



**T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANO-SERYUM(IV) OKSİT KATALİZÖRLÜĞÜNDE DİMERİK
TİYO-SCHIFF BAZI TÜREVLERİNİN SENTEZİ, YAPILARININ
KARAKTERİZASYONU, TERMAL KARARLILIKLARININ VE
BİYOLOJİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

ASLIHAN DALMAZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. SEFA DURMUŞ**

DÜZCE, 2016

T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANO-SERYUM(IV) OKSİT KATALİZÖRLÜĞÜNDE DİMERİK
TİYO-SCHİFF BAZI TÜREVLERİNİN SENTEZİ, YAPILARININ
KARAKTERİZASYONU, TERMAL KARARLILIKLARININ VE
BİYOLOJİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

Aslıhan DALMAZ tarafından hazırlanan tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Sefa DURMUŞ
Düzce Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Sefa DURMUŞ
Düzce Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Mecit AKSU
Düzce Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Esra ALTINTIĞ
Sakarya Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 21/12/2016

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

21 Aralık 2016

Aslıhan DALMAZ



Sevgili Aileme,

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu tezin hazırlanmasında, araştırma konusunun seçimi, planlanması, yürütülmesinde, bilgi, fikir ve literatür temini konusunda her türlü desteğini gördüğüm, benim için her zaman bir yol gösterici olan, bilgi birikiminden, tecrübe ve hoşgörülerinden faydalandığım ve tez çalışmasında ve yazımında büyük bir emek, sabır ve özveri göstererek yardımlarını esirgemeyen ayrıca bilim adamı kimliği ve kişiliği ile her zaman kendime örnek alacağım değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Sefa DURMUŞ'a saygı ve şükranlarımı sunar, teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım esnasında yardımlarını ve ayrıca manevi anlamda hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen, Yrd. Doç. Dr. Mecit AKSU, Yrd. Doç. Dr. Sezen SİVRİKAYA ve Yrd. Doç. Dr. Alparслан ATAHAN'a çok teşekkür ederim. Tez çalışmamın biyolojik aktivite incelemesi aşamasında danışmanlık yapıp, yol gösteren Yrd. Doç. Dr. Görkem DÜLGER'e ayrıca bu çalışmalar esnasında desteğini gördüğüm Duygu Bircan'a çok teşekkür ederim.

Doğduğum günden bugüne yaşamımın her anında sevgilerini her zaman hissettiğim, eğitim hayatımın her aşamasında yanımda olan ve her zaman ve her koşulda beni destekleyen, maddi ve manevi olarak her türlü emek ve özveriyi gösteren, değerlerini kelimelerle ifade edemeyeceğim sevgili ailem; annem Seher DALMAZ' a, babam Şükrü DALMAZ' a, ablam Neşe ERİM'e ve en önemlisi kimya bölümünü tercih ettirip bu alanı çok ama çok sevmeme sebep olan ikizim Neslihan DALMAZ'a ömrüm boyunca teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Ayrıca çalışmalarım boyunca manevi anlamda her zaman yanımda olan canım arkadaşım Merve KAMBUR'a, destek ve yardımlarını esirgemeyen Mesut ÖZDİNÇER'e teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, Düzce Üniversitesi BAP-2014-05-03-259 ve BAP-2015-05-03-354 numaralı Bilimsel Araştırma Projeleriyle desteklenmiştir.

Aralık 2016

Aslıhan DALMAZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ŞEKİL LİSTESİ.....	i
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vii
KISALTMALAR.....	viii
SİMGELER	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
EXTENDED ABSTRACT.....	1
1. GİRİŞ.....	4
1.1. SCHİFF BAZLARI VE GENEL ÖZELLİKLERİ.....	4
1.2. TİYO-SCHİFF BAZLARI VE GENEL ÖZELLİKLERİ	5
1.3. EN YAYGIN TİYO-SCHİFF BAZI TİPLERİ	6
1.3.1. NNS Tipi Tiyo-Schiff Bazları	7
1.3.2. ONS Tipi Tiyo-Schiff Bazları	8
1.3.3. NNOS (NSNO) Tipi Tiyo-Schiff Bazları.....	9
1.3.4. N ₂ S ₂ Tipi Tiyo-Schiff Bazları	9
1.3.5. N ₂ S ₂ O ₂ Tipi Tiyo-Schiff Bazları	11
1.3.6. Köprülü Tip Tiyo-Schiff Bazları	12
1.3.7. S-S Tipi Tiyo-Schiff Bazları.....	16
1.4. S-S TİPİ DİSÜLFİT İÇEREN TİYO-SCHİFF BAZLARI.....	16
1.5. DİSÜLFİT İÇEREN TİYO-SCHİFF BAZLARININ GENEL REAKSİYONU	35
1.6. DİSÜLFİT İÇEREN TİYO-SCHİFF BAZLARININ YAYGIN ELDE EDİLİŞ YÖNTEMLERİ	36
1.7. TİYO-SCHİFF BAZI OLUŞUMUNA ETKİ EDEN BAZI FAKTÖRLER	49
1.7.1. pH Etkisi	49
1.7.2. Hidrojen Bağı.....	50

1.7.3. Ultra-Viyole Etkisi	52
1.7.4. Katalitik Etki.....	54
1.7.4.1. <i>Homojen ve Heterojen Kataliz</i>	55
1.7.4.2. <i>Sonokataliz</i>	57
1.7.4.3. <i>Fotokataliz</i>	59
1.8. NEDEN NANO SERYUM(IV) OKSİT?.....	64
1.8.1. Oksijen Depolama Kapasitesi	66
1.8.2. Fenton Reaksiyonu	66
1.8.3. Haber-Weiss Çevrimi	67
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	68
2.1. MATERYAL	68
2.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	68
2.1.2. Kullanılan Cihazlar	70
2.1.3. Kullanılan Bakteriler ve Besiyerleri	70
2.1.3.1. <i>Çalışmada Kullanılan Test Mikroorganizmaları</i>	70
2.1.3.2. <i>Çalışmada Kullanılan Besi Ortamları</i>	71
2.1.3.3. <i>Çalışmada Kullanılan Kimyasallar</i>	71
2.1.3.4. <i>Çalışmada Kullanılan Diskler ve Mukayese Antibiyotikleri</i>	71
2.2. YÖNTEM	71
2.2.1. Seryum(IV) Oksit Nanopartiküllerinin Sentezi.....	71
2.2.2. Bileşiklerin Sentezi.....	72
2.2.2.1. <i>L₁ Bileşiğinin Sentezi</i>	72
2.2.2.2. <i>L₂ Bileşiğinin Sentezi</i>	72
2.2.2.3. <i>L₃ Bileşiğinin Sentezi</i>	73
2.2.2.4. <i>L₄ Bileşiğinin Sentezi</i>	74
2.2.2.5. <i>L₅ Bileşiğinin Sentezi</i>	75
2.2.2.6. <i>L₆ Bileşiğinin Sentezi</i>	76
2.2.2.7. <i>L₇ Bileşiğinin Sentezi</i>	76
2.2.2.8. <i>L₈ Bileşiğinin Sentezi</i>	77
2.2.2.9. <i>L₉ Bileşiğinin Sentezi</i>	78
2.2.2.10. <i>L₁₀ Bileşiğinin Sentezi</i>	79
2.2.2.11. <i>L₁₁ Bileşiğinin Sentezi</i>	80
2.2.2.12. <i>L₁₂ Bileşiğinin Sentezi</i>	81

2.2.2.13. <i>L</i> ₁₃ Bileşiminin Sentezi	82
2.2.2.14. <i>L</i> ₁₄ Bileşiminin Sentezi	82
2.2.2.15. <i>L</i> ₁₅ Bileşiminin Sentezi	83
2.2.2.16. <i>L</i> ₁₆ Bileşiminin Sentezi	84
2.2.2.17. <i>L</i> ₁₇ Bileşiminin Sentezi	85
2.2.2.18. <i>L</i> ₁₈ Bileşiminin Sentezi	86
2.2.2.19. <i>L</i> ₁₉ Bileşiminin Sentezi	86
2.2.2.20. <i>L</i> ₂₀ Bileşiminin Sentezi	87
2.2.2.21. <i>L</i> ₂₁ Bileşiminin Sentezi	88
2.2.2.22. <i>L</i> ₂₂ Bileşiminin Sentezi	89
2.2.3. Bileşiklerin Ultraviyole Özelliklerinin İncelenmesi	90
2.2.4. Bileşiklerin Floresans Özelliklerinin İncelenmesi.....	90
2.2.5. Bileşiklerin Biyolojik Aktivitelerinin İncelenmesi	90
2.2.5.1. Mikroorganizma Kültürlerinin Hazırlanması	90
2.2.5.2. Disk Difüzyon Metodu	90
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	92
3.1. FT-IR VE RAMAN SPEKTRUMLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ	99
3.2. NMR SPEKTRUMLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ.....	103
3.3. XRD, EDX VE SEM ANALİZ SONUÇLARININ	
 DEĞERLENDİRİLMESİ	106
3.3.1. Seryum(IV) Oksite Ait Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi	106
3.3.2. Bileşiklere Ait Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi	108
3.4. TGA SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ	115
3.5. UV VE FLORESANS SPEKTRUMLARININ	
 DEĞERLENDİRİLMESİ	115
3.6. BİYOLOJİK AKTİVİTE TESTLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ .	121
3.6.1. Tiyo-Schiff Bazlarının Antibakteriyel Aktivitesi	121
3.6.2. Tiyo-Schiff Bazlarının Antifungal Aktivitesi	125
3.6.3. Tiyo-Schiff Bazlarının Antibakteriyel Aktivitelerinin	
Antibiyotiklerle Karşılaştırılması.....	128
3.6.4. Tiyo-Schiff Bazlarının Antifungal Aktivitelerinin	
Antibiyotiklerle Karşılaştırılması.....	131
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	134

KAYNAKLAR.....	139
EKLER.....	154
EK-1. BAZI BİLEŞİKLERİN FT-IR SPEKTRUMLARI	155
EK-2. BAZI BİLEŞİKLERİN RAMAN SPEKTRUMLARI	159
EK-3. BAZI BİLEŞİKLERİN ¹H-NMR SPEKTRUMLARI	162
EK-4. BAZI BİLEŞİKLERİN ¹³C-NMR SPEKTRUMLARI	166
EK-5. BAZI BİLEŞİKLERİN TGA DİYAGRAMLARI	168
EK-6. BİLEŞİKLERİN UV-Vis SPEKTRUMLARI.....	171
ÖZGEÇMİŞ	174



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Bazı tiyo-taç eterler.	6
Şekil 1.2. Bazı tiyo-ftalosiyanın komplekslerine örnekler.	7
Şekil 1.3. 2-kinolin-N-(2'-metiltiyo-fenil)metilenimin'in yapısı.	7
Şekil 1.4. S-benzil-β-N-(2-asetilpiridin-4-ilmetilen)hidrazinkarboditiyonat Schiff bazı.	8
Şekil 1.5. ONS tipi komplekslerin kimyasal yapısı.	8
Şekil 1.6. ONS tipi Schiff bazı metal komplekslerinin genel yapısı.	9
Şekil 1.7. NNOS tipi ligandın tiyon-tiyol tautomer gösterimi.	9
Şekil 1.8. Konak Zeolit-Y ve konuk okso-vanadyum komplekslerinin enkapsülasyonu.	10
Şekil 1.9. 1,2-di(o-aminofeniltiyo)etan'ın sentezi.	10
Şekil 1.10. Cr(III) ve Mn(II) komplekslerinin tahmini yapısı.	11
Şekil 1.11. N ₂ S ₂ O ₂ tipi Schiff bazı örneği.	11
Şekil 1.12. C-S bağının oksidatif bölünmesinin şematik gösterimi.	12
Şekil 1.13. Co(II) tuzları ile Schiff bazının reaksiyonları.	13
Şekil 1.14. L ₁ ve L ₂ ligandlarının yapısı.	13
Şekil 1.15. Cu(II), Co(III), Ni(II) ve Pd(II) komplekslerinin tahmini moleküler yapıları.	14
Şekil 1.16. Cu(I) komplekslerinin kimyasal yapısı.	15
Şekil 1.17. Pd(II) komplekslerinin hazırlanması.	15
Şekil 1.18. Sistein molekülü ve disülfid bağı içeren dimerik yapı.	16
Şekil 1.19. Poli(2,2'-ditiyodianilin)'nin sentez reaksiyonu.	18
Şekil 1.20. Disülfid köprüsü için muhtemel geometriler.	18
Şekil 1.21. Modifiye Amberlit XAD-2'nin 2,2'-ditiyobisanilinle tekrarlanabilir birimi.	19
Şekil 1.22. Disülfid'ten C-S bağı oluşumu.	20
Şekil 1.23. Disülfitlerin Na ₂ S.H ₂ O katalizörlüğünde benzotiyazol türevlerine dönüşüm mekanizması.	20
Şekil 1.24. Cu-Salen-MCM-41 ve üre hidrojen peroksit kullanarak oksidatif kenetlenmeyle tiyollerden elde edilen disülfid ürünleri.	21
Şekil 1.25. Bis(difenilfosfinitiyol)disülfid'in yapısı.	23
Şekil 1.26. Elementel kükürtün hesaplanmış termodinamik verileri.	23
Şekil 1.27. Bis(benzotiyazolil)disülfid'in C-S ve S-S bağ kopması için hesaplanmış termodinamik veriler.	23
Şekil 1.28. Bis(benzotiyazolil)disülfid'in farklı oranlara göre hesaplanmış termodinamik verileri.	24
Şekil 1.29. Bis(2-aminofenil)disülfid'in S-S bağ kopması için hesaplanmış termodinamik verileri.	24
Şekil 1.30. Bis(2-aminofenil)disülfid'in ikincil reaksiyonlarında S-S bağ kopması için hesaplanmış termodinamik veriler.	24
Şekil 1.31. Disülfid ve benzotiyazol bileşiklerinin X-ışınları gösterimi.	25
Şekil 1.32. H ₂ salps ve H ₂ sales'lerin kimyasal yapıları.	25
Şekil 1.33. Disülfid içeren Schiff bazı türevleri.	26
Şekil 1.34. VO(IV), UO ₂ (VI) ve Zr(IV) komplekslerinin yapısı.	27
Şekil 1.35. N,N-[1,1'-ditiyo(fenil)]bis(5-metoksisalisilaldimin) (5MeOSalps) ligandının	

dimerik Cu(II) kompleksi.	27
Şekil 1.36. $[\text{Cu}(\text{I})^5\text{-5MeOSalps}]^3$ 'nin temsili elektrokimyasal indirgenme mekanizması.	27
Şekil 1.37. N_2SO_4 tipi bölmeli kompartıman yapılı çok dişli Schiff bazının iki çekirdekli kompleksleri.....	28
Şekil 1.38. [Bis(5-bromo-salisilaldiminfenil)-disülfıt]-Fe(III) kompleksinin yapısı.....	29
Şekil 1.39. 1,3-di(o-salisilaldiminofeniltiyo)propan'ın ORTEP diyagramı.	30
Şekil 1.40. Disülfıt ligandının vanadyum kompleksi oluşum reaksiyonu, $(\text{anS})_2$ ve $(\text{HsalanS})_2$ yapıları.	30
Şekil 1.41. V(II), V(III) ve V(IV)'ün katalitik reaksiyon mekanizmaları.	31
Şekil 1.42. Bis(2-aminofenil)disülfıt'in iki çekirdekli rutenyum kompleksinin yapısı..	31
Şekil 1.43. Korozyon inhibitörü olarak kullanılan tiyo-Schiff bazları.	32
Şekil 1.44. 2.0 M HCl içindeki yumuşak çeliğin Schiff bazları ile adsorpsiyon davranışlarının şematik gösterimi.....	32
Şekil 1.45. N,N'-[1,1'-ditiyobis(fenil)]bis(salisilaldimin)'in altın elektrot üzerindeki mono tabakası oluşumunun şematik gösterimi.	33
Şekil 1.46. N_2S_2 tipi yapılarda bulunan S-S bağlarının çinko ile etkileşimde kopması sonucunda oluşan kompleks yapı.	34
Şekil 1.47. MeOH'de S-S bağlarının tahmini kopma mekanizması.....	34
Şekil 1.48. (Z)-4-((2-((2-aminofenil)disülfanil)fenilimino)(fenil)metil)-3-metil-1-fenil-1H-pirazol-5-ol'ün oluşum reaksiyonu.....	35
Şekil 1.49. Tiyo-Schiff bazlarının genel reaksiyonu.	35
Şekil 1.50. 2,2'-diaminodifenil disülfıt hemihidrat'ın oluşum reaksiyonu.....	36
Şekil 1.51. 2,2'-diaminodifenil disülfıt'in etanollü iyodik asit ile sentez reaksiyonu. ...	36
Şekil 1.52. 2,2'-diaminodifenil disülfıt'in enzim katalizi ile sentez reaksiyonu.	37
Şekil 1.53. 2,2'-diaminodifenil disülfıt'in hidrazin hidrat ile sentez reaksiyonu.	37
Şekil 1.54. 2,2'-diaminodifenil disülfıt'in sodyum bikarbonat ile sentez reaksiyonu. ...	37
Şekil 1.55. 2,2'-diaminodifenil disülfıt'in hava oksijeni ile sentez reaksiyonu.	37
Şekil 1.56. 2,2'-diaminodifenil disülfıt'in tetrabütillamonyumperoksidisülfat ile sentez reaksiyonu.	38
Şekil 1.57. 2,2'-diaminodifenil disülfıt'in K10 destekli potasyum permanganat ve organik bileşiklerin oksidasyonu ile sentez reaksiyonu.....	38
Şekil 1.58. 2,2'-diaminodifenil disülfıt'in bipiridinhidrobromür ile sentez reaksiyonu. 38	
Şekil 1.59. 2,2'-diaminodifenil disülfıt'in sodyum hidroksit ve hidrojen peroksitle ile sentez reaksiyonu.....	39
Şekil 1.60. 2,2'-diaminodifenil disülfıt'in silika jele absorbe edilmiş Fe(III) perklorat ile sentez reaksiyonu.	39
Şekil 1.61. 2,2'-diaminodifenil disülfıt'in Ni-nanopartikülleri ile sentez reaksiyonu... 39	
Şekil 1.62. 2,2'-diaminodifenil disülfıt'in oktafloro-2,3-epoksibütan'dan sentez reaksiyonu.	40
Şekil 1.63. 2,2'-diaminodifenil disülfıt'in Mn(III) Schiff bazı ile sentez reaksiyonu. ...	40
Şekil 1.64. 2,2'-diaminodifenil disülfıt'in NaOEt ve H_2O_2 ile sentez reaksiyonu.....	41
Şekil 1.65. 2,2'-diaminodifenil disülfıt'in sodyum karbonatla ve sülfonil klorür ile sentez reaksiyonu.....	41
Şekil 1.66. 2,2'-diaminodifenil disülfıt'in $\text{Fe}(\text{HSO}_4)_3$ ile sentez reaksiyonu.....	41
Şekil 1.67. 2,2'-diaminodifenil disülfıt'in % 10'luk rosolik asitle sentez reaksiyonu. ..	42
Şekil 1.68. 2,2'-diaminodifenil disülfıt'in NM-70 kaplanmış kil ile sentez reaksiyonu.	42
Şekil 1.69. 2,2'-diaminodifenil disülfıt'in ile 1,5-benzotiyazefin türevlerinden sentez reaksiyonu.....	43

Şekil 1.70. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in periyodik asit ve sodyum hidrojen bisülfid ile sentez reaksiyonu.	43
Şekil 1.71. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in hava ve etil alkol ile sentez reaksiyonu.	44
Şekil 1.72. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in NaOH ve % 30 H ₂ O ₂ ile sentez reaksiyonu.	44
Şekil 1.73. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in sodyum dodesilsülfat ve V-polioksometalatlarla sentez reaksiyonu.	44
Şekil 1.74. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in bazik ortamda CuO nanopartikülleri ile sentez reaksiyonu.	45
Şekil 1.75. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in % 20 mol'lük CuI'un bazik ortamdaki sentez reaksiyonu.	45
Şekil 1.76. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in MnO ₂ ile sentez reaksiyonu.	45
Şekil 1.77. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in metal nitrat tuzlarının sulu etil asetat ortamındaki sentez reaksiyonu.	46
Şekil 1.78. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in yüksek değerlikli iyot bileşikleri ile sentez reaksiyonu.	46
Şekil 1.79. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in üre/hidrojenperoksit ve MCM-41'e immobilize edilmiş salenin nikel veya kadmiyum kompleksleri ile sentez reaksiyonu.	47
Şekil 1.80. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in NaBrO ₃ /NaHSO ₃ ile sentez reaksiyonu.	47
Şekil 1.81. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in Fe ₃ O ₄ magnetik nanopartiküllerle immobilize edilmiş türevleri ile sentez reaksiyonu.	48
Şekil 1.82. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in % 5'lik Rose Bengal ve i-PrOH ile sentez reaksiyonu.	48
Şekil 1.83. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in fotokatalitik oksidasyonu ile sentez reaksiyonu.	48
Şekil 1.84. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in bizmutvolfram nanopartiküllerin fotokatalitik kemoselektif aerobik oksidasyonu ile sentez reaksiyonu.	49
Şekil 1.85. Aljinat hidrojellerin çarpaz bağlanma/çarpaz bozunma mekanizması.	50
Şekil 1.86. 2-hidroksi-2-merkaptofenil-1-naftaldimin yapısı.	51
Şekil 1.87. N,N'-bis(4-klorobenziliden)-2,2'-diamino-difenil disülfid bileşiğinin X-ışınları kırınımı görüntüsü.	51
Şekil 1.88. N,N'-bis(2-feniliden)-2,2'-diamino-difenil disülfid'in X-ışınları kırınımı görüntüsü.	51
Şekil 1.89. 1,2 ditiyan ve dietildisülfid moleküllerinde fotolitik etkiyle S-S bağlarının kopması.	52
Şekil 1.90. Dimetildisülfid'in fotolitik etkiyle S-S bağlarının kopması.	52
Şekil 1.91. Donör-köprü-akseptör üçlüsü içeren bileşiklerin kimyasal yapıları.	53
Şekil 1.92. İminotiyofenol tipi Schiff bazlarının tahmini oluşum reaksiyonları.	54
Şekil 1.93. Homojen kataliz örneği.	55
Şekil 1.94. Heterojen kataliz örneği.	55
Şekil 1.95. Nikel katalizöründe eten ve hidrojen molekülleri arasındaki reaksiyonun şematik gösterimi.	56
Şekil 1.96. Metal iyonları ile nanopartikül ZnO arasındaki genel reaksiyon.	57
Şekil 1.97. Ultrasonik ışınlatma ile sudan hidroksil ve hidrojen radikali oluşum reaksiyonu.	57
Şekil 1.98. Hidroksil zincir reaksiyonları.	57
Şekil 1.99. Sonokataliz de kullanılan bazı yarıiletken katalizörlerin katalitik etkileri elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesini engelleyerek oluşum reaksiyonları.	58
Şekil 1.100. Hidrojen peroksit'in çözünmüş oksijenden oluşum reaksiyonları.	58

Şekil 1.101. Farklı radikal tutucuların mevcudiyetinde oluşabilecek muhtemel reaksiyonlar.....	58
Şekil 1.102. Hidrojen peroksit'in bozunma reaksiyonu.	58
Şekil 1.103. Hidrojen peroksitten hidroksil radikalının oluşum reaksiyonu.	58
Şekil 1.104. Peroksidisülfat anyonu ultrasonik ışınlarla sülfat radikallerine dönüşüm mekanizması.	59
Şekil 1.105. Çinko oksit'in $h\nu$ ile etkileşimi.....	61
Şekil 1.106. Organik malzeme oksidasyonu ve hidroksil radikali oluşum mekanizması.	61
Şekil 1.107. Ln^{3+} ten H_2O_2 elde reaksiyonu mekanizması.	61
Şekil 1.108. Çinko asetattan çinko oksit elde reaksiyonları.	61
Şekil 1.109. 2,2'-diaminodifenildisülfat'ın fotokatalitik oksidasyonla sentez reaksiyonu.	62
Şekil 1.110. Epoksi halkalarının kopmasında gerçekleşen dört basamaklı mekanizmaları..	63
Şekil 1.111. Seryum oksitlerin kristal yapısı ve kübik florit yapısı.....	65
Şekil 1.112. Fenton reaksiyonu.....	67
Şekil 1.113. Haber-Weiss çevrimi.	67
Şekil 2.1. L_1 bileşiğinin sentez reaksiyonu.	72
Şekil 2.2. L_2 bileşiğinin sentez reaksiyonu.	73
Şekil 2.3. L_3 bileşiğinin sentez reaksiyonu.	74
Şekil 2.4. L_4 bileşiğinin sentez reaksiyonu.	75
Şekil 2.5. L_5 bileşiğinin sentez reaksiyonu.	75
Şekil 2.6. L_6 bileşiğinin sentez reaksiyonu.	76
Şekil 2.7. L_7 bileşiğinin sentez reaksiyonu.	77
Şekil 2.8. L_8 bileşiğinin sentez reaksiyonu.	78
Şekil 2.9. L_9 bileşiğinin sentez reaksiyonu.	79
Şekil 2.10. L_{10} bileşiğinin sentez reaksiyonu.	80
Şekil 2.11. L_{11} bileşiğinin sentez reaksiyonu.	81
Şekil 2.12. L_{12} bileşiğinin sentez reaksiyonu.	81
Şekil 2.13. L_{13} bileşiğinin sentez reaksiyonu.	82
Şekil 2.14. L_{14} bileşiğinin sentez reaksiyonu.	83
Şekil 2.15. L_{15} bileşiğinin sentez reaksiyonu.	84
Şekil 2.16. L_{16} bileşiğinin sentez reaksiyonu.	85
Şekil 2.17. L_{17} bileşiğinin sentez reaksiyonu.	85
Şekil 2.18. L_{18} bileşiğinin sentez reaksiyonu.	86
Şekil 2.19. L_{19} bileşiğinin sentez reaksiyonu.	87
Şekil 2.20. L_{20} bileşiğinin sentez reaksiyonu.	88
Şekil 2.21. L_{21} bileşiğinin sentez reaksiyonu.	89
Şekil 2.22. L_{22} bileşiğinin sentez reaksiyonu.	89
Şekil 3.1. Nano- CeO_2 'e ait XRD deseni.....	106
Şekil 3.2. Nano- CeO_2 'e ait EDX spektrumu.....	107
Şekil 3.3. Nano- CeO_2 'e ait SEM görüntüsü.....	107
Şekil 3.4. Katalizörsüz (a, c ve e) ve CeO_2 katalizörlüğünde (b, d ve f) sentezlenen L_3 bileşiğine ait SEM görüntüleri.	108
Şekil 3.5. Katalizörsüz (a, c ve e) ve CeO_2 katalizörlüğünde (b, d ve f) sentezlenen L_4 bileşiğine ait SEM görüntüleri.	109
Şekil 3.6. Katalizörsüz (a, c ve e) ve CeO_2 katalizörlüğünde (b, d ve f) sentezlenen L_5 bileşiğine ait SEM görüntüleri.....	110
Şekil 3.7. Katalizörsüz (a, c ve e) ve CeO_2 katalizörlüğünde (b, d ve f) sentezlenen L_6	

bileşimine ait SEM görüntüleri.....	111
Şekil 3.8. Katalizörsüz (a, c ve e) ve CeO ₂ katalizörlüğünde (b, d ve f) sentezlenen L ₇ bileşimine ait SEM görüntüleri.....	112
Şekil 3.9. Katalizörsüz (a, c ve e) ve CeO ₂ katalizörlüğünde (b, d ve f) sentezlenen L ₉ bileşimine ait SEM görüntüleri.....	113
Şekil 3.10. Katalizörsüz (a, c ve e) ve CeO ₂ katalizörlüğünde (b, d ve f) sentezlenen L ₂₁ bileşimine ait SEM görüntüleri.....	114
Şekil 3.11. L ₂ bileşiminin floresans spektrumu.....	117
Şekil 3.12. L ₇ bileşiminin floresans spektrumu.....	118
Şekil 3.13. L ₈ bileşiminin floresans spektrumu.....	118
Şekil 3.14. L ₉ bileşiminin floresans spektrumu.....	118
Şekil 3.15. L ₁₁ bileşiminin floresans spektrumu.....	119
Şekil 3.16. L ₁₂ bileşiminin floresans spektrumu.....	119
Şekil 3.17. L ₁₄ bileşiminin floresans spektrumu.....	119
Şekil 3.18. L ₁₆ bileşiminin floresans spektrumu.....	120
Şekil 3.19. L ₁₇ bileşiminin floresans spektrumu.....	120
Şekil 3.20. L ₁₈ bileşiminin floresans spektrumu.....	120
Şekil 3.21. L ₁₉ bileşiminin floresans spektrumu.....	121
Şekil 3.22. L ₂₀ bileşiminin floresans spektrumu.....	121

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Tiyoollerin katalitik oksidasyonu.	22
Çizelge 3.1. Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve kapalı formülleri, genel adları ve kısaltılmış formülleri.....	92
Çizelge 3.2. Sentezlenen bileşiklerin fiziksel özellikleri.	98
Çizelge 3.3. Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrum değerleri.	101
Çizelge 3.4. Bazı bileşiklerin ¹ H-NMR değerleri.	103
Çizelge 3.5. Bileşiklerin maksimum dalga boyları.	116
Çizelge 3.6. Çalışmada kullanılan Tiyo-Schiff bazlarının antibakteriyel aktivitesi.	124
Çizelge 3.7. Çalışmada kullanılan Tiyo-Schiff bazlarının antifungal aktivitesi.	127



KISALTMALAR

AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
AMB	Amphotericin B 100
AMC	Amoxicillin/clavulanicacid 30
ATCC	American type culture collection
b.	Boşluk
CHCl ₃	Kloroform
CLT	Clatrimazole 10
CTX	Cefotaxime 30
CV	Dönüşümlü Voltametri
db	Değerlik bandı
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
DMF	Dimetil formamid
DMSO	Dimetil sülfoksit
DNA	Deoksiribonükleik asit
EDAX	Enerji Dağıtıcı X-ışınları Analizi
EPR	Elektron Paramagnetik Rezonans
EtOH	Etil alkol
FESEM	Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu
FLU	Flucanazole 25
FTIR	Fourier Transform Infrared
HIV	Human Immunodeficiency Virüs
HRTEM	Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu
IPM	Imipenem 10
ib	İletkenlik Bandı
KTC	Ketoconazole 10
Ln	Lantan
MCM	Moleküler Elek
Mw	Mikrodalga
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
Ny	Nystatin 100
ORTEP	Oak Ridge Thermal-Ellipsoid Plot Program
PVC	Poli vinil klorür
Py	Piridin
RAMAN	Raman Spektroskopisi
S	Streptomycin 10
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEA	Trietilamin
TGA	Termogravimetrik Analiz
THF	Tetrahidrofuran
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
VA	Vancomycin 30
XPS	X- Işınları Foto Elektron Spektroskopisi
XRD	X-Işınları Kırınımı

SİMGELER

B _m	Bohr magneton
°C	Celsius
dk	Dakika
fs	Femtosaniye
Hz	Hertz
K	Kelvin
Kcal	Kilokalori
M	Molarite
ml	Mililitre
mV	Milivolt
mm	Milimetre
ng	Nanogram
nm	Nanometre
μL	Mikrolitre
μg	Mikrogram
rpm	Revolutions per minute
V	Volt

ÖZET

NANO-SERYUM(IV) OKSİT KATALİZÖRLÜĞÜNDE DİMERİK TİYO-SCHIFF BAZI TÜREVLERİNİN SENTEZİ, YAPILARININ KARAKTERİZASYONU, TERMAL KARARLILIKLARININ VE BİYOLOJİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

Aslıhan DALMAZ

Düzce Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Sefa DURMUŞ

Aralık 2016, 176 sayfa

Bu çalışmada, ilk olarak birçok reaksiyonda katalizör olarak kullanılabilir olan CeO₂ nanopartikülleri, seryum(III) nitrat heksahidrat'ın bazik ortamda sulu çözeltisi hazırlanarak sentezlenmiştir. İkinci aşama da ise, katalizörsüz ve nano boyutlarda hazırlanan seryum(IV) oksit katalizörlüğünde, uygun şartlar altında çeşitli aromatik aldehytler ile 2,2'-diaminodifenil disülfitin reaksiyonu yoluyla dimerik disülfit Schiff bazları sentezlenmiştir. CeO₂ nanokatalizörünün, tepkime süresi, ürün verimi gibi parametrelerdeki değişimi araştırılmıştır. Sentezlenen CeO₂ nanokatalizörünün morfoloji ve kristal özellikleri X-ışını kırınımı difraktometresi (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM), enerji dağılımlı X-ışınları (EDX) ile karakterize edilmiş, aynı zamanda nanokatalizörün ve bileşiklerin yapısı raman spektroskopisi, fourier dönüşümlü infrared (FT-IR) spektroskopisi, UV-vis spektroskopisi ve floresans spektroskopisiyle aydınlatılmış ve termogravimetrik analiz (TGA) / diferansiyel termal analizi (DTA) ile termal kararlılıkları tespit edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin bazı Gram pozitif ve Gram negatif bakteriler ile mayalar üzerindeki antibakteriyel ve antifungal aktivite düzeyleri Disk Difüzyon metodu ile belirlenmiş ve antimikrobiyal aktivite düzeyleri mukayese antibiyotiklerle kıyaslanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Biyolojik aktivite, Dimer, Nanokatalizör, Seryum(IV) oksit, Tiyoschiff bazı.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF DIMERIC THIO-SCHIFF BASE DERIVATIVES WITH NANO-CERIUM(IV) OXIDE CATALYSTS, CHARACTERIZATION OF STRUCTURES, INVESTIGATION OF THEIR THERMAL STABILITY AND BIOLOGICAL ACTIVITIES

Aslıhan DALMAZ

Duzce University

Graduate School Natural and Applied Sciences, Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Sefa DURMUŞ

December 2016, 176 pages

In this work, first, CeO₂ nanoparticles, which can be used as catalysts in many reactions, were synthesized by preparing aqueous solution of cerium(III) nitrate hexahydrate in basic medium. In the second step, dimeric disulfide Schiff bases were synthesized via reaction of 2,2'-diaminodiphenyl disulfide with various aromatic aldehydes with nano-sized cerium(IV) oxide catalyst and without catalyst. Effect of catalyst on some parameters such as reaction time and yield of product were investigated. The morphology and crystal features of synthesized CeO₂ nanocatalyst were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray (EDX), but also nanocatalyst and compounds structures were illustrated by raman spectroscopy, fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, UV-vis spectroscopy and fluorescence spectroscopy and their thermal stability was determined by thermogravimetric analysis (TGA) / differential thermal analysis (DTA). The antibacterial and antifungal activity levels of the synthesized compounds on some Gram positive and Gram negative bacteria and yeast were determined by Disk Diffusion method and antimicrobial activity levels were compared with comparable antibiotics.

Keywords: Biological activity, Dimer, Nanocatalyst, Cerium(IV) oxide, Thio-Schiff base.

EXTENDED ABSTRACT

SYNTHESIS OF DIMERIC THIO-SCHIFF BASE DERIVATIVES WITH NANO-CERIUM(IV) OXIDE CATALYSTS, CHARACTERIZATION OF STRUCTURES, INVESTIGATION OF THEIR THERMAL STABILITY AND BIOLOGICAL ACTIVITIES

Aslıhan DALMAZ

Duzce University

Graduate School Natural and Applied Sciences, Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Sefa DURMUS

December 2016, 176 pages

INTRODUCTION:

Nowadays, uses of sustainable catalysts are considered as one of the key points in terms of green chemistry for the synthesis of many compounds. From this aspect, nanocatalysts have emerged with good catalytic activity owing to their small size, large surface area, separable from reaction mixtures and reusability. Lanthanide oxide nanocatalysts have received a great deal of attention due to their easy production and efficient isolation which avoids loss of catalyst associated with filtration, easily obtainable, low cost and they have been widely applied in organic reactions. Among the various lanthanide oxide nanoparticles, cerium oxide-based catalysts are widely used as effective oxidation systems due to their unique properties such as redox, oxygen release and storage abilities.

Compounds that contain disulphide bonds in their structure such as the dimeric disulphide Schiff bases, which are pharmacologically active molecules and play important roles in biochemical processes. With these aspects of properties in mind, the ligands of thio-Schiff bases and their transition metal complexes have attracted significant attention for the scientists and investigators. Therefore, a number of methods have been developed for the synthesis of dimeric disulphide Schiff bases. However, the methods mentioned above suffer from one or more disadvantages such as involving hazardous organic solvents, unsatisfactory yields, tedious work-up conditions, long reaction times and large catalyst loadings.

Herein, we report a simple and high-yielding protocol for the synthesis of dimeric

disulphide Schiff bases via condensation of 2,2'-diaminodiphenyl disulphide with various aromatic aldehydes under reflux using CeO₂ nanoparticles as a catalyst. This method is an efficient and rapid for the synthesis of dimeric disulphide Schiff bases and its derivatives.

MATERIAL AND METHODS:

CeO₂ nanoparticles, which can be used as catalysts in many reactions, were synthesized by preparing aqueous solution of cerium(III) nitrate hexahydrate in basic medium. Dimeric disulphide Schiff bases were synthesized via reaction of 2,2'-diaminodiphenyl disulphide with various aromatic aldehydes under reflux in nano-sized cerium(IV) oxide catalyst and without catalyst. CeO₂ nanocatalyst, the change in parameters such as reaction time, product yield etc. in the synthesis reaction of Schiff bases was investigated. The morphology and crystal features of synthesized CeO₂ nanocatalyst were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray (EDX), but also nanocatalyst and compounds structures were illustrated by raman spectroscopy, fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, UV-vis spectroscopy and fluorescence spectroscopy and their thermal stabilities were determined by thermogravimetric analysis (TGA) / differential thermal analysis (DTA).

RESULTS AND DISCUSSION:

We report here, dimeric disulphide Schiff bases were successfully prepared by both catalyst free condition and CeO₂ nanoparticles as a catalyst. The prepared CeO₂ nanocatalyst was an efficient and recyclable catalyst and its catalytic effect towards to synthesis of Schiff bases was investigated. The structure features of CeO₂ nanocatalyst were characterized by microscopic and spectroscopic methods. The salient features of the present method are shorter reaction time, mild reaction conditions, reusability of the catalyst, easily available reagent and applicability to a wide range of ligands. In comparison with the catalyst-free condition, the reaction rate and yield were increased when the reaction was carried out in the presence of the catalyst.

Schiff bases bearing sulphur aryl or heterocyclic groups having azomethine are known to possess pharmacological and biological activities. The presence of electron donating or electron withdrawing groups of the different substituents on the phenyl rings, which included disulphide-linkage in the heteroaromatic groups, enhanced the antibacterial and antifungal activities.

In present study, we have synthesized disulphide derivatives L₁-L₂₂ and evaluated their antibacterial and antifungal activity by Disc Diffusion Methods. The antibacterial and antifungal activities of the synthesized Schiff bases were examined on four different bacteria and four different yeasts, which were provided from Duzce University Research and Training Hospital. Based on the obtained results, the synthesized compounds exhibited antibacterial and antifungal activity at varying degrees against to Gram positive - Gram negative bacteria and yeast strains. The antibacterial and antifungal activities of the obtained compounds were compared with antibiotics. It can be concluded that many of the compounds were almost equivalent to the antibiotics and these compounds may be used as a drug in pharmacology against the bacteria and yeast strains.

The fluorescence properties of the synthesized compounds were examined by determining the absorption wavelength and the maximum excitation and emission wavelength in the range of 200-800 nm in DMSO solutions ($C = 1.0 \times 10^{-6}$ mol/L). Although there are many field studies on disulphide-derived compounds, research on their fluorescence properties is restricted. In this work, we investigated the fluorescence properties of disulphide-derivatized Schiff base compounds to remove a deficiency in the field of work.

When we compared with the literatures, it can be said that this study is original because the study includes innovations and the works in this field has not been found yet. When the SEM images of the ligands synthesized with catalyst and catalyst free conditions were examined, it was observed that some changes occurred in the morphological structure. Moreover, it was determined that some structures were deformed, while in some compounds, the spherical structures were transformed into prisms and were formed a regular structure. In additionally, catalyst provides less reaction times, excellent yield, green and ecological procedure for the synthesis of compounds.

1. GİRİŞ

1.1. SCHIFF BAZLARI VE GENEL ÖZELLİKLERİ

Schiff bazları yapılarında karbon ve azot atomları arasında çift bağ ile azot atomuna bağlı alkil veya aril grubu içeren kararlı imin bileşikleridir. İlk kez 1869'da Schiff [1] tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilen ve azometin ($>C=N-$) grubu içeren bu ligandlara "Schiff Bazları" denir. Bu tür bileşiklerin ligand olarak kullanılması ilk defa 1933 yılında Pfeiffer ve diğ. [2] tarafından gerçekleştirilmiştir. Yine aynı grup çeşitli Schiff bazları sentezleyerek bu ligandların bakır komplekslerini de sentezlemeyi başarmışlardır.

Schiff bazlarının kararlı olmasının temeli azometin grubu ile yakından ilgilidir. Karbon-azot atomları arasındaki çift bağ ne kadar kararlı ise Schiff bazları da o kadar kararlı yapı meydana getirmektedirler. Azometin grubundaki azot atomuna bir alkil ya da aril grubu bağlandığında, azometin bileşiğinin kararlılığı artmaktadır. Azometin grubunun en karakteristik özelliklerinden biri de metallerle kompleks oluşturma yatkınlıklarıdır. Azometin formundaki grup zayıf bazik özelliğe sahip olup renkli kristal yapılu bileşikler verme eğilimi de göstermektedirler. Belli bir kristal yapıda olmalarından dolayı çoğunlukla keskin erime noktasına sahiptirler. Kompleksleri ise genellikle normal şartlar altında kararlı olup yüksek erime noktasına veya çok yüksek sıcaklıklarda ise bozunma aralığına sahiptirler.

Kararlı Schiff bazı oluşumuna etki eden en önemli etmenlerden biride yapısında N, S ve O gibi donör atomların mevcudiyeti ve bu tip elektron verici grupların elektronlarını kolayca vermelerinden dolayı rahatlıkla kompleks yapı oluşturabilmeleridir. Ayrıca donör atomlarının türünün ve sayısının kompleks yapısı ve çeşitliliği üzerine etkisi büyüktür. Fakat Schiff bazı ve kompleks teşekkülü sadece donör atomlara bağlı olarak şekillenmez.

Yapısında barındırdığı donör atomların türüne ve sayısına bağlı olarak Schiff bazları oluşumunda etkin rol alan donör atomların simgelerinin kısaltılması ile gösterilirler. Literatürlerde geçen en yaygın Schiff bazı tipleri ise; NO, ONO, ONNO, ONS, N_2S_2 , $N_2S_2O_2$ 'dir [3]-[5]. Ayrıca Schiff bazları içinde en iyi ligandlar imin grubuna orto durumda -OH, -NH₂, -SH, -OCH₃ gibi gruplar ihtiva edenlerdir [6].

Schiff bazı ligandlarının sentezi genel olarak iki ana basamaklı bir tepkime ile gösterilebilir. Birinci basamakta, donör özelliğe sahip bir aminin asidik ortamda karbonil karbonuna katılması, daha sonra ise azotun bir proton kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanmasıdır. İkinci basamak ise protonlanmış olan hidroksil grubunun su olarak ayrılmasıdır [7]. Her ne kadar iki ana basamaktan oluştuğu ifade edilse de genel reaksiyon mekanizmasında dipolar veya iyonik formda ara ürünlerde oluşmaktadır.

Schiff bazlarının yapısında bulunan imin bağına komşu özellikle orto pozisyonundaki -SH, -OH, -OCH₃ gibi grupların mevcudiyeti ve bu gruplardaki ortaklanmamış elektron çiftlerinin kolayca bağlanabilmesinden dolayı kelat bileşikler oluşturma eğilimi yüksektir. Özellikle orto pozisyonundaki elektronegatif atomlar ve imin bağındaki azot atomunun yakınlığından dolayı ikidişli, dördüştü veya altıdişli ligandlar çok yaygın olarak literatürler de görülmektedir. Yapısında elektron verici gruplar bulunduran Schiff bazlarının kararlı kelat bileşik verme yatkınlıklarından dolayı özellikle bu alanda çok fazla çalışma mevcuttur [5], [8], [9].

Schiff bazlarının metallerle kolay koordine olma özelliğinden dolayı koordinasyon kimyasındaki önemi güncelliğini korumaktadır. Özellikle son yıllarda farklı disiplinlerle yapılan çalışmalarla önemi disiplinler arası olma özelliği de kazanmıştır. Örneğin yapısında özellikle kükürt barındıran Schiff bazlarının biyolojik aktivitelerinin fazla olması ve antibakteriyel, antitümör gibi özelliklerinin keşfi Schiff bazlarının öneminin farklı disiplinlerinde dikkatini çekmesini sağlamıştır [10], [11]. Ayrıca Schiff bazlarının çoğu metalle kolay kompleks yapma yatkınlıklarından dolayı metaller kimyasında, metalürjide, sanayide özellikle tekstilde boyar maddelerin üretiminde, ilaçların hazırlanmasında, elektronik endüstrisinde, plastik sanayisinde, polimer üretiminde, analitik kimyada ve sıvı kristal teknolojisi gibi pek çok alanda önemini hala korumaktadır [12], [13].

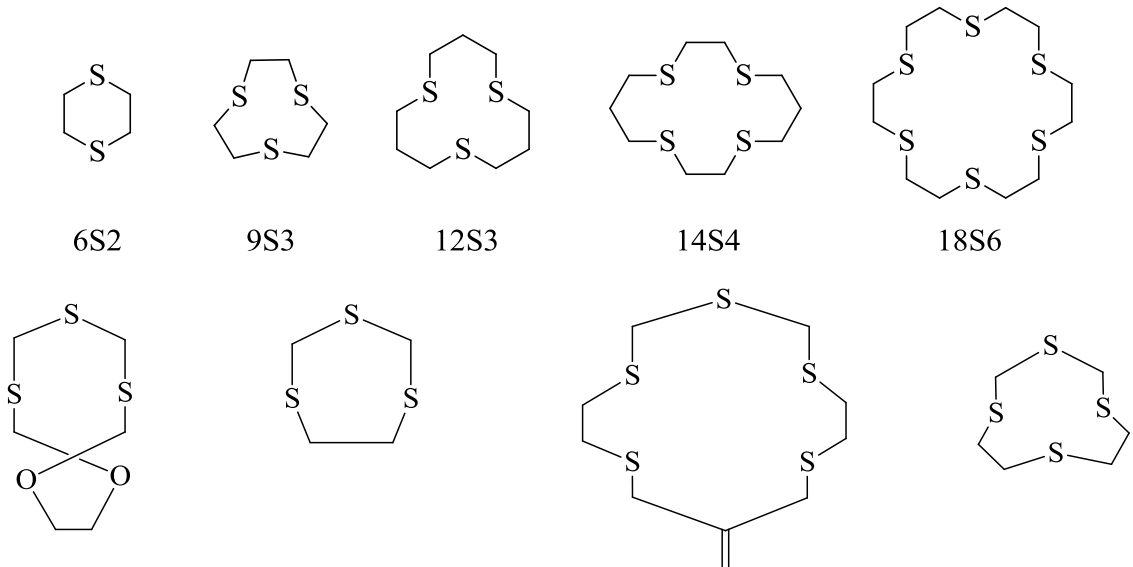
1.2. TİYO-SCHİFF BAZLARI VE GENEL ÖZELLİKLERİ

Yapısında donör atom olarak kükürt barındıran Schiff bazlarına Tiyo-Schiff bazları denilmektedir. Tiyo-Schiff bazlarının kükürt atomlarının aktif veya pasif olmalarına göre iki farklı durum olduğu görülmektedir. Burada kükürt atomlarının bağlanma şekli ve bağlı olduğu atomun kimyası da ayrı bir önem taşımaktadır. Ayrıca kükürt atomlarının yapıya katkılarını incelemek için kükürt atomlarının sayısı, yapısı,

hibritleşmesi, sterik etkisi, indüktif etkisi gibi pek çok parametreleri göz önünde bulundurmak gerekmektedir. Şayet yapıda –SH grubu bulunuyorsa koordinasyona uygun şartlar altında katılması sağlanmalıdır. Yapıda disülfit bağları var ise genellikle metallerle koordinasyona katılmamaktadırlar. Fakat yapısında disülfit bağları bulunan bazı metal komplekslerinde merkez atomun koordinasyon sayısını tamamlamak için kükürt atomları ortaklanmamış elektronlarını koordine kovalent bağ yaparak kullanmaktadırlar [14]. İki kükürt atomu birbirine doğrudan bağlı ise genellikle etkileşime girmemektedirler. Fakat kükürt atomları arasında daha elektropozitif atomlar varsa buradaki kükürtlerin özellikle metallerle etkileştikleri de gözlenmiştir. Tiyo-Schiff bazları metalin kimyasına göre de değişiklik göstermektedirler. Örneğin çinko ile yapmış olduğu bazı kompleksler de disülfit bağlarının koştığı ve merkez metal atomun köprü görevi gördüğü bazı çalışmalarda vurgulanmaktadır. Ayrıca kükürtün yumuşak bir baz olması da özellikle yumuşak asit olan bazı metallerle etkileşimini kolaylaştırmakta ve çalışma alanını genişletmektedir [15], [16].

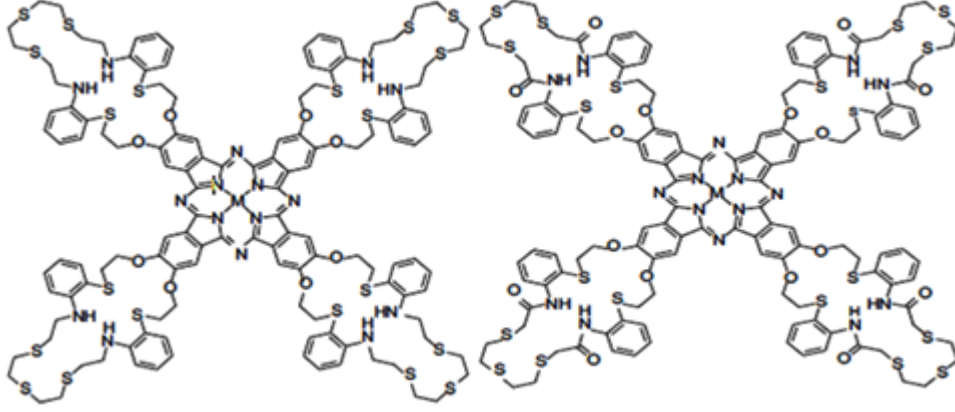
1.3. EN YAYGIN TİYO-SCHİFF BAZI TİPLERİ

Literatürlerde çok çeşitli donör atomları ihtiva eden homo veya heteroatomik tiplere rastlamak mümkündür. Örneğin yapısında kükürt içeren taç eterik yapılarda mevcut olup literatürde sık rastlanmaktadır. Bunların en yaygın örnekleri Şekil 1.1’ de görülmektedir [17].



Şekil 1.1. Bazı tiyo-taç eterler.

Yapısında O, N ve S gibi (Şekil 1.2) elektronegatif atomlar barındıran ftalosiyanınlerin makrosiklik yapılaşmasında ve simetrik moleküller oluşum mekanizmasında ayrı bir yeri vardır [18].

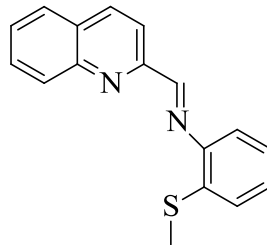


Şekil 1.2. Bazı tiyo-ftalosiyanın komplekslerine örnekler.

Schiff bazları genellikle yapısında buldukları elektronegatif ve donör atomlara göre sınıflandırılmaktadırlar. En yaygın Tiyo-Schiff bazı tipleri şunlardır;

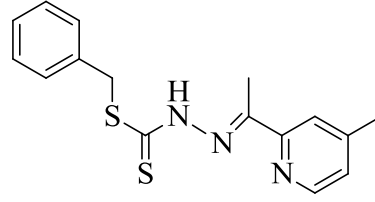
1.3.1. NNS Tipi Tiyo-Schiff Bazları

İki azot ve bir kükürt heteroatom içerikli üç dişli NNS tipi yapılarda literatürde mevcut olup genellikle bu tip yapıların kararlı koordinasyon bileşikleri sentezlenmiştir. Buna örnek olarak 2008 yılında A. G. Castro ve diğ. 2-kinolin-N-(2'-metiltiyo-fenil) metilenimin bileşiğinin (Şekil 1.3) Cu(II) ve Co(II) komplekslerini sentezlemiş ve yapılarını X-ışınları kırınımı metodu ile açıklamışlardır. Cu(II) ve Co(II)'nin klorürlü komplekslerinin koordinasyon geometrisinin bozunmuş kare piramidal ve Co(II)'nin tiyosiyanat kompleksinin ise bozunmuş trigonal bipiramidal yapı olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca klorür ve siyanat gibi anyonların koordinasyona ve örgü yapısına etkisini de X-ışınları çalışmaları ile açıklamışlardır [19].



Şekil 1.3. 2-kinolin-N-(2'-metiltiyo-fenil)metilenimin'in yapısı.

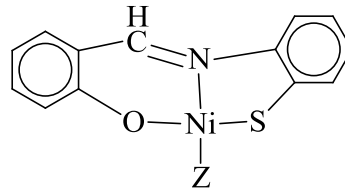
Üçdişli NNS tipi Schiff bazlarına S. A. Omar ve diğ.'nin [20] 2014 yılındaki çalışmaları, Şekil 1.4'teki bileşik diğer bir örnek olarak verilebilir.



Şekil 1.4. S-benzil-β-N-(2-asetilpiridin-4-ilmetilen)hidrazinokarboditiyonat Schiff bazı.

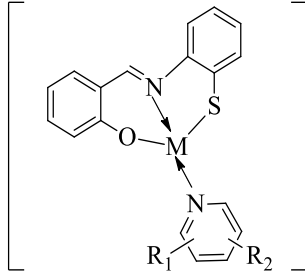
1.3.2. ONS Tipi Tiyo-Schiff Bazları

Üç dişli ligandlar serisinin en popüler örneklerinden olan ONS tipi Tiyo-Schiff bazları hakkında literatürler de örneklere ulaşmak mümkündür. Bu tip üçdişli ligandlarda yaygın olarak karşılaşılan sorunlardan biride bu tip yapılar kompleks bileşik oluştururken koordinasyon sayılarının yetersizliğidir. Bundan dolayı koordinasyon sayılarını tamamlamak için genellikle elektron verici grupları barındıran ya da ortaklanmamış elektron içeren donör atomları olan piridin, piperidin veya lutidin gibi yapılar yardımcı ligand olarak kullanılabilir. Buna en güzel örnek S. Durmuş ve diğ.'nin [21], [22] 2010 ve 2011 yılında yapmış oldukları çalışmaları (Şekil 1.5 ve Şekil 1.6) verilebilir. 2010 yılındaki çalışmalarında ONS tipli ligandın kare düzlem Ni(II) kompleksinin yapısını X-ışınları kırınımı metodu ile aydınlattıktan sonra termal bozunmalarını incelemişlerdir. 2011 yılındaki çalışmalarında ise aynı ligandın Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Cd(II) komplekslerinin yapılarını karakterize etmiş ve elektrokimyasal davranışlarını da incelemişlerdir.



Z=NH ₃	(I)	C ₁₃ H ₉ NOSNi.Z
Et ₂ NH	(II)	
Py	(III)	
4-Pikolin	(IV)	
3,5-Lutidin	(V)	

Şekil 1.5. ONS tipi komplekslerin kimyasal yapısı.



LMPy

1= M: Ni, R₁: H, R₂= H, Çözücü: MeOH

2= M: Ni, R₁: 4-CH₃, R₂= H, Çözücü: MeCN

3= M: Ni, R₁: 4-CH₃, R₂= H, Çözücü: MeOH

4= M: Ni, R₁: 3-CH₃, R₂= 5-CH₃, Çözücü: MeOH

5= M: Cu, R₁: 3-CH₃, R₂= 5-CH₃, Çözücü: MeCN

6= M: Cu, R₁: 3-CH₃, R₂= 5-CH₃, Çözücü: MeOH

7= M: Co, R₁: 3-CH₃, R₂= 5-CH₃, Çözücü: MeOH

8= M: Cd, R₁: 3-CH₃, R₂= 5-CH₃, Çözücü: MeOH

Py₁= Piridin

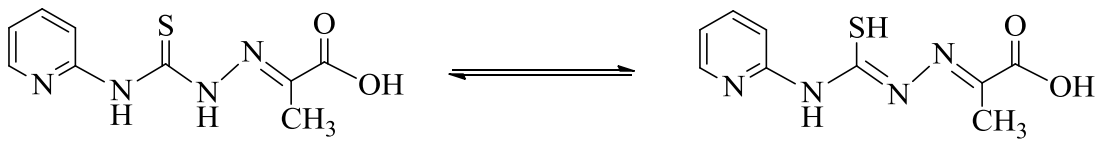
Py₂= 4-Metilpiridin

Py₃= 3,5- Lutidin

Şekil 1.6. ONS tipi Schiff bazı metal komplekslerinin genel yapısı.

1.3.3. NNOS (NSNO) Tipi Tiyo-Schiff Bazları

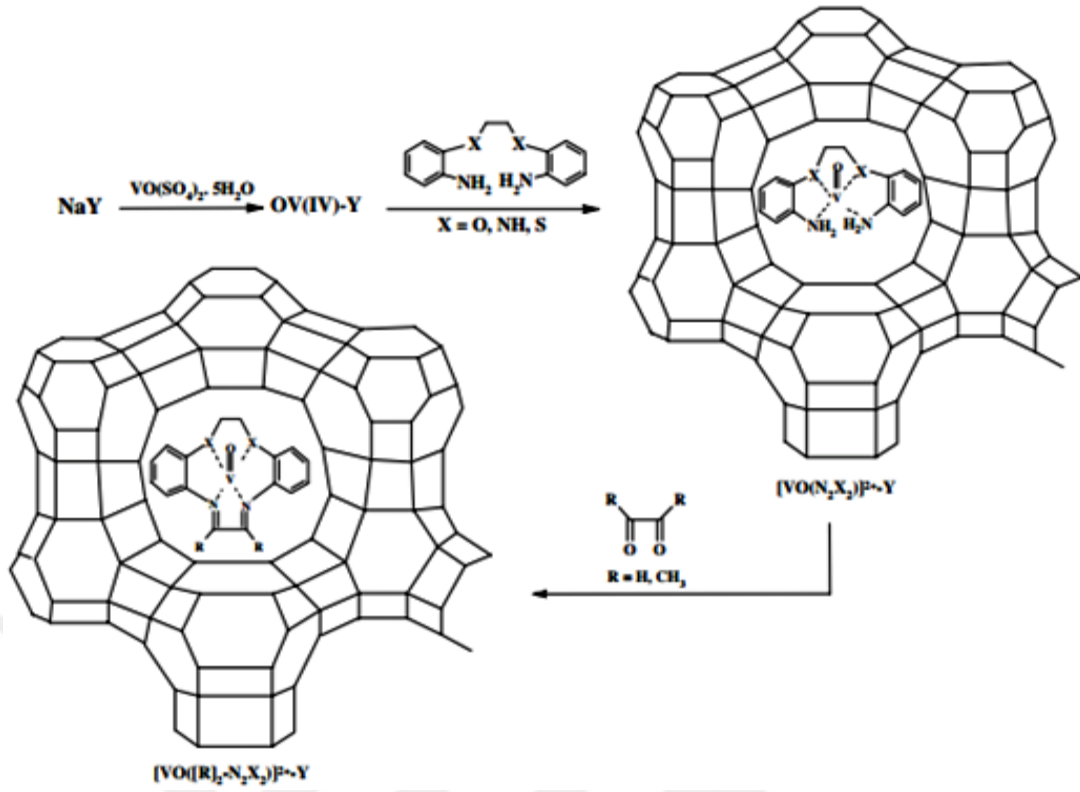
T. A. Yousef ve diğ. [8] NSNO tipi donör ligandları ve Co(II), Cu(II), Cd(II), Fe(II) ve U(VI) komplekslerinin antimikrobiyal ve Deoksiribo Nükleik Asit (DNA) çalışmalarını 2012 yılında yayımlamışlardır. Ayrıca Şekil 1.7'deki liganda da tiyon-tiyol tautomerizminin olduğunu da ifade etmişlerdir.



Şekil 1.7. NNOS tipi ligandın tiyon-tiyol tautomer gösterimi.

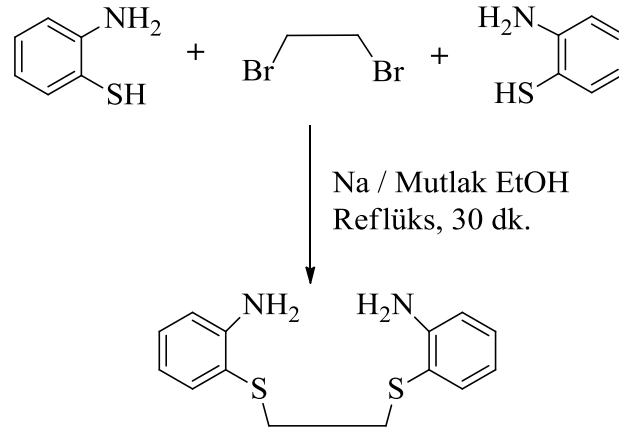
1.3.4. N₂S₂ Tipi Tiyo-Schiff Bazları

(NS)₂ tipi ligandlara esnek yapıdaki bazı molekülleri de ilave eden D. Khalaji ve diğ. [23] [Cu₂(μ-D)₂(μ-(tiyo)₂dapte)]_n'nin koordinasyon polimerini yapmayı başarmışlardır. Esnek ligandlar serisine yeni bir örnek daha kazandıran M. Morshedi ve diğ. [3] 2009 yılında zeolitleri Şekil 1.8'deki konak molekül ve [VO([R]₂-N₂X₂)²⁺ (R= H, CH₃; X= NH, O, S) ise konuk molekül olarak etkileştirerek nanokompozit materyal yapmışlardır.

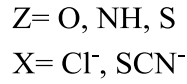
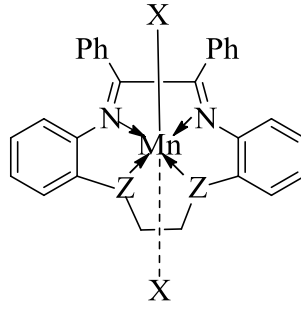


Şekil 1.8. Konak Zeolit-Y ve konuk okso-vanadyum komplekslerinin enkapsülasyonu.

2004 yılında S. Chandra ve R. Kumar [24] N_2O_2 , N_2S_2 ve N_4 tipli makrosiklik ligandlar (Şekil 1.9) sentezlemiş ve bazı karbon köprülü disülfidlerin Cr(III) ve Mn(II)'nin tek çekirdekli komplekslerinin (Şekil 1.10) yapılarını aydınlatmışlardır.



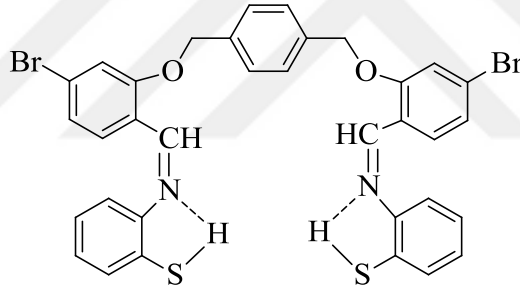
Şekil 1.9. 1,2-di(*o*-aminofeniltiyo)etan'ın sentezi.



Şekil 1.10. Cr(III) ve Mn(II) komplekslerinin tahmini yapısı.

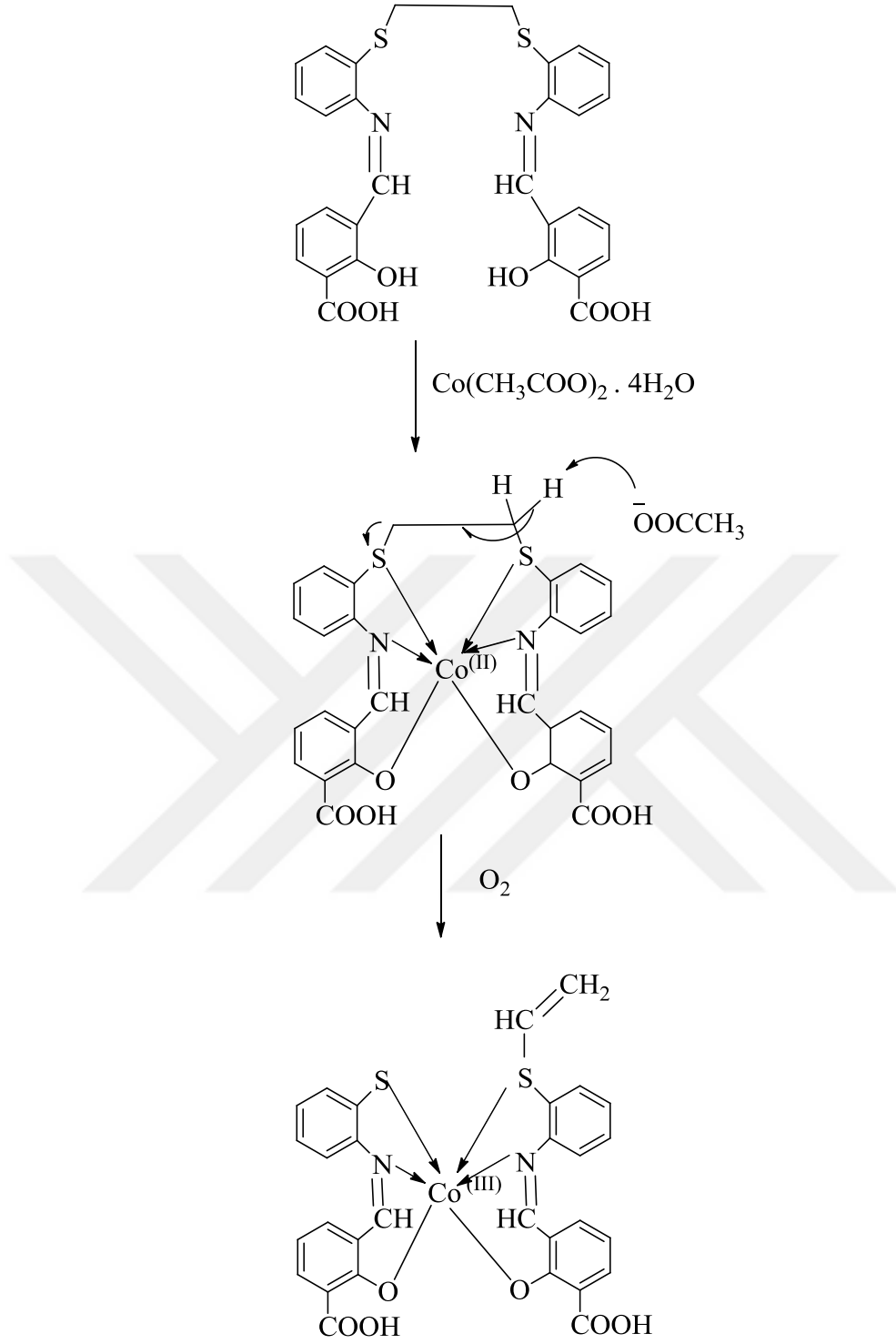
1.3.5. N₂S₂O₂ Tipi Tiyo-Schiff Bazları

N₂S₂O₂ tipi altıdişli ligandlar serisine Şekil 1.11'deki örnek 2011 yılında W. A. L. Zoubi ve diğ. [4] tarafından verilmiştir. Elektronegatif üç farklı heteroatom ve ortaklanmamış elektron çifti içeren (NSO)₂ tipi olarak da ifade edilen bu yapıların kapasitesi üzerine pek çok çalışma da mevcuttur.



Şekil 1.11. N₂S₂O₂ tipi Schiff bazı örneği.

S. Chandra ve R. Kumar'ın [25] önerdiği yapılara ilaveten S. Sarkar ve K. Dey 1,2-di(o-aminofeniltiyo)etan'ın N₂S₂O₂ tipi altıdişli ligandını sentezlemiş ve çalışmasında kobalt kompleksinin +2 yükseltgenme basamağından +3 yükseltgenme basamağına kompleks içinde havanın oksijeni ile yükselttiğini ve -S-CH₂-CH₂-S- bağının koptuğunu Şekil 1.12'de görüldüğü gibi vurgulamışlardır.



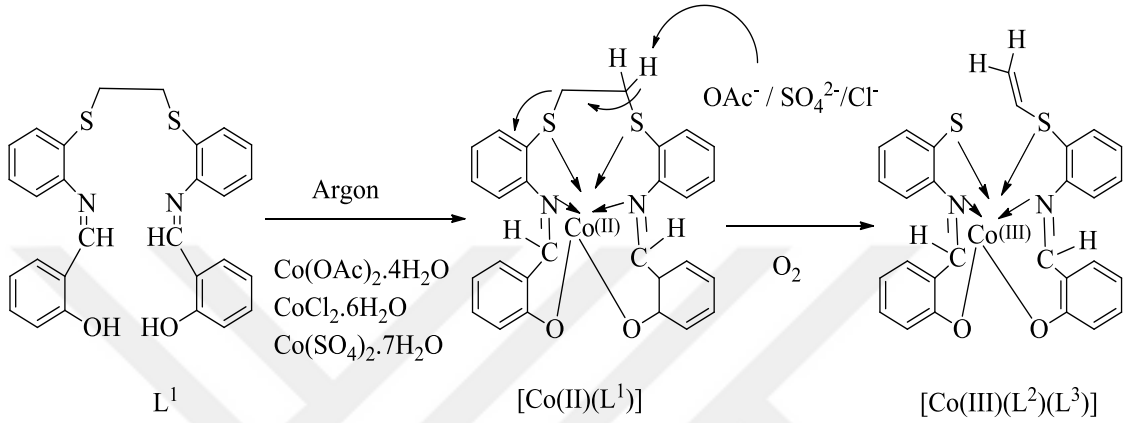
Şekil 1.12. C-S bağının oksidatif bölünmesinin şematik gösterimi.

1.3.6. Köprülü Tip Tiyo-Schiff Bazları

Literatürlerde disülfid bileşikleri ile yapılan araştırmada gözlenen bir form ise iki kükürt atomu arasındaki yine iki atomlu karbon zincirli etan içerikli $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-$ yapısıdır. Bu yapı ile ilgili çalışmaların çok olmasının sebeplerinden biri de kükürt-kükürt atomları arasında karbon atomlarının olması ve molekül içindeki boşluğun diğer

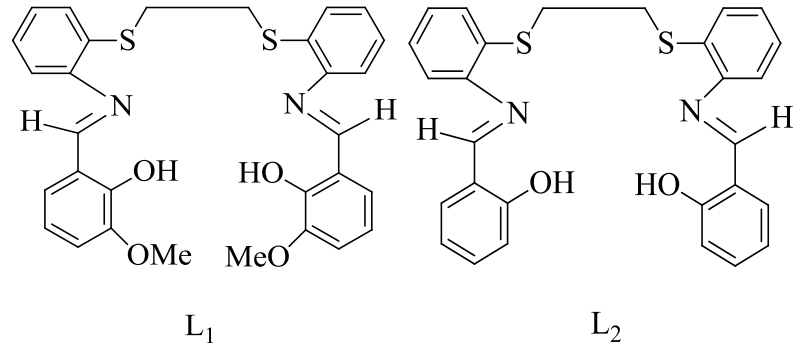
formlara göre daha fazla olması ve bundan dolayı da boşluğu doldurabilecek farklı özellikteki metal atomlarını kolayca hapsedebilme özelliği göstermeleridir. Bu özelliklerden dolayı bu tip disülfid yapıları ile ilgili olarak çok sayıda metal kompleks yapma girişimleri olmuştur.

2002 yılında G. Rajsekhar ve diğ. [5] Co(II)'nin asetat, klorür ve sülfat tuzlarının komplekslerini (Şekil 1.13) argon atmosferinde sentezlemiştir.



Şekil 1.13. Co(II) tuzları ile Schiff bazının reaksiyonları.

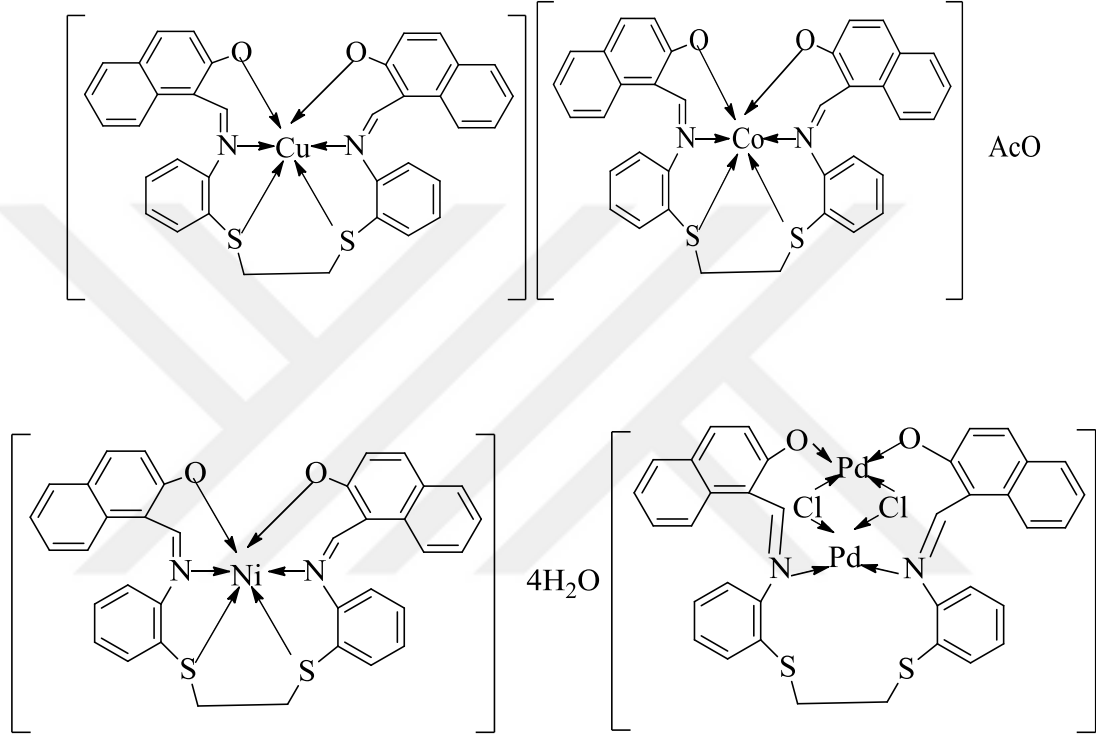
I. Sheikhshoaie ve A. Kamali [26] simetrik N_2O_2 tipi koordinasyonlu Schiff bazına örnek olması anlamında $\text{N,N}'$ -bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)-2,2'-(amino feniltiyo)etan (L_1) ve $\text{N,N}'$ -bis(2-hidroksibenziliden)-2,2'-(aminofeniltiyo)etan'ı (L_2) sentezlemiş (Şekil 1.14) ve yapısal özellikleri hakkında bilgi vermişlerdir.



Şekil 1.14. L_1 ve L_2 ligandlarının yapısı.

