

**T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİM-YL-2006-0006**

**TİYAZOLLERİN TÜREVLERİNİN VE
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ**

HAZIRLAYAN: Hakan Can SÖYLEYİCİ

DANIŞMAN: Yrd.Doç. Dr. Nursabah SARIKAVAKLI

AYDIN-2006

ÖZ

Bu çalışmada, bir seri 2-amino-4-ariltiyazol sentezlenmiştir. Bileşikler, iyot varlığında, tiyüre ve asetofenon türlerinin reaksiyonu ile elde edilmiştir. 2-amino-4-aril-tiyazollerin aromatik aldehytlerle reaksiyonu ile Schiff bazları sentezlenmiş ve bu Schiff bazlarının, nikel ve kobalt tuzlarıyla kompleks formları oluşturulmuştur.

Ligand ve komplekslerin yapıları, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve IR spektroskopi teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

ABSTRACT

In this study, a series of 2-amino-4-arylthiazoles were synthesized. Compounds were prepared by reaction of substituted acetophenones with thiourea in the presence of iodine. Reactions of 2-amino-4-arylthiazoles with aromatic aldehydes afforded the corresponding Schiff bases. Complex formation of the latter with nickel and cobalt salts was studied.

The structures of ligand and complexes were determined by ^1H -NMR, ^{13}C -NMR and IR spectroscopy techniques.

ANAHTAR KELİMELER / KEY WORDS: Tiyazol, Asetofenon, Schiff bazı, Kompleks, Ligand / Thizole, Acetophenone, Schiff Base, Complex, Ligand,

İÇİNDEKİLER

ÖZ VE ABSTRACT.....	i
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Schiff Bazları.....	2
2.2. Tiyazoller Hakkında Genel Bilgiler.....	5
2.2.1. Tiyazollerin Elde Edilmesi.....	7
2.2.1.1. α -Halojen karbonil bileşiklerinden Tiyazollerin elde edilmesi.....	7
2.2.1.2. α -Açilaminoketonlardan.....	9
2.2.1.3. Tiyazol elde edilmesi.....	10
2.2.1.4. Benzotiyazoller ve İzobenzotiyazoller.....	10
2.3. 2-Amino-4-Süstitüe-1,3-Tiyazollerin Sentezi, Reaksiyonları ve Kullanım Alanları.....	11
2.3.1. 2-Amino-4-Süstitüe-1,3-Tiyazollerin Sentezi.....	12
2.3.1.1. Ketonlardan yapılan sentezler.....	12
2.3.1.1.1. Halojen ve tiyoüre kullanarak yapılan sentezler.....	12
2.3.1.1.2. NBS ve tiyoüre kullanarak yapılan sentezler.....	12
2.3.1.1.3. Oksidasyon ajanlar ve tiyoüre kullanarak yapılan sentezler.....	13
2.3.1.1.4. Formamidin Disülfid Dihidrobromid kullanılarak yapılan sentezler....	14

2.3.1.2. α -Haloketonlardan yapılan sentezler.....	14
2.3.1.3. α -Haloketon türevlerinden yapılan sentezler.....	15
2.3.1.4. Çeşitli Metotlar Kullanılarak Yapılan Sentezler.....	16
2.3.2. 2-Amino-4-Süstitüe-1,3-Tiyazollerin Reaksiyonları	17
2.3.2.1. Açılasyon reaksiyonları	17
2.3.2.1.1. Asitlerle açılasyon.....	17
2.3.2.1.2. Asitanhidritlerle açılasyon.....	18
2.3.2.1.3. Asitklorürlerle açılasyon.....	19
2.3.2.2. Alkilasyon.....	20
2.3.2.3. Kloraçil klorürlerle reaksiyonu.....	20
2.3.2.4. Aril sülfoniklorürlerle reaksiyonu.....	20
2.3.2.5. İzosiyanat ve izotiyosiyanat ile reaksiyonu.....	21
2.3.2.6. Okzalat ve oksallilklorürlerle reaksiyonu.....	22
2.3.2.7. Mannich reaksiyonu.....	23
2.3.2.8. Aldehitlerle reaksiyonu.....	24
2.3.2.9. 3,1-benzoksazin-4-onlarla reaksiyonu.....	24
2.3.2.10. Amonyum Tiyosiyanat ile Reaksiyonu.....	25
2.3.2.11. CS ₂ /2MeI ile reaksiyonu.....	25
2.3.2.12. Çeşitli reaksiyonlar.....	26
2.3.2.13. Siklizasyon Reaksiyonları.....	27
2.3.2.13.1. Tiyazolo[3,2-a]pirimidin-5-on' ların oluşumu.....	27
2.3.2.13.2. Tiyazolo[3,2-a]pirimidin-7-on' ların oluşumu.....	28
2.3.2.13.3. Kloronikotinik asit ile reaksiyonu.....	29
2.3.2.13.4. Pirimidindion oluşumu.....	29

2.3.2.13.5. α -Halokarbonil bileşikleri ile reaksiyonu.....	30
2.3.2.13.6. p-Benzokinon ile reaksiyonu.....	30
2.3.2.13.7. Kloranil ile reaksiyonu.....	31
2.3.2.13.8. Cl-SCCl ₃ ve aromatik aminlerle reaksiyonu.....	31
2.3.2.14. Elektrofilik süstitüsyon reaksiyonları.....	32
2.3.2.14.1. Süfolama.....	32
2.3.2.14.2. Halojenasyon.....	33
2.3.2.14.3. Formilasyon	33
2.3.2.14.4. Klorosülfonasyon.....	33
2.3.2.14.5. Diazonyum tuzu kenetlenmesi.....	34
2.3.2.15. Diğer Süstitüsyon Reaksiyonları.....	34
3. MATERYAL VE METOT.....	36
3.1. Araç ve Gereçler.....	36
3.2. Kimyasal Maddeler.....	36
3.3. Çıkış Maddelerinin ve Ligandların Sentezi.....	37
3.3.1. 2-Amino-4-feniltiyazol (TH ₁) Bileşiğinin Sentezi.....	37
3.3.2. 2-Amino-4-(2-naftil)-tiyazol (TH ₂) Bileşiğinin Sentezi.....	38
3.3.3. 2-Amino-4-(4-metilfenil)tiyazol (TH ₃) Bileşiğinin Sentezi.....	39
3.3.4. 2-Amino-4-(4-nitrofenil)tiyazol (TH ₄) Bileşiğinin Sentezi.....	40
3.3.5. 2-Amino-4-(4-hidroksifenil)tiyazol (TH ₅) Bileşiğinin Sentezi.....	41
3.3.6. 4-Fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L ¹ H) Ligandının Sentezi.....	42
3.3.7. 4-(4-metilfenil)-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L ² H) Ligandının Sentezi.....	43

3.3.8. Fenil[(4-fenil-1,3-tiyazol-2-yil)imino]] asetaldehitoksim (TO) Bileşiğinin Sentezi.....	44
3.4. Metal Komplekslerinin Sentezi.....	44
3.4.1. 4-Fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^1H) Ligandının Ni Kompleksinin Sentezi.....	44
3.4.2. 4-Fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^1H) Ligandının Co Kompleksinin Sentezi.....	45
3.4.3. 4-(4-metilfenil)-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^2H) Ligandının Ni Kompleksinin Sentezi.....	46
3.4.4. 4-(4-metilfenil)-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^2H) Ligandının Co Kompleksinin Sentezi.....	48
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	49
4.1. 2-Amino-4-feniltiyazol (TH_1) Bileşiğinin Karakterizasyonu.....	49
4.2. 2-Amino-4-(2-naftil)-tiyazol (TH_2) Bileşiğinin Karakterizasyonu.....	53
4.3. 2-Amino-4-(4-metilfenil)tiyazol (TH_3) Bileşiğinin Karakterizasyonu.....	56
4.4. 2-Amino-4-(4-nitrofenil)tiyazol (TH_4) Bileşiğinin Karakterizasyonu.....	61
4.5. 2-Amino-4-(4-hidroksifenil)tiyazol (TH_5) Bileşiğinin Karakterizasyonu.....	65
4.6. 4-Fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^1H) Ligandının Karakterizasyonu.....	69
4.7. 4-(4-metilfenil)-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^2H) Ligandının Karakterizasyonu.....	74
4.8. Fenil[(4-fenil-1,3-tiyazol-2-yil)imino]] asetaldehitoksim (TO) Bileşiğinin karakterizasyonu.....	79
4.9. 4-Fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^1H) Ligandının Ni Kompleksinin Karakterizasyonu.....	83
4.10. 4-Fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^1H) Ligandının Co	85

Kompleksinin Karakterizasyonu.....	
4.11. 4-(4-metilfenil)-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^2H)	
Ligandının Ni Kompleksinin Karakterizasyonu.....	87
4.12. 4-(4-metilfenil)-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^2H)	
Ligandının Co Kompleksinin Karakterizasyonu.....	89
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	91
ÖZET.....	93
SUMMARY.....	94
TEŞEKKÜR.....	95
KAYNAKLAR.....	96
ÖZGEÇMİŞ.....	101

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 4.1. 2-Amino-4-feniltiyazol (TH ₁) bileşiğinin IR spektrumu sonuçları.....	49
Çizelge 4.2. 2-Amino-4-feniltiyazol (TH ₁) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrum sonuçları.....	50
Çizelge 4.3. 2-Amino-4-feniltiyazol (TH ₁) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrum sonuçları.....	50
Çizelge 4.4. 2-Amino-4-(2-naftil)-tiyazol (TH ₂) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrum sonuçları.....	53
Çizelge 4.5. 2-Amino-4-(2-naftil)-tiyazol (TH ₂) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrum sonuçları.....	53
Çizelge 4.6. 2-Amino-4-(4-metilfenil)tiyazol (TH ₃) bileşiğinin IR spektrumu sonuçları.....	56
Çizelge 4.7. 2-Amino-4-(4-metilfenil)tiyazol (TH ₃) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrum sonuçları.....	57
Çizelge 4.8. 2-Amino-4-(4-metilfenil)tiyazol (TH ₃) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrum sonuçları.....	57
Çizelge 4.9. 2-Amino-4-(4-nitrofenil)tiyazol (TH ₄) Bileşiğinin IR spektrumu sonuçları.....	61
Çizelge 4.10. 2-Amino-4-(4-nitrofenil)tiyazol (TH ₄) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrum sonuçları.....	61
Çizelge 4.11. 2-Amino-4-(4-nitrofenil)tiyazol (TH ₄) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrum sonuçları.....	62
Çizelge 4.12. 2-Amino-4-(4-hidroksifenil)tiyazol (TH ₅) Bileşiğinin IR spektrum sonuçları.....	65

Çizelge 4.13. 2-Amino-4-(4-hidroksifenil)tiyazol (TH ₅) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrum sonuçları.....	65
Çizelge 4.14. 2-Amino-4-(4-hidroksifenil)tiyazol (TH ₅) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrum sonuçları.....	66
Çizelge 4.15. 4-Fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L ¹ H) IR spektrumu sonuçları.....	69
Çizelge 4.16. 4-Fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L ¹ H) ¹ H-NMR spektrum sonuçları.....	70
Çizelge 4.17. 4-Fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L ¹ H) ¹³ C-NMR spektrum sonuçları.....	70
Çizelge 4.18. 4-(4-metilfenil)-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L ² H) IR spektrumu sonuçları.....	74
Çizelge 4.19. 4-(4-metilfenil)-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L ² H) ¹ H-NMR spektrum sonuçları.....	75
Çizelge 4.20. 4-(4-metilfenil)-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L ² H) ¹³ C-NMR spektrum sonuçları.....	75
Çizelge 4.21. Fenil[(4-fenil-1,3-tiyazol-2-yil)imino] asetaldehitoksim (TO) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrum sonuçları.....	79
Çizelge 4.22. Fenil[(4-fenil-1,3-tiyazol-2-yil)imino] asetaldehitoksim (TO) Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrum sonuçları.....	80
Çizelge 4.23. 4-Fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L ¹ H) ligandı Ni kompleksi IR spektrumu sonuçları.....	83
Çizelge 4.24. 4-Fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L ¹ H) ligandı Co kompleksi IR spektrumu sonuçları.....	85
Çizelge 4.25. 4-(4-metilfenil)-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L ² H) ligandı Ni kompleksi IR spektrumu sonuçları.....	87

Çizelge 4.26. 4-(4-metilfenil)-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L ² H) ligandını, Co kompleksi IR spektrumu sonuçları.....	89
---	----

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Genel Schiff bazı reaksiyonu.....	3
Şekil 2.2. Schiff bazı oluşum mekanizması.....	3
Şekil 2.3 Dinitro anilinin rezonans formülü.....	4
Şekil 2.4.Tiyazol ile izotiyazolün yapı formülleri.....	5
Şekil 2.5. Tiyazol türleri.....	5
Şekil 2.6. B1 vitaminin yapı formülü.....	6
Şekil 2.7. Sülfatiyazol, ultraseptil ve süksionilsülfatiyazolün yapı formülleri.....	6
Şekil 2.8. Penisilinin yapı formülü.....	7
Şekil 2.9. α -Halojen karbonillerden tiyazollerin elde edilmesi reaksiyonu.....	8
Şekil 2.10. Tiyazol oluşum reaksiyonu.....	8
Şekil 2.11. Tiyoüre ile yapılan tiyazol reaksiyonu.....	8
Şekil 2.12. Kloraseton ilavesiyle oluşan tiyazol reaksiyonu.....	9
Şekil 2.13. 2-Aminotiyazol oluşum reaksiyonu.....	9
Şekil 2.14. α -Açıl amino ketonlardan tiyazollerin elde edilmesi reaksiyonu.....	10
Şekil 2.15. Tiyazol eldesi.....	10
Şekil 2.16. Benzotiyazol ve izobenzotiyazol.....	10
Şekil 2.17. 2-merkaptobenzotiyazol.....	11
Şekil 2.18. Formik asitle benzotiyazol eldesi.....	11
Şekil 2.19. o-Merkaptoanilidinlerden benzotiyazol eldesi.....	11
Şekil 2.20. 2-Amino-4-sübstitüe-1,3-tiyazollerin sentezi.....	12
Şekil 2.21. 2-Aminotiyazollerin eldesi.....	12

Şekil 2.22. 2-Aminotiyazollerin eldesi.....	13
Şekil 2.23. TTS kullanılarak yapılan 2-Amino Tiyazollerin eldesi.....	13
Şekil 2.24. HTIB kullanılarak 2-Amino Tiyazollerin eldesi.....	14
Şekil 2.25. 2-Amino-4-Sübstitüe-1,3-Tiyazollerin eldesi.....	14
Şekil 2.26. Hantzsch Tiyazol senteziyle 2-Amino-4-Sübstitüe-1,3-Tiyazol eldesi.....	15
Şekil 2.27. Hidroksilimin ve malonnitril.....	15
Şekil 2.28. 2-Amino-4-Sübstitüe-1,3-Tiyazol sentezi.....	15
Şekil 2.29. 2-amino-4-feniltiyazol eldesi.....	16
Şekil 2.30. 2-Amino-4-Feniltiyazol eldesi.....	16
Şekil 2.31. 2,4-Diaminotiyazol eldesi.....	16
Şekil 2.32 2-Aminotiyazollerin fosforoksiklorür katalizörlüğünde verdiği reaksiyon.....	17
Şekil 2.33. Kumarin karboksiamid yapı formülü.....	17
Şekil 2.34. Tetrazol türevinin yapı formülü.....	18
Şekil 2.35. 3-Açıl-2-açılımıno-2,3-dihidrotiyazol yapı formülü.....	18
Şekil 2.36. N-(-2-tiyazolil)amid yapı formülü.....	19
Şekil 2.37. N-(-2-tiyazolil)amidlerin açık yapıları.....	19
Şekil 2.38. 2-(3-ariloksi/arilpropil)aminotiyazol eldesi.....	20
Şekil 2.39. 2-(kloraçilamino)-4-sübsitüe tiyazol eldesi.....	20
Şekil 2.40. 2-sülfonamido tiyazol eldesi.....	20
Şekil 2.41. N-(2-tiyazolil)klorometansülfonamid.....	21
Şekil 2.42. Sülfonilamidotiyazol açık yapısı.....	21
Şekil 2.43. N-sübstitüe-N'-(4-aril-2-tiyazolil)tiyokarbamid eldesi.....	22

Şekil 2.44. N-(2-tiyazolil)-N'-benzoiltiyoüre eldesi.....	22
Şekil 2.45. Tiyazoliloksamat eldesi.....	23
Şekil 2.46. Mannich bazı eldesi.....	23
Şekil 2.47. Schiff bazı eldesi.....	24
Şekil 2.48. Tiyazolilkinazon eldesi.....	24
Şekil 2.49. Ditiyazol-2-yılamin eldesi.....	25
Şekil 2.50. Dimetil-N-(4-aril-2-tiyazolil)ditiyokarbonimidat eldesi.....	25
Şekil 2.51. Tiyazol eldesi.....	26
Şekil 2.52. N-(4-fenil-2-tiyazolil)asetamid eldesi.....	26
Şekil 2.53. N- α -(4-fenil-2-tiyazolil)trifenilfosfinimin eldesi.....	26
Şekil 2.54. N-(4-aril-2-tiyazolil)-2,2-diarilazometin eldesi.....	27
Şekil 2.55. 3,7-disübstitüe-tiyazolo[3,2-a]pirimidin-5-on eldesi.....	27
Şekil 2.56. 6-kloro-etil-7-metil-tiyazolo[3,2-a]pirimidin-5-on eldesi.....	28
Şekil 2.57. 3,5-disübstitüe-tiyazolo[3,2-a]pirimidin-7-on eldesi.....	28
Şekil 2.58. 5,6-dihidrotiyazolo[3,2-a]pirimidin-7-on eldesi.....	29
Şekil 2.59. 3-aril-5H-piridol[2,3-d]tiyazolo[3,2-a]pirimidin-5-on ve 9-aril-5H-5-okso-pirido[3',2';5,6]pirimido[2,1-b]tiyazollerin açık yapıları.....	29
Şekil 2.60. 3,6-disübstitüe-imidazol[2,1-b]tiyazol eldesi.....	30
Şekil 2.61. 6-hidroksi-3-sübstitüetiyazolo[3,2-a]benzimidazol açık yapısı.....	30
Şekil 2.62. 2,5-dikloro-3,6-bis(2-tiyazolilamino)1,4-benzokinon açık yapısı.....	31
Şekil 2.63. 3,5-disübstitüe-3H-tiyazolo[2,3-c][1,2,4]tiyadiazol eldesi.....	31
Şekil 2.64. 2-Tiyazolilsülfamik asitin açık yapısı.....	32
Şekil 2.65. Aminosülfonik asitin açık yapısı.....	32
Şekil 2.66. 2-Tiyazolilsülfamik asitin açık yapısı.....	32

Şekil 2.67. 2-amino-5-halojeno tiyazol.....	33
Şekil 2.68. 5-formil-tiyazol.....	33
Şekil 2.69. 2-Aminoasetil-4-fenil-tiyazol.....	33
Şekil 2.70. 2-Amino-5-aril-tiyazol türevlerinin açık yapıları.....	34
Şekil 2.71. Schiff bazı.....	34
Şekil 2.72. 2-Amino-4-fenil-5-rodanatiyazolün açık yapısı.....	35
Şekil 2.73. Maleimid açık yapısı.....	35
Şekil 2.74. bis(2-Amino-5-tiyazolil)sülfid açık yapısı.....	35
Şekil 3.1. 2-Amino-4-feniltiyazol bileşiğinin elde edilme reaksiyonu.....	37
Şekil 3.2. 2-Amino-4-(2-naftil)-tiyazol bileşiğinin elde edilme reaksiyonu.....	38
Şekil 3.3. 2-Amino-4-(4-metilfenil) tiyazol bileşiğinin elde edilme reaksiyonu.....	39
Şekil 3.4. 2-Amino-4-(4-nitrofenil) tiyazol bileşiğinin elde edilme reaksiyonu.....	40
Şekil 3.5. 2-Amino-4-(4-hidroksifenil) tiyazol bileşiğinin elde edilme reaksiyonu.....	41
Şekil 3.6. L^1H Ligandının Sentezi.....	42
Şekil 3.7. L^2H Ligandının Sentezi.....	43
Şekil 3.8. Fenil [(4-fenil-1,3-tiyazol-2-yil)imino]asetaldoksim (TO) bileşiğinin elde edilme reaksiyonu.....	44
Şekil 3.9. 4-Fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^1H) Ligandının Ni Kompleksinin elde edilme reaksiyonu.....	45
Şekil 3.10. 4-Fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^1H) Ligandının Co Kompleksinin elde edilme reaksiyonu.....	46
Şekil 3.11. 4-(4-metilfenil)-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^2H)	

Ligandının Ni Kompleksinin elde edilme reaksiyonu.....	47
Şekil 3.12. 4-(4-metilfenil)-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^2H)	
Ligandının Co Kompleksinin elde edilme reaksiyonu.....	48
Şekil 4.1. 2-Amino-4-feniltiyazol (TH_1) bileşiğinin IR spektrumu.....	51
Şekil 4.2. 2-Amino-4-feniltiyazol (TH_1) bileşiğinin 1H -NMR spektrumu.....	51
Şekil 4.3. 2-Amino-4-feniltiyazol (TH_1) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrum.....	52
Şekil 4.4. 2-Amino-4-(2-naftil)-tiyazol (TH_2) bileşiğinin 1H -NMR spektrumu...	54
Şekil 4.5. 2-Amino-4-(2-naftil)-tiyazol (TH_2) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu..	54
Şekil 4.6. 2-Amino-4-(4-metilfenil)tiyazol (TH_3) bileşiğinin IR spektrumu.....	58
Şekil 4.7. 2-Amino-4-(4-metilfenil)tiyazol (TH_3) bileşiğinin 1H -NMR spektrumu.....	59
Şekil 4.8. 2-Amino-4-(4-metilfenil)tiyazol (TH_3) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrum.....	59
Şekil 4.9. 2-Amino-4-(4-nitrofenil)tiyazol (TH_4) bileşiğinin IR spektrumu.....	62
Şekil 4.10. 2-Amino-4-(4-nitrofenil)tiyazol (TH_4) bileşiğinin 1H -NMR spektrumu.....	63
Şekil 4.11. 2-Amino-4-(4-nitrofenil)tiyazol (TH_4) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.....	63
Şekil 4.12. 2-Amino-4-(4-hidroksifenil)tiyazol (TH_5) bileşiğinin IR spektrumu.....	66
Şekil 4.13. 2-Amino-4-(4-hidroksifenil)tiyazol (TH_5) bileşiğinin 1H -NMR spektrumu.....	67
Şekil 4.14. 2-Amino-4-(4-hidroksifenil)tiyazol (TH_5) ^{13}C -NMR spektrumu.....	67
Şekil 4.15. 4-Fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^1H) Ligandının IR spektrumu.....	71

Şekil 4.16. 4-Fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^1H) Ligandının 1H -NMR spektrumu.....	71
Şekil 4.17. 4-Fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^1H) Ligandının ^{13}C -NMR spektrumu.....	72
Şekil 4.18. 4-(4-metilfenil)-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^2H) Ligandının IR spektrumu.....	76
Şekil 4.19. 4-(4-metilfenil)-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^2H) Ligandının 1H -NMR spektrumu.....	77
Şekil 4.20. 4-(4-metilfenil)-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^2H) Ligandının ^{13}C -NMR spektrumu.....	77
Şekil 4.21. Fenil[(4-fenil-1,3-tiyazol-2-yil)imino]] asetaldehitoksim (TO) Bileşiğinin 1H -NMR spektrumu.....	81
Şekil 4.22. Fenil[(4-fenil-1,3-tiyazol-2-yil)imino]] asetaldehitoksim (TO) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.....	81
Şekil 4.23. 4-Fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^1H) Ligandının Ni kompleksinin IR spektrumu.....	84
Şekil 4.24. 4-Fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^1H) Ligandının Co kompleksinin IR spektrumu.....	86
Şekil 4.25. 4-(4-metilfenil)-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^2H) Ligandının Ni kompleksinin IR spektrumu.....	88
Şekil 4.26. 4-(4-metilfenil)-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^2H) Ligandının Co kompleksinin IR spektrumu.....	90

1. GİRİŞ

Bu çalışmanın amacı farklı gruplar taşıyan amin bileşikleri sentezlemek ve bu bileşiklerin verdiği tepkimeleri ve ürünleri incelemektir.

Bu amaçla seçilen 2-amino-4-aril tiyazoller gösterdikleri anti-bakteriyel özellikleri ile ön plana çıkarlar. İlaç sektöründe özellikle sülfogurubu taşıyan tiyazoller yaygın olarak kullanılmaktadır (Sadıgova et al. 2001). Doğal bileşiklere özellikle B12 vitaminine benzer tiyazol halkaları bu sektörde tiyazoller üzerine çalışma ve ilgiyi arttırmıştır. Aminotiyazoller gösterdikleri petrokimyasal, antibakteriyel ve fotokromik etki nedeniyle de üzerinde çalışılan bileşiklerdir (Uchikawa 1996).

Aldehit ve ketonların, uygun reaksiyon şartlarında primer aminlerle kondensasyonu sonucu oluşan karbon-azot çift bağı bulunan bileşikler Schiff bazları olarak bilinir (Schiff 1869). Schiff bazları koordinasyon bileşiklerinin incelenmesi özellikle son otuz yıldır üzerinde en çok çalışılan konulardan birisidir (Sadıgova 2005, Atkins, 1985; Criat, 1985; Giacomelli, 1985; Ghiron. 1985; Konefal, 1984; Kamenicek, 1984; Gündüz, 1980; Tüzün, 1980; Kolis, 1979; Feyyaz, 1979; Maggio, 1976). Ayrıca Schiff bazlarının indirgenmesiyle elde edilen karışık aminlerin koordinasyon bileşikleri de elde edilmekte ve özellikleri incelenmektedir (Gündüz, 1993).

Bu çalışmada hedeflenen farklı asetofenon bileşikleri ve tiyotürenin iyot katalizörlüğünde verdiği reaksiyonla yeni tiyazol bileşikleri sentezlemek, spektroskopik yöntemlerle yapılarını aydınlatmak ve bu bileşikleri kullanarak yeni Schiff bazları ortaya koymaktır.

Bir sonraki aşamada bu Schiff bazlarını geçiş metalleri ile reaksiyona sokarak farklı koordinasyon bileşikleri elde edilmesi tasarlanmaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Schiff Bazları

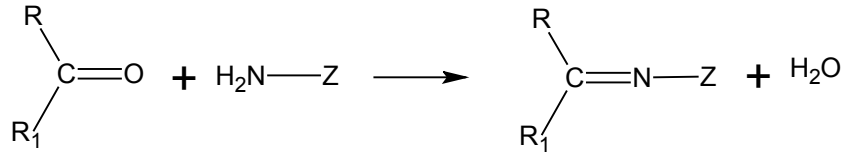
Aldehit ve ketonların, uygun reaksiyon şartlarında primer aminlerle kondensasyonu sonucu oluşan karbon-azot çift bağı bulunan bileşikler Schiff bazları olarak bilinir (Schiff 1869) . Genel olarak yapılarında karbon-azot çift bağı bulunan bileşiklere AZOMETİN bileşikler ve karbon-azot çift bağından oluşan fonksiyonel gruba da azometin grubu denir. (Gündüz 1993).

Primer aminlerle karbonil bileşiklerinin (aldehit ve ketonların) kondensasyonu ile ilk kez 1864 yılında Hugo Schiff adında bir bilim adamı tarafından elde edilen ve o zamandan beri Schiff bazları ile bilinen azometin bileşiklerinin oluşum mekanizmaları ve kompleks oluşturma özellikleri literatürde oldukça çok incelenmiştir.

Bu bileşikler çok zayıf bazik özellik gösterirler, bunlar ilk defa 1930'larda Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmaya başlanmış olup, koordinasyon kimyası açısından önemli bir gelişmedir (Pfeiffer, 1932). Çünkü o güne kadar bilim adamları NH_3 , $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CN^- gibi küçük moleküllü ligandları kullanmak zorundaydılar. Schiff bazları koordinasyon kimyasında yeni ve daha geniş bir uygulama alanı bulmuştur.

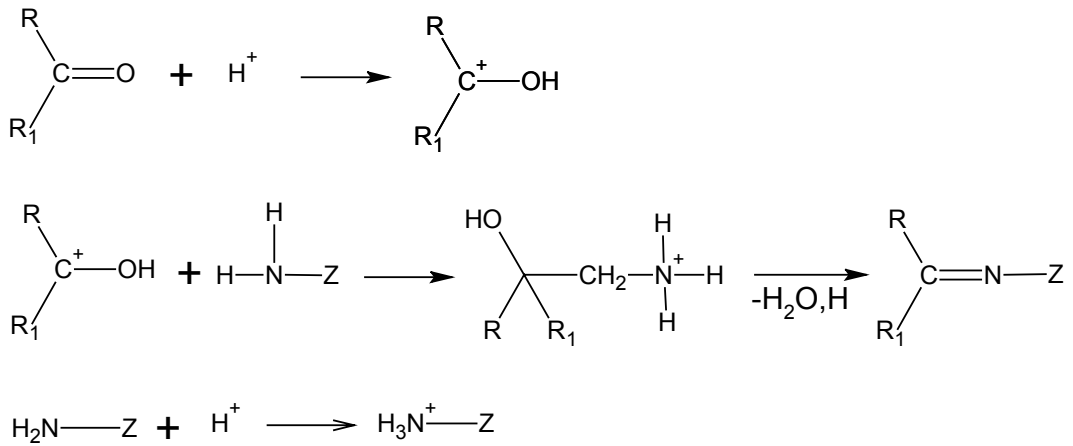
Schiff bazları koordinasyon kimyasında çok kullanılan ligandlardır. Yüklü ve yüksüz grupların meydana getirdiği ligandlar merkez atomuna donör atomlarla bağlanarak koordinasyon bileşiklerini meydana getirirler. Schiff bazları da yapısında bulunan donör atomların sayısına bağlı olarak etkin bir şelat oluştururlar.

Kondenzasyon reaksiyonları karbonil bileşiklerinin kalitatif ve kantitatif tayinlerine olanak vermektedir. Genel bir kondenzasyon reaksiyonu şekil 2.1 'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Genel Schiff bazı reaksiyonu

R, R₁ ve Z ne kadar akseptör ve rezonansa katılan gruplar ise azometin bileşiği o kadar karalıdır. Kondenzasyon reaksiyonlarının mekanizması katılma-ayrılma reaksiyonu üzerinden yürüdüğünden azometin bileşiklerinin meydana gelmesi ortamın pH ı ile yakından ilgilidir. Reaksiyonun pH'a bağlılığını gösteren mekanizmayı şu şekilde gösterebiliriz (Şekil 2.2).

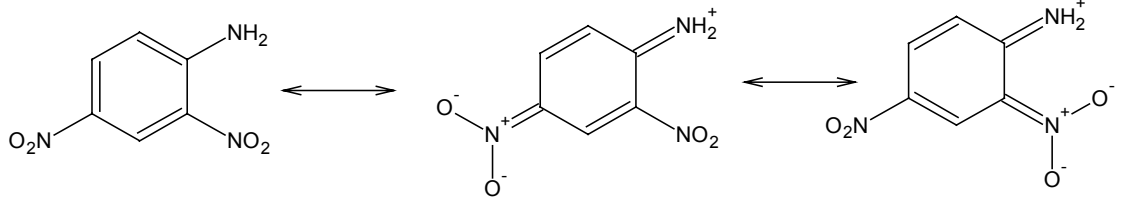


Şekil 2.2. Schiff bazı oluşum mekanizması

Görülüyor ki reaksiyonlarda H⁺ önemli rol oynamaktadır. Ancak aşırısından da kaçınmak gerektiği son reaksiyonda görülmektedir(katalizör ve inhibitör etki)

Ayrıca kondenzasyon reaksiyonlarında ortamda suyun bulunması denklemden de görüldüğü gibi reaksiyonu sola kaydırır. Bu nedenle susuz ortamlarda çalışılmasına özen gösterilmelidir. Azometin bileşiklerinin meydana

gelmesinde rezonansın önemli rol oynadığı bilinmektedir. Buna tipik bir örnek aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.3 Dinitro anilinın rezonans formülü

Koordinasyon kimyasında Schiff bazlarının ligand olarak kullanılması Alfred Werner'in çalışmalarından sonra önemli bir olay sayılmaktadır. Bu tarihten sonra elde edilen komplekslerden bir çoğu analitik amaçlarla kullanılmaya başlanmış ve bazı metal katyonları kalitatif ve kantitatif olarak bu tip ligandlarla tayin edilmişlerdir. Bu nedenle koordinasyon kimyası çalışmalarıyla analitik kimya çalışmaları çoğu kez iç içe olmuştur.

