

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**(TİYO)SEMİKARBAZONLARIN SENTEZİ VE REAKSİYONLARININ  
İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**MUSTAFA ER**

**KASIM 2006**

**TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**(TİYO)SEMİKARBAZONLARIN SENTEZİ VE REAKSİYONLARININ  
İNCELENMESİ**

**MUSTAFA ER**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde  
" Doktor"  
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 18.10.2006  
Tezin Savunma Tarihi : 21.11.2006**

**Tez Danışmanı : Y. Doç. Dr. Kemal SANCAK  
Jüri Üyesi : Doç. Dr. Uğur ÇEVİK  
Jüri Üyesi : Y. Doç. Dr. Mevlüt SERDAR  
Jüri Üyesi : Doç. Dr. Ahmet DEMİRBAŞ  
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Engin Umut AKKAYA**

**Enstitü Müdürü :Prof. Dr. Emin Zeki BAŞKENT**

**Trabzon 2006**



## ÖNSÖZ

KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı Doktora Programı'nda hazırlanan "(Tiyo)Semikarbazonların Sentezi ve Reaksiyonlarının İncelenmesi" başlıklı tez çalışması KTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

Gerek tez konusunun belirlenmesinde gerekse tezin oluşmasında emeği son derece fazla olan, bilgi ve deneyimlerini paylaşarak bizim yetişmemizde çabalarını esirgemeyen, kimi zaman baba, kimi zaman abi ve kimi zamanda bir mürebbi edasıyla kişiliğimizin gelişmesinde büyük gayretler sarfeden çok Kıymetli Hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Kemal Sancak'a en içten minnet ve şükranlarımı sunarım.

Yine bizim yetişmemizde büyük emeği olan, zorluklarla karşılaştığımız yerlerde bize cesaret verip hayata umutla bakmamızı sağlayan, akademik hayatım boyunca beraber olmaktan memnuniyet ve gurur duyduğum çok Muhterem Hocam Merhum Prof. Dr. Saadettin Güner'i rahmetle anıyor ve şükranlarımı arz ediyorum.

Yine Değerli Hocalarım Prof. Dr. Serdar Karaböcek'e, Doç. Dr. İsmail Değirmencioğlu'na, Doç. Dr. Ahmet Demirbaş'a, Doç. Dr. Uğur Çevik'e, Doç. Dr. Neslihan Demirbaş'a, Yrd. Doç. Dr. Mevlüt Serdar'a, Yrd. Doç. Dr. Kerim Serbest'e yapmış oldukları yardım ve göstermiş oldukları ilgiden ötürü teşekkür ediyorum.

Laboratuar çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen Değerli Arkadaşım Uz. Dr. Yasemin Ünver ve Arş. Gör. Esra Düğdü'ye ayrı ayrı teşekkürlerimi sunarım.

IR spektrumlarının alınmasında yardımlarını esirgemeyen Uz. Muammer Erdöl'e, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarının alınmasında çok büyük çabalar gösteren Uz. Dr. Miraç Nedim Mısır'a teşekkür ediyorum.

Ayrıca çalışmaların gerçekleştirilmesi için maddi destek sağlayan Karadeniz Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Fonuna teşekkürlerimi sunuyorum.

Her zaman olduğu gibi, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen Değerli Eşim Hümeysra Er'e, kendilerine zaman ayıramasam dahi sevgilerini üzerimden eksik etmeyen ve bana çalışmalarımda güç veren çok kıymetli çocuklarım Fatıma ve Emine Sevim Er'e, beni büyütüp buralara kadar desteklerini esirgemeyen çok değerli babama ve aileme şükranlarımı sunuyorum.

Mustafa ER  
Trabzon 2006

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ .....	II
İÇİNDEKİLER .....	III
ÖZET .....	VIII
SUMMARY .....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	X
TABLolar DİZİNİ .....	XVII
SEMBOLLER DİZİNİ .....	XIX
1. GENEL BİLGİLER .....	1
1.1. Giriş .....	1
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR .....	72
2.1. (E)-6,6'-(but-2-en-1,4-diilbis(oksi))bis(3-bromobenzaldehid) .....	72
2.2. (E)-4,4'-(but-2-en-1,4-diilbis(oksi))bis(3-metoksibenzaldehid) .....	73
2.3. (E)-2,2'-(but-2-en-1,4-diilbis(oksi))di-1-naftaldehid .....	74
2.4. (E)-1,1'-(4,4'-(but-2-en-1,4-diilbis(oksi))bis(4,1-fenilen))dietanon .....	75
2.5. (E)-(4,4'-(but-2-en-1,4-diilbis(oksi))bis(4,1-fenilen))bis(fenilmetanon) .....	76
2.6. 6,6'-(2-(1,3-bis(4-bromo-2-formilfenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(3-bromobenzaldehid).....	77
2.7. 4,4'-(2-(1,3-bis(4-formil-2-metoksifenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(3- metoksibenzaldehid) .....	78
2.8. 2,2'-(2,3-bis ((1-formilnaftalen-2-iloksi)metil) but-2-en-1,4-diil) bis(oksi di-1-naftaldehid) .....	79
2.9. 2,2'-(2-(1,3-bis(2,4-dikloro-6-formilfenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil) bis(oksi)bis(3,5-diklorobenzaldehid) .....	80
2.10. 1,1'-(4,4'-(2-(1,3-bis(4-asetilfenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(4,1-fenilen))dietanon .....	81

2.11.	(4,4'-(2-(1,3-bis(4-benzoilfenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(4,1-fenilen))bis(fenilmetanon) .....	82
2.12.	(2Z,2'Z)-2,2'-(6,6'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi)bis(3-bromo-6,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazinkarbotiyoamid) .....	83
2.13.	(2Z,2'Z)-2,2'-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi)bis(3-methoksi-4,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazinkarbotiyoamid) .....	84
2.14.	(2Z,2'Z)-2,2'-(1,1'-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen))bis(etan-1-il-1-iliden)bis(hidrazinkarbotiyoamid) .....	85
2.15.	(2Z,2'E)-2,2'-(6,6'-(2-(1,3-bis(4-bromo-2-((E)-(2-karbamotiyoilhidrazon)metil)fenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(3-bromo-6,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazinkarbotiyoamid) .....	86
2.16.	(2Z,2'E)-2,2'-(4,4'-((E)-2-(1-(4-((E)-(2-karbamotiyoilhidrazon)metil)-2-metoksi fenoksi)-3-(4-((Z)-(2-karbamotiyoilhidrazon)metil)-2-metoksifenoksi)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(3-metoksi-4,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazinkarbotiyoamid) .....	87
2.17.	(2Z,2'E)-2,2'-(2,2'-((2E)-2-(1-(1-((2-karbamotiyoilhidrazon)metil)naftalen-2-iloksi)-3-(1-((E)-(2-karbamotiyoilhidrazon)metil)naftalen-2-iloksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(naftalen-2,1-diil))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazinkarbotiyoamid) .....	88
2.18.	(2Z,2'E)-2,2'-(1,1'-(4,4'-(2(1,3-bis(4-((Z)-1-(2-karbamotiyoil)hidrazon)etil)fenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(4,1-fenilen))bis(etan-1-il-1-iliden)bis(hidrazinkarbotiyoamid) .....	89
2.19.	(2Z,2'Z)-2,2'-(6,6'-(E)-but-2-en-1,4-diil bis (oksi) bis (3-bromo-6,1-fenilen)) bis (metan-1-il-1-iliden)bis(N-metilhidrazinkarbotiyoamid) .....	90
2.20.	(2Z,2'Z)-2,2'-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diil bis (oksi) bis(3-methoksi-4,1-fenilen)) bis (metan-1-il-1-iliden)bis(N-metilhidrazinkarbotiyoamid) .....	91
2.21.	(2Z,2'Z)-2,2'-(2,2'-(E)-but-2-en-1,4-diil bis(oksi)bis(naftalen-2,1-diil)) bis (metan-1-il-1-iliden)bis(N-metilhidrazinkarbotiyoamid) .....	92
2.22.	(2Z,2'Z)-2,2'-(1,1'-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen)) bis (etan-1-il-1-iliden)bis(N-metilhidrazinkarbotiyoamid) .....	93
2.23.	(2Z,2'E)-2,2'-(6,6'-(2-(1,3-bis(4-bromo-2-((E)-(2-(metilkarbamotiyoil)hidrazon)metil)fenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(3-bromo-6,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(N-metilhidrazinkarbotiyoamid) .....	94

- 2.24. (2Z,2'E)-2,2'-(4,4'-((E)-2-(1-(2-metoksi-4-((E)-(2-(metilkarbamotiyoil) hidrazon) metil)fenoksi)-3-(2-metoksi-4-((Z)-(2-(metilkarbamotiyoil)hidrazon)metil) fenoksi)propan-2-iliden-1,3-diil)bis(oksi)bis(3-metoksi-4,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden) bis(N-metilhidrazin karbotiyamid) .....95
- 2.25. (2Z,2'E)-2,2'-(2,2'-((E)-2-(1-(1-((2-(metilkarbamotiyoil)hidrazon)metil)naftalen-2-iloksi)-3-(1-((E)-(2-metilkarbamotiyoil)hidrazon)metil)naftalen-2-iloksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(naftalen-2,1-diil))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(N-metilhidrazin karbotiyamid) .....96
- 2.26. (2Z,2'E)-2,2'-(1,1'(4,4'-(2(1,3-bis(4-((Z)-1-(2-metilkarbamotiyoil) hidrazon) etil) fenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(4,1-fenilen))bis(etan-1-il-1-iliden)bis(N-metilhidrazin karbotiyamid) .....97
- 2.27. (Z)-etil 2-((Z)-(5-bromo-2-((E)-4-(4-bromo-2-((E)-(Z)-5-(etoksikarbonil)-4-metil tiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)metil)fenoksi)but-2-eniloksi)benziliden)hidrazono-4-metil-2,3-dihidrotiyazol-5-karboksilat .....98
- 2.28. (2Z,2'Z)dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diil)bis(oksi)bis(3-metoksi -4,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis(4-metil-2,3-dihidro tiyazol-5-karboksilat) .....99
- 2.29. (2Z,2'Z) dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(1,1'-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diil bis (oksi) bis (4,1-fenilen))bis(etan-1-il-1-iliden)bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis(4-metil-2,3-dihidro tiyazol-5-karboksilat) .....100
- 2.30. (2Z,2'Z)- dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(6,6'-((Z)-2,3- bis ((4-bromo-2-((E)-(Z)-5-(etoksi karbonil)-4-metil tiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)metil)fenoksi)metil)but-2-en-1,4-diil) bis (oksi) bis (3-bromo-6,1-fenilen)) bis (metan-1-il-1-iliden) bis (hidrazin-2,1-diiliden)) bis(4-metil-2,3-dihidrotiyazol-5-karboksilat) .....101
- 2.31. (2Z,2'Z)- dietil 2,2'- ((2Z,2'Z) - (4,4' -((E) -2,3-bis((4-((E)-(Z)-5-(etoksi karbonil) -4-metil tiyazol-2(3H)-iliden) hidrazono) metil)-2-metoksifenoksi) metil) but-2-en-1,4-diil) bis (oksi) bis (3-metoksi-4,1-fenilen)) bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis(4-metil-2,3-dihidrotiyazol-5-karboksilat) .....102
- 2.32. (2Z,2'Z)-dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(2,2'-((Z)-2,3-bis((1-((E)-(Z)-5-(etoksi karbonil)-4-metil tiyazol-2(3H)-iliden) hidrazono) metil) naftalen-2-iloksi)metil) but-2-en-1,4-diil) bis (oksi) bis (naftalen-2,1-diil)) bis (metan-1-il-1-iliden) bis (hidrazin-2,1-diiliden))bis(4-metil-2,3-dihidrotiyazol-5-karboksilat) .....103
- 2.33. (Z)-etil 2-((Z)-(5-bromo-2-((E)-4-(4-bromo-2-((E)-(Z)-5-(etoksikarbonil)-3,4-dime-tiltiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)metil)fenoksi)but-2-eniloksi)benziliden)hidrazono-3,4-dimetil-2,3-dihidrotiyazol-5-karboksilat .....104
- 2.34. (2Z,2'Z)dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diil)bis(oksi)bis(3-metoksi-4,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis(3,4-dimetil-2,3-dihidrotiyazol-5-karboksilat) .....105

- 2.35. (Z)-etil 2-((E)-((2-((E)-4-(1((Z)-((Z)-5-(etoksikarbonil)-3,4-dimetiltiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)metil)naftalen-2-iloksi)but-2-eniloksi)naftalen-1-il)metilen)hidrazono)-3,4-dimetil-2,3-dihidrotiyazol-5-karboksilat .....106
- 2.36. (2Z,2'Z)dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(1,1'-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diil bis (oksi) bis (4,1-fenilen))bis(etan-1-il-1-iliden)bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis(3,4-dimetil-2,3-dihidrotiyazol-5-karboksilat) .....107
- 2.37. (2Z,2'Z)-dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(6,6'-((Z)-2,3-bis((4-bromo-2-((E)-((Z)-5-(etoksi karbonil)-3,4-metiltiyazol-2(3H)-iliden) hidrazono) metil) fenoksi) metil) but-2-en-1,4-diil) bis (oksi) bis (3-bromo-6,1-fenilen)) bis (metan-1-il-1-iliden) bis (hidrazin-2,1-diiliden))bis(3,4-metil-2,3-dihidrotiyazol-5-karboksilat) .....108
- 2.38. (2Z,2'Z)-dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(4,4'-(E)-2,3-bis((4-((E)-((Z)-5-(etoksi karbonil)-3,4-dimetiltiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)metil)-2-metoksifenoksi)metil)but-2-en-1,4-diil)bis(oksi)bis(3-metoksi-4,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis(3,4-dimetil-2,3-dihidrotiazol-5-karboksilat) .....109
- 2.39. (2Z,2'Z)-dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(2,2'-((Z)-2,3-bis((1-((E)-((Z)-5-(etoksikarbonil)-3,4-dimetiltiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)metil)naftalen-2-iloksi)metil)but-2-en-1,4-diil)bis(oksi)bis(naftalen-2,1-diil))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis(3,4-dimetil-2,3-dihidrotiyazol-5-karboksilat) .....110
- 2.40. (2Z,2'Z)-dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(1,1'-(4,4'-(2-(1-(4-((E)-1-((Z)-5-(etoksikarbonil)-3,4-dimetiltiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)etil)fenoksi)-3-(4-((Z)-1-((Z)-5-(etoksi karbonil)-3,4-dimetiltiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)etil)fenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(4,1-fenilen))bis(etan-1-il-1-iliden)bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis(3,4-dimetil-2,3-dihidrotiazol-5-karboksilat) .....111
- 2.41. (2Z,2'Z) - dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(6,6'-((Z)-2,3-bis((4-bromo-2-((E)-((Z)-5-(etoksi karbonil)tiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)metil)fenoksi)metil)but-2-en-1,4-diil)bis (oksi)bis(3-bromo-6,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazin-2,1-diiliden)) bis(2,3-dihidrotiyazol-5-karboksilat) .....112
- 2.42. N,N-(5,5'-(6,6'-(2-(1,3-bis(2-(5-asetamido-3-asetil-2,3-dihidro-1,3,4-tiyo diazol-2-il)-4-bromofenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil) bis (oksi) bis (3-bromo-6,1-fenilen))bis(4-asetil-4,5-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-5,2-diil)diasetamid .....113
- 2.43. N,N-(5,5'-(4,4'-(2,3-bis((4-(5-asetamido-3-asetil-2,3-dihidro-1,3,4-tiyo diazol-2-il)-2-metoksifenoksi)metil)but-2-en-1,4-diil)bis(oksi)bis(3-metoksi-4,1-fenilen))bis (4-asetil-4,5-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-5,2-diil)diasetamid .....114
- 2.44. N,N-(5,5'-(6,6'-(2-(1,3-bis(2-(3-asetil-5-(N-metilasetamido)-2,3-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-2-il)-4-bromofenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(3-bromo-6,1-fenilen)) bis (4-asetil-4,5-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-5,2-diil) bis (N-metilasetamid).....115

2.45.	N,N-(5,5'-(4,4'-(2,3-bis((4-(3-asetil-5-(N-metilasetamido)-2,3-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-2-il)-2-metoksifenoksi)metil)but-2-en-1,4-diil)bis(oksi)bis(3-metoksi-4,1-fenilen))bis(4-asetil-4,5-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-5,2-diil)bis(N-metilasetamid)	116
2.46.	N,N-(5,5'-(2,2'-(2(1,3-bis(1-(3-asetil-5-(N-metilasetamido)-2,3-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-2-il)-naftalen-2-iloksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(naftalen-2,1-diil))bis(4-asetil-4,5-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-5,2-diil)bis(N-metilasetamid)	117
2.47.	2,2'-(2,3-bis((2-syanofenoksi)metil)but-2-en-1,4-diil)bis(oksi)dibenzonitril	118
2.48.	5,5'-(2,2'-(2-1,3-bis(2-(5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-il)fenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(2,1-fenilen))bis(1,3,4-tiyadiazol-2-amin)	119
2.49.	(E)-5,5'-(but-2-en-1,4-diilbis(tiyodiil))bis(1,3,4-tiyadiazol-2-amin)	120
2.50.	5,5'-(2-(1,3-bis(5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-iltiyo)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(tiyodiil)bis(1,3,4-tiyadiazol-2-amin)	121
3.	BULGULAR VE İRDELEME	122
4.	SONUÇLAR	168
5.	ÖNERİLER	193
6.	KAYNAKLAR	194
7.	EKLER	201
8.	ÖZGEÇMİŞ	424

## ÖZET

Çalışmamızda, tümü orjinal nitelikte 50 adet bileşik sentezlenmiştir. Di- ve tetra-tiyosemikarbazonları elde etmek için kullanılan di- ve tetra- aldehid ve keton türevleri, trans-1,4-dikloro-2-buten ve eten-1,1,2,2-tetra-il-tetra metilen-tetra bromür'ün muhtelif aldehid ve ketonlarla reaksiyonundan elde edilmiştir. Daha sonra, di- ve tetra-tiyosemikarbazon bileşikleri, di- ve tetra- aldehid veya keton bileşiklerinin tiyosemikarbazit ve 4-metil tiyosemikarbazit ile reaksiyonundan elde edilmiştir. Aynı şekilde, 4-metil-5-etoksi karbonil-2,3-dihidro-1,3-tiyazol ve 4-etoksi karbonil-2,3-dihidro-1,3-tiyazol bileşikleri, di- ve tetra- tiyosemikarbazonların etil-2-kloro asetoasetat ve bromo etil piruvat ile reaksiyonundan elde edilmiştir. Tiyosemikarbazonların asetikanhidritle reaksiyonundan 2-asetil amino-4-asetil-4,5-dihidro-1,3,4-tiyodiazol bileşiklerine varılmıştır. Eten-1,1,2,2-tetra-il-tetrametilen-tetra bromürün 2-hidroksi benzonitril ve KSCN ile reaksiyonundan tetra- benzonitril ve tetra- tiyosiyanat elde edilmiştir. Aynı şekilde trans-1,4-dikloro-2-buten ile KSCN'nin reaksiyonundan trans-1,4-ditiyosiyanat-2-buten elde edilmiştir. Tetra benzonitril, di- ve tetra- tiyosiyanatların tiyosemikarbazitle reaksiyonundan 2-amino-1,3,4-tiyadiazol bileşiklerine varılmıştır.

Elde edilen bileşiklerden seçilen örneklerin anti mikrobiyal özellikleri test edilerek bazılarında olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca, Amerikan Ulusal Kanser Enstitüsü tarafından seçilen bileşiklerin 60 kanser hücrelerine karşı olan incelemeleri devam etmektedir.

Sentezlenen orjinal nitelikte tüm bileşiklerin yapı aydınlatılması IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, MS, X-ray gibi spektroskopik analizörler kullanılarak yapılmıştır ve sentezlere ilişkin mekanizmaları önerilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** (tiyo)semikarbazon,1,3,4-tiyodiazol,1,3-tiyazol,1,2,4-triazol, antikanser, antibakteriyal, antimantar

## SUMMARY

### Synthesis of (Thio)semicarbazones and Investigation of Their Reaction

In this study, 50 original compounds were synthesized. Di- and tetra- aldehyde and keton derivatives which were used to obtain thiosemicarbazone compounds were synthesized via the reaction of trans-1,4-dichloro-2-buten and ethene-1,1,2,2,-tetra-yl-tetra methylene tetra bromide with aldehydes and ketons. Then, di- and tetra- thiosemicarbazone compounds were obtained from the reaction di- and tetra- aldehyde and keton derivatives with thiosemicarbazite and 4-methyl thiosemicarbazate respectively. In the same way, 4 methyl -5-ethoxy carbonyl -2,3-dihydro-1,3-thiazole and 4-ethoxy carbonyl-2,3-dihydro-1,3-thiazole compounds were synthesized via the reaction of di and tetra semicarbazone compounds with ethyl-2-chloro acetoacetate and bromo ethyl piruvate respectively. Then, thiosemicarbazones were reacted with acetic anhydride, and yielded 2-acetyl-amino-4-acetyl-4,5-dihydro-1,3,4-thiodiazol compounds. Tetra benzonitrile and tetra thiocyanate were obtained from the reaction of ethene-1,1,2,2-tetra-yl-tetra-methylene tetra bromide with 2-hydroxy benzonitrile and KSCN. In the same way, trans-di-thiocyanate -2-butene were synthesized from the reaction of trans-1,4-dichloro-2-butene with KSCN. Tetra benzonitrile, di- and tetra- thiocyanate were reacted with thiosemicarbazate and gave 2-amino-1,3,4-thiodiazoles.

Some of obtained compounds were tested for antimicrobial properties and some of them gave positive results. Selected compounds are being researched against 60 cancer cells by American National Cancer Institute.

In this work, the structure of synthesized 50 new compounds were identified by spectroscopic methods using IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, MS, X-Ray and propose reaction mechanism were given for synthesis compounds.

**Key words:** (Thio)semicarbazone, 1,3,4-thiadiazole, 1,3-thiazole, 1,2,4-triazole, antitumor, antibacterial, antimantar



## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Ek Şekil 1.	87 nolu bileşiğin IR spektrumu .....	202
Ek Şekil 2.	87 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	203
Ek Şekil 3.	87 nolu bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	204
Ek Şekil 4.	87 nolu bileşiğin Kütle spektrumu .....	205
Ek Şekil 5.	88 nolu bileşiğin IR spektrumu .....	206
Ek Şekil 6.	88 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	207
Ek Şekil 7.	88 nolu bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	208
Ek Şekil 8.	88 nolu bileşiğin Kütle spektrumu .....	209
Ek Şekil 9.	89 nolu bileşiğin IR spektrumu .....	210
Ek Şekil 10.	89 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	211
Ek Şekil 11.	89 nolu bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	212
Ek Şekil 12.	89 nolu bileşiğin Kütle spektrumu .....	213
Ek Şekil 12.	90 nolu bileşiğin IR spektrumu .....	214
Ek Şekil 14	90 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	215
Ek Şekil 15.	90 nolu bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR (APT) spektrumu .....	216
Ek Şekil 16.	90 nolu bileşiğin Kütle spektrumu .....	217
Ek Şekil 17.	91 nolu bileşiğin IR spektrumu .....	218
Ek Şekil 18.	91 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	219
Ek Şekil 19.	91 nolu bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	220
Ek Şekil 20.	91 nolu bileşiğin Kütle spektrumu .....	221
Ek Şekil 21.	93 nolu bileşiğin IR spektrumu .....	222
Ek Şekil 22.	93 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	223
Ek Şekil 23.	93 nolu bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR (APT) spektrumu .....	224
Ek Şekil 24.	93 nolu bileşiğin Kütle spektrumu .....	225
Ek Şekil 25.	94 nolu bileşiğin IR spektrumu .....	226
Ek Şekil 26.	94 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	227
Ek Şekil 27.	94 nolu bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	228
Ek Şekil 28.	94 nolu bileşiğin Kütle spektrumu .....	229
Ek Şekil 29.	95 nolu bileşiğin IR spektrumu .....	230

Ek Şekil 30.	95 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	231
Ek Şekil 31.	95 nolu bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	232
Ek Şekil 32.	95 nolu bileşiğin Kütle spektrumu .....	233
Ek Şekil 33.	96 nolu bileşiğin IR spektrumu .....	234
Ek Şekil 34.	96 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	235
Ek Şekil 35.	96 nolu bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	236
Ek Şekil 36.	96 nolu bileşiğin Kütle spektrumu .....	237
Ek Şekil 37.	97 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	238
Ek Şekil 38.	97 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	239
Ek Şekil 39.	97 nolu bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	240
Ek Şekil 40.	97 nolu bileşiğin Kütle spektrumu .....	241
Ek Şekil 41.	98 nolu bileşiğin IR spektrumu .....	242
Ek Şekil 42.	98 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	243
Ek Şekil 43.	98 nolu bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	244
Ek Şekil 44.	98 nolu bileşiğin Kütle spektrumu .....	245
Ek Şekil 45.	101 nolu bileşiğin IR spektrumu .....	246
Ek Şekil 46.	101 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	247
Ek Şekil 47.	101 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR Exchange spektrumu (D <sub>2</sub> O) .....	248
Ek Şekil 48.	101 nolu bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR (APT) spektrumu .....	249
Ek Şekil 49.	101 nolu bileşiğin Kütle spektrumu .....	250
Ek Şekil 50.	102 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	251
Ek Şekil 51.	102 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	252
Ek Şekil 52.	102 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR Exchange spektrumu (D <sub>2</sub> O) .....	253
Ek Şekil 53.	102 nolu bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	254
Ek Şekil 54.	102 nolu bileşiğin Kütle spektrumu .....	255
Ek Şekil 55.	104 nolu bileşiğin IR spektrumu .....	256
Ek Şekil 56.	104 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	257
Ek Şekil 57.	104 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR Exchange spektrumu (D <sub>2</sub> O) .....	258
Ek Şekil 58.	104 nolu bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	259
Ek Şekil 59.	104 nolu bileşiğin Kütle spektrumu .....	260
Ek Şekil 60.	107 nolu bileşiğin IR spektrumu .....	261
Ek Şekil 61.	107 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	262
Ek Şekil 62.	107 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR Exchange spektrumu (D <sub>2</sub> O) .....	263

Ek Şekil 63.	107 nolu bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	264
Ek Şekil 64.	107 nolu bileşiğin Kütle spektrumu	265
Ek Şekil 65.	108 nolu bileşiğin IR spektrumu	266
Ek Şekil 66.	108 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	267
Ek Şekil 67.	108 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR Exchange spektrumu (D <sub>2</sub> O)	268
Ek Şekil 68.	108 nolu bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	269
Ek Şekil 69.	108 nolu bileşiğin Kütle spektrumu	270
Ek Şekil 70.	109 nolu bileşiğin IR spektrumu	271
Ek Şekil 71.	109 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	272
Ek Şekil 72.	109 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR Exchange spektrumu (D <sub>2</sub> O)	273
Ek Şekil 73.	109 nolu bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	274
Ek Şekil 74.	109 nolu bileşiğin Kütle spektrumu	275
Ek Şekil 75.	110 nolu bileşiğin IR spektrumu	276
Ek Şekil 76.	110 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	277
Ek Şekil 77.	110 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR Exchange spektrumu (D <sub>2</sub> O)	278
Ek Şekil 78.	110 nolu bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	279
Ek Şekil 79.	110 nolu bileşiğin Kütle spektrumu	280
Ek Şekil 80.	112 nolu bileşiğin IR spektrumu	281
Ek Şekil 81.	112 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	282
Ek Şekil 82.	112 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR Exchange spektrumu (D <sub>2</sub> O)	283
Ek Şekil 83.	112 nolu bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR (APT) spektrumu	284
Ek Şekil 84.	112 nolu bileşiğin Kütle spektrumu	285
Ek Şekil 85.	113 nolu bileşiğin IR spektrumu	286
Ek Şekil 86.	113 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	287
Ek Şekil 87.	113 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR Exchange spektrumu (D <sub>2</sub> O)	288
Ek Şekil 88.	113 nolu bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	289
Ek Şekil 89.	113 nolu bileşiğin Kütle spektrumu	290
Ek Şekil 90.	114 nolu bileşiğin IR spektrumu	291
Ek Şekil 91.	114 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	292
Ek Şekil 92.	114 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR Exchange spektrumu (D <sub>2</sub> O)	293
Ek Şekil 93.	114 nolu bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	294
Ek Şekil 94.	114 nolu bileşiğin Kütle spektrumu	295
Ek Şekil 95.	115 nolu bileşiğin IR spektrumu	296

Ek Şekil 96.	115 nolu bileşiğin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu	297
Ek Şekil 97.	115 nolu bileşiğin $^1\text{H}$ -NMR Exchange spektrumu ( $\text{D}_2\text{O}$ )	298
Ek Şekil 98.	115 nolu bileşiğin $^{13}\text{C}$ -NMR (APT) spektrumu	299
Ek Şekil 99.	115 nolu bileşiğin Kütle spektrumu	300
Ek Şekil 100.	117 nolu bileşiğin IR spektrumu	301
Ek Şekil 101.	117 nolu bileşiğin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu	302
Ek Şekil 102.	117 nolu bileşiğin $^1\text{H}$ -NMR Exchange spektrumu ( $\text{D}_2\text{O}$ )	303
Ek Şekil 103.	117 nolu bileşiğin $^{13}\text{C}$ -NMR (APT) spektrumu	304
Ek Şekil 104.	117 nolu bileşiğin Kütle spektrumu	305
Ek Şekil 105.	118 nolu bileşiğin IR spektrumu	306
Ek Şekil 106.	118 nolu bileşiğin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu	307
Ek Şekil 107.	118 nolu bileşiğin $^1\text{H}$ -NMR Exchange spektrumu ( $\text{D}_2\text{O}$ )	308
Ek Şekil 108.	118 nolu bileşiğin $^{13}\text{C}$ -NMR (APT) spektrumu	309
Ek Şekil 109.	118 nolu bileşiğin Kütle spektrumu	310
Ek Şekil 110.	119 nolu bileşiğin IR spektrumu	311
Ek Şekil 111.	119 nolu bileşiğin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu	312
Ek Şekil 112.	119 nolu bileşiğin $^1\text{H}$ -NMR Exchange spektrumu ( $\text{D}_2\text{O}$ )	313
Ek Şekil 113.	119 nolu bileşiğin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu	314
Ek Şekil 114.	119 nolu bileşiğin Kütle spektrumu	315
Ek Şekil 115.	120 nolu bileşiğin IR spektrumu	316
Ek Şekil 116.	120 nolu bileşiğin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu	317
Ek Şekil 117.	120 nolu bileşiğin $^1\text{H}$ -NMR Exchange spektrumu ( $\text{D}_2\text{O}$ )	318
Ek Şekil 118.	120 nolu bileşiğin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu	319
Ek Şekil 119.	120 nolu bileşiğin Kütle spektrumu	320
Ek Şekil 120.	124 nolu bileşiğin IR spektrumu	321
Ek Şekil 121.	124 nolu bileşiğin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu	322
Ek Şekil 122.	124 nolu bileşiğin $^1\text{H}$ -NMR Exchange spektrumu ( $\text{D}_2\text{O}$ )	323
Ek Şekil 123.	124 nolu bileşiğin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu	324
Ek Şekil 124.	124 nolu bileşiğin Kütle spektrumu	325
Ek Şekil 125.	125 nolu bileşiğin IR spektrumu	326
Ek Şekil 126.	125 nolu bileşiğin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu	327
Ek Şekil 127.	125 nolu bileşiğin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu	328
Ek Şekil 128.	125 nolu bileşiğin Kütle spektrumu	329

Ek Şekil 129.	127 nolu bileşiğin IR spektrumu	330
Ek Şekil 130.	127 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	331
Ek Şekil 131.	127 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR Exchange spektrumu (D <sub>2</sub> O)	332
Ek Şekil 132.	127 nolu bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	333
Ek Şekil 133.	127 nolu bileşiğin Kütle spektrumu	334
Ek Şekil 134.	131 nolu bileşiğin IR spektrumu	335
Ek Şekil 135.	131 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	336
Ek Şekil 136.	131 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR Exchange spektrumu (D <sub>2</sub> O)	337
Ek Şekil 137.	131 nolu bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	338
Ek Şekil 138.	131 nolu bileşiğin Kütle spektrumu	339
Ek Şekil 139.	132 nolu bileşiğin IR spektrumu	340
Ek Şekil 140.	132 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	341
Ek Şekil 141.	132 nolu bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	342
Ek Şekil 142.	132 nolu bileşiğin Kütle spektrumu	343
Ek Şekil 143.	133 nolu bileşiğin IR spektrumu	344
Ek Şekil 144.	133 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	345
Ek Şekil 145.	133 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR Exchange spektrumu (D <sub>2</sub> O)	346
Ek Şekil 146.	133 nolu bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	347
Ek Şekil 147.	136 nolu bileşiğin IR spektrumu	348
Ek Şekil 148.	136 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	349
Ek Şekil 149.	136 nolu bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	350
Ek Şekil 150.	136 nolu bileşiğin Kütle spektrumu	351
Ek Şekil 151.	137 nolu bileşiğin IR spektrumu	352
Ek Şekil 152.	137 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	353
Ek Şekil 154.	137 nolu bileşiğin Kütle spektrumu	354
Ek Şekil 155.	138 nolu bileşiğin IR spektrumu	355
Ek Şekil 156.	138 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	356
Ek Şekil 157.	138 nolu bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	357
Ek Şekil 158.	138 nolu bileşiğin Kütle spektrumu	358
Ek Şekil 159.	139 nolu bileşiğin IR spektrumu	359
Ek Şekil 160.	139 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	360
Ek Şekil 161.	139 nolu bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	361
Ek Şekil 162.	139 nolu bileşiğin Kütle spektrumu	362

Ek Şekil 163.	141 nolu bileşiğin IR spektrumu .....	363
Ek Şekil 164.	141 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	364
Ek Şekil 165.	141 nolu bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	365
Ek Şekil 166.	141 nolu bileşiğin Kütle spektrumu .....	366
Ek Şekil 167.	142 nolu bileşiğin IR spektrumu .....	367
Ek Şekil 168.	142 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	368
Ek Şekil 169.	142 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR Exchange spektrumu (D <sub>2</sub> O) .....	369
Ek Şekil 170.	142 nolu bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	370
Ek Şekil 171.	142 nolu bileşiğin Kütle spektrumu .....	371
Ek Şekil 172.	143 nolu bileşiğin IR spektrumu .....	372
Ek Şekil 173.	143 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	373
Ek Şekil 174.	143 nolu bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	374
Ek Şekil 175.	143 nolu bileşiğin Kütle spektrumu .....	375
Ek Şekil 176.	144 nolu bileşiğin IR spektrumu .....	376
Ek Şekil 177.	144 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	377
Ek Şekil 178.	144 nolu bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	378
Ek Şekil 179.	144 nolu bileşiğin Kütle spektrumu .....	379
Ek Şekil 180.	145 nolu bileşiğin IR spektrumu .....	380
Ek Şekil 181.	145 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	381
Ek Şekil 182.	145 nolu bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR (APT) spektrumu .....	382
Ek Şekil 183.	145 nolu bileşiğin Kütle spektrumu .....	383
Ek Şekil 184.	149 nolu bileşiğin IR spektrumu .....	384
Ek Şekil 185.	149 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	385
Ek Şekil 186.	149 nolu bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	386
Ek Şekil 187.	149 nolu bileşiğin Kütle spektrumu .....	387
Ek Şekil 188.	150 nolu bileşiğin IR spektrumu .....	388
Ek Şekil 189.	150 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	389
Ek Şekil 190.	150 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR Exchange spektrumu (D <sub>2</sub> O) .....	390
Ek Şekil 191.	150 nolu bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR (APT) spektrumu .....	391
Ek Şekil 192.	150 nolu bileşiğin Kütle spektrumu .....	392
Ek Şekil 193.	152 nolu bileşiğin IR spektrumu .....	393
Ek Şekil 194.	152 nolu bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	394
Ek Şekil 195.	152 nolu bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	395

Ek Şekil 196.	152 nolu bileşiğin Kütle spektrumu	396
Ek Şekil 197.	153 nolu bileşiğin IR spektrumu	397
Ek Şekil 198.	153 nolu bileşiğin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu	398
Ek Şekil 199.	153 nolu bileşiğin $^{13}\text{C}$ -NMR (APT) spektrumu	399
Ek Şekil 200.	153 nolu bileşiğin Kütle spektrumu	400
Ek Şekil 201.	154 nolu bileşiğin IR spektrumu	401
Ek Şekil 202.	154 nolu bileşiğin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu	402
Ek Şekil 203.	154 nolu bileşiğin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu	403
Ek Şekil 204.	154 nolu bileşiğin Kütle spektrumu	404
Ek Şekil 205.	159 nolu bileşiğin IR spektrumu	405
Ek Şekil 206.	159 nolu bileşiğin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu	406
Ek Şekil 207.	159 nolu bileşiğin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu	407
Ek Şekil 208.	159 nolu bileşiğin Kütle spektrumu	408
Ek Şekil 209.	160 nolu bileşiğin IR spektrumu	409
Ek Şekil 210.	160 nolu bileşiğin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu	410
Ek Şekil 211.	160 nolu bileşiğin $^1\text{H}$ -NMR Exchange spektrumu ( $\text{D}_2\text{O}$ )	411
Ek Şekil 212.	160 nolu bileşiğin $^{13}\text{C}$ -NMR (APT) spektrumu	412
Ek Şekil 213.	160 nolu bileşiğin Kütle spektrumu	413
Ek Şekil 214.	161 nolu bileşiğin IR spektrumu	414
Ek Şekil 215.	161 nolu bileşiğin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu	415
Ek Şekil 216.	161 nolu bileşiğin $^1\text{H}$ -NMR Exchange spektrumu ( $\text{D}_2\text{O}$ )	416
Ek Şekil 217.	161 nolu bileşiğin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu	417
Ek Şekil 218.	161 nolu bileşiğin Kütle spektrumu	418
Ek Şekil 219.	162 nolu bileşiğin IR spektrumu	419
Ek Şekil 220.	162 nolu bileşiğin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu	420
Ek Şekil 221.	162 nolu bileşiğin $^1\text{H}$ -NMR Exchange spektrumu ( $\text{D}_2\text{O}$ )	421
Ek Şekil 222.	162 nolu bileşiğin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu	422
Ek Şekil 223.	162 nolu bileşiğin Kütle spektrumu	423

## TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Formüller Tablosu .....	6
Tablo 2. 86 tipi bileşiklere ait IR spektrum değerleri (KBr,cm <sup>-1</sup> ) .....	123
Tablo 3. 86 tipi bileşiklere ait <sup>1</sup> H-NMR spektrum değerleri (DMSO-d <sub>6</sub> ,δ/ppm) .....	124
Tablo 4. 86 tipi bileşiklere ait <sup>13</sup> C-NMR spektrum değerleri (DMSO-d <sub>6</sub> ,δ/ppm) .....	124
Tablo 5. 92 tipi bileşiklere ait IR spektrum değerleri (KBr,cm <sup>-1</sup> ) .....	128
Tablo 6. 92 tipibileşiklere ait <sup>1</sup> H-NMR spektrum değerleri (DMSO-d <sub>6</sub> ,δ/ppm) .....	128
Tablo 7. 92 tipi bileşiklere ait <sup>13</sup> C-NMR spektrum değerleri (DMSO-d <sub>6</sub> ,δ/ppm) .....	129
Tablo 8. 99 tipi bileşiklere ait IR spektrum değerleri (KBr,cm <sup>-1</sup> ) .....	131
Tablo 9. 99 tipi bileşiklere ait <sup>1</sup> H-NMR spektrum değerleri (DMSO-d <sub>6</sub> ,δ/ppm) .....	132
Tablo 10. 99 tipi bileşiklere ait <sup>13</sup> C-NMR spektrum değerleri (DMSO-d <sub>6</sub> ,δ/ppm) ....	132
Tablo 11. 105 tipi bileşiklere ait IR spektrum değerleri (KBr,cm <sup>-1</sup> ) .....	135
Tablo 12. 105 tipi bileşiklere ait <sup>1</sup> H-NMR spektrum değerleri (DMSO-d <sub>6</sub> ,δ/ppm) .....	135
Tablo 13. 105 tipi bileşiklere ait <sup>13</sup> C-NMR spektrum değerleri (DMSO-d <sub>6</sub> ,δ/ppm) .....	135
Tablo 14. 111 tipi bileşiklere ait IR spektrum değerleri (KBr,cm <sup>-1</sup> ) .....	138
Tablo 15. 111 tipi bileşiklere ait <sup>1</sup> H-NMR spektrum değerleri (DMSO-d <sub>6</sub> ,δ/ppm) .....	138
Tablo 16. 111 tipi bileşiklere ait <sup>13</sup> C-NMR spektrum değerleri (DMSO-d <sub>6</sub> ,δ/ppm) ....	139
Tablo 17. 116 tipi bileşiklere ait IR spektrum değerleri (KBr,cm <sup>-1</sup> ) .....	141
Tablo 18. 116 tipi bileşiklere ait <sup>1</sup> H-NMR spektrum değerleri (DMSO-d <sub>6</sub> ,δ/ppm) .....	141
Tablo 19. 116 tipi bileşiklere ait <sup>13</sup> C-NMR spektrum değerleri (DMSO-d <sub>6</sub> ,δ/ppm) .....	141
Tablo 20. 123 tipi bileşiklere ait IR spektrum değerleri (KBr,cm <sup>-1</sup> ) .....	143
Tablo 21. 123 tipi bileşiklere ait <sup>1</sup> H-NMR spektrum değerleri (DMSO-d <sub>6</sub> ,δ/ppm) .....	143
Tablo 22. 123 tipi bileşiklere ait <sup>13</sup> C-NMR spektrum değerleri (DMSO-d <sub>6</sub> ,δ/ppm) .....	144
Tablo 23. 130 tipi bileşiklere ait IR spektrum değerleri (KBr,cm <sup>-1</sup> ) .....	146
Tablo 24. 130 tipi bileşiklere ait <sup>1</sup> H-NMR spektrum değerleri (DMSO-d <sub>6</sub> ,δ/ppm) .....	147
Tablo 25. 130 tipi bileşiklere ait <sup>13</sup> C-NMR spektrum değerleri (DMSO-d <sub>6</sub> ,δ/ppm) .....	147
Tablo 26. 135 tipi bileşiklere ait IR spektrum değerleri (KBr,cm <sup>-1</sup> ) .....	149
Tablo 27. 135 tipi bileşiklere ait <sup>1</sup> H-NMR spektrum değerleri (DMSO-d <sub>6</sub> ,δ/ppm) .....	150
Tablo 28. 135 tipi bileşiklere ait <sup>13</sup> C-NMR spektrum değerleri (DMSO-d <sub>6</sub> ,δ/ppm) .....	150
Tablo 29. 140 tipi bileşiklere ait IR spektrum değerleri (KBr,cm <sup>-1</sup> ) .....	152
Tablo 30. 140 tipi bileşiklere ait <sup>1</sup> H-NMR spektrum değerleri (DMSO-d <sub>6</sub> ,δ/ppm) .....	152



Tablo 31. 140 tipi bileşiklere ait $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum değerleri (DMSO- $d_6$ , $\delta$ /ppm) .....	153
Tablo 32. 145 bileşiğine ait IR spektrum değerleri (KBr, $\text{cm}^{-1}$ ) .....	154
Tablo 33. 145 bileşiğine ait $^1\text{H}$ -NMR spektrum değerleri (DMSO- $d_6$ , $\delta$ /ppm) .....	155
Tablo 34. 145 bileşiğine ait $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum değerleri (DMSO- $d_6$ , $\delta$ /ppm) .....	155
Tablo 35. 148 tipi bileşiklere ait IR spektrum değerleri (KBr, $\text{cm}^{-1}$ ) .....	156
Tablo 36. 148 tipi bileşiklere ait $^1\text{H}$ -NMR spektrum değerleri (DMSO- $d_6$ , $\delta$ /ppm) .....	157
Tablo 37. 148 tipi bileşiklere ait $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum değerleri (DMSO- $d_6$ , $\delta$ /ppm) .....	157
Tablo 38. 151 tipi bileşiklere ait IR spektrum değerleri (KBr, $\text{cm}^{-1}$ ) .....	159
Tablo 39. 151 tipi bileşiklere ait $^1\text{H}$ -NMR spektrum değerleri (DMSO- $d_6$ , $\delta$ /ppm) .....	159
Tablo 40. 151 tipi bileşiklere ait $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum değerleri (DMSO- $d_6$ , $\delta$ /ppm) .....	160
Tablo 41. 159 bileşiğine ait IR spektrum değerleri (KBr, $\text{cm}^{-1}$ ) .....	162
Tablo 42. 159 bileşiğine ait $^1\text{H}$ -NMR spektrum değerleri (DMSO- $d_6$ , $\delta$ /ppm) .....	162
Tablo 43. 159 bileşiğine ait $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum değerleri (DMSO- $d_6$ , $\delta$ /ppm) .....	162
Tablo 44. 160 bileşiğine ait IR spektrum değerleri (KBr, $\text{cm}^{-1}$ ) .....	163
Tablo 45. 160 bileşiğine ait $^1\text{H}$ -NMR spektrum değerleri (DMSO- $d_6$ , $\delta$ /ppm) .....	163
Tablo 46. 160 bileşiğine ait $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum değerleri (DMSO- $d_6$ , $\delta$ /ppm) .....	163
Tablo 47. 161 bileşiğine ait IR spektrum değerleri (KBr, $\text{cm}^{-1}$ ) .....	164
Tablo 48. 161 bileşiğine ait $^1\text{H}$ -NMR spektrum değerleri (DMSO- $d_6$ , $\delta$ /ppm) .....	165
Tablo 49. 161 bileşiğine ait $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum değerleri (DMSO- $d_6$ , $\delta$ /ppm) .....	165
Tablo 50. 162 bileşiğine ait IR spektrum değerleri (KBr, $\text{cm}^{-1}$ ) .....	166
Tablo 51. 162 bileşiğine ait $^1\text{H}$ -NMR spektrum değerleri (DMSO- $d_6$ , $\delta$ /ppm) .....	166
Tablo 52. 162 bileşiğine ait $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum değerleri (DMSO- $d_6$ , $\delta$ /ppm) .....	166

## SEMBOLLER DİZİNİ

DMSO	: Di Metil Sülfoksit
DMF	: Di Metil Formamid
E.n	: Erime noktası
<sup>1</sup> H-NMR	: Proton Nükleer Mağnetik Rezonans
$\nu$	: Dalga sayısı ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\delta$	: Kimyasal Kayma değeri (ppm )
<sup>0</sup> C	: Santigrat derece
<sup>13</sup> C-NMR	: Karbon-13 Nükleer Mağnetik Rezonans

## 1.GENEL BİLGİLER

### 1.1Giriş

Tiyosemikarbazon ve semikarbazonların sentezini ve reaksiyonlarını amaçlayan bu çalışmada başlangıç bileşiği olarak hedeflenen aldehid ve keton türevleri eten-1,1,2,2-tetra-il-tetra metilen-tetra bromürün muhtelif salisil aldehid, naftaldehid, asetofenon ve benzofenon türevleri ile bu bileşiklerdeki kısmen asidik olan fenolik OH gruplarının potasyum tuzları üzerinden reaksiyonları ile karşın olan 3 adet tetra-salisil aldehid, 1'er adet tetra-naftaldehid, tetra-asetofenon ve tetra-benzofenon türevi (6,6'-(2-(1,3-bis(4-bromo-2-formilfenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi) bis(3-bromobenzaldehid) (93), 4,4'-(2-(1,3-bis(4-formil-2-metoksifenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi) bis (3- metoksibenzaldehid) (94), 2,2'-(2,3-bis ((1-formilnaftalen-2-iloksi) metil) but-2-en-1,4-diil)bis(oksi)di-1-naftaldehid (95), 2,2'-(2-(1,3-bis(2,4-dikloro-6-formilfenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(3,5-diklorobenzaldehid) (96), 1,1'-(4,4'-(2-(1,3-bis(4-asetilfenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(4,1-fenilen))dietanon (97), (4,4'-(2-(1,3-bis(4-benzoilfenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil) bis (oksi) bis (4,1fenilen))bis (fenil metanon) (98)) bileşikler olmak üzere toplam 6 adet tetra-aldehid ve/veya keton türevi elde edilmiştir. Yine çalışmamızın ayrı bir bölümünde anahtar bileşik olarak düşünülen tetratiyosyanat bileşiği eten-1,1,2,2-tetra-il-tetra metilen-tetra bromür ile KSCN'ın reaksiyonundan elde edilmiştir.

Çalışmamızın ayrı ve önemli bir bölümünü oluşturan di-tiyosemikarbazonların eldesinde anahtar bileşik olarak düşünülen di- aldehid ve ketonlar trans-1,4-dikloro-2-buten ile muhtelif salisil aldehid, naftaldehid, asetofenon ve benzofenon türevleri ile bu bileşiklerdeki kısmen asidik olan fenolik -OH gruplarının sodyum tuzları üzerinden reaksiyonları ile karşın olan 2 adet di-salisil aldehid, 1'er adet di-naftaldehid, di-asetofenon ve di-benzofenon türevi ((E)-6,6'-(but-2-en-1,4-diilbis(oksi))bis(3-bromobenzaldahid) (87), (E)-4,4'-(but-2-en-1,4-diilbis(oksi))bis3-metoksibenzaldahid) (88), (E)-2,2'-(but-2-en-1,4-diilbis(oksi))di-1-naftaldehid (89), (E)-1,1'-(4,4'-(but-2-en-1,4-diilbis(oksi))bis(4,1-fenilen))dietanon (90), (E)-(4,4'-(but-2-en-1,4-diilbis(oksi))bis(4,1-fenilen))bis(fenil-metanon)) (91) bileşikleri olmak üzere toplam 5 adet di- aldehid ve/veya keton türevi elde edilmiştir.

Elde edilen di- ve tetra- aldehid ve/veya keton türevi bileşikler sırasıyla tiyosemikarbazit ve 4-metil tiyosemikarbazit ile ayrı ayrı reaksiyona sokularak 15 adet orijinal nitelikte tiyosemikarbazon türevi ((2Z,2'Z)-2,2'-(6,6'-(E)-but-2-en-1,4-diil bis (oksi)bis(3-bromo-6,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazinkarbotiyoamid) (101), (2Z,2'Z)-2,2'-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi)bis(3-methoksi-4,1-fenilen)) bis (metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazinkarbotiyoamid) (102), (2Z,2'Z)-2,2'-(1,1'-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis (oksi) bis (4,1-fenilen)) bis (etan-1-il-1-iliden) bis (hidrazinkarbotiyoamid) (104), (2Z,2'E)-2,2'-(6,6'-(2-(1,3-bis (4-bromo-2-((E)-(2-karbamotiyoilhidrazon) metil) fenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(3-bromo-6,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden) bis(hidrazinkarbotiyoamid) (107), (2Z,2'E)-2,2'-(4,4'-((E)-2-(1-(4-((E)-(2-karbamotiyoilhidrazon)metil)-2-metoksifenoksi)-3-(4-((Z)-(2-karbamotiyoilhidrazon)metil)-2-metoksifenoksi)propan-1,3-diil) bis (oksi) bis (3-metoksi-4,1-fenilen)) bis (metan-1-il-1-iliden) bis (hidrazinkarbotiyoamid) (108), (2Z,2'E)-2,2'-(2,2'-((E)-2-(1-(1-((2-karbamotiyoilhidrazon)metil)naftalen-2-iloksi)-3-(1-((E)-(2-karbamotiyoilhidrazon)metil)naftalen-2-iloksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(naftalen-2,1-diil)) bis (metan-1-il-1-iliden) bis (hidrazinkarbotiyoamid) (109), (2Z,2'E)-2,2'-(1,1'(4,4'-(2-(1,3-bis(4-((Z)-1-(2-karbamotiyoil)hidrazon)etil)fenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil) bis (oksi) bis (4,1-fenilen)) bis (etan-1-il-1-iliden)bis(hidrazinkarbotiyoamid) (110), (2Z,2'Z)-2,2'-(6,6'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi)bis(3-bromo-6,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(N-metilhidrazinkarbotiyoamid) (112), (2Z,2'Z)-2,2'-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi)bis(3-methoksi-4,1-fenilen)) bis(metan-1-il-1-iliden)bis(N-metilhidrazinkarbotiyoamid) (113), (2Z,2'Z)-2,2'-(2,2'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi)bis(naftalen-2,1-diil))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(N-metilhidrazinkarbotiyoamid) (114), (2Z,2'Z)-2,2'-(1,1'-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis (oksi) bis (4,1-fenilen))bis(etan-1-il-1-iliden)bis(N-metilhidrazinkarbotiyoamid) (115), (2Z,2'E)-2,2'-(6,6'-(2-(1,3-bis(4-bromo-2-((E)-(2-(metilkarbamotiyoil)hidrazon)metil)fenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil) bis (oksi) bis (3-bromo-6,1-fenilen)) bis (metan-1-il-1-iliden) bis (N-metilhidrazinkarbotiyoamid) (117), (2Z,2'E)-2,2'-(4,4'-((E)-2-(1-(2-metoksi-4-((E)-(2-(metilkarbamotiyoil)hidrazon)metil)fenoksi)-3-(2-metoksi-4-((Z)-(2-(metilkarbamotiyoil)hidrazon)metil)fenoksi)propan-2-iliden-1,3-diil) bis (oksi) bis (3-metoksi-4,1-fenilen))bis (metan-1-il-1-iliden)bis(N-metil hidrazinkarbotiyoamid) (118), (2Z,2'E)-2,2'-(2,2'-((E)-2-(1-(1-((2-(metilkarbamotiyoil)hidrazon)metil)naftalen-2-iloksi)-3-(1-((E)-(2-metilkarbamotiyoil)hidrazon)metil)naftalen-2-iloksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil) bis (oksi) bis (naftalen-2,1-diil))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(N-metilhidrazin karbotiyoamid) (119) ve

(2Z,2'E)-2,2'-(1,1'-(4,4'-(2-(1,3-bis(4-((Z)-1-(2-metilkarbamotiyoil)hidrazon)etil)fenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(4,1-fenilen))bis(etan-1-il-1-iliden)bis(N-metil hidrazinkarbotiyamid) (120)) bileşikler elde edilmiştir.

Çalışmamızın son bölümünde elde edilen tiyosemikarbazonlardan seçilen 15 tane örnek etil-2-kloro asetoasetat ve bir örnek bromo etil piruvat ile reaksiyonundan karşın gelen 14 adet orjinal nitelikte 4-metil-5-etoksi karbonil-2,3-dihidro-1,3-tiyazol ve bir adet 4-etoksi karbonil-2,3-dihidro-1,3-tiyazol türevi olmak üzere toplam 15 adet tiyazol türevi bileşikler [(Z)-etil 2-((Z)-(5-bromo-2-((E)-4-(4-bromo-2-((E)-((Z)-5-(etoksikarbonil)-4-metil-tiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)metil)fenoksi)but-2-eniloksi)benziliden)hidrazono)-4-metil-2,3-dihidro-tiyazol-5-karboksilat (124), (2Z,2'Z)dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi) bis (3-metoksi-4,1-fenilen)) bis (metan-1-il-1-iliden) bis (hidrazin-2,1-diiliden)) bis(4-metil-2,3-dihidro-tiyazol-5-karboksilat) (125), (2Z,2'Z)dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(1,1'-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen))bis(etan-1-il-1-iliden)bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis(4-metil-2,3-dihidro-tiyazol-5-karboksilat) (127), (2Z,2'Z)-dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(6,6'-((Z)-2,3-bis((4-bromo-2-((E)-((Z)-5-(etoksikarbonil)-4-metil-tiyazol-2(3H)-iliden) hidrazono)metil)fenoksi)metil)but-2-en-1,4-diil) bis (oksi) bis (3-bromo-6,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden) bis (hidrazin-2,1-diiliden)) bis (4-metil-2,3-dihidro-tiyazol-5-karboksilat) (131), (2Z,2'Z)-dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(4,4'-((E)-2,3-bis((4-((E)-((Z)-5-(etoksikarbonil)-4-metil-tiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)metil)-2-metoksifenoksi)metil) but-2-en-1,4-diil)bis(oksi)bis(3-metoksi-4,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis(4-metil-2,3-dihidro-tiyazol-5-karboksilat) (132), (2Z,2'Z)-dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(2,2'-((Z)-2,3-bis((1-((E)-((Z)-5-(etoksikarbonil)-4-metil-tiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)metil)naftalen-2-iloksi)metil)but-2-en-1,4-diil)bis(oksi)bis(naftalen-2,1-diil))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis(4-metil-2,3-dihidro-tiyazol-5-karboksilat) (133) , (Z)-etil 2-((Z)-(5-bromo-2-((E)-4-(4-bromo-2-((E)-((Z)-5-(etoksikarbonil)-3,4-dimetil tiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)metil)fenoksi)but-2-eniloksi)benziliden)hidrazono)-3,4-dimetil-2,3-dihidro-tiyazol-5-karboksilat (136), (2Z,2'Z)dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi)bis(3-metoksi-4,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazin-2,1-diiliden)) bis(3,4-dimetil-2,3-dihidro-tiyazol-5-karboksilat) (137), (Z)-etil 2-((E)-((2-((E)-4-(1((Z)-((Z)-5-(etoksikarbonil)-3,4-dimetil-tiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)metil)naftalen-2-iloksi)but-2-eniloksi)naftalen-1-il)metilen)hidrazono)-3,4-dimetil-2,3-dihidro-tiyazol-5-karboksilat (138), (2Z,2'Z)dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(1,1'-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen))bis(etan-1-il-1-iliden)bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis(3,4-dimetil-2,3-dihidro-tiyazol-

5-karboksilat) (139), (2Z,2'Z)-dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(6,6'-((Z)-2,3-bis((4-bromo-2-((E)-((Z)-5-(etoksikarbonil)-3,4-metiltiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)metil)fenoksi)metil)but-2-en-1,4-diil) bis (oksi) bis (3-bromo-6,1-fenilen)) bis (metan-1-il-1-iliden) bis (hidrazin-2,1-diiliden))bis(3,4-metil-2,3-dihidrotyazol-5-karboksilat) (141), (2Z,2'Z)-dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(4,4'-((E)-2,3-bis((4-((E)-((Z)-5-(etoksikarbonil)-3,4-dimetiltiyazol-2(3H)iliden)hidrazono)metil)-2-metoksifenoksi)metil)but-2-en-1,4-diil) bis (oksi) bis (3-metoksi-4,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis(3,4-dimetil-2,3-dihidrotyazol-5-karboksilat) (142), (2Z,2'Z)-dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(2,2'-((Z)-2,3-bis((1-((E)-((Z)-5-(etoksikarbonil)-3,4-dimetiltiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)metil)naftalen-2-iloksi)metil)but-2-en-1,4-diil) bis (oksi) bis(naftalen-2,1-diil))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazin-2,1-diiliden)) bis(3,4-dimetil-2,3-dihidrotyazol-5-karboksilat) (143), (2Z,2'Z)-dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(1,1'-(4,4'-(2-(1-(4-((E)-1-((Z)-5-(etoksikarbonil)-3,4-dimetiltiyazol-2(3H)iliden)hidrazono)etil)fenoksi)-3-(4-((Z)-1-((Z)-5-(etoksikarbonil)-3,4-dimetiltiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)etil)fenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(4,1-fenilen))bis(etan-1-il-1-iliden)bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis(3,4-dimetil-2,3-dihidrotyazol-5-karboksilat) (144) ve (2Z,2'Z)-dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(6,6'-((Z)-2,3-bis((4-bromo-2-((E)-((Z)-5-(etoksikarbonil)tiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)metil)fenoksi)metil)but-2-en-1,4-diil)bis(oksi)bis(3-bromo-6,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis(2,3-dihidrotyazol-5-karboksilat) (145)] elde edilmiştir.

Çalışmamızın diğer bir bölümünde elde edilen tiyosemikarbazonların asetikanhidritle siklizasyon reaksiyonları incelenmiş sonuçta 5 adet 2-asetil amino-4-asetil-4,5-dihidro-1,3,4-tiyodiazol türevi [N,N-(5,5'-(6,6'-(2-(1,3-bis(2-(5-asetamido-3-asetil-2,3-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-2-il)-4-bromofenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil) bis (oksi) bis (3-bromo-6,1-fenilen)) bis (4-asetil-4,5-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-5,2-diil) diasetamid (149), N,N-(5,5'-(4,4'-(2,3-bis((4-(5-asetamido-3-asetil-2,3-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-2-il)-2-metoksifenoksi)metil)but-2-en-1,4-diil) bis (oksi) bis (3-metoksi-4,1-fenilen)) bis (4-asetil-4,5-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-5,2-diil)diasetamid (150), N,N-(5,5'-(6,6'-(2-(1,3-bis(2-(3-asetil-5-(N-metilasetamido) -2,3-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-2-il)-4-bromofenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(3-bromo-6,1-fenilen)) bis (4-asetil-4,5-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-5,2-diil)bis(N-metilasetamid) (152), N,N-(5,5'-(4,4'-(2,3-bis((4-(3-asetil-5-(N-metilasetamido)-2,3-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-2-il)-2-metoksifenoksi)metil)but-2-en-1,4-diil)bis(oksi) bis (3-metoksi-4,1-fenilen)) bis (4-asetil-4,5-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-5,2-diil) bis(N-metilasetamid) (153) ve N,N-(5,5'-(2,2'-(2(1,3-bis(1-(3-asetil-5-(N-metilasetamido)-

2,3-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-2-il)-naftalen-2-iloksi)propan-2-ili-den)propan-1,3-diil)bis (oksi)bis(naftalen-2,1-diil))bis(4-asetil-4,5-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-5,2-diil)bis(N-metil asetamid) (154)] bileşikleri elde edilmiştir.

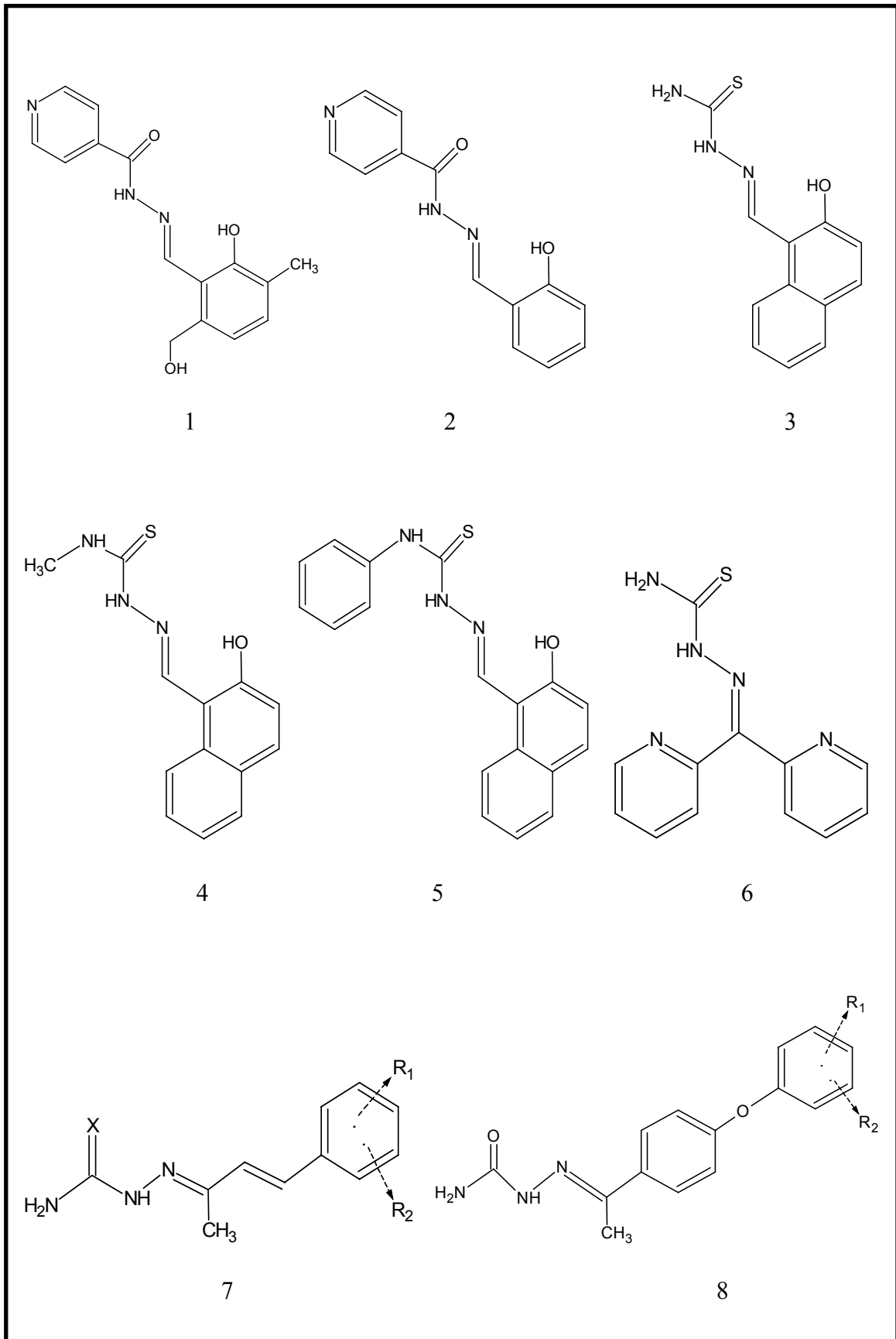
Çalışmamızın bir başka bölümünde eten-1,1,2,2-tetra-il-tetra metilen-tetra bromürün 2-hidroksi benzonitril ile reaksiyonundan elde edilen tetra benzonitril (2,2'-(2,3-bis((2-syanofenoksi)metil)but-2-en-1,4-diil)bis(oksi)dibenzonitril) (159) orjinal bileşiği tiyosemikarbazitle TFA katalizörlüğünde reaksiyona sokularak 1 adet orijinal nitelikte 2-amino-1,3,4-tiyadiazol türevi (5,5'-(2,2'-(2-1,3-bis(2-(5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-il)fenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil bis (oksi) bis (2,1-fenilen)) bis (1,3,4-tiyadiazol-2-amin)) (160) bileşiği elde edilmiştir. Yine çalışmamızın bir başka bölümünde eten-1,1,2,2-tetra-il-tetra metilen-tetra tiyosyanat ve trans-1,4-ditiyosyanat-2-buten'in tiyosemikarbazitin TFA (trifloro asetik asit) katalizörlüğündeki reaksiyonundan halka kapanması sonucu 2 adet orijinal nitelikte di- ve/veya tetra- 2-amino-1,3,4-tiyadiazol türevleri ((E)-5,5'-(but-2-en-1,4-diilbis(tiyodiil))bis(1,3,4-tiyadiazol-2-amin) (161) ve 5,5'-(2-(1,3-bis(5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-iltiyoy)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(tiyodiil)bis(1,3,4-tiyadiazol-2-amin)) (162) bileşikleri elde edilmiştir.

Orijinal nitelikte olan tüm bileşiklerin yapı aydınlatmaları çeşitli spektroskopik yöntemler (IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, APT, MS, X-ray) kullanılarak teyit edilip ortaya konulmuştur. Çalışmamız çerçevesinde söz konusu olan orijinal nitelikteki bileşiklere ulaşmada öngörülen reaksiyon yürüyüşleri ve reaksiyon mekanizmaları (siklizasyon, katılma, nükleofilik substitusyon) sonuç bölümünde ayrı ayrı sunulmuştur.

Bu çalışmamızda sentezlenen orijinal nitelikteki bileşiklerin eldesinde kullanılan anahtar bileşiklerin, tiyosemikarbazonların ve tiyosemikarbazonların siklizasyon ürünlerine ilişkin atıf yapılan bileşiklere ait tüm formüller toplu olarak tablo 1 de formüller tablosunda verilmiştir.

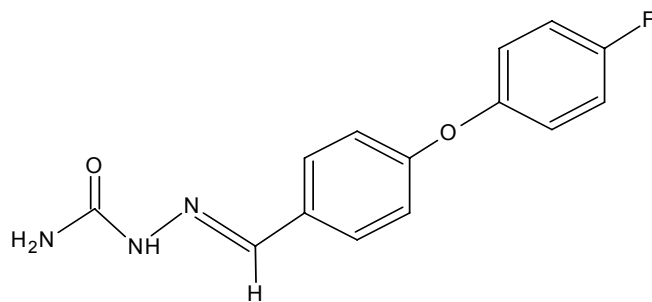
Elde edilen orijinal bileşiklerin 35 tanesi mikroorganizmaya karşı test edilmiş ve ilgili mikrobiyal veriler sonuç bölümünde verilmiştir.

Tablo 1. Formüller Tablosu

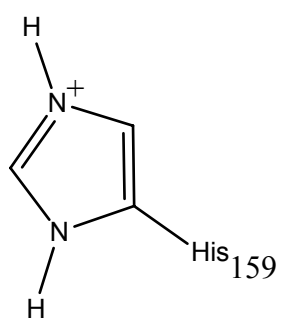




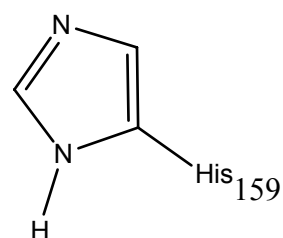
Tablo 1'in devamı



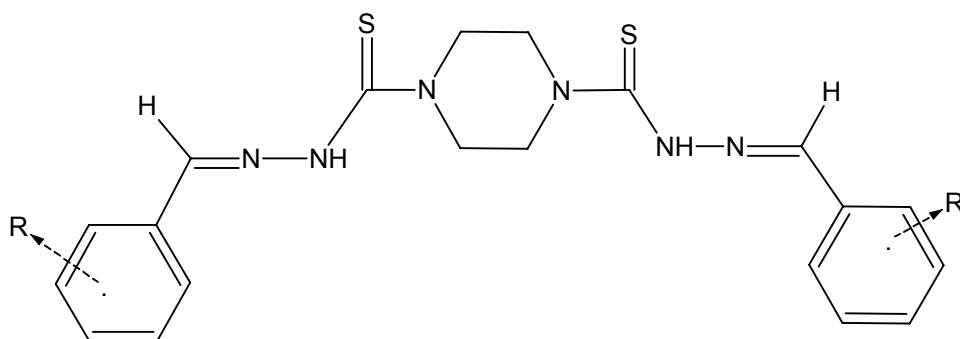
9



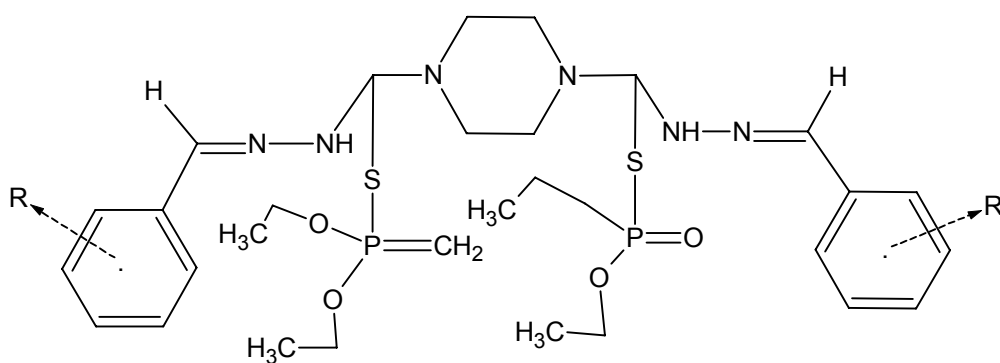
10



11

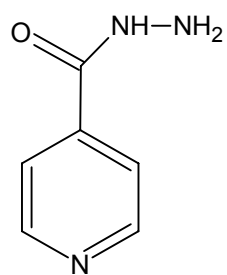


12

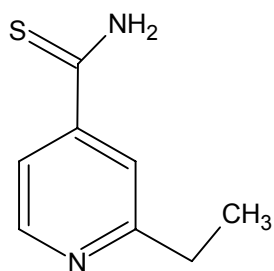


13

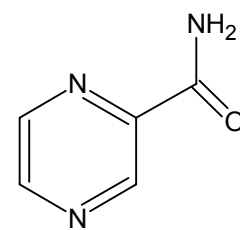
Tablo 1'in devamı



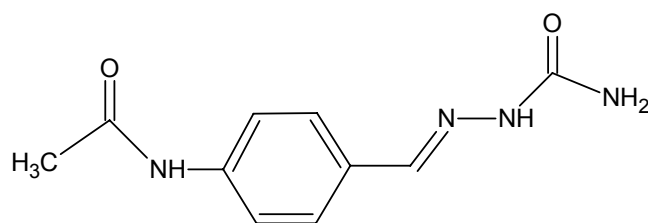
14



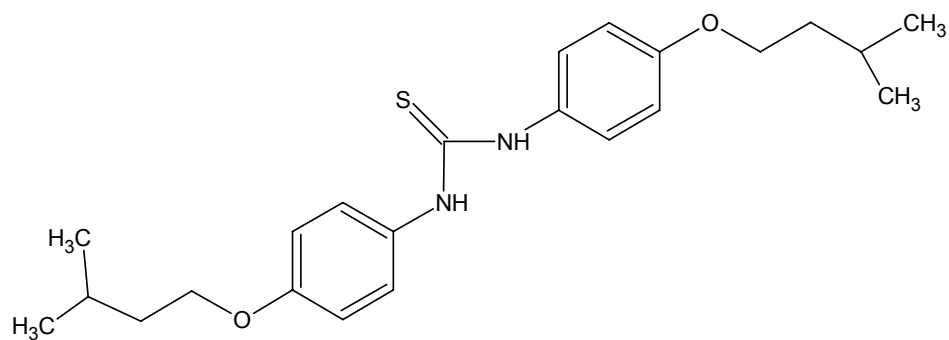
15



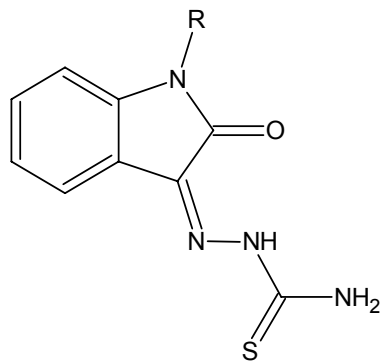
16



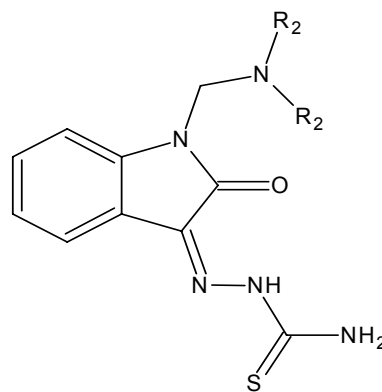
17



18

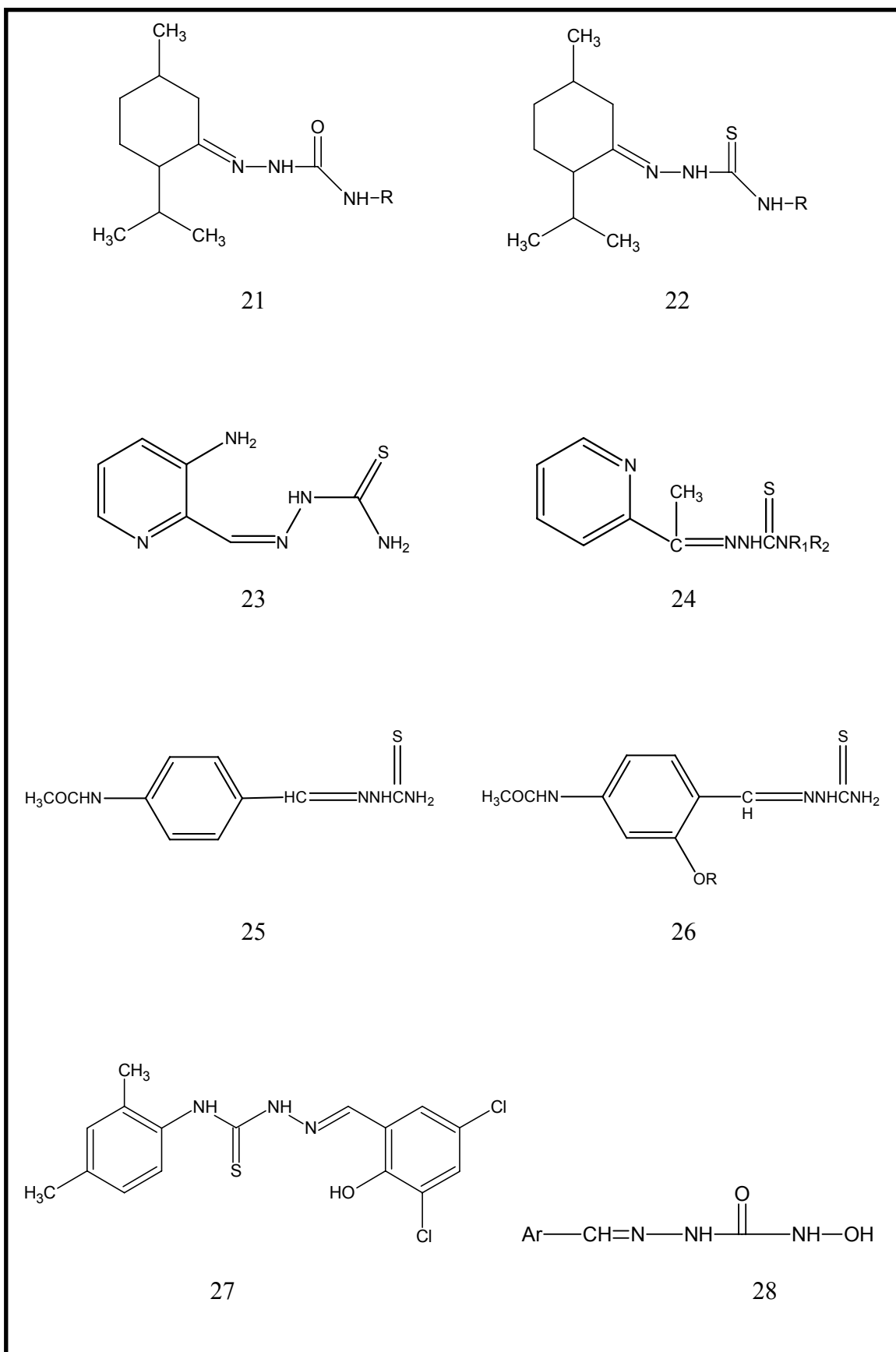


19

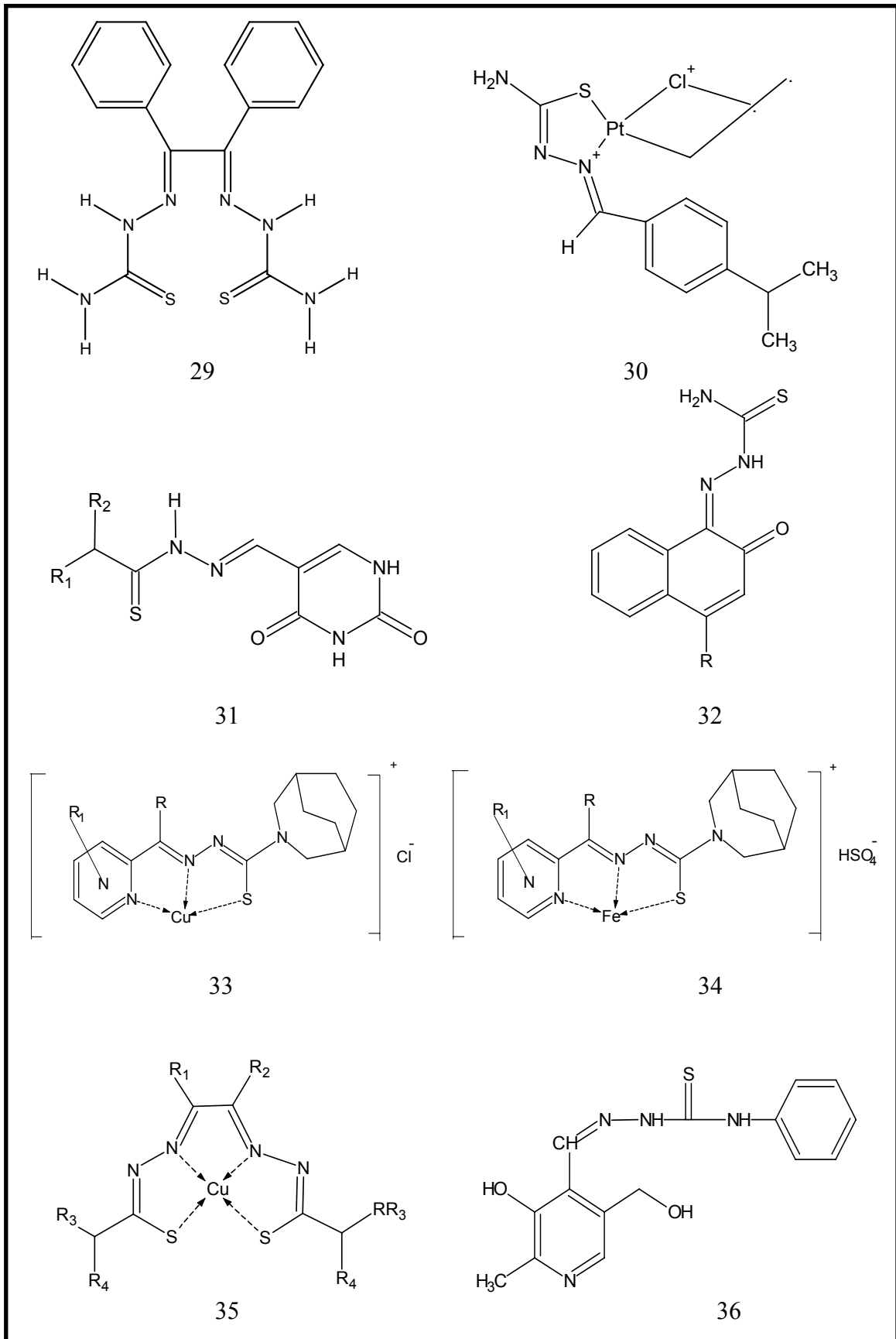


20

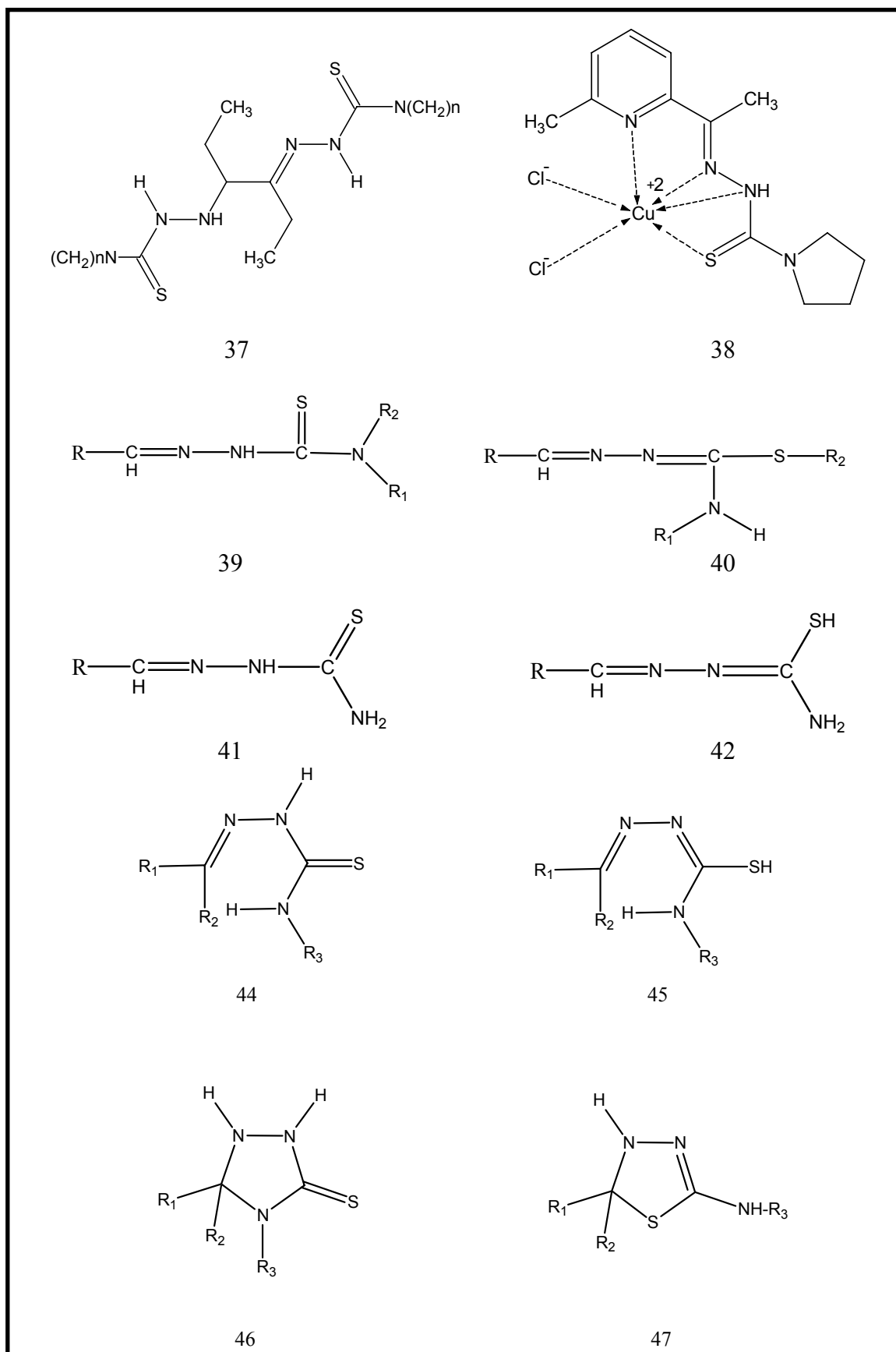
Tablo 1'in devamı



Tablo 1'in devamı

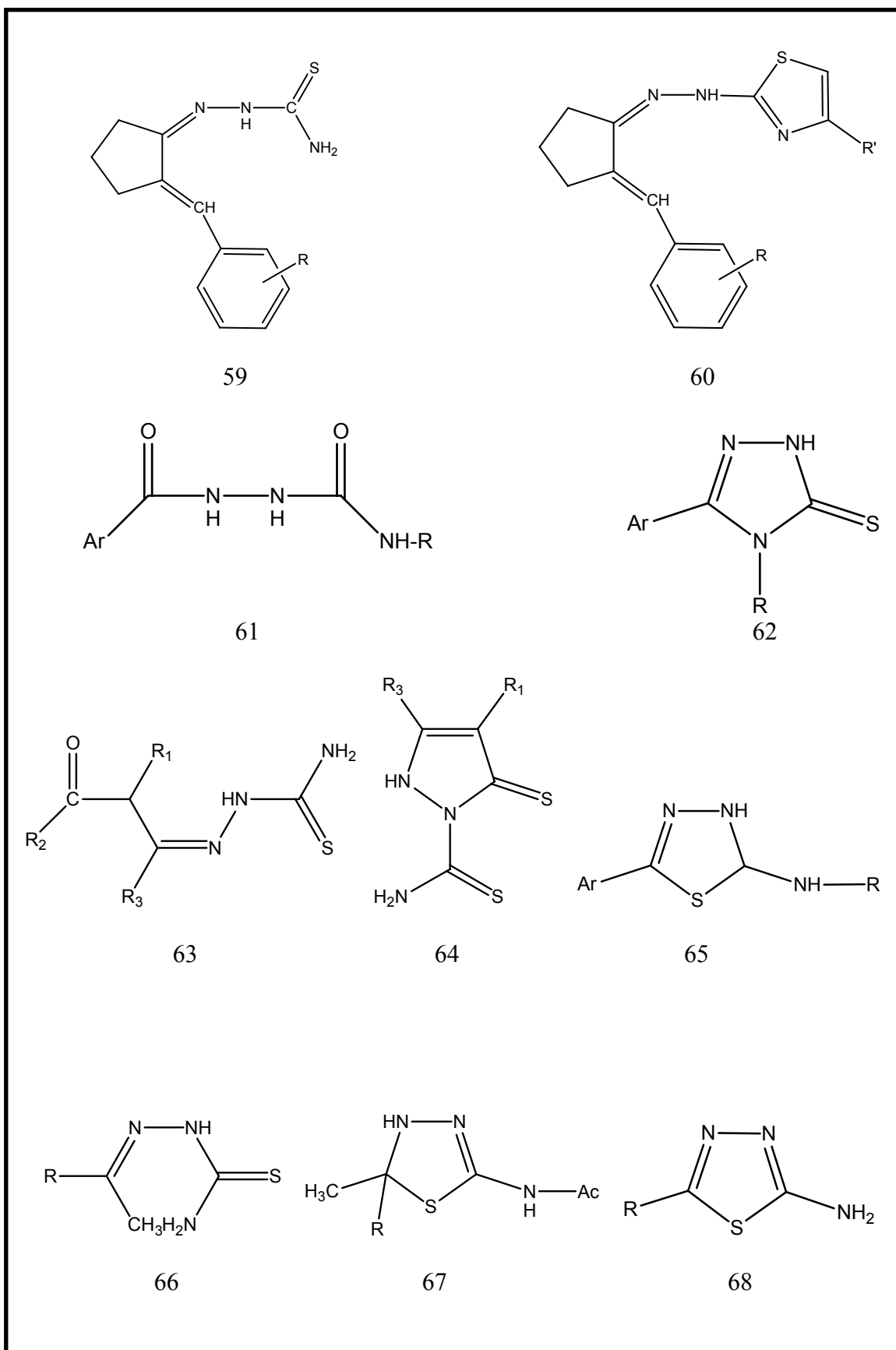


Tablo 1'in devamı

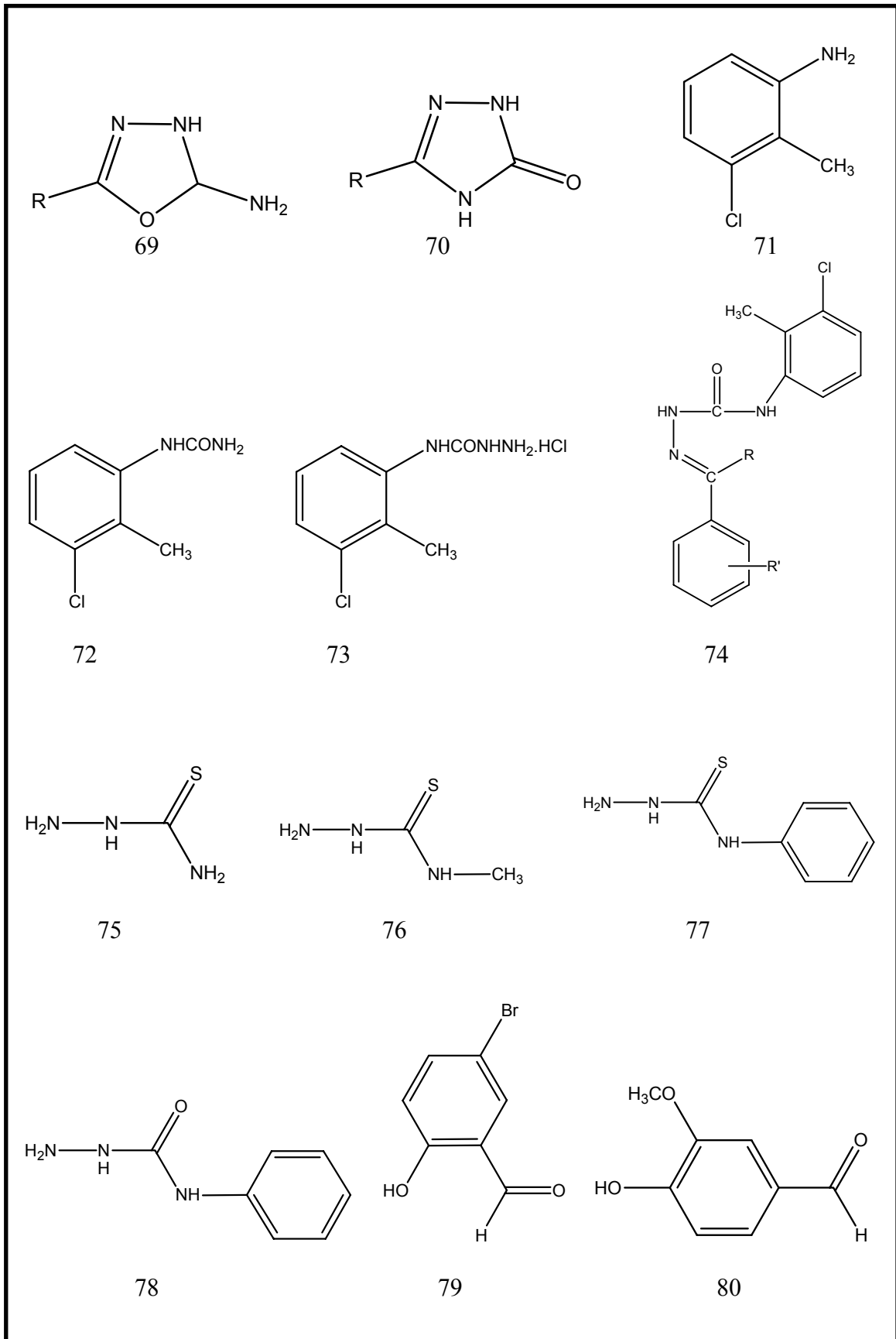




Tablo 1'in devamı

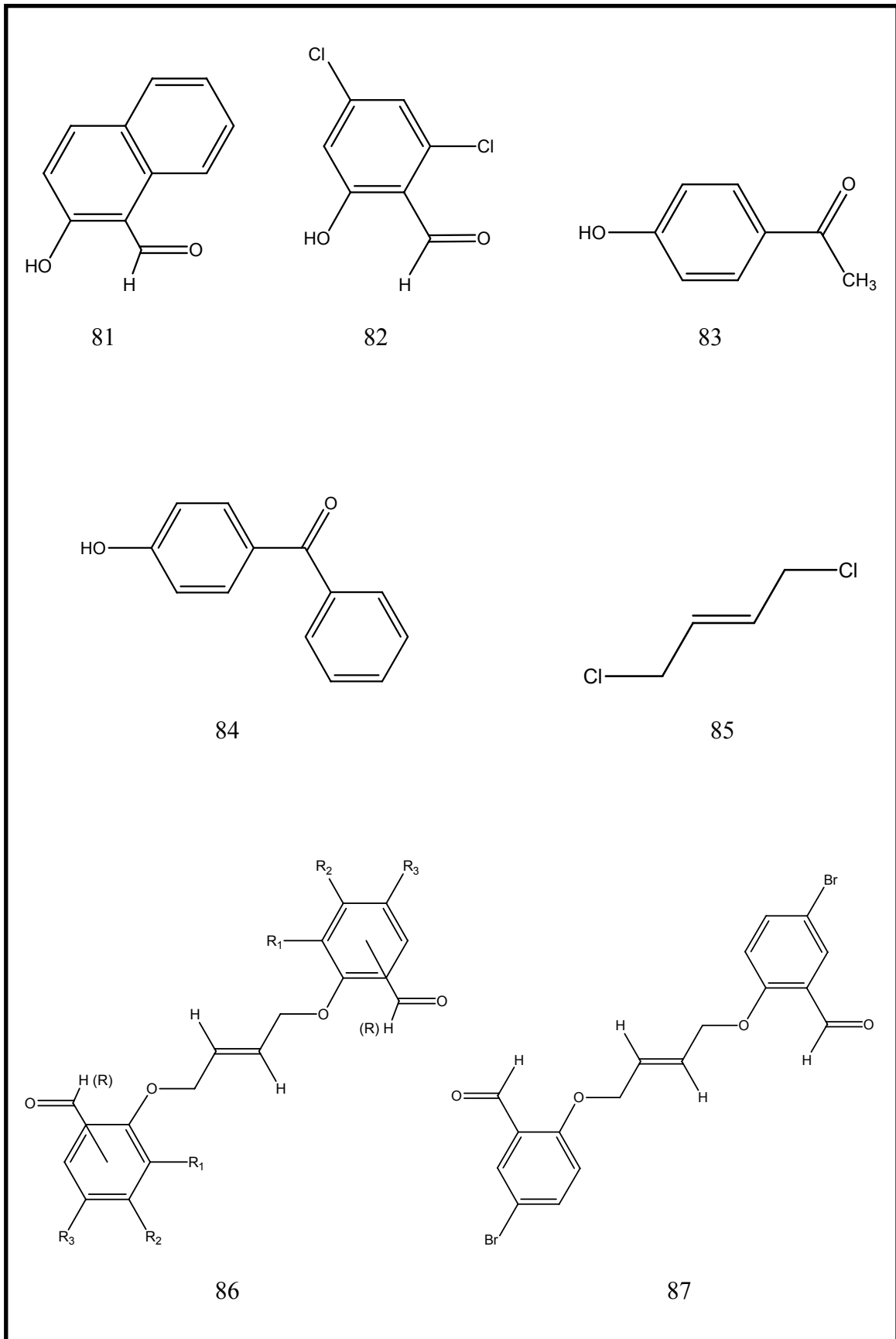


Tablo 1'in devamı

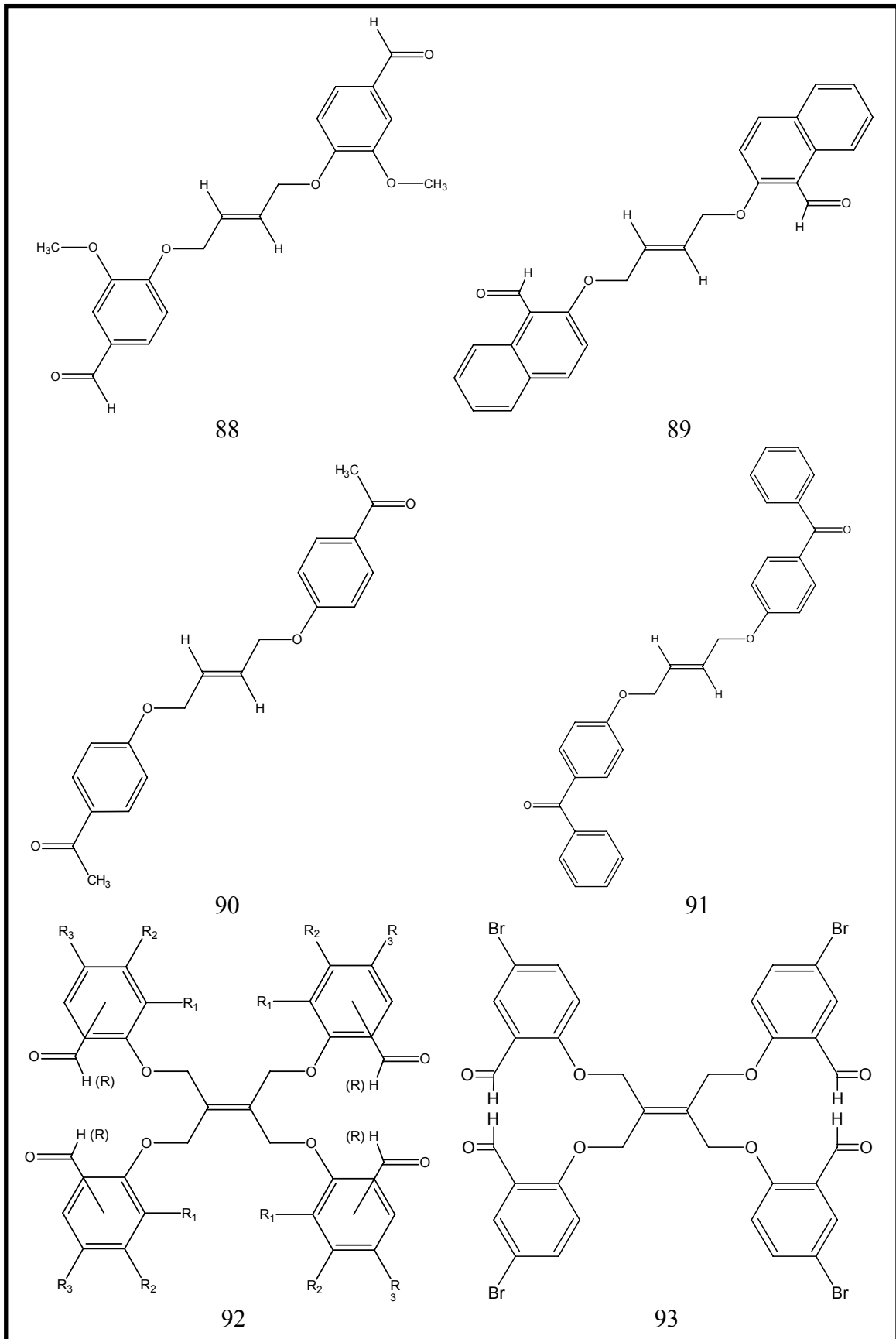




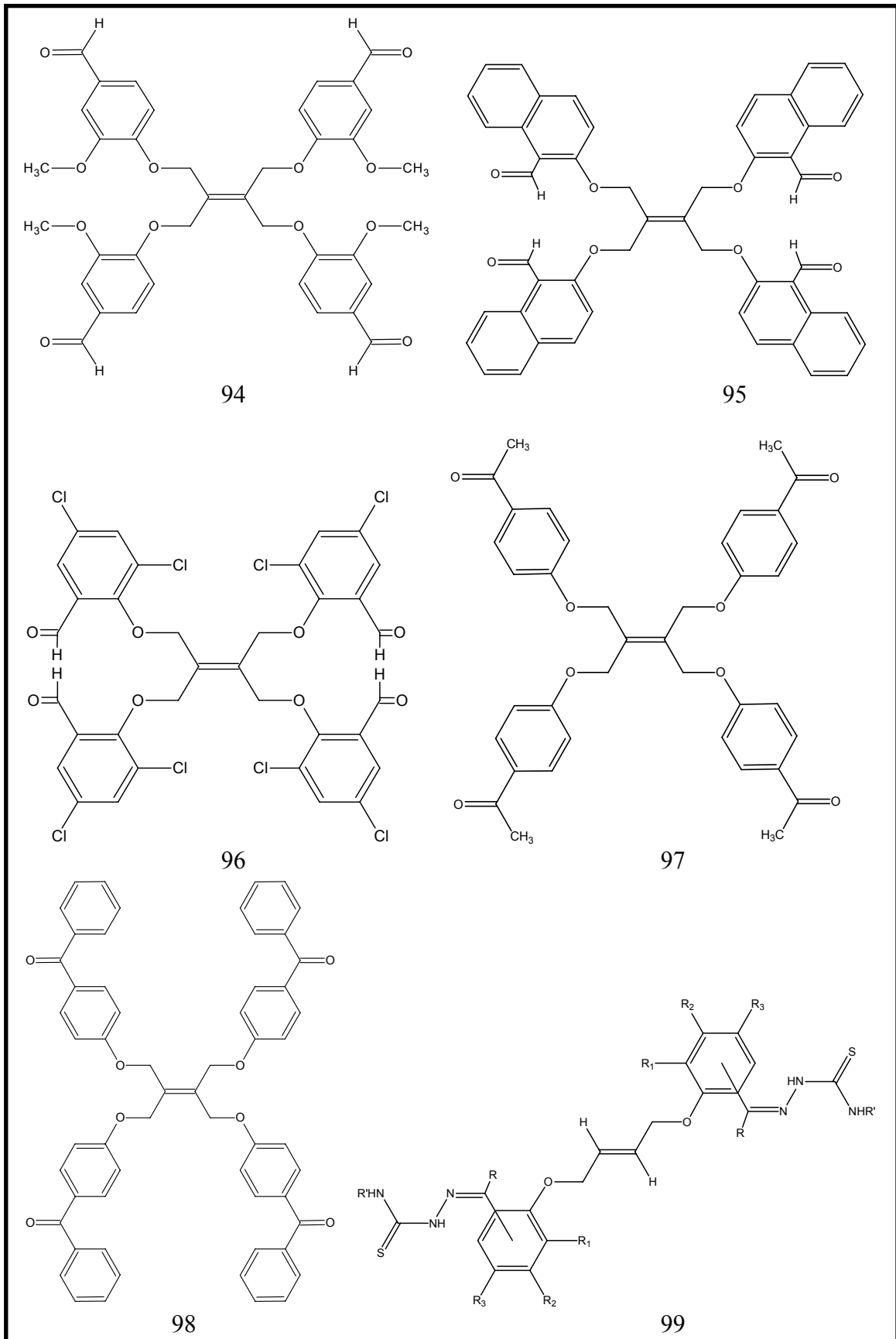
Tablo 1'in devamı



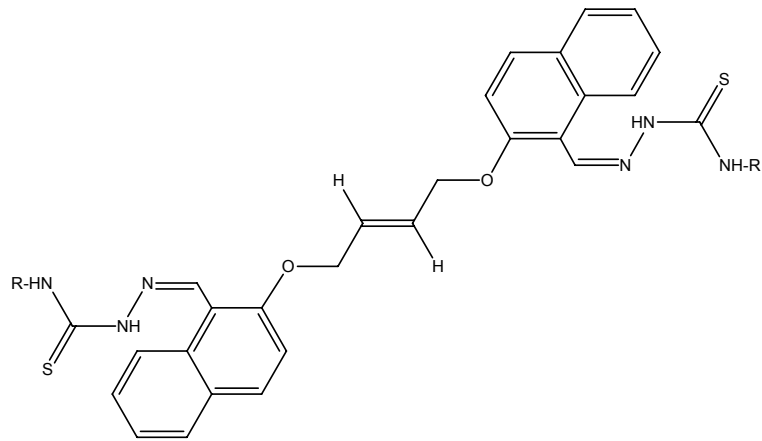
Tablo 1'in devamı



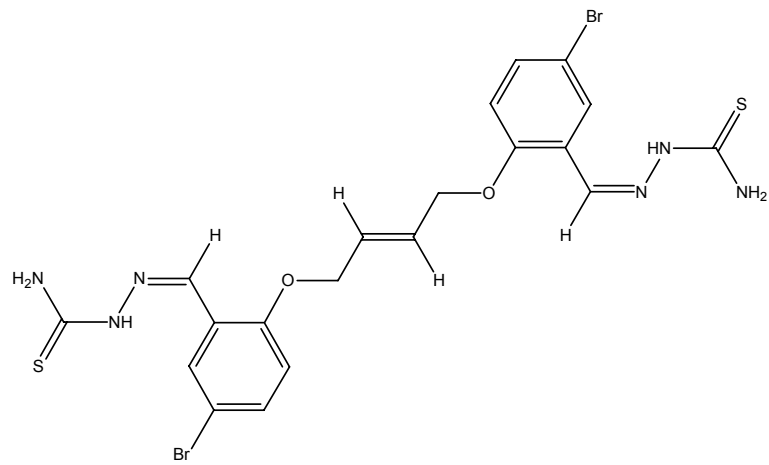
Tablo 1'in devamı



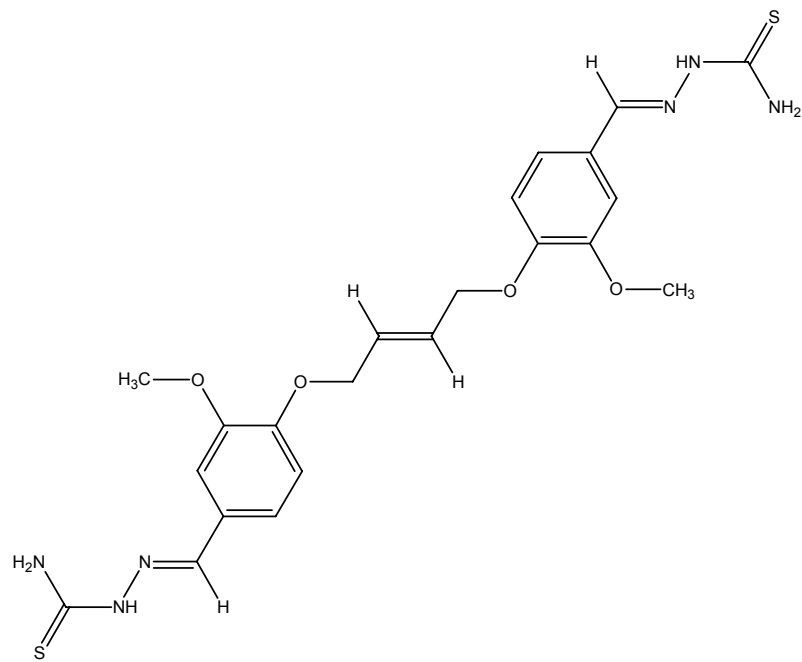
Tablo 1'in devamı



100

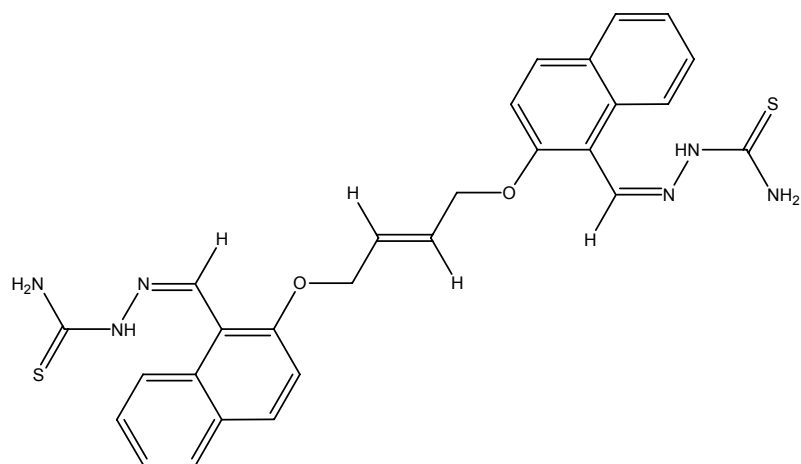


101

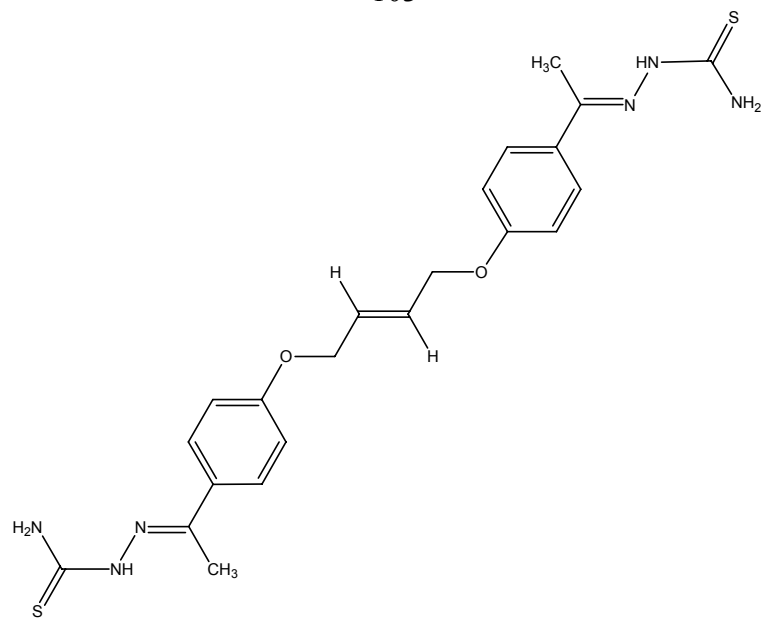


102

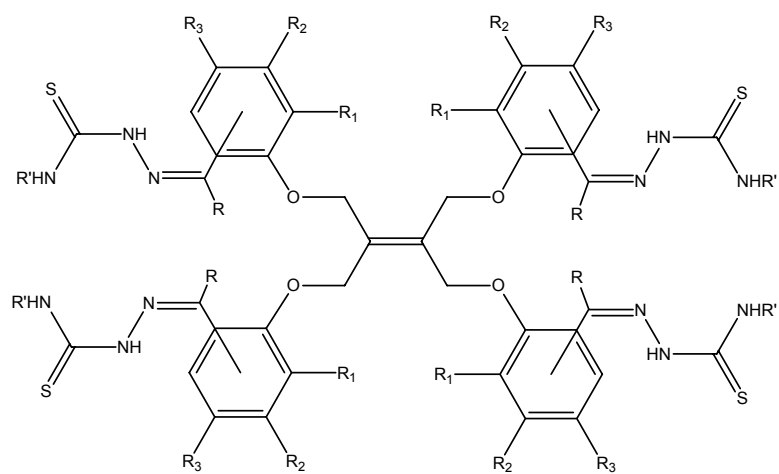
Tablo 1'in devamı



103

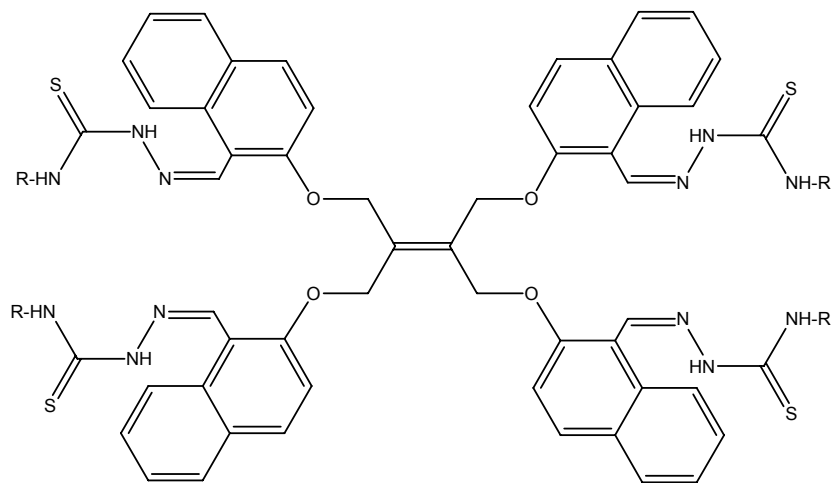


104

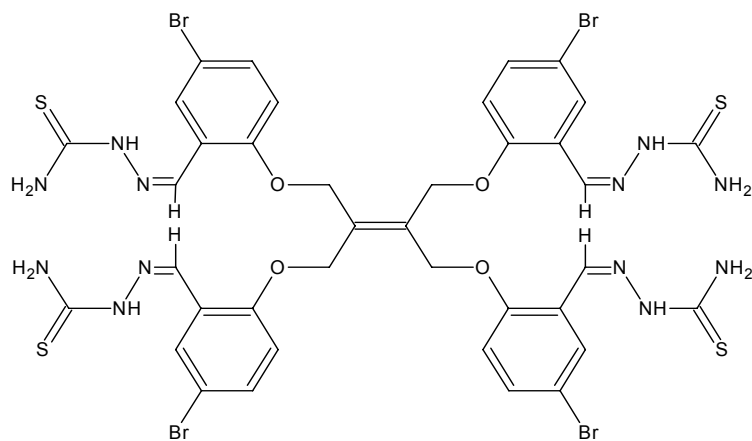


105

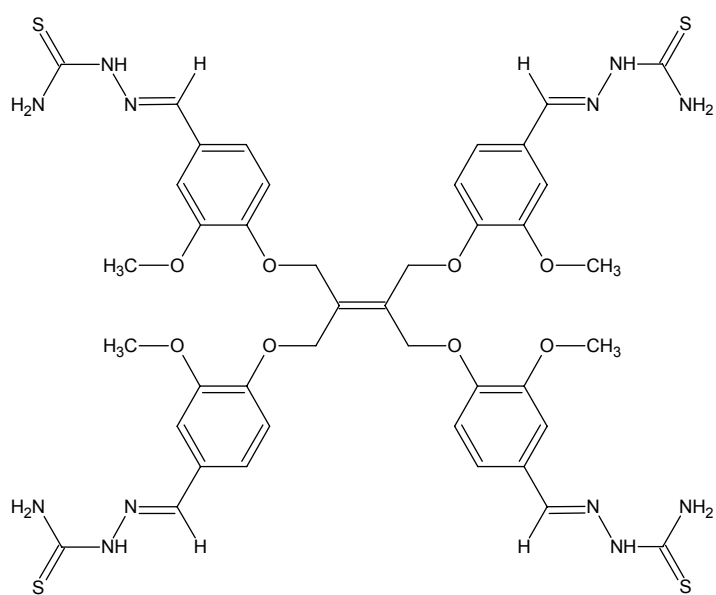
Tablo 1'in devamı



106

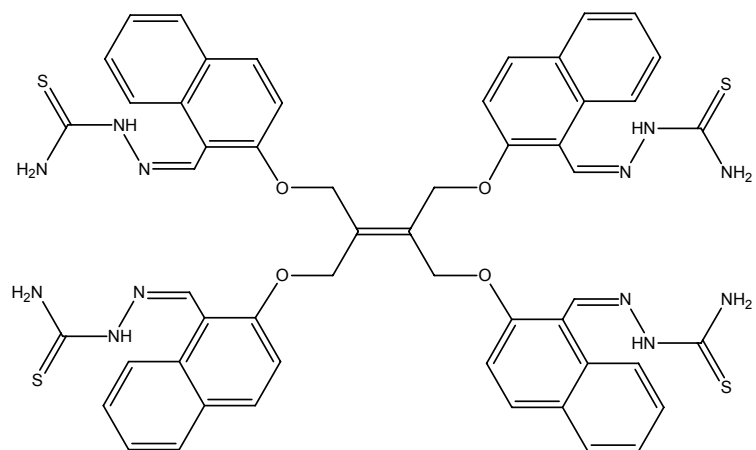


107

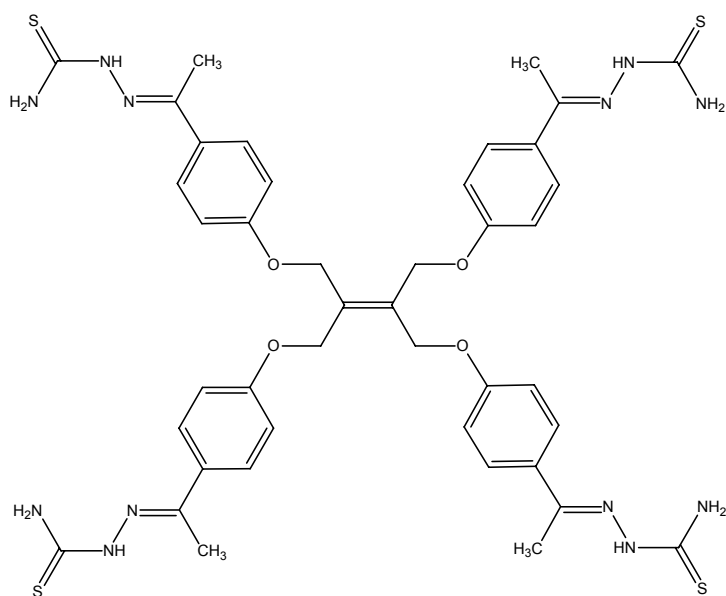


108

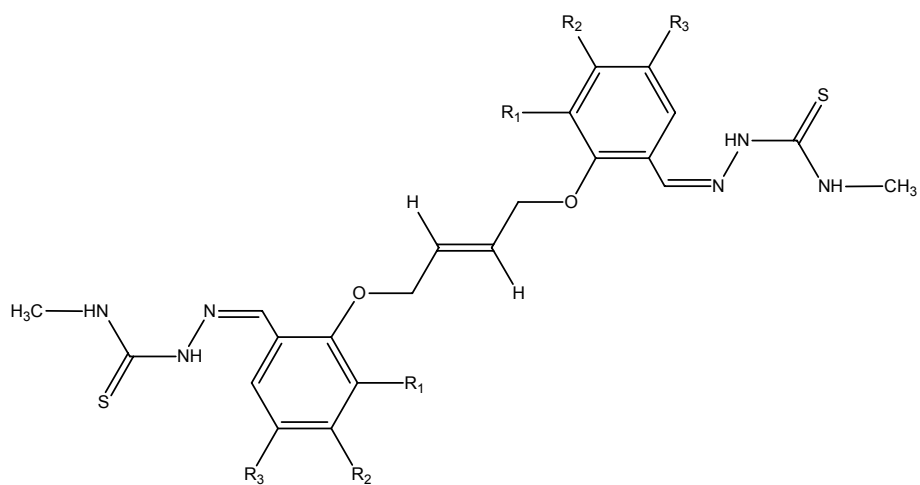
Tablo 1'in devamı



109

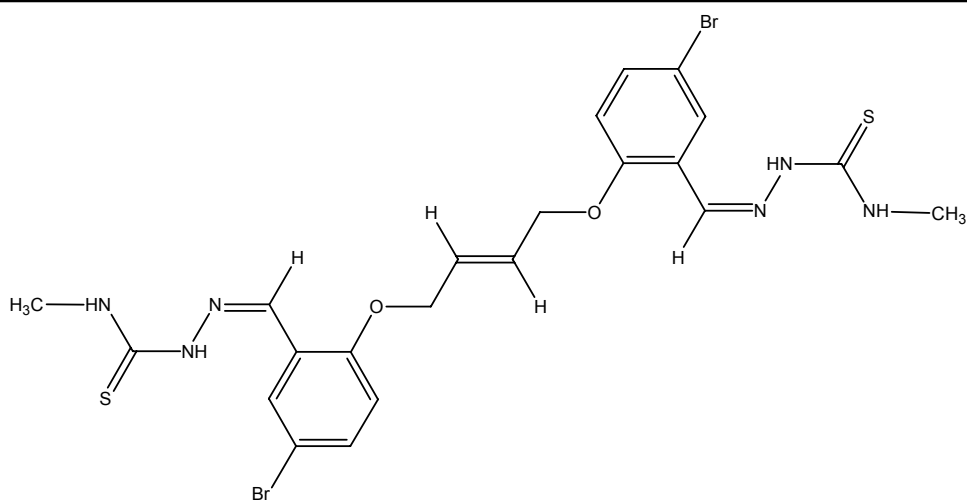


110

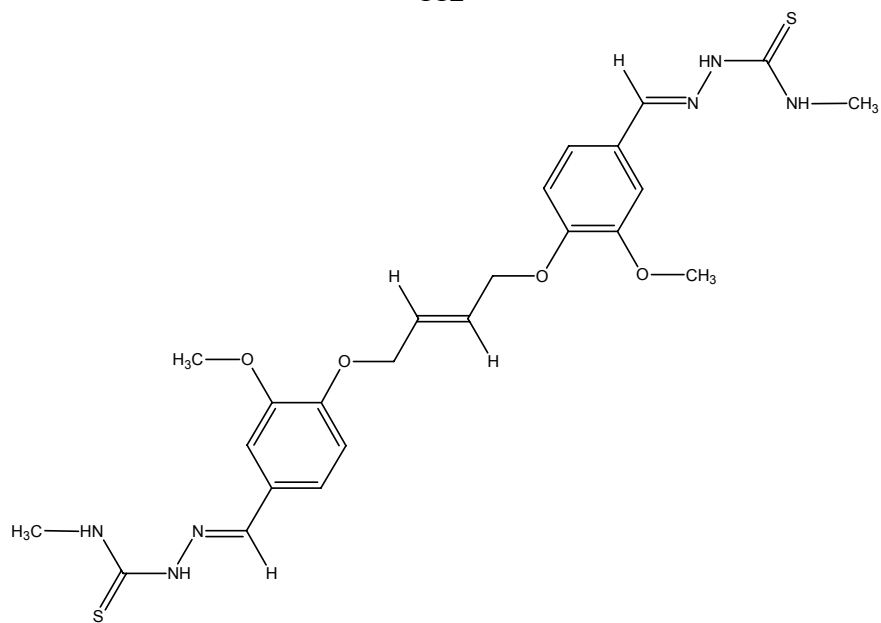


111

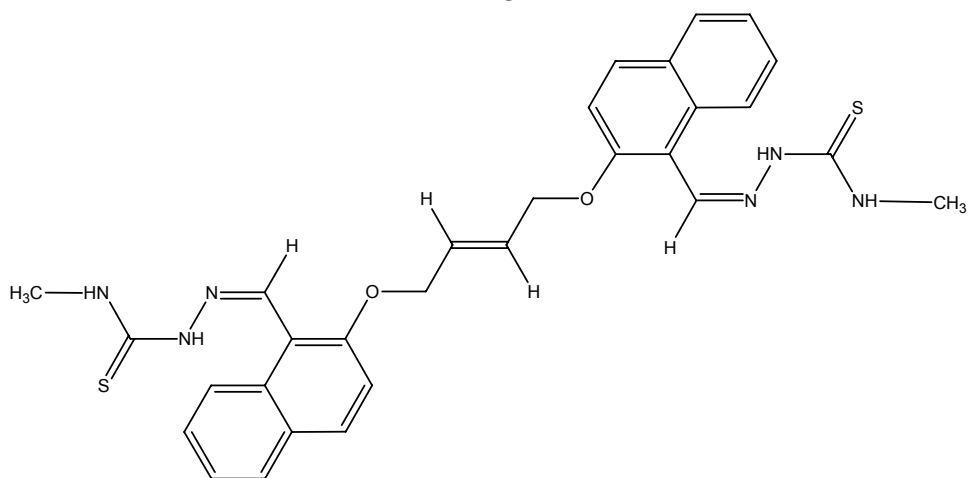
Tablo 1'in devamı



112



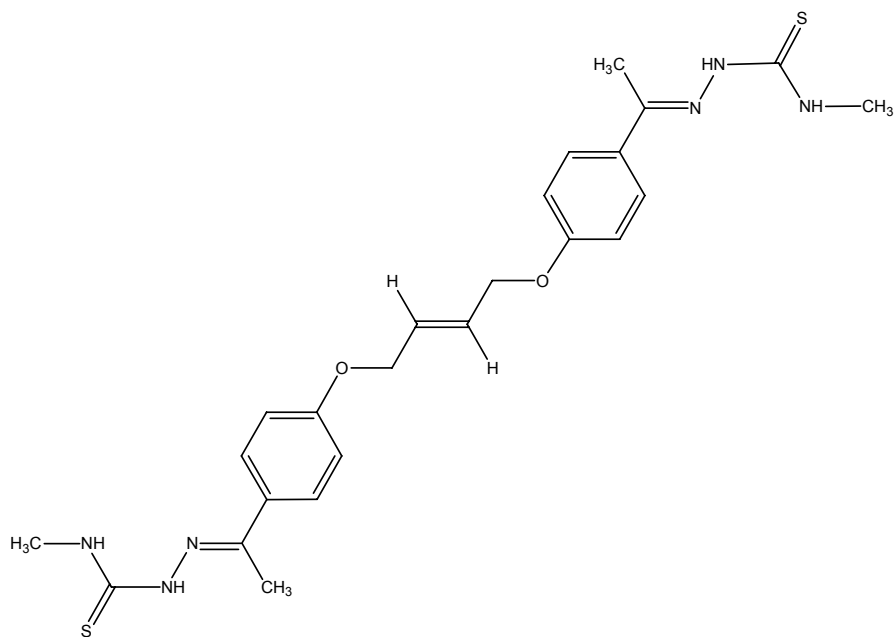
113



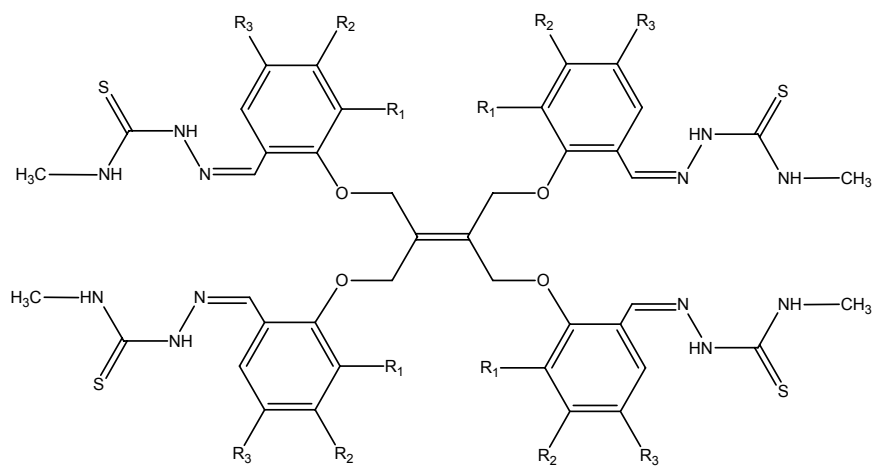
114



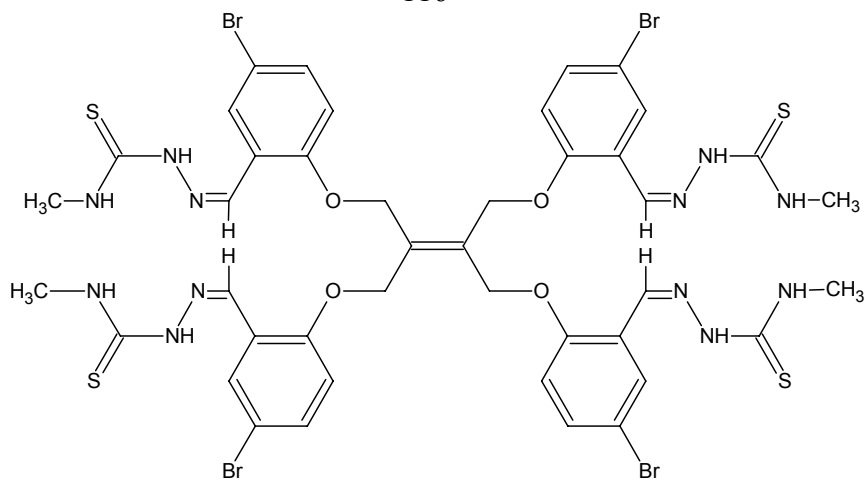
Tablo 1'in devamı



115

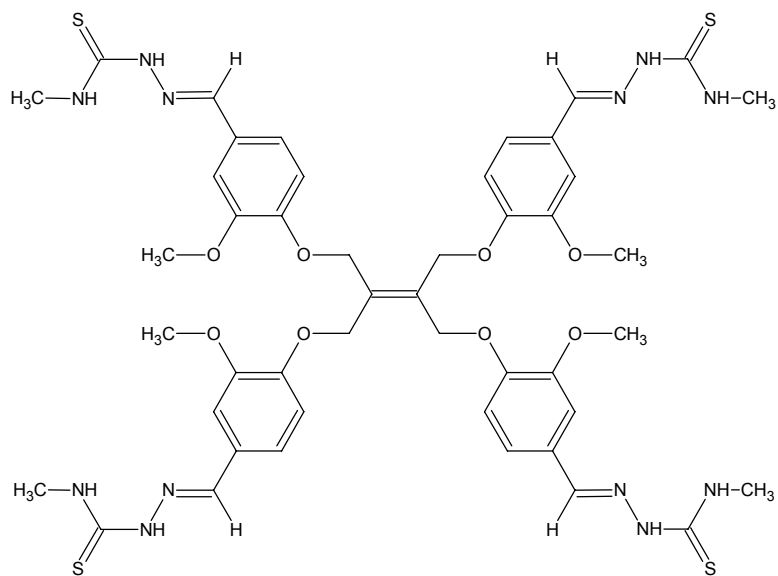


116

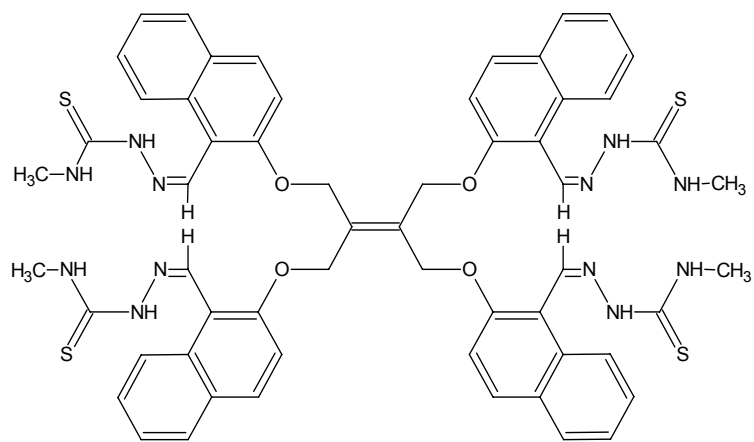


117

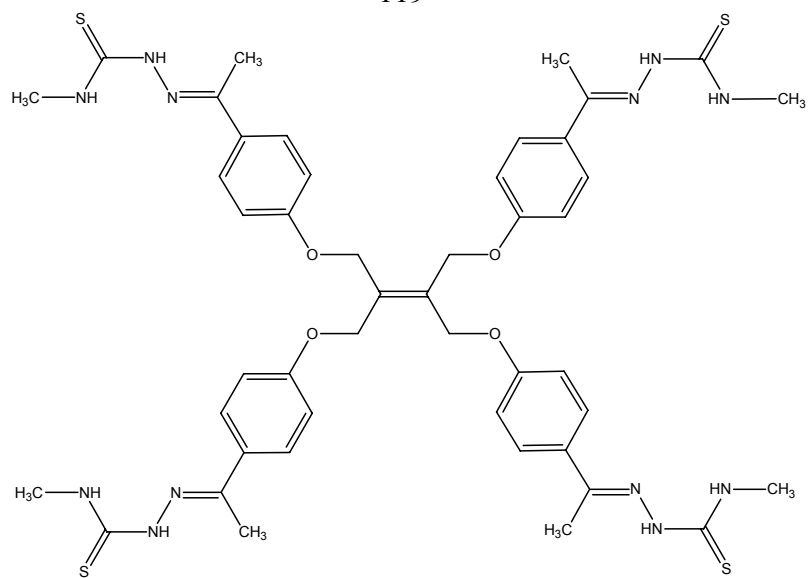
Tablo 1'in devamı



118

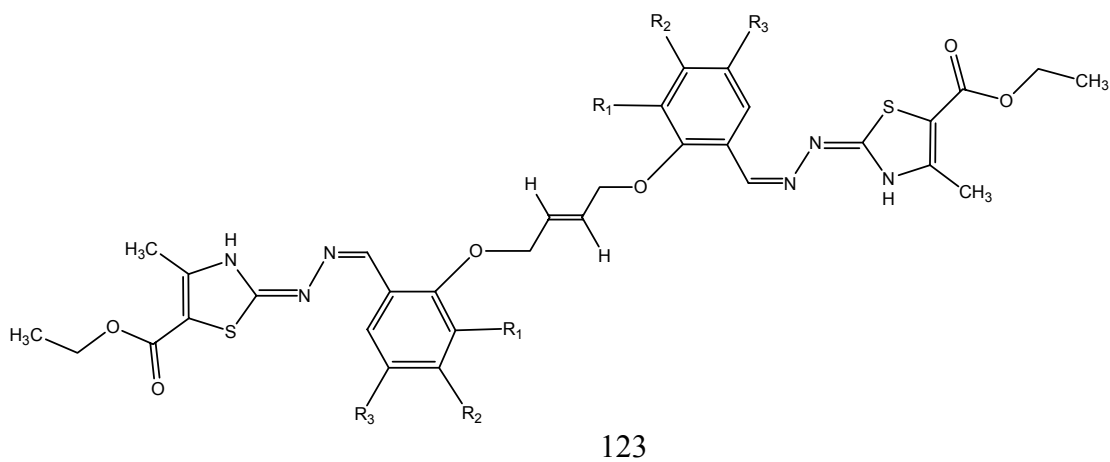
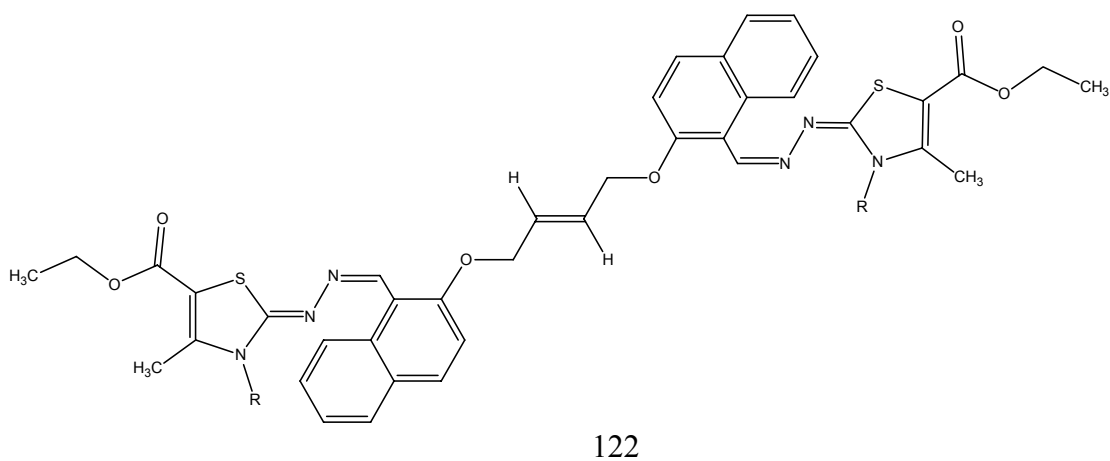
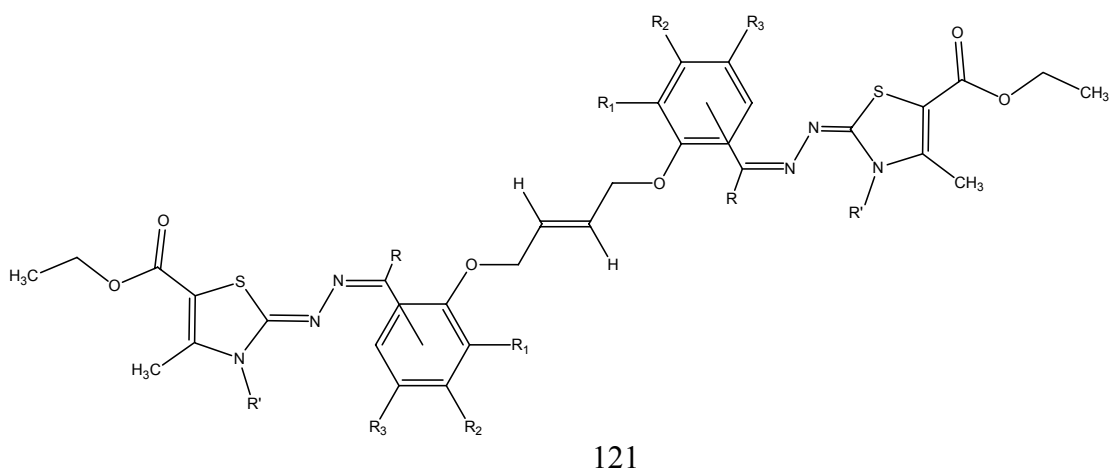


119

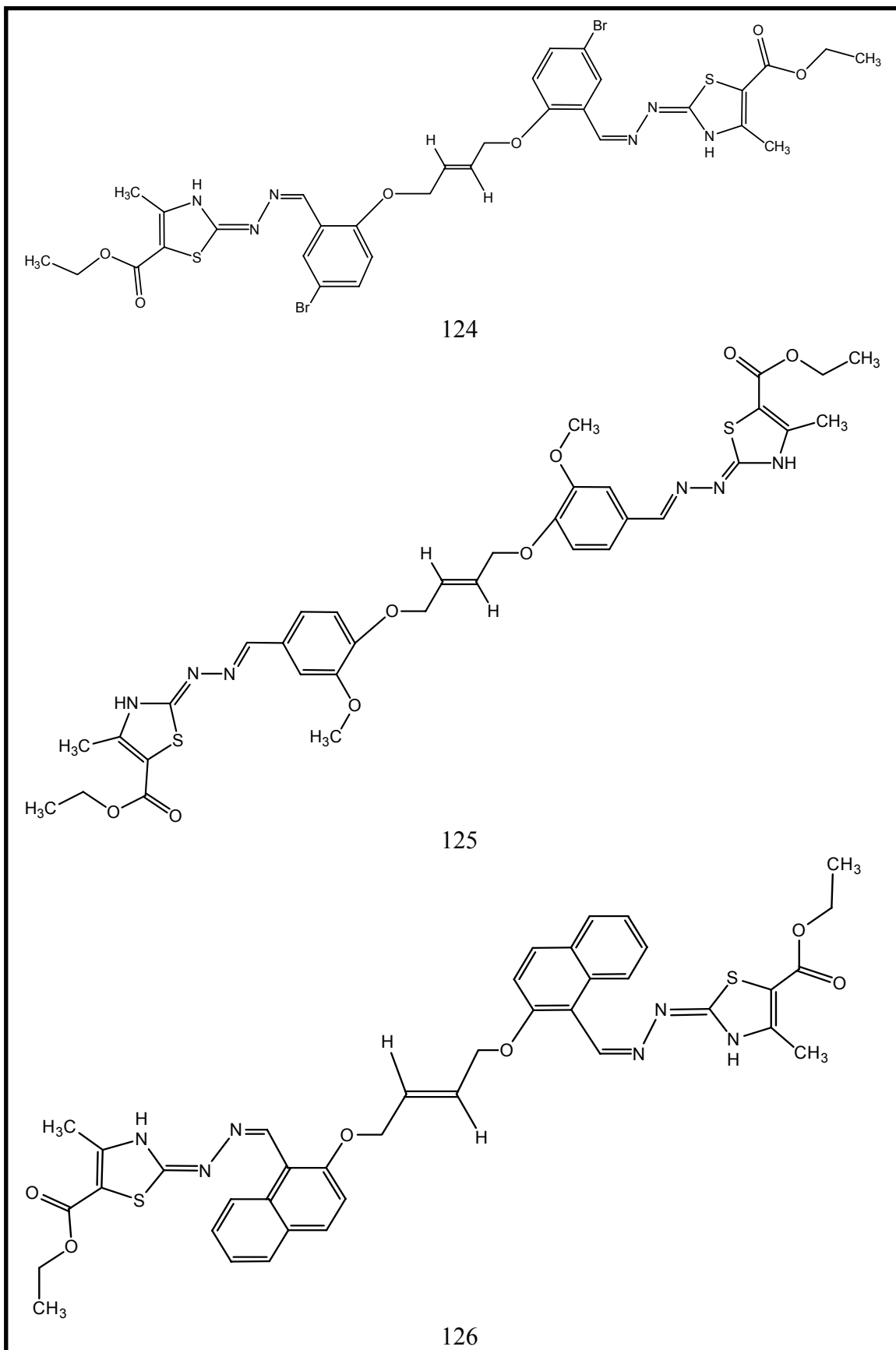


120

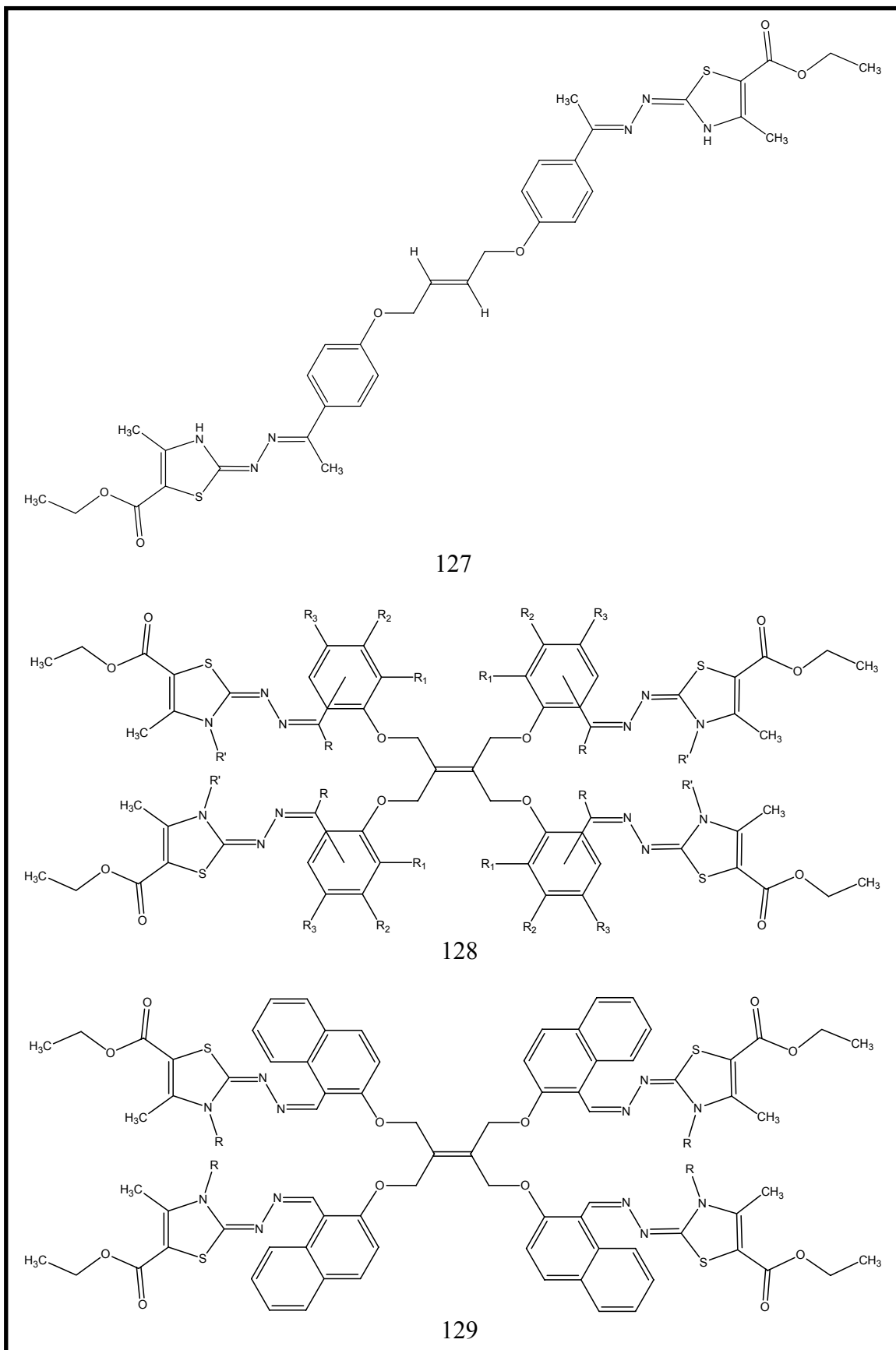
Tablo 1'in devamı



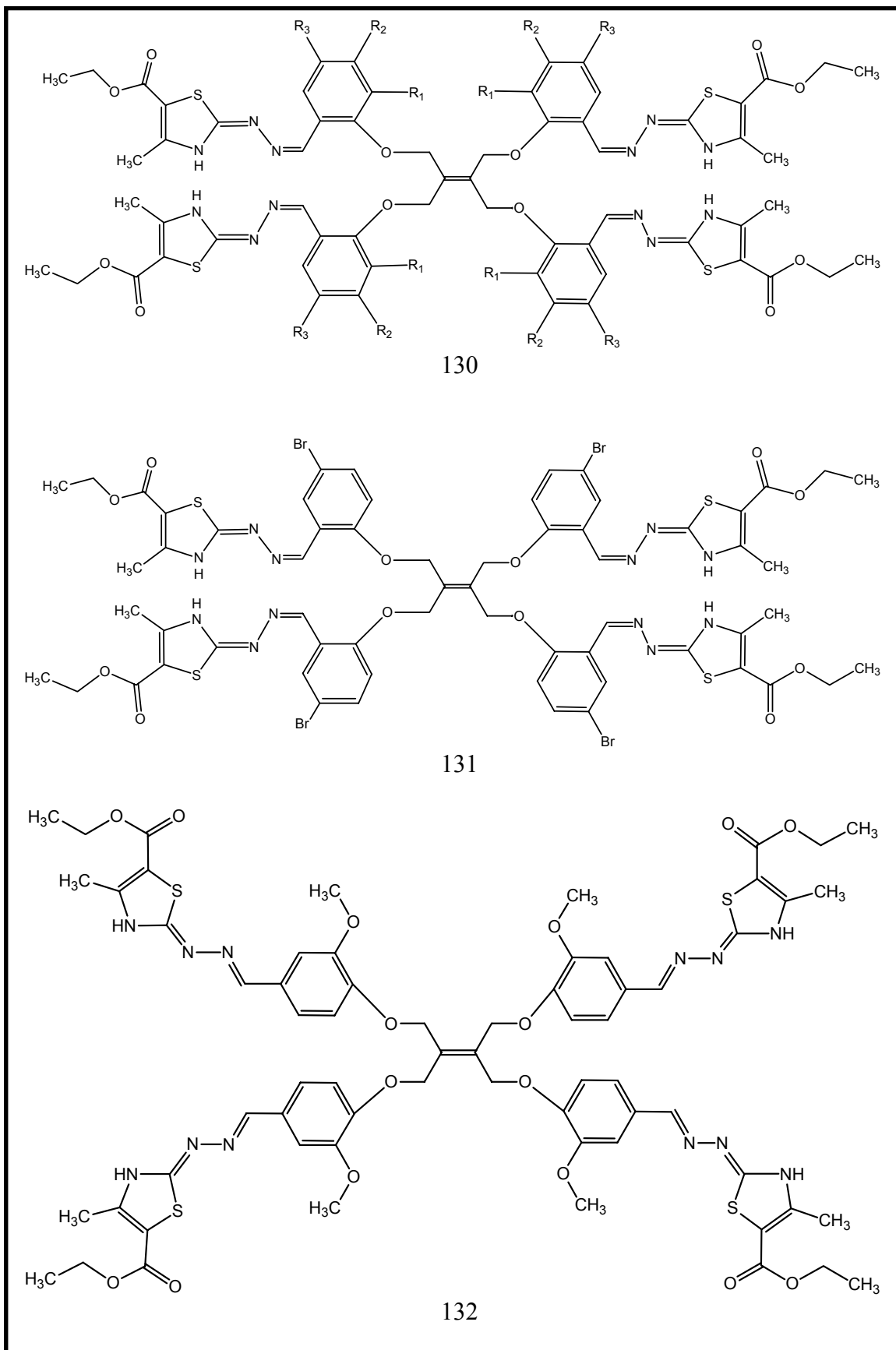
Tablo 1'in devamı



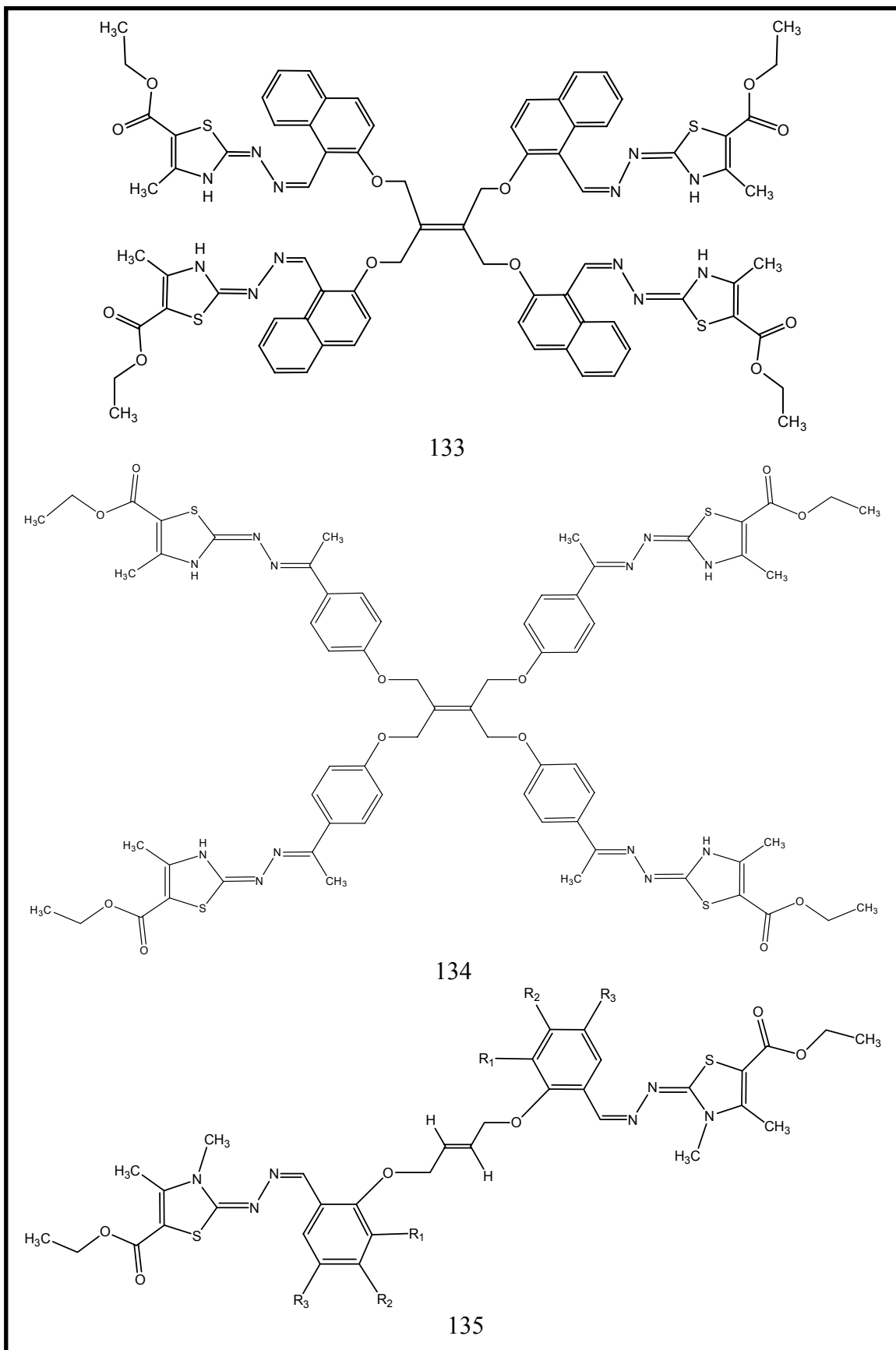
Tablo 1'in devamı



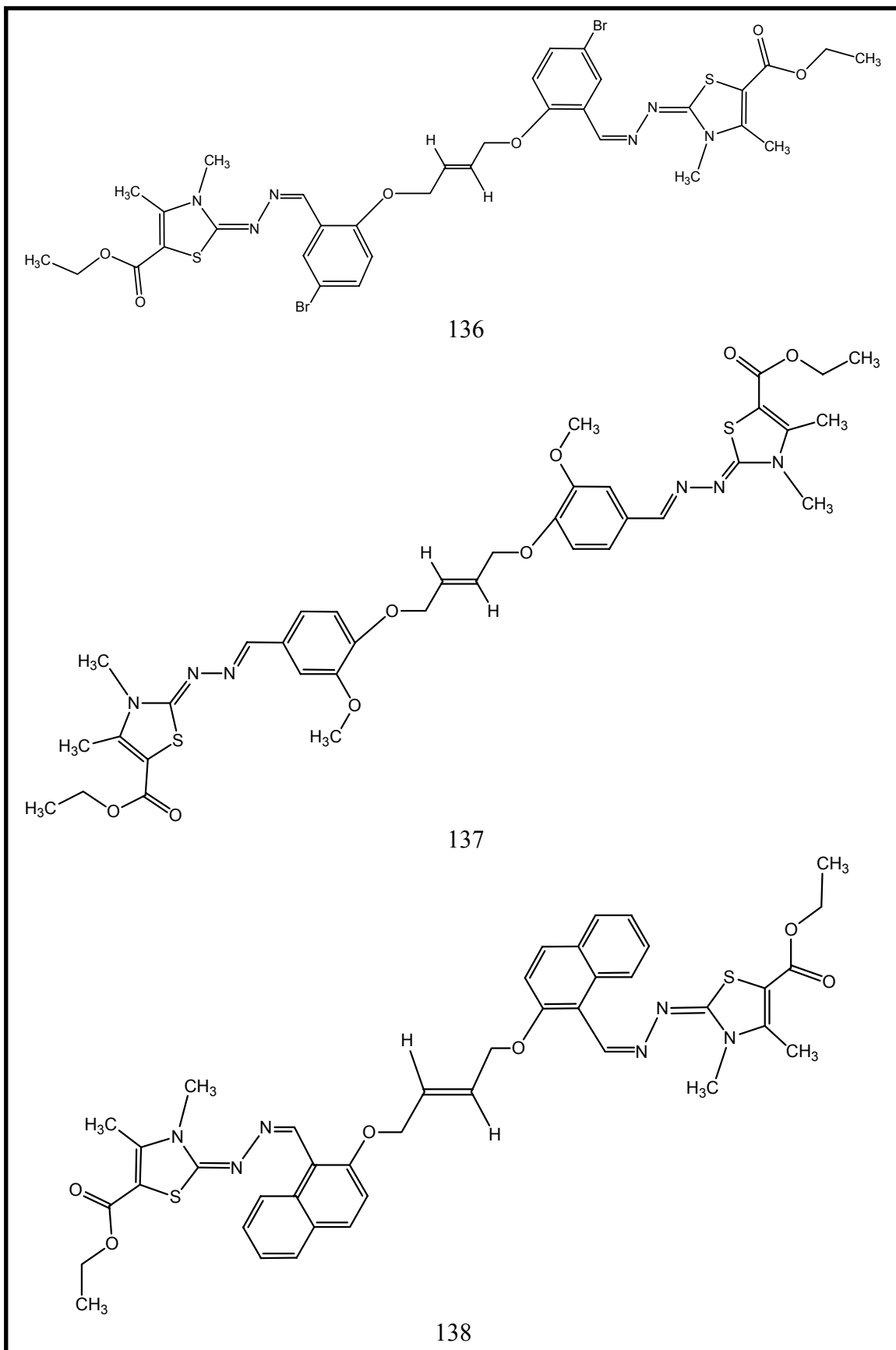
Tablo 1'in devamı



Tablo 1'in devamı

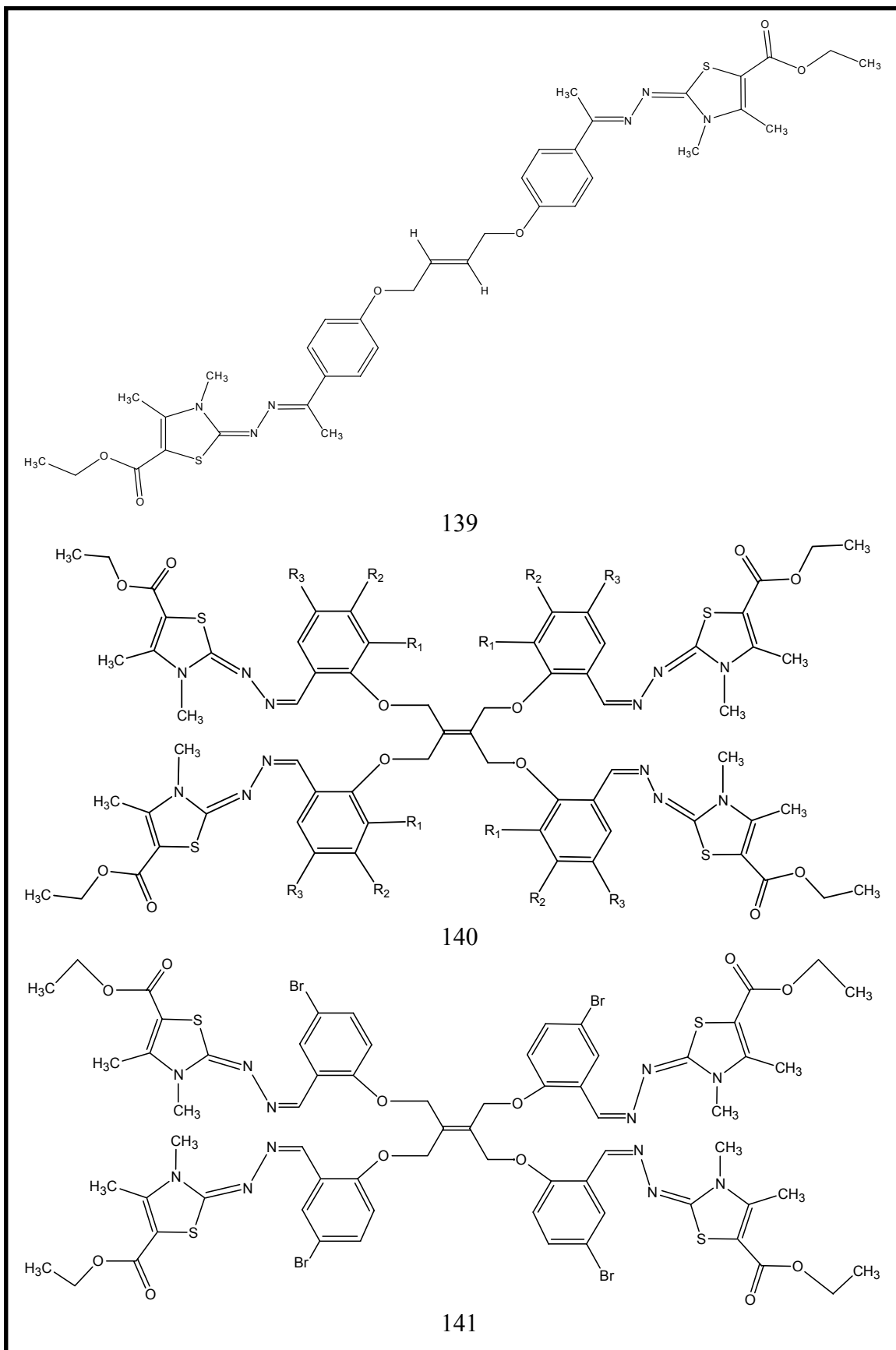


Tablo 1'in devamı

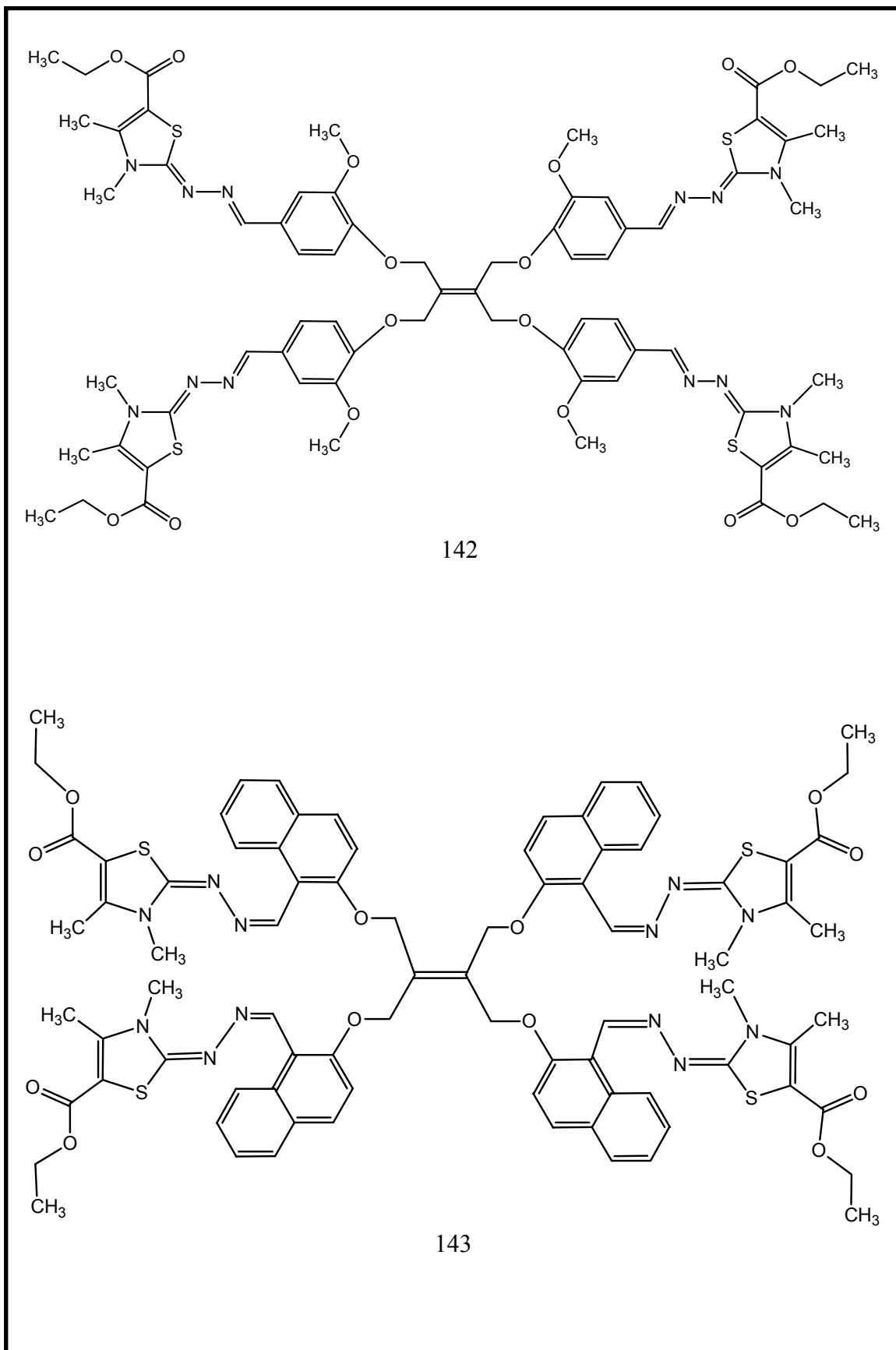




Tablo 1'in devamı

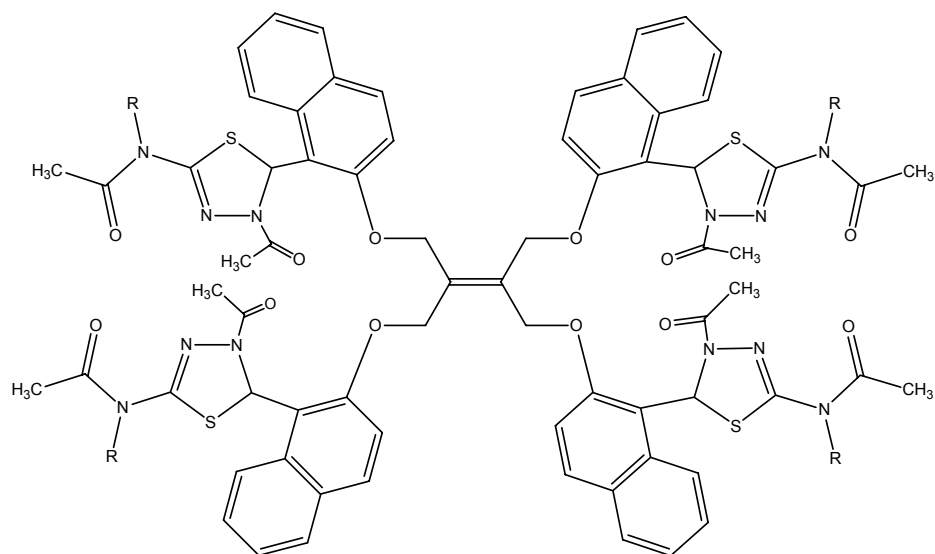


Tablo 1'in devamı

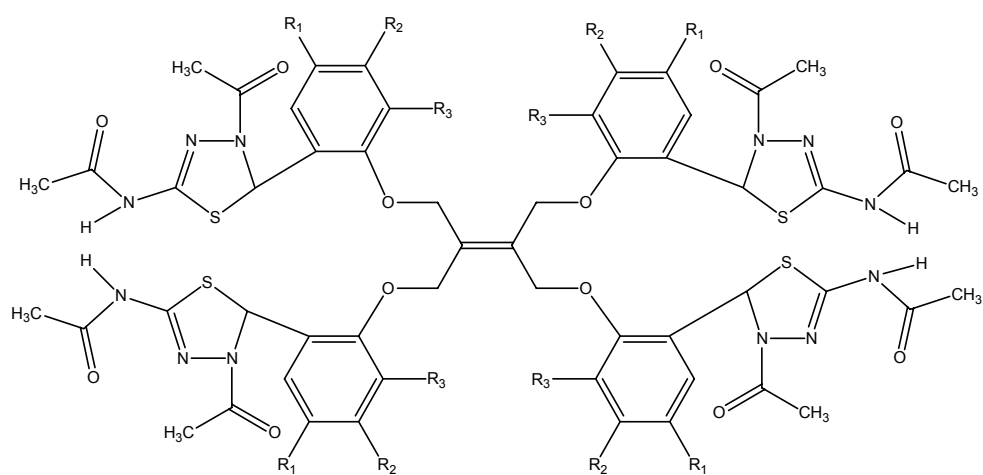




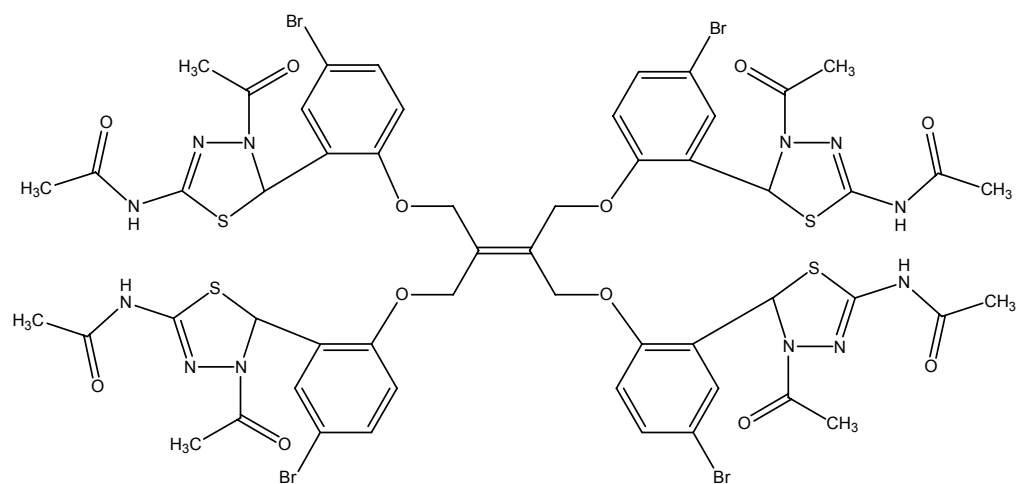
Tablo 1'in devamı



147

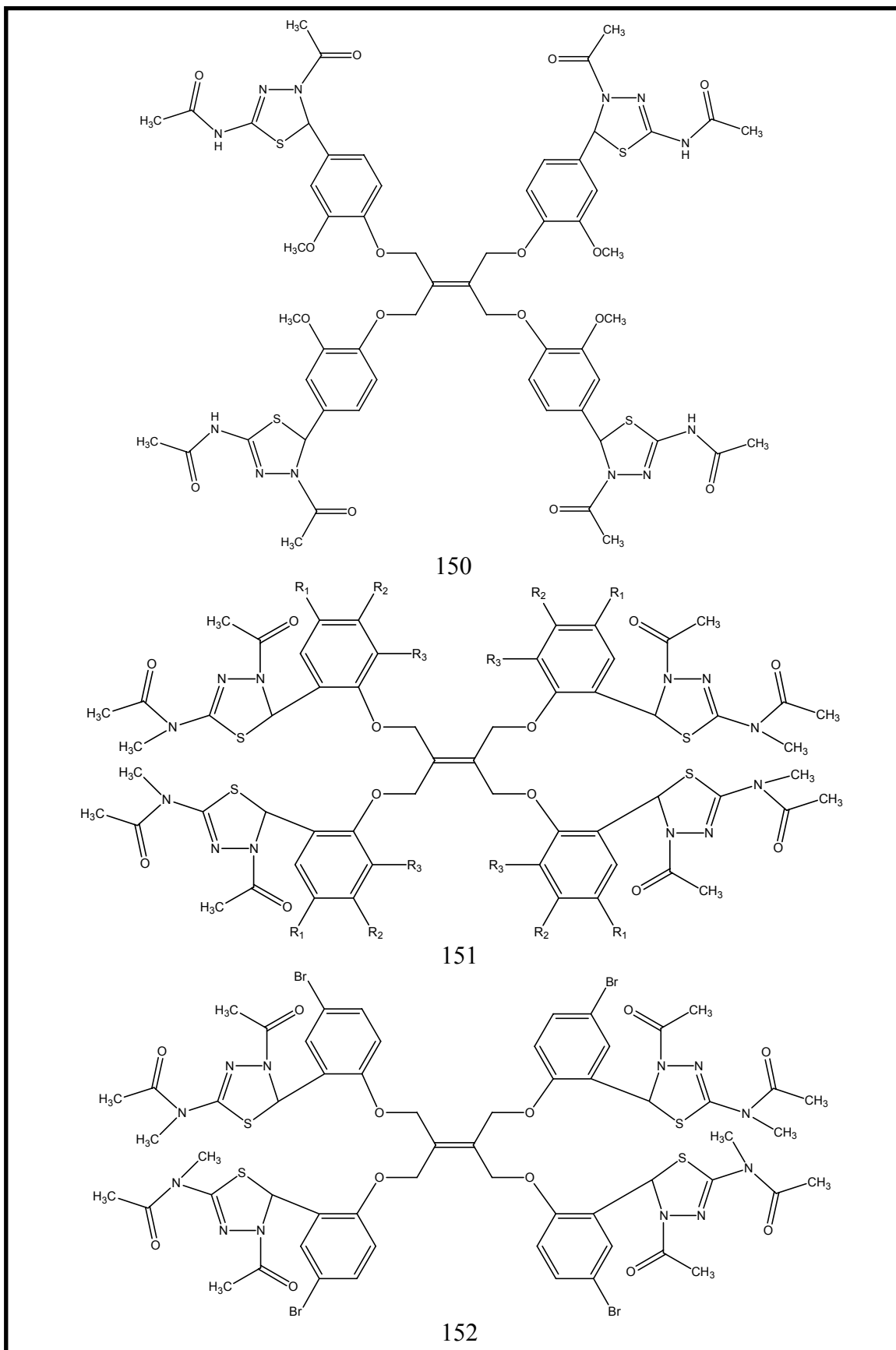


148

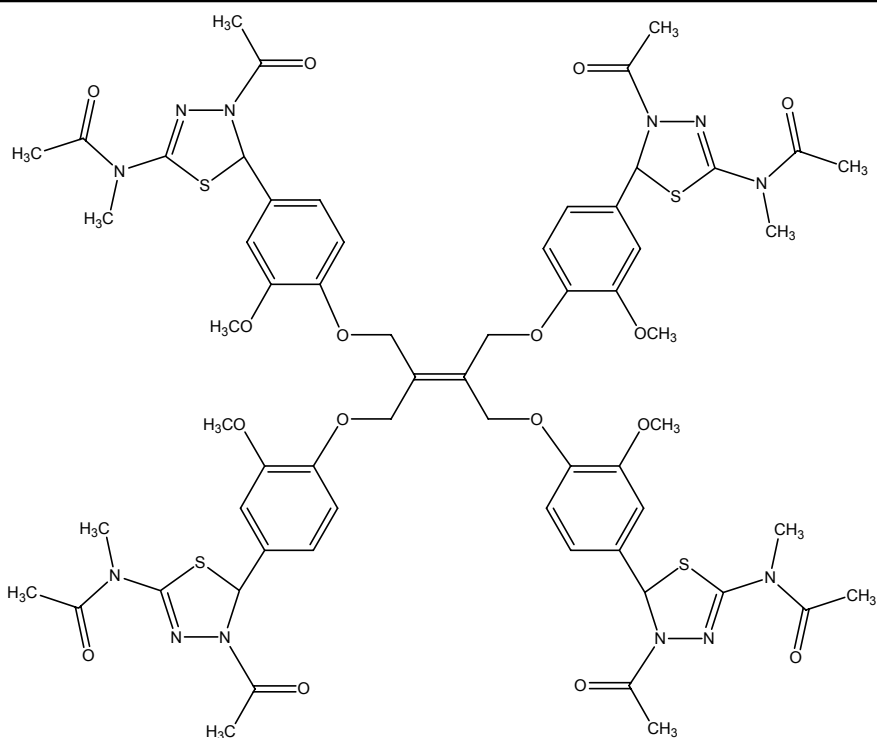


149

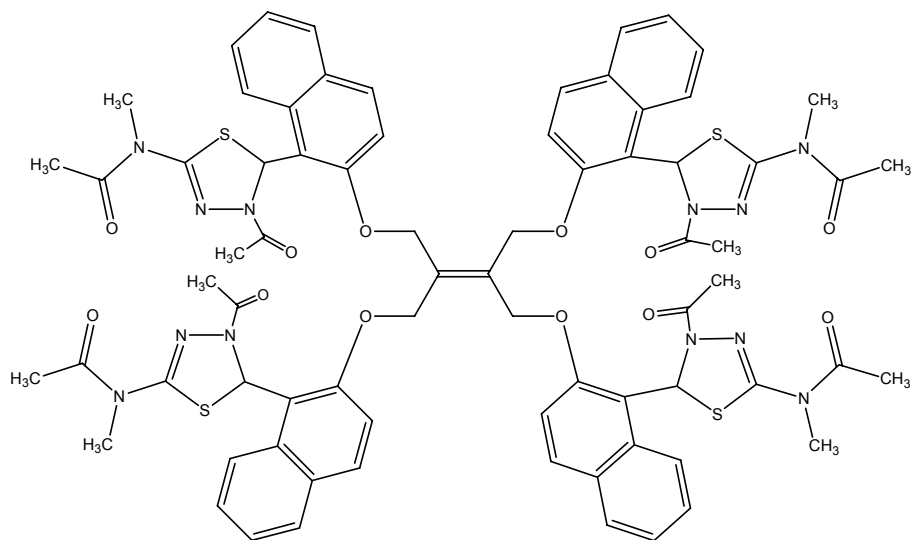
Tablo 1'in devamı



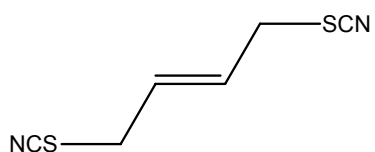
Tablo 1'in devamı



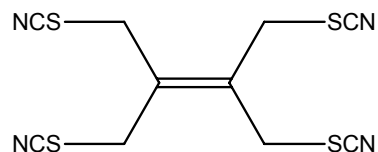
153



154

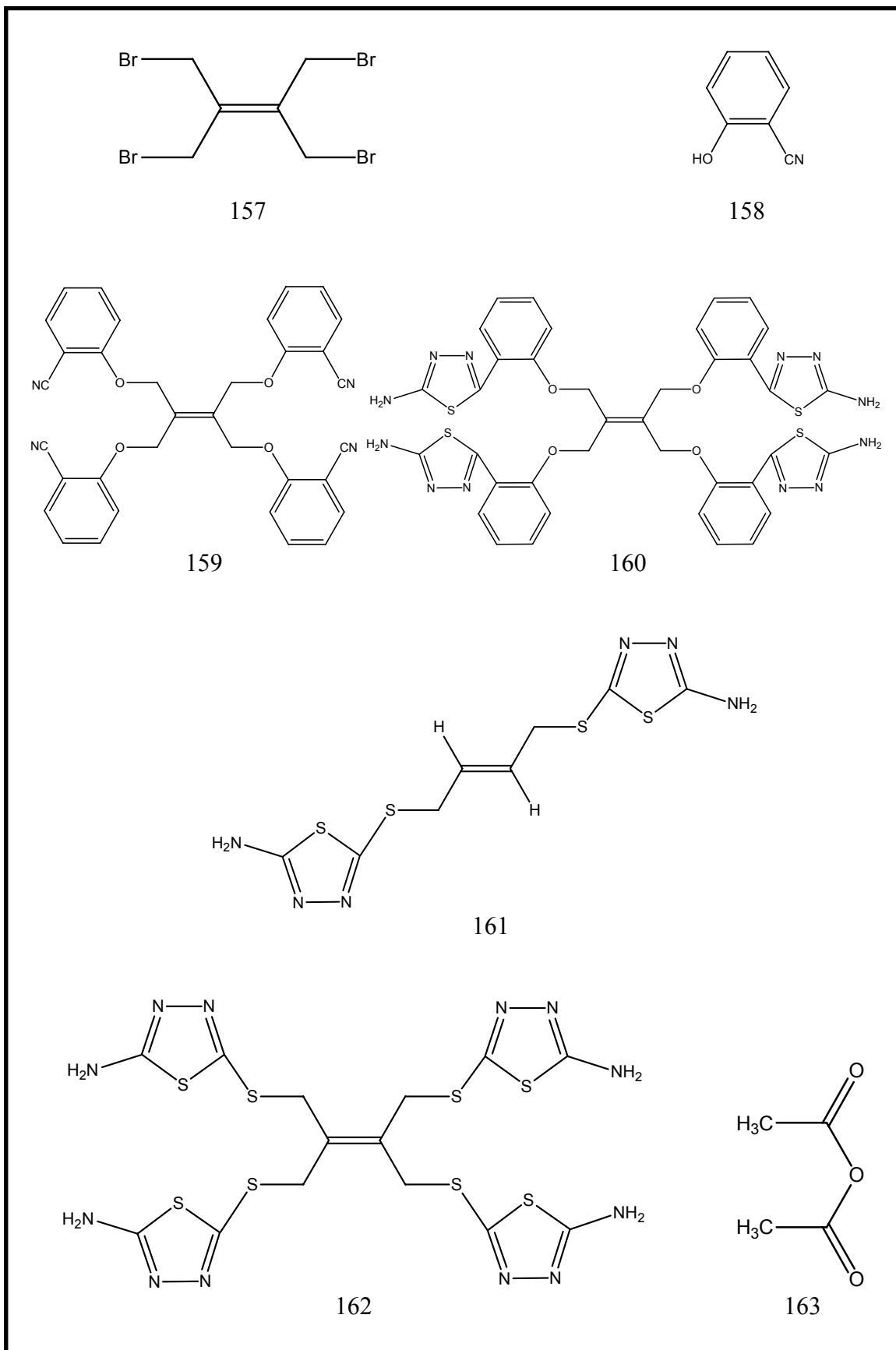


155



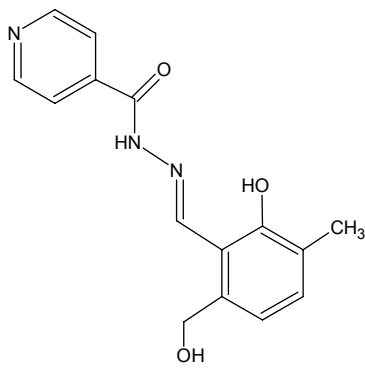
156

Tablo 1'in devamı



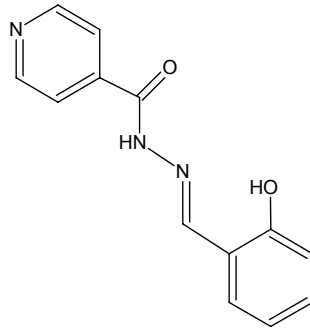
Tiyosemikarbazonlar ve semikarbazonlar küçük moleküller olmaları sebebiyle antiviral, antikanser ve antiparazital hastalıkların tedavisinde geniş ölçüde kullanılmaktadır. Yakın zamanlarda özellikle Malarya ve Çagas hastalıklarına sebep olan trypanosoma cruzi parazite karşı oldukça etkili antiparazital bileşikler olduğu bulunmuştur. Genellikle tiyosemikarbazonların etkileri bu tür parazitler ve türevlerinde sistein proteaz inhibisyonuna yol açarak bu etkiyi gösterdiği anlaşılmaktadır [1-4]. Aril semikarbazonların yüksek elektro şok uygulamalarında, yüksek antikonvulsat ve merkezi sinir sistemine antiepileptik olarak etkiye yol açtığı bilinmektedir [5-10].

