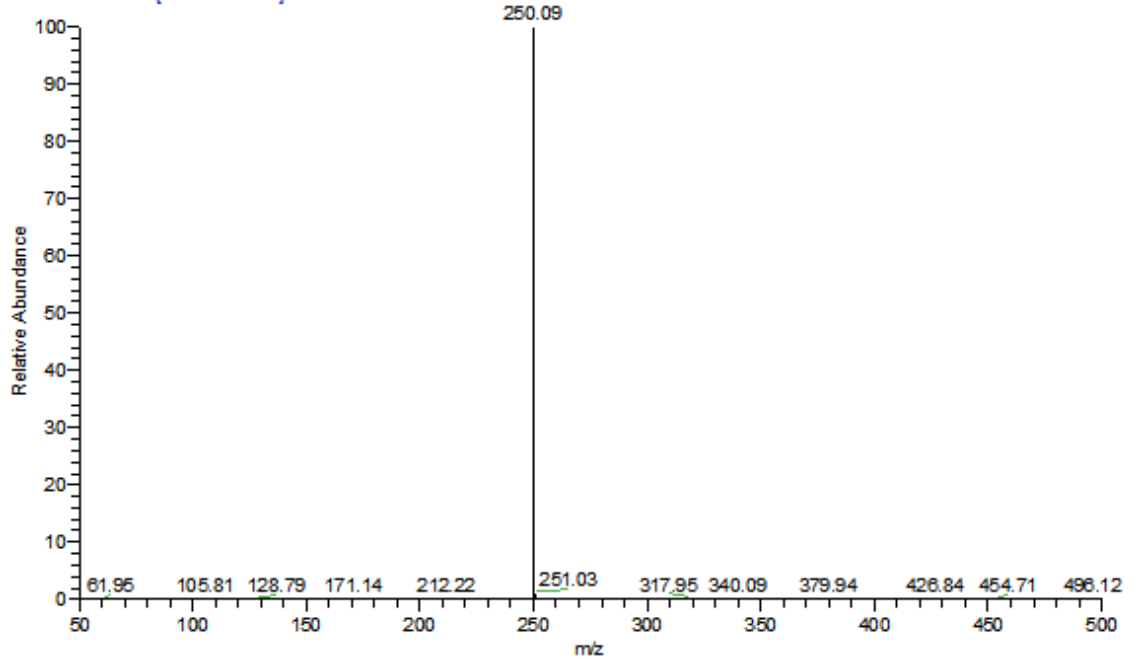
Elementel Analiz : Hesaplanan: C(47.79%), H(3.61%), N(16.72%), S(25.52%)
Bulunan: C(47.65%), H(3.60%), N(17.19%), S(25.88%)



Şekil 3.3.13: 4 No'lu bileşiğin IR spektrumu



Şekil 3.3.14: 4 No'lu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

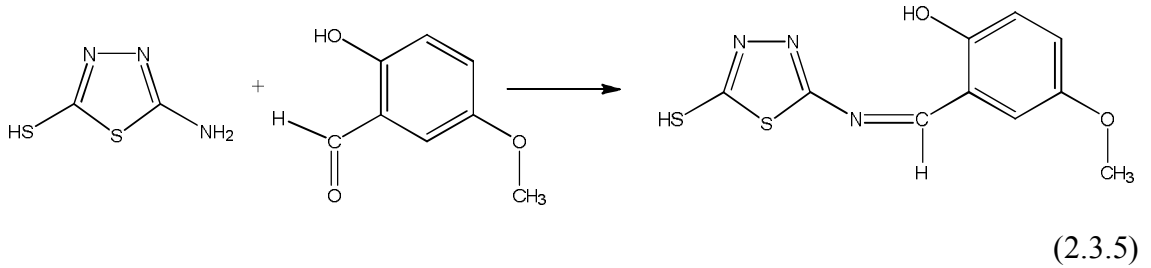


Şekil 3.3.15: 4 No'lu bileşiğin MS spektrumu

3.3.5. 2-(((5-Merkapto-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil)-4-metoksifenol (5)

0.380 g 2-Hidroksi-5-metoksibenzaldehit (0,0025 mol) bir behere alınarak 10 ml etanol içerisinde ısıtılarak çözüldü. Hazırlanan bu çözelti sıcaklığı 70-75°C civarında iken, bir balon içerisinde yine 10 ml etanolde çözülmüş halde bulunan 0,333 g 2-amino-5-merkupto-1,3,4-tiyadiazol (0,0025 mol) üzerine, sıcaklık 75°C civarında tutularak ve karıştırılarak damla damla ilave edildi. Karıştırmadan önce başlangıç maddeleri çözeltileri renksiz iken, karıştırma sonrasında maddelerin hızlı bir şekilde reaksiyona girdiği ve açık turuncu bir renk oluştuğu gözlemlendi. Renk dönüşümü ilave işlemi bitene kadar artarak devam etti ve sabitlendi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 3 saat reflüks edildi. Reflüks sonunda dipte oluşan açık turuncu çökelti süzülerek ayrı bir behere alındı. Kristallendirme işlemi için metanolde ısıtılarak çözüldürüldü ve süzüldü. Süzüntü kristal oluşumu için bir gece bekletildi. Oluşan kristaller dekante edilerek ayrıldı.

Verim: % 66.40



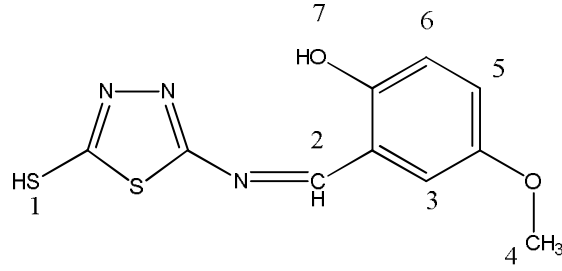
3.3.5.1. Özellikleri

Molekül Formülü: C₁₀H₉N₃O₂S₂

Molekül ağırlığı: 267,33 g

Erime noktası: 265°C

3.3.5.2. Spektroskopik Analiz Verileri

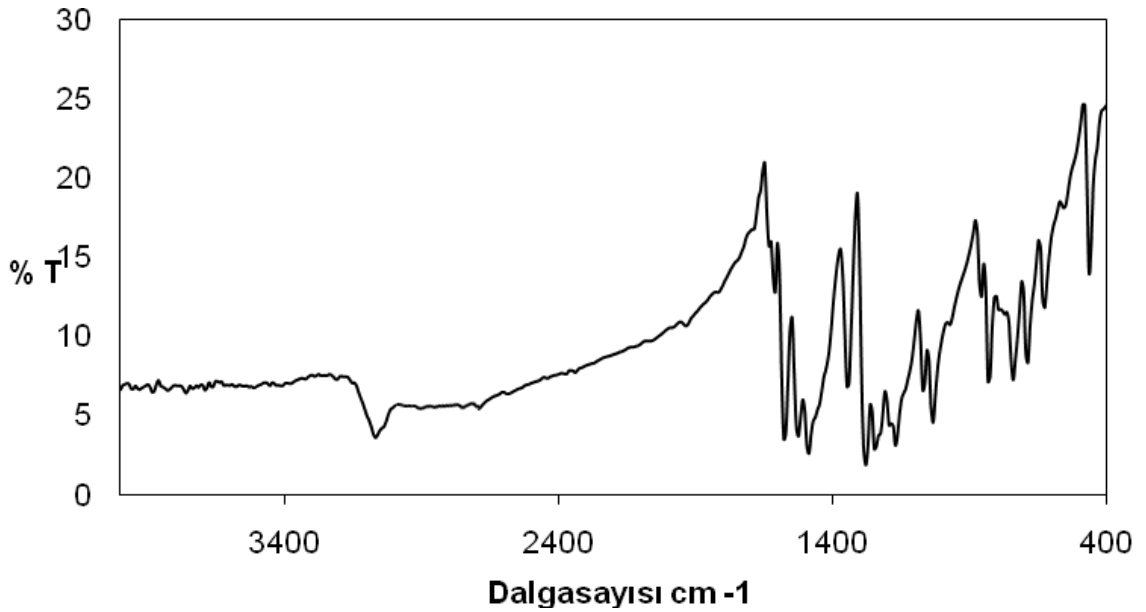


Şekil 3.3.16: 5 No'lu bileşiğin yapısı

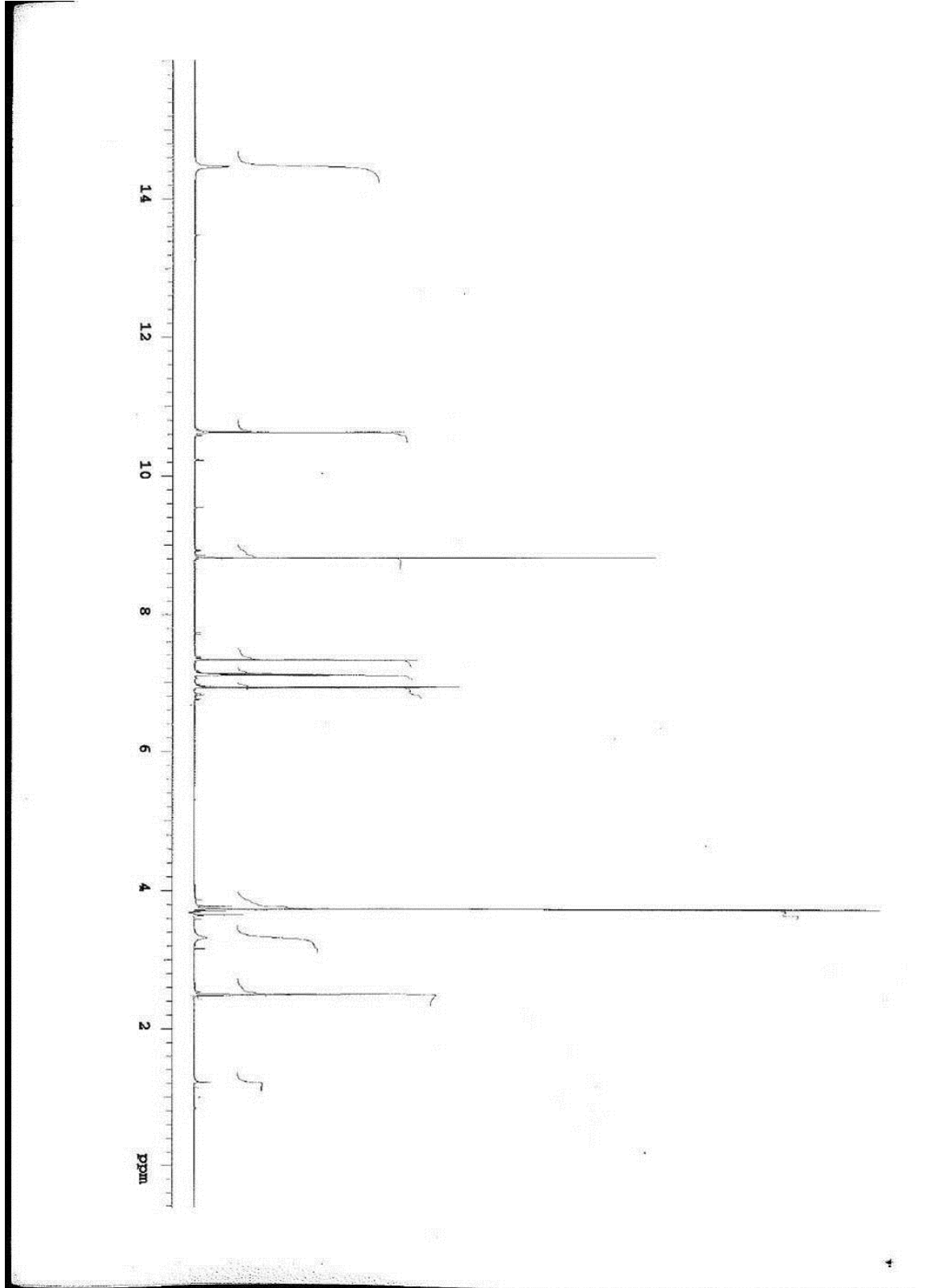
FTIR(KBr) : 3410 (–OH gerilmesi), 3065 (aromatik halka, =CH gerilmesi), 1622 (–C=N gerilmesi), 1535 (aromatik halka, C=C gerilmesi), 1430 (C–H eğilmesi), 1237 (–C–O gerilmesi), 800-746 (aromatik halka, düzlem dışı =CH eğilmeleri) cm^{-1}

¹H-NMR (DMSO) : δ 3.73 ppm (s, –OCH₃, 3H), 6.94 ppm (d, -aromatik H⁵, 1H), 7.12 ppm (dd, -aromatik H⁶, 1H, J₁=3.02, J₂=9.05), 7.33 ppm (d, -aromatik H³, 1H), 8.81 ppm (s, –N=CH, 1H), 10.62 ppm (s, –OH, 1H), 14.47 ppm (s, –SH, 1H)

Elementel Analiz : Hesaplanan: C(44.93%), H(3.39%), N(15.72%), S(23.99%)
Bulunan: C(45.12%), H(3.53%), N(16.03%), S(23.40%)



Şekil 3.3.17: 5 No'lu bileşiğin IR spektrumu

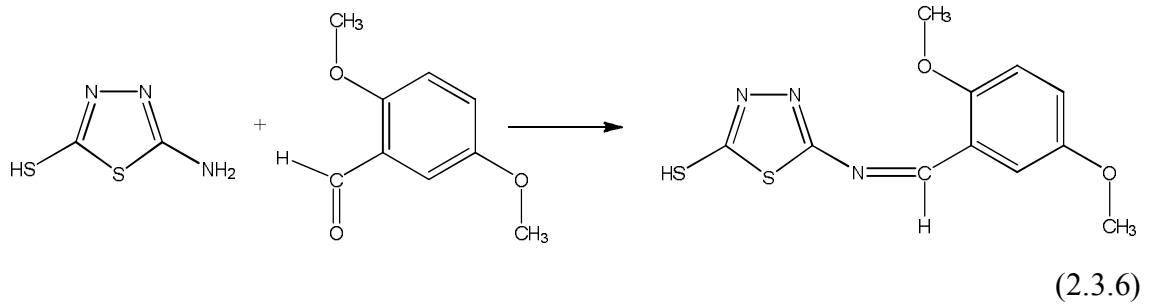


Şekil 3.3.18: 5 No'lu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

3.3.6. 5-(((2,5-Dimetoksifenil)metiliden)amino)-1,3,4-tiyadiazole-2-tiyol (6)

0.415 g 2,5-Dimetoksibenzaldehit (0,0025 mol) bir behere alınarak 10 ml etanol içerisinde ısıtılarak çözüldü. Hazırlanan bu çözelti sıcaklığı 70-75°C civarında iken, bir balon içerisinde yine 10 ml etanolde çözülmüş halde bulunan 0,333 g 2-amino-5-merkapt-1,3,4-tiyadiazol (0,0025 mol) üzerine, sıcaklık 75°C civarında tutularak ve karıştırılarak damla damla ilave edildi. Karıştırmadan önce başlangıç maddeleri çözeltileri renksiz iken, karıştırma sonrasında maddelerin hızlı bir şekilde reaksiyona girdiği ve çok açık sarı bir renk oluştuğu gözlemlendi. Renk dönüşümü ilave işlemi bitene kadar artarak devam etti ve sabitlendi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 3 saat reflüks edildi. Reflüks sonunda dipte oluşan çok açık sarı çökelti süzülerek ayrı bir behere alındı. Kristallendirme işlemi için metanolde ısıtılarak çözdürüldü ve süzüldü. Süzüntü kristal oluşumu için bir gece bekletildi. Oluşan kristaller dekante edilerek ayrıldı.

Verim: % 52.30



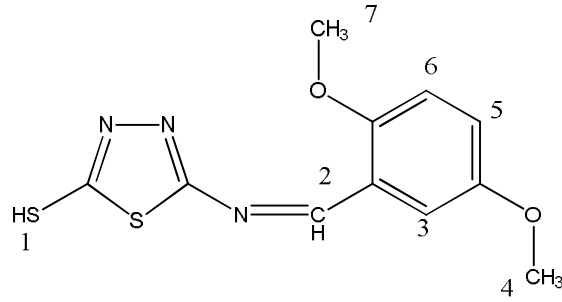
3.3.6.1. Özellikleri

Molekül Formülü: C₁₁H₁₁N₃O₂S₂

Molekül ağırlığı: 281,35 g

Erime noktası: 205°C

3.3.6.2. Spektroskopik Analiz Verileri

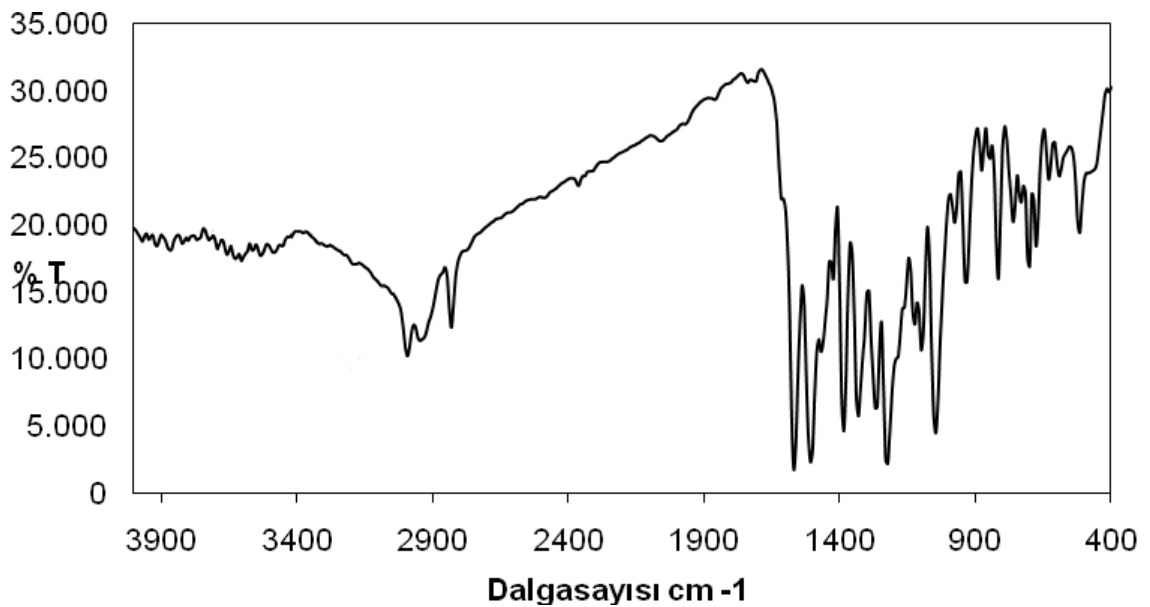


Şekil 3.3.19: 6 No'lu bileşiğin yapısı

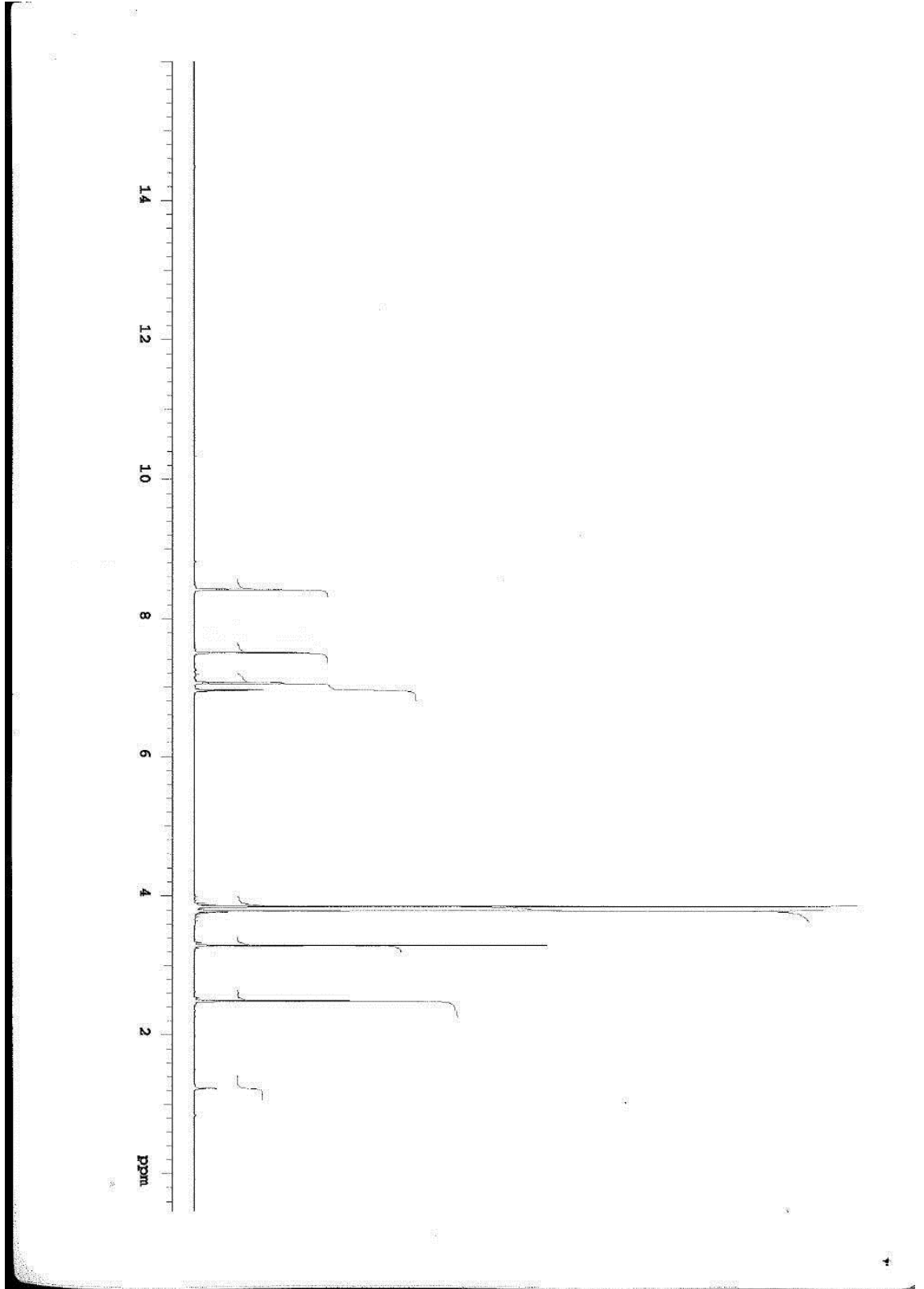
FTIR(KBr) : 3000 (aromatik halka, =CH gerilmesi), 2935 ($-\text{CH}_3$ gerilmesi), 2852 ($-\text{CH}_3$ gerilmesi), 1570 ($-\text{C}=\text{N}$ gerilmesi), 1507 (aromatik halka, $\text{C}=\text{C}$ gerilmesi), 1384 ($\text{C}-\text{H}$ eğilmesi), 1230 ($-\text{C}-\text{O}$ gerilmesi), 853-723 (aromatik halka, düzlem dışı =CH eğilmeleri) cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO) : δ 3.72 ppm (s, $-\text{OCH}_3$, 3H), 3.85 ppm (s, $-\text{OCH}_3$, 3H), 6.95 ppm (m, -aromatik H^6+H^5 , 2H), 7.49 ppm (d, -aromatik H^3 , 1H), 8.41 ppm (s, $-\text{N}=\text{CH}$, 1H)

Elementel Analiz : Hesaplanan: C(46.96%), H(3.94%), N(14.93%), S(22.79%)
Bulunan: C(45.85%), H(3.86%), N(14.66%), S(21.60%)



Şekil 3.3.20: 6 No'lu bileşiğin IR spektrumu

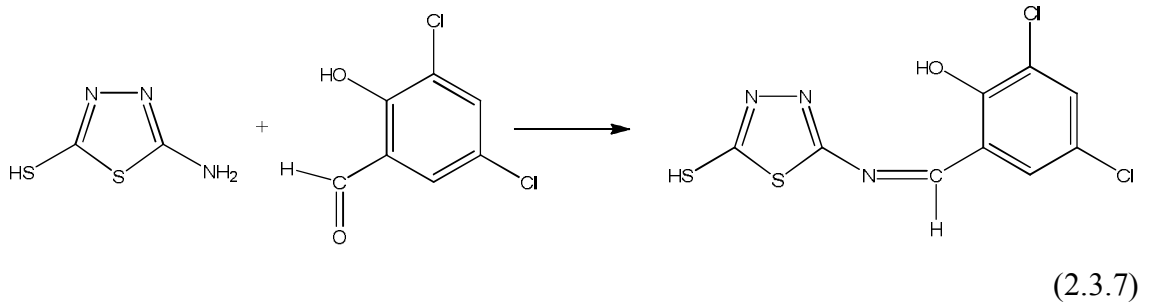


Şekil 3.3.21: 6 No'lu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

3.3.7. 2,4-Dikloro-6-(((5-merkpto-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil)fenol (7)

0.477 g 3,5-Diklorosalisilaldehit (0,0025 mol) bir behere alınarak 10 ml etanol içerisinde ısıtılarak çözüldü. Hazırlanan bu çözelti sıcaklığı 70-75°C civarında iken, bir balon içerisinde yine 10 ml etanolde çözülmüş halde bulunan 0,333 g 2-amino-5-merkpto-1,3,4-tiyadiazol (0,0025 mol) üzerine, sıcaklık 75°C civarında tutularak ve karıştırılarak damla damla ilave edildi. Karıştırmadan önce başlangıç maddeleri çözeltileri renksiz iken, karıştırma sonrasında maddelerin hızlı bir şekilde reaksiyona girdiği ve turuncu bir renk oluştuğu gözlemlendi. Renk dönüşümü ilave işlemi bitene kadar artarak devam etti ve sabitlendi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 3 saat reflüks edildi. Reflüks sonunda dipte oluşan turuncu çökelti süzülerek ayrı bir behere alındı. Kristallendirme işlemi için metanolde ısıtılarak çözüldürüldü ve süzüldü. Süzüntü kristal oluşumu için bir gece bekletildi. Oluşan kristaller dekante edilerek ayrıldı.