İ. Değirmencioğlu ve diğ. [15] tiyofenilamin sübtütenti içeren polimerik ftalosiyanın ditiyo köprülü bileşiklerinin metal komplekslerinin sentezinde mikrodalga tekniği kullanmışlar ve 350 W'ta 6-8 dakika aralığında CuCl_2 , susuz CoCl_2 , $\text{Ni(CH}_3\text{COOH)}_2$, $\text{Zn(CH}_3\text{COOH)}_2$ ve PbO 'in susuz tuzlarının polimerik komplekslerini sentezlemişlerdir.

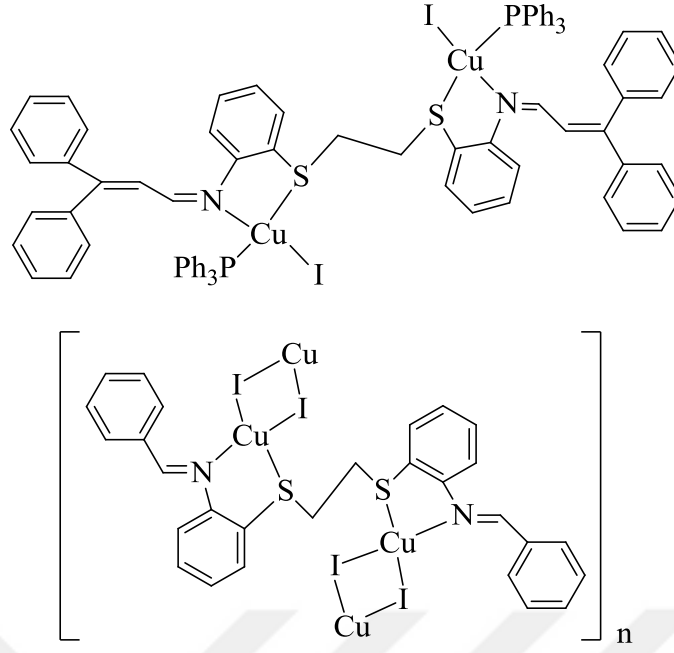
H. Temel ve diğ. [16] 2012 yılında benzer bir çalışma ile Cu(II), Co(III), Ni(II) ve Pd(II) komplekslerini sentezlemiş (Şekil 1.15) ayrıca bakır, kobalt ve nikel komplekslerinde merkez metal atomun koordinasyonlarını tamamlamak için kükürt atomlarından da elektron aldıklarını fakat palladyumda ise iki çekirdekli bir yapı oluştuğunu ve kükürt atomları ile etkileşim içinde olmadıklarını iddia etmektedirler. Ayrıca kütle spektrumlarından yola çıkarak tüm ara ürünlerin tahmini formlarını önermişlerdir.



Şekil 1.15. Cu(II), Co(III), Ni(II) ve Pd(II) komplekslerinin tahmini moleküler yapıları.

Yine aynı yılda Y. Baran ve diğ. [27] bir seri benzer formdaki çok dişli ligandların Pt(II) komplekslerini sentezlemişler, yapılarını X-ışınları kırınımı ve diğer tekniklerle aydınlatmışlar ve farklı olarak da termal özelliklerini de incelemişlerdir.

M. Amirasr ve diğ. 1,2-bis-(2-amino-fenilsülfanil)etan'dan türetilmiş Schiff bazı metal kompleksleri serisine Cu(I) kompleksini de (Şekil 1.16) 2013 yılında ilave etmişlerdir [28]. Bu çalışma grubu yine aynı yılda bu kompleksin elektrokimyasal özelliklerini incelemiştir [9].



Şekil 1.16. Cu(I) komplekslerinin kimyasal yapısı.

P. K. Yaman ve diğ. [29] 2014 yılında Şekil 1.17'deki dördütlü Schiff bazı N,N',bis(2-hidroksinaftalin)-1,2-bis(o-tiyofenoksi)etan bileşiğinin Pd(II) komplekslerini sentezlemeyi başarmış ve bu kompleksin türevlerinin optik, katalitik uygulamalarını da detaylı bir şekilde incelemişlerdir.



Şekil 1.17. Pd(II) komplekslerinin hazırlanması.

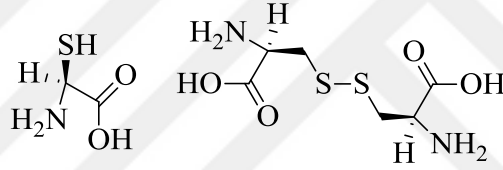
2015 yılından sonra bu tip yapılara literatürlerde tiyo-eter Schiff bazları anahtar kelimesi ile çok sık rastlanmaktadır. Örneğin 2015 yılında A. A. Dehghani-Firouzabadi ve diğ. [30] 2016 yılında ise J. K. Nag ve diğ. [31] çalışmalarında tiyo-eter Schiff bazları terimini kullanmayı tercih etmişlerdir.

S. Brinić [32] S,S'-bis-(2-aminofenil)etanbis(tiyolat) (APhET) 1,2-di-(o-aminofeniltiyo) etan (DAPhTE) ve 1,2-di-(o-salisilaldiminofeniltiyo)etan (SAPhTE) ligandlarının modifikasyonunu ve Cu(II) üzerine polivinilklorür (PVC) membran elektrot olarak etkisini araştırmışlardır. Araştırmalarının sonucunda da DAPhTE 'nin etkili bir membran malzemesinin membran hücresi ile iyonoforun etkileşiminin zayıflığından ve kararsız potansiyelinden dolayı iyi bir malzeme olmadığını fakat yapıya aldehitin ilavesi

ile oluşan SAPHTE 'nin Cu(II) iyonlarının konsantrasyonlarının ölçülmesinde uygun bir elektrot olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

1.3.7. S-S Tipi Tiyo-Schiff Bazları

Şekil 1.18'de görülen dimerik yapıdaki bileşiklerde bulunan disülfid bağları ise insan metabolizmasında çok önemli bir yere sahiptir. Sistein aminoasidini içeren protein moleküllerinde yükseltgenme ile oluşan bu tür bağlar moleküllerin tersiyer ve kuaterner yapılarını kararlı yaparak bir arada tutulmalarını sağlar [33]. Disülfid bağları protein molekülünün şeklinin oluşmasında ve korunmasında önemlidir. Disülfid bağları bir polipeptit zinciri içerisinde kurulabildiği gibi polipeptit zincirleri arasında da kurulabilir. Buna ilaveten saçlarımız da keratin yapıda olup sistin içeriği bakımından zengin olan α -keratinlere bir örnektir. Heliks şeklindeki saç teli yapısında bulunan sistein aminoasitleri arasında oluşan çapraz disülfid bağları ise, saçın düz veya kıvrıkcık oluşunu tayin eden temel nedendir.



Şekil 1.18. Sistein molekülü ve disülfid bağı içeren dimerik yapı.

1.4. S-S TİPİ DİSÜLFİT İÇEREN TİYO-SCHİFF BAZLARI

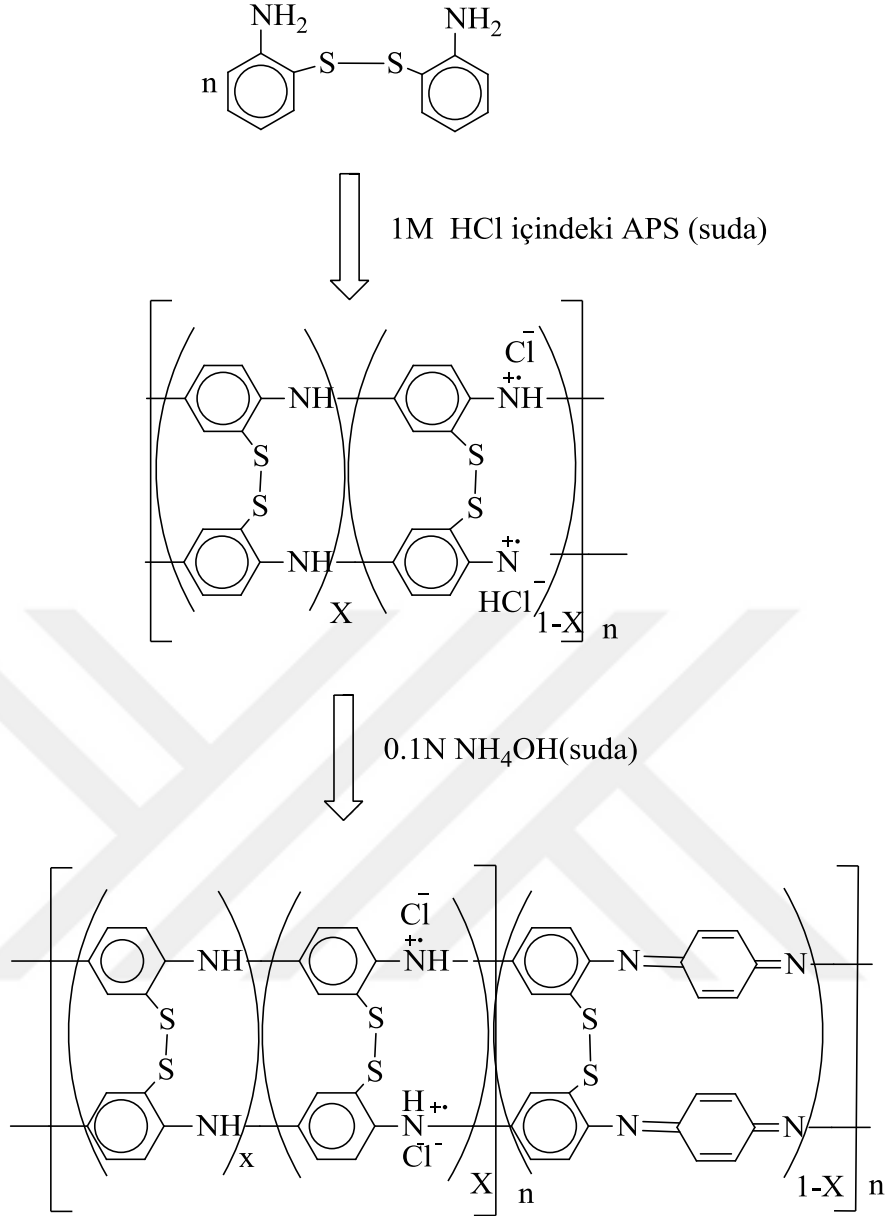
N,N'[1,1'-ditiyobis(fenilen)]bis(benziliden) ve o-o'-(N,N'-dipikolidin)diazadifenil disülfid gibi yapısında disülfid içeren bileşiklerin insanlarda var olan seçilmiş bazı bakteri örneklerine karşı davranışları incelenmiş ve klinik çalışmalarda göstermiştir ki yapısında disülfid olan bileşiklerin üriner enfeksiyon patojenlere göre gözle ilgili patojenler ve antibiyotiğe karşı dirençli patojenlere karşı daha etkili olduğu tespit edilmiştir [34].

Bis(aminofenil)disülfid'in antimikrobiyal ajan olarak p-vanilin ile kondenzasyonu sonucunda oluşan Schiff bazlarının yapılarının aktivasyonu incelenmiştir [35]. Özellikle heterosiklik halkadaki azotun biyolojik aktivasyonu çok uzun zamandır bilinmektedir [36], [37]. Son yıllarda yapısında disülfid içeren bileşiklerin biyolojik aktiviteleri anti-insan bağışıklık yetmez virüsü (Human immunodeficiency virüs HIV), antibakteriyel, antifungal ve ayrıca piridin, furan ve tiyofen gibi aromatik veya heteroatomik gruplara

sahip bileşikler içerenlerin de biyolojik aktiviteleri incelenmiştir [38]-[43]. Literatürlerde özellikle fenil halkası içeren bileşiklerin tercih edilmesinin sebeplerinden biride fenil halkasındaki farklı süstitüe grupların elektron alması veya vermesinden dolayı antibakteriyel veya antifungal aktivite göstermeleridir [44]-[46].

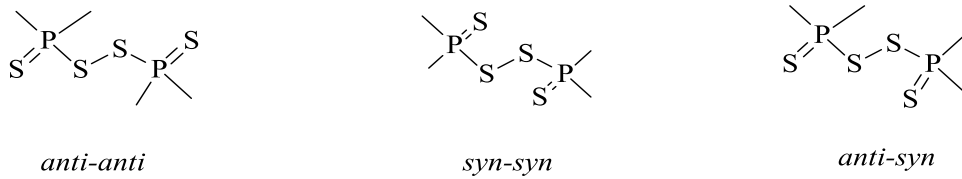
Sarımsakta bulunan diallildisülfid ve ajoen gibi disülfid türevlerinin antibakteriyel ve antifungal özelliklerini içeren antimikrobiyal özelliği ve ayrıca antiviral özelliği de bilinmektedir. Hatta sülfid molekülünde kükürt atomlarının sayısının artması ile antifungal aktivitesinin (üç veya daha fazla) arttığı da tespit edilmiştir [47].

Disülfid bileşikleri son yıllarda sadece biyolojik alanda değil lityum pillerinde organik/polimer katot materyali olarak da kullanılmaktadırlar [48]-[52]. Molekülün içinde -SH grupları olan bileşiklerin özellikle geri dönüşümlü proseslerde enerji değişiminin mümkün olduğu mekanizmalarda -SH bağlarının kolaylıkla S-S bağlarına yeniden dönüşmesinden dolayı enerji depolama materyali olarak da kullanılabilceği göz önünde bulundurulmaktadır. Bu tip malzemelerin özellikle polimerik formdaki hallerinin geleneksel pil malzemelerinin enerji yoğunluğu ve kapasite özelliklerine akım ileten polimerler özelliğini de ilave etmiştir. Özellikle Şekil 1.19'da poli(2,2'-ditiyodianilin) camısı karbon elektrot yüzeyinde dönüşümlü potansiyel elektropolimerizasyon metodu ile S-S bağları içeren yeni bir polimerik materyali oluşturmaktadır. Ayrıca yapısında S-S bağları içeren yapıların kolaylıkla reaksiyon başlatıcısı olarak amonyum persülfat kullanılarak yüksek verimle molekül ağırlığı yüksek polimerler oluşturması enerji depolaması açısından bir avantaj teşkil etmektedir [53].



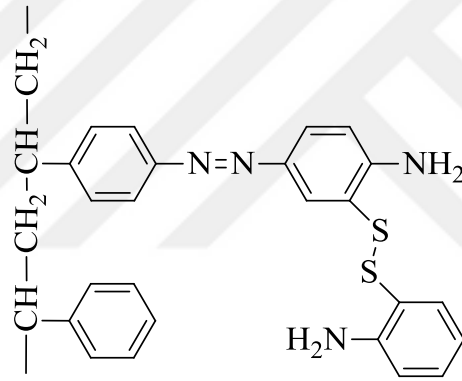
Şekil 1.19. Poli(2,2'-ditiyodianilin)'nin sentez reaksiyonu.

Şekil 1.20'de görüldüğü üzere M. N. Pillay ve diğ. [54] oksidatif molekül içi disülfidleri üç belirgin geometride sınıflandırmışlardır. Bunlardan iki kükürt atomu disülfid köprüsünden uzak ise *anti-anti*, iki kükürt atomu disülfid köprüsüne yakın ise *syn-syn* ve az önce bahsedilen geometrilerin hibrit formu ise *anti-syn*'dir.



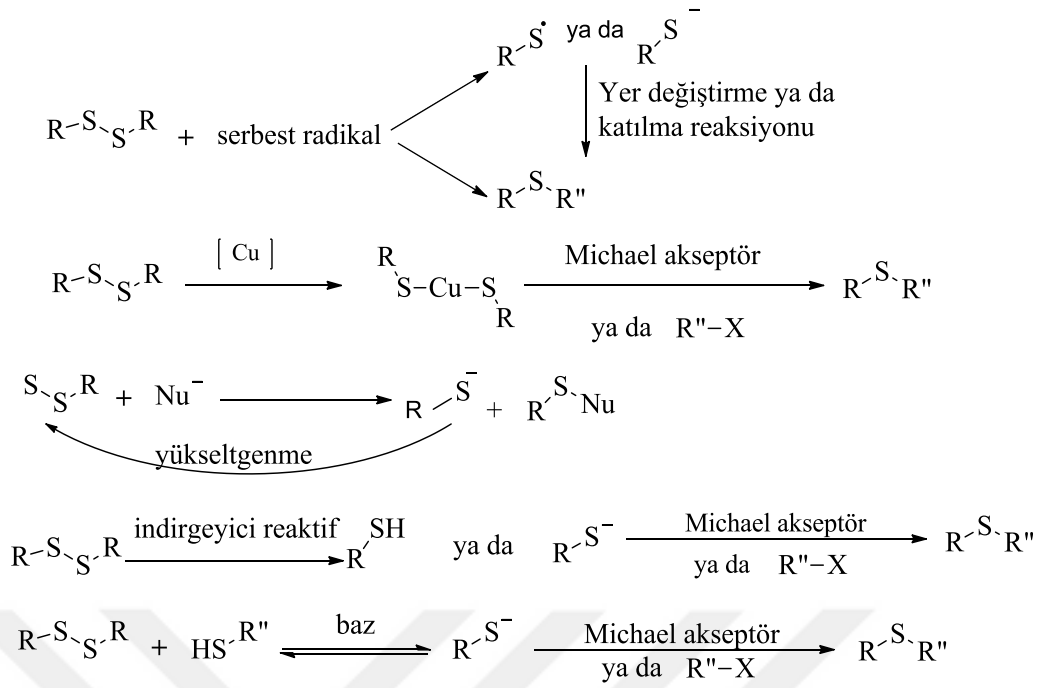
Şekil 1.20. Disülfid köprüsü için muhtemel geometriler.

Ağır metal iyonlarının miktarının artmasına paralel olarak çevreye ve insan sağlığına zararlı olduğu bilinmektedir. Özellikle son yıllarda teknolojinin gelişmesi ile birlikte doğal su kaynaklarının kirlenmesi de kaçınılmaz olmuştur. Doğal su kaynaklarındaki bu kirliliğe sebep olan metallerin ayrıştırılması ayrıca bir önem kazanmıştır. Bu tip ağır metalleri ayrıştırmak için literatürlerde pek çok yöntem verilmiştir. Y. Liu ve diğ. [55] 2,2'-ditiyobisanilin'in Modifiye Amberlit XAD-2 (Şekil 1.21) karışımını kullanarak yeni bir yöntem geliştirerek doğal sulardaki bu ağır metallerin konsantrasyonlarını düşürmeyi başarmışlardır. Bu metodun temeli Pearson'un sert asit-sert baz kavramına dayanmaktadır. Bu kavrama göre sert asit sert bazı, yumuşak asit yumuşak bazı tercih etmektedir. Özellikle yapısında $-NH_2$ ve S-S gruplarını içeren ve kelatlaşmaya müsait grupları içeren yapılar çok iyi ağır metal tutucu olarak kullanılmaktadır. Alkali ve toprak alkali metaller için düşük affiniteye diğerleri için ise yüksek affiniteye sahip olmaları çalışmayı güçlendirmiştir.

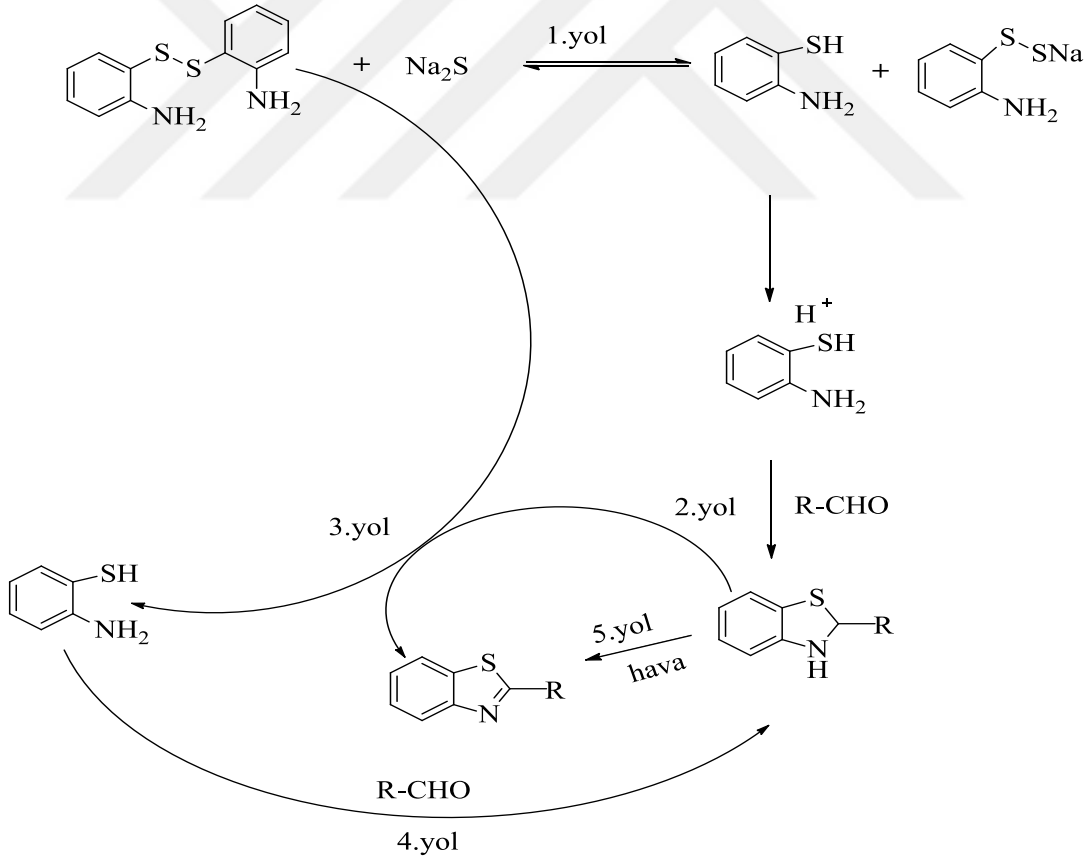


Şekil 1.21. Modifiye Amberlit XAD-2'nin 2,2'-ditiyobisanilinle tekrarlanabilir birimi.

Disülfidlerden organosülfür yani C-S bağı içeren yapıların oluşumunda serbest radikalle, Michael akseptörün, nükleofilik katılmanın, indirgen reaktiflerin ya da bazik ortamdaki etkileşimlerinin uygun olabileceği de Şekil 1.22'de görüldüğü gibi literatürde ifade edilmektedir [56]. Ayrıca disülfidlerin aril veya heteroaril aldehitlerin $Na_2S.H_2O$ katalizörlüğü eşliğinde önce benzotiyazol türevlerine daha sonra benzotiyazolin türevlerine dönüştükleri ve metal sülfidlerin S-S bağlarını kopardıkları ve halka kapanmasına giderek biyoaktif moleküllere dönüştükleri de Şekil 1.23'te şematik olarak açıklanmıştır [57].

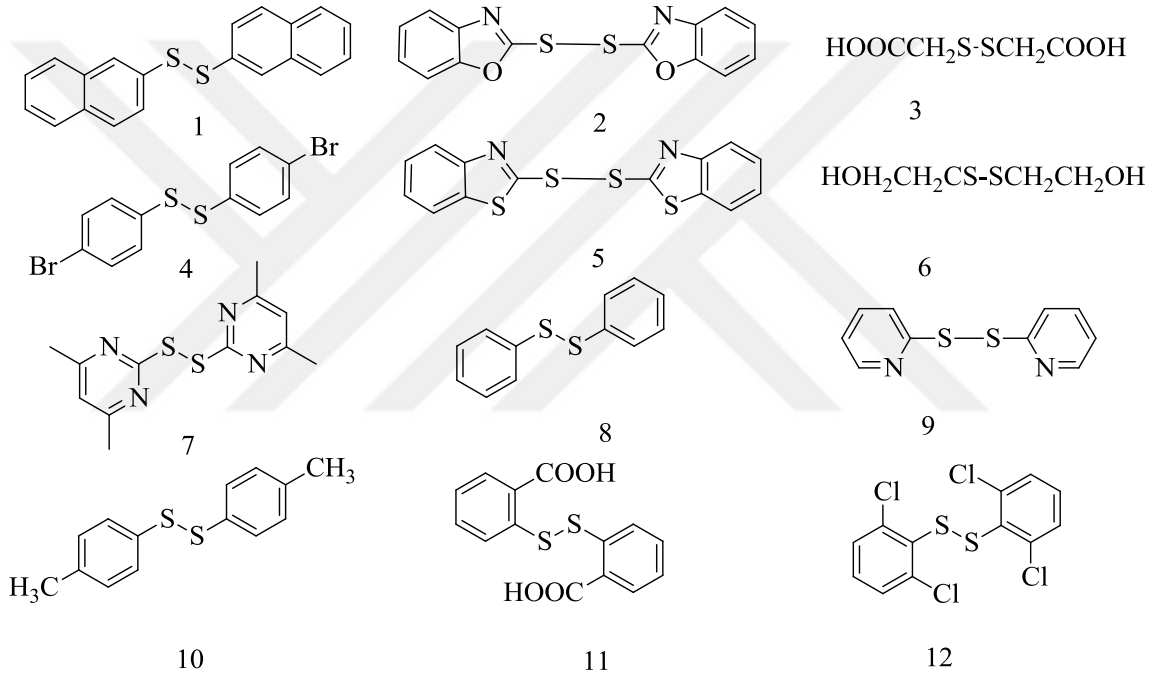


Şekil 1.22. Disülfid'ten C-S bağı oluşumu.



Şekil 1.23. Disüfidlerin $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O}$ katalizörlüğünde benzotiyazol türevlerine dönüşüm mekanizması.

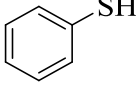
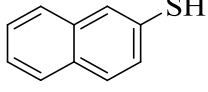
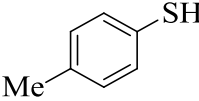
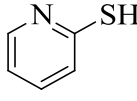
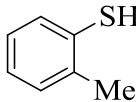
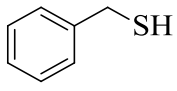
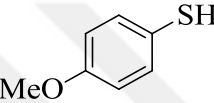

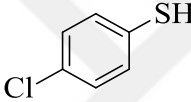

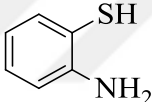
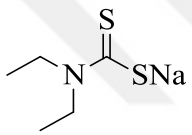
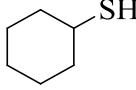
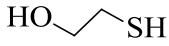
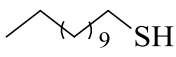
M. Nikoorm ve diğ. [58] oda sıcaklığında asetonitril ortamında Cu-Salen-MCM-41 ve üre hidrojen peroksit kullanarak tiyollerin oksidatif kenetlenmesiyle bir seri disülfid bileşiği (Şekil 1.24) sentezlemişlerdir. Buradaki MCM-41 küçük gözenekli silika olup yüzey alanının büyük olmasından dolayı sorpsiyon yaparak Schiff bazının bakır kompleksini kullanmışlar oksitleyici olarak ise üre hidrojen peroksit kullanmayı tercih etmişlerdir. Absorbe olmuş türleri ve katalizörün yüzeyinde kemisorpsiyona maruz kalmış türlerin belirlenmesi için en uygun yöntem olarak da Fourier Transform Infrared (FT-IR) tayin edilmiştir. Daha önceki literatürlerle kıyaslandığında ise ürün oluşum süresinin kısaldığı (6-37 dk.) ve verimlerin ise daha yüksek (% 85-99) olduğu görülmektedir.



Şekil 1.24. Cu-Salen-MCM-41 ve üre hidrojen peroksit kullanarak oksidatif kenetlenmeyle tiyollerden elde edilen disülfid ürünleri.

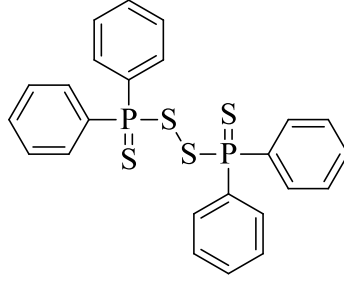
Son yıllarda S-S içerikli polimerik organosülfür bileşiklerin sentezi (Çizelge 1.1) ve enerji depolayan materyallerin keşfinden sonra bu malzemelerin lityum pillerde katyon olarak kullanımı üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Organotiyo(-SH)/disülfid(S-S) redoks çiftinin tersinir reaksiyon vererek elektron transferi yapması özelliği bu tip disülfid içerikli malzemelere pil özelliği kazandırmaktadır. Y. NuLi ve diğ. [59] bu malzemeyi yeniden şarj edilebilir magnezyum pillerinde katot materyali olarak önermişlerdir. Lityum pilleri kadar olmasa da yeterince etkili malzemeler olduklarını çalışmalarında ifade etmişlerdir.

Çizelge 1.1. Tiyollerin katalitik oksidasyonu.

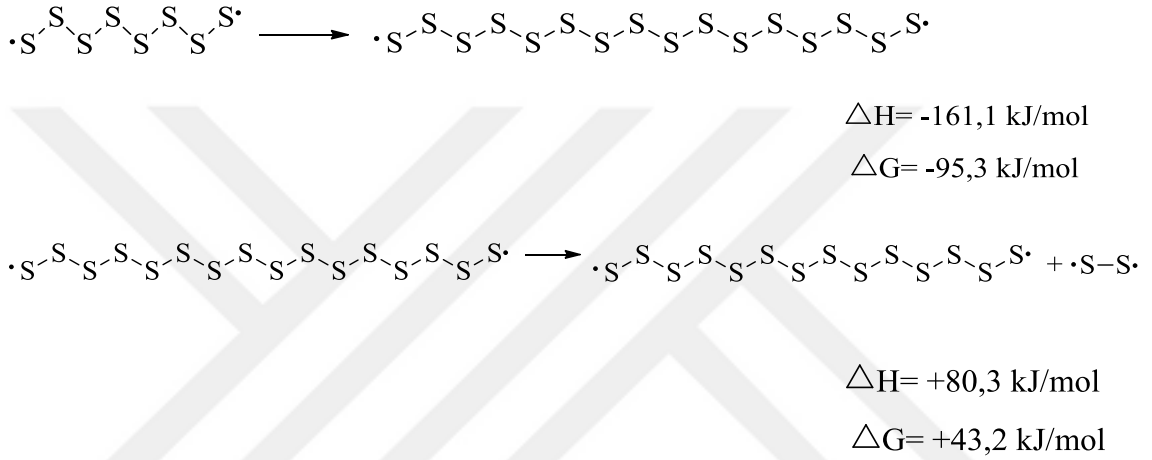
<u>Tiyol</u>	<u>Verim</u>	<u>Tiyol</u>	<u>Verim</u>
	92		87
	90		83
	88		85
	92		80
	90		80
	85		85
	87		82
	80		

Halojen içermeyen fosfor bazlı alevlenmeyi geciktirici fosfonat, fosfat ve fosfinatların stiren bazlı polimerlerde alevlenmeyi düşüren ve özellikle fosforlu (Şekil 1.25) bu tip bileşiklere elementel kükürt veya organik disülfid türevlerinin alevlenmeyi geciktirici etkisinin yüksek olduğunu ifade eden çalışmalar mevcut olup J. Wagner ve diğ. [60] bu çalışmalara ilaveten disülfidlerin kolayca parçalanmasından oluşan radikalik formlarının (Şekil 1.26) (Şekil 1.27) (Şekil 1.28) (Şekil 1.29) (Şekil 1.30) başlangıç malzemesi ile tekrar etkileşebileceğini ve oligo disülfidlerin oluşumunun mümkün olabileceğine dikkat çekmişlerdir. Polistiren içerikli malzemelerde alevlenmeyi geciktirici fosfor ve organik disülfid içerikli malzemelerin de katkı malzemeleri olarak kullanılacağını özellikle polistiren içerikli malzemelerin tutuşma sıcaklığını düşürmeyi hedeflemişlerdir.

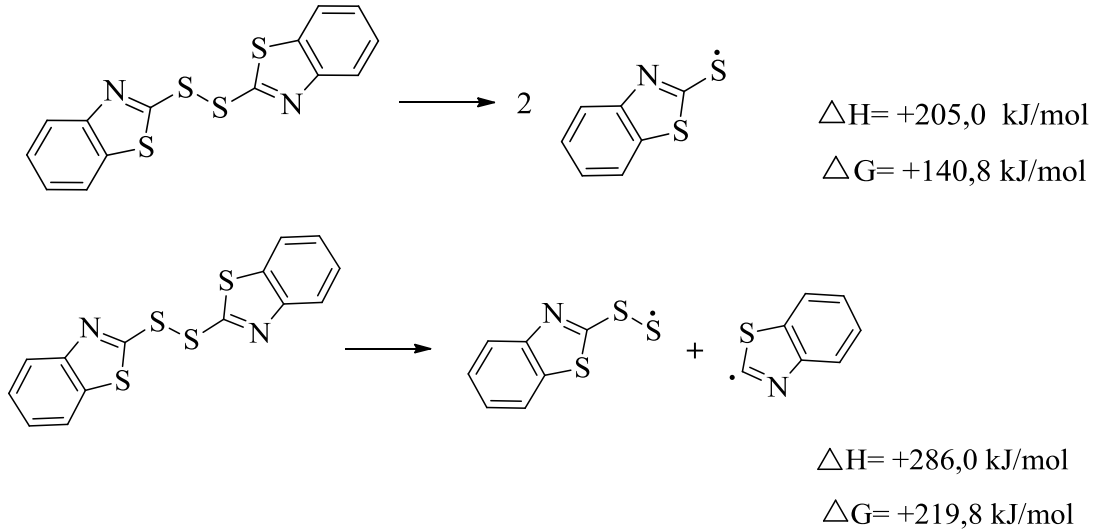
Çalışmalarında yapısal parçalanmaları, radikalik form oluşumunu, entalpi ve Gibbs serbest enerjilerini, kimyasal kuantum hesaplamalarını da detaylı olarak incelemiştir.



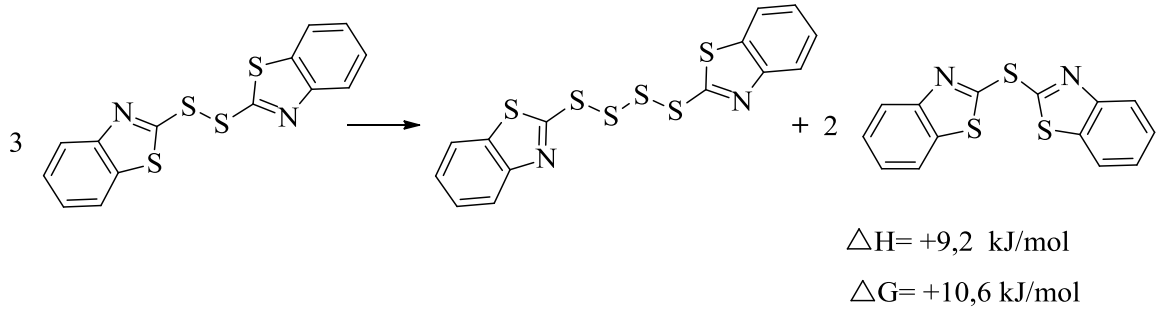
Şekil 1.25. Bis(difenilfosfinitiyol)disülfid'in yapısı.



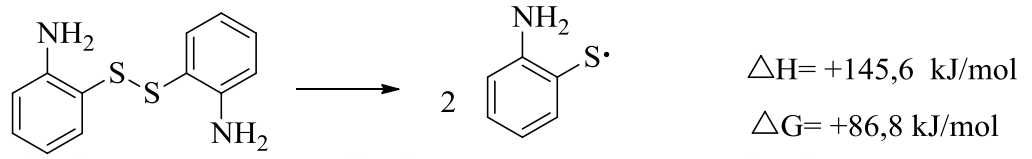
Şekil 1.26. Elementel kükürtün hesaplanmış termodinamik verileri.



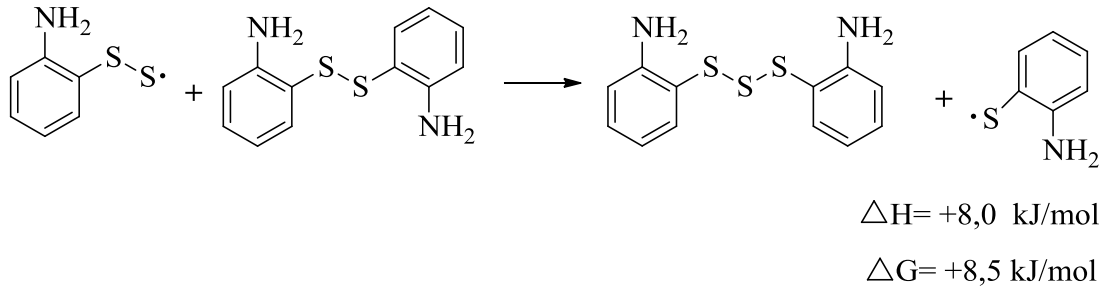
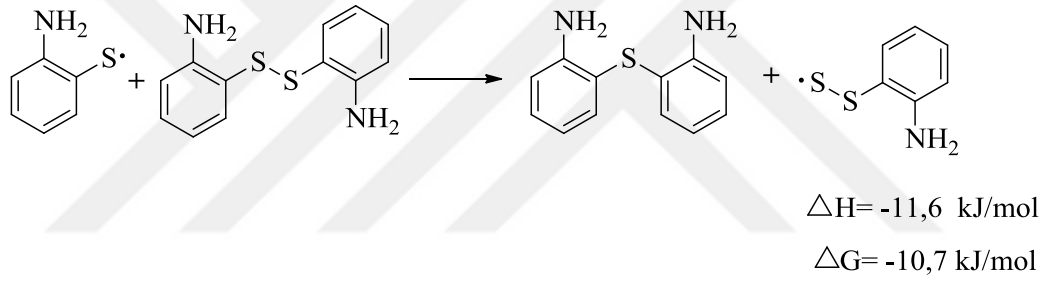
Şekil 1.27. Bis(benzotiyazolil)disülfid'in C-S ve S-S bağ kopması için hesaplanmış termodinamik veriler.



Şekil 1.28. Bis(benzotriazolil)disülfid'in farklı oranlara göre hesaplanmış termodinamik verileri.

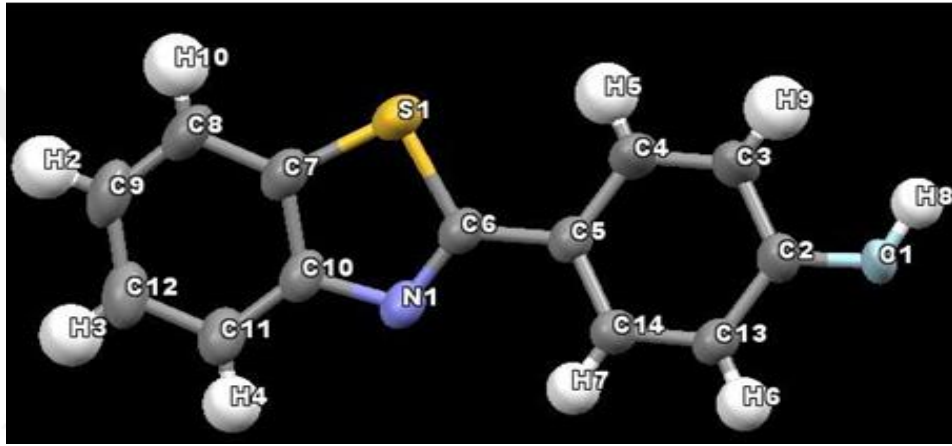
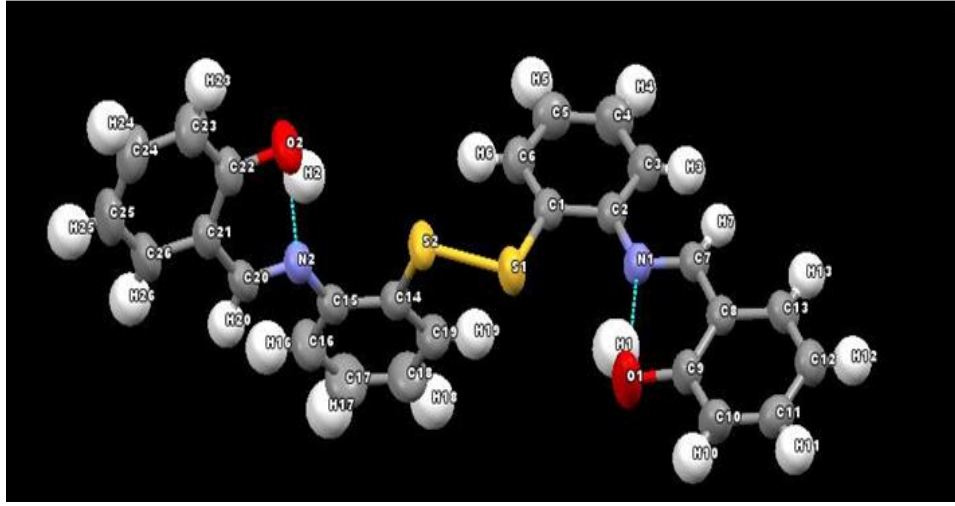


Şekil 1.29. Bis(2-aminofenil)disülfid'in S-S bağ kopması için hesaplanmış termodinamik verileri.



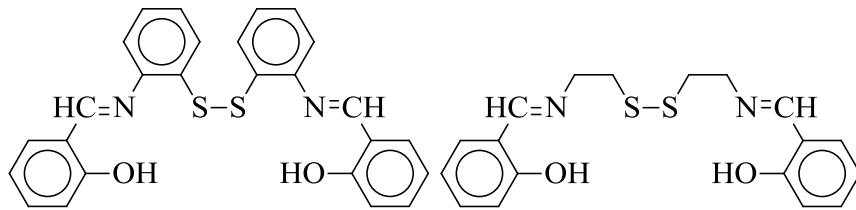
Şekil 1.30. Bis(2-aminofenil)disülfid'in ikincil reaksiyonlarında S-S bağ kopması için hesaplanmış termodinamik veriler.

Son yıllarda Schiff bazlarının ve özellikle tiyo-Schiff bazlarının yapısında bulunan –SH ve –C=N gruplarının biyolojik aktivitesinden dolayı biyokimyasal önemi artmıştır. Tıpta, farmakolojide, biyolojik ve biyoorganik alanlarda kullanılabilirliği yüksek olan disülfid bağlarını ve halka kapanması sonucu oluşan benzotriazol (Şekil 1.31) türevlerini içeren çalışmalar son yıllarda önemini artırmıştır [61].



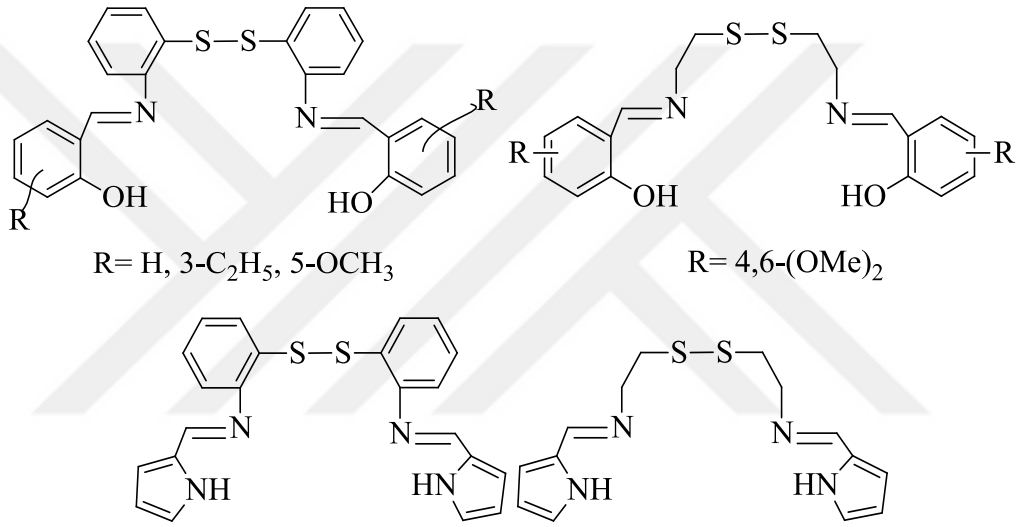
Şekil 1.31. Disülfid ve benzotiyazol bileşiklerinin X-ışınları gösterimi.

C. Manzur ve diğ. [62] salps ve sales (Şekil 1.32) olarak kısaltma yaptıkları, sırasıyla % 87,5 ve % 95 verimle disülfid içeren Schiff bazı komplekslerinin Ni(II) komplekslerini sentezleyip, elektrokimyasını ve yapılarını karakterize etmişlerdir. [Ni(salps).MeOH]MeOH'in X-ışınları kırınımı ile yapısını karakterize ettiklerinde, koordinasyon küresinde ve dışında bir mol çözücü hapsettiğini ve oda sıcaklığında magnetik momentinin 0,84 Bohr Magneton (BM) bulunmasından dolayı da düşük spinli kompleks yapma yatkınlığı olduğunu da ayrıca ifade etmişlerdir.



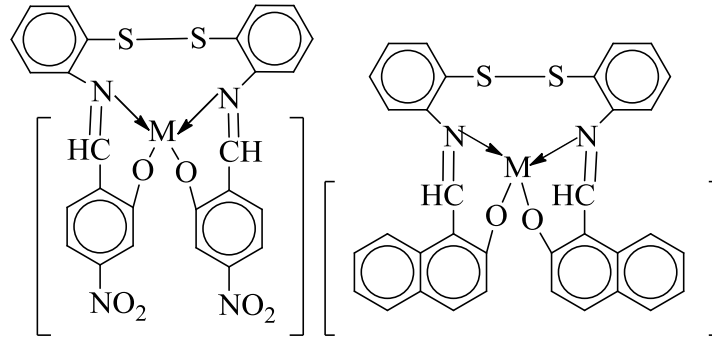
Şekil 1.32. H₂salps ve H₂sales'lerin kimyasal yapıları.

R. Bastida ve diğ. [63]-[67] 1988 yılında bazı disülfidlerin, elektrokimyasal yöntemlerle [(2-merkaptofenil)iminometil]fenol'ün Cu(II) kompleksini, 1992 yılında ise [(2-merkaptofenil)iminometil]fenol'ün Sn(IV) kompleksini ve bis(2-(2-merkaptofenil)imino-4,6-dimetoksi-fenoksi) Sn(IV)'ün yapısını X-ışınları ile aydınlatmışlardır. Yine bu grup 1992 yılında (2-(2-merkaptofenil)imino-fenol'ün Zn(II) kompleksini ve bis(N,N'[ditiyobis(etilen)](4,6-dimetoksisalisilaidiminiminato)) bileşiğinin (Şekil 1.33) Zn(II) kompleksinin yapısını X-ışınları ile aydınlatmışlardır. {(2,2'bipiridin)[2-(2-merkaptofenil)imino-fenoksi]}'nin 1993 yılında Zn(II) kompleksini, yine aynı yıllarda 1,10-fenantrolin grubu içeren ligandın Cd(II) kompleksini sentezleyerek yapılarını aydınlatmışlardır.



Şekil 1.33. Disülfid içeren Schiff bazı türevleri.

Schiff bazları aldehit veya amino gruplarının farklılığına göre çok geniş bir çalışma aralığına sahip olduklarından dolayı devamlı, giderek artan, güncelliğini koruyan bir çalışma alanı özelliğindedir. Özellikle yapısında azot-oksijen donör atomları içeren yapılara ait literatürler çok yaygın olmakla birlikte son yıllarda azot-kükürt ve azot-oksijen-kükürt donör grupları içeren sistemler sık çalışılmaya başlanmıştır. Bunların en güzel örneklerinden biri 2,2'-diaminodifenildisülfid bileşiğidir. Bu bileşikteki azot-oksijen-kükürt donör atomlarından dolayı özellikle kompleks yatkınlığı göstermektedir. Bu kompleks yapma özelliğine yeni boyut kazandıran P. M. Prabhu ve B. H. Mehta [14] Şekil 1.34'te görüldüğü gibi VO(IV), UO₂(VI) ve Zr(IV) komplekslerini sentezlemiş ve molar iletkenlik ve magnetik süsseptibilitelerini ölçmüşlerdir.



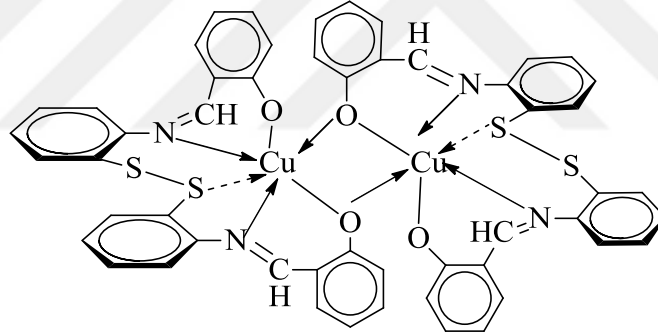
M= VO(IV), (X= 4)

M= UO₂(IV), (X= 4, 8)

M= Zr(IV)

Şekil 1.34. VO(IV), UO₂(VI) ve Zr(IV) komplekslerinin yapısı.

Şekil 1.35'te görüldüğü üzere P. Gili ve diğ. [68] 1996 yılında N,N'- [1,1'-ditiyo (fenil)]bis(5-metoksisalisilaldimin) (5MeOSalps) bileşiğini sentezleyip Cu(II) ve Fe(III) komplekslerinin elektrokimyasını magnetik, termogravimetrik, kalorimetrik ve spektroskopik özelliklerini incelemişlerdir.



Şekil 1.35. N,N-[1,1'-ditiyo(fenil)]bis(5-metoksisalisilaldimin) (5MeOSalps) ligandının dimerik Cu(II) kompleksi.

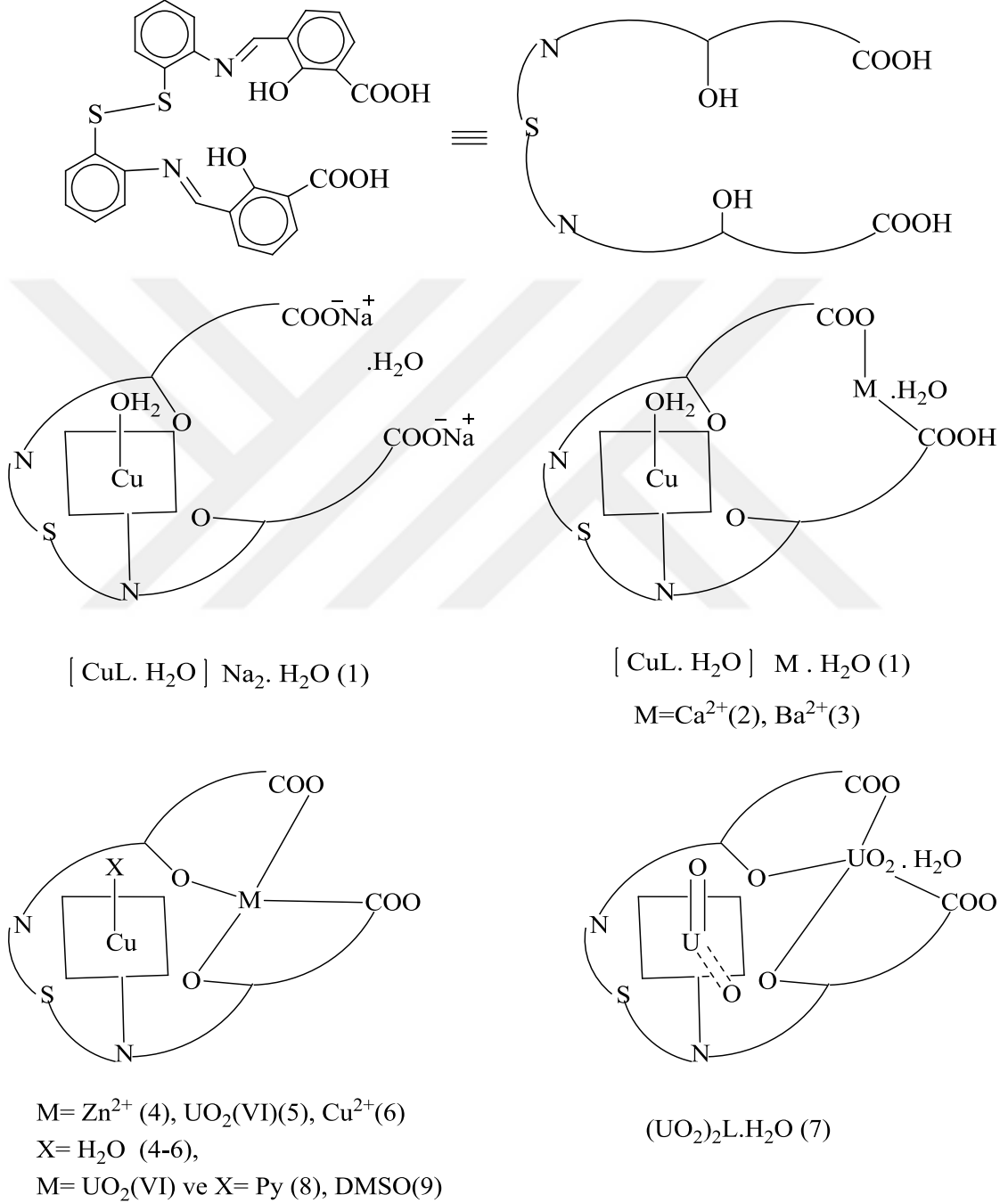
Ayrıca P. Gili ve diğ. [Cu(η⁵-5MeOSalps)] kompleks bileşiğinin (Şekil 1.36) Dönüşümlü Voltametri (CV) çalışması ile 2e⁻'a karşılık redoks reaksiyonunun gerçekleştiğini de ifade etmiştir [68].



Şekil 1.36. [Cu(η⁵-5MeOSalps)]'nin temsili elektrokimyasal indirgenme mekanizması.

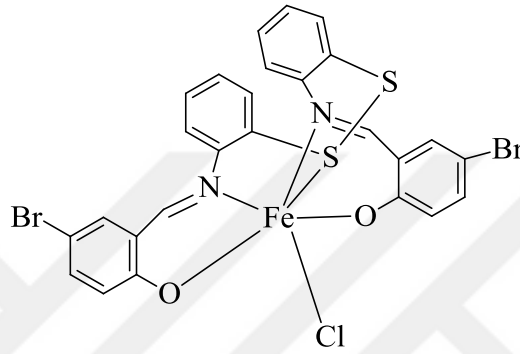
2001 yılındaki çalışmada 3-formilsalisilik asit'in bis-(2-aminofenil)-disülfid iç kısımda N₂SO₂ dış kısımda O₂O₂ yani toplamda N₂SO₄ tipi bölmeli kompartıman yapılı çok dişli Schiff bazı (Şekil 1.37) izole edilmiş ve iç kısmında bakır merkezli dış kısmında ise

farklı metal iyonlarının yer alabileceğini belirtmişlerdir. 300 Kelvin (K)'de ölçülen magnetik süseptibilite çalışmalarına göre ise mono Cu(II) türevlerinin paramagnetik özelliği olduğunu fakat homo-iki çekirdekli Cu(II) başına 0,8 BM gibi düşük magnetik moment gösterdiklerini ve bu normalin altındaki değerin nedeninin ise bakır merkezlerindeki antiferromagnetik özellikten kaynaklandığını belirtmişlerdir [69].



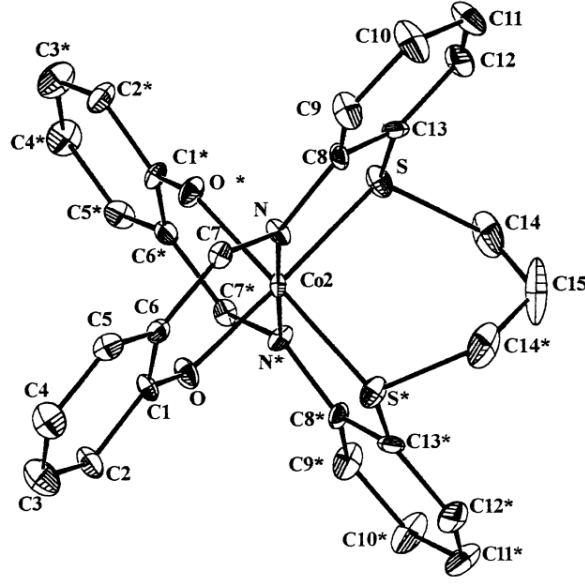
Şekil 1.37. N_2SO_4 tipi bölmeli kompartıman yapılı çok dişli Schiff bazının iki çekirdekli kompleksleri.

A. Elmalı ve Y. Elerman [70] tarafından [Bis(5-bromo-salisilaldiminfenil)-disülfit]-Fe(III) kompleksinin (Şekil 1.38) yapısı X-ışınları kırınımı metoduyla aydınlatılmış ve bu monomerik Fe(III) kompleksinin bozunmuş oktahedral koordinasyonunda olduğu ve koordinasyonun iki fenolik oksijen, iki imin azotu, bir kükürt ve bir klor atomu ile üç adet altı üyeli kelat halkası bir adette beş üyeli monoklinik bir sisteme sahip koordinasyondan oluştuğunu ifade etmişlerdir. Ayrıca ligandlar da gözlenen ortalama S-S bağ uzunluğunun 2,0410 Angstrom (Å)'dan 2,0669 Å'a yükseldiği de tespit etmişlerdir.



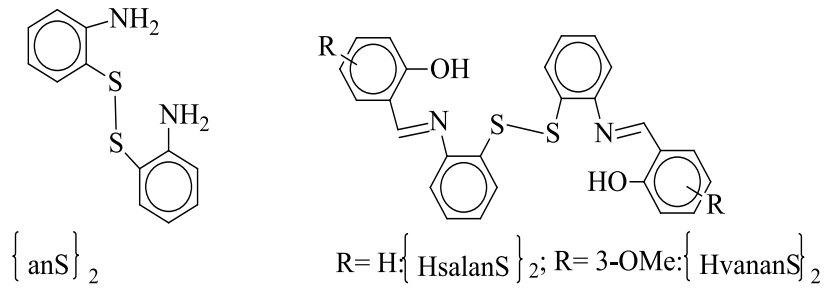
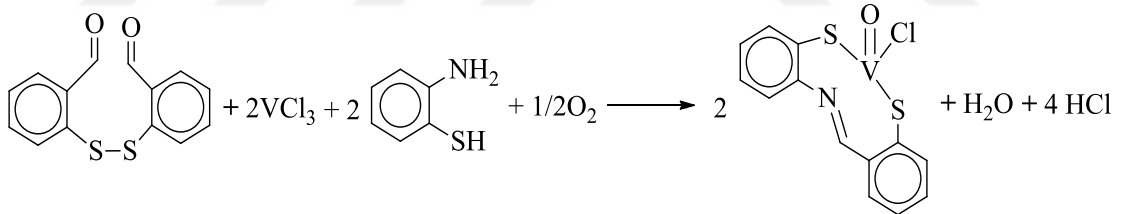
Şekil 1.38. [Bis(5-bromo-salisilaldiminfenil)-disülfit]-Fe(III) kompleksinin yapısı.

Literatürlerde düşük spinli oktahedral Co(II) komplekslerini ve X-ışınları kırınımı ile ilgili çalışmaları görmek pek mümkün değildir. Bu tip düşük spinli formları içeren bazı bileşikler oda sıcaklığında daha baskın karakterde olmalarına rağmen yüksek sıcaklıklarda Co(II)-Co(III) denge formuna dönmektedirler. Çoğu Co(II) kompleksleri oksijen taşıma potansiyelinden dolayı bir Lewis bazının mevcudiyetinde daha kararlı olmaktadır. S. Pal ve diğ. [71] 2002 yılında 1,3-di(o-salisilaldiminofeniltiyo)propan (Şekil 1.39) ve 1,2-di(o-salisilaldiminofeniltiyo)ksilen gibi altıdişli ligandların Co(III) ve düşük spinli Co(II) komplekslerini izole etmiş ve yapılarını X-ışınları kırınımı yöntemi ile aydınlatmışlardır. 300 K'deki magnetik süsseptibiliteleri sırasıyla 3,46 ve 2,91 BM olarak belirlenmiştir. Komplekslerin elektronik spektrumları kaydedilmiştir. 15330 cm^{-1} 'de band muhtemelen $3T_{1g} \leftarrow 1A_{1g}$ geçişi oktahedral Co(III) komplekslerindeki geçişi ve 16778 cm^{-1} 'deki diğer yüksek band ise tetrahedral Co(II) komplekslerindeki d-d geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Diğer yüksek bandlar ise yük transfer geçişleridir. Bu komplekslerde 17241 ve 21739 cm^{-1} 'deki omuzlar ise dublet-dublet geçişleridir. Ayrıca CV çalışmaları ise -0,14 V ($\Delta E = 65 \text{ mV}$)'da Co(III)/Co(II) arasında tersinir bir elektrona karşılık bir dönüşümü göstermektedir.

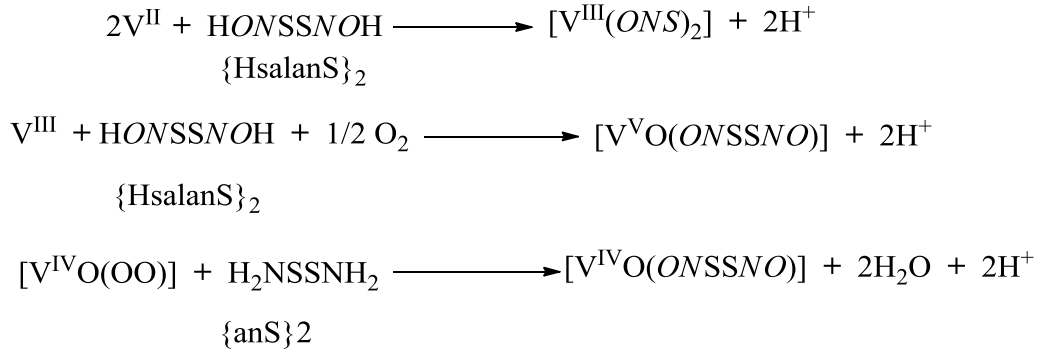


Şekil 1.39. 1,3-di(o-salisilaldiminofeniltiyo)propan'ın ORTEP diyagramı.

D. Wang ve diğ. [72] 2003 yılındaki çalışmalarında disülfid bağlarının vanadyumla, vanadyum triklorürle etkileştiğinde (Şekil 1.40) S-S bağlarının koptuğunu ve vanadyumun yapıya koordine olarak oksovanadyumlara dönüştüğünü vurgulamışlardır. (Hsalan)₂ ve (ans)₂ ile etkileşen vanadyumun farklı yükseltgenme basamaklarına (Şekil 1.41) havanın oksijeni ile yükseltgenip indirgenebileceğini belirtmişlerdir.

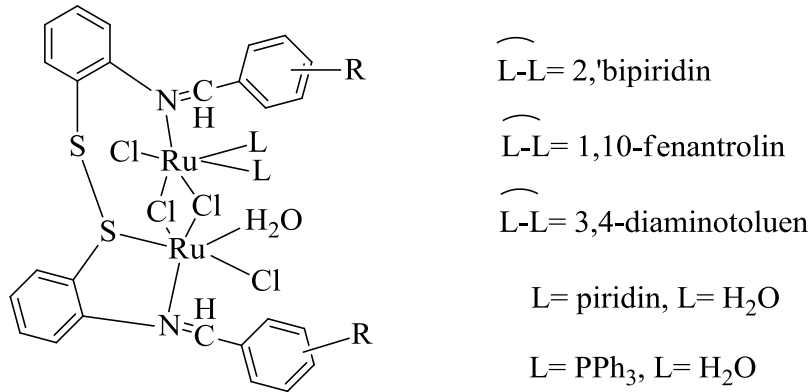


Şekil 1.40. Disülfid ligandının vanadyum kompleksi oluşum reaksiyonu, (ans)₂ ve (HsalanS)₂ yapıları.



Şekil 1.41. V(II), V(III) ve V(IV)'ün katalitik reaksiyon mekanizmaları.

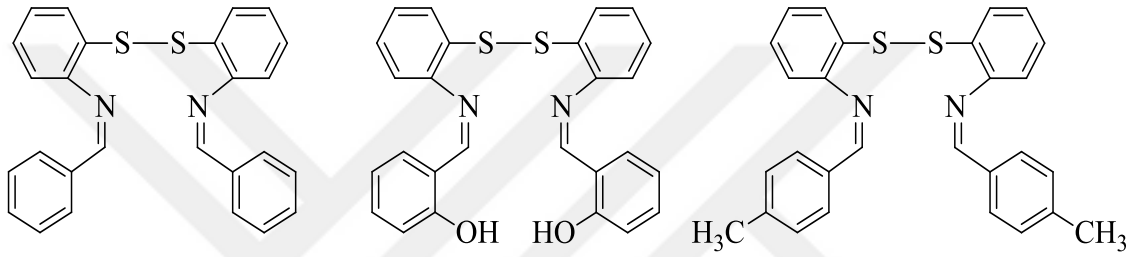
Bis(2-aminofenil)disülfit'in çeşitli aromatik aldehytlerle kondenzasyonu ile bir seri Schiff bazlarını sentezleyen M. G. Bhowon ve diğ. [73] bunların Şekil 1.42'de görüldüğü gibi iki çekirdekli rutenyum komplekslerini sentezlemiştir. Yapıları için de bir önermede bulunmuşlardır. Diimin ligandlarının FT-IR spektrumlarında 1600-1650 cm⁻¹'deki güçlü bandların -C=N esneme frekansından kaynaklandığı bu ν_{C=N} piklerinin metal komplekslerinde 10-25 cm⁻¹ kadar kırmızı bölgeye kaydığını bunu sebebinin de serbest iminlerin metal ile koordinasyonu olduğunu belirtmişlerdir. 3460-3450 cm⁻¹'deki piklerin fenolik -OH'a ait olduğunu saptayıp, asimetrik ve simetrik nitro gruplarının sırasıyla ise 1527 cm⁻¹ ve 1439 cm⁻¹'de, ν_{C-S}'nin ise 754-765 cm⁻¹'de olduğunu gözlemişlerdir.



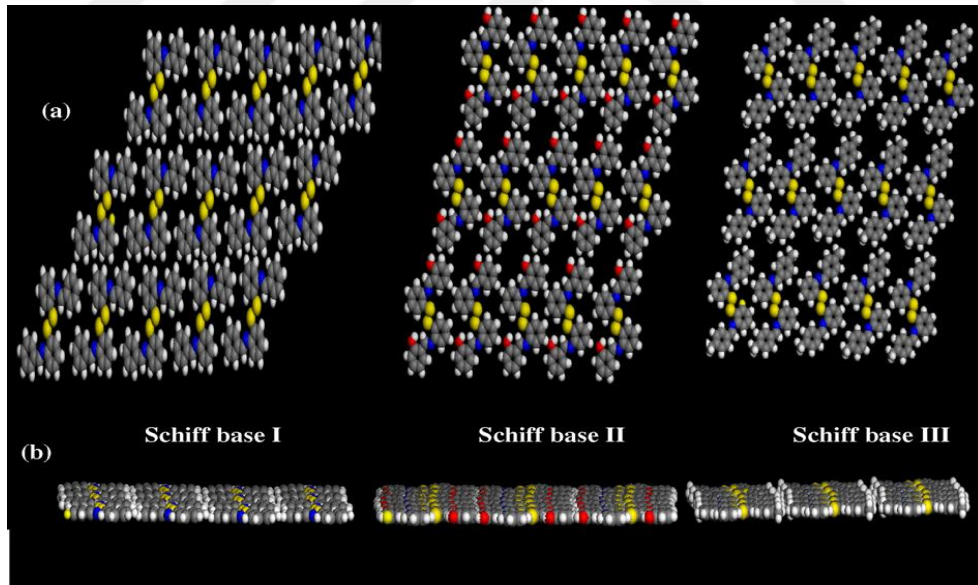
Şekil 1.42. Bis(2-aminofenil)disülfit'in iki çekirdekli rutenyum kompleksinin yapısı.

Disülfit içerikli Schiff bazlarının diğ er önemli kullanım alanlarından biri de korozyon inhibitörü olarak kullanımımızdır. Özellikle sanayide yumuşak çelik (Şekil 1.44) kullanım alanı olan yerlerde yani depolama tankları ve rafinerilerde çok kullanılmaktadır. Bu depolama alanlarının en önemli sorunu asidik çözeltilerdir. Bunlardan en yaygın olanı ise hidroklorik asittir. Asitlerin pek çoğu için korozyon inhibitörü olarak yapısında elektronegatif atomlar içeren (N, S, O ve P gibi), doymamış bağlar (çifte bağlar, üçlü

bağlar gibi) ve düzlemsel konjüge sistemler içeren aromatik organik bileşikler (Şekil 1.43) tercih edilmektedir. Bu tanıma en iyi uyan örnek ise tartışmasız Schiff bazlarıdır. Schiff bazları birer potansiyel korozyon inhibitörlerdir. Schiff bazlarının en büyük avantajlarından biri de ucuz ve kolay sentezlenebilir olmalarıdır. Yapısında C, H ve N atomları barındıran Schiff bazlarından farklı olarak S atomu barındıran Schiff bazlarının metal içerikli ortamlarda daha etkili olduğu tespit edilmiştir. M. Behpour ve diğ. 2010 yılında disülfid içerikli organik inhibitörlerin yumuşak metal yüzeylerinde adsorpsiyonunun artmasının sebebi olarak demirin 3d elektronlarının disülfid bağlarındaki boş $d_{\pi}-d_{\pi}$ bağları ile bindirme yaptığını ve bu güçlü inhibitör moleküllerin çeliğin yüzeyine tutunduklarını belirtmişlerdir [74].



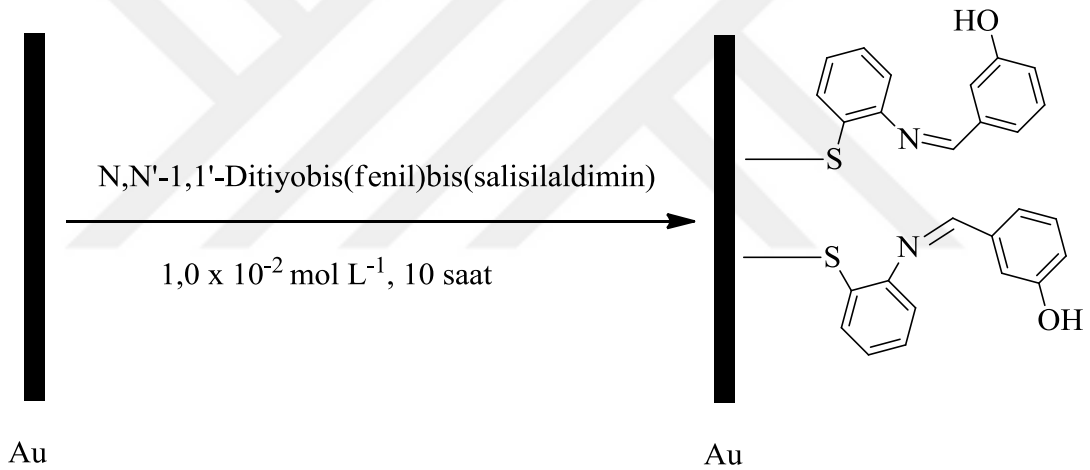
Şekil 1.43. Korozyon inhibitörü olarak kullanılan tiyo-Schiff bazları.



Şekil 1.44. 2.0 M HCl içindeki yumuşak çeliğin Schiff bazları ile adsorpsiyon davranışlarının şematik gösterimi.

Disülfid içerikli Schiff bazlarının kullanım alanlarından biri de sağlık alanında adı çok bilinen nörotransmitter sistemlerinde önemi büyük olan dopamin'dir. Dopamin eksikliğinin Parkinson hastalığına yol açtığı çeşitli çalışmalarla ispatlanmıştır [75]-[77]. Biyokimyada ve tıp alanında dopamin eksikliğinin tespiti üzerine son yıllarda çok

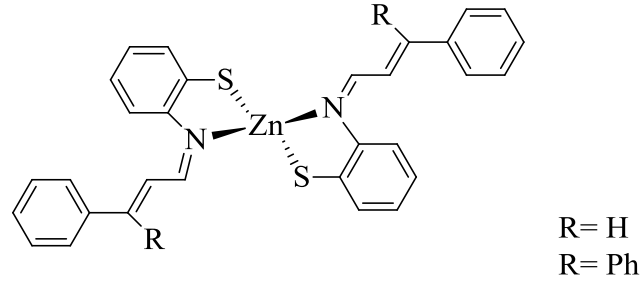
yoğun çalışmalar mevcuttur. Titrimetrik, spektrofotometrik, kemilüminesans, potansiyometrik ve voltametrik pek çok metotlarda denenmiştir. Fakat içlerinde en yaygın olan yöntem ise düşük maliyet, hızlı tespit özelliği, yüksek seçicilik özelliğine sahip olan elektrokimyasal yöntemdir. Dopamin'in elektrokimyasal olarak belirlenmesinde en büyük problemlerden biri de yüksek konsantrasyonda askorbik asit ile beraber olmasıdır. Ayrıca oksidasyon ürünlerinden gelen kirlilikten dolayı da aşırı potansiyel göstermektedir. M. Behpour ve diğ. [78] 2011'deki çalışmasında disülfid içerikli Schiff bazının altın elektrot (Şekil 1. 45) yüzeyine tutunduğunu ve bu elektrot yardımı ile ortamda askorbik asitte olsa dopamin'in daha kolay belirlendiğini yeni bir metot olarak sunmuştur. 2016 yılında bu çalışmayı biraz daha geliştiren E. Honarmand ve diğ. [79] Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), voltametrik çalışmasını, pH etkisini, kronoamper çalışmasını, girişim çalışmasını detaylı bir şekilde incelemiştir.



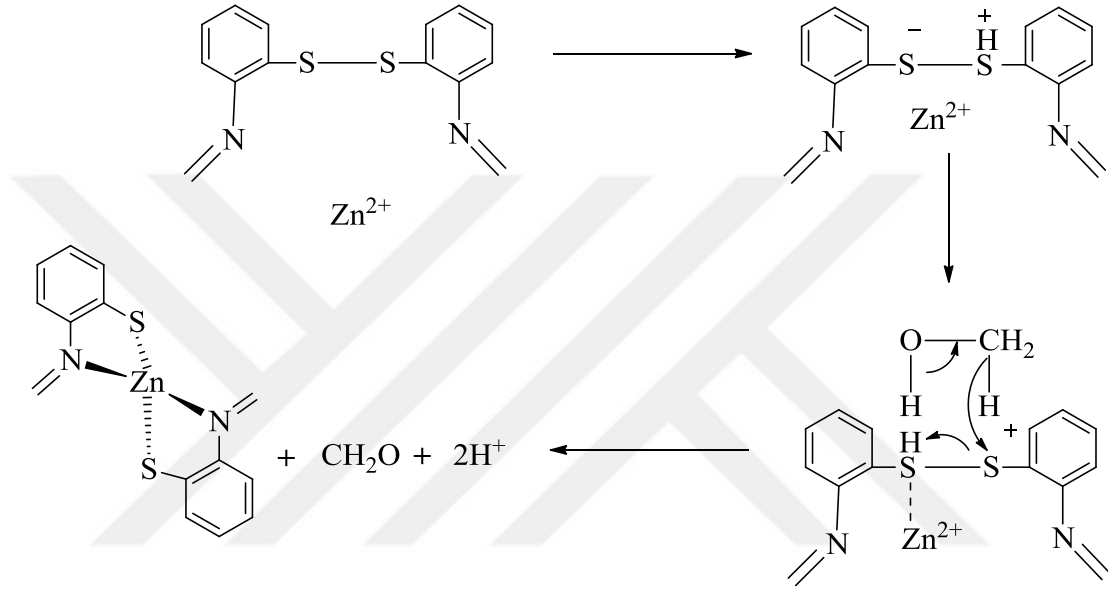
Şekil 1.45. N,N'-[1,1'-ditiyobis(fenil)]bis(salisilaldimin)'in altın elektrot üzerindeki mono tabakası oluşumunun şematik gösterimi.