Tiyosemikarbazonların ve semikarbazonların özellikle antimalaryal ve antiparazital etki göstermelerinde önemli bir faktörün, bu bileşiklerin şelatlaştırıcı reaktifler olmalarından ileri geldiği belirtilmektedir. Bu alanda önemli ve halen antimalaryal ve antiparazital ilaçların önemli örnekleri aşağıda sunulmuştur [11].



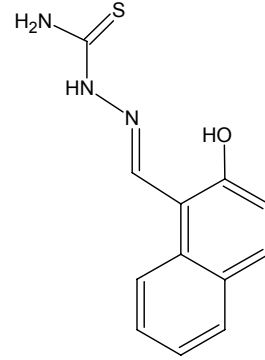
1

Pridoksal izonikotinil  
hidrazon



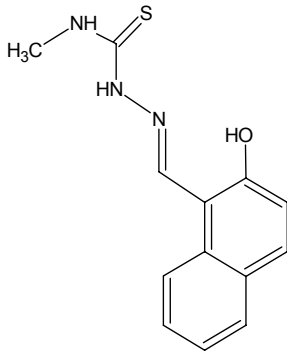
2

Salisilaldehid izonikotinil  
hidrazon



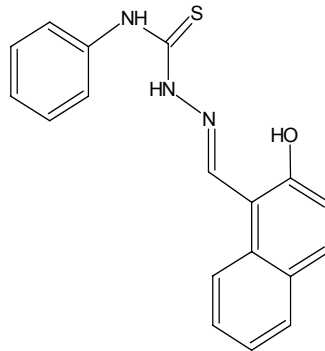
3

2-hidroksil-1-naftaldehid  
tiyosemikarbazon



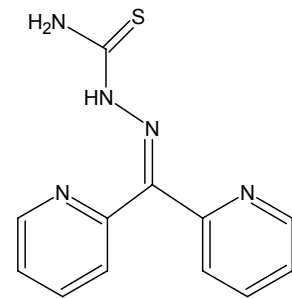
4

2-hidroksi-1-naftaldehid  
4-metil-3-tiyosemikarbazon



5

2-hidroksi-1-naftaldehid  
4-fenil-3-tiyosemikarbazon

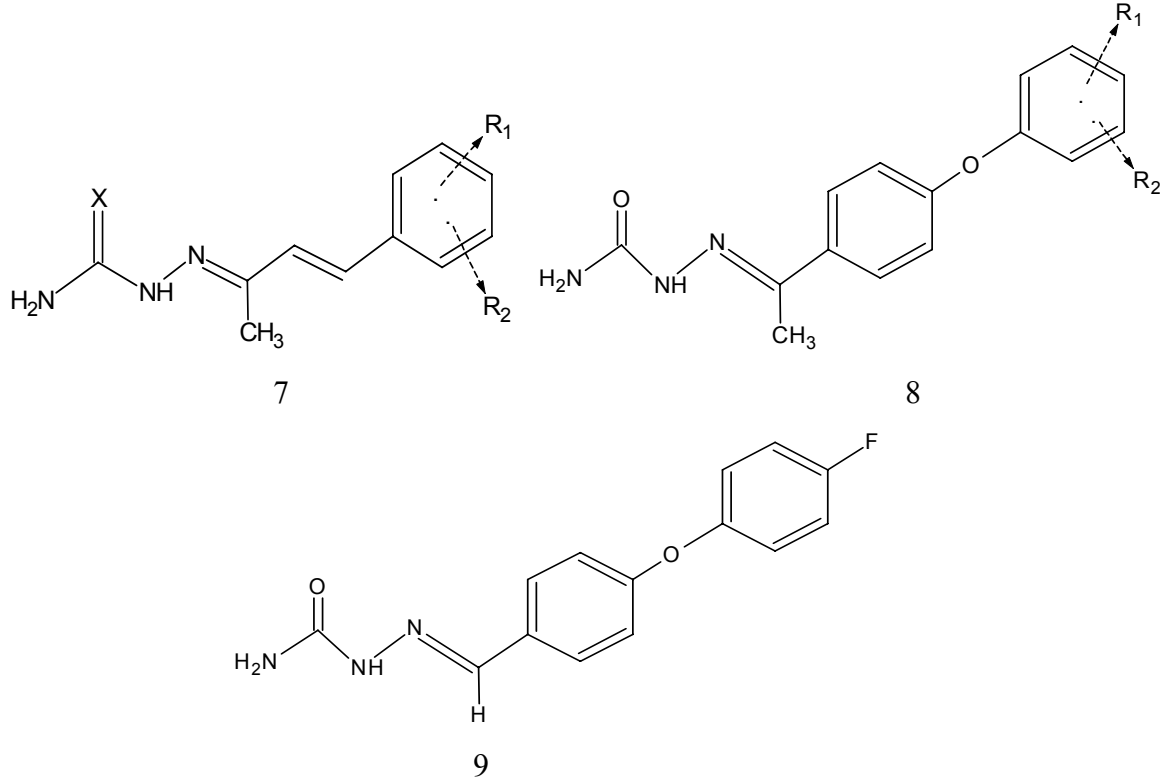


6

dipridintiyosemikarbazon

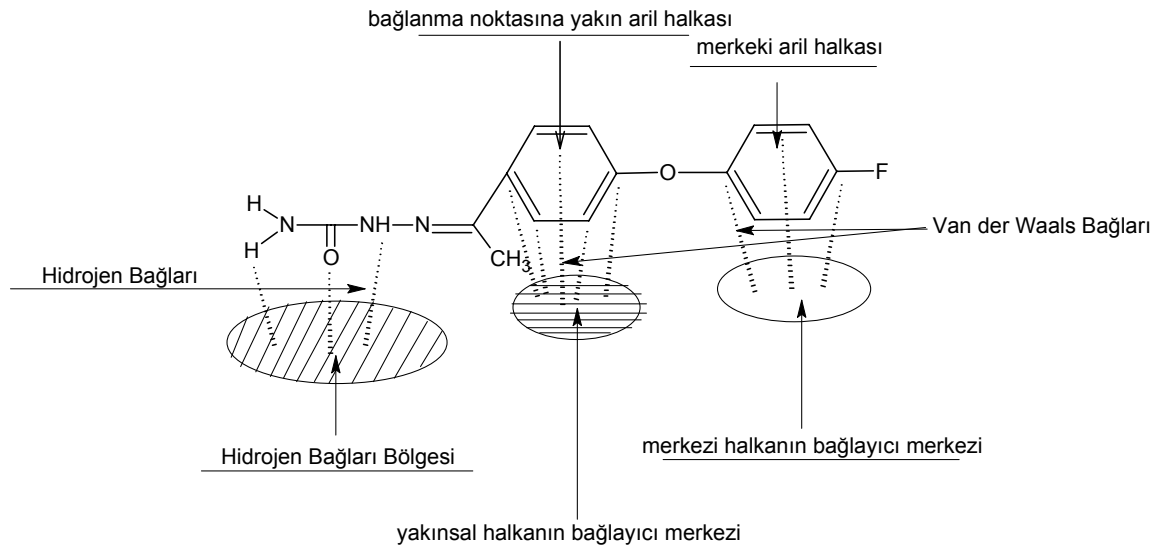


Tiyosemikarbazonların antikonvulsat aktiviteleri üzerine yapılan bir benzer çalışmada aşağıdaki tiyosemikarbazonların ve semikarbazonların anticonvulsat etkiyi gösterdikleri,

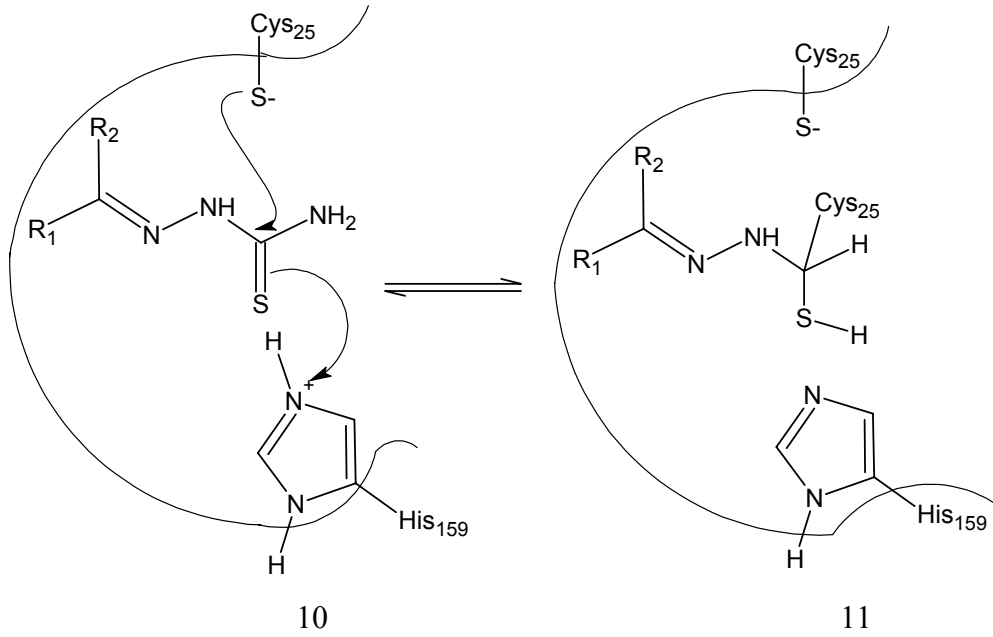


4-4' florofenoksi benzaldehid tiyosemikarbazon

ve bu etkinin ortaya çıkışında aşağıdaki yapısal bölgelerin bu bileşikte olması gerektiği öne sürülmüştür [12,13].

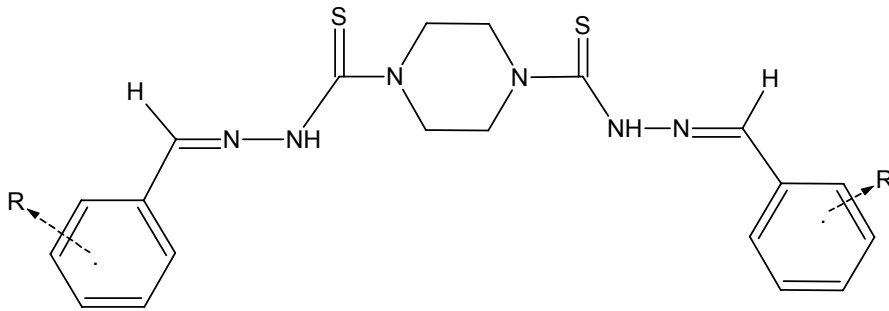


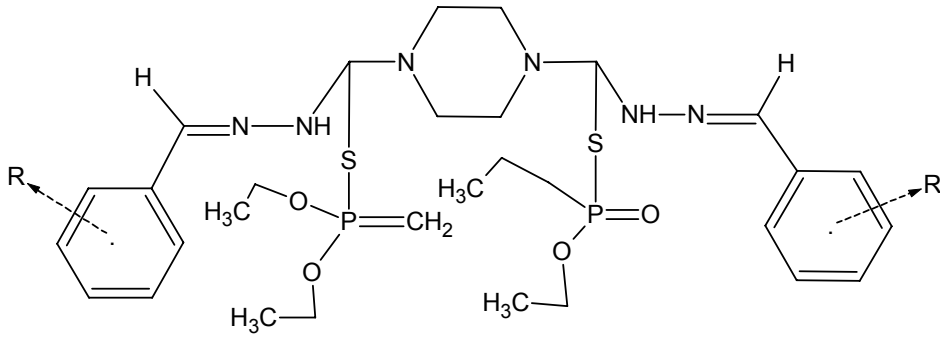
Diğer taraftan Cagas hastalığına sebep olan Trypanosoma Kruzi'ye karşı tiyosemikarbazon türevlerinin etki mekanizması John ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada tiyokarbonil sülfürüne histidin-159 protonunun transfer edilmesi ile tiyokarbonil karbonuna karşı sistein-25'in kovalent bir etki göstermesi ile trypanosoma cruzi'nin yan sitesinin bloke edilmesi ile açıklanmaktadır [14].



Öteyandan tarımsal ürünlerde önemli kayıplara neden olan mantar hastalıklarında tiyosemikarbazonlar geniş ölçüde kullanılmaktadır. Özellikle uzun yıllardan beri antimantar ilaçlar olarak kullanılan maddelere karşı mantar metabolizmasının direnç geliştirmesi sebebiyle yeni mantar ilaçlarının dizaynına yönelik pek çok çalışma yapılmaktadır [15-21].

Bu amaçla yönelik yapılan çalışmada şeker pancarı mantarlarına karşı ditiyosemikarbazonların ve onların organofosfor türevlerinin halen kullanılan antimantar ilaçlardan çok daha etkili olduğu bulunmuştur. Bu etkili iki bileşik aşağıda gösterilmiştir.

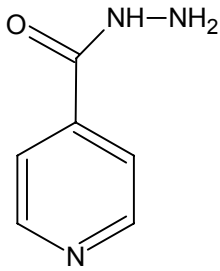




13

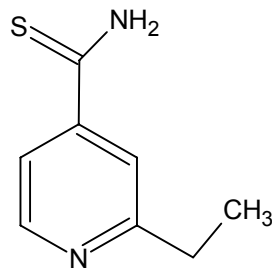
Özellikle bu bileşiklerin antimantar özellik göstermelerinde piperazin ucunun etkili olduğu belirtilmiştir [15].

Diğer yandan bazı tiyosemikarbazon, semikarbazon ve tiyoüre türevlerinin antitüberkilotik (antimikobakteriyal) aktiviteye sahip olan ve halen klinik olarak kullanılan ilaç örnekleri aşağıda gösterilmiştir.



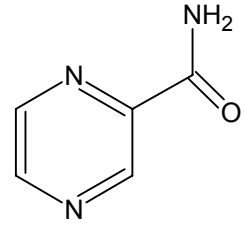
14

İzoniazid



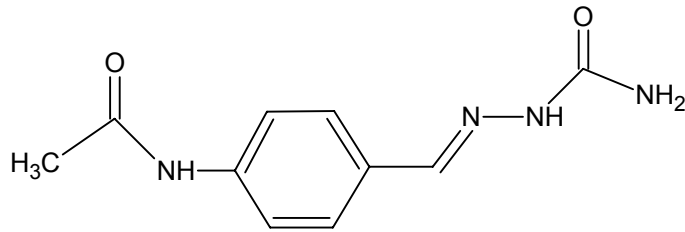
15

Tiyonamid



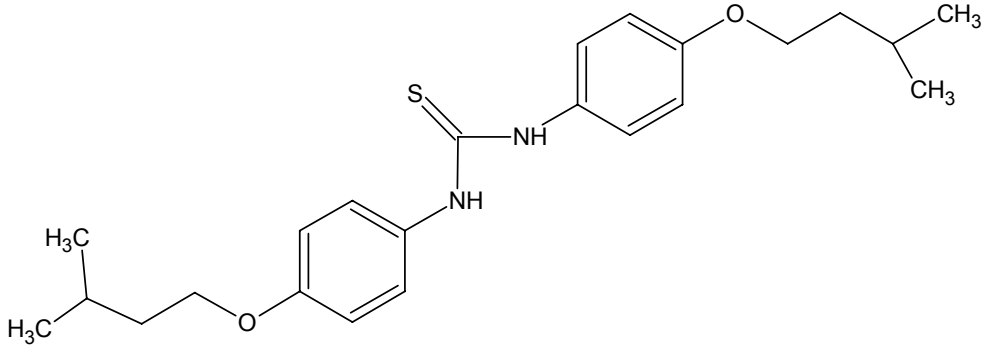
16

Pirazinamid



17

Tiyooasetazon

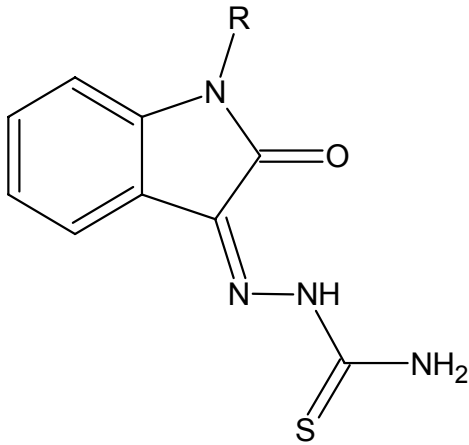


18

İsoksil

Bu tür bileşiklerin antitüberkilotik etki göstermelerindeki başlıca mekanizmanın bakteri bünyesindeki mikolik asid biyosentezinin inhibisyonu yoluyla gerçekleştiği belirtilmektedir [22-25].

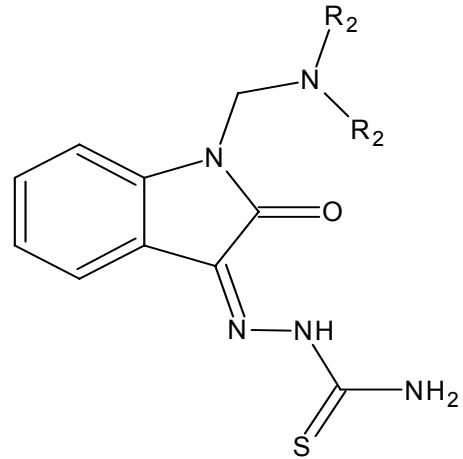
Yakın zamanlarda yapılan çalışmada tiyosemikarbazitin izatin türevi olan methisazon adı ile bilinen bileşiğin pek çok virüse karşı etkili olduğu ve enfekte insan hücrelerinde stotoksit ve antiviral aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur [26].



19

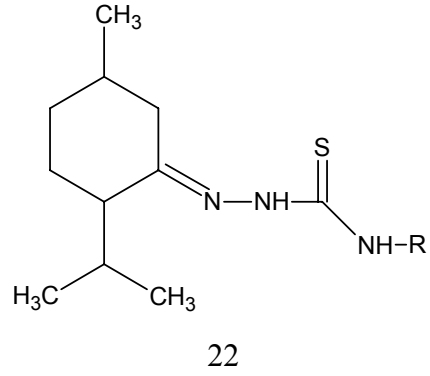
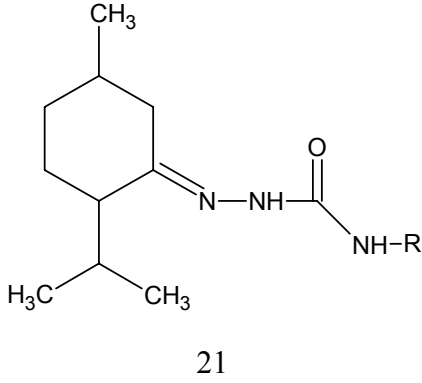
1 R=H IBT

2 R=Me methisazon



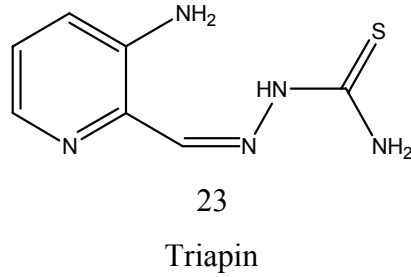
20

Yine başka bir çalışmada menton türevi tiyosemikarbazonların ve semikarbazonların ilginç bir şekilde anti-HIV aktiviteye sahip oldukları belirlenmiştir [27].

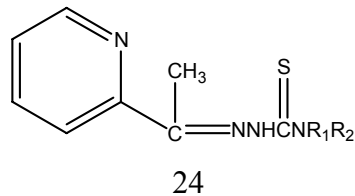


3-amino-2-piridin karboksaldehid tiyosemikarbazon türevi olan triapin (23) üçüncü nesil olarak ifade edilen anti-aritmik etkiye sahip (ritim düzenleyici) bir tiyosemikarbazon türevi olarak ifade edilmektedir.

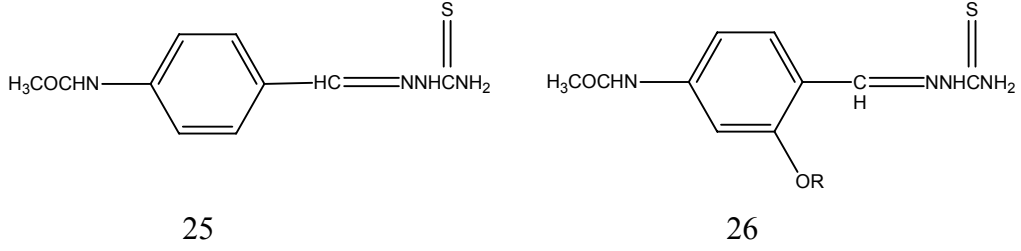
Supraventikular veya ventikular (kalp atışı düzensizliği) son derece önemli ritim düzenlenleyici olarak kullanılan tiyosemikarbazon türevi olarak belirtilmektedir [28].



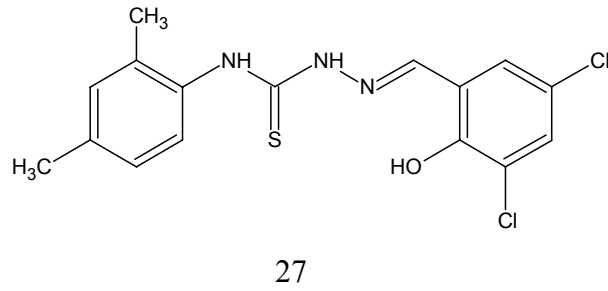
Yine Triapin'e analog bileşik olarak düşünülen 2-asetil piridin tiyosemikarbazonların antimalaryal etkiye sahip oldukları belirlenmiştir. Bu bileşiklerin yapısı aşağıda gösterilmiştir [ 29].



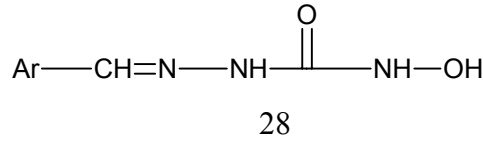
2,4-disübstitüe benzaldehid tiyosemikarbazon türevlerinin (nitro, alkoksi, asetamid v.b.) aşağıdaki örneklerinin tüberkuloz oluşumuna neden olan mycobacterium tüberkulozis bakterisine karşı dikkate değer derecede etkili olduğu belirtilmektedir [30].



Tiyosemikarbazonlara ait başka bir çalışmada salisilaldehid tiyosemikarbazonların disiklik şelatlar oluşturarak metal iyonlarını bağlamak suretiyle farmakofor (bazı aminoasid proteinlere karşı düzenleyici rol oynama) olarak etki ettikleri belirlenmiştir [31].

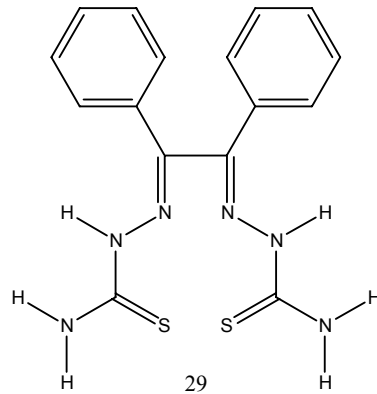


Tiyosemikarbazonların ve semikarbazonların hidroksi türevleri üzerine yapılan bir çalışmada hidroksi semikarbazonların düşük toksik etkisi ve yüksek antikanser etkileri dikkati çekmiş,

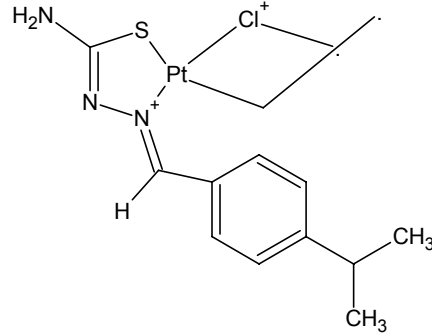


ve bu tür bileşiklerin oldukça etkili antikanser etkiye sahip oldukları ve ribonükleotit redüktaz (RR) inhibitörü olarak davrandıkları görülmüştür [32,33].

Tiyosemikarbazonlar metallerle kolay kompleks oluşturmaları sebebiyle bazı metal iyonları için selektif iyon bazlı elektrotların dizaynında kullanılmışlardır. Böyle bir çalışmada benzil bis-tiyosemikarbazonlar nikel için etkili bir iyon seçici elektrot olduğu bulunmuştur [34].



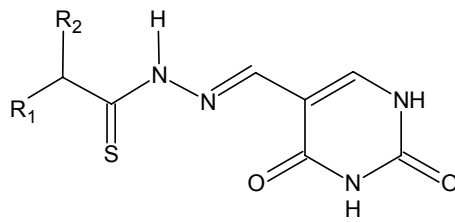
Yakın zamanlarda özellikle tiyosemikarbazonların ve semikarbazonların çeşitli metallere şelatlaştırıcı reaktifler olarak kullanılması sonucu elde edilen tiyosemikarbazon metal kompleksleri çeşitli timör hücrelerine karşı DNA kırıcı reaktif olarak kullanıldığı bir seri çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların bir tanesinde izotiyosemikarbazonların dimerik ve tetramerik platinat türevleri hazırlanmıştır [35-38].



30

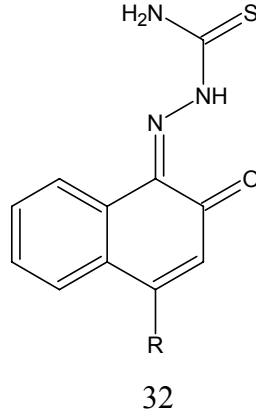
Bu tür tiyosemikarbazon komplekslerinin DNA'la yüksek seviyede etkileştiği belirlenmiştir. Aynı zamanda da sitotoksik aktivite gösterdiği ortaya konulmuştur.

Öte yandan diğer bir çalışmada Urasil'in tiyosemikarbazon türevleriyle hazırlanan bakır komplekslerinin DNA'ya bağlandıkları ve özellikle tiyosemikarbazitin aminik NH<sub>2</sub> grubunun serbest yada tek metil olması durumunda pozitif etkiye sahip olduğu, ancak iki tane metil grubunun bağlı olması durumunda [ N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] bu etkiye sahip olmadığı ortaya konulmuştur [39].

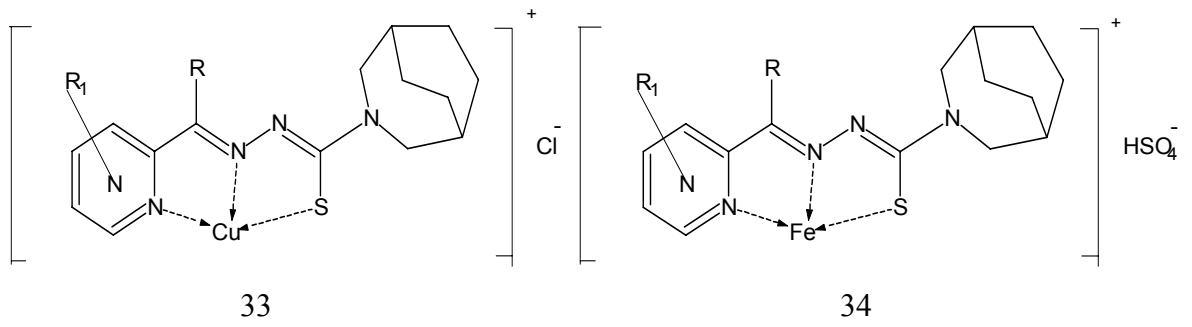


31

Benzer başka bir çalışmada naftakinon tiyosemikarbazon türevleri hazırlanmış ve DNA etkileşimleri incelenmiştir. Bu çalışmada tiyosemikarbazonların bakır komplekslerinin DNA ile etkileştiği ve DNA'nın deoksiriboz türlerinin oluşumuna katkıda bulunduğu ve şeker fosfat birimlerini kopardığı ortaya konulmuştur [40].

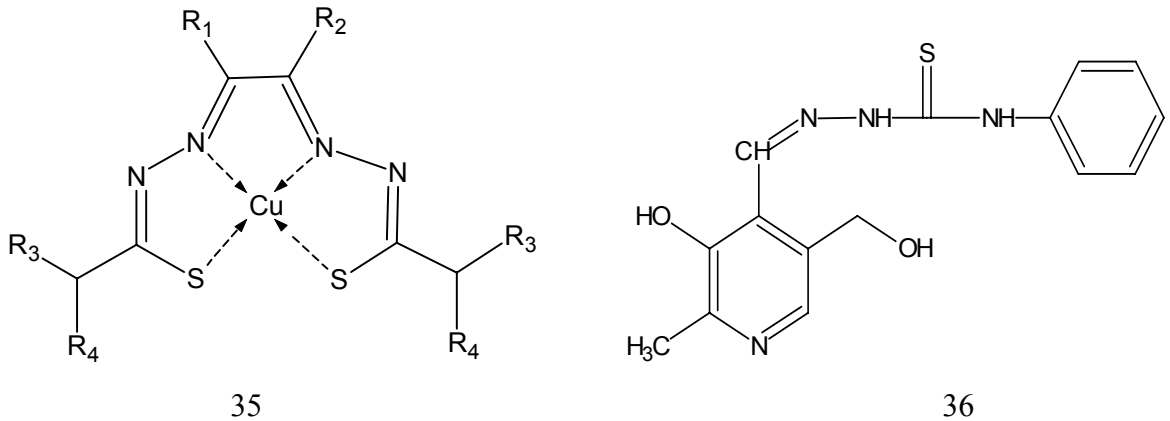


Paralel başka bir çalışmada açıl diazinlerden elde edilen N-azobisiklo(3,2,2-nonan) tiyosemikarbazonların demir bakır kompleksleri elde edilmiş ve devamla bu bileşiklerin stotoksik etkileri araştırılmıştır.

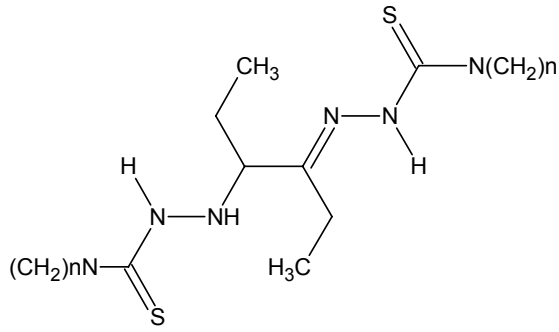


Bu çalışma sonucunda tiyosemikarbazon türevlerinin düşük aktiviteye sahip oldukları buna karşılık yüksek derecede antikanser aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir [38,41].

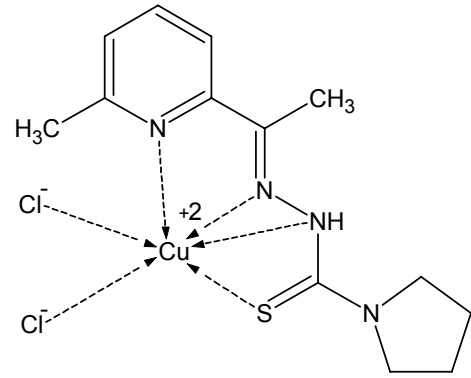
Paralel bir çalışmada bis- tiyosemikarbazonların bakır komplekslerinin dikkate değer derecede radyoterapik etki gösterdikleri belirtilmiştir [39-43].





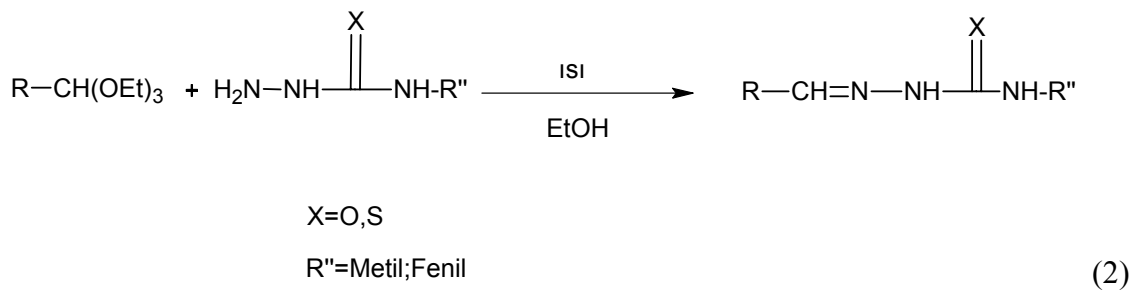
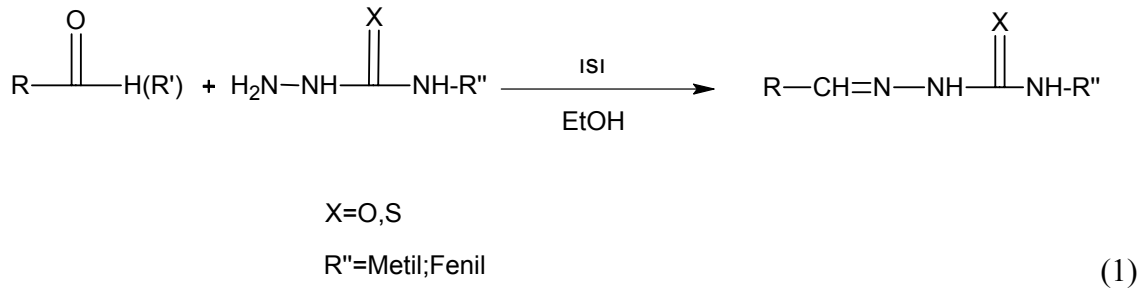


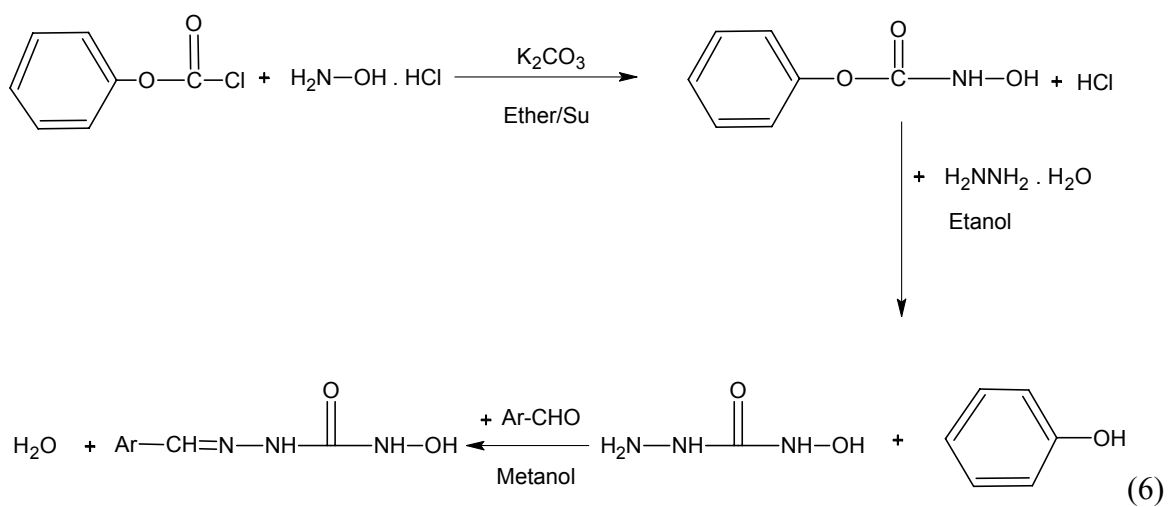
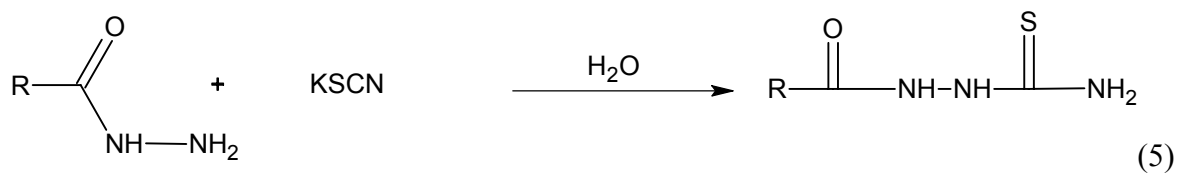
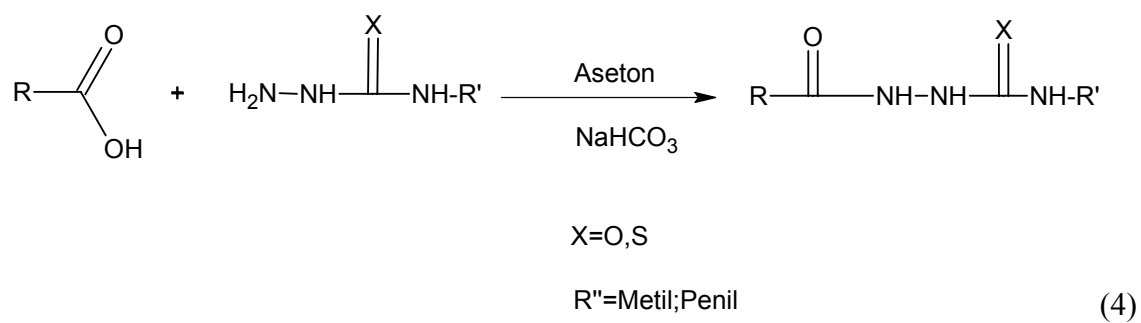
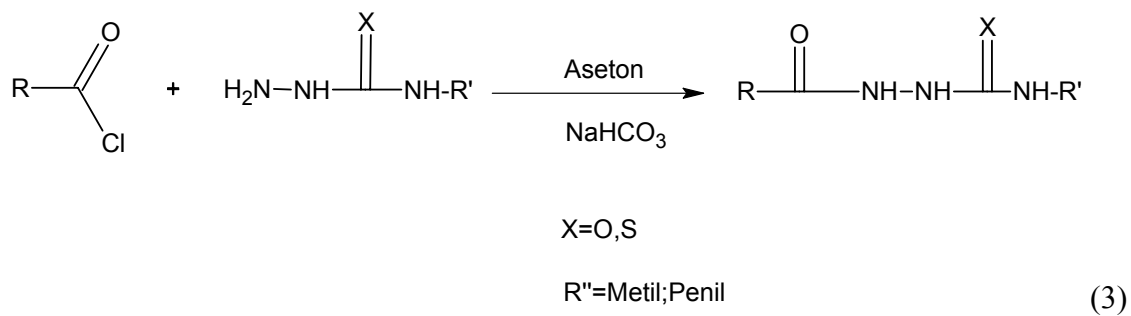
37



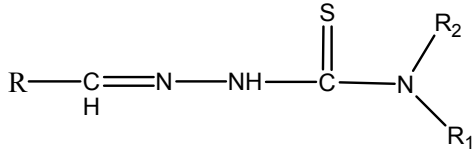
38

Semikarbazonlar ve tiyosemikarbazonlar genellikle bir çok farklı yöntemlerle elde edilmektedirler. Örneğin bir karbonil bileşiğinin veya karbonil bileşiğinin orta asetat türevlerinin tiyosemikarbazit veya semikarbazitle reaksiyonundan; karbazitler, tiyokarbazitler, semikarbazonlar ve tiyosemikarbazonlar elde edilebilmektedir [44-47]. Bu reaksiyonlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir.



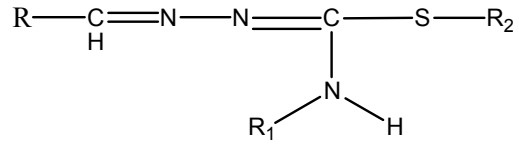


Tiyosemikarbazonların başlıca iki türevi söz konusudur. Bunlardan biri tiyosemikarbazon diğeri izotiyosemikarbazonudur.



39

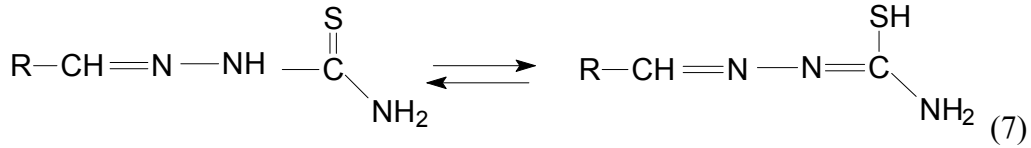
(A)



40

(B)

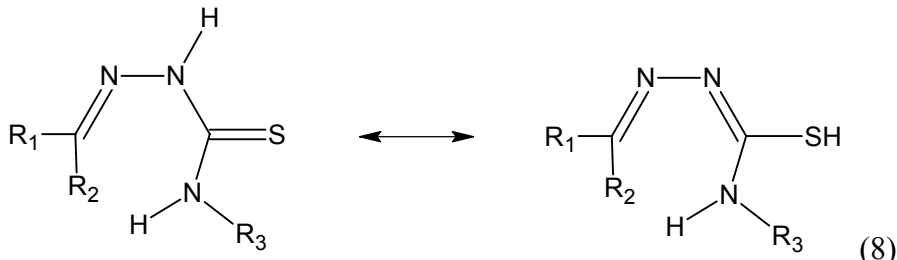
(Tiy)semikarbazonlarda tautomerik bir denge söz konusudur. Bu denge tiyoketo-tiyoenol dengesi olup aşağıdaki şekildedir.



41

42

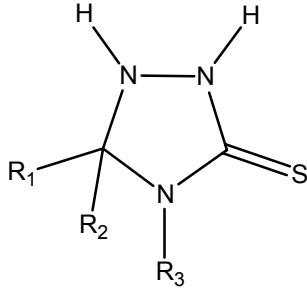
Bu bileşiklerde başlıca nükleofilik merkezler N(1)H, SH ve polar çifte bağ olan C=N grubudur. Öte yandan tiyosemikarbazonların arasında halka zincir tautomerizasyonunda söz konusu olabilir. Örneğin aşağıdaki tiyosemikarbazon türevlerinde bu tipten bir halka zincir tautomerisi aşağıdaki şekilde önerilmiştir [47,48,49].



44

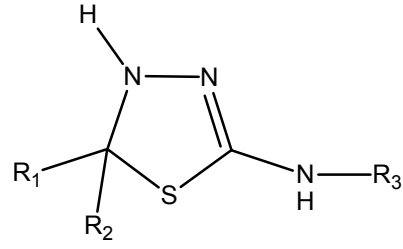
45

1,2,4-triazolidin-5-tion C=N grubuna N-H'nin intramoleküler katılması ile oluşurken (I) C=N grubuna SH'nin benzer saldırısı ile 2-amino-1,3,4-tiyodiazolin (II) oluşmaktadır.



I

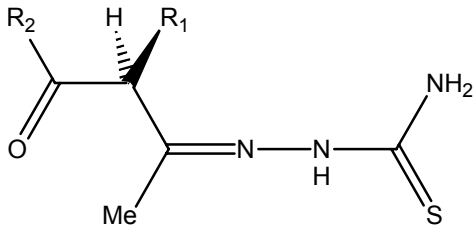
46



II

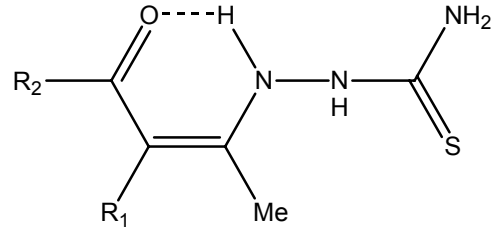
47

Öte yandan benzer bir tautomeri 1,3-dikarbonil bileşiklerinden türetilen mono tiyosemikarbazonlar için aşağıdaki şekilde önerilmektedir.



III

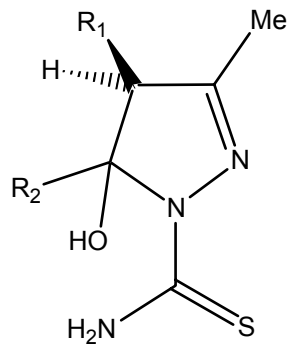
48



IV

49

Karbonil karbonu (C=O) varlığında elektrofil grup N(2)-H 'nin karbonil karbonuna saldırısı üzerinden molekül içi siklizasyon ile pirazolin halkası oluşmaktadır (V).

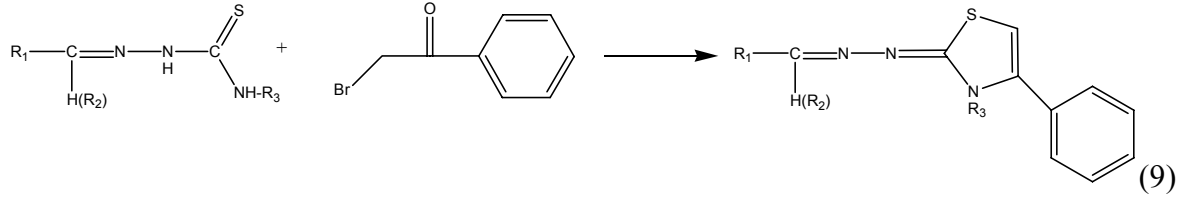


V

50

Tiyosemikarbazonlar ve semikarbazonlar organik kimyada pek çok biyolojik aktif çekirdeğin elde edilmesinde anahtar bileşik olarak geniş ölçüde kullanılmaktadır. Örneğin

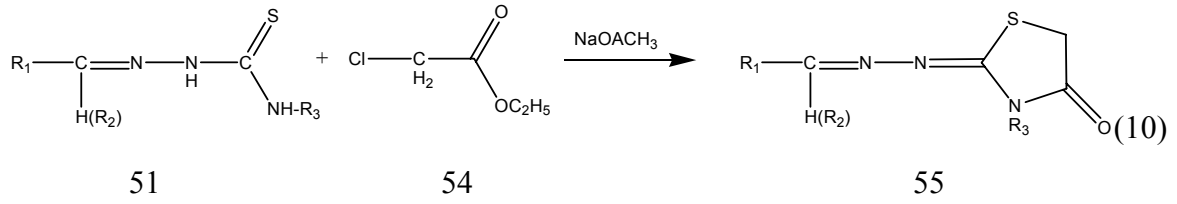
tiyosemikarbazonların  $\alpha$ -halojeno ketonlarla reaksiyonundan 1,3-tiyazoller, 1,3,4-tiyodiazoller aşağıdaki reaksiyon gereği elde edilmektedir [44-53].



51

52

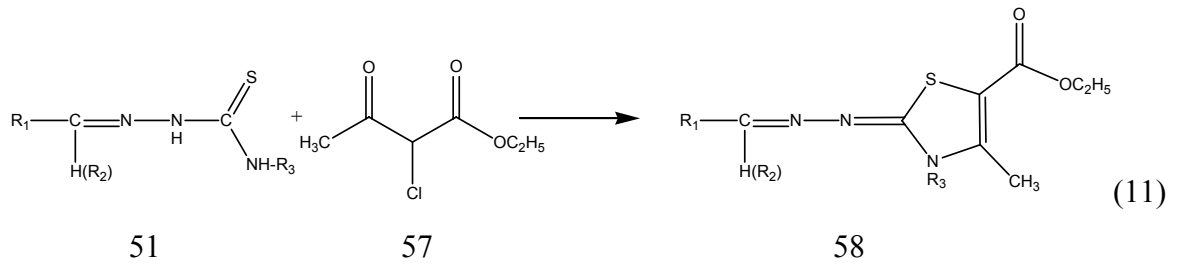
53



51

54

55



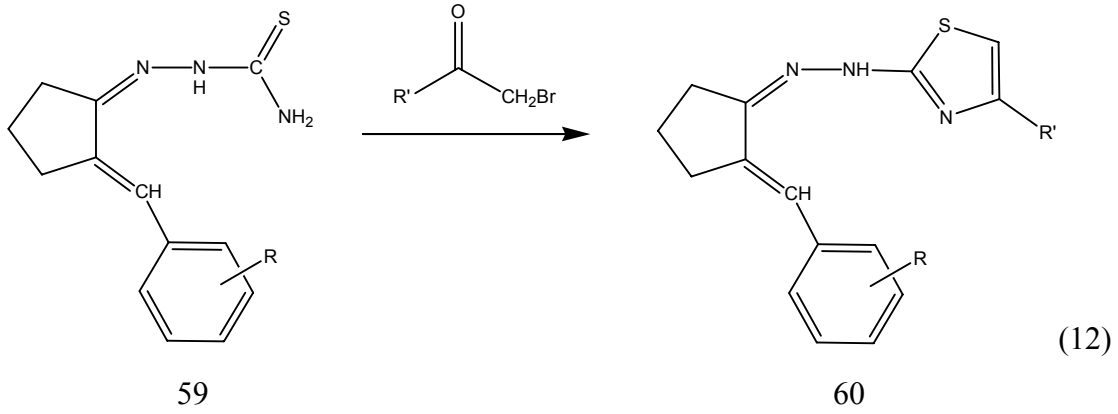
51

57

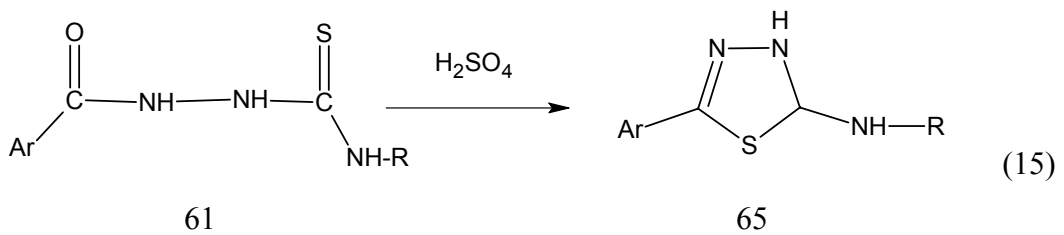
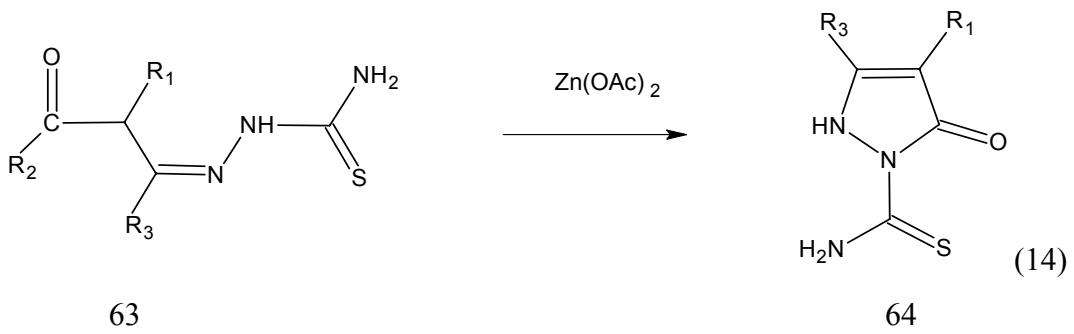
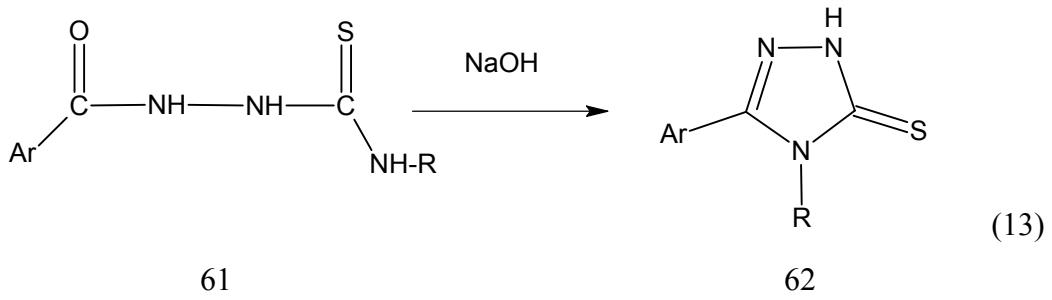
58

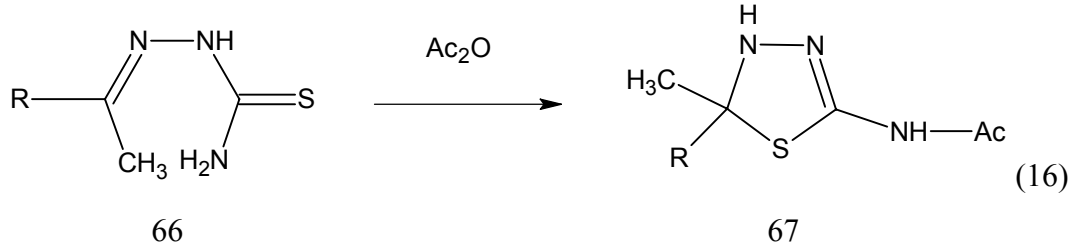
Pekçok çalışma grubunun yeni biyoaktif bileşiklerin sentezini amaçlayan ve halen kullanılmakta olan tiyazol, tiyadiazol ve triazol çekirdeği içeren ilaçların toksik etkilerinin azaltılması ve bu ilaçlara karşı oluşan dirençlerin negatif etkilerini ortadan kaldırılmasını amaçlayan model molekül dizaynını amaçlayan çalışmalarda 1,3,4-tiyadiazol türevlerinin antimikrobiyal, antitüberkuloz, antihipertansiyon, antikanser etkilere sahip olduğu ortaya konulmuştur [54-59].

Tiyosemikarbazonların siklizasyonuna yönelik ilginç bir çalışmada siklo alkil tiyoizosemikarbazonların Staphylococcus, Bacillus ve Streptococcus gibi mantarlara karşı etkili olmadığı, buna karşılık siklik türevleri olan 1,3-tiyazollerin dikkate değer aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada tiyosemikarbazonlar muhtelif halojeno ketonlarla reaksiyona sokularak 4-süstitüe 1,3-tiyazol türevlerine varılmıştır [60].

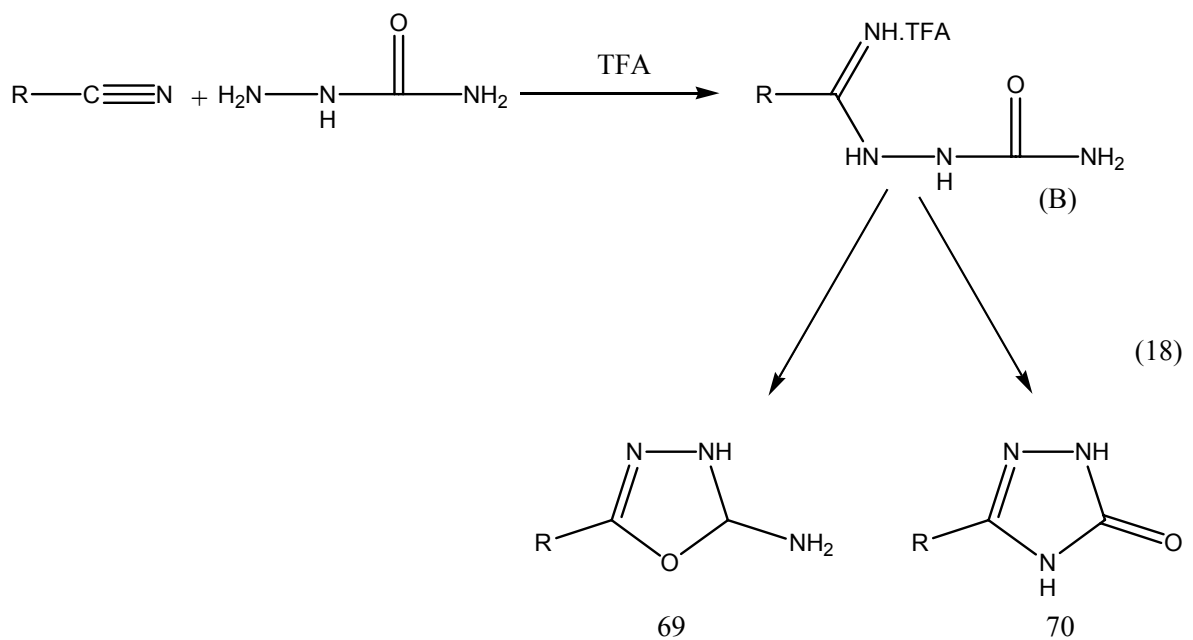
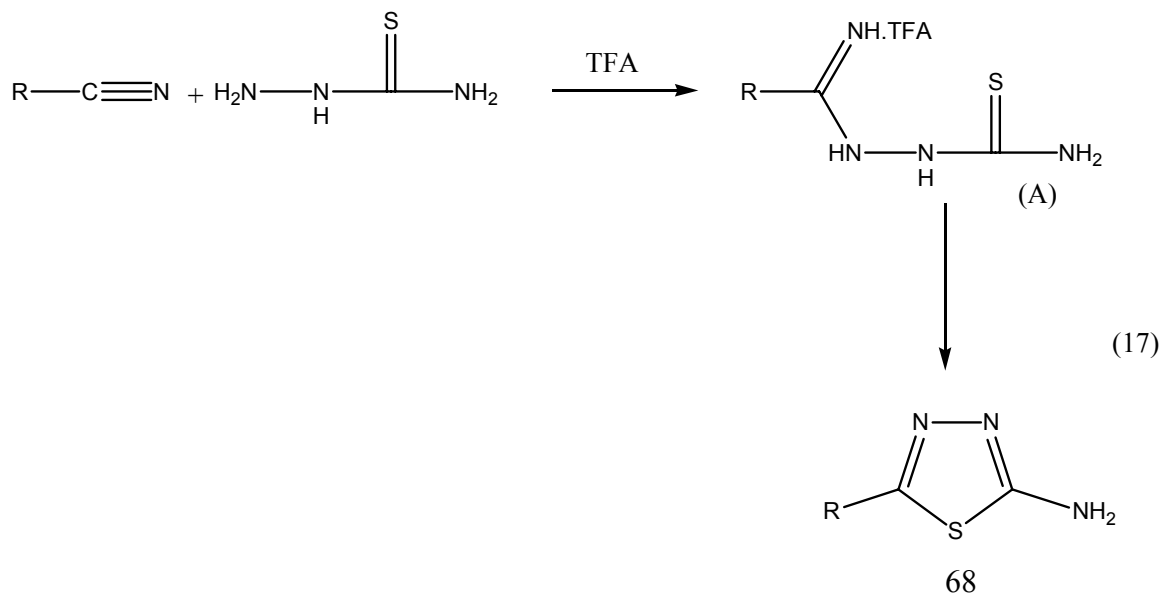


Aril yada açıl tiyosemikarbazonların ve semikarbazonların benzer reaksiyonlarından da yine triazol ve triazolionların eldesi mümkündür.





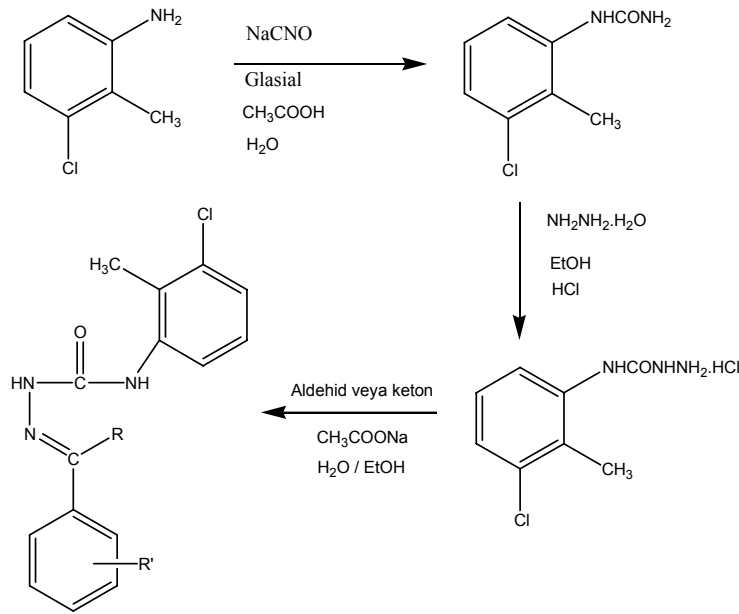
Diğer yandan bazı tiyosemikarbazon ve semikarbazon türevleri intermediat bir geçiş hali (A ve B) olarak sentez reaksiyonlarında yer almakta ve bu geçiş hali üzerinden heterosiklik bileşiklerin eldesine varılmaktadır.



Yakın bir zamanda yapılan benzaldehid semikarbazonlarla ilgili çalışmada benzaldehid semikarbazonun kendisinin aynı anda antinosiseptif, antidematojenik, antiangiyojenik etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Bunlardan özellikle 4-(4-florofenoksi) benzaldehid semikarbazonun Na kanal bloke edici olarak inhibisyona yol açtığı belirlenmiş ve aynı zamanda nerotoksik etkiyi azalttığı ve klinik olarak kullanılabilir önemli bir ilaç niteliği taşıdığı belirlenmiştir [61].

Öte yandan benzofenon semikarbazonlar ve tiyosemikarbazonlar günümüzde geniş ölçüde elektro optik aletlerin bünyesinde, fotoğraf ve benzer görüntüleme sistemlerinde kullanılan çizgisel nitelikte olmayan konjuge organik sistemler olarak tanımlanmaktadır [62,63].

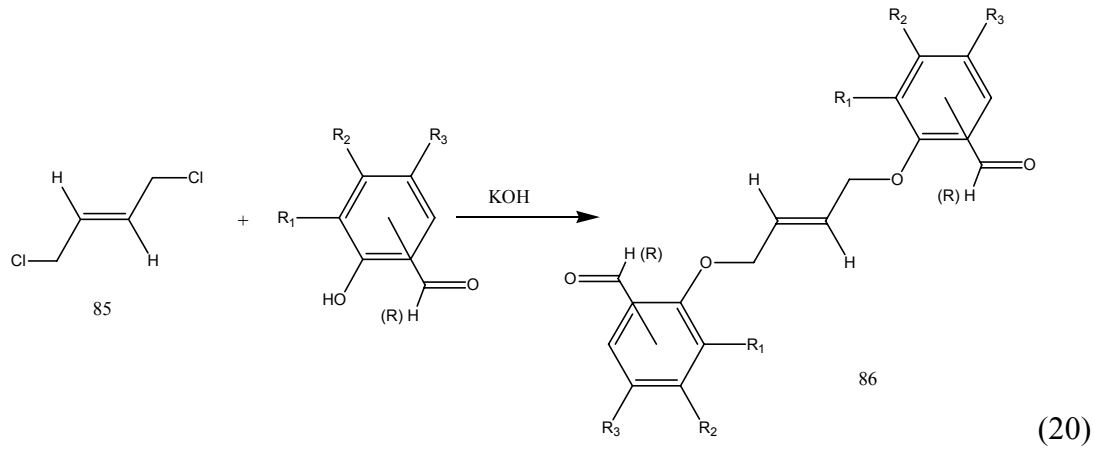
Hem semikarbazonların ve hemde tiyosemikarbazonların metal kompleksleri süstitüe fenil tiyosemikarbazonların sentez ve biyolojik özelliklerinin incelenmesine yönelik bir çalışmada fenil tiyosemikarbazonlar anilin türevinin sodyum syanatla reaksiyonundan elde edilen üre türevlerinin hidrazinle muamelerinden elde edilen semikarbazitlerin muhtelif aldehid ve ketonla reaksiyonundan semikarbazonlar elde edilmiştir.



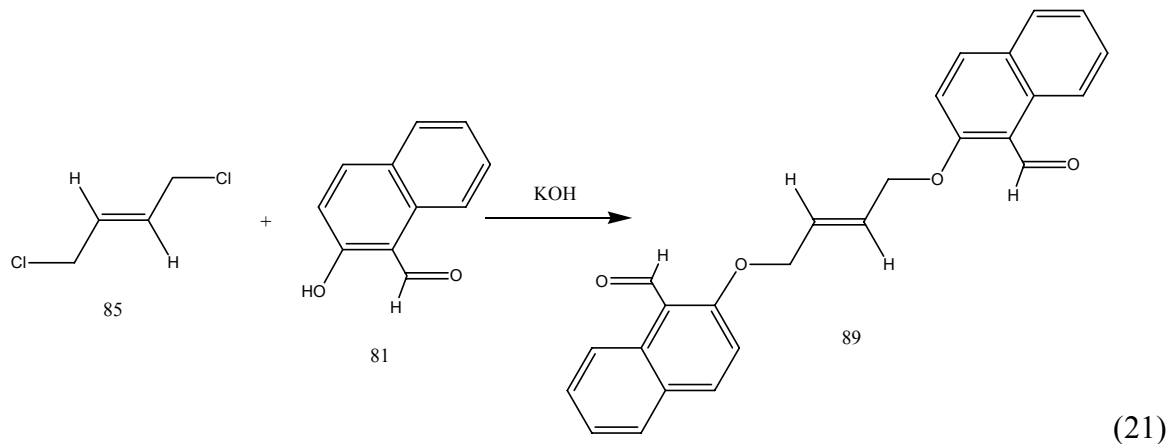
Sentezlenen aldehid ve keton semikarbazonların düşük nerotoksik etkiye sahip oldukları ve oldukça düşük konsantrasyonlarda deprezyon önleyici ve antikonvulsalt etkiye sahip olduğu belirlenmiştir [64].



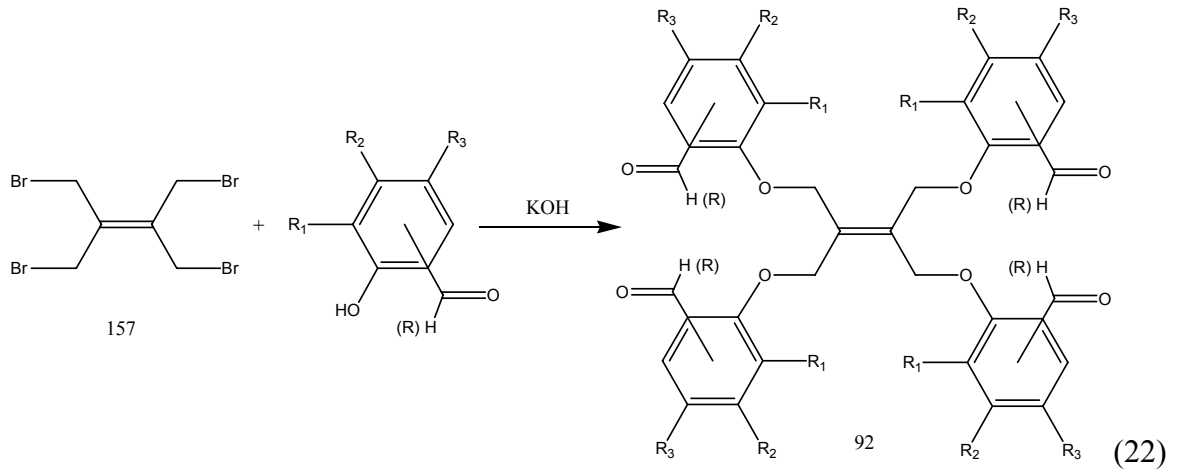
Bu çalışmada literatürde az sayıda örneği olan bis-(tiyo)semikarbazonların ve tetra-(tiyo)semikarbazonların sentezi ve bunların bir kısım siklizasyon reaksiyonları amaçlanmıştır. Çalışmamızda sentezlenen tüm bileşikler bir eten metilenoksi köprüsü içermektedir. Çalışmamızın birinci bölümünde trans-1,4-dikloro-2-buten sırası ile 5-bromo salisil aldehyd (79), 3-metoksi-4-hidroksi benzaldehyd (80), 2-hidroksi naftaldehyd (81), 4-hidroksi asetofenon (83) ve 4-hidroksi benzofenon (84) ile KOH mevcudiyetinde gerçekleşen nükleofilik süstitüsyon sonucu aşağıdaki denklem 20 ve 21 gereği 86 tipi trans-1,4-[2-fenoksi(aril aldehyt / aril keton / aril alkil keton)]-2-buten'ler (87, 88, 89, 90, 91) sentezlenmiştir.



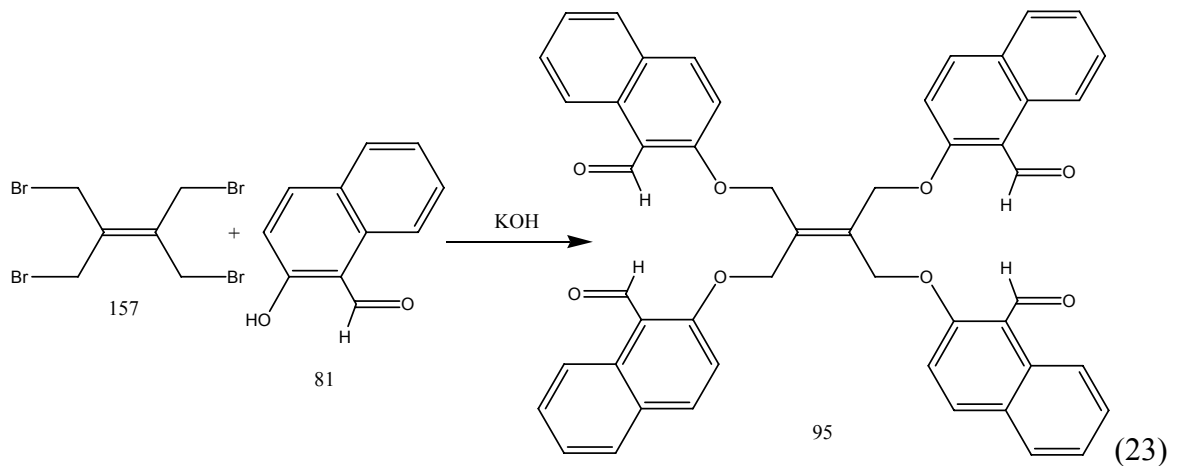
Bileşik No	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
87	H	H	H	Br
88	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
90	CH <sub>3</sub>	H	H	H
91	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H



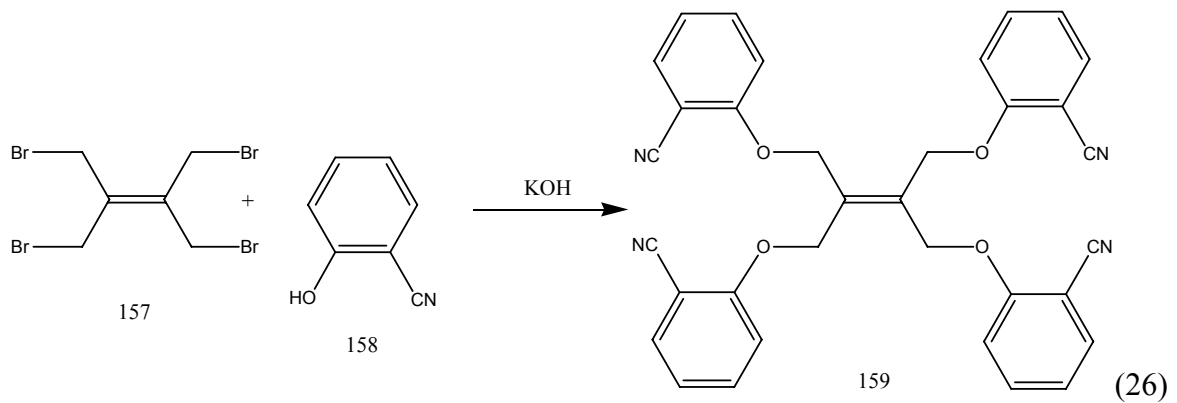
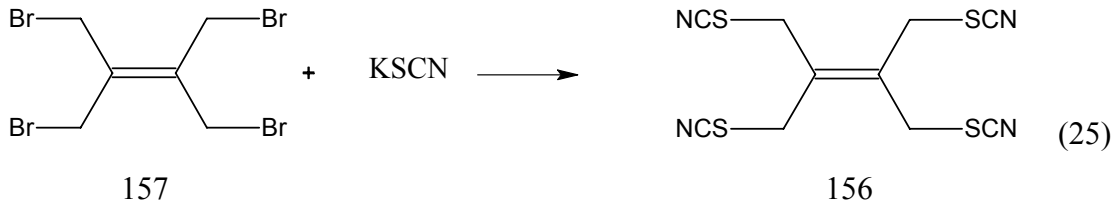
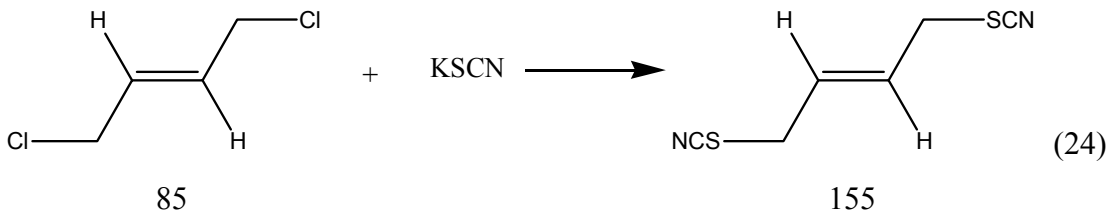
Bu çalışmaya paralel olarak literatürde kayıtlı eten-1,1,2,2-tetra-il-tetra metilen-tetra bromür (159) yukarıdaki reaksiyon gereği sırası ile 5-bromo salisil aldehyd, 3-metoksi-4-hidroksi benzaldehyd, 2-hidroksi naftaldehyd, 3,5-dikloro salisil aldehyd, 4-hidroksi asetofenon ve 4-hidroksi benzofenon ile KOH reaksiyona sokularak nükleofil sübstütüsyon gereği 92 tipi bileşikler aşağıdaki denklem 22 ve 23 uyarınca tetra aldehyd ve keton türevleri (92 tipi) olarak elde edilmiştir.



Bileşik No	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
93	H	H	H	Br
94	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
96	H	Cl	H	Cl
97	CH <sub>3</sub>	H	H	H
98	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H



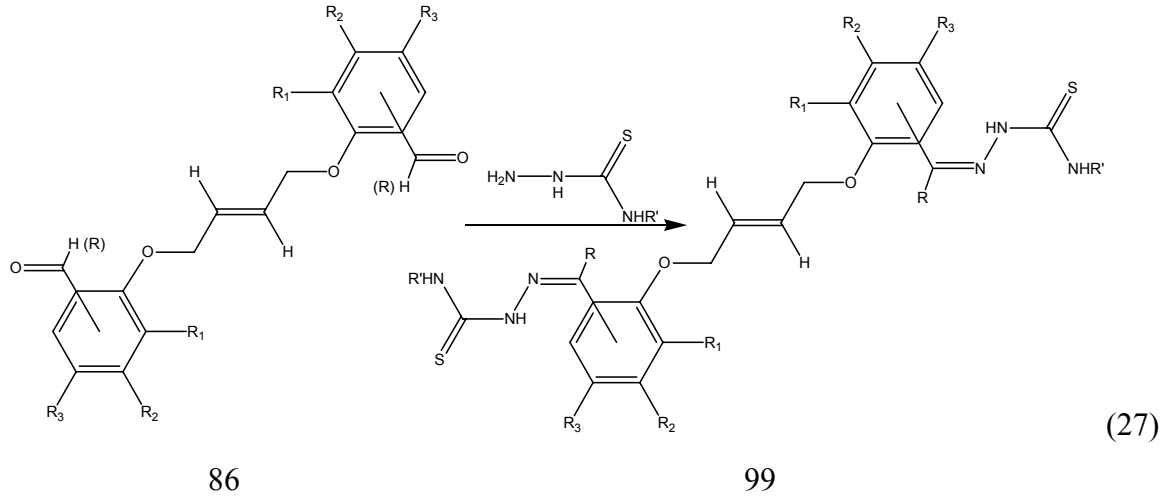
Çalışmamızda anahtar bileşik olarak düşünülen di- ve tetra- tiyosyanat türevleri (155,156) trans-1,4-dikloro-2-buten (85) ve eten-1,1,2,2-tetra-til-tetra metilen-tetra bromür (157) ile ayrı ayrı KSCN ile reaksiyona sokularak elde edilen trans-1,4-tiyosyanat-2-buten (155), eten-1,1,2,2-tetra-til-tetra metilen-tetra tiyosyanat (156) ve eten-1,1,2,2-tetra-til-tetra metilen-tetra bromür'ün (157) 2-hidroksi benzonitril (158) ile reaksiyona sokularak elde edilen 2,2'-(2,3-bis((2-syanofenoksi)metil)but-2-en-1,4-diil)bis(oksi) dibenzonitril (159) denklem 24, denklem 25 ve denklem 26 uyarınca elde edilmiştir.



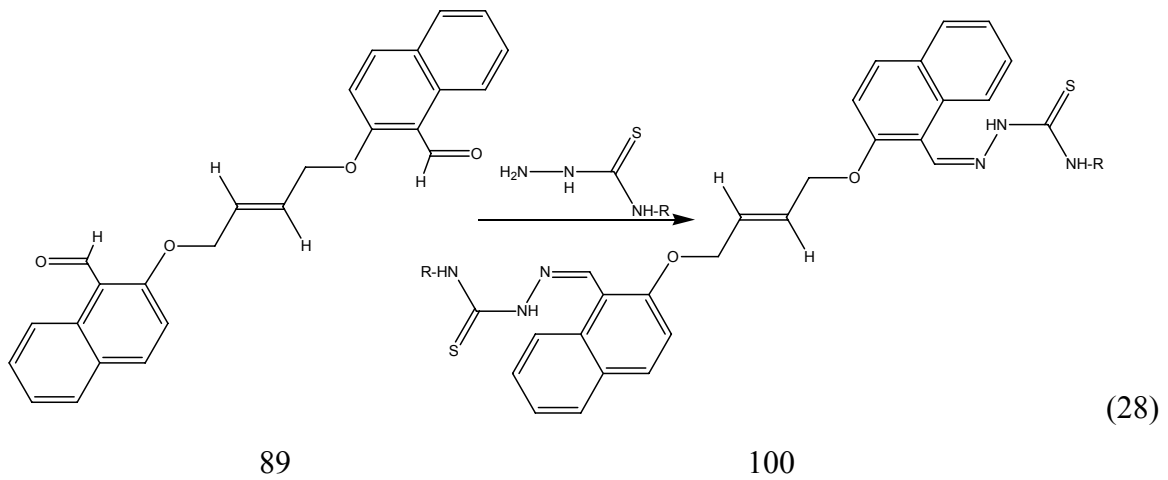
Çalışmamızın önemli bir bölümünü oluşturan tiyosemikarbazonlar 99 tipi di aldehid ve 105 tipi tetra aldehid ve keton türevleri sırası ile tiyosemikarbazit (75) ve 4-

metil tiyosemikarbazit (76) reaksiyona sokularak ((2Z,2'Z)-2,2'-(6,6'-(E)-but-2-en-1,4-diil bis(oksi)bis(3-bromo-6,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazinkarbotiyoamid)(101), (2Z,2'Z)-2,2'-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi)bis(3-methoksi-4,1-fenilen)) bis (metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazinkarbotiyoamid) (102), (2Z,2'Z)-2,2'-(1,1'-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis (oksi) bis (4,1-fenilen)) bis (etan-1-il-1-iliden) bis (hidrazinkarbotiyoamid) (104), (2Z,2'E)-2,2'-(6,6'-(2-(1,3-bis (4-bromo-2-((E)-(2-karbamotiyoilhidrazon) metil) fenoksi) propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(3-bromo-6,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden) bis(hidrazinkarbotiyoamid) (107), (2Z,2'E)-2,2'-(4,4'-((E)-2-(1-(4-((E)-(2-karbamotiyoilhidrazon)metil)-2-metoksifenoksi)-3-(4-((Z)-(2-karbamotiyoilhidrazon)metil)-2-metoksifenoksi)propan-1,3-diil) bis (oksi) bis (3-metoksi-4,1-fenilen)) bis (metan-1-il-1-iliden) bis (hidrazinkarbotiyoamid) (108), (2Z,2'E)-2,2'-(2,2'-((E)-2-(1-(1-((2-karbamotiyoilhidrazon)metil)naftalen-2-iloksi)-3-(1-((E)-(2-karbamotiyoilhidrazon)metil)naftalen-2-iloksi) propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(naftalen-2,1-diil))bis(metan-1-il-1-iliden)bis (hidrazinkarbotiyoamid) (109), (2Z,2'E)-2,2'-(1,1'(4,4'-(2-(1,3-bis(4-((Z)-1-(2-karbamo-tiyoil)hidrazon)etil)fenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(4,1-fenilen))bis (etan-1-il-1-iliden)bis(hidrazinkarbotiyoamid) (110), (2Z,2'Z)-2,2'-(6,6'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi)bis(3-bromo-6,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(N-metilhidrazinkarbotiyo amid) (112), (2Z,2'Z)-2,2'-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi)bis(3-methoksi-4,1-fenilen)) bis(metan-1-il-1-iliden)bis(N-metilhidrazinkarbotiyoamid) (113), (2Z,2'Z)-2,2'-(2,2'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi)bis(naftalen-2,1-diil))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(N-metilhidrazin-karbotiyoamid) (114), (2Z,2'Z)-2,2'-(1,1'-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis (oksi) bis (4,1-fenilen))bis(etan-1-il-1-iliden)bis(N-metilhidrazinkarbotiyoamid) (115), (2Z,2'E)-2,2'-(6,6'-(2-(1,3-bis(4-bromo-2-((E)-(2-(metilkarbamotiyoil)hidrazon)metil)fenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil) bis (oksi) bis (3-bromo-6,1-fenilen)) bis (metan-1-il-1-iliden) bis (N-metilhidrazinkarbotiyoamid) (117), (2Z,2'E)-2,2'-(4,4'-((E)-2-(1-(2-metoksi-4-((E)-(2-(metilkarbamotiyoil)hidrazon)metil)fenoksi)-3-(2-metoksi-4-((Z)-(2-(metilkarbamotiyoil) hidrazon)metil)fenoksi)propan-2-iliden-1,3-diil) bis (oksi) bis (3-metoksi-4,1-fenilen))bis (metan-1-il-1-iliden)bis(N-metil hidrazinkarbotiyoamid) (118), (2Z,2'E)-2,2'-(2,2'-((E)-2-(1-(1-((2-(metilkarbamotiyoil)hidrazon)metil)naftalen-2-iloksi)-3-(1-((E)-(2-metilkarba-motiyoil)hidrazon)metil)naftalen-2-iloksi) propan-2-iliden) propan-1,3-diil) bis (oksi) bis (naftalen-2,1-diil))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(N-metilhidrazin karbotiyoamid) (119) ve (2Z,2'E)-2,2'-(1,1'(4,4'-(2-(1,3-bis(4-((Z)-1-(2-metilkarbamotiyoil)hidrazon)etil)fenoksi) propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(4,1-fenilen))bis(etan-1-il-1-iliden)bis(N-metil

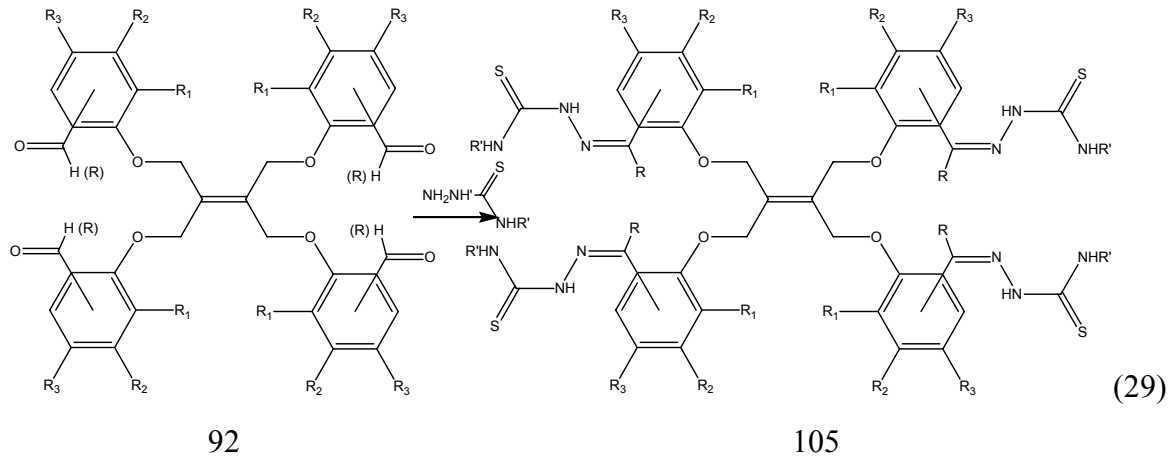
hidrazinkarbotiyoamid) (120)) denklem 27, denklem 28, denklem 29 ve denklem 30 gereği elde edilmiştir.



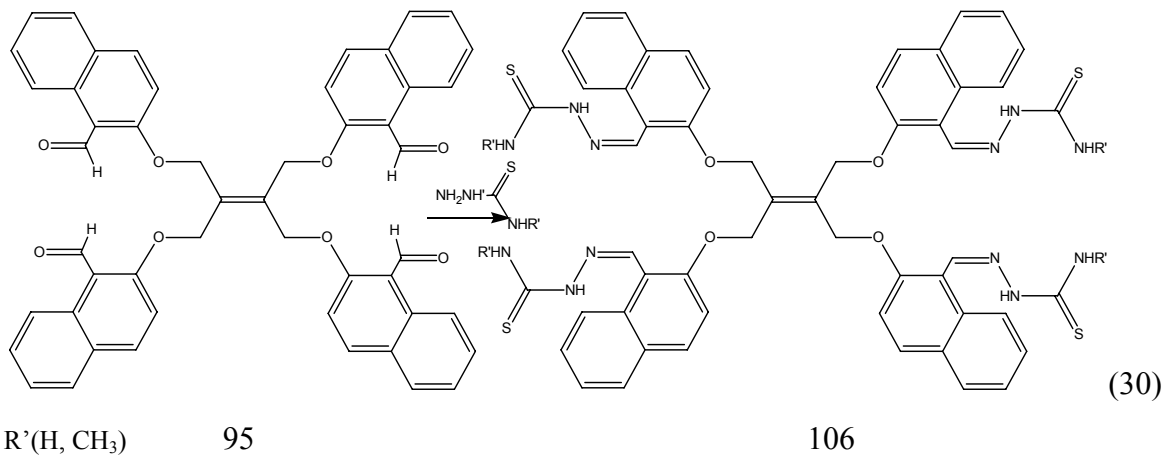
Bileşik No	R	R'	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
101	H	H	H	H	Br
102	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
104	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
112	H	CH <sub>3</sub>	H	H	Br
113	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H
115	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H



R (CH<sub>3</sub>)



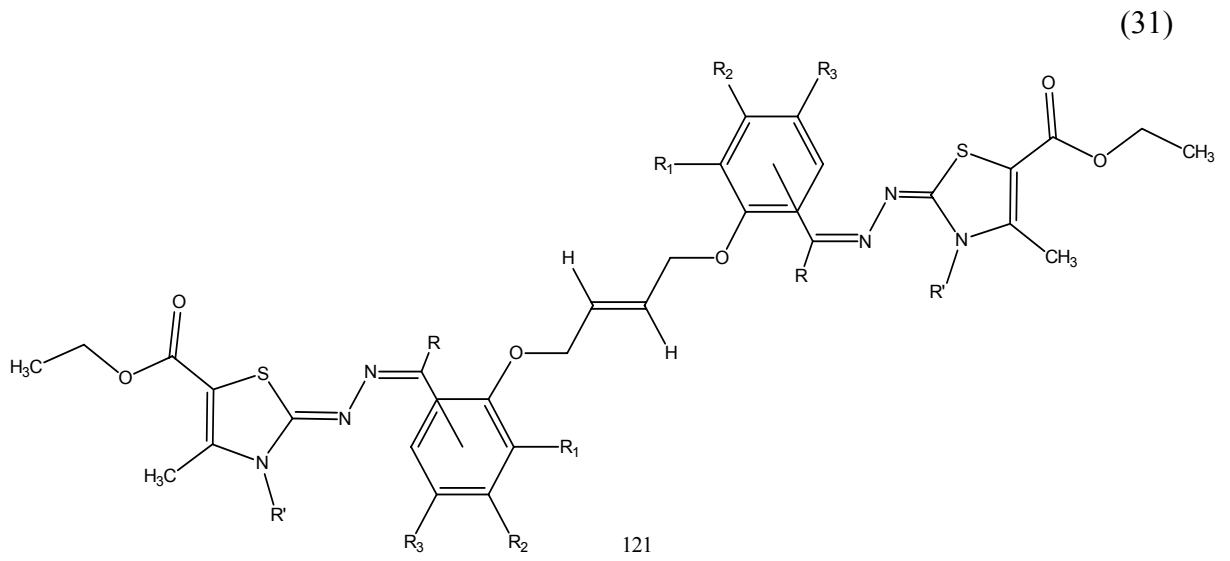
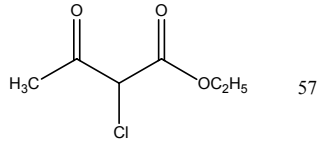
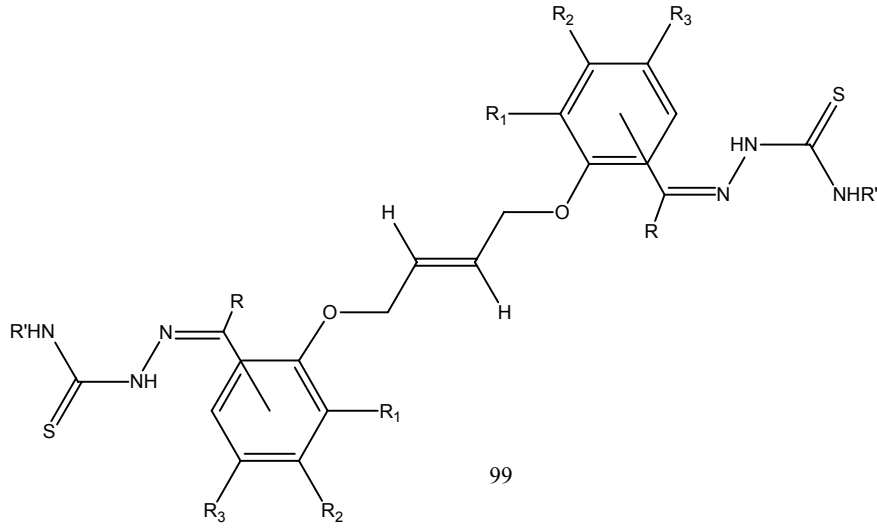
Bileşik No	R	R'	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
107	H	H	H	H	Br
108	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
110	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
117	H	CH <sub>3</sub>	H	H	Br
118	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H
120	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H



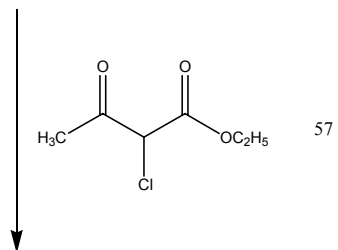
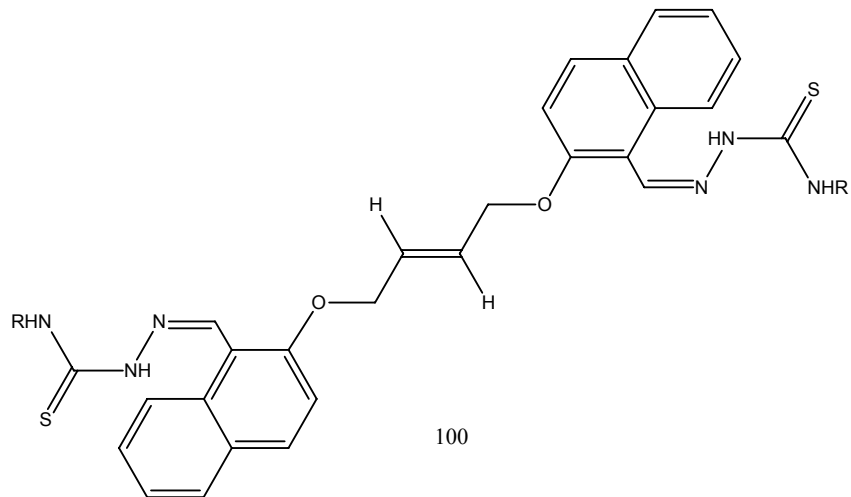
Çalışmamızın son bölümünde siklizasyon reaksiyonları üzerinden muhtelif 5-üyelik azollerin sentezi gerçekleştirilmiştir. İlk olarak 99 tipi di-tiyosemikarbazonların ve 105 tipi tetra-tiyosemikarbazonların etil 2-kloro asetoasetatla (57) reaksiyonu üzerinden halka kapanması ile di- ve tetra- 4,5-di süstitüe 1,3-tiyazoller [(Z)-etil 2-((Z)-(5-bromo-2-((E)-4-(4-bromo-2-((E)-(Z)-5-(etoksikarbonil)-4-metiltiyazol-2(3H)-iliden) hidrazono) metil fenoksi) but-2-eniloksi) benziliden) hidrazono) -4-metil-2,3-dihidrotyazol-5-karboksilat (124), (2Z,2'Z)dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis (oksi) bis (3-metoksi-4,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden))bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis(4-metil-2,3-dihidrotyazol-5-karboksilat) (125), (2Z,2'Z)dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(1,1'-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi) bis(4,1-fenilen))bis(etan-1-il-1-iliden))bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis(4-metil-2,3-dihidrotyazol-5-karboksilat) (127), (2Z,2'Z)-dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(6,6'-((Z)-2,3-bis((4-bromo-2-((E)-(Z)-(5-(etoksikarbonil)-4-metiltiyazol-2(3H)-iliden) hidrazono)metil)fenoksi)metil)but-2-en-1,4-diil) bis (oksi) bis (3-bromo-6,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden) bis (hidrazin-2,1-diiliden)) bis (4-metil-2,3-dihidrotyazol-5-karboksilat) (131), (2Z,2'Z)-dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(4,4'-(E)-2,3-bis((4-((E)-(Z)-(5-(etoksikarbonil)-4-metiltiyazol-2(3H)-iliden) hidrazono)metil)-2-metoksifenoksi)metil)but-2-en-1,4-diil) bis (oksi) bis (3-metoksi-4,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden))bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis(4-metil-2,3-dihidrotyazol-5-karboksilat) (132), (2Z,2'Z)-dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(2,2'-((Z)-2,3-bis((1-((E)-(Z)-(5-(etoksikarbonil)-4-metiltiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)metil)naftalen-2-iloksi)metil)but-2-en-1,4-diil)bis(oksi)bis(naftalen-2,1-diil))bis(metan-1-il-1-iliden))bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis(4-metil-2,3-dihidrotyazol-5-karboksilat) (133), (Z)-etil 2-((Z)-(5-bromo-2-((E)-4-(4-bromo-2-((E)-(Z)-5-(etoksikarbonil)-3,4-dimetiltiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)metil)fenoksi) but-2-eniloksi)benziliden)hidrazono)-3,4-dimetil -2,3-dihidrotyazol-5-karboksilat (136), (2Z,2'Z)dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi)bis(3-metoksi-4,1-fenilen)) bis(metan-1-il-1-iliden))bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis(3,4-dimetil-2,3-dihidrotyazol-5-karboksilat) (137), (Z)-etil 2-((E)-(2-((E)-4-(1((Z)-(Z)-5-(etoksikarbonil)-3,4-dimetiltiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)metil)naftalen-2-iloksi)but-2-eniloksi)naftalen-1-il)metilen)hidrazono)-3,4-dimetil-2,3-dihidrotyazol-5-karboksilat (138), (2Z,2'Z)dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(1,1'-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen))bis(etan-1-il-1-iliden))bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis(3,4-dimetil-2,3-dihidrotyazol-5-karboksilat) (139), (2Z,2'Z)-dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(6,6'-((Z)-2,3-bis((4-bromo-2-((E)-(Z)-(5-(etoksikarbonil)-3,4-metiltiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)metil)fenoksi)metil)but-2-en-1,4-diil) bis (oksi) bis (3-bromo-6,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden))bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis(3,4-metil-2,3-dihidrotyazol-

5-karboksilat) (141), (2Z,2'Z)-dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(4,4'-((E)-2,3-bis((4-((E)-((Z)-(5-(etoksikarbonil)-3,4-dimetiltiyazol-2(3H)iliden)hidrazono)metil)-2-metoksifenoksi)metil)but-2-en-1,4-diil)bis(oksi)bis(3-metoksi-4,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis(3,4-dimetil-2,3-dihidrotyazol-5-karboksilat) (142), (2Z,2'Z)-dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(2,2'-((Z)-2,3-bis((1-((E)-((Z)-(5-(etoksikarbonil)-3,4-dimetiltiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)metil)naftalen-2-iloksi)metil)but-2-en-1,4-diil) bis (oksi) bis(naftalen-2,1-diil))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazin-2,1-diiliden)) bis(3,4-dimetil-2,3-dihidrotyazol-5-karboksilat) (143), (2Z,2'Z)-dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(1,1'-(4,4'-(2-(1-(4-((E)-1-((Z)-(5-(etoksikarbonil)-3,4-dimetiltiyazol-2(3H)iliden)hidrazono)etil)fenoksi)-3-(4-((Z)-1-((Z)-(5-(etoksikarbonil)-3,4-dimetiltiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)etil)fenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil) bis (oksi) bis (4,1-fenilen)) bis (etan-1-il-1-iliden)bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis(3,4-dimetil-2,3-dihidrotyazol-5-karboksilat) (144) ve (2Z,2'Z)-dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(6,6'-((Z)-2,3-bis((4-bromo-2-((E)-((Z)-(5-(etoksikarbonil)tiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)metil)fenoksi)metil)but-2-en-1,4-diil) bis (oksi) bis (3-bromo-6,1-fenilen)) bis (metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis(2,3-dihidrotyazol-5-karboksilat) (145)] denklem 31, denklem 32, denklem 33 ve 34 gereği elde edilmiştir.

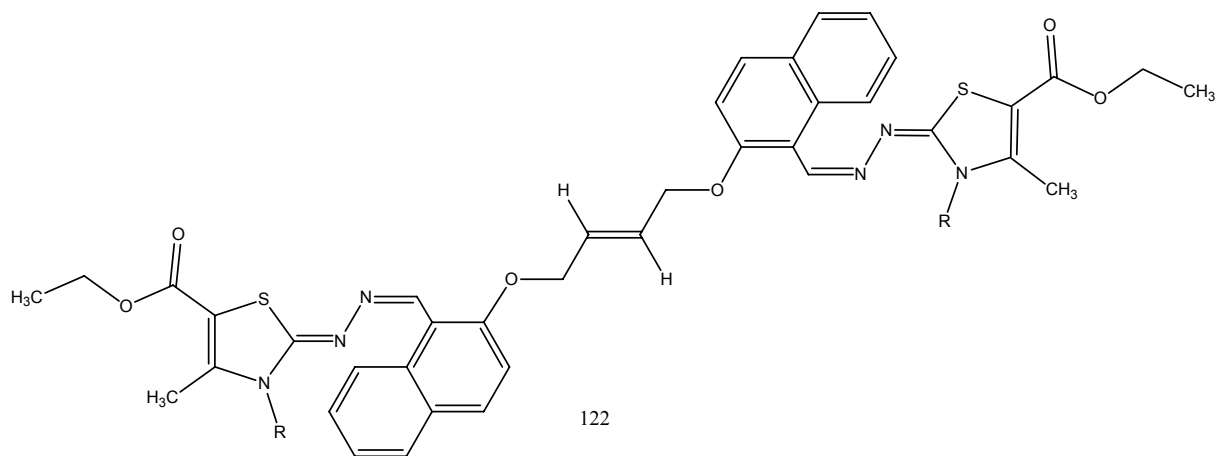


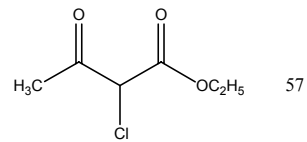
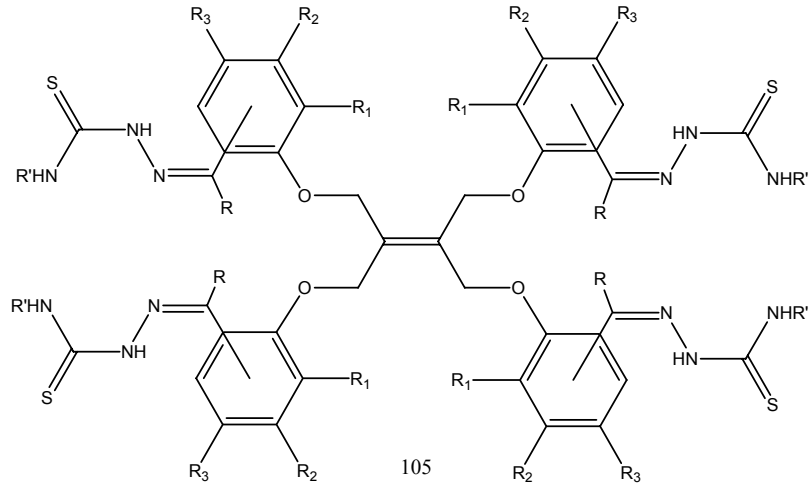


Bileşik No	R	R'	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
124	H	H	H	H	Br
125	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
127	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
136	H	CH <sub>3</sub>	H	H	Br
137	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H
139	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H

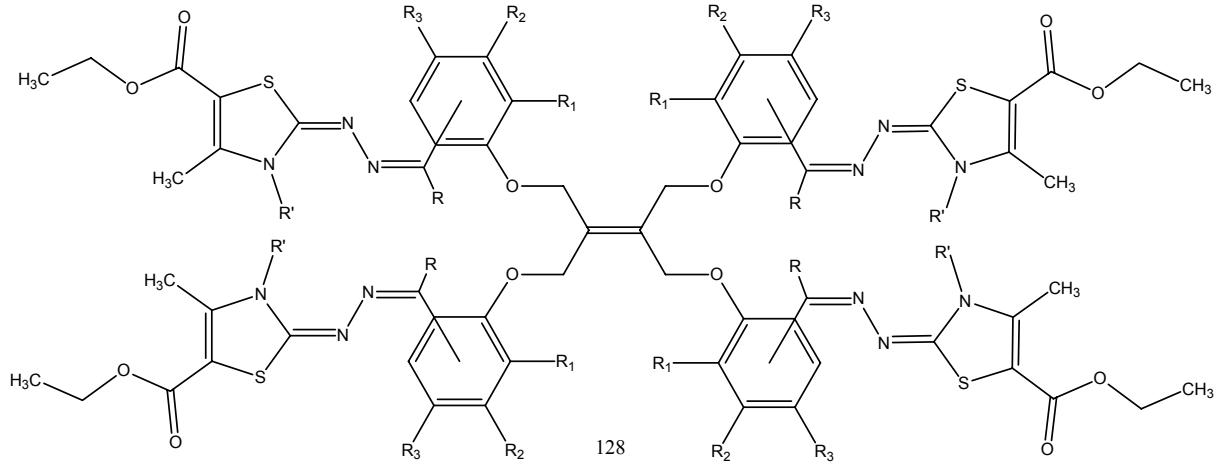


(32)

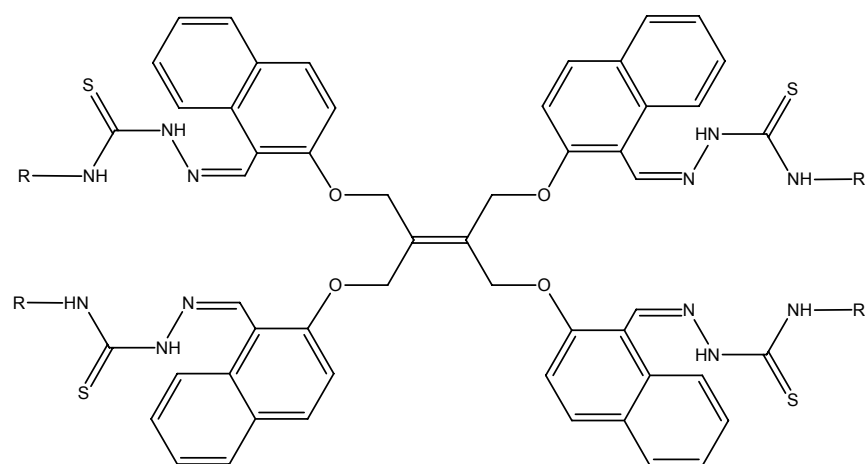
R (CH<sub>3</sub>)



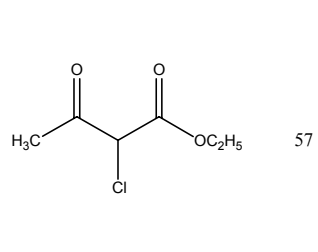
(33)



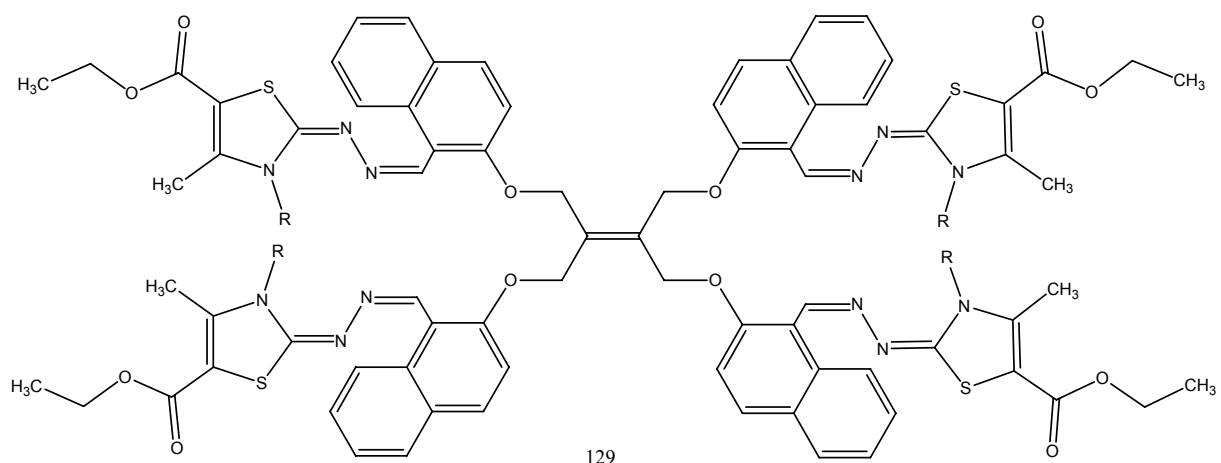
Bileşik No	R	R'	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
131	H	H	H	H	Br
132	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
141	H	CH <sub>3</sub>	H	H	Br
142	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H
144	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H



106



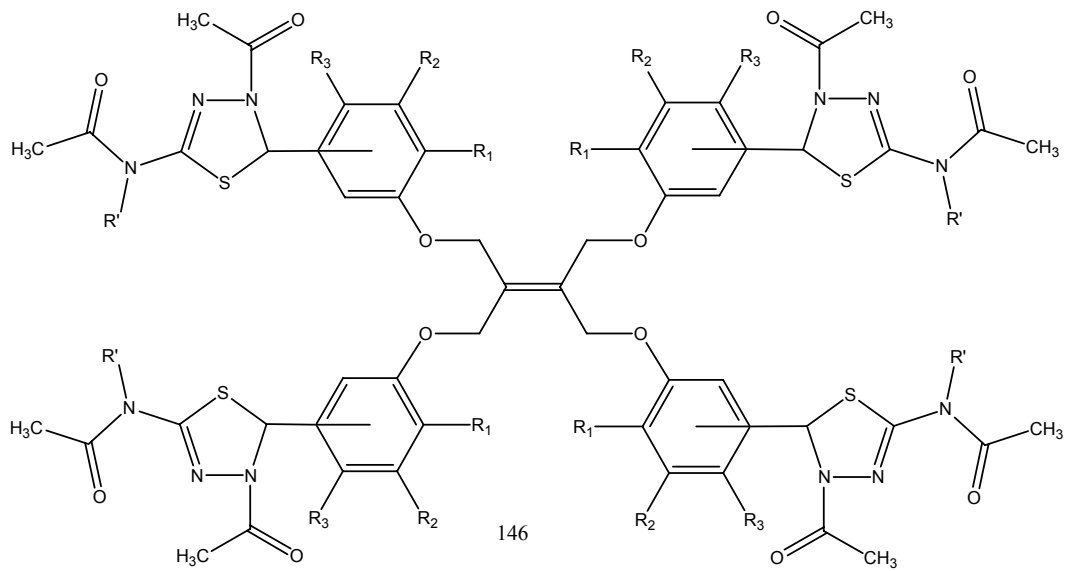
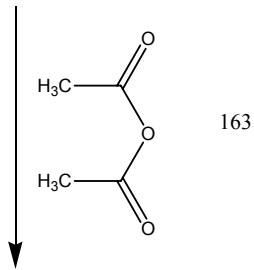
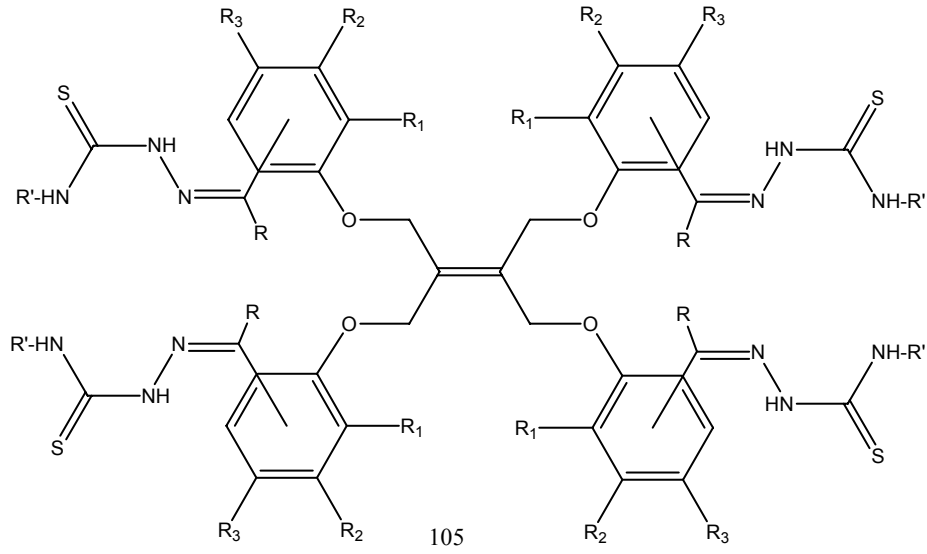
(34)



129

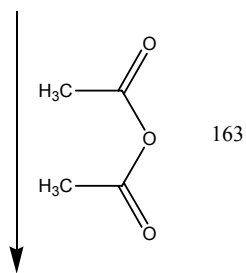
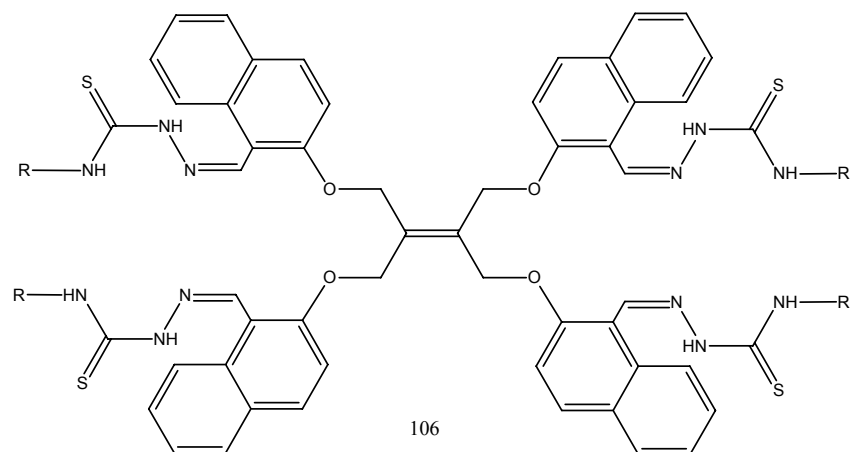
R (H, CH<sub>3</sub>)

Yine çalışmamızda 105 tipi tetra-tiyosemikarbazonların asetik anhidrid ile açılma reaksiyonu üzerinden halka kapanması ile tiyodiazollerin açıl türevleri [N,N-(5,5'-(6,6'-(2-(1,3-bis(2-(5-asetamido-3-asetil-2,3-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-2-il)-4-bromofenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(3-bromo-6,1-fenilen)) bis (4-asetil-4,5-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-5,2-diil) diasetamid (149), N,N-(5,5'-(4,4'-(2,3-bis((4-(5-asetamido-3-asetil-2,3-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-2-il)-2-metoksifenoksi)metil)but-2-en-1,4-diil) bis (oksi) bis (3-metoksi-4,1-fenilen)) bis (4-asetil-4,5-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-5,2-diil)diasetamid (150), N,N-(5,5'-(6,6'-(2-(1,3-bis(2-(3-asetil-5-(N-metilasetamido)-2,3-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-2-il)-4-bromofenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(3-bromo-6,1-fenilen))bis (4-asetil-4,5-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-5,2-diil)bis(N-metilasetamid) (152), N,N-(5,5'-(4,4'-(2,3-bis((4-(3-asetil-5-(N-metilasetamido)-2,3-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-2-il)-2-metoksifenoksi)metil)but-2-en-1,4-diil)bis(oksi)bis (3-metoksi-4,1-fenilen)) bis (4-asetil-4,5-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-5,2-diil)bis(N-metilasetamid) (153) ve N,N-(5,5'-(2,2'-(2(1,3-bis(1-(3-asetil-5-(N-metilasetamido)-2,3-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-2-il)-naftalen-2-iloksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil) bis (oksi) bis (naftalen-2,1-diil)) bis (4-asetil-4,5-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-5,2-diil)bis(N-metilasetamid) (154)] denklem 35 ve denklem 36 uyarınca elde edilmiştir.

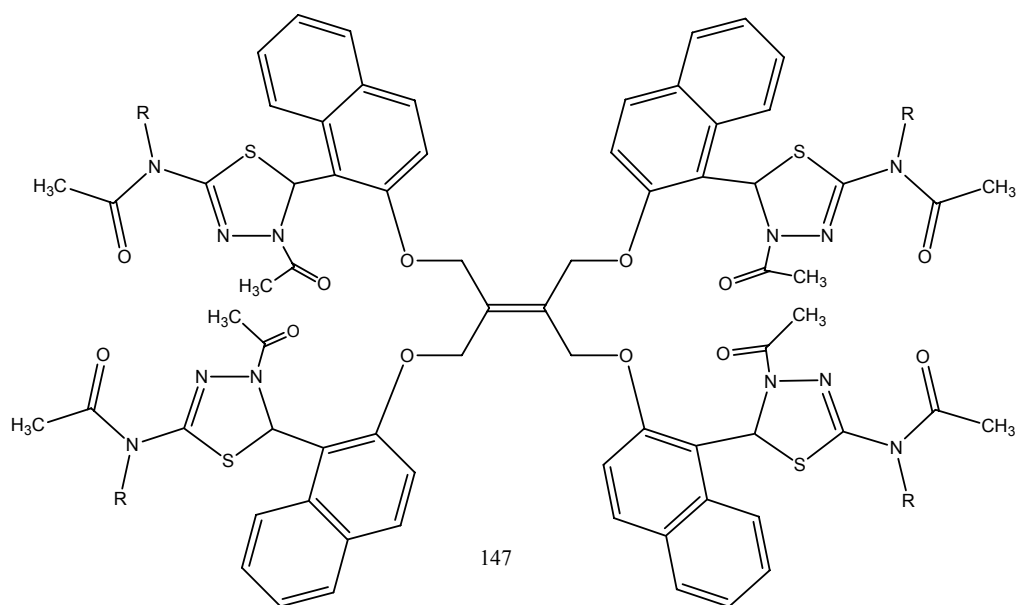


(35)

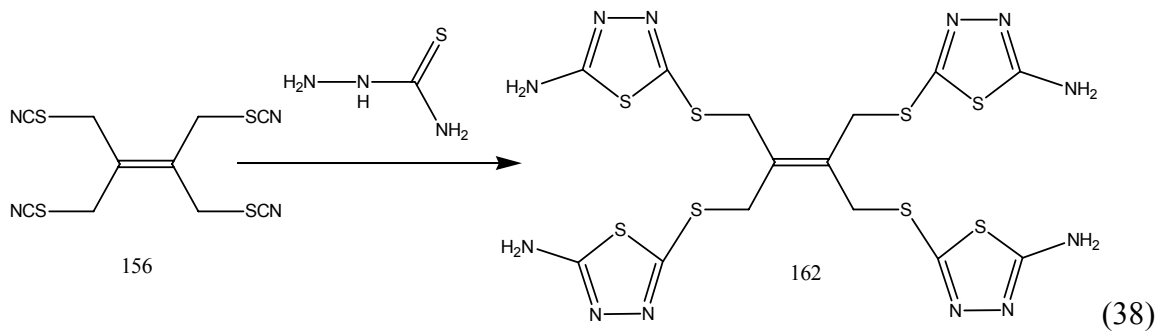
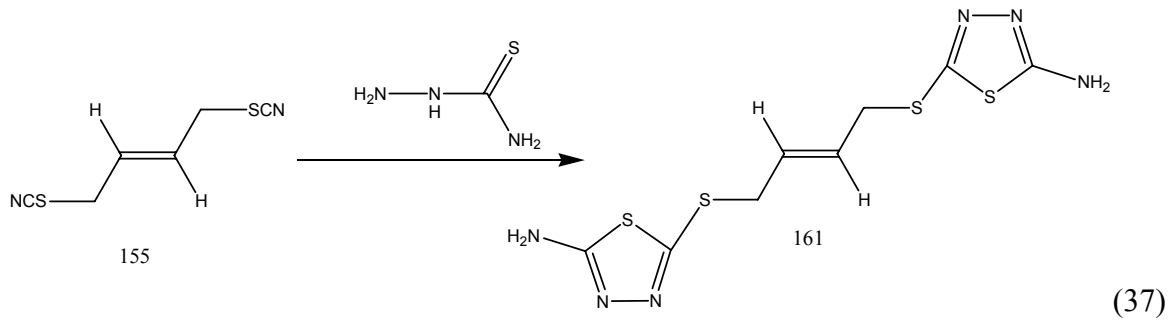
Bileşik No	R'	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
149	H	H	H	Br
150	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
152	CH <sub>3</sub>	H	H	Br
153	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H



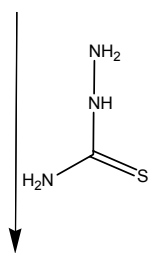
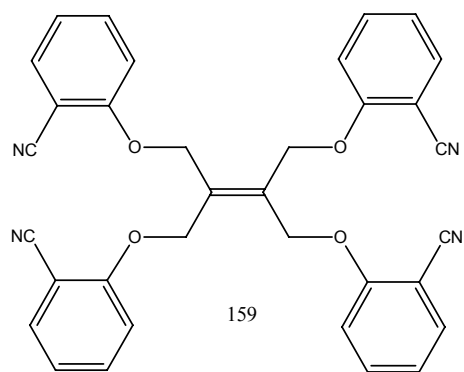
(36)

R = CH<sub>3</sub>

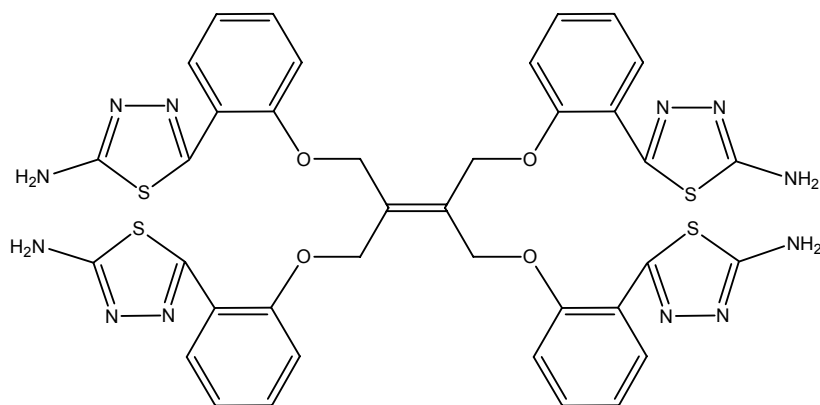
Çalışmamızın son bölümünde elde edilen eten-1,1,2,2-tetra-il-tetra metilen-tetra tiyosyanat (156), trans-1,4-tiyosyanat-2-buten (155) ve eten-1,1,2,2-tetra-il-tetra metilen-tetra benzonitril (159) bileşiklerinin TFA eşliğinde tiyosemikarbazitle reaksiyonundan elde edilen eten-1,1,2,2-tetra-il-tetra metilen tiyoksi-tetra 2-amino-1,3,4-tiyodiazol (162), trans-1,4-2-amino-1,3,4-tiyodiazol-2-buten (161) ve eten-1,1,2,2-tetra-il-tetra metilen-tetra fenoksi-2-amino-1,3,4-tiyodiazol (160) bileşikleri muhtemelen tiyosemikarbazon üzerinden yürüyen bir siklizasyon reaksiyonu ile (5,5'-(2,2'-(2-1,3-bis(2-(5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-il)fenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi) bis(2,1-fenilen))bis(1,3,4-tiyadiazol-2-amin) (160), (E)-5,5'-(but-2-en-1,4-diilbis (tiyodiil))bis(1,3,4-tiyadiazol-2-amin) (161) ve 5,5'-(2-(1,3-bis(5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-iltiyo)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(tiyodiil)bis(1,3,4-tiyadiazol-2-amin) (162) bileşikleri denklem 37, denklem 38 ve denklem 39 gereği elde edilmiştir.







(39)



## 2.YAPILAN ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan kimyasal malzemeler Fluka, Merck, Aldrich, Alfa Easer ve Lancaster firmalarından sağlanmış, çözücüler ise yerli ve yurt dışı kaynaklardan temin edilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları, Schmelzpunktbestimmer SMP II marka erime noktası tayin cihazında tayin edilmiştir. <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları, Varian Mercury marka 200 MHz' lik NMR cihazında DMSO-d<sub>6</sub> ve CDCl<sub>3</sub>-d<sub>6</sub> ile alınmıştır. IR spektrumları, KBr tabletleri halinde Perkin Emler Spectrum one FT-IR spektrofotometresinde kaydedilmiştir. MS spektrumları, Micromass Quatro LC/ULTIMALC-MS cihazında alınmıştır. X-ray spektrumları, Stone IPDS-2Diffractometer ω scans cihazında alınmıştır. Çalışmamız sırasında tüm reaksiyonlar, TLC plakalarda kontrol ederek reaksiyon süreleri tespit edilmiş ve sonuç bileşiklerinin saflığı yine TLC ile kontrol edilmiştir. Saflaştırılmada kullanılan tüm çözücüler uygun yöntemlerle saflandırılmış ve kurutularak kullanılmıştır.

Deneysel çalışmaların tümü, KTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Yapı aydınlatılmasına ilişkin spektroskopik çalışmalar KTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde ve Samsun 19 Mayıs Üniversitesi KTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde yapılmıştır.

### 2.1.(E)-6,6'-(but-2-en-1,4-diilbis(oksi))bis(3-bromobenzaldahid)

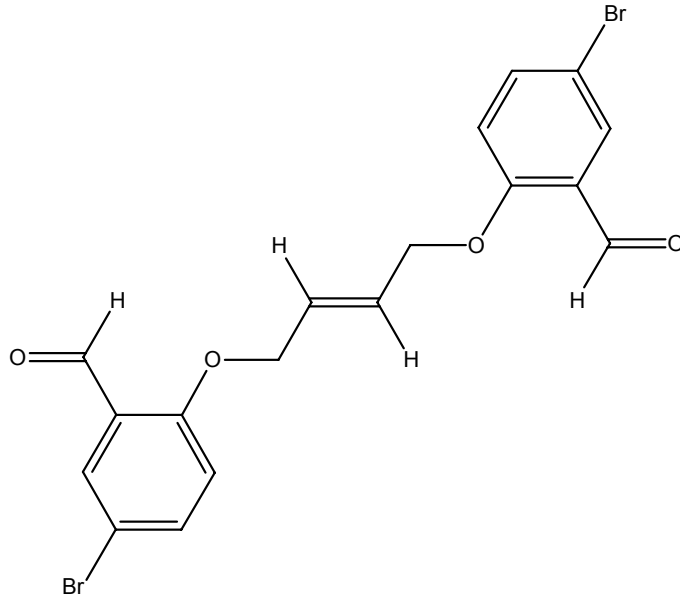
Yuvarlak dipli bir balon içersinde bulunan 5-bromo salisilaldehid (20.1 gr, 0.1 mol) ile KOH (5.6 gr, 0,1 mol) absöü alkolde çözüerek 5-bromo salisilaldehid'in potasyum tuzu oluşturuldu. Üzerine trans-1,4-di-kloro-2-buten [6.25 gr (5.16 ml), 0.05 mol] ilave edilerek kurutma tüpü takılı geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda oluşan kalıntı süzöüldü ve sıcak su ile yıkandı. Etil alkol ve eterle yıkanarak kurutuldu. Ele geçen ham ürün (8.14 gr, % 32) DMSO'dan kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutularak 87 nolu bileşik olarak tanımlandı. E.n: 216 °C'dir. 87 nolu bileşik için;

IR spektrumu,	Ek şekil 1	ilgili değerler, Tablo 2
<sup>1</sup> H-NMR spektrumu,	Ek şekil 2	ilgili değerler, Tablo 3
<sup>13</sup> C-NMR spektrumu,	Ek şekil 3	ilgili değerler, Tablo 4
Kütle spektrumu,	Ek şekil 4	'de verilmiştir.

Kapalı formülü:  $C_{18}H_{14}Br_2O_4$

Molekül ağırlığı: 454.11 g/mol

Sentezlenen 87 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.



### 2.2.(E)-4,4'-(but-2-en-1,4-diilbis(oksi))bis(3-metoksibenzaldahid)

Yuvarlak dipli bir balon içerisinde bulunan vanilin ( 4-hidroksi-3-metoksi benzaldehid) (11.13 gr, 0.0732 mol) ile KOH (4.1 gr, 0.0732 mol) absolü alkolde çözülerek Vanilin ( 4-hidroksi-3-metoksi benzaldehid)'in potasyum tuzu oluşturuldu. Üzerine trans-1,4-di-kloro-2-buten [4.58 gr (4.00 ml), 0.037 mol] ilave edilerek kurutma tüpü takılı geri soğutucu altında 26 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda oluşan kalıntı süzüldü ve sıcak saf su ile yıkandı. Etil alkol ve eterle yıkanarak kurutuldu. Ele geçen ham ürün (8.26 gr, % 60) kloroform/aseton'dan kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutularak 88 nolu bileşik olarak tanımlandı. E.n: 171-172 °C

88 nolu bileşik için;

IR spektrumu,

Ek şekil 5

ilgili değerler, Tablo 2

$^1H$ -NMR spektrumu,

Ek şekil 6

ilgili değerler, Tablo 3

$^{13}C$ -NMR spektrumu,

Ek şekil 7

ilgili değerler, Tablo 4

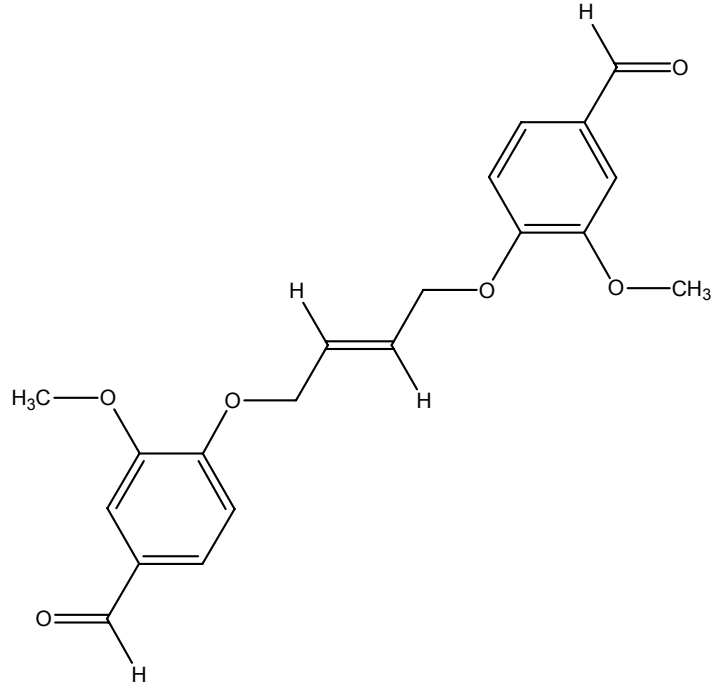
Kütle spektrumu,

Ek şekil 8 'de verilmiştir.

Kapalı formülü:  $C_{20}H_{20}O_6$

Molekül ağırlığı: 356.13 g/mol

Sentezlenen 88 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.



### 2.3.(E)-2,2'-(but-2-en-1,4-diilbis(oksi))di-1-naftaldehid

Yuvarlak dipli bir balon içersinde bulunan 2-hidroksi-1-naftaldehid (17.2 gr, 0.1mol) ile KOH (5.6 gr, 0.1 mol) absolü alkolde çözülerek 2-hidroksi-1-naftaldehid'in potasyum tuzu oluşturuldu. Üzerine trans-1,4-di-kloro-2-buten [6.25 gr (5.16 ml), 0.05 mol] ilave edilerek kurutma tüpü takılı geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda oluşan kalıntı süzüldü ve sıcak saf su ile yıkandı. Etil alkol ve eterle yıkanarak kurutuldu. Ele geçen ham ürün (22.57 gr, % 57) DMF-asetonitrilden kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutularak 89 nolu bileşik olarak tanımlandı. E.n:220 °C

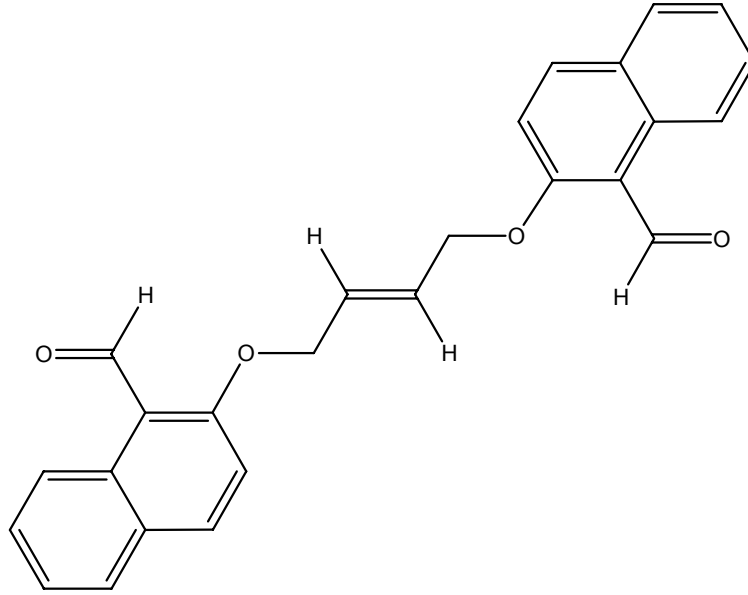
89 nolu bileşik için;

IR spektrumu,	Ek şekil 9	ilgili değerler, Tablo 2
<sup>1</sup> H-NMR spektrumu,	Ek şekil 10	ilgili değerler, Tablo 3
<sup>13</sup> C-NMR spektrumu,	Ek şekil 11	ilgili değerler, Tablo 4
Kütle spektrumu,	Ek şekil 12	'de verilmiştir.

Kapalı formülü: C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>

Molekül ağırlığı: 396.14 g/mol

Sentezlenen 89 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.



#### 2.4.(E)-1,1'-(4,4'-(but-2-en-1,4-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen))ditanon

Yuvarlak dipli bir balon içerisinde bulunan 4-hidroksi asetofenon (13.6 gr, 0.1 mol) ile KOH (5.6 gr, 0.1 mol) absölv alkolde çözülerek 4-hidroksi asetofenon 'in potasyum tuzu oluşturuldu. Üzerine trans-1,4-di-kloro-2-buten [6.25gr (5.16ml), 0.05mol] ilave edilerek kurutma tüpü takılı geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda oluşan kalıntı süzöldü ve sıcak saf su ile yıkandı. Kalıntı etil alkol ve eterle yıkanarak kurutuldu. Ele geçen ham ürün (7.47 gr, % 56) aseton/etil alkol'den kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutularak 90 nolu bileşik olarak tanımlandı. E.n:163 °C

90 nolu bileşik için;

IR spektrumu,

Ek şekil 13

ilgili değerler, Tablo 2

<sup>1</sup>H-NMR spektrumu,

Ek şekil 14

ilgili değerler, Tablo 3

<sup>13</sup>C-NMR spektrumu,

Ek şekil 15

ilgili değerler, Tablo 4

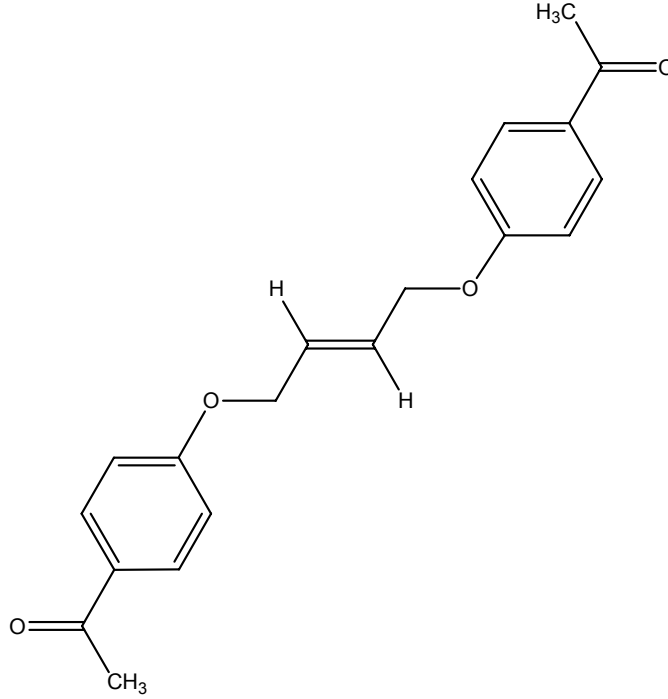
Kütle spektrumu,

Ek şekil 16 'de verilmiştir.

Kapalı formülü: C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>

Molekül ağırlığı: 326.15 g/mol

Sentezlenen 90 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.



### 2.5.(E)-(4,4'-(but-2-en-1,4-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen))bis(fenilmetanon))

Yuvarlak dipli bir balon içerisinde bulunan 4-hidroksi benzofenon (19.6 gr, 0.1 mol) ile KOH (5.6 gr, 0.1 mol) absöü alkolde çözüerek 4-hidroksi benzofenon'un potasyum tuzu oluşturuldu. Üzerine trans-1,4-di-kloro-2-buten [6.25 gr (5.16 ml), 0.05 mol] ilave edilerek kurutma tüpü takılı geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda oluşan kalıntı süzöldü ve sıcak saf su ile yıkandı. Kalıntının tuz olduğu gözlendi. Süzöntü kısmı tekrar süzölererek evapore edildi. Ele geçen ham ürün (14.73 gr, % 66) aseton/etil alkol'den kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutularak 91 nolu bileşik olarak tanımlandı. E.n: 170 °C

91 nolu bileşik için;

IR spektrumu,

Ek şekil 17 ilgili değerler, Tablo 2

<sup>1</sup>H-NMR spektrumu,

Ek şekil 18 ilgili değerler, Tablo 3

<sup>13</sup>C-NMR spektrumu,

Ek şekil 19 ilgili değerler, Tablo 4

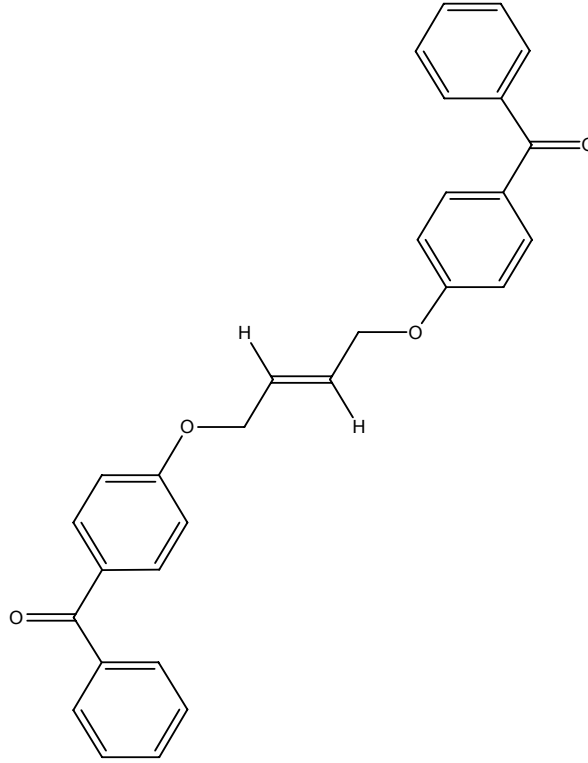
Kütle spektrumu,

Ek şekil 20 'de verilmiştir.

Kapalı formülü: C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>

Molekül ağırlığı: 448.51 g/mol

Sentezlenen 91 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.



### 2.6. 6,6'-(2-(1,3-bis(4-bromo-2-formilfenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(3-bromobenzaldehyd)

Yuvarlak dipli bir balon içersinde bulunan 5-bromo salisilaldehid (20.1 gr, 0.1 mol) ile KOH (5.6 gr, 0,1 mol) absöü alkolde çözüerek 5-bromo salisilaldehid'in potasyum tuzu oluşturuldu. Üzerine eten-1,1,2,2-tetra-il tetra metilen tetra bromür (10 gr, 0,025 mol) ilave edilerek kurutma tüpü takılı geri soğutucu altında 20 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda oluşan kalıntı süzöldü ve sıcak saf su ile yıkandı. Etil alkol ve eterle yıkanarak kurutuldu. Ele geçen ham ürün (19.86 gr, % 86) DMF-etil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutularak 93 nolu bileşik olarak tanımlandı. E.n: 242-243 °C

93 nolu bileşik için;

IR spektrumu,

Ek şekil 21

ilgili değerler, Tablo 5

<sup>1</sup>H-NMR spektrumu,

Ek şekil 22

ilgili değerler, Tablo 6

<sup>13</sup>C-NMR spektrumu,

Ek şekil 23

ilgili değerler, Tablo 7

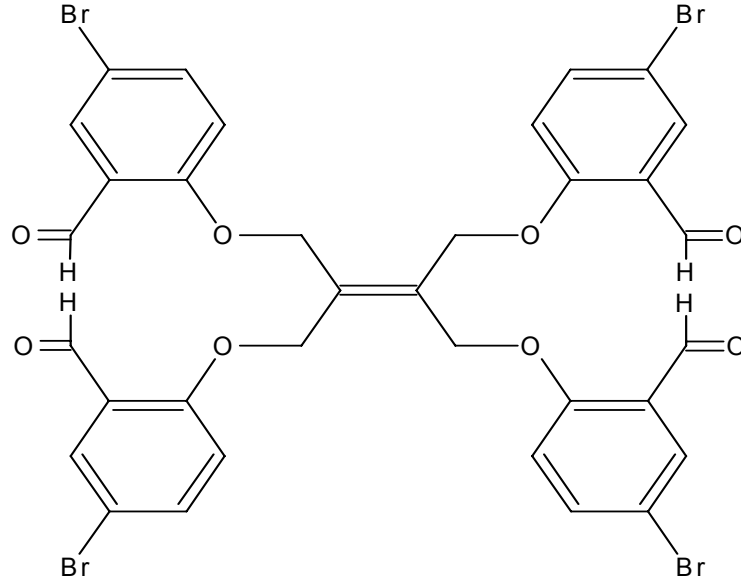
Kütle spektrumu,

Ek şekil 24 'de verilmiştir.

Kapalı formülü: C<sub>34</sub>H<sub>24</sub>Br<sub>4</sub>O<sub>8</sub>

Molekül ağırlığı: 880.17 g/mol

Sentezlenen 93 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.



### 2.7. 4,4'-(2-(1,3-bis(4-formil-2-metoksifenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(3- metoksibenzaldehid)

Yuvarlak dipli bir balon içerisinde bulunan vanilin ( 4-hidroksi-3-metoksi benzaldehid) (11.102 gr, 0.073 mol) ile KOH (4.08 gr, 0.073 mol) absölu alkolde çözölerek vanilin (4-hidroksi-3-metoksi benzaldehid)'in potasyum tuzu oluşturuldu. Üzerine eten-1,1,2,2-tetra-il tetra metilen tetra bromür (7.3 gr, 0,0182 mol) ilave edilerek kurutma tüpü takılı geri soğutucu altında 20 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda oluşan kalıntı süzölüdü ve sıcak saf su ile yıkandı. Etil alkol ve eterle yıkanarak kurutuldu. Ele geçen ham ürün (10.2 gr, % 82) DMF-etil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutularak 94 nolu bileşik olarak tanımlandı. E.n: 238-239 °C

94 nolu bileşik için;

IR spektrumu,

Ek şekil 25

ilgili değerler, Tablo 5

<sup>1</sup>H-NMR spektrumu,

Ek şekil 26

ilgili değerler, Tablo 6

<sup>13</sup>C-NMR spektrumu,

Ek şekil 27

ilgili değerler, Tablo 7

Kütle spektrumu,

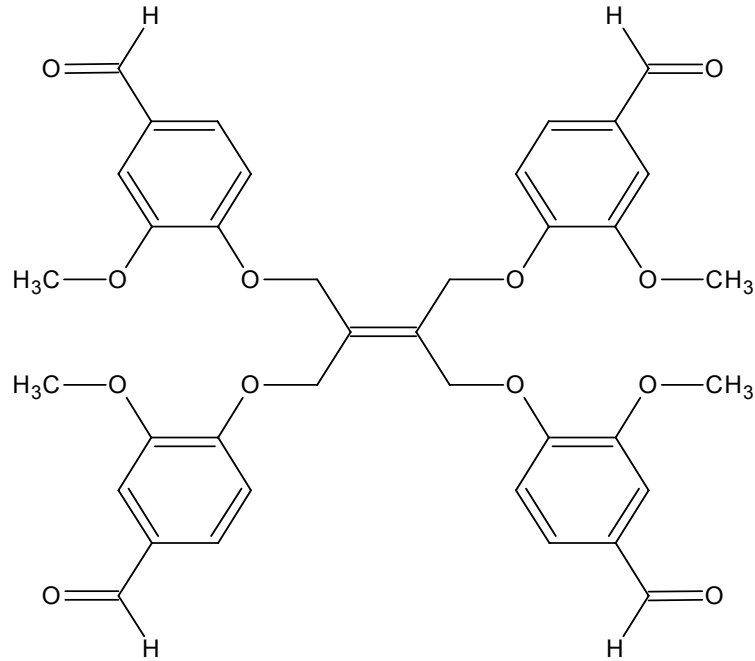
Ek şekil 28 'de verilmiştir.

Kapalı formülü: C<sub>38</sub>H<sub>36</sub>O<sub>12</sub>

Molekül ağırlığı: 684.69 g/mol



Sentezlenen 94 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.



### 2.8. 2,2'-(2,3-bis((1-formilnaftalen-2-iloksi)metil)but-2-en-1,4-diil) bis(oksi)di-1-naftaldehid

Yuvarlak dipli bir balon içersinde bulunan 2-hidroksi-1-naftaldehid (43 gr, 0.25 mol) ile KOH (14gr, 0,25 mol) absölü alkolde çözümlenerek 2-hidroksi-1-naftaldehid'in potasyum tuzu oluşturuldu. Üzerine eten-1,1,2,2-tetra-il tetra metilen tetra bromür (25 gr, 0,0625 mol) ilave edilerek kurutma tüpü takılı geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda oluşan kalıntı süzöldü ve sıcak saf su ile yıkandı. Etil alkol ve eterle yıkanarak kurutuldu. Ele geçen ham ürün (25.82 gr, %54) DMF-asetonitrilden kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutularak 95 nolu bileşik olarak tanımlandı.

E.n: 235-236 °C

95 nolu bileşik için;

IR spektrumu,

Ek şekil 29

ilgili değerler, Tablo 5

<sup>1</sup>H-NMR spektrumu,

Ek şekil 30

ilgili değerler, Tablo 6

<sup>13</sup>C-NMR spektrumu,

Ek şekil 31

ilgili değerler, Tablo 7

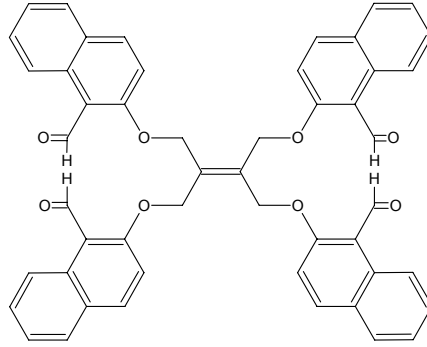
Kütle spektrumu,

Ek şekil 32 'de verilmiştir.

Kapalı formülü: C<sub>50</sub>H<sub>36</sub>O<sub>8</sub>

Molekül ağırlığı: 764.83 g/mol

Sentezlenen 95 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.



### 2.9. 2,2'-(2-(1,3-bis(2,4-dikloro-6-formilfenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(3,5-diklorobenzaldehid)

Yuvarlak dipli bir balon içersinde bulunan 3,5-dikloro salisilaldehid (16.48 gr, 0.088 mol) ile KOH (4.96 gr, 0,088 mol) absöü alkolde çözüerek 3,5-dikloro salisilaldehid'in potasyum tuzu oluşturuldu. Üzerine eten-1,1,2,2-tetra-il tetra metilen tetra bromür (8.86 gr, 0,022 mol) ilave edilerek kurutma tüpü takılı geri soğutucu altında 20 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda oluşan kalıntı süzöüldü ve sıcak saf su ile yıkandı. Etil alkol ve eterle yıkanarak kurutuldu. Ele geçen ham ürün (12.19 gr, % 63) alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutularak 96 nolu bileşik olarak tanımlandı.

E.n: 205-206 °C

96 nolu bileşik için;

IR spektrumu,

Ek şekil 33

ilgili değerler, Tablo 5

<sup>1</sup>H-NMR spektrumu,

Ek şekil 34

ilgili değerler, Tablo 6

<sup>13</sup>C-NMR spektrumu,

Ek şekil 35

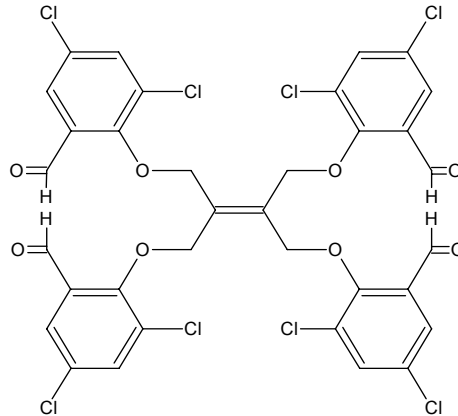
ilgili değerler, Tablo 7

Kütle spektrumu,

Ek şekil 36 'de verilmiştir.

Kapalı formülü: C<sub>34</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>8</sub>O<sub>8</sub> Molekül ağırlığı: 840.15 g/mol

Sentezlenen 96 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.



**2.10. 1,1'-(4,4'-(2-(1,3-bis(4-asetilfenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(4,1-fenilen))dianon**

Yuvarlak dipli bir balon içersinde bulunan 4-hidroksi asetofenon (34.04 gr, 0.25 mol) ile KOH (14 gr, 0,25 mol) absolü alkolde çözülerek 4-hidroksi asetofenon'un potasyum tuzu oluşturuldu. Üzerine eten-1,1,2,2-tetra-il tetra metilen tetra bromür (25 gr, 0.0625mol) ilave edilerek kurutma tüpü takılı geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda oluşan kalıntı süzöldü ve sıcak saf su ile yıkandı. Etil alkol ve eterle yıkanarak kurutuldu. Ele geçen ham ürün (28.34 gr, % 73) kloroform-asetonden kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutularak 97 nolu bileşik olarak tanımlandı.

E.n:167 °C

97 nolu bileşik için;

IR spektrumu,

Ek şekil 37 ilgili değerler, Tablo 5

<sup>1</sup>H-NMR spektrumu,

Ek şekil 38 ilgili değerler, Tablo 6

<sup>13</sup>C-NMR spektrumu,

Ek şekil 39 ilgili değerler, Tablo 7

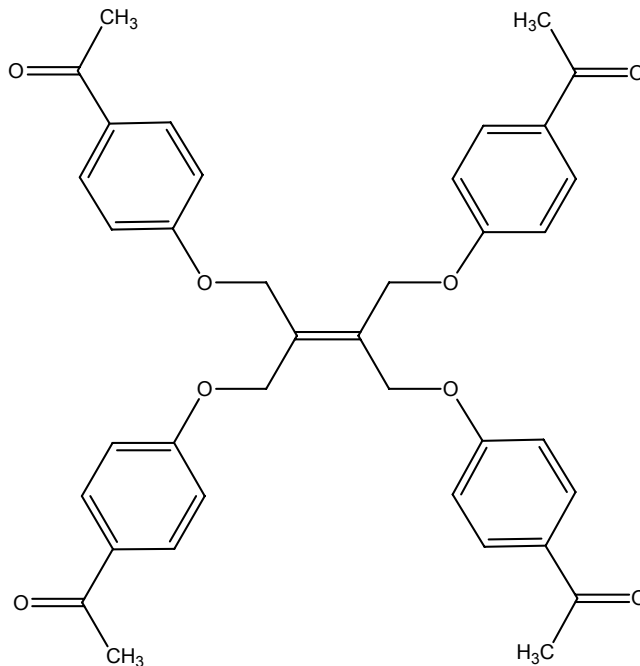
Kütle spektrumu,

Ek şekil 40 'de verilmiştir.

Kapalı formülü: C<sub>38</sub>H<sub>36</sub>O<sub>8</sub>

Molekül ağırlığı: 620.24 g/mol

Sentezlenen 97 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.



**2.11. (4,4'-(2-(1,3-bis(4-benzoilfenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(4,1-fenilen))bis(fenilmetanon)**

Yuvarlak dipli bir balon içersinde bulunan 4-hidroksi benzofenon (11.88 gr, 0.06 mol) ile KOH (3.36 gr, 0,06 mol) absöü alkolde çözülererek 4-hidroksi benzofenon'ın potasyum tuzu oluşturuldu. Üzerine eten-1,1,2,2-tetra-il tetra metilen tetra bromür (6 gr, 0.015 mol) ilave edilerek kurutma tüpü takılı geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda oluşan kalıntı süzöüldü ve sıcak saf su ile yıkandı. Etil alkol ve eterle yıkanarak kurutuldu. Ele geçen ham ürün (25.82 gr, % 54) DMF-etil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutularak 98 nolu bileşik olarak tanımlandı.

E.n: 194-195 °C

98 nolu bileşik için;

IR spektrumu,

Ek şekil 41

ilgili değerler, Tablo 5

<sup>1</sup>H-NMR spektrumu,

Ek şekil 42

ilgili değerler, Tablo 6

<sup>13</sup>C-NMR spektrumu,

Ek şekil 43

ilgili değerler, Tablo 7

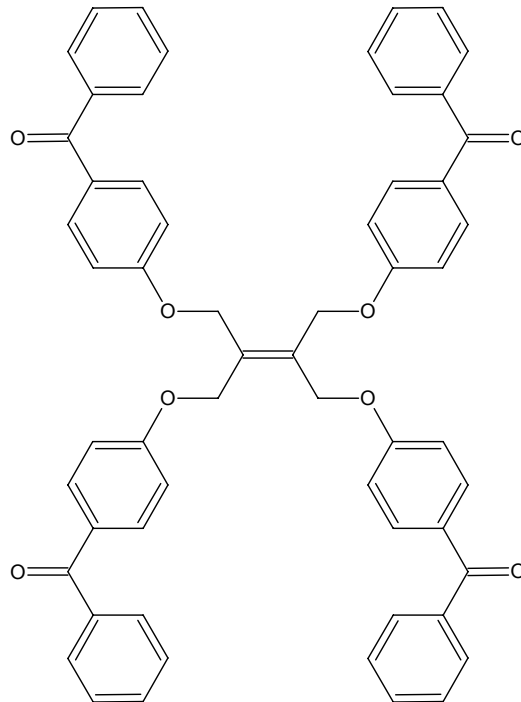
Kütle spektrumu,

Ek şekil 44 'de verilmiştir.

Kapalı formülü: C<sub>58</sub>H<sub>44</sub>O<sub>8</sub>

Molekül ağırlığı: 868.98 g/mol

Sentezlenen 98 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.



**2.12. (2Z,2'Z)-2,2'-(6,6'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi))bis(3-bromo-6,1-fenilen)) bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazinkarbotiyoamid)**

(E)-6,6'-(but-2-en-1,4-diilbis(oksi))bis(3-bromobenzaldehyd) (2.73 gr, 0.006 mol) ile tiyosemikarbazit (1.09 gr, 0.012 mol), yuvarlak dipli bir balonda, yağ banyosunda 180°C de geri soğutucu altında 4 saat kuru kuruya ısıtıldı. Bu sürenin sonunda balona DMF ilave edilerek çözüldü ve süzgeç kağıdından süzüldü. Saf su ilavesi ile çöktürüldü ve tekrar süzüldü. Kalıntı alkolden yıkanarak kurutuldu. Ele geçen ham ürün (2.45 gr, % 68) DMF/alkol/saf sudan kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutularak 101 nolu bileşik olarak tanımlandı. E.n: 258 °C

101 nolu bileşik için;

IR spektrumu,

Ek şekil 45 ilgili değerler, Tablo 8

<sup>1</sup>H-NMR spektrumu,

Ek şekil 46 ilgili değerler, Tablo 9

<sup>1</sup>H-NMR Exchange spektrumu (D<sub>2</sub>O),

Ek şekil 47

<sup>13</sup>C-NMR spektrumu,

Ek şekil 48 ilgili değerler, Tablo 10

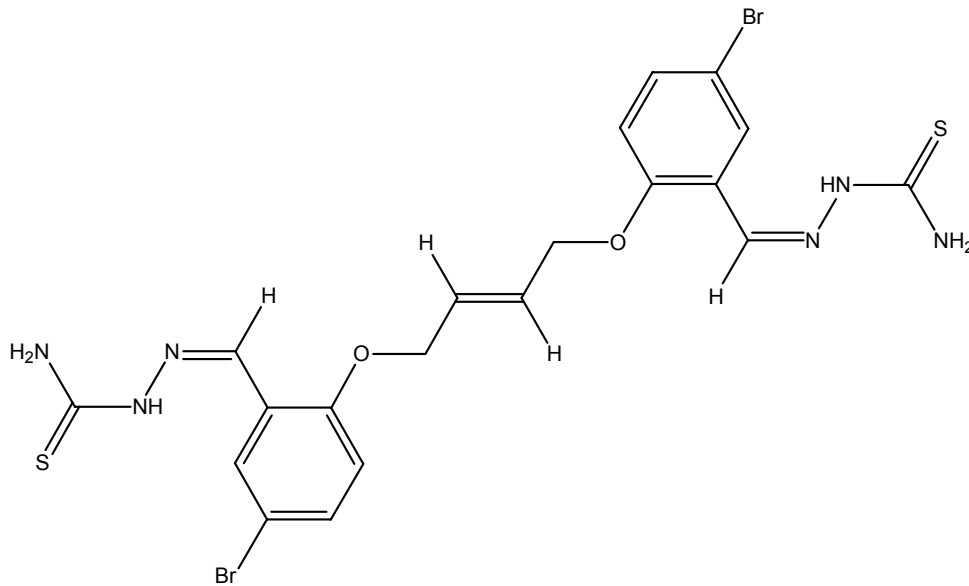
Kütle spektrumu,

Ek şekil 49 'de verilmiştir.

Kapalı formülü: C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

Molekül ağırlığı: 597.95 g/mol

Sentezlenen 101 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.



**2.13. (2Z,2'Z)-2,2'-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi))bis(3-methoksi-4,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazinkarbotiyoamid)**

(E)-4,4'-(but-2-en-1,4-diilbis(oksi))bis(3-metoksibenzaldehyd) (1.50 gr, 0.0042 mol) ile tiyosemikarbazit (0.77 gr, 0.0084 mol) , yuvarlak dipli bir balonda, yağ banyosunda 175°C de geri soğutucu altında 4 saat kuru kuruya ısıtıldı. Bu sürenin sonunda balona DMF ilave edilerek çözüldü ve süzgeç kağıdından süzöldü. Su ilavesi ile çöktüröldü ve tekrar süzöldü. Kalıntı alkolden yıkanarak kurutuldu. Ele geçen ham ürün (1.28 gr, % 61) DMF/alkol/su dan kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulularak 102 nolu bileşik olarak tanımlandı. E.n: 205-206 °C

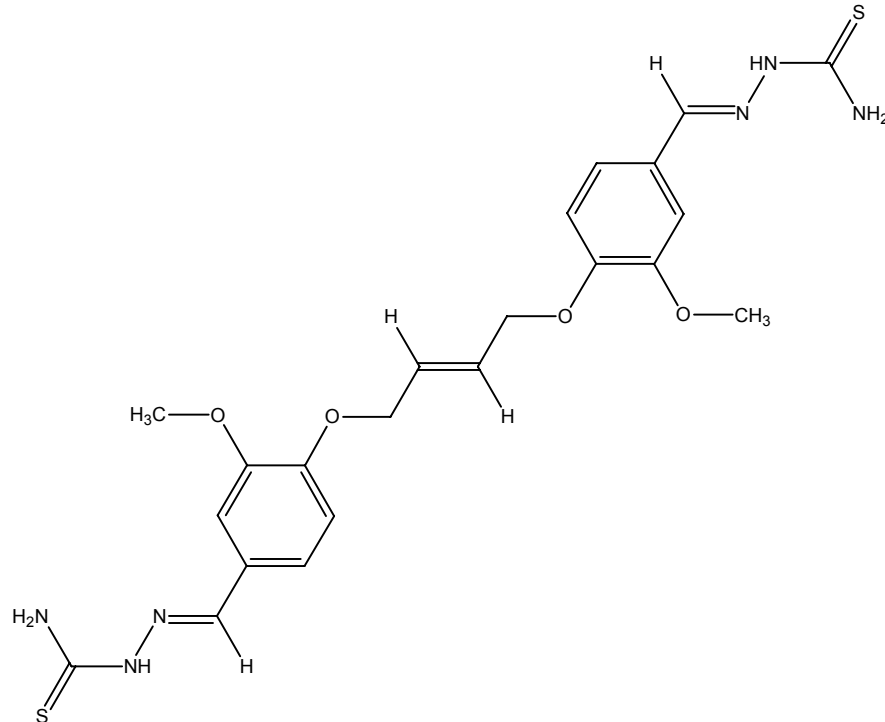
102 nolu bileşik için;

IR spektrumu,	Ek şekil 50	ilgili değerler,	Tablo 8
<sup>1</sup> H-NMR spektrumu,	Ek şekil 51	ilgili değerler,	Tablo 9
<sup>1</sup> H-NMR Exchange spektrumu (D <sub>2</sub> O),	Ek şekil 52		
<sup>13</sup> C-NMR spektrumu,	Ek şekil 53	ilgili değerler,	Tablo 10
Kütle spektrumu,	Ek şekil 54	'de verilmiştir.	

Kapalı formölü: C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>

Molekül ağırlığı: 502.15 g/mol

Sentezlenen 102 nolu bileşiğin yapısal formölü aşağıda gösterilmiştir.



**2.14.(2Z,2'Z)-2,2'-(1,1'-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen))bis(etan-1-il-1-iliden)bis(hidrazinkarbotiyoamid)**

(E)-1,1'-(4,4'-(but-2-en-1,4-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen))diatanon (3.24gr, 0.01 mol) ile tiyosemikarbazit (1.82 gr, 0.02 mol), yuvarlak dipli bir balonda, yağ banyosunda 155 °C de geri soğutucu altında 4 saat kuru kuruya ısıtıldı. Bu sürenin sonunda balona DMF ilave edilerek çözüldü ve süzgeç kağıdından süzüldü. Su ilavesi ile çöktürüldü ve tekrar süzüldü. Kalıntı alkolden yıkanarak kurutuldu. Ele geçen ham ürün (2.74 gr, % 58) DMSO/alkol'den kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulularak 104 nolu bileşik olarak tanımlandı. E.n:229-230 °C

104 nolu bileşik için;

IR spektrumu,

Ek şekil 55

ilgili değerler, Tablo 8

<sup>1</sup>H-NMR spektrumu,

Ek şekil 56

ilgili değerler, Tablo 9

<sup>1</sup>H-NMR Exchange spektrumu (D<sub>2</sub>O),

Ek şekil 57

<sup>13</sup>C-NMR spektrumu,

Ek şekil 58

ilgili değerler, Tablo 10

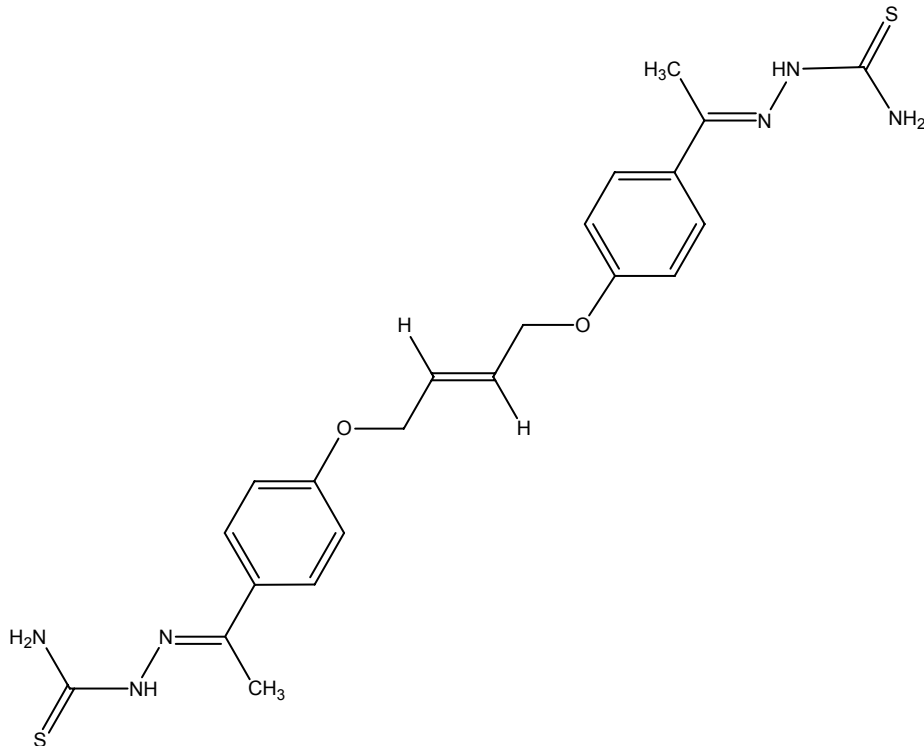
Kütle spektrumu,

Ek şekil 59 'de verilmiştir.

