

2-AMİNOBENZOTİYAZOL TÜREVLERİNİN
2,6-PRİDİNDİKARBOKSİLİK ASİT İLE TUZLARININ HAZIRLANMASI,
BUNLARIN GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZLENMESİ,
YAPILARININ AYDINLATILMASI VE KULLANIM ALANLARININ
ARAŞTIRILMASI

Halil İLKİMEN

Doktora Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Ocak-2013

2-AMİNOBENZOTİYAZOL TÜREVLERİNİN
2,6-PRİDİNDİKARBOKSİLİK ASİT İLE TUZLARININ HAZIRLANMASI,
BUNLARIN GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZLENMESİ,
YAPILARININ AYDINLATILMASI VE KULLANIM ALANLARININ ARAŞTIRILMASI

Halil İLKİMEN

Dumlupınar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Doç. Dr. Cengiz YENİKAYA

Ocak-2013

KABUL VE ONAY SAYFASI

Halil İLKİMEN'nin DOKTORA tezi olarak hazırladığı “2-Aminobenzotiyazol Türevlerinin 2,6-Pridindikarboksilik Asit ile Tuzlarının Hazırlanması, Bunların Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi, Yapılarının Aydınlatılması ve Kullanım Alanlarının Araştırılması” başlıklı bu çalışma, jürimizce Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

09/01/2013

Üye : Doç. Dr. Musa SARI
Üye : Doç. Dr. Zeki KARTAL
Üye : Doç. Dr. Mehmet POYRAZ
Üye : Doç. Dr. Cengiz YENİKAYA (Danışman)
Üye : Yrd. Doç. Dr. Nurgün BÜYÜKKIDAN


.....
.....
.....
.....
.....

Fen Bilimleri Enstitüsün Yönetim Kurulu'nun / / 2013 gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. M. Hasan GÖÇMEZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**2-AMİNOBENZOTİYAZOL TÜREVLERİNİN 2,6-PRİDİNDİKARBOKSİLİK ASİT
İLE TUZLARININ HAZIRLANMASI, BUNLARIN GEÇİŞ METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZLENMESİ, YAPILARININ AYDINLATILMASI VE
KULLANIM ALANLARININ ARAŞTIRILMASI**

Halil İLKİMEN

Kimya, Doktora Tezi, 2013

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Cengiz YENİKAYA

ÖZET

Bu çalışmada, 2-aminobenzotiyazol (ABT), 2-amino-6-klorbenzotiyazol (CIABT), 2-amino-6-metilbenzotiyazol (MeABT), 2-amino-6-metoksibenzenotiyazol (MeOABT) ile 2,6-piridindikarboksilik asitin (H₂DPC) dört yeni proton transfer tuzu (ABTDPC, CIABTDPC, MeABTDPC ve MeOABTDPC) ve bu tuzların on sekiz geçiş metal kompleksleri sentezlenmiştir. Tek kristal X-ışınları çalışmaları için tüm bileşiklere yeniden kristallendirme uygulanmış ve on üç metal kompleksinin uygun kristalleri elde edilmiştir. Amorf haldeki proton transfer tuzlarının yapıları, ¹H-NMR, FT-IR, TGA, UV-Vis ve elementel analiz metotları ile; uygun tek kristali elde edilen FeABTDPC, CuABTDPC, FeCIABTDPC, CoCIABTDPC, NiCIABTDPC, CuCIABTDPC1, CuCIABTDPC2, FeMeABTDPC1, FeMeABTDPC2, CoMeABTDPC, NiMeABTDPC, CuMeABTDPC ve NiMeOABTDPC metal komplekslerinin yapıları tek kristal X-ışını, elementel analiz, ICP-OES, FT-IR, UV-Vis, TGA, manyetik duyarlılık ve molar iletkenlik teknikleri ile aydınlatılırken, tek kristali elde edilemeyen amorf haldeki CoABTDPC, NiABTDPC, FeMeOABTDPC, CoMeOABTDPC ve CuMeOABTDPC metal komplekslerinin yapıları ise, elementel analiz, ICP-OES, TGA, FT-IR, UV-Vis, manyetik duyarlılık ve molar iletkenlik teknikleri ile önerilmiştir.

Ayrıca, sentezlenen maddelerin insan eritrosit hCA I ve hCA II izoenzimleri üzerindeki inhibisyon etkilerini belirlemek üzere *in vitro* çalışmalar yapılmıştır. Yeni sentezlenen maddelerin, izoenzimlerin hidrataz aktivitesini etkilemediği, esteraz aktivitesini ise inhibe ettiği tespit edilmiştir. Esteraz IC₅₀ değerleri hCA I için 0,147-0,944 mM, hCA II için 0,128-0,912 mM arasında bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: 2-Aminobenzotiyazol, Karbonik Anhidraz İnhibisyonu, Metal Kompleksleri, 2,6-Piridindikarboksilik Asit, Proton Transfer Tuzu.

**SYNTHESIS AND STRUCTURAL STUDIES OF PROTON TRANSFER SALTS
BETWEEN 2-AMINOBENZOTHAZOLE DERIVATIVES AND 2,6-
PYRIDINEDICARBOXYLIC ACIDS AND THEIR TRANSITION METAL
COMPLEXES, AND STUDIES ON THEIR APPLICATIONS**

Halil İLKİMEN

Chemistry, PhD. Thesis, 2013

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Cengiz YENİKAYA

SUMMARY

In this study, four novel proton transfer salts (ABTDPC, ClABTDPC, MeABTDPC and MeOABTDPC) have been prepared between 2-aminobenzothiazole derivatives (2-aminobenzothiazole (ABT), 2-amino-6-chlorobenzothiazole (ClABT), 2-amino-6-methylbenzothiazole (MeABT) and 2-amino-6-methoxybenzothiazole (MeOABT)) and 2,6-pyridinedicarboxylic acid (H₂dipic), and their 18 transition metal complexes have also been synthesized. After recrystallization, 13 metal complexes have yielded proper crystal for single X-ray diffraction studies. The structures of amorphous proton transfer salts have been characterized by ¹H-NMR, FT-IR, TGA, UV-Vis and elemental analysis methods while the structures of metal complexes (FeABTDPC, CuABTDPC, FeClABTDPC, CoClABTDPC, NiClABTDPC, CuClABTDPC1, CuClABTDPC2, FeMeABTDPC1, FeMeABTDPC2, CoMeABTDPC, NiMeABTDPC, CuMeABTDPC and NiMeOABTDPC) have been characterized by means of single crystal X-ray diffraction, ICP-OES, magnetic susceptibility and molar conductivity methods in addition to above mentioned techniques. The structures for amorphous metal complexes (CoABTDPC, NiABTDPC, FeMeABTDPC, CoMeABTDPC and CuMeOABTDPC) have been proposed by using elemental analysis, ICP-OES, TGA, FT-IR, UV-Vis, magnetic susceptibility and molar conductivity techniques.

In addition, *in vitro* studies have been performed to determine the inhibition effects of synthesized compounds on human erythrocyte hCA I and hCA II isoenzymes. It has been observed that synthesized compounds have not affected hydratase activities, but have inhibited the esterase activities of isoenzymes. Esterase IC₅₀ values have been determined in the range of 0,147-0,944 nM for hCA I and 0,128-0,912 mM for hCA II, respectively.

Keywords: 2-Aminobenzothiazole, Carbonic Anhydrase Inhibition, Metal Complexes, 2,6-Pyridinedicarboxylic acid, Proton Transfer Salt.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanması ve yürütülmesi süresinde beni yönlendiren, benden desteğini ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden her zaman yararlandığım danışman hocam Sayın Doç. Dr. Cengiz YENİKAYA'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmalarım sırasında bana bu çalışma olanağını sağlayan Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN'a, çalışmam sırasında yakın ilgi ve alakalarını gördüğüm, Kimya Bölümünün Değerli Öğretim Üyelerine, Araştırma Görevlisi Arkadaşlarıma, Doktora ve Yüksek Lisans Arkadaşlarıma;

Tek kristal X-ışını analizlerinin yapılmasında emeği geçen Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Hakan DAL'a, analizlerin yorumlanmasında emeği geçen Gazi Üniversitesi, Gazi Eğitim Fakültesi, Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Bölümü, Fizik Eğitimi Anabilim Dalı, Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Musa SARI'ya;

Aktivite çalışmalarımın yapılmasında ve yorumlanmasında yardımcı olan Sayın Doç. Dr. Metin BÜLBÜL ve Sayın Araş. Gör. Ekrem TUNCA'ya;

FT-IR analizlerinin yapılması sırasında emeği geçen Dumlupınar Üniversitesi, Fizik Bölümü Öğretim Elemanı Sayın Doç. Dr. Zeki KARTAL'a ve yüksek lisans öğrencisi Aytaç GÜNAL'a;

ICP-OES analizlerinin yapılmasında emeği geçen Teknisyen Erhan BAŞAR'a;

Bu çalışmaya vermiş oldukları maddi katkıları sebebiyle Dumlupınar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı'na (Proje no: 2010/2);

Çalışmalarım sırasında her zaman yanımda olan, hayata gülen bir gözle bakmamı sağlayan biricik eşim Birsal İLKİMEN'e;

Ayrıca tüm hayatım boyunca yanımda olup beni her zaman destekleyen aileme teşekkürlerimi sunarım.

Halil İLKİMEN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	iv
SUMMARY.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER DİZİNİ.....	xv
KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. PROTON TRANSFER TUZLARI.....	3
3. BENZOTİYAZOLLER.....	5
3. 1 2-Aminobenzotiyazol Ve Türevlerinin Sentezi.....	8
3. 2 2-Aminobenzotiyazol Türevlerinin Proton Transfer Tuzları.....	14
4. 2, 6-PİRİDİNDİKARBOKSİLİK ASİT.....	16
4. 1 2, 6-Piridindikarboksilik Asitin Proton Transfer Tuzları.....	17
5. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	24
5. 1 Materyal.....	24
5. 1. 1 Kullanılan kimyasal maddeler.....	24
5. 1. 2 Analizlerde kullanılan cihazlar.....	24
5. 2 Yöntem.....	26
5. 2. 1 Proton Transfer Tuzlarının Sentezi.....	26
5. 2. 2 Geçiş Metal Komplekslerin Sentezi.....	27
5. 2. 3 Tek Kristal X-Işınları Çalışmaları.....	30
5. 2. 4 <i>In vitro</i> İnhibisyon Çalışmaları.....	31
5. 2. 4. 1 <u>Sentezlenen bileşiklerin hidrataz aktiviteleri üzerindeki inhibisyon etkilerinin incelenmesi</u>	31
5. 2. 4. 2 <u>Sentezlenen bileşiklerin esteraz aktiviteleri üzerindeki inhibisyon etkilerinin incelenmesi</u>	31

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
6. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	32
6. 1 ¹ H-NMR Spektrumu Sonuçları.....	32
6. 2 Tek Kristal X-Işını Sonuçları.....	36
6. 2. 1 (HABT)[Fe(DPC) ₂].4H ₂ O kompleksinin kristal yapısı.....	36
6. 2. 2 [Cu(DPC)(HABT)(H ₂ O)] kompleksinin kristal yapısı.....	39
6. 2. 3 (HClABT)[Fe(DPC) ₂].5H ₂ O kompleksinin kristal yapısı.....	42
6. 2. 4 (HClABT) ₂ [Co(DPC) ₂].H ₂ O kompleksinin kristal yapısı.....	45
6. 2. 5 (HClABT) ₂ [Ni(DPC) ₂].H ₂ O kompleksinin kristal yapısı.....	48
6. 2. 6 [Cu(ClABT)(DPC)(H ₂ O)][Cu(ClABT)(DPC)(H ₂ O)] kompleksinin kristal yapısı.....	51
6. 2. 7 (HClABT) ₂ [Cu(DPC) ₂].H ₂ O kompleksinin kristal yapısı.....	55
6. 2. 8 (HMeABT) ₂ [Fe(DPC) ₂].H ₂ O kompleksinin kristal yapısı.....	58
6. 2. 9 (HMeABT)[Fe(DPC) ₂].5H ₂ O kompleksinin kristal yapısı.....	61
6. 2. 10 (HMeABT) ₂ [Co(DPC) ₂].H ₂ O kompleksinin kristal yapısı.....	64
6. 2. 11 (HMeABT) ₂ [Ni(DPC) ₂].H ₂ O kompleksinin kristal yapısı.....	67
6. 2. 12 (HMeABT) ₂ [Cu(DPC) ₂].H ₂ O kompleksinin kristal yapısı.....	70
6. 2. 13 (HMeOABT) ₂ [Ni(DPC) ₂].H ₂ O kompleksinin kristal yapısı.....	73
6. 3 FT-IR Sonuçları.....	76
6. 3. 1 ABTDPC ve metal komplekslerinin FT-IR sonuçları.....	76
6. 3. 2 ClABTDPC ve metal komplekslerinin FT-IR sonuçları.....	78
6. 3. 1 MeABTDPC ve metal komplekslerinin FT-IR sonuçları.....	80
6. 3. 1 MeOABTDPC ve metal komplekslerinin FT-IR sonuçları.....	82
6. 4 Termal Analiz Spektrumu Sonuçları.....	84
6. 4. 1 ABTDPC ve metal komplekslerinin termal analiz sonuçları.....	84
6. 4. 2 ClABTDPC ve metal komplekslerinin termal analiz sonuçları.....	86
6. 4. 3 MeABTDPC ve metal komplekslerinin termal analiz sonuçları.....	88
6. 4. 4 MeABTDPC ve metal komplekslerinin termal analiz sonuçları.....	90
6. 5 Elementel Analiz ve ICP-OES Sonuçları.....	92
6. 6 UV-Vis Spektrumu Sonuçları.....	94
6. 7 Manyetik Duyarlılık Ve İletkenlik Sonuçları.....	97
6. 8 <i>In vitro</i> İnhibisyon Çalışmalarının Sonuçları.....	100
7. SONUÇLAR.....	103
8. ÖNERİLER.....	109
KAYNAKLAR.....	110

ÖZGEÇMİŞ

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

EKLER

1. (HABT)(HDPC) proton transfer tuzunun ¹ H-NMR spektrumu	124
2. (HClABT)(HDPC.H ₂ DPC) proton transfer tuzunun ¹ H-NMR spektrumu	125
3. (HMeABT)(HDPC).H ₂ O proton transfer tuzunun ¹ H-NMR spektrumu	126
4. (HMeOABT)(HDPC) proton transfer tuzunun ¹ H-NMR spektrumu	127
5. (HABT)(HDPC) proton transfer tuzunun FT-IR spektrumu	128
6. (HABT)[Fe(DPC) ₂]. 4H ₂ O kompleksinin FT-IR spektrumu	128
7. (HABT) ₂ [Co(DPC) ₂].5H ₂ O kompleksinin FT-IR spektrumu	129
8. (HABT) ₂ [Ni(DPC) ₂].4H ₂ O kompleksinin FT-IR spektrumu	129
9. [Cu(DPC)(HABT)(H ₂ O)] kompleksinin FT-IR spektrumu	130
10. (HClABT)(HDPC.H ₂ DPC) proton transfer tuzunun FT-IR spektrumu	130
11. (HClABT)[Fe(DPC) ₂].5H ₂ O kompleksinin FT-IR spektrumu	131
12. (HClABT) ₂ [Co(DPC) ₂].H ₂ O kompleksinin FT-IR spektrumu	131
13. (HClABT) ₂ [Ni(DPC) ₂].H ₂ O kompleksinin FT-IR spektrumu	132
14. [Cu(ClABT)(DPC)(H ₂ O)] ₂ kompleksinin FT-IR spektrumu	132
15. (HClABT) ₂ [Cu(DPC) ₂].H ₂ O kompleksinin FT-IR spektrumu	133
16. (HMeABT)(HDPC).H ₂ O proton transfer tuzunun FT-IR spektrumu	133
17. (HMeABT) ₂ [Fe(DPC) ₂].5H ₂ O kompleksinin FT-IR spektrumu	134
18. (HMeABT)[Fe(DPC) ₂].H ₂ O kompleksinin FT-IR spektrumu	134
19. (HMeABT)[Co(DPC) ₂].H ₂ O kompleksinin FT-IR spektrumu	135
20. (HMeABT)[Ni(DPC) ₂].H ₂ O kompleksinin FT-IR spektrumu	135
21. (HMeABT) ₂ [Cu(DPC) ₂].H ₂ O kompleksinin FT-IR spektrumu	136
22. (HMeOABT)(HDPC) proton transfer tuzunun FT-IR spektrumu	136
23. (HMeOABT)[Fe(DPC) ₂].2H ₂ O kompleksinin FT-IR spektrumu	137
24. (HMeOABT) ₂ [Co(DPC) ₂].4H ₂ O kompleksinin FT-IR spektrumu	137
25. (HMeOABT) ₂ [Ni(DPC) ₂].H ₂ O kompleksinin FT-IR spektrumu	138
26. (HMeOABT) ₂ [Cu(DPC) ₂].H ₂ O kompleksinin FT-IR spektrumu	138
27. (HABT)(HDPC) proton transfer tuzunun TG/DTA spektrumu	139
28. (HABT)[Fe(DPC) ₂].4H ₂ O kompleksinin TG/DTA spektrumu	139
29. (HABT) ₂ [Co(DPC) ₂].5H ₂ O kompleksinin TG/DTA spektrumu	140
30. (HClABT) ₂ [Ni(DPC) ₂].4H ₂ O kompleksinin TG/DTA spektrumu	140
31. [Cu(DPC)(HABT)(H ₂ O)] kompleksinin TG/DTA spektrumu	141
32. (HClABT)(HDPC.H ₂ DPC) proton transfer tuzunun TG/DTA spektrumu	141
33. (HClABT)[Fe(DPC) ₂].5H ₂ O kompleksinin TG/DTA spektrumu	142
34. (HClABT) ₂ [Co(DPC) ₂].H ₂ O kompleksinin TG/DTA spektrumu	142
35. (HClABT) ₂ [Ni(DPC) ₂].H ₂ O kompleksinin TG/DTA spektrumu	143
36. [Cu(ClABT)(DPC)(H ₂ O)] ₂ kompleksinin TG/DTA spektrumu	143
37. (HClABT) ₂ [Cu(DPC) ₂].H ₂ O kompleksinin TG/DTA spektrumu	144
38. (HMeABT)(HDPC).H ₂ O proton transfer tuzunun TG/DTA spektrumu	144
39. (HMeABT) ₂ [Fe(DPC) ₂].H ₂ O kompleksinin TG/DTA spektrumu	145
40. (HMeABT)[Fe(DPC) ₂].5H ₂ O kompleksinin TG/DTA spektrumu	145
41. (HMeABT) ₂ [Co(DPC) ₂].H ₂ O kompleksinin TG/DTA spektrumu	146
42. (HMeABT) ₂ [Ni(DPC) ₂].H ₂ O kompleksinin TG/DTA spektrumu	146
43. (HMeABT) ₂ [Cu(DPC) ₂].H ₂ O kompleksinin TG/DTA spektrumu	147

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
44. (HMeOABT)(HDPC) proton transfer tuzunun TG/DTA spektrumu	147
45. (HMeOABT)[Fe(DPC) ₂].2H ₂ O kompleksinin TG/DTA spektrumu	148
46. (HMeOABT)[Co(DPC) ₂].4H ₂ O kompleksinin TG/DTA spektrumu	148
47. (HMeOABT) ₂ [Ni(DPC) ₂].H ₂ O kompleksinin TG/DTA spektrumu	149
48. (HMeOABT) ₂ [Cu(DPC) ₂].H ₂ O kompleksinin TG/DTA spektrumu	149
49. ABTDPC proton transfer tuzunun DMSO içerisindeki UV-Vis spektrumu	150
50. ABTDPC proton transfer tuzunun Su/EtOH içerisindeki UV-Vis spektrumu	150
51. ABTDPC metal komplekslerinin DMSO içerisindeki UV-Vis spektrumu	151
52. ABTDPC metal komplekslerinin Su/EtOH içerisindeki UV-Vis spektrumu	151
53. ClABTDPC proton transfer tuzunun DMSO içerisindeki UV-Vis spektrumu	152
54. ClABTDPC proton transfer tuzunun Su/EtOH içerisindeki UV-Vis spektrumu	152
55. ClABTDPC metal komplekslerinin DMSO içerisindeki UV-Vis spektrumu	153
56. ClABTDPC metal komplekslerinin Su/EtOH içerisindeki UV-Vis spektrumu	153
57. MeABTDPC proton transfer tuzunun DMSO içerisindeki UV-Vis spektrumu	154
58. MeABTDPC proton transfer tuzunun Su/EtOH içerisindeki UV-Vis spektrumu	154
59. MeABTDPC metal komplekslerinin DMSO içerisindeki UV-Vis spektrumu	155
60. MeABTDPC metal komplekslerinin Su/EtOH içerisindeki UV-Vis spektrumu	155
61. MeABTDPC proton transfer tuzunun DMSO içerisindeki UV-Vis spektrumu	156
62. MeABTDPC proton transfer tuzunun Su/EtOH içerisindeki UV-Vis spektrumu	156
63. MeOABTDPC metal komplekslerinin DMSO içerisindeki UV-Vis spektrumu	157
64. MeOABTDPC metal komplekslerinin Su/EtOH içerisindeki UV-Vis spektrumu	157
65. Tek kristali elde edilen komplekslerin X-ışınları spektrokopi verileri arka kapakta CD'dedir.	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2. 1 Brønsted-Lowry asit-bazın nötralizasyon tepkimesi.....	3
2. 2 Polar olmayan çözücülerdeki zayıf asit ve bazın nötralizasyon tepkimesi.....	3
3. 1 a. Tiyazol halkası, b. Benzotiyazol halkası.....	5
3. 2 <i>O</i> , <i>O</i> -dimetil-benzotiyazol-2-ilfosforamidotiyoatın yapısı.....	6
3. 3 N1-(benzotiyazol-2-il)-N3-morfolinürenin yapısı.....	6
3. 4 2-Aminobenzotiyazolün tautomerleşmesi.....	7
3. 5 2-Aminobenzotiyazol türevlerinin metale bağlanma şekilleri.....	8
3. 6 2-Amino-6-(triflormetoksi)benzotiyazol (Riluzole).....	8
3. 7 Hoffmann'ın 2-anilinobenzotiyazol sentezi.....	9
3. 8 Hegerschoff'ın 2-aminobenzotiyazol reaksiyonu.....	9
3. 9 Stuckwisch'in 2-amino-6-metoksibenzotiyazol sentezi.....	9
3. 10 Naim ve ark.'nın 6-substitüekarbonilbenzotiyazol sentezi.....	10
3. 11 2-Amino-6-flor-7-klorbenzotiyazol sentezi.....	10
3. 12 Armenise ve ark.'nın 2-amino-6-flor-(4; 5; 7)-klorbenzotiyazolü sentezi.....	10
3. 13 Lin ve Kasina'nın 2-amino-6-substituebenzotiyazol sentezi.....	10
3. 14 Matsui ve ark.'nın 2-amino-6-süstitüebenzotiyazol sentezi.....	11
3. 15 Patel and Agravat'ın 2-amino-(4; 5; 6)-substitüe benzotiyazol sentezi.....	11
3. 16 Francisco ve ark.'nın 2-amino-5-florbenzotiyazol sentezi.....	11
3. 17 Jimonet ve ark.'nın birinci yöntemi ile 2-aminobenzotiyazol sentezi.....	12
3. 18 Jimonet ve ark.'nın ikinci yöntemi ile 2-aminobenzotiyazol sentezi.....	12
3. 19 Jordan ve ark.'nın 2-aminobenzotiyazol türevlerinin sentezi.....	12
3. 20 Alaimo'nun 2-amino-(5,6; 6,7)-diklorbenzotiyazol sentezi.....	13
3. 21 Johnson ve Hamilton'un 2-amino-6-(metilmerkpto)benzotiyazol sentezi.....	13
3. 22 Allen ve Van-Allan'ın 2-amino-6-substitue benzotiyazol sentezi.....	13
3. 23 Wu ve ark.'nın 2-aminobenzotiyazol sentezi.....	14
3. 24 Castro ve Martinez'in 2-aminobenzotiyazol sentezi.....	14
3. 25 2-Aminobenzotiyazol türevlerinin bazı proton transfer tuzları.....	15
4. 1 Piridindikarboksilik asitlerin izomer yapıları.....	16
4. 2 2,6-Piridindikarboksilik asitin sentez yöntemi.....	17
4. 3 2,6-Piridindikarboksilik asitin bazı proton transfer tuzları.....	18

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>	
4. 4	2,6-Piridindikarboksilik asitin metale bağlanma şekilleri.....	19
4. 5	Kalagouda ve ark.'nın sentezlediği ligand ve metal kompleksleri.....	20
4. 6	Liu ve ark.'nın sentezlediği Co(II) kompleksi.....	20
4. 7	Liu ve Ni'nin sentezlediği Co(II) kompleksi.....	21
4. 8	Liu ve ark.'nın sentezlediği ligand ve Cu(II) kompleksi.....	21
5. 1	Proton transfer tuzlarının sentezi.....	26
5. 2a	(ABT) _z [M(DPC) ₂].nH ₂ O tipindeki metal komplekslerinin sentez.....	28
5. 2b	[M(DPC)(ABT)(H ₂ O)] tipindeki metal komplekslerinin sentezi.....	28
6. 1	FeABTDPC kristalinin şekli.....	37
6. 2	FeABTDPC kristalinin birim hücre şekli.....	37
6. 3	CuABTDPC kristalinin şekli.....	40
6. 4	CuABTDPC kristalinin birim hücre şekli.....	40
6. 5	FeClABTDPC kristalinin şekli.....	43
6. 6	FeClABTDPC kristalinin birim hücre şekli.....	43
6. 7	CoClABTDPC kristalinin şekli.....	46
6. 8	CoClABTDPC kristalinin birim hücre şekli.....	46
6. 9	NiClABTDPC kristalinin şekli.....	49
6. 10	NiClABTDPC kristalinin birim hücre şekli.....	49
6. 11	CuClABTDPC1 kristalinin şekli.....	53
6. 12	CuClABTDPC1 kristalinin birim hücre şekli.....	53
6. 13	CuClABTDPC2 kristalinin şekli.....	56
6. 14	CuClABTDPC2 kristalinin birim hücre şekli.....	56
6. 15	FeMeABTDPC1 kristalinin şekli.....	59
6. 16	FeMeABTDPC1 kristalinin birim hücre şekli.....	59
6. 17	FeMeABTDPC2 kristalinin şekli.....	62
6. 18	FeMeABTDPC2 kristalinin birim hücre şekli.....	62
6. 19	CoMeABTDPC kristalinin şekli.....	65
6. 20	CoMeABTDPC kristalinin birim hücre şekli.....	65
6. 21	NiMeABTDPC kristalinin şekli.....	68
6. 22	NiMeABTDPC kristalinin birim hücre şekli.....	68
6. 23	CuMeABTDPC kristalinin şekli.....	71

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6. 24 CuMeABTDPC kristalinin birim hücre şekli.....	71
6. 25 NiMeOABTDPC kristalinin şekli.....	74
6. 26 NiMeOABTDPC kristalinin birim hücre şekli.....	74
6. 27 hCA II izoenziminin esteraz aktivitesi üzerine FeClABTDPC bileşiğinin etkisi....	100
7. 1 ABTDPC proton transfer tuzunun yapısı.....	106
7. 2 ClABTDPC proton transfer tuzunun yapısı.....	106
7. 3 MeABTDPC proton transfer tuzunun yapısı.....	106
7. 4 MeOABTDPC proton transfer tuzunun yapısı.....	106
7. 5 CoABTDPC kompleksinin yapısı.....	107
7. 6 NiABTDPC kompleksinin yapısı.....	107
7. 7 FeMeOABTDPC kompleksinin yapısı.....	107
7. 8 CoMeOABTDPC kompleksinin yapısı.....	107
7. 9 CuMeOABTDPC kompleksinin yapısı.....	108

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4. 1	Sentezlenen bileşiklerin kodları ve adları..... 23
5. 1	Sentezlenen bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri..... 29
6. 1	ABTDPC tuzunun ¹ H-NMR spektrumunun kimyasal kayma değerleri..... 32
6. 2	CIABTDPC tuzunun ¹ H-NMR spektrumunun kimyasal kayma değerleri..... 33
6. 3	MeABTDPC tuzunun ¹ H-NMR spektrumunun kimyasal kayma değerleri..... 34
6. 4	MeOABTDPC tuzunun ¹ H-NMR spektrumunun kimyasal kayma değerleri..... 35
6. 5	FeABTDPC kompleksinin kristal verileri..... 38
6. 6	FeABTDPC kristalinin seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları..... 38
6. 7	CuABTDPC kompleksinin kristal verileri..... 41
6. 8	CuABTDPC kristalinin seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları..... 41
6. 9	FeCIABTDPC kompleksinin kristal verileri..... 44
6. 10	FeCIABTDPC kristalinin seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları..... 44
6. 11	CoCIABTDPC kompleksinin kristal verileri..... 47
6. 12	CoCIABTDPC kristalinin seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları..... 47
6. 13	NiCIABTDPC kompleksinin kristal verileri..... 50
6. 14	NiCIABTDPC kristalinin seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları..... 50
6. 15	CuCIABTDPC1 kompleksinin kristal verileri..... 52
6. 16	CuCIABTDPC1 kristalinin seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları..... 54
6. 17	CuCIABTDPC2 kompleksinin kristal verileri..... 57
6. 18	CuCIABTDPC2 kristalinin seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları..... 57
6. 19	FeMeABTDPC1 kompleksinin kristal verileri..... 60
6. 20	FeMeABTDPC1 kristalinin seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları..... 60
6. 21	FeMeABTDPC2 kompleksinin kristal verileri..... 63
6. 22	FeMeABTDPC2 kristalinin seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları..... 63
6. 23	CoMeABTDPC kompleksinin kristal verileri..... 66
6. 24	CoMeABTDPC kristalinin seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları..... 66
6. 25	NiMeABTDPC kompleksinin kristal verileri..... 69
6. 26	NiMeABTDPC kristalinin seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları..... 69
6. 27	CuMeABTDPC kompleksinin kristal verileri..... 72
6. 28	CuMeABTDPC kristalinin seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları..... 72
6. 29	NiMeOABTDPC kompleksinin kristal verileri..... 75

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>		<u>Sayfa</u>
6. 30	NiMeOABTDPC kristalinin seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	75
6. 31	ABTDPC ve metal komplekslerinin bazı FT-IR bantları.....	77
6. 32	CIABTDPC ve metal komplekslerinin bazı FT-IR bantları.....	79
6. 33	MeABTDPC ve metal komplekslerinin bazı FT-IR bantları.....	81
6. 34	MeOABTDPC ve metal komplekslerinin bazı FT-IR bantları.....	83
6. 35	Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz ve ICP-OES sonuçları.....	93
6. 36	Tüm bileşiklerin DMSO ve Su/Etanol (1:1) içindeki UV spektrumları.....	96
6. 37	Sentezlenen metal komplekslerinin iletkenlik ve manyetik duyarlılık değerleri.	99
6. 38	ABT bileşiklerine ait esteraz IC ₅₀ değerleri.....	101
6. 39	CIABT bileşiklerine ait esteraz IC ₅₀ değerleri.....	101
6. 40	MeABT bileşiklerine ait esteraz IC ₅₀ değerleri.....	102
6. 41	MeOABT bileşiklerine ait esteraz IC ₅₀ değerleri.....	102

SİMGELER DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
°C	Santigrat derece
°	Derece
δ	Kimyasal kayma
λ	Dalga boyu
cm ⁻¹	Dalga sayısı
Å	Angstrom
pm	Pikometre
nm	Nanometre
Hz	Hertz
M	Molarite
g	Gram

KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
CA	Karbonik anhidraz enzimi
hCA	İnsan kanında elde edilen karbonik anhidraz enzimi
UV-Vis	Görünür ışık spektroskopisi
FT-IR	Fourier transform infrared spektroskopisi
¹ H-NMR	Proton nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
TG	Termogravimetrik analiz
DTA	Diferansiyel termal analiz
DTG	Diferansiyel termogravimetrik analiz
ICP-OES	İndüktif eşleşmeli plazma optik emisyon spektrometresi
EtOH	Etil alkol
DMSO	Dimetil sülfoksit
DMSO-d ₆	Dötero dimetil sülfoksit
FeSO ₄ .7H ₂ O	Demir(II) sülfat heptahidrat
Co(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O	Kobalt(II) asetat tetrahidrat
Ni(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O	Nikel(II) asetat tetrahidrat
Cu(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O	Bakır(II) asetat monohidrat
H ₂ DPC	2,6-piridindikarboksilik asit
ABT	2-aminobenzotiyazol
ClABT	2-amino-6-klorbenzotiyazol
MeABT	2-amino-6-metilbenzotiyazol
MeOABT	2-amino-6-metoksibenzenzotiyazol
ABTDPC	2-aminobenzotiyazol-3-yum piridinyum-2,6-dikarboksilat
ClABTDPC	2-amino-6-klorbenzotiyazol-3-yum (6-karboksipiridin-2-karboksilat 2,6-piridindikarboksilik asit)
MeABTDPC	2-amino-6-metilbenzotiyazol-3-yum piridinyum-2,6-dikarboksilat monohidrat
MeOABTDPC	2-amino-6-metoksibenzenzotiyazol-3-yum piridinyum-2,6-dikarboksilat
FeABTDPC	2-aminobenzotiyazol-3-yum bis(2,6-piridindikarboksilato)ferrat(III) tetrahidrat
CoABTDPC	2-aminobenzotiyazol-3-yum bis(2,6-piridindikarboksilato)kobaltat(II) pentahidrat

KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
NiABTDPC	2-amino-6-klorbenzotiyazol-3-yum bis(2,6-piridindikarboksilato) nikelat(II) tetrahidrat
CuABTDPC	akua(2-aminobenzotiyazol)(2,6-piridindikarboksilato)bakır(II)
FeCIABTDPC	2-amino-6-klorbenzotiyazol-3-yum bis(2,6-piridindikarboksilato) ferrat(III) pentahidrat
CoCIABTDPC	2-amino-6-klorbenzotiyazol-3-yum bis(2,6-piridindikarboksilato) kobaltat(II) monohidrat
NiCIABTDPC	2-amino-6-klorbenzotiyazol-3-yum bis(2,6-piridindikarboksilato) nikelat(II) monohidrat
CuCIABTDPC1	akua(2-amino-6-klorbenzotiyazol)(2,6-piridindikarboksilato)bakır(II) akua(2-amino-6-klorbenzotiyazol)(2,6-piridindikarboksilato)bakır(II)
CuCIABTDPC2	2-amino-6-klorbenzotiyazol-3-yum bis(2,6-piridindikarboksilato) kuprat(II) monohidrat
FeMeABTDPC1	2-amino-6-metilbenzotiyazol-3-yum bis(2,6-piridindikarboksilato) ferrat(III) pentahidrat
FeMeABTDPC2	2-amino-6-metilbenzotiyazol-3-yum bis(2,6-piridindikarboksilato) ferrat(II) monohidrat
CoMeABTDPC	2-amino-6-metilbenzotiyazol-3-yum bis(2,6-piridindikarboksilato) kobaltat(II) monohidrat
NiMeABTDPC	2-amino-6-metilbenzotiyazol-3-yum bis(2,6-piridindikarboksilato) nikelat(II) monohidrat
CuMeABTDPC	2-amino-6-metilbenzotiyazol-3-yum bis(2,6-piridindikarboksilato) kuprat(II) monohidrat
FeMeOABTDPC	2-amino-6-metoksibenzotiyazol-3-yum bis(2,6-piridindikarboksilato) ferrat(III) dihidrat
CoMeOABTDPC	2-amino-6-metoksibenzotiyazol-3-yum bis(2,6-piridindikarboksilato) kobaltat(II) tetrahidrat
NiMeOABTDPC	2-amino-6-metoksibenzotiyazol-3-yum bis(2,6-piridindikarboksilato) nikelat(II) monohidrat
CuMeOABTDPC	2-amino-6-metoksibenzotiyazol-3-yum bis(2,6-piridindikarboksilato) kuprat(II) monohidrat

1. GİRİŞ

Benzotiyazol, tiyazol halkasının 4. ve 5. konumlarından benzen halkası ile kaynaşması sonucu oluşan iki halkalı bir sistemdir. Benzotiyazol halkası hetero halka kısmıyla tiyazol halkasına benzerlik gösterir.

Benzotiyazollerin antibakteriyel, antiglutamat, antiparkinson, kalsiyum kanal antagonist aktivite, antifungal, antitümör ve antiviral gibi biyolojik etkilerinin yanı sıra, bazı enzimler (aldoz redüktaz, monoamin oksidaz, lipoksijenaz, siklooksijenaz, asetilkolin esteraz, trombin proteazlar, H^+K^+ ATPaz, karbonik anhidraz, HCV helikaz) üzerinde inhibisyon etkisi bulunmaktadır.

Benzotiyazoller çeşitli sanayi işlemlerinde, böcek önleyici olarak kerestecilikte, deri üretiminde, kağıt endüstrisinde, vulkanizasyon işlemlerinde kullanıldığı gibi, antialgal ajan olarak ve kemoterapide antioksidan olarak da kullanılmaktadır.

Proton transfer tepkimeleri, asit ve bazın nötralleşme tepkimeleridir. Bu tür tepkimelerde asitin protonu, bazın ortaklaşmamış elektronu tarafından transfer edilir. Böylece oluşan (+) ve (-) yüklerin bir araya gelerek oluşturdukları tuzlara proton transfer tuzları denir. Proton transfer tuzlarının, metal iyonları ile reaksiyona girerek oluşturdukları metal kompleksleri genellikle suda çözünebilir iyonik bileşiklerdir. Fizik, kimya ve biyokimyada en önemli temel işlemlerden biri olan proton transfer tepkimeleri, suyun öziyonlaşması, asit-baz nötralizasyon reaksiyonu ve enzim katalizi gibi reaksiyonlarda önemli bir anahtar görevi görür.

Bu çalışmada kullanılan proton transfer tuzlarının bazik bileşeni olan 2-aminobenzotiyazol türevlerinin, biyoorganik ve tıbbi kimyada, ilaç keşfi uygulamalarının yanı sıra, diyabet tedavilerinin geliştirilmesi, epilepsi, analjezi, tüberküloz tedavisi ve virüs enfeksiyon uygulamaları da vardır.

Bu çalışmanın asidik bileşeni olan piridindikarboksilik asitler, yapısında bulundurduğu iki karboksilik asit grubundaki dört oksijen ve piridin halkasında bulunan elektron verici azot atomu bulunduran organik asitlerdir. Piridindikarboksilik asitlerin türevi olan 2,6-piridindikarboksilik asit (dipikolinik asit, H_2DPC), suda çözülebilen, ticari olarak kullanışlı, ucuz bir maddedir ve çeşitli işlemlerde enzim inhibitörü, bitki koruyucu, gıda dezenfektanı olarak kullanılmaktadır.

H_2DPC ve proton vermiş formlarının ($HDPC^-$ ve DPC^{2-}) metal komplekslerinin önemi, çeşitli koordinasyon sayıları, olağandışı oksidasyon durumlarında kararlılık, düşük

konsantrasyonlarda demir analizleri, insülin-mimetik etkileri ve kataliz gibi ilginç yapısal özelliklerinden dolayıdır.

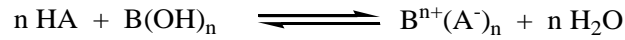
Dipikolatlar yaygın olarak ya metal merkezlerine karboksilat köprüsü ile bağlanarak dimerik veya polimerik kompleks oluşturabilirler ya da O, N, O' uçlarından bir metal atomu ile şelat oluşturabilirler.

2. PROTON TRANSFER TUZLARI

Fizik, kimya ve biyokimyada en temel işlemlerden olan proton transfer tepkimeleri, suyun öziyonlaşması, asit-baz nötralizasyon tepkimesi ve enzim katalizi gibi reaksiyonlarda önemli bir anahtar görevi görür (MacDonald, et al, 2000).

Proton transfer tepkimelerinde asitin protonu, bazın ortaklaşmamış elektronu tarafından transfer edilir. Böylece oluşan (+) ve (-) yüklerin bir araya gelerek oluşturdukları tuzlara proton transfer tuzları denir. Proton transfer tuzlarının, metal iyonları ile reaksiyona girerek oluşturdukları metal kompleksleri genellikle suda çözünebilen iyonik bileşiklerdir (Aghabozorg, et al, 2009).

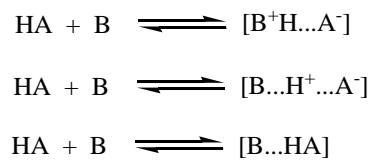
Brønsted-Lowry asiti (HA) ile Brønsted-Lowry bazının $[B(OH)_n]$ proton transfer tepkimesine girmesi sonucunda tuz ve su molekülleri oluşur (Şekil 2. 1). Bu tepkime “nötralizasyon tepkimesi” olarak adlandırılır.



Şekil 2. 1 Brønsted-Lowry asit-bazın nötralizasyon tepkimesi

Asit ve baz türleri arasındaki Brønsted-Lowry proton transferi aynı zamanda bazı amfiprotik (aminoasit, peptit, protein) yada tautomerik (nükleobaz, nükleosid, nüleotit) molekülleri arasında da oluşur, fakat bu proton transfer tepkimesi sonucunda nötral su molekülü oluşmaz.

Çözücü ortamındaki proton transfer reaksiyonu, hem çözücünün tepken üzerindeki solvasyon gücüne, hem de asit-baz türlerinin gücüne bağlıdır. Bu tür reaksiyonlarda çözücü molekülleri de reaksiyona katılır. Çözücü molekülleri, proton transferinde iyonik türlerin etkileşimi için aktivasyon enerjisini azaltarak reaksiyonu hızlandırır. Su veya diğer polar çözücülerde, eğer yeterince güçlü asit veya baz varsa proton tamamen transfer edilerek iyonik türler oluşur. Zayıf asit veya bazın, daha az polar ya da apolar çözücülerde, protonun paylaşılması sonucu H-bağlı iyon çifti kompleksleri görülebilir (Şekil 2. 2).

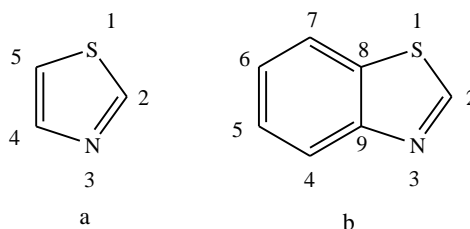


Şekil 2. 2 Polar olmayan çözücülerdeki zayıf asit ve bazın nötralizasyon tepkimesi

Literatürde rastlanan proton transfer tuzlarında alifatik veya aromatik karboksilik asit ve aminler kullanılmıştır. Okzalik asit (Aghabozorg, Ghadermazi, Sheshmani, 2006a), tartarik asit (Smith, et al, 2010), 2,3-piridindikarboksilik asit (Aghabozorg, Manteghi, et al, 2008), 2,5-piridindikarboksilik asit (Sheshmani, et al, 2008), 2,6-piridindikarboksilik asit (Aghabozorg, Ghadermazi, et al, 2008), 1,2,4,5-benzentetrakaroksilik asit (Aghabozorg, Manteghi et al, 2008), 5-sülfosalisilik asit (Yenikaya, et al, 2011a), 2,4-diklor-5-sülfamoilbenzoik asit (Yenikaya, et al, 2010) gibi asitler ve 1,3-diaminopropan (Soleimannejad, et al, 2008), diizopropilamin (Smith and Wermuth, 2010), trietilamin (Smith, et al, 2011), guanidin (Zhang, et al, 2004), etilendiamin (Gao, et al, 2004), piperidin (Li, et al, 2008), piperazin (Li and Su, 2007), 1,10-fenantrolin (Ramezanipour, et al, 2005), 2-amino-3-metilpiridin (Yenikaya, al, 2011b), 2-amino-6-metilpiridin (Yenikaya, et al, 2011a) gibi aminler bu tür tuzlarda kullanılan bazı asit-baz örnekleridir.

3. BENZOTİYAZOLLER

Benzotiyazol halkası, tiyazol halkasının 4. ve 5. konumlarından benzen halkası ile kaynaşmasından oluşan iki halkalı bir sistemdir ve aşağıda gösterildiği gibi numaralandırılır (Şekil 3. 1).



Şekil 3. 1 a. Tiyazol halkası, b. Benzotiyazol halkası

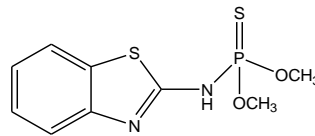
Benzotiyazol halkası hetero halka kısmı ile tiyazol halkasına benzemektedir. Tiyazol halkası, halkada bulunan kükürt atomunun yanı sıra piridin halkası gibi azometin grubu da içerdiğinden π -elektronları bakımından piridin halkasından daha zengindir, fakat pirol, furan ve tiyofen halkalarına kıyasla daha fakir bir halka sistemidir. Bu nedenle, tiyazol halkası elektrofilik yer değiştirme tepkimelerine kolayca giremez, ancak benzen halkasının 4. ve 6. konumlarından elektrofilik yer değiştirme tepkimelerine elverişlidir (Colonna, 1943). Günümüze kadar yapılan araştırmalar, benzotiyazol halka sisteminin en çok 6. konumundan yerdeğiştirme yaptığını göstermektedir (Mayer, 1941; Khan and Rastogi, 1989).

Benzotiyazoller, kerestecilikte (Reemtsma, et al, 1995), deri üretiminde (Brownlee, et al, 1992), kağıt endüstrisinde (Meding, et al, 1993) kullanıldığı gibi, antialgal ajan olarak (Bujdakova, et al, 1993) ve kemoterapide antioksidan olarak da (Ivanov and Yuritsyn, 1971) kullanılmaktadır. Üzerindeki bağlı olan gruplara göre, antibakteriyel (Shukla, et al, 2008; Gu, et al, 2010; Gu, et al, 2009), antitümör (Li, et al, 2005; Wang, et al, 2006; Mortimer, et al, 2006), antiviral (Ogilvie, et al, 1999), antifungal (Basavaraja, et al, 2010; Chaitanya, et al, 2010), anti-glutamat-antiparkinson (Benazzouz, et al, 1995), kalsiyum kanal antagonist aktivite (Lara, et al, 1997), antelmintik aktivite (Himaja, et al, 2011), anti-inflamatuar aktivite (Venkatesh and Pandeya, 2009) gibi biyolojik özellikleri bulunan benzotiyazollerin, ayrıca aldoz redüktaz (Kotani, et al, 1997), monoamin oksidaz (Sato, et al, 1999), lipoksijenaz (Oketani, et al, 2001), siklooksijenaz (Paramashivappa, et al, 2003), asetilkolin esteraz (Nagel, et al, 1995), trombin (Matthews, et al, 1996), proteaz (Caccese, et al, 1999), H^+-K^+ ATPaz

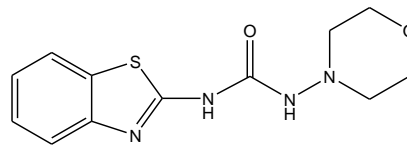
(Sohn, et al, 1999), karbonik anhidraz (Surgue, et al, 1985), HCV helikaz (Phoon, et al, 2001) gibi enzimler üzerinde inhibisyon özellikleri bulunmaktadır.

Benzotiyazollerin biyolojik olarak aktif olduğu çok uzun zaman önce biliniyor olmasına rağmen, çeşitli biyolojik özellikleri bilimsel olarak ilgi çekicidir. Benzotiyazollerden fenil substitue benzotiyazoller (Bradshaw, et al, 2002) antitümör aktivite gösterirken, pirimido benzotiyazoller ve benzotiyazol kinazolinler antiviral aktivite gösterir (El-Sherbeny, et al, 2000). Anti-HIV potansiyel ajanlar için, disubstitüe amidin benzotiyazoller sentezlenmiştir (Racane, et al, 2001). Substitue 6-nitro ve 6-amino benzotiyazollerin antimikrobiyal aktivite etkisi vardır (Mahmood-ul, et al, 2002).

2-Süstitüe benzotiyazollerin, terapi de kullanılan ilaçlarda bir birim yapı olarak kullanımı ortaya çıkmıştır. Yapı-aktivite ilişkisi üzerine yapılan çalışmalar ilginç sonuçları ortaya çıkarmaktadır. C-2 pozisyonundaki süstitüent grubunun yapısı değıştiğinde biyoaktivite sonuçlarının da genellikle değışiklik gösterdiği bilinmektedir. Örneğin; Shi ve ark. (2004), *O*, *O*-dimetilbenzotiyazol-2-ilfosforamidotiyoat'ın larinks kanserine karşı inhibitör etkisini bulmuşlardır (Şekil 3. 2). Abdel-Rahman ve ark. (2007) ise, yüksek sitotoksik aktiviteye sahip olan *N*¹-(benzotiyazol-2-il)-*N*³-morfolinüre'nin, *Mycobacterium Tuberculosis*, *Escherichia Coli*, *Staphylococcus Aureus* ve *Candida Albicans*'a karşı yüksek antimikrobiyal aktivite gösterdiğini bulmuşlardır (Şekil 3. 3).



Şekil 3. 2 *O*, *O*-dimetil-benzotiyazol-2-ilfosforamidotiyoatın yapısı

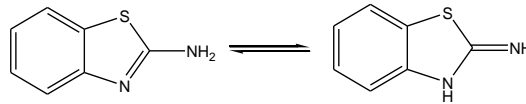


Şekil 3. 3 *N*¹-(benzotiyazol-2-il)-*N*³-morfolinürenin yapısı

2-Aminobenzotiyazollerin kimyasal özellikleri genel olarak tiyazol halkası ve amino grubu tarafından belirlenir. Bir amino grubun varlığı baziklik etkisiyle yeni özelliklerin gelişmesine yol açarak, tiyazol halkasının özelliklerini değıştirir. 2-aminobenzotiyazolün 2-pozisyonundaki karbon atomu 2-aminobenzoksazolün aksine nispeten daha düşük kısmi

pozitif yüke sahiptir. Bunun sonucunda, bu atoma bağlanmış olan amino grubunun bazikliğinde bir artış olur ve bu halka kapanmasını sağlar (Towns, 1999).

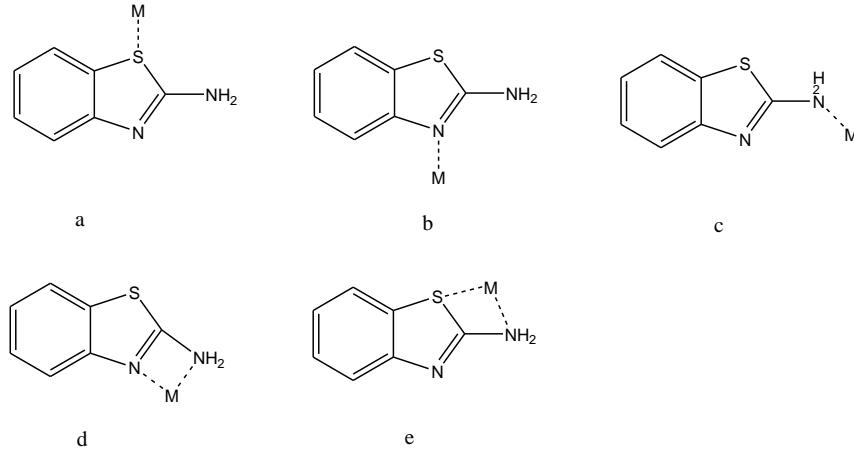
2-Aminobenzotiyazol yapısında imin-enamin tipi tautomerleşme görülmektedir (Şekil 3. 4). Bu tautomeri, 2-aminobenzotiyazollerin yapılarının daha düşük kararlılığa sahip olmasını ve 2-aminobenzotiyazollerin elektrofillere karşı daha fazla reaktif olmalarını açıklar.



Şekil 3. 4 2-Aminobenzotiyazolün tautomerleşmesi

2-Aminobenzotiyazol türevlerinin genel olarak, ilaç keşfi uygulamaları, diyabet tedavilerin geliştirilmesi, epilepsi, amyotrofik lateral skleroz, analjezi, tüberküloz tedavisi ve virüs enfeksiyon uygulamaları vardır (Zhang-Gao, et al, 2006). Örneğin; Chaitanya ve ark. (2010), 2-amino-(4 veya 5)-metilbenzotiyazol ve 2-amino-6-(klor; hidroksi; metil; nitro veya karboksi)benzotiyazollerin antibakteriyel (*Staphylococcus Aureus*, *Micrococcus Luteus*, *Escherichia Coli*, *Pseudomonas Aeruginosa*), antifungal ve anti-inflamatuar aktivite özelliklerini incelemişlerdir. Himaja ve ark. (2011), 2-amino-6-(flor; klor; brom; nitro; metil; etil veya metoksi)benzotiyazollerin antelmintik aktivitesini gözlemişlerdir. Venkatesh ve Pandeya (2009), 2-aminobenzotiyazol, 2-amino-4-metoksibenzotiyazol, 2-amino-5-(klor veya nitro)benzotiyazol ve 2-amino-6-(klor; brom; nitro veya metoksi)benzotiyazollerin anti-inflamatuar aktivitelerini belirlemişlerdir. Malik ve ark. (2009) ise, 2-amino-(4 veya 7)-nitrobenzotiyazol, 2-amino-4,6-dinitrobenzotiyazol ve 2-amino-6-(brom; nitro veya karboksi)benzotiyazollerin antifungal aktivitelerini bulmuşlardır.

Metal kompleks bileşiklerinde 2-aminobenzotiyazol türevlerinin Şekil 3. 5’de gösterilen bölgelerden metale bağlandığı bilinmektedir [a (Misra, et al, 1981; Sinha, et al, 1990; Chaurasia and Shukla, 1983), b (Gu, et al, 2010; Neelakantan, et al, 2010; Agata, 2011, Wang, et al, 2012, Wang, et al, 2011, Malecki, 2012), c (D’Orelas, et al, 2003; Tewari, et al, 1991), d (El-ajaily, et al, 2007; El-ajaily, et al, 2009; Maurya, et al, 2003), e (Virendra, 1995)].

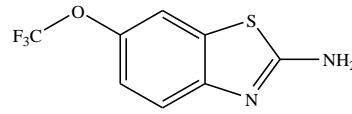


Şekil 3. 5 2-Aminobenzotiyazol türevlerinin metale bağlanma şekilleri

Benzotiyazollerin metal komplekslerinin de biyolojik, klinik, analitik, ilaç (Zhao, et al, 2011; Fang, et al, 2010; Gandhi, et al, 2010; Marin, et al, 2008; Tamas, et al, 2008) ile elektrokimyasal ve spektroskopik alanlarda uygulamaları vardır (Chen, et al, 2001; Hadjidakou and Kubicki, 2000).

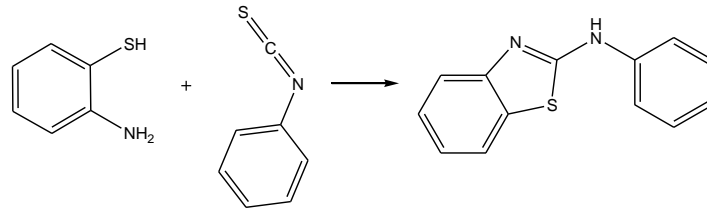
3.1 2-Aminobenzotiyazol ve Türevlerinin Sentezi

Bryson ve ark. (1996), 2-amino-6-(triflormetoksi)benzotiyazolün glutamat nörotransmisyonu sonucunda oluşumunu, biyokimyasal ve elektrofiziksel çalışmalar ile açıklamıştır (Şekil 3. 6).



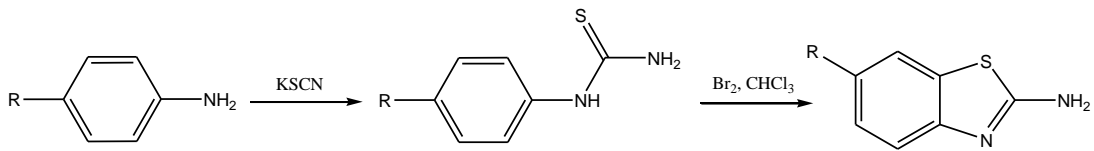
Şekil 3. 6 2-Amino-6-(triflormetoksi)benzotiyazol (Riluzole)

2-Aminobenzotiyazoller ilk kez Hoffmann tarafından 1887 yılında, 2-aminotiyofenollerin halkalandırılmasıyla sentezlendi. Hoffmann çalışmasında, 2-aminotiyofenol ile fenilizotiyosiyanatın reaksiyonundan 2-anilinobenzotiyazolün sadece oluşumunu belirtmiştir (Şekil 3. 7).



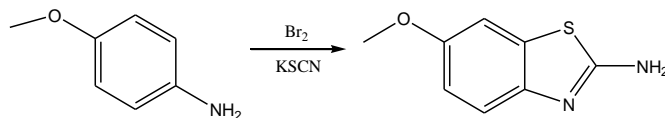
Şekil 3. 7 Hoffmann'ın 2-anilinobenzotiyazol sentezi

1900'larda Hegerschoff çalışmalarında kloform içerisinde ariltiyüenin brom katalizörlüğünde halkalandırılması ile 2-aminobenzotiyazollerin sentezini bulmuştur (Şekil 3. 8) (Hegerschoff, 1901, 1903). Moleküler brom katalizörlüğünde ariltiyüelerin halkalanma reaksiyonu "Hegerschoff reaksiyonu" olarak bilinir.



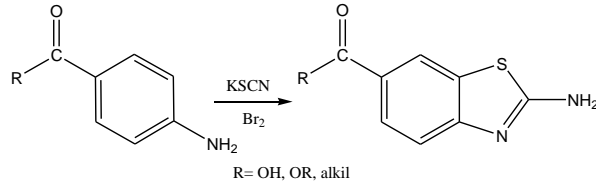
Şekil 3. 8 Hegerschoff'ın 2-aminobenzotiyazol reaksiyonu

Stuckwisch (1949), brom katalizörlüğünde potasyum tiyosiyanür ile *p*-metoksianilini halkalandırarak 2-amino-6- metoksibenzotiyazolü elde etmiştir (Şekil 3. 9).



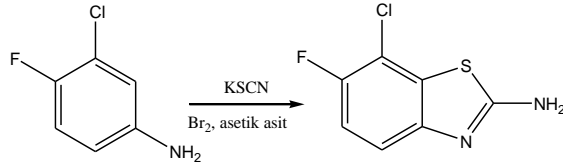
Şekil 3. 9 Stuckwisch'in 2-amino-6-metoksibenzotiyazol sentezi

Naim ve ark. (1991), uygun *p*-substitue anilin ile potasyum tiyosiyanürün tepkimesinden tiyüeleri ve bunların brom katalizörlüğünde halkalanması sonucunda 2-aminobenzotiyazol-6-karboksilik asit ve 2-amino-6-substitüekarbonilbenzotiyazollerini sentezlemiştir (Şekil 3. 10).



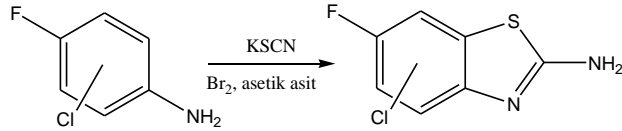
Şekil 3. 10 Naim ve ark.'nın 6-substitüekarbonilbenzotiyazol sentezi

Pattan ve ark. (2005), brom katalizörlüğünde potasyum tiyosiyandır ile 3-klor-4-floranilin halkalandırılması sonucunda 2-amino-6-flor-7-klorbenzotiyazolün eldesini gerçekleştirmişlerdir (Şekil 3. 11).



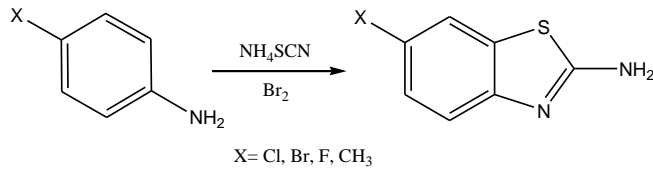
Şekil 3. 11 2-Amino-6-flor-7-klorbenzotiyazol sentezi

Armenise ve ark. (2004), Pattan ve ark.'nın kullandığı benzer metot ile (3; 5; 6)-klor-4--floranilinden, 2-amino-6-flor-(4; 5; 7)-klorbenzotiyazolü sentezini elde etmişlerdir (Şekil 3. 12).



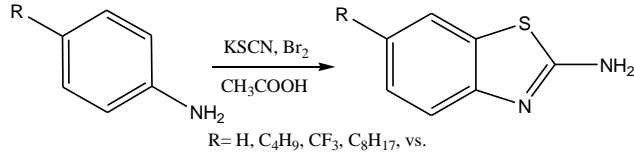
Şekil 3. 12 Armenise ve ark.'nın 2-amino-6-flor-(4; 5; 7)-klorbenzotiyazolü sentezi

Lin ve Kasina (1981), brom katalizörlüğünde amonyum tiyosiyandır ile *p*-substitüe anilinleri halkalandırarak 2-amino-6-substitüe benzotiyazolü sentezlemişlerdir (Şekil 3. 13).



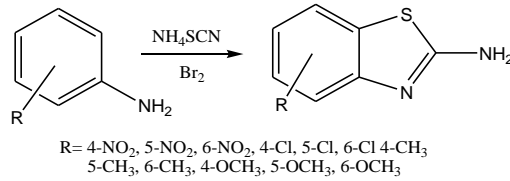
Şekil 3. 13 Lin ve Kasina'nın 2-amino-6-substitüebenzotiyazol sentezi

Matsui ve ark. (1998), asetik asit ortamında brom katalizörlüğünde potasyum tiyosiyanür ile *p*-substitüe anilinün reaksiyonundan 2-amino-6-sübstitüe benzotiyazollerini elde etmişlerdir (Şekil 3. 14).



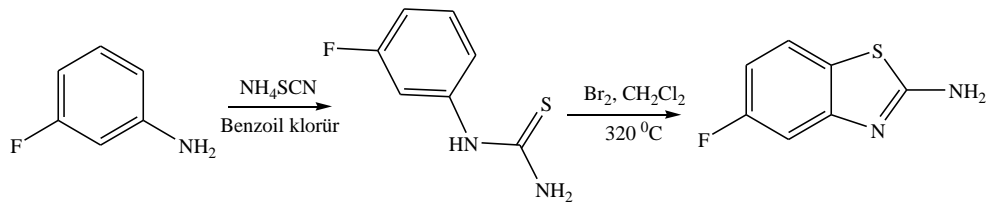
Şekil 3. 14 Matsui ve ark.'nın 2-amino-6-sübstitüe benzotiyazol sentezi

Patel ve Agravat (2006), brom katalizörlüğünde (2; 3; 4)-substitüe anilin ile amonyum tiyosiyanürün reaksiyonundan 2-amino-(4; 5; 6)-substitüe benzotiyazollerini bulmuşlardır (Şekil 3. 15).



Şekil 3. 15 Patel ve Agravat'ın 2-amino-(4; 5; 6)-substitüe benzotiyazol sentezi

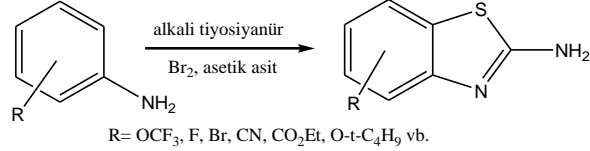
Francisco ve ark. (2004), çalışmalarının birinci aşamasında amonyum tiyosiyanür ile benzoil klorürün reaksiyonundan elde edilen benzoil izotiyosiyanat ile 3-floranilinün reaksiyonundan 3-florfeniltiyüreyi elde etmişlerdir. İkinci aşamasında ise bunu brom katalizörlüğünde halkalandırarak 2-amino-5-florbenzotiyazolü sentezlemişlerdir (Şekil 3. 16).



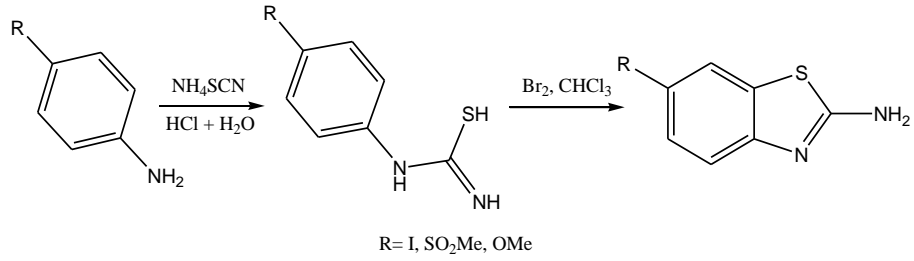
Şekil 3. 16 Francisco ve ark.'nın 2-amino-5-florbenzotiyazol sentezi

Jimonet ve ark. (1999), iki farklı yöntem ile substitüe 2-aminobenzotiyazol türevlerini sentezlemişlerdir. Birinci yöntemde; brom katalizörlüğünde ve asetik asit ortamında alkali tiyosiyonürden elde edilen tiyosiyanojeni, aynı reaksiyon kabında substitüe anilinler ile

2-aminobenzotiyazol türevlerine çevirmişlerdir (Şekil 3. 17). İkinci yöntemde ise; kloroform ortamında feniltiyörenin brom ile halkalandırılması sonucunda 2-aminobenzotiyazol türevlerini oluşturmuşlardır (Şekil 3. 18).

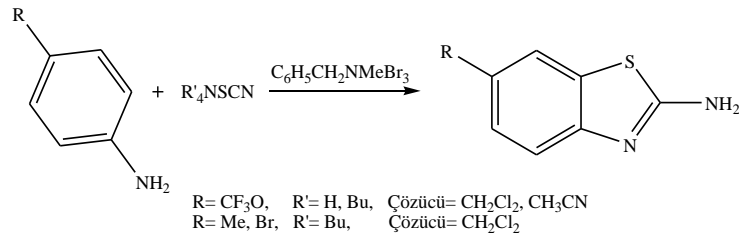


Şekil 3. 17 Jimonet ve ark.'nın birinci yöntemi ile 2-aminobenzotiyazol sentezi



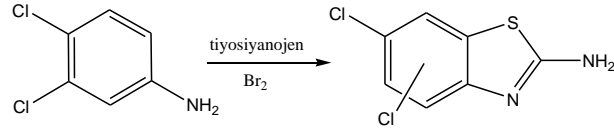
Şekil 3. 18 Jimonet ve ark.'nın ikinci yöntemi ile 2-aminobenzotiyazol sentezi

Jordan ve ark. (2003), 2-aminobenzotiyazollerini benziltrimetilamonyum tribromür ($C_6H_5CH_2NMe_3Br_3$) katalizörlüğünde çeşitli çözücülerle, tetrabutilamonyum tiyosiyanat ile *p*-substitüe anilinleri tek kap reaksiyonu ile birleştirerek oluşturmuşlardır (Şekil 3. 19).



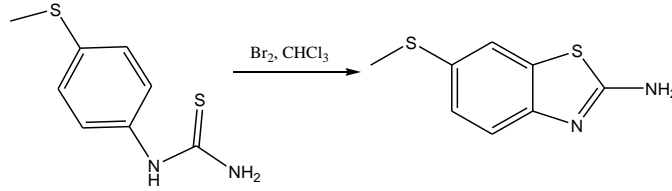
Şekil 3. 19 Jordan ve ark.'nın 2-aminobenzotiyazol türevlerinin sentezi

Alaimo (1971), tiyosiyanojen ve brom katalizörlüğünde 3,4-dikloranilini halkalandırarak 2-amino-5,6-diklorbenzotiyazol ve 2-amino-6,7-diklorbenzotiyazol sentezini gerçekleştirmiştir (Şekil 3. 20).



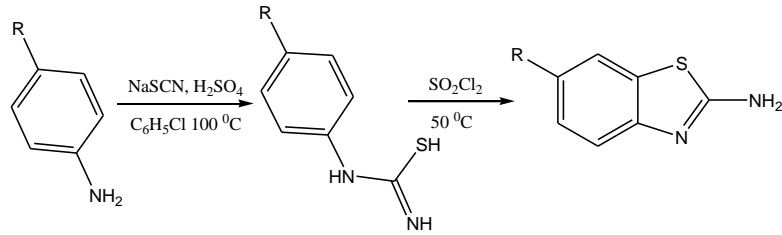
Şekil 3. 20 Alaimo'nun 2-amino-(5,6; 6,7)-diklorbenzotriazol sentezi

Johnson ve Hamilton (1949), brom katalizörlüğünde *p*-(metilmerkapt)feniltiyüenin halkalandırılması ile 2-amino-6-(metilmerkapt)benzotriazolün sentezini gerçekleştirmişlerdir (Şekil 3. 21).



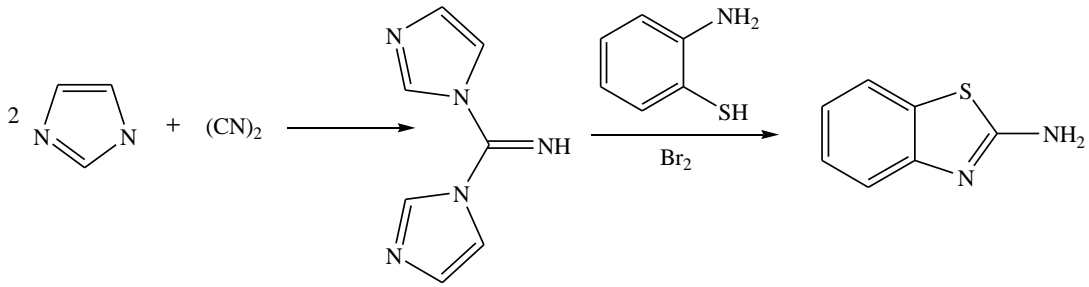
Şekil 3. 21 Johnson ve Hamilton'un 2-amino-6-(metilmerkapt)benzotriazol sentezi

Allen ve Van-Allan (1942), sülfürik asit katalizörlüğünde sodyum tiyosyanür kullanarak *p*-substitüe anilini halkandırmış ve 2-amino-6-substitüe benzotriazolü elde etmişlerdir (Şekil 3. 22).



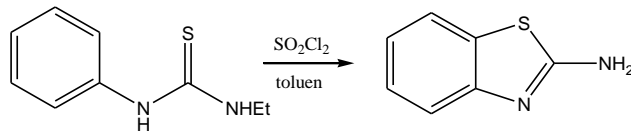
Şekil 3. 22 Allen ve Van-Allan'ın 2-amino-6-substitüe benzotriazol sentezi

Wu ve ark. (2003), literatürde bulunan yöntemle (Ferris, et al, 1989; Wu, et al, 2002) imidazol ile siyanojen bromür reaksiyonundan di(imidazol-1-il)metanimini oluşturarak ve bunu azot içeren hetero halka oluşumu için kullanarak 2-aminobenzotriazole çevirmişlerdir (Şekil 3. 23).