Schiff bazları koordinasyon bileşiklerinin incelenmesi özellikle son otuz yıldır üzerinde en çok çalışılan konulardan birisidir (Sadıgova 2005, Atkins, 1985; Criat, 1985; Giacomelli, 1985; Ghiron, 1985; Konefal, 1984; Kamenicek, 1984; Gündüz, 1980; Tüzün, 1980; Kolis, 1979; Feyyaz, 1979; Maggio, 1976). Ayrıca Schiff bazlarının indirgenmesiyle elde edilen karışık aminlerin koordinasyon bileşikleri de elde edilmekte ve özellikleri incelenmektedir (Gündüz, 1993).

Schiff bazları içinde en iyi ligandlar, azometin grubuna orto durumda -OH, -NH₂, -OCH₃, -SH gibi gruplar bulunduranlarıdır.

2.2. Tiyazoller Hakkında Genel Bilgiler

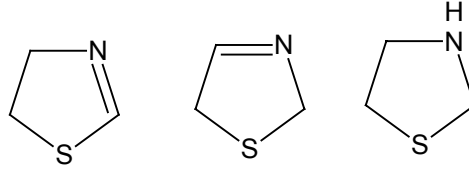
Tiyazol 1,3-azollerden biri olup Piridin kokusunda k.n.: 117 °C olan bir sıvıdır. Molekülü oldukça kararludur ve bazlığı çok zayıftır. Kükürt ve azot taşıyan beşli bir halka sisteminin en önemli temsilcisidir. Doğal bir halkadır ve tiyamininin (B₁ vitamini) fonksiyonlu kısmını oluşturur. Penisilinde de tiyazolidin halkası bulunur.

Beşli halkada bir kükürt ve bir azot atomu 1,3 yerinde bulunuyorsa "tiyazol"; 1,2 yerini içeriyorsa "izotiyazol" adını alır.



Şekil 2.4. Tiyazol ile izotiyazolün yapı formülleri

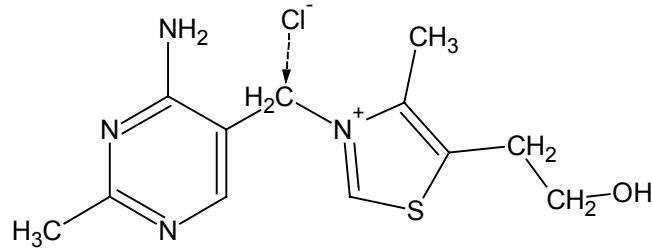
Aromatik karakterdeki bu bileşiklerin elektronik yapıları sp^2 hibritleşmiş oksijen atomu yerine sp^2 hibritleşmiş S atomu alınmak üzere; oksazol ve izooksazol halkalarının elektronik yapısı ile aynıdır. Tiyazol ve izotiyazoldeki azot atomu bir ortaklanmamış elektron çifti içerir. Dihidrotiyazollere "Tiyazolinler" ve tetrahidrotiyazollere ise "Tiyazolidinler" adı verilir.



Şekil 2.5. Tiyazol türleri

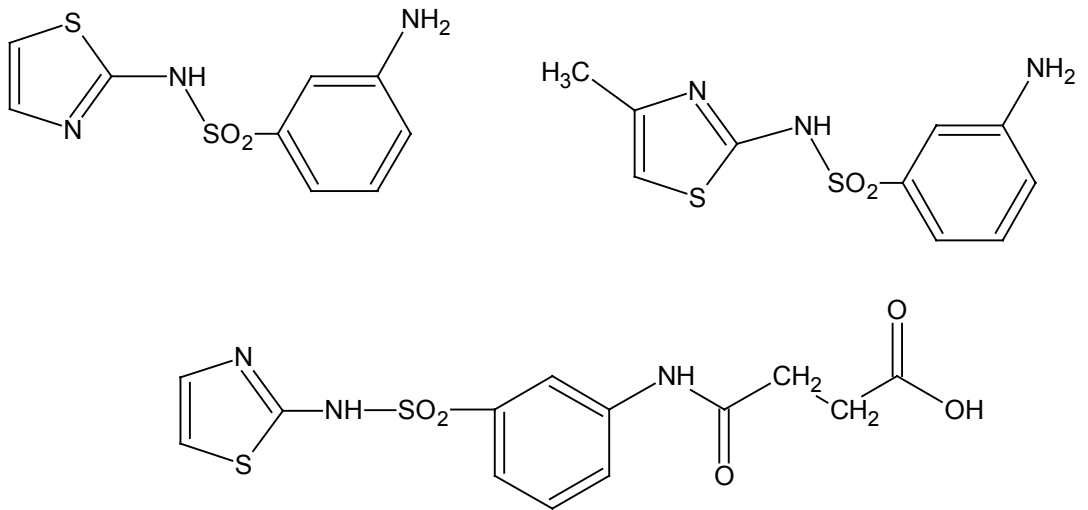
Tiyazol bileşiklerinin bazı türevleri tabiatta doğal olarak bulunmaktadır. Bunlardan biyolojik bakımdan önemli bir tiyazol bileşiği olan B1 vitamini; pirinç kepeği, maya, buğday embriyosu, çavdar unu, havuç, patates, yumurta sarısı, domates

ve portakalda bulunur. Bu bileşik beyin ve sinir metobolizması için çok önemlidir. Eksikliği halinde beri beri (sinir sisteminin bozulması sonucu gittikçe ilerleyen felç) hastalığı meydana gelir. B1 vitamini bir pirimidin ve bir tiyazol halkası içeren heterosiklik bir amino alkoldür. Erime noktası 250 °C olup tuz halinderenksiz, kristal yapılıdır ve suda çözünür. Bu bileşik ilk defa Jones ve Donatlı tarafından pirinç kepeğinden kristaller halinde elde edilmiştir. B₁ vitaminin yapı formülü aşağıdaki gibidir (Ulusoy, 1977) (Şekil 2.6).



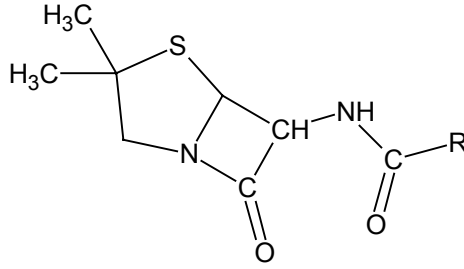
Şekil 2.6. B1 vitaminin yapı formülü

Antibakteriyel etkileri olan önemli bazı sülfü ilaçları da tiyazol halkası içerirler. Örneğin; sülfatiyazol (2-p-aminobenzen-sülfonamidotiyazol), ultraseptil (4-metil-2-p-aminobenzen-sülfonamidotiyazol) ve süksinilsülfatiyazol gibi... (Şekil2.7)



Şekil 2.7. Sülfatiyazol, ultraseptil ve süksinilsülfatiazolün yapı formülleri

Penisilinin doğal yapısında da tiyazolidin (indirgenmiş tiyazol) halkası bulunmaktadır. R grubu değişik alınarak farklı tiyazol türevleri elde edilebilir (Şekil 2.8).



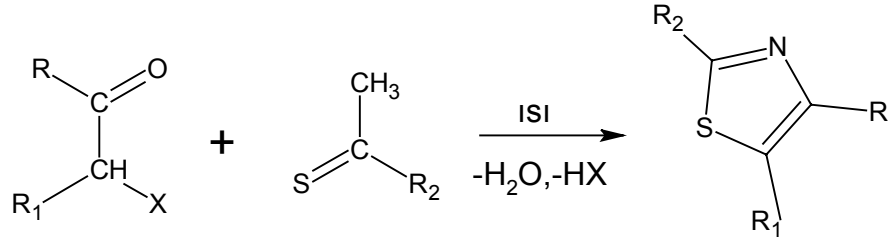
Şekil 2.8. Penisilinin yapı formülü

2.2.1. Tiyazollerin Elde Edilmesi

Tiyazol sentezleride oksazol sentezlerine benzerlik gösterir. Öyle ki oksijenli bileşenleri yerine kükürtlü bileşenleri alındığında tiyazol türevleri elde edilir. Tiyazoller genel olarak, α -Halojen karbonillerden ve α -açilamino ketonlardan elde edilirler (Kaupp et. al. 2003).

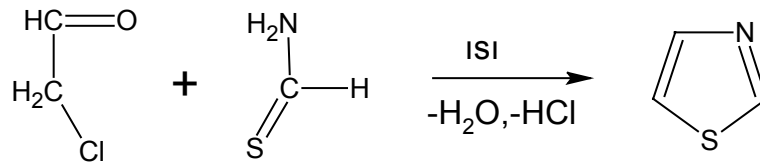
2.2.1.1. α -Halojen karbonil bileşiklerinden Tiyazollerin elde edilmesi

Genel olarak α -Halojen karbonil bileşiklerinin bir tiyoamit ile reaksiyonundan tiyazoller elde edilir. (Şekil2.9)



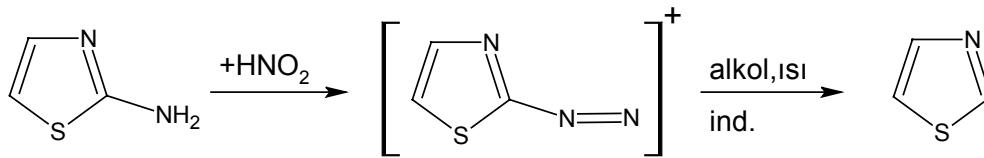
Şekil 2.9. α -halojen karbonillerden tiyazollerin elde edilmesi reaksiyonu

Kloraasetaldehitin tiyoformamid ile reaksiyonundan tiyazol elde edilebilir (Şekil 2.10).



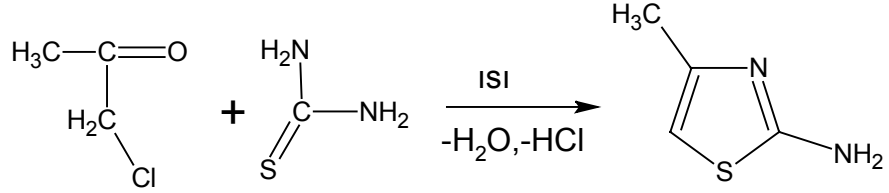
Şekil 2.10. Tiyazol oluşum reaksiyonu

Bu yöntemde tiyoamidler yerine tiyoüre de kullanılabilir. Bu durumda 2-amino tiyazoller elde edilir (Şekil 2.11). Örneğin,



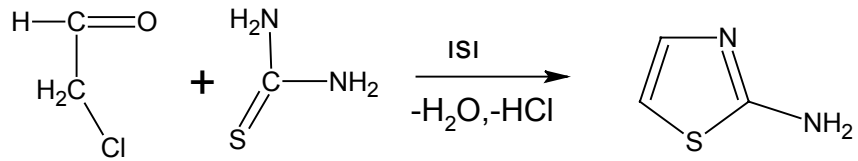
Şekil 2.11. Tiyoüre ile yapılan tiyazol reaksiyonu

Kloraseton ile tiyöüre, aynı reaksiyon ile 2-amino-4-metiltiyazolü verir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. Kloraseton ilavesiyle oluşan tiyazol reaksiyonu

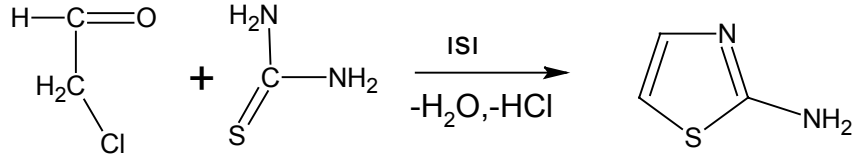
Bu yöntemde kloraseton yerine klorasetaldehit de kullanılabilir. Bu durumda 2-aminotiyazoller elde edilir (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. 2-Aminotiyazol oluşum reaksiyonu

2.2.1.2. α -Açilaminoketonlardan

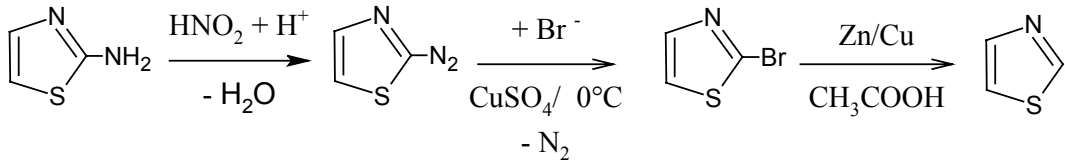
α -Açilaminoketonların P_2S_5 ile reaksiyonundan bir halka kapanması sonucu tiyazoller oluşur (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. α -Açıl amino ketonlardan tiyazollerin elde edilmesi reaksiyonu

2.2.1.3. Tiyazol elde edilmesi

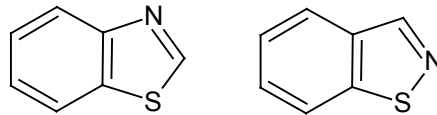
Tiyazol en iyi olarak 2-aminotiyazolün diazolanması üzerinden oluşan 2-bromotiyazolün indirgenmesinden ele geçer (Şekil 2.15).



Şekil 2.15. Tiyazol eldesi

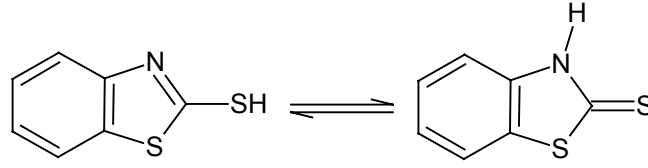
2.2.1.4. Benzotiyazoller ve İzobenzotiyazoller

Tiyazolün monobenzo türevi "Benzotiyazol" olarak tanımlanır. Benzotiyazol, k.n.: 234 °C olan ve kokusu kinolin kokusuna benzeyen bir bileşiktir (Şekil 2.16).



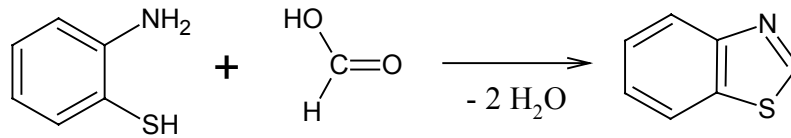
Şekil 2.16. Benzotiyazol ve izobenzotiyazol

Benzotiyazolün önemli bir türevi 2-Merkaptobenzotiyazoldür ki, bu bileşik kauçuk vulkanizasyonunda akseleratör olarak kullanılır (Şekil 2.17).



Şekil 2.17. 2-merkaptobenzotiyazol

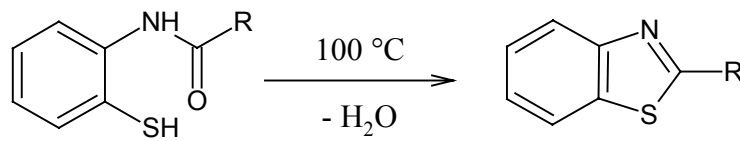
Benzotiyazol, 2-Merkaptobenzotiyazolün H_2O_2 ile oksitlenmesinden elde edildiği gibi, o-Aminotiyofenolün formik asid ile reaksiyonundan da elde edilebilir (Şekil 2.18).



Şekil 2.18. Formik asitle benzotiyazol eldesi

Bu yöntem ile, o-Aminotiyofenol türevleri ya da farklı karboksilli asitler kullanılarak, Benzotiyazol türevleri elde edilmesi olanaklıdır.

Benzotiyazollerin elde edilmesinde kullanılan bir başka yöntem de o-Merkaptoanilidlerin ısıtılarak halka kapanmasına uğratılmasıdır (Şekil 2.19).



Şekil 2.19. o-Merkaptoanilidinlerden benzotiyazol eldesi

2.3. 2-Amino-4-Süstitüe-1,3-Tiyazollerin Sentezi, Reaksiyonları ve Kullanım Alanları

2-Aminotiyazoller ve türevleri geniş bir alanda biyolojik aktivite gösterdikleri ve bu aktivitelerinin düşük miktarlarda bile çok olumlu sonuç göstermelerinden

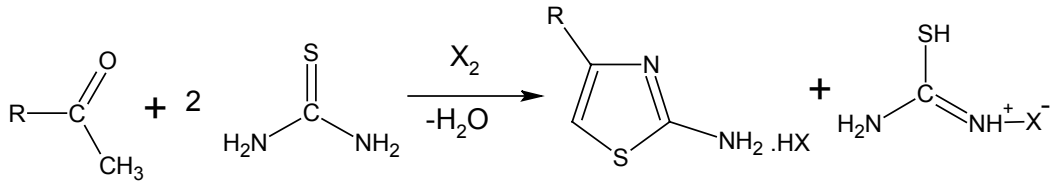
dolayı üzerinde çok çalışılan bir konudur. Uzun yıllardır üzerinde çalışılmış ve farklı türevlerin eldesi yapılmış bu gurubun eldesi ve reaksiyonları üzerine pek çok literatüre rastlanmaktadır (Metwally 2004). Bu literatürlere dayanarak 2-amino-4-sübstitüe-1,3-tiyazollerin sentezi ve reaksiyonları üzerine bir özet aşağıda verilmiştir.

2.3.1. 2-Amino-4-Sübstitüe-1,3-Tiyazollerin Sentezi

2.3.1.1. Ketonlardan yapılan sentezler

2.3.1.1.1. Halojen ve tiyoüre kullanarak yapılan sentezler

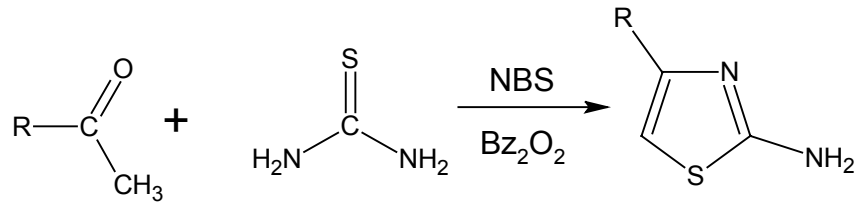
Metil ketonların 2 molüne 1 mol halojen ve 2 mol tiyoüre katılarak 2-Amino-4-Sübstitüe-1,3-Tiyazollerin Sentezi gerçekleştirilebilir (Dodson,R.M. et al.,1945) (X_2 : halojen, R: aromatik ve alifatik gruplar) (Şekil 2.20) .



Şekil 2.20. 2-Amino-4-sübstitüe-1,3-tiyazollerin sentezi

2.3.1.1.2. NBS ve tiyoüre kullanarak yapılan sentezler

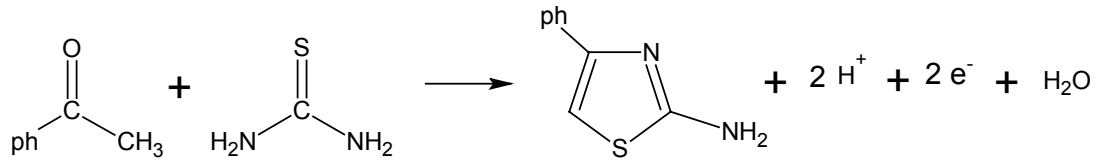
Metil ketonların benzoilperoksit ve N-bromosüksinimid katalizörlüğünde tiyoüre ile reaksiyonundan 2-aminotiyazoller elde edilir (Dahiya,R. Et al.,1986) (Şekil 2.21).



Şekil 2.21. 2-Aminotiyazollerin eldesi

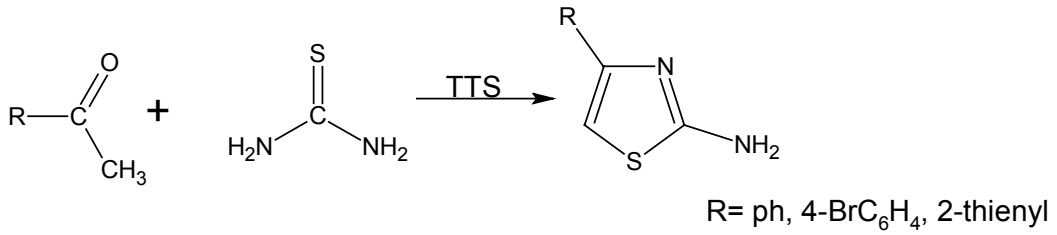
2.3.1.1.3. Oksidasyon ajanlar ve tiyoüre kullanarak yapılan sentezler

Metil ketonların, klorosülfinikasit, tiyoniklorür, sülfürmonoklorür gibi oksidasyon ajanlarının bulunduğu ortamda tiyoüre ile reaksiyonundan 2-aminotiyazoller elde edilir (Dodson,R.M. et al.,1946) (Şekil 2.22).



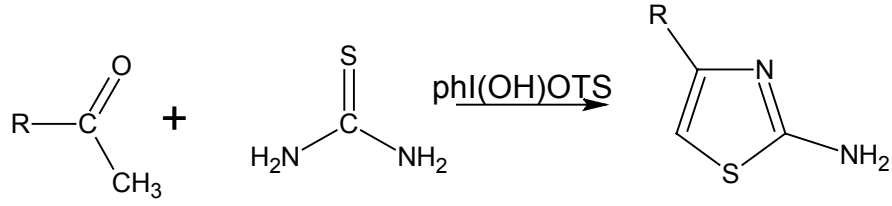
Şekil 2.22. 2-Aminotiyazollerin eldesi

Bu yöntemde oksidasyon ajanı olarak talyum(III)-p-tosilsülfonat kullanılarak geri soğutucu altında yapılması halinde verimde büyük bir artış olur. (Rao,V.R. et al., 1993)



Şekil 2.23. TTS kullanılarak yapılan 2-Amino Tiyazollerin eldesi

Aynı yöntemde talyum(III)-p-tosilsülfonat yerine, oda şartlarında diklormetan ortamında hidroksil-tosiloksil-iyodobenzen (HTIB) kullanıldığında daha ekonomik ve yüksek verimli bir tepkime gerçekleştirilmiş olur (Singh,S.P. et al.,1998) (Şekil 2.24).



Şekil 2.24. HTIB kullanılarak 2-Amino Tiyazollerin eldesi

2.3.1.1.4. Formamidin Disülfid Dihidrobromid kullanılarak yapılan sentezler

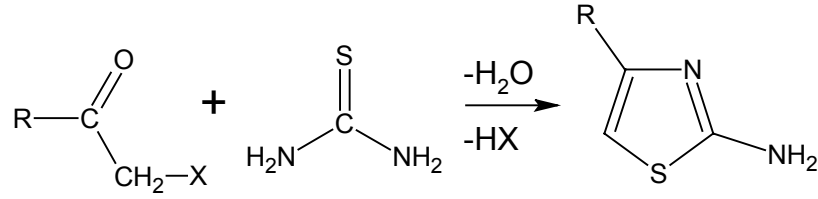
Metil ketonların formamidin disülfid dihidrobromid ile reaksiyonundan 2-amino-4-süstitüe-1,3-tiyazoller elde edilir. (King,L.C. et al., 1947) (Şekil 2.25).



Şekil 2.25. 2-Amino-4-Süstitüe-1,3-Tiyazollerin eldesi

2.3.1.2. α-Haloketonlardan yapılan sentezler

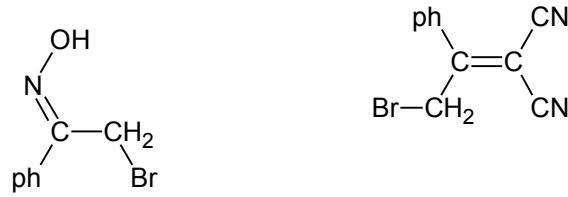
Tiyazollerin genel sentez yöntemi olan Hantzsch thiyazol sentezine göre α-Haloketonların tiyoüre ile reaksiyonundan 2-amino-4-süstitüe-1,3-tiyazoller elde edilir. Uygun polar çözücü ortamında gerçekleşen bu reaksiyonda yüksek verimle katı ürün elde edilir (Hantzsch,A. Et al., 1887) (Şekil 2.26).



Şekil 2.26. Hantzch Tiyazol senteziyle 2-Amino-4-Sübstitüe-1,3-Tiyazol eldesi

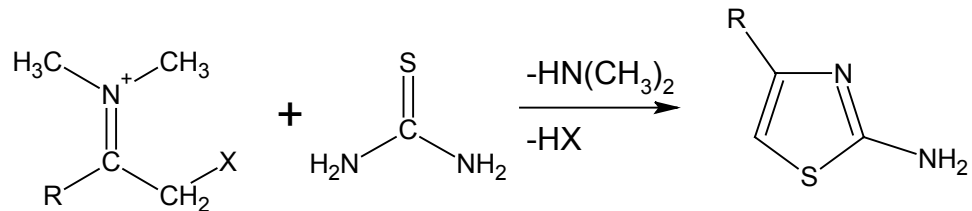
2.3.1.3. α -Haloketon türevlerinden yapılan sentezler

Bromoasetofenonoksim ve 2-bromo-1-feniletildenmmalonnitrlin tiyoüre ile reaksiyonundan 2-amino-4-sübstitüe-1,3-tiyazoller elde edilir. Bu reaksiyonda hidroksilimin ve malonnitril eliminasyonuyl halkanın kapanması gerçekleşir (Masaki,M. Et al.,1966; Svetlik,J.,1984) (Şekil 2.27).



Şekil 2.27. Hidroksilimin ve malonnitril

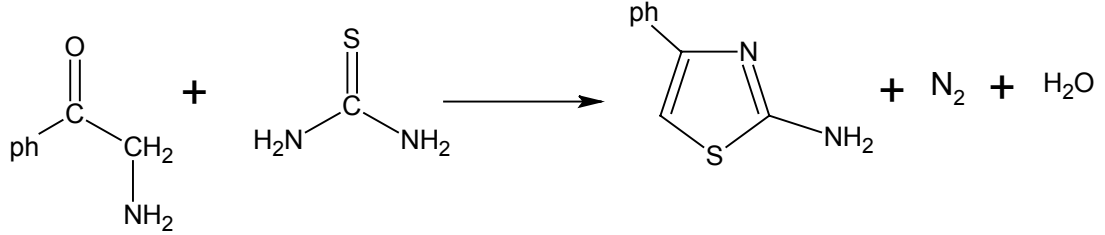
Halo-metil ketiminler metanol içerisinde tiyoüre ile reaksiyon vererek 2-amino-4-sübstitüe-1,3-tiyazoller' i verirler. N-izopropil türevleri bu reaksiyonu en rahat gerçekleştiren gruptur (Kimpe,N.De.,1996) (Şekil 2.28).



Şekil 2.28. 2-Amino-4-Sübstitüe-1,3-Tiyazol sentezi

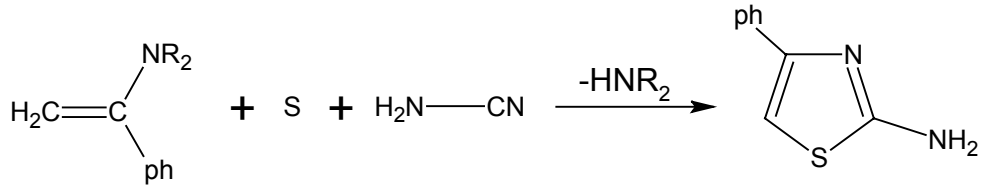
2.3.1.4. Çeşitli Metotlar Kullanılarak Yapılan Sentezler

Diazoasetofenonun tiyoüre ile geri soğutucu altında, alkol içerisinde kaynatılarak gerçekleştirilen reaksiyonundan 2-amino-4-feniltiyazol elde edilir (King,L.C.,1949) (Şekil 2.29).



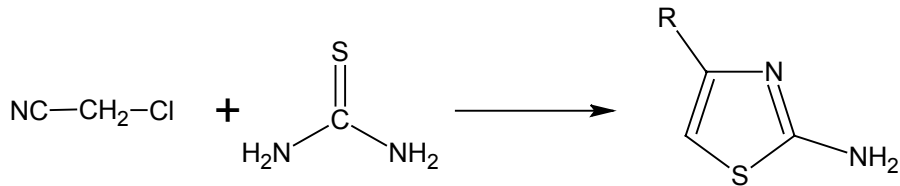
Şekil 2.29. 2-amino-4-feniltiyazol eldesi

Enamin tipi reaktifler elementel kükürt ve siyanamid ile oda şartlarında halka kapanması reaksiyonu vererek 2-amino-4-feniltiyazol' ü oluştururlar (Gewald,K., 1970) (Şekil 2.30).



Şekil 2.30. 2-Amino-4-Feniltiyazol eldesi

Tiyoüre ve kloroonitril tuzunun soğuk alkol içerisindeki reaksiyonu ile 2,4-diaminotiyazol bileşiği elde edilir (R: NH₂) (Davies,W.,1950) (Şekil 2.31).



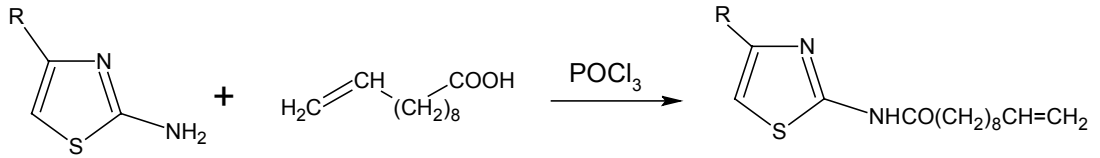
Şekil 2.31. 2,4-Diaminotiyazol eldesi

2.3.2. 2-Amino-4-Süstitüe-1,3-Tiyazollerin Reaksiyonları

2.3.2.1. Açılasyon reaksiyonları

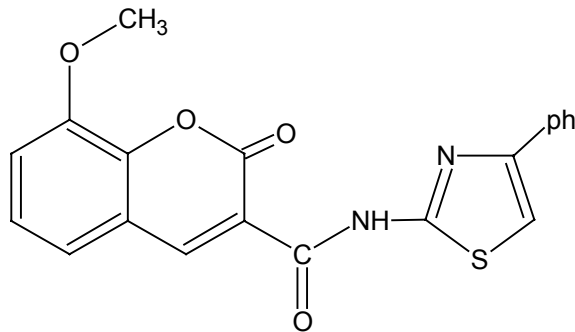
2.3.2.1.1. Asitlerle açılasyon

2-aminotiyazoller fosforoksiklorür katalizörlüğünde undekanoikasit ile asitamitleri oluştururlar (Vig,O.P.,1982) (Şekil 2.32).



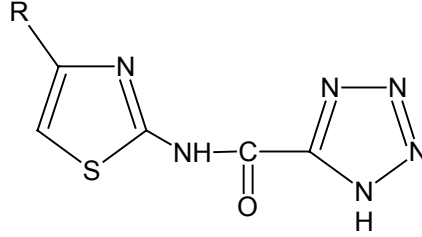
Şekil 2.32 2-Aminotiyazollerin fosforoksiklorür katalizörlüğünde verdiği reaksiyon

Bu reaksiyonda kumarin karboksilik asit kullanıldığında, yüksek anti-fungusidal ve anti-bakteriyel özelliğe sahip kumarin karboksiamid elde edilir (Shah,S. Et al.,1987) (Şekil 2.33).



Şekil 2.33. Kumarin karboksiamid yapı formülü

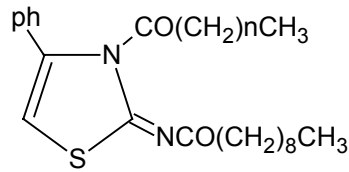
Yine farmokolojide çok kullanılan tetrazoller 2-aminotiyazol türevlerinin potasyum-1-H-tatrazol-5-karboksilat ile asetonitril-piridin karışımında muamelesinden elde edilir.(Yoshinaga, J.,1990) (Şekil 2.34).



Şekil 2.34. Tetrazol türevinin yapı formülü

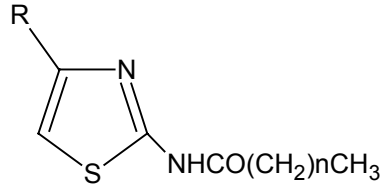
2.3.2.1.2. Asitanhidritlerle açılasyon

2-aminotiyazoller uygun ortamda asetik, propionic ve bütirik asitanhidritleri ile 3-açıl-2-açilimino-2,3-dihidrotiyazoller (Tetu,O. Et al.,1966) (Şekil 2.35).