Disülfid köprülü Schiff bazı metal kompleksleri serisine 2012 yılında A. Donzelli ve diğ. [80] tarafından katılan titanyum komplekslerinin termal kararlılığı, kompleks yapma özelliği detaylı bir şekilde çalışmada açıklanmıştır.

Şekil 1.46 ve Şekil 1.47'de görüldüğü üzere 2014 yılında yapılan başka bir çalışma ile N₂S₂ tipi yapılarda bulunan S-S bağlarının çinko ile etkileşimde koptuğu ve iki kelat halkası içeren bir yapıyı çinkonun merkez atomu olarak tuttuğu ifade edilen çalışmadır. Bu çalışmada ayrıca bu oluşan metal kompleksin üzerine aldehit ilavesi ile tekrar disülfid bağlarının oluşabileceği iddia edilmektedir [81].



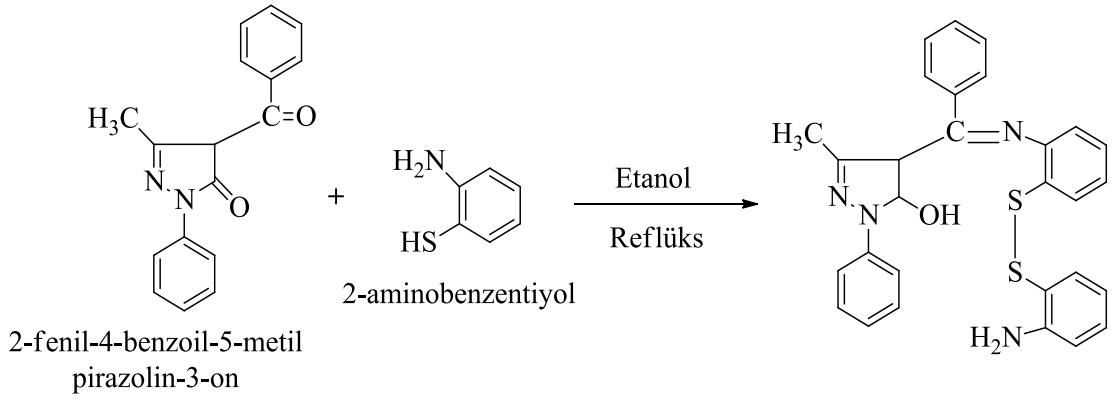
Şekil 1.46. N₂S₂ tipi yapılarda bulunan S-S bağlarının çinko ile etkileşimde kopması sonucunda oluşan kompleks yapı.



Şekil 1.47. MeOH'de S-S bağlarının tahmini kopma mekanizması.

2012 yılında V. Bhalla ve diğ. [82] tarafından Schiff bazlarının süspansiyon metodu ile nanopartiküllerini elde etmenin mümkün olduğunu belirtmişlerdir. Disülfid bazlı ligandların kullanım alanlarına diğer bir örnek ise nanopartiküler disülfid içerikli Schiff bazlarının reseptör olarak sulu ortamda Cu²⁺, Cd²⁺ ve Pb²⁺'lerin voltametrik simülasyonla belirlenmesidir [83].

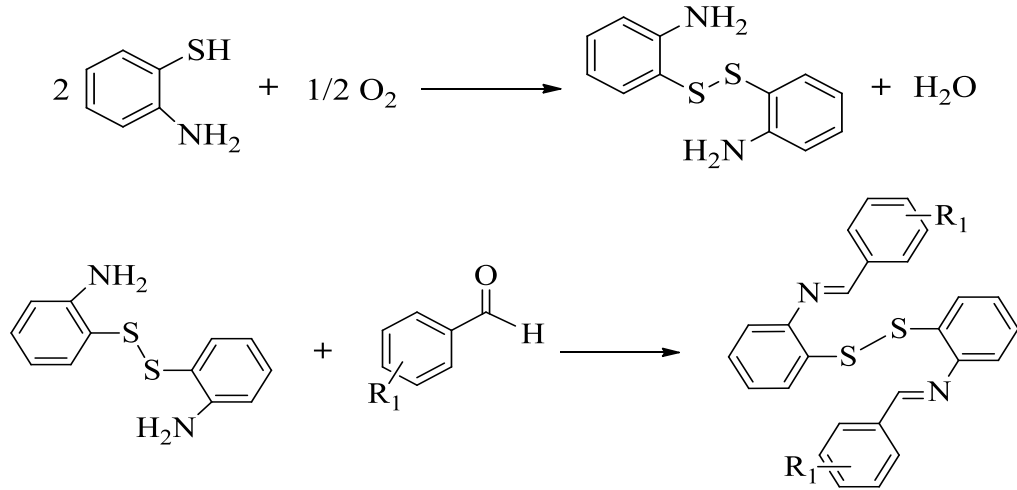
Kükürt hayatımızda vazgeçilmez bir element olup biyokimyasal proseslerde yaygın bir şekilde kullanılır. Çok yaygın 20 aminoasitten iki tanesi organosülfür bileşikleri içerir. Antibiyotikler, penisilin ve sülfü grubu ilaçlar kükürt içermektedirler. Tiyol grubunun da biyoloji de çok önemli bir yeri vardır. Disülfid yapılarının sistein, protein ve peptid yapılarının mekanizmalarındaki önemi bilinmektedir. Enzimatik reaksiyonlardaki önemi ise son yıllarda literatürde özellikle vurgulanmaktadır. 2015 yılında M. Gowri ve T. D. Thangadurai [84] enzimatik reaksiyonlar için yeni bir disülfid içerikli bileşik sentezlemiş (Şekil 1.48) ve yapısını aydınlatmışlardır.



Şekil 1.48. (Z)-4-((2-((2-aminofenil)disülfanil)fenilimino)(fenil)metil)-3-metil-1-fenil-1H-pirazol-5-ol'ün oluşum reaksiyonu.

1.5. DİSÜLFİT İÇEREN TİYO-SCHİFF BAZLARININ GENEL REAKSİYONU

2-aminotiyofenol'den dimerik yapıda disülfid elde etmek için pek çok yöntem literatürlerde verilmiştir. Bunların en yaygın olanları 1.6. kısımda detaylı olarak incelenmiştir. Bu yöntemler içinde en kısa, en kullanışlı ve ekonomik olan yöntem havanın oksidasyonu ile disülfid eldesidir [85]. Kükürt içeren Schiff bazlarının en genel elde edilme yöntemi (Şekil 1.49) ise, kükürtlü amin bileşikler ve aldehit türevlerinin oda şartları altında uygun çözücü içerisinde karıştırılarak sentezlenmesidir.

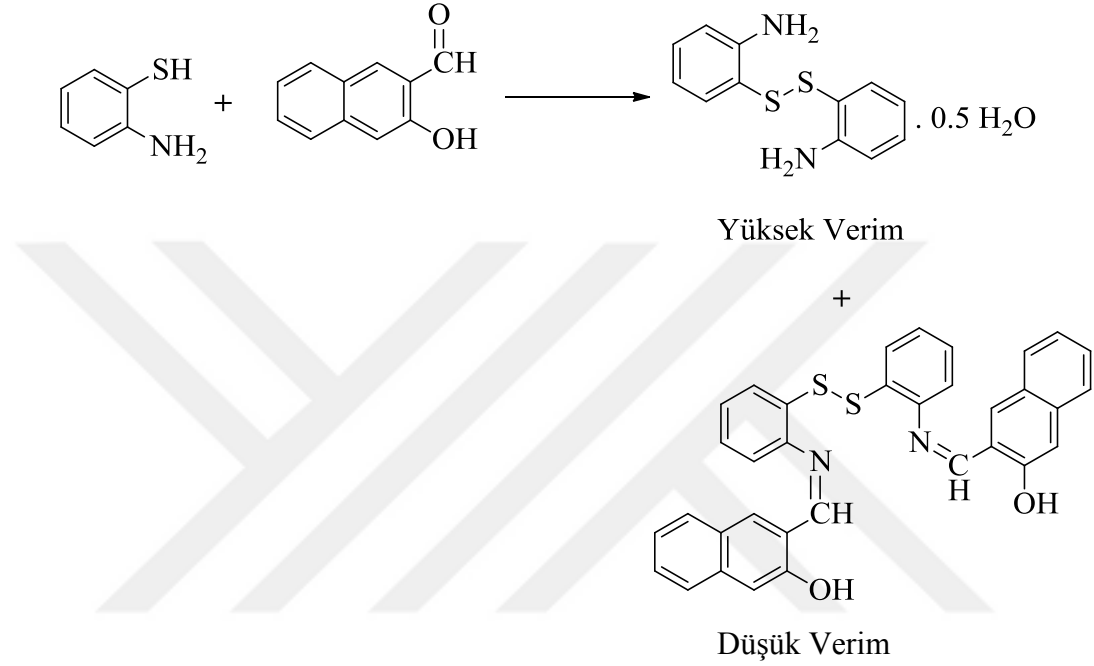


R_1 : o-Cl, m-Cl, p-Cl, o-Br, m-Br, p-Br, o-F, m-F, p-F, o-OCH₃, m-OCH₃,
p-OCH₃, o-OH, m-OH, p-OH, o, m, p-NO₂

Şekil 1.49. Tiyo-Schiff bazlarının genel reaksiyonu.

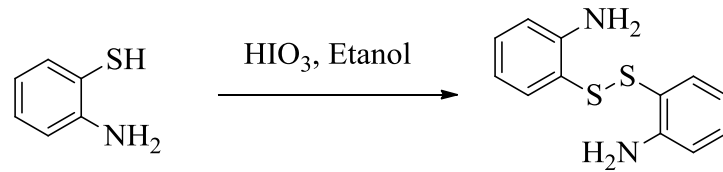
1.6. DİSÜLFİT İÇEREN TİYO-SCHİFF BAZLARININ YAYGIN ELDE EDİLİŞ YÖNTEMLERİ

1997 yılında B. Kaitner ve G. Pavlović [86] tarafından 2,2'-diaminodifenil disülfitin yapısı X-ışınları kırınımı metodu ile aydınlatılmıştır. Yapıda yarım mol hidrat suyu (Şekil 1.50) tespit edilmiştir. Ayrıca yapıdaki azot atomları ile hidrat suyu arasında moleküllerarası hidrojen bağıni da tespit etmişlerdir.



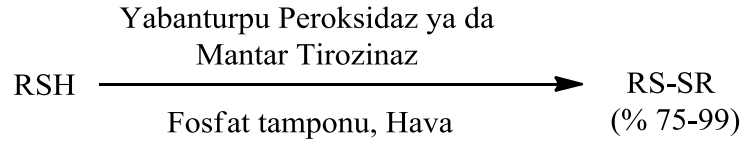
Şekil 1.50. 2,2'-diaminodifenil disülfid hemihidrat'ın oluşum reaksiyonu.

1998 yılında M. M. Candan ve diğ. [87] etanollü iyodik asit kullanarak % 95 verimle (Şekil 1.51) 2,2'-diaminodifenil disülfid'i sentezlemişlerdir.



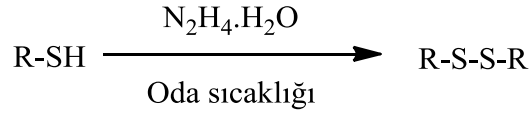
Şekil 1.51. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in etanollü iyodik asit ile sentez reaksiyonu.

1998 yılında M. Sridhar ve diğ. [88] enzim katalizi ile tiyollerden fosfat tamponu yardımıyla simetrik disülfidleri (Şekil 1.52) % 99 verimle sentezlediklerini iddia etmektedirler.



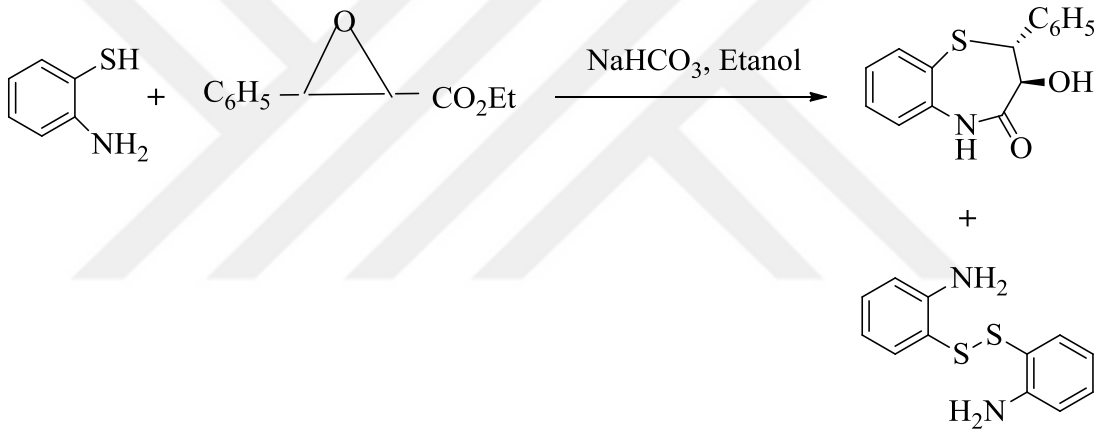
Şekil 1.52. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in enzim katalizi ile sentez reaksiyonu.

1999 yılında S. Rajaram ve diğ. [89] bazı tiyollerin hidrazin hidratla oda sıcaklığında katalizlenmesi suretiyle (Şekil 1.53) yüksek verim elde etmişlerdir.



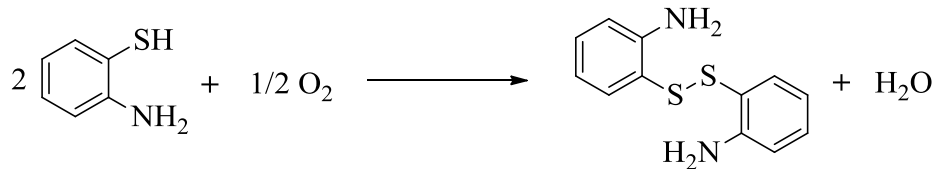
Şekil 1.53. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in hidrazin hidrat ile sentez reaksiyonu.

2001 yılında A. Zerzouf ve diğ. [90] aşağıdaki mekanizmayı önermiş ve % 80 verimle 2,2'-diaminodifenil disülfid'i (Şekil 1. 54) sentezlemişlerdir.



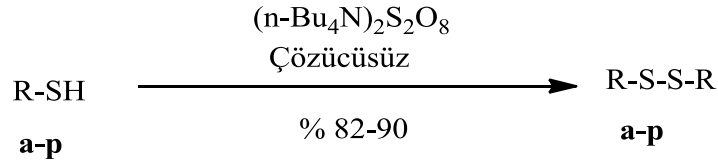
Şekil 1.54. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in sodyum bikarbonat ile sentez reaksiyonu.

K. Benchekroun ve diğ. [91] 2-aminotiyofenol'ün oksijen yardımıyla oksidasyonu (Şekil 1.55) sonucu 2,2'-diaminodifenil disülfid'i elde etmişlerdir.



Şekil 1.55. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in hava oksijeni ile sentez reaksiyonu.

2002 yılında F-E. Chen ve diğ. [92] Şekil 1.56'da görüldüğü gibi çözücüsüz ortamda tiyollerden disülfid elde etmek için tetrabutylamonyumperoksidisülfat kullanmışlardır.



a R= C₆H₅

b R= 4-MeC₆H₅

c R= 4-MeOC₆H₅

ç R= 4-ClC₆H₄

d R= 2-H₂NC₆H₄

e R= 2-HOCC₆H₄

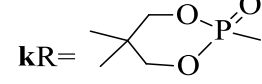
f R= 4-O₂NC₆H₅

g R= n-C₄H₉

h R= t-Bu

i R= n-C₅H₁₁

j R= allil



l R= HOCH₂CH₂

m R= 2-furil

n R= 2-piridil

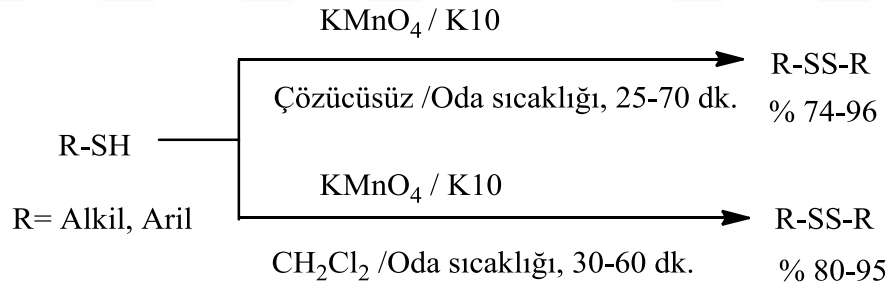
o R= 2-pirimidil

ö R= 2-benzimidazol

p R= 2- benzotiyazol

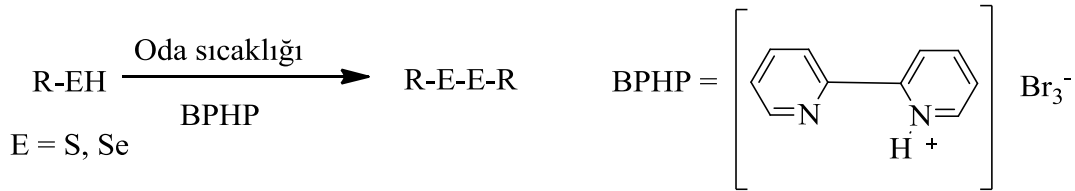
Şekil 1.56. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in tetrabütülamonyumperoksidisülfat ile sentez reaksiyonu.

2004 yılında A. Shaabani ve diğ. [93] Montmorillonit K10 destekli potasyum permanganat ile organik bileşiklerin oksidasyonu yoluyla disülfid bileşikleri (Şekil 1.57) elde etmişlerdir.



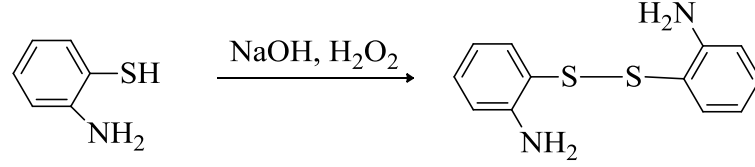
Şekil 1.57. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in K10 destekli potasyum permanganat ve organik bileşiklerin oksidasyonu ile sentez reaksiyonu.

2005 yılında M. Joshaghani ve diğ. [94] disülfid sentezi için (Şekil 1.58) yeni bir oksidatif reaktif olarak bipiridinhidrobromür kullanmışlardır.



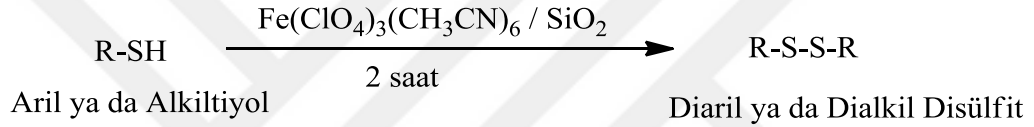
Şekil 1.58. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in bipiridinhidrobromür ile sentez reaksiyonu.

2006 yılında ise M. R. Ganjali ve diğ. [95] Şekil 1.59’da görüldüğü gibi 2-aminotiyofenolü önce sodyum hidroksitle etkileştirerek tiyol grubundan hidrojen koparmış ve daha sonra hidrojenperoksit ile disülfid yapıları elde etmişlerdir.



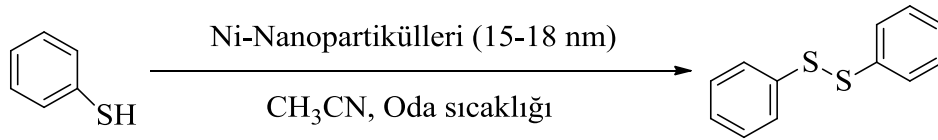
Şekil 1.59. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in sodyum hidroksit ve hidrojen peroksitle ile sentez reaksiyonu.

2007 yılında A. Parmar ve H. Kumar [96] silika jele absorbe edilmiş demir(III) perklorat'ın iki saat kolonda bekletilmesi sonucunda aril veya alkil tiyollerin diaril veya dialkil disülfidlere (Şekil 1.60) dönüştüğünü vurgulamışlardır.



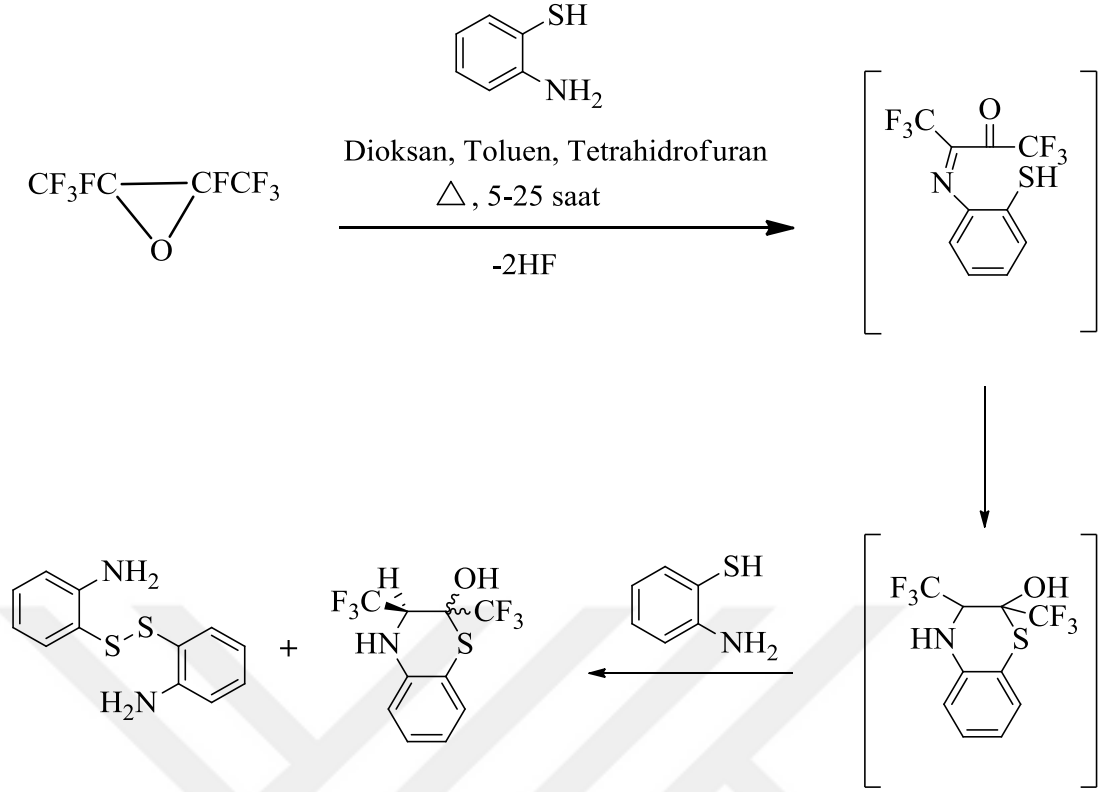
Şekil 1.60. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in silika jele absorbe edilmiş Fe(III) perklorat ile sentez reaksiyonu.

2006 yılında A. Saxena ve diğ. [97] tiyollerin oksidatif kenetlenmesiyle disülfid elde etmek için (Şekil 1.61) çevreci bir katalizör olarak Ni-nanopartiküllerini önermişlerdir.



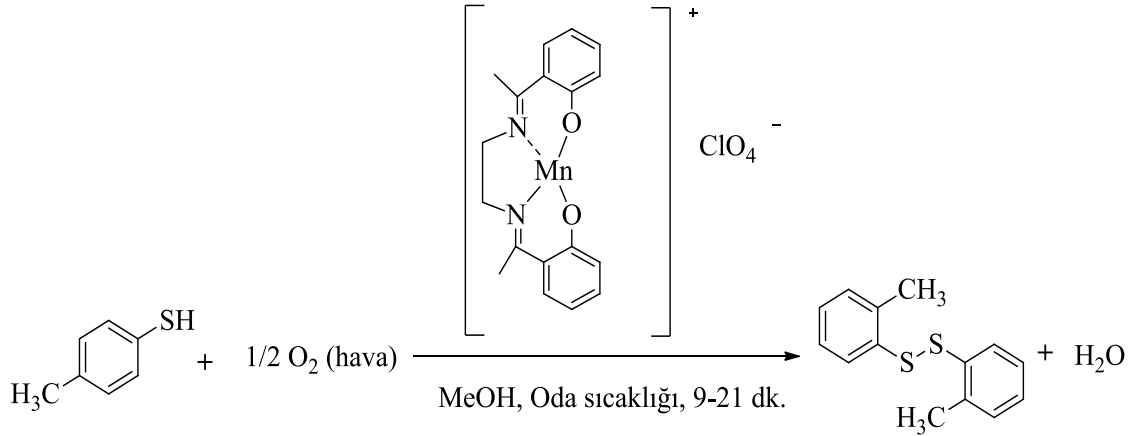
Şekil 1.61. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in Ni-nanopartikülleri ile sentez reaksiyonu.

2007 yılında L. V. Saloutina ve diğ. [12] 2,2'-diaminodifenil disülfid elde etmek için Şekil 1.62’de görülen mekanizmayı önermişlerdir.



Şekil 1.62. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in oktafloro-2,3-epoksibütan'dan sentez reaksiyonu.

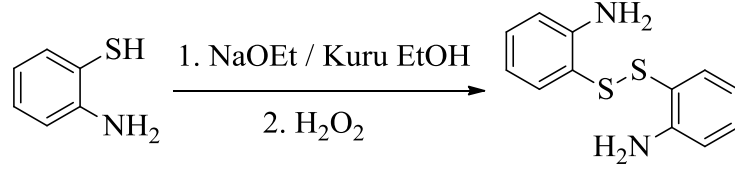
2007 yılında H. Golchoubain ve F. Hosseinpour [13] Şekil 1.63'teki mekanizmada belirtilen Mn(III) Schiff bazı kompleksiyle tiyollerin aerobik oksidasyonu oda sıcaklığında 9-21 dakikada disülfidleri elde etmişlerdir.



Şekil 1.63. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in Mn(III) Schiff bazı ile sentez reaksiyonu.

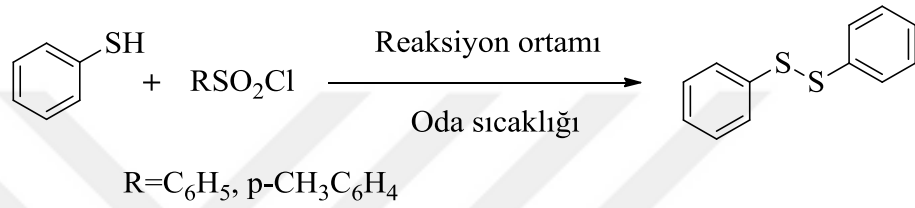
S. Pramanik ve diğ. [10] aynı yılda yapısında 2-aminotiyofenol içeren reçineler hazırlamış ve bunların ²⁰³Hg radyoaktif izleyici kullanarak atık sularda civanın belirlenmesinde ilk aşamada NaOEt ve H₂O₂ kuru etil alkollü ortamda 2,2'-

diaminodifenil sülfid (Şekil 1.64) sentezlemiş ve bunu klorometil polistiren ile reçine yapısında kullanmışlardır.



Şekil 1.64. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in NaOEt ve H₂O₂ ile sentez reaksiyonu.

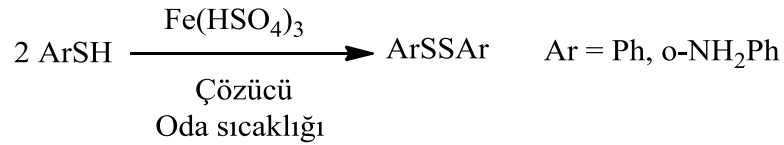
H. Xiao ve diğ. [11] 2009 yılında sulu ortamda sodyum karbonat ve sülfonil klorürle disülfid bileşiği (Şekil 1.65) sentezlemişlerdir.



Reaksiyon ortamı= Piridin, Trietil amin, H₂O, NaOH/H₂O, NaHCO₃/H₂O, HCl/ H₂O

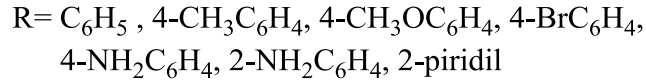
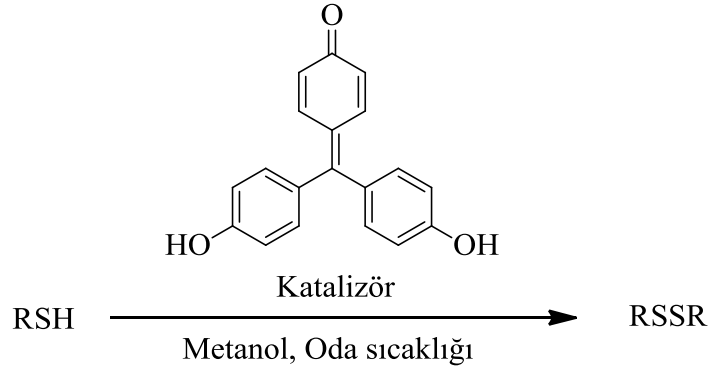
Şekil 1.65. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in sodyum karbonatla ve sülfonil klorür ile sentez reaksiyonu.

2009 yılında H. Eshghi ve diğ. [98] Fe(HSO₄)₃ ve Fe(HSO₄)₃/DMSO ile heterojen ve yeniden kullanılabilir malzemelerle tiyollerin (Şekil 1.66) oksidatif kenetlenme reaksiyonunu yapmışlardır.



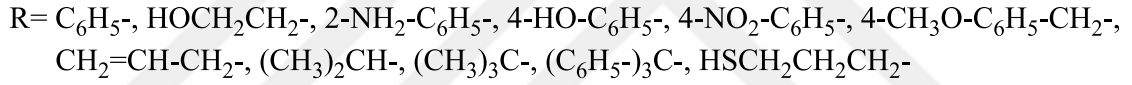
Şekil 1.66. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in Fe(HSO₄)₃ ile sentez reaksiyonu.

Şekil 1.67'de görüldüğü gibi alifatik ve aromatik tiyollerin % 10'luk rosolik asitle aerobik şartlarda katalizi ile sentezi 2009 yılında W. M. Singh ve J. B. Baruah [99] tarafından gerçekleştirilmiştir.



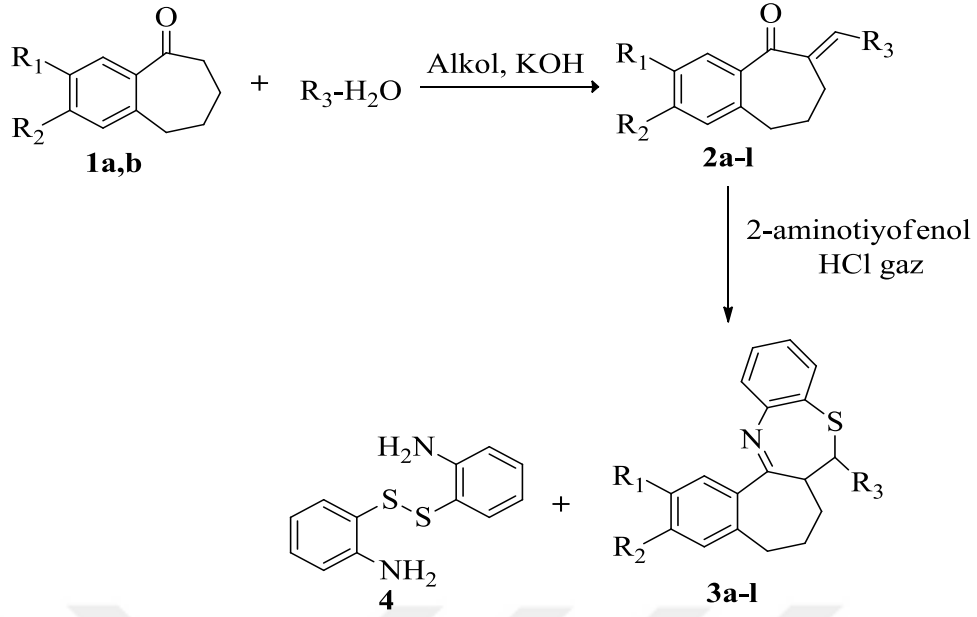
Şekil 1.67. 2,2'-diaminodifenil disülfit'in % 10'lük rosolik asitle sentez reaksiyonu.

NM-70 kaplanmış kil ile disülfit sentezleme çalışmasını (Şekil 1.68) S. R. Gondi ve diğ. [100] 2010 yılında denemişlerdir.



Şekil 1.68. 2,2'-diaminodifenil disülfit'in NM-70 kaplanmış kil ile sentez reaksiyonu.

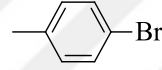
2010 yılında T. Apparao ve diğ. [101] Şekil 1.69'daki mekanizmayı önermişler ve yan ürün olarak yüksek verimde disüfitlerin oluştuğunu ifade etmişlerdir.



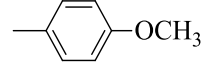
1a. R₁&R₂ = CH₃

1b. R₁ = CH₃, R₂ = CH₃, H

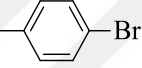
2a&3a. R₁&R₂ = CH₃, R₃ =



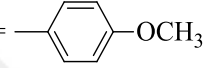
2g&3g. R₁&R₂ = CH₃, R₃ =



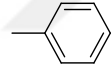
2b&3b. R₁ = CH₃, R₂ = H, R₃ =



2h&3h. R₁ = CH₃, R₂ = H, R₃ =



2c&3c. R₁&R₂ = CH₃, R₃ =



2i&3i. R₁&R₂ = CH₃, R₃ =



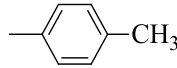
2d&3d. R₁ = CH₃, R₂ = H, R₃ =



2j&3j. R₁ = CH₃, R₂ = H, R₃ =



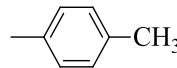
2e&3e. R₁&R₂ = CH₃, R₃ =



2k&3k. R₁&R₂ = CH₃, R₃ =



2f&3f. R₁ = CH₃, R₂ = H, R₃ =

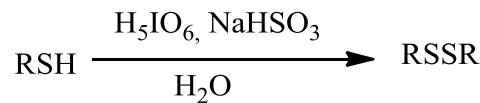


2l&3l. R₁ = CH₃, R₂ = H, R₃ =



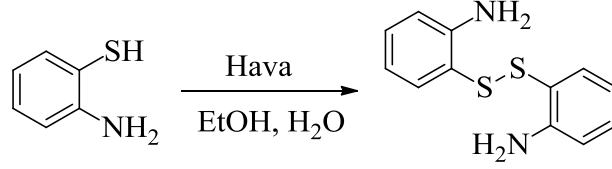
Şekil 1. 69. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in ile 1,5-benzotiyazefin türevlerinden sentez reaksiyonu.

K. M. Khan ve diğ. [102] sulu ortamda periyodik asit ve sodyum hidrojen bisülfid ile disülfid sentezinde (Şekil 1.70) oda sıcaklığında çevre dostu bir metot geliştirdiklerini iddia etmektedirler.



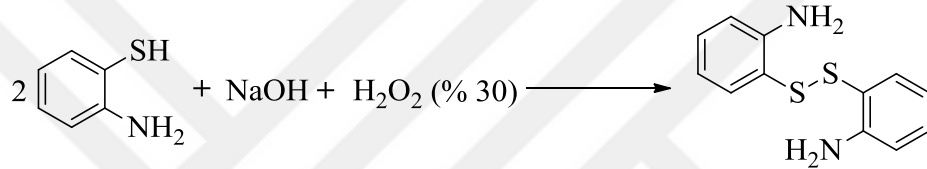
Şekil 1.70. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in periyodik asit ve sodyum hidrojen bisülfid ile sentez reaksiyonu.

2010 yılında L. H. Tong ve diğ. [103] N-şapkalı tripodal ligandların sentezlenmesinde başlangıç maddesi olarak disülfiteri sulu etil alkollü ortamda (Şekil 1.71) sentezlemişlerdir.



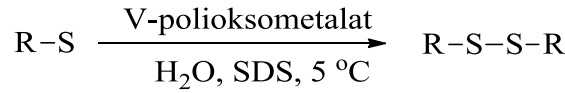
Şekil 1.71. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in hava ve etil alkol ile sentez reaksiyonu.

A. Shokrollahi ve diğ. [104] Şekil 1.72'de görüldüğü gibi S. Pramanik ve diğ.'nin çalışmalarından farklı olarak NaOEt yerine NaOH kullanmışlar ve H₂O₂ oranını ise % 30 oranında tutmuşlardır.



Şekil 1.72. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in NaOH ve % 30 H₂O₂ ile sentez reaksiyonu.

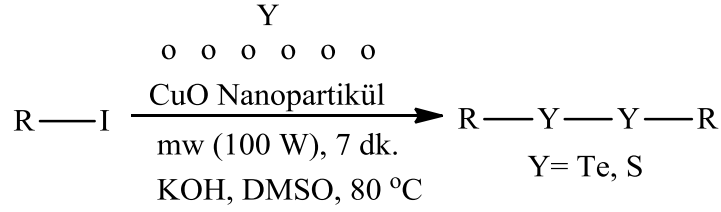
2012 yılında A. Dewan ve diğ. [105] sulu ortamda 5 °C'da sodyum dodesilsülfat ve V-polioksometalatlarla (Şekil 1.73) disülfiteri sentezlemeyi başarmışlardır.



R= C₆H₅, 4-Cl-C₆H₅, 3-Cl-C₆H₅, 2-Cl-C₆H₅, 4-OH-C₆H₅, 4-NO₂-C₆H₅, 4-OMe-C₆H₅, 2-OMe-C₆H₅, 4-NH₂-C₆H₅, 2-NH₂-C₆H₅, 4-CH₃-C₆H₅, 2-CH₃-C₆H₅, 2-Piridil, OH-CH₂CH₂, CH₃CHCH₃

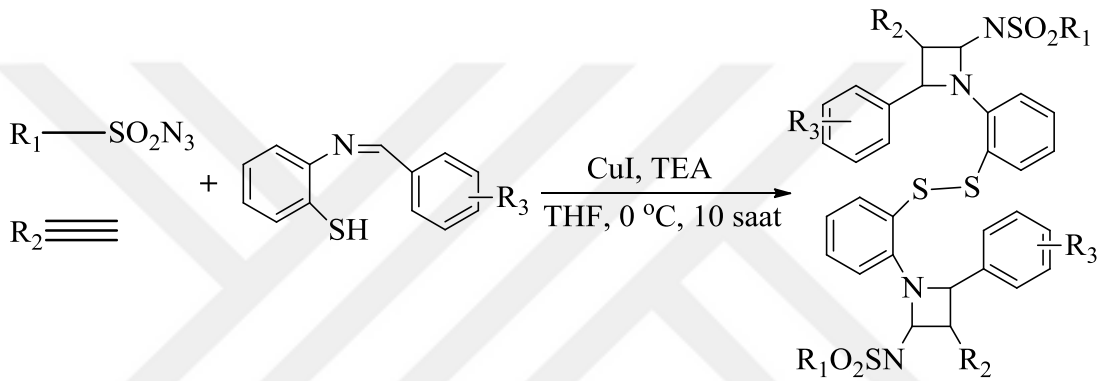
Şekil 1.73. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in sodyum dodesilsülfat ve V-polioksometalatlarla sentez reaksiyonu.

G. V. Botteselle ve diğ. [106] 2012 yılında disülfidler için yeni bir yöntem olarak (Şekil 1.74) ise CuO nanopartiküllerinin bazik ortamda, çözücü ve mikrodalga yardımıyla sentezlenmesini vermişlerdir.



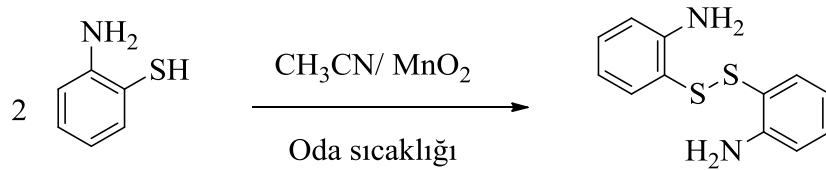
Şekil 1. 74. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in bazik ortamda CuO nanopartikülleri ile sentez reaksiyonu.

2013 yılında Y. Shang ve diğ. [107] % 20 mol'lük CuI'lü bazik (K_2CO_3 , CH_3COONa , TEA) ortamda ve çözücü (THF, DMSO, MeCN, CH_2Cl_2 , DMF) ortamında 0 °C' da 6-24 saatte Şekil 1.75'deki reaksiyonun optimizasyonunu belirlemişlerdir.



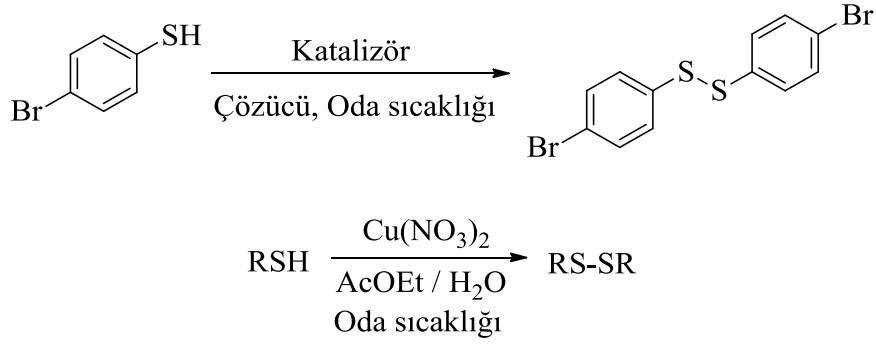
Şekil 1.75. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in % 20 mol'lük CuI'ün bazik ortamdaki sentez reaksiyonu.

E. Rostami ve diğ. [108] 2014 yılında disülfid sentezi yöntemine oda sıcaklığında MnO_2 kullanarak bir yenisini (Şekil 1.76) daha eklemişlerdir.



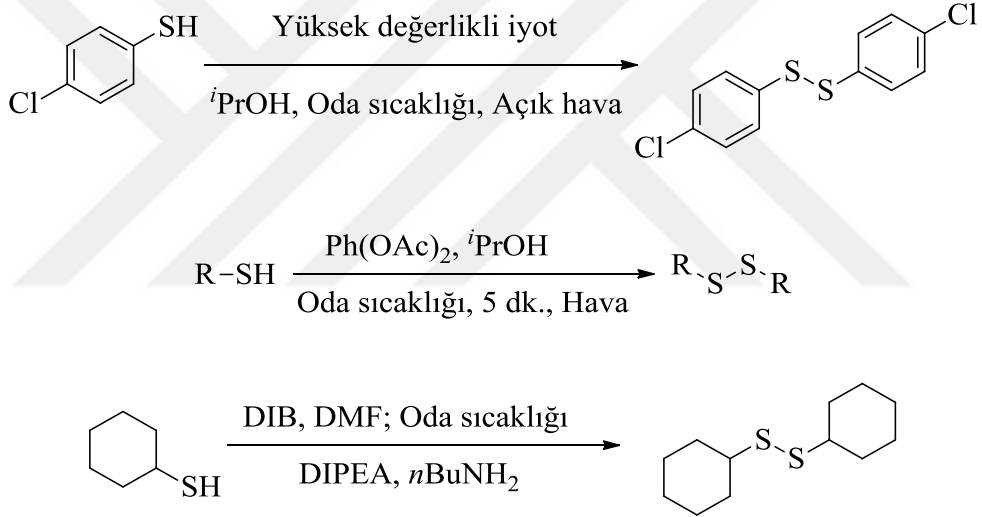
Şekil 1.76. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in MnO_2 ile sentez reaksiyonu.

2014 yılında M. Soleiman-Beigi ve Z. Taherinia [109] Şekil 1.77'de görülen çalışmalarında metal nitrat tuzlarının sulu etil asetat ortamında yine tiyollerin disülfidlere yüksek verimle dönüşebileceğini vurgulamışlardır.



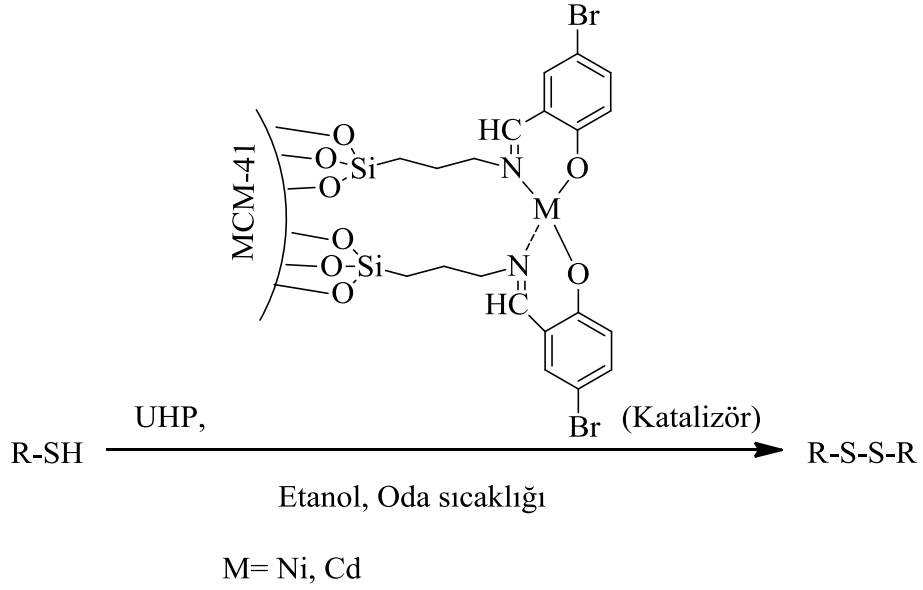
Şekil 1.77. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in metal nitrat tuzlarının sulu etil asetat ortamındaki sentez reaksiyonu.

E. Rattanangkool ve diğ. [110] 2014 yılında yüksek değerlikli iyot bileşiklerinin oda sıcaklığında disülfid bileşikleri oluşmasında (Şekil 1.78) etkili olduklarını çalışmalarında detaylı olarak belirtmişlerdir.



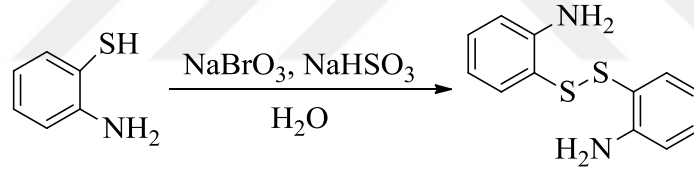
Şekil 1.78. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in yüksek değerlikli iyot bileşikleriyle sentez reaksiyonu.

2015 yılında disülfid sentezlerine nano kataliz başlığı altında yeni bir boyut katan M. Nikoorazm ve diğ. [111] üre/hidrojenperoksit, (moleküler elek) MCM-41'e immobilize edilmiş salenin nikel veya kadmiyum komplekslerinin mevcudiyetinde (Şekil 1.79) tiyollerin oksidatif kenetlenmesini açıklamışlardır.



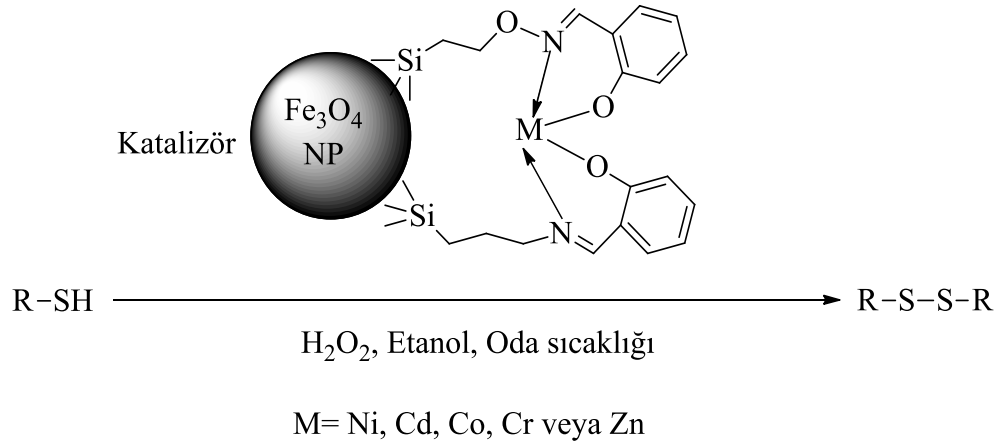
Şekil 1.79. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in üre/hidrojenperoksit ve MCM-41'e immobilize edilmiş salenin nikel veya kadmiyum kompleksleri ile sentez reaksiyonu.

2015 yılında M. Taha ve diğ. [112] 2-aminotiyofenol'den 2,2'-diaminodifenil disülfid sentezi için $\text{NaBrO}_3/\text{NaHSO}_3$ 'ün sulu ortamdaki reaksiyonunu (Şekil 1.80) tercih etmişlerdir.



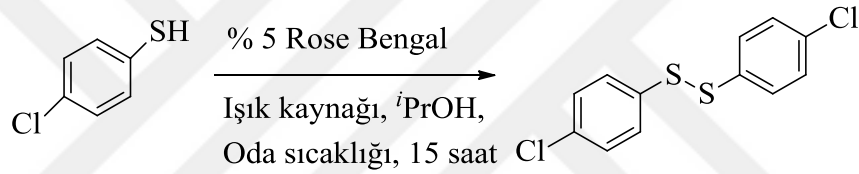
Şekil 1.80. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in $\text{NaBrO}_3/\text{NaHSO}_3$ ile sentez reaksiyonu.

2015 yılında A. Ghorbani-Choghamarani ve diğ. [113] tarafından yine metal-Salen komplekslerinin Fe_3O_4 magnetik nanopartiküllerle (Şekil 1.81) immobilize edilmiş türevleri ile oksidatif reaktif olarak yine H_2O_2 kullanılarak yüksek verimde disülfidler sentezlenmiştir.



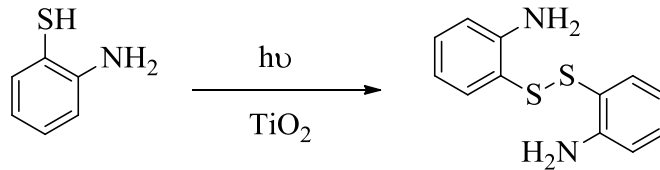
Şekil 1.81. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in Fe_3O_4 magnetik nanopartiküllerle immobilize edilmiş türevleri ile sentez reaksiyonu.

2016 yılında T. Tankam ve diğ. [114] uygun şartlar sağlanması durumunda S-S bağının oluşumunda görünür ışınların etkili olduğunu (Şekil 1.82) özellikle vurgulamışlardır.



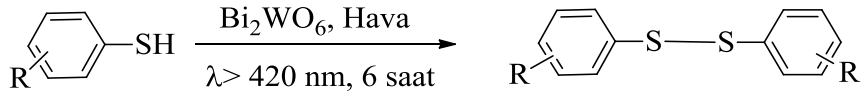
Şekil 1.82. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in % 5'lik Rose Bengal ve *i*-PrOH ile sentez reaksiyonu.

2016 yılında Y. J. Hwang ve diğ. [115] TiO_2 nano çubukların 2-aminotiyofenol üzerinde fotokatalitik oksidasyon aktivitesine (Şekil 1.83) katkıda bulunduğunu çalışmalarında belirtmişlerdir.



Şekil 1.83. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in fotokatalitik oksidasyonu ile sentez reaksiyonu.

Y. P. Bhoi ve diğ. [116] 2016 yılında sulu ortamda bizmutvolfram nanopartiküllerinin 2-aminotiyofenol üzerinde fotokatalitik kemoselektif aerobik oksidasyonuna (Şekil 1.84) katkıda bulunduğunu çalışmalarında ifade etmişlerdir.



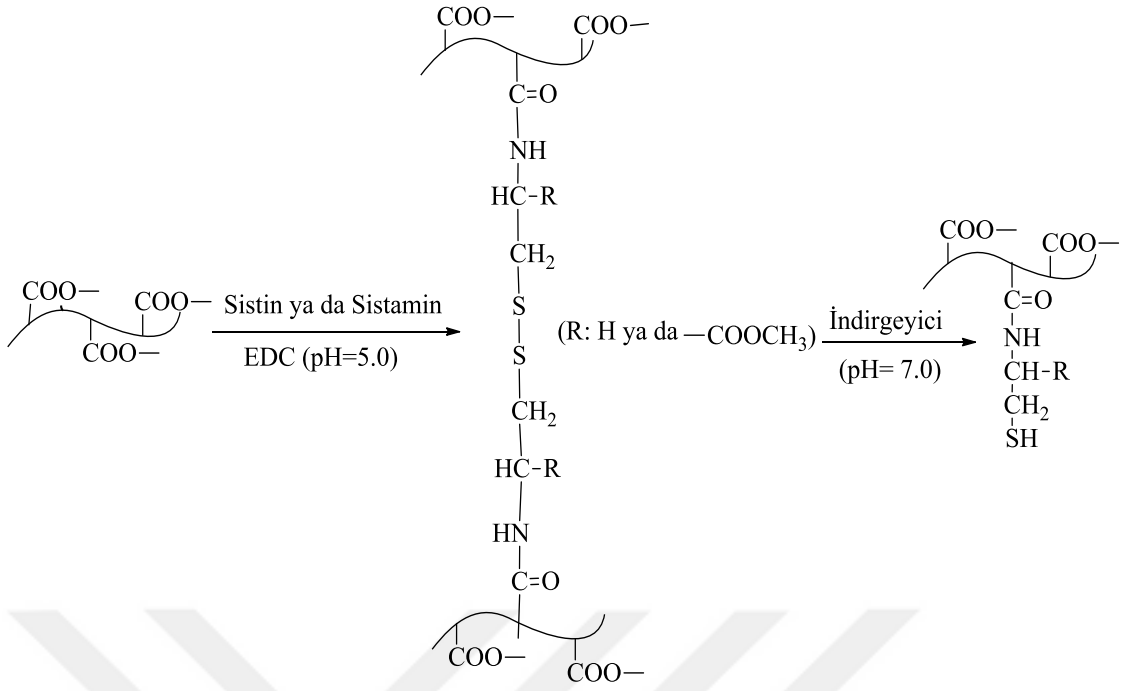
Şekil 1.84. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in bizmutvolfram nanopartiküllerinin fotokatalitik kemoselektif aerobik oksidasyonu ile sentez reaksiyonu.

1.7. TİYO-SCHİFF BAZI OLUŞUMUNA ETKİ EDEN BAZI FAKTÖRLER

Schiff bazlarının oluşumuna etki eden faktörler maddenin yapısal özellikleri de göz önüne alınarak incelenecek olursa eğer; kinetik, kimyasal etki, fiziksel etki, optimizasyon etkisi, çözücü etkisi, konjugasyon, indüktif etki, aromatik etki, sterik etki, sıcaklık, ortamın pH'ı, ligand etkisi, hidrojen bağı, çözücü türleri, konsantrasyonlar, stokiyometrik oran ve katalizör etkisi gibi faktörlerin önemli ölçüde etki ettiği çok sayıda literatürde ve tez çalışmalarında detaylı bir şekilde belirtilmiştir. Fakat tiyo-Schiff bazları ile ilgili olarak son yıllardaki literatürlerde pH etkisi, hidrojen bağı, ultra viyole ve katalitik etki özellikle vurgulanmaktadır. Bunlar incelenecek olursa eğer;

1.7.1. pH Etkisi

Schiff bazı oluşum reaksiyonlarının mekanizması katılma-ayırılma reaksiyonu şeklinde gerçekleştiğinden dolayı ortamın pH'ı bu tip kondenzasyon reaksiyonlarını da önemli ölçüde etkilemektedir. Ayrıca ortamda bulunan çözücü, hidrojen iyonu konsantrasyonu, fonksiyonel grupların mevcut yapıdaki konumları, sıcaklık gibi parametreler de pH kavramını incelerken göz önünde bulundurulması gereken önemli etkenlerdir. Schiff bazlarında da pH kavramını tek bir nicelik gibi incelemek ayrıca yanlışlığa sebep olmaktadır. Schiff bazlarında çeşitlilikler oluştuğunda pH kavramı da değişmektedir. Çünkü pH'da önemli olan hidrojen iyonu konsantrasyonu olup bunu artıran veya azaltan etmenler oluştuğunda pH kavramı da Schiff bazının türüne göre değişim göstermektedir. Biyoaktif moleküllerden olan aljinler ve aljinat hidrojenlerin sistin veya sistaminle (Şekil 1.85) pH=5'te disülfid köprülü türevlerinin çapraz bağlandığı fakat pH=7'de ise S-S bağlarının koptuğu Y. Zhao ve diğ. [117] tarafından belirtilmiştir.

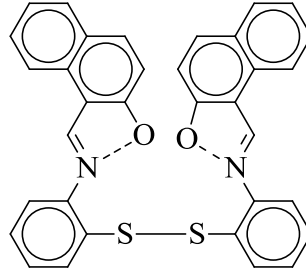


Şekil 1.85. Aljinat hidrojenlerin çarpaz bağlanma/çarpaz bozunma mekanizması.

2016 yılında bu çalışmayı biraz daha geliştiren E. Honarmand ve diğ. [79] SEM, AFM, CV, pH etkisi, kronoamper ve girişim çalışmalarını detaylı bir şekilde incelemişlerdir.

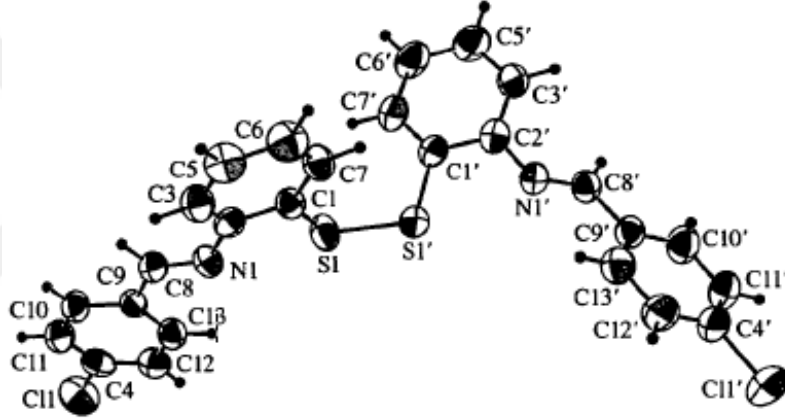
1.7.2. Hidrojen Bağı

Koordinasyon kimyası alanında Schiff bazları ligand olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. O ve N atomları arasında molekül içi hidrojen bağı yapmasından dolayı metal kompleks oluşumunda önemli bir rolü vardır. Bazı Schiff bazı bileşiklerinin katı fazda hidroksildeki oksijen atomundan imin atomuna proton transferinden dolayı da fotokromizm ve termokromizm özelliği göstermektedirler. Proton transferi ile yapı adeta bir moleküler anahtar konumu almaktadır. Bu yük transferi proton göçü ile birlikte moleküllerarası π orbitallerinin etkileşimi ile oluşmaktadır. Disülfit köprüleri yardımı ile aromatik halkalı grupların sayısı artırılabilen ve pek çok amaca yönelik kullanım alanı imkanı sağlanmaktadır. A. Elmalı ve diğ. [118] 1995 yılında 2-hidroksi-2-merkaptofenil-1-naftaldiiminin yapısını (Şekil 1.86) X-ışınları kırınımı yöntemi ile aydınlatarak S-S bağ uzunluğunu 2,041 Å olarak ölçmüşler ve azometin bağındaki azot atomu (2,603 Å) ile hidroksil grubundaki oksijen atomu (2,512 Å) arasında molekül içi hidrojen bağlarının olduğunu tespit etmişlerdir.

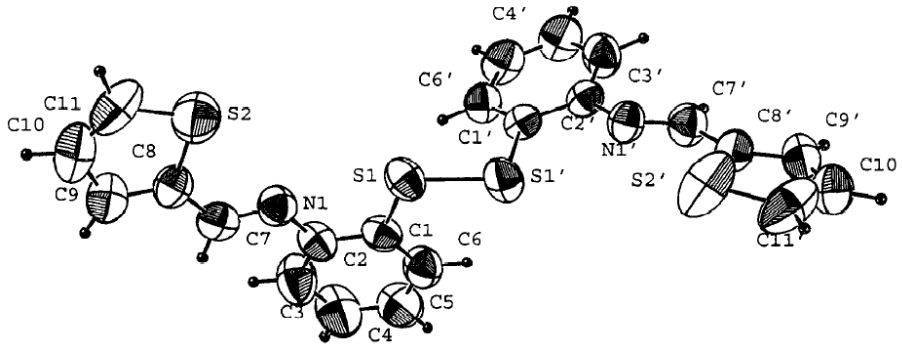


Şekil 1.86. 2-hidroksi-2-merkaptofenil-1-naftaldiimin yapısı.

S. İde ve diğ. [119-120] 1997 yılında N,N'-bis(4-klorobenziliden)-2,2'-diamino-difenil disülfid bileşiğini (Şekil 1.87), 1998 yılında ise N,N'-bis(2-teniliden)-2,2'-diamino-difenil disülfid bileşiğini (Şekil 1.88) sentezlemiş ve yapılarını X-ışınları kırınımı metodu ile aydınlatmışlardır. C-H...N, C-H...C ve C-H...S tipi hidrojen bağlarının mevcudiyetini özellikle belirtmişlerdir.



Şekil 1.87. N,N'-bis(4-klorobenziliden)-2,2'-diamino-difenil disülfid bileşiğinin X-ışınları kırınımı görüntüsü.

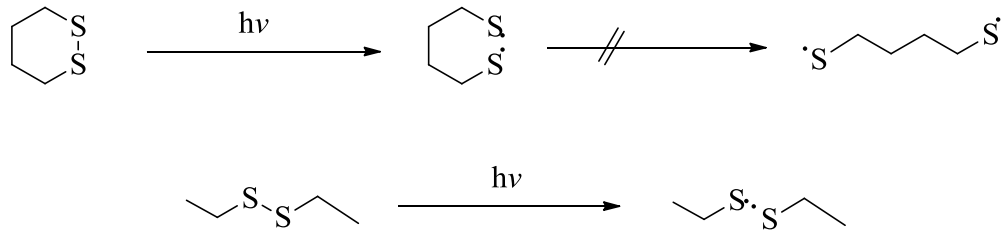


Şekil 1.88. N,N'-bis(2-teniliden)-2,2'-diamino-difenil disülfid'in X-ışınları kırınımı görüntüsü.

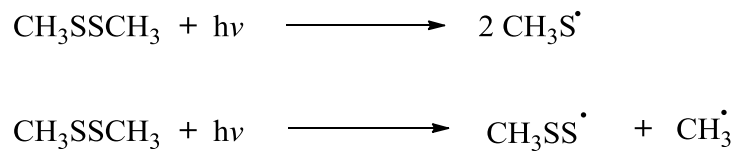
W. Xin ve diğ. [121] 1,2-bis{2-[(4-metoksibenziliden)-amino]fenil}disülfan bileşiğinin yapısını 2013 yılında X-ışınları kırınımı metodu ile açıklamıştır. Bu yapıda ise S-S bağlarının uzunluğunu 2,0518 Å olarak tespit etmişlerdir. Bu bileşiğin 3-metoksi konumundaki yapısı ise V. Ferraresi-Curotto ve diğ. [122] tarafından bir yıl sonra yayımlanmıştır. Bu çalışmada özellikle moleküli ve moleküllerarası hidrojen bağları X-ışınları kırınımı ve Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT) çalışması ile açıklamışlardır.

1.7.3. Ultra-Viyole Etkisi

Disülfid bağlarını doğada atmosferdeki sülfür dönüşümünden tutun proteindeki sistein yapısına kadar çeşitli sistemlerde yaygın olarak görmek mümkündür [123]-[124]. Son yıllarda yapılan çalışmalarda disülfid bağlarının ısı veya Ultra Viyole (UV) ışınları ile parçalanıp serbest radikallere (Şekil 1.89) dönüştüğü ifade edilmektedir [125-126]. A. B. Stephansen ve diğ. [127] 1,2 ditiyan moleküllerinin UV ışınlarının etkisi ile temel halden uyarılmış hale geçiş süresinin 100 femtosaniye (fs) gibi çok hızlı bir sürede gerçekleştiğini ve öncelikle halka içindeki S-S bağlarının koptuğunu daha sonra ise yapının kırık doğru formuna dönüştüğünü iddia etmektedirler. Benzer bir çalışmada yine A. Kumar ve diğ. [128] H₃CSSCH₃ molekülünün de CH₃S• veya CH₃SS• radikalik formlara (Şekil 1.90) dönüşebileceğini önermişlerdir.



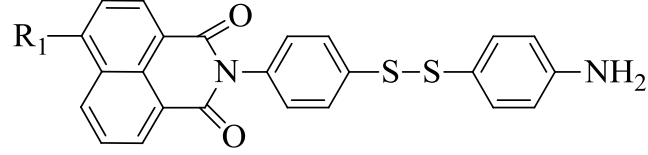
Şekil 1.89. 1,2 ditiyan ve dietildisülfid moleküllerinde fotolitik etkiyle S-S bağlarının kopması.



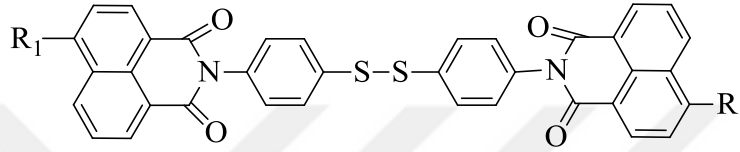
Şekil 1.90. Dimetildisülfit'in fotolitik etkiyle S-S bağlarının kopması.

Y. Wang ve diğ. [129] (Şekil 1.91) *donör-köprü-akseptör* üçlüsü içeren fotokromik moleküllerin lüminesans özelliklerini incelemişlerdir. Bu moleküller genellikle optoelektronik cihazlarda anahtar olarak kullanılmakta ve sistemin elektron akışına yön vermektedir. Bu disülfid serisinde indüklenmiş foto elektron transferi gözlenmiş olup bu

etkinin oluşumu bu bileşiklerin floresans özelliğini bastırmaktadır. Aromatik disülfid bileşikleri organik elektrolüminesans cihazlarda transfer materyali olarak kullanılmaktadır.



$R_1 = \text{H, Br}$



$R_1 = R = \text{NO}_2$

$R_1 = \text{H, R} = \text{---N---}$ (piperidine ring)

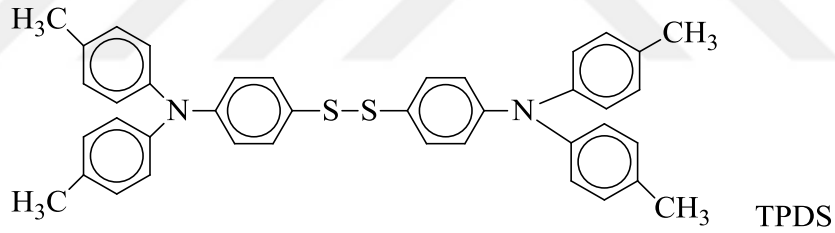
$R_1 = R = \text{H}$

$R_1 = R = \text{---N---}$ (piperidine ring)

$R_1 = \text{H, R} = \text{N(CH}_3)_2$

$R_1 = \text{H, R} = \text{NO}_2$

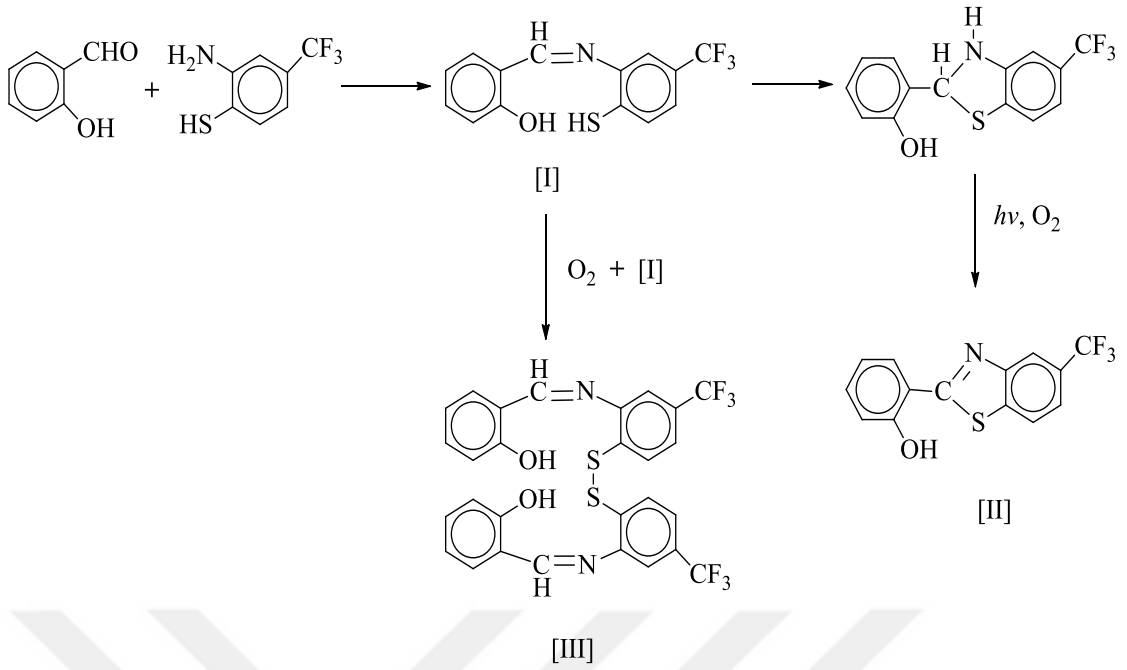
$R_1 = \text{H, R} = \text{NH(CH}_2)_7\text{CH}_3$



TPDS

Şekil 1.91. Donör-köprü-akseptör üçlüsü içeren bileşiklerin kimyasal yapıları.

N. Ancın ve diğ. [130] tarafından N,N'-bis-(5-metilsalisiliden)-2,2'diamino-4,4'-di-(triflorometil)-difenilsülfid (Şekil 1.92) bileşiğinin yapısı spektral olarak aydınlatılmış ve $2600\text{-}2550\text{ cm}^{-1}$ 'de S-H esneme bandlarının görülmediği ayrıca 667 ve 490 cm^{-1} 'de sırasıyla C-S ve S-S esneme titreşimleri olduğu tespit edilmiş, hava oksijeni ve $h\nu$ etkisi ile molekülde halka kapanması görülebileceği ifade edilmiştir.



Şekil 1.92. İminotiyofenol tipi Schiff bazlarının tahmini oluşum reaksiyonları.

1.7.4. Katalitik Etki

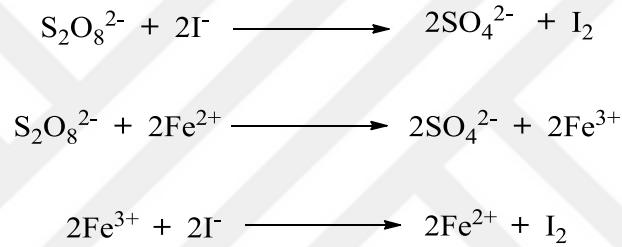
Bazı klasik sentez yöntemlerinin dezavantajları şunlardır; reaksiyon sürelerinin uzun, malzemelerin pahalı, verimlerin düşük, kimyasalların ve sentez yöntemlerinin çevre dostu olmaması ve reaksiyonların yenilenebilir olmamasıdır. Bu dezavantajlardan dolayı yeni yöntem arayışları yıllardır devam etmektedir. Bunlardan biri olan katalizörlü sentez yöntemi ile genellikle bu sorunların pek çoğu aşılabilmektedir. Metal oksitler bu katalizörlere verilebilecek en iyi örneklerdendir. Özellikle son yıllarda yüzey alanını artırarak tanecikler arası etkileşimi daha fazla artırmak için nano malzemeler sık sık tercih edilmektedirler. TiO₂, Al₂O₃, ZnO, CuO ve MgO gibi metal oksitlerin yüzeyi hem Lewis asidi hem de Lewis bazı görevi görmektedir [131]. Bu özelliklerinden dolayı bu tip metal oksitler özellikle organik bileşiklerin reaksiyon aktivitelerini artırmak için tercih edilmektedirler. Son yıllarda özellikle lantan oksitlerin tercih edilmesinin sebebi ise diğer metal oksitlerin yüzey alanlarından daha geniş yüzey alanına sahip olmaları ve bu özellikten dolayı daha fazla katalitik etkisinin olması verimin artmasına ve reaksiyon süresinin kısılmasına da neden olmaktadır [132].

Katalitik etkiyi daha iyi izah edebilmek için bunlar çok yaygın bazı başlıklar altında incelenecek olursa eğer;

1.7.4.1. Homojen ve Heterojen Kataliz

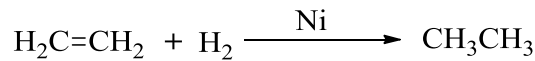
Homojen kataliz de katalizör ve reaksiyona girenler aynı fazda bulunurken heterojen kataliz de ise farklı fazda bulunurlar. Aralarındaki en temel fark budur. Homojen kataliz için en bilinen örnek şu şekildedir; yükseltgenme basamağını değiştirme yeteneklerinden dolayı katalizör olarak geçiş metal bileşikleri en iyi örneklerdir. Aşağıdaki reaksiyonlarda katalizör olarak Fe(II) veya Fe(III) iyonları kullanılabilir.

Persülfat iyonu çok güçlü oksidasyon malzemesi olması, iyot anyonu ise kolayca iyoda dönüşmesine rağmen (Şekil 1.93) bu iki negatif iyonun birbirlerini itmelerinden dolayı sulu ortamdaki reaksiyonları çok yavaş gerçekleşmektedir. Bundan dolayı reaksiyonun hızlı bir şekilde olabilmesi için katalizöre ihtiyaç vardır.