Kapalı formülü: C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

Molekül ağırlığı: 470.61 g/mol

Sentezlenen 104 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.



**2.15. (2Z,2'E)-2,2'-(6,6'-(2-(1,3-bis(4-bromo-2-((E)-(2-karbamotiyoilhidrazon) metilfenoksi)propan-2-iliden) propan-1,3-diil) bis (oksi) bis (3-bromo-6,1-fenilen)) bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazinkarbotiyoamid)**

6,6'-(2-(1,3-bis(4-bromo-2-formilfenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi) bis(3-bromobenzaldehid) (2.2 gr, 0.0025 mol) ile (0.91 gr, 0.010 mol) tiyosemikarbazit, yuvarlak dipli bir balonda, yağ banyosunda 160°C de geri soğutucu altında 4 saat kuru kuruya ısıtıldı. Bu sürenin sonunda balona DMF ilave edilerek çözüldü ve süzgeç kağıdından süzüldü. Su ilavesi ile çöktürüldü ve tekrar süzüldü. Kalıntı alkolden yıkanarak kurutuldu. Ele geçen ham ürün (2.14 gr, %73) DMF/alkol/su dan kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutularak 107 nolu bileşik olarak tanımlandı. E.n: 256°C bozundu ve 263 °C eridi

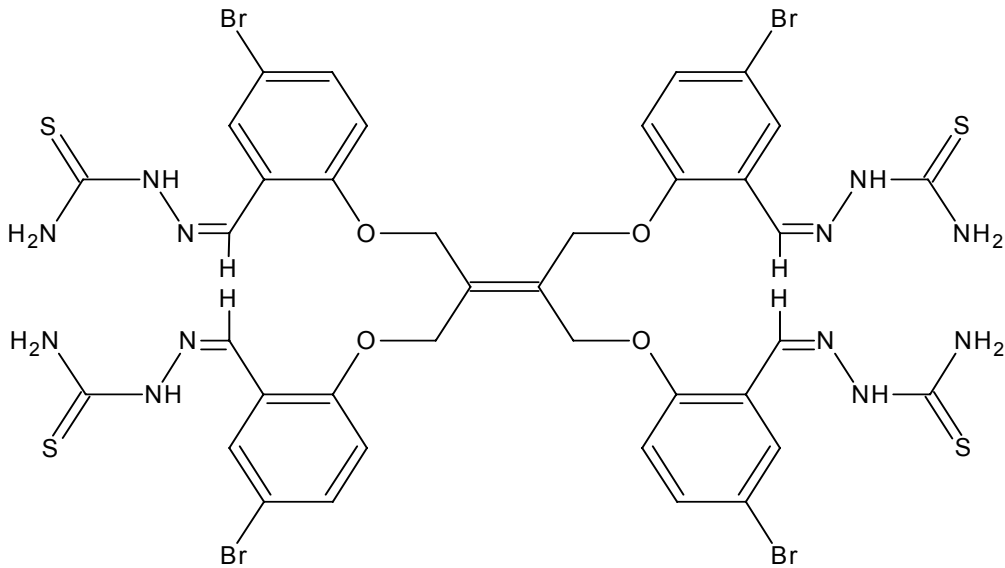
107 nolu bileşik için;

IR spektrumu,	Ek şekil 60	ilgili değerler, Tablo 11
<sup>1</sup> H-NMR spektrumu,	Ek şekil 61	ilgili değerler, Tablo 12
<sup>1</sup> H-NMR Exchange spektrumu (D <sub>2</sub> O),	Ek şekil 62	
<sup>13</sup> C-NMR spektrumu,	Ek şekil 63	ilgili değerler, Tablo 13
Kütle spektrumu,	Ek şekil 64 'de verilmiştir.	

Kapalı formülü: C<sub>38</sub>H<sub>36</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>12</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>

Molekül ağırlığı: 1172.64 g/mol

Sentezlenen 107 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.





**2.16.(2Z,2'E)-2,2'-(4,4'-((E)-2-(1-(4-((E)-(2-karbamotiyoilhidrazon)metil)-2-metoksifenoksi)-3-(4-((Z)-(2-karbamotiyoilhidrazon)metil)-2-metoksifenoksi)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(3-metoksi-4,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazinkarbotiyoamid)**

4,4'-(2-(1,3-bis(4-formil-2-metoksifenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(3-metoksibenzaldehid) (1.71 gr, 0.0025 mol) ile tiyosemikarbazit (0.91 gr, 0.010 mol), yuvarlak dipli bir balonda, yağ banyosunda 160°C de geri soğutucu altında 4 saat kuru kuruya ısıtıldı. Bu sürenin sonunda balona DMF ilave edilerek çözüldü ve süzgeç kağıdından süzüldü. Saf su ilavesi ile çöktürüldü ve tekrar süzüldü. Kalıntı alkolden yıkanarak kurutuldu. Ele geçen ham ürün (1.54 gr, % 63) DMF/alkol/su dan kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutularak 108 nolu bileşik olarak tanımlandı. E.n:207-209 °C

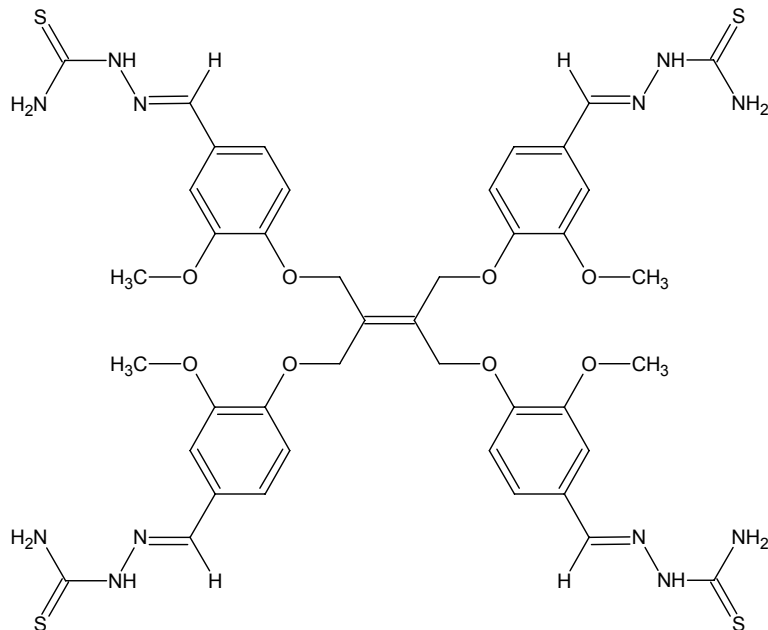
108 nolu bileşik için;

IR spektrumu,	Ek şekil 65	ilgili değerler, Tablo 11
<sup>1</sup> H-NMR spektrumu,	Ek şekil 66	ilgili değerler, Tablo 12
<sup>1</sup> H-NMR Exchange spektrumu (D <sub>2</sub> O),	Ek şekil 67	
<sup>13</sup> C-NMR spektrumu,	Ek şekil 68	ilgili değerler, Tablo 13
Kütle spektrumu,	Ek şekil 69	'de verilmiştir.

Kapalı formülü: C<sub>42</sub>H<sub>48</sub>N<sub>12</sub>O<sub>8</sub>S<sub>4</sub>

Molekül ağırlığı: 977.15 g/mol

Sentezlenen 108 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.



**2.17.(2Z,2'E)-2,2'-(2,2'-((2E)-2-(1-(1-((2-karbamotiyoilhidrazon)metil)naftalen-2-iloksi)-3-(1-((E)-(2-karbamotiyoilhidrazon)metil)naftalen-2-iloksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(naftalen-2,1-diil))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazinkarbotiyoamid)**

2,2'-(2,3-bis((1-formilnaftalen-2-iloksi)metil)but-2-en-1,4-diil)bis(oksi)di-1-naftaldehid (4 gr, 0.0052 mol) ile tiyosemikarbazit (2.86 gr, 0.031 mol), yuvarlak dipli bir balonda, yağ banyosunda 160°C de geri soğutucu altında 4 saat kuru kuruya ısıtıldı. Bu sürenin sonunda balona DMF ilave edilerek çözüldü ve süzgeç kağıdından süzüldü. Saf su ilavesi ile çöktürüldü ve tekrar süzüldü. Kalıntı alkolden yıkanarak kurutuldu. Ele geçen ham ürün (4.52 gr, % 82) DMF/alkol/su dan kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutularak 109 nolu bileşik olarak tanımlandı. E.n:201-202 °C

109 nolu bileşik için;

IR spektrumu, Ek şekil 70 ilgili değerler, Tablo 11

<sup>1</sup>H-NMR spektrumu, Ek şekil 71 ilgili değerler, Tablo 12

<sup>1</sup>H-NMR Exchange spektrumu (D<sub>2</sub>O), Ek şekil 72

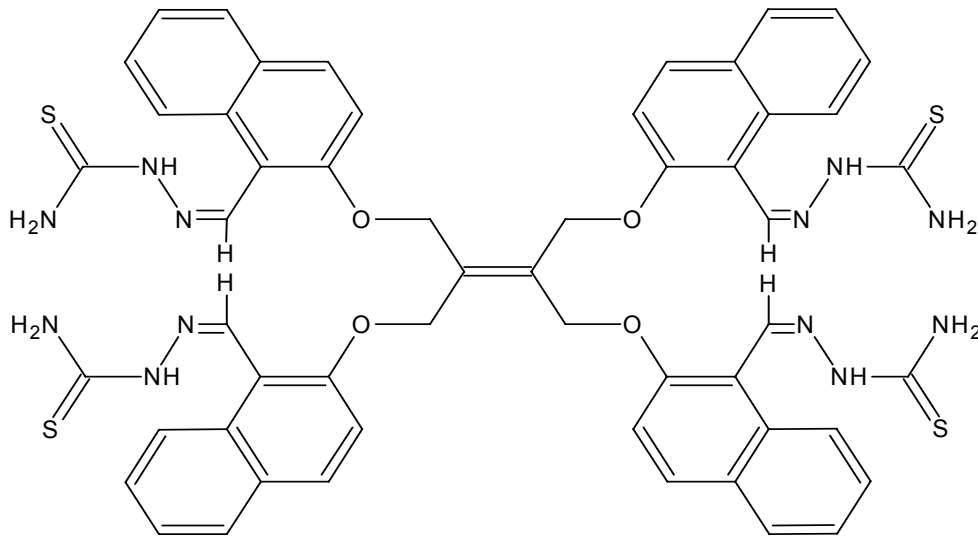
<sup>13</sup>C-NMR spektrumu, Ek şekil 73 ilgili değerler, Tablo 13

Kütle spektrumu, Ek şekil 74 'de verilmiştir.

Kapalı formülü: C<sub>54</sub>H<sub>48</sub>N<sub>12</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>

Molekül ağırlığı: 1057.29 g/mol

Sentezlenen 109 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.



**2.18.(2Z,2'E)-2,2'-(1,1'(4,4'-(2\_(1,3-bis(4-((Z)-1-(2-karbamotiyoil)hidrazon) etil)fenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(4,1-fenilen))bis (etan-1-il-1-iliden)bis (hidrazinkarbotiyoamid)**

1,1'-(4,4'-(2-(1,3-bis(4-asetilfenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis (4,1-fenilen))dianon (6.2 gr, 0.01 mol) ile tiyosemikarbazit (3.64 gr, 0.04 mol), yuvarlak dipli bir balonda, yağ banyosunda 160°C de geri soğutucu altında 4 saat kuru kuruya ısıtıldı. Bu sürenin sonunda balona DMF ilave edilerek çözüldü ve süzgeç kağıdından süzüldü. Saf su ilavesi ile çöktürüldü ve tekrar süzüldü. Kalıntı alkolden yıkanarak kurutuldu. Ele geçen ham ürün (7.68 gr, % 78) DMF/alkol/su dan kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutularak 110 nolu bileşik olarak tanımlandı. E.n: 98 °C

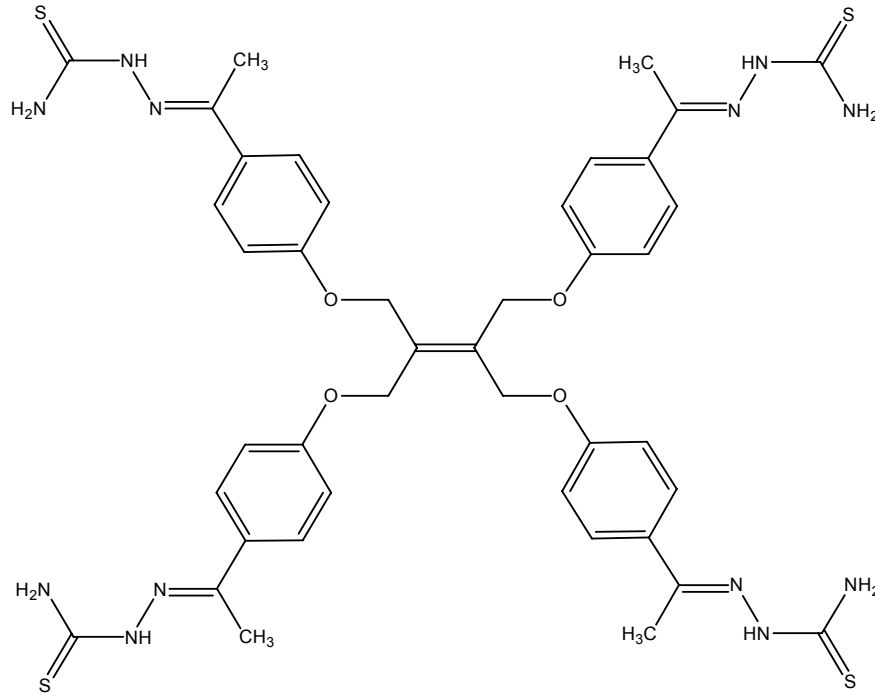
110 nolu bileşik için;

IR spektrumu,	Ek şekil 75	ilgili değerler,	Tablo 11
<sup>1</sup> H-NMR spektrumu,	Ek şekil 76	ilgili değerler,	Tablo 12
<sup>1</sup> H-NMR Exchange spektrumu (D <sub>2</sub> O),	Ek şekil 77		
<sup>13</sup> C-NMR spektrumu,	Ek şekil 78	ilgili değerler,	Tablo 13
Kütle spektrumu,	Ek şekil 79	'de verilmiştir.	

Kapalı formülü: C<sub>42</sub>H<sub>48</sub>N<sub>12</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>

Molekül ağırlığı: 913.17 g/mol

Sentezlenen 110 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.



**2.19.(2Z,2'Z)-2,2'-(6,6'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi))bis(3-bromo-6,1-fenilen)) bis(metan-1-il-1-iliden)bis(N-metilhidrazinkarbotiyoamid)**

(E)-6,6'-(but-2-en-1,4-diilbis(oksi))bis(3-bromobenzaldahid) (2.73 gr, 0.006 mol) ile 4-metil tiyosemikarbazit (1.26 gr, 0.012mol), yuvarlak dipli bir balonda, yağ banyosunda 180°C de geri soğutucu altında 4 saat kuru kuruya ısıtıldı. Bu sürenin sonunda balona DMF ilave edilerek çözüldü ve süzgeç kağıdından süzöldü. Saf su ilavesi ile çöktüröldü ve tekrar süzöldü. Kalıntı etil alkolden yıkanarak kurutuldu. Ele geçen ham ürün (2.76 gr, % 73) DMSO/etilalkol'den kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutularak 112 nolu bileşik olarak tanımlandı. E.n: 254 °C

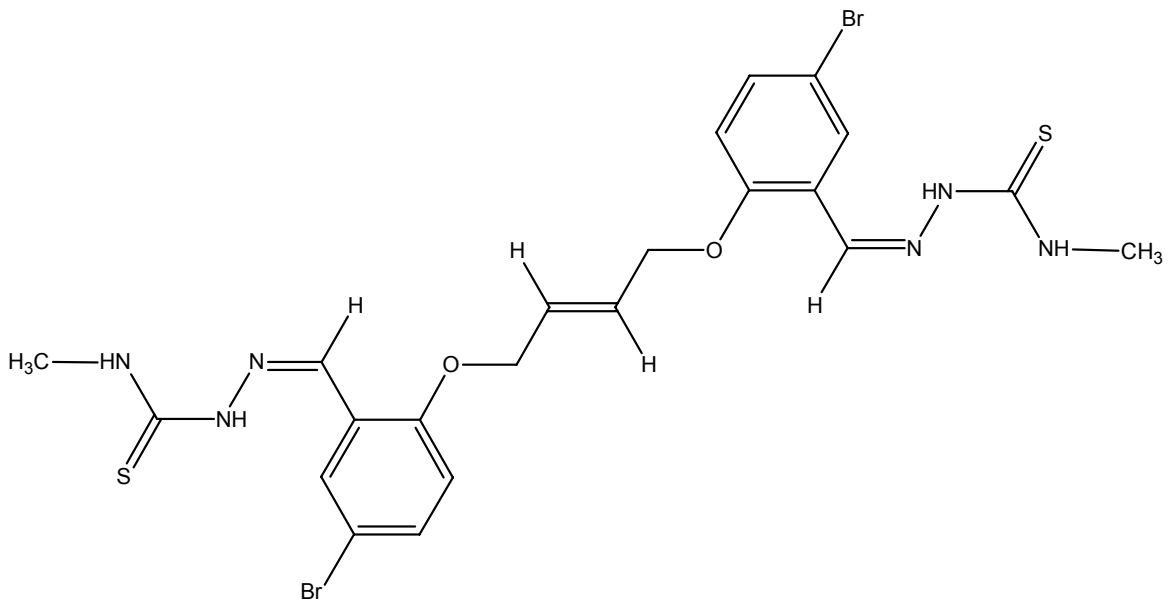
112 nolu bileşik için;

IR spektrumu,	Ek şekil 80	ilgili değerler, Tablo 14
<sup>1</sup> H-NMR spektrumu,	Ek şekil 81	ilgili değerler, Tablo 15
<sup>1</sup> H-NMR Exchange spektrumu (D <sub>2</sub> O),	Ek şekil 82	
<sup>13</sup> C-NMR spektrumu,	Ek şekil 83	ilgili değerler, Tablo 16
Kütle spektrumu,	Ek şekil 84	'de verilmiştir.

Kapalı formölü: C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

Molekül ağırlığı: 625.98 g/mol

Sentezlenen 112 nolu bileşiğin yapısal formölü aşağıda gösterilmiştir.



**2.20.(2Z,2'Z)-2,2'-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi))bis(3-methoksi-4,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(N-metilhidrazinkarbotiyoamid)**

(E)-4,4'-(but-2-en-1,4-diilbis(oksi))bis(3-metoksibenzaldahid) (1.50 gr, 0.0042 mol) ile 4-metil tiyosemikarbazit (0.89 gr, 0.0084 mol), yuvarlak dipli bir balonda, yağ banyosunda 180°C de geri soğutucu altında 4 saat kuru kuruya ısıtıldı. Bu sürenin sonunda balona DMF ilave edilerek çözüldü ve süzgeç kağıdından süzöldü. Saf su ilavesi ile çöktüröldü ve tekrar süzöldü. Kalıntı etil alkolden yıkanarak kurutuldu. Ele geçen ham ürün (1.43 gr, % 65) DMF/alkol den kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutularak 113 nolu bileşik olarak tanımlandı. E.n: 202 °C

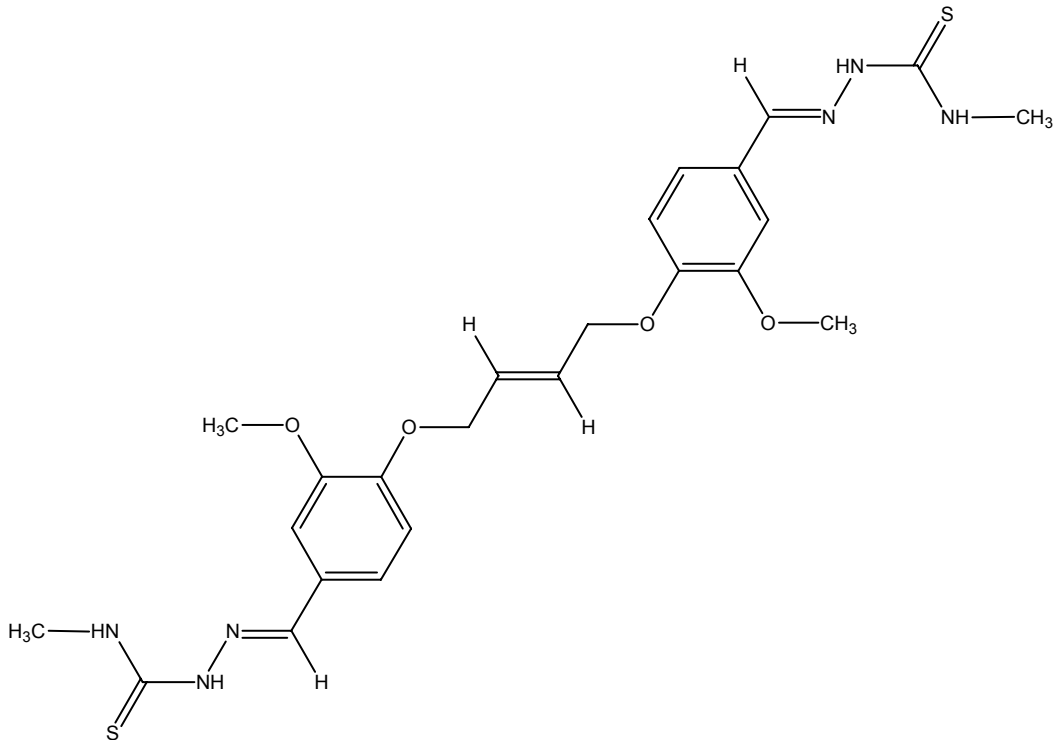
113 nolu bileşik için;

IR spektrumu,	Ek şekil 85	ilgili değerler, Tablo 14
<sup>1</sup> H-NMR spektrumu,	Ek şekil 86	ilgili değerler, Tablo 15
<sup>1</sup> H-NMR Exchange spektrumu (D <sub>2</sub> O),	Ek şekil 87	
<sup>13</sup> C-NMR spektrumu,	Ek şekil 88	ilgili değerler, Tablo 16
Kütle spektrumu,	Ek şekil 89 'de verilmiştir.	

Kapalı formölü: C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>

Molekül ağırlığı:530.18 g/mol

Sentezlenen 113 nolu bileşiğin yapısal formölü aşağıda gösterilmiştir.



**2.21.(2Z,2'Z)-2,2'-(2,2'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi))bis(naftalen-2,1-diil))bis  
(metan-1-il-1-iliden)bis(N-metilhidrazinkarbotiyoamid)**

(E)-2,2'-(but-2-en-1,4-diilbis(oksi))di-1-naftaldehid (2.38 gr, 0.006 mol) ile 4-metil tiyosemikarbazit (1.26 gr, 0.012mol), yuvarlak dipli bir balonda, yağ banyosunda 165°C de geri soğutucu altında 4 saat kuru kuruya ısıtıldı. Bu sürenin sonunda balona DMF ilave edilerek çözüldü ve süzgeç kağıdından süzüldü. Saf su ilavesi ile çöktürüldü ve tekrar süzüldü. Kalıntı etil alkolden yıkanarak kurutuldu. Ele geçen ham ürün (2.48 gr, % 72) DMF/ etil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulularak 114 nolu bileşiği olarak tanımlandı. E.n: 228 °C

114 nolu bileşik için;

IR spektrumu,

Ek şekil 90

ilgili değerler, Tablo 14

<sup>1</sup>H-NMR spektrumu,

Ek şekil 91

ilgili değerler, Tablo 15

<sup>1</sup>H-NMR Exchange spektrumu (D<sub>2</sub>O),

Ek şekil 92

<sup>13</sup>C-NMR spektrumu,

Ek şekil 93

ilgili değerler, Tablo 16

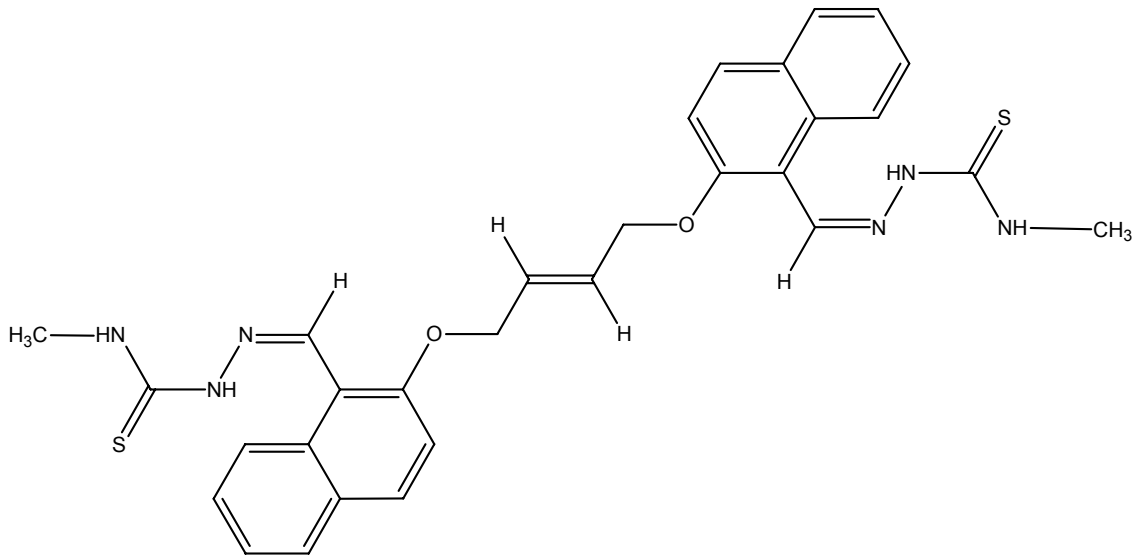
Kütle spektrumu,

Ek şekil 94 'de verilmiştir.

Kapalı formülü: C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

Molekül ağırlığı:542.16 g/mo

Sentezlenen 114 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.



**2.22.(2Z,2'Z)-2,2'-(1,1'-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen))bis(etan-1-il-1-iliden))bis(N-metilhidrazinkarbotiyoamid)**

(E)-1,1'-(4,4'-(but-2-en-1,4-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen))diatanon (3.24 gr, 0.01 mol) ile 4-metil tiyosemikarbazit (2.10 gr, 0.02 mol), yuvarlak dipli bir balonda, yağ banyosunda 140 °C de geri soğutucu altında 4 saat kuru kuruya ısıtıldı. Bu sürenin sonunda balona DMF ilave edilerek çözüldü ve süzgeç kağıdından süzüldü. Saf su ilavesi ile çöktürüldü ve tekrar süzüldü. Kalıntı etil alkolden yıkanarak kurutuldu. Ele geçen ham ürün (2.97 gr, % 60) DMF/etilalkol den kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutularak 115 nolu bileşik olarak tanımlandı. E.n: 246-247 °C

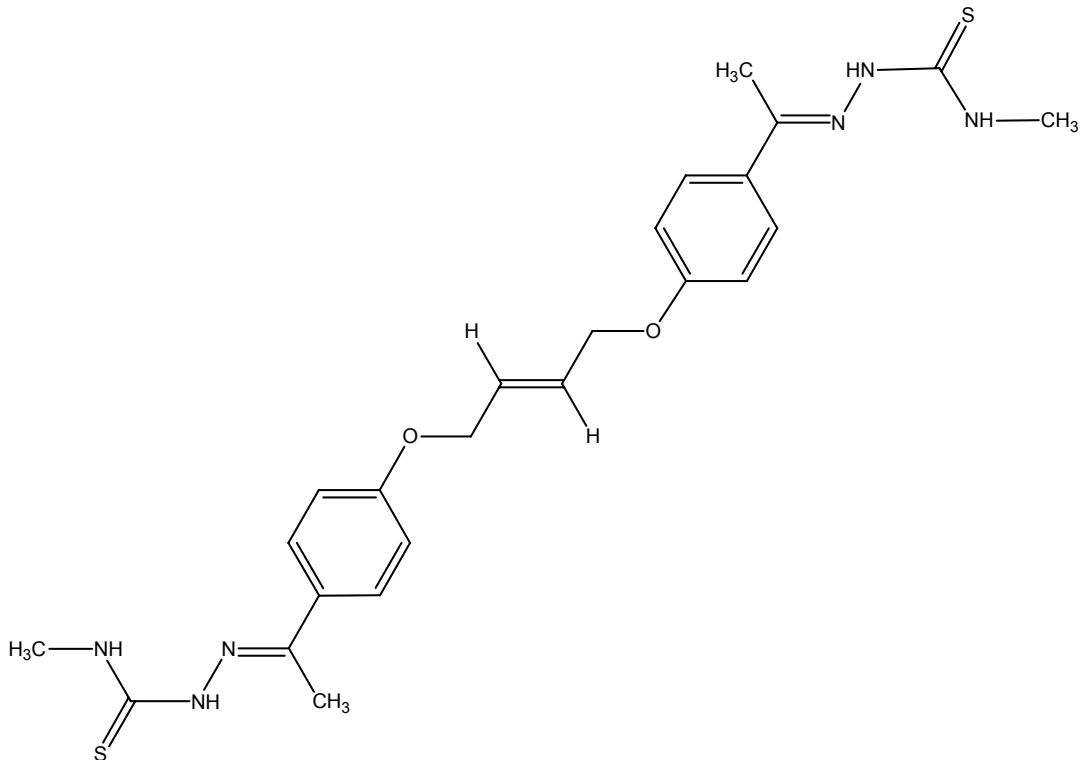
115 nolu bileşik için;

IR spektrumu,	Ek şekil 95	ilgili değerler, Tablo 14
<sup>1</sup> H-NMR spektrumu,	Ek şekil 96	ilgili değerler, Tablo 15
<sup>1</sup> H-NMR Exchange spektrumu (D <sub>2</sub> O),	Ek şekil 97	
<sup>13</sup> C-NMR spektrumu,	Ek şekil 98	ilgili değerler, Tablo 16
Kütle spektrumu,	Ek şekil 99	'de verilmiştir.

Kapalı formülü: C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

Molekül ağırlığı:498.67 g/mol

Sentezlenen 115 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.



**2.23.(2Z,2'E)-2,2'-(6,6'-(2-(1,3-bis(4-bromo-2-((E)-2-(metilkarbamotiyoil)hidrazon)metil)fenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(3-bromo-6,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(N-metilhidrazinkarbo-tiyamid)**

6,6'-(2-(1,3-bis(4-bromo-2-formilfenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(3-bromobenzaldehid) (4.4 gr, 0.005 mol) ile 4-metil tiyosemikarbazit (2.1 gr, 0.020 mol), yuvarlak dipli bir balonda, yağ banyosunda 160°C de geri soğutucu altında 4 saat kuru kuruya ısıtıldı. Bu sürenin sonunda balona DMF ilave edilerek çözüldü ve süzgeç kağıdından süzüldü. Saf su ilavesi ile çöktürüldü ve tekrar süzüldü. Kalıntı etil alkolden yıkanarak kurutuldu. Ele geçen ham ürün (4.59 gr, % 75) DMF/etil alkol'den kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutularak 117 nolu bileşik olarak tanımlandı.

E.n: 234-235 °C

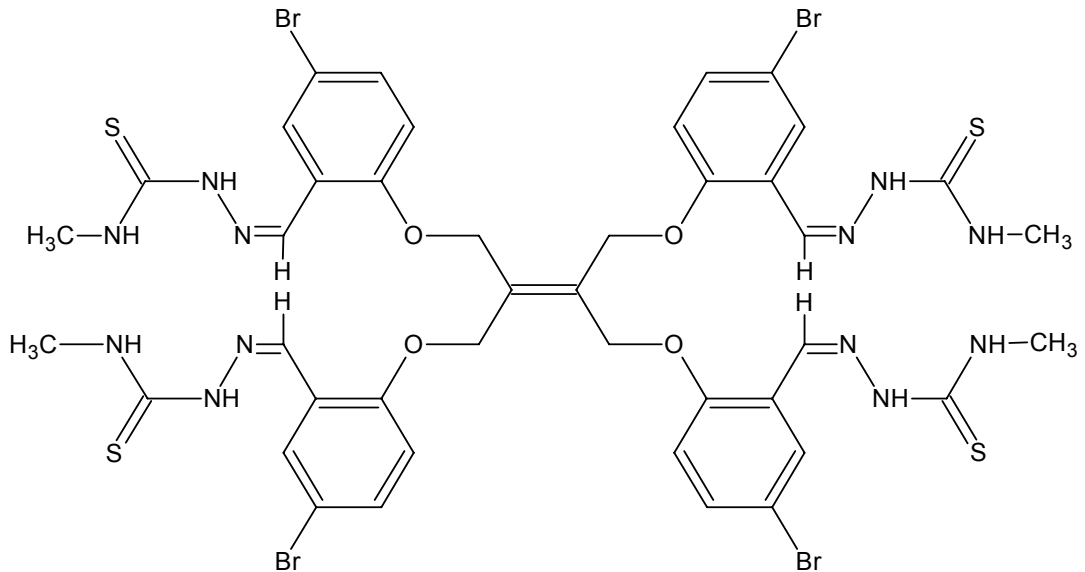
117 nolu bileşik için;

IR spektrumu,	Ek şekil 100	ilgili değerler,	Tablo 17
<sup>1</sup> H-NMR spektrumu,	Ek şekil 101	ilgili değerler,	Tablo 18
<sup>1</sup> H-NMR Exchange spektrumu (D <sub>2</sub> O),	Ek şekil 102		
<sup>13</sup> C-NMR spektrumu,	Ek şekil 103	ilgili değerler,	Tablo 19
Kütle spektrumu,	Ek şekil 104	'de verilmiştir.	

Kapalı formülü: C<sub>42</sub>H<sub>44</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>12</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>

Molekül ağırlığı: 1228.74 g/mol

Sentezlenen 117 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.







**2.25.(2Z,2'E)-2,2'-(2,2'-((2E)-2-(1-(1-((2-(metilkarbamotiyoil)hidrazon)metil)naftalen-2-iloksi)-3-(1-((E)-(2-metilkarbamotiyoil)hidrazon)metil)naftalen-2-iloksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(naftalen-2,1-diil))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(N-metilhidrazinkarbotiyoamid)**

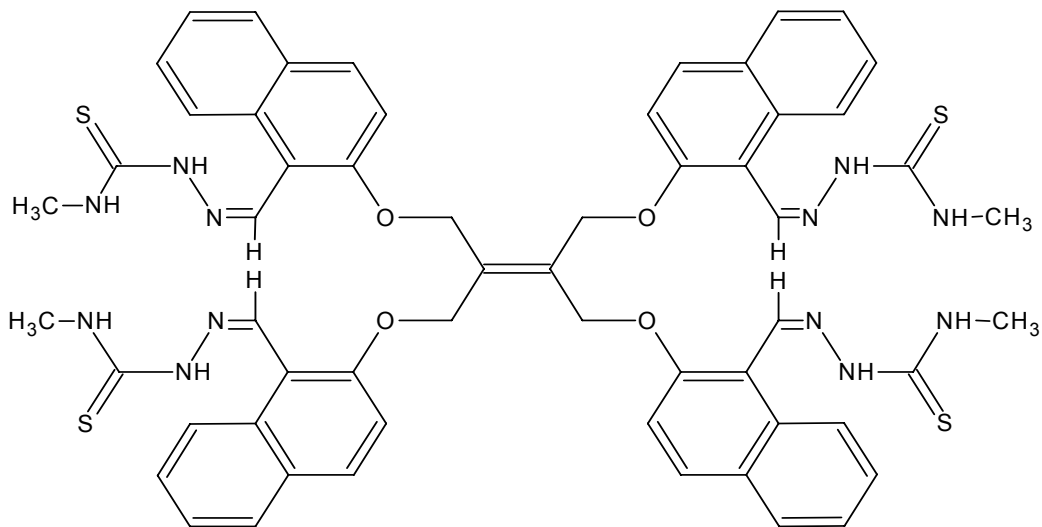
2,2'-(2,3-bis((1-formilnaftalen-2-iloksi)metil)but-2-en-1,4-diil)bis(oksi)di-1-naftaldehid (4.0 gr, 0.0052 mol) ile 4-metil tiyosemikarbazit (2.18 gr, 0.021 mol), yuvarlak dipli bir balonda yağ banyosunda 160°C de geri soğutucu altında 4 saat kuru kuruya ısıtıldı. Bu sürenin sonunda balona DMF ilave edilerek çözüldü ve süzgeç kağıdından süzüldü. Saf su ilavesi ile çöktürüldü ve tekrar süzüldü. Kalıntı etil alkolden yıkanarak kurutuldu. Ele geçen ham ürün (5.39 gr, % 63) DMSO/etilalkol'den kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutularak 119 nolu bileşik olarak tanımlandı. E.n: 238-239 °C 119 nolu bileşik için;

IR spektrumu,	Ek şekil 110	ilgili değerler,	Tablo 17
<sup>1</sup> H-NMR spektrumu,	Ek şekil 111	ilgili değerler,	Tablo 18
<sup>1</sup> H-NMR Exchange spektrumu (D <sub>2</sub> O),	Ek şekil 112		
<sup>13</sup> C-NMR spektrumu,	Ek şekil 113	ilgili değerler,	Tablo 19
Kütle spektrumu,	Ek şekil 114	'de verilmiştir.	

Kapalı formülü: C<sub>58</sub>H<sub>56</sub>N<sub>12</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>

Molekül ağırlığı: 1113.40 g/mol

Sentezlenen 119 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.



**2.26.(2Z,2'E)-2,2'-(1,1'(4,4'-(2-(1,3-bis(4-((Z)-1-(2-metilkarbamotiyoil)hidrazon)etil)fenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(4,1-fenilen))bis(etan-1-il-1-iliden)bis(N-metilhidrazinkarbotiyoamid)**

1,1'-(4,4'-(2-(1,3-bis(4-asetilfenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(4,1-fenilen))dietanon (6.2 gr, 0.01 mol) ile 4-metil tiyosemikarbazit (4.2 gr, 0.04 mol), yuvarlak dipli bir balonda, yağ banyosunda 165°C de geri soğutucu altında 4 saat kuru kuruya ısıtıldı. Bu sürenin sonunda balona DMF ilave edilerek çözüldü ve süzgeç kağıdından süzöldü. Saf su ilavesi ile çöktüröldü ve tekrar süzöldü. Kalıntı etil alkolden yıkanarak kurutuldu. Ele geçen ham ürün (4.74 gr, % 49) DMSO/etil alkol'den kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulularak 120 nolu bileşik olarak tanımlandı. E.n: 115 °C

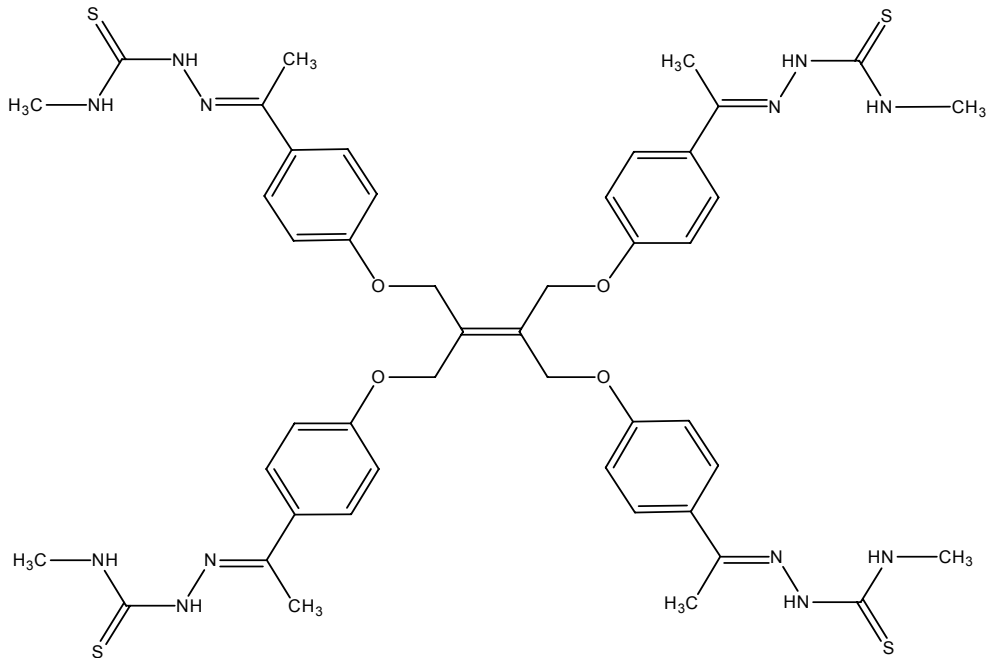
120 nolu bileşik için;

IR spektrumu,	Ek şekil 115	ilgili değerler,	Tablo 17
<sup>1</sup> H-NMR spektrumu,	Ek şekil 116	ilgili değerler,	Tablo 18
<sup>1</sup> H-NMR Exchange spektrumu (D <sub>2</sub> O),	Ek şekil 117		
<sup>13</sup> C-NMR spektrumu,	Ek şekil 118	ilgili değerler,	Tablo 19
Kütle spektrumu,	Ek şekil 119	'de verilmiştir.	

Kapalı formölü: C<sub>46</sub>H<sub>56</sub>N<sub>12</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>

Molekül ağırlığı: 968.34 g/mol

Sentezlenen 120 nolu bileşiğin yapısal formölü aşağıda gösterilmiştir.



**2.27.(Z)-etil 2-((Z)-(5-bromo-2-((E)-4-(4-bromo-2-((E)-((Z)-5-(etoksikarbonil)-4-metiltiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)metil)fenoksi)but-2-eniloksi)benziliden)hidrazono)-4-metil-2,3-dihidrotiyazol-5-karboksilat**

İki boyunlu yuvarlak dipli bir balon içerisinde bulunan (0.600 gr, 0.001 mol) (2Z,2'Z)-2,2'-(6,6'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi)bis(3-bromo-6,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazinkarbotiyamid)'in 50 ml absolu alkol içerisindeki çözeltisine damlatma hunisinden damla damla (0.287 ml, 0.002 mol) etil-2-kloro asetoasetat ilave edildikten sonra nihai karışım CaCl<sub>2</sub> tüpü takılı bir geri soğutucu altında 80 saat kaynatıldı. Bu sürenin sonunda soğutulan çözeltide çöken katı kısım süzüldü. Elde edilen ürün birkaç kez saf su ve etil alkolle yıkandı. Daha sonra desikatörde kurutuldu. Ele geçen ham ürün (0.394 gr, % 48) DMF/etil asetat'dan kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutularak 124 nolu bileşik olarak tanımlandı. E.n: 158 °C'de bozundu, 217°C'de eridi.

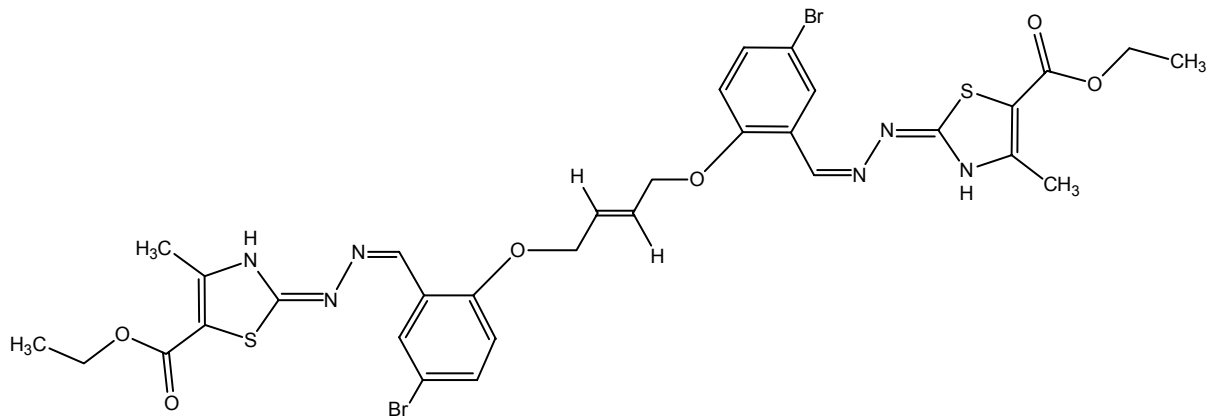
124 nolu bileşik için;

IR spektrumu,	Ek şekil 120	ilgili değerler, Tablo 20
<sup>1</sup> H-NMR spektrumu,	Ek şekil 121	ilgili değerler, Tablo 21
<sup>1</sup> H-NMR Exchange spektrumu (D <sub>2</sub> O),	Ek şekil 122	
<sup>13</sup> C-NMR spektrumu,	Ek şekil 123	ilgili değerler, Tablo 22
Kütle spektrumu,	Ek şekil 124'de verilmiştir.	

Kapalı formülü: C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>

Molekül ağırlığı: 820.57 g/mol

Sentezlenen 124 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.



**2.28.(2Z,2'Z)dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis (oksi) bis (3-metoksi-4,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden))bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis(4-metil-2,3-dihidrotiyazol-5-karboksilat)**

İki boyunlu yuvarlak dipli bir balon içerisinde bulunan (0.502 gr, 0.001 mol) (2Z,2'Z)-2,2'-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi)bis(3-metoksi-4,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden))bis(hidrazinkarbotiyoamid)'in 60 ml absolu alkol içerisindeki çözeltisine damlatma hunisinden damla damla (0.430 ml, 0.003 mol) etil-2-kloro asetoasetat ilave edildikten sonra nihai karışım CaCl<sub>2</sub> tüpü takılı bir geri soğutucu altında 80 saat kaynatıldı. Bu sürenin sonunda soğutulan çözeltide çöken katı kısım süzüldü. Elde edilen ürün birkaç kez saf su ve etil alkolle yıkandı. Daha sonra desikatörde kurutuldu. Ele geçen ham ürün (0.346 gr, % 48) DMF/etil alkol'den kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutularak 125 nolu bileşik olarak tanımlandı. E.n:170°C'de bozundu ve 192°C'de eridi.

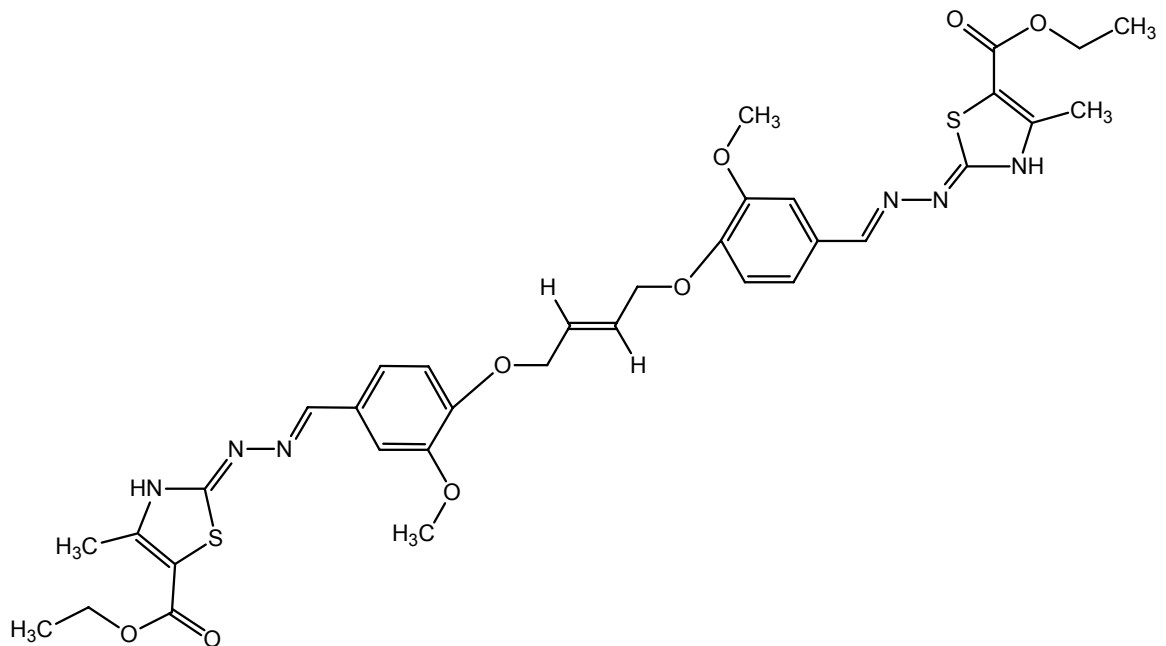
125 nolu bileşik için;

IR spektrumu,	Ek şekil 125	ilgili değerler, Tablo 20
<sup>1</sup> H-NMR spektrumu,	Ek şekil 126	ilgili değerler, Tablo 21
<sup>13</sup> C-NMR spektrumu,	Ek şekil 127	ilgili değerler, Tablo 22
Kütle spektrumu,	Ek şekil 128'de verilmiştir.	

Kapalı formülü: C<sub>34</sub>H<sub>38</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>

Molekül ağırlığı: 722.83 g/mol

Sentezlenen 125 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.



**2.29. (2Z,2'Z)dietyl 2,2'-((2Z,2'Z)-(1,1'-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis (oksi) bis (4,1-fenilen))bis(etan-1-il-1-iliden)bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis(4-metil-2,3-dihidro tiyazol-5-karboksilat)**

İki boyunlu yuvarlak dipli bir balon içersinde bulunan (0.705 gr 0.0015 mol) (2Z,2'Z)-2,2'-(1,1'-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis (oksi) bis (4,1-fenilen)) bis (etan-1-il-1-iliden)bis(hidrazinkarbotiyoamid)'in 60 ml absolu alkol içersindeki çözeltilisine damlatma hunisinden damla damla (0.431 ml,0.0030 mol) etil-2-kloro asetoasetat ilave edildikten sonra nihai karışım CaCl<sub>2</sub> tüpü takılı bir geri soğutucu altında 80 saat kaynatıldı. Bu sürenin sonunda soğutulan çözeltilide çöken katı kısım süzöldü. Elde edilen ürün birkaç kez saf su ve etil alkolle yıkandı. Daha sonra desikatörde kurutuldu. Ele geçen ham ürün (0.541 gr, 53 %) DMF/eter'den kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulularak 127 nolu bileşik olarak tanımlandı. E.n: 144-145 °C

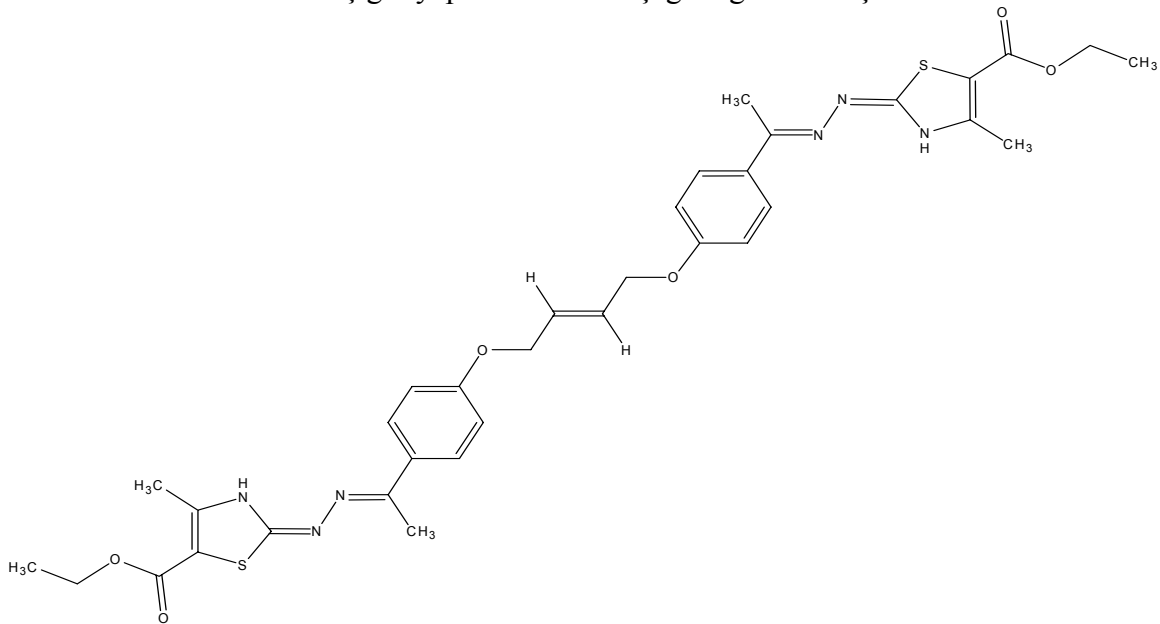
127 nolu bileşik için;

IR spektrumu,	Ek şekil 129	ilgili değerler, Tablo 21
<sup>1</sup> H-NMR spektrumu,	Ek şekil 130	ilgili değerler, Tablo 22
<sup>1</sup> H-NMR Exchange spektrumu (D <sub>2</sub> O),	Ek şekil 131	
<sup>13</sup> C-NMR spektrumu,	Ek şekil 132	ilgili değerler, Tablo 23
Kütle spektrumu,	Ek şekil 133'	de verilmiştir.

Kapalı formülü: C<sub>34</sub>H<sub>38</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>

Molekül ağırlığı: 690.83 g/mol

Sentezlenen 127 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.



**2.30.(2Z,2'Z)-dietil 2,2' - ((2Z,2'Z) -(6,6'-((Z)-2,3-bis((4-bromo-2-((E)-((Z)-(5-etoksikarbonil)-4-metiltiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)metil)fenoksi)metil)but-2-en-1,4-diil)bis(oksi)bis(3-bromo-6,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis(4-metil-2,3-dihidrotiyazol-5-karboksilat)**

İki boyunlu yuvarlak dipli bir balon içerisinde bulunan (0.586 gr , 0.0005 mol) ((2Z,2'E)-2,2'-(6,6'-(2-(1,3-bis(4-bromo-2-((E)-(2-karbamotiyoilhidrazon)metil)fenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(3-bromo-6,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazinkarbotiyamid)'in 60 ml absolu alkol içerisindeki çözeltisine damlatma hunisinden damla damla (0.287 ml,0.0020 mol) etil-2-kloro asetoasetat ilave edildikten sonra nihai karışım CaCl<sub>2</sub> tüpü takılı bir geri soğutucu altında 80 saat reflaks edildi. Bu sürenin sonunda soğutulan çözeltide çöken katı kısım süzüldü. Elde edilen ürün birkaç kez saf su ve etil alkolle yıkandı. Daha sonra desikatörde kurutuldu. Ele geçen ürün (0.45 gr , % 55) DMF/etil asetat/alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulularak 131 bileşiği olarak tanımlandı. E.n: 289-290 °C

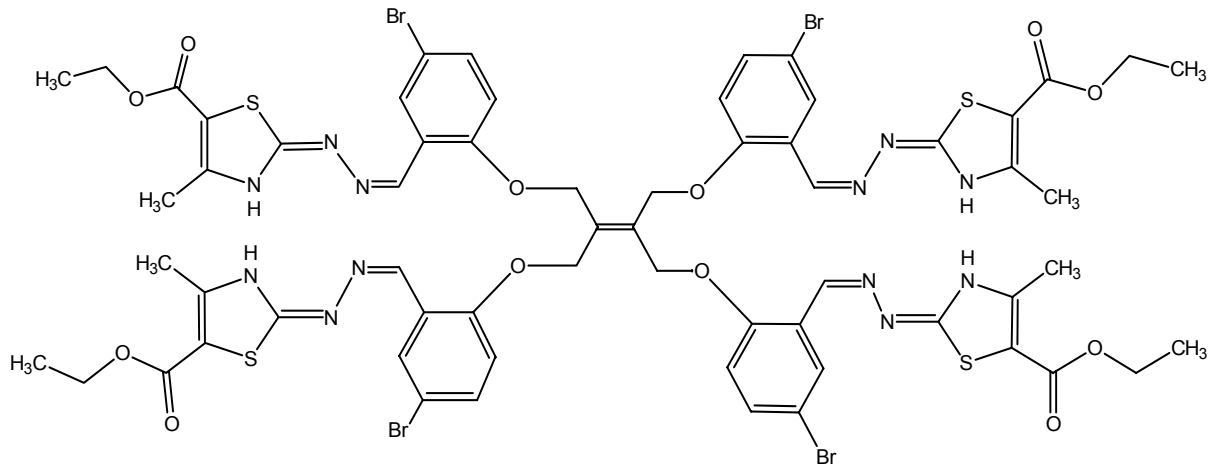
131 nolu bileşik için;

IR spektrumu,	Ek şekil 134	ilgili değerler,	Tablo 20
<sup>1</sup> H-NMR spektrumu,	Ek şekil 135	ilgili değerler,	Tablo 21
<sup>1</sup> H-NMR Exchange spektrumu (D <sub>2</sub> O),	Ek şekil 136		
<sup>13</sup> C-NMR spektrumu,	Ek şekil 137	ilgili değerler,	Tablo 22
Kütle spektrumu,	Ek şekil 138'de verilmiştir.		

Kapalı formülü: C<sub>63</sub>H<sub>62</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>12</sub>O<sub>12</sub>S<sub>4</sub>

Molekül ağırlığı: 1627.12 g/mol

Sentezlenen 131 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.



**2.31.(2Z,2'Z)-dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(4,4'-((E)-2,3-bis((4-((E)-(Z)-(5-(etoksikarbonil)-4-metiltiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)metil)-2-metoksifenoksi)metil)but-2-en-1,4-diil)bis(oksi)bis(3-metoksi-4,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis(4-metil-2,3-dihidrotiyazol-5-karboksilat)**

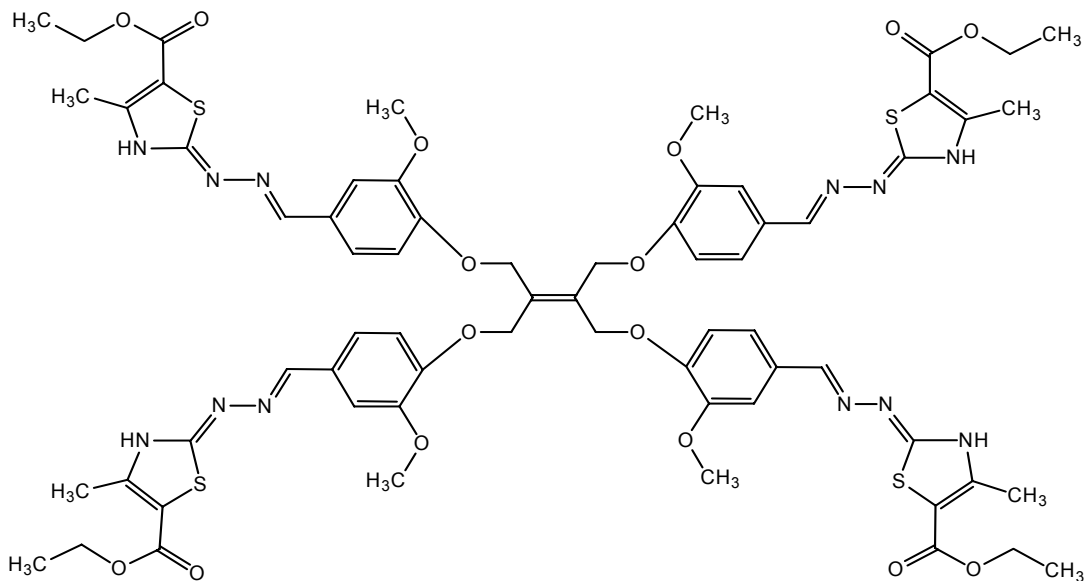
İki boyunlu yuvarlak dipli bir balon içerisinde bulunan (0.489 gr, 0.0005 mol) (2Z,2'E)-2,2'-(4,4'-((E)-2-(1-(4-((E)-(2-karbamotiyoilhidrazon)metil)-2-metoksifenoksi)-3-(4-((Z)-(2-karbamotiyoilhidrazon)metil)-2-metoksifenoksi)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis (3-metoksi-4,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazinkarbotiyooamid)'in 60 ml absolu alkol içerisindeki çözeltisine damlatma hunisinden damla damla (0.287 ml, 0.0020 mol) etil-2-kloro asetoasetat ilave edildikten sonra nihai karışım CaCl<sub>2</sub> tüpü takılı bir geri soğutucu altında 80 saat reflaks edildi. Bu sürenin sonunda soğutulan çözeltide çöken katı kısım süzüldü. Elde edilen ürün birkaç kez saf su ve etil alkolle yıkandı. Daha sonra desikatörde kurutuldu. Ele geçen ürün (0.473 gr , % 67) DMF/n-butil asetat/petrol eter'inden kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulularak 132 bileşiği olarak tanımlandı. E.n: 249-250 °C'dir. 132 nolu bileşik için;

IR spektrumu,	Ek şekil 139	ilgili değerler, Tablo 20
<sup>1</sup> H-NMR spektrumu,	Ek şekil 140	ilgili değerler, Tablo 21
<sup>13</sup> C-NMR spektrumu,	Ek şekil 141	ilgili değerler, Tablo 22
Kütle spektrumu,	Ek şekil 142'de verilmiştir.	

Kapalı formülü: C<sub>66</sub>H<sub>72</sub>N<sub>12</sub>O<sub>16</sub>S<sub>4</sub>

Molekül ağırlığı: 1417.61 g/mol

Sentezlenen 132 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.





**2.32.(2Z,2'Z)-dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(2,2'-((Z)-2,3-bis((1-((E)-((Z)-(5-(etoksikarbonil)-4-metiltiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)metil)naftalen-2-iloksi)metil)but-2-en-1,4-diil)bis(oksi)bis(naftalen-2,1-diil))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis(4-metil-2,3-dihidrotiyazol-5-karboksilat)**

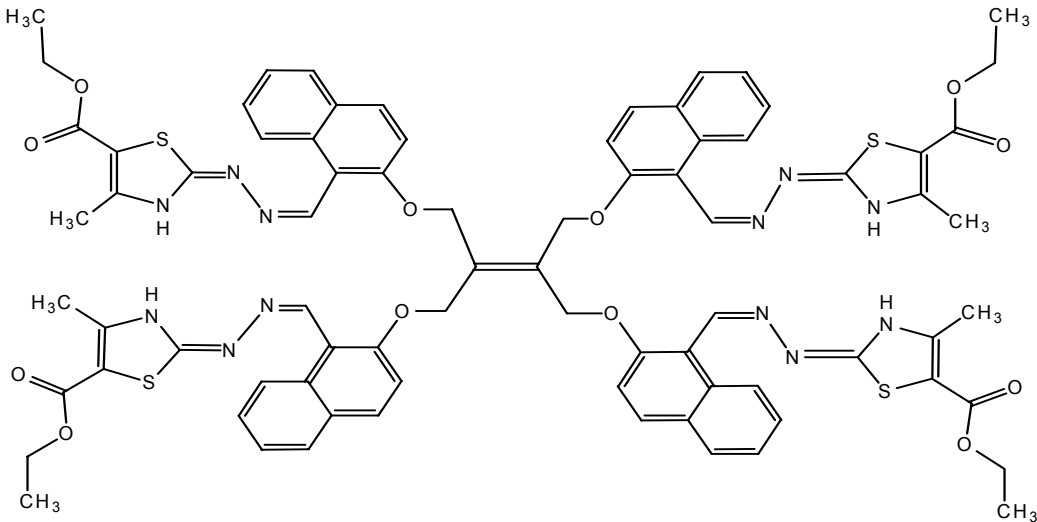
İki boyunlu yuvarlak dipli bir balon içersinde bulunan (0.529 gr, 0.0005 mol) (2Z,2'E)-2,2'-((2,2'-((2E)-2-(1-(1-((2-karbamotiyoilhidrazon)metil)naftalen-2-iloksi)-3-(1-((E)-(2-karbamotiyoilhidrazon)metil)naftalen-2-iloksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(naftalen-2,1-diil))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazinkarbotiyoamid)'in 60 ml absolu alkol içersindeki çözeltilisine damlatma hunisinden damla damla (0.287 ml, 0.0020 mol) etil-2-kloro asetoasetat ilave edildikten sonra nihai karışım CaCl<sub>2</sub> tüpü takılı bir geri soğutucu altında 80 saat reflaks edildi. Bu sürenin sonunda soğutulan çözeltide çöken katı kısım süzüldü. Elde edilen ürün birkaç kez saf su ve etil alkolle yıkandı. Daha sonra desikatörde kurutuldu. Ele geçen ürün (0.302 gr, 57 %) DMF/dietil eter'den kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulularak 133 bileşiği olarak tanımlandı. E.n: 214-215 °C

133 nolu bileşik için;

IR spektrumu,	Ek şekil 143	ilgili değerler, Tablo 20
<sup>1</sup> H-NMR spektrumu,	Ek şekil 144	ilgili değerler, Tablo 21
<sup>1</sup> H-NMR Exchange spektrumu (D <sub>2</sub> O),	Ek şekil 145	
<sup>13</sup> C-NMR spektrumu,	Ek şekil 146	ilgili değerler, Tablo 22'de verilmiştir.

Kapalı formülü: C<sub>78</sub>H<sub>72</sub>N<sub>12</sub>O<sub>12</sub>S<sub>4</sub> Molekül ağırlığı: 1497.74 g/mol

Sentezlenen 133 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.



**2.33. (Z)-etil 2-((Z)-(5-bromo-2-((E)-4-(4-bromo-2-((Z)-5-(etoksikarbonil)-3,4-dimetiltiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)metil)fenoksi)but-2-eniloksi)benziliden)hidrazono)-3,4-dimetil-2,3-dihidrotiyazol-5-karboksilat**

İki boyunlu yuvarlak dipli bir balon içerisinde bulunan (0.628 gr, 0.001 mol) (2Z,2'Z)-2,2'-(6,6'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi)bis(3-bromo-6,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(N-metilhiazinkarbotiyoamid)'in 50 ml absolu alkol içerisindeki çözeltisine damlatma hunisinden damla damla (0.287 ml, 0.002 mol) etil-2-kloro asetoasetat ilave edildikten sonra nihai karışım CaCl<sub>2</sub> tüpü takılı bir geri soğutucu altında 80 saat reflaks edildi. Bu sürenin sonunda soğutulan çözeltide çöken katı kısım süzüldü. Elde edilen ürün birkaç kez saf su ve etil alkolle yıkandı. Daha sonra desikatörde kurutuldu. Ele geçen ürün (0.474 gr, % 56) DMSO'dan kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutularak 136 bileşiği olarak tanımlandı. E.n: 257 °C'de bozunarak eridi.

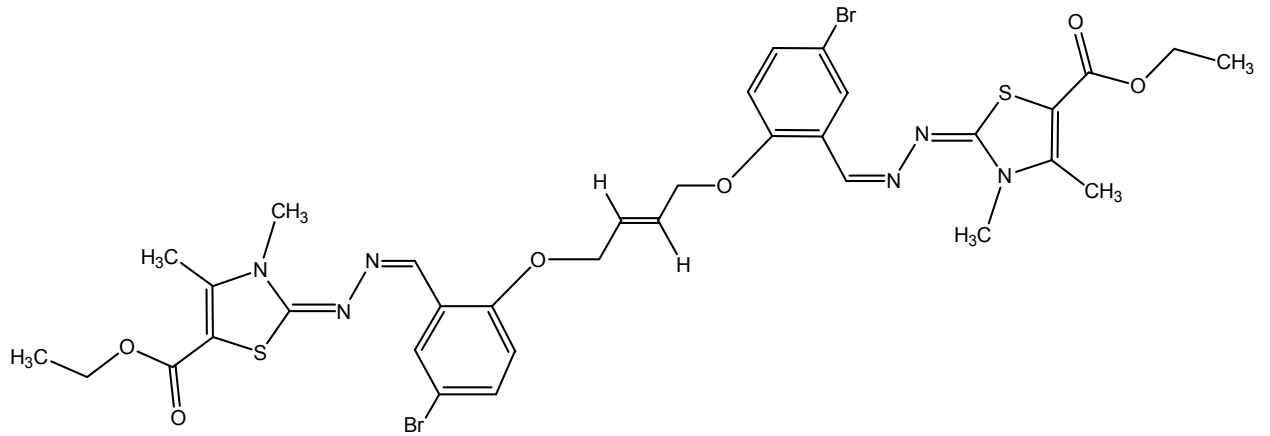
136 nolu bileşik için;

IR spektrumu,	Ek şekil 147	ilgili değerler, Tablo 29
<sup>1</sup> H-NMR spektrumu,	Ek şekil 148	ilgili değerler, Tablo 30
<sup>13</sup> C-NMR spektrumu,	Ek şekil 149	ilgili değerler, Tablo 31
Kütle spektrumu,	Ek şekil 150'de verilmiştir.	

Kapalı formülü: C<sub>34</sub>H<sub>36</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>

Molekül ağırlığı: 848.63 g/mol

Sentezlenen 136 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.



**2.34.(2Z,2'Z)dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi)bis(3-metoksi-4,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden))bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis(3,4-dimetil-2,3-dihidrotiyazol-5-karboksilat)**

İki boyunlu yuvarlak dipli bir balon içerisinde bulunan (0.530 gr, 0.001 mol) (2Z,2'Z)-2,2'-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi)bis(3-metoksi-4,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden))bis(N-metilhidrazinkarbotiyamid)'in 60 ml absolu alkol içerisindeki çözeltisine damlatma hunisinden damla damla (0.430 ml, 0.003 mol) etil-2-kloro asetoasetat ilave edildikten sonra nihai karışım CaCl<sub>2</sub> tüpü takılı bir geri soğutucu altında 80 saat reflaks edildi. Bu sürenin sonunda soğutulan çözeltide çöken katı kısım süzüldü. Elde edilen ürün birkaç kez saf su ve etil alkolle yıkandı. Daha sonra desikatörde kurutuldu. Ele geçen ürün (0.405 gr, 54 %) DMF/etil alkol'den kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutularak 137 bileşiği olarak tanımlandı. E.n: 225°C'de bozundu, 232-233°C'de eridi.

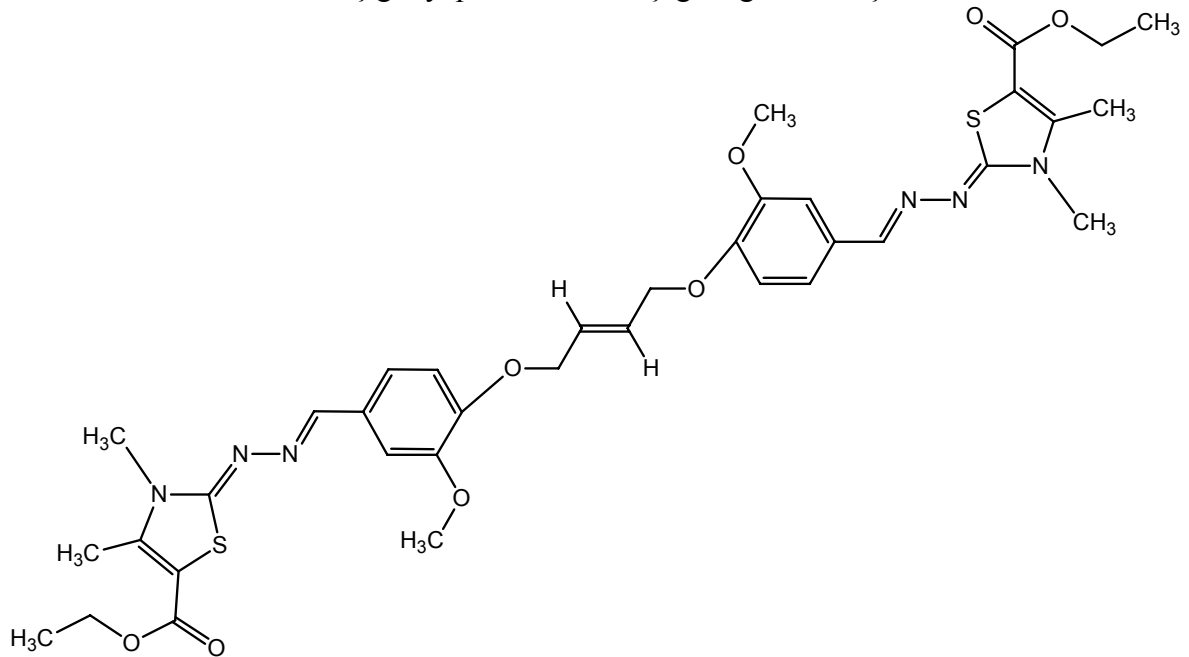
137 nolu bileşik için;

IR spektrumu,	Ek şekil 151	ilgili değerler, Tablo 29
<sup>1</sup> H-NMR spektrumu,	Ek şekil 152	ilgili değerler, Tablo 30
<sup>13</sup> C-NMR spektrumu,	Ek şekil 153	ilgili değerler, Tablo 31
Kütle spektrumu,	Ek şekil 154'de verilmiştir.	

Kapalı formülü: C<sub>36</sub>H<sub>42</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>

Molekül ağırlığı: 750.89 g/mol

Sentezlenen 137 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.



**2.35.(Z)-etil 2-((E)-((2-((E)-4-(1((Z)-((Z)-5-(etoksikarbonil)-3,4-dimetil- tiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)metil)naftalen-2-iloksi)but-2-eniloksi)naftalen-1-il)metilen)hidrazono)-3,4-dimetil-2,3-dihidrotiyazol-5-karboksilat**

İki boyunlu yuvarlak dipli bir balon içersinde bulunan (0.570 gr, 0.001 mol) (2Z,2'Z)-2,2'-(2,2'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi)bis(naftalen-2,1-diil))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(N-metilhiazinkarbotiyoamid)'in 40 ml n-butanol içersindeki çözeltilisine damlatma hunisinden damla damla (0.287 ml, 0.0020 mol) etil-2-kloro asetoasetat ilave edildikten sonra nihai karışım CaCl<sub>2</sub> tüpü takılı bir geri soğutucu altında 80 saat reflaks edildi. Bu sürenin sonunda soğutulan çözeltide çöken katı kısım süzöldü. Elde edilen ürün birkaç kez saf su ve etil alkolle yıkandı. Daha sonra desikatörde kurutuldu. Ele geçen ürün (0.386 gr, 49 %) DMSO'dan kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulularak 138 bileşiğı olarak tanımlandı. E.n: 156 °C de bozundu, 179 °C de eridi.

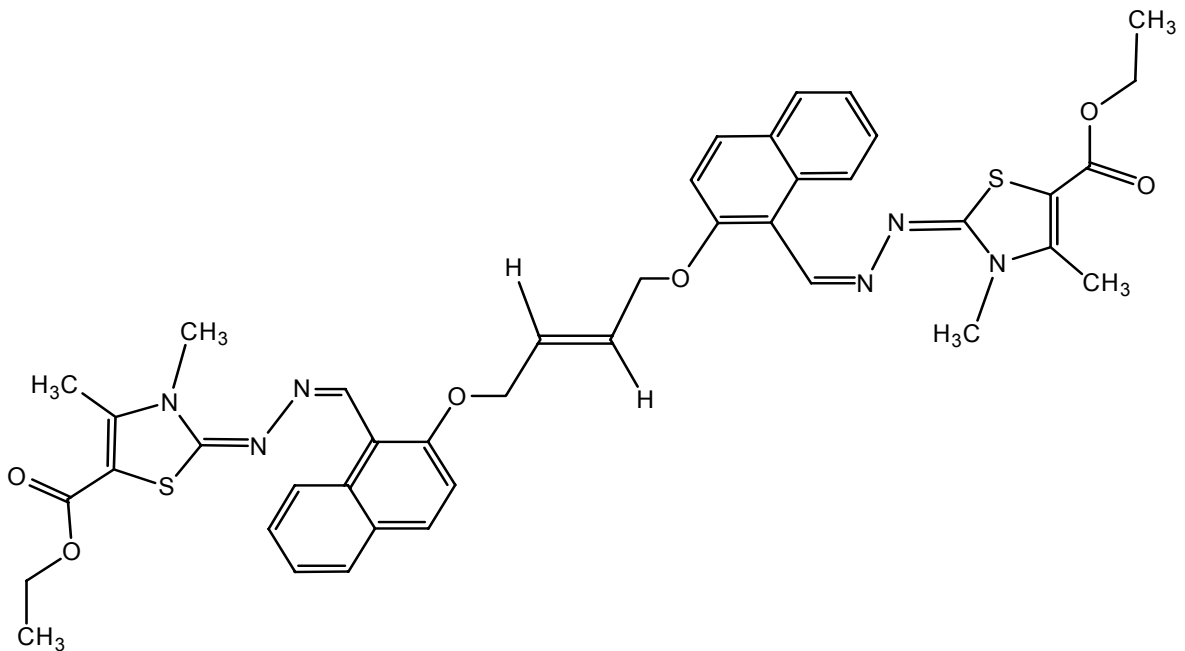
138 nolu bileşik için;

IR spektrumu,	Ek şekil 155	ilgili değerler, Tablo 29
<sup>1</sup> H-NMR spektrumu,	Ek şekil 156	ilgili değerler, Tablo 30
<sup>13</sup> C-NMR spektrumu,	Ek şekil 157	ilgili değerler, Tablo 31
Kütle spektrumu,	Ek şekil 158 <sup>e</sup>	de verilmiştir.

Kapalı formölü: C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>

Molekül ağırlığı: 790.95 g/mol

Sentezlenen 138 nolu bileşiğın yapısal formölü aşığıda gösterilmiştir.



**2.36.(2Z,2'Z)dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(1,1'-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diil bis (oksi) bis (4,1-fenilen))bis(etan-1-il-1-iliden))bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis(3,4-dimetil-2,3-dihidrotiyazol-5-karboksilat)**

İki boyunlu yuvarlak dipli bir balon içerisinde bulunan (0.747 gr, 0.0015 mol) (2Z,2'Z)-2,2'-(1,1'-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen))bis(etan-1-il-1-iliden))bis(N-metilhidrazinkarbotiyoamid)'in 60 ml absolu alkol içerisindeki çözeltisine damlatma hunisinden damla damla (0.431 ml, 0.0030 mol) etil-2-kloro asetoasetat ilave edildikten sonra nihai karışım CaCl<sub>2</sub> tüpü takılı bir geri soğutucu altında 80 saat reflaks edildi. Bu sürenin sonunda soğutulan çözeltide çöken katı kısım süzüldü. Elde edilen ürün birkaç kez saf su ve etil alkolle yıkandı. Daha sonra desikatörde kurutuldu. Ele geçen ürün (0.438 gr, 61 %) DMF/etil alkol'den kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutularak 139 bileşiği olarak tanımlandı. E.n: 240 °C

139 nolu bileşik için;

IR spektrumu,

Ek şekil 159

ilgili değerler, Tablo 29

<sup>1</sup>H-NMR spektrumu,

Ek şekil 160

ilgili değerler, Tablo 30

<sup>13</sup>C-NMR spektrumu,

Ek şekil 161

ilgili değerler, Tablo 31

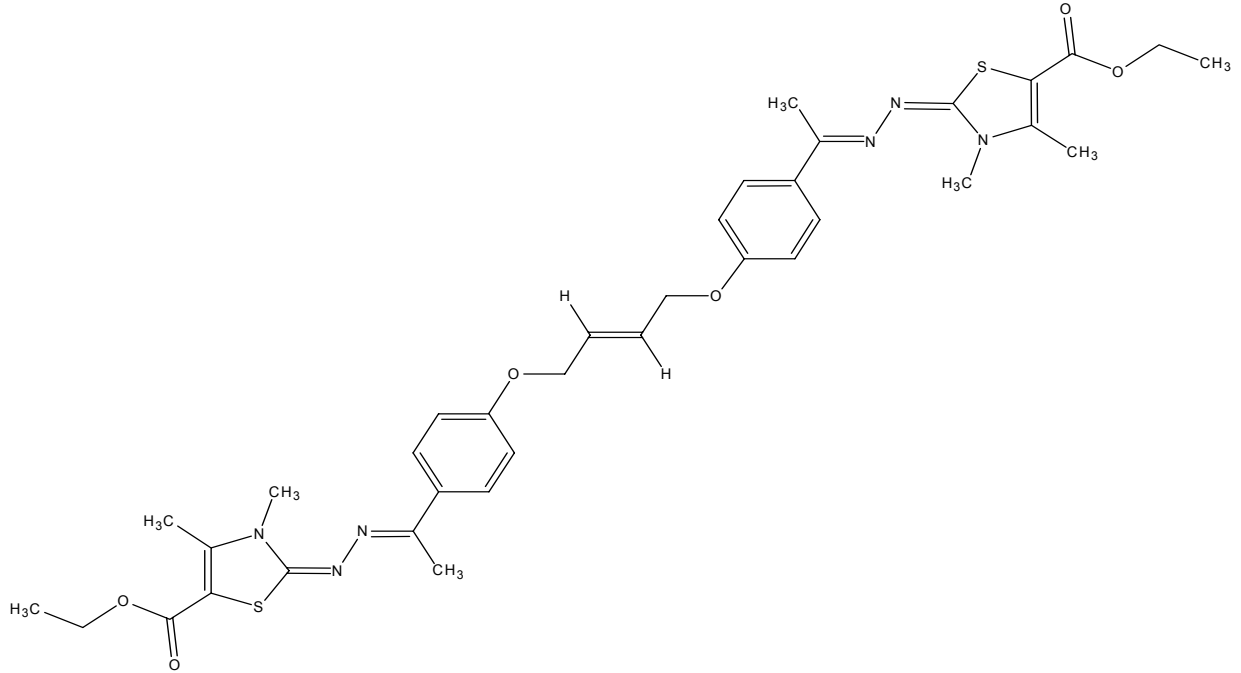
Kütle spektrumu,

Ek şekil 162' de verilmiştir.

Kapalı formülü: C<sub>36</sub>H<sub>42</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>

Molekül ağırlığı: 718.89 g/mol

Sentezlenen 139 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.



**2.37.(2Z,2'Z)-dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(6,6'-((Z)-2,3-bis((4-bromo-2-((E)-((Z)-5-(etoksikarbonil)-3,4-metiltiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)metil)fenoksi)metil)but-2-en-1,4-diil)bis(oksi)bis(3-bromo-6,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis(3,4-metil-2,3-dihidrotiyazol-5-karboksilat)**

İki boyunlu yuvarlak dipli bir balon içerisinde bulunan (0.614 gr, 0.0005 mol) (2Z,2'E)-2,2'-((6,6'-((2-((1,3-bis(4-bromo-2-((E)-2-(metilkarbamotiyoil)hidrazon)metil)fenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(3-bromo-6,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(N-metilhidrazinkarbotiyooamid)'in 60 ml absolu alkol içerisindeki çözeltisine damlatma hunisinden damla damla (0.287 ml, 0.0020 mol) etil-2-kloro asetoasetat ilave edildikten sonra nihai karışım CaCl<sub>2</sub> tüpü takılı bir geri soğutucu altında 80 saat reflaks edildi. Bu sürenin sonunda soğutulan çözeltide çöken katı kısım süzüldü. Elde edilen ürün birkaç kez saf su ve etil alkolle yıkandı. Daha sonra desikatörde kurutuldu. Ele geçen ürün (0.52 gr, % 62) DMSO'dan kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutularak 141 bileşiği olarak tanımlandı. E.n: 279-280 °C

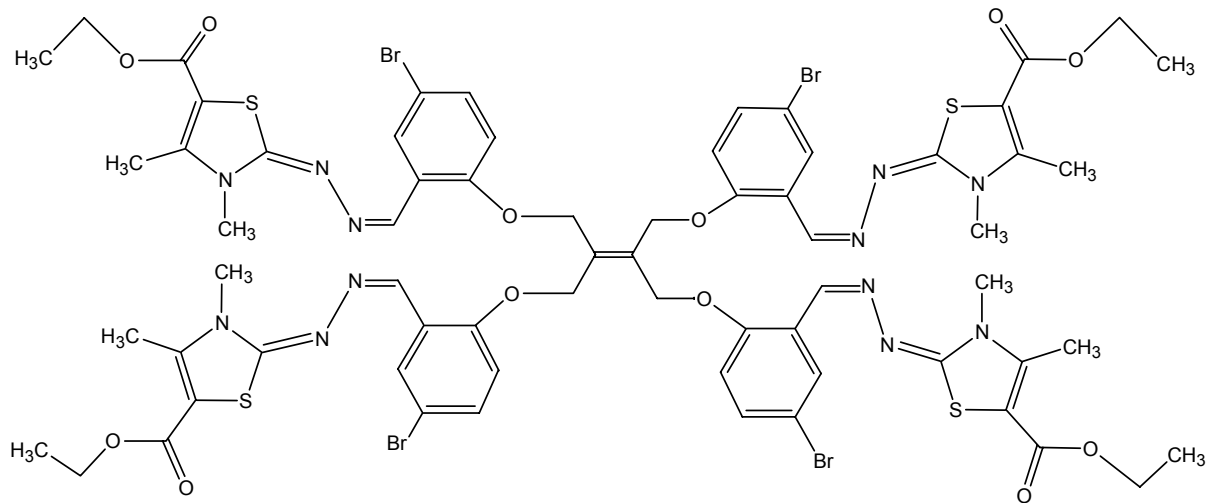
141 nolu bileşik için;

IR spektrumu,	Ek şekil 163	ilgili değerler, Tablo 26
<sup>1</sup> H-NMR spektrumu,	Ek şekil 164	ilgili değerler, Tablo 27
<sup>13</sup> C-NMR spektrumu,	Ek şekil 165	ilgili değerler, Tablo 28
Kütle spektrumu,	Ek şekil 166 'de verilmiştir.	

Kapalı formülü: C<sub>67</sub>H<sub>70</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>12</sub>O<sub>12</sub>S<sub>4</sub>

Molekül ağırlığı: 1683.23 g/mol

Sentezlenen 141 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.



**2.38.(2Z,2'Z)—dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(4,4'-((E)-2,3-bis((4-((E)-((Z)-(5-(etoksikarbonil)-3,4-dimetiltiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)metil)-2-metoksifenoksi)metil)but-2-en-1,4-diil)bis(oksi)bis(3-metoksi-4,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis(3,4-dimetil-2,3-dihidrotitazol-5-karboksilat)**

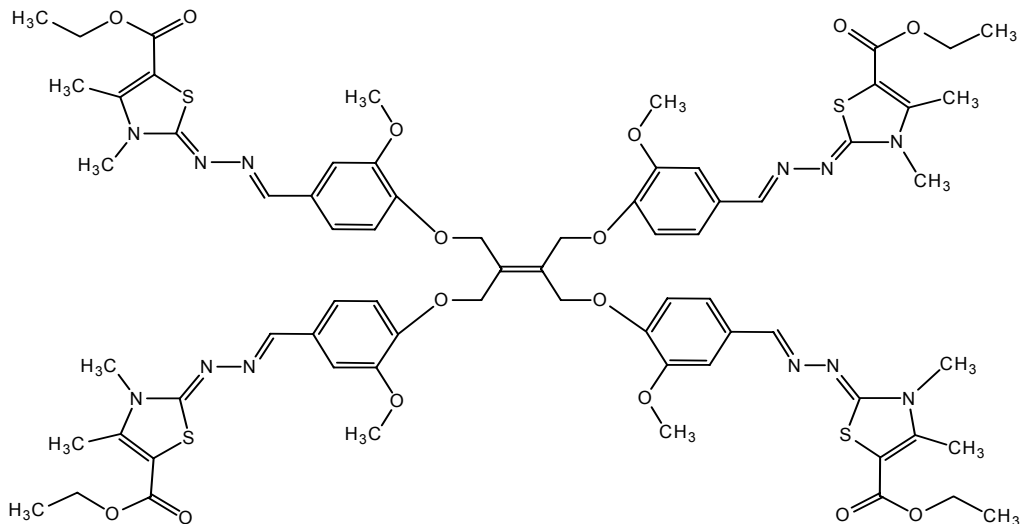
İki boyunlu yuvarlak dipli bir balon içersinde bulunan (0.517 gr , 0.0005 mol) (2Z,2'E)-2,2'-(4,4'-((E)-2-(1-(2-metoksi-4-((E)-(2-(metilkarbamotiyoil)hidrazon)metil)fenoksi)-3-(2-metoksi-4-((Z)-(2-(metilkarbamotiyoil)hidrazon)metil)fenoksi)propan-2-iliden-1,3-diil)bis(oksi)bis(3-metoksi-4,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(N-metilhidrazin karbotiyoamid)'in 60 ml absolu alkol içersindeki çözeltisine damlatma hunisinden damla damla (0.287 ml, 0.0020 mol) etil-2-kloro asetoasetat ilave edildikten sonra nihai karışım CaCl<sub>2</sub> tüpü takılı bir geri soğutucu altında 80 saat reflaks edildi. Bu sürenin sonunda soğutulan çözeltide çöken katı kısım süzüldü. Elde edilen ürün birkaç kez saf su ve etil alkolle yıkandı. Daha sonra desikatörde kurutuldu. Ele geçen ürün (0.452 gr , % 61) DMF/n-butil asetat'dan kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulularak 142 bileşiği olarak tanımlandı. E.n: 195 °C'dir. 142 nolu bileşik için;

IR spektrumu,	Ek şekil 167	ilgili değerler, Tablo 26
<sup>1</sup> H-NMR spektrumu,	Ek şekil 168	ilgili değerler, Tablo 27
<sup>1</sup> H-NMR Exchange spektrumu (D <sub>2</sub> O),	Ek şekil 169	
<sup>13</sup> C-NMR spektrumu,	Ek şekil 170	ilgili değerler, Tablo 28
Kütle spektrumu,	Ek şekil 171	'de verilmiştir.

Kapalı formülü: C<sub>70</sub>H<sub>80</sub>N<sub>12</sub>O<sub>16</sub>S<sub>4</sub>

Molekül ağırlığı: 1473.72 g/mol

Sentezlenen 142 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.



**2.39.(2Z,2'Z)-dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(2,2'-((Z)-2,3-bis((1-((E)-((Z)-(5-(etoksikarbonil)-3,4-dimetiltiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)metil)naftalen-2-iloksi)metil)but-2-en-1,4-diil)bis(oksi)bis(naftalen-2,1-diil))bis(metan-1-il-1-ili den)bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis(3,4-dimetil-2,3-dihidrotiyazol-5-karboksilat)**

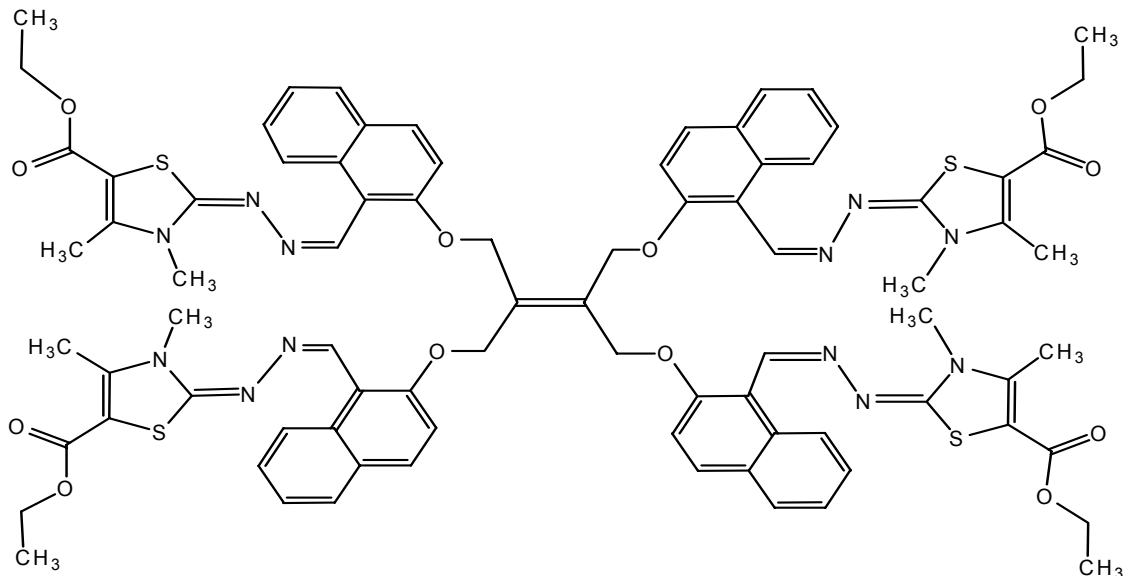
İki boyunlu yuvarlak dipli bir balon içerisinde bulunan (0.557 gr, 0.0005 mol) (2Z,2'E)-2,2'-((2,2'-((2E)-2-(1-(1-((2-(metilkarbamotiyoil)hidrazon)metil)naftalen-2-iloksi)-3-(1-((E)-(2-metilkarbamotiyoilhidrazon)metil)naftalen-2-iloksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(naftalen-2,1-diil))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(N-metilhidrazinkarbotiyo amid)' in 60 ml absolu alkol içerisindeki çözeltisine damlatma hunisinden damla damla (0.287 ml, 0.0020 mol) etil-2-kloro asetoasetat ilave edildikten sonra nihai karışım CaCl<sub>2</sub> tüpü takılı bir geri soğutucu altında 80 saat reflaks edildi. Bu sürenin sonunda soğutulan çözeltide çöken katı kısım süzüldü. Elde edilen ürün birkaç kez saf su ve etil alkolle yıkandı. Daha sonra desikatörde kurutuldu. Ele geçen ürün (0.245 gr, 44 %) DMF/dietil eter'den kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulularak 143 bileşiği olarak tanımlandı. E.n: 186-187 °C'dir. 143 nolu bileşik için;

IR spektrumu,	Ek şekil 172	ilgili değerler,	Tablo 26
<sup>1</sup> H-NMR spektrumu,	Ek şekil 173	ilgili değerler,	Tablo 27
<sup>13</sup> C-NMR spektrumu,	Ek şekil 174	ilgili değerler,	Tablo 28
Kütle spektrumu,	Ek şekil 175'de verilmiştir.		

Kapalı formülü: C<sub>82</sub>H<sub>80</sub> N<sub>12</sub>O<sub>12</sub>S<sub>4</sub>

Molekül ağırlığı: 1553.85 g/mol

Sentezlenen 143 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.





**2.40.(2Z,2'Z)-dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(1,1'-(4,4'-(2-(1-(4-((E)-1-((Z)-5-(etoksikarbonil)-3,4-dimetiltiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)etil)fenoksi)-3-(4-((Z)-1-((Z)-5-(etoksikarbonil)-3,4-dimetiltiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)etil)fenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(4,1-fenilen))bis(etan-1-il-1-iliden)bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis(3,4-dimetil-2,3-dihidrotitazol-5-karboksilat)**

İki boyunlu yuvarlak dipli bir balon içerisinde bulunan (0.968 gr, 0.001 mol) (2Z,2'E)-2,2'-(1,1'(4,4'-(2-(1,3-bis(4-((Z)-1-(2-metilkarbamotiyoil)hidrazon)etil)fenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(4,1-fenilen))bis(etan-1-il-1-iliden)bis(N-metil hidrazinkarbotiyamid)'in 60 ml absolu alkol içerisindeki çözeltisine damlatma hunisinden damla damla (0.574 ml, 0.004 mol) etil-2-kloro asetoasetat ilave edildikten sonra nihai karışım CaCl<sub>2</sub> tüpü takılı bir geri soğutucu altında 80 saat reflaks edildi. Bu sürenin sonunda soğutulan çözeltide çöken katı kısım süzüldü. Elde edilen ürün birkaç kez saf su ve etil alkolle yıkandı. Daha sonra desikatörde kurutuldu. Ele geçen ürün (0.619 gr , % 44) kloroform/petroleteri'nden kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulularak 144 bileşiği olarak tanımlandı. E.n: 155°C

144 nolu bileşik için;

IR spektrumu,

Ek şekil 176

ilgili değerler, Tablo 26

<sup>1</sup>H-NMR spektrumu,

Ek şekil 177

ilgili değerler, Tablo 27

<sup>13</sup>C-NMR spektrumu,

Ek şekil 178

ilgili değerler, Tablo 28

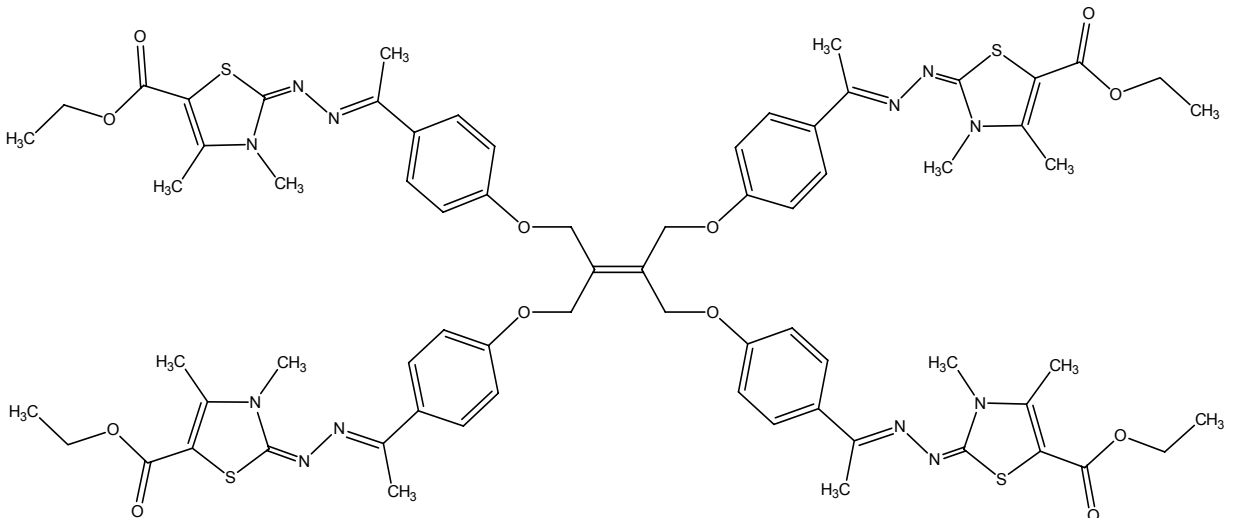
Kütle spektrumu,

Ek şekil 179'de verilmiştir.

Kapalı formülü: C<sub>70</sub>H<sub>80</sub> N<sub>12</sub>O<sub>12</sub>S<sub>4</sub>

Molekül ağırlığı:1409.72 g/mol

Sentezlenen 144 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.



**2.41.(2Z,2'Z)-dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(6,6'-((Z)-2,3-bis((4-bromo-2-((E)-((Z)-5-(etoksikarbonil)tiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)metil)fenoksi)metil)but-2-en-1,4-diil)bis(oksi)bis(3-bromo-6,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis(2,3-dihidrotiyazol-5-karboksilat)**

İki boyunlu yuvarlak dipli bir balon içersinde bulunan (0.586 gr, 0.0005 mol) (2Z,2'E)-2,2'-(6,6'-(2-(1,3-bis(4-bromo-2-((E)-(2-karbamotiyoilhidrazon)metil)fenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(3-bromo-6,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden) bis (hidrazinkarbotiyooamid)'in 60 ml absolu alkol içersindeki çözeltisine damlatma hunisinden damla damla (0.287 ml, 0.0020 mol) etil bromo piruvat ilave edildikten sonra nihai karışım CaCl<sub>2</sub> tüpü takılı bir geri soğutucu altında 80 saat reflaks edildi. Bu sürenin sonunda soğutulan çözeltide çöken katı kısım süzüldü. Elde edilen ürün birkaç kez saf su ve etil alkolle yıkandı. Daha sonra desikatörde kurutuldu. Ele geçen ham ürün (0.45 gr, % 55) DMF/etil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutularak 145 bileşiği olarak tanımlandı. E.n: 179 °C'de bozundu, 231 °C'de eridi.

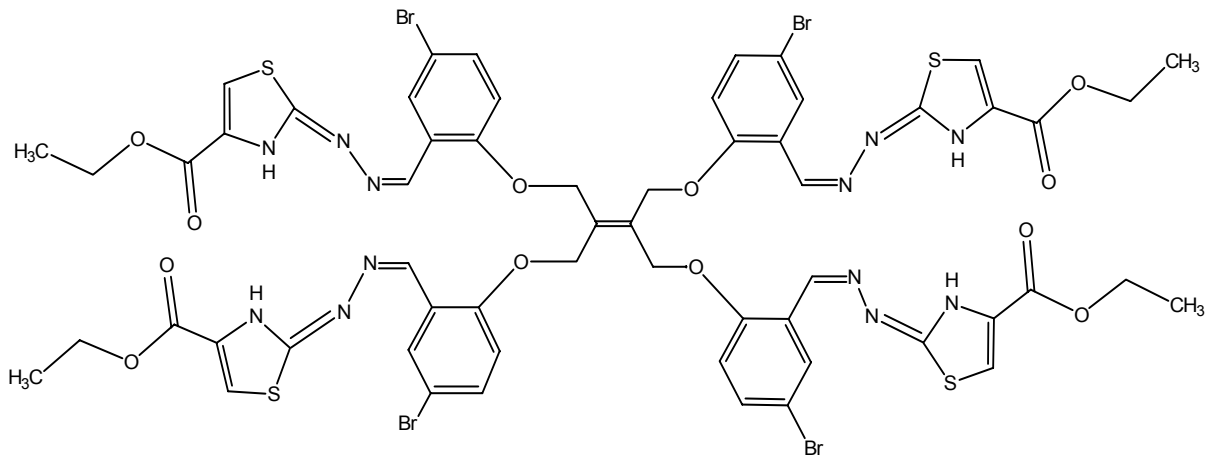
145 nolu bileşik için;

IR spektrumu,	Ek şekil 180	ilgili değerler, Tablo 32
<sup>1</sup> H-NMR spektrumu,	Ek şekil 181	ilgili değerler, Tablo 33
<sup>13</sup> C-NMR spektrumu,	Ek şekil 182	ilgili değerler, Tablo 34
Kütle spektrumu,	Ek şekil 183'de verilmiştir.	

Kapalı formülü: C<sub>59</sub>H<sub>54</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>12</sub>O<sub>12</sub>S<sub>4</sub>

Molekül ağırlığı: 1565.96 g/mol

Sentezlenen 145 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.



**2.42.N,N-(5,5'-(6,6'-(2-(1,3-bis(2-(5-asetamido-3-asetil-2,3-dihidro-1,3,4-tiyodiazol-2-il)-4-bromofenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(3-bromo-6,1-fenilen))bis(4-asetil-4,5-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-5,2-diil)diasetamid**

Yuvarlak dipli bir balon içersinde bulunan (0.470 gr , 0.0004 mol) (2Z,2'E)-2,2'-(6,6'-(2-(1,3-bis(4-bromo-2-((E)-(2-karbamotiyoilhidrazon)metil)fenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(3-bromo-6,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazinkarbotiyoamid) ile 10 ml asetik anhidrit, su banyosunda 70°C de geri soğutucu altında 20 saat kuru kuruya ısıtılarak reflax edildi. Bu sürenin sonunda balon içersinde oluşan çözelti, bir beherde bulunan buz-su karışımının içersine döküldü ve 3 saat daha karıştırmaya devam edildi. Oluşan çözeltilde çöken katı süzülerek alındı. Eterden yıkanarak kurutuldu. Ele geçen ham ürün (0.268gr, %44) diklorometan/petrol eterinden kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutularak 149 nolu bileşiği olarak tanımlandı. E.n: 221-222 °C 149 nolu bileşik için;

IR spektrumu,

Ek şekil 184

ilgili değerler, Tablo 35

<sup>1</sup>H-NMR spektrumu,

Ek şekil 185

ilgili değerler, Tablo 36

<sup>13</sup>C-NMR spektrumu,

Ek şekil 186

ilgili değerler, Tablo 37

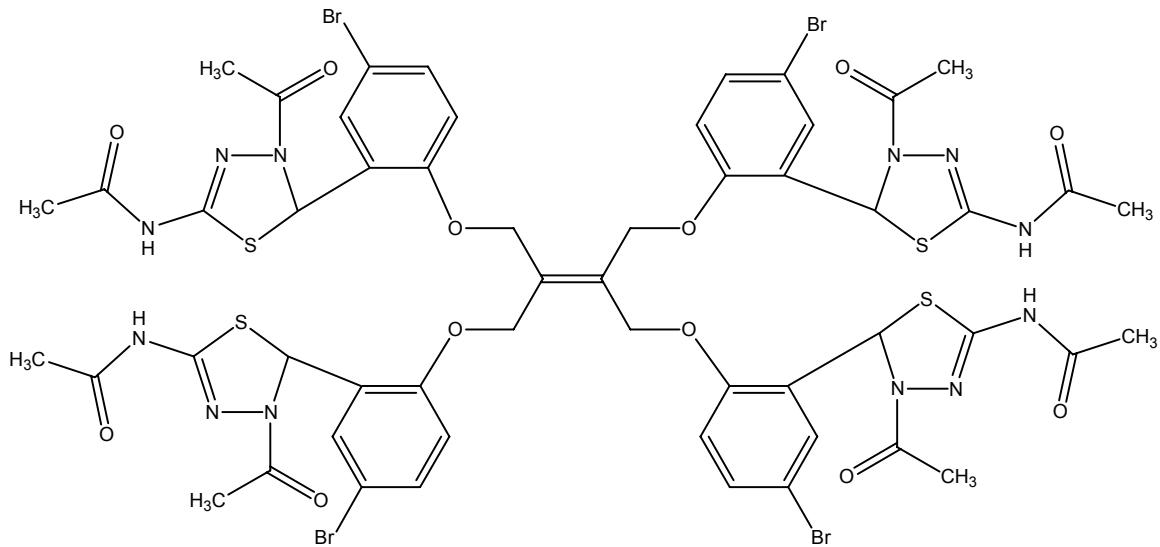
Kütle spektrumu,

Ek şekil 187 'de verilmiştir.

Kapalı formülü: C<sub>54</sub>H<sub>52</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>12</sub>O<sub>12</sub>S<sub>4</sub>

Molekül ağırlığı: 1508.94 g/mol

Sentezlenen 149 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.





**2.44.N,N-(5,5'-(6,6'-(2-(1,3-bis(2-(3-asetil-5-(N-metilasetamido)-2,3-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-2-il)-4-bromofenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(3-bromo-6,1-fenilen))bis(4-asetil-4,5-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-5,2-diil)bis(N-metilaset- amid)**

Yuvarlak dipli bir balon içersinde bulunan (0.790 gr, 0.00064 mol) (2Z,2'E)-2,2'-(6,6'-(2-(1,3-bis(4-bromo-2-((E)-(2-(metilkarbamotiyoil)hidrazon)metil)fenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(3-bromo-6,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(N-metilhidrazinkarbotiyoamid) ile 10 ml asetik anhidrit, su banyosunda 70°C de geri soğutucu altında 28 saat kuru kuruya ısıtılarak reflax edildi. Bu sürenin sonunda balon içersinde oluşan çözelti, bir beherde bulunan buz-su karışımının içersine döküldü ve 3 saat daha karıştırmaya devam edildi. Oluşan çözeltilde çöken katı süzülerek alındı. Eterden yıkanarak kurutuldu. Ele geçen ham ürün (0.840 gr, % 84) diklorometan/petrol eterinden daha sonrada asetondan kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutularak 152 nolu bileşiği olarak tanımlandı. E.n: 178-179 °C

152 nolu bileşik için;

IR spektrumu,

Ek şekil 193

ilgili değerler, Tablo 38

<sup>1</sup>H-NMR spektrumu,

Ek şekil 194

ilgili değerler, Tablo 39

<sup>13</sup>C-NMR spektrumu,

Ek şekil 195

ilgili değerler, Tablo 40

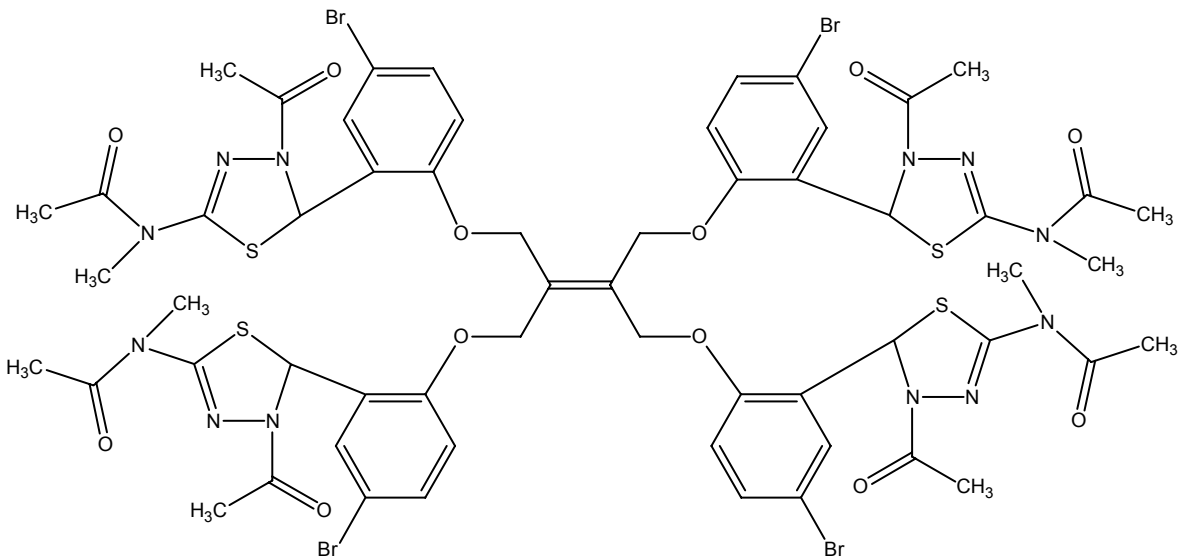
Kütle spektrumu,

Ek şekil 196 'de verilmiştir.

Kapalı formülü: C<sub>58</sub>H<sub>60</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>12</sub>O<sub>12</sub>S<sub>4</sub>

Molekül ağırlığı: 1565.05 g/mol

Sentezlenen 152 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.



**2.45.N,N-(5,5'-(4,4'-(2,3-bis((4-(3-asetil-5-(N-metilasetamido)-2,3-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-2-il)-2-metoksifenoksi)metil)but-2-en-1,4-diil)bis(oksi)bis(3-metoksi-4,1-fenilen))bis(4-asetil-4,5-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-5,2-diil)bis(N-metilasetamid)**

Yuvarlak dipli bir balon içersinde bulunan (0.516 gr , 0.0005 mol) (2Z,2'E)-2,2'-(4,4'-((E)-2-(1-(2-metoksi-4-((E)-(2-(metilkarbamotiyoil)hidrazon)metil)fenoksi)-3-(2-metoksi-4-((Z)-(2-(metilkarbamotiyoil)hidrazon)metil)fenoksi)propan-2-iliden-1,3-diil)bis(oksi) bis (3-metoksi-4,1-fenilen)) bis (metan-1-il-1-iliden) bis (N-metilhidrazinkarbotiyamid) ile 10 ml asetik anhidrit, su banyosunda 70°C de geri soğutucu altında 20 saat kuru kuruya ısıtılarak reflax edildi. Bu sürenin sonunda balon içersinde oluşan çözelti, bir beherde bulunan buz-su karışımının içersine döküldü ve 3 saat daha karıştırmaya devam edildi. Oluşan çözeltide çöken katı süzülerek alındı. Eterden yıkanarak kurutuldu. Ele geçen ham ürün (0.506gr, % 74) Etil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutularak 153 nolu bileşiği olarak tanımlandı. E.n: 165 °C'dir. 153 nolu bileşik için;

IR spektrumu,

Ek şekil 197

ilgili değerler, Tablo 38

<sup>1</sup>H-NMR spektrumu,

Ek şekil 198

ilgili değerler, Tablo 39

<sup>13</sup>C-NMR spektrumu,

Ek şekil 199

ilgili değerler, Tablo 40

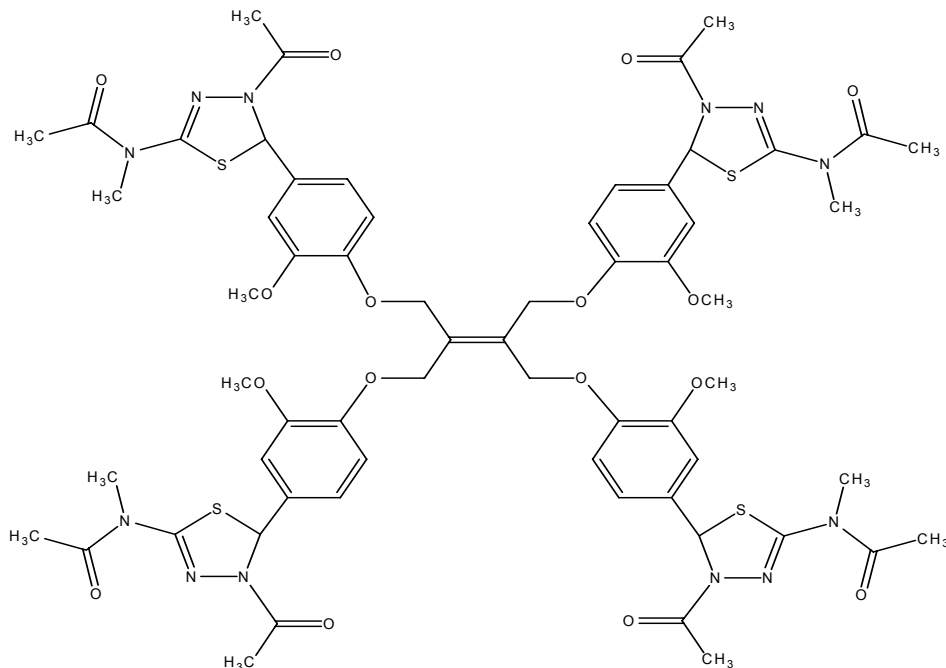
Kütle spektrumu,

Ek şekil 200 'de verilmiştir.

Kapalı formülü: C<sub>62</sub>H<sub>72</sub> N<sub>12</sub>O<sub>16</sub>S<sub>4</sub>

Molekül ağırlığı: 1369.57 g/mol

Sentezlenen 153 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.



**2.46. N,N-(5,5'-(2,2'-(2(1,3-bis(1-(3-asetil-5-(N-metilasetamido)-2,3-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-2-il)-naftalen-2-iloksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(naftalen-2,1-diil))bis(4-asetil-4,5-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-5,2-diil) bis (N-metilaset- amid)**

Yuvarlak dipli bir balon içersinde bulunan (0.500 gr, 0.00032 mol) (2Z,2'E)-2,2'-(2,2'-((2E)-2-(1-(1-((2-(metilkarbamotiyoil)hidrazon)metil)naftalen-2-iloksi)-3-(1-((E)-(2-metilkarbamotiyoil)hidrazon)metil)naftalen-2-iloksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(naftalen-2,1-diil))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(N-metilhidrazinkarbotiyoamid) ile 10 ml asetik anhidrit, su banyosunda 70°C de geri soğutucu altında 20 saat kuru kuruya ısıtılarak reflax edildi. Bu sürenin sonunda balon içersinde herhangi bir değişiklik gözlenmedi. Bu nedenle sıcaklık kademeli olarak 150°C ye kadar çıkartıldı. Burada 2 saat daha reflaks edildikten sonra oluşan çözelti, bir beherde bulunan buz-su karışımının içersine döküldü. Fakat reaksiyon ürünü alkol ve suda çok çözüldüğü için madde kloroformdan ekstrakte edilerek alındı ve petrol eteri ile çöktürüldü. Oluşan çözeltide çöken katı süzülerek alındı. Eterden yıkanarak kurutuldu. Ele geçen ham ürün (0.512 gr, % 52) Etil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutularak 154 nolu bileşiği olarak tanımlandı. E.n: 165 °C 'de bozundu, 221°C 'de eridi. 154 nolu bileşik için;

IR spektrumu, Ek şekil 201 ilgili değerler, Tablo 38

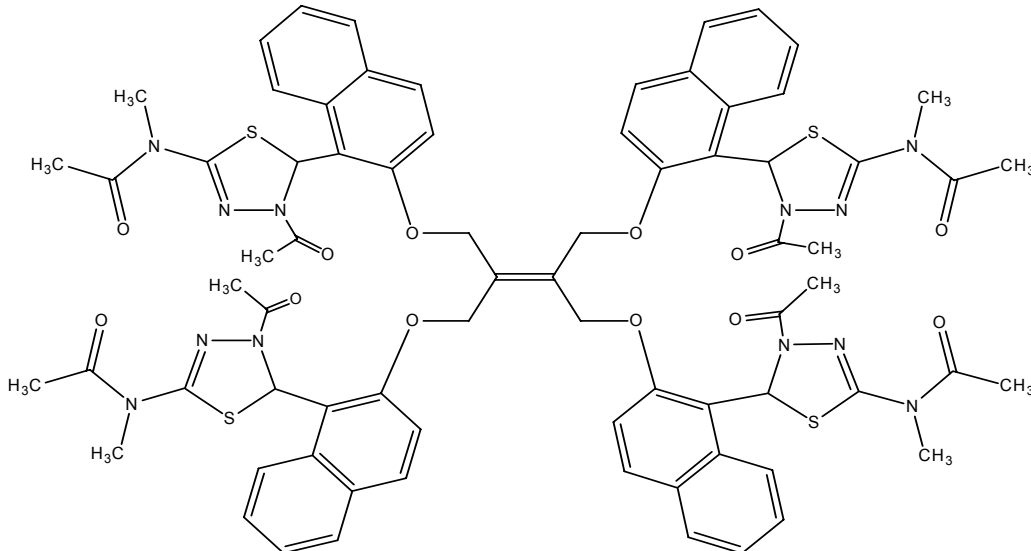
<sup>1</sup>H-NMR spektrumu, Ek şekil 202 ilgili değerler, Tablo 39

<sup>13</sup>C-NMR spektrumu, Ek şekil 203 ilgili değerler, Tablo 40

Kütle spektrumu, Ek şekil 204 'de verilmiştir.

Kapalı formülü: C<sub>74</sub>H<sub>72</sub>N<sub>12</sub>O<sub>12</sub>S<sub>4</sub> Molekül ağırlığı: 1449.70 g/mol

Sentezlenen 154 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.



### 2.47. 2,2'-(2,3-bis((2-syanofenoksi)metil)but-2-en-1,4-diil)bis(oksi)dibenzonitril

Yuvarlak dipli bir balon içersinde bulunan 2-hidroksi benzonitril (11.9 gr, 0.1 mol) ile KOH (5.6gr, 0,1 mol) absölü alkolde çözümlenerek 2-hidroksi benzonitril'in potasyum tuzu oluşturuldu. Üzerine eten-1,1,2,2-tetra-il tetra metilen tetra bromür (10 gr, 0,025 mol) ilave edilerek kurutma tüpü takılı geri soğutucu altında 16 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda oluşan kalıntı süzöldü ve sıcak su ile yıkandı. Etil alkol ve eterle yıkanarak kurutuldu. Ele geçen ham ürün (19.86 gr, % 86) DMF'den kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutularak 159 nolu bileşik olarak tanımlandı. E.n: 256°C'de eridi.

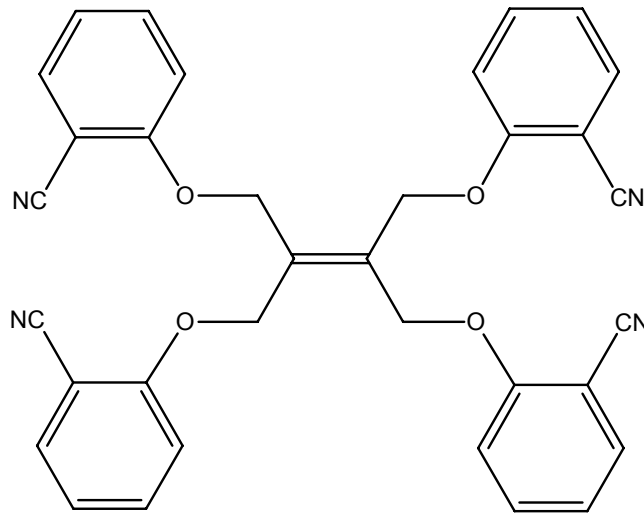
159 nolu bileşik için;

IR spektrumu,	Ek şekil 205	ilgili değerler, Tablo 41
<sup>1</sup> H-NMR spektrumu,	Ek şekil 206	ilgili değerler, Tablo 42
<sup>13</sup> C-NMR spektrumu,	Ek şekil 207	ilgili değerler, Tablo 43
Kütle spektrumu,	Ek şekil 208 'de verilmiştir.	

Kapalı formülü: C<sub>34</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>

Molekül ağırlığı: 552.58 g/mol

Sentezlenen 159 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.





**2.48.5,5'-(2,2'-(2-1,3-bis(2-(5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-il)fenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(2,1-fenilen))bis(1,3,4-tiyadiazol-2-amin)**

Yuvarlak dipli bir balondaki 2,2'-(2,3-bis((2-syanofenoksi)metil)but-2-en-1,4-diil)bis(oksi)dibenzonitril bileşiği (5.53 gr, 0.01 mol)'nin 10 ml trifloro asetikasitteki çözeltisine tiyosemikarbazit (3.64 gr, 0.04 mol) ilave edilerek kurutma tüpü takılı geri soğutucu altında 60°C'de 4 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda oluşan reaksiyon içeriği bir beherdeki 200 ml soğuk saf su içersine döküldü ve derişik amonyak ile nötralleştirildi. Çöken katı ürün süzöldü ve kurutuldu. Ele geçen ham ürün (6.39 gr, % 75.3 ) etil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutulularak 160 nolu bileşik olarak tanımlandı. E.n: 126°C'de köpürerek eridi.

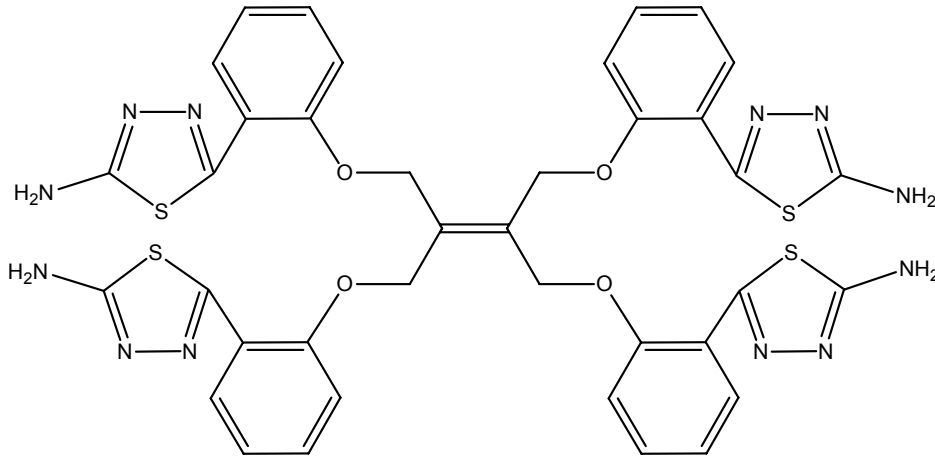
160 nolu bileşik için;

IR spektrumu,	Ek şekil 209	ilgili değerler, Tablo 44
<sup>1</sup> H-NMR spektrumu,	Ek şekil 210	ilgili değerler, Tablo 45
<sup>1</sup> H-NMR Exchange spektrumu (D <sub>2</sub> O),	Ek şekil 211	
<sup>13</sup> C-NMR spektrumu,	Ek şekil 212	ilgili değerler, Tablo 46
Kütle spektrumu,	Ek şekil 213	'de verilmiştir.

Kapalı formülü: C<sub>38</sub>H<sub>32</sub>N<sub>12</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>

Molekül ağırlığı: 849.00 g/mol

Sentezlenen 160 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.



**2.49.(E)- 5,5'-(but-2-en-1,4-diilbis(tiyodiil))bis(1,3,4-tiyadiazol-2-amin)**

Yuvarlak dipli bir balondaki (E)-1,4-bis-tiyosyanat but-2-en bileşiği (1.15 gr, 0.0068 mol)'nin 10 ml trifloro asetikasitteki çözeltisine tiyosemikarbazit (2.46 gr, 0.027 mol) ilave edilerek kurutma tüpü takılı geri soğutucu altında 60°C'de 4 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda oluşan reaksiyon içeriği bir beherdeki 100 ml soğuk su içersine döküldü ve derişik amonyak ile nötralleştirildi. Çöken katı ürün süzöldü ve kurutuldu. Ele geçen ham ürün (2.68 gr, % 84.2 ) DMF-etil alkol'den kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutularak 161 nolu bileşik olarak tanımlandı. E.n: 218 °C' de eridi.

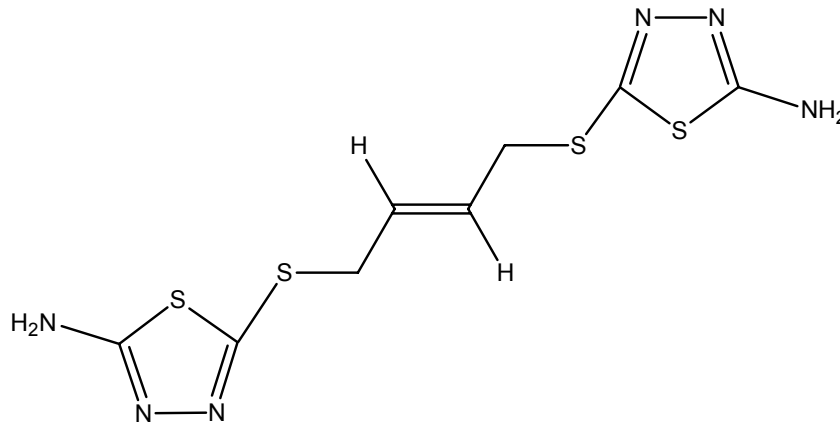
161 nolu bileşik için;

IR spektrumu,	Ek şekil 214	ilgili değerler, Tablo 47
<sup>1</sup> H-NMR spektrumu,	Ek şekil 215	ilgili değerler, Tablo 48
<sup>1</sup> H-NMR Exchange spektrumu (D <sub>2</sub> O),	Ek şekil 216	
<sup>13</sup> C-NMR spektrumu,	Ek şekil 217	ilgili değerler, Tablo 49
Kütle spektrumu,	Ek şekil 218 'de verilmiştir.	

Kapalı formülü: C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>6</sub>S<sub>4</sub>

Molekül ağırlığı: 318.47 g/mol

Sentezlenen 161 nolu bileşiğin yapısal formülü aşağıda gösterilmiştir.





### 3.BULGULAR VE İRDELEME

Tiyosemikarbazonlarının sentezi ve siklizasyon reaksiyonlarının incelendiği bu çalışmada tümü bir etilen köprüsü içeren 7 adet di-tiyosemikarbazon (99 tipi) trans-1,4-dikloro-2-buten'nin muhtelif aromatik aldehit (79, 80, 81) ve ketonlarla (83, 84) reaksiyonundan elde edilen orijinal nitelikteki 5 adet di-aldehitlerin ve ketonların (86 tipi) (87, 88, 89, 90, 91) tiyosemikarbazit veya 4-sübstitüe tiyosemikarbazitin reaksiyonundan elde edilmiştir. Di-tiyosemikarbazonların (99 tipi) etil-2-kloro asetoasetat (57) ile reaksiyona sokularak 7 adet orijinal tiyazol türevi (121) elde edilmiştir.

Çalışmamızın önemli bir bölümünü oluşturan tetra-tiyosemikarbazonlar (105 tipi) 8 adet orijinal nitelikte olmak üzere eten-1,1,2,2-tetra-il tetra metilen tetra bromür'ün (157) muhtelif aromatik aldehit (79, 80, 81) ve ketonlarla (83, 84) reaksiyonundan elde edilen orijinal nitelikteki 6 adet tetra aldehit ve keton türevinin (92 tipi)(93, 94, 95, 96, 97, 98) tiyosemikarbazit veya 4-sübstitüe tiyosemikarbazitin reaksiyonundan elde edilmiştir. Elde edilen tetra tiyosemikarbazonlar (105 tipi) etil-2-kloro asetoasetat (57) ile ayrı ayrı reaksiyona sokularak 7 adet (128 tipi) etilen-1,1,2,2-tetra {[2-(2-metiloksi)benziliden] hidrazon}-4-metil-2,3-dihidro[1,3] tiyazol-5-karboksilli asid etil esteri (128 tipi) elde edilmiştir.

Çalışmamızın bu bölümüne paralel olarak tetra-tiyosemikarbazonların (105 tipi) asedik anhidridle (163) reaksiyonundan halka kapanması sonucu tetra-4,5-dihidro N-4-asetil 1,3,4-tiyodiazol-2-il N-substitüe asetamid türevi 5 adet orijinal bileşik elde edilmiştir. Benzer bir siklizasyon reaksiyonu çalışmamızda tek örnek olmak üzere etilen-1,1,2,2-tetra metilen tetra-il (2-oksi-5-bromo-1-benziliden tiyosemikarbazonun etil bromo piruvat ile yapılan reaksiyonundan etilen-1,1,2,2-tetra {[2-(2-metiloksi)benziliden] hidrazon}-2,3-dihidro[1,3] tiyazol-5-karboksilli asid etil esteri (145) elde edilmiştir.

Çalışmamızın son bölümünde anahtar bileşik niteliğinde trans-1,4-ditiosyanat-2-buten (155) trans-1,4-dikloro-2-buten'nin (85) KSCN ile reaksiyonundan elde edilmiştir. Bu anahtar bileşiğin tiyosemikarbazitin TFA katalizörlüğündeki reaksiyonundan halka kapanması sonucu di(2-amino-1,3,4-tiyadiazol) türevi (161) elde edilmiştir. Bu senteze paralel olarak eten-1,1,2,2-tetra-il tetra metilen tetra bromür'ün (157) yine KSCN ile reaksiyonundan anahtar bileşik olan eten-1,1,2,2-tetra-il tetra metilen tetra tiyosyanat (156) orijinal bileşik olarak elde edilmiştir [66]. Eten-1,1,2,2-tetra-il tetra metilen tetra

tiyosyanat'ın (156) yine tiyosemikarbazit ile reaksiyonundan 2-amino -1,3,4-tiyodiazol türevi (162) elde edilmiştir.

Sentezlenen tümü orjinal nitelikte olan bileşiklerin yapı aydınlatılmalarını gerçekleştirmek üzere IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve MS spektrumları kaydedilmiş, spektrumlara ilişkin olarak elde edilen spektral veriler gruplar halinde ve tablolar biçiminde toplu olarak aşağıda verilmiştir. Kaydedilen spektrumlara ilişkin spektral verilerin incelenmesi ve tartışılması söz konusu tabloların takiben yapılmıştır. Tümü katı formda elde edilen orijinal bileşiklerin IR spektrumları KBr tabletleri halinde alınmıştır. Sentezlenen bazı bileşiklerin çözünürlük problemleri nedeniyle <sup>1</sup>H-NMR spektrumları DMSO-d<sub>6</sub> alınmış, nisbeten kolay çözünenler ise CDCl<sub>3</sub> alınmıştır. <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında DMSO-d<sub>6</sub>'dan ileri gelen metil pikleri 2.50-2.60 ppm civarında, su pikleri ise 3.20-3.40 ppm aralığında gözlenmiştir. CDCl<sub>3</sub> ileri gelen standart kloroform piki ise 7.26 ppm'de gözlenmiştir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında standart kimyasal kayma noktası olarak dötoro çözücülerde kullanılan TMS esas alınmıştır.

Çalışmamızda başlangıç bileşiği olarak kullanılan iki anahtar bileşikten biri doğrudan satın alma ile temin edilmiş (trans-1,4-dikloro-2-buten (85)) diğeri ise (eten-1,1,2,2-tetra-il tetra metilen tetra bromür (157)) literatüre göre sentezlenmiştir [67]. Çalışmamızın ilk bölümünde aromatik halkanın muhtelif mevkilerinde fenolik OH taşıyan aldehit ve ketonlarla trans-1,4-dikloro-2-buten (85) ile KOH'li ortamda reaksiyona sokularak 86 tipi di- aldehit ve ketonlara varılmıştır. Elde edilen di- aldehit ve ketonlara ilişkin IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarının spektral verileri toplu biçimde sırası ile Tablo 2, Tablo 3, Tablo 4'de sunulmuştur.

Tablo 2. 86 tipi bileşiklere ait IR spektrum değerleri (KBr, cm<sup>-1</sup>)

Bileşik No	87	88	89	90	91
<b>Arom.CH</b>	3103	3021	3075	3065	3050
<b>Alif.CH</b>	2917	2964	2925	2940	2923
<b>CHO</b>	2869-2766	2834-2756	2875-2793	----	----
<b>C=O</b>	1678	1681	1668	1671	1640
<b>OCH<sub>3</sub></b>	----	1146	----	----	----
<b>C-O-C</b>	1263,1240	1268,1234	1266,1242	1243,1179	1248,1175
<b>Subst.</b>	888-826 (1,2,5 tri)	856-816 (1,3,4 tri)	802 (1,2 di)	842 (1,4 di)	846 (1,4 di) 740-693(mono)

Tablo 3. 86 tipi bileşiklere ait <sup>1</sup>H-NMR spektrum değerleri (DMSO-d<sub>6</sub>, δ/ppm)

Bileşik No	87	88 *	89	90	91
CH <sub>3</sub>	----	----	----	2.52,(s),6H	----
OCH <sub>3</sub>	----	3.94,(s),6H	----	----	----
O-CH <sub>2</sub>	4.80,(s),4H	4.75,(s),4H	4.98,(s),4H	4.73,(s),4H	4.75,(d),4H
=CH	6.18,(s),2H	6.16,(s),2H	6.26,(s),2H	6.10,(s),2H	6.14,(t),2H
Arom.CH	7.20-7.24, (d),2H 7.75,(s),2H 7.75-7.79, (d),2H	6.94-6.98, (d),2H; 7.40-7.44, (d),2H; 7.44,(s),2H	7.44-7.51,(t),2H; 7.56-7.69,(m),4H; 7.91-7.95,(d),2H; 8.21-8.26,(d),2H; 9.09-9.14,(d),2H	7.04-7.08, (d),4H; 7.90-7.94, (d),4H	7.10-7.14, (d),4H; 7.54-7.58, (d),4H; 7.60,7.67, 7.70,7.73, 7.77,(m),10H
CHO	10.30,(s),2H	9.86,(s),2H	10.83,(s),2H	----	----

(\*) bileşiklere ait <sup>1</sup>H-NMR spektrum değerleri (CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm) alınmıştır.

Tablo 4. 86 tipi bileşiklere ait <sup>13</sup>C-NMR spektrum değerleri (DMSO-d<sub>6</sub>, δ/ppm)

Bileşik No	87	88 *	89	90 *	91 *
CH <sub>3</sub>	----	----	----	26.39	----
OCH <sub>3</sub>	----	56.03	----	----	----
O-CH <sub>2</sub>	68.08	68.48	68.71	67.62	67.68
Arom.CH	112.52 (C) 116.64 (CH) 125.79 (C) 129.88 (CH) 138.24 (CH) 159.28 (C)	109.28 (CH) 111.84 (CH) 126.60 (CH) 130.36 (C) 149.86 (C) 153.21 (C)	114.89 (C) 115.78 (CH) 123.77 (CH) 124.65 (CH) 128.08 (CH) 128.33 (C) 129.66 (CH) 130.54 (C) 137.69 (CH) 162.92 (C)	114.33 (CH) 130.57 (C) 130.63 (CH) 162.24 (C)	114.20 (CH) 128.22 (CH) 129.76 (CH) 130.42 (C) 131.98 (CH) 132.60 (CH) 138.16 (C) 162.01 (C)
C=O	188.03	190.90	191.20	193.64	195.55
=CH	127.78	128.28	128.50	128.03	128.07

(\*) bileşiklere ait <sup>13</sup>C-NMR spektrum değerleri (CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm) alınmıştır.

Tablo 2'de 86 tipi bileşiklere ilişkin IR spektral verileri incelendiğinde 86 tipi bileşiklerden beklenen en önemli spektral verinin aldehidlere (87, 88, 89) ilişkin CH (fermidubleti) gerilim bandının 2756 cm<sup>-1</sup> ile 2875 cm<sup>-1</sup> aralığında ortaya çıktığı gözlenmiştir. Buna karşın 86 tipi bileşiklerden olan ketonik bileşikler (90, 91) de bu fermidublet gözlenmemektedir. Buna paralel olarak 86 tipi bileşiklerin hem aldehid türevi olan 87, 88, 89 nolu bileşiklerde önemli ve spesifik bir band niteliğini taşıyan CO gerilim

bandı molekülün simetrik olmasından dolayı aynı frekans aralığında aldehidlerde 1668-1681  $\text{cm}^{-1}$  aralığında, keton türevlerinde (90,91) ise 1640-1671  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenmiştir. 86 tipi bileşiklerde aromatik halkaya ilişkin CH gerilim bandı ise 3050-3103  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenirken aromatik halkaya ait deformasyon bandları süstitüsünu belirtmek üzere mono, di- ve tri- süstitüe olarak tabloda ayrıntılı olarak verilmiştir. 86 tipi bileşiklerde önerilen yapıya ilişkin önemli bir spektral çizgi olarak C-O-C gerilimine ait 1216  $\text{cm}^{-1}$  ile 1311  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenen pikler önerilen yapıyı destekleyen niteliktedir.

Tablo 3’de 86 tipi bileşiklere ait  $^1\text{H-NMR}$  spektral verileri sunulmuştur. Bu bileşiklerde aldehid niteliği taşıyan 86 tipi bileşiklere (87, 88, 89, 90, 91) ilişkin tablo 3’de  $^1\text{H-NMR}$  verileri incelendiğinde birer aldehid türevi olan 87, 88, 89 bileşiklerinde aldehid grubu CHO protonlarının 9.86-10.83 ppm aralığında ortaya çıktığı gözlenmektedir. Bu kimyasal kayma değeri aldehid protonları için spesifik kimyasal kayma değeri niteliğindedir ve 86 tipi bileşiklerdeki simetrik yapı sebebiyle gözlenen singlet pik 2H değerinde bir piktir. 86 tipi bileşikler ayrı ayrı irdelendiğinde di-5-bromo salisil aldehid türevi (87) bileşikte aromatik 1,2,5- süstitüe benzen halkasında aromatik halkaya ait 3,4- pozisyonundaki CH protonunun karşılıklı etkileşmesi ile 7.20-7.24 ppm arasında 2H karşılık gelen bir dublet, 7.75-7.79 ppm’de yine 2H ‘a karşılık gelen bir dublet gözlenmektedir. Buna karşılık aromatik halkanın 6 pozisyonundaki CH protonu ise 7.75-7.79 ppm aralığında gözlenen bir dubletin içinde bir singlet ve 2H’a karşılık gelecek şekilde ortaya çıkmaktadır. İntegrasyon eğrileri açıklamamızı doğrular niteliğindedir. Diğer yandan aynı bileşikte (87) etilen çifte bağında yer alan vinilik hidrojenler tamamen birbirine eşdeğer nitelikte ve 2H karşılık gelmek üzere 6.18 ppm’de bir singlet olarak karşımıza çıkmaktadır. 86 tipi bileşiklerde etilene bağlı metilenoksi protonları yine bir singlet proton sinyali oluşturmakta, 4.80 ppm’de 4H’a karşılık gelecek şekilde ortaya çıkmaktadır. 86 tipi bileşiklerden olan 88 bileşiğinde 87 bileşiğinden farklı olarak aromatik halkaya bağlı bir  $\text{OCH}_3$  grubu vardır. Bu grup protonları beklendiği gibi 3.94 ppm de bir singlet pik olarak 6H’a karşılık olarak karşımıza çıkmaktadır. 88 bileşiğindeki aromatik halkaya ait proton sinyalleri aromatik halkanın 2-pozisyonundaki CH protonu 7.44 ppm’de bir singlet, buna karşın aromatik halkanın 5- ve 6- pozisyonundaki CH protonları ise karşılıklı birbirleriyle etkileşmeleri sonucu birer dublete yarılmaktadır. 6.94-6.98 ppm’de bir dublet olarak ortaya çıkan spektral çizginin 6- pozisyonundaki CH’a ait olduğu, buna karşılık 7.40-7.44’de ortaya çıkan dubletin ise 5- pozisyonundaki dublete karşılık geldiği düşünülmektedir. 88 bileşiğinde etilen çifte bağında yer alan vinilik hidrojenle daha önce

87 bileşiğinde gözlenemeyen, ancak beklendiği şekilde komşu  $\text{OCH}_2$  protonlarının etkileşmesi sonucu bir triplete yarılmaktadır. Yine 88 bileşiğinde net olarak yarılmaları gözlenemeyen  $\text{OCH}_2$  protonları buradaki vinilik proton etkileşmesi sonucu yapıdan beklendiği gibi birbirine çok yakın bir dublete ( $4\text{H}'$ 'a karşılık gelmek üzere) yarılmaktadır.

89 bileşiğinde ise  $\text{OCH}_2$  protonları diğer 86 tipi bileşiklerden farklı olarak bir miktar daha aşağılara kaymaktadır. Böyle bir kimyasal kayma değerinin gözlenmesi, nisbeten büyük bir grup olan naftalen halkanın bileşiğe girmesiyle bu protonun daha az perdelenir geometriye kavuşması ile açıklanabilir. Öte yandan benzer bir davranışla yine 86 tipi bileşiklerdeki çifte bağdaki vinilik protonlar 6.10-6.18 ppm'de ortaya çıkarken 89 bileşiğinde bu protonlar 6.26 ppm'de ortaya çıkmaktadır. Aromatik halkadaki protonlar naftalen halkasından beklendiği şekilde 3, 4, 5, 8 pozisyonundaki CH protonları karşılıklı 3- ve 4- pozisyonundaki protonla, 5-pozisyonundaki proton 6- pozisyonundaki protonla ve 8- pozisyonundaki proton 7-pozisyonundaki protonla etkileşerek üçü net olarak gözlenen 4 tane dublet gözlenmektedir. Bunlardan 9.09-9.14 ppm'de gözlenen ve simetrik molekülde  $2\text{H}'$  a karşılık gelen 8- pozisyonundaki CH protonları olduğu düşünülmektedir. 8.21-8.26 ve 7.91-7.95 ppm'de gözlenen dubletler ise 4 ve 5 nolu CH protonlarına aittir. Diğer aromatik halka protonları toplu olarak karışık 2 triplet ve 1 dublet karışımı ile multipler olarak karşımıza çıkmaktadır. Halkadaki aldehydik proton oldukça asidik proton niteliğinde olmak üzere 86 tipi diğer bileşiklerde gözlenen kimyasal kayma değerinden daha aşağıda 10.83 ppm de bir singlet olarak ve  $2\text{H}'$ 'a karşılık gelecek şekilde gözlenmektedir.

86 tipi bileşiklerin keton fonksiyonlu örneklerinden olan 90 ve 91 bileşiği göz önüne alındığında  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda 90 bileşiğinde aromatik halkaya bağlı asetil grubundaki  $\text{CH}_3$  protonları bir singlet şeklinde 2.52 ppm de  $6\text{H}'$ 'a karşılık gelecek şekilde ortaya çıkarken  $\text{OCH}_2$  protonları 4.73 ppm de  $4\text{H}'$ 'a karşılık gelecek şekilde bir singlet olarak gözlenmiştir. Vinilik protonlar ise 6.10 ppm'de  $2\text{H}'$ 'a karşılık gelecek şekilde bir singlet olarak gözlenmektedir. 90 bileşiğinde aromatik protonlar göz önüne alındığında 1,4-disübstitüe aromatik halkadan beklendiği şekilde ( $\text{A}_2\text{B}_2$  sistemi) 7.04-7.08 ppm'de ve 7.90-7.94 ppm'de olmak üzere 8  $\text{H}'$ 'a karşılık gelen 2 dublet gözlenmektedir.

91 bileşiğinde  $\text{OCH}_2$  protonları vinilik CH'larla etkileşmesi sonucu 4.75 ppm'de net bir duplet olarak  $4\text{H}'$ 'a işaret ederken vinilik protonlar ise  $\text{OCH}_2$  protonları ile etkileşmesi sonucu  $2\text{H}'$ 'a karşılık gelmek üzere 6.14 ppm'de net bir triplet olarak karşımıza çıkmaktadır. Buna karşılık aromatik bölgede 1,4-disübstitüe ve mono sübstitüe benzen



halkasına karşılık gelmek üzere toplam 18 H içeren geniş bir alana yayılmış bir spektrum demeti gözlenmektedir. Bu bileşiklerde keton fonksiyonu nedeniyle diğer 86 tipi bileşiklerde gözlenen CHO proton pikleri söz konusu değildir.

86 tipi bileşiklere ilişkin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektral verileri tablo 4'de toplu olarak sunulmuştur. 86 tipi bileşiklerde  $\text{OCH}_2$  karbon pikleri  $\text{sp}^3$  hipritize karbonlardan beklendiği şekilde 67-68 ppm aralığında çıkmaktadır. Bu bölgede 88 bileşiğinde aromatik halkaya bağlı  $\text{OCH}_3$  karbonu 56.03 ppm'de ortaya çıkarken yine 90 bileşiğinde asetofenon fonksiyonunda yer alan  $\text{CH}_3$  karbon pikleri ise 26.39 ppm'de ortaya çıkmaktadır. Diğer yandan 86 tipi bileşiklerde  $\text{sp}^2$  hipritize aromatik CH karbonları 109 ile 137 ppm aralığında kuaterner karbonlarla iç içe çıkmaktadır. Burada özellikle  $\text{OCH}_2$  grubunun bağlandığı aromatik halkadaki kuaterner karbonlar  $\text{OCH}_2$  grubunun elektronik etkileri sonucu diğer kuaterner karbonlardan çok daha etkili bir şekilde aşağı alana doğru kaymaktadır. Nitekim 87 bileşiğindeki bu değer 159 ppm, 88 bileşiğindeki bu değer 153 ppm, 89 bileşiğindeki bu değer 163 ppm, 90 bileşiğindeki bu değer 162 ppm ve 91 bileşiğindeki bu değer 162 ppm'dir. 86 tipi bileşiklerde hem aldehyd fonksiyonu taşıyan 87, 88, 89 bileşiğindeki  $\text{C}=\text{O}$  karbonu  $\text{sp}^2$  hipritize karbonlardan beklendiği şekilde 188-191 ppm de ortaya çıkmaktadır. Tüm 86 tipi bileşiklerde simetrik ve vinilik  $\text{C}=\text{C}$  karbonları oldukça benzer bir kimyasal kayma değerinde 128 ppm'de ortaya çıkmaktadır.

86 tipi bileşiklere ait MS spektral verileri incelendiğinde 87 bileşiğine ait  $(\text{M}+\text{Na})^{+1}$  : 478 , 88 bileşiğine ait  $(\text{M}+\text{Na})^{+1}$  : 379.13, 89 bileşiğine ait  $(\text{M}+\text{Na})^{+1}$  : 419.27, 90 bileşiğine ait  $(\text{M}+\text{Na})^{+1}$  : 349.15 , 91 bileşiğine ait  $(\text{M}+\text{K})^{+1}$  : 487.30 , önerilen yapıya uygun olacak şekilde ortaya çıkmaktadır.

86 tipi bileşiklere ilişkin olarak yukarıda açıklanan IR,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR ve MS spektral verileri bu tip bileşikler için önerdiğimiz yapıyı tamamiyle teyid eder niteliktedir.

Çalışmamızda 92 tipi anahtar bileşikler olarak sentezlenen tetra aldehyd türevi bileşikler (93, 94, 95, 96) ve keton türevi bileşikler (97, 98) aromatik halkanın muhtelif mevkilerinde fenolik OH taşıyan aldehyt (79, 80, 81, 82) ve ketonlar(83, 84) eten-1,1,2,2-tetra-il tetra metilen tetra bromür (159) ile KOH'li ortamda reaksiyona sokularak 92 tipi tetra- aldehyt ve ketonlara varılmıştır. Elde edilen tetra- aldehyt ve ketonlara ilişkin IR,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarının spektral verileri toplu biçimde sırası ile Tablo 5, Tablo 6, Tablo 7'de sunulmuştur.

Tablo 5. 92 tipi bileşiklere ait IR spektrum değerleri (KBr,cm<sup>-1</sup>)

Bileşik No	Arom.CH	Alif. CH	CHO	C=O	C-O-C	O-CH <sub>3</sub>	Subst.
93	3065	2923	2752-2733	1702-1678	1277,1236,1183	----	881-808 (1,2,5 tri)
94	3081	2933	2747-2724	1686	1267,1235,1190	1139	860-812 (1,3,4 tri)
95	3043	2923	2879-2796	1673	1267,1238,1177	----	809 (1,2 di)
96	3067	2972	2894-2883	1696	1247,1213,1167	----	875,847,682 (1,2,3,5tetra)
97	3045	2938	----	1674	1275,1245,1175	----	827 (1,4 di)
98	3065	2970	----	1652	1279,1243,1173	----	696,739(mono) 844 (1,4 di)

Tablo 6. 92 tipibileşiklere ait <sup>1</sup>H-NMR spektrum değerleri (DMSO-d<sub>6</sub>,δ/ppm)

Bileşik No	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O-CH <sub>2</sub>	Arom.CH	CHO
93	----	----	5.16,(s),8H	7.35-7.30,(d),4H; 7.66-7.65,(d),4H; 7.801-7.79 ve 7.76-7.75,(dd),4H	10.02,(s),4H
94	----	3.67,(s),12H	4.98,(s),8H	7.31-7.30,(d),4H; 7.29-7.25,(d),4H; 7.50-7.47,(d),4H	9.81,(s),4H
95	----	----	5.44,(s),8H	7.48,7.44,7.40,(t),4H; 7.63,7.69,7.55,(t),4H; 7.76-7.71,(d),4H; 7.93-7.89,(d),4H; 8.26-8.22,(d),4H; 9.01-8.97,(d),4H	10.67,(s),4H
96	----	----	5.07,(s),8H	7.64-7.63,(d),4H 7.99-7.98,(d),4H	10.05,(s),4H
97	2.51,(s),12H		4.99,(s),8H	7.04-7.09,(d),8H 7.88-7.92,(d),8H	----
98	----	----	5.07,(s),8H	7.13-7.17,(d),8H 7.54-7.57,(d),8H 7.62,7.63,7.65,(m),8H 7.69,7.71,(m),8H 7.748,(m),4H	----

Tablo 7. 92 tipi bileşiklere ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum değerleri (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ /ppm)

Bileşik No	93	94	95	96	97	98
$\text{CH}_3$	----	----	----	----	26.35	----
$\text{OCH}_3$	----	55.31	----	----	----	----
$\text{O-CH}_2$	65.90	65.53	66.451	55.99	64.90	64.96
<b>Arom(C)</b>	112.75 (C) 116.68(CH) 125.91 (C) 129.72(CH) 138.13(CH) 159.31 (C)	109.36(CH) 112.90(CH) 125.71(CH) 129.90 (C) 149.28 (C) 152.89 (C)	114.72 (C) 115.63(CH) 123.70(CH) 124.56(CH) 128.11(CH) 128.37(C) 129.50(CH) 130.39 (C) 137.55(CH) 162.84 (C)	127.31(C) 128.67(C) 129.61(C) 131.05(CH) 135.21(CH) 154.92 (C)	114.50(CH) 130.07(C) 130.29(CH) 161.99 (C)	114.57(CH) 128.34(CH) 129.17(CH) 129.58(C) 131.98(CH) 132.06(CH) 137.55 (C) 161.87 (C)
<b>C=O</b>	187.60	191.404	190.72	188.17	196.24	194.30
<b>C=C</b>	134.76	134.868	135.25	135.05	135.05	135.12

Tablo 5’de 92 tipi bileşiklere ait IR spektrum verileri incelendiğinde 93,94,95,96 bileşiklerine ait en önemli spektral verinin aldehid gruplarına ait C=O gerilim bandıdır. Bu band 1673-1702  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenmektedir. Yine bu bileşiklerde aldehitlere ait fermidublet olarak nitelendirdiğimiz CHO gerilim bandı 2724-2894  $\text{cm}^{-1}$  aralığında ortaya çıkması aldehit gruplarının varlığını teyit eder niteliktedir. Aynı bileşiklere ait alifatik CH gerilimleri, aromatik CH gerilimleri ve C-O-C gerilim bandları tabloda ayrıntıları ile verilmiştir. Yine bu bileşiklere ait aromatik halka üzerindeki süstitüsyonu işaret eden deformasyon bandlarından değerlendirilmiş olarak Tablo 5’de ayrıntılı olarak belirtilmiştir. 92 tipi bileşiklerden olan ve ketonik fonksiyon içeren 97 ve 98 bileşiklerinde ise aldehit türevleri (93,94,95,96) için gözlenen fermidubleti gözlenmemekte, buna karşın karbonil (C=O) gerilimleri asetofenon türevinde (97) 1674  $\text{cm}^{-1}$  benzofenon türevinde (98) ise karbonil (C=O) gerilim bandı 1652  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenmektedir. Karşılıklı olarak aldehit ve keton türevlerinin C=O gerilimleri karşılaştırıldığında keton türevlerinde (97,98) karbonil gerilimlerinin bir miktar düşük frekans değerinde gözlendiği görülmektedir. Yine bu bileşiklere ilişkin olarak gözlenen aromatik CH gerilimi, alifatik CH gerilimi, C-O-C gerilim bandları ve süstitüsyon içeren deformasyon bandları Tablo 5’de ayrıntılı olarak sunulmuştur. 92 tipi bileşikler için Tablo 5’de sunulmuş olan spektral veriler bu bileşikler için önerilen yapı ile uyum içersinde olduğu gözlenmektedir.

Tablo 6’da 92 tipi bileşiklere ait  $^1\text{H}$ -NMR verileri sunulmuştur. 93, 94, 95, 96, 97 ve 98 bileşiklerinin tümünde  $\text{OCH}_2$  protonları birer singlet olmak üzere toplam 8 H’a karşılık

gelmek üzere 4.98-5.44 ppm aralığında gözlenmektedir. Yaklaşık 0.5 ppm kadar bir kimyasal kayma değerinin bu bileşiklerde çıkması bileşiğin yapısında bulunan bağlı olan grupların elektronik etkilerinden kaynaklanmaktadır. Aşağı alana doğru en büyük kimyasal kayma değeri 95 bileşiğinde gözlenmektedir. Birer aldehit türevi olan 93, 94, 95 ve 96 bileşiklerinde aldehidik CHO protonları ise 9.81-10.67 ppm aralığında birer singlet olarak ve 4H protona karşılık gelecek şekilde karşımıza çıkmaktadır. CHO rezonansı için ortaya çıkan bu değerlerden aşağı alana doğru gözlenen en büyük kimyasal kayma değeri 96 bileşiğinde 10.67 ppm olarak gözlenmektedir. Aynı bileşiğin 8- ve 4- pozisyonundaki aromatik halkadaki CH protonlarına ait kimyasal kayma değeri oldukça aşağı alana doğru (8.22-8.26 ppm ve 8.97-9.01 ppm) olan değerlerden gözlenmektedir. 92 tipi bileşiklerden farklı olarak bu durum benzen halkasının daha yüksek aromatzasyonu ve daha yüksek perdelememe bölgesine proton sinyallerinin düşmesi ile ilgili olduğu düşünülmektedir. 92 tipi bileşiklerde aromatik halkaya ait veriler daha önce 86 tipi bileşikler için sunulmuş olan değerlerle oldukça yakın olmakla birlikte yaklaşık 0.1 ppm kadar aşağı alana doğru değerler gözlenmiştir. 92 tipi bileşiklerde aromatik halkaya ait protonlarına ilişkin öngörülen yapısal davranışlar daha önce aynı aromatik grup içeren 86 tipi bileşiklerin verileriyle tamamiyle uyum içersindedir. Bu bileşiklerde 86 tipi bileşiklerden farklı sübstitüent içeren aromatik yapı olan 96 bileşiğinde aromatik halkanın 3- ve 5- pozisyonunda yer alan klor sübstitüentlerin etkisi ile halkanın 4- ve 6- pozisyonunda yer alan protonlar uzak etkileşimler nedeniyle 7.63-7.64 ppm'de (4-pozisyonundaki CH'a karşılık) ve 7.98-7.99 ppm'de (6-pozisyonundaki CH'a karşılık) karşımıza çıkmaktadır.

92 tipi bileşiklere ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları Tablo 7'da sunulmuştur. Daha önce yine 86 tipi bileşiklerde açıkladığımız benzer aromatik halka içeren yapılara ilişkin Tablo 4'de sunulan aromatik halkaya ait karbonlara benzer değerler olarak karşımıza çıkmaktadır. 92 tipi bileşiklerde 86 tipi bileşiklerdeki  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarından farklı olarak karşımıza çıkan C=C kimyasal kayma değeri daha önce 86 tipi bileşiklerde gözlenen vinilik CH=CH kimyasal kayma değerinden yaklaşık 7 ppm kadar aşağı alanda 134-135 ppm'de ortaya çıkmaktadır. Yine 92 tipi bileşiklerde ortaya çıkan C=O, OCH<sub>2</sub>, aromatik CH ve kuaterner karbonlar 86 tipi bileşiklerde sunulmuş olan verilerle tamamen uyum içersindedirler. Yine burada 86 tipi bileşiklerde yer almayan farklı 3-ve 5- pozisyonunda sübstitüent taşıyan aromatik halka içeren 96 bileşiğinde aromatik halka CH karbonları 131 ve 135 ppm'de ortaya çıkarken kuaterner karbonlar 127 ppm (C<sub>3</sub>), 128 ppm (C<sub>5</sub>), 129 ppm (C<sub>1</sub>), 154 (C<sub>2</sub>) ppm'de ortaya çıkmaktadır. Yine bu bileşiklerde OCH<sub>2</sub> karbonu sürpriz bir şekilde 86 ve

92 tipi bileşiklerden yaklaşık 10 ppm kadar kimyasal kayma değeri göstererek yukarı alanda 56 ppm'de ortaya çıkmaktadır. Bu durum aromatik halkada 3- ve 5- pozisyonunda bulunan klor sübstitüentinin 92 tipi bileşiklerdeki rijit yapı içerisindeki molekül geometrisinin ortaya çıkardığı bir etki olduğu düşünülmektedir.

92 tipi bileşiklere ait MS spektral verileri incelendiğinde 93 bileşiğine ait  $(M+1)^{+1}$  : 881.55 , 94 bileşiğine ait  $(M+1)^{+1}$  : 685.13, 95 bileşiğine ait  $(M)^{+1}$  : 764.94, 96 bileşiğine ait  $(M+Na+H_2O)^{+1}$  : 882.50 , 97 bileşiğine ait  $(M+1)^{+1}$  : 621.34 , 98 bileşiğine ait  $(M+1)^{+1}$  : 869.31 önerilen yapıya uygun olacak şekilde ortaya çıkmaktadır.

92 tipi bileşikler için açıkladığımız IR,  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR ve MS spektral verileri bu tip bileşikler için sunduğumuz moleküler yapı ile tamamiyle uyumlu bulunmuştur.

Çalışmamızın önemli bir bölümünü oluşturan hedef bileşik rolündeki tiyosemikarbazonlar (99 ve 105 tipi bileşikler) 86 ve 92 tipi bileşiklerin tiyosemikarbazitle katılma ve eliminasyon içeren bir reaksiyonla elde edilmiştir. Bu bileşiklere ilişkin IR,  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR spektrumlarının spektral verileri toplu biçimde sırası ile Tablo 8, Tablo 9, Tablo 10'da sunulmuştur.

Tablo 8. 99 tipi bileşiklere ait IR spektrum değerleri (KBr,  $cm^{-1}$ )

<b>Bileşik No</b>	<b>101</b>	<b>102</b>	<b>104</b>
<b>NH<sub>2</sub></b>	3263-3150	3269-3155	3224-3139
<b>-NH</b>	3149	3155	3140
<b>Arom.CH</b>	3016	3037	3043
<b>Alif.CH</b>	2967	2998	2923
<b>C=N</b>	1592	1599	1598
<b>C=C</b>	1532	1538	1500
<b>C-O-C</b>	1297,1262, 1253,1234	1266,1230	1296,1243
<b>Subst.</b>	838-802 (1,2,5 tri)	838-803 (1,3,4 tri)	829 (1,4 di)

Tablo 9. 99 tipi bileşiklere ait <sup>1</sup>H-NMR spektrum değerleri (DMSO-d<sub>6</sub>, δ/ppm)

Bileşik No	101	102	104
CH <sub>3</sub>	----	----	2.24,(s),6H
OCH <sub>3</sub>	----	3.83,(s),6H	----
OCH <sub>2</sub>	4.67,(s),4H	4.63,(s),4H	4.63,(s),4H
=CH	6.19,(s),2H	6.08,(s),2H	6.05,(s),2H
Arom.CH	7.04-7.03, (d),2H; 7.53-7.48, (d),2H; *8.24,(s),4H	7.00-6.96,(d),2H; 7.15-7.11,(d),2H; 7.54,(s),2H	6.94-6.90, (d),4H; 7.89-7.85, (d),4H
CH=N	8.46,(s),2H	7.97,(s),2H	----
NH <sub>2</sub>	8.37,(s),2H	8.05,(s),2H; 8.17,(s),2H	7.89,(s),2H; 8.22,(s),2H
-NH	11.56,(s),2H	11.34,(s),2H	10.11,(s),2H

(\*) Arom-CH ait (2H) + NH<sub>2</sub> ait (2H)

Tablo 10. 99 tipi bileşiklere ait <sup>13</sup>C-NMR spektrum değerleri (DMSO-d<sub>6</sub>, δ/ppm)

Bileşik No	101	102	104
CH <sub>3</sub>	----	----	13.75
OCH <sub>3</sub>	----	55.55	----
O-CH <sub>2</sub>	67.72	67.59	67.06
Arom.CH	112.98 (C) 114.89 (CH) 124.52 (C) 126.99 (CH) 128.02 (CH) 155.55 (C)	108.49 (CH) 112.36 (CH) 121.91 (CH) 126.99 (C) 149.14 (C) 149.19 (C)	114.11 (CH) 128.04 (C) 130.06 (CH) 158.96 (C)
CH=N	136.13	142.30	147.63
C=CH	133.14	128.33	128.20
C=S	177.76	177.34	178.43

Elde edilen 99 tipi bileşiklere ilişkin IR spektral verileri Tablo 8'de toplu olarak verilmiştir. Bu veriler incelendiğinde 99 tipi bileşiklerin eldesinde kullanılan aldehit ve keton fonksiyonundan ileri gelen C=O gerilim bandının tamamen kaybolduğu bunun yerine spektrumda oluşan C=N grubuna ait gerilim bandının 1592-1599 cm<sup>-1</sup> aralığında ortaya çıktığı gözlenmektedir. Tiyosemikarbazonların oluştuğuna dair ilave veri 3139-3263 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenen ve NH<sub>2</sub> grubuna ait simetrik ve asimetric gerilim bandı bariz olarak ortaya çıkmaktadır. 101, 102 ve 103 nolu bileşiklerde NH gerilim bandı 3149-3155

$\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenmektedir. İlave olarak IR spektrumunda eterik köprüyü ifade eden C-O-C gerilim bandı beklendiği şekilde  $1240 \text{ cm}^{-1}$  civarında kalın bir pik olarak ortaya çıkmaktadırlar. Tiyosemikarbazonların aromatik halkaya ve sübstitüentlere ait spektral veriler daha önce aynı aromatik halka içeren 86 tipi bileşikler için sunulan değerlerle uyum içersindedir. 99 tipi bileşikler için sunulan IR spektral verileri literatürde bu tip bileşikler için sunulan verilerle uyumlu olmakla birlikte literatürde C=S grubu için sunulan  $760-790 \text{ cm}^{-1}$  aralığında söylenen gerilim bandı spesifik bir band niteliğini taşımamaktadır [65]. Bir başka literatür kaynağında C=S gerilim bandı  $1236-1250 \text{ cm}^{-1}$  aralığında olduğu ifade edilmektedir [14]. Spesifik bir gerilim bandı niteliği taşımadığı için C=S gerilim bandlarına ilişkin spektral veriler tablolara yansıtılmamıştır.

99 tipi tiyosemikarbazonların  $^1\text{H-NMR}$  spektrum verileri Tablo 9'da sunulmuştur. Bu spektral veriler incelendiğinde birincil olarak tiyosemikarbazonların (99 tipi) eldesinde kullanılan aldehidlerde yaklaşık  $10 \text{ ppm}$ 'de ortaya çıkan aldehidik CHO protonlarının yerini tiyosemikarbazonlarda (99 tipi)  $8-8.5 \text{ ppm}$ 'de ortaya çıkan azometin grubundaki CH=N proton pikine bıraktığı gözlenmektedir. Diğer yandan 99 tipi bileşiklerde tiyosemikarbazonun 2 pozisyonundaki NH protonu nisbeten asidik bir proton niteliğini kazanıp yaklaşık  $10-11.5 \text{ ppm}$ 'de bir singlet olarak ortaya çıkmaktadır. Öte yandan ilginç bir davranış biçimi olarak tiyosemikarbazonlarda 4 pozisyonundaki azota bağlı protonlar ( $\text{NH}_2$ ) ilk bakışta eşdeğer protonlar görünümünde olmakla birlikte spektral veriler  $\text{NH}_2$  grubu protonları için  $8-8.35 \text{ ppm}$ 'de bir dublet varlığını işaret etmektedir. Nitekim böyle bir spektral davranış biçimi tiyoamidlerde ortaya çıktığı belirtilmektedir.

99 tipi bileşiklerden olan 101 bileşiğinde  $^2\text{NH}$  grubu protonları  $11.56 \text{ ppm}$ 'de bir singlet ve  $2\text{H}$ 'a karşılık gelecek şekilde ortaya çıkarken  $^4\text{NH}_2$  (4 pozisyonundaki azota bağlı protonlar) protonları ise bileşiğin yapısındaki C=S grubunun ortaya çıkardığı bağ anizotropisinin oluşturduğu manyetik alan etkisinde kalarak biri diğerine göre daha az perdelememe bölgesine düştüğünden dolayı aşağı alanda yaklaşık  $8.37 \text{ ppm}$ 'de ortaya çıkarken diğeri bir miktar perdeleme etkisi altında nisbeten yukarı alana doğru  $8.24 \text{ ppm}$ 'de aromatik halkaya ait CH protonu ile birlikte singlet görünümünde ortaya çıkmaktadır. Bu açıklamamızın teyidi 101 bileşiğinin DMSO- $d_6$ 'da alınmış olan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunun  $\text{D}_2\text{O}$  ile yapılan Exchange işleminde  $11.56 \text{ ppm}$ 'deki NH protonunun, yine  $8.37 \text{ ppm}$ 'de gözlenen  $^4\text{NH}_2$  protonuna ait singletin ( $2\text{H}$ ) kaybolmasına ilave olarak  $8.24 \text{ ppm}$ 'de gözlenen singlet pikinin integral oranının yarı yarıya azaldığını göstermektedir.

Bu durum yukarıda açıklamamıza tamamen örtüşen bir sonuçtur. 102 ve 104 bileşiğinde de  $^2\text{NH}$  grubu protonları sırası ile yaklaşık 11.34 ppm ve 10.11 ppm'de 2H'a karşılık gelecek şekilde bir singlet olarak ortaya çıkarken, 101 bileşiğinin aksine 102 bileşiğinde yukarıda bahsettiğimiz  $^4\text{NH}_2$  protonlarının davranışı 102 bileşiğinde çok net olarak gözlenmektedir. Nitekim 102 bileşiğinde 8.05 ppm ve 8.17 ppm'de ortaya çıkan 2 singletin  $\text{D}_2\text{O}$  ile yapılan exchange işleminde tamamıyla ortadan kaybolduğu gözlenmektedir. Benzer şekilde 104 bileşiğinde  $^4\text{NH}_2$  grubu protonları spektrumda 7.89 ppm ve 8.22 ppm'de ortaya çıkan singletlerden birinin tamamen kaybolduğu diğerinin ise 2 NH'a karşılık gelecek şekilde integrasyonunun azaldığı görülmektedir. Tiyosemikarbazonlara ilişkin aromatik halkaya ait CH protonları, vinilik CH protonları ve  $\text{OCH}_2$ 'ye ait protonlar daha önce açıkladığımız 86 tipi bileşiklerle benzer kimyasal kaymalar gösterdiği Tablo 9'da sunulan değerlerden görülmektedir.

99 tipi bileşiklere ilişkin  $^{13}\text{C}$ -NMR verileri Tablo 10'da sunulmuştur. Bu veriler içerisinde moleküllere ait vinilik karbonlar ( $\text{CH}=\text{CH}$ ),  $\text{OCH}_2$  karbonları ve aromatik bileşiklere ait  $^{13}\text{C}$ -NMR verileri daha önce 86 tipi benzer gruplar içeren bileşiklerde verilen spektral verilerle büyük paralellik gösterdiği görülmektedir. Ancak 99 tipi bileşiklerde farklı olarak en önemli spektral veri  $\text{C}=\text{S}$  grubuna ait yaklaşık 177-178 ppm'de ortaya çıkan spektral çizgidir. Bu spektral çizgi tiyosemikarbazonlarda, tiyoüre ve tiyoamidlerde oldukça spesifik çizgidir [14, 47, 68, 69, 70]. Öte yandan azometin grubuna ait  $\text{CH}=\text{N}$  karbonu 101 bileşiğinde 136 ppm'de, 102 bileşiğinde 142 ppm'de ve 104 bileşiğinde 147 ppm'de gözlenmektedir. Molekülün karbon iskeletini ait diğer spektral veriler önerdiğimiz moleküler yapıyı tamamıyla doğrular niteliktedir.

99 tipi bileşiklere ait MS spektral verileri incelendiğinde 101 bileşiğine ait  $(\text{M}+1)^{+1}$ : 599.01, 102 bileşiğine ait  $(\text{M}+1)^{+1}$ : 503.32, 104 bileşiğine ait  $(\text{M}+1)^{+1}$ : 471.29, önerilen yapıya uygun olacak şekilde ortaya çıkmaktadır.

99 tipi bileşikler için açıkladığımız IR,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR ve MS spektral verileri bu tip bileşikler için sunduğumuz moleküler yapıyı teyit edici niteliktedir.

105 tipi tetra tiyosemikarbazonlara ilişkin IR,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarının spektral verileri toplu biçimde sırası ile Tablo 11, Tablo 12, Tablo 13'de sunulmuştur.



Tablo 11. 105 tipi bileşiklere ait IR spektrum değerleri (KBr, cm<sup>-1</sup>)

Bileşik No	107	108	109	110
NH <sub>2</sub>	3358-3258	3316-3269	3324-3253	3255-3137
-NH	3151	3159	3151	3148
Arom.CH	3005	3012	3049	3058
Alif.CH	2966	2994	2962	2965
C=N	1590	1598	1589	1599
C-O-C	1262,1240, 1218,1185	1267,1232, 1196	1269,1237, 1208,1182	1275,1237, 1177
Subst.	829-799 (1,2,5 tri)	838-807 (1,3,4 tri)	809(1,2 di)	832(1,4 di)

Tablo 12. 105 tipi bileşiklere ait <sup>1</sup>H-NMR spektrum değerleri (DMSO-d<sub>6</sub>, δ/ppm)

BileşikNo	107	108	109	110
CH <sub>3</sub>	----	----	----	2.23,(s),12H
OCH <sub>3</sub>	----	3.75,(s),12H	----	----
O-CH <sub>2</sub>	5.13,(s),8H	4.89,(s),8H	5.44,(s)8H	4.90,(s)8H
Arom.CH	7.16-7.20,(d),4H; 7.48-7.51,(d),4H; *8.29,(s),16H	7.13,(s)8H; 7.52,(s),4H	7.45,7.48,7.63,7.83, 8.01,(m),20H; 8.85,(s),4H	6.93-6.97,(d),8H; 7.84-7.88,(d),8H
CH=N	*	7.99,(s),4H	8.85,(s),4H	----
NH <sub>2</sub>	*	8.20,(s),8H	8.28,(s),8H	7.88,(s),4H; 8.22,(s),4H
NH-	11.39,(s),4H	11.36,(s),4H	11.59,(s),4H	10.13,(s),4H

(\*) Arom-CH (4H) + 4 adet CH=N (4H) + 4 adet NH<sub>2</sub> (4NH,4NH) (8H)

Tablo 13. 105 tipi bileşiklere ait <sup>13</sup>C-NMR spektrum değerleri (DMSO-d<sub>6</sub>, δ/ppm)

Bileşik No	107	108	109	110
CH <sub>3</sub>	----	----	----	13.76
OCH <sub>3</sub>	----	55.58	----	
O-CH <sub>2</sub>	64.96	65.38	65.66	64.69
Arom.CH	113.33 (C) 115.45(CH) 124.58 (C) 127.90(CH) 135.95(CH) 155.61 (C)	108.66(CH) 113.47(CH) 121.89(CH) 127.55 (C) 149.40 (C) 149.50 (C)	114.38 (C) 114.68(CH) 123.99(CH) 125.51(CH) 128.01(CH) 128.28(CH) 128.70 (C) 130.35(CH) 132.38 (C) 156.80 (C)	114.30(CH) 128.01(C) 130.35(CH) 159.19 (C)
CH=N	132.97	142.30	140.94	147.60
C=C	133.92	135.16	134.39	135.14
C=S	177.65	177.39	177.38	178.43

Tablo 11’de IR spektral verileri incelendiğinde tiyosemikarbazonun oluştuğuna dair en önemli veri başlangıç bileşiklerindeki 92 tipi bileşiklerde  $1652-1702\text{ cm}^{-1}$  de varolan karbonil gerilimlerinin kaybolması bunun yerine  $3358-3253\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenen  $\text{NH}_2$  grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilim bantlarının ortaya çıkmasıdır. Buna ilaveten  $\text{NH}_2$  grubunun deformasyon bantları  $1650\text{ cm}^{-1}$  de ortaya çıkmaktadır. Aynı spektrumda  $^2\text{NH}$  grubuna ait gerilim bantları  $3148-3159\text{ cm}^{-1}$  aralığında ortaya çıktığı gözlenmektedir. 105 tipi bileşiklerin aromatik CH, alifatik CH ve C-O-C grubuna ait gerilim bantları 86 ve 92 tipi bileşiklerde açıklanan spektral verilerle uyumlu sonuçlardır. Bu spektral verilerin ayrıntıları Tablo 11’de ayrıntılı olarak verilmiştir.