Şekil 3. 23 Wu ve ark.'nın 2-aminobenzotriazol sentezi

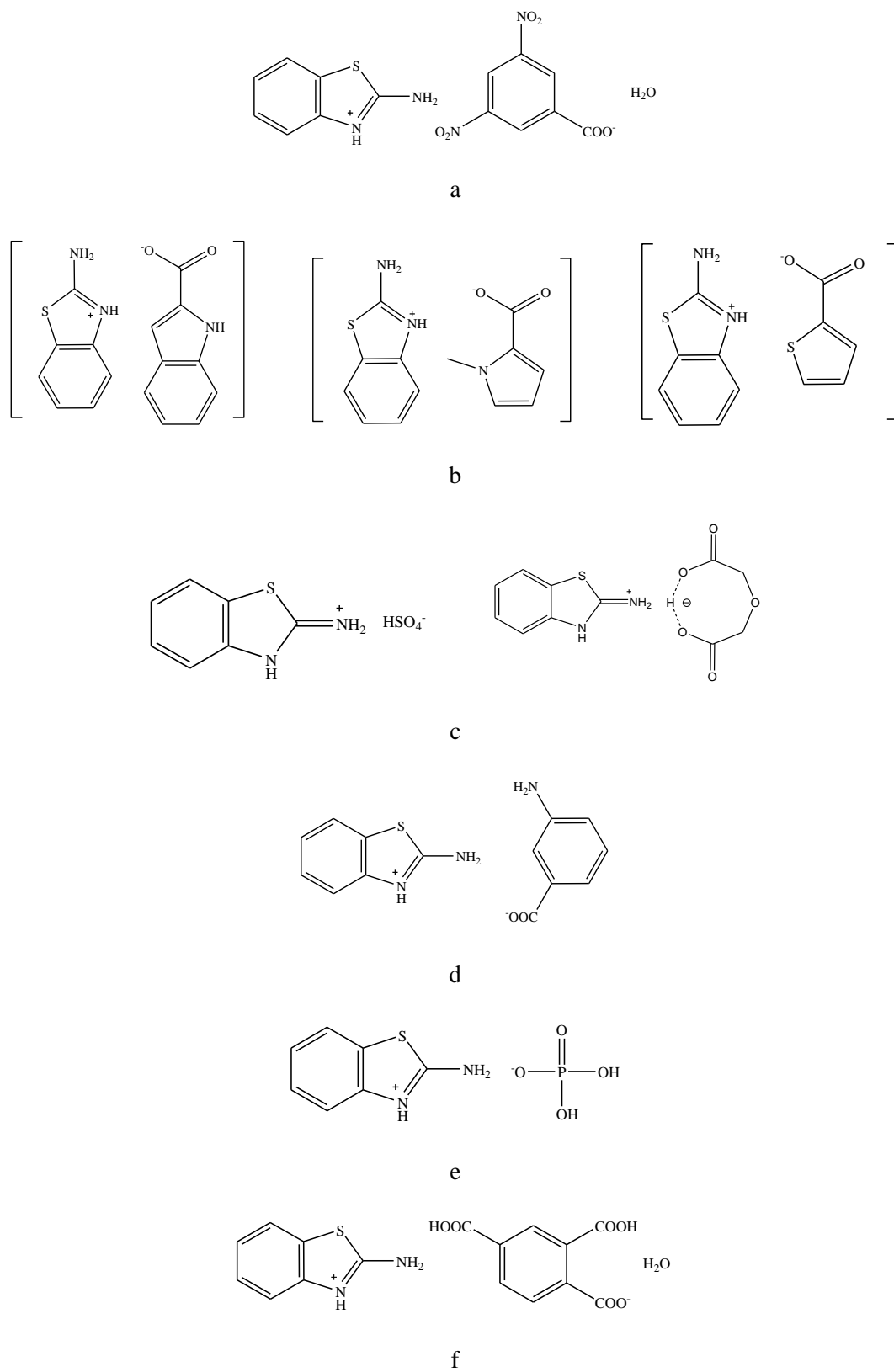
Martinez ve Castro (1999), tiyoniklorür ve toluen varlığında *N*-etil-*N'*-feniltiyüreyi molekül içi yükseltgeyerek 2-aminobenzotriazolü oluşturmuşlardır (Şekil 3. 24).



Şekil 3. 24 Castro ve Martinez'in 2-aminobenzotriazol sentezi

3.2 2-Aminobenzotriazol Türevlerinin Proton Transfer Tuzları

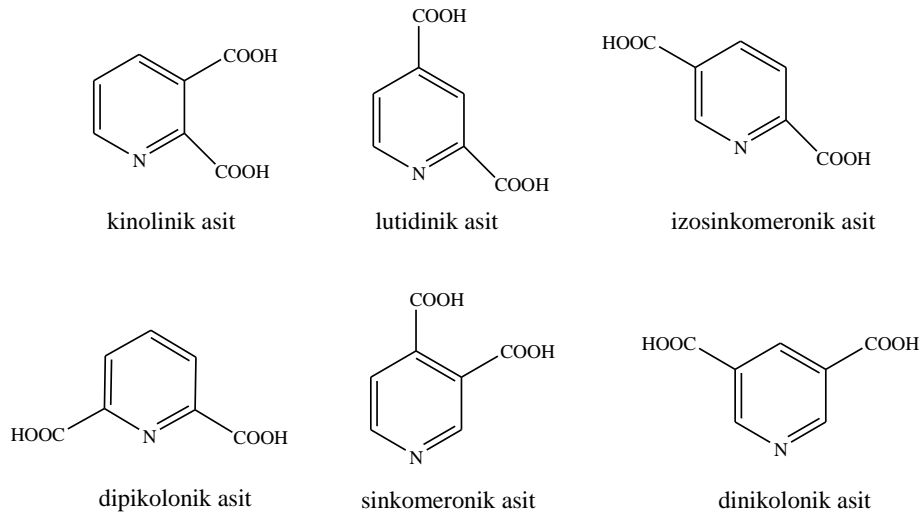
2-Aminobenzotriazol türevlerinin literatürde; 3,5-dinitrobenzoik asit (Şekil 3. 25a) (Lynch, et al, 1998), indol-2-karboksilik asit, *N*-metilpirol-2-karboksilik asit, tiyofen-2-karboksilik asit (Şekil 3. 25b) (Lynch, et al, 1999), sülfirik asit, 2,2'-oksidiasetik asit (Şekil 3. 25c) (Kruszynski and Trzesowska-Kruszynskai, 2009), *m*-aminobenzoik asit (Şekil 3. 25d) (Lewandowski, et al, 2010), fosforik asit (Şekil 3. 25e) (Siddiqui, et al, 2010), 1,2,4-benzotrikarboksilik asit (Şekil 3. 25f) (Zhang, et al, 2009), *N*-benzil-2-okso-2*H*-1-benzopirran-3-karboksiamit (Martínez-Martínez, et al, 2003), dekandioik asit (Shi, et al, 2009), oktandioik asit (Khan, et al, 2010) ile yapılan proton transfer tuzu çalışmaları bulunmaktadır.



Şekil 3. 25 2-Aminobenzotiyazol türevlerinin bazı proton transfer tuzları

4. 2, 6-PİRİDİNDİKARBOKSİLİK ASİT

Organik asitler içerisinde önemli bir yere sahip olan karboksilik asitler, organik ve inorganik bileşiklerin sentezinde kullanılmaktadır. Organik asitlerden olan piridindikarboksilik asitler, yapısında iki karboksilik asit grubundaki dört oksijen ve piridin halkasında bulunan elektron verici azot atomu içermektedir. Piridindikarboksilik asitler, 2,3-piridindikarboksilik asit (kinolinik asit), 2,4-piridindikarboksilik asit (lutidinik asit), 2,5-piridindikarboksilik asit (izosinkomeronik asit), 2,6-piridindikarboksilik asit (dipikolonik asit), 3,4-piridindikarboksilik asit (sinkomeronik asit) ve 3,5-piridindikarboksilik asit (dinikolonik asit) olmak üzere altı farklı izomere sahiptir (Şekil 4. 1). Bu asitlerin koordinasyon kimyasında geçiş metalleri ve lantanitler ile pek çok monomerik ya da polimerik kompleks bileşikler elde edilerek yapıları aydınlatılmıştır.



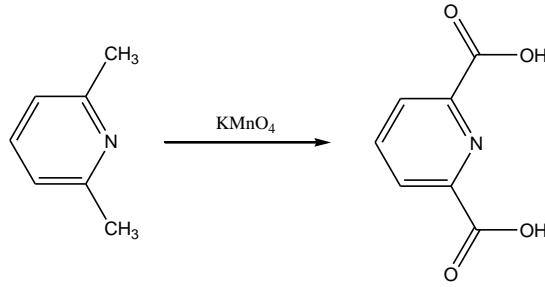
Şekil 4. 1 Piridindikarboksilik asitlerin izomer yapıları

Dipikolinik asit, ilk kez 1936 yılında geleneksel Japon yemeği Natto'dan keşfedilmiştir (Udo, 1936). *Bacillus Anthracis*'in başlıca bileşenidir (Edgecombe, et al, 1994) ve bu şarbon bakterisinin spor çekirdeğinde katyonlarla şelat şeklinde bulunmaktadır.

Vücut metabolizmasında biyolojik fonksiyonu olan (Douki, et al, 2005), çeşitli işlemlerde enzim inhibitörü (Murakami, et al, 2003), bitki koruyucu (Kazuhiro, et al, 1994) ve gıda dezenfektanı (Burdock, 1996) olarak bilinen 2,6-piridindikarboksilik asit suda çözülebilen, ticari olarak kullanışlı, ucuz ve çok dişi ile çeşitli koordinasyon hallerine sahip liganttır.

Elektron verici oksijen ve azot atomları bulunan 2,6-piridindikarboksilik asit (H_2DPC) ve proton vermiş formları ($HDPC^-$ ve DPC^{2-}) ile birçok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmalarda H_2DPC ve proton vermiş yapılarının yaygın olarak ya metal merkezlerine karboksilat köprüsü ile bağlanarak dimerik veya polimerik kompleks oluşturdukları veya O, N, O' uçlarından bir metal atomu ile şelat oluşturdukları gözlenmiştir (Aghabozorg, Manteghi, et al, 2008). Bu bağlanma şekilleri H_2DPC 'in proton tuzları bölümünde incelenecektir.

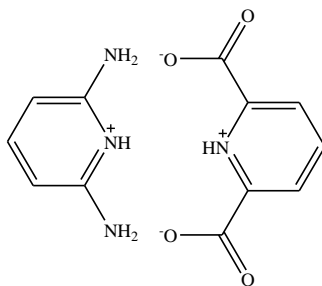
2,6-Piridindikarboksilik asit, 2,6-dimetilpiridin potasyum permanganat ile yükseltgenmesi sonucu sentezlenmektedir (Şekil 4. 2) (Iovel and Shymanska, 1992).



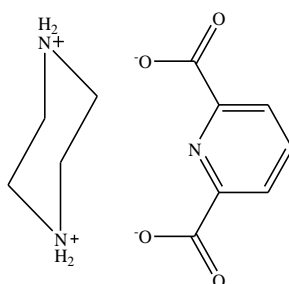
Şekil 4. 2 2,6-Piridindikarboksilik asitin sentez yöntemi

4.1 2,6-Piridindikarboksilik Asitin Proton Transfer Tuzları

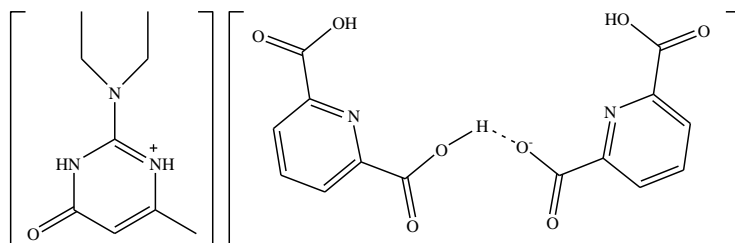
Literatürde 2,6-piridindikarboksilik asit ile 2,6-diaminopiridin (Şekil 4. 3a) (Aghabozorg, Saei, et al, 2005), piperazin (Şekil 4. 3b) (Aghabozorg, Ghadermazi, Sheshmani, 2006), *N,N'*-dietyl-2-amino-6-metil-4-pirimidinol (Şekil 4.3c) (Aghabozorg, Soleimannejad, et al, 2005), kreatinin (Şekil 4. 3d) (Moghimi, Aghabozorg, et al, 2005), 1,10-fenantrolin (Moghimi, Sheshmani, et al, 2005), 2,9-dimetil-1,10-fenantrolin (Aghabozorg, Sadr-Khanlou, et al, 2007), triaminometan (Moghimi, Sheshmani, et al, 2005), 1,3,5-triazin-2,4,6-triamin (Sharif, et al, 2006), 2-(piperazin-1-il)etanol (Büyükkıdan, et al, 2013), izonikotinamit (Aghabozorg, Ghadermazi, Manteghi, et al, 2006), 2-imino-1-metilimidazolidin-4-on (Moghimi, et al, 2004), 1,2-diaminopropan (Aghabozorg, Heidari, et al, 2008), 1,3-diaminopropan (Soleimannejad, et al, 2008), 1,4-diaminobütan (Aghabozorg, Firoozi, et al, 2006), 1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazasikloktadenan (Moghimi, et al, 2006), *m*-fenilendiamin (Aghabozorg, Ghadermazi and Sheshmani, 2006b), amonyak (Aghabozorg, Manteghi, et al, 2007), hidrazinkarboksiamit (Idrees, et al, 2009), 2-amino-4-metilpiridin (Büyükkıdan, et al, 2011) gibi aminler ile yapılan bazı proton transfer tuzları bulunmaktadır.



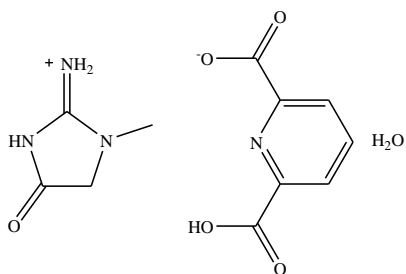
a



b



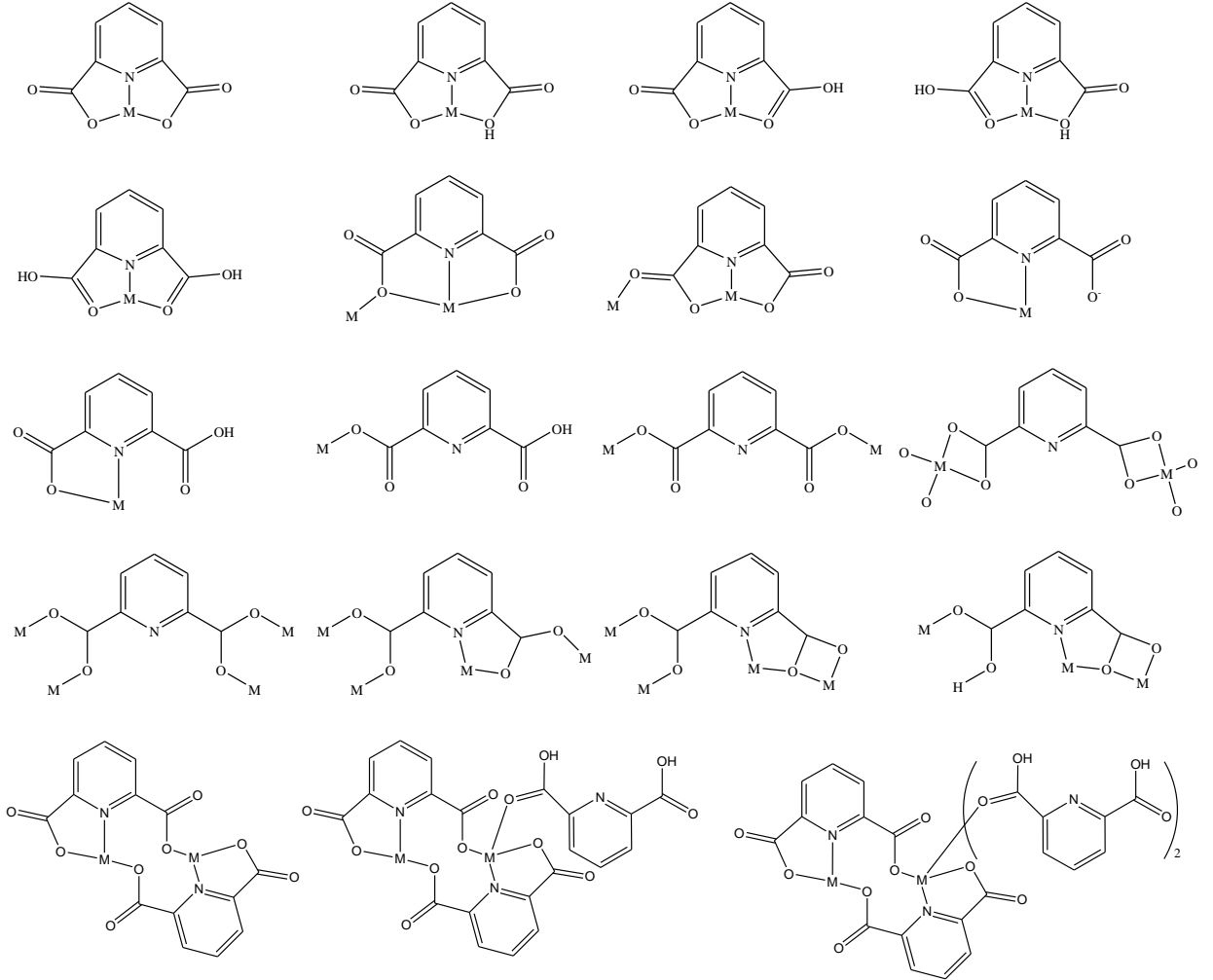
c



d

Şekil 4. 3 2,6-Piridindikarboksilik asitin bazı proton transfer tuzları

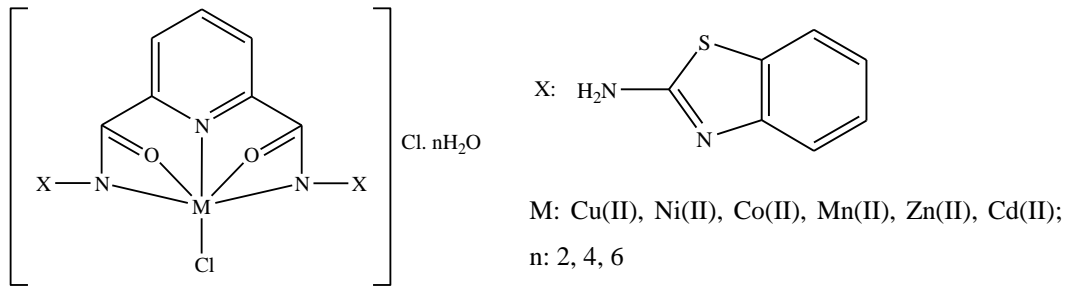
Aghabozorg, Manteghi ve ark. (2008), 2,6-piridindikarboksilik asitin değişik aminler ile verdiği yaklaşık 160 çeşit proton transfer tuzları ve metal komplekslerinin yapılarını incelemiştir. Buna göre dipikolinik asit metal komplekslerine DPC^{2-} , $HDPC^-$ ve H_2DPC yapılarında Şekil 4. 4'de gösterildiği gibi bağlanmaktadır.



Şekil 4. 4 2,6-Piridindikarboksilik asitin metale bağlanma şekilleri

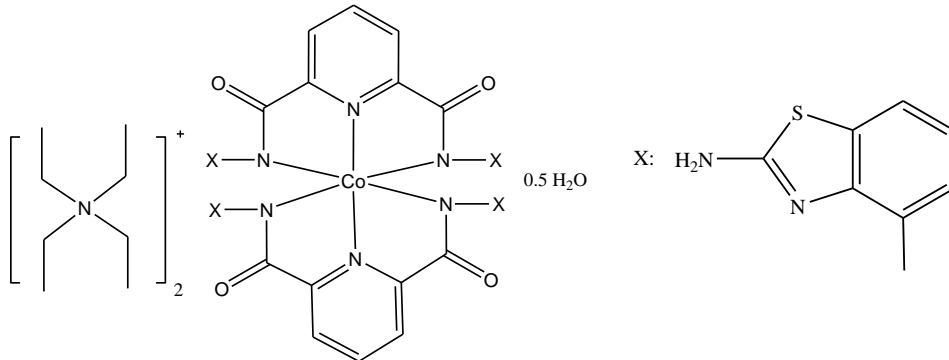
Bu çalışmada kullanılan 2-aminobenzotiyazol ve türevleri olan 2-amino-6-klorbenzotiyazol, 2-amino-6-metilbenzotiyazol, 2-amino-6-metoksibenzo-2-tiyazol ile 2,6-piridindikarboksilik asitin proton transfer tuzlarına literatürde rastlanmamıştır. Ancak bu maddelere benzer bileşiklerin bulunduğu bazı çalışmalar aşağıda verilmiştir (Şekil 4. 5-8). Bu çalışmalarda 2,6-piridindikarboksilik asit ve 2-aminobenzotiyazol türevleri proton transfer tuzu şeklinde değil, fakat amit şeklinde bir arada bulunmaktadır. Bunun için önce 2,6-piridindikarboksilik asit tiyonil klorür ile açıl klorüre dönüştürülmüş sonrasında amin ile tepkimeye sokularak amit elde edilmiştir ve amitin metal kompleksleri hazırlanmıştır.

Kalagouda ve ark. (2006), elde ettikleri N^2, N^6 -bis(benzotiyazol-2-il)piridin-2,6-dikarboksiamit'in Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Zn(II), Cd(II) komplekslerini hazırlamışlar ve onların yapılarını elementel analiz, iletkenlik, manyetik duyarlılık, FT-IR, NMR, UV-Vis, EPR, FAB ve termal analizleri ile bulmuşlardır (Şekil 4. 5).



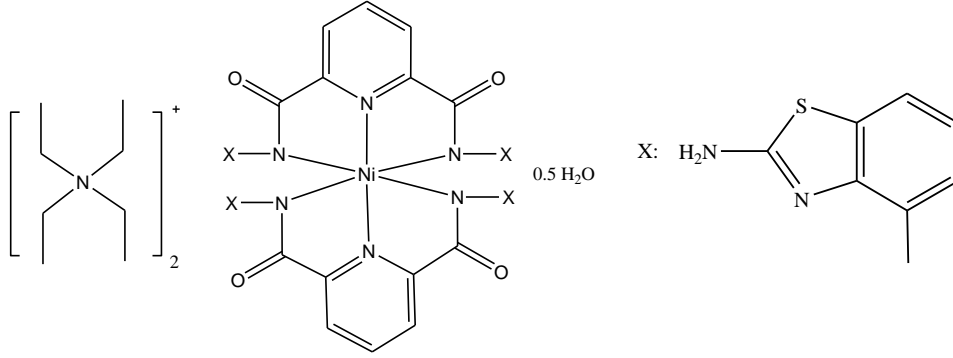
Şekil 4. 5 Kalagouda ve ark.'nın sentezlediği ligand ve metal kompleksleri

Liu ve ark. (2005), elde ettikleri N^2, N^6 -bis(4-metilbenzotiyazol-2-il)piridin-2,6-dikarboksiamit'in Co(II) kompleksinin yapısını FT-IR, UV-Vis ve tek kristal X-ışını analizleri ile açıklamışlardır (Şekil 4. 6).



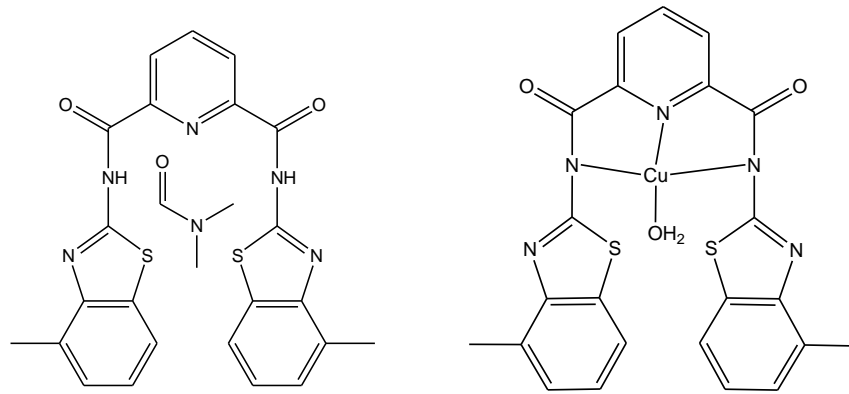
Şekil 4. 6 Liu ve ark.'nın sentezlediği Co(II) kompleksi

Liu ve Ni (2007), elde ettikleri N^2, N^6 -bis(4-metilbenzotiyazol-2-il)piridin-2,6-dikarboksiamit'in Ni(II) kompleksinin yapısını FT-IR ve tek kristal X-ışını çalışmaları ile aydınlatmışlardır (Şekil 4. 7).



Şekil 4. 7 Liu ve Ni'nin sentezlediği Co(II) kompleksi

Liu ve ark. (2007 a, b), elde ettikleri N^2, N^6 -bis(4-metilbenzotiyazol-2-il)piridin-2,6-dikarboksiamit (2007a) ile Cu(II) kompleksinin (2007b) yapılarını tek kristal X-ışını analizleri ile karakterize etmişlerdir (Şekil 4. 8).



Şekil 4. 8 Liu ve ark.'nın sentezlediği ligand ve Cu(II) kompleksi

Bu çalışmada, 2-aminobenzotiyazol ve türevleri olan 2-amino-6-klorbenzotiyazol, 2-amino-6-metilbenzotiyazol, 2-amino-6-metoksibenzotiyazol ile 2,6-piridindikarboksilik asitin proton transfer tuzları ve metal kompleksleri sentezlenmiştir (izelge 4. 1). Proton transfer tuzlarının yapıları, ¹H-NMR, FT-IR, UV-Vis, elementel analiz metotları ile metal komplekslerinin yapıları ise, tek Kristal X-ışını, elementel analiz, ICP-OES, FT-IR, UV-Vis, TGA, manyetik duyarlılık ve molar iletkenlik teknikleri ile aydınlatılmıştır. Ayrıca, bu maddelerin insan eritrositinden elde edilen karbonik anhidraz enzimleri (hCA I ve hCA II) zerindeki inhibisyon etkilerini belirlemek için hidrataz ve esteraz aktivite çalışmaları yapılmıştır.

Çizelge 4. 1 Sentezlenen bileşiklerin kodları ve adları

Kodu	Bileşiğin adı
ABTDPC	2-aminobenzotiyazol-3-yum piridinyum-2,6-dikarboksilat
FeABTDPC	2-aminobenzotiyazol-3-yum bis(2,6-piridindikarboksilato) ferrat(III) tetrahidrat
CoABTDPC	2-aminobenzotiyazol-3-yum bis(2,6-piridindikarboksilato) kobaltat(II) pentahidrat
NiABTDPC	2-amino-6-klorbenzotiyazol-3-yum bis(2,6-piridindikarboksilato) nikelat(II) tetrahidrat
CuABTDPC	akua(2-aminobenzotiyazol)(2,6-piridindikarboksilato)bakır(II)
CIABTDPC	2-amino-6-klorbenzotiyazol-3-yum (6-karboksipiridin-2-karboksilat 2,6-piridindikarboksilik asit)
FeCIABTDPC	2-amino-6-klorbenzotiyazol-3-yum bis(2,6-piridindikarboksilato) ferrat(III) pentahidrat
CoCIABTDPC	2-amino-6-klorbenzotiyazol-3-yum bis(2,6-piridindikarboksilato) kobaltat(II) monohidrat
NiCIABTDPC	2-amino-6-klorbenzotiyazol-3-yum bis(2,6-piridindikarboksilato) nikelat(II) monohidrat
CuCIABTDPC1	akua(2-amino-6-klorbenzotiyazol)(2,6-piridindikarboksilato)bakır(II)
CuCIABTDPC2	akua(2-amino-6-klorbenzotiyazol)(2,6-piridindikarboksilato)bakır(II) 2-amino-6-klorbenzotiyazol-3-yum bis(2,6-piridindikarboksilato) kuprat(II) monohidrat
MeABTDPC	2-amino-6-metilbenzotiyazol-3-yum piridinyum-2,6-dikarboksilat monohidrat
FeMeABTDPC1	2-amino-6-metilbenzotiyazol-3-yum bis(2,6-piridindikarboksilato) ferrat(III) pentahidrat
FeMeABTDPC2	2-amino-6-metilbenzotiyazol-3-yum bis(2,6-piridindikarboksilato) ferrat(II) monohidrat
CoMeABTDPC	2-amino-6-metilbenzotiyazol-3-yum bis(2,6-piridindikarboksilato) kobaltat(II) monohidrat
NiMeABTDPC	2-amino-6-metilbenzotiyazol-3-yum bis(2,6-piridindikarboksilato) nikelat(II) monohidrat
CuMeABTDPC	2-amino-6-metilbenzotiyazol-3-yum bis(2,6-piridindikarboksilato) kuprat(II) monohidrat
MeOABTDPC	2-amino-6-metoksibenzotiyazol-3-yum piridinyum-2,6-dikarboksilat
FeMeOABTDPC	2-amino-6-metoksibenzotiyazol-3-yum bis(2,6-piridindikarboksilato) ferrat(III) dihidrat
CoMeOABTDPC	2-amino-6-metoksibenzotiyazol-3-yum bis(2,6-piridindikarboksilato) kobaltat(II) tetrahidrat
NiMeOABTDPC	2-amino-6-metoksibenzotiyazol-3-yum bis(2,6-piridindikarboksilato) nikelat(II) monohidrat
CuMeOABTDPC	2-amino-6-metoksibenzotiyazol-3-yum bis(2,6-piridindikarboksilato) kuprat(II) monohidrat

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 Materyal

5.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Bu çalışmada kullanılan, 2,6-piridindikarboksilik asit (H₂DPC), 2-aminobenzotiyazol (ABT), 2-amino-6-klorbenzotiyazol (ClABT), 2-amino-6-metilbenzotiyazol (MeABT), 2-amino-6-metoksibenzenotiyazol (MeOABT), metal tuzları (FeSO₄.7H₂O, Co(CH₃COO)₂.4H₂O, Ni(CH₃COO)₂.4H₂O, Cu(CH₃COO)₂.H₂O), etanol ve diğer çözücüler Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

5.1.2 Analizlerde kullanılan cihazlar

X-ray çalışmaları, Anadolu Üniversitesi, Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırma Merkezinde (AUBİBAM) bulunan Bruker Kappa APEX-II CCD alan-detektör difraktometresi ile yapıldı.

Elementel analiz çalışmaları, TÜBİTAK, Marmara Araştırma Merkezi, Kimya Enstitüsünde bulunan Thermo Finnigan Flash EA 1112 Model elementel analiz cihazı ile yapıldı.

ICP-OES çalışmaları, Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde bulunan Perkin Elmer Optima 4300 DV ICP-OES cihazı ile yapıldı.

FT-IR çalışmaları, Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümünde bulunan BRUKER OPTICS VERTEX 70 cihazı ile ATR aparatı kullanılarak yapıldı.

¹H-NMR spektrumları, Anadolu Üniversitesi, Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırma Merkezinde (AUBİBAM) bulunan 500 MHz UltraShield NMR Spektrometresi ile d₆-DMSO çözücü ortamında alındı.

Termal analiz çalışmaları, Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde bulunan SII Exstar 6000 TG/DTA 6300 cihazında yapıldı ve TG, DTG ve DTA eğrileri aynı anda alındı. Ölçümler platin krozede, kuru hava ortamında, dakikada on derece artırılarak, 30-900 °C aralığında yapıldı. Referans olarak sinterleşmiş α-Al₂O₃ kullanıldı.

UV-Vis ölçümleri, Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde bulunan SHIMADZU UV-2550 Spektrometresi ile 200-900 nm aralığında DMSO ve su/etanol (1:1) ortamında maddelerin 10⁻³ M'lık çözeltileri kullanılarak yapıldı. Lambert-Beer eşitliğini kullanılarak ε₀ değerleri hesaplandı.

Molar iletkenlik ölçümleri, Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde bulunan WTW Cond 315i/SET Model cihazı ile DMSO ve su/etanol (1:1) ortamında 10^{-3} M'lık çözeltileri kullanılarak yapıldı.

Manyetik duyarlılık çalışmaları, Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde bulunan Sherwood Scientific Magway MSB MK1 cihazı kullanılarak yapıldı. Numune tüpüne madde 1.5-2.5 cm yükseklikte toz halinde dolduruldu. Deneysel olarak manyetik duyarlılığı (μ) ve ortaklaşmamış elektron sayısı (n) aşağıdaki eşitlikler kullanılarak bulundu.

$$\mu = 2.828 \sqrt{\frac{C_{\text{ter}} \cdot l \cdot (R_d - R_b) \cdot T \cdot M_A \cdot 10^{-9}}{m_d - m_b}} \quad \text{ve} \quad \mu = \sqrt{n(n+2)}$$

C_{ter} : Kalibrasyon sabiti ($C_{\text{ter}} = 1.011$),

l : Tüpe konulan maddenin yüksekliği (cm),

R_d : Dolu tüpün gösterdiği direnç,

R_b : Boş tüpün gösterdiği direnç,

T : Çalışılan mutlak sıcaklık (K),

M_A : Maddenin molekül kütlesi (g/mol),

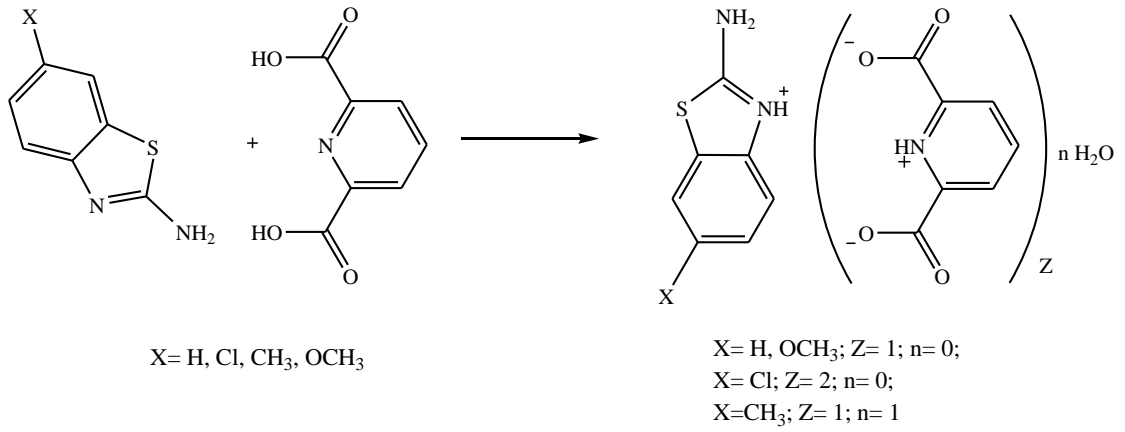
m_d : Dolu tüpün ağırlığı (g),

m_b : Boş tüpün ağırlığı (g).

5. 2 Yöntem

5. 2. 1 Proton transfer tuzlarının sentezi

5 mmol Benzotiyazol bileşiği (0.751 g 2-aminobenzotiyazol; 0.923 g 2-amino-6-klorbenzotiyazol; 0.821 g 2-amino-6-metilbenzotiyazol veya 0.901 g 2-amino-6-metoksibenzotiyazol) bir balon içerisinde 25 mL etanolde çözüldü. 5 mmol 2,6-Piridindikarboksilik asit (0.836 g) ayrı bir balonda 25 mL etanolde çözüldü. Oda koşullarında asit çözeltisi, amin çözeltisinin üzerine damla damla ilave edildi. 24 saatlik bir karıştırma işleminden sonra reaksiyon ortamında çöken beyaz renkli proton transfer tuzu süzüldü, etanol ile yıkandı ve kurutuldu (Şekil 5. 1). Sentezlenen proton transfer tuzlarının bazı fiziksel özellikleri Çizelge 5. 1’de verilmiştir.

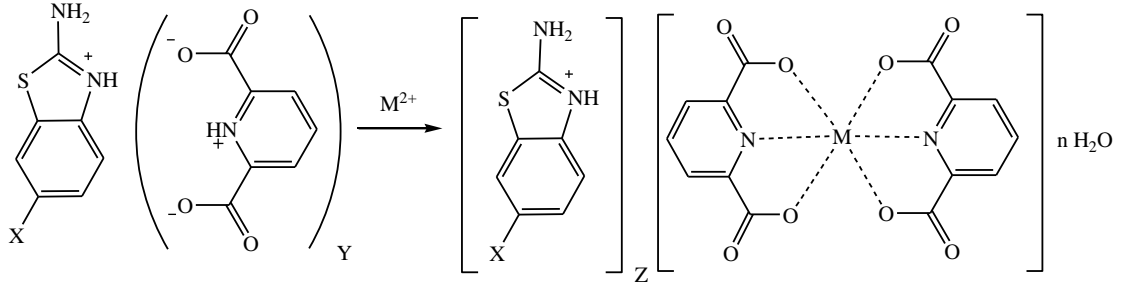


Şekil 5. 1. Proton transfer tuzlarının sentezi

5. 2. 2 Geçiş metal komplekslerinin sentezi

Proton transfer tuzu bileşiğinden 1 mmol alınarak [0.319 g (HABT)(HDPC); 0.519 g (HClABT)(HDPC.H₂DPC); 0.332 g (HMeABT)(HDPC).H₂O veya 0.347 g (HMeOABT)(HDPC)] bir balon içerisinde 25 mL su/etanolda (1:1) çözüldü. Geçiş metali tuzundan 1 mmol alınıp [0.139 g FeSO₄.7H₂O; 0.1245 g Co(CH₃COO)₂.4H₂O; 0.124 g Ni(CH₃COO)₂.4H₂O veya 0.099 g Cu(CH₃COO)₂.H₂O] ayrı bir balonda 15 mL su/etanolda (1:1) çözüldü. Çözülen metal tuzu damla damla proton transfer tuzu çözeltisinin üzerine ilave edildi. 65 °C Su banyosunda 2 saat karıştırıldıktan sonra oda koşullarında bir gece karıştırıldı. Daha sonra oda koşullarında kristallendirilmeye bırakıldı. Yaklaşık iki haftada kristallenen metal kompleks bileşiği süzülde, su/etanolda (1:1) yıkandı ve oda koşullarında kurutuldu. Elde edilen metal komplekslerde iki durum söz konusudur. Birinci durumda 2-aminobenzotiyazol bileşikleri tamamlayıcı iyon şeklinde iken (Şekil 5. 2a), ikinci durum ise metale doğrudan bağlanmıştır (Şekil 5. 2b). Geçiş metal komplekslerinin X-ışınları difraktometresi ile yapılan yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılmak üzere uygun büyüklükte ve kalitede tekli kristal eldesi için metal kompleksleri aynı çözücülerde tekrar kristallendirilmişlerdir. Her bir metal kompleksi için elde edilen tekli kristallerin fiziksel özellikleri Çizelge 5. 1’de verilmiştir.

CuClABTDPC1 ile CuClABTDPC2 metal kompleksleri, ClABTDPC proton transfer tuzu ile Cu(II) asetatın aynı çözeltisinden elde edilmiştir. Birlikte kristallenen CuClABTDPC1 (koyu yeşil) ile CuClABTDPC2 (turkuaz) kompleksleri ayıklama yöntemi ile birbirinden ayrılmıştır. Yine benzer şekilde, FeMeABTDPC1 (Fe(III)) ile FeMeABTDPC2 (Fe(II)) metal kompleksleri, MeABTDPC proton transfer tuzu ile Fe(II) sülfatın aynı çözeltisinden elde edilmiştir. FeMeABTDPC2, 1 saat içinde reaksiyon ortamında çöken mor renkli katıdan yeniden kristallendirilerek elde edilmiştir. FeMeABTDPC1 (sarı) bileşiği ise süzüntüden elde edilmiştir.



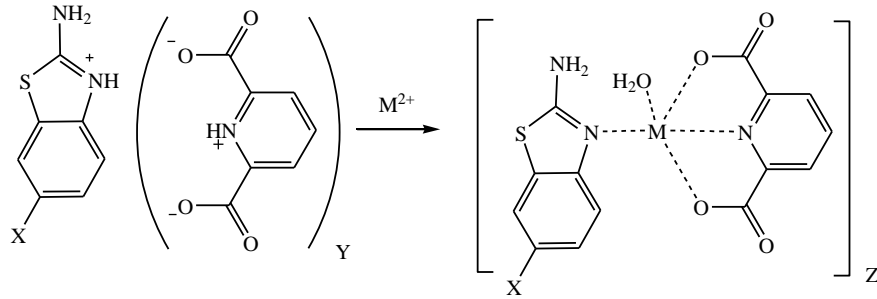
X = H; Y = 1; M = Fe³⁺; Z = 1; n = 4; M = Co²⁺; Z = 2; n = 5 veya M = Ni²⁺; Z = 2; n = 4

X = Cl; Y = 2; M = Fe³⁺; Z = 1; n = 5; M = Co²⁺; Z = 2; n = 1; M = Ni²⁺; Z = 2; n = 1 veya M = Cu²⁺; Z = 2; n = 1

X = CH₃; Y = 1; M = Fe²⁺; Z = 2; n = 1; M = Fe³⁺; Z = 1; n = 5; M = Co²⁺; Z = 2; n = 1; M = Ni²⁺; Z = 2; n = 1 veya
M = Cu²⁺; Z = 2; n = 1

X = OCH₃; Y = 1; M = Fe³⁺; Z = 1; n = 2; M = Co²⁺; Z = 2; n = 4; M = Ni²⁺; Z = 2; n = 1 veya M = Cu²⁺; Z = 2; n = 1

Şekil 5. 2 a. (ABT)_y[M(DPC)₂].nH₂O tipindeki metal komplekslerinin sentezi



X = H; Y = 1; M = Cu²⁺; Z = 2

X = Cl; Y = 2; M = Cu²⁺; Z = 1

Şekil 5. 2 b. [M(DPC)(ABT)(H₂O)] tipindeki metal komplekslerinin sentezi

Çizelge 5. 1 Sentezlenen bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri

Bileşik	Formülü	Tekli Kristal Şekli	Renk	Erime Noktası	Mol Kütlesi	% Verim
ABTDPC	(HABT)(HDPC)	-	Beyaz	180*	317.32	90
FeABTDPC	(HABT)[Fe(DPC) ₂].4H ₂ O	Prizmatik	Turuncu	291*	609.34	75
CoABTDPC	(HABT) ₂ [Co(DPC) ₂].5H ₂ O	-	Kahverengi	238*	781.63**	65
NiABTDPC	(HABT) ₂ [Ni(DPC) ₂].4H ₂ O	-	Yeşil	265*	763.38**	75
CuABTDPC	[Cu(DPC)(HABT)(H ₂ O)]	Prizmatik	Yeşil	257*	396.87	60
ClABTDPC	(H ₂ ClABT)(HDPC.H ₂ DPC)	-	Beyaz	222*	518.88	95
FeClABTDPC	(HClABT)[Fe(DPC) ₂].5H ₂ O	Küp	Sarı	298*	661.78	60
CoClABTDPC	(HClABT) ₂ [Co(DPC) ₂].H ₂ O	Prizmatik	Kahverengi	256*	778.46	75
NiClABTDPC	(HClABT) ₂ [Ni(DPC) ₂].H ₂ O	Prizmatik	Yeşil	283*	778.22	75
CuClABTDPC1	[Cu(ClABT)(DPC)(H ₂ O)] ₂	Prizmatik	Koyu Yeşil	297*	862.62	40
CuClABTDPC2	(HClABT) ₂ [Cu(DPC) ₂].H ₂ O	Prizmatik	Turkuaz	254*	783.07	40
MeABTDPC	(HMeABT)(HDPC).H ₂ O	-	Beyaz	205*	349.36	90
FeMeABTDPC1	(HMeABT)[Fe(DPC) ₂].5H ₂ O	Küp	Sarı	276*	641.36	45
FeMeABTDPC2	(HMeABT) ₂ [Fe(DPC) ₂].H ₂ O	Prizmatik	Mor	252*	734.54	45
CoMeABTDPC	(HMeABT) ₂ [Co(DPC) ₂].H ₂ O	Prizmatik	Kahverengi	249*	737.62	75
NiMeABTDPC	(HMeABT) ₂ [Ni(DPC) ₂].H ₂ O	Prizmatik	Yeşil	310*	737.38	75
CuMeABTDPC	(HMeABT) ₂ [Cu(DPC) ₂].H ₂ O	Prizmatik	Turkuaz	276*	742.24	75
MeOABTDPC	(HMeOABT)(HDPC)	-	Beyaz	180*	347.35	95
FeMeOABTDPC	(HMeOABT)[Fe(DPC) ₂].2H ₂ O	-	Turuncu	298*	603.32**	70
CoMeOABTDPC	(HMeOABT)[Co(DPC) ₂].4H ₂ O	-	Kahverengi	320*	823.67**	65
NiMeOABTDPC	(HMeOABT) ₂ [Ni(DPC) ₂].H ₂ O	Prizmatik	Yeşil	325*	769.38	70
CuMeOABTDPC	(HMeOABT) ₂ [Cu(DPC) ₂].H ₂ O	-	Turkuaz	270*	774.24**	75

*: Bozunma noktası

**: Tahmini molekül ağırlığı.

5. 2. 3 Tek Kristal X-Işınları Çalışmaları

Tek kristali elde edilen metal komplekslerin tek kristal X-ışını dataları, Anadolu Üniversitesi, Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırma Merkezinde (AUBİBAM) bulunan Bruker Kappa APEXII CCD alan-detektör difraktometresi ile $\omega/2\theta$ tarama modu kullanılarak Doç Dr. Hakan DAL tarafından toplanmıştır. Metal komplekslerin kristal yapılarının çözümü ve yorumlanması ise Gazi Üniversitesi, Gazi Eğitim Fakültesi Fizik Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Doç. Dr. Musa Sarı tarafından yapılmıştır. X- ışını olarak M_oK_{α} ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) ve monokromatör olarak düzlemsel grafit kullanılmıştır. Tüm yapılar, SHELXS-97 ve SHELXL-97 bilgisayar programları kullanılarak direk metotlarla çözülmüş ve F^2 ye bağlı tam matriks en küçük kareler metoduna uygun olarak arıtılmıştır (Sheldrick, 1997). Hidrojen atomları izotropik, hidrojen atomu dışındaki bütün atomlar anizotropik olarak arıtılmıştır. Kristal yapılarda, karbon ve azot atomlarına bağlı hidrojen atomlarının koordinat ve bağ uzunluklarını belirlemek için *riding modeli* kullanılmıştır ve C-H = 0.93-0.96 \AA ve N-H = 0.86-0.89 \AA aralığında bağ uzunlukları sabit tutulmuştur. Su moleküllerine bağlı hidrojen atomlarının koordinatları ve bağ uzunlukları Fark-Fourier sentezi sonucunda belirlenmiştir. Kristallerin molekül çizimleri, Windows uyumlu ORTEP-III grafik programı kullanılarak elde edilmiştir (Farrugia, 1997).

5. 2. 4 *In vitro* İnhibisyon Çalışmaları

Bu çalışma Doç. Dr. Metin BÜLBÜL ve grubunun yardımı ile Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde gerçekleştirilmiştir.

5. 2. 4. 1 Sentezlenen bileşiklerin hidrataz aktiviteleri üzerindeki inhibisyon etkilerinin incelenmesi

Yeni sentezlenen bileşiklerin glokom hastalığı tedavisi için klinikte lokal olarak kullanılan miktar olan %1'lik çözeltileri ile CA enziminin hidrataz aktiviteleri üzerine inhibisyon etkileri incelenmiştir. İnsan kanından elde edilen hCA I ve hCA II izoenzimleri için beş farklı uygun inhibitör konsantrasyonunda hidrataz aktivite ölçümleri yapılmıştır.

5. 2. 4. 2 Sentezlenen bileşiklerin esteraz aktiviteleri üzerindeki inhibisyon etkilerinin incelenmesi

Yeni sentezlenen bileşiklerin glokom hastalığı tedavisi için klinikte lokal olarak kullanılan miktar olan %1'lik çözeltileri ile CA enziminin esteraz aktiviteleri üzerine inhibisyon etkileri incelenmiştir. İnsan kanından elde edilen hCA I ve hCA II izoenzimleri için beş farklı uygun inhibitör konsantrasyonunda esteraz aktivite ölçümleri yapılmıştır. İnhibisyon etkisi olan bileşiklerin %Aktivite-[I] grafikleri çizilerek IC_{50} değerleri hesaplanmıştır ve Çizelgeler 38-41'de verilmiştir. FeClABTDPC maddesinin hCA II izoenziminin esteraz aktivitesi grafiği örnek olarak seçilmiş ve Şekil 6.27'de verilmiştir.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1 ¹H-NMR Spektrumu Sonuçları

Sentezlenen proton transfer tuzlarının DMSO-d₆ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrum değerleri Çizelgeler 6. 1-4’de ve spektrumları Ekler 1-4’de verilmiştir.

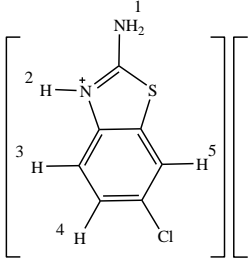
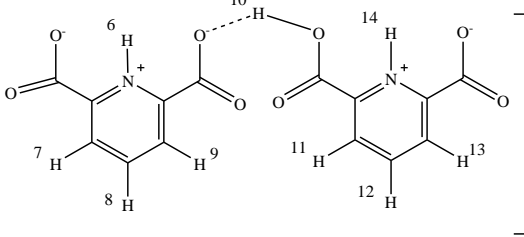
ABTDPC proton transfer tuzunun ¹H-NMR spektrumunda (Ek 1, Çizelge 6. 1); 7.01 ppm ve 7.21 ppm’de gözlenen 1H’lık triplet pikler (H₅, ³J_{H5-H4,6} = 7.51 Hz ve H₄, ³J_{H4-H3,5} = 7.61 Hz) ile 7.33 ppm ve 7.64 ppm’de gözlenen 1H’lık doublet pikler (H₆, ³J_{H6-H5} = 7.95 Hz ve H₃, ³J_{H3-H4} = 7.75 Hz) benzotiyazol halkasındaki hidrojenlerden kaynaklanmaktadır. 1H’lık 7.91 ppm’de gözlenen triplet pik (H₈, ³J_{H8-H7,9} = 7.67 Hz) ile 8.25 ppm’de gelen 2H’lık doublet pik (H₇ ve H₉, ³J_{H7,9-H8} = 7.71 Hz) piridin halkasındaki protonlardan kaynaklanan piklerdir. Yapıda bulunan azot atomlarına bağlı H₁, H₂ ve H₁₀ protonları spektrumda gözlenmemiştir. Spektrumda 2.50 ppm ve 3.72 ppm’de gözlenen pikler sırasıyla DMSO-d₆ (çözücü) ve çözücüde bulunan suya ait piklerdir.

Çizelge 6. 1 ABTDPC tuzunun ¹H-NMR spektrumunun kimyasal kayma değerleri δ(ppm)

ABTDPC	
H ₅	7.01 (1H, t) [³ J _{H5-H4,6} = 7.51 Hz]
H ₄	7.21 (1H, t) [³ J _{H4-H3,5} = 7.61 Hz]
H ₆	7.33 (1H, d) [³ J _{H6-H5} = 7.95 Hz]
H ₃	7.64 (1H, d) [³ J _{H3-H4} = 7.75 Hz]
H ₈	7.91 (1H, t) [³ J _{H8-H7,9} = 7.67 Hz]
H ₇ , H ₉	8.25 (2H, d) [³ J _{H7,9-H8} = 7.71 Hz]

CIABTDPC proton transfer tuzunun $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Ek 2, Çizelge 6. 2); 7.22 ppm'de gözlenen 1H'lık doublet-doublet pik (H_4 , $^3\text{J}_{\text{H}_4\text{-H}_3} = 8.50$ Hz, $^4\text{J}_{\text{H}_4\text{-H}_5} = 2.00$ Hz), 7.75 ppm'de gözlenen 1H'lık doublet pik (H_5 , $^4\text{J}_{\text{H}_5\text{-H}_4} = 2.0$ Hz) ile 7.30 ppm'de gözlenen 1H'lık doublet pik (H_3 , $^3\text{J}_{\text{H}_3\text{-H}_4} = 8.50$ Hz) benzotiyazol halkasındaki hidrojenlerden kaynaklanmaktadır. 2H'lık 8.18 ppm'de gözlenen triplet pik (H_8 ve H_{12} , $^3\text{J} = 7.50$ Hz) ve 8.25 ppm'de gelen 4H'lık doublet pik (H_7 , H_9 , H_{11} ve H_{13} , $^3\text{J} = 7.50$ Hz) piridin halkasındaki protonlardan kaynaklanan piklerdir. Spektrumdan elde edilen DPC $^{2-}$ 'ye ait H sayıları, tuzun yapısında 1:2 oranında CIABT:DPC olduğunu göstermektedir. Yapıda bulunan azot atomlarına bağlı H_1 , H_2 , H_6 , H_{14} ve oksijen atomuna bağlı H_{10} protonları spektrumda gözlenmemiştir. Spektrumda 2.5 ppm ve 3.77 ppm'de gözlenen pikler sırasıyla DMSO- d_6 (çözücü) ve çözücüde bulunan suya ait piklerdir.

Çizelge 6. 2 CIABTDPC tuzunun $^1\text{H-NMR}$ spektrumunun kimyasal kayma değerleri $\delta(\text{ppm})$

CIABTDPC	
	
H_4	7.22 (1H, dxd) [$^3\text{J}_{\text{H}_4\text{-H}_3} = 8.50$, $^4\text{J}_{\text{H}_4\text{-H}_5} = 2.00$ Hz]
H_3	7.30 (1H, d) [$^3\text{J}_{\text{H}_3\text{-H}_4} = 8.50$ Hz]
H_5	7.75 (1H, d) [$^4\text{J}_{\text{H}_5\text{-H}_4} = 2.0$ Hz]
$\text{H}_8, \text{H}_{12}$	8.18 (2H, t) [$^3\text{J}_{\text{H}_7\text{-H}_6,9} = 7.50$ Hz]
$\text{H}_7, \text{H}_9, \text{H}_{11}, \text{H}_{13}$	8.25 (4H, d) [$^3\text{J}_{\text{H}_6,8\text{-H}_7} = 7.50$ Hz]

MeABTDPC proton transfer tuzunun $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Ek 3, Çizelge 6. 3); 2.30 ppm'de gözlenen 3H'lık singlet pik (H_5) ve 7.42 ppm'de gözlenen 1H'lık singlet pik (H_6) ile 7.01 ppm ve 7.21 ppm'de gözlenen 1H'lık doublet pikler (H_4 , $^3\text{J}_{\text{H}_4\text{-H}_3} = 8.00$ Hz ve H_3 , $^3\text{J}_{\text{H}_3\text{-H}_4} = 8.00$ Hz) benzotiyazol halkasındaki hidrojenlerden kaynaklanmaktadır. 1H'lık 8.18 ppm'de gözlenen triplet pik (H_8 , $^3\text{J}_{\text{H}_8\text{-H}_7,9} = 7.75$ Hz) ile 8.25 ppm'de gelen 2H'lık doublet pik (H_7 ve H_9 , $^3\text{J}_{\text{H}_7,9\text{-H}_8} = 8.00$ Hz) piridin halkasındaki protonlardan kaynaklanan piklerdir. Yapıda bulunan azot atomlarına bağlı H_1 , H_2 ve H_{10} protonları spektrumda gözlenmemiştir. Spektrumda 2.50 ppm ve 3.93 ppm'de gözlenen pikler sırasıyla DMSO- d_6 (çözücü) ve çözücüde bulunan suya ait piklerdir. Termal analiz sonucunda yapıda olduğu düşünülen 1 mol suyun hidrojenleri (H_{11}) maddenin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda gözlenmemiştir.

Çizelge 6. 3 MeABTDPC tuzunun $^1\text{H-NMR}$ spektrumunun kimyasal kayma değerleri δ (ppm)

MeABTDPC	
H_5	2.30 (3H, s)
H_4	7.01 (1H, d) [$^3\text{J}_{\text{H}_4\text{-H}_3} = 8.00$ Hz]
H_3	7.21 (1H, d) [$^3\text{J}_{\text{H}_3\text{-H}_4} = 8.00$ Hz]
H_6	7.42 (1H, s)
H_8	8.18 (1H, t) [$^3\text{J}_{\text{H}_8\text{-H}_7,9} = 7.75$ Hz]
H_7, H_9	8.25 (2H, d) [$^3\text{J}_{\text{H}_7,9\text{-H}_8} = 8.00$ Hz]

MeOABTDPC proton transfer tuzunun $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Ek 4, Çizelge 6. 4); 3.72 ppm'de gözlenen 3H'lık singlet pik (H_5) ile 6.81 ppm ve 7.23 ppm'de gözlenen 1H'lık doublet pikler (H_4 , $^3\text{J}_{\text{H}_4\text{-H}_3} = 6.00$ Hz, $^4\text{J}_{\text{H}_4\text{-H}_6} = 2.50$ Hz ve H_3 , $^3\text{J}_{\text{H}_3\text{-H}_4} = 9.00$ Hz) ve 7.29 ppm'de gözlenen 1H'lık doublet pik (H_6 , $^4\text{J}_{\text{H}_6\text{-H}_4} = 2.0$ Hz) benzotiyazol halkasındaki hidrojenlerden kaynaklanmaktadır. 1H'lık 8.18 ppm'de gözlenen triplet pik (H_8 , $^3\text{J}_{\text{H}_8\text{-H}_7,9} = 7.75$ Hz) ile 8.26 ppm'de gelen 2H'lık doublet pik (H_7 ve H_9 , $^3\text{J}_{\text{H}_7,9\text{-H}_8} = 7.50$ Hz) piridin halkasındaki protonlardan kaynaklanan piklerdir. Yapıda bulunan azot atomlarına bağlı H_1 , H_2 ve H_{10} protonları spektrumda gözlenmemiştir. Spektrumda 2.50 ppm ve 3.93 ppm'de gözlenen pikler sırasıyla DMSO-d_6 (çözücü) ve çözücüde bulunan suya ait piklerdir.

Çizelge 6. 4 MeOABTDPC tuzunun $^1\text{H-NMR}$ spektrumunun kimyasal kayma değerleri $\delta(\text{ppm})$

MeOABTDPC	
H_5	3.72 (3H, s)
H_4	6.81 (1H, d) [$^3\text{J}_{\text{H}_4\text{-H}_3} = 6.00$, $^4\text{J}_{\text{H}_4\text{-H}_6} = 2.50$ Hz]
H_3	7.23 (1H, d) [$^3\text{J}_{\text{H}_3\text{-H}_4} = 9.00$ Hz]
H_6	7.29 (1H, d) [$^4\text{J}_{\text{H}_6\text{-H}_4} = 2.00$ Hz]
H_8	8.18 (1H, t) [$^3\text{J}_{\text{H}_8\text{-H}_7,9} = 7.75$ Hz]
H_7, H_9	8.26 (2H, d) [$^3\text{J}_{\text{H}_7,9\text{-H}_8} = 7.50$ Hz]

6. 2 Tek Kristal X-Işını Sonuçları

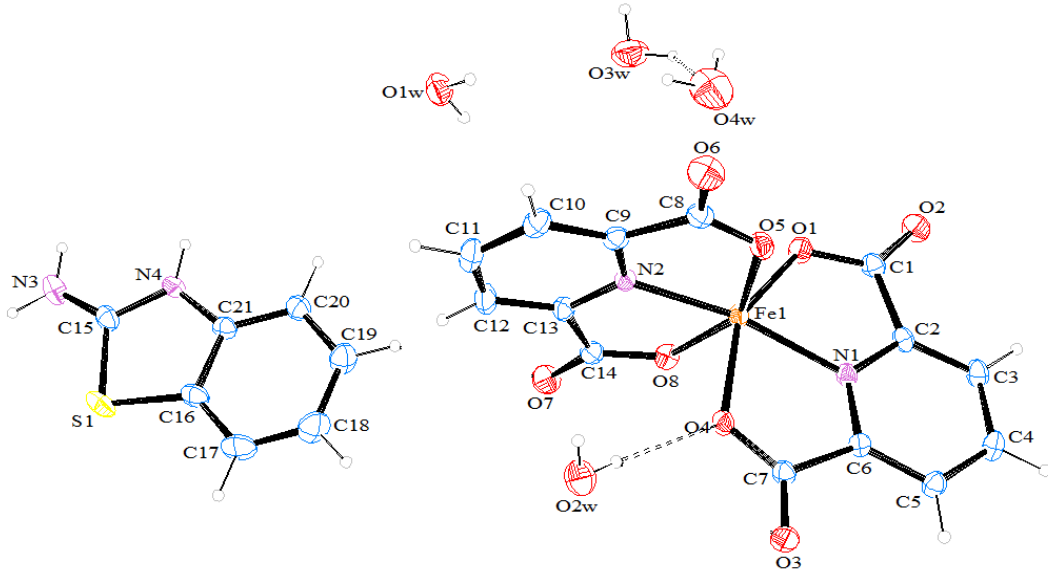
6. 2. 1 (HABT)[Fe(DPC)₂].4H₂O Kompleksinin kristal yapısı

(HABT)[Fe(DPC)₂].4H₂O kompleksinin kristal yapısı ve birim hücresi Şekil 6. 1 ve Şekil 6. 2’de, kristal verileri Çizelge 6. 5’de, seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 6. 6’da verilmiştir. Birim hücrede bulunan molekül ve iyon sayılarının çokluğu nedeniyle hücre şeklinin daha iyi anlaşılabilmesi için C ve S atomları ve onların bağlantıları yapıdan çıkartılmıştır.

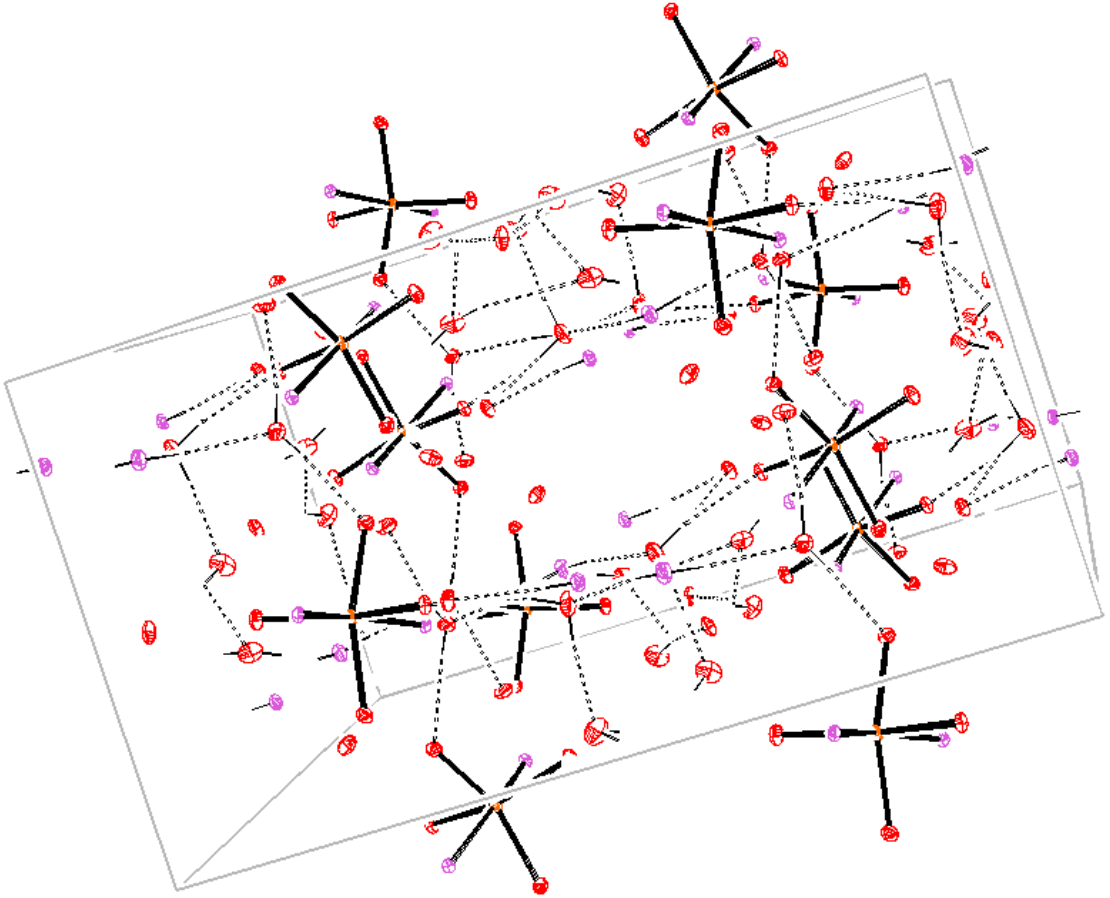
Kompleks monoklinik kristal sistemine sahip olup *C2/c* uzay grubundadır. Kompleksin asimetrik birimi, bir tane 2-aminobenzotiyazol-3-yum katyonu (HABT)⁺, bir tane [Fe(DPC)₂]⁻ anyonu ve dört tane hidrat suyu molekülünden oluşmaktadır. Birim hücrede, ise bu taneciklerin sekiz katı bulunmaktadır. Birim hücrede, iki tane DPC²⁻ anyonunun dört tane O atomu (O1, O4, O5 ve O8) ve iki tane N atomu (N1 ve N2) Fe(III) metal iyonuna koordine olarak bozulmuş oktahedral kompleks oluşturmaktadır. 2-Aminobenzotiyazol molekülü ise, tiyazol grubundaki N3 atomu üzerinden protonlanmış ve kristal yapıda tamamlayıcı iyon şeklinde bulunmaktadır.

İki DPC²⁻ anyonunun karboksilat oksijen atomları (O1 ve O4 ile O5 ve O8) Fe(III) metal iyonuna oktahedral yapıda birbirine trans konumundan koordine olmuştur. O1-Fe1-O4’nin trans bağ açısı 151.13(7)° ve O5-Fe1-O8’nin trans bağ açısı 151.59(7)°’dir. Fe-O1, Fe-O4, Fe-O5 ve Fe-O8 bağ uzunlukları sırasıyla 1.9961(15), 2.0746(15), 1.9994(18) ve 2.0180(16) Å’dur. İki DPC²⁻ anyonunun azot atomları da (N1 ve N2) Fe(III) metal iyonuna oktahedral yapıda birbirine trans konumundan koordine olmuştur. N1-Fe-N2’in trans bağ açısı 162.68(7)°’dir. Fe-N1 ve Fe-N2’nin bağ uzunlukları sırasıyla 2.0562(17) Å ve 2.0470(16) Å’dur. Kompleksin kristal yapısındaki bu bağ uzunlukları ve bağ açıları literatürde bulunan benzer Fe(III) komplekslerde gözlenen değerler ile uyum içerisindedir (Eshtiagh-Hosseini, et al, 2010; Tabatabaee, et al, 2011; Eshtiagh-Hosseini, et al, 2011; Soleimannejad, et al, 2011).

Karboksilat grubu ile su molekülleri arasındaki hidrojen bağları, kristal yapısının oluşmasında önemli rol oynamaktadır. H...A ve D...A uzunlukları ve aralarındaki D-H...A bağ açıları güçlü ve zayıf hidrojen bağlarının varlığına işaret etmektedir (Çizelge 6. 6).



Şekil 6. 1 FeABTDPC kristalinin şekli



Şekil 6. 2 FeABTDPC kristalinin birim hücre şekli

Çizelge 6. 5 FeABTDPC kompleksinin kristal verileri

Kristal verileri	FeABTDPC	
Kapalı formülü	$C_{21}H_{21}N_4O_{12}SFe$	
Molekül ağırlığı	609.34	
Sıcaklık (K)	100(2)	
Dalga boyu (Å)	0.71073	
Kristal sistemi	Monoklinik	
Uzay grubu	$C2/c$	
Hücre boyutları (Å,°)	a = 18.9865(4)	$\beta = 97.287(2)$
	b = 10.4654(3)	
	c = 25.7499(6)	
Birim hücre hacmi (Å ³)	5075.2(2)	
Molekül sayısı (Z)	8	
μ (mm ⁻¹)	0.748	
$d_{\text{hesaplanan}}$ (mg m ⁻³)	1.595	
F(000)	2504	
θ aralığı (°)	1.59-28.31	
Kristal boyutları (mm)	0.36x0.30x0.20	
Max. ve min. geçişler	0.764, 0.861	
İndis Limitleri	$-25 \leq h \leq 24, -13 \leq k \leq 13, -34 \leq l \leq 33$	
Toplanan yansıma sayısı	23695	
Özgün yansıma sayısı	6328	
Gözlenen yansıma sayısı	4621	
Aritılan parametre sayısı	384	
Güvenilirlik Sabitleri [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_2 = 0.0394$	$wR_2 = 0.0999$
Güvenilirlik Sabitleri (Bütün datalar)	$R_1 = 0.0641$	$wR_1 = 0.01175$
Uygunluk sabiti	1.070	
$\Delta_{\text{pmin}}, \Delta_{\text{pmax}}$ (e.Å ⁻³)	-0.370, 0.319	

Çizelge 6. 6 FeABTDPC kristalinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ Uzunlukları					
Fe1-O1	1.9961(15)	Fe1-O5	1.9994(18)	Fe1-N1	2.0562(17)
Fe1-O4	2.0746(15)	Fe1-O8	2.0180(16)	Fe1-N2	2.0470(16)
Bağ Açıları					
O1-Fe1-O4	151.13(7)	O4-Fe1-O5	94.02(6)	O5-Fe1-N1	99.14(7)
O1-Fe1-O5	94.62(7)	O4-Fe1-O8	91.24(6)	O5-Fe1-N2	76.24(7)
O1-Fe1-O8	94.10(7)	O4-Fe1-N1	74.78(6)	O8-Fe1-N1	109.18(6)
O1-Fe1-N1	76.68(7)	O4-Fe1-N2	88.78(6)	O8-Fe1-N2	75.98(6)
O1-Fe1-N2	120.03(7)	O5-Fe1-O8	151.59(7)	N1-Fe1-N2	162.68(7)
H-Bağ Uzunlukları ve Bağ Açıları					
	D-H(Å)	DH...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)	
O2W-H2A-O4	0.806(18)	2.07(2)	2.858(2)	166(4)	

6. 2. 2 [Cu(DPC)(ABT)(H₂O)] Kompleksinin kristal yapısı

[Cu(DPC)(HABT)(H₂O)] kompleksinin kristal yapısı ve birim hücresi Şekil 6. 3 ve Şekil 6. 4’de, kristal verileri Çizelge 6. 7’de, seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 6. 8’de verilmiştir. Birim hücrede bulunan molekül ve iyon sayılarının çokluğu nedeniyle hücre şeklinin daha iyi anlaşılabilmesi için C ve S atomları ve onların bağlantıları yapıdan çıkartılmıştır.

Kompleks monoklinik kristal sistemine sahip olup, *C2/c* uzay grubundadır. Kompleksin asimetrik biriminde, bir Cu(II), bir DPC, bir ABT ve bir H₂O’dan oluşan bir tane [Cu(DPC)(HABT)(H₂O)] molekülü vardır. Birim hücrede ise, bu molekülden sekiz tane bulunmaktadır. Birim hücrede bulunan Cu(II) iyonuna iki N atomu (biri DPC’den, diğeri ABT’den olmak üzere) ve üç O atomu (ikisi DPC’nin karboksilat oksijenlerinden (O1 ve O4), diğeri koordine olmuş H₂O molekülünden olmak üzere) bağlanarak beş koordinasyonlu yapı oluşturmuştur. Beş koordinasyonlu yapılarda, kompleks kare piramit veya üçgen çiftpiramit geometrilere sahip olabilmektedir. Bunun belirlenebilmesi için aşağıda verilen τ yapısal indeksi değeri geliştirilmiştir. Bu değer üçgen çiftpiramit geometrili yapılarda bire yakın iken, kare piramit geometrili yapılarda sifıra yakındır (Addison and Rao, 1984).

$$\tau = (\beta - \alpha) / 60$$

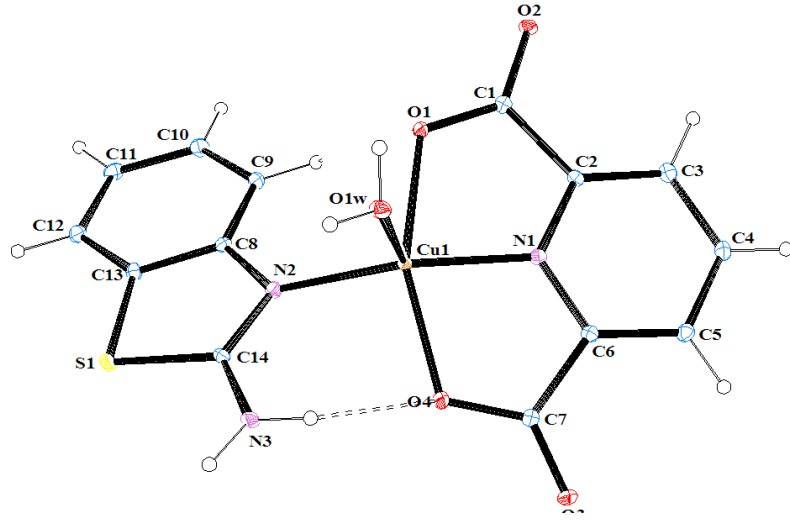
β = geometrideki en büyük açı, α = geometrideki ikinci büyük açı

Bu kompleksin τ yapısal indeksi değeri 0.065 olarak bulunmuştur ve geometrisi bozulmuş kare piramittir.