Verim: % 51.60



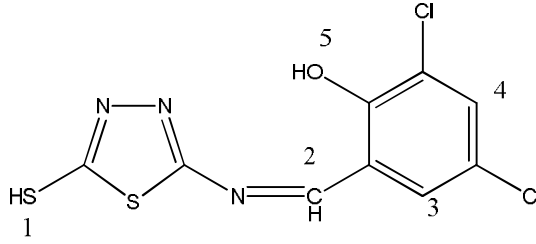
3.3.7.1. Özellikleri

Molekül Formülü: $C_9H_5Cl_2N_3OS_2$

Molekül ağırlığı: 306,19 g

Erime noktası: 253°C

3.3.7.2. Spektroskopik Analiz Verileri

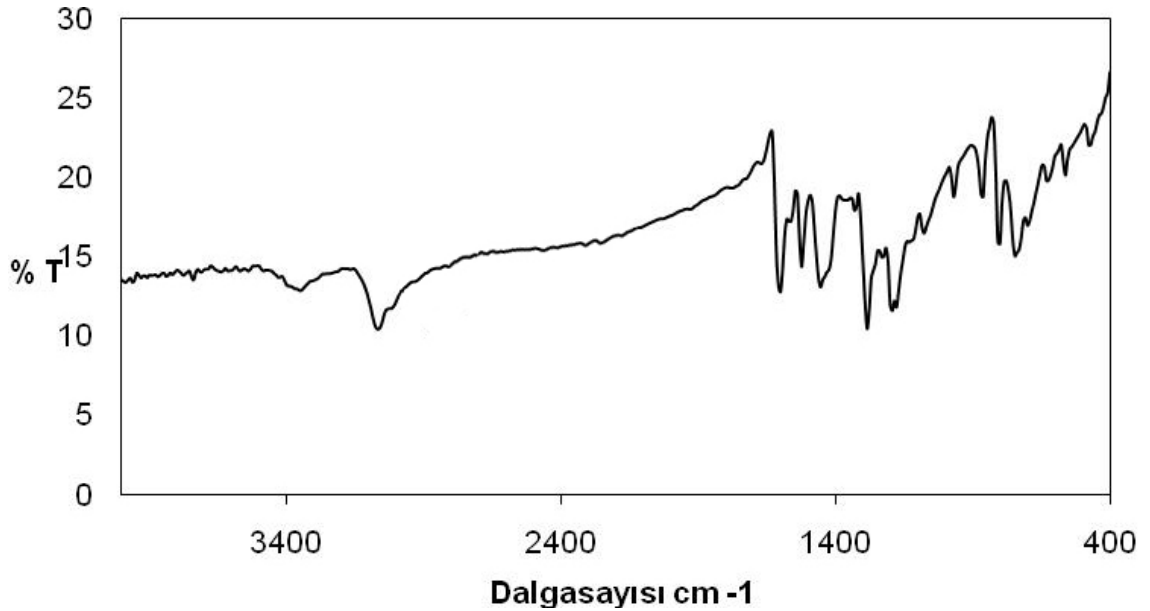


Şekil 3.3.22: 7 No'lu bileşiğin yapısı

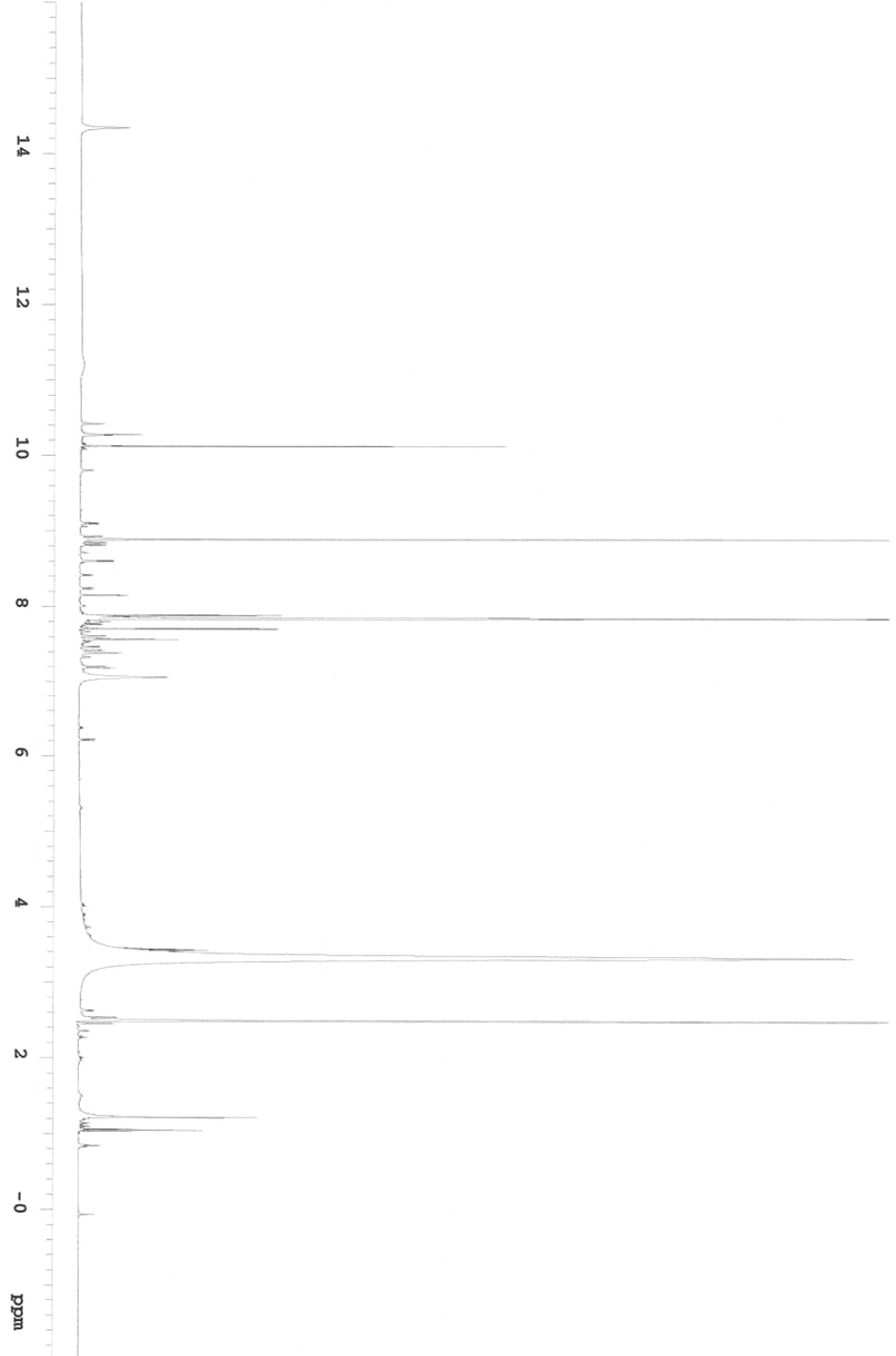
FTIR(KBr) : 3361 (–OH gerilmesi), 3061 (aromatik halka, =CH gerilmesi), 1607 (–C=N gerilmesi), 1530 (aromatik halka, C=C gerilmesi), 1461 (C–H eğilmesi), 1192 (–C–O gerilmesi), 807-746 (aromatik halka, düzlem dışı =CH eğilmeleri) cm^{-1}

¹H-NMR (DMSO) : δ 7.05-7.88 ppm (m, -aromatik H^3+H^4 , 2H), 8.59 ppm (s, –N=CH, 1H), 10.11 ppm (s, OH, 1H), 14.46 ppm (s, -SH, 1H)

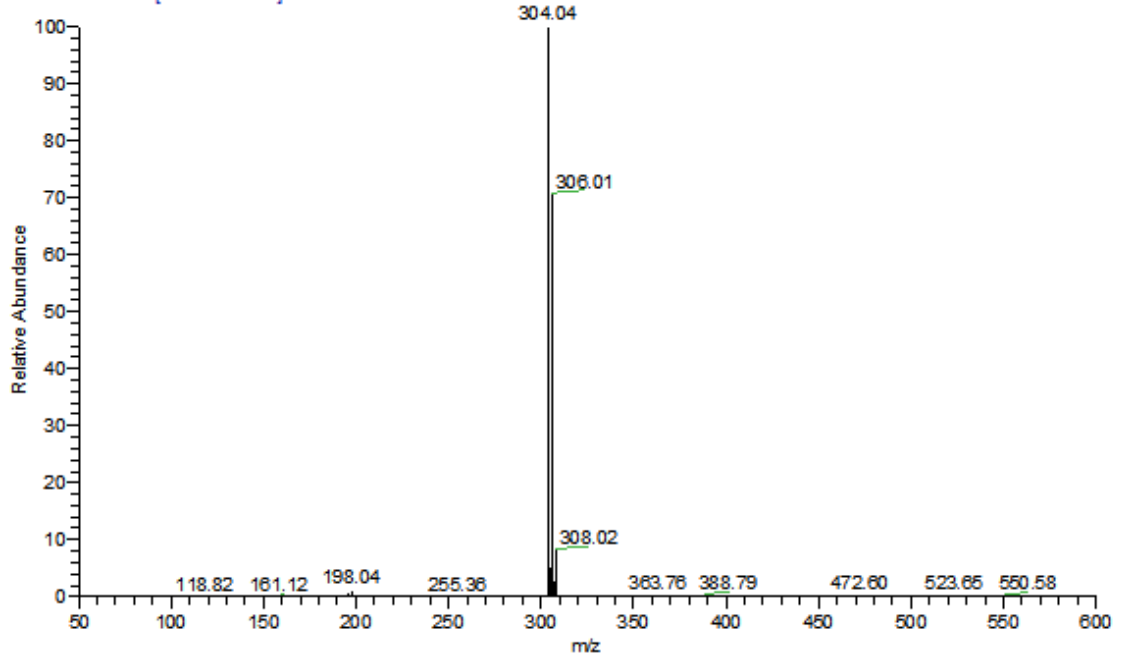
Elementel Analiz : Hesaplanan: C(35.30 %), H(1.65%), N(13.72%), S(20.94%)
Bulunan: C(35.39%), H(1.74%), N(13.55%), S(19.20%)



Şekil 3.3.23: 7 No'lu bileşiğin IR spektrumu



Şekil 3.3.24: 7 No'lu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

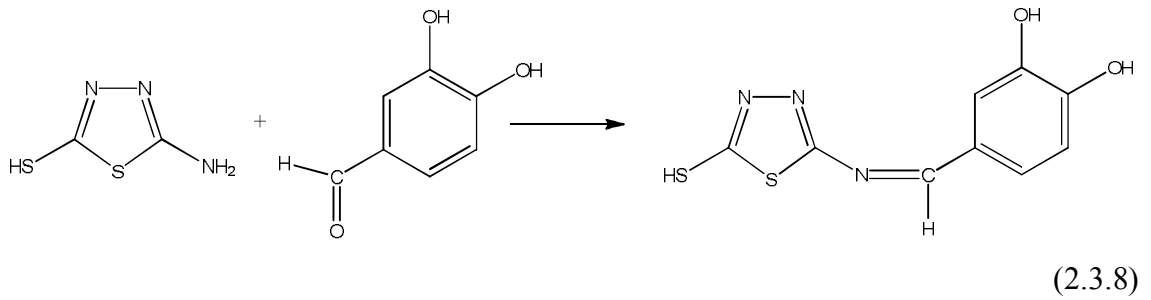


Şekil 3.3.25: 7 No'lu bileşiğin MS spektrumu

3.3.8. 4-(((5-Merkapto-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil)benzen-1,2-diol (8)

0.345 g 3,4-Dihidroksibenzaldehit (0,0025 mol) bir behere alınarak 10 ml etanol içerisinde ısıtılarak çözüldü. Hazırlanan bu çözelti sıcaklığı 70-75°C civarında iken, bir balon içerisinde yine 10 ml etanolde çözülmüş halde bulunan 0,333 g 2-amino-5-merkupto-1,3,4-tiyadiazol (0,0025 mol) üzerine, sıcaklık 75°C civarında tutularak ve karıştırılarak damla damla ilave edildi. Karıştırmadan önce başlangıç maddeleri çözeltileri renksiz iken, karıştırma sonrasında maddelerin hızlı bir şekilde reaksiyona girdiği ve açık sarı bir renk oluştuğu gözlemlendi. Renk dönüşümü ilave işlemi bitene kadar artarak devam etti ve sabitlendi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 3 saat reflüks edildi. Reflüks sonunda dipte oluşan sarı çökelti süzülerek ayrı bir behere alındı. Kristallendirme işlemi için metanolde ısıtılarak çözüldürüldü ve süzüldü. Süzüntü kristal oluşumu için bir gece bekletildi. Oluşan kristaller dekante edilerek ayrıldı.

Verim: % 71.60



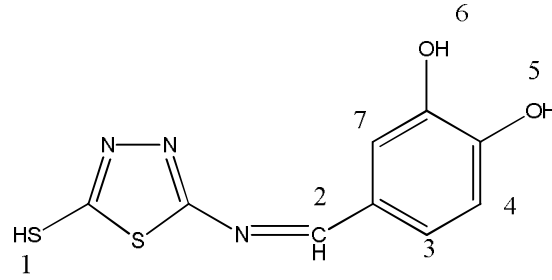
3.3.8.1. Özellikleri

Molekül Formülü: C₉H₇N₃O₂S₂

Molekül ağırlığı: 253,30 g

Erime noktası: 217°C

3.3.8.2. Spektroskopik Analiz Verileri

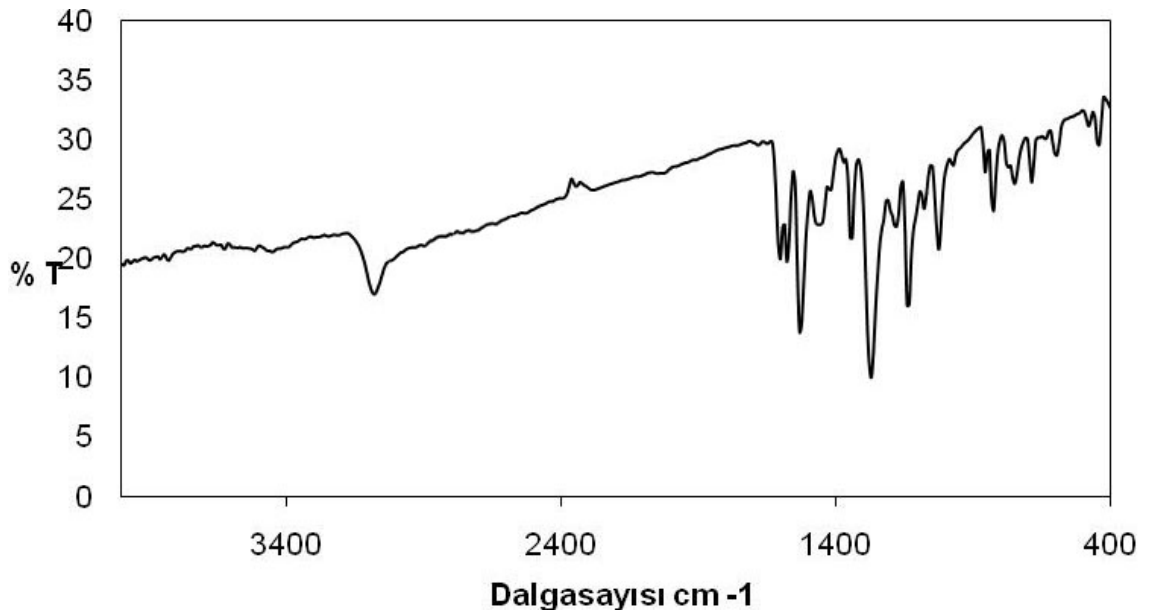


Şekil 3.3.26: 8 No'lu bileşiğin yapısı

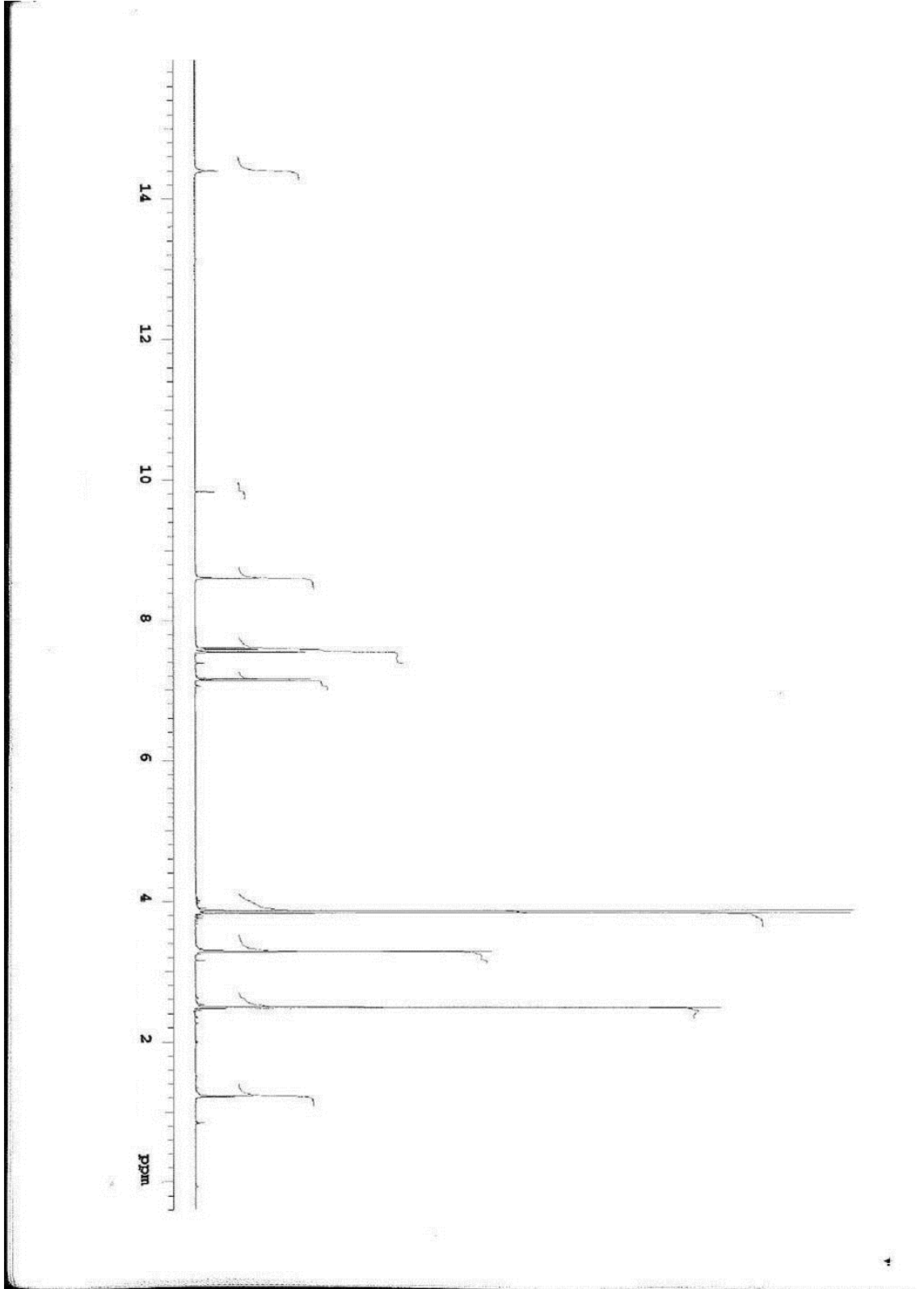
FTIR(KBr) : 3486 (–OH gerilmesi), 3084 (aromatik halka, =CH gerilmesi), 1592 (–C=N gerilmesi), 1530 (aromatik halka, C=C gerilmesi), 1269 (C–H eğilmesi), 1138 (–C–O gerilmesi), 830-761 (aromatik halka, düzlem dışı =CH eğilmeleri) cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO) : δ 3.28 ppm (s, $\text{OH}^5 + \text{OH}^6$, 2H), 7.15 ppm (d, **aromatik H^4** , 1H), 7.54 ppm (m -**aromatik $\text{H}^3 + \text{H}^7$** , 2H), 8.60 ppm (s, –N=CH, 1H), 14.39 ppm (s, –SH, 1H)

Elementel Analiz : Hesaplanan: C(42.68%), H(2.79%), N(16.59%), S(25.32%)
Bulunan: C(42.92%), H(2.86%), N(16.99%) S(25.22%)



Şekil 3.3.27: 8 No'lu bileşiğin IR spektrumu

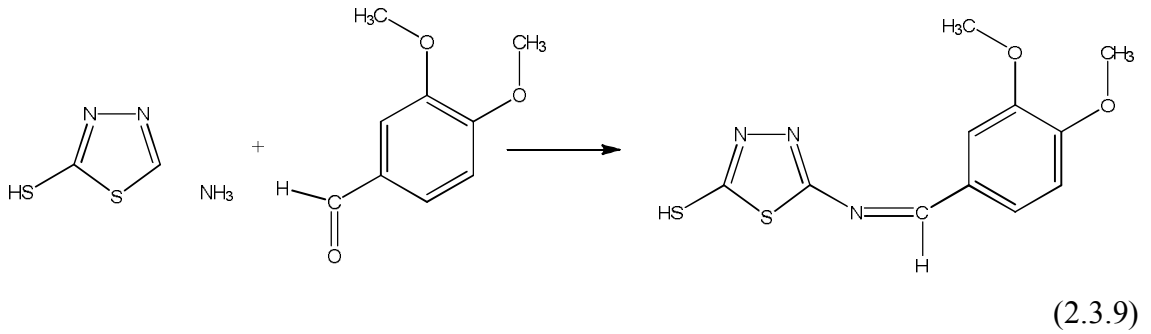


Şekil 3.3.28: 8 No'lu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

3.3.9. 5-(((3,4-Dimetoksifenil)metiliden)amino)-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol (9)

0.415 g 3,4-Dimetoksibenzaldehit (0,0025 mol) bir behere alınarak 10 ml etanol içerisinde ısıtılarak çözüldü. Hazırlanan bu çözelti sıcaklığı 70-75°C civarında iken, bir balon içerisinde yine 10 ml etanolde çözülmüş halde bulunan 0,333 g 2-amino-5-merkapt-1,3,4-tiyadiazol (0,0025 mol) üzerine, sıcaklık 75°C civarında tutularak ve karıştırılarak damla damla ilave edildi. Karıştırmadan önce başlangıç maddeleri çözeltileri renksiz iken, karıştırma sonrasında maddelerin hızlı bir şekilde reaksiyona girdiği ve açık sarı bir renk oluştuğu gözlemlendi. Renk dönüşümü ilave işlemi bitene kadar artarak devam etti ve sabitlendi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 3 saat reflüks edildi. Reflüks sonunda dipte oluşan sarı çökelti süzülerek ayrı bir behere alındı. Kristallendirme işlemi için metanolde ısıtılarak çözüldürüldü ve süzüldü. Süzüntü kristal oluşumu için bir gece bekletildi. Oluşan kristaller dekante edilerek ayrıldı.