105 tipi bileşikler için  $^1\text{H-NMR}$  spektrum verileri incelendiğinde daha önce 99 tipi bileşiklerde açıkladığımız  $^1\text{H-NMR}$  spektral verilerine paralel sonuç çıkmaktadır. Nitekim tiyosemikarbazon fonksiyonuna ait azometin ( $\text{CH}=\text{N}$ ) protonu bu spektrumlarda 107 ve 108 bileşikler için  $8.29$  ve  $7.99\text{ ppm}$ ’de ortaya çıkarken bir ketonsemikarbazon olan 110 bileşiğinde bileşiğin yapısı gereği azometin grubu gözlenmemektedir. Buna karşın 109 bileşiğinde azometin ( $\text{CH}=\text{N}$ ) protonu oldukça aşağı alanda  $8.85\text{ ppm}$ ’de 4H’a karşılık gelmek üzere bir singlet olarak karşımıza çıkmaktadır. Birer tiyosemikarbazon olan 107,108 ve 110 bileşiklerinde  $^2\text{NH}$  protonu bu bileşiklerin 99 tipi analoglarına oldukça benzer bir kimyasal kayma değerinde  $10.13$  ve  $11.33\text{ ppm}$ ’de 4H’a karşılık gelmek üzere birer singlet olarak karşımıza çıkmaktadır. Bir naftaldehid tiyosemikarbazon olan 109 bileşiği diğer bu grup örneklerden farklı NH protonu daha aşağı alanda  $11.59\text{ ppm}$ ’de ortaya çıkmıştır. Bu bileşiğe ilişkin spektral veriler çok rijit bir molekül olması ve çözünme zorlukları sebebiyle net yarımlarının gözlenemediği nisbeten keskin olmayan spektral çizginin elde edilmesine yol açmıştır. Yine bu bileşiklere ilişkin  $^4\text{NH}_2$  grubu protonları bu bileşiklerin 99 tipi analoglarının sergiledikleri davranışlarına benzer davranışlar sergilemişlerdir. Ancak bu davranışlar spektruma net olarak yansıyamamıştır. Zira 107 bileşiğinde  $8.29\text{ ppm}$ ’de ortaya çıkan geniş singlet görünümlü spektral çizginin içeriğinde 6 pozisyonundaki aromatik CH (4H), azometin ( $\text{CH}=\text{N}$ ) grubu protonuna ait proton sinyali (4H) ve  $^4\text{NH}_2$  grubu protonlarına ait  $\text{NH}_2$  proton sinyalleri (4H+4H) olmak üzere toplam 16 H protona karşılık gelmektedir.  $^4\text{NH}_2$  grubu protonları daha önce gözlenen singlet-singlet formunda gözlenememiştir. Nitekim bu ifademiz  $\text{D}_2\text{O}$  ile yapılan exchange işleminde  $11.39$ ’da  $^2\text{NH}$  proton sinyalinin kaybolmasına ilaveten  $8.29\text{ ppm}$ ’de gözlenen geniş görünümlü singletin integrasyonunun tam bir singlete dönüşmesi ve integrasyon eğrisinin 8H’a karşılık gelecek şekilde küçülmesiyle teyit edilmektedir. Daha net bir

spektrum 108 bileşiğinde elde edilmiş, 7.85-8.30 ppm aralığında dublet ve/veya triplet görünümlü spektral çizginin yapılan D<sub>2</sub>O exchange işleminde 2 spektral çizgi tepesinin kaybolduğu ve bir singlete dönüştüğü gözlenmektedir. Bu sonuç NH<sub>2</sub> grubuna ait iki singletin varlığını ortaya koymaktadır. Yine 108 bileşiğinde <sup>2</sup>NH protonu D<sub>2</sub>O ile exchange işleminde kaybolmuştur. 109 bileşiğinde rijit bir yapı sebebiyle net olarak bir spektral çizgi olarak gözlenememekle birlikte exchange işleminde integrasyon yüksekliğindeki azalma benzer bir davranışın sergilendiği kanaatini oluşturmaktadır. 110 bileşiğinde ise <sup>4</sup>NH<sub>2</sub> grubunun bir bölümü 7.83 ppm'de gözlenirken diğer proton 7.87 ppm'deki singlet bölümü içerisinde gözlenmektedir. Buradaki spektral bantın içeriğinde daha önce açıkladığımız benzer davranışla çoklu proton grubu yer almaktadır. Bunlarda 4 adet aromatik halkadaki 2 aromatik-CH (8H) ve <sup>4</sup>NH<sub>2</sub> grubu protonu (4H) yer almaktadır. D<sub>2</sub>O ile yapılan exchange işleminde <sup>4</sup>NH<sub>2</sub> ve <sup>2</sup>NH protonlarının kaybolması ile geriye kalan spektral verinin bu bölgeye ait protonların A<sub>2</sub>B<sub>2</sub> sisteminde olduğu net birer dublete dönüşmektedir. 105 tipi bileşiklere ilişkin OCH<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub> grubu proton verileri topluca Tablo 12'de ayrıntıları ile verilmiştir. Elde edilen spektral veriler önerilen 105 tipi bileşiklerin yapıları ile tamamen uyum içersindedir.

105 tipi bileşiklere ait <sup>13</sup>C-NMR spektrum değerleri Tablo 13'de sunulmuştur. Daha önce açıkladığımız 99 tipi tiyosemikarbazonlarda elde edilen verilerle paralellik göstermektedir. Burada en önemli spektral veri olarak C=S grubuna ait karbon piki karşımıza çıkmaktadır. 107, 108, 109 ve 110 bileşiğinde C=S grubu karbonuna ait pikler 177-178 ppm'de beklendiği şekilde ortaya çıkmaktadır. Öte yandan azometin (CH=N) grubu karbonuna ait pikler ise 133-147 ppm aralığında ortaya çıkmaktadır. C=C grubu karbonları ise simetrik olup tek bir pik olarak 133-135 ppm aralığında ortaya çıktığı gözlenmiştir. Molekülde aromatik halkaya ait CH karbonları, kuaterner (C) karbonlar, OCH<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub> grubu karbonları önerilen yapıyı teyit eder şekilde Tablo 13'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

105 tipi bileşiklere ait MS spektral verileri incelendiğinde 107 bileşiğine ait (M)<sup>+1</sup> : 1172.60 , 108 bileşiğine ait (M+1)<sup>+1</sup> : 978.74, 109 bileşiğine ait (M)<sup>+1</sup> : 1057.08, 110 bileşiğine ait (M+K)<sup>+1</sup> : 953.43 , önerilen yapıya uygun olacak şekilde ortaya çıkmaktadır.

105 tipi bileşikler için açıkladığımız IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve MS spektral verileri bu tip bileşikler için sunduğumuz moleküler yapı ile tamamiyle uyumlu bulunmuştur.

111 tipi di-4-metil tiyosemikarbazonlara ilişkin IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumlarının spektral verileri toplu biçimde sırası ile Tablo 14, Tablo 15, Tablo 16'de sunulmuştur.

Tablo 14. 111 tipi bileşiklere ait IR spektrum değerleri ( $\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$ )

BileşikNo	112	113	114	115
-NH	3310-3133	3293-3175	3377-3162	3313-3175
Arom.CH	3071	3065	3039	3048
Alif.CH	2989	2996	2925	2924
C=N	1585	1602	1622	1602
C-O-C	1316,1247,1185	1319,1267,1231	1324,1264,1240	1299,1241,1181
Subst.	793 (1,2,5 tri)	851-797 (1,3,4 tri)	801 (1,2 di)	834 (1,4 di)

Tablo 15. 111 tipi bileşiklere ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrum değerleri ( $\text{DMSO-d}_6, \delta/\text{ppm}$ )

Bileşik No	112	113	114	115
$\text{CH}_3$	----	----	----	2.27,(s),6H
$\text{N}(\text{CH}_3)$	3.01-3.03,(d),6H	3.02-3.04,(d),6H	3.05-3.07,(d),6H	3.04-3.06,(d),6H
$\text{OCH}_3$	----	3.84,(s),6H	----	----
$\text{OCH}_2$	4.69,(s),4H	4.64,(s),4H	4.87,(s),4H	4.66,(s),4H
=CH	6.19,(s),2H	6.09,(s),2H	6.27,(s),2H	6.09,(s),2H
Arom.CH	7.04-7.08,(dd),2H; 7.48-7.54,(dd),2H; 8.31-8.32,(d),2H	6.98-7.02,(d),2H; 7.18-7.21,(d),2H; 7.47,(s),2H	7.39, 7.43, 7.47, 7.51, 7.56, 7.59, 7.64,(m),6H; 7.88,7.92,7.97, 8.02,(m),4H; 8.89-8.94,(d),2H	6.95- 6.99,(d),4H; 7.88-7.93,(d),4H
CH=N	8.45, (s),2H	7.97,(s),2H	8.87,(s),2H	7.96,(s),2H
NH-( $\text{CH}_3$ )	8.64-8.66,(d),2H	8.42-8.44,(d),2H	8.14-8.16,(d),2H	8.43-8.45,(d),2H
-NH	11.63,(s),2H	11.40,(s),2H	11.67,(s),2H	10.18,(s),2H

Tablo 16. 111 tipi bileşiklere ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum değerleri (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ /ppm)

Bileşik No	112	113	114	115
<b>CH<sub>3</sub></b>	----	----	----	13.74
<b>N(CH<sub>3</sub>)</b>	30.73	30.73	31.06	30.93
<b>OCH<sub>3</sub></b>	----	55.61	----	----
<b>O-CH<sub>2</sub></b>	67.75	67.64	68.68	67.07
<b>Arom.(C)</b>	112.94 (C) 114.98 (CH) 124.62 (C) 127.03 (CH) 133.09 (CH) 155.54 (C)	109.01 (CH) 112.55 (CH) 121.54 (CH) 127.06 (C) 149.10 (C) 149.17 (C)	114.38 (C) 114.78 (CH) 123.98 (CH) 125.47 (CH) 127.98 (CH) 128.06 (CH) 128.66 (C) 130.60 (CH) 132.02 (C) 156.54 (C)	114.09 (CH) 127.98 (C) 130.11 (CH) 158.91 (C)
<b>CH=N</b>	135.67	141.89	140.69	147.31
<b>C=CH</b>	127.76	128.37	128.24	128.20
<b>C=S</b>	177.47	177.30	177.45	178.13

99 tipi bileşiklerin 4-metil analogu olan 111 tipi bileşiklere ilişkin 112, 113, 114 ve 115 bileşiklerine ait IR spektral verileri Tablo 14’de toplu olarak sunulmuştur. 112, 113, 114 ve 115 bileşiklerini içeren bu bileşiklerde yapıya ilişkin en önemli veri yaklaşık 3130-3310  $\text{cm}^{-1}$  civarında çıkan iki farklı NH gerilim bandıdır. Bu bandlar 99 tipi bileşiklerdeki  $^4\text{NH}_2$  bantlarının ortaya koyduğu birbirine bitişik ikili bant spektrumundan oldukça farklı tekli bir bant niteliği taşımaktadır. Öte yandan 111 tipi bileşiklerin eldesinde kullanılan 86 tipi aldehidlerde var olan 1650-1700  $\text{cm}^{-1}$  civarında gözlenen karbonil gerilim bandları ve fermidublet olarak anlatılan 2650-2850  $\text{cm}^{-1}$  aralığında ortaya çıkan dublet pikler tamamıyla 111 tipi bileşiklerde kaybolduğu görülmektedir. 111 tipi bileşiklere ait diğer spektral verileri diğer 99 tipi tiyosemikarbazon türevlerinde sunulan değerlerle uyum içersindedir.

Tablo 15’de 111 tipi bileşiklere ait  $^1\text{H}$ -NMR spektral verileri incelendiğinde 99 tipi bileşiklerdeki  $^4\text{NH}_2$  ve  $^2\text{NH}$  protonlarından farklı ve benzeşen davranışlar göze çarpmaktadır. 111 tipi bileşiklerdeki 112, 113, 114 ve 115 bileşiğinde  $^2\text{NH}$  protonlarının biraz daha asidik nitelik kazandığı ve çok küçük bir farkla 0.5-0.7 ppm kadar aşağı alana kaydığı gözlenmektedir. Buna karşın 99 tipi bileşiklerin analogu kabul edilen 111 tipi bileşiklerin  $^4\text{NH-CH}_3$  protonu birbirine çok yakın bir dublet şeklinde 99 tipi analoglarından farklı olarak 0.4 ppm aşağı alanda ortaya çıkmaktadır. Nitekim  $\text{D}_2\text{O}$  ile yapılan exchange

işlemlerinde yaklaşık  $^2\text{NH}$  protonuna (112 bileşiğinde 11.63 ppm'de, 113 bileşiğinde 11.40 ppm'de, 114 bileşiğinde 11.65 ppm'de ve 115 bileşiğinde 10.18 ppm'de) ait singlet pik ve  $^4\text{NH}$  (112 bileşiğinde 8.64-8.66 ppm'de, 113 bileşiğinde 8.40-8.44 ppm'de, 114 bileşiğinde 8.14-8.16 ppm'de ve 115 bileşiğinde 8.43-8.44 ppm'de) protonuna ait dublet piklerin hemen hemen tamamıyla kaybolduğu gözlenmektedir. Bu davranış yukarıdaki açıklamamızı teyit eden bir sonuçtur. İlave olarak  $^4\text{NH-CH}_3$  grubu  $\text{CH}_3$  protonları  $^4\text{NH}$  protonları ile etkileşerek yaklaşık 3.01-3.07 ppm'de bir dublete 6H'a karşılık gelecek şekilde ortaya çıkmaktadır. Azometin ( $\text{CH=N}$ ) grubu protonu 99 tipi bileşiklerle tamamıyla paralel kimyasal kayma değeri göstermekte ve aynı kimyasal kayma değerinde bir singlet olarak ve 2H'a karşılık gelecek şekilde ortaya çıkmaktadır. Yine vinilik  $\text{CH=CH}$  grubu protonları ise 99 tipi analogu ile tamamen benzeşen bir kimyasal kayma değeri ile 6.09-6.27 ppm'de bir singlet olarak ve yine 2H'a karşılık gelecek şekilde ortaya çıkmaktadır. 111 tipi bileşiklere ilişkin diğer yapısal  $^1\text{H-NMR}$  spektral verileri Tablo 15'de diğer ayrıntıları ile birlikte verilmiştir.

111 tipi bileşikler için  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrum verileri Tablo 16'da sunulmuştur. Bu verilerde daha önce 99 ve 105 tipi bileşiklerde verilen  $\text{C=S}$  grubuna ait karbonlar için kimyasal kayma değerleri ile uyum göze çarpmaktadır. Benzer şekilde 177-178 ppm'de bir kimyasal kayma değeri gözlenmektedir. 112, 113, 114 ve 115 bileşiklerine ait azometin ( $\text{CH=N}$ ) grubuna ait karbonlar ise sırası ile 135.67, 141.89, 140.69 ve 147.31 ppm'de gözlenmektedir. Vinilik  $\text{CH=CH}$  grubu karbonları simetrik karbonlar olup yine 99 ve 105 tipi bileşiklerde gözlenen kimyasal kayma değeriyle paralel bir kimyasal kayma değerinde paralellik göstermekte ve 127-128 ppm'de spektral çizgi oluşturmaktadır.

111 tipi bileşiklere ait MS spektral verileri incelendiğinde 112 bileşiğine ait  $(\text{M}+1)^{+1}$  : 626.94 , 113 bileşiğine ait  $(\text{M}+1)^{+1}$  : 531.35, 114 bileşiğine ait  $(\text{M})^{+1}$  : 542.00 , 115 bileşiğine ait  $(\text{M}+1)^{+1}$  : 499.28 , önerilen yapıya uygun olacak şekilde ortaya çıkmaktadır.

111 tipi bileşikler için açıkladığımız IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  ve MS spektral verileri bu tip bileşikler için sunduğumuz moleküler yapı ile tamamıyla uyumlu bulunmuştur.

Tetra- $^4\text{NH-CH}_3$  tiyosemikarbazon türevi olan 116 tipi bileşiklere ait IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumlarının spektral verileri sırası ile Tablo 17, Tablo 18, Tablo 19'da toplu olarak sunulmuştur.

Tablo 17. 116 tipi bileşiklere ait IR spektrum değerleri (KBr, cm<sup>-1</sup>)

Bileşik No	117	118	119	120
NH	3369-3157	3368-3186	3373-3152	3357-3162
Arom.CH	3059	3067	3049	3038
Alif.CH	2983	2994	2983	2932
C=N	1589	1599	1622	1599
C-O-C	1259,1242,1211	1264,1230,1168	1238	1300,1235,1176
Subst.	801 (1,2,5 tri)	853-807 (1,3,4 tri)	808 (1,2di)	830 (1,4di)

Tablo 18. 116 tipi bileşiklere ait <sup>1</sup>H-NMR spektrum değerleri (DMSO-d<sub>6</sub>, δ/ppm)

BileşikNo	117	118	119	120
CH <sub>3</sub>	----	----	----	2.26,(s),12H
-NCH <sub>3</sub>	3.00-3.02, (d),12H	3.02-3.04, (d),12H	3.04-3.06,(d),12H	3.02-3.04,(d),12H
OCH <sub>3</sub>	----	3.76,(s),12H	----	----
OCH <sub>2</sub>	5.14,(s),8H	4.89,(s),8H	5.45,(s),8H	4.93,(s),8H
Arom.CH	7.15-7.20 ,(d),4H; 7.45-7.50, (d),4H; 8.17,(s),4H	7.09, 7.14, 7.18,7.23, 7.52,(m),8H; 7.45,(s),4H	7.36,7.39,7.43,(t),4H; 7.49,7.53,7.57,(t),4H; 7.82-7.86,(d),4H; 8.00-8.04,(d),8H; 8.81-8.85,(d),4H	6.97-7.01,(d),8H; 7.86-7.90,(d),8H
CH=N	8.22,(s),4H	7.98,(s),4H	8.81,(s),4H	----
NH- CH <sub>3</sub>	8.55-8.57, (d),4H	8.43-8.45, (d),4H	8.81-8.84, (d),4H	8.40-8.43, (d),4H
NH	11.39,(s),4H	11.42,(s),4H	11.60,(s),4H	10.16,(s),4H

Tablo 19.116 tipi bileşiklere ait <sup>13</sup>C-NMR spektrum değerleri (DMSO-d<sub>6</sub>, δ/ppm)

Bileşik No	117	118	119	120
CH <sub>3</sub>	----	----	----	13.78
-NCH <sub>3</sub>	30.72	30.74	31.04	30.95
OCH <sub>3</sub>	----	55.64	----	----
OCH <sub>2</sub>	65.00	65.46	65.56	64.78
Arom.CH	113.19 (C) 115.54(CH) 124.59 (C) 127.53(CH) 135.36(CH) 155.61 (C)	109.16(CH) 113.64(CH) 121.48(CH) 127.59 (C) 149.38 (C) 149.44 (C)	114.39 (C) 114.55(CH) 123.91(CH) 125.50(CH) 127.99(CH) 128.21(CH) 128.69 (C) 130.40(CH) 132.07 (C) 156.54 (C)	114.30(CH) 127.97 (C) 130.44(CH) 159.17 (C)
CH=N	132.86	141.82	140.36	147.30
C=C	133.74	135.16	134.40	135.20
C=S	177.28	177.31	177.32	178.35

Tablo 17'deki IR spektral verileri incelendiğinde bu bileşiklerin di-analoğu sayılabilecek 111 tipi bileşikler için Tablo 14'de sunulan verilerle uyumlu olduğu gözlenmektedir. Tablo 17'de 116 tipi bileşikler için iki farklı NH gerilim bandı 3150-3186  $\text{cm}^{-1}$  ve 3357-3373  $\text{cm}^{-1}$  aralığında birbirinden ayrı tekli bandlar olarak gözlenmektedir. Yine 116 tipi bileşiklerin eldesinde kullanılan başlangıç maddelerinden olan tetra aldehidlerde (92 tipi) gözlenen C=O gerilim bandlarının ve fermidublet niyeliği taşıyan CHO gerilim bandlarının 116 tipi bileşiklerdeki bu spektrumlarda tamamen kaybolduğu gözlenmektedir.

116 tipi bileşikler için Tablo 18'de sunulan  $^1\text{H-NMR}$  spektrum verileri incelendiğinde  $^4\text{NH-CH}_3$  grubu  $\text{CH}_3$  protonlarının bu bileşiklerin analoğu sayılan 111 tipi bileşiklerde kaydedilen spektral verilerle paralellik gösterdiği, 3.02-3.06 ppm aralığında toplam 12 H'a karşılık gelecek şekilde bir dublet olarak ortaya çıktığı gözlenmektedir. Yine bu verilerde  $^4\text{NH-CH}_3$  tiyosemikarbazon fonksiyonuna ait  $^4\text{NH}$  protonları 8.40-8.81 ppm aralığında (117, 118, 119 ve 120 bileşiğine ilişkin) bir dublet ve 4H protona karşılık gelecek şekilde ortaya çıkmaktadır. İlâveten  $^2\text{NH}$  protonları ise daha önce benzer 111 tipi bileşiklerde sunduğumuz kimyasal kayma değerleri ile paralellik gösterecek şekilde 11.35-11.60 ppm aralığında (120 bileşiği için 10.16 ppm'de 4H olarak) bir singlet olarak ve 4H protona karşılık gelecek şekilde ortaya çıkmaktadır. 116 tipi bileşiklerin çözünürlük problemleri nedeniyle çok küçük miktarda  $\text{D}_2\text{O}$  kullanarak yapılan exchange işleminde  $^4\text{NH}$  ve  $^2\text{NH}$  protonlarına karşılık gelen spektral çizgilerin ya tamamen kaybolduğu yada büyük oranda spektral çizginin azaldığı gözlenmiştir.

Tablo 19'da 116 tipi bileşiklerin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrum verileri toplu olarak sunulmuştur. Bu verilerde de C=S grubu için çok net bir kimyasal kayma değeri olan spektral çizgi 177-178 ppm aralığında bariz şekilde gözlenmektedir. Öte yandan C=C simetrik karbonlarına ait spektral çizgi 133-135 ppm aralığında gözlenmiştir. Azometin ( $\text{CH=N}$ ) grubu karbonunda ise yaklaşık 117 bileşiğinde 132 ppm'de, 118 bileşiğinde 141 ppm'de, 119 bileşiğinde 140 ppm'de ve 120 bileşiğinde 147 ppm'de gözlenmiştir. Farklı olarak 120 bileşiğinde tiyosemikarbazonun asetofenon kısmına ait  $\text{CH}_3$  grubu karbonu 13.78 ppm'de ortaya çıkmaktadır. 116 tipi bileşiklerin taşıdığı aromatik halka ve bu aromatik halkaya bağlı substitüentler ile  $\text{OCH}_2$  karbonları daha önceki bölümlerde kimyasal kayma değerleri tartışılmıştır. Bu değerler tablo 19'da ayrıntıları ile sunulmuştur.



116 tipi bileşiklere ait MS spektral verileri incelendiğinde 117 bileşiğine ait  $(M+1)^{+1}$  : 1229.98 , 118 bileşiğine ait  $(M)^{+1}$  : 1033.38, 119 bileşiğine ait  $(M)^{+1}$  : 1113.33, 120 bileşiğine ait  $(M+1)^{+1}$  : 969.51 , önerilen yapıya uygun olacak şekilde ortaya çıkmaktadır.

Tablo 17, Tablo 18 ve Tablo 19’da 116 tipi bileşikler için sunulan IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  ve MS spektral veriler toplu olarak değerlendirildiğinde 117, 118, 119 ve 120 bileşikleri için önerilen yapıları tamamen teyit ettiği görülmektedir.

123 tipi 1,3-tiyazol bileşiklerinin IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumlarının spektral verileri sırası ile Tablo 20, Tablo 21, Tablo 22’de toplu olarak sunulmuştur.

Tablo 20. 123 tipi bileşiklere ait IR spektrum değerleri ( $\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$ )

Bileşik No	124	125	127
-NH	3153	3150	3197
Arom.CH	3049	3027	3052
Alif.CH	2925	2921	2988
C=O	1682	1705	1712
C=N	1591	1599	1611
O=C-O-C	1266,1243	1266,1229	1285,1246
OCH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	1089	1087	1103
Subst.	887-807 (1,2,5-tri)	861-795 (1,3,4-tri)	828 (1,4-di)

Tablo 21. 123 tipi bileşiklere ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrum değerleri ( $\text{DMSO-d}_6, \delta/\text{ppm}$ )

Bileşik No	124	125	127
Esterik CH <sub>3</sub>	1.23-1.30,(t),6H	1.23-1.30,(t),6H	1.23-1.30,(t),6H
CH <sub>3</sub>	----	----	2.28,(s),6H
Tyz- CH <sub>3</sub>	2.47,(s),6H	2.47,(s),6H	2.48,(s),6H
OCH <sub>3</sub>	----	3.82,(s),6H	----
Esterik OCH <sub>2</sub>	4.16-4.26,(q),4H	3.83-4.22,(q),4H	4.15-4.25,(q),4H
Ar-OCH <sub>2</sub>	4.73,(s),4H	4.65,(s),4H	4.66,(s),4H
CH=CH	6.14,(s),2H	6.10,(s),2H	6.09,(s),2H
Arom.CH	7.08 -7.12,(d),2H; 7.51-7.57,(dd),2H; 7.83-7.84,(d),2H	7.01-7.05,(d),2H; 7.17-7.21,(d),2H; 7.28,(s),2H	6.99-7.03,(d),4H; 7.14-7.76,(d),4H
CH=N	8.39,(s),2H	8.02,(s),2H	----
-NH	12.41,(s),2H	12.36,(bs),2H	11.69,(s),2H

Tablo 22. 123 tipi bileşiklere ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum değerleri (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ /ppm)

Bileşik No	124	125	127
<b>CH<sub>3</sub></b>	----	----	14.06
<b>Esterik CH<sub>3</sub></b>	12.52	14.20	14.22
<b>Tyz- CH<sub>3</sub></b>	14.22	16.99	16.55
<b>OCH<sub>3</sub></b>	----	55.31	----
<b>Esterik OCH<sub>2</sub></b>	60.23	59.92	59.92
<b>Ar-OCH<sub>2</sub></b>	65.94	67.62	67.07
<b>Tyz.(C)</b>	109.25 (C) 148.14 (C) 161.89 (C)	108.57 (C) 158.26 (C) 162.73 (C)	109.64 (C) 158.89 (C) 161.85 (C)
<b>Arom.(C)</b>	113.92 (C) 114.17 (CH) 124.52 (C) 126.61 (CH) 128.06 (CH) 155.67 (C)	108.76 (CH) 112.87 (CH) 120.52 (CH) 126.76 (C) 149.08 (C) 149.13 (C)	114.12 (CH) 127.25 (C) 130.06 (CH) 156.36 (C)
<b>CH=N</b>	147.75	144.58	147.89
<b>C=C</b>	132.29	128.39	128.29
<b>C=O</b>	168.50	168.84	165.22

123 tipi bileşiklerin IR spektral verileri incelendiğinde bu bileşiklerin eldesinde kullanılan tiyosemikarbazonların (99 tipi) etil-2-kloro asetoasetik esterle (57) gerçekleştirilen siklizasyon reaksiyonunun beklendiği şekilde bir tiyazol oluşumuna yol açtığının en önemli IR spektral verinin 123 tipi bileşiklerin IR spektrumlarında  $1682\text{-}1705\text{ cm}^{-1}$  aralığında ortaya çıkan ve karbonil (C=O) gerilimine karşılık gelen spektral bandıdır. Ayrıca bu spektrumda 123 tipi bileşiklerin eldesinde kullanılan tiyosemikarbazonlarının spektrumlarında varolan simetrik ve antisimetrik ( $^4\text{NH}$ ) NH ve NH gerilim bandlarının kaybolduğu ve yapıda varolan  $^2\text{NH}$  gerilim bandının  $3150\text{-}3197\text{ cm}^{-1}$  aralığında ortaya çıktığı gözlenmektedir. IR spektrumlarında CH=N gerilim bandı  $1591\text{-}1611\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenmiştir. İlave olarak 123 tipi bileşiklerin IR spektrumlarında esterik O=C-O-C gerilim bandları  $1229\text{-}1285\text{ cm}^{-1}$  aralığında ikili ve geniş bir spektral band niteliğinde ortaya çıkmaktadır. Bu durum önerdiğimiz siklizasyon ürünü olan (123 tipi) 1,3-tiyazol'ün 5-pozisyonundaki etoksi karbonil grubuna karşılık gelen band grubunun varlığını teyit etmektedir.

123 tipi bileşiklerin  $^1\text{H}$ -NMR spektral verileri Tablo 21'de toplu olarak göz önüne alındığında 5-etoksi karbonil-1,3-tiyazol halkasının oluştuğuna dair yapıyı teyit edici

veriler elde edildiği görülmektedir. Örneğin 124 bileşiğinde tiyazol halkasına ait ve genellikle 5 üyeli heterosiklik halkalarda nisbeten asidik NH protonuna ait kimyasal kayma değerine paralel bir kimyasal kayma değeri gözlenmiştir. 124 bileşiğinde NH protonuna ait kimyasal kayma değeri 12.41 ppm'de gözlenmiştir. Oysa tiyosemikarbazonlarda (açık zincirli yapılarda) NH proton sinyali 11.56 ppm'de gözlenmiştir (Tablo 9). Bu veri halkanın kapandığına dair en önemli veriyi oluşturmakta ve bu durum literatürel bilgilerle paralellik göstermektedir [46]. Aynı bileşikte oluşan tiyazol halkasının 5-pozisyonunda varolan etoksi karbonil grubuna ait CH<sub>3</sub> protonları 1.23-1.30 ppm aralığında 6H protona karşılık gelecek şekilde bir triplet oluşturmaktadır. Yine bu fonksiyona ait CH<sub>2</sub> protonları ise 4.16-4.20 ppm aralığında komşu CH<sub>3</sub> protonlarının etkisi ile 4H protona karşılık gelecek şekilde bir kuartete yarılmaktadır. 124 bileşiğinde 1,3-tiyazol halkasının 4-pozisyonundaki CH<sub>3</sub> DMSO'den ileri gelen pik ile iç içe ve 2.47 ppm'de 6H protona karşılık gelecek şekilde karşımıza çıkmaktadır. 125 bileşiğinde ise tiyazol halkasına ait NH proton sinyali 2H protona karşılık gelecek şekilde 12.36 ppm'de, 127 bileşiğinde ise 11.69 ppm'de ortaya çıkmaktadır. 125 ve 127 bileşiklerinde de tiyazol halkasının 5-pozisyonunda varolan etoksi karbonil grubuna ait CH<sub>3</sub> protonları 1.23-1.30 ppm aralığında 6H protona karşılık gelecek şekilde bir triplet, aynı fonksiyona ait CH<sub>2</sub> protonları ise 3.83-4.25 ppm aralığında komşu CH<sub>3</sub> protonlarının etkisi ile 4H protona karşılık gelecek şekilde bir kuartete yarılmaktadır. Yine burada tiyazol halkasının 4-pozisyonundaki CH<sub>3</sub> grubu protonlarına ait pik DMSO'dan ileri gelen pik ile iç içe girmektedir. Nitekim 124,125 ve 127 bileşiklerinin D<sub>2</sub>O ile yapılan exchange işleminde 11.69-12.41 ppm aralığında NH bandının tamamen dötörolandığı ve spektrumdan tamamen kaybolduğu, ayrıca tiyazol'ün 4-pozisyonundaki CH<sub>3</sub> grubu protonlarının DMSO pikinden ayrıldığı ve net bir singlet olarak açığa çıkmaktadır. Bu durum yukarıda açıklamamızı teyit eden bir sonuçtur. 123 tipi bileşiklerin moleküllerine ait 124, 125 ve 127 bileşiklerindeki diğer proton içerikleri Tablo 21'de ayrıntıları ile birlikte toplu olarak verilmiştir.

Tablo 22'de 123 tipi bileşiklere ait <sup>13</sup>C-NMR spektral verileri toplu olarak sunulmuştur. Bu verilerde oluşan tiyazol halkasının 5-pozisyonunda varolan etoksi karbonil grubuna ait OCH<sub>2</sub> karbonları 60.00 ppm'de, vinilik CH=CH'a bağlı OCH<sub>2</sub> karbonları ise 65.94-67.62 ppm aralığında ortaya çıkmaktadır. Etoksi karbonil grubuna ait CH<sub>3</sub> karbonları 12.52-14.22 ppm aralığında ortaya çıkarken, tiyazol halkasının 5-pozisyonunda var olan CH<sub>3</sub> karbonları ise 14.22-16.99 ppm'de gözlenmektedir. <sup>13</sup>C-NMR spektral verilerinde tiyazol halkasının 5-pozisyonunda varolan etoksi karbonil karbonu çok

belirgin bir şekilde 165-168 ppm aralığında ortaya çıkmaktadır. İlave olarak bu bileşiklerin eldesinde kullanılan tiyosemikarbazonlarda varolan C=S grubu karbonuna ait 177-178 ppm'de net olarak gözlenen pikin ise bu spektrumlarda ortadan kalktığı gözlenmektedir. Yine 124, 125 ve 127 bileşiklerine ilişkin tiyazol halkasına ait C<sup>4</sup> kuaterner karbonu 109 ppm'de, C<sup>2</sup> kuaterner karbonu ise 148-158 ppm aralığında ve C<sup>5</sup> kuaterner karbonları ise 161-162 ppm aralığında çıkmaktadır. Bu veriler tiyazol halkası için verilen literatürde sunulan verilerle oldukça uyumlu sonuçlardır [46, 64].

123 tipi bileşiklere ait MS spektral verileri incelendiğinde 124 bileşiğine ait (M+ Na)<sup>+1</sup> : 843.50 , 125 bileşiğine ait (M+1)<sup>+1</sup> : 723.37, 127 bileşiğine ait (M+1)<sup>+1</sup> : 691.35 , önerilen yapıya uygun olacak şekilde ortaya çıkmaktadır.

123 tipi bileşiklere ilişkin IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve MS spektrumlarının spektral verileri tiyosemikarbazonların (99 tipi) etil-2-kloro asetoasetik esterle gerçekleşen reaksiyonun 4-metil-1,3-tiyazol-5-karboksilli asit etil esteri oluşturduğuna dair öngörümüzü tamamı ile teyit eder niteliktedir.

105 tipi tiyosemikarbazonların etil-2-kloro asetoasetik esteriyile gerçekleşen reaksiyonundan elde edilen 130 tipi 4-metil-1,3-tiyazol-5-etoksi karbonil etil esterinin IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarının spektral verileri Tablo 23, Tablo 24 ve Tablo 25'de toplu olarak sunulmuştur.

Tablo 23. 130 tipi bileşiklere ait IR spektrum değerleri (KBr,cm<sup>-1</sup>)

Bileşik No	131	132	133
-NH	3165	3159	3181
Arom.CH	3045	3054	3049
Alif.CH	2931	2926	2978
C=O	1697	1669	1693
C=N	1592	1593	1258
C-O-C	1269,1232	1268,1226	1268,1234
OCH <sub>2</sub> .OCH <sub>3</sub>	1092	1091	1093
Subst.	908-807 (1,2,5-tri)	853-801 (1,3,4-tri)	808 (1,2-di)

Tablo 24. 130 tipi bileşiklere ait <sup>1</sup>H-NMR spektrum değerleri (DMSO-d<sub>6</sub>, δ/ppm)

Bileşik No	131	132	133
Esterik CH <sub>3</sub>	1.27,(s),12H	1.20-1.27,(t),12H	1.24-1.30,(t),12H
Tyz- CH <sub>3</sub>	2.47,(s),12H	2.44,(s),12H	2.48,(s),12H
OCH <sub>3</sub>	----	3.73,(s),12H	----
Esterik OCH <sub>2</sub>	4.18-4.22,(d),8H	4.15-4.19,(q),8H	4.19-4.23,(d),8H
Ar-OCH <sub>2</sub>	5.08,(s),8H	4.87,(s),8H	5.42,(s),8H
Arom.CH	7.15-7.19,(d),4H; 7.42-7.46,(d),4H; 7.73,(s),4H	7.09,7.14,7.21, (m),12H;	7.36-7.40,(d),4H; 7.51-7.58,(t),4H; 7.64-7.68,(d),4H; 7.75-7.78,(d),4H; 7.88-7.92,(d),4H; 8.97-9.01,(d),4H
CH=N	8.12,(s),4H	7.93-7.98,(d),4H	8.78,(s),4H
-NH	12.29,(s),4H	12.24,(s),4H	12.41,(s),4H

Tablo 25. 130 tipi bileşiklere ait <sup>13</sup>C-NMR spektrum değerleri (DMSO-d<sub>6</sub>, δ/ppm)

Bileşik No	131	132	133
Esterik CH <sub>3</sub>	14.23	14.25	14.22
Tyz- CH <sub>3</sub>	17.06	17.06	17.17
OCH <sub>3</sub>	----	55.35	----
Esterik OCH <sub>2</sub>	60.02	59.97	59.94
Ar-OCH <sub>2</sub>	65.53	65.40	65.99
Tyz.(C)	109.25 (C) 158.09 (C) 161.79 (C)	108.59 (C) 161.85 (C) 162.22 (C)	108.78 (C) 158.42 (C) 161.83 (C)
Arom.(C)	113.15 (C) 115.98 (CH) 124.66 (C) 126.93 (CH) 132.92 (CH) 155.22 (C)	108.85 (CH) 113.91 (CH) 120.45 (CH) 127.29 (C) 149.33 (C) 158.13 (C)	114.60 (C) 114.82 (CH) 123.97 (CH) 125.02 (CH) 127.85 (CH) 128.39 (CH) 128.56 (C) 130.24 (CH) 132.06 (C) 156.33 (C)
CH=N	137.67	144.50	141.89
C=C	134.52	135.22	134.80
C=O	168.79	168.88	168.81

Tablo 23'deki IR verileri göz önüne alındığında önerilen yapıdan beklenen C=O gerilim bandlarının 131 bileşiğinde 1697 cm<sup>-1</sup>'de, 132 bileşiğinde 1669 cm<sup>-1</sup>'de ve 133

bileşinde  $1693\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıktığı gözlenmektedir. Yine bileşiklerdeki NH gerilim bandı 130 tipi bileşiklerde sırası ile  $3165\text{ cm}^{-1}$ ,  $3159\text{ cm}^{-1}$  ve  $3181\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmaktadır. O=C-O-C grubuna ait esterik gerilim bandı ise  $1269\text{ cm}^{-1}$  ile  $1238\text{ cm}^{-1}$  aralığında ikili geniş bir band olarak gözlenmektedir. Bu veriler 130 tipi bileşiklerin di-analoğu kabul edilen 121 tipi bileşiklerde sunulan veriler ile paralellik göstermektedir.

130 tipi bileşiklerin  $^1\text{H-NMR}$  spektral verileri göz önüne alındığında ise 1,3-tiyazol halkasının NH protonlarının asidik karakter taşıyan 5 üyeli heterohalkaların NH protonlarından beklenen davranışa paralel bir şekilde oldukça aşağı alanda 131 bileşğinde  $12.29\text{ ppm}$ 'de, 132 bileşğinde  $12.24\text{ ppm}$ 'de ve 133 bileşğinde  $12.41\text{ ppm}$ 'de 4H protona karşılık gelecek şekilde bir singlet pik oluşturmaktadırlar. Yaklaşık  $12.24\text{-}12.29\text{ ppm}$  aralığında gözlenen sözkonusu NH protonlarının bağlanabileceği iki alternatif nokta sözkonusudur. Bunlardan biri  $^2\text{N}$ -pozisyonu diğeri ise 1,3-tiyazol halkasındaki  $^3\text{N}$  azotudur. Elde ettiğimiz spektral veriler NH proton sinyallerinin  $^3\text{N}$ -pozisyonundaki azota bağlı olduğunu göstermektedir. Nitekim tiyosemikarbazonlarda  $^2\text{NH}$  protonu yaklaşık  $11.00\text{-}11.50\text{ ppm}$  aralığında gözlenmektedir. Bu veriler ışığında oluşan 130 tipi tiyazol türevlerinin 3-pozisyonundaki azotta hidrojen taşıyan 1,2-dihidro-4-metil-5-etoksikarbonil-1,3-tiyazol olduğu sonucuna varılmıştır. Bu piklerin  $\text{D}_2\text{O}$  ile yapılan exchange işleminde tamamen ortadan kaybolmaktadır. Diğer yandan tiyazol halkasının 4-pozisyonundaki  $\text{CH}_3$  protonları 131 bileşğinde DMSO pikinin hemen hemen içersinde ( $\text{D}_2\text{O}$  exchange spektrumunda kısmen ayrılmış bir pik olarak), 132 bileşğinde DMSO pikine bitişik bir singlet pik olarak ve 133 bileşğinde DMSO pikine bitişik bir singlet pik olarak  $2.44\text{-}2.48\text{ ppm}$  aralığında 12H protona karşılık gelecek şekilde ortaya çıkmaktadır. Esterik  $\text{CH}_3$  protonları 131 bileşğinde  $1.27\text{ ppm}$ 'de bozunmuş bir triplet görünümlü bir singlet, 132 bileşğinde  $1.27\text{ ppm}$ 'de triplet, 133 bileşğinde  $1.24\text{-}1.30\text{ ppm}$ 'de bir triplet olarak ve 12H protona karşılık gelecek şekilde spektral çizgi oluşturmuştur. Esterik  $\text{OCH}_2$  protonları ise net bir kuartet yarılma gösterecek şekilde  $4.15\text{-}4.23\text{ ppm}$  aralığında 8H protona karşılık gelecek şekilde ortaya çıkmaktadır. 130 tipi bileşiklerin molekül yapısındaki diğer proton içeriği Tablo 24'de sunulmuştur.

130 tipi bileşiklerin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektral verileri incelendiğinde esterik  $\text{CH}_3$  ve  $\text{OCH}_2$  karbonları, tiyazol halkası  $\text{CH}_3$  karbonu ve  $\text{OCH}_2$  karbonu  $14\text{-}66\text{ ppm}$  aralığında ayrıntıları Tablo 25'de verildiği şekilde  $\text{sp}^3$  hibritize karbonlardan beklenen davranışı sergileyecek şekilde pikler oluşturmaktadır. Diğer yandan tiyazol halkası  $^5\text{C}$  karbonu  $108\text{-}109\text{ ppm}$

aralığında,  $^{13}\text{C}$  karbonları ise 158-161 ppm aralığında ortaya çıkarken halka dışında kalan  $^{15}\text{N}$  azotu ile  $^{13}\text{C}$  karbonu arasında oluştuğunu düşündüğümüz  $^{15}\text{N}=\text{C}$  karbonu 161-162 ppm aralığında gözlenmektedir. Burada önemli bir spektral veri tiyazol halkasındaki etoksi karbonil fonksiyonuna ait (C=O) karbonil karbonunun spektral verisidir. Bu bölgede 130 tipi bileşiklerin eldesinde kullanılan 105 tipi bileşiklerde C=S grubu karbonundan ileri gelen ve 177-178 ppm aralığında gözlenen pik kaybolmakta, bunun yerine 168 ppm'de karbonil grubu karbonları için spesifik bir kimyasal kayma değerinde C=O karbon verileri gözlenmektedir. 130 tipi moleküllere ait sunulan moleküler yapıya ilişkin diğer karbon içerikleri Tablo 25'de ayrıntıları ile birlikte verilmiştir.

130 tipi bileşiklere ait MS spektral verileri incelendiğinde 131 bileşiğine ait  $(M+1)^{+1}$  : 1628.00 , 132 bileşiğine ait  $(M)^{+1}$  : 1417.38 , önerilen yapıya uygun olacak şekilde ortaya çıkmaktadır.

Tablo 23, Tablo 24 ve Tablo 25'de sunulan IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  ve MS spektral veriler ışığında 130 tipi bileşikler için önerilen moleküler yapı teyit edilmektedir.

135 tipi bileşikler için IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumlarının spektral verileri Tablo 26, Tablo 27 ve Tablo 28'de toplu olarak sunulmuştur.

Tablo 26. 135 tipi bileşiklere ait IR spektrum değerleri ( $\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$ )

Bileşik No	136	137	138	139
<b>Arom.CH</b>	3042	3082	3038	3054
<b>Alif.CH</b>	2978	2978	2978	2982
<b>C=O</b>	1698	1690	1702	1672
<b>C=N</b>	1598	1601	1590	1590
<b>C-O-C</b>	1262,1233	1265,1223	1267,1243	1290,1242
<b>OCH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub></b>	1087	1088	1095	1095
<b>Subst.</b>	917-804 (1,2,5-tri)	864-798 (1,3,4-tri)	808 (1,2-di)	829 (1,4-di)

Tablo 27. 135 tipi bileşiklere ait <sup>1</sup>H-NMR spektrum değerleri (DMSO-d<sub>6</sub>, δ/ppm)

Bileşik No	136*	137	138	139
EsterikCH <sub>3</sub>	1.32-1.39, (t),6H	1.22-1.29, (t),6H	1.23-1.30, (t),6H	1.19-1.26, (t),6H
CH <sub>3</sub>	----	----	----	2.34,(s),6H
Tyz- CH <sub>3</sub>	2.57,(s),6H	2.55,(s),6H	2.54,(s),6H	2.53,(s),6H
OCH <sub>3</sub>	----	3.82,(s),6H	----	----
N-CH <sub>3</sub>	3.47,(s),6H	3.42,(s),6H	3.42,(s),6H	3.43,(s),6H
EsterikOCH <sub>2</sub>	4.24-4.34, (q),4H	4.19-4.23, (q),4H	4.17-4.24, (q),4H	4.16-4.19, (q),4H
Ar-OCH <sub>2</sub>	4.59,(s),4H	4.65,(s),4H	4.89,(s),4H	4.63,(s),4H
=CH	6.06,(s),2H	6.09,(s),2H	6.22,(s),2H	6.07,(s),2H
Arom.CH	6.72-6.77, (d),2H; 7.26-7.40, (dd),2H; 8.17-8.18, (d),2H	7.01-7.05, (d),2H; 7.22-7.26, (d),2H; 7.35,(s),2H;	7.43-7.60, (m),6H; 7.88-7.99, (m),4H; 9.27-9.91, (d),2H	6.95-6.99, (d),4H; 7.74-7.79, (d),4H
CH=N	8.66,(s),2H	8.27,(s),2H	9.06,(s),2H	----

Tablo 28. 135 tipi bileşiklere ait <sup>13</sup>C-NMR spektrum değerleri (DMSO-d<sub>6</sub>, δ/ppm)

Bileşik No	136*	138	139
CH <sub>3</sub>	----	----	12.49
EsterikCH <sub>3</sub>	12.83	12.31	14.05
Tyz- CH <sub>3</sub>	14.43	14.00	14.17
OCH <sub>3</sub>	----	----	----
N- CH <sub>3</sub>	31.60	31.08	31.42
EsterikOCH <sub>2</sub>	60.85	60.22	60.21
Ar-OCH <sub>2</sub>	68.36	68.10	67.08
Tyz.(C)	103.86 (C) 146.64 (C) 162.19 (C)	101.04 (C) 147.97 (C) 161.22 (C)	113.48 (C) 158.95 (C) 161.47 (C)
Arom.(C)	113.88 (C) 114.23 (CH) 126.19 (C) 128.08 (CH) 129.28 (CH) 155.80 (C)	114.38 (C) 118.02 (CH) 123.43 (CH) 125.22 (CH) 126.02 (CH) 127.77 (CH) 127.88 (C) 127.98 (CH) 130.34 (C) 153.50 (C)	114.35 (CH) 127.36 (C) 130.74 (CH) 156.21 (C)
CH=N	147.32	147.60	148.23
C=CH	133.12	130.50	128.40
C=O	168.31	166.26	165.13



Tablo 26'daki 135 tipi bileşikler için verilen IR spektral verileri incelendiğinde, bu verilerde daha önce yapısal analizini yaptığımız 123 ve 130 tipi bileşiklerdeki IR spektrumlarındaki (Tablo 20 ve Tablo 23) spektral verilerinden farklı olarak tiyazol halkasındaki  $^3\text{N}$ -pozisyonundaki azotta bir hidrojen bulunmadığı için  $3150\text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenen NH grubu gerilim bandları bu spektrumlarda doğal olarak gözlenmemektedir. Diğer yandan 123 ve 130 tipi bileşiklerde gözlenen C=O gerilim bandlarına benzer dalga boyunda 135 tipi bileşiklerde C=O gerilim bandları  $1690\text{-}1702\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenmektedir. Tablo 26'da aromatik ve alifatik CH gerilim bandları, aromatik halkaya ait deformasyon bandları ve C-O-C gerilim bandları ayrıntılı olarak sunulmuştur.

135 tipi bileşiklerin Tablo 27'deki  $^1\text{H}$ -NMR spektral verileri incelendiğinde 123 ve 130 tipi bileşiklerden farklı olarak tiyazol halkasının 3-pozisyonundaki azota bağlı  $\text{CH}_3$  protonları  $3.42\text{-}3.47$  ppm aralığında net bir singlet olarak ve 6H protona karşılık gelecek şekilde ortaya çıkmaktadır. Yine tiyazol halkasının 4- pozisyonunda bağlı olan  $\text{CH}_3$  protonları  $2.53\text{-}2.57$  ppm aralığında 6H protona karşılık gelecek şekilde bir singlet oluşturmaktadır. 135 tipi bileşiklerde önerilen yapıya paralel olarak bu verilerde herhangi bir NH spektral çizgisine rastlanmamıştır. Bu verilerde azometin ( $\text{CH}=\text{N}$ ) protonları  $8.27\text{-}9.06$  ppm aralığında ve spektrumda en aşağı alanda çıkan spektral verileri oluşturmaktadır. 136, 137, 138 ve 139 bileşiklerinde esterik  $\text{CH}_3$  protonları komşu  $\text{OCH}_2$  protonları etkisi altında net bir triplet çizgi oluşturmakta ve  $1.22\text{-}1.39$  ppm aralığında 6H protona karşılık gelecek şekilde ortaya çıkmaktadır. Yine esterik gruba ait  $\text{OCH}_2$  protonları ise komşu  $\text{CH}_3$  protonları ile manyetik etkileşmeleri sonucu net bir kuartete yarılarak  $4.16\text{-}4.34$  ppm aralığında 4H protona karşılık gelecek şekilde ortaya çıkmaktadır. 135 tipi bileşiklerin önerilen yapılarına ilişkin diğer  $^1\text{H}$ -NMR spektral veri içerikleri Tablo 27'de ayrıntıları ile birlikte verilmiştir.

135 tipi bileşiklerin Tablo 28'deki  $^{13}\text{C}$ -NMR spektral verileri göz önüne alındığında esterik  $\text{CH}_3$  ve  $\text{OCH}_2$  karbonları, tiyazol halkası  $^3\text{N}$ -  $\text{CH}_3$  karbonları ve tiyazol halkasına bağlı  $\text{CH}_3$  karbonları  $12\text{-}60$  ppm aralığında spektral çizgi oluşturmaktadır. 135 tipi bileşiklerden olan 136, 137, 138 ve 139 bileşiklerine ilişkin tiyazol halkası karbonları ve aromatik halka karbonları 123 ve 130 tipi bileşiklerden elde edilen spektral verilerle uyum içersindedir. 135 tipi bileşiklerde ester fonksiyonuna ait C=O grubu karbonları  $165\text{-}168$  ppm aralığında gözlenmektedir. Buna karşılık 135 tipi bileşiklerin eldesinde kullanılan 111

tipi bileşiklerdeki C=S karbonlarından ileri gelen 177-178 ppm aralığındaki spektral çizgi gözlenmemektedir.

135 tipi bileşiklere ait MS spektral verileri incelendiğinde 136 bileşiğine ait  $(M+1)^{+1}$  : 849.29 , 137 bileşiğine ait  $(M+Na)^{+1}$  : 773.00, 138 bileşiğine ait  $(M+1)^{+1}$  : 792.37, 139 bileşiğine ait  $(M)^{+1}$  : 719.00 , önerilen yapıya uygun olacak şekilde ortaya çıkmaktadır.

135 tipi bileşikler için sunulan IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  ve MS spektral veriler benzer analogları olan 123 ve 130 tipi bileşiklerdeki spektral verilerle tamamıyla paralellik göstermekte olup 135 tipi bileşikler için önerilen yapıyı teyit eder verilerdir.

Tablo 29,Tablo 30 ve Tablo 31’de 140 tipi bileşikler için IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumlarının spektral verileri toplu olarak verilmiştir

Tablo 29. 140 tipi bileşiklere ait IR spektrum değerleri (KBr, $\text{cm}^{-1}$ )

Bileşik No	141	142	143	144
Arom.CH	3032	3048	3049	3037
Alif.CH	2979	2932	2978	2972
C=O	1699	1699	1697	1698
C=N	1600	1600	1594	1597
C-O-C	1262,1232	1265,1229	1293,1235	1263,1235
OCH <sub>2</sub> .OCH <sub>3</sub>	1088	1084	1088	1092
Subst.	917-794 (1,2,5-tri)	853-796 (1,3,4-tri)	808 (1,2-di)	832 (1,4-di)

Tablo 30. 140 tipi bileşiklere ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrum değerleri (DMSO- $d_6$ , $\delta$ /ppm)

Bileşik No	141*	142	143	144*
Esterik CH <sub>3</sub>	1.33-1.39, (t),12H	1.21-1.28, (t),12H	1.21-1.28, (t),12H	1.29-1.38, (t),12H
CH <sub>3</sub>	----	----	----	2.42,(s),12H
Tyz- CH <sub>3</sub>	2.57,(s),12H	2.52,(s),12H	2.41,(s),12H	2.58,(s),12H
N-CH <sub>3</sub>	3.43,(s),12H	3.39,(s),12H	3.10,(s),12H	3.48,(s),12H
OCH <sub>3</sub>	----	3.58,(s),12H	----	----
EsterikOCH <sub>2</sub>	4.27-4.30, (q),8H	4.17-4.21, (q),8H	4.13-4.23, (q),8H	4.22-4.29, (q),8H
Ar-OCH <sub>2</sub>	4.82,(s),8H	4.91,(s),8H	5.25,(s),8H	4.88,(s),8H
Arom.CH	6.78-6.81, (d),4H; 7.36-7.39, (d),4H; 8.09,(s),4H	7.16, 7.23,7.31, (m),12H;	7.34-7.41,(t),4H; 7.49-7.58,(t),8H; 7.78-7.90,(m),8H; 9.18-9.23,(d),4H	6.94-6.97, (d),8H; 7.83-7.87, (d),8H
CH=N	8.45,(s),4H	8.25,(s),4H	8.99,(s),4H	----

Tablo 31. 140 tipi bileşiklere ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum değerleri (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ /ppm)

Bileşik No	141*	142	143	144*
<b>CH<sub>3</sub></b>	----	----	----	13.05
<b>Esterik CH<sub>3</sub></b>	12.87	12.52	12.45	14.55
<b>Tyz- CH<sub>3</sub></b>	14.44	14.15	14.11	14.65
<b>N-CH<sub>3</sub></b>	31.73	31.37	31.17	31.68
<b>OCH<sub>3</sub></b>	----	55.32	----	
<b>EsterikOCH<sub>2</sub></b>	60.86	60.28	60.27	60.90
<b>Ar-OCH<sub>2</sub></b>	65.71	65.35	66.61	65.16
<b>Tyz.(C)</b>	103.92 (C) 146.75 (C) 162.17 (C)	100.99 (C) 161.33 (C) 165.62 (C)	100.93 (C) 156.23 (C) 165.34 (C)	103.61 (C) 159.38 (C) 162.69 (C)
<b>Arom.(C)</b>	113.99 (C) 114.15 (CH) 126.27 (C) 128.32 (CH) 129.51 (CH) 155.94 (C)	109.35 (CH) 113.90 (CH) 121.02 (CH) 128.26 (C) 149.26 (C) 152.58 (C)	114.82 (C) 115.83 (CH) 123.92 (CH) 125.83 (CH) 127.62 (CH) 128.23 (CH) 128.93 (C) 130.81 (CH) 131.92 (C) 150.32 (C)	114.51 (CH) 128.11 (C) 130.89 (CH) 157.24 (C)
<b>CH=N</b>	147.42	148.27	148.00	147.03
<b>C=C</b>	133.23	135.33	135.48	135.97
<b>C=O</b>	168.39	170.78	165.34	165.46

(\*)  $\text{CDCl}_3-d_6$  alınmıştır.

Tablo 29'da sunulan IR spektral verilerinde beklendiği şekilde NH gerilim bandı gözlenmemekte olup buna karşın esterik C=O grubu gerilim bandları  $1697-1699\text{ cm}^{-1}$ 'de güçlü bir band olarak ortaya çıkmaktadır. İlave olarak C-O-C grubu gerilim bandları  $1229-1293\text{ cm}^{-1}$  aralığında, esterik OCH<sub>2</sub> grubu gerilim bandları ise  $1088-1092\text{ cm}^{-1}$  aralığında ortaya çıkmaktadır. Azometin (CH=N) ve  $^{2}\text{C}=\text{N}$  gerilim bandları  $1600\text{ cm}^{-1}$  civarında ortaya çıkmaktadır.

Tablo 30'daki 140 tipi bileşiklere ait  $^1\text{H}$ -NMR spektral verileri incelendiğinde bu bileşiklerin di-analogları kabul edilen 135 tipi bileşiklere paralel spektral veriler elde edilmiştir. Nitekim tiyazol halkasının 5-pozisyonundaki esterik CH<sub>3</sub> protonları komşu OCH<sub>2</sub> protonları etkisi altında net bir triplet çizgi oluşturmakta ve  $1.21-1.39\text{ ppm}$  aralığında 12H protona karşılık gelecek şekilde ortaya çıkmaktadır. Yine esterik gruba ait OCH<sub>2</sub> protonları ise komşu CH<sub>3</sub> protonları ile manyetik etkileşmeleri sonucu net bir kuartete yarılarak  $4.13-4.30\text{ ppm}$  aralığında 8H protona karşılık gelecek şekilde ortaya

çıkılmaktadır. Tiyazol halkasında 4- pozisyonunda bağlı olan CH<sub>3</sub> protonları 2.41-2.58 ppm aralığında 12H protona karşılık gelecek şekilde bir singlet oluştururken <sup>3</sup>N- CH<sub>3</sub> grubu protonları ise 3.10-3.48 ppm aralığında 12H protona karşılık gelecek şekilde singlet bir pik olarak gözlenmektedir. Molekülün diğer proton içeriğine ait spektral veriler Tablo 30'da ayrıntıları ile birlikte toplu olarak verilmiştir.

Tablo 31'deki 140 tipi bileşiklere ilişkin <sup>13</sup>C-NMR spektral verileri incelendiğinde di-analogları olan 135 tipi bileşiklerde elde edilen spektral verilerle uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. 141, 142, 143 bileşiklerine ait esterik OCH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, tiyazol halkasının 4- pozisyonuna bağlı CH<sub>3</sub> ve N-CH<sub>3</sub> grubu karbonları 12-60 ppm aralığında sp<sup>3</sup> hibritize karbonların spektral çizgilerinden beklendiği şekilde spektral veriler gözlenmiştir. Tiyazol halkası karbonları yine 135 tipi bileşiklere paralel değer olarak 140 tipi bileşiklerde de tiyazol halkası <sup>5</sup>C karbonu 100-103 ppm aralığında, <sup>4</sup>C karbonu 146-161 ppm aralığında, <sup>2</sup>C karbonu ise 162-165 ppm aralığında gözlenmektedir. Yine 140 tipi bileşiklerde çok belirgin bir spektral çizgi niteliğindeki C=O grubu karbonları ise 165-170 ppm aralığında gözlenmekte olup bu bileşiklerin eldesinde kullanılan 116 tipi bileşiklerde C=S karbonlarında ileri gelen 177-178 ppm aralığındaki spektral çizgi gözlenmemektedir.

140 tipi bileşiklere ait MS spektral verileri incelendiğinde 141 bileşiğine ait (M)<sup>+1</sup> : 1683.62 , 142 bileşiğine ait (M)<sup>+1</sup> : 1473.61, 143 bileşiğine ait (M)<sup>+1</sup> : 1553.81, 144 bileşiğine ait (M)<sup>+1</sup> : 1409.76 , önerilen yapıya uygun olacak şekilde ortaya çıkmaktadır.

Yukarıda 140 tipi bileşikler için açıkladığımız IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve MS spektral verileri bu tip bileşikler için sunduğumuz moleküler yapı ile tamamiyle uyumlu bulunmuştur.

Tipinin tek örneği olarak elde ettiğimiz 145 bileşiği tiyosemikarbazonun (107) etil bromo piruvat ile gerçekleşen siklizasyon reaksiyonundan elde edilmiştir. 145 bileşiği için IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarının spektral verileri Tablo 32, Tablo 33 ve Tablo 34'de toplu olarak verilmiştir.

Tablo 32. 145 bileşiğine ait IR spektrum değerleri (KBr,cm<sup>-1</sup>)

Bileşik No	-NH	Arom.CH	Alif.CH	C=O	C-O-C	OCH <sub>2</sub>	Subst.
145	3121	3072	2978	1721	1266,1223	1095	887-805 (1,2,5-tri)

Tablo 33. 145 bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrum değerleri (DMSO-d<sub>6</sub>, δ/ppm)

Bileşik No	Esterik CH <sub>3</sub>	Esterik OCH <sub>2</sub>	Ar-OCH <sub>2</sub>	Arom.CH	Tyz-CH	CH=N	-NH
145	1.25-1.32, (t),12H	4.19-4.29, (q),8H	5.11,(s),8H	7.15-7.19, (d),4H; 7.37-7.38, (d),4H; 7.71,(s),4H	7.43, (s),4H	8.03, (s),4H	12.22, (s),4H

Tablo 34. 145 bileşiğine ait <sup>13</sup>C-NMR spektrum değerleri (DMSO-d<sub>6</sub>, δ/ppm)

Bileşik No	145
Esterik CH <sub>3</sub>	14.01
EsterikOCH <sub>2</sub>	60.22
Ar-OCH <sub>2</sub>	65.36
Tyz.(C)	112.99 (C) 134.29 (CH) 160.83 (C)
Arom.(C)	115.82 (C) 118.89 (CH) 124.74 (C) 126.63 (CH) 132.39 (CH) 154.89 (C)
CH=N	142.63
C=C	135.08
C=O	167.64

145 bileşiğinin IR spektrumunda (Tablo 32) oluşan tiyazol halkasına ilişkin NH grubu bandı 3121 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiş buna karşın esterik karbonil grubunun (C=O) gerilim bandı 1721 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkarken esterik C-O-C bandı ise 1223 ve 1266 cm<sup>-1</sup>'de geniş bir band olarak gözlenmiştir.

Diğer yandan 145 bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarının spektral verileri (Tablo 33) incelendiğinde yine 1,3-tiyazol türevi olan 123 ve 130 tipi bileşikler için gözlenen <sup>1</sup>H-NMR değerleriyle paralel kimyasal kayma değeri ortaya çıktığı görülmektedir. Örneğin NH protonları için 123 ve 130 tipi bileşiklerde gözlenen 12.20-12.40 ppm aralığındaki kimyasal kayma değeri 145 bileşiğinde de benzer bir özellikle 12.27 ppm'de 4H protona karşılık gelecek şekilde bir singlet oluşturmuştur. Bu verilerde esterik tiyazol halkasının 4-pozisyonundaki CH<sub>3</sub> ve OCH<sub>2</sub> protonları sırası ile 1.25-1.32 ppm aralığında komşu OCH<sub>2</sub>

protonlarının etkisiyle 12H protona karşılık gelecek şekilde net bir triplet pik, OCH<sub>2</sub> protonları ise komşu CH<sub>3</sub> protonlarının etkisiyle 8H protona karşılık gelecek şekilde net bir kuartete yarılmaktadır. 145 bileşiğinin moleküler yapısında yer alan aromatik halkanın 3- ve 4- pozisyonunda bulunan aromatik halka protonu nisbeten yukarı alana doğru kayarak karşılıklı iki dublet pik oluşturmakta, buna karşın 6-pozisyonundaki CH protonu nisbeten aşağı alanda singlet bir pik oluşturmaktadır. Bu singlet pikin hemen bitişiğinde var olan ve 7.43 ppm'de gözlenen singlet pik; tiyazol halkasının 5-pozisyonundaki CH protonuna ait olup 4H protona karşılık gelmektedir. Molekülün proton içeriğine ait diğer spektral veriler Tablo 33'de ayrıntıları ile birlikte verilmiştir.

145 bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektral verileri Tablo 34'de verilmiştir. Burada sp<sup>3</sup> hibritize 3 adet karbon pikleri (CH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub> ve Ar-OCH<sub>2</sub>) 14-65 ppm aralığında gözlenirken tiyazol halkasının 5-pozisyonundaki CH karbonu 134 ppm'de gözlenmektedir. Molekülün ester fonksiyonuna ait karbonil karbonu (C=O) ise bu bileşiğin analogu olan 123 ve 130 tipi bileşiklerde gözlenen kimyasal kayma değeriyle tam bir paralellik göstermekte ve 167.64 ppm'de ortaya çıkmaktadır. Tiyazol halkasının kuaterner karbon pikleri <sup>2</sup>C karbonu için 160.83 ppm ve <sup>4</sup>C karbonu ise 112.99 ppm'de ortaya çıkmaktadır.

145 bileşiğine ilişkin MS spektral verileri incelendiğinde 145 bileşiğine ait (M+ Na)<sup>+</sup>: 1588.57, önerilen yapıya uygun olacak şekilde ortaya çıkmaktadır.

145 bileşiğine ilişkin IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve MS spektral veriler önerdiğimiz moleküler yapı ile uyumlu verilerdir.

148 tipi bileşikler için IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarının spektral verileri Tablo 35, Tablo 36 ve Tablo 37'de toplu olarak verilmiştir.

Tablo 35. 148 tipi bileşiklere ait IR spektrum değerleri (KBr, cm<sup>-1</sup>)

Bileşik No	149	150
NH	3224	3225
Arom.CH	3067	3067
Alif.CH	2961	2939
C=O	1681,1640	1679,1640
C=N	1607	1607
C-O-C	1256,1235	1260,1234
OCH <sub>3</sub>		1136
Subst.	886-808 (1,2,4 tri)	852-812 (1,3,4 tri)

Tablo 36. 148 tipi bileşiklere ait <sup>1</sup>H-NMR spektrum değerleri (DMSO-d<sub>6</sub>, δ/ppm)

Bileşik No	149	150
CH <sub>3</sub>	1.99,(s),12H; 2.22,(s),12H	2.04,(s),12H; 2.21,(s),12H
OCH <sub>3</sub>	----	3.64,(s),12H
Ar-OCH <sub>2</sub>	5.05,(s),8H	4.76,(s),8H
Tyz-CH	6.77,(s),4H	6.87,(s),4H
Arom.CH	6.90,(s),4H; 7.12-7.16,(d),4H; 7.39-7.43,(d),4H	6.67-6.71,(d),4H; 6.88,(s),4H; 6.99-7.03,(d),4H
NH	11.72,(s),4H	11.76,(s),4H

Tablo 37. 48 tipi bileşiklere ait <sup>13</sup>C-NMR spektrum değerleri (DMSO-d<sub>6</sub>, δ/ppm)

Bileşik No	149	150
CH <sub>3</sub>	21.68	21.81
CH <sub>3</sub>	22.04	22.47
OCH <sub>3</sub>	----	55.34
Ar-OCH <sub>2</sub>	65.25	65.44
Tyz.(C)	61.03 (CH) 146.93 (C)	65.65 (CH) 146.01 (C)
Arom.(C)	112.36 (C) 114.99 (CH) 126.30 (C) 130.86 (CH) 131.78 (CH) 152.94 (C)	109.17 (CH) 114.11 (CH) 116.74 (CH) 135.72 (C) 147.39 (C) 149.15 (C)
C=C	135.56	134.59
C=O	167.56	167.23
C=O	169.27	169.08

148 tipi bileşiklerin IR spektrumları incelendiğinde 149 ve 150 bileşiklerinde iki tane net C=O karbonil piki gözlenmektedir. Bu tiyosemikarbazonların iki noktasında asetillenmenin olduğuna işaret etmektedir. Karbonil grubu (C=O) gerilim bandları esterik karbonil gerilimlerinden farklı olarak amidik karbonil gerilimlerine karşı gelmektedir. Bu sonuç literatürer verilerle uyum içersindedir. Öte yandan asetillenmeden kalan bir adet NH grubuna ait gerilim frekansı çok net olmamakla birlikte 3224 cm<sup>-1</sup> ve 3225 cm<sup>-1</sup> 'de gözlenmiştir. 148 tipi bileşiklerin moleküllerine ait diğer veriler Tablo 35'de verilmiştir.

148 tipi bileşiklere ilişkin  $^1\text{H}$ -NMR spektral verileri Tablo 36'da 149 ve 150 bileşiğine ait olmak üzere sunulmuştur. Bu verilerde iki farklı noktada asetillenmenin gerçekleştiğine ilişkin en önemli kanıt; her biri 12H protona karşılık gelen ve 149 bileşiğinde 1.99 ve 2.27 ppm'de gözlenen ve 150 bileşiğinde ise 2.09 ve 2.21 ppm'de ortaya çıkan birer singlet pikdir. Tablo 36'da karşımıza tiyosemikarbazonlara göre daha aşağı alana kaymış bir veri olan ve 149 bileşiğinde 11.47 ppm'de 4H protona karşılık gelen bir singlet ile 150 bileşiğinde 11.76 ppm'de 4H protona karşılık gelen bir singlet olarak karşımıza çıkan NH proton sinylidir. Bu proton sinyalinin tiyadiazol halkası kapanırken iki mevkide olma ihtimali söz konusudur. Bunlardan biri tiyadiazol halkasının  $^3\text{N}$  (endosiklik azot ve/veya halka içi azot) mevkisi diğer mevki ise 2-pozisyonundaki amino grubuna ait NH (ekzosiklik ve/veya halka dışı azotu) protonudur. 149 ve 150 bileşiğinde NH protonu için kaydedilen kimyasal kayma değeri oldukça aşağı alanda asidik bölge protonlarına ait veridir. Bu veri tiyadiazol halkasının  $^3\text{N}$  mevkisine bağlandığı ve 2-pozisyonundaki aminin imin formunda olduğunu işaret etmektedir. Literatürel bilgiler tiyadiazol halkasında burada karşılaştığımız amin imin tautomerisinde olduğunu göstermektedir. Öte yandan tiyadiazol halkasının 5-pozisyonunda var olduğunu düşündüğümüz CH protonları 6.77 ve 6.87 ppm'de singlet bir pik olarak 4H protona karşılık gelecek şekilde karşımıza çıkmaktadır. Bu değer tiyosemikarbazonlarda gözlenen  $\text{CH}=\text{N}$  azometin grubuna ait  $\text{sp}^2$  hibritize CH protonları 8 ppm civarında ortaya çıkarken siklizasyon reaksiyonu sonucu  $\text{sp}^3$  hibritize karbon niteliğine kavuşan 5-pozisyonundaki tiyadiazol halkasına bağlı olan CH protonu 149 bileşiğinde 6.77 ppm'de ve 150 bileşiğinde 6.87 ppm'de birer singlet olarak 4H protona karşılık gelecek şekilde ortaya çıkmaktadır. 149 ve 150 bileşiklerinin moleküler proton içeriğine ait diğer spektral veriler Tablo 36'da ayrıntıları ile birlikte sunulmuştur.

148 tipi bileşiklerin Tablo 37'de verilen  $^{13}\text{C}$ -NMR spektral verilerinde  $\text{sp}^3$  hibritize karbonlar için spesifik olan kimyasal kayma değerinde; 149 bileşiğinde  $\text{CH}_3$  karbonu 21.68 ve 22.04 ppm'de iki ayrı  $\text{CH}_3$  grubu karbon sinyali, 150 bileşiğinde 21.81 ve 22.47 ppm'de asetil grubundaki  $\text{CH}_3$  karbonları için gözlenmektedir. Bu veriler yukarıda Tablo 36'da sunulan ve iki ayrı mevkide asetillenmenin olduğuna dair olan açıklamamızı teyit eder verilerdir. Yine bu tabloda  $\text{sp}^3$  hibritize karbonlar için uygun bir kimyasal kayma değerinde; 149 bileşiği için 61.03 ppm'de ve 150 bileşiği için 65.65 ppm'de gözlenen sinyaller oluştuğunu öne sürdüğümüz tiyadiazol halkasının 5-pozisyonundaki proton taşıyan CH karbonuna ait piklerdir. Öte yandan bu tabloda önemli bir veri olarak iki



noktada asetillenmenin olduğunu teyit eden spektral veriler; 149 bileşiği için 167.56 ve 169.27 ppm'de, 150 bileşiğinde ise 167.23 ve 169.08 ppm'de ortaya çıkmaktadır. Bu spektral çizgiler C=O grubu karbonlarına ait piklerdir ve bu veriler literatürel verilerle uyum içersindedir. 149 ve 150 bileşiklerine ait diğer karbon içerikleri Tablo 37'de ayrıntıları ile birlikte verilmiştir.

148 tipi bileşiklere ait MS spektral verileri incelendiğinde 149 bileşiğine ait  $(M+1)^{+1}$ : 1509.30 ve 150 bileşiğine ait  $(M+Na)^{+1}$ : 1336.55, önerilen yapıya uygun olacak şekilde ortaya çıkmaktadır.

148 tipi bileşikler için açıkladığımız IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  ve MS spektral verileri bu tip bileşikler için sunduğumuz moleküler yapı ile uyumlu bulunmuştur.

151 tipi bileşiklere ilişkin IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumlarının spektral verileri Tablo 38, Tablo 39 ve Tablo 40'da toplu olarak verilmiştir.

Tablo 38. 151 tipi bileşiklere ait IR spektrum değerleri (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )

Bileşik No	152	153	154
<b>Arom.CH</b>	3066	3059	3054
<b>Alif.CH</b>	2931	2933	2928
<b>C=O</b>	1678	1677	1671
<b>C-O-C</b>	1261,1233	1260,1213	1267,1235
<b>OCH<sub>3</sub></b>		1138	
<b>Subst.</b>	876,808 (1,2,4 tri)	857,813 (1,3,4 tri)	811 (1,2-di)

Tablo 39. 151 tipi bileşiklere ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrum değerleri ( $\text{CDCl}_3\text{-d}_6$ ,  $\delta$ /ppm)

Bileşik No	152	153	154
<b>CH<sub>3</sub></b>	2.27,(s),12H	*2.30,(s),24H	**2.16,(s),24H
<b>CH<sub>3</sub></b>	2.36,(s),12H		
<b>N-CH<sub>3</sub></b>	3.44,(s),12H	3.48,(s),12H	3.49,(s),12H
<b>OCH<sub>3</sub></b>		3.70,(s),12H	
<b>Ar-OCH<sub>2</sub></b>	4.96,(s),8H	4.79,(s),8H	5.22,(s),8H
<b>Tyz-CH</b>	6.97-6.99,(m),4H	6.79,(s),4H	7.25,(m),4H
<b>Arom.CH</b>	6.94,6.97,6.99,7.03, 7.06,7.27,(m),8H; 7.32,7.37,7.38,(m),4H	6.75-6.86,(m),12H	7.25-7.76,(m),24H

(\*)  $^4\text{N}_{\text{endo-CH}_3}$  ve  $^2\text{N}_{\text{exo-CH}_3}$  grubu protonlarına ait toplam 24H proton  
 (\*\*)  $^4\text{N}_{\text{endo-CH}_3}$  ve  $^2\text{N}_{\text{exo-CH}_3}$  grubu protonlarına ait toplam 24H proton

Tablo 40. 151 tipi bileşiklere ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum değerleri ( $\text{CDCl}_3\text{-d}_6, \delta/\text{ppm}$ )

Bileşik No	152	153	154
$\text{CH}_3$	21.96	22.12	22.53
$\text{CH}_3$	23.03	23.08	23.27
$\text{N-CH}_3$	35.51	35.75	35.92
$\text{OCH}_3$	----	55.86	----
$\text{Ar-OCH}_2$	65.87	68.00	67.83
<b>Tydz.(C)</b>	63.08 (CH) 150.54 (C)	66.34 (CH) 148.91 (C)	62.96 (CH) 148.96 (C)
<b>Arom.(C)</b>	113.66 (C) 114.32 (CH) 126.91 (C) 130.43 (CH) 132.21 (CH) 153.28 (C)	109.53 (CH) 114.51 (CH) 117.81 (CH) 135.79 (C) 148.25 (C) 149.93 (C)	115.84 (C) 118.05 (CH) 120.33 (CH) 122.88 (CH) 123.89 (CH) 127.13 (CH) 127.15 (C) 129.61 (CH) 131.53 (C) 154.53 (C)
<b>C=C</b>	136.48	133.99	137.62
<b>C=O</b>	168.89	168.98	169.23
<b>C=O</b>	170.51	170.75	170.96

Tablo 38’de 151 tipi bileşiklerin IR spektrumları incelendiğinde  $3150\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$  aralığında herhangi bir pik gözlenmemekte buna karşın 151 tipi bileşiklerin eldesinde kullanılan 116 tipi bileşiklerin IR spektrumlarında gözlenen NH gerilim bandlarının kaybolduğu görülmektedir. Diğer yandan 151 tipi bileşiklerin benzer analogu olan 147 tipi bileşikte iki ayrı noktada asetillenmeyi bariz şekilde ortaya koyan karbonil gerilim bandları 151 tipi bileşiklerde kaba tek bir spektral band niteliğinde  $1671\text{-}1678\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenmektedir. Bu bandın genişliği ve keskin olmayışı bize burada iki ayrı ( $\text{C=O}$ ) karbonil geriliminin olduğunu işaret etmektedir. 151 tipi bileşiklerin moleküllerine ait diğer IR spektral verileri Tablo 38’de ayrıntıları ile birlikte verilmiştir.

151 tipi bileşiklerin analogu niteliğindeki 148 tipi bileşiklerin Tablo 36’daki  $^1\text{H}$ -NMR spektral verileri incelendiğinde bu bileşiklerin aşağı alanda gözlenen NH protonu sinyali 151 tipi bileşiklerin bu spektrumlarında (Tablo 39) gözlenmemektedir. Yine bu verilerde iki ayrı noktada asetillenmenin olduğunu ortaya koyan veriler söz konusudur. Nitekim 152 bileşikte  $2.27$  ve  $2.36\text{ ppm}$ ’de 12H protona karşılık gelen birer singlet pik oluştururken 153 ve 154 bileşikte bu pikler 24H protona karşılık gelmek üzere sırası ile  $2.30\text{ ppm}$ ’de

ve 2.16 ppm'de birer singlet oluşturmaktadır. İntegrasyon eğrilerinin yüksekliği bu açıklamamızı doğrular niteliktedir. 151 tipi bileşiklerin tiyadiazol halkasının 2-pozisyonundaki N-CH<sub>3</sub> grubu protonları 3.44-3.49 ppm aralığında 12H protona karşılık gelen birer singlet oluşturmaktadır. Yine oluşan tiyadiazol halkasının <sup>5</sup>C pozisyonundaki protonlar kısmen yukarı alana kayarak 6.79-7.25 ppm aralığında 4H protona karşılık gelen bir sinyal oluşturmaktadır. Molekülün içeriğine ait diğer proton verileri Tablo 39'da ayrıntıları ile birlikte verilmiştir.

151 tipi bileşiklerin <sup>13</sup>C-NMR spektral verileri (Tablo 40) göz önüne alındığında bir tiyadiazol halkasının oluştuğuna ve iki noktada asetillenmenin olduğuna dair en önemli veri 151 tipi bileşiklerde 168-170 ppm aralığında gözlenen (C=O) karbonil karbonuna ait iki ayrı sinyalin görülmesidir. C=O grubu karbonil karbonlarına paralel olarak asetil grubunda var olduğunu düşündüğümüz iki ayrı asetil grubuna ait CH<sub>3</sub> karbonları yine 148 tipi bileşiklerde gözlenen spektral değerlere paralel olarak 21.96-23.27 ppm aralığında iki ayrı CH<sub>3</sub> grubu karbonlarına ait iki ayrı spektral çizgidir. Bu spektrumlarda <sup>2</sup>N<sub>exo</sub>-CH<sub>3</sub> (halka dışı azota bağlı CH<sub>3</sub>) karbonları 35 ppm'de gözlenmektedir. Yine bu tabloda sp<sup>3</sup> hibritize karbonlar için uygun bir kimyasal kayma değerinde; 152 bileşiği için 63.08 ppm'de, 153 bileşiği için 66.34 ppm'de ve 154 bileşiği için 62.96 ppm'de gözlenen sinyaller, oluştuğunu öne sürdüğümüz tiyadiazol halkasının 5-pozisyonundaki proton taşıyan CH karbonuna ait sinyallerdir. Yine bu spektrumlarda tiyadiazol halkasına ait <sup>2</sup>C karbon spektral çizgileri ise 148-150 ppm aralığında tiyadiazol halkaları için belirgin olan kimyasal kayma değerinde ortaya çıkmaktadır. 151 tipi bileşiklere ilişkin önerilen moleküler yapıya ait diğer karbon verileri Tablo 40'da ayrıntılı olarak verilmiştir.

151 tipi bileşiklere ait MS spektral verileri incelendiğinde 152 bileşiğine ait (M+K)<sup>+1</sup> : 1605.40 , 153 bileşiğine ait (M+1)<sup>+1</sup> : 1370.53, 154 bileşiğine ait (M+1)<sup>+1</sup> : 1471.46 , önerilen yapıya uygun olacak şekilde ortaya çıkmaktadır.

151 tipi bileşiklere ilişkin Tablo 38, Tablo 39 ve Tablo 40'da verilen IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve MS spektral veriler göz önüne alındığında önerilen moleküler yapı teyit edilir niteliktedir.

160 türevi olan tiyadiazol türevinin elde edilmesinde başlangıç bileşiği olarak sentezlenen ve nitril türevi olan 159 bileşiğine ilişkin IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarının spektral verileri Tablo 41, Tablo 42 ve Tablo 43'de toplu olarak verilmiştir.

Tablo 41. 159 bileşiğine ait IR spektrum değerleri (KBr, cm<sup>-1</sup>)

Bileşik No	Arom.CH	Alif.CH	C≡N	C-O-C	Subst.
159	3079	2927	2228	1294,1251, 1168	752 (1,2-di)

Tablo 42. 159 bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrum değerleri (DMSO-d<sub>6</sub>, δ/ppm)

Bileşik No	Ar-OCH <sub>2</sub>	Arom.CH
159	5.15,(s),8H	7.05-7.13,(t),4H; 7.33-7.37,(d),4H; 7.62-7.69,(t),8H

Tablo 43. 159 bileşiğine ait <sup>13</sup>C-NMR spektrum değerleri (DMSO-d<sub>6</sub>, δ/ppm)

Bileşik No	Ar-OCH <sub>2</sub>	Arom.CH	C≡N	C=C
159	65.47	100.61 (C) 113.34 (CH) 121.34 (CH) 133.39 (CH) 134.11 (CH) 159.45 (C)	115.94	134.83

159 bileşiğine ilişkin IR spektrumuna ait spektral veriler incelendiğinde en belirleyici veri olarak karşımıza çıkan ve nitrillere ait C≡N gerilim frekansı 2228 cm<sup>-1</sup>'de keskin ve uzun bir pik olarak gözlenmiştir. Bu tür simetrik moleküllerde düşük geçiş dipol sebebiyle gözlenmesi güç olan bu band bileşiğimizde çok net olarak gözlenmiştir. Moleküle ait diğer IR spektral verileri Tablo 41'de verilmiştir.

Tablo 42'de 159 bileşiğinin proton içeriğine ait spektral veriler incelendiğinde spektrumda Ar-OCH<sub>2</sub> protonlarına ait 8H protona karşılık gelen ve singlet olarak gözlenen pik; daha önce sentezlediğimiz ve yapısını açıkladığımız (86, 92, 99, 105, 111, 116, 123, 130, 135, 140, 148 ve 151 tipi) bileşiklerle benzer kimyasal kayma değerinde çıkmıştır. Aromatik halkaya ait CH proton sinyalleri; aromatik halkada 1,2-disubstitüsyonuna karşılık gelecek şekilde <sup>6</sup>C-H protonu 7.33-7.37 ppm'de 4H protona karşılık gelecek şekilde bir dublete, <sup>5</sup>C-H protonu 7.05-7.13 ppm'de 4H protona karşılık gelecek şekilde bir triplete yarılrken <sup>3</sup>C-H ve <sup>4</sup>C-H protonları ise bozunmuş bir triplet formunda 8H protona karşılık gelecek şekilde daha aşağı alanda 7.63-7.69 ppm'de ortaya çıkmaktadır.

159 bileşiğinin karbon içeriğine ait spektral veriler Tablo 43’de sunulmuştur. Bu verilerde son derece belirleyici pik sp hipritize karbonları için spesifik bir kimyasal kayma değeri olan 100-120ppm aralığında  $C\equiv N$  grubu karbonları için spesifik bir kimyasal kayma değeri bileşiğimizde 115.94 ppm’de gözlenmiştir. Moleküle ait diğer karbon içerikleri Tablo 43’de sunulmuştur.

159 bileşiğine ait MS spektral verileri incelendiğinde 159 bileşiği için  $(M+Na)^{+1}$  : 575.36, önerilen yapıya uygun olacak şekilde ortaya çıkmaktadır.

159 bileşiği için elde edilen spektral veriler (IR,  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR ve MS) önerdiğimiz moleküler yapıyı teyit edicidir.

160 bileşiğine ilişkin IR,  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR spektrumlarının spektral verileri Tablo 44, Tablo 45 ve Tablo 46’da toplu olarak aşağıda verilmiştir.

Tablo 44. 160 bileşiğine ait IR spektrum değerleri (KBr,  $cm^{-1}$ )

Bileşik No	NH <sub>2</sub>	Arom.CH	Alif.CH	C=N	C-O-C	Subst.
160	3296-3163	3071	2956	1598	1249	753 (1,4-di)

Tablo 45. 160 bileşiğine ait  $^1H$ -NMR spektrum değerleri (DMSO- $d_6$ ,  $\delta/ppm$ )

Bileşik No	Ar-OCH <sub>2</sub>	Arom.CH	NH <sub>2</sub>
160	5.21,(s),8H	8.04-8.09,(t),4H; 7.06-7.67,(m),12H	7.14,(s),8H

Tablo 46. 160 bileşiğine ait  $^{13}C$ -NMR spektrum değerleri (DMSO- $d_6$ ,  $\delta/ppm$ )

Bileşik No	Ar-OCH <sub>2</sub>	Arom.(C)	Tyd-(C)	C=C
160	65.16	113.14 (CH) 119.65 (C) 121.37 (CH) 126.95 (CH) 130.49 (CH) 159.40 (C)	153.20 (C) 169.65 (C)	135.13

Bir benzonitril türevi olan 159 bileşiğinin tiyosemikarbazitle reaksiyonundan gerçekleşen ve bir tiyosemikarbazon intermediat oluşumu üzerinden geçerek yürüten siklizasyon reaksiyonu sonucu elde edilen bir tiyadiazol türevi olan 160 bileşiğine ait IR

spektral verileri Tablo 44’de sunulmuştur. Bu verilerde 160 bileşiğinin eldesinde kullanılan ve IR spektrumunda 2228  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlenen  $\text{C}\equiv\text{N}$  grubuna ait keskin gerilim bandının kaybolduğu buna karşılık oluşan tiyadiazol türevi olan 160 bileşiğinde tiyadiazol bileşiğinin 2-pozisyonunda  $\text{NH}_2$  grubuna karşılık gelen simetrik ve asimetric gerilim bandları 3296-3163  $\text{cm}^{-1}$ ’de iki ayrı band olarak gözlenmiştir. Ve yine tiyadiazol halkasındaki  $\text{C}=\text{N}$  grubu gerilim bandı 1598  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlenmiştir. Moleküle ait diğer spektral veriler Tablo 44’de sunulmuştur.

160 bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında (Tablo 45) oluşan tiyadiazol halkasının 2-pozisyonundaki  $\text{NH}_2$  grubuna ait protonlar; aromatik halka protonlarıyla oldukça iç içe geçmiş şekilde ancak  $\text{D}_2\text{O}$  ile yapılan exchange işlemi sonucunda 7.14 ppm’de ortaya çıktığı görülmektedir. Öte yandan aromatik bölge protonları;  $^4\text{C-H}$  proton sinyalleri oldukça aşağı alana kaymakta ve triplete yarılmakta, buna karşın  $^3\text{C-H}$  protonları,  $^5\text{C-H}$  ve  $^6\text{C-H}$  protonları 7.06-7.67 ppm aralığında yarıma tipleri net olmayan geniş bir multiplet pik oluşturmuştur. İntegrasyon (7.06-8.09 ppm aralığı) eğrilerinin yüksekliği karşılaştırıldığında bu bölgede toplam 24H protona karşılık geldiği gözlenmektedir.

160 bileşiğine ilişkin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektral verileri Tablo 46’da sunulmuştur. Burada daha önce 159 bileşiğinde 115 ppm’de gözlenen sp hibritize  $\text{C}\equiv\text{N}$  karbon piki spektrumlarında gözlenmemektedir. Bunun yerine tiyadiazol halkasına ait  $^2\text{C}$  ve  $^5\text{C}$  karbonları sırası ile 153.20 ve 169.65 ppm’de ortaya çıkmıştır ki bu kimyasal kayma değeri tiyadiazol halkaları için oldukça spesifik değerlerdir [72,73].160 bileşiğinin karbon içeriğine ilişkin diğer veriler önerdiğimiz moleküler yapıyla tamamen uygunluk göstermektedir.

160 bileşiğine ait MS spektral verileri incelendiğinde; 160 bileşiğine ait  $(\text{M}+\text{Na})^{+1}$ : 575.36, önerilen yapıya uygun olacak şekilde ortaya çıkmaktadır.

160 bileşiği için elde edilen spektral veriler (IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  ve MS) önerdiğimiz moleküler yapıyı teyit edicidir.

161 bileşiğine ilişkin IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumlarının spektral verileri Tablo 47, Tablo 48 ve Tablo 49’da toplu olarak aşağıda verilmiştir.

Tablo 47. 161 bileşiğine ait IR spektrum değerleri ( $\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$ )

Bileşik No	$\text{NH}_2$	Arom.CH	Alif.CH	$\text{C}=\text{N}$	$\text{C-O-C}$
161	3287-3153	3098	2967	1640	1137

Tablo 48. 161 bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrum değerleri  
(DMSO-d<sub>6</sub>, δ/ppm)

Bileşik No	Ar-S-CH <sub>2</sub>	CH=CH	NH <sub>2</sub>
161	3.69,(s),4H	5.76,(s),4H	7.31,(s),4H

Tablo 49. 161 bileşiğine ait <sup>13</sup>C-NMR spektrum değerleri  
(DMSO-d<sub>6</sub>, δ/ppm)

Bileşik No	S-CH <sub>2</sub>	Tyd-(C)	CH=CH
161	35.77	149.24 (C) 169.70 (C)	128.96

Trans-1,4-but-2-en-il-ditiyosyanat'ın (155) tiyosemikarbazitle reaksiyonundan elde edilen bir tiyadiazol türevi olan 161 bileşiği için Tablo 47'deki IR verilerinde tiyadiazolün 2-pozisyonundaki amino grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilim bandı 3287-3153 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. Bu bileşiğe ilişkin tiyadiazol halkası C=N gerilim bandı 1640 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkmaktadır. Moleküle ait diğer IR spektral verileri Tablo 47'de ayrıntıları ile birlikte sunulmuştur.

161 bileşiğine ilişkin <sup>1</sup>H-NMR spektral verileri Tablo 48'de verilmiştir. Bu verilerde tiyadiazol halkasının 2-pozisyonundaki NH<sub>2</sub> proton sinyali, bu bileşiğin tetra analogu olan 160 bileşiğinin kimyasal kayma değerine benzer bir kimyasal kayma değeri olarak 7.31 ppm'de 4H protona karşılık gelecek şekilde bir singlet pik oluşturmaktadır. S-CH<sub>2</sub> protonları bu spektrumda 3.69 ppm'de 4H protona karşılık gelen geniş bir spektral band oluşturmaktadır. Vinilik CH=CH protonları ise geniş bir singlet olarak 5.76 ppm olarak ortaya çıkmaktadır. Bu bileşiğin D<sub>2</sub>O ile yapılan exchange işleminde spektrumda 7.31 ppm'de gözlenen singlet pik hemen hemen tamamıyla ortadan kalkmaktadır. Bu davranış spektral yorumlarımızla uyumlu bir davranıştır.

161 bileşiğinin Tablo 49'daki <sup>13</sup>C-NMR spektral verileri incelendiğinde 160 bileşiği ile oluşan tiyadiazol halkası açısından uyumlu spektral veriler oluşturmaktadır. Burada tiyadiazol halkasındaki <sup>2</sup>C ve <sup>5</sup>C kuarterner karbonları sırası ile 149.24 ve 169.70 ppm'de ortaya çıkmaktadır. Bu spektrumda sp<sup>3</sup> hibritize S-CH<sub>2</sub> karbonları 35.77 ppm'de ortaya çıkarken sp<sup>2</sup> hibritize vinilik CH=CH grubu karbonları ise 128.96 ppm'de ortaya çıkmaktadır.

161 bileşiğine ait MS spektral verileri incelendiğinde; 161 bileşiğine ait (M+1)<sup>+</sup>: 319.22, önerilen yapıya uygun olacak şekilde ortaya çıkmaktadır.

161 bileşiği için elde edilen spektral veriler (IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve MS) önerdiğimiz moleküler yapıyı teyit edicidir.

162 bileşiğine ilişkin IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarının spektral verileri Tablo 50, Tablo 51 ve Tablo 52’de toplu olarak aşağıda verilmiştir.

Tablo 50. 162 bileşiğine ait IR spektrum değerleri (KBr,cm<sup>-1</sup>)

Bileşik No	NH <sub>2</sub>	Arom.CH	Alif.CH	C=N	C-O-C
162	3276-3145	3069	2935	1608	1127

Tablo 51. 162 bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrum değerleri (DMSO-d<sub>6</sub>,δ/ppm)

Bileşik No	S-CH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>
162	3.88,(s),8H	7.37,(s),8H

Tablo 52. 162 bileşiğine ait <sup>13</sup>C-NMR spektrum değerleri (DMSO-d<sub>6</sub>,δ/ppm)

Bileşik No	Ar-S-CH <sub>2</sub>	Tyz-(C)	C=C
162	35.32	148.35 (C) 170.19 (C)	133.29

Eten-1,1,2,2-tetra metilen tetra-il-tetra tiyosyanat’ın [66] (156) tiyosemikarbazitle trifloroasetik asitli ortamda bir ara ürün olarak bir tiyosemikarbazon üzerinden yürüyen reaksiyon sonucu elde edilen bir tiyadiazol türevi niteliğindeki 162 bileşiğine ilişkin IR spektral verilerinde (Tablo 50) 3276-3145 cm<sup>-1</sup>’de oluşan tiyadiazolün 2-pozisyonundaki amino grubuna ait simetrik ve antisimetrik gerilim bandları gözlenmekte, diğer yandan bu bileşiğin eldesinde kullanılan başlangıç bileşiği olan 156 bileşiğinde gözlenen C≡N gerilim bandının bu bileşiğin IR spektrumlarında kaybolduğu gözlenmektedir. Öte yandan tiyadiazol halkasına ait C=N gerilim bandı ise 1608 cm<sup>-1</sup>’de gözlenmektedir.

162 bileşiğine ilişkin <sup>1</sup>H-NMR spektral verileri Tablo 51’de verilmiştir. Bu spektral verilerde tiyadiazolün 2-pozisyonundaki NH<sub>2</sub> proton sinyali 7.37 ppm’de 8H protona karşılık gelecek şekilde bir singlet pik oluşturmaktadır. Bu pik D<sub>2</sub>O ile yapılan exchange



işleminde spektrumda kaybolmaktadır. Bu spektrumlarda S-CH<sub>2</sub> protonları 3.88 ppm'de 8H protona karşılık gelecek şekilde singlet bir spektral band oluşturmaktadır.

Tablo 52'de 162 bileşiğine ilişkin <sup>13</sup>C-NMR spektral verileri incelendiğinde tiyadiazol halkasının 2- ve 5- pozisyonundaki kuarterner karbonlar daha önce sunulmuş olan benzer yapıdaki bileşiklerde sunulan değerlerle paralel bir kimyasal kayma değerlerinde <sup>2</sup>C ve <sup>5</sup>C kuarterner karbonları için sırası ile 148.35 ve 170.19 ppm'de ortaya çıkmıştır.

162 bileşiğine ait MS spektral verileri incelendiğinde; 162 bileşiğine ait (M+1)<sup>+</sup> : 610.00, önerilen yapıya uygun olacak şekilde ortaya çıkmaktadır.

162 bileşiği için elde edilen spektral veriler (IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve MS) önerdiğimiz moleküler yapıyla uyumlu verilerdir.

#### 4. SONUÇLAR

Çalışmamızda tümü orijinal nitelikte olan 50 adet bileşik sentezlenmiştir. Bunlardan 7 adeti aldehid, 4 adeti keton olmak üzere (86 ve 92 tipi) 11 adet anahtar bileşik rolündeki karbonil türevi olan (aldehid ve keton) (E)-6,6'-(but-2-en-1,4-diilbis(oksi))bis(3-bromobenzaldahid), (E)-4,4'-(but-2-en-1,4-diilbis(oksi))bis(3-metoksibenzaldahid), (E)-2,2'-(but-2-en-1,4-diilbis(oksi))di-1-naftaldehid, (E)-1,1'-(4,4'-(but-2-en-1,4-diilbis(oksi))bis(4,1-fenilen))dietanon, (E)-(4,4'-(but-2-en-1,4-diilbis(oksi))bis(4,1-fenilen))bis (fenilmetanon), 6,6'-(2-(1,3-bis(4-bromo-2-formilfenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis (oksi) bis (3-bromobenzaldehid), 4,4'-(2-(1,3-bis(4-formil-2-metoksifenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil) bis (oksi) bis (3- metoksibenzaldehid) , 2,2'-(2,3-bis ((1-formilnaftalen-2-iloksi) metil)but-2-en-1,4-diil) bis (oksi) di-1-naftaldehid, 2,2'-(2-(1,3-bis (2,4-dikloro-6-formilfenoksi) propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(3,5-diklorobenzaldehid), 1,1'-(4,4'-(2-(1,3-bis(4-asetilfenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(4,1-fenilen)) dietanon, (4,4'-(2-(1,3-bis (4-benzoilfenoksi) propan-2-iliden) propan-1,3-diil) bis (oksi) bis (4,1 fenilen)) bis (fenil metanon) bileşikleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen 86 ve 92 tipi bileşiklerden seçilen aldehid ve ketonların tiyosemikarbazit ve 4-metil tiyosemikarbazit ile reaksiyonundan 15 adet tiyosemikarbazon türevi (99 tipi 3 adet, 105 tipi 4 adet, 111 tipi 4 adet ve 116 tipi 4 adet) (2Z,2'Z)-2,2'-(6,6'-(E)-but-2-en-1,4-diil bis (oksi) bis (3-bromo-6,1-fenilen)) bis (metan-1-il-1-iliden) bis (hidrazinkarbotiyoamid), (2Z,2'Z)-2,2'-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi)bis(3-metoksi-4,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazinkarbotiyoamid), (2Z,2'Z)-2,2'-(1,1'-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen))bis(etan-1-il-1-iliden)bis (hidrazinkarbotiyoamid), (2Z,2'E)-2,2'-(6,6'-(2-(1,3-bis(4-bromo-2-((E)-(2-karbamotiyoilhidrazon)metil)fenoksi) propan-2-iliden)propan-1,3-diil) bis (oksi) bis (3-bromo-6,1-fenilen)) bis (metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazinkarbotiyoamid), (2Z,2'E)-2,2'-(4,4'-(E)-2-(1-(4-((E)-(2-karbamotiyoilhidrazon)metil)-2-metoksifenoksi)-3-(4-((Z)-(2-karbamotiyoilhidrazon)metil) -2- metoksifenoksi)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(3-metoksi-4,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis (hidrazinkarbotiyoamid), (2Z,2'E)-2,2'-(2,2'-(2E)-2-(1-(1-((2-karbamotiyoilhidrazon)metil)naftalen-2-iloksi)-3-(1-((E)-(2-karbamotiyoilhidrazon)metil)naftalen-2-iloksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(naftalen-2,1-diil))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazin karbotiyoamid), (2Z,2'E)-2,2'-(1,1'(4,4'-(2-(1,3-bis(4-((Z)-1-(2-karbamotiyoil)hidrazon)

etil)fenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(4,1-fenilen))bis(etan-1-il-1-iliden) bis(hidrazinkarbotiyoamid), (2Z,2'Z)-2,2'-(6,6'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi)bis(3-bromo-6,1-fenilen)) bis (metan-1-il-1-iliden) bis (N-metilhidrazinkarbotiyoamid), (2Z,2'Z)-2,2'-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi)bis(3-metoksi-4,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis (N-metilhidrazinkarbotiyoamid), (2Z,2'Z)-2,2'-(2,2'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis (oksi) bis (naftalen-2,1-diil))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(N-metilhidrazinkarbotiyoamid),(2Z,2'Z)-2,2'-(1,1'-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen))bis(etan-1-il-1-iliden)bis(N-metil hidrazinkarbotiyoamid), (2Z,2'E)-2,2'-(6,6'-(2-(1,3-bis(4-bromo-2-((E)-(2-(metilkarbamotiyoil)hidrazon)metil)fenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil) bis (oksi) bis (3-bromo-6,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden) bis(N-metilhidrazinkarbotiyoamid), (2Z,2'E)-2,2'-(4,4'-(E)-2-(1-(2-metoksi-4-((E)-(2-(metilkarbamotiyoil)hidrazon)metil) fenoksi)-3-(2-metoksi-4-((Z)-(2-(metilkarbamotiyoil)hidrazon)metil)fenoksi)propan-2-iliden-1,3-diil) bis(oksi)bis (3-metoksi-4,1-fenilen)) bis (metan-1-il-1-iliden) bis (N-metilhidrazinkarbotiyoamid), (2Z,2'E)-2,2'-(2,2'-((2E)-2-(1-(1-((2-(metilkarbamotiyoil)hidrazon)metil)naftalen-2-iloksi)-3-(1-((E)-(2-metilkarbamotiyoil)hidrazon)metil)naftalen-2-iloksi)propan-2-iliden) propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(naftalen-2,1-diil))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(N-metilhidrazinkarbotiyo amid) ve (2Z,2'E)-2,2'-(1,1'(4,4'-(2-(1,3-bis (4-((Z)-1-(2-metilkarbamotiyoil) hidrazon) etil)fenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi)bis(4,1-fenilen))bis(etan-1-il-1-iliden) bis(N-metil hidrazinkarbotiyoamid) bileşikleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen tiyosemikarbazonların bir bölümü etil-2-kloro asetoasetat ve bromo etil piruvat ile reaksiyona sokularak halka kapanması sonucu 15 adet 4,5-disubstitüe 1,3-tiyazol türevi (123 tipi 3 adet, 130 tipi 3 adet, 135 tipi 4 adet, 140 tipi 4 adet) (Z)-etil 2-((Z)-(5-bromo-2-((E)-4-(4-bromo-2-((E)-((Z)-5-(etoksikarbonil) -4-metiltiyazol -2(3H)-iliden)hidrazono)metil)fenoksi)but-2-eniloksi)benziliden)hidrazono)-4-metil-2,3-dihidro-tiyazol-5-karboksilat, (2Z,2'Z)dietil2,2'-((2Z,2'Z)-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi)bis (3-metoksi-4,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis(4-metil-2,3-dihidrotiyazol-5-karboksilat), (2Z,2'Z)dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(1,1'-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen)) bis (etan-1-il-1-iliden) bis (hidrazin-2,1-diiliden))bis(4-metil-2,3-dihidrotiyazol-5-karboksilat), (2Z,2'Z)-dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(6,6'-((Z)-2,3-bis((4-bromo-2-((E)-((Z)-5-(etoksikarbonil)-4-metiltiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)metil)fenok-si)metil)but-2-en-1,4-diil) bis(oksi)bis(3-bromo-6,1-fenilen)) bis (metan-1-il-1-iliden) bis (hidrazin-2,1-diiliden)) bis (4-metil-2,3-dihidrotiyazol-5-karboksilat), (2Z,2'Z)-dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(4,4'-(E)-2,3-bis((4-((E)-((Z)-5-(etoksikarbonil)-4-metiltiyazol-2(3H)-iliden)

hidrazono)metil)-2-metoksifenoksi metil) but-2-en-1,4-diil) bis (oksi) bis (3-metoksi-4,1-fenilen)) bis (metan-1-il-1-iliden)bis (hidrazin-2,1-diiliden))bis(4-metil-2,3-dihidrotyazol-5-karboksilat), (2Z,2'Z)-dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(2,2'-((Z)-2,3-bis((1-((E)-((Z)-(5-(etoksikarbonil)-4-metiltiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono) metil) naftalen-2-iloksi) metil) but-2-en-1,4-diil)bis(oksi)bis(naftalen-2,1-diil))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis (4-metil-2,3-dihidrotyazol-5-karboksilat), (Z)-etil 2-((Z)-(5-bromo-2-((E)-4-(4-bromo-2-((E)-((Z)-5-(etoksikarbonil)-3,4-dimetiltiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)metil)fenoksi)but-2-eniloksi)benziliden)hidrazono)-3,4-dimetil-2,3-dihidrotyazol-5-karboksilat, (2Z,2'Z) dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diil)bis (oksi) bis (3-metoksi-4,1-fenilen)) bis (metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazin-2,1-diiliden))bis(3,4-dimetil-2,3-dihidrotyazol-5-karboksilat), (Z)-etil 2-((E)-((2-((E)-4-(1((Z)-((Z)-5-(etoksikarbonil)-3,4-dimetiltiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)metil)naftalen-2-iloksi)but-2-eniloksi)naftalen-1-il)metilen) hidrazono)-3,4-dimetil-2,3-dihidrotyazol-5-karboksilat,(2Z,2'Z)dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(1,1'-(4,4'-(E)-but-2-en-1,4-diil)bis(oksi)bis(4,1-fenilen))bis(etan-1-il-1-iliden)bis(hidrazin-2,1-diiliden)) bis(3,4-dimetil-2,3-dihidrotyazol-5-karboksilat), (2Z,2'Z)-dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(6,6'-((Z)-2,3-bis((4-bromo-2-((E)-((Z)-(5-(etoksikarbonil)-3,4-metiltiyazol-2(3H)-iliden) hidrazono) metil)fenoksi)metil)but-2-en-1,4-diil)bis(oksi)bis(3-bromo-6,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden) bis (hidrazin-2,1-diiliden)) bis (3,4-metil-2,3-dihidrotyazol-5-karboksilat), (2Z,2'Z)-dietil2,2'-((2Z,2'Z)-(4,4'-(E)-2,3-bis((4-((E)-((Z)-(5-(etoksikarbonil)-3,4-dimetiltiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)metil)-2-metoksifenoksi)metil)but-2-en-1,4-diil) bis (oksi) bis (3-metoksi-4,1-fenilen)) bis (metan-1-il-1-iliden) bis (hidrazin-2,1-diiliden)) bis (3,4-dimetil-2,3-dihidrotyazol-5-karboksilat), (2Z,2'Z)-dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(2,2'-((Z)-2,3-bis((1-((E)-((Z)-(5-(etoksikarbonil)-3,4-dimetiltiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)metil) naftalen-2-iloksi)metil)but-2-en-1,4-diil)bis(oksi)bis(naftalen-2,1-diil))bis(metan-1-il-1-iliden)bis (hidrazin-2,1-diiliden))bis(3,4-dimetil-2,3-dihidrotyazol-5-karboksilat) , (2Z,2'Z)-dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(1,1'-(4,4'-(2-(1-(4-((E)-1-((Z)-(5-(etoksikarbonil)-3,4-dimetiltiyazol-2(3H)-iliden) hidrazono) etil) fenoksi)-3-(4-((Z)-1-((Z)-(5-(etoksikarbonil)-3,4-dimetiltiyazol-2(3H)-iliden) hidrazono) etil) fenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(oksi) bis (4,1-fenilen))bis(etan-1-il-1-iliden) bis (hidrazin-2,1-diiliden))bis(3,4-dimetil-2,3-dihidrotyazol-5-karboksilat) ve (2Z,2'Z)-dietil 2,2'-((2Z,2'Z)-(6,6'-((Z)-2,3-bis((4-bromo-2- ((E)- ((Z)-(5-(etoksikarbonil)tiyazol-2(3H)-iliden)hidrazono)metil)fenoksi)metil)but-2-en-1,4-diil)bis (oksi)bis(3-bromo-6,1-fenilen))bis(metan-1-il-1-iliden)bis(hidrazin-2,1-diiliden)) bis (2,3-dihidrotyazol-5-karboksilat) bileşikleri elde edilmiştir.

Yine sentezlenen tiyosemikarbazonların asetikanhidrid ile gerçekleştirilen halka kapanması sonucu 5 adet 1,3,4-tiyadiazol türevi (148 tipi 2 adet, 151 tipi 3 adet) N,N-(5,5'-(6,6'-(2-(1,3-bis(2-(5-asetamido-3-asetil-2,3-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-2-il)-4-bromofenoksi)propan-2-iliden)propan-1,3-diil) bis (oksi) bis (3-bromo-6,1-fenilen)) bis (4-asetil-4,5-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-5,2-diil)diasetamid, N,N-(5,5'-(4,4'-(2,3-bis((4-(5-asetamido-3-asetil-2,3-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-2-il)-2-metoksifenoksi)metil)but-2-en-1,4-diil)bis(oksi) bis (3-metoksi-4,1-fenilen)) bis (4-asetil-4,5-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-5,2-diil) diasetamid, N,N-(5,5'-(6,6'-(2-(1,3-bis(2-(3-asetil-5-(N-metilasetamido)-2,3-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-2-il)-4-bromofenoksi) propan-2-iliden)propan-1,3-diil) bis (oksi) bis (3-bromo-6,1-fenilen)) bis (4-asetil-4,5-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-5,2-diil)bis(N-metilasetamid),N,N-(5,5'-(4,4'-(2,3-bis((4-(3-asetil-5-(N-metilasetamido)-2,3-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-2-il)-2-metoksifenoksi)metil)but-2-en-1,4-diil) bis (oksi) bis (3-metoksi-4,1-fenilen)) bis 4-asetil-4,5-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-5,2-diil)bis(N-metilasetamid) ve N,N-(5,5'-(2,2'-(2(1,3-bis (1-(3-asetil-5-(N-metilasetamido) -2,3- dihidro -1,3,4- tiyadiazol-2-il)-naftalen-2-iloksi) propan-2-iliden)propan-1,3-diil) bis (oksi) bis (naftalen-2,1-diil)) bis(4-asetil-4,5-dihidro-1,3,4-tiyadiazol-5,2-diil)bis(N-metilasetamid) bileşikleri sentezlenmiştir.

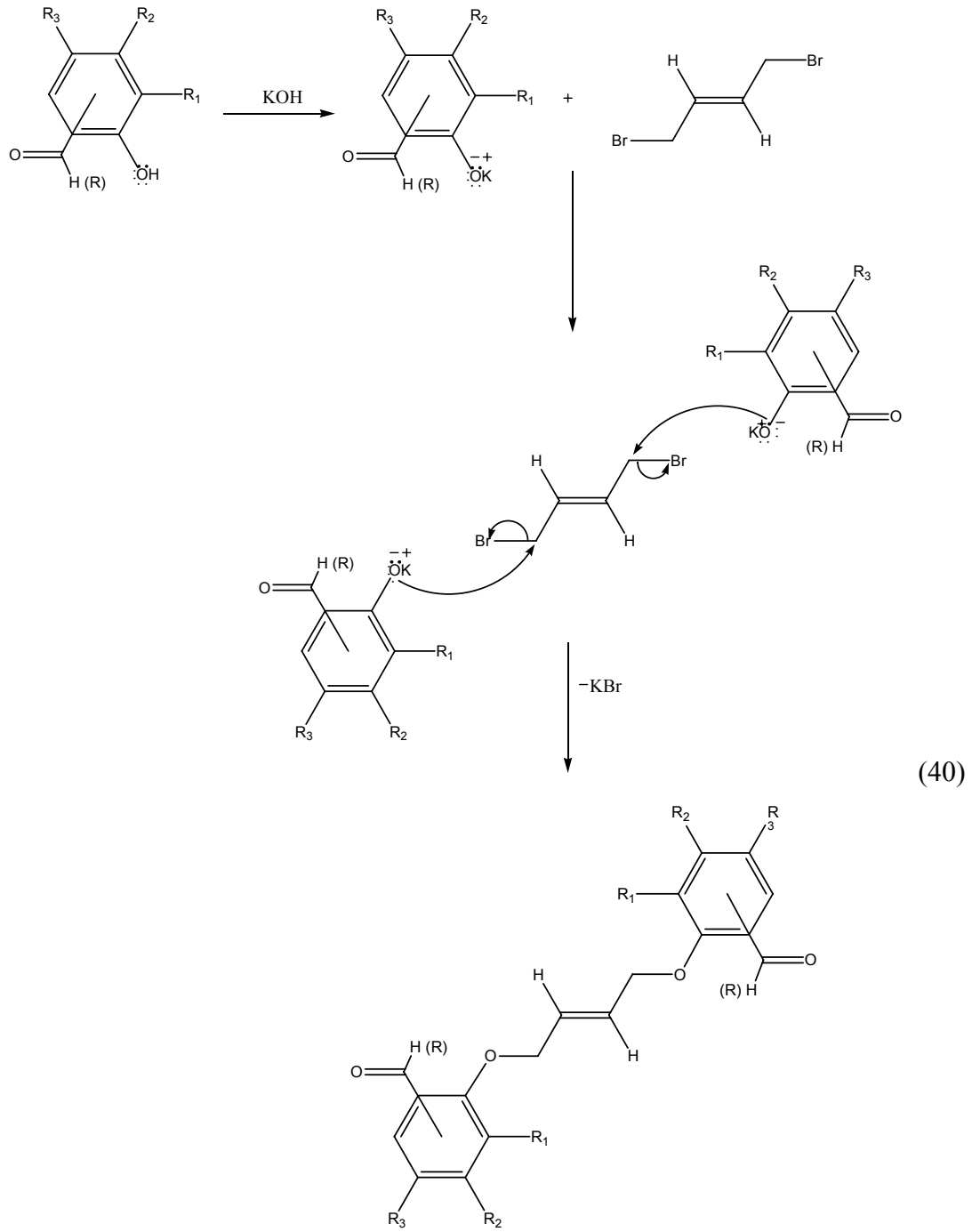
Çalışmamızın son bölümünde orijinal nitelikte olan 3 adet nitril türevinden (155, 156 ve 159 bileşiği) tiyosemikarbazonlar ile gerçekleşen ve bir ara kademe oluşumu üzerinden yürüyerek bir halka kapanması sonucu 3 adet 2-amino 1,3,4-tiyadiazol türevi (160, 161, 162 bileşiği) 5,5'-(2,2'-(2-(1,3-bis(2-(5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-il)fenoksi)propan-2-iliden)propan -1,3-diil)bis(oksi)bis(2,1-fenilen))bis(1,3,4-tiyadiazol-2-amin), (E)-5,5'-(but-2-en-1,4-diilbis(tiyodiil))bis(1,3,4-tiyadiazol-2-amin) ve 5,5'-(2-(1,3-bis(5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-iltiyo)propan-2-iliden)propan-1,3-diil)bis(tiyodiil)bis(1,3,4-tiyadiazol-2-amin) bileşikleri elde edilmiştir.

Orijinal nitelikteki bileşiklerin sentezi sırasında reaksiyon şartlarına ilişkin sıcaklık, reaksiyon süresi ve çözücü ortamı gibi optimum reaksiyon şartları belirlenmiştir. Bu çalışmada sentezlenen di- ve tetra- tiyosemikarbazon türevlerinin (99,105,111 ve 116 tipi) kloro aseton, 1,3-di kloro aseton, bromo etil asetat, kloro asetilklorür ve bromo asetofenon gibi  $\alpha$ -halojeno karbonil bileşikleri ile siklizasyon reaksiyonları incelenmiş; bu bileşiklerin tümünde hedeflenen substitüe 1,3-tiyazol türevi elde edilmesi, IR spektrumlarından ve oluşan bileşiklerin tiyosemikarbazon türevlerinin erime noktalarından farklı erime noktası gösterdikleri teyit edilmesine karşın elde edilen bileşiklerin çözünürleştirmede karşılaşılan zorluklar nedeniyle idendifikasyonuna yönelik  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  ve kütle

spektrumları alınamamış ve bu nedenle sentezlenen bu türden bileşikler tez içeriğine alınmamıştır. Buna karşın nisbeten çözünürleştirme zorluklarının aşıldığı etil-2-kloro asetoasetik ester ve etil bromo piruvat ile tiyosemikarbazonların halka kapanması sonucu oluşturdukları 1,3-tiyazol türevleri, bu türlerin yapıları spektroskopik verilerle alternatif olarak bulunabilecekleri moleküler yapıları teyit edici spektral veriler ve yorumlar sunulmuştur.

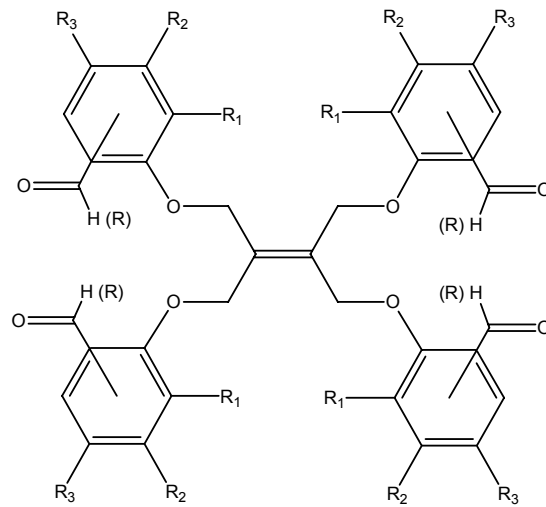
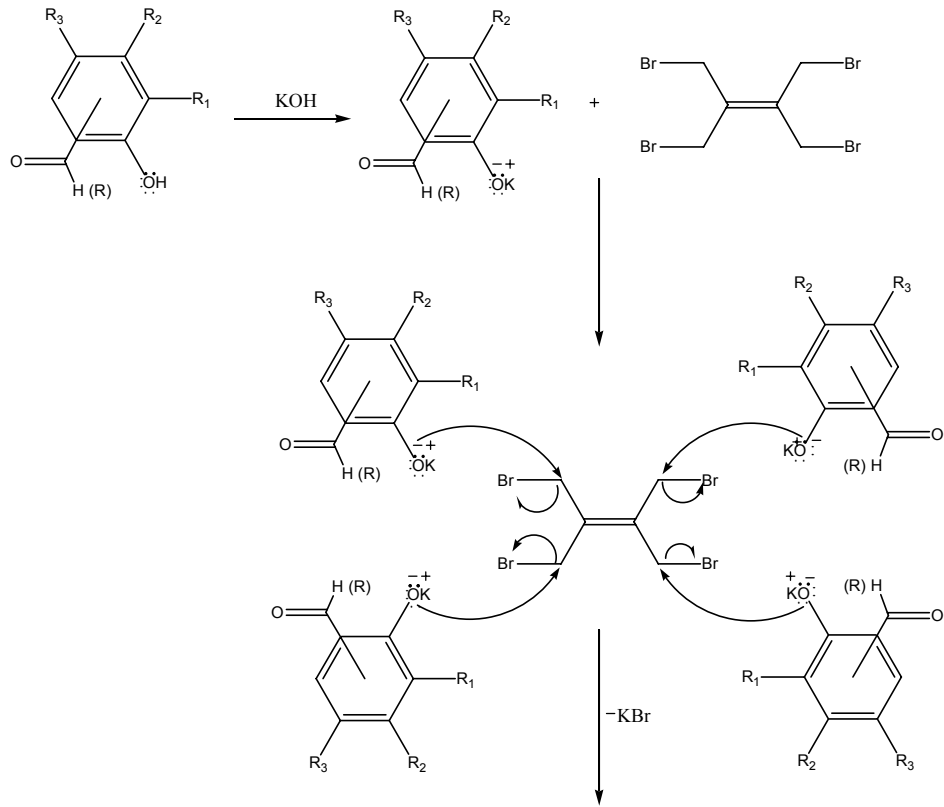
Çalışmamızda sentezlenen 50 adet orijinal nitelikteki bileşiklerin gruplar halinde çeşitli bakteri ve mantar canlılarına karşı özellikleri incelenmiş ve bunlara ilişkin biyokimyasal ve biyolojik veriler ilerleyen bölümde sunulmuştur. Bileşiklerin kanser etkilerine ilişkin özellikleri; bu bileşiklerin ve bu bileşiklerden elde edilen metal kompleksleri ile karşılaştırmalı olarak süren kanser etkilerini araştırma çalışması halen sürdürülmektedir.

Çalışmamızın ilk bölümünde anahtar nitelikteki bileşikler olan 86 ve 92 tipi aldehid ve keton türevleri; trans-1,4-dikloro-2-buten'in ve/veya eten-1,1,2,2-tetra metilen tetra-il tetra bromür'ün KOH ile susuz mutlak alkol ortamında ayrı ayrı 5-bromo salisilaldehid, vanilin (4-hidroksi-3-metoksi benzaldehid), 2-hidroksi-1-naftaldehid, 3,5-dikloro salisilaldehid, 4-hidroksi asetofenon ve 4-hidroksi benzofenon ile reaksiyonundan elde edilmiştir. Bu bileşiklerin eldesine ilişkin reaksiyon yürüyüşü aşağıda verilmiştir. Denklem 40 ve Denklem 41



86

Bileşik No	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
87	H	H	H	Br
88	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
90	CH <sub>3</sub>	H	H	H
91	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H



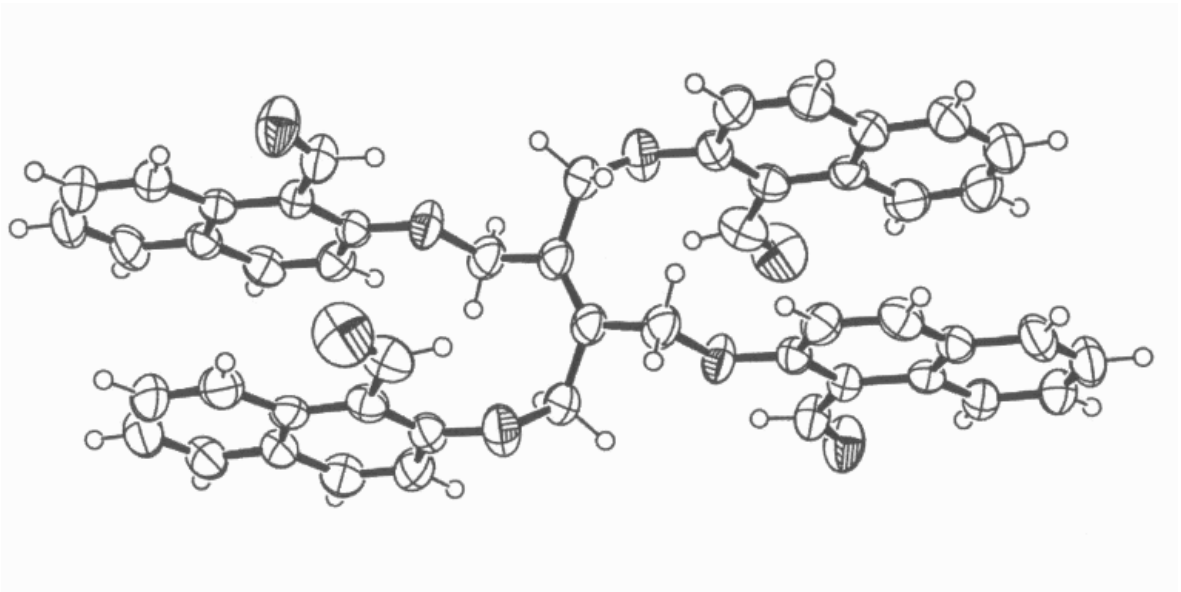
92

Bileşik No	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
93	H	H	H	Br
94	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
96	H	Cl	H	Cl
97	CH <sub>3</sub>	H	H	H
98	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H

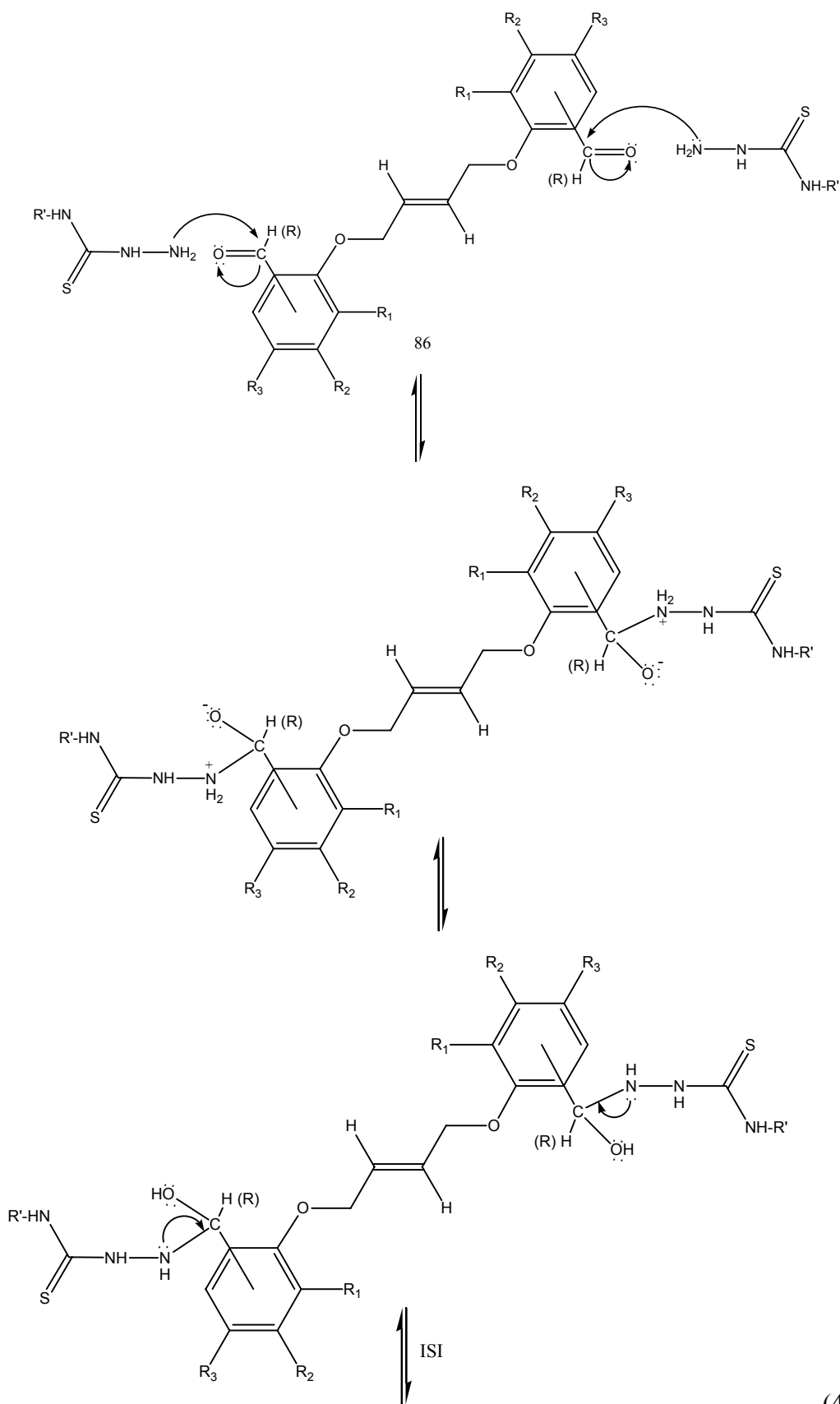


Reaksiyon tipik bir nükleofilik yer değiştirme olup; bir baz etkisi ile oluşturulan fenoksit nükleofili ile bromür nükleofilinin yerdeğiştirmesi üzerinden yürüyen bir reaksiyon olup bileşiklerin eldesine ilişkin literatürdeki yöntem çalışmamızda aynen uygulanmıştır.

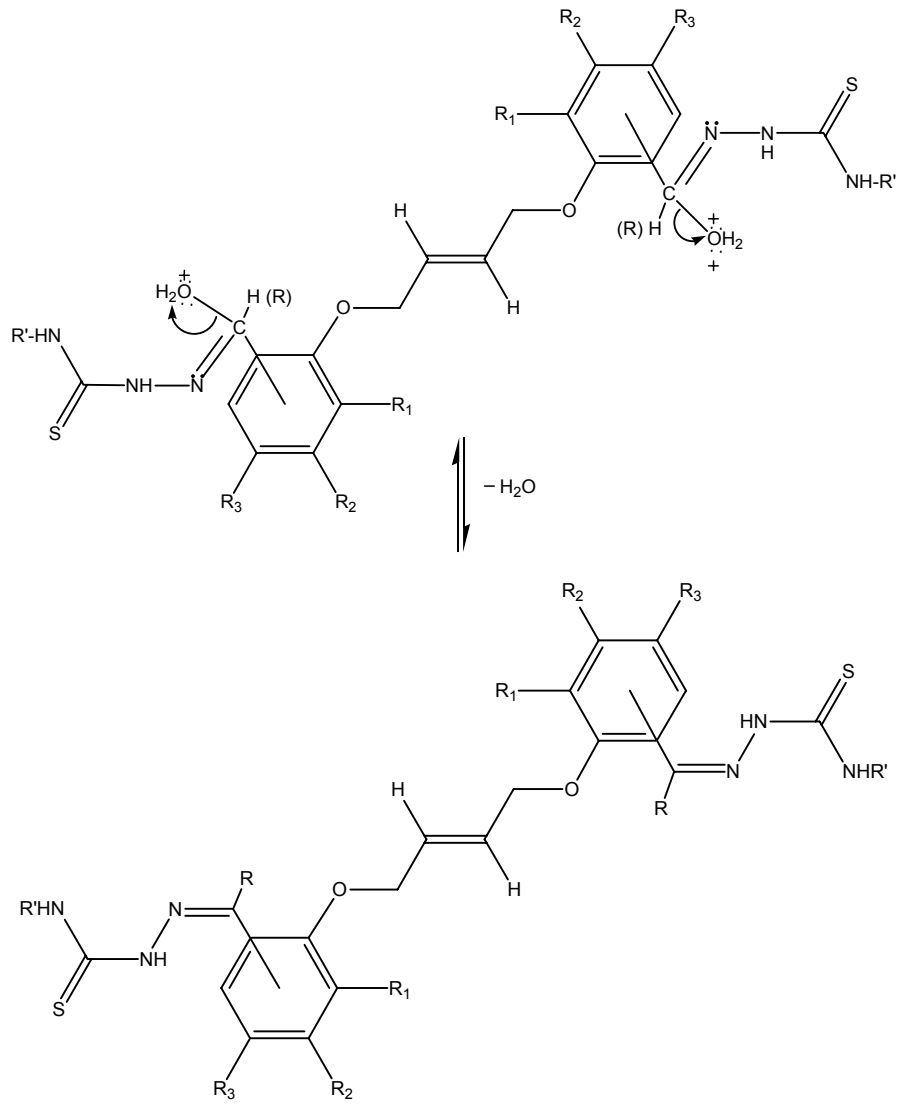
Elde edilen 86 ve 92 tipi bileşiklerden olan naftaldehid türevinin elde edilen kristal formuna ait X-ışını difraksiyonu ile elde edilmiş ORTEP diyağramı ve kristal örgüsü incelendiğinde naftaldehid fonksiyonlarından iki tanesinin çifte bağ düzleminin üstünde paralel şekilde, diğer iki naftaldehid fonksiyonu ise çifte bağ düzleminin altında paralel şekilde yönlendiği ve Z-izomer formunda bulunduğu görölmüştür.



Çalışmamızın ana iskeletini oluşturan tiyosemikarbazonların sentezi ise 86 ve 92 tipi muhtelif aldehid ve ketonların tiyosemikarbazit ve 4-metil tiyosemikarbazitle reaksiyonundan elde edilmiştir. 4-fenil tiyosemikarbazitle tiyosemikarbazon oluşumuna yönelik çabamız fenil halkasının moleküle girmesi ile oldukça kalabalık moleküler yapı oluşumu sebebiyle gerçekleştirilememiş, çok düşük verimler, polimer oluşumu ve izalasyon sorunu nedeniyle başarısızlığa uğramıştır. Ayrıca 103 bileşiğinde karşımıza çıkan çözünlük problemleri nedeniyle idendifiye edilememiş ve bu nedenle de çalışmamızın dışında kalmıştır. Tiyosemikarbazonlara ilişkin reaksiyon yürüyüşü klasik bir karbonil bileşiğine nükleofilik katılma ve eliminasyon reaksiyonu olup, reaksiyon tiyosemikarbazitin hidrazin ucundan (<sup>1</sup>N nolu azot atomu) nükleofilik saldırı olarak karbonil karbonuna doğru gerçekleşir. Reaksiyon yürüyüşü aşağıdaki reaksiyonlar gereği yürür. Denklem 42 ve Denklem 43

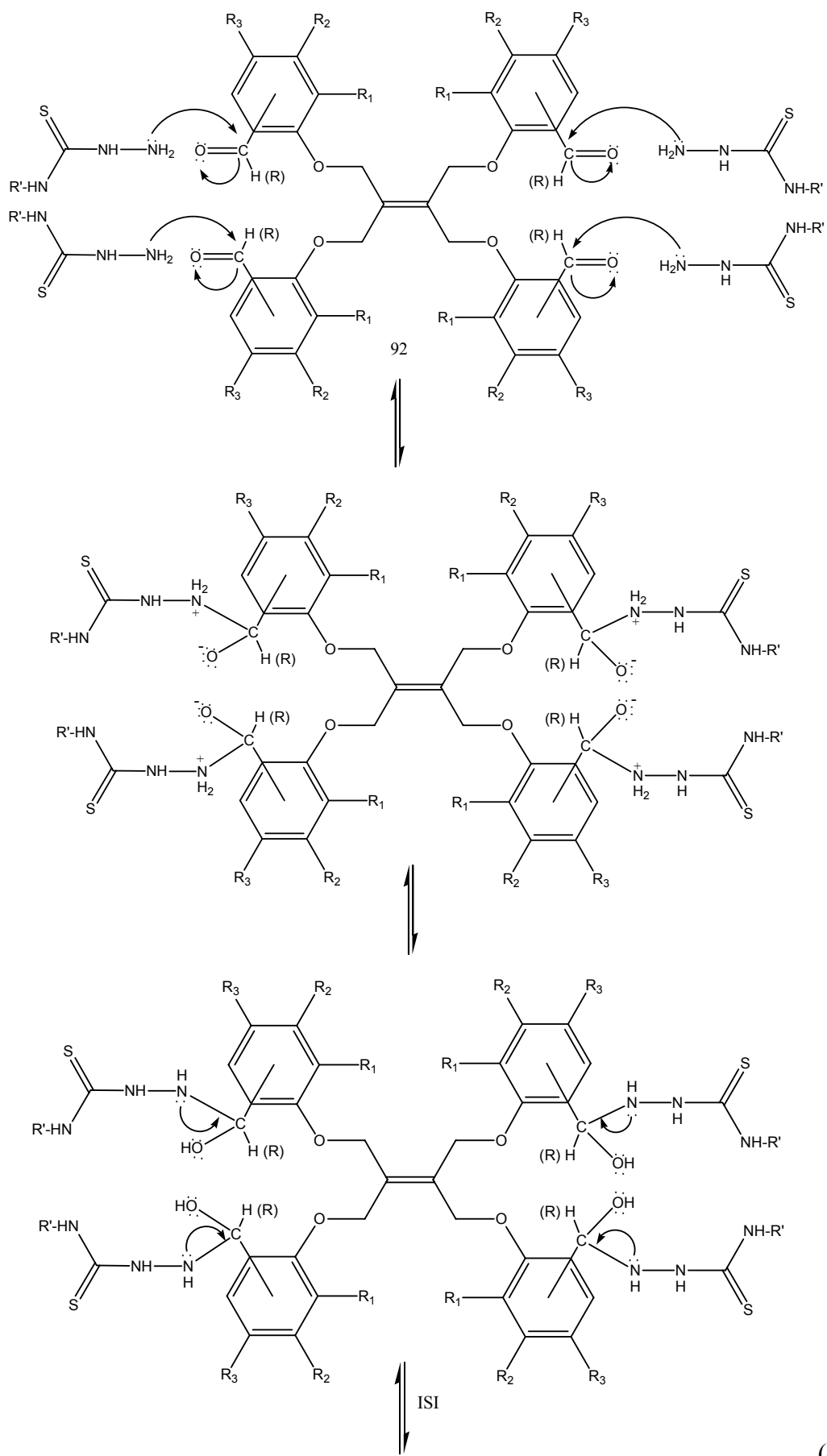


(42)

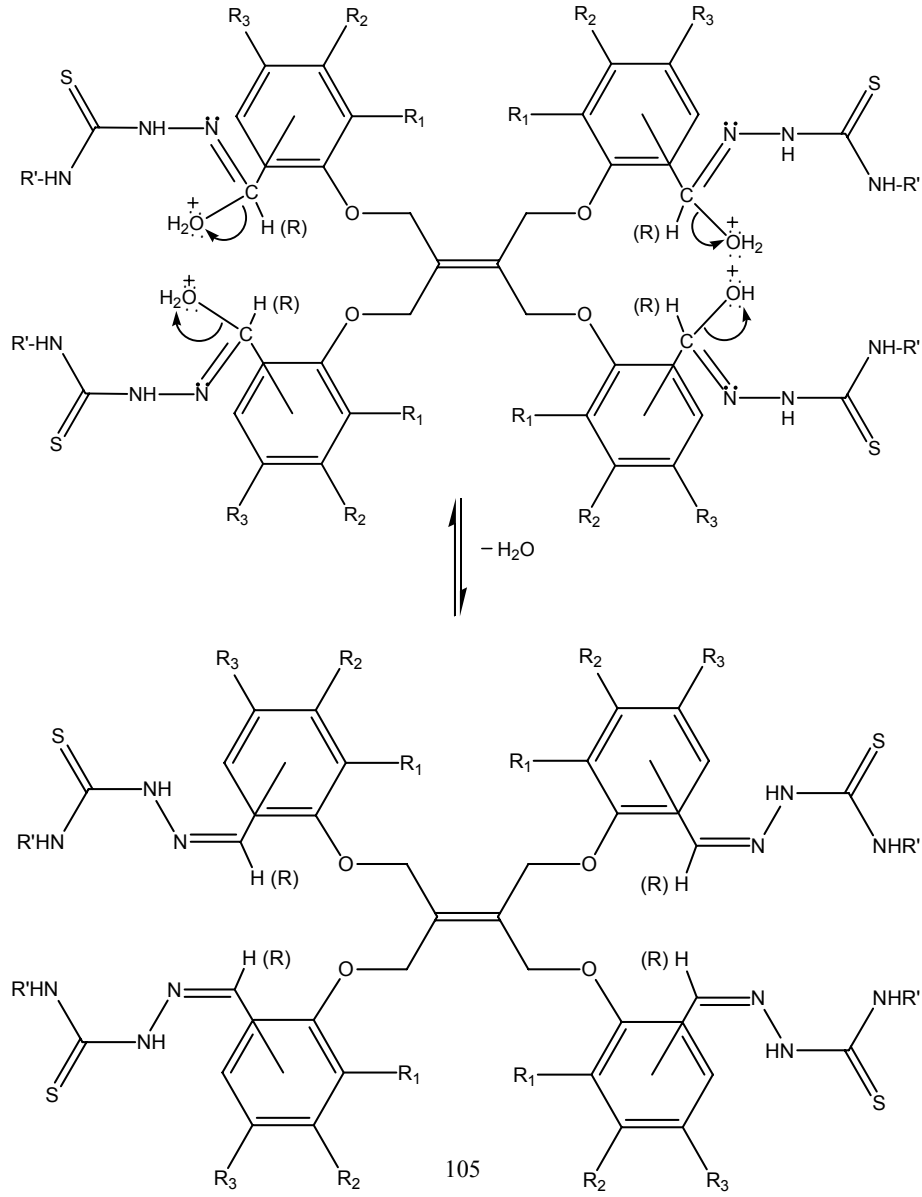


99

Bileşik No	R	R'	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
101	H	H	H	H	Br
102	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
104	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
112	H	CH <sub>3</sub>	H	H	Br
113	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H
115	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H



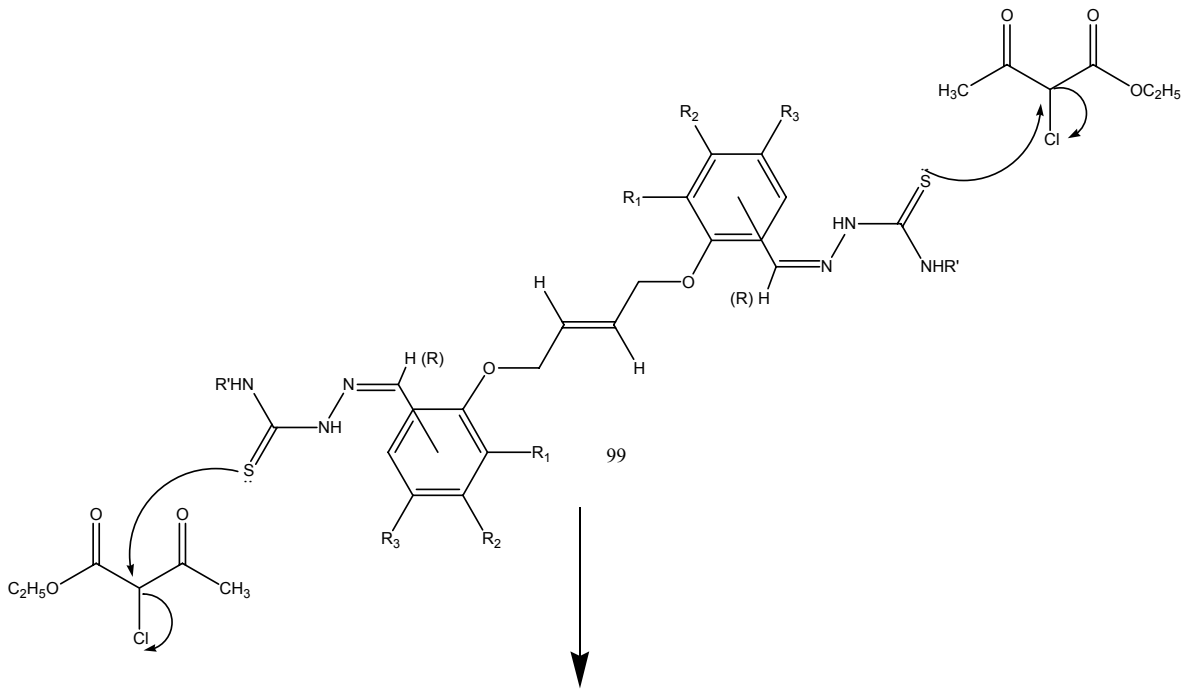
(43)

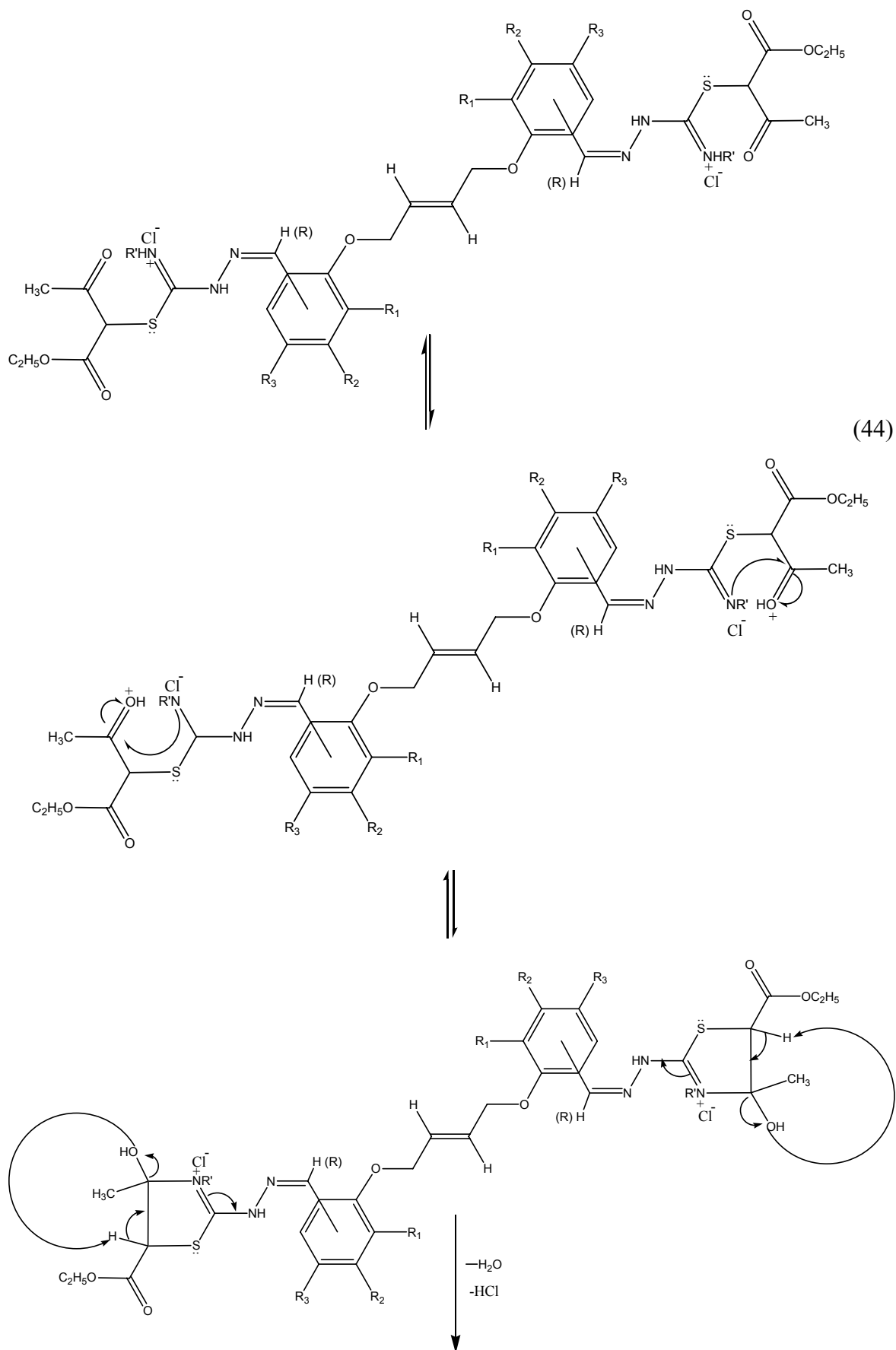


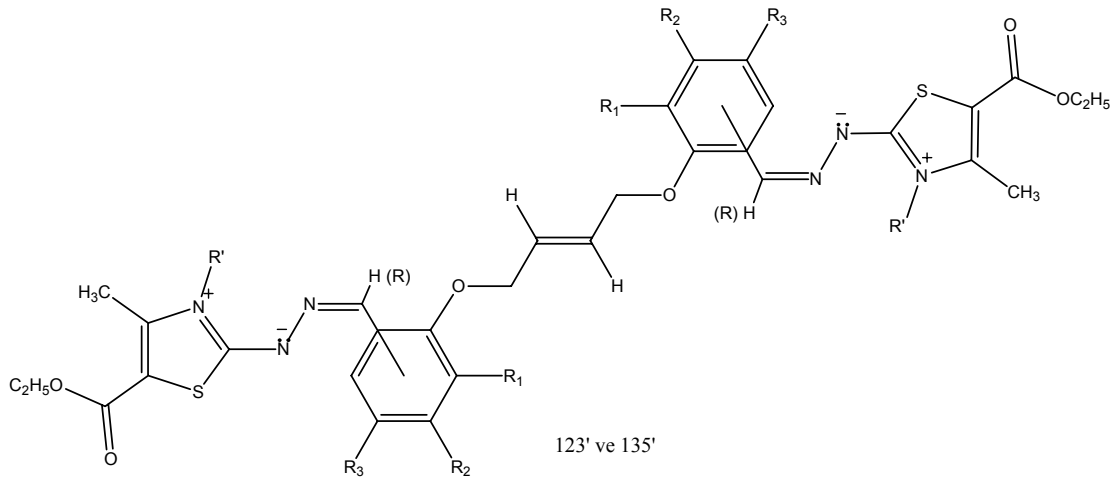
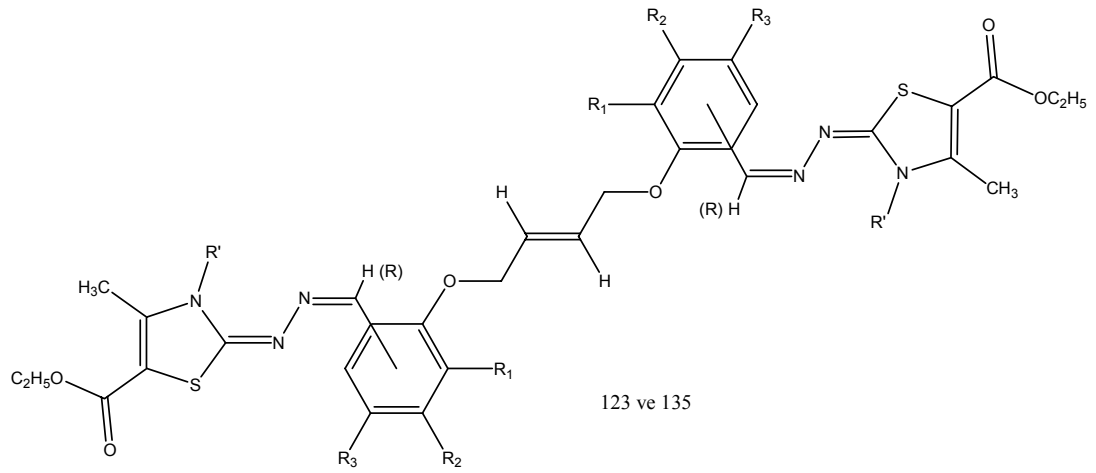
Bileşik No	R	R'	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
107	H	H	H	H	Br
108	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
110	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
117	H	CH <sub>3</sub>	H	H	Br
118	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H
120	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H

Bu reaksiyon gereği 99, 105, 111 ve 116 tipi 15 adet tiyosemikarbazon türevi elde edilmiştir.

Çalışmamızın tiyosemikarbazonların reaksiyonlarının incelenmesine yönelik bölümünde tiyosemikarbazonların (99, 105, 111 ve 116 tipi bileşikler) kloro aseton, 1,3-di kloro aseton, bromo etil asetat, kloro asetilklorür ve bromo asetofenon gibi  $\alpha$ -halojeno karbonil bileşikleri ile Hantzsch reaksiyonu gereği reaksiyona sokulmuş ve karşılık gelen 1,3-tiyazollerin sentezi amaçlanmıştır. Ancak bu reaksiyonlar sonucu elde edilen ürünlerde karşımıza çıkan çözünürleştirme zorlukları nedeniyle identifikasyonları ve yapı aydınlatmaları gerçekleştirilememiştir. Sadece bu bileşiklere ilişkin IR verileri elde edilmiş, diğer spektral veriler elde edilemediği için burada sunulamamış ve dolayısıyla çalışmamızın dışında kalmıştır. Buna karşın aynı reaksiyon etil-2-kloro asetoasetik esterle denendiğinde 4-metil-5-etoksi karbonil-2,3-dihidro-1,3-tiyazol türevleri (123, 130, 135 ve 140 tipi) elde edilmiştir. Ancak 126 ve 134 bileşiğinde çıkan polimerizasyon ve çözünürleştirme zorlukları nedeniyle idendifiye edilememiş ve dolayısıyla yapısı aydınlatılamamış, bu nedenle de çalışmamızın dışında kalmıştır. Aynı yukarıda söz konusu tiyosemikarbazonların etil bromo piruvat ile reaksiyonundan 4-etoksi karbonil-2,3-dihidro-1,3-tiyazol bileşiği (145 bileşiği) tek örnek olarak identifiye edilmiş ve yapısı aydınlatılabilmıştır. 4-metil-5-etoksi karbonil-2,3-dihidro-1,3-tiyazol türevlerinin (123, 130, 135 ve 140 tipi) eldesine ilişkin reaksiyon yürüyüşü aşağıdaki şekilde gösterilebilir. Denklem 44 ve Denklem 45

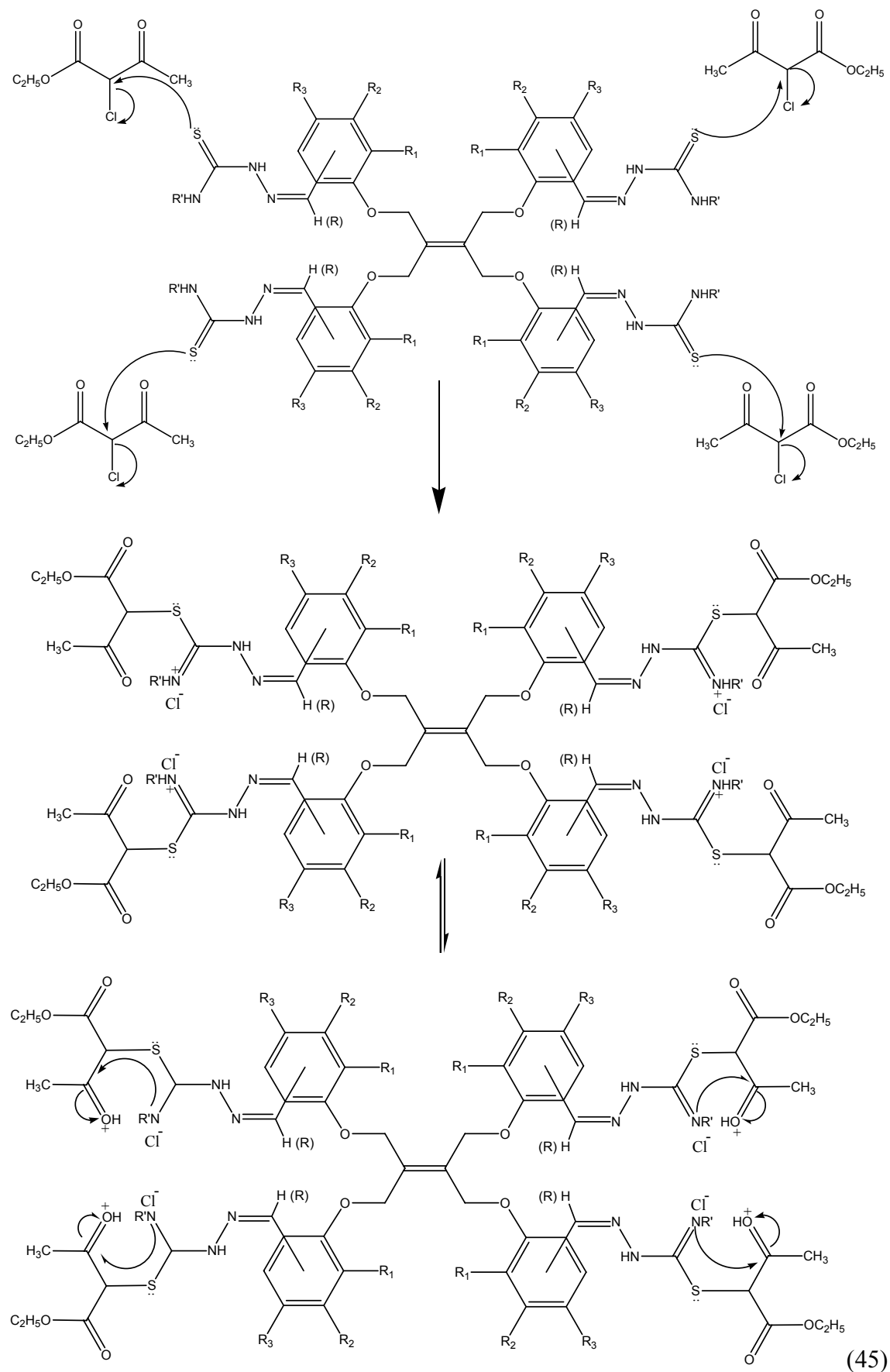


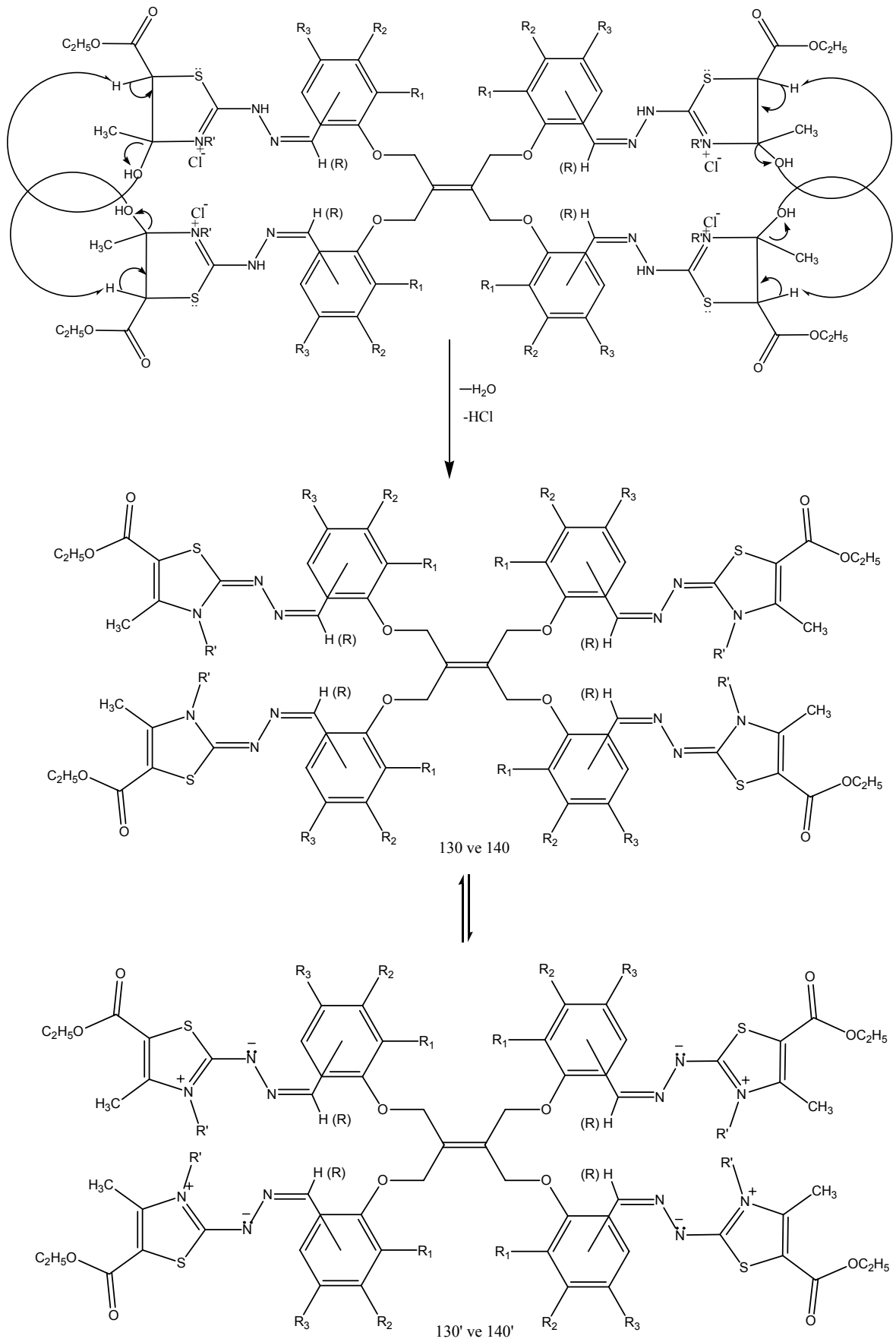




Bileşik No	R	R'	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
124	H	H	H	H	Br
125	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
127	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
136	H	CH <sub>3</sub>	H	H	Br
137	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H
139	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H



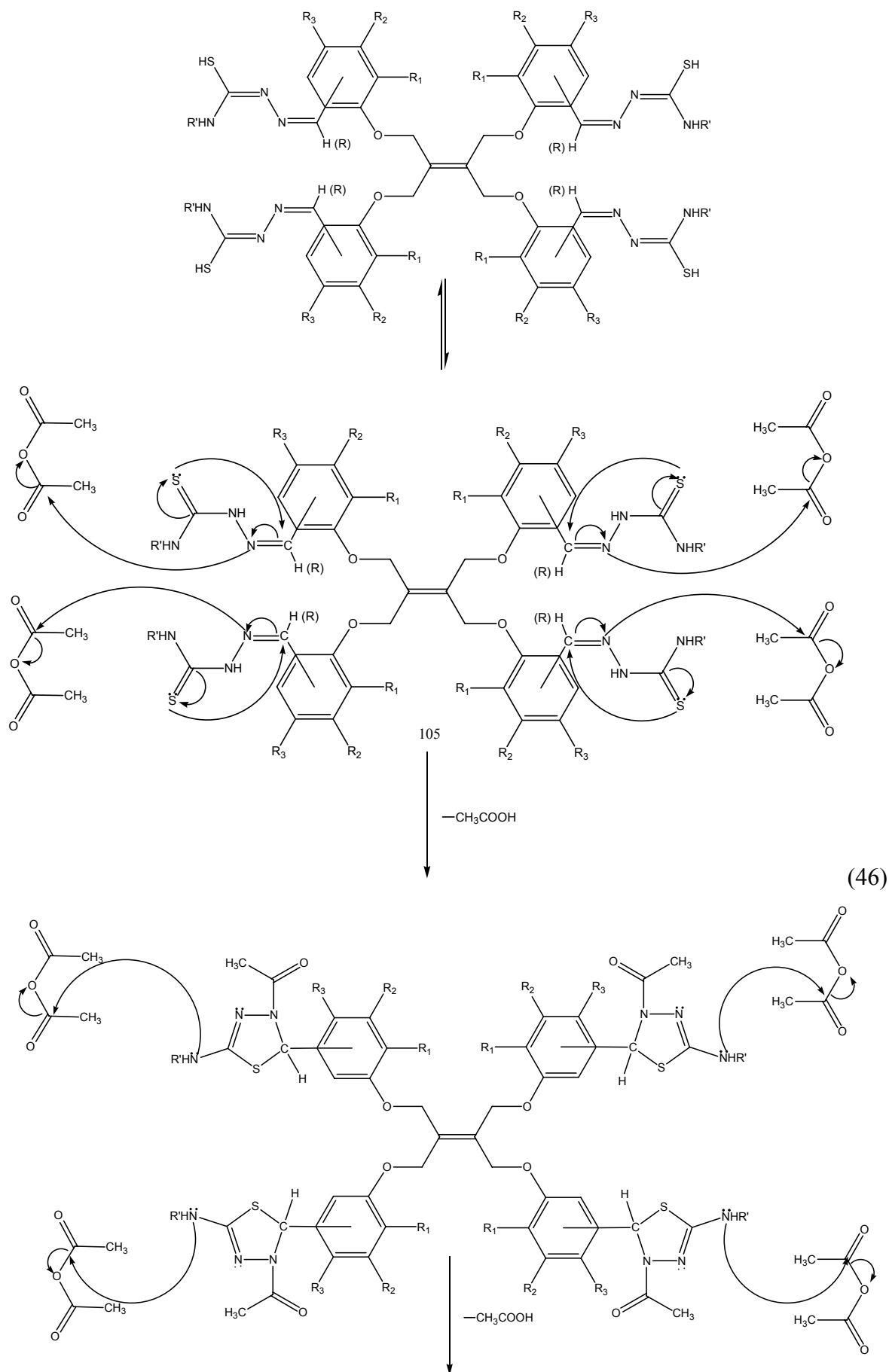


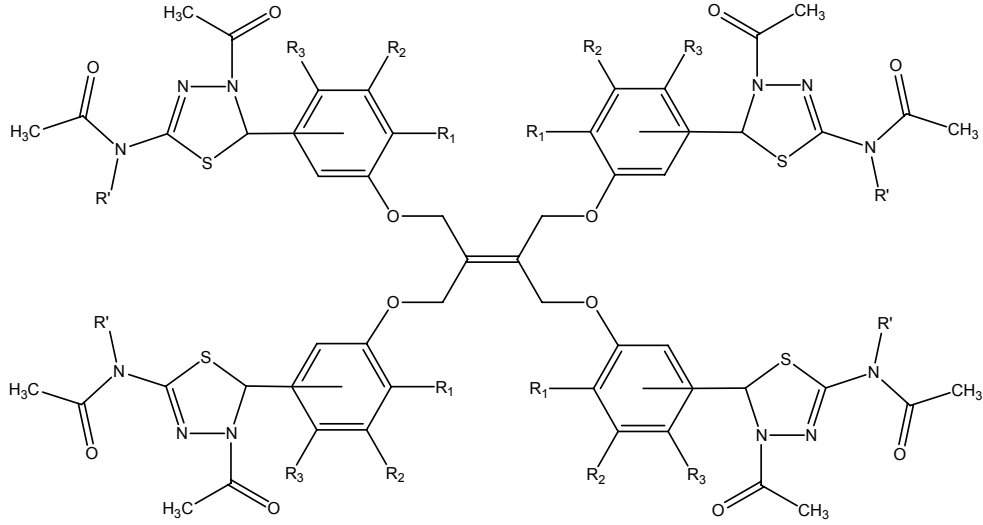


Bileşik No	R	R'	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
131	H	H	H	H	Br
132	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
141	H	CH <sub>3</sub>	H	H	Br
142	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H
144	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H

Bir siklo kondenzasyon reaksiyonu niteliğini taşıyan bu oluşum üç intermediat basamağı içerir. Genel olarak Hantzsch reaksiyonu olarak bilinen tiyoamidlerin  $\alpha$ -halojeno aldehid yada  $\alpha$ -halojeno ketonlarla verdiği ve 1,3-tiyazol oluşumuna yol açan Hantzsch reaksiyonu niteliğini taşımaktadır. Bu reaksiyon mekanizmasında  $\alpha$ -halojenokarbonil bileşiğinin halojen atomu ile tiyosemikarbazonun 3-pozisyonundaki tiyoamidlerdeki benzer kükürt atomuyla nükleofil süstitüsyona uğrar. Ardından oluşan iminyum tuzu üzerinden proton transferi gerçekleşir ve sonuçta siklizasyonun ara ürünü olan 4-hidroksi-4,5-dihidro-1,3-tiyazol oluşur. Mekanizmanın ilerleyen basamağında suyun asid katalizli eliminasyonu ile 4,5-disubstitüe ve/veya 4-substitüe tiyazol oluşumu gerçekleşir. Bu mekanizmada oluşan orijinal nitelikli ürünler için iki tautomerik nitelikli formlar söz konusudur. Elde ettiğimiz spektral veriler ve moleküle ait fiziksel parametreler tiyazol molekülünün 2-pozisyonunda ekso-imin formunda olduğu yönündedir.