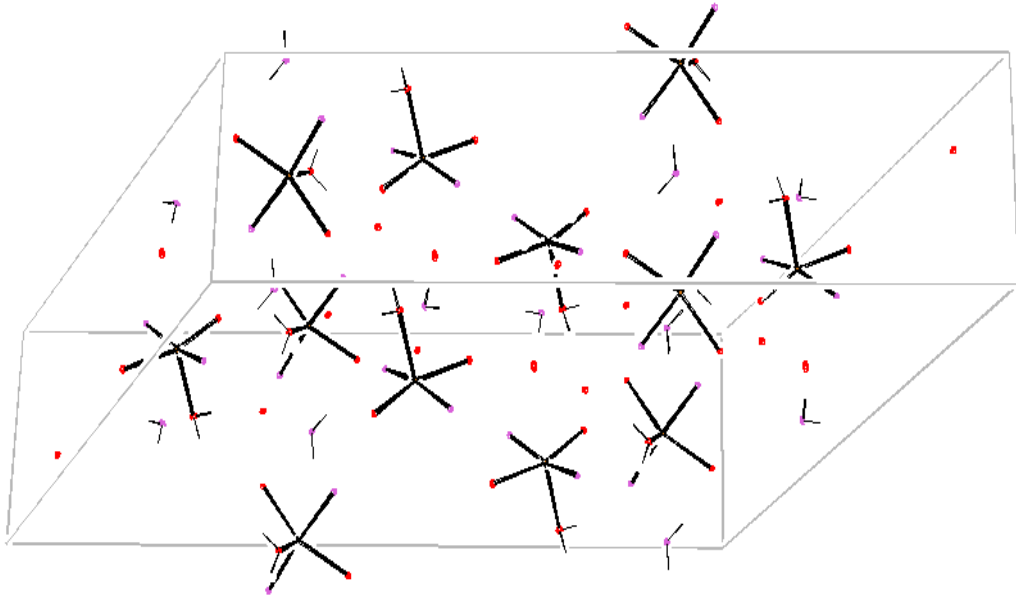
Birim hücredeki Cu(II)’nin diğer atomlarla oluşturduğu bağ uzunlukları birbirine benzerdir. Bu değerler; 2.033(2) Å (Cu1-O1), 2.047(2) Å (Cu1-O4), 2.257(2) Å (Cu1-O1w), 1.917(2) Å (Cu1-N1), 1.981(2) Å (Cu1-N2) olarak bulunmuştur. Ayrıca, Cu(II) iyonun etrafındaki bağ açıları da birbirine benzerdir; 158.91(8)° (O1-Cu1-O4) ve 162.79(10)° (N1-Cu1-N2) olarak bulunmuştur. (ABT)N1-Cu1-N2(DPC) açısının 180°’ye yakın olması komplekste ABT-DPC gruplarının birbirlerine ekvatorial pozisyonda bulunduğunu göstermektedir. Cu(II) iyonuna koordine olmuş olan H₂O molekülü merkezinde Cu1 bulunan kare düzleme yaklaşık olarak 90° açıyla konumlanarak karepiramit yapıya katılmıştır (Şekil 6. 3 ve Çizelge 6. 8). Metal iyonu ile su molekülünün koordinasyonundan doğan Cu1-O1w bağ uzunluğu, Cu-O (karboksilat) bağ uzunluklarından daha fazladır. Kristal yapıdaki bu bağ uzunlukları ve bağ açıları literatürde bulunan benzer Cu(II) komplekslerde gözlenen değerler ile uyum içerisinde

(Yenikaya, et al, 2009; Tamer, et, al, 2010; Buyukkıdan, et al, 2011; Tamer, et, al, 2011; Das and Baruah, 2012).

Karboksilat grubu ile amin grubu arasındaki hidrojen bağları, kristal yapısının oluşmasında önemli rol oynamaktadır. H...A ve D...A uzunlukları ve aralarındaki D-H...A açıları karboksilat grubu ile su molekülleri arasındaki güçlü ve zayıf hidrojen bağlarının varlığına işaret etmektedir (Çizelge 6. 8).



Şekil 6. 3 CuABTDPC kristalinin şekli



Şekil 6. 4 CuABTDPC kristalinin birim hücre şekli

Çizelge 6. 7 CuABTDPC kompleksinin kristal verileri

Kristal verileri	CuABTDPC	
Kapalı formülü	C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O ₅ SCu	
Molekül ağırlığı	396.88	
Sıcaklık (K)	115(2)	
Dalga boyu (Å)	0.71073	
Kristal sistemi	Monoklinik	
Uzay grubu	C2/c	
Hücre boyutları (Å,°)	a = 25.8098(8)	β = 119.6660(10)
	b = 7.2465(2)	
	c = 18.5025(6)	
Birim hücre hacmi (Å ³)	3006.95(16)	
Molekül sayısı (Z)	8	
μ (mm ⁻¹)	1.623	
d _{hesaplanan} (mg m ⁻³)	1.753	
F(000)	1608	
θ aralığı (°)	1.82-28.42	
Kristal boyutları (mm)	0.38x0.22x0.07	
Max. ve min. geçişler	0.658, 0.893	
İndis Limitleri	-32≤h≤34, -9≤k≤9, -24≤l≤25	
Toplanan yansıma sayısı	13544	
Özgün yansıma sayısı	3789	
Gözlenen yansıma sayısı	3085	
Aritılan parametre sayısı	242	
Güvenilirlik Sabitleri [I≥2σ(I)]	R ₂ = 0.0345	wR ₂ = 0.0895
Güvenilirlik Sabitleri (Bütün datalar)	R ₁ = 0.0478	wR ₁ = 0.1122
Uygunluk sabiti	1.174	
Δ _{pmin} , Δ _{pmax} (e.Å ⁻³)	-0.561, 0.132	

Çizelge 6. 8 CuABTDPC kristalinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ Uzunlukları					
Cu1-N1	1.917(2)	Cu1-O1	2.033(2)	Cu1-O1W	2.257(2)
Cu1-N2	1.981(2)	Cu1-O4	2.047(2)		
Bağ Açıları					
N1-Cu1-N2	162.79(10)	N2-Cu1-O4	96.19(9)	O1-Cu1-O1W	87.93(8)
N1-Cu1-O1	79.87(9)	O1-Cu1-O4	158.91(8)	O4-Cu1-O1W	97.05(8)
N2-Cu1-O1	103.58(9)	N1-Cu1-O1W	100.23(9)		
N1-Cu1-O4	79.09(9)	N2-Cu1-O1W	96.76(9)		
H-Bağ Uzunlukları ve Bağ Açıları					
	D-H(Å)	DH...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)	
N3-H3A-O4	0.88	2.03	2.742(3)	137.7	

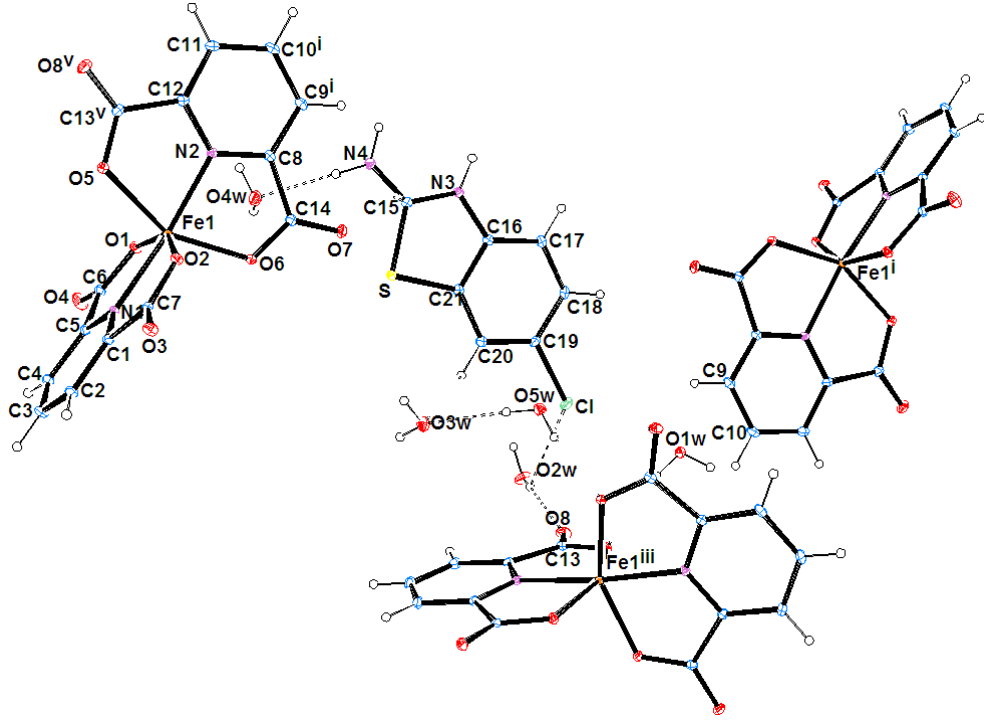
6. 2. 3 (HClABT)[Fe(DPC)₂].5H₂O Kompleksinin kristal yapısı

(HClABT)[Fe(DPC)₂].5H₂O kompleksinin kristal yapısı ve birim hücresi Şekil 6. 5 ve Şekil 6. 6'da, kristal verileri Çizelge 6. 9'da, seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 6. 10'da verilmiştir. Birim hücrede bulunan molekül ve iyon sayılarının çokluğu nedeniyle hücre şeklinin daha iyi anlaşılabilmesi için C, S ve Cl atomları ve onların bağlantıları yapıdan çıkartılmıştır.

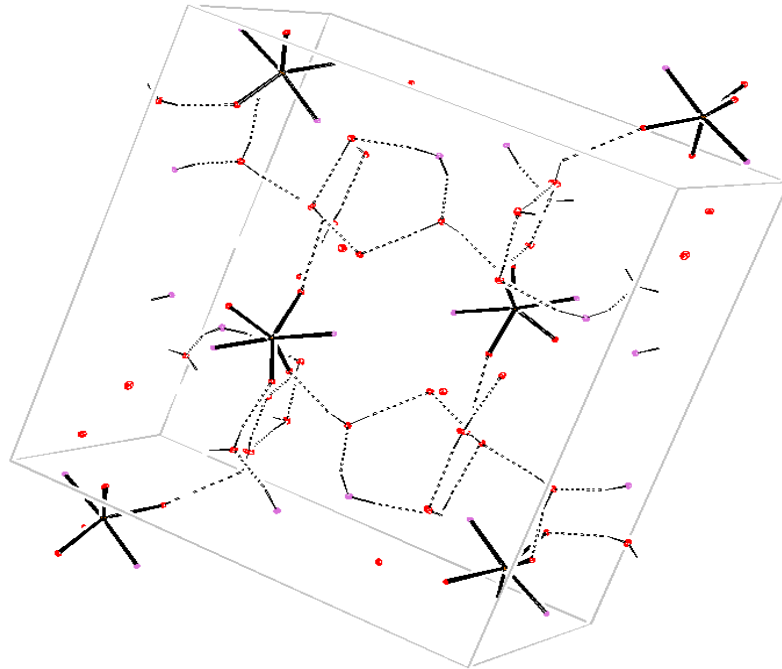
Kompleks monoklinik kristal sistemine sahip olup *P2(1)/n* uzay grubundadır. Kompleksin asimetric birimi, bir tane 2-amino-6-klorbenzotiyazol-3-yum katyonu (HClABT)⁺, bir tane [Fe(DPC)₂] anyonu ve beş tane hidrat suyu molekülünden oluşmaktadır. Birim hücrede ise, bu taneciklerin dört katı bulunmaktadır. Birim hücrede, iki tane DPC²⁻ anyonunun dört tane O atomu (O1, O2, O5 ve O6) ve iki tane N atomu (N1 ve N2) Fe(III) metal iyonuna koordine olarak bozulmuş oktahedral kompleks oluşturmaktadır. 2-Amino-6-klorbenzotiyazol molekülü ise, tiyazol grubundaki N3 atomu üzerinden protonlanmış ve kristal yapıda tamamlayıcı iyon şeklinde bulunmaktadır.

İki DPC²⁻ anyonunun karboksilat oksijen atomları (O1 ve O2 ile O5 ve O6) Fe(III) metal iyonuna oktahedral yapıda birbirine trans konumundan koordine olmuştur. O1-Fe1-O2'nin trans bağ açısı 151.75(5)° ve O5-Fe1-O6'nin trans bağ açısı 151.59(5)°'dir. Fe-O1, Fe-O2, Fe-O5 ve Fe-O6 bağ uzunlukları sırasıyla 2.003(1), 2.029(1), 2.047(1) ve 1.983(1) Å'dur. İki DPC²⁻ anyonunun azot atomları da (N1 ve N2) Fe(III) metal iyonuna oktahedral yapıda birbirine trans konumundan koordine olmuştur. N1-Fe-N2'in trans bağ açısı 173.66(6)°'dir. Fe-N1 ve Fe-N2'nin bağ uzunlukları sırasıyla 2.059(1) Å ve 2.0591(1) Å'dur. Kompleksin kristal yapısındaki bu bağ uzunlukları ve bağ açıları literatürde bulunan benzer Fe(III) komplekslerde gözlenen değerler ile uyum içerisindedir (Eshtiagh-Hosseini, et al, 2010; Tabatabaee, et al, 2011; Eshtiagh-Hosseini, et al, 2011; Soleimannejad, et al, 2011).

Karboksilat grubu ile amin grubu ve su molekülleri arasındaki hidrojen bağları, kristal yapısının oluşmasında önemli rol oynamaktadır. H...A ve D...A uzunlukları ve aralarındaki D-H...A bağ açıları güçlü ve zayıf hidrojen bağlarının varlığına işaret etmektedir (Çizelge 6. 10).



Şekil 6. 5 FeClABTDPC kristalinin şekli



Şekil 6. 6 FeClABTDPC kristalinin birim hücre şekli

Çizelge 6. 9 FeClABTDPC kompleksinin kristal verileri

Kristal verileri	FeClABTDPC	
Kapalı formülü	C ₂₁ H ₂₂ ClN ₄ O ₁₃ SFe	
Molekül ağırlığı	661.79	
Sıcaklık (K)	104(2)	
Dalga boyu (Å)	0.71073	
Kristal sistemi	Monoklinik	
Uzay grubu	P2(1)/n	
Hücre boyutları (Å,°)	a = 9.1868(3)	β = 90.944(2)
	b = 17.3869(6)	
	c = 16.7975(5)	
Birim hücre hacmi (Å ³)	2682.70(15)	
Molekül sayısı (Z)	4	
μ (mm ⁻¹)	0.814	
d _{hesaplanan} (mg m ⁻³)	1.639	
F(000)	1356	
θ aralığı (°)	2.43-28.44	
Kristal boyutları (mm)	0.32x0.24x0.13	
Max. ve min. geçişler	0.7825, 0.9023	
İndis Limitleri	-11≤h≤12, -19≤k≤23, -22≤l≤22	
Toplanan yansıma sayısı	25725	
Özgün yansıma sayısı	6771	
Gözlenen yansıma sayısı	5769	
Artılan parametre sayısı	415	
Güvenilirlik Sabitleri [I≥2σ(I)]	R ₂ = 0.0306	wR ₂ = 0.078
Güvenilirlik Sabitleri (Bütün datalar)	R ₁ = 0.0384	wR ₁ = 0.0869
Uygunluk sabiti	1.078	
Δ _{pmin} , Δ _{pmax} (e.Å ⁻³)	-0.521, 0.523	

Çizelge 6. 10 FeClABTDPC kristalinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ Uzunlukları					
Fe1-O1	2.003(1)	Fe1-O5	2.047(1)	Fe1-N1	2.059(1)
Fe1-O2	2.029(1)	Fe1-O6	1.983(1)	Fe1-N2	2.059(1)
Bağ Açılı					
O1-Fe1-O2	151.75(5)	O2-Fe1-O5	91.96(5)	O5-Fe1-N1	99.78(5)
O1-Fe1-O5	94.23(5)	O2-Fe1-O6	92.58(5)	O5-Fe1-N2	75.35(5)
O1-Fe1-O6	94.91(5)	O2-Fe1-N1	75.87(5)	O6-Fe1-N1	108.53(5)
O1-Fe1-N1	75.92(5)	O2-Fe1-N2	108.06(5)	O6-Fe1-N2	76.57(5)
O1-Fe1-N2	100.17(5)	O5-Fe1-O6	151.59(5)	N1-Fe1-N2	173.66(6)
H-Bağ Uzunlukları ve Bağ Açılı					
	D-H(Å)	DH...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)	
N4-H4D-O4W	0.88	1.96	2.805(2)	159.5	
O2W-H2B-O8	0.79(3)	2.17(3)	2.927(2)	161(3)	
O2W-H2B-Cl	0.79(3)	2.91(3)	3.3698(15)	120(2)	
O5W-H5B-O3W	0.78(3)	1.94(3)	2.721(2)	174(3)	

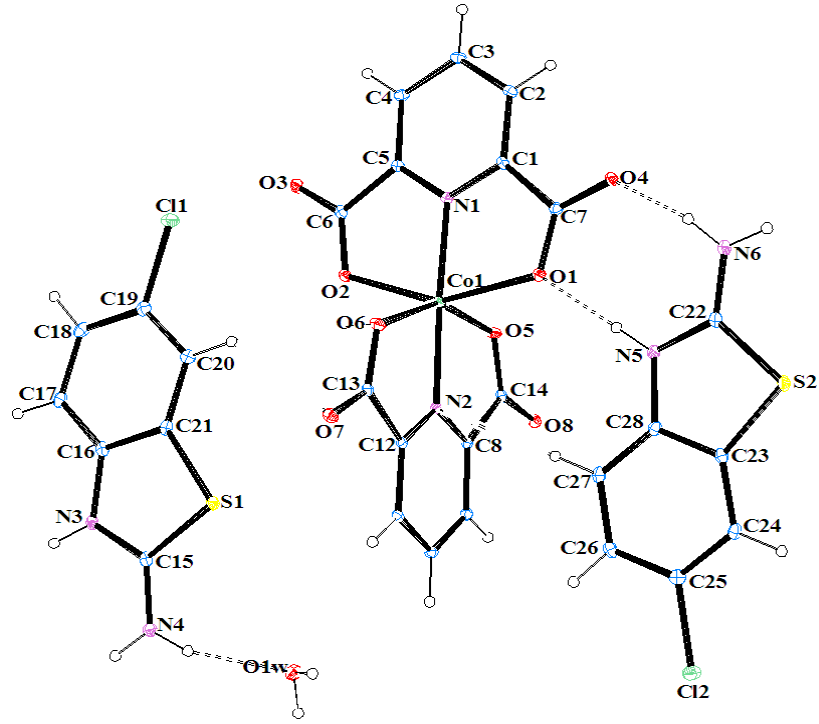
6. 2. 4 (HClABT)₂[Co(DPC)₂].H₂O Kompleksinin kristal yapısı

(HClABT)₂[Co(DPC)₂].H₂O kompleksinin kristal yapısı ve birim hücresi Şekil 6. 7 ve Şekil 6. 8’de, kristal verileri Çizelge 6. 11’de, seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 6.12’de verilmiştir. Birim hücrede bulunan molekül ve iyon sayılarının çokluğu nedeniyle hücre şeklinin daha iyi anlaşılabilmesi için C, S ve Cl atomları ve onların bağlantıları yapıdan çıkartılmıştır.

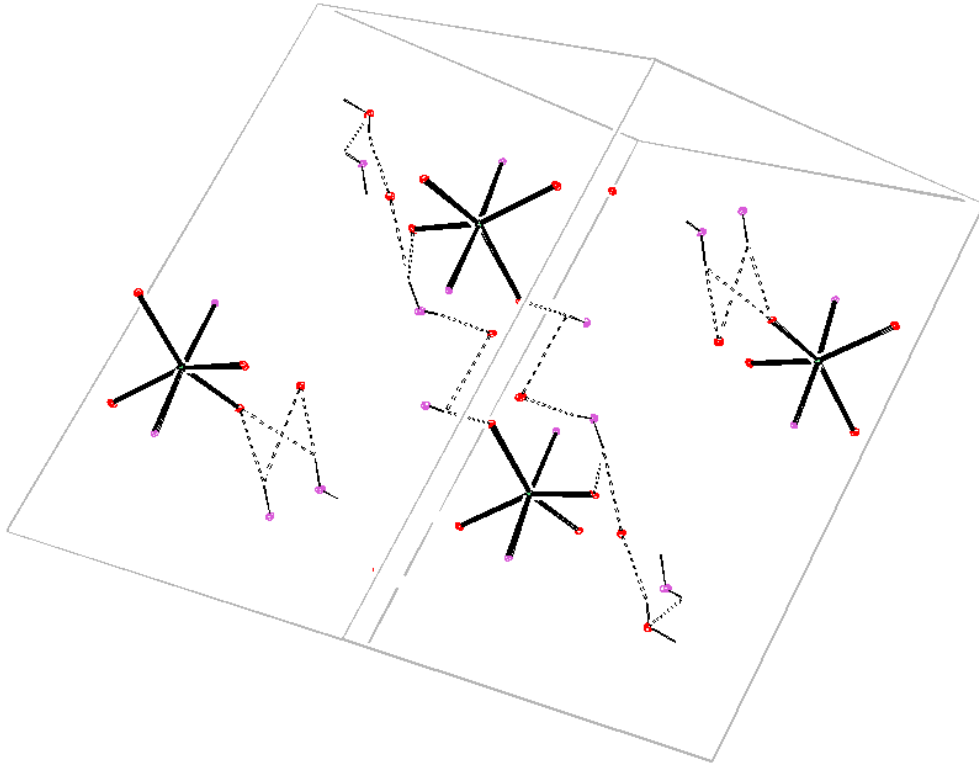
Kompleks triklinik kristal sistemine sahip olup $P\bar{1}$ uzay grubundadır. Kompleksin asimetrik birimi, iki tane 2-amino-6-klorbenzotiyazol-3-yum katyonu (HClABT)⁺, bir tane [Co(DPC)₂]²⁻ anyonu ve bir tane hidrat suyu molekülünden oluşmaktadır. Birim hücrede ise, bu taneciklerin iki katı bulunmaktadır. Birim hücrede, iki tane DPC²⁻ anyonunun dört tane O atomu (O1, O2, O5 ve O6) ve iki tane N atomu (N1 ve N2) Co(II) metal iyonuna koordine olarak bozulmuş oktahedral kompleks oluşturmaktadır. 2-Amino-6-klorbenzotiyazol molekülüleri ise, tiyazol grubundaki N3 ve N5 atomları üzerinden protonlanmış ve kristal yapıda tamamlayıcı iyon şeklinde bulunmaktadır.

İki DPC²⁻ anyonunun karboksilat oksijen atomları (O1 ve O2 ile O5 ve O6) Co(II) metal iyonuna oktahedral yapıda birbirine trans konumundan koordine olmuştur. O1-Co1-O2’nin trans bağ açısı 151.69(6)° ve O5-Co1-O6’nin trans bağ açısı 152.68(6)°’dir. Co-O1, Co-O2, Co-O5 ve Co-O6 bağ uzunlukları sırasıyla 2.214(16), 2.195(16), 2.143(14) ve 2.111(15) Å’dur. İki DPC²⁻ anyonunun azot atomları da (N1 ve N2) Co(II) metal iyonuna oktahedral yapıda birbirine trans konumundan koordine olmuştur. N1-Co-N2’in trans bağ açısı 174.69(8)°’dir. Co-N1 ve Co-N2’nin bağ uzunlukları sırasıyla 2.007(17) Å ve 2.024(17) Å’dur. Kompleksin kristal yapısındaki bu bağ uzunlukları ve bağ açıları literatürde bulunan benzer Co(II) komplekslerde gözlenen değerler ile uyum içerisindedir (Zhang, et, al, 2003; Borah, et, al, 2012; Wang, et, al, 2012; Das and Baruah, 2012).

Karboksilat grubu ile amin grubu ve su molekülü arasındaki hidrojen bağları, kristal yapısının oluşmasında önemli rol oynamaktadır. H...A ve D...A uzunlukları ve aralarındaki D-H...A bağ açıları güçlü ve zayıf hidrojen bağlarının varlığına işaret etmektedir (Çizelge 6. 12).



Şekil 6. 7 CoClABTDPC kristalinin şekli



Şekil 6. 8 CoClABTDPC kristalinin birim hücre şekli

Çizelge 6. 11 CoClABTDPC kompleksinin kristal verileri

Kristal verileri	CoClABTDPC	
Kapalı formülü	C ₂₈ H ₂₀ Cl ₂ N ₆ O ₉ S ₂ Co	
Molekül ağırlığı	778.45	
Sıcaklık (K)	423(2)	
Dalga boyu (Å)	0.71073	
Kristal sistemi	Triklirik	
Uzay grubu	P ⁻	
Hücre boyutları (Å,°)	a = 10(3)	α = 93(2)
	b = 11(3)	β = 106(2)
	c = 16(4)	γ = 113(10)
Birim hücre hacmi (Å ³)	1506(720)	
Molekül sayısı (Z)	2	
μ (mm ⁻¹)	0.953	
d _{hesaplanan} (mg m ⁻³)	1.717	
F(000)	790	
θ aralığı (°)	1.38-28.43	
Kristal boyutları (mm)	0.24x0.18x0.17	
Max. ve min. geçişler	0.8036, 0.8548	
İndis Limitleri	-13≤h≤13, -14≤k≤14, -20≤l≤20	
Toplanan yansıma sayısı	27363	
Özgün yansıma sayısı	7543	
Gözlenen yansıma sayısı	5971	
Arıtılan parametre sayısı	405	
Güvenilirlik Sabitleri [I≥2σ(I)]	R ₂ = 0.0349	wR ₂ = 0.0728
Güvenilirlik Sabitleri (Bütün datalar)	R ₁ = 0.0517	wR ₁ = 0.0860
Uygunluk sabiti	1.045	
Δ _{ρmin} , Δ _{ρmax} (e.Å ⁻³)	-0.457, 0.487	

Çizelge 6. 12 CoClABTDPC kristalinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ Uzunlukları					
Co1-N1	2.007(17)	Co1-O1	2.214(16)	Co1-O5	2.143(14)
Co1-N2	2.024(17)	Co1-O2	2.195(16)	Co1-O6	2.111(15)
Bağ Açıları					
N1-Co1-N2	174.69(8)	N2-Co1-O1	102.59(7)	O1-Co1-O5	91.10(6)
N1-Co1-O1	77.54(7)	N2-Co1-O2	105.71(7)	O1-Co1-O6	93.33(6)
N1-Co1-O2	74.26(7)	N2-Co1-O5	76.47(7)	O2-Co1-O5	95.64(6)
N1-Co1-O5	108.84(7)	N2-Co1-O6	76.25(7)	O2-Co1-O6	93.13(6)
N1-Co1-O6	98.44(7)	O1-Co1-O2	151.69(6)	O5-Co1-O6	152.68(6)
H-Bağ Uzunlukları ve Bağ Açıları					
	D-H(Å)	DH...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)	
N4-H4B-O1W	0.88	2.14	2.806(3)	131.5	
N5-H5-O1	0.88	1.90	2.781(2)	178.3	
N6-H6A-O4	0.88	1.87	2.727(3)	163.4	

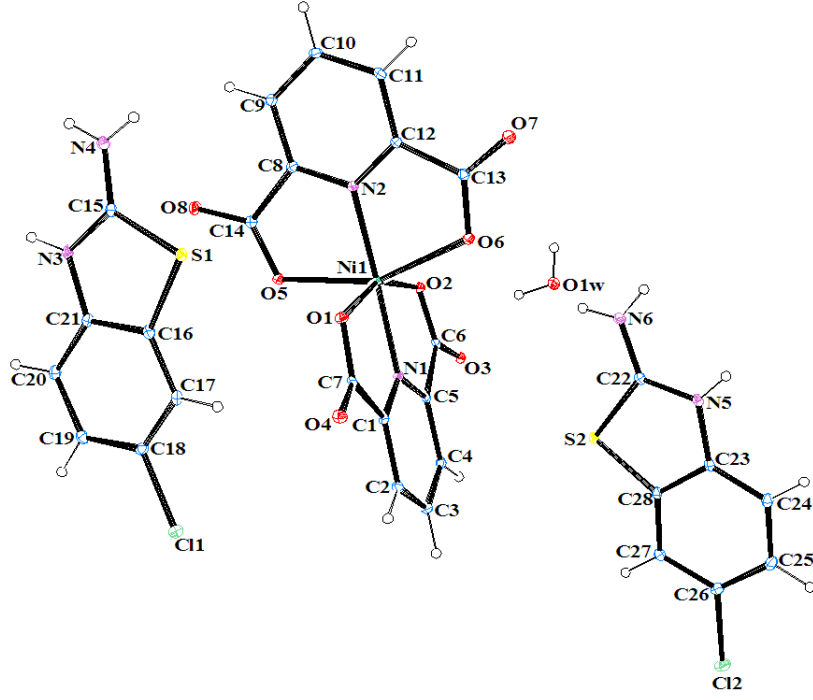
6. 2. 5 (HClABT)₂[Ni(DPC)₂].H₂O Kompleksinin kristal yapısı

(HClABT)₂[Ni(DPC)₂].H₂O kompleksinin kristal yapısı ve birim hücresi Şekil 6. 9 ve Şekil 6. 10'da, kristal verileri Çizelge 6. 13'de, seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 6. 14'de verilmiştir. Birim hücrede bulunan molekül ve iyon sayılarının çokluğu nedeniyle hücre şeklinin daha iyi anlaşılabilmesi için C, S ve Cl atomları ve onların bağlantıları yapıdan çıkartılmıştır.

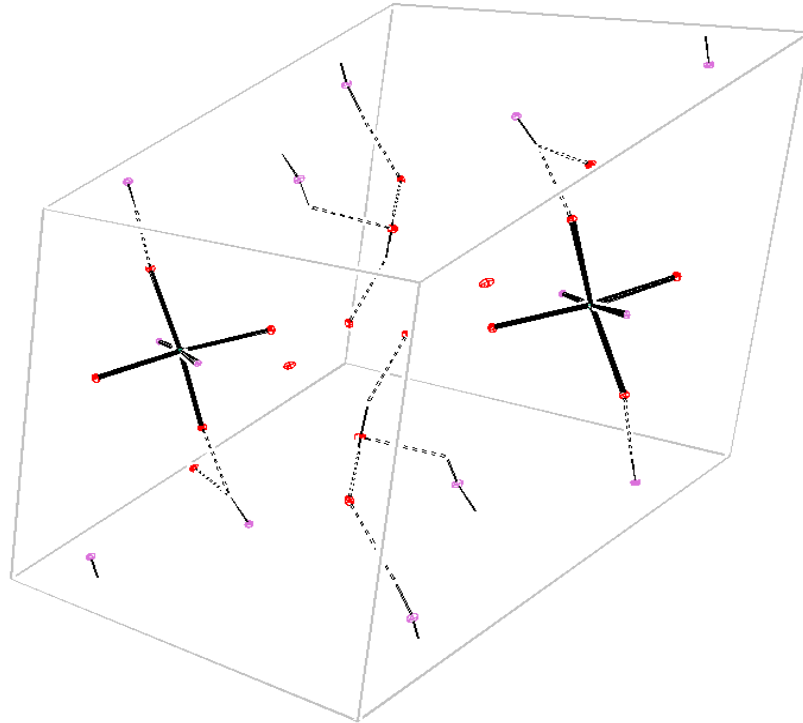
Kompleks triklinik kristal sistemine sahip olup $P\bar{2}_1$ uzay grubundadır. Kompleksin asimetric birimi, iki tane 2-amino-6-klorbenzotiyazol-3-yum katyonu (HClABT)⁺, bir tane [Ni(DPC)₂]²⁻ anyonu ve bir tane hidrat suyu molekülünden oluşmaktadır. Birim hücrede ise, bu taneciklerin iki katı bulunmaktadır. Birim hücrede, iki tane DPC²⁻ anyonunun dört tane O atomu (O1, O2, O5 ve O6) ve iki tane N atomu (N1 ve N2) Ni(II) metal iyonuna koordine olarak bozulmuş oktahedral kompleks oluşturmaktadır. 2-Amino-6-klorbenzotiyazol molekülleri ise, tiyazol grubundaki N3 ve N5 atomları üzerinden protonlanmış ve kristal yapıda tamamlayıcı iyon şeklinde bulunmaktadır.

İki DPC²⁻ anyonunun karboksilat oksijen atomları (O1 ve O2 ile O5 ve O6) Ni(II) metal iyonuna oktahedral yapıda birbirine trans konumundan koordine olmuştur. O1-Ni1-O2'nin trans bağ açısı 156.24(5)° ve O5-Ni1-O6'nin trans bağ açısı 156.18(5)°dir. Ni-O1, Ni-O2, Ni-O5 ve Ni-O6 bağ uzunlukları sırasıyla 2.115(1), 2.106(1), 2.157(1) ve 2.170(1) Å'dur. İki DPC²⁻ anyonunun azot atomları da (N1 ve N2) Ni(II) metal iyonuna oktahedral yapıda birbirine trans konumundan koordine olmuştur. N1-Ni-N2'in trans bağ açısı 176.46(6)°dir. Ni-N1 ve Ni-N2'nin bağ uzunlukları sırasıyla 1.968(2) Å ve 1.954(2) Å'dur. Kompleksin kristal yapısındaki bu bağ uzunlukları ve bağ açıları literatürde bulunan benzer Ni(II) komplekslerde gözlenen değerler ile uyum içerisindedir (Zhang, Kuang, et, al, 2009; Eshtiagh-Hosseini, Aghabozorg, et, al, 2010; Zhang, et, al, 2011; Borah, et al, 2012).

Karboksilat grubu ile su molekülü ve amin grubu arasındaki hidrojen bağları, kristal yapısının oluşmasında önemli rol oynamaktadır. H...A ve D...A uzunlukları ve aralarındaki D-H...A bağ açıları güçlü ve zayıf hidrojen bağlarının varlığına işaret etmektedir (Çizelge 6. 14).



Şekil 6. 9 NiClABTDPC kristalinin şekli



Şekil 6. 10 NiClABTDPC kristalinin birim hücre şekli

Çizelge 6. 13 NiClABTDPC kompleksinin kristal verileri

Kristal verileri	NiClABTDPC	
Kapalı formülü	C ₂₈ H ₂₀ Cl ₂ N ₆ O ₉ S ₂ Ni	
Molekül ağırlığı	778.23	
Sıcaklık (K)	293(2)	
Dalga boyu (Å)	0.71073	
Kristal sistemi	Triklinik	
Uzay grubu	P ⁻	
Hücre boyutları (Å,°)	a = 10.3426(3)	α = 93.5240(10)
	b = 10.6732(3)	β = 105.7240(10)
	c = 15.5637(4)	γ = 112.3520(10)
Birim hücre hacmi (Å ³)	1503.16(7)	
Molekül sayısı (Z)	2	
μ (mm ⁻¹)	1.029	
d _{hesaplanan} (mg m ⁻³)	1.719	
F(000)	792	
θ aralığı (°)	1.38-28.50	
Kristal boyutları (mm)	0.30x0.21x0.18	
Max. ve min. geçişler	0.772, 0.831	
İndis Limitleri	-13≤h≤13, -14≤k≤14, -20≤l≤20	
Toplanan yansıma sayısı	26578	
Özgün yansıma sayısı	7507	
Gözlenen yansıma sayısı	6497	
Arıtılan parametre sayısı	441	
Güvenilirlik Sabitleri [I≥2σ(I)]	R ₂ = 0.0286	wR ₂ = 0.0676
Güvenilirlik Sabitleri (Bütün datalar)	R ₁ = 0.0359	wR ₁ = 0.0757
Uygunluk sabiti	1.056	
Δ _{pmin} , Δ _{pmax} (e.Å ⁻³)	-0.635, 0.079	

Çizelge 6. 14 NiClABTDPC kristalinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ Uzunlukları					
Ni1-O1	2.115(1)	Ni1-O5	2.157(1)	Ni1-N1	1.968(2)
Ni1-O2	2.106(1)	Ni1-O6	2.170(1)	Ni1-N2	1.954(2)
Bağ Açıları					
O1-Ni1-O2	156.24(5)	O2-Ni1-O5	91.42(5)	O5-Ni1-N1	101.30(6)
O1-Ni1-O5	92.83(5)	O2-Ni1-O6	93.76(5)	O5-Ni1-N2	78.43(6)
O1-Ni1-O6	91.73(5)	O2-Ni1-N1	78.13(6)	O6-Ni1-N1	102.52(6)
O1-Ni1-N1	78.11(6)	O2-Ni1-N2	105.39(6)	O6-Ni1-N2	77.77(6)
O1-Ni1-N2	98.36(6)	O5-Ni1-O6	156.18(5)	N1-Ni1-N2	176.46(6)
H-Bağ Uzunlukları ve Bağ Açıları					
	D-H(Å)	DH...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)	
N6-H6B-O1W	0.86	2.16	2.813(2)	132.5	
O1W-H1B-O3	0.79(3)	2.02(3)	2.7175(19)	147(2)	

6. 2. 6 [Cu(CIABT)(DPC)(H₂O)][Cu(CIABT)(DPC)(H₂O)] Kompleksinin kristal yapısı

[Cu(DPC)(HClABT)(H₂O)][Cu(DPC)(HClABT)(H₂O)] kompleksinin kristal yapısı ve birim hücresi Şekil 6. 11 ve Şekil 6. 12’de, kristal verileri Çizelge 6. 15’de, seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 6. 16’da verilmiştir. Birim hücrede bulunan molekül ve iyon sayılarının çokluğu nedeniyle hücre şeklinin daha iyi anlaşılabilmesi için C, S ve Cl atomları ve onların bağlantıları yapıdan çıkartılmıştır.

Kompleks monoklinik kristal sistemine sahip olup, *P2(1)/c* uzay grubundadır. Birim hücrede aynı koordinasyon sayılı iki farklı çevreye sahip Cu(II) iyonu (Cu1 ve Cu2) bulunmaktadır. Kompleksin asimetrik biriminde, iki Cu(II), iki DPC, iki ABT ve iki H₂O’dan oluşan bir tane [Cu(DPC)(HClABT)(H₂O)] ve bir tane [Cu(DPC)(HClABT)(H₂O)] molekülü vardır. Birim hücrede ise, bu moleküllerden dörder tane bulunmaktadır. Birim hücrede bulunan Cu(II)’lerin her birine iki N atomu (biri DPC’den, diğeri ClABT’den olmak üzere) ve üç O atomu (ikisi DPC’nin karboksilat oksijenlerinden, diğeri koordine olmuş H₂O molekülünden olmak üzere) bağlanarak beş koordinasyonlu yapı oluşturmuşlardır.

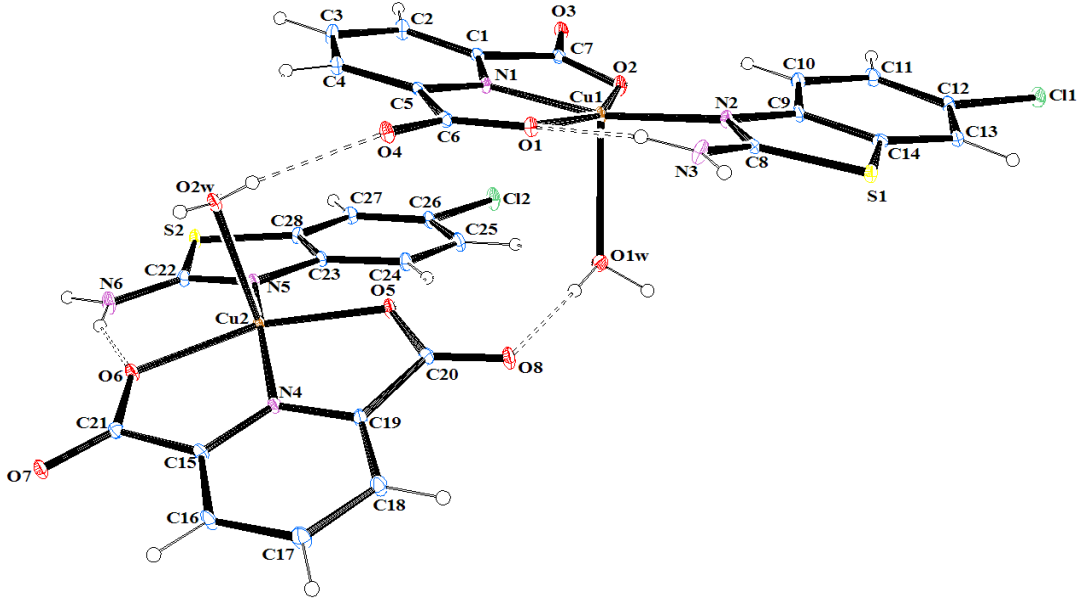
Bu kompleksin τ yapısal indeksi değeri 0.16 olarak bulunmuştur ve geometrisi bozulmuş kare piramittir.

Birim hücredeki Cu1 ve Cu2’nin diğer atomlarla oluşturduğu bağ uzunlukları birbirine benzerdir. Bu değerler Cu1’nin çevresi için; 2.055(2) Å (Cu1-O1), 1.994(2) Å (Cu1-O2), 2.297(2) Å (Cu1-O1w), 1.932(3) Å (Cu1-N1), 2.008(3) Å (Cu1-N2) ve Cu2’nin çevresi için 2.000(2) Å (Cu2-O5), 2.057(2) Å (Cu2-O6), 2.259(2) Å (Cu2-O2w), 1.936(3) Å (Cu2-N4), 2.015(3) Å (Cu2-N5) olarak bulunmuştur. Ayrıca, Cu(II) iyonları (Cu1 ve Cu2) etrafındaki bağ açıları da birbirine benzerdir. Yine Cu1’nin çevresi için; 157.5(1)° (O1-Cu1-O2) ve 167.1(1)° (N1-Cu1-N2) ve Cu2’nin çevresi için; 158.05(9)° (O5-Cu2-O6) ve 161.2(1)° (N4-Cu2-N5) olarak bulunmuştur. (ClABT)N4-Cu1-N5(DPC) açısının 180°’ye yakın olması komplekste ABT-DPC gruplarının birbirlerine ekvatorial pozisyonda bulunduğunu göstermektedir. Cu(II) iyonlarına koordine olmuş olan H₂O molekülü merkezinde Cu1 ve Cu2 bulunan kare düzleme yaklaşık olarak 90°’ açıyla konumlanarak karepiramit yapıya katılmıştır (Şekil 6. 11 ve Çizelge 6. 16). Metal iyonu ile su molekülünün koordinasyonundan doğan Cu1-O1w ve Cu2-O2w bağ uzunlukları, Cu-O (karboksilat) bağ uzunluklarından daha uzundur. Kristal yapıdaki bu bağ uzunlukları ve bağ açıları literatürde bulunan benzer Cu(II) komplekslerde gözlenen değerler ile uyum içerisindedir (Yenikaya, et al, 2009; Tamer, et, al, 2010; Buyukkıdan, et al, 2011; Tamer, et, al, 2011; Das and Baruah, 2012).

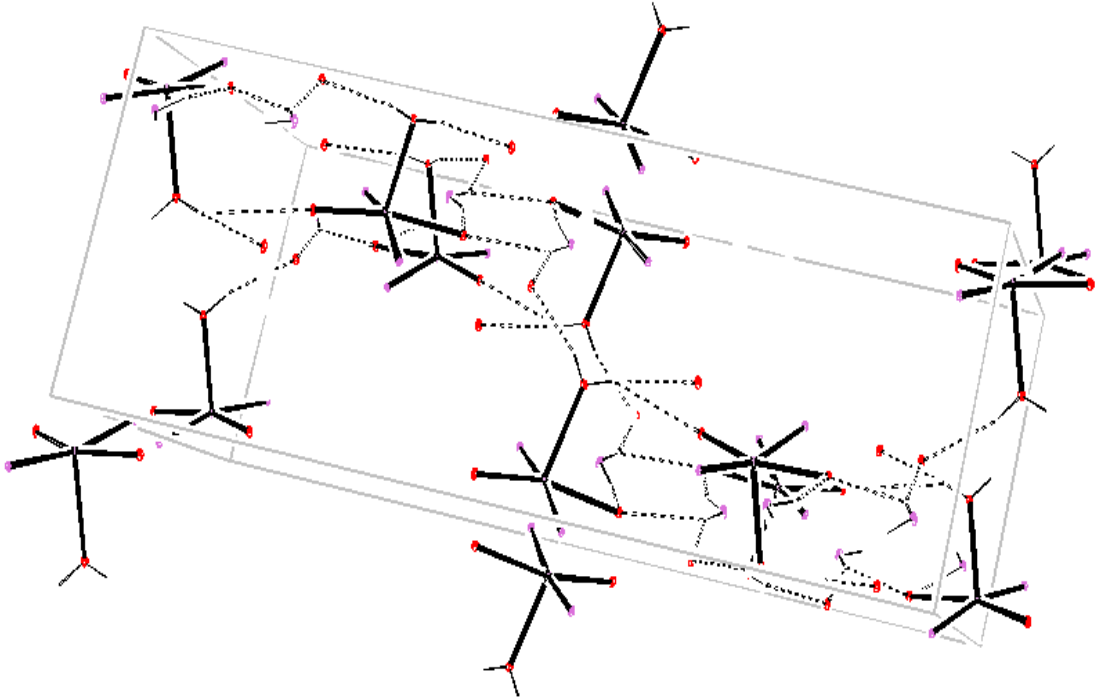
Karboksilat grubu ile amin grubu ve su molekülleri arasındaki hidrojen bağları, kristal yapısının oluşmasında önemli rol oynamaktadır. H...A ve D...A uzunlukları ve aralarındaki D-H...A bağ açıları güçlü ve zayıf hidrojen bağlarının varlığına işaret etmektedir (Çizelge 6. 16).

Çizelge 6. 15 CuClABTDPC1 kompleksinin kristal verileri

Kristal verileri	CuClABTDPC1	
Kapalı formülü	C ₂₈ H ₂₀ Cl ₂ N ₆ O ₁₀ S ₂ Cu	
Molekül ağırlığı	862.60	
Sıcaklık (K)	108(2)	
Dalga boyu (Å)	0.71073	
Kristal sistemi	Monoklinik	
Uzay grubu	P2(1)/c	
Hücre boyutları (Å,°)	a = 8.2648(3)	β = 103.161(2)
	b = 21.4616(8)	
	c = 17.1929(7)	
Birim hücre hacmi (Å ³)	2969.5(2)	
Molekül sayısı (Z)	4	
μ (mm ⁻¹)	1.826	
d _{hesaplanan} (mg m ⁻³)	1.929	
F(000)	1736	
θ aralığı (°)	1.54-28.38	
Kristal boyutları (mm)	0.25x 0.16x0.06	
Max. ve min. geçişler	0.6581, 0.8983	
İndis Limitleri	-11≤h≤9, -27≤k≤28, -20≤l≤22	
Toplanan yansıma sayısı	29238	
Özgün yansıma sayısı	7387	
Gözlenen yansıma sayısı	5427	
Aritılan parametre sayısı	467	
Güvenilirlik Sabitleri [I≥2σ(I)]	R ₂ = 0.0392	wR ₂ = 0.0967
Güvenilirlik Sabitleri (Bütün datalar)	R ₁ = 0.0646	wR ₁ = 0.1182
Uygunluk sabiti	1.052	
Δ _{pmin} , Δ _{pmax} (e.Å ⁻³)	-0.648, 0.831	



Şekil 6. 11 CuClABTDPC1 kristalinin şekli



Şekil 6. 12 CuClABTDPC1 kristalinin birim hücre şekli

Çizelge 6. 16 CuClABTDPC1 kristalinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ Uzunlukları					
Cu1-N1	1.932(3)	Cu1-O1W	2.297(2)	Cu2-O6	2.057(2)
Cu1-N2	2.008(3)	Cu2-N4	1.936(3)	Cu2-O2W	2.259(2)
Cu1-O1	2.055(2)	Cu2-N5	2.015(3)		
Cu1-O2	1.994(2)	Cu2-O5	2.000(2)		
Bağ Açılıarı					
N1-Cu1-N2	167.1(1)	O1-Cu1-O2	157.5(1)	N5-Cu2-O5	99.9(1)
N1-Cu1-O1	78.3(1)	O1-Cu1-O1W	86.72(9)	N5-Cu2-O6	100.8(1)
N1-Cu1-O2	79.5(1)	O2-Cu1-O1W	102.06(9)	N5-Cu2-O2W	102.8(1)
N1-Cu1-O1W	103.7(1)	N4-Cu2-N5	161.2(1)	O5-Cu2-O6	158.05(9)
N2-Cu1-O1	100.9(1)	N4-Cu2-O5	79.8(1)	O5-Cu2-O2W	95.67(9)
N2-Cu1-O2	99.9(1)	N4-Cu2-O6	78.3(1)	O6-Cu2-O2W	86.93(9)
N2-Cu1-O1W	89.1(1)	N4-Cu2-O2W	95.9(1)		
H-Bağ Uzunlukları ve Bağ Açılıarı					
	D-H(Å)	DH...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)	
N3-H3A-O1	0.88	1.91	2.714(3)	151.1	
N6-H6A-O6	0.88	1.87	2.695(3)	155.7	
O1W-H1B-O8	0.75(5)	2.13(5)	2.874(3)	170(6)	
O2W-H2B-O4	0.73(4)	2.15(4)	2.851(3)	163(4)	

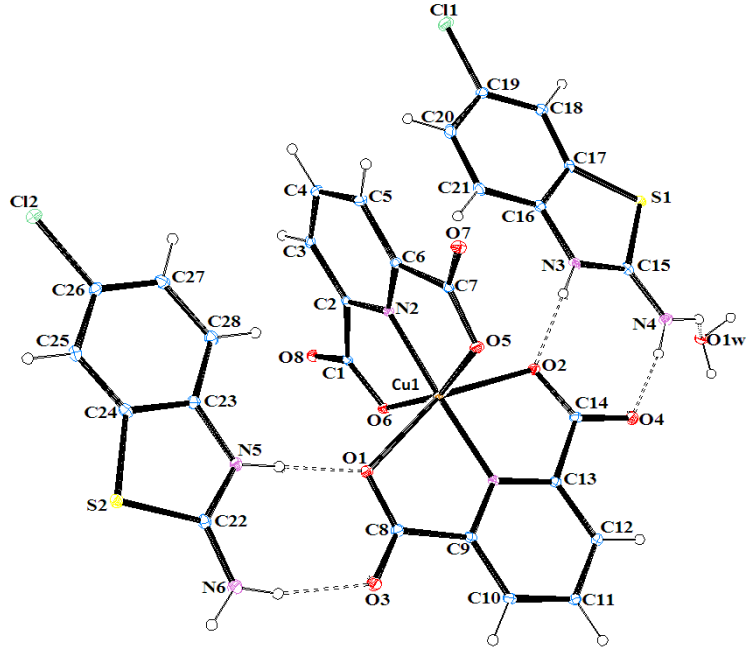
6. 2. 7 (HClABT)₂[Cu(DPC)₂].H₂O Kompleksinin kristal yapısı

(HClABT)₂[Cu(DPC)₂].H₂O kompleksinin kristal yapısı ve birim hücresi Şekil 6. 13 ve Şekil 6. 14’de, kristal verileri Çizelge 6. 17’de, seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 6. 18’de verilmiştir. Birim hücrede bulunan molekül ve iyon sayılarının çokluğu nedeniyle hücre şeklinin daha iyi anlaşılabilmesi için C, S ve Cl atomları ve onların bağlantıları yapıdan çıkartılmıştır.

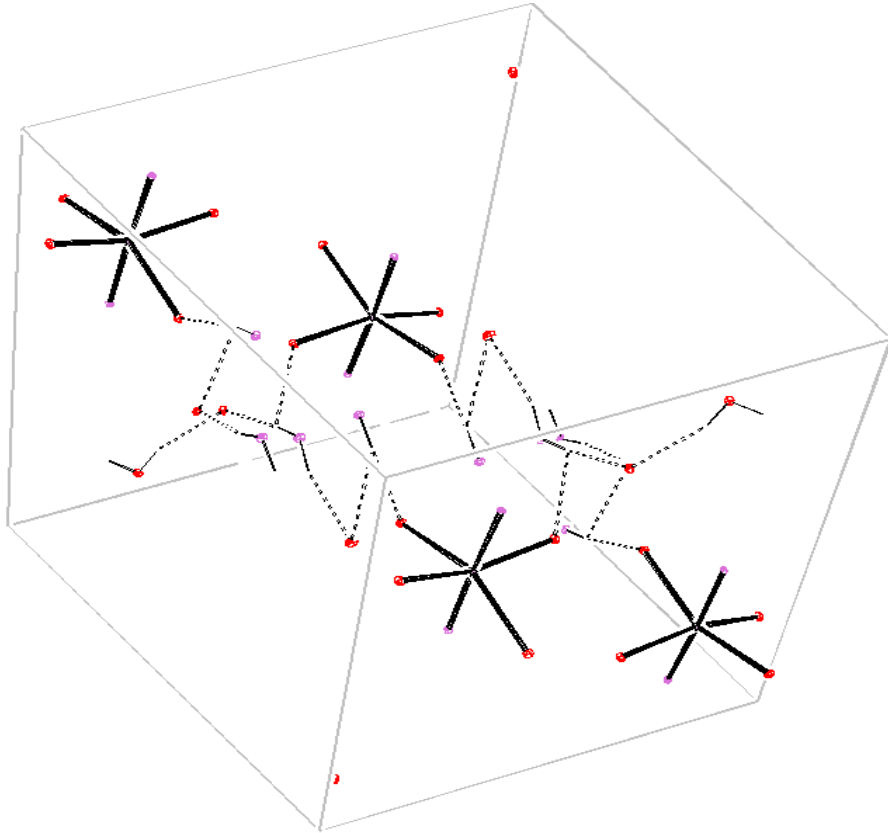
Kompleks triklinik kristal sistemine sahip olup $P\bar{1}$ uzay grubundadır. Kompleksin asimetrik birimi, iki tane 2-amino-6-klorbenzotiyazol-3-yum katyonu (HClABT)⁺, bir tane [Cu(DPC)₂]²⁻ anyonu ve bir tane hidrat suyu molekülünden oluşmaktadır. Birim hücrede ise, bu taneciklerin iki katı bulunmaktadır. Birim hücrede, iki tane DPC²⁻ anyonunun dört tane O atomu (O1, O2, O5 ve O6) ve iki tane N atomu (N1 ve N2) Cu(II) metal iyonuna koordine olarak bozulmuş oktahedral kompleks oluşturmaktadır. 2-Amino-6-klorbenzotiyazol molekülleri ise, tiyazol grubundaki N3 ve N5 atomları üzerinden protonlanmış ve kristal yapıda tamamlayıcı iyon şeklinde bulunmaktadır.

İki DPC²⁻ anyonunun karboksilat oksijen atomları (O1 ve O2 ile O5 ve O6) Cu(II) metal iyonuna oktahedral yapıda birbirine trans konumundan koordine olmuştur. O1-Cu1-O2’nin trans bağ açısı 154.02(5)° ve O5-Cu1-O6’nin trans bağ açısı 158.86(6)°’dir. Cu-O1, Cu-O2, Cu-O5 ve Cu-O6 bağ uzunlukları sırasıyla 2.316(1), 2.298(1), 2.079(2) ve 2.081(1) Å’dur. İki DPC²⁻ anyonunun azot atomları da (N1 ve N2) Cu(II) metal iyonuna oktahedral yapıda birbirine trans konumundan koordine olmuştur. N1-Cu-N2’in trans bağ açısı 177.08(7)°’dir. Cu-N1 ve Cu-N2’nin bağ uzunlukları sırasıyla 1.949(2) Å ve 1.920(2) Å’dur. Kompleksin kristal yapısındaki bu bağ uzunlukları ve bağ açıları literatürde bulunan benzer Cu(II) komplekslerde gözlenen değerler ile uyum içerisindedir (Das and Baruah, 2010; Zhang, et, al, 2011; Das and Baruah, 2011; Büyükkıdan, et al, 2012).

Karboksilat grubu ile amin grubu ve su molekülleri arasındaki hidrojen bağları, kristal yapısının oluşmasında önemli rol oynamaktadır. H...A ve D...A uzunlukları ve aralarındaki D-H...A bağ açıları güçlü ve zayıf hidrojen bağlarının varlığına işaret etmektedir (Çizelge 6. 18).



Şekil 6. 13 CuClABTDPC2 kristalinin şekli



Şekil 6. 14 CuClABTDPC2 kristalinin birim hücre şekli

Çizelge 6. 17 CuClABTDPC2 kompleksinin kristal verileri

Kristal verileri	CuClABTDPC2	
Kapalı formülü	C ₂₈ H ₂₀ Cl ₂ N ₆ O ₉ S ₂ Cu	
Molekül ağırlığı	783.09	
Sıcaklık (K)	105(2)	
Dalga boyu (Å)	0.71073	
Kristal sistemi	Triklirik, <i>P</i> - $\bar{3}$	
Uzay grubu	a = 10.4232(3)	$\alpha = 93.509(2)$
Hücre boyutları (Å,°)	b = 10.6664(4)	$\beta = 105.475(2)$
	c = 15.5051(5)	$\gamma = 112.535(2)$
	1508.39(9)	
Birim hücre hacmi (Å ³)	2	
Molekül sayısı (Z)	1.106	
μ (mm ⁻¹)	1.724	
$d_{\text{hesaplanan}}$ (mg m ⁻³)	794	
F(000)	1.39-28.38	
θ aralığı (°)	0.35x0.17x0.08	
Kristal boyutları (mm)	0.6981, 0.9167	
Max. ve min. geçişler	-13≤h≤13, -14≤k≤13, -20≤l≤20	
İndis Limitleri	26950	
Toplanan yansıma sayısı	7495	
Özgün yansıma sayısı	0.0342	
Gözlenen yansıma sayısı	6355	
Arıtılan parametre sayısı	441	
Güvenilirlik Sabitleri [$I \geq 2\sigma(I)$]	R ₂ = 0.0303	wR ₂ = 0.0718
Güvenilirlik Sabitleri (Bütün datalar)	R ₁ = 0.0390	wR ₁ = 0.0808
Uygunluk sabiti	1.061	
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}}$ (e.Å ⁻³)	-0.500, 0.545	

Çizelge 6. 18 CuClABTDPC2 kristalinin bağ uzunlukları (Å) ve seçilmiş bağ açıları (°)

Bağ Uzunlukları					
Cu1-O1	2.316(1)	Cu1-O5	2.079(2)	Cu1-N1	1.949(2)
Cu1-O2	2.298(1)	Cu1-O6	2.081(1)	Cu1-N2	1.920(2)
Bağ Açıları					
O1-Cu1-O2	154.02(5)	O2-Cu1-O5	93.52(6)	O5-Cu1-N1	97.65(6)
O1-Cu1-O5	92.19(6)	O2-Cu1-O6	90.50(5)	O5-Cu1-N2	79.47(6)
O1-Cu1-O6	93.24(5)	O2-Cu1-N1	77.28(6)	O6-Cu1-N1	103.49(6)
O1-Cu1-N1	76.85(6)	O2-Cu1-N2	102.34(6)	O6-Cu1-N2	79.39(6)
O1-Cu1-N2	103.62(6)	O5-Cu1-O6	158.86(6)	N1-Cu1-N2	177.08(7)
H-Bağ Uzunlukları ve Bağ Açıları					
	D-H(Å)	DH...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)	
N3-H3A-O2	0.88	1.82	2.682(2)	166.8	
N4-H4A-O4	0.88	1.84	2.709(2)	169.6	
N4-H4B-O1W	0.88	2.18	2.830(2)	130.8	
N5-H5A-O1	0.88	1.82	2.701(2)	178.5	
N6-H6A-O3	0.88	1.88	2.742(2)	164.5	

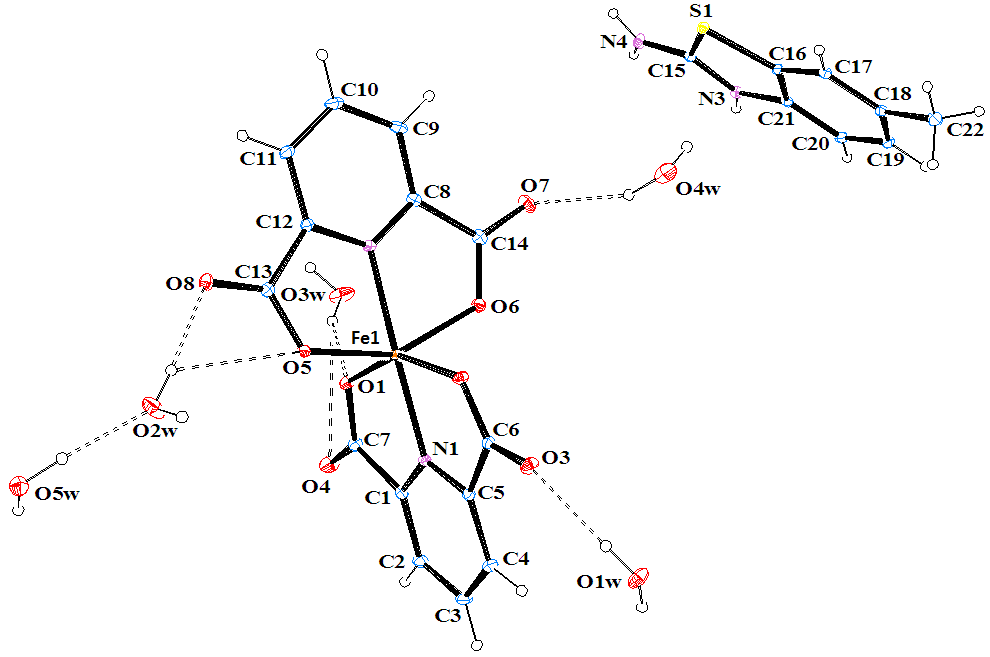
6. 2. 8 (HMeABT)[Fe(DPC)₂].5H₂O Kompleksinin kristal yapısı

(HClABT)[Fe(DPC)₂].5H₂O kompleksinin kristal yapısı ve birim hücresi Şekil 6. 17 ve Şekil 6. 18’de, kristal verileri Çizelge 6. 21’de, seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 6. 22’de verilmiştir. Birim hücrede bulunan molekül ve iyon sayılarının çokluğu nedeniyle hücre şeklinin daha iyi anlaşılabilmesi için C ve S atomları ve onların bağlantıları yapıdan çıkartılmıştır.

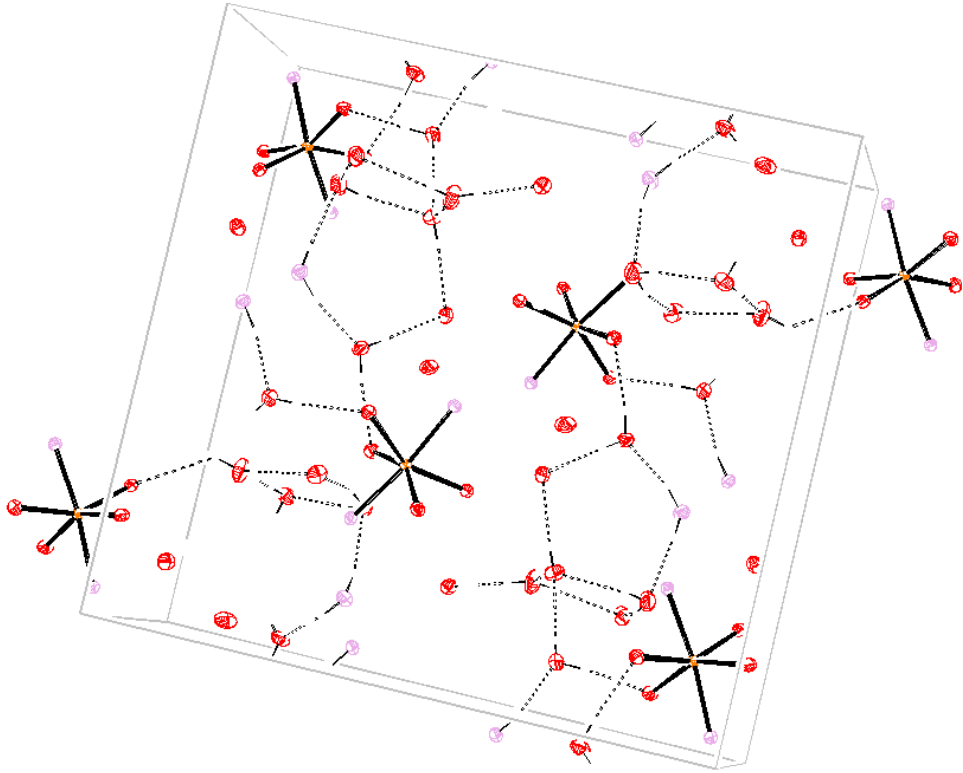
Kompleks monoklinik kristal sistemine sahip olup *P2(1)/n* uzay grubundadır. Kompleksin asimetric birimi, bir tane 2-amino-6-metilbenzotiyazol-3-yum katyonu (HMeABT)⁺, bir tane [Fe(DPC)₂]⁻ anyonu ve bir tane hidrat suyu molekülünden oluşmaktadır. Birim hücrede ise, bu taneciklerin dört katı bulunmaktadır. Birim hücrede, iki tane DPC²⁻ anyonunun dört tane O atomu (O1, O2, O5 ve O6) ve iki tane N atomu (N1 ve N2) Fe(III) metal iyonuna koordine olarak bozulmuş oktahedral kompleks oluşturmaktadır. 2-Amino-6-metilbenzotiyazol molekülü ise, tiyazol grubundaki N3 atomu üzerinden protonlanmış ve kristal yapıda tamamlayıcı iyon şeklinde bulunmaktadır.

İki DPC²⁻ anyonunun karboksilat oksijen atomlarının her ikisi de (O1 ve O2 ile O5 ve O6) Fe(III) metal iyonuna oktahedral yapıda birbirine trans konumundan koordine olmuştur. O1-Fe1-O2’nin trans bağ açısı 151.25(5)° ve O5-Fe1-O6’nin trans bağ açısı 151.47(5)°’dir. Fe-O1, Fe-O2, Fe-O5 ve Fe-O6 bağ uzunlukları sırasıyla 2.034(1), 1.973(1), 2.007(1) ve 2.017(1) Å’dur. İki DPC²⁻ anyonunun azot atomlarının her ikisi de (N1 ve N2) Fe(III) metal iyonuna oktahedral yapıda birbirine trans konumundan koordine olmuştur. N1-Fe-N2’in trans bağ açısı 172.80(5)°’dir. Fe-N1 ve Fe-N2’nin bağ uzunlukları sırasıyla 2.063(1) Å ve 2.059(1) Å’dur. Kompleksin kristal yapısındaki bu bağ uzunlukları ve bağ açıları literatürde bulunan benzer Fe(III) komplekslerde gözlenen değerler ile uyum içerisindedir (Eshtiagh-Hosseini, et al, 2010; Tabatabaee, et al, 2011; Eshtiagh-Hosseini, et al, 2011; Soleimannejad, et al, 2011).

Karboksilat grubu ile amin grubu ve su molekülleri arasındaki hidrojen bağları, kristal yapısının oluşmasında önemli rol oynamaktadır. H...A ve D...A uzunlukları ve aralarındaki D-H...A bağ açıları güçlü ve zayıf hidrojen bağlarının varlığına işaret etmektedir (Çizelge 6. 22).



Şekil 6. 15 FeMeABTDPC1 kristalinin şekli



Şekil 6. 16 FeMeABTDPC1 kristalinin birim hücre şekli

Çizelge 6. 19 FeMeABTDPC1 kompleksinin kristal verileri

Kristal verileri	FeMeABTDPC1	
Kapalı formülü	$C_{22}H_{25}N_4O_{13}SFe$	
Molekül ağırlığı	641.38	
Sıcaklık (K)	104(2)	
Dalga boyu (Å)	0.71073	
Kristal sistemi	Monoklinik	
Uzay grubu	$P2(1)/n$	
Hücre boyutları (Å,°)	a = 9.1868(3)	$\beta = 90.944(2)$
	b = 17.3869(6)	
	c = 16.7975(5)	
Birim hücre hacmi (Å ³)	2682.70(15)	
Molekül sayısı (Z)	4	
μ (mm ⁻¹)	0.714	
$d_{\text{hesaplanan}}$ (mg m ⁻³)	1.588	
F(000)	1324	
θ aralığı (°)	1.69-28.69	
Kristal boyutları (mm)	0.32x0.24x0.13	
Max. ve min. geçişler	0.8052, 0.9135	
İndis Limitleri	$-12 \leq h \leq 12, -23 \leq k \leq 22, -22 \leq l \leq 22$	
Toplanan yansıma sayısı	47808	
Özgün yansıma sayısı	6806	
Gözlenen yansıma sayısı	5639	
Aritılan parametre sayısı	421	
Güvenilirlik Sabitleri [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_2 = 0.0318$	$wR_2 = 0.0807$
Güvenilirlik Sabitleri (Bütün datalar)	$R_1 = 0.0427$	$wR_1 = 0.0917$
Uygunluk sabiti	1.088	
$\Delta_{\text{pmin}}, \Delta_{\text{pmax}}$ (e.Å ⁻³)	-0.425, 0.870	

Çizelge 6. 20 FeMeABTDPC1 kristalinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ Uzunlukları					
Fe1-O1	2.034(1)	Fe1-O5	2.007(1)	Fe1-N1	2.063(1)
Fe1-O2	1.973(1)	Fe1-O6	2.017(1)	Fe1-N2	2.059(1)
Bağ Açıları					
O1-Fe1-O2	151.25(5)	O2-Fe1-O5	95.23(5)	O5-Fe1-N1	75.17(5)
O1-Fe1-O5	94.02(5)	O2-Fe1-O6	92.66(5)	O5-Fe1-N2	99.64(5)
O1-Fe1-O6	92.06(5)	O2-Fe1-N1	108.61(5)	O6-Fe1-N1	76.32(5)
O1-Fe1-N1	100.07(5)	O2-Fe1-N2	76.55(5)	O6-Fe1-N2	108.86(5)
O1-Fe1-N2	75.08(5)	O5-Fe1-O6	151.47(5)	N1-Fe1-N2	172.80(5)
H-Bağ Uzunlukları ve Bağ Açıları					
	D-H(Å)	DH...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)	
O1W-H1A-O3	0.810(15)	1.988(16)	2.7970(19)	177(2)	
O2W-H2A-O8	0.824(16)	1.971(16)	2.793(2)	177(3)	
O3W-H3A-O1	0.832(16)	1.916(18)	2.709(2)	159(3)	
O5W-H5B-O2W	0.87(3)	1.80(3)	2.664(2)	172(3)	
O4W-H4B-O7	0.97(6)	2.08(6)	2.982(2)	154(5)	

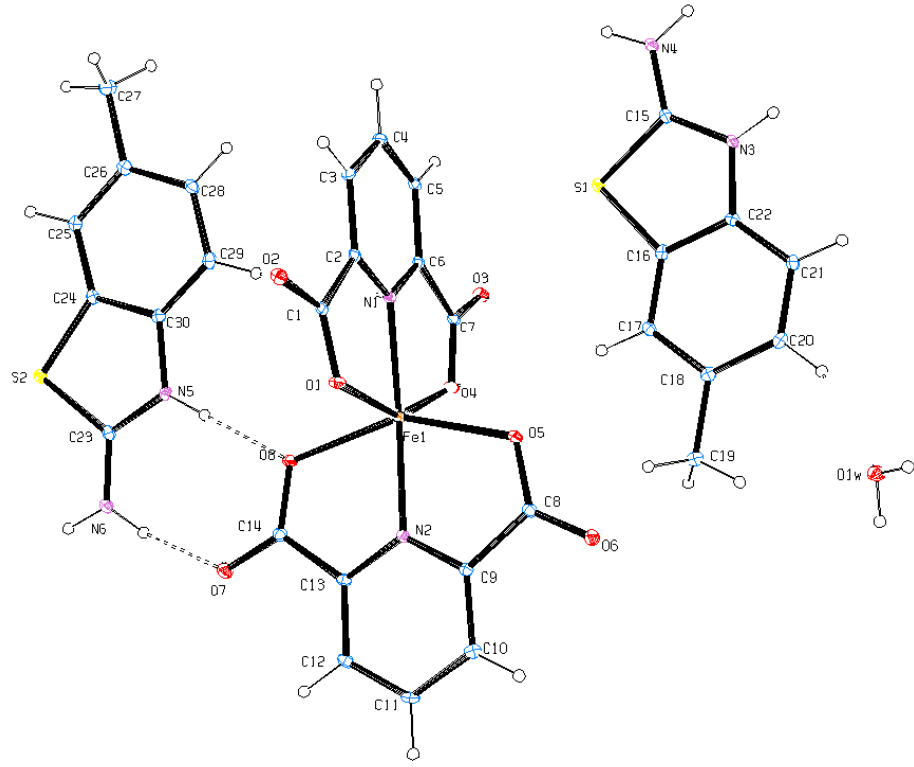
6. 2. 9 (HMeABT)₂[Fe(DPC)₂].H₂O Kompleksinin kristal yapısı

(HMeABT)₂[Fe(DPC)₂].H₂O kompleksinin kristal yapısı ve birim hücresi Şekil 6. 15 ve Şekil 6. 16'da, kristal verileri Çizelge 6. 19'da, seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 6. 20'de verilmiştir. Birim hücrede bulunan molekül ve iyon sayılarının çokluğu nedeniyle hücre şeklinin daha iyi anlaşılabilmesi için C ve S atomları ve onların bağlantıları yapıdan çıkartılmıştır.