Verim: % 70.85



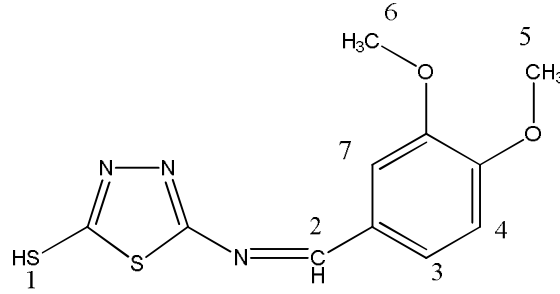
3.3.9.1. Özellikleri

Molekül Formülü: $C_{11}H_{11}N_3O_2S_2$

Molekül ağırlığı: 281,35 g

Erime noktası: 248°C

3.3.9.2. Spektroskopik Analiz Verileri

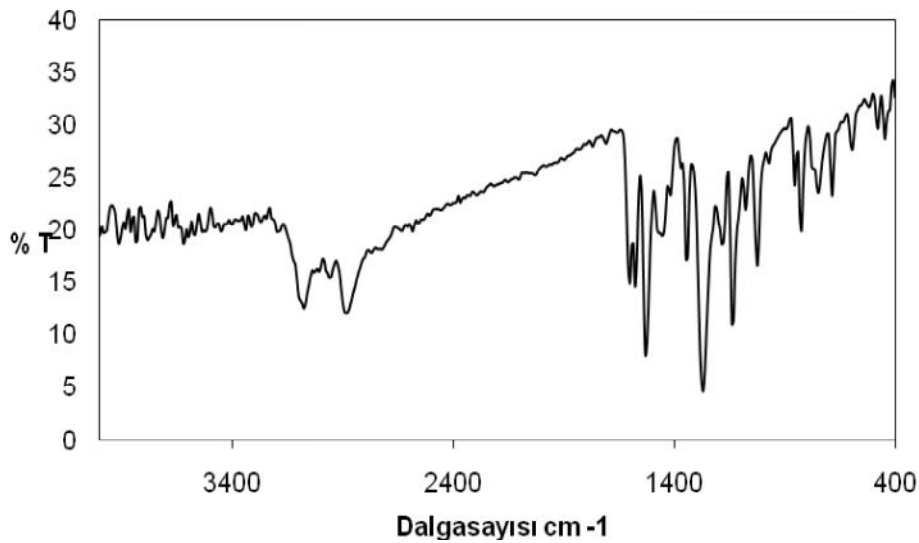


Şekil 3.3.29: 9 No'lu bileşiğin yapısı

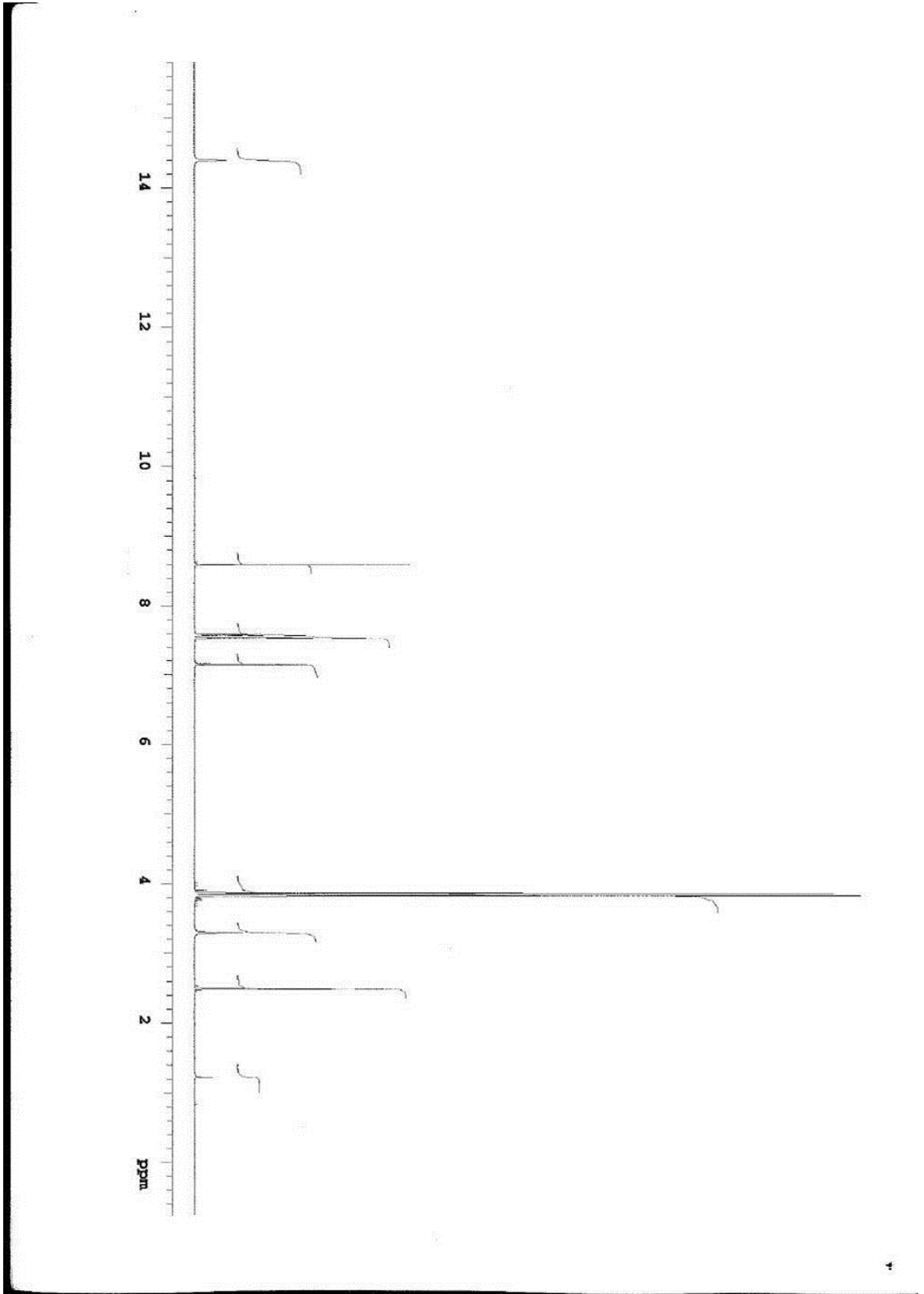
FTIR(KBr) : 3088 (aromatik halka, =CH gerilmesi), 2972 ($-\text{CH}_3$ gerilmesi), 2910 ($-\text{CH}_3$ gerilmesi), 1587 ($-\text{C}=\text{N}$ gerilmesi), 1540 (aromatik halka, $\text{C}=\text{C}$ gerilmesi), 1253 ($\text{C}-\text{H}$ eğilmesi), 1117 ($-\text{C}-\text{O}$ gerilmesi), 851-753 (aromatik halka, düzlem dışı =CH eğilmeleri) cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO) : δ 3.82 ppm (s, $-\text{OCH}_3$, 3H), 3.86 ppm (s, $-\text{OCH}_3$, 3H), 7.15 ppm (d, -aromatik H^4 , 1H), 7.53 ppm (m, -aromatik $\text{H}^3 + \text{H}^7$, 2H), 8.59 ppm (s, $-\text{N}=\text{CH}$, 1H), 14.39 ppm (s, $-\text{SH}$, 1H)

Elementel Analiz : Hesaplanan: C(46.96%), H(3.94%), N(14.93%), S(22.79%)
Bulunan: C(46.94%), H(3.79%), N(15.01%), S(22.03%)



Şekil 3.3.30: 9 No'lu bileşiğin IR spektrumu

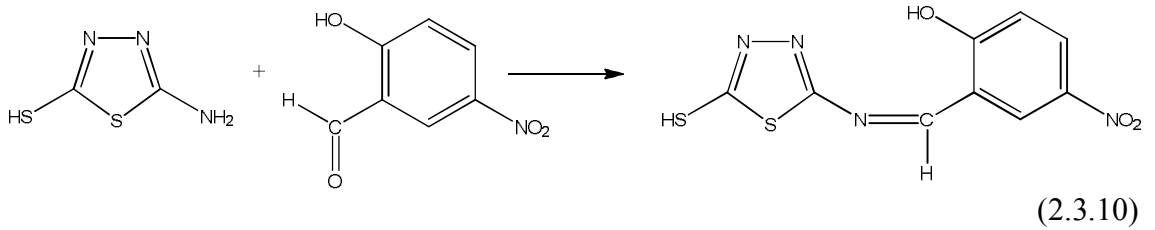


Şekil 3.3.31: 9 No'lu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

3.3.10. 2-(((5-Merkapto-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil)-4-nitrofenol (10)

0.417 g 2-Hidroksi-5-nitrobenzaldehit (0,0025 mol) bir behere alınarak 10 ml etanol içerisinde ısıtılarak çözüldü. Hazırlanan bu çözelti sıcaklığı 70-75°C civarında iken, bir balon içerisinde yine 10 ml etanolde çözülmüş halde bulunan 0,333 g 2-amino-5-merkupto-1,3,4-tiyadiazol (0,0025 mol) üzerine, sıcaklık 75°C civarında tutularak ve karıştırılarak damla damla ilave edildi. Karıştırmadan önce başlangıç maddeleri çözeltileri renksiz iken, karıştırma sonrasında maddelerin hızlı bir şekilde reaksiyona girdiği ve koyu turuncu bir renk oluştuğu gözlemlendi. Renk dönüşümü ilave işlemi bitene kadar artarak devam etti ve sabitlendi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 3 saat reflüks edildi. Reflüks sonunda dipte oluşan koyu turuncu çökelti süzülerek ayrı bir behere alındı. Kristallendirme işlemi için metanolde ısıtılarak çözüldürüldü ve süzüldü. Süzüntü kristal oluşumu için bir gece bekletildi. Oluşan kristaller dekante edilerek ayrıldı.

Verim: % 88.41



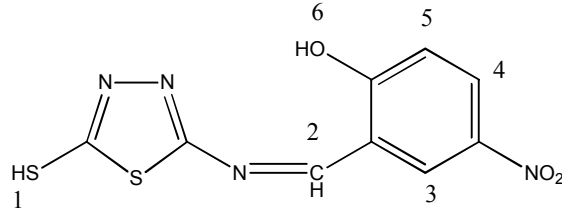
3.3.10.1. Özellikleri

Molekül Formülü: C₉H₆N₄O₃S₂

Molekül ağırlığı: 282,30 g

Erime noktası: 240°C

3.3.10.2. Spektroskopik Analiz Verileri

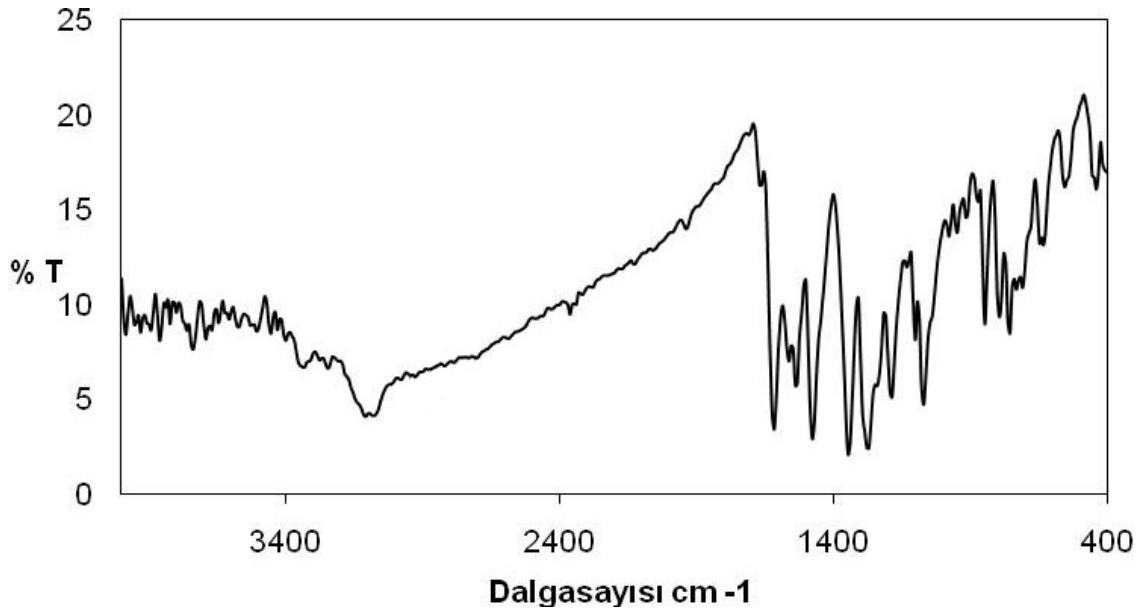


Şekil 3.3.32: 10 No'lu bileşiğin yapısı

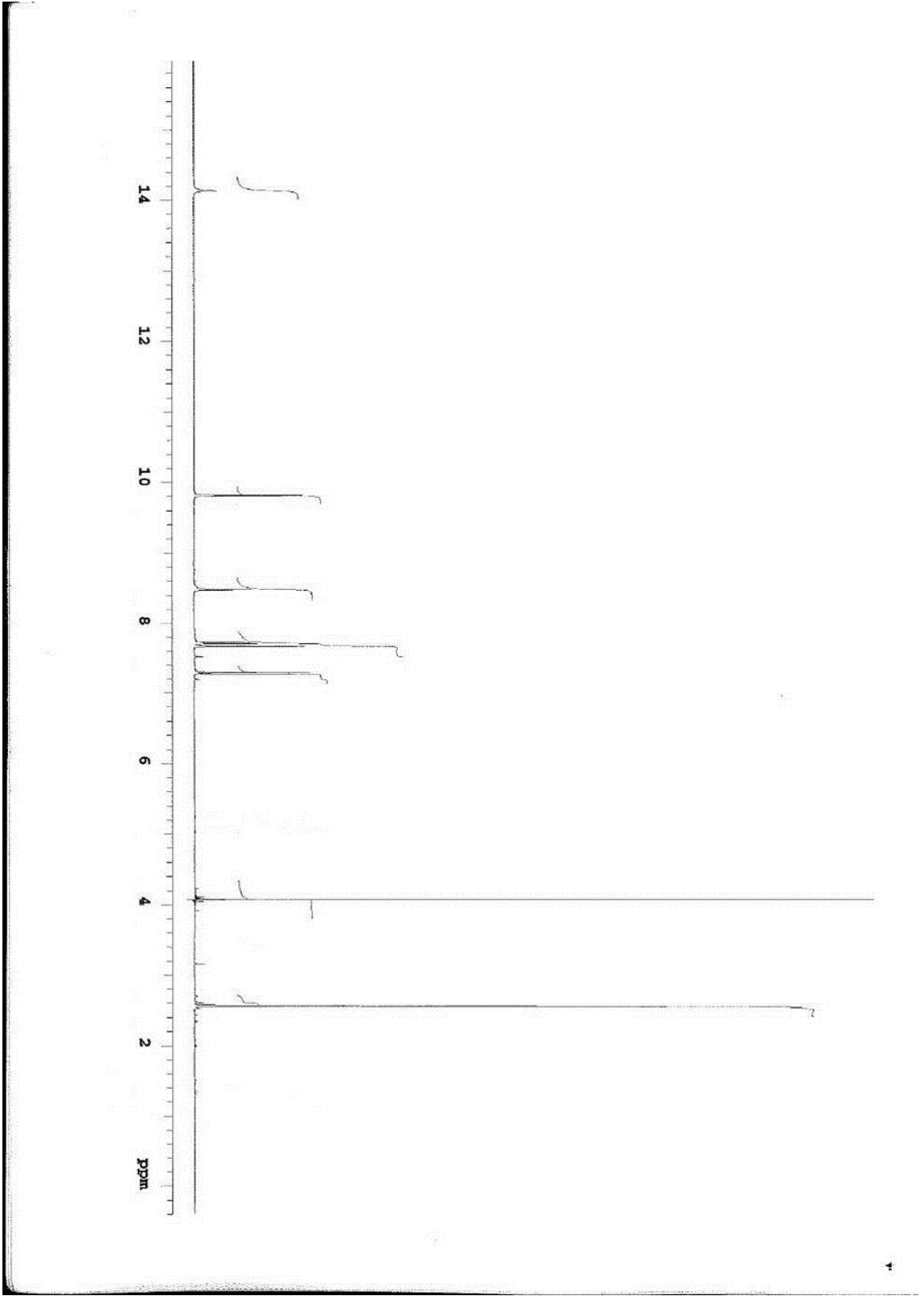
FTIR(KBr) : 3392 (–OH gerilmesi), 3089 (aromatik halka, =CH gerilmesi), 1623 (–C=N gerilmesi), 1476 (aromatik halka, C=C gerilmesi), 1546-1346 (–NO₂ gerilmeleri), 1276 (–C–O gerilmesi), 840-760 (aromatik halka, düzlem dışı =CH eğilmeleri) cm⁻¹

¹H-NMR (DMSO) : δ 7.24 ppm (d, -aromatik H³, 1H), 7.68 ppm (m, -aromatik H⁵+H⁶, 2H), 8.44 ppm (s, –N=CH–, 1H), 9.08 ppm (s, –OH, 1H), 14.19 ppm (s, –SH, 1H)

Elementel Analiz : Hesaplanan: C(38.29%), H(2.14%), N(19.85%), S(22.72%)
Bulunan: C(38.87%), H(2.33%), N(20.00%), S(21.89%)



Şekil 3.3.33: 10 No'lu bileşiğin IR spektrumu

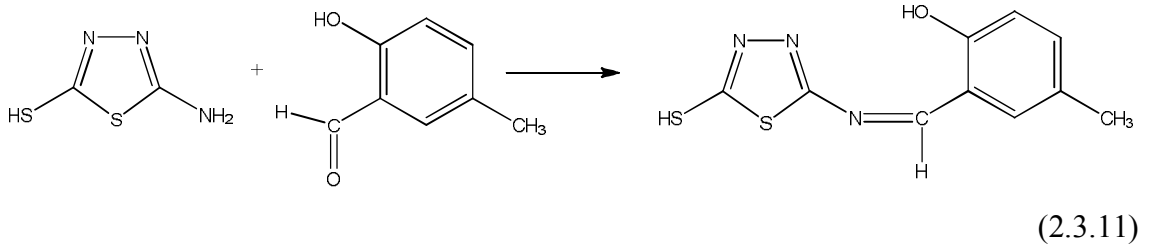


Şekil 3.3.34: 10 No'lu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

3.3.11. 2-(((5-Merkapto-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil)-4-metilfenol (11)

0.340 g 5-Metilsalisilaldehit (0,0025 mol) bir behere alınarak 10 ml etanol içerisinde ısıtılarak çözüldü. Hazırlanan bu çözelti sıcaklığı 70-75°C civarında iken, bir balon içerisinde yine 10 ml etanolde çözülmüş halde bulunan 0,333 g 2-amino-5-merkaptotiyadiazol (0,0025 mol) üzerine, sıcaklık 75°C civarında tutularak ve karıştırılarak damla damla ilave edildi. Karıştırmadan önce başlangıç maddeleri çözeltileri renksiz iken, karıştırma sonrasında maddelerin hızlı bir şekilde reaksiyona girdiği ve açık sarı bir renk oluştuğu gözlemlendi. Renk dönüşümü ilave işlemi bitene kadar artarak devam etti ve sabitlendi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 3 saat reflüks edildi. Reflüks sonunda dipte oluşan açık sarı çökelti süzülerek ayrı bir behere alındı. Kristallendirme işlemi için metanolde ısıtılarak çözüldürüldü ve süzüldü. Süzüntü kristal oluşumu için bir gece bekletildi. Oluşan kristaller dekante edilerek ayrıldı.

Verim: % 77.10



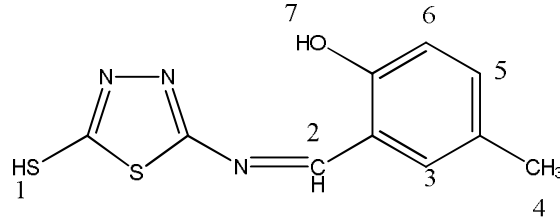
3.3.11.1. Özellikleri

Molekül Formülü: C₁₀H₉N₃OS₂

Molekül ağırlığı: 251,33g

Erime noktası: 265°C

3.3.11.2. Spektroskopik Analiz Verileri

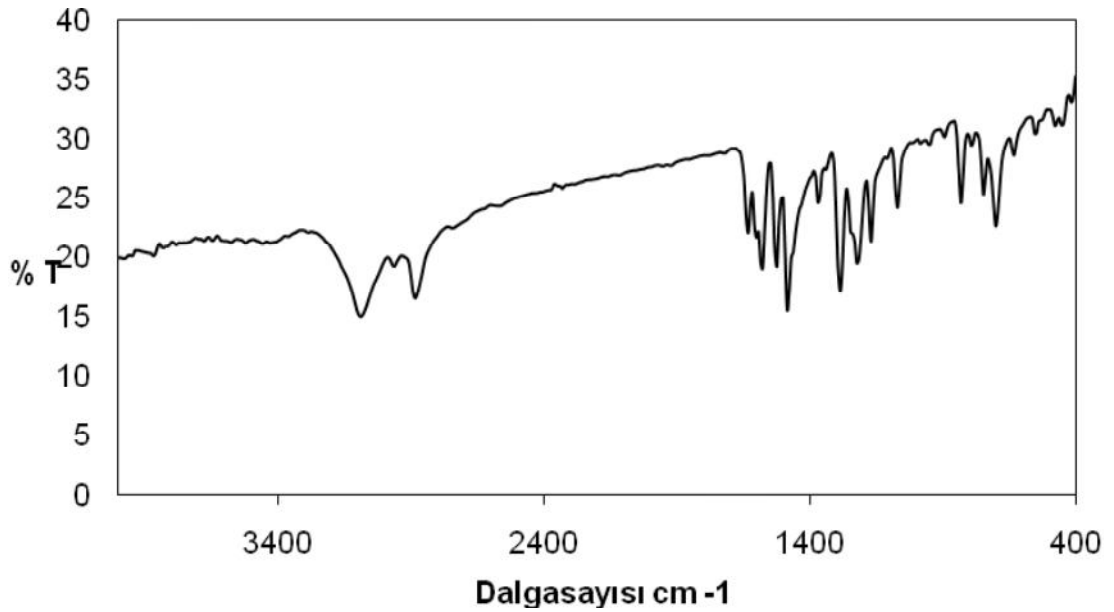


Şekil 3.3.35: 11 No'lu bileşiğin yapısı

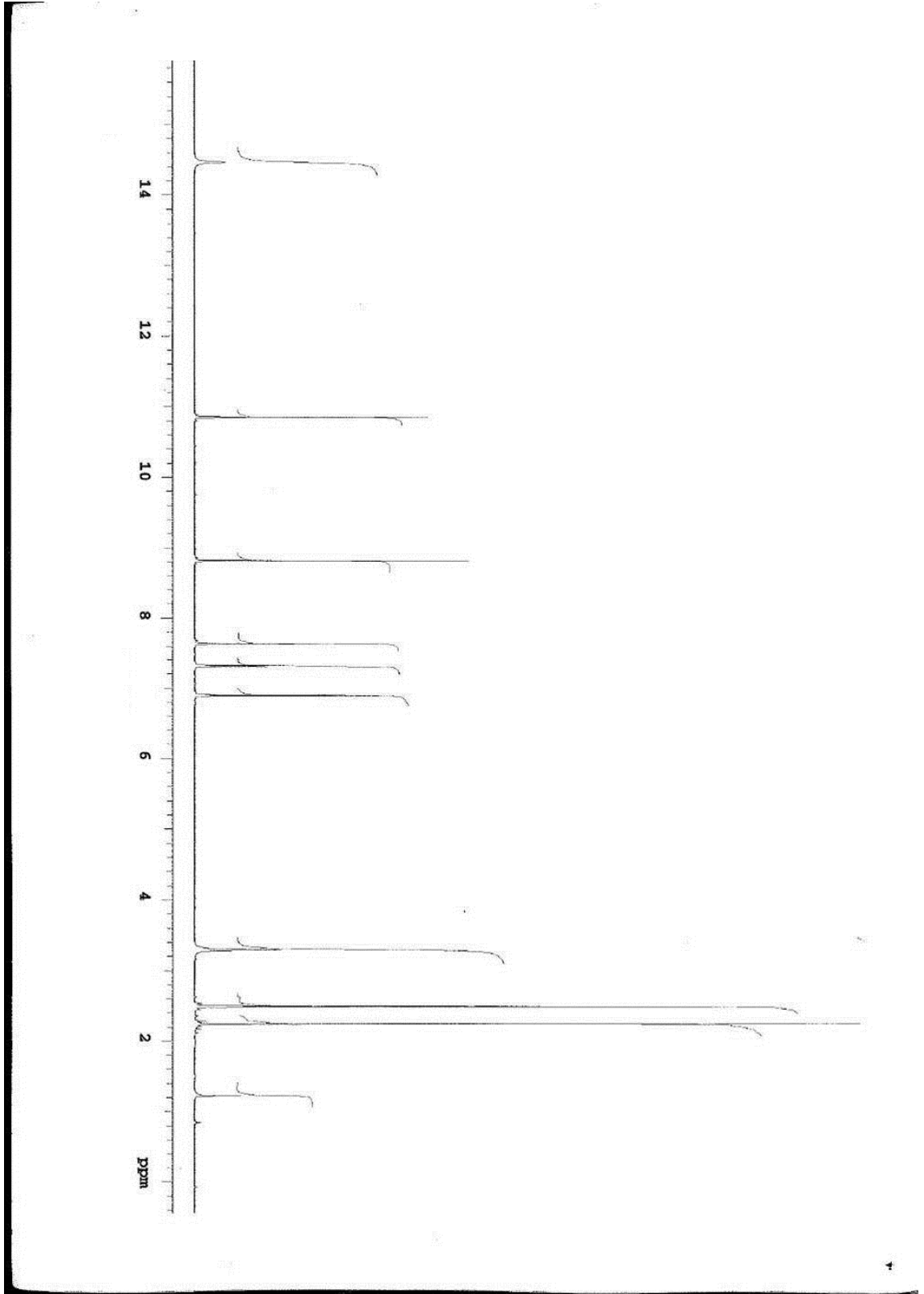
FTIR(KBr) : 3470 (–OH gerilmesi), 3092 (aromatik halka, =CH gerilmesi), 2895 (–CH₃ gerilmesi), 1576 (–C=N gerilmesi), 1530 (aromatik halka, C=C gerilmesi), 1484 (C–H eğilmesi), 1223 (–C–O gerilmesi), 830-700 (aromatik halka, düzlem dışı =CH eğilmeleri) cm⁻¹