Şekil 2.35. 3-Açıl-2-açilimino-2,3-dihidrotiyazol yapı formülü

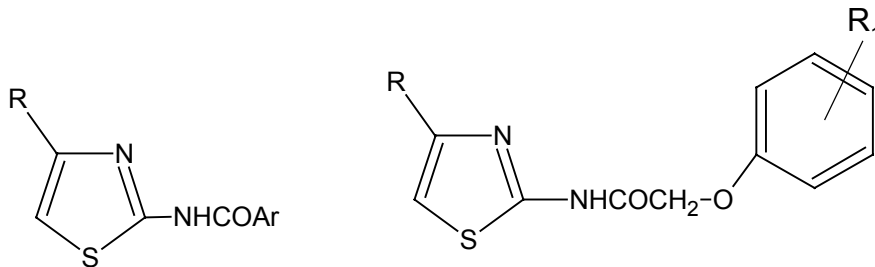
veya N-(-2-tiyazolil)amitleri verirler.(King,L.C. et al.,1950)



Şekil 2.36. N-(2-tiyazolil)amid yapı formülü

2.3.2.1.3. Asitklorürlerle açilasyon

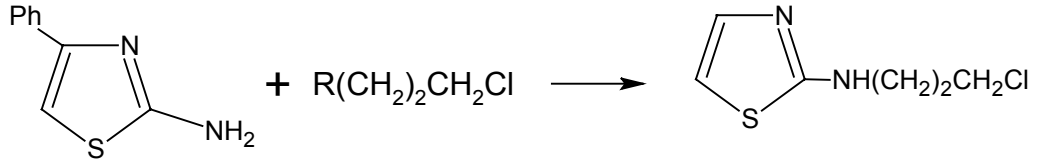
2-aminotiyazoller, aromatik veya heteroaromatik asitklorürlerle kuru piridin veya kuru benzen ortamında reaksiyon vererek N-(2-tiyazolil)amidleri verirler. Bu bileşiklerin hiperlipidemya, katarak ve diyabet tedavisinde kullanıldığı bilinmektedir. Bu maddelerin açık yapısı aşağıda görülmektedir.(Shoji,Y.,et al.,1995), (Ban,M.,1998), (Osman,A.M. et al.,1979) (Şekil 2.37).



Şekil 2.37. N-(2-tiyazolil)amidlerin açık yapıları

2.3.2.2. Alkilasyon

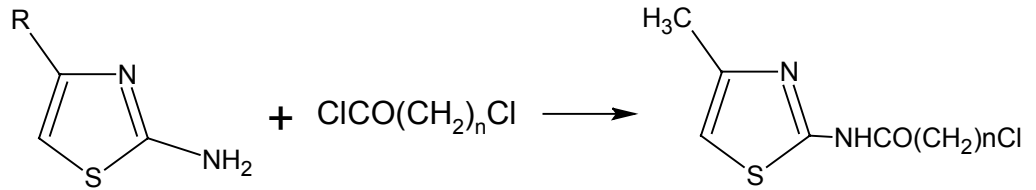
2-aminotiyazollerin, 3-aril/arilpropil klorürlerle reaksiyonundan 2-(3-ariloksi/arilpropil) aminotiyazoller sentezlenir (Geronikaki, A.A.,1998) (Şekil 2.38).



Şekil 2.38. 2-(3-ariloksi/arilpropil)aminotiyazol eldesi

2.3.2.3. Kloraçil klorürlerle reaksiyonu

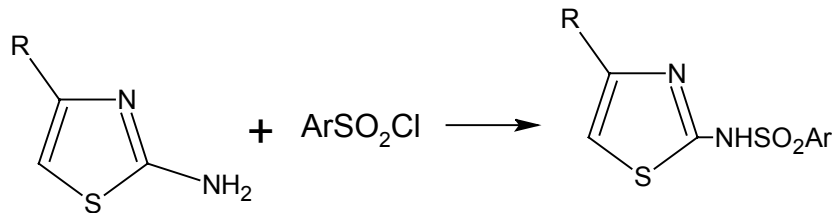
2-aminotiyazoller, kloraçil klorürlerle reaksiyon vererek 2-(kloraçilamino)-4-sübtitüe-tiyazollerini verirler (Ibatullin, U.G., et al., 1993) (Şekil 2.39).



Şekil 2.39. 2-(kloraçilamino)-4-sübsitüe tiyazol eldesi

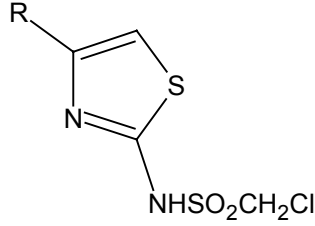
2.3.2.4. Aril sülfonil klorürlerle reaksiyonu

2-aminotiyazollerin piridin içerisinde uygun sülfonil klorürler ile tepkimesinden 2-sülfonamido-tiyazol serileri elde edilir. Bu bileşikler vücutta bulunan birtakım zararlı enzimlerin inhibisyonunda kullanılır (Röver,S., et al., 1997) (Şekil 2.40).



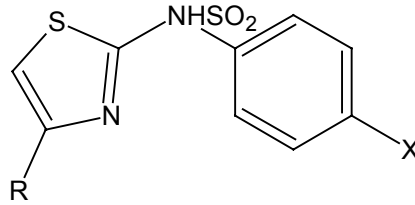
Şekil 2.40. 2-sülfonamido tiyazol eldesi

2-aminotiyazollerin klorometansülfonil klorürlerle tepkimesinden N-(2-tiyazolil) klorometansülfonamidler elde edilir (El-Hewehi, Z., et al., 1962) (Şekil 2.41).



Şekil 2.41. N-(2-tiyazolil)klorometansülfonamid

Sülfonilamidotiyazoller, 2-aminotiyazollerin 4-(N-asetilamino) benzensülfonilklörür ile sulu ortamda NaOH ve CH₃COOH eşliğinde olan tepkimesinden elde edilir (Hultquist, M.E., et al., 1951) (Şekil 2.42).

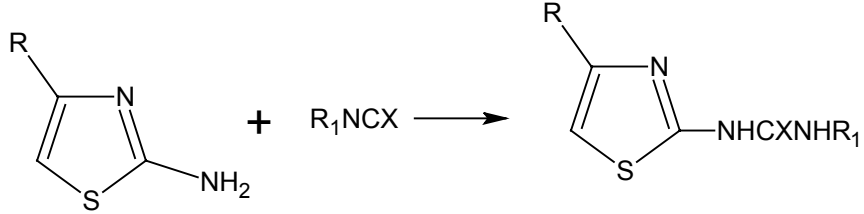


Şekil 2.42. Sülfonilamidotiyazol açık yapısı

2.3.2.5. İzosiyanat ve izotiyosiyanat ile reaksiyonu

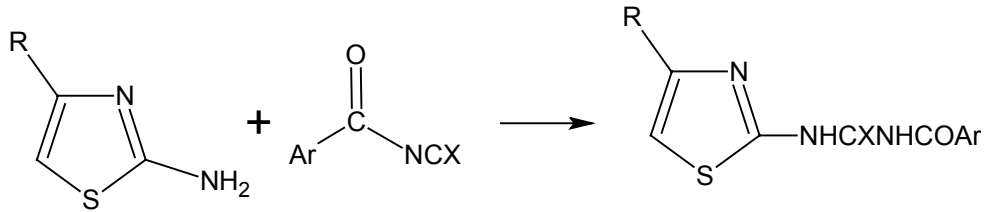
2-aminotiyazollerin alkil/aril izosiyanatlarla tepkimesinden N-aril/alkil-N'-(2-tiyazolil)üre bileşikleri elde edilir(X: O). 2-aminotiyazollerin alkil/aril izotiyosiyanatlarla tepkimesinden ise N-süstitüe-N'-(4-aril-2-tiyazolil)tiyokarbamid

bileşikleri elde edilir(X: S). (Lakhan,R.,et al.,2000). Elde edilen bu bileşikler anti-bakteriyel, anti-fungusidal, h rbisidal ve insecticidal aktivitesi yüksek maddelerdir (Yabuta,G., et al.,1990) ( ekil 2.43).



Şekil 2.43. N-sübstitüe-N'-(4-aril-2-tiyazolil)tiyokarbamid eldesi

2-aminotiyazollerin benzoilizotiyosiyanat ile reaksiyonundan N-(2-tiyazolil)-N'-benzoiltiyoy reler elde edilir (Barnikow,G., et al.,1971) ( ekil 2.44).

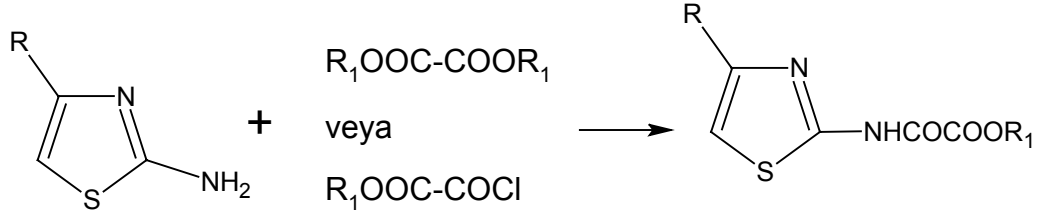


Şekil 2.44. N-(2-tiyazolil)-N'-benzoiltiyoy re eldesi

2.3.2.6. Okzalot ve oksallilklor rlerle reaksiyonu

Tiyozoliloksamatlar, 2-aminotiyazollerin alkiloksalilklor rlerle tepkimesi ile sentezlenir. Reaksiyon dialkiloksalatın, sodyumalkoksitli ortamda oda sıcaklığında

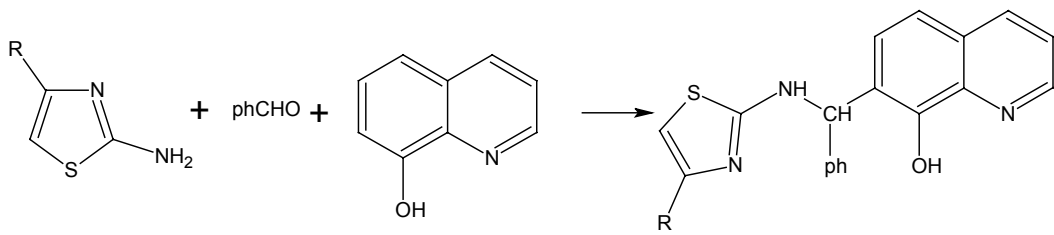
2-aminotiyazollerle tepkimeye girmesiyle yürür. Tiyozoliloksamatlar, anti-alerjik aktiviteleri ile bilinen bileşiklerdir.(Lesimple,P., et al.,1991).



Şekil 2.45. Tiyozoliloksamat eldesi

2.3.2.7. Mannich reaksiyonu

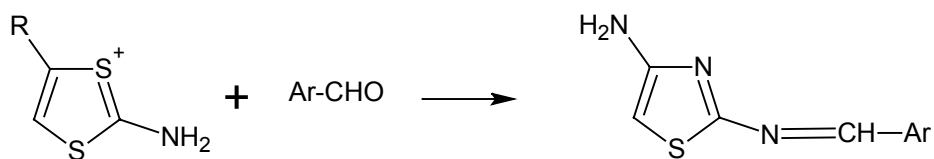
Biyolojik aktivitesi yüksek olan 7-süstitüe-8-hidroksikinolin bileşikleri, 8-hidroksikinolinin aromatik aldehit ve aminlerle Mannich reaksiyonu vermesiyle elde edilir. Aynı yöntemle 2-aminotiyazollerde benzaldehit ve 8-hidroksikinolin ile Mannich reaksiyonu vererek bir seri Mannich bazı oluştururlar. Reaksiyon etanol ortamında asetik asit varlığında gerçekleşir (Nath,J.P., et al.,1981) (Şekil 2.46).



Şekil 2.46. Mannich bazı eldesi

2.3.2.8. Aldehitlerle reaksiyonu

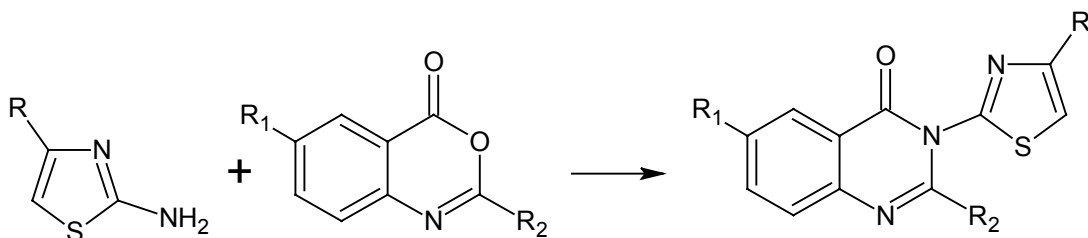
2-aminotiyazoller aromatik ve heterosiklik aldehitlerle kondenzasyon reaksiyonu vererek Schiff bazlarını oluştururlar.(Bhaskare,C.K., et al.,1995)



Şekil 2.47. Schiff bazı eldesi

2.3.2.9. 3,1-benzoksazin-4-onlarla reaksiyonu

2-aminotiyazollerin kuru piridin içerisinde benzoksazin-4-onlarla reaksiyonu sonucunda anti-bakteriyel etkisi yüksek tiyazolilkinazolonlar elde edilir (Badr,M.Z.A., et al.,1980) (Şekil 2.48).

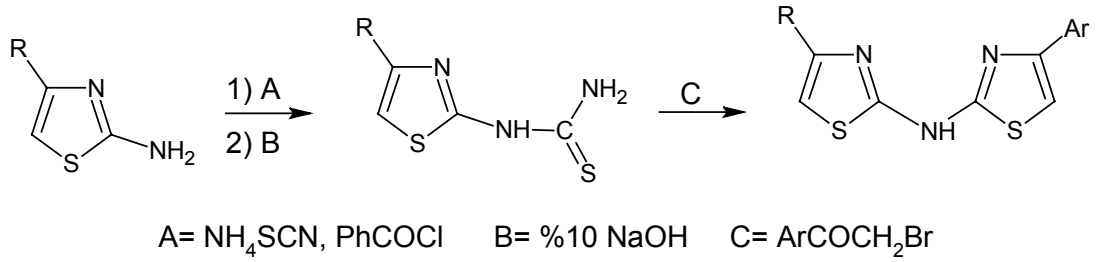


Şekil 2.48. Tiyazolilkinazolon eldesi

2.3.2.10. Amonyum Tiyosiyanat ile Reaksiyonu

N-(4-Aril-2-tiyazolil)tiyoüreler, 2-aminotiyazollerin kuru aseton içerisinde amonyumtiyositanat ve benzilklorüre %10 NaOH ilavesi ile sentezlenir. Elde edilen

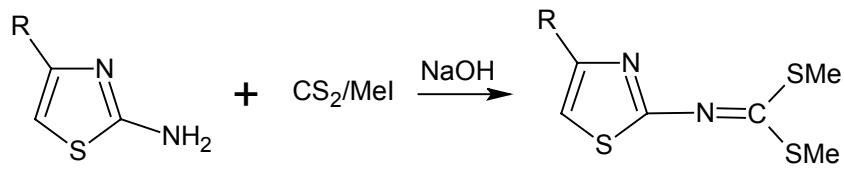
ürüne fenilaçilbromürün etanoldeki çözeltisi ilave edilip geri soğutucu altında ısıtılması ile ditiyazol-2-yilaminler sentezlenir (Khan,R.H.et al.,1989) (Şekil 2.49).



Şekil 2.49. Ditiyazol-2-yilamin eldesi

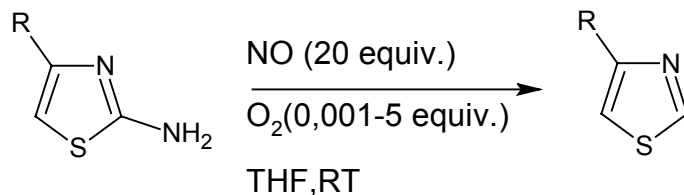
2.3.2.11. $\text{CS}_2/2\text{MeI}$ ile reaksiyonu

2-amino-4-ariltiyazollerin karbon disülfür ve metil iyodür ile alkali ortamdaki reaksiyonundan dimetil-N-(4-aril-2-tiyazolil) ditiyokarbonimidatlar oluşur (Kahn,R.H., et al.,1991) (Şekil 2.50).



2.3.2.12. Çeşitli reaksiyonlar

2-aminotiyazoller azotmonoksit ve uygun miktarda oksijen ile reaksiyona girerek tiyazollerini verir (Itoh, T., 1997) (Şekil 2.51).



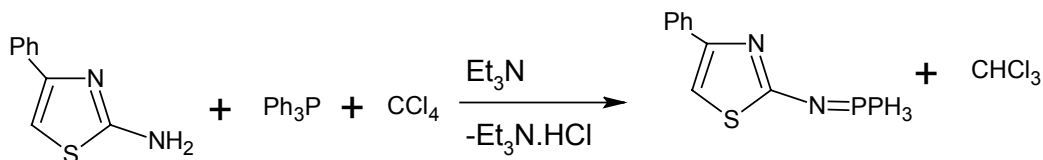
Şekil 2.51. Tiyazol eldesi

2-amino-4-fenil-tiyazollerin AlCl_3 katalizörlüğünde asetonitril ile reaksiyonundan N-(4-fenil-2-tiyazolil)asetamidler oluşur (Potts, K.T., et al., 1971) (Şekil 2.52).



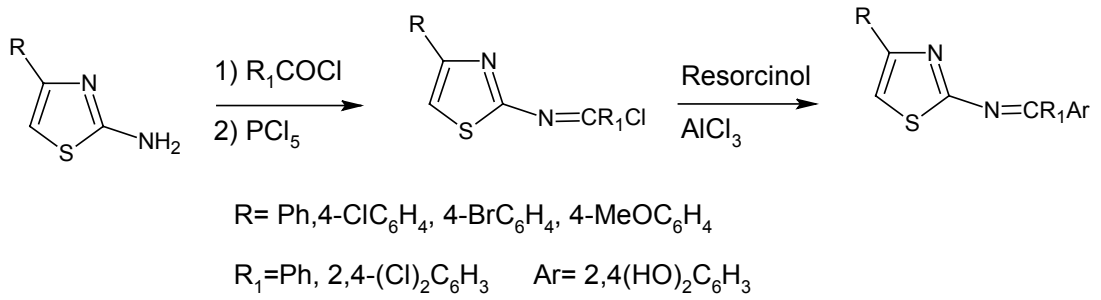
Şekil 2.52. N-(4-fenil-2-tiyazolil)asetamid eldesi

2-amino-4-fenil-tiyazollerin karbontetraklorür trietilamin içerisinde trifenilfosfin ile reaksiyonundan N- α -(4-fenil-2-tiyazolil)trifenilfosfiniminler elde edilir (Bödeker, J., et al., 1978) (Şekil 2.53).



Şekil 2.53. N- α -(4-fenil-2-tiyazolil)trifenilfosfinimin eldesi

N-(4-aril-2-tiyazolil)-2,2-diarilazometin türevleri 2-amino-4-aril-tiyazollerin imidoklorürlerle PCl_5 li ortamda reaksiyonundan elde edilir. Bu ürün aliminyumklorür ve rezorkinol ile tepkimeye sokulduğunda klr ve aromatik gruplar arasında yerdeğiştirme olur (Giri,S., et al.,1977) (Şekil 2.54).

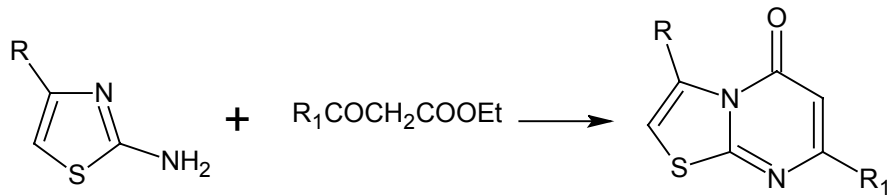


Şekil 2.54. N-(4-aril-2-tiyazolil)-2,2-diarilazometin eldesi

2.3.2.13. Siklizasyon Reaksiyonları

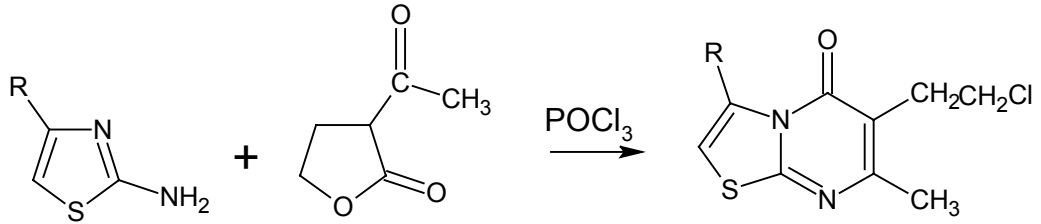
2.3.2.13.1. Tiyazolo[3,2-a]pirimidin-5-on' ların oluşumu

2-aminotiyazollerin, β -ketoesterlerle olan reaksiyonundan 3,7-disübstitüe-thiazolo [3,2-a]primidin-5-on' lar elde edilir (Doria, G., et al.,1985) (Şekil 2.55).



Şekil 2.55. 3,7-disübstitüe-tiyazolo[3,2-a]pirimidin-5-on eldesi

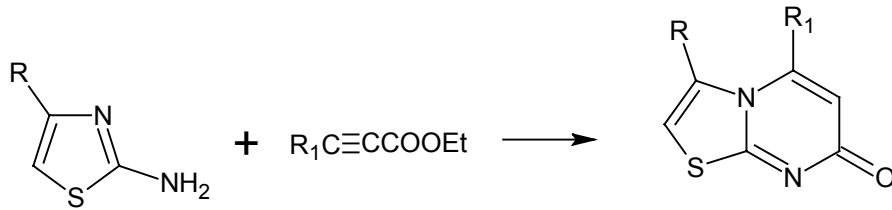
2-aminotiyazollerin, 2-asetilbütrolakton ve POCl_3 ile olan reaksiyonundan 6-kloro-etil-7-metil-thiazolo [3,2-a]pirimidin-5-on' lar elde edilir (Foguet, R.,et al., 1977) (Şekil 2.56).



Şekil 2.56. 6-kloro-etil-7-metil-thiazolo[3,2-a]pirimidin-5-on eldesi

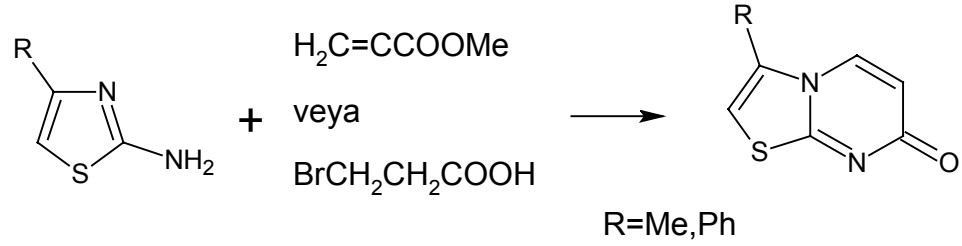
2.3.2.13.2. Tiyazolo[3,2-a]pirimidin-7-on' ların oluşumu

2-aminotiyazollerin, 3-sübstitüe propiolik asit esterleri ile reaksiyonu ile 3,5-disübstitüe-thiazolo[3,2-a]pirimidin-7-on'lar elde edilir (Şekil 2.57).



Şekil 2.57. 3,5-disübstitüe-thiazolo[3,2-a]pirimidin-7-on eldesi

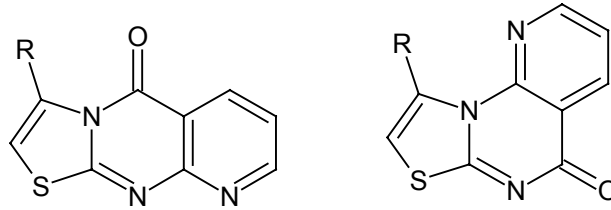
2-aminotiyazoller metilakrilat ve hidrokinon veya bromopropiyonik asitle birlikte 5,6-dihydrothiazolo [3,2-a]pirimidin-7-on' ları verir (Hurd,C.D., et al.,1955) (Şekil 2.51).



Şekil 2.58. 5,6-dihidrotiyazolo[3,2-a]pirimidin-7-on eldesi

2.3.2.13.3. Kloronikotinik asit ile reaksiyonu

2-aminotiyazollerin 2-kloronikotinik asit ile reaksiyonundan 3-aril-5H-pirido[2,3-d]-thiazolo [3,2-a]primidin-5-on' lar, 2-kloropiridin-3-karbonil klorür ile reaksiyonundan 9-aril-5-H-5-okso-pirido[3',2':5,6]pirimido[2,1-b]tiyazoller elde edilir (Sahu,M., et al.,1986) (Şekil 2.59).



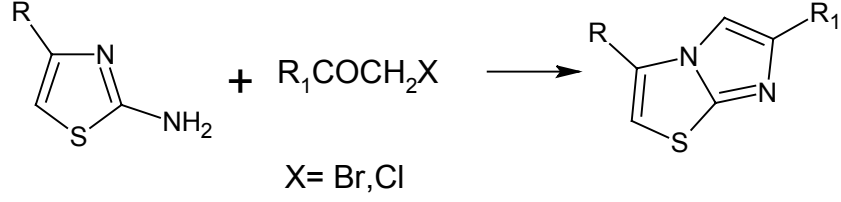
Şekil 2.59. 3-aril-5H-pirido[2,3-d]tiyazolo[3,2-a]pirimidin-5-on ve 9-aril-5H-5-okso-pirido[3',2':5,6]pirimido[2,1-b]tiyazollerin açık yapıları

2.3.2.13.4. Pirimidindion oluşumu

Mezoiyoniktiazolo[3,2-a]pirimidin 5,7-dion türevleri 2-alkilamino-4-feniltiyazolün, bis(2,4,6-triklorofenil)etilmalonat ile termal kondenzasyonu sonucu oluşur.

2.3.2.13.5. α -Halokarbonil bileşikleri ile reaksiyonu

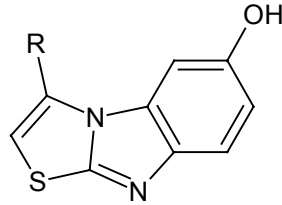
2-aminotiyazoller, sübtitüe fenilaçilhalojenürlerle reaksiyona girerek 3,6-disübtitüe-imidazo[2,1-b]tiyazoller oluştururlar (Trapani,G., et al.,1996) (Şekil 2.60).



Şekil 2.60. 3,6-disübstitüe-imidazol[2,1-b]tiyazol eldesi

2.3.2.13.6. p-Benzokinon ile reaksiyonu

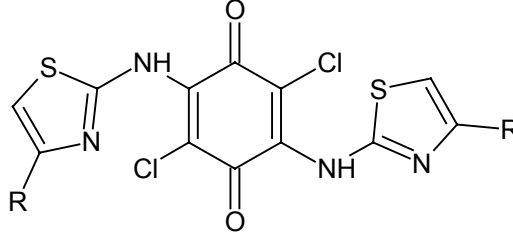
6-hidroksi-3-sübstitüetiyazolo[3,2-a]benzimidazoller, 2-aminotiyazollerin asetik asit içerisinde p-Benzokinon ile reaksiyonundan elde edilir (Soni,R.P.,et al.,1979) (Şekil 2.61).



Şekil 2.61. 6-hidroksi-3-sübstitüetiyazolo[3,2-a]benzimidazol açık yapısı

2.3.2.13.7. Kloranil ile reaksiyonu

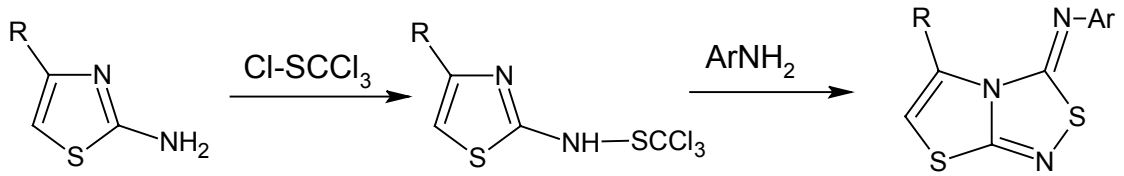
2-aminotiyazoller, buzlu asetik asit içerisinde oda koşullarında kloranil ile reaksiyona girerek 2,5-dikloro-3,6-bis(2-tiyazolilamino)1,4-benzokinonu oluştururlar (Sont,R.P.,et al.,1979) (Şekil 2.62).



Şekil 2.62. 2,5-dikloro-3,6-bis(2-tiyazolilamino)1,4-benzokinon açık yapısı

2.3.2.13.8. Cl-SCCl₃ ve aromatik aminlerle reaksiyonu

2-aminotiyazoller, oda koşullarında perklorometil merkaptan ile 2-tiyazolil triklorometan sülfenamidleri, aromatik aminin ilavesi ilede 3,5-disübtitüe-3H-tiyazolo[2,3-c][1,2,4]tiyadiazoller verirlr (Khan,R.H.,et al.,1988) (Şekil 2.63).

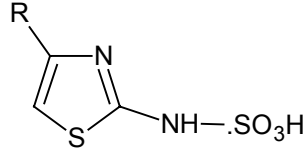


Şekil 2.63. 3,5-disübtitüe-3H-tiyazolo[2,3-c][1,2,4]tiyadiazol eldesi

2.3.2.14. Elektrofilik sübtitüsyon reaksiyonları

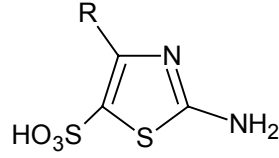
2.3.2.14.1.Sülfolama

2-aminotiyazoller, düşük sıcaklıkta dumanlı sülfirik asitle tepkimeye girerek 2-tiyazolilsülfamik asitleri verir (Hurd,C.D.,et al.,1946) (Şekil 2.64).



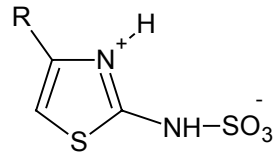
Şekil 2.64. 2-Tiyazolilsülfamik asitin açık yapısı

Yüksek sıcaklıkta sülfamik asit türevleri izomeri olan aminosülfonik asitlere dönüşürler (Hurd, C.D., et al.,1946) (Şekil 2.65).



Şekil 2.65. Aminosülfonik asitin açık yapısı

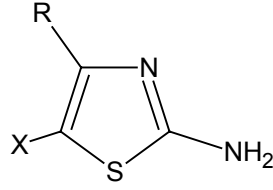
2-tiyazolilsülfamik asitler sulu ortamda daha kararlı bir form olan 2-tiyazolilsülfamik asit dipolar iyonuna dönüşür (Hurd, C.D., et al.,1946) (Şekil 2.66).



Şekil 2.66. 2-Tiyazolilsülfamik asitin açık yapısı

2.3.2.14.2. Halojenasyon

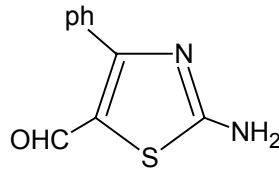
2-aminotiyazoller, 5 numaralı protonu üzerinden yerdeğiştirme tepkimesi vererek 2-amino-5-halojeno tiyazollerini verirler (Tripathy,H.,et al.,1975) (Şekil 2.67).



Şekil 2.67. 2-amino-5-halojeno tiyazol

2.3.2.14.3. Formilasyon

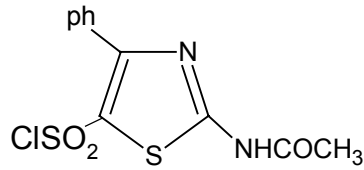
2-amino-4-fenil-tiyazoller, POCl_3 -DMF üzerinden (Vilsmeier–Haack formilasyonu) elektrofilik atakla 5-formil-tiyazolleri verirler (Şekil 2.68).



Şekil 2.68. 5-formil-tiyazol

2.3.2.14.4. Klorosülfonasyon

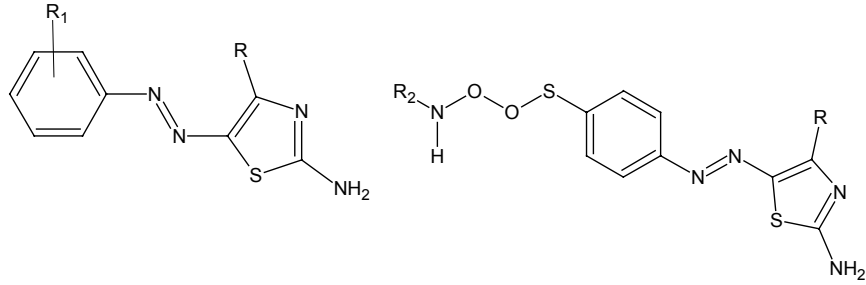
2-amino-4-fenil-tiyazoller, klorosülfonasyon yöntemiyle 2-aminoasetil-4-fenil-tiyazolleri verirler (El-Maghraby,M.A.,et al.,1981) (Şekil 2.69).



Şekil 2.69. 2-Aminoasetil-4-fenil-tiyazol

2.3.2.14.5. Diazonyum tuzu kenetlenmesi

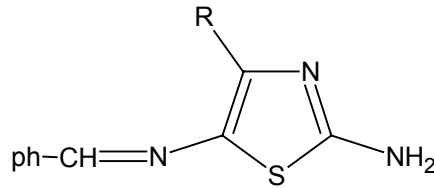
2-aminotiyazoller, aromatik diazonyum tuzları veya diazotizesülfanil amidlerle ile 2-amino-5-aril-tiyazol türevlerini oluştururlar (Nigam,R.,et al.,1991). (Şekil 2.70).