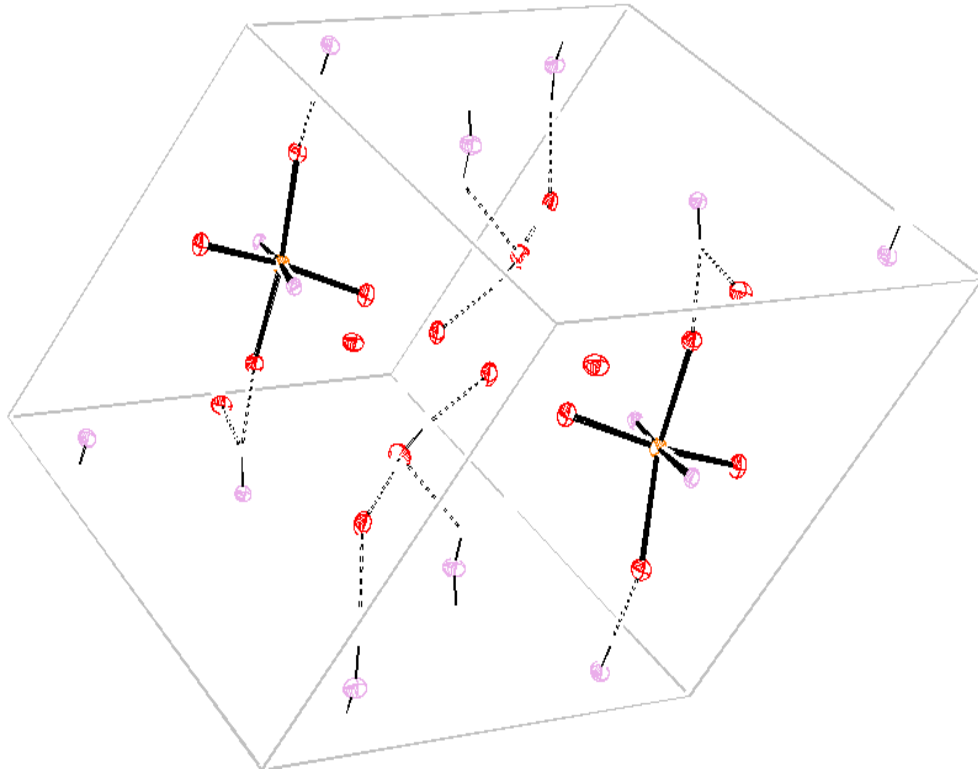
Kompleks triklinik kristal sistemine sahip olup $P\bar{1}$ uzay grubundadır. Kompleksin asimetrik birimi, iki tane 2-amino-6-metilbenzotiyazol-3-yum katyonu (HMeABT)⁺, bir tane [Fe(DPC)₂]²⁻ anyonu ve bir tane hidrat suyu molekülünden oluşmaktadır. Birim hücrede ise, bu taneciklerin iki katı bulunmaktadır. Birim hücrede, iki tane DPC²⁻ anyonunun dört tane O atomu (O1, O4, O5 ve O8) ve iki tane N atomu (N1 ve N2) Fe(II) metal iyonuna koordine olarak bozulmuş oktahedral kompleks oluşturmaktadır. 2-Amino-6-metilbenzotiyazol molekülleri ise, tiyazol grubundaki N3 ve N5 atomları üzerinden protonlanmış ve kristal yapıda tamamlayıcı iyon şeklinde bulunmaktadır.

İki DPC²⁻ anyonunun karboksilat oksijen atomları (O1 ve O4 ile O5 ve O8) Fe(II) metal iyonuna oktahedral yapıda birbirine trans konumundan koordine olmuştur. O1-Fe1-O4'nin trans bağ açısı 150.37(6)° ve O5-Fe1-O8'nin trans bağ açısı 150.93(6)°'dir. Fe-O1, Fe-O4, Fe-O5 ve Fe-O8 bağ uzunlukları sırasıyla 2.145(2), 2.108(2), 2.232(2) ve 2.231(2) Å'dur. İki DPC²⁻ anyonunun azot atomları da (N1 ve N2) Fe(II) metal iyonuna oktahedral yapıda birbirine trans konumundan koordine olmuştur. N1-Fe -N2'in trans bağ açısı 173.85(8)°'dir. Fe-N1 ve Fe-N2'nin bağ uzunlukları sırasıyla 2.062(2) Å ve 2.055(2) Å'dur. Kompleksin kristal yapısındaki bu bağ uzunlukları ve bağ açıları literatürde bulunan benzer Fe (II) komplekslerde gözlenen değerler ile uyum içerisindedir (Laine, Gourdon, Launay, 1995; Laine, Gourdon, Launay, Tuchagues, 1995; Jain, et al, 2005).

Karboksilat grubu ile amin grubu arasındaki hidrojen bağları, kristal yapısının oluşmasında önemli rol oynamaktadır. H...A ve D...A uzunlukları ve aralarındaki D-H...A bağ açıları güçlü ve zayıf hidrojen bağlarının varlığına işaret etmektedir (Çizelge 6. 20).



Şekil 6. 17 FeMeABTDPC2 kristalinin şekli



Şekil 6. 18 FeMeABTDPC2 kristalinin birim hücre şekli

Çizelge 6. 21 FeMeABTDPC2 kompleksinin kristal verileri

Kristal verileri	FeMeABTDPC2	
Kapalı formülü	C ₃₀ H ₂₆ N ₆ O ₉ S ₂ Fe	
Molekül ağırlığı	734.56	
Sıcaklık (K)	108(2)	
Dalga boyu (Å)	0.71073	
Kristal sistemi	Triklinik, <i>P</i> - $\bar{1}$	
Hücre boyutları (Å,°)	a = 10.3185(3)	α = 92.967(2)
	b = 10.7110(3)	β = 105.1040(10)
	c = 15.6572(4)	γ = 113.2270(10)
Birim hücre hacmi (Å ³)	1511.80(7)	
Molekül sayısı (Z)	2	
μ (mm ⁻¹)	0.705	
$d_{\text{hesaplanan}}$ (mg m ⁻³)	1.614	
F(000)	756	
θ aralığı (°)	1.37-28.80	
Kristal boyutları (mm)	0.22x0.18x0.13	
Max. ve min. geçişler	0.859, 0.912	
İndis Limitleri	-13≤h≤13, -14≤k≤14, -19≤l≤20	
Toplanan yansıma sayısı	26930	
Özgün yansıma sayısı	7881	
Gözlenen yansıma sayısı	5600	
Aritılan parametre sayısı	438	
Güvenilirlik Sabitleri [$I \geq 2\sigma(I)$]	R ₂ = 0.0409	wR ₂ = 0.0956
Güvenilirlik Sabitleri (Bütün datalar)	R ₁ = 0.0683	wR ₁ = 0.1121
Uygunluk sabiti	1.052	
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}}$ (e.Å ⁻³)	-0.578, 0.501	

Çizelge 6. 22 FeMeABTDPC2 kristalinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ Uzunlukları					
Fe1-O1	2.145(2)	Fe1-O5	2.232(2)	Fe1-N1	2.062(2)
Fe1-O4	2.108(2)	Fe1-O8	2.231(2)	Fe1-N2	2.055(2)
Bağ Açıları					
O1-Fe1-O4	150.37(6)	O4-Fe1-O5	92.51(6)	O5-Fe1-N1	103.69(7)
O1-Fe1-O5	94.21(6)	O4-Fe1-O8	96.73(6)	O5-Fe1-N2	75.53(7)
O1-Fe1-O8	91.24(6)	O4-Fe1-N1	75.49(7)	O8-Fe1-N1	105.30(7)
O1-Fe1-N1	74.89(7)	O4-Fe1-N2	110.58(7)	O8-Fe1-N2	75.42(7)
O1-Fe1-N2	99.03(7)	O5-Fe1-O8	150.93(6)	N1-Fe1-N2	173.85(8)
H-Bağ Uzunlukları ve Bağ Açıları					
	D-H(Å)	DH...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)	
N5-H5-O8	0.88	1.89	2.769(2)	179.5	
N6-H6A-O7	0.88	1.90	2.762(3)	164.4	

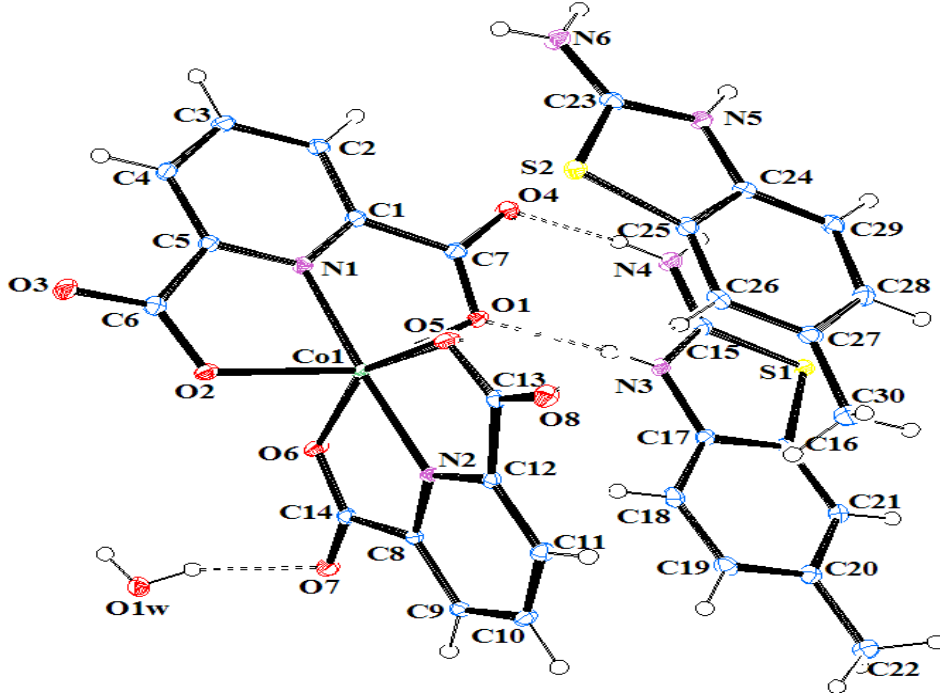
6. 2. 10 (HMeABT)₂[Co(DPC)₂].H₂O Kompleksinin kristal yapısı

(HMeABT)₂[Co(DPC)₂].H₂O kompleksinin kristal yapısı ve birim hücresi Şekil 6. 19 ve Şekil 6. 20'da, kristal verileri Çizelge 6. 23'de, seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 6. 24'de verilmiştir. Birim hücrede bulunan molekül ve iyon sayılarının çokluğu nedeniyle hücre şeklinin daha iyi anlaşılabilmesi için C ve S atomları ve onların bağlantıları yapıdan çıkartılmıştır.

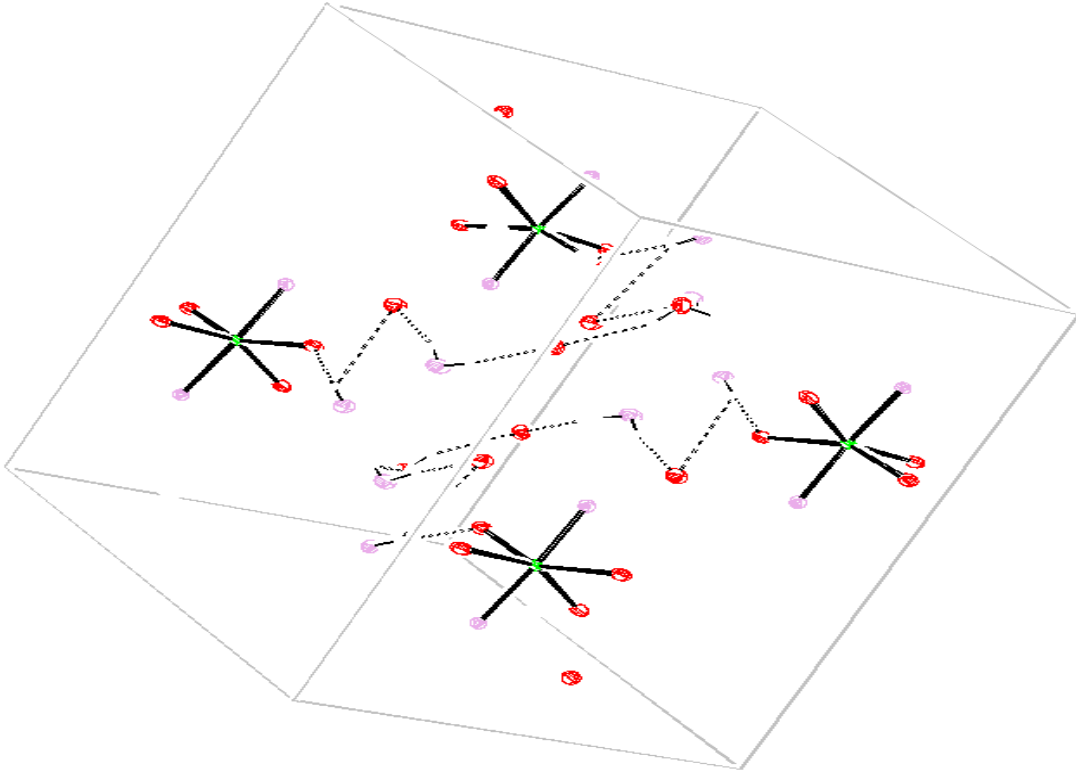
Kompleks triklinik kristal sistemine sahip olup $P\bar{1}$ uzay grubundadır. Kompleksin asimetrik birimi, iki tane 2-amino-6-metilbenzotiyazol-3-yum katyonu (HMeABT)⁺, bir tane [Co(DPC)₂]²⁻ anyonu ve bir tane hidrat suyu molekülünden oluşmaktadır. Birim hücrede ise, bu taneciklerin iki katı bulunmaktadır. Birim hücrede, iki tane DPC²⁻ anyonunun dört tane O atomu (O1, O2, O5 ve O6) ve iki tane N atomu (N1 ve N2) Co(II) metal iyonuna koordine olarak bozulmuş oktahedral kompleks oluşturmaktadır. 2-Amino-6-metilbenzotiyazol molekülleri ise, tiyazol grubundaki N3 ve N5 atomları üzerinden protonlanmış ve kristal yapıda tamamlayıcı iyon şeklinde bulunmaktadır.

İki DPC²⁻ anyonunun karboksilat oksijen atomları (O1 ve O2 ile O5 ve O6) Co(II) metal iyonuna oktahedral yapıda birbirine trans konumundan koordine olmuştur. O1-Co1-O2'nin trans bağ açısı 153.20(6)° ve O5-Co1-O6'nin trans bağ açısı 152.69(6)°'dir. Co-O1, Co-O2, Co-O5 ve Co-O6 bağ uzunlukları sırasıyla 2.203(2), 2.201(2), 2.139(2) ve 2.120(2) Å'dur. İki DPC²⁻ anyonunun azot atomları da (N1 ve N2) Co(II) metal iyonuna oktahedral yapıda birbirine trans konumundan koordine olmuştur. N1-Co-N2'in trans bağ açısı 175.44(7)°'dir. Co-N1 ve Co-N2'nin bağ uzunlukları sırasıyla 2.004(2) Å ve 2.024(2) Å'dur. Kompleksin kristal yapısındaki bu bağ uzunlukları ve bağ açıları literatürde bulunan benzer Co(II) komplekslerde gözlenen değerler ile uyum içerisindedir (Zhang, et, al, 2003; Borah, et, al, 2012; Wang, et, al, 2012; Das and Baruah, 2012).

Karboksilat grubu ile amin grubu ve su molekülü arasındaki hidrojen bağları, kristal yapısının oluşmasında önemli rol oynamaktadır. H...A ve D...A uzunlukları ve aralarındaki D-H...A bağ açıları güçlü ve zayıf hidrojen bağlarının varlığına işaret etmektedir (Çizelge 6. 24).



Şekil 6. 19 CoMeABTDPC kristalinin şekli



Şekil 6. 20 CoMeABTDPC kristalinin birim hücre şekli

Çizelge 6. 23 CoMeABTDPC kompleksinin kristal verileri

Kristal verileri	CoMeABTDPC	
Kapalı formülü	C ₃₀ H ₂₆ N ₆ O ₉ S ₂ Co	
Molekül ağırlığı	737.62	
Sıcaklık (K)	293(2)	
Dalga boyu (Å)	0.71073	
Kristal sistemi	Triklinik	
Uzay grubu	P ⁻	
Hücre boyutları (Å,°)	a = 10.3303(4)	α = 93.137(2)
	b = 10.7237(4)	β = 105.142(2)
	c = 15.5913(6)	γ = 113.143(2)
Birim hücre hacmi (Å ³)	1508.76(10)	
Molekül sayısı (Z)	2	
μ (mm ⁻¹)	0.775	
d _{hesaplanan} (mg m ⁻³)	1.624	
F(000)	758	
θ aralığı (°)	1.37-28.51	
Kristal boyutları (mm)	0.22x0.18x0.13	
Max. ve min. geçişler	0.859, 0.912	
İndis Limitleri	-13≤h≤13, -14≤k≤14, -20≤l≤20	
Toplanan yansıma sayısı	28004	
Özgün yansıma sayısı	7597	
Gözlenen yansıma sayısı	6201	
Arıtılan parametre sayısı	441	
Güvenilirlik Sabitleri [I≥2σ(I)]	R ₂ = 0.0356	wR ₂ = 0.0932
Güvenilirlik Sabitleri (Bütün datalar)	R ₁ = 0.0477	wR ₁ = 0.1057
Uygunluk sabiti	1.070	
Δ _{ρmin} , Δ _{ρmax} (e.Å ⁻³)	-0.539, 0.580	

Çizelge 6. 24 CoMeABTDPC kristalinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ Uzunlukları					
Co1-O1	2.203(2)	Co1-O5	2.139(2)	Co1-N1	2.004(2)
Co1-O2	2.201(2)	Co1-O6	2.120(2)	Co1-N2	2.024(2)
Bağ Açıları					
O1-Co1-O2	153.20(6)	O2-Co1-O5	92.51(6)	O5-Co1-N1	99.15(7)
O1-Co1-O5	94.30(6)	O2-Co1-O6	94.63(6)	O5-Co1-N2	76.35(7)
O1-Co1-O6	91.10(6)	O2-Co1-N1	76.66(7)	O6-Co1-N1	108.14(7)
O1-Co1-N1	76.67(7)	O2-Co1-N2	104.07(7)	O6-Co1-N2	76.35(7)
O1-Co1-N2	102.73(6)	O5-Co1-O6	152.69(6)	N1-Co1-N2	175.44(7)
H-Bağ Uzunlukları ve Bağ Açıları					
	D-H(Å)	DH...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)	
N3-H3-O1	0.86	1.93	2.769(2)	166.3	
N4-H4A-O4	0.86	1.85	2.704(2)	170.9	
O1W-H1B-O7	0.78(3)	2.02(3)	2.705(2)	146(3)	

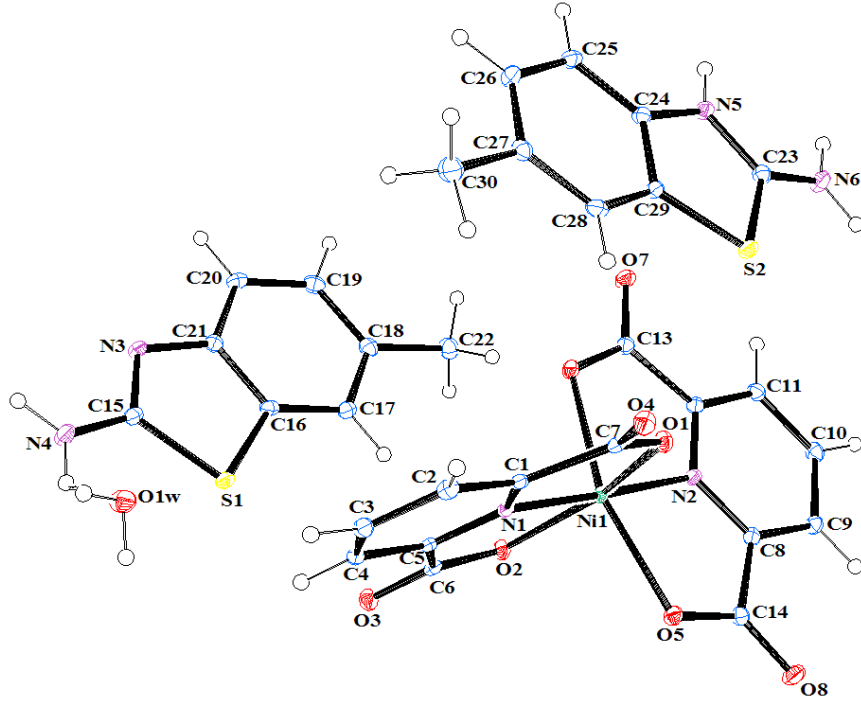
6. 2. 11 (HMeABT)₂[Ni(DPC)₂].H₂O Kompleksinin kristal yapısı

(HMeABT)₂[Ni(DPC)₂].H₂O kompleksinin kristal yapısı ve birim hücresi Şekil 6. 21 ve Şekil 6. 22’de, kristal verileri Çizelge 6. 25’de, seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 6. 26’da verilmiştir. Birim hücrede bulunan molekül ve iyon sayılarının çokluğu nedeniyle hücre şeklinin daha iyi anlaşılabilmesi için C ve S atomları ve onların bağlantıları yapıdan çıkartılmıştır.

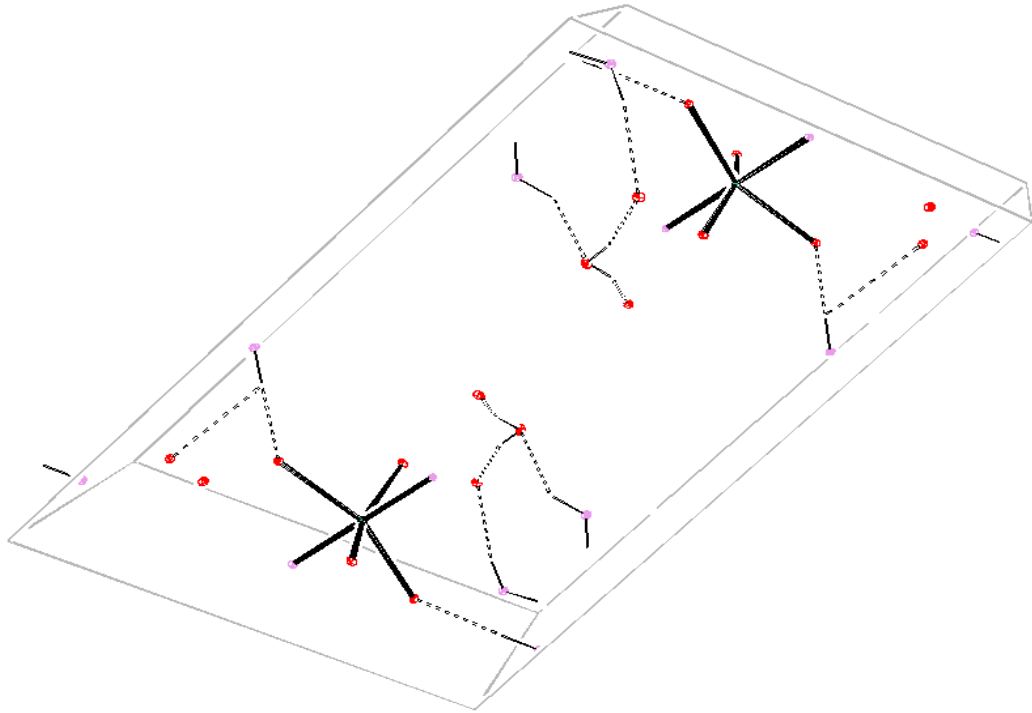
Kompleks triklinik kristal sistemine sahip olup $P\bar{1}$ uzay grubundadır. Kompleksin asimetrik birimi, iki tane 2-amino-6-metilbenzotiyazol-3-yum katyonu (HMeABT)⁺, bir tane [Ni(DPC)₂]²⁻ anyonu ve bir tane hidrat suyu molekülünden oluşmaktadır. Birim hücrede ise, bu taneciklerin iki katı bulunmaktadır. Birim hücrede, iki tane DPC²⁻ anyonunun dört tane O atomu (O1, O2, O5 ve O6) ve iki tane N atomu (N1 ve N2) Ni(II) metal iyonuna koordine olarak bozulmuş oktahedral kompleks oluşturmaktadır. 2-Amino-6-metilbenzotiyazol molekülleri ise, tiyazol grubundaki N3 ve N5 atomları üzerinden protonlanmış ve kristal yapıda tamamlayıcı iyon şeklinde bulunmaktadır.

İki DPC²⁻ anyonunun karboksilat oksijen atomları (O1 ve O2 ile O5 ve O6) Ni(II) metal iyonuna oktahedral yapıda birbirine trans konumundan koordine olmuştur. O1-Ni1-O2’nin trans bağ açısı 156.03(6)° ve O5-Ni1-O6’nin trans bağ açısı 156.14(6)°’dir. Ni-O1, Ni-O2, Ni-O5 ve Ni-O6 bağ uzunlukları sırasıyla 2.115(2), 2.115(2), 2.161(2) ve 2.163(2) Å’dur. İki DPC²⁻ anyonunun azot atomları da (N1 ve N2) Ni(II) metal iyonuna oktahedral yapıda birbirine trans konumundan koordine olmuştur. N1-Ni-N2’in trans bağ açısı 177.01(8)°’dir. Ni-N1 ve Ni-N2’nin bağ uzunlukları sırasıyla 1.968(2) Å ve 1.955(2) Å’dur. Kompleksin kristal yapısındaki bu bağ uzunlukları ve bağ açıları literatürde bulunan benzer Ni(II) komplekslerde gözlenen değerler ile uyum içerisindedir (Zhang, Kuang, et, al, 2009; Eshtiagh Hosseini, Aghabozorg, et, al, 2010; Zhang, et, al, 2011; Borah, et al, 2012).

Amin grubu ile su molekülleri arasındaki hidrojen bağları, kristal yapısının oluşmasında önemli rol oynamaktadır. H...A ve D...A uzunlukları ve aralarındaki D-H...A bağ açıları güçlü ve zayıf hidrojen bağlarının varlığına işaret etmektedir (Çizelge 6. 26).



Şekil 6. 21 NiMeABTDPC kristalinin şekli



Şekil 6. 22 NiMeABTDPC kristalinin birim hücre şekli

Çizelge 6. 25 NiMeABTDPC kompleksinin kristal verileri

Kristal verileri	NiMeABTDPC	
Kapalı formülü	$C_{30}H_{26}N_6O_9S_2Ni$	
Molekül ağırlığı	737.40	
Sıcaklık (K)	106(2)	
Dalga boyu (Å)	0.71073	
Kristal sistemi	Triklinik	
Uzay grubu	$P\bar{1}$	
Hücre boyutları (Å,°)	a = 10.3393(3)	$\alpha = 93.3560(10)$
	b = 10.7302(3)	$\beta = 105.0470(10)$
	c = 15.5223(4)	$\gamma = 113.0490(10)$
Birim hücre hacmi (Å ³)	1505.21(7)	
Molekül sayısı (Z)	2	
μ (mm ⁻¹)	0.851	
$d_{\text{hesaplanan}}$ (mg m ⁻³)	1.627	
F(000)	760	
θ aralığı (°)	1.38-28.44	
Kristal boyutları (mm)	0.23x0.12x0.10	
Max. ve min. geçişler	0.8283, 0.9197	
İndis Limitleri	-13≤h≤13, -14≤k≤14, -20≤l≤19	
Toplanan yansıma sayısı	26987	
Özgün yansıma sayısı	7487	
Gözlenen yansıma sayısı	5975	
Artılan parametre sayısı	443	
Güvenilirlik Sabitleri [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_2 = 0.0347$	$wR_2 = 0.0778$
Güvenilirlik Sabitleri (Bütün datalar)	$R_1 = 0.0507$	$wR_1 = 0.0906$
Uygunluk sabiti	1.054	
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}}$ (e.Å ⁻³)	-0.494, 0.434	

Çizelge 6. 26 NiMeABTDPC kristalinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ Uzunlukları					
Ni1-O1	2.115(2)	Ni1-O5	2.161(2)	Ni1-N1	1.968(2)
Ni1-O2	2.115(2)	Ni1-O6	2.163(2)	Ni1-N2	1.955(2)
Bağ Açıları					
O1-Ni1-O2	156.03(6)	O2-Ni1-O5	93.75(6)	O5-Ni1-N1	102.62(7)
O1-Ni1-O5	91.61(6)	O2-Ni1-O6	91.09(6)	O5-Ni1-N2	78.01(7)
O1-Ni1-O6	93.39(6)	O2-Ni1-N1	77.86(7)	O6-Ni1-N1	101.24(7)
O1-Ni1-N1	78.17(7)	O2-Ni1-N2	105.05(7)	O6-Ni1-N2	78.17(7)
O1-Ni1-N2	98.91(7)	O5-Ni1-O6	156.14(6)	N1-Ni1-N2	177.01(8)
H-Bağ Uzunlukları ve Bağ Açıları					
	D-H(Å)	DH...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)	
N4-H4B-O1W	0.88	2.25	2.879(2)	128.8	

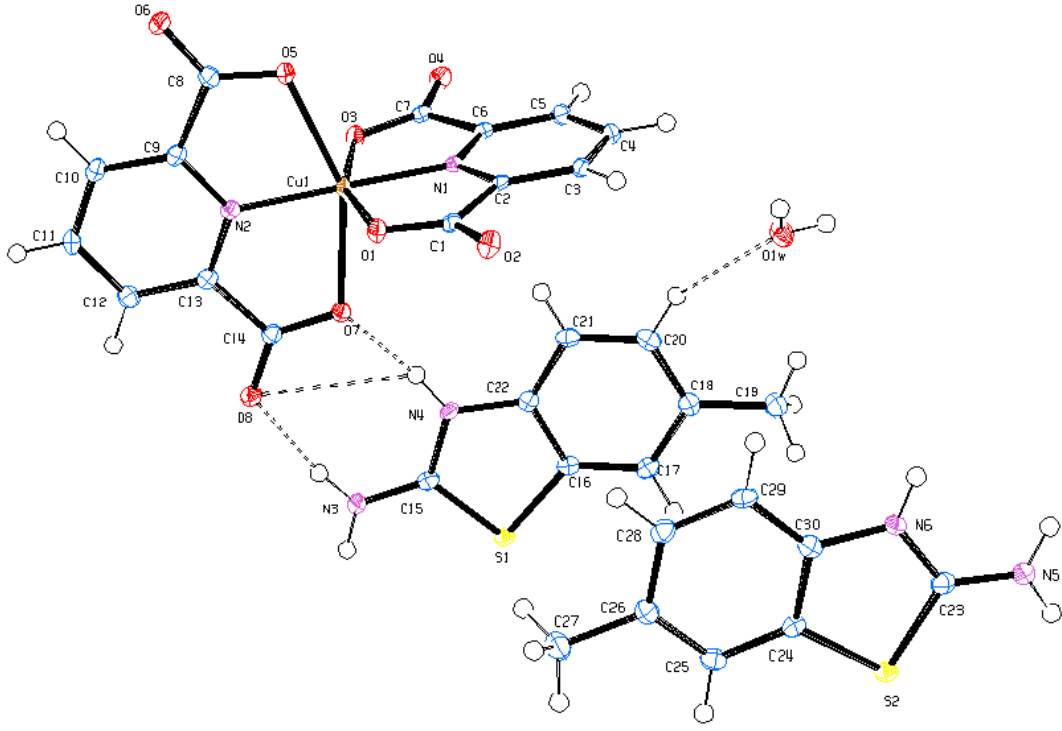
6. 2. 12 (HMeABT)₂[Cu(DPC)₂].H₂O Kompleksinin kristal yapısı

(HMeABT)₂[Cu(DPC)₂].H₂O kompleksinin kristal yapısı ve birim hücresi Şekil 6. 23 ve Şekil 6. 24'de, kristal verileri Çizelge 6. 27'de, seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 6. 28'de verilmiştir. Birim hücrede bulunan molekül ve iyon sayılarının çokluğu nedeniyle hücre şeklinin daha iyi anlaşılabilmesi için C ve S atomları ve onların bağlantıları yapıdan çıkartılmıştır.

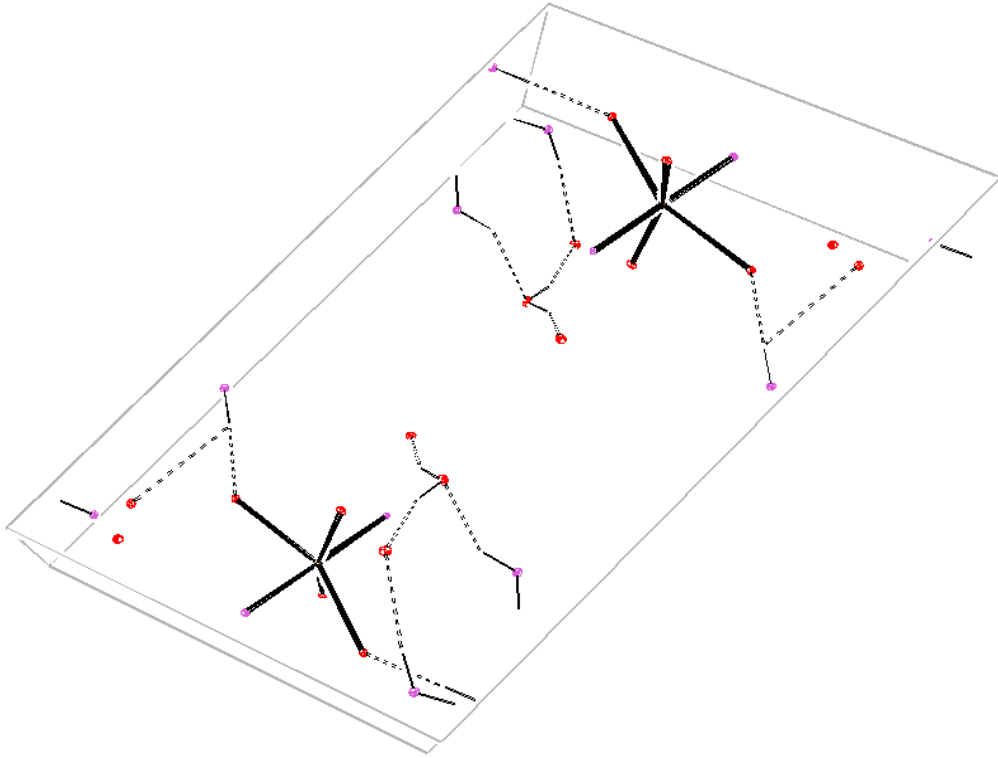
Kompleks triklinik kristal sistemine sahip olup $P\bar{1}$ uzay grubundadır. Kompleksin asimetrik birimi, iki tane 2-amino-6-metilbenzotiyazol-3-yum katyonu (HMeABT)⁺, bir tane [Cu(DPC)₂]²⁻ anyonu ve bir tane hidrat suyu molekülünden oluşmaktadır. Birim hücrede ise, bu taneciklerin iki katı bulunmaktadır. Birim hücrede, iki tane DPC²⁻ anyonunun dört tane O atomu (O1, O3, O5 ve O7) ve iki tane N atomu (N1 ve N2) Cu(II) metal iyonuna koordine olarak bozulmuş oktahedral kompleks oluşturmaktadır. 2-Amino-6-metilbenzotiyazol molekülleri ise, tiyazol grubundaki N4 ve N5 atomları üzerinden protonlanmış ve kristal yapıda tamamlayıcı iyon şeklinde bulunmaktadır.

İki DPC²⁻ anyonunun karboksilat oksijen atomları (O1 ve O3 ile O5 ve O7) Cu(II) metal iyonuna oktahedral yapıda birbirine trans konumundan koordine olmuştur. O1-Cu1-O3'nin trans bağ açısı 158.51(7)° ve O5-Cu1-O7'nin trans bağ açısı 154.14(6)°'dir. Cu-O1, Cu-O3, Cu-O5 ve Cu-O7 bağ uzunlukları sırasıyla 2.096(2), 2.084(2), 2.297(2) ve 2.297(2) Å'dur. İki DPC²⁻ anyonunun azot atomları da (N1 ve N2) Cu(II) metal iyonuna oktahedral yapıda birbirine trans konumundan koordine olmuştur. N1-Cu-N2'in trans bağ açısı 177.36(8)°'dir. Cu-N1 ve Cu-N2'nin bağ uzunlukları sırasıyla 1.919(2) Å ve 1.946(2) Å'dur. Kompleksin kristal yapısındaki bu bağ uzunlukları ve bağ açıları literatürde bulunan benzer Cu(II) komplekslerde gözlenen değerler ile uyum içerisindedir (Das and Baruah, 2010; Zhang, et, al, 2011; Das and Baruah, 2011; Büyükkıdan, et al, 2012).

Karboksilat grubu ile amin grubu arasındaki hidrojen bağları, kristal yapısının oluşmasında önemli rol oynamaktadır. H...A ve D...A uzunlukları ve aralarındaki D-H...A bağ açıları güçlü ve zayıf hidrojen bağlarının varlığına işaret etmektedir (Çizelge 6. 28).



Şekil 6. 23 CuMeABTDPC kristalinin şekli



Şekil 6. 24 CuMeABTDPC kristalinin birim hücre şekli

Çizelge 6. 27 CuMeABTDPC kompleksinin kristal verileri

Kristal verileri	CuMeABTDPC	
Kapalı formülü	C ₃₀ H ₂₆ N ₆ O ₉ S ₂ Cu	
Molekül ağırlığı	742.26	
Sıcaklık (K)	106(2)	
Dalga boyu (Å)	0.71073	
Kristal sistemi	Triklinik	
Uzay grubu	P ⁻	
Hücre boyutları (Å,°)	a = 10.3980(2)	α = 93.3360(10)
	b = 10.7190(3)	β = 104.6790(10)
	c = 15.4659(4)	γ = 113.2480(10)
Birim hücre hacmi (Å ³)	1507.65(7)	
Molekül sayısı (Z)	2	
μ (mm ⁻¹)	0.931	
d _{hesaplanan} (mg m ⁻³)	1.635	
F(000)	762	
θ aralığı (°)	1.38-28.38	
Kristal boyutları (mm)	0.31x0.28x0.12	
Max. ve min. geçişler	0.757, 0.894	
İndis Limitleri	-13≤h≤13, -14≤k≤13, -20≤l≤20	
Toplanan yansıma sayısı	26564	
Özgün yansıma sayısı	7565	
Gözlenen yansıma sayısı	6185	
Aritılan parametre sayısı	443	
Güvenilirlik Sabitleri [I≥2σ(I)]	R ₂ = 0.0357	wR ₂ = 0.0872
Güvenilirlik Sabitleri (Bütün datalar)	R ₁ = 0.0497	wR ₁ = 0.0950
Uygunluk sabiti	1.072	
Δρ _{min} , Δρ _{max} (e.Å ⁻³)	-0.672, 0.473	

Çizelge 6. 28 CuMeABTDPC kristalinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ Uzunlukları					
Cu1-O1	2.096(2)	Cu1-O5	2.297(2)	Cu1-N1	1.919(2)
Cu1-O3	2.084(2)	Cu1-O7	2.297(2)	Cu1-N2	1.946(2)
Bağ Açıları					
O1-Cu1-O3	158.51(7)	O3-Cu1-O5	92.03(6)	O5-Cu1-N1	103.93(7)
O1-Cu1-O5	93.30(6)	O3-Cu1-O7	94.12(6)	O5-Cu1-N2	77.02(7)
O1-Cu1-O7	90.10(6)	O3-Cu1-N1	79.47(7)	O7-Cu1-N1	101.89(7)
O1-Cu1-N1	79.04(7)	O3-Cu1-N2	98.07(7)	O7-Cu1-N2	77.26(7)
O1-Cu1-N2	103.41(7)	O5-Cu1-O7	154.14(6)	N1-Cu1-N2	177.36(8)
H-Bağ Uzunlukları ve Bağ Açıları					
	D-H(Å)	DH...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)	
N3-H3A-O8	0.88	1.85	2.723(2)	170.4	
N4-H4-O7	0.88	1.83	2.699(2)	166.7	

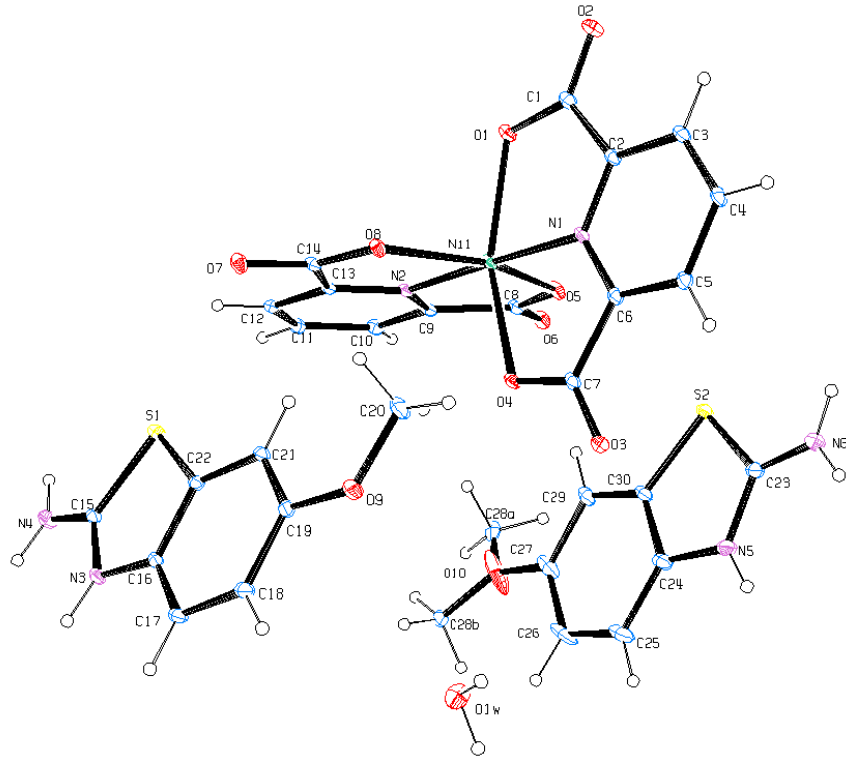
6. 2. 13 (HMeOABT)₂[Ni(DPC)₂].H₂O Kompleksinin kristal yapısı

(HMeOABT)₂[Ni(DPC)₂].H₂O kompleksinin kristal yapısı ve birim hücresi Şekil 6. 25 ve Şekil 6. 26'da, kristal verileri Çizelge 6. 29'da, seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 6. 30'da verilmiştir. Birim hücrede bulunan molekül ve iyon sayılarının çokluğu nedeniyle hücre şeklinin daha iyi anlaşılabilmesi için C ve S atomları ve onların bağlantıları yapıdan çıkartılmıştır.

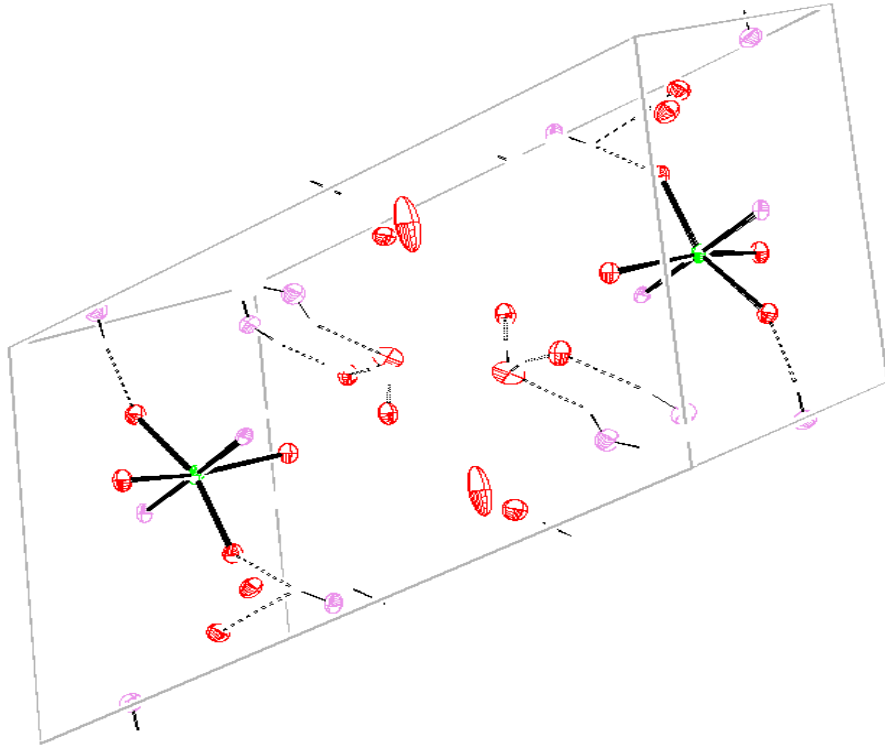
Kompleks triklinik kristal sistemine sahip olup $P\bar{1}$ uzay grubundadır. Kompleksin asimetrik birimi, iki tane 2-amino-6-metoksibenzotiyazol-3-yum katyonu (HMeOABT)⁺, bir tane [Ni(DPC)₂]²⁻ anyonu ve bir tane hidrat suyu molekülünden oluşmaktadır. Birim hücrede ise, bu taneciklerin iki katı bulunmaktadır. Birim hücrede, iki tane DPC²⁻ anyonunun dört tane O atomu (O1, O4, O5 ve O8) ve iki tane N atomu (N1 ve N2) Ni(II) metal iyonuna koordine olarak bozulmuş oktahedral kompleks oluşturmaktadır. 2-Amino-6-metoksibenzotiyazol molekülleri ise, tiyazol grubundaki N3 ve N5 atomları üzerinden protonlanmış ve kristal yapıda tamamlayıcı iyon şeklinde bulunmaktadır.

İki DPC²⁻ anyonunun İki tane DPC²⁻'in karboksilat oksijen atomları (O1 ve O4 ile O5 ve O8) Ni(II) metal iyonuna oktahedral yapıda birbirine trans konumundan koordine olmuştur. O1-Ni1-O4'nin trans bağ açısı 155.25(5)° ve O5-Ni1-O8'nin trans bağ açısı 155.40(5)°'dir. Ni-O1, Ni-O4, Ni-O5 ve Ni-O8 bağ uzunlukları sırasıyla 2.1697(14), 2.1523(14), 2.1328(14) ve 2.1210(14) Å'dur. İki DPC²⁻ anyonunun azot atomları da (N1 ve N2) Ni(II) metal iyonuna oktahedral yapıda birbirine trans konumundan koordine olmuştur. N1-Ni-N2'in trans bağ açısı 177.01(6)°'dir. Ni-N1 ve Ni-N2'nin bağ uzunlukları sırasıyla 1.9671(16) Å ve 1.9762(16) Å'dur. O10 atomu üzerindeki C atomu disorder yapıdadır ve C28a ve C28b olarak isimlendirilmiştir. C28a'da bulunma faktörü (0.484(6), yani %48.4) ve C28b'da bulunma faktörü (0.516(6), yani %51.6)'dir.

Kompleksin kristal yapısındaki bu bağ uzunlukları ve bağ açıları literatürde bulunan benzer Ni(II) komplekslerde gözlenen değerler ile uyum içerisindedir (Zhang, Kuang, et, al, 2009; Eshtiagh-Hosseini, Aghabozorg, et, al, 2010; Zhang, et, al, 2011; Borah, et al, 2012).



Şekil 6. 25 NiMeOABTDPC kristalinin şekli



Şekil 6. 26 NiMeOABTDPC kristalinin birim hücre şekli

Çizelge 6. 29 NiMeOABTDPC kompleksinin kristal verileri

Kristal verileri	NiMeOABTDPC	
Kapalı formülü	$C_{31}H_{26}N_6O_{11}S_2Ni$	
Molekül ağırlığı	755.20	
Sıcaklık (K)	293(2)	
Dalga boyu (Å)	0.71073	
Kristal sistemi	Triklinik	
Uzay grubu	$P\bar{-}$	
Hücre boyutları (Å,°)	a = 10.1679(2)	93.9470(10)
	b = 10.6049(2)	β = 104.4050(10)
	c = 15.9790(3)	γ = 110.3750(10)
Birim hücre hacmi (Å ³)	1541.33(5)	
Molekül sayısı (Z)	2	
μ (mm ⁻¹)	0.839	
$d_{\text{hesaplanan}}$ (mg m ⁻³)	1.627	
F(000)	752	
θ aralığı (°)	1.34-28.38	
Kristal boyutları (mm)	0.23x0.12x0.10	
Max. ve min. geçişler	0.8283, 0.9197	
İndis Limitleri	-12≤h≤13, -14≤k≤14, -21≤l≤21	
Toplanan yansıma sayısı	28602	
Özgün yansıma sayısı	7707	
Gözlenen yansıma sayısı	6403	
Arıtılan parametre sayısı	480	
Güvenilirlik Sabitleri [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_2 = 0.0348$	$wR_2 = 0.0773$
Güvenilirlik Sabitleri (Bütün datalar)	$R_1 = 0.0461$	$wR_1 = 0.0879$
Uygunluk sabiti	1.047	
$\Delta_{\rho\text{min}}, \Delta_{\rho\text{max}}$ (e.Å ⁻³)	-0.955, 0.936	

Çizelge 6. 30 NiMeOABTDPC kristalinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ Uzunlukları					
Ni1-O5	2.1328(14)	Ni1-O1	2.1697(14)	Ni1-N1	1.9671(16)
Ni1-O8	2.1210(14)	Ni1-O4	2.1523(14)	Ni1-N2	1.9762(16)
Bağ Açıları					
N1-Ni1-N2	177.01(6)	O8-Ni1-O5	155.40(5)	N1-Ni1-O1	77.41(6)
N1-Ni1-O8	99.19(6)	N1-Ni1-O4	77.86(6)	N2-Ni1-O1	103.28(6)
N2-Ni1-O8	77.91(6)	N2-Ni1-O4	101.47(6)	O8-Ni1-O1	91.13(5)
N1-Ni1-O5	105.38(6)	O8-Ni1-O4	93.73(5)	O5-Ni1-O1	95.28(5)
N2-Ni1-O5	77.49(6)	O2-Ni1-O4	90.33(5)	O4-Ni1-O1	155.25(5)

6. 3. FT-IR Sonuçları

6. 3. 1 ABTDPC ve metal komplekslerinin FT-IR sonuçları

ABTDPC proton transfer tuzu ve metal kompleks bileşiklerinin FT-IR değerleri Çizelge 6. 30'da ve spektrumları Ekler 5-9'da verilmiştir. Spektrumlarda yapıları destekleyen titreşim bandları gözlenmiştir ve bunlar aşağıda değerlendirilmiştir.

ABTDPC proton transfer tuzunun FT-IR spektrumunda (Ek 5), $\nu(\text{N-H})$ gerilmelerinden kaynaklanan orta şiddetli titreşim bandları ABT'de 3395 ve 3268 cm^{-1} 'de, tuzda ise 3382 ve 3250 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Tuzda bu piklerin varlığı benzotiyazol halkasının C-2 pozisyonuna bağlı amin grubunun protonlanmadığını göstermektedir. 3061 cm^{-1} 'deki zayıf titreşim bandı yapıdaki aromatik $\nu(\text{C-H})$ gerilmelerinden ortaya çıkmaktadır. 2738 ve 2530 cm^{-1} 'de gözlenen zayıf ve yayvan titreşim bantları, $\nu(\text{N}^+-\text{H})$ gerilmelerinden kaynaklanmaktadır (Cook, 1961). $\nu(\text{C=O})$ gerilmesinin asimetrik ve simetrik titreşim bantları H_2DPC 'de 1701 ve 1456 cm^{-1} 'de gözlenirken, ABTDPC'de ise 1644 ve 1468 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Bu durum, H_2DPC 'nin karboksil gruplarının protonlarını vererek ABT ile tuz yaptığını göstermektedir. $1609-1425 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki titreşim bandları yapıdaki aromatik $\nu(\text{C=C})$ ve $\nu(\text{C=N})$ gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Tuzda 1369 , 1262 ve 1184 cm^{-1} 'de gözlenen titreşim bantları $\nu(\text{C-O})$ gerilmelerinden, tuzda ise 797 ve 694 cm^{-1} 'de gözlenen titreşim bantları ise piridin halkasının karakteristik piklerinden kaynaklanmaktadır.

Metal komplekslerinin FT-IR spektrumlarında (Ekler 6-9), kristal yapıdaki sudan kaynaklanan $\nu(\text{O-H})$ titreşimleri $3463-3390 \text{ cm}^{-1}$ 'lerde gözlenmiştir. Orta şiddetli $\nu(\text{N-H})$ gerilmelerinin titreşim bantları Fe(III) kompleksi için 3440 ve 3293 cm^{-1} , Co(II) kompleksi için 3331 ve 3218 cm^{-1} , Co(II) kompleksi için 2764 ve 2501 cm^{-1} , Ni(II) kompleksi için 3390 ve 3193 cm^{-1} , Cu kompleksi (II) için 3371 ve 3283 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. $\nu(\text{N}^+-\text{H})$ gerilmelerinden kaynaklanan zayıf ve yayvan titreşim bantları, Fe(III) kompleksi için 2770 ve 2501 cm^{-1} , Ni(II) kompleksi için 2771 ve 2529 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Cook, 1961). $\nu(\text{C=O})$ asimetrik ve simetrik titreşim bantları, Fe(III) kompleksi için 1644 ve $1468 (\Delta\nu = 176) \text{ cm}^{-1}$, Co(II) kompleksi için 1609 ve $1466 (\Delta\nu = 143) \text{ cm}^{-1}$, Ni(II) kompleksi için 1604 ve $1467 (\Delta\nu = 137) \text{ cm}^{-1}$, Cu(II) kompleksi için 1668 ve $1453 (\Delta\nu = 215) \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. $\Delta\nu$ değerleri karboksilat grubunun metal iyonuna tek dişli olarak bağlandığını göstermektedir (Nakamoto, 1997). C-O grubuna ait gerilme pikleri Fe(III) kompleksi için 1369 , 1255 ve 1168 cm^{-1} ; Co(II) kompleksi için 1360 , 1279 ve 1184 cm^{-1} ; Ni(II) kompleksi için 1362 , 1282 ve 1186 cm^{-1} ; Cu(II) kompleksi için 1372 , 1275 ve 1181 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Tüm metal komplekslerinde; $3090-3086 \text{ cm}^{-1}$

aralığında aromatik $\nu(\text{C-H})$ gerilmeleri, 1617-1428 cm^{-1} aralığında aromatik $\nu(\text{C=C})$ ve $\nu(\text{C=N})$ gerilmeleri, 591-429 cm^{-1} ve 638-429 cm^{-1} aralığında M-N ve M-O gerilmeleri gözlenmiştir.

Çizelge 6. 30 ABTDPC ve metal komplekslerinin bazı FT-IR bantları (cm^{-1})

	ABT	H ₂ DPC	ABTDPC	Fe ABTDPC	Co ABTDPC	Ni ABTDPC	Cu ABTDPC
$\nu(\text{OH})$	-	2900(br)	-	3463(br)	3404(br)	3390(br)	3407(br)
$\nu(\text{NH}_2)$	3395(m) 3268(m)	-	3382(m) 3250(m)	3440(m) 3293(m)	3331(m) 3218(m)	3390(m) 3193(m)	3371(m) 3283(m)
$\nu(\text{NH})^+$	-		2738(w) 2530(w)	2770(w) 2501(w)	2764(w) 2501(w)	2771(w) 2529(w)	-
$\nu(\text{C-H})$	3054(w)	3069(w)	3061(w)	3086(w)	3089(w)	3090(w)	3089(w)
$\nu(\text{COO})$	-	1701(s) 1456(s)	1644(s) 1468(s)	1665(s) 1469(s)	1609(s) 1466(s)	1604(s) 1467(s)	1668(s) 1453(s)
$\nu(\text{C=N})$	1640(s)	1574(s)	1609(s)	1600(s)	1588(s)	1574(s)	1617(s)
$\nu(\text{C=C})$	1585(s) 1524(s) 1443(s)	1415(s)	1578(s) 1425(s)	1590(s) 1428(s)	1426(s)	1428(s)	1521(s) 1432(s)
$\nu(\text{C-O})$	-	1333(s) 1299(s) 1080(s)	1369(s) 1262(s) 1184(s)	1369(s) 1255(s) 1168(s)	1360(s) 1279(s) 1184(s)	1362(s) 1282(s) 1186(s)	1372(s) 1275(s) 1181(s)
$\nu(\text{py})$	-	782(s) 702(s)	797(s) 694(s)	795(s) 681(s)	760(s) 679(s)	759(s) 682(s)	766(s) 679(s)
$\nu(\text{M-N})$	-	-	-	594(w)	532(w)	638(w)	429(w)
$\nu(\text{M-O})$	-	-	-	442(w)	429(w)	438(w)	591(w)

(br; yayvan, s; şiddetli, m; orta şiddetli, w; zayıf)

6. 3. 2 CIABTDPC ve metal komplekslerinin FT-IR sonuçları

CIABTDPC proton transfer tuzu ve metal kompleks bileşiklerinin FT-IR değerleri Çizelge 6. 31'de ve spektrumları Ekler 10-15'de verilmiştir. Spektrumlarda yapıları destekleyen titreşim bandları gözlenmiştir ve bunlar aşağıda değerlendirilmiştir.

CIABTDPC proton transfer tuzunun FT-IR spektrumunda (Ek 10), $\nu(\text{O-H})$ titreşiminden kaynaklanan pik 3381 cm^{-1} 'lerde gözlenmiştir. $\nu(\text{N-H})$ gerilmelerinden kaynaklanan orta şiddetli titreşim bandları CIABT'de 3453 ve 3265 cm^{-1} 'de, tuzda ise 3314 ve 3200 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Tuzda bu piklerin varlığı benzotiyazol halkasının C-2 pozisyonuna bağlı amin grubunun protonlanmadığını göstermektedir. 3055 cm^{-1} 'deki zayıf titreşim bandı yapıdaki aromatik $\nu(\text{C-H})$ gerilmelerinden ortaya çıkmaktadır. 2739 ve 2534 cm^{-1} 'de gözlenen zayıf ve yayvan titreşim bantları, $\nu(\text{N}^+-\text{H})$ gerilmelerinden kaynaklanmaktadır (Cook, 1961). $\nu(\text{C=O})$ gerilmesinin asimetric ve simetric titreşim bantları H_2DPC 'de 1701 ve 1456 cm^{-1} 'de gözlenirken, CIABTDPC'de ise 1647 ve 1469 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Bu durum, H_2DPC 'nin karboksil gruplarının protonlarını vererek CIABT ile tuz yaptığını göstermektedir. 1587 - 1435 cm^{-1} aralığındaki titreşim bandları yapıdaki aromatik $\nu(\text{C=C})$ ve $\nu(\text{C=N})$ gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Tuzda 1382 , 1275 ve 1130 cm^{-1} 'de gözlenen titreşim bantları $\nu(\text{C-O})$ gerilmelerinden, 764 ve 680 cm^{-1} 'de gözlenen titreşim bantları ise piridin halkasının karakteristik piklerinden kaynaklanmaktadır.

Metal komplekslerinin FT-IR spektrumlarında (Ekler 11-15), kristal yapıdaki sudan kaynaklanan $\nu(\text{O-H})$ titreşimleri 3373 - 3475 cm^{-1} 'lerde gözlenmiştir. Orta şiddetli $\nu(\text{N-H})$ gerilmelerinin titreşim bantları Fe(III) kompleksi için 3356 ve 3244 cm^{-1} , Co(II) kompleksi için 3375 ve 3300 cm^{-1} , Ni(II) kompleksi için 3303 ve 3224 cm^{-1} , Cu(II)1 kompleksi için 3380 ve 3263 cm^{-1} , Cu(II)2 kompleksi için 3312 ve 3266 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. $\nu(\text{N}^+-\text{H})$ gerilmelerinden kaynaklanan zayıf ve yayvan titreşim bantları, Fe(III) kompleksi için 2770 ve 2527 cm^{-1} , Co(II) kompleksi için 2693 ve 2558 cm^{-1} , Ni(II) kompleksi için 2693 ve 2552 cm^{-1} , Cu(II)2 kompleksi için 2707 ve 2545 cm^{-1} 'deki gözlenmiştir (Cook, 1961). $\nu(\text{C=O})$ gerilmesinin asimetric ve simetric titreşim bantları, Fe(III) kompleksi için 1666 ve 1470 ($\Delta\nu = 196$) cm^{-1} , Co(II) kompleksi için 1640 ve 1462 ($\Delta\nu = 178$) cm^{-1} , Ni(II) kompleksi için 1640 ve 1463 ($\Delta\nu = 177$) cm^{-1} , Cu(II)1 kompleksi için 1660 ve 1462 ($\Delta\nu = 198$) cm^{-1} , Cu(II)2 kompleksi için 1655 ve 1517 ($\Delta\nu = 138$) cm^{-1} 'de gözlenmiştir. $\Delta\nu$ değerleri karboksilat grubunun metal iyonuna tek dişli olarak bağlandığını göstermektedir (Nakamoto, 1997). C-O gurubuna ait gerilme pikleri sırasıyla Fe(III) kompleksi için 1367 , 1283 ve 1166 cm^{-1} ; Co(II) kompleksi için 1361 , 1275 ve 1180 cm^{-1} ; Ni(II) kompleksi için 1361 , 1276 ve 1178 cm^{-1} ; Cu(II)1 kompleksi

için 1359, 1271 ve 1182 cm^{-1} ; Cu(II)₂ kompleksi için 1372, 1269 ve 1180 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Tüm metal komplekslerinde; 3085-3110 cm^{-1} aralığında aromatik $\nu(\text{C-H})$ gerilmeleri, 1639-1404 cm^{-1} aralığında $\nu(\text{C=C})$ ve $\nu(\text{C=N})$ gerilmeleri, 552-442 cm^{-1} ve 658-428 cm^{-1} aralığında M-N ve M-O gerilmeleri gözlenmiştir.

Çizelge 6. 31 CIABTDPC ve metal komplekslerinin bazı FT-IR bantları (cm^{-1})

	CIABT	H ₂ DPC	CIABT DPC	FeCIABT DPC	CoCIABT DPC	NiCIABT DPC	CuCIABT DPC1	CuCIABT DPC2
$\nu(\text{OH})$	-	2900(br)	3381(br)	3475(br)	3397(br)	3373(br)	3449(br)	3415(br)
$\nu(\text{NH}_2)$	3453(m) 3265(m)	-	3314(m) 3200(m)	3356(m) 3244(m)	3375(m) 3300(m)	3303(m) 3224(m)	3312(m) 3266(m)	3414(m) 3263(m)
$\nu(\text{NH})^+$	-	-	2739(w) 2534(w)	2770(w) 2527(w)	2693(w) 2558(w)	2693(w) 2552(w)	2707(w) 2545(w)	-
$\nu(\text{C-H})$	3058(w)	3069(w)	3090(w)	3085(w)	3089(w)	3087(w)	3110(w)	3090(w)
$\nu(\text{C=O})$	-	1701(s) 1456(s)	1647(s) 1469(s)	1666(s) 1470(s)	1640(s) 1462(s)	1640(s) 1463(s)	1655(s) 1517(s)	1660(s) 1462(s)
$\nu(\text{C=N})$	1627(s)	1574(s)	1587(s)	1639(s)	1610(s)	1606(s)	1635(s)	1615(s)
$\nu(\text{C=C})$	1528(s) 1441(s)	1415(s)	1572(s) 1535(s) 1507(s) 1435(s)	1596(s) 1425(s) 1404(s)	1569(s) 1427(s)	1574(s) 1429(s)	1590(s) 1453(s) 1429(s)	1589(s) 1423(s)
$\nu(\text{C-O})$	-	1333(s) 1299(s) 1080(s)	1382(s) 1275(s) 1210(s)	1367(s) 1283(s) 1166(s)	1361(s) 1275(s) 1180(s)	1361(s) 1276(s) 1178(s)	1372(s) 1269(s) 1180(s)	1359(s) 1271(s) 1182(s)
$\nu(\text{py})$	-	782(s) 702(s)	764(s) 680(s)	768(s) 682(s)	770(s) 695(s)	771(s) 680(s)	782(s) 677(s)	772(s) 683(s)
$\nu(\text{M-O})$	-	-	-	550(w)	517(w)	658(w)	428(w)	422(w)
$\nu(\text{M-N})$	-	-	-	442(w)	450(w)	449(w)	552(w)	590(w)

(br; yayvan, s; şiddetli, m; orta şiddetli, w; zayıf)

6. 3. 3 MeABTDPC ve metal komplekslerinin FT-IR sonuçları

MeABTDPC proton transfer tuzu ve metal kompleks bileşiklerinin FT-IR değerleri Çizelge 6. 32'de ve spektrumları Ekler 16-21'de verilmiştir. Spektrumlarda yapıları destekleyen titreşim bandları gözlenmiştir ve bunlar aşağıda değerlendirilmiştir.

MeABTDPC proton transfer tuzunun FT-IR spektrumunda (Ek 16), 3389 cm^{-1} görülen titreşim bandı $\nu(\text{O-H})$ gerilmesinden ortaya çıkan pikdir. $\nu(\text{N-H})$ gerilmelerinden kaynaklanan orta şiddetli titreşim bantları MeABT'de 3392 cm^{-1} ve 3259 cm^{-1} 'de, tuzda ise 3325 cm^{-1} ve 3198 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Tuzda bu piklerin varlığı benzotiyazol halkasının C-2 pozisyonuna bağlı amin grubunun protonlanmadığını göstermektedir. 3093 cm^{-1} ve $2970\text{-}2865\text{ cm}^{-1}$ 'deki titreşim bandları sırasıyla yapıdaki aromatik $\nu(\text{C-H})$ ve alifatik $\nu(\text{C-H})$ gerilmelerinden ortaya çıkmaktadır. 2702 ve 2527 cm^{-1} 'de gözlenen zayıf ve yayvan titreşim bantları, protonlanmış piridin ve tiyazol halkalarındaki $\nu(\text{N}^+\text{-H})$ piklerinden kaynaklanmaktadır (Cook, 1961). $\nu(\text{C=O})$ gerilmesinin asimetric ve simetric titreşim bantları H_2DPC 'de 1701 ve 1456 cm^{-1} 'de gözlenirken, MeABTDPC'de ise 1644 ve 1429 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu durum, H_2DPC 'nin karboksil gruplarının protonlarını vererek MeABT ile tuz yaptığını göstermektedir. $1605\text{-}1429\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki titreşim bantları yapıdaki aromatik $\nu(\text{C=C})$ ve $\nu(\text{C=N})$ gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Tuzda 1367 , 1276 ve 1148 cm^{-1} 'de gözlenen titreşim bantları $\nu(\text{C-O})$ gerilmelerinden, 744 ve 675 cm^{-1} 'de gözlenen titreşim bantları ise piridin halkasının karakteristik piklerinden kaynaklanmaktadır.

Metal komplekslerinin FT-IR spektrumlarında (Ekler 17-21), kristal yapıdaki sudan kaynaklanan $\nu(\text{O-H})$ titreşimleri $3390\text{-}3458\text{ cm}^{-1}$ 'lerde gözlenmiştir. Orta şiddetli $\nu(\text{N-H})$ gerilmelerinin titreşim bantları Fe(II) kompleksi için 3388 ve 3252 cm^{-1} , Fe(III) kompleksi için 3375 ve 3226 cm^{-1} , Co(II) kompleksi için 3324 ve 3264 cm^{-1} , Ni(II) kompleksi için 3325 ve 3253 cm^{-1} , Cu(II) kompleksi için 3375 ve 3283 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. $\nu(\text{N}^+\text{-H})$ gerilmelerinden kaynaklanan zayıf ve yayvan titreşim bantları, Fe(II) kompleksi için 2708 ve 2540 cm^{-1} , Fe(III) kompleksi için 2702 ve 2573 cm^{-1} , Co(II) kompleksi için 2705 ve 2559 cm^{-1} , Ni(II) kompleksi için 2695 ve 2504 cm^{-1} , Cu(II) kompleksi için 2740 ve 2505 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Cook, 1961). $\nu(\text{C=O})$ gerilmesinin asimetric ve simetric titreşim bantları, komplekslerde Fe(II) kompleksi için 1650 ve 1481 ($\Delta\nu = 169$) cm^{-1} , Fe(III) kompleksi için 1653 ve 1470 ($\Delta\nu = 183$) cm^{-1} , Co(II) kompleksi için 1652 ve 1483 ($\Delta\nu = 169$) cm^{-1} , Ni(II) kompleksi için 1646 ve 1482 ($\Delta\nu = 164$) cm^{-1} , Cu(II) kompleksi için 1664 ve 1485 ($\Delta\nu = 179$) cm^{-1} 'de gözlenmiştir. $\Delta\nu$ değerleri karboksilat grubunun metal iyonuna tek dişli olarak bağlandığını göstermektedir (Nakamoto, 1997). C-O gurubuna ait gerilme pikleri Fe(II) kompleksi için 1355 , 1270 , ve 1167 cm^{-1} ,

Fe(III) kompleksi için 1368, 1212 ve 1167 cm^{-1} ; Co(II) kompleksi için 1358, 1272 ve 1179 cm^{-1} ; Ni(II) kompleksi için 1361, 1276 ve 1179 cm^{-1} ; Cu(II) kompleksi için 1359, 1265 ve 1183 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Tüm metal komplekslerinde; 3091-3079 cm^{-1} ve 3000-2846 cm^{-1} aralığında aromatik $\nu(\text{C-H})$ ve alifatik $\nu(\text{C-H})$ gerilmeleri, 1615-1422 cm^{-1} aralığında $\nu(\text{C=C})$ ve $\nu(\text{C=N})$ gerilmeleri, 591-439 cm^{-1} ve 594-426 cm^{-1} aralığında M-N ve M-O gerilmeleri gözlenmiştir.

Çizelge 6. 32 MeABTDPC ve metal komplekslerinin bazı FT-IR bantları (cm^{-1})

	MeABT	H ₂ DPC	MeABT DPC	Fe MeABT DPC1	Fe MeABT DPC2	Co MeABT DPC	Ni MeABT DPC	Cu MeABT DPC
$\nu(\text{OH})$	-	2900(br)	3390(br)	3388(br)	3401(br)	3390(br)	3390(br)	3458(br)
$\nu(\text{NH}_2)$	3392(m)	-	3325(m)	3388(m)	3375(m)	3324(m)	3325(m)	3378(m)
	3259(m)		3198(m)	3252(m)	3226(m)	3264(m)	3253(m)	3283(m)
$\nu(\text{NH})^+$	-	-	2702(w)	2708(w)	2702(w)	2705(w)	2695(w)	2740(w)
			2527(w)	2540(w)	2573(w)	2559(w)	2504(w)	2505(w)
$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$	3120(w)	3069(w)	3093(w)	3091(w)	3090(w)	3089(w)	3092(w)	3079(w)
$\nu(\text{C-H})_{\text{Alf}}$	3013(w)	-	2970(w)	2915(w)	3000(w)	2995(w)	2957(w)	3000(w)
	2915(w)		2922(w)	2850(w)	2971(w)	2919(w)	2919(w)	2970(w)
	2854(w)		2865(w)		2858(w)	2851(w)	2852(w)	2946(w)
$\nu(\text{COO})$	-	1701(s)	1644(s)	1650(s)	1653(s)	1652(s)	1646(s)	1664(s)
		1456(s)	1486(s)	1481(s)	1470(s)	1483(s)	1482(s)	1485(s)
$\nu(\text{C=N})$	1620(s)	1574(s)	1605(s)	1607(s)	1615(s)	1608(s)	1601(s)	1608(s)
$\nu(\text{C=C})$	1563(s)	1415(s)	1577(s)	1562(s)	1589(s)	1569(s)	1573(s)	1583(s)
	1434(s)		1429(s)	1424(s)	1422(s)	1424(s)	1427(s)	1426(s)
$\nu(\text{C-O})$	-	1333(s)	1367(s)	1355(s)	1368(s)	1358(s)	1361(s)	1359(s)
		1299(s)	1264(s)	1270(s)	1212(s)	1272(s)	1276(s)	1265(s)
		1080(s)	1148(s)	1144(s)	1167(s)	1179(s)	1179(s)	1183(s)
$\nu(\text{py})$	-	782(s)	744(s)	768(s)	769(s)	770(s)	771(s)	769(s)
		702(s)	675(s)	672(s)	675(s)	673(s)	675(s)	673(s)
$\nu(\text{M-O})$	-	-	-	553(w)	550(w)	551(w)	594(w)	426(w)
$\nu(\text{M-N})$	-	-	-	456(w)	439(w)	457(w)	454(w)	591(w)

(br; yayvan, s; şiddetli, m; orta şiddetli, w; zayıf)

6. 3. 4 MeOABTDPC ve metal komplekslerinin FT-IR sonuçları

MeOABTDPC proton transfer tuzu ve metal kompleks bileşiklerinin FT-IR değerleri Çizelge 6. 33'de ve spektrumları Ekler 22-26'da verilmiştir. Spektrumlarda yapıları destekleyen titreşim bandları gözlenmiştir ve bunlar aşağıda değerlendirilmiştir.