Tiyosemikarbazonun bir başka siklizasyonu asetik anhidrid ile denenmiş ve karşın olan 148 ve 151 tipi 5 adet 4-asetil-2-asetil amino-4,5-dihidro-1,3,4-tiyadiazol türevleri elde edilmiştir. Bu bileşiklere ilişkin reaksiyon yürüyüşü aşağıda sunulmuştur. Denklem 46





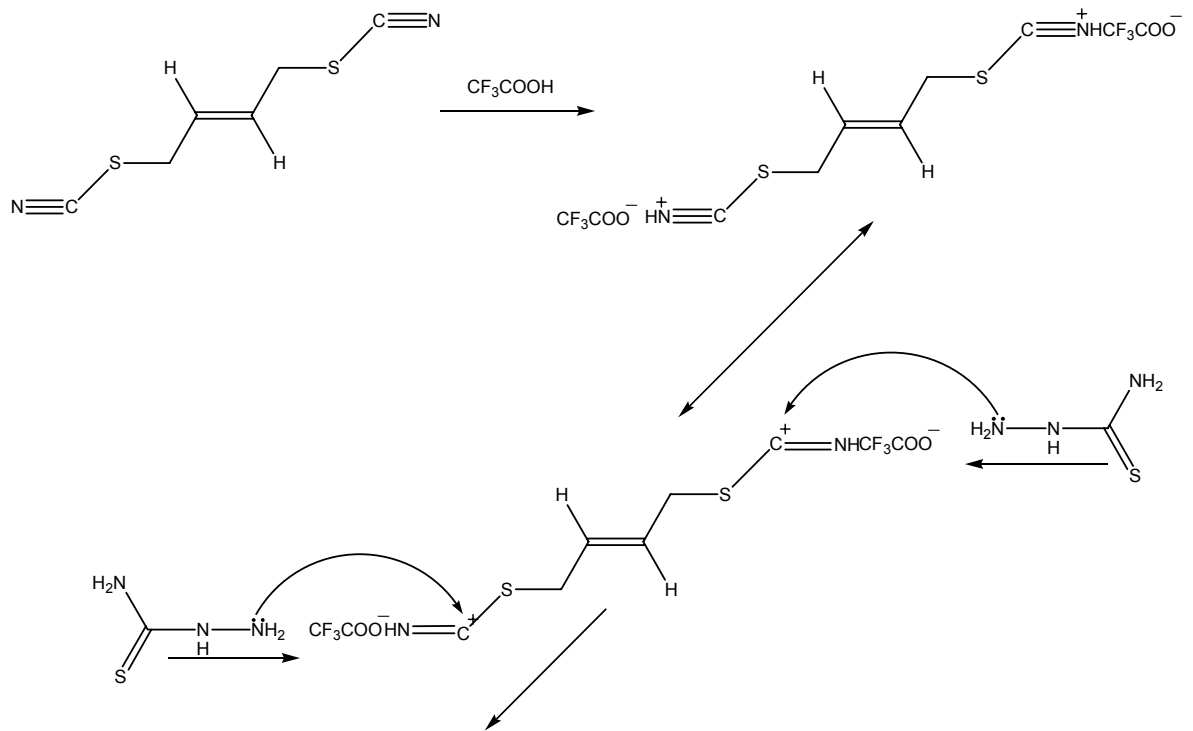
148 ve 150

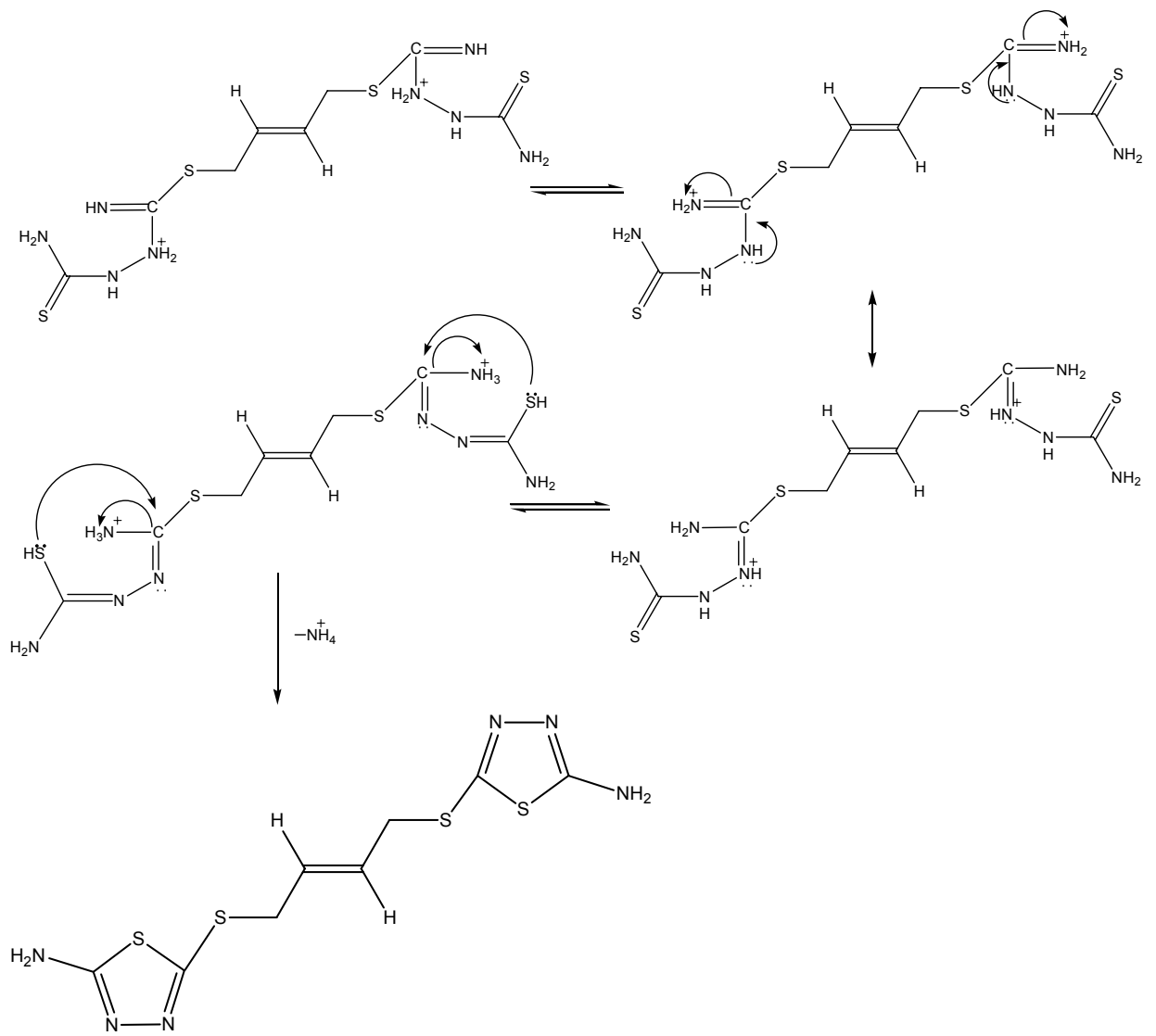
Bileşik No	R'	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
149	H	H	H	Br
150	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
152	CH <sub>3</sub>	H	H	Br
153	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H

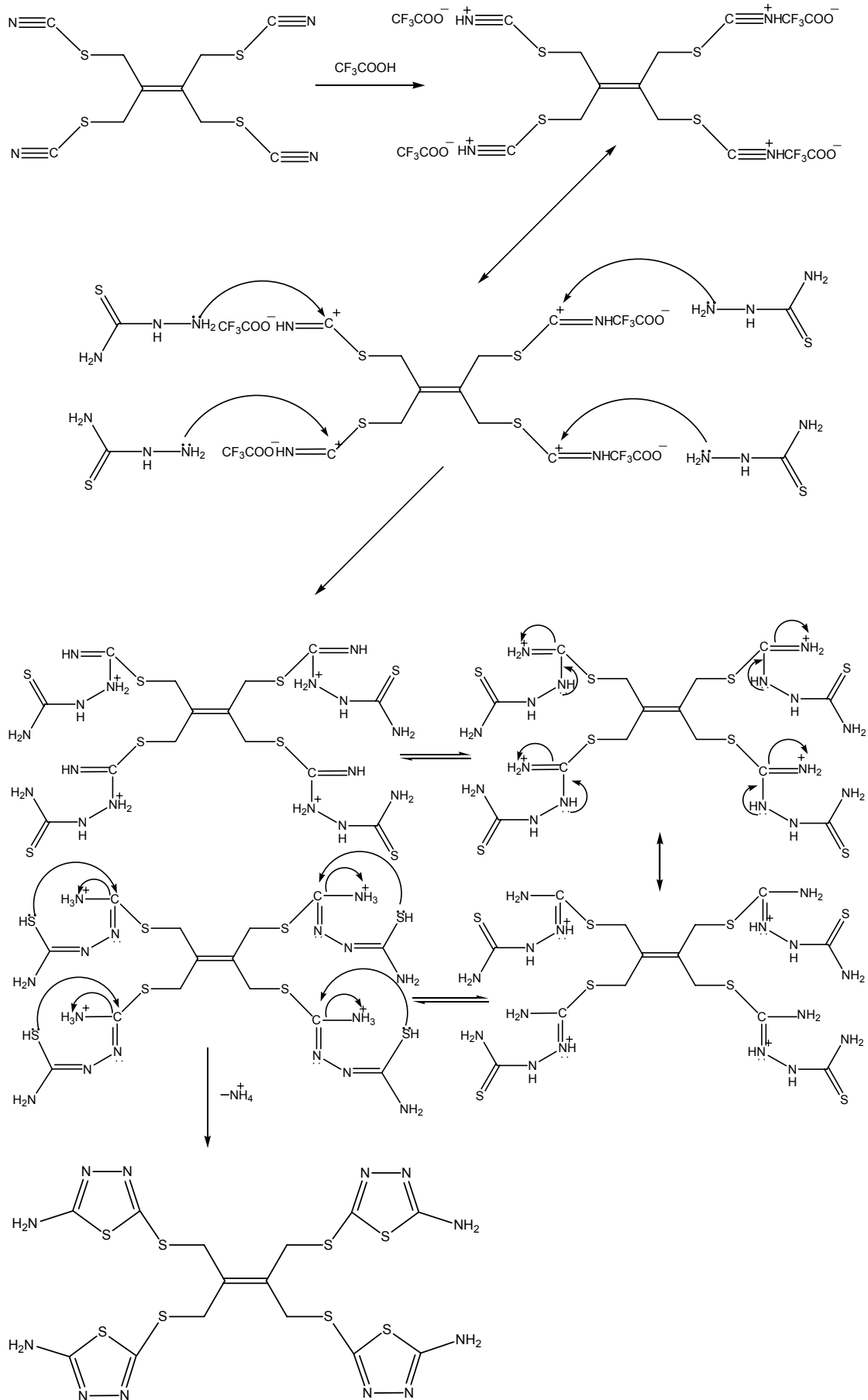
Bu reaksiyonda tiyosemikarbazonların alternatif iki tautomerik formundan herhangi biri dikkate alınarak azometin grubunda yer alan azot atomuna açıl grubu saldırısı üzerinden yürüdüğü ve ardından kükürt atomunun azometin karbonuna nükleofilik saldırısı ile halka kapanmasının gerçekleştiği düşünülmektedir. Ortamda asetik anhidridin aşırısının kullanılması sebebiyle elektrofilik nitelikteki ikinci asetil grubunun saldırısı oluşan tiyadiazol halkasının 2-pozisyonundaki amino azotuna doğru gerçekleştiği spektral verilerle de teyit edilmektedir. Bu reaksiyonda reaksiyon mekanizmasında gösterdiğimiz şekilde biri tiyadiazol halkasının 4-pozisyonundaki (<sup>4</sup>N<sub>endo</sub>) halka azotunda ve diğeri 2-pozisyonundaki (<sup>2</sup>N<sub>ekso</sub>) amino azotunda olmak üzere iki pozisyonda asetillenme gerçekleşmekte; diğeri yandan asetillenme sonucu 2-amino grubunda bazlık hızla düştüğü için nükleofil merkez özelliği kaybolduğundan ileri bir asetillenmenin gerçekleşmediği elde edilen spektral verilerle anlaşılmaktadır.

Son derece kalabalık ve rijit moleküller olmaları sebebiyle 148 ve 151 tipi bileşiklerin eldesinde 10 adet tiyosemikarbazonun bu reaksiyon gereği asetilenmiş, ancak bunlardan sadece 5-bromo salisilaldehid tiyosemikarbazon (107), vanilin (4-hidroksi-3-metoksi benzaldehid) tiyosemikarbazon (108) ve bunların 4-metil tiyosemikarbazon türevlerini (117 ve 118) ve naftaldehid 4-metil tiyosemikarbazon türevlerinin asetik anhidridle siklizasyon reaksiyonları elde edilebilmiş ve bu siklizasyon reaksiyona ilişkin optimum reaksiyon şartları deneysel bölümde ayrı ayrı sunulmuştur.

Bir nitril ve/veya tiyosyanat türevi olan literatürdeki [66] yönteme göre sentezlenen 155, 156 ve 159 bileşikleri tiyosemikarbazitle reaksiyona sokularak çalışmamızın son bölümünde 2-amino-1,3,4-tiyadiazol türevlerine (160,161 ve 162) varılmıştır. Reaksiyon yürüyüşü Denklem 47, Denklem 48 ve Denklem 49'da gösterilmiştir.









Bu reaksiyonlarda literatürel veriler [71] trifloroasetik asidin katalitik etkisi altında oluşan iminyum karbonuna tiyosemikarbazitin hidrazin ucundan nükleofilik saldırısı ile gerçekleşen bir amonyum eliminasyonu üzerinden halka kapanmasının olduğu öngörülmektedir.

Sentezlenen orijinal nitelikteki 50 bileşikten çözünürlüğü gerçekleştirilen 35'nin biyolojik aktiviteleri toplu olarak incelenmiş, sonuçlar gruplar halinde tablolara yansıtılmıştır. Biyolojik aktivite incelemeleri agar kuyucuk difüzyon yöntemine göre 7 kadar bakteri türüne karşı test edilmiştir.

Table 53 Bazı sentezlenen bileşiklerin antimikrobiyal aktiviteleri.

No	Çözücü	Stok Çöz (mg/1ml)	Test Çöz. (mg /50 µl)	Microorganizmalar ve inhibisyon bölgeleri (mm)						
				Eco	Kp	Pa	Ef	Sa	Bs	Ca
101	DMF	10,9	545	-	-	-	-	-	-	-
102	"	10,2	510	-	-	-	-	-	-	-
104	"	10,0	500	-	-	-	-	-	-	-
107	"	10,7	535	+	+	+	-	-	-	-
108	"	11,9	595	+	+	+	-	-	-	-
109	"	11,1	555	+	+	+	-	-	-	-
110	"	14,0	700	+	+	+	-	-	-	+
112	DMSO	10,0	500	+	+	+	+	-	-	-
113	DMF	10,4	520	-	-	-	-	-	-	-
114	"	10,0	500	-	-	-	-	-	-	-
115	"	10,4	520	-	-	-	-	-	-	-
117	"	9,0	450	-	-	-	-	-	-	-
118	"	9,2	450	-	-	-	-	-	-	-
119	"	10,0	500	-	-	-	-	-	-	-
120	"	10,2	510	-	-	-	-	-	-	-
124	"	10,2	510	+	+	+	-	-	-	-
125	"	10,0	500	+	+	+	-	-	-	-
127	"	7,4	370	-	+	-	-	-	-	-
131	"	10,5	525	-	-	-	-	-	-	-
132	"	8,7	435	-	+	+	-	+	-	-
136	"	13,0	650	-	-	-	-	-	-	-
137	"	9,8	490	-	-	-	-	-	-	-
138	"	6,1	310	-	-	-	-	-	-	-
139	"	10,2	510	-	-	-	-	+	-	-
141	"	13,0	650	-	+	-	-	-	-	+
142	"	10,7	535	-	+	-	-	-	-	-
144	"	10,4	520	-	-	-	-	-	-	-

Tablo 53'ün devamı

No	Çözücü	Stok Çöz (mg/1ml)	Test Çöz. (mg/50 µl)	Microorganizmalar ve inhibisyon bölgeleri (mm)						
				Eco	Kp	Pa	Ef	Sa	Bs	Ca
145	Klorof.	9,4	475	+	+	+	+	-	-	-
149	"	4,9	245	-	-	-	+	-	-	-
150	"	12	600	-	-	-	+	-	-	-
152	"	11,0	550	-	-	-	-	-	-	-
153	"	6,7*	670	-	-	-	-	-	-	-
154	"	9,0	450	+	+	-	+	-	-	-
160	Alkol	13,0	650	-	+	-	-	-	-	-
161	Klorof.	9,8	490	-	-	-	+	-	-	-
Ceftazidime				+++	+++	+++	+++	+++	+++	
Triflucan										+++

Ölçülen inhibisyon zon çapları: < 5.0 mm: (-); 5.5-10 mm: (+); 11-16 mm: (++); 17-24 mm: (+++) olarak değerlendirildi. \*: stok solusyonu 500 mikrolitrede hazırlandı.

Ec: *Escherichia coli* ATCC 35218, Pa: *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 10145, Kp: *Klebsiella pneumoniae* ATCC 13883, Ef: *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, Sa: *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, Bs: *Bacillus cereus* 709 Roma, Ca: *Candida albicans* ATCC 60193.

Test edilen maddelerin antimikrobiyal aktiviteleri büyük kısmında hiç belirlenemezken bir kısmında ise düşük düzeyde gözlemlendi. 110 ve 141 nolu bileşiklerde düşük düzeyde mayalara karşı aktivite test edildi. Maddelerin hiçbir Gram pozitif sporlu basil morfolojisindeki bakteri olan *B. cereus* suşuna etkili bulunmazken, 132, 139 nolu bileşiklerin Gram pozitif hücre duvarı yapısına sahip *S. aureus* bakterisine, 112, 145, 149, 150, 154 ve 161 nolu bileşiklerin ise yine gram pozitif hücre duvarına sahip *E. faecalis* suşuna etkili bulundu. Maddelerin Gram negatif hücre duvar yapısında olan bakterilere daha etkili bulunmuştur. Maddelerden 107, 108, 109, 110, 124, 125, 127, 142 ve 160 nolu bileşiklerin sadece Gram negatif hücre duvarına sahip bakterilere spesifik etkili bulunurken, 161 ve 139 sadece Gram pozitif bakterilere spesifik olarak etkili bulundu.

## 5. ÖNERİLER

99, 105, 111 ve 116 tipi tiyosemikarbazonların özellikle bakır ve platin komplekslerinin çok yüksek anti kanser etkiye sahip oldukları bilinmektedir. Bu nedenle çalışmamızda sentezlediğimiz 99, 105, 111 ve 116 tipi tiyosemikarbazonların ileri bir çalışma olarak bakır ve platin komplekslerinin hazırlanması oldukça etkili kemoterapik reaktiflerin elde edilmesine imkan sağlayabilecek niteliktedir. Diğer yandan tiyosemikarbazonların bu çalışmada sunduğumuz siklizasyon reaksiyonlarına ilave olarak  $\alpha$ -halojenodikarbonil veya dihalojeno bileşikleri ile siklizasyon reaksiyonlarının incelenmesi oldukça ilginç heterosiklik moleküllerin sentezine imkan sağlayabilir ve reaksiyon yolları itibariyle organik literatüre orijinal veriler sunulabileceği düşünülmektedir.

Yine bu çalışmada tiyosemikarbazonların azometin fonksiyonları sadece bir reaksiyon için reaksiyon merkezi niteliği taşıyor olmasına karşın, muhtelif elektrofil reaktifler kullanılarak 1,3,4-tiyadiazol türevine yol açan çalışmamızda sunduğumuz reaksiyon yolu, farklı ve ilginç reaksiyon yolları olarak karşımıza çıkabileceği ve bu yönüyle farklı 5-üyel heterohalkaların elde edilmesine imkan sağlayabileceği tahmin edilmektedir.

## 6.KAYNAKLAR

1. Greenbaum, D. C., Mackey, Z., Hansell, E., Doyle, P., Gut J., Caffrey, C. R., Lehrman, J., Rosenthal, P. J., McKerrow, J.H. ve Chibale, K., Synthesis and Structure-Activite Relationships of Parasitocidal Thiosemicarbazone Cysteine protease Inhibitors aganist Plasmedium falciparum, Trypanosoma brucei, and Trypanosoma cruzi, J.Med.Chem.47 (2004) 3212-3219
2. Finch, R. C., Liu, M. C., Cory, J. G. ve Sartorelli, A. C., Triapine (3-aminopyridine-2-carboxal-dehyde thiosemicarbazone; 3-AP) an inhibitor of ribonucleotide reductase with antineoplastic activity, Adv.Enzyme Regul.39 (1999) 3-12
3. Wilson, H. R., Revankar, G. R. ve Tolman, R. L., In vitro and in vivo activity of certain thiosemicarbazones aganist Trypanosoma cruzi, J.Med.Chem.17 (1974) 760-761
4. Du, X., Guo, C., Hansell, E., Doyle, P.S., Caffrey, C.R., Holler, T.P., McKerrow, J.H. ve Cohen, F.E., Synthesis and structure-activite relationship study of potend trypanocidal thiosemicarbazone inhibitors of the trypanosomal cysteine protease crizain, J.Med.Chem.45 (2002) 2695-2707
5. Yogoewari, P., Sriram, D., Mehta, S., Nigam, D., Kumar, M. M., Murugwsan, S. ve Stables, J. P., Anticonvulsant and neurotoxicity evaluation of some 6-substituted benzothiazolyl-2- thiosemicarbazones, Il Farmaco 60 (2005) 1-5
6. Leach, J. P., Polypharmacy with anticonvulsants: focus on synergism, CNS Drugs 8 (1997) 366
7. Czuezwar, J. P. ve Pizesmycki, K., Felbamate, gabapentin and topiramate as adjuvant antiepileptic drugs in experimantal models of epilepsy, Pol.J.Pharmacol 53 (2001) 65
8. Hays, S. J. Rice, M. J., Ortwine, D. F., Johnson, G., Schwarz, R. D. ve Boyd, K. D., Substituend 2-benzothiazolamines as sodium flux inhibitors: quantittative structure-activity relationships and anticonvulsant activity, J.Pharm. Sci. 83 (1994) 1425
9. Mizoule, J., Meldrum, B., Martine, M., Croucher, M., Ollat, C. ve Uzar, A., 2-Amino-6-trifloromethoxy benzothiazole, a possible antagonist of excitatory amino acid neurotransmission-I. Anticonvulsant properties, Neuroparmacology 24 (1985) 1425
10. Chopase, R. S., Bahecar, R. H., Khedekar, P. B., Bhusari, K. P. ve Rao, A. R., Synthesis and anticonvulsant activity of 3-(5-substituted-benzothiazole-2-yl)-6-phenyl-[1,3]-oxazizane-2-thiones, Arch.Pharm. (Weinheim) 335 (2000) 881
11. Walcourt, A., Loyevsky, M., Lovejoy, D. B., Gordeuk, V. R. ve Richardson, D. R., Novel aroylhydrazone and thiosemicarbazone iron chelators with anti-malarial activity aganist chloroquine-resistant and-sensitive parasites, J.Biochem.& Cell Biology 36 (2004) 401-407

12. Yogeeswari, P., Sriram, D., Veena, V., Kavya, R., Rakhra, K., Ragavendran, J. V., Mehta, S., Thirumurugan, R. ve Stables, J.P., Synthesis of aryl semicarbazones as potential anticonvulsant agents, Biomed.& Pharmacotherapy 59 (2005) 51-55
13. Dimmock, J.R., Puthucode, R. N., Tucheck, J., Baker, G. B., Hinko, C. N., Steinmiller, C. L. ve Stables, J. P., Anticonvulsant Activity of 4-(4'-Fluorophenoxy) Benzaldehyde Semicarbazone, Drug Develop.Research 46 (1999) 112-125
14. Aguirre, G., Boiani, L., Cerecetto, H., Fernandez, M., Gonzales, M., Denicola, A., Otero, L., Gambino, D., Rigol, C., Oleo-Azar, C. ve Faundez, M., In vitro activity and mechanism of action aganist the protozoan parasite Trypanosoma cruzi of 5-nitrofuryl containing Thiosemicarbazones, Bioorg.Med.Chem. 12 (2004) 4885-4893
15. Chandra, R., Pandey, O. P. ve Sengupta, S. K., Organophosphorus Derivatives Containing Piperazine Dithiosemicarbazones as Chemotherapeutants aganist Fungal Pathogens of Sugarcane, J.Agric.Food Chem.53 (2005) 2181-2184
16. Agnihotri, V. P., Diseases of Sugarcane and suganbeet; Oxfort and IBH, New Delhi, India. (1990) 4-38
17. Sengupta, S. K., Pandey, O. P. ve Rao, G. P., Potentialites of come newly synthesized organophosphorus derivatives as fungicides aganist sugarcane pathogens. Science Publishers: Enfield, NH (2000) 279-300
18. Jaiswal, A. K., Rao, G. P., Pandey, O. P. ve Sengupta, S. K., Efficacy of organophosphorus derivatives aganist fungal pathogens of sugarcane, J.Agric.Food Chem. 46 (1998) 1609-1613
19. Sengupta, S. K., Pandey, O. P., Rao, G. P., Shahi, S. P. ve Jaiswal, A. K., Fungitoxicity of newly synthesized organophosphorus derivatives containing alkyl xanthales, Sugarcane 5 (1998) 17-20
20. Sengupta, S. K., Pandey, O. P., Rao, G. P. ve Vishen, P., Efficacy of organophosphorus derivatives containing chalcones/chalcone semicarbazones aganist fungal pathogens of sugarcane, Metal Based Drugs 8 (2002) 293-302
21. Sengupta, S. K., Pandey, O. P., Rao, G. P., Dwivedi, A. ve Vishen, P., Efficacy of organophosphorus derivatives containing substituted chalcone thiosemicarbazones and dithiocarbazates aganist fungal pathogens of sugarcane, Phosphorus, Sulphur Silicon Relat.Elem. 178 (2003) 839-849
22. Tripathi, R. P., Tewari, N., Dwivedi, N. ve Tiwari, V. K., Fighting Tuberculosis: An Old Disease with New Challenges, Medicinal Research Reviews 25 (2005) 93-131
23. Winder, F. G., Collins, P. B. ve Whelan, D., Effects of ethionamide and isoxyl on mycolic acid synthesis in Mycobacterium tuberculosis, BCG. J.Gen Microbiol 66 (1997) 379-380

24. Phetsuksiri, B., Jackson, M., Scherman, H., McNeil, M., Besra, G. S., Baulard, A. R., Slayden, R. A. ve DeBarder, A. E., Unique mechanism of action of the thiourea drug isoxyl on *Mycobacterium tuberculosis*, J.Biol.Chem. 278(52) (2003) 53123-53130
25. Phetsuksiri, B., Baulard, A. R., Cooper, A. M., Minnikin, D. E., Douglas, J. D., Besra, G. S. ve Brennan, P. J., Antimycobacterium activities of isoxyl and new derivatives through the inhibition of mycolic acid synthesis, Antimicrob Agents Chemother 43, 5 (1999) 1042-1051
26. Pirrung, M. C., Pansare, S. V., Sarma, K. D., Keith, K. A. ve Kern, E. R., Combinatorial Optimization of Isatin- $\beta$ -Thiosemicarbazones as Anti-poxvirus Agents, J.Med.Chem. 48 (2005) 3045-3050
27. Mishra, V., Pandeya, S. N., Pannecouque, C., Witvrouw, M. ve Clercq, E. D., Anti-HIV Activity of Thiosemicarbazone and Semicarbazone Derivatives of ( $\pm$ )-3-Menthone, Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem. 5 (2002) 183-186
28. Spaniol, M., Bracher, R., Ha, H. R., Follath, F. ve Kralhenbühl, S., Toxicity of amiodarone and amiodarone analogues on isolated rat liver mitochondria, J.Hepatol. 35 (2001) 628-636
29. Klayman, D. L., Scovill, J. P., Bartosevich, J. F. ve Bruce, J., 2-Acetylpyridine Thiosemicarbazones 5.1-[1-(2-Pyridyl)ethyl]-3-thiosemicarbazones as Potential Antimalarial Agents, J.Med.Chem. 26 (1983) 35-39
30. Katz, B. L. ve Hamlin, W., Antituberculous Compounds 2,4-Disubstituted Benzaldehyde Thiosemicarbazone, Contribution from Schenley Lab.Inc. (1951) 2801-2802
31. Duffy, K. J., Shaw, A. N., Delorme, E., Dillon, S. B., Miller, C. E., Giampa, L., Huang, Y., Kenan, R. M., Lamb, P., Liu, N., Miller, S. G., Price, A. T., Rosen, J., Smith, H., Wiggall, K. J., Zhang, L. ve Luengo, J.I., Identification of a Pharmacophore for Thrombopoietic Activity of Small, Non-Peptidyl Molecules. 1. Discovery and Optimization of Salicylaldehyde Thiosemicarbazone Thrombopoietin Mimics, J.Med.Chem. 45 (2002) 3573-3575
32. Ren, S., Wang, R., Komatsu, K., Krause, P. B., Zyrianov, Y., McKenna, C. E., Csipke, C., Tokes, Z. A. ve Lien, E. J., Synthesis, Biological Evaluation, and Quantitative Structure-Activity Relationship Analysis of New Schiff Bases of Hydroxysemicarbazide as Potential Antitumor Agents, J.Med.Chem. 45 (2002) 410-419
33. Patole, J., Padhye, S., Moodbidri, M. S. ve Shirsat, N., Antiproliferative activities of iron and platinum conjugates of salicylaldehyde semi-/thiosemicarbazones against C6 glioma cells, European J. Med. Chem. (2005)
34. Ganlali, M. R., Hosseini, M., Salavati-Niasari, M., Poursaberi, T., Shamsipur, M., Javanbakht, M. ve Hashemi, O. R., Nickel Ion-Selective Coated Graphite PVMembrane Electrode Based on Benzylbis(thiosemicarbazone), Electroanalysis 14 (2002) No 7-8

35. Quiroga, A. G., Perez, J. M., Alonso, C. ve Navarro-Ranninger, C., DNA Binding and In Vitro Antileukemic Activity of Dimeric and Tetrameric Platinated Complexes Derived from p-Isopropylbenzaldehyde Thiosemicarbazone, Appl. Organometal. Chem. 12 (1998) 809-813
36. Baldini, M., Ferrari, M. B., Bisceglie, F., Pelosi, G., Pinelli, S. ve Tarasconi, P., Cu(II) Complexes with Heterocyclic Substituted Thiosemicarbazones: The Case of 5-Formyluracil. Synthesis, Characterization, X-ray Structures, DNA Interaction Studies, and Biological Activity, Inorg. Chem. 42 (2003) 2049-2055
37. Afrasiabi, Z., Sinn, E., Kulkarni, P. P., Ambike, V., Padhye, S., Deobagakar, D., Heron, M., Gabbutt, C., Anson, C. E. ve Powell, A. K., Synthesis and characterization of copper(II) complexes of 4-alkyl/aryl-1,2-naphthoquinones thiosemicarbazones derivatives as potent DNA cleaving agents, Inorg. Chem. Acta 358 (2005) 20223-2030
38. Easmon, J., Pürstinger, G., Heinisch, G., Roth, T., Fiebig, H. H., Holzer, W., Jager, W., Jenny, M. ve Hofmann, J., Synthesis, Cytotoxicity, and Antitumor Activity of Copper(II) and Iron(II) Complexes of <sup>4</sup>N-Azabicyclo [3.2.2] nonane Thiosemicarbazones Derived from Acyl Diazines, J. Med. Chem. 44 (2001) 2164-2171
39. Maurer, R. I., Blower, P. J., Dilworth, J. R., Reynolds, C. A., Zheng, Y. ve Mullen, G. E. D., Studies on the Mechanism of Hypoxic Selectivity in Copper Bis(Thiosemicarbazone) Radiopharmaceuticals, J. Med. Chem. 45 (2002) 1420-1431
40. Sarma, L. S., Kumar, J. R., Reddy, K. J. ve Reddy, A. V., Development of an Extractive Spectrophotometric Method for the Determination of Copper(II) in leafy Vegetable and Pharmaceutical Samples Using Pyridoxal-4-phenyl-3-thiosemicarbazone (PPT), J. Agric. Food Chem. 53 (2005) 5492-5498
41. Jasinski, J. P., Bianchani, J. R., Cueva, J., El-Saied, F. A., El-Asmy, A. A. ve West, D. X., Spectral and Structural Studies of the Copper(II) Complexes of 3,4-Hexanedione Bis(3-azacyclothiosemicarbazones), Z. Anorg. Allg. Chem. 629 (2003) 202-206
42. Miller, M. C., Bastow, K. F., Stineman, C. N., Vance, J. R., Song, S. C., West, D. X. ve Hall, I. H., The Cytotoxicity of 2-Formyl and 2-Acetyl-(6-picolyl)-<sup>4</sup>N-Substituted Thiosemicarbazones and Their Copper(II) Complexes, Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem. 331 (1998) 121-127
43. Saydam, S. ve Yılmaz, E., Synthesis, characterization and thermal behavior of 4-chloromethyl-2-(2-hydroxybenzylidenehydrazino) thiazole and its complexes with Cr(III), Co(II), Ni(II) and Cu(II), Spectrochim. Acta (2005)
44. Abbady, M. A., Abdel-Hafez, H., Kandeel, M. M. ve Abdel-Monem, M. I., Synthesis of New Unsymmetrical and Symmetrical Diarylsulphides and Diarylsulphones Containing Thiazolinyl and Thiazolidinonyl Moieties Using 4,4'-Diacetyldiphenylsulphide, Molecules 8 (2003) 622-641

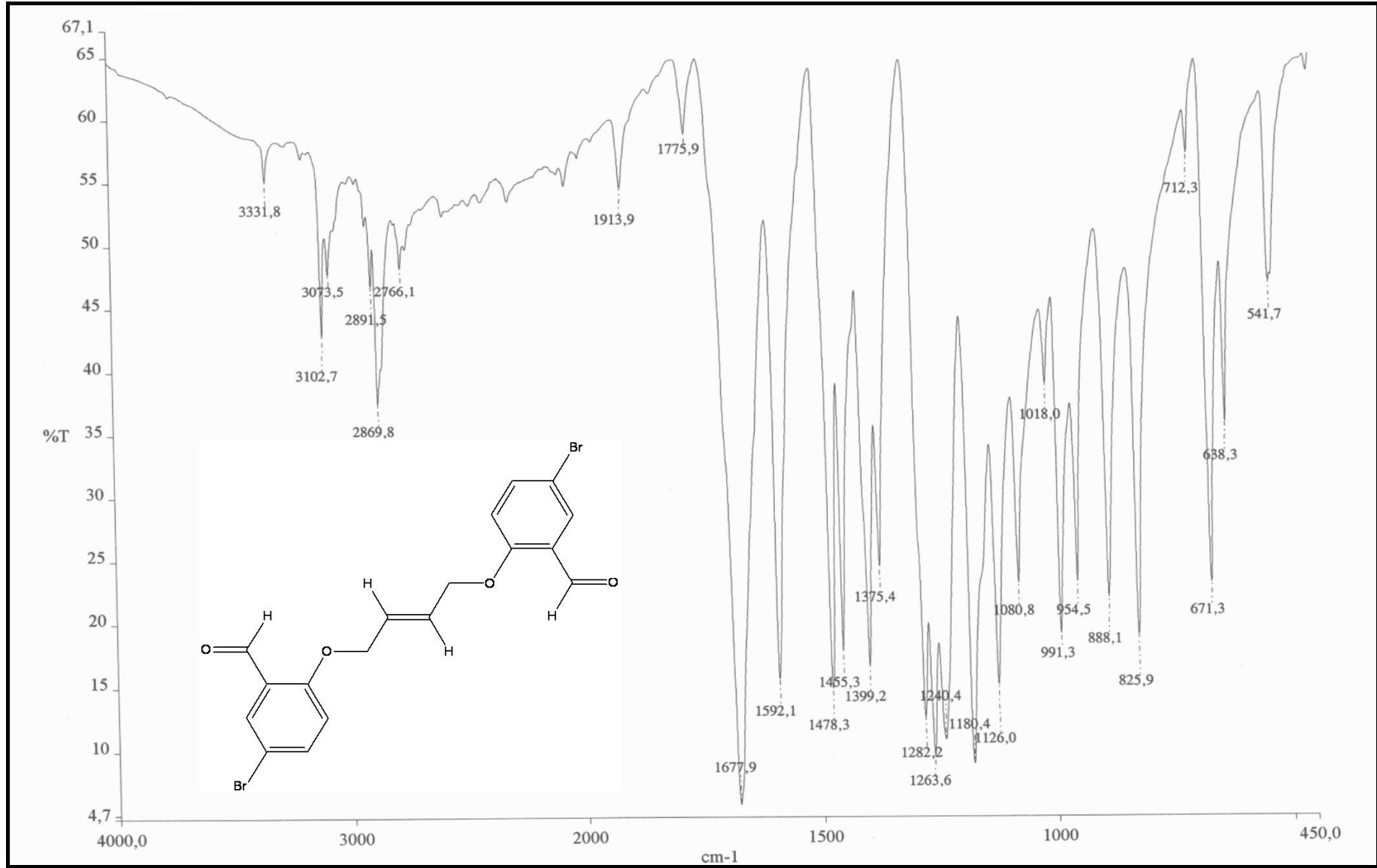
45. Foroumadi, A., Pournourmohammadi, S., Soltani, F., Rezaee, M. A., Dabiri, S., Kharazmi, A. ve Shafiee, A., Synthesis and in vitro leishmanicidal activity of 2-(5-nitro-2-furyl) and 2-(5-nitro-2-thienyl)-5-substituted-1,3,4-thiadiazoles, Bioorg. Med. Chem. Let 15 (2005) 1983-1985
46. Shih, M. H. ve Ke, F. Y., Syntheses and evaluation of antioxidant activity of sydnonyl substituted thiazolidinone and thiazoline derivatives, Bioorg. Med. Chem. 12 (2004) 4633-4643
47. Soykan, C. ve Erol, İ., Synthesis, Characterization, and Biologicaj Activity of N-(4-Acetylphenyl)maleimide and Its Oxime,Carbazone, Thiosemicarbazone Derivatives and Their Polymers, J.Polymer Science, Polymer Chem. 41 (2003) 1942-1951
48. Plumitallo, A., Cardia, M. C., Distinto, S., DeLogu, A. ve Maccioni, E., Il Farmaco 59 (2004) 945-952
49. Casas, J. S., Castano, M. V., Castellano, E. E., Ellena, J., Garcia-Tasende, M. S., Gato, A., Sanchez, A., Sanjuan, L. M. ve Sordo, J., Metal-Induced Cyclization of Thiosemicarbazones Derived from  $\beta$ -Keto Amides and  $\beta$ -Keto Esters: Open-Chain and Cyclized Ligands in Zinc(II) Complexes, Inorg. Chem. 41 (2002) 1550-1557
50. Ragenovic, K. C., Dimova, V., Kakurinov, V., Molnar, D. G. ve Buzarovska, A., Synthesis, Antibacterial and Antifungal Activity of 4-Substituted-5-Aryl-1,2,3-Triazoles, Molecules 6 (2001) 815-824
51. Hovsepiyan, T. R., Dilanian, E. R., Engoyan, A. P., Melik-Ohanjanian, R.G., Synthesis of Substituted 1,2,4-triazoles and 1,3,4-Thiadiazoles, Chem.Het. Comp. 40 (2004) 1194-1198
52. Reddy, D. B., Reddy, A. S. ve Padmaja, A., Synthesis of Some Spiro Piperidino-1,2,4-triazolidines and Azirirines, Heteroatom Chem.10 (1999) 313-317
53. Jalilian, A. R., Sattari, S., Bineshmarvasti, M., Shafiee, A. ve Daneshtabal, M., Synthesis and in Vitro Antifungal and Cytotoxicity Evaluation of Thiazolo-4H-1,2,4-triazoles and 1,2,3-Thiadiazolo-4H-1,2,4-triazoles, Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem. 333 (2000) 347-354
54. Desai,K. ve Baxi, A.J., Studies on 2-azetidinone: Part-VI Synthesis and antimicrobial activity of 5-(2',4'-dichlorophenoxyethyl)-2-(4'aryl-3''-chloro-2''-azetidinone-1''-yl) -1,3,4-thia-daizole, Indian J. Pharm. Sci. 54 (1992) 183-188
55. Gawande, N. G. ve Shingare, M. S., Synthesis of some thiazolythiosemicarbazides, triazoles, oxadiazoles, thiadiazoles & Their microbial activity, Indian J. Chem. 26B (1987) 387-389
56. Mamolo, M. G., Vio, L. ve Banfi, E., Synthesis and antimicrobial activity of some 2,5-disubstituted 1,3,4-thiadiazoles derivatives, Farmaco, 51(1996) 71-74



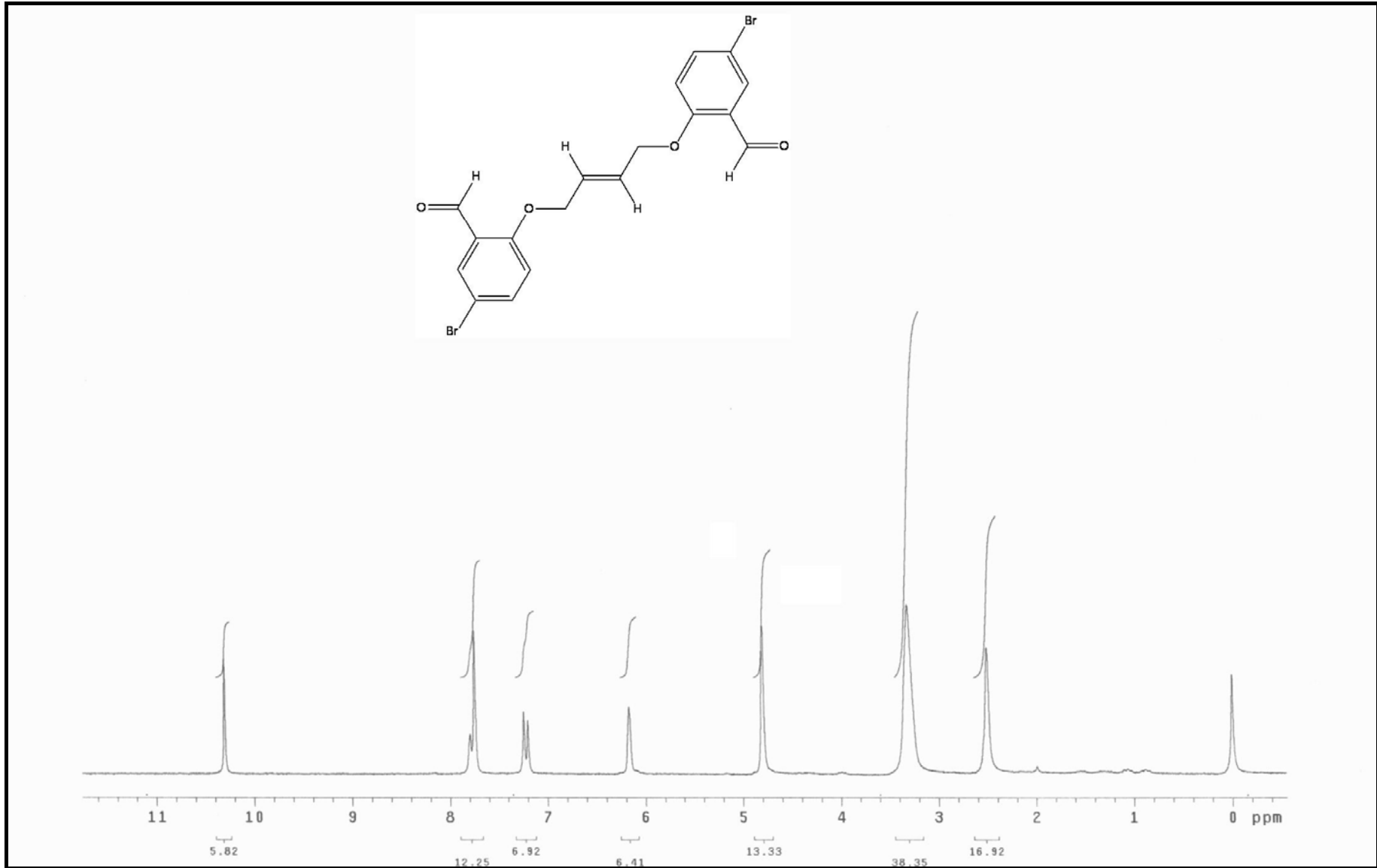
57. Shucla, H. K., Desai, N. C., Astik, R. R. ve Thaker, K. A., Studies on some thiosemicarbazones and 1,3,4-thiadiazoles as potential antitubercular and antibacterial agents, J. Indian Chem. Soc. 61 (1984) 168-171
58. Miyamoto, K., Koshiura, R., Mori, M., Yokoi, H., Mori, C., Hasegawa, T. ve Takatori, K., Antitumor activity of 5-substituted 2-acylamino-1,3,4-thiadiazoles against transplantable rodent tumors, Chem. Pharm. Bull. 33 (1985) 5126-5129
59. Chou, J.Y., Lai, S. H., Pan, S.L., Jow, G. M., Chern, J. W. ve Guh, J.H., Investigation of anticancer mechanism of thiadiazole-based compound in human nonsmall cell lung cancer A549 cells, Biochem. Pharmacol. 66 (2003) 115-124
60. Maccioni, E., Cardia, M. C., Distinto, L., Bonsignore, L. ve De Logu, A., An investigation of the biological effect of structural modifications of isothiosemicarbazones and their cyclic analogues, Il Farmaco 58 (2003) 951-959
61. Rocha, L. T. S., Costa, K. A., Oliveria, A. C. P., Nascimento Jr., E. B., Bertollo, C. M., Araujo, F., Teixeira, L. R., Andrade, S. P., Beraldo, H. ve Coelho, M. M., Antinociceptive, antiedematogenic and antiangiogenic effects of benzaldehyde semicarbazone, Life Sciences (2006) 1-7
62. Marder, S. R., Sohn, J. E. ve Stucky, G. D., American Chem. Soc. Washington DC (1991)
63. Denning, R. G., Mater, J., Chem. 11 (2001) 19
64. Yogoewari, P., Thirumurugan, R., Kavya, R., Samuel, J. S., Stables, J., Sriram, D., 3-Chloro-2-methylphenyl-substituted semicarbazones: synthesis and anticonvulsant activity, European J. Med. Chem. 39 (2004) 729-734
65. Chandra, S. ve Kumar, U., Spectroscopic characterization of copper (II) complexes of indoxyl N(4)-methyl thiosemicarbazone, Spectrochimica Acta Part A 60 (2004) 2825-2829
66. Ustabaş, R., Sancak, K., Er, M., Ünver, Y., Çoruh, U., Vazquez-Lopez, E.M. ve Yavuz, M., Ethene-1,1,2,2-tetraethyltetramethylene tetrathiocyanate, Acta Cryst. E 61 (2005) o3529-o3531
67. Cope, A. C. and Kagan, F. Cyclic Polyolefins, J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 5499-5502
68. Joseph, M., Suni, V., Nayar, C. R., Kurup, M. R. P. ve Fun, H. K., Synthesis, spectral characterization and crystal structure of 2-benzoylpyridine N(4)-cyclohexylthiosemicarbazone, J. Molecular Structure 705 (2004) 63-70
69. Chauviere, G., Bouteille, B., Enanga, B., Albuquerque, C., Croft, S. L., Dumas, M. ve Perie, J., Synthesis and biological activity of nitro heterocycles analogous to megalol, a trypanocidal lead, J. Med. Chem. 46 (2003) 427-440

70. Adrio, L., Alberdi, G., Amoedo, A., Lata, D., Fernandez, A., Martinez, J., Pereira, M. T. ve Vila, J. M., Synthesis and characterization of pyrrolthiosemicarbazone complexes of palladium(II). Z. Anorg. Allg. Chem. 631 (2005) 2197-2203
71. Kramer, J. B., Boschelli, D. H. ve Cannor, D. T., Synthesis of 2,6-di-tert-butylphenols linked to 1,3,4-oxadiazoles and 1,3,4-thiadiazoles, J. Het. Chem. 32 (1995) 1235-1239
72. Ra, D.Y., Cho, N. S. ve Cho, J. J., Acylation of 5-amino-3H-1,3,4-thiadiazolin-2-one, J. Het. Chem. 35 (1998) 525-529
73. Reiter, J. ve Barkoczy, J., The reaction of triazolyl thiohidrazides with isocyanates and isothiocyanates, J. Het. Chem. 30 (1995) 333-338

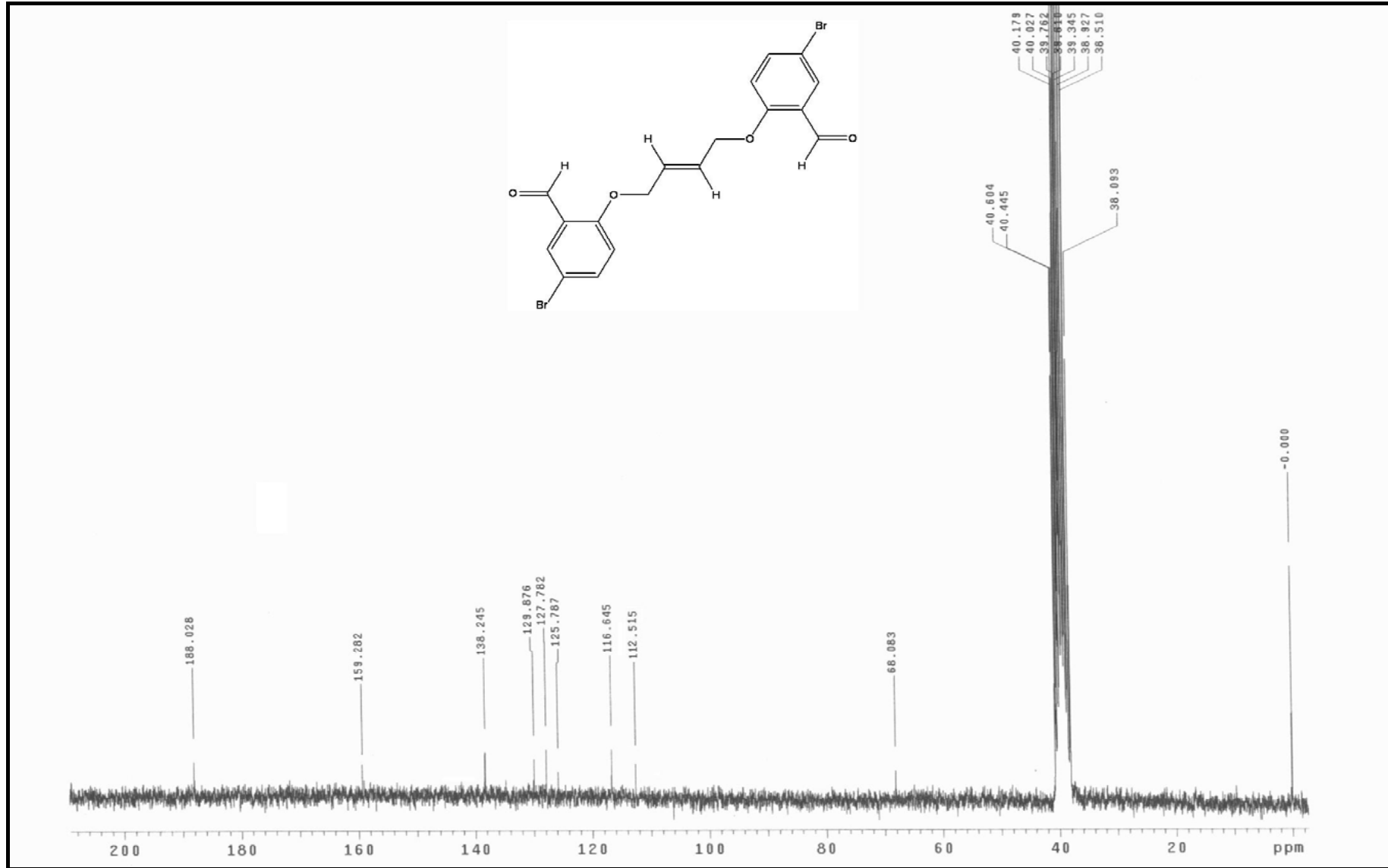
# 7. EKLER



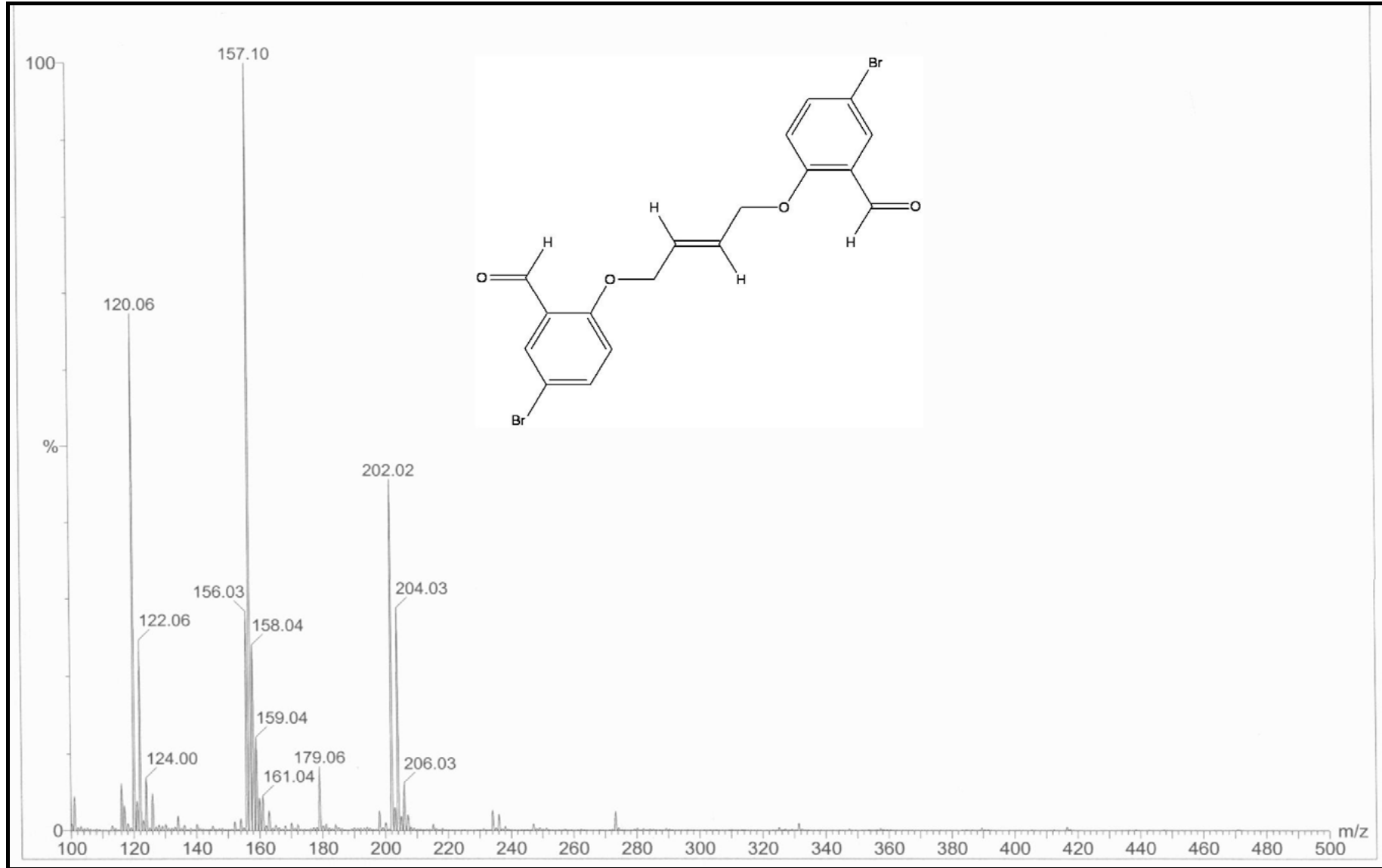
Ek Şekil 1. 87 nolu bileşiğin IR spektrumu



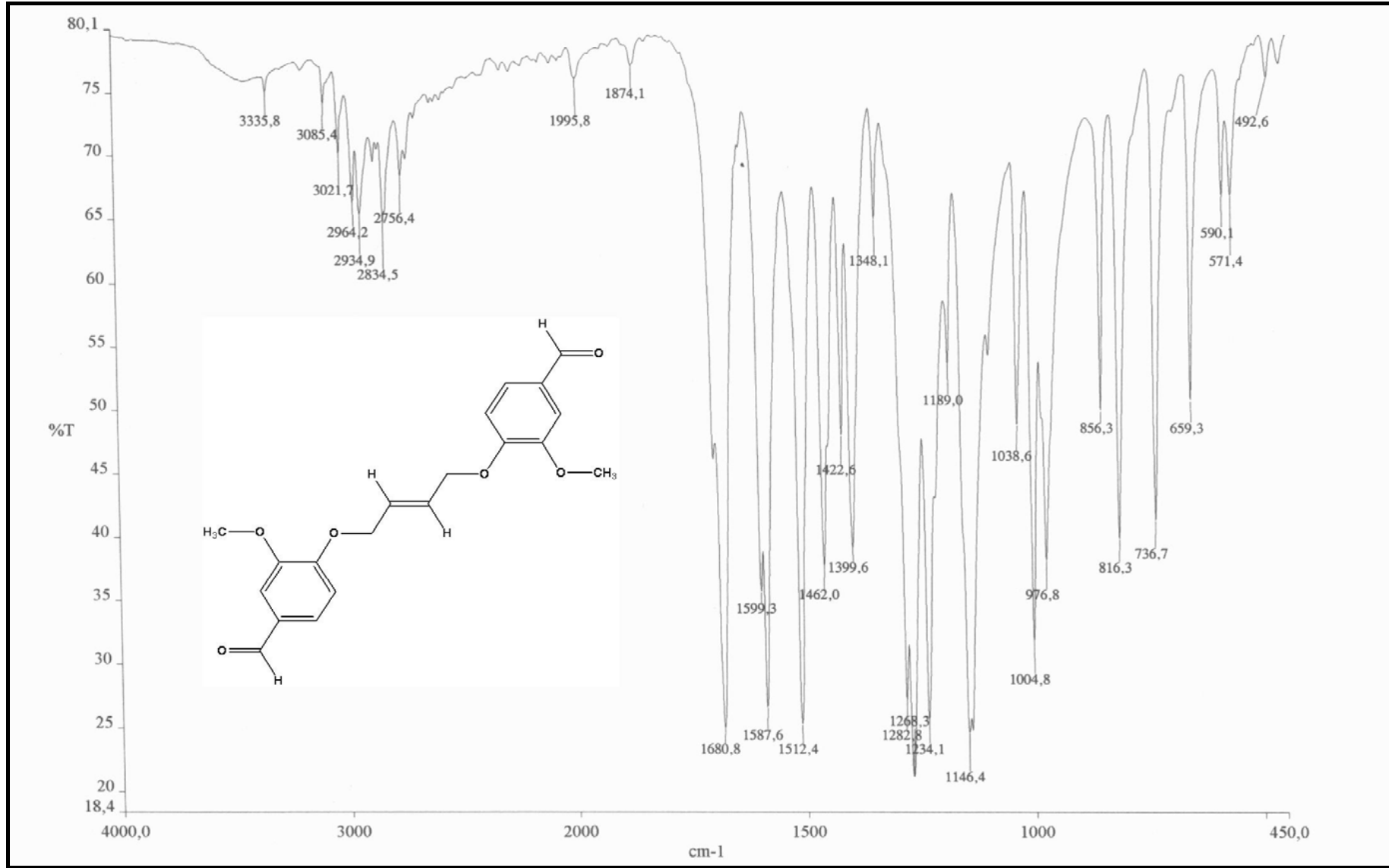
Ek Şekil 2. 87 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Ek Şekil 3. 87 nolu bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

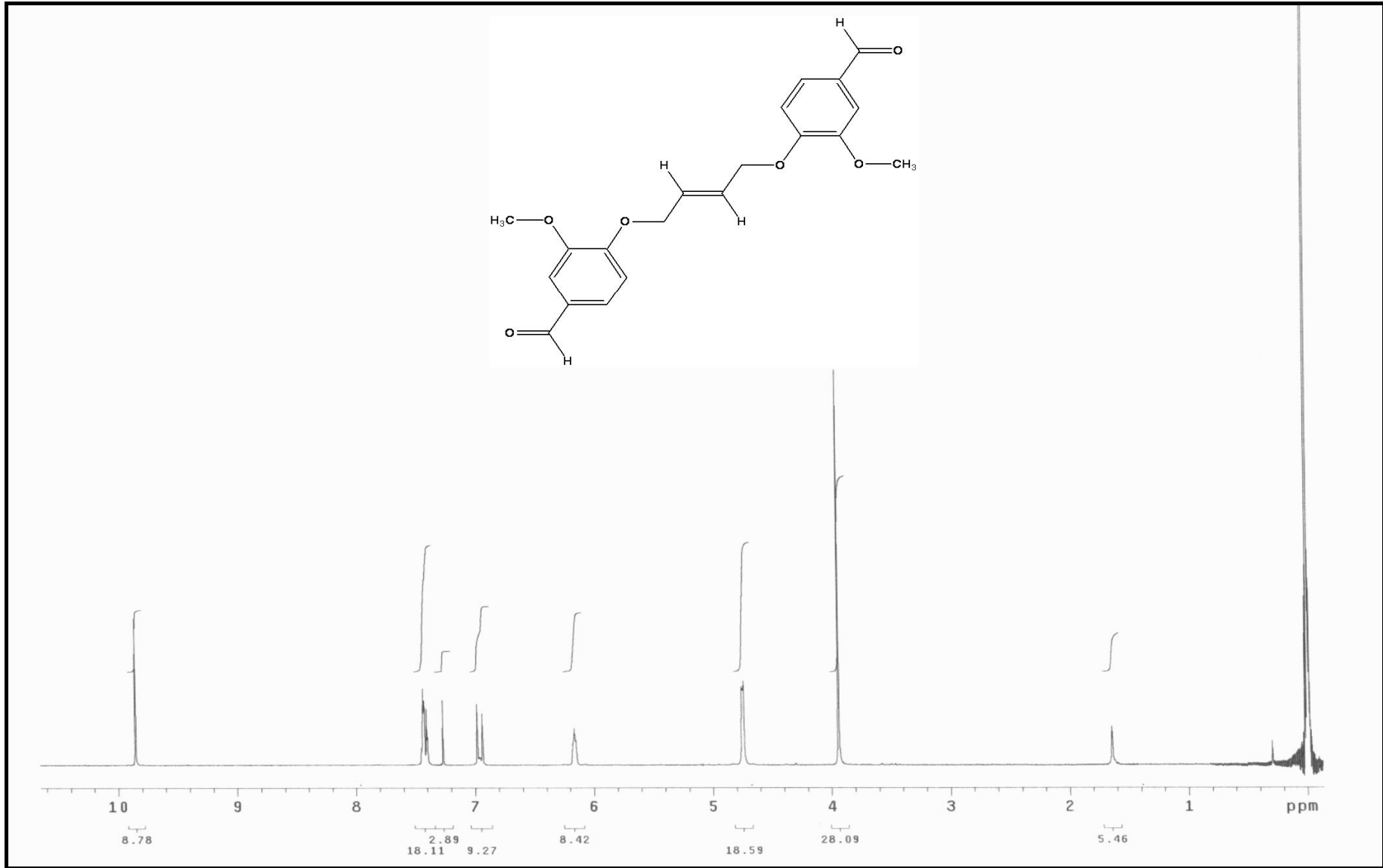


Ek Şekil 4. 87 nolu bileşimin Kütle spektrumu

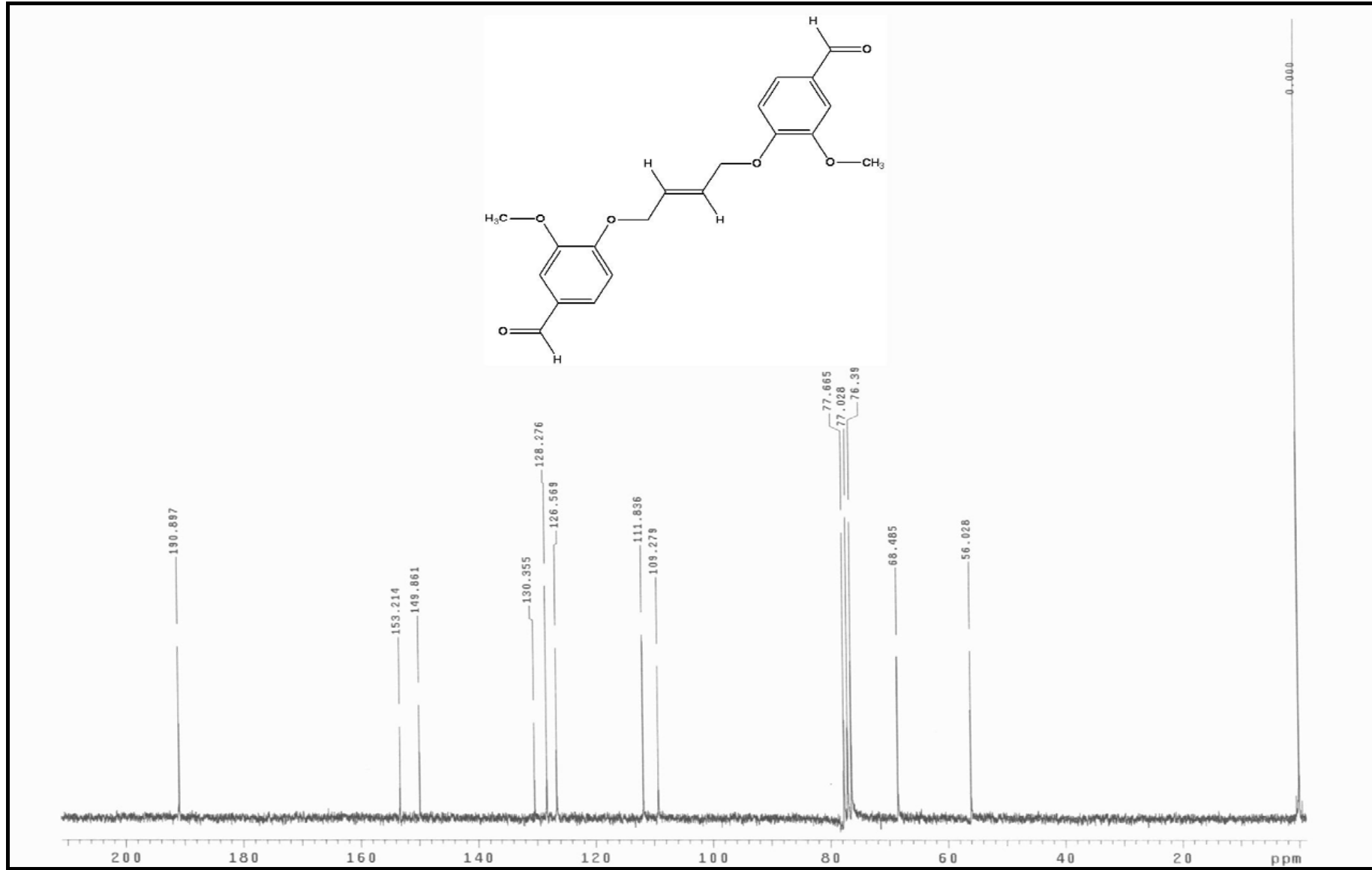


Ek Şekil 5. 88 nolu bileşiğin IR spektrumu

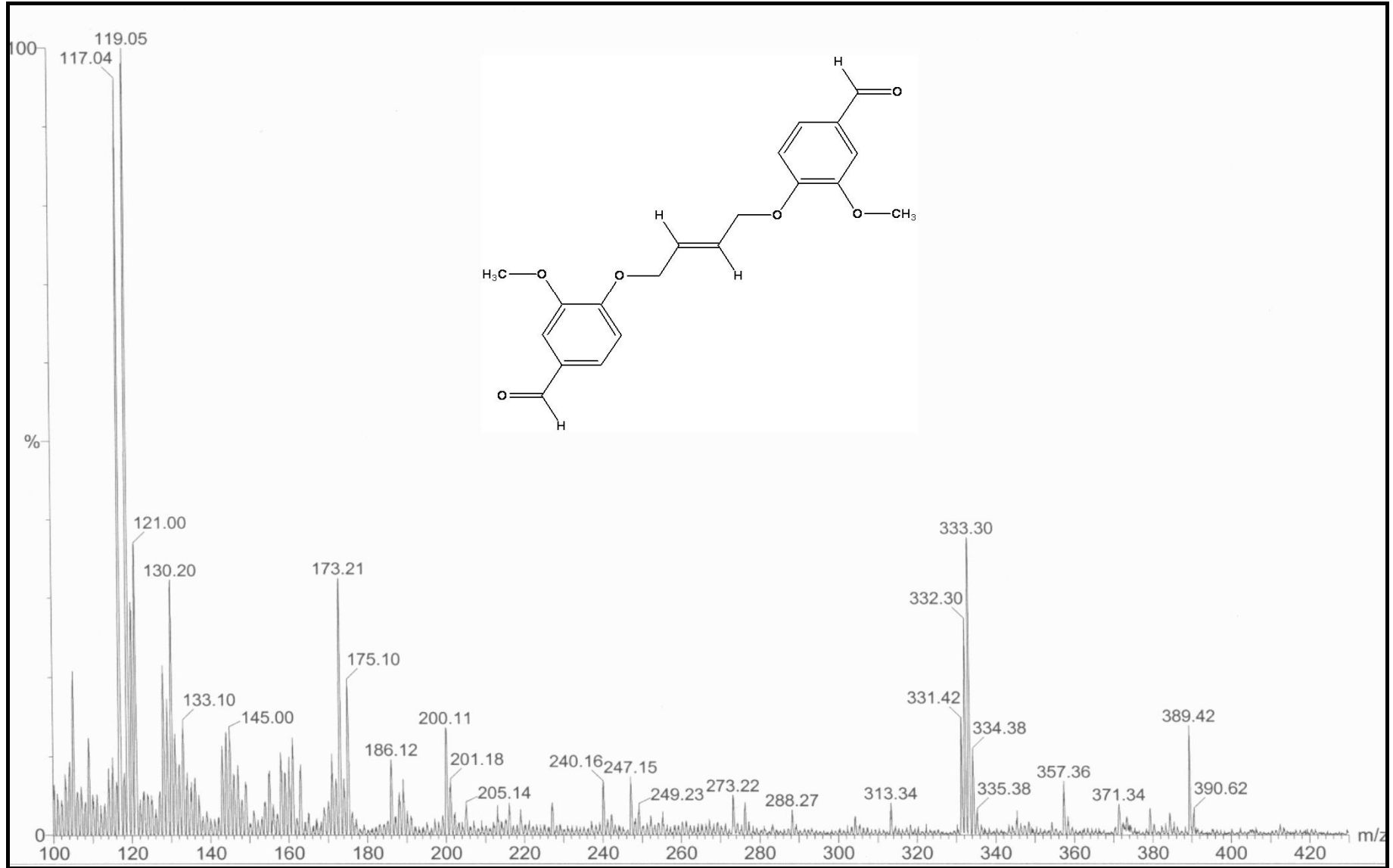




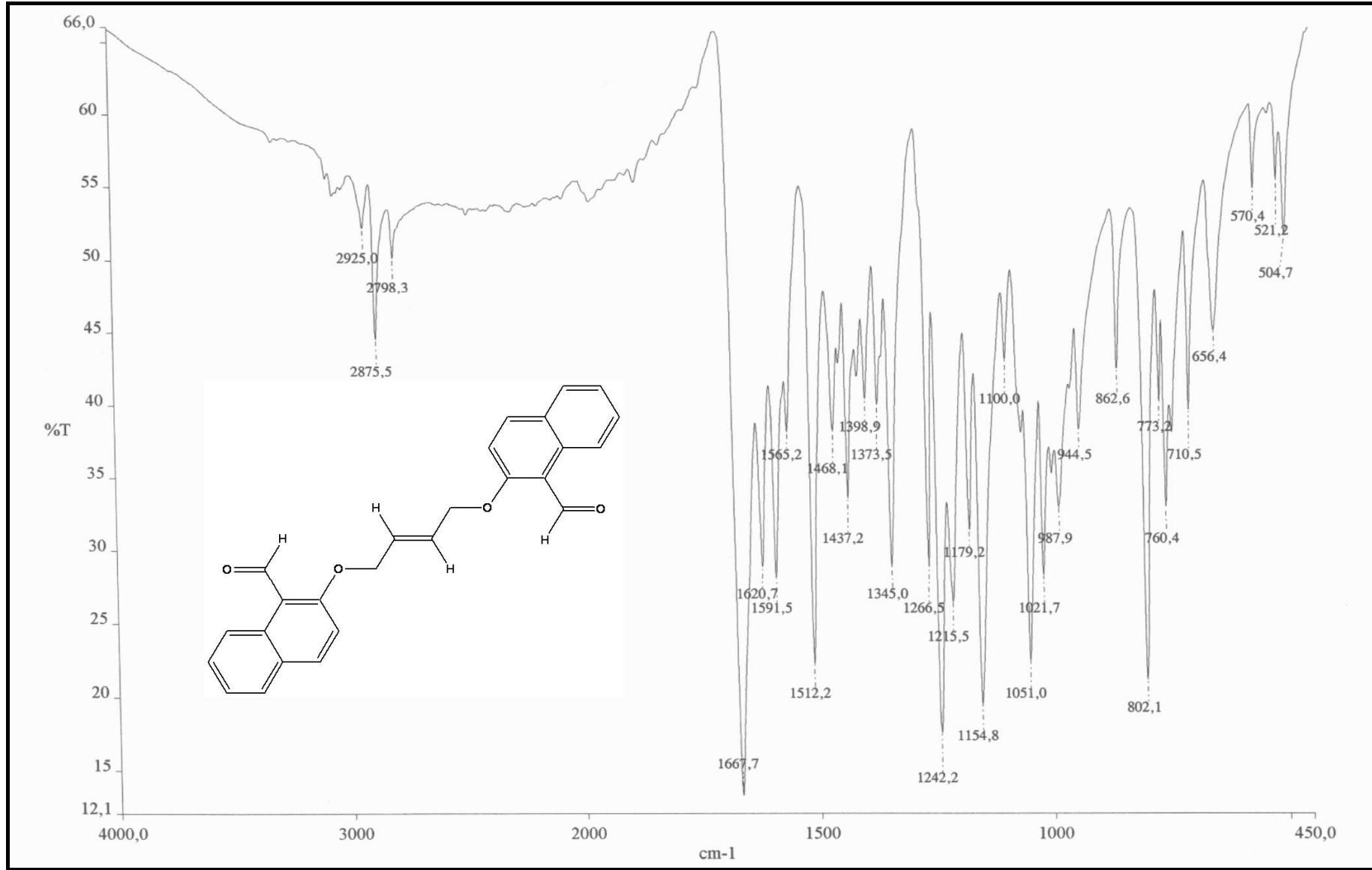
Ek Şekil 6. 88 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



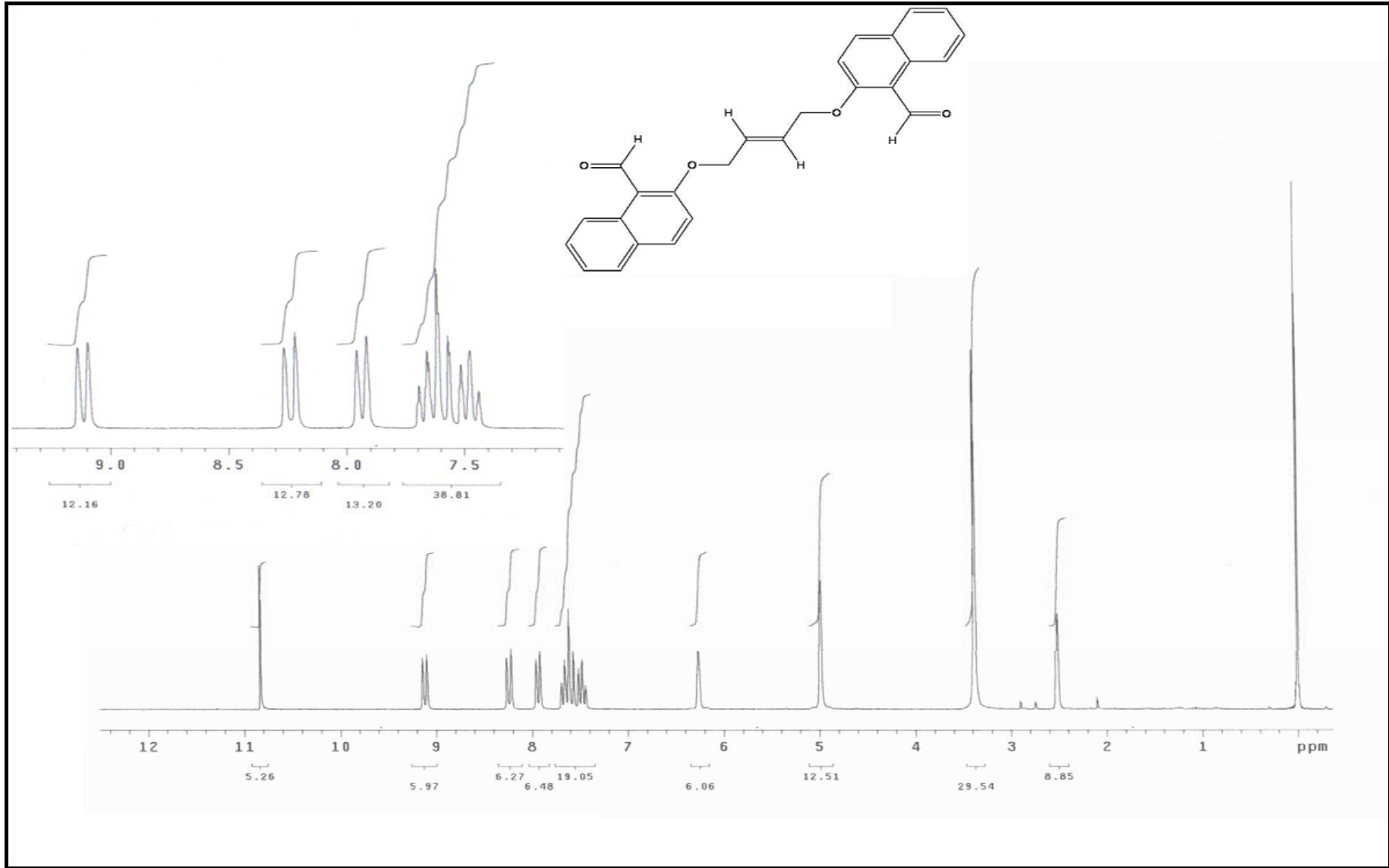
Ek Şekil 7. 88 nolu bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



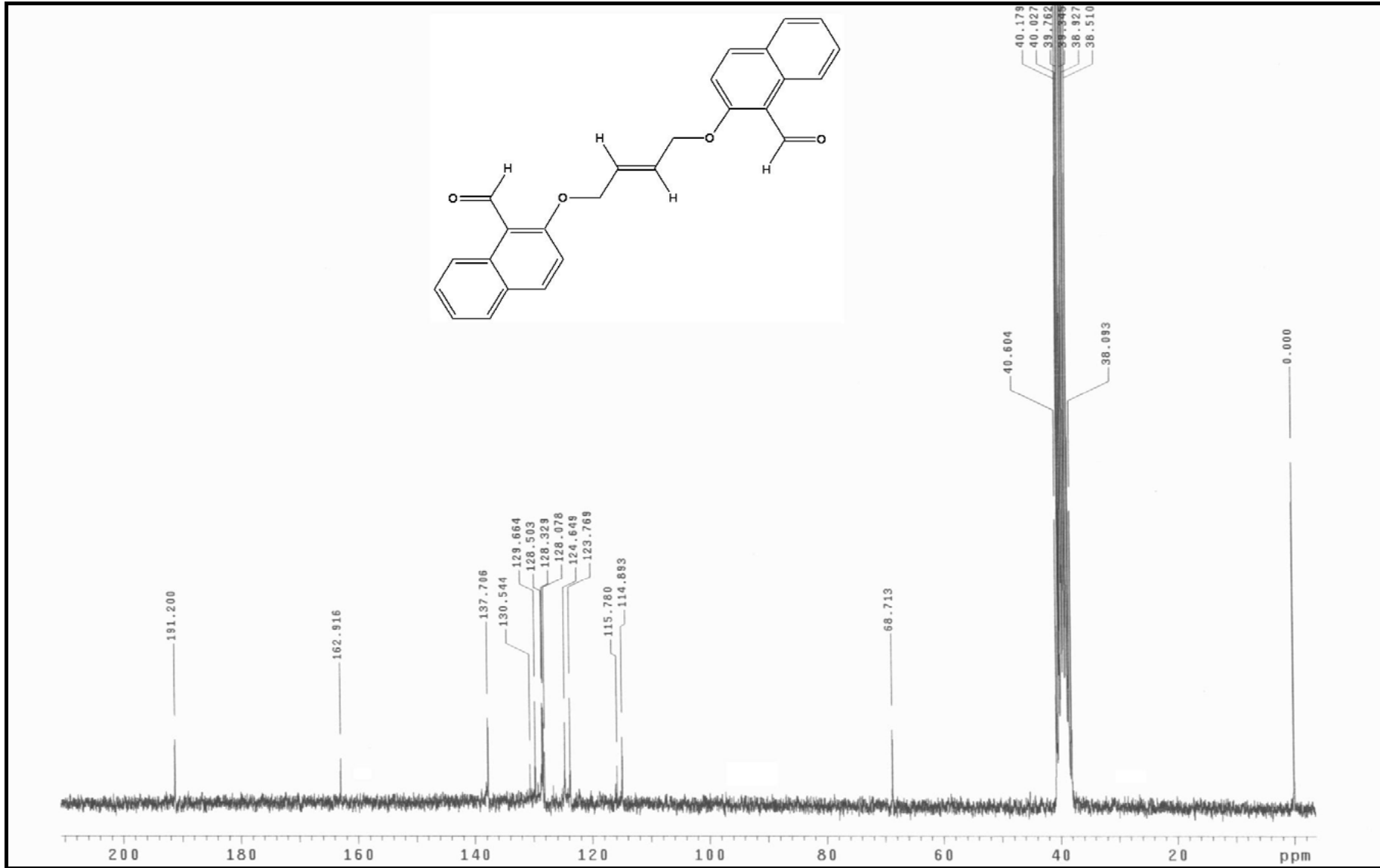
Ek Şekil 8. 88 nolu bileşiğin Kütle spektrumu



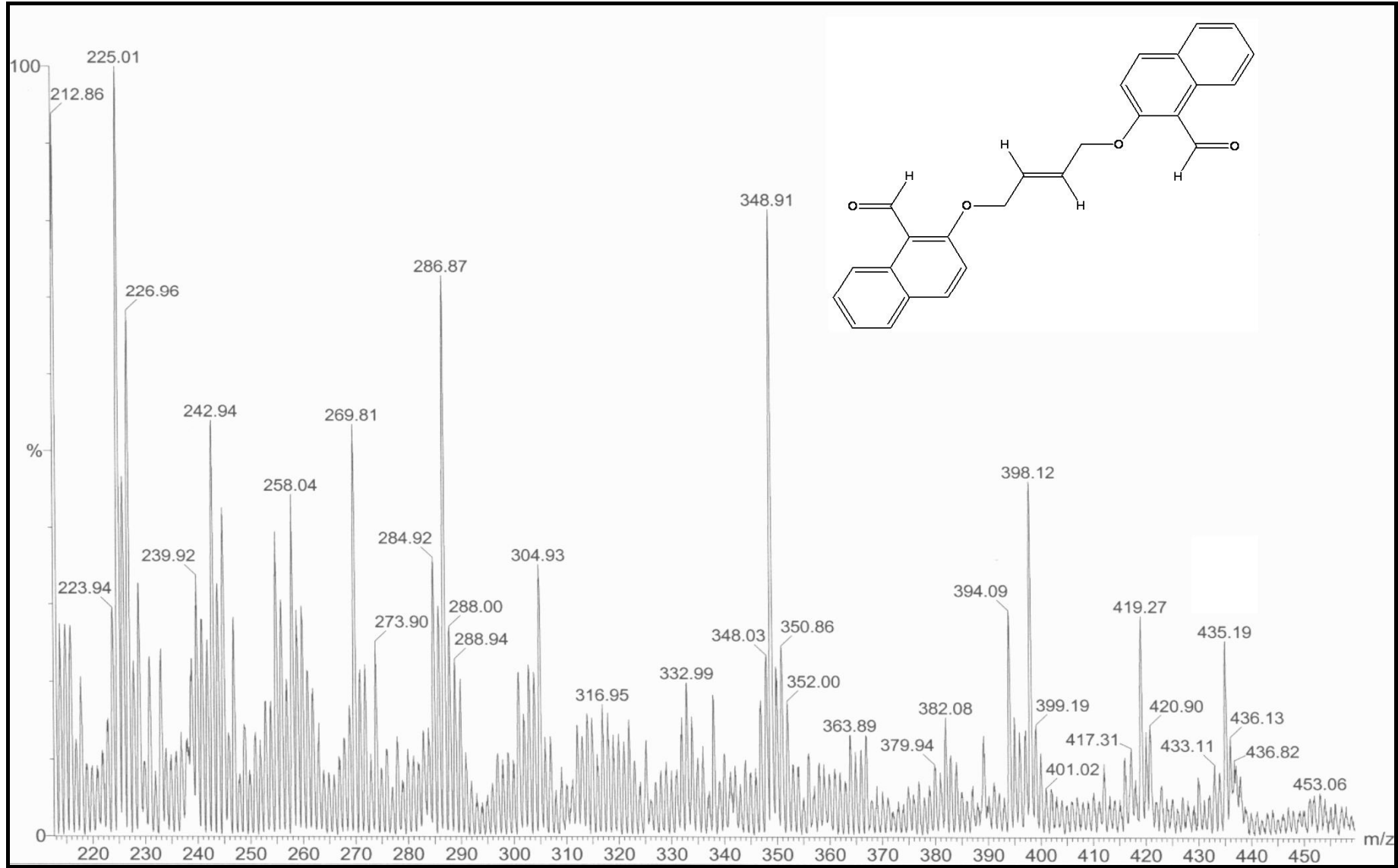
Ek Şekil 9. 89 nolu bileşimin IR spektrumu



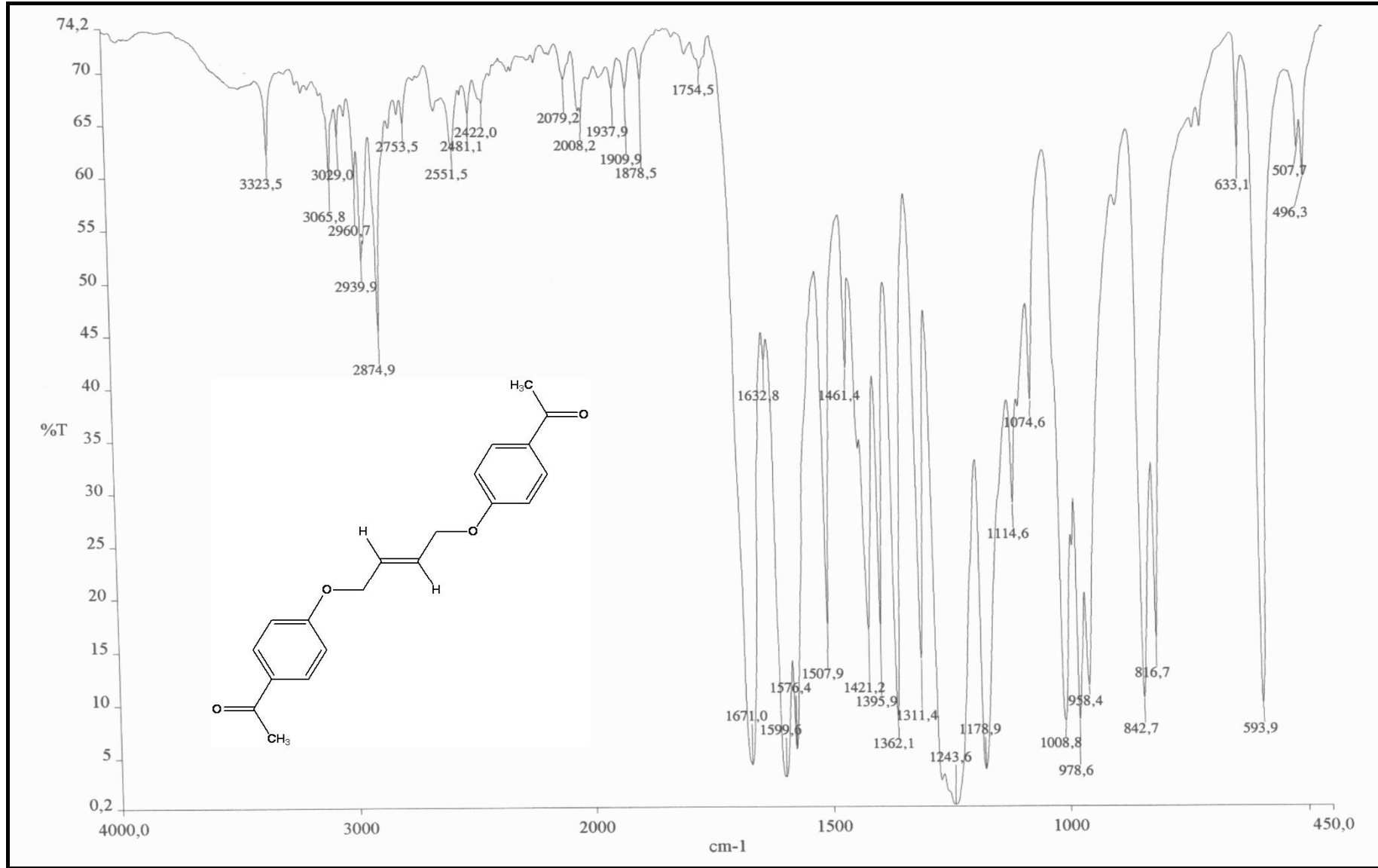
Ek Şekil 10. 89 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Ek Şekil 11. 89 nolu bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

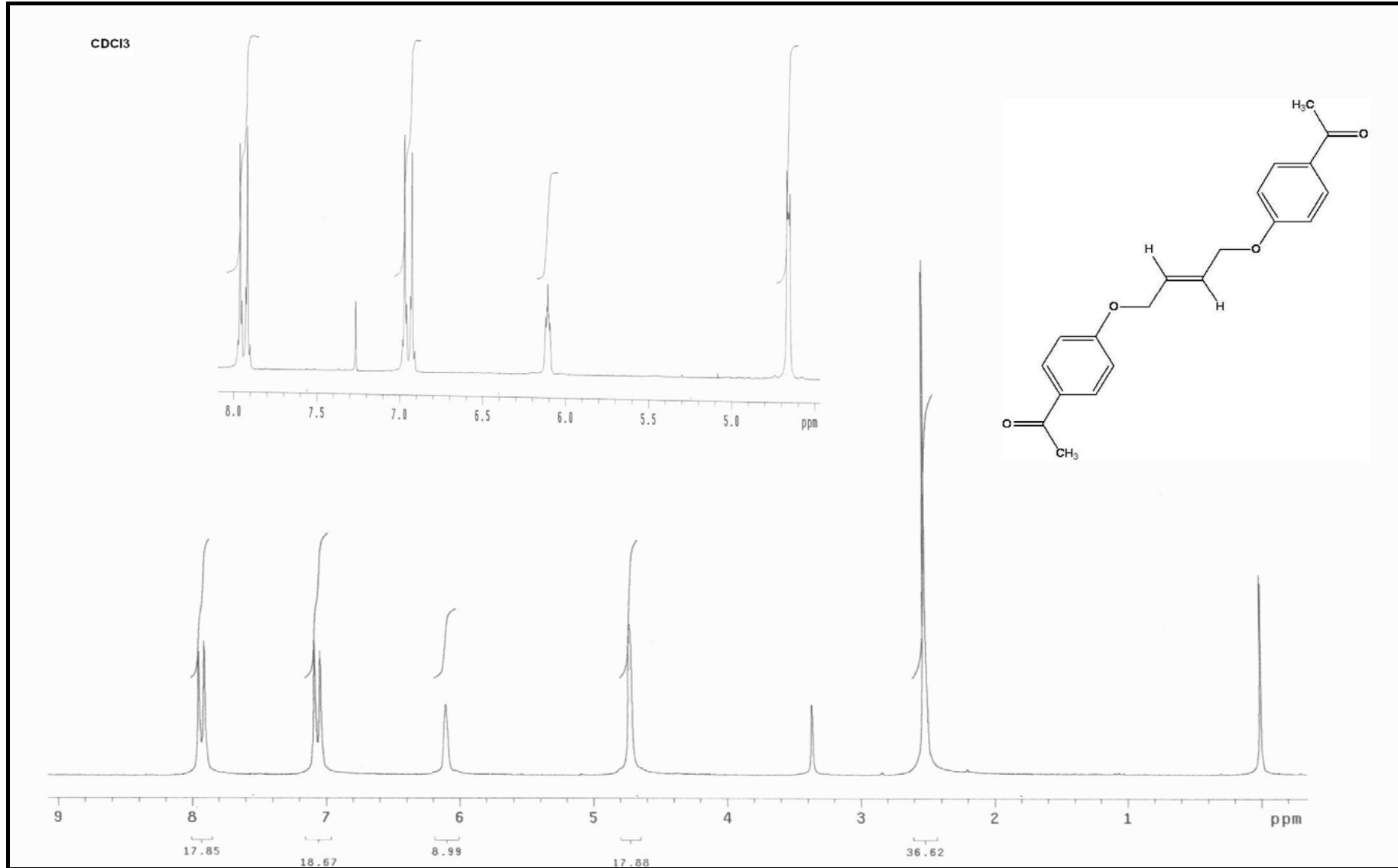


Ek Şekil 12. 89 nolu bileşiğin Kütle spektrumu

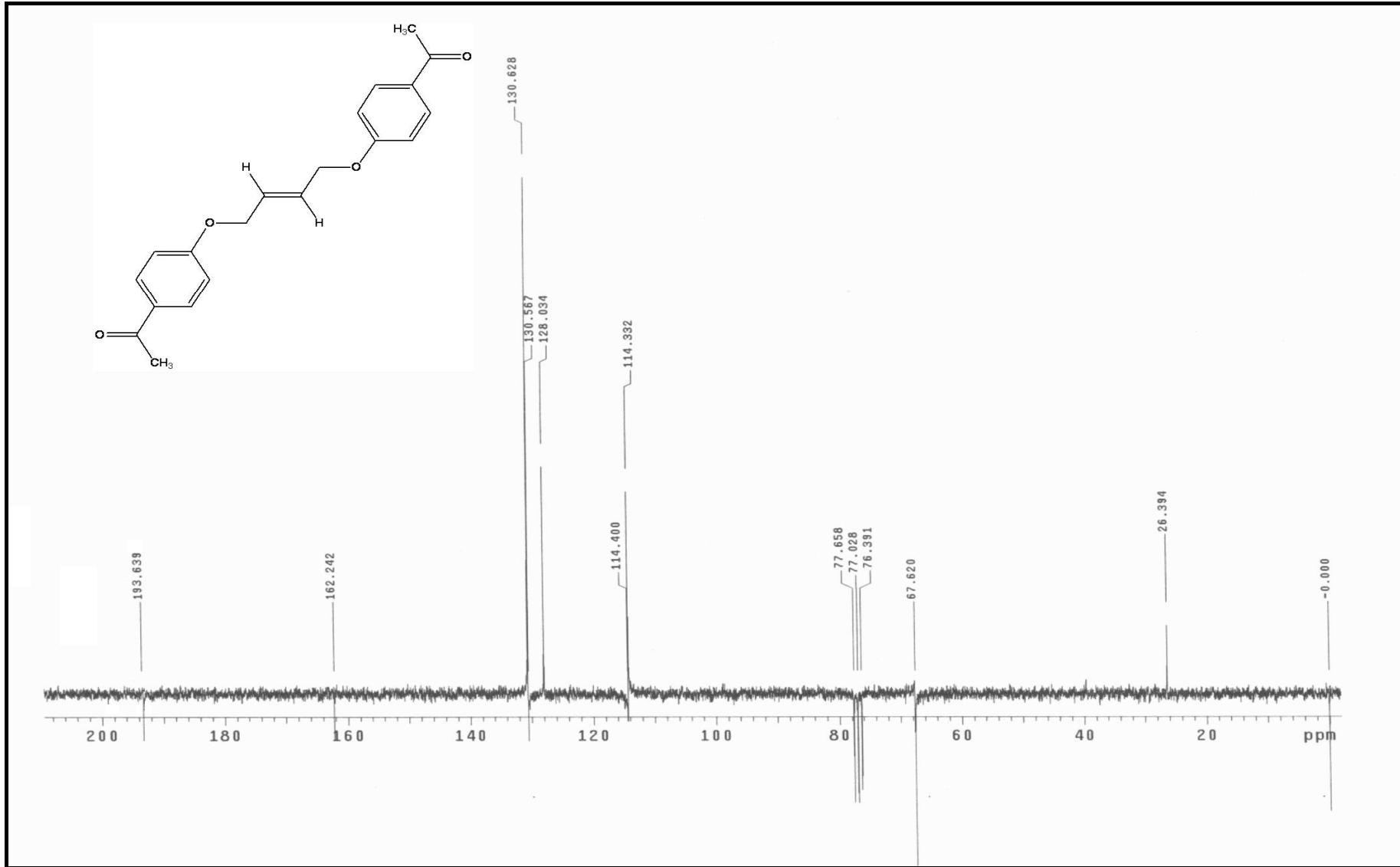


Ek Şekil 13. 90 nolu bileşiğin IR spektrumu

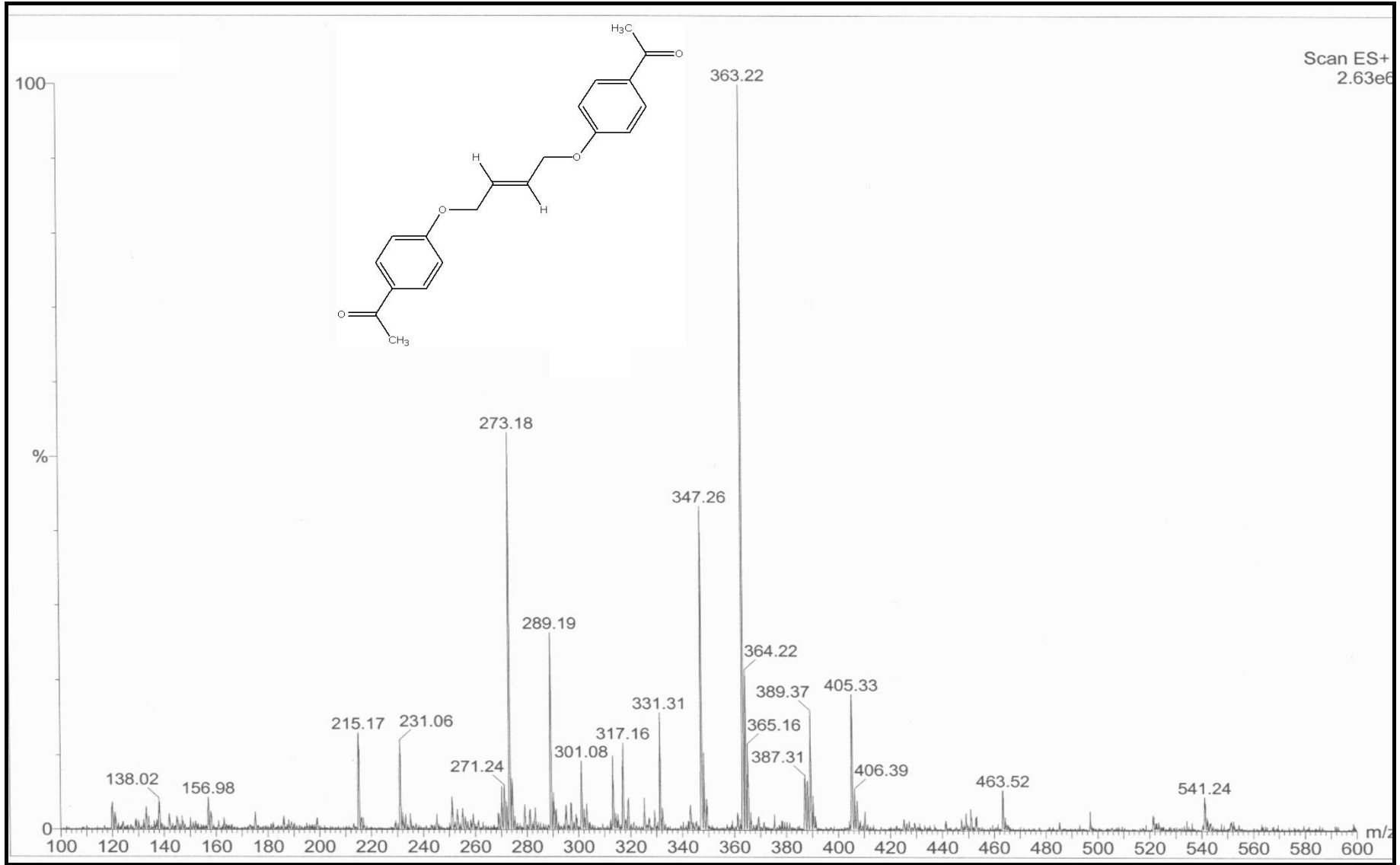




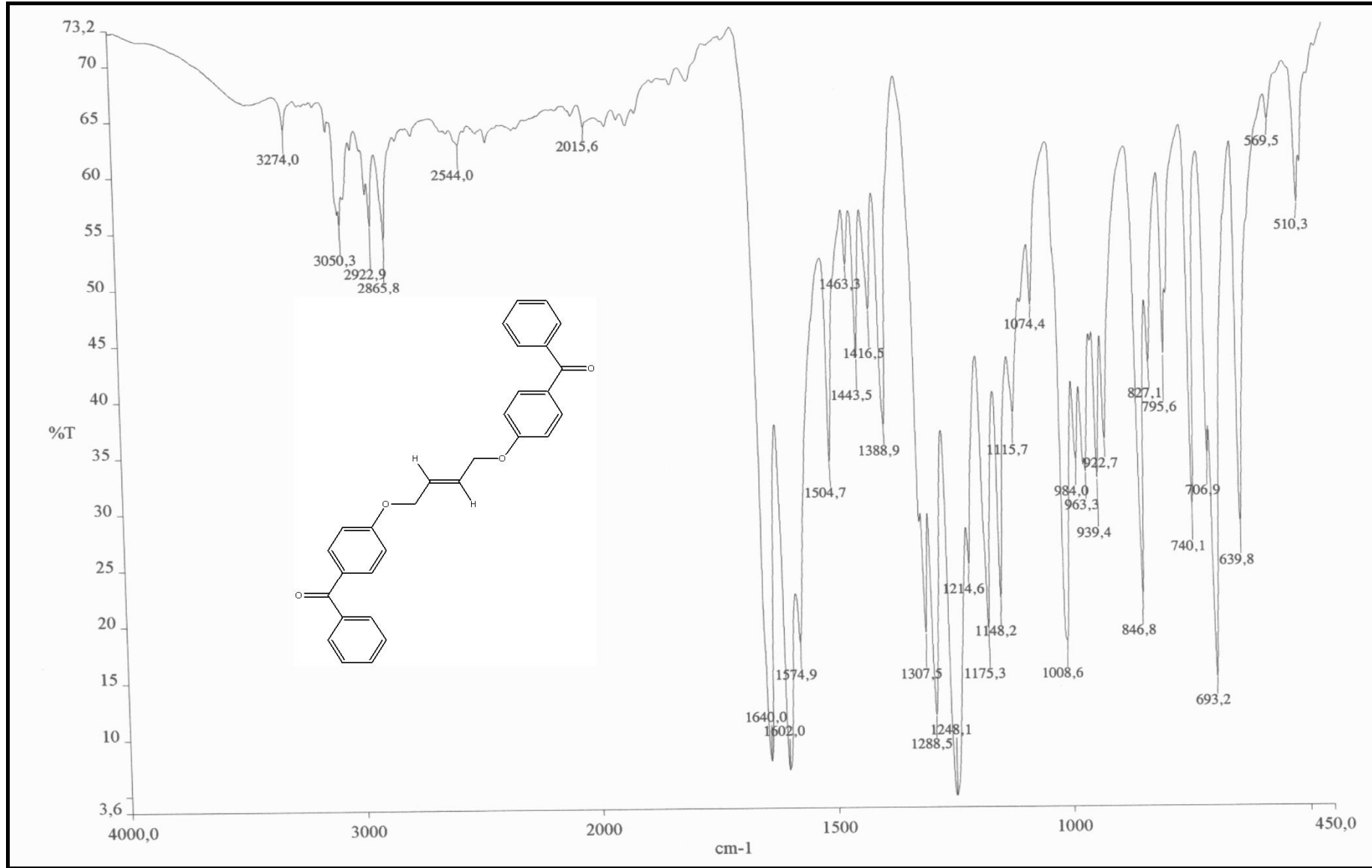
Ek Şekil 14. 90 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



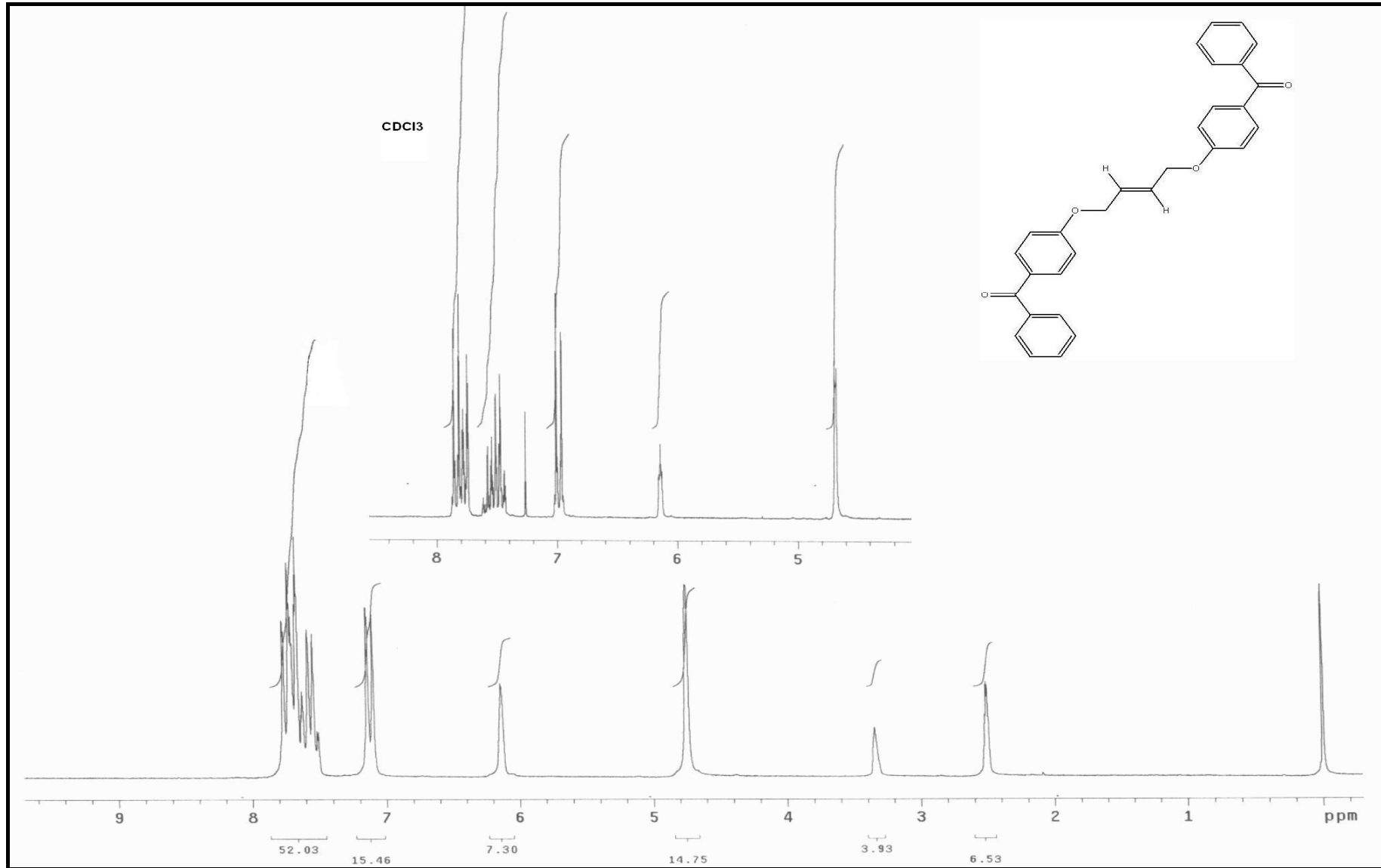
Ek Şekil 15. 90 nolu bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR (APT) spektrumu



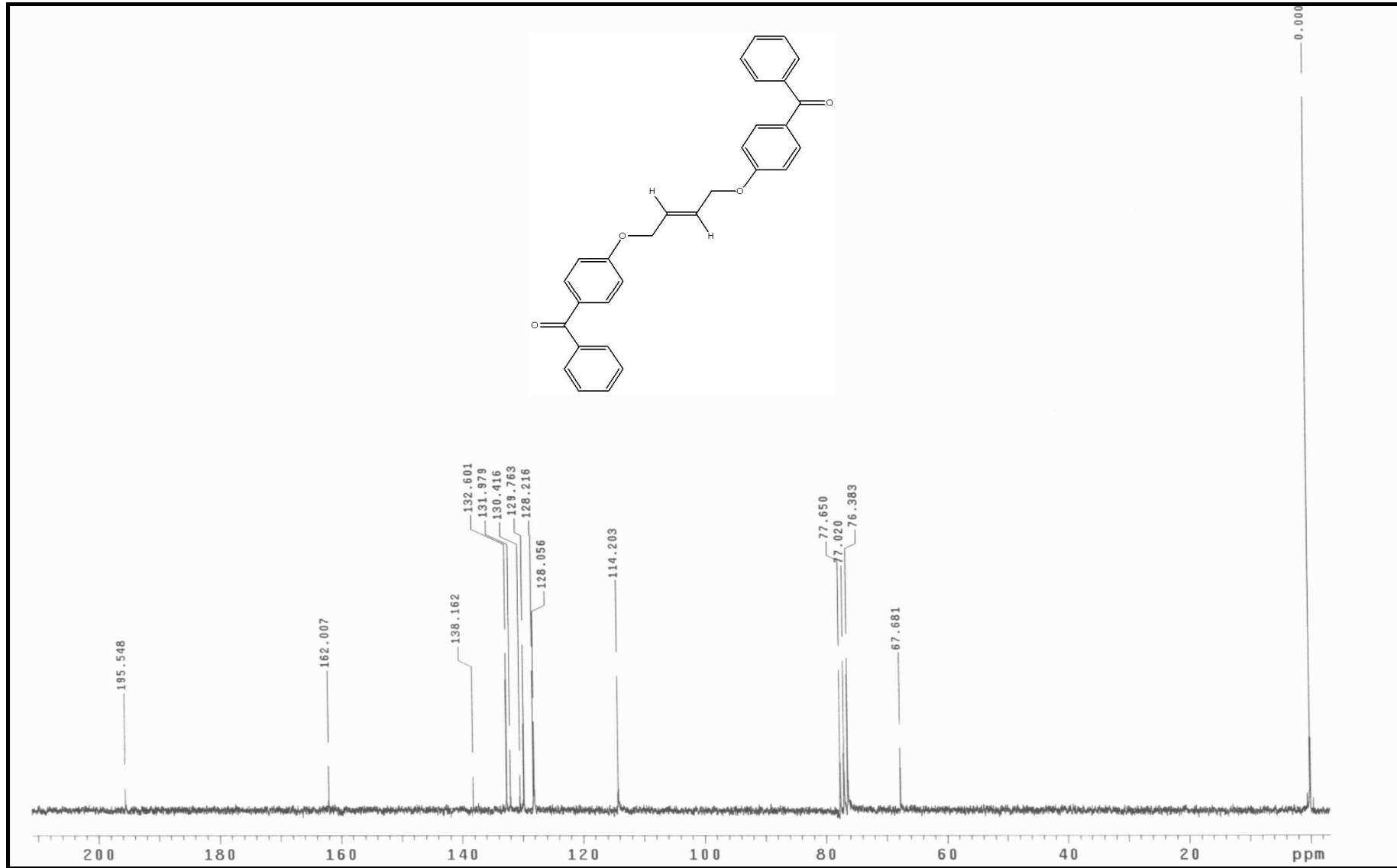
Ek Şekil 16. 90 nolu bileşiğin Kütle spektrumu



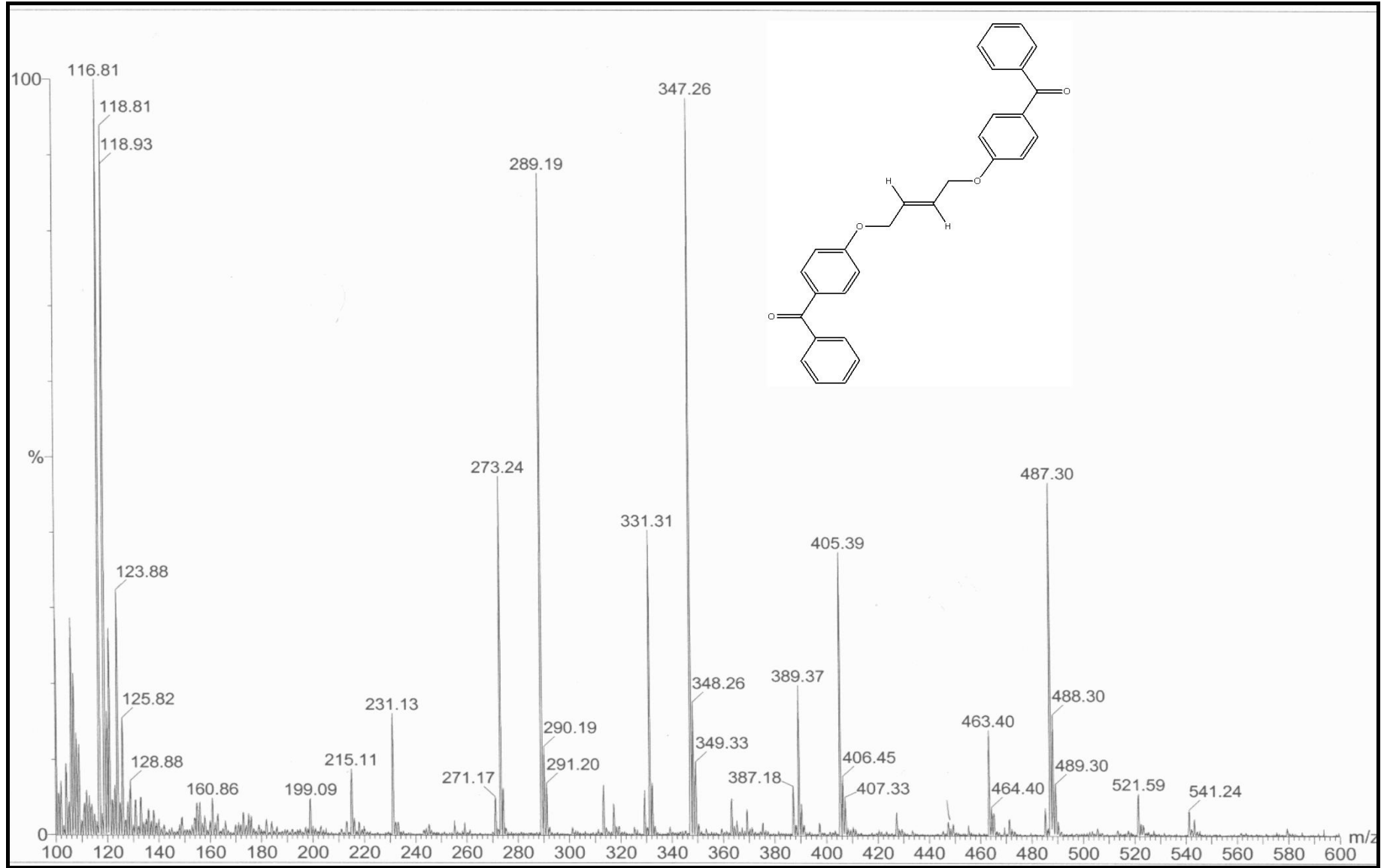
Ek Şekil 17. 91 nolu bileşiğin IR spektrumu



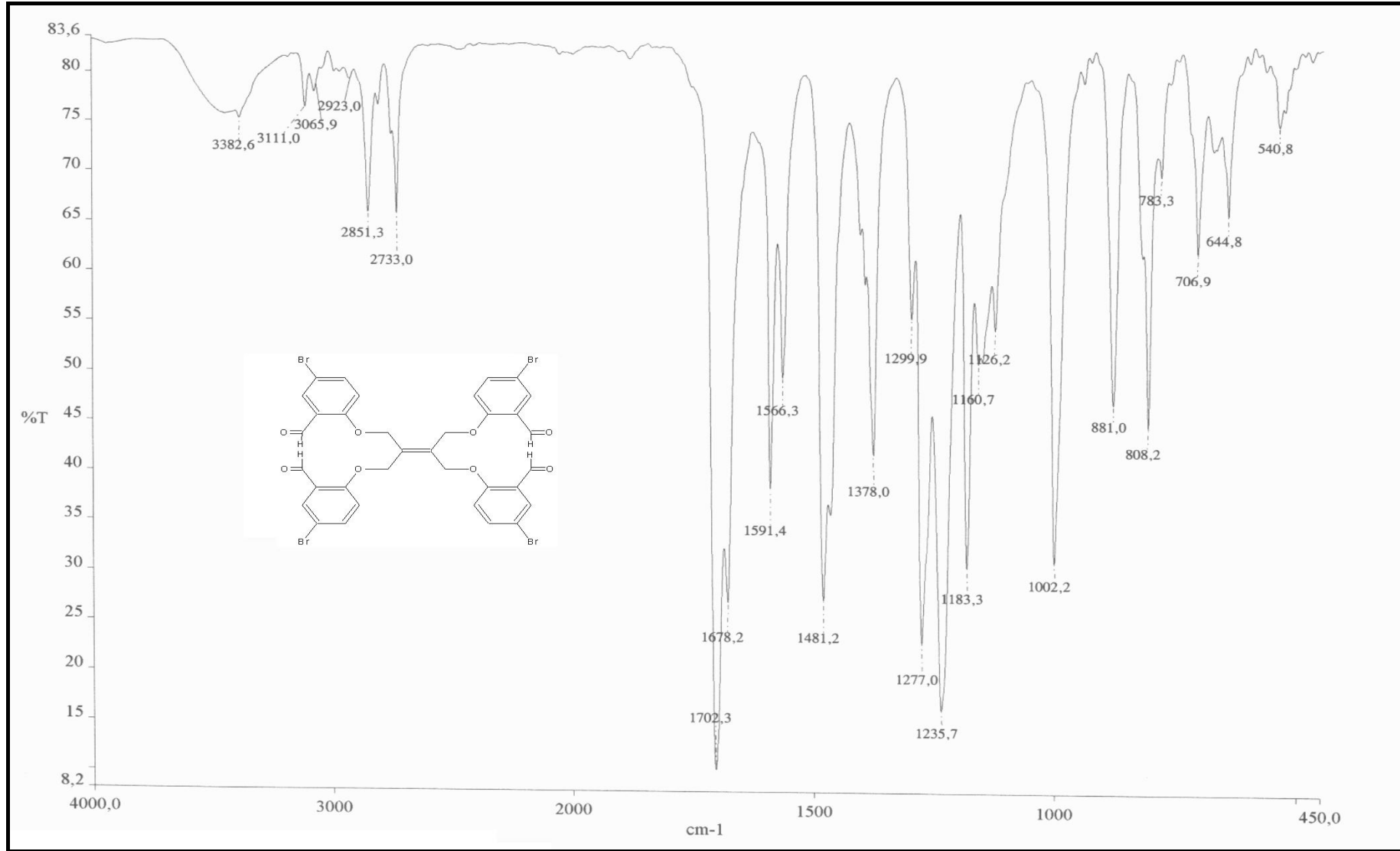
Ek Şekil 19. 91 nolu bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Ek Şekil 19. 91 nolu bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

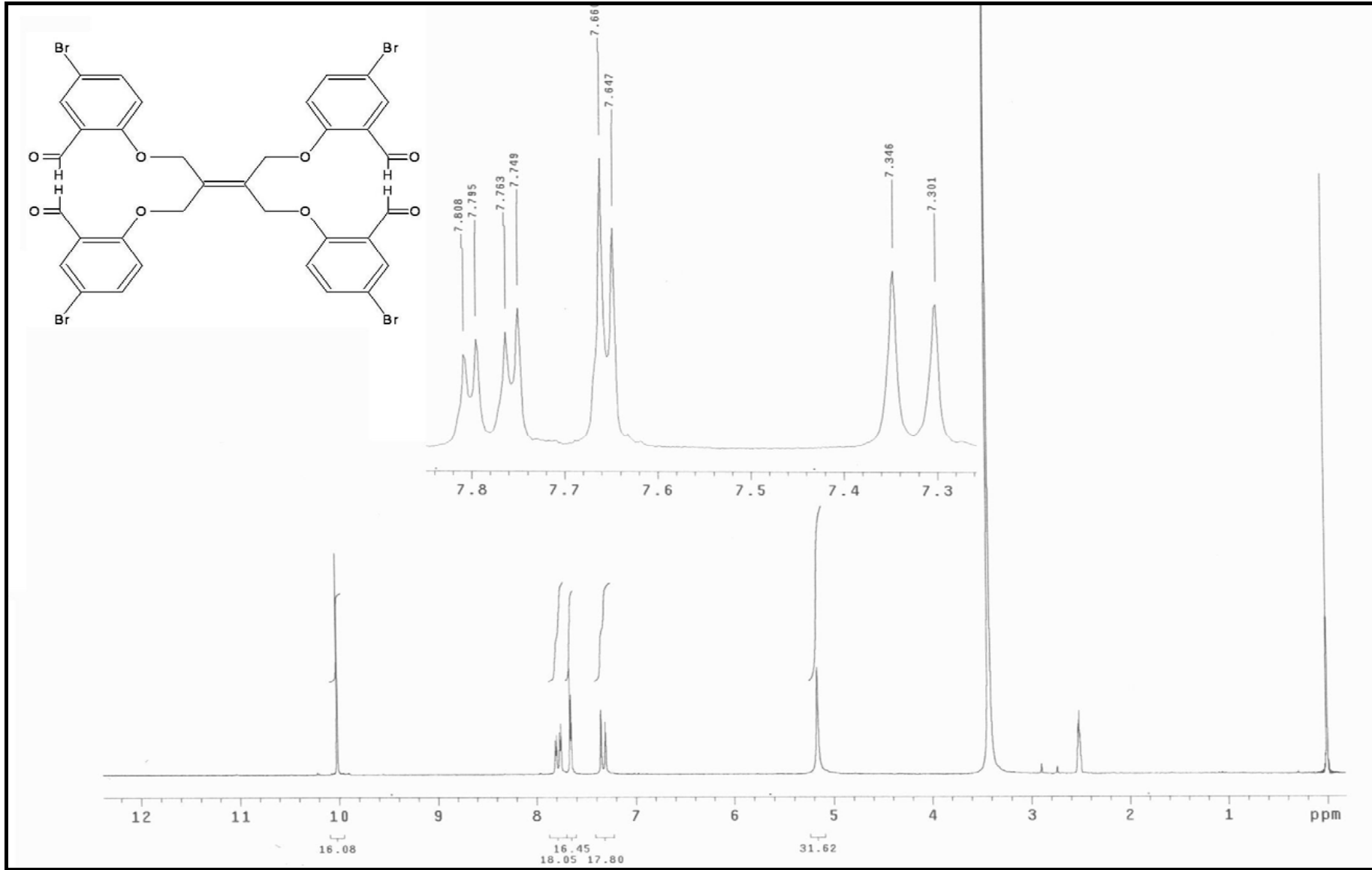


Ek Şekil 20. 91 nolu bileşiğin Kütle spektrumu

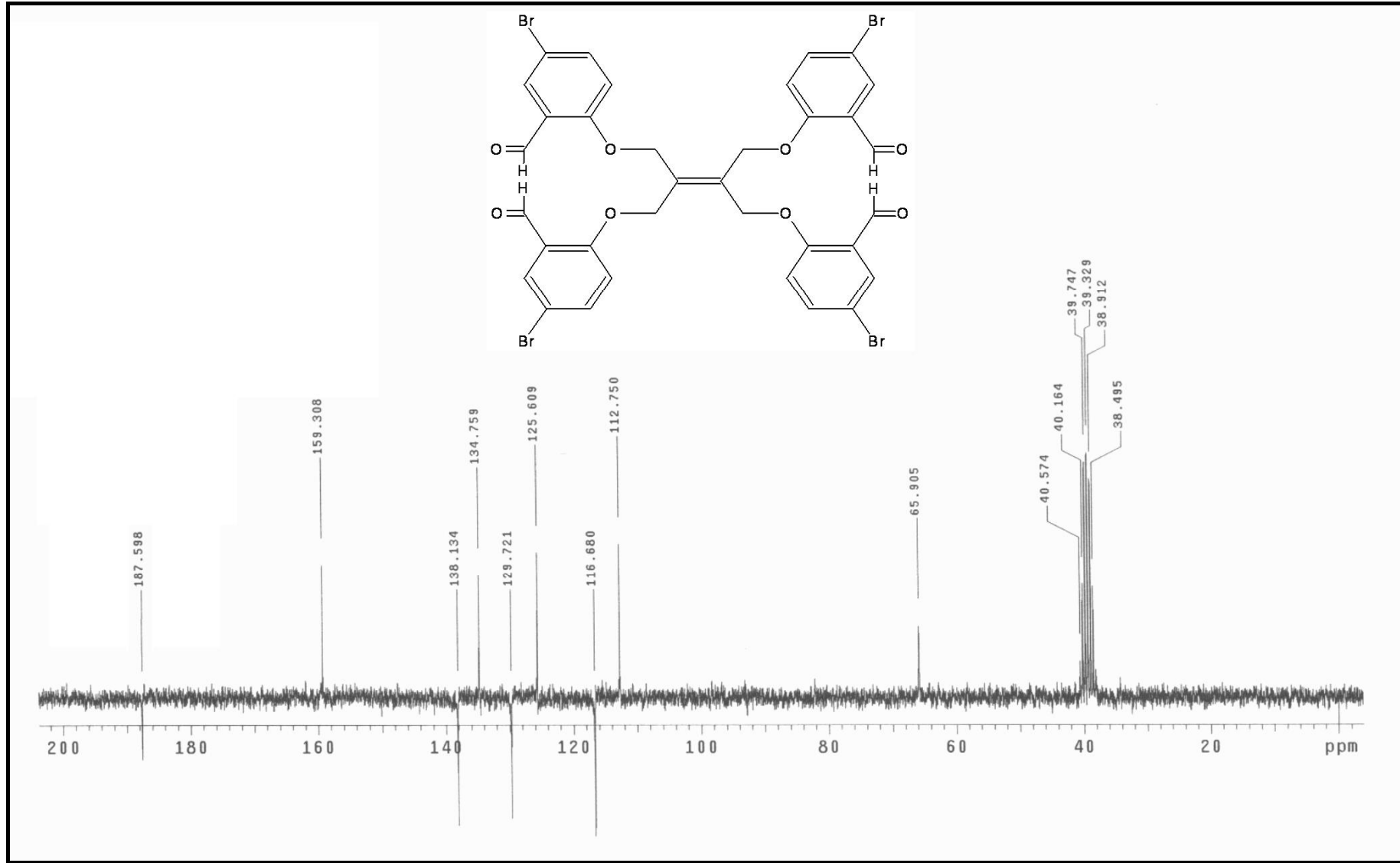


Ek Şekil 21. 93 nolu bileşimin IR spektrumu

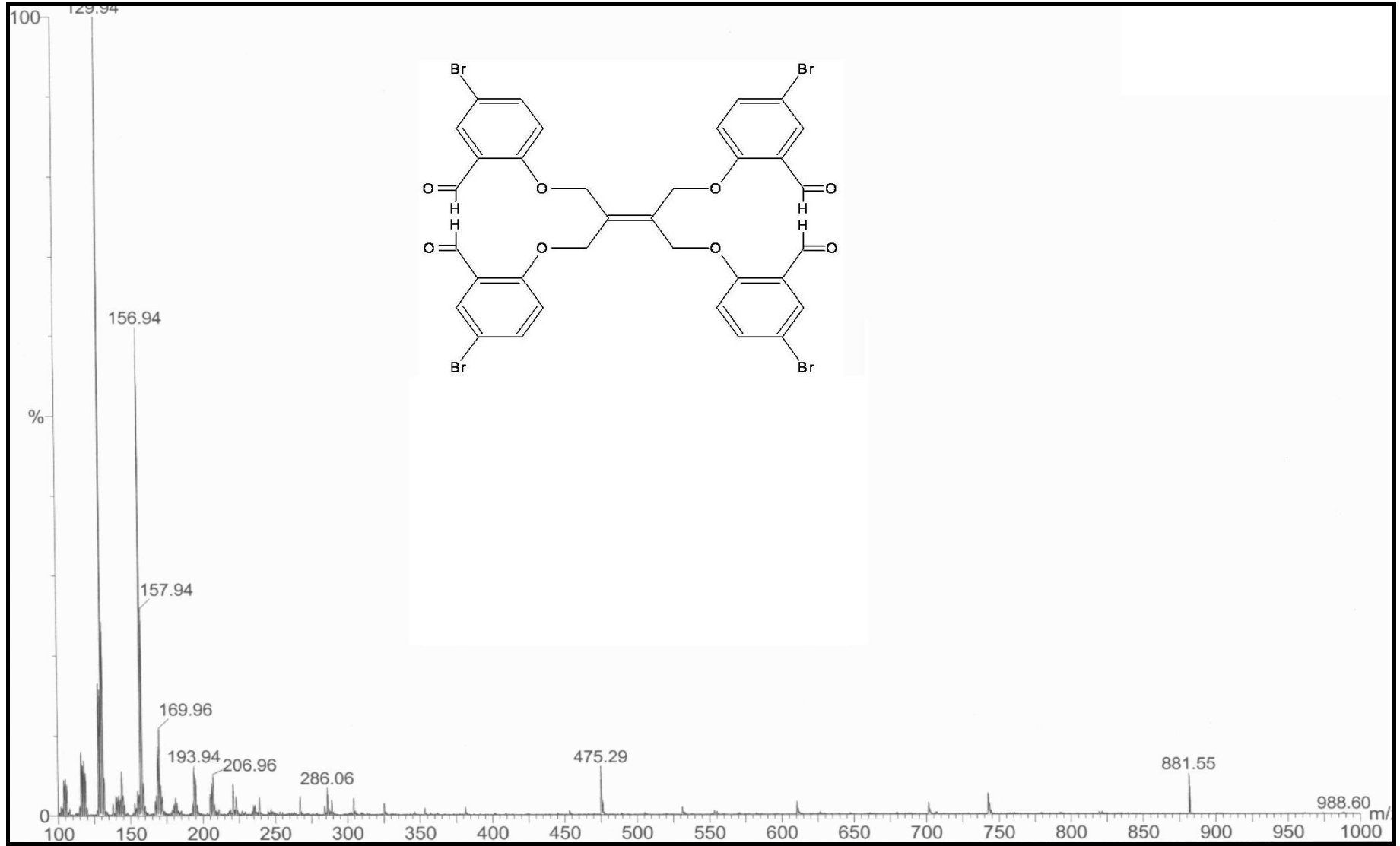




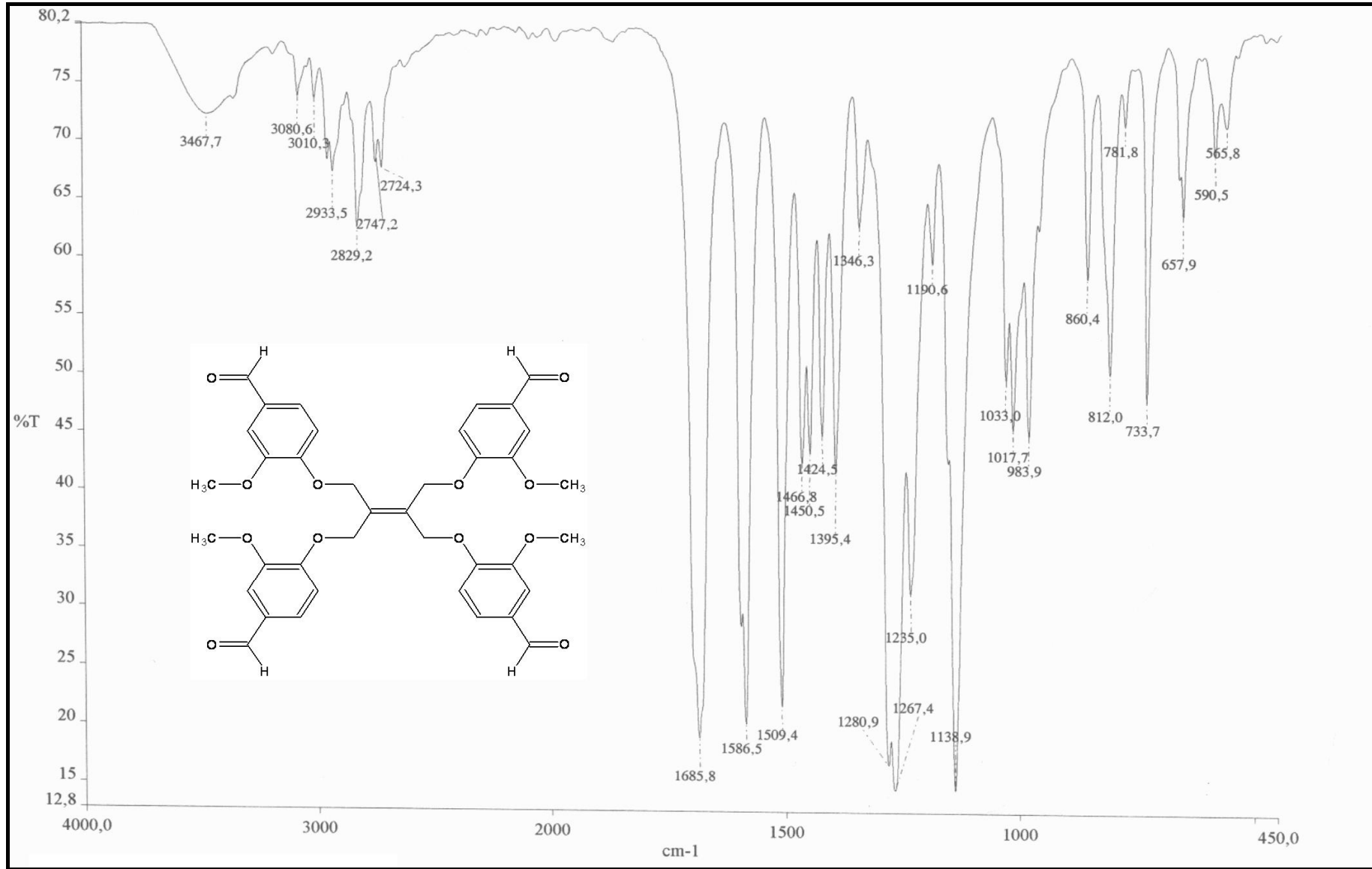
Ek Şekil 22. 93 nolu bileşimin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



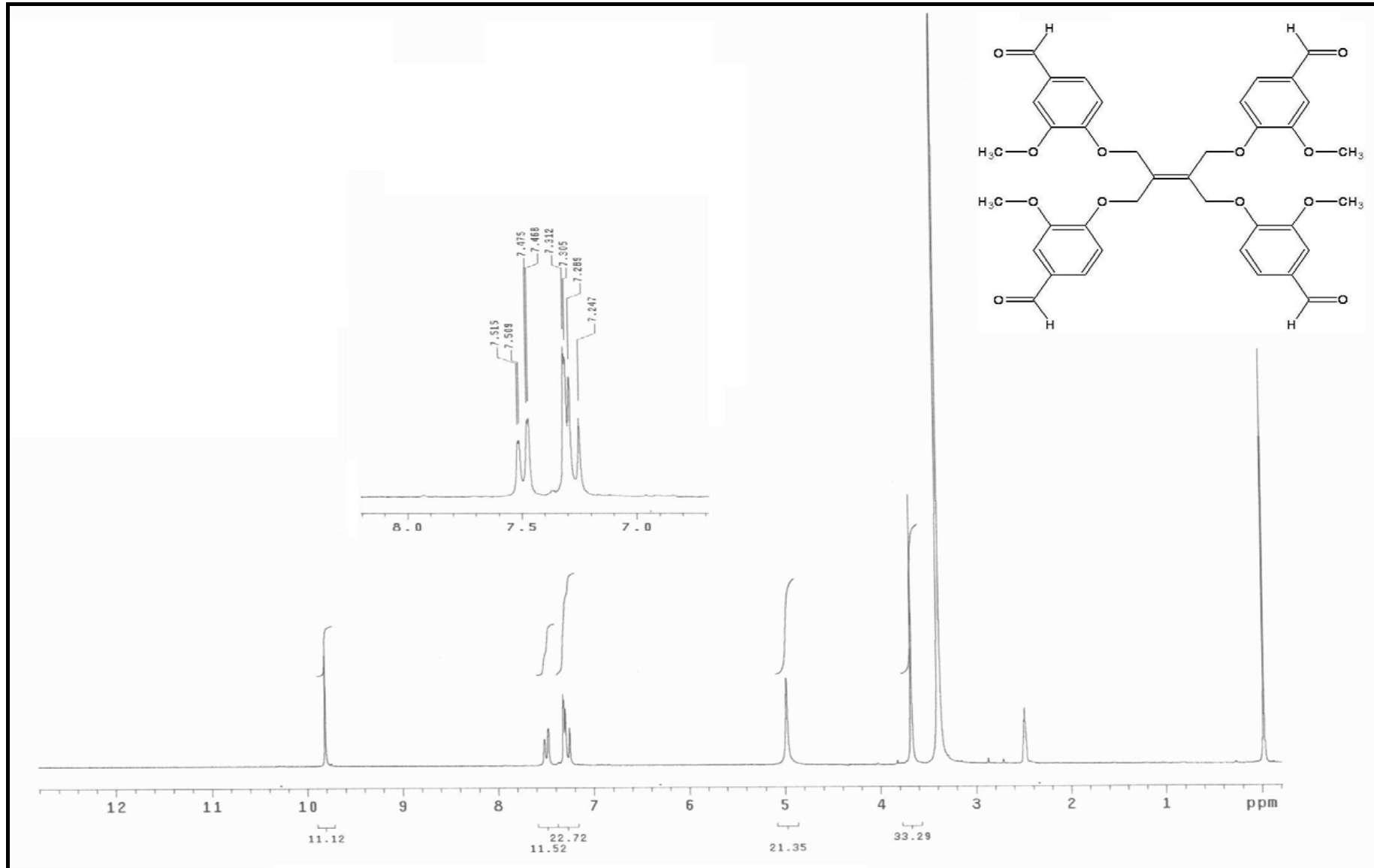
Ek Şekil 23. 93 nolu bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR (APT) spektrumu



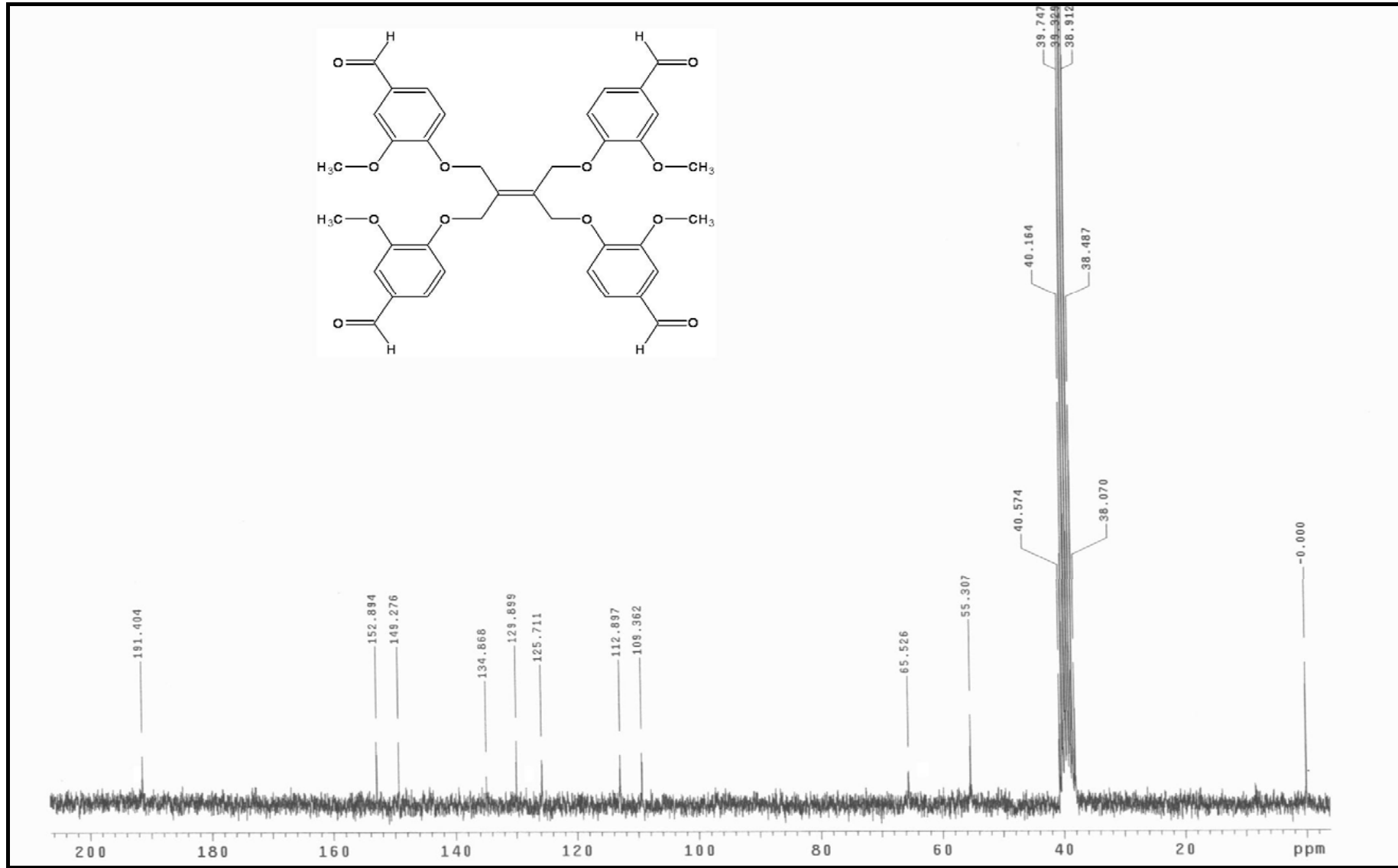
Ek Şekil 24. 93 nolu bileşiğin Kütle spektrumu



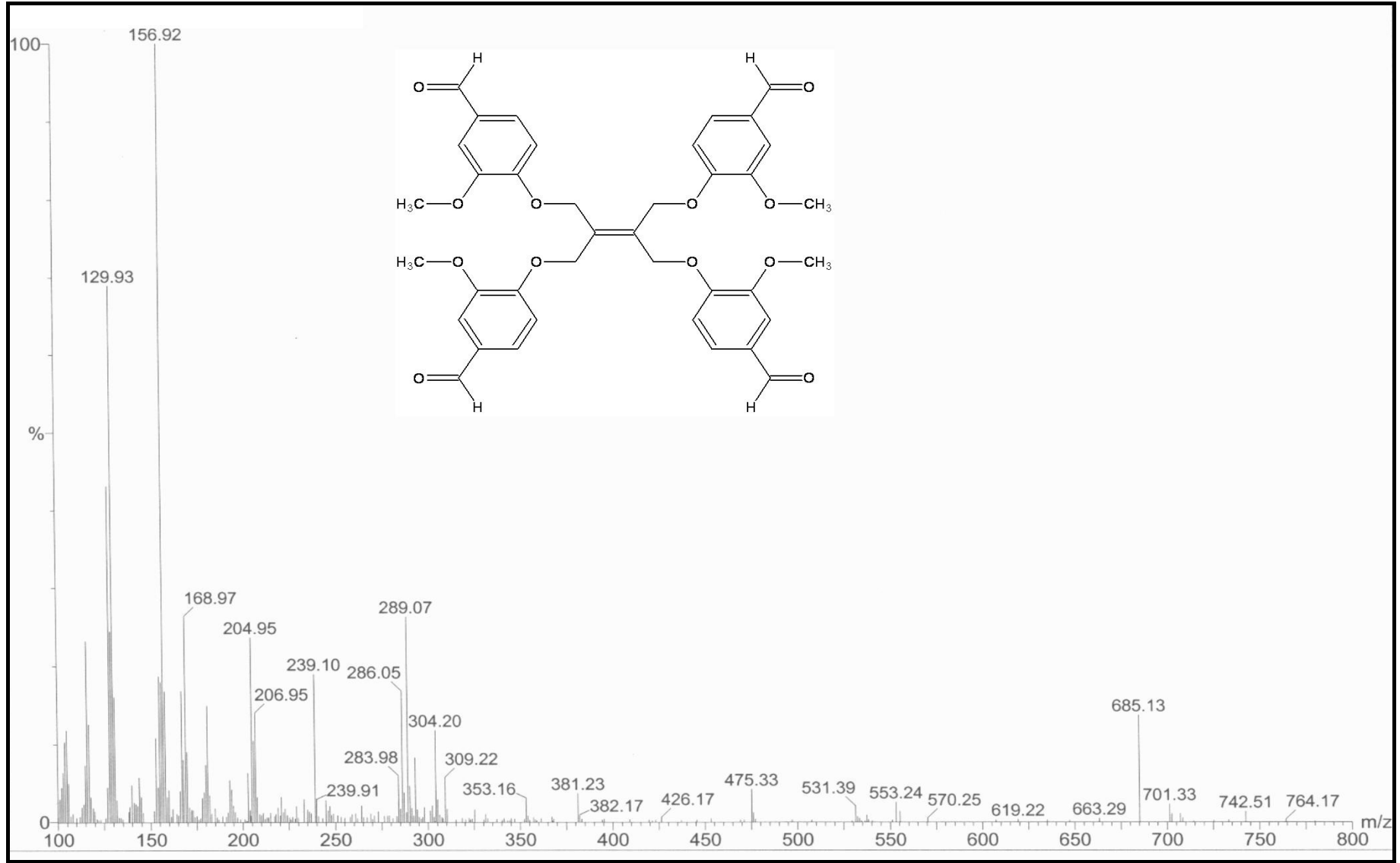
Ek Şekil 25. 94 nolu bileşimin IR spektrumu



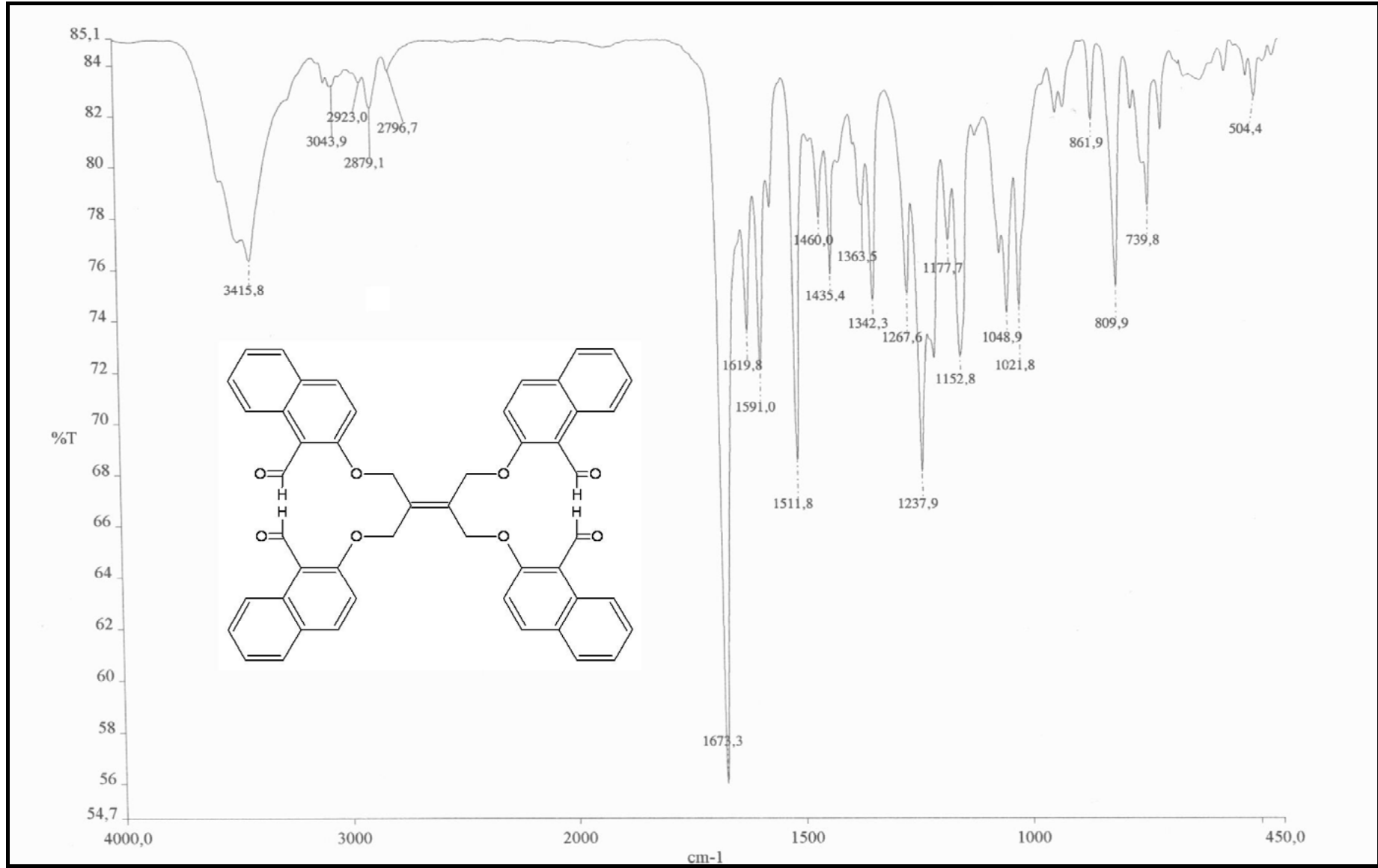
Ek Şekil 26. 94 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Ek Şekil 27. 94 nolu bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

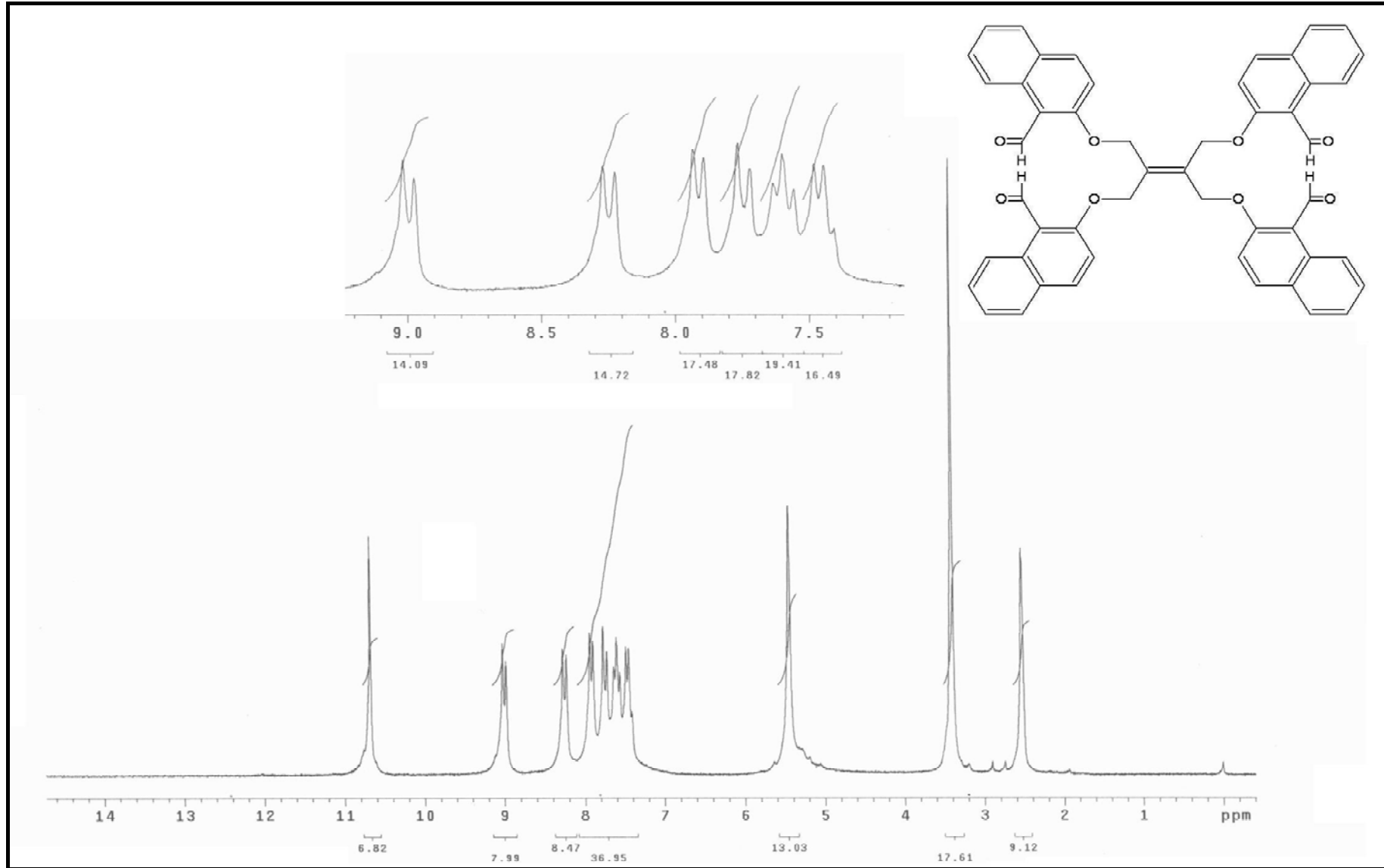


Ek Şekil 28. 94 nolu bileşiğin Kütle spektrumu

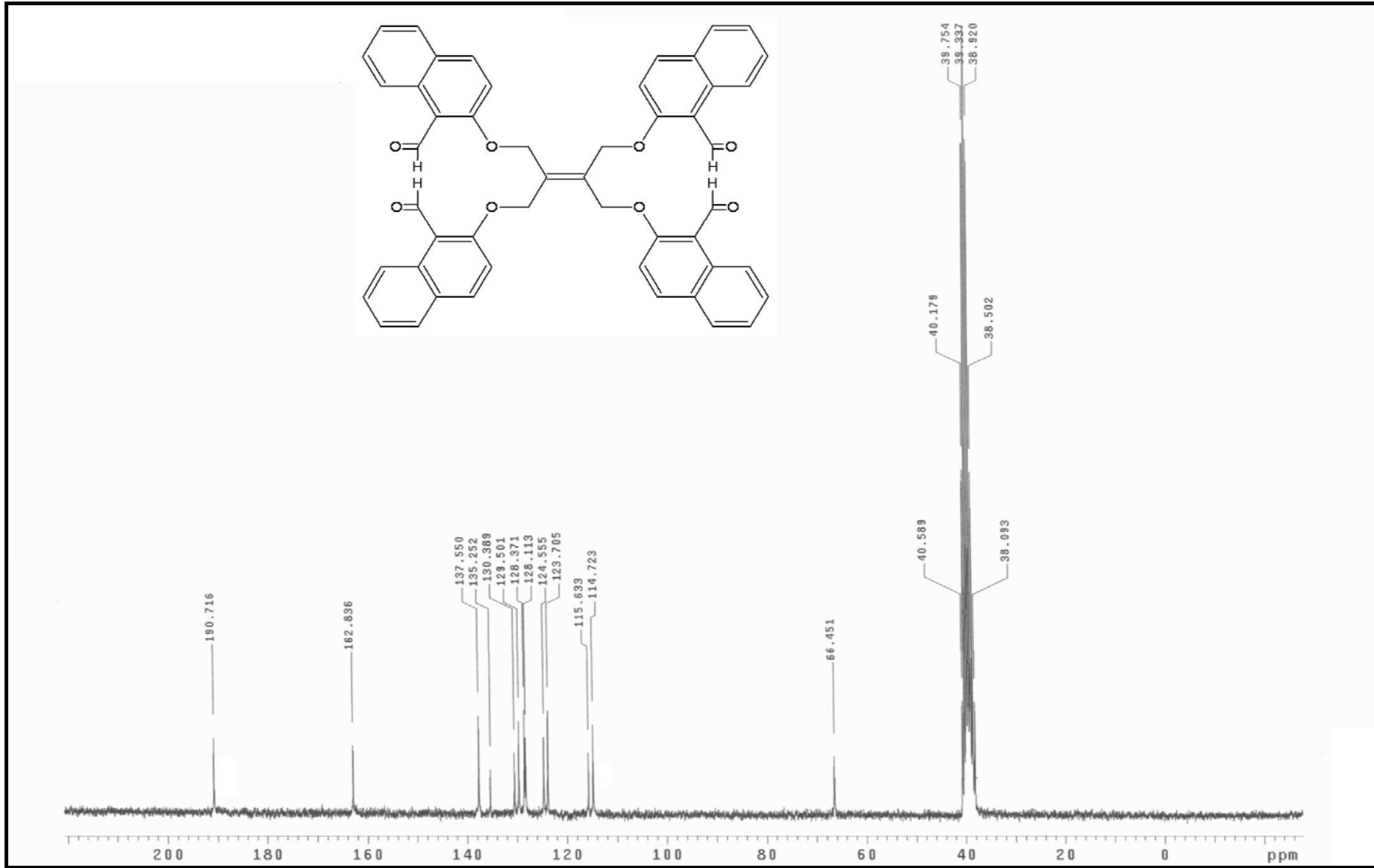


Ek Şekil 29. 95 nolu bileşimin IR spektrumu

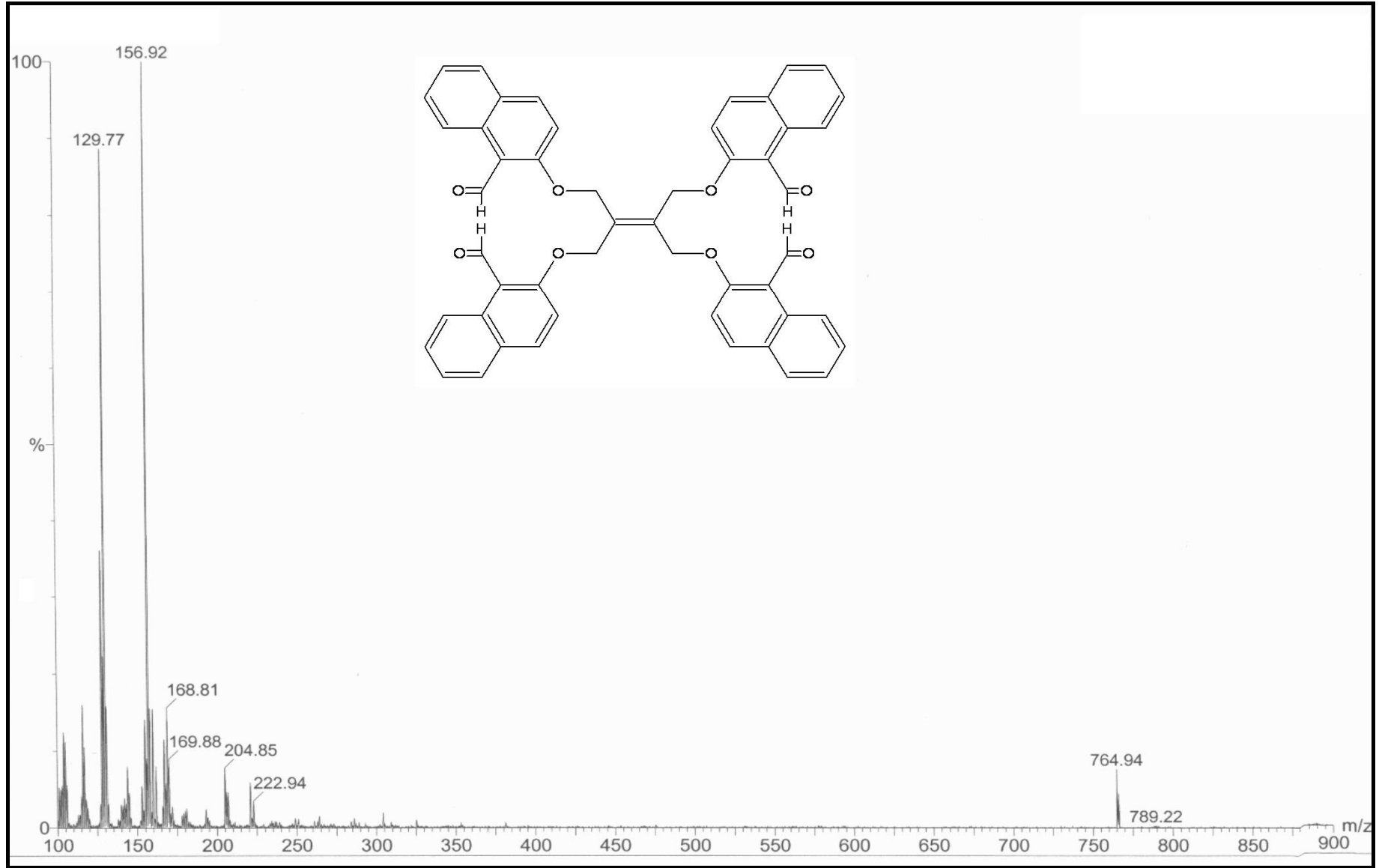




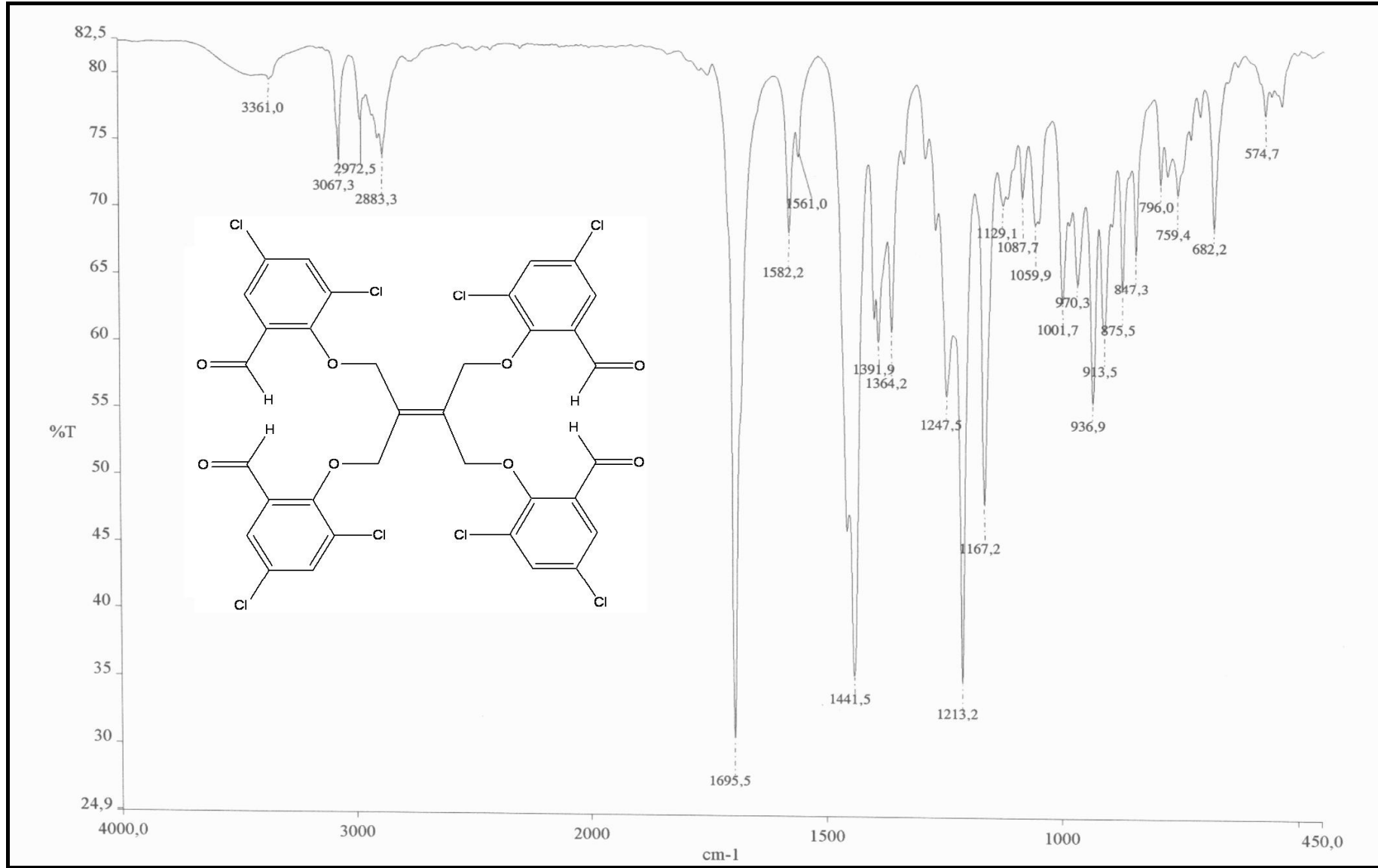
Ek Şekil 30. 95 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



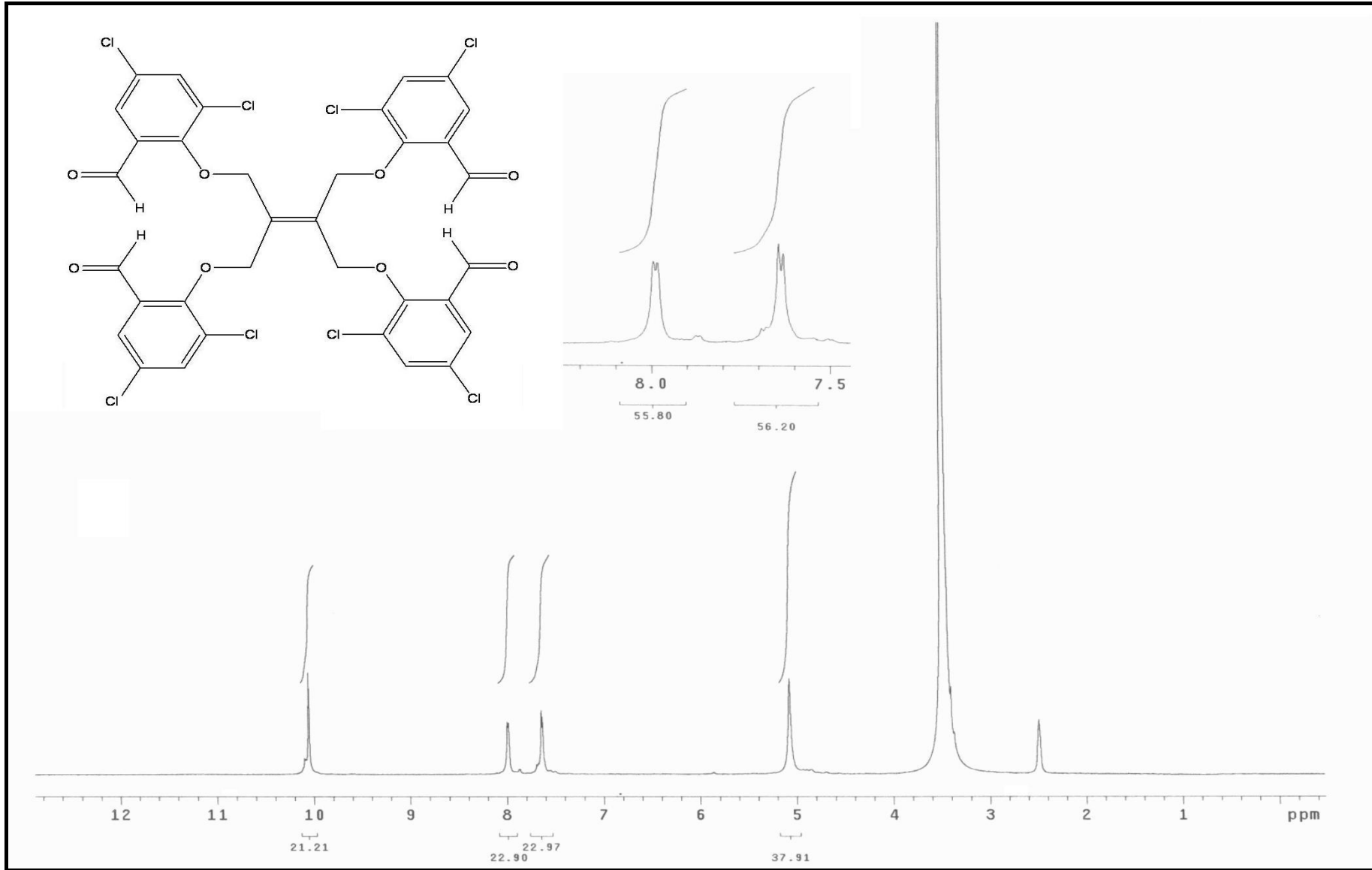
Ek Şekil 31. 95 nolu bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



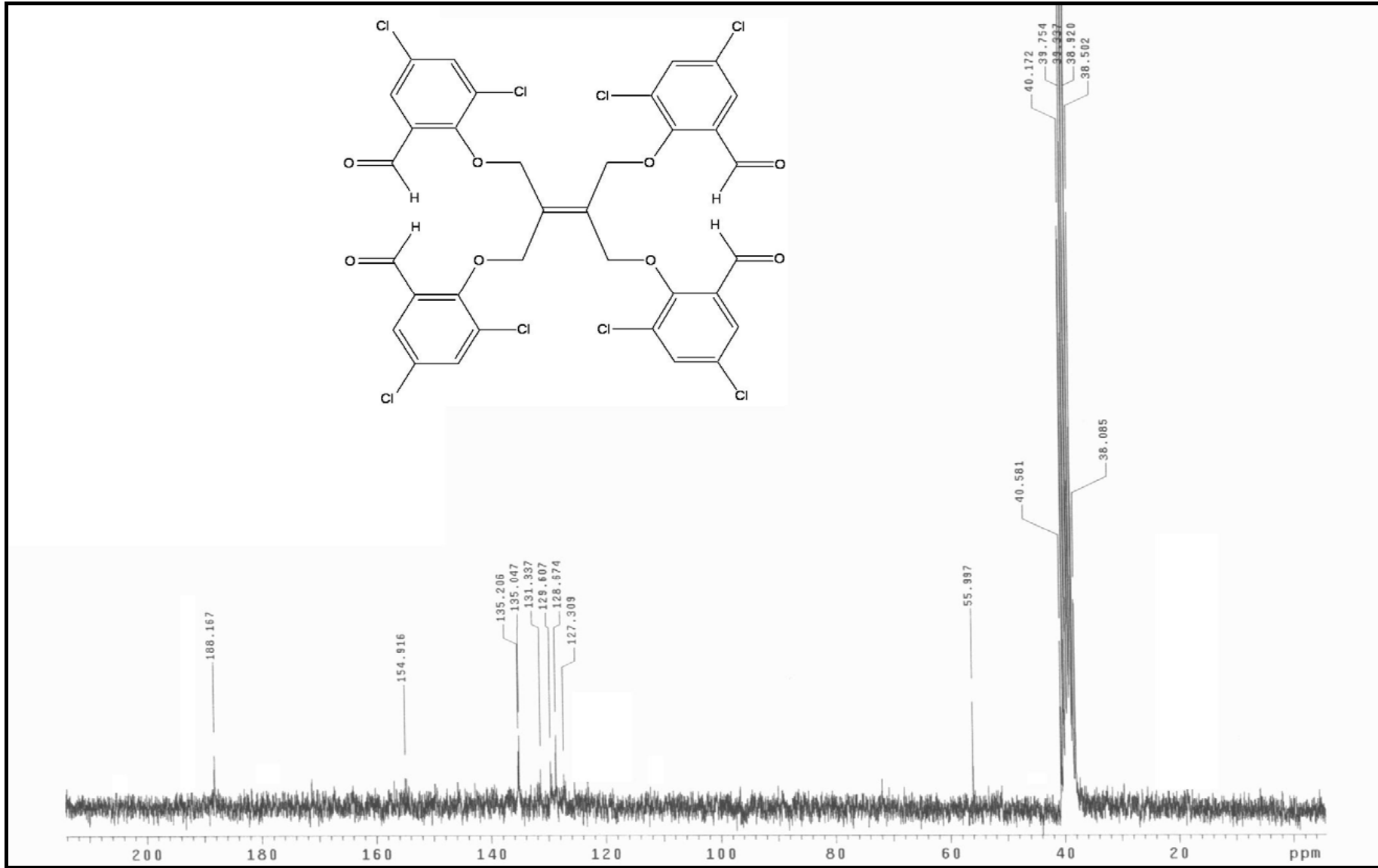
Ek Şekil 32. 95 nolu bileşiğin Kütle spektrumu



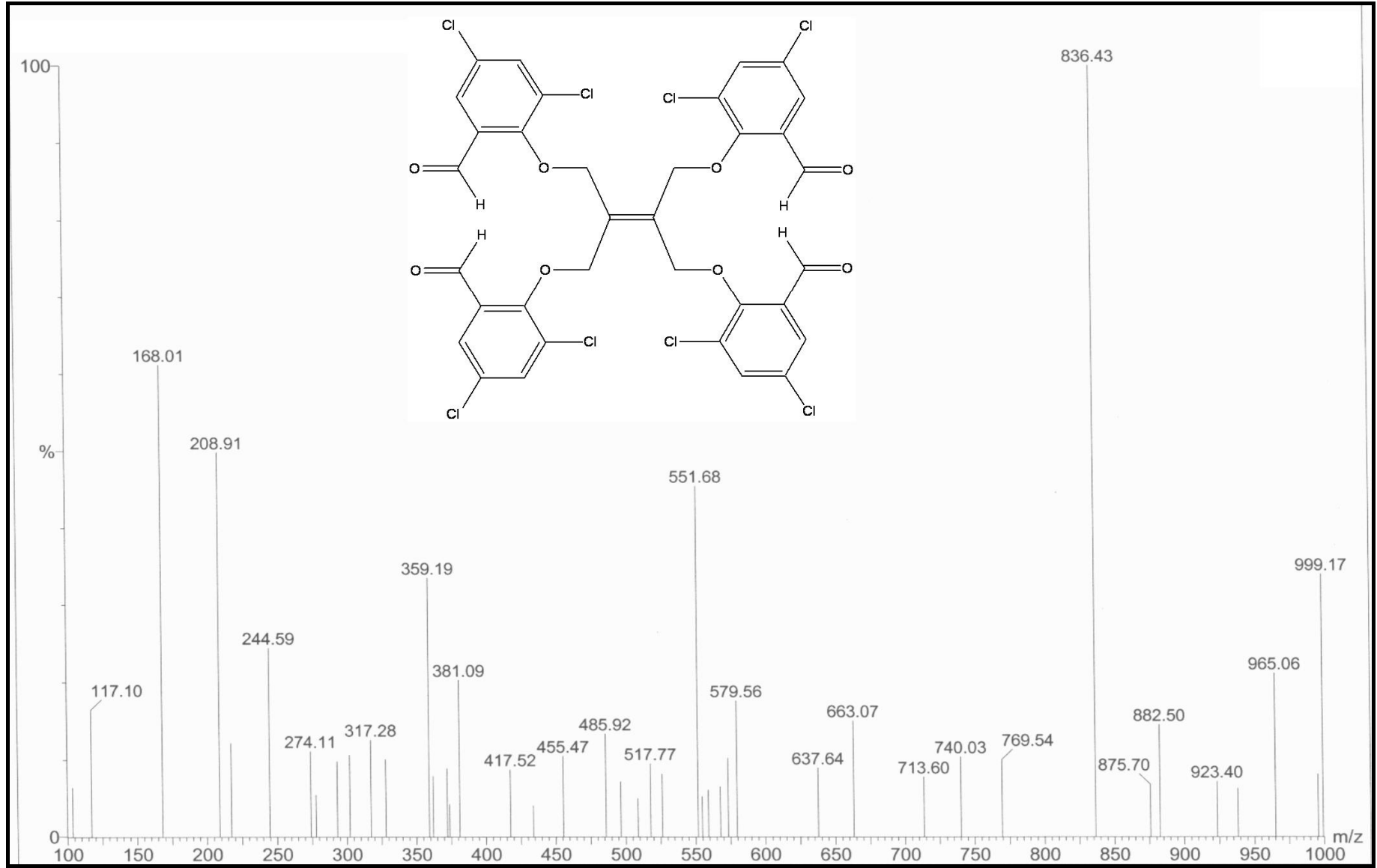
Ek Şekil 33. 96 nolu bileşğin IR spektrumu