Şekil 2.70. 2-Amino-5-aril-tiyazol türevlerinin açık yapıları

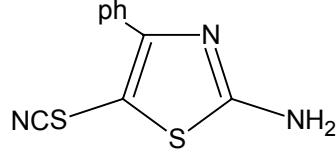
2.3.2.15. Diğer Süstitüsyon Reaksiyonları

2-amino-4feniltiyazoller izoamilnitrit ile 5 pozisyonundan nitro türevlerine dönüştürülebilir. Bu nitro gurubu amine indirgenerek Schiff bazı reaksiyonuna sokulabilir (Schmitz,E.,et al.,1971) (Şekil 2.71).



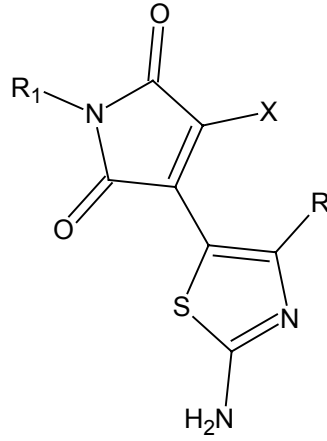
Şekil 2.71. Schiff bazı

2-amino-4feniltiyazoller rodanamin (S-siyanotiyohidroksilamin) ile 5 pozisyonundan 2-amino-4fenil-5-rodanatiyazollere dönüştürülür (Schmitz,E.,et al.,1971) (Şekil 2.72).



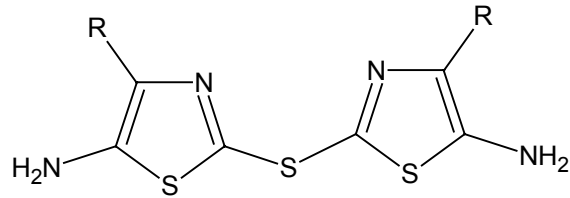
Şekil 2.72. 2-Amino-4-fenil-5-rodanatiyazolün açık yapısı

Maleimid türevleri 2-kloromaleimidler ile 2-aminotiyazollerin reaksiyonu sonucunda sentezlenir (Krutak,J.J.,1993) (Şekil 2.73).



Şekil 2.73. Maleimid açık yapısı

2-amino-4feniltiyazollerden elementel iyot ve tiyoüre ile NaOH' li ortamda bis(2-amino-5-tiyazolil)sülfidler elde edilir (Woodbridge,R.,et al.,1949) (Şekil 2.74).



Şekil 2.74. bis(2-Amino-5-tiyazolil)sülfid açık yapısı

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Araç ve Gereçler

Yapılan deneylerde çeşitli ebatlarda balonlar, soğutucular, huniler, erlenler, beherler, ayırma hunileri, manyetik karıştırıcılar ve su banyosu kullanıldı. Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu; NMR spektrometresi (Bruker GmbH DpX-400MHz Hing Performance Digital FT-NMR), FT-IR spektrometresi (Perkin Elmer 1600 FT-IR), Erime noktası tayin cihazı kullanılarak yapıldı.

3.2. Kimyasal Maddeler

Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar (asetofenon türevleri, tiyoüre, amonyak, iyot, 2-hidroksibenzaldehit, nikel klorür, kobalt klorür vs.) Merck firmasından temin edilmiştir. Çözücüler; Aseton, dietileter, kloroform, benzen vs. Merck firmasından temin edilmiştir. Ticari etil alkol Ak Kimyadan, saf su bölümümüzden temin edilmiştir.

Etil alkol laboratuvarımızda CaO ilave edilerek geri soğutucuda 6 saat kaynatılarak kurutulmuştur.

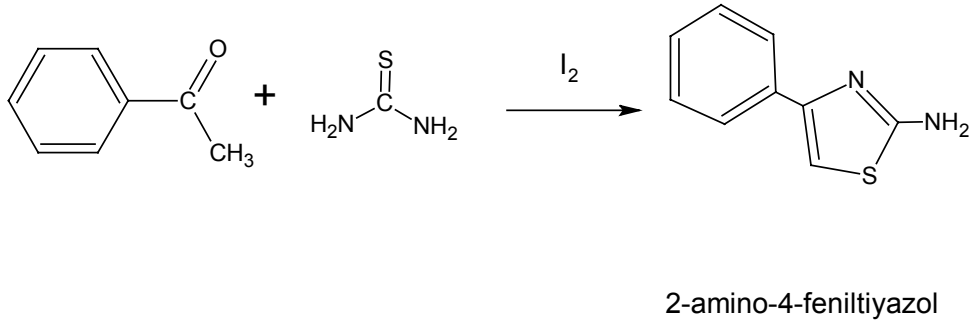
3.3. Çıkış Maddelerinin ve Ligandların Sentezi

3.3.1. 2-Amino-4-feniltiyazol (TH₁) Bileşiğinin Sentezi

100 mililitrelik balon içerisine 12 g (0.1mol) asetofenon ve 7,6 g (0,1 mol) tiyoüre ilave edilir. Bu karışıma, manyetik karıştırıcıda karıştırılarak 14,5 g (0,05 mol) iyot eklendikten sonra balonun ağzı mantarla kapatılarak 60 °C' lık su banyosuna yerleştirilir. Balon 24 saat banyoda bekletildikten sonra üzerine 50 ml saf su ilave edilerek tekrar kapağı kapatılır ve 1 saat daha banyoda tutulur. 1 saatin sonunda balondaki karışım sıcak olarak süzülür. Süzgeç kağıdında kalan sarı çökelek

elementel kükürttür. Süzütünün pH'sı 2 civarındadır. Süzüntü soğutulur ve pH:8 olana kadar %5' lik amonyak ilave edilir. Oluşan sarı çökelek süzülür ve etil alkolde çözülür, buz banyosunda soğutularak kristallendirilir. Kristallendirme ile açık sarı renkte uzun iğne kristaller elde edilir. Elde edilen kristal madde süzülür, soğuk su ile yıkanır ve vakum desikatörde kurutulur. 14,6g madde elde edildi, verim %83, erime noktası: 149 °C, mol kütlesi 176 g (Şekil 3.1).

Sarı renkteki 2-amino-4-feniltiyazol (TH₁) bileşiği, petrol eteri, dietileter, pentan, n-hegzan ve CCl₄ gibi çözücülerde az çözünürken, aseton, benzen, CHCl₃, DMF, DMSO, 1,4-dioksan, etanol ve metanol gibi çözücülerde tamamen çözünmektedir.



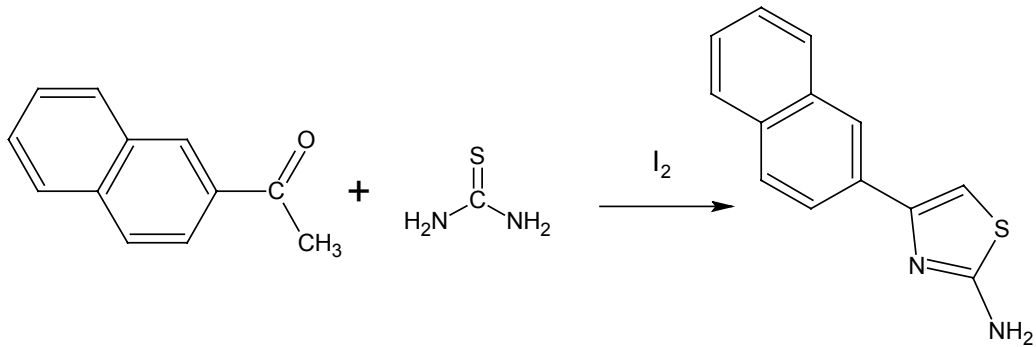
Şekil 3.1. 2-Amino-4-feniltiyazol bileşiğinin elde edilme reaksiyonu

3.3.2. 2-Amino-4-(2-naftil)-tiyazol (TH₂) Bileşiğinin Sentezi

100 mililitrelik balon içerisine 17 g (0.1mol) 2-asetilnaftalin ve 7,6 g (0,1 mol) tiyoüre ilave edilir. Bu karışıma, manyetik karıştırıcıda karıştırılarak 14,5 g (0,05 mol) iyot ve 20 ml etil alkol eklendikten sonra balonun ağzı mantarla kapatılarak 60 °C' lık su banyosuna yerleştirilir. Balon 48 saat banyoda bekletildikten sonra açılır ve alkol uçurulup üzerine 50 ml saf su ilave edilerek tekrar kapağı kapatılır ve 1 saat daha banyoda tutulur. 1 saatin sonunda balondaki karışım sıcak olarak süzülür. süzgeç kağıdında kalan açık sarı çökelek elementel

kükürttür. Süzütünün pH'sı 2,5 civarındadır. Süzüntü soğutulur ve pH:8 olana kadar %5' lik amonyak ilave edilir. Oluşan açık sarı çökelek süzülür ve alkolde çözülür, buz banyosunda soğutularak kristallendirilir. Elde edilen kristal madde süzülür, soğuk su ile yıkanır ve vakum desikatörde kurutulur. Kristallendirme ile şeffaf, uzun iğne kristaller elde edilir. 17,63g madde elde edildi, verim %78, erime noktası: 118 °C mol kütlesi 226 g (Şekil 3.2).

Şeffaf 2-Amino-4-(2-naftil)-tiyazol (TH₂) bileşiği kristalleri, petrol eteri, dietileter, pentan, n-hegzan ve CCl₄ gibi çözücülerde az çözünürken, aseton, benzen, CHCl₃, DMF, DMSO, 1,4-dioksan, etanol ve metanol gibi çözücülerde tamamen çözünmektedir.



2-amino-4-(2-naftil)-tiyazol

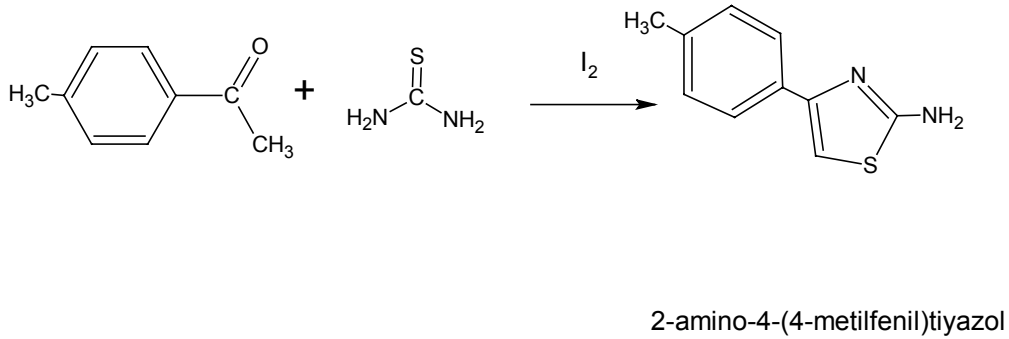
Şekil 3.2. 2-Amino-4-(2-naftil)-tiyazol bileşiğinin elde edilme reaksiyonu

3.3.3. 2-Amino-4-(4-metilfenil)tiyazol (TH₃) Bileşiğinin Sentezi

100 mililitrelik balon içerisine 13,4 g (0.1mol) 4-metil-asetofenon ve 7,6 g (0,1 mol) tiyoüre ilave edilir. Bu karışıma, manyetik karıştırıcıda karıştırılarak 14,5 g (0,05 mol) iyot eklendikten sonra balonun ağzı mantarla kapatılarak 60 °C' lık su banyosuna yerleştirilir. Balon 24 saat banyoda bekletildikten sonra üzerine 50 ml saf su ilave edilerek tekrar kapağı kapatılır ve 1 saat daha banyoda tutulur. 1 saatin sonunda balondaki karışım sıcak olarak süzülür. Süzgeç kağıdında kalan sarı çökelek

elementel kükürttür. Süzütünün pH'sı 2 civarındadır. Süzüntü soğutulur ve pH:8 olana kadar %5' lik amonyak ilave edilir. Süzüntüye amonyak ilave edilirken sürekli ve hızlı bir şekilde karıştırılır. Karıştırma işlemi koyu sarı çökelek beherin kenarlarında toplanana kadar devam eder. Yaklaşık 10 saat sonunda oluşan koyu sarı çökelek süzülür ve alkolde çözülür, ve buz banyosunda soğutularak kristallendirilir. Elde edilen kristal madde süzülür, soğuk su ile yıkanır ve vakum desikatörde kurutulur. Kristallendirme ile parlak sarı renkte uzun iğne kristaller elde edilir. 12,9 g madde elde edildi, verim %68, erime noktası: 185 °C, mol kütlesi 190 g (Şekil 3.3).

Sarı renkli 2-Amino-4-(4-metilfenil)tiyazol (TH₃) bileşiği kristalleri, petrol eteri, dietileter, pentan, n-hegzan ve CCl₄ gibi çözücülerde az çözünürken, aseton, benzen, CHCl₃, DMF, DMSO, 1,4-dioksan, etanol ve metanol gibi çözücülerde tamamen çözünmektedir.



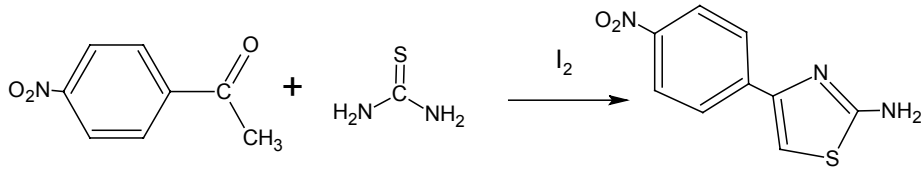
Şekil 3.3. 2-Amino-4-(4-metilfenil) tiyazol bileşiğinin elde edilme reaksiyonu

3.3.4. 2-Amino-4-(4-nitrofenil)tiyazol (TH₄) Bileşiğinin Sentezi

100 mililitrelik balon içerisine 16,9 g (0.1mol) 4-nitro-asetofenon ve 7,6 g (0,1 mol) tiyoüre ilave edilir. Bu karışıma, manyetik karıştırıcıda karıştırılarak 14,5 g (0,05 mol) iyot ve 20 ml etil alkol eklendikten sonra balonun ağzı mantarla kapatılarak 60 °C' lık su banyosuna yerleştirilir. Balon 72 saat banyoda bekletildikten sonra açılır ve alkol uçurulup, üzerine 50 ml saf su ilave edilerek

tekrar kapağı kapatılır ve 1 saat 95 °C' lık banyoda tutulur. 1 saatin sonunda balondaki karışım sıcak olarak süzülür. Süzgeç kağıdında kalan sarı çökelek elementel kükürttür. Süzüntünün pH'sı 3 civarındadır. Süzüntü soğutulur ve pH:8 olana kadar %5' lik amonyak ilave edilir. Süzüntüye amonyak ilave edilirken sürekli ve hızlı bir şekilde karıştırılır. Karıştırma işlemi turuncu çökelek beherin tabanında toplanana kadar devam eder (Yaklaşık 10 saat). Oluşan koyu turuncu çökelek süzülür ve asetonda çözülür ve eter ilavesi ile buz banyosunda soğutularak kristallendirilir. Kristallendirme ile koyu sarı renkte kübik kristaller elde edilir. Elde edilen kristal madde süzülür, soğuk su ile yıkanır ve vakum desikatörde kurutulur. 10,83 g madde elde edildi, verim %49, erime noktası: 225 °C, mol kütlesi 221 g (Şekil 3.4).

Koyu sarı renkli 2-amino-4-(4-nitrofenil)tiyazol (TH₄) bileşiği kristalleri, petrol eteri, dietileter, pentan, n-hegzan ve CCl₄ gibi çözücülerde az çözünürken, aseton, benzen, CHCl₃, DMF, DMSO, 1,4-dioksan, etanol ve metanol gibi çözücülerde tamamen çözünmektedir.



2-amino-4-(4-nitrofenil)tiyazol

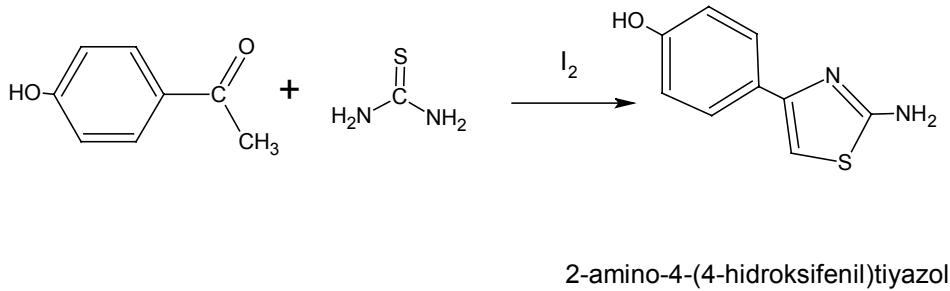
Şekil 3.4. 2-Amino-4-(4-nitrofenil) tiyazol bileşiğinin elde edilme reaksiyonu

3.3.5. 2-Amino-4-(4-hidroksifenil)tiyazol (TH₅) Bileşiğinin Sentezi

100 mililitrelik balon içerisine 13,6 g (0.1mol) 4-nitro-asetofenon ve 7,6 g (0,1 mol) tiyoüre ilave edilir. Bu karışıma, manyetik karıştırıcıda karıştırılarak 14,5 g (0,05 mol) iyot ve 20 ml etil alkol eklendikten sonra balonun ağzı mantarla kapatılarak 60 °C' lık su banyosuna yerleştirilir. Balon 48 saat banyoda

bekletildikten sonra balonun ağzı açılır ve alkol uçurulup üzerine 50 ml saf su ilave edilerek tekrar kapağı kapatılır ve 1 saat 95 °C'lık banyoda tutulur. 1 saatin sonunda balondaki karışım sıcak olarak süzülür. Süzgeç kağıdında kalan sarı çökelek elementel kükürttür. Süzüntünün pH'sı 2 civarındadır. Süzüntü soğutulur ve pH:8 olana kadar %5'lik amonyak ilave edilir. Süzüntüye amonyak ilave edilirken sürekli ve hızlı bir şekilde karıştırılır. Karıştırma işlemi beyaz çökelek beherin tabanında toplanana kadar devam eder (Yaklaşık 18 saat). Oluşan beyaz çökelek süzülür ve alkolde çözülür ve buz banyosunda soğutularak kristallendirilir. Kristallendirme ile yeşilimsi-beyaz renkte kübik ve mat kristaller elde edilir. 12,1 g madde elde edildi, verim %63, erime noktası: 213 °C, mol kütlesi 192 g (Şekil 3.5).

Yeşilimsi mat renkli 2-amino-4-(4-hidroksifenil)tiyazol (TH₅) bileşiği kristalleri, petrol eteri, dietileter, pentan, n-hegzan ve CCl₄ gibi çözücülerde az çözünürken, aseton, benzen, CHCl₃, DMF, DMSO, 1,4-dioksan, etanol ve metanol gibi çözücülerde tamamen çözünmektedir.



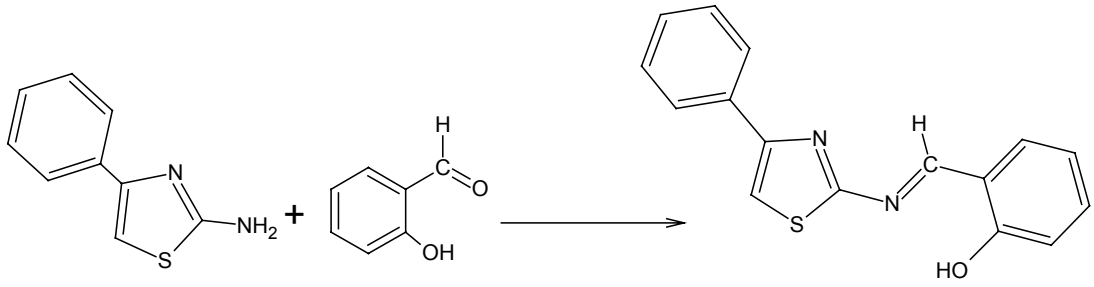
Şekil 3.5. 2-Amino-4-(4-hidroksifenil) tiyazol bileşiğinin elde edilme reaksiyonu

3.3.6. 4-Fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L¹H) Ligandının Sentezi

8,8 g (0,05 mol) TH₁ bileşiği 50 ml alkolde çözülür. Üzerine 6,2g (0,05 mol) 2-hidroksibenzadehit' in 20 ml alkoldaki çözeltisi damla damla eklenir. Birkaç damla asetik asit ilave edildikten sonra karışım geri soğutucuya alınır ve 8 saat ısıtılarak

karıştırılır. Sarı renkli karışım kırmızı renge döner. Daha sonra geri soğutucudan alınan karışım bir manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözününün 2/3 ü uçurulur ve kalan kısım yine karıştırarak soğutulur. Karışımın üzerine 50 ml dietileter eklenir, ağzı kapatılır ve bir gece boyunca karıştırma işlemine devam edilir. Bu işlemin sonunda dipte sarı çökelti oluşur. Çökelti süzülür ve süzülen madde soğuk alkol ile yıkanır. Açık havada kurutulur. 7,5 g madde elde edildi. Verim %56, erime noktası 235 °C, mol kütlesi 268g dır. (Şekil 3.8).

4-fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^1H) ligandı petrol eteri, dietileter, pentan, n-hegzan gibi çözücülerde hiç çözünmezken, aseton, DMF, DMSO ve $CHCl_3$ gibi çözücülerde iyi çözünür.



(L^1H) Ligandı

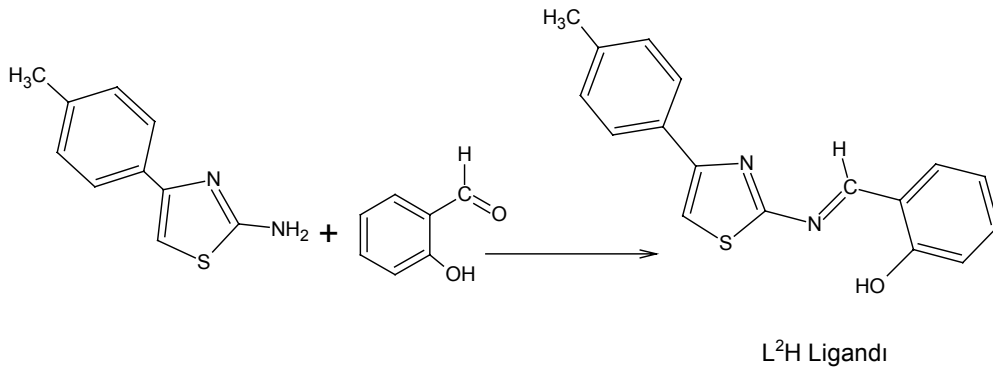
Şekil 3.6. L^1H Ligandının Sentezi

3.3.7. 4-(4-metilfenil)-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^2H) Ligandının Sentezi

9,5 g (0,05 mol) TH_3 bileşiği 50 ml alkolde çözülür. Üzerine 6,2 g (0,05 mol) 2-hidroksibenzadehit' in 20 ml alkoldeki çözeltisi damla damla eklenir. Birkaç damla asetik asit ilave edildikten sonra karışım geri soğutucuya alınır ve 12 saat ısıtılarak

karıştırılır. Sarı renkli karışım kırmızı renge döner. Daha sonra geri soğutucudan alınan karışım bir manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözücünün 2/3 ü uçurulur ve kalan kısım yine karıştırarak soğutulur. Karışımın üzerine 50 ml dietileter eklenir, ağzı kapatılır ve 24 saat boyunca karıştırma işlemine devam edilir. Bu işlemin sonunda dipte turuncu çökelti oluşur. Çökelti süzülür ve süzülen madde soğuk alkol ile yıkanır. Açık havada kurutulur 8,6 g madde elde edildi. Verim %61, erime noktası 205 °C, mol kütlesi 282g dır. Şekil (3.9).

4-fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^1H) ligandı petrol eteri, dietileter, pentan, n-hegzan gibi çözücülerde hiç çözünmezken, aseton, DMF, DMSO ve $CHCl_3$ gibi çözücülerde iyi çözünür.

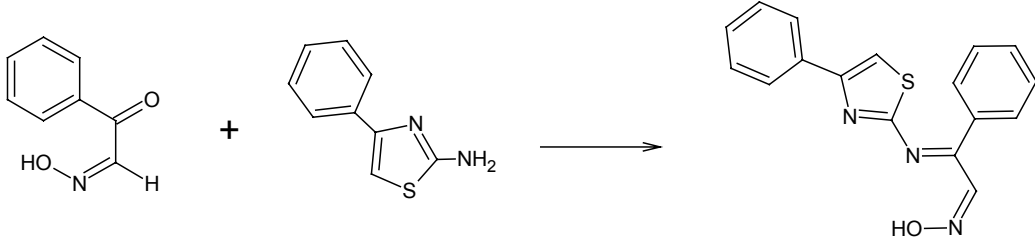


Şekil 3.7. L^2H Ligandının Sentezi

3.3.8. Fenil[(4-fenil-1,3-tiyazol-2-yil)imino] asetaldehitoksim (TO) Bileşiğinin Sentezi

100 mililitrelik balon içerisine 3,52 g (0,02 mol) TH_1 koyulup üzerine 20 ml etil alkol ilave edilir ve madde çözülür. 50 mililitrelik bir behere 2,98 g (0,01 mol) izonitrozoasetofenon konulup 20 ml alkol ilavesiyle çözülür. Hazırlanan izonitrozoasetofenon çözeltisi balona damla damla karıştırılarak eklenir. Birkaç damla $NaHCO_3$ ilavesinden sonra balon geri soğutucuya bağlanır ve sarı renk açılana kadar kaynatılır. Yaklaşık 5 saat sonra ısıtıcı kapatılıp balon buz banyosuna alınır, soğutulur ve 10 ml dietileter ilave edilir. Çöken madde süzülür ve soğuk alkolle

yıkanır. Açık havada kurutulur. 4,75 g madde elde edildi. Verim %74, erime noktası 88 °C, mol kütlesi 307 g dır. Şekil (3.8).



Fenil[(4-fenil-1,3-tiyazol-2-yil)imino)] asetaldehitoksim

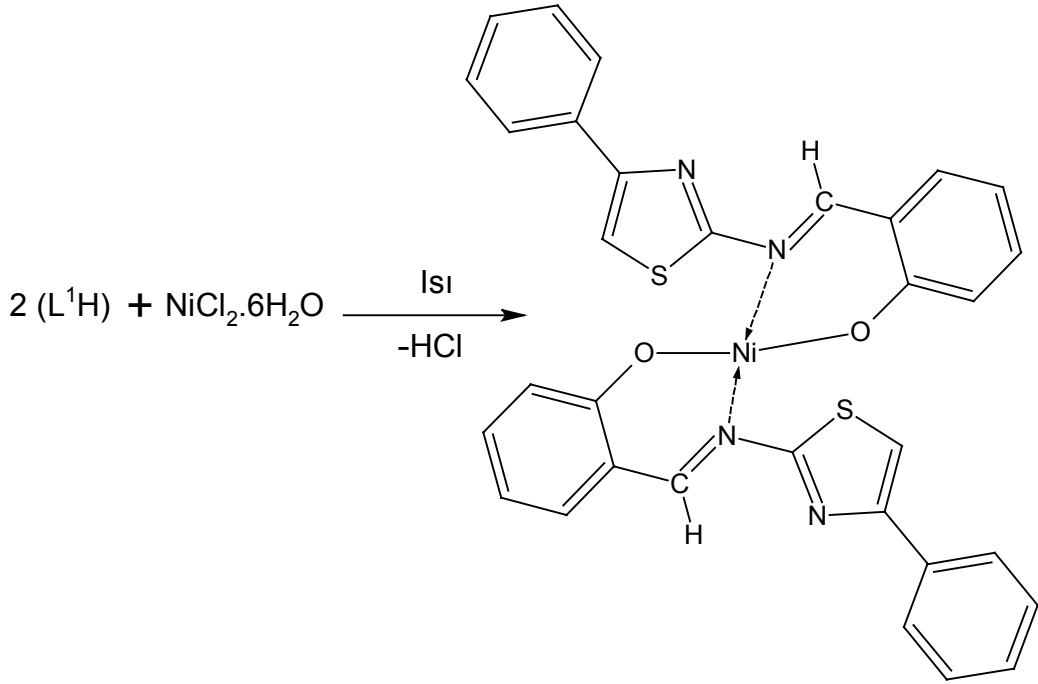
Şekil 3.8. Fenil[(4-fenil-1,3-tiyazol-2-yil)imino)] asetaldehitoksim (TO) bileşiğinin elde edilme reaksiyonu

3.4. Metal Komplekslerinin Sentezi

3.4.1. 4-Fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^1H) Ligandının Ni Kompleksinin Sentezi

0,804 g (0,003 mol) (L^1H) ligandı 20 ml asetonda ısıtılarak çözülür. Üzerine 0,357 g (0,0015 mol) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ tuzunun 10 ml mutlak etanoldeki yeşil renkli çözeltisi damla damla eklenir. Birkaç damla seyreltik NaOH çözeltisi ilavesi ile açık kahverengi bir renk oluşur. Bu karışım 8 saat geri soğutucuda kaynatıldığında Turuncu renkte bir çökelek oluşur. Sıcak çözelti süzülür ve çökelek sırasıyla aseton, sıcak alkol ve suyla yıkanır. Turuncu çökelek etüvde 100 °C’ de kurutulur.

Turuncu renkteki 4-Fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^1H) ligandının Ni kompleksi, petrol eteri ve CCl_4 gibi çözücülerde hiç çözünmezken, aseton ve metanol gibi çözücülerde kısmen, DMSO ve 1,4-dioksanda ise tamamen çözünmektedir.

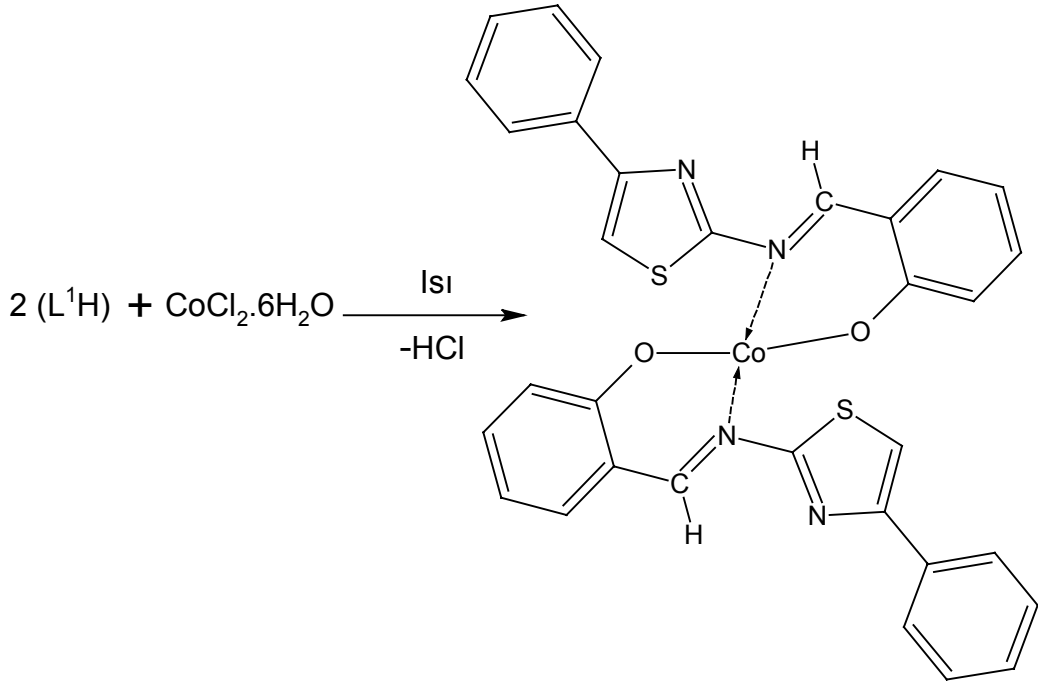


Şekil 3.9. 4-Fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L¹H) Ligandının Ni Kompleksinin elde edilme reaksiyonu

3.4.2. 4-Fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L¹H) Ligandının Co Kompleksinin Sentezi

0,804 g (0,003 mol) (L²H) ligandı 20 ml asetonda ısıtılarak çözülür. Üzerine 0,359 g (0,0015 mol) CoCl₂·6H₂O tuzunun 10 ml mutlak etanoldeki mavi renkli çözeltisi damla damla eklenir. Birkaç damla seyreltik NaOH çözeltisi ilavesi ile açık kahve bir renk oluşur. Bu karışım 8 saat geri soğutucuda kaynatıldığında açık yeşil renkte bir çökelek oluşur. Sıcak çözelti süzüldü ve çökelek sırasıyla aseton, sıcak alkol ve suyla yıkanır. Açık yeşil çökelek etüvde 100 °C’ de kurutulur.

Açık yeşil renkteki 4-Fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L¹H) ligandının Co kompleksi, petrol eteri ve CCl₄ gibi çözücülerde hiç çözünmezken, aseton ve metanol gibi çözücülerde kısmen, DMSO ve 1,4-dioksanda ise tamamen çözünmektedir.