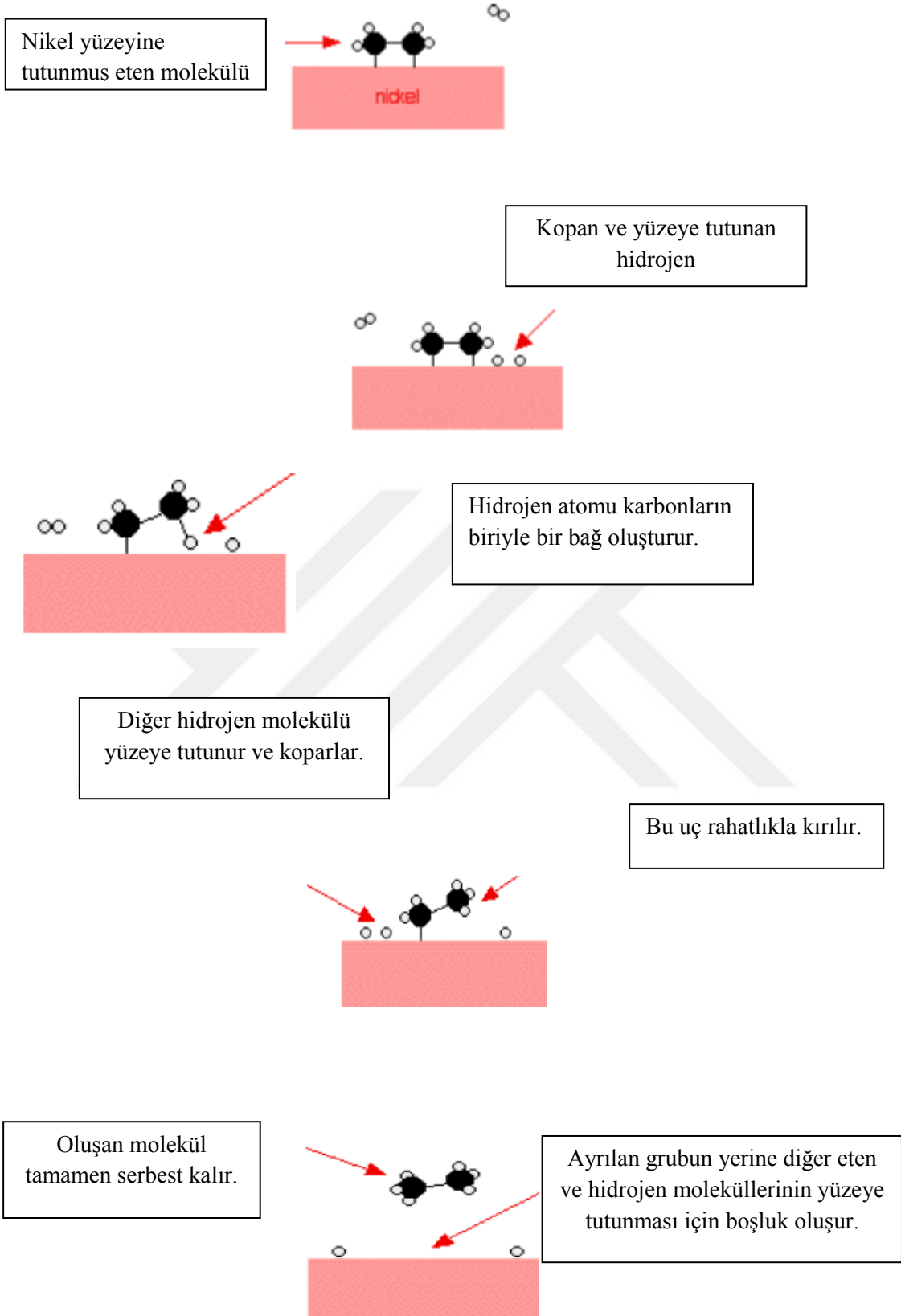
Şekil 1.93. Homojen kataliz örneği.

Eten ve hidrojen arasındaki reaksiyon Şekil 1.94'te nikel katalizörlüğünde gerçekleşmektedir. Bu örnek ise heterojen katalize iyi bir örnek olarak verilebilir.



Şekil 1.94. Heterojen kataliz örneği.

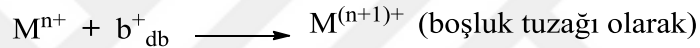
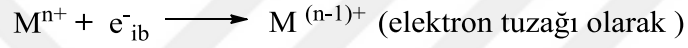
Sanayide yukarıdaki denklemde geçen reaksiyonda margarin yapmak için sebze yağlarının hidrojenlenmesi mekanizmasında nikel katalizör (Şekil 1.95) olarak kullanılmaktadır. Bu mekanizma şu şekilde işlemektedir; Eten molekülleri nikelin yüzeyine tutunur, karbon atomları arasındaki çifte bağ kopar ve elektronlar nikel yüzeyinde bağ yapmak için kullanılır. Aynı şekilde hidrojen molekülleri de nikelin yüzeyinde tutunur ve hidrojen molekülleri parçalanır [133].



Şekil 1.95. Nikel katalizörlüğünde eten ve hidrojen molekülleri arasındaki reaksiyonun şematik gösterimi.

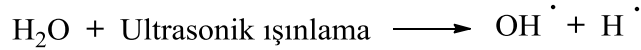
1.7.4.2. Sonokataliz

Sonokataliz de amaç genellikle ultra ses dalgaları ile yüksek sıcaklıkta veya basınçta kimyasal malzemelerin aniden büyümesi, çöktürülmesi veya sıcaklığın etkisi ile ortamda bulunan su moleküllerinin termal bozunumları sonucunda radikalik hidroksil oluşturulması esas alınır. Araştırmacılar sonokataliz ile fotokataliz yöntemlerin mekanizmalarının benzer olduklarını vurgulamaktadırlar. Sonokataliz reaksiyonları katalizörün yüzeyinde elektron-boşluk çiftlerinin (Şekil 1.99)-(Şekil 1.103) oluşumunu içermektedirler. Metal oksit katalizörler arasında en yaygın olanı ZnO'tir. Çünkü band boşluğu ve ekonomik olması avantajlarıdır. Dezavantajı ise elektron-boşluk çiftinin yeniden çok hızlı bir şekilde dolmasıdır. Metal iyonları ile nanopartikül ZnO arasındaki reaksiyon Şekil 1.96'da görüldüğü gibi yürümektedir [134].

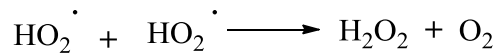
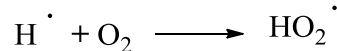
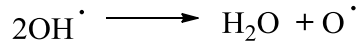
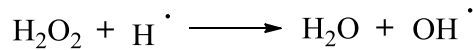
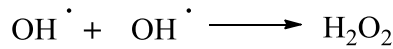
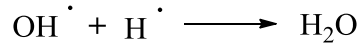


Şekil 1.96. Metal iyonları ile nanopartikül ZnO arasındaki genel reaksiyon.

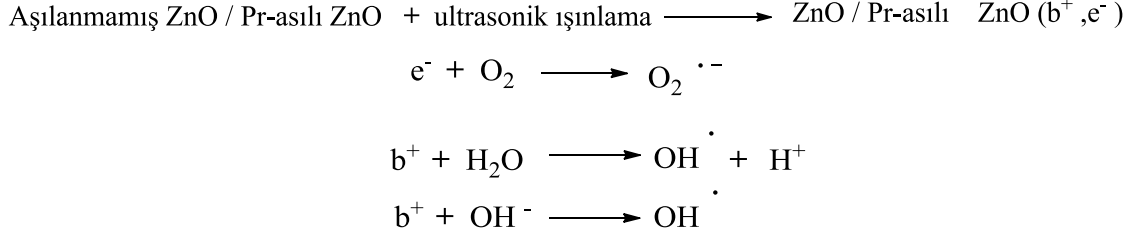
A. Khataee ve diğ. [134] 2015 yılındaki çalışmalarında sonokimyasal bozunmalar için aşağıdaki zincir (Şekil 1.97 ve 1.98) reaksiyonlarını önermişlerdir.



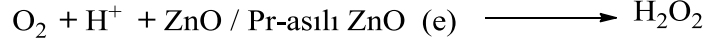
Şekil 1.97. Ultrasonik ışınlama ile sudan hidroksil ve hidrojen radikali oluşum reaksiyonu.



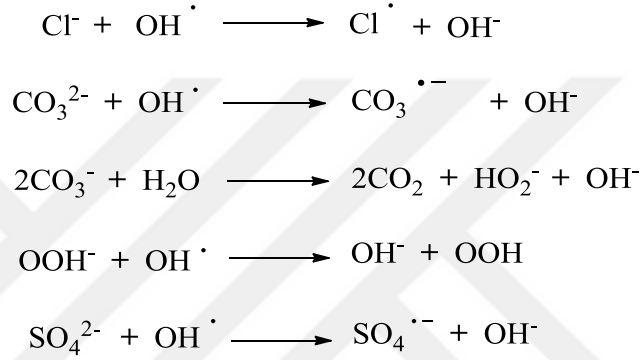
Şekil 1.98. Hidroksil zincir reaksiyonları.



Şekil 1.99. Sonokatalizde kullanılan bazı yarı iletken katalizörlerin katalitik etkileri ile elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesini engelleyen oluşum reaksiyonları.



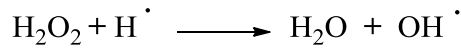
Şekil 1.100. Hidrojen peroksit'in çözünmüş oksijenden oluşum reaksiyonları.



Şekil 1.101. Farklı radikal tutucuların mevcudiyetinde oluşabilecek muhtemel reaksiyonlar.

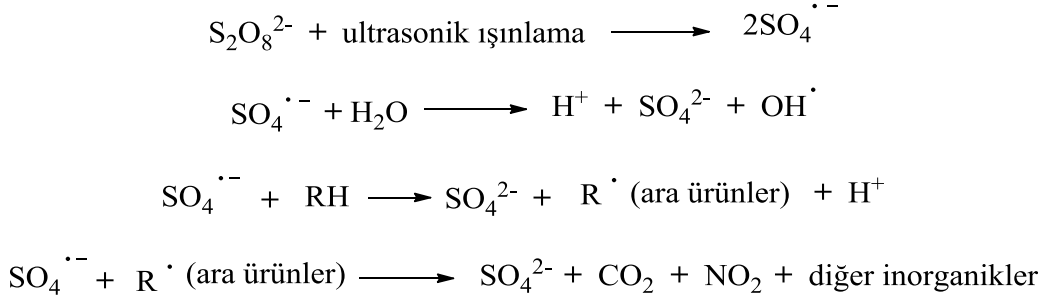


Şekil 1.102. Hidrojen peroksit'in bozunma reaksiyonu.



Şekil 1.103. Hidrojen peroksitten hidroksil radikalının oluşum reaksiyonu.

Güçlü oksitleyici madde olan peroksidisülfat anyonu Şekil 1.104'te görüldüğü gibi ultrasonik ışınlarla sülfat radikallerine, ikinci aşamada ise su ile etkileşimi ile hidroksil radikallerine dönüşebilmektedirler. Sülfat radikalleri ayrıca organik boyaların bozunmalarına katkıda bulunmaktadır.



Şekil 1.104. Peroksidisülfat anyonunun ultrasonik ışınlarla sülfat radikallerine dönüşüm mekanizması.

Ayrıca sonokatalizörlerin dozu 1g/l ve reaksiyon ortalama süresi ise 70 dakika olarak test edilmiştir. Sonokatalizörlerin diğer bir avantajı da tekrar kullanılabilir olmasıdır. A. Khataee ve diğ. bu çalışmalarında bu tip katalizörlerin dört defa yeniden kullanılabileceğini de vurgulamışlardır [134].

Son yıllarda sonokimyasal sentezler reaksiyon süresi, verimlilik, ekonomik olması, çevreci ve yeniden kullanılabilir olması gibi özelliklerinden dolayı çok tercih edilmektedir. Bunlara örnek olarak 2015 yılında P. G. Derakhshandeh ve diğ. nano boyutlu Ce(III) koordinasyon polimerlerini 2016 yılında ise nano boyutlu Ce(III) supramoleküler bileşiklerini sonokimyasal metotla sentezlemişlerdir [135], [136].

1.7.4.3. Fotokataliz

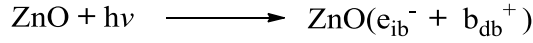
Fotokataliz zehirli organik, anorganik ve biyolojik materyallerin kristalizasyonu gibi ışıkla ilgili alanlarda oldukça etkili bir tekniktir [137]-[139]. Güneş enerjisi spektrumunun % 46 görünür, % 47 kızılötesi ışınlar ve sadece % 5-7 kadarı ultraviyole ışınlardır. Fotokatalizde partiküller üzerinde genellikle UV, görünür ve güneş ışınları etkilidir. Bir yarı iletkenin band boşluğuna ulaşan katalizör özellikle yapısında su veya hidroksil grubu barındıran organik veya anorganik malzemelerde ultraviyole ışınların etkisi ile oluşan hidroksil ve peroksil radikallerinin foto katalitik etkiye katkısı büyüktür. Deri tabaklama, tekstil, boya, pigment sanayisindeki endüstriyel kanserojen atıklar hem insanlara hem de çevreye çok zarar vermektedir. Son yıllarda metal oksitlerin katalitik etkileşimleri ile bu zararları bertaraf etmek üzerine yoğun çalışmalar mevcuttur. Son yıllarda özellikle lantanitlerin f orbitallerinin görünür foto katalitik etkisi üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Bunun başlıca sebeplerinden biride ultra viyole ile etkileşim olduğu ortamlarda lantanit elementlerine ait f tabakası reaksiyon esnasında açıkta kalan elektronlar için bir tuzak gibi davranır. Onları tutar ve etkileşime girer. Bu tip nadir toprak metallerinin yüksek band boşluğu ve f-f geçişlerinin fotokatalitik

aktiviteye olan katkısına ait literatürler özellikle son yıllarda daha fazla görülmektedir. Bu hazırlanan metal oksit içerikli katalizörlerin yapılarını karakterize etmek için FT-IR, UV-DRS, X-Işınlari Kırınımı (XRD), Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskop (FESEM), Enerji Dağıtıcı X-Işınlari Analizi (EDAX), Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskop (HRTEM), X-Işınlari Foto Elektron Spektroskopisi (XPS), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve Elektron Paramagnetik Rezonans (EPR) gibi teknikler kullanılmıştır [140].

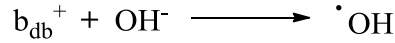
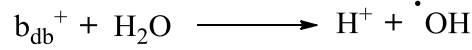
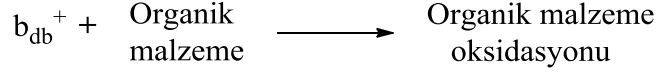
ZnO oda sıcaklığında 3,37 eV'luk band boşluğu ve 60 meV'luk yüksek uyarılma bağ enerjisinden dolayı elektronik cihazlarda, geçirgen iletkenler ve piezoelektrik materyaller, alan emisyonu ve yüzey akustik dalga cihazlarında kullanılan popüler bir materyaldir. Son yıllarda nadir toprak metali aşılı nanokristaller partikül boyutları, örgü tiplerinden kaynaklı özelliklerinden dolayı önem arz etmişlerdir. ZnO içine nadir toprak metallerinin aşılmasının iki önemli nedeni bulunmaktadır. Bunlardan birincisi; çinko iyonları ve nadir toprak metalleri arasındaki yük ve iyonik yarıçaplarının farklılığından dolayı ZnO içine düşük ama doymuş konsantrasyonda nadir toprak metalinin ilave edilebilmesidir, ikincisi ise konuk olan ZnO'in iletkenlik bandı ve değerlik bandının nadir toprak metallerinden farklı olmasıdır.

2012 yılında M. Khatamian ve diğ. [141] ZnO içine aşıl原因anan nanopartiküllerin Ln (La^{3+} , Nd^{3+} veya Sm^{3+}) sulu ortamda 4-nitrofenol'ün heterojen foto katalitik bozunmalarını incelemişlerdir. Wurtzit yapıdaki nano-ZnO'in örgüsündeki boşluklara yerleşen lantanların iyonik yarıçapı çinko iyonlarının iyonik yarıçapından büyük oldukları için mevcudiyetlerini anlamak kolay olmakta ve nihayetinde hibrit nano yapılar oluşturdukları ifade edilmektedir. Bu çalışmada band boşluğu, partikül boyutu ve yüzey dokusu gibi fiziksel özelliklerinden dolayı saf lantanit iyonlarının oksitleriyle foto katalitik oksidasyon özelliği göstermemektedirler. Sebebi ise, lantanit iyonlarının oksitlerle ZnO arasındaki etkileşmelerinin farklılığından kaynaklandığı şeklinde ifade edilmektedir. Ayrıca fotokatalizör olarak Nd/ZnO'in saf ZnO, La/ZnO ve Sm/ZnO'dan daha aktif olduğunu ve fotokatalizörlerin fotokatalitik aktivasyonlarında band boşluğunda önemli bir rol oynadığını vurgulamaktadırlar. İletkenlik bandında elektronlar, değerlik bandı ve boşlukların önemi özellikle katalizördeki boşlukların (H_{db+}) yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olmasından dolayı organik maddenin doğrudan reaksiyonuna izin vermektedir. Şekil 1.105'te görüldüğü gibi bu çalışma grubu fotokatalitik etkinin reaksiyon mekanizmasını önermişler ve bu mekanizmadan

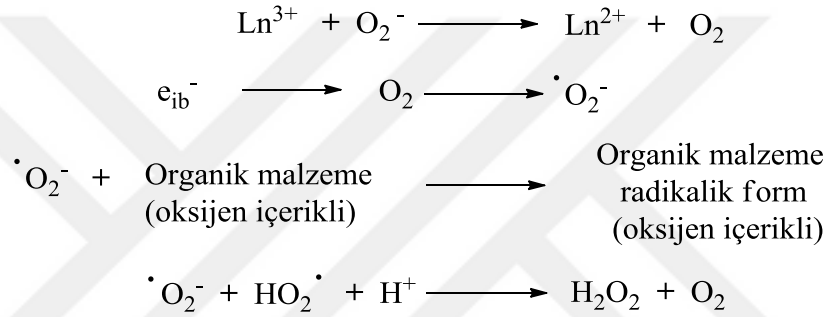
yola çıkararak etken faktörün radikalik hidroksil grubu olduğunu Şekil 1.106 ve Şekil 1.107'deki gibi detaylı bir şekilde açıklamışlardır.



Şekil 1.105. Çinko oksit'in $h\nu$ ile etkileşimi.

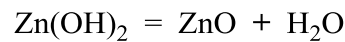
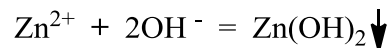
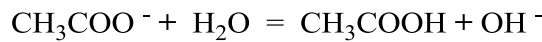
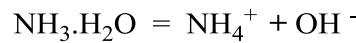
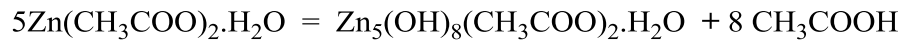


Şekil 1.106. Organik malzeme oksidasyonu ve hidroksil radikali oluşum mekanizması.



Şekil 1.107. Ln^{3+} 'ten H_2O_2 elde reaksiyonu mekanizması.

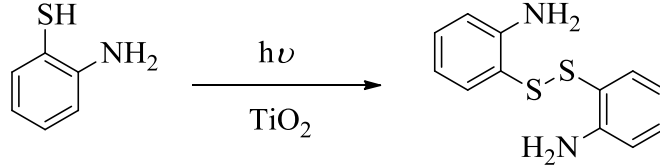
2014 yılında ise D. An ve diğ. [142] hegzagonal nano yapıdaki ZnO 'i, $\text{Zn}(\text{ac})_2$ ve amonyakla Şekil 1.108'de görüldüğü gibi basit çöktürme tekniği ile sentezlemişler ve kristallerin boyutlarının 50-100 nm aralığında olduğunu XRD ve SEM ile aydınlatmışlardır. Daha sonra ise 30 dk. süre zarfında UV ışınlarına maruz bırakıldığında % 99 oranında bozunmaya uğradıklarını ifade etmişlerdir.



Şekil 1.108. Çinko asetatın çinko oksit elde reaksiyonları.

2015 yılında ise S. Xia ve diğ. [143] bazı metal oksitlerin kalsinasyon işleminden sonra oluşan hibrit kompozit malzemelerin ultraviyole ışınlar altında bozunma süreçlerini incelemişlerdir.

2016 yılında Y. J. Hwang ve diğ. [115] TiO₂ nano çubukların 2-aminotiyofenol üzerinde fotokatalitik oksidasyon (Şekil 1.109) aktivitesine katkıda bulunduğunu çalışmalarında belirtmişlerdir.

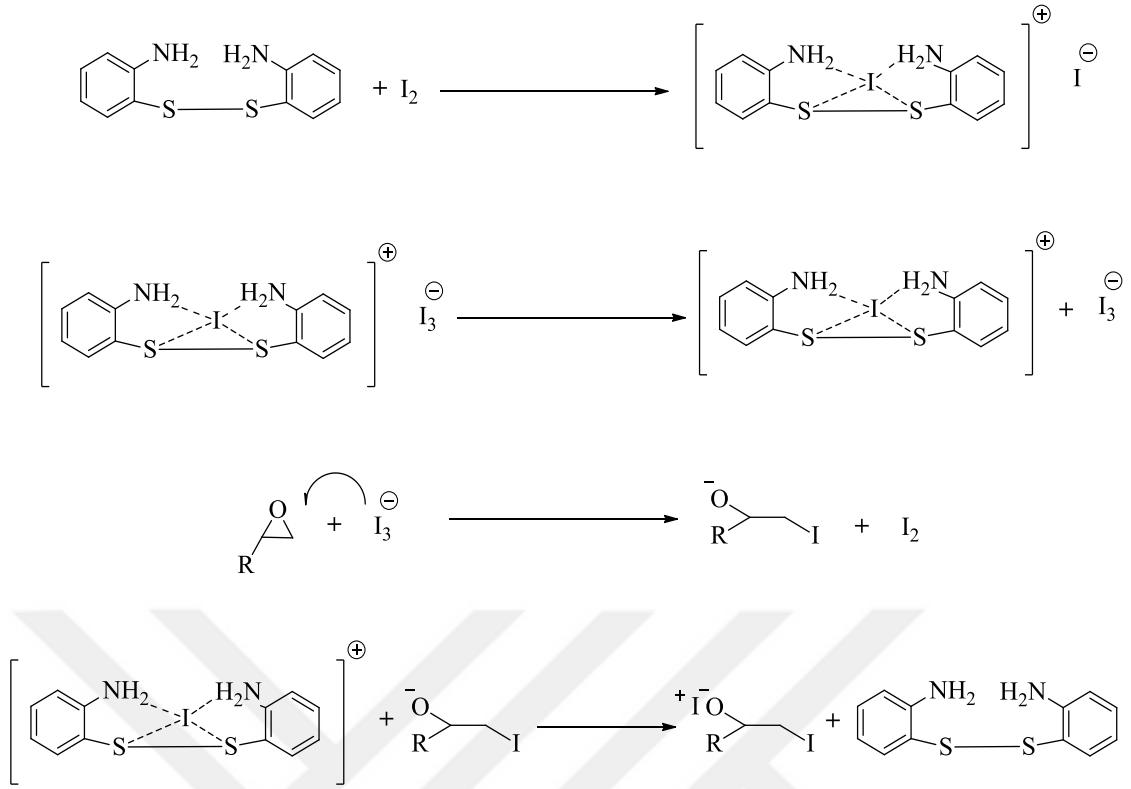


Şekil 1.109. 2,2'-diaminodifenil disülfid'in fotokatalitik oksidasyonla sentez reaksiyonu.

Disülfid içerikli bileşikler elde etmek için genellikle iki veya daha fazla basamaklı reaksiyon gerekmektedir. Fakat katalizör ile bu tip reaksiyonlar tek basamağa düşürülebilmektedir. Bunun en iyi örneklerinden biri de 2013 yılında Y. Shang ve diğ. [107] disülfid bağlı N-sülfonikazetidin-2-imin'in çok basamaklı reaksiyonlarını CuI (% 20 mol) katalizliğinde bazik ortamda tek basamağa indirgemeleridir.

M. Soleiman-Beigi ve diğ. [144] simetrik organik disülfidlerin sentezini alkali tuzları ve alkali sülfidlerle tek basamakta kolay ve ucuz bir yöntem geliştirerek başarmışlardır. Nikel klorür ve asetilasetonun kullanımının ise verimi daha da artırdığını ifade etmişlerdir.

H. Eshghi ve diğ. [145] disülfid içerikli bazı bileşiklerin katalizör olarak da kullanılabileceğini ifade etmişlerdir. Epoksilerin elementel halojenlerle halohidrinlere dönüşümünde bazı disülfid bileşiklerini (Şekil 1.110) katalizör olarak kullanmışlardır.



Şekil 1.110. Epoksi halkalarının kopmasında gerçekleşen dört basamaklı mekanizmaları.

Disülfidler kimyada ve biyolojik çalışmalarda çok sık kullanılmaktadırlar [146]-[149]. Özellikle biyolojik sistemlerde oksidatif hasarı önlemektedir [150]. Organik sentezlerde çeşitli sülfenilat grupları için belirteç olarak ve tiyol gruplarının korunmasında kullanılmaktadırlar [151], [152]. Sanayide kauçukların ve elastomerlerin vulkanizasyon (kükürtle işleme) işleminde çok yaygın olarak kullanılmaktadırlar [149]. Disülfitlerin sentezi için en yaygın metotlardan biri de tiyollerin oksidatif kenetlenmesidir. Geçiş metal kompleksleri disülfitleri tiyollere dönüştürmek için katalizör olarak kullanılmıştır [153], [154], [155]. Bu metotlarda karşılaşılan en önemli problemler gerekli stokiyometrik oranın tespiti, uzun reaksiyon süreleri, çok fazla katalizör ilavesi ve disülfitlerin aşırı oksidasyonundan dolayı istenmeyen bazı yan ürünlerin oluşmasıdır. Bu anlamda en iyi yöntem ise aerobik katalitik oksidasyondur. Bundan dolayı disülfitlerin tiyollerin aerobik katalitik oksidasyonunda metal-organik yapılarda [156], grafit oksit [157] ve altın ilaveli CeO₂ [158] gibi heterojen katalizörlerle ilgili çalışmalar yapılmıştır. Klasik yöntemlerdeki problemlerden dolayı nanopartiküllerin özellikle geçiş metallerinin nanopartiküllerinin elmas katkılı nanopartiküllerin tiyollerin aerobik katalizinde etkin olduğu ve bazı avantajlar teşkil ettiği de tespit edilmiştir. Bu

avantajlardan az katalizör gerekliliği, kısa reaksiyon süresi, katalizör ile daha etkili sentez, yüksek verim en belirgin olanlarıdır [159].

S. Raghavan ve diğ. tiyollerin katalitik oksidasyonu ile çeşitli disülfidler sentezlemek için katalizör olarak VO(acac)₂'yi tercih etmişler ve reaksiyonlarda % 0,5 mol kullanılmasının reaksiyon için yeterli olduğunu ifade etmişlerdir. Ayrıca bu katalizör aracılığıyla gerçekleşen reaksiyonda verimlerin % 80-92 aralığında olduğunu da vurgulamışlardır [160].

Doğal kauçukların vulkanizasyon işlemlerinde, mantara karşı kullanılan bazı ilaçlarda katkı maddesi olarak kullanım alanları olan tetraalkiltiyouram disülfid türevlerinin sentezi, metal katalizörlüğünde oksidasyonu ve bazlarla etkileşimini M.M. Milosavljevic ve diğ. incelemiştir [161].

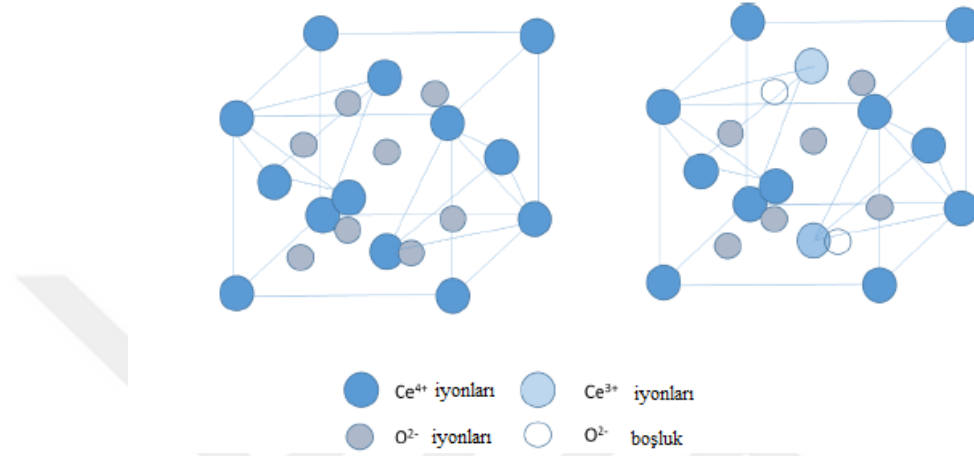
A. Saxena ve diğ. disülfid elde etmek için tiyollerin oksidatif kenetlenmesini çevreci bir yöntem olarak kullanmış ve Ni-nanopartiküllerini katalizör olarak önermişlerdir [97].

1.8. NEDEN NANO SERYUM(IV) OKSİT?

Nadir toprak metalleri dünya kabuğunun ağırlıkça % 0,0046'sını oluşturmaktadırlar. Seryumun ağırlıkça oranı ise sadece yaklaşık dünya kabuğunun 66 ppm oranı kadardır. Okyanus sularında 1,2 ng/l kadardır. Seryum ya tuz şeklinde ya da oksitleri şeklinde bulunmaktadır. Seryum(IV) genellikle sarımsı veya kırmızımsı renkte olurken seryum(III) renksiz veya beyaz renkli olmaktadır. Seryumun elektron konfigürasyonu [Xe]4f¹5d¹6s² (elektronların tabaklara göre dağılımı 2, 8, 18, 19, 9) şeklindedir. 4f tabakasının enerji seviyesi dış tabakanın (değerlik elektronlarının) enerji seviyesine yakındır. Elektronik geçişler için az miktarda enerji yeterli olmaktadır. Seryum metali açık havada çok kolay oksitlenir ve birkaç saat içinde tamamen oksitlerine dönüşür. Seryumun +3 ve +4 yükseltgenme basamağına sahip iki yaygın oksidi bilinmektedir. Her iki yükseltgenme basamağı da çok güçlü UV ışınlarını absorpsiyon yapmakta ve iki karakteristik pik vermektedirler. 230-260 nm arasındaki ilk pik seryum(III)'e 300-400 nm arasındaki pik ise seryum(IV)'e karşılık gelmektedir. Seryum(III) oksit çok kolay bir şekilde seryum(IV) okside dönüşmesine rağmen seryum(IV) oksit seryum(III)'e 1000 °C'de 85 saatte H₂ gazı geçirilerek özel şartlarda dönüşebilmektedir. CeO₂ malzemesini sanayi ve bilim camiası kısaca seria (ceria) olarak da adlandırmaktadır. Diğer metal oksitlerin oksitlenme aktivasyon enerjileri 20-50

kcal/mol aralığında olmasına rağmen CeO_2 'te bu 12 kcal/mol'dür. Bu fark seryum oksitlerin iyi bir katalizör olarak kullanılmasında önemli bir faktör oluşturmaktadır.

CeO_2 yüzey merkezli kübik yapıda olup her seryum iyonu sekiz eşdeğer oksijen atomu ve her oksijen atomu eşdeğer seryum iyonları tarafından koordine olurlar. Yapılan çalışmalar seryum oksitin kübik florit (Şekil 1.111) yapıda olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 1.111. Seryum oksitlerin kristal yapısı ve kübik florit yapısı.

Literatürlerde ayrı ayrı katalizör, oksijen tamponu, parlatici ve antioksidan özelliklere sahip malzemeye ulaşmak mümkündür. Fakat tüm bu özellikleri üstünde barındıran malzemeye ise pek rastlanmamaktadır. Tüm bu özellikleri üstünde barındıran CeO_2 son yıllarda cam veya mücevher parlatici, UV engelleyicilerde, filtrelerde ve yakıt hücrelerinde elektrot olarak kullanılmaktadırlar. CeO_2 etkileşim yaptığı malzemeyi bozmadan sistem için gerekli oksijeni sağlayan iyi bir katalizördür. İletkenlik için yüksek düzeyde oksijen gerekli olduğundan dolayı özellikle yakıt hücrelerinde kullanılmaktadırlar. Diğer kullanım alanlarından biri de silikon yüzeylerde yalıtkan tabaka olarak kullanılmasıdır [162].

Nano- CeO_2 'in ise son zamanlarda tıpta otokataliz ve antioksidan özelliğine ait literatür pek çoktur [163]. Çünkü antioksidanlar için serbest oksijen radikalleri ve reaktif moleküller önemlidir. Nefes almamızdan tutun hücreler arası sinyallere kadar doğal oksijen metabolizmasının vazgeçilmez unsurlarındandır [164]. Otokatalitik aktivite özellikleri UV çalışmaları ile tespit edilmiştir [165]. Nano seria UV spektrumunda mavi bir geçiş bölgesinde yer almaktadır. Seria düşük enerji seviyesinde hidrojen peroksit maruz bırakıldığında yüksek enerji seviyesine çıkmaktadır. Bu da seria'nın katalitik oksidatif özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Çalışmalar göstermiştir ki, nano seria

ile etkileşime giren farelerin nöron hücrelerinin yaşam sürelerinin arttığı gözlenmiştir. Beyin hücrelerinin yaşam ömrünü iki veya üç kat arttırdıkları da tespit edilmiştir [166]. Nanopartiküllerin protein absorpsiyonu gibi biyolojik uygulamaları da bilinmektedir. Seria antioksidan ve radikal tutucu özelliğinden dolayı radyoterapide de kullanılmaktadır. Bilindiği gibi radyoterapi kanser tedavilerinde en sık kullanılan yöntemlerden biridir.

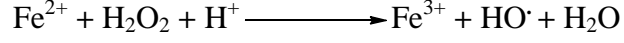
CeO₂'in uygulama alanlarının çok olmasının nedenlerinden biride farklı yükseltgenme basamaklarında olmasından dolayı redoks reaksiyonlarına yatkın olmasıdır. Ayrıca üstün taraflarından biri de CeO₂'in kristal örgüsünde bir oksijen boşluğu oluşturmak için gerekli enerjinin (oksijen kusuru oluşturma enerjisi) redoks özellikleri ile ilgili olmasından dolayı da CeO₂ malzemesinin kullanılabilirliğini artırmasıdır. Kristal örgüsündeki örgü kusurlarının kristalin boyutlarına bağlı olmasından dolayı özellikle yapılan çalışmalardan nano-CeO₂'lerin etkisinin daha fazla olduğu literatürlerde de teyit edilmiştir.

1.8.1. Oksijen Depolama Kapasitesi

2010 yılında J. Xu'nun Oxford Üniversitesinde tamamladığı heterojen katalizde nano seryum'un katalitik özellikleri adlı doktora tez çalışmasında çok detaylı bir şekilde seryum nano kristallerinin oksijen depolama kapasitesi, boyutlarla olan ilişkisi deneysel çalışmalar ve literatür verileri karşılaştırmalı olarak incelenmiş ve sonuç olarak CeO₂'in oksijen depolama kapasitesi olduğu önemle vurgulanmıştır [168].

1.8.2. Fenton Reaksiyonu

H. J. H. Fenton postulatında düşük pH'da demir mevcudiyetinde hidrojen peroksidin parçalanması ile ilgili demir, nikel, vanadyum, kobalt, krom ve bakır gibi redoks aktif metallerle hidrojen peroksidin etkileşmesinden hidroksil radikali ve bir mol suyun çıkacağı ifade edilmektedir [169]. Bu reaksiyon Fenton reaksiyonu (Şekil 1.112) ya da Fenton kimyası olarak bilinmektedir. Hidroksil radikalleri oluşturulmak istendiğinde bu veya buna benzer mekanizmalar önerilmektedir. Hidroksil radikalleri (OH[•]) üzerinde bulunan ortaklanmamış elektronlarından dolayı çok aktiftir fakat kararsızdır yarılanma ömrü nano saniyeler düzeyinde düşüktür [170]. Bu yüksek aktifliğinden dolayı çevreye, doğaya ve canlı sistemlerine zarar vermektedirler.

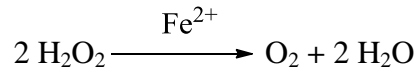
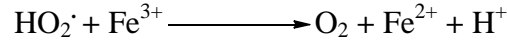
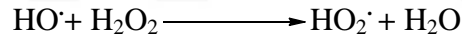


Şekil 1.112. Fenton reaksiyonu.

E. G. Heckert 2007 yılındaki tez çalışmasında peroksit ortamında seryumla serbest radikallerin oluştuğunu ve mekanizmanın Fenton reaksiyonunda olduğu gibi tamamlandığını belirtmektedir. Oluşan bu serbest radikallerin mevcudiyetini EPR analizi ile tespit ettiğini de çalışmasında detaylı bir şekilde açıklamaktadır [171].

1.8.3. Haber-Weiss Çevrimi

Fenton reaksiyonlarına ek olarak Haber-Weiss farklı bir boyut katarak bu reaksiyonu geliştirmiştir. Fenton reaksiyonu Fe(II)'nin Fe(III)'e yükseltgenmesi esası üzerine kurulmuştur. Fe(II) bittiğinde reaksiyonda bitmektedir. Fakat Haber-Weiss çevriminde (Şekil 1.113) demir sadece bir katalizör olmaktan ziyade Fe(II)'nin Fe(III)'e dönüşümü ve zincir reaksiyonu esnasında tekrar Fe(III)'ün Fe(II)'ye dönüşümü söz konusudur. Dolayısı ile burada bir çevrim gerçekleşmektedir. Bu da prosesin devamlılığı açısından son derece önemlidir. Özellikle biyolojik sistemlerde olduğu gibi redoks döngüsü gerektiren mekanizmaları daha iyi anlamamıza yardım etmektedir [171].



Şekil 1.113. Haber-Weiss çevrimi.

Tüm bu açıklamalardan yola çıkarak literatürlerde ve tez çalışmalarında nano CeO₂'in tercih edilmesinin başlıca dört nedeni olmaktadır;

1. Seryum iyonlarının yükseltgenme basamakları
2. Kristal yapısı, örgü parametreleri ve kristal boyutu
3. Oksijen doluluk oranı (oksijen depolama kapasitesi)
4. Radikal oluşumu.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. MATERYAL

2.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddelerin temin edildikleri firmalar aşağıda verilmiştir.

<u>Adı</u>	<u>Firma</u>
2-Aminotiyofenol	Merck
2-Hidroksi Benzaldehit	Merck
2-Hidroksi-1-Naftaldehit	Sigma Aldrich
Benzaldehit	Merck
2-Hidroksi-5-Brom Benzaldehit	Merck
2,3-Dihidroksi Benzaldehit	Merck, Acros
2,4-Dihidroksi Benzaldehit	Merck
2,5-Dihidroksi Benzaldehit	Merck, Acros
2-Hidroksi-3-Metoksi Benzaldehit	Merck
2-Hidroksi-4-Metoksi Benzaldehit	Acros
2-Hidroksi-5-Metoksi Benzaldehit	Acros
2-Tiyofen Karbaldehit	Merck
3-Metil-2-Tiyofen Karbaldehit	Merck
5-Metil-2-Tiyofen Karbaldehit	Merck
3-Metil Salisilaldehit	TCI
5-Metil Salisilaldehit	TCI

o-Tolualdehit	Acros
p-Tolualdehit	Acros
2-Hidroksi-3-Nitro Benzaldehit	Sigma Aldrich
2-Hidroksi-5-Nitro Benzaldehit	Sigma Aldrich
4-Hidroksi-3-Nitro Benzaldehit	Acros
Etanol	Merck
Metanol	Merck
Asetonitril	Merck
Dimetilsülfoksit	Merck
Dimetilformamit	Merck
Kloroform	Merck
Etil Asetat	Merck
Seryum(III) nitrat hekza hidrat	Acros
Sodyum Hidroksit	Merck
Seryum(IV) Oksit	-

Bu kimyasal maddelerin tamamı ek bir saflaştırma işlemi gerçekleştirilmeden kullanılmıştır. Yalnızca seryum(IV) oksit maddesi yöntem 2.2.1'de verilen metotla hazırlanmıştır.

2.1.2. Kullanılan Cihazlar

- i. FT-IR çalışmalarında Perkin Elmer ATR spektrometresi kullanılarak 4000-400 cm^{-1} aralığında bileşiklerin spektrumları kaydedildi.
- ii. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR analizleri sırasıyla Bruker 400 MHz NMR spektrometresi ve Bruker 100 MHz NMR spektrometresi ile yapıldı.
- iii. Biyolojik aktivite incelemeleri için Nüve marka otoklav kullanıldı.
- iv. Besiyeri hazırlanmasında Nüve marka inkübatör kullanıldı.
- v. Sterilizasyon için UV lambası kullanıldı.
- vi. Çalışma ortamı olarak steril kabin kullanıldı.
- vii. Termogravimetrik analizler için Shimadzu marka DTG 60H - DSC 60 model Termal Analiz cihazı kullanıldı.
- viii. Floresans spektrumları için Shimadzu RF 5301PC Floresans Spektrofotometre cihazı kullanıldı.
- ix. Kızılötesi spektrumları (UV-Visible) için PG Instruments T80 çift ışınli spektrofotometre cihazı kullanıldı.
- x. SEM analizleri için FEI marka Quanta FEG 250 model cihaz kullanılarak bileşiklerin görüntüleri kaydedildi.
- xi. Kalsinasyon işlemi Nabertherm marka B180 model kül fırınında gerçekleştirildi.
- xii. X-Işınları Toz Difraksiyonu (XRD) ölçümleri Panalytical marka Empyrean model, Cu $K\alpha$, 45 kV, 40 mA ışını ile gerçekleştirilmiştir.
- xiii. Raman analizleri için Renishaw marka Invia model cihaz kullanılarak analizler kaydedildi.
- xiv. Stuart marka SMP30 model dijital göstergeli erime noktası cihazı kullanıldı.
- xv. Elektromag marka M5040P model etüv kullanıldı.
- xvi. Bileşiklerin tartımları için RADWAG marka AS 220/C/2 model elektronik terazi kullanıldı.

2.1.3. Kullanılan Bakteriler ve Besiyerleri

2.1.3.1. Çalışmada Kullanılan Test Mikroorganizmaları

Çalışmada kullanılan test mikroorganizmaları Düzce Üniversitesi Araştırma ve Uygulama Hastanesi, Tıbbi Mikrobiyoloji Laboratuvarına gelen hastalardan izole edilmiştir. Bu izolatlardan, *Acinetobacter baumannii*, *Escherichia coli*, *Klebsiella*

pneumoniae ve *Staphylococcus aureus* bakterileri ile *Candida tropicalis*, *Candida guilliermondii*, *Candida albicans* ve *Candida glabrata* fungusları test mikroorganizması olarak kullanılmıştır.

2.1.3.2. Çalışmada Kullanılan Besi Ortamları

Çalışmada mikroorganizmaların 24 saatlik genç kültürlerini hazırlamak amacı ile Nutrient Broth (OXOID) besiyeri ve antimikrobiyal aktivite çalışması için Mueller Hinton Agar (Merck) besiyeri kullanılmıştır. Mikroorganizmaların stok kültürleri için ise Nutrient Agar (OXOID) besiyeri kullanılmıştır.

2.1.3.3. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

Çalışmada kullanılan kimyasalların çözeltilerini hazırlamak amacıyla DMSO çözücüsü kullanılmıştır.

2.1.3.4. Çalışmada Kullanılan Diskler ve Mukayese Antibiyotikleri

Çalışmada, disk difüzyon yöntemi ile sentezlenen bileşiklerin antimikrobiyal aktivite düzeyini belirlemek amacıyla 6 mm çapında steril diskler (OXOID) kullanılmıştır. Mukayese antibiyotikleri olarak bakteriler için, Cefotaxime, Imipenem, Vancomycin, Amoxicillin/clavulanicacid, Streptomycin, antibiyotikleri (BIOANALYSE) ile funguslar için, Flucanazole, Ketoconazole, Nystatin, Amphotericin ve Clatrimazole antibiyotikleri (BIOANALYSE) kullanılmıştır.

2.2. YÖNTEM

2.2.1. Seryum(IV) Oksit Nanopartiküllerinin Sentezi

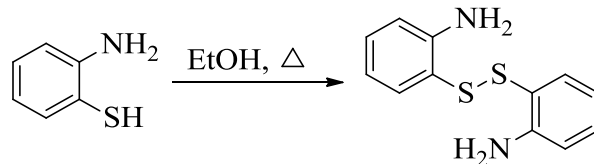
20 g seryum(III) nitrat hekza hidrat bileşiği 140 ml destile suda çözüldü. 0,3 M 100 ml'lik NaOH çözeltisi hazırlanarak seryum(III) nitrat hekza hidratın destile sudaki çözeltisine yavaş yavaş ilave edildi ve 2-3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon boyunca çözeltide sürekli renk değişimi meydana geldi ve renk başlangıçta kahverengi iken reaksiyon sonucunda sarımsı bir renk elde edildi. Elde edilen sarımsı renkli jölemsi çözelti 15 dk. süre ile 6000 rpm hızla santrifüj edildi. Santrifüj sonunda elde edilen jölemsi madde sıvısından ayrılarak destile su ile defalarca yıkandı ve 150°C'de etüvde 1 saat kurutuldu. Bu süre sonucunda meydana gelen açık sarı renkli parlak kristaller 250 °C'de etüvde 3 saat tekrar kurutuldu. Elde edilen açık sarı renkli seryum(IV) oksit nanopartikülleri argon gazı altında muhafaza edildi.

2.2.2. Bileşiklerin Sentezi

2.2.2.1. L₁ Bileşiğinin Sentezi

Yöntem A: 3 mmol (0,744 g) 2-aminotiyofenol üzerine 100 ml etil alkol ilave edilip, O_{2(g)} ortamında geri soğutucu altında 9 saat kadar manyetik karıştırıcı ile yaklaşık 50 °C’de karışması sağlandı. Daha sonra hazırlanmış olan bu sistemden 9 saatlik süre boyunca O₂ geçirilmeye devam edildi. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Reaksiyon süresi boyunca hazırlanmış olan çözeltinin renginde koyulaşma meydana geldiği gözlemlendi. Bu süre sonunda balonun dibinde oluşan parlak sarı renkli kristaller süzülerek ayrıldı. Süzüntü kristallenmesi için karanlıkta kristallenmeye bırakıldı. Elde edilen kristaller etüvde kurutuldu.

Yöntem B: 3 mmol (0,744 g) 2-aminotiyofenolün etil alkoldeki çözeltisinin üzerine 2 mmol (0,344 g) seryum(IV) oksit nanopartikülleri ilave edilip, geri soğutucu altında 30 dakika kadar manyetik karıştırıcı ile yaklaşık 50 °C’de karışması sağlandı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Reaksiyon süresi boyunca hazırlanmış olan çözeltinin renginde koyulaşma meydana geldiği gözlemlendi. Bu süre sonunda balonun dibinde oluşan parlak sarı renkli kristaller süzülerek ayrıldı. Süzüntü kristallenmesi için karanlık ortamda kristallenmeye bırakıldı. Elde edilen kristaller etüvde kurutuldu.

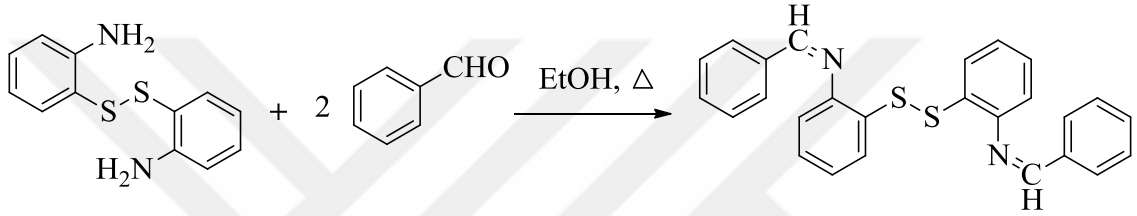


Şekil 2.1. L₁ bileşiğinin sentez reaksiyonu.

2.2.2.2. L₂ Bileşiğinin Sentezi

Yöntem A: 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine, 2 mmol (0,212 g) benzaldehit’in 50 ml etanoldeki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 50 °C’de 6 saat boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan soluk sarı renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı. Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan sarı renkli çökelek kristallendirme işlemi için DMF-metanol karışımında çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü kristallenmesi için oda sıcaklığında karanlıkta beklemeye bırakıldı. Oluşan açık sarı renkli kristaller süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.

Yöntem B: 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine katalizör olarak kullanılmak üzere 2 mmol (0,344 g) seryum(IV) oksit nanopartikülleri ilave edildi ve ardından 2 mmol (0,212 g) benzaldehit'in 50 ml etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 50 °C'de 15 dakika boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan soluk sarı renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı. Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan sarı renkli çökelek kristallendirme işlemi için DMF-metanol karışımında çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü oda sıcaklığında karanlık ortamda kristallenmeye bırakıldı. Oluşan açık sarı renkli kristaller süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.



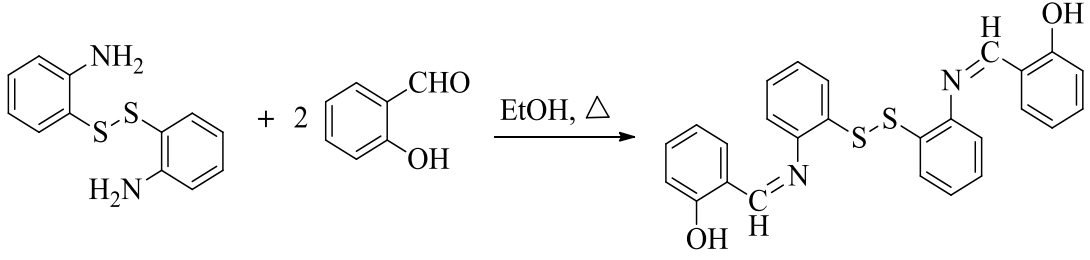
Şekil 2.2. L₂ bileşiğinin sentez reaksiyonu.

2.2.2.3. L₃ Bileşiğinin Sentezi

Yöntem A: 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine, 2 mmol (0,244 g) 2-hidroksi benzaldehit'in 50 ml etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 50 °C'de 6 saat boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan sarı renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı. Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan sarı renkli çökelek kristallendirme işlemi için DMF'de çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü kristallenmesi için oda sıcaklığında karanlıkta beklemeye bırakıldı. Oluşan açık sarı renkli parlak kristaller süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.

Yöntem B: 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine katalizör olarak kullanılmak üzere 2 mmol (0,344 g) seryum(IV) oksit nanopartikülleri ilave edildi ve ardından 2 mmol (0,244 g) 2-hidroksi benzaldehit'in 50 ml etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 50 °C'de 15 dakika boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan sarı renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı. Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan sarı renkli çökelek kristallendirme işlemi için DMF'de çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü kristallenmesi

için oda sıcaklığında karanlıkta beklemeye bırakıldı. Oluşan açık sarı renkli kristaller süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.

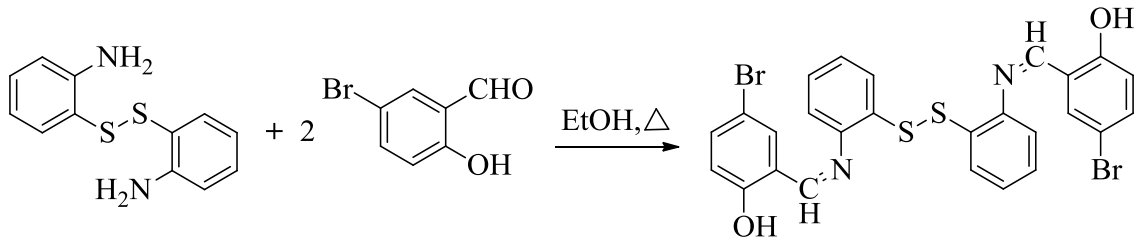


Şekil 2.3. L₃ bileşiğinin sentez reaksiyonu.

2.2.2.4. L₄ Bileşiğinin Sentezi

Yöntem A: 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine, 2 mmol (0,400 g) 2-hidroksi-5-brom benzaldehit'in 50 ml etanoldeki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 60 °C sıcaklıkta 6 saat boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan sarı renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı. Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan sarı renkli çökelek kristallendirme işlemi için etil asetatta çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü oda sıcaklığında karanlık ortamda kristallenmeye bırakıldı. Oluşan sarı renkli kristaller süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.

Yöntem B: 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine katalizör olarak kullanılmak üzere 2 mmol (0,344 g) seryum(IV) oksit nanopartikülleri ilave edildi ve ardından 2 mmol (0,400 g) 2-hidroksi-5-brombenzaldehit'in 50 ml etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 60 °C sıcaklıkta 15 dakika boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan sarı renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı. Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan sarı renkli çökelek kristallendirme işlemi için etil asetatta çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü oda sıcaklığında karanlık ortamda kristallenmeye bırakıldı. Oluşan sarı renkli kristaller süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.

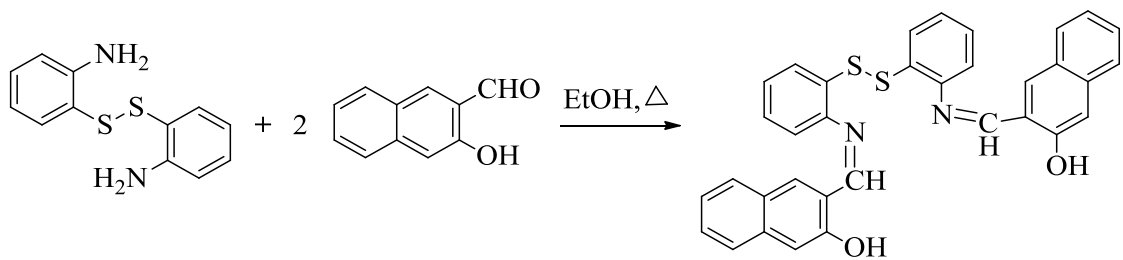


Şekil 2.4. L₄ bileşiğinin sentez reaksiyonu.

2.2.2.5. L₅ Bileşiğinin Sentezi

Yöntem A: 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine, 2 mmol (0,344 g) 2-hidroksi-1-naftaldehit'in 50 ml etanoldeki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 60 °C sıcaklıkta 4 saat boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan sarı-turuncu renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı. Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan koyu sarı-turuncu renkli çökelek kristallendirme işlemi için DMSO'da çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü oda sıcaklığında karanlık ortamda kristallenmeye bırakıldı. Oluşan turuncu renkli parlak kristaller süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.

Yöntem B: 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine katalizör olarak kullanılmak üzere 2 mmol (0,344 g) seryum(IV) oksit nanopartikülleri ilave edildi ve ardından 2 mmol (0,344 g) 2-hidroksi-1-naftaldehit'in 50 ml etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 60 °C sıcaklıkta 15 dakika boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan sarı-turuncu renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı. Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan sarı-turuncu renkli çökelek kristallendirme işlemi için DMSO'da çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü oda sıcaklığında karanlık ortamda kristallenmeye bırakıldı. Oluşan turuncu renkli parlak kristaller süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.

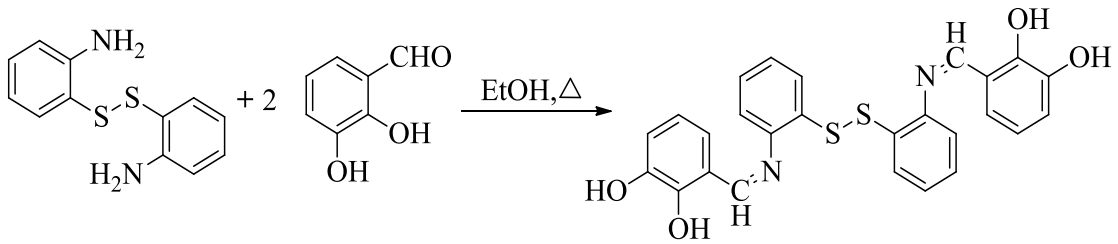


Şekil 2.5. L₅ bileşiğinin sentez reaksiyonu.

2.2.2.6. L₆ Bileşiğinin Sentezi

Yöntem A: 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine, 2 mmol (0,276 g) 2,3-dihidroksi benzaldehit'in 50 ml etanoldeki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 60 °C sıcaklıkta 6 saat boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan kiremit renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı. Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan kiremit renkli çökelek kristallendirme işlemi için DMF'de çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü kristallenmesi için oda sıcaklığında karanlıkta beklemeye bırakıldı. Oluşan kırmızı renkli iğnemsî parlak kristaller süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.

Yöntem B: 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine katalizör olarak kullanılmak üzere 2 mmol (0,344 g) seryum(IV) oksit nanopartikülleri ilave edildi ve ardından 2 mmol (0,276 g) 2,3-dihidroksi benzaldehit'in 50 ml etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 60 °C sıcaklıkta 15 dakika boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan kiremit renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı. Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan kiremit renkli çökelek kristallendirme işlemi için DMF'de çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü oda sıcaklığında karanlık ortamda kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kırmızı renkli parlak kristaller süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.



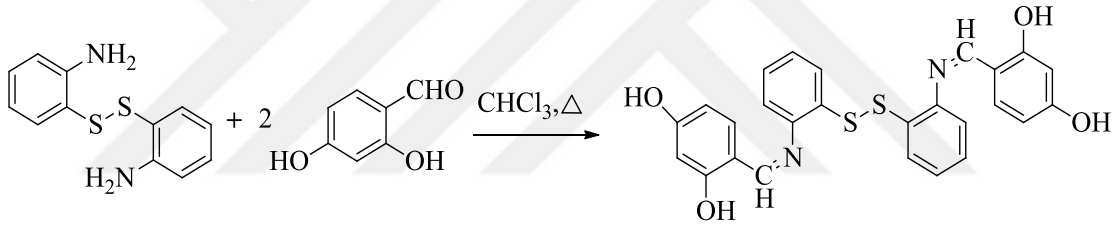
Şekil 2.6. L₆ bileşiğinin sentez reaksiyonu.

2.2.2.7. L₇ Bileşiğinin Sentezi

Yöntem A: 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml kloroformdaki çözeltisine, 2 mmol (0,276 g) 2,4-dihidroksi benzaldehit'in 50 ml kloroformdaki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 50 °C sıcaklıkta 29 saat boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan kırmızı renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı.

Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan kırmızı renkli çökelek kristallendirme işlemi için metanolde çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü kristallenmesi için oda sıcaklığında karanlıkta beklemeye bırakıldı. Oluşan kırmızı renkli parlak kristaller süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.

Yöntem B: 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml kloroformdaki çözeltisine katalizör olarak kullanılmak üzere 2 mmol (0,344 g) seryum(IV) oksit nanopartikülleri ilave edildi ve ardından 2 mmol (0,276 g) 2,4-dihidroksi benzaldehit'in 50 ml kloroformdaki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 50 °C sıcaklıkta 15 dakika boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan kırmızı renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı. Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan kırmızı renkli çökelek kristallendirme işlemi için metanolde çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü oda sıcaklığında karanlık ortamda kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kırmızı renkli parlak kristaller süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.



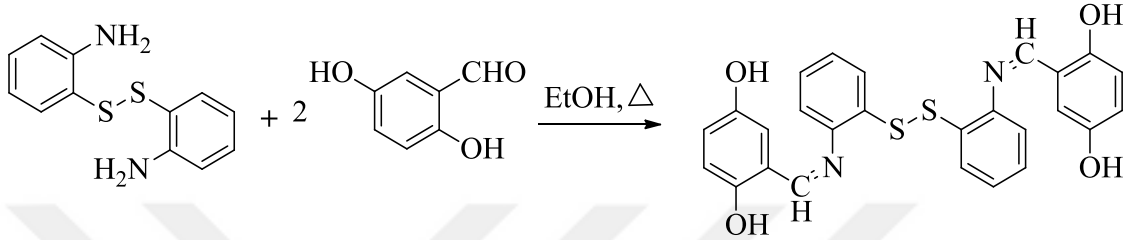
Şekil 2.7. L₇ bileşiğinin sentez reaksiyonu.

2.2.2.8. L₈ Bileşiğinin Sentezi

Yöntem A: 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine, 2 mmol (0,276 g) 2,5-dihidroksi benzaldehit'in 50 ml etanoldeki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 50 °C sıcaklıkta 6 saat boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan kahve renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı. Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan kahve renkli çökelek kristallendirme işlemi için metanolde çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü kristallenmesi için oda sıcaklığında karanlıkta beklemeye bırakıldı. Oluşan kahve renkli parlak kristaller süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.

Yöntem B: 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine katalizör olarak kullanılmak üzere 2 mmol (0,344 g) seryum(IV) oksit nanopartikülleri ilave edildi ve ardından 2 mmol (0,276 g) 2,5-dihidroksi benzaldehit'in

50 ml etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 50 °C sıcaklıkta 15 dakika boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan kahve renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı. Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan kahve renkli çökelek kristallendirme işlemi için metanolde çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü oda sıcaklığında karanlık ortamda kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kahve renkli parlak kristaller süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.



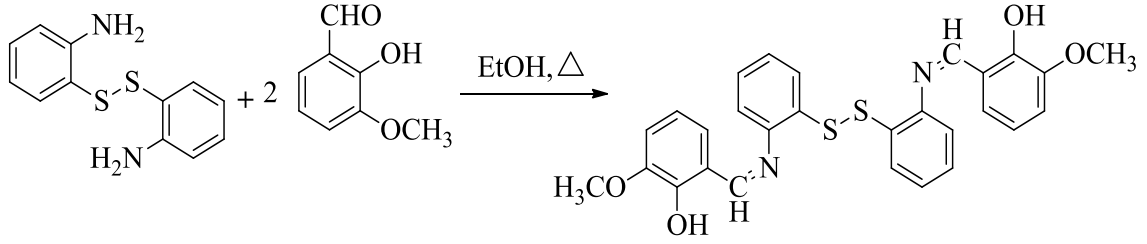
Şekil 2.8. L₈ bileşiğinin sentez reaksiyonu.

2.2.2.9. L₉ Bileşiğinin Sentezi

Yöntem A: 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine, 2 mmol (0,304 g) 2-hidroksi-3-metoksi benzaldehit'in 50 ml etanoldeki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 50 °C sıcaklıkta 5 saat boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan turuncu renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı. Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan turuncu renkli çökelek kristallendirme işlemi için etanol-asetonitril karışımında çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü kristallenmesi için oda sıcaklığında karanlıkta beklemeye bırakıldı. Oluşan turuncu renkli iğnemsî parlak kristaller süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.

Yöntem B: 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine katalizör olarak kullanılmak üzere 2 mmol (0,344 g) seryum(IV) oksit nanopartikülleri ilave edildi ve ardından 2 mmol (0,304 g) 2-hidroksi-3-metoksi benzaldehit'in 50 ml etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 50 °C sıcaklıkta 15 dakika boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan turuncu renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı. Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan turuncu renkli çökelek kristallendirme işlemi için etanol-asetonitril karışımında çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü oda sıcaklığında karanlık ortamda kristallenmeye

birakıldı. Oluşan turuncu renkli iğnemsı parlak kristaller süzöldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.

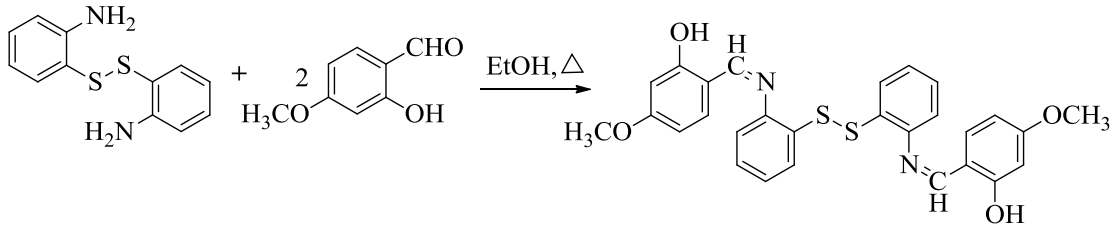


Şekil 2.9. L₉ bileşiğinin sentez reaksiyonu.

2.2.2.10. L₁₀ Bileşiğinin Sentezi

Yöntem A: 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine, 2 mmol (0,304 g) 2-hidroksi-4-metoksi benzaldehit'in 50 ml etanoldeki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 60 °C sıcaklıkta 6 saat boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan sarı renkli çökelek süzölerek ayrı bir behere alındı. Süzöntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan turuncu renkli çökelek kristallendirme işlemi için etanol-asetonitril karışımında çözüldü, ısıtıldı ve süzöldü. Süzöntü kristallenmesi için oda sıcaklığında karanlıkta beklemeye bırakıldı. Oluşan turuncu renkli parlak kristaller süzöldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.

Yöntem B: 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine katalizör olarak kullanılmak üzere 2 mmol (0,344 g) seryum(IV) oksit nanopartikülleri ilave edildi ve ardından 2 mmol (0,304 g) 2-hidroksi-4-metoksi benzaldehit'in 50 ml etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 60 °C sıcaklıkta 15 dakika boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan sarı renkli çökelek süzölerek ayrı bir behere alındı. Süzöntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan turuncu renkli çökelek kristallendirme işlemi için etanol-asetonitril karışımında çözüldü, ısıtıldı ve süzöldü. Süzöntü oda sıcaklığında karanlık ortamda kristallenmeye bırakıldı. Oluşan turuncu renkli parlak kristaller süzöldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.

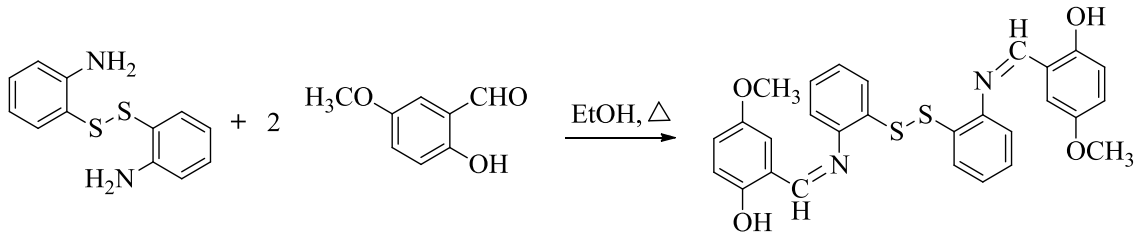


Şekil 2.10. L₁₀ bileşiğinin sentez reaksiyonu.

2.2.2.11. L₁₁ Bileşiğinin Sentezi

Yöntem A: 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine, 2 mmol (0,304 g) 2-hidroksi-5-metoksi benzaldehit'in 50 ml etanoldeki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 60 °C sıcaklıkta 5 saat boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan sarı-turuncu renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı. Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan turuncu renkli çökelek kristallendirme işlemi için etanol-asetonitril karışımında çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü kristallenmesi için oda sıcaklığında karanlıkta beklemeye bırakıldı. Oluşan turuncu renkli parlak iğne kristaller süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.

Yöntem B: 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine katalizör olarak kullanılmak üzere 2 mmol (0,344 g) seryum(IV) oksit nanopartikülleri ilave edildi ve ardından 2 mmol (0,304 g) 2-hidroksi-5-metoksi benzaldehit'in 50 ml etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 60 °C sıcaklıkta 15 dakika boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan sarı-turuncu renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı. Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan turuncu renkli çökelek kristallendirme işlemi için etanol-asetonitril karışımında çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü oda sıcaklığında karanlık ortamda kristallenmeye bırakıldı. Oluşan turuncu renkli parlak iğne kristaller süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.

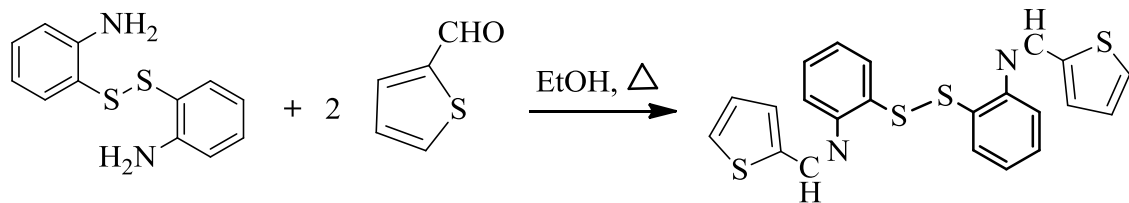


Şekil 2.11. L₁₁ bileşiğinin sentez reaksiyonu.

2.2.2.12. L₁₂ Bileşiğinin Sentezi

Yöntem A: 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine, 2 mmol (0,224 g) 2-tiyofen karbaldehit'in 50 ml etanoldeki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 60 °C sıcaklıkta 7 saat boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan sarı-kahve renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı. Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan sarı-kahve renkli çökelek kristallendirme işlemi için DMF'de çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü kristallenmesi için oda sıcaklığında karanlıkta beklemeye bırakıldı. Oluşan açık kahve renkli parlak kristaller süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.

Yöntem B: 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine katalizör olarak kullanılmak üzere 2 mmol (0,344 g) seryum(IV) oksit nanopartikülleri ilave edildi ve ardından mmol (0,224 g) 2-tiyofen karbaldehit'in 250 ml etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 60 °C sıcaklıkta 15 dakika boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan sarı-kahve renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı. Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan sarı-kahve renkli çökelek kristallendirme işlemi için DMF'de çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü oda sıcaklığında karanlık ortamda kristallenmeye bırakıldı. Oluşan açık kahve renkli parlak kristaller süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.

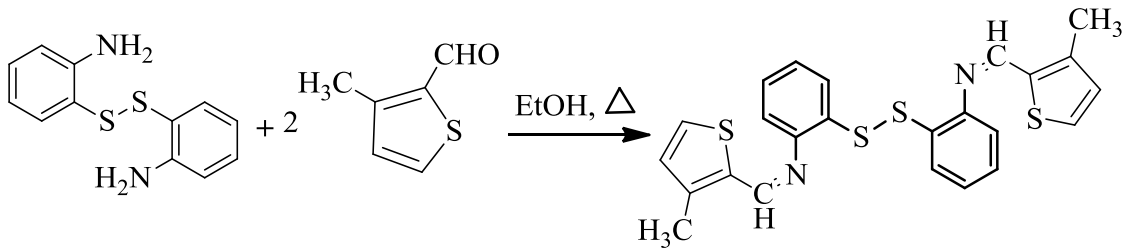


Şekil 2.12. L₁₂ bileşiğinin sentez reaksiyonu.

2.2.2.13. L₁₃ Bileşiğinin Sentezi

Yöntem A: 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine, 2 mmol (0,252 g) 3-metil-2-tiyofen karbaldehit'in 50 ml etanoldeki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 60 °C sıcaklıkta 6 saat boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan sarı renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı. Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan sarı renkli çökelek kristallendirme işlemi için DMSO'da çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü kristallenmesi için oda sıcaklığında karanlıkta beklemeye bırakıldı. Oluşan sarı renkli parlak kristaller süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.

Yöntem B: 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine katalizör olarak kullanılmak üzere 2 mmol (0,344 g) seryum(IV) oksit nanopartikülleri ilave edildi ve ardından 2 mmol (0,252 g) 3-metil-2-tiyofen karbaldehit'in 50 ml etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 60 °C sıcaklıkta 15 dakika boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan sarı renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı. Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan sarı renkli çökelek kristallendirme işlemi için DMSO'da çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü oda sıcaklığında karanlık ortamda kristallenmeye bırakıldı. Oluşan sarı renkli parlak kristaller süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.



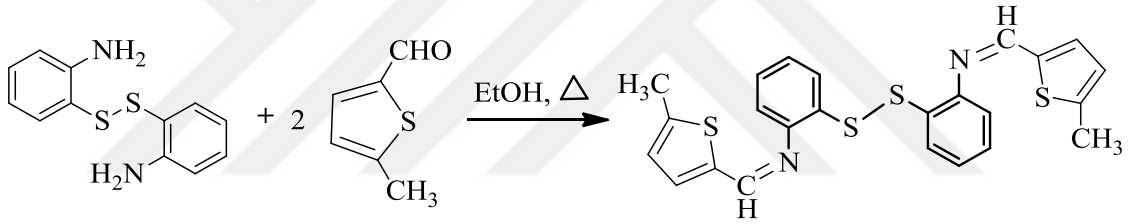
Şekil 2.13. L₁₃ bileşiğinin sentez reaksiyonu.

2.2.2.14. L₁₄ Bileşiğinin Sentezi

Yöntem A: 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine, 2 mmol (0,252 g) 5-metil-2-tiyofen karbaldehit'in 50 ml etanoldeki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 60 °C sıcaklıkta 6 saat boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan sarı renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı. Süzüntü ise

kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan sarı renkli çökelek kristallendirme işlemi için DMSO'da çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü kristallenmesi için oda sıcaklığında karanlıkta beklemeye bırakıldı. Oluşan sarı renkli parlak kristaller süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.

Yöntem B: 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine katalizör olarak kullanılmak üzere 2 mmol (0,344 g) seryum(IV) oksit nanopartikülleri ilave edildi ve ardından 2 mmol (0,252 g) 5-metil-2-tiyofen karbaldehit'in 50 ml etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 60 °C sıcaklıkta 15 dakika boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan sarı renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı. Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan sarı renkli çökelek kristallendirme işlemi için DMSO'da çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü oda sıcaklığında karanlık ortamda kristallenmeye bırakıldı. Oluşan sarı renkli parlak kristaller süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.



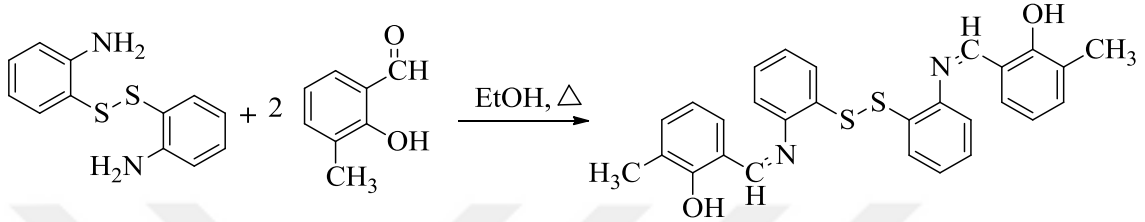
Şekil 2.14. L₁₄ bileşiğinin sentez reaksiyonu.

2.2.2.15. L₁₅ Bileşiğinin Sentezi

Yöntem A: 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine, 2 mmol (0,272 g) 3-metil salisilaldehit'in 50 ml etanoldeki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 60 °C sıcaklıkta 4 saat boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan sarı renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı. Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan sarı renkli çökelek kristallendirme işlemi için CHCl₃'te çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü kristallenmesi için oda sıcaklığında karanlıkta beklemeye bırakıldı. Oluşan sarı renkli parlak kristaller süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.

Yöntem B: 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine katalizör olarak kullanılmak üzere 2 mmol (0,344 g) seryum(IV) oksit nanopartikülleri ilave edildi ve ardından 2 mmol (0,272 g) 3-metil salisilaldehit'in 50 ml

etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 60 °C sıcaklıkta 10 dakika boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan sarı renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı. Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan sarı renkli çökelek kristallendirme işlemi için CHCl₃'te çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü oda sıcaklığında karanlık ortamda kristallenmeye bırakıldı. Oluşan sarı renkli parlak kristaller süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.

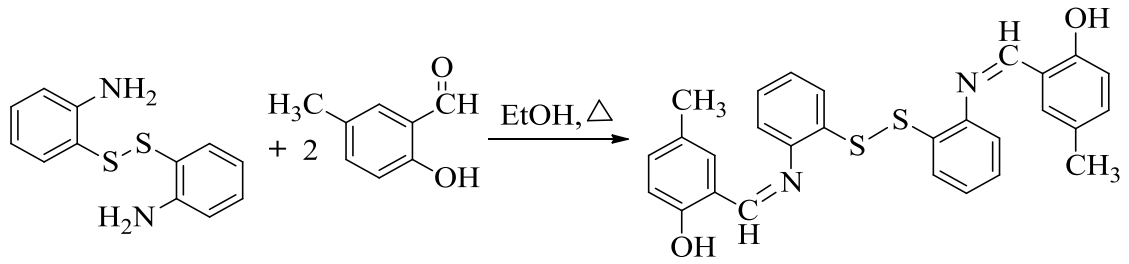


Şekil 2.15. L₁₅ bileşiğinin sentez reaksiyonu.

2.2.2.16. L₁₆ Bileşiğinin Sentezi

Yöntem A: 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine, 2 mmol (0,272 g) 5-metil salisilaldehit'in 50 ml etanoldeki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 60 °C sıcaklıkta 5 saat boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan soluk sarı renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı. Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan soluk sarı renkli çökelek kristallendirme işlemi için CHCl₃'te çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü kristallenmesi için oda sıcaklığında karanlıkta beklemeye bırakıldı. Oluşan soluk sarı renkli kristaller süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.