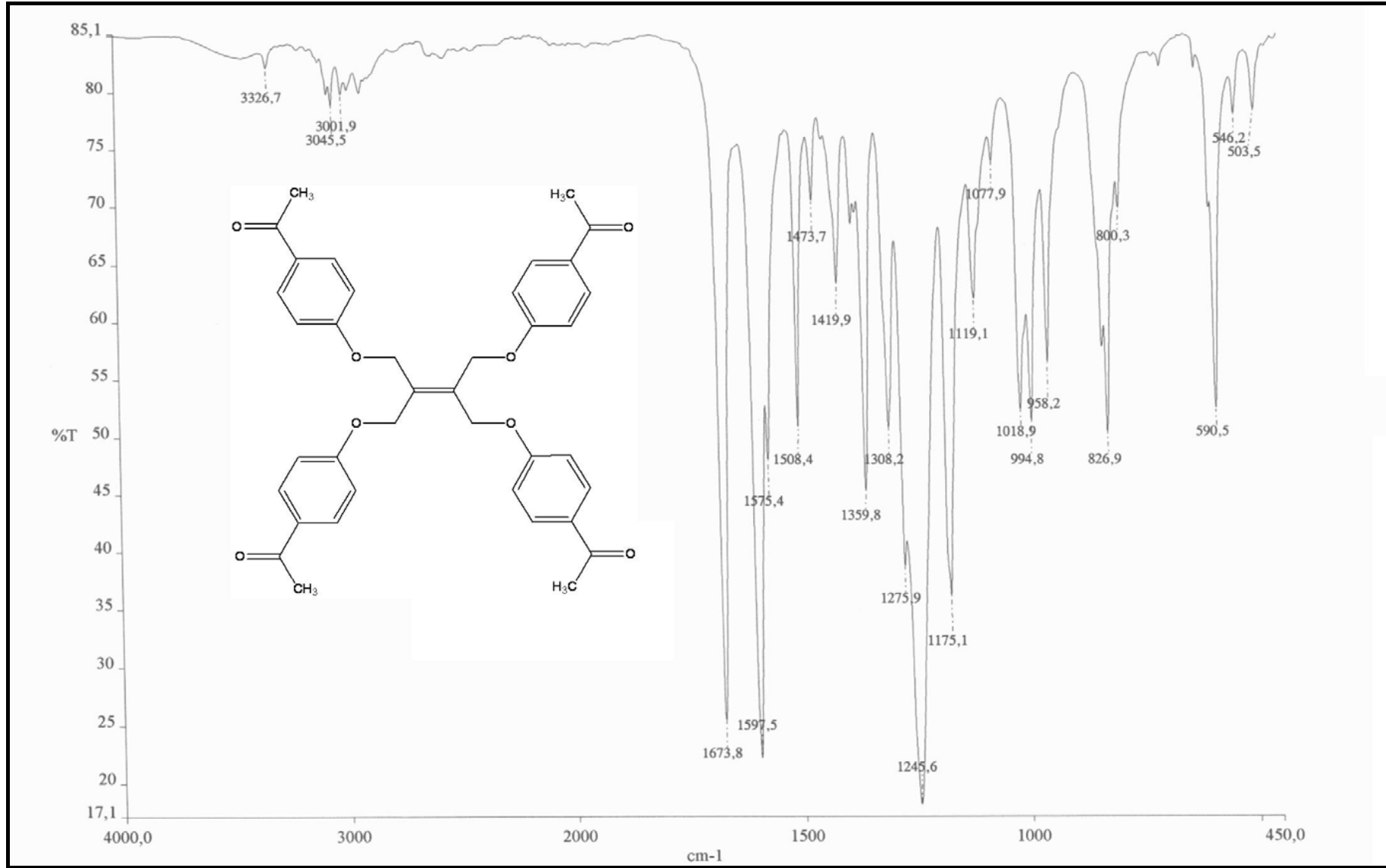
Ek Şekil 34. 96 nolu bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Ek Şekil 35. 96 nolu bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

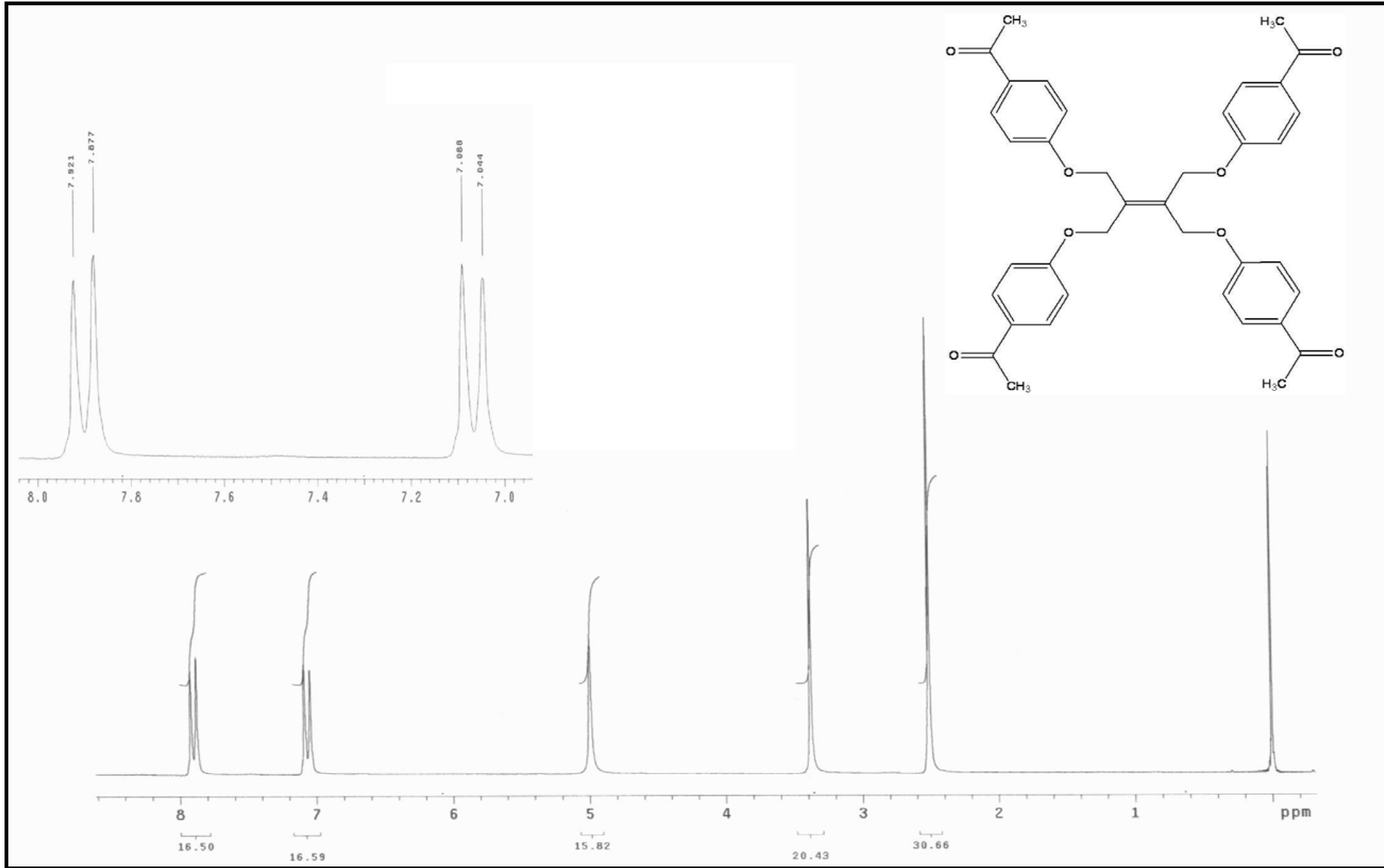


Ek Şekil 36. 96 nolu bileşiğin Kütle spektrumu

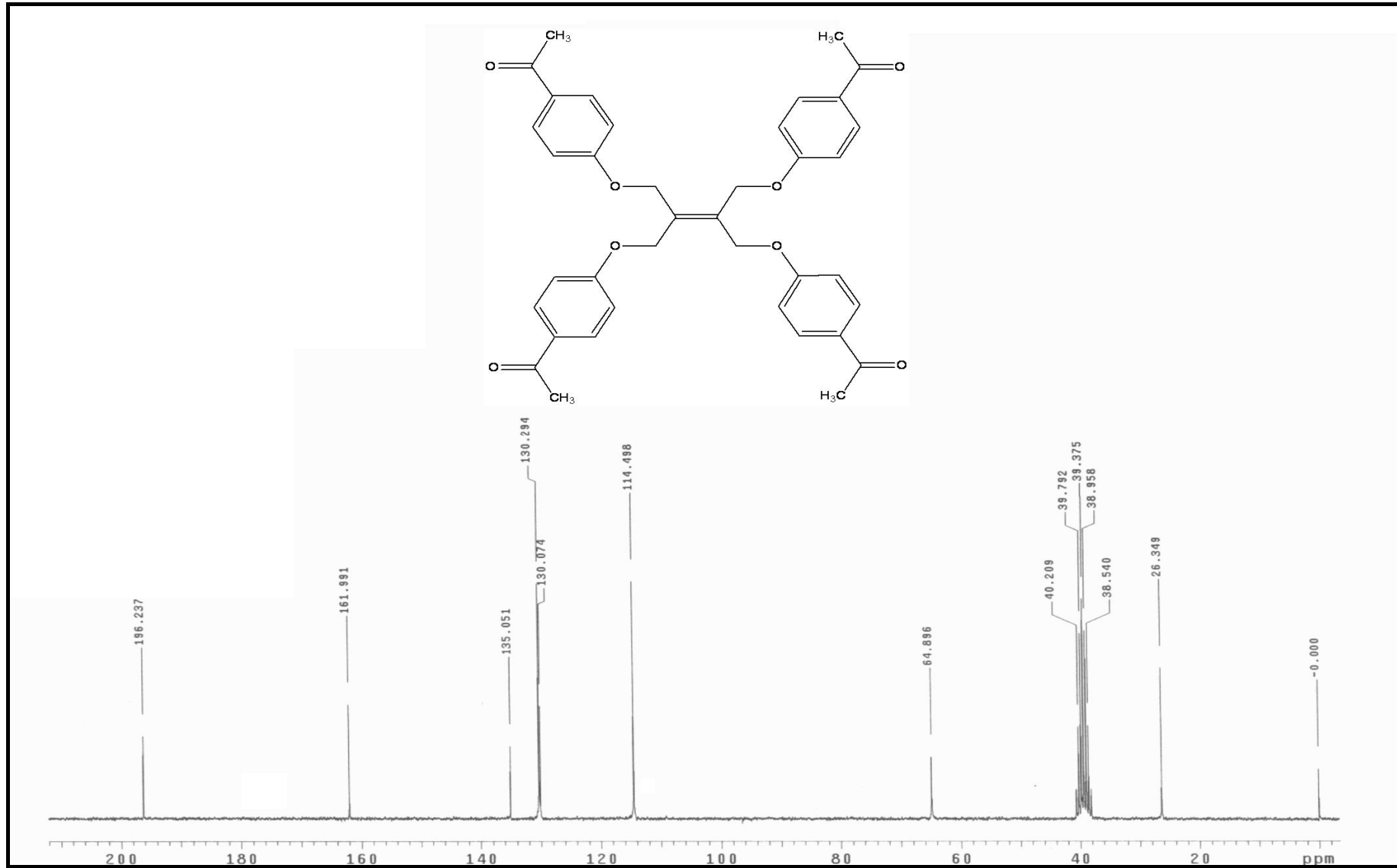


Ek Şekil 37. 97 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

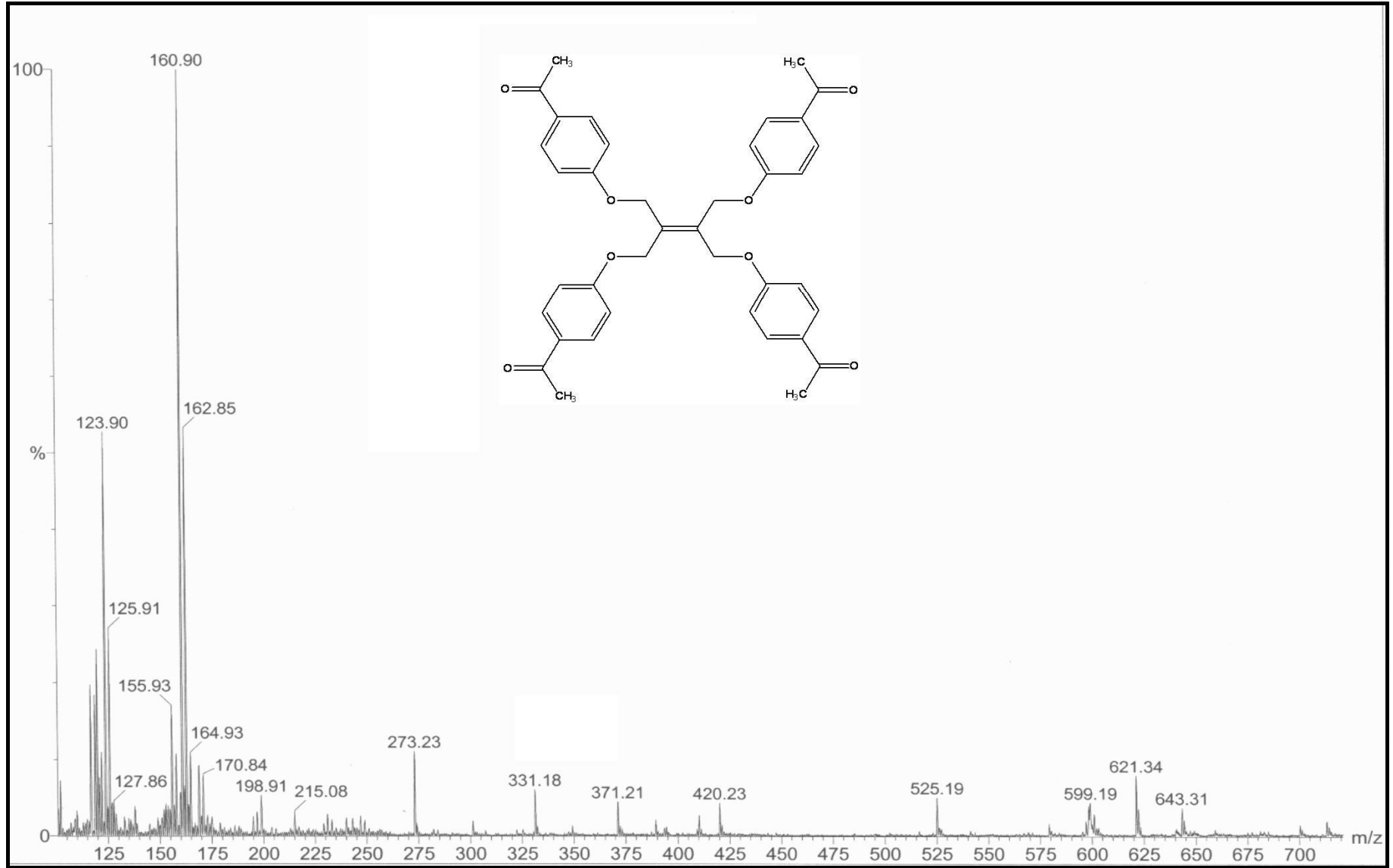




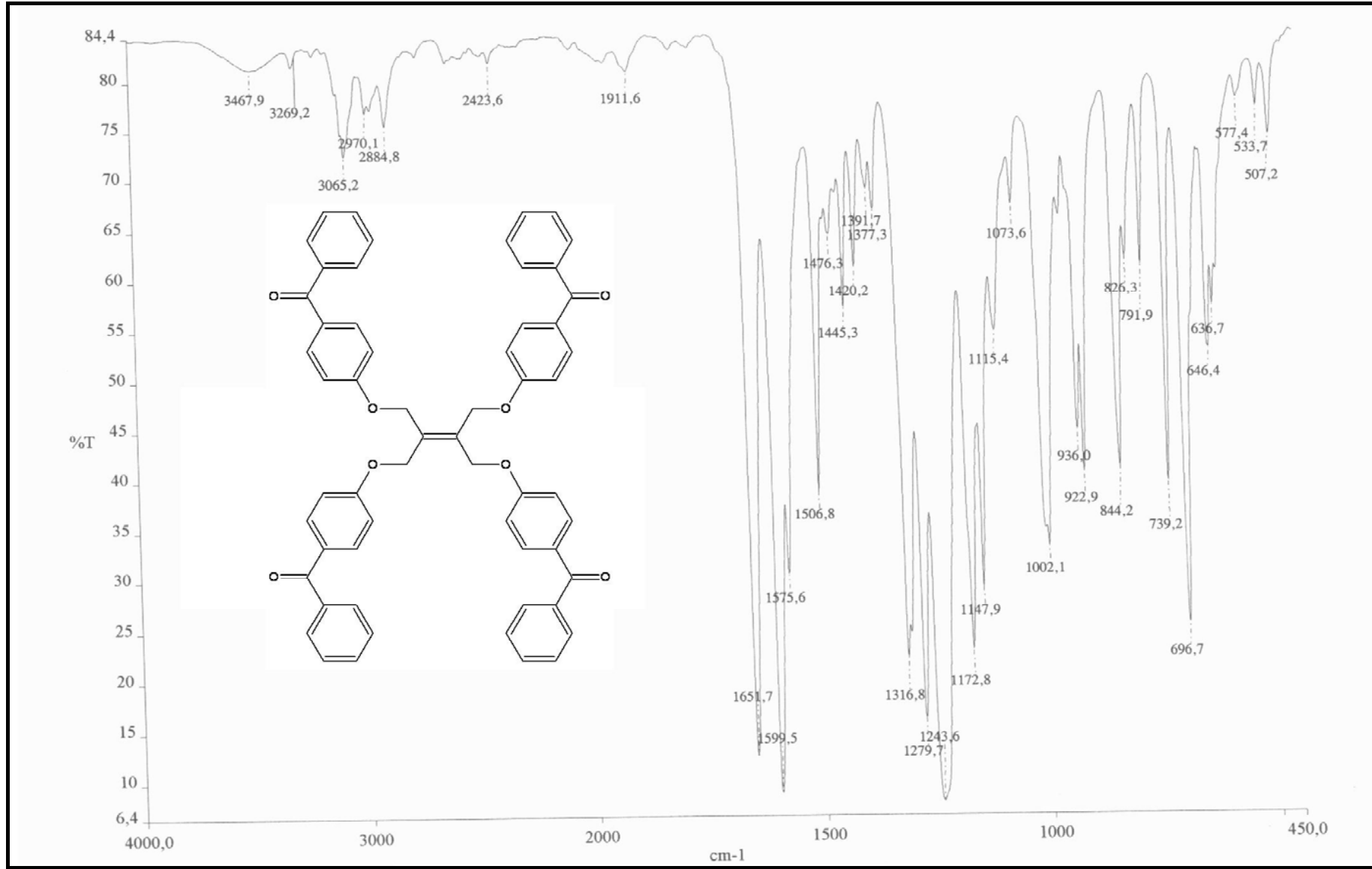
Ek Şekil 38. 97 nolu bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



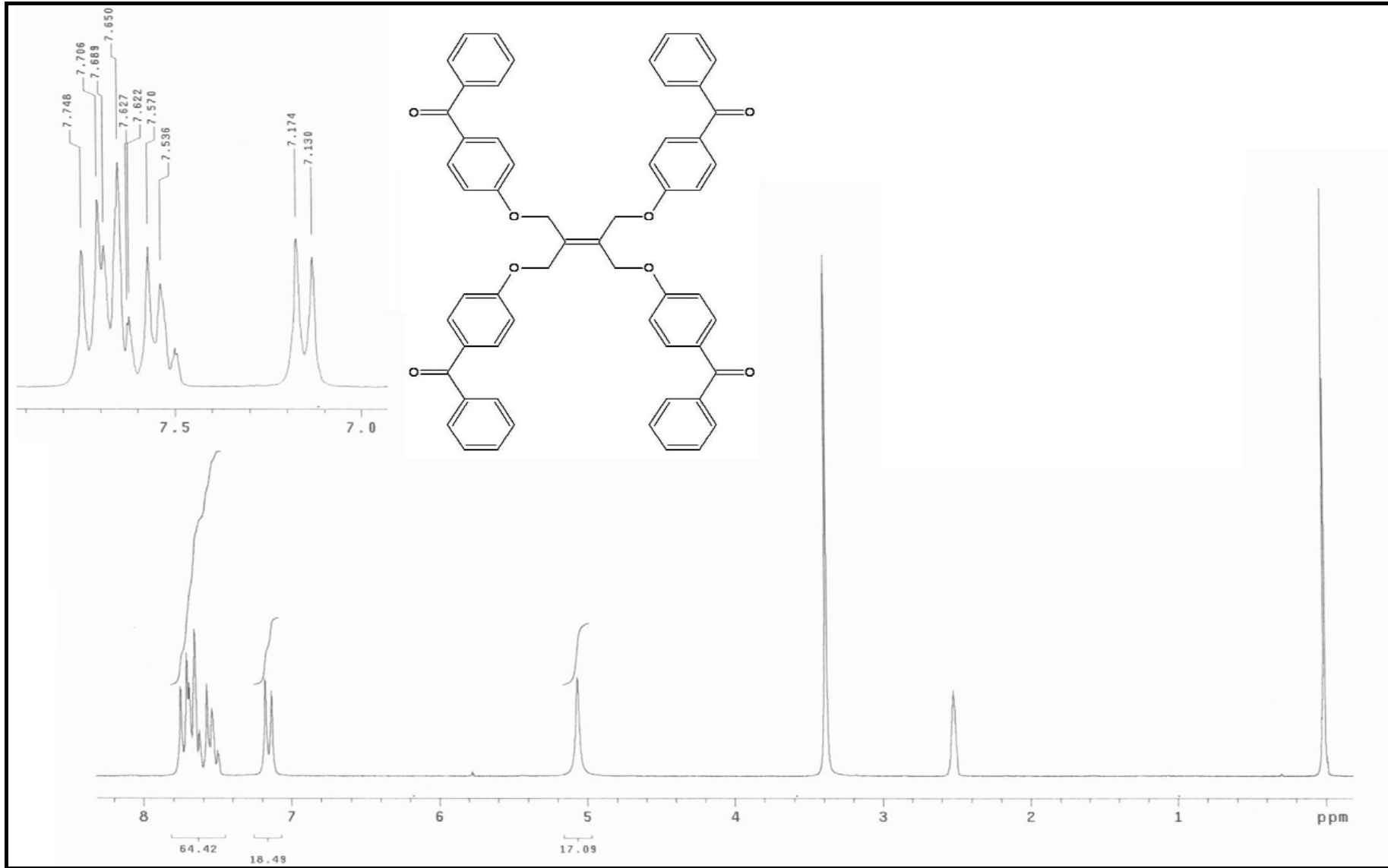
Ek Şekil 39. 97 nolu bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



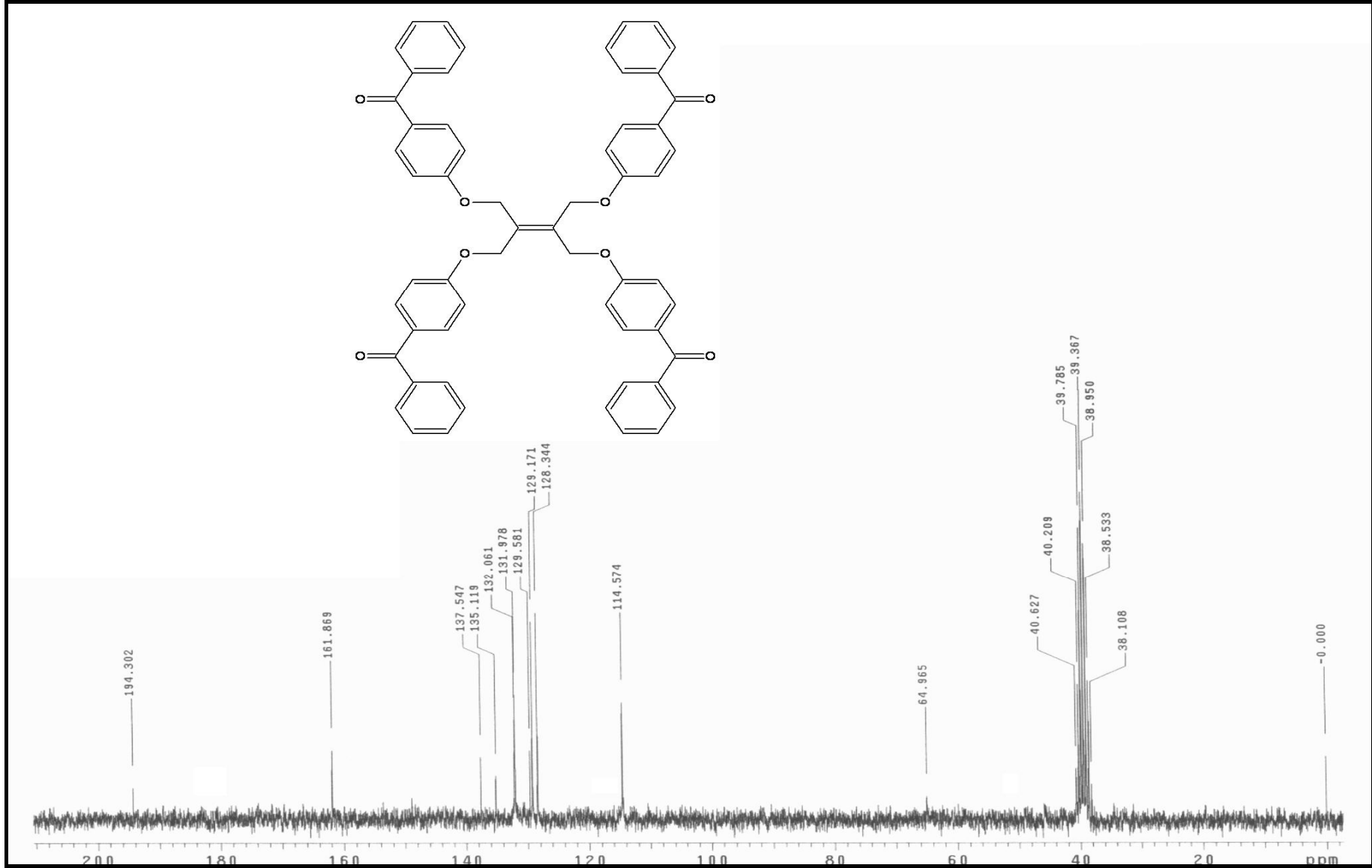
Ek Şekil 40. 97 nolu bileşiğin Kütle spektrumu



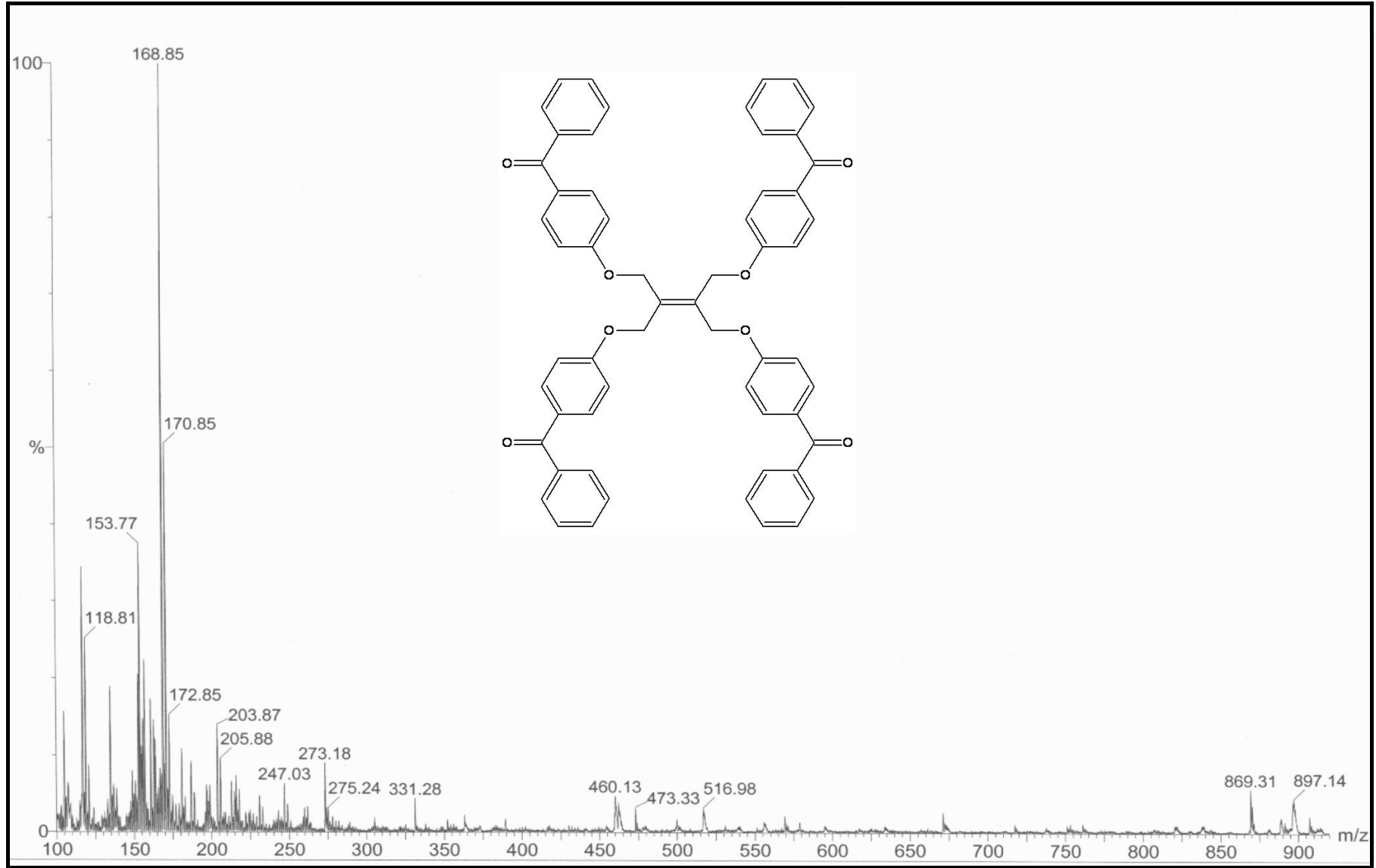
Ek Şekil 41. 98 nolu bileşiğin IR spektrumu



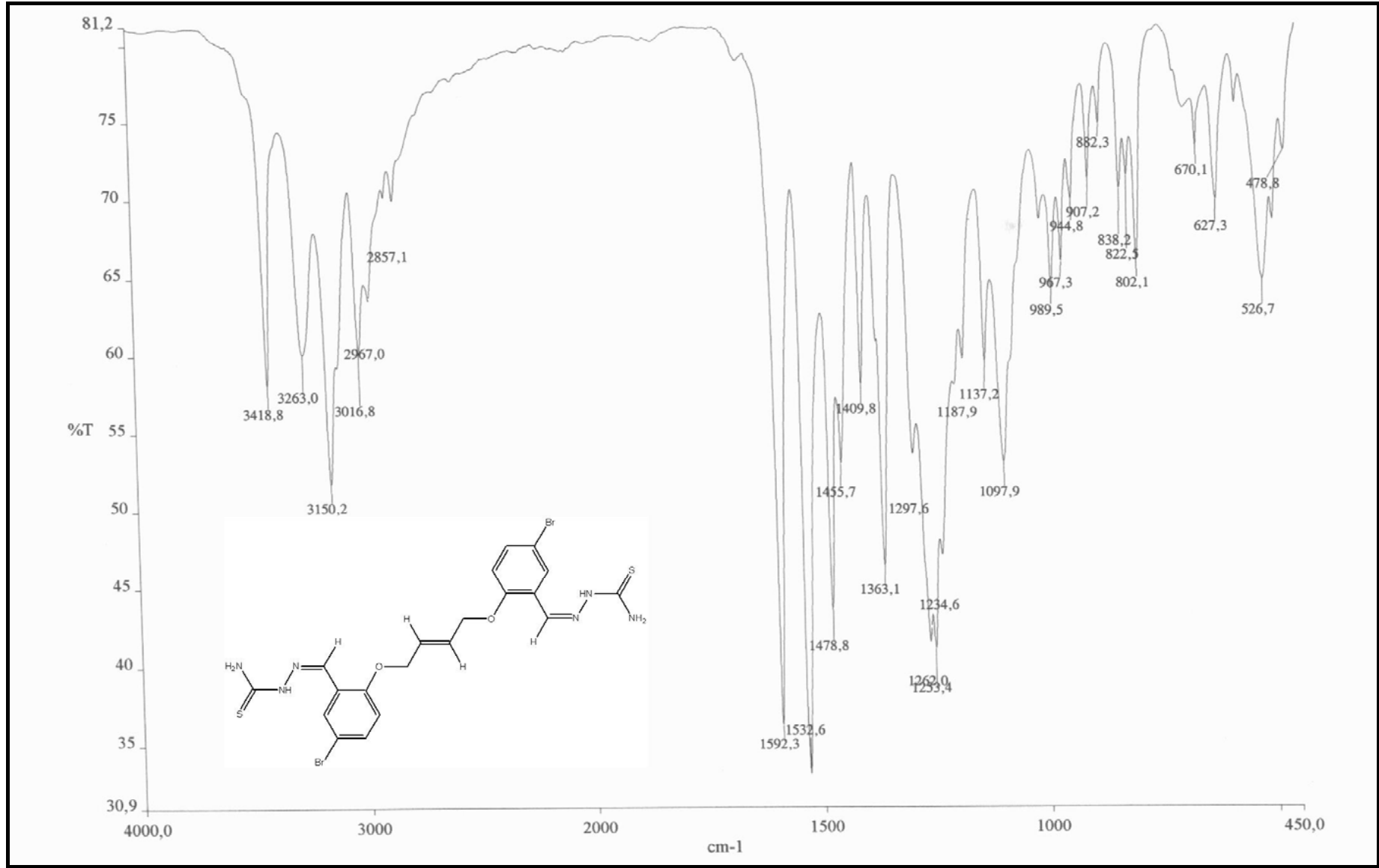
Ek Şekil 42. 98 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Ek Şekil 43. 98 nolu bileşimin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



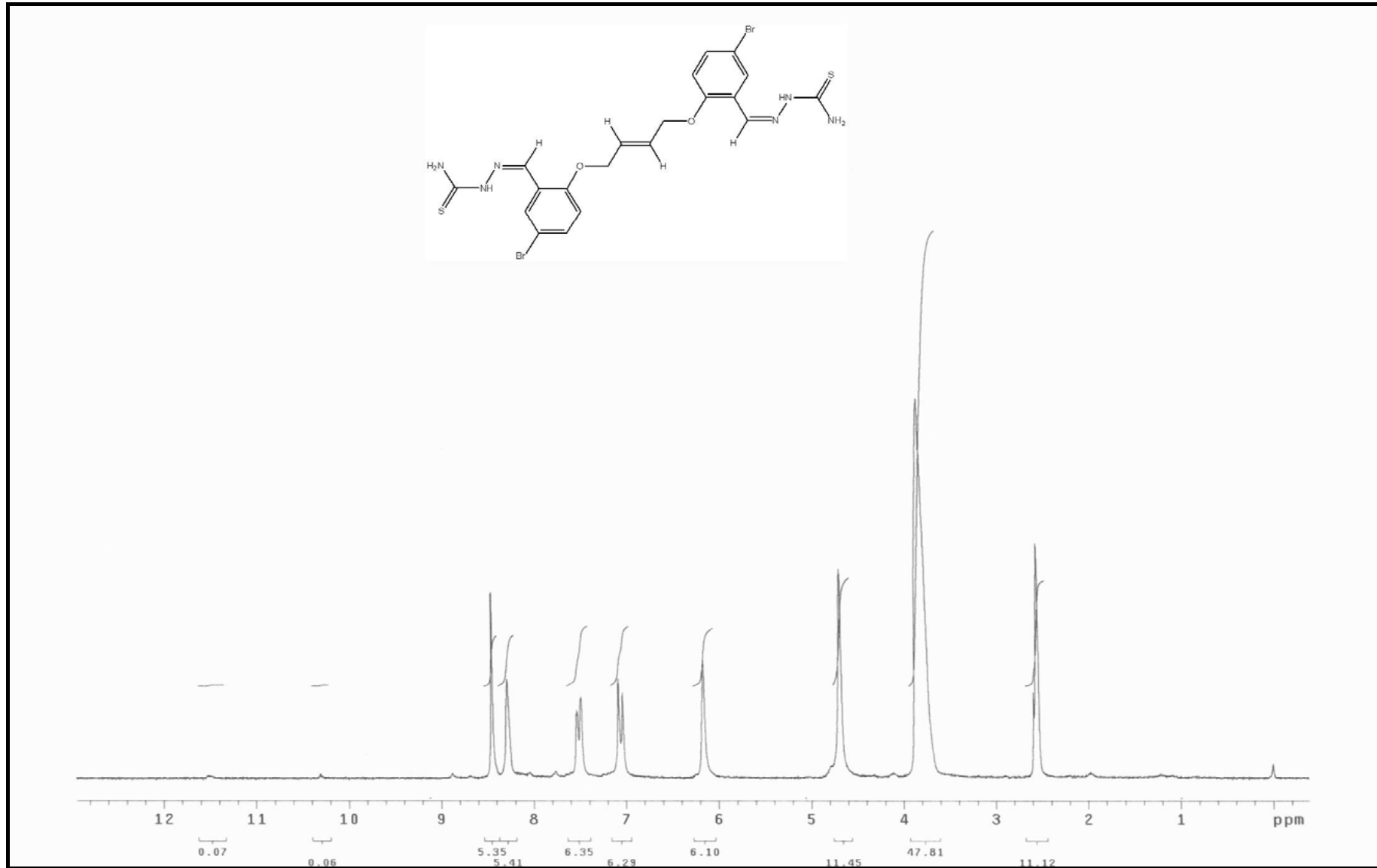
Ek Şekil 44. 98 nolu bileşiğin Kütle spektrumu



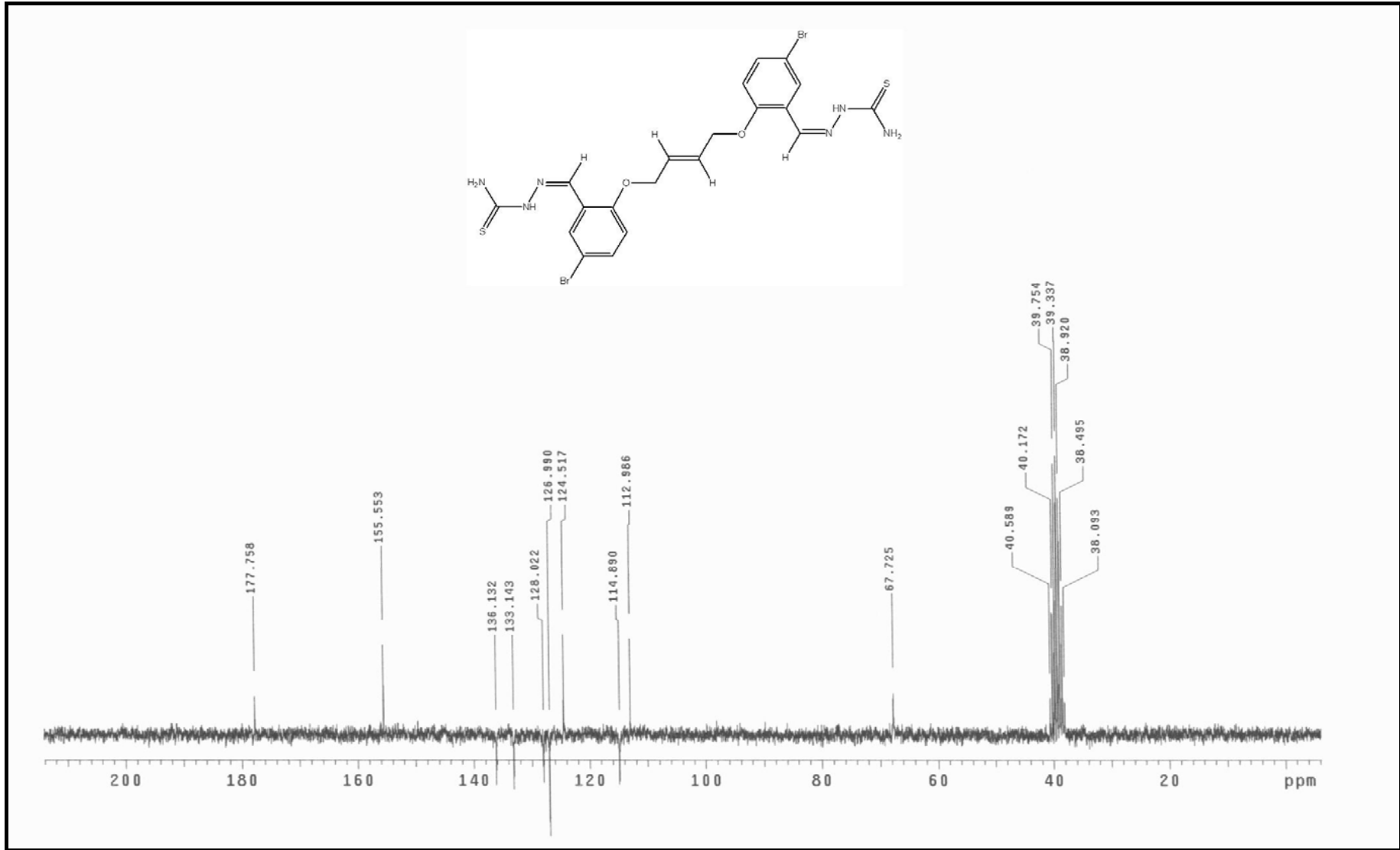
Ek Şekil 45. 101 nolu bileşiğin IR spektrumu



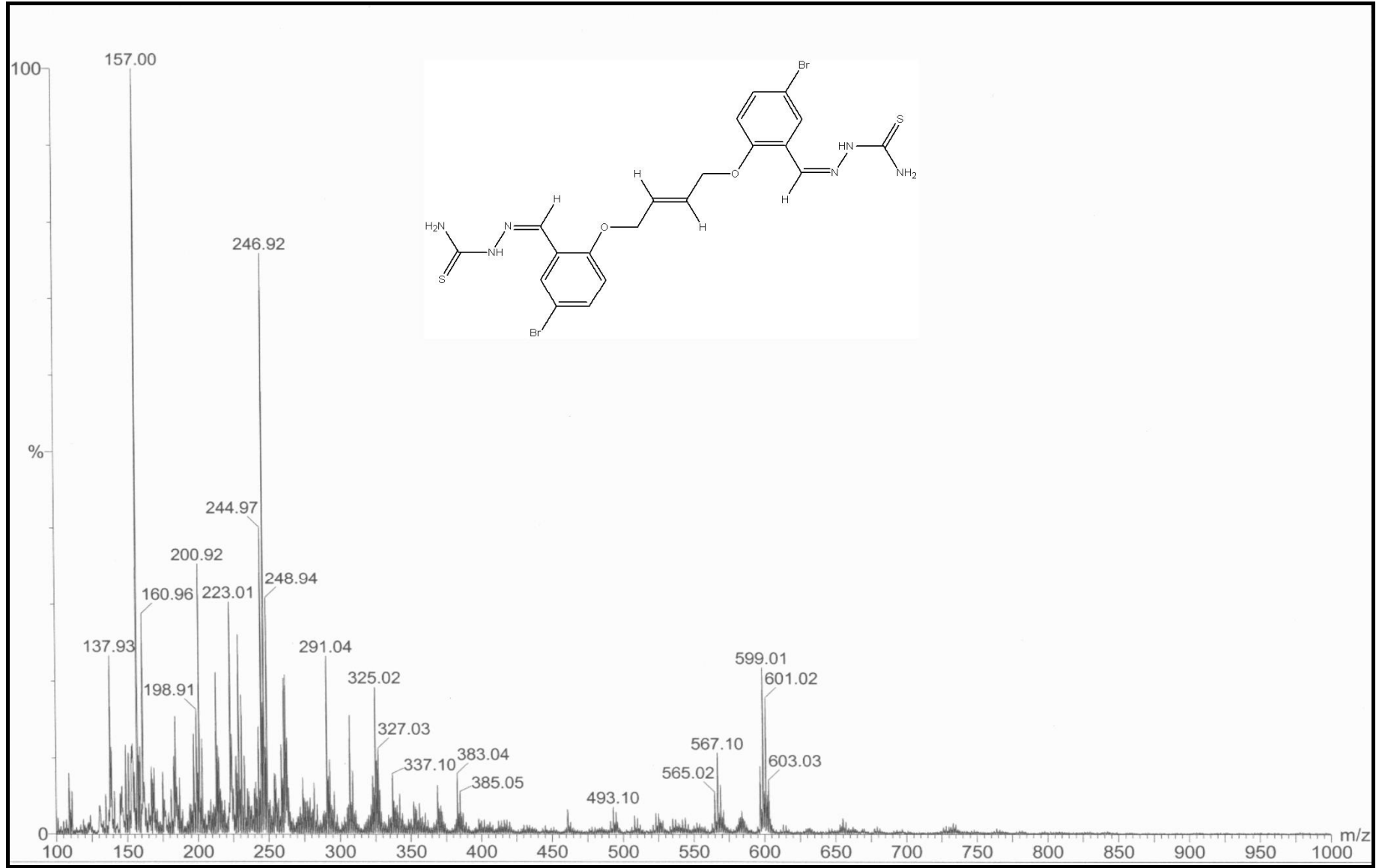




Ek Şekil 47. 101 nolu bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  Exchange spektrumu ( $\text{D}_2\text{O}$ )

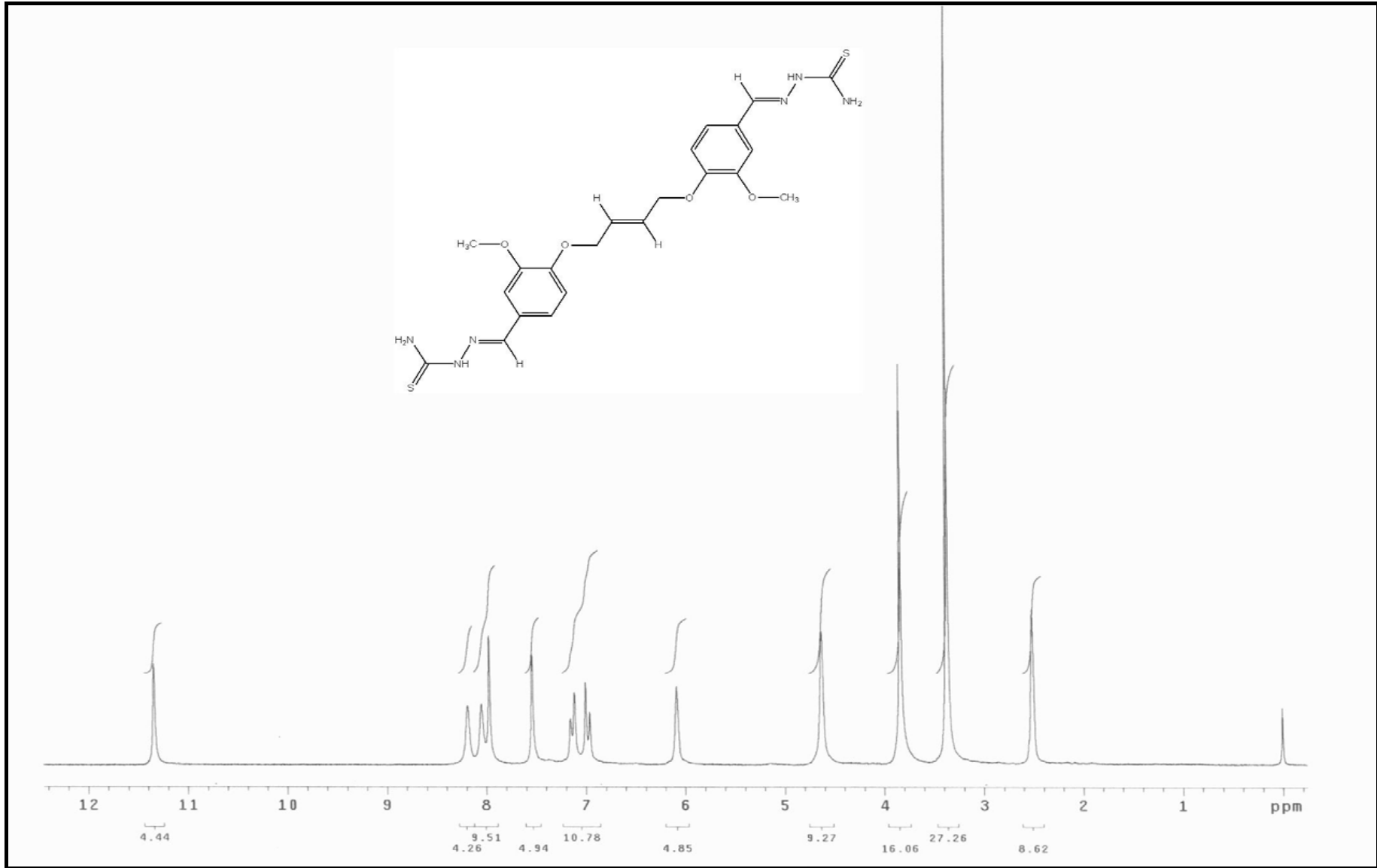


Ek Şekil 48. 101 nolu bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR (APT) spektrumu

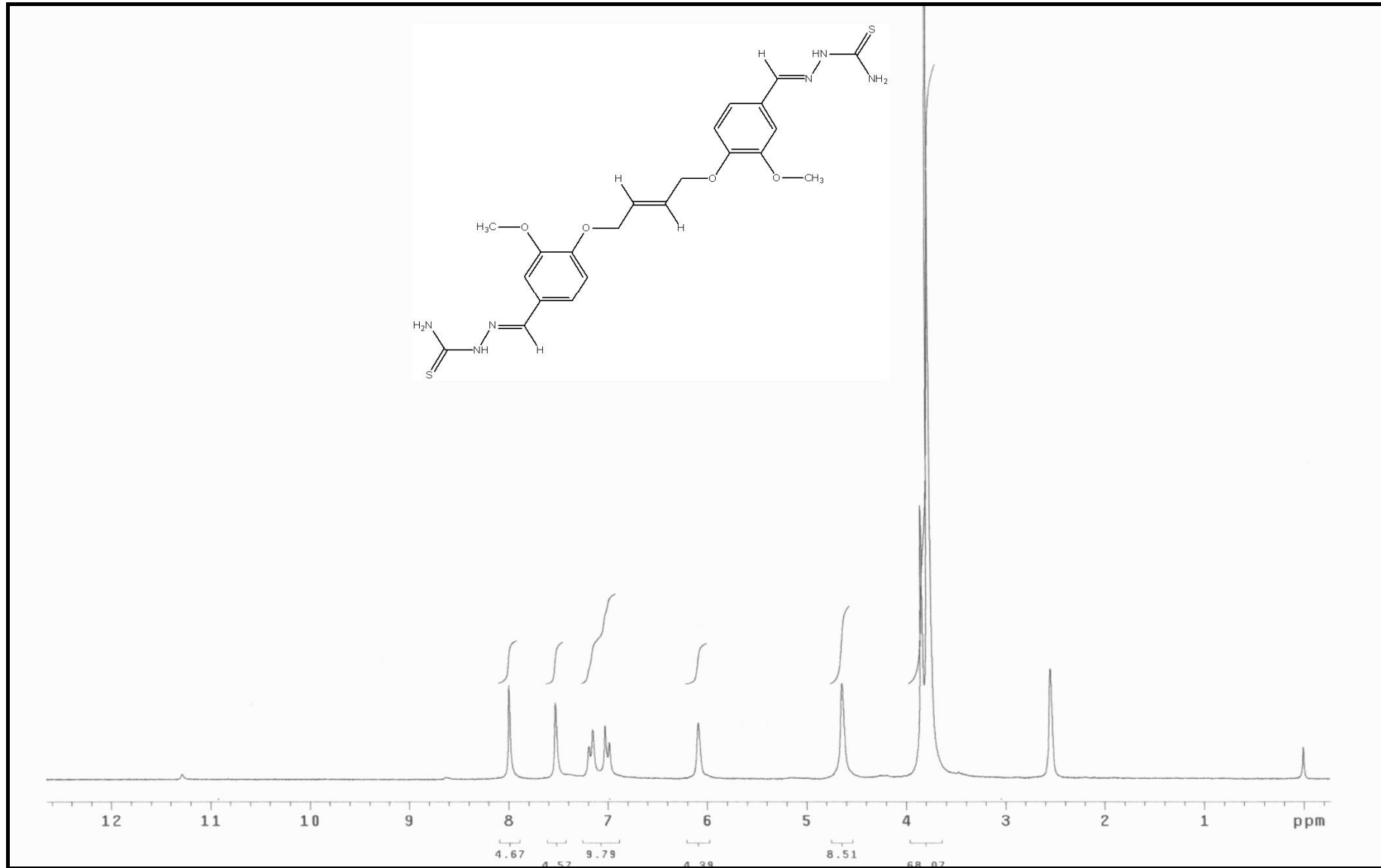


Ek Şekil 49. 101 nolu bileşiğin Kütle spektrumu





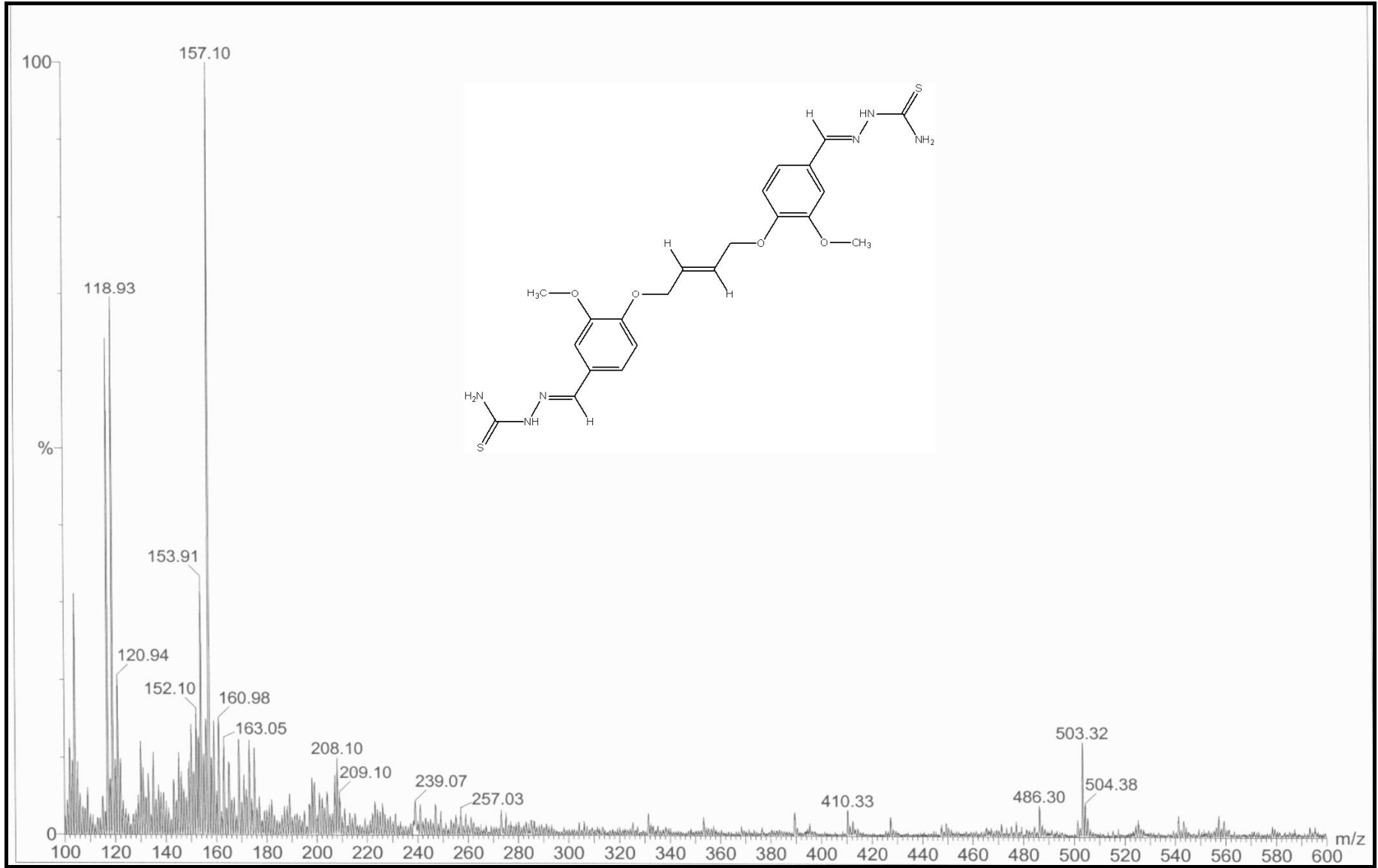
Ek Şekil 51. 102 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



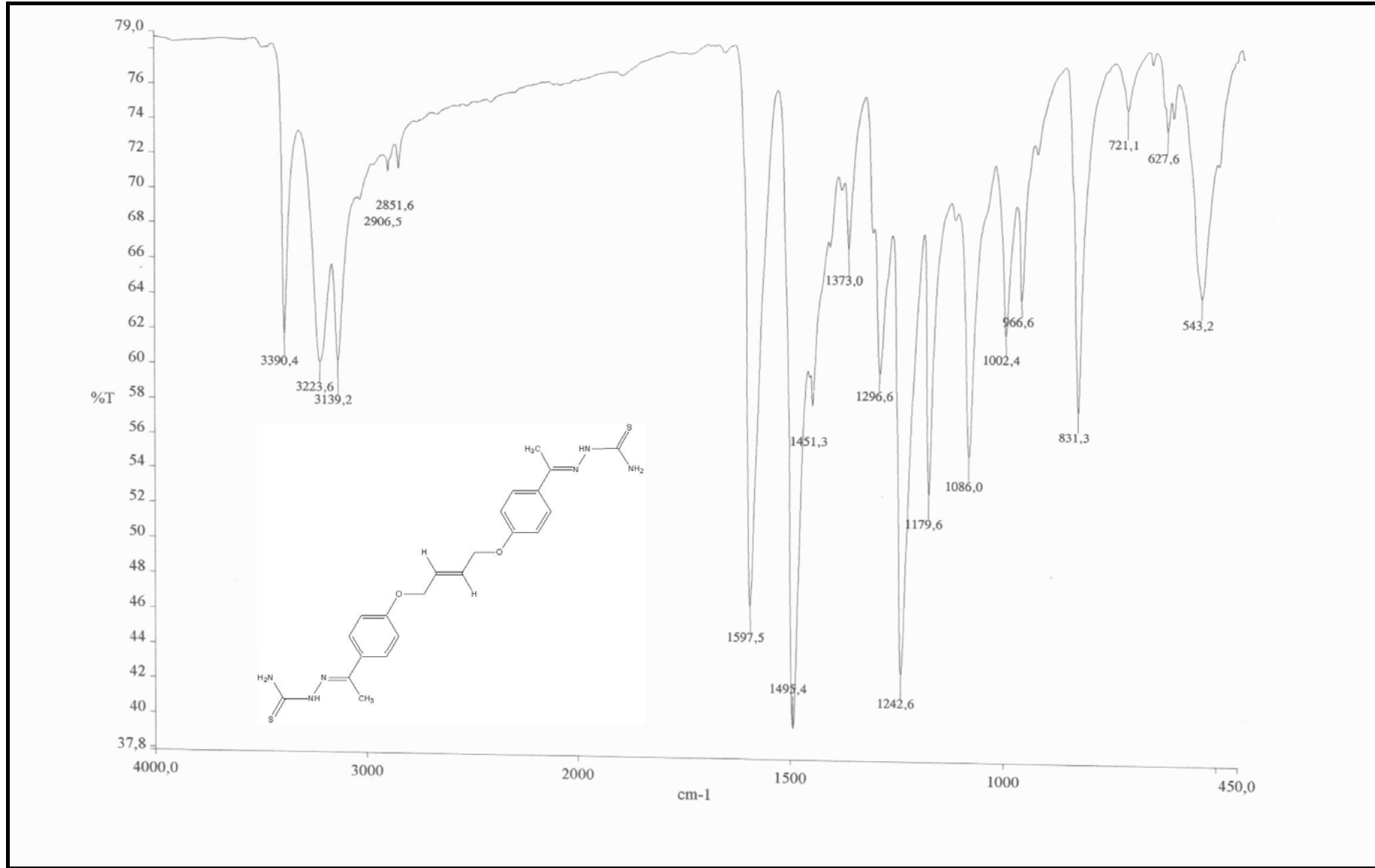
Ek Şekil 52. 102 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR Exchange spektrumu (D<sub>2</sub>O)



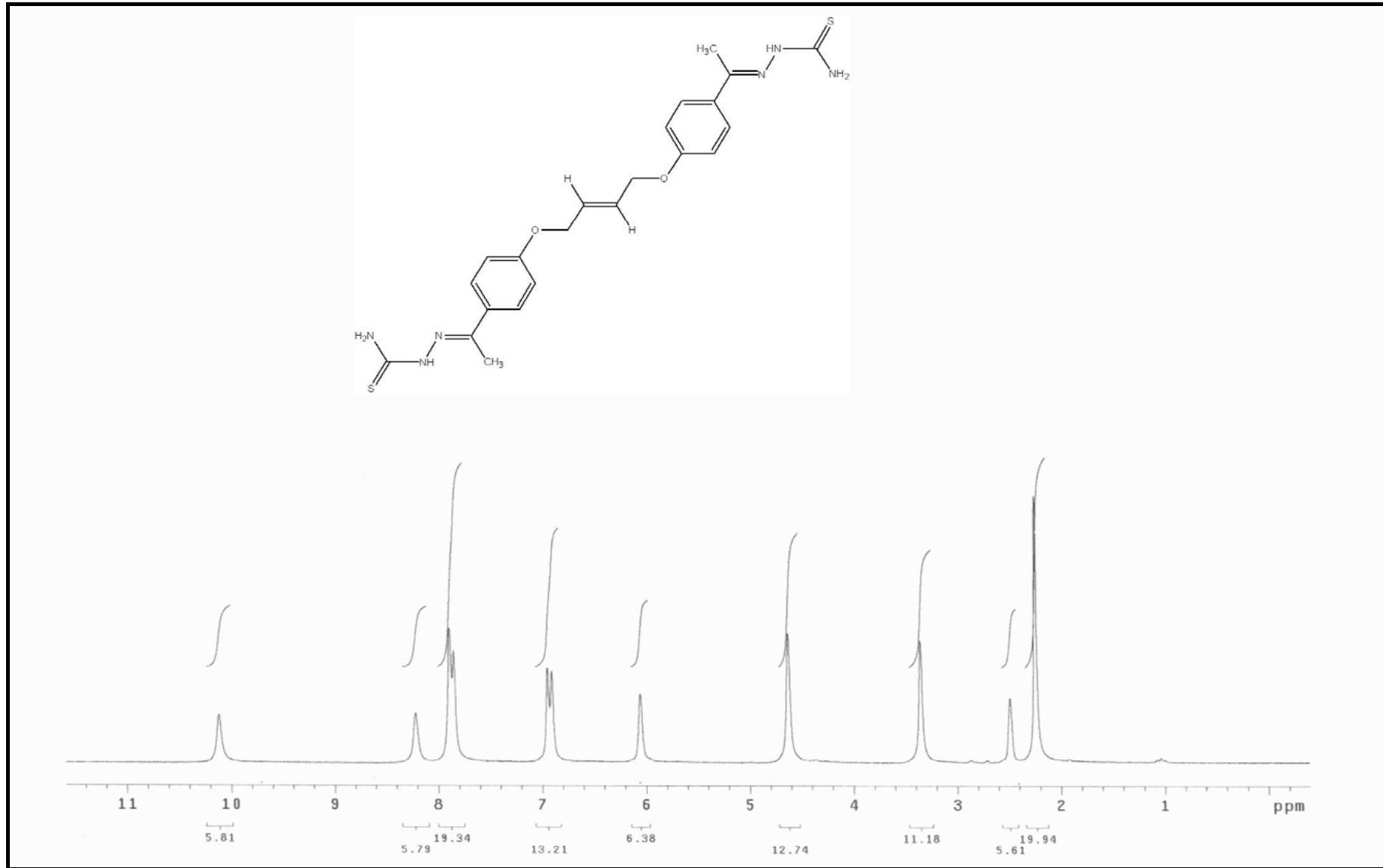




Ek Şekil 54. 102 nolu bileşiğin Kütle spektrumu



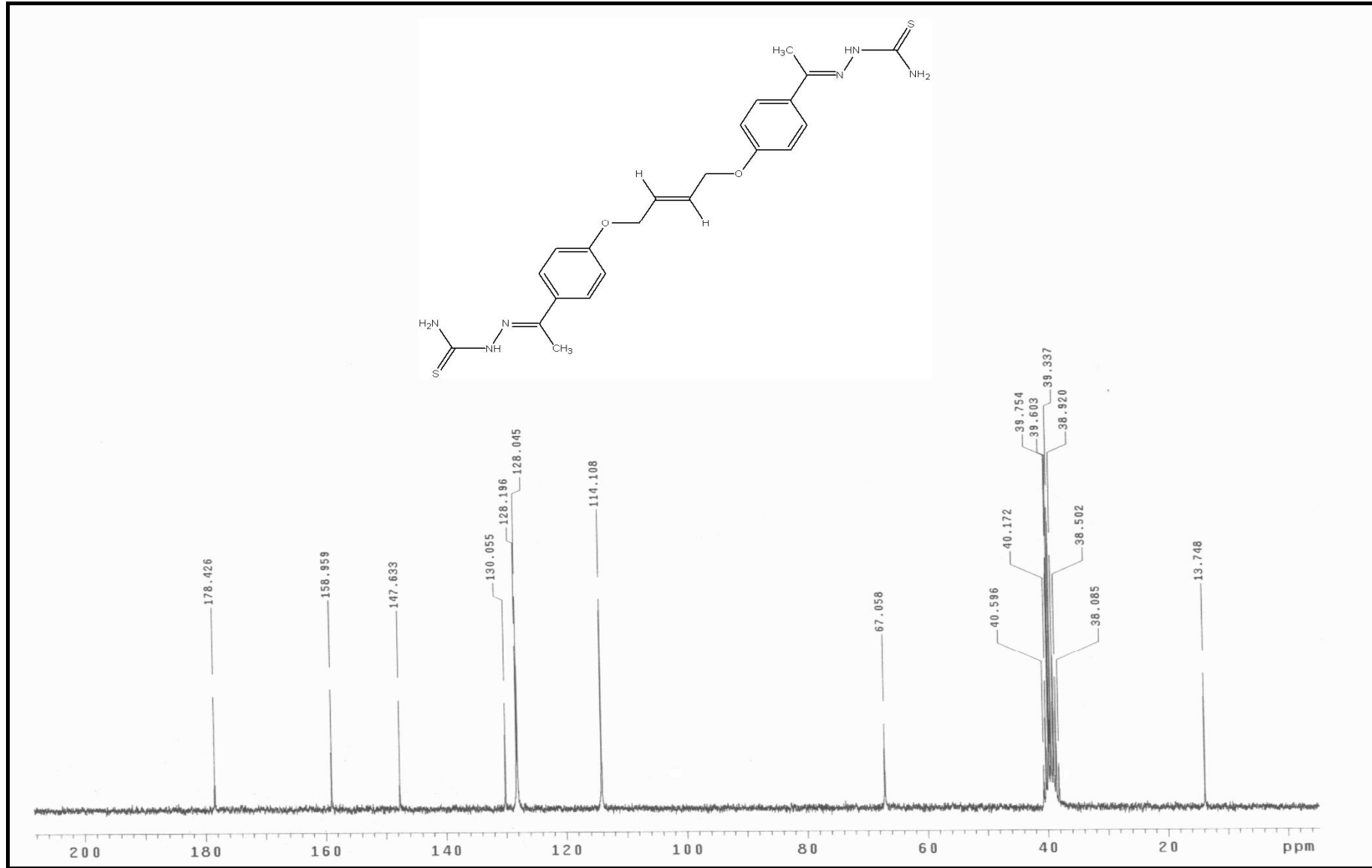
Ek Şekil 55. 104 nolu bileşiğin IR spektrumu



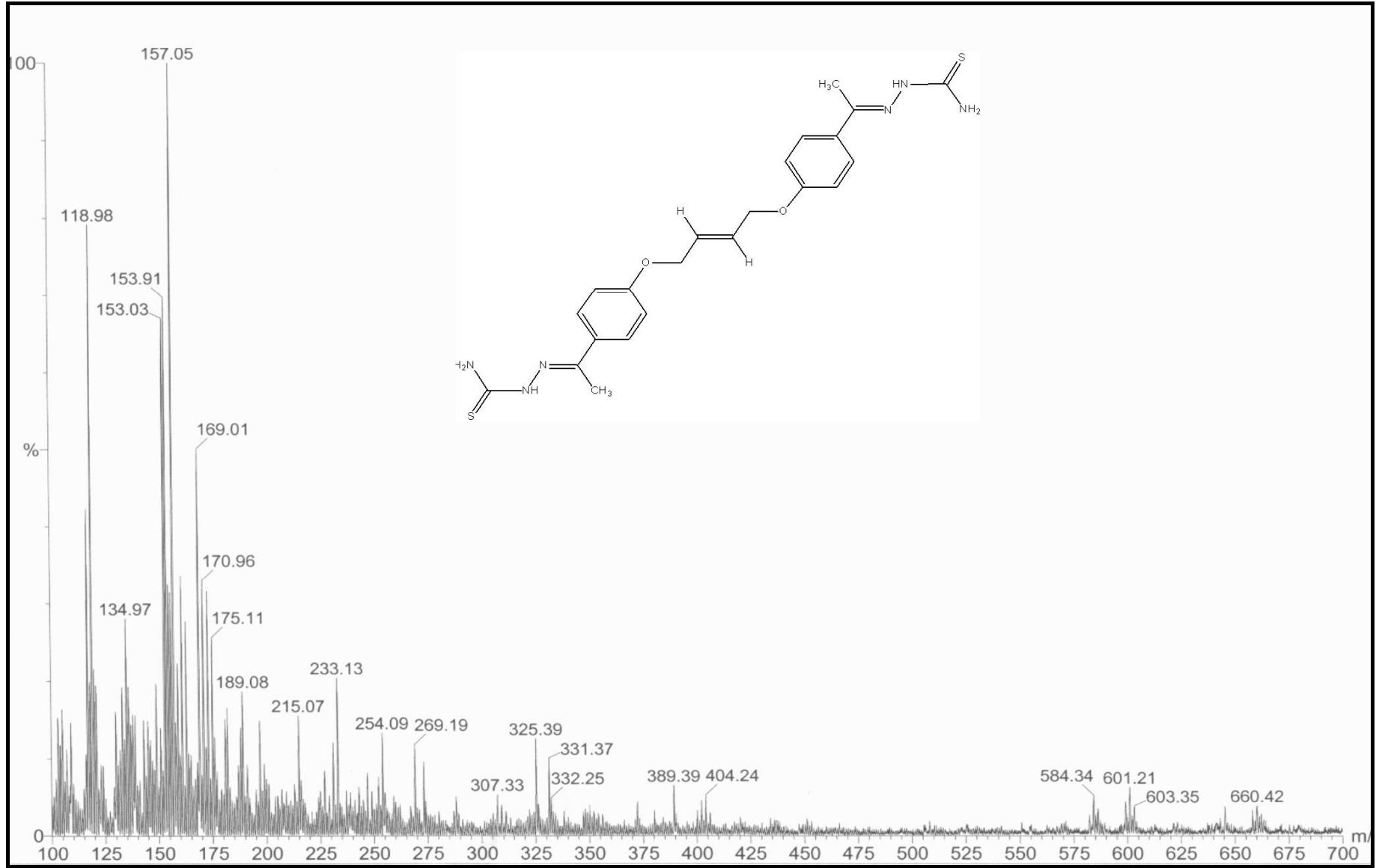
Ek Şekil 56. 104 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



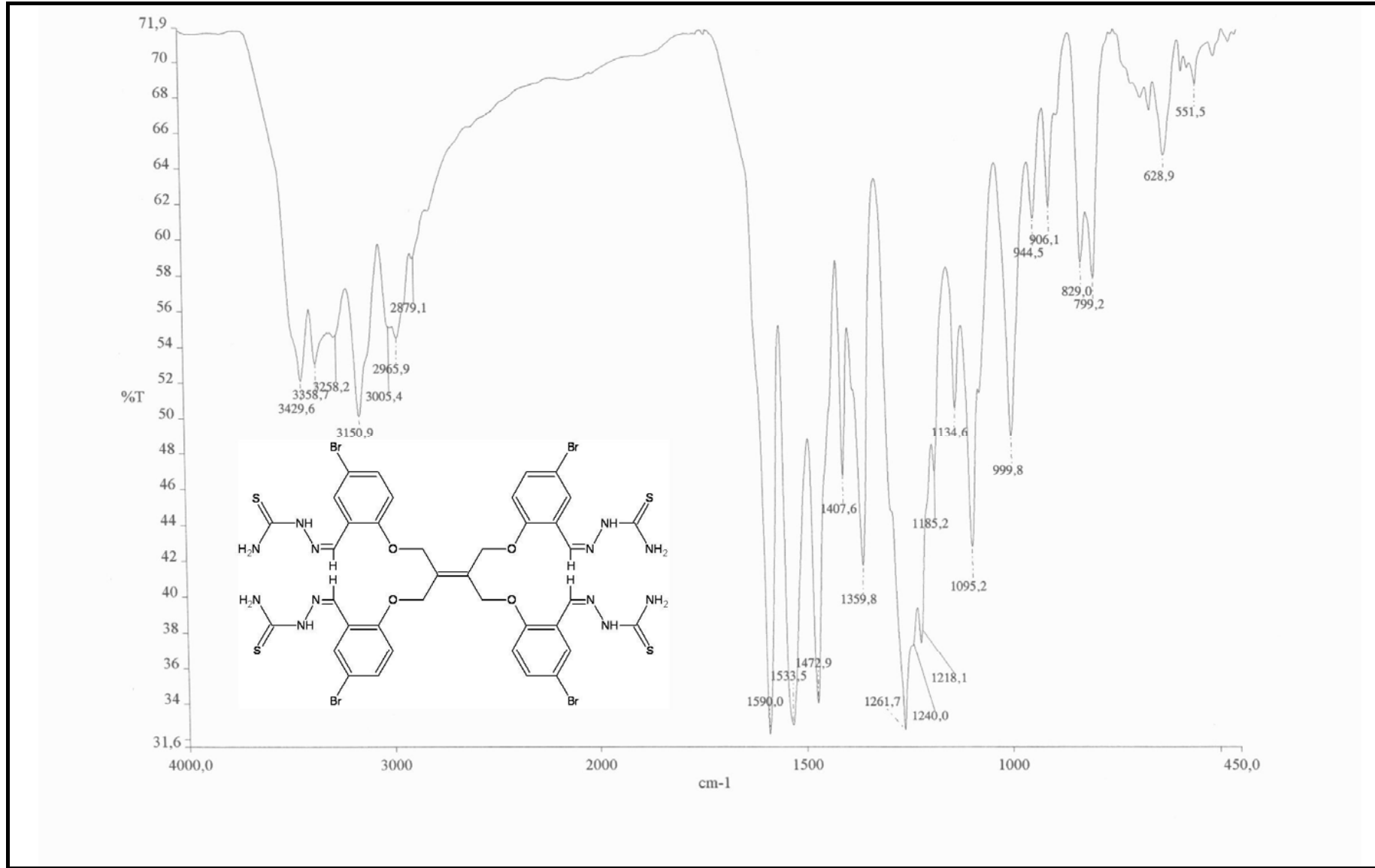
Ek Şekil 57. 104 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR Exchange spektrumu (D<sub>2</sub>O)



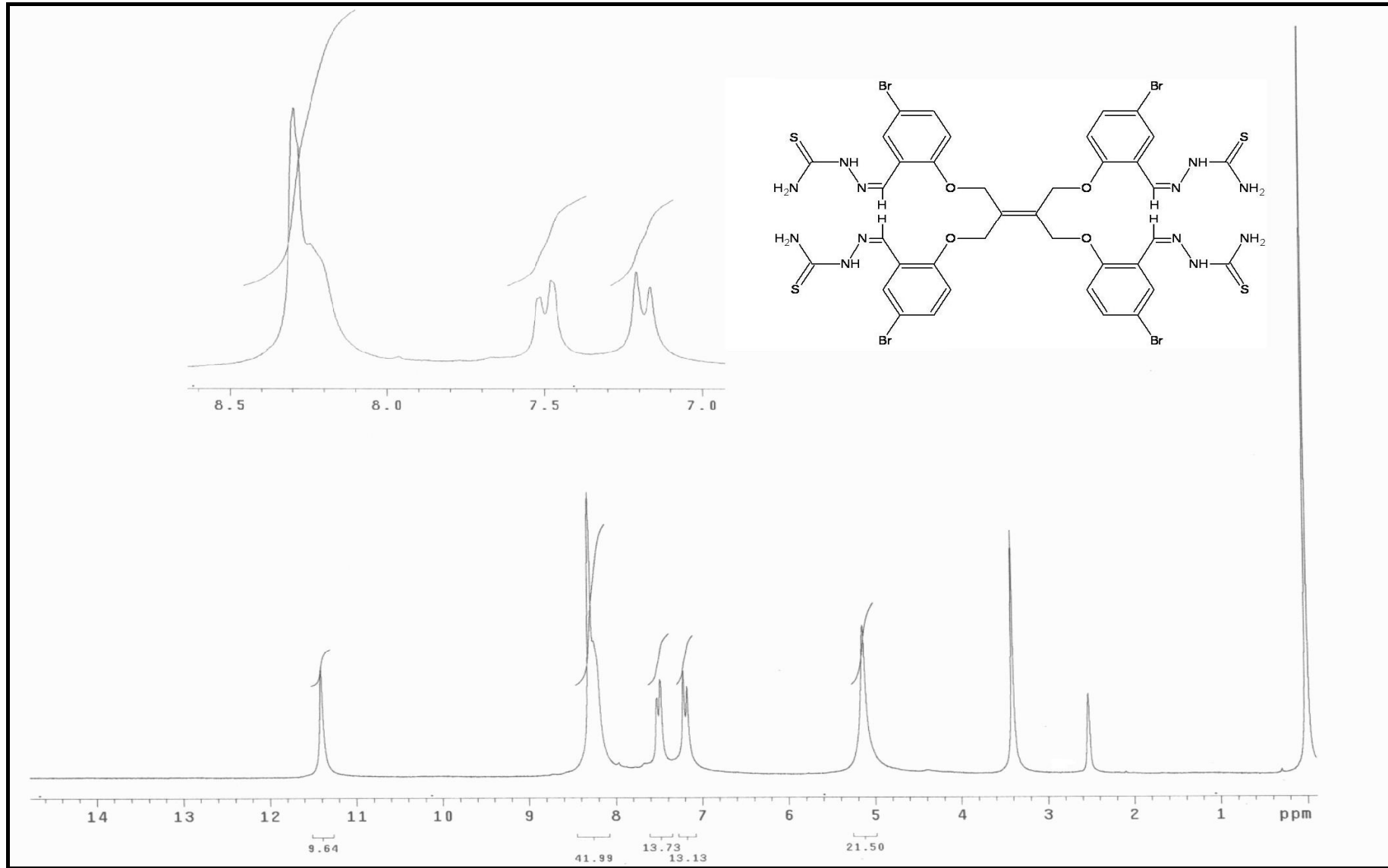
Ek Şekil 58. 104 nolu bileşimin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



Ek Şekil 59. 104 nolu bileşimin Kütle spektrumu

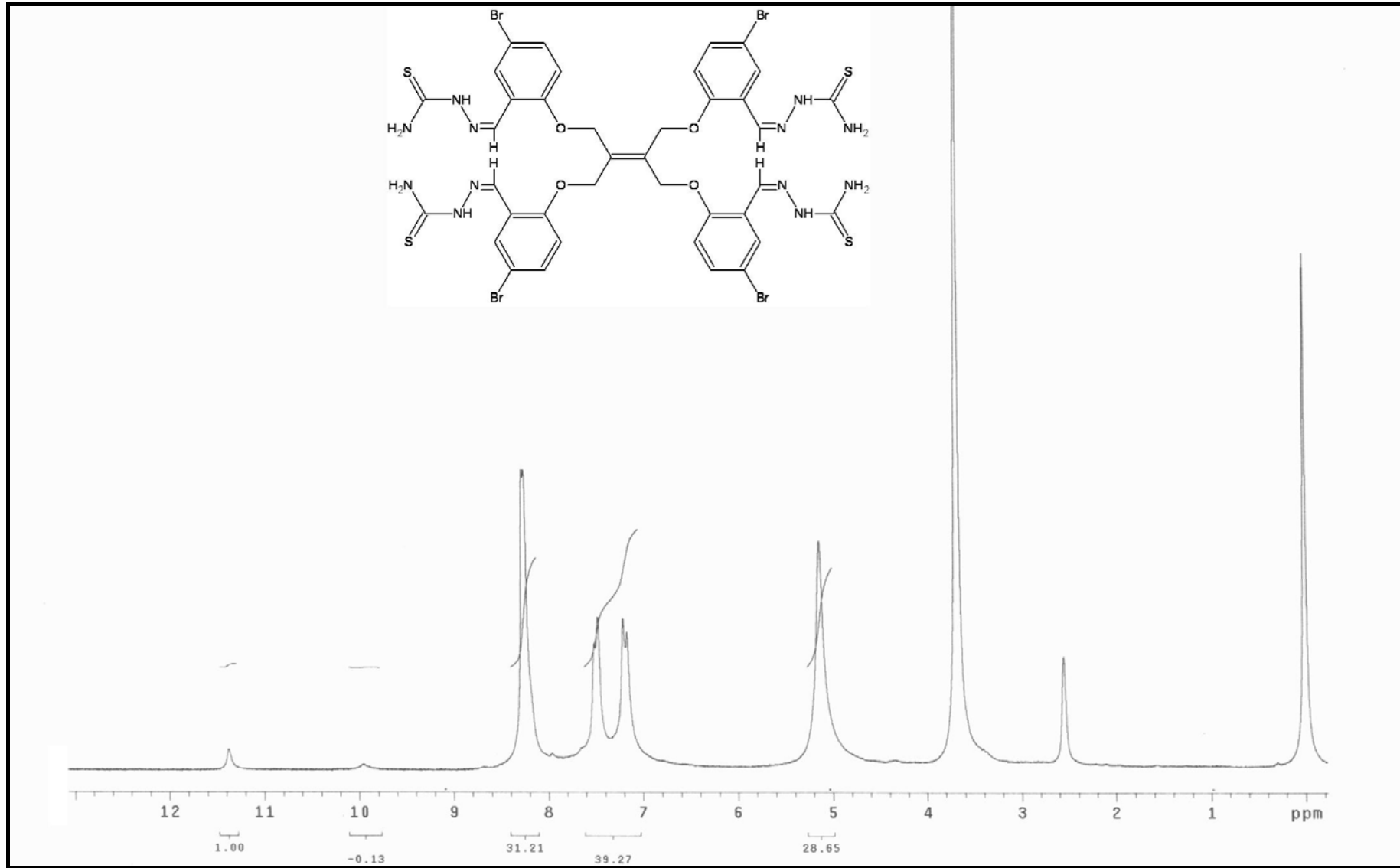


Ek Şekil 60. 107 nolu bileşiğin IR spektrumu

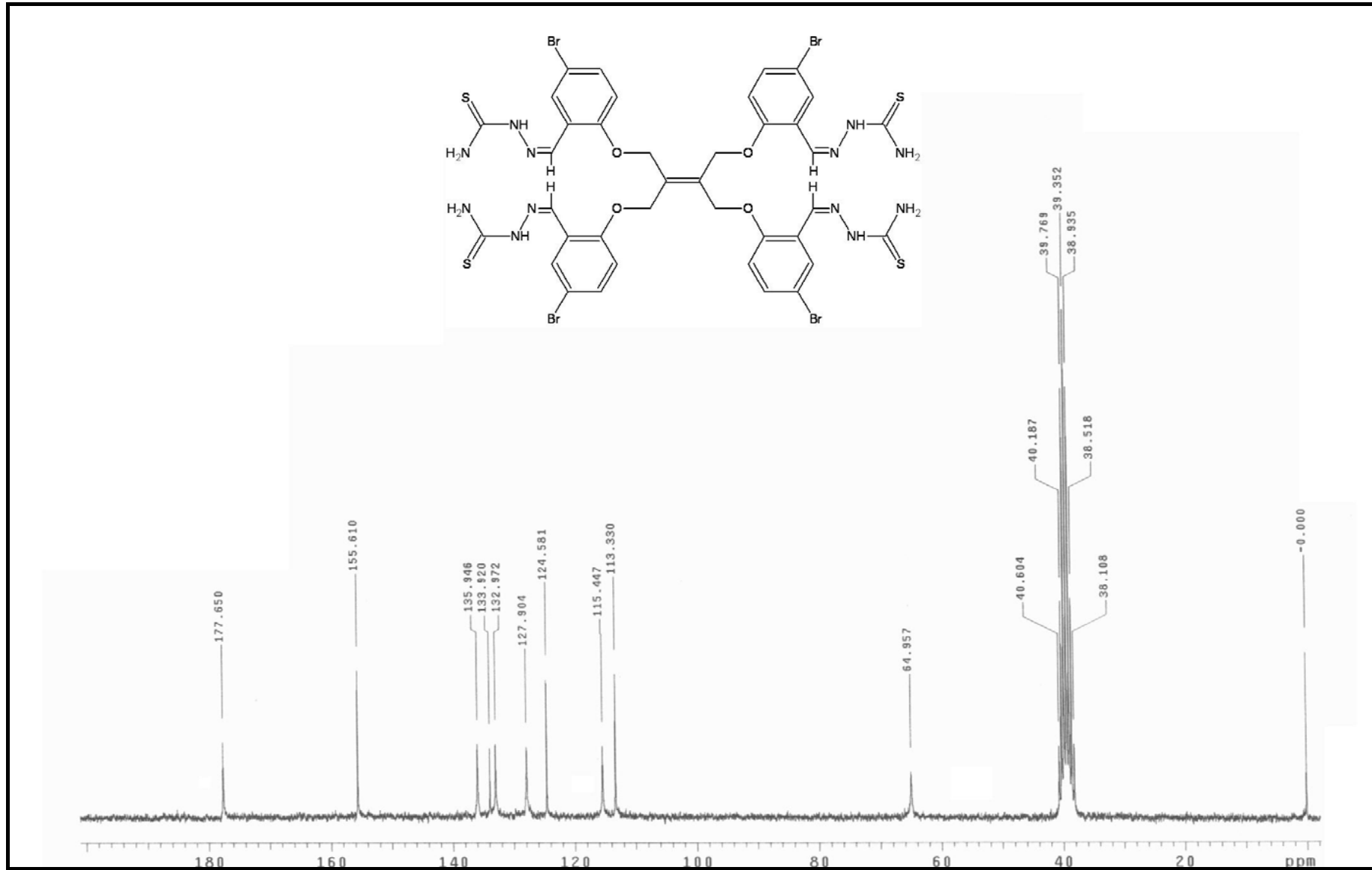


Ek Şekil 61. 107 nolu bileşğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

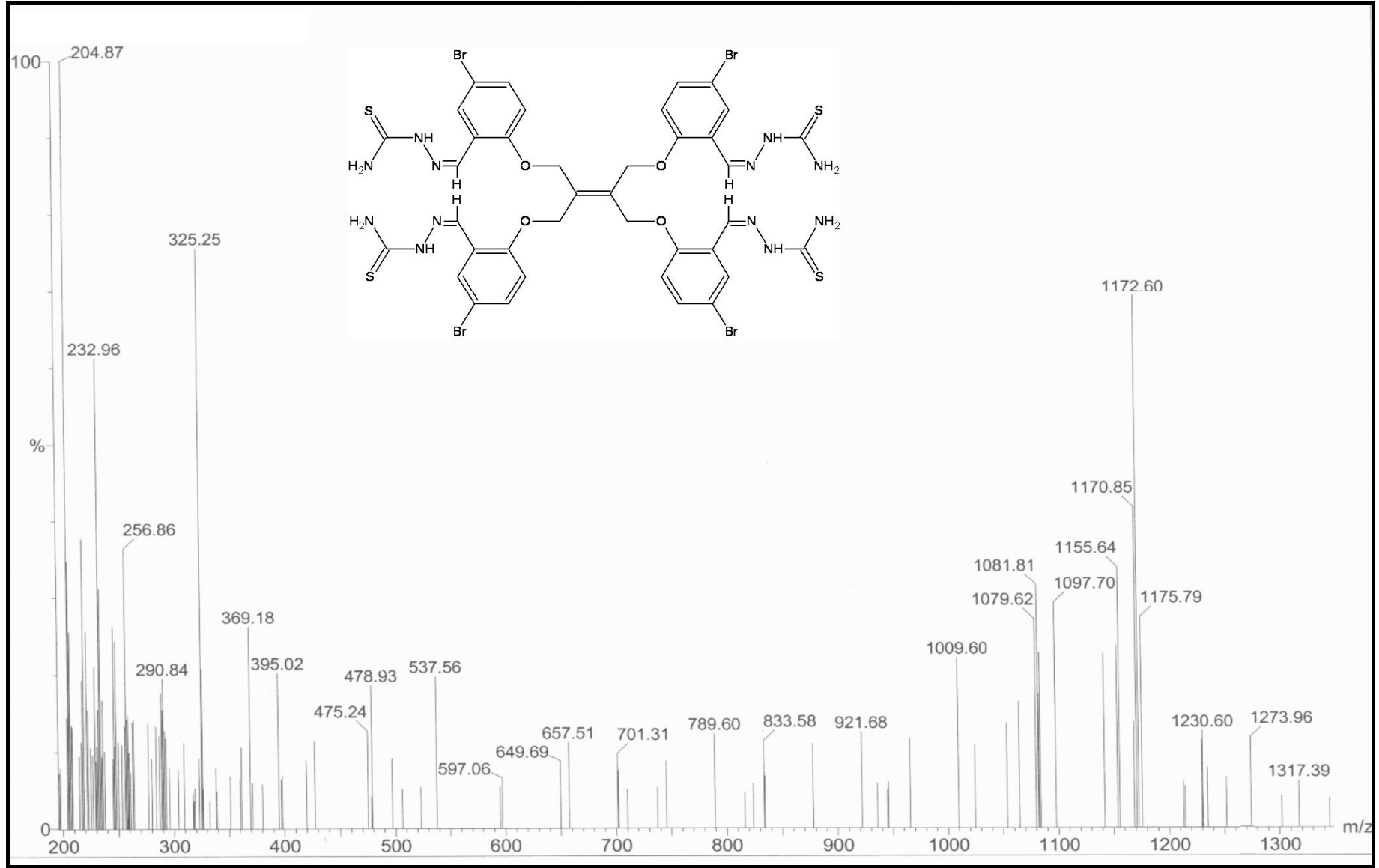




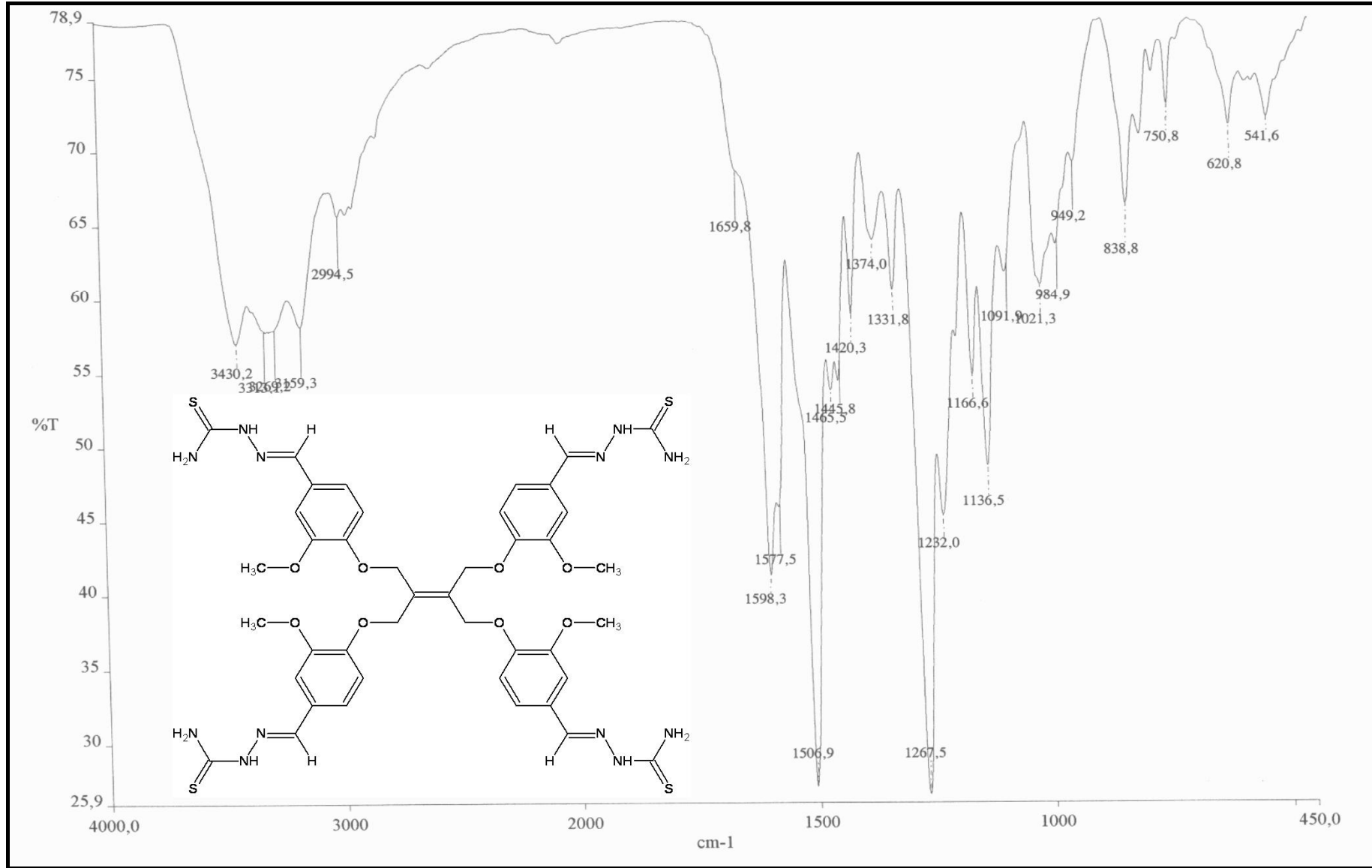
Ek Şekil 62. 107 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR Exchange spektrumu (D<sub>2</sub>O)



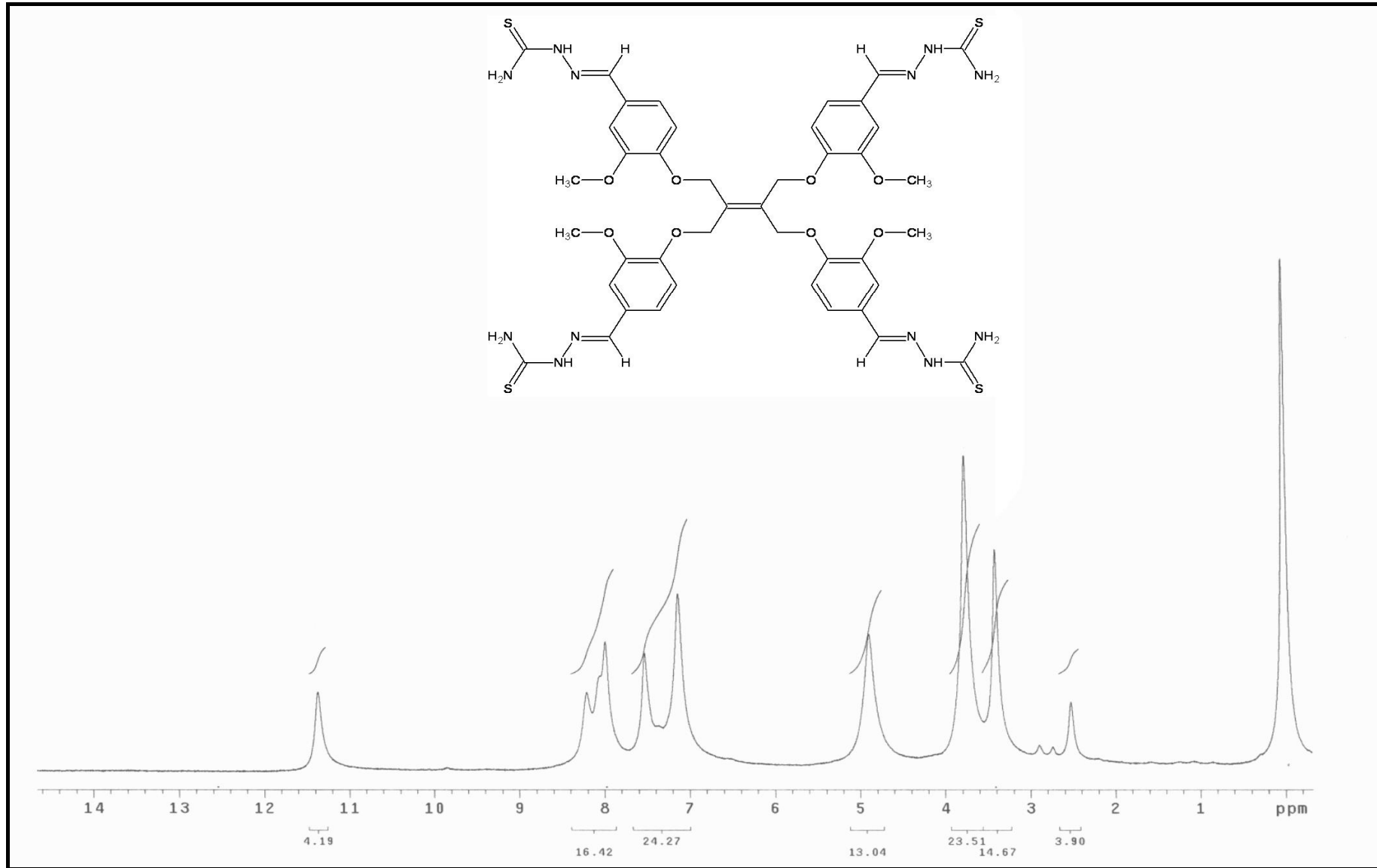
Ek Şekil 63. 107 nolu bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



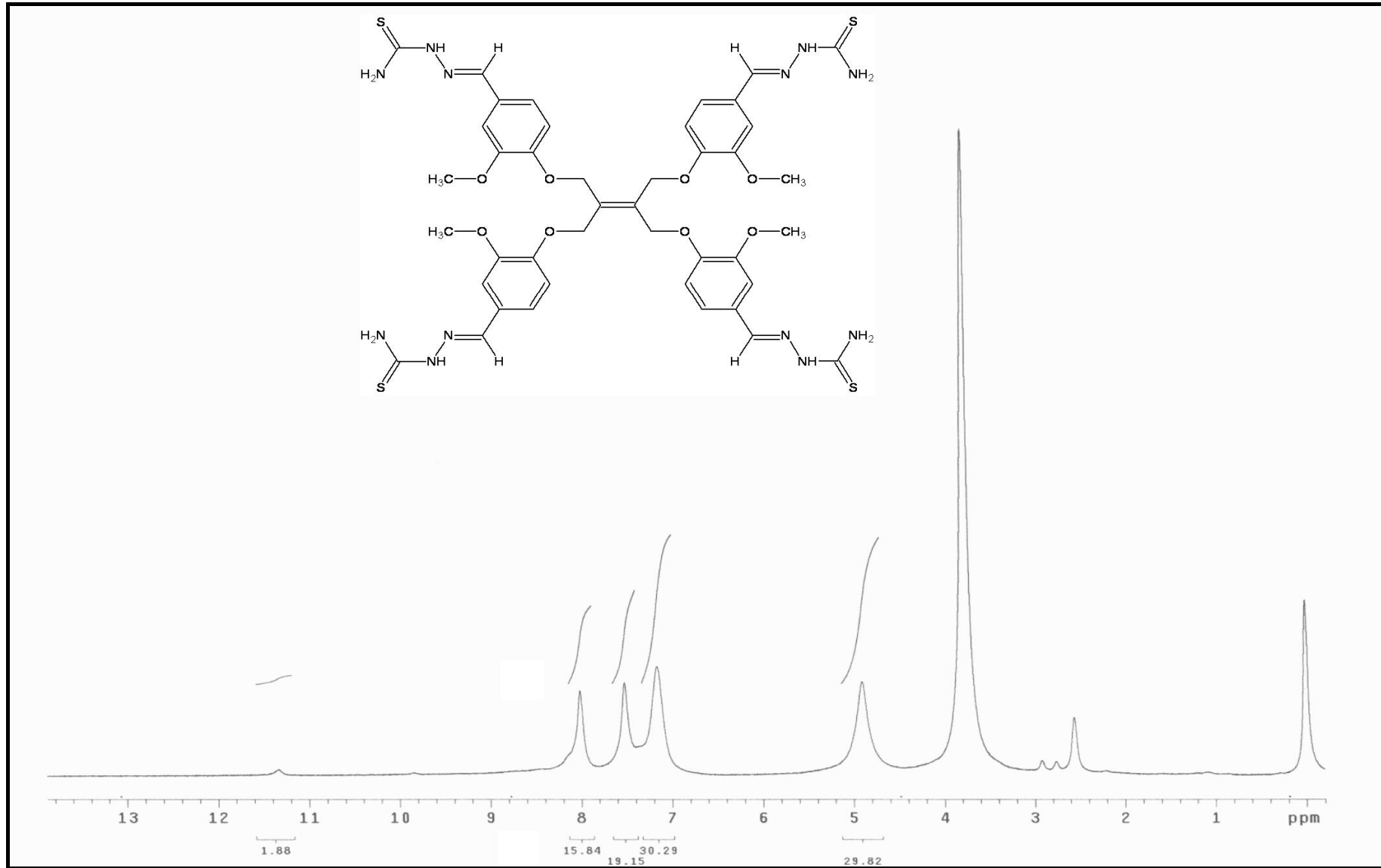
Ek Şekil 64. 107 nolu bileşimin Kütle spektrumu



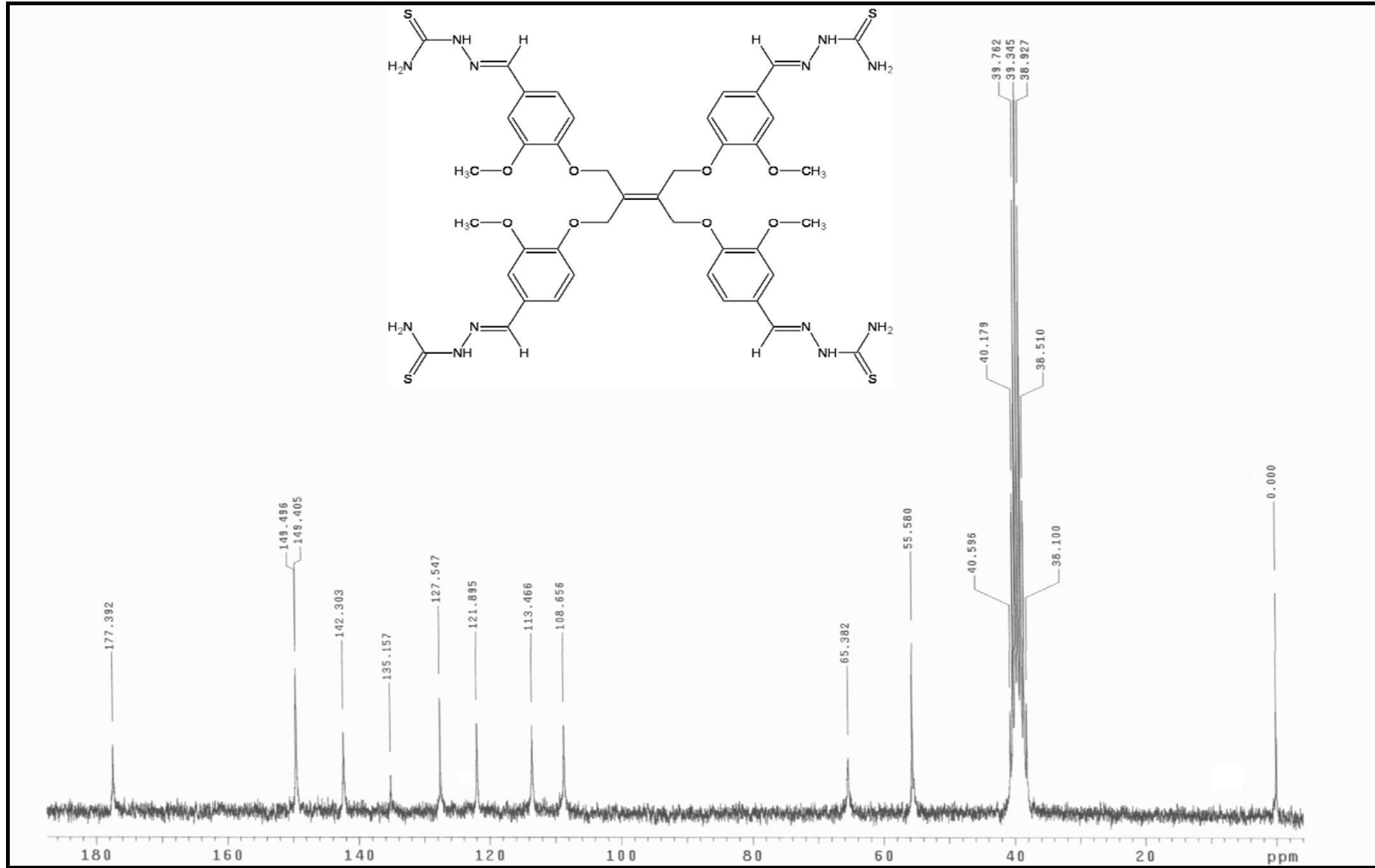
Ek Şekil 65. 108 nolu bileşiğin IR spektrumu



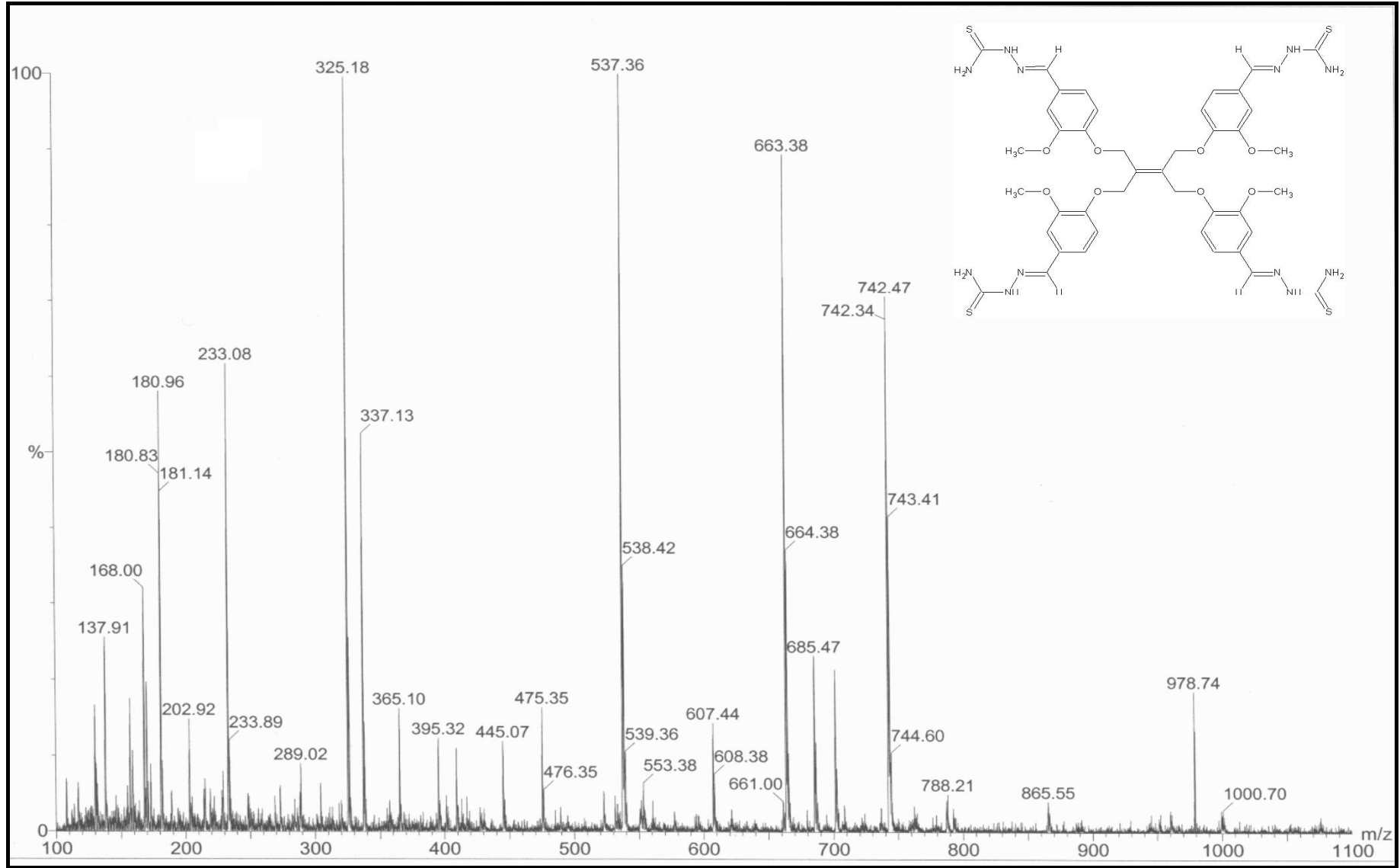
Ek Şekil 66. 108 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Ek Şekil 67. 108 nolu bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  Exchange spektrumu ( $\text{D}_2\text{O}$ )

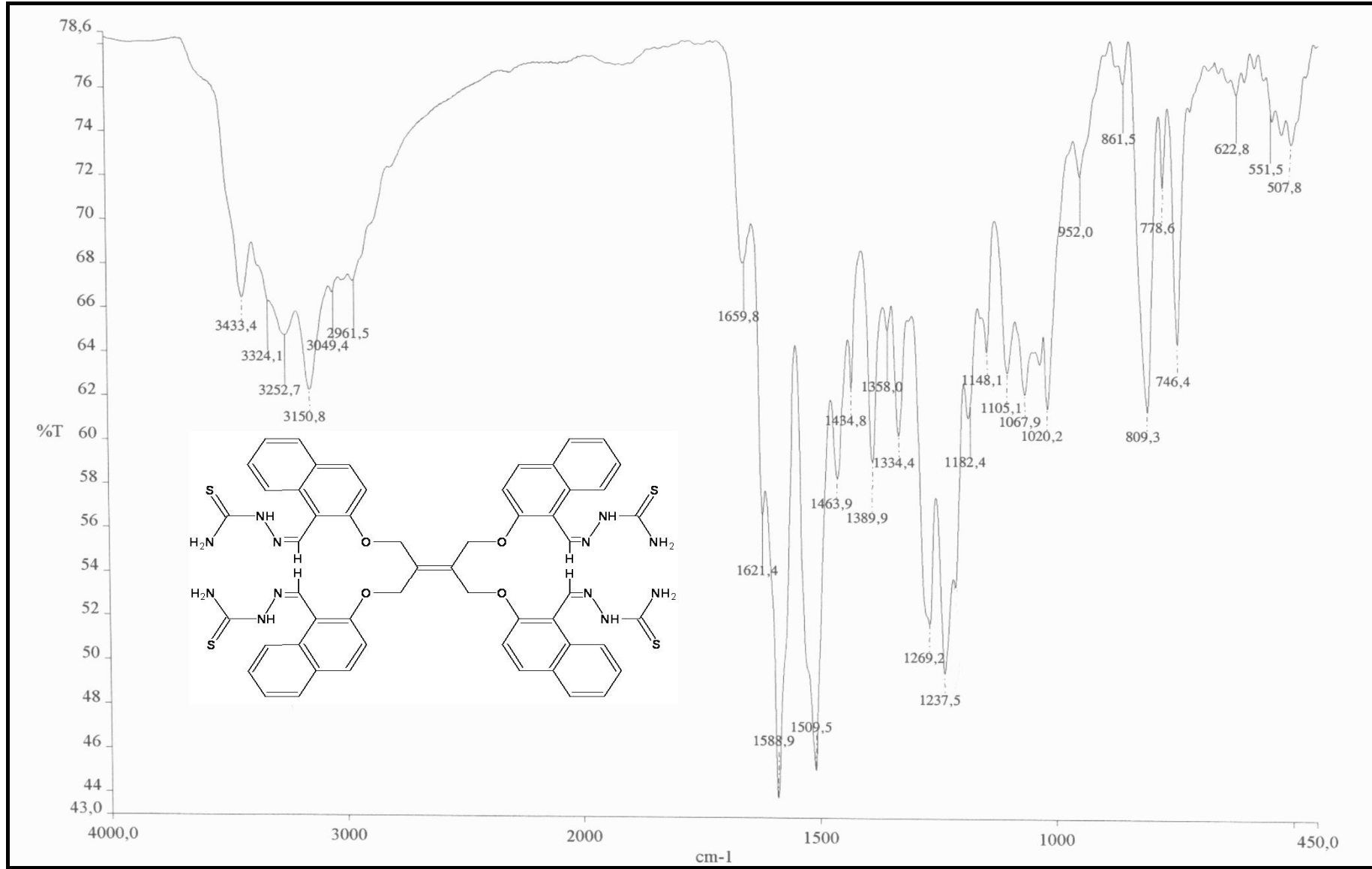


Ek Şekil 68. 108 nolu bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

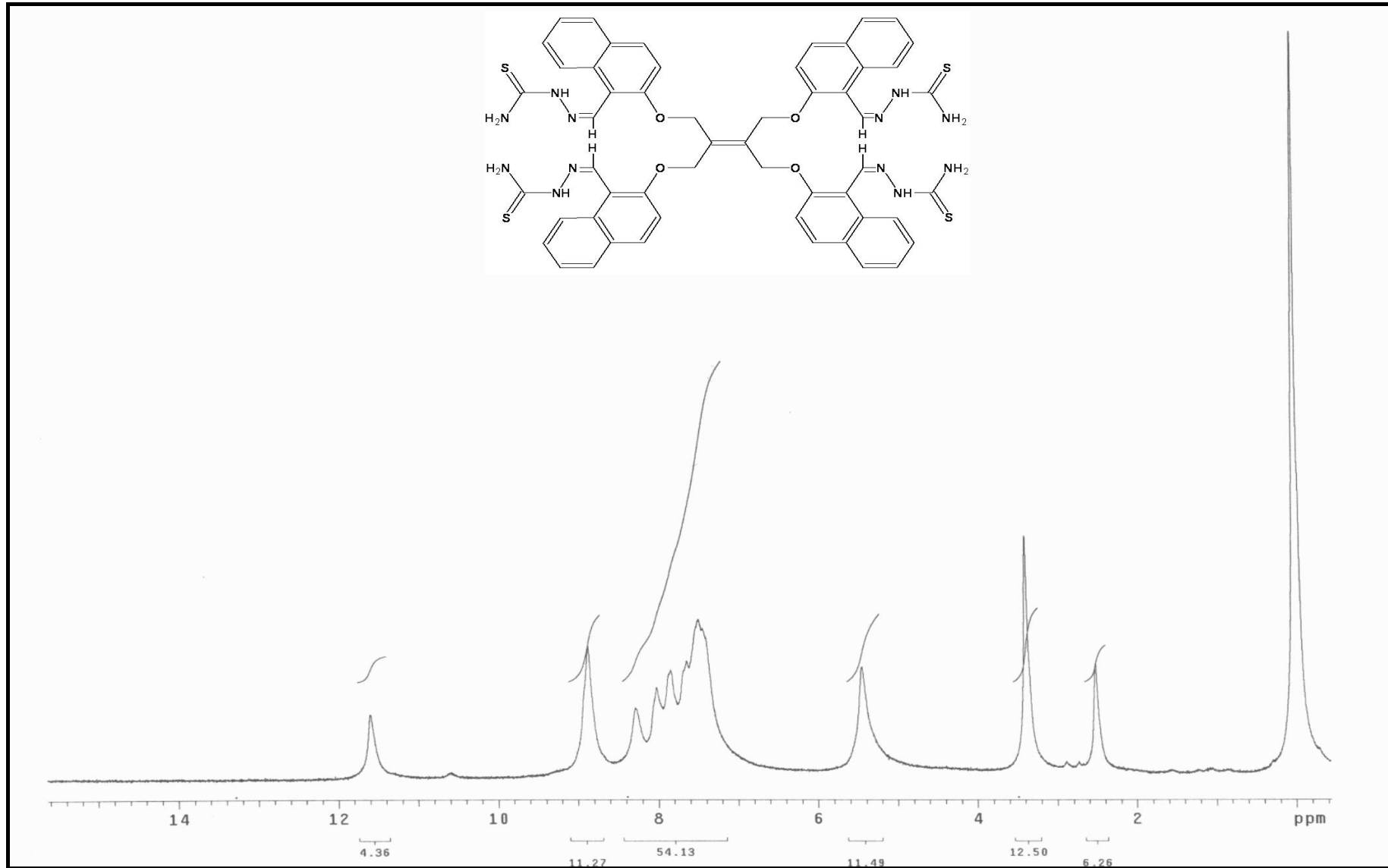


Ek Şekil 69. 108 nolu bileşiğin Kütle spektrumu

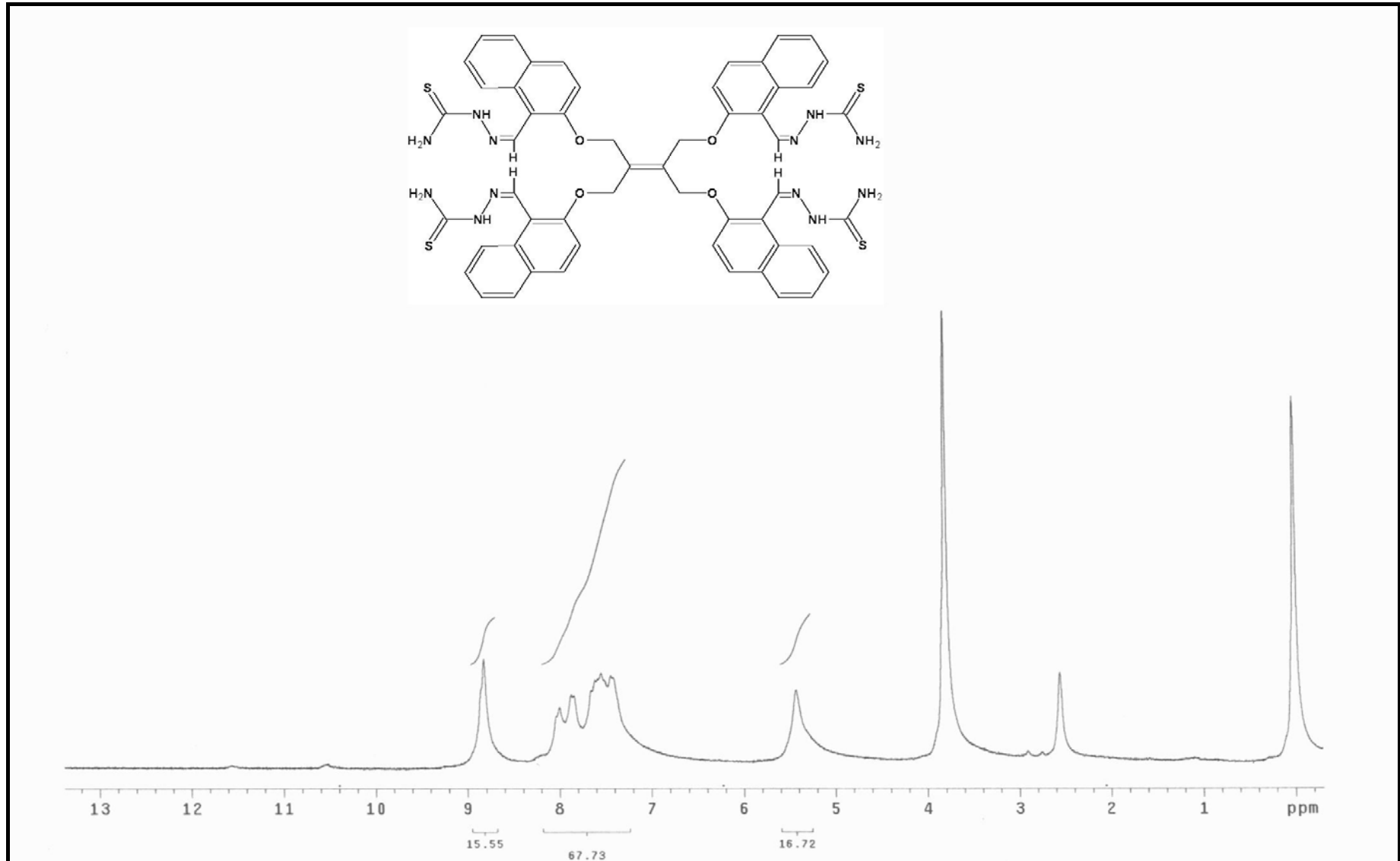




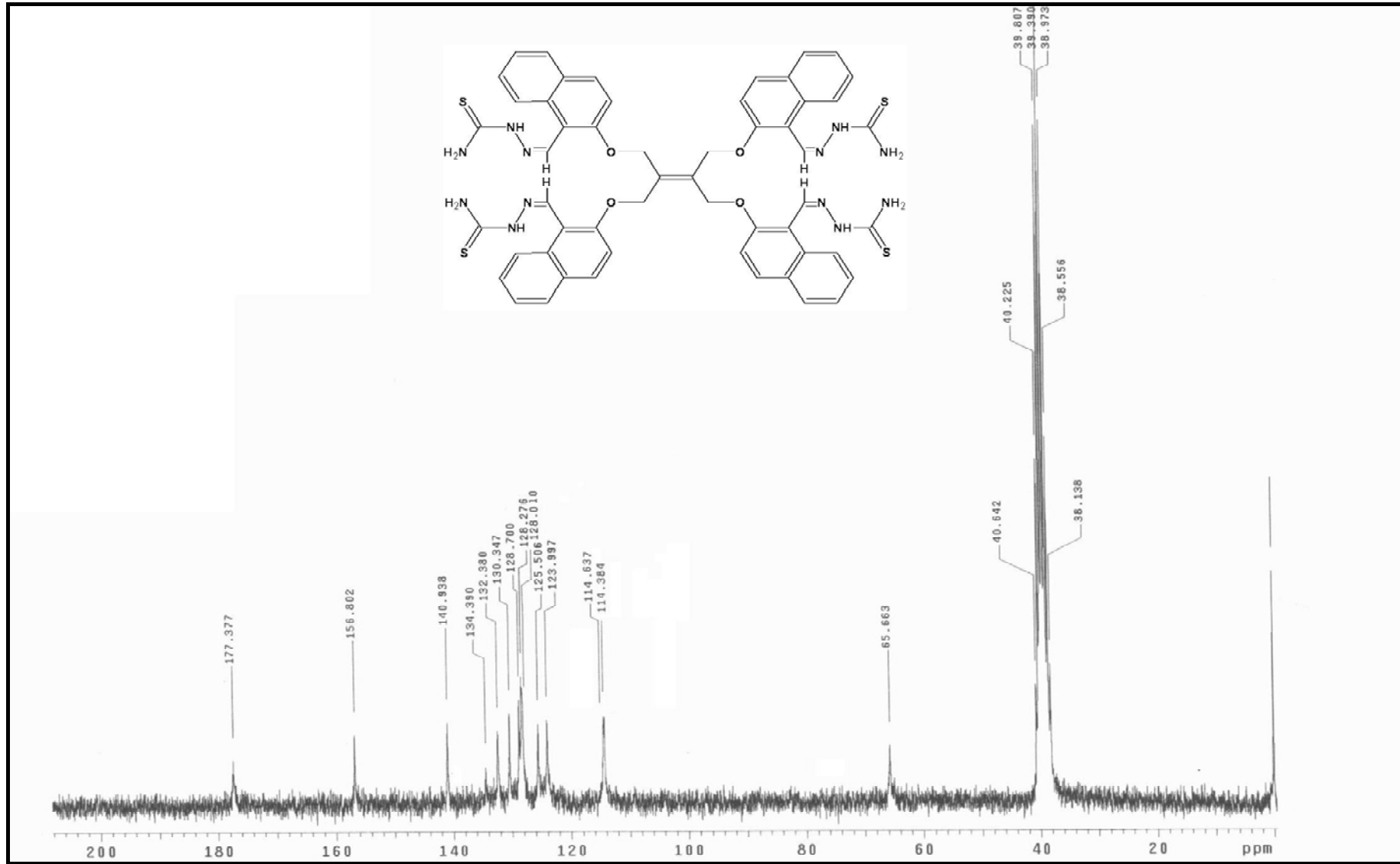
Ek Şekil 70. 109 nolu bileşiğin IR spektrumu



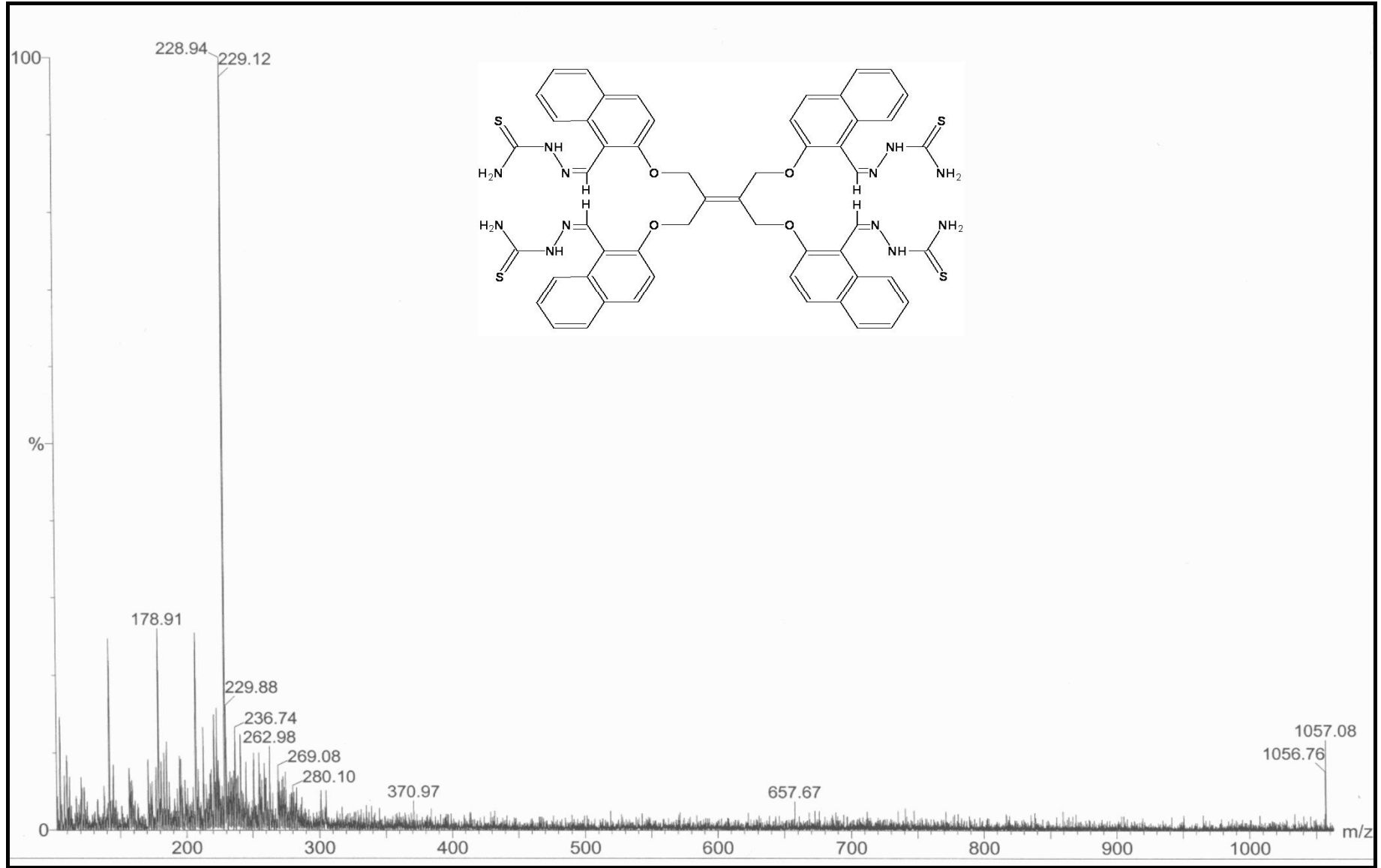
Ek Şekil 71. 109 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



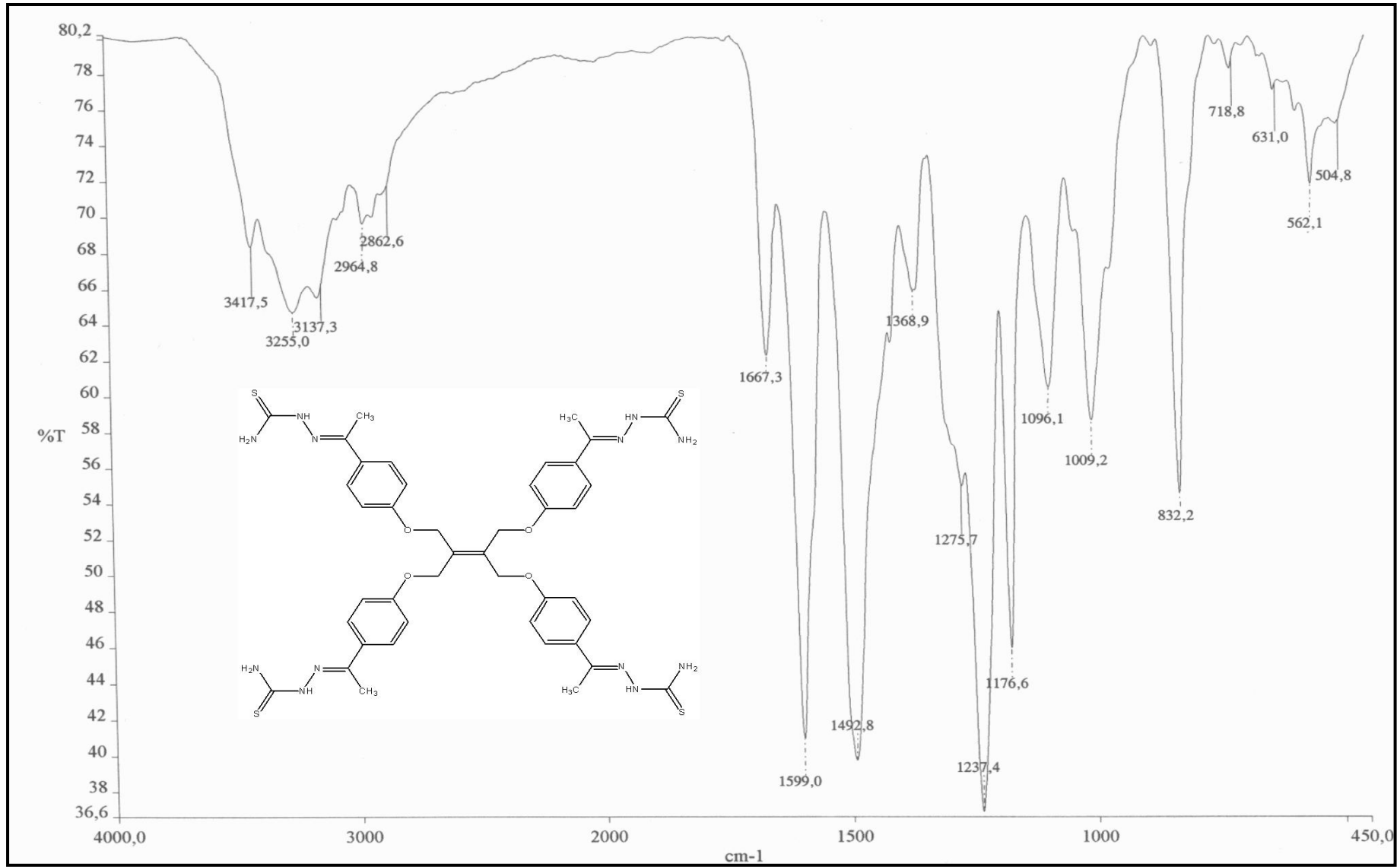
Ek Şekil 72. 109 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR Exchange spektrumu (D<sub>2</sub>O)



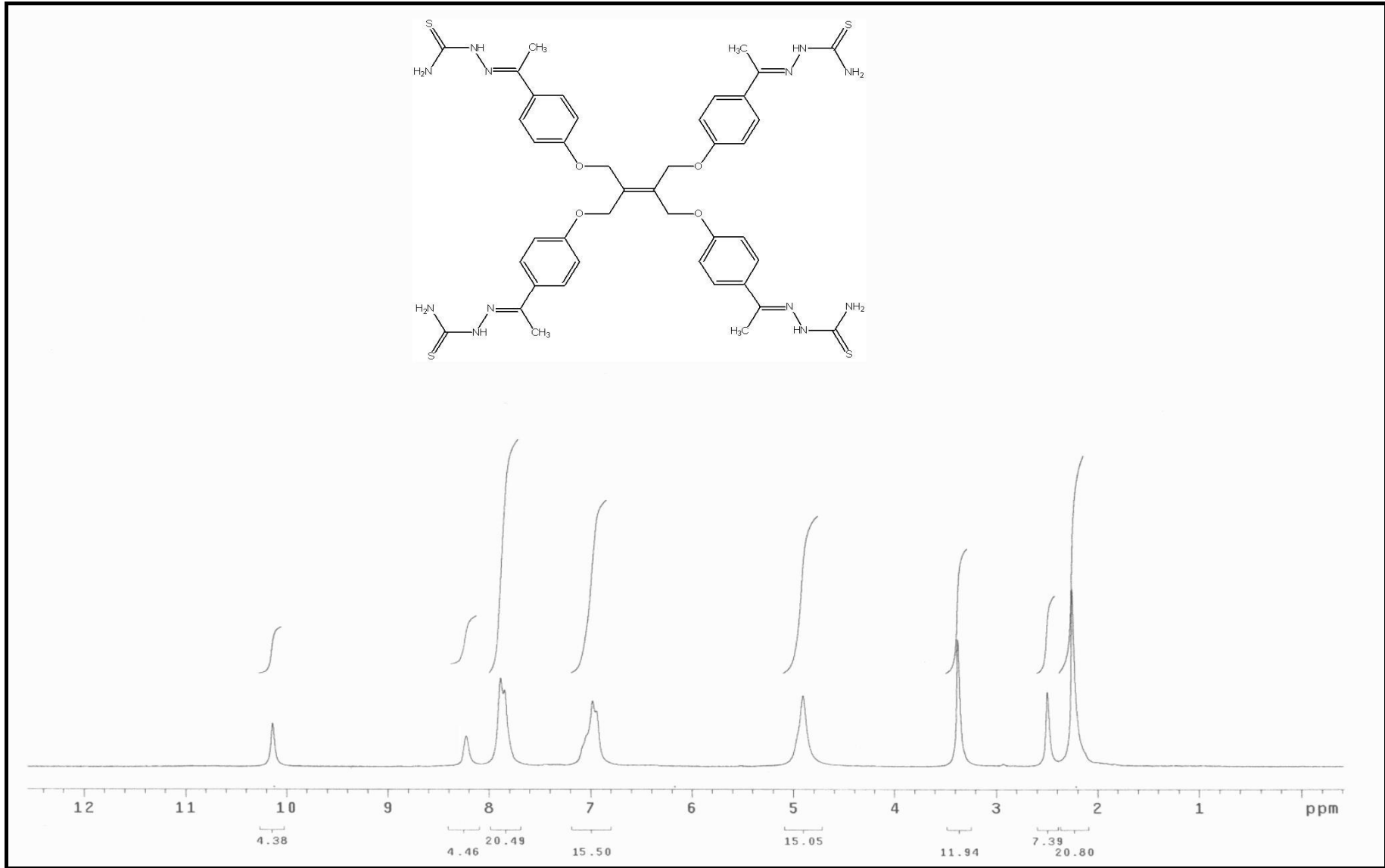
Ek Şekil 73. 109 nolu bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



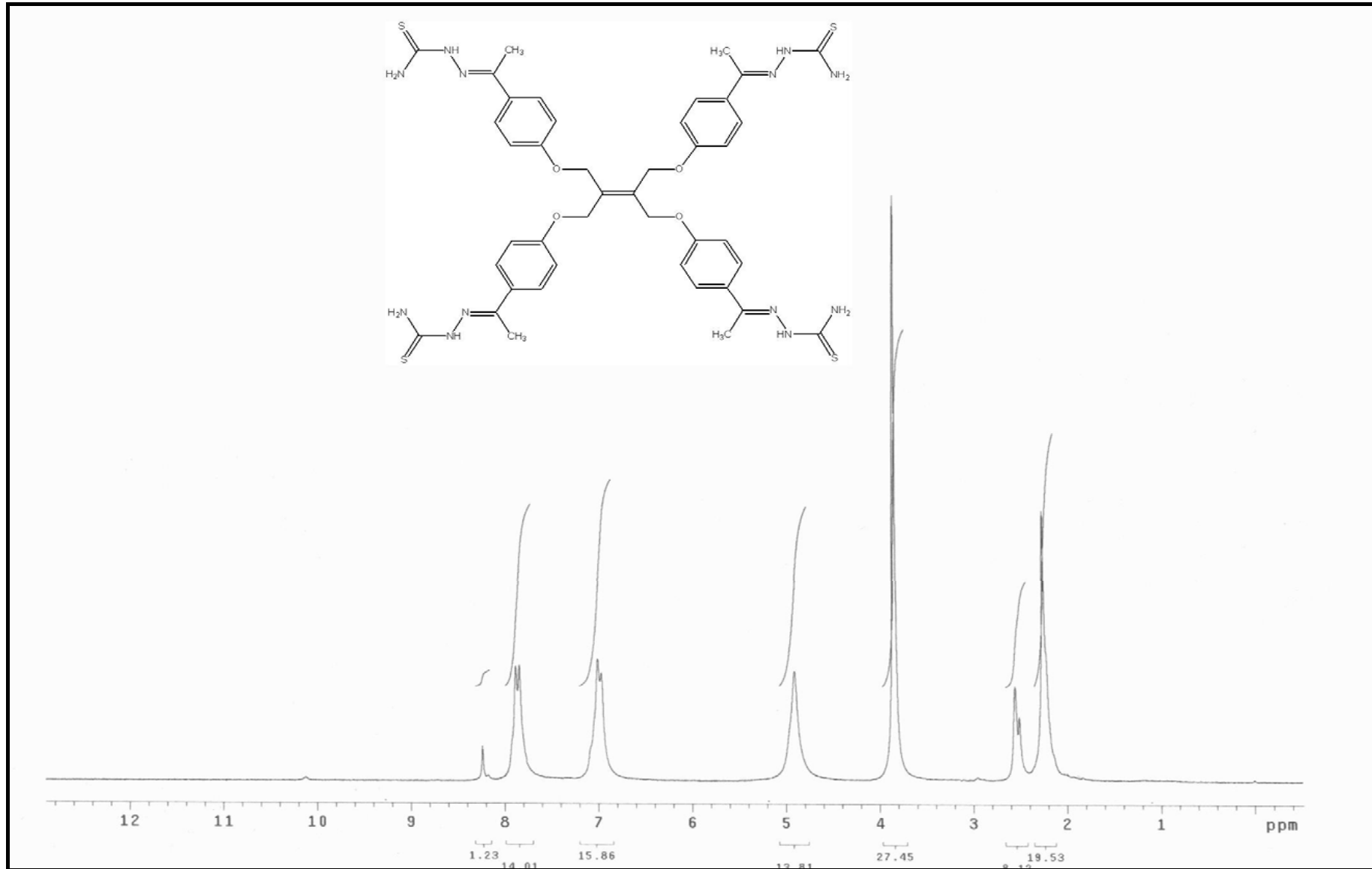
Ek Şekil 74. 109 nolu bileşimin Kütle spektrumu



Ek Şekil 75. 110 nolu bileşiğin IR spektrumu

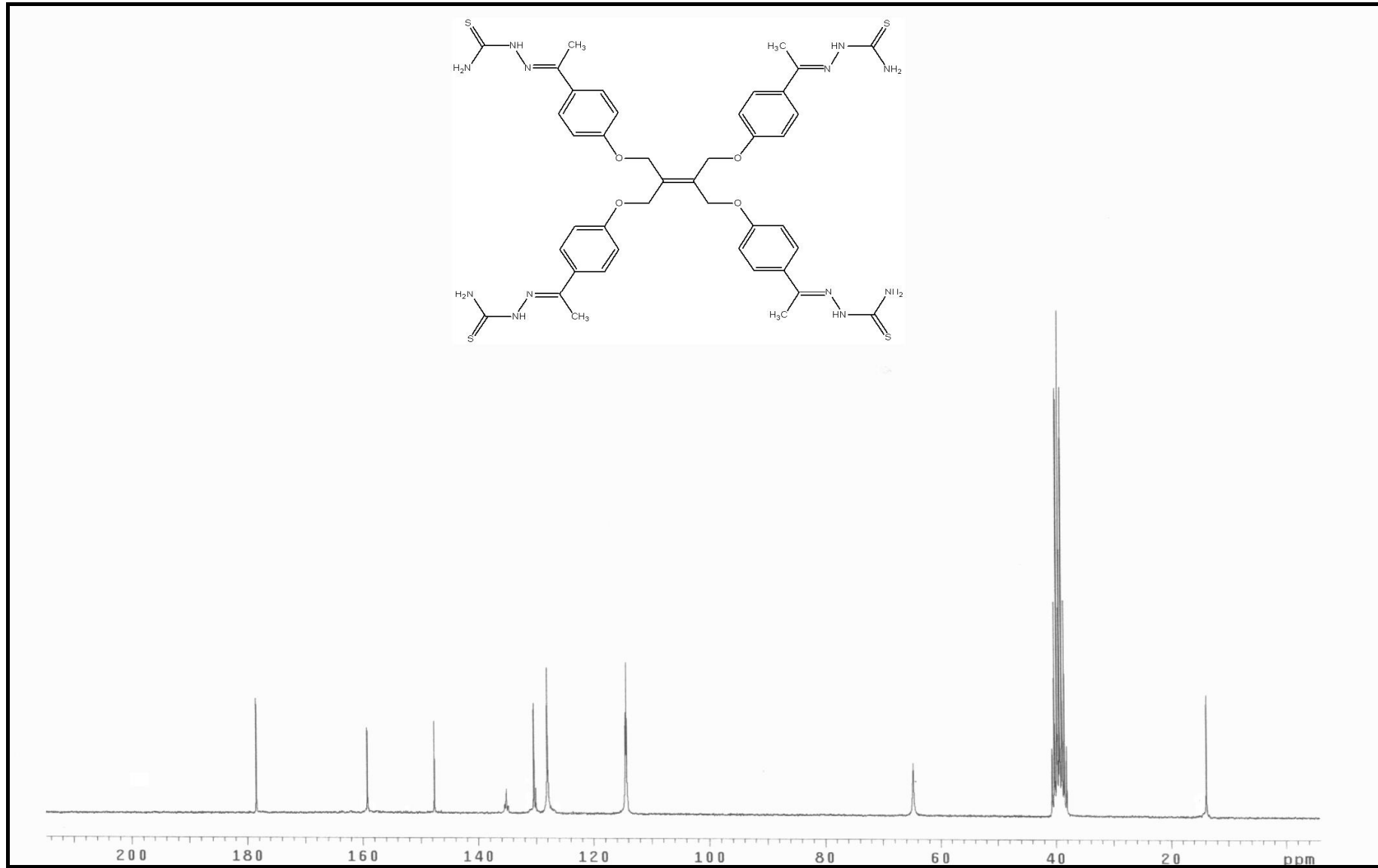


Ek Şekil 76. 110 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

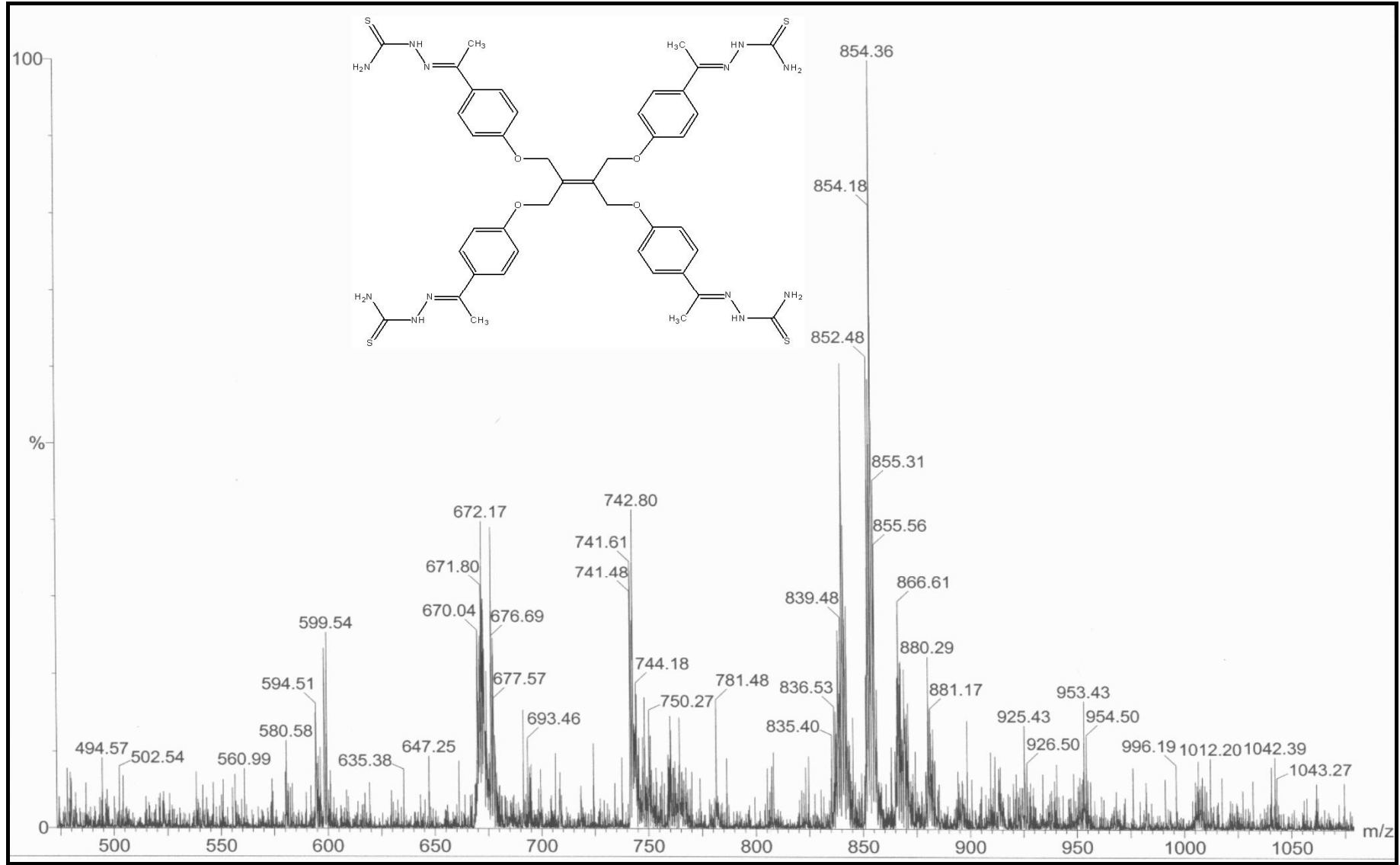


Ek Şekil 77. 110 nolu bileşimin  $^1\text{H-NMR}$  Exchange spektrumu ( $\text{D}_2\text{O}$ )



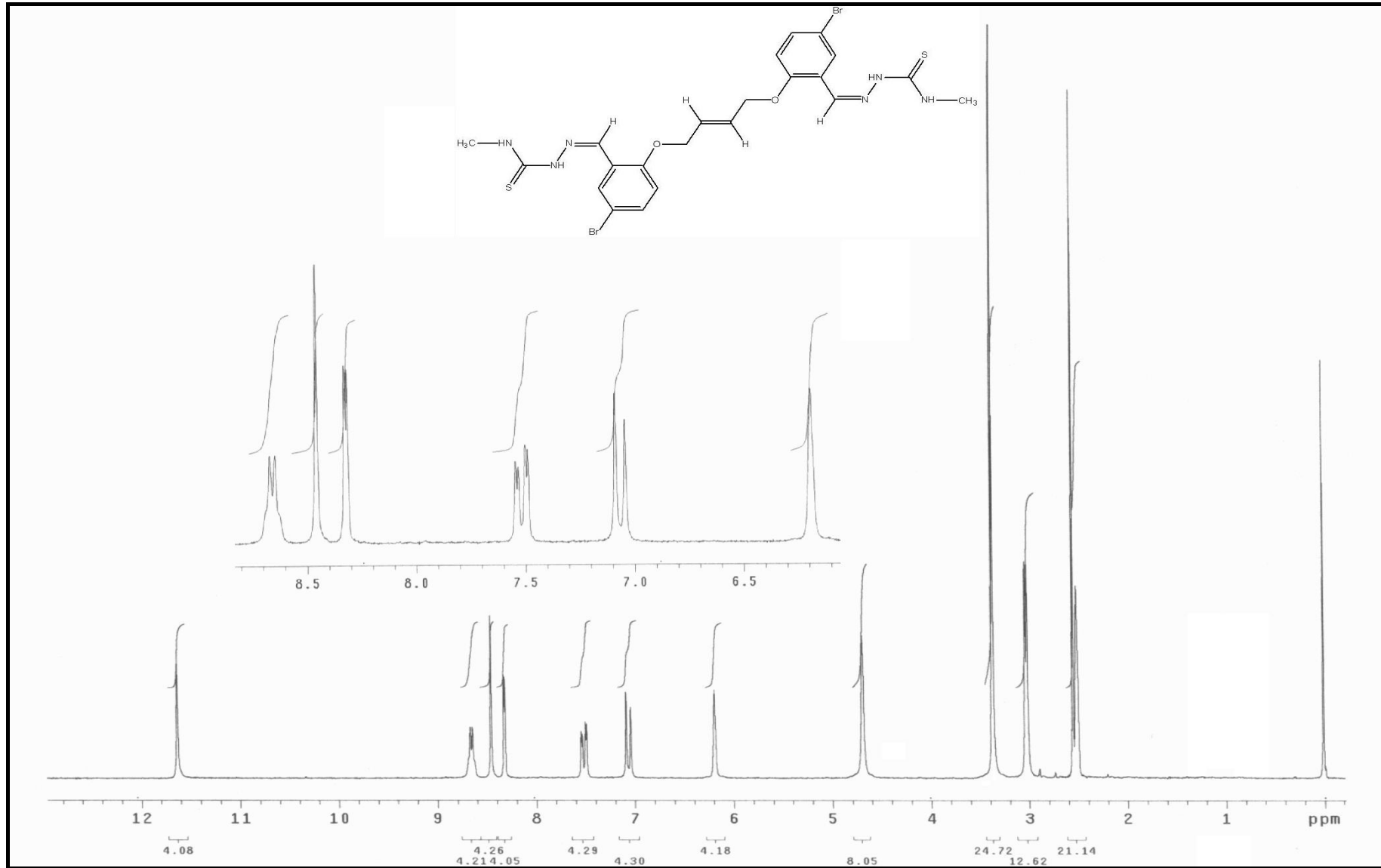


Ek Şekil 78. 110 nolu bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

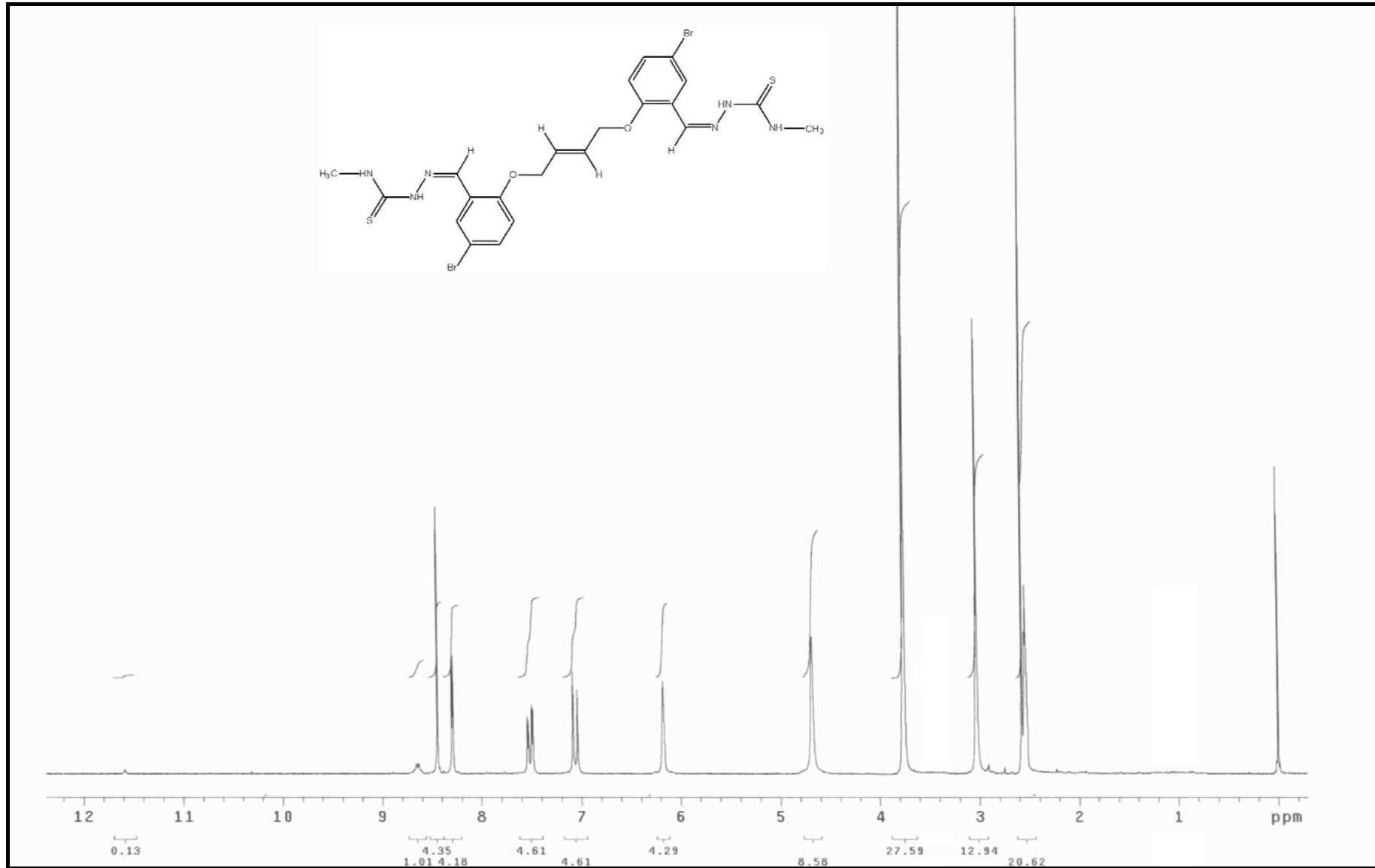


Ek Şekil 79. 110 nolu bileşiğin Kütle spektrumu

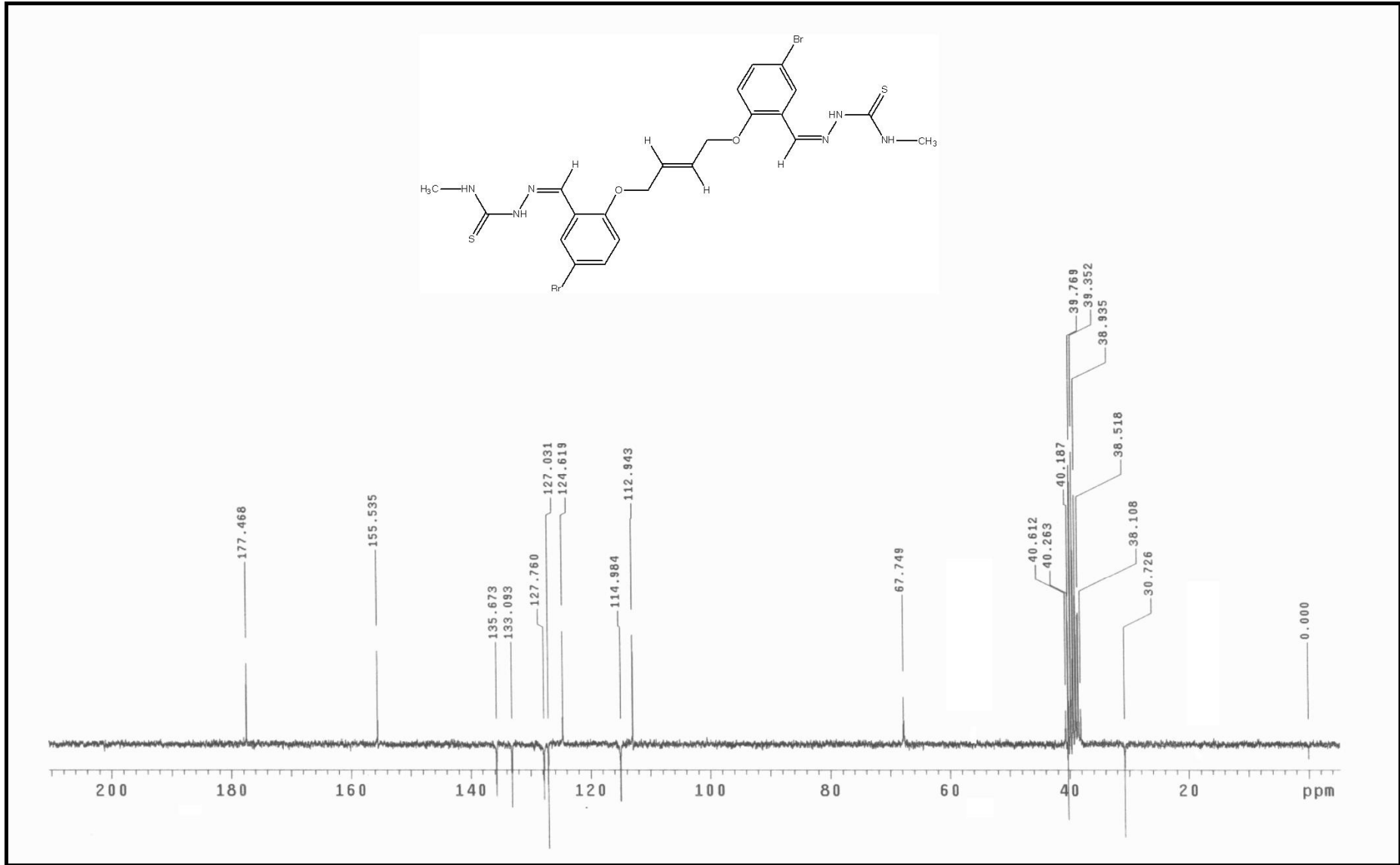




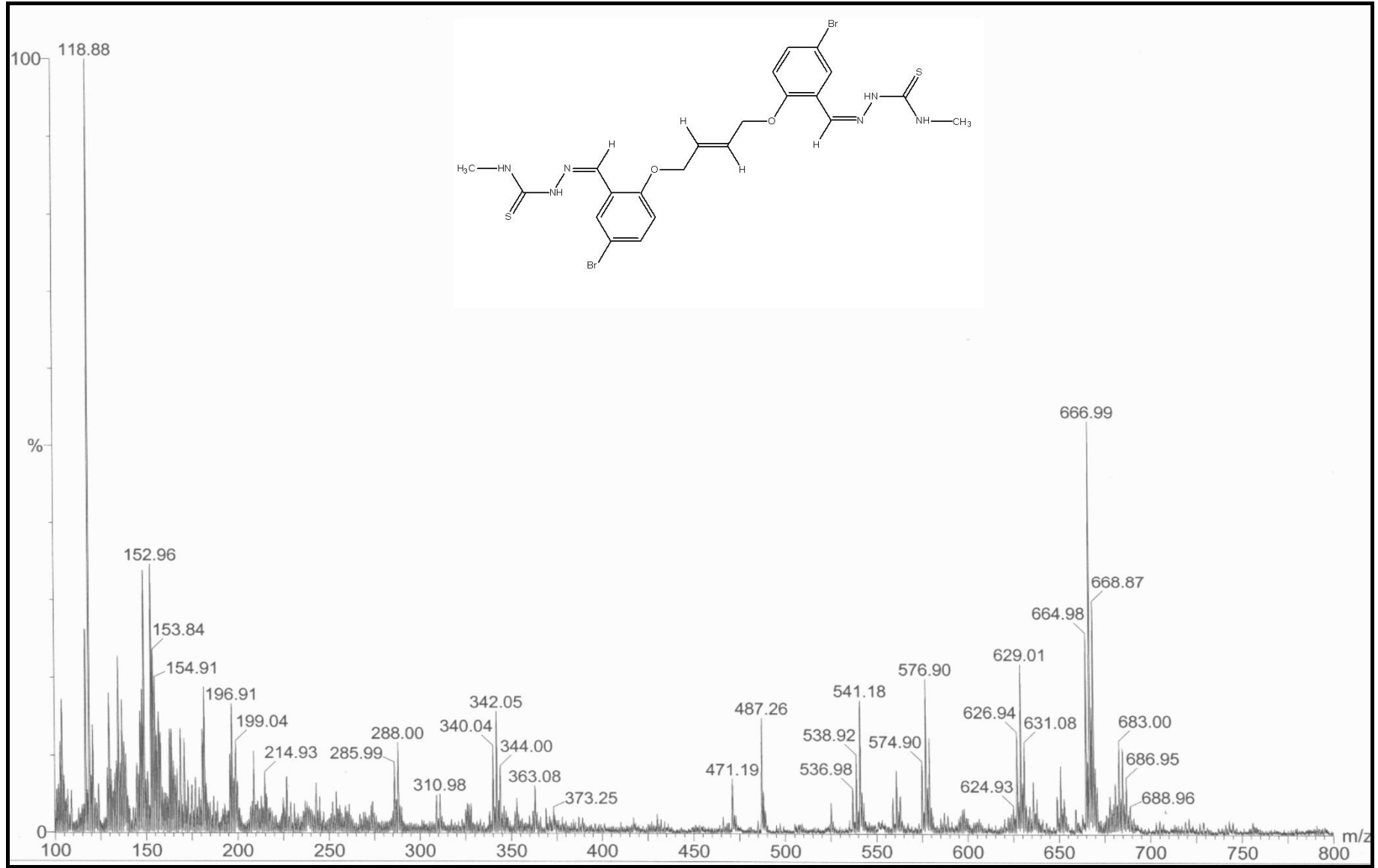
Ek Şekil 81. 112 nolu bileşğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Ek Şekil 82. 112 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR Exchange spektrumu (D<sub>2</sub>O)



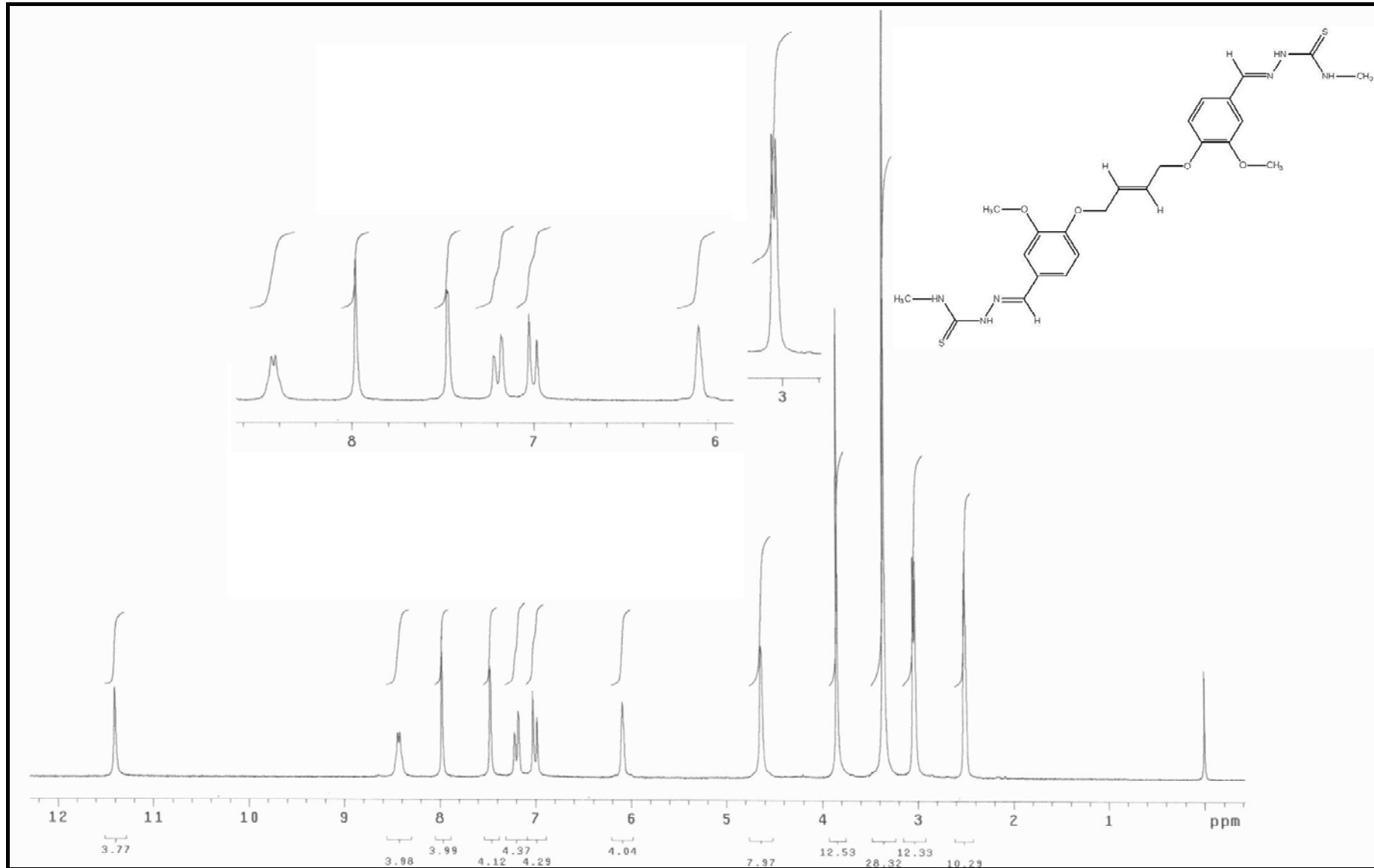
Ek Şekil 83 . 112 nolu bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR (APT) spektrumu



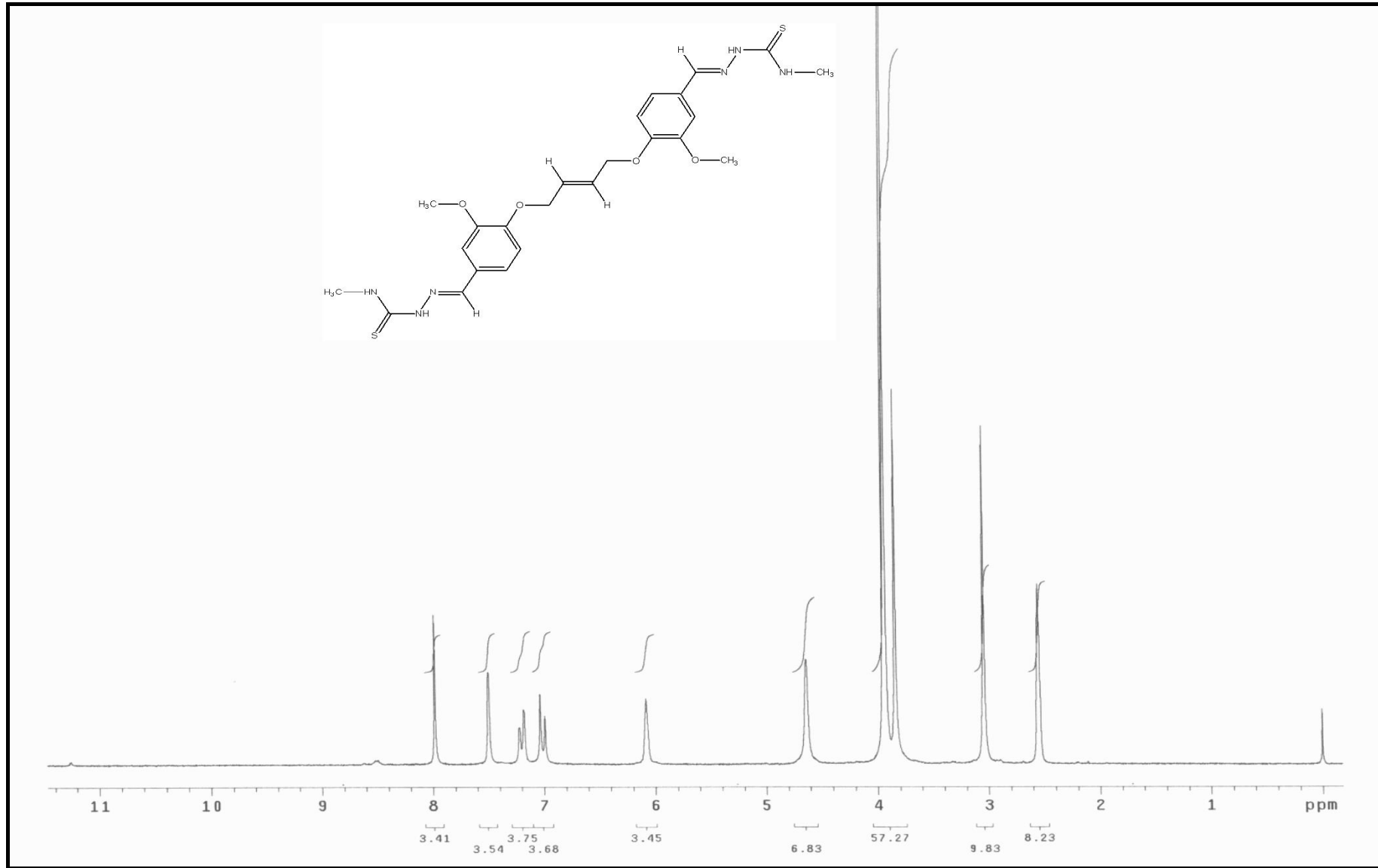
Ek Şekil 84. 112 nolu bileşimin Kütle spektrumu