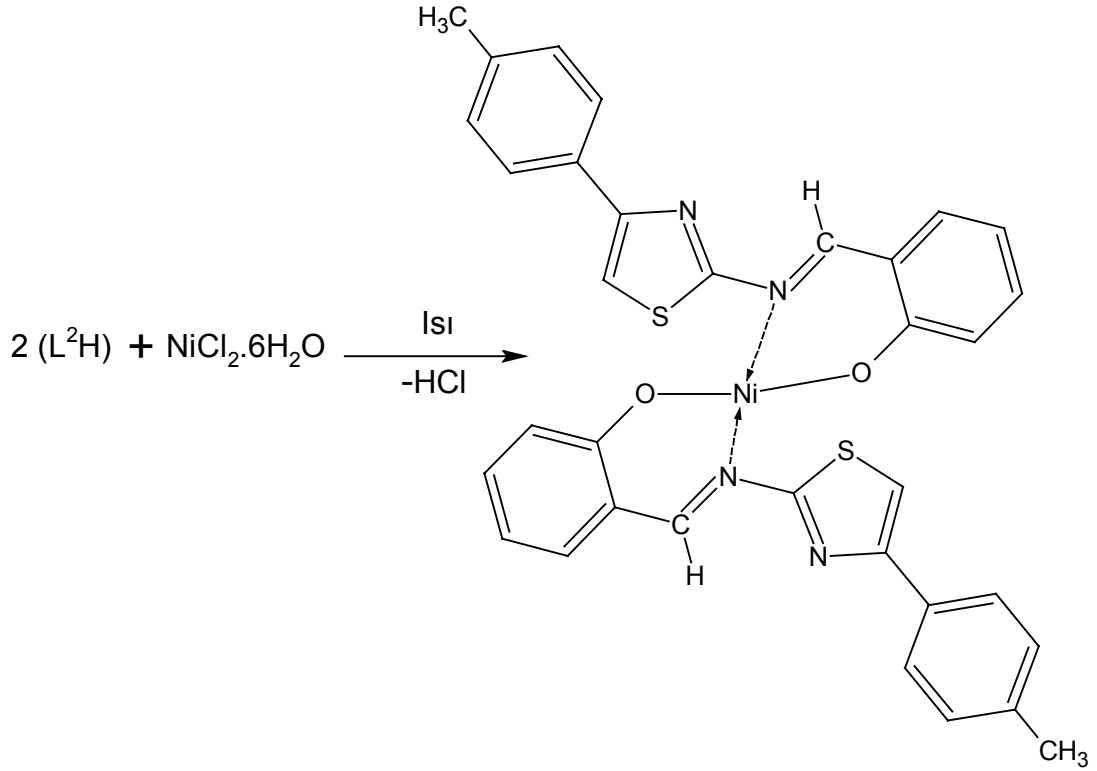


Şekil 3.10. 4-Fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^1H) Ligandının Co Kompleksinin elde edilme reaksiyonu

3.4.3. 4-(4-metilfenil)-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^2H) Ligandının Ni Kompleksinin Sentezi

0,846 g (0,003 mol) (L^2H) ligandı 20 ml aseton da ısıtılarak çözülür. Üzerine 0,357 g (0,0015 mol) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ tuzunun 10 ml mutlak etanoldeki yeşil renkli çözeltisi damla damla eklenir. Birkaç damla seyreltik $NaOH$ çözeltisi ilavesi ile açık kahverengi bir renk oluşur. Bu karışım 8 saat geri soğutucuda kaynatıldığında açık yeşil renkte bir çökelek oluşur. Sıcak çözelti süzüldü ve çökelek sırasıyla aseton, sıcak alkol ve suyla yıkanır. Açık yeşil çökelek etüvde $100\text{ }^{\circ}C$ de kurutulur.

Açık yeşil renkteki 4-(4-metilfenil)-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^2H) ligandının Ni kompleksi, petrol eteri ve CCl_4 gibi çözücülerde hiç çözünmezken, aseton ve metanol gibi çözücülerde kısmen, DMSO ve 1,4-dioksanda ise tamamen çözünmektedir.

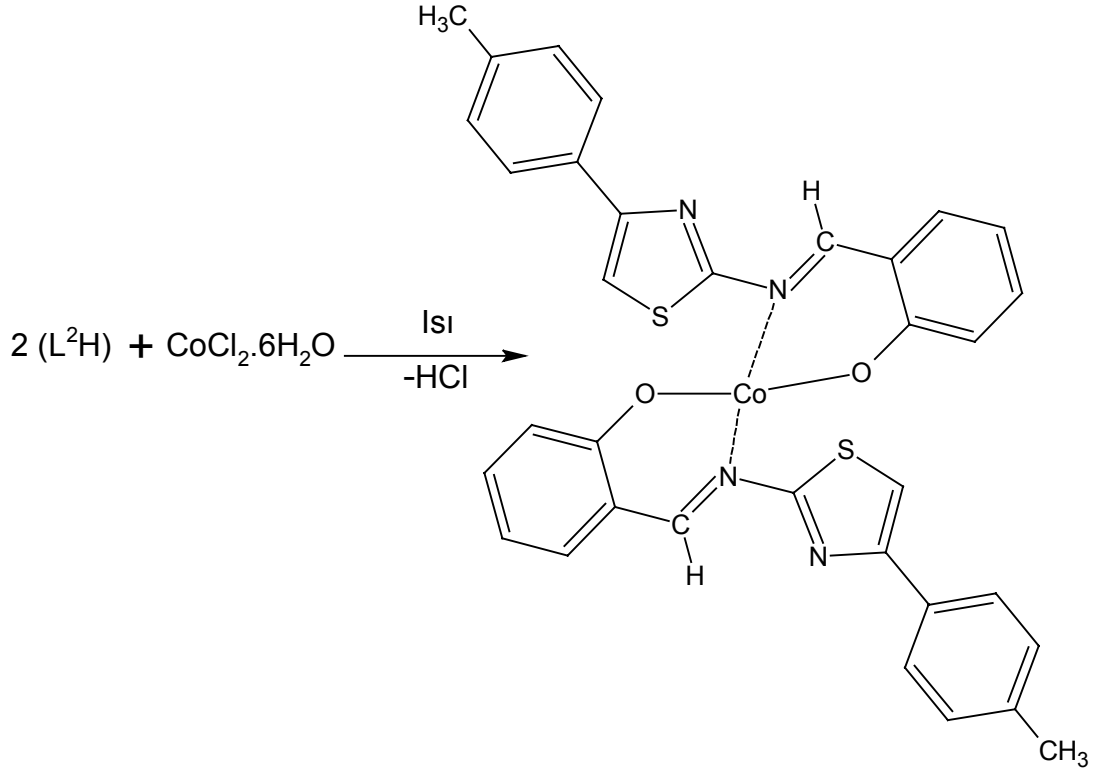


Şekil 3.11. 4-(4-metilfenil)-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L²H) Ligandının Ni Kompleksinin elde edilme reaksiyonu

3.4.4. 4-(4-metilfenil)-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L²H) Ligandının Co Kompleksinin Sentezi

0,804 g (0,003 mol) (L²H) ligandı 20 ml asetonda ısıtılarak çözülür. Üzerine 0,359 g (0,0015 mol) CoCl₂·6H₂O tuzunun 10 ml mutlak etanoldeki mavi renkli çözeltisi damla damla eklenir. Birkaç damla seyreltik NaOH çözeltisi ilavesi ile bulanık ve mat sarı bir renk oluşur. Bu karışım 8 saat geri soğutucuda kaynatıldığında açık yeşil renkte bir çökelek oluşur. Sıcak çözelti süzülür ve çökelek sırasıyla aseton, sıcak alkol ve suyla yıkanır. Açık yeşil çökelek etüvde 100 °C’ de kurutulur.

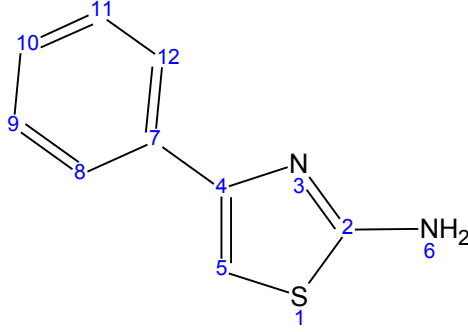
Açık yeşil renkteki 4-(4-metilfenil)-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^2H) ligandının Co kompleksi, petrol eteri ve CCl_4 gibi çözücülerde hiç çözünmezken, aseton ve metanol gibi çözücülerde kısmen, DMSO ve 1,4-dioksanda ise tamamen çözünmektedir.



Şekil 3.12. 4-(4-metilfenil)-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^2H) Ligandının Co Kompleksinin elde edilme reaksiyonu

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. 2-Amino-4-feniltiyazol (TH₁) Bileşiğinin Karakterizasyonu



Çizelge 4.1. 2-Amino-4-feniltiyazol (TH₁) bileşiğinin IR spektrumu sonuçları

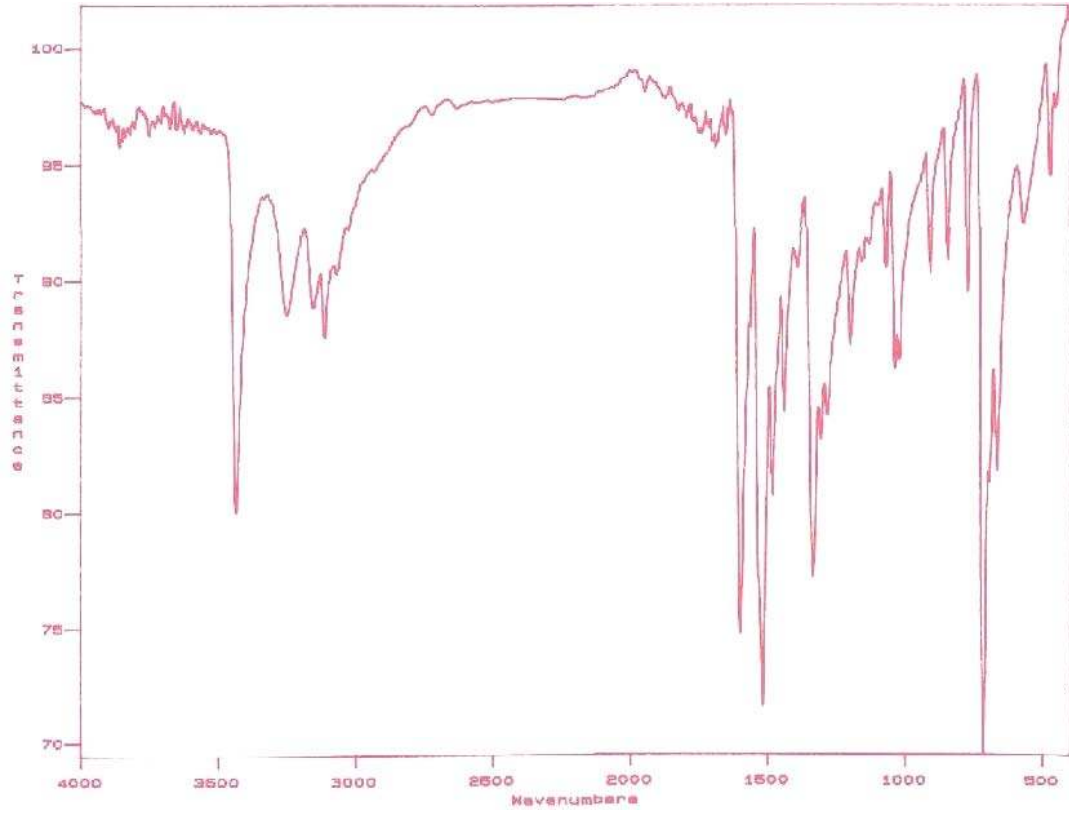
Dalga Sayısı cm ⁻¹	Titreşim türü
3445 cm ⁻¹	NH gerilme titreşimi
3310 cm ⁻¹	Ar-H gerilme titreşimi (Tiyazol halka içi)
3017 cm ⁻¹	Ar-H gerilme titreşimi (Fenil halka içi)
1610 cm ⁻¹	C=N gerilme titreşimi (halka içi)
1564 cm ⁻¹	C=C gerilme titreşimi
1505 cm ⁻¹	NH eğilme titreşimi
655 cm ⁻¹	C- S -C titreşimi

Çizelge 4.2. 2-Amino-4-feniltiyazol (TH₁) bileşiğinin ¹H-NMR spektrum sonuçları

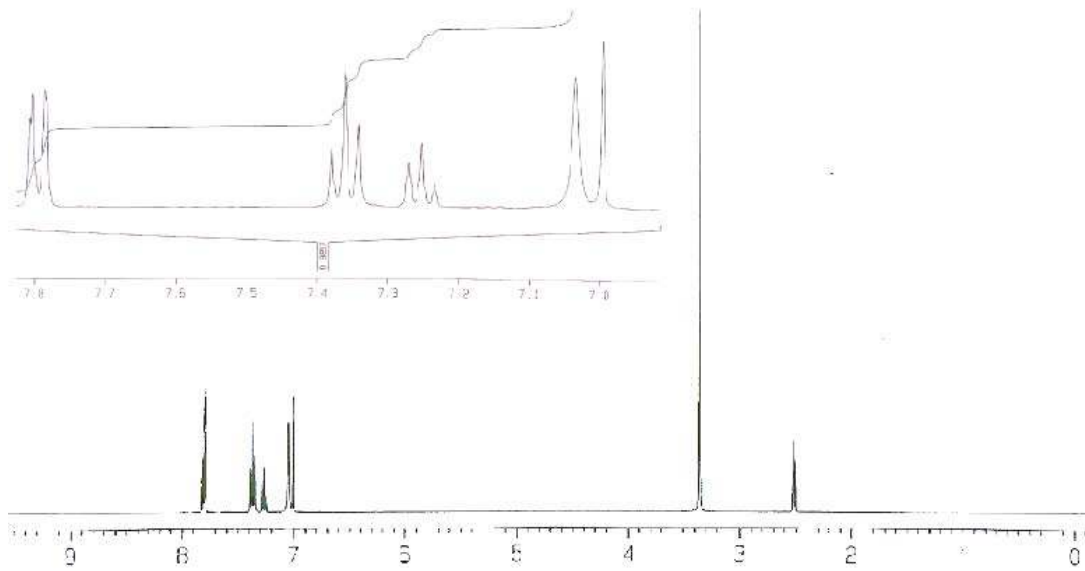
Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup
7,715 ppm	8 ve 12 numaralı hidrojenler (2 H)
7,362 ppm	10 numaralı hidrojen (1 H) (triplet)
7,253 ppm	9 ve 11 numaralı hidrojenler (2 H)
7,035 ppm	6 numaralı hidrojen (2 H) (singlet)
6,997 ppm	5 numaralı hidrojen (1 H) (singlet)

Çizelge 4.3. 2-Amino-4-feniltiyazol (TH₁) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrum sonuçları

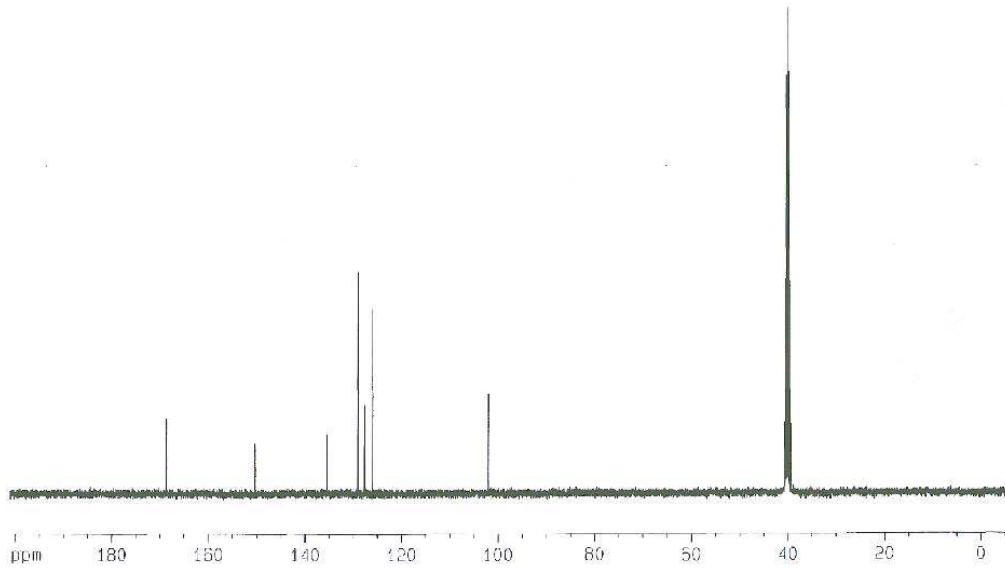
Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup	Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup
168,645 ppm	2 numaralı karbon	127,627 ppm	10 numaralı karbon
150,308 ppm	4 numaralı karbon	125,989 ppm	8 ve 12 numaralı
135,382 ppm	7 numaralı karbon	101,944 ppm	5 numaralı karbon
128,909 ppm	9 ve 11 numaralı karbonlar		



Şekil 4.1. 2-Amino-4-feniltiyazol (TH₁) bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 4.2. 2-Amino-4-feniltiyazol (TH₁) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

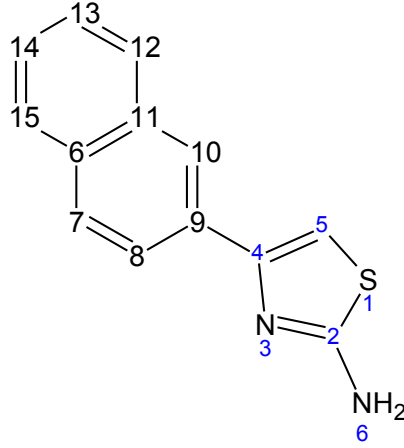


Şekil 4.3. 2-Amino-4-feniltiyazol (TH₁) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrum

TH₁ bileşiğinin spektroskopik verileri incelendiğinde; IR spektrumunda 3445 cm⁻¹ 'de, ¹H NMR spektrumunda ise 7,035 ppm 'de gelen pikler tiyazol halkasının 2 numaralı karbon atomuna bağlı olan amin gurubunun varlığını ispatlar. IR spektrumunda 3310 cm⁻¹ 'de, ¹H NMR spektrumunda ise 5,997 ppm 'de gelen pikler ise tiyazol halkası içerisinde, 5 numaralı karbona bağlı hidrojeni gösteren piklerdir (Obushak 2002). Yine IR spektrumunda 655cm⁻¹ de görülen pik tiyazolde bulunan N-C-S bağlarının spesifik pikidir (Sadigova et al. 2001).

Bileşiğin ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde, 168,645 ppm' de gelen pik 2 numaralı karbon atomunun pikidir (Çukurovalı 2002). 5 numaralı karbon atomunun piki ise 101,944 ppm' de gözükmetedir. Ayrıca yapıya bağlı aromatik pikler çizelgede görüldüğü gibi net bir şekilde gözlenebilmektedir. Tüm ¹³C-NMR spektrumu pikleri sayıldığında yapıdan beklenen pik sayısını (7) karşıladığı gözlenir.

4.2. 2-Amino-4-(2-naftil)-tiyazol (TH₂) Bileşiğinin Karakterizasyonu

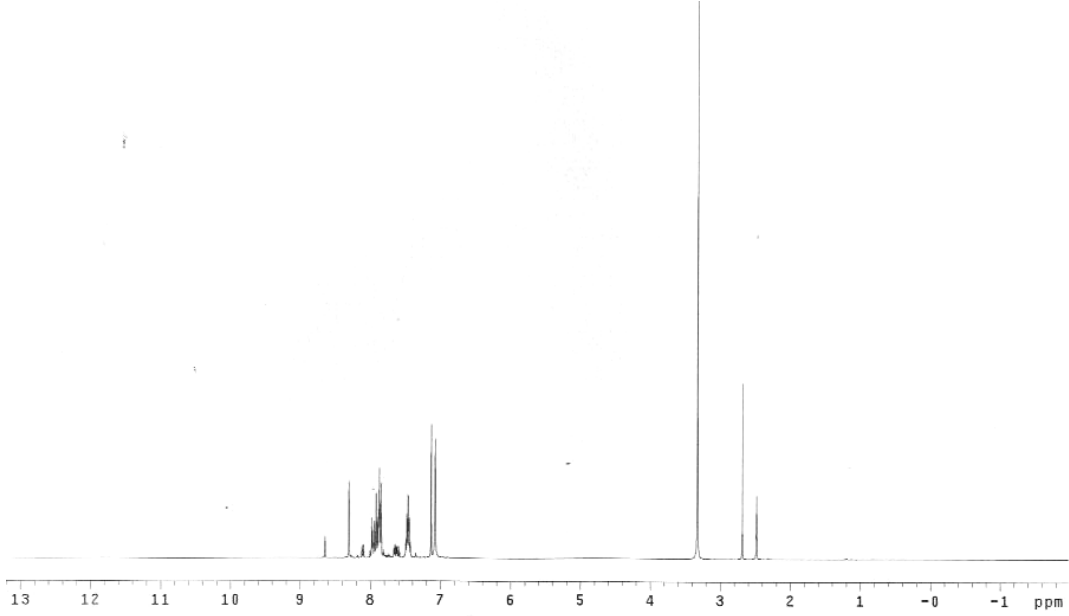


Çizelge 4.4. 2-Amino-4-(2-naftil)-tiyazol (TH₂) bileşiğinin ¹H-NMR spektrum sonuçları

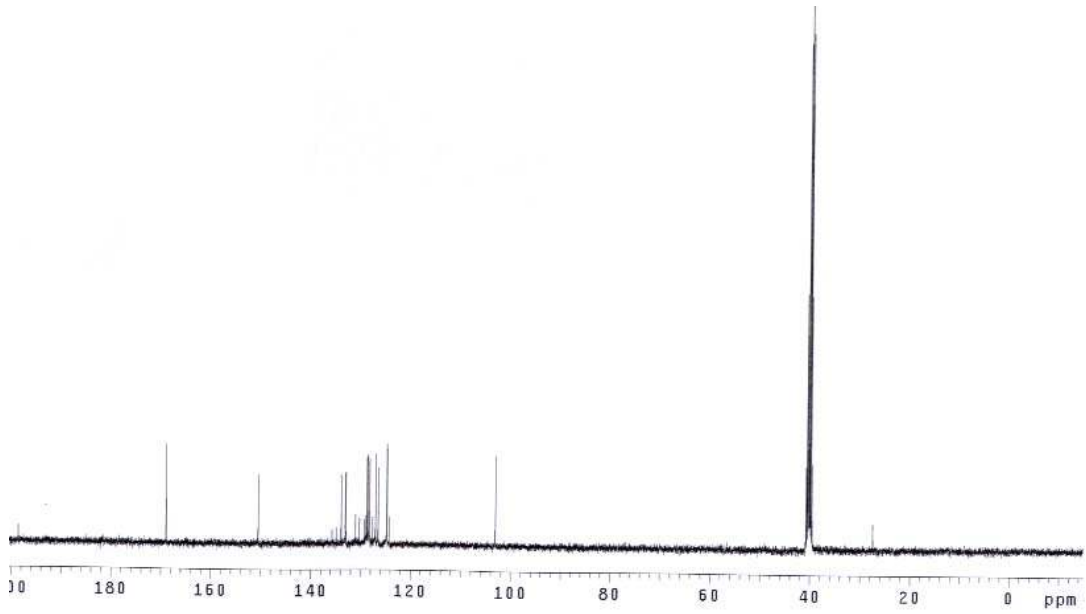
Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup
8,119 ppm -7,426 ppm arası	7, 8, 10, 12, 13, 14, 15, numaralı hidrojenler (7 H) (multiplet)
7,133 ppm	5 numaralı hidrojen (1 H) (singlet)
7,076 ppm	6 numaralı hidrojenler (2 H) (singlet)

Çizelge 4.5. 2-Amino-4-(2-naftil)-tiyazol (TH₂) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrum sonuçları

Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup	Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup
168,947 ppm	2 numaralı karbon	133,899 ppm, 133,030 ppm,	6,7,8,9,10,11, 12,13,14,15, nolu karbon atomları
150,485 ppm	4 numaralı karbon	132,984 ppm, 128,752 ppm,	
103,091 ppm	5 numaralı karbon	128,569 ppm, 128,340 ppm,	
		128,203 ppm, 127,005 ppm,	
		126,472 ppm, 124,741 ppm	



Şekil 4.4. 2-Amino-4-(2-naftil)-tiyazol (TH₂) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



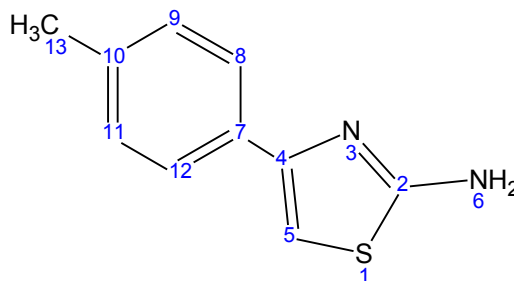
Şekil 4.5. 2-Amino-4-(2-naftil)-tiyazol (TH₂) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

TH₂ Bileşiği TH₁ bileşiğinin türevidir. TH₂ bileşiğinin spektroskopik verileri incelendiğinde yapısında TH₁ bileşiğine benzer pikler görölmektedir.

¹H NMR spektrumunda 7,076 ppm 'de gelen pik tiyazol gurubuna 2 numaralı karbondan bağlı amin gurubunun varlığını ispatlar. ¹H NMR spektrumunda 6,911 ppm 'de gelen pik ise tiyazol halkası içerisinde, 5 numaralı karbona bağlı hidrojeni gösterir pikdir (Obushak 2002).

Bileşiğin ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde, 168,947 ppm' de gelen pik 2 numaralı C atomunun pikidir (Çukurovalı 2002). 5 numaralı karbon atomunun piki ise 103,091 ppm' de gözükmektedir. Ayrıca yapıya bağlı aromatik karbon pikleri çizelgede göröldüğu gibi net bir şekilde gözlenebilmektedir. Tüm ¹³C NMR spektrumu pikleri sayıldığında yapıdan beklenen pik sayısını (13) karşıladığu gözlenir.

4.3. 2-Amino-4-(4-metilfenil)tiyazol (TH₃) Bileşiğinin Karakterizasyonu



Çizelge 4.6. 2-Amino-4-(4-metilfenil)tiyazol (TH₃) bileşiğinin IR spektrumu sonuçları

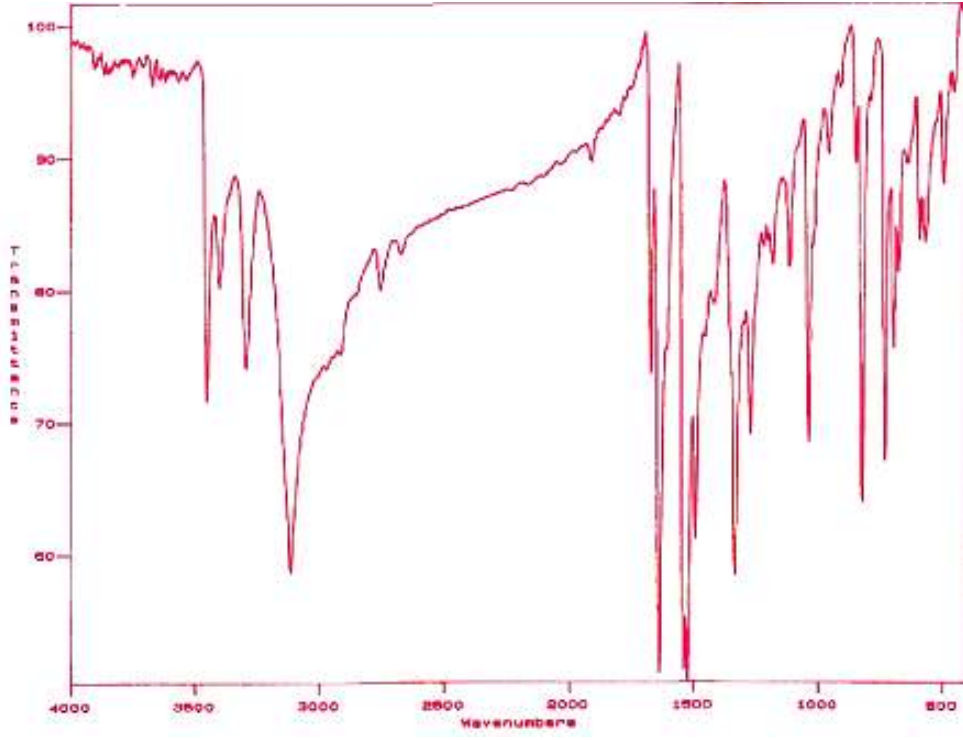
Dalga Sayısı cm ⁻¹	Titreşim türü
3485 cm ⁻¹	NH gerilme titreşimi
3325 cm ⁻¹	Ar-H gerilme titreşimi (Tiyazol halka içi
3098 cm ⁻¹	Ar-H gerilme titreşimi (Fenil halka içi)
2962 cm ⁻¹	Alifatik C-H gerilme titreşimi
1622 cm ⁻¹	C=N gerilme titreşimi (halka içi)
1555 cm ⁻¹	C=C gerilme titreşimi
1515 cm ⁻¹	NH eğilme titreşimi
660 cm ⁻¹	C- S -C titreşimi

Çizelge 4.7. 2-Amino-4-(4-metilfenil)tiyazol (TH₃) bileşiğinin ¹H-NMR spektrum sonuçları

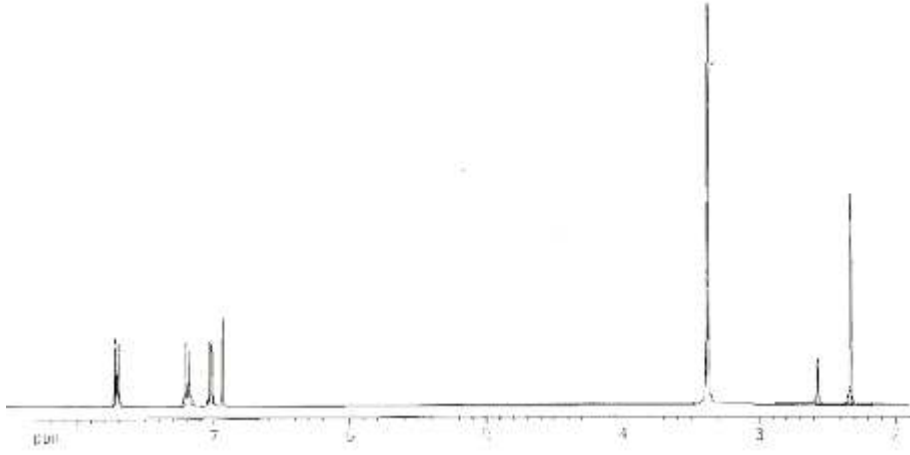
Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup
7,680 ppm	8 ve 12 numaralı hidrojenler (2 H)
7,165 ppm	9 ve 11 numaralı hidrojenler (2 H)
6,996 ppm	6 numaralı hidrojen (2 H) (singlet)
6,911 ppm	5 numaralı hidrojen (1 H) (singlet)
2,250 ppm	13 numaralı hidrojenler (3 H) (singlet)

Çizelge 4.8. 2-Amino-4-(4-metilfenil)tiyazol (TH₃) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrum sonuçları

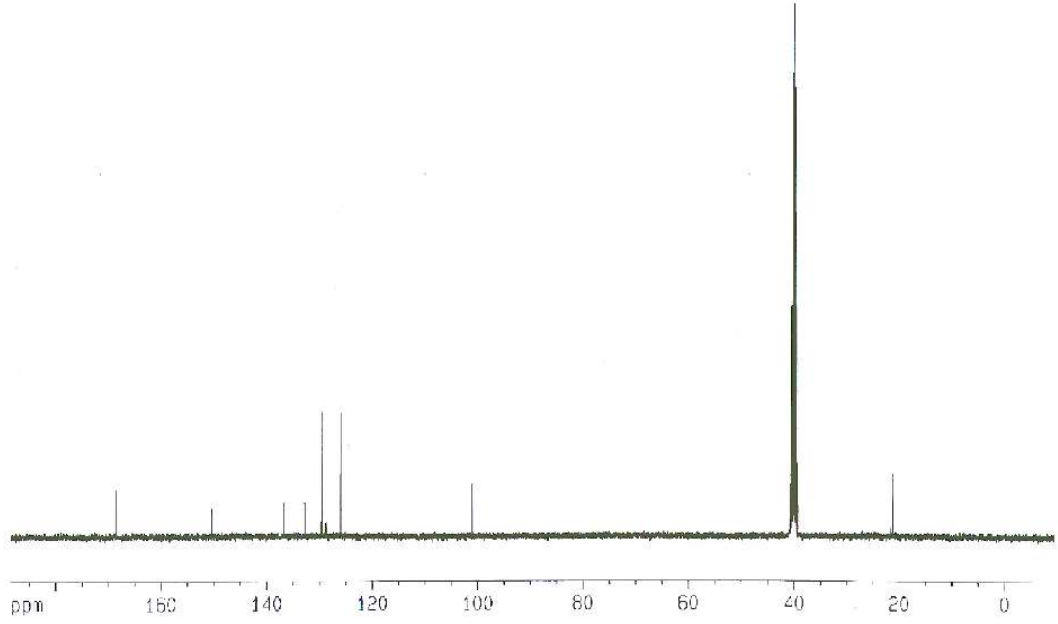
Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup	Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup
168,544 ppm	2 numaralı karbon	129,967 ppm	9 ve 11 numaralı
150,382 ppm	4 numaralı karbon	125,941 ppm	8 ve 12 numaralı
136,821 ppm	10 numaralı karbon	101,019 ppm	5 numaralı karbon
132,750 ppm	7 numaralı karbon	21,236 ppm	13 numaralı karbon



Şekil 4.6. 2-Amino-4-(4-metilfenil)tiyazol (TH₃) bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 4.7. 2-Amino-4-(4-metilfenil)tiyazol (TH₃) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



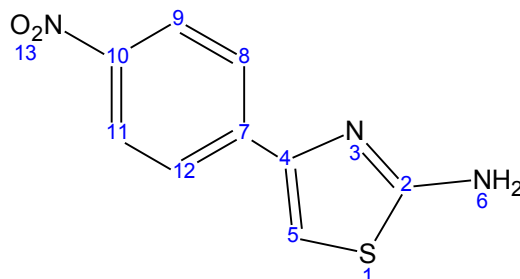
Şekil 4.8. 2-Amino-4-(4-metilfenil)tiyazol (TH₃) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrum

TH₃ Bileşiği TH₁ bileşiğinin türevidir. TH₃ bileşiğinin spektroskopik verileri incelendiğinde yapısında TH₁ bileşiğine benzer pikler gör÷lmektedir.