¹H-NMR (DMSO) : δ 2.24 ppm (s, –CH₃, 3H), 6.09 ppm (d, -aromatik H⁶, 1H), 7.29 ppm (dd, -aromatik H⁵, 1H, J₁=2.82, J₂=6,21), 7.63 ppm (s, -aromatik H³, 1H), 8.81 ppm (s, –N=CH–, 1H), 10,82 ppm (s, –OH, 1H), 14.46 ppm (s, –SH, 1H)

Elementel Analiz : Hesaplanan: C(47.79%), H(3.61%), N(16.72%), S(25.52%)
Bulunan: C(47.54%), H(3.58%), N(16.42%), S(26.05%)



Şekil 3.3.36: 11 No'lu bileşiğin IR spektrumu

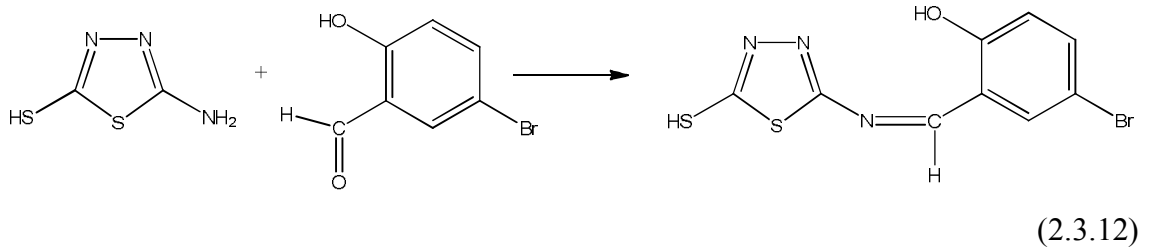


Şekil 3.3.37: 11 No'lu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

3.3.12. 4-Bromo-2-(((5-merkпто-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil)fenol (12)

0.502 g 5-Brom-2-hidroksibenzaldehit (0,0025 mol) bir behere alınarak 10 ml etanol içerisinde ısıtılarak çözüldü. Hazırlanan bu çözelti sıcaklığı 70-75°C civarında iken, bir balon içerisinde yine 10 ml etanolde çözülmüş halde bulunan 0,333 g 2-amino-5-merkпто-1,3,4-tiyadiazol (0,0025 mol) üzerine, sıcaklık 75°C civarında tutularak ve karıştırılarak damla damla ilave edildi. Karıştırmadan önce başlangıç maddeleri çözeltileri renksiz iken, karıştırma sonrasında maddelerin hızlı bir şekilde reaksiyona girdiği ve kirli sarı bir renk oluştuğu gözlemlendi. Renk dönüşümü ilave işlemi bitene kadar artarak devam etti ve sabitlendi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 3 saat reflüks edildi. Reflüks sonunda dipte oluşan kirli sarı çökelti süzülerek ayrı bir behere alındı. Kristallendirme işlemi için metanolde ısıtılarak çözüldürüldü ve süzüldü. Süzüntü kristal oluşumu için bir gece bekletildi. Oluşan kristaller dekante edilerek ayrıldı.

Verim: % 69.80



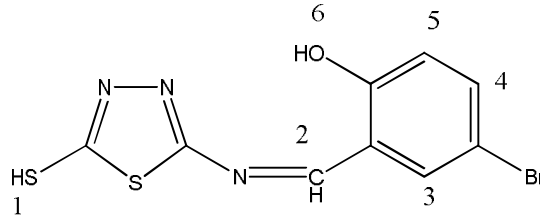
3.3.12.1. Özellikleri

Molekül Formülü: C₉H₆BrN₃OS₂

Molekül ağırlığı: 316,20 g

Erime noktası: 192°C

3.3.12.2. Spektroskopik Analiz Verileri

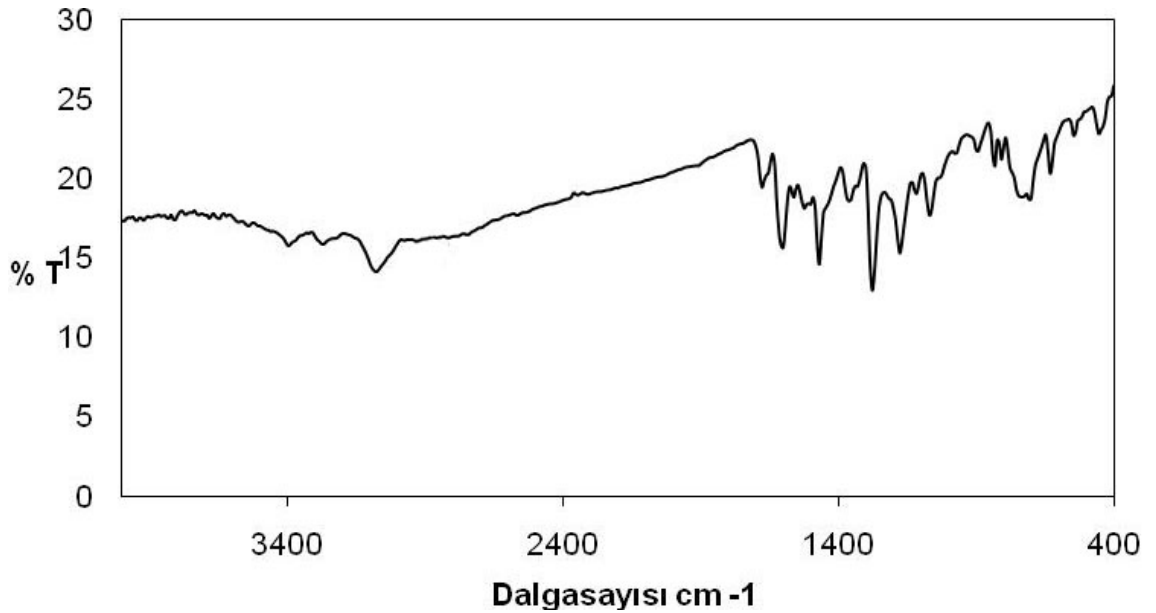


Şekil 3.3.38: 12 No'lu bileşiğin yapısı

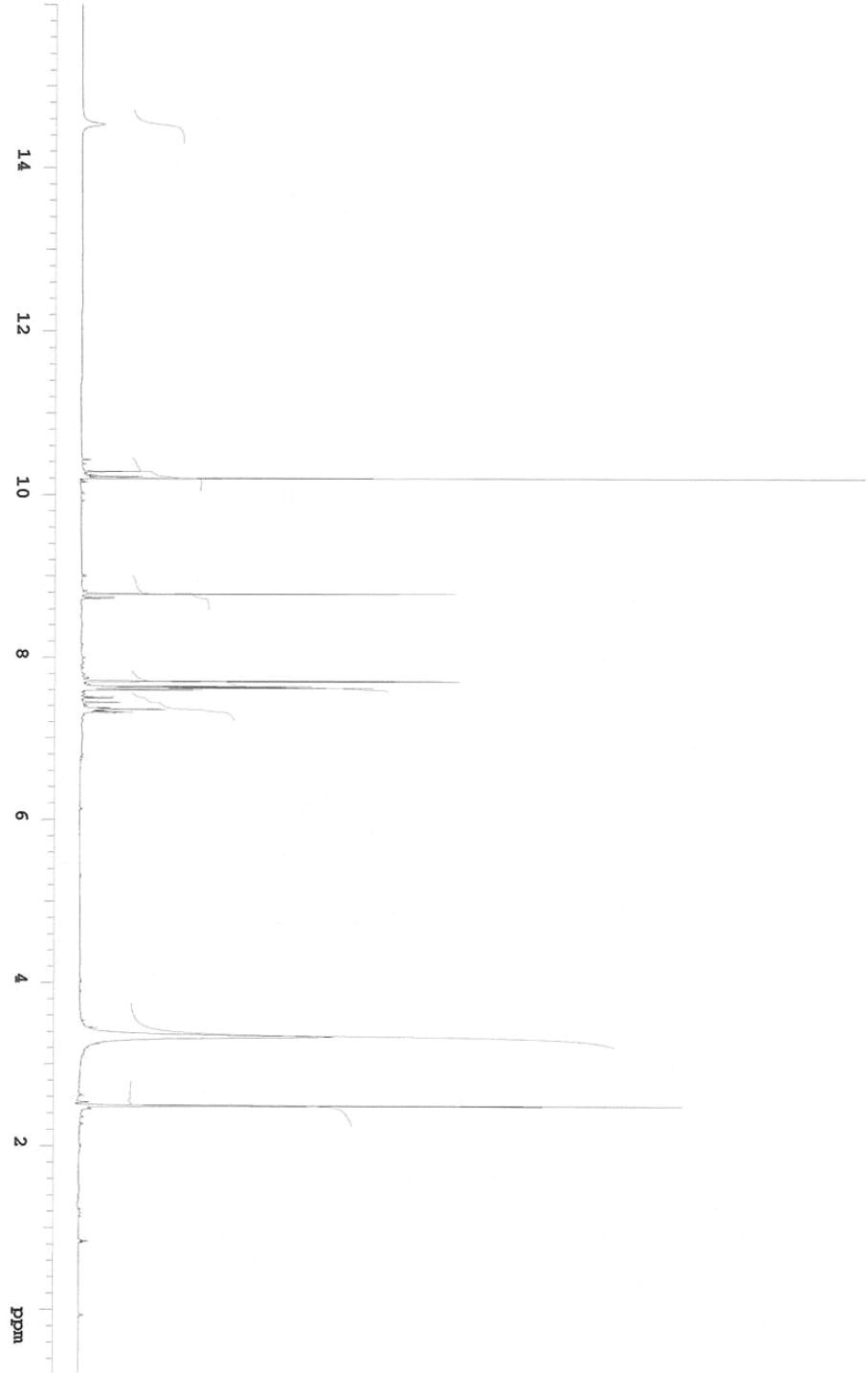
FTIR(KBr) : 3410 (–OH gerilmesi), 3076 (aromatik halka, =CH gerilmesi), 1676 (–C=N gerilmesi), 1600 (aromatik halka, C=C gerilmesi), 1484 (C–H eğilmesi), 1276 (–C–O gerilmesi), 838-730 (aromatik halka, düzlem dışı =CH eğilmeleri) cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO) : δ 7.59-7.77 ppm (m -aromatik $\text{H}^3 + \text{H}^4 + \text{H}^5$, 3H), 8.77 ppm (s, –N=CH–, 1H), 10.93 ppm (s, –OH, 1H), 14.52 ppm (s, –SH, 1H)

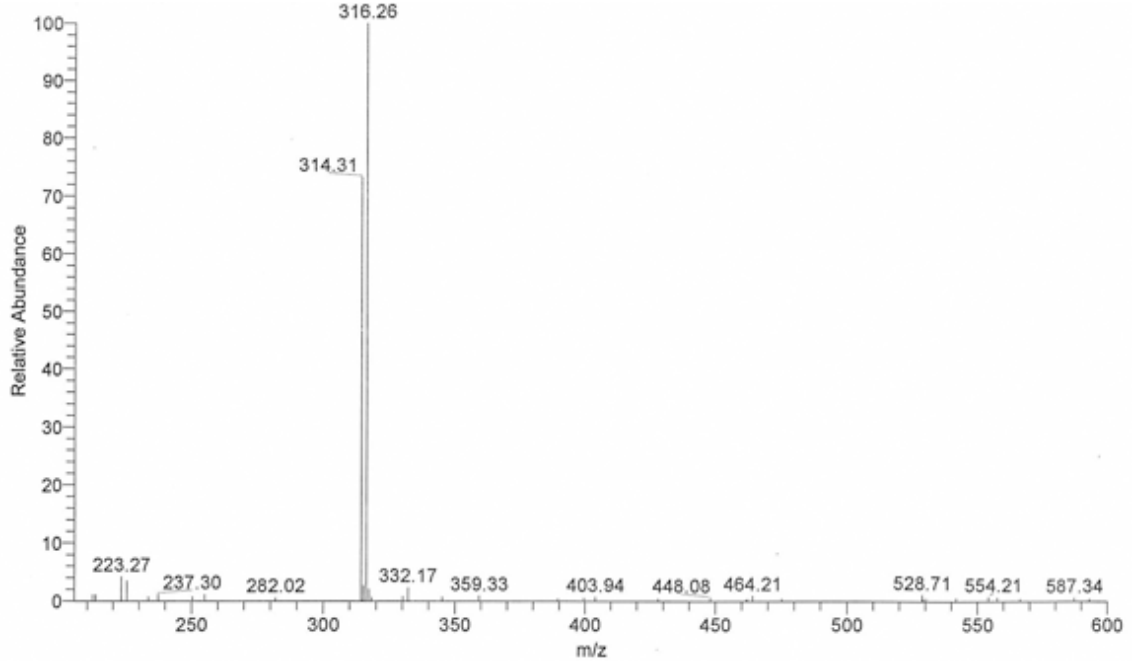
Elementel Analiz : Hesaplanan: C(34.19%), H(1.91%), N(13.29%), S(20.28%)
Bulunan: C(33.35%), H(1.99%), N(13.84%), S(20.06%)



Şekil 3.3.39: 12 No'lu bileşiğin IR spektrumu



Şekil 3.3.40: 12 No'lu bileşğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

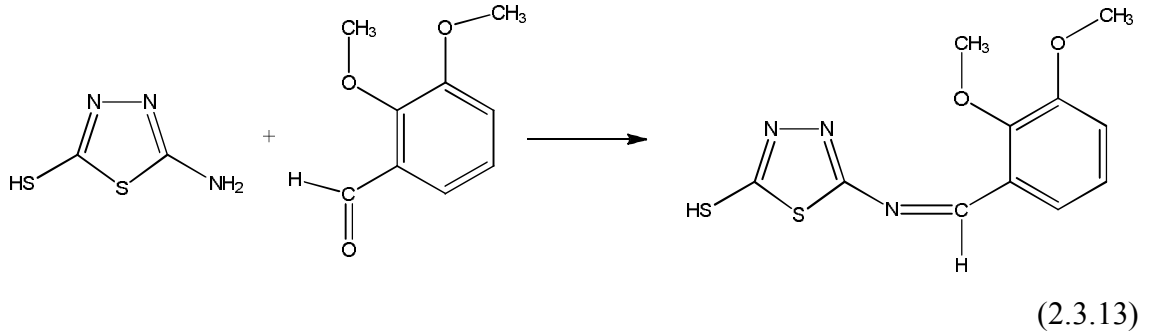


Şekil 3.3.41: 12 No'lu bileşiğin MS spektrumu

3.3.13. 5-(((2,3-Dimetoksifenil)metiliden)amino)-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol (13)

0.415 g 2,3-Dimetoksibenzaldehit (0,0025 mol) bir behere alınarak 10 ml etanol içerisinde ısıtılarak çözüldü. Hazırlanan bu çözelti sıcaklığı 70-75°C civarında iken, bir balon içerisinde yine 10 ml etanolde çözülmüş halde bulunan 0,333 g 2-amino-5-merkapt-1,3,4-tiyadiazol (0,0025 mol) üzerine, sıcaklık 75°C civarında tutularak ve karıştırılarak damla damla ilave edildi. Karıştırmadan önce başlangıç maddeleri çözeltileri renksiz iken, karıştırma sonrasında maddelerin hızlı bir şekilde reaksiyona girdiği ve açık sarı bir renk oluştuğu gözlemlendi. Renk dönüşümü ilave işlemi bitene kadar artarak devam etti ve sabitlendi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 3 saat reflüks edildi. Reflüks sonunda dipte oluşan açık sarı çökelti süzülerek ayrı bir behere alındı. Kristallendirme işlemi için metanolde ısıtılarak çözüldürüldü ve süzüldü. Süzüntü kristal oluşumu için bir gece bekletildi. Oluşan kristaller dekante edilerek ayrıldı.

Verim: % 71.80



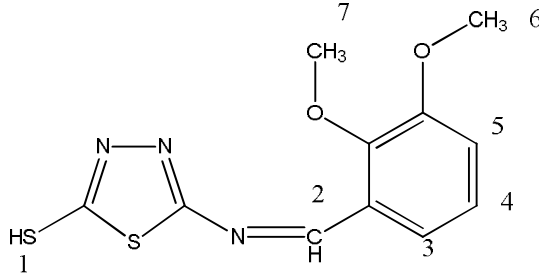
3.3.13.1. Özellikleri

Molekül Formülü: $C_{11}H_{11}N_3O_2S_2$

Molekül ağırlığı: 281,35 g

Erime noktası: 165°C

3.3.13.2. Spektroskopik Analiz Verileri

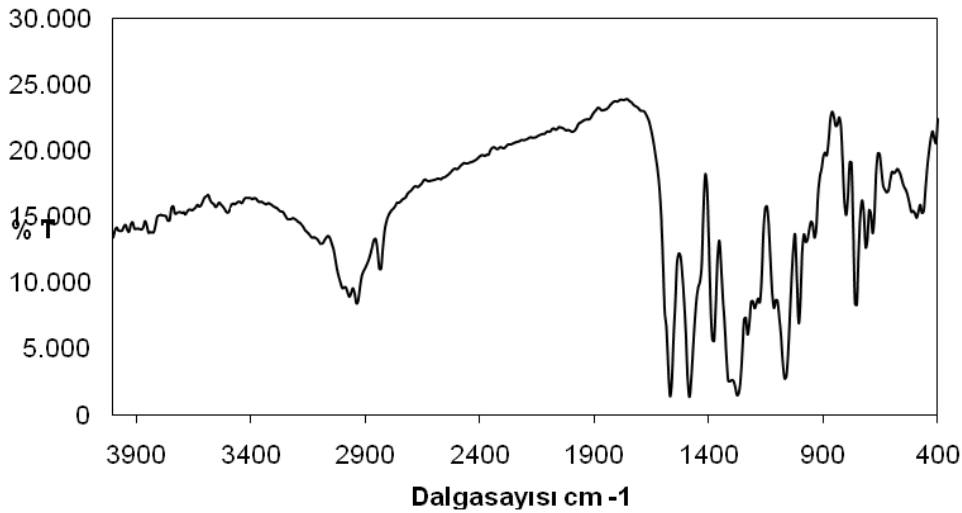


Şekil 3.3.42: 13 No'lu bileşiğin yapısı

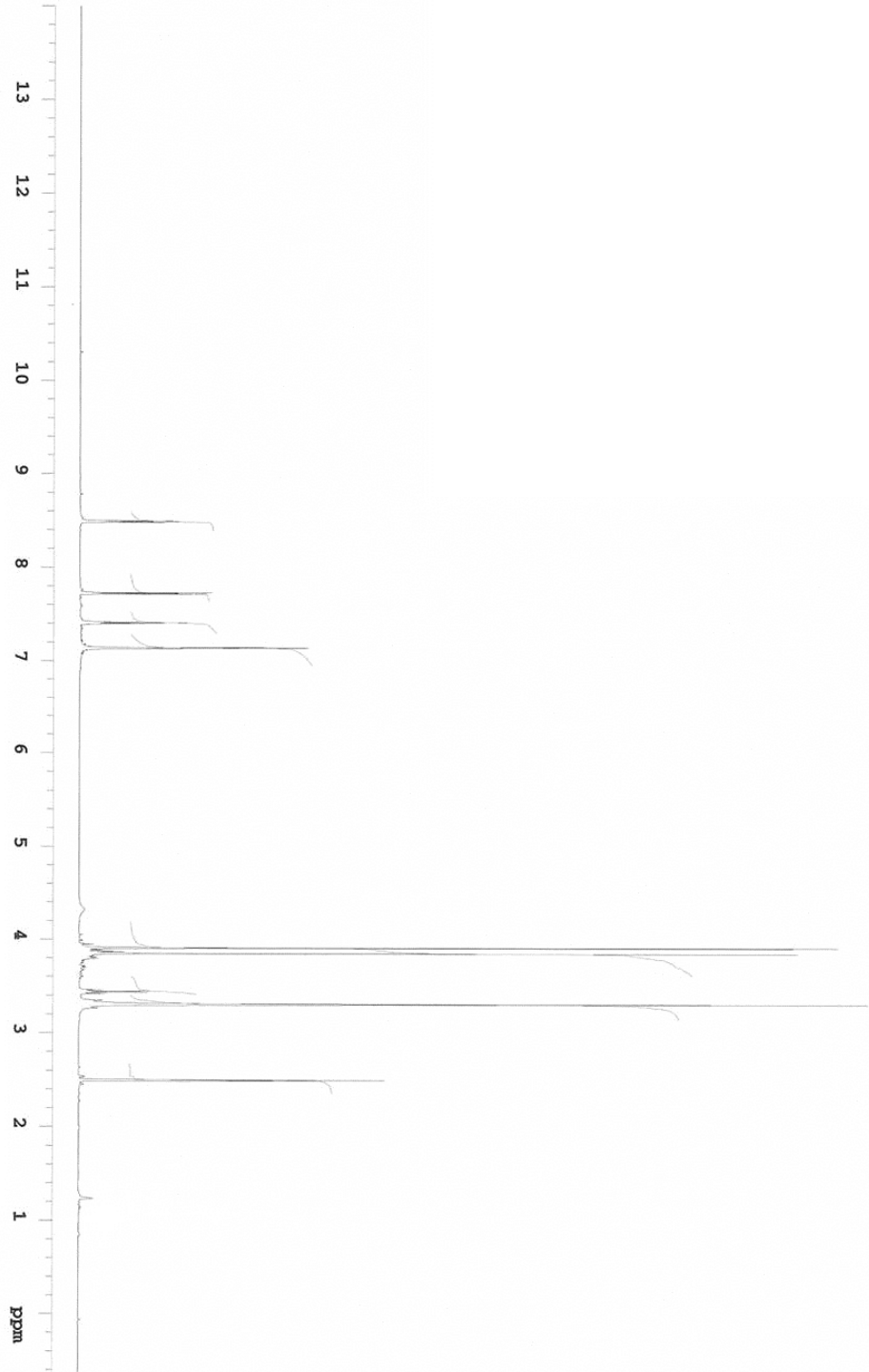
FTIR(KBr) : 3036 (aromatik halka, =CH gerilmesi), 2975 (–CH₃ gerilmesi), 2832 (–CH₃ gerilmesi), 1572 (–C=N gerilmesi), 1492 (aromatik halka, C=C gerilmesi), 1384 (C–H eğilmesi), 1276 (–C–O gerilmesi), 807-761 (aromatik halka, düzlem dışı =CH eğilmeleri) cm⁻¹

¹H-NMR (DMSO) : δ 3.84 ppm (s, –OCH₃, 3H), 3.90 ppm (s, –OCH₃, 3H), 7.13 ppm (d, -aromatik H⁵, 1H), 7.40 ppm (t, -aromatik H⁴, 1H, J=4,88), 7.72 ppm (d, -aromatik H³, 1H), 8.47 ppm (s, –N=CH–, 1H)

Elementel Analiz : Hesaplanan: C(46.96%), H(3.94%), N(14.93%), S(22.79%)
Bulunan: C(46.94%), H(4.09%), N(14.62%), S(21.93%)



Şekil 3.3.43: 13 No'lu bileşiğin IR spektrumu

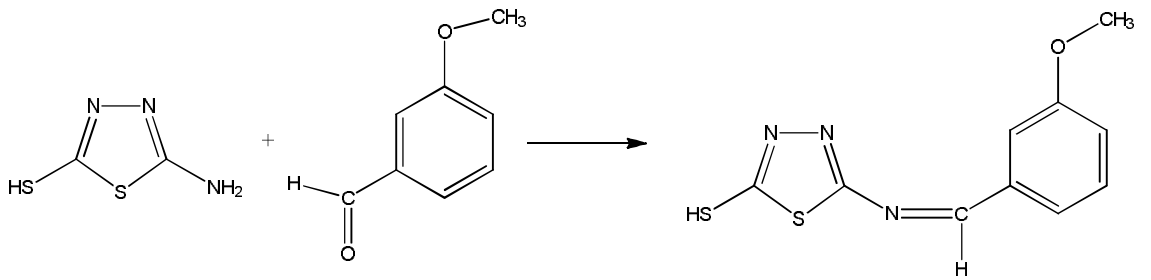


Şekil 3.3.44: 13 No'lu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

3.3.14. 5-(((3-Metoksifenil)metiliden)amino)-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol (14)

0.340 g 3-Metoksibenzaldehit (0,0025 mol) bir behere alınarak 10 ml etanol içerisinde ısıtılarak çözüldü. Hazırlanan bu çözelti sıcaklığı 70-75°C civarında iken, bir balon içerisinde yine 10 ml etanolde çözülmüş halde bulunan 0,333 g 2-amino-5-merkaptotriazol (0,0025 mol) üzerine, sıcaklık 75°C civarında tutularak ve karıştırılarak damla damla ilave edildi. Karıştırmadan önce başlangıç maddeleri çözeltileri renksiz iken, karıştırma sonrasında maddelerin hızlı bir şekilde reaksiyona girdiği ve açık sarı bir renk oluştuğu gözlemlendi. Renk dönüşümü ilave işlemi bitene kadar artarak devam etti ve sabitlendi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 3 saat reflüks edildi. Reflüks sonunda dipte oluşan beyaza yakın açık sarı çökelti süzülerek ayrı bir behere alındı. Kristallendirme işlemi için metanolde ısıtılarak çözüldürüldü ve süzüldü. Süzüntü kristal oluşumu için bir gece bekletildi. Oluşan kristaller dekante edilerek ayrıldı.