Yöntem B: 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine katalizör olarak kullanılmak üzere 2 mmol (0,344 g) seryum(IV) oksit nanopartikülleri ilave edildi ve ardından 2 mmol (0,272 g) 5-metil salisilaldehit'in 50 ml etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 60 °C sıcaklıkta 15 dakika boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan soluk sarı renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı. Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan soluk sarı renkli çökelek kristallendirme işlemi için CHCl₃'te çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü oda sıcaklığında karanlık ortamda kristallenmeye bırakıldı. Oluşan soluk sarı renkli kristaller süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.

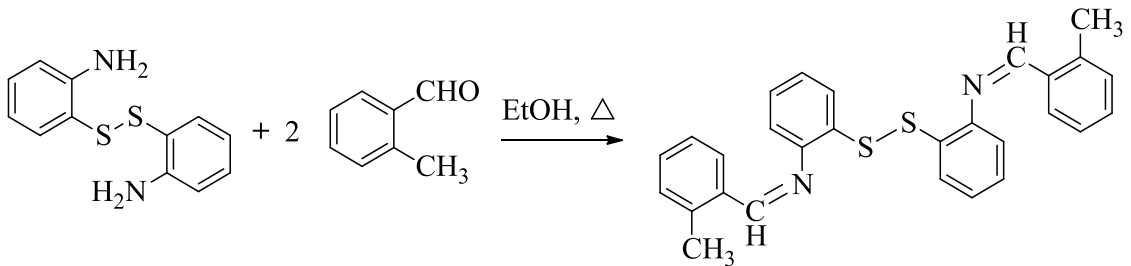


Şekil 2.16. L₁₆ bileşiğinin sentez reaksiyonu.

2.2.2.17. L₁₇ Bileşiğinin Sentezi

Yöntem A: 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine, 2 mmol (0,240 g) o-tolualdehit'in 50 ml etanoldeki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 50 °C sıcaklıkta 5 saat boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan açık sarı renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı. Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan açık sarı renkli çökelek kristallendirme işlemi için DMF'de çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü kristallenmesi için oda sıcaklığında karanlıkta beklemeye bırakıldı. Oluşan açık sarı renkli parlak kristaller süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.

Yöntem B: 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine katalizör olarak kullanılmak üzere 2 mmol (0,344 g) seryum(IV) oksit nanopartikülleri ilave edildi ve ardından 2 mmol (0,240 g) o-tolualdehit'in 50 ml etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 50 °C sıcaklıkta 15 dakika boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan açık sarı renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı. Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan açık sarı renkli çökelek kristallendirme işlemi için DMF'de çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü oda sıcaklığında karanlık ortamda kristallenmeye bırakıldı. Oluşan açık sarı renkli parlak kristaller süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.

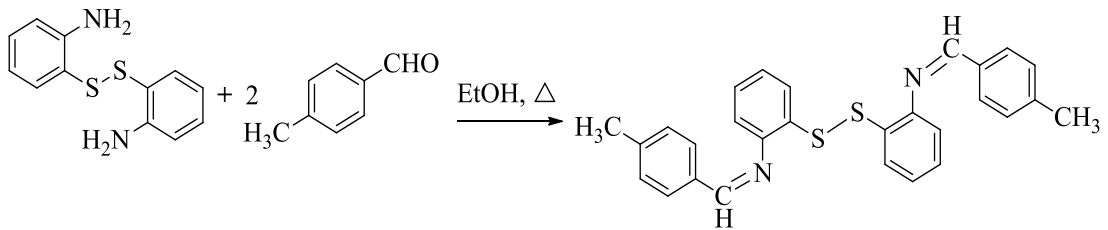


Şekil 2.17. L₁₇ bileşiğinin sentez reaksiyonu.

2.2.2.18. L₁₈ Bileşiğinin Sentezi

Yöntem A: 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine, 2 mmol (0,240 g) p-tolualdehit'in 50 ml etanoldeki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 50 °C sıcaklıkta 6 saat boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan açık sarı renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı. Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan açık sarı renkli çökelek kristallendirme işlemi için DMF'de çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü kristallenmesi için oda sıcaklığında karanlıkta beklemeye bırakıldı. Oluşan açık sarı renkli parlak kristaller süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.

Yöntem B: 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine katalizör olarak kullanılmak üzere 2 mmol (0,344 g) seryum(IV) oksit nanopartikülleri ilave edildi ve ardından 2 mmol (0,240 g) p-tolualdehit'in 50 ml etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 50 °C sıcaklıkta 15 dakika boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan açık sarı renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı. Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan açık sarı renkli çökelek kristallendirme işlemi için DMF'de çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü oda sıcaklığında karanlık ortamda kristallenmeye bırakıldı. Oluşan açık sarı renkli parlak kristaller süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.



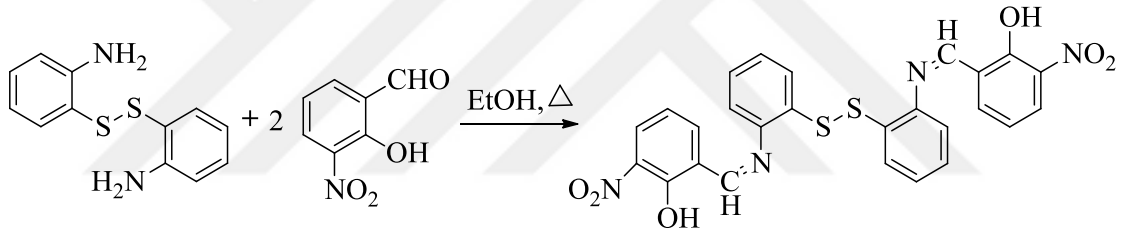
Şekil 2.18. L₁₈ bileşiğinin sentez reaksiyonu.

2.2.2.19. L₁₉ Bileşiğinin Sentezi

Yöntem A: 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine, 2 mmol (0,334 g) 2-hidroksi-3-nitro benzaldehit'in 50 ml etanoldeki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 60 °C yaklaşık sıcaklıkta 6 saat boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan koyu sarı-turuncu renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı. Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan koyu sarı-

turuncu renkli çökelek kristallendirme işlemi için metanolde çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü kristallenmesi için oda sıcaklığında karanlıkta beklemeye bırakıldı. Oluşan turuncu renkli parlak kristaller süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.

Yöntem B: 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine katalizör olarak kullanılmak üzere 2 mmol (0,344 g) seryum(IV) oksit nanopartikülleri ilave edildi ve ardından 2 mmol (0,334 g) 2-hidroksi-3-nitro benzaldehit'in 50 ml etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 60 °C sıcaklıkta 15 dakika boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan koyu sarı-turuncu renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı. Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan koyu sarı-turuncu renkli çökelek kristallendirme işlemi için metanolde çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü oda sıcaklığında karanlık ortamda kristallenmeye bırakıldı. Oluşan turuncu renkli parlak kristaller süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.



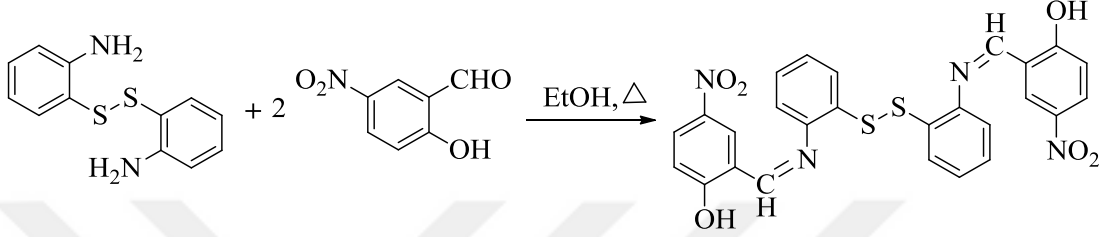
Şekil 2.19. L₁₉ bileşiğinin sentez reaksiyonu.

2.2.2.20. L₂₀ Bileşiğinin Sentezi

Yöntem A: 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine, 2 mmol (0,334 g) 2-hidroksi-5-nitro benzaldehit'in 50 ml etanoldeki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 60 °C sıcaklıkta 6 saat boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan turuncu renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı. Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan parlak turuncu renkli çökelek kristallendirme işlemi için metanolde çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü kristallenmesi için oda sıcaklığında karanlıkta beklemeye bırakıldı. Oluşan turuncu renkli parlak kristaller süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.

Yöntem B: 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine katalizör olarak kullanılmak üzere 2 mmol (0,344 g) seryum(IV) oksit nanopartikülleri ilave edildi ve ardından 2 mmol (0,334 g) 2-hidroksi-5-nitro

benzaldehit'in 50 ml etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 60 °C sıcaklıkta 15 dakika boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan turuncu renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı. Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan turuncu renkli çökelek kristallendirme işlemi için metanolde çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü oda sıcaklığında karanlık ortamda kristallenmeye bırakıldı. Oluşan turuncu renkli parlak kristaller süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.

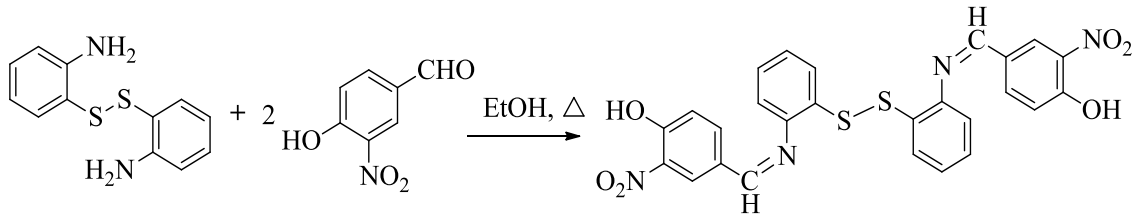


Şekil 2.20. L₂₀ bileşiğinin sentez reaksiyonu.

2.2.2.21. L₂₁ Bileşiğinin Sentezi

Yöntem A; 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine, 2 mmol (0,334 g) 4-hidroksi-3-nitro benzaldehit'in 50 ml etanoldeki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 60 °C sıcaklıkta 6 saat boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan turuncu renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı. Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan turuncu renkli çökelek kristallendirme işlemi için metanolde çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü kristallenmesi için oda sıcaklığında karanlıkta beklemeye bırakıldı. Oluşan turuncu renkli parlak kristaller süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.

Yöntem B; 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine katalizör olarak kullanılmak üzere 2 mmol (0,344 g) seryum(IV) oksit nanopartikülleri ilave edildi ve ardından 2 mmol (0,334 g) 4-hidroksi-3-nitro benzaldehit'in 50 ml etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 60 °C sıcaklıkta 15 dakika boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan turuncu renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı. Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan turuncu renkli çökelek kristallendirme işlemi için metanolde çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü oda sıcaklığında karanlık ortamda kristallenmeye bırakıldı. Oluşan turuncu renkli parlak kristaller süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.

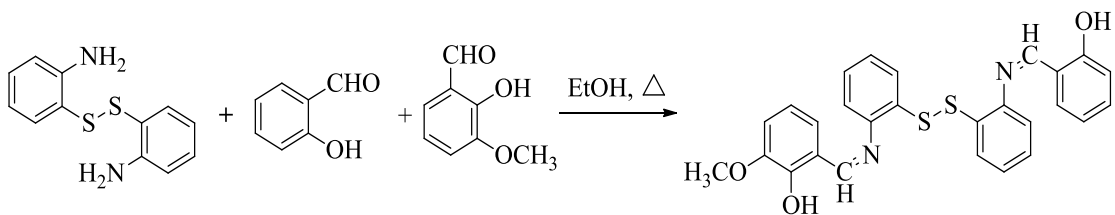


Şekil 2.21. L₂₁ bileşiğinin sentez reaksiyonu.

2.2.2.22. L₂₂ Bileşiğinin Sentezi

Yöntem A; 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine, 1 mmol (0,122 g) 2-hidroksi benzaldehit ve 1 mmol (0,152 g) 2-hidroksi-3-metoksi benzaldehit'in 50 ml etanoldeki çözeltileri aynı anda karıştırılarak damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 60 °C sıcaklıkta 7 saat boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan turuncu renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı. Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan turuncu renkli çökelek kristallendirme işlemi için DMF'de çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü kristallenmesi için oda sıcaklığında karanlıkta beklemeye bırakıldı. Oluşan parlak turuncu renkli parlak kristaller süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.

Yöntem B; 1 mmol (0,248 g) diaminodifenil disülfid bileşiğinin 30 ml etanoldeki çözeltisine katalizör olarak kullanılmak üzere 2 mmol (0,344 g) seryum(IV) oksit nanopartikülleri ilave edildi ve ardından 1 mmol (0,122 g) 2-hidroksi benzaldehit ve 1 mmol (0,152 g) 2-hidroksi-3-metoksi benzaldehit'in 50 ml etanoldeki çözeltileri aynı anda damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 60 °C sıcaklıkta 15 dakika boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süreci TLC metoduyla kontrol edildi. Oluşan turuncu renkli çökelek süzülerek ayrı bir behere alındı. Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. Ayrı bir behere alınan turuncu renkli çökelek kristallendirme işlemi için DMF'de çözüldü, ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntü oda sıcaklığında karanlık ortamda kristallenmeye bırakıldı. Oluşan parlak turuncu renkli parlak kristaller süzüldü ve açık havada kurumaya bırakıldı.



Şekil 2.22. L₂₂ bileşiğinin sentez reaksiyonu.

2.2.3. Bileşiklerin Ultraviyole Özelliklerinin İncelenmesi

Sentezlenen bileşiklerin ultraviyole özelliklerinin incelenmesi için 10 ml'lik balon jodeler kullanılarak dimetilsülfoksitte 10^{-4} M'lık stok çözeltileri hazırlandı. Ardından hazırlanan bu 10^{-4} M'lık çözeltilerin absorpsiyon spektrumları alındı.

2.2.4. Bileşiklerin Floresans Özelliklerinin İncelenmesi

Sentezlenen bileşiklerin floresans özelliklerinin incelenmesi amacı ile dimetilsülfoksitte stok çözeltileri hazırlandı. Bu sebeple bileşiklerin 10 ml'lik balon jodeler kullanılarak 10^{-6} M'lık çözeltileri hazırlandı. Ardından hazırlanan bu 10^{-6} M'lık çözeltilerin emisyon spektrumları alındı.

2.2.5. Bileşiklerin Biyolojik Aktivitelerinin İncelenmesi

2.2.5.1. Mikroorganizma Kültürlerinin Hazırlanması

Düzce Üniversitesi Araştırma ve Uygulama Hastanesi, Tıbbi Mikrobiyoloji Laboratuvarından temin edilen mikroorganizmaların, Nutrient Agar besiyerine ekimleri yapıldı. Ardından bakteriler $35-37$ °C' de, funguslar ise $25-27$ °C' de 24 saat inkübasyona tabi tutuldu. İnkübasyon sonunda ise mikroorganizma kültürleri $+4$ °C' de buzdolabında saklandı.

2.2.5.2. Disk Difüzyon Metodu

Bileşiklerin antibakteriyel ve antifungal aktivite düzeylerini belirlemek için disk difüzyon metodu kullanıldı. Bu amaçla 6 mm çapındaki steril disklere (OXOID) 50 µL konsantrasyondaki bileşik çözeltileri emdirildi. Antimikrobiyal aktivite düzeylerini belirlemede ise besiyeri olarak Mueller Hinton Agar (Merck) kullanıldı.

İlk olarak hastaneden temin edilen mikroorganizma kültürlerinin 24 saatlik genç kültürleri elde edildi. Bu amaçla önceden hazırlanan Nutrient Broth besiyerlerine mikroorganizmaların ayrı ayrı ekimleri yapıldı ve bakteriler $35-37$ °C' de, funguslar $25-27$ °C' de 24 saat inkübasyona tabi tutuldu. Süre sonunda kültürler Mac Farland 0,5 oranında ayarlanarak petrilere ekimleri yapıldı. Sonraki aşamada önceden steril edilen petri kaplarına 6 mm çapındaki steril diskler yerleştirilerek 50 µL konsantrasyonlardaki bileşik çözeltileri pipet yardımı ile disklere emdirildi. İçerisinde Mueller Hinton Agar bulunan ve mikroorganizma ekimi yapılan petri yüzeylerine bileşik çözeltisi emdirilmiş 6 mm çapındaki diskler yerleştirildi. İşlem sonunda bakteriler $35-37$ °C' de, funguslar

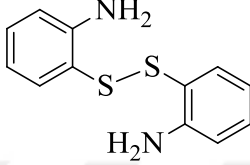
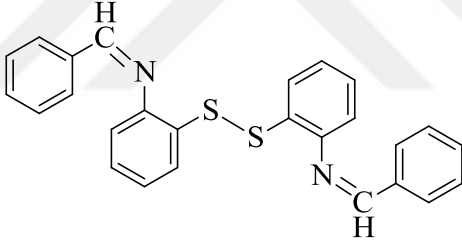
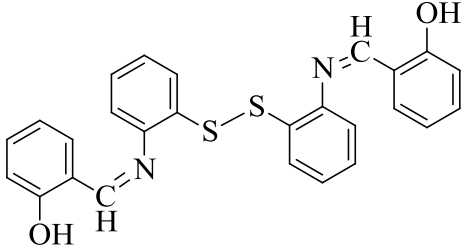
25-27 °C' de 24 saat inkübasyona tabi tutuldu. Süre sonunda inkübatörden çıkarılan kültürlerin inhibisyon zonları ölçüldü. Mukayese amaçlı standart 6 mm çapındaki antibiyotik diskleri kullanıldı.



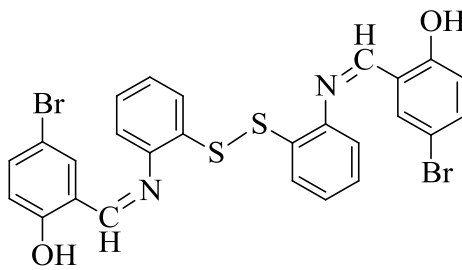
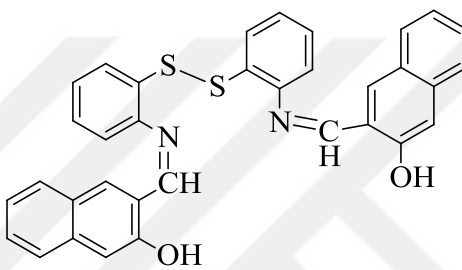
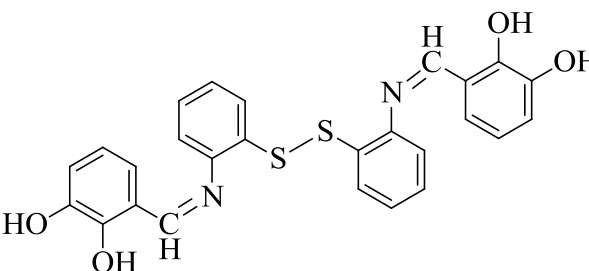
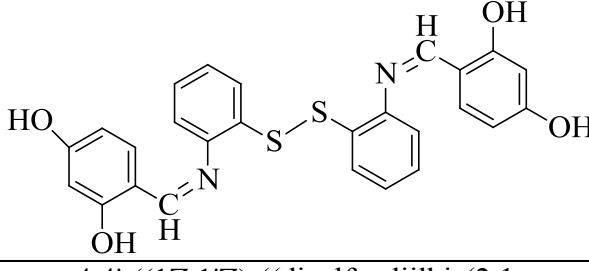
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Sentezlenen Tiyo-Schiff bazlarının açık yapıları ve kapalı formülleri, genel adları, kısaltılmış formülleri Çizelge 3.1’de ve fiziksel özellikleri ise Çizelge 3.2’de verilmiştir.

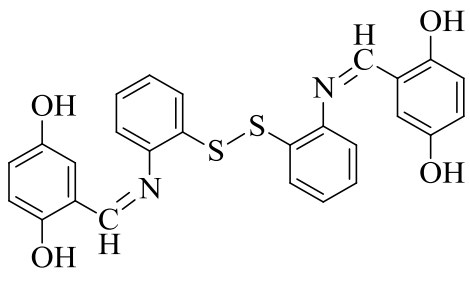
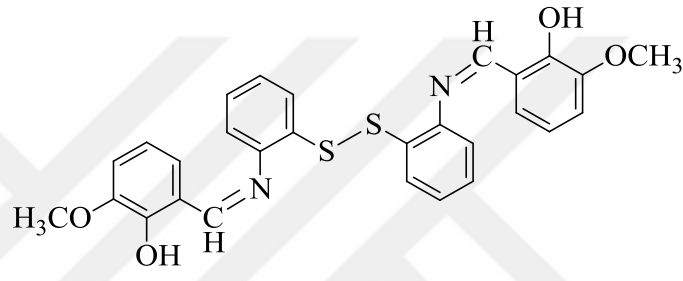
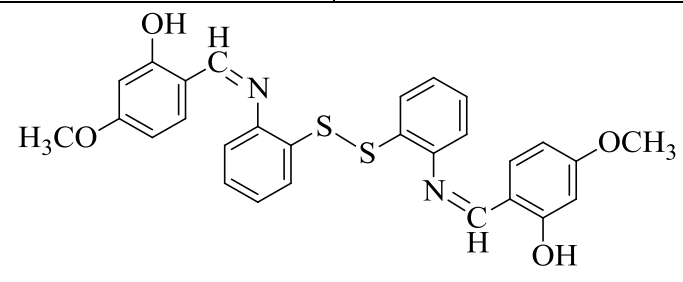
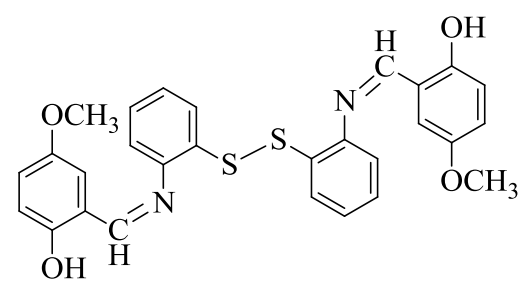
Çizelge 3.1. Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve kapalı formülleri, genel adları ve kısaltılmış formülleri.

L ₁		
	2,2'-disülfandiildianilin (2,2' diaminodifenildisülfid)	
	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ S ₂	Ma: 248,37 g/mol
L ₂		
	(NZ,N'Z)-2,2'-disülfandiilbis(N-benzilidenanilin)	
	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ S ₂	Ma: 424,59 g/mol
L ₃		
	2,2'((1Z,1'Z))((disülfandiilbis(2,1-fenilen))bis(azanililiden))bis(metanililiden)difenol	
	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ S ₂ O ₂	Ma: 456,59 g/mol

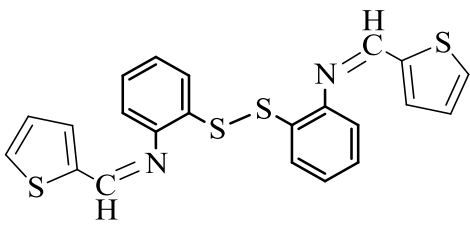
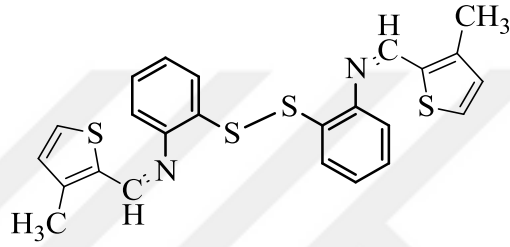
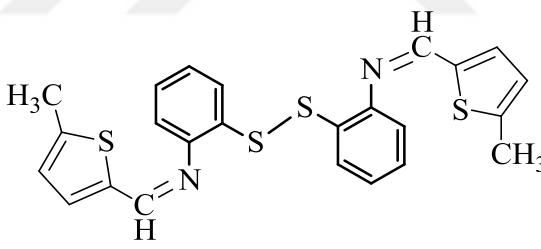
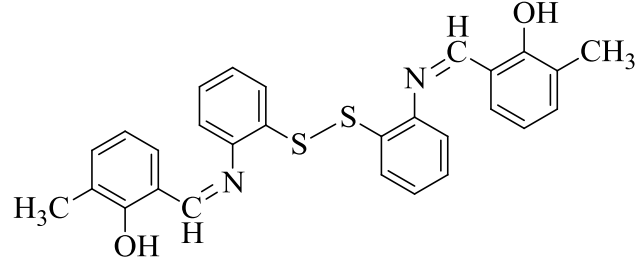
Çizelge 3.1 (devam). Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve kapalı formülleri, genel adları ve kısaltılmış formülleri.

L ₄		
	2,2'-((1Z,1'Z)-((disulfandiilbis(2,1-fenilen))bis(azanililiden))bis(metanililiden))bis(4-bromofenol)	
	$C_{26}H_{18}N_2S_2O_2$	Ma: 614,38 g/mol
L ₅		
	3,3'-((1Z,1'Z)-((disulfandiilbis(2,1-fenilen))bis(azanililiden))bis(metanililiden))bis(naftalen-2-ol)	
	$C_{34}H_{24}N_2S_2O_2$	Ma: 556,57 g/mol
L ₆		
	3,3'-((1Z,1'Z)-((disulfandiilbis(2,1-fenilen))bis(azanililiden))bis(metanililiden))bis(benzen-1,2-diol)	
	$C_{26}H_{20}N_2S_2O_4$	Ma: 488,58 g/mol
L ₇		
	4,4'-((1Z,1'Z)-((disulfandiilbis(2,1-fenilen))bis(azanililiden))bis(metanililiden))bis(benzen-1,3-diol)	
	$C_{26}H_{20}N_2S_2O_4$	Ma: 488,58 g/mol

Çizelge 3.1 (devam). Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve kapalı formülleri, genel adları ve kısaltılmış formülleri.

L ₈		
	2,2'-((1Z,1'Z)-((disülfandiilbis(2,1-fenilen))bis(azanililiden))bis(metanililiden))bis(benzen-1,4-diol)	
	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ S ₂ O ₄	Ma: 488,58 g/mol
L ₉		
	6,6'-((1Z,1'Z)-((disülfandiilbis(2,1-fenilen))bis(azanililiden))bis(metanililiden))bis(2-metoksifenol)	
	C ₂₈ H ₂₄ N ₂ S ₂ O ₄	Ma: 516,64 g/mol
L ₁₀		
	6,6'-((1Z,1'Z)-((disülfandiilbis(2,1-fenilen))bis(azanililiden))bis(metanililiden))bis(3-metoksifenol)	
	C ₂₈ H ₂₄ N ₂ S ₂ O ₄	Ma: 516,64 g/mol
L ₁₁		
	2,2'-((1Z,1'Z)-((disülfandiilbis(2,1-fenilen))bis(azanililiden))bis(metanililiden))bis(4-metoksifenol)	
	C ₂₈ H ₂₄ N ₂ S ₂ O ₄	Ma: 516,64 g/mol

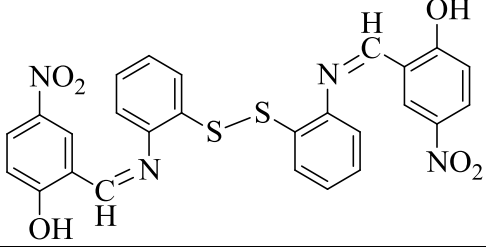
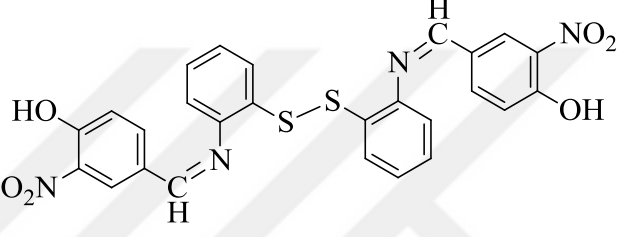
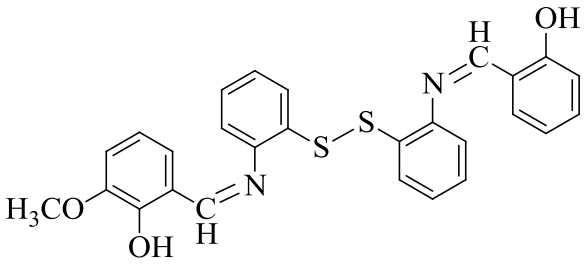
Çizelge 3.1 (devam). Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve kapalı formülleri, genel adları ve kısaltılmış formülleri.

L ₁₂		
	(NZ,N'Z)-2,2'-disulfandiilbis(N-(tiyofen-2-ilmetlen)anilin)	
	C ₂₂ H ₁₆ N ₂ S ₄	Ma: 436,64 g/mol
L ₁₃		
	(NZ,N'Z)-2,2'-disulfandiilbis(N-((3-metiltiyofen-2-il)metilen)anilin)	
	C ₂₄ H ₂₂ N ₂ S ₄	Ma: 466,71 g/mol
L ₁₄		
	(NZ,N'Z)-2,2'-disulfandiilbis(N-((5-metiltiyofen-2-il)metilen)anilin)	
	C ₂₂ H ₂₂ N ₂ S ₄	Ma: 466,71 g/mol
L ₁₅		
	6,6'-((1Z,1'Z)-((disulfandiilbis(2,1-fenilen))bis(azanililiden))bis(metanililiden))bis(2-metilfenol)	
	C ₂₈ H ₂₄ N ₂ S ₂ O ₂	Ma: 484,64 g/mol

Çizelge 3.1 (devam). Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve kapalı formülleri, genel adları ve kısaltılmış formülleri.

L ₁₆		
	2,2'-((1Z,1'Z)-((disülfandiilbis(2,1-fenilen))bis(azanililiden))bis(metanililiden))bis(4-metilfenol)	
	$C_{28}H_{24}N_2S_2O_2$	Ma: 484,64 g/mol
L ₁₇		
	(NZ,N'Z)-2,2'-disülfandiilbis(N-(2-metilbenziliden)anilin)	
	$C_{28}H_{24}N_2S_2$	Ma: 452,64 g/mol
L ₁₈		
	(NZ,N'Z)-2,2'-disülfandiilbis(N-(4-metilbenziliden)anilin)	
	$C_{28}H_{24}N_2S_2$	Ma: 452,64 g/mol
L ₁₉		
	6,6'-((1Z,1'Z)-((disülfandiilbis(2,1-fenilen))bis(azanililiden))bis(metanililiden))bis(2-nitrofenol)	
	$C_{26}H_{18}N_4S_2O_6$	Ma: 546,58 g/mol

Çizelge 3.1 (devam). Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve kapalı formülleri, genel adları ve kısaltılmış formülleri.

L ₂₀		
	2,2'-((1Z,1'Z)-((disulfandiilbis(2,1-fenilen))bis(azanililiden))bis(metanililiden))bis(4-nitrofenol)	
	C ₂₆ H ₁₈ N ₄ S ₂ O ₆	Ma: 546,58 g/mol
L ₂₁		
	4,4'-((1Z,1'Z)-((disulfandiilbis(2,1-fenilen))bis(azanililiden))bis(metanililiden))bis(2-nitrofenol)	
	C ₂₆ H ₁₈ N ₄ S ₂ O ₆	Ma: 546,58 g/mol
L ₂₂		
	2-((Z)-((2-((Z)-((Z)-2-hidroksibenziliden)amino)fenil)disulfanil)fenil)imino)metil)-6-metoksifenol	
	C ₂₇ H ₂₂ N ₂ S ₂ O ₃	Ma: 486,61 g/mol

Çizelge 3.2. Sentezlenen bileşiklerin fiziksel özellikleri.

Bileşik	Renk	Erime Noktası (°C)	Verim (%)		Sentez Süresi	
					(sa.)	(dk.)
			Yöntem A	Yöntem B	Yöntem A	Yöntem B
L ₁	Parlak sarı	90-92	75	90	9	30
L ₂	Açık sarı	133	65	88	6	15
L ₃	Açık sarı	167-169	75	95	6	15
L ₄	Sarı	182-185	75	95	6	15
L ₅	Parlak turuncu	210	87	98	4	15
L ₆	Parlak kıızıl	205-210	80	95	6	15
L ₇	Parlak kırmızı	237	76	98	29	15
L ₈	Parlak kahve	225	74	92	6	15
L ₉	Parlak Turuncu	174	70	96	5	15
L ₁₀	Parlak Turuncu	198	86	97	6	15
L ₁₁	Parlak Turuncu	170	90	96	5	15
L ₁₂	Açık Kahve	166	84	92	7	15
L ₁₃	Parlak sarı	165	85	94	6	15
L ₁₄	Parlak sarı	194	80	97	6	15
L ₁₅	Parlak sarı	185	82	90	4	10
L ₁₆	Soluk sarı	190	84	93	5	15
L ₁₇	Parlak açık sarı	141-145	80	95	5	15
L ₁₈	Parlak açık sarı	158-160	86	98	6	15
L ₁₉	Turuncu	228	87	95	6	15
L ₂₀	Turuncu	234	89	97	6	15
L ₂₁	Parlak turuncu	210	83	95	6	15
L ₂₂	Parlak turuncu	154	73	89	7	15

3.1. FT-IR VE RAMAN SPEKTRUMLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Katalizör yardımıyla sentezlenen bileşiklerin mevcudiyeti hakkında bilgi sahibi olmak için FT-IR ve Raman spektroskopisinden yararlanıldı. Buradaki amaç bileşiklerin yapısında bulunan fonksiyonel grupların varlığını anlamak, reaksiyonların gerçekleşme sürecini takip etmektir. FT-IR ve Raman analizi bu amaç için en iyi yöntemlerden ikisidir. Hatta literatürlerde gözenekli yapılarda absorbe olmuş türlerin ve katalizörün yüzeyinde kemisorpsiyona maruz kalmış türlerin belirlenmesi için en uygun yöntem olarak da FT-IR tayin edilmiştir [58].

Sentezlenen bileşiklerin bazı FT-IR ve Raman spektrumları Ekler bölümünde verilmiştir. Ayrıca çalışmada sentezlenen bileşiklerin katalizörlü (nano-CeO₂) ve katalizörsüz FT-IR ve Raman değerleri de birbirleri ile mukayese edilmiştir. Değerler arasında herhangi bir farklılık tespit edilmediğinden dolayı Ekler bölümündeki FT-IR ve Raman spektrumları katalizör aracılığıyla sentezlenen bileşiklerin spektrumlarını kapsamaktadır. Bu bileşiklere ait bazı karakteristik titreşim değerleri Çizelge 3.3'te verilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin titreşim spektrumları literatür verileri ile kıyaslanarak yapılar tayin edilmiştir [73], [130]. Nano-seryum(IV) oksit katalizörü ile sentezlenmesinden sonra alınan titreşim spektrumlarında iki örnek arasında bir farklılık olmadığı da tespit edilmiş olup burada yer alan titreşim değerleri nano-seryum(IV) oksit katalizörü ile elde edilen bileşiklere ait titreşim değerleridir.

Mevcut tüm yapılar ele alındığında ise yapılardaki en karakteristik pikler sırasıyla; C=N gerilme titreşimi, fenolik OH gerilme titreşimi, aromatik C-S gerilme titreşimi, S-S gerilme titreşimi fenolik C-O gerilme titreşimi ve aromatik C=C gerilme titreşimi olduğu görülmektedir. Bu titreşimler tüm mevcut yapılarda bulunmaktadır. Ayrıca bazı yapılarda -OCH₃, -OH, -NO₂, -Br, -CH₃ gibi fonksiyonel grupları farklı konumlarda yer almaktadırlar. Özellikle Schiff bazının temelini oluşturan C=N imin grubuna ait keskin gerilme titreşimleri 1632-1604 cm⁻¹ aralığında gözlenmektedir [73]. $\nu(C-C_{Ar})$, $\nu(C-O_{Ar})$, $\nu(C-S)$ ve $\nu(S-S)$ 'ye ait spesifik pikler ise genellikle sırasıyla 1485-1428, 1292-1243, 761-729 ve 595-553 cm⁻¹ aralıklarında görülmektedir. Bileşiklerin FT-IR spektrumları ATR ile alındığından dolayı düşük dalga boylarında çok net değerler elde edilemediğinden Raman spektrumları alındı ve FT-IR ve Raman değerleri karşılaştırmalı olarak incelenerek özellikle disülfid bağlarına ait karakteristik ortalama $\nu(S-S)$ titreşimi ise 565 cm⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Ayrıca bu tip disülfid içerikli

bileşiklere ait literatürlerde genellikle KBr ile ölçüm alınmış değerleri bulunmaktadır ve farklılıklar gözlenmektedir. Örneğin bir çalışmada $\nu(\text{C-S})$ 667 cm^{-1} ve $\nu(\text{S-S})$ ise 490 cm^{-1} olarak verilmiş ve disülfidlerin havanın oksijeni ve hv ile halka kapanması yapabileceği ifade edilmiştir [130]. Başka bir çalışmada ise $\nu(\text{C-S})$ $765\text{-}754 \text{ cm}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir [73]. Sentezlenen bileşiklerde ise $\nu(\text{C-S})$ $761\text{-}729 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. Fakat katalizör aracılığıyla sentezlenmiş olan tüm bileşiklerde herhangi bir halka kapanmasına da rastlanmamıştır.

Yapılarda yer alan $-\text{OCH}_3$, $-\text{OH}$, CH_3 , $-\text{NO}_2$, $-\text{Br}$, $-\text{SH}$ gibi farklı fonksiyonel grupların mevcudiyeti, aromatikliğin ve konjugasyonun artmasına bağlı olarak titreşim değerlerinin değiştiği görülmektedir. Genellikle keskin pikler görülmekle birlikte fonksiyonel grupların konumlarının orto, meta veya para yönlendirmelerine bağlı olarak da şiddetlerde de farklılıklar oluşmaktadır. Kondenzasyon öncesi yapıda yer alan amin, aldehit ve tiyol gruplarına ait karakteristik piklerin spektrumlarında gözlenmemesi de tiyo-Schiff bazı oluşumunu ayrıca desteklemektedir. Nano-seryum(IV) oksit katalizörünün ilavesi ile sentezlenen tüm bileşiklerde katalizörün bileşiklerdeki fonksiyonel gruplar üzerinde önemli etkisinin olmadığı ama hidroksi grupları üzerinde bazı etkileri tespit edilmiştir. Özellikle serbest hidrojen atomu barındıran yapılarda hidrojen bağı görülmekte ve buna bağlı olarak bazı yapılarda enol-keto tautomerisi yani izomeri de gözlenmiştir. Yapısında orto konumunda hidroksil grubu olan yapılarda molekülüçi hidrojen bağlarının olduğu bunun ise yapılara ayrı bir kararlılık daha kazandırdığı diğer spektral verilerle de desteklenmektedir. Yapıda para konumunda olan bileşiklerde ise hidrojenlerin moleküllerarası bağlanmayı tercih ettiği de anlaşılmaktadır. Meta konumundaki yapılarda ise belli bir düzen bulunmamakta ve yapıda diğer komşu grupların etkisi (donör veya akseptör özelliği), sterik etki, konjugasyon gibi kavramlar ön plana çıkmaktadır.

Çizelge 3.3. Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrum değerleri.

Bileşik	ν_{OH}	$\nu_{C=N}$	$\nu_{Ar-C=C}$	ν_{Ar-C-O}	ν_{C-S}	ν_{S-S}	ν_{CH_3}	ν_{OCH_3}	ν_{NO_2}	ν_{Br}	ν_{NH_2}
L ₁	-	-	1471	-	744	-	-	-	-	-	3375
L ₂	-	1617	1459	-	761	556	-	-	-	-	-
L ₃	*	1610	1462	1278	747	556	-	-	-	-	-
L ₄	*	1609	1460	1276	735	557	-	-	-	624	-
L ₅	*	1620	1460	1243	743	579	-	-	-	-	-
L ₆	3306	1611	1456	1244	749	574	-	-	-	-	-
L ₇	3100	1606	1456	1225	746	559	-	-	-	-	-
L ₈	3372	1617	1439	1252	758	575	-	-	-	-	-
L ₉	*	1610	1455	1247	729	559	-	2839	-	-	-
L ₁₀	*	1632	1461	1243	757	553	-	2839	-	-	-
L ₁₁	*	1614	1485	1271	748	577	-	2832	-	-	-
L ₁₂	-	1604	1459	-	749	575	-	-	-	-	-
L ₁₃	-	1607	1454	-	751	569	2872	-	-	-	-
L ₁₄	-	1608	1454	-	751	569	2872	-	-	-	-

Çizelge 3.3 (devam). Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrum değerleri.

Bileşik	ν_{OH}	$\nu_{C=N}$	$\nu_{Ar-C=C}$	ν_{Ar-C-O}	ν_{C-S}	ν_{S-S}	ν_{CH_3}	ν_{OCH_3}	ν_{NO_2}	ν_{Br}	ν_{NH_2}
L ₁₅	*	1610	1459	1254	738	563	2906	-	-	-	-
L ₁₆	*	1610	1428	1277	749	570	2911	-	-	-	-
L ₁₇	-	1615	1457	-	754	573	2891	-	-	-	-
L ₁₈	-	1623	1460	-	753	573	2915	-	-	-	-
L ₁₉	*	1619	1458	1281	741	595	-	-	1345	-	-
L ₂₀	*	1613	1472	1292	746	575	-	-	1337	-	-
L ₂₁	3196	1620	1487	1279	754	565	-	-	1533	-	-
L ₂₂	*	1611	1456	1249	749	555	-	2841	-	-	-

Not : (*) Muhtemel tautomeriden kaynaklı hidroksil piklerinin net olarak gözlenmemesi.

3.2. NMR SPEKTRUMLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Sentezlenen bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarından tespit edilen değerler Çizelge 3.4.'te verilmiştir. Bazı bileşiklerin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları ise Ekler bölümünde verilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları CDCl_3 ve DMSO-d_6 çözücüleri kullanılarak kaydedildi ve bu çözücülere ait pikler 7,25 ve 2,51 ppm olarak tespit edildi. Bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde özellikle dikkat edilmesi gereken bazı karakteristik proton sinyalleri bulunmaktadır. Bunlardan azometin (H-C=N) protonuna ait sinyaller 8,41-9,43 ppm [64], [66] aralığındaki kimyasal kayma değerinde bir protonluk singlet olarak gözlemlendi. Bazı bileşiklerin yapısında bulunan hidroksil, metoksi ve metil gruplarına ait protonlar sırasıyla 10,90-14,94, 3,82-3,96, 2,33-2,66 ppm kimyasal kayma değerlerine sahip bir singlet olarak bulundu. Aromatik halkaya ait protonlar ise, 6,48-9,04 ppm arasında dublet, triplet ve multipler olarak gözlemlendi [62]. İntegral oranları dikkate alındığında proton sayıları öngörülen yapılarla uyum içindedir. Sentezlenen bileşiklerin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları incelendiğinde; aromatik karbonlar süstitüe gruplara bağlı olarak 101,13-161,79 ppm bölgesinde [73], [74], azometin grubuna bağlı karbon atomlarının 134,66-163,61 ppm bölgesinde, metil grubu karbonlarının 15,66-20,37 ppm bölgesinde ve metoksi grubu karbonlarının 55,55-56,39 ppm bölgesinde olduğu belirlendi.

Çizelge 3.4. Bazı bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ değerleri.

Bileşik	$^1\text{H-NMR}$ değerleri
L_1	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7,19 – 7,07 (m, 2H), 6,66 (dd, $J = 8,5, 1,3$ Hz, 1H), 6,56 (td, $J = 7,5, 1,2$ Hz, 1H), 4,31 (s, 2H).
L_2	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8,47 (s, 1H), 7,99 – 7,96 (m, 2H), 7,66 (dd, $J = 7,7, 1,5$ Hz, 1H), 7,48 (d, $J = 1,8$ Hz, 1H), 7,17 (dd, $J = 7,4, 1,6$ Hz, 1H), 7,14 (dd, $J = 7,6, 1,6$ Hz, 1H), 7,02 (d, $J = 1,5$ Hz, 1H).
L_3	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 12,87 (s, 1H), 8,59 (s, 1H), 7,67 – 7,62 (m, 1H), 7,39 (dd, $J = 5,7, 1,7$ Hz, 2H), 7,26 – 7,15 (m, 2H), 7,14 – 7,09 (m, 1H), 7,04 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H), 6,94 (t, $J = 7,1$ Hz, 1H).
L_4	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 12,85 (s, 1H), 8,53 (s, 1H), 7,66 (dd, $J = 7,7, 1,4$ Hz, 1H), 7,55 – 7,46 (m, 2H), 7,29 (d, $J = 1,4$ Hz, 1H), 7,25 – 7,21 (m, 1H), 7,15 – 7,12 (m, 1H), 6,96 (d, $J = 8,8$ Hz, 1H).

Çizelge 3.4 (devam). Bazı bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ değerleri.

L ₅	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 14,94 (s, 1H), 9,43 (s, 1H), 8,17 (d, J = 8,5 Hz, 1H), 7,87 (d, J = 9,0 Hz, 1H), 7,79 (d, J = 7,8 Hz, 1H), 7,71 (dd, J = 7,7, 1,0 Hz, 1H), 7,55 (t, J = 7,2 Hz, 1H), 7,42 – 7,35 (m, 1H), 7,24 – 7,21 (m, 1H), 7,21 – 7,18 (m, 1H).
L ₆	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) δ 12,78 (s, 1H), 9,39 (s, 1H), 9,04 (s, 1H), 7,60 (d, J = 7,8 Hz, 1H), 7,56 (d, J = 7,8 Hz, 1H), 7,39 (t, J = 7,5 Hz, 1H), 7,32 (t, J = 7,6 Hz, 1H), 7,20 (d, J = 7,8 Hz, 1H), 7,04 (d, J = 7,8 Hz, 1H), 6,87 (t, J = 7,8 Hz, 1H).
L ₇	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) δ 12,81 (s, 1H), 9,28 (s, 1H), 9,01 (s, 1H), 7,48 (d, J = 7,8 Hz, 1H), 7,54 (d, J = 7,8 Hz, 1H), 7,38 (t, J = 7,5 Hz, 1H), 7,29 (t, J = 7,6 Hz, 1H), 7,19 (d, J = 7,8 Hz, 1H), 6,99 (d, J = 7,8 Hz, 1H), 6,87 (t, J = 7,8 Hz, 1H).
L ₈	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) δ 11,83 (s, 1H), 9,23 (s, 1H), 8,96 (s, 1H), 7,58 (dd, J = 7,8, 1,2 Hz, 1H), 7,52 (dd, J = 7,8, 0,9 Hz, 1H), 7,37 (td, J = 7,6, 1,3 Hz, 1H), 7,33 – 7,28 (m, 1H), 7,17 (d, J = 2,9 Hz, 1H), 6,96 (dd, J = 8,8, 2,9 Hz, 1H), 6,88 (d, J = 8,8 Hz, 1H).
L ₉	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 13,26 (s, 1H), 8,66 (s, 1H), 7,68 (s, 1H), 7,19 (d, J = 10,2 Hz, 3H), 6,98 (d, J = 51,5 Hz, 3H), 3,96 (s, 3H).
L ₁₀	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 13,27 (s, 1H), 8,54 (s, 1H), 7,65 (dd, J = 7,8, 1,3 Hz, 1H), 7,30 (d, J = 8,5 Hz, 1H), 7,23 (td, J = 7,4, 1,3 Hz, 1H), 7,17 (dd, J = 7,7, 1,4 Hz, 1H), 7,13 (dd, J = 7,7, 1,2 Hz, 1H), 6,59 – 6,48 (m, 2H), 3,86 (s, 3H).
L ₁₁	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 12,43 (s, 1H), 8,59 (s, 1H), 7,66 (dd, J = 7,7, 1,5 Hz, 1H), 7,24 (dd, J = 7,5, 1,6 Hz, 1H), 7,20 (dd, J = 7,6, 1,6 Hz, 1H), 7,16 (td, J = 7,3, 1,4 Hz, 1H), 7,02 (dt, J = 14,0, 5,8 Hz, 2H), 6,91 (d, J = 2,7 Hz, 1H), 3,82 (s, 3H).
L ₁₂	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8,55 (s, 1H), 7,65 (dd, J = 7,7, 1,5 Hz, 1H), 7,53 (d, J = 5,0 Hz, 1H), 7,51 (d, J = 3,6 Hz, 1H), 7,15 (dd, J = 7,4, 1,7 Hz, 2H), 7,12 (dd, J = 3,4, 1,4 Hz, 1H), 7,01 (dd, J = 7,4, 1,6 Hz, 1H).
L ₁₃	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8,60 (s, 1H), 7,65 (dd, J = 7,7, 1,4 Hz, 1H), 7,25 (dd, J = 10,9, 9,8 Hz, 2H), 7,20 (dd, J = 6,0, 1,6 Hz, 1H), 7,18 – 7,12 (m, 1H), 6,86 (t, J = 7,5 Hz, 1H), 2,33 (s, 3H).

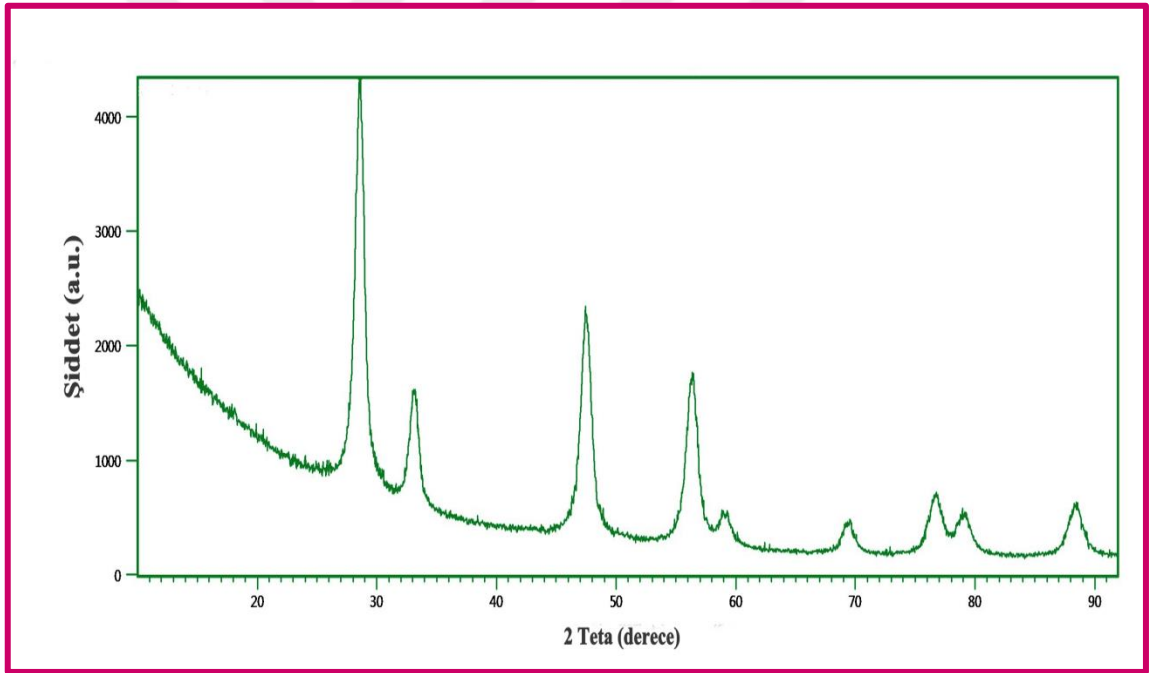
Çizelge 3.4 (devam). Bazı bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ değerleri.

L ₁₄	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8,47 (s, 1H), 7,64 (dd, $J = 7,7$, 1,5 Hz, 1H), 7,32 (d, $J = 3,6$ Hz, 1H), 7,16 (td, $J = 7,4$, 1,5 Hz, 1H), 7,11 (td, $J = 7,5$, 1,5 Hz, 1H), 7,01 (dd, $J = 7,5$, 1,4 Hz, 1H), 6,81 (dd, $J = 3,5$, 0,8 Hz, 1H), 2,56 (s, 3H).
L ₁₅	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 13,00 (s, 1H), 8,58 (s, 1H), 7,65 (dd, $J = 7,7$, 1,4 Hz, 1H), 7,25 (dd, $J = 9,0$, 7,6 Hz, 2H), 7,21 (dd, $J = 7,5$, 1,5 Hz, 1H), 7,18 (dd, $J = 7,6$, 1,6 Hz, 1H), 7,14 (dd, $J = 7,6$, 1,4 Hz, 1H), 6,86 (t, $J = 7,5$ Hz, 1H), 2,33 (s, 3H).
L ₁₆	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 12,64 (s, 1H), 8,57 (s, 1H), 7,65 (dd, $J = 7,7$, 1,3 Hz, 1H), 7,26 – 7,23 (m, 1H), 7,21 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H), 7,17 (dd, $J = 7,4$, 1,4 Hz, 1H), 7,13 (dd, $J = 7,6$, 1,2 Hz, 1H), 6,96 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H), 2,33 (s, 3H).
L ₁₇	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8,76 (s, 1H), 8,13 (dd, $J = 7,6$, 1,4 Hz, 1H), 7,67 (dd, $J = 7,8$, 1,4 Hz, 1H), 7,40 – 7,35 (m, 1H), 7,32 (t, $J = 6,9$ Hz, 1H), 7,23 (dd, $J = 9,2$, 4,7 Hz, 1H), 7,19 (dd, $J = 7,5$, 1,5 Hz, 1H), 7,14 (td, $J = 7,6$, 1,5 Hz, 1H), 7,03 (dd, $J = 7,6$, 1,4 Hz, 1H), 2,66 (s, 3H).
L ₁₈	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8,41 (s, 1H), 7,85 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H), 7,65 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H), 7,15 (dd, $J = 7,5$, 1,5 Hz, 1H), 7,12 (dd, $J = 7,6$, 1,5 Hz, 1H), 7,01 (dd, $J = 7,5$, 1,4 Hz, 1H), 2,39 (s, 3H).
L ₁₉	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 13,85 (s, 1H), 8,66 (s, 1H), 8,44 (d, $J = 2,6$ Hz, 1H), 8,33 (dd, $J = 9,4$, 2,9 Hz, 1H), 7,73 – 7,69 (m, 1H), 7,24 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H), 7,16 (dd, $J = 8,9$, 0,6 Hz, 2H).
L ₂₀	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 13,83 (s, 1H), 8,70 (s, 1H), 8,42 (d, $J = 2,6$ Hz, 1H), 8,31 (dd, $J = 9,4$, 2,9 Hz, 1H), 7,71 – 7,68 (m, 1H), 7,20 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H), 7,14 (dd, $J = 8,9$, 0,6 Hz, 2H).
L ₂₁	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 10,90 (s, 1H), 8,56 (d, $J = 2,0$ Hz, 1H), 8,46 (s, 1H), 8,38 (dd, $J = 8,8$, 2,0 Hz, 1H), 7,66 (dd, $J = 7,6$, 1,6 Hz, 1H), 7,30 (d, $J = 8,8$ Hz, 1H), 7,24 – 7,15 (m, 2H), 7,06 (dd, $J = 7,2$, 1,9 Hz, 1H).
L ₂₂	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 13,24 (s, 1H), 12,87 (d, $J = 1,9$ Hz, 1H), 8,56 (d, $J = 2,6$ Hz, 2H), 7,66 – 7,59 (m, 2H), 7,36 (t, $J = 7,3$ Hz, 2H), 7,19 – 7,10 (m, 6H), 7,04 – 6,83 (m, 6H), 3,90 (s, 3H).

3.3. XRD, EDX VE SEM ANALİZ SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

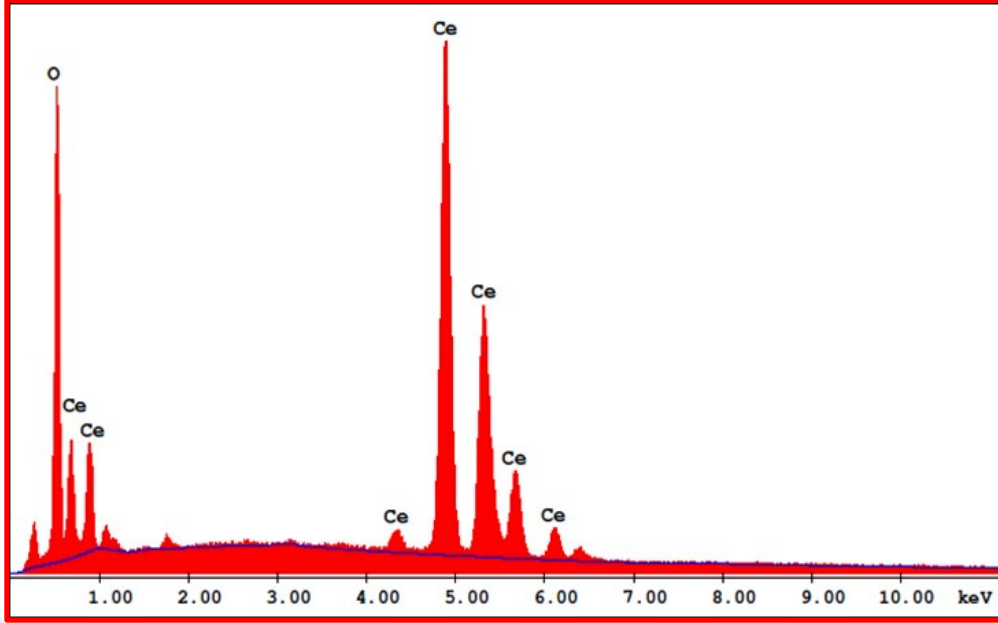
3.3.1. Seryum(IV) Oksite Ait Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Sentezlenen nanopartiküler seryum(IV) oksit'in kristal oluşumunu belirlemek için X-ışınları kırınımı (toz) yöntemi kullanıldı. Nano-seryum(IV) oksite ait X-ışınları deseni Şekil 3.1'de verilmiştir. Nano-seryum(IV) oksite ait 2θ karakteristik yansıma pikleri sırasıyla $28,53^\circ$, $33,08^\circ$, $47,43^\circ$, $56,41^\circ$, $58,89^\circ$, $69,51^\circ$, $76,75^\circ$, $78,69^\circ$, $88,66^\circ$ olarak ve indeks değerleri ise sırasıyla (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) ve (422) olarak tespit edilmiştir. Bu değerler JCPDS dosya (kart) no 98-026-2755 ile uyum içerisindedir [135], [136]. CeO_2 'in XRD desenindeki tüm difraksiyon pikleri, yüzey merkezli kübik yapı ile eşdeğer olmakla birlikte örgü sabiti $a=b=c=5.403 \text{ \AA}$ olup birim hücre hacmi ve uzay grubu da sırasıyla $157,69 (\text{Å})^3$ ve $Ia-3d$ 'dir. Ayrıca XRD deseni incelendiğinde herhangi bir safsızlık içermediği de görülmektedir.



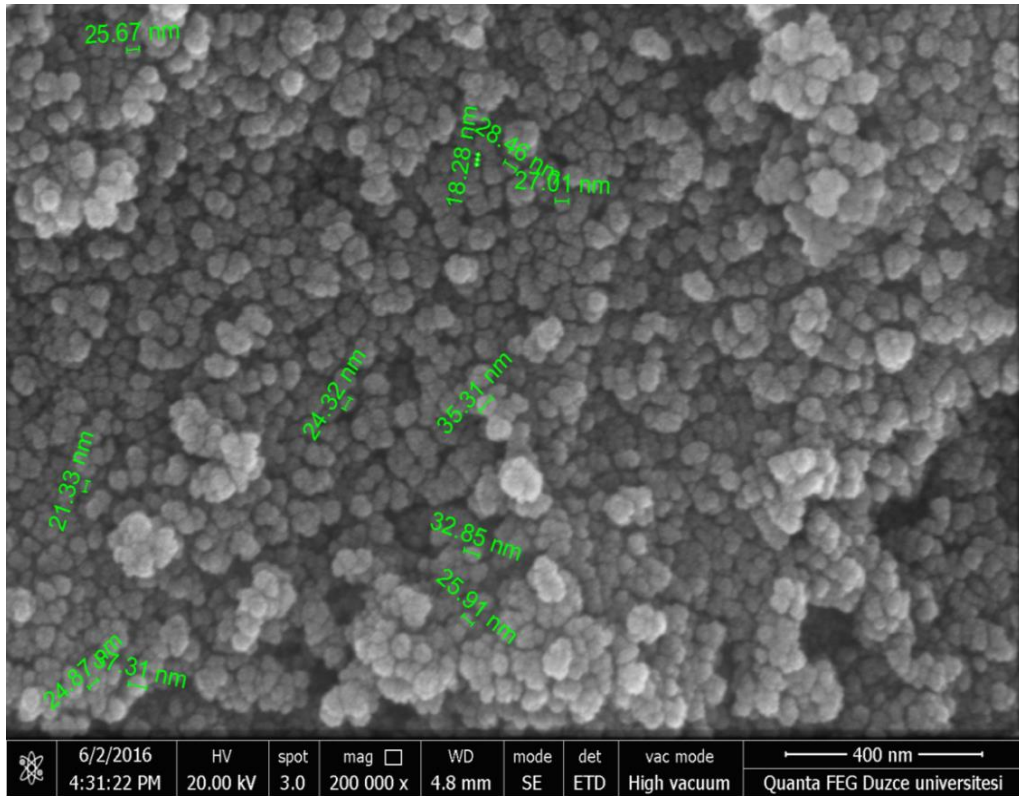
Şekil. 3.1. Nano- CeO_2 'e ait XRD deseni.

Nano- CeO_2 partiküllerine ait EDX spektrumu Şekil 3.2'de verilmiştir. Hazırlanan CeO_2 nanopartiküllerinin yapısında bulunan seryum ve oksijen elementlerinin varlığı şekilde açıkça görülmektedir. CeO_2 nanopartiküllerinin yapısında seryum ve oksijen elementlerinin dışında başka bir elemente rastlanmamaktadır. Bu da elde edilen CeO_2 nanopartiküllerinin herhangi bir safsızlık içermediğini ispatlamaktadır. EDX analizinden elde edilen bulguların SEM ve XRD analiz sonuçlarıyla uyum içinde olduğu da görülmektedir.



Şekil 3.2. Nano-CeO₂'e ait EDX spektrumu.

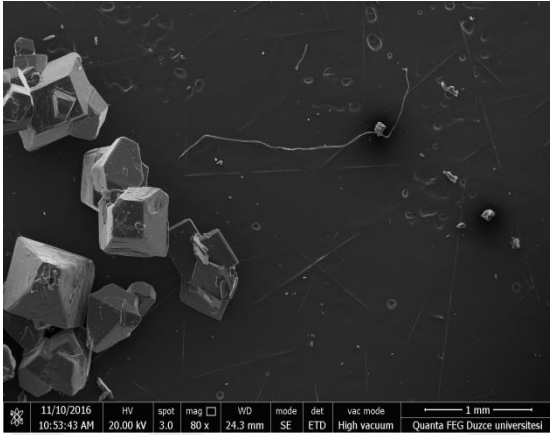
Bazık ortamda seryum(III) nitrat'tan elde edilen nano boyutlardaki seryum(IV) oksite ait SEM görüntüsünden (Şekil 3.3) seryum(IV) oksitin yüzeyi morfolojik olarak incelenmiştir. İnceleme sonucunda partiküllerin nano ölçekte, küresel ve homojen bir şekilde dağıldığı ve partikül boyutlarının ortalama 18-37 nm boyutlarında olduğu tespit edilmiştir.



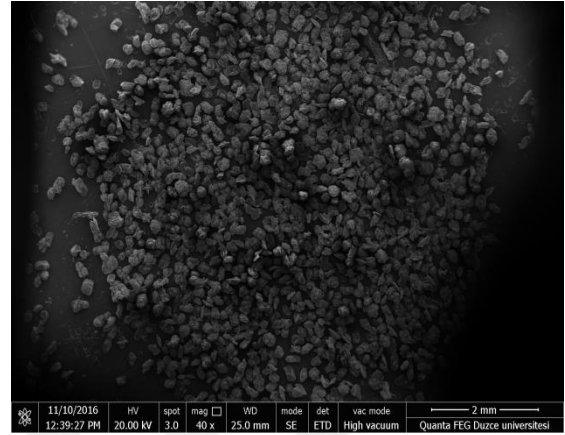
Şekil 3.3. Nano-CeO₂'e ait SEM görüntüsü.

3.3.2. Bileşiklere Ait Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

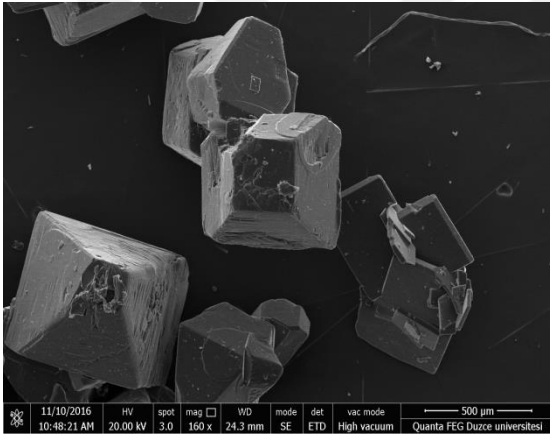
Sentezlenen L_3 bileşiğinin 1mm, 2 mm, 500 μm , 100 μm ve 10 μm olmak üzere farklı boyutlarda SEM görüntüleri alınarak morfolojik yapıları incelenmiştir.



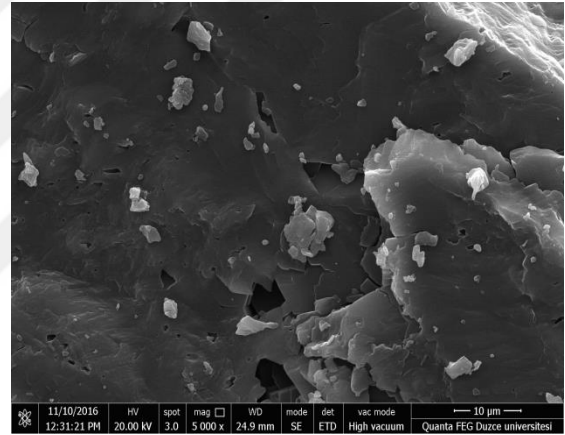
(a)



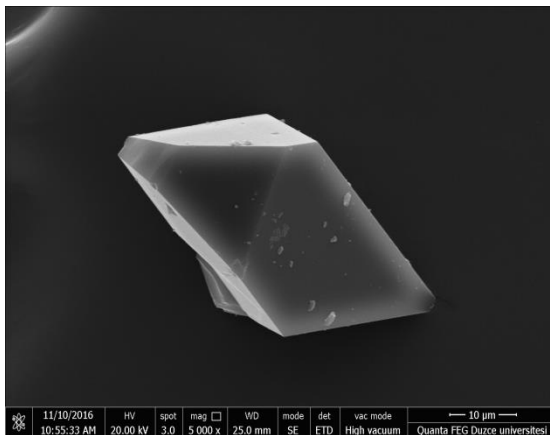
(b)



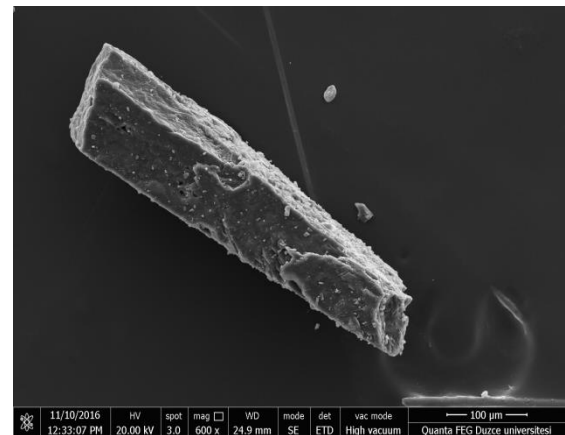
(c)



(d)



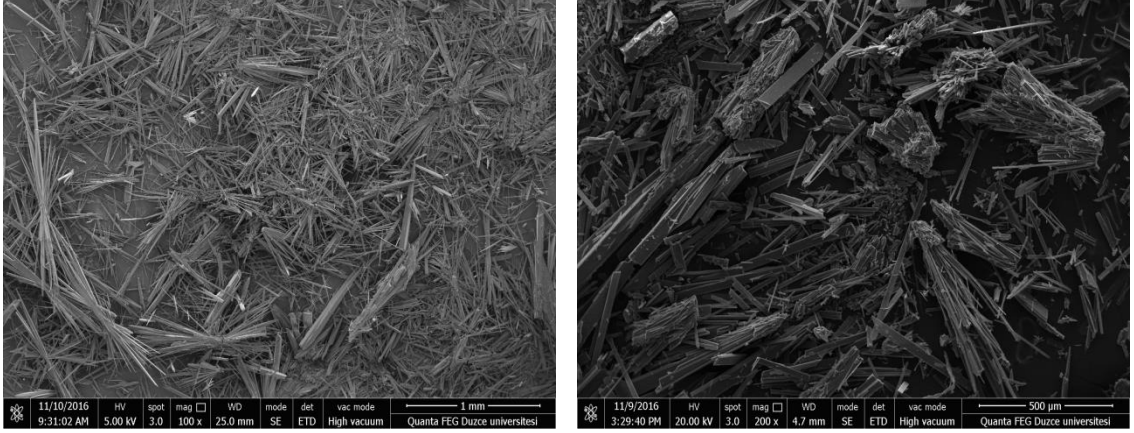
(e)



(f)

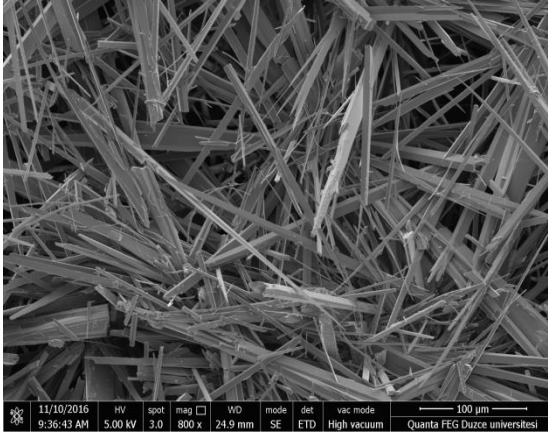
Şekil 3.4. Katalizörsüz (a, c ve e) ve CeO_2 katalizörlüğünde (b, d ve f) sentezlenen L_3 bileşiğine ait SEM görüntüleri.

Sentezlenen L_4 bileşiminin 1mm, 500 μm , 100 μm , 40 μm ve 30 μm olmak üzere farklı boyutlarda SEM görüntüleri alınarak morfolojik yapıları incelenmiştir.

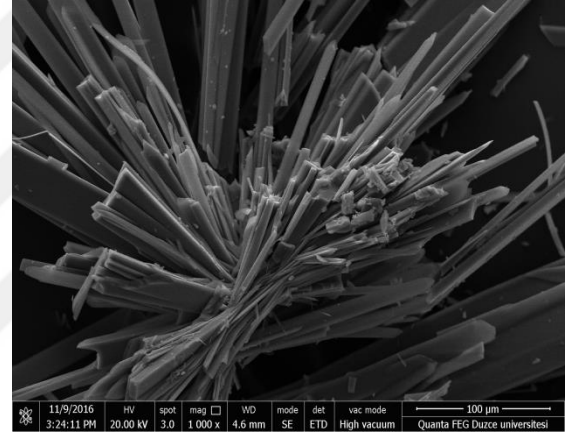


(a)

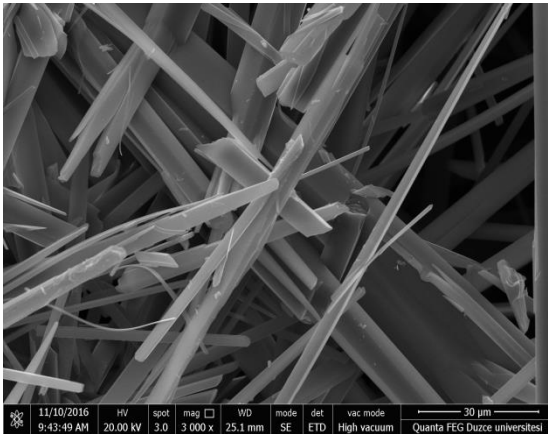
(b)



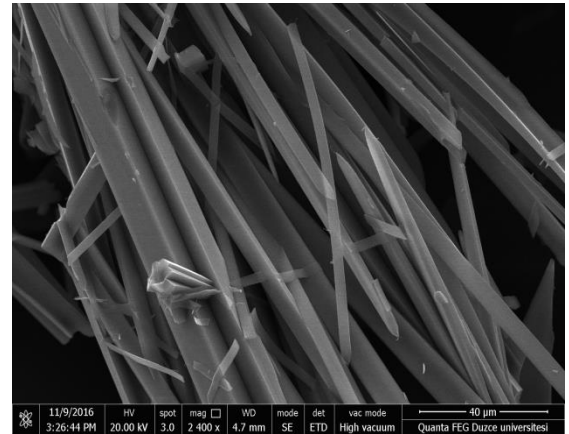
(c)



(d)



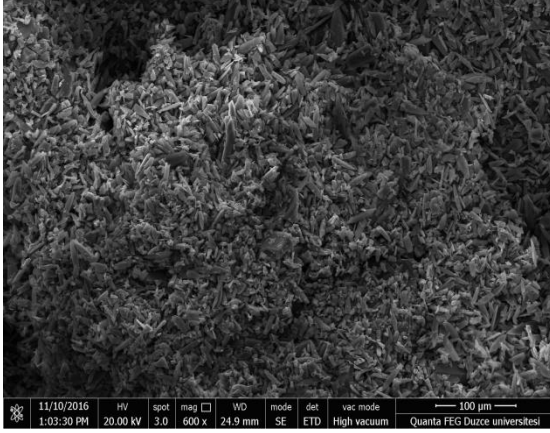
(e)



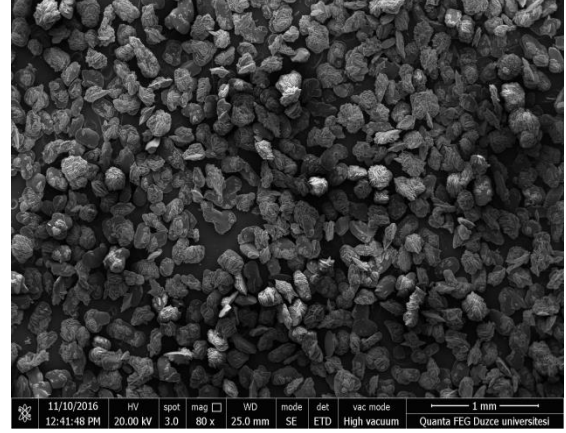
(f)

Şekil 3.5. Katalizörsüz (a, c ve e) ve CeO_2 katalizörlüğünde (b, d ve f) sentezlenen L_4 bileşimine ait SEM görüntüleri.

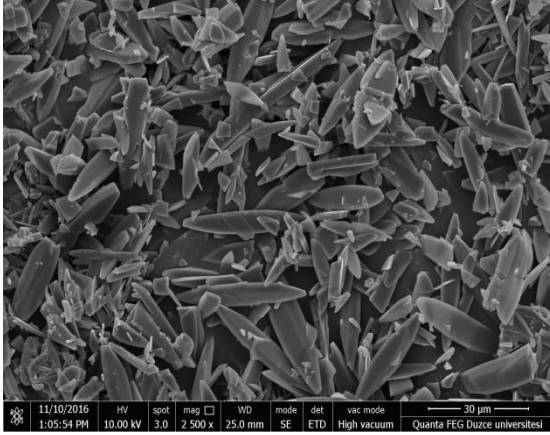
Sentezlenen L_5 bileşiminin 1mm, 100 μm , 50 μm ve 30 μm olmak üzere farklı boyutlarda SEM görüntüleri alınarak morfolojik yapıları incelenmiştir.