IR spektrumunda 3485 cm⁻¹ 'de, ¹H NMR spektrumunda ise 6,996 ppm 'de gelen pikler tiyazol halkasına 2 numaralı karbondan bağlı amin gurubunun varlığını ispatlar. IR spektrumunda 3325 cm⁻¹ 'de, ¹H NMR spektrumunda ise 6,911 ppm 'de gelen pikler ise tiyazol halkası içerisinde, 5 numaralı karbona bağlı hidrojeni gösterir piklerdir (Obushak 2002). Yine IR spektrumunda 660cm⁻¹ de gör÷len pik tiyazolde bulunan N-C-S bağlarının spesifik pikidir (Sadigova et al. 2001). Bu bileşik için IR spektrumunda 2962 cm⁻¹ 'de, ¹H NMR spektrumunda ise 2.250 ppm 'de gelen pikler ise fenil gurubuna bağlı metil gurubunun varlığını ispatlayan piklerdir. TH₁ bileşiğinde 7,362 de gözlenen 10 numaralı C atomuna bağlı H pikinin kaybolması yine bu C atomuna bağlı metil gurubunun göstergesidir.

Bileşiğin ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde, 168,544 ppm' de gelen pik 2 numaralı C atomunun pikidir (Çukurovalı 2002). 5 numaralı karbon atomunun piki ise 101,019 ppm' de göz÷kmektedir. Ayrıca yapıya bağlı aromatik pikler çizelgede gör÷ldüğü gibi net bir şekilde gözlenebilmektedir. 10 numaralı fenil C atomun pikinin 136,821 ppm'de gelmiş olması fenile bağlı metil gurubunun varlığını doğrular. Tüm ¹³C NMR spektrumu pikleri sayıldığında yapıdan beklenen pik sayısını (8) karşıladığı gözlenir.

4.4. 2-Amino-4-(4-nitrofenil)tiyazol (TH₄) Bileşiğinin Karakterizasyonu



Çizelge 4.9. 2-Amino-4-(4-nitrofenil)tiyazol (TH₄) Bileşiğinin IR spektrumu sonuçları

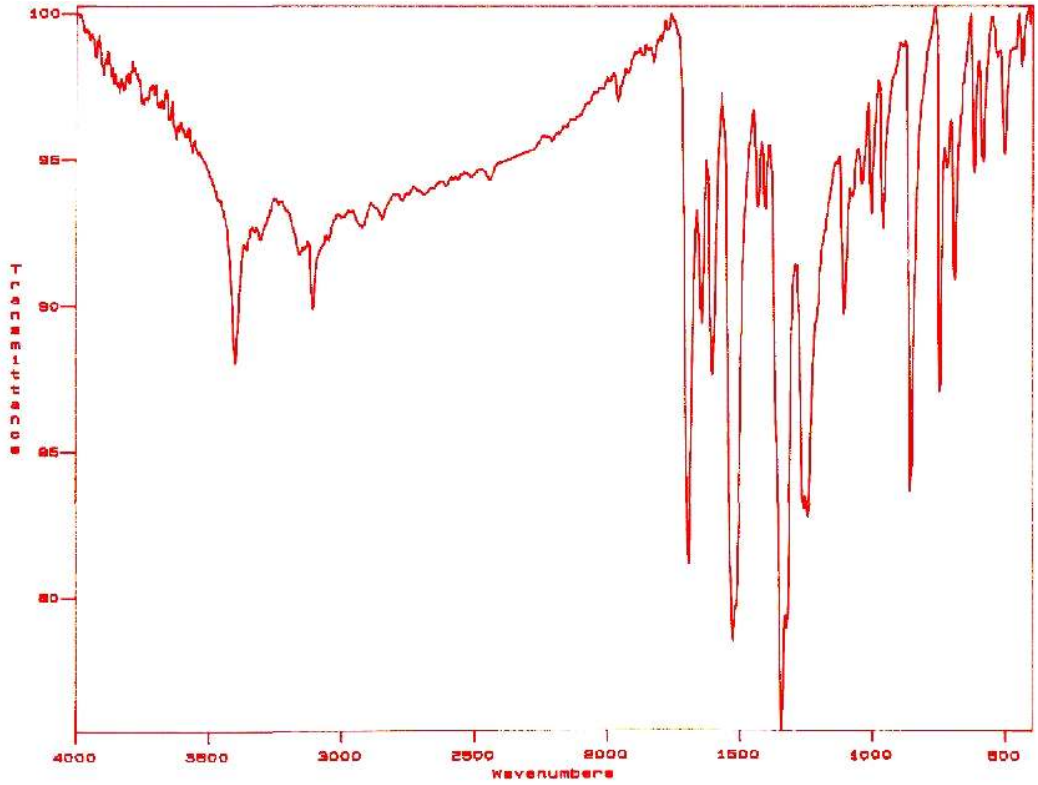
Dalga Sayısı cm ⁻¹	Titreşim türü
3493 cm ⁻¹	NH gerilme titreşimi
3353 cm ⁻¹	Ar-H gerilme titreşimi (Tiyazol halka içi)
3101 cm ⁻¹	Ar-H gerilme titreşimi (Fenil halka içi)
1625 cm ⁻¹	C=N gerilme titreşimi (halka içi)
1582 cm ⁻¹	N=O gerilme titreşimi
1552 cm ⁻¹	C=C gerilme titreşimi
1515 cm ⁻¹	NH eğilme titreşimi
675 cm ⁻¹	C- S -C titreşimi

Çizelge 4.10. 2-Amino-4-(4-nitrofenil)tiyazol (TH₄) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrum sonuçları

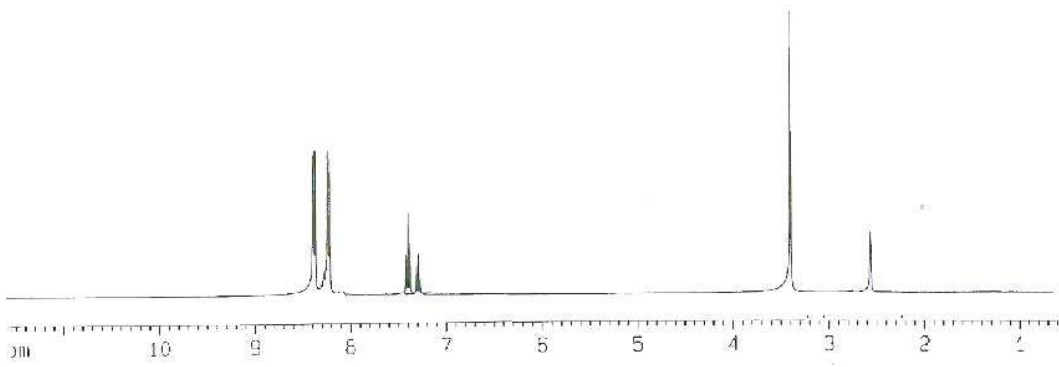
Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup
8,339 ppm	8 ve 12 numaralı hidrojenler (2 H)
8,182 ppm	9 ve 11 numaralı hidrojenler (2 H)
7,652 ppm	6 numaralı hidrojen (2 H) (singlet)
7,412 ppm	5 numaralı hidrojen (1 H) (singlet)

Çizelge 4.11. 2-Amino-4-(4-nitrofenil)tiyazol (TH₄) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrum sonuçları

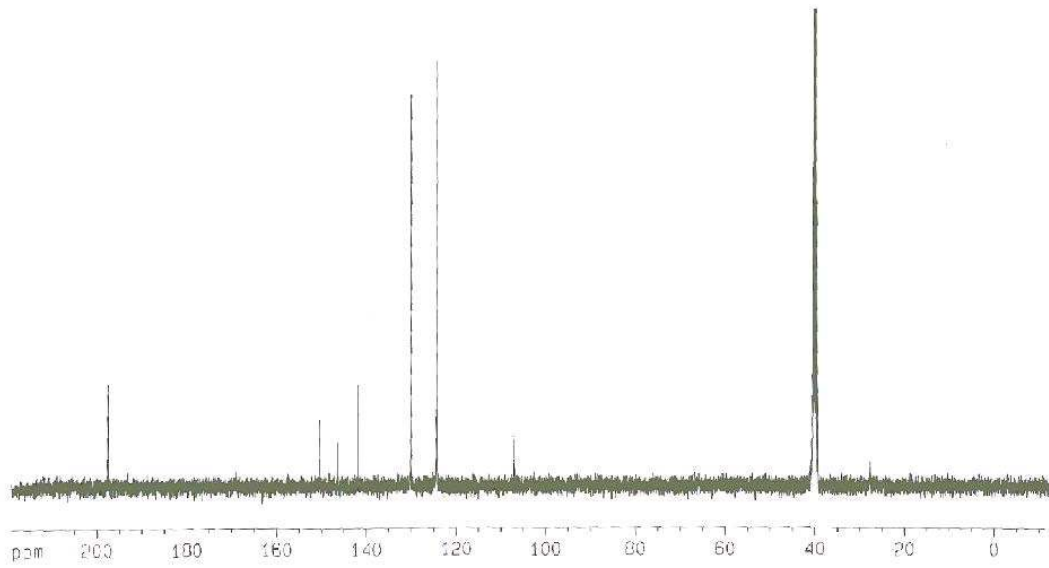
Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup	Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup
197,587 ppm	10 numaralı karbon	130,015 ppm	9 ve 11 numaralı
150,382 ppm	4 numaralı karbon	124,420 ppm	8 ve 12 numaralı
169,053 ppm	2 numaralı karbon	107,036 ppm	5 numaralı karbon
141,756 ppm	7 numaralı karbon		



Şekil 4.9. 2-Amino-4-(4-nitrofenil)tiyazol (TH₄) bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 4.10. 2-Amino-4-(4-nitrofenil)tiyazol (TH₄) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



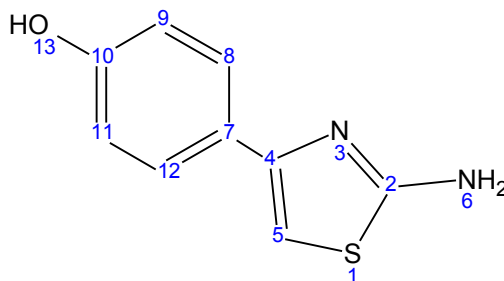
Şekil 4.11. 2-Amino-4-(4-nitrofenil)tiyazol (TH₄) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

TH₄ Bileşiğı TH₁ bileşiğinin türevidir. TH₄ bileşiğinin spektroskopik verileri incelendiğinde yapısında TH₁ bileşiğine benzer pikler görülmektedir.

IR spektrumunda 3493 cm⁻¹ 'de, ¹H NMR spektrumunda ise 7,652 ppm 'de gelen pikler tiyazol gurubuna 2 numaralı karbondan bağı amin gurubunun varlığını ispatlar. IR spektrumunda 3353 cm⁻¹ 'de, ¹H NMR spektrumunda ise 7,412 ppm 'de gelen pikler ise tiyazol halkası içerisinde, 5 numaralı karbona bağı hidrojeni gösterir piklerdir (Obushak 2002). Bu piklerin değerindeki artış fenile bağı -NO₂ gurubundan kaynaklanmaktadır. Yine IR spektrumunda 675cm⁻¹ de görülen pik tiyazolde bulunan N-C-S arının spesifik pikidir (Sadigova et al. 2001). TH₁ bileşiğinde 7,362 de gözlenen 10 numaralı C atomuna bağı H pikinin kaybolması yine bu C atomuna bağı -NO₂ gurubunun göstergesidir. IR spektrumunda 1582 cm⁻¹ de gözlenen keskin pik -NO₂ gurubunun varlığını işaret eder (Erdik 1993).

Bileşiğın ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde, 169,053 ppm' de gelen pik 2 numaralı C atomunun pikidir (Çukurovalı 2002). 5 numaralı karbon atomunun piki ise 107,036 ppm' de gözükmeaktadır. Ayrıca yapıya bağı aromatik pikler çizelgede görüldüğü gibi net bir şekilde gözlenebilmektedir. 10 numaralı fenil C atomun pikinin 197,587 ppm gibi yüksek bir değerde gelmiş olması fenile bağı -NO₂ gurubunun varlığını doğrular. Tüm ¹³C NMR spektrumu pikleri sayıldığında yapıdan beklenen pik sayısını (7) karşıladığı gözlenir.

4.5. 2-Amino-4-(4-hidroksifenil)tiyazol (TH₅) Bileşiğinin Karakterizasyonu



Çizelge 4.12. 2-Amino-4-(4-hidroksifenil)tiyazol (TH₅) Bileşiğinin IR spektrumu sonuçları

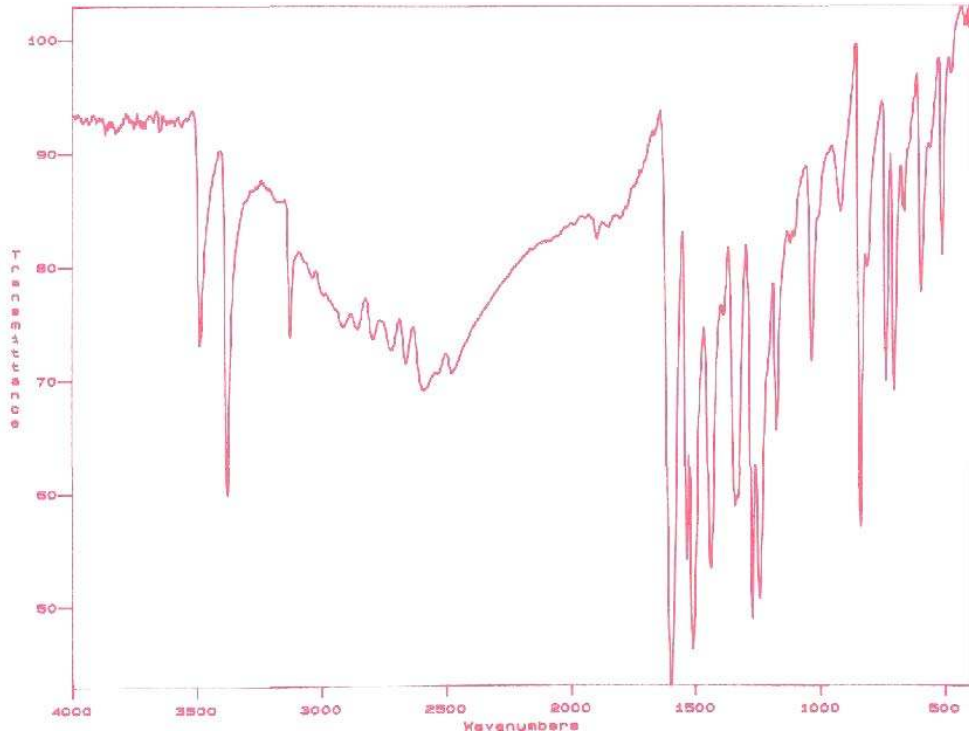
Dalga Sayısı cm ⁻¹	Titreşim türü
3510 cm ⁻¹	NH gerilme titreşimi
3410 cm ⁻¹	Ar-H gerilme titreşimi (Tiyazol halka içi)
3175 cm ⁻¹	Ar-H gerilme titreşimi (Fenil halka içi)
2800 cm ⁻¹ -3200 cm ⁻¹ (Geniş)	Fenolik –OH (H bağı var)
1605 cm ⁻¹	C=N gerilme titreşimi (halka içi)
1592 cm ⁻¹	C=C gerilme titreşimi
1503 cm ⁻¹	NH eğilme titreşimi
692 cm ⁻¹	C- S -C titreşimi

Çizelge 4.13. 2-Amino-4-(4-hidroksifenil)tiyazol (TH₅) bileşiğinin ¹H-NMR spektrum sonuçları

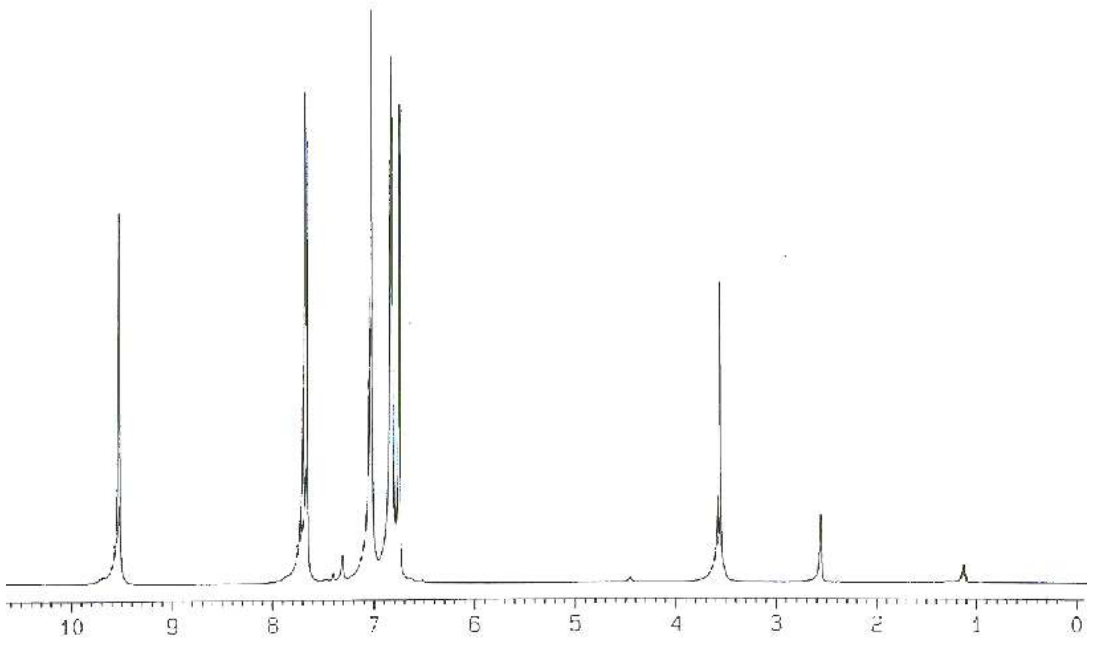
Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup
9,473 ppm	13 numaralı proton (1 H) (singlet)
7,628 ppm	8 ve 12 numaralı hidrojenler (2 H)
6,973 ppm	9 ve 11 numaralı hidrojenler (2 H)
6,762 ppm	6 numaralı hidrojen (2 H) (singlet)
6,695 ppm	5 numaralı hidrojen (1 H) (singlet)

Çizelge 4.14. 2-Amino-4-(4-hidroksifenil)tiyazol (TH₅) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrum sonuçları

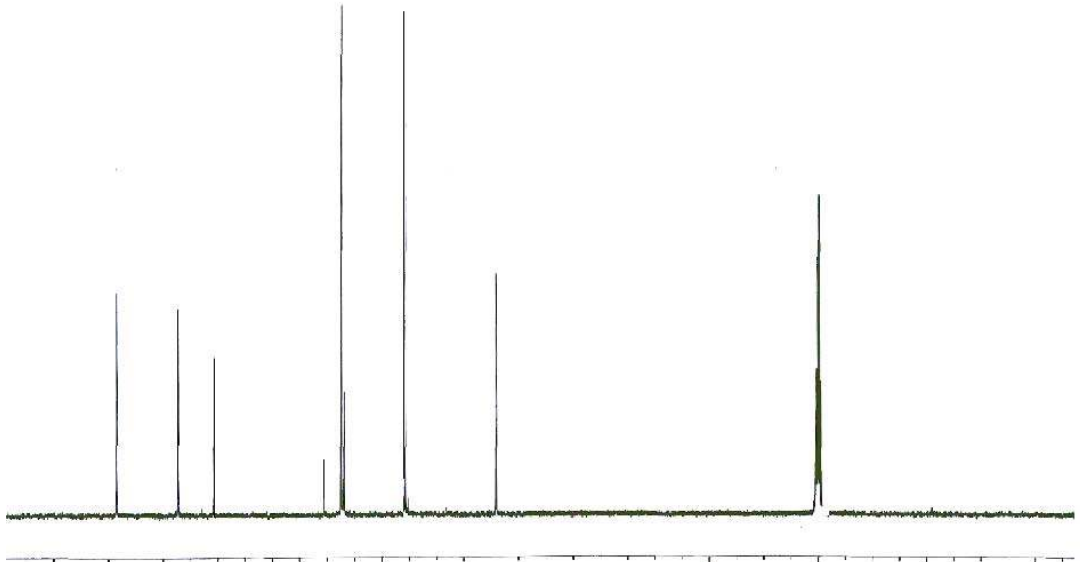
Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup	Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup
168,507 ppm	2 numaralı karbon	125,724	8 ve 12 numaralı karbonlar
150,586 ppm	4 numaralı karbon	115,678	9 ve 11 numaralı karbonlar
157,217 ppm	10 numaralı karbon	98,972 ppm	5 numaralı karbon
130,571 ppm	7 numaralı karbon		



Şekil 4.12. 2-Amino-4-(4-hidroksifenil)tiyazol (TH₅) bileşiğinin IR



Şekil 4.13. 2-Amino-4-(4-hidroksifenil)tiyazol (TH₅) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



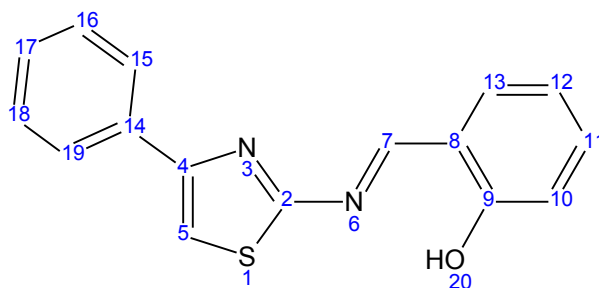
Şekil 4.14. 2-Amino-4-(4-hidroksifenil)tiyazol (TH₅) ¹³C-NMR spektrumu

TH₅ Bileşiği TH₁ bileşiğinin türevidir. TH₅ bileşiğinin spektroskopik verileri incelendiğinde yapısında TH₁ bileşiğine benzer pikler görölmektedir.

IR spektrumunda 3410 cm⁻¹ 'de, ¹H NMR spektrumunda ise 6,762 ppm 'de gelen pikler tiyazol halkasına 2 numaralı karbondan bağlı amin gurubunun varlığını ispatlar. IR spektrumunda 3410 cm⁻¹ 'de, ¹H NMR spektrumunda ise 6,695 ppm 'de gelen pikler ise tiyazol halkası içerisinde, 5 numaralı karbona bağlı hidrojeni gösterir piklerdir (Obushak 2002). Yine IR spektrumunda 675cm⁻¹ de görölen pik tiyazolde bulunan N-C-S arının spesifik pikidir (Sadigova et al. 2001). TH₁ bileşiğinde 7,362 de gözlenen 10 numaralı C atomuna bağlı H pikinin kaybolması yine bu C atomuna bağlı -OH gurubunun göstergesidir. IR spektrumunda 2800-3200 cm⁻¹ arasında gözlenen geniş pik -OH gurubunun ve hidrojen bağının varlığını işaret eder (Erdik 1993). Ayrıca 9,473 ppm' de gelen tek protonluk pik, O atomuna bağlı H atomunun pikidir.

Bileşiğin ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde, 168,507 ppm' de gelen pik 2 numaralı C atomunun pikidir (Çukurovalı 2002). 5 numaralı karbon atomunun piki ise 98,972 ppm' de gözökmektedir. Ayrıca yapıya bağlı aromatik pikler çizelgede göröldüğu gibi net bir şekilde gözlenebilmektedir. 10 numaralı fenil C atomun pikinin 157,217 ppm gibi bir değerde gelmiş olması fenile bağlı -OH gurubunun varlığını doğrular. Tüm ¹³C NMR spektrumu pikleri sayıldığında yapıdan beklenen pik sayısını (7) karşıladığu gözlenir.

4.6. 4-Fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^1H) Ligandının Karakterizasyonu



Çizelge 4.15. 4-Fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^1H) IR spektrumu sonuçları

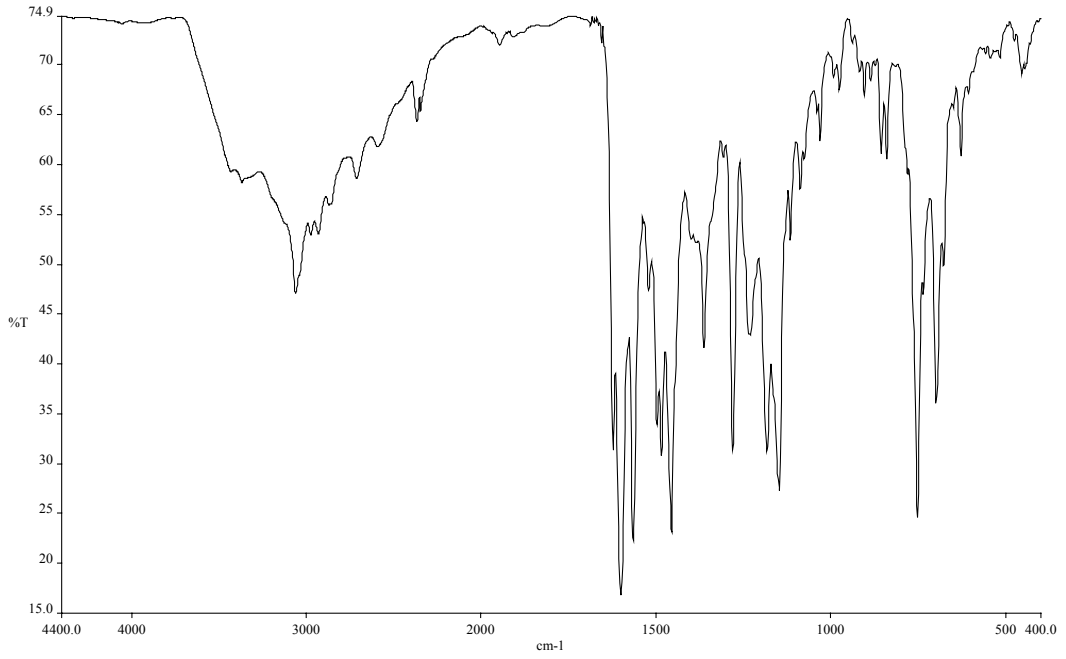
Dalga Sayısı cm^{-1}	Titreşim türü
3332 cm^{-1}	Ar-H gerilme titreşimi (Tiyazol halka içi
3060 cm^{-1}	Ar-H gerilme titreşimi (Fenil halka içi)
1610 cm^{-1}	C=N gerilme titreşimi (halka içi)
1599 cm^{-1}	C=N gerilme titreşimi
1483 cm^{-1}	C=C gerilme titreşimi
699 cm^{-1}	C- S -C titreşimi

Çizelge 4.16. 4-Fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L¹H) ¹H-NMR spektrum sonuçları

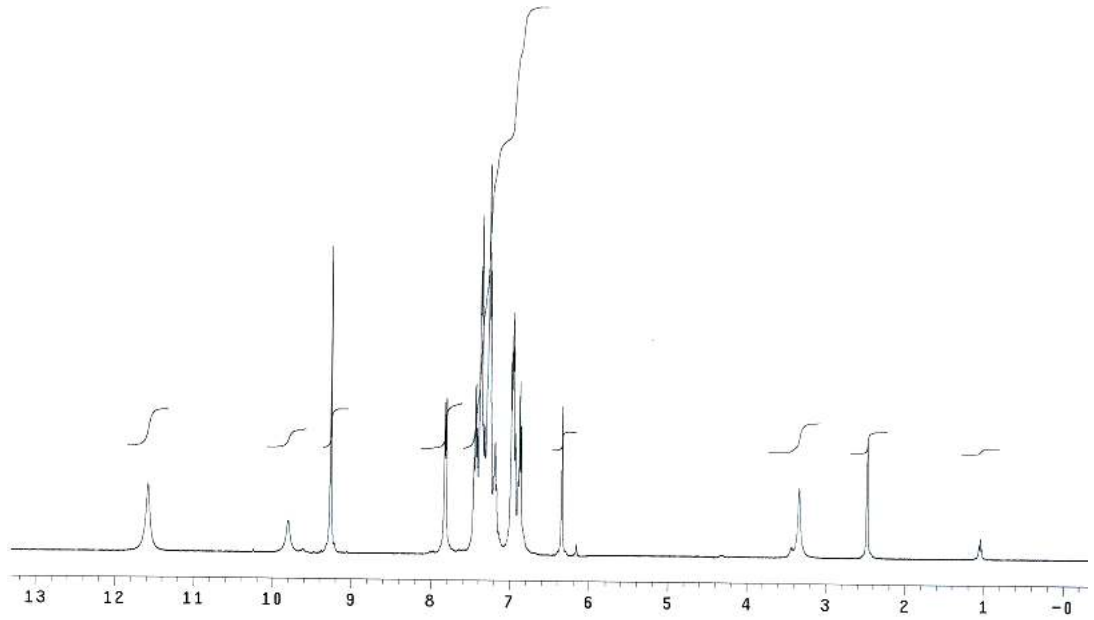
Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup
11,583 ppm	20 numaralı hidrojen (1 H) (singlet)
9,267 ppm	7 numaralı hidrojen (1 H) (singlet)
7,831 ppm – 6,865ppm	Fenil protonları (10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19, numaralı hidrojenler (9 H) (multiplet)
6,345 ppm	5 numaralı hidrojen (1 H) (singlet)

Çizelge 4.17. 4-Fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L¹H) ¹³C-NMR spektrum sonuçları

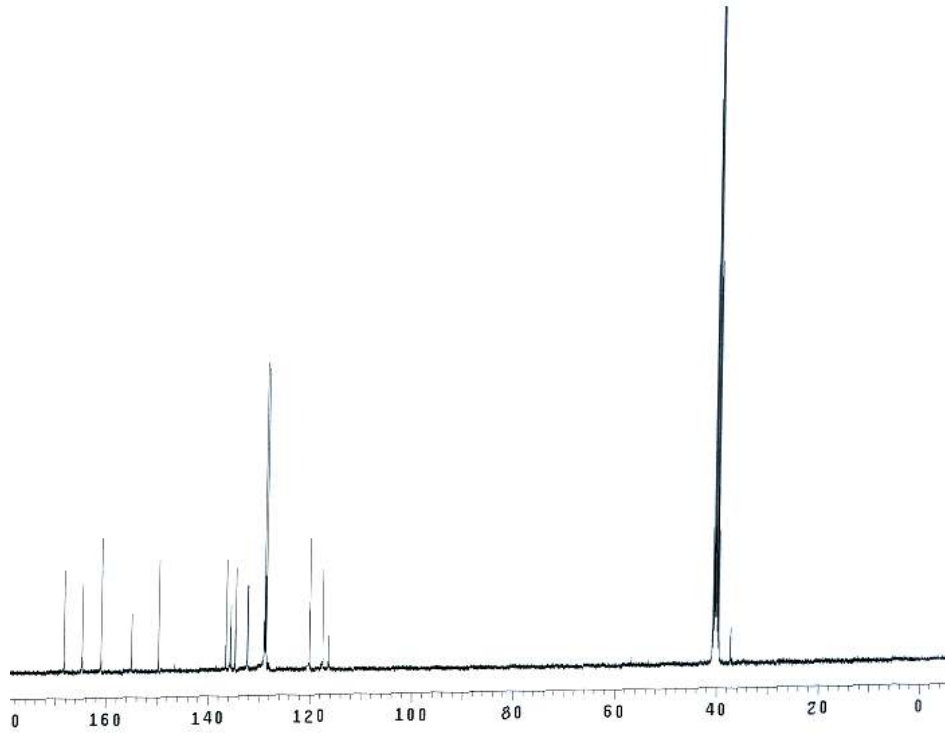
Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup	Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup
168,345 ppm	7 numaralı karbon	136,538 ppm, 135,668 ppm, 134,692 ppm, 132,328 ppm, 129,026 ppm, 128,866 ppm 128,675 ppm, 120,135 ppm	10, 11, 12, 13, 14, 17, (16, 18), (15, 19), numaralı karbonlar
164,753 ppm	2 numaralı karbon		
161,031 ppm	9 numaralı karbon		
155.068 ppm	4 numaralı karbon		
149,761 ppm	8 numaralı karbon		
117.557	5 numaralı.karbon		



Şekil 4.15. 4-Fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^1H) Ligandının IR spektrumu



Şekil 4.16. 4-Fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^1H) Ligandının 1H -NMR spektrumu



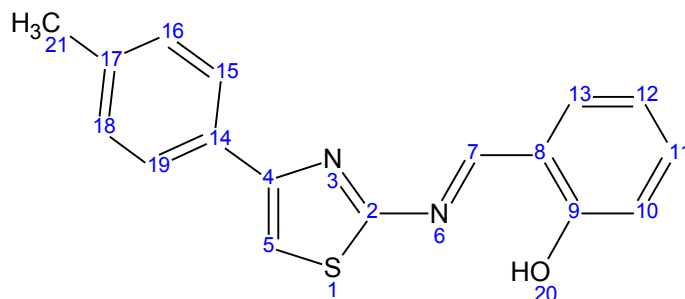
Şekil 4.17. 4-Fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^1H) Ligandının ^{13}C -NMR

L^1H ligandının yapısının aydınlatılması yine çıkış bileşiği olan TH_1 bileşiği verilerinden ve kendi spektrumlarından faydalanılarak yapılır.