MeOABTDPC proton transfer tuzunun FT-IR spektrumunda (Ek 22), $\nu(\text{N-H})$ grubunun orta şiddetli titreşim bantları MeOABT'de 3383 ve 3293 cm^{-1} 'de, tuzda 3392 ve 3225 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Tuzda bu piklerin varlığı benzotiyazol halkasının C-2 pozisyonuna bağlı amin grubunun protonlanmadığını gösterir. 3055 cm^{-1} ve $3000-2836 \text{ cm}^{-1}$ 'deki titreşim bantları sırasıyla yapıdaki aromatik $\nu(\text{C-H})$ ve alifatik $\nu(\text{C-H})$ gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 2735 ve 2534 cm^{-1} 'de gözlenen zayıf ve yayvan titreşim bantları, protonlanmış piridin ve tiyazol halkalarındaki $\nu(\text{N}^+-\text{H})$ piklerinden kaynaklanmaktadır (Cook, 1961). $\nu(\text{C=O})$ gerilmesinin asimetrik ve simetrik titreşim bantları H_2DPC 'de 1701 ve 1456 cm^{-1} 'de gözlenirken, MeOABTDPC'de ise 1649 ve 1488 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu durum, H_2DPC 'nin karboksil gruplarının protonlarını vererek MeOABT ile tuz yaptığını göstermektedir. $1606-1433 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki titreşim bantları yapıdaki aromatik $\nu(\text{C=C})$ ve $\nu(\text{C=N})$ gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Tuzda 1370 , 1264 ve 1148 cm^{-1} 'de gözlenen titreşim bantları $\nu(\text{C-O})$ gerilmelerinden, 799 ve 693 cm^{-1} gözlenen pikler ise piridin halkasının karakteristik piklerinden kaynaklanmaktadır.

Metal komplekslerinin FT-IR spektrumlarında (Ekler 23-26), kristal yapıdaki sudan kaynaklanan $\nu(\text{O-H})$ titreşimleri $3373-3463 \text{ cm}^{-1}$ 'lerde gözlenmiştir. $\nu(\text{N-H})$ grubunun orta şiddetli titreşim bantları Fe(III) kompleksi için 3290 ve 3119 cm^{-1} , Co(II) kompleksi için 3363 ve 3237 cm^{-1} , Ni(II) kompleksi için 3360 ve 3234 cm^{-1} , Cu(II) kompleksi için 3351 ve 3272 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. $\nu(\text{N}^+-\text{H})$ gerilmelerinden kaynaklanan zayıf ve yayvan titreşim bantları, Fe(III) kompleksi için 2709 ve 2498 cm^{-1} , Co(II) kompleksi için 2696 ve 2508 cm^{-1} , Ni(II) kompleksi için 2777 ve 2562 cm^{-1} , Cu(II) kompleksi için 2717 ve 2500 cm^{-1} 'deki gözlenmiştir (Cook, 1961). $\nu(\text{C=O})$ gerilmesinin asimetrik ve simetrik titreşim bantları, komplekslerde Fe(III) kompleksi için 1664 ve $1488 (\Delta\nu = 176) \text{ cm}^{-1}$, Co(II) kompleksi için 1658 ve $1481 (\Delta\nu = 177) \text{ cm}^{-1}$, Ni(II) kompleksi için 1636 ve $1486 (\Delta\nu = 150) \text{ cm}^{-1}$, Cu(II) kompleksi için 1659 ve $1481 (\Delta\nu = 178) \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. C-O gurubuna ait gerilme pikleri Fe(III) kompleksi için 1366 , 1265 ve 1169 cm^{-1} ; Co(II) kompleksi için 1361 , 1276 ve 1170 cm^{-1} ; Ni(II) kompleksi için 1358 , 1277 ve 1179 cm^{-1} ; Cu(II) kompleksi için 1357 , 1271 ve 1179 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Tüm metal komplekslerinde; $3094-3074 \text{ cm}^{-1}$ ve $3025-2836 \text{ cm}^{-1}$ aralığında aromatik $\nu(\text{C-H})$ ve

alifatik $\nu(\text{C-H})$ gerilmeleri, 1639-1423 cm^{-1} aralığında $\nu(\text{C=C})$ ve $\nu(\text{C=N})$ gerilmeleri, 597-429 cm^{-1} ve 593-425 cm^{-1} aralığında M-N ve M-O gerilmeleri gözlenmiştir.

Çizelge 6. 33 MeOABTDPC ve metal komplekslerinin bazı FT-IR bantları (cm^{-1})

	MeOABT	H ₂ DPC	MeOABT DPC	Fe MeOABT DPC	Co MeOABT DPC	Ni MeOABT DPC	Cu MeOABT DPC
$\nu(\text{OH})$	-	2900(br)	-	3463(br)	3454(br)	3451(br)	3451(br)
$\nu(\text{NH}_2)$	3383(m)	-	3392(m)	3290(m)	3363(m)	3360(m)	3345(m)
	3293(m)		3225(m)	3119(m)	3237(m)	3234(m)	3272(m)
$\nu(\text{NH})^+$	-	-	2735(w)	2709(w)	2696(w)	2777(w)	2717(w)
			2534(w)	2498(w)	2508(w)	2562(w)	2500(w)
$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$	3079(w)	3069(w)	3055(w)	3087(w)	3090(w)	3074(w)	3094(w)
$\nu(\text{C-H})_{\text{Al}}$	3000(w)	-	3000(w)	3025(w)	2992(w)	2947(w)	2965(w)
	2945(w)		2970(w)	2947(w)	2919(w)	2836(w)	2919(w)
	2836(w)		2836(w)	2836(w)	2846(w)		2850(w)
$\nu(\text{COO})$	-	1701(s)	1649(s)	1664(s)	1658(s)	1636(s)	1659(s)
		1456(s)	1488(s)	1488(s)	1481(s)	1486(s)	1481(s)
$\nu(\text{C=N})$	1640(s)	1574(s)	1606(s)	1639(s)	1607(s)	1599(s)	1613(s)
$\nu(\text{C=C})$	1605(s)	1415(s)	1578(s)	1598(s)	1559(s)	1565(s)	1542(s)
	1545(s)		1433(s)	1567(s)	1425(s)	1448(s)	1423(s)
	1462(s)			1430(s)		1427(s)	
	1434(s)						
$\nu(\text{C-O})$	-	1333(s)	1370(s)	1366(s)	1361(s)	1358(s)	1357(s)
		1299(s)	1264(s)	1265(s)	1276(s)	1277(s)	1271(s)
		1080(s)	1148(s)	1169(s)	1170(s)	1179(s)	1179(s)
$\nu(\text{py})$	-	782(s)	799(s)	771(s)	768(s)	770(s)	772(s)
		702(s)	693(s)	679(s)	673(s)	674(s)	677(s)
$\nu(\text{M-O})$	-	-	-	579(w)	592(w)	593(w)	425(w)
$\nu(\text{M-N})$	-	-	-	438(w)	458(w)	429(w)	597(w)

(br; yayvan, s; şiddetli, m; orta şiddetli, w; zayıf)

6. 4. Termal Analiz Sonuçları

6. 4. 1 ABTDPC ve metal komplekslerinin termal analiz sonuçları

ABTDPC proton transfer tuzunun, (HABT)(HDPC), termal olarak iki basamakta bozunduğu görülmektedir (Ek 27). İlk olarak, 30 ve 256 °C arasındaki endotermik pikler, yapıdan $C_7H_8N_2SO$ parçasının çıkışını gösterir ($DTG_{max} = 128$ ve 221 °C; deneysel 53.10, teorik 53.00). İkinci olarak 256 ve 650 °C arasındaki endotermik ve ekzotermik pikler, yapıdan $C_7H_3NO_3$ parçasının ayrılışına işaret eder ($DTG_{max} = 275, 331, 503$ ve 528 °C; deneysel 46.90, teorik 47.00).

FeABTDPC metal kompleksinin, (HABT)[Fe(DPC)₂].4H₂O, termal olarak üç basamakta bozunduğu görülmektedir (Ek 28). İlk olarak 30 ve 150 °C arasında yapıdan 4 mol su ayrılmıştır (endotermik pik; $DTG_{max} = 97$ ve 105 °C; deneysel 11.40, teorik 11.82). Sonra 140 ve 394 °C arasında yapıdan 1 mol HABT molekülünün ayrıldığı gözlenmektedir (endotermik pik; $DTG_{max} = 251, 269, 288$ ve 299 °C; deneysel 25.20, teorik 24.78). Son basamakta ise 2 mol DPC, 394 ve 800 °C'de bozunmaya uğramıştır (ekzotermik pik; $DTG_{max} = 404$ ve 458 °C; deneysel 53.80, teorik 54.16). Termal bozunma sonrası ortaya çıkan kalıntının FeO olduğu düşünülerek Fe yüzdesi belirlenmiştir (deneysel 9.60, teorik 9.21).

CoABTDPC metal kompleksinin, (HABT)₂[Co(DPC)₂].5H₂O, termal olarak üç basamakta bozunduğu görülmektedir (Ek 29). İlk olarak 30 ve 196 °C arasında yapıdan 5 mol su ayrılmıştır (endotermik pik; $DTG_{max} = 86, 114$ ve 150 °C; deneysel 11.10, teorik 11.52). Sonra 196 ve 389 °C arasında yapıdan 2 mol ABT molekülünün ayrıldığı gözlenmektedir (endotermik pik; $DTG_{max} = 264$ °C; deneysel 39.10, teorik 38.63). Son basamakta ise 2 mol DPC, 389 ve 800 °C'de bozunmaya uğramıştır (ekzotermik pik; $DTG_{max} = 386$ ve 449 °C; deneysel 42.20, teorik 42.31). Termal bozunma sonrası ortaya çıkan kalıntının CoO olduğu düşünülerek Co yüzdesi belirlenmiştir (deneysel 7.60, teorik 7.54).

NiABTDPC metal kompleksinin, (HClABT)₂[Ni(DPC)₂].4H₂O, termal olarak üç basamakta bozunduğu görülmektedir (Ek 30). İlk olarak 30 ve 150 °C arasında yapıdan 4 mol su ayrılmıştır (endotermik pik; $DTG_{max} = 64$ ve 113 °C; deneysel 9.30, teorik 9.43). Sonra 150 ve 421 °C arasında yapıdan 2 mol HABT molekülünün ayrıldığı gözlenmektedir (endotermik pik; $DTG_{max} = 278$ ve 285 °C; deneysel 39.50, teorik 39.62). Son basamakta ise 2 mol DPC, 421 ve 900 °C'de bozunmaya uğramıştır (ekzotermik pik; $DTG_{max} = 445, 471$ ve 566 °C; deneysel 43.35, teorik 43.26). Termal bozunma sonrası ortaya çıkan kalıntının NiO olduğu düşünülerek Ni yüzdesi belirlenmiştir (deneysel 7.85, teorik 7.69).

CuABTDPC metal kompleksinin, $[\text{Cu}(\text{DPC})(\text{HABT})(\text{H}_2\text{O})]$, termal olarak dört basamakta bozunduğu görülmektedir (Ek 31). İlk olarak 35 ve 150 °C arasında yapıdan 1 mol su ayrılmıştır (endotermik pik; $\text{DTG}_{\text{max}} = 140$ °C; deneysel 4.10, teorik 4.54). Sonra 150 ve 235 °C arasında yapıdan CNH_2 parçasının ayrıldığı gözlenmektedir (endotermik pik; $\text{DTG}_{\text{max}} = 187, 195$ ve 224 °C; deneysel 7.60, teorik 7.06). Spektrumda daha sonra gözlenen 235 ve 325 °C arasındaki eğim ise yapıdan $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{S}$ parçasının ayrılışına karşılık gelmektedir (ekzotermik pik; $\text{DTG}_{\text{max}} = 312$ °C; deneysel 43.10, teorik 43.40). En son basamakta ise $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_3$ parçası, 325 ve 450 °C'de bozunmaya uğramıştır (ekzotermik pik; $\text{DTG}_{\text{max}} = 357$ ve 360 °C; deneysel 25.00, teorik 25.20). Termal bozunma sonrası ortaya çıkan kalıntının CuO olduğu düşünülerek Cu yüzdesi belirlenmiştir (deneysel 16.13, teorik 16.01).

6. 4. 2 CIABTDPC ve metal komplekslerinin termal analiz sonuçları

CIABTDPC proton transfer tuzunun, (HClABT)(HDPC.H₂DPC), termal olarak iki basamakta bozunduğu görülmektedir (Ek 32). İlk olarak, 30 ve 261 °C arasındaki endotermik pik, yapıdan C₁₅H₁₂N₄O₈ parçasının çıkışını gösterir (DTG_{max} = 233 °C; deneysel 70.10, teorik 70.59). İkinci olarak 261 ve 550 °C arasındaki endotermik ve ekzotermik pikler, yapıdan C₆H₃ClS parçasının ayrılışını işaret eder (DTG_{max} = 293, 308 ve 508 °C; deneysel 29.90, teorik 29.41).

FeCIABTDPC metal kompleksinin, (HClABT)[Fe(DPC)₂].5H₂O, termal olarak üç basamakta bozunduğu görülmektedir (Ek 33). İlk olarak 30 ve 165 °C arasında yapıdan 5 mol su ayrılmıştır (endotermik pik; DTG_{max} = 76 ve 95 °C; deneysel 12.20, teorik 13.60). Sonra 165 ve 405 °C arasında yapıdan 1 mol HClABT molekülünün ayrıldığı gözlenmektedir (endotermik ve ekzotermik pikler; DTG_{max} = 287, 316 ve 390 °C; deneysel 28.50, teorik 28.05). Son basamakta ise 2 mol DPC, 405 ve 900 °C’de yapıdan ayrılmıştır (ekzotermik pik; DTG_{max} = 418, 425 ve 492 °C; deneysel 48.50, teorik 49.90). Termal bozunma sonrası ortaya çıkan kalıntının FeO olduğu düşünülerek Fe yüzdesi belirlenmiştir (deneysel 8.39, teorik 8.45).

CoCIABTDPC metal kompleksinin, (HClABT)₂[Co(DPC)₂].H₂O, termal olarak dört basamakta bozunduğu görülmektedir (Ek 34). İlk olarak 30 ve 167 °C arasında yapıdan 1 mol su ayrılmıştır (endotermik pik; DTG_{max} = 142 °C; deneysel 2.40, teorik 2.32). Sonra 167 ve 298 °C arasında yapıdan 2 mol HClABT molekülünün ayrıldığı gözlenmektedir (endotermik pik; DTG_{max} = 266 °C; deneysel 47.70, teorik 47.81). Daha sonra gözlenen 298 ve 445 °C arasındaki eğim yapıdan C₈O₆ parçasının ayrılışına karşılık gelmektedir (ekzotermik pik; DTG_{max} = 302 ve 420 °C; deneysel 12.90, teorik 12.85). En son basamakta ise C₆N₂O₈ parçası, 445 ve 800 °C’de yapıdan ayrılmıştır (ekzotermik pik; DTG_{max} = 468 °C; deneysel 29.50, teorik 29.54). Termal bozunma sonrası ortaya çıkan kalıntının CoO olduğu düşünülerek Co yüzdesi belirlenmiştir (deneysel 7.50, teorik 7.59).

NiCIABTDPC metal kompleksinin, (HClABT)₂[Ni(DPC)₂].H₂O, termal olarak dört basamakta bozunduğu görülmektedir (Ek 35). İlk olarak 30 ve 172 °C arasında yapıdan 1 mol su ayrılmıştır (endotermik pik; DTG_{max} = 133 ve 145 °C; deneysel 2.40, teorik 2.31). Sonra 172 ve 341 °C arasında yapıdan C₁₂H₆Cl₂S₂ parçasının ayrıldığı gözlenmektedir (endotermik pik; DTG_{max} = 280 °C; deneysel 37.00, teorik 36.65). Daha sonra gözlenen 341 ve 463 °C arasındaki eğim yapıdan C₂H₆N₄ parçasının ayrılışına karşılık gelmektedir (ekzotermik pik; DTG_{max} = 416 ve 463 °C deneysel 10.90, teorik 11.07). En son basamakta ise 2 mol DPC, 462 ve 800 °C’de yapıdan ayrılmıştır (ekzotermik pik; DTG_{max} = 587 °C; deneysel 41.60, teorik 42.43). Termal

bozunma sonrası ortaya çıkan kalıntının NiO olduğu düşünülerek Ni yüzdesi belirlenmiştir (deneysel 7.50, teorik 7.54).

CuClABTDPC1 metal kompleksinin, $[\text{Cu}(\text{ClABT})(\text{DPC})(\text{H}_2\text{O})]$ $[\text{Cu}(\text{ClABT})(\text{DPC})(\text{H}_2\text{O})]$, termal olarak üç basamakta bozunduğu görülmektedir (Ek 36). İlk olarak 30 ve 224 °C arasında yapıdan 2 mol su ayrılmıştır (endotermik pik; $\text{DTG}_{\text{max}} = 205$ °C; deneysel 3.20, teorik 4.17). Sonra 224 ve 358 °C arasında yapıdan $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ parçasının ayrıldığı gözlenmektedir (ekzotermik pik; $\text{DTG}_{\text{max}} = 285, 297$ ve 323 °C; deneysel 24.60, teorik 24.36). En son basamakta ise $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$ parçası 358 ve 800 °C'de yapıdan ayrılmıştır (ekzotermik pik; $\text{DTG}_{\text{max}} = 501$ °C; deneysel 57.99, teorik 56.73). Termal bozunma sonrası ortaya çıkan kalıntının CuO olduğu düşünülerek Cu yüzdesi belirlenmiştir (deneysel 14.21, teorik 14.74).

CuClABTDPC2 metal kompleksinin, $(\text{HClABT})_2[\text{Cu}(\text{DPC})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, termal olarak üç basamakta bozunduğu görülmektedir (Ek 37). İlk olarak 30 ve 200 °C arasında yapıdan 1 mol su ayrılmıştır (endotermik pik; $\text{DTG}_{\text{max}} = 139$ °C; deneysel 2.20, teorik 2.30). Sonra 200 ve 365 °C arasında yapıdan $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{S}_2$ parçasının ayrıldığı gözlenmektedir (endotermik pik; $\text{DTG}_{\text{max}} = 260$ °C; deneysel 38.00, teorik 37.91). En son basamakta ise $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_8$ parçası, 365 ve 750 °C'de yapıdan ayrılmıştır (endotermik ve ekzotermik pik; $\text{DTG}_{\text{max}} = 379, 405$ ve 589 °C; deneysel 51.70, teorik 57.78). Termal bozunma sonrası ortaya çıkan kalıntının CuO olduğu düşünülerek Cu yüzdesi belirlenmiştir (deneysel 8.10, teorik 8.11).

6. 4. 3 MeABTDPC ve metal komplekslerinin termal analiz sonuçları

MeABTDPC proton transfer tuzunun, (HMeABT)(HDPC).H₂O, termal olarak üç basamakta bozunduğu görülmektedir (Ek 38). İlk olarak, 30 ve 152 °C arasındaki endotermik pik, yapıdan 1 mol su çıkışına karşılık gelir (DTG_{max} = 135 °C; deneysel 4.20, teorik 4.87). İkinci olarak 152 ve 395°C arasındaki endotermik ve ekzotermik pikler, yapıdan C₁₁H₇ClN₃O₄S parçasının ayrılışını gösterir (DTG_{max} = 204, 221, 276, 332 ve 388 °C; deneysel 84.60, teorik 84.42). Üçüncü basamakta 395 ve 635 °C'deki ekzotermik pik, yapıdan C₃H₃ parçası ayrılışına işaret eder (DTG_{max} = 420 ve 573 °C; deneysel 11.30, teorik 10.56).

FeMeABTDPC1 metal kompleksinin, (HMeABT)[Fe(DPC)₂].5H₂O, termal olarak üç basamakta bozunduğu görülmektedir (Ek 40). İlk olarak 30 ve 136 °C arasında yapıdan 5 mol su ayrılmıştır (endotermik pik; DTG_{max} = 83 °C; deneysel 13.90, teorik 14.03). Sonra 136 ve 375 °C arasında yapıdan 1 mol HMeABT molekülünün ayrıldığı gözlenmektedir (endotermik pik; DTG_{max} = 279, 283 ve 287 °C; deneysel 25.70, teorik 25.77). Son basamakta ise 2 mol DPC, 375 ve 600 °C'de yapıdan ayrılmıştır (endotermik ve ekzotermik pik; DTG_{max} = 383, 407 ve 442 °C; deneysel 51.54, teorik 51.49). Termal bozunma sonrası ortaya çıkan kalıntının FeO olduğu düşünülerek Fe yüzdesi belirlenmiştir (deneysel 8.86, teorik 8.71).

FeMeABTDPC2 metal kompleksinin, (HMeABT)₂[Fe(DPC)₂].H₂O, termal olarak üç basamakta bozunduğu görülmektedir (Ek 39). İlk olarak 30 ve 155 °C arasında yapıdan 1 mol su ayrılmıştır (endotermik pik; DTG_{max} = 107 °C; deneysel 3.30, teorik 2.45). Sonra 155 ve 345 °C arasında yapıdan C₉H₁₃N₄S₂ parçasının çıkışını gösterir (endotermik ve ekzotermik pik; DTG_{max} = 240, 269 ve 285 °C; deneysel 33.10, teorik 32.85). Son basamakta ise C₂₁H₁₂N₂O₈ parçası, 345 ve 635 °C'de yapıdan ayrılmıştır (ekzotermik pik; DTG_{max} = 419 ve 496 °C; deneysel 56.70, teorik 57.12). Termal bozunma sonrası ortaya çıkan kalıntının FeO olduğu düşünülerek Fe yüzdesi belirlenmiştir (deneysel 7.00, teorik 7.60).

CoMeABTDPC metal kompleksinin, (HMeABT)[Co(DPC)₂].H₂O, termal olarak üç basamakta bozunduğu görülmektedir (Ek 41). İlk olarak 30 ve 156 °C arasında yapıdan 1 mol su ayrılmıştır (endotermik pik; DTG_{max} = 115 °C; deneysel 2.20, teorik 2.44). Sonra 156 ve 302 °C arasında yapıdan C₂₀H₂₁N₄S₂ parçasının ayrıldığı gözlenmektedir (endotermik pik; DTG_{max} = 287 °C; deneysel 58.90, teorik 58.65). Son basamakta ise C₆N₂O₈ parçası, 302 ve 800 °C'de yapıdan ayrılmıştır (ekzotermik pik; DTG_{max} = 368 °C; deneysel 31.10, teorik 30.92). Termal

bozunma sonrası ortaya çıkan kalıntının CoO olduğu düşünülerek Co yüzdesi belirlenmiştir (deneysel 7.80, teorik 7.99).

NiMeABTDPC metal kompleksinin, (HMeABT)₂[Ni(DPC)₂].H₂O, termal olarak üç basamakta bozunduğu görülmektedir (Ek 42). İlk olarak 30 ve 179 °C arasında yapıdan 1 mol su ayrılmıştır (endotermik pik; DTG_{max} = 132 ve 137 °C; deneysel 3.80, teorik 2.44). Sonra 179 ve 330 °C arasında yapıdan C₁₆H₁₈N₄O₂S₂ parçasının ayrıldığı gözlenmektedir (ekzotermik pik; DTG_{max} = 315 °C; deneysel 48.10, teorik 49.14). Son basamakta ise C₁₄H₆N₃O₆ parçası, 330 ve 900 °C'de yapıdan ayrılmıştır (ekzotermik pik; DTG_{max} = 423 °C; deneysel 40.05, teorik 40.46). Termal bozunma sonrası ortaya çıkan kalıntının NiO olduğu düşünülerek Ni yüzdesi belirlenmiştir (deneysel 8.05, teorik 7.96).

CuMeABTDPC metal kompleksinin, (HMeABT)₂[Cu(DPC)₂].H₂O, termal olarak üç basamakta bozunduğu görülmektedir (Ek 43). İlk olarak 30 ve 202 °C arasında yapıdan 1 mol su ayrılmıştır (endotermik pik; DTG_{max} = 158 °C; deneysel 3.20, teorik 2.20). Sonra 202 ve 350 °C arasında yapıdan 2 mol HMeABT ayrıldığı gözlenmiştir (ekzotermik ve endotermik pik; DTG_{max} = 220, 282 ve 315 °C; deneysel 44.60, teorik 44.46). Son basamakta ise 1mol DPC, 350 ve 900 °C'de yapıdan ayrılmıştır (ekzotermik pik; DTG_{max} = 448 °C; deneysel 43.90, teorik 44.50). Termal bozunma sonrası ortaya çıkan kalıntının CuO olduğu düşünülerek Cu yüzdesi belirlenmiştir (deneysel 8.30, teorik 8.84).

6. 4. 4 MeOABTDPC ve metal komplekslerinin termal analiz sonuçları

MeOABTDPC proton transfer tuzunun, (HMeOABT)(HDPC), termal olarak iki basamakta bozunduğu görülmektedir (Ek 44). İlk olarak, 30 ve 372 °C arasındaki endotermik pik, yapıdan $C_{10}H_9N_2O_4S$ parçasının çıkışını gösterir ($DTG_{max} = 222, 231, 268$ ve 352 °C; deneysel 76.40, teorik 76.43). İkinci olarak 372 ve 650 °C arasındaki endotermik ve ekzotermik pikler, yapıdan C_5H_4N parçasının ayrılışına karşılık gelmektedir ($DTG_{max} = 551$ ve 556 °C; deneysel 23.60, teorik 23.57).

FeMeOABTDPC metal kompleksinin, (HMeOABT)[Fe(DPC)₂].2H₂O, termal olarak üç basamakta bozunduğu görülmektedir (Ek 45). İlk olarak 30 ve 165 °C arasında yapıdan 3 mol su ayrılmıştır (endotermik pik; $DTG_{max} = 114$ ve 132 °C; deneysel 5.90, teorik 5.97). Sonra 165 ve 406 °C arasında yapıdan 1 mol HMeOABT molekülünün ayrıldığı gözlenmektedir (endotermik ve ekzotermik pikler; $DTG_{max} = 256, 266$ ve 295 °C; deneysel 30.30, teorik 30.04). Son basamakta ise 2 mol DPC, 406 ve 800 °C'de yapıdan ayrılmıştır (ekzotermik pik; $DTG_{max} = 492$ °C; deneysel 54.70, teorik 54.73). Termal bozunma sonrası ortaya çıkan kalıntının FeO olduğu düşünülerek Fe yüzdesi belirlenmiştir (deneysel 9.10, teorik 9.45).

CoMeOABTDPC metal kompleksinin, (HMeOABT)₂[Co(DPC)₂].4H₂O, termal olarak üç basamakta bozunduğu görülmektedir (Ek 46). İlk olarak 30 ve 208 °C arasında yapıdan 4 mol su ayrılmıştır (endotermik pik; $DTG_{max} = 188$ °C; deneysel 8.80, teorik 8.75). Sonra 208 ve 341 °C arasında yapıdan $C_{12}H_{12}N_4S_2$ parçasının ayrıldığı gözlenmiştir (endotermik pik; $DTG_{max} = 285$ ve 281 °C; deneysel 33.50, teorik 33.53). Son basamakta ise $C_{18}H_{12}N_2O_{10}$ parçası, 341 ve 750 °C'de yapıdan ayrılmıştır (ekzotermik pik; $DTG_{max} = 441$ °C; deneysel 50.50, teorik 50.56). Termal bozunma sonrası ortaya çıkan kalıntının CoO olduğu düşünülerek Co yüzdesi belirlenmiştir (deneysel 7.20, teorik 7.16).

NiMeOABTDPC metal kompleksinin, (HMeOABT)₂[Ni(DPC)₂].H₂O, termal olarak üç basamakta bozunduğu görülmektedir (Ek 47). İlk olarak 30 ve 135 °C arasında yapıdan 1 mol su ayrılmıştır (endotermik pik; $DTG_{max} = 101$ °C; deneysel 2.60, teorik 2.34). Sonra 135 ve 378 °C arasında yapıdan 2 mol HMeOABT molekülünün ayrıldığı gözlenmiştir (endotermik pik; $DTG_{max} = 312$ °C; deneysel 47.30, teorik 47.12). Son basamakta ise 2 mol DPC, 378 ve 800 °C'de yapıdan ayrılmıştır (ekzotermik pik; $DTG_{max} = 447$ ve 476 °C; deneysel 42.34, teorik 42.90). Termal bozunma sonrası ortaya çıkan kalıntının NiO olduğu düşünülerek Ni yüzdesi belirlenmiştir (deneysel 7.76, teorik 7.64).

CuMeOABTDPC metal kompleksinin, $(\text{HMeOABT})_2[\text{Cu}(\text{DPC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, termal olarak üç basamakta bozunduğu görülmektedir (Ek 48). İlk olarak 30 ve 113 °C arasında yapıdan 1 mol su ayrılmıştır (endotermik pik; $\text{DTG}_{\text{max}} = 85$ °C; deneysel 2.30, teorik 2.32). Sonra 113 ve 305 °C arasında yapıdan 2 mol HMeOABT molekülünün ayrıldığı gözlenmiştir (endotermik pik; $\text{DTG}_{\text{max}} = 277$ ve 296 °C; deneysel 47.00, teorik 46.85). Son basamakta ise 2 mol DPC, 305 ve 650 °C'de yapıdan ayrılmıştır (ekzotermik pik; $\text{DTG}_{\text{max}} = 398$ ve 492 °C; deneysel 42.34, teorik 42.90). Termal bozunma sonrası ortaya çıkan kalıntının CuO olduğu düşünülerek Cu yüzdesi belirlenmiştir (deneysel 8.15, teorik 8.21).

6. 5 Elementel Analiz ve ICP-OES sonuçları

ABTDPC, CIABTDPC, MeABTDPC, MeOABTDPC proton transfer tuzlarının elementel analizleri ile Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) metal komplekslerinin elementel analiz ve ICP-OES sonuçları Çizelge 6. 35’de verilmiştir. Deneysel olarak elde edilen değerlerin hem teorik elementel analiz değerleri ile hem de diğer spektroskopik çalışmalar sonucu ortaya konulan yapılar ile uyum içinde olduğu gözlenmiştir.

Bu çalışmada hazırlanan tuzların ABT ve DPC oranları elementel analiz sonuçlarına göre belirlenmiştir. Buna göre hazırlanan proton transfer tuzlarındaki baz ve asit birleşme oranları; ABTDPC tuzu için 1:1, CIABTDPC tuzu için 1:2, MeABTDPC tuzu için 1:1 ve MeOABTDPC tuzu için 1:1 olarak bulunmuştur.

Elementel analiz ve ICP-OES sonuçlarına göre metal komplekslerinde ABT:DPC:metal oranının; FeABTDPC kompleksi için 1:2:1, CoABTDPC kompleksi için 2:2:1, NiABTDPC kompleksi için 2:2:1, CuABTDPC kompleksi için 1:1:1, FeCIABTDPC kompleksi için 1:2:1, CoCIABTDPC kompleksi için 2:2:1, NiCIABTDPC kompleksi için 2:2:1, CuCIABTDPC1 kompleksi için 2:2:2; CuCIABTDPC2 kompleksi için 2:2:1, FeMeABTDPC1 kompleksi için 1:2:1, FeMeABTDPC2 kompleksi için 2:2:1, CoMeABTDPC kompleksi için 2:2:1, NiMeABTDPC kompleksi için 2:2:1, CuMeABTDPC kompleksi için 2:2:1, FeMeOABTDPC kompleksi için 1:2:1, CoMeOABTDPC kompleksi için 2:2:1, NiMeOABTDPC kompleksi için 2:2:1, CuMeOABTDPC kompleksi için 2:2:1 olduğu görülmektedir.

Çizelge 6. 35 Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz ve ICP-OES sonuçları

Bileşik	Kapalı formülü	% Deneysel (% Teorik)				
		C	H	N	S	M
ABTDPC	C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O ₄ S	52.95 (52.99)	3.51 (3.49)	13.20 (13.24)	10.12 (10.10)	- -
FeABTDPC	C ₂₁ H ₂₃ N ₄ O ₁₃ SFe	40.25 (40.21)	3.75 (3.70)	8.90 (8.93)	5.15 (5.11)	8.70 (8.90)
CoABTDPC	C ₂₈ H ₃₀ N ₆ O ₁₃ S ₂ Co	43.05 (43.03)	3.90 (3.87)	10.73 (10.75)	8.25 (8.20)	7.60 (7.54)
NiABTDPC	C ₂₈ H ₂₈ N ₆ O ₁₂ S ₂ Ni	44.00 (44.05)	3.75 (3.70)	11.05 (11.01)	8.37 (8.40)	7.85 (7.69)
CuABTDPC	C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O ₅ SCu	42.35 (42.37)	2.75 (2.79)	10.60 (10.59)	8.05 (8.08)	16.00 (16.01)
ClABTDPC	C ₂₁ H ₁₅ ClN ₄ O ₈ S	48.60 (48.61)	2.90 (2.91)	10.78 (10.80)	6.20 (6.18)	- -
FeClABTDPC	C ₂₁ H ₂₂ ClN ₄ O ₁₃ SFe	38.10 (38.11)	3.30 (3.35)	8.45 (8.47)	4.80 (4.85)	8.40 (8.44)
CoClABTDPC	C ₂₈ H ₂₀ Cl ₂ N ₆ O ₉ S ₂ Co	43.18 (43.20)	2.50 (2.59)	10.81 (10.80)	8.23 (8.24)	7.75 (7.57)
NiClABTDPC	C ₂₈ H ₂₀ Cl ₂ N ₆ O ₉ S ₂ Ni	43.19 (43.21)	2.50 (2.59)	10.79 (10.80)	8.23 (8.24)	7.72 (7.54)
CuClABTDPC1	C ₂₈ H ₂₀ Cl ₂ N ₆ O ₁₀ S ₂ Cu ₂	38.98 (38.99)	2.30 (2.34)	9.73 (9.74)	7.45 (7.43)	15.38 (14.73)
CuClABTDPC2	C ₂₈ H ₂₀ Cl ₂ N ₆ O ₉ S ₂ Cu	42.90 (42.95)	2.50 (2.57)	10.70 (10.73)	8.15 (8.19)	8.20 (8.11)
MeABTDPC	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₅ S	51.56 (51.57)	4.35 (4.33)	12.05 (12.03)	9.15 (9.18)	- -
FeMeABTDPC1	C ₂₂ H ₂₅ N ₄ O ₁₃ SFe	41.25 (41.20)	3.90 (3.93)	8.75 (8.74)	5.05 (5.00)	8.80 (8.71)
FeMeABTDPC2	C ₃₀ H ₂₆ N ₆ O ₉ S ₂ Fe	49.00 (49.05)	3.55 (3.57)	11.45 (11.44)	8.75 (8.73)	7.00 (7.60)
CoMeABTDPC	C ₃₀ H ₂₆ N ₆ O ₉ S ₂ Co	48.80 (48.85)	3.51 (3.55)	11.40 (11.39)	8.70 (8.69)	8.19 (7.99)
NiMeABTDPC	C ₃₀ H ₂₆ N ₆ O ₉ S ₂ Ni	48.82 (48.86)	3.52 (3.55)	11.39 (11.40)	8.71 (8.70)	8.16 (7.96)
CuMeABTDPC	C ₃₀ H ₂₆ N ₆ O ₉ S ₂ Cu	48.52 (48.55)	3.54 (3.53)	11.35 (11.32)	8.65 (8.64)	8.50 (8.56)
MeOABTDPC	C ₁₅ H ₁₃ N ₃ OS	51.90 (51.87)	3.75 (3.77)	12.13 (12.10)	9.20 (9.23)	- -
FeMeOABTDPC	C ₂₂ H ₁₉ N ₄ O ₁₁ SFe	43.76 (43.80)	3.20 (3.17)	9.28 (9.29)	5.30 (5.31)	9.20 (9.26)
CoMeOABTDPC	C ₃₀ H ₃₂ N ₆ O ₁₄ S ₂ Co	43.80 (43.75)	3.90 (3.92)	10.25 (10.20)	7.80 (7.79)	7.20 (7.15)
NiMeOABTDPC	C ₃₀ H ₂₆ N ₆ O ₁₁ S ₂ Ni	46.80 (46.83)	3.40 (3.41)	10.91 (10.92)	8.35 (8.34)	7.59 (7.63)
CuMeOABTDPC	C ₃₀ H ₂₆ N ₆ O ₁₁ S ₂ Cu	46.55 (46.54)	3.40 (3.38)	10.84 (10.85)	8.25 (8.28)	8.15 (8.21)

6. 6 UV-Vis Sonuçları

Sentezlenen proton transfer tuzları ve bunların metal komplekslerinin DMSO ve su/etanol (1:1) çözücülerinde ayrı ayrı alınan UV-Visible absorpsiyon spektrumları ve ϵ_0 değerleri Çizelge 6. 36'da, spektrumları Ekler 49-60'da verilmiştir.

ABTDPC ve metal komplekslerinin DMSO içinde alınan spektrumlarında (Ekler 49 ve 51); $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişleri sırasıyla tuz için 289 ve 298 nm; Fe(II) kompleksi için 289 ve 293 nm; Co(II) kompleksi için 267 ve 289 nm; Ni(II) kompleksi için 289 ve 296 nm; Cu(II) kompleksi için 268 ve 289 nm olarak gözlenmiştir. Su/EtOH içerisinde alınan spektrumlarında ise aynı geçişler sırasıyla (Ekler 50 ve 52); tuz için 253 ve 289 nm; Fe(II) kompleksi için 283 ve 347 nm; Co(II) kompleksi için 224 ve 287 nm; Ni(II) kompleksi için 249 ve 286 nm; Cu(II) kompleksi için 269 ve 291 nm olarak gözlenmiştir. Komplekslerdeki metal iyonunun $d \rightarrow d$ elektronik geçişleri, yine DMSO ve su/etanol için sırasıyla Co(II) kompleksi için 796 ve 803 nm; Ni(II) kompleksi için 776 ve 738 nm; Cu(II) kompleksi için 785 ve 779 nm'de gözlenmiştir.

CIABTDPC ve metal komplekslerinin DMSO içinde alınan spektrumlarında (Ekler 53 ve 55); $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişleri sırasıyla tuz için 245 ve 287 nm; Fe(III) kompleksi için 275 ve 286 nm, Co(II) kompleksi için 264 ve 292; Ni(II) kompleksi için 261 ve 293 nm, Cu(II)1 kompleksi için 261 ve 284 nm, Cu(II)2 kompleksi için 261 ve 288 nm olarak gözlenmiştir. Su/EtOH içerisinde alınan spektrumlarında ise aynı geçişler sırasıyla (Ekler 54 ve 56); tuz için 232 ve 285 nm; Fe(III) kompleksi için 273 ve 288 nm, Co(II) kompleksi için 267 ve 287 nm; Ni(II) kompleksi için 264 ve 287 nm, Cu(II)1 kompleksi için 257 ve 284 nm, Cu(II)2 kompleksi için 259 ve 287 nm olarak gözlenmiştir. Komplekslerdeki metal iyonunun $d \rightarrow d$ elektronik geçişleri, yine DMSO ve su/etanol için sırasıyla Co(II) kompleksi için 781 ve 786 nm; Ni(II) kompleksi için 796 ve 768 nm; Cu(II)1 kompleksi için 769 ve 766 nm; Cu(II)2 kompleksi için 780 ve 787 nm'de gözlenmiştir.

MeABTDPC ve metal komplekslerinin DMSO içinde alınan spektrumlarında (Ekler 57 ve 59); $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişleri sırasıyla tuz için 271 ve 289 nm; Fe(II) kompleksi için 289 ve 293 nm; Fe(III) kompleksi için 271 ve 286 nm; Co(II) kompleksi için 289 ve 296 nm; Ni(II) kompleksi için 289 ve 297 nm; Cu(II) kompleksi için 261 ve 284 nm olarak gözlenmiştir. Su/EtOH içerisinde alınan spektrumlarında ise aynı geçişler sırasıyla (Ekler 58 ve 60); tuz için 234 ve 289 nm; Fe(II) kompleksi için 282 ve 394 nm; Fe(III) kompleksi için 279 ve 289 nm; Co(II) kompleksi için 251 ve 289 nm; Ni(II) kompleksi için 254 ve 289 nm; Cu(II) kompleksi için 239 ve 294 nm olarak gözlenmiştir. Komplekslerdeki metal iyonunun $d \rightarrow d$ elektronik

geçişleri, yine DMSO ve su/etanol için sırasıyla Fe(II) kompleksi için 582 ve 600 nm; Co(II) kompleksi için 795 ve 761 nm; Ni(II) kompleksi için 774 ve 767 nm; Cu(II) kompleksi için 769 ve 781 nm'de gözlenmiştir.

MeOABTDPC ve metal komplekslerinin DMSO içinde alınan spektrumlarında (Ekler 61 ve 63); $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişleri sırasıyla tuz için 266 ve 297 nm; Fe(III) kompleksi için 288 ve 294 nm; Co(II) kompleksi için 288 ve 294 nm; Ni(II) kompleksi için 255 ve 289 nm; Cu(II) kompleksi için 255 ve 289 nm olarak gözlenmiştir. Su/EtOH içerisinde alınan spektrumlarında ise aynı geçişler sırasıyla (Ekler 62 ve 64); tuz için 267 ve 288 nm; Fe(III) kompleksi için 288 ve 294 nm; Co(II) kompleksi için 266 ve 289 nm; Ni(II) kompleksi için 289 ve 293 nm; Cu(II) kompleksi için 272 ve 286 nm olarak gözlenmiştir. Komplekslerdeki metal iyonunun $d \rightarrow d$ elektronik geçişleri, yine DMSO ve su/etanol için sırasıyla Co(II) kompleksi için 784 ve 763 nm; Ni(II) kompleksi için 772 ve 787 nm; Cu(II) kompleksi için 785 ve 781 nm'de gözlenmiştir.

Çalışılan tüm bileşiklerin UV-Vis spektrumları incelendiğinde, $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerine rastlanmamıştır. Bu geçişlerin, şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin altında kaldığı düşünülmektedir.

Çizelge 6. 36 Tüm bileşiklerin DMSO ve Su/Etanol (1:1) içindeki UV spektrumları (nm(ϵ_0))

	ABTDPC	FeABTDPC	CoABTDPC	NiABTDPC	CuABTDPC	
DMSO	289(32270)	289(36500)	267(28900)	289(32990)	268(12200)	
	295(35620)	293(40390)	289(34550)	296(39140)	289(31270)	
Su/EtOH			796(200)	776(100)	785(780)	
	253(17200)	283(26530)	224(13860)	249(19900)	269(20100)	
	289(32490)	347(38180)	287(32610)	286(29200)	291(33850)	
			803(220)	738(160)	779(150)	
	CIABT DPC	FeCIABT DPC	CoCIABT DPC	NiCIABT DPC	CuCIABT DPC1	CuCIABT DPC2
DMSO	245(24490)	275(17190)	264(26800)	261(19100)	261(24010)	261(15600)
	287(49660)	286(30920)	292(35390)	293(34020)	284(57940)	288(32610)
Su/EtOH			781(100)	796(270)	769(900)	780(490)
	232(14000)	273(15380)	267(22780)	264(19700)	257(13000)	259(19300)
	285(22520)	288(34750)	287(32150)	287(27600)	284(20280)	287(28830)
			786(260)	768(240)	766(110)	787(410)
	MeABT DPC	FeMeABT DPC1	FeMeABT DPC2	CoMeABT DPC	NiMeABT DPC	CuMeABT DPC
DMSO	271(11800)	289(36700)	271(15100)	289(37380)	289(34190)	268(34000)
	289(32990)	294(37380)	286(29140)	296(45160)	297(50000)	284(49300)
Su/EtOH		582(170)		795(400)	774(100)	769(240)
	234(11550)	282(68200)	289(24750)	251(23630)	254(13500)	239(14600)
	289(32050)	394(27000)	297(39720)	289(31090)	289(30240)	294(37380)
		600(150)		761(200)	767(140)	781(480)
	MeOABT DPC	FeMeO ABTDPC	CoMeO ABTDPC	NiMeO ABTDPC	CuMeO ABTDPC	
DMSO	266(22300)	288(41160)	288(42150)	255(18600)	255(23100)	
	297(39140)	294(42150)	294(45160)	289(35170)	289(34190)	
Su/EtOH			784(400)	772(700)	785(610)	
	267(24200)	288(38180)	266(36300)	289(34020)	272(20800)	
	288(30920)	298(38180)	289(38180)	293(35620)	286(25840)	
			763(240)	782(250)	781(300)	

6.7 Manyetik Duyarlılık Ve Molar İletkenlik Sonuçları

Sentezlenen metal komplekslerinin deneysel ve teorik manyetik duyarlılık sonuçları Çizelge 6. 37’de verilmiştir. Deneysel olarak elde edilen değerler ile teorik değerlerin ve önerilen yapıların uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

Sentezlenen (HABT)[Fe(DPC)₂].4H₂O, (HClABT)[Fe(DPC)₂].5H₂O, (HMeABT)[Fe(DPC)₂].5H₂O ve (HMeOABT)[Fe(DPC)₂].2H₂O komplekslerinde deneysel manyetik duyarlılık sonuçları (μ) sırasıyla 5.89, 5.86, 5.84 ve 5.94 BM olarak bulunmuştur. Beş eşleşmemiş elektron için hesaplanan manyetik duyarlılık değeri 5.92 BM’dir. Buna göre; bu komplekslerin yapılarında bulunan Fe(III) iyonlarının d⁵ elektronik dağılımına sahip olduğu söylenebilir. (HMeABT)₂[Fe(DPC)₂].H₂O kompleksinde ise deneysel manyetik duyarlılık (μ) değeri 4.87 BM olarak bulunmuştur. Bu değer kompleksdeki Fe(II) iyonunun dört eşleşmemiş elektrona sahip olduğunu gösterir (d⁶).

Sentezlenen (HABT)₂[Co(DPC)₂].5H₂O, (HClABT)₂[Co(DPC)₂].H₂O, (HMeABT)₂[Co(DPC)₂].H₂O ve (HMeOABT)₂[Co(DPC)₂].4H₂O komplekslerinde deneysel manyetik duyarlılık sonuçları (μ) sırasıyla 3.80, 3.85, 3.84 ve 3.86 BM olarak bulunmuştur. Üç eşleşmemiş elektron için hesaplanan manyetik duyarlılık değeri 3.87 BM’dir. Buna göre, bu komplekslerdeki Co(II) iyonlarının üç eşleşmemiş elektrona ve d⁷ elektronik yapısına sahip olduğu belirlenmiştir.

Sentezlenen (HABT)₂[Ni(DPC)₂].4H₂O, (HClABT)₂[Ni(DPC)₂].H₂O, (HMeABT)₂[Ni(DPC)₂].H₂O ve (HMeOABT)₂[Ni(DPC)₂].H₂O komplekslerinde deneysel manyetik duyarlılık sonuçları (μ) sırasıyla 2.81, 2.80, 2.81 ve 2.81 BM olarak bulunmuştur. İki eşleşmemiş elektron için hesaplanan manyetik duyarlılık değeri 2.83 BM’dir. Buna göre, bu komplekslerdeki Ni(II) iyonlarının iki eşleşmemiş elektrona ve d⁸ elektronik yapısına sahip olduğu gözlenmiştir.

Sentezlenen [Cu(DPC)(HABT)(H₂O)], (HMeABT)₂[Cu(DPC)₂].H₂O, (HMeOABT)₂[Cu(DPC)₂].H₂O ve [Cu(ClABT)(DPC)(H₂O)][Cu(ClABT)(DPC)(H₂O)] komplekslerinde deneysel manyetik duyarlılık sonuçları (μ) sırasıyla 1.70, 1.64, 1.62 ve 1.70 BM bulunmuştur. Bir eşleşmemiş elektron için hesaplanan manyetik duyarlılık değeri 1.73 BM’dir ve bu durum komplekslerdeki Cu(II) iyonunun bir eşleşmemiş elektrona sahip olduğunu gösterir (d⁹).

DMSO ve Su/EtOH (1:1) çözücülerinde 10^{-3} M yapılan iletkenlik ölçümleri Çizelge 6. 37'de verilmiştir. İletkenlik ölçümleri sonucunda yapılarında tamamlayıcı iyon bulunmayan $[\text{Cu}(\text{DPC})(\text{ABT})(\text{H}_2\text{O})]$ ve $[\text{Cu}(\text{ClABT})(\text{DPC})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(\text{ClABT})(\text{DPC})(\text{H}_2\text{O})]$ komplekslerinin iletkenliklerinin her iki çözücüde de yaklaşık $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ değerinde olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlar kompleks yapıların beklendiği gibi iyonik olmadığını göstermektedir (Geary, 1971). Yapılarında tamamlayıcı iyon bulunan $(\text{HABT})[\text{Fe}(\text{DPC})_2].4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HClABT})[\text{Fe}(\text{DPC})_2].5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HMeABT})[\text{Fe}(\text{DPC})_2].5\text{H}_2\text{O}$ ve $(\text{MeOABT})[\text{Fe}(\text{DPC})_2].2\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinde iletkenlik sonuçları DMSO içinde $36.5-43.5$ ve su içinde $40.0-43.5 \mu\text{S}/\text{cm}$ aralığında gözlenmiştir ve bu sonuçlar kompleks yapıların 1:1 oranında iyonik (+1 yüklü bir iyon, -1 yüklü bir iyon) olduğunu göstermektedir (Geary, 1971). $(\text{HABT})_2[\text{Co}(\text{DPC})_2].5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HABT})_2[\text{Ni}(\text{DPC})_2].4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HClABT})_2[\text{Co}(\text{DPC})_2].\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HClABT})_2[\text{Ni}(\text{DPC})_2].\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HClABT})_2[\text{Cu}(\text{DPC})_2].\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HMeABT})_2[\text{Fe}(\text{DPC})_2].\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HMeABT})_2[\text{Co}(\text{DPC})_2].\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HMeABT})_2[\text{Ni}(\text{DPC})_2].\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HMeABT})_2[\text{Cu}(\text{DPC})_2].\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HMeOABT})_2[\text{Co}(\text{DPC})_2].4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HMeOABT})_2[\text{Ni}(\text{DPC})_2].\text{H}_2\text{O}$ ve $(\text{HMeOABT})_2[\text{Cu}(\text{DPC})_2].\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinde ise iletkenlik sonuçları DMSO içinde $58.8-63.6$ ve su içinde $68.7-93.1 \mu\text{S}/\text{cm}$ aralığında bulunmuştur ve bu sonuçlar kompleks yapıların 2:1 oranında iyonik (+1 yüklü iki iyon ve -2 yüklü bir iyon) olduğunu göstermektedir (Geary, 1971).

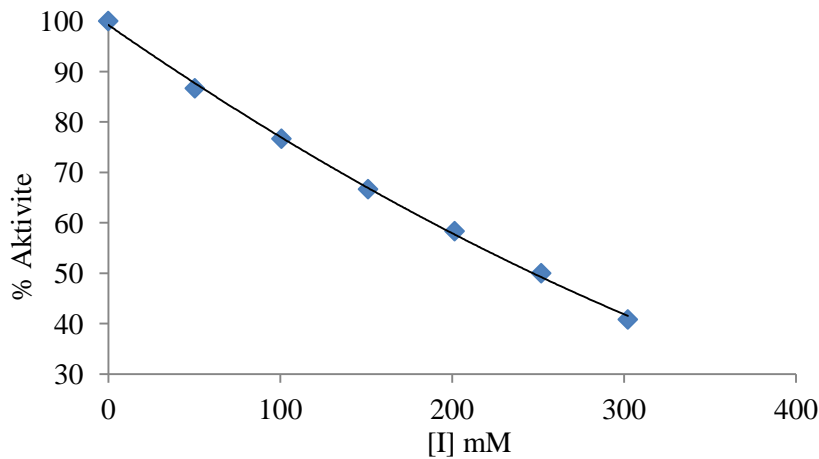
Manyetiklik duyarlılık ve iletkenlik sonuçlarının diğer spektroskopik çalışmalar sonucu ortaya konulan yapıları desteklediği gözlenmiştir.

Çizelge 6. 37 Sentezlenen metal komplekslerinin iletkenlik ve manyetik duyarlılık değerleri (BM: Bohr magnetonu, n: ortaklaşmamış elektron sayısı, Ω : $\mu\text{S}/\text{cm}$)

	Manyetik duyarlılık değerleri (BM)				İletkenlik değerleri (Ω)	
	$\mu_{\text{Deneyssel}}$	μ_{Teorik}	n	d^x	DMSO	Su/EtOH
(HABT)[Fe(DPC) ₂].4H ₂ O	5.89	5.92	5	d^5	65.3	83.4
(HClABT)[Fe(DPC) ₂].5H ₂ O	5.86	5.92	5	d^5	43.5	42.8
(HMeABT) ₂ [Fe(DPC) ₂].H ₂ O	4.87	4.90	4	d^6	69.0	88.5
(HMeABT)[Fe(DPC) ₂].5H ₂ O	5.84	5.92	5	d^5	40.5	43.5
(HMeOABT)[Fe(DPC) ₂].2H ₂ O	5.94	5.92	5	d^5	66.5	80.0
(HABT) ₂ [Co(DPC) ₂].5H ₂ O	3.80	3.87	3	d^7	62.1	82.2
(HClABT) ₂ [Co(DPC) ₂].H ₂ O	3.85	3.87	3	d^7	49.5	87.2
(HMeABT) ₂ [Co(DPC) ₂].H ₂ O	3.84	3.87	3	d^7	58.8	93.0
(HMeOABT) ₂ [Co(DPC) ₂].4H ₂ O	3.86	3.87	3	d^7	61.2	87.8
(HABT) ₂ [Ni(DPC) ₂].4H ₂ O	2.81	2.83	2	d^8	63.6	68.7
(HClABT) ₂ [Ni(DPC) ₂].H ₂ O	2.80	2.83	2	d^8	43.3	81.6
(HMeABT) ₂ [Ni(DPC) ₂].H ₂ O	2.81	2.83	2	d^8	59.5	78.7
(HMeOABT) ₂ [Ni(DPC) ₂].H ₂ O	2.81	2.83	2	d^8	62.3	87.1
[Cu(DPC)(HABT)(H ₂ O)]	1.70	1.73	1	d^9	0.9	0.8
[Cu(ClABT)(DPC)(H ₂ O)] ₂	1.70	1.73	1	d^9	0.5	2.4
(HClABT) ₂ [Cu(DPC) ₂].H ₂ O	1.65	1.73	1	d^9	67.5	90.0
(HMeABT) ₂ [Cu(DPC) ₂].H ₂ O	1.64	1.73	1	d^9	62.1	82.3
(HMeOABT) ₂ [Cu(DPC) ₂].H ₂ O	1.62	1.73	1	d^9	58.4	93.1

6. 8 *In vitro* İnhibisyon Çalışmalarının Sonuçları

ABT, CIABT, MeABT, MeOABT, 2,6-piridindikarboksilik asit ve bunların daha önce yapılmış metal kompleksleri (Gu, et al, 2009; Yousif, et al, 2010; Kadırova, et al, 2007; Bati, et al, 2005; Aly, et al, 1990; Anderegg and Bottari 1965), sentezlenen proton transfer tuzları ve bu çalışmada sentezlenen tuzların metal komplekslerinin insan eritrosit karbonik anhidraz izoenzimleri olan hCA I ve hCA II üzerindeki inhibisyon etkileri hidrataz ve esteraz aktivitesi ölçümü yoluyla *in vitro* olarak çalışıldı. Yapılan ölçümler sonucunda bileşiklerin tamamının enzimin hidrataz aktivitesi üzerine herhangi bir inhibisyon etkisi veya aktivasyon etkisi göstermediği tespit edilmiştir. Yeni sentezlenen bileşiklerin tamamı izoenzimlerin esteraz aktivitelerini inhibe etmiştir. Kontrol bileşiği olarak asetazolamit (AAZ) referans alınmıştır. İnhibisyon çalışmalarına ait IC₅₀ değerleri Çizelgeler 38-41'de verilmiştir. FeCIABTDPC maddesinin hCA II izoenziminin esteraz aktivitesi grafiği örnek olarak seçilmiş ve Şekil 6.27'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre, sentezlenen yeni bileşikler başlangıç maddelerine ve onların literatürde bulunan metal komplekslerine göre daha güçlü inhibisyon etkisi göstermiştir. Bu etkiye sebep olarak yeni sentezlenen bileşiklerde bulunan karboksilat grubu, protonlanmış N atomu ve diğer fonksiyonel grupların (-Cl, -CH₃, -OCH₃, -OH) enzime daha güçlü etkileşmiş olabileceği gösterilebilir [Yenikaya, et al, 2011b; Lindskog, 1997]. Sonuç olarak sentezlenen bileşiklerin izoenzimler üzerinde inhibisyon potansiyellerine sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 6. 27 hCA II izoenziminin esteraz aktivitesi üzerine FeCIABTDPC bileşiğinin etkisi

Çizelge 6.38 ABT bileşiklerine ait esteraz IC₅₀ değerleri

Bileşik	hCA I (mM)	hCA II (mM)
AAZ	4,33.10 ⁻³	3,24.10 ⁻³
ABT	İnhibe etmedi	İnhibe etmedi
DPC	İnhibe etmedi	İnhibe etmedi
FeABT	0,284	0,257
CoABT	0,313	0,289
NiABT	0,337	0,287
CuABT	0,345	0,301
ABTDPC	0,746	0,674
FeABTDPC	0,241	0,221
CoABTDPC	0,244	0,236
NiABTDPC	0,276	0,254
CuABTDPC	0,299	0,281

Çizelge 6.39 CIABT bileşiklerine ait esteraz IC₅₀ değerleri

Bileşik	hCA I (mM)	hCA II (mM)
AAZ	4,33.10 ⁻³	3,24.10 ⁻³
DPC	İnhibe etmedi	İnhibe etmedi
FeDPC	İnhibe etmedi	İnhibe etmedi
CoDPC	İnhibe etmedi	İnhibe etmedi
NiDPC	İnhibe etmedi	İnhibe etmedi
CuDPC	İnhibe etmedi	İnhibe etmedi
CIABT	0,846	0,820
FeCIABT	0,356	0,268
CoCIABT	0,320	0,296
NiCIABT	0,296	0,271
CuCIABT	0,285	0,267
CIABTDPC	0,764	0,738
FeCIABTDPC	0,256	0,239
CoCIABTDPC	0,174	0,149
NiCIABTDPC	0,163	0,154
CuCIABTDPC1	0,159	0,143
CuCIABTDPC2	0,174	0,154

Çizelge 6.40 MeABT bileşiklerine ait esteraz IC₅₀ değerleri

Bileşik	hCA I (mM)	hCA II (mM)
AAZ	4,33.10 ⁻³	3,24.10 ⁻³
DPC	İnhibe etmedi	İnhibe etmedi
MeABT	0,944	0,912
FeMeABT	0,200	0,182
CoMeABT	0,314	0,216
NiMeABT	0,240	0,232
CuMeABT	0,310	0,265
MeABTDPC	0,600	0,564
FeMeABTDPC1	0,147	0,128
FeMeABTDPC2	0,151	0,132
CoMeABTDPC	0,159	0,136
NiMeABTDPC	0,163	0,140
CuMeABTDPC	0,250	0,212

Çizelge 6.41 MeOABT bileşiklerine ait esteraz IC₅₀ değerleri

Bileşik	hCA I (mM)	hCA II (mM)
AAZ	4,33.10 ⁻³	3,24.10 ⁻³
DPC	İnhibe etmedi	İnhibe etmedi
MeOABT	0,800	0,754
FeMeOABT	0,332	0,303
CoMeOABT	0,309	0,280
NiMeOABT	0,305	0,238
CuMeOABT	0,356	0,330
MeOABTDPC	0,512	0,493
FeMeOABTDPC	0,193	0,174
CoMeOABTDPC	0,224	0,196
NiMeOABTDPC	0,237	0,214
CuMeOABTDPC	0,242	0,199

7. SONUÇLAR

Bu çalışmada, 2-aminobenzotiyazol ve türevleri olan 2-amino-6-klorbenzotiyazol, 2-amino-6-metilbenzotiyazol, 2-amino-6-metoksibenzotiyazol ile 2,6-piridindikarboksilik asitin dört yeni proton transfer tuzu (sırasıyla ABTDPC, ClABTDPC, MeABTDPC ve MeOABTDPC) ve bunların on sekiz geçiş metal kompleksleri (FeABTDPC, CoABTDPC, NiABTDPC, CuABTDPC, FeClABTDPC, CoClABTDPC, NiClABTDPC, CuClABTDPC1, CuClABTDPC2, FeMeABTDPC1, FeMeABTDPC2, CoMeABTDPC, NiMeABTDPC, CuMeABTDPC ve FeMeOABTDPC, CoMeOABTDPC, NiMeOABTDPC, CuMeOABTDPC) sentezlenmiştir. Proton transfer tuzlarının tamamı ve 5 metal kompleksi amorf halde elde edilirken, 13 metal kompleksinin tek kristali elde edilebilmiştir.

Proton transfer tuzlarının yapıları, ¹H-NMR, FT-IR, TGA, UV-Vis ve elementel analiz metotları ile aydınlatılırken; uygun tek kristali elde edilen FeABTDPC, CuABTDPC, FeClABTDPC, CoClABTDPC, NiClABTDPC, CuClABTDPC1, CuClABTDPC2, FeMeABTDPC1, FeMeABTDPC2, CoMeABTDPC, NiMeABTDPC, CuMeABTDPC, NiMeOABTDPC metal komplekslerinin yapıları tek kristal X-ışını, elementel analiz, ICP-OES, FT-IR, UV-Vis, TGA, manyetik duyarlılık ve molar iletkenlik teknikleri ile, tek kristali elde edilemeyen CoABTDPC, NiABTDPC, FeMeOABTDPC, CoMeOABTDPC, CuMeOABTDPC metal komplekslerinin yapıları ise, elementel analiz, ICP-OES, TGA, FT-IR, UV-Vis, manyetik duyarlılık ve molar iletkenlik teknikleri ile aydınlatılmıştır.

Sentezlenen tüm maddeler DMSO, DMF, su/etanol (1:1), su/metanol (1:1) gibi polar çözücülerde çözünmektedir.

Sentezlenen tuzların DMSO-d₆ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumları incelenerek, benzotiyazol ve piridin protonlarından kaynaklanan kimyasal kayma değerleri ile yapıları açıklanmıştır.

Tek kristali elde edilen metal komplekslerin kristal yapıları, birim hücre yapıları, kristal verileri, bağ uzunlukları, bağ açıları, H-bağ uzunlukları tek kristal X-ışını çalışmaları ile bulunmuştur. Bu yapılar diğer analizler ile desteklenmiştir.

Sentezlenen maddelerin termal analiz çalışmaları incelendiğinde; yapıdan ilk olarak hidrat veya koordine su moleküllerinin uzaklaştığı, sonra sırasıyla ABT, DPC molekülleri veya bunların bir parçalarının uzaklaştığı gözlenmiştir. Bu analizlerin sonucunda MeABTDPC tuzunda 1 mol hidrat suyu bulunduğu, diğer tuzlarda hidrat suyunun bulunmadığı gözlenmiştir.

Metal komplekslerinin termal analiz sonuçları, X-ışını çalışmaları ve diğer spektroskopik tekniklerle önerilen yapıları desteklemektedir.

Bu çalışmada sentezlenen tüm tuzların IR spektrumları incelendiğinde benzotiyazol halkasının iki pozisyonundaki NH_2 'den kaynaklanan $\nu(\text{N-H})$ pikleri ve yine halkanın 3. pozisyonundaki sp^2 hibritleşmiş N'un protonlanması sonucu ortaya çıkan $\nu(\text{N}^+-\text{H})$ pikleri gözlenmiştir. Bu durum benzotiyazol halkasının C-2 pozisyonuna bağlı amin grubu yerine N2 pozisyonundan protonlandığını göstermektedir. Metal komplekslerinde (CuABTDPC ve CuClABTDPC kompleksleri hariç) benzotiyazol moleküllerinin metale koordine olmaması ve N2 pozisyonundan protonlanmış tamamlayıcı iyon şeklinde bulunması X-ışınları çalışmalarını desteklemektedir. CuABTDPC ve CuClABTDPC komplekslerinde ise, $\nu(\text{N}^+-\text{H})$ piklerinin gözlenmemesi benzotiyazol moleküllerinin N2 pozisyonundan metal iyonuna bağlanarak yapıya girdiğini gösterir. $\nu(\text{N}^+-\text{H})$ gerilmeleri gözlenen amorf yapıli kompleks bileşiklerde aminobenzotiyazolün yapıda tamamlayıcı iyon olarak bulunduğu düşünülmektedir. Tüm komplekslerde asimetrik ve simetrik $\nu(\text{C}=\text{O})$ gerilmeleri arasındaki $\Delta\nu$ farkından her bir karboksilat grubunun metal iyonuna tek dişli olarak bağlandığını tespit edilmiştir.

Proton transfer tuzları ve metal komplekslerinin DMSO içerisinde ve su/etanol (1:1) içerisindeki UV-Visible spektrumları ile $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişleri ve metal komplekslerdeki metal iyonlarının $d \rightarrow d$ geçişlerinin dalga boyları belirlenmiş ve bu geçişler ϵ_0 değerleri ile desteklenmiştir.

Metal komplekslerinin manyetik duyarlılık çalışmaları; başlangıçta kullanılan Fe(II) tuzunun, kompleks oluşumunda reaksiyon ortamında yükseltgenerek Fe(III) şekline dönüştüğünü (FeMeABTDPC2 hariç) ve beş tane eşleşmemiş elektron taşıdığını (d^5) göstermiştir. FeMeABTDPC2 metal kompleksinde ise, metal tuzunun Fe(II) (d^6) şeklinde kaldığı ve dört tane eşleşmemiş elektron taşıdığı gözlenmiştir. Co(II) (d^7), Ni(II) (d^8) ve Cu(II) (d^9) metal komplekslerinin beklendiği gibi sırasıyla üç, iki ve bir eşleşmemiş elektron taşıdıkları tespit edilmiştir. Bu sonuçlar diğer spektroskopik analizler ile uyum içerisinde.

İletkenlik ölçümleri sonucunda CuABTDPC ve CuClABTDPC1 komplekslerinin iyonik olmadığı ve bu sonuca göre, ABT grubunun metal iyonuna N2 pozisyonundan bağlandığı tespit edilmiştir. FeABTDPC, FeClABTDPC, FeMeABTDPC1 ve FeMeOABTDPC komplekslerinde ise yapıların 1:1 oranında iyonik (+1 yüklü bir iyon, -1 yüklü bir iyon) olduğu gözlenmiştir. Buna göre ABT molekülleri bu yapılarda tamamlayıcı iyon olarak bulunmaktadır. CoABTDPC, NiABTDPC, CoClABTDPC, NiClABTDPC, CuClABTDPC2, FeMeABTDPC2, CoMeABTDPC, NiMeABTDPC, CuMeABTDPC, CoMeOABTDPC, NiMeOABTDPC ve

CuMeOABTDPC komplekslerinde ise yapıların 2:1 oranında iyonik (+1 yüklü iki iyon ve -2 yüklü bir iyon) olduğu belirlenmiştir. Bu yapılarda da ABT molekülleri tamamlayıcı iyon olarak bulunmaktadır. İletkenlik ölçümleri, X-ışını ve diğer spektroskopik çalışmalar sonucu önerilen yapıları desteklemektedir.

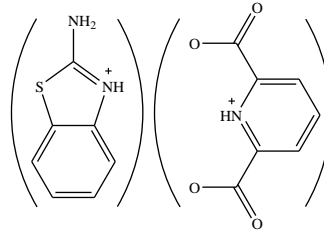
Deneysel olarak elde edilen element analiz sonuçları spektroskopik çalışmalar sonucunda önerilen yapılardan hesaplanan element miktarları ile uyum içerisindedir.

Tuzlardaki ABT:DPC oranı ¹H-NMR spektrumlarından elde edilen integrasyon verileri, TGA ve elementel analiz sonuçlarına göre belirlenmiştir. Buna göre bu oranların; ABTDPC tuzu için 1:1; CIABTDPC tuzu için 1:2; MeABTDPC tuzu için 1:1 ve MeOABTDPC tuzu için 1:1 olduğu bulunmuştur. Metal komplekslerinde ise ABT:DPC:Metal oranı, elementel analiz, ICP-OES ve TGA sonuçlarına göre belirlenmiştir. Bunlar; FeABTDPC kompleksi için 1:2:1, CoABTDPC kompleksi için 2:2:1, NiABTDPC kompleksi için 2:2:1, CuABTDPC kompleksi için 1:1:1, FeCIABTDPC kompleksi için 1:2:1, CoCIABTDPC kompleksi için 2:2:1, NiCIABTDPC kompleksi için 2:2:1, CuCIABTDPC1 kompleksi için 2:2:2; CuCIABTDPC2 kompleksi için 2:2:1, FeMeABTDPC1 kompleksi için 1:2:1, FeMeABTDPC2 kompleksi için 2:2:1, CoMeABTDPC kompleksi için 2:2:1, NiMeABTDPC kompleksi için 2:2:1, CuMeABTDPC kompleksi için 2:2:1, FeMeOABTDPC kompleksi için 1:2:1, CoMeOABTDPC kompleksi için 2:2:1, NiMeOABTDPC kompleksi için 2:2:1, CuMeOABTDPC kompleksi için 2:2:1 oranındadır.

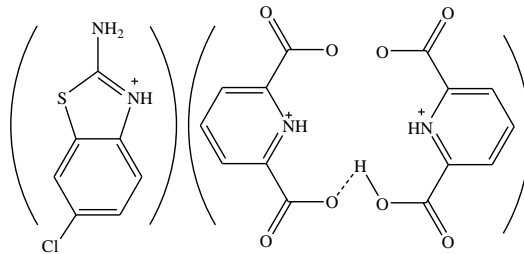
İnsan kanından elde edilen hCA I ve hCA II enzimleri üzerine yapılan *in vitro* çalışmalarda, bileşiklerin tamamının enzimin hidrataz aktivitesi üzerine herhangi bir inhibisyon veya aktivasyon etkisi göstermediği, fakat enzimin esteraz aktivitesini inhibe ettiği gözlenmiştir. Sentezlenen yeni bileşikler başlangıç maddelerine ve onların literatürde bulunan metal komplekslerine göre daha güçlü inhibisyon etkisi göstermiştir. Bu etkiye sebep olarak bileşiklerde bulunan karboksilat grubu ve protonlanmış N atomunun enzimle daha güçlü etkileşmiş olabileceği düşünülmektedir. Elde edilen inhibisyon değerleri standart kontrol bileşiklerinden biri olan asetazolamit (AAZ) ile karşılaştırıldığında bileşiklerin inhibisyon etkisinin daha az olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak sentezlenen bileşiklerin izoenzimler üzerinde inhibisyon potansiyellerine sahip olduğu görülmektedir.

Tek kristali elde edilemeyen proton transfer tuzlarının (ABTDPC, CIABTDPC, MeABTDPC ve MeOABTDPC) ve metal komplekslerinin (CoABTDPC, NiABTDPC, FeMeOABTDPC, CoMeOABTDPC ve CuMeOABTDPC) yapıları Şekiller 7. 1-9'da sırasıyla verilmiştir. Bu yapıların önerilmesinde, yukarıda tartışılan deneysel sonuçlar, yük denkliği ve

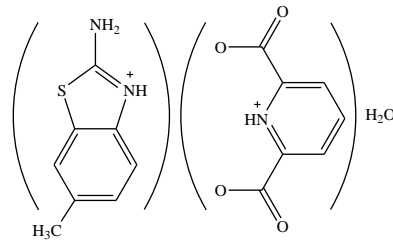
daha önce yapılmış benzer çalışmalar dikkate alınmıştır (Lynch, et al, 1998; Aghabozorg, Soleimannejad, et al, 2005; Lynch, et al, 1999; Lewandowski, et al, 2010).



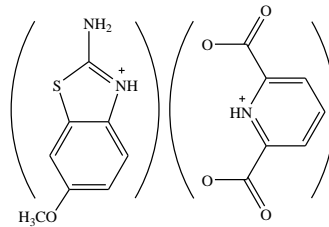
Şekil 7. 1 ABTDPC proton transfer tuzunun yapısı



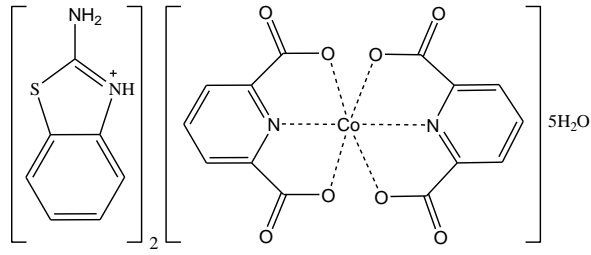
Şekil 7. 2 CIABTDPC proton transfer tuzunun yapısı



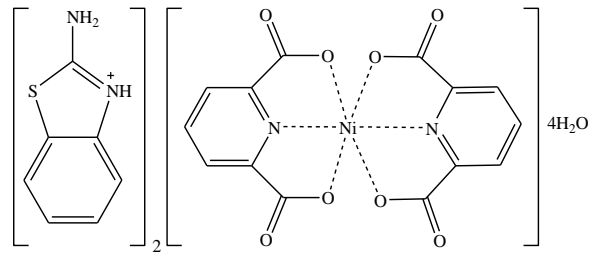
Şekil 7. 3 MeABTDPC proton transfer tuzunun yapısı



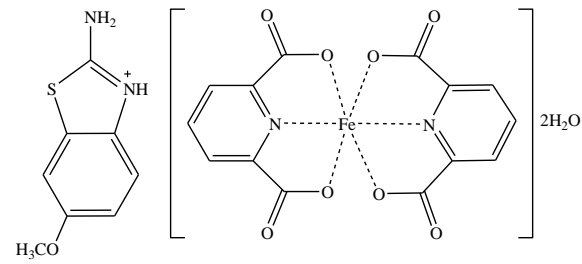
Şekil 7. 4 MeOABTDPC proton transfer tuzunun yapısı



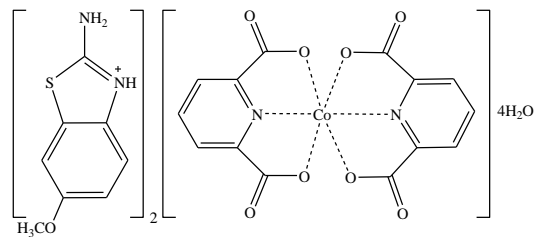
Şekil 7. 5 CoABTDPC kompleksinin yapısı



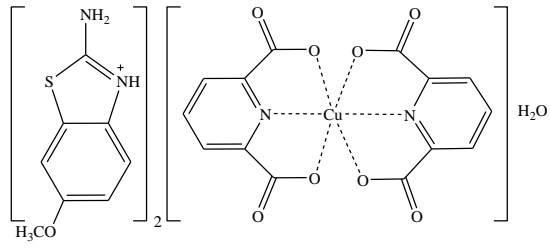
Şekil 7. 6 NiABTDPC kompleksinin yapısı



Şekil 7. 7 FeMeOABTDPC kompleksinin yapısı



Şekil 7. 8 CoMeOABTDPC kompleksinin yapısı



Şekil 7. 9 CuMeOABTDPC kompleksinin yapısı

8. ÖNERİLER

1. Tek kristali elde edilemeyen proton transfer tuzlarının ve metal komplekslerinin kristallendirme çalışmalarına kullanılan çözücü ve ortam koşulları değiştirilerek devam edilmelidir.

2. Üzerinde çalışılan proton transfer tuzlarının değişik geçiş metalleri veya lantanit tuzları ile metal kompleksleri sentezlenip, yapıları aydınlatılabilir.

3. Bu çalışmada sentezlenen tüm bileşiklerin farklı biyolojik özellikleri (antibakteriyel, anti-glutamat, anti-parkinson, anti-fungal, anti-tümör ve anti-viral gibi) incelenebilir.

4. Farklı 2-aminobenzotiyazol türevi bileşikleri ile karboksilik asit türevlerinin proton transfer tuzları ve bunların geçiş metal kompleksleri sentezlenebilir. Yeni sentezlenecek bileşiklerin biyolojik özellikleri araştırılabilir.

5. Proton transfer yoluyla bir araya getirilen asitler ve bazlar farklı bir yapı içinde (amitler gibi) bir araya getirilebilir ve bunların geçiş metal kompleksleri sentezlenerek, farklı biyolojik özellikleri incelenebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] Abdel-Rahman, H.M. and Morsy, M.A., 2007, "Novel benzothiazolyl urea and thiourea derivatives with potential cytotoxic and antimicrobial activities", *J Enzym Inhib.*, 22, 57-64 p.
- [2] Addison, A. W. and Rao, T. N., 1984, "Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen-sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane] copper(II) perchlorate", *Chem. Soc. J Dalton Trans.*, 1, 1349-1355 p.
- [3] Agata, T.K, 2011, "Iron(III) complexes with 2-aminobenzothiazole: compounds governed by non-covalent interactions", *J Coord. Chem.*, 64(4), 663-678 p.
- [4] Aghabozorg, H., Firoozi, N., Roshan, L., Gharamaleki, J.A. and Ghadermazi, M., 2008, "Butane-1,4-diammonium bis(pyridine-2,6-dicarboxylato)cuprate(II) trihydrate", *Acta Cryst.*, E64, m743-m744 p.
- [5] Aghabozorg, H., Ghadermazi, M. and Gharamaleki, J.A., 2006, "Pyridine-2,6-dicarboxylic acid-pyridine-4-carboxamide water (1/1/1)", *Acta Cryst.* E62, o3445-o3447 p.
- [6] Aghabozorg, H., Ghadermazi, M. and Sheshmani, S., 2006, "Crystal structure of a proton transfer self associated compound: benzene-1,3-diaminium bis(hydrogen pyridine-2,6-carboxylate) dihydrate", *Anal. Sci.*, 22, x231-x232 p. (2006b)
- [7] Aghabozorg, H., Ghadermazi, M., Manteghi, F. and Nakhjavan, B., 2006, "A proton transfer compound of piperazine with pyridine-2,6-dicarboxylic acid and its palladium(II) and thallium(III) complexes synthesis, characterization and crystal structure", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 632, 2058-2064 p.
- [8] Aghabozorg, H., Ghadermazi, M., Sheshmani, S., 2006, "A novel proton transfer compound: piperazinium oxalate monohydrate", *Acta Cryst.*, E62, o3287-o3289 p. (2006a)
- [9] Aghabozorg, H., Ghadermazi, M., Zabihi, F., Nakhjavan, B., Soleimannejad, J., Sadrkhanlou, E. and Moghimi, A., 2008, "Novel complexes of zinc(II) with different proton transfer ion pairs obtained from dipicolinic acid: synthesis, characterization and x-ray crystal structure", *J Chem Cryst.*, 38, 645-654 p.
- [10] Aghabozorg, H., Heidari, M., Ghadermazi, M. and Gharamaleki, J.A., 2008 "Propane-1,2-diammonium bis(6-carboxypyridine-2-carboxylate) dihydrate", *Acta Cryst.*, E64, o1045-o1046 p.
- [11] Aghabozorg, H., Manteghi, F. and Ghadermazi, M., 2007, "Ammonium 6-carboxypyridine-2-carboxylate", *Acta Cryst.*, E63, o4454 p.
- [12] Aghabozorg, H., Manteghi, F. and Ghadermazi, M., 2008, "Bis(piperazinediium) benzene-1,2,4,5-tetracarboxylate hexahydrate", *Acta Cryst.*, E64, o740 p.
- [13] Aghabozorg, H., Manteghi, F. and Ghadermazi, M., 2008, "Piperazinediium bis (2-carboxypyridine-3-carboxylate)", *Acta Cryst.*, E64, o230 p.
- [14] Aghabozorg, H., Manteghi, F. and Sheshmani, S., 2008, "A brief review on structural concepts of novel supramolecular proton transfer compounds and their metal complexes", *J Iran Chem. Soc.*, 5(2), 184-227 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [15] Aghabozorg, H., Sadrkhanlou, E., Shokrollahi, A., Ghaedi, M. and Shamsipur, M., 2009, "Synthesis, characterization, crystal structures, and solution studies of Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes obtained from pyridine-2,6-dicarboxylic acid and 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline", *J Iranian Chem. Soc.*, 6(1), 55-70 p.
- [16] Aghabozorg, H., Sadrkhanlou, E., Soleimannejad, J. and Adams, H., 2007, "2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline bis(pyridine-2,6-dicarboxylato- κ^3O,N,O') ferrate(III) dihydrate", *Acta Cryst.*, E63, m1760 p.
- [17] Aghabozorg, H., Saei, A.A. and Ramezanipour, F., 2005, "2,6-Diaminopyridinium pyridinium-2,6-dicarboxylate: a redetermination", *Acta Cryst.*, E61, o3242 p.
- [18] Aghabozorg, H., Soleimannejad, J., Sharif, M.A., Sheshmani, S. and Moghimi, A., 2005, "Crystal structure of a proton-transfer compound between 2,6-pyridinedicarboxylic acid and *N,N'*-diethyl-2-amino-6-methyl-4-pyrimidinol", *Anal. Sci.*, 21, x73-x74 p.
- [19] Alaimo, R.J., 1971, "The preparation and characterization of 2-amino-5,6-dichloro and 2-amino-6,7-dichlorobenzothiazole", *J Chem. Soc.*, 309-310 p.
- [20] Allen, C.F.H. and Van-Allan J., 1942, "2-methylindole organic synthesis", *Org. Synthesis*, 22, 94 p.
- [21] Aly, A.A.M., El-Meligy, M.S., Zidan, A.S. and El-Shabasy, M., 1990, "Thiazoles as complexing agents towards transition metal haloacetates: spectral, magnetic and thermal properties", *Anales de Quimica*, 86(1), 19-23.
- [22] Anderegg, G., Bottari, E., 1965, "Pyridine derivatives as ligands. VII. Complexing tendency of substituted dipicolinate ions". *Helvetica Chimica Acta*, 48(92), 887-892 p.
- [23] Armenise, D., De Laurentis, N., Reho, A. and Rosato, A., 2004, "Synthesis and antifungal activity against strains of *candida albicans* of 6-fluoro-4(5 or 7)-chloro-2-(difluorobenzoyl)aminobenzothiazoles", *J Heterocycl. Chem.*, 41, 771-775 p.
- [24] Basavaraja, K.M., Somasekhar, B. and Shivakumar, B., 2010, "Synthesis of 2-[(1-phenyl)(aryl)azo]methyleneimino-6-chloro/fluoro benzothiazoles and their antibacterial activity", *International J PharmTech Research*, 2(2), 1139-1143 p.
- [25] Bati, H., Saracoglu, H., Caliskan, N and Soylu, S, 2005, "Diacetatobis(2-aminobenzothiazole- κ^N)cobalt(II)", *Acta Cryst.* (2005), C61(7), m342-m343.
- [26] Benazzouz, A., Boraud, T., Dubedat, P., Boireau, A., Stutzmann, J.M. and Gross, C., 1995, "Riluzole prevents MPTP-induced parkinsonism in the rhesus monkey: a pilot study", *Eur. J Pharmacol.*, 284, 299-307 p.
- [27] Borah, M.J., Bhubon Singh, R.K., Sinha, U.B., Swu, T. and Borah, P.J., 2012, "Synthesis and crystal structure determination of dimeric Co(II) and Ni(II) with pyridine-2,6-dicarboxylic acid", *J Chem. Cryst.*, 42(1), 67-75 p.
- [28] Bradshaw, T.D., Sausville, E.A.B. and Stevens, M.F.G., 2002, "Preclinical evaluation of amino acid prodrugs of novel antitumor 2-(4-amino-3-methylphenyl)benzothiazoles", *Mol. Cancer. Therapeutics*, 1, 239 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [29] Brownlee, B.G., Carey, J.H., Mac-Innis, G.A. and Pellizzari, I.T., 1992, "Aquatic environmental chemistry of 2-(thiocyanomethylthio)benzothiazole and related benzothiazoles", *Environ. Toxicol. Chem.*, 11, 1153-1168 p.
- [30] Bryson, M., Fulton, B. and Benfield, P., 1996, "Riluzole: A review of its pharmacodynamic and pharmacokinetic properties and therapeutic potential in amyotrophic lateral sclerosis", *Drugs*, 52, 549-563 p.
- [31] Bujdakova, H., Kuchta, T., Sidoova, E. and Gvozdjakova, A., 1993, "Anti-*Candida* activity of four antifungal benzothiazoles", *FEMS Microbiol. Lett.*, 112, 329-334 p.
- [32] Burdock, G.A., "Encyclopedia of Food and Color Additives", CRC Press, 3, 1996.
- [33] Burnett, M.N. and Johnson, C.K., 1996. ORTEP-III. Report ORNL-6895. OAK Ridge National Laboratory, Tennessee, U.S.A.
- [34] Büyükkıdan, N., Yenikaya, C., İlkimen, H., Karahan, C., Darcan, C. and Şahin E., 2013, "Synthesis, characterization and antimicrobial activity of a novel proton salt and its Cu(II) complex", *Russian J Coord. Chem.*, 39 (1), 96-104 p.
- [35] Büyükkıdan, N., Yenikaya, C., Sarı, M., Keşli, R., İlkimen, H., Bülbül, M. and Büyükgüngör O., 2011, "Synthesis, characterization and biological evaluation of novel Cu(II) complexes with proton transfer salt of 2,6-pyridinedicarboxylic acid and 2-amino-4-methylpyridine", *J Coord. Chem.*, 64(19), 3353-3365 p.
- [36] Caccese, R.G., DiJoseph, J.F., Skotnicki, J.S., Borella, L.E. and Adams, L.M., 1999, "Inhibition of interleukin-1 (IL-1) induced neutral proteases from rabbit articular chondrocytes by WY-46,135 and WY-48,989", *Agents Actions*, 34, 223-225 p.
- [37] Chaitanya, M.S., Nagendrappa, G. and Vaidya, V.P., 2010, "Synthesis, biological and pharmacological activities of 2-methyl-4Hpyrimido[2,1-b][1,3]benzothiazoles", *J Chem. Pharm. Res.*, 2(3), 206-213 p.
- [38] Chaurasia, M.R. and Shukla, P., 1983, "Synthesis and structural studies of metal complexes of 6-methyl-2-aminobenzothiazole and 2-methylbenzimidazole", *J Indian Chem. Soc.*, 60(11), 1011-1013 p.
- [39] Chen, X.Y., Femia, F.J., Babich, J.W. and Zubieta, J., 2001, "Spectroscopic and structural studies of complexes of the *fac*-[Re(N \cap N)(CO)₃L]³⁺ type (N \cap N= 2-(2-pyridyl)benzothiazole; L= Cl, Br, CF₃SO₃⁻, CH₃CN)", *Inorg. Chimica Acta*, 314, 91-96 p.
- [40] Colonna, M., 1943, "Benzothiazole. I. Nitration and bromination of 2-chlorobenzothiazole", *Pubb l. Ist Chem Univ Bologna*, 2, 3-10 p.
- [41] Cook, D., 1961, "Vibrational spectra of pyridinium salts", *Canadian J Chem.*, 39(10): 2009-2024 p.
- [42] Das, B. and Baruah, J.B., 2010, "Cooperativity on selective products in one pot reactions of 2,6-pyridinedicarboxylic acid and ethylenediamine with metal ions", *Inorg. Chem. Commun.*, 13(3), 350-352 p.
- [43] Das, B. and Baruah, J.B., 2011, "Dipicolinato complexes of cobalt(II), copper(II) and zinc(II) with thiamine dications", *Inorg. Chimica Acta*, 372, 389-393 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [44] Das, B. and Baruah, J.B., 2012, "Assembling of copper(II) dipicolinate complexes" *Polyhedron*, 31(1), 361-367 p.
- [45] D'Ornelas, L., Castrillo, T., Hernandez de B., L., Narayan, A. and Atencio, R, 2003, "Osmium clusters derived from the reactions of $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ with aminothiazole compounds; X-ray structures of $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}(\mu\text{-C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{S})]$, $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{S})]$ and $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_6\text{H}_7\text{ON}_2\text{S})]$ ", *Inorg. Chimica Acta*, 342, 1-8 p.
- [46] Douki, T., Setlow, B. and Setlow, P., 2005, "Photosensitization of DNA by dipicolinic acid, a major component of spores of *Bacillus* species", *J Photochem, Photobiol. B Biol.*, 4, 591-597 p.
- [47] Edgecombe, K.E., Weaver, D.F. Smith, V.H. and Can. JR., 1994, "Electronic structure analysis of compounds of interest in drug design. I. Mono- and dicarboxylated pyridines", *J Chem.*, 72, 1388-1403 p.
- [48] El-ajaily, M.M., Ben-Gweirif, S.F. El-Zweay, R.S. and Maihub, A.A., 2007, "Preparation, characterization and antibacterial activity of some mixed ligand chelates", *J Sci. Its Appl.*, 2 (1), 303-313 p.
- [49] El-ajaily, M.M., El-Moshaty, F.I., El-Zweay, R.S. and Maihub, A.A., 2009, "New Co(III) mixed ligand complexes effect on the germination and root length of wheat", *International J ChemTech Research*, 1(1) 80-87 p.
- [50] El-Sherbeny, M.A., 2000, "Synthesis of certain pyrimido[2,1-b]benzothiazole and benzothiazolo[2,3-b]quinazoline derivatives for in vitro antitumor and antiviral activities", *Arzeneim-Forsch.*, 50(9), 848-853 p.
- [51] Eshtiagh-Hosseini, H, Aghabozorg, H., Mirzaei, M., Amini, M.M., Chen, Y.G., Shokrollahi, A. and Aghaei, R., 2010, "Diversity in coordination behavior of dipicolinic acid with lead(II), calcium(II), and nickel(II) in the presence of pyrazine and 2-amino-4-methylpyridine spacers in construction of three supramolecular architectures", *J Mol. Struct.*, 973(1-3) 180-189 p.
- [52] Eshtiagh-Hosseini, H., Mirzaei, M., Yousefi, Z., Puschmann, H., Shokrollahi, A. and Aghaei, R., 2011, "Structural aspects and solution behavior of metallosupramolecular compound of Fe(III) ion obtained by proton transfer", *J Coord. Chem.*, 64(22), 3969-3979 p.
- [53] Eshtiagh-Hosseini, H., Yousefi, Z., Shafiee, M. and Mirzaei, M., 2010, "Fe(III) and cobalt(II) coordination compounds of 5-bromo-6-methyl-2-morpholinepyrimidinium-4-amine pyridine-2,6-dicarboxylate", *J Coord. Chem.*, 63(18), 3187-3197 p.
- [54] Fang, G., Xu, M., Zeng F. and Wu, S., 2010, "β-Cyclodextrin as the vehicle for forming ratiometric mercury ion sensor usable in aqueous media, biological fluids and live cells" *Langmuir*, 26, 17764-17771 p.
- [55] Farrugia, L.J., 1997, "ORTEP-3 for Windows-a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI)", *J Applied Cryst.*, 30, 565 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [56] Ferris, J.P., Huang, C.H. and Hagan, W.J., 1989, "N-Cyanoimidazole and diimidazole imine: water-soluble condensing agents for the formation of the phosphodiester bond", *Nucleosides and Nucleotides*, 8(3), 407-414 p.
- [57] Francisco, L., Mariano, M., Dolores, V., Enric B. and Lluís J. 2004, "Synthesis and non-linear optical and redox properties of 6-nitro-6'-piperidyl-2,2'-bisbenzothiazole: a new type of push-pull molecules", *J Tetrahedron*, 60, 285-289 p.
- [58] Gandhi, N., Diamond, M.L., Meent, V.D., Huijbregts, M.A.J., Peijnenburg, W.J.G.M. and Guinee, J., 2010, "New method for calculating comparative toxicity potential of cationic metals in freshwater: application to copper, nickel, and zinc", *Environ. Sci. Tech.*, 44, 5195.
- [59] Gao, S., Huo, L.H. and Ng, S.W., 2004, "Ethylenediammonium bis(3-carboxy-4-hydroxybenzenesulfonate) tetrahydrate", *Acta Cryst.*, E60, o2197-o2198 p.
- [60] Geary, W.J. 1971, "The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds", *Coor. Chem. Rev.* 7(1), 81-122 p.
- [61] Gu, H.B., Long, L., Li, P.P., Wang, L. and Chen, W.Y., 2010, "Synthesis, crystal structure and antimicrobial activity of a new ternary copper(II) complex with *p*-chloro phenoxyacetic acid and 2-amino benzothiazole", *Chinese J Struct. Chem.*, 29(5), 676-681 p.
- [62] Gu, H.B., Wang, L., Zhao, C.Q., Gong, Y. and Chen, W.Y., 2009, "Synthesis, crystal structure and antimicrobial activity of a ternary copper(II) complex with *p*-formyl phenoxyacetic acid and 2-amino benzothiazole", *Wuji Huaxue Xuebao*, 25(8), 1464-1469 p.
- [63] Hadjikakou, S.K. and Kubicki, M., 2000, "Synthesis, characterisation and study of mercury(II) chloride complexes with triphenylphosphine and heterocyclic thiones. The crystal structures of [(benzothiazole-2-thionato)(benzothiazole-2-thione) (bis-triphenyl phosphine)chloromercury(II)] and [(μ_2 -dichloro){(bis-pyrimidine-2-thionato) mercury(II)}{(bis-triphenylphosphine) mercury(II)}] at 100 K", *Polyhedron*, 19, 2231-2236 p.
- [64] Himaja, M., Munirajasekhar, D. and Mali, S.V., 2011, "Synthesis and anthelmintic activity of 2-amino-6-substituted benzothiazoles", *International Research J Pharmacy*, 2(1), 114-117 p.
- [65] Hofmann, A.W., 1887, "Zur kenntniss des *o*-amidophenylmercaptans", *Chem. Ber.*, 20, 1788-1797 p.
- [66] Hegerschoff, H., 1901, "Einwirkung von halogenen auf thioharnstoffe", *Chem. Ber.*, 34, 3130-3135 p.
- [67] Hegerschoff, H., 1903, "Einwirkung von brom auf aromatische thioharnstoffe", *Chem. Ber.*, 36, 3121-3134 p.
- [68] Idrees, M., Shadab, S.M. and Kumar, S., 2009, "2-(Aminocarbonyl)hydrazin-1-ium 6-carboxypicolinate", *Acta Cryst.*, E65, o1492-o1493 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [69] Iovel, I. and Shymanska, M., 1992, "A novel synthesis of 2,6-pyridinedicarboxylic acid by the ptc auto-oxidation of 2,6-lutidine", *Synthetic Communications*, 22(18), 2691-2696 p.
- [70] Ivanov, S.K. and Yuritsyn, V.S., 1971, "Inhibiting action of organic sulfur compounds during cumen oxidation", *Neftekhimiya*, 11, 99 p (Chem Abstr 1971, 74, 124487m).
- [71] Jain, S.L., Slawin, A.M.Z., Woollins, J. and Derek, B.P., 2005, "The reactions of elemental iron with dipicolinic acid (H₂dipic) and quinaldic acid (Hquin) - X-ray crystal structures of [C₅H₅NH][Fe(dipic)(Hdipic)(C₅H₅N)₂].3C₅H₅N, [Fe₂(μ-O)(dipic)₂(C₅H₅N)₄].2C₅H₅N.2H₂O and trans-[Fe(quin)₂(MeOH)₂]", *European J Inorg. Chem.*, (4), 721-726 p.
- [72] Jallot, E., Raissle, O., Soulie, J., Lao, J., Guibert, G. and Nedelec, J.M., 2010, "Quantitative chemical mapping of relevant trace elements at biomaterials/biological media interfaces by ion beam methods", *Advanced Biomaterials*, 5, B245-B255 p.
- [73] Jimonet, P., Audiau, F., Barreau, M., Blanchard, J.C., Boireau, A., Bour, Y., Coleno, M.A., Doble, A., Doerflinger, G., Huu, C.D., Donat, M. H., Duchesne, J.M., Ganil, P., Gueremy, C., Honore, E., Just, B., Kerphirique, R., Gointer, S., Hubert, P., Laduron, P.M., Le Blevac, J., Meunier, M., Miquet, J.M., Nemecek, C., Pasquet, M., Piot, O., Pratt, J., Rataud, J., Reibaud, M., Stutzmann, J.M. and Mignani, S., 1999, "Antiglutamate activity of 6-substituted-2-benzothiazolamines and 3-substituted-2-imino-benzothiazolines.", *J Med. Chem.*, 42, 2828-2843 p.
- [74] Johnson, F.E. and Hamilton, C.S., 1949, "Certain derivatives of 2-aminobenzothiazole", *J Amer. Chem. Soc.*, 71, 74-76 p.
- [75] Jordan, A.D., Luo, C. and Retiz, A.B., 2003, "Efficient conversion of substituted aryl thioureas to 2-aminobenzothiazoles using benzyltrimethylammonium tribromide", *J Org. Chem.*, 68, 8693-8696 p.
- [76] Kadirova, S.A., Tursunova, M.R., Ishankhodzhaeva, M.M., Parpiev, N. A., Karimov, Z., Tozhiboev, A. and Tashkhodzhaev, B., 2007, "Synthesis and structure of complexes of Co(II) acetate and Zn(II) chloride with 2-aminobenzothiazole", *Russian J General Chem.*, 77(10), 1807-1810.
- [77] Kalagouda B.G., Siddappa, A.P., Ramesh S.V., Rashmi V.S. and Manjula S.P., 2006, "Synthesis and spectral studies of Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Zn(II) and Cd(II) complexes of a new macrocyclic ligand *N,N'*-bis(2-benzothiazolyl)-2,6-pyridinedicarboxamide", *J Serb. Chem. Soc.*, 71(5), 529-542 p.
- [78] Kazuhiro, Y., Noriko, Y. and Tadayasu, F., Eur. Patent EP0603165, 1994.
- [79] Khan, I. U., Sahin, O., Jillani, S. M. S., Sharif, S. and Büyükgüngör, O., 2010, "Bis(1,3-benzothiazole-2-thiolato)[(Z)-methyl 2-(2-amino-1,3-thiazol-4-yl)-2-(methoxyimino)acetate]nickel(II)", *Acta Cryst.*, E66, m587-m588 p.
- [80] Khan, R.H., Rastogi, R.C., 1989, "Synthesis and biological activity of 2-(4-Aryl-2-thiazolylamino)benzothiazoles/ benzoxazoles/benzimidazoles/imidazolidines", *Indian J Chem. Sect. B.*, 28B, 529-531 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [81] Kotani, T., Nagaki, Y., Ishii, A., Konishi, Y., Tago, H., Suehiro, S., Okukado, N. and Okamoto, K., 1997, "Highly selective aldose reductase inhibitors. 3. structural diversity of 3-(arylmethyl)-2,4,5-trioxoimidazolidine-1-acetic acids", *J Med. Chem.* 40, 684-694 p.
- [82] Kruszynski, R. and Trzesowska-Kruszynskai, A., 2009, "2,3-Dihydro-1,3-benzothiazol-2-iminium monohydrogen sulfate and 2-iminio-2,3-dihydro-1,3-benzothiazole-6-sulfonate: a combined structural and theoretical study", *Acta Cryst.*, C65, o624-o629 p.
- [83] Laine, P., Gourdon, A. and Launay, J.P., 1995, "Chemistry of iron with dipicolinic acid. 2. Bridging role of carboxylate groups in solid state structures", *Inorg. Chem.*, 34(21), 5138-49 p.
- [84] Laine, P., Gourdon, A., Launay, J.P. and Tuchagues, J.P., 1995, "Chemistry of iron with dipicolinic acid. 3. Heptacoordinated iron in [(dipicH)₂FeII(OH₂)] and [(dipic)₂FeII₂(OH₂)₆]:2dipicH₂", *Inorg. Chem.*, 34(21), 5150-5155 p.
- [85] Lara, B., Gandia, L., Torres, A., Martinez-Sierra, R., Garcia, A.G. and Lopez, M.G., 1997, "Wide-spectrum Ca²⁺ channel antagonists: lipophilicity, inhibition, and recovery of secretion in chromaffin cells", *Eur. J Pharmacol.*, 325, 109-119 p.
- [86] Lewandowski, H., Berns, A.E., Philipp, H., Klumpp, E., Vereecken, H. and Meier R.J., 2010, "Combining 15N-CP/MAS NMR and quantum chemistry to reveal the occurrence of proton transfer: The case of the aminobenzothiazole/carboxylic acid adduct", *Geoderma*, 169, 4-12 p.
- [87] Li Z.H and Su, K.M. 2007, "Piperazine-1,4-dium bis(3-carboxy-4-hydroxybenzene sulfonate) dihydrate", *Acta Cryst.*, E63, o4744 p.
- [88] Li, Z., Cheng, B. and Kunmei, S., 2008, "Piperidinium 3-carboxy-4-hydroxybenzene sulfonate monohydrate", *Acta Cryst.*, E64, o1085 p.
- [89] Li, Z., Chu, T., Liu, X. and Wang, X., 2005, "Synthesis and *in vitro* and *in vivo* evaluation of three radioiodinated nitroimidazole analogues as tumor hypoxia markers", *Nuclear Med. Biol.*, 32, 225-231 p.
- [90] Lin, A.J. and Kasina, S., 1981, "Synthesis of 3-substituted 7-(3,3-dimethyl-1-triazeno)-10-methylphenothiazines as potential antitumor agents", *J Heterocycl. Chem.*, 18, 759-761 p.
- [91] Lindskog, S., 1997, "Structure and mechanism of carbonic anhydrase", *Pharmacol Ther.* 74, 1-20 p.
- [92] Liu, S.G. and Ni, C.L, 2007, "Bis(tetraethylammonium) bis[N,N'-bis(4-methyl benzothiazol-2-yl)pyridine-2,6-dicarboxamidato(2-)]nickel(II) hemihydrate", *Acta Cryst.*, E63, m1373-m1374 p.
- [93] Liu, S.G., Liu, W., Li, Y.Z. and You, X.Z., 2005, "Synthesis and crystal structure of an N,N'-bis(4-methyl-2-benzothiazolyl)-2,6-pyridinedicarboxamide Co(II) complex", *Chinese J Inorg. Chem.*, 21, 543-545 p.
- [94] Liu, S.G., Ni, C.L. and Li, Y.Z., 2007, "Aqua[N,N'-bis(4-methyl-1,3-benzothiazol-2-yl)pyridine-2,6-dicarboxamidato(2-)]copper(II)", *Acta Cryst.*, E63, m1259-m1260 p. (2007a)

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [95] Liu, S.G., Ni, C.L. and Li, Y.Z., 2007, “*N,N*-Bis(4-methyl-2-benzothiazolyl)pyridine-2, 6-dicarboxamide *N,N*-dimethylformamide solvate”, *Acta Cryst.*, E63, o1704-o1705 p. (2007b)
- [96] Lynch, D.E., Nicholls, L.J., Smith, G., Byriel, K.A. and Kennard, C.H.L., 1999, “Molecular cocrystals of 2-aminothiazole derivatives”, *Acta Cryst.*, B55, 758-766 p.
- [97] Lynch, D.E., Smith, G., Byriel, K.A. and Kennard, C.H.L., 1998, “Molecular cocrystals of carboxylic acids. XXXII-The crystal structures of the adducts of 2-aminobenzothiazole with 3,5-dinitrobenzoic acid (adduct hydrate) and 3-aminobenzoic acid, and 2-amino-2-thiazoline with 2-aminobenzoic acid”, *Australian J Chem.*, 51, 587–592 p.
- [98] MacDonald, J.C., Dorrestein, P.C., Pilley, M.M., Foote, M.M., Lundburg, J.L., Henning, R.W., Schultz, A.J. and Manson, J.L., 2000, “Design of layered crystalline materials using coordination chemistry and hydrogen bonds”, *J Am. Chem. Soc.*, 122, 11692-11702 p.
- [99] Mahmood-ul-Hasan, Chohan, Z.H. and Supuran, C.T., 2002, “Antibacterial Zn(II) compounds of schiff bases derived from some benzothiazoles”, *Main Group Met. Chem.*, 25, 291-296 p.
- [100] Malecki, J.G., 2012, “Half-sandwich ruthenium(II) complexes with N- and N,(N,O)-donor ligands: molecular, electronic structures, and computational study”, *Struct. Chem*, 23, 461-472 p.
- [101] Malik, J.K , Manvi, F.V., Nanjwade, B.K. and Singh, S., 2009, “Synthesis and screening of some new 2-amino substituted benzothiazole derivatives for antifungal activity”, *Drug Invention Today*, 1(1), 32-34 p
- [102] Marin, A.J., Yubero, N., Esteso, G., Moreno, A., de las Mulas, J.M., Morera, L., Llanes, D., Barbancho, M., and Garrido, J.J., 2008, “Molecular characterization and expression analysis of the gene coding for the porcine β_3 integrin subunit (CD61)”, *Gene*, 408, 9-17 p.
- [103] Martinez, A. and Castro, A., 1999, “Intramolecular oxidative cyclizations in heteroarylthioureas: A versatile pathway to bridgehead heterocyclic systems”, *J Heterocycl. Chem.*, 36, 991-995 p.
- [104] Martínez-Martínez, F.J., García-Báez, E.V., Höpfl H. and Padilla-Martínez, I.I., 2003, “The 2-aminobenzothiazole-*N*-benzyl-2-oxo-2*H*-1-benzopyran-3-carboxamide (1/1) donor-acceptor complex”, *Acta Cryst.*, E59, o1628-o1630 p.
- [105] Matsui, M., Marui, Y., Kushida, M., Funabiki, K., Muramastu, H., Shibata, K., Hirota, K., Hosoda, M. and Tai, K., 1998, “Second-order optical nonlinearity of 6-(perfluoroalkyl) benzothiazolylazo dyes”, *Dyes and Pigments*, 38, 57-64 p.
- [106] Matthews, J.H., Krishnan, R., Costanzo, M.J., Maryanoff, B.E. and Tulinsky, A., 1996, “Crystal structures of thrombin with thiazole-containing inhibitors: Probes of the SI Binding Site”, *Biophys. J*, 71, 2830-2839 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [107] Maurya, R.C., Sharma, P. and Sutradhar, D., 2003, "Metal thiocyanato complexes: synthesis, magnetic, and spectral studies of some mixed-ligand thiocyanato complexes of nickel(II) involving benzothiazole and benzimidazole derivatives", *Synt. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, 33(3), 387-401 p.
- [108] Mayer, R.L., 1941, "Investigations on the chemotherapy of mycoses and of tuberculosis", *Rev. Medicale France*, 3-19 p.
- [109] Meding, B., Toren, K., Karlberg, A.T., Hagberg, S. and Wass, K., 1993, "Evaluation of skin symptoms among workers at a Swedish paper mill", *Am. J Indian Med.*, 23, 721-728 p.
- [110] Misra, R.P., Mahapatra, B.B. and Guru, S., 1981, "Nickel(II) complexes with substituted amino benzothiazoles", *J Indian Chem. Soc.*, 58(8), 808-10 p.
- [111] Moghimi, A., Aghabozorg, H., Soleimannejad, J. and Ramezanipour, F., 2005, "Guanidinium 4-hydroxypyridinium-2,6-dicarboxylate", *Acta Cryst.*, E61, o442-o444 p.
- [112] Moghimi, A., Lippolis, V., Aghabozorg, H., Shokrollahi, A., Shamsipur, M., Sheshmani, S. and Blake, A.J., 2006, "Characterization, crystal structure, and solution studies of a proton transfer compound obtained from 2,6-pyridinedicarboxylic acid and 1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane", *Polish J Chem.*, 80, 1385-1396 p.
- [113] Moghimi, A., Sharif, M.A. and Aghabozorg, H., 2004, "Creatininium dipicolinate monohydrate", *Acta Cryst.*, E60, o1790-o1792 p.
- [114] Moghimi, A., Sharif, M.A., Shokrollahi, A., Shamsipur, M. and Aghabozorg, H., 2005, "A novel proton transfer compound containing 2, 6-pyridinedicarboxylic acid and creatinine and its zinc(II) complex- synthesis, characterization, crystal structure, and solution studies", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 631, 902-908 p.
- [115] Moghimi, A., Sheshmani, S., Shokrollahi, A., Shamsipur, M., Kickelbick, G. and Aghabozorg, H., 2005 "Crystal structures and solution studies of two novel Zinc(II) complexes of a proton transfer compound obtained from 2,6-pyridinedicarboxylic acid and 1,10-phenanthroline: observation of strong intermolecular hydrogen bonds", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 631, 160-169 p.
- [116] Mortimer, C.G., Wells, G., Crochard, J.P., Stone, E.L., Bradshaw, T.D., Stevens, M.F.G. and Westwell, A.D., 2006, "Antitumor benzothiazoles. 26. 2-(3,4-dimethoxyphenyl)-5-fluorobenzothiazole (GW 610, NSC 721648), A simple fluorinated 2-arylbenzothiazole, shows potent and selective inhibitory activity against lung, colon, and breast cancer cell lines", *J Med. Chem.*, 49(1), 179-185 p.
- [117] Murakami, K., Tanemura, Y. and Yoshino, M., 2003, "Dipicolinic acid prevents the copper-dependent oxidation of low density lipoprotein", *J Nutr. Biochem.*, 14, 99-103 p.
- [118] Nagel, A.A., Liston, D.R., Jung, S., Mahar, M., Vincent, L.A., Chapin, D., Chen, Y.L., Hubbard, S. and Ives, J.L., 1995, "Design and synthesis of 1-heteroaryl-3-(1-benzyl-4-piperidinyl)propan-1-one derivatives as potent, selective acetylcholinesterase inhibitors", *J Med. Chem.*, 38, 1084-1089 p.
- [119] Naim, S.S., Singh, S.K. and Sharma, S., 1991, "Synthesis of 2-cylamino-6-substituted benzothiazoles as potential anthelminthic agents", *Indian J Chem.*, 30B, 494-498 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [120] Nakamoto, K., 1997, "Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds, fifth ed., Wiley Interscience, New York, 60 p.
- [121] Neelakantan, M.A., Mariappan, S.S., Dharmaraja, J. and Muthukumar, K., 2010, "pH metric, spectroscopic and thermodynamic study of complexation behavior of 2-aminobenzothiazole with Ni (II) in presence of amino acids", *Acta Chim. Slov.*, 57, 198-205 p.
- [122] Ogilvie, W.W., Yoakim, C., Dô, F., Haché, L., Lagacé, L., Naud, J.A., O'meara, J.A. and Déziel, R., 1999, "Synthesis and antiviral activity of monobactams inhibiting the human cytomegalovirus protease", *Bioorg. Med. Chem.*, 7(8), 1521-1531 p.
- [123] Oketani, K., Inoue, T. and Murakami, M., 2001, "Effect of E3040, an inhibitor of 5-lipoxygenase and thromboxane synthase, on rat bowel damage induced by lipopolysaccharide", *Eur. J Pharmacol.*, 427(2), 159-166 p.
- [124] Paramashivappa, R., Kumar, P.P., SubbaRao, P.V. and Rao, A.S., 2003, "Design, synthesis and biological evaluation of benzimidazole/benzothiazole and benzoxazole derivatives as cyclooxygenase inhibitors", *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 13, 657-660 p.
- [125] Patel, N.B. and Agravat, S.N., 2006, "Synthesis and microbial studies of 2-[(3-trifluoromethylphenyl) amino]-3-[N1-(substituted benzothiazolyl) carbonyl] pyridines", *Orient. J Chem.*, 22(2), 333-338 p.
- [126] Pattan, S.R., Suresh, C.H., Pujar, V.D., Reddy, V.V.K., Rasal, V.P. and Koti, B.C., 2005, "Synthesis and antidiabetic activity of 2-amino-5-(4-sulphonylbenzylidene)-2,4-thiazolidinedione]-7-chloro-6-fluorobenzothiazole", *Indian J Chem.*, 44B, 2404-2408 p.
- [127] Phoon, C.W., Ng, P.Y., Ting, A.E., Yeo, S.L. and Sim, M.M., 2001, "Biological evaluation of hepatitis C virus helicase inhibitors", *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 11, 1647-1650 p.
- [128] Racane, L., Kulenovic, V.T. and Zamola, G.K., 2001, "Synthesis of bis-substituted amidinobenzothiazoles as potential anti-HIV agents", *Heterocycles*, 55, 2085-2098 p.
- [129] Ramezanipour, F., Aghabozorg, H., Shokrollahi, A., Shamsipur, M., Stoeckli-Evans, H., Soleimannejad, J. and Sheshmani, S., 2005, "Different complexation behavior of a proton transfer compound obtained from 1,10-phenanthroline and pyridine-2,6-dicarboxylic acid with In^{III} and Ce^{III}: Synthesis, crystal structures and solution studies", *J Mol. Struct.*, 779, 77-86 p.
- [130] Reemtsma, T., Fiehn, O., Kalnowski, G. and Jekel, M., 1995, "Microbial transformations and biological effects of fungicide-derived benzothiazoles determined in industrial wastewater", *Environ. Sci. Technol.*, 29, 478-485 p.
- [131] Sato, G., Chimoto, T., Aoki, T., Hosokawa, S., Sumigama, S., Tsukidate, K. and Sagami, F., 1999, "Toxicological response of rats to a novel monoamine oxidase type-A inhibitor, (5R)-3-[2-((1S)-3-cyano-1-hydroxypropyl)benzothiazol-6-yl]-5-methoxymethyl-2-oxazolidinone (E2011), orally administered for 13 weeks", *J Toxicol. Sci.*, 24, 165-174 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [132] Sharif, M.A., Aghabozorg, H., Shokrollahi, A., Kickelbick, G., Moghimi, A. and Shamsipur, M., 2006, "Novel proton transfer compounds containing 2,6-pyridinedicarboxylic acid and melamine and their PbII complex: synthesis, characterization, crystal structure and solution studies", *Polish J Chem.*, 80, 847-863 p.
- [133] Sheldrick, G.M., 1997. SHELXS-97 and SHELXL-97. Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany.
- [134] Sheshmani, S., Aghabozorg, H. and Ghadermazi, M., 2007, "Piperazinediium pyridine-2,5-dicarboxylate dihydrate", *Acta Cryst.*, E62, o2869 p.
- [135] Shi, B., Chen, R. and Huang, Y., 2004, "Synthesis of N-(benzothiazol-2-yl-aminodialkyl)-thiophosphate", *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, 25, 1458-1460 p.
- [136] Shi, X.J., Wang, Z.C., Chen, Q. and Zhao, X.J., 2009, "2-Amino-6-methyl-1,3-benzothiazole-decanedioic acid (2/1)", *Acta Cryst.*, E65, o2188 p.
- [137] Shukla, S.N., Gaur, P., Kaur, H., Prasad, M., Mehrotra, R. and Srivastava, R.S., 2008, "Synthesis, spectroscopic characterization and antibacterial sensitivity of some chloro dimethylsulfoxide/ tetramethylenesulfoxide ruthenium(II) and ruthenium(III) complexes with 2-aminobenzothiazole", *J Coord. Chem.*, 61(3), 441-449 p.
- [138] Siddiqui, S.Z., Waqas, U., Akkurt, M., Rehman, A. and Khan, I.U., 2010, "2-Amino-1,3-benzothiazol-3-ium dihydrogen phosphate", *Acta Cryst.*, E66, o1929 p.
- [139] Sinha, A.I.P., Tewari, S.P. and Sinha, B.K., 1990, "Palladium(II) complexes of 2-aminobenzothiazole", *Acta Ciencia Indica Chem.*, 16C(1), 77-82 p.
- [140] Smith, G. and Wermuth, U.D., 2010, "One dimensional hydrogen bonded structures in the 1:1 proton transfer salts of 4,5-dichlorophthalic acid with the aliphatic lewis bases diisopropylamine and hexamethylenetetramine", *J Chem. Cryst.*, 40, 207-212 p.
- [141] Smith, G., Wermuth U. D. and Young, D. J., 2010, "Phenyl-ring rotational disorder in the two-dimensional hydrogen-bonded structure of the 1:1 proton-transfer salt of the diazo-dye precursor 4-(phenyldiazenyl)aniline (aniline yellow) with L-tartaric acid", *Acta Cryst.*, C66, o345-o348 p.
- [142] Smith, G., Wermuth U.D. and Sagatys, D.S., 2011, "Hydrogen bonding in proton-transfer compounds of 5-sulfosalicylic acid with a series of aliphatic nitrogen Lewis Bases", *J Chem. Cryst.*, 41, 17-25 p.
- [143] Sohn, S.K., Chang, M.S., Choi, W.S., Kim, K.B., Woo, T.W., Lee, S.B. and Chung, Y.K., 1999, "Biochemical and pharmacological characteristics of a newly synthesized H⁺-K⁺ ATPase inhibitor, YJA20379-1, 2-amino-4,5-dihydro-8-phenylimidazole[2,1-b]thiazolo[5,4-g]benzothiazole", *Can. J Physiol. Pharmacol.*, 77, 330-338 p.
- [144] Soleimannejad, J., Aghabozorg, H., Mohammadzadeh, Y., Nasibipour, M., Sheshmani, S., Shokrollahi, A., Karami, E. and Shamsipur, M., 2011, "Different complexation behavior of Fe(III), Co(II) and Ni(II) with pyridine-2,6-dicarboxylic acid and 4,4-bipyridine adduct: syntheses, crystal structures and solution studies", *J Iranian Chem. Soc.*, 8(1), 247-264 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

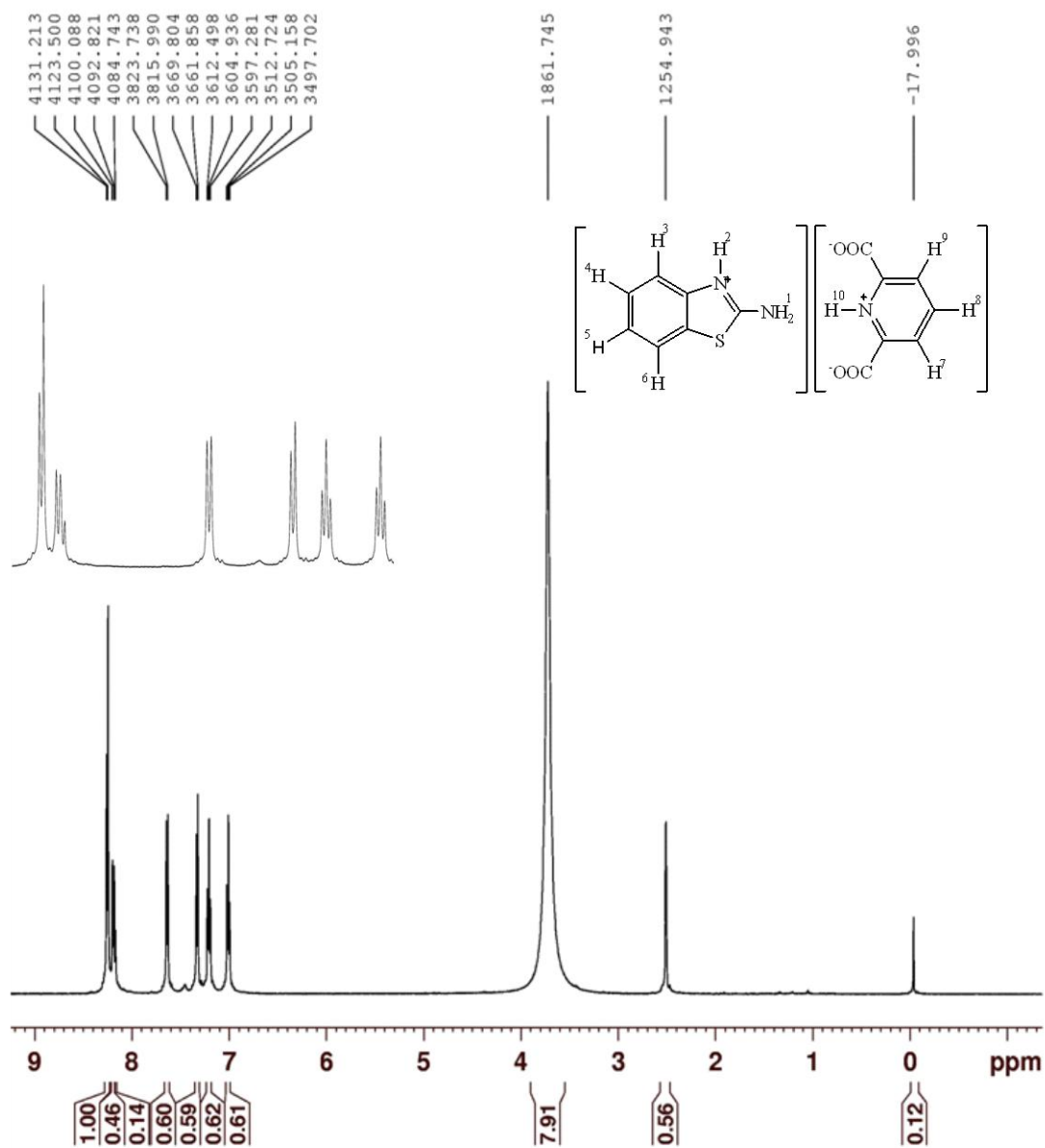
- [145] Soleimannejad, J., Aghabozorg, H., Motyeian, E., Ghadermazi, M., Gharamaleki, J.A. and Adams, H., 2008, "Propane-1,3-diaminium-2-carboxypyridine-6-carboxylate pyridine-2,6- dicarboxylic acid–water (1/2/2/8)", *Acta Cryst.*, E64, o231- o232 p.
- [146] Stuckwisch, C.G., 1949, "Derivatives of 2-amino-6-methoxybenzothiazole", *J Amer. Chem. Soc.*, 71, 3417 p.
- [147] Surgue, M.F., Gautheron, P., Schmitt, C., Viader, M.P., Conquet, P., Smith, R.L., Share, N.N. and Stone, C.A., 1985, "On the pharmacology of L-645,151: a topically effective ocular hypotensive carbonic anhydrase inhibitor", *J Pharmacol. Exp. Ther.*, 232, 534-540 p.
- [148] Sutton, D., 1968, "Electrostatic energy level diagrams and the spectra of octahedral complexes. in electronic spectra of transition metal complexes", McGraw-Hill, London. 115, p205.
- [149] Tabatabaee, M., Abbasi, F., Kukovec, B.M. and Nasirizadeh, N., 2011, "Preparation and structural, spectroscopic, thermal, and electrochemical characterizations of iron(III) compounds containing dipicolinate and 2-aminopyrimidine or acridine", *J Coord. Chem.*, 64:10, 1718-1728 p.
- [150] Tamer, O., Sariboga, B. and Ucar, I., 2012, "A combined crystallographic, spectroscopic, antimicrobial, and computational study of novel dipicolinate copper(II) complex with 2-(2-hydroxyethyl)pyridine", *Struct. Chem.*, 23(3), 659-670 p.
- [151] Tamer, O., Sariboga, B., Ucar, I. and Buyukgungor, O., 2011, "Spectroscopic characterization, X-ray structure, antimicrobial activity and DFT calculations of novel dipicolinate copper(II) complex with 2,6-pyridinedimethanol", *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spect.*, 84(1), 168-177 p.
- [152] Tewari, S.P., Tripathi, P. and Sinha, A.I.P., 1991, "Silver(I) complexes of 2-thiazolamine and 2-benzothiazolamines", *Asian J Chem.*, 3(2), 124-127 p.
- [153] Towns, A.D., 1999, "Developments in azo disperse dyes derived from heterocyclic diazo components", *Dyes Pigments*, 42, 3-28 p.
- [154] Udo, S., 1936, "Chemical constituents of Natto, fermented soybeans. I. The occurrence of dipicolinic acid in natto and its behavior on micro. ovrddot. organisms", *J Agr. Chem. Soc. Japan.*, 12, 386-392 p.
- [155] Venkatesh, P. and Pandeya, S.N., 2009, "Synthesis, characterisation and anti-inflammatory Activity of some 2-amino benzothiazole derivatives", *International J ChemTech Research*, 1(4), 1354-1358 p.
- [156] Virendra, M., 1995, "Synthesis, mössbauer and other spectral studies on some penta-coordinated complexes of thiazoles with iron(III) imides", *Synt. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, 25(2), 257-268 p.
- [157] Wang, E.C., Li, J., Li, Y.L., Yang, E.C. and Zhao, X.J., 2011, "Three 2-aminobenzothiazole-based mercury complexes tuned by competitive coordination between the coligands: synthesis, structures, and fluorescent properties", *Synthesis and Reactivity in Inorg., Metal-Organic, and Nano-Metal Chem.*, 41:791–797 p.

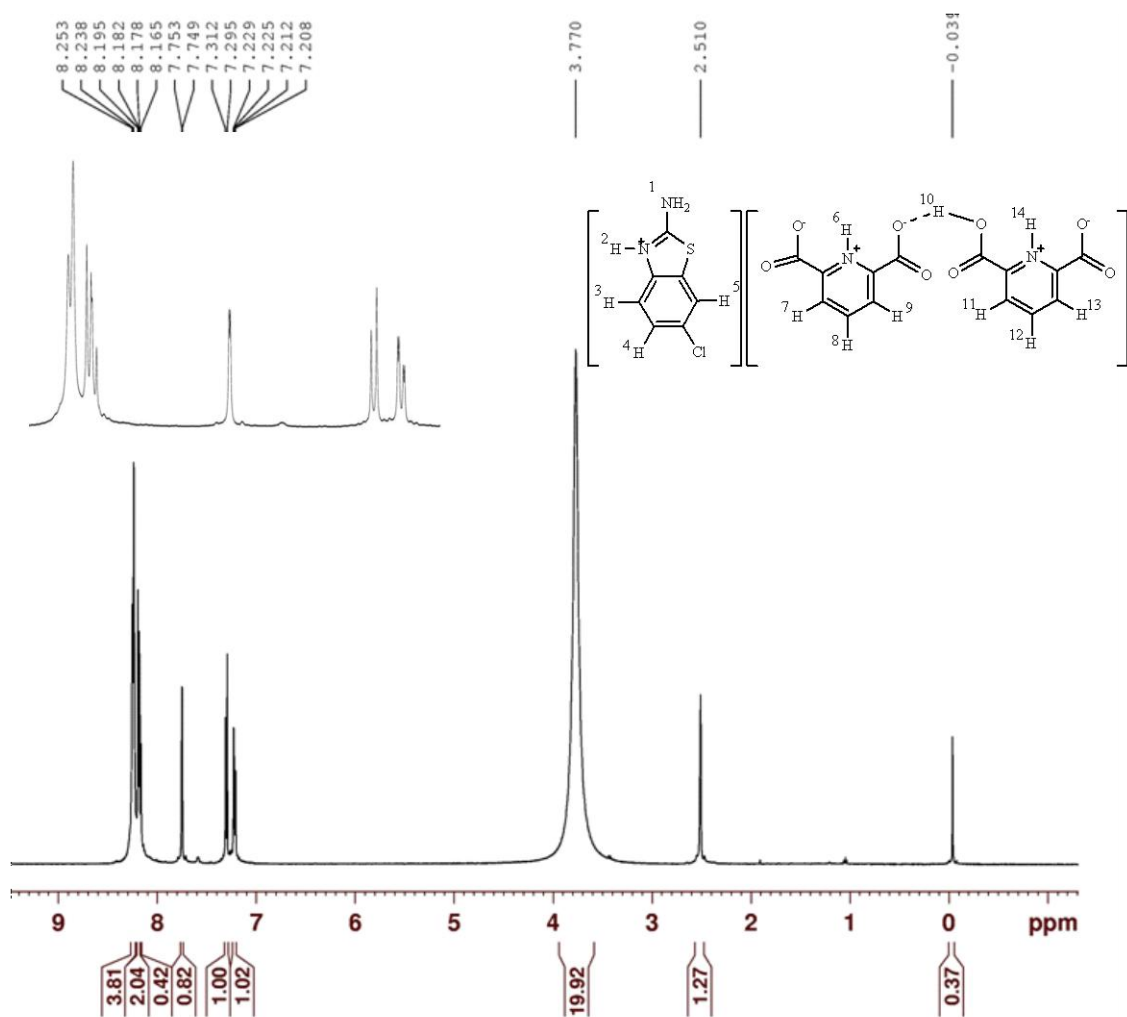
KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [158] Wang, J.Y., Wang, W.Z., Liu, X., Liao, D.Z., Jiang, Z.H., Yan, S.P. and Wang, G.L., 2012, "From dinuclear to mononuclear: Co(II) complexes with pyridine-2,6-dicarboxylic acid (H₂PDA)", *Chinese J Struct. Chem.*, 31(1), 67-72 p.
- [159] Wang, M., Gao, M., Mock, B.H., Miller, K.D., Sledge, G.W., Hutchins, G.D. and Zheng, Q.H., 2006, "Synthesis of carbon-11 labeled fluorinated 2-arylbenzothiazoles as novel potential PET cancer imaging agents", *Bioorg. Med. Chem.*, 14(24), 8599-8607 p.
- [160] Wang, X.G., Wang, E.C., Li, J., Zhao, X.J., Yang, E.C., 2012, "2-Aminobenzothiazole-based Cd(II) complexes incorporating carboxylate-containing coligand: synthesis, crystal structure, and fluorescences", *J Coord. Chem.*, 65(13), 2353-2364 p.
- [161] Wu, Y.Q., Hamilton, S., Wilkinson, D.E. and Hamilton, G.S., 2002, "Direct synthesis of guanidines using di(imidazole-1-yl)methanimine", *J Org. Chem.*, 67(21), 7553-7556 p.
- [162] Wu, Y.Q., Limburg, D.C., Wilkinson, D.E. and Hamilton, G.S., 2003, "Formation of nitrogen-containing heterocycles using di(imidazole-1-yl)methanimine", *J Heterocycl. Chem.*, 40, 191-193 p.
- [163] Yenikaya, C. Poyraz, M., Sarı, M., Demirci, F., İlkimen, H. and Büyükgüngör, O., 2009, "Synthesis, characterization and biological evaluation of a novel Cu(II) complex with the mixed ligands 2,6-pyridinedicarboxylic acid and 2-aminopyridine", *Polyhedron* 28(16), 3526-3532 p.
- [164] Yenikaya, C., Sarı, M., Bülbül, M., İlkimen, H., Çelik, H. and Büyükgüngör, O., 2010, "Synthesis, characterization and antiglaucoma activity of a novel proton transfer compound and a mixed-ligand Zn(II) complex", *Bioorg. Med. Chem.*, 18(2), 930-938 p.
- [165] Yenikaya, C., Sarı, M., İlkimen, H., Bülbül, M. and Büyükgüngör O. 2011, "Synthesis, structural and antiglaucoma activity studies of a novel amino salicylate salt and its Cu(II) complex", *Polyhedron*, 30, 535-541 p (2011a).
- [166] Yenikaya, C., Sarı, M., Bülbül, M., İlkimen, H., Çınar, B. and Büyükgüngör, O., 2011, "Synthesis and characterization of two novel proton transfer compounds and their inhibition studies on Carbonic Anhydrase isoenzymes", *J Inhi. Enzyme Med. Chem.*, 26(1), 104-114 p (2011b).
- [167] Yousif, E., Adil, H., and Farina, Y., 2010, "Synthesis and characterization of some metal ions with 2-aminoacetate benzothiazole", *J Applied Sciences Research*, 6(7), 879-882.
- [168] Zhang, G.C., Chen, S.P., Yang, Q. and Gao, S.L., 2011, "Thermochemistry on K₂[M(DPA)₂]·7H₂O(s) (M= Cu and Ni, H₂DPA= pyridine-2,6-dicarboxylic acid)", *Thermochimica Acta*, 518(1-2), 66-71 p.
- [169] Zhang, N., Liu, K.S. and Zhao, X.J., 2009, "2-Aminobenzothiazolium 2,4-dicarboxybenzoate monohydrate", *Acta Cryst.*, E65, o1398 p.
- [170] Zhang, S.H., Jiang, Y.M. and Xiao, Y., 2003, "Synthesis, characterization, structure and kinetics of thermal decomposition of K₂[Co(Dipic)₂]·7H₂O", *Wuji Huaxue Xuebao*, 19(12), 1339-1342 p.
- [171] Zhang, X.L., Chen, X.M. and Ng, S.W., 2004, "Guanidinium 4-hydroxy-3-carboxybenzene sulfonate", *Acta Cryst.*, E60, o453-o454 p.

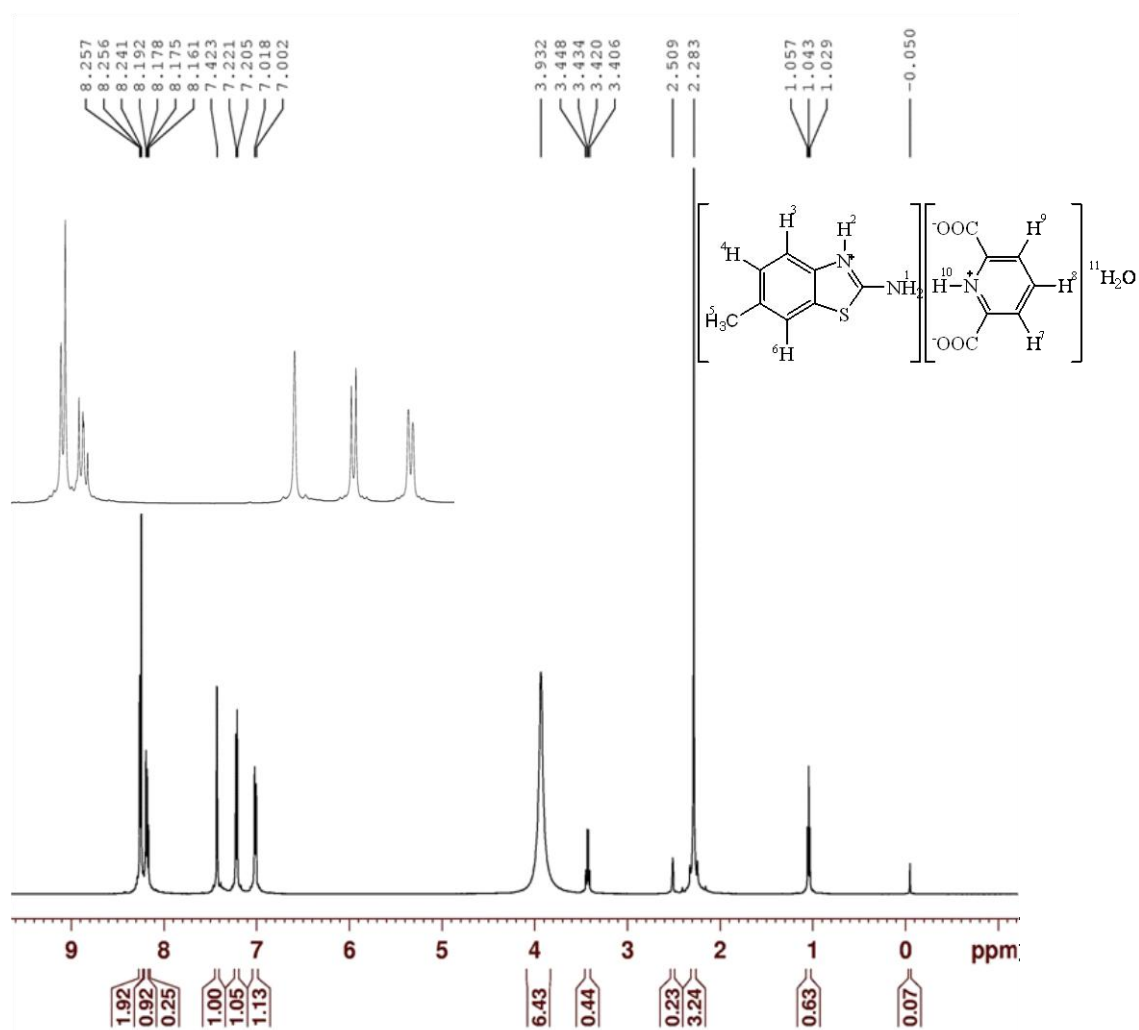
KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [172] Zhang, Z., Kuang, D., Zhang, F. and Wang, J., 2009, “Synthesis, structure and quantum chemistry of nickel(II) complex $[\text{Ni}(\text{Hpydc})_2] \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ ”, *Jisuanji Yu Yingyong Huaxue*, 26(11), 1447-1450.
- [173] Zhang-Gao, L., Jian-Ping, X., Huo-Yu, R. and Min, Y., 2006, “One-pot synthesis of 2-aminobenzothiazoles using a new reagent of $[\text{bmim}]\text{Br}_3$ in $[\text{bmim}]\text{BF}_4$ ”, *J Heterocycl. Chem.*, 43, 1123–1124 p.
- [174] Zhao, B., Duan, L., Wen, W., Zhao, Y.Q. and Bin-Sheng, Y., 2011, “Roles of Asp37 and Asp73 in the loop of N-terminal domain of ciliate *Uplotes octocarinatus* centrin”, *Wuji Huaxue Xuebao*, 27, 245-250 p.

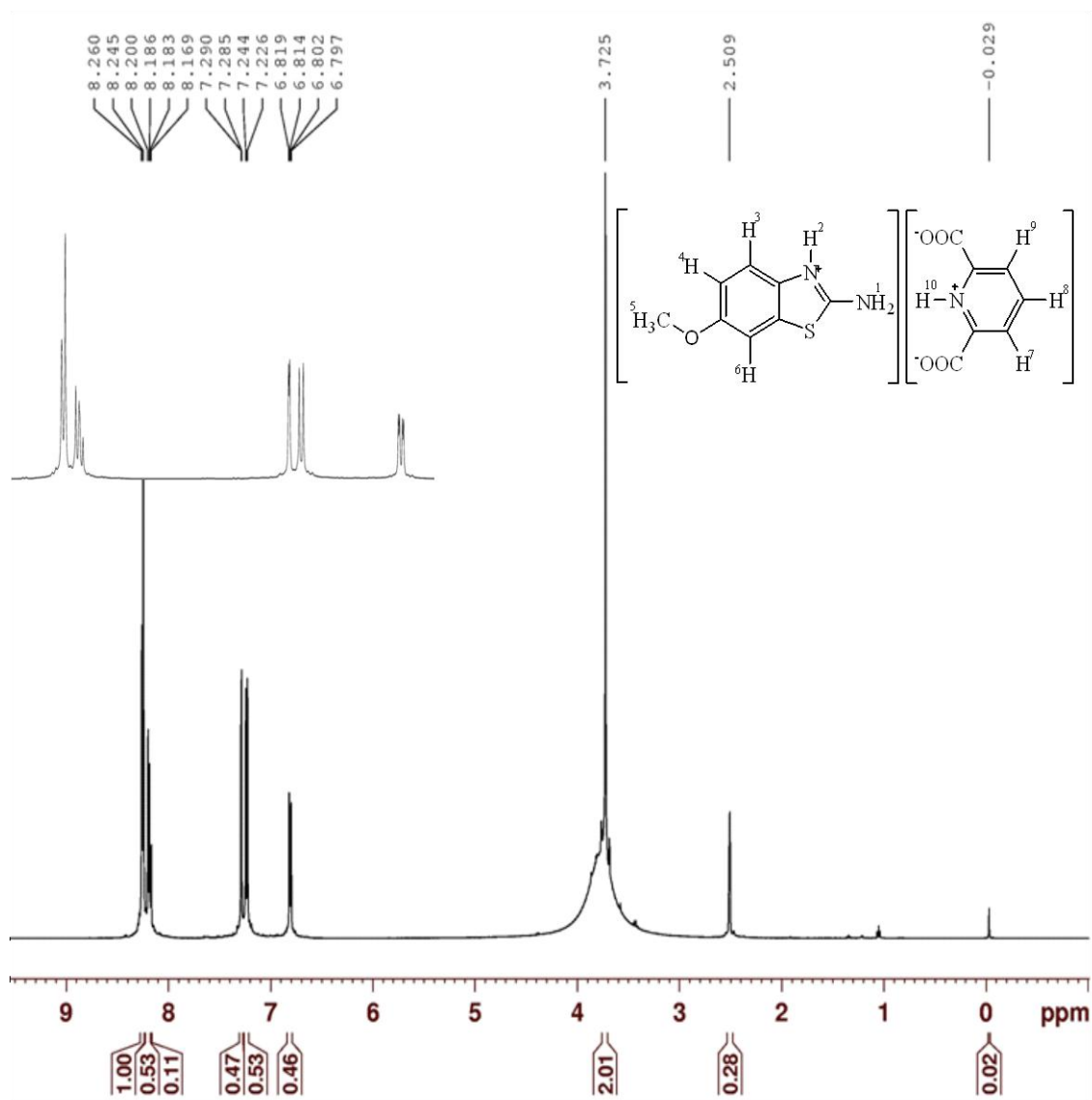
EK 1. (HABT)(HDPC) proton transfer tuzunun ¹H-NMR spektrumu



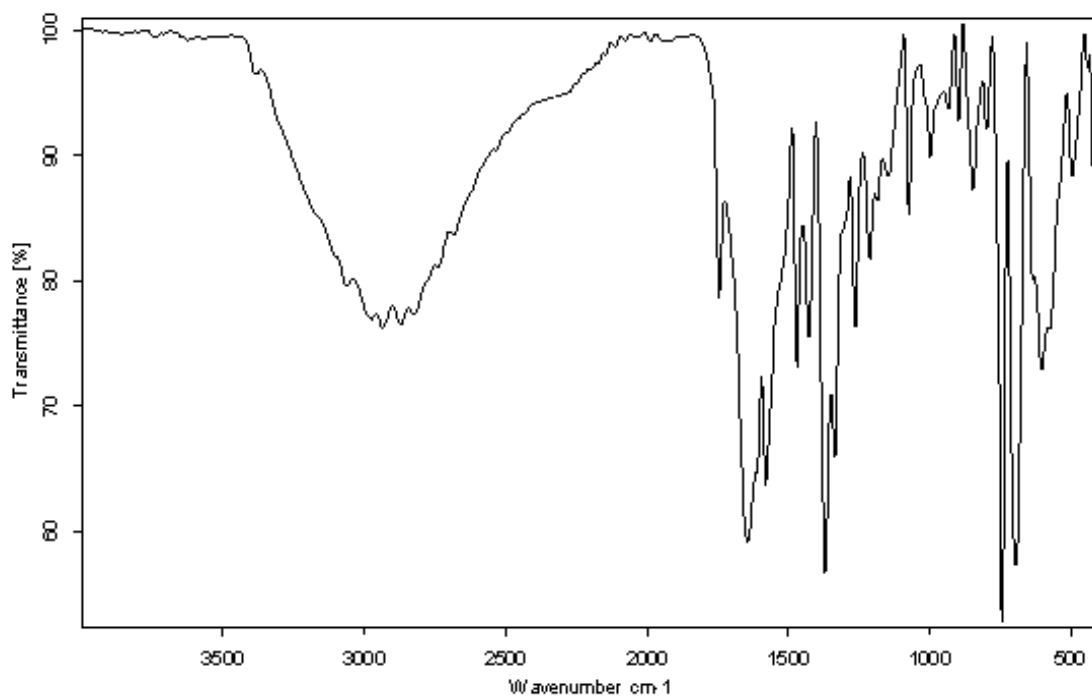
EK 2. $(\text{HClABT})(\text{HDPC.H}_2\text{DPC})$ proton transfer tuzunun $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



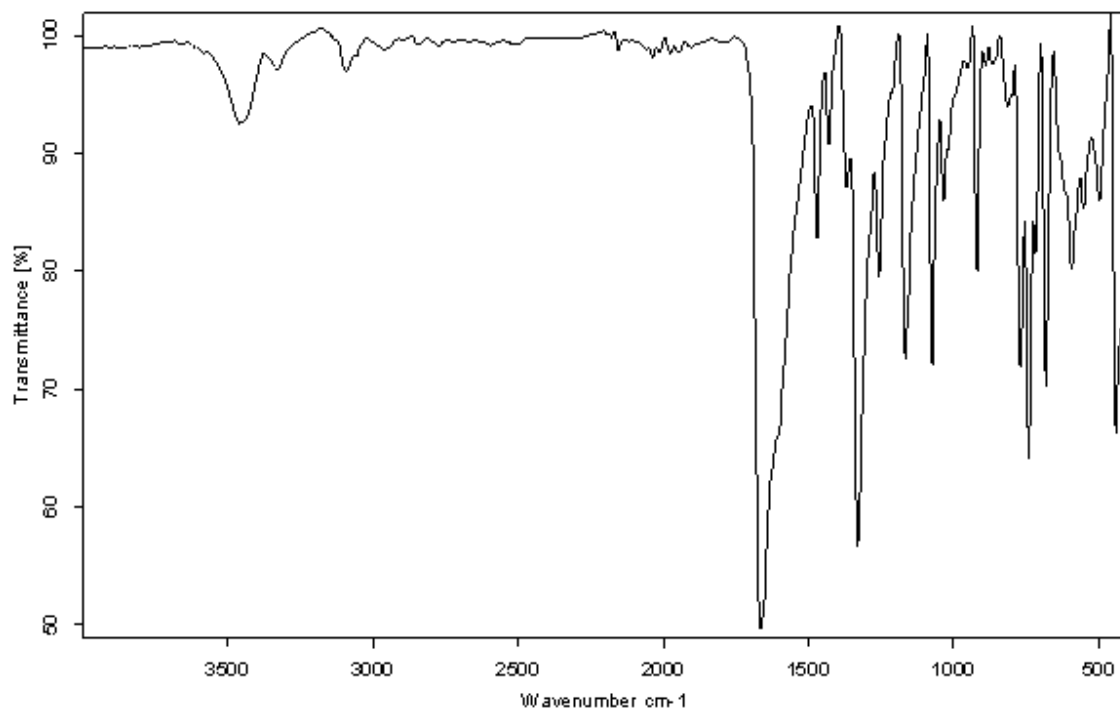
EK 3. (HMeABT)(HDPC).H₂O proton transfer tuzunun $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

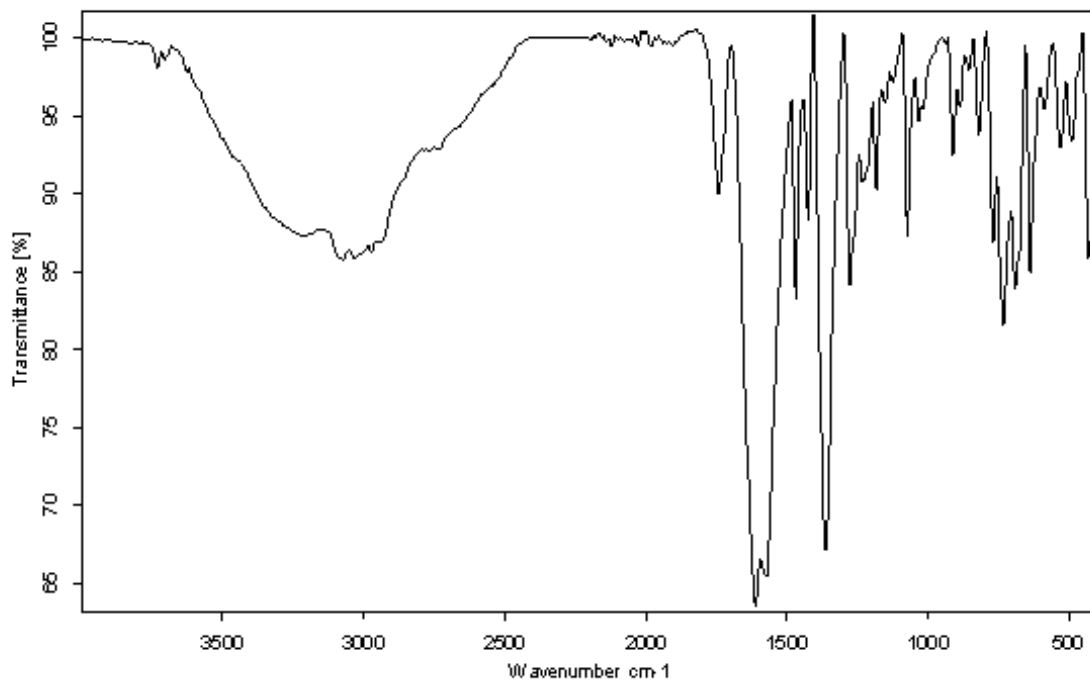
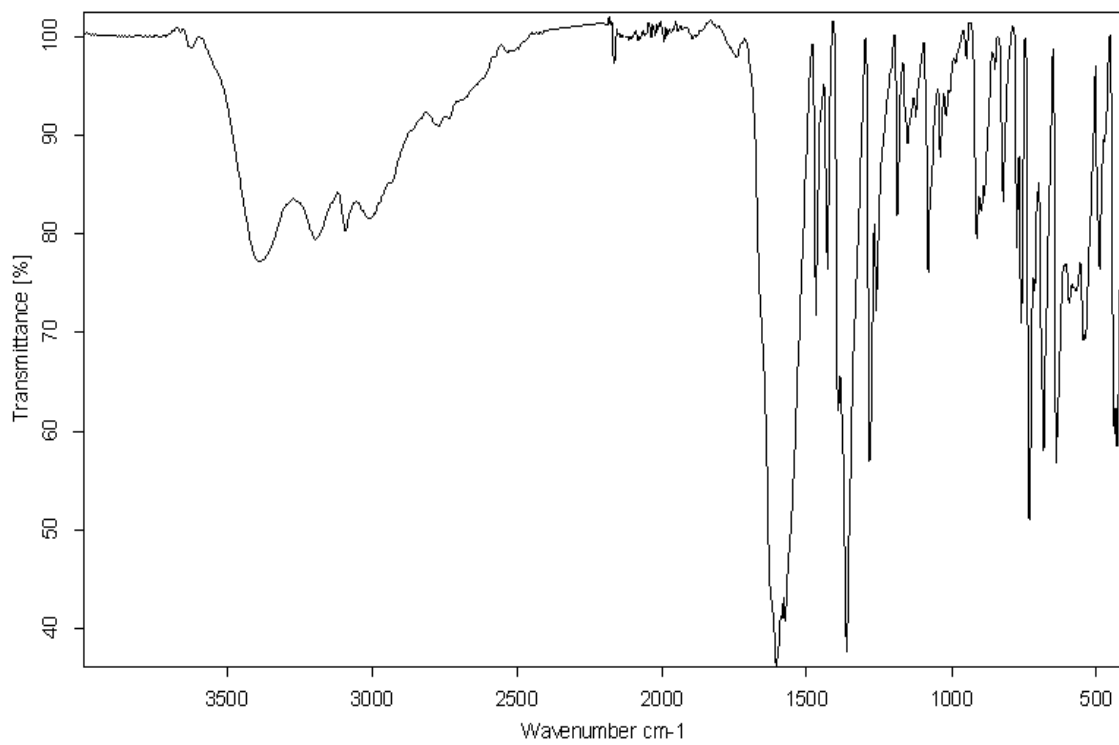


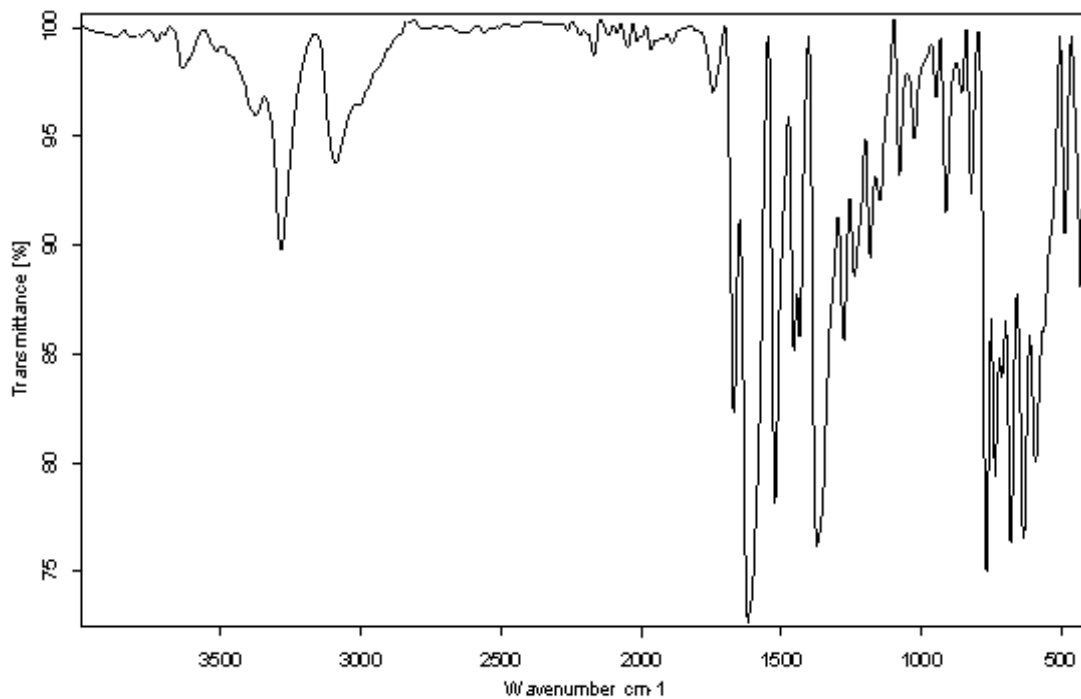
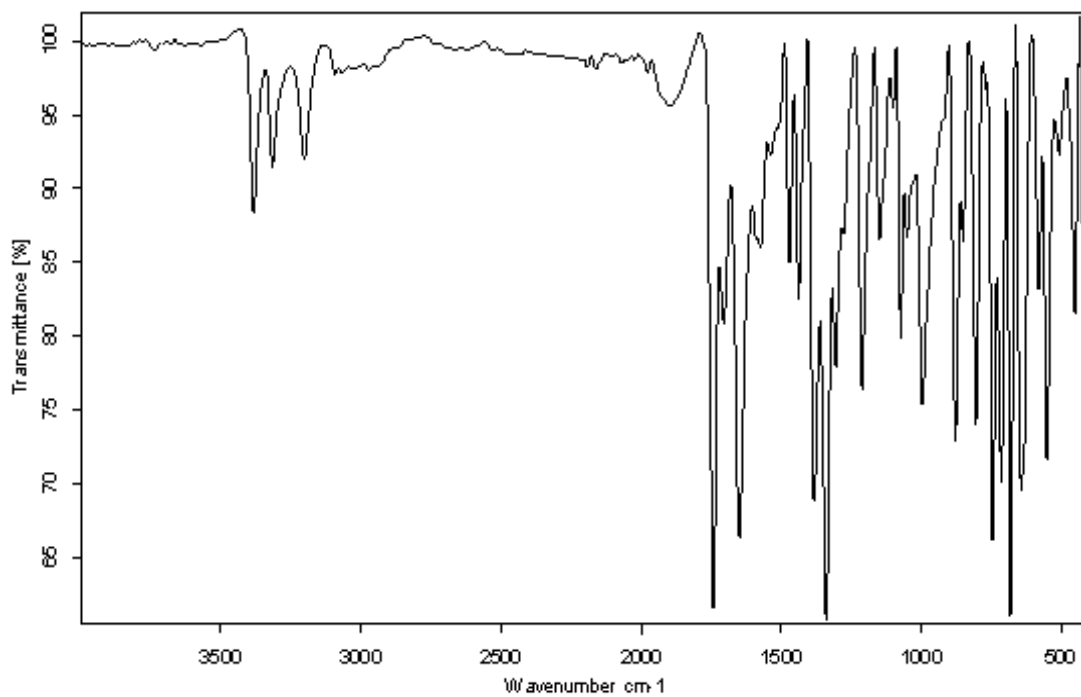
EK 4. (HMeOABT)(HDPC) proton transfer tuzunun $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

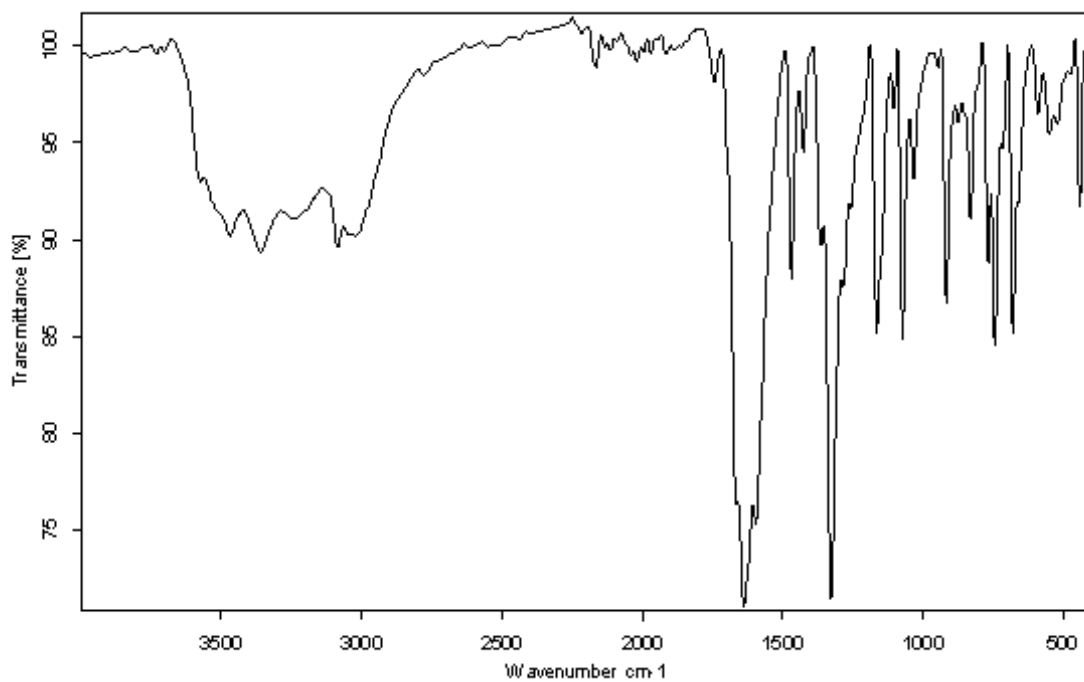
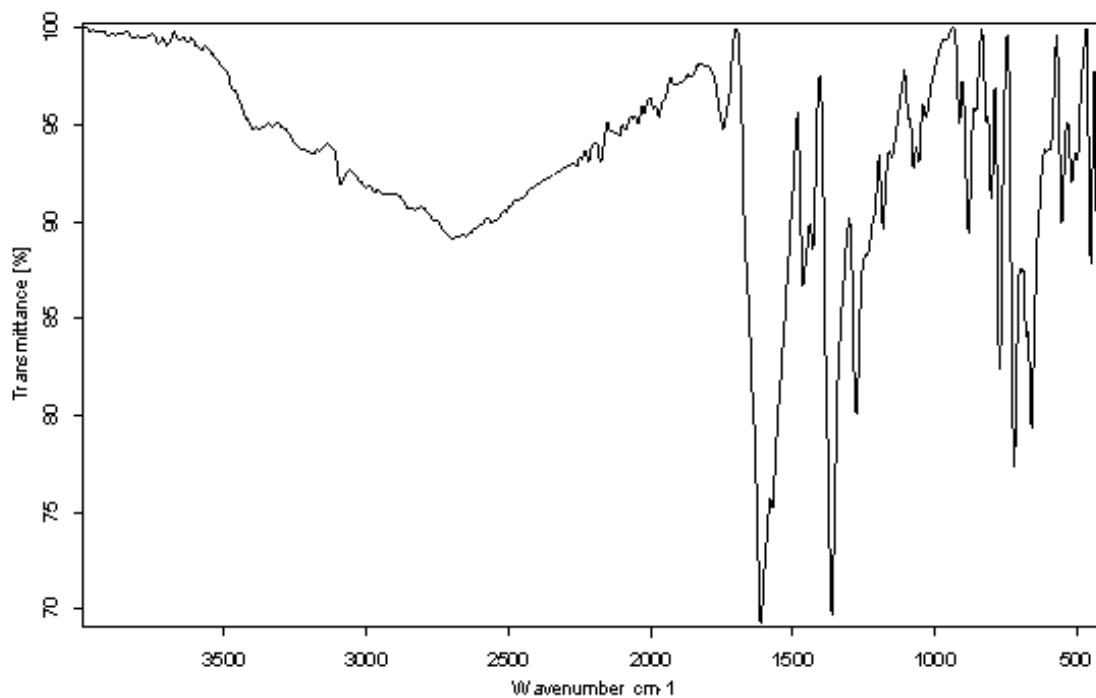


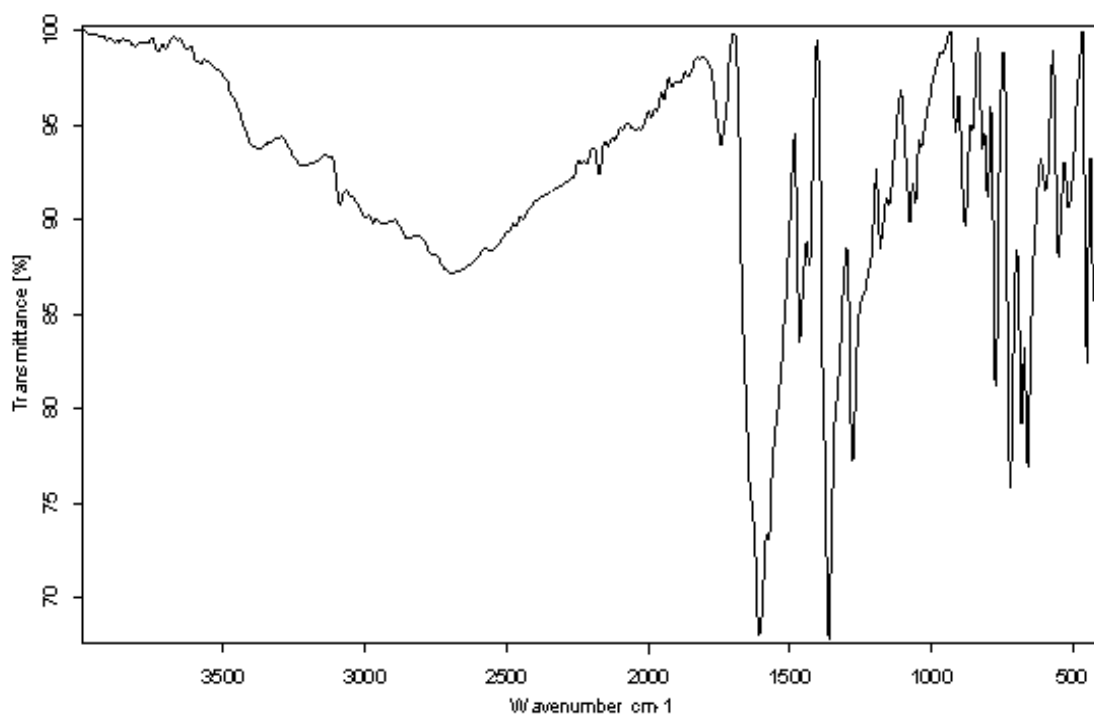
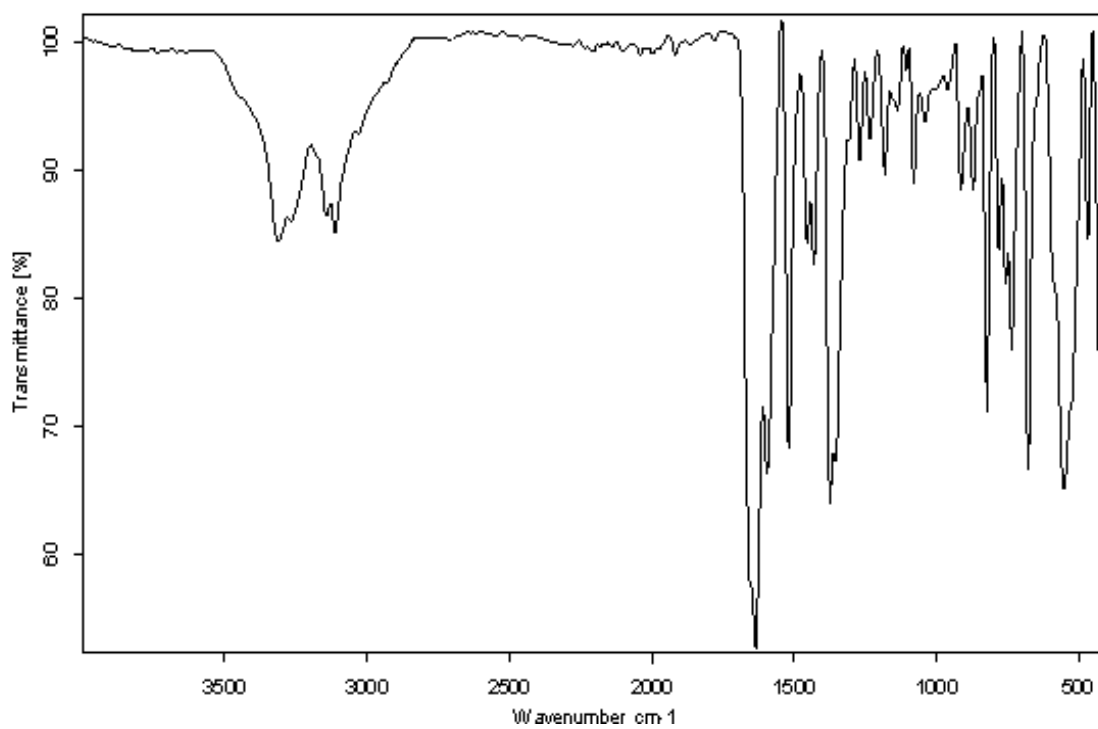
EK 5. (HABT)(HDPC) proton transfer tuzunun FT-IR spektrumu

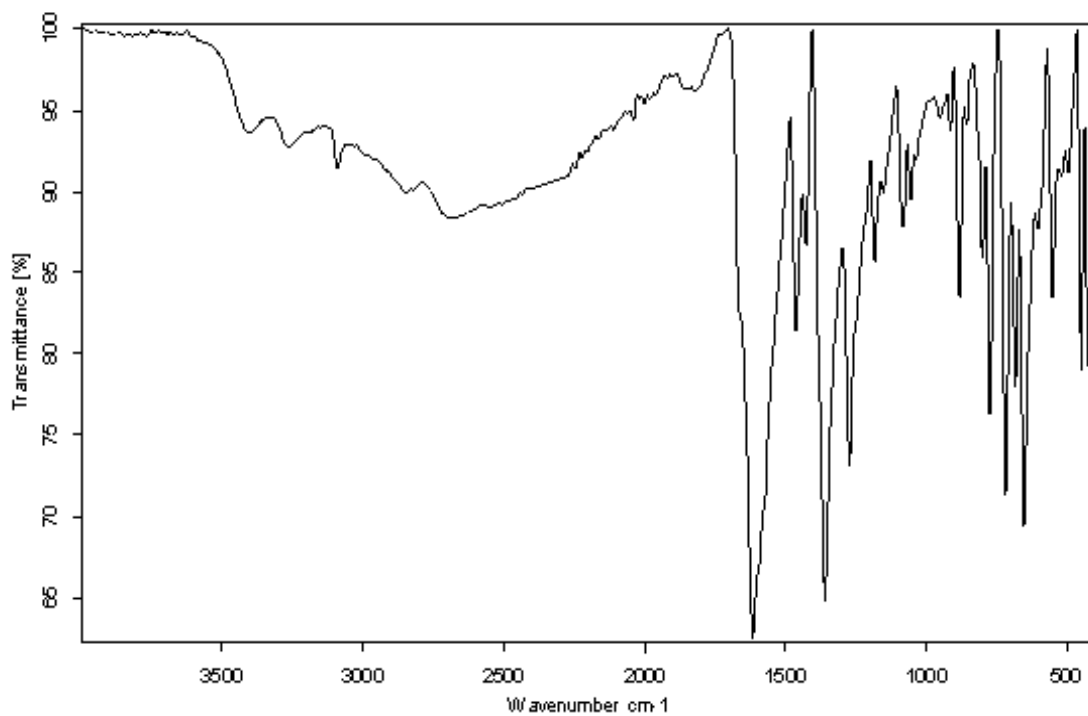
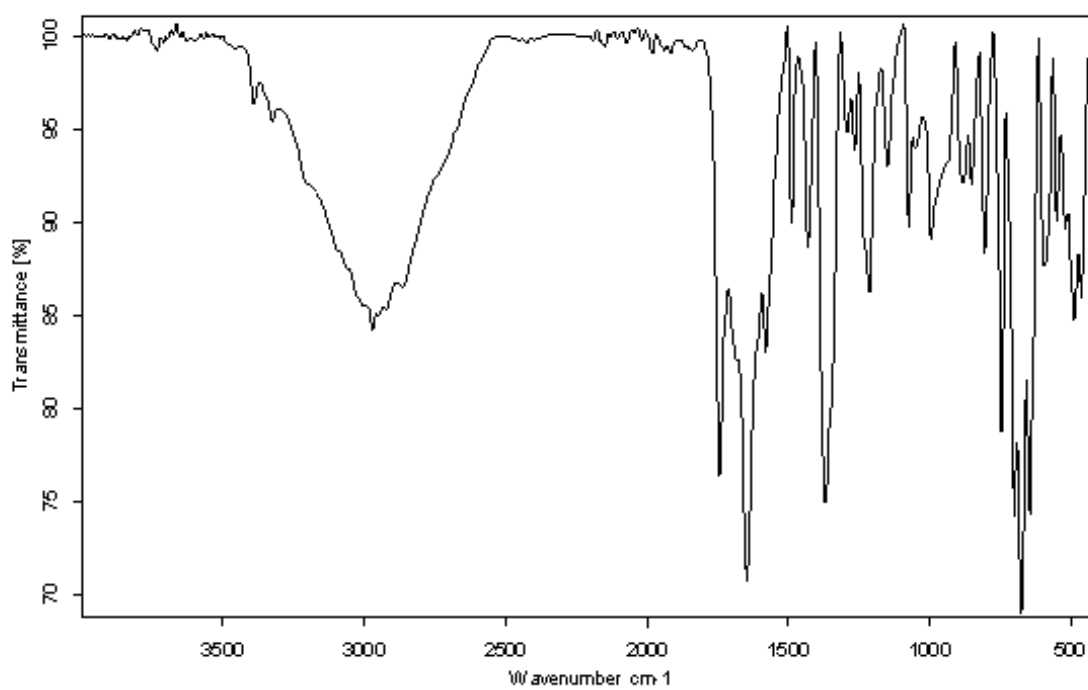
EK 6. (HABT)[Fe(DPC)₂] · 4H₂O kompleksinin FT-IR spektrumu

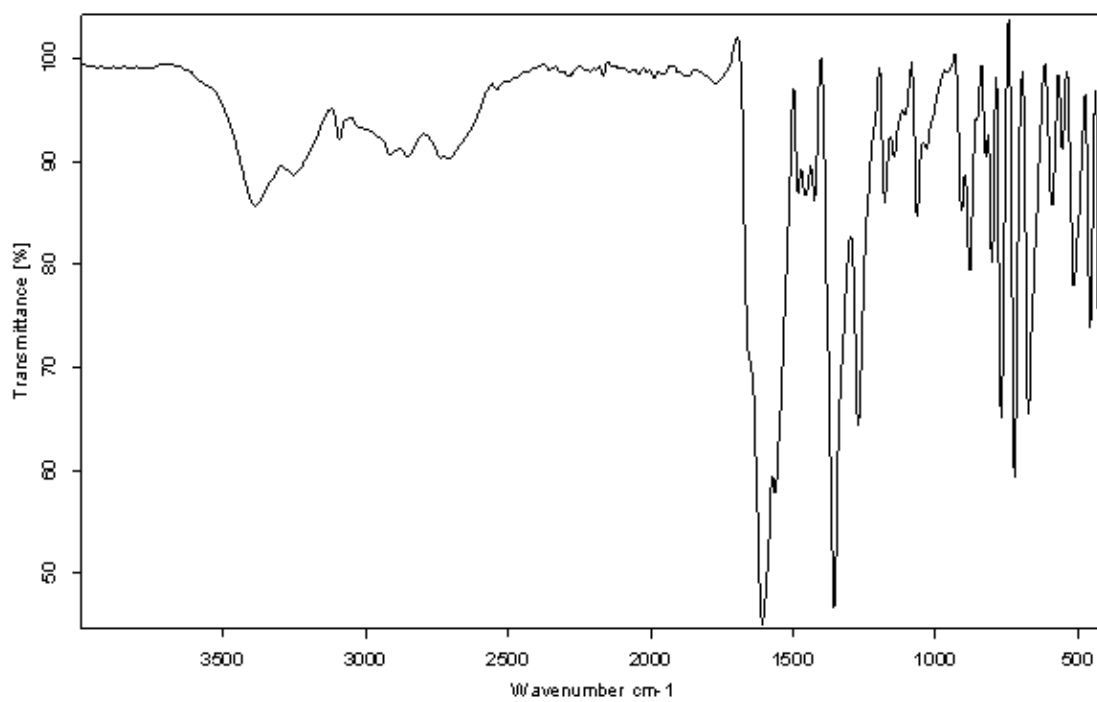
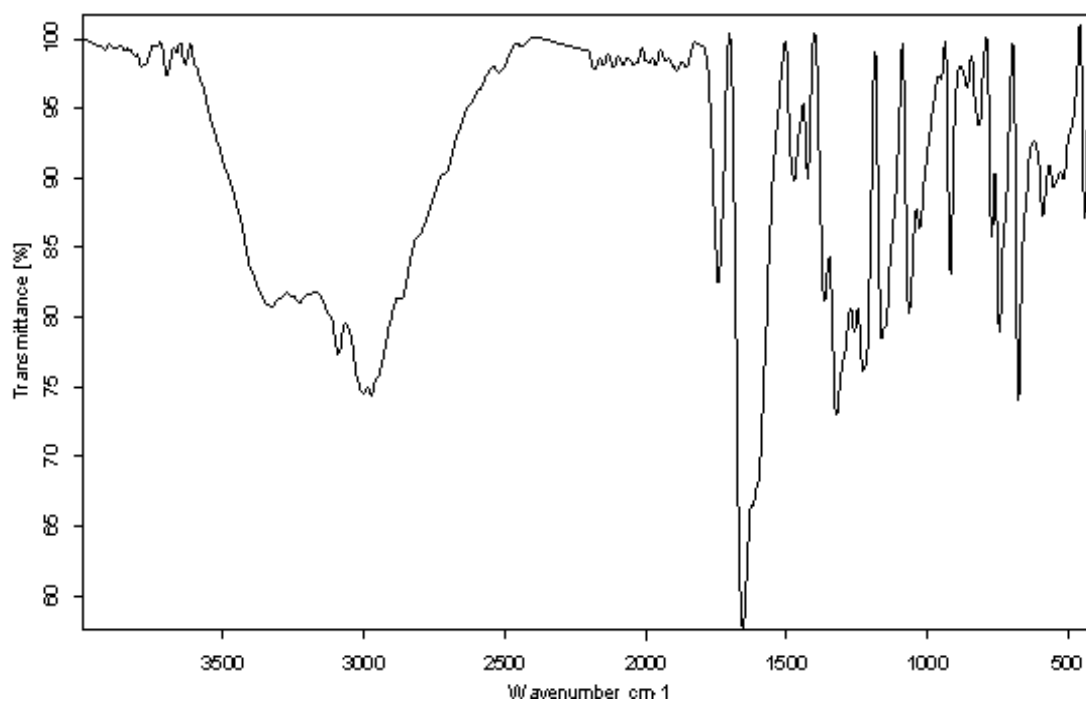
EK 7. $(\text{HABT})_2[\text{Co}(\text{DPC})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin FT-IR spektrumuEK 8. $(\text{HABT})_2[\text{Ni}(\text{DPC})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin FT-IR spektrumu

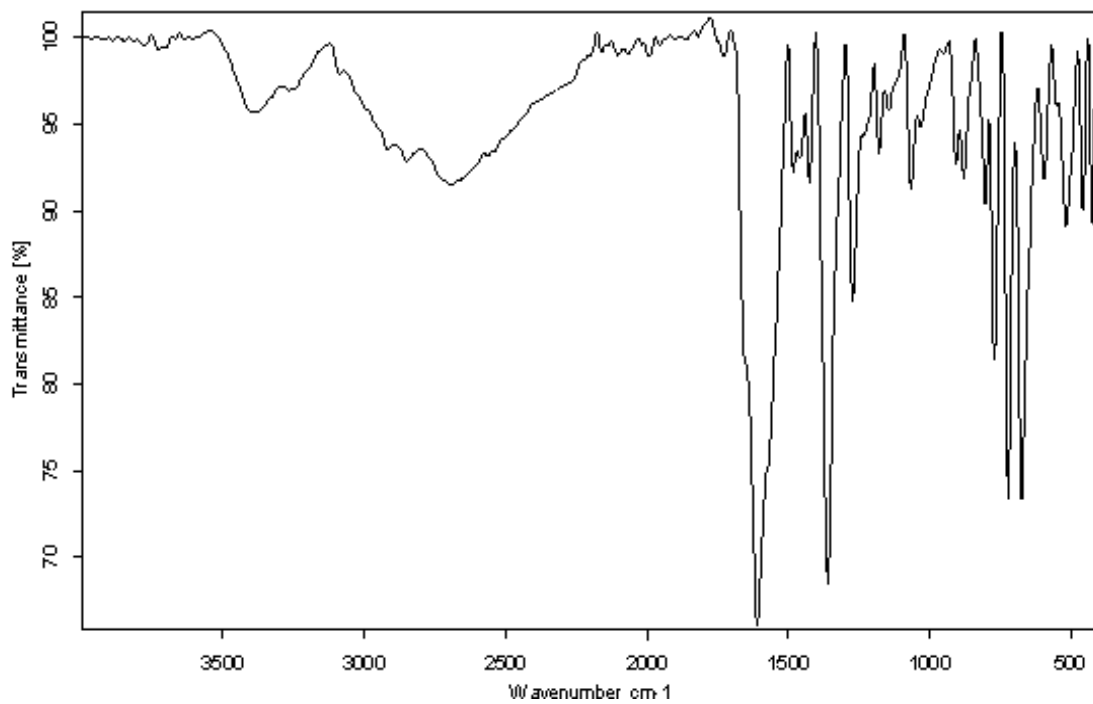
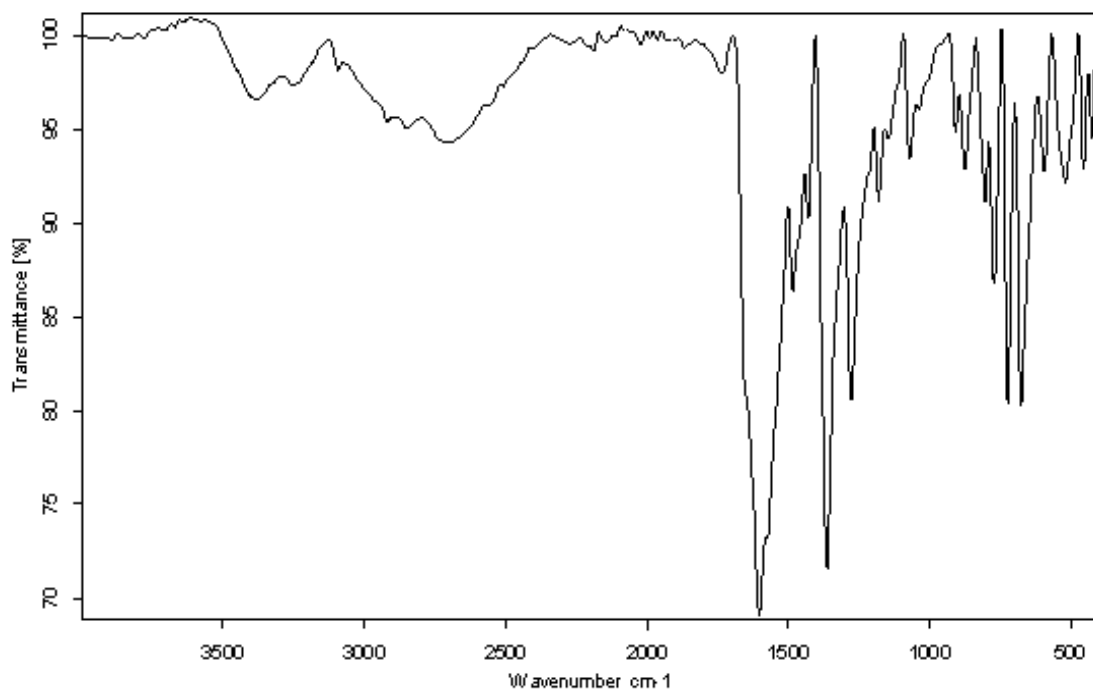
EK 9. [Cu(DPC)(HABT)(H₂O)] kompleksinin FT-IR spektrumuEK 10. (HClABT)(HDPC.H₂DPC) proton transfer tuzunun FT-IR spektrumu

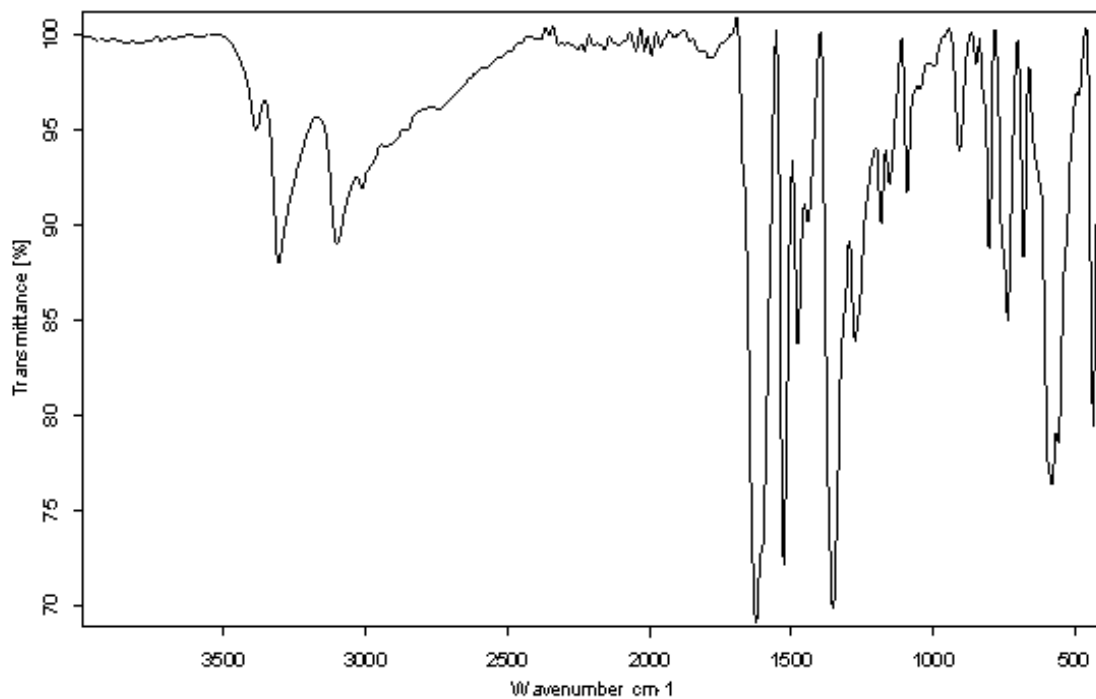
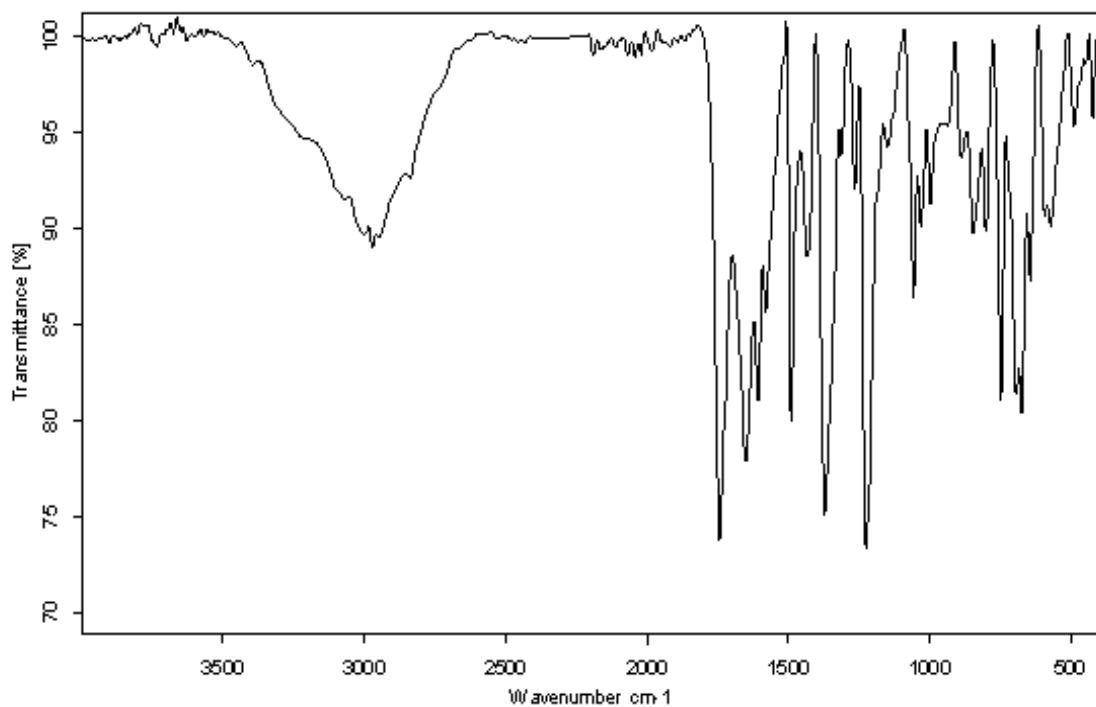
EK 11. (HClABT)[Fe(DPC)₂].5H₂O kompleksinin FT-IR spektrumuEK 12. (HClABT)₂[Co(DPC)₂].H₂O kompleksinin FT-IR spektrumu

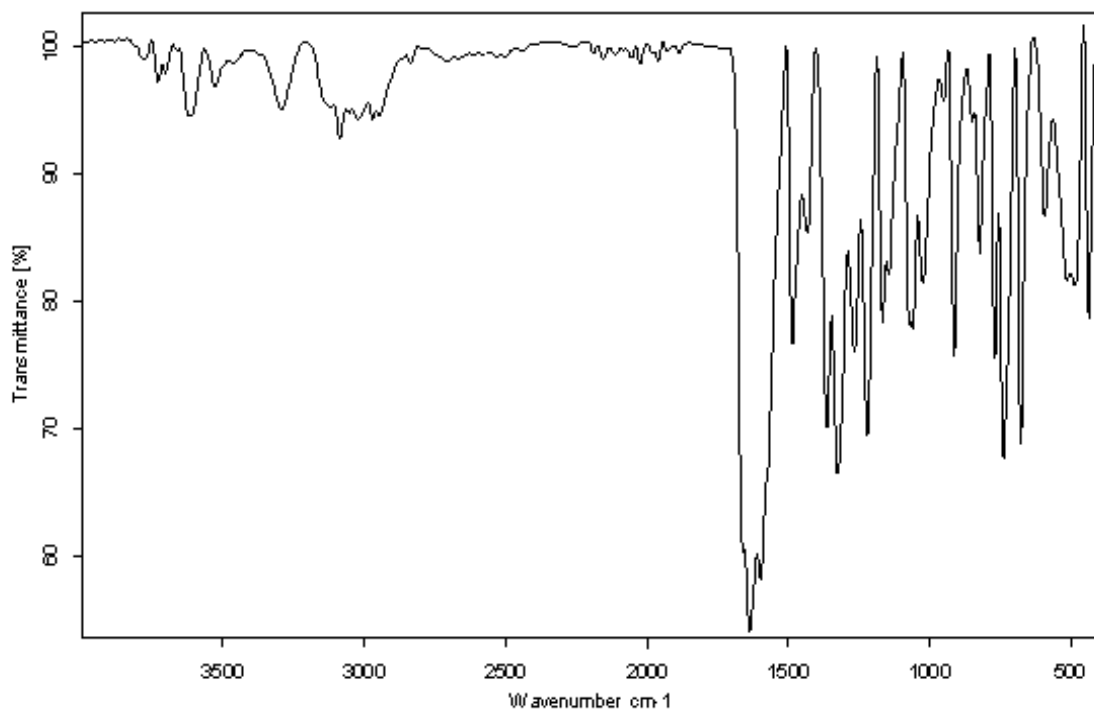
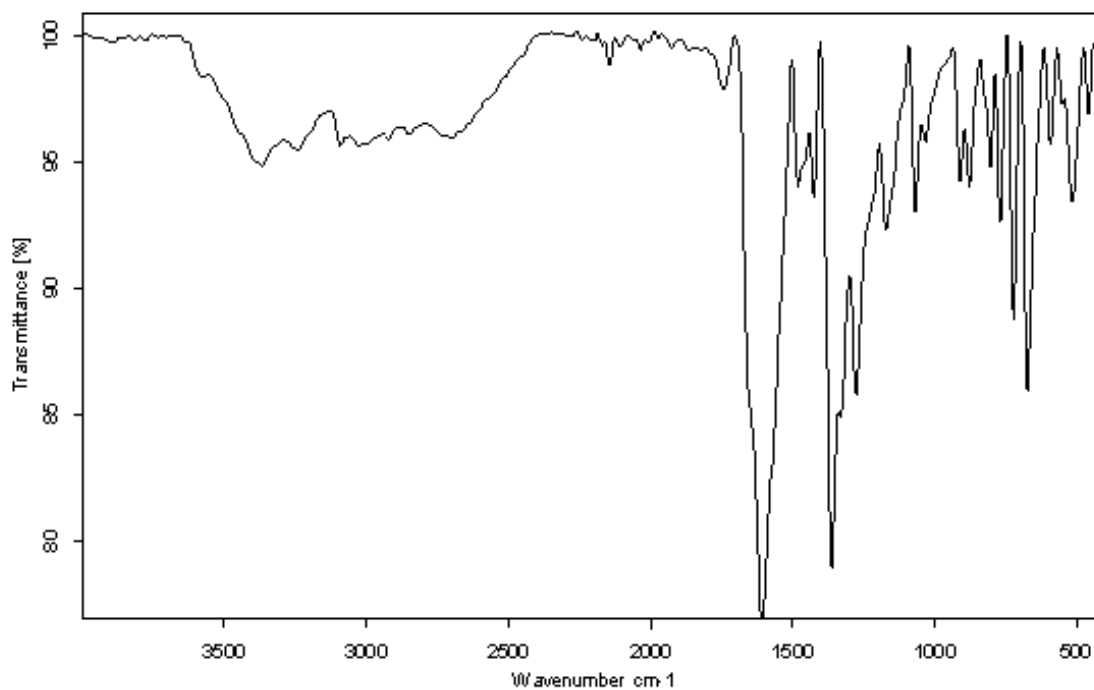
EK 13. $(\text{HClABT})_2[\text{Ni}(\text{DPC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin FT-IR spektrumuEK 14. $[\text{Cu}(\text{ClABT})(\text{DPC})(\text{H}_2\text{O})]_2$ kompleksinin FT-IR spektrumu

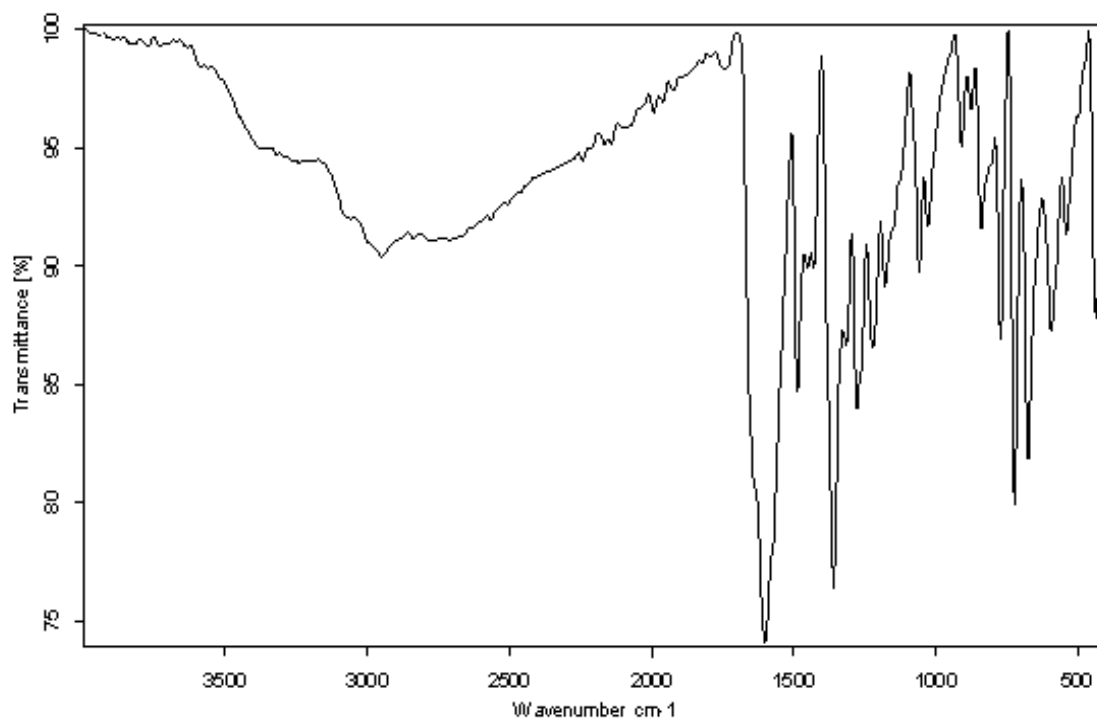
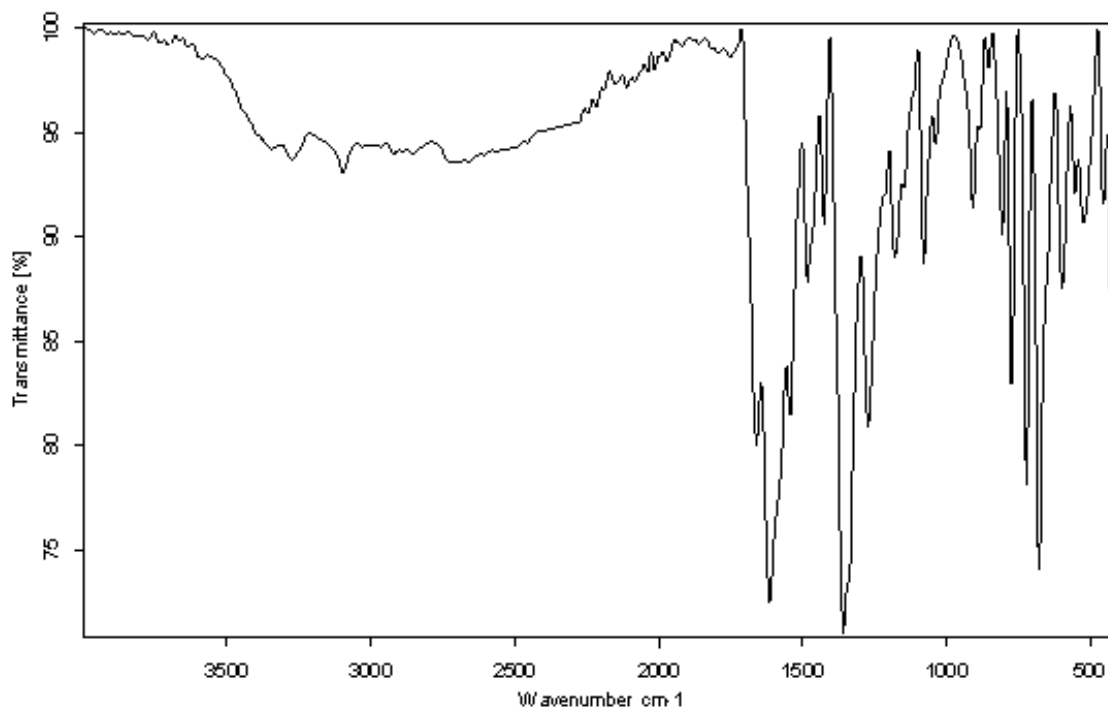
EK 15. $(\text{HClABT})_2[\text{Cu}(\text{DPC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin FT-IR spektrumuEK 16. $(\text{HMeABT})(\text{HDPC}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ proton transfer tuzunun FT-IR spektrumu

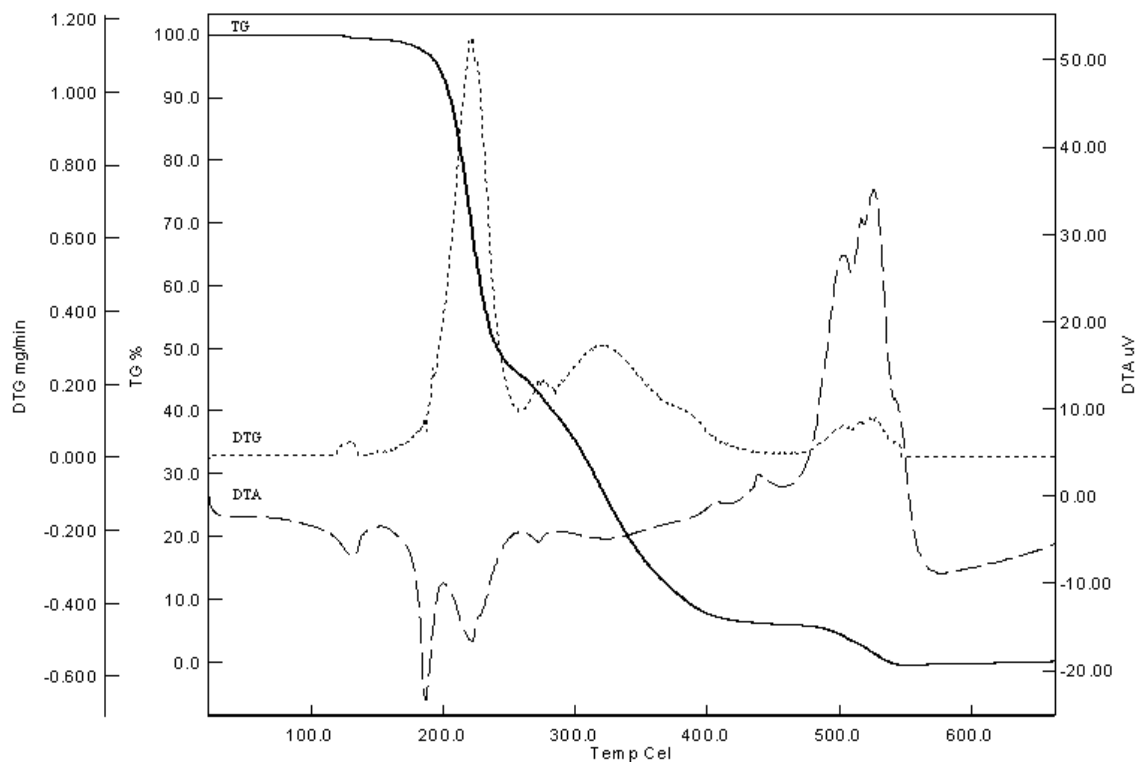
EK 17. (HMeABT)₂[Fe(DPC)₂].5H₂O kompleksinin FT-IR spektrumuEK 18. (HMeABT)[Fe(DPC)₂].H₂O kompleksinin FT-IR spektrumu

EK 19. (HMeABT)[Co(DPC)₂].H₂O kompleksinin FT-IR spektrumuEK 20. (HMeABT)[Ni(DPC)₂].H₂O kompleksinin FT-IR spektrumu

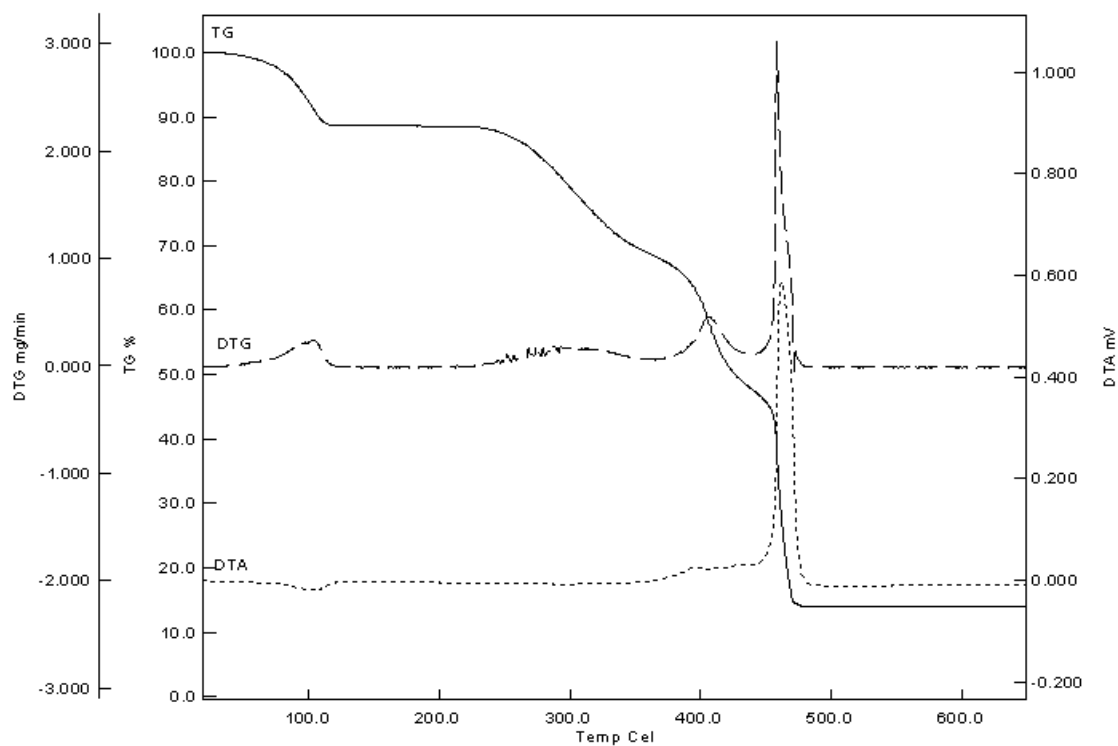
EK 21. $(\text{HMeABT})_2[\text{Cu}(\text{DPC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin FT-IR spektrumuEK 22. $(\text{HMeOABT})(\text{HDPC})$ proton transfer tuzunun FT-IR spektrumu

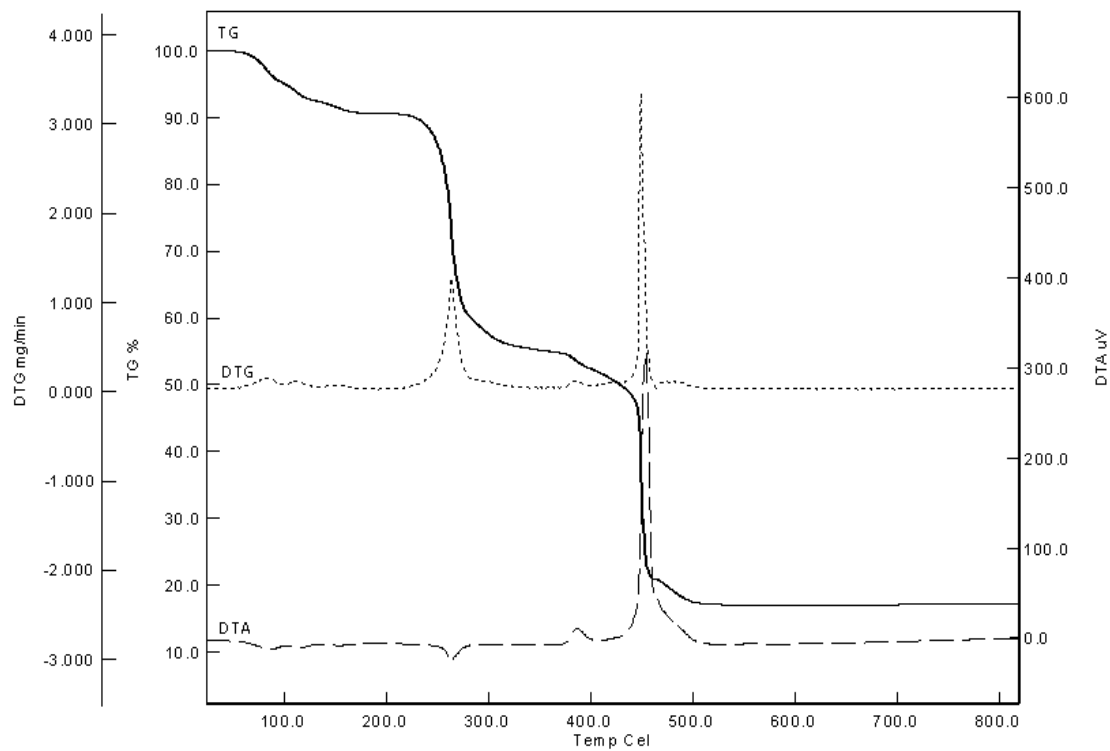
EK 23. (HMeOABT)[Fe(DPC)₂].2H₂O kompleksinin FT-IR spektrumuEK 24. (HMeOABT)₂[Co(DPC)₂].4H₂O kompleksinin FT-IR spektrumu

EK 25. $(\text{HMeOABT})_2[\text{Ni}(\text{DPC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin FT-IR spektrumuEK 26. $(\text{HMeOABT})_2[\text{Cu}(\text{DPC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin FT-IR spektrumu

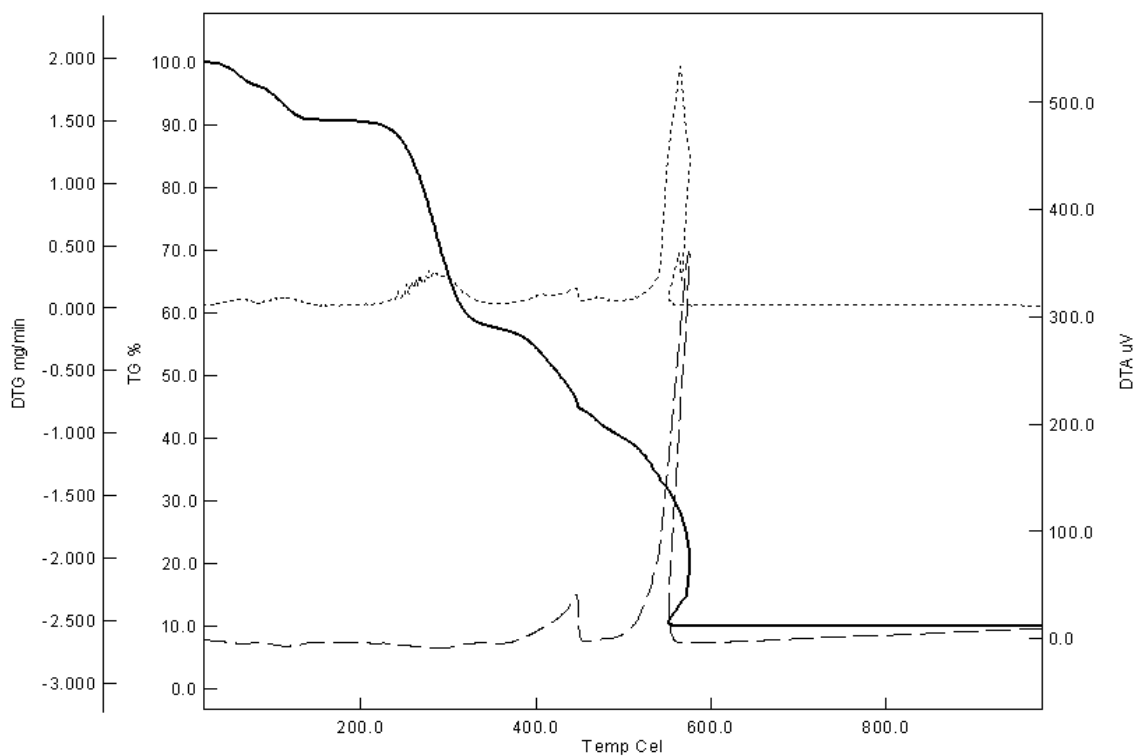


EK 27. (HABT)(HDPC) proton transfer tuzunun TG/DTA spektrumu

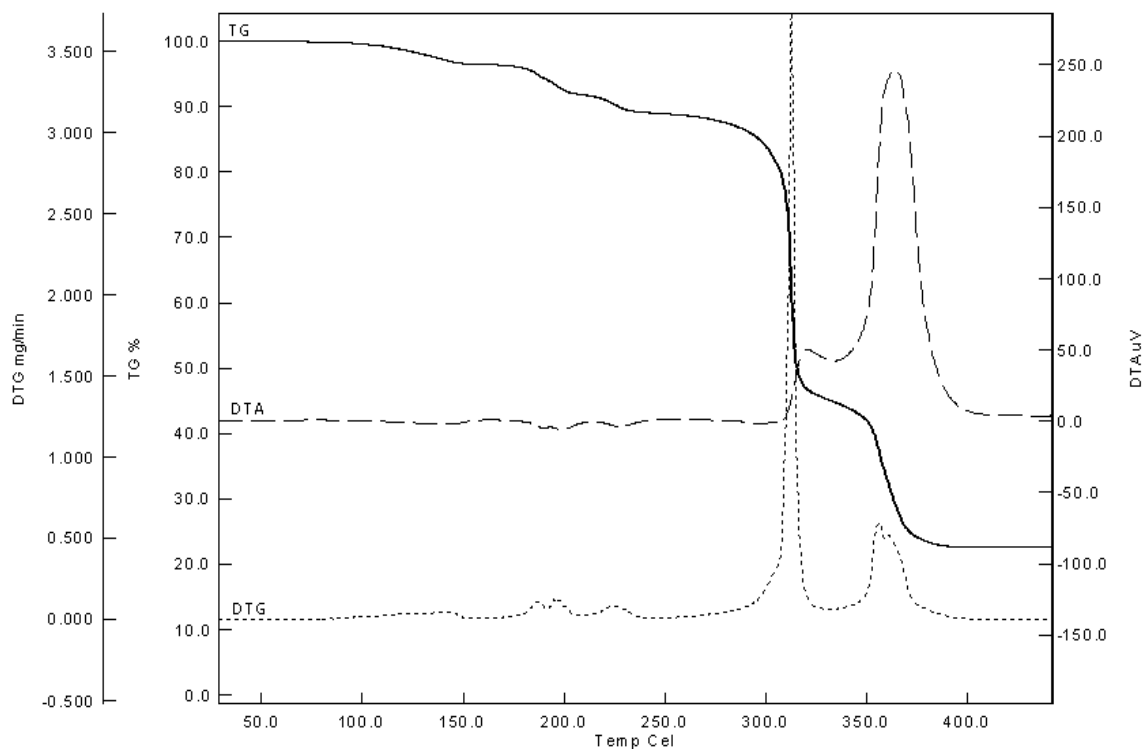
EK 28. (HABT)[Fe(DPC)₂].4H₂O kompleksinin TG/DTA spektrumu



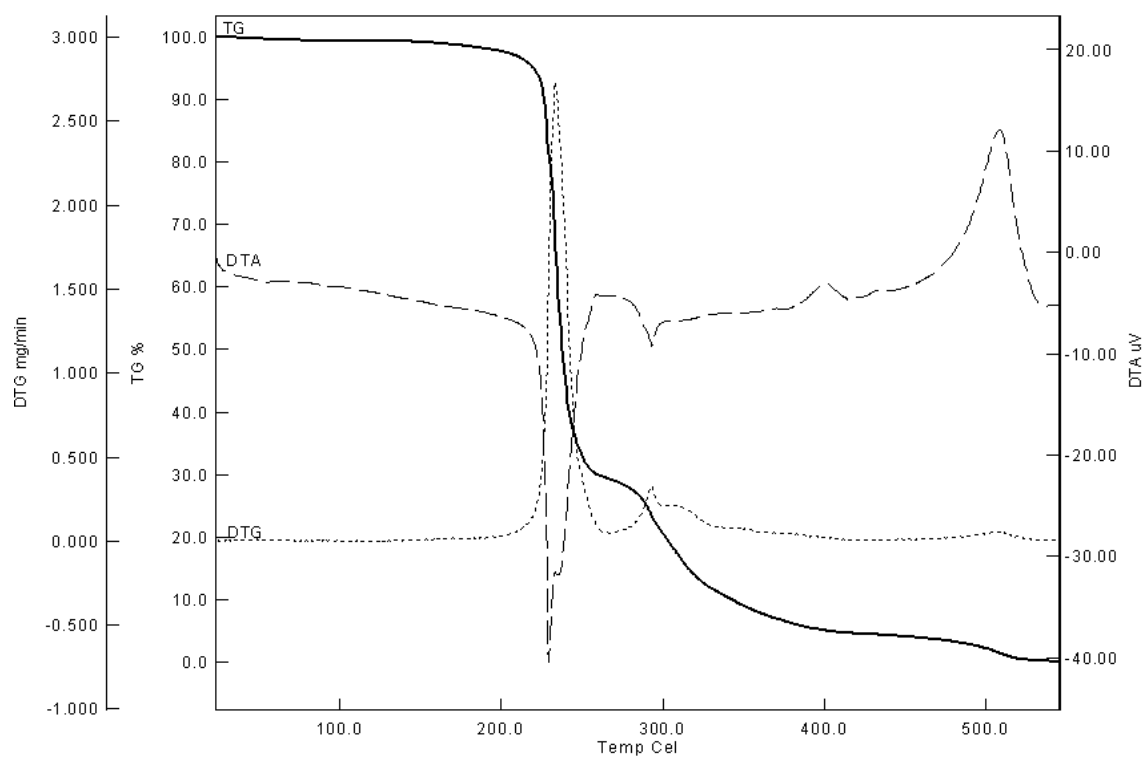
EK 29. $(\text{HABT})_2[\text{Co}(\text{DPC})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TG/DTA spektrumu



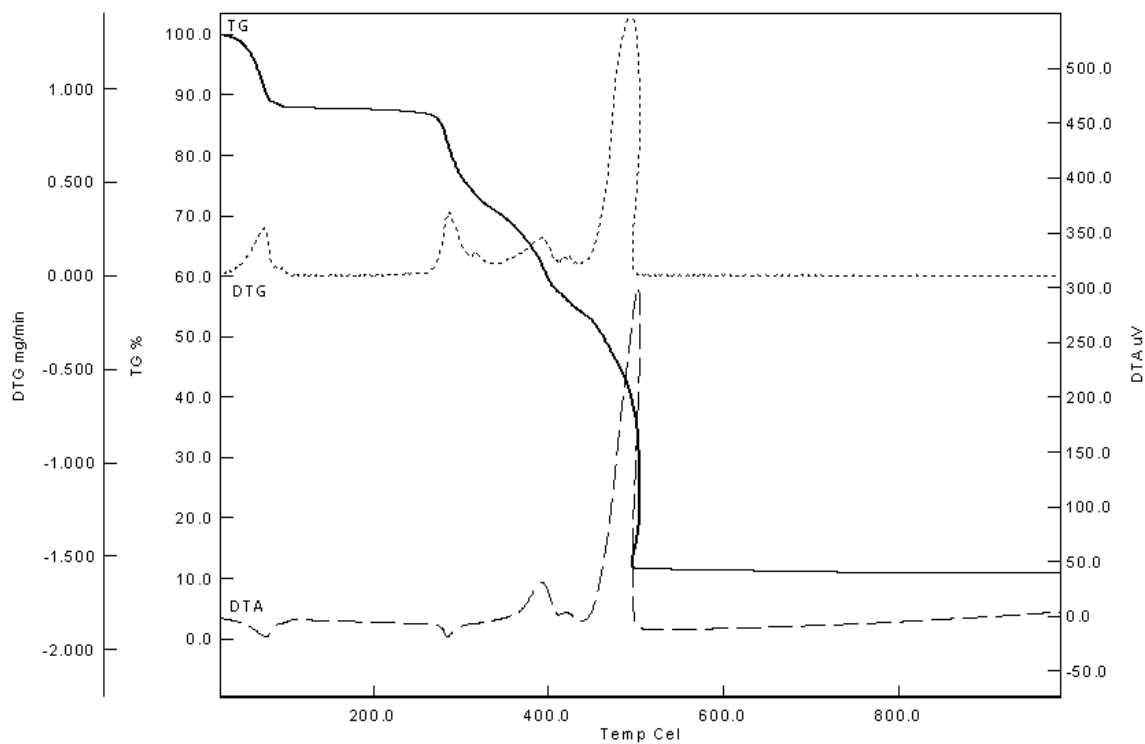
EK 30. $(\text{HClABT})_2[\text{Ni}(\text{DPC})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TG/DTA spektrumu



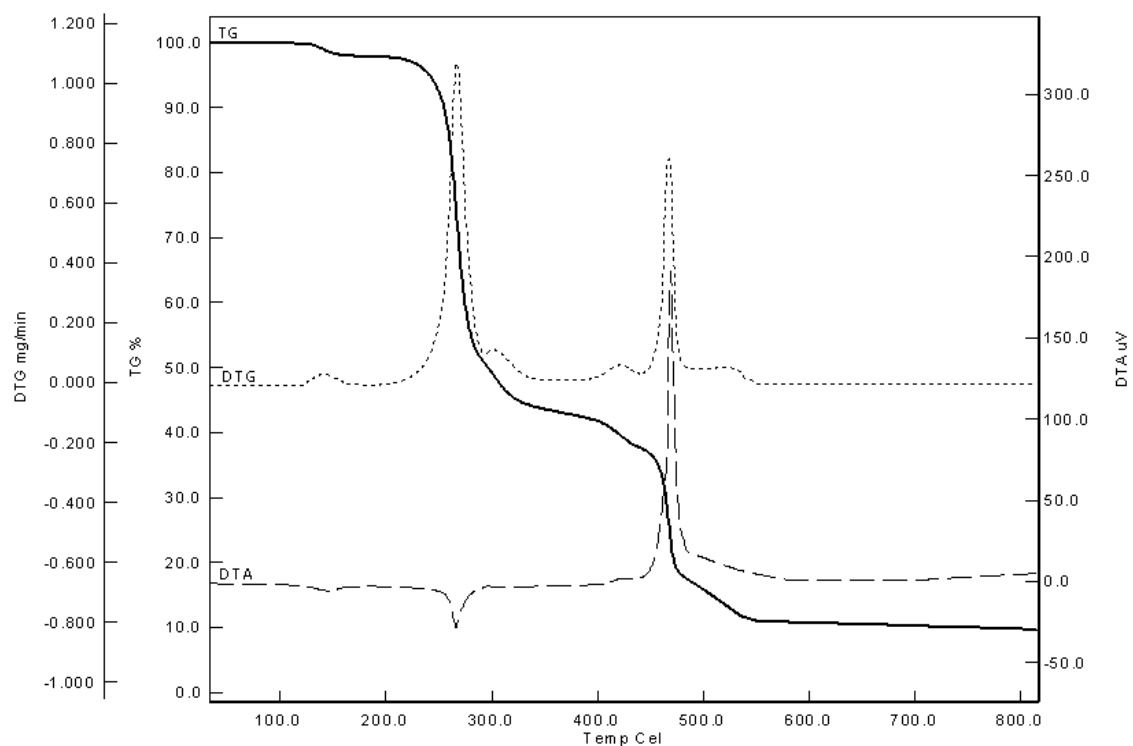
EK 31. $[Cu(DPC)(HABT)(H_2O)]$ kompleksinin TG/DTA spektrumu



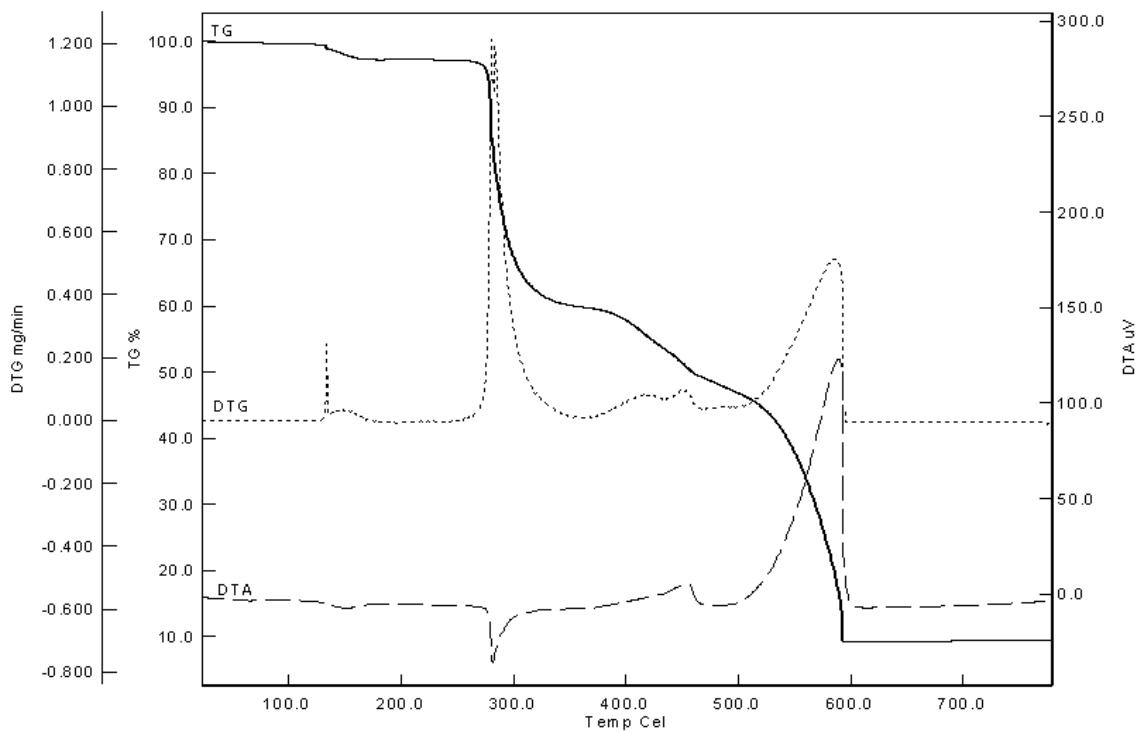
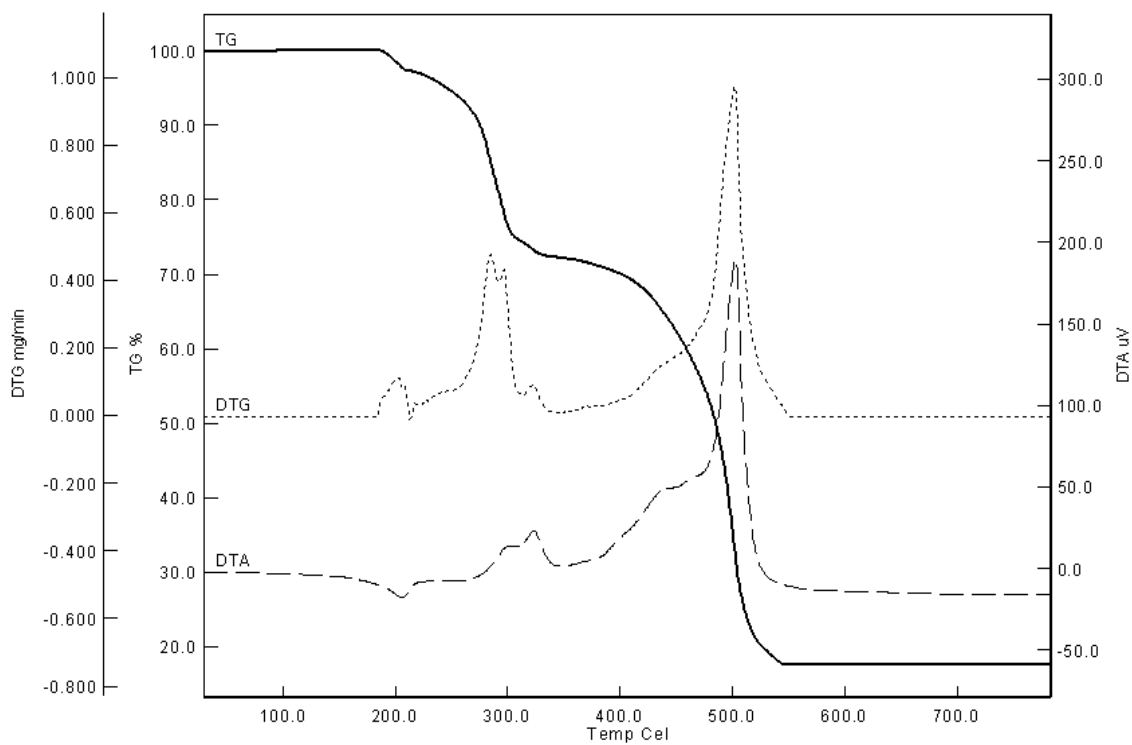
EK 32. $(HClABT)(HDPC.H_2DPC)$ proton transfer tuzunun TG/DTA spektrumu

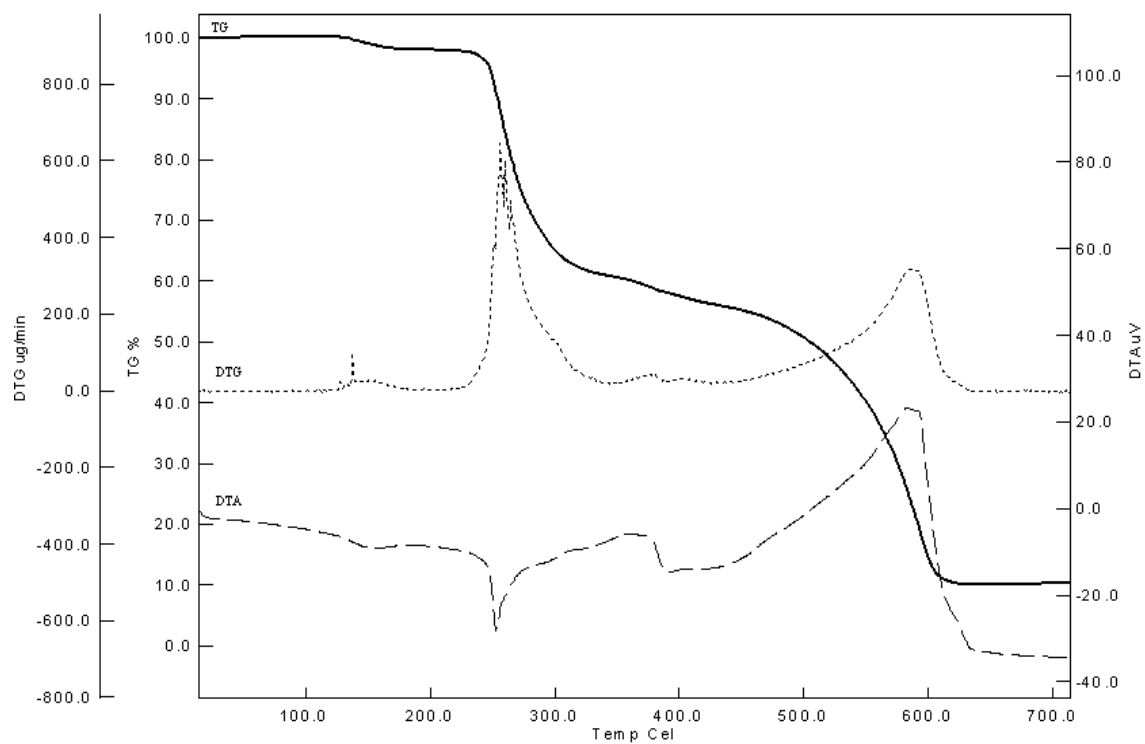


EK 33. (HClABT)[Fe(DPC)₂].5H₂O kompleksinin TG/DTA spektrumu

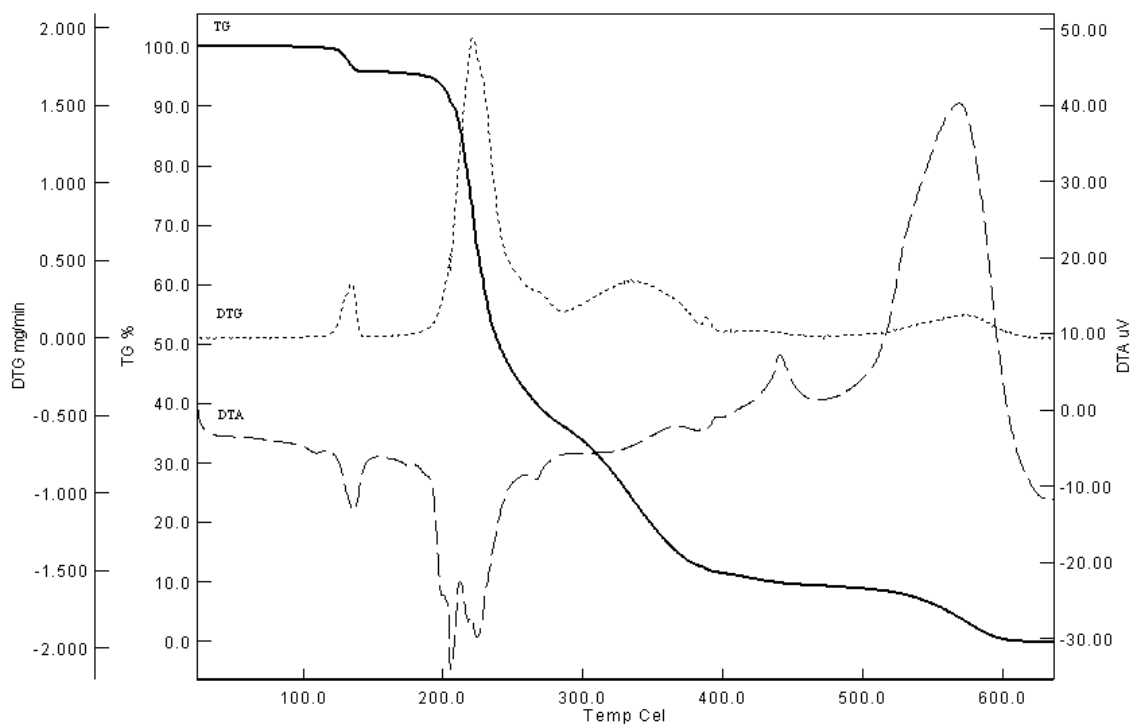


EK 34. (HClABT)₂[Co(DPC)₂].H₂O kompleksinin TG/DTA spektrumu

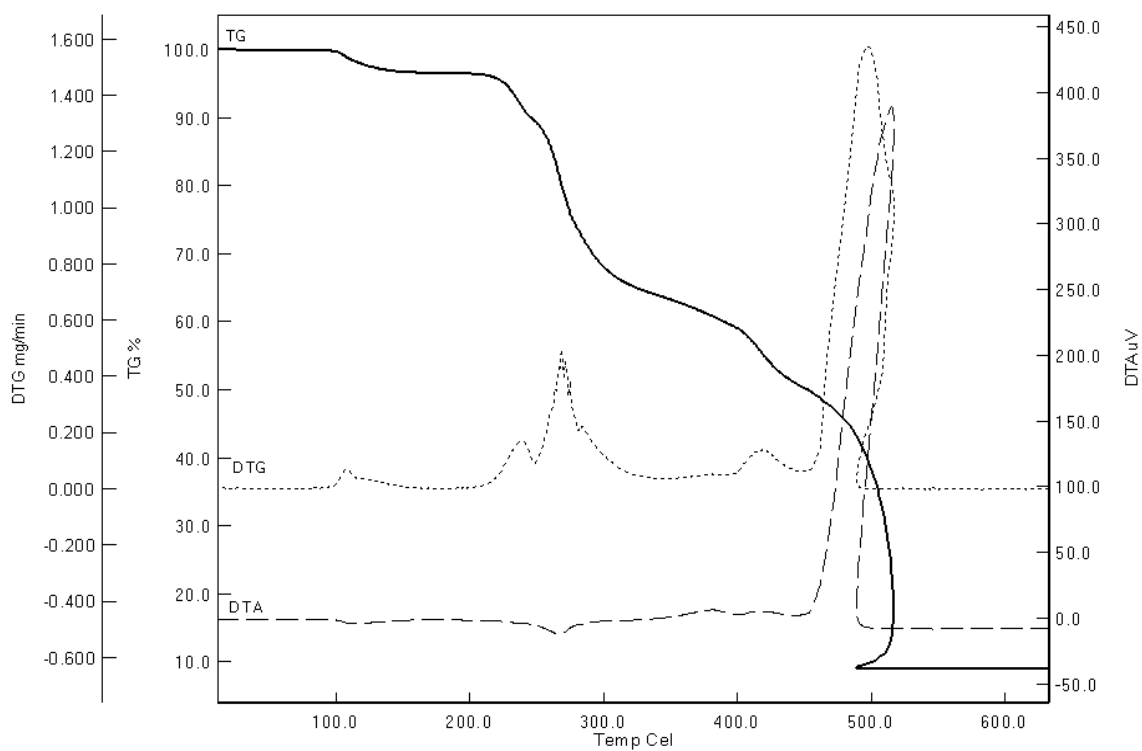
EK 35. $(\text{HClABT})_2[\text{Ni}(\text{DPC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TG/DTA spektrumuEK 36. $[\text{Cu}(\text{ClABT})(\text{DPC})(\text{H}_2\text{O})]_2$ kompleksinin TG/DTA spektrumu



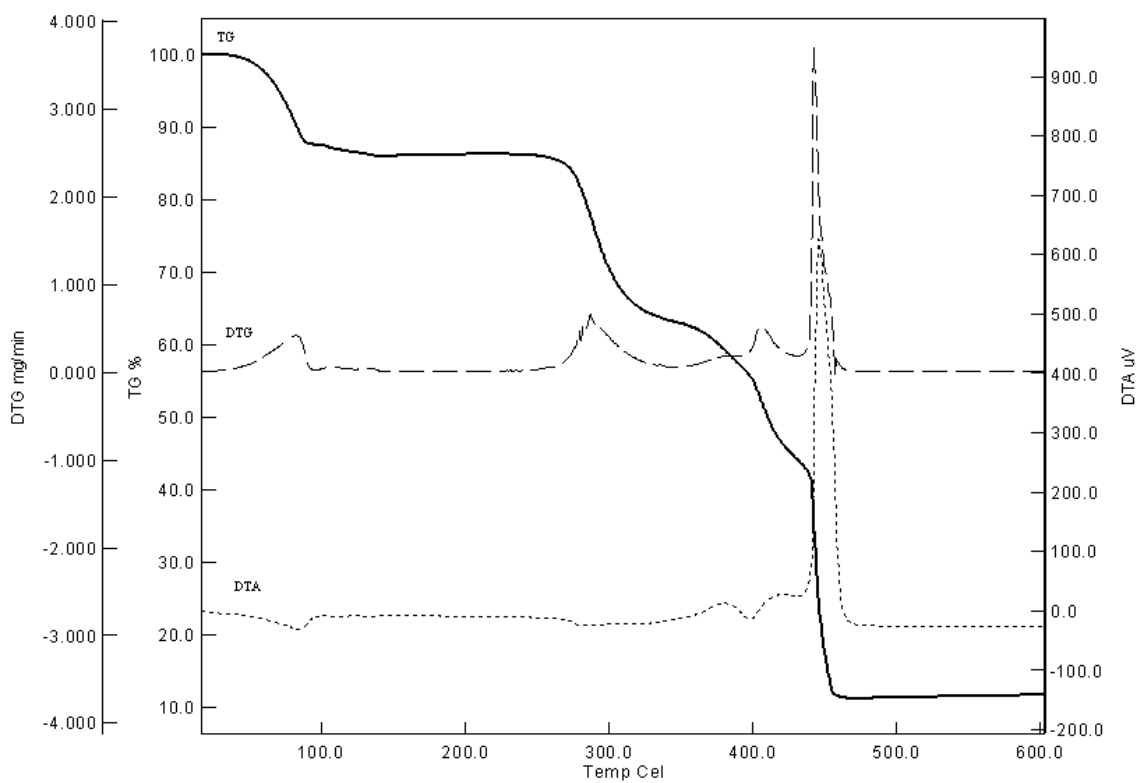
EK 37. $(\text{HClABT})_2[\text{Cu}(\text{DPC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TG/DTA spektrumu



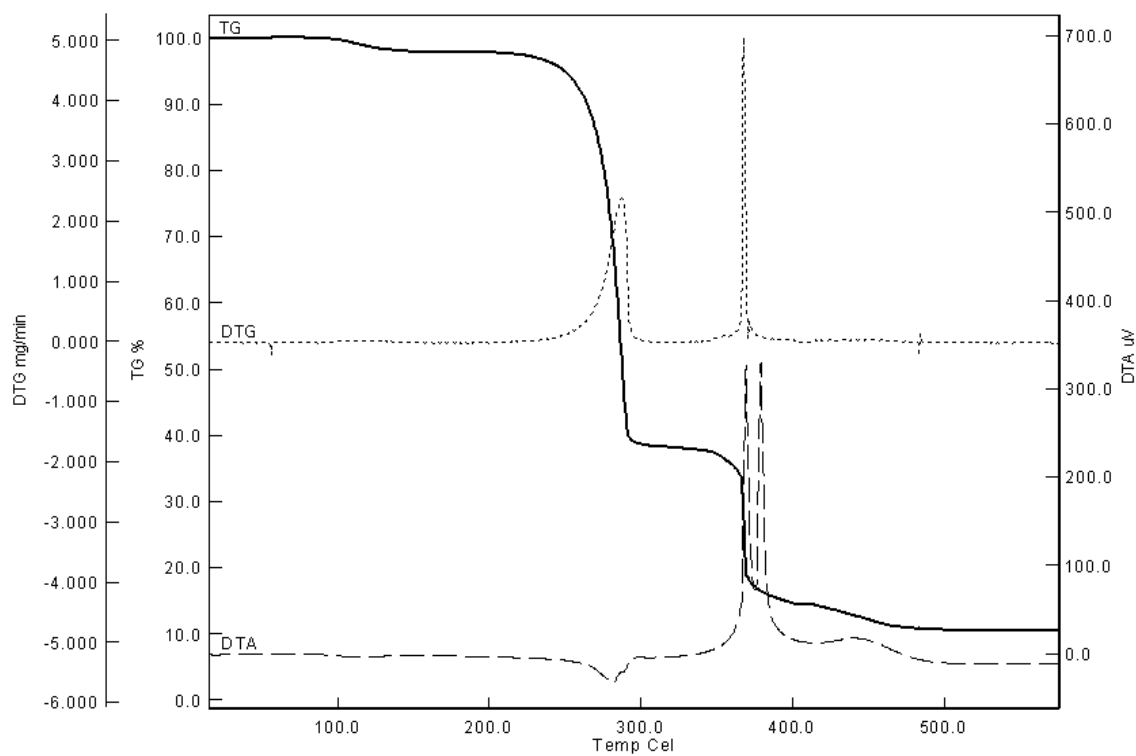
EK 38. $(\text{HMeABT})(\text{HDPC}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ proton transfer tuzunun TG/DTA spektrumu



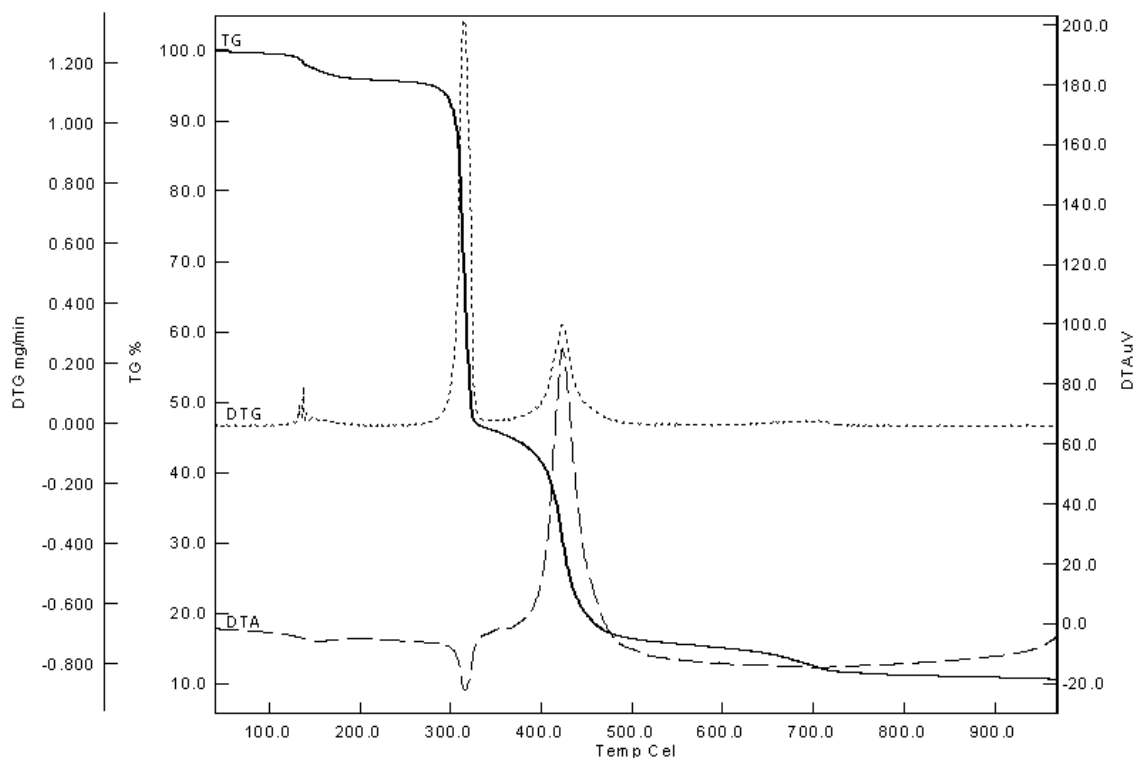
EK 39. $(\text{HMeABT})_2[\text{Fe}(\text{DPC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TG/DTA spektrumu



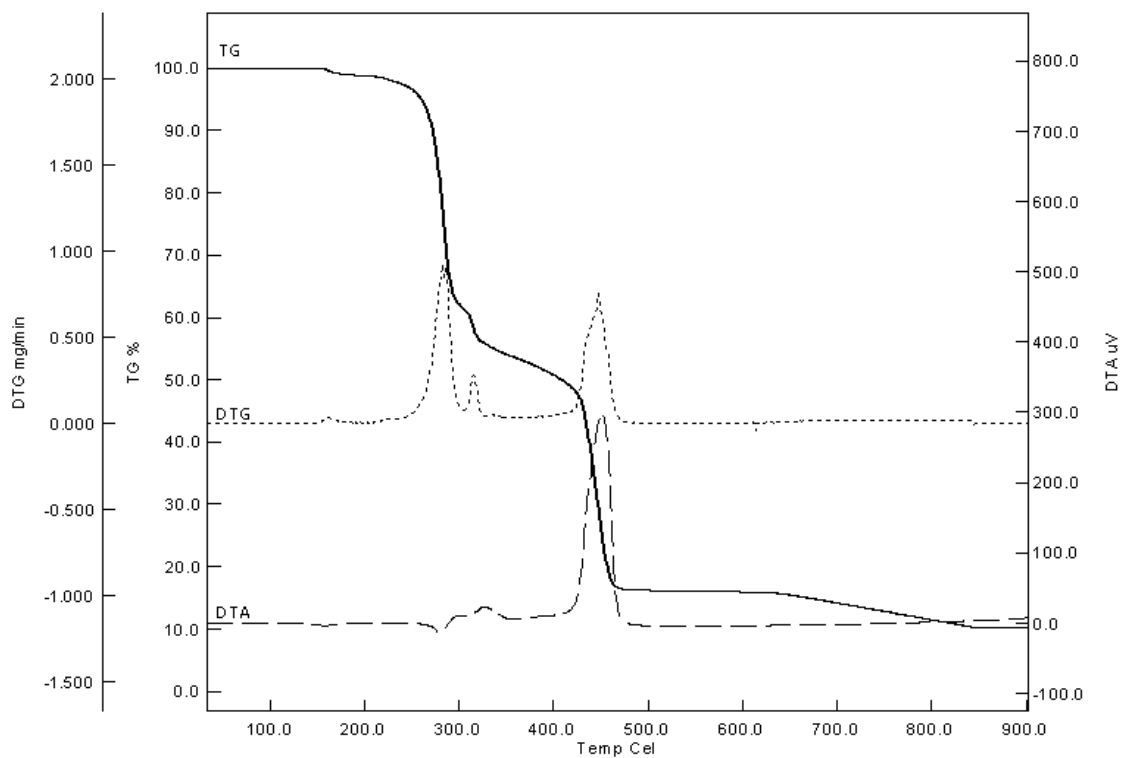
EK 40. $(\text{HMeABT})[\text{Fe}(\text{DPC})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TG/DTA spektrumu



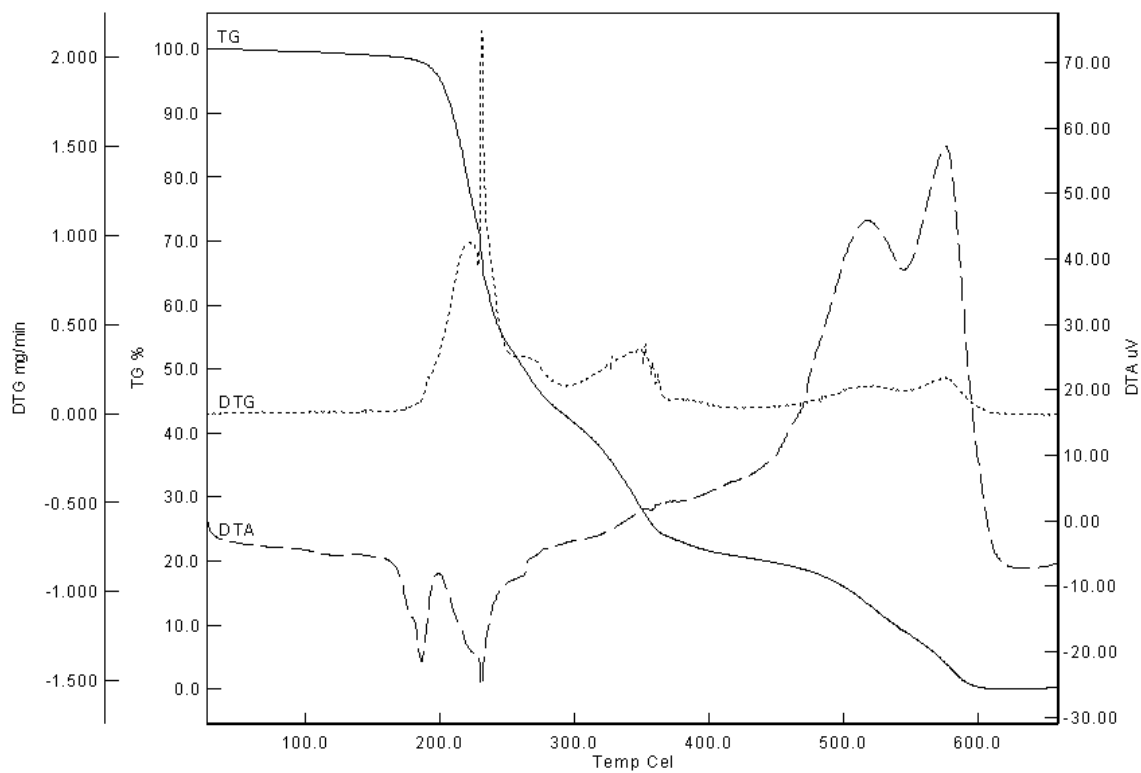
EK 41. $(\text{HMeABT})_2[\text{Co}(\text{DPC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TG/DTA spektrumu



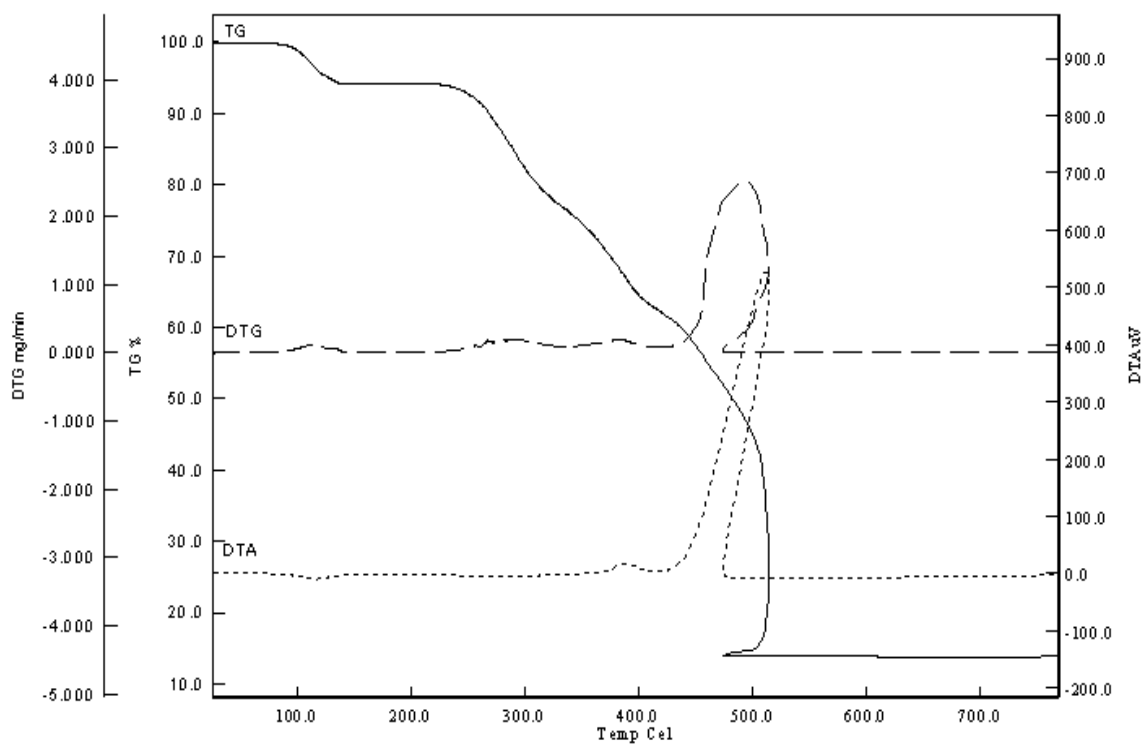
EK 42. $(\text{HMeABT})_2[\text{Ni}(\text{DPC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TG/DTA spektrumu



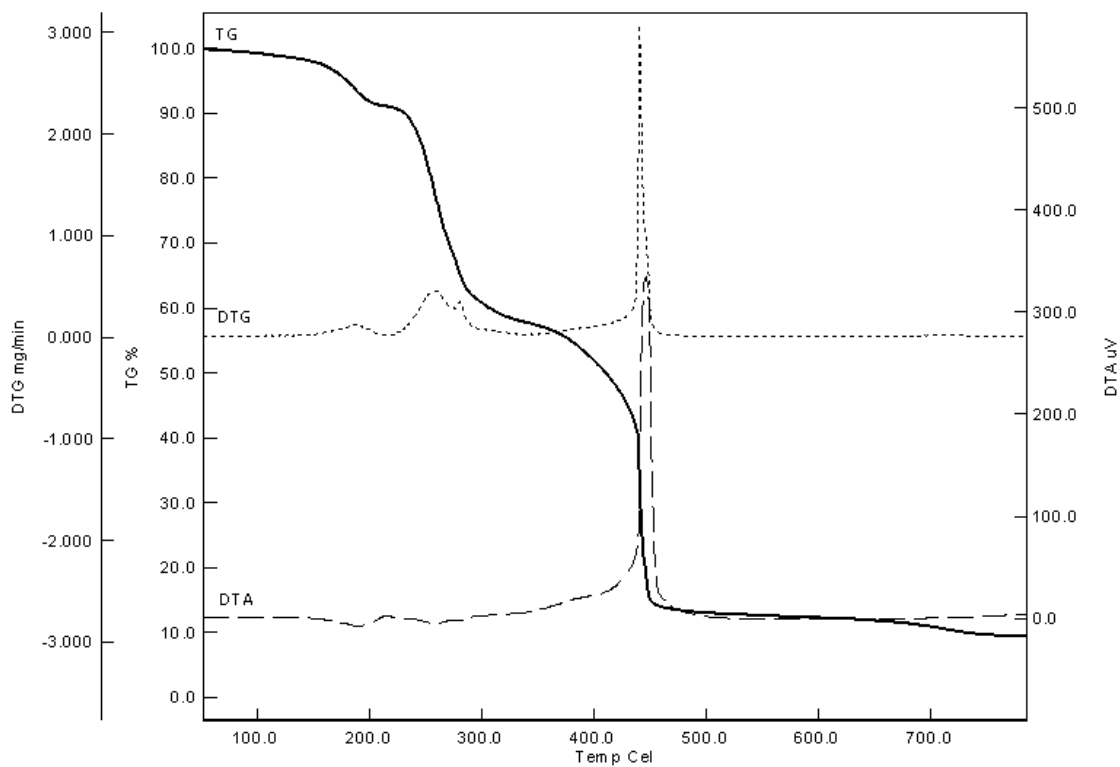
EK 43. $(\text{HMeABT})_2[\text{Cu}(\text{DPC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TG/DTA spektrumu



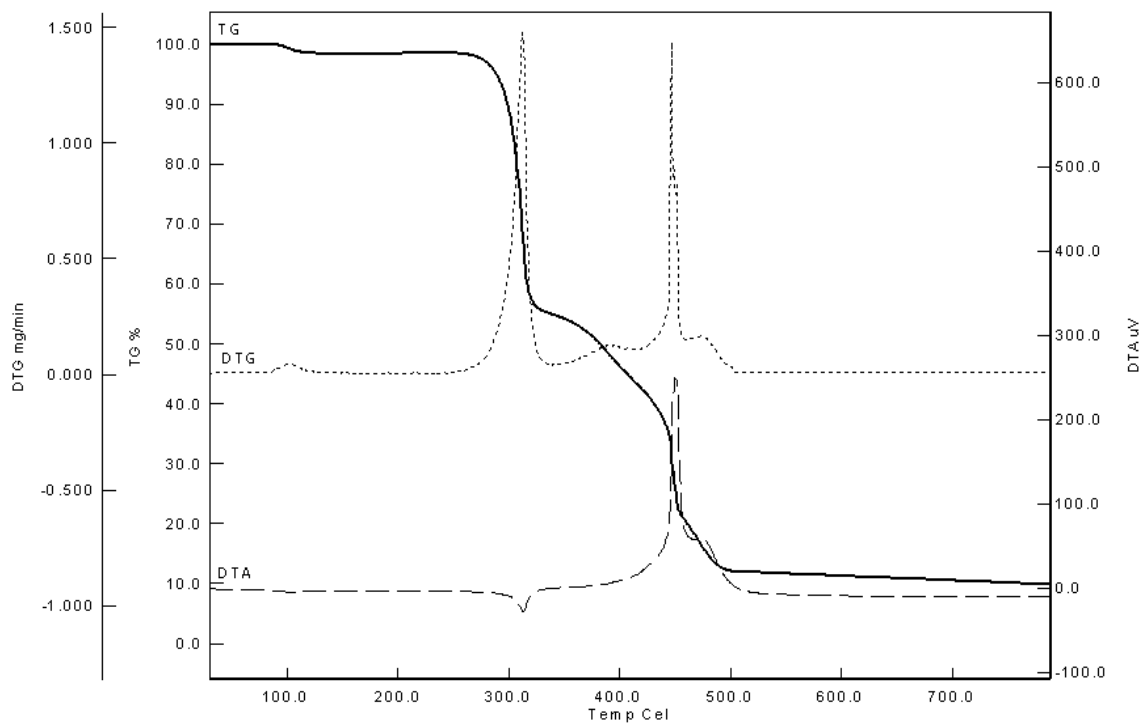
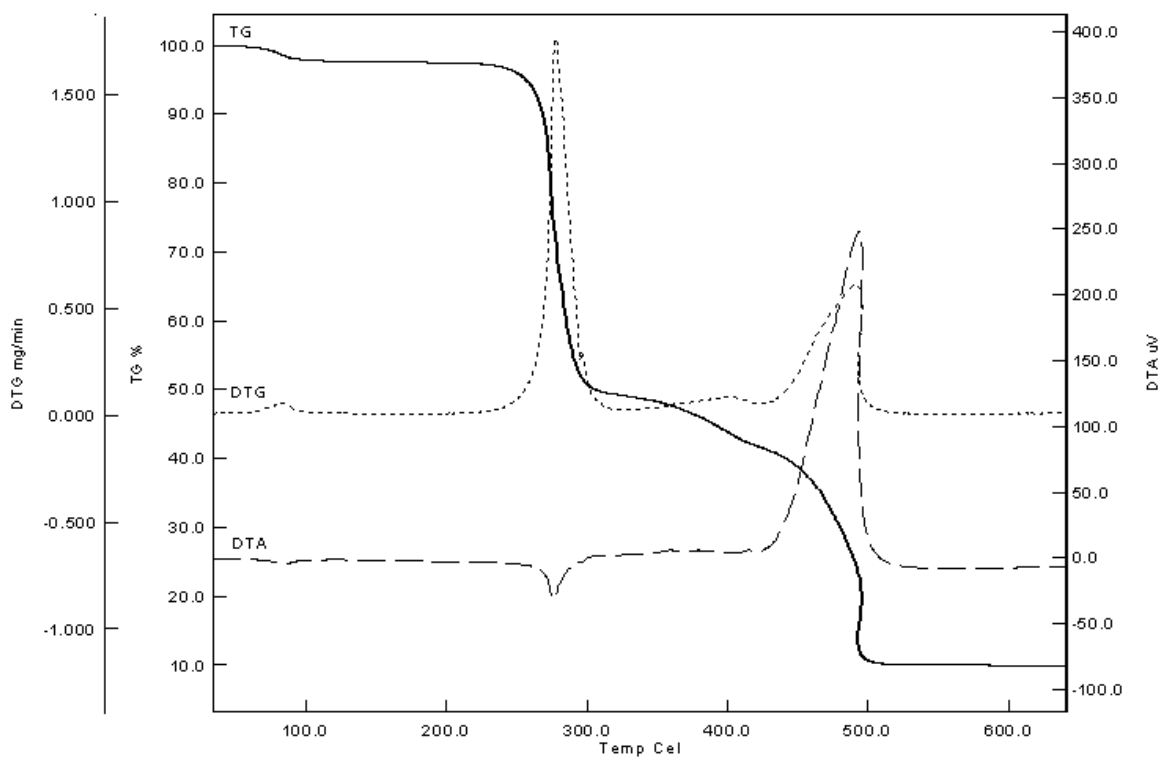
EK 44. $(\text{HMeOABT})(\text{HDPC})$ proton transfer tuzunun TG/DTA spektrumu

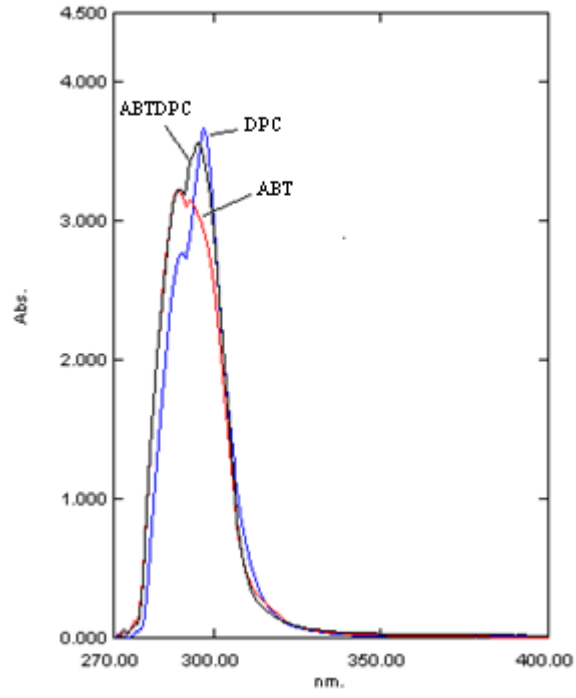


EK 45. (HMeOABT)[Fe(DPC)₂].2H₂O kompleksinin TG/DTA spektrumu

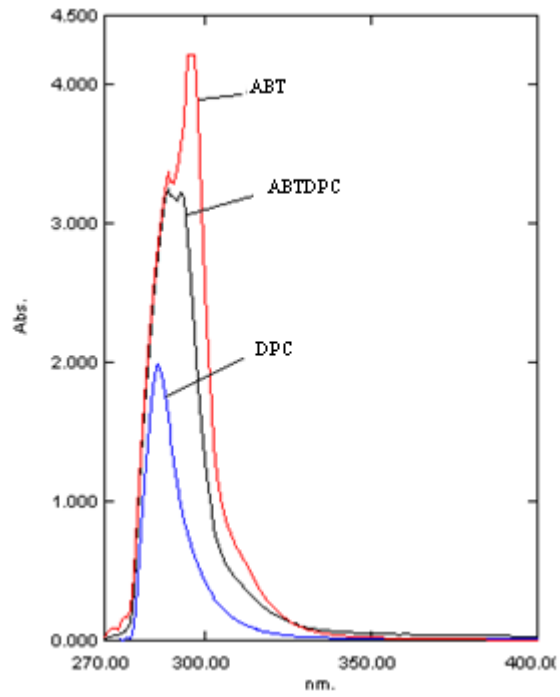


EK 46. (HMeOABT)[Co(DPC)₂].4H₂O kompleksinin TG/DTA spektrumu

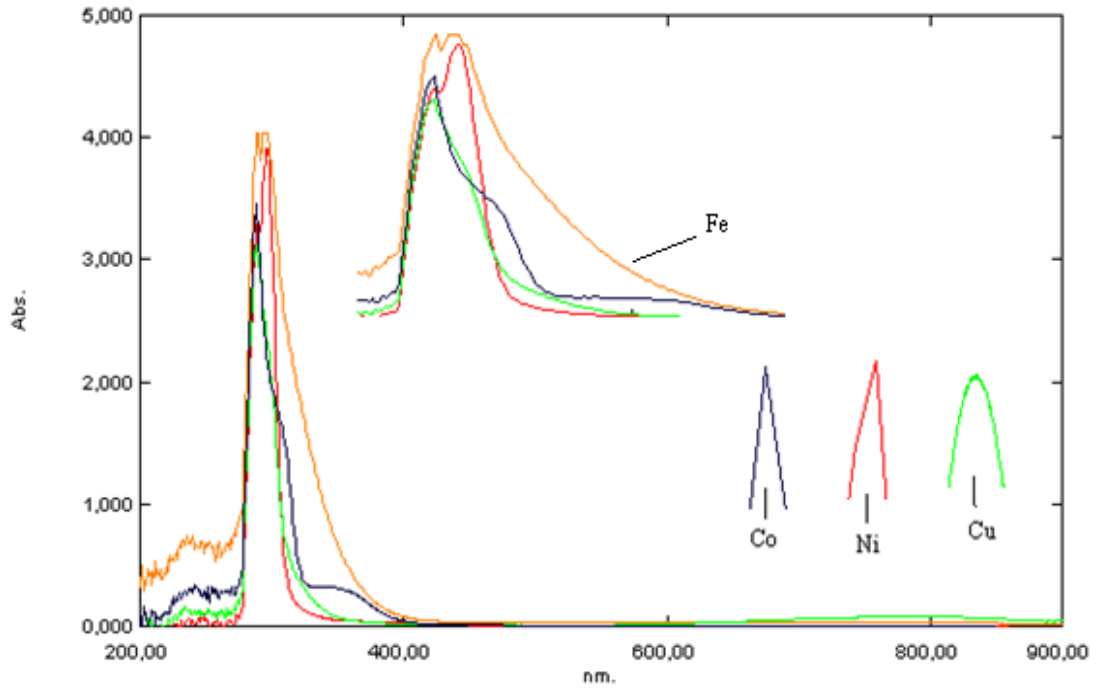
EK 47. $(\text{HMeOABT})_2[\text{Ni}(\text{DPC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TG/DTA spektrumuEK 48. $(\text{HMeOABT})_2[\text{Cu}(\text{DPC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TG/DTA spektrumu



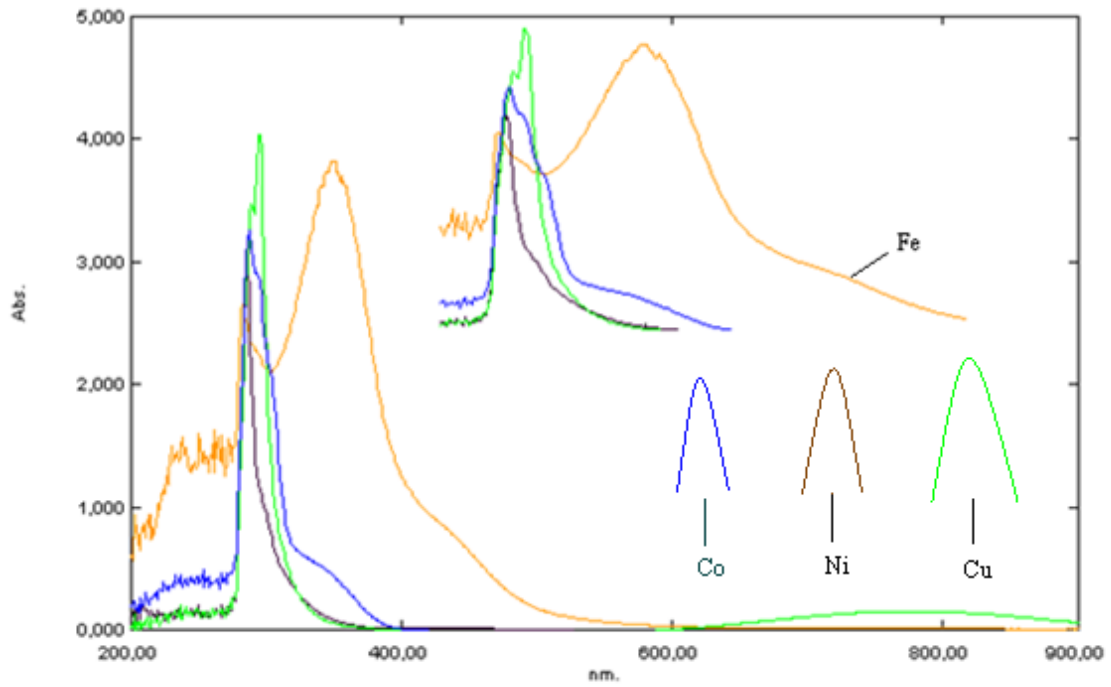
EK 49. ABTDPC Proton Transfer Tuzunun DMSO içerisindeki UV-Vis spektrumu



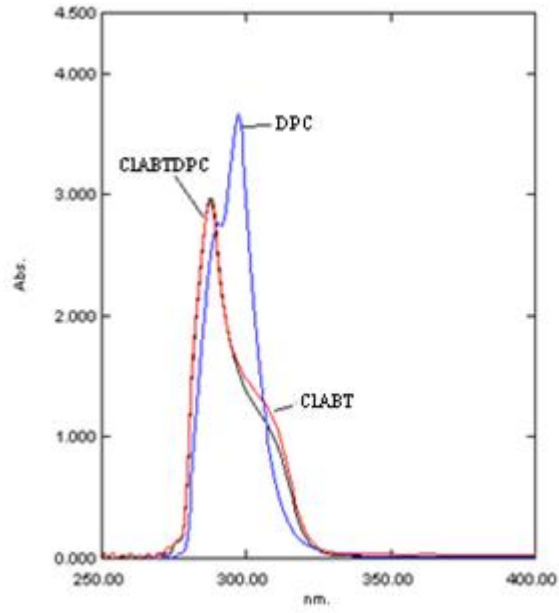
EK 50. ABTDPC Proton Transfer Tuzunun Su/EtOH içerisindeki UV-Vis spektrumu



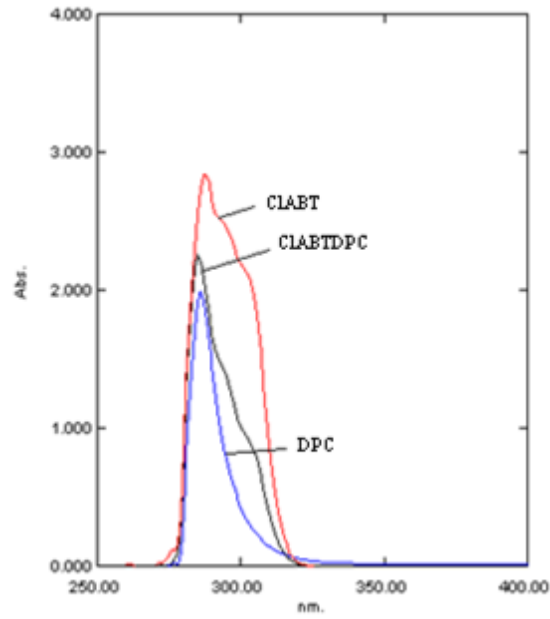
EK 51. ABTDPC metal komplekslerinin DMSO içerisindeki UV-Vis spektrumu



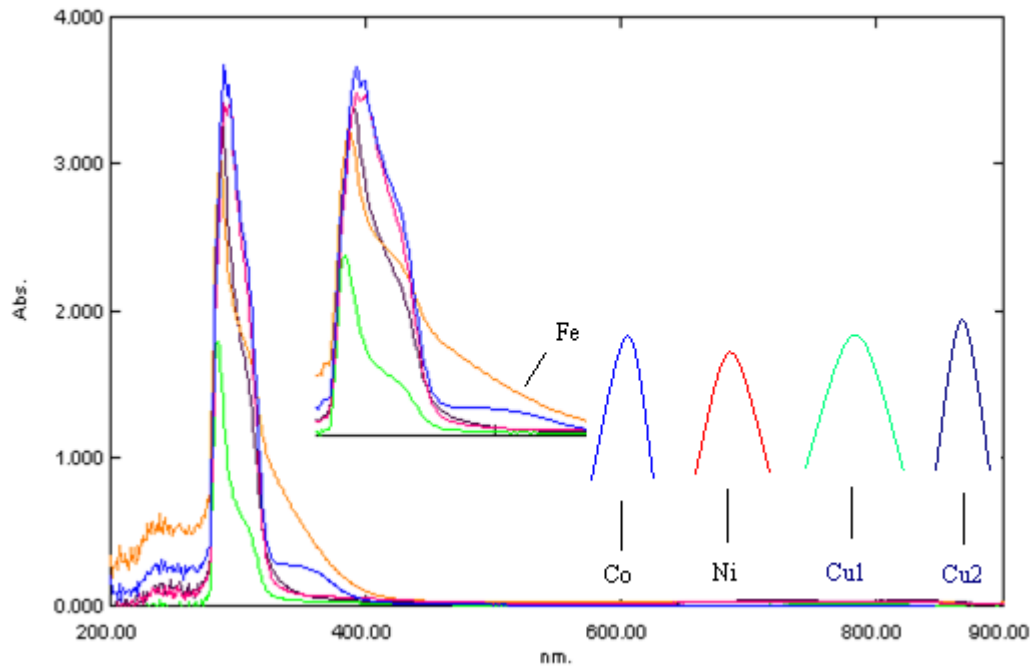
EK 52. ABTDPC metal komplekslerinin Su/EtOH içerisindeki UV-Vis spektrumu



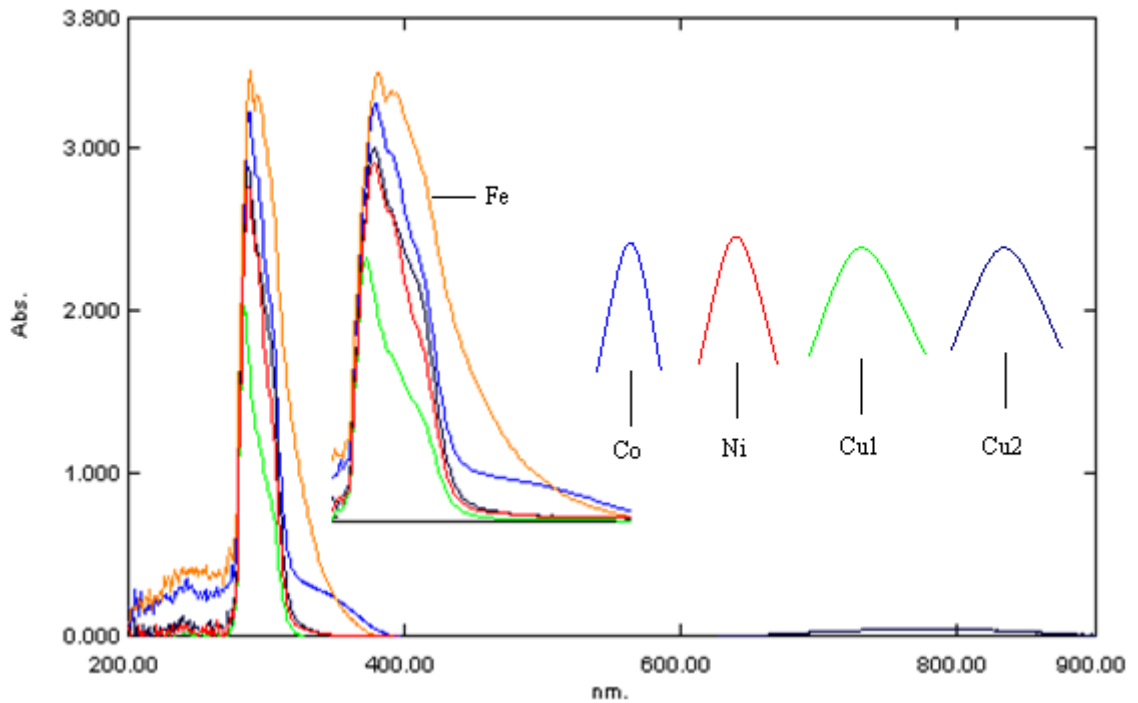
EK 53. CIABTDPC Proton Transfer Tuzunun DMSO içerisindeki UV-Vis spektrumu



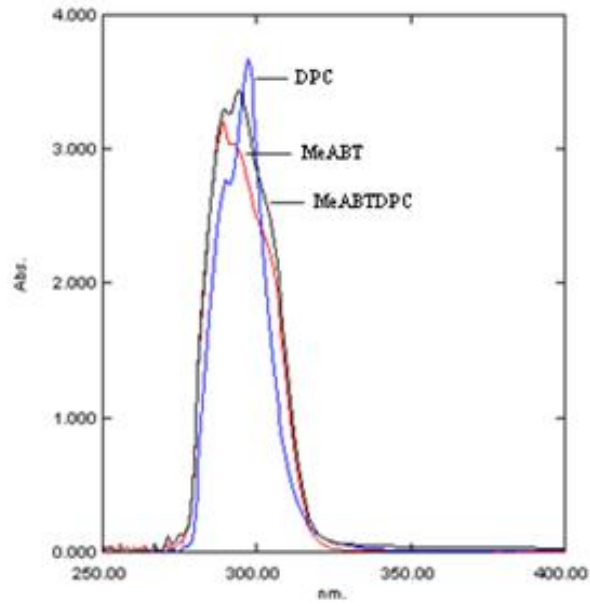
EK 54. CIABTDPC Proton Transfer Tuzunun Su/EtOH içerisindeki UV-Vis spektrumu



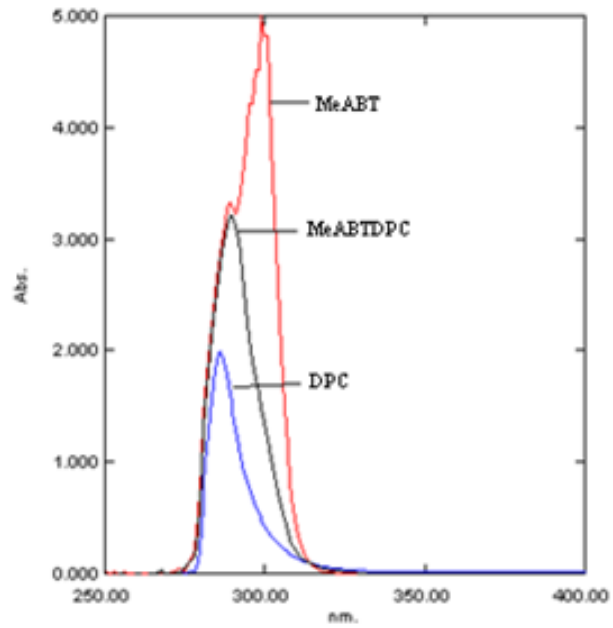
EK 55. CIABTDPC metal komplekslerinin DMSO içerisindeki UV-Vis spektrumu



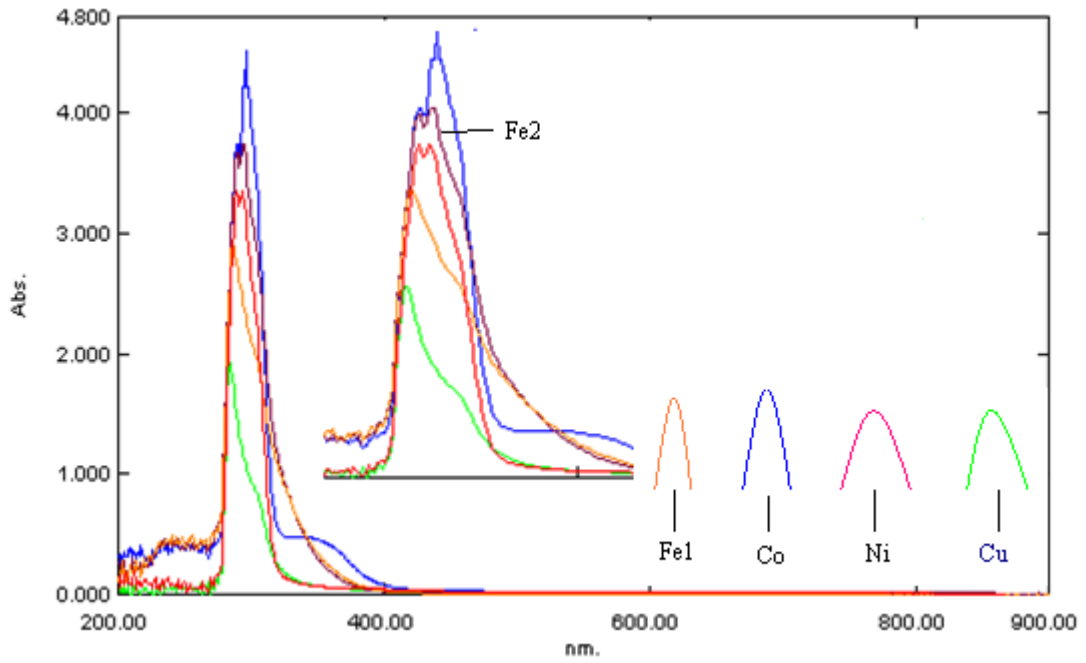
EK 56. CIABTDPC metal komplekslerinin Su/EtOH içerisindeki UV-Vis spektrumu



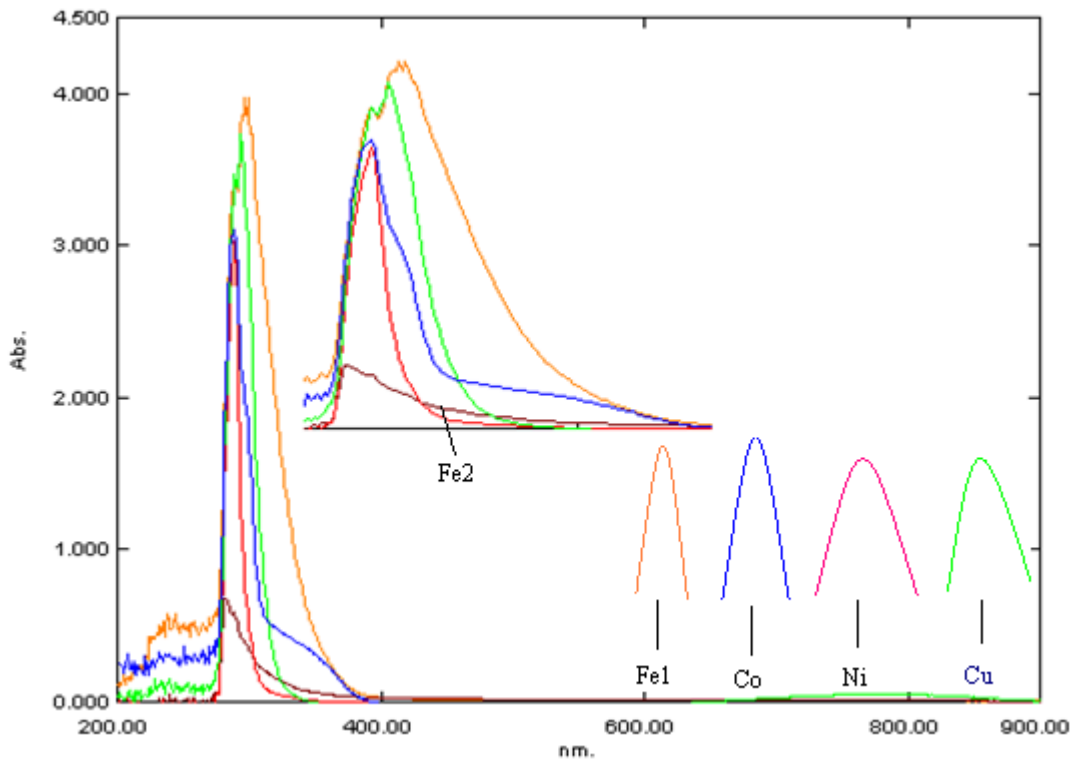
EK 57. MeABTDPC Proton Transfer Tuzunun DMSO içerisindeki UV-Vis spektrumu



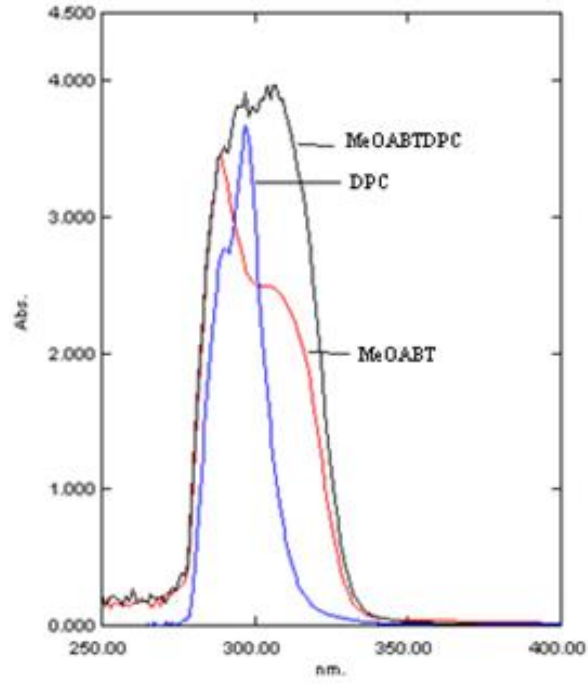
EK 58. MeABTDPC Proton Transfer Tuzunun Su/EtOH ierisindeki UV-Vis spektrumu



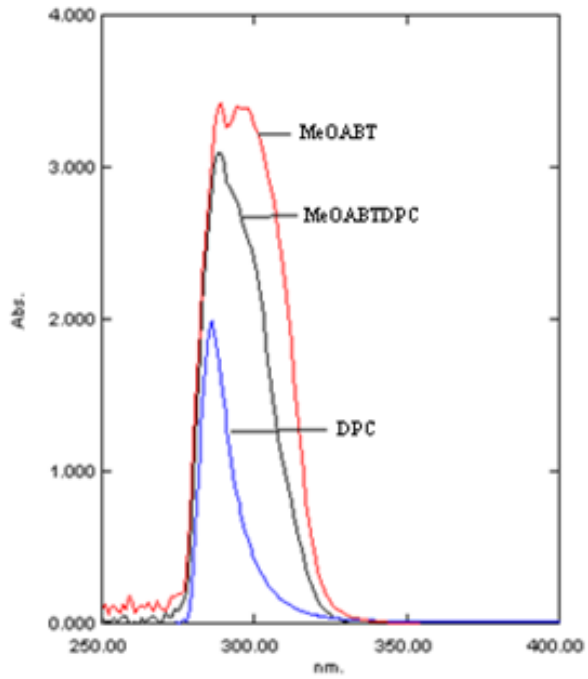
EK 59. MeABTDPC metal komplekslerinin DMSO içerisindeki UV-Vis spektrumu



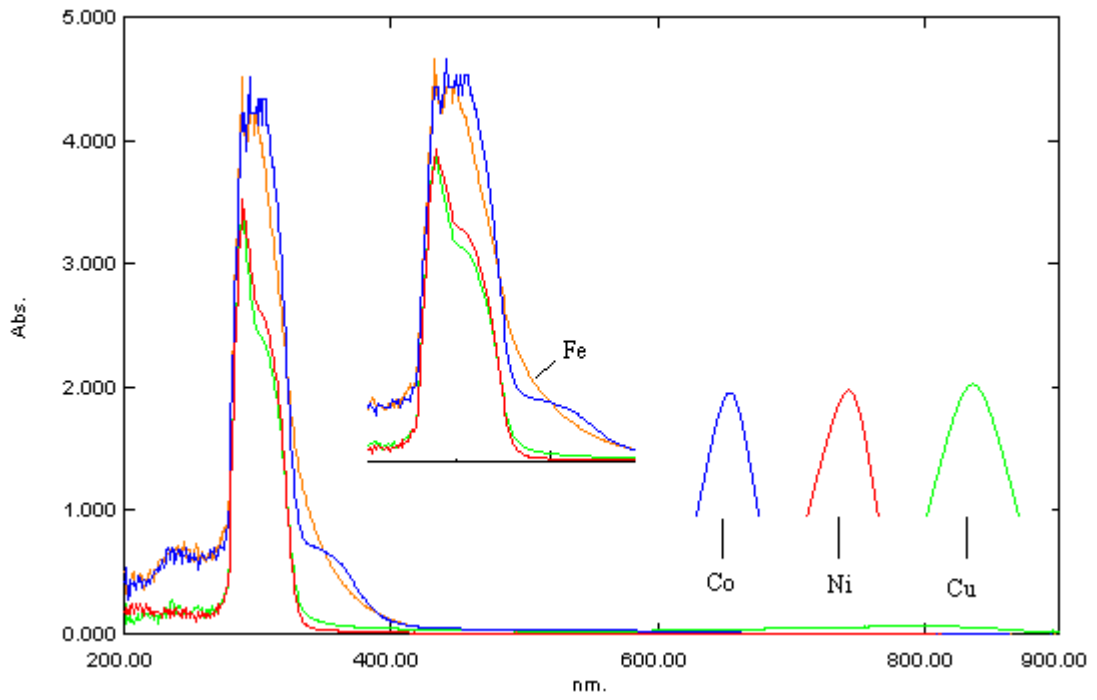
EK 60. MeABTDPC metal komplekslerinin Su/EtOH içerisindeki UV-Vis spektrumu



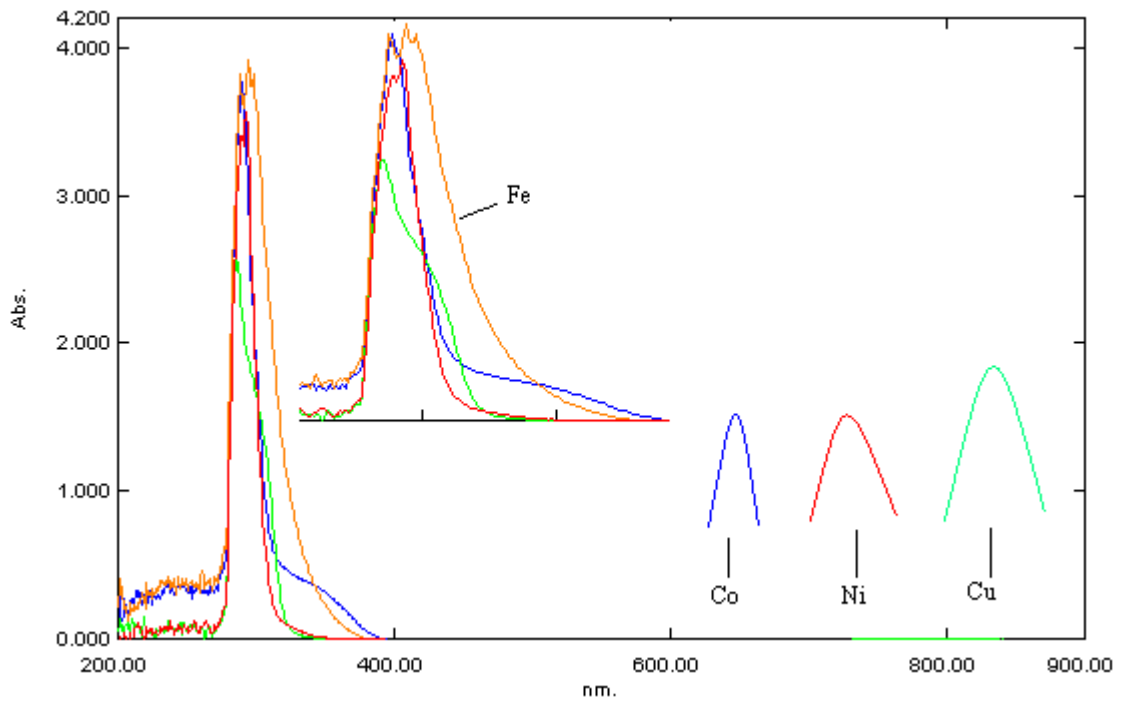
EK 61. MeABTDPC Proton Transfer Tuzunun DMSO içerisindeki UV-Vis spektrumu



EK 62. MeABTDPC Proton Transfer Tuzunun Su/EtOH içerisindeki UV-Vis spektrumu



EK 63. MeOABTDPC metal komplekslerinin DMSO içerisindeki UV-Vis spektrumu



EK 64. MeOABTDPC metal komplekslerinin Su/EtOH içerisindeki UV-Vis spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Tavas/Denizli'de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Nikfer Kasabası/Tavas'da tamamladı. Lisans eğitimini 2000-2004 yıllarında Dumlupınar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde okudu. Yüksek Lisans eğitimini 2004-2007 yıllarında Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Anorganik Kimya Anabilim Dalı'nda yaptı. Doktora eğitimini 2007'de Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Anorganik Kimya Anabilim Dalı'nda başladı. Aralık 2004'te Dumlupınar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Anorganik Kimya Ana Bilim Dalı'na Araştırma Görevlisi olarak atandı ve halen görevi devam etmektedir.

Ocak-2013

Halil İLKİMEN