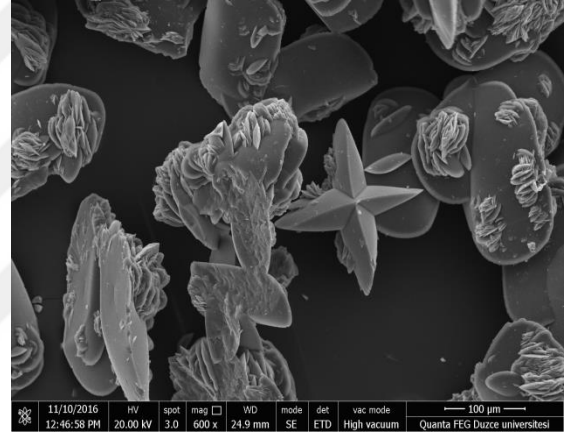
(a)



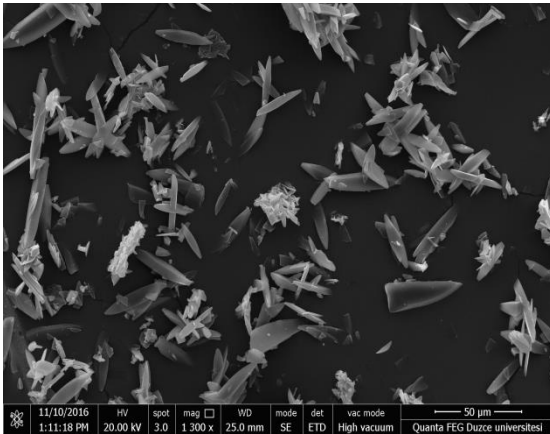
(b)



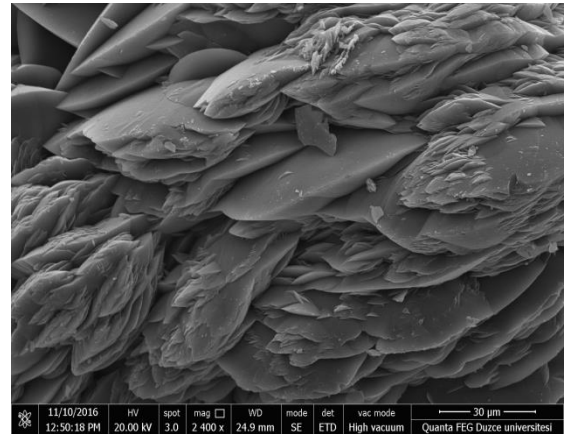
(c)



(d)



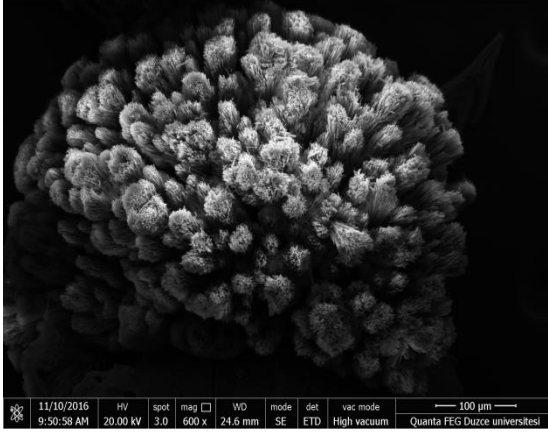
(e)



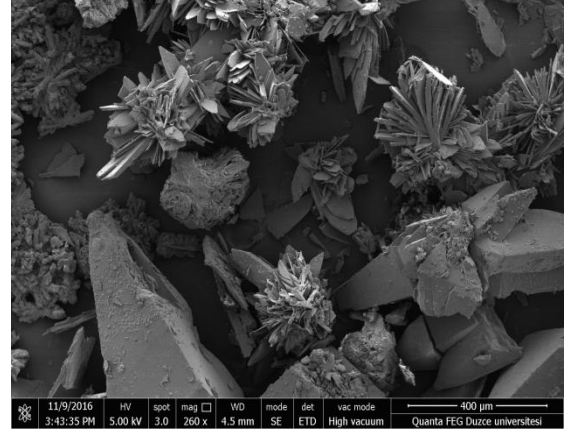
(f)

Şekil 3.6. Katalizörsüz (a, c ve e) ve CeO_2 katalizörlüğünde (b, d ve f) sentezlenen L_5 bileşimine ait SEM görüntüleri.

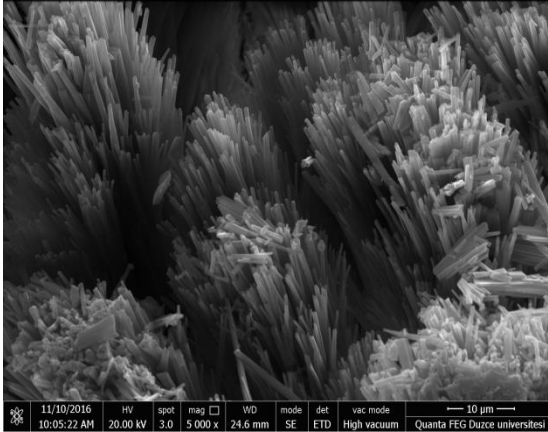
Sentezlenen L_6 bileşiminin 500 μm , 400 μm , 100 μm , 10 μm ve 4 μm olmak üzere farklı boyutlarda SEM görüntüleri alınarak morfolojik yapıları incelenmiştir.



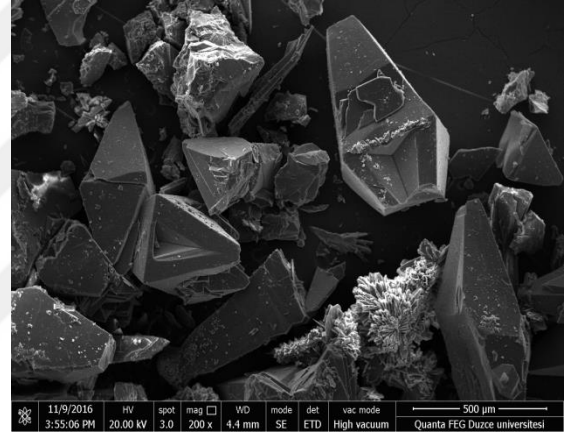
(a)



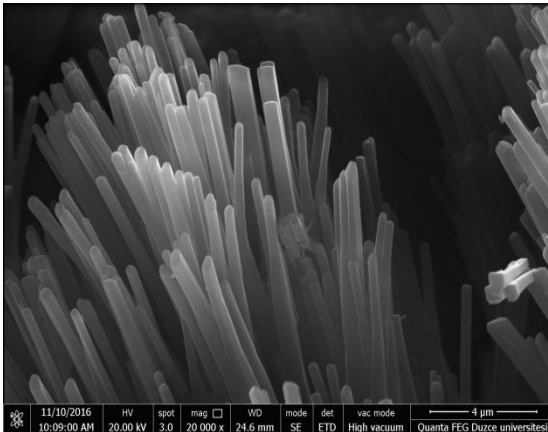
(b)



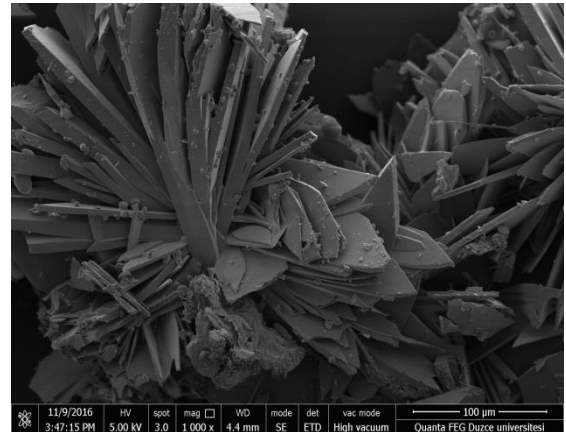
(c)



(d)



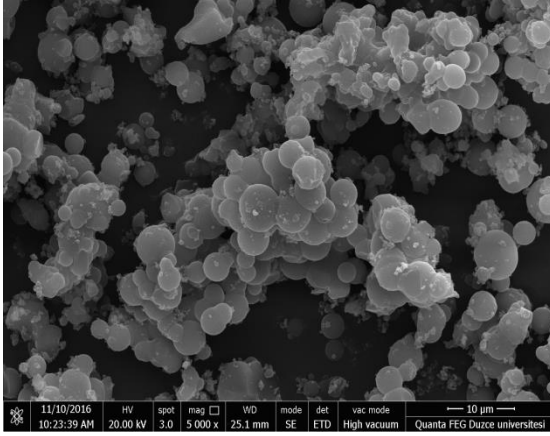
(e)



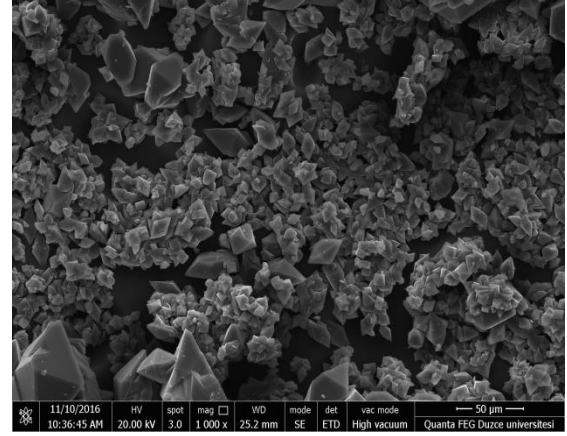
(f)

Şekil 3.7. Katalizörsüz (a, c ve e) ve CeO_2 katalizörlüğünde (b, d ve f) sentezlenen L_6 bileşimine ait SEM görüntüleri.

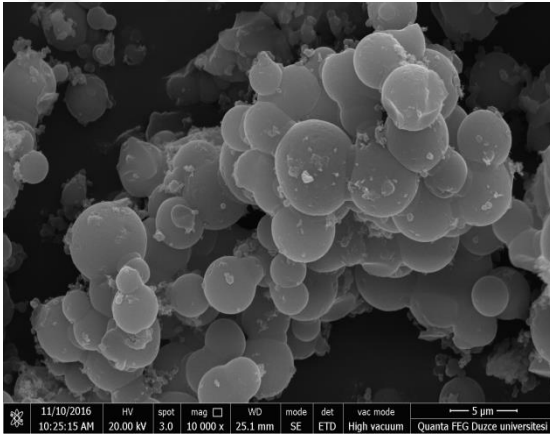
Sentezlenen L_7 bileşiminin 50 μm , 10 μm , 5 μm ve 4 μm olmak üzere farklı boyutlarda SEM görüntüleri alınarak morfolojik yapıları incelenmiştir.



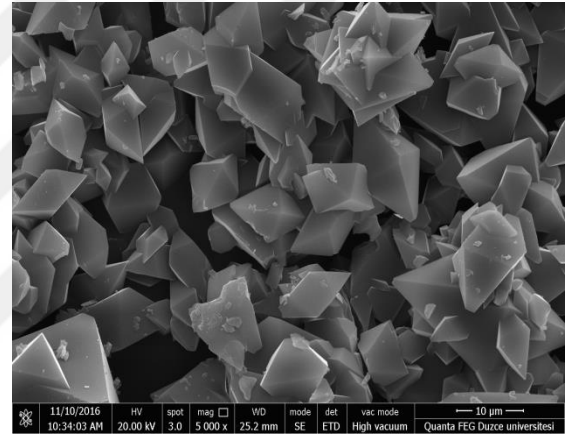
(a)



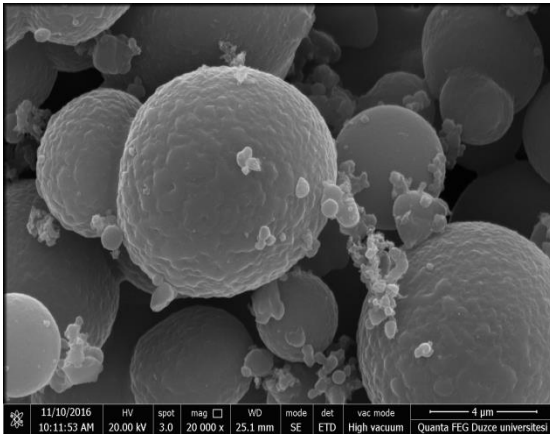
(b)



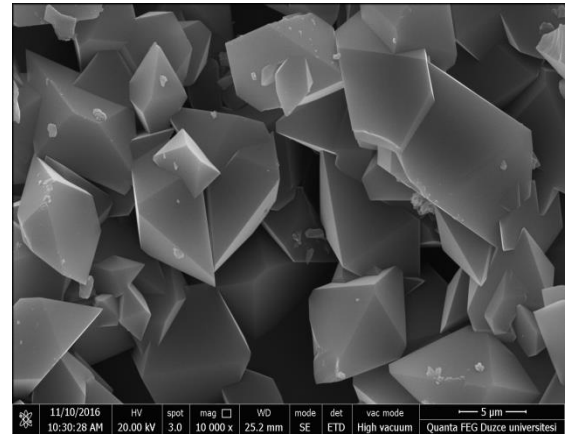
(c)



(d)



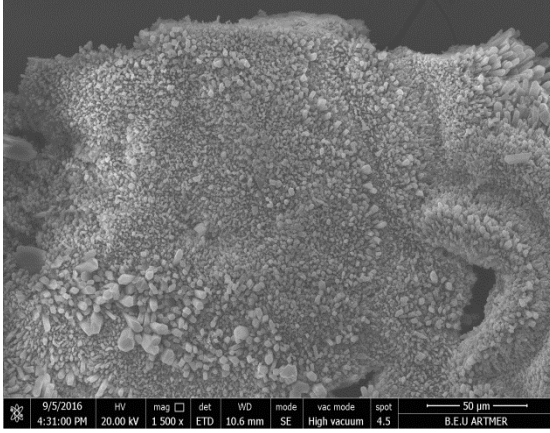
(e)



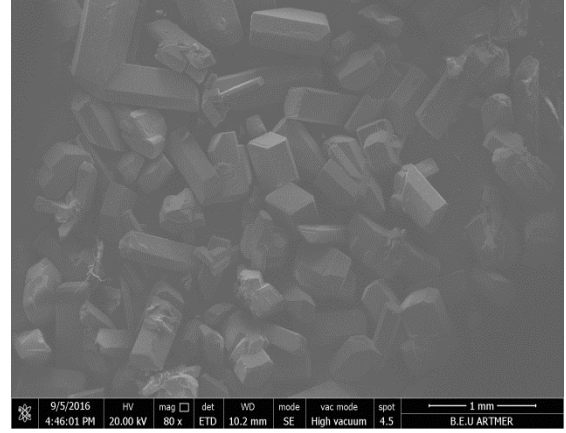
(f)

Şekil 3.8. Katalizörsüz (a, c ve e) ve CeO_2 katalizörlüğünde (b, d ve f) sentezlenen L_7 bileşiğine ait SEM görüntüleri.

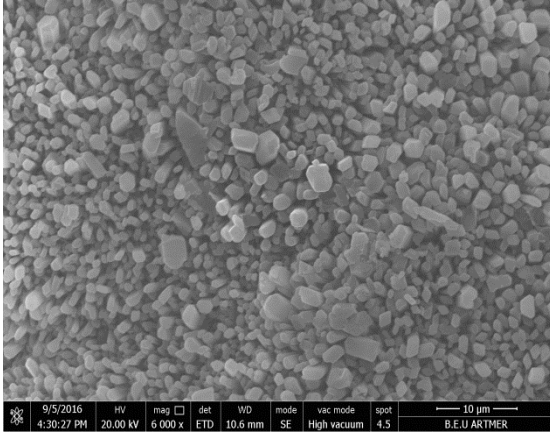
Sentezlenen L_9 bileşiminin 1 mm, 500 μm , 300 μm , 50 μm , 40 μm ve 10 μm olmak üzere farklı boyutlarda SEM görüntüleri alınarak morfolojik yapıları incelenmiştir.



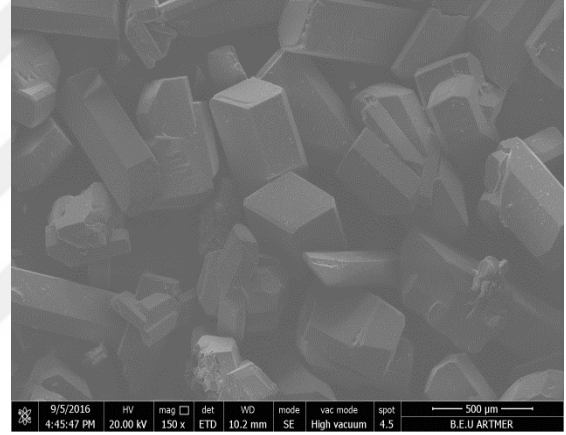
(a)



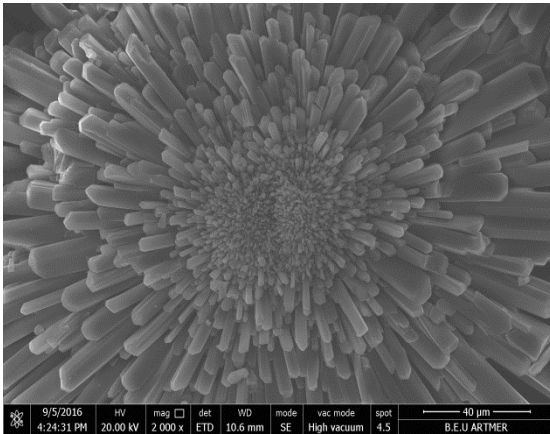
(b)



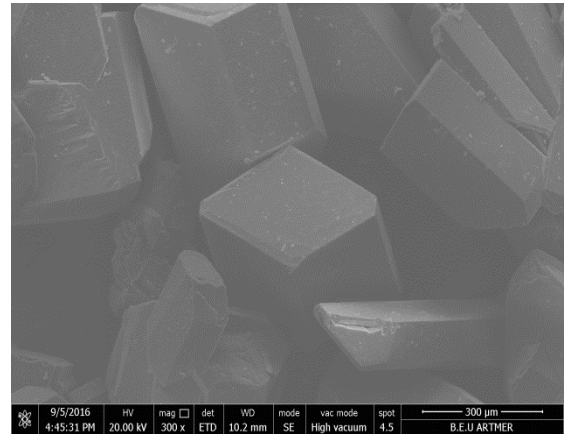
(c)



(d)



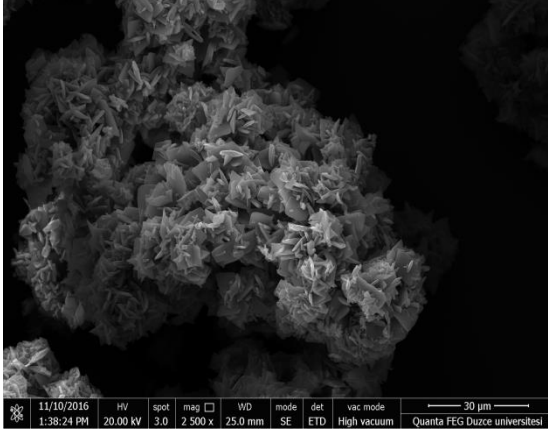
(e)



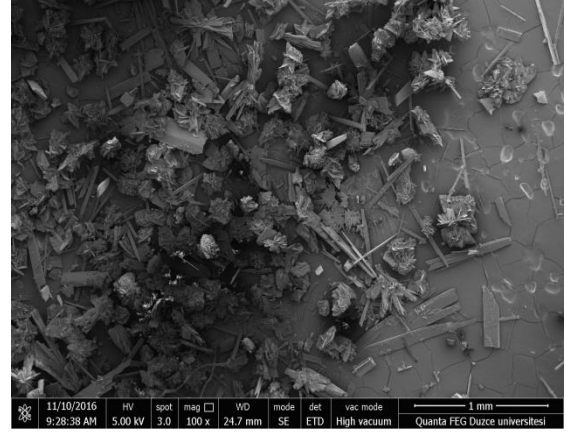
(f)

Şekil 3.9. Katalizörsüz (a, c ve e) ve CeO_2 katalizörlüğünde (b, d ve f) sentezlenen L_9 bileşimine ait SEM görüntüleri.

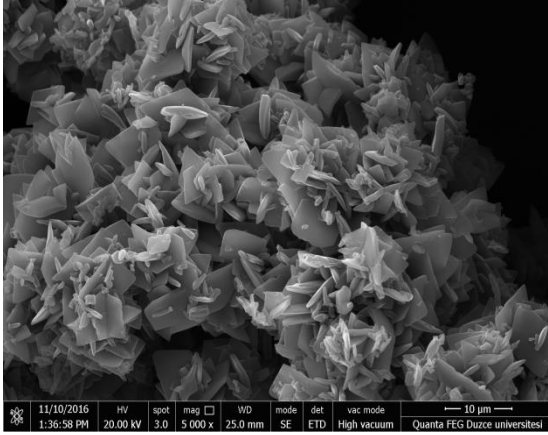
Sentezlenen L_{21} bileşiminin 1 mm, 30 μm , 10 μm ve 5 μm olmak üzere farklı boyutlarda SEM görüntüleri alınarak morfolojik yapıları incelenmiştir.



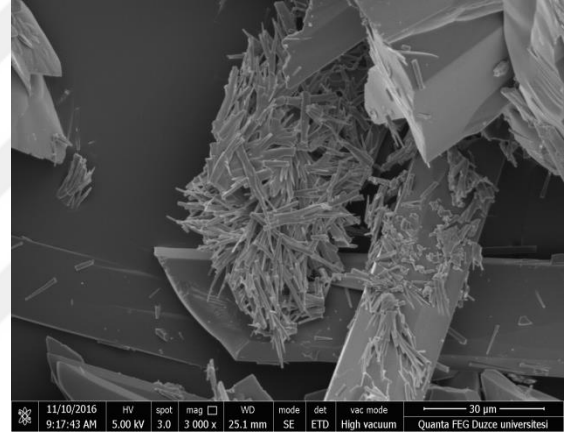
(a)



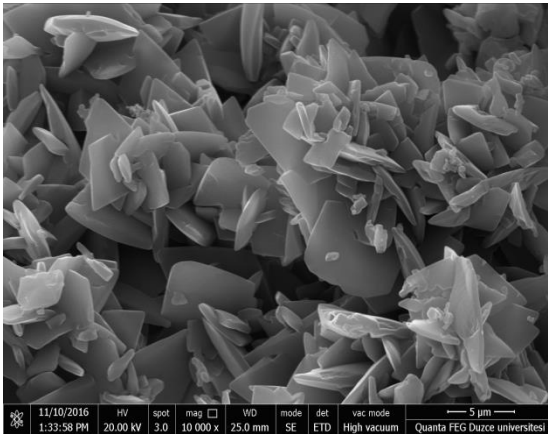
(b)



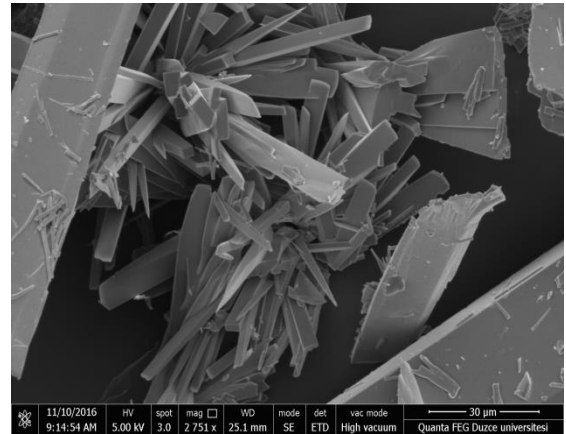
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 3.10. Katalizörsüz (a, c ve e) ve CeO_2 katalizörlüğünde (b, d ve f) sentezlenen L_{21} bileşimine ait SEM görüntüleri.

3.4. TGA SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Nanopartiküler seryum(IV) oksitin termal analiz diyagramı incelendiğinde açık havadan absorbe olduğu düşünülen su moleküllerinin yapıdan ilk önce uzaklaştığı ve geride kalan bileşiğin sadece metal oksit formunda olmasından dolayı bu sıcaklıkların üstünde ise yapıda herhangi bir değişimin olmadığı ve hatta termal kararlılığını yüksek sıcaklıkta bile koruduğu açıkça görülmektedir.

Nanopartiküler seryum(IV) oksitin katalitik etkisi ile sentezlenen bileşiklerin termal analiz diyagramları incelendiğinde ise genellikle tek basamaklı bozunmalar görülmektedir. Bileşiklerin termogramlarında ilk olarak endotermik piklerin olduğu, yapıda erime gibi fiziksel değişimlerin olduğu ve kayda değer bir kütle kaybının olmadığı tespit edilmiştir. Bu fiziksel değişim aralığı yaklaşık olarak 90-235 °C aralığında görülmektedir. Yapısında -OH, -CH₃, -OCH₃, -NO₂ ve -Br gibi farklı fonksiyonel grupları içeren bileşiklerin diyagramları incelendiğinde ise çeşitli ekzotermik piklerden olduğu ve yapısal bozunmaların yapının kimyasına bağlı olarak birkaç kademedede olduğu ve yapılarda bulunan bu fonksiyonel grupların farklılığına göre de bu bozunma aralığı görülmektedir. Erime olayından sonra yapıda kimyasal değişimlerin başlaması ve tüm bileşiklerde tek basamakta kütle kaybı söz konusudur. Erime noktaları ve diğer değerleri literatür verileri ile kıyaslandığında ise uyumlu olduğu da görülmektedir [68]. Bileşiklere ve seryum(IV) oksite ait termogravimetrik analiz diyagramları Ekler bölümünde verilmiştir.

3.5. UV VE FLORESANS SPEKTRUMLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

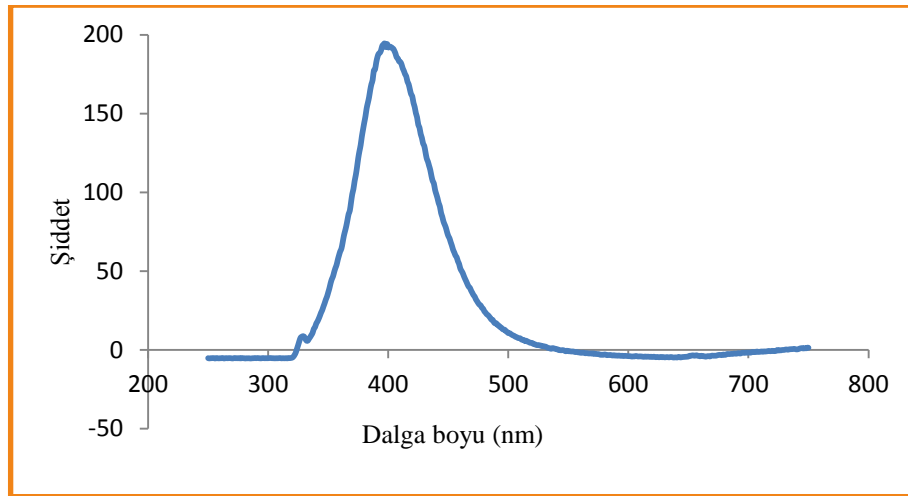
Bileşiklerin maksimum dalga boyları Çizelge 3.5'te verilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin uyarma ve emisyon dalga boylarının tespit edilebilmesi için 200-600 nm dalga boyu aralığında 10⁻⁴ M'lık DMSO'daki çözeltilerinden maksimum absorpsiyon değerleri tespit edildi. Bileşiklere ait dalga boylarının L₅, L₈, L₉, L₁₉, L₂₀ ve L₂₁ hariç genelde 296-388 nm aralığında olduğu tespit edilmiştir. Tüm bileşiklerde 270 ve 380 nm aralığında $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri genelde gözlenmiştir. Literatür verileri incelendiğinde bu bandların halkadaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık geldiği belirtilmektedir [68].

Çizelge 3.5. Bileşiklerin maksimum dalga boyları.

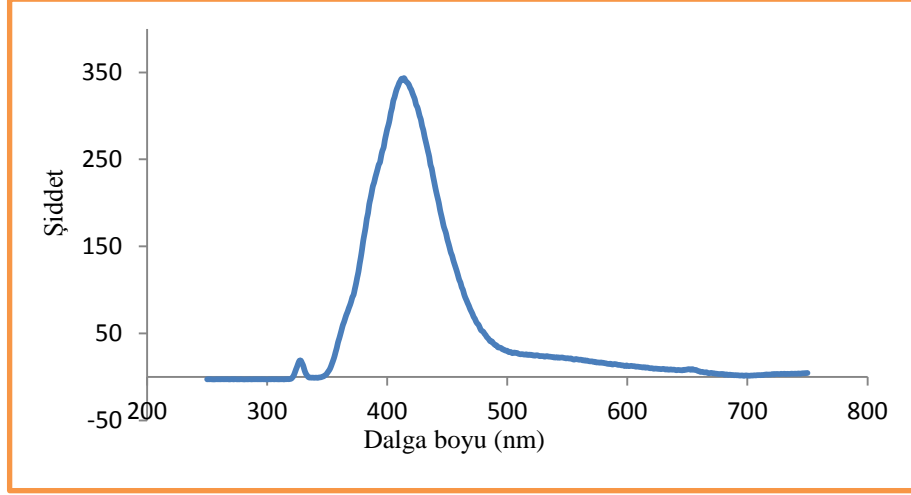
λ_{\max} (nm)	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅	L ₆
	298	296	296	296	296	296
	368	368	388	388	428	386
	L ₇	L ₈	L ₉	L ₁₀	L ₁₁	L ₁₂
	296	296	296	296	296	296
	398	406	428	394	396	382
	L ₁₃	L ₁₄	L ₁₅	L ₁₆	L ₁₇	L ₁₈
	296	296	296	296	296	296
	386	388	384	384	366	368
	L ₁₉	L ₂₀	L ₂₁	L ₂₂		
	296	296	296	296		
	482	438	456	384		

UV spektrumundan elde edilen maksimum dalga boylarından yararlanılarak tüm bileşiklerin 10^{-6} M DMSO'daki çözeltilerinden floresans spektrumları 200-800 nm aralığında kaydedilmiştir. Dalga boyu 250 nm den küçük olan ışınlarda yüksek enerjili σ - σ^* geçişleri görülmekte ve bu yüksek enerji yapıyı bozduğundan dolayı floresans ışığı elde etmek için dalga boyu 250 nm den yüksek olması gerekmektedir. Tüm bileşiklerin yapısında ortaklanmamış elektron (n) ve π bağları bulunduğundan dolayı dalga boyu 250 nm üzerinde ışınalarda uyarılmışlardır. Floresans ışınlar $\pi^* \rightarrow \pi$ ve $\pi^* \rightarrow n$ geçişlerinden meydana gelmektedirler ve genellikle molar absorptivitesi yüksek ve elektronik geçiş ömrü daha kısa olan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlenmektedir. Bu şekilde geçiş yapan moleküllerin floresansı şiddetli olmakla birlikte kuantum verimleri de genelde yüksektir. Bu çalışmada nanopartiküler CeO₂ katalizörlüğünde sentezlenen bileşiklerin üzerine ışın enerjisi gönderilerek bileşikler uyarılarak üst enerji seviyesine çıkarılması sağlandı ve uyarılan bu bileşiklerin aldıkları enerjiyi temel hale dönmek için kullandıkları esnadaki davranışlarını incelemek için ultraviyole, floresans ve infrared gibi ışınlar gönderildi. Bu ışınlarla etkileşen moleküllere fazladan enerji yüklendiğinden dolayı bu enerji ya titreşim enerjisi ya da elektronik enerji olarak yayınlamadan önce kısa sürede olsa ışınlarını tutmaktadırlar ve daha sonra floresans veya fosforesans ışınlar olarak geri vermektedirler. Maddelerin yapısında bulunan fonksiyonel grupların donör veya akseptör olma gibi özellikleri, ortamın pH'ına, çözücünün viskozitesine, atomların

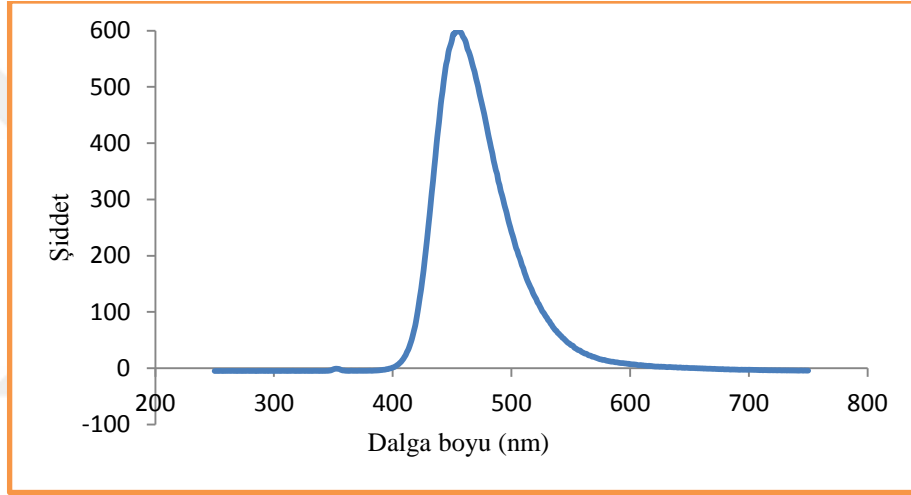
ağır veya hafif atom olması gibi özelliklerine bağlı olarak floresans özellik göstermektedirler. Yayılan ışınların genelde absorplanan ışıdan daha uzun dalga boylu veya daha düşük enerjili olduğu da görülmektedir. Elektron donörü olan $-NH_2$, $-OH$ gibi gruplar floresansı arttığı halde, elektron akseptörü olan $-NO_2$, $-X$ (halojen) gibi grupların floresansı azaltıp ve hatta bazen de ortadan kaldırdıkları görülmektedir. Düşük enerjili $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine bağlı olarak en şiddetli floresans ışınları yapısında aromatik halka barındıran yani konjüge çifte bağı bulunduran bileşiklerde görülmektedir. Yapısında ortaklanmamış elektron barındıran yapılarda $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlenmekte ve uyarılan maddeler kolayca triplet hale geçmektedirler ve fosforesans özellik göstermektedirler. Ama bu tip maddelere konjüge çifte bağı içeren yapılar kondense olunca molar absorptiviteyi artmakta ve elektronik geçiş ömrü azalmakta yani floresans özelliklerinin arttığı görülmektedir. Ayrıca yapısal rijitlik (esnemezlik) yine floresans artıran bir faktör olarak karşımıza çıkmaktadır. Molekül içinde elektron transferinin düzenli olması özellikle iç geçişlerin kolaylaşması floresans özelliği artırmaktadır. Özellikle molekülün kelatlaşmaya uygun olması bu özelliği daha da artırmaktadır. Orto pozisyonundaki $-OH$ grubunun molekül içi hidrojen bağı yapması ile oluşan kelatlaşma etkisi, floresans özelliği artırıcı faktör olarak tespit edilmiştir. Ayrıca yine orto ve para pozisyonunda yer alan grupların halkaya elektron vermelerinden dolayı floresans özelliğinin arttığı ve meta pozisyonlarında bulunan grupların ise halkadan elektron almalarından dolayı floresans özelliğinin nispeten azaldığı tespit edilmiştir. Nano-seryum(IV) oksit katalizörlüğünde sentezlenen tüm bileşiklerin floresans spektrumları kaydedilmiş olup floresans özellik gösteren bileşiklerin spektrumları Şekil 3.11.'den Şekil 3.22'ye kadar verilmiştir.



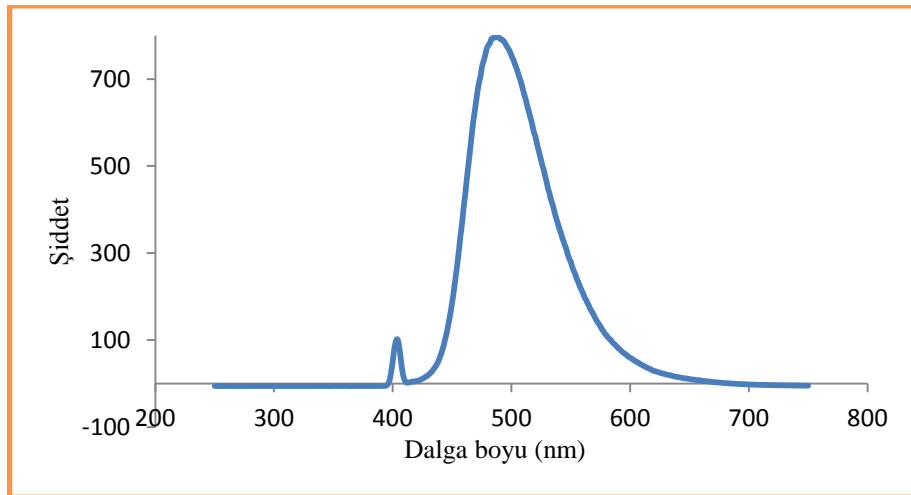
Şekil 3.11. L₂ bileşiğinin floresans spektrumu.



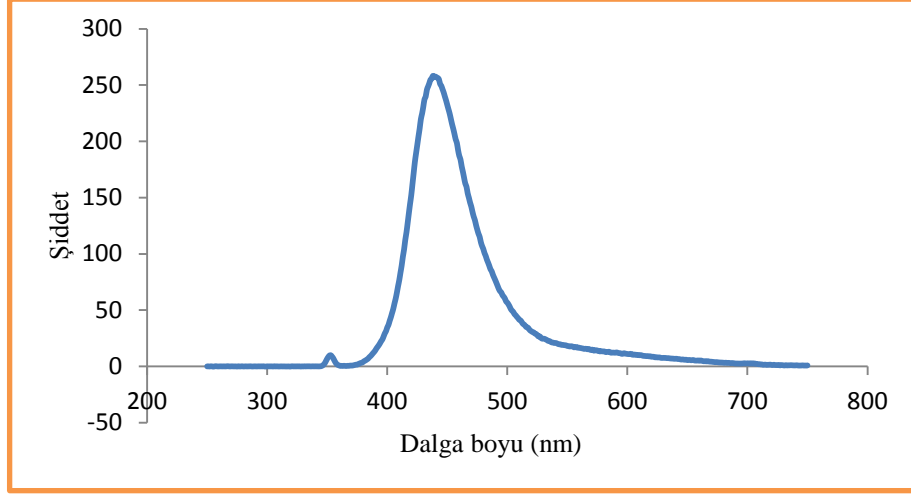
Şekil 3.12. L₇ bileşiğinin floresans spektrumu.



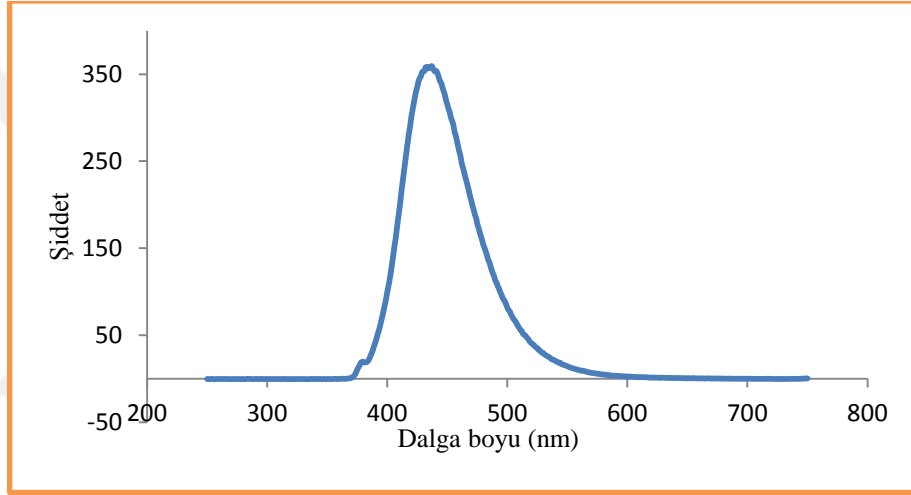
Şekil 3.13. L₈ bileşiğinin floresans spektrumu.



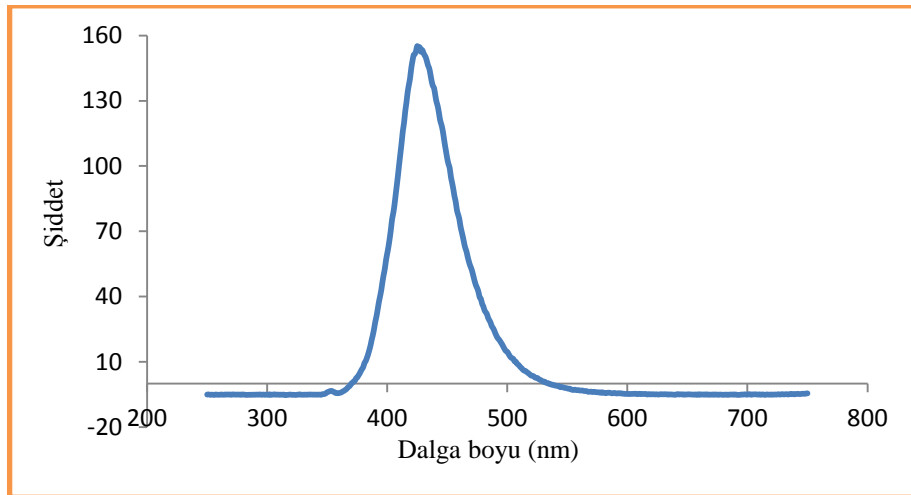
Şekil 3.14. L₉ bileşiğinin floresans spektrumu.



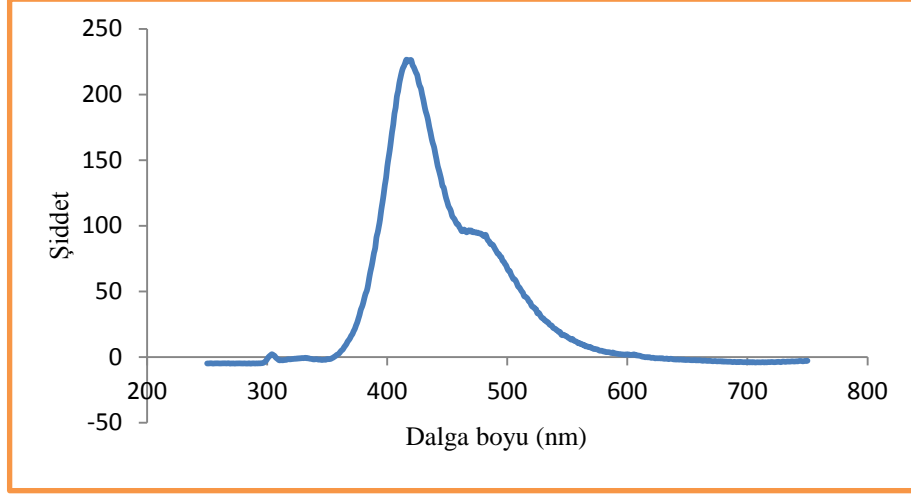
Şekil 3.15. L₁₁ bileşiğinin floresans spektrumu.



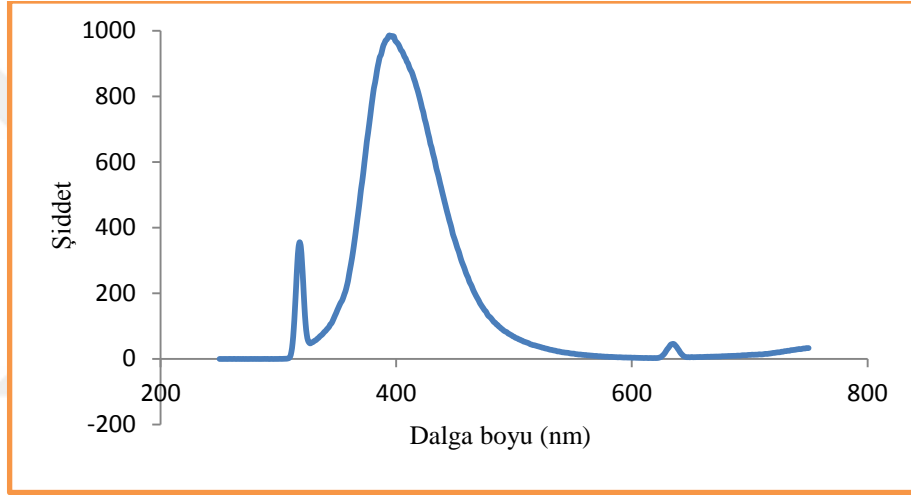
Şekil 3.16. L₁₂ bileşiğinin floresans spektrumu.



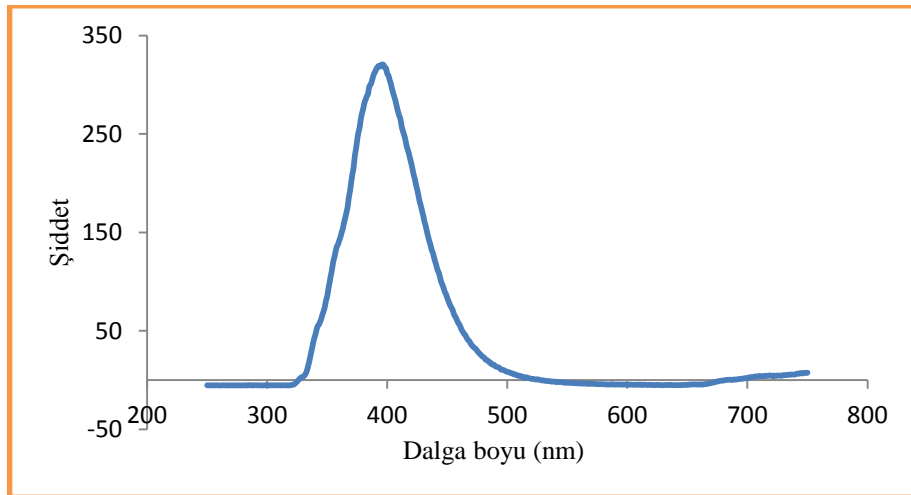
Şekil 3.17. L₁₄ bileşiğinin floresans spektrumu.



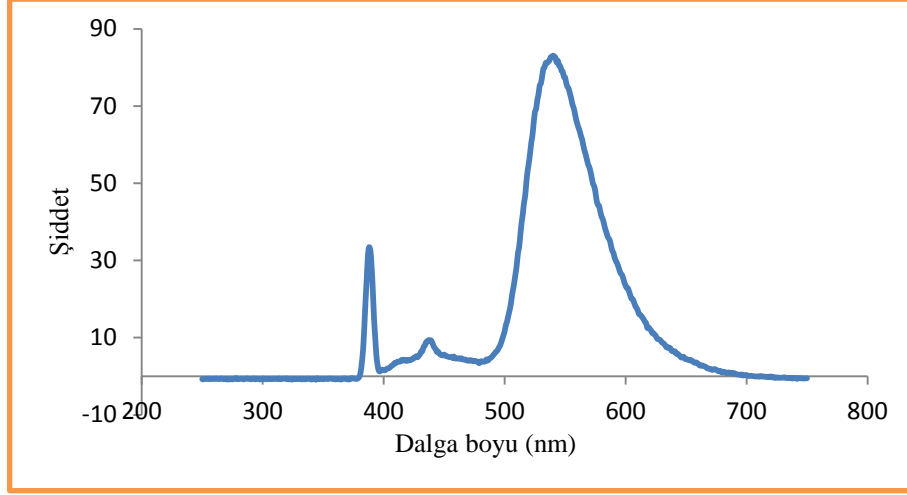
Şekil 3.18. L₁₆ bileşiğinin floresans spektrumu.



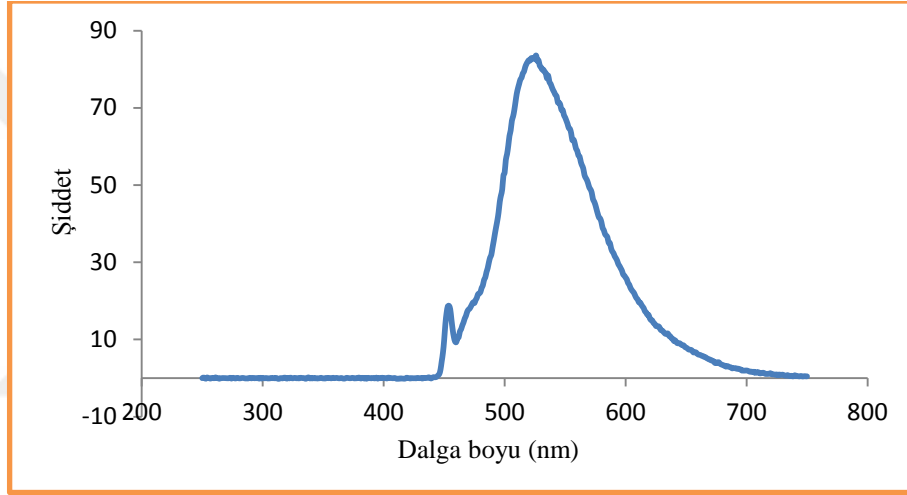
Şekil 3.19. L₁₇ bileşiğinin floresans spektrumu.



Şekil 3.20. L₁₈ bileşiğinin floresans spektrumu.



Şekil 3.21. L₁₉ bileşiğinin floresans spektrumu.



Şekil 3.22. L₂₀ bileşiğinin floresans spektrumu.

3.6. BİYOLOJİK AKTİVİTE TESTLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

3.6.1. Tiyo-Schiff Bazlarının Antibakteriyel Aktivitesi

L₁-L₂₂ kodlu tiyo-Schiff bazı bileşiklerinin antibakteriyel aktivitesini belirlemek amacıyla yapılmış olan çalışmaların bulguları Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Yapılan çalışmalarda elde edilen bulgulara göre L₁₂ bileşiğinin *Acinetobacter baumannii* bakteri kültürüne karşı hiçbir antibakteriyel etkisinin bulunmadığı gözlenmiştir. Aynı bakteri kültürüne karşı L₃, L₄, L₅, L₇, L₁₁, L₁₃, L₁₄, L₁₅ bileşiklerinin oldukça az antibakteriyel etki gösterdiği saptanırken, L₂, L₉, L₁₆, L₁₇, L₁₈, L₁₉, L₂₀, L₂₁, L₂₂ bileşiklerinin orta düzeyde antibakteriyel etki gösterdiği gözlenmiştir. Yine aynı bakteri kültürüne karşı L₆, L₈, L₁₀ bileşikleri oldukça yüksek etki gösterirken, L₁ bileşiği

ise çok yüksek düzeyde etki göstermiştir.

Steril disklerle emdirilen 50 µl'lik konsantrasyondaki bileşik çözeltilerinden *Acinetobacter baumannii* bakteri kültürüne karşı en yüksek antimikrobiyal etkiyi 20,0 mm inhibisyon zon çapı ile L₁ bileşiği gösterirken, en düşük antimikrobiyal etkiyi 6,0 mm zon çapı ile L₁₂ bileşiğinin gösterdiği belirlenmiştir.

Çalışmalardan elde edilen bir diğer bulgu ise L₃ bileşiğinin *Escherichia coli* bakteri kültürüne karşı hiçbir antibakteriyel etki göstermeyişiştir. L₂, L₄, L₇, L₉, L₁₀, L₁₂, L₁₃, L₁₄ bileşikler ise *Escherichia coli* bakteri kültürüne karşı az düzeyde antibakteriyel etki göstermiştir. Aynı bakteri kültürüne karşı L₅, L₁₁, L₁₆, L₁₇, L₁₈, L₁₉, L₂₀, L₂₂ bileşiklerinin orta düzeyde ve aynı zamanda hemen hemen birbirlerine yakın oranlarda antibakteriyel etki gösterdiği saptanmıştır. Ayrıca L₆, L₈, L₁₅, L₂₁ bileşiklerinin *Escherichia coli* bakteri kültürüne karşı oldukça yüksek seviyede etki gösterdiği belirlenirken, L₁ bileşiğinin çok yüksek seviyede etki meydana getirdiği gözlenmiştir.

Bileşik çözeltilerinin steril disklerle emdirilen 50 µl'lik konsantrasyonunun *Escherichia coli* bakteri kültürüne karşı en yüksek antimikrobiyal etkiyi 20,0 mm zon çapı ile L₁ bileşiği gösterirken, en düşük antimikrobiyal etkiyi 6,0 mm zon çapı ile L₃ bileşiğinin gösterdiği belirlenmiştir.

Diğer bir bakteri kültürü olan *Klebsiella pneumoniae*'ye karşı bileşiklerin etkisi incelendiğinde, L₁₈ bileşiğinin antibakteriyel etkisine rastlanmazken, L₃, L₄, L₇, L₁₃, L₁₅, L₁₇ bileşiklerinin düşük oranda antibakteriyel etki gösterdiği bulunmuştur. *Klebsiella pneumoniae* bakteri kültürüne karşı orta derecede antibakteriyel etki gösteren bileşikler L₅, L₉, L₁₀, L₁₁, L₁₂, L₁₄, L₁₆, L₁₇, L₁₉, L₂₀, L₂₂ bileşikler iken, L₂ ve L₂₁ bileşikler yüksek, L₁, L₆ ve L₈ bileşikler ise oldukça yüksek antibakteriyel etki göstermiştir.

Steril disklerle emdirilen 50 µl'lik konsantrasyondaki bileşik çözeltilerinden *Klebsiella pneumoniae* bakteri kültürüne karşı en iyi antimikrobiyal etkiyi 21,0 mm, 16,0 mm ve 15,0 mm'lik zon çapları ile sırasıyla L₁, L₆ ve L₈ bileşikler gösterirken, en düşük antimikrobiyal etkiyi ise 6 mm'lik zon çapı ile L₁₈ bileşiğinin gösterdiği saptanmıştır.

Aynı bileşiklerin *Staphylococcus aureus* bakteri kültürüne karşı etkileri karşılaştırıldığında ise, L₃, L₅, L₇, L₁₀, L₁₁, L₁₇, L₁₈, L₁₉ bileşiklerinin çok düşük seviyede, L₄, L₆, L₈, L₉, L₁₂, L₁₃, L₁₄, L₁₆, L₂₁, L₂₂ bileşiklerinin ise orta seviyede etki gösterdiği gözlenmiştir. *Staphylococcus aureus* bakteri kültürüne karşı yüksek oranda antibakteriyel etkiyi L₂ bileşiğinin göstermiş olduğu belirlenip, en fazla derecede

antibakteriyel etkiyi ise L₁, L₁₅ ve L₂₀ bileşikleri göstermiştir.

Yine bu bileşiklerin steril disklere emdirilen 50 µl'lik konsantrasyondaki çözeltilerinden *Staphylococcus aureus* bakteri kültürüne karşı en yüksek antimikrobiyal aktiviteyi 17,0 mm, 15,0 mm ve 15,0 mm'lik zon çapları ile L₁, L₁₅ ve L₂₀ bileşiklerinin gösterdiği saptanmış olup, en az seviyelerde antimikrobiyal etkiyi ise 7,0 mm, 7,0 mm, 7,0 mm, 8,0 mm, 7,0 mm, 8,0 mm, 7,0 mm, 8,0 mm'lik zon çapları ile sırasıyla L₃, L₅, L₇, L₁₀, L₁₁, L₁₇, L₁₈, L₁₉ bileşiklerinin gösterdiği bulunmuştur.



Çizelge 3.6. Çalışmada kullanılan Tiyo-Schiff bazlarının antibakteriyel aktivitesi.

Bileşik	İnhibisyon Zonları (mm)* Hastane İzolatları			
	<i>A. baumannii</i>	<i>E. coli</i>	<i>K. pneumoniae</i>	<i>S. aureus</i>
L ₁ (50 µl)	20,0	20,0	21,0	17,0
L ₂ (50 µl)	11,0	8,0	13,0	12,0
L ₃ (50 µl)	8,0	6,0	7,0	7,0
L ₄ (50 µl)	8,0	7,0	7,0	10,0
L ₅ (50 µl)	7,0	10,0	11,0	7,0
L ₆ (50 µl)	13,0	13,0	16,0	10,0
L ₇ (50 µl)	7,0	7,0	8,0	7,0
L ₈ (50 µl)	13,0	14,0	15,0	11,0
L ₉ (50 µl)	9,0	7,0	9,0	10,0
L ₁₀ (50 µl)	14,0	7,0	10,0	8,0
L ₁₁ (50 µl)	7,0	9,0	11,0	7,0
L ₁₂ (50 µl)	6,0	7,0	10,0	9,0
L ₁₃ (50 µl)	8,0	7,0	8,0	10,0
L ₁₄ (50 µl)	7,0	7,0	9,0	9,0
L ₁₅ (50 µl)	7,0	12,0	8,0	15,0
L ₁₆ (50 µl)	10,0	11,0	9,0	10,0
L ₁₇ (50 µl)	9,0	10,0	7,0	8,0
L ₁₈ (50 µl)	9,0	9,0	6,0	7,0
L ₁₉ (50 µl)	11,0	10,0	10,0	8,0
L ₂₀ (50 µl)	9,0	10,0	11,0	14,0
L ₂₁ (50 µl)	11,0	12,0	12,0	9,0
L ₂₂ (50 µl)	11,0	10,0	11,0	11,0
Antibiyotikler				
CTX30	7,0	6,0	6,0	8,0
IPM10	23,0	20,0	23,0	24,0
VA30	18,0	18,0	19,0	16,0
AMC30	11,0	13,0	13,0	10,0
S10	11,0	21,0	14,0	17,0

CTX30: Cefotaxime 30 µg; IPM10: Imipenem 10µg; VA30: Vancomycin 30µg; AMC30: Amoxicillin/clavulanicacid 30 µg; S10: Streptomycin 10µg.

(*): Çizelgedeki rakamlar inhibisyon çaplarını göstermektedir. 6 mm çapındaki disklerle 50 µL'lik konsantrasyonda, sentezlenen bileşiklerin çözeltisi emdirilmiştir.

3.6.2. Tiyo-Schiff Bazlarının Antifungal Aktivitesi

L₁- L₂₂ kodlu tiyo-Schiff bazı bileşiklerinin antifungal aktivitesini belirlemek amacıyla yapılmış olan çalışmaların bulguları Çizelge 3.7.'de verilmiştir.

Yapılan çalışmalarda elde edilen bulgulara göre L₂, L₉, L₁₀, L₁₅, L₁₇, L₁₈ ve L₂₂ bileşiklerinin *Candida tropicalis* maya kültürüne karşı hiçbir antifungal aktivitesinin bulunmadığı gözlenmiştir. Aynı maya kültürüne karşı L₃, L₄, L₅, L₇, L₁₁, L₁₂, L₁₃, L₁₄, L₁₆ bileşiklerinin oldukça düşük oranda antifungal etki gösterdiği saptanırken, L₁₉, L₂₀, L₂₁ bileşiklerinin yüksek derecede antifungal etki gösterdiği gözlenmiştir. *Candida tropicalis* maya kültürüne karşı L₆ ve L₈ bileşikleri ise oldukça yüksek düzeyde antifungal etki gösterirken, L₁ bileşiğinin bir hayli yüksek oranda antifungal etki gösterdiği belirlenmiştir.

Steril disklere emdirilerek 50 µl'lik konsantrasyonda hazırlanan bu bileşik çözeltilerinden *Candida tropicalis* maya kültürüne karşı en yüksek düzeyde antifungal aktiviteyi 20,0 mm zon çapı ile L₁ bileşiği gösterirken, en düşük antifungal aktiviteyi 6,0 mm zon çapı ile L₂, L₉, L₁₀, L₁₅, L₁₇, L₁₈ ve L₂₂ bileşiklerinin gösterdiği saptanmıştır.

Çalışmalardan elde edilen bir diğer bulgu ise L₁₃ bileşiğinin *Candida guilliermondii* maya kültürüne karşı hiçbir antifungal aktivite göstermemesidir. L₅, L₁₁, L₁₂ bileşiklerinin ise *Candida guilliermondii* maya kültürüne karşı az düzeyde antifungal aktivite gösterdiği belirlenirken, aynı maya kültürüne karşı L₂, L₄, L₇, L₉, L₁₀, L₁₄, L₁₅, L₁₆, L₁₇, L₁₈, L₁₉, L₂₀, L₂₂ bileşiklerinin orta düzeyde ve aynı zamanda hemen hemen birbirlerine yakın oranlarda antifungal aktivite gösterdiği saptanmıştır. Ayrıca L₃ bileşiğinin *Candida guilliermondii* maya kültürüne karşı yüksek seviyede antifungal aktivite gösterdiği bulunurken, L₁, L₆, L₈, L₂₁ bileşiklerinin en yüksek düzeyde aktivite gösterdiği gözlenmiştir.

Bileşik çözeltilerinin steril diklere emdirilen 50 µl'lik konsantrasyonunun *Candida guilliermondii* maya kültürüne karşı en yüksek antifungal etkiyi 25,0 mm, 15,0 mm, 15,0 mm, 16,0 mm'lik zon çapları ile sırasıyla L₁, L₆, L₈ ve L₂₁ bileşikleri gösterirken, en düşük antifungal etkiyi 6,0 mm zon çapı ile L₁₃ bileşiğinin gösterdiği bulunmuştur.

Başka bir maya kültürü olan *Candida albicans* maya kültürüne karşı bileşiklerin etkisi incelendiğinde, L₃, L₄, L₇, L₉, L₁₀, L₁₃, L₁₅ bileşiklerinin oldukça düşük seviyede antifungal aktivite gösterdiği bulunmuştur. *Candida albicans* maya kültürüne karşı orta derecede antifungal aktivite gösteren bileşikler L₂, L₅, L₁₂, L₁₄, L₁₆, L₁₇, L₁₈, L₂₀

bileşikleri iken, L₆, L₂₁ ve L₂₂ bileşikleri yüksek oranda, L₁, L₈ ve L₁₁ bileşiklerinin ise en yüksek düzeyde antifungal aktivite gösterdiği gözlenmiştir.

Steril disklere emdirilen 50 µl'lik konsantrasyondaki bileşik çözeltilerinden *Candida albicans* maya kültürüne karşı en iyi antifungal etkiyi 20,0 mm, 15,0 mm ve 16,0 mm'lik zon çapları ile sırasıyla L₁, L₈ ve L₁₁ bileşikleri gösterirken, en düşük antifungal etkiyi ise 8,0 mm, 8,0 mm, 8,0 mm, 8,0 mm, 8,0 mm, 7,0 mm, 8,0 mm'lik zon çapları ile sırasıyla L₃, L₄, L₇, L₉, L₁₀, L₁₃, L₁₅ bileşiklerinin gösterdiği belirlenmiştir.

Aynı bileşiklerin *Candida glabrata* maya kültürüne karşı etkileri karşılaştırıldığında ise, L₃, L₅, L₁₀, bileşiklerinin hiçbir antifungal aktivitesine rastlanmazken, L₄, L₇, L₁₁, L₁₃, L₁₅, L₁₆, L₁₈ bileşiklerinin ise çok düşük oranda antifungal aktivite gösterdiği belirlenmiştir. *Candida glabrata* maya kültürüne karşı orta derecede antifungal aktiviteyi L₂, L₁₂, L₁₄, L₁₇, L₂₀, L₂₁, L₂₂ bileşiklerinin göstermiş olduğu bulunurken, L₈ ve L₉ bileşiklerinin ise biraz daha etkili ve yüksek düzeyde antifungal aktivite gösterdiği bulunmuştur. En yüksek derecede antifungal aktiviteyi ise L₁ ve L₆ bileşiklerinin gösterdiği gözlenmiştir.

Yine bu bileşiklerin steril disklere emdirilen 50 µl'lik konsantrasyondaki çözeltilerinden *Candida glabrata* maya kültürüne karşı en iyi antifungal etkiyi aynı olmakla birlikte 17,0 mm'lik zon çapı ile L₁ ve L₆ bileşiklerinin gösterdiği belirlenmiş olup, en düşük oranda antifungal etkiyi ise yine aynı olmakla birlikte 6,0 mm'lik zon çapı ile sırasıyla L₃, L₅ ve L₁₀ bileşiklerinin gösterdiği bulunmuştur.

Çizelge 3.7. Çalışmada kullanılan Tiyo-Schiff bazlarının antifungal aktivitesi.

Bileşik	İnhibisyon Zonları (mm)* Hastane İzolatları			
	<i>C. tropicalis</i>	<i>C.guilliermondii</i>	<i>C. albicans</i>	<i>C. glabrata</i>
L ₁ (50 µl)	20,0	25,0	20,0	17,0
L ₂ (50 µl)	6,0	10,0	10,0	11,0
L ₃ (50 µl)	8,0	12,0	8,0	6,0
L ₄ (50 µl)	7,0	11,0	8,0	7,0
L ₅ (50 µl)	8,0	8,0	9,0	6,0
L ₆ (50 µl)	14,0	15,0	12,0	17,0
L ₇ (50 µl)	8,0	10,0	8,0	7,0
L ₈ (50 µl)	14,0	15,0	15,0	13,0
L ₉ (50 µl)	6,0	10,0	8,0	12,0
L ₁₀ (50 µl)	6,0	9,0	8,0	6,0
L ₁₁ (50 µl)	8,0	8,0	16,0	7,0
L ₁₂ (50 µl)	8,0	7,0	10,0	7,0
L ₁₃ (50 µl)	8,0	6,0	7,0	7,0
L ₁₄ (50 µl)	7,0	9,0	10,0	10,0
L ₁₅ (50 µl)	6,0	9,0	8,0	7,0
L ₁₆ (50 µl)	8,0	9,0	10,0	8,0
L ₁₇ (50 µl)	6,0	10,0	9,0	11,0
L ₁₈ (50 µl)	6,0	10,0	9,0	8,0
L ₁₉ (50 µl)	11,0	10,0	13,0	12,0
L ₂₀ (50 µl)	12,0	11,0	10,0	10,0
L ₂₁ (50 µl)	12,0	16,0	12,0	11,0
L ₂₂ (50 µl)	6,0	11,0	12,0	9,0
Antibiyotikler				
FLU25	6,0	6,0	8,0	6,0
KTC10	6,0	6,0	15,0	15,0
NY100	7,0	7,0	8,0	10,0
AMB100	7,0	7,0	9,0	7,0
CLT10	7,0	6,0	15,0	15,0

FLU25: Flucanazole 25µg; KTC10: Ketoconazole 10µg; NY100: Nystatin 100µg; AMB100: Amphotericin B 100 µg; CLT10: Clatrimazole 10µg.

(*): Çizelgedeki rakamlar inhibisyon çaplarını göstermektedir. 6 mm çapındaki disklerle 50 µL 'lik konsantrasyonda, sentezlenen bileşiklerin çözeltisi emdirilmiştir.

3.6.3. Tiyo-Schiff Bazlarının Antibakteriyel Aktivitelerinin Antibiyotiklerle Karşılaştırılması

Çalışmada kullanılan L₁-L₂₂ bileşiklerinin DMSO çözücüsü ile elde edilen çözeltilerinin, bazı Gram negatif, Gram pozitif bakteri ve mayalar üzerine olan antimikrobiyal aktiviteleri incelendi. Elde edilen sonuçlar çizelgeler halinde verildi. Antimikrobiyal etkisi araştırılan bileşik çözeltilerinin 50 µL konsantrasyondaki çözeltilerinin test mikroorganizmalarına karşı göstermiş oldukları antagonistik etkilerinin kullanılan mikroorganizmalar üzerine birçok farklılık meydana getirdiği belirlendi.

Çizelge 3.6'da verilen bileşiklerden elde edilen çözeltilerin antimikrobiyal aktivite sonuçlarına bakıldığında, genel olarak bileşiklerin Gram pozitif ve Gram negatif bakteri kültürlerine karşı etkili olduğu belirlendi. Kullanılan bileşikler test bakterilerine karşı farklı seviyelerde inhibisyon zonu oluşturdu.

L₁₂ bileşiğinin *Acinetobacter baumannii* bakterisine karşı tezde kullanılan tüm antibiyotiklere karşı hiçbir etki göstermediği saptandı. L₃, L₄, L₅, L₇, L₁₁, L₁₃, L₁₄ ve L₁₅ bileşikleri *Acinetobacter baumannii* bakterisine karşı CTX30 mukayese antibiyotiğine nazaran daha yüksek aktivite gösterirken, IPM10, VA30, AMC30 ve S10 antibakteriyel antibiyotiklerine göre çok daha az etki gösterdikleri belirlendi. L₉, L₁₆, L₁₇, L₁₈, L₂₀ bileşikleri CTX30 antibiyotiğine göre daha yüksek antimikrobiyal aktivite gösterirken, AMC30, S10 antibiyotiğine göre ise yakın derecede aktivite gösterdiği saptandı. Fakat bu bileşiklerin IPM10, VA30 antibiyotiklerine karşı aktivitesine bakıldığında ise çıkan inhibisyon zon değerlerinin bu antibiyotiklere nazaran oldukça az olduğu belirlendi. Ayrıca L₂, L₁₉, L₂₁, L₂₂ bileşiklerinin *Acinetobacter baumannii* bakteri kültürüne karşı AMC30 ve S10 antibiyotikleri ile eşit düzeyde antimikrobiyal aktivite gösterdiği belirlenirken, CTX30 antibiyotiğine göre yüksek derecede etki gösterdiği saptanıp, IPM10 ve VA30 antibakteriyel antibiyotiklerine kıyasla ise çok düşük aktivite gösterdiği gözlemlendi. L₆, L₈ ve L₁₀ bileşiklerinin *Acinetobacter baumannii* bakterisine karşı aktivitesi incelendiğinde ise, CTX30 antibiyotiğine nazaran yüksek seviyede antibakteriyel etki meydana getirdikleri belirlenmiş olup, AMC30, S10 antibiyotiklerine kıyasla yine daha yüksek etki meydana getirmekle beraber inhibisyon zonunun bu antibiyotiklerin değerlerine daha yakın çıktığı görüldü. IPM10 mukayese antibiyotik değerine bakıldığında ise bu bileşiklerin inhibisyon zon değerlerinin mukayese antibiyotiğinin çok daha aşağı seviyesinde olduğu görülmektedir.

Son olarak *Acinetobacter baumannii* bakterisine karşı en etkili ve yüksek inhibisyon zonunu L₁ bileşiğinin oluşturduğu gözlemlendi. L₁ bileşiğinin bu bakteri kültürüne karşı göstermiş olduğu aktivitenin mukayese antibiyotikleri ile karşılaştırması yapıldığında daha net olarak ortaya çıkmaktadır. Bu bakteriye karşı etkisine bakıldığında mukayese antibiyotiklerimiz arasındaki en yüksek değere sahip olan IPM10 antibiyotiğine çok yakın bir inhibisyon zonu oluşturmakla birlikte CTX30, VA30, AMC30 ve S10 antibiyotiklerinden çok daha iyi bir seviyede zon oluşumu gözlemlendi.

Bileşikler arasından L₁ nolu olanın *Escherichia coli* bakterisine karşı oluşturduğu inhibisyon zonunun IPM10 antibakteriyel antibiyotiğiyle eşit düzeyde olduğu, CTX30, VA30, AMC30 antibakteriyel antibiyotiklerine karşı ise yüksek seviyede olduğu gözlemlendi. Diğer mukayese antibiyotiği olan S10 ile de çok çok yakın bir değere sahip olduğu gözlenip L₁ bileşiğinin inhibisyon zonu S10 mukayese antibiyotiğinin bir değer aşağısındadır. *Escherichia coli* bakterisine karşı L₃ bileşiğinin göstermiş olduğu aktivite CTX30 antibiyotiği ile birebir aynı olup, diğer mukayese antibiyotiklerinden çok düşük seviyede inhibisyon zonu oluşturduğu gözlemlendi. *Escherichia coli* bakterisine karşı L₆ bileşiğinin ise AMC30 mukayese antibiyotiği ile aynı inhibisyon zonunu oluşturduğu gözlemlendi. L₆ bileşiğinin CTX30 mukayese antibiyotiğinin iki katından daha fazla inhibisyon zonu meydana getirdiği belirlenirken, diğer mukayese antibiyotikleri olan IPM10, VA30 ve S10'dan daha düşük seviyede zon oluşturduğu gözlemlendi. L₂, L₄, L₇, L₉, L₁₀, L₁₂, L₁₃ ve L₁₄ bileşikleri CTX30 antibiyotiğine göre daha yüksek antimikrobiyal aktivite gösterirken, diğer antibiyotiklere nazaran daha az etkili oldukları saptandı. L₅, L₁₁, L₁₇, L₁₈, L₁₉, L₂₀ ve L₂₂ bileşiklerinin ise aynı bakteriye karşı IPM10, VA30, AMC30 ve S10 antibiyotiklerinden daha düşük seviyede inhibisyon zonu meydana getirdikleri belirlenip, CTX30 mukayese antibiyotiğinden daha yüksek oranda zon oluşturdukları gözlemlendi. *Escherichia coli* bakterisine karşı L₁₅, L₁₆ ve L₂₁ bileşikleri CTX30 antibiyotiğinden daha yüksek seviyede inhibisyon zonu oluştururken, IPM10, VA30, S10 antibiyotiklerine nazaran ise çok daha düşük zon oluşturdukları gözlemlendi. AMC30 antibiyotiğine ise çok yakın değerlerde aktivite gösterdikleri gözlemlendi. L₈ bileşiği ise CTX30 ve AMC30 mukayese antibiyotiklerinden daha yüksek zon meydana getirirken, diğer antibiyotiklerden çok daha az etkili olduğu belirlendi.

Klebsiella pneumoniae bakterisine karşı bileşiklerin aktivitesi incelendiğinde, L₉, L₁₀, L₁₂, L₁₄, L₁₆ ve L₁₉ nolu olan bileşikler CTX30 antibiyotiğine karşı yüksek antimikrobiyal etki gösterirken bu bileşiklerin diğer tüm mukayese antibiyotiklerine

nazaran düşük aktivite gösterdikleri gözlemlendi. Aynı zamanda L₁₈ bileşiği *Klebsiella pneumoniae* bakterisine karşı diğer bileşiklerden farklı olarak CTX30 antibiyotiğiyle eşit düzeyde inhibisyon zonu oluştururken, diğer antibiyotiklerden çok daha düşük oranda antimikrobiyal aktivite gösterdiği belirlendi. L₃, L₅, L₄, L₇, L₁₁, L₁₃, L₁₅, L₁₇, L₂₀, L₂₁ ve L₂₂ bileşiklerinin inhibisyon zonları bu bakteriye karşı IPM10, VA30, AMC30, S10 antibiyotikleri ile mukayese edildiğinde daha düşük seviyede olduğu görüldü. Fakat aynı bileşiklerin CTX30 antibiyotiğinden daha iyi antimikrobiyal aktivite oluşturdukları da belirlendi. L₂ bileşiğinin *Klebsiella pneumoniae* bakterisine karşı AMC30 antibiyotiğiyle eşit düzeyde inhibisyon zonu oluşturduğu dikkati çekerken, CTX30 antibiyotiğinden daha yüksek seviyede, IPM10, VA30 ve S10 mukayese antibiyotiklerinden ise daha düşük oranda antimikrobiyal aktivite oluşturduğu görüldü. Aynı zamanda L₁ bileşiğinin göstermiş olduğu aktiviteye bakıldığında ise IPM10 antibiyotiğine çok çok yakın düzeyde zon oluşturduğu ve inhibisyon zonu en yüksek bileşik olmakla beraber diğer mukayese antibiyotiklerinden çok daha fazla etki meydana getirdiği gözlemlendi. Son olarak *Klebsiella pneumoniae* bakterisine karşı L₆ ve L₈ bileşiklerinin davranışına bakacak olursak, IPM10, VA30 antibiyotiğinden daha az seviyede zon oluşumu göstermekle birlikte diğer mukayese antibiyotikleri olan CTX30, AMC30, S10' a göre daha yüksek zon oluşumu görüldü.