İlk olarak bileşiğin sentezlendiğine dair en büyük kanıt, TH_1 ligandının 1H NMR spektrumunda 7,035 ppm de gelen 2 protonluk amin pikinin L^1H ligandının spektrumunda görülmemektedir. Bu pikin kaybolması bağ oluşumunu destekler. Ayrıca 9,267 ppm 'de gelen tek protonluk pik azometin bağı üzerindeki H atomunun, 11,583 ppm 'de gelen tek protonluk pik ise yapıya fenil gurubu üzerinden bağlanan -OH gurubunun ispatıdır. Fenil gruplarına ait pik alanı toplamı bu grupların taşıdığı H atomu sayısını karşılamaktadır. IR spektrumu incelendiğinde ise 1599 cm^{-1} de gelen keskin pik yine azometin bağını işaret eder. TH_1 bileşiğindeki amin gurubuna ait 3445 cm^{-1} deki keskin pikin L^1H ligandına ait spektrumda görülmemesi ise amin gurubunun reaksiyon verdiğinin ispatlanmaktadır.

¹³C NMR spektrumu incelendiğinde bileşiğin oluştuğuna dair en kuvvetli kanıt 168,345 ppm 'de ortaya çıkan 7 numaralı karbona ait piktir. Bunun dışında 161,031 ppm 'de gözlenen pik –OH gurubunun bağlı olduğu C atomun ait piktir (Erdik 1993). 117,557 ppm 'de gelen 5 numaralı C atomuna ait pik tiyazol gurubunun yapıdaki varlığını işaret eder. Spektrumdaki pik sayısı ve yapıdaki karbon atomu sayısı kıyaslandığında birbirlerini sağlamaları reaksiyonun gerçekleştiğini gösteren verilerdir.

**4.7. 4-(4-metilfenil)-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^2H)
Ligandının Karakterizasyonu**



Çizelge 4.18. 4-(4-metilfenil)-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^2H) IR spektrumu sonuçları

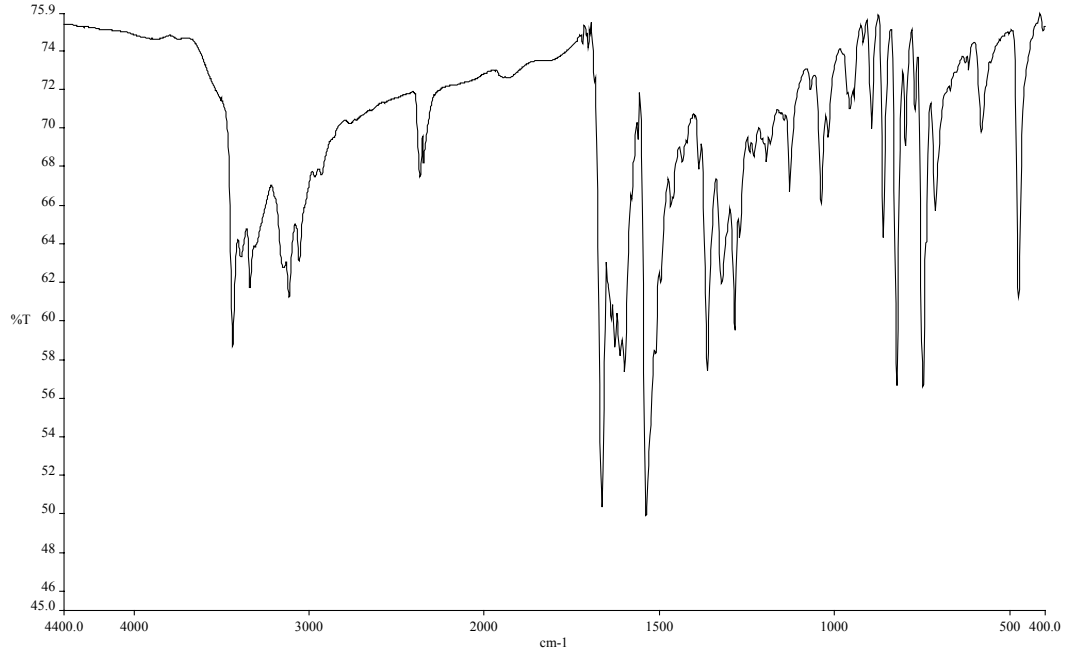
Dalga Sayısı cm^{-1}	Titreşim türü
3435 cm^{-1}	Ar-H gerilme titreşimi (Tiyazol halka içi
3111 cm^{-1}	Ar-H gerilme titreşimi (Fenil halka içi)
2364 cm^{-1}	Alifatik C-H eğilme titreşimi
1662 cm^{-1}	C=N gerilme titreşimi (halka içi)
1537 cm^{-1}	C=N gerilme titreşimi
1362 cm^{-1}	C=C gerilme titreşimi
746 cm^{-1}	C- S -C titreşimi

Çizelge 4.19. 4-(4-metilfenil)-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L²H) ¹H-NMR spektrum sonuçları

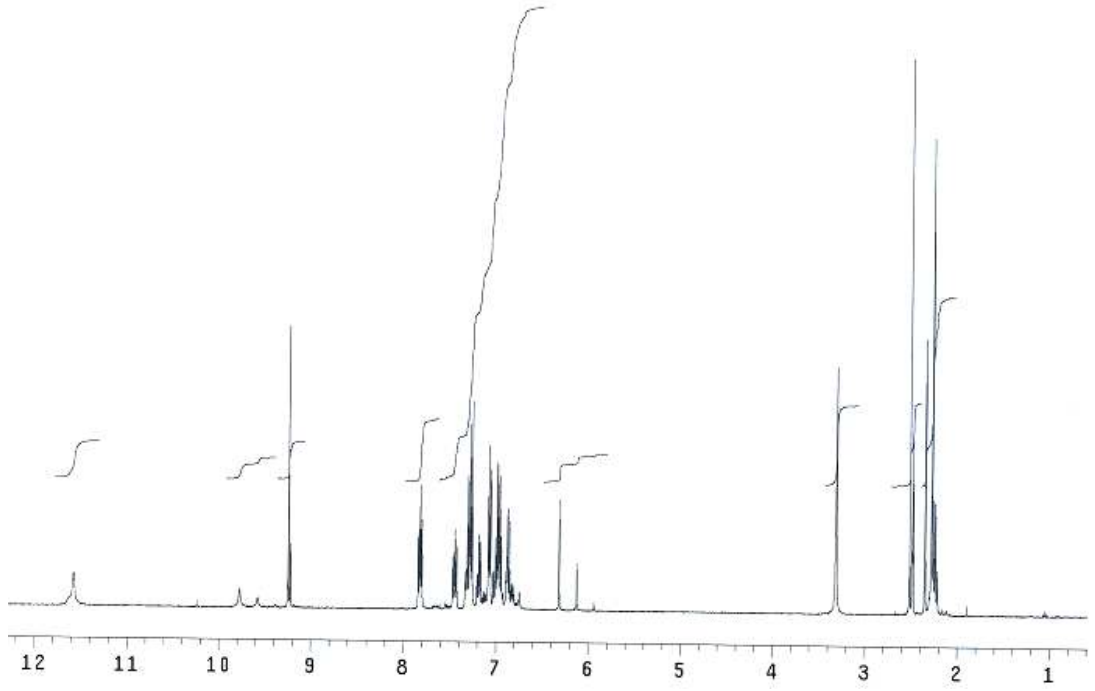
Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup
11,577 ppm	20 numaralı hidrojen (1 H) (singlet)
9,222 ppm	7 numaralı hidrojen (1 H) (singlet)
7,839 ppm – 6,746 ppm	Fenil protonları (10, 11, 12, 13, 15, 16, 18, 19, numaralı hidrojenler (8 H) (multiplet)
6,316 ppm	5 numaralı hidrojen (1 H) (singlet)
2,256 ppm	21 numaralı hidrojenler (3 H) (singlet)

Çizelge 4.20. 4-(4-metilfenil)-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L²H) ¹³C-NMR spektrum sonuçları

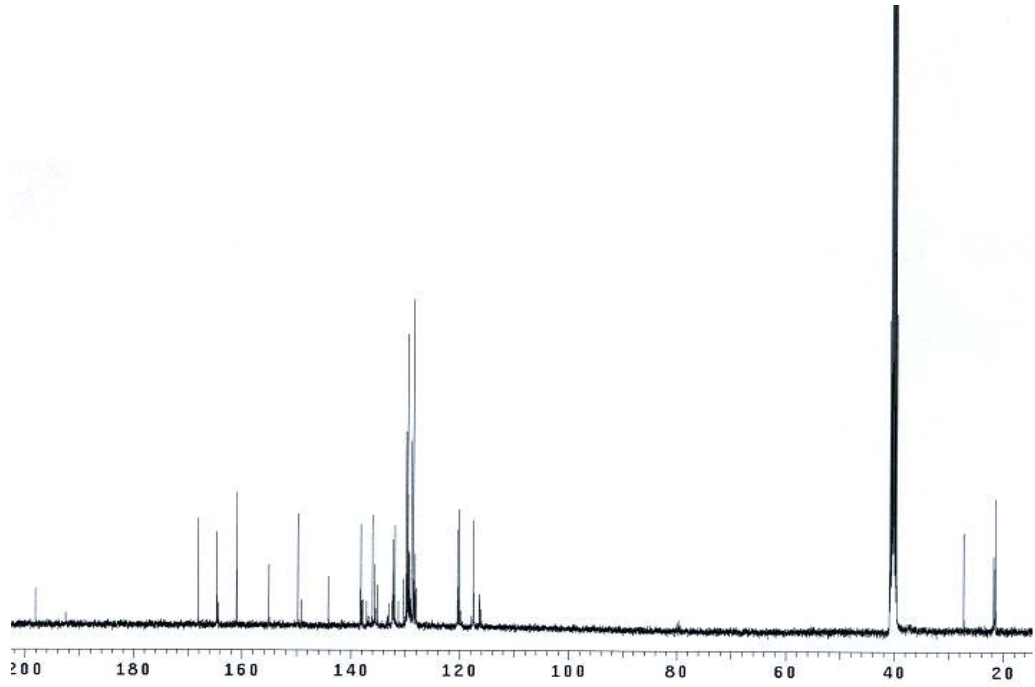
Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup	Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup
168,116 ppm	7 numaralı karbon	138,223 ppm, 136,088 ppm, 132,321 ppm, 131,924 ppm, 129,026 ppm, 129,278 ppm 120,440 ppm	10, 11, 12, 13, 14, (16, 18), (15, 19), numaralı karbonlar
164,638 ppm	2 numaralı karbon		
160,993 ppm	9 numaralı karbon		
155.061 ppm	4 numaralı karbon		
149,753 ppm	8 numaralı karbon		
117.534	5 numaralı karbon		
21,495	21 numaralı.karbon		



Şekil 4.18. 4-(4-metilfenil)-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^2H) Ligandının IR spektrumu



Şekil 4.19. 4-(4-metilfenil)-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^2H) Ligandının ^1H -NMR spektrumu



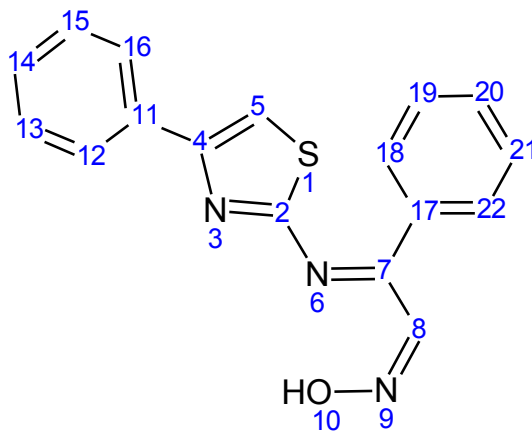
Şekil 4.20. 4-(4-metilfenil)-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^2H) Ligandının ^{13}C -NMR spektrumu

L^2H ligandının yapısının aydınlatılması yine çıkış bileşiği olan TH_3 bileşiği verilerinden ve kendi spektrumlarından faydalanılarak yapılır.

İlk olarak bileşiğin sentezlendiğine dair en büyük kanıt, TH_3 ligandının 1H NMR spektrumunda 7,680 ppm de gelen 2 protonluk amin pikinin L^2H ligandının spektrumunda görülmemektedir. Bu pikin kaybolması bağ oluşumunu destekler. Ayrıca 9,222 ppm 'de gelen tek protonluk pik azometin bağı üzerindeki H atomunun, 11,577 ppm 'de gelen tek protonluk pik ise yapıya fenil gurubu üzerinden bağlanan $-OH$ gurubunun ispatıdır. Fenil gruplarına ait pik alanı toplamı bu grupların taşıdığı H atomu sayısını karşılamaktadır. IR spektrumu incelendiğinde ise 1598 cm^{-1} de gelen keskin pik yine azometin bağını işaret eder. TH_3 bileşiğindeki amin gurubuna ait 3485 cm^{-1} deki keskin pikin L^2H ligandına ait spektrumda görülmemesi ise amin gurubunun reaksiyon verdiğinin ispatıdır.

^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde bileşiğin oluştuğuna dair en kuvvetli kanıt 168,116 ppm 'de ortaya çıkan 7 numaralı karbona ait piktir. Bunun dışında 160,993 ppm 'de gözlenen pik $-OH$ gurubunun bağlı olduğu C atomun ait piktir (Erdik 1993). 117,534 ppm 'de gelen 5 numaralı C atomuna ait pik tiyazol gurubunun yapıdaki varlığını işaret eder. Spektrumdaki pik sayısı ve yapıdaki karbon atomu sayısı kıyaslandığında birbirlerini sağlamaları reaksiyonun gerçekleştiğini gösteren verilerdir. Yalnız maddenin tam olarak saflaştırılamamış olması ve çıkış maddelerinin piklerinin spektrumda azda olsa görülmesi kirliliğe yol açmaktadır. Burada seçilen pikler diğer piklere nazaran daha şiddetli olan piklerdir. Aynı kirlilik 1H NMR spektrumunda daha az göze çarpmakta ve daha rahat ihmal edilebilmektedir.

4.8. Fenil[(4-fenil-1,3-tiyazol-2-yil)imino] asetaldehitoksim (TO) Bileşığının karakterizasyonu

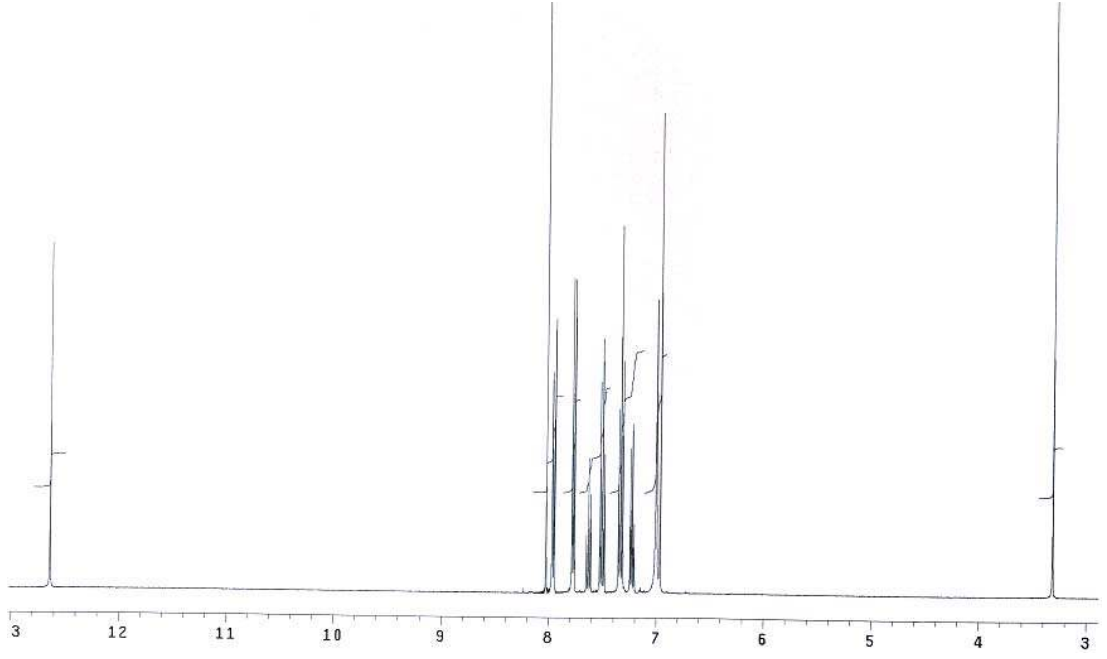


Çizelge 4.21. Fenil[(4-fenil-1,3-tiyazol-2-yil)imino] asetaldehitoksim (TO) Bileşığının ¹H-NMR spektrum sonuçları

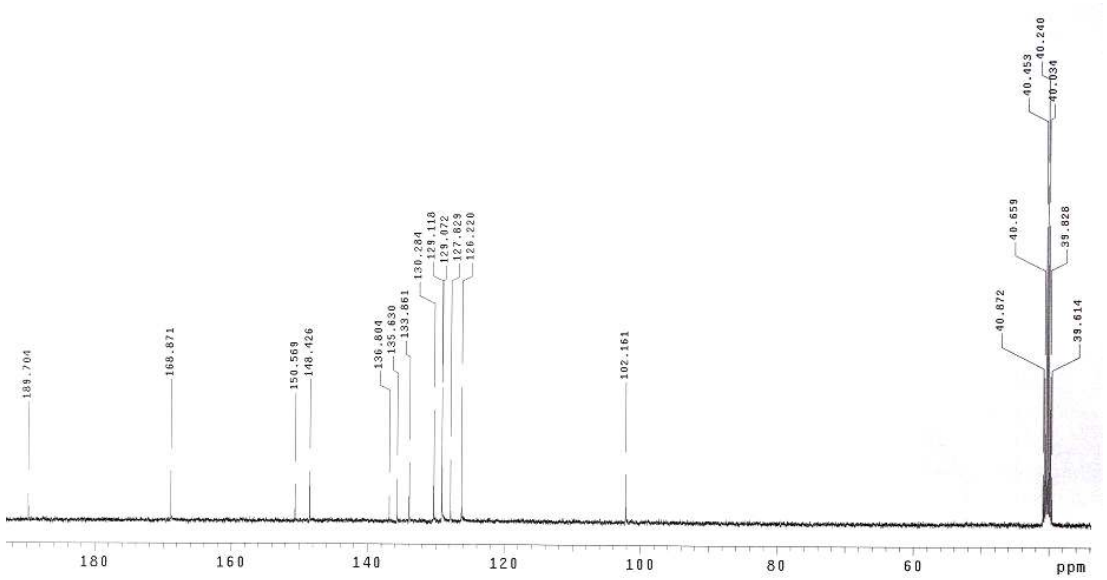
Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup
12,637 ppm	10 numaralı hidrojen (1 H) (singlet)
8,026 ppm	8 numaralı hidrojen (1 H) (singlet)
7,972 ppm – 7,005 ppm	Fenil protonları (12, 13, 15, 16, 18, 19, 20, 21, 22, numaralı hidrojenler (8 H) (multiplet)
6,966 ppm	5 numaralı hidrojen (1 H) (singlet)

Çizelge 4.22. Fenil[(4-fenil-1,3-tiyazol-2-yil)imino] asetaldehitoksim (TO) Bileşığının ¹³C-NMR spektrum sonuçları

Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup	Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup
189,804 ppm	7 numaralı karbon	136,804 ppm,	14, 11, 17, 20, (16, 12), (15, 13), (19, 21), (18, 22) numaralı karbonlar
168,871 ppm	8 numaralı karbon	135,630 ppm,	
150,569 ppm	4 numaralı karbon	133,861 ppm,	
148,426 ppm	2 numaralı karbon	130,284 ppm,	
102.161 ppm	5 numaralı karbon	129,118 ppm,	
		129,072ppm,	
		127,829 ppm	



Şekil 4.21. Fenil[(4-fenil-1,3-tiyazol-2-yil)imino] asetaldehitoksim (TO) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



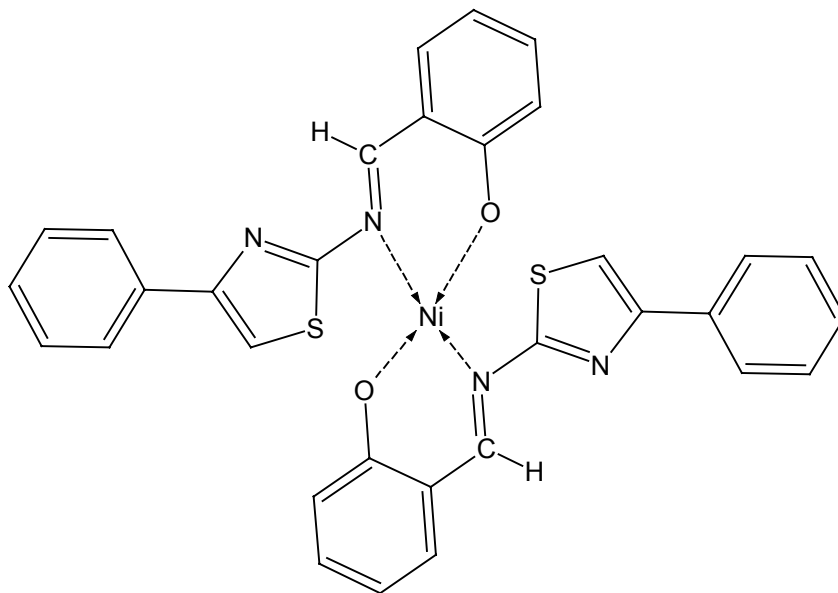
Şekil 4.22. Fenil[(4-fenil-1,3-tiyazol-2-yil)imino] asetaldehitoksim (TO) Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

TO bileşiği TH₁ bileşiğinden çıkılarak elde edilmiş bir bileşiktir. Yine bu bileşikte de TH₁ bileşiğinin verileri yapıyı doğrulamada kullanılacaktır.

İlk olarak bileşiğin sentezlendiğine dair en büyük kanıt, TH₁ bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda 7,035 ppm de gelen 2 protonluk amin pikinin TO bileşiğinin spektrumunda görülmemektedir. Bu pikin kaybolması bağ oluşumunu destekler. Ayrıca 8,026 ppm 'de gelen tek protonluk pik azometin bağı üzerindeki H atomunun, 12,637 ppm 'de gelen tek protonluk pik ise yapıda oksim gurubu üzerindeki –OH protonunun ispatıdır. Fenil gruplarına ait pik alanı toplamı bu grupların taşıdığı H atomu sayısını karşılamaktadır.

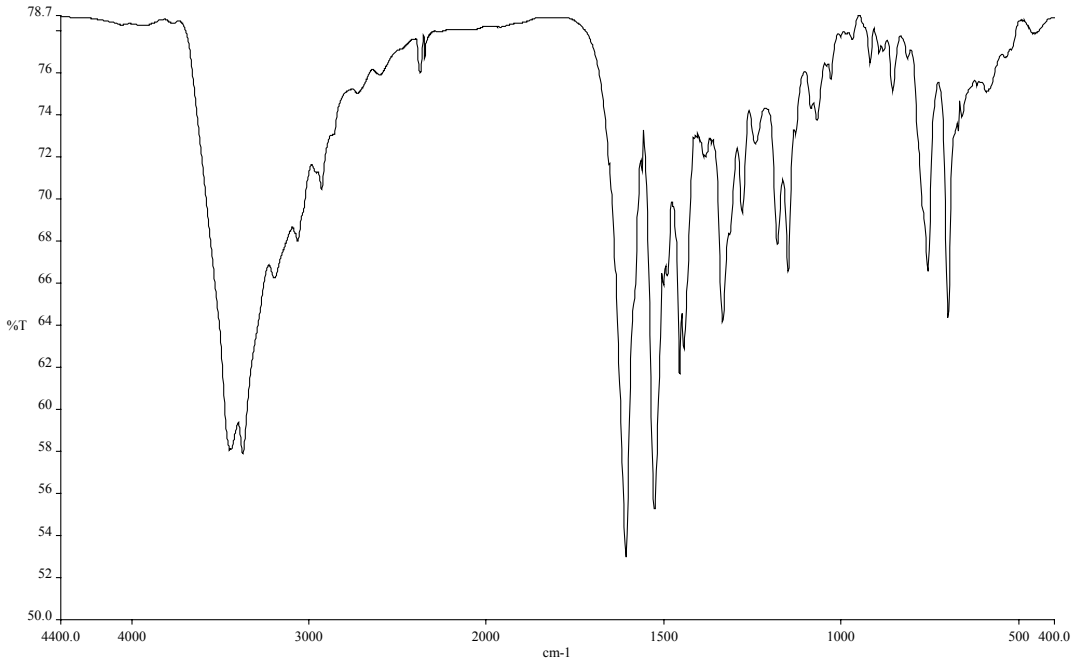
¹³C NMR spektrumu incelendiğinde bileşiğin oluştuğuna dair en kuvvetli kanıt 189,804 ppm 'de ortaya çıkan 7 numaralı karbona ait piktir. 168,871 ppm 'de görülen pik klasik oksim karbonu pikidir (Erdik 1993). 102.161 ppm 'de gelen 5 numaralı C atomuna ait pik tiyazol halkasının yapıdaki varlığını işaret eder. Spektrumdaki pik sayısı ve yapıdaki karbon atomu sayısı kıyaslandığında birbirlerini sağlamaları reaksiyonun gerçekleştiğini gösteren verilerdir.

4.9. 4-Fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^1H) Ligandının Ni Kompleksinin Karakterizasyonu



Çizelge 4.23. 4-Fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^1H) ligandını, Ni kompleksi
IR spektrumu sonuçları

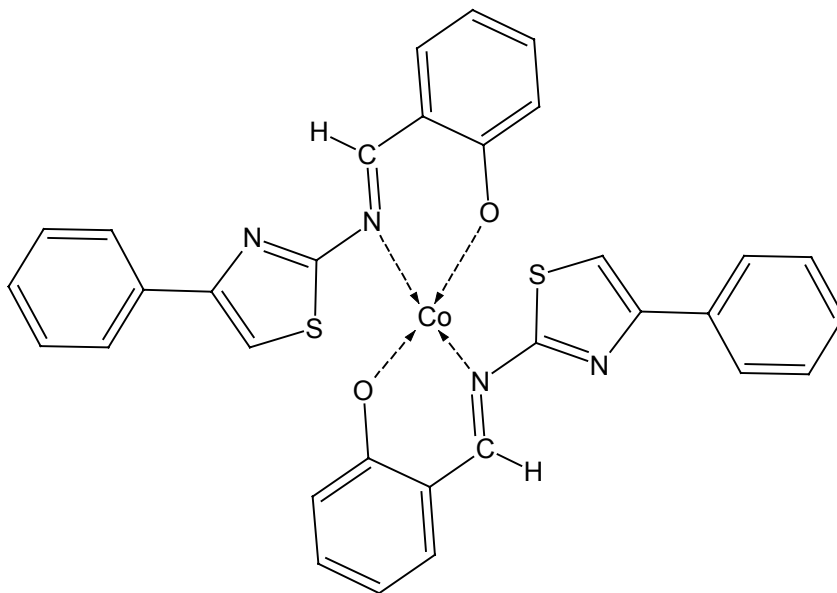
Dalga Sayısı cm^{-1}	Titreşim türü
3332 cm^{-1}	Ar-H gerilme titreşimi (Tiyazol halka içi)
3060 cm^{-1}	Ar-H gerilme titreşimi (Fenil halka içi)
1605 cm^{-1}	C=N gerilme titreşimi (halka içi)
1505 cm^{-1}	C=N gerilme titreşimi
1438 cm^{-1}	C=C gerilme titreşimi
698 cm^{-1}	C- S -C titreşimi



Şekil 4.23. 4-Fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^1H) Ligandının Ni kompleksinin IR spektrumu

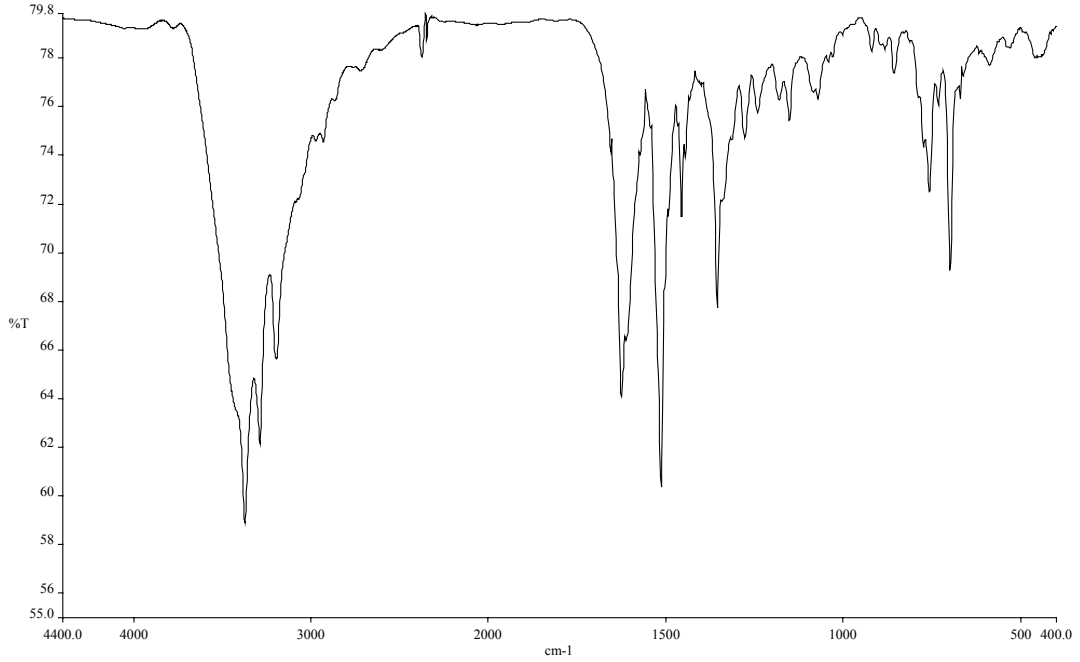
L^1H bileşiğinin nikel kompleksinin oluşumu IR spektrumundan incelendiğinde L^1H ligandında 1537 cm^{-1} de gelen $C=N$ bağının bu komplekste 1505 cm^{-1} de geldiği gözlenmiştir. pikteki bu kaymanın sebebi $C=N$ bağındaki azot üzerinde bulunan ortaklaşmamış elektron çiftinin metale koordine olmada kullanılmasıdır. Bu öngörü literatürdeki benzer yapılarla desteklenmektedir (Allakhverdiev, Sadigova 2003)(Erdik 1993). Yine L^1H ligandında 3300 cm^{-1} - 3500 cm^{-1} de görülen yayvan $-OH$ piki bu spektrumda görülmemektedir. Buda halkaya bağlı O atomunun koordinasyona katıldığıının ispatıdır. Ayrıca aynı literatürlerde yapının kare düzlem olduğu ileri sürülmüştür. Buna dayalı olarak bu bileşiğin yapısının da kare düzlem olduğu öngörülebilir. Kesin sonuç ise ancak yapının X-ray analizi yapıldıktan sonra söylenebilir.