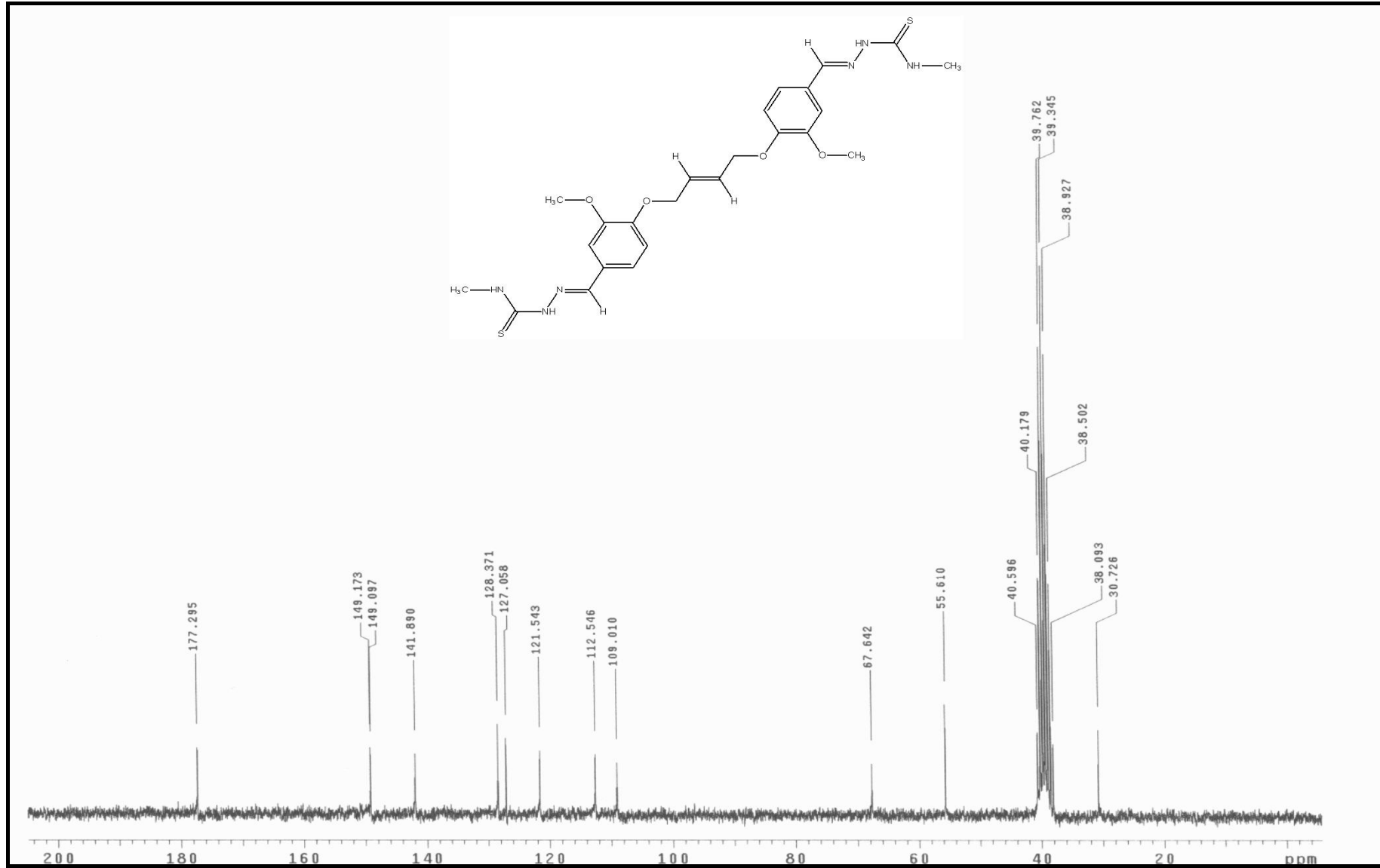




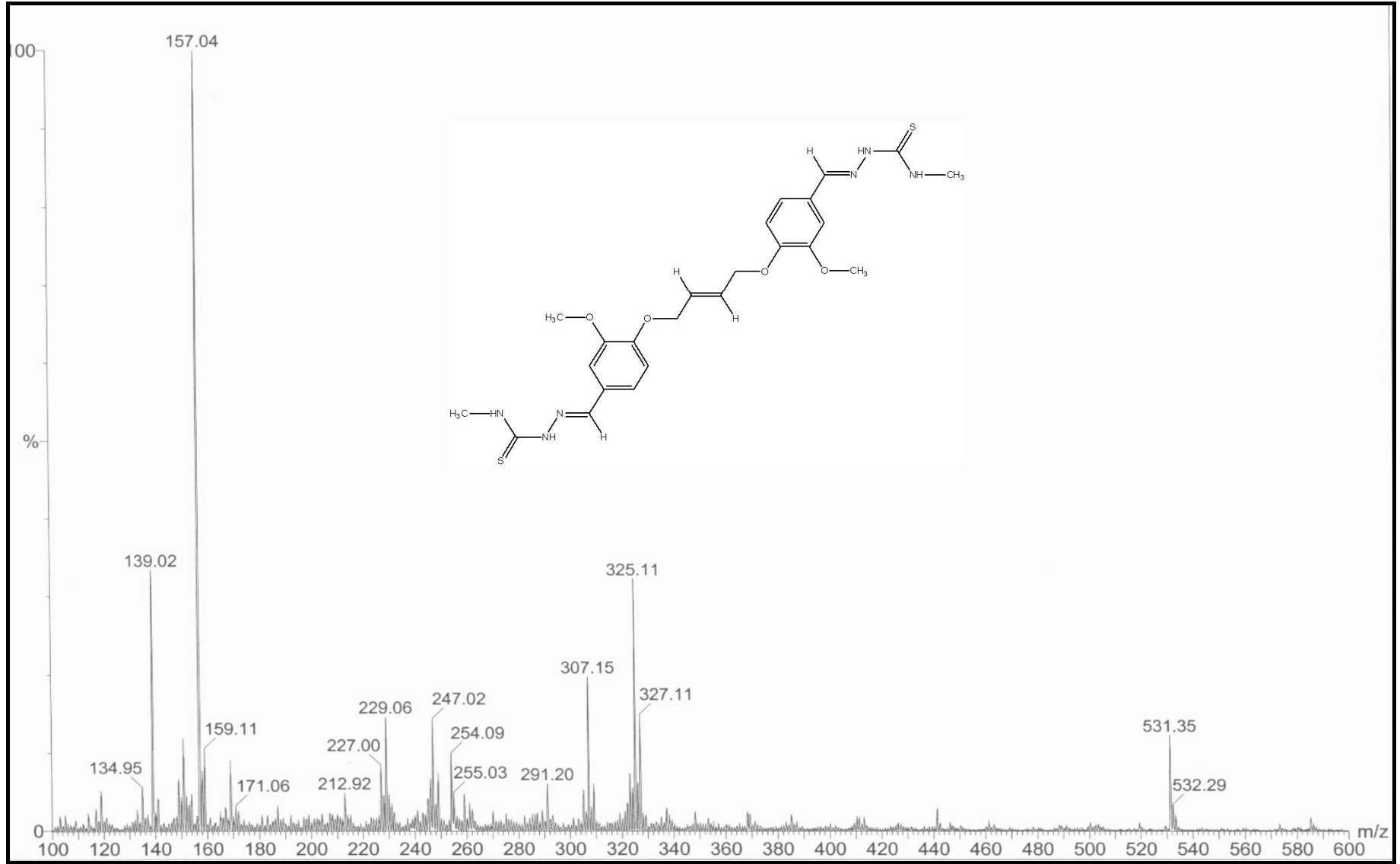
Ek Şekil 86. 113 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



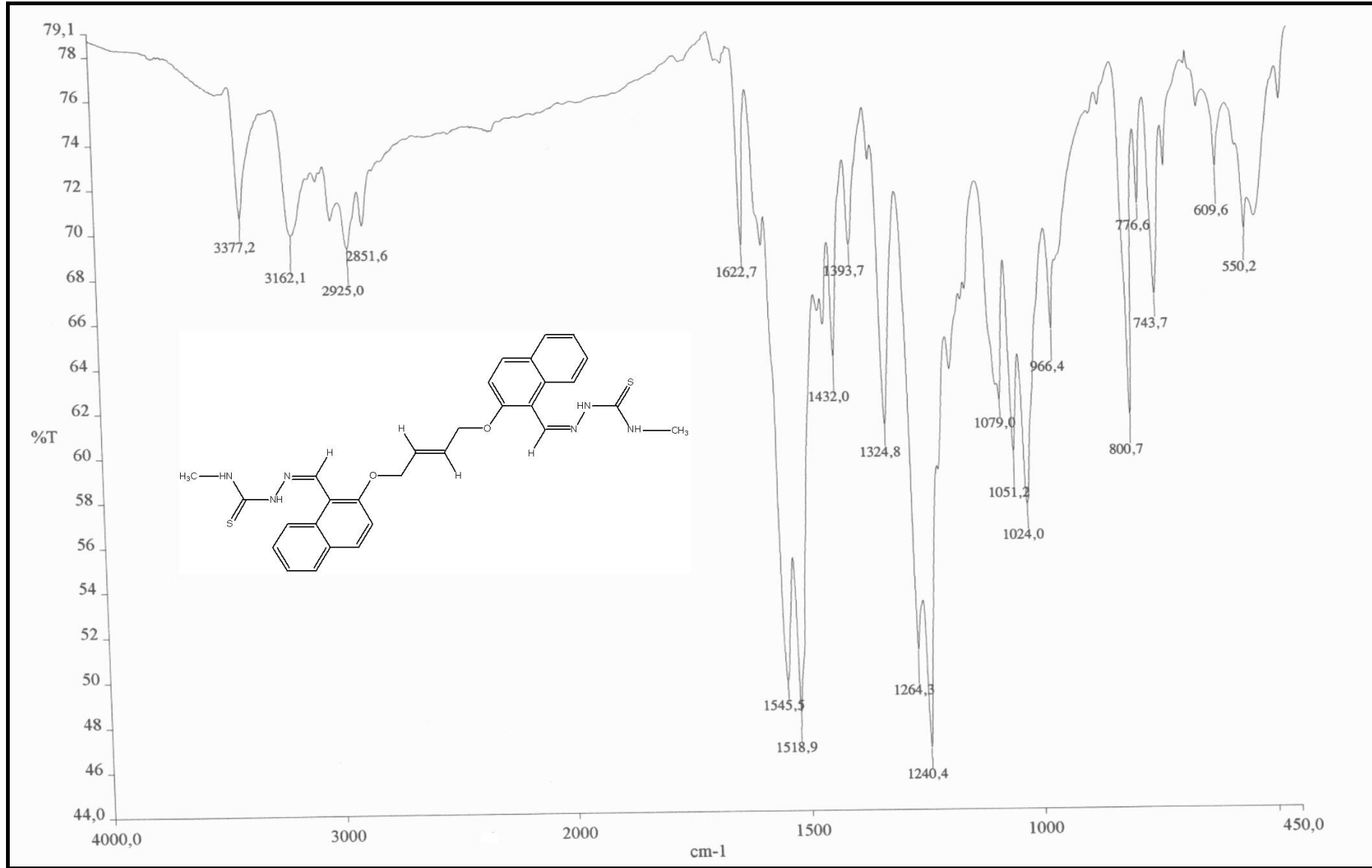
Ek Şekil 87. 113 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR Exchange spektrumu (D<sub>2</sub>O)



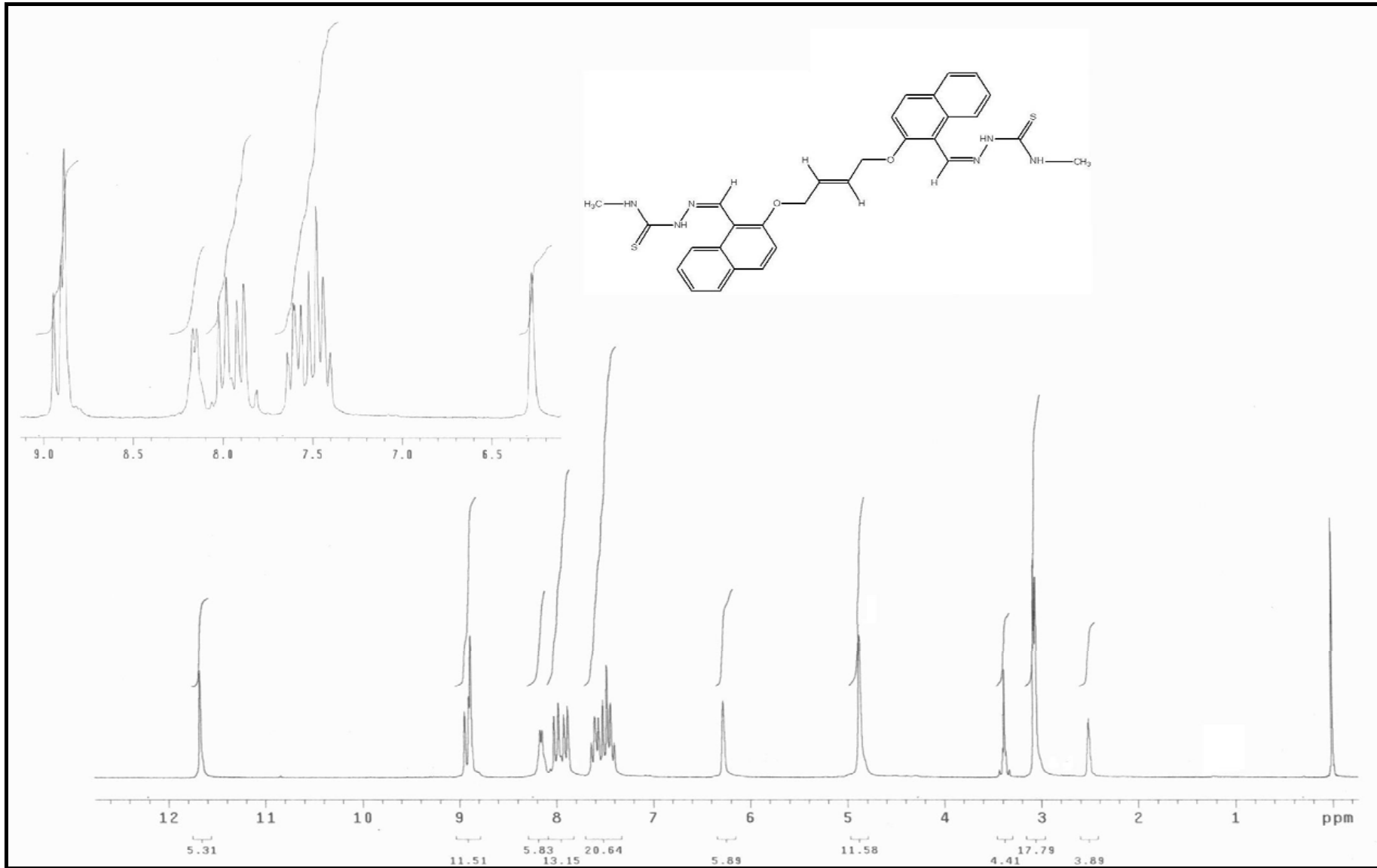
Ek Şekil 88 . 113 nolu bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



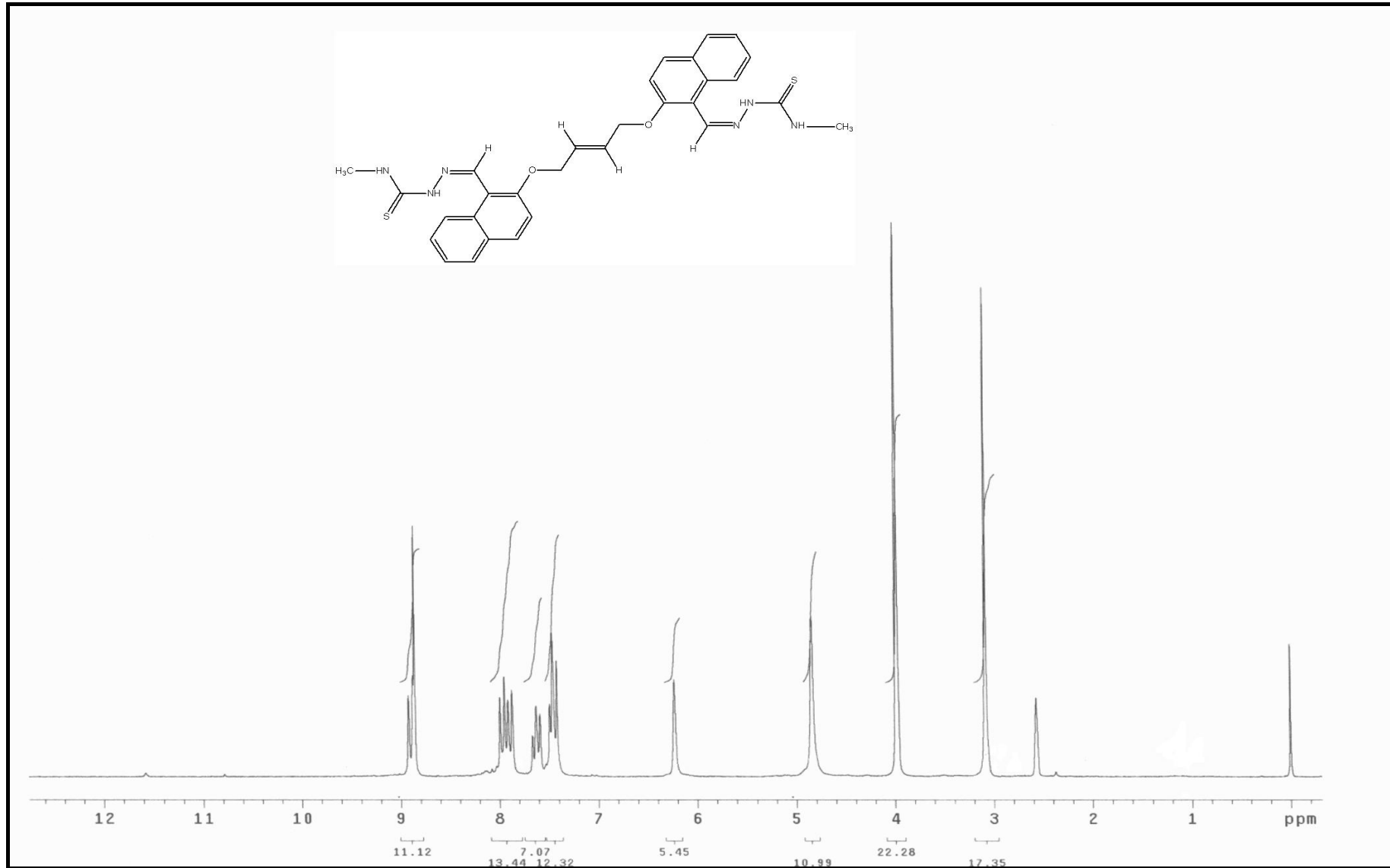
Ek Şekil 89. 113 nolu bileşiğin Kütle spektrumu



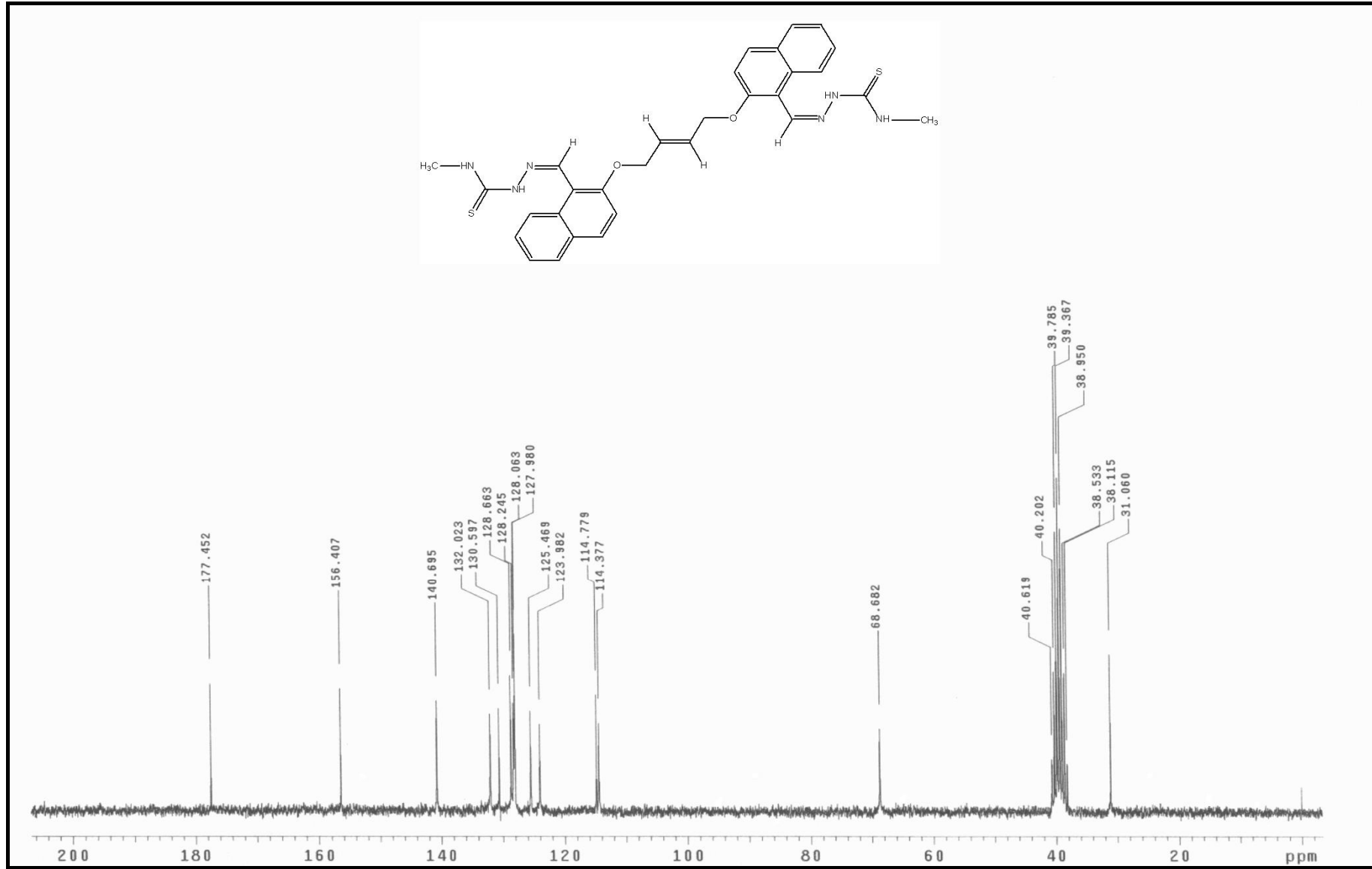
Ek Şekil 90. 114 nolu bileşiğin IR spektrumu



Ek Şekil 91. 114 nolu bileşğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

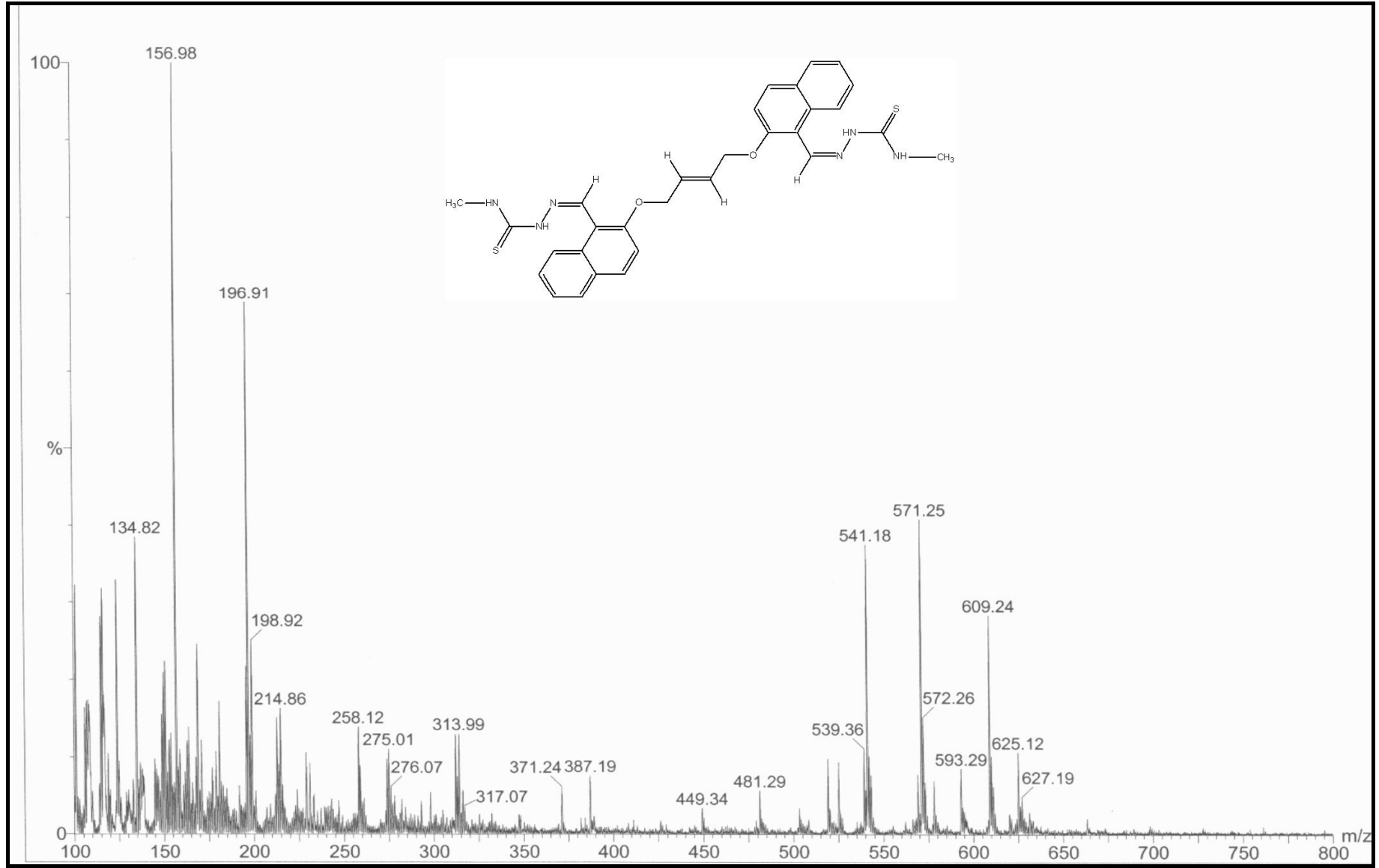


Ek Şekil 92. 114 nolu bileşimin <sup>1</sup>H-NMR Exchange spektrumu (D<sub>2</sub>O)

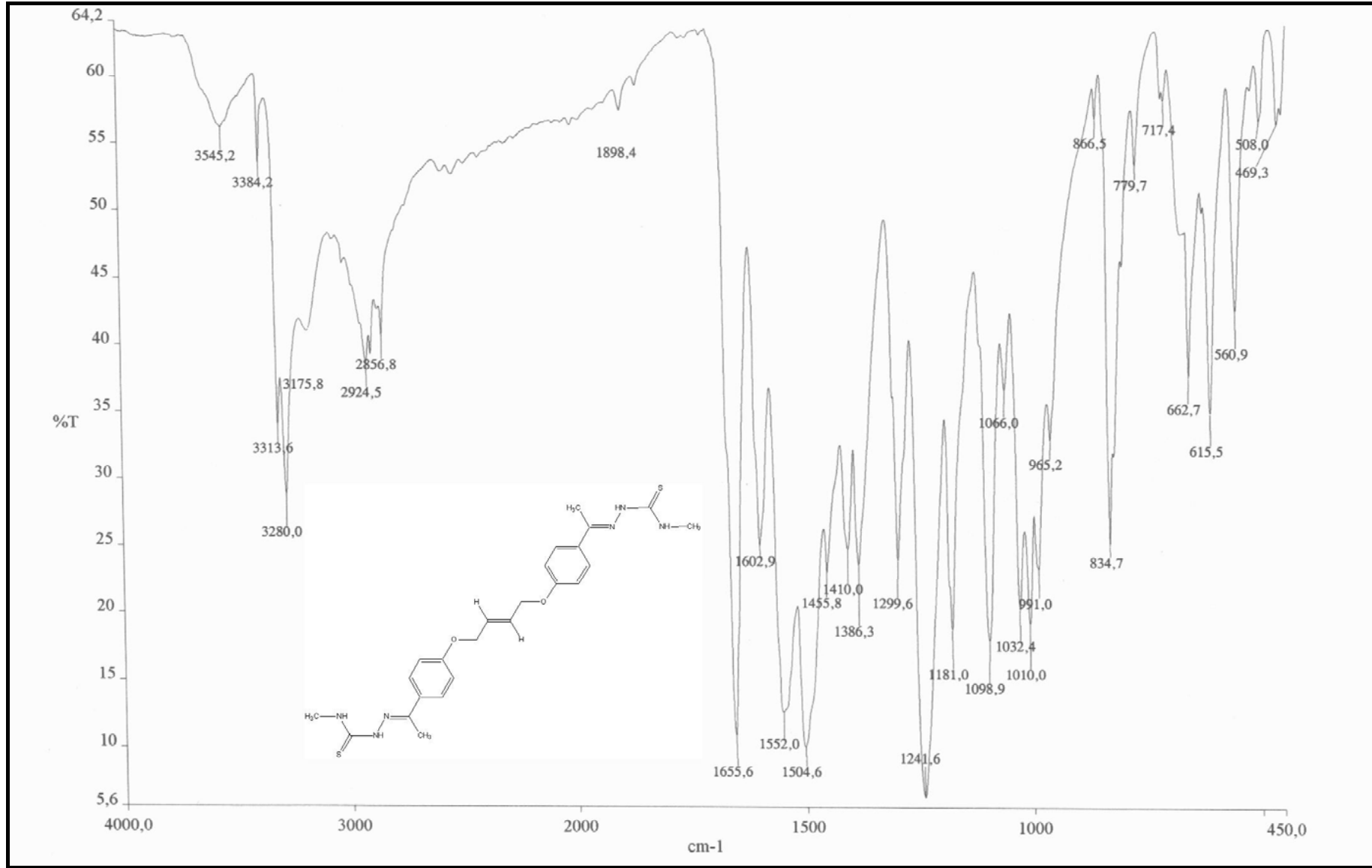


Ek Şekil 93. 114 nolu bileşimin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

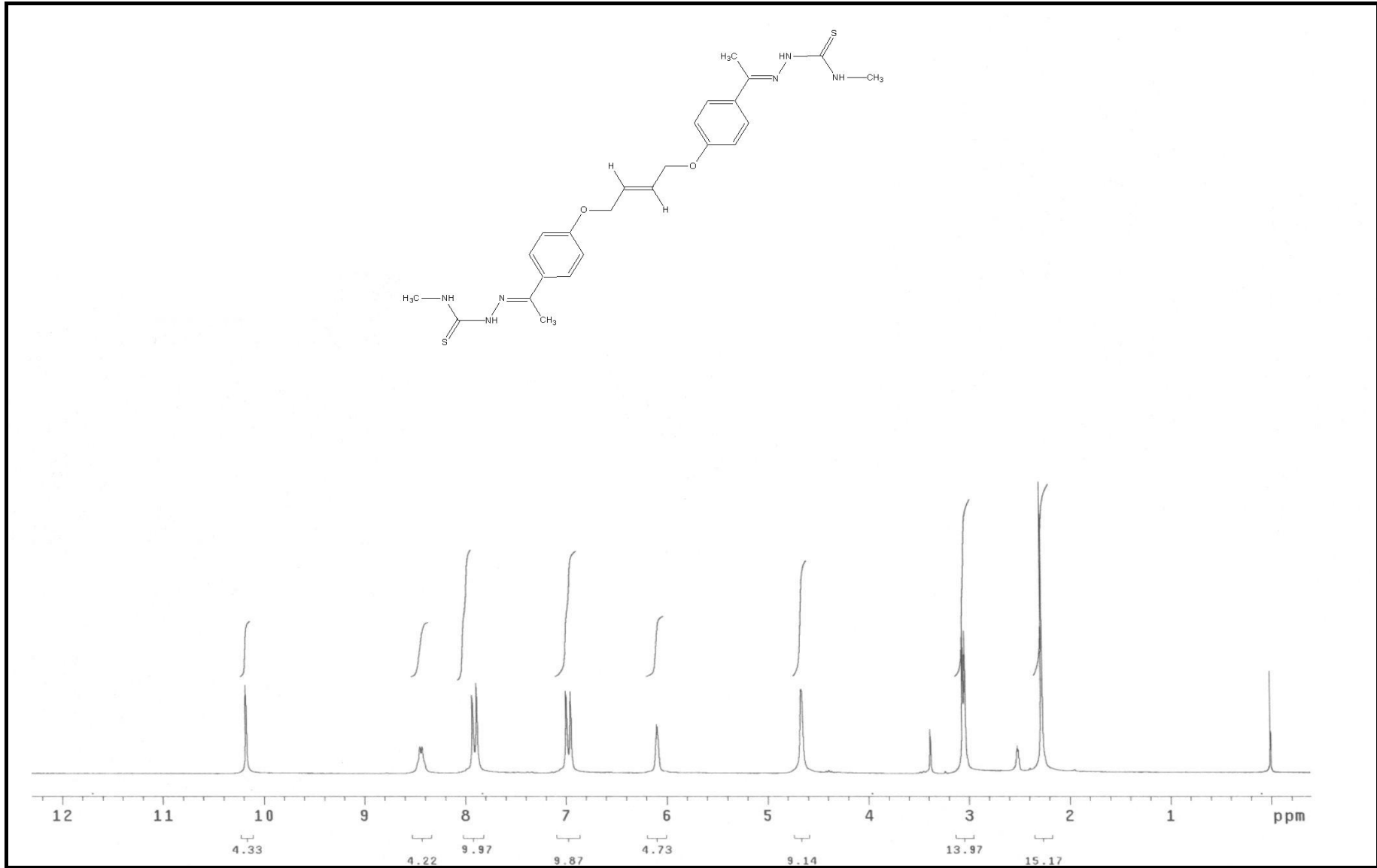




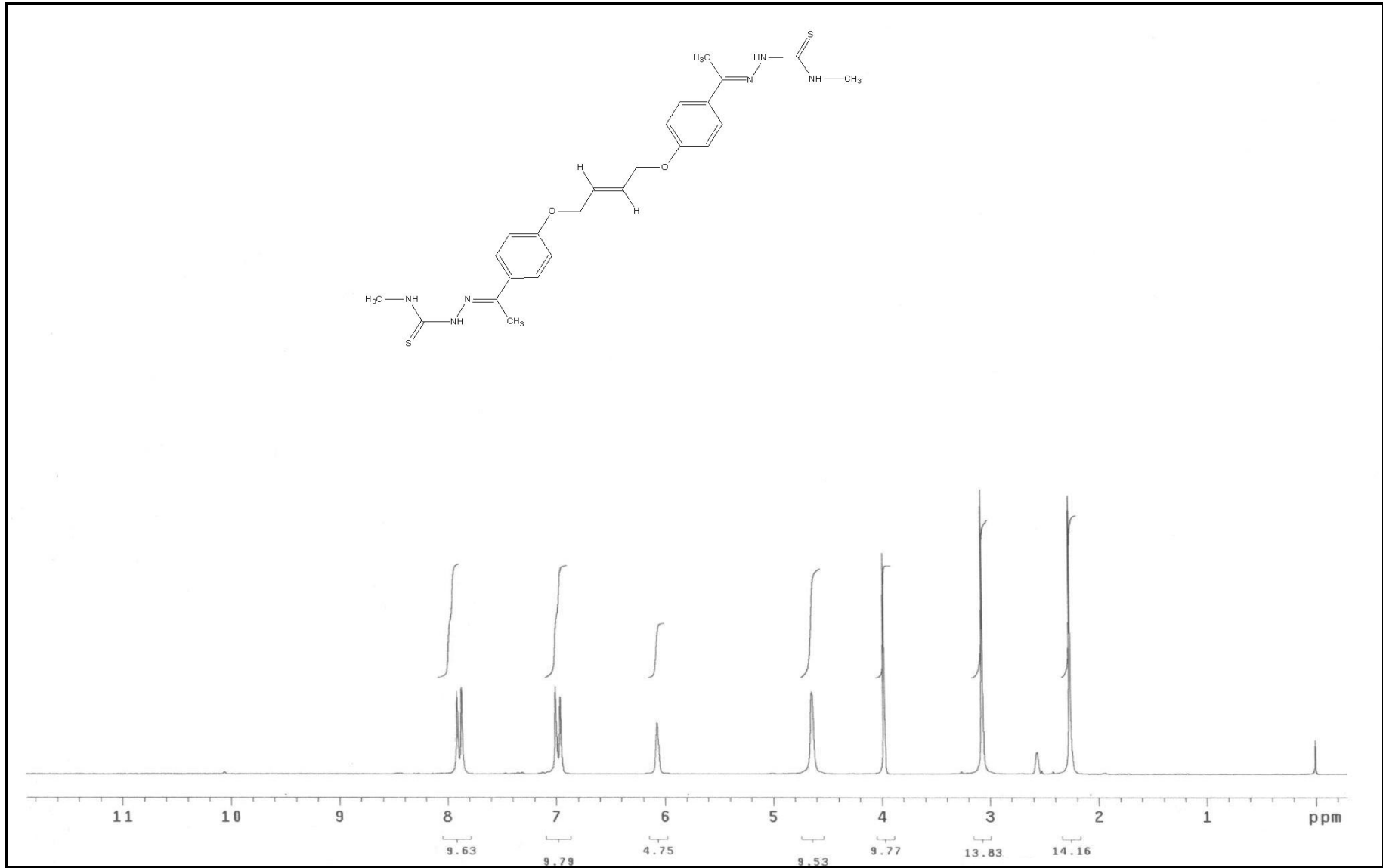
Ek Şekil 94. 114 nolu bileşimin Kütle spektrumu



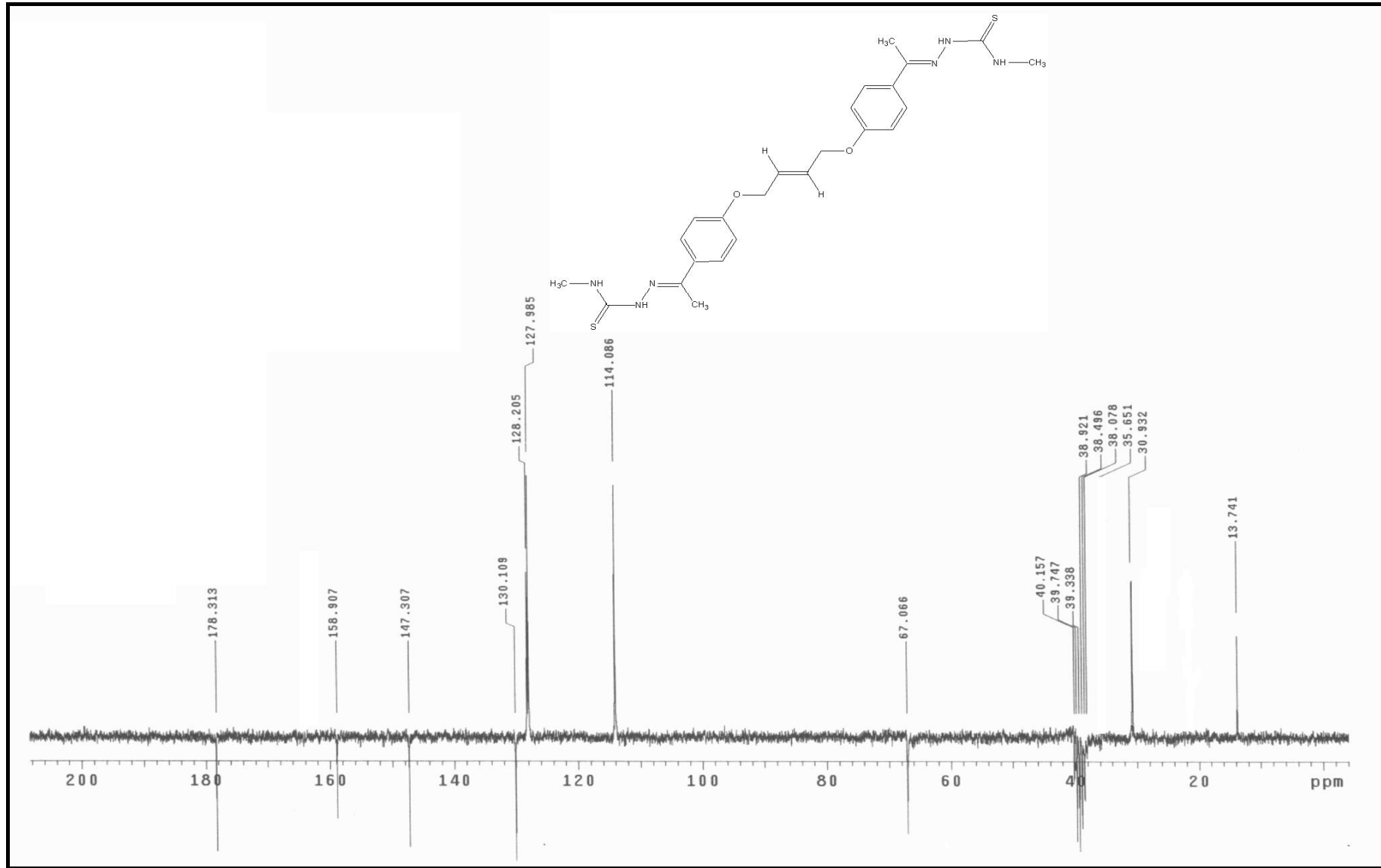
Ek Şekil 95. 115 nolu bileşimin IR spektrumu



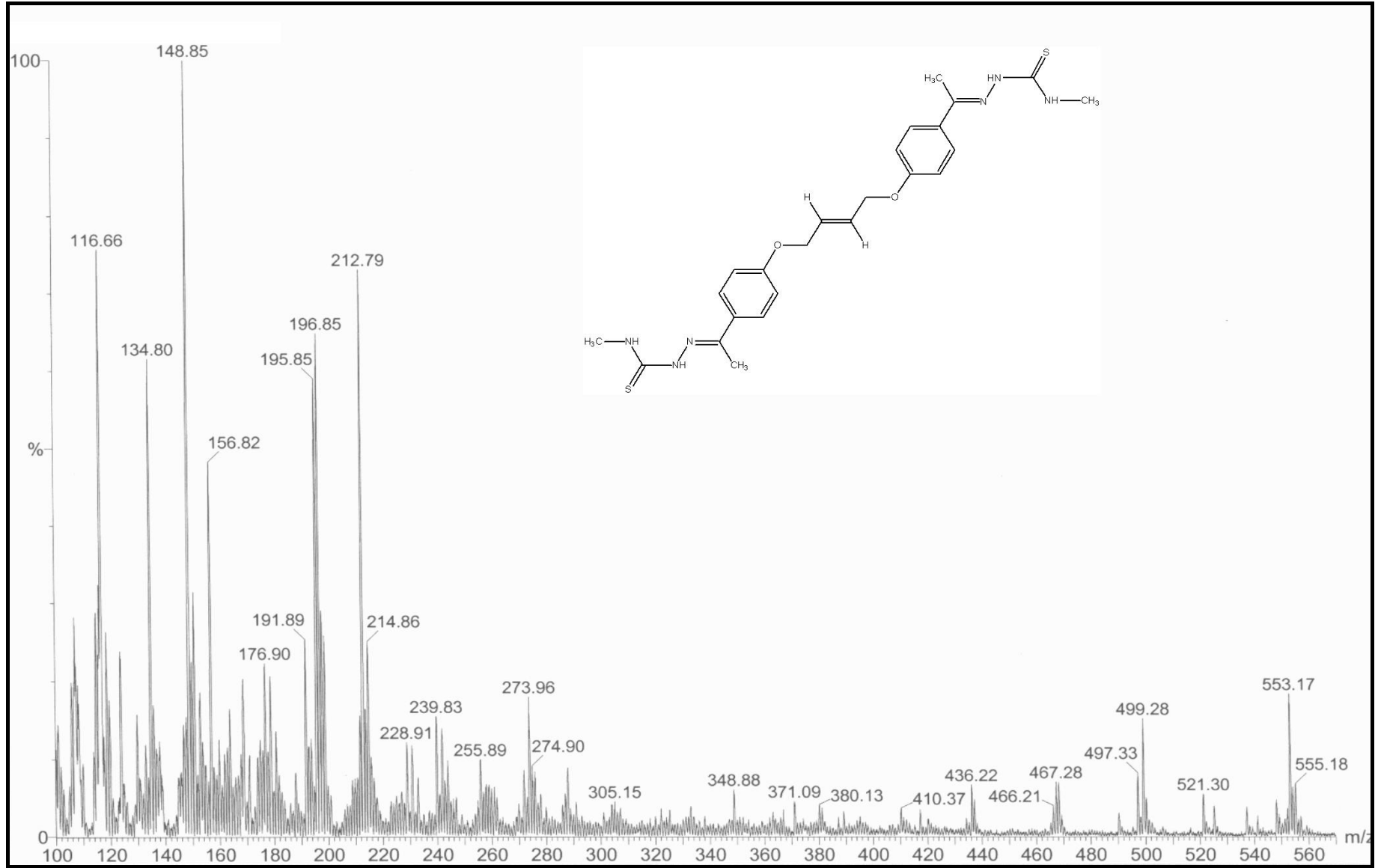
Ek Şekil 96. 115 nolu bileşğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



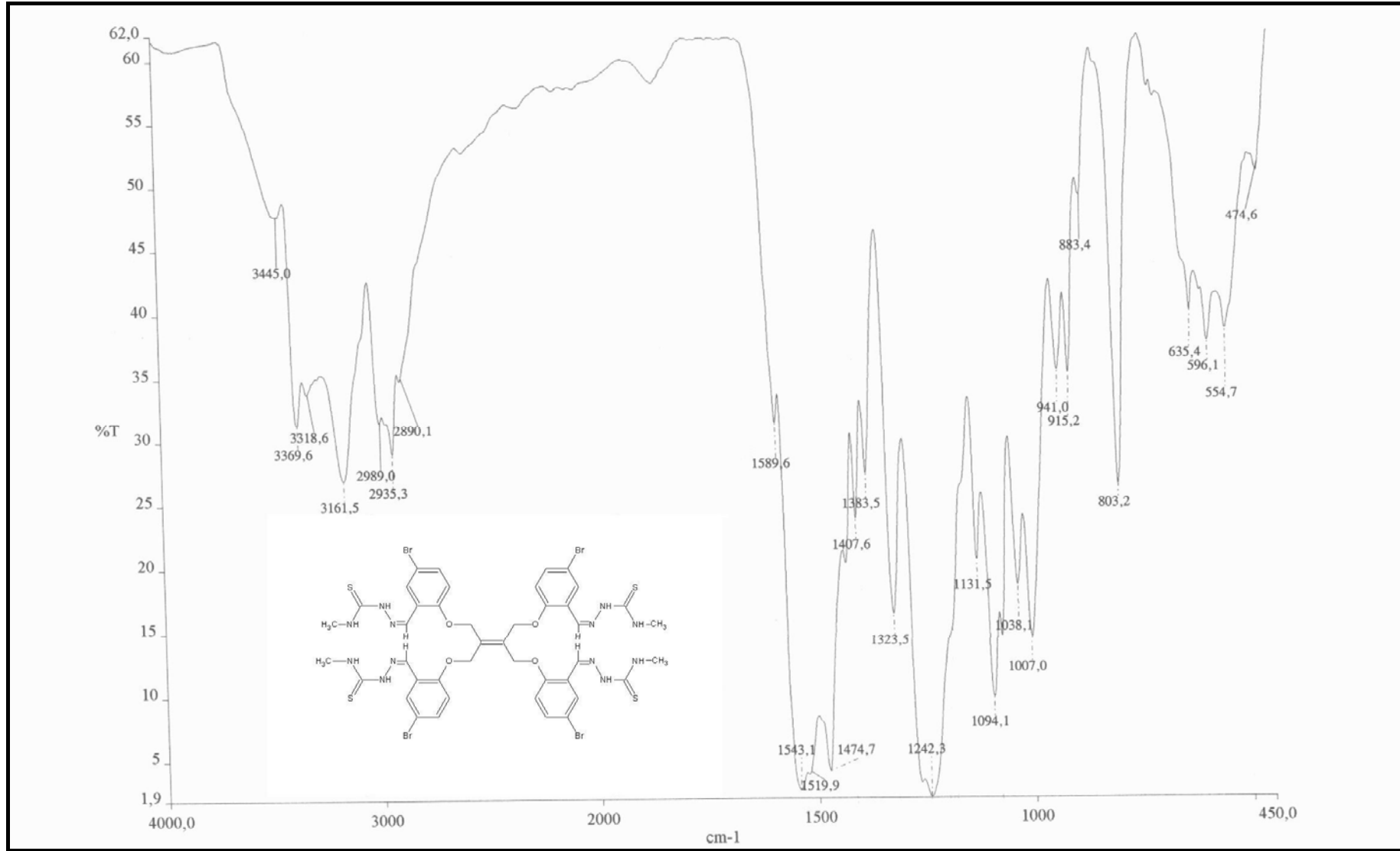
Ek Şekil 97. 115 nolu bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  Exchange spektrumu ( $\text{D}_2\text{O}$ )



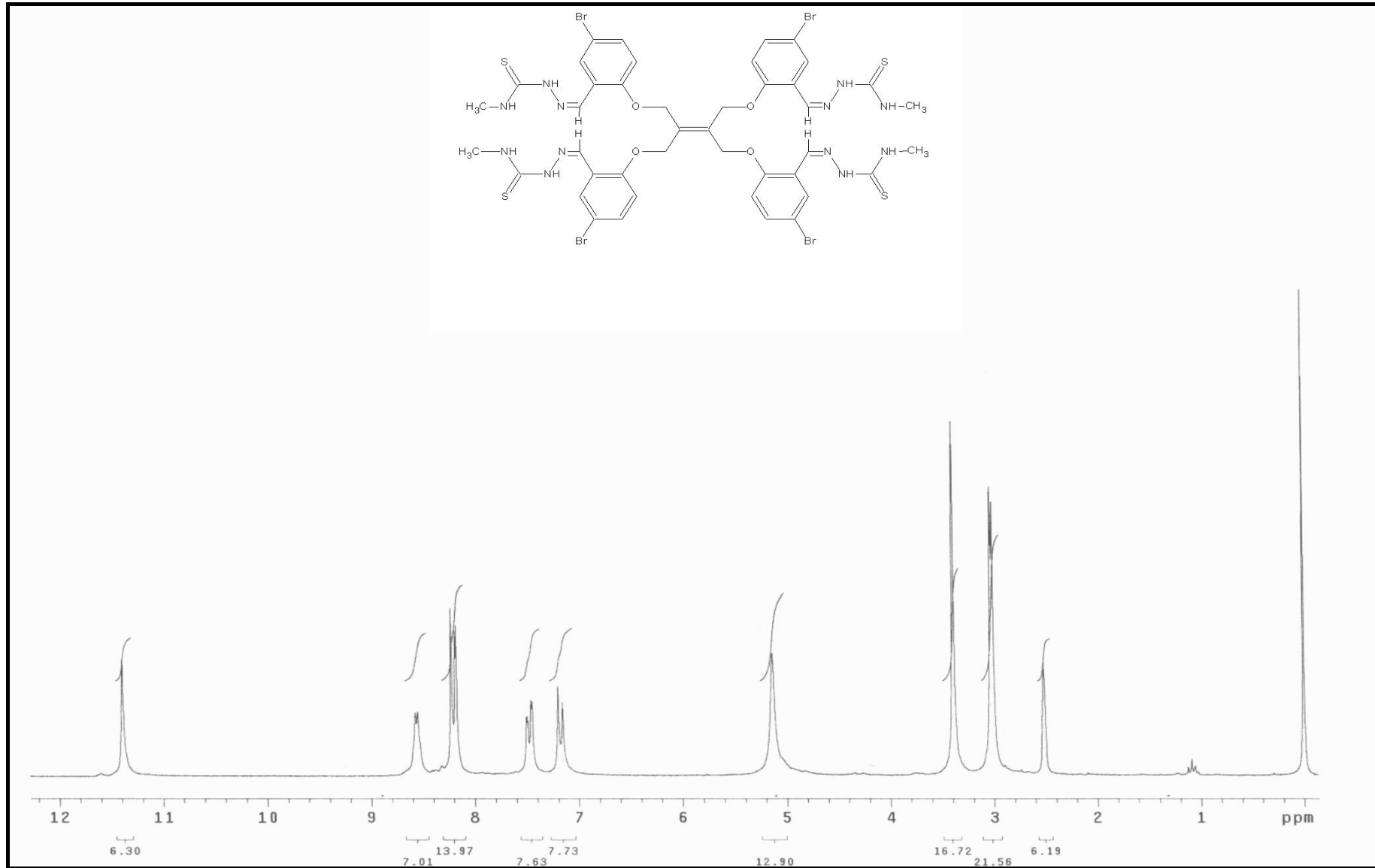
Ek Şekil 98. 115 nolu bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR (APT) spektrumu



Ek Şekil 99. 115 nolu bileşiğin Kütle spektrumu

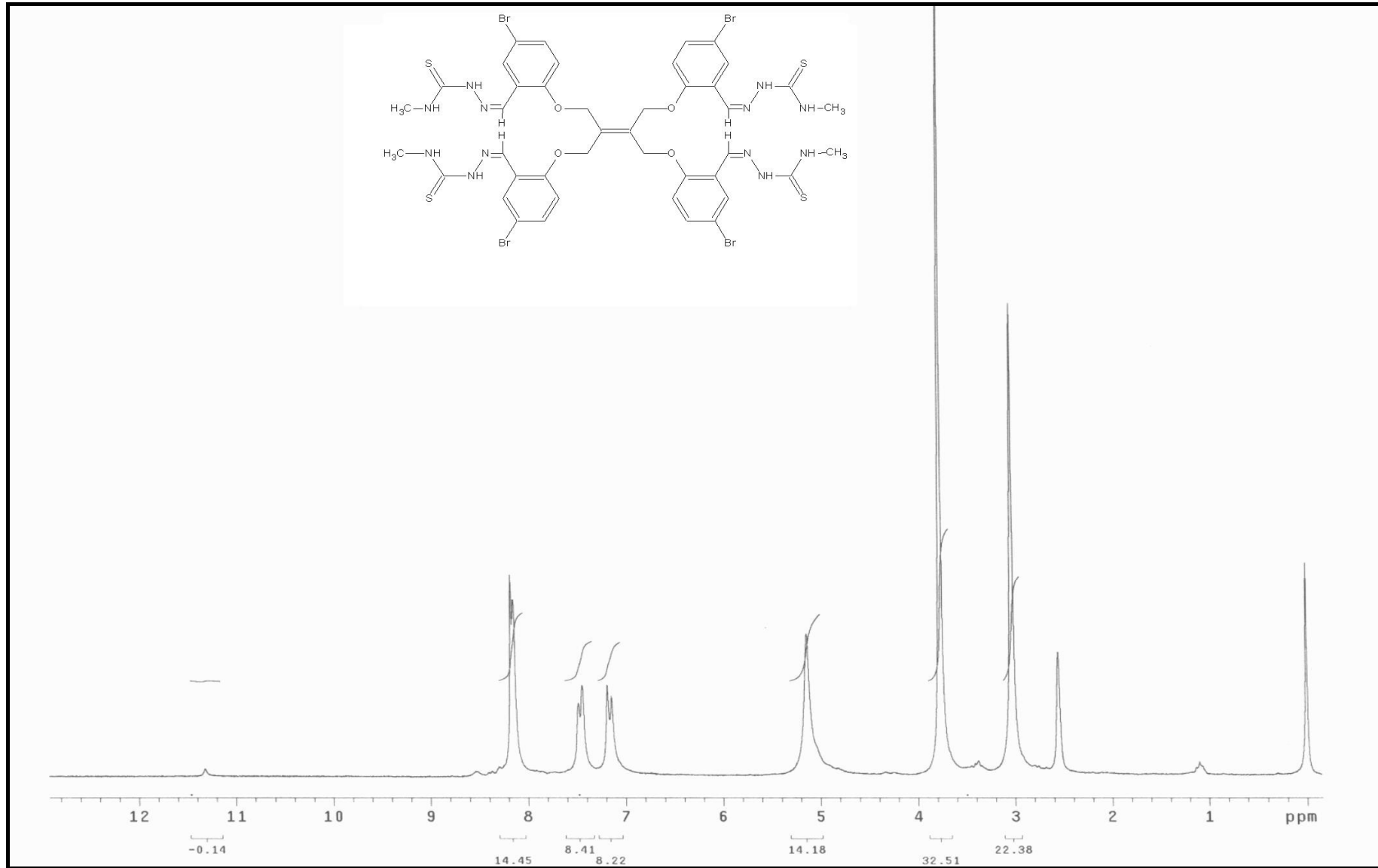


Ek Şekil 100. 117 nolu bileşiğin IR spektrumu

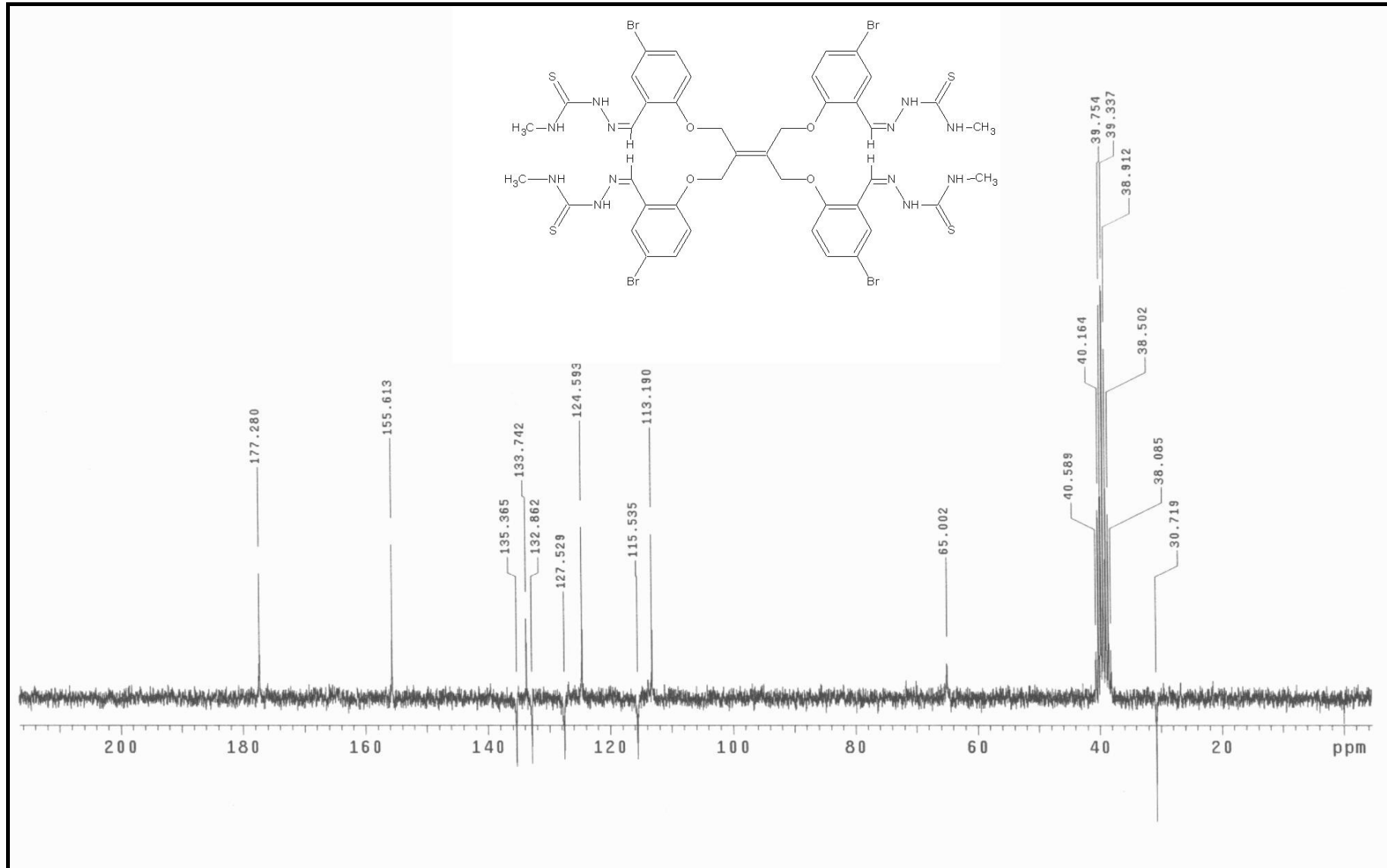


Ek Şekil 101. 117 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

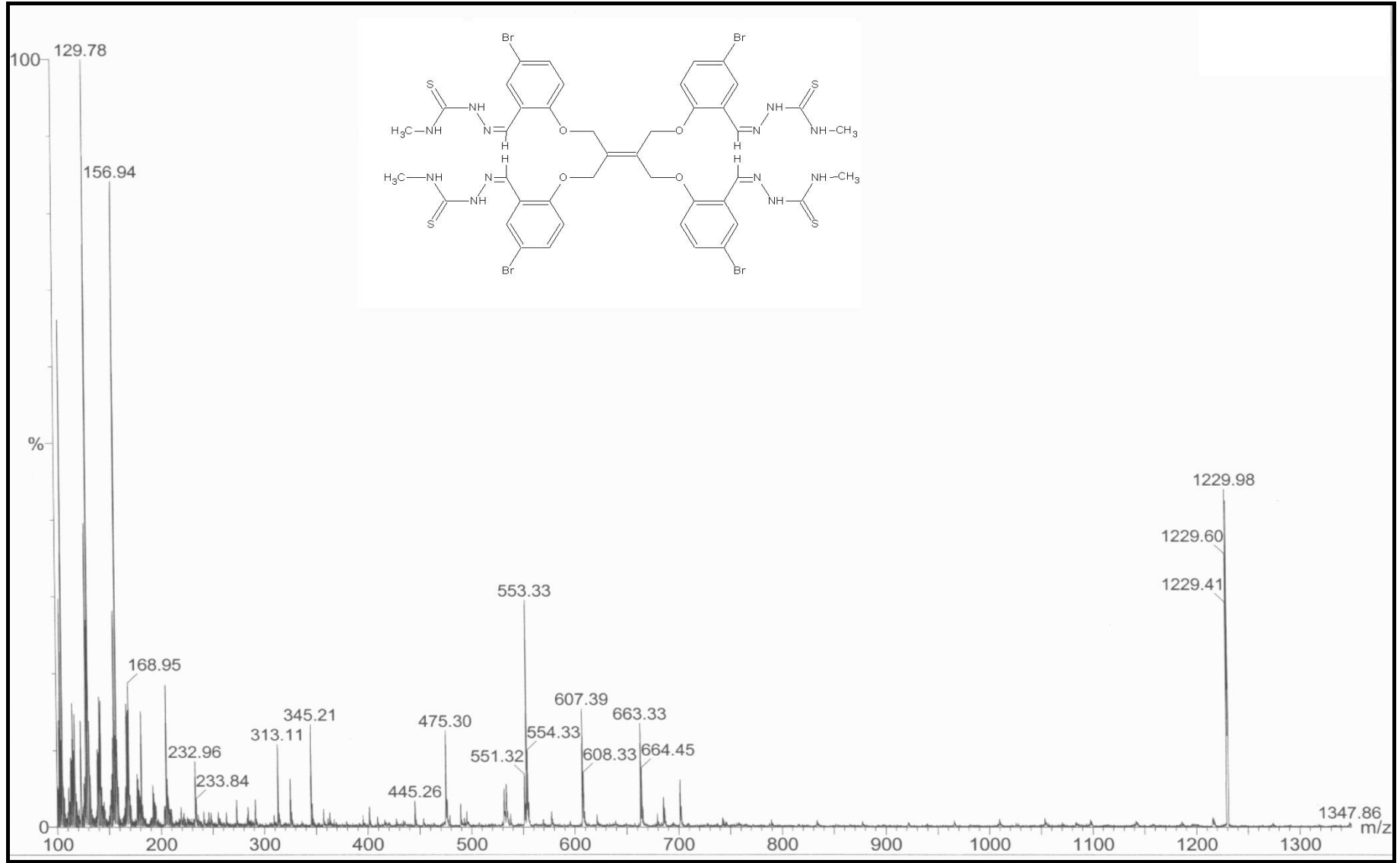




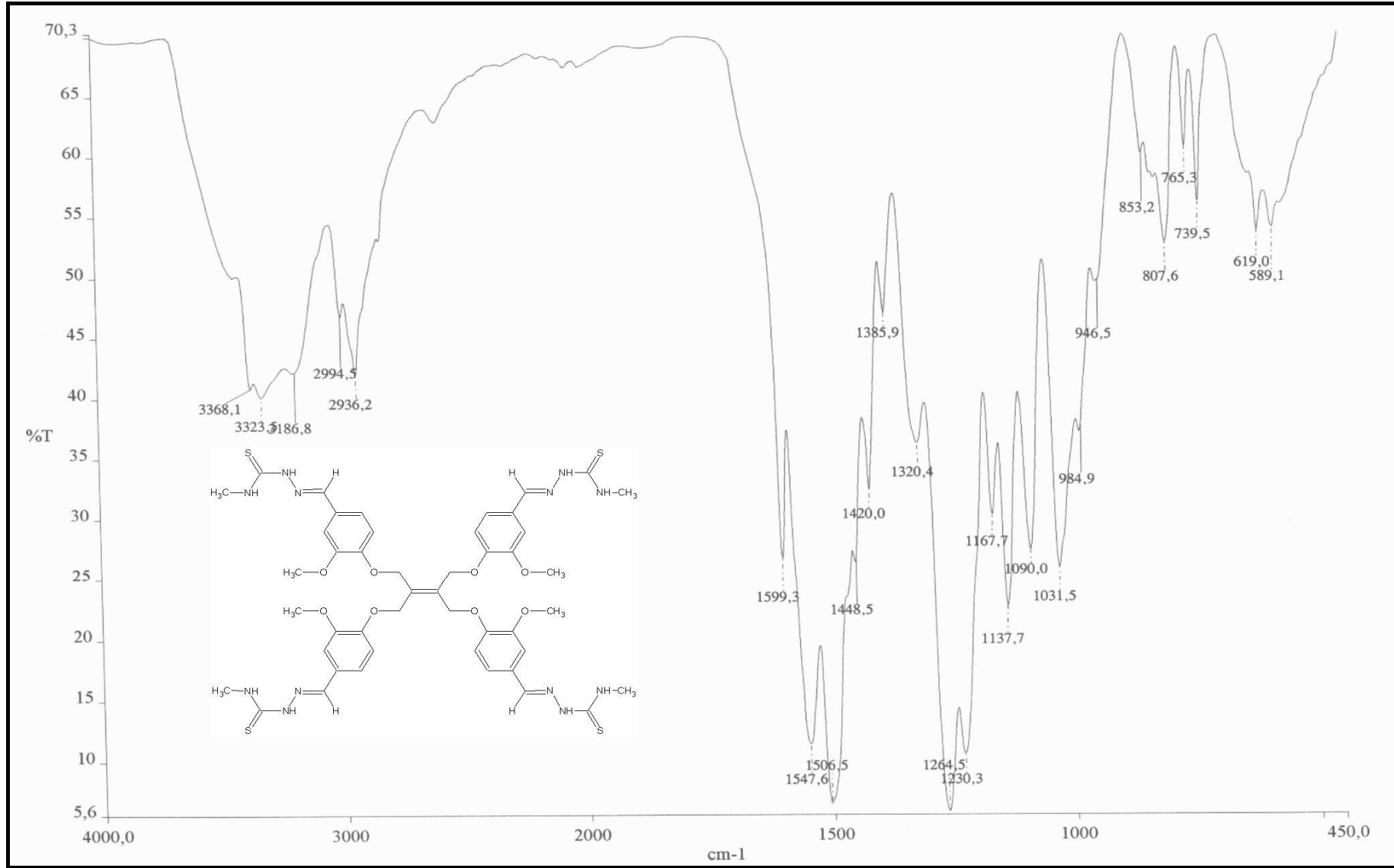
Ek Şekil 102. 117 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR Exchange spektrumu (D<sub>2</sub>O)



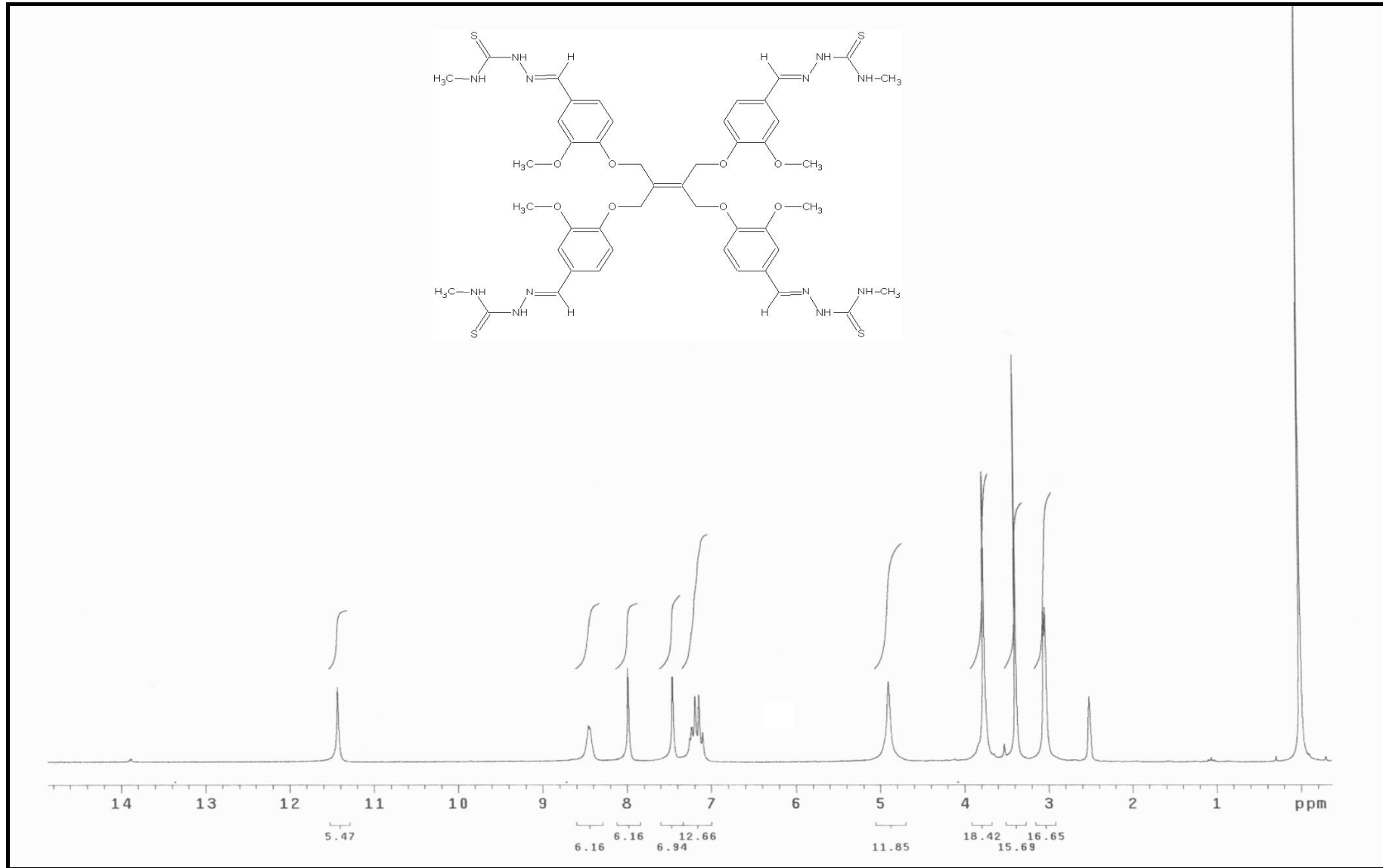
Ek Şekil 103. 117 nolu bileşiğin  $^{13}\text{C-NMR}$  (APT) spektrumu



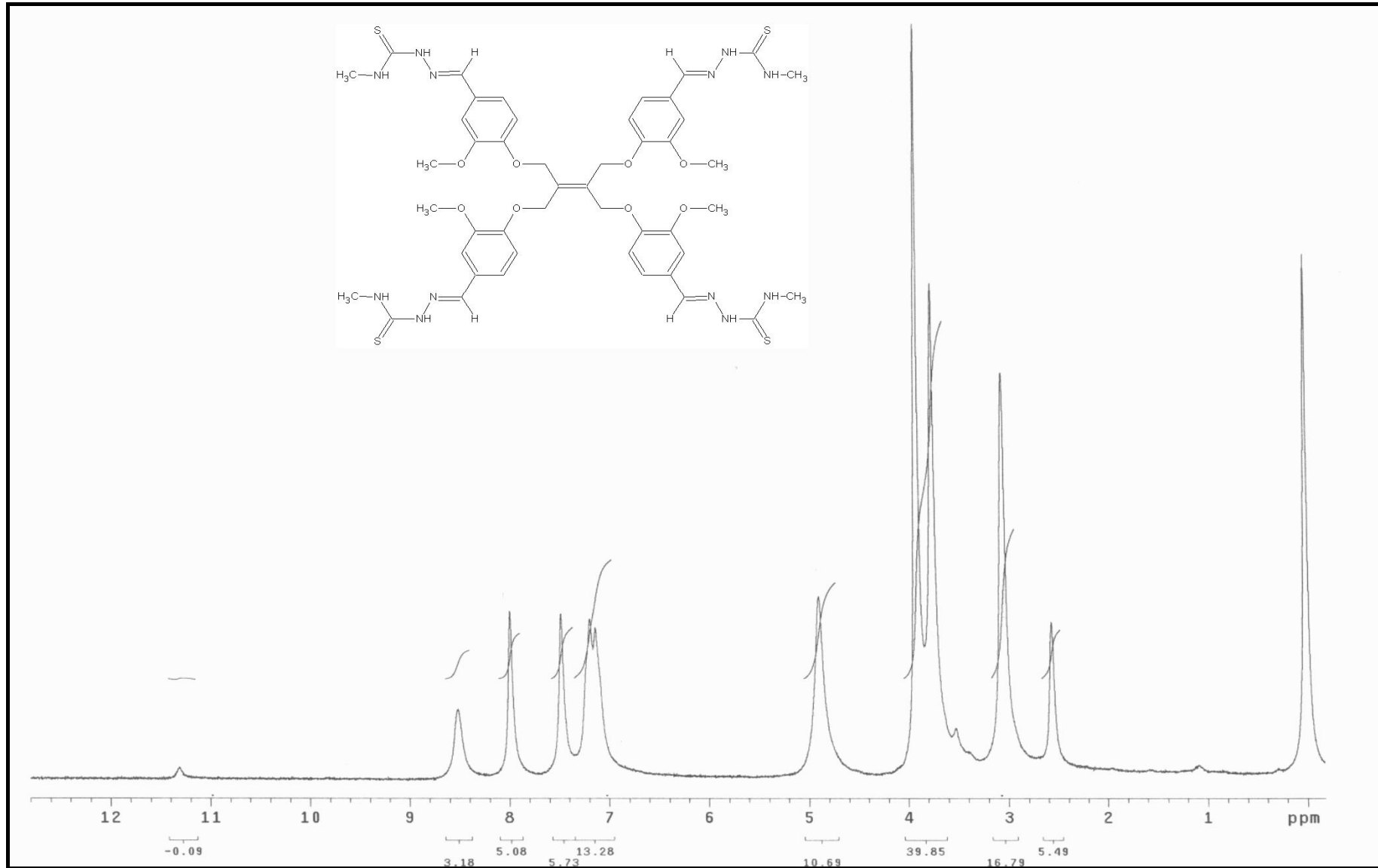
Ek Şekil 104. 117 nolu bileşiğin Kütle spektrumu



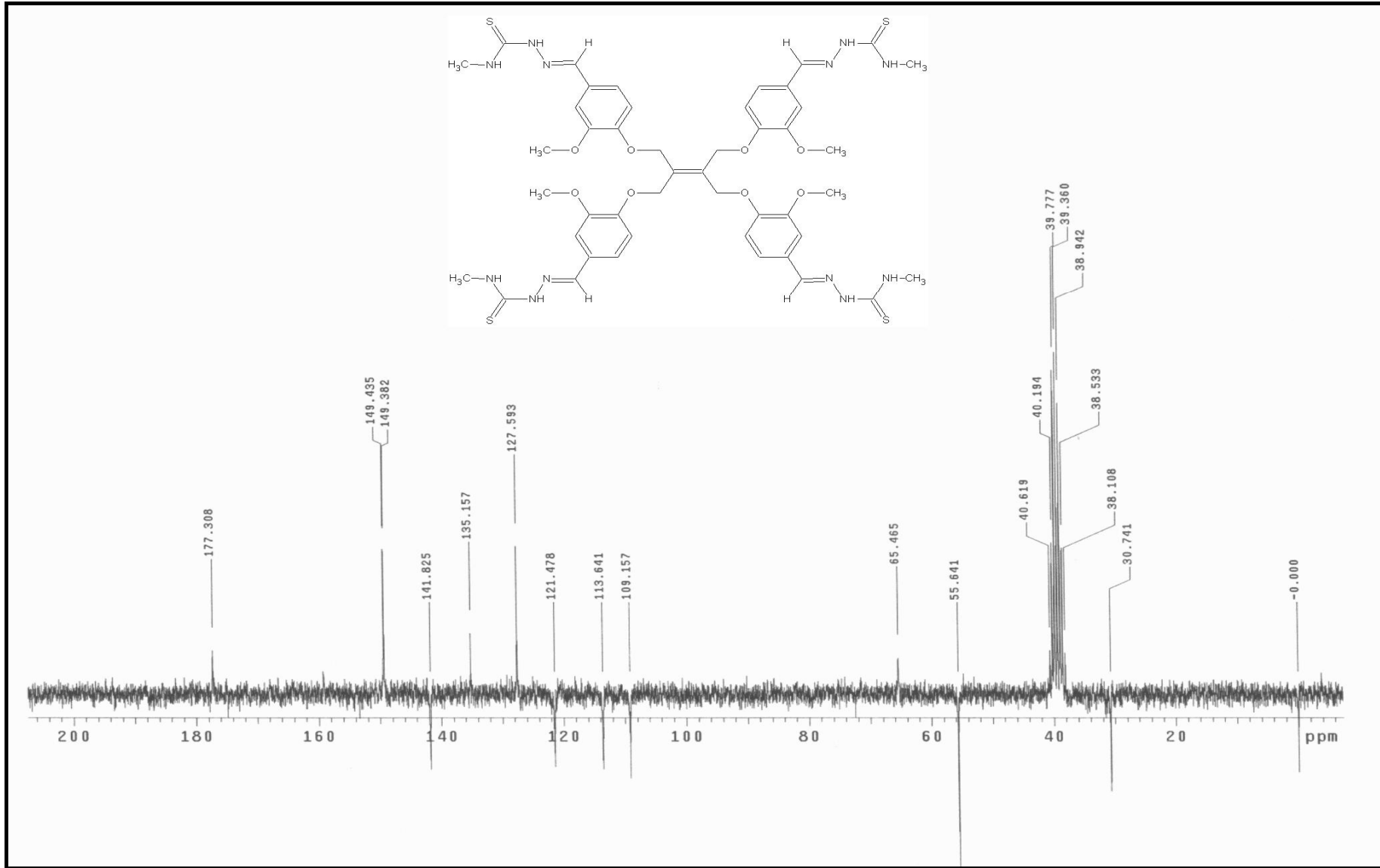
Ek Şekil 105. 118 nolu bileşiğin IR spektrumu



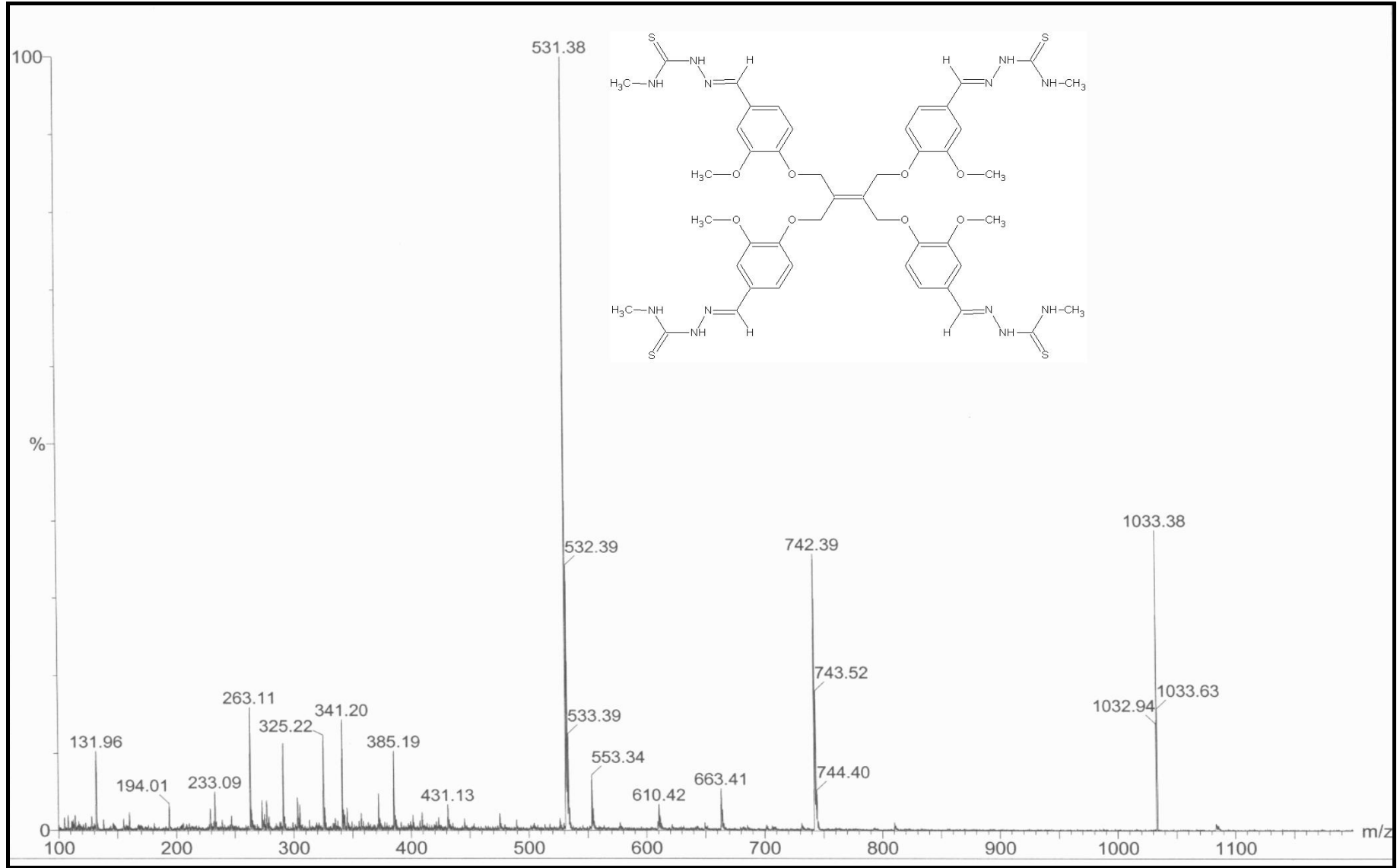
Ek Şekil 106. 118 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Ek Şekil 107. 118 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR Exchange spektrumu (D<sub>2</sub>O)

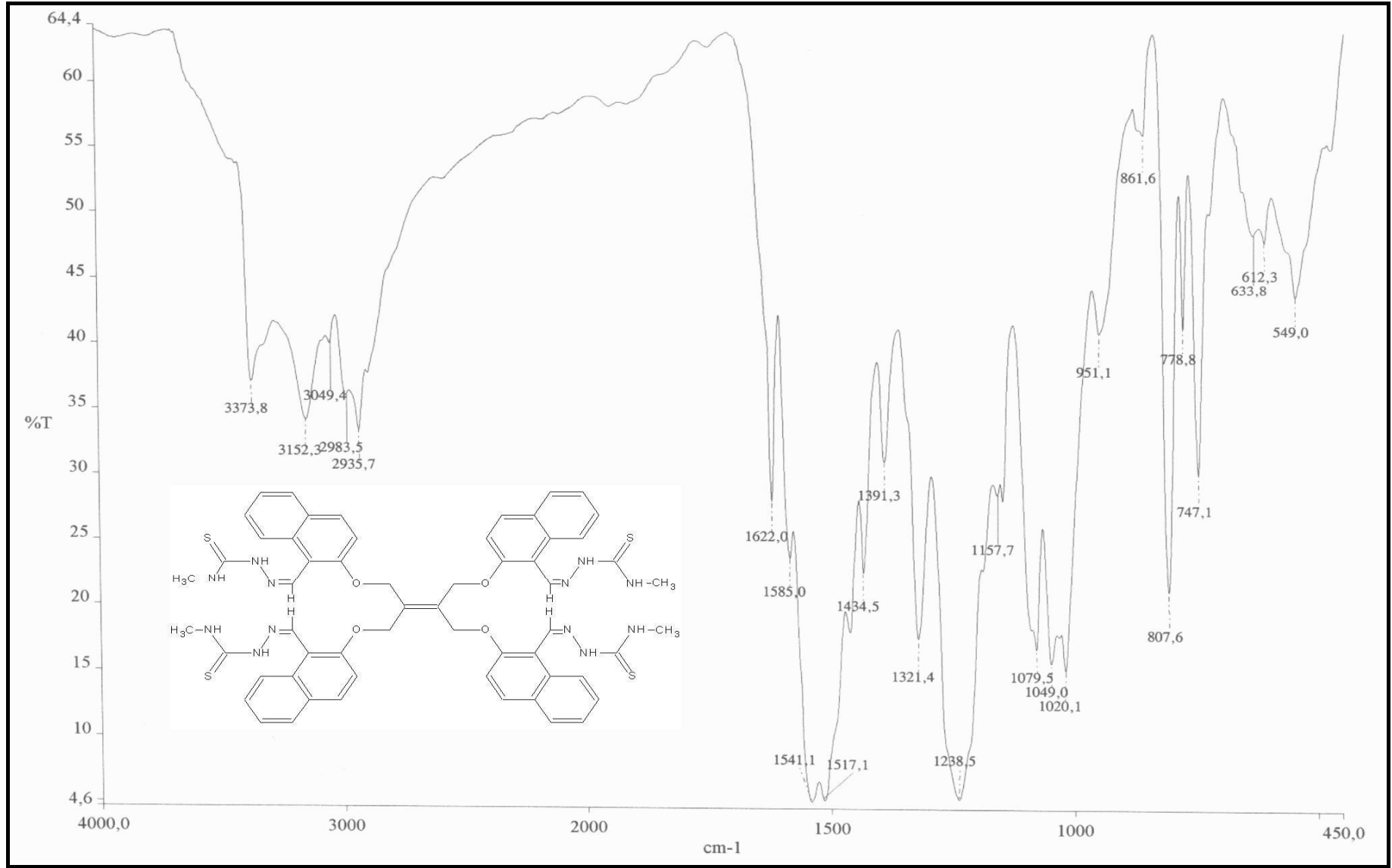


Ek Şekil 108. 118 nolu bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR (APT) spektrumu

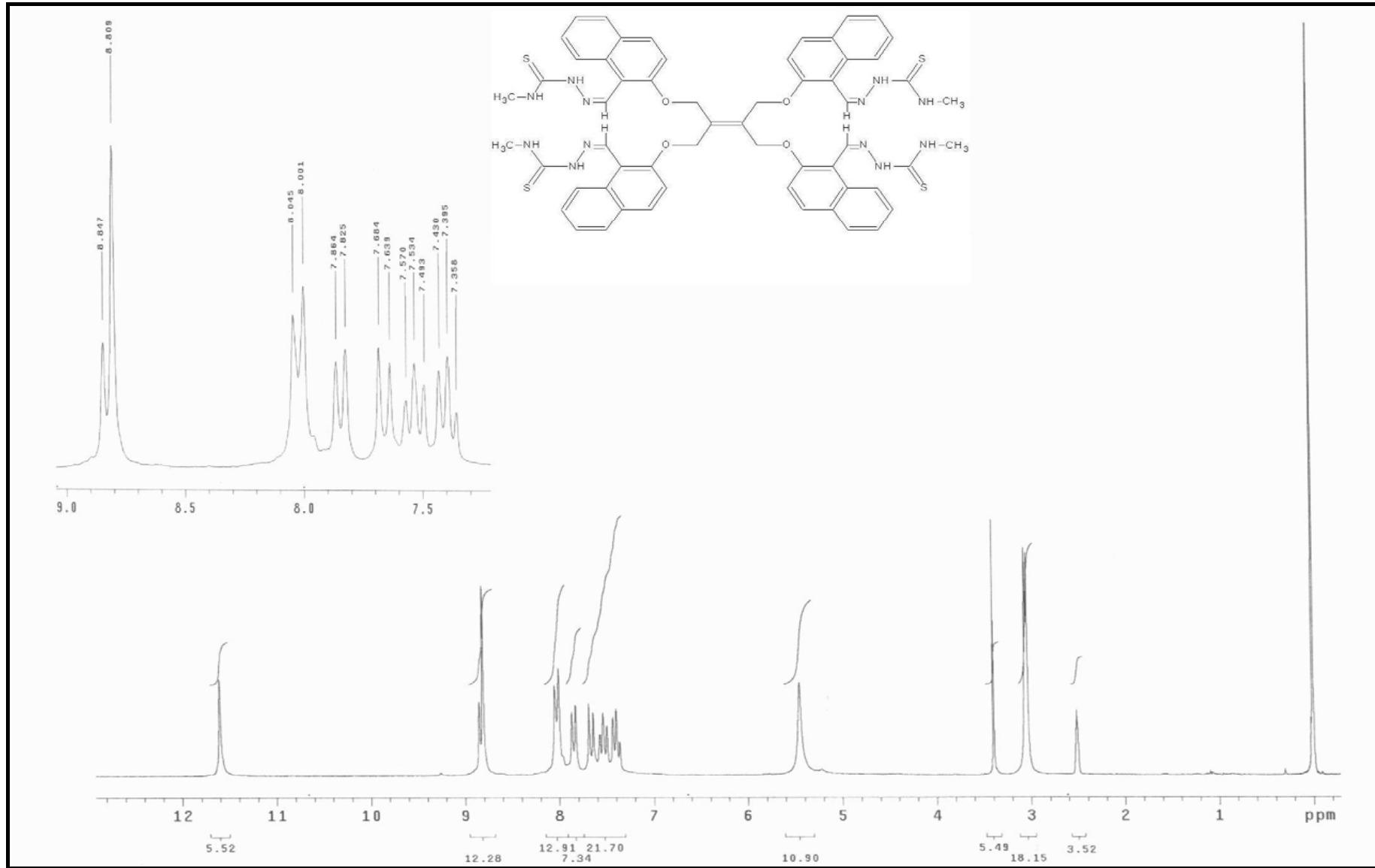


Ek Şekil 109. 118 nolu bileşiğin Kütle spektrumu

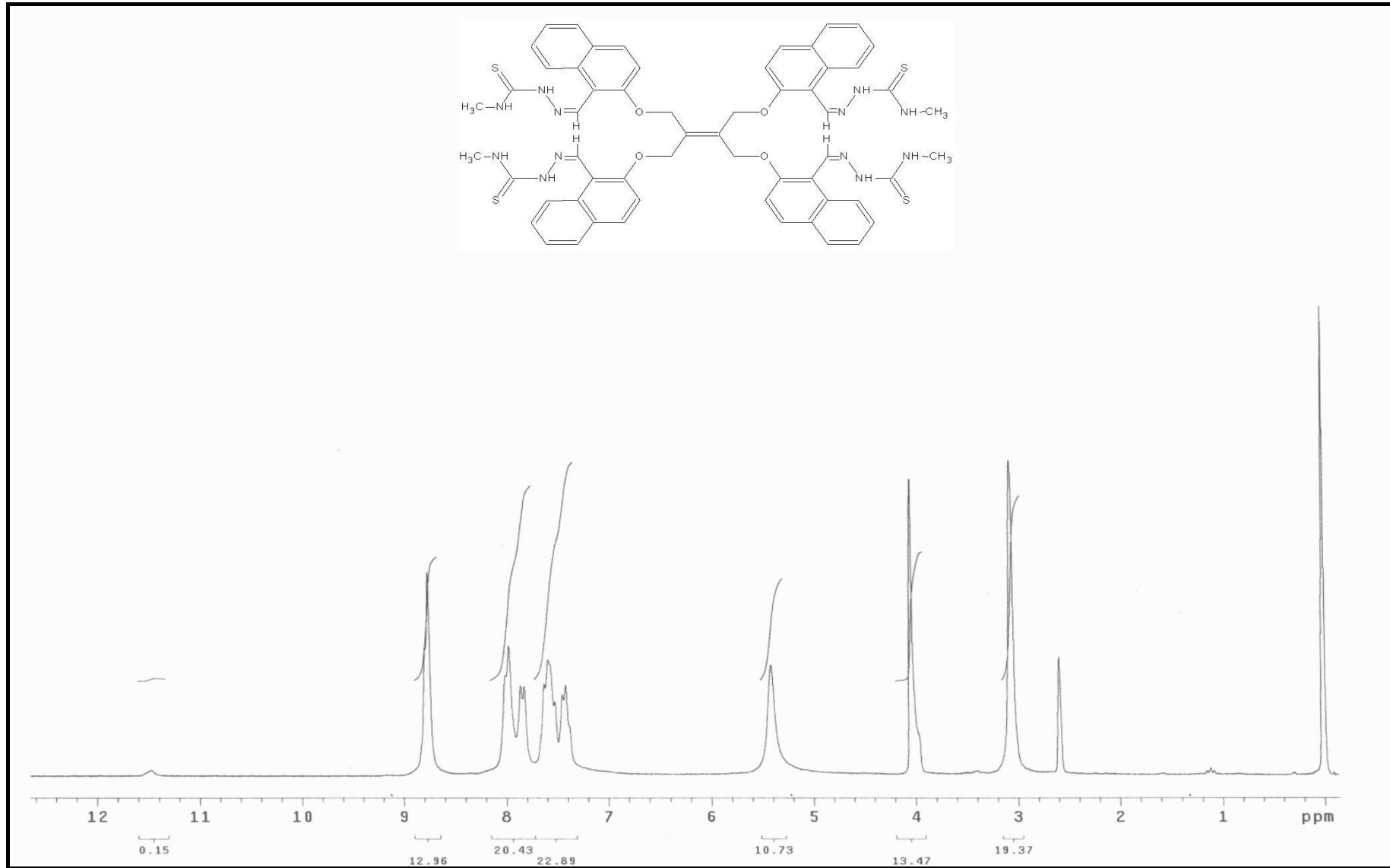




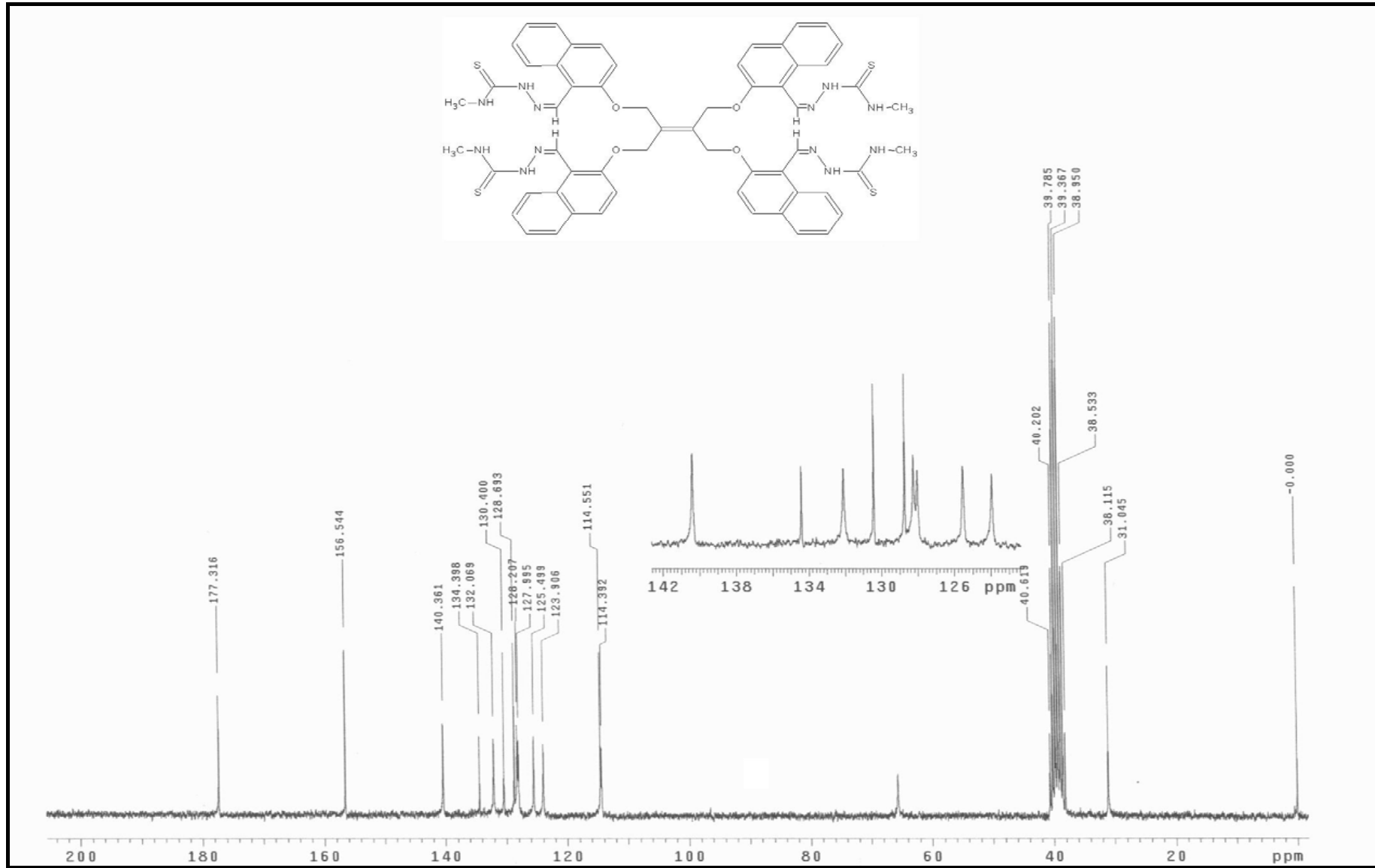
Ek Şekil 110. 119 nolu bileşiğin IR spektrumu



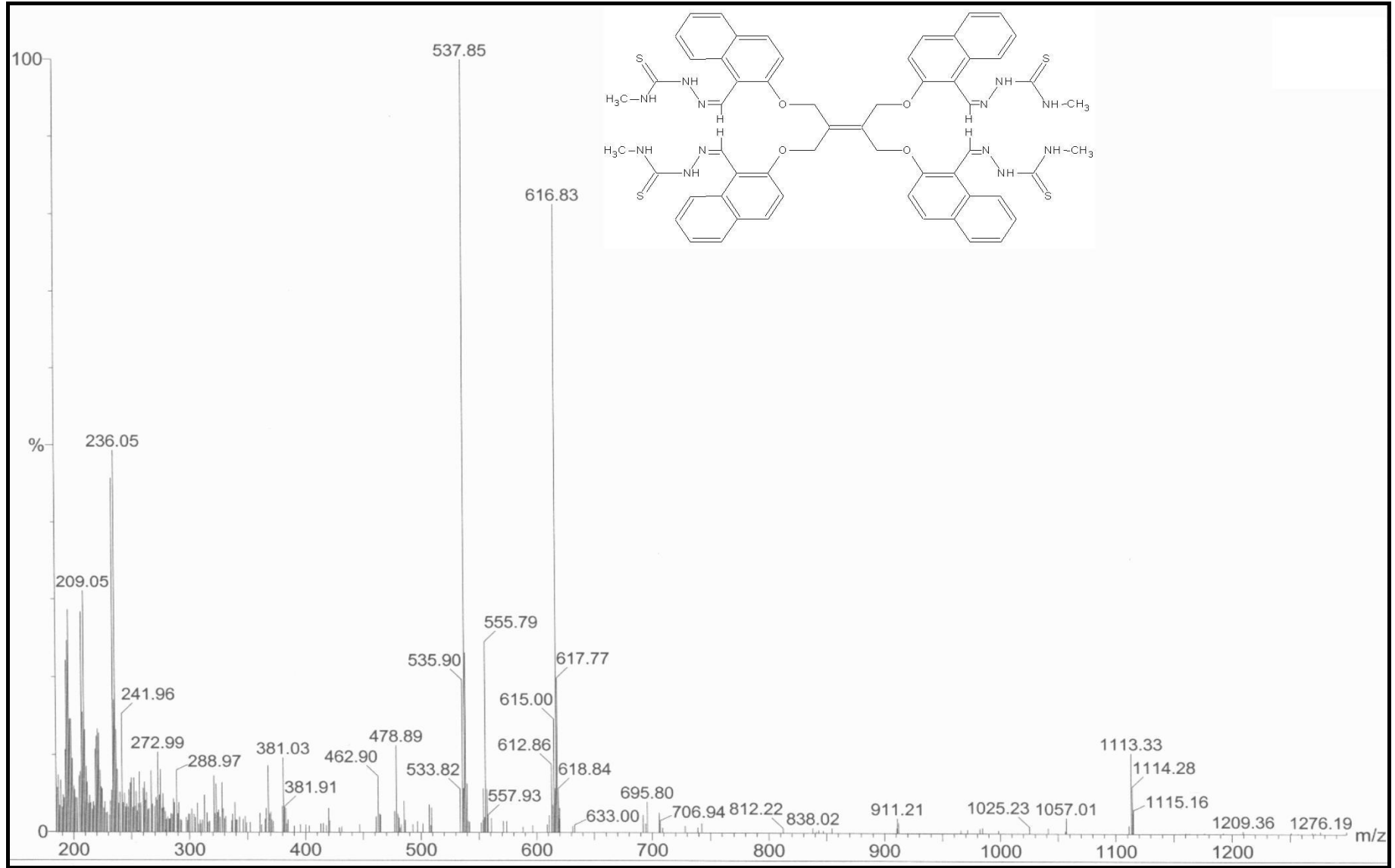
Ek Şekil 111. 119 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



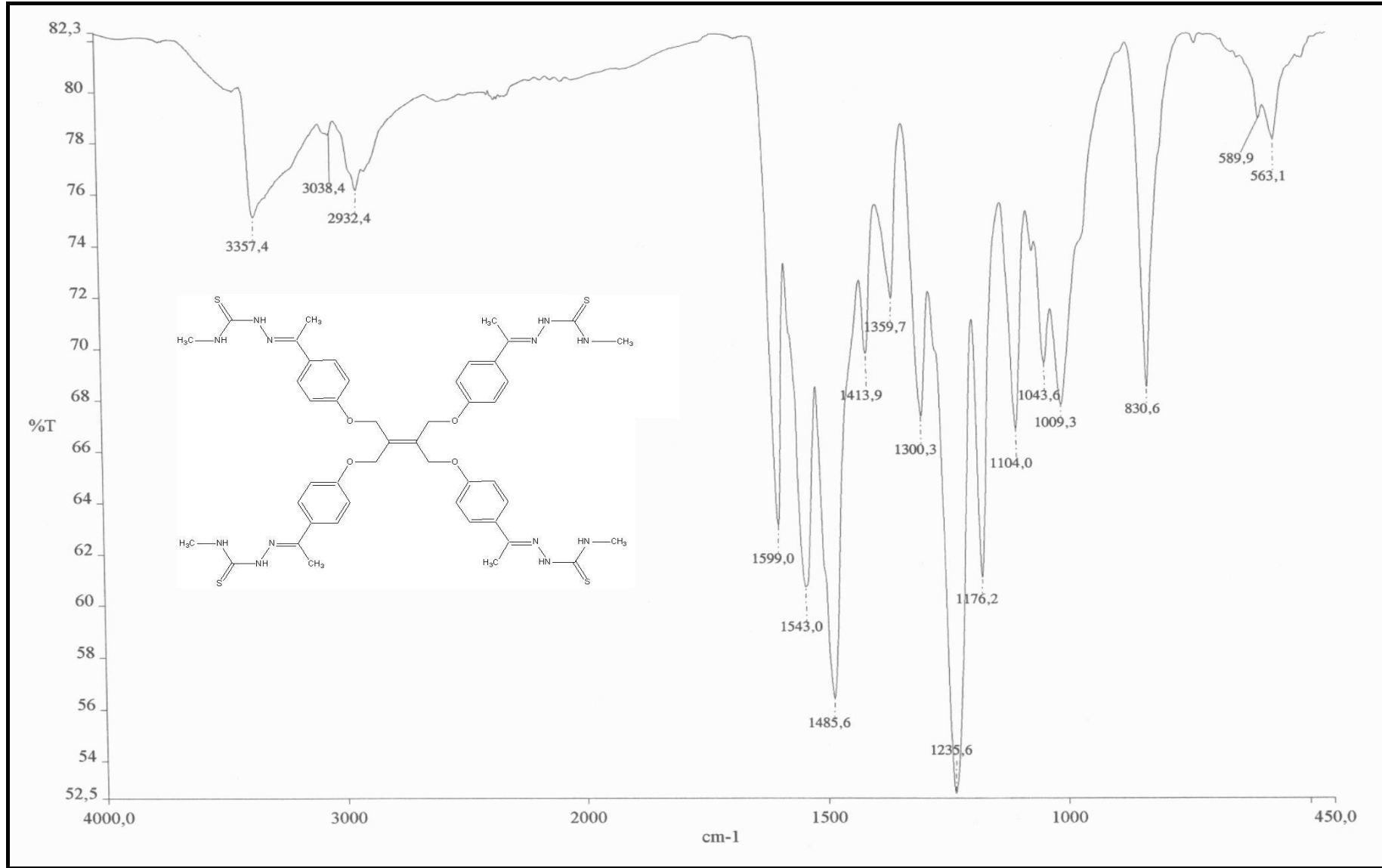
Ek Şekil 112. 119 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR Exchange spektrumu (D<sub>2</sub>O)



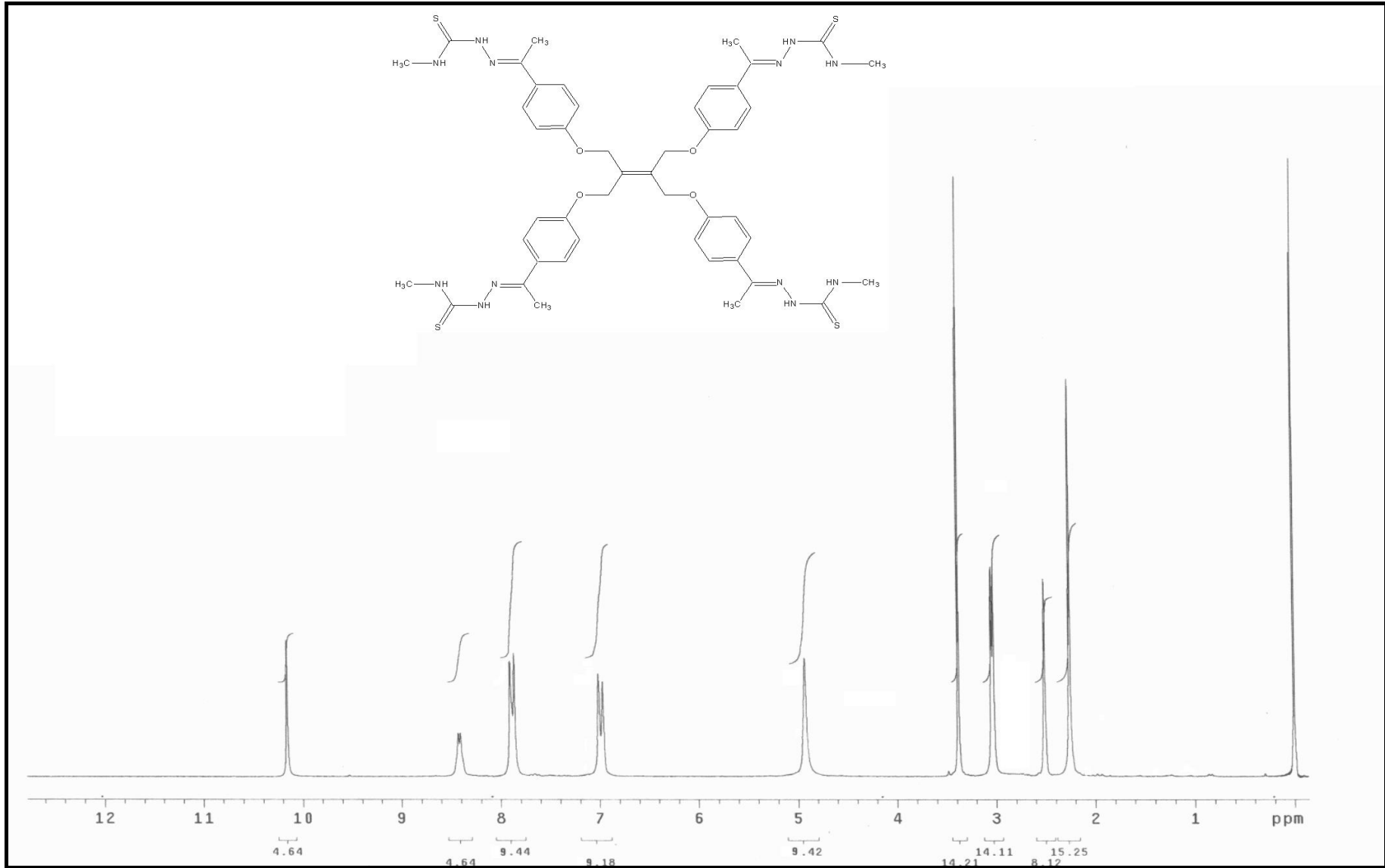
Ek Şekil 113. 119 nolu bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



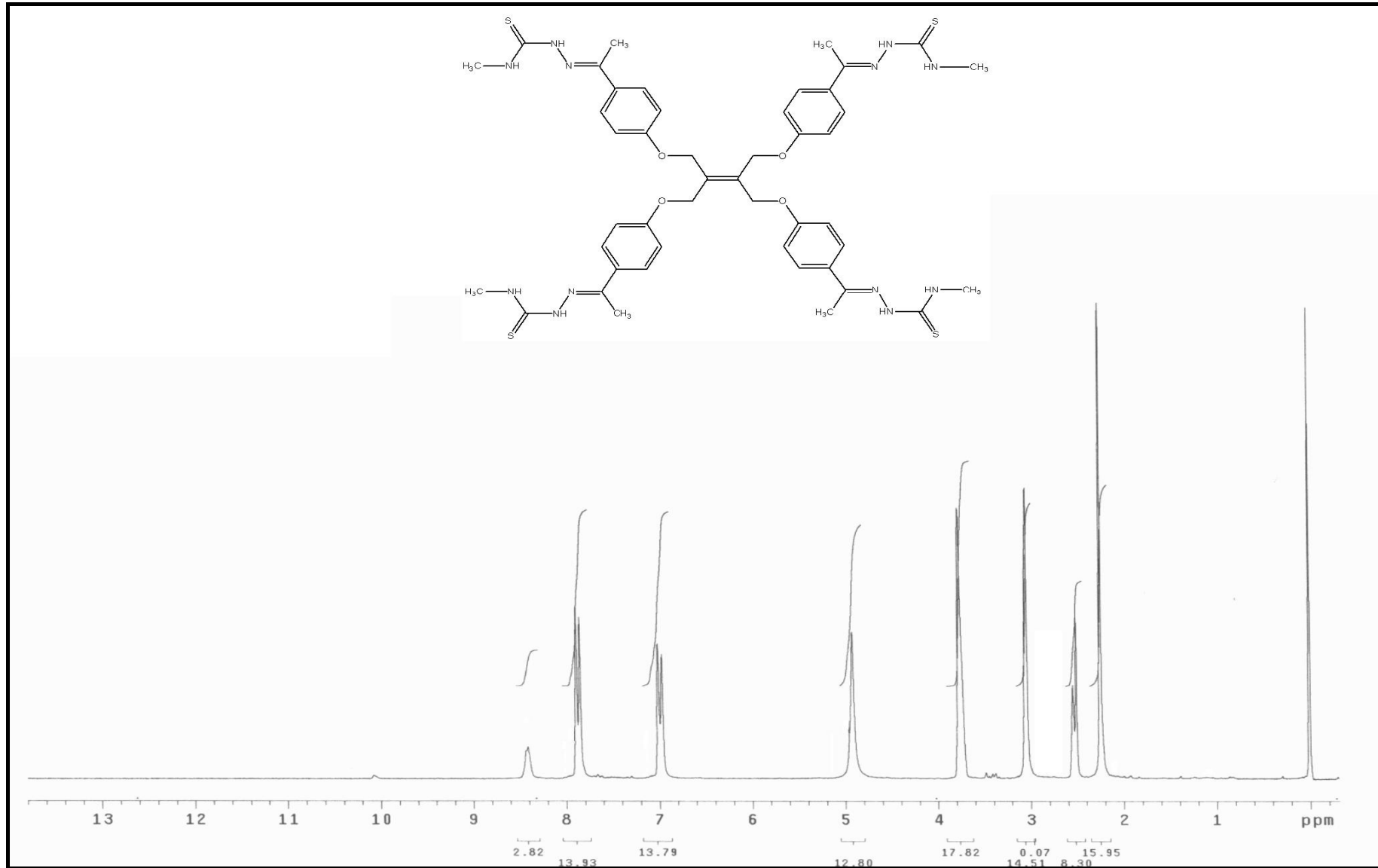
Ek Şekil 114. 119 nolu bileşiğin Kütle spektrumu



Ek Şekil 115. 120 nolu bileşiğin IR spektrumu

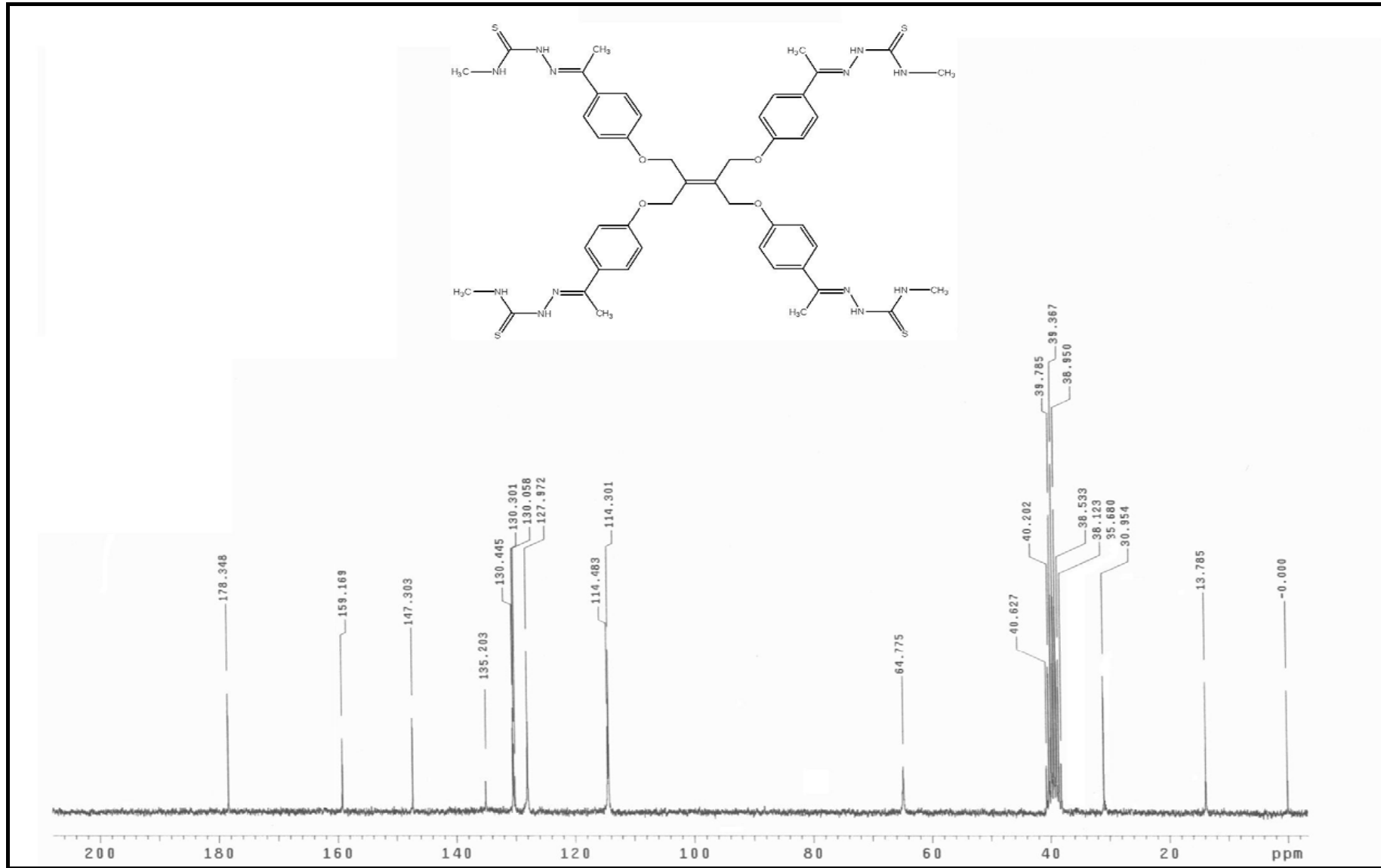


Ek Şekil 116. 120 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



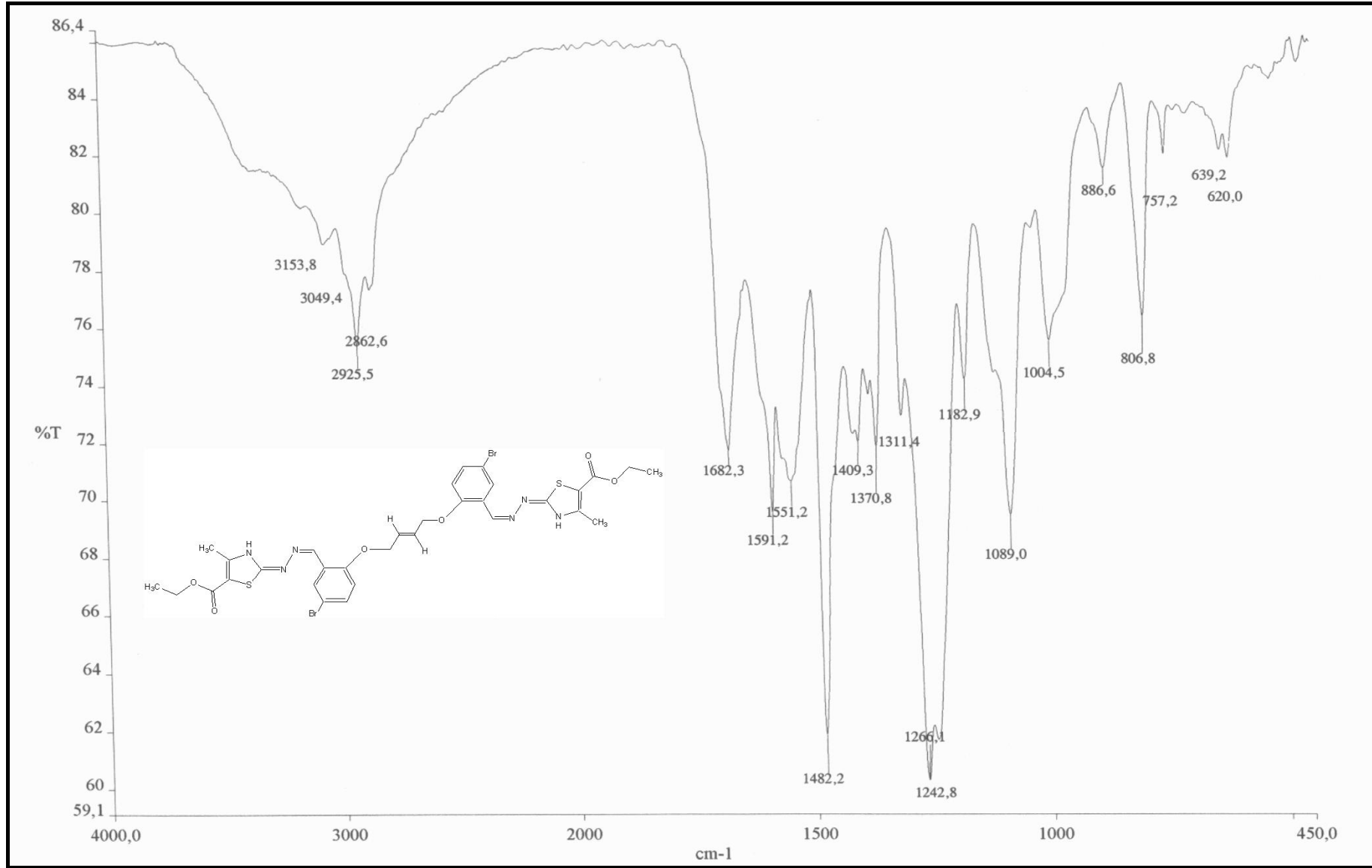
Ek Şekil 117. 120 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR Exchange spektrumu (D<sub>2</sub>O)



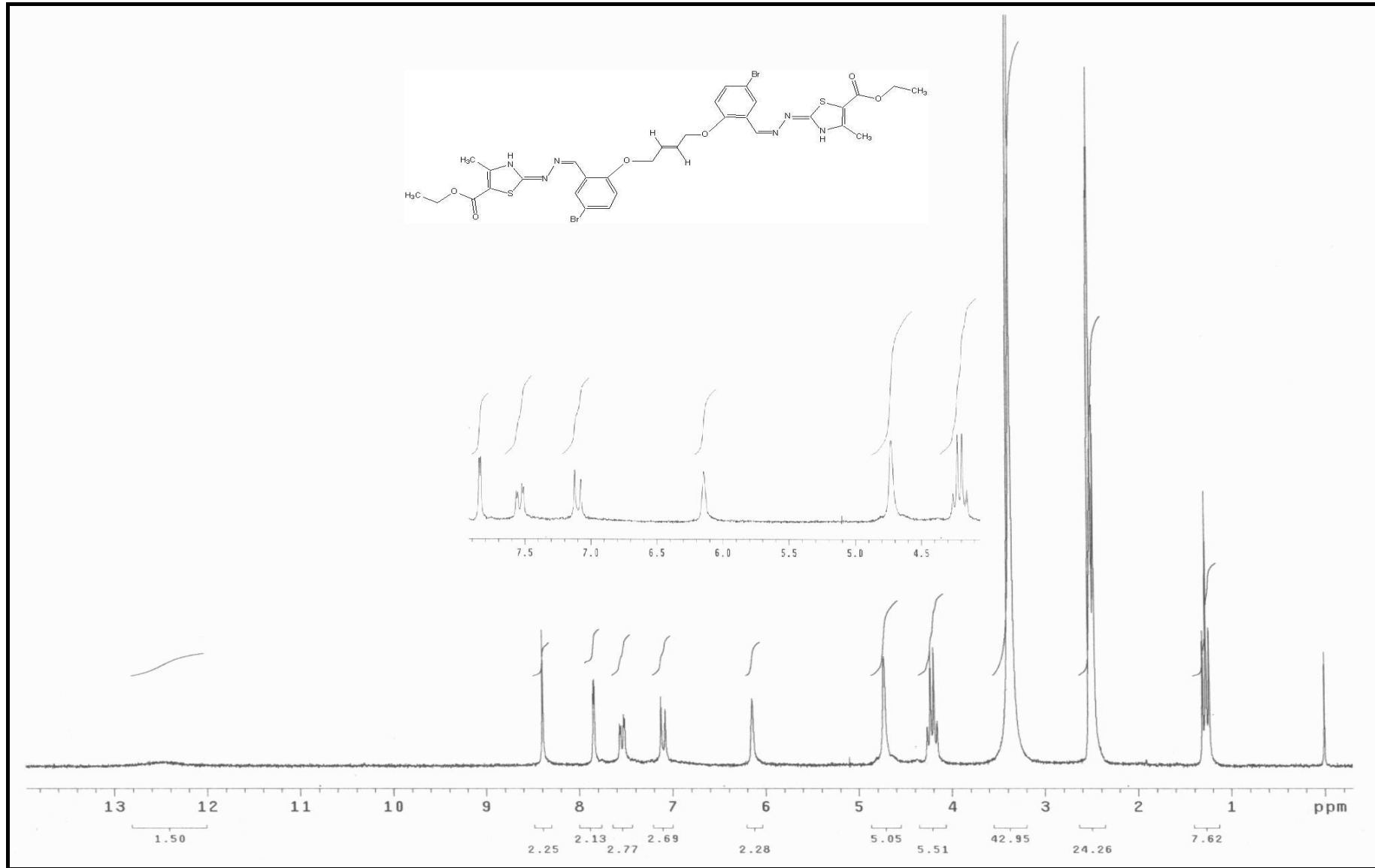


Ek Şekil 118. 120 nolu bileşenin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

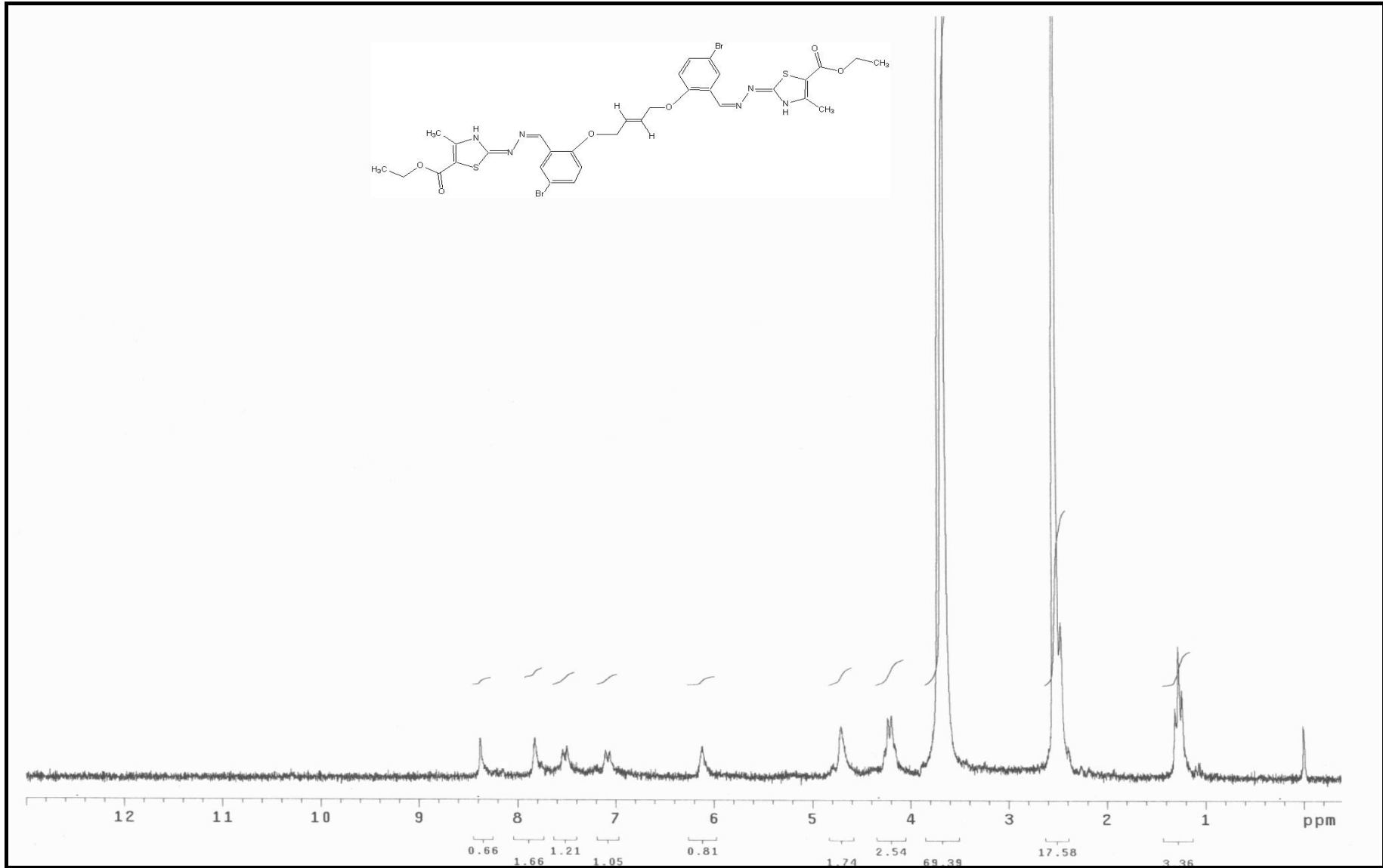




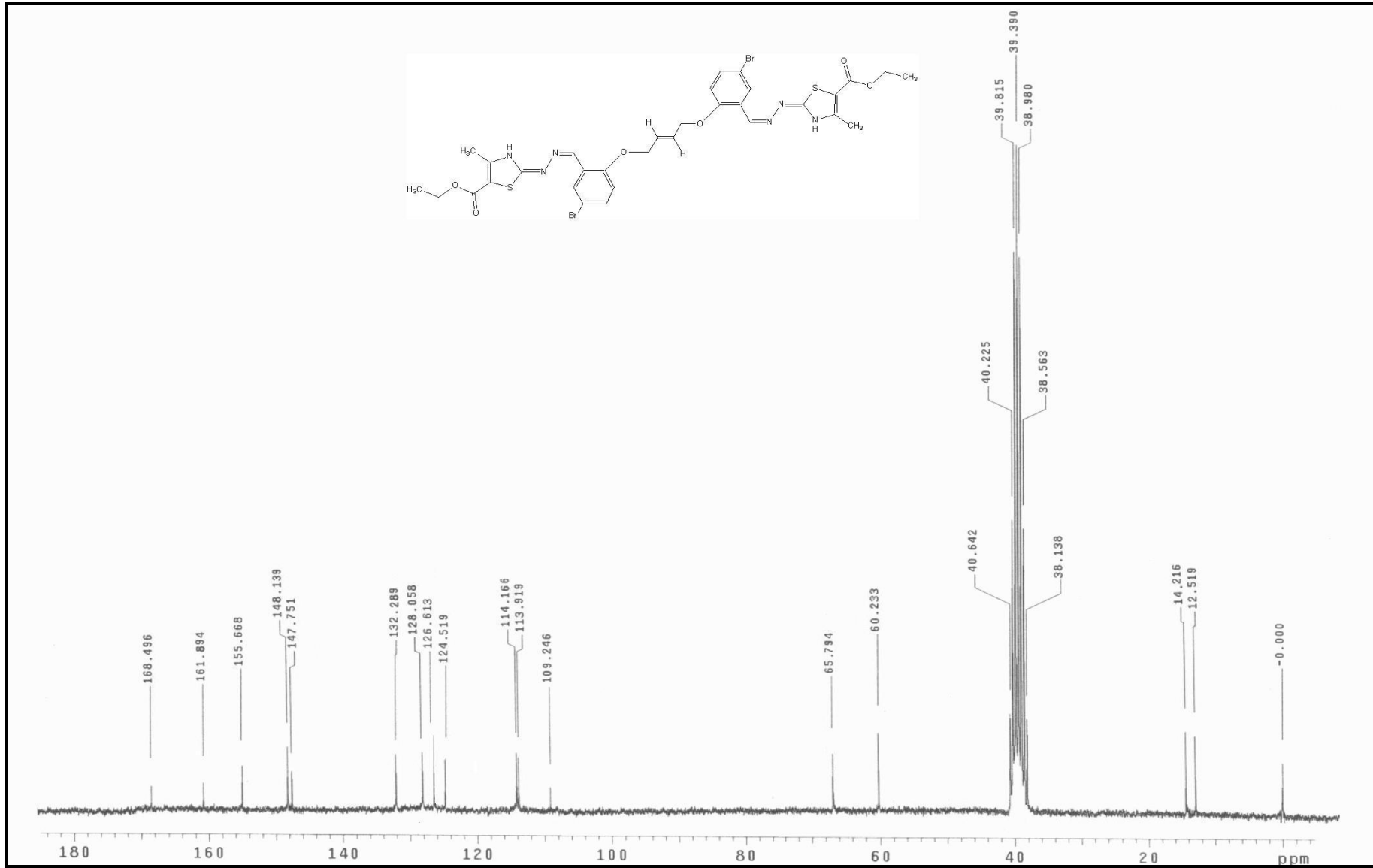
Ek Şekil 120 . 124 nolu bileşiğin IR spektrumu



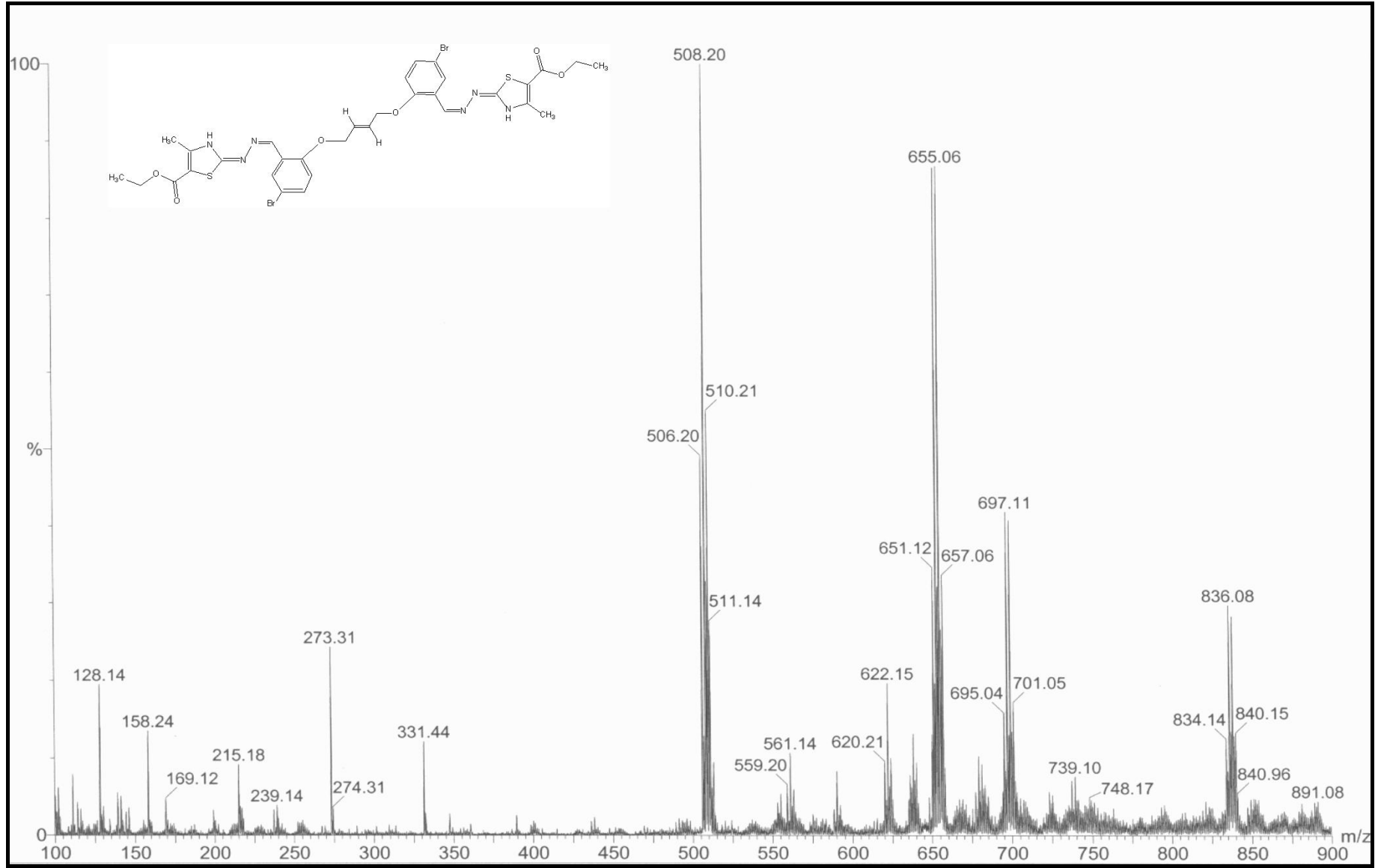
Ek Şekil 121. 124 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



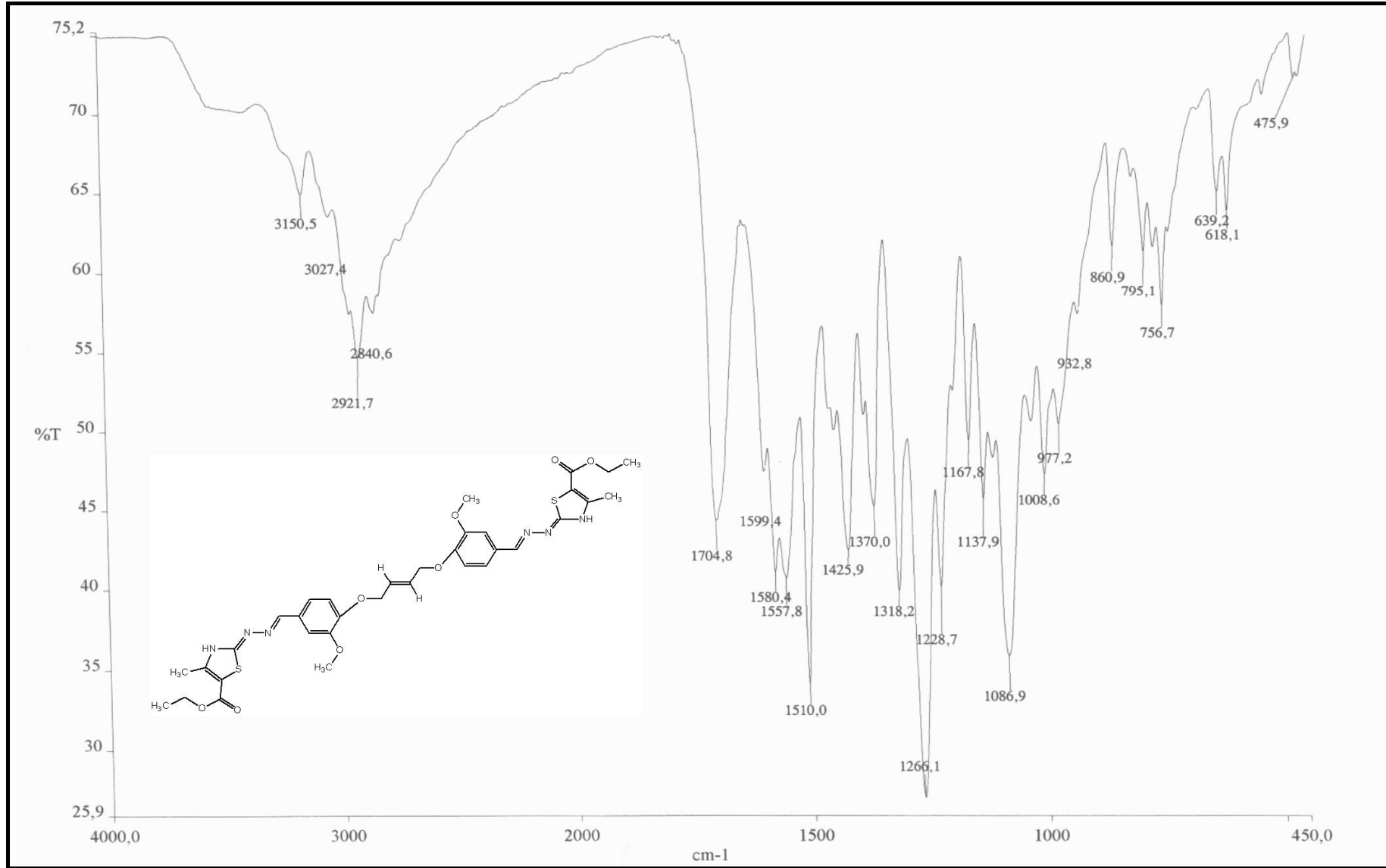
Ek Şekil 122. 124 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR Exchange spektrumu (D<sub>2</sub>O)



Ek Şekil 123. 124 nolu bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

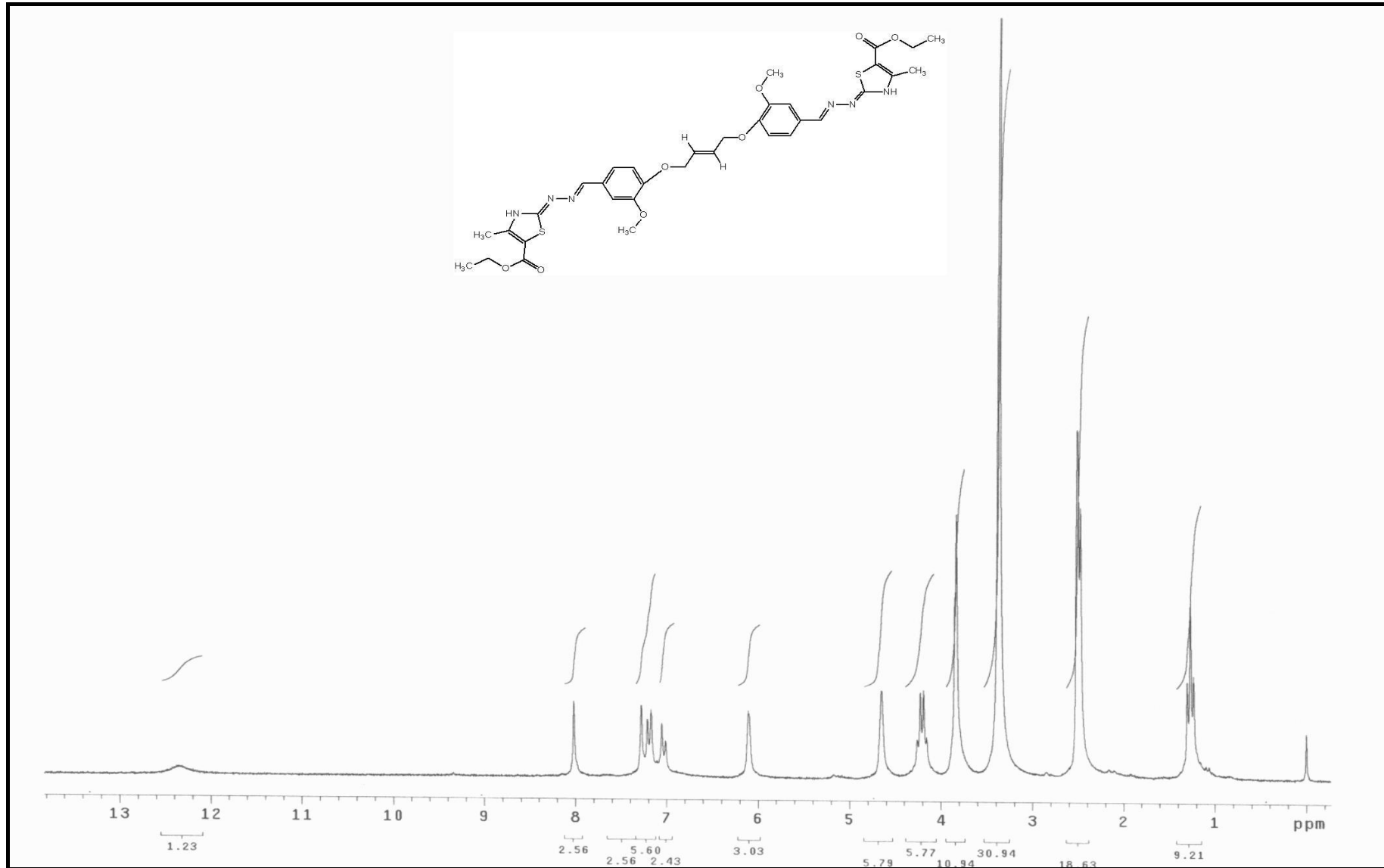


Ek Şekil 124. 124 nolu bileşiğin Kütle spektrumu

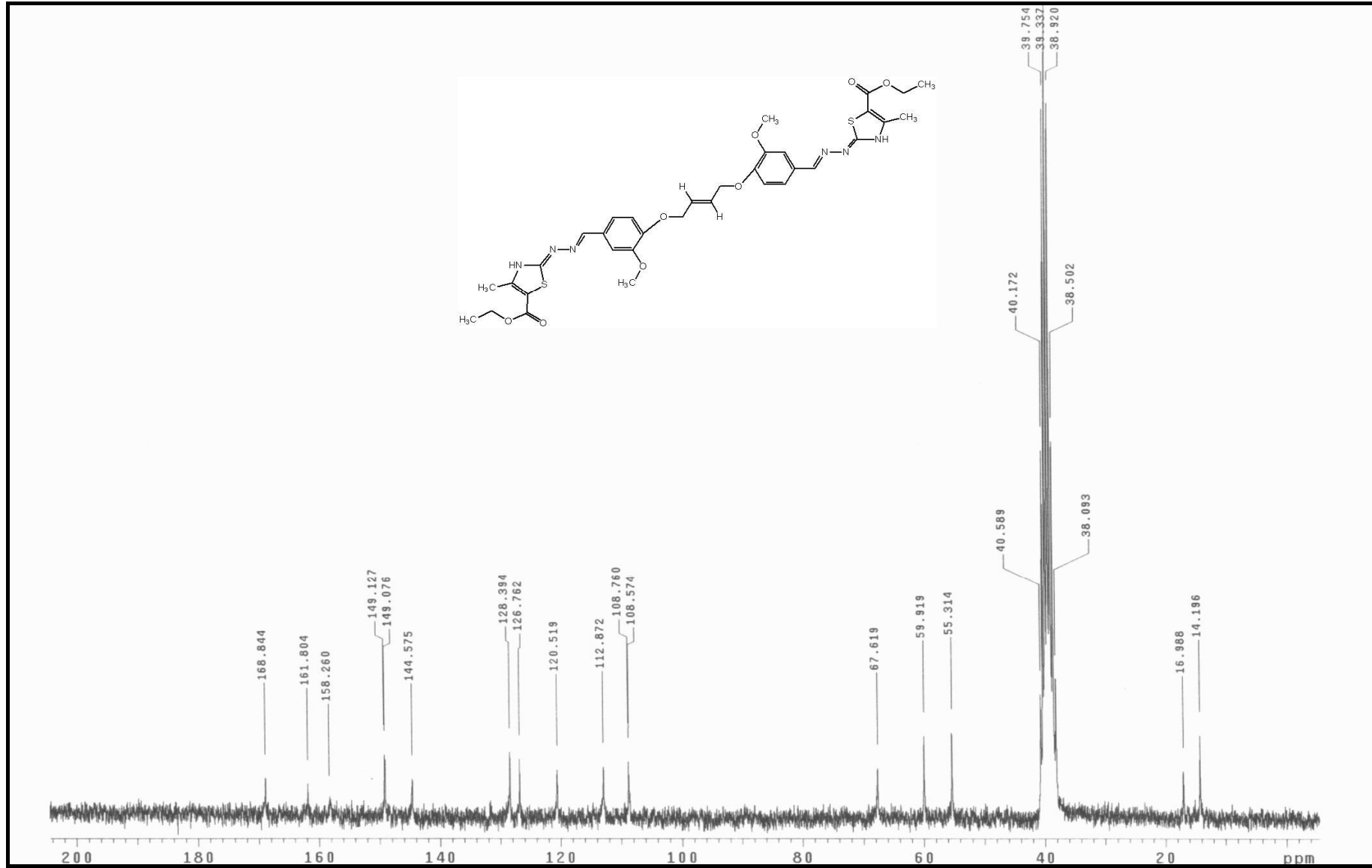


Ek Şekil 125. 125 nolu bileşiğin IR spektrumu

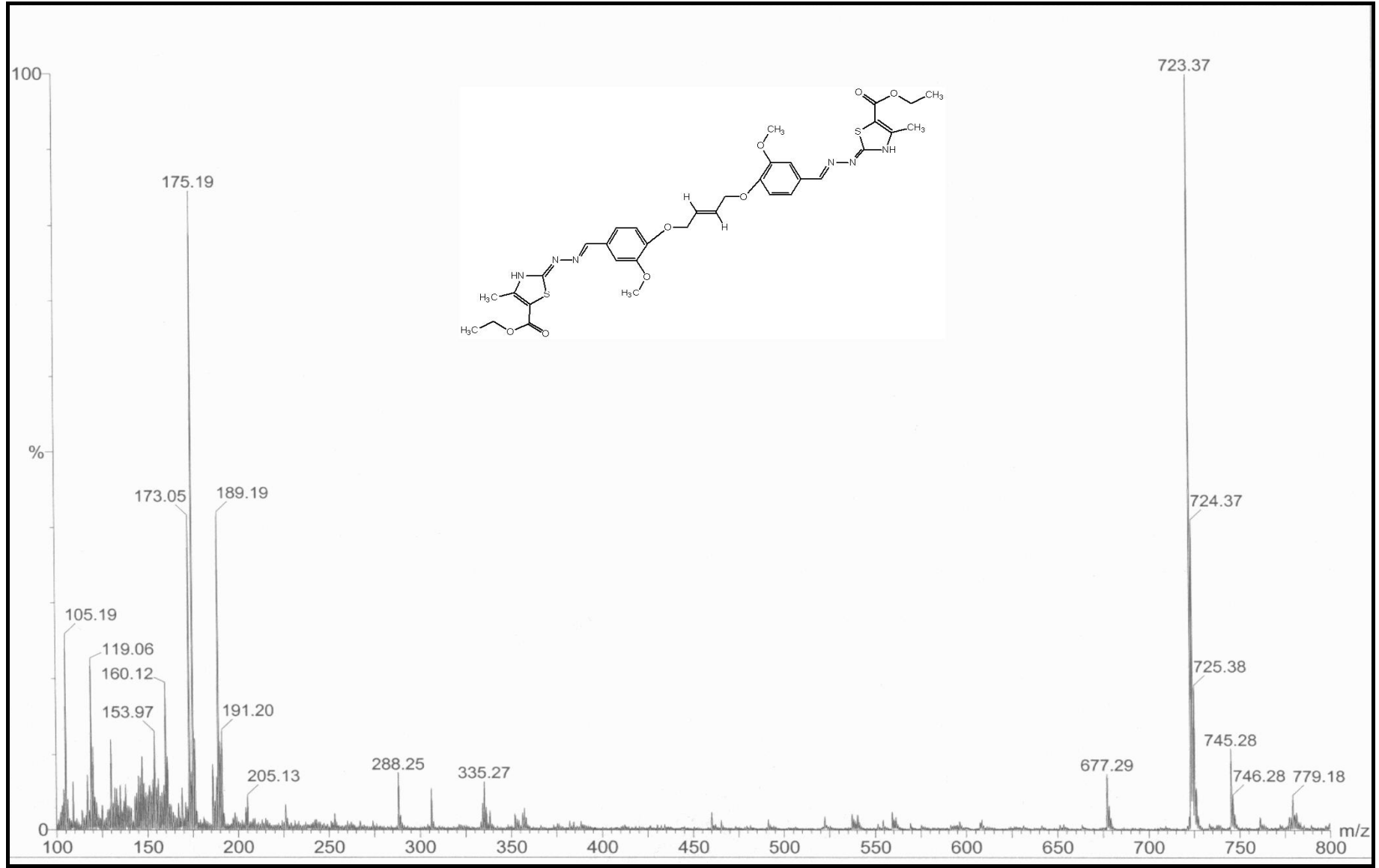




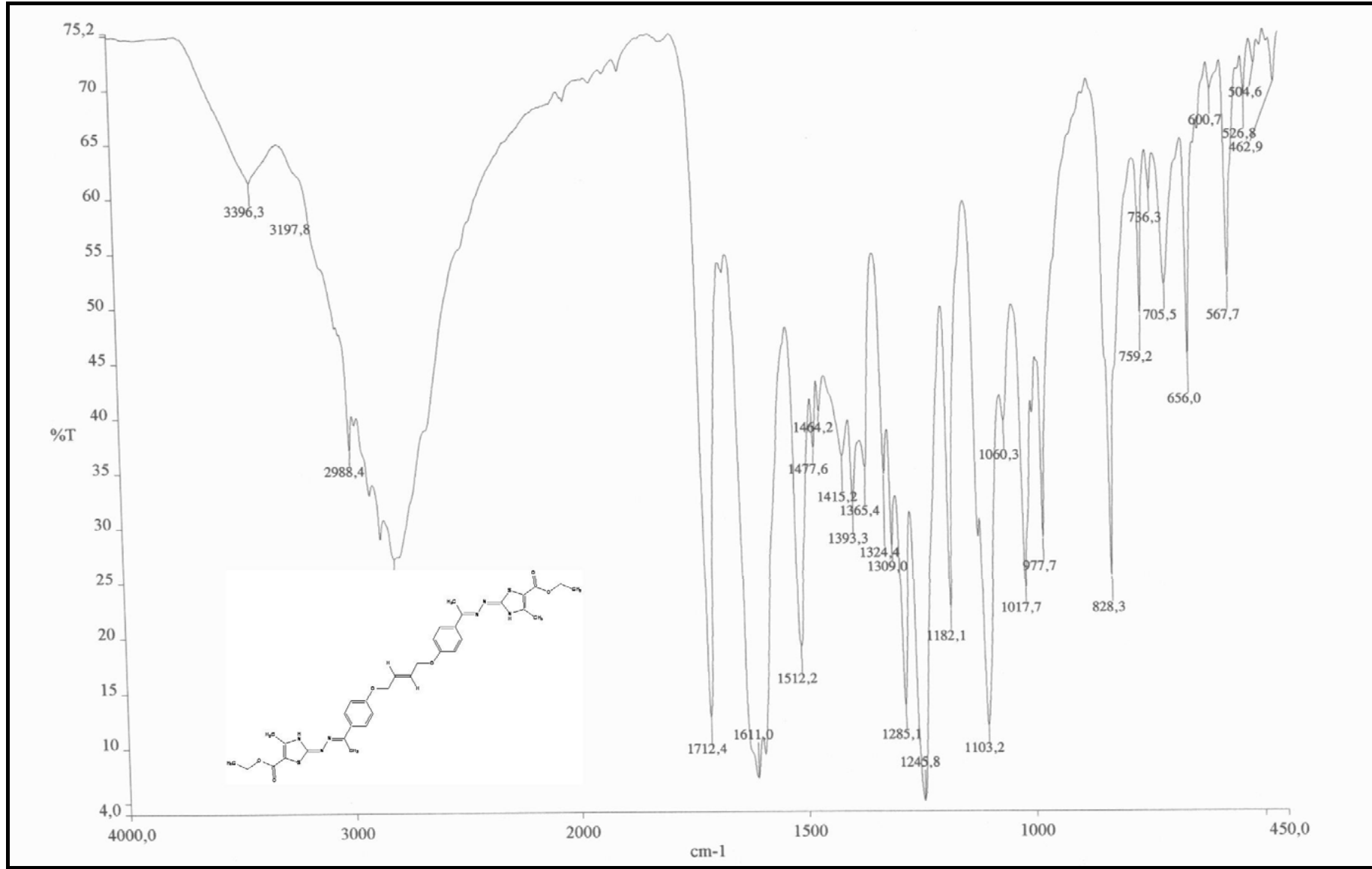
Ek Şekil 126. 125 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



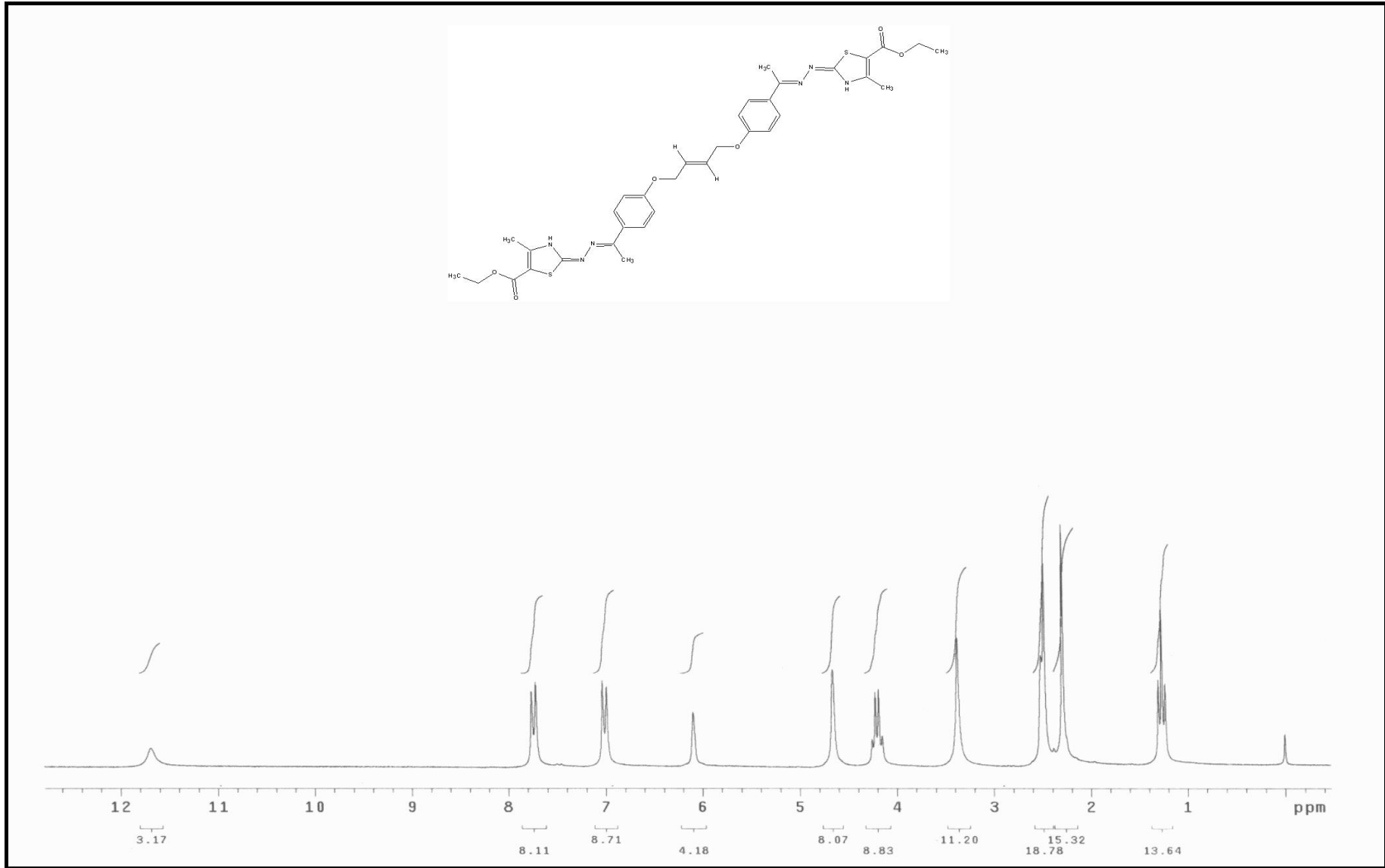
Ek Şekil 127. 125 nolu bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



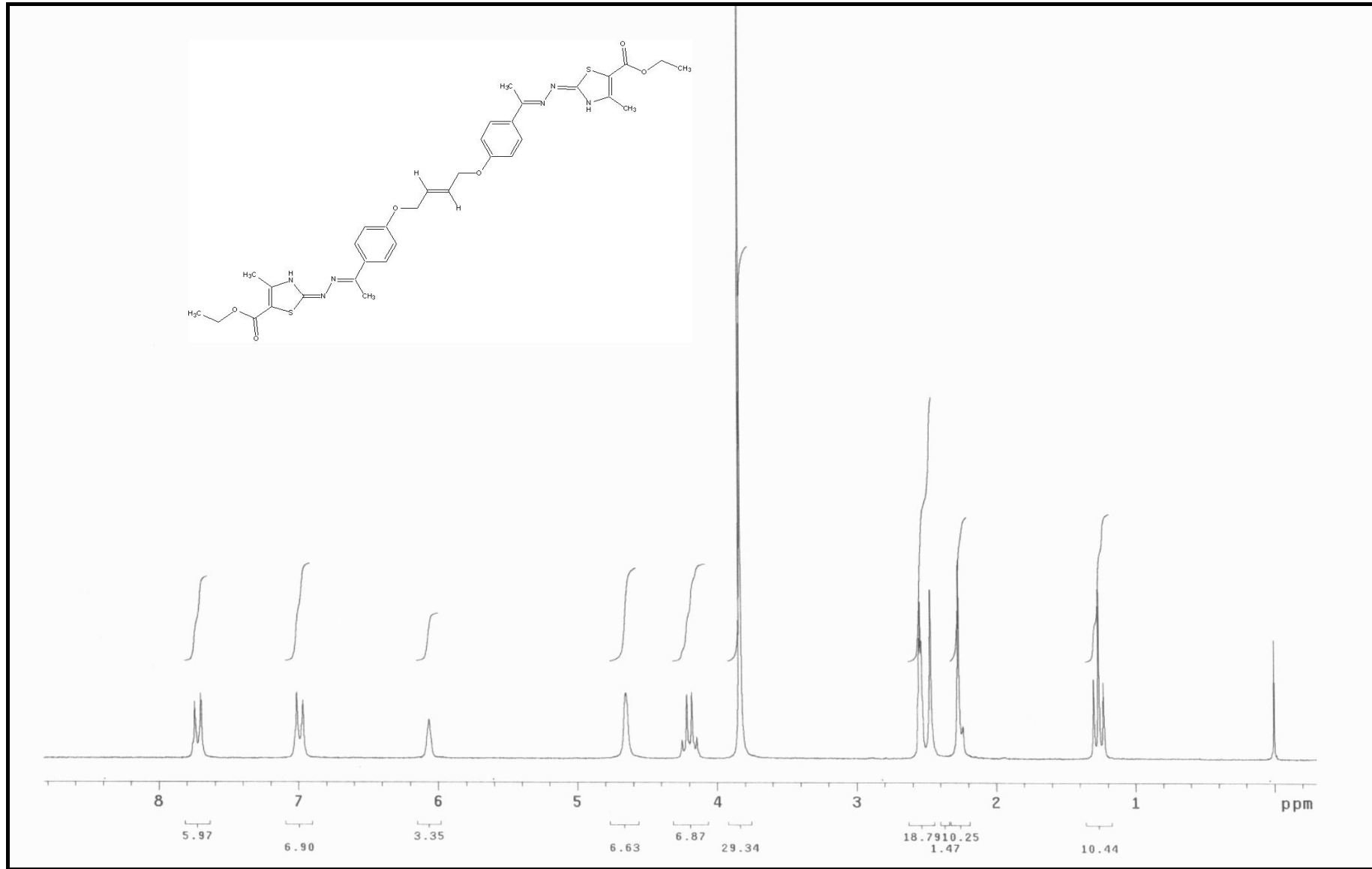
Ek Şekil 128. 125 nolu bileşiğin Kütle spektrumu



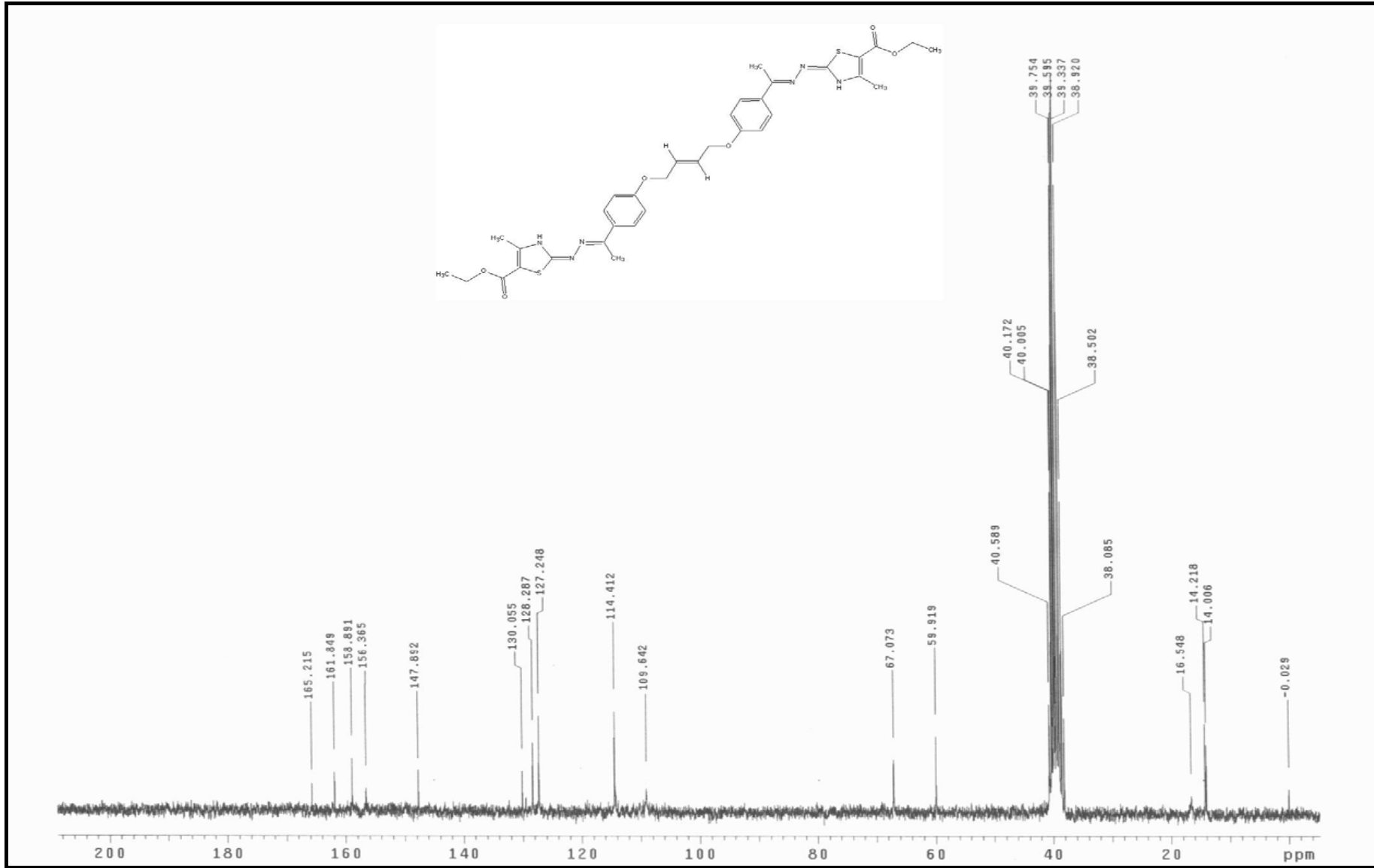
Ek Şekil 129. 127 nolu bileşiğin IR spektrumu



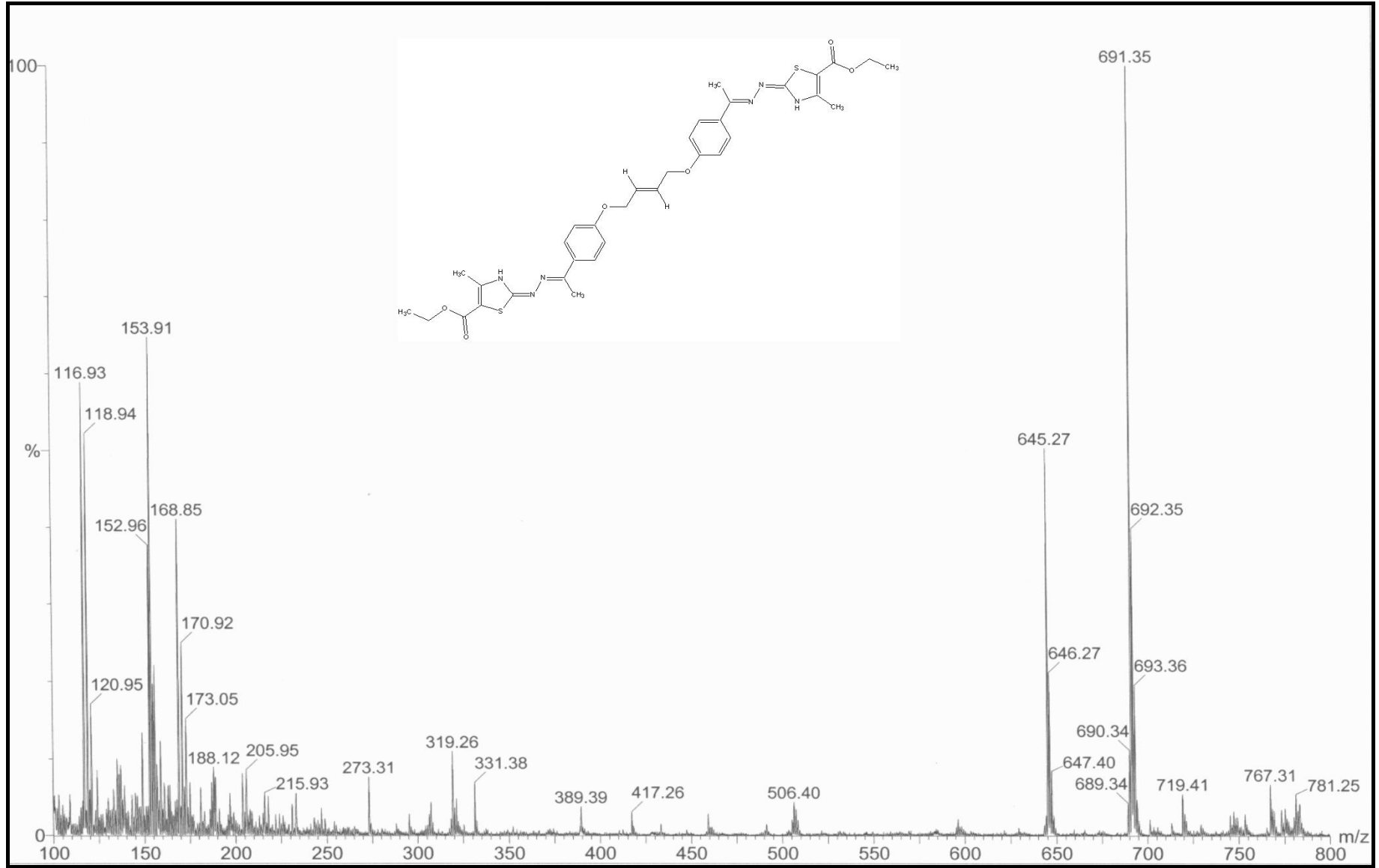
Ek Şekil 130. 127 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Ek Şekil 131. 127 nolu bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  Exchange spektrumu ( $\text{D}_2\text{O}$ )