Bir diğer bakteri türü olan *Staphylococcus aureus* bakterisine karşı bileşiklerin meydana getirdiği inhibisyon zonuna bakacak olursak şayet, L₁₀, L₁₇, L₁₉ bileşiklerinin bu bakteriye karşı CTX30 antibiyotiğiyle eşit seviyede inhibisyon zonu oluşturduğu belirlenirken, geriye kalan mukayese antibiyotiklerinden ise daha düşük derecede aktivite gösterdikleri gözlemlendi. Aynı şekilde L₄, L₆, L₉, L₁₃ ve L₁₆ bileşikleri de AMC30 antibiyotiğiyle birebir aynı düzeyde inhibisyon zonu oluştururken, CTX30 antibiyotiğinden daha fazla, IPM10, VA30, S10 antibiyotiklerinden ise daha düşük seviyede antimikrobiyal aktivite oluşturdukları gözlemlendi. *Staphylococcus aureus* bakterisine karşı S10 mukayese antibiyotiğiyle eşit miktarda zon oluşumu gösteren bileşiklerden birinin de L₁ bileşiği olduğu belirlendi. Bu bileşik aynı zamanda IPM10 antibiyotiğinden daha düşük oranda fakat VA30 ve AMC30 antibiyotiklerinden ise daha yüksek seviyede antimikrobiyal aktivite gösterdi. L₁₂, L₁₄ ve L₂₁ bileşikleri CTX30 antibiyotiğinden daha yüksek derecede aktivite oluştururken, diğer mukayese antibiyotiklerinden daha az zon oluşumu gösterdi. *Staphylococcus aureus* bakterisine karşı çalışmadaki tüm mukayese antibiyotiklerinden daha az seviyede inhibisyon zonu

oluşumu gösteren bileşiklerin *Staphylococcus aureus* bakterisine karşı ise L₃, L₅, L₇, L₁₁ ve L₁₈ olduğu saptandı. L₂, L₈ ve L₂₂ bileşikleri ise aynı bakteriye karşı CTX30 ve AMC30 mukayese antibiyotiklerinden daha yüksek derecede, IPM10, S10 ve VA30 antibiyotiklerinden ise daha az seviyede zon oluşumu gösterdi. *Staphylococcus aureus* bakterisine karşı IPM10, VA30, S10 mukayese antibiyotiklerine nazaran daha düşük seviyede fakat CTX30 ve AMC30 antibiyotiklerine nazaran ise daha yüksek seviyede zon oluşumuyla antimikrobiyal aktivite meydana getiren bileşikler ise L₁₅ ve L₂₀ olarak belirlendi.

3.6.4. Tiyo-Schiff Bazlarının Antifungal Aktivitelerinin Antibiyotiklerle Karşılaştırılması

Çizelge 3.7.'de verilen bileşiklerden elde edilen çözeltilerin antimikrobiyal aktivite sonuçları incelendiğinde, genel itibariyle çözeltilerin maya kültürlerine karşı oldukça etkili olduğu belirlendi. Çalışmada kullanılan bileşik çözeltileri test funguslarına karşı farklı seviyelerde inhibisyon zonu meydana getirdi.

L₁ bileşiğinin çözeltilisinin antimikrobiyal aktivite sonuçlarına bakıldığında *Candida tropicalis* fungusuna karşı en yüksek antifungal etkiyi gösterdiği belirlendi. Ayrıca bu bileşik çözeltilisinin çalışmada geçen diğer bileşiklere kıyasla FLU25, KTC10, NY100, AMB100, CLT10 antifungal antibiyotiklerinin tümüne karşı en yüksek etkiyi gösterdiği gözlemlendi. Ayrıca L₂, L₉, L₁₀, L₁₅, L₁₇, L₁₈, L₂₂ bileşikleri *Candida tropicalis* fungusuna karşı FLU25, KTC10 antifungal antibiyotikleri ile L₄ ve L₁₄ bileşikleri ise NY100, AMB100, CLT10 antifungal antibiyotikleri ile eşit seviyede antifungal etki meydana getirdi. *Candida tropicalis* fungusuna karşı L₃, L₅, L₇, L₁₁, L₁₂, L₁₃, L₁₆ bileşikleri çalışmada geçen tüm antifungal antibiyotiklerinden biraz yüksek antifungal etki meydana getirmekle beraber, L₆, L₈, L₁₉, L₂₀, L₂₁ bileşikleri ise göstermiş oldukları inhibisyon zonu ile çok daha yüksek seviyede antifungal etki meydana getirdi.

Candida guilliermondii fungusuna karşı L₁₃ bileşiğinin FLU25, KTC10, CLT10 antifungal antibiyotikleriyle, L₁₂ bileşiğinin ise NY100, AMB100 antibiyotikleri ile aynı seviyede inhibisyon zonu oluşturduğu saptandı. L₅, L₈, L₁₀, L₁₄, L₁₅ ve L₁₆ bileşikleri *Candida guilliermondii* fungusuna karşı çalışmada geçen FLU25, KTC10, CLT10, NY100, AMB100 mukayese antibiyotiklerinden biraz daha fazla miktarda zon oluşumu meydana getirmiş olup, L₂, L₃, L₄, L₇, L₉, L₁₇, L₁₈, L₁₉, L₂₀ ve L₂₂ bileşiklerinin ise çok daha yüksek seviyede antifungal etki meydana getirdiği belirlendi. L₆, L₈, L₂₁ ve en

önemlisi L₁ bileşiğinin *Candida guilliermondii* fungusuna karşı FLU25, KTC10, CLT10, NY100, AMB100 antibiyotiklerine nazaran oluşturdukları inhibisyon zonları ile en yüksek antifungal aktiviteyi gösterdiği saptandı.

Bir diğer fungus türümüz olan *Candida albicans* fungusuna karşı L₁₃ bileşiği bütün mukayese antibiyotiklerine nazaran daha düşük seviyede etki meydana getirirken, L₃, L₄, L₇, L₉, L₁₀ ve L₁₅ bileşikleri FLU25 ve NY100 antibiyotikleri ile eşit düzeyde, KTC10, AMB100 ve CLT10 antibiyotiklerinden ise daha düşük seviyede inhibisyon zonu oluşumu gösterdi. Ayrıca L₈ bileşiğinin de *Candida albicans* fungusuna karşı KTC10 ve CLT10 mukayese antibiyotikleri ile aynı düzeyde antifungal etki meydana getirdiği saptanırken, geriye kalan fungus antibiyotiklerinden ise çok daha yüksek seviyede inhibisyon zonu oluşumu gösterdiği bulundu. L₅, L₁₈ ve L₁₉ bileşiklerinin de aynı fungusu karşı AMB100 antifungal antibiyotiği ile eşit seviyede inhibisyon zonu oluşturdukları belirlendi. *Candida albicans* fungusuna karşı L₂, L₆, L₁₂, L₁₄, L₁₆, L₁₉, L₂₀, L₂₁ ve L₂₂ bileşiklerinin aktivitelerine bakıldığında ise, FLU25, NY100 ve AMB100 antifungal antibiyotiklerine nazaran yüksek düzeyde etki gösterdikleri belirlenip, KTC10 ve CLT10 antibiyotiklerine ise yakın ama yine de daha düşük oranda etki oluşturdukları saptandı. L₁₁ ve yine en önemlisi L₁ bileşiği ise *Candida albicans* fungusuna karşı oluşturdukları etkiyle tüm antifungal antibiyotiklerinden daha yüksek antifungal aktiviteyi gösteren bileşikler olarak bulundu.

Son olarak *Candida glabrata* fungusuna karşı oluşturulan etki de incelenecek olursa; L₃, L₅ ve L₁₀ bileşikleri FLU25 mukayese antibiyotiğiyle eşit seviyede antifungal aktivite meydana getirmiş olup, geriye kalan tüm fungus antibiyotiklerinden daha düşük oranda zonu oluşumu gösterdikleri saptandı. L₄, L₇, L₁₁, L₁₂, L₁₃, L₁₅ bileşiklerinin yine *Candida glabrata* fungusuna karşı antagonistik etkilerinin AMB100 antibiyotiğiyle, L₁₄ ve L₂₀ bileşiklerinin ise NY100 antibiyotiğiyle aynı oranda etki meydana getirdiği gözlemlendi. Ayrıca L₄, L₇, L₁₁, L₁₂, L₁₃, L₁₅ bileşikleri FLU25 antibiyotiğinden daha yüksek oranda antifungal aktivite meydana getirirken, geriye kalan mukayese amaçlı kullanılan antibiyotiklerden daha düşük seviyede etki oluşturdukları gözlemlendi. Bu bileşikler gibi L₁₄ ve L₂₀ bileşikleri de *Candida glabrata* fungusuna karşı mukayese edildiğinde KTC10 ve CLT10 mukayese antibiyotiklerinden daha düşük fakat FLU25 ve AMB100 antibiyotiklerinden daha yüksek aktivite oluşturdukları gözlemlendi. Aynı fungusu karşı L₂, L₈, L₉, L₁₇, L₁₉ ve L₂₁ bileşiklerinin göstermiş oldukları antifungal aktivite sonuçlarına bakıldığında FLU25, NY100 ve AMB100 mukayese antibiyotiklerinden daha yüksek

oranda inhibisyon zon oluşumu gösterirken, KTC10 ve CLT10 antibiyotiklerinden düşük seviyede etki meydana getirdikleri belirlendi. *Candida glabrata* fungusuna karşı L₂₂ bileşiği FLU25 ve AMB100 antifungal antibiyotiklerinden daha yüksek düzeyde inhibisyon zonu oluştururken geriye kalan tüm antifungal antibiyotiklerine nazaran çok daha düşük seviyede antifungal etki gösterdiği saptandı.

Son olarak ve en önemlileri L₁ ve L₆ bileşiklerinin *Candida glabrata* fungusuna karşı tüm antifungal antibiyotiklerine karşın en yüksek seviyede antifungal etkiyi oluşturdukları gözlemlendi.

Neticede bileşiklerin çözeltilerinin 4 farklı maya üzerine oluşturduğu antifungal etkiye bakılacak olursa *Candida tropicalis*, *Candida guilliermondii*, *Candida albicans* ve *Candida glabrata* maya kültürlerine karşı oluşturduğu antifungal etkinin mukayese amaçlı kullanılan antibiyotiklerin oluşturduğu antifungal etkiden çok daha yüksek olduğu saptandı.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bazı klasik sentez yöntemlerinin dezavantajları şunlardır; reaksiyon sürelerinin uzun, malzemelerin pahalı, verimlerin düşük, kimyasalların ve sentez yöntemlerinin çevre dostu olmaması ve reaksiyonların yenilenebilir olmamasıdır. Bu dezavantajlardan dolayı yeni ve farklı metod arayışları yıllardır devam etmektedir. Bunlardan biri olan katalizörlü sentez yöntemi ile genellikle bu sorunların pek çoğu aşılabilmektedir. Metal oksitler bu katalizörlere verilebilecek en iyi örneklerdendir. Özellikle son yıllarda yüzey alanını artırarak tanecikler arası etkileşimi daha fazla artırmak için nano malzemeler sık sık tercih edilmektedirler. Bu çalışmada metal oksitlerin bu özelliğinden faydalanmak üzere CeO_2 tercih edilmiş olup, seryumun nitrat tuzundan yola çıkarak seryum oksiti bununla da kalmayıp bu oksiti nano boyutlara getirerek aktivitesi ve yüzeyinin artırılması sağlanarak katalizör olarak kullanımı araştırılmıştır.

Bileşiklerin sentezleri katalizör kullanılmaksızın ve CeO_2 nanokatalizörü kullanılarak iki farklı yöntemle gerçekleştirilmiştir. Katalizörsüz ortamda gerçekleşen reaksiyonlar ile CeO_2 katalizörlüğünde gerçekleşen reaksiyonların sentez süreleri açısından büyük bir fark meydana geldiği gözlenmiştir. Katalizörsüz ortamda ürün oluşumu saatlerce sürerken CeO_2 nanokatalizörü kullanıldığında bu süreç dakikalara indirgenmiştir. Bu da zamandan tasarruf sağlamaktadır. Ayrıca CeO_2 nanokatalizörünün kullanıldığı yöntemin, katalizör kullanılmayan yöntemle göre bir diğer avantajı ise oluşan ürünlerin verimlerinde meydana gelmiştir. Yöntemler karşılaştırıldığında CeO_2 nanokatalizörlüğünde gerçekleşen reaksiyonların verimlerinde artış meydana geldiği gözlenmiştir. Daha yüksek verim, reaksiyon süresinin kısılması, tehlike içermemesi, ekolojik özelliğe sahip olup, geri dönüştürülebilmesi, katalizörün reaksiyonlarda defalarca kullanılabilmesi, yüksek oksijen depolama kapasitesine sahip olması, yüksek termal kararlılığa sahip olması, vb. gibi nedenler bu yöntemi daha da tercih edilebilir kılmaktadır. En önemlisi ise düşük maliyetli olarak sentezlenebilmesidir.

Ayrıca CeO_2 nanopartiküllerini tercih edilebilir kılan özelliklerinden bir diğeri ise cam ve mücevherlerin parlatılması, kanser tedavisinde kullanılan radyoloji cihazlarında kullanılması, tekstil ve diğer firmaların ihtiyacını karşılayacak olan fiber ve yalıtkan tabakaların içeriğinde önemli derecede bulunması, kendisi veya diğer metal veya metal oksitlerle katılarak elektrot olarak kullanılması, yükseltgenme basamaklarından faydalanarak güçlü bir antioksidan olarak işlev görmesi gibi geniş uygulama alanlarına

sahip olmasıdır.

Disülfid içerikli bileşikler elde etmek için genellikle iki veya daha fazla basamaklı reaksiyon gerekmektedir. Fakat katalizör ile bu tip reaksiyonlar tek basamağa düşürülebilmektedir.

Bu çalışmada katalizör kullanılmaksızın ve CeO₂ nanokatalizörü kullanılarak 2,2'-diaminodifenildisülfid'in çeşitli aldehitlerle verdiği 22 adet Schiff bazı bileşiği sentezlenmiş ve sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, Raman, UV ve floresans gibi spektroskopik teknikler ile aydınlatılmıştır. Ayrıca bu bileşiklerin TGA analizleri yapılarak termal kararlılıkları da incelenmiştir. Bu bileşiklere ait bazı fiziksel özellikler ve spektroskopik veriler Bulgular ve Tartışma bölümünde topluca sunulmuştur. Bu spektral veriler incelendiğinde literatürlerle uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Yapılan literatür araştırmalarında 2,2'-diaminodifenildisülfid bileşiğinin farklı aldehitlerle verdiği Schiff bazı reaksiyonları üzerine çalışmalar olduğu görülmüştür. Ayrıca bu bileşiklerin antibakteriyel, antifungal, antimalaryal gibi çok çeşitli biyolojik aktivitelere sahip oldukları ve bazı bileşikler üzerinden boyarmadde sentezi gerçekleştirildiği tespit edilmiştir. Bu özellikleri nedeniyle, 2,2'-diaminodifenildisülfid ile çeşitli aldehit türevleri belirlenerek farklı Schiff bazlarının sentezlenmesine karar verilmiştir. Öte yandan bu tez çalışmasında sentezlenen maddelerin birçok farklı özelliği ve yönüyle literatürdeki bir boşluğu doldurabileceği kanısındayız.

Yapılan çalışmalar sonucunda Schiff bazlarının bir kolu olan Tiyo-Schiff bazı bileşiklerinin L₁- L₂₂ kodlu türevlerinin antimikrobiyal aktivitesi belirlenmiştir.

Araştırmalar sonucunda disk difüzyon metodunun kolay uygulanabilmesi sebebiyle sık tercih edilen yöntemler arasında olduğu görülmektedir. Bu nedenle bu çalışmada farklı mikroorganizma grupları olan prokaryot Gram negatif ve Gram pozitif bakteriler, ökaryot maya test mikroorganizmaları kullanılarak laboratuvar ortamında sentezlenen Tiyo-Schiff bazı bileşiklerinin ve bunların türevlerinin disk difüzyon yöntemiyle antimikrobiyal aktivitesi araştırılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin içermiş oldukları biyoaktif bileşikler ortaya çıkarmak amacıyla tercihen DMSO çözücüsü kullanılmıştır. Bu çalışmada prokaryot Gram negatif ve Gram pozitif 4 bakteri kültürü ve ökaryot 4 maya kültürü toplam 8 test mikroorganizması kullanılmış olup, yapılan testlerden elde edilen sonuçların geniş bir spektrum meydana getirecek düzeyde mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktivitesi ortaya çıkarılmıştır.

Bulgular incelendiğinde bileşiklerin antifungal ve antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu belirlenirken, en yüksek antimikrobiyal etkiyi bütün bakteri ve mayalara karşı L₁ kodlu bileşiğin gösterdiği gözlemlenmiştir. Daha ileri seviyede yapılacak farmakolojik araştırmalarda bu bileşiklerdeki biyoaktif gruplar saptanarak patojen mikroorganizmaların yaptığı hastalıklara ve enfeksiyonlara karşı bir ilaç olarak kullanılabilmesi mümkün olacaktır.

Literatürlerde özellikle fenil halkası içeren bileşiklerin tercih edilmesinin nedenlerinden biride fenil halkasındaki birbirinden farklı süstitüe grupların elektron alması veya vermesinden dolayı antibakteriyel veya antifungal aktivite göstermeleridir ki bu da bu çalışmadaki Schiff bazlarının yapılarından ve göstermiş oldukları aktiviteden anlaşılmaktadır.

Disülfid köprüleri yardımı ile aromatik halkalı grupların sayısı artırılabilen ve pek çok amaca yönelik kullanım alanı imkanı sağlanmaktadır.

Disülfid içeren bileşikler son yıllarda sadece biyoloji ve tıp alanlarında kullanılmakla kalmayıp lityum pillerinde organik/polimer katot materyali olarak da kullanılmaktadırlar. Ayrıca molekül içinde -SH grupları olan bileşiklerin özellikle geri dönüşümlü proseslerde enerji değişiminin mümkün olduğu mekanizmalarda -SH bağlarının kolaylıkla S-S bağlarına yeniden dönüşmesinden dolayı enerji depolama materyalleri olarak da kullanılabilen göz önünde bulundurulmalıdır. Bu tip malzemelerin özellikle polimerik formdaki hallerinin geleneksel pil malzemelerinin enerji yoğunluğu ve kapasite özelliklerine akım ileten polimerler özelliğini de ilave edilebilir olması bu alana katılan başka bir yeniliktir. Ayrıca yapısında S-S bağları içeren bileşiklerin kolaylıkla reaksiyon başlatıcısı olarak amonyum persülfat kullanılarak yüksek verimle molekül ağırlığı yüksek polimerler oluşturması enerji depolaması açısından bir avantaj teşkil etmektedir.

Disülfid bağları içeren Schiff bazlarının diğer önemli kullanım alanlarından biri de korozyon inhibitörü olarak kullanımınıdır. Sanayide yumuşak çeliğin kullanım alanı olan yerlerde yani depolama tankları ve rafinerilerde çok kullanılmaktadır. Özellikle depolama alanlarının en önemli sorunu asidik çözeltiler olup, bu çözeltilerin arasından en yaygın olanı ise hidroklorik asittir. Bu sebeple asitlerin pek çoğu için korozyon inhibitörü olarak yapısında elektronegatif atomlar içeren (N, S, O ve P gibi), doymamış bağlar (çifte bağlar, üçlü bağlar gibi) ve düzlemsel konjüge sistemler içeren aromatik

organik bileşikler tercih edilmektedir. Bu tanıma en iyi uyan örnek ise tartışmasız Schiff bazları olup, potansiyel korozyon inhibitörü olarak da kullanılabilceğinin bir göstergesidir. Yapısında bulundurduğu atomlar ve bileşiklerin içeriğinden dolayı bu atomların sayıca daha fazla olması nedeniyle korozyon önleyici özelliğinin daha ayrıntılı araştırılması önerilmektedir.

Bir diğer husus ise çalışmada kullanılan CeO₂ nanokatalizörünün sentezlenen bileşiklerin yüzeylerinde oluşturduğu farklılıktır. SEM görüntülerinden elde edilen sonuçlar ışığı altında nano-CeO₂'in konsantrasyonunun katalitik etkisinin olduğu ve kristal yüzeyine etkisi gözlenmiştir. Ve en uygun mmol oranının 2 mmol olduğuna karar verilmiştir. Katalizörün miktarının elde edilen ürünlerin verimine ve süresine etkisinin çok fazla olmadığı görülmüştür. Ayrıca deneysel çalışmalar da kullanılan katalizörün kimyasında herhangi bir değişiklik olmadığından dolayı mevcut malzeme tekrar kullanılabilir. Bu da nano-CeO₂'in kullanışlı bir malzeme olduğunu göstermektedir. Çevreci ve yenilenebilir özelliğinden dolayı pek çok çalışmada kullanılması da tavsiye edilir.

Sentezlenen maddeler yapısında bulunan fonksiyonel grupların özellikleri, ortamın pH'ı, çözücünün viskozitesi, atomların ağır veya hafif atom olması gibi özelliklerine bağlı olarak floresans özellikler göstermektedirler. Elektron donörü olan -NH₂, -OH gibi grupları barındıran bileşiklerde floresans artarken, elektron akseptörü olan -NO₂, -X(halojen) gibi grupları bulunduran bileşiklerde floresansın azaldığı, hatta bazen de ortadan kalktığı görülmüştür. Floresans ışınlar $\pi^* \rightarrow \pi$ ve $\pi^* \rightarrow n$ geçişlerinden meydana gelmektedirler ve genellikle molar absorptivitesi yüksek ve elektronik geçiş ömrü daha kısa olan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlenmektedir. Bu şekilde geçiş yapan moleküllerin floresansı şiddetli olmakla birlikte kuantum verimleri de yüksektir. Bundan dolayı sentezlenen bu bileşiklerin kuantum verimlerinin de yüksek çıkması beklenmektedir. Yapısal rijitlik (esnemezlik) yine floresans artıran bir faktör olarak karşımıza çıkmaktadır. Molekül içinde elektron transferinin düzenli olması özellikle iç geçişlerin kolaylaşması floresans özelliği artırmaktadır. Özellikle moleküllerin kelatlaşmaya uygun olması bu özelliği daha da artırmaktadır. Orto pozisyonundaki -OH grubunun molekül içi hidrojen bağı yapması ile oluşan kelatlaşma etkisi ve floresans özelliği artırıcı faktör olarak tespit edilmiştir. Ayrıca yine orto ve para pozisyonunda yer alan grupların halkaya elektron vermelerinden dolayı floresans özelliğinin arttığı ve meta pozisyonlarında bulunan grupların ise halkadan elektron almalarından dolayı floresans

özelliğın azaldığı tespit edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde nano boyutlardaki lantan oksitlerin geniş yüzey alanına sahip olmaları ve bu özellikten dolayı daha fazla katalitik etkisinin olması, verimin artmasını ve reaksiyon süresinin kısalmasını da sağladığından diğer lantanit oksitlerin de bu çalışmada olduğu gibi katalizör olarak denenebileceği öngörüsüne varılmıştır.

Kükürt-kükürt atomları arasında karbon atomları olanlara göre molekül içerisindeki boşluğun diğer formlara göre daha az olması ve bundan dolayı da boşluğu doldurabilecek farklı özellikteki metal atomlarını daha zor hapsedebilme özelliği göstermektedir. Literatürlerde disülfıt metal komplekslerine rastlanmıştır. Genellikle bakır, çınko, nikel, krom, mangan, demir, kobalt, vanadyum, rutenyum kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Literatür verileri esas alınarak bu metal komplekslerinden farklı bazı metal tuzlarında denenmiştir. Fakat sentezlenen bileşiklerin metal tuzları ile etkileşime girerek disülfıt bağlarını kopardıkları tespit edilmiştir. Bu özelliklerden dolayı bu tip disülfıt yapıları ile ilgili olarak metal kompleks yapması zor gözükse de farklı ortamlar ve reaksiyon şartları sağlanarak denemeler yapılması önerilmektedir.

Ayrıca Schiff bazlarının en büyük avantajlarından biri de ucuz ve kolay sentezlenebilir olmalarıdır. Buna bir de bu çalışmadaki yöntemin kattığı düşük maliyetli sentez eklenince ülke ekonomisi ve milli servete katkı sağlaması kaçınılmaz olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] H. Schiff, "Untersuchungen über salicinderivate," *Annalen der Chemie*, vol. 150, pp. 193-200, 1869.
- [2] P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lubbe, et al., "Tricyclische orthokondensierte nebenvale n zringe," *Annalen der Chemie*, vol. 503, pp. 84, 1933.
- [3] M. Salavati-Niasari, "Flexible ligand synthesis, characterization and liquid phase hydroxylation of phenol by H₂O₂ with host (nanopores of zeolite-Y)/guest [VO([R]₂-N₂X₂)]²⁺ (R = H, CH₃; X = NH, O, S) nanocomposite materials," *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, vol. 65, pp. 349-360, 2009.
- [4] W. A. L. Zoubi, F. Kandil, and M. K. Chebani, "The synthesis of (N₂O₂S₂)-Schiff base ligands and investigation of their ion extraction capability from aqueous media," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular spectroscopy*, vol. 79, pp. 1909-1914, 2011.
- [5] G. Rajsekhar, C. P. Rao, P. K. Saarenketo, et al., "C-S bond cleavage by cobalt: synthesis, characterization and crystal structure determination of 1,2-di-(o-salicylaldiminophenylthio)ethane and its Co(III) product with C-S bond cleaved fragments," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 5, pp. 649-652, 2002.
- [6] S. Patai, "Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond," New York: Wiley, 1970.
- [7] L. G. Wade, "Organic Chemistry," 4th edi., pp. 818-819, 1999.
- [8] T. A. Yousef, G. M. Abu El-Reash, O. A. El-Gammal, et al., "Co(II), Cu(II), Cd(II), Fe(III) and U(VI) complexes containing a NSNO donor ligand: Synthesis, characterization, optical band gap, in vitro antimicrobial and DNA cleavage studies," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1029, pp. 149-160, 2012.
- [9] M. Rasouli, M. Morshedi, M. Amirnasr, et al., "Synthesis, crystal structure, and electrochemical properties of Cu(I) coordination polymers with two new (NS)₂ Schiff-base ligands containing long flexible spacers," *Journal of Coordination Chemistry*, vol. 66, pp. 1974-1984, 2013.
- [10] S. Pramanik, S. S. Bhattacharyya, and P. Chattopadhyay, "A new chelating resin containing 2-aminothiophenol: Synthesis characterization and determination of mercury in waste water using ²⁰³Hg radiotracer," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 274, pp. 237-243, 2007.
- [11] H. Xiao, J. Chen, M. Liu, et al., "An approach to disulfide synthesis promoted by sulfonyl chloride in sodium bicarbonate aqueous media," *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, vol. 184, pp. 2553-2559, 2009.

- [12] L. V. Saloutina, A. Y. Zapevalov, V. I. Saloutin, et al., "A route to fluorocontaining N,S-heterocycles via octafluoro-2,3-epoxybutane," *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 128, pp. 769-778, 2007.
- [13] H. Golchoubian, and F. Hosseinpour, "Aerobic oxidation of thiols to disulfides catalyzed by a manganese(III) Schiff-base complex," *Catalysis Communications*, vol. 8, pp. 697-700, 2007.
- [14] P. M. Prabhu, and B. H. Mehta, "Complexes of oxovanadium(IV), dioxouranium(VI) and zirconium(IV) with Schiff bases derived from 2,2'-diaminodiphenyl-disulphide," *Asian Journal of Chemistry*, vol. 7, pp. 551-555, 1995.
- [15] İ. Değirmencioğlu, R. Bayrak, and M. Er, "The microwave-assisted synthesis and structural characterization of novel, dithia-bridged polymeric phthalocyanines containing a substituted thiophenylamine Schiff base," *Dyes and Pigments*, vol. 83, pp. 51-58, 2009.
- [16] H. Temel, S. Paşa, and Y. S. Ocak, et al., "Synthesis, characterization, electrochemical behaviors and applications in the Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions of N₂S₂O₂ thio Schiff base ligand and its Cu(II), Co(III), Ni(II), Pd(II) complexes and their usage in the fabrication of organic-inorganic hybrid devices," *Synthetic Metals*, vol. 161, pp. 2765-2775, 2012.
- [17] A. Ergün, "Makro halkalı tiyo-crown eterlerin sentezi ve karbonik anhidraz enzimi üzerinde inhibisyon etkilerinin araştırılması," Yüksek Lisans Tezi, Kimya Bölümü, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, Türkiye, 2011.
- [18] M. K. Vyas, R. G. Joshi, R. N. Jadeja, et al., "Synthesis, spectroscopic characterization and DNA nuclease activity of Cu(II) complexes derived from pyrazolone based NSO-donor Schiff base ligand," *Spectrochimica Acta Part A*, vol. 84, pp. 256-268, 2011.
- [19] A. G. Castro, J. S. Costa, R. Pievo, et al., "A new sulfur-containing Schiff-base ligand and binding to copper(II) and cobalt(II)," *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, vol. 634, pp. 2477-2482, 2008.
- [20] S. A. Omar, T. B. S. A. Ravoof, M. I. M. Tahir, et al., "Synthesis and characterization of mixed-ligand copper(II) saccharinate complexes containing tridentate NNS Schiff bases. X-ray crystallographic analysis of the free ligands and one complex," *Transition Metal Chemistry*, vol. 39, pp. 119-126, 2014.
- [21] S. Durmuş, C. Arıcı, E. Şahin, et al., "Crystal structure and thermal decomposition of square planar Ni (II) complexes with ONS type ligands," *Journal of Chemical Crystallography*, vol. 40, pp. 788-793, 2010.
- [22] S. Durmuş, A. Atahan, and M. Zengin, "Synthesis, characterization and electrochemical behavior of some Ni(II), Cu(II), Co(II) and Cd(II) complexes of ONS type tridentate Schiff base ligand," *Spectrochimica Acta Part A*, vol. 84, pp. 1-5, 2011.

- [23] M. Morshedi, M. Amirnasr, S. Triki, et al., "New (NS)₂ Schiff base with a flexible spacer: Synthesis and structural characterization of its first coordination polymer [Cu(μ-I)₂(μ-(thio)₂dapte)]_n(1)," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 362, pp. 1637-1640, 2009.
- [24] S. Chandra, and R. Kumar, "Synthesis and spectral studies on mononuclear complexes of chromium(III) and manganese(II) with 12-membered tetradentate N₂O₂, N₂S₂ and N₄ donor macrocyclic ligands," *Transition Metal Chemistry*, vol. 29, pp. 269-275, 2004.
- [25] S. Sarkar, and K. Dey, "Synthesis and spectroscopic characterization of some transition metal complexes of a new hexadentate N₂S₂O₂ Schiff base ligand," *Spectrochimica Acta Part A*, vol. 62, pp. 383-393, 2005.
- [26] I. Sheikhshoaie, and A. Kamali, "On the structural property of two symmetrical N₂O₂-coordination Schiff base compounds," *Oriental Journal of Computer Science & Technology*, vol. 1, pp. 25-28, 2008.
- [27] Y. Baran, İ. Kaya, and M. Turkyılmaz, "Synthesis, spectroscopic and thermal properties of Pt(II) complexes of some polydentate ligands," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 107, pp. 869-875, 2012.
- [28] M. Amirnasr, M. Rasouli, and K. Mereiter, "Copper(I) complexes of new N₂S₂ donor Schiff-base ligands derived from 1,2-bis-(2-amino-phenylsulfanyl)ethane," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 404, pp. 230-235, 2013.
- [29] P. K. Yaman, E. Subaşı, H. Temel, et al., "Synthesis, characterization, catalytic applications and optical sensing properties of palladium complexes containing tetradentate Schiff bases," *Asian Journal of Chemistry*, vol. 26, pp. 3581-3587, 2014.
- [30] A. A. Dehghani-Firouzabadi, H. Kargar, and S. Eslaminejad & B. Notash, "Synthesis and characterization of a thioether Schiff base ligand and its metal complexes and crystal structure determination of the nickel(II) complex," *Journal of Coordination Chemistry*, vol. 68, pp. 4345-4354, 2015.
- [31] C. Patra, A. K. Bhanja, C. Sen, et al., "Vanillinyl thioether Schiff base a turn-on fluorescence sensor to Zn²⁺ ion with living cell imaging," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 228, pp. 287-294, 2016.
- [32] S. Brinić, M. Buzuk, and E. Generalić, "Improving the response of copper(II) selective PVC membrane electrode by modification of N₂S₂ donor ligand," *Acta Chimica Slovenica*, vol. 57, pp. 318-324, 2010.
- [33] J. Y. Gai, D. J. Evans, and J. S. Church, "Electrochemical and chemical oxidation of gold (I) thiolate phosphine complexes: Formation of gold clusters and disulfide," *Coordination Chemistry*; doi 10.1111/j 1478-4408. 00156.x 2008.
- [34] S. Jhaumeer-Laulloo, M. G. Bhowon, S. Ravikumar, et al., "Antibacterial activity of Schiff base ligands containing pyridine and disulphide moieties against some chosen human bacterial pathogens," *International Journal of Medicine and Medical Sciences*, vol. 5, pp. 260-263, 2013.

- [35] Y. Narain, S. Jhaumeer-Laulloo, and M. G. Bhowon, "Structure-activity relationship of Schiff base derivatives of bis(aminophenyl)disulfide and *p*-vanilin as antimicrobial agents," *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, vol. 4, pp. 69-74, 2010.
- [36] L. Shi, H. M. Ge, S. H. Tan, et al., "Synthesis and antimicrobial activities of Schiff bases derived from 5- chlorosalicylaldehyde," *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 42, pp. 558-564, 2006.
- [37] S. Chandra, S. Jadon, C. Saxena, et al., "Characterization and biological evaluation of ruthenium(III) complexes of 2-fluorophenyl imines," *Transition Metal Chemistry*, vol. 22, pp. 385-388, 1997.
- [38] L. Sharmeen, T. Mcquade, A. Heldsinger, et al., "Inhibition of the early phase of HIV replication by an isothiazolone PD 161374," *Antiviral Research*, vol. 49, pp. 101-114, 2001.
- [39] E. Turos, K. D. Revell, P. Ramaraju, et al., "Unsymmetric aryl-alkyl disulfide growth inhibitors of methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* and *Bacillus anthracis*," *Biorg. Med. Chem.*, vol. 16, pp. 6501-6508, 2008.
- [40] M. G. Bhowon, S. J. Laulloo, and T. Ramnial, "Antibacterial activity of Ruthenium(II) benzamide complexes," *Transition Metal Chemistry*, vol. 26, pp. 329-332, 2001.
- [41] R. Okachi, H. Niino, K. Kitaura, et al., "Synthesis and antibacterial activity of 2,2'-dithiobis(benzamide)derivatives against Mycobacterium species," *J. Med. Chem.*, vol. 28, pp. 1772-1779, 1985.
- [42] T. D. Thangadurai, and S. K. Ihm, "Novel bidentate ruthenium(III) Schiff base complexes: Synthesis, spectral, electrochemical, catalytic and antimicrobial studies," *Transition Metal Chemistry*, vol. 29, pp. 189-195, 2004.
- [43] Z. Li-Xia, L. Yi, and C. Li-Hua, "Inhibitory study of some novel Schiff base derivatives on *Staphylococcus aureus* by microcalorimetry," *Thermochimica Acta*, vol. 440, pp. 51-56, 2006.
- [44] I. Yalçın, I. Oren, E. Sener, et al., "The synthesis and the structure-activity relationship of some substituted benzoxales, oxazolo(4,5-b)pyridines, benzothiazoles and benzimidazoles as antimicrobial agents," *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 27, pp. 401-406, 1992.
- [45] T. D. Thangadurai, and K. Natarajan, "Tridentate Schiff base complexes of ruthenium(III) containing ONS donor atoms and their biocidal activities," *Transition Metal Chemistry*, vol. 26, pp. 717-722, 2001.
- [46] U. K. Mazumder, M. Gupta, S. S. Karki, et al., "Synthesis and pharmacological activities of some mononuclear Ru(II) complexes," *Bioinorganic and Medicinal Chemistry*, vol. 13, pp. 5766-5773, 2005.

- [47] K. H. Kyung, "Antimicrobial properties of allium species," *Current Opinion In Biotechnology*, vol. 23, pp. 142-147, 2012.
- [48] S. J. Visco, C. C. Mailhe, L. C. De Jonghe, et al., "A novel class of organosulfur electrodes for energy storage," *Journal of Electrochem Soc.*, vol. 136, pp. 661, 1989.
- [49] S. J. Visco, and L. C. De Jonghe, "Sodium/beta" -alumina/organosulfur batteries operating at intermediate temperatures," *Materials Research Society Symposium Proceedings*, vol. 135, pp. 553-570, 1989.
- [50] K. Naoi, Y. Oura, Y. Iwamizu, et al., "Electrochemistry of disulfide compounds:I. electrochemical polymerization-depolymerization process of 2,5-Dimercapt-1,3,4-thiadiazole," *Journal of Electrochemical Society*, vol. 142, pp. 354, 1995.
- [51] E. Shouji, and N. Oyama, "Examination of the cleavage and formation of the disulfide bond in poly[dithio-2,5-(1,3,4-thiadiazole)] by redox reaction," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 410, pp. 229-234, 1996.
- [52] M. Liu, S. J. Visco, and L. C. De Jonghe, "Electrochemical properties of organic disulfide/thiolate redox couples," *Journal of Electrochemical Society*, vol. 136, pp. 2570, 1989.
- [53] Y-G. Lee, K. S. Ryu, and S. H. Chang, "Chemically synthesized high molecular weight poly(2,2'-dithiodianiline) (PDTDA) as a cathode material for lithium rechargeable batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 119-121, pp. 321-325, 2003.
- [54] M. N. Pillay, H. Walt, R. J. Staples, et al., "C/O/P/S cycles derived from oxidative intramolecular disulfide (-S-S-) coupling of ferrocenyl dithiophosphonates," *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 794, pp. 33-39, 2015.
- [55] Y. Liu, X. Chang, Y. Guo, et al., "Solid phase extraction and preconcentration of trace heavy metal ions in natural water with 2,2'-dithiobisaniline modified amberlite XAD-2," *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 23, pp. 725-740, 2005.
- [56] A. P. Chandrasekharappa, S. E. Badiger, P. K. Dubey, et al., "Design and synthesis of novel 2-substituted benzothiazoles compounds as PTP1B inhibitors," *Letters in Drug Design & Discovery*, vol. 11, pp. 444-453, 2014.
- [57] B. Liu, N. Zhu, H. Hong, et al., "Novel synthesis of benzothiazole by self-redox tandem reaction of disulfide with aldehyde," *Tetrahedron*, vol. 71, pp. 9287-9292, 2015.
- [58] M. Nikoroazm, A. Ghorbani-Choghamarani, F. Ghorbani, et al., "Bidentate salen Cu(II) complex functionalized on mesoporous MCM-41 as novel nanocatalyst for the oxidative coupling of thiols into disulfides using urea hydrogen peroxide (UHP)," *Journal of Porous Materials*, vol. 22, pp. 261-267, 2015.
- [59] Y. NuLi, Z. Guo, H. Liu, et al., "A new class of cathode materials for rechargeable magnesium batteries: Organosulfur compounds based on sulfur-sulfur bonds," *Electrochemistry Communications*, vol. 9, pp. 1913-1917, 2007.

- [60] J. Wagner, P. Deglmann, S. Fuchs, et al., "A flame retardant synergism of organic disulfides and phosphorous compounds," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 129, pp. 63-76, 2016.
- [61] S. Durmuş, A. Atahan, and M. Özdiñer, "Synthesis and structural characterization of N₂S₂O₂ type dimeric Schiff base," *Journal of New Results in Science*, vol. 4, pp. 42-46, 2014.
- [62] C. Manzur, C. Bustos, R. Schrebler, et al., "Synthesis, characterization and electrochemistry of nickel(II) complexes of Schiff base ligands containing a disulphide group. Crystal structure of [Ni{(o-OC₆H₄CH=NC₆H₄)S₂}(MeOH)].MeOH," *Polyhedron*, vol. 8, pp. 2321-2330, 1989.
- [63] R. Bastida, M. R. Bermejo, M. S. Louro, et al., "The synthesis of copper(II) complexes of 2-[(2-mercaptophenyl)iminomethyl]phenols by the electrochemical cleavage of a disulphide bond," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 145, pp. 167-169, 1988.
- [64] E. Labisbal, A. Blas, J. A. Garcia-Vazquez, et al., "The synthesis of tin(IV) complexes of 2-(2-mercaptophenyl)-imino-phenols by the electrochemical cleavage of a disulphide bond: The crystal structure of bis{2-(2-mercaptophenyl)imino-4,6-dimethoxy-phenoxy}tin(IV)," *Polyhedron*, vol. 11, pp. 227-233, 1992.
- [65] E. Labisbal, J. Romero, A. Blas, et al., "The electrochemical synthesis of zinc(II) complexes of 2-(2-mercaptophenyl)-imino-phenols and the crystal structure of bis{N,N'[dithiobis(ethylene)](4,6-dimethoxysalicylideneiminato)}zinc(II)," *Polyhedron*, vol. 11, pp. 53-57, 1992.
- [66] E. Labisbal, J. A. Garcia-Vazquez, C. Gomez, et al., "The synthesis of zinc(II) complexes of 2-(2-mercaptophenyl)-imino-phenol by electrochemical cleavage of a disulfide bond; the crystal structure of {(2,2'-bipyridine)[2-(2-mercaptophenyl)imino-phenoxy]}zinc(II)," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 203, pp. 67-72, 1993.
- [67] E. Labisbal, J. Romero, J. A. Garcia-Vazquez, et al., "Synthesis of cadmium(II) complexes of 2-(2-mercaptophenyl)-imino-phenols by the electrochemical cleavage of a disulphide bond: The crystal structure of {(1,10-phenanthroline)[2-(2-mercaptophenyl)iminophenoxy]}cadmium(II)," *Polyhedron*, vol. 13, pp. 1735-1740, 1994.
- [68] P. Gili, M. G. Martin Reyes, P. Martin Zarza, et al., "Synthesis, spectroscopic, magnetic and electrochemical properties of Cu(II) and Fe(III) complexes with the new ligand N,N'-[1,1'-dithiobis(phenyl)]bis(5'-methoxysalicylaldimine)," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 244, pp. 25-36, 1996.
- [69] J. K. Nag, D. Das, S. Pal, et al., "Synthesis and spectral characterization of homo- and hetero-dinuclear complexes with a new septadentate Schiff base ligand," *Proceedings of the Indian Academy of Sciences: Chemical Sciences*, vol. 113, pp. 11-20, 2001.

- [70] A. Elmalı, and Y. Elerman, "Crystal structure of chloro[bis(5-bromo-salicylidiminophenyl)disulfide]-iron(III) complex," *Analytical Sciences*, vol. 18, pp. 1399-1400, 2002.
- [71] S. Pal, P. Sengupta, S. Ghosh, et al., "Cobalt(III) and low spin cobalt(II) complexes of the two highly flexible hexadentate ligands 1,3-di(*o*-salicylaldiminophenylthio)propane and 1,2-di(*o*-salicylaldiminophenylthio)xylene," *Journal of Coordination Chemistry*, vol. 55, pp. 271-280, 2002.
- [72] D. Wang, A. Behrens, M. Farahbakhsh, et al., "Formation, preservation, and cleavage of the disulfide bond by vanadium," *Chem. Eur. J.*, vol. 9, pp. 1805-1813, 2003.
- [73] M. G. Bhowon, S. Jhaumeer-Laulloo, M. Dowlut, et al. "Synthesis and characterization of bis(2-aminophenyl)disulphide dimine derivatives and their ruthenium complexes," *Transition Metal Chemistry*, vol. 30, pp. 35-39, 2005.
- [74] M. Behpour, S. M. Ghoreishi, N. Mohammadi, N. Soltani, and M. Salavati-Niasari, "Investigation of some Schiff base compounds containing disulfide bond as HCl corrosion inhibitors for mild steel," *Corrosion Science*, vol. 52, pp. 4046-4057, 2010.
- [75] P. E. M. Philips, G. D. Stuber, M. L. A. V. Heien, et al., "Subsecond dopamine release promotes cocaine seeking," *Nature*, vol. 422, pp. 614-618, 2003.
- [76] R. M. Wightman, C. Amatore, R. C. Engstrom, et al., "Real-time characterization of dopamine over-flow and uptake in the rat striatum," *Neuroscience*, vol. 25, pp. 513-523, 1988.
- [77] P. Damier, E. C. Hirsch, Y. Agid, et al., "The substantia nigra of the human brain: II. Patterns of loss of dopamine-containing neurons in Parkinson's disease," *Brain*, vol. 122, pp. 1437-1448, 1999.
- [78] M. Behpour, S. M. Ghoreishi, E. Honarmand, et al., "A novel N,N'-[1,1'-Dithiobis(phenyl)] bis(salicylaldimine) self-assembled gold electrode for determination of dopamine in the presence of high concentration of ascorbic acid," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 653, pp. 75-80, 2011.
- [79] E. Honarmand, M. H. Motaghefard, M. Hadi, et al., "Electro-oxidation study of promethazine hydrochloride at the surface of modified gold electrode using molecular self assembly of a novel bis-thio Schiff base from ethanol media," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 216, pp. 429-439, 2016.
- [80] A. Donzelli, I. Metushi, and P. G. Potvin, "Titanium(IV) complexes of disulfide-linked Schiff bases," *Inorganic Chemistry*, vol. 51, pp. 5138-5145, 2012.
- [81] M. Amirnasr, M. Bagheri, H. Farrokhpour, et al., "New Zn(II) complexes with N₂S₂ Schiff base ligands. Experimental and theoretical studies of the role of Zn(II) in disulfide thiolate-exchange," *Polyhedron*, vol. 71, pp. 1-7, 2014.

- [82] V. Bhalla, A. Gupta, and M. Kumar, "Fluorescent nanoaggregates of pentacenequinone derivative for selective sensing of picric acid in aqueous media," *Organic Letters*, vol. 14, pp. 3112-3115, 2012.
- [83] J. Singh, C. A. Huerta-Aguilar, H. Singh, et al., "Voltammetric simultaneous determination of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} in full aqueous medium using organic nanoparticles of disulfide based receptor," *Electroanalysis*, vol. 27, pp. 2544-2551, 2015.
- [84] M. Gowri, and T. D. Thangadurai, "Novel heterocyclic Schiff base, (Z)-4-((2-((2-Aminophenyl)disulfanyl)phenylimino)(Phenyl)Methyl)-3-Methyl-1-Phenyl-1H-Pyrazol-5-ol crystals for enzymatic studies," *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 606, pp. 199-207, 2015.
- [85] R. W. Visschers, and H. H. J. Jongh, "Disulphide bond formation in food protein aggregation and gelation," *Biotechnology Advances*, vol. 23, pp. 75-80, 2005.
- [86] B. Kaitner, and G. Pavlović, "2,2'-diaminodiphenyl disulfide hemihydrate," *Acta Crystallographica*, vol. C(53), pp. 1103-1105, 1997.
- [87] M. M. Candan, S. İde, E. Kendi, et al., "Synthesis, redetermination and molecular conformation analysis of the structure of 2,2'-diaminodiphenyldisulfide," *Spectroscopy Letters: An International Journal for Rapid Communication*, vol. 31, pp. 891-900, 1998.
- [88] M. Sridhar, S. K. Vadivel, and U. T. Bhalerao, "Novel method for preparation of symmetric disulfides from thiols using enzyme catalysis," *Synthetic Communications*, vol. 28, pp. 1499-1502, 1998.
- [89] S. Rajaram, G. S. Reddy & D. S. Iyengar, "An unusual action of hydrazine hydrate on arylthiols: A new facile method for synthesis of disulfides," *Indian Journal of Chemistry*, vol. 38B, pp. 639-640, 1999.
- [90] A. Zerzouf, H. El Meslouhi, M. Salem, et al., "Synthèse et réactivité des dérivés de la 2,3-dihydro-3-hydroxy-2-phényl-1,5-benzothiazépin-4(5H)-one," *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Chimie/Chemistry*, vol. 4, pp. 925-931, 2001.
- [91] K. Benchekroun, F. Dalard, J. J. Rameau, et al., "Inhibition de la corrosion du fer dans HCl 1 M. Part I. Étude de l'effet inhibiteur du 2-aminothiophénol et du 2-aminophényl disulfure," *New Journal Chemistry*, vol. 26, pp. 153-159, 2002.
- [92] F-E. Chen, Y-W. Lu, Y-P. He, et al., "Tetrabutylammonium peroxydisulfate in organic synthesis. XII.^[1] A convenient and practical procedure for the selective oxidation of thiols to disulfides with tetrabutylammonium peroxydisulfate under solvent-free conditions," *Synthetic Communications*, vol. 32, pp. 3487-3492, 2002.
- [93] A. Shaabani, A. Bazgir, and D. G. Lee, "Oxidation of organic compounds by potassium permanganate supported on Montmorillonite K10," *Synthetic Communications*, vol. 34, pp. 3595-3607, 2004.

- [94] M. Joshaghani, A. R. Khosropour, Jafary H. & Mohammadpoor-Baltork I., "Mild and highly efficient preparation of symmetrical disulfides and diselenides using bipyridinium hydrobromide perbromide as a new oxidative reagent," *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, vol. 180, pp. 117-123, 2005.
- [95] M. R. Ganjali, P. Norouzi, A. Tamaddon, et al., "Novel Tm(III) membrane sensor based on 2,2'-dianiline disulfide and its application for the fluoride monitoring of mouth wash preparations," *Bulletin Korean Mathematical Society*, vol. 27, pp. 1418-1422, 2006.
- [96] A. Parmar, and H. Kumar, "Iron (III) perchlorate adsorbed on silica gel: A reagent for organic functional group transformations," *Synthetic Communications*, vol. 37, pp. 2301-2308, 2007.
- [97] A. Saxena, A. Kumar, and S. Mozumdar, "Ni-nanoparticles: An efficient green catalyst for chemo-selective oxidative coupling of thiols," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 269, pp. 35-40, 2007.
- [98] H. Eshghi, M. Bakavoli, H. Moradi, et al., "Fe(HSO₄)₃ and Fe(HSO₄)₃/DMSO as efficient, heterogeneous, and reusable catalyst systems for the oxidative coupling of thiols," *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, vol. 184, pp. 3110-3118, 2009.
- [99] W. M. Singh, and J. B. Baruah, "Rosolic acid-catalyzed conversion of thiols to disulfides," *Synthetic Communications*, vol. 39, pp. 325-331, 2009.
- [100] S. R. Gondi, D. Y. Son, E. R. Biehl, et al., "Easy and rapid method for disulfide syntheses using nanophase-manganese (VII) oxide coated clay," *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, vol. 185, pp. 34-39, 2010.
- [101] T. Apparao, V. Peesapati, G. Rupavani, and S. Ramakrishna, "Synthesis and biological evaluation of novel tetracyclic benzothiazepines," *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, vol. 185, pp. 697-704, 2010.
- [102] K. M. Khan, M. Taha, F. Rahim, et al., "An improved method for the synthesis of disulfides by periodic acid and sodium hydrogen sulfite in water," *Letters in Organic Chemistry*, vol. 7, pp. 415-419, 2010.
- [103] L. H. Tong, Y-L. Wong, S. I. Pascu, et al., "An unprecedented iron(III) complex supported by an asymmetric N-capped tripodal ligand incorporating the NO₂S donor set," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 363, pp. 1297-1300, 2010.
- [104] A. Shokrollahi, A. Abbaspour, M. Ghaedi, et al., "Construction of a new Cu²⁺ coated wire ion selective electrode based on 2-(((2-(2-(2-(2-hydroxy-5-methoxybenzylideneamino)phenyl)disulfanyl)phenylimino)methyl)-4-methoxyphenol Schiff base)," *Talanta*, vol. 84, pp. 34-41, 2011.
- [105] A. Dewan, U. Bora, and D. K. Kakati, "A mild and efficient protocol for oxidation of thiols to disulfides in water," *Heteroatom Chemistry*, vol. 23, pp. 231-234, 2012.

- [106] G. V. Botteselle, M. Godoi, F. Z. Galetto, et al., "Microwave-assisted one-pot synthesis of symmetrical diselenides, ditellurides and disulfides from organoyl iodides and elemental chalcogen catalyzed by CuO nanoparticles," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 365, pp. 186-193, 2012.
- [107] Y. Shang, K. Liao, X. He, J. Hu, "One-pot synthesis of disulfide-linked N-sulfonylazetid-2-imines via a copper-catalyzed multicomponent cascade reaction," *Tetrahedron*, vol. 69, pp. 10134-10138, 2013.
- [108] E. Rostami, M. Zangoeei, and M. Ghaedi, "Synthesis of new aza thia crowns bearing 2,2'-diaminodiphenyl disulfide," *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, vol. 189, pp. 394-399, 2014.
- [109] M. Soleiman-Beigi, and Z. Taherinia, "Simple and efficient oxidative transformation of thiols to disulfides using $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in $\text{H}_2\text{O}/\text{AcOEt}$," *Monatshefte Fur Chemie*, vol. 145, pp. 1151-1154, 2014.
- [110] E. Rattanangkool, W. Krailat, T. Vilaivan, et al., "Hypervalent iodine(III)-promoted metal-free S-H activation: An approach for the construction of S-S, S-N, and S-C Bonds," *European Journal of Organic Chemistry*, pp. 4795-4804, 2014.
- [111] M. Nikoroazm, A. Ghorbani-Choghamarani, H. Mahdavi, et al., "Efficient oxidative coupling of thiols and oxidation of sulfides using UHP in presence of Ni or Cd salen complexes immobilized on MCM-41 mesoporous as novel and recoverable nanocatalysts," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 211, pp. 174-181, 2015.
- [112] M. Taha, N. H. Ismail, S. Imran, et al., "Synthesis of potent urease inhibitors based on disulfide scaffold and their molecular docking studies," *Bioinorganic & Medicinal Chemistry*, vol. 23, pp. 7211-7218, 2015.
- [113] A. Ghorbani-Choghamarani, Z. Darvishnejad, and B. Tahmasbi, "Schiff base complexes of Ni, Co, Cr, Cd and Zn supported on magnetic nanoparticles: As efficient and recyclable catalysts for the oxidation of sulfides and oxidative coupling of thiols," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 435, pp. 223-231, 2015.
- [114] T. Tankam, K. Pochampa, T. Vilaivan, et al., "Organocatalytic visible light induced S-S bond formation for oxidative coupling of thiols to disulfides," *Tetrahedron*, vol. 72, pp. 788-793, 2016.
- [115] Y. J. Hwang, S. Yang, E. H. Jeon, et al., "Photocatalytic oxidation activities of TiO_2 nanorod arrays: A surface spectroscopic analysis," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 180, pp. 480-486, 2016.
- [116] Y. P. Bhoi, D. P. Rout, and B. G. Mishra, "Photocatalytic chemoselective aerobic oxidation of thiols to disulfides catalyzed by combustion synthesized bismuth tungstate nanoparticles in aqueous media," *J. Clust. Sci.*, vol. 27, pp. 267-284, 2016.

- [117] Y. Zhao, S. Gao, S. Zhao, et al., "Synthesis and characterization of disulfide-crosslinked alginate hydrogel scaffolds," *Materials Science and Engineering C.*, vol. 32, pp. 2153-2162, 2012.
- [118] A. Elmalı, S. Özbey, E. Kendi, et al., "N,N'-[Dithiobis(*o*-phenylene)]bis(2-hydroxy-1-naphthaldiimine)," *Acta Crystallographica*, vol. C51, pp. 1878-1880, 1995.
- [119] S. İde, G. Öztaş, N. Ancın, et al., "N,N'-Bis(4-chlorobenzylidene)-2,2'-diaminodiphenyl disulfide," *Acta Crystallographica*, vol. C53, pp. 376-378, 1997.
- [120] S. İde, N. Ancın, S. G. Öztaş, "Synthesis and characterization of N,N'-bis(2-thenylidene)-2,2'-diaminodiphenyl disulfide," *Pharmaceutica Acta Helveticae*, vol. 72, pp. 291-294, 1998.
- [121] W. Xin, "1,2-Bis{2-[(4-methoxybenzylidene)-amino]phenyl}disulfane," *Acta Crystallographica Section E*, vol. 6, pp. o896, 2013.
- [122] V. Ferraresi-Curotto, G. A. Echeverría, O. E. Piro, et al., "An experimental and DFT study of a disulfide-linked Schiff base: Synthesis, characterization and crystal structure of bis (3-methoxy-salicylidene-2-aminophenyl) disulfide in its anhydrous and monohydrate forms," *Spectrochimica acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 118, pp. 279-286, 2014.
- [123] R. J. Balla, and J. Heicklen, *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 62, pp. 162, 1984.
- [124] T. E. Creighton, "Disulphide bonds and protein stability," *BioEssays*, vol. 8, pp. 57, 1988.
- [125] W. E. Lyons, "Photolysis of Organic Disulphides," *Nature*, vol. 162, pp. 1004, 1948.
- [126] N. P. Ernsting, "Solvation of photolytically generated para-aminophenylthiyl radicals studied by subpicosecond transient absorption," *Chemical Physics Letters*, vol. 166, pp. 221, 1990.
- [127] A. B. Stephansen, M. A. B. Larsen, L. B. Klein, et al., "On the photostability of the disulfide bond: An electronic or a structural property?," *Chemical Physics*, vol. 442, pp. 77-80, 2014.
- [128] A. Kumar, P. K. Chowdurry, K. Rao, et al., "Four-centered concerted ethane elimination in the IR and UV laser photolysis of dimethyldisulfide. Real-time observation of S[']2 and CH[']3S radicals," *Chemical Physics Letters*, vol. 198, pp. 406, 1992.
- [129] Y. Wang, C-P. Chang, and H. Tian, "Synthesis and luminescence properties of triad compounds with a disulfide bridge," *Dyes and Pigments*, vol. 54, pp. 265-274, 2002.

- [130] N. Ancın, Ö. Çelik, S. G. Öztaş, et al., "Synthesis, structural, and spectral studies of N,N'-bis-(5-methylsalicylidene)-2,2'-diamino-4,4'-di-(trifloromethyl)-diphenyl disulfide," *Structural Chemistry*, vol. 18, pp. 347-352, 2007.
- [131] K. Tanabe, "*Solid Acids and Bases*," New York-London: Academic Press, 1970.
- [132] H. Saeidian, M. Abdoli, and R. Salimi, "One-pot synthesis of highly substituted pyrroles using nano copper oxide as an effective heterogeneous nanocatalyst," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 16, pp. 1063-1070, 2013.
- [133] Anonim, (25 Temmuz 2016). [Online]. Erişim: <http://www.chemguide.co.uk/physical/catalysis/introduction.html>.
- [134] A. Khataee, A. Karimi, S. Arefi-Oskoui, et al., "Sonochemical synthesis of Pr-doped ZnO nanoparticles for sonocatalytic degradation of Acid Red 17," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 22, pp. 371-381, 2015.
- [135] P. G. Derakhshandeh, J. Soleimannejad, and J. Janczak, "Sonochemical synthesis of a new nano-sized cerium(III) coordination polymer and its conversion to nanocerium," *Ultrasonics Chemistry*, vol. 26, pp. 273-280, 2015.
- [136] P. G. Derakhshandeh, and J. Soleimannejad, "Sonochemical synthesis of a new nano-sized cerium (III) supramolecular compound; Precursor for nanocerium," *Ultrasonics Chemistry*, vol. 31, pp. 122-128, 2016.
- [137] J. M. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants," *Catalysis Today*, vol. 53, no. 1, pp. 115-129, 1999.
- [138] K. Nakano, E. Obuchi, S. Takagi, et al., "Photocatalytic treatment of water containing dinitrophenol and city water over TiO₂/SiO₂," *Separation and Purification Technology*, vol. 34, pp. 67-72, 2004.
- [139] P. C. Maness, S. Smolinski, D. M. Blake, et al., "Bactericidal activity of photocatalytic TiO₂ reaction: Toward an understanding of its killing mechanism," *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 65, pp. 4094-4098, 1999.
- [140] G. A. Suganya Josephine, and A. Sivasamy, "Nanocrystalline ZnO doped Dy₂O₃ a highly active visible photocatalyst: The role of characteristic f orbital's of lanthanide for visible photoactivity," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 150-151, pp. 288-297, 2014.
- [141] M. Khatamian, A. A. Khandar, B. Divband, et al., "Heterogeneous photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous suspension by Ln (La³⁺, Nd³⁺ or Sm³⁺) doped ZnO nanoparticles," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 365, pp. 120-127, 2012.
- [142] D. An, Y. Li, X. Lian, et al., "Synthesis of porous ZnO structure for gas sensor and photocatalytic applications," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 447, pp. 81-87, 2014.

- [143] S. Xia, L. Zhang, X. Zhou, et al., "Fabrication Ti/ZnO-Cr₂O₃ composite as highly efficient photocatalyst for naphthalene degradation," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 176, pp. 266-277, 2015.
- [144] M. Soleiman-Beigi and Z. Arzehgar, "Symmetrical disulfide synthesis via nickel-catalysis using potassium sulfide as sulfur source," *Monatsh Chemistry*, vol. 147, pp. 1759-1763, 2016.
- [145] H. Eshghi, Z. Pashandi, G. H. Rounaghi, et al., "Disulfide catalyzed the highly regioselective conversion of epoxides to halohydrins with elemental halogens," *Iranian Journal of Catalysis*, vol. 4, pp. 17-23, 2014.
- [146] E. Zysman-Colman, and D. N. Harpp, "Generalized synthesis and physical properties of dialkoxo, disulfides," *Journal of Organic Chemistry*, vol. 70, pp. 5964-5973, 2005.
- [147] R. J. Cremyln, "An Introduction to Organosulfur Chemistry," London, United Kingdom: Wiley, 1996.
- [148] G. H. Whitham, "Organosulfur Chemistry," Oxford, New York: Oxford University Press, 1995.
- [149] S. Ghammamy, and M. Tajbakhsh, "Oxidative coupling of thiols to disulfides in solution and under microwave radiation with tripropylammonium chlorochromate," *Journal of Sulfur Chemistry*, vol. 26, pp. 145-148, 2005.
- [150] H. Karami, M. Montazerzohori, and M. H. Habibi, "Bis(Salicylaldehyde-1,2-Phenylene Diimine) Mn(III) chloride (Mn(III)-salophen) catalyzed oxidation of thiols to symmetrical disulfides using urea hydrogen peroxide (UHP) as mild and efficient oxidant," *Journal Chemistry Research*, vol. 8, pp. 490-492, 2006.
- [151] L. Bischoff, C. David, L. Martin, et al., "2,4-Dinitrophenyl 4-methoxybenzyl disulfide- A new efficient reagent for the electrophilic sulfenylation of beta-amino ester enolates," *Journal of Organic Chemistry*, vol. 62, pp. 4848-4850, 1997.
- [152] F. Hosseinpour, and H. Golchoubian, "Mild and highly efficient transformation of thiols to symmetrical disulfides using urea-hydrogen peroxide catalyzed by a Mn(III)-salen complex," *Catalysis Letters*, vol. 111, pp. 165-168, 2006.
- [153] S. L. Yi, M. C. Li, X. Q. Hu, et al., "An efficient and convenient method for the preparation of disulfides from thiols using oxygen as oxidant catalyzed by tert-butyl nitrite" *Chinese Chemical Letters*, vol. 27, pp. 1505-1508, 2016.
- [154] S. M. S. Chauhan, A. Kumar, and K. A. Srinivas, "Oxidation of thiols with molecular oxygen catalyzed by cobalt (II) phthalocyanines in ionic liquid," *Chemical Communications*, vol. 18, pp. 2348-2349, 2003.

- [155] K. Tanaka, and K. Ajiki, "Cationic rhodium(I)/PPh₃ complex-catalyzed dehydrogenation of alkane thiols to disulfides under inert atmosphere," *Tetrahedron Letters*, vol. 45, pp. 25-27, 2004.
- [156] A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, and H. Garcia, "Aerobic oxidation of thiols to disulfides using iron metal-organic frameworks as solid redox catalysts," *Chemical Communications*, vol. 46, pp. 6476-6478, 2010.
- [157] D. R. Dreyer, H.-P. Jia, A. D. Todd, et al., "Graphite oxide: A selective and highly efficient oxidant of thiols and sulfides," *Organic & Biomolecular Chemistry*, vol. 9, pp. 7292-7295, 2011.
- [158] A. Corma, T. Rodenas, and M. J. Sabater, "Aerobic oxidation of thiols to disulfides by heterogeneous gold catalysts," *Chemical Sciences*, vol. 3, pp. 398-404, 2012.
- [159] S. Navalon, R. Martin, M. Alvaro, et al., *Angewandte Chemie*, vol. 122, pp. 8581, 2010; *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, pp. 8403, 2010.
- [160] S. Raghavan, A. Rajender, S. C. Joseph, et al., "Catalytic oxidation of thiols to disulfides with vanadyl acetylacetonate (VO(ACAC)₂)," *Synthetic Communications*, vol. 31, pp. 1477-1480, 2001.
- [161] M. M. Milosavljević, A. D. Marinković, J. M. Marković, et al., "Synthesis of tetraalkylthiuram disulfides using different oxidants in recycling solvent mixture," *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, vol. 18, pp. 73-81, 2012.
- [162] B. Choudhury, and A. Choudhury, "Ce³⁺ and oxygen vacancy mediated tuning of structural and optical properties of CeO₂ nanoparticles," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 131, pp. 666-671, 2012.
- [163] Abcam, (2016, Nisan 20). DCFDA cellular ROS detection assay kit [Online]. Available:[http://www.abcam.com/ps/products/113/ab113851/documents/ab113851_DC_FDA_Protocol_8_15\(website\).pdf](http://www.abcam.com/ps/products/113/ab113851/documents/ab113851_DC_FDA_Protocol_8_15(website).pdf).
- [164] B. P. Held, "An introduction to reactive oxygen species measurement of ROS in cells," *BioTek Instruments*, pp. 1-14, 2012.
- [165] I. Celardo, E. Traversa, and L. Ghibelli, "Cerium oxide nanoparticles: a promise for applications in therapy," *Journal of Experimental Therapeutics and Oncology*, vol. 9, pp. 47-51, 2011.
- [166] M. Das, S. Patil, N. Bhargava, et al., "Auto-catalytic ceria nanoparticles offer neuroprotection to adult rat spinal cord neurons," *Biomaterials*, vol. 28, pp. 1918-1925, 2007.
- [167] B. B. Alam, "Investigating the size dependent material properties of nanoceria," Ph. D. dissertation, College of Nanoscale Science & Engineering, University at Albany, Albany-New York, 2016.

[168] J. Xu, "Catalytic properties of nano ceria in heterogeneous catalysis," Ph.D. dissertation, Department of Philosophy, Oxford University, Linacre college, 2010.

[169] J. A. Imlay, S. M. Chin, and S. Linn, "Toxic DNA damage by hydrogen peroxide through the Fenton reaction in vivo and in vitro," *Science*, vol. 240, pp. 640-642, 1988.

[170] N. Pastor, H. Weinstein, E. Jamison, et al., "A detailed interpretation of OH radical footprints in a TBP-DNA complex reveals the role of Dynamics in the mechanism of sequence-specific binding," *Journal of Molecular Biology*, vol. 304, pp. 55-68, 2000.

[171] E. G. Heckert, "The Generation And Scavenging Of Radicals Via Cerium And Nanoceria," M. S. thesis, Department of Molecular Biology and Microbiology, University of Central Florida, Orlando, United States of America, 2007.



EKLER

Bu bölümde sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrumları, Raman spektrumları, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektrumları, TGA diyagramları ve UV-Vis spektrumları verilmiştir.

EK-1. BAZI BİLEŞİKLERİN FT-IR SPEKTRUMLARI

EK-2. BAZI BİLEŞİKLERİN RAMAN SPEKTRUMLARI

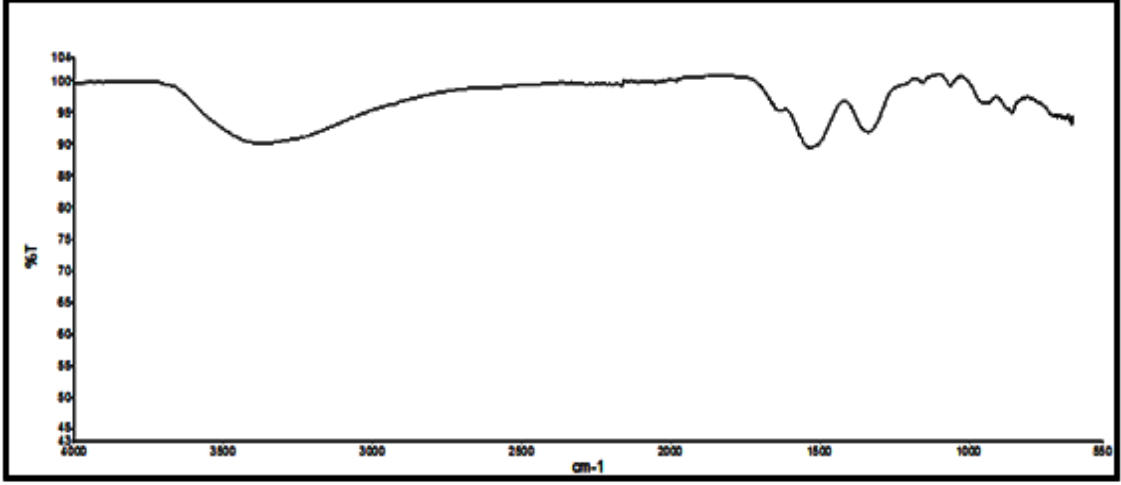
EK-3. BAZI BİLEŞİKLERİN ¹H-NMR SPEKTRUMLARI

EK-4. BAZI BİLEŞİKLERİN ¹³C-NMR SPEKTRUMLARI

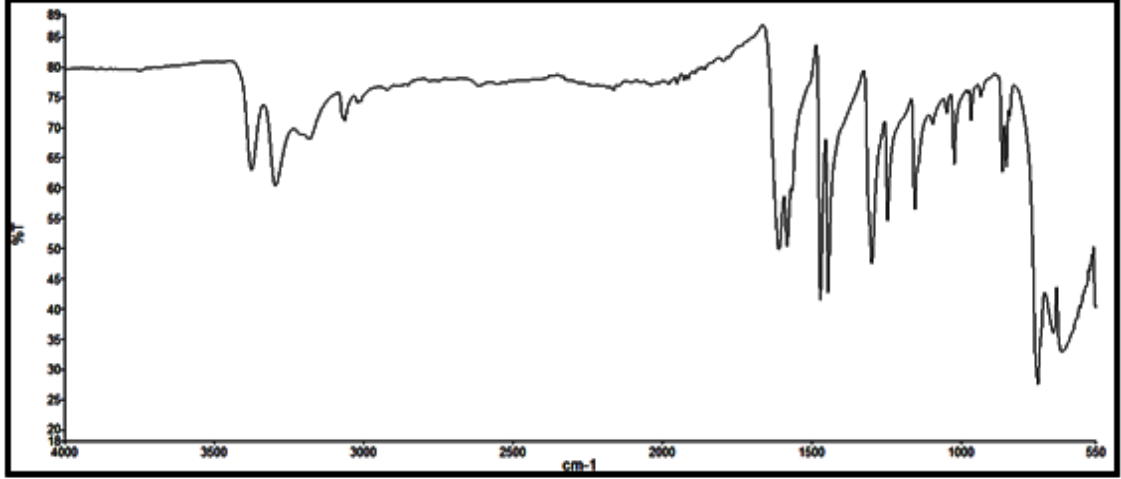
EK-5. BAZI BİLEŞİKLERİN TGA DİYAGRAMLARI

EK-6. BİLEŞİKLERİN UV-Vis SPEKTRUMLARI

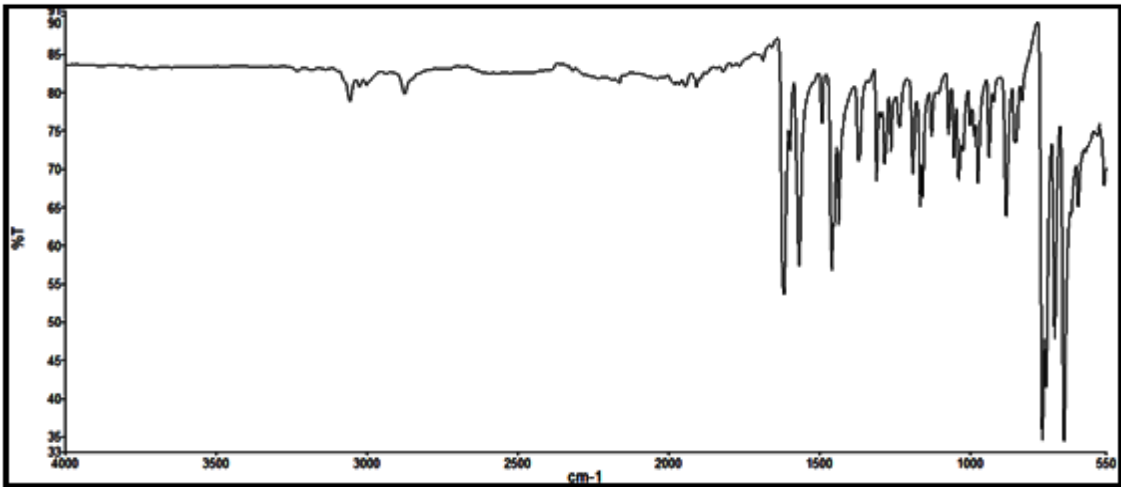
EK-1. BAZI BİLEŞİKLERİN FT-IR SPEKTRUMLARI



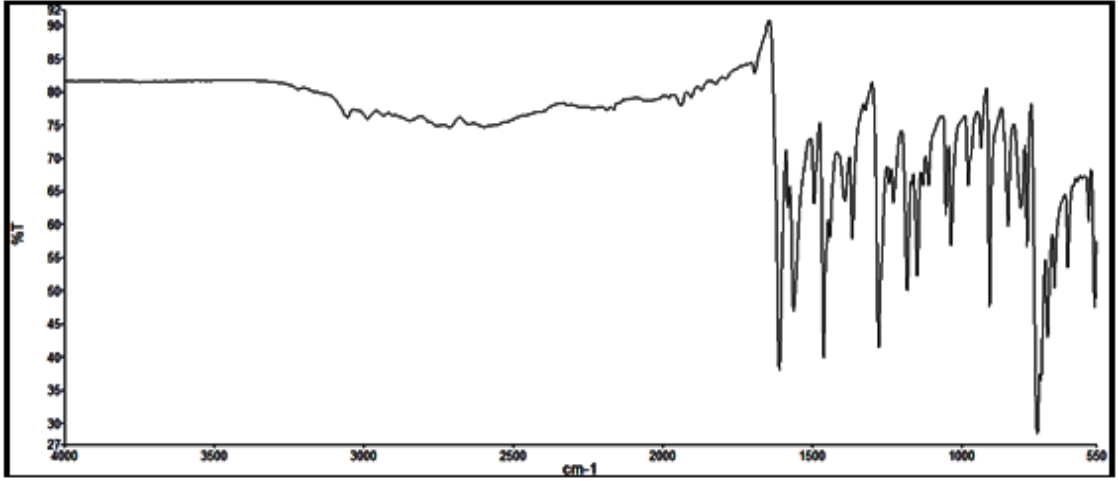
A.1. CeO₂ bileşığının FT-IR spektrumu.