4.10. 4-Fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^1H) Ligandının Co Kompleksinin Karakterizasyonu



Çizelge 4.24. 4-Fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^1H) ligandını, Co kompleksi
IR spektrumu sonuçları

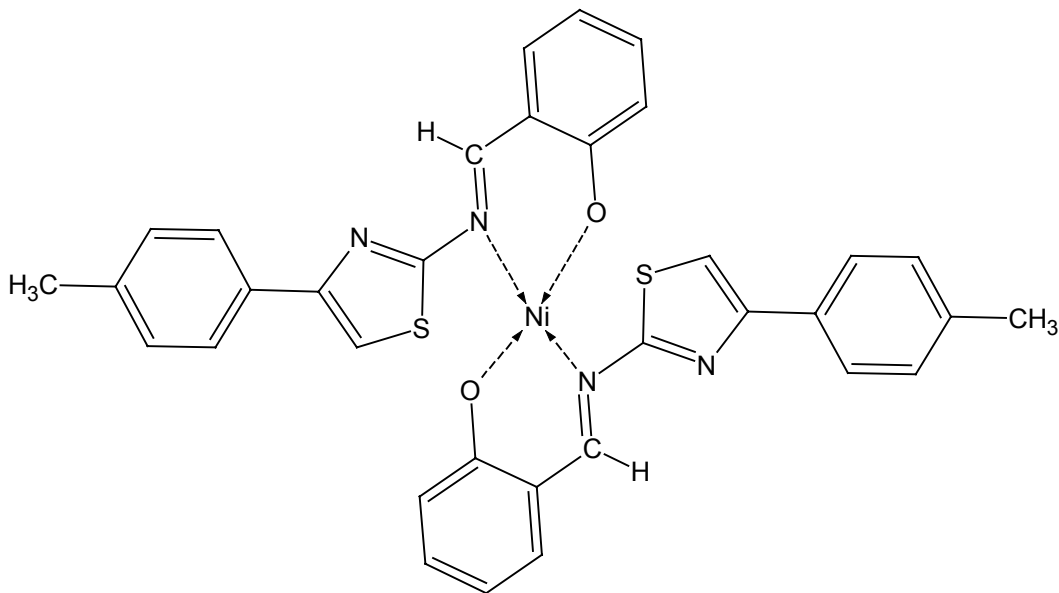
Dalga Sayısı cm^{-1}	Titreşim türü
3345 cm^{-1}	Ar-H gerilme titreşimi (Tiyazol halka içi)
3060 cm^{-1}	Ar-H gerilme titreşimi (Fenil halka içi)
1624 cm^{-1}	C=N gerilme titreşimi (halka içi)
1512 cm^{-1}	C=N gerilme titreşimi
1455 cm^{-1}	C=C gerilme titreşimi
699 cm^{-1}	C- S -C titreşimi



Şekil 4.24. 4-Fenil-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L¹H) Ligandının Co kompleksinin IR spektrumu

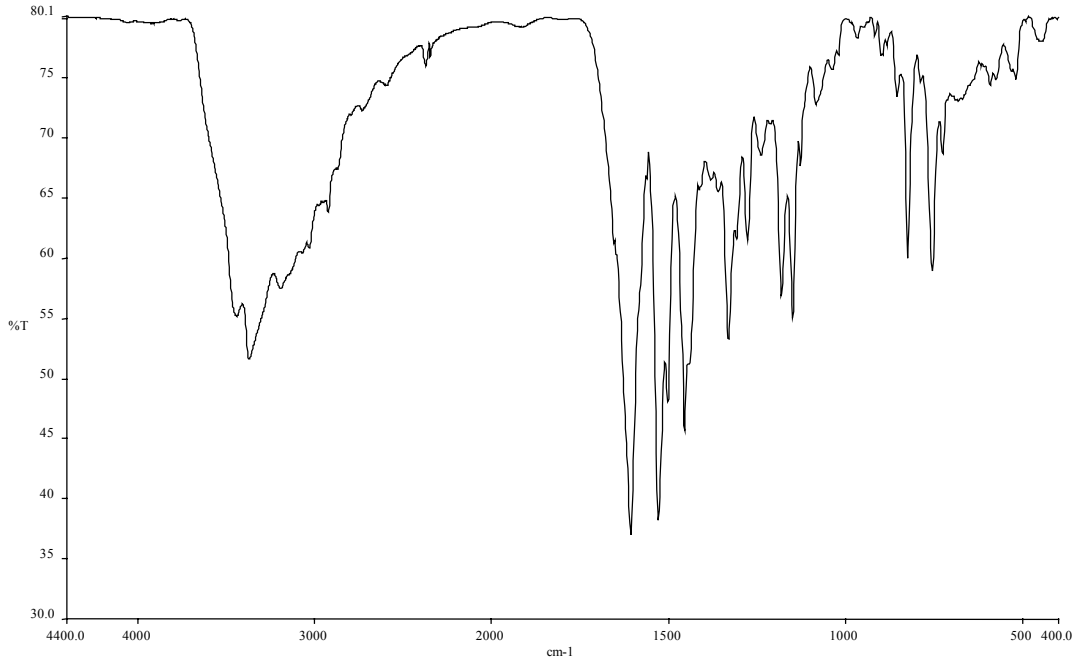
L¹H bileşiğinin kobalt kompleksinin oluşumu IR spektrumundan incelendiğinde L¹H ligandında 1537 cm⁻¹ de gelen C=N bağının bu komplekste 1512 cm⁻¹ de geldiği gözlenmiştir. pikteki bu kaymanın sebebi C=N bağındaki azot üzerinde bulunan ortaklaşmamış elektron çiftinin metale koordine olmada kullanılmasıdır. Bu öngörü literatürdeki benzer yapılarla desteklenmektedir (Allakhverdiev, Sadigova 2003) (Erdik 1993). Yine L¹H ligandında 3300cm⁻¹ - 3500 cm⁻¹ de görülen yayvan –OH piki bu spektrumda görülmemektedir. Buda halkaya bağlı O atomunun koordinasyona katıldığıının ispatıdır. Ayrıca aynı literatürlerde yapının kare düzlem olduğu ileri sürülmüştür. Buna dayalı olarak bu bileşiğin yapısının da kare düzlem olduğu öngörülebilir. Kesin sonuç ise ancak yapının X-ray analizi yapıldıktan sonra söylenebilir.

**4.11. 4-(4-metilfenil)-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^2H)
Ligandının Ni Kompleksinin Karakterizasyonu**



Çizelge 4.25. 4-(4-metilfenil)-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^2H) ligandını, Ni kompleksi IR spektrumu sonuçları

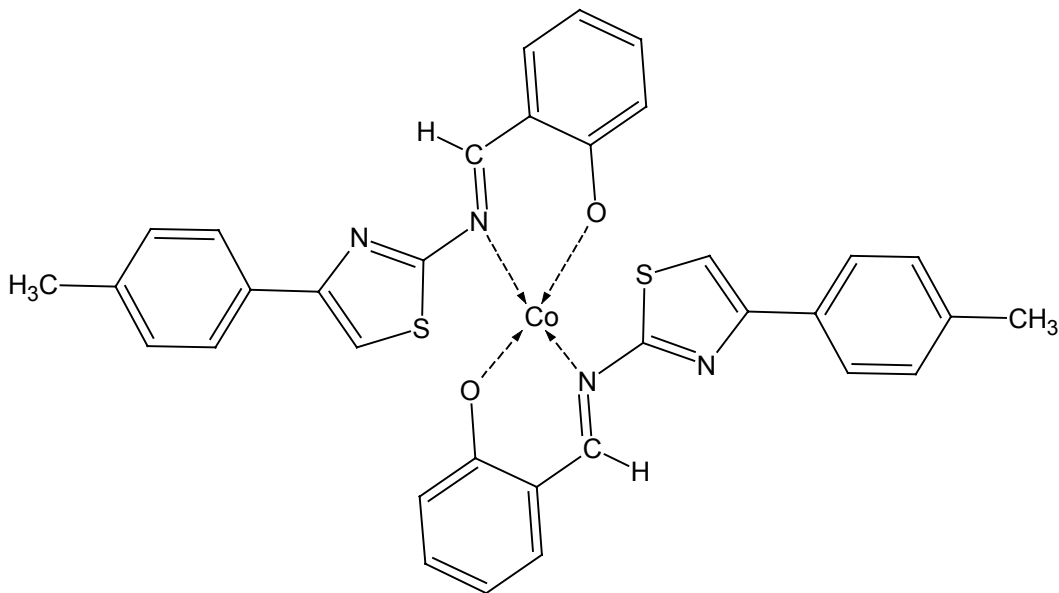
Dalga Sayısı cm^{-1}	Titreşim türü
3469 cm^{-1}	Ar-H gerilme titreşimi (Tiyazol halka içi)
2369 cm^{-1}	Alifatik C-H eğilme titreşimi
1605 cm^{-1}	C=N gerilme titreşimi (halka içi)
1501 cm^{-1}	C=N gerilme titreşimi
1330 cm^{-1}	C=C gerilme titreşimi
746 cm^{-1}	C- S -C titreşimi



Şekil 4.25. 4-(4-metilfenil)-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^2H) Ligandının Ni kompleksinin IR spektrumu

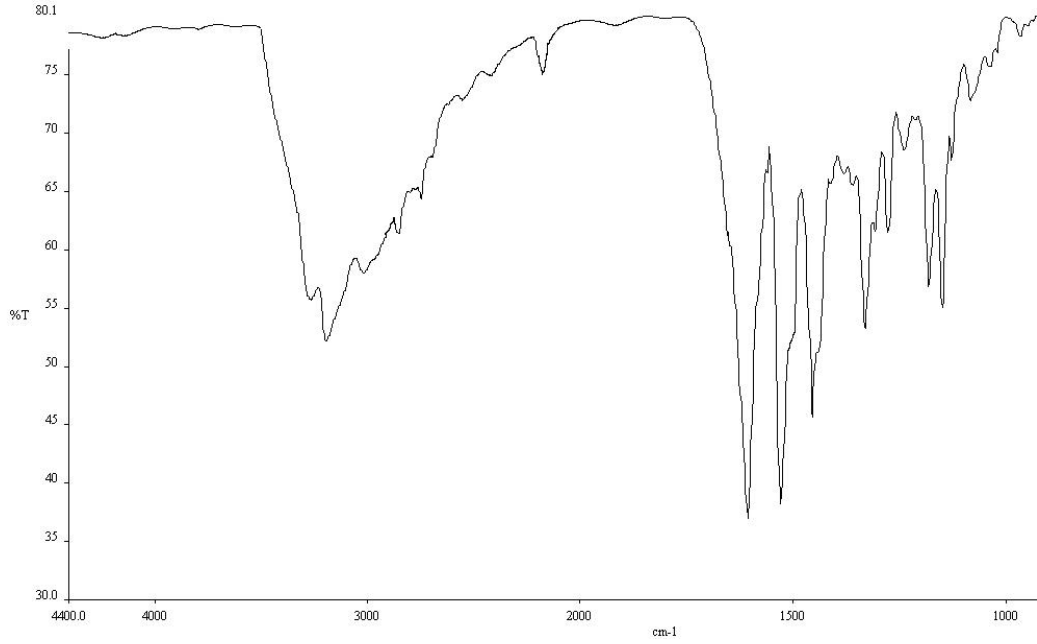
L^2H bileşiğinin nikel kompleksinin oluşumu IR spektrumundan incelendiğinde L^2H ligandında 1599 cm^{-1} de gelen $C=N$ bağının bu komplekste 1501 cm^{-1} de geldiği gözlenmiştir. pikteki bu kaymanın sebebi $C=N$ bağındaki azot üzerinde bulunan ortaklaşmamış elektron çiftinin metale koordine olmak için kullanılmasıdır. Bu öngörü literatürdeki benzer yapılarla desteklenmektedir (Allakhverdiev, Sadigova 2003), (Erdik 1993). Yine L^2H ligandında 3300 cm^{-1} - 3500 cm^{-1} de görülen yayvan $-OH$ piki bu spektrumda görülmemektedir. Buda halkaya bağlı O atomunun koordinasyona katıldığına ispatıdır. Ayrıca aynı literatürlerde yapının kare düzlem olduğu ileri sürülmüştür. Buna dayalı olarak bu bileşiğin yapısının da kare düzlem olduğu öngörülebilir. Kesin sonuç ise ancak yapının X-ray analizi yapıldıktan sonra söylenebilir.

**4.12. 4-(4-metilfenil)-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^2H)
Ligandının Co Kompleksinin Karakterizasyonu**



Çizelge 4.26. 4-(4-metilfenil)-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^2H) ligandını, Co kompleksi IR spektrumu sonuçları

Dalga Sayısı cm^{-1}	Titreşim türü
3217 cm^{-1}	Ar-H gerilme titreşimi (Tiyazol halka içi)
2231 cm^{-1}	Alifatik C-H eğilme titreşimi
1599 cm^{-1}	C=N gerilme titreşimi (halka içi)
1501 cm^{-1}	C=N gerilme titreşimi
1312 cm^{-1}	C=C gerilme titreşimi



Şekil 4.26. 4-(4-metilfenil)-2-(2-hidroksimetilbenzilidenamino) tiyazol (L^2H) Ligandının Co kompleksinin IR spektrumu

L^2H bileşiğinin nikel kompleksinin oluşumu IR spektrumundan incelendiğinde L^2H ligandında 1599 cm^{-1} de gelen $C=N$ bağının bu komplekste 1501 cm^{-1} de geldiği gözlenmiştir. Pikteki bu kaymanın sebebi $C=N$ bağındaki azot üzerinde bulunan ortaklaşmamış elektron çiftinin metale koordine olmak için kullanılmasıdır. Bu öngörü literatürdeki benzer yapılarla desteklenmektedir (Allakhverdiev, Sadigova 2003), (Erdik 1993). Yine L^2H ligandında $3300\text{ cm}^{-1} - 3500\text{ cm}^{-1}$ de görülen yayvan $-OH$ piki bu spektrumda görülmemektedir. Buda halkaya bağlı O atomunun koordinasyona katıldığına ispatıdır. Ayrıca aynı literatürlerde yapının kare düzlem olduğu ileri sürülmüştür. Buna dayalı olarak bu bileşiğin yapısının da kare düzlem olduğu öngörülebilir. Kesin sonuç ise ancak yapının X-ray analizi yapıldıktan sonra söylenebilir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışmanın ilk kısmında bulunan tiyazol sentezi reaksiyonları literatürde bulunan yöntemle, fakat şartlar optimize edilerek sentezlenmiştir. Reaksiyon süresi ve pH bu bileşiklerin sentezinde çok önemlidir. Bu sebeple bu tezde ortaya konan deneysel prosedür daha sonra bu konuda çalışacak olan araştırmacılara yardımcı olacaktır.

TH₁ ve TH₅ dışında kalan amino tiyazoller sentezi literatürde bulunmayan fakat X-ray analizleri yayınlanmış bileşiklerdir. TH₁ bileşiği orijinal değildir. Fakat TH₅ bileşiği literatürde sentezine yada spektroskopik analizine rastlamadığımız bir bileşiktir.

Ayrıca karakterize edilen bu bileşiklerin spektrumları literatüre yakınlık göstermekle birlikte net sonuçları ortaya koymaktadır. Özellikle tüm 2-amino-4-süstitüe tiyazollerin ¹H NMR spektrumunda 6,5 ile 7 ppm arasında gelen amin ve tiyazol protonu pikleri bu bileşikler için tanımlayıcı piklerdir.

İkinci aşamada sentezlenen Schiff bazlarından L²H orijinal bir ligand olup metal kompleksleri daha detaylı incelenmesi gereken türdür. Özellikle daha büyük çaplı metal iyonları ile yapacakları kompleksler geometrileri ve multinükleer kompleksler oluşturma ihtimali bakımından ilgi çekici sonuçlar gösterebilir.

TO bileşiği literatürde bulunmayan ve ilk defa sentezlenmiş bir ligand olup, metal kompleksleri incelenmemiştir. Ayrıca bu bileşik kendisini oluşturan her iki molekülün yapısında bulunan rezonans sebebiyle oluşma ihtimali düşük fakat beklenenin aksine yüksek verimle oluşmuş bir bileşiktir. Yine bu konuda çalışacak araştırmacılar başka amino tiyazollerin, izonitrozoasetofenon ile aynı yöntemle vereceği reaksiyonları inceleyebilir. Bu çalışmalar araştırmacıyı yeni bir monoksim serisine götürebilir.

Ayrıca sentezlenen kimi bileşikler için anti-bakteriyel testler yapılmış ve iyi derecede antibakteriyel etki gösterdikleri gözlenmiştir. Standart bir prosedür ve deney dizisiyle bu testler uygulanmadığından bu çalışmada, anti-bakteriyel aktivitelere yer verilmemiştir. Ama sentezlenen bu serilerin anti-bakteriyel aktiviteleri ileriki zamanlarda mutlaka araştırılmalıdır.

Çalışmadan ortaya çıkan bir diğer sonuç ise pek çok şekilde denenmesine rağmen 2-amino tiyazollerin mono ve diklor *vic*-dioksimlerle reaksiyon vermemiş olmasıdır. Denenmeyen bir yöntem olan mikrodalga ışın altında gerçekleşen katı faz reaksiyonlarıdır. Bu yöntemle denemeler yapacak araştırmacılar, reaksiyonun gerçekleşmesi halinde, zaten iyi anti-bakteriyel özellik gösteren dioksimlerin tiyazol türevlerini sentezleyebilir ve bileşiğin anti-bakteriyel etkisini arttırabilir.

ÖZET

Birçok tiyazol, antimikrobiyal, antihistaminik, antiparazitik, antihelminitik, antipiretik, ve antiviral farmakolojik etki gösterir. Sülfatıyazol, ftalilsülfatıyazol, ve benzer bileşikler içeren ilaçlar medikal uygulamalarda sıklıkla kullanılır. Tiyazol halkası B1 vitamini, penisilin, ve karboksilaz gibi doğal bileşiklerin yapısal bileşenidir. Tiyazol türevleri antioksidan olarak, petrokimyasal ürünlerde, vulkanizasyon hızlandırıcılarda ve fotokromik maddelerde sıklıkla kullanılır.

Bu çalışmada, asetofenon, 2-asetilnaftalin, 4-metil-asetofenon, 4,-nitro-asetofenon ve 4-hidroksi-asetofenonun, elementel iyot varlığında tiyoüre ile reaksiyonu sonucu çeşitli 2-amino-4-sübstitüe tiyazol türleri sentezlenmiştir (TH₁, TH₂, TH₃, TH₄, TH₅).

Bu tiyazolerin 2-hidroksi benzaldehit, teraftalaldehit ve izonitrozoasetofenon ile reaksiyonundan yeni Schiff bazları sentezlenmiş (L₁H, L₂H, TO) ve bazı geçiş metali tuzları ile (NiCl₂ ,CoCl₂) oluşturdukları koordinasyon bileşikleri incelenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapı analizleri, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve IR spektroskopisi teknikleri kullanılarak yapılmıştır.

SUMMARY

Various thiazoles exhibit pharmacological activity, e.g., antimicrobial, antihistaminic, antiparasitic, antihelminthic, antipyretic, and antiviral. Such medicines as Sulfathiazole, Phthalylsulfathiazole, and related compounds are widely used in medical practice. Thiazole ring is a structural component of natural compounds, e.g., Vitamin B1 (thiamine), penicillin, and carboxylase. Thiazole derivatives are widely used as antioxidants for petrochemical products, vulcanization accelerators, and photochromic substances.

In this study, a series of 2-amino-4-arylthiazoles were synthesized (TH₁, TH₂, TH₃, TH₄, TH₅).

Compounds were prepared by reactions of acetophenon, 2-acetyl-naphtalene, 4-methyl-acetophenon, 4,-nitro-acetophenon ve 4-hydroxy- acetophenon with thiourea in the presence of iodine. Reactions of 2-amino-4-arylthiazoles with 2-hydroxy-benzaldehyde, teraphthaldehyde ve isonitrosoacetophenon afforded the corresponding Schiff bases (L₁H, L₂H, TO). Complex formation of the latter with nickel and cobalt salts (NiCl₂, CoCl₂) was studied.

The structures of ligand and complexes were determined by ¹H-NMR, ¹³C-NMR and IR spectroscopy techniques.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında beni yönlendiren, her konuda bana yardımcı olan ve çalışma imkânı tanıyan danışman hocam Sayın Yrd.Doç. Dr. Nursabah SARIKAVAKLI' ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca ihtiyaç duyduğum imkânları sağlayan Adnan Menderes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığı' na teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrenimim süresince, madden ve manen desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç. Dr. Yüksel ŞAHİN' e saygıyla teşekkürlerimi sunarım.

Bilgisini açık yüreklilikle benimle paylaşarak bana pek çok konuda yardımcı olan değerli dostum Arş. Gör. Emrah GİZİROĞLU' na, çalışma arkadaşım Nesrin ÖZTUNAR' a, yardımları ve yakın ilgilerinden ötürü kıymetli dostlarım Arş. Gör. Fatih Alpay VURAN' a ve Arş. Gör. Mert SOYSAL' a, burada ismini sayamadığım arkadaşlarıma da katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Desteği ve sabrı için sevgili eşime, yaptıkları herşey için aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Hakan Can SÖYLEYİCİ

KAYNAKLAR

- ATKINS R., BREWER G., KOKOT E, MOCKLER G., SINN E, 1985, Copper(II), Nickel(II) Complexes Of Unsymmetrical Tetradentate Schiff Base Ligands, *Inorganic Chem.*, 24, 127-34
- BADR, M. Z. A., EL-SHERIEF, H. A. H., MAHMOUD, A. M., 1980, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53, 2389
- BARNIKOW, G. B ODEKER, J., 1971, *J. Prakt. Chem.*, 313, 1148
- BAN, M., TAGUGCHI, H., KATSUSHIMA, T., TAKAHASHI, M., SHINODA, K., WATANABE, A. TOMINAGA, T., 1998, *Biorg. Med. Chem. Lett.*, 6, 1069
- BHASKARE, C. K., HANKARE, P. P., 1995, *J. Indian Chem. Soc.*, 72, 585
- BODEKER, J., KOCKRITZ, P., 1978, *J. Prakt. Chem.*, 320, 1043
- ÇUKUROVALI A., YILMAZ İ., 2003, Synthesis, Characterization And Antimicrobial Activity Of The Schiff Bases Derived From 2,4-Disubstituted Thiazoles And 3-Methoxysalicylaldehyde, And Their Cobalt(II), Copper(II), Nickel(II) And Zinc(II) Complexes *Transition Metal Chemistry* 28: 399–404
- DAVIES, W., MACLAREN, J. A., WILKINSON, L. R., 1950, *J. Chem. Soc.*, 3991
- DODSON, R. M., KING, L. C., 1945, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 2242
- DORIA, G., PASSAROTTI, C., SALA, R., MAGRINI, R., SBERZE, P., TIBOLLA, M., CESERANI, R., ARCARI, G., CASTELLO, R., TOTI, D., 1985, *Farmaco*, 40, 885
- DAHIYA, R., PUJARI, H. K., 1986, *Indian J. Chem.*, 25B, 966
- DODSON, R. M., KING, L. C., 1966, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 871

- EL-HEWEHİ, Z., RUNGE, F., 1962 *J. Prakt. Chem.*, 16, 297
- EL-MAGHRABY, M. A., EL ELA HASSAN, A. A., 1981, *Indian J. Chem.*, 20B, 256
- ERDİK E., 1993, Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler
- GEWALD, K., SPİES, H., MAYER, R., 1970, *J. Prakt. Chem.*, 312, 776
- GERONİKAKİ, A. A., HADJİPAVLOU-LİTİNA, D. J., 1988, *Arzneim.-Forsch.*, 48(3), 263
- GIACOMELLİ, A., ROTUNNO, T., SENATORE, L., 1985, Spectrophotometric Study of the Equalibrium Between Sodiumtetrapentilborate and Complexes Schiff Bases, *Inorganic Chem.*, 24, 1303-1306
- GİRİ, S., SİNGH, V. K., 1977, *Indian J. Chem.*, 15B, 289
- GÜNDÜZ T., 1994, Koordinasyon Kimyası,
- FOGUET, R., ANGLADA, L., SACRİSTAN, A., CASTELLO, J., ORTİZ, J. A., 1997, *PCT Int. Appl. WO 96, 37,498 Chem. Abstr.*, 126, 89392
- HANTZSCH, A. ANDWEBER, H., 1987, J., *Chem. Ber.*, 20, 3118.
- HULTQUİST, M. E., GERMANN, R. P., WEBB, J. S., WRİGHTE, W. B., ROTH, B., SMİTH, J. M., SUBBAROW, Y., 1951, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 2558
- HURD, C. D., KHARASCH, N., 1945, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 653
- HURD, C. D., HAYAO, S., 1955, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 117
- IBATULLİN, U. G., PETRUSHİNA, T. F., YA. LEİTİS, L., MİNİBAEV, I. Z., LOGVİN, B. O., 1993, *Chem. Heterocycl. Compd.*, 29, 612
- ITOH, T., MATSUYA, Y., NAGATA, K., OHSAWA, A., 1997, *Chem. Pharm. Bull.*, 45, 1547

- JANİETZ, D., GOLDMANN, B., RUDORF, W. D., 1988, *J. Prakt. Chem.*, 330, 607
- KAMENİCEK, J., JAROSLAW, O., 1984, Complexes With Aromatic Tridentate Schiff Bases, *C. A.* , 100, 78843
- KAUPP G., M. A. METWALLY, E. ABDEL-LATIF, F.A.AMER AND, 2004, Versatile 2-Amino-4-Substituted-1,3-Thiazoles: Synthesis And Reactions *J. Sulfur Chemistry*, February, Vol. 25, No. 1, Pp. 63–85
- KHAN, R. H., RASTOGİ, R. C., 1988, *Indian J. Chem.*, 27B, 501
- KHAN, R. H., RASTOGİ, R. C., 1989, *Indian J. Chem.*, 28B, 529
- KHAN, R. H., RASTOGİ, R. C., 1991, *J. Chem. Res. (S)*. 160
- KİMPE, N. DE., COCK, W. DE., KEPPENS, M., SMAELE, D. DE., MESZAROS, A., *J. 1996, Heterocycl. Chem.*, 33, 1179
- KİNG, L. C., MİLLER, F. M., 1949, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 367
- KİNG, L. C., RYDEN, I., 1947, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1813
- KRUTAK, J. J., WEAVER, M. A., 1993, *Chem. Abstr.*, 118, 256
- LAKHAN, R., SHARMA, B. P., SHUKLA, B. N., 2000, *Farmaco*, 55, 331
- LESİMPLE, P., BİGG, D. C. H., 1991, *Synthesis*, 763
- MASAKİ, M., SUGİYAMA, M., TAYAMA, S., OHTA, M., 1966, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 39, 2745
- NATH, J. P., DASH, M., SATRUSALLYA, S. C., MAHAPATRA, G. N., 1981, *Indian J. Chem.*, 20B, 606
- NİGAM, R., SAXENA, V. K., CHOWDHURY, B. L., 1991, *J. Indian Chem. Soc.*, 68, 307
- OBUSHAK N. D., MATİİCHUK V. S., VASYLYSHİN R. YA., OSTAPYUK YU. V., 2004, Heterocyclic Syntheses On The Basis Of Arylation Products Of Unsaturated Compounds: 3-Aryl-2-Chloropropanals

As Reagents For The Synthesis Of 2-Amino-1,3-Thiazole Derivatives
Russian Journal Of Organic Chemistry, Vol. 40, No. 3, , Pp. 383–389.

- OSMAN, A. M., HASSAN, K. M., EL-KAHSEF, H. S., EL-MAGHRABY, M.A., HASSAN, M.A., 1999, *J. Indian Chem. Soc.*, 56, 521
- PATEL M. N. , HİTESH M. PAREKH, SAURABH R. MEHTA, 2006, Synthesis, Structural Characterization, And Antifungal Activity Of Schiff Bases And Their Transition Metal Mixed-Ligand Complexes, *Russian Journal Of Inorganic Chemistry, Vol. 51, No. 1, Pp. 67–72.*
- POTTS, K. T., HUSAIN, S., 1991, *J. Org. Chem.*, 36, 10
- RAO, V. R., RAO, M. S., RAO, T. V. P., 1993, *Indian J. Chem.*, 32B, 365
- ROVER, S., CESURA, A. M., HUGUENİN, P., KETTLER, R., SZENTE, A., 1997, *J. Med. Chem.*, 40, 4378
- SADİGOVA S. E., MAGERRAMOV A. M., ALLAKHVERDİEV M. A., ALİEVA R. A., CHYRAGOV F. M., VEKİLOVA T. M., 2003, Synthesis And Complexing Properties Of 4-Arylthiazolyl-Substituted Schiff Bases *Russian Journal Of General Chemistry, Vol. 73, No. 12, , Pp. 1932_1935.*
- SADİGOVA S. E., MAGERRAMOV A. M., ALLAKHVERDİEV M. A., VEKİLOVA T. M., 2002, Some Transformations Of 2-Amino-4-Phenyl-1,3-Thiazole, *Russian Journal Of Applied Chemistry, Vol. 77, No. 5*
- SCHMITZ, E., STRİEGLER, H., 1971, *J. Prakt. Chem.*, 313, 1125
- SAHU, M., SAHU, J. K., NAYAK, A., 1986, *Indian J. Chem.*, 25B, 1266
- SHAH, S., MEHTA, R. H., 1987, *J. Indian Chem. Soc.*, 64(11), 708
- SHOJİ,Y., TSUDA,Y., TSUTSUMİ, K., INOE,Y., NANAMİ C., 1995, (Otsuka Pharma. Co. Ltd.) *Jpn Kokai Tokkyao Koho Jp 06,306,089* [94,306,089] (Cl. C07F9/40); *Chem. Abstr.*, 123, 169893
- SİNGH, S. P., NAİTHANİ, R., AGGARWAL, R.,PRAKASH, O., 1998, *Synth. Commun.*, 28(13), 2371

- SONI, R. P., SAXENA, J. P., 1979, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 52, 3096
- SONT, R. P., SAXENA, J. P., 1979, *Indian J. Chem.*, 17B, 523
- SVETLIK, J., TURECEK, F., 1984, *Tetrahedron Lett.*, 25, 3901
- TETU, O., SELIM, M., SELIM, M., RUMPF, P., 1996, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 342
- TRAPANI, G., FRANCO, M., LATROFA, A., CAROTTI, A., GENCHI, G., SERRA, M., BIGGIO, G. LISSO, G., 1996, *Eur. J. Med. Chem.*, 31, 575
- TRIPATHY, H., MAHAPATRA, G. N., 1975, *J. Indian Chem. Soc.*, 52, 766
- UCHIKAWA O, FUKATSU K, SUNO M, AONO T, DOI T., 1996, In Vivo Biological Activity Of Antioxidative Aminothiazole Derivatives, *Chem Pharm Bull* .44, 11, 2070-7.
- VIG, O. P., TREHAN, I. R., KAD, G. L., BEDI, A. L. GHOSE, 1982, J., *Indian J. Chem.*, 21B, 1052
- WOODBRIDGE, R. G. DOUGHERTY, G., 1949, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1744
- YABUTA, G., TAGUCHI, R., NAGATO, S., TOKUMURA, J. ANDYAMADA, O., *NOGAKU SHUHO*, 1990, (*Tokyo Nogyo Daigaku*), 34, 179
- YOSHINAGA, J., SHOGAKI, T., KAKITA, T., OZEKI, H, KATO, Y., 1990, *Eur. Pat. Appl. Ep 321, Abstr.*, 112, 7490
- ZIFICSAK, C. A.; HLASTA, D. J., 2004, Current Methods For The Synthesis Of 2-Substituted Azoles, *Tetrahedron* 60, 41, 8991-9016

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler:

Adı Soyadı: Hakan Can SÖYLEYİCİ
Doğum Yeri ve Tarihi: Merzifon/1981
Adres: Adnan Menderes Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü Aytepe/AYDIN
Telefon: 02562128498/2203
e – mail: hcsoyleyici@adu.edu.tr

Öğrenim Durumu:

Lise: Aydın Lisesi
Lisans: Pamukkale Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya
Bölümü (1998-2003)
Yabancı Dil: İngilizce
Bilgisayar Bilgisi: MS Windows, MS Office, Chems sketch
Staj: Gökhan Tekstil / 2002

Mesleki Bilgiler: Çiçek Tekstil /Yardımcı Yönetici /2003
Aslı Tekstil / Yönetici/ 2003
ADU /Araştırma Görevlisi /2005

Çalışma Konuları: Tiyazol bileşikleri, Schiff bazları, Oksimler,

Medeni Durumu: Evli