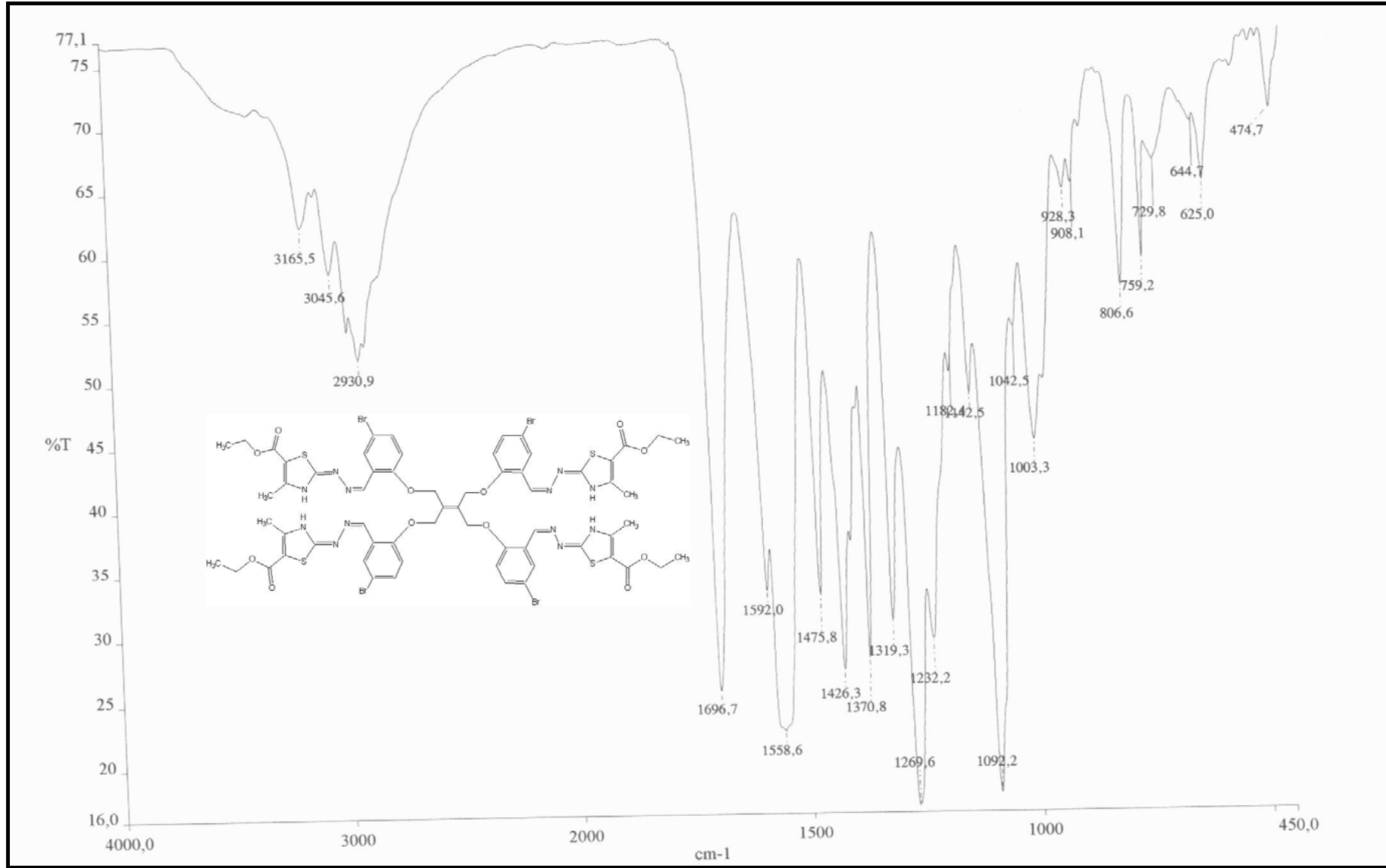


Ek Şekil 132. 127 nolu bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

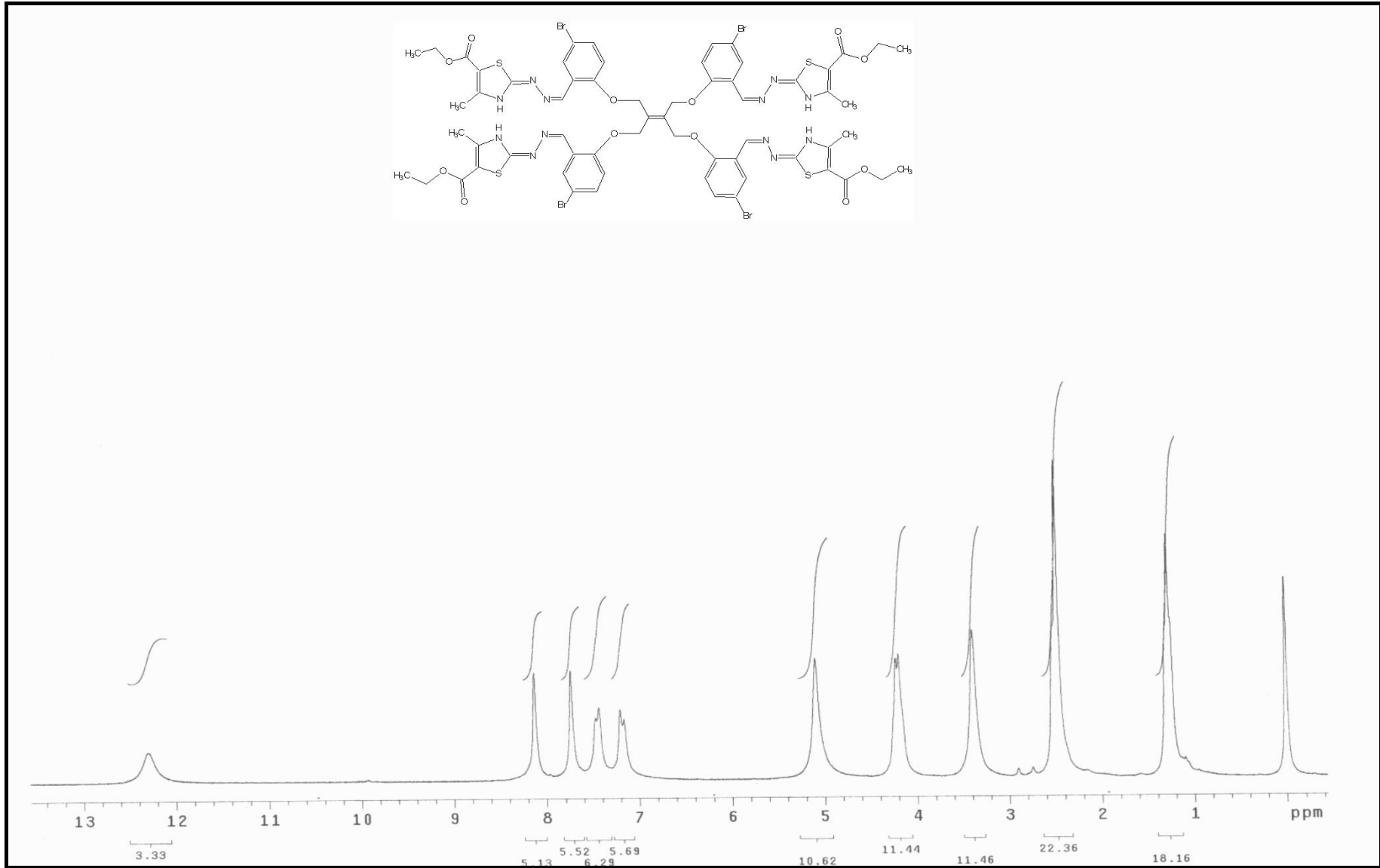


Ek Şekil 133. 127 nolu bileşiğin Kütle spektrumu

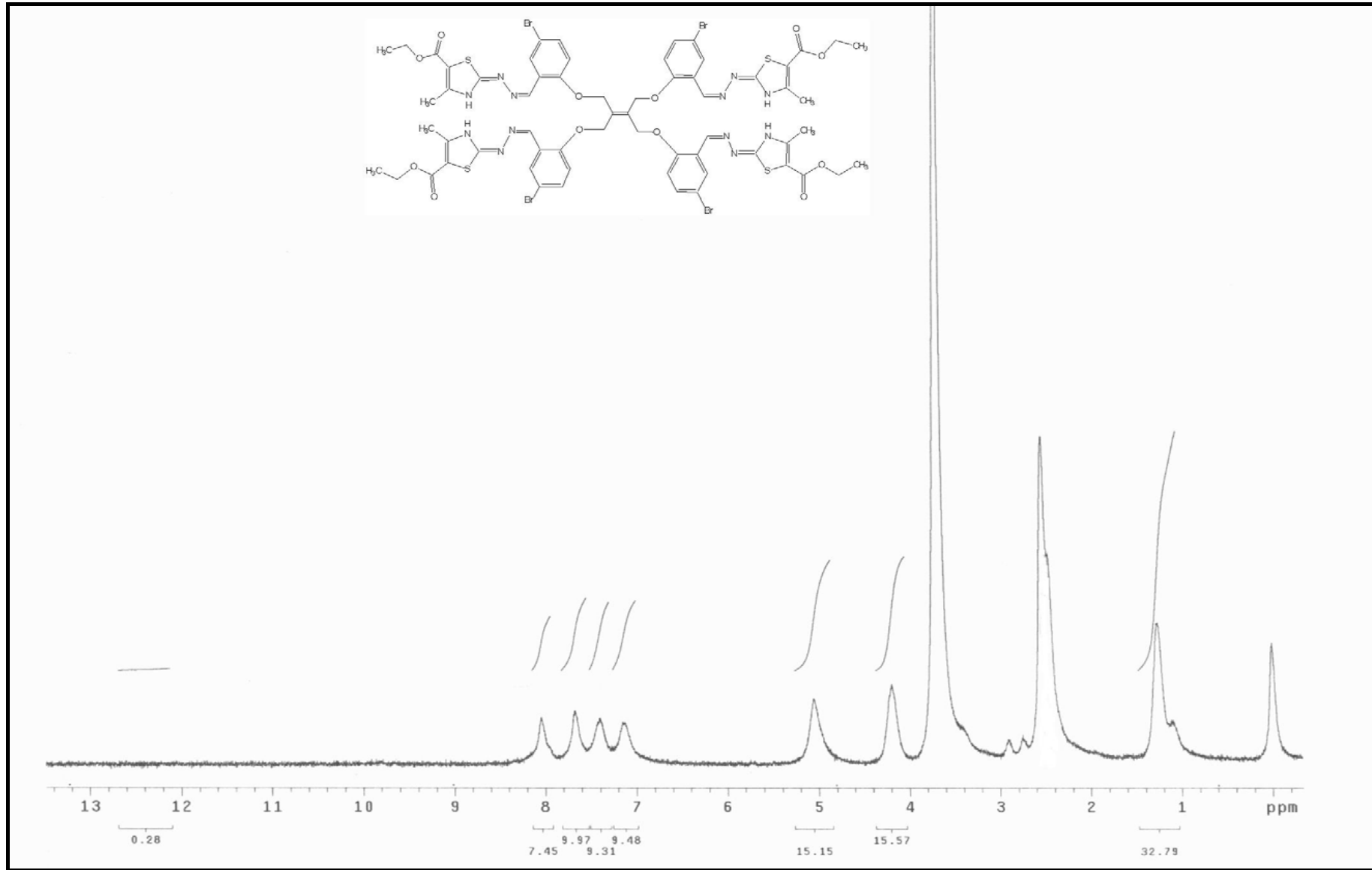




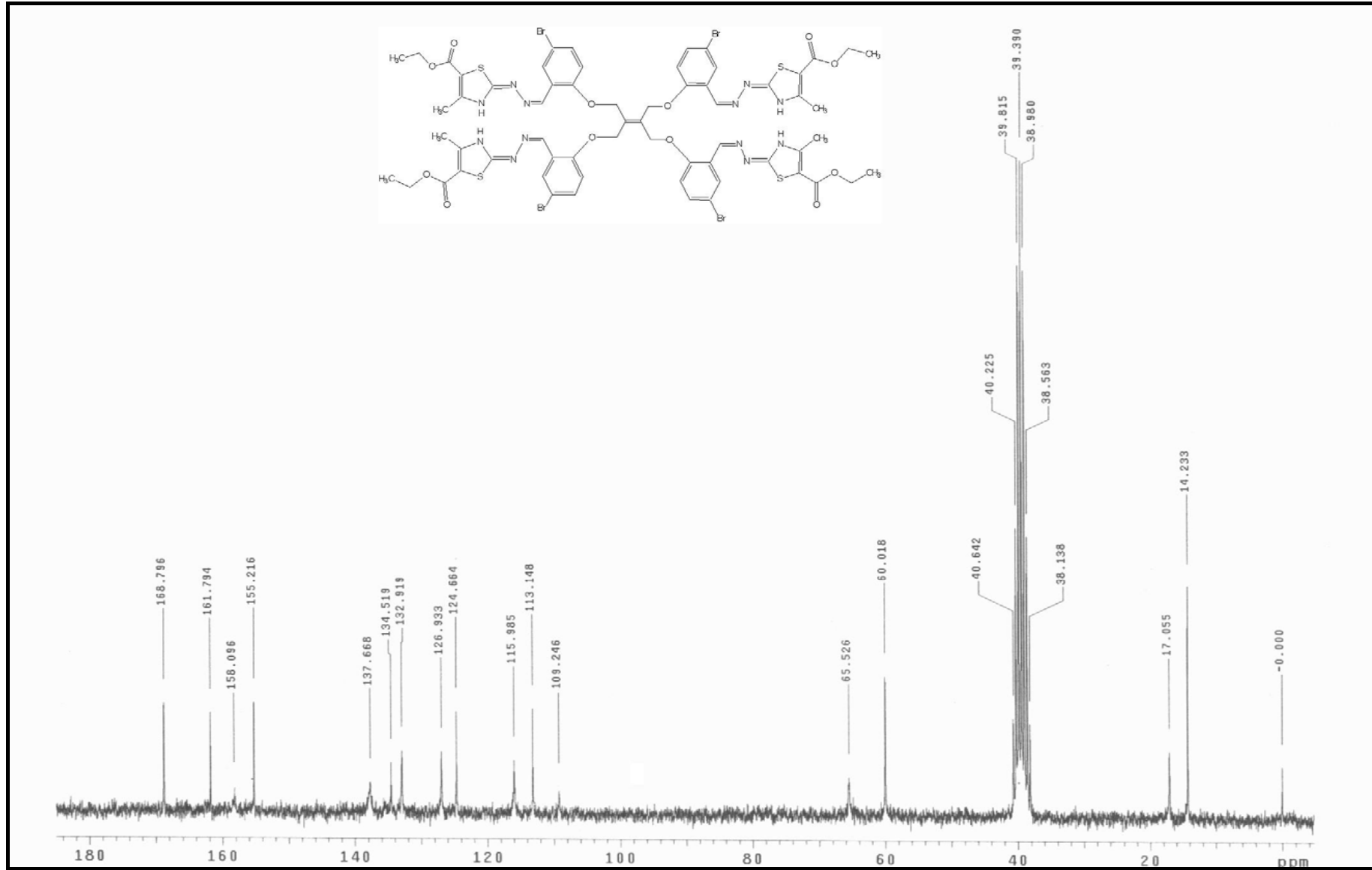
Ek Şekil 134. 131 nolu bileşiğin IR spektrumu



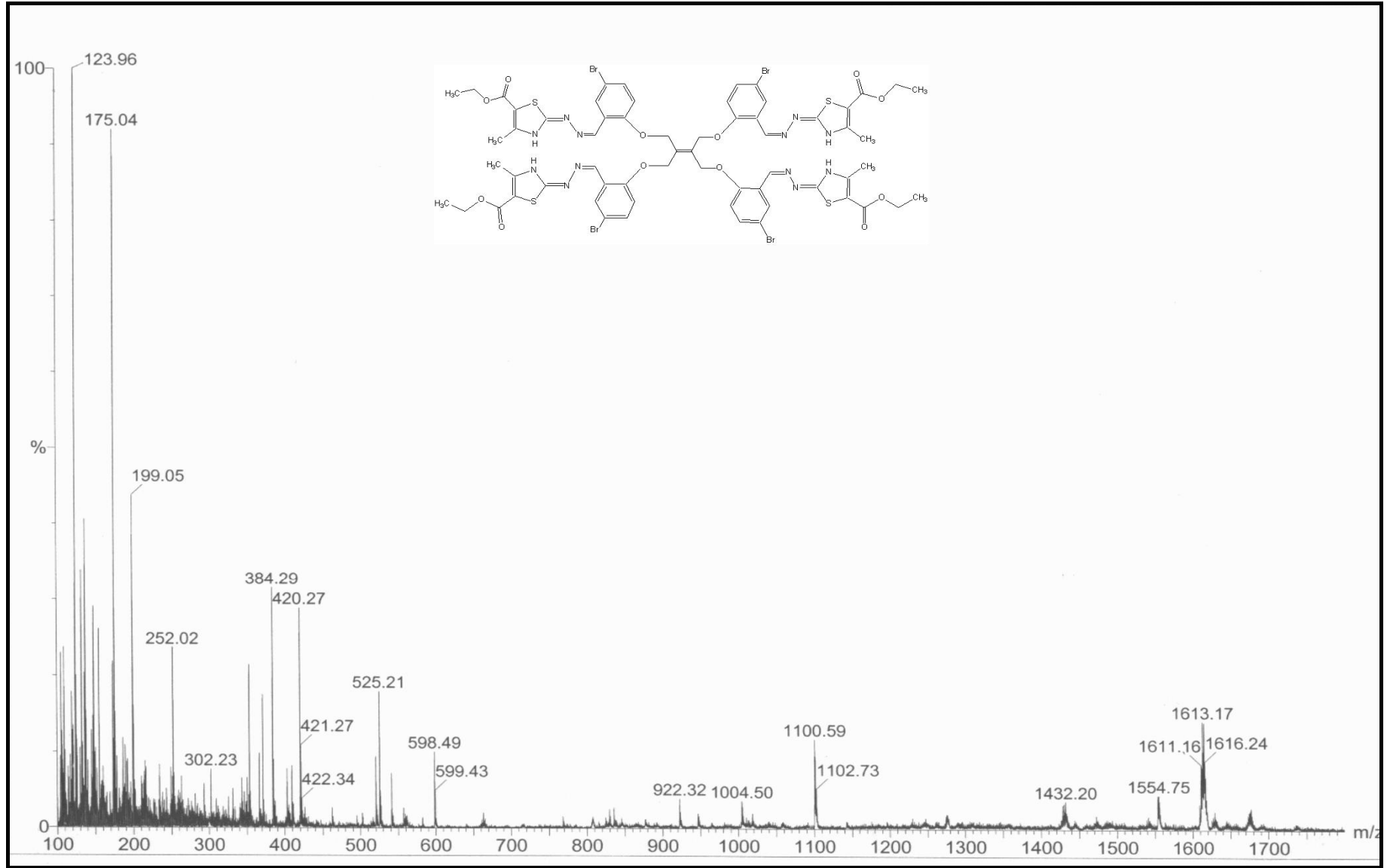
Ek Şekil 135. 131 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



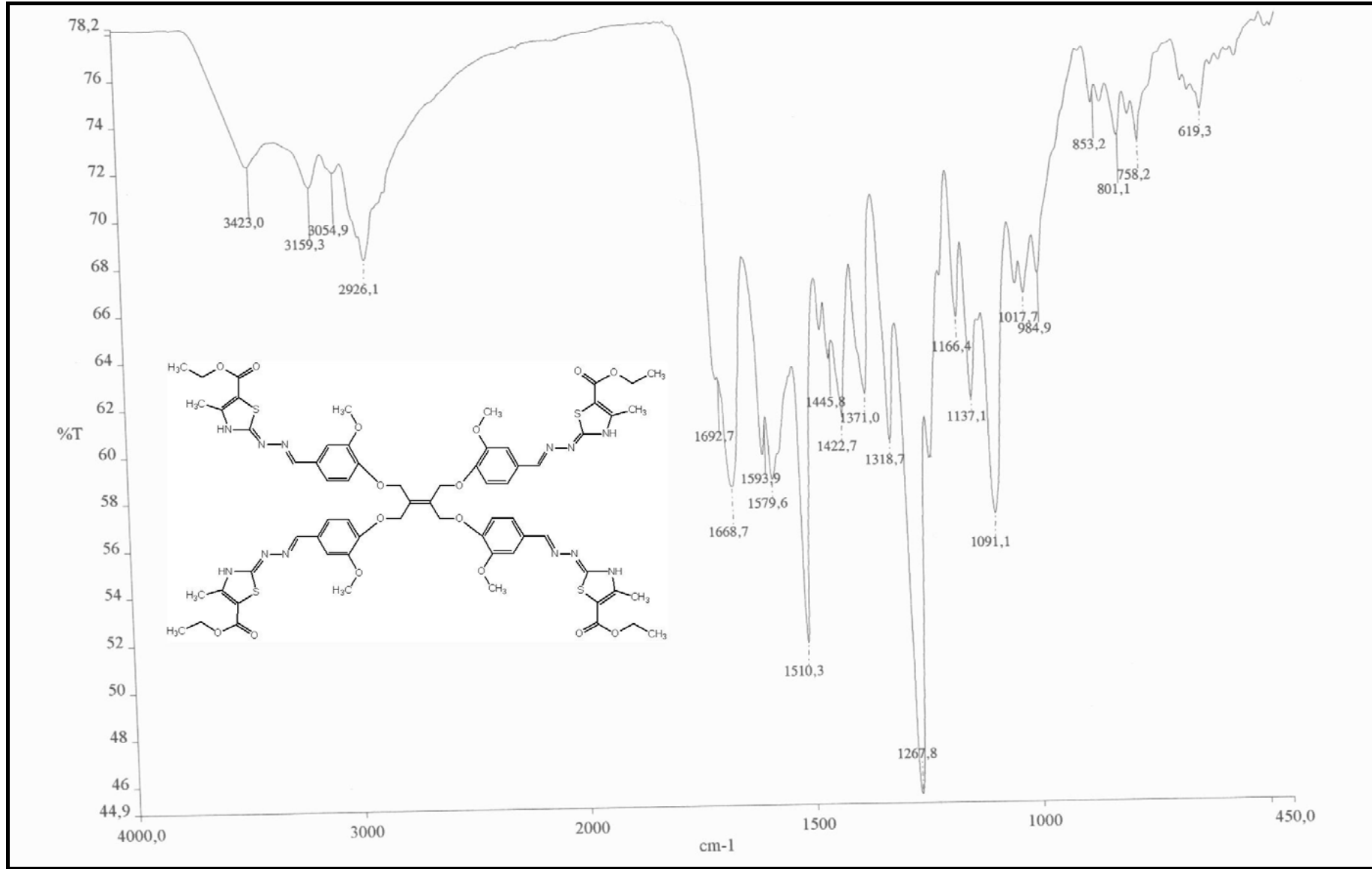
Ek Şekil 136. 131 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR Exchange spektrumu (D<sub>2</sub>O)



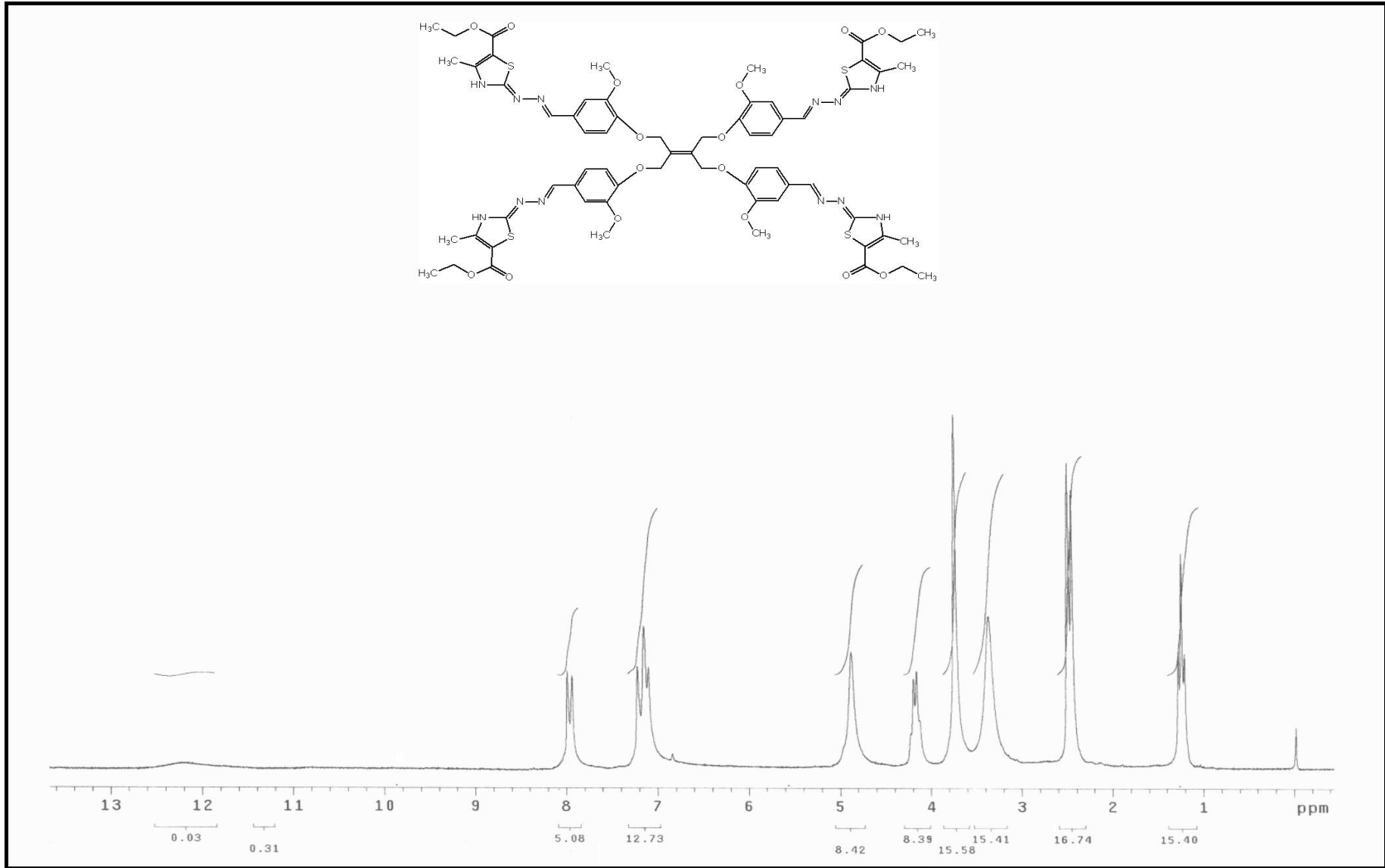
Ek Şekil 137. 131 nolu bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



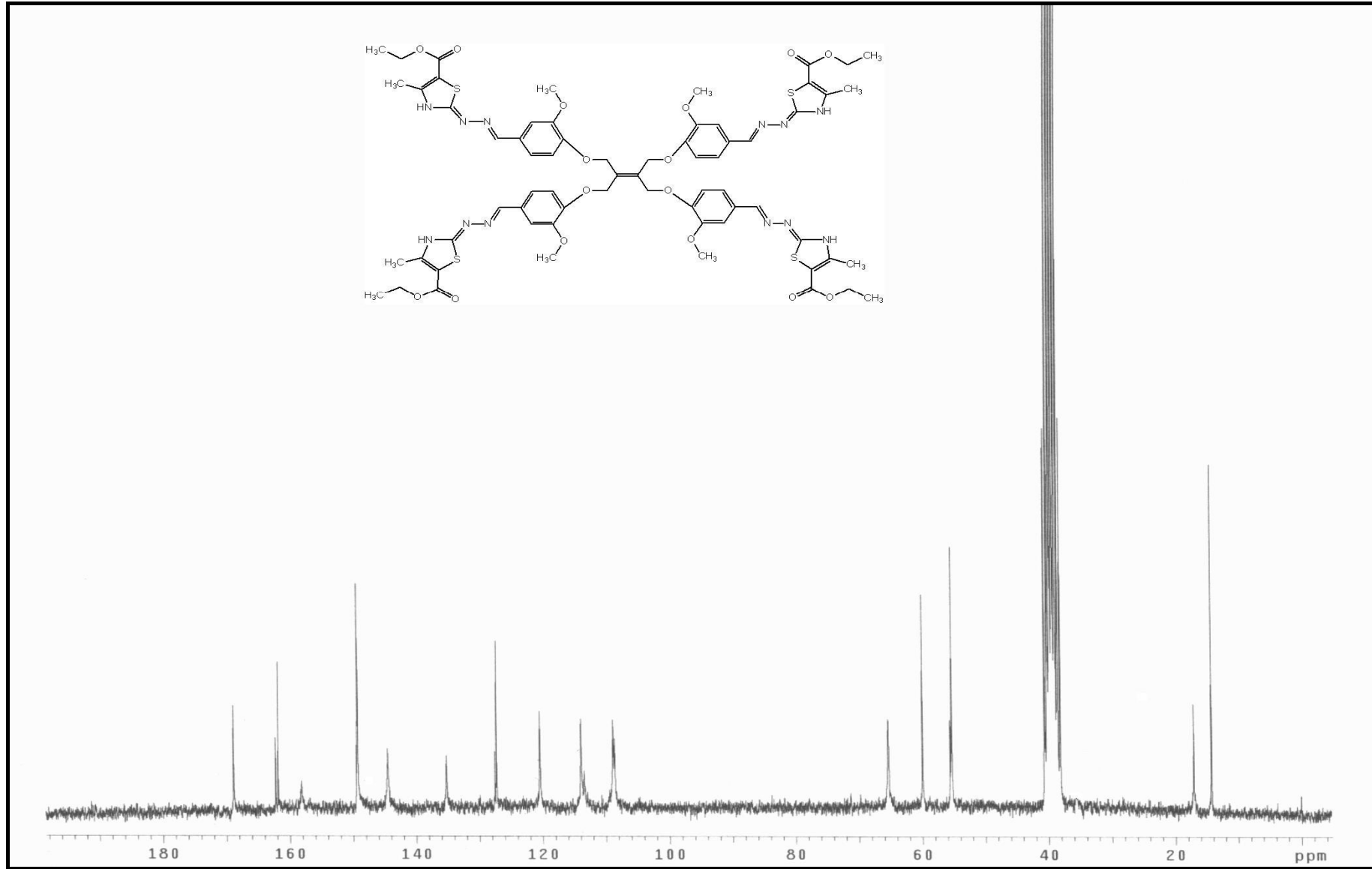
Ek Şekil 138. 131 nolu bileşimin Kütle spektrumu



Ek Şekil 139. 132 nolu bileşiğin IR spektrumu

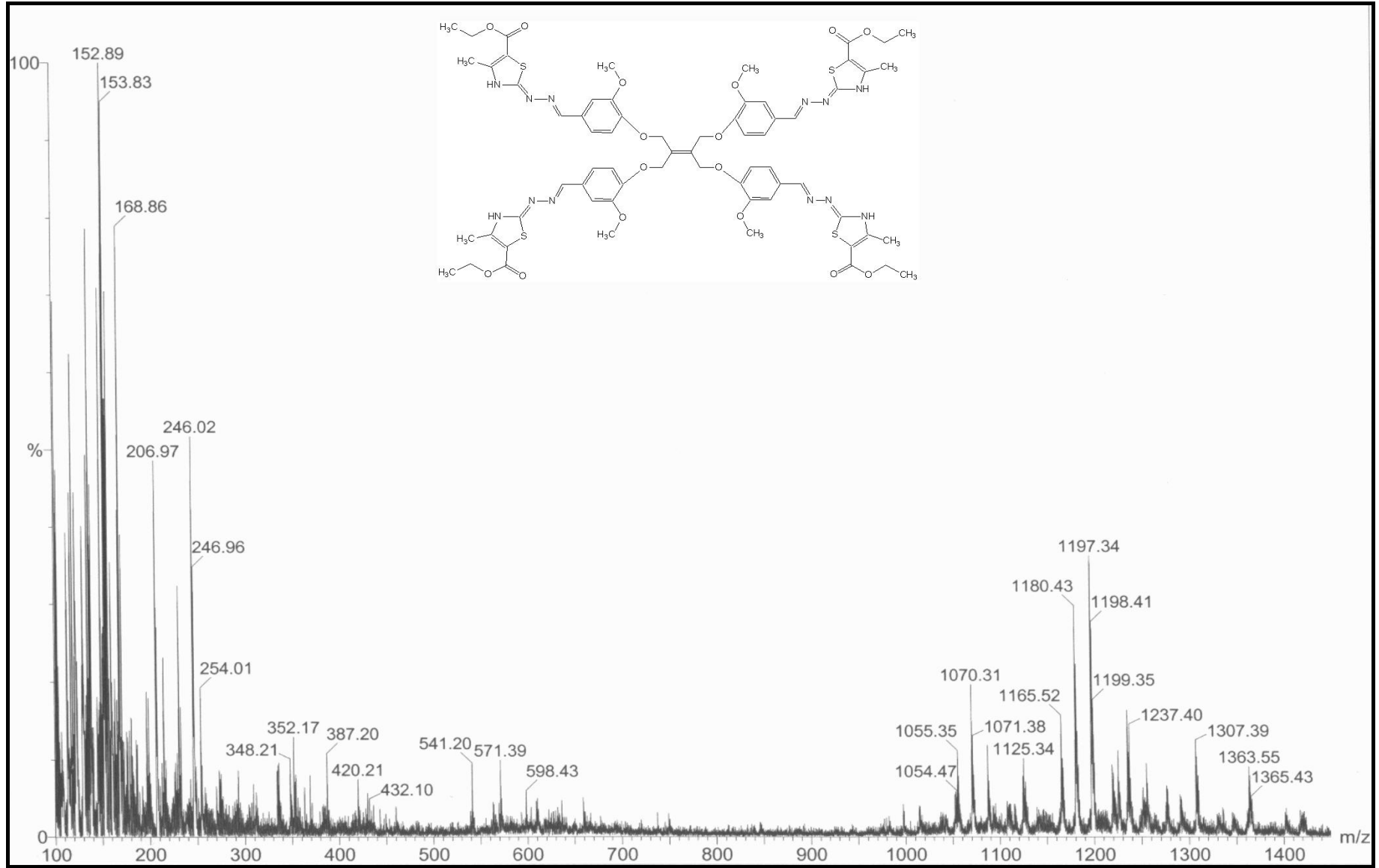


Ek Şekil 140. 132 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

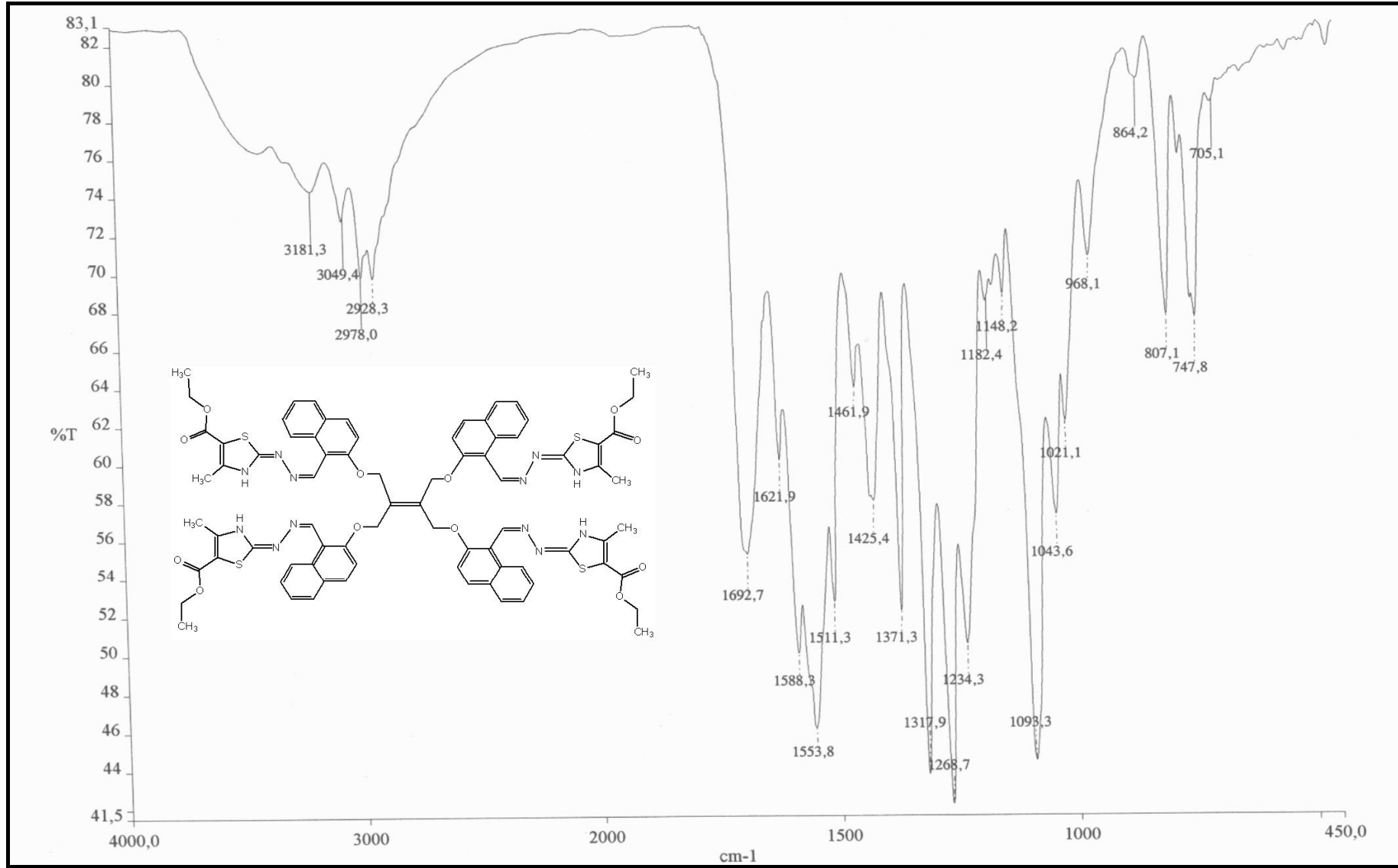


Ek Şekil 141. 132 nolu bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

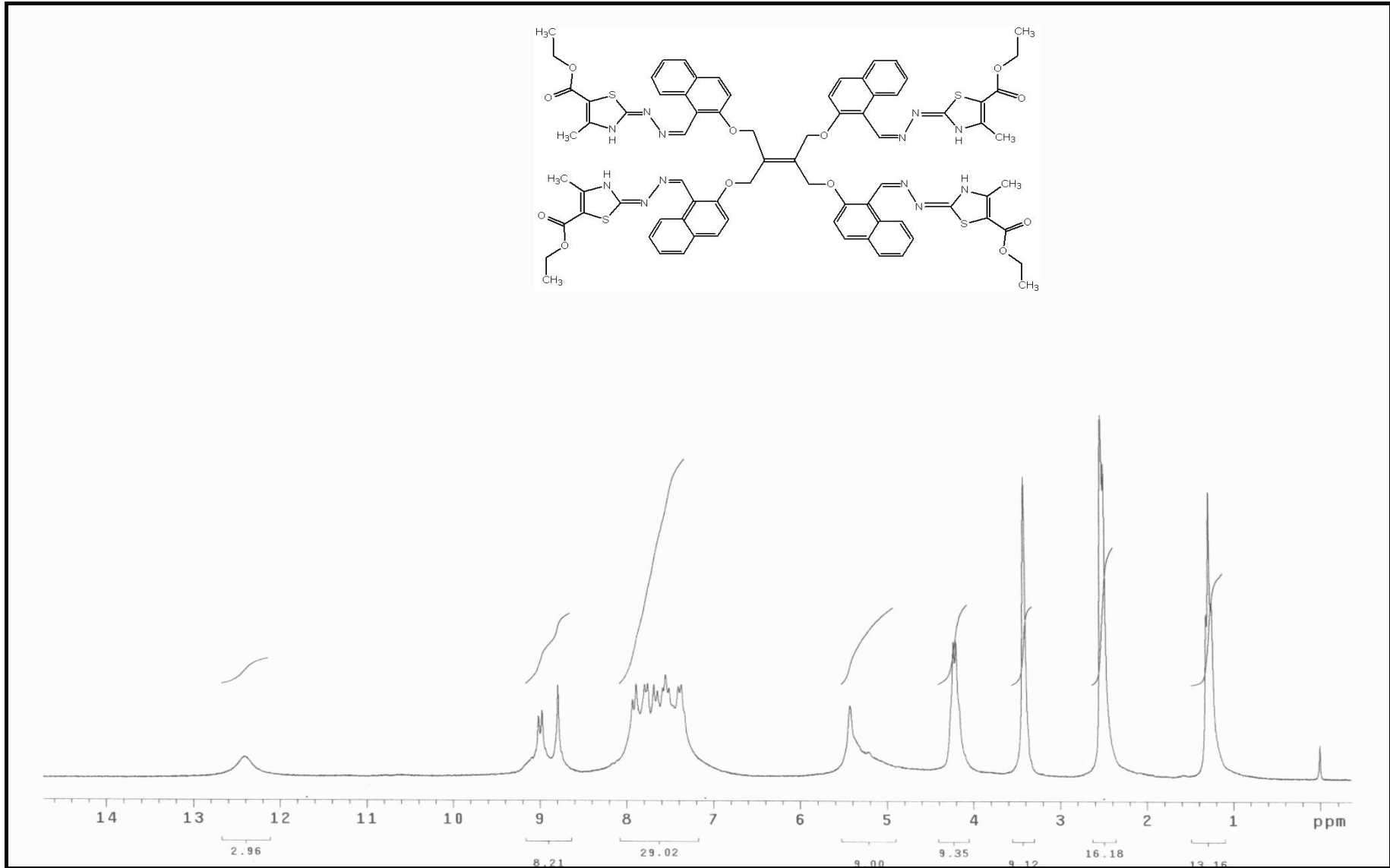




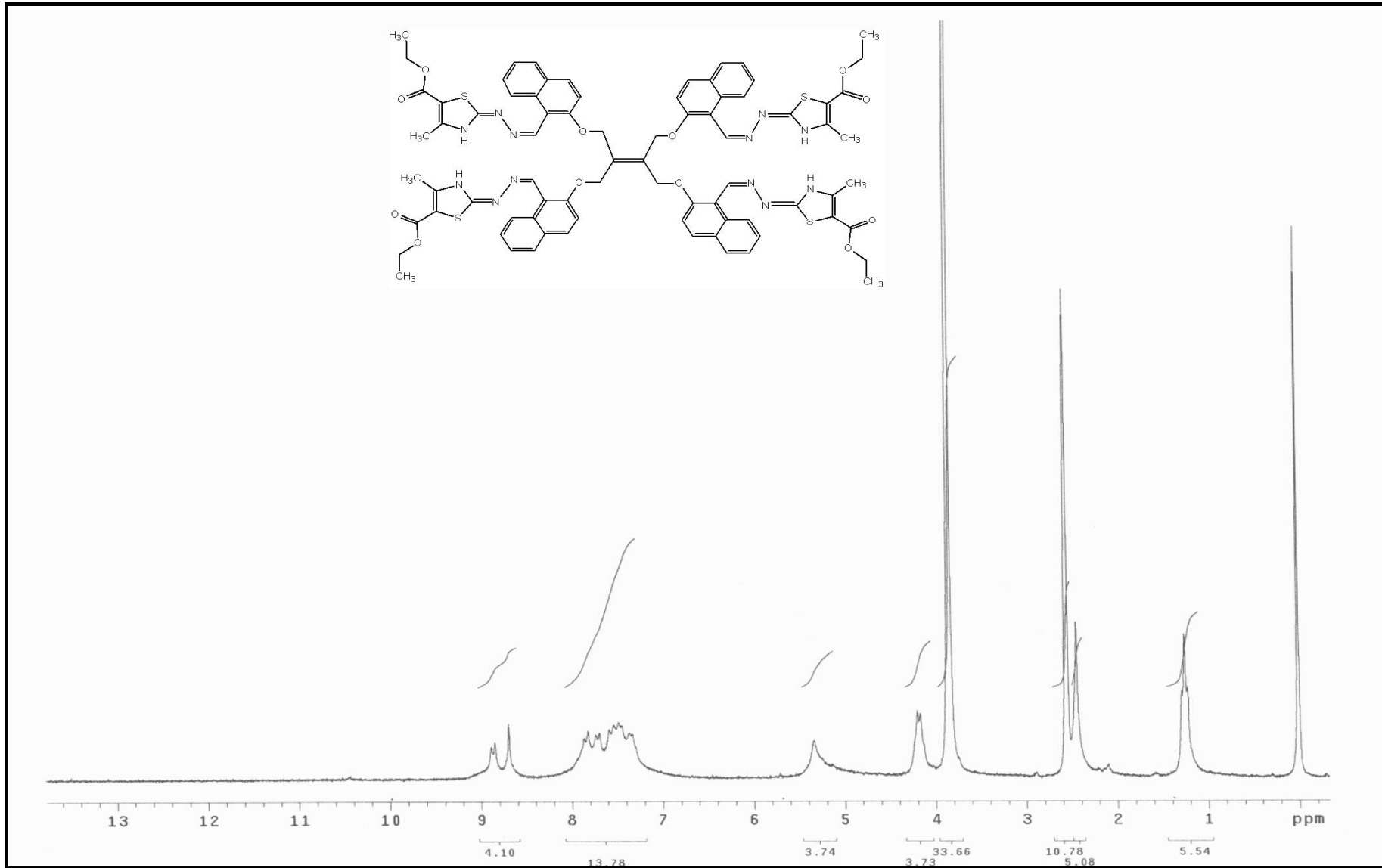
Ek Şekil 142. 132 nolu bileşiğin Kütle spektrumu



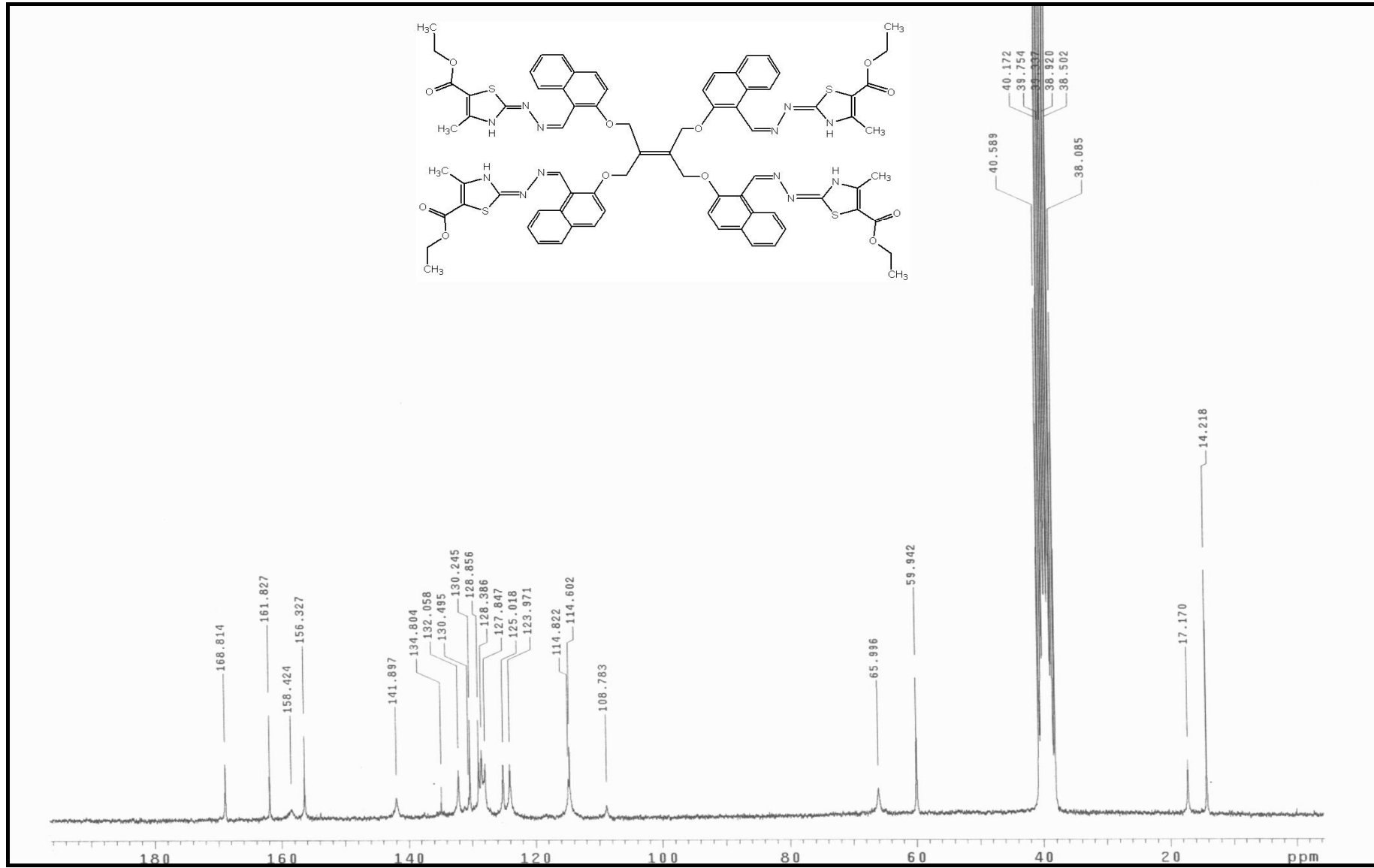
Ek Şekil 143. 133 nolu bileşiğin IR spektrumu



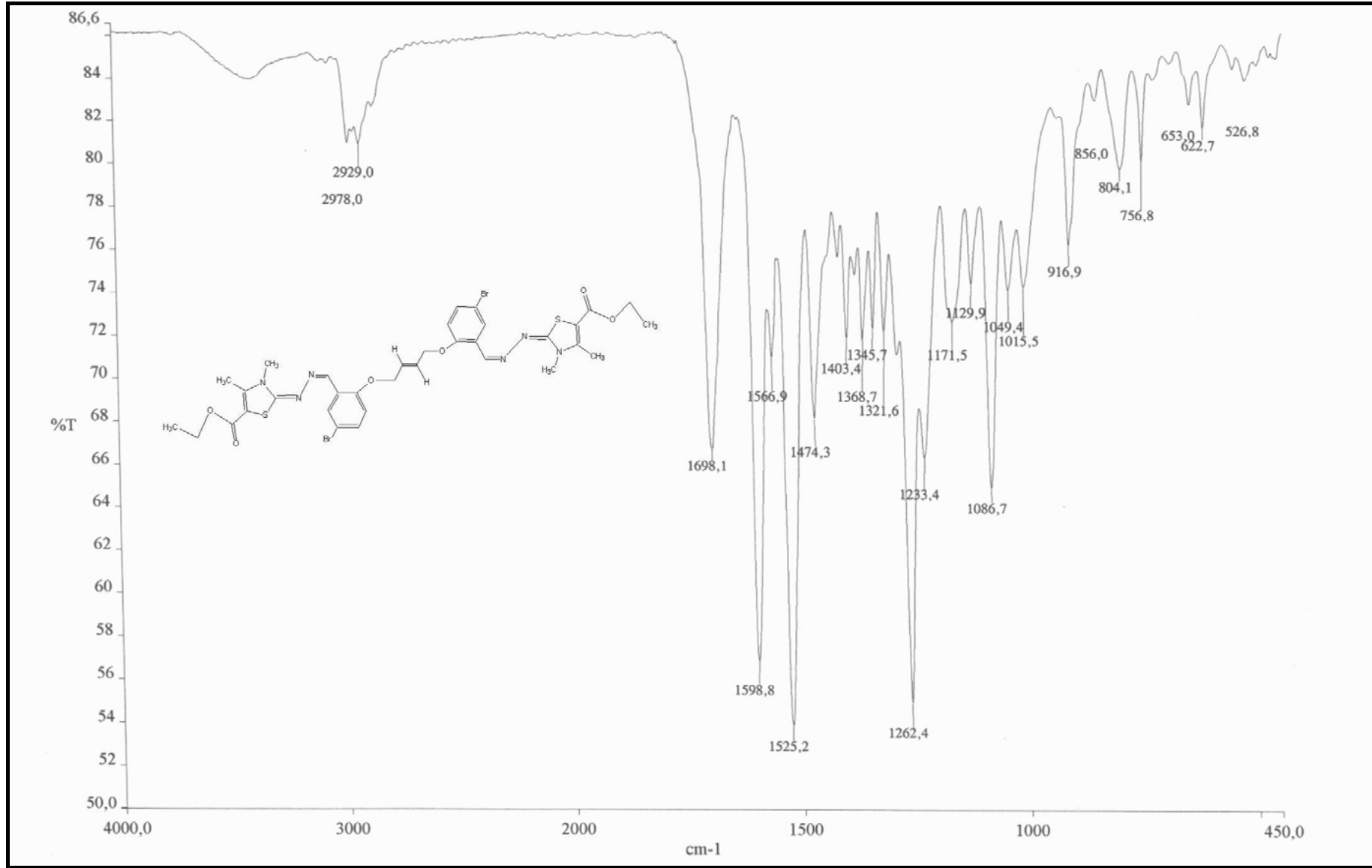
Ek Şekil 144. 133 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



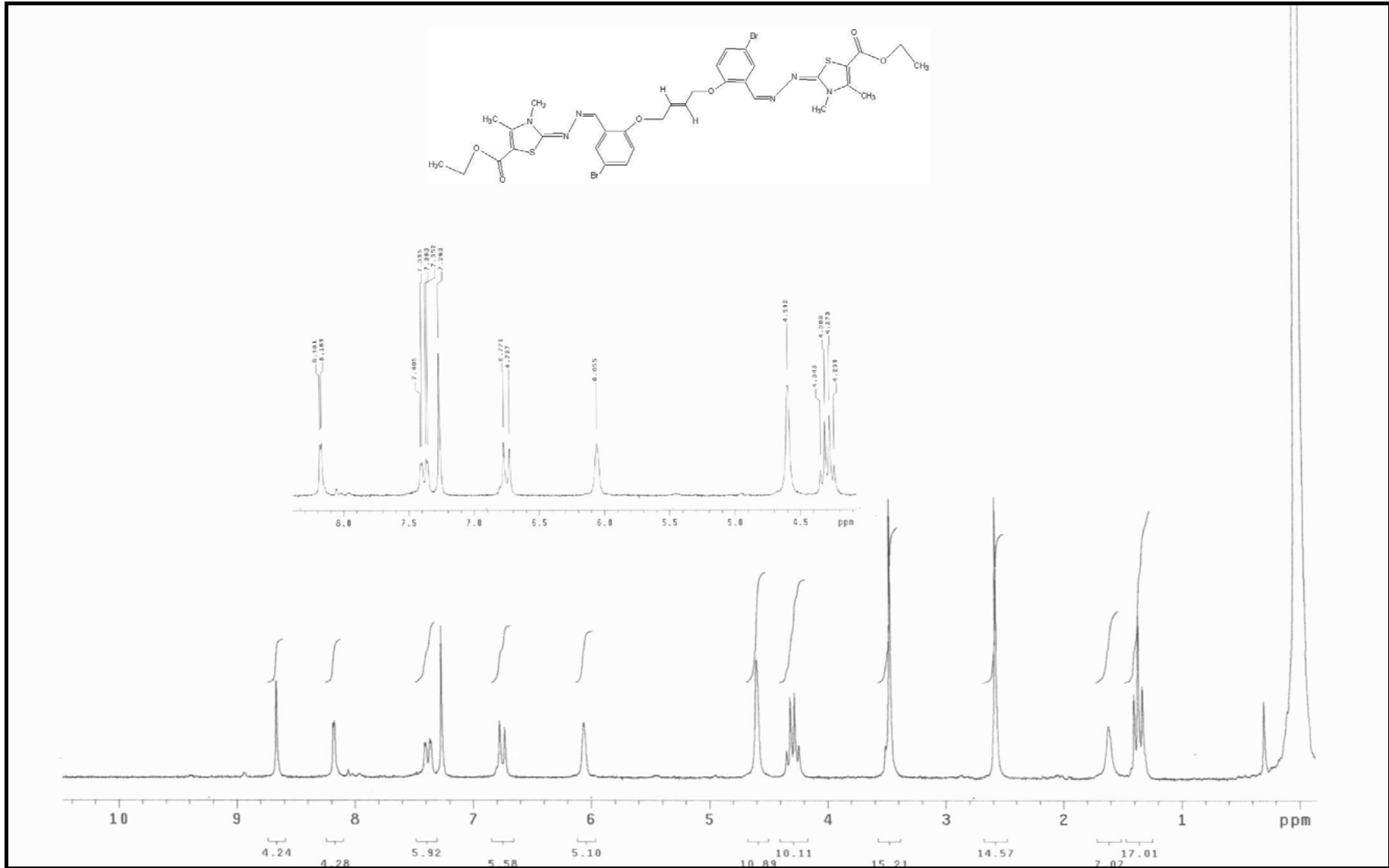
Ek Şekil 145. 133 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR Exchange spektrumu (D<sub>2</sub>O)



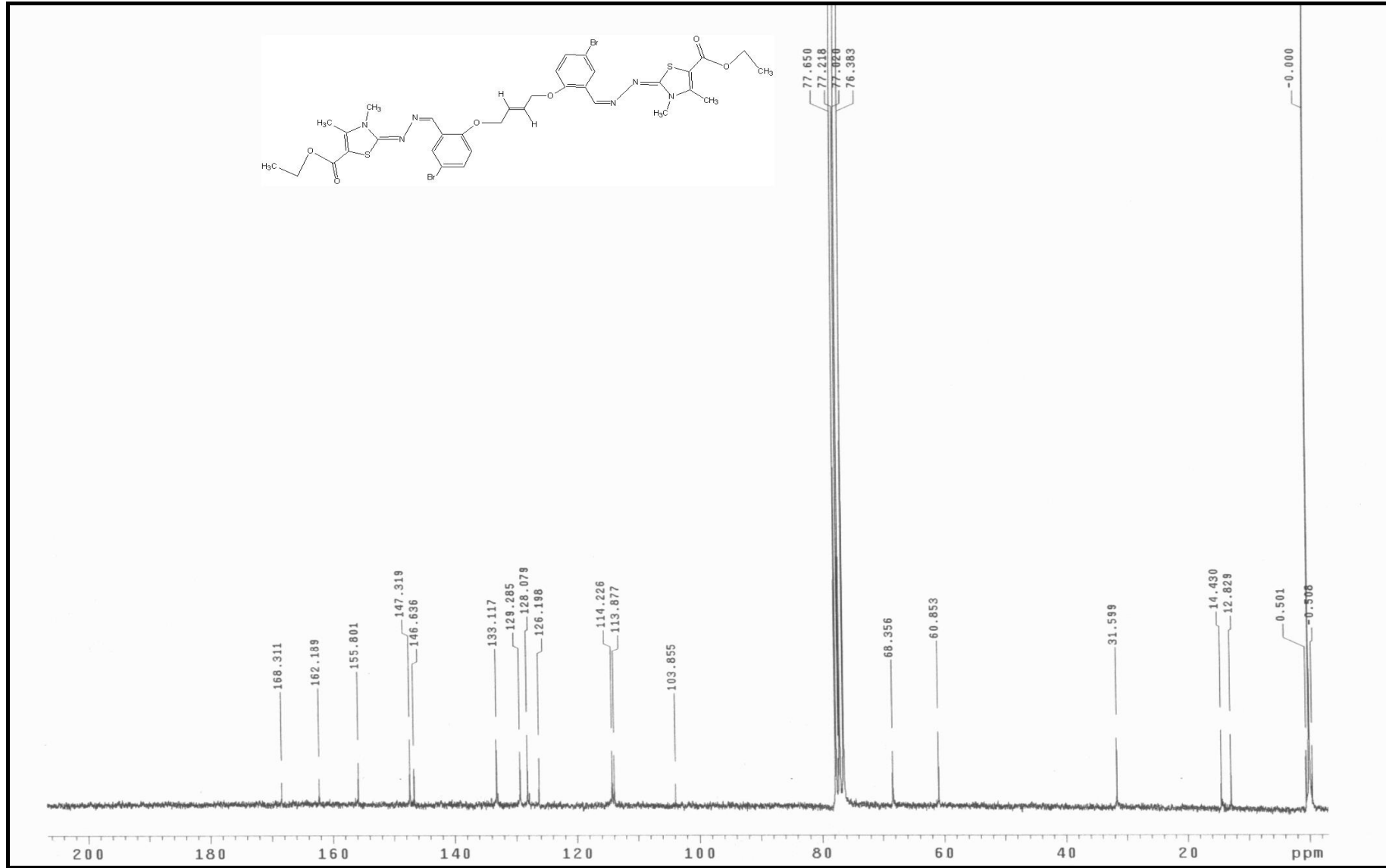
Ek Şekil 146. 133 nolu bileşiğin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu



Ek Şekil 147. 136 nolu bileşimin IR spektrumu

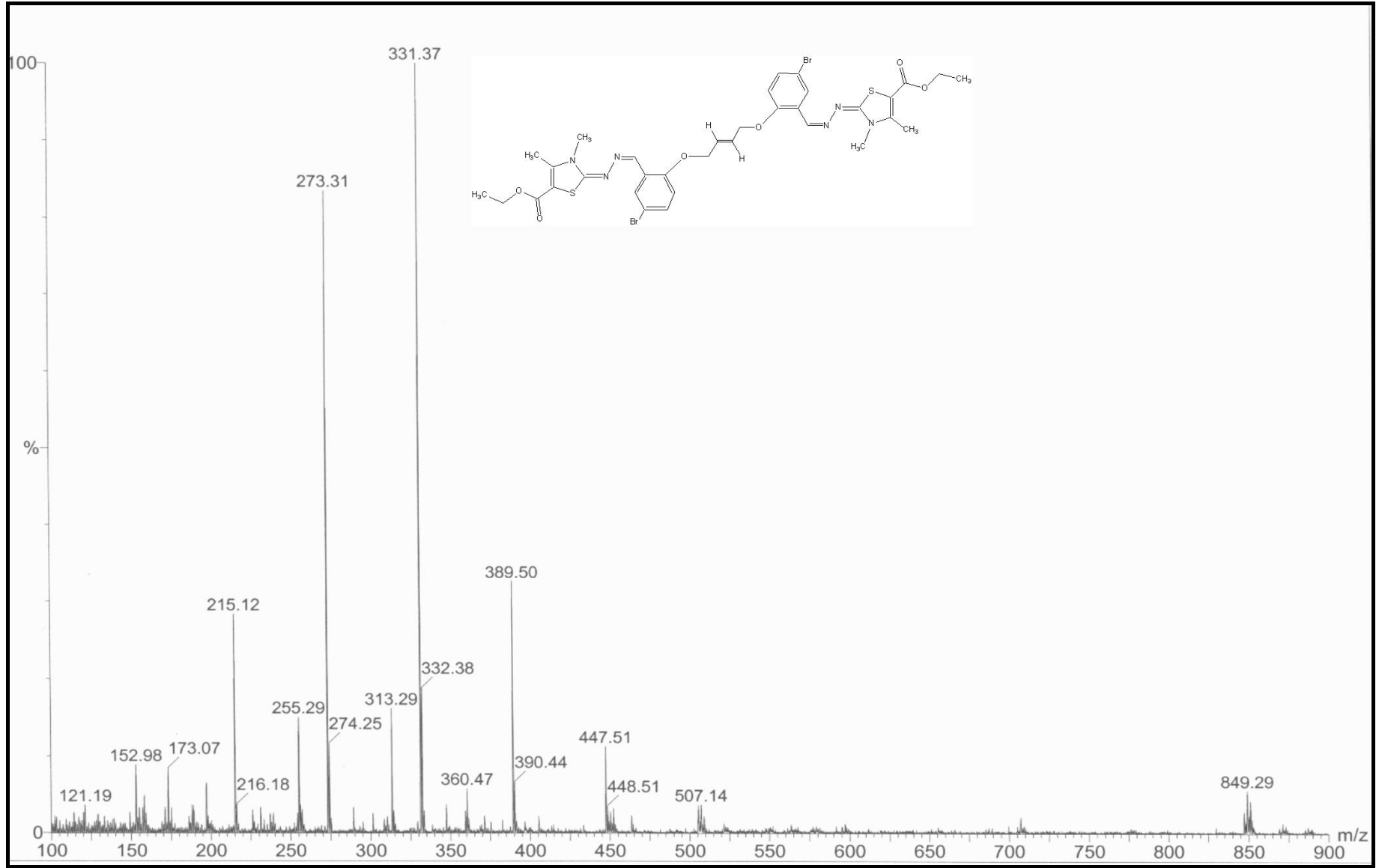


Ek Şekil 148. 136 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

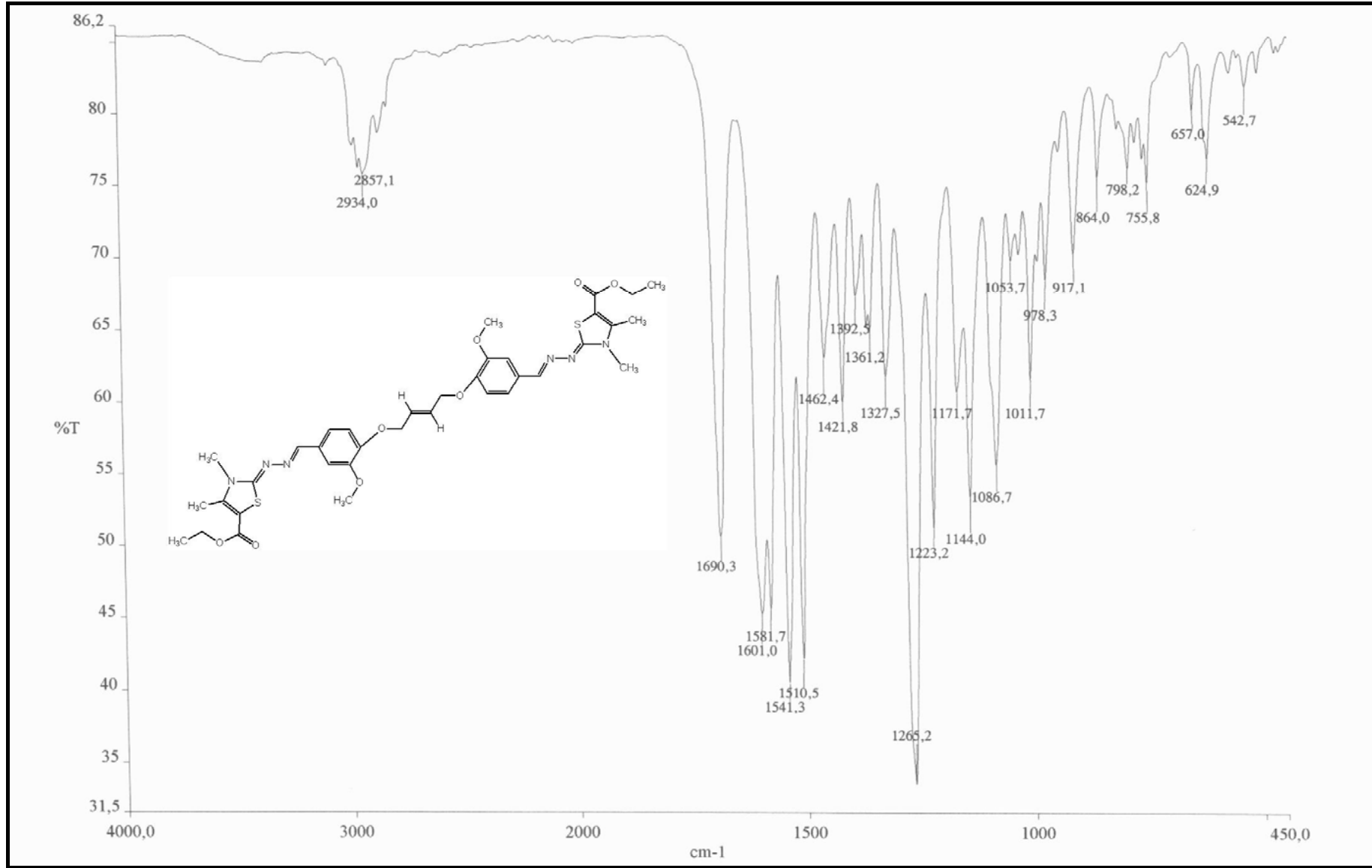


Ek Şekil 149. 136 nolu bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

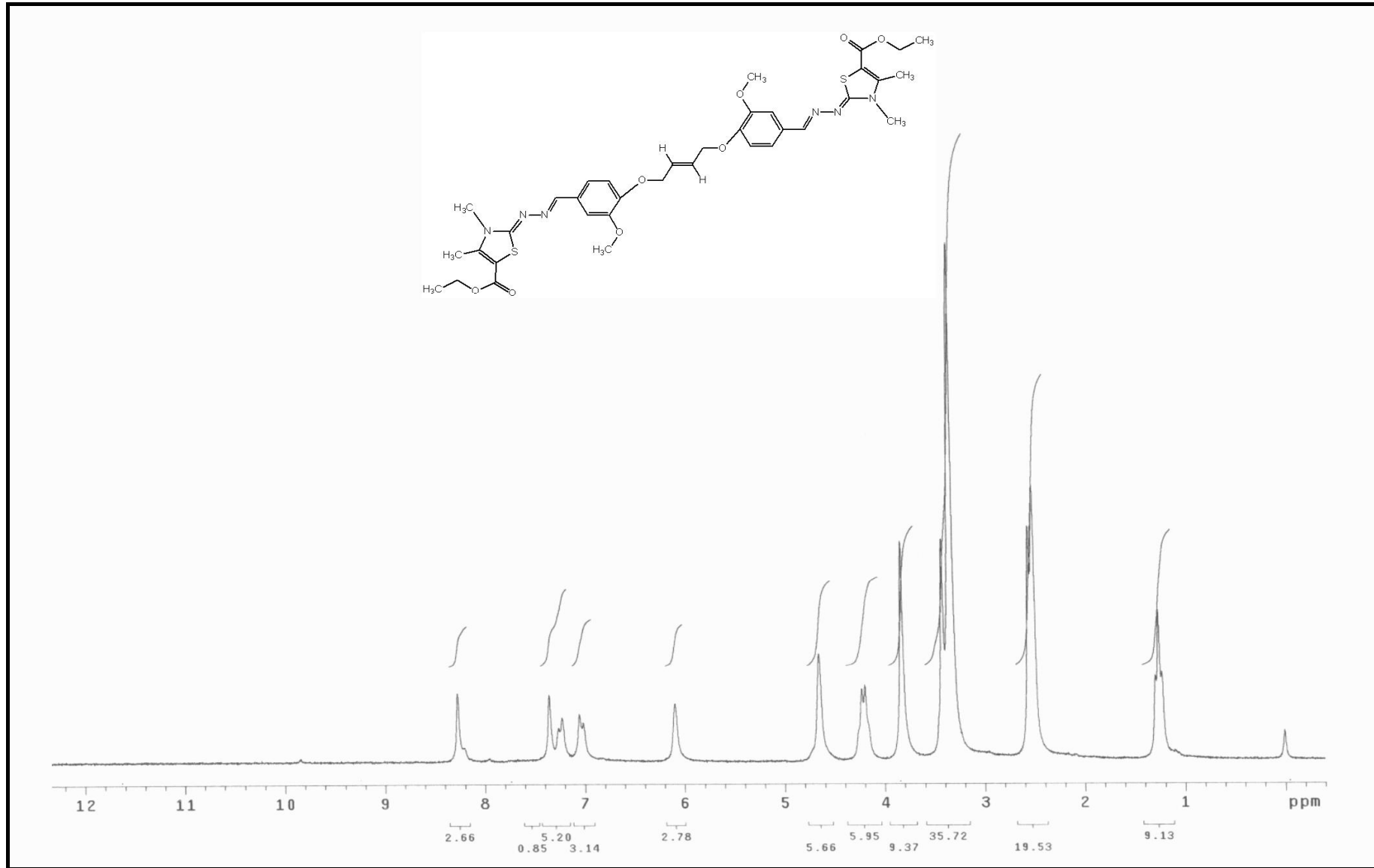




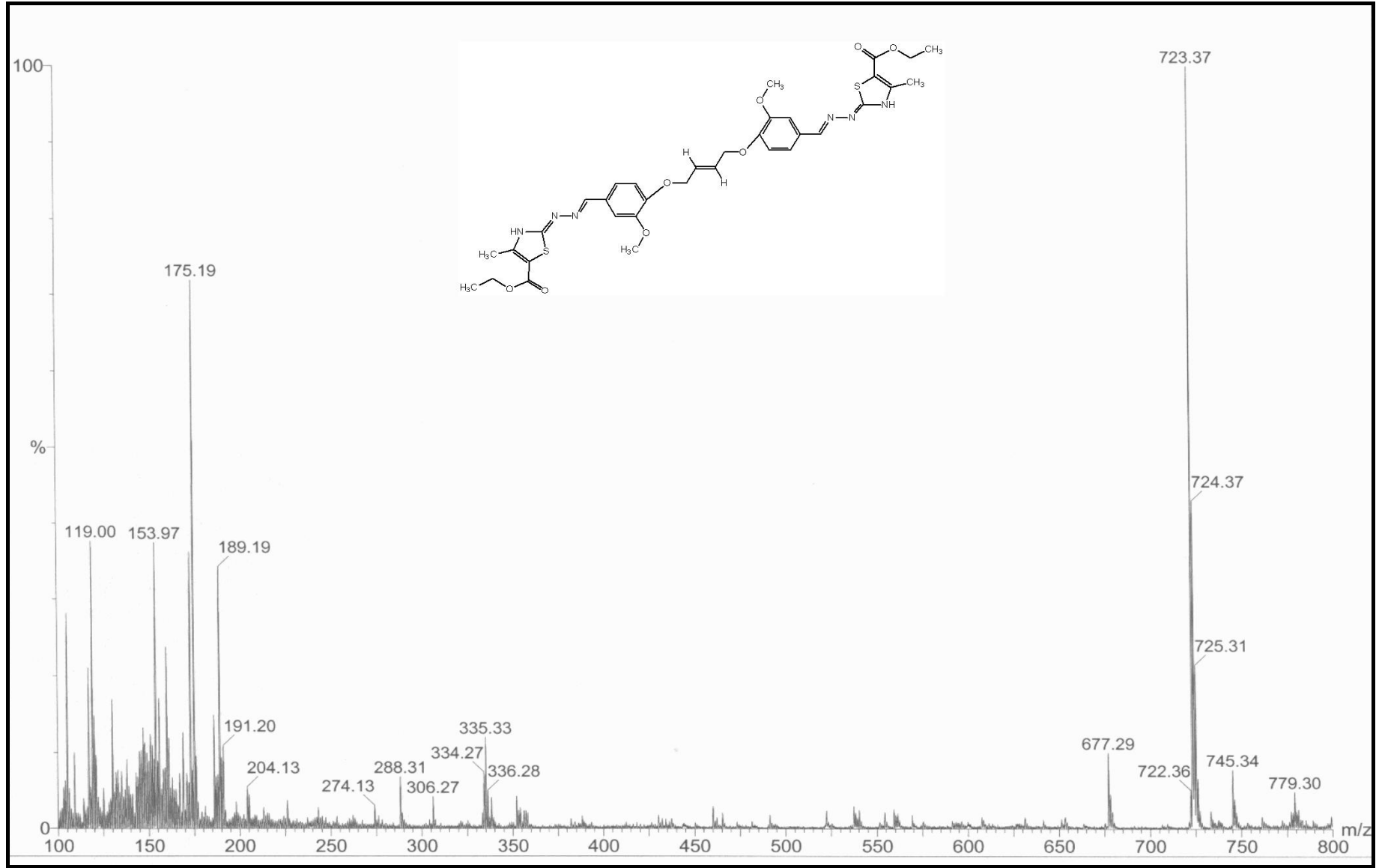
Ek Şekil 150. 136 nolu bileşiğin Kütle spektrumu



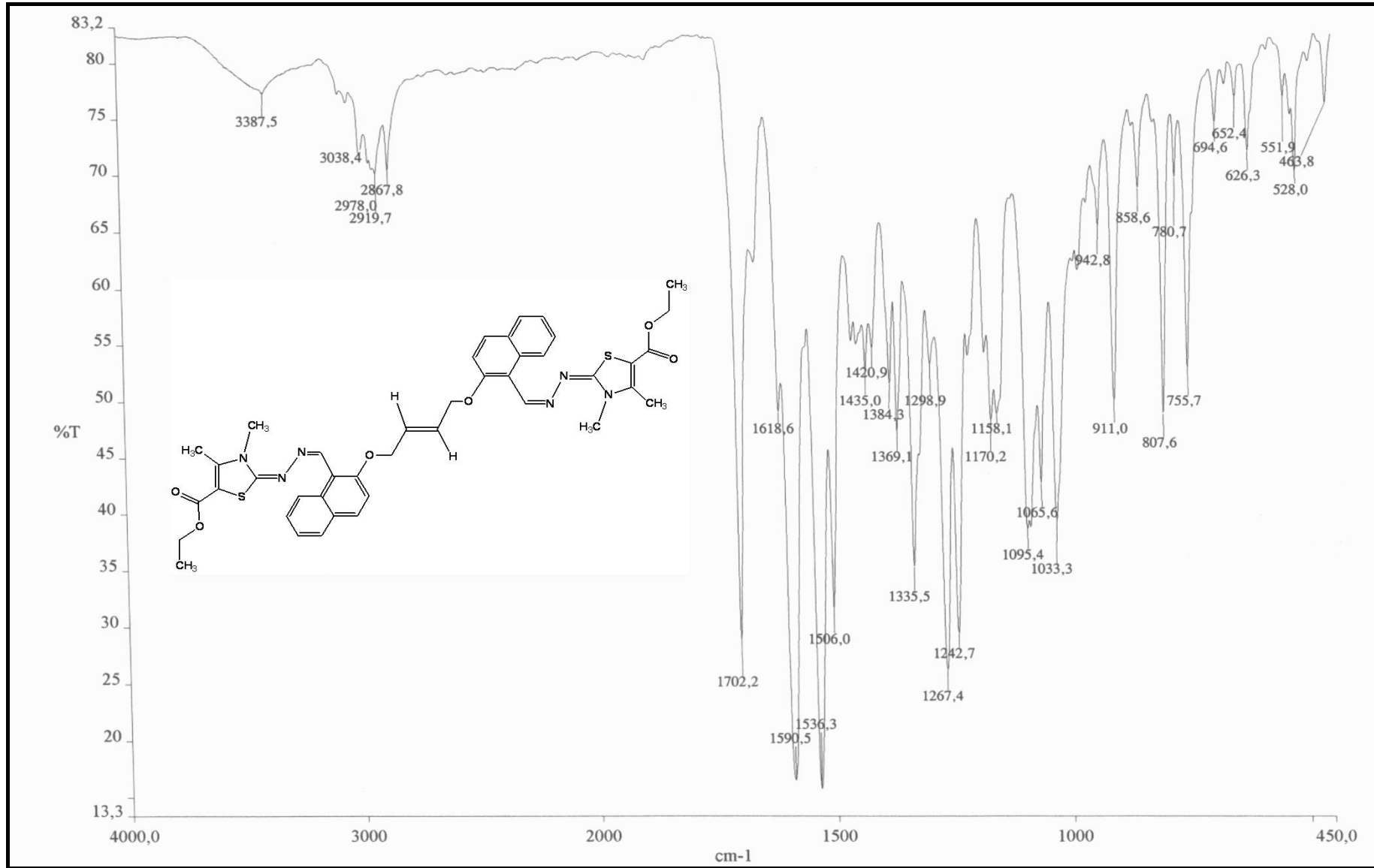
Ek Şekil 151. 137 nolu bileşimin IR spektrumu



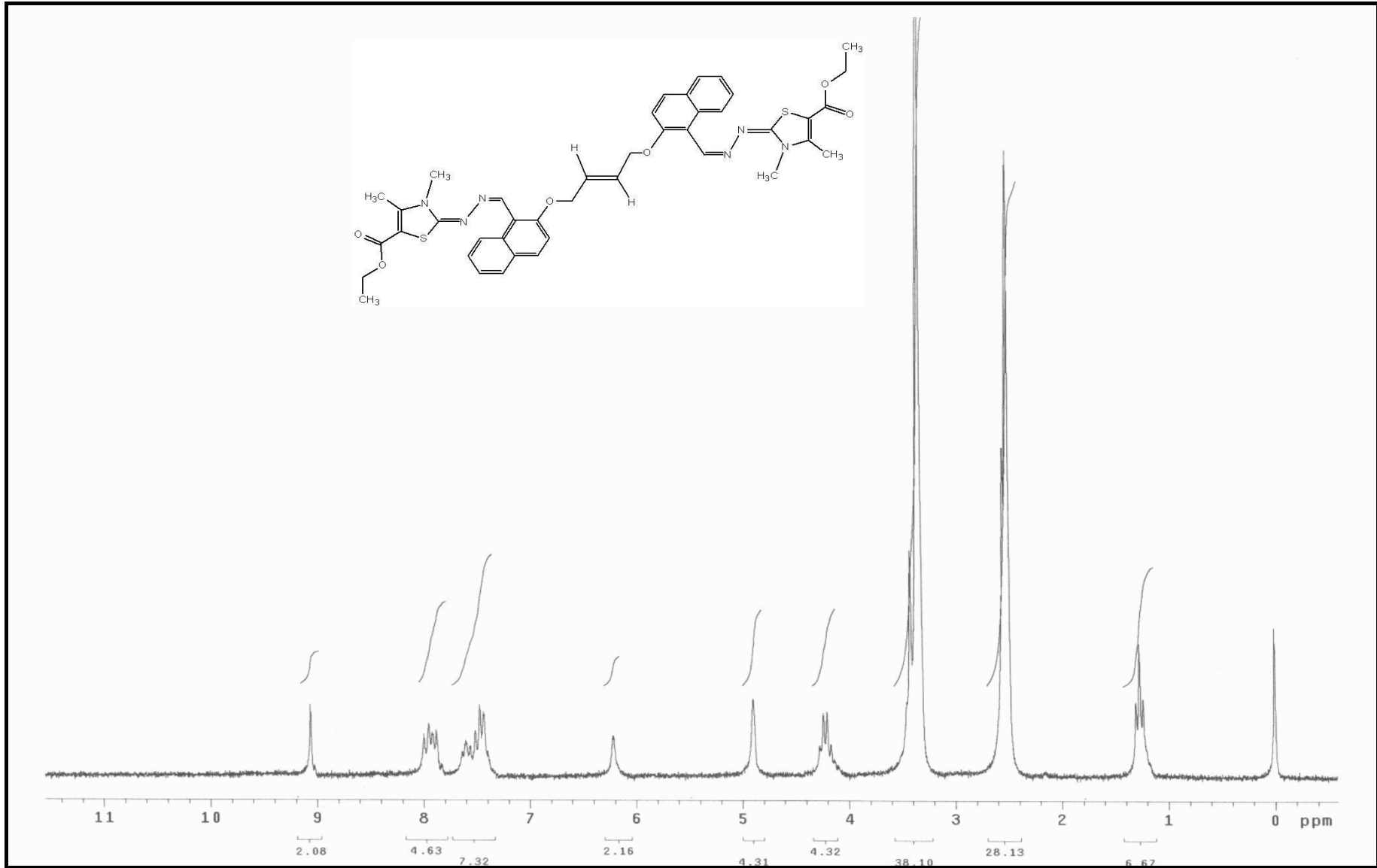
Ek Şekil 152. 137 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



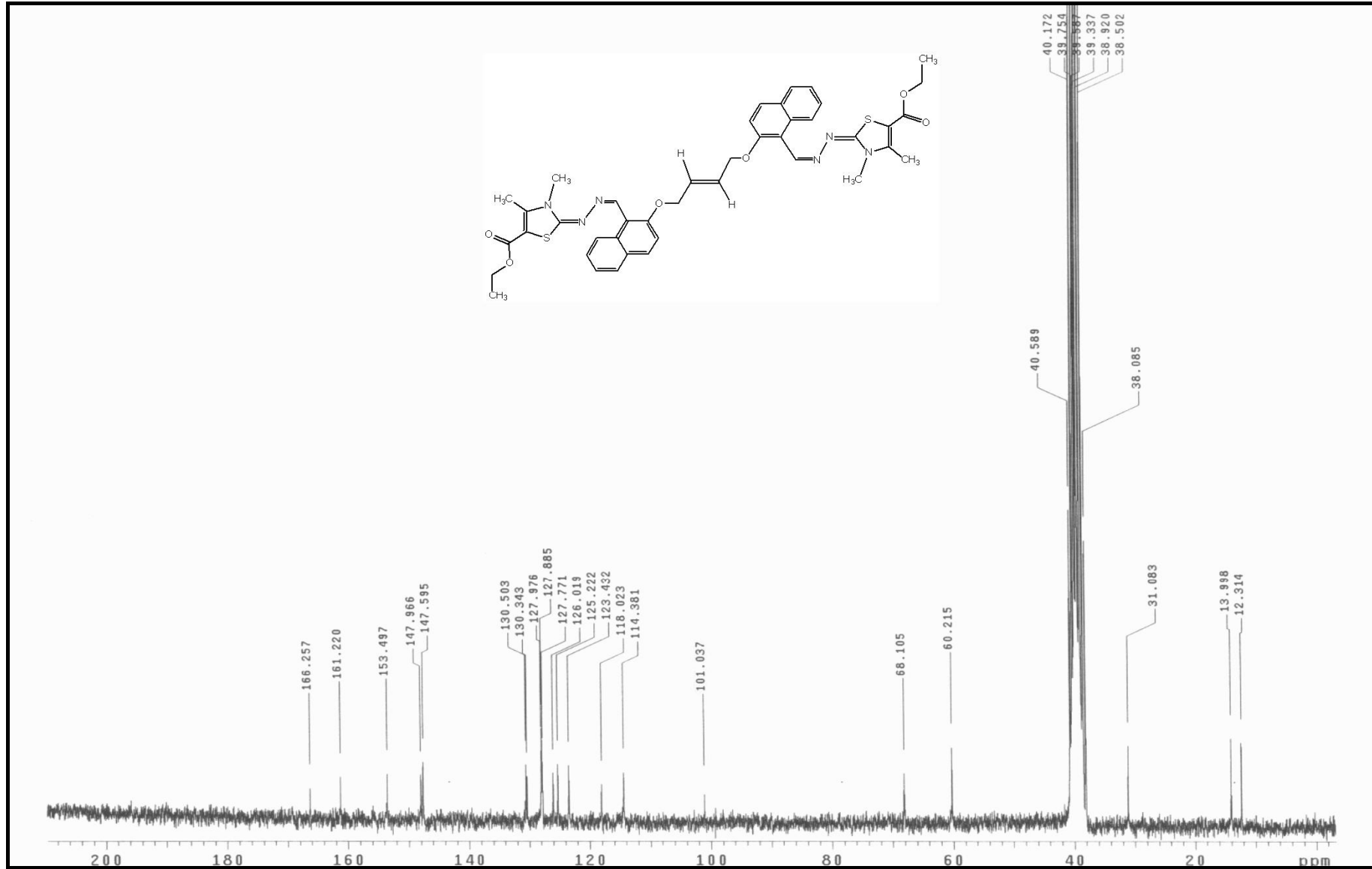
Ek Şekil 154. 137 nolu bileşiğin Kütle spektrumu



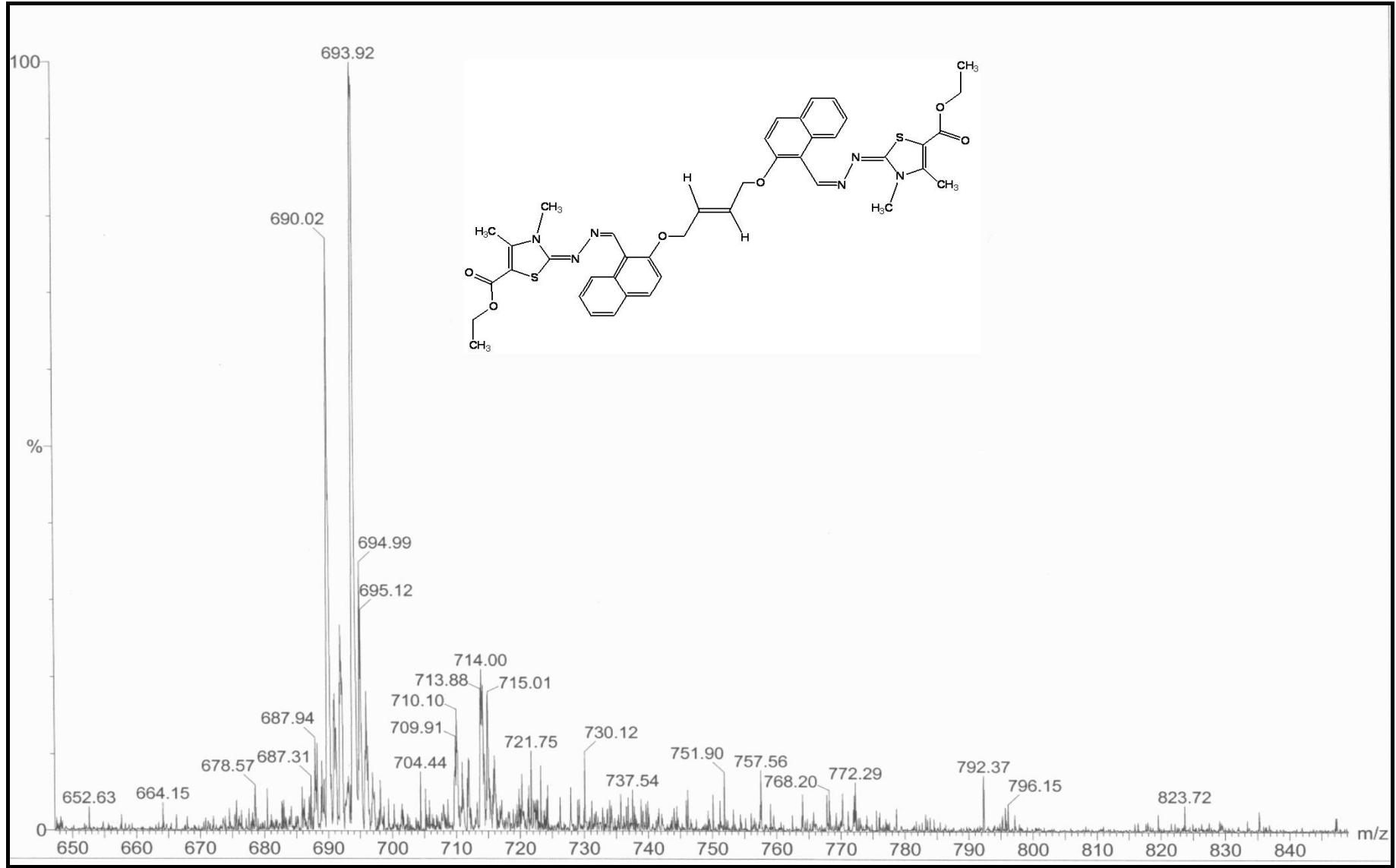
Ek Şekil 155. 138 nolu bileşiğin IR spektrumu



Ek Şekil 156. 138 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

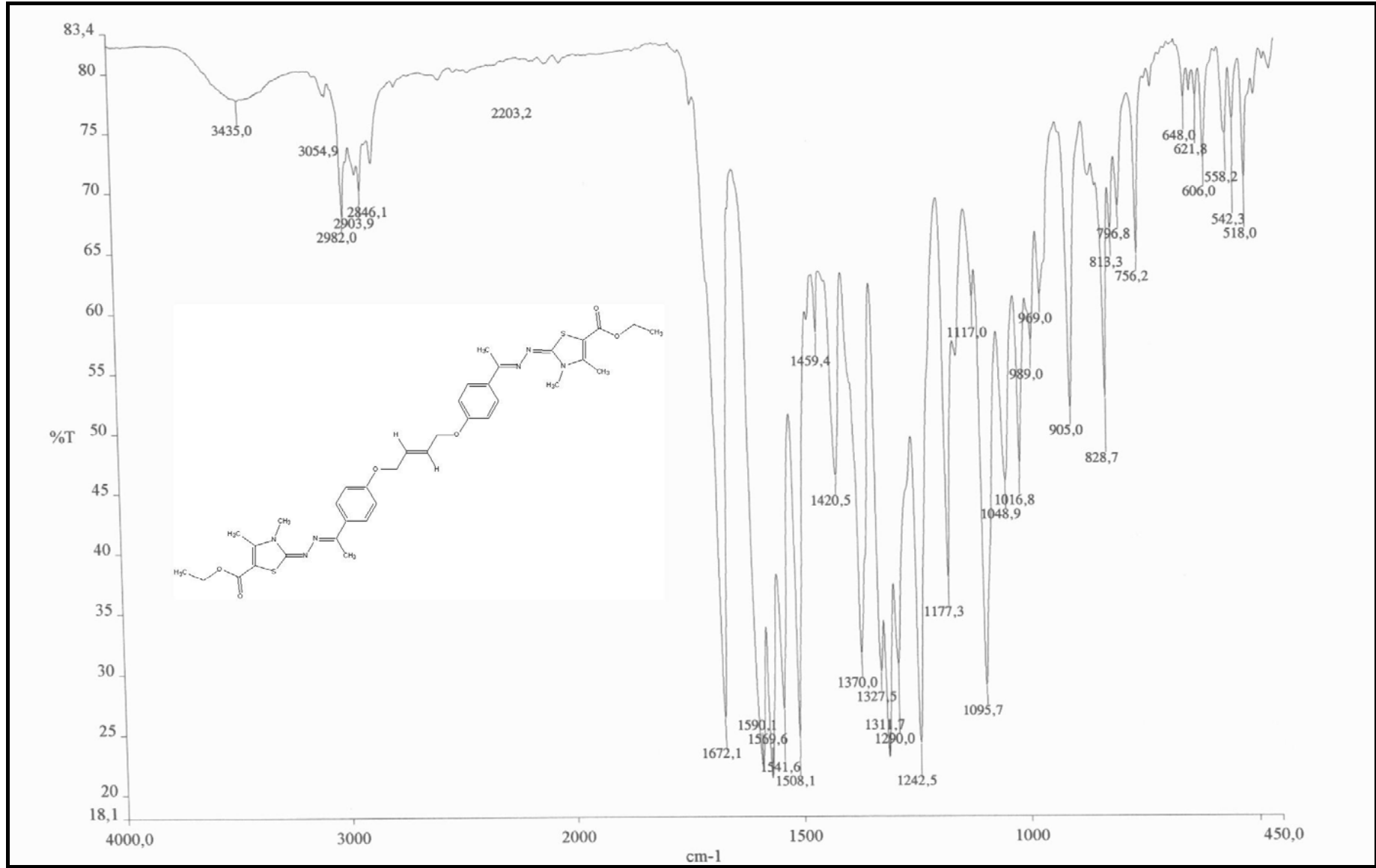


Ek Şekil 157. 138 nolu bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

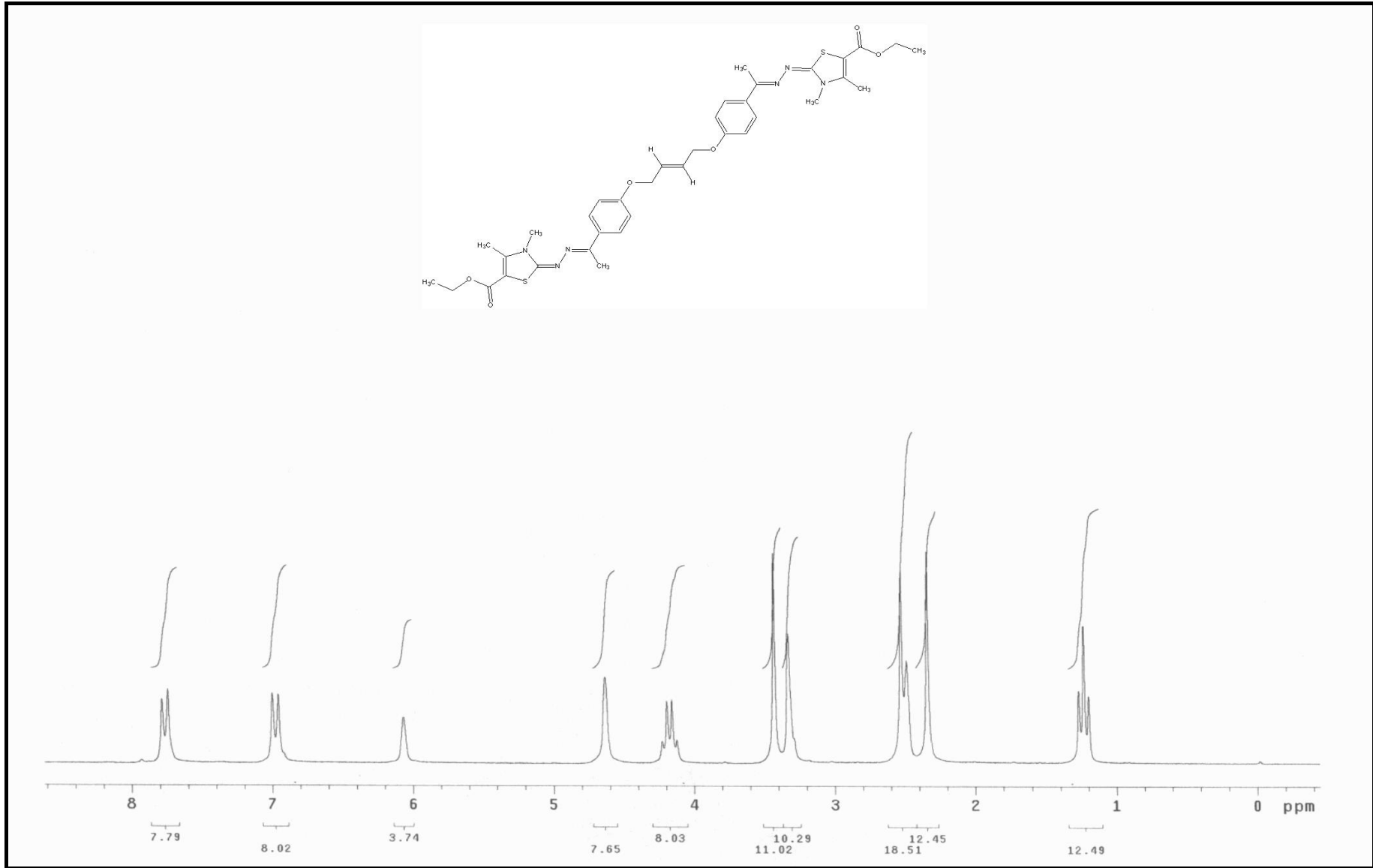


Ek Şekil 158. 138 nolu bileşiğin Kütle spektrumu

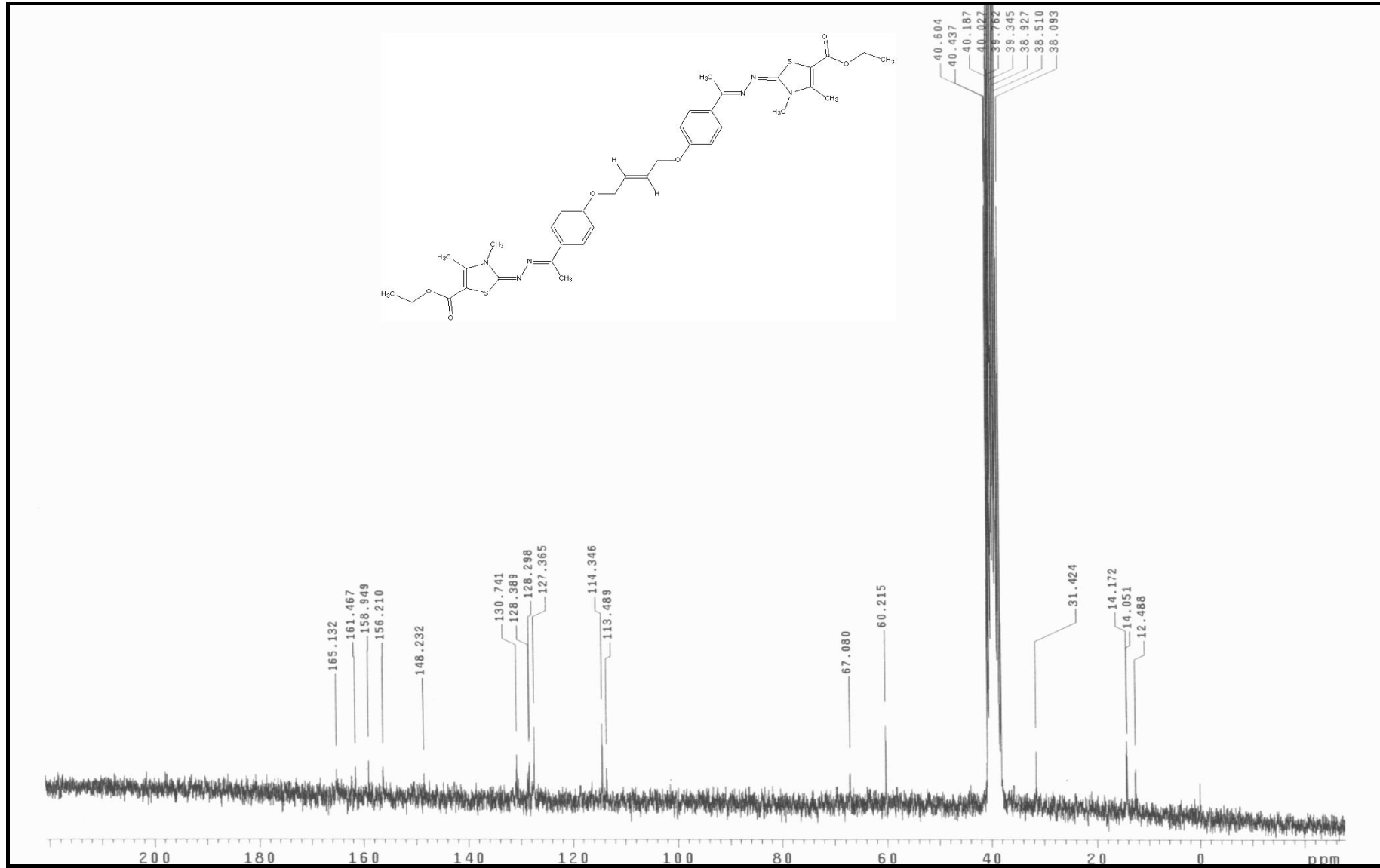




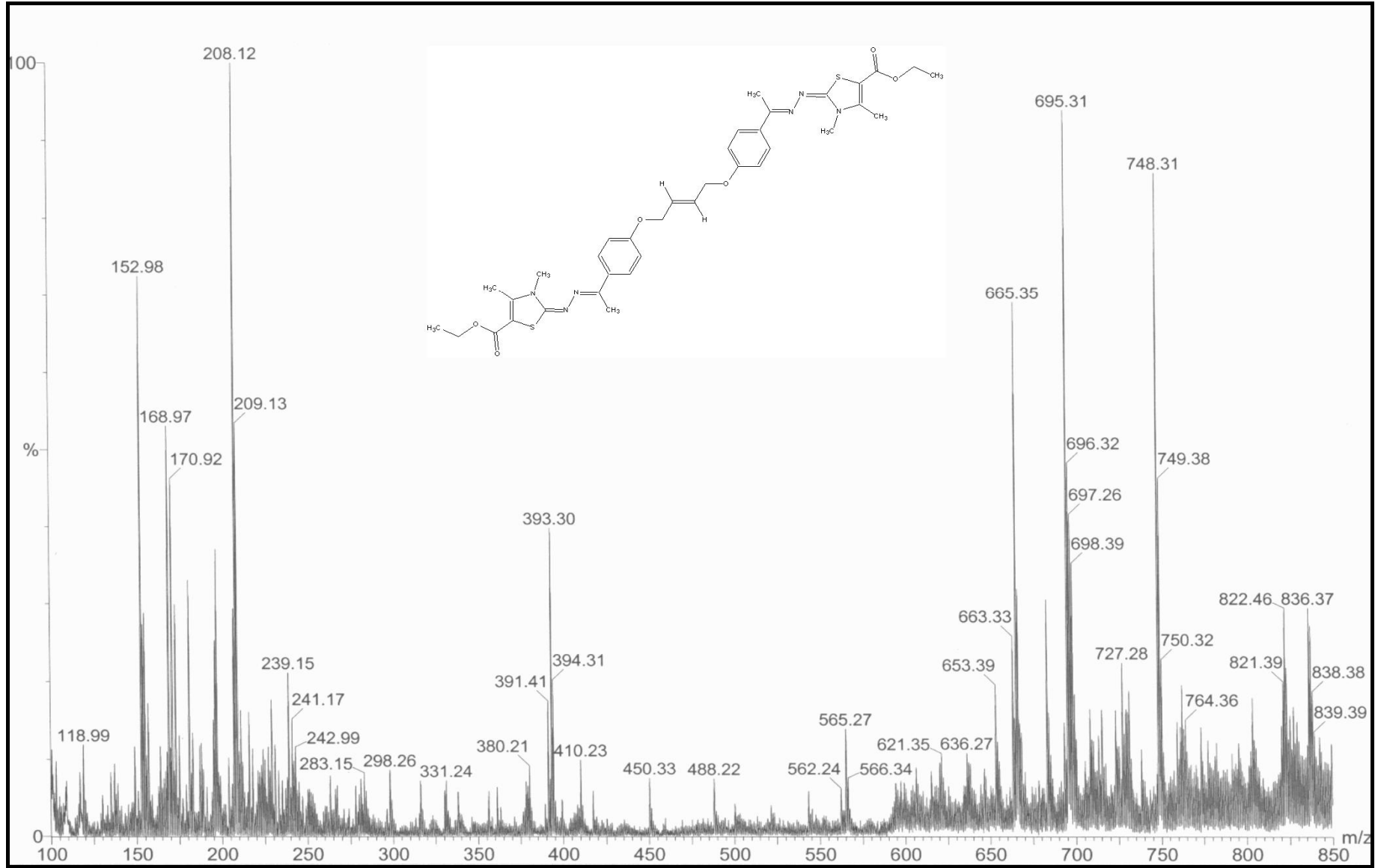
Ek Şekil 159. 139 nolu bileşiğin IR spektrumu



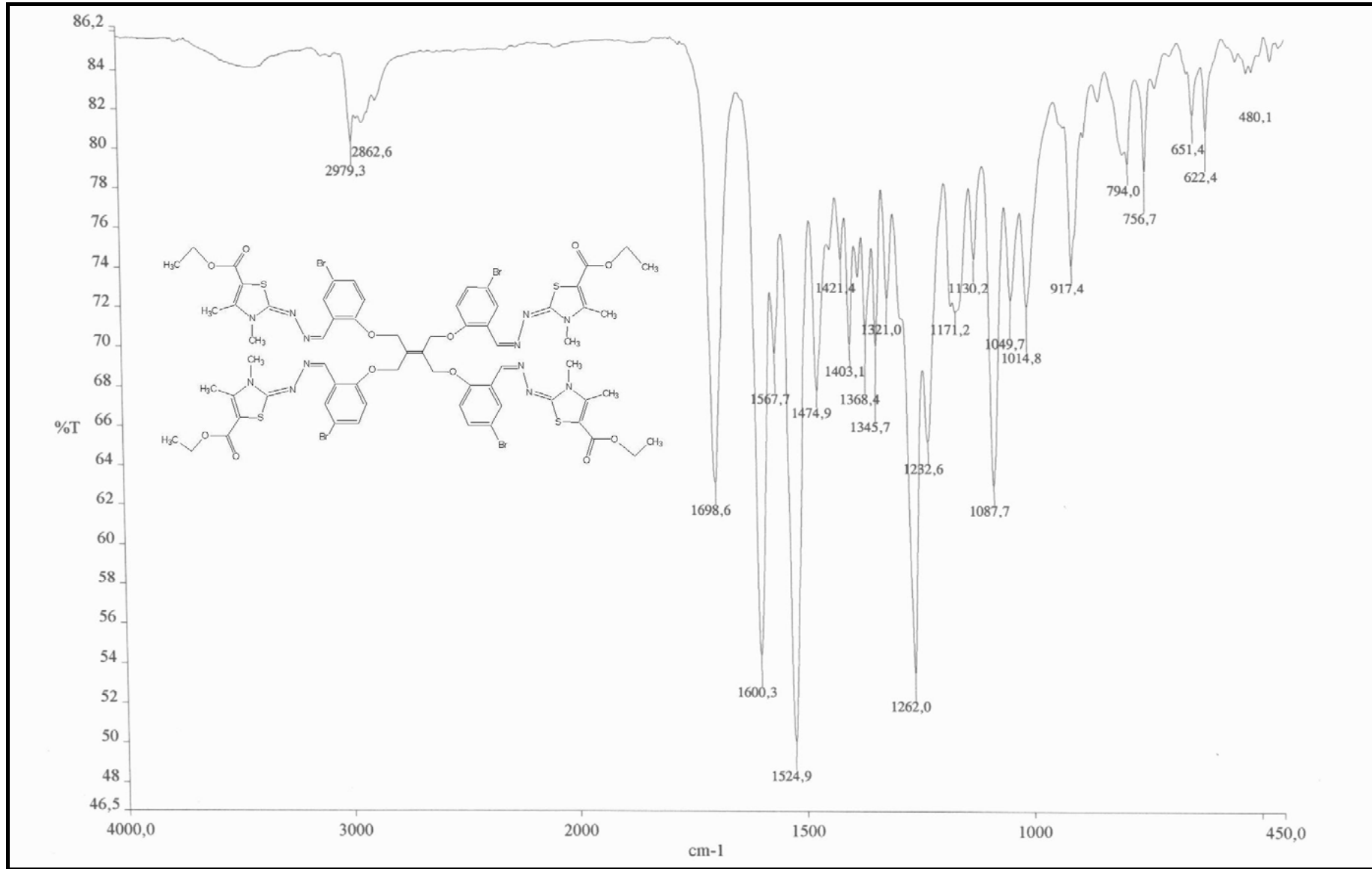
Ek Şekil 160. 139 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



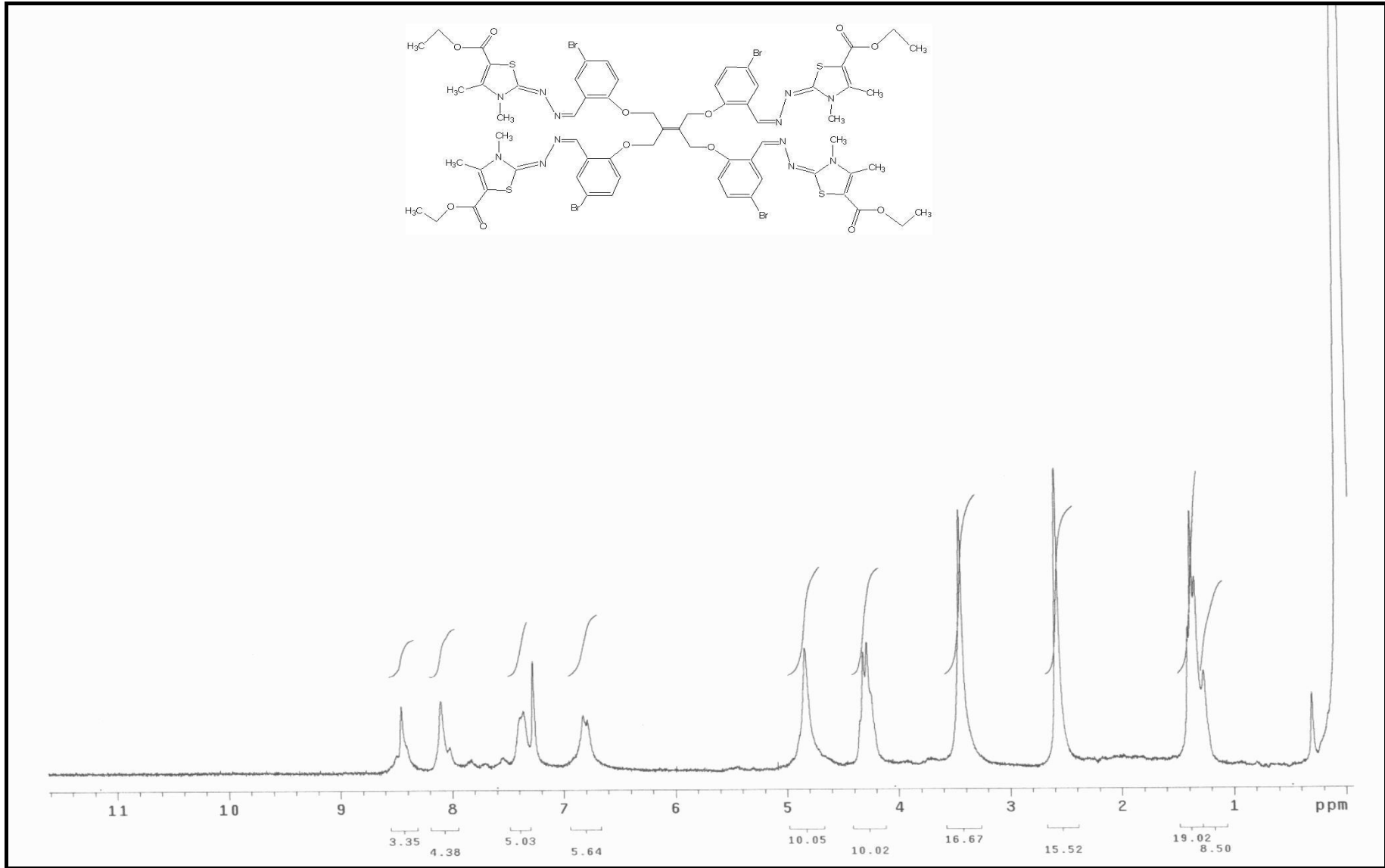
Ek Şekil 161. 139 nolu bileşğin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu



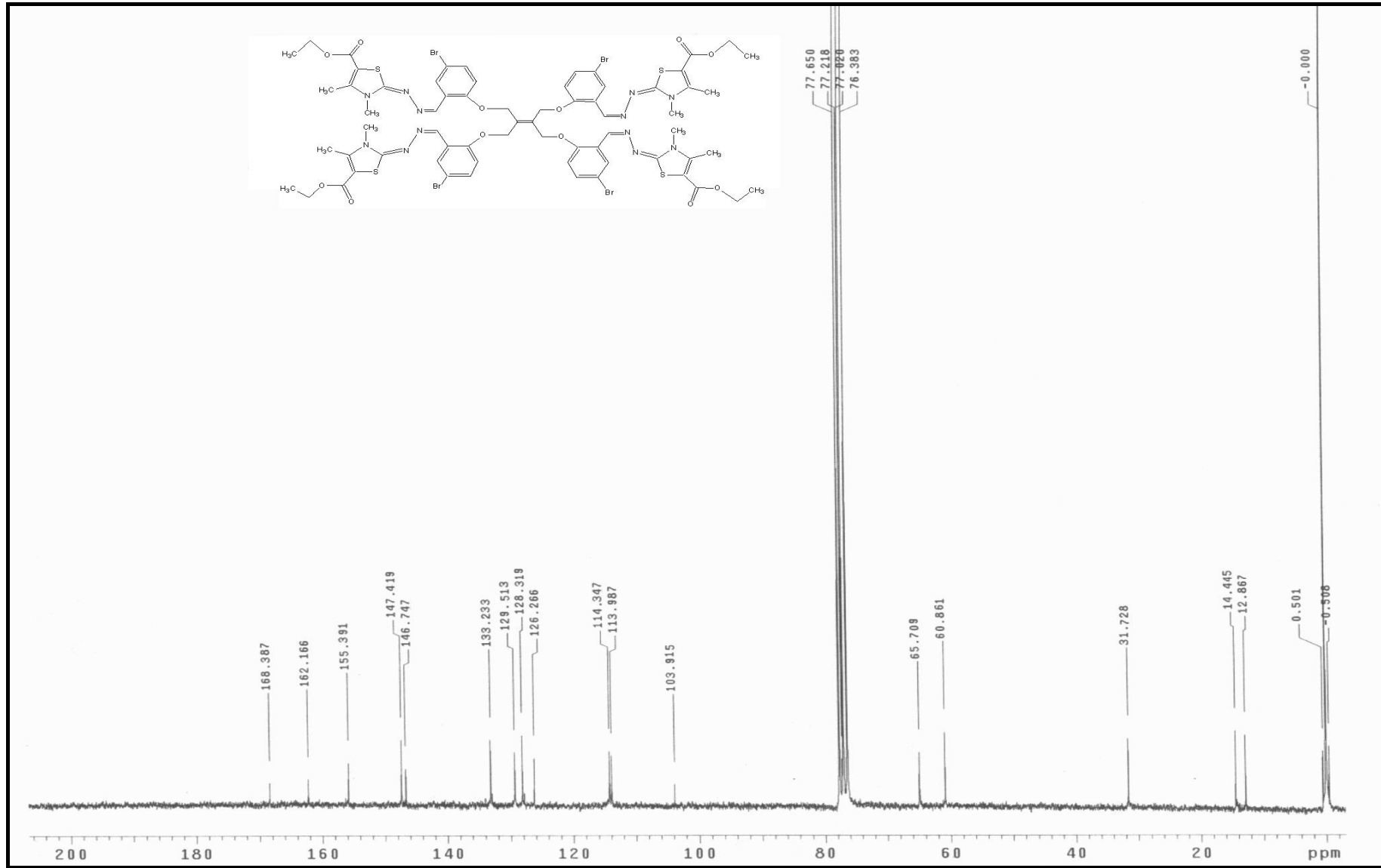
Ek Şekil 162. 139 nolu bileşiğin Kütle spektrumu



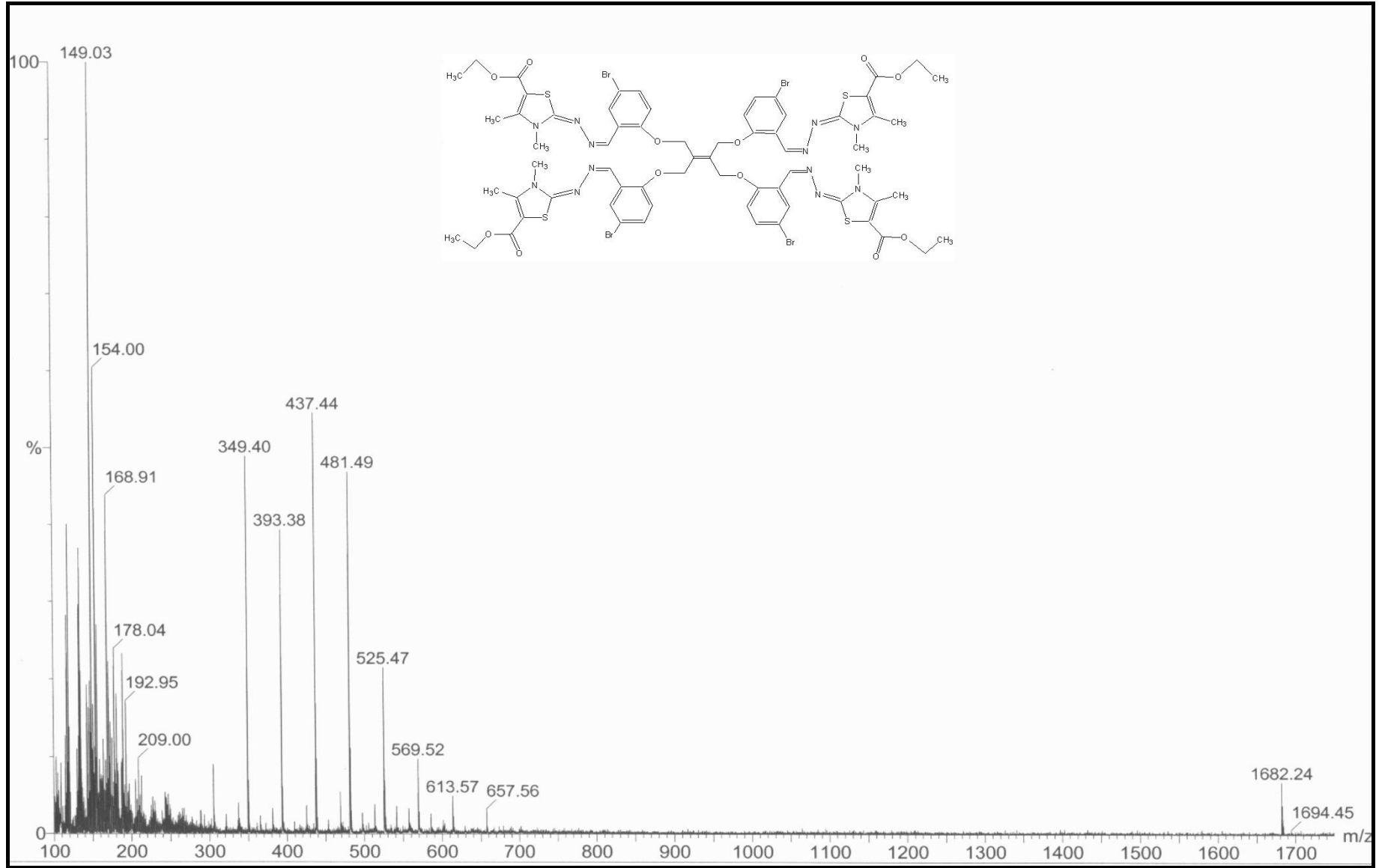
Ek Şekil 163 . 141 nolu bileşiğin IR spektrumu



Ek Şekil 164. 141 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

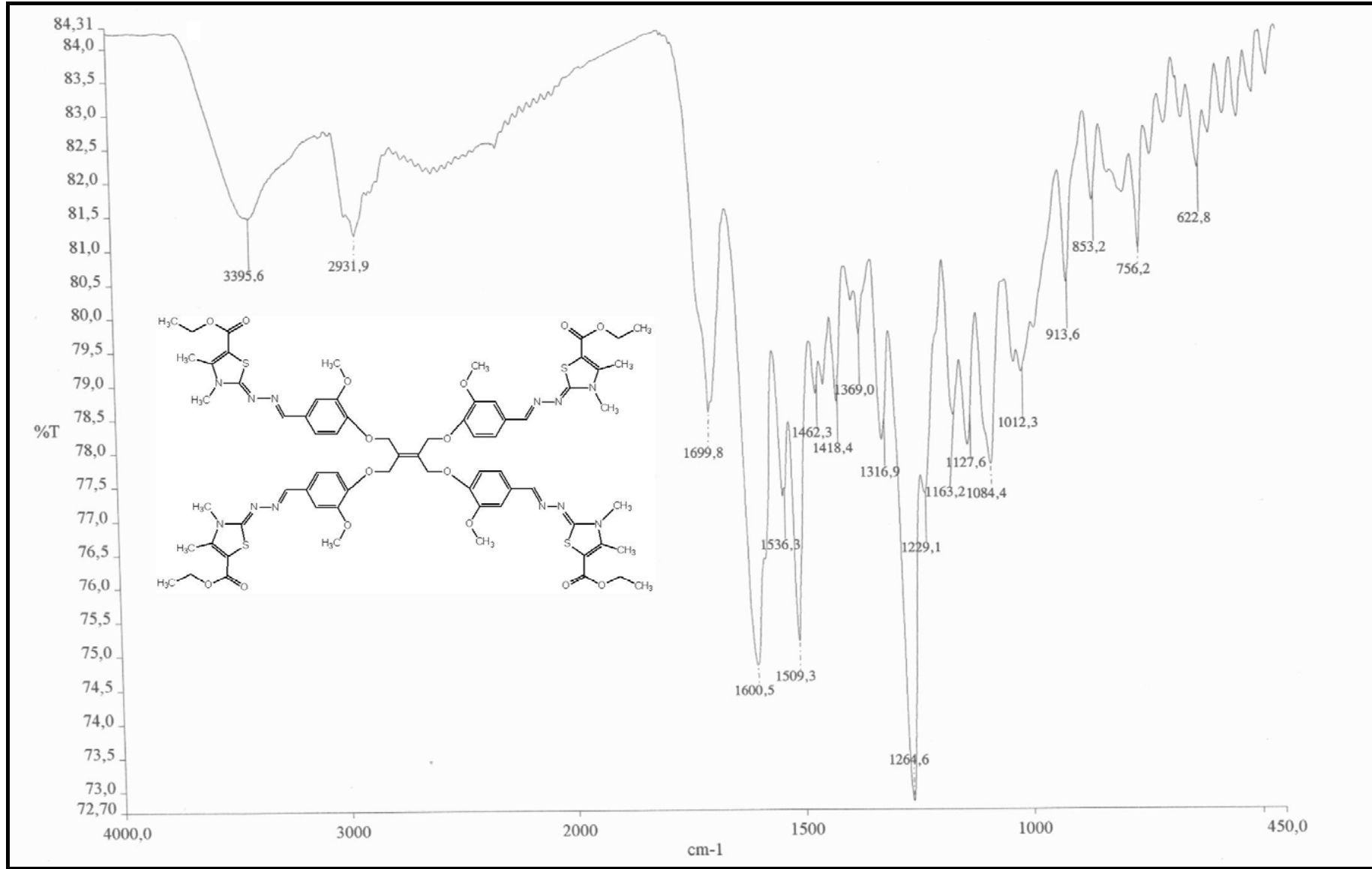


Ek Şekil 165. 141 nolu bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



Ek Şekil 166. 141 nolu bileşiğin Kütle spektrumu

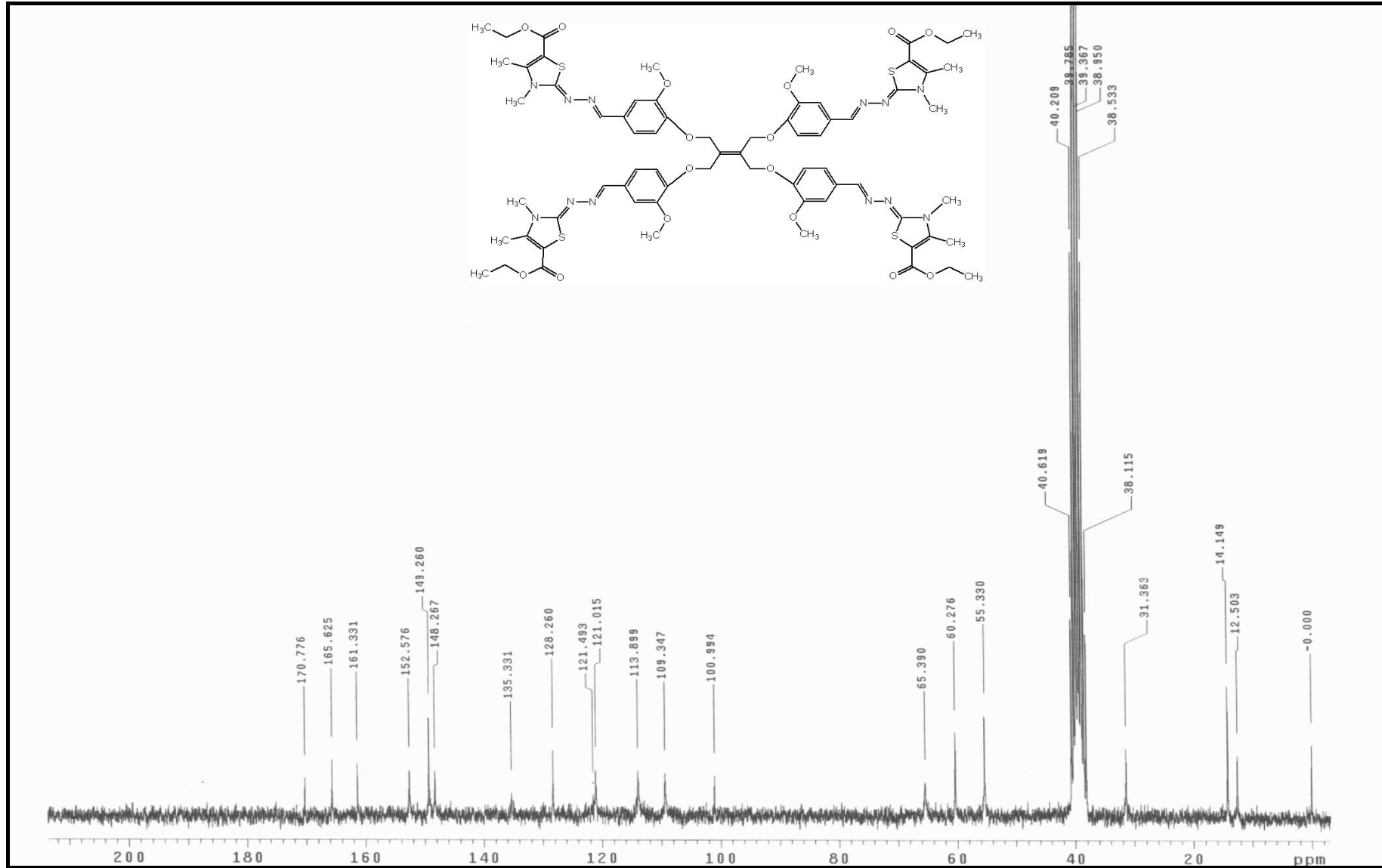




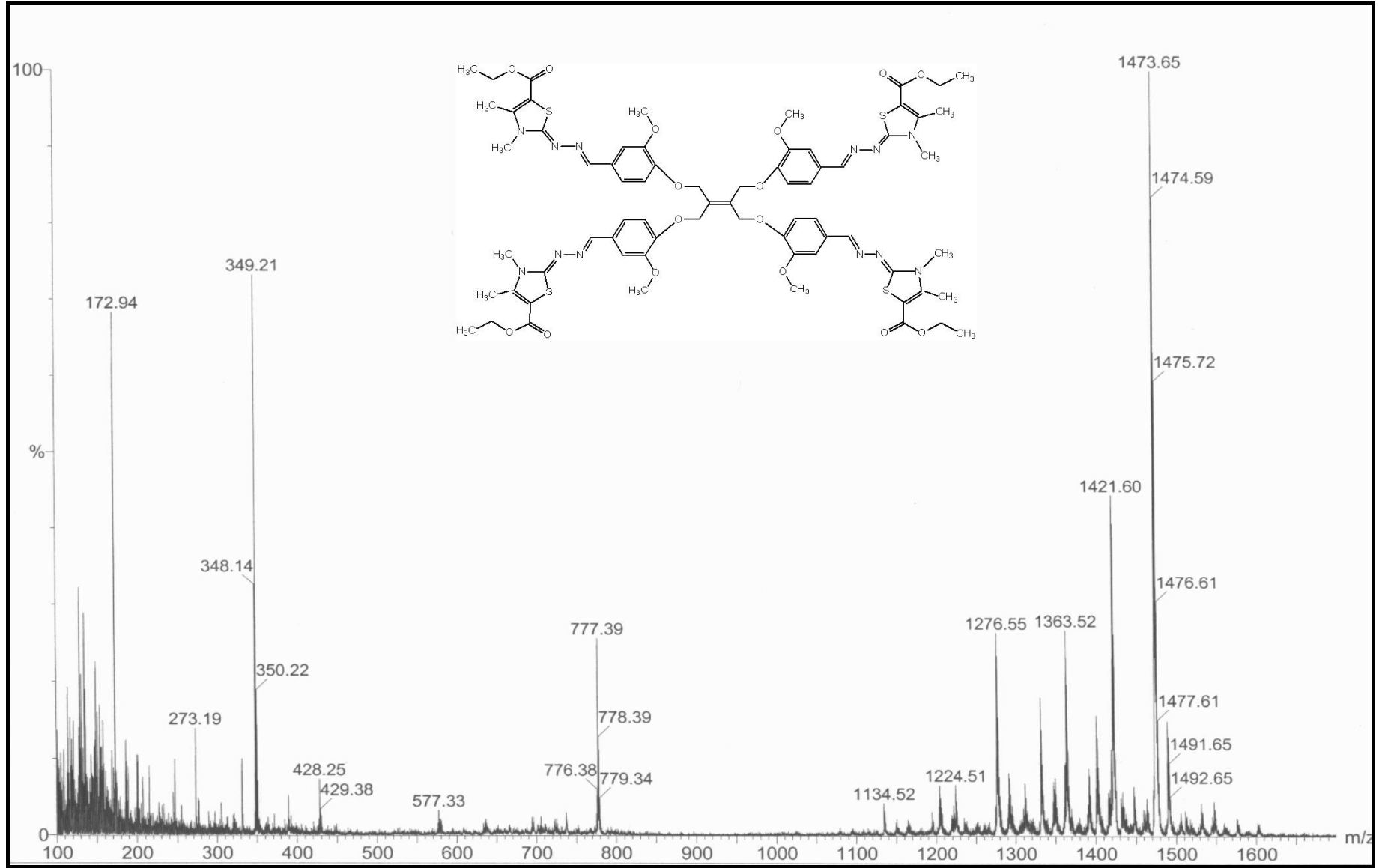
Ek Şekil 167. 142 nolu bileşiğin IR spektrumu



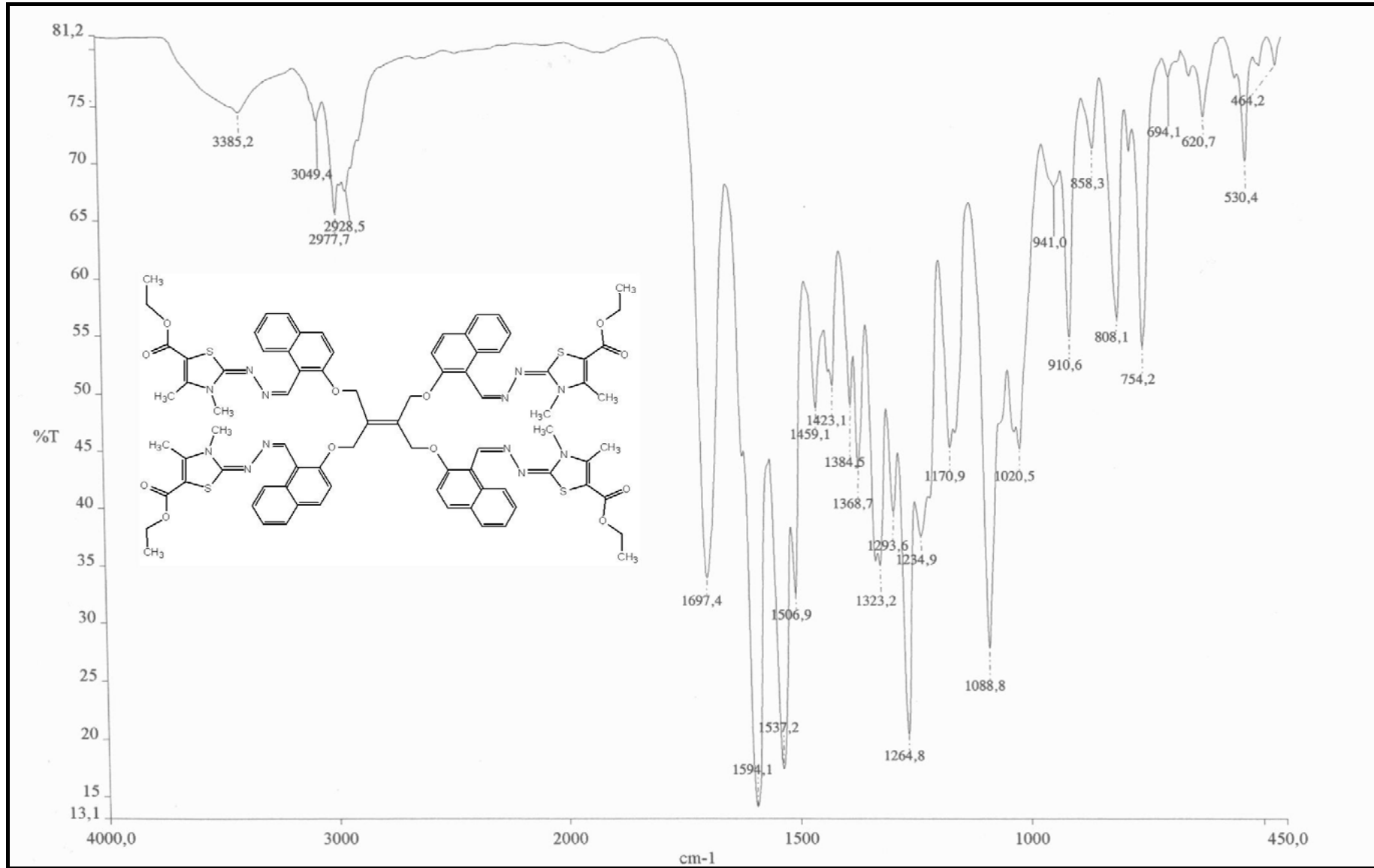




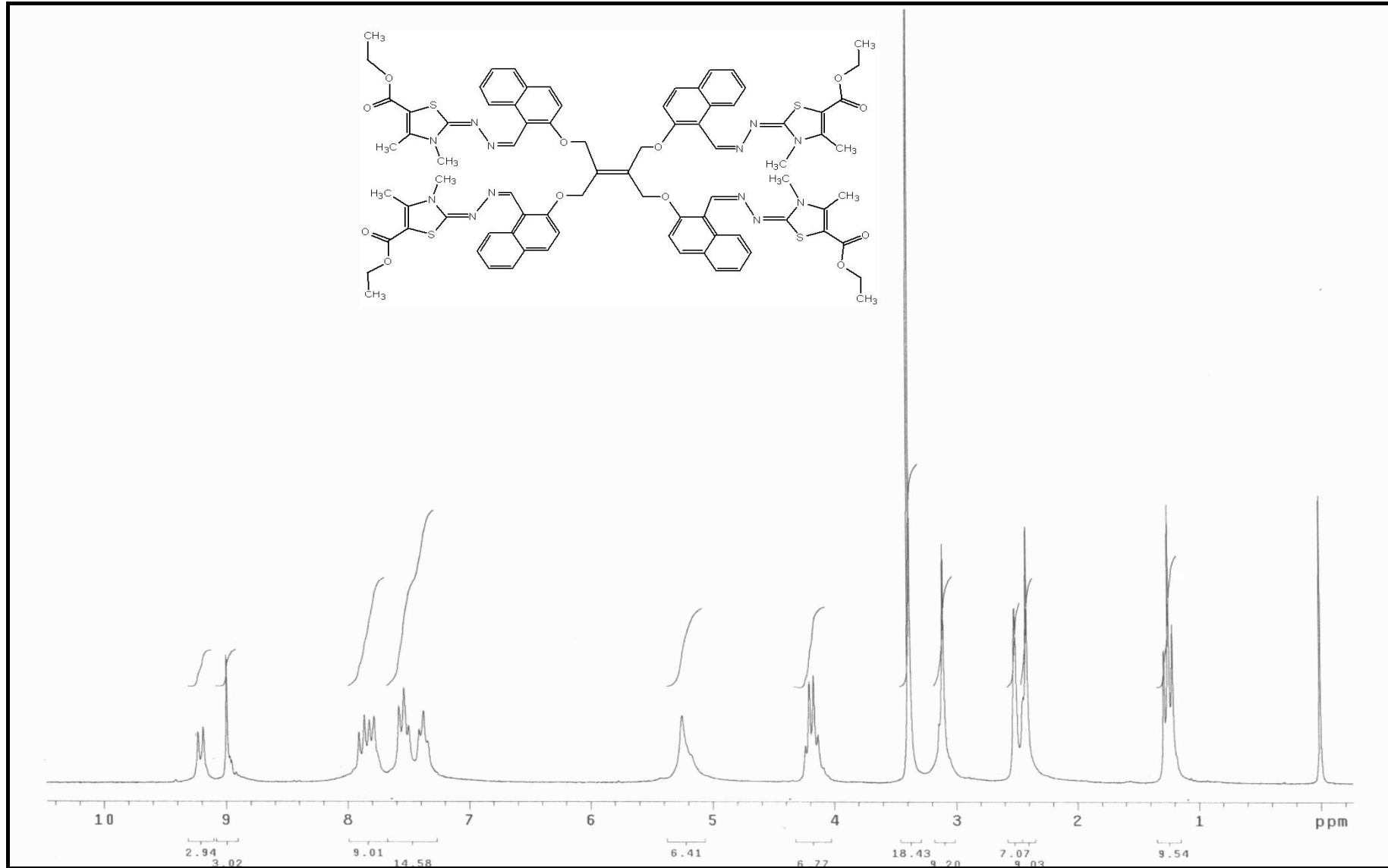
Ek Şekil 170. 142 nolu bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



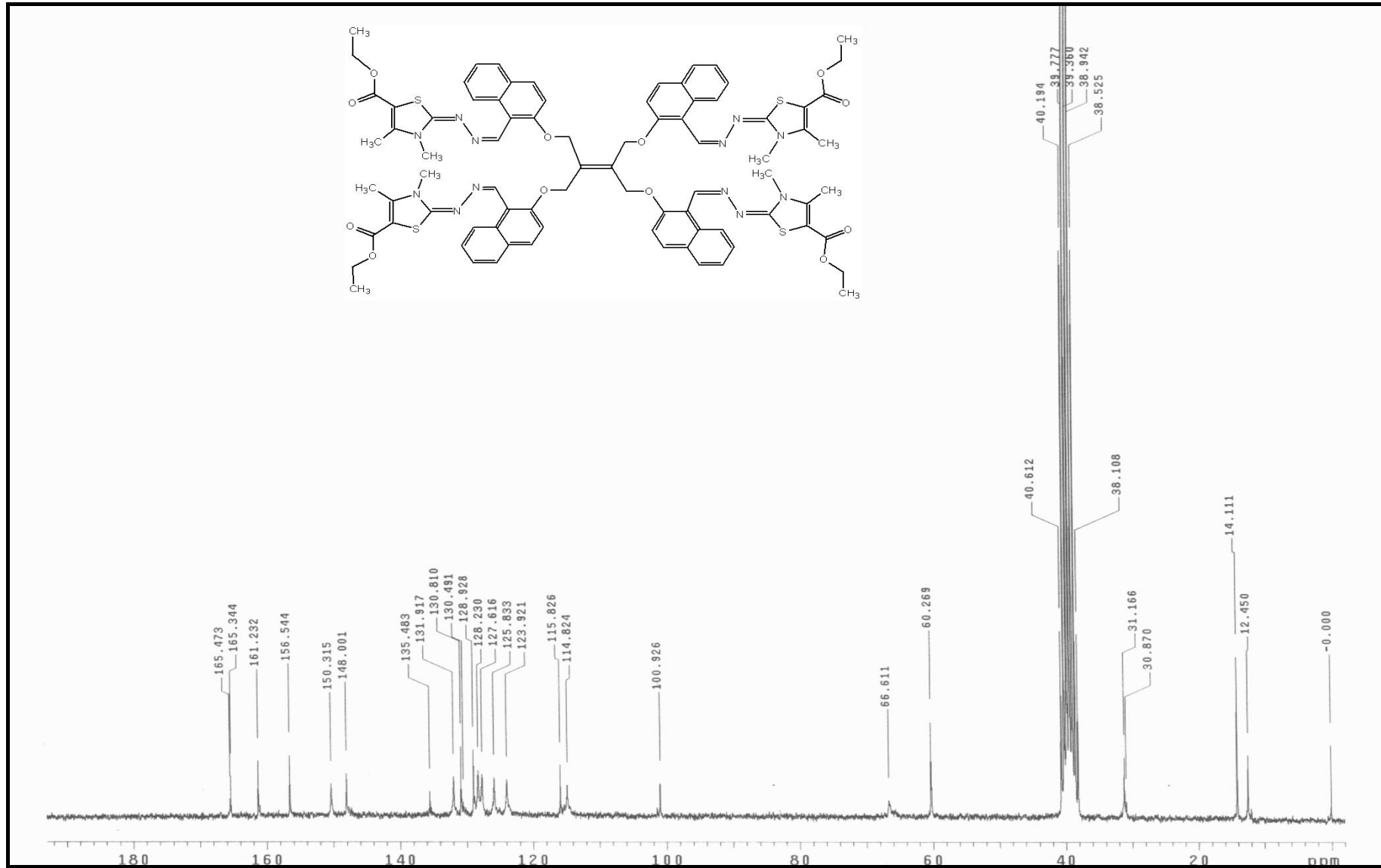
Ek Şekil 171. 142 nolu bileşiğin Kütle spektrumu



Ek Şekil 172. 143 nolu bileşiğin IR spektrumu

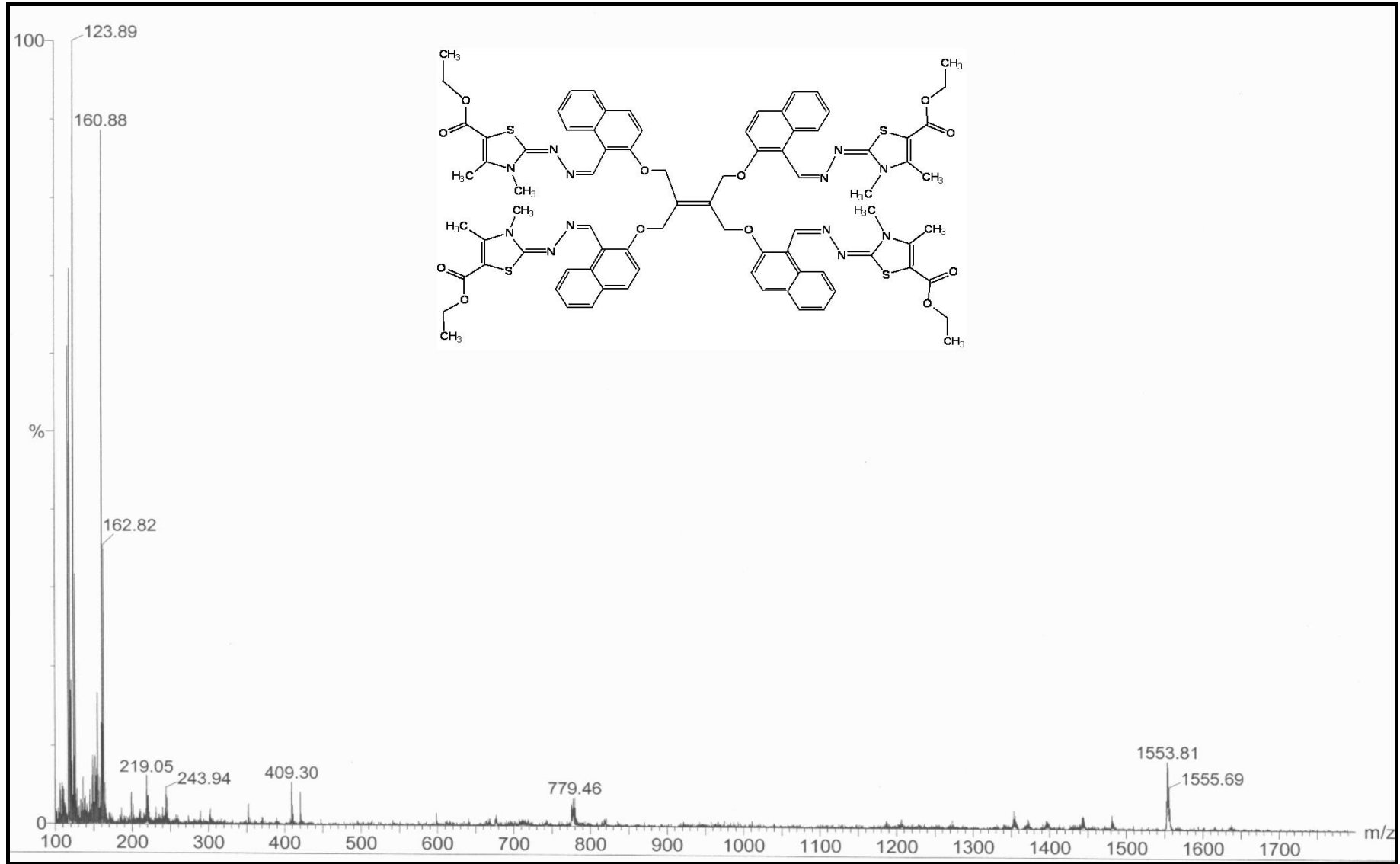


Ek Şekil 173. 143 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

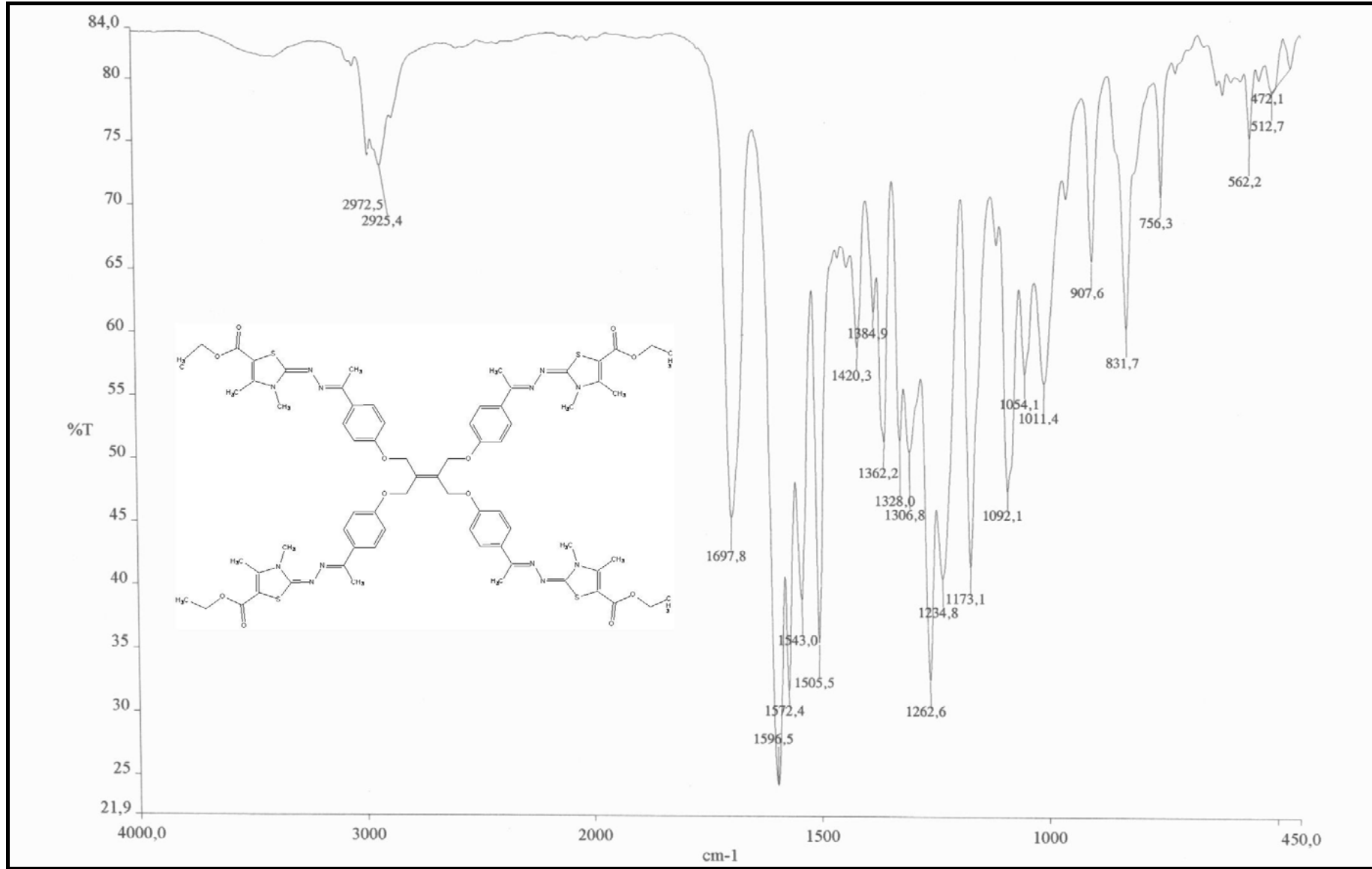


Ek Şekil 174. 143 nolu bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

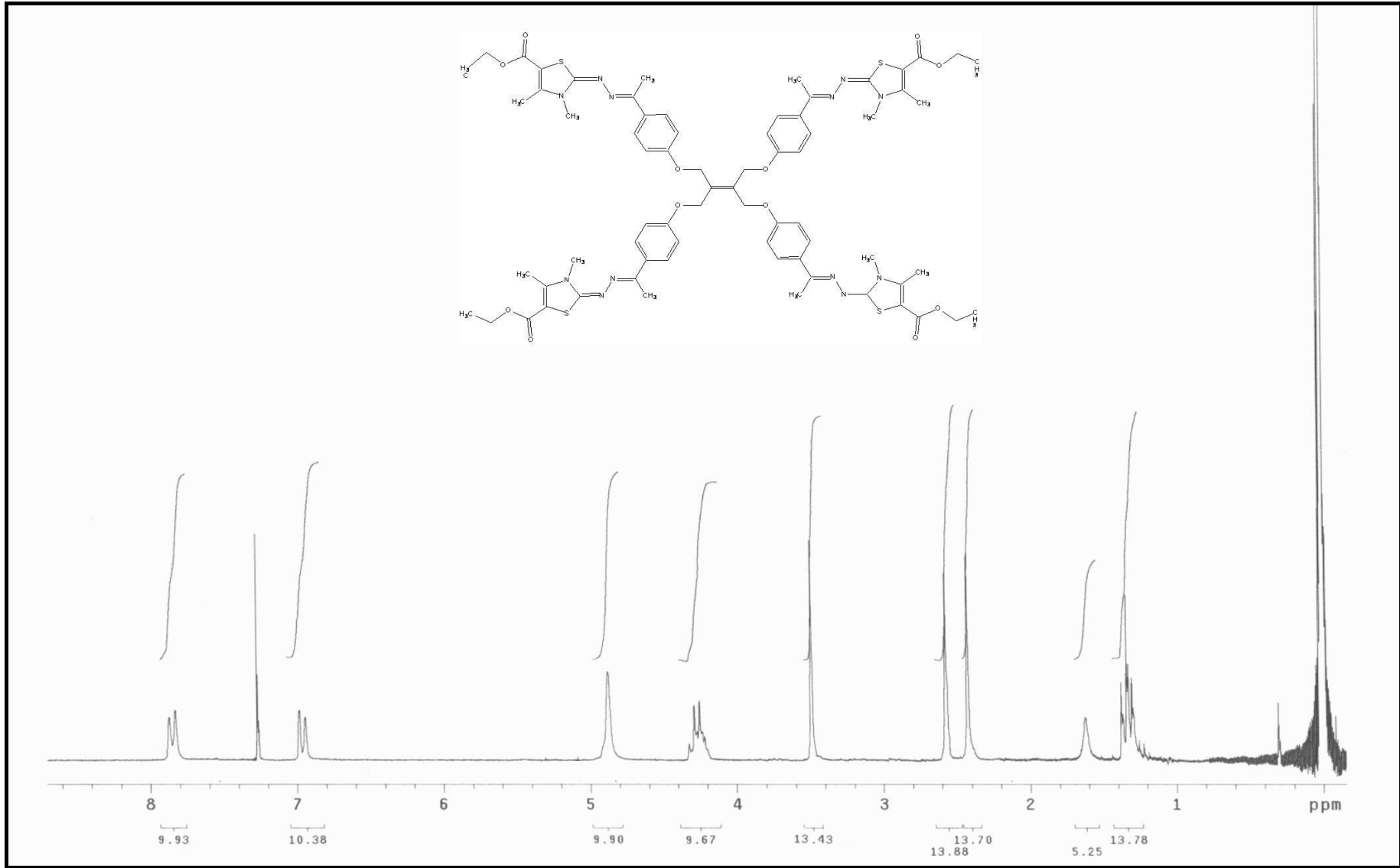




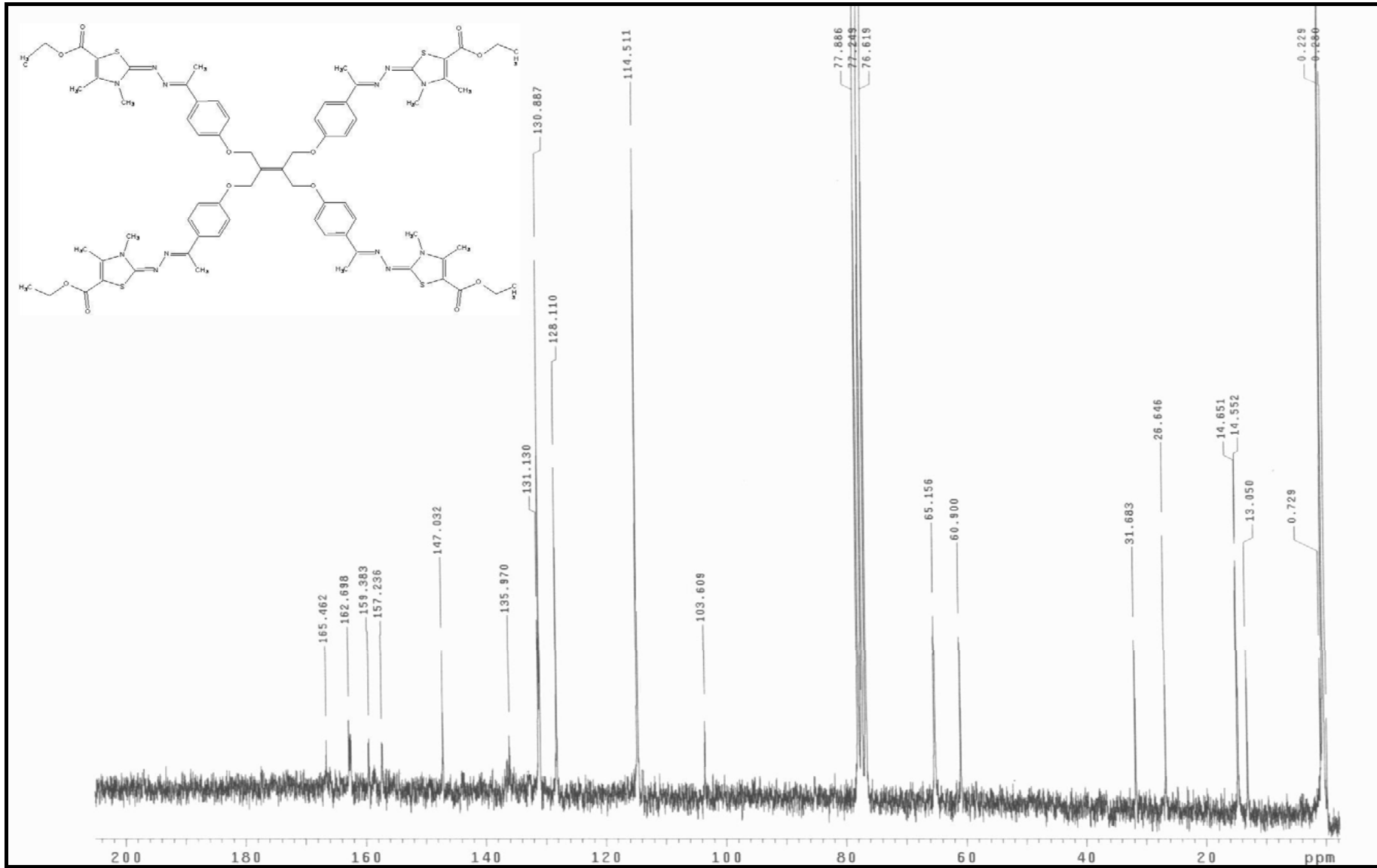
Ek Şekil 175. 143 nolu bileşiğin Kütle spektrumu



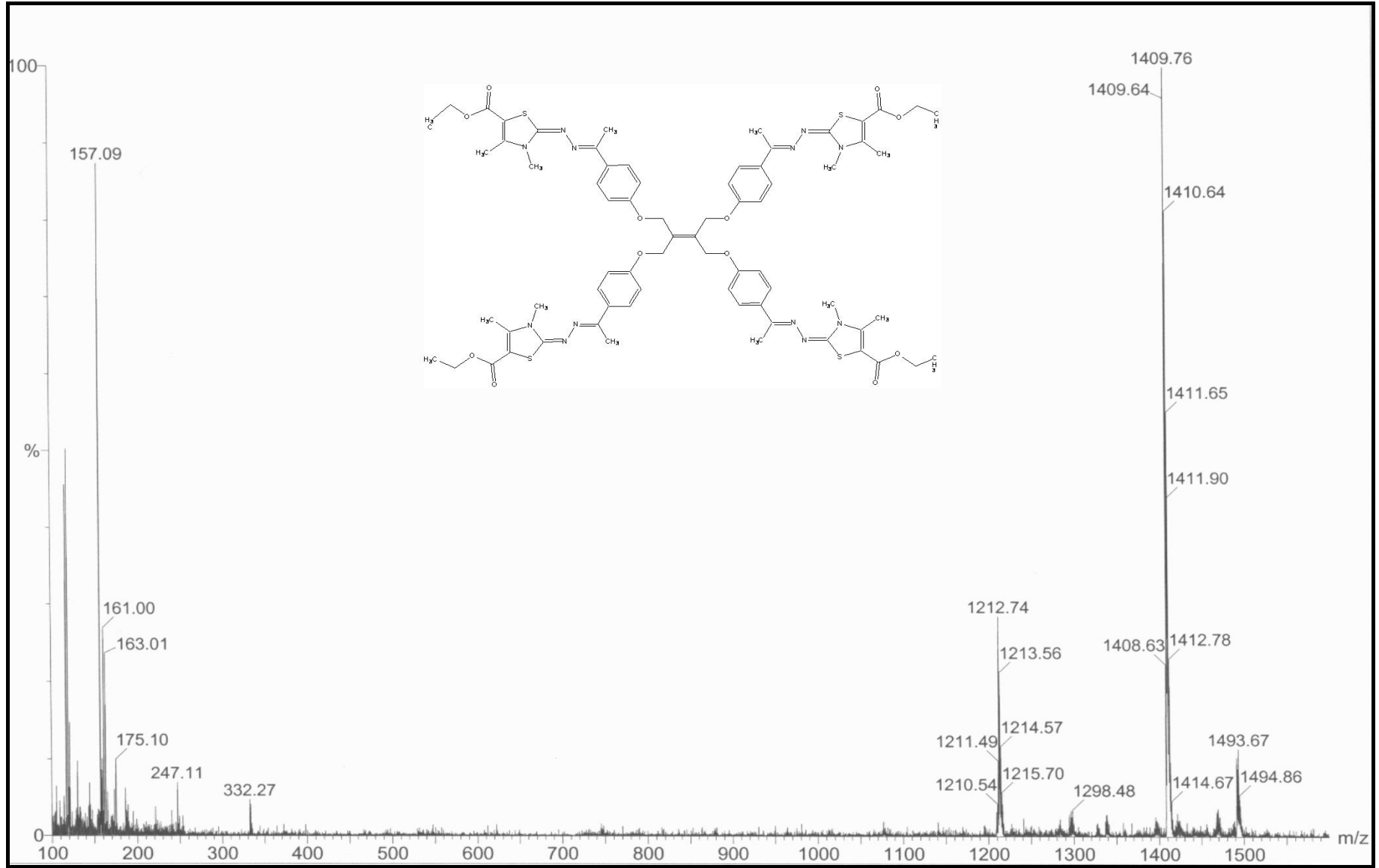
Ek Şekil 176. 144 nolu bileşiğin IR spektrumu



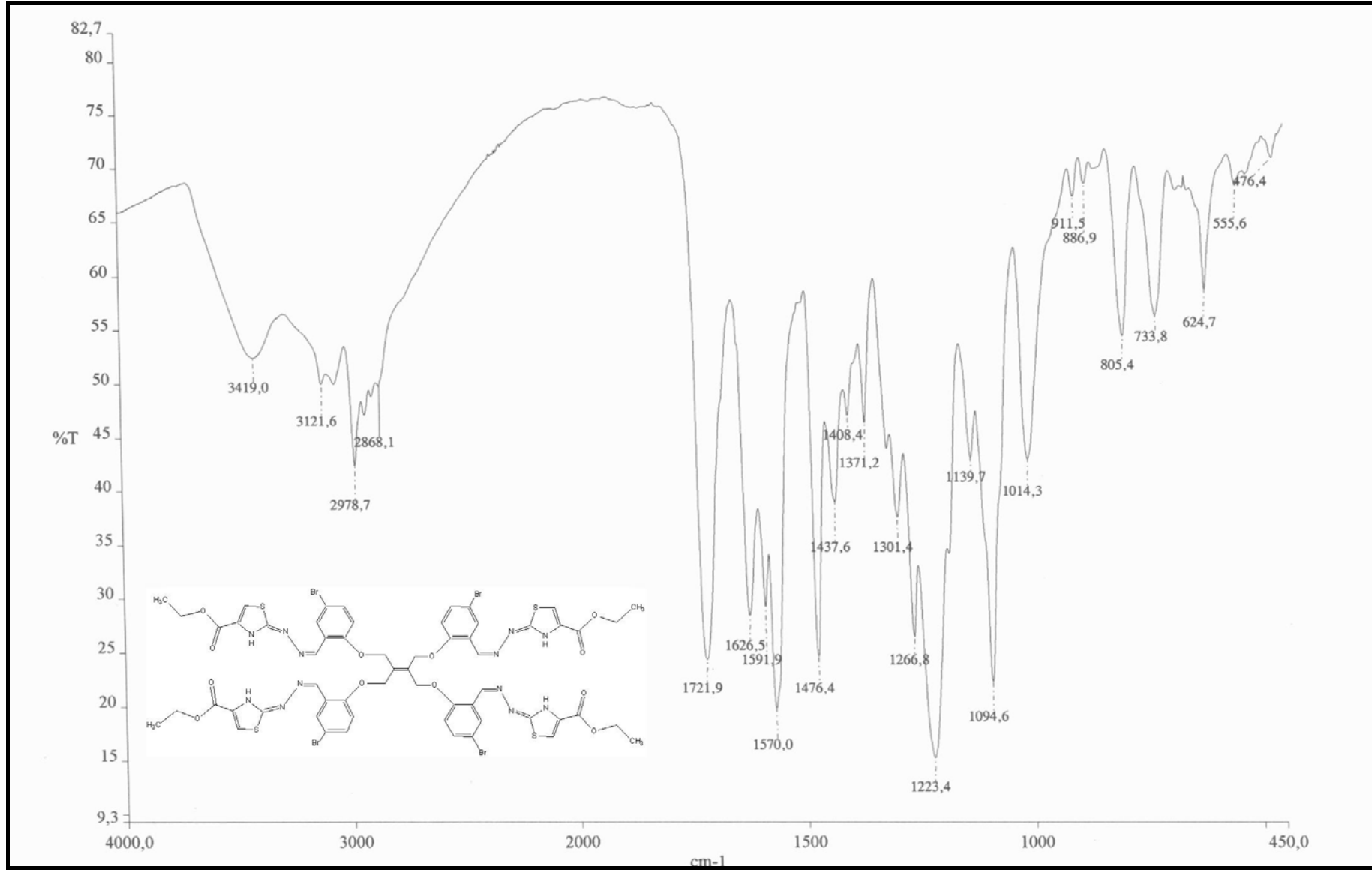
Ek Şekil 177. 144 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



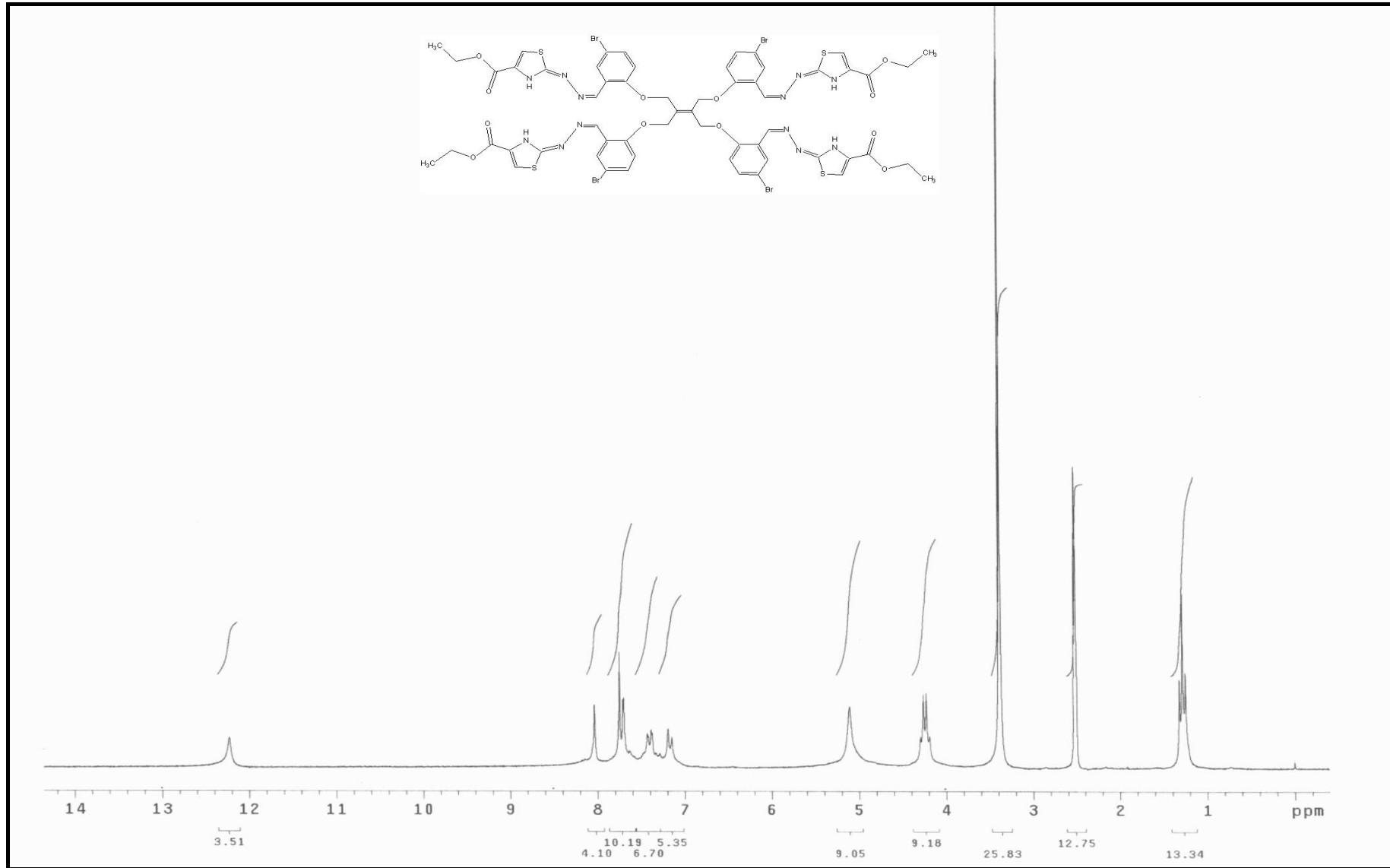
Ek Şekil 178. 144 nolu bileşğin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu



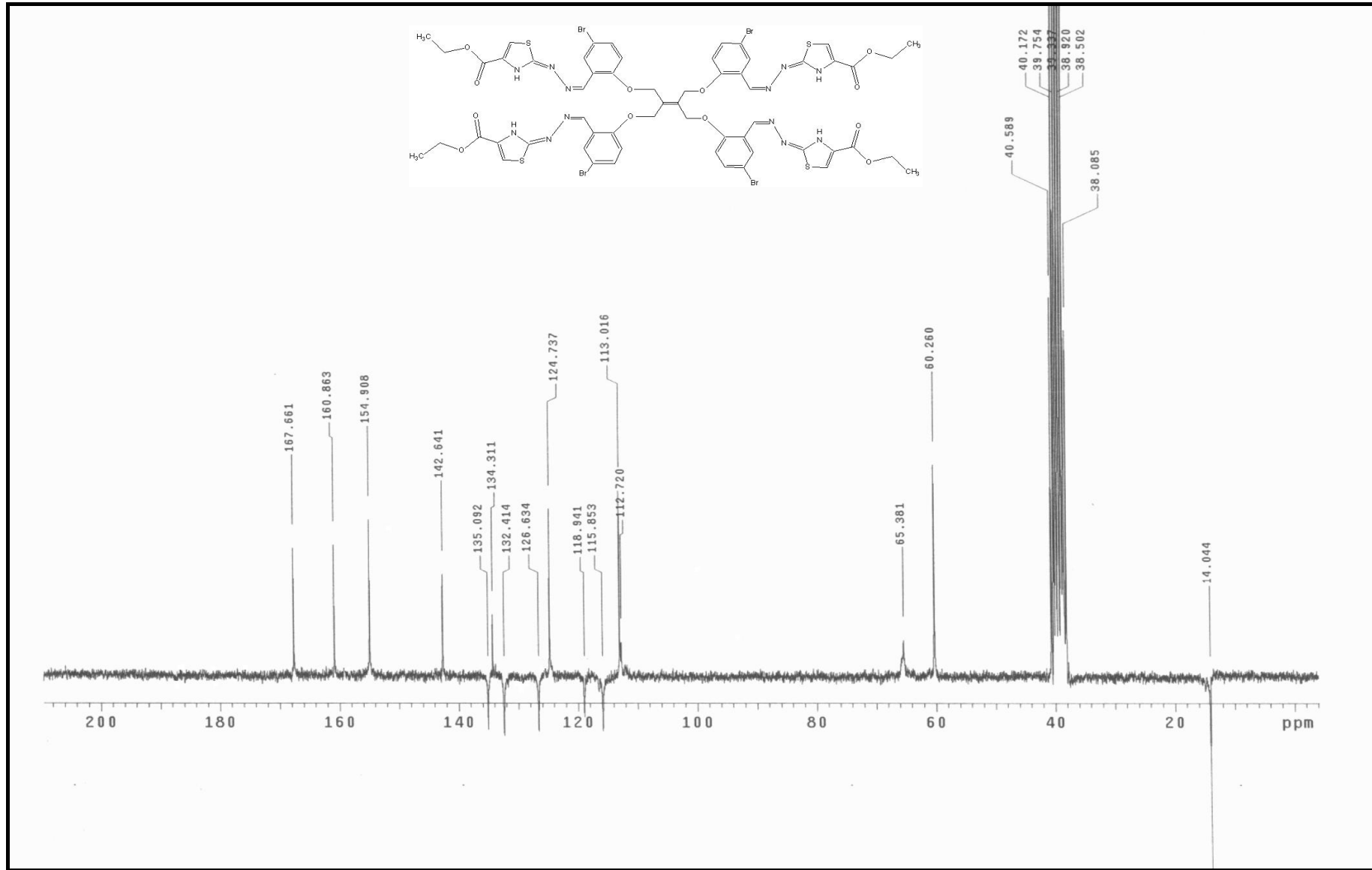
Ek Şekil 179. 144 nolu bileşiğin Kütle spektrumu



Ek Şekil 180. 145 nolu bileşimin IR spektrumu