Verim: % 68.80



(2.3.14)

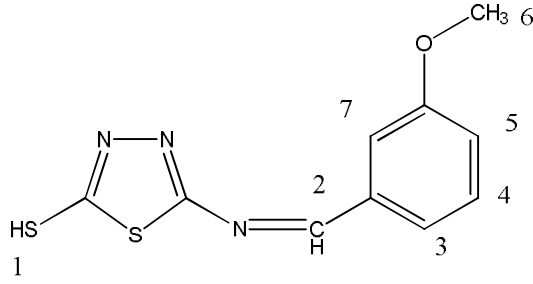
3.3.14.1. Özellikleri

Molekül Formülü: C₁₀H₉N₃OS₂

Molekül ağırlığı: 251,33 g

Erime noktası: 252°C

3.3.14.2. Spektroskopik Analiz Verileri

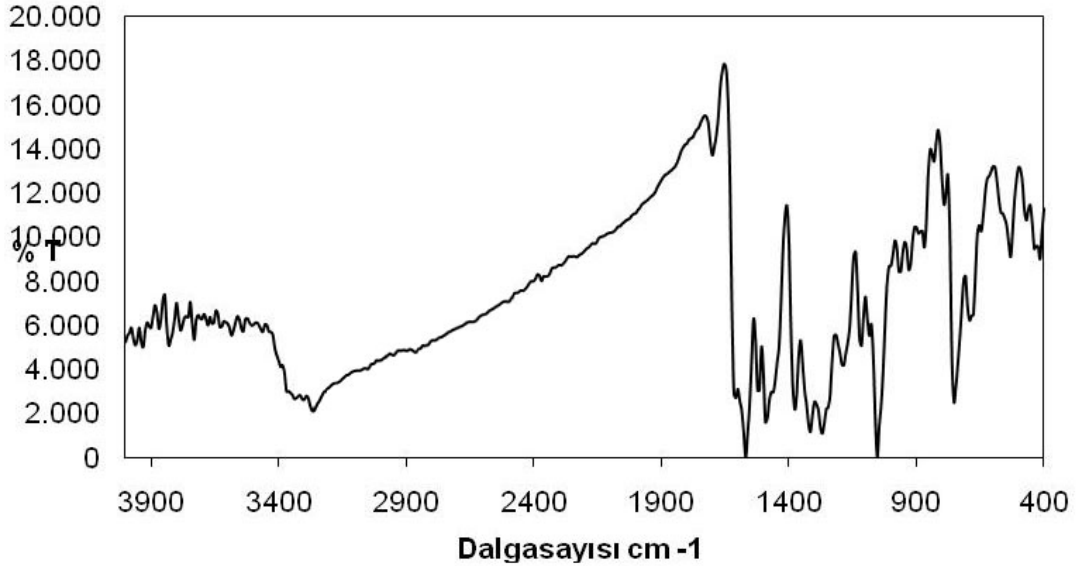


Şekil 3.3.45: 14 No'lu bileşiğin yapısı

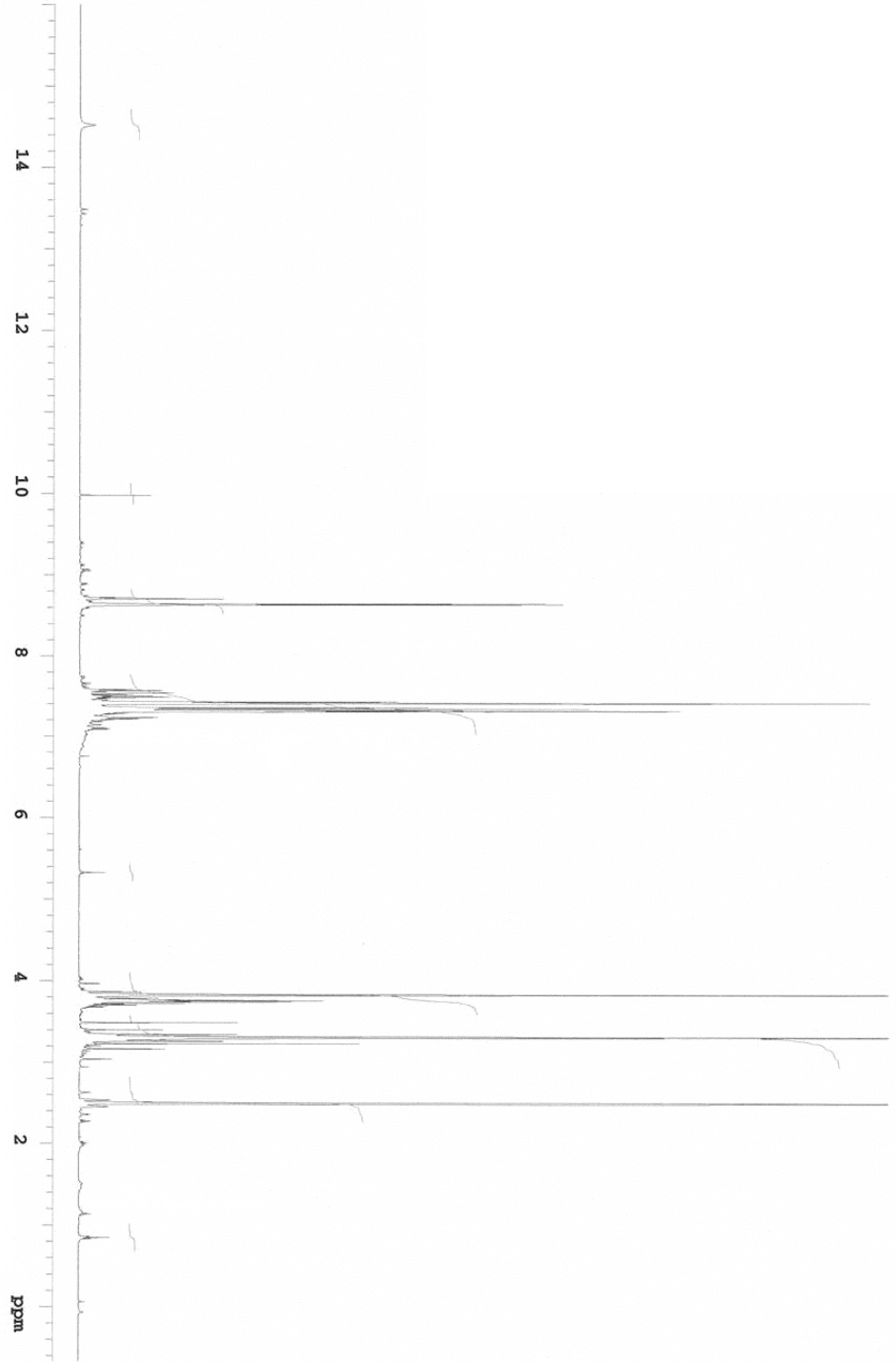
FTIR(KBr) : 3007 (aromatik halka, =CH gerilmesi), 3007 (-CH₃ gerilmesi), 1576 (-C=N gerilmesi), 1490 (aromatik halka, C=C gerilmesi), 1386 (C-H eğilmesi), 1269 (-C-O gerilmesi), 762-687 (aromatik halka, düzlem dışı =CH eğilmeleri) cm⁻¹

¹H-NMR (DMSO) : δ 2.59 ppm (s, -OCH₃, 3H), 7.23-7.58 ppm (m, -aromatik H³ + H⁴ + H⁵ + H⁷, 4H), 8.62 ppm (s, -N=CH-, 1H), 14.51 ppm (s, -SH, 1H)

Elementel Analiz : Hesaplanan: C(47.79%), H(3.61%), N(16.72%), S(25.52%)
Bulunan: C(47.28%), H(3.78%), N(17.02%), S(26.00%)



Şekil 3.3.46: 14 No'lu bileşiğin IR spektrumu

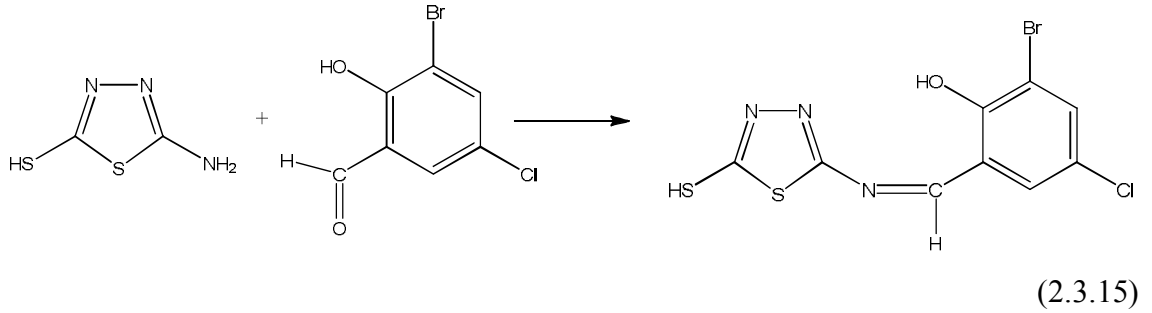


Şekil 3.3.47: 14 No'lu bileşimin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

3.3.15. 2-Bromo-4-kloro-6-(((5-merkpto-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil)fenol (15)

0.867 g 3-Bromo-5-kloro-2-hidroksibenzaldehit (0,0025 mol) bir behere alınarak 10 ml etanol içerisinde ısıtılarak çözüldü. Hazırlanan bu çözelti sıcaklığı 70-75°C civarında iken, bir balon içerisinde yine 10 ml etanolde çözülmüş halde bulunan 0,333 g 2-amino-5-merkpto-1,3,4-tiyadiazol (0,0025 mol) üzerine, sıcaklık 75°C civarında tutularak ve karıştırılarak damla damla ilave edildi. Karıştırmadan önce başlangıç maddeleri çözeltileri renksiz iken, karıştırma sonrasında maddelerin hızlı bir şekilde reaksiyona girdiği ve açık sarı bir renk oluştuğu gözlemlendi. Renk dönüşümü ilave işlemi bitene kadar artarak devam etti ve sabitlendi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 3 saat reflüks edildi. Reflüks sonunda dipte oluşan açık turuncu çökelti süzülerek ayrı bir behere alındı. Kristallendirme işlemi için metanolde ısıtılarak çözüldürüldü ve süzüldü. Süzüntü kristal oluşumu için bir gece bekletildi. Oluşan kristaller dekante edilerek ayrıldı.

Verim: % 78.80



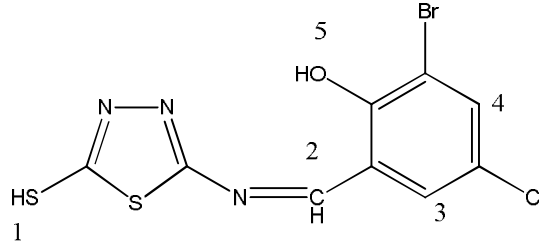
2.3.15.1. Özellikleri

Molekül Formülü: C₉H₅BrClN₃OS₂

Molekül ağırlığı: 350,64 g

Erime noktası: 228°C

3.3.15.2. Spektroskopik Analiz Verileri

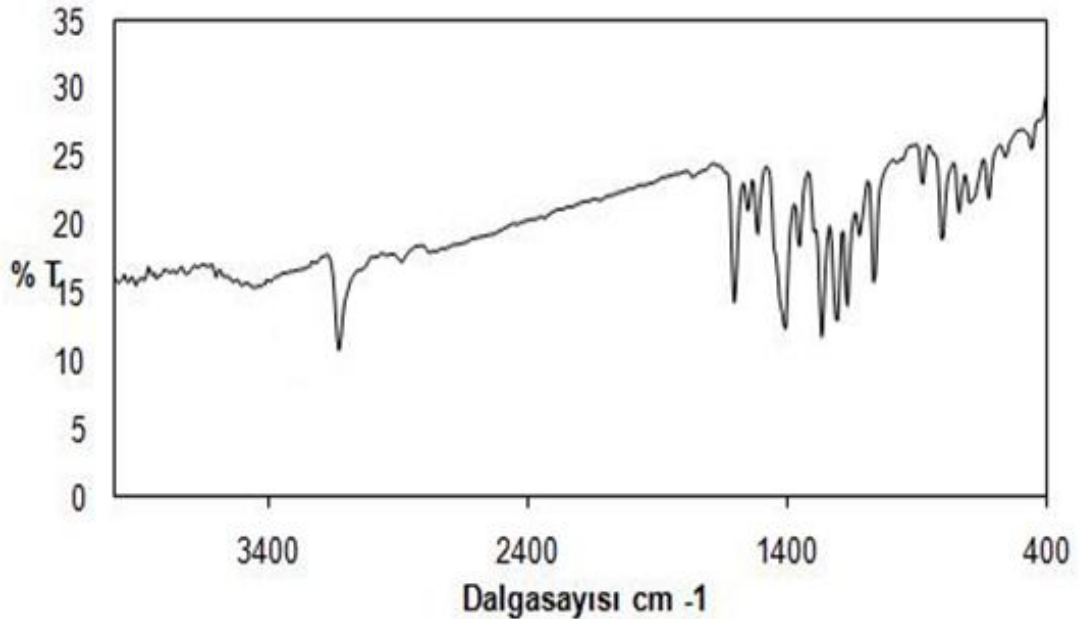


Şekil 3.3.48: 15 No'lu bileşiğin yapısı

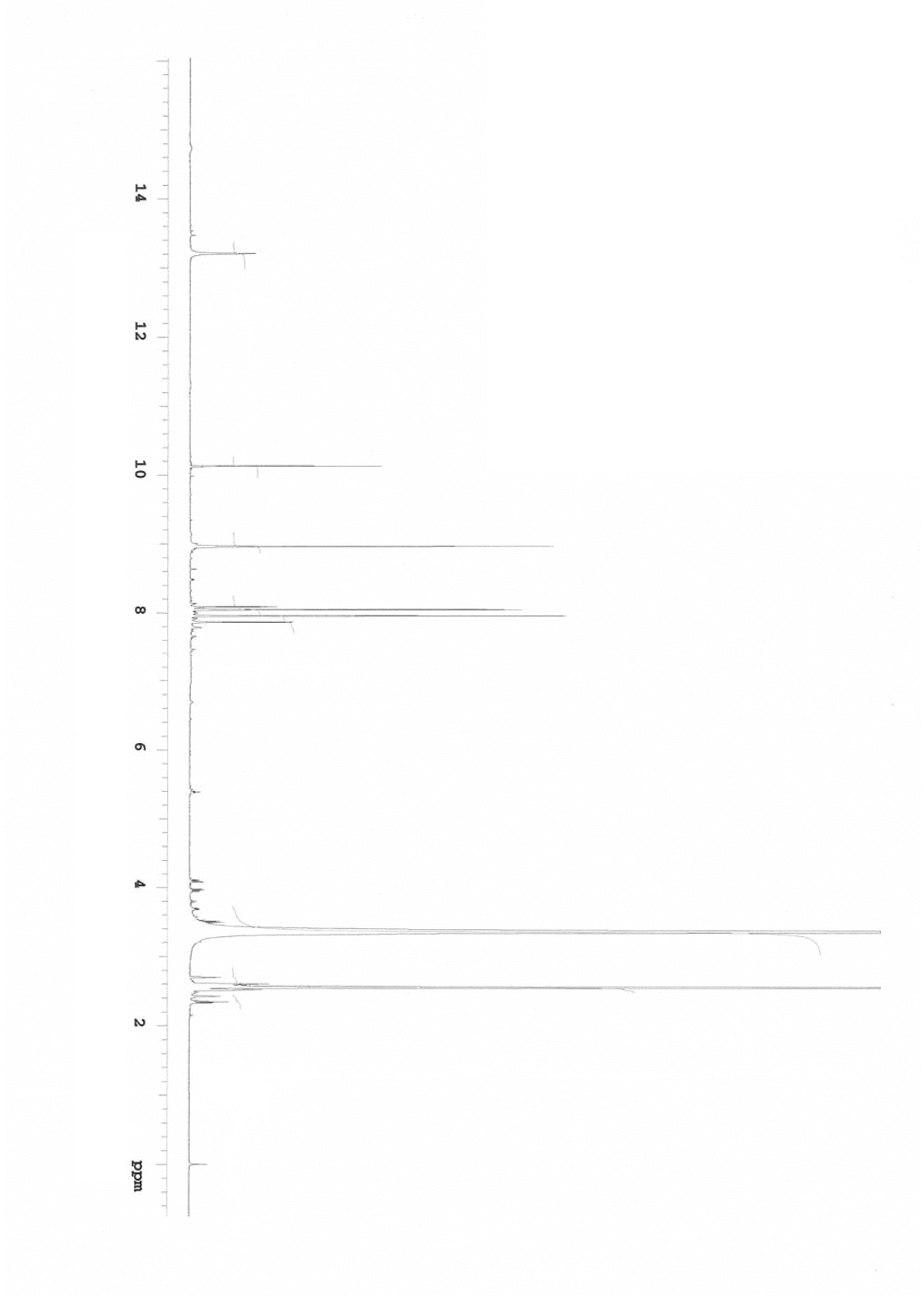
FTIR(KBr) : 3415 (–OH gerilmesi), 3092 (aromatik halka, =CH gerilmesi), 1615 (–C=N gerilmesi), 1515 (aromatik halka, C=C gerilmesi), 1415 (C–H eğilmesi), 1269 (–C–O gerilmesi), 807-738 (aromatik halka, düzlem dışı =CH eğilmeleri) cm^{-1}

¹H-NMR (DMSO) : δ 7.95-8.09 ppm (m, -aromatik H³ + H⁴, 2H), 8.96 ppm (s, –N=CH–, 1H), 10.12 ppm (s, –OH, 1H), 13.30 ppm (s, –SH, 1H)

Elementel Analiz : Hesaplanan: C(30.83%), H(1.44%), N(11.98%), S(18.29%)
Bulunan: C(30.10%), H(1.53%), N(11.52%), S(17.89%)



Şekil 3.3.49: 15 No'lu bileşiğin IR spektrumu

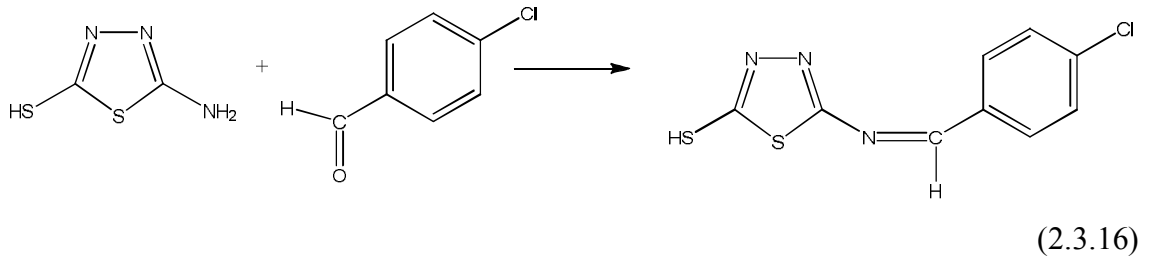


Şekil 3.3.50: 15 No'lu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

3.3.16. 5-(((4-Klorofenil)metiliden)amino)-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol (16)

0.639 g 4-Klorobenzaldehit (0,0025 mol) bir behere alınarak 10 ml etanol içerisinde ısıtılarak çözüldü. Hazırlanan bu çözelti sıcaklığı 70-75°C civarında iken, bir balon içerisinde yine 10 ml etanolde çözülmüş halde bulunan 0,333 g 2-amino-5-merkaptotiyadiazol (0,0025 mol) üzerine, sıcaklık 75°C civarında tutularak ve karıştırılarak damla damla ilave edildi. Karıştırmadan önce başlangıç maddeleri çözeltileri renksiz iken, karıştırma sonrasında maddelerin hızlı bir şekilde reaksiyona girdiği ve açık sarı bir renk oluştuğu gözlemlendi. Renk dönüşümü ilave işlemi bitene kadar artarak devam etti ve sabitlendi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 3 saat reflüks edildi. Reflüks sonunda dipte oluşan sarı çökelti süzülerek ayrı bir behere alındı. Kristallendirme işlemi için metanolde ısıtılarak çözüldürüldü ve süzüldü. Süzüntü kristal oluşumu için bir gece bekletildi. Oluşan kristaller dekante edilerek ayrıldı.

Verim: % 72.60



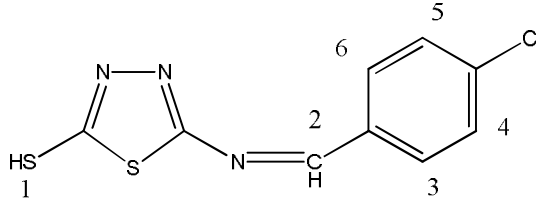
3.3.16.1. Özellikleri

Molekül Formülü: C₉H₆ClN₃S₂

Molekül ağırlığı: 255,74 g

Erime noktası: 191°C

3.3.16.2. Spektroskopik Analiz Verileri

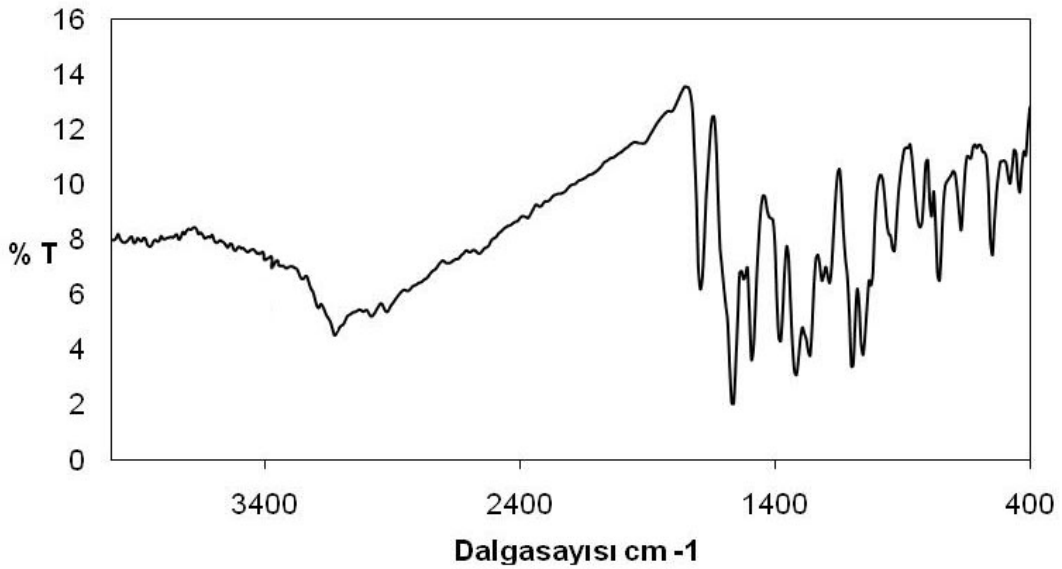


Şekil 3.3.51: 16 No'lu bileşiğin yapısı

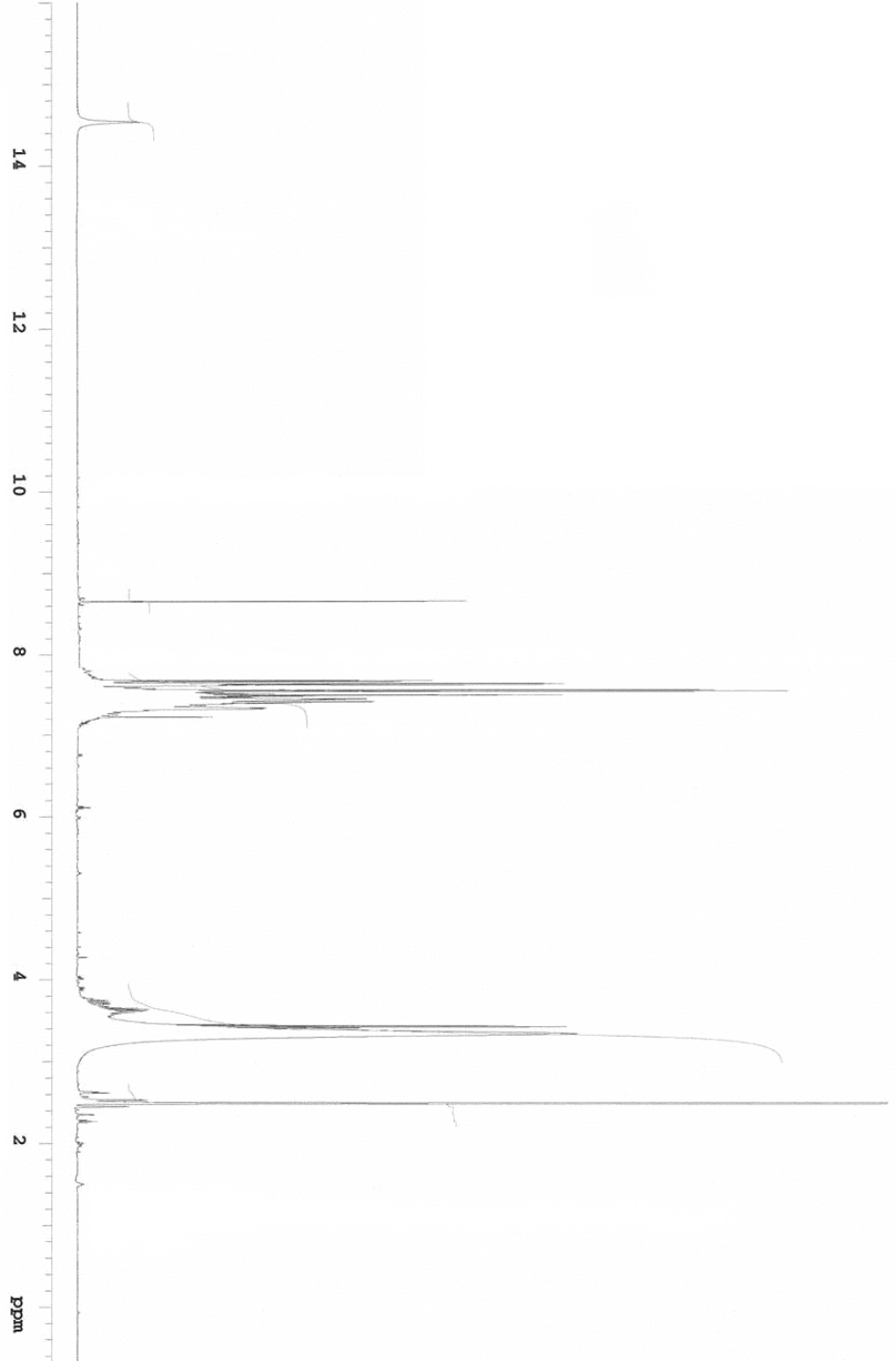
FTIR(KBr) : 2984 (aromatik halka, =CH gerilmesi), 1697 (–C=N gerilmesi), 1569 (aromatik halka, C=C gerilmesi), 1492 (C–H eğilmesi), 830-761 (aromatik halka, düzlem dışı =CH eğilmeleri) cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO) : δ 7.22-7.68 ppm (m -aromatik $\text{H}^3 + \text{H}^4 + \text{H}^5 + \text{H}^6$, 4H), 8.63 ppm (s, –N=CH–, 1H), 14.53 ppm (s, –SH, 1H)

Elementel Analiz : Hesaplanan: C(42.27%), H(2.36%), N(16.43%), S(25.08%)
Bulunan: C(41.16%), H(2.73%), N(15.84%), S(24.07%)



Şekil 3.3.52: 16 No'lu bileşiğin IR spektrumu

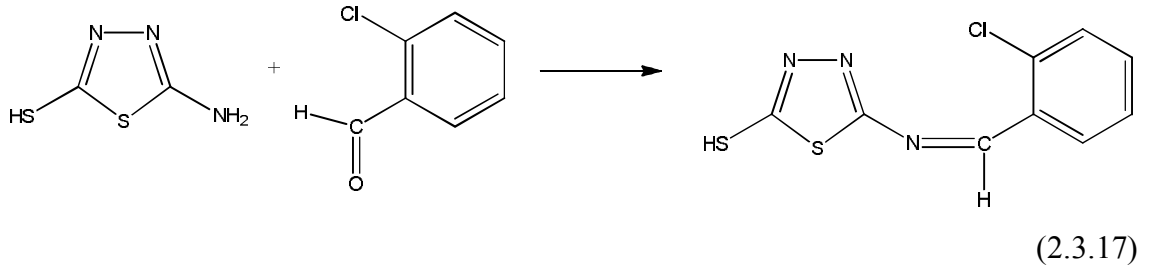


Şekil 3.3.53: 16 No'lu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

3.3.17. 5-(((2-Klorofenil)metiliden)amino)-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol (17)

0.639 g 2-Klorobenzaldehit (0,0025 mol) bir behere alınarak 10 ml etanol içerisinde ısıtılarak çözüldü. Hazırlanan bu çözelti sıcaklığı 70-75°C civarında iken, bir balon içerisinde yine 10 ml etanolde çözülmüş halde bulunan 0,333 g 2-amino-5-merkaptotiazol (0,0025 mol) üzerine, sıcaklık 75°C civarında tutularak ve karıştırılarak damla damla ilave edildi. Karıştırmadan önce başlangıç maddeleri çözeltileri renksiz iken, karıştırma sonrasında maddelerin hızlı bir şekilde reaksiyona girdiği ve sarı bir renk oluştuğu gözlemlendi. Renk dönüşümü ilave işlemi bitene kadar artarak devam etti ve sabitlendi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 3 saat reflüks edildi. Reflüks sonunda dipte oluşan sarı çökelti süzülerek ayrı bir behere alındı. Kristallendirme işlemi için metanolde ısıtılarak çözüldürüldü ve süzüldü. Süzüntü kristal oluşumu için bir gece bekletildi. Oluşan kristaller dekante edilerek ayrıldı.

Verim: % 71.41



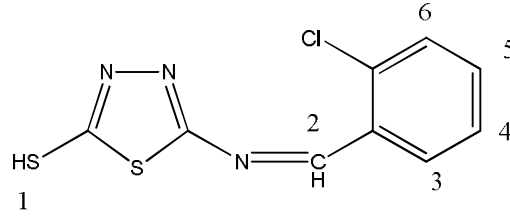
3.3.17.1. Özellikler

Molekül Formülü: C₉H₆ClN₃S₂

Molekül ağırlığı: 255,74 g

Erime noktası: 201°C

3.3.17.2. Spektroskopik Analiz Verileri

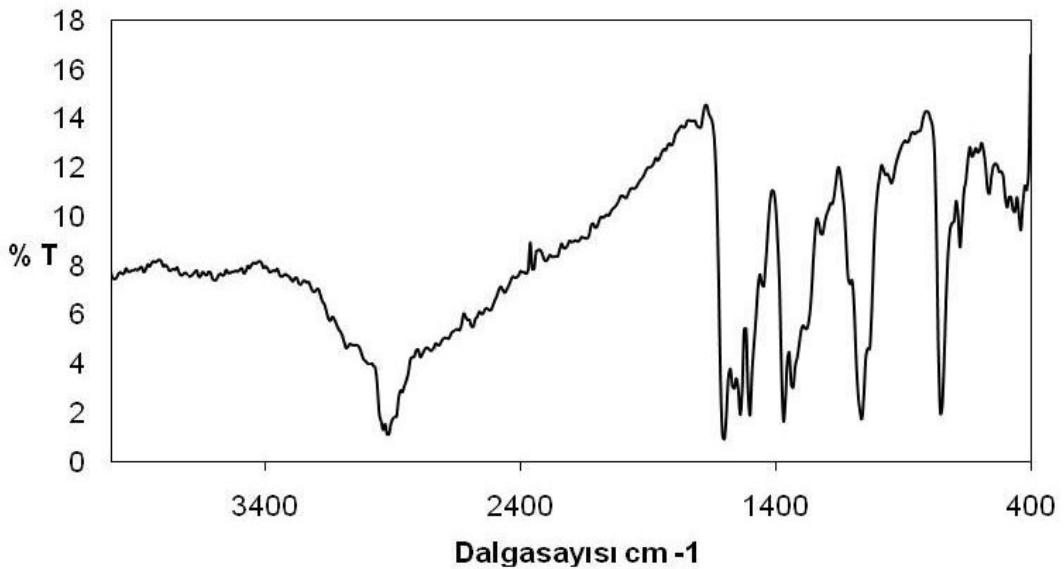


Şekil 3.3.54: 17 No'lu bileşiğin yapısı

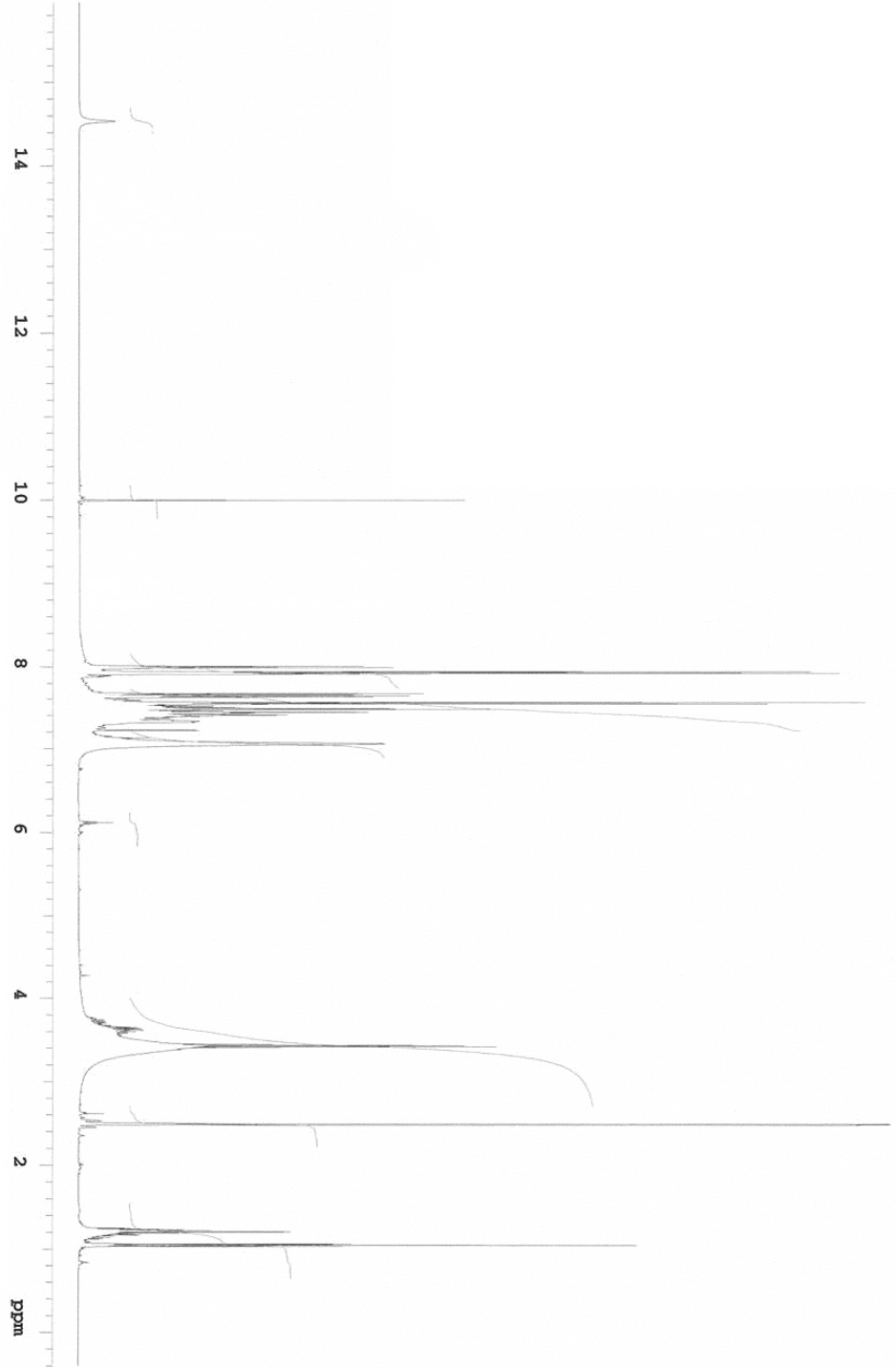
FTIR(KBr) : 2923 (aromatik halka, =CH gerilmesi), 1607 (–C=N gerilmesi), 1600 (aromatik halka, C=C gerilmesi), 1384 (C–H eğilimi), 931-784 (aromatik halka, düzlem dışı =CH eğilmeleri) cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO) : δ 7.1-7.6 ppm (m, -aromatik $\text{H}^6 + \text{H}^5 + \text{H}^4 + \text{H}^3$, 4H), 9.99 ppm (s, –N=CH–, 1H), 14.06 ppm (s, –SH, 1H)

Elementel Analiz : Hesaplanan: C(42.27%), H(2.36%), N(16.43%), S(25.08%)
Bulunan: C(43.53%), H(2.69%), N(16.12%), S(24.21%)



Şekil 3.3.55: 17 No'lu bileşiğin IR spektrumu

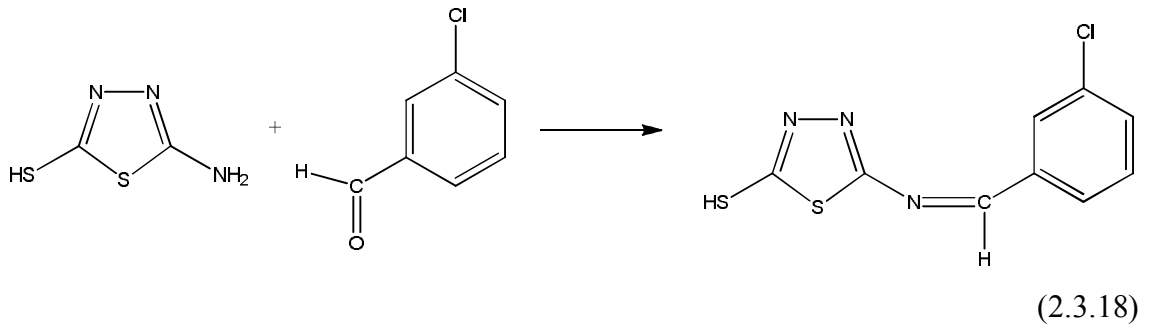


Şekil 3.3.56: 17 No'lu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

3.3.18. 5-(((3-Klorofenil)metiliden)amino)-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol (18)

0.639 g 3-Klorobenzaldehit (0,0025 mol) bir behere alınarak 10 ml etanol içerisinde ısıtılarak çözüldü. Hazırlanan bu çözelti sıcaklığı 70-75°C civarında iken, bir balon içerisinde yine 10 ml etanolde çözülmüş halde bulunan 0,333 g 2-amino-5-merkaptotiazol (0,0025 mol) üzerine, sıcaklık 75°C civarında tutularak ve karıştırılarak damla damla ilave edildi. Karıştırmadan önce başlangıç maddeleri çözeltileri renksiz iken, karıştırma sonrasında maddelerin hızlı bir şekilde reaksiyona girdiği ve açık sarı bir renk oluştuğu gözlemlendi. Renk dönüşümü ilave işlemi bitene kadar artarak devam etti ve sabitlendi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 3 saat reflüks edildi. Reflüks sonunda dipte oluşan sarı çökelti süzülerek ayrı bir behere alındı. Kristallendirme işlemi için metanolde ısıtılarak çözüldürüldü ve süzüldü. Süzüntü kristal oluşumu için bir gece bekletildi. Oluşan kristaller dekante edilerek ayrıldı.

Verim: % 68.13



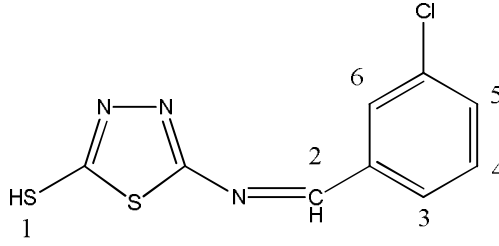
3.3.18.1. Özellikler

Molekül Formülü: C₉H₆ClN₃S₂

Molekül ağırlığı: 255,74 g

Erime noktası: 207°C

3.3.18.2. Spektroskopik Analiz Verileri

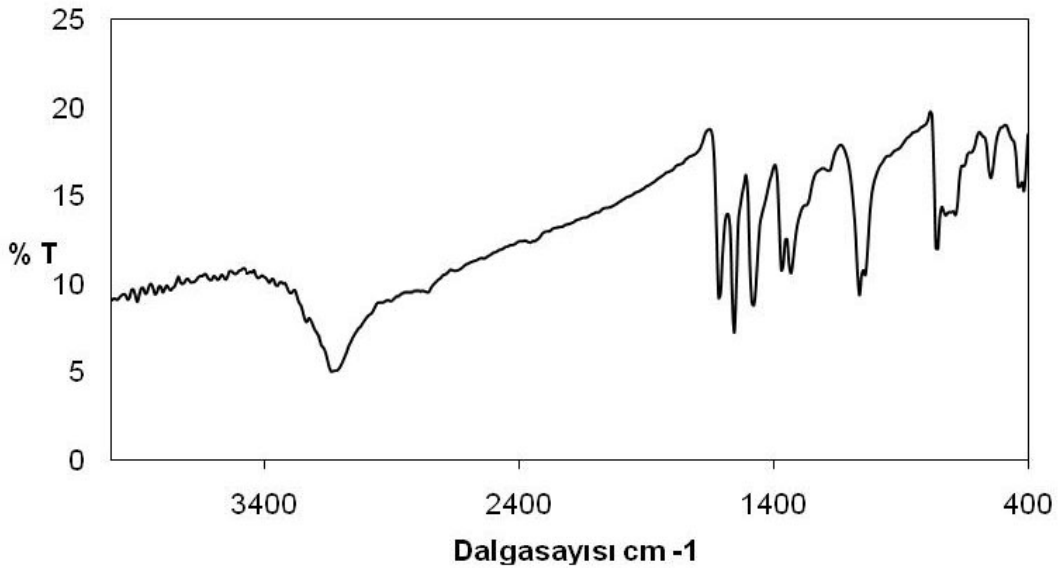


Şekil 3.3.57: 18 No'lu bileşiğin yapısı

FTIR(KBr) : 2923 (aromatik halka, =CH gerilmesi), 1615 (–C=N gerilmesi), 1553 (aromatik halka, C=C gerilmesi), 1346 (C–H eğilmesi), 961-789 (aromatik halka, düzlem dışı =CH eğilmeleri) cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO) : δ , 7.05 ppm (s, -aromatik $\text{H}^6 + \text{H}^5 + \text{H}^3$, 1H), 7.35-7.50 ppm (m, -aromatik H^4 , 1H), 8.80 ppm (s, –N=CH–, 1H), 13.13 ppm (s, –SH, 1H)

Elementel Analiz : Hesaplanan: C(42.27%), H(2.36%), N(16.43%), S(25.08%)
Bulunan: C(41.23%), H(2.48%), N(15.95%), S(26.12%)



Şekil 3.3.58: 18 No'lu bileşiğin IR spektrumu



Şekil 3.3.59: 18 No'lu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

4. BULGULAR

4.1. DENEMELER

4.1.1. 2-(((Merkapto-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil)-6-metoksifenol

Açık turuncu toz katı. –FTIR: ν (cm^{-1}) = 3092 ($=\text{CH}_{\text{aromatik}}$), 1592 (C=N), 1453 (C=C), 1376 (C-H), 1276 (C-O). $^{-1}\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO): δ = 3.81 (s, $-\text{OCH}_3$, 3H), 6.97 (t, **-aromatik H^4** , 1H, $J=8,3$), 7.12 (d, **-aromatik H^5** , 1H), 7.21 (d, **-aromatik H^3** , 1H), 8.84 (s, $\text{N}=\text{CH}$, 1H), 10.78 (s, $-\text{OH}$, 1H). –MS (APCI) m/z (%): 266.09 [M^+] – $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$ ($M_A = 267,32$ g/mol). –Hesaplanan: C(44.93%), H(3.39%), N(15.72%), S(23.99%); Bulunan: C(44.81%), H(3.54%), N(15.63%), S(23.81%). –EN=171 °C.

4.1.2. 3-(((5-Merkapto-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil)benzen-1,2-diol

Turuncu toz katı. –FTIR: ν (cm^{-1}) = 3369 (OH), 3069 ($=\text{CH}_{\text{aromatik}}$), 1615 (C=N), 1530 (C=C), 1269 (C-H), 1076 (C-O). $^{-1}\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO): δ = 6.79 (t, **-aromatik H^4** , 1H, $J=7.97$), 7.02 (dd, **-aromatik H^5** , 1H, $J_1=1.45$, $J_2=7.82$), 7.26 (dd, **-aromatik H^3** , 1H, $J_1=1.45$, $J_2=8.11$), 8.84 (s, $-\text{N}=\text{CH}$, 1H), 9.66 (s, $-\text{OH}$, 1H), 10.66 (s, $-\text{OH}$, 1H), 14.47 (s, $-\text{SH}$, 1H). –MS (APCI) m/z (%): 252.09 [M^+] – $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$ ($M_A = 253,30$ g/mol). –Hesaplanan: C(42.68%), H(2.79%), N(16.59%), S(25.61%); Bulunan: C(42.63%), H(2.86%), N(16.83%), S(25.61%). –EN= 200 °C.

4.1.3. 5-(((2,4-Dimetoksifenil)metiliden)amino)-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol

Sarı toz katı. –FTIR: ν (cm^{-1}) = 3098 ($=\text{CH}_{\text{aromatik}}$), 1592 (C=N), 1530 (C=C), 1253 (C-H), 1115 (C-O). $^{-1}\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO): δ = 3.87 (s, $-\text{OCH}_3$, 3H), 3.91 (s, $-\text{OCH}_3$, 3H), 8.69 (m, **-aromatik $\text{H}^3 + \text{H}^4$** , 2H), 7.96 (s, **-aromatik H^6** , 1H), 8.69 (s, $\text{N}=\text{CH}$, 1H), 14.33 (s, $-\text{SH}$, 1H). – $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$ ($M_A = 281,35$ g/mol). –Hesaplanan: C(46.96%), H(3.94%), N(14.93%), S(22.79%); Bulunan: C(46.91%), H(4.04%), N(15.15%), S(23.84%). –EN= 230 °C.

4.1.4. 2-(((5-Merkapto-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil)-6-metilfenol

Parlak sarı toz katı. –FTIR: ν (cm^{-1}) = 3452 (OH), 3061 ($=\text{CH}_{\text{aromatik}}$), 1615 (C=N), 1538 (C=C), 1430 (C-H), 1269 (C-O). $^{-1}\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO): δ = 2.20 (s, $-\text{CH}_3$, 3H), 6.94 (t, **aromatik H^4** , 1H, $J=7.54$), 7.41 (m, **-aromatik H^5** , 1H), 7.58 (s, **-aromatik H^3** ,

1H), 8.88 (s, -N=CH, 1H), 11.72 (s, OH, 1H), 14.54 (s, SH, 1H). –MS (APCI) m/z (%): 250.09 [M^+] – C₁₀H₉N₃OS₂ (M_A = 251,33 g/mol). –Hesaplanan: C(47.79%), H(3.61%), N(16.72%), S(25.52%); Bulunan: C(47.65%), H(3.60%), N(17.19%), S(25.88%). –EN= 249 °C.

4.1.5. 2-(((5-Merkapto-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil)-4-metoksifenol

Açık turuncu toz katı. –FTIR: ν (cm⁻¹) = 3061 (=CH_{aromatik}), 1615 (C=N), 1538 (C=C), 1430 (C-H), 1269 (C-O). –¹H-NMR (500 MHz, DMSO): δ = 3.73 (s, -OCH₃, 3H), 6.94 (d, -aromatik H⁵, 1H), 7.12 (dd, -aromatik H⁶, 1H, J₁=3.02, J₂=9.05), 7.33 (d, -aromatik H³, 1H), 8.81 (s, -N=CH, 1H), 10.62 (s, -OH, 1H), 14.47 (s, -SH, 1H). –C₁₀H₉N₃O₂S₂ (M_A = 267,33 g/mol). –Hesaplanan: C(44.93%), H(3.39%), N(15.72%), S(23.99%); Bulunan: C(45.12%), H(3.53%), N(16.03%), S(23.40%). –EN= 265 °C.

4.1.6. 5-(((2,5-Dimetoksifenil)metiliden)amino)-1,3,4-tiyadiazole-2-tiyol

Açık sarı toz katı. –FTIR: ν (cm⁻¹) = 3000 (=CH_{aromatik}), 1670 (C=N), 1507 (C=C), 1384 (C-H), 1230 (C-O). –¹H-NMR (500 MHz, DMSO): δ = 3.72 (s, -OCH₃, 3H), 3.85 (s, -OCH₃, 3H), 6.95 (m, -aromatik H⁶+H⁵, 2H), 7.49 (d -aromatik H³, 1H), 8.41 (s, -N=CH, 1H). –C₁₁H₁₁N₃O₂S₂ (M_A = 281,35 g/mol). –Hesaplanan: C(46.96%) H(3.94%) N(14.93%) S(22.79%); Bulunan: C(45.85%) H(3.86%) N(14.66%) S(21.60%), –EN= 205 °C.

4.1.7. 2,4-Dikloro-6-(((5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil)fenol

Turuncu toz katı. –FTIR: ν (cm⁻¹) = 3361 (OH), 3031 (=CH_{aromatik}), 1607 (C=N), 1530 (C=C), 1461 (C-H), 1192 (C-O). –¹H-NMR (500 MHz, DMSO): δ = 7.05-7.88 (m, -aromatik H³+H⁴, 2H), 8.59 (s, -N=CH, 1H), 10.11 (s, OH, 1H), 14.46 (s, -SH, 1H). –MS (APCI) m/z (%): 306.01 [M^+] – C₉H₅Cl₂N₃OS₂ (M_A = 306,19 g/mol). –Hesaplanan: C(35.30%), H(1.65%), N(13.72%), S(20.94%); Bulunan: C(35.39%), H(1.74%), N(13.55%), S(19.20%). –EN= 253 °C.

4.1.8. 4-(((5-Merkapto-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil)benzen-1,2-diol

Açık sarı toz katı. –FTIR: ν (cm⁻¹) = 3486 (OH), 3084 (=CH_{aromatik}), 1592 (C=N), 1530 (C=C), 1461 (C-H), 1269 (C-O). –¹H-NMR (500 MHz, DMSO): δ = 3.28 (s, OH⁵ + OH⁶, 2H), 7.15 (d, aromatik H⁴, 1H), 7.54 (m, -aromatik H³+H⁷, 2H), 8.60 (s, -

N=CH, 1H), 14.39 (s, -SH, 1H). – C₉H₇N₃O₂S₂ (M_A = 253,30 g/mol). –Hesaplanan: C(42.68%), H(2.79%), N(16.59%), S(25.32%); Bulunan: C(42.92%), H(2.86%), N(16.99%), S(25.22%). –EN= 217°C.

4.1.9. 5-(((3,4-Dimetoksifenil)metiliden)amino)-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol

Açık sarı toz katı. –FTIR: ν (cm⁻¹) = 3088 (=CH_{aromatik}), 1587 (C=N), 1540 (C=C), 1253 (C-H), 1117 (C-O). –¹H-NMR (500 MHz, DMSO): δ = 3.82 (s, -OCH₃, 3H), 3.86 (s, -OCH₃, 3H), 7.15 (d, -aromatik H⁴, 1H), 7.53 (m -aromatik H³ + H⁷, 2H), 8.59 (s, N=CH, 1H), 14.39 (s, -SH, 1H). – C₁₁H₁₁N₃O₂S₂ (M_A = 281,35 g/mol). –Hesaplanan: C(46.96%) H(3.94%) N(14.93%) S(22.79%); Bulunan: C(46.94%) H(3.79%) N(15.01%) S(22.03%), –EN= 248 °C.

4.1.10. 5-(((3,4-Dimetoksibenziliden)amino)-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol

Koyu turuncu toz katı. –FTIR: ν (cm⁻¹) = 3392 (OH), 3089 (=CH_{aromatik}), 1623 (C=N), 1476 (C=C), 1546-1346 (NO₂), 1276 (C-O). –¹H-NMR (500 MHz, DMSO): δ = 7.24 (d, -aromatik H³, 1H), 7.68 (m, -aromatik H⁵+H⁶, 2H), 8.44 (s, N=CH, 1H), 9.08 (s, -OH, 1H), 14.19 (s, -SH, 1H). –C₉H₆N₄O₃S₂ (M_A = 282,29 g/mol). –Hesaplanan: C(38.29%), H(2.14%), N(19.85%), S(22.72%); Bulunan: C(38.87%), H(2.33%), N(20.00%), S(21.89%). –EN= 240 °C.

4.1.11. 2-(((5-Merkapto-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil)-4-metilfenol

Açık sarı toz katı. –FTIR: ν (cm⁻¹) = 3470 (OH), 3092 (=CH_{aromatik}), 1576 (C=N), 1530 (C=C), 1546-1346 (NO₂), 1484 (C-H), 1223 (C-O). –¹H-NMR (500 MHz, DMSO): δ = 2.24 (s, -CH₃, 3H), 6.09 (d, -aromatik H⁶, 1H), 7.29 (dd, -aromatik H⁵, 1H, J₁=2.82, J₂=6,21), 7.63 (s, -aromatik H³, 1H), 8.81 (s, -N=CH, 1H), 10,82 (s, -OH, 1H), 14.46 (s, -SH, 1H). –C₁₀H₉N₃OS₂ (M_A = 251,32 g/mol). –Hesaplanan: C(47.79%), H(3.61%), N(16.72%), S(25.52%); Bulunan: C(47.54%), H(3.58%), N(16.42%), S(26.05%). –EN= 265 °C.

4.1.12. 4-Bromo-2-(((5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil)fenol

Koyu sarı toz katı. –FTIR: ν (cm⁻¹) = 3410 (OH), 3076 (=CH_{aromatik}), 1676 (C=N), 1600 (C=C), 1484 (C-H), 1276 (C-O). –¹H-NMR (500 MHz, DMSO): δ = 7.59-7.77 (m, -aromatik H³ + H⁴ + H⁵, 3H), 8.77 (s, N=CH, 1H), 10.93 (s, -OH, 1H), 14.52 (s, -SH,

1H). –MS (APCI) m/z (%): 316.26 [M^+]. – $C_9H_6BrN_3OS_2$ ($M_A = 316,19$ g/mol). – Hesaplanan: C(34.19%), H(1.91%), N(13.29%), S(20.28%); Bulunan: C(33.35%), H(1.99%), N(13.84%), S(20.06%). –EN= 192 °C.

4.1.13. 5-(((2,3-Dimetoksifenil)metiliden)amino)-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol

Açık sarı toz katı. –FTIR: ν (cm^{-1}) = 2976 ($=CH_{aromatik}$), 1576 (C=N), 1492 (C=C), 1384 (C-H), 1276 (C-O). – 1H -NMR (500 MHz, DMSO): δ = 3.84 (s, $-OCH_3$, 3H), 3.90 (s, $-OCH_3$, 3H), 7.13 (d, **-aromatik H⁵**, 1H), 7.40 (t, **-aromatik H⁴**, 1H, $J=4,88$), 7.72 (d, **-aromatik H³**, 1H), 8.47 (s, $-N=CH$, 1H). – $C_{11}H_{11}N_3O_2S_2$ ($M_A = 281,35$ g/mol). – Hesaplanan: C(46.96%), H(3.94%), N(14.93%), S(22.79%); Bulunan: C(46.94%), H(4.09%), N(14.62%), S(21.93%). –EN= 165 °C.

4.1.14. 5-(((3-Metoksifenil)metiliden)amino)-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol

Açık sarı toz katı. –FTIR: ν (cm^{-1}) = 3007 ($=CH_{aromatik}$), 1576 (C=N), 1492 (C=C), 1386 (C-H), 1269 (C-O). – 1H -NMR (500 MHz, DMSO): δ = 2.49 (s, $-OCH_3$, 3H), 7.23-7.58 (m, **-aromatik H³ + H⁴ + H⁵ + H⁷**, 4H), 8.62 (s, $N=CH$, 1H), 14.51 (s, $-SH$, 1H). – $C_{10}H_9N_3OS_2$ ($M_A = 251,32$ g/mol). –Hesaplanan: C(47.79%), H(3.61%), N(16.72%), S(25.52%); Bulunan: C(47.28%), H(3.78%), N(17.02%), S(26.00%). –EN= 252 °C.

4.1.15. 2-Bromo-4-kloro-6-(((5-merkaptto-1,3,4-tiyadiazol-2-il)imino)metil)fenol

Açık sarı toz katı. –FTIR: ν (cm^{-1}) = 3415 (OH), 3092 ($=CH_{aromatik}$), 1615 (C=N), 1515 (C=C), 1415 (C-H), 1269 (C-O). – 1H -NMR (500 MHz, DMSO): δ = 7.95-8.09 (m, **-aromatik H³ + H⁴**, 2H), 8.96 (s, $N=CH$, 1H), 10.12 (s, $-OH$, 1H), 13.30 (s, $-SH$, 1H). – $C_9H_5BrClN_3OS_2$ ($M_A = 350,64$ g/mol). –Hesaplanan: C(30.83%), H(1.44%), N(11.98%), S(18.29%); Bulunan: C(30.10%), H(1.53%), N(11.52%), S(17.89%). –EN= 228 °C.

4.1.16. 5-(((4-Klorofenil)metiliden)amino)-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol

Açık sarı toz katı. –FTIR: ν (cm^{-1}) = 2984 ($=CH_{aromatik}$), 1697 (C=N), 1569 (C=C), 1492 (C-H). – 1H -NMR (500 MHz, DMSO): δ = 7.22-7.68 (m, **-aromatik H³ + H⁴ + H⁵ + H⁶**, 4H), 8.63 (s, $N=CH$, 1H), 14.53 (s, $-SH$, 1H). – $C_9H_6ClN_3S_2$ ($M_A = 255,74$ g/mol). – Hesaplanan: C(42.27%), H(2.36%), N(16.43%), S(25.08%); Bulunan: C(41.16%), H(2.73%), N(15.84%), S(24.07%). –EN= 191 °C.

4.1.17. 5-(((2-Klorofenil)metiliden)amino)-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol

Açık sarı toz katı. –FTIR: ν (cm^{-1}) = 2923 ($=\text{CH}_{\text{aromatik}}$), 1607 (C=N), 1600 (C=C), 1384 (C-H). – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO): δ = 7.1-7.6 (m, -aromatik $\text{H}^6 + \text{H}^5 + \text{H}^4 + \text{H}^3$, 4H), 9.99 (s, N=CH, 1H), 14.06 (s, -SH, 1H). – $\text{C}_9\text{H}_6\text{ClN}_3\text{S}_2$ ($M_A = 255,74$ g/mol). – Hesaplanan: C(42.27%), H(2.36%), N(16.43%), S(25.08%); Bulunan: C(43.53%), H(2.69%), N(16.12%), S(24.21%). –EN= 201 °C.

4.1.18. 5-(((3-Klorofenil)metiliden)amino)-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol

Açık sarı toz katı. –FTIR: ν (cm^{-1}) = 2923 ($=\text{CH}_{\text{aromatik}}$), 1615 (C=N), 1553 (C=C), 1346 (C-H). – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO): δ = 7.05 (s, -aromatik $\text{H}^6 + \text{H}^5 + \text{H}^3$, 1H), 7.35-7.50 (m -aromatik H^4 , 1H), 8.80 (s, N=CH, 1H), 13.13 (s, -SH, 1H). – $\text{C}_9\text{H}_6\text{ClN}_3\text{S}_2$ ($M_A = 255,74$ g/mol). –Hesaplanan: C(42.27%), H(2.36%), N(16.43%), S(25.08%); Bulunan: C(41.23%), H(2.48%), N(15.95%), S(26.12%). –EN= 207 °C.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, 2-amino-5-merkapt-1,3,4-tiyadiazol'ün çeşitli aldehitlerle verdiği 18 adet Schiff bazı sentezlenmiş ve sentezlenen bileşiklerin yapıları elementel analiz, erime noktası tayini, FT-IR, ¹H-NMR ve kütle spektroskopisi teknikleri ile aydınlatılmıştır. Elde edilen bileşiklere ait fizikokimyasal ve spektroskopik veriler Bulgular kısmında topluca sunulmuştur.

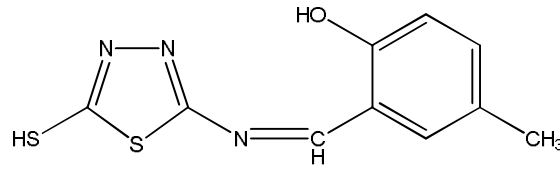
Yapılan literatür araştırmalarında 2-amino-5-merkapt-1,3,4-tiyadiazol bileşiğinin farklı aldehitlerle verdiği Schiff bazı reaksiyonları üzerine çalışmalar olduğu görülmüştür. Ayrıca bu bileşiklerin herbisit, antibakteriyel, antifungal, diüretik, antimalaryal gibi çok çeşitli biyolojik aktivitelere sahip oldukları ve bazı bileşikler üzerinden boyarmadde sentezi gerçekleştirildiği tespit edilmiştir. Bu özellikleri nedeniyle, 2-amino-5-merkapt-1,3,4-tiyadiazolün daha önce elde edilmemiş aldehit türevleri belirlenerek yeni Schiff bazlarının sentezlenmesine karar verilmiştir. Öte yandan bu tez çalışmasında sentezlenen yeni maddelerin literatürdeki bir boşluğu doldurabileceği kanısındayız.

Elde edilen bileşiklerin IR spektrumları incelendiğinde tespit edilen gözlemler şöyle özetlenebilir: Örneğin Cl ve OH grupları taşıyan bir bileşik olan 2,4-dikloro-6-[N-(5-sulfanil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)karboksimidol]fenol bileşiğindeki aromatik yapının 3040-3030 cm⁻¹ aralığında beklenen karakteristik C-H gerilme titreşimi 3061 cm⁻¹'de şiddetli bir pik olarak gözlenmektedir. Bu aralığın yukarı alanında 3361 cm⁻¹'de primer alkollerin geniş band olarak verdiği pikten farklı olarak, tersiyer alkole ait keskin -OH gerilmesi görülmektedir. Aromatik C=C yapısından kaynaklanan ve bu yapıdaki gibi aromatik halkanın oksijen molekülündeki elektron çifti ile konjüge olması durumunda 1580 cm⁻¹'de görülen gerilme titreşimi 1530 cm⁻¹'de ortaya çıkmaktadır. 1600 cm⁻¹ civarında beklenen bu gerilme titreşiminin Cl atomlarının elektronegatif etkisi ile aşağı alana kaymış olması da muhtemeldir. Benzer bir durum aromatik halkaya Br ve Cl atomları bağlı bulunan 2-bromo-4-kloro-6-[N-(5-merkapt-1,3,4-tiyadiazol-2-il)karboksimidol]fenol bileşiğinde, aromatik C=C gerilme titreşimi 1515 cm⁻¹'de gözlenmektedir. C=C gerilmesine yakın olduğu için belirlenmesi zor olan azometin C=N gerilmesi konjüge durumundan dolayı beklendiği 1640 cm⁻¹'den daha aşağıda 1607 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Bu durum sentezlenen bütün bileşikler için geçerlidir, fakat

16 no'lu bileşikte Ar–HC=N– grubu 1697 cm⁻¹'de görülüp yukarı alana kaymıştır. 2000-1600 cm⁻¹ aralığında beklenen aromatik C–H eğilme bandları 1461 cm⁻¹'de, alkol yapısından kaynaklanan C–O eğilme titreşim bandı ise beklendiği gibi 1192 cm⁻¹'de görülmektedir.

Schiff bazlarında molekül içi ya da moleküller arası hidrojen bağları (köprüleri) yaygın olarak rastlanan bir olgudur ve bu olgu IR spektrumları vasıtasıyla tespit edilebilmektedir. Çalışmamızda hemen tüm bileşiklerde 3000 ila 2500 cm⁻¹ arasında görülen yayvan bandlar hidrojen köprüsünden ileri gelmektedir. Bazı IR spektrumlarında hidrojen köprüsü nedeniyle OH gerilme titreşim bandları tespit edilememiştir. 6, 9, 13, 17 ve 18 nolu bileşiklerde söz konusu bölgede hidrojen köprüsünden ileri gelen yayvan bandların olmadığı görülmektedir. Bu durum, bu bileşiklerde hidrojen köprüsünün son derece zayıf olduğunu göstermektedir.

Elde edilen Schiff bazlarının ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde, aromatik –CH'ların sinyalleri beklentilere uygun olarak $\delta = 6.09 - 7.63$ ppm arasında görülmektedir. 4 ve 11 nolu bileşiklerin ¹H-NMR spektrumlarında, sırasıyla 2.20 ve 2.24 ppm'de aromatik halkaya bağlı –CH₃ protonlarına ait singlet (tekli pik) görülmektedir. Aromatik halkaya bağlı bulunan –CH₃, dış manyetik alana oranla, daha şiddetli bir manyetik alan etkisi altında kalarak, antiperdelemeye uğramış ve rezonansı aşağı alana kaymıştır. Metoksi grubunun ya da gruplarının (–OCH₃) aromatik halkaya bağlı olduğu bileşiklerde ise (1, 3, 5, 6, 9, 13 ve 14 nolu bileşikler) hem aromatikliğin hem de oksijenin etkisiyle metoksi protonları $\delta = 3.80$ ppm civarında singlet vermişlerdir.

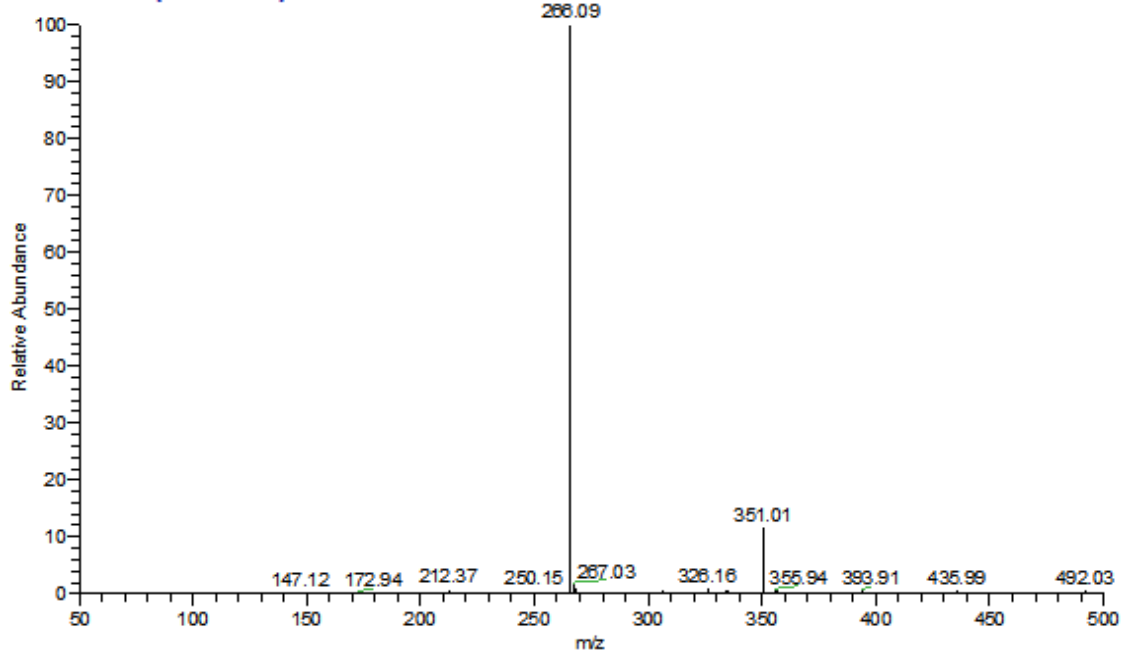


Şekil 5.1: 11 No'lu bileşiğin yapısı

4-Metil-2-[N-(5-sulfanil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)karboksimidol]fenol'de (11 nolu bileşik) –OH grubuna göre orto pozisyonunda kalan 6 no'lu H atomu, elektronegatif oksijen atomunun elektronlarının oluşturduğu dış manyetik alanın şiddetini azaltan perdelemenin etkisiyle, aromatik hidrojenler arasında en fazla paramanyetik kaymaya

uğramış H atomu olarak 6.09 ppm civarında dublet vermiştir. –OH grubuna göre meta pozisyonunda kalan 5 no’lu H atomu da daha az aşağı alana kayarak $\delta=7.29$ ppm’de dubletin dubleti şeklinde yarılmıştır. 3 no’lu aromatik H atomu da $\delta=7.63$ ppm’de singlet olarak ortaya çıkmaktadır. Sentezlenen tüm bileşiklerde bulunan ve Schiff bazlarının karakteristik yapısı olan –N=CH (azometin) grubu, azotun ve çifte bağ elektronlarının elektronegatif etkisi ve alfa pozisyonundaki aromatiklik nedeniyle 8.81 ppm’de singlet vermiştir. 2-Amino-5-merkapt-1,3,4-tiyadiazol yapısına ait ve $\delta=13.95$ ppm’de bulunan –SH’a ait olan singletlerin bazı spektrumlarda kaybolduğu görülmektedir. Örnek olarak verilen 11 nolu bileşiğin spektrumu incelendiğinde –SH grubuna ait singlet $\delta=14.46$ ppm’de görülmektedir. 10 – 13 ppm bölgesinde görülmesi beklenen –OH grubu eser miktarda su ile değişim sebebiyle ya genişler veya hiç gözlenemeyebilir. Diğer sentezlediğimiz Schiff bazlarının –OH bulunduran tüm yapılarında, tutarlı olarak, ifade edilen aralıkta rezonans gözlemlenmiştir. –OH grubu, 11 nolu bileşikte 10.82 ppm’de singlet olarak görülmektedir. 1 no’lu bileşikte $\delta=10.82$ ppm’de, 2 no’lu bileşikte $\delta=9.66$ ppm ve $\delta=10.66$ ppm’de, 4 no’lu bileşikte $\delta=11.72$ ppm’de, 5 no’lu bileşikte $\delta=10.62$ ppm’de, 7 no’lu bileşikte $\delta=10.11$ ppm’de, 10 no’lu bileşikte $\delta=9.08$ ppm’de, 11 no’lu bileşikte $\delta=10.82$ ppm’de, 4 no’lu bileşikte $\delta=11.72$ ppm’de, 12 no’lu bileşikte $\delta=10.93$ ppm’de ve 15 no’lu bileşikte $\delta=10.12$ ppm’de gözlemlenmiştir.

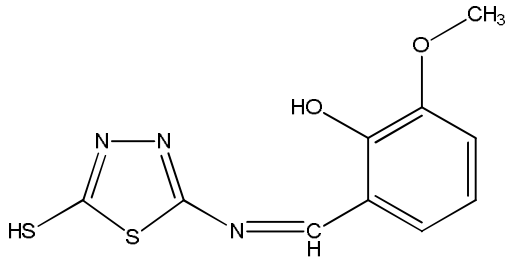
Diğer taraftan, kütle spektroskopisi analizleri sonucunda elde edilen kütle spektrumlarında gözlenen moleküler iyon pikleri (M^+) bileşiklerin oluştuğunu doğrulamaktadır. Örneğin 1 no’lu bileşiğin APCI tekniğine göre alınan kütle spektrumunda mol piki $m/z = 266.09$ ’da ($[M-1]^+$) ve %100 görece bolluk oranında tespit edilmiştir (Şekil 5.2).



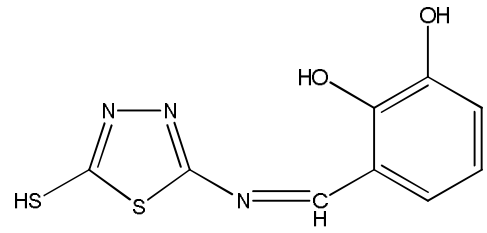
Şekil 5.2: 1 No'lu bileşiğin MS spektrumu

Ayrıca bu bileşikler üzerlerinden azo boyarmadde sentezlenebilirliğinin araştırılması da planlanmaktadır.

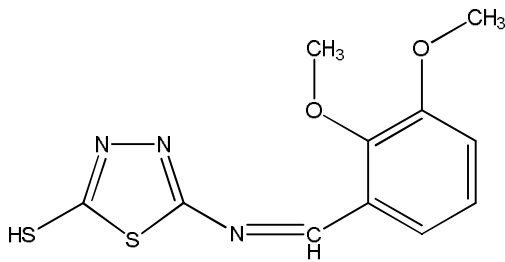
5.1. SENTEZLENEN YENİ BİLEŞİKLER



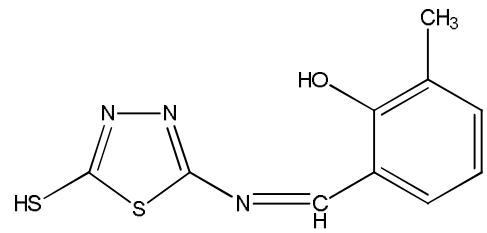
(1)



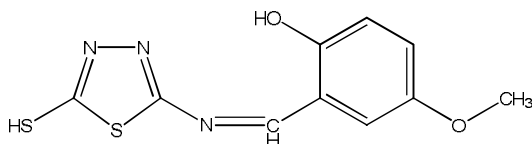
(2)



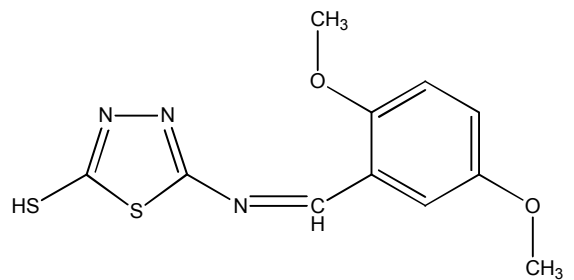
(3)



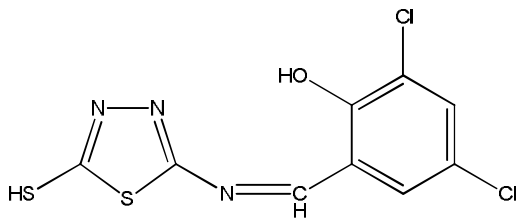
(4)



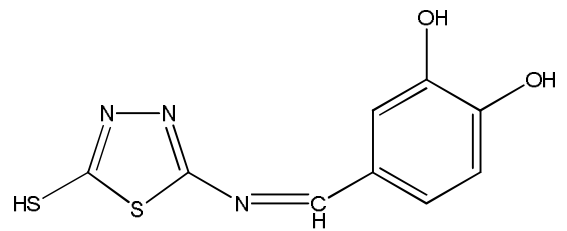
(5)



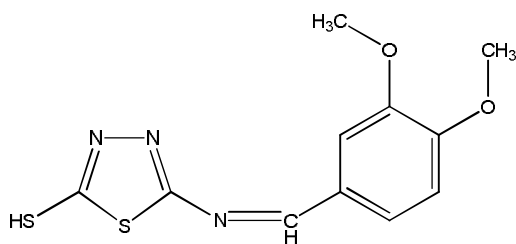
(6)



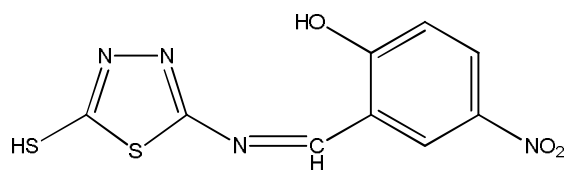
(7)



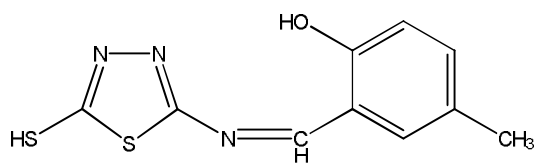
(8)



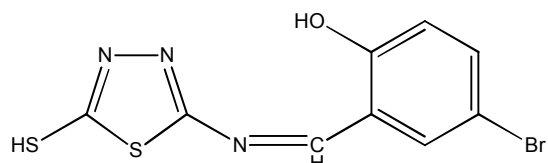
(9)



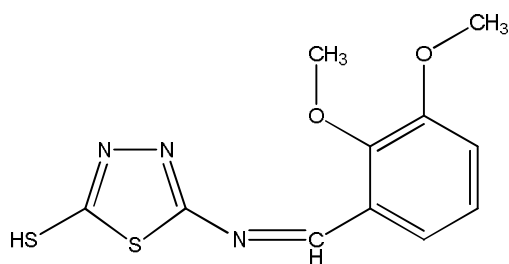
(10)



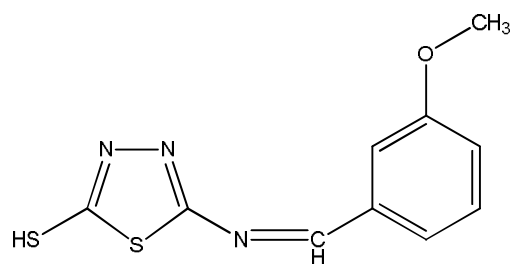
(11)



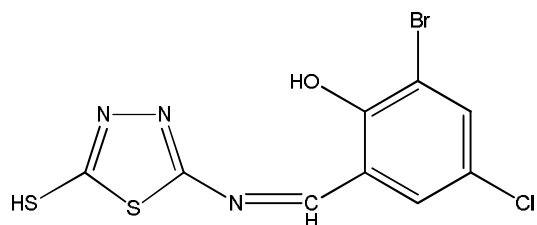
(12)



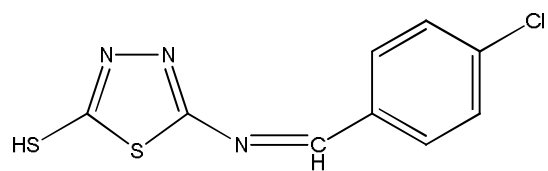
(13)



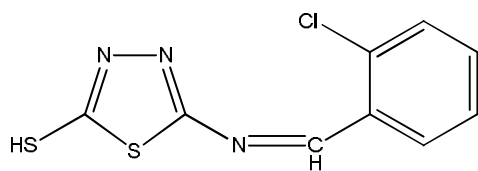
(14)



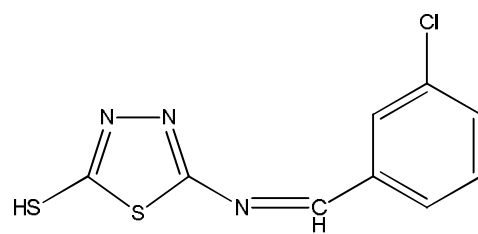
(15)



(16)



(17)



(18)

KAYNAKLAR

1. H. SCHIFF, 1864, Mitteilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: Eine neue Reihe organischer Basen, *Justus Liebigs Ann. Chem.* Vol.131, 118–119.
2. U. SCHIFF, 1867, Sopra dei nuova seria di basi organiche, *Giornale di Scienze Naturali ed Economiche*, Vol. II, Palermo, 1–59.
3. T. T. TIDWELL, HUGO (UGO) SCHIFF, 2008, Schiff Bases, and a Century of b-Lactam Synthesis, *Angew. Chem. Int.Ed.*, Vol.47, 1016–1020.
4. PFIEFFER P., 1931, Inner Complex salts from Hydroxy aldimines and hydroxyl ketoimines, *Bucholt E. and Baumer O. J. Prakt. Chem.* Vol.129, 163 – 177.
5. CELİK, Ö., ULUSOY, M., TAS, E.; IDE, S., 2007, Synthesis and crystallographic structure studies of N-[5-methylisoxazole amino-3-yl]-3,5-ditert-butylsalicylaldimine, *Anal. Sciences*, Vol.23, 185-186.
6. MAHMOUD, M.R., EL-GYAR, S.A., MOUSRAFA, A.A., SHAKER, A., 1987, Ni(II) complexes of some polyfunctional n-Naphthylideneamino acids, *Polyhedron*, Vol.6, 1017-1018.
7. QING-YU, H., ZHENG-HUA, M., YA-ME, Z. J., 1990, *Coord. Chem.*, Vol.21, 199-200.
8. COZZI, P.G., 2004, Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects, *Chem. Soc. Rev.*, Vol.33(7), 410-21.
9. TARAFDER, M.T.H., JIN, K.T., CROUSE, K.A., ALI, A.M., YAMIN, B.M., FUN, H.K., 2002, Coordination chemistry and bioactivity of some metal complexes containing two isomeric bidentate NS Schiff bases derived from S-benzylthiocarbamate and the X-ray crystal structures of S-benzyl-β-N-(5-methyl-2-furylmethylene)dithiocarbamate and bis[S-benzyl-β-N-(2-furylmethylketone)dithiocarbamate]cadmium(II), *Polyhedron*, Vol.21, 2691-2698.
10. MC AULIFFE, C.A., PARISH, R.V., ABU-EL-WAFA, S.M., ISSA, R.M., 1986, High-valent manganese complexes of tetradentate schiff base ligands. ESR-active and ESR-silent dimeric species, *Inorg. Chim. Acta*, 91-115.

11. ABU-EL-WAFA, S.M., ISSA, R.M., 1991, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 128-805.
12. BOGHAEI, D.M., MOHEBI, S., 2002, Non-symmetrical tetradentate vanadyl Schiff base complexes derived from 1,2-phenylene diamine and 1,3-naphthalene diamine as catalysts for the oxidation of cyclohexene, *Tetrahedron*, Vol.58, 5357-5366.
13. WALSH, O.M., MEEGAN, M.J., PRENDERGAST, R.M., NAKIB, T.A., Synthesis of 3-acetoxiazetid-2-ones and 3-hydroxiazetid-2-ones with antifungal and antibacterial activity, 1996, *Eur. J. Med. Chem.*, Vol.31, 989-1000.
14. ODABASOGLU, M., ARSLAN, F., ÖLMEZ, H., BÜYÜKGÜNGÖR, O., 2007, Synthesis, crystal structures and spectral characterization of trans-bis(aqua)bis(o-vanillinato)copper(II), cis-aqua-bis(o-vanillinato)copper(II) and aqua[bis(o-vanillinato)-1,2-ethylenediimin]copper(II), *Dyes and Pigments*, Vol.75, 507-515.
15. VICINI, P., GERONIKAKI, A., INCERTI, M., BUSONERA, B., PONI, G., CABRAS, C.A., COLLA, P.L., 2003, *Bioorg. Med. Chem.*, 11-4785.
16. PANDEYA, S.N., SRIRAM, D., NATH, G., DECLERCQ, E., 1999, *Eur. J. Pharm. Sci.*, 6-25.
17. SINHA, D.; TIWARI, A. K., SINGH, S., SHUKLA, G., MISHRA, P., CHANDRA, H., MISHRA, A. K., 2008, Synthesis, characterization and biological activity of Schiff base analogues of indole-3-carboxaldehyde, *Eur. J. Med. Chem.*, Vol.43, 160-165.
18. TANTARU, G., DORNEANU, V., STAN, M., 2002, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 27-827.
19. S. CHITRA, K. PARAMESWARI, A. SELVARAJ, 2010, Dianiline Schiff Bases as Inhibitors of Mild Steel Corrosion in Acid Media, *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol.5, 1675-1697.
20. PAPIĆ, S.; KOPRIVANAC, N.; GRABARIĆ, Z.; PARAC-OSTERMAN, D., 1994, Metal complex dyes of nickel with schiff bases, *Dyes and Pigments*, Vol.25, 229-240.
21. NEJATI, K., REZVANI, Z., MASSOUMI, B., 2007, Syntheses and investigation of thermal properties of copper complexes with azo-containing Schiff-base dyes, *Dyes and Pigments*, Vol.75, 653-657.

22. PAPIE, S., KAPRIVANAE, N., GRABARIE, Z., PARAC-OSTERMAN, D., 1994, Metal complex dyes of nickel with schiff bases, *Dyes and Pigments*, Vol.25, 229-240.
23. SZADY-CHELMIENIECKA, A., GRECH, E., ROZWADOWSKI, Z., DZIEM-BOWSKA, T., SCHILF, W., KAMINSKI, B. J., 2001, Multinuclear NMR study of the intramolecular hydrogen bond in Schiff–Mannich bases, *Mol. Struct.*, Vol.565, 125-128.
24. R. H. HOLM, G. W. EVERETT, 1966, Metal complexes of Schiff bases and b-ketoamines, *A. Chakravorty Progr. Inorg. Chem.*, Vol.7, 83–214.
25. R. D. GILLARD, J. A. MCCLEVERTY, M. CALLIGARIS, L. RANDACCIO, 1987, Schiff Bases as AcyclicPolydentate Ligands in Comprehensive Coordination Chemistry, ed. G. Wilkinson, Pergamon Press, New York, Vol.2, 715–738.
26. X. ZHOU, X. LIU, X. YANG, D. SHANG, J. XIN, X. FENG, 2008, Highly enantioselective hydrophosphonylation of aldehydes catalyzed by tridentate Schiff base aluminum(III) complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol.47, 392–394.
27. K. C. GUPTA, A. K. SUTAR, 2008, Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes, *Coord. Chem. Rev.*, Vol.252, 1420–1450.
28. R. KITaura, G. ONOYAMA, H. SAKAMOTO, R. MATSUDA, S.-I. NORO, S. KITAGAWA, 2004, Immobilization of a metallo Schiff base into a microporous coordination Polymer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, Vol.43, 2684–2687.
29. P. G. LACRIOX, 2001, Second-order optical nonlinearities in coordination chemistry: The case of bis(salicylaldiminato)metal Schiff base complexes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 339–348.
30. GRIESS, P., 1858, *Ann. Chem.*, Vol.106, 123–125.
31. MARTIUS, C., GRIESS, P., 1862, *J. Prakt. Chem.*, Vol.2, 427–429.
32. X. TENGFENG, W. DEJUN, Z. LIANJIE, W. CE, L. TIEJIN, Z. XUEQIN, W. MANG, 2000, Application of Surface Photovoltage Technique to the Determination of Conduction Types of Azo Pigment Films. *J. Phys. Chem. B104*, 8177-8178
33. ZHOLLINGER, H., 2003, Color Chemistry Syntheses, Properties and Applications of Organik Dyes and Pigments, *Helvetica Chimica Acta*, 421-602.
34. PFEIFFER, T., 1932, Tricyclische Orthokondensierte Nebenvaleanzring, *Leibigs Annalen der Chemic*, 492, 81-127.

35. PATAI, S., 1970, Chemistry of The Carbon-Nitrogen Double Bond, *Wiley*, 238-247.
36. BILMAN, J. H., TAI, K. M., 1958, Reduction of Schiff bases, II. Benzhydramines and structurally related compounds, *J. Of Org. Chem.* Vol.23, 535-539
37. SCHIFF, H., 1869, Untersuchungen Über Slicinderivate, *Ann. Chem.*, Vol.150, 193-200.
38. GERNGROSS, O., OLCAY, A., 1963, Synthese des Benzylidenglycinathyesters und Bemerkungen zur stabilitat der Azomethin gruppe in Schiffschen Basen. *Wiley-VCH Verlag Gmbh&Co. Weinheim*, Vol.96, 2550-2555.
39. WADE, L.G., 1999, *Organic Chemistry*, 4th edi., p. 818-819
40. UYAR, T., 1988, *Organik Tepkimeler*, Okan Yayıncılık, Ankara, 78-82.
41. FAY, R. C., HOWIE, J. K., 1979, Stereochemistry and stereochemical rearrangement of eight-coordinate tetrakis chelates. 1. Group 4B .beta.-diketonates, *Am. Chem. Soc.*, 1115-1122.
42. G.KORNIS, 1984, 1,3,4-Thiadiazoles in Comprehensive Heterocyclic Chemistry, *A.R.Katritzky Ed.*, Pergamon Press, Vol. 6, Part 4B, pp. 545-578.
43. M.DAVIS, 1979, *Org. Compd. Sulphur, Selenium, Tellurium*, Vol. 5, 440-449.
44. K.LU, T.LOO, 1980, *Cancer. Chemother. Pharmacol.*, Vol.4, 275-282.
45. K.KUSTERER, S.SZABO, 1987, Gastric mucosal protection by acetazolamide derivatives: Role of carbonic anhydrase and sulfhydryls, *Eur. J. Pharmacol.*, Vol.141, 7-13.
46. R.O.ROBLIN, J.W.CLAPP, 1950, Preparation of Heterocyclic Sulfonamides, *J.Am.Chem.Soc.*, Vol.72, 4890-4892.
47. T.H.MAREN, 1967, Carbonic Anhydrase: Chemistry, Physiology and Inhibition, *Physiol.Rev.*, 47, 595-782.
48. T.H. MAREN, 1991, The links among biochemistry, physiology and pharmacology in carbonic anhydrase mediated systems, *Carbonic Anhydrase From Biochemistry and Genetics to Physiology and Clinical Medicine*, 186-207.
49. C. T. SUPURMAN, 1994, Carbonic Anhydrase and Modulation of Physiologic and Pathologic Processes in the Organism, *VCH, Weinheim*, 29-111.
50. T.H.MAREN, B.W.CLARE, C.T.SUPURAN, 1994, *Roum. Chem. Quart. Rev.*, Vol.2, 259-282.
51. T.H.MAREN, 1995, *J. Glaucoma*. Vol.4, 49-62.

52. ROBERT L. MACDONALD, KEVIN M. KELLY, 1993, *Antiepileptic Drugs: Mechanisms of Action*, Raven Press, New York, 617-633.
53. I.PUSCAS, C. T. SUPURAN, 1996, *Farmacologia Clinica da Ulcer Peptica*, MEDSI, Rio de Janeiro, 1704-1734
54. PEKACAR, A. Ā., ÖZCAN, E., 1995, The Synthesis of five new Bis(amino-p-chlorophenylglyoximes) and polymeric complexes, *Macromolecular Reports*, Vol.32, 1161-1169.
55. FOROUMADI, A., KARGAR, Z., SAKHTEMAN, A., SHARIFZADEH, Z., FEYZMOHAMMADI, R., KAZEMI, M., SHAFIEE, A., 2006, Synthesis and antimycobacterial activity of alkyl[5-(nitroaryl)-1,3,4-thiadiazol-2-ylthio]propionates, *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, Vol.16, 1164-1167.
56. MEFFIN, P. J., WILLIAMS, R. L., BASCHKE, R. F., ROWLAND, M., 1977, *J. Pharm. Sci.*, 66-135.
57. SCHIFF, H., 1869, Untercuhungen Über Salicinderivate, *Ann. Chem.*, 150, 193-200.
58. M. GABER, R.M. ISSA, F.A. ALY, M.I. AYAD, 1989, Studies of Ti(IV) chelates with N₂O₂ Schiff bases of 2-hydroxy-1-naphthaldehyhde with aromatic diamines, *Thermochimica Acta*, Vol.155, 309-316.
59. SHEN, X-Q., LI, Z-J., ZHANG, H-Y., QIAO, H-B., WU Q-A., WANG, H-Y., ZU, Y., 2005, Sturacture and thermal behaviors of organic crystals based on substituted 1,3,4-thiadiazoles, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* Vol.66, 1455-1760.
60. FELICIO, R. C., CAVALHEIRO, E. T. G., DOCKAL, E. R., 2001, Preparation, characterization and thermogravimetric studies of [N,N'-cis-1,2-cyclohexylene bis(salicylideneaminato)]cobalt(II) and [N,N'-(±)-trans-1,2-cyclo-hexylene bis(salicylideneaminato)]cobalt(II), *Polyhedron*, Vol.20, 261-268.
61. DROZDZEEWSKI, P., BROZYNA A., KUKIAK M., 2004, Synthesis, X-ray crystal structure and vibriational spectra of apolymeric copper(II) complex with 2-thiophene acetic acid, *Polyhedron*, Vol.23, 1785-1792.
62. PRATT, E. F., KAMLET, M. M. J., 1961, Raction rates by distillation. IX the condensation of Anilines with benzaldehydes. *J. Of Org. Chem.*, Vol.26, 4029-4032.

63. ROLLAS, S., KARAKUS, S., 2002, Synthesis and antituberculosis activity of new N-phenyl-N'-[4-(5-alkyl/arylamino-1,3,4-thiadiazole-2-yl)phenyl]thioureas, *II Farmaco*, Vol.57, 577-581.
64. GOLOVLYOVA, S.M., MOSKVICHEV, YU.A., E.M., KOBTLINSKY, D.B., ERMOLAEVA, V.V., 2001, Synthesis of Novel Five-Membered Nitrogen-Containing Heterocyclic Compounds From Derivates of Arylsulfonyl and Arylthioacetic and Propionic Acids, *Chem. Heterocycl. Comp.* Vol.37, 1102-1106.
65. SHAFIEE, A., NAIMI, E., MAANSOBI, P., FOROUMADI, A., SHEKARI, M., 1995, *J.Heterocyclic Chem.*, Vol.32, 1235-1236.
66. AMBROGI, V., BLONH, K., DATURI, S., LOGEMANN, W., PARENTI, M. A., 1972, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, Vol.61, 1483-1484.
67. HOLLA, B. S., SAROJINI, B. K., GONSALVES, R., 1998, Synthesis of some new biologically active thiadiazolotriazinones, *II Farmaco*, Vol. 53, 395-398.
68. J. W. CORNFORTH, 1957, *Heterosyclic Compounds*, R. C. Elderfield, Ed., New York, 336-377
69. DOGAN, H. N., ROLLAS, S., ERDENIZ, H., 1998, Synthesis, structure elucidation and antimicrobial activity of some 3-hydroxy-2-naphthoic acid hydrazide derivatives, *II Farmaco*, Vol.53, 462-467
70. TOWNS, A.D., 1999, Development in azo dyes derived from heterocyclic diazo components, *Dyes and Pigments*, Vol.42, 3-28
71. ERTAN, N., EYDURAN, F., 1995, The synthesis of some hetarylazopyridone and solvent effects on their absorption spectra, *Dyes and Pigments*, Vol.27, 313-320.
72. ERTAN, N., 2000, Synthesis of some hetarylazopyrazolone dyes and solvent effects on their absorption spectra, *Dyes and Pigments*, Vol.44, 41-48.
73. KOH, J., KIM, J.D., KIM, J.P., 2003, Synthesis and Application of a temporarily Solubilised Alkaliclearable Azo Disperse dye and Analysis of Its Conversion and Hydrolysis Behaviour, *Dyes and Pigments*, Vol.56, 17-26
74. HUNGER, K., 2003, *Industrial Dyes, Chemistry, Properties, Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. Weinheim, KGaA, 20-351.

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında İstanbul'da doğdu. İlköğrenimini Şehit Pilot Muzaffer Erdönmez İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimini Pertevniyal Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2004 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü'ne girdi. 2008 yılında Kimya Bölümü'nden mezun oldu. 2008 yılında İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Organik Kimya Programında Yüksek Lisans eğitimine başladı.