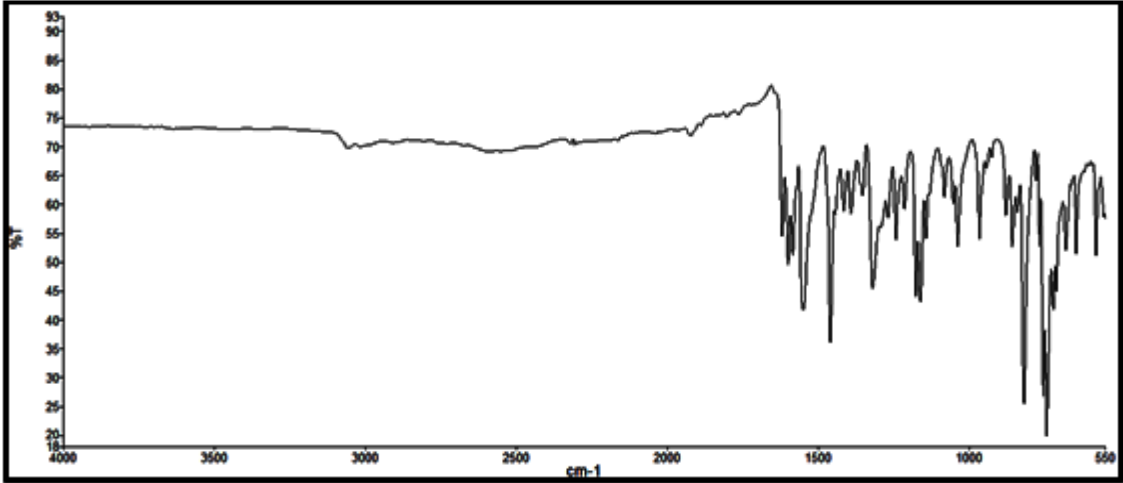
A.2. L₁ bileşığının FT-IR spektrumu.



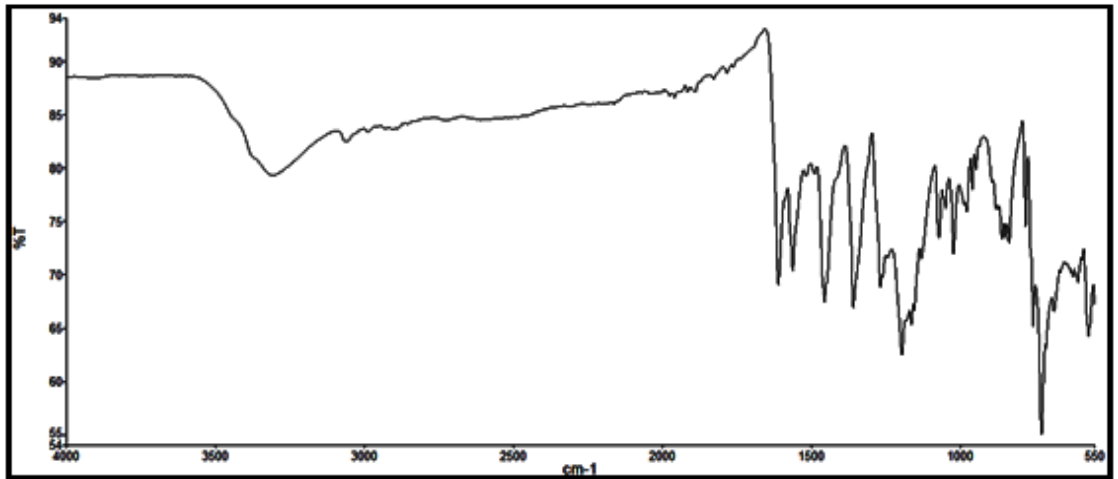
A.3. L₂ bileşığının FT-IR spektrumu.



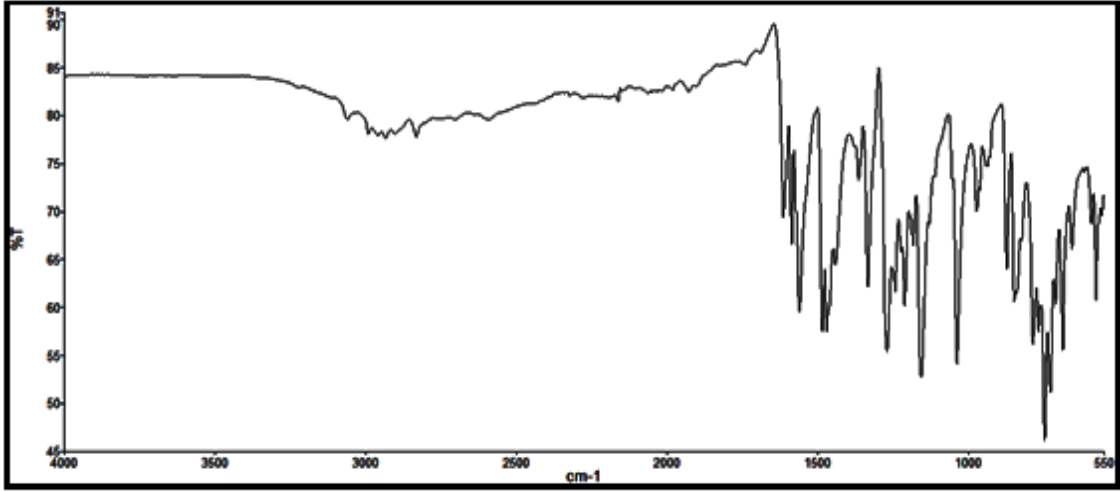
A.4. L₃ bileşığının FT-IR spektrumu.



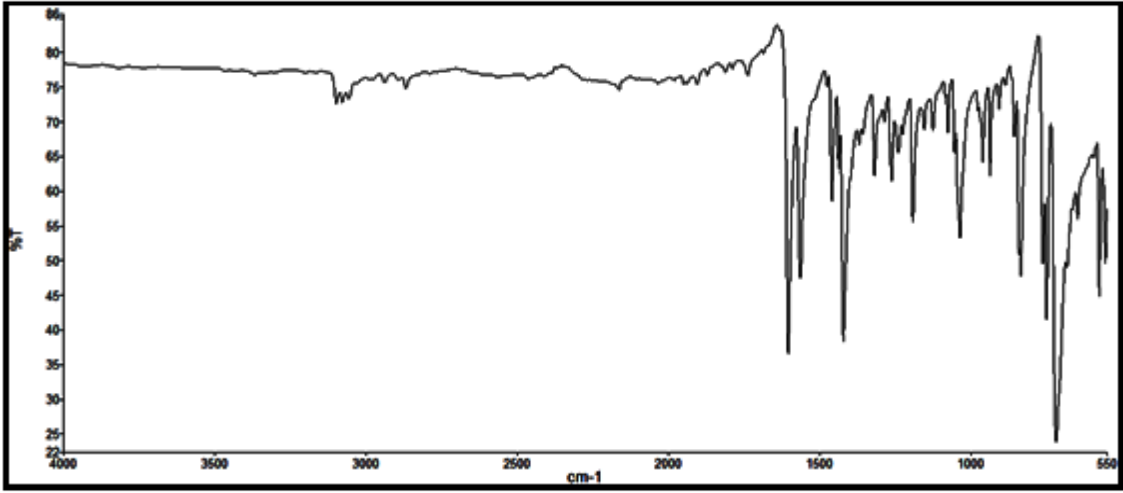
A.5. L₅ bileşığının FT-IR spektrumu.



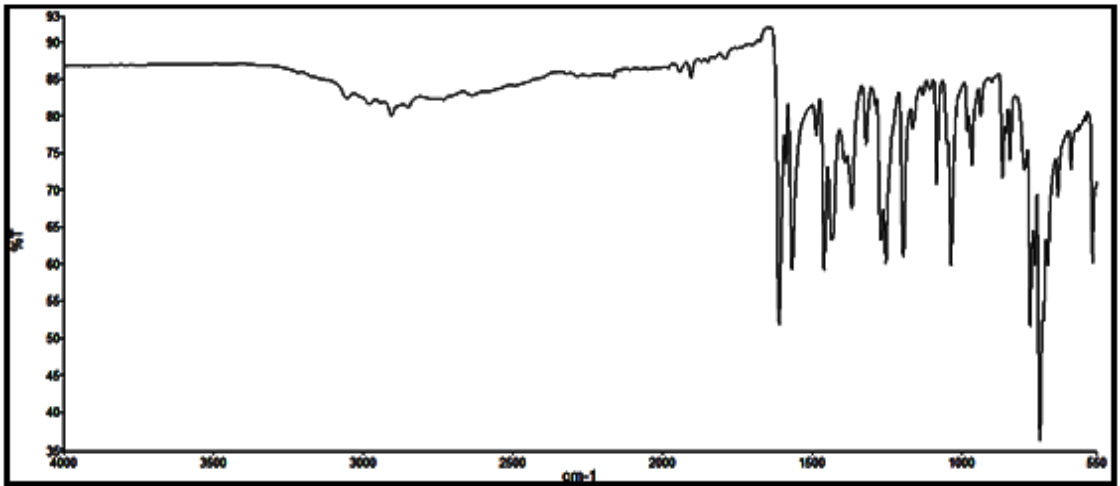
A.6. L₆ bileşığının FT-IR spektrumu.



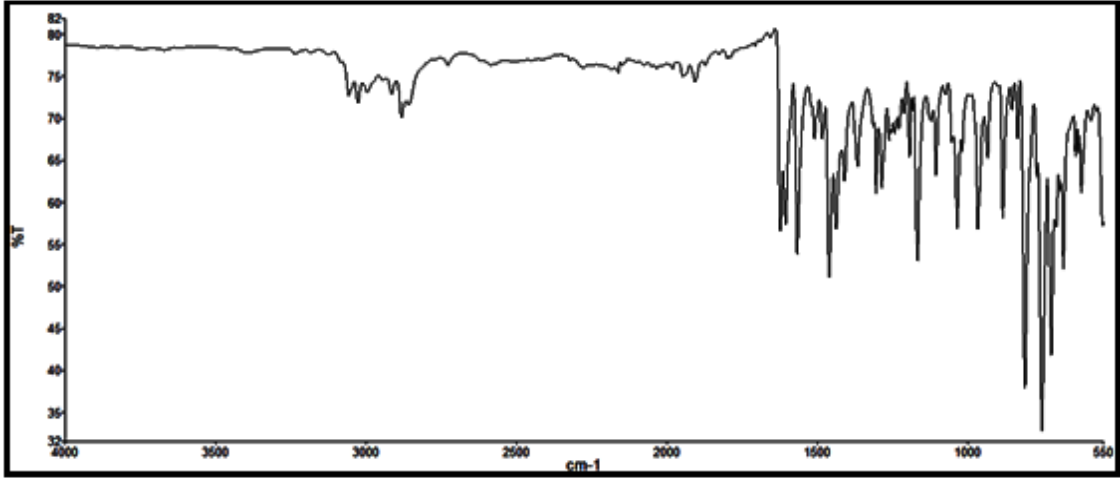
A.7. L₁₁ bileşğinin FT-IR spektrumu.



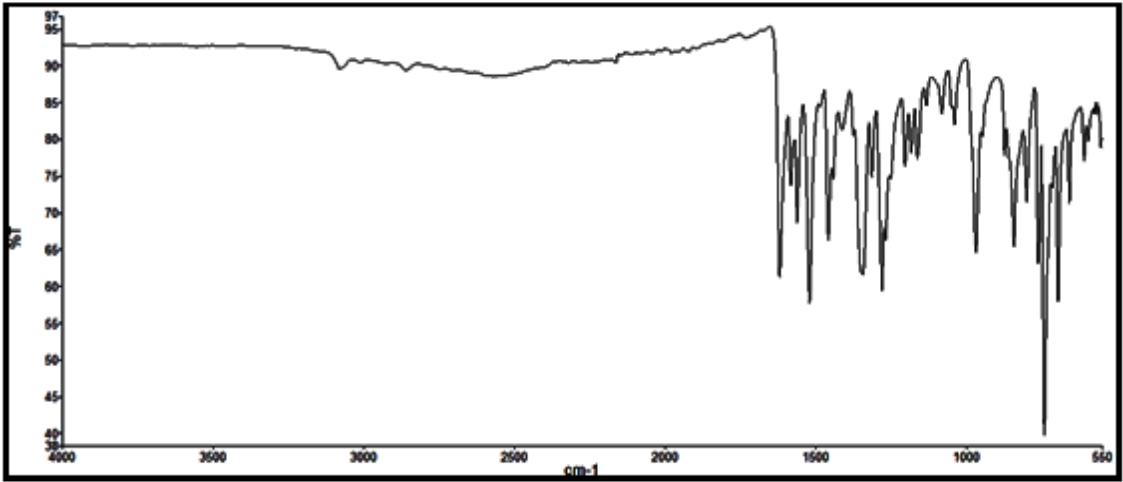
A.8. L₁₂ bileşğinin FT-IR spektrumu.



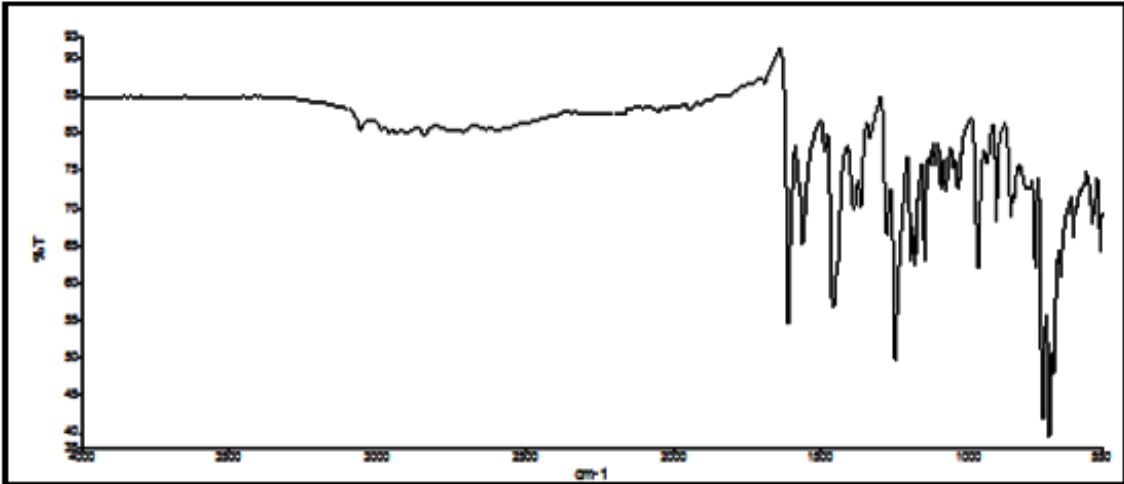
A.9. L₁₆ bileşğinin FT-IR spektrumu.



A.10. L₁₈ bileşığının FT-IR spektrumu.

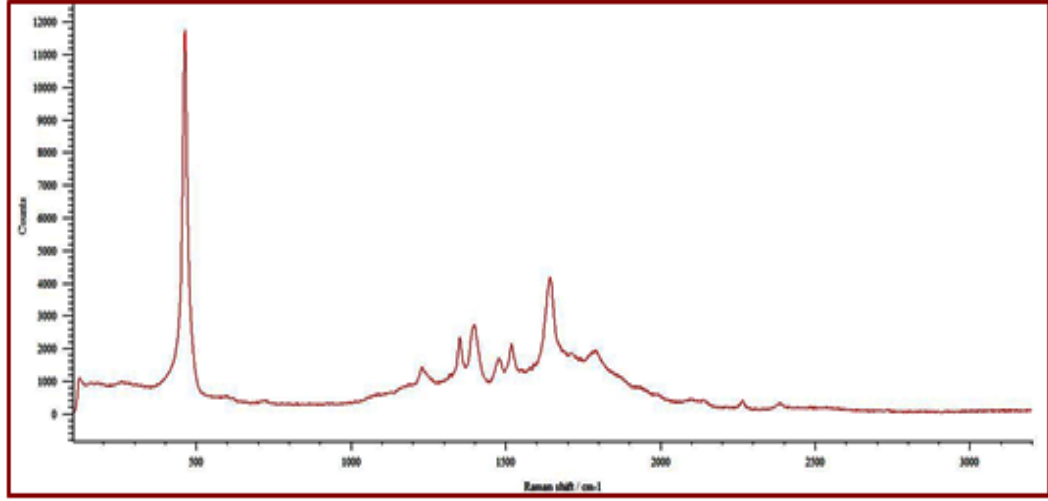


A.11. L₁₉ bileşığının FT-IR spektrumu.

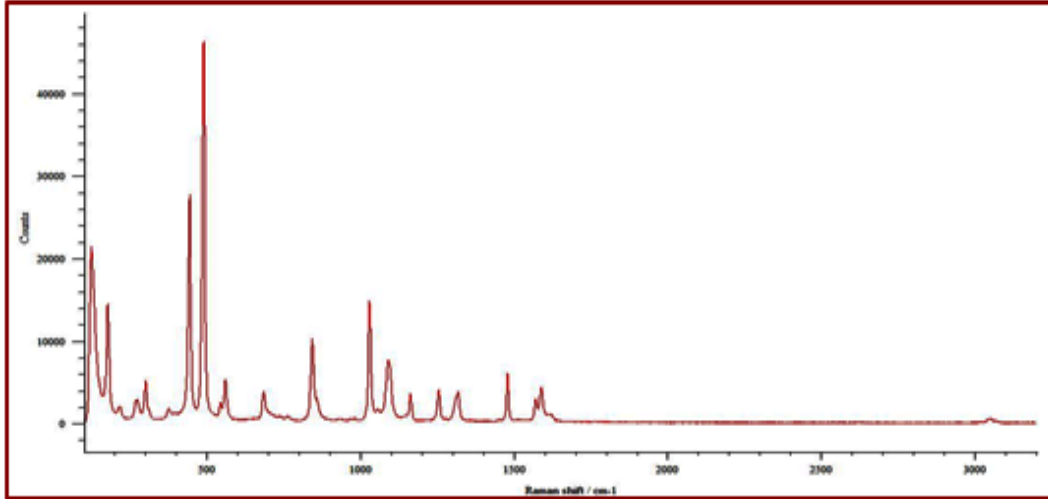


A.12. L₂₂ bileşığının FT-IR spektrumu.

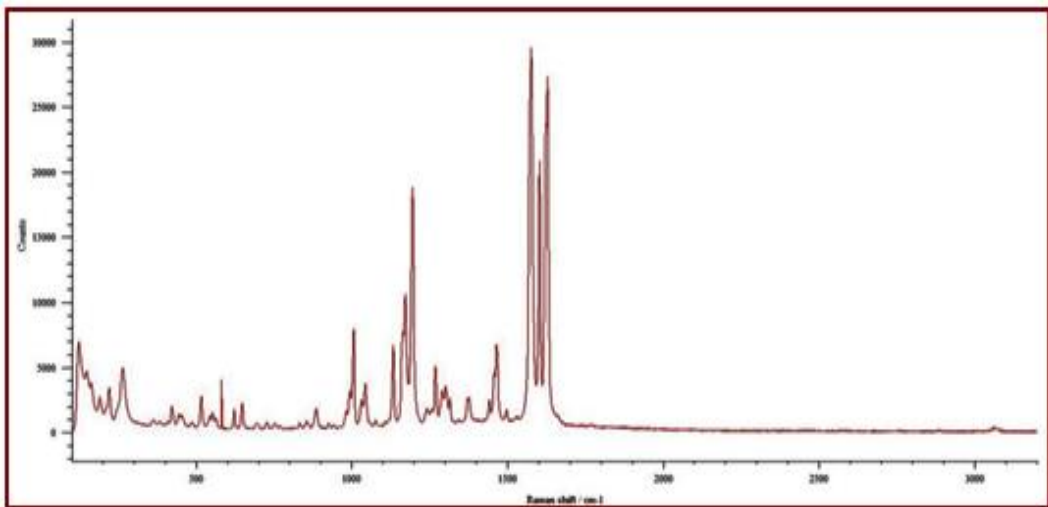
EK-2. BAZI BİLEŞİKLERİN RAMAN SPEKTRUMLARI



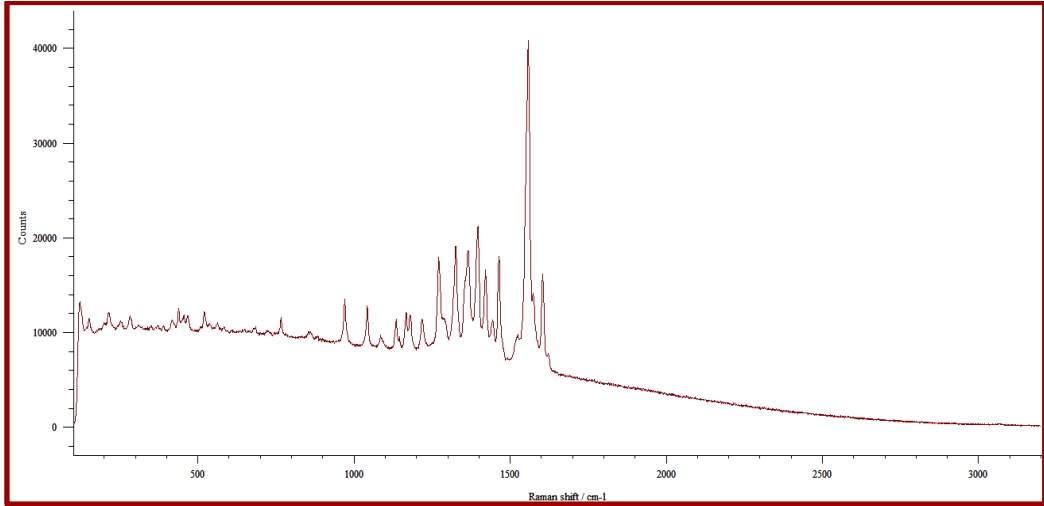
B.1. CeO₂'in Raman spektrumu.



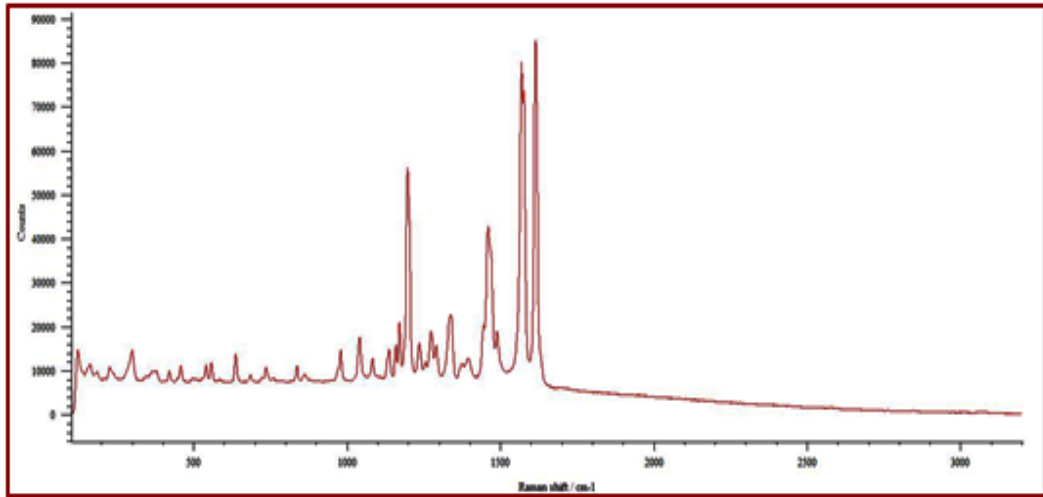
B.2. L₁ bileşğinin Raman spektrumu.



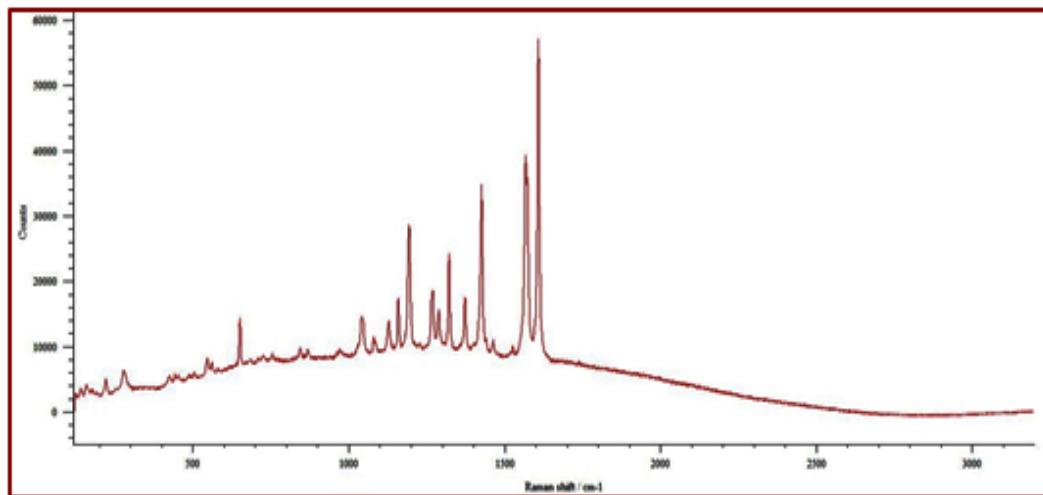
B.3. L₂ bileşğinin Raman spektrumu.



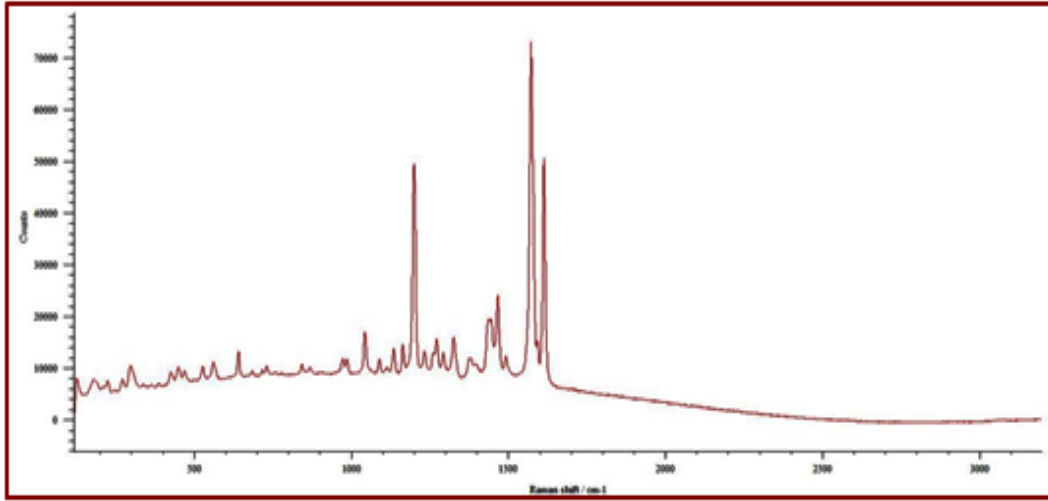
B.4. L₅ bileşiğinin Raman spektrumu.



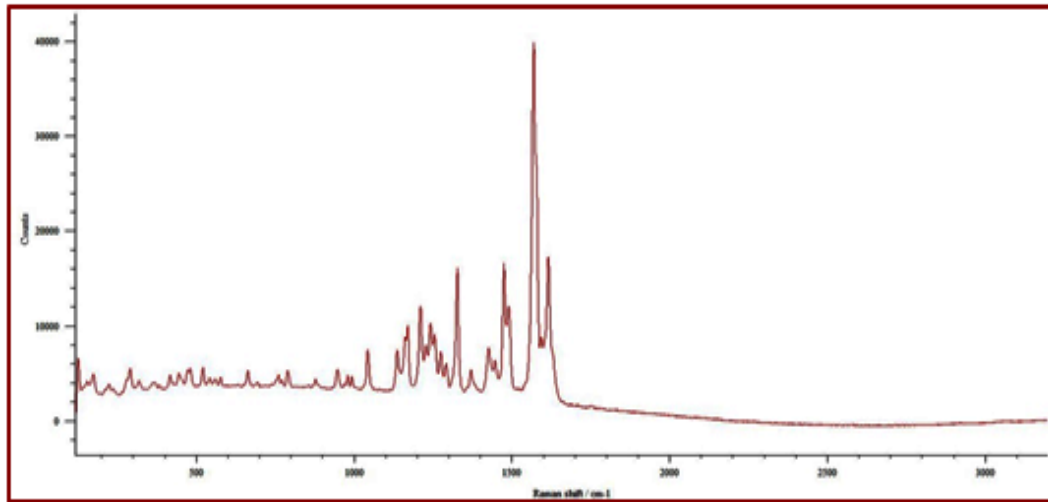
B.5. L₉ bileşiğinin Raman spektrumu.



B.6. L₁₂ bileşiğinin Raman spektrumu.

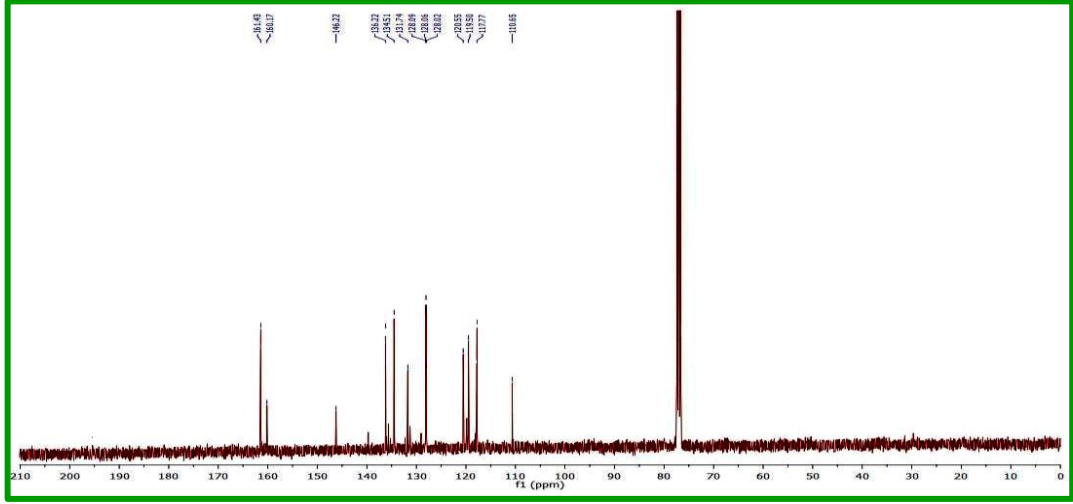


B.7. L₁₅ bileşiğinin Raman spektrumu.

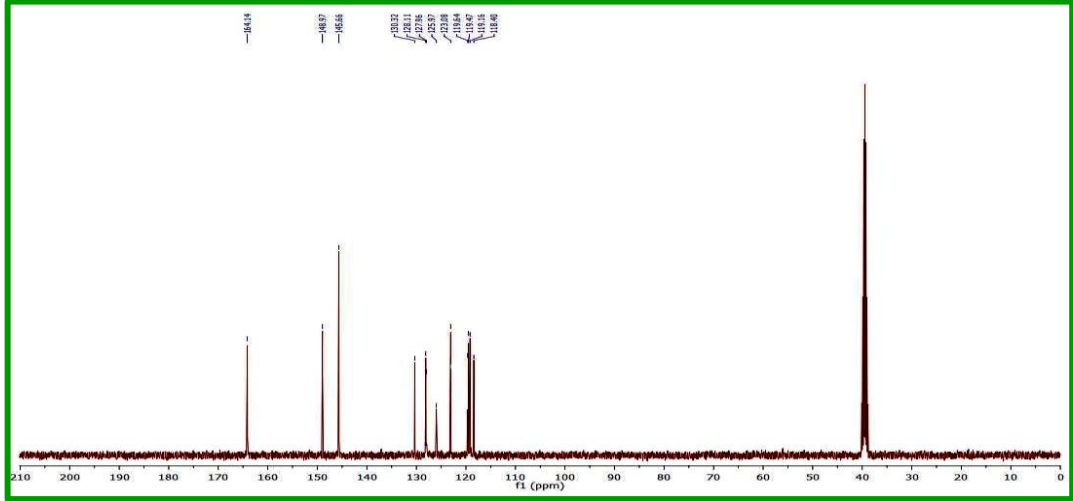


B.8. L₁₆ bileşiğinin Raman spektrumu.

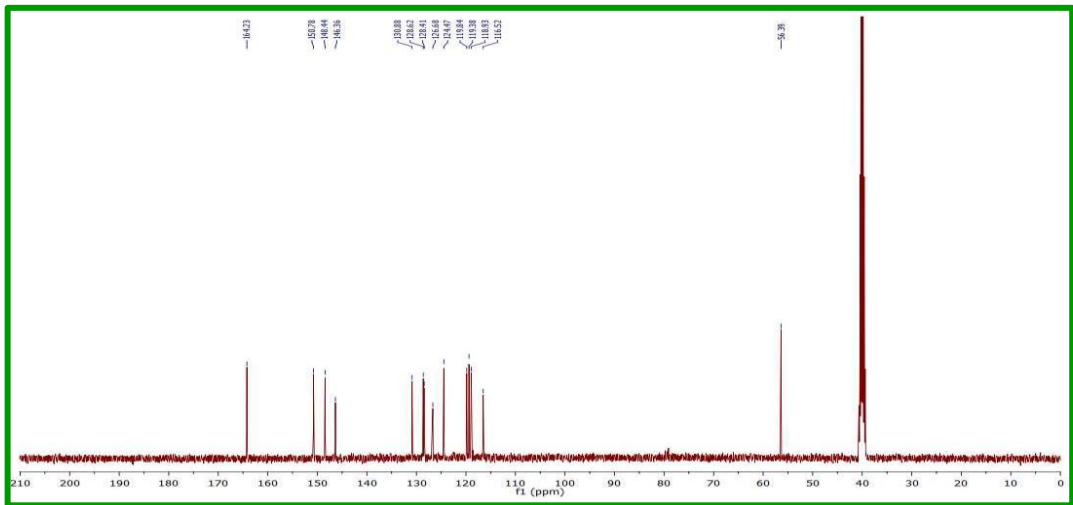
EK-4. BAZI BİLEŞİKLERİN ^{13}C -NMR SPEKTRUMLARI



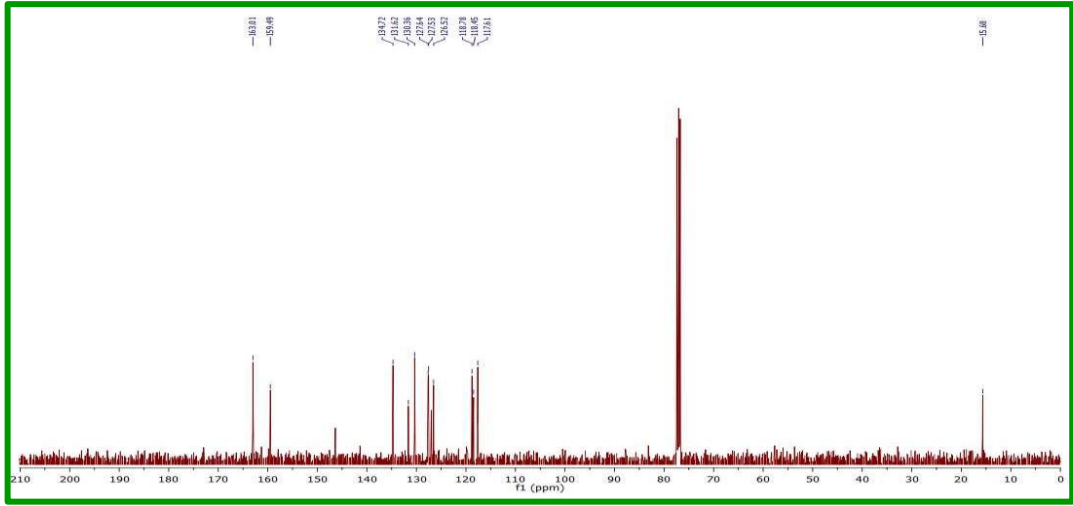
Ç.1. L₄ bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.



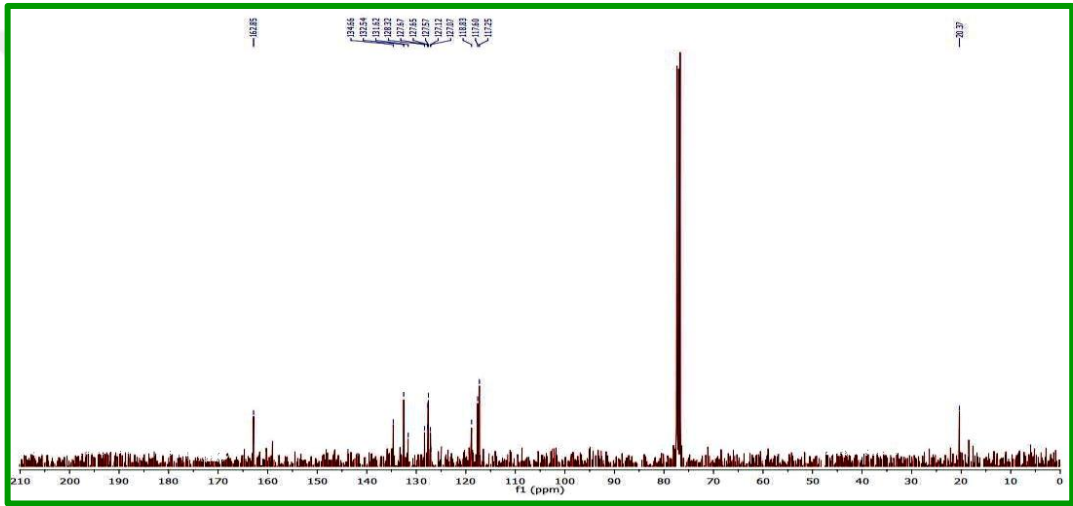
Ç.2. L₆ bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.



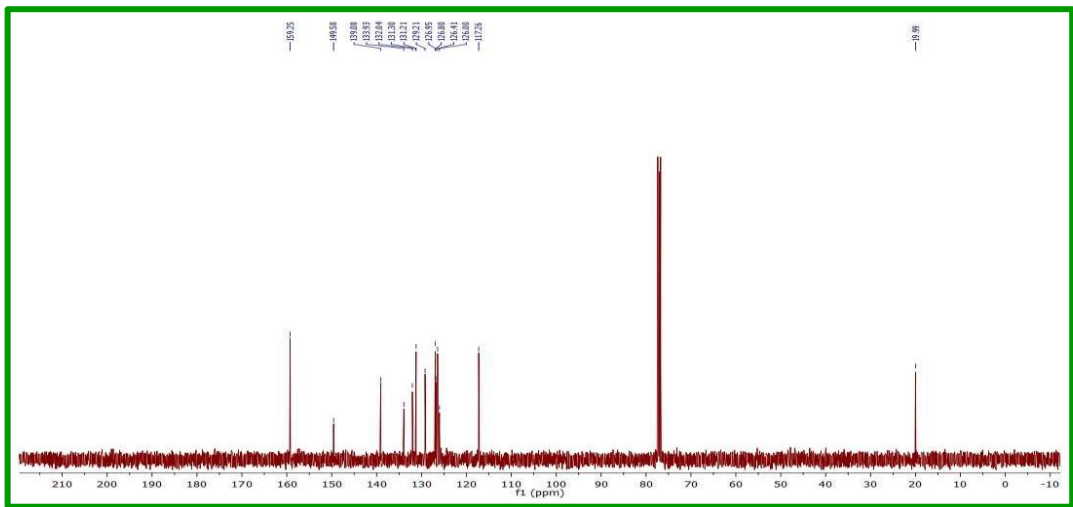
Ç.3. L₉ bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.



Ç.4. L₁₃ bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu.

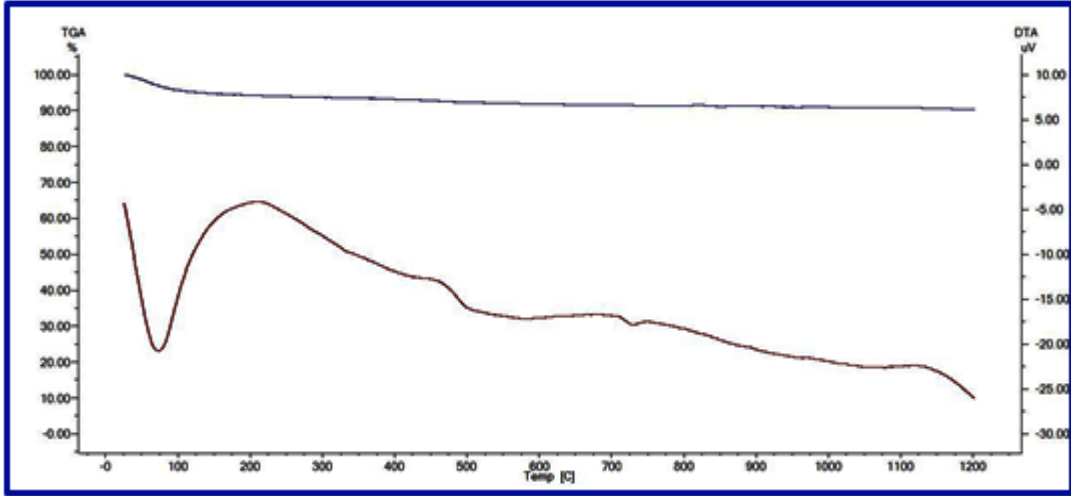


Ç.5. L₁₆ bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu.

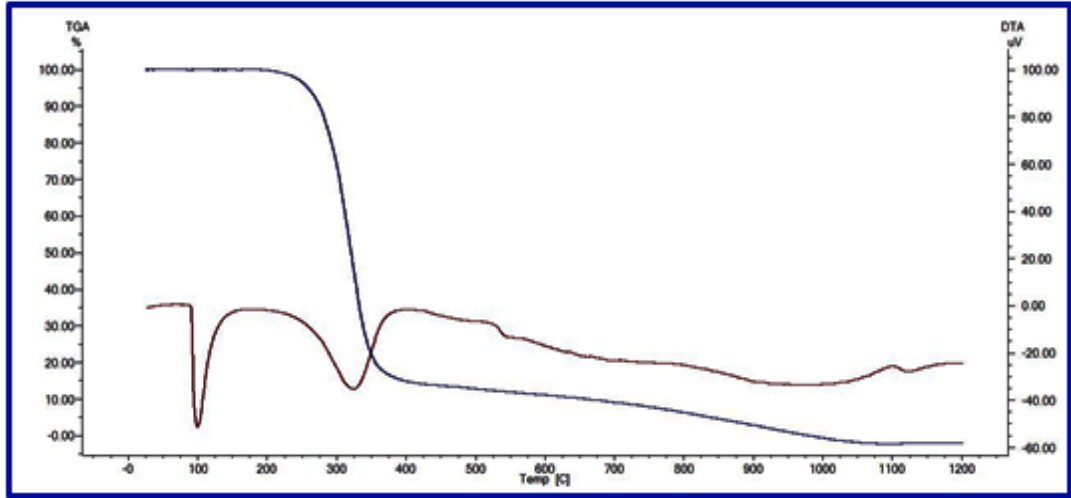


Ç.6. L₁₇ bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu.

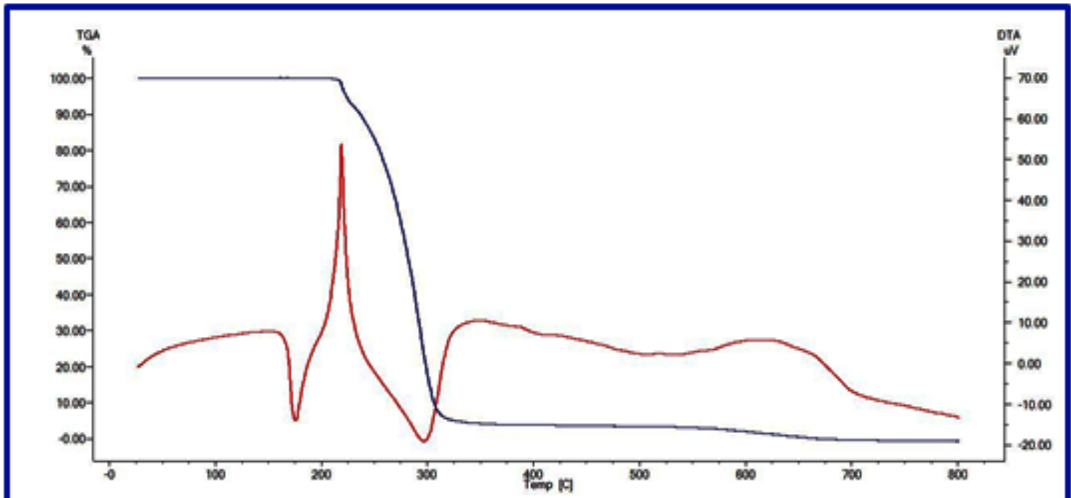
EK-5. BAZI BİLEŞİKLERİN TGA DİYAGRAMLARI



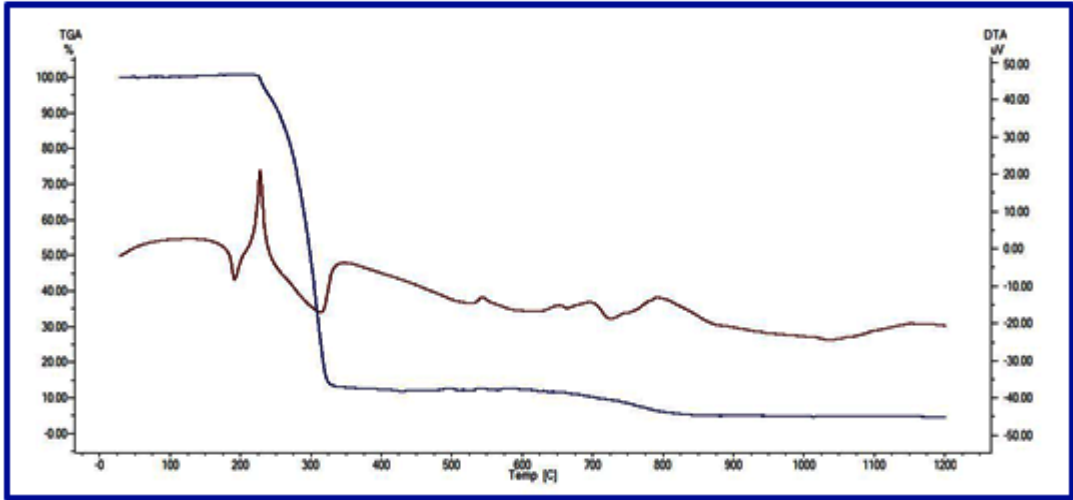
D.1. CeO₂ bileşiminin TGA diyagramı.



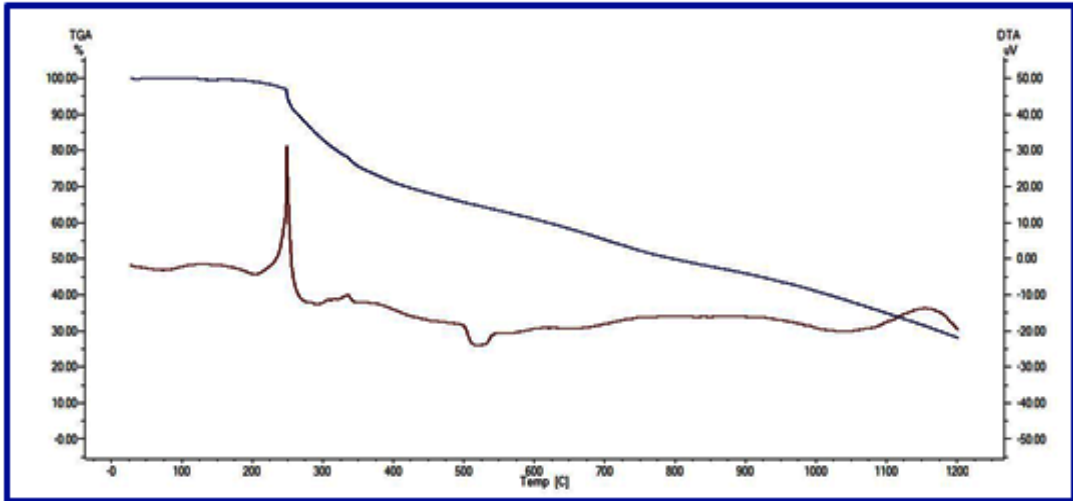
D.2. L₁ bileşiminin TGA diyagramı.



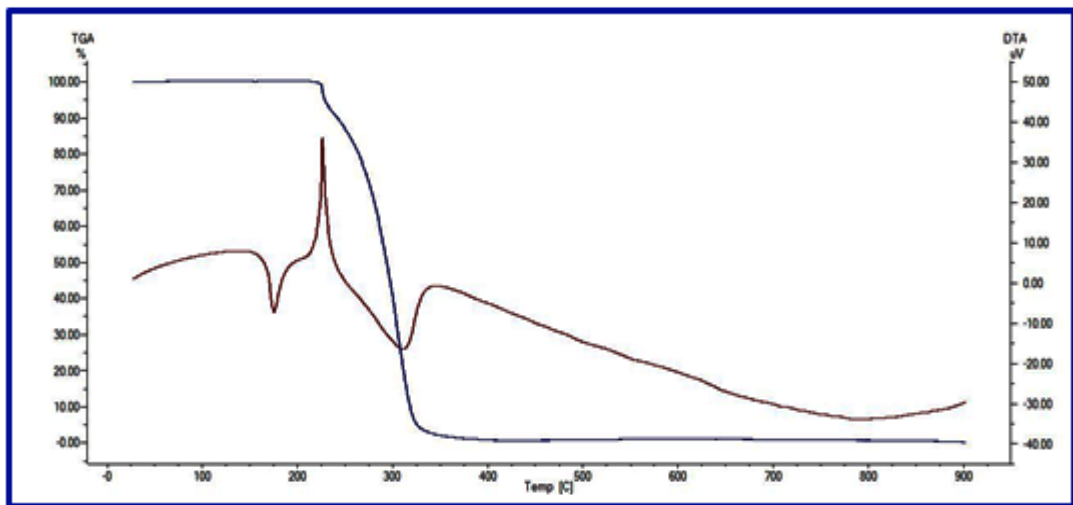
D.3. L₃ bileşiminin TGA diyagramı.



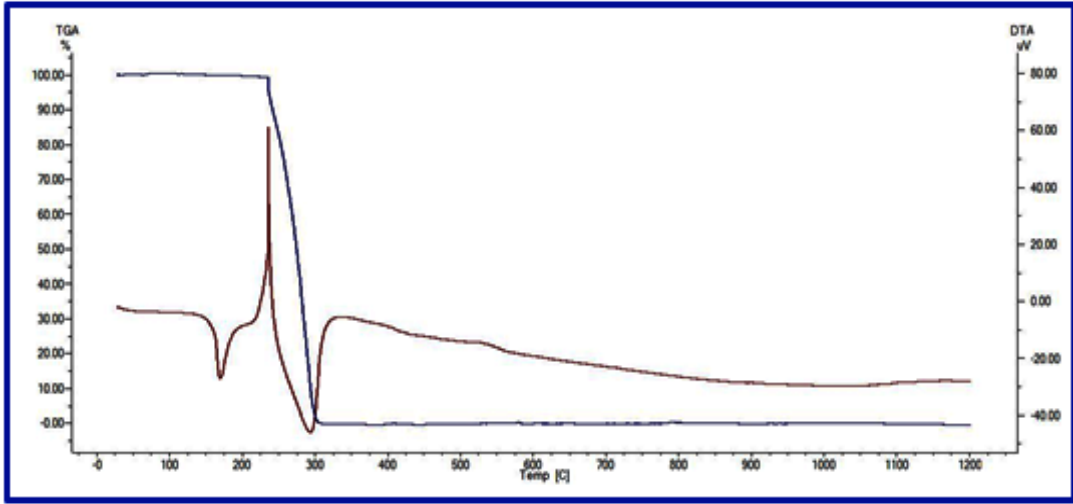
D.4. L₄ bileşğinin TGA diyagramı.



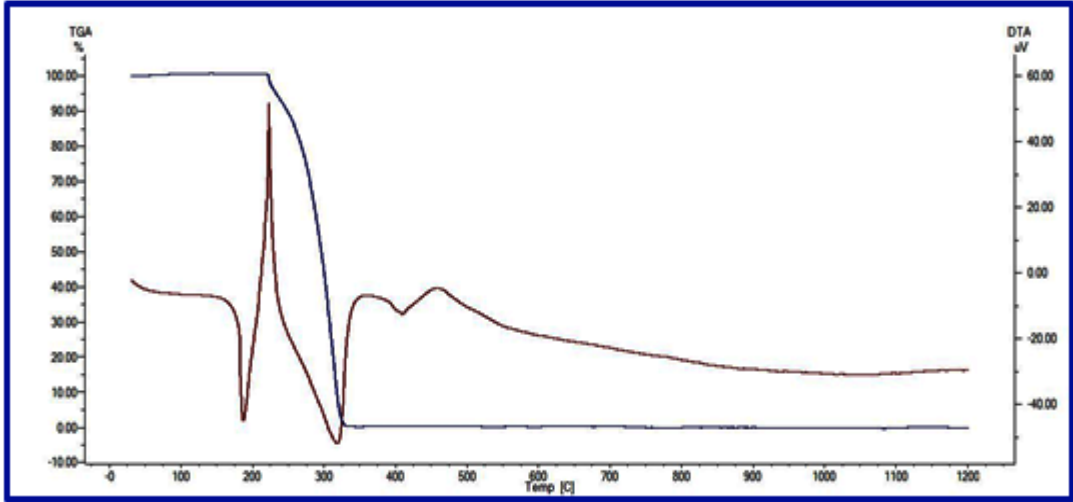
D.5. L₇ bileşğinin TGA diyagramı.



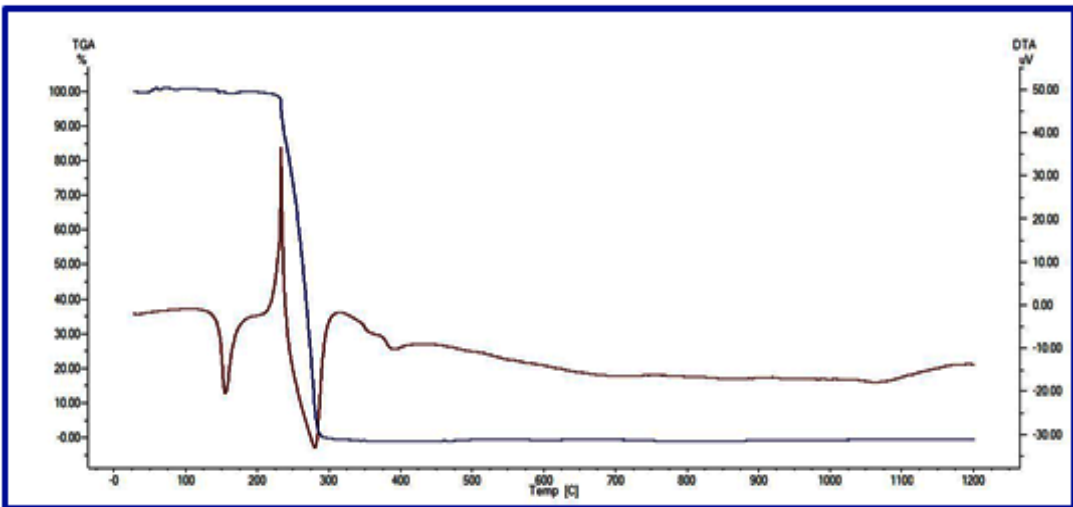
D.6. L₁₁ bileşğinin TGA diyagramı.



D.7. L₁₃ bileşiminin TGA diyagramı.

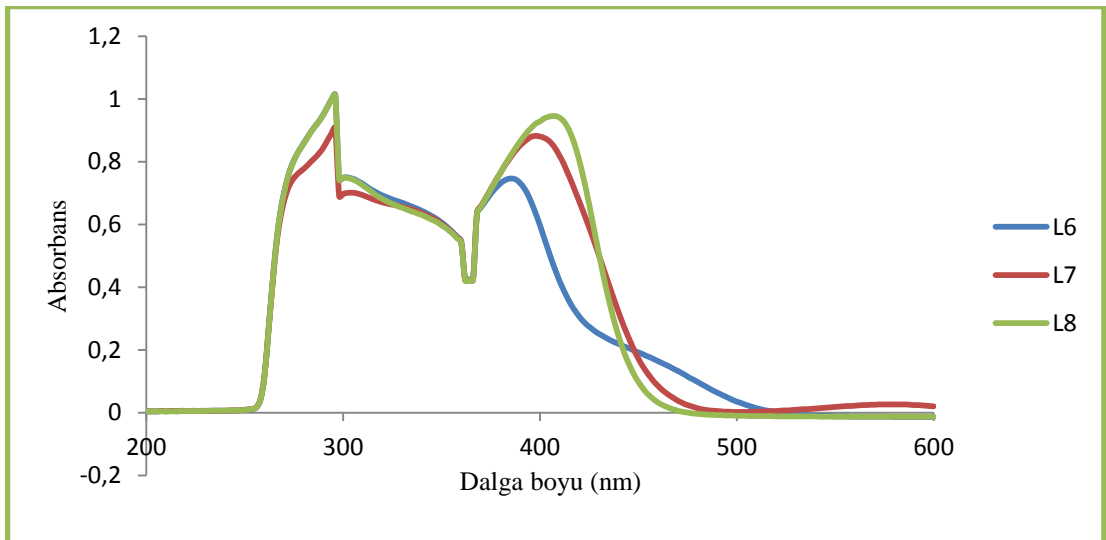
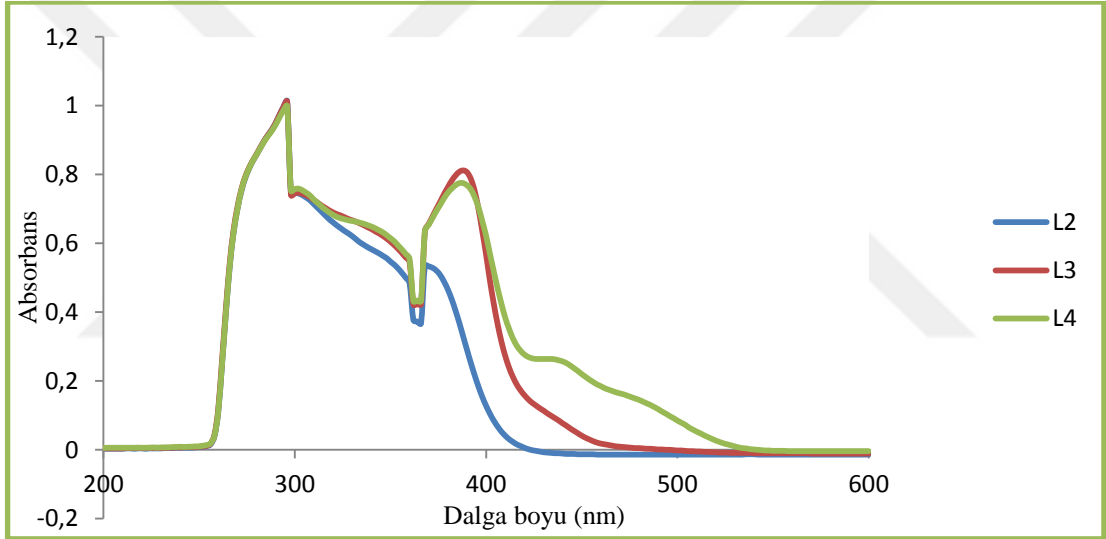
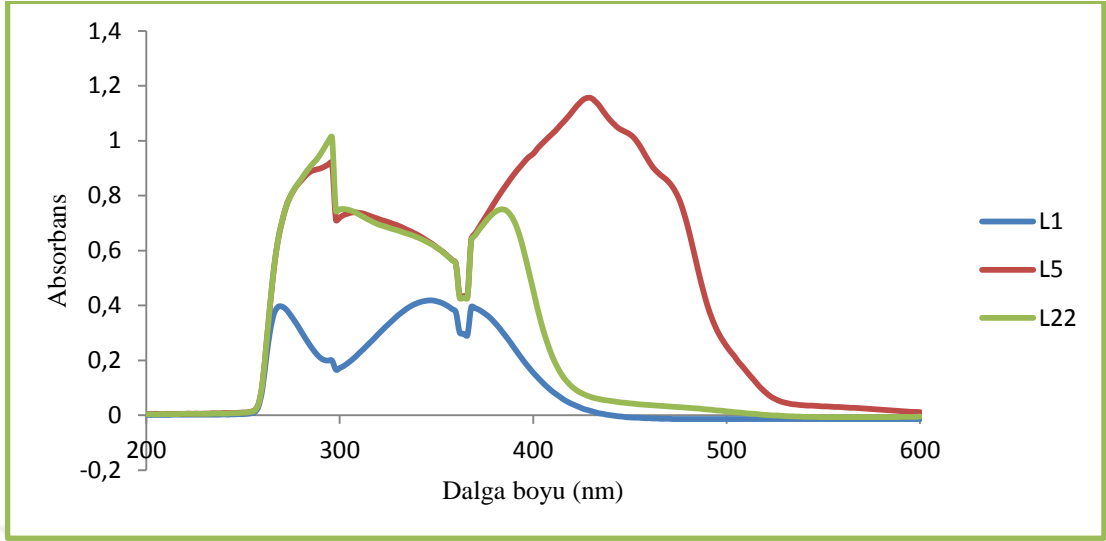


D.8. L₁₅ bileşiminin TGA diyagramı.

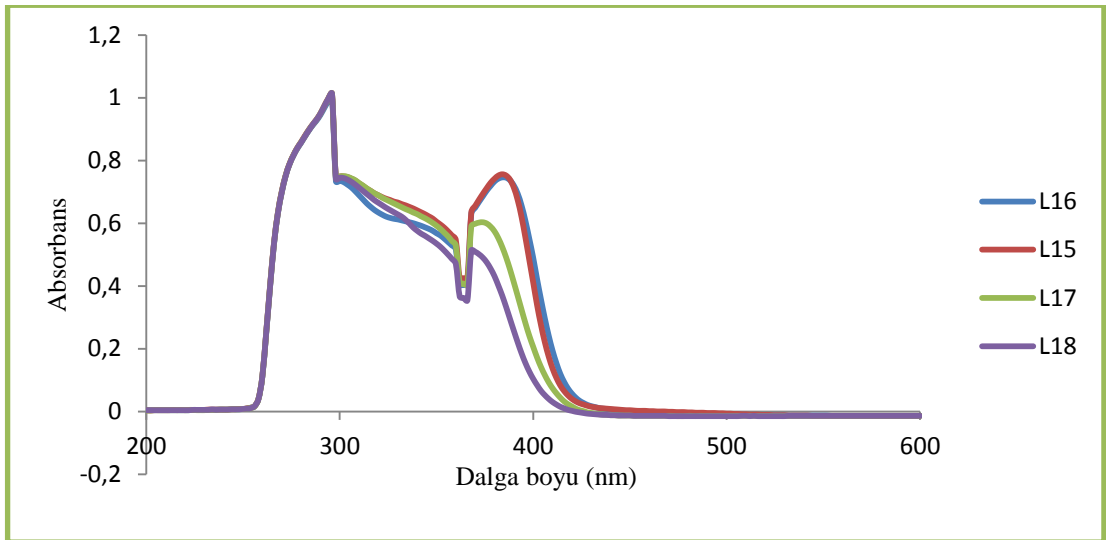
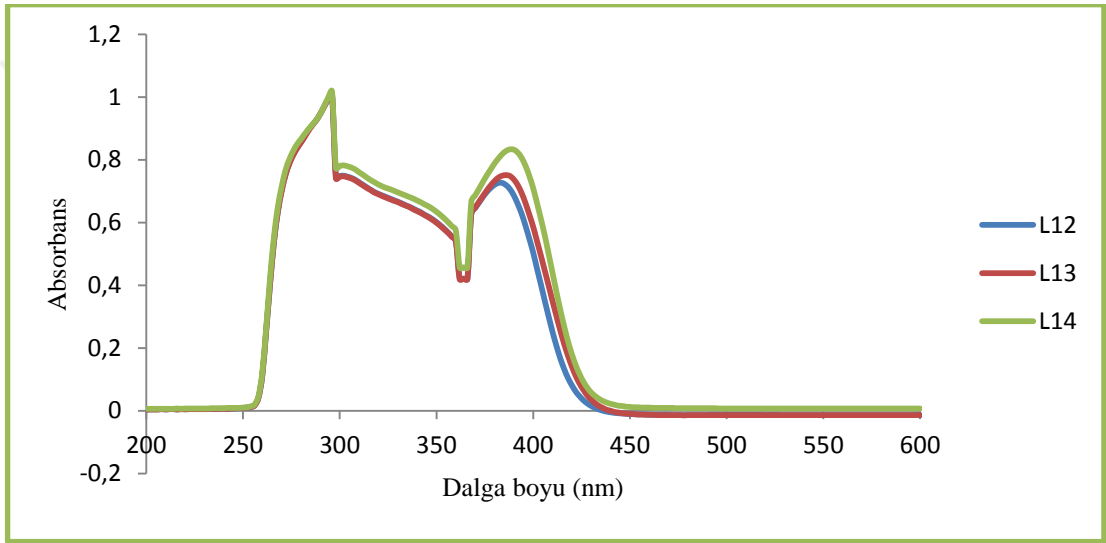
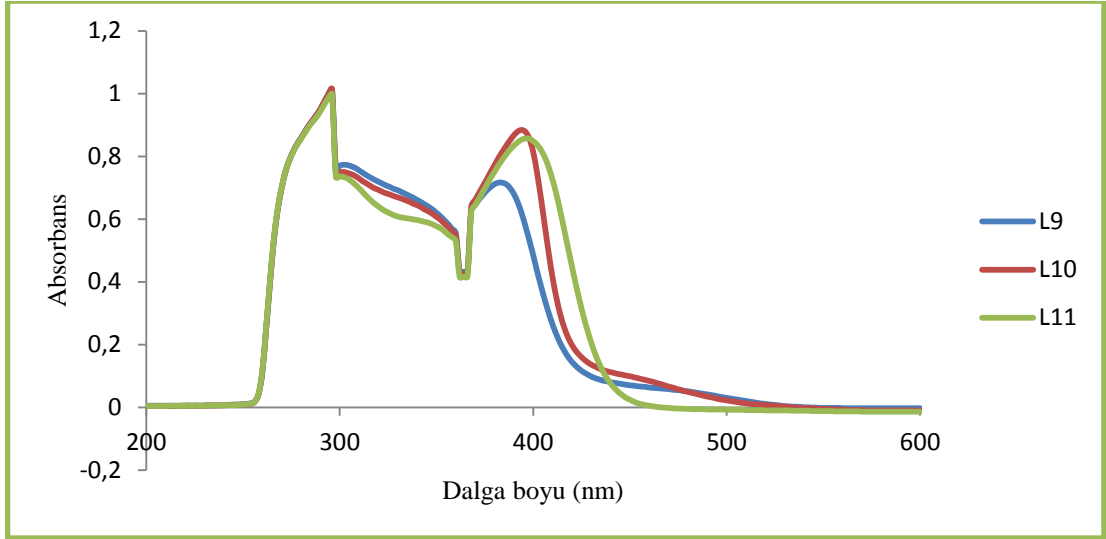


D.9. L₁₇ bileşiminin TGA diyagramı.

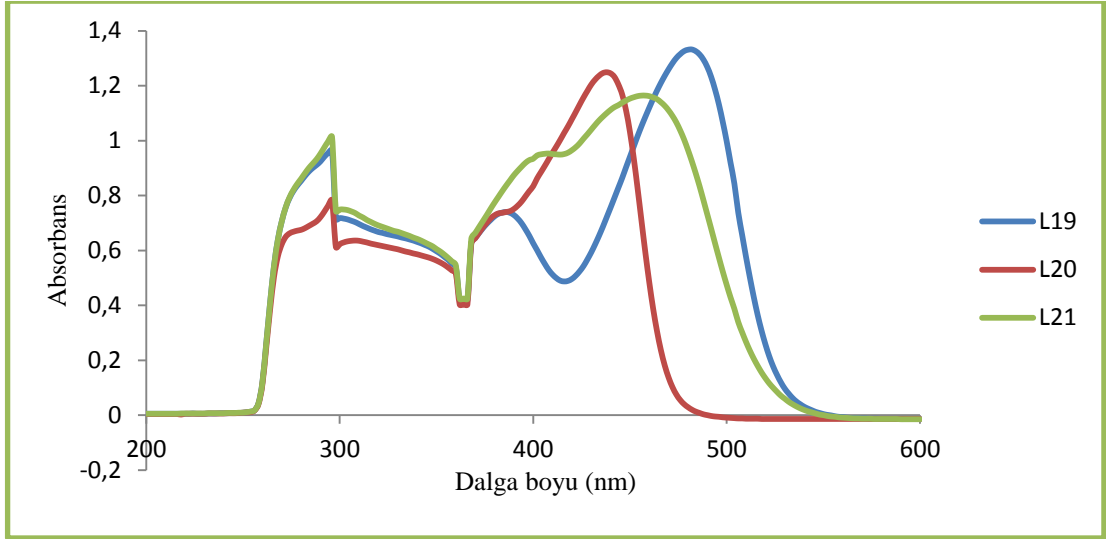
EK-6. BİLEŞİKLERİN UV-Vis SPEKTRUMLARI



E.1. Bileşiklerin UV-Vis spektrumları.



E.1. (devam). Bileşiklerin UV-Vis spektrumları.



E.1. (devam). Bileşiklerin UV-Vis spektrumları.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Aslıhan DALMAZ
Doğum Tarihi ve Yeri : 17.09.1991 / İSTANBUL
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : aslihandalmaz91@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya	Düzce Üniversitesi	2016
Lisans	Kimya	Düzce Üniversitesi	2013
Lise	-	Sabancı Lisesi	2009

İŞ DENEYİMİ

<u>Yıl</u>	<u>Yer</u>	<u>Görev</u>
2011-2012	NOBEL İLAÇ SAN. VE TİC. A.Ş	Kimyager(Stajyer)
2014-2015	ERDEM YEMEK	Kalite Güvence Sorumlusu

PROJELERDE YAPTIĞI GÖREVLER

1. Proje Araştırmacısı (Proje No: BAP-2015.05.03.354)

Proje Adı: Bazı geçiş ve lantan metal oksit nanopartiküllerinin sentezlenmesi, Schiff Bazlarının oluşumuna bu nanopartiküllerin katalitik etkisiyle kristal yapılarındaki değişim ve bunların karakterizasyonu, Düzce Üniversitesi, 2016.

2. Proje Araştırmacısı (Proje No: BAP-2014.05.03.259)

Proje Adı: Dimerik yapıdaki kükürtlü Schiff bazı türevleri ve bazı metal komplekslerinin sentezi, yapılarının karakterizasyonu, termal kararlılıklarının ve biyolojik aktivitelerinin incelenmesi, Düzce Üniversitesi, 2016.

3. Proje Araştırmacısı (Proje No: BAP-2016.05.03.414)

Proje Adı: Diamin türevli Schiff bazlarının bazı geçiş metallere komplekslerinin sentezi, bunların bazı lantanitlerle çok çekirdekli kompleks verme yatkınlığı ve yapılarının karakterizasyonu, Düzce Üniversitesi (devam etmektedir).

ESERLER

A. Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler:

B. Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında (Proceedings) basılan bildiriler :

B1. Dalmaz A., Özdiñer M., Aydınli E., Durmuş S., “*Metal Oxide Nanoparticles: An Effective Heterogenous, Recyclable Catalyst for Synthesis of Thio Schiff Bases*” International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (ITWCCST), Sarajevo Bosnia-Herzegovina, 2015.

B2. Dalmaz A., Özdiñer M., Aydınli E., Durmuş S., “*Comparative Studies on Conventional & Microwave Synthesis of 2-Aryl Benzothiazoles and Their Antibacterial Activities*” International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (ITWCCST), Sarajevo Bosnia-Herzegovina, 2015.

B3. Sivrikaya S., Durmuş S., Dalmaz A., “*Preparation of Polymeric Thiophenes and Characterization of Structures* ” International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (ITWCCST), Skopje Macedonia, 2016.

B4. Durmuş S., Aydınli E., Aksu M., Dalmaz A., Özdiñer M., “*Synthesis of Diamine Derivative Salen Type Schiff Bases with Some Metals, Characterization and Tendency of Their Complexes*” International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (ITWCCST), Skopje Macedonia, 2016.

B5. Durmuş S., Özdiñer M., Dalmaz A., “*Magnetic Spinel Type $CoFe_2O_4$ Nanoparticles: Synthesis and Investigation of Structural, Morphological Properties*” International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (ITWCCST), Skopje Macedonia, 2016.

B6. Durmuş S., Dalmaz A., Özdiñer M., Sivrikaya S., “*Preparation of Lanthanide Oxide Nanoparticles: An Efficient Catalyst for the Synthesis of Dimeric Disulfide Schiff Bases*” International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies

(ITWCCST), Skopje Macedonia, 2016.

D. Ulusal hakemli dergilerde yayımlanan makaleler:

D1. Durmuş S., **Dalmaz A.**, Ozdincer M., Sivrikaya S., “*Preparation of Cerium Oxide Nanoparticles: An Efficient Catalyst to the Synthesis of Dimeric Disulphide Schiff Bases*”, CBU Journal of Science, DOI: 10.18466/cbayarfbbe.282116.

E. Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler:

E1. **Dalmaz A.**, Yaman N., Durmuş S., “*İzomerik Schiff Bazlarının Termal Kararlılıklarının Aydınlatılması*”, II. Ulusal Kimya Öğrenci Kongresi, Bolu, 2011.

E2. **Dalmaz A.**, Durmuş S., “*Farklı Tipteki Schiff Bazlarının Termal Bozulmalarının İncelenmesi*”, III. Ulusal Kimya Öğrenci Kongresi, Aydın, 2012.

E3. **Dalmaz A.**, Durmuş S., “*Farklı Fonksiyonel Gruplar İçeren Bazı Kimyasalların Antimikrobiyal ve Antifungal Özelliklerinin İncelenmesi*”, IV. Ulusal Kimya Öğrenci Kongresi, Manisa, 2013.

E4. **Dalmaz A.**, Özdiñer M., Durmuş S., “*ZnO Nanopartiküllerinin Tiyo-Schiff Bazlarının Sentezine Katalitik Etkisi*”, 27. Ulusal Kimya Kongresi, Çanakkale, 2015.

E5. **Dalmaz A.**, Durmuş S., Özdiñer M., Sivrikaya S., Aksu M., “*N₂S₂O₂/N₂S₂ Tipi Schiff Bazlarının Sentezi ve Yapılarının Karakterizasyonu*” EsAn-2016 IV. Eser Analiz Kongresi, Sakarya, 2016.

E6. Aksu M., Durmuş S., **Dalmaz A.**, “*Magnezyotermik İndirgenme ile Nano NdB₆ Sentezi ve Magnetik Özellikleri*” EsAn-2016 IV. Eser Analiz Kongresi, Sakarya, 2016.

E7. Aydınlı E., Durmuş S., Aksu M., **Dalmaz A.**, Özdiñer M., Sivrikaya S., “*Diamin Türevli Salen Tipi Schiff Bazlarının Sentezi, Kompleks Verme Yatkınlığı Ve Yapılarının Karakterizasyonu*” EsAn-2016 IV. Eser Analiz Kongresi, Sakarya, 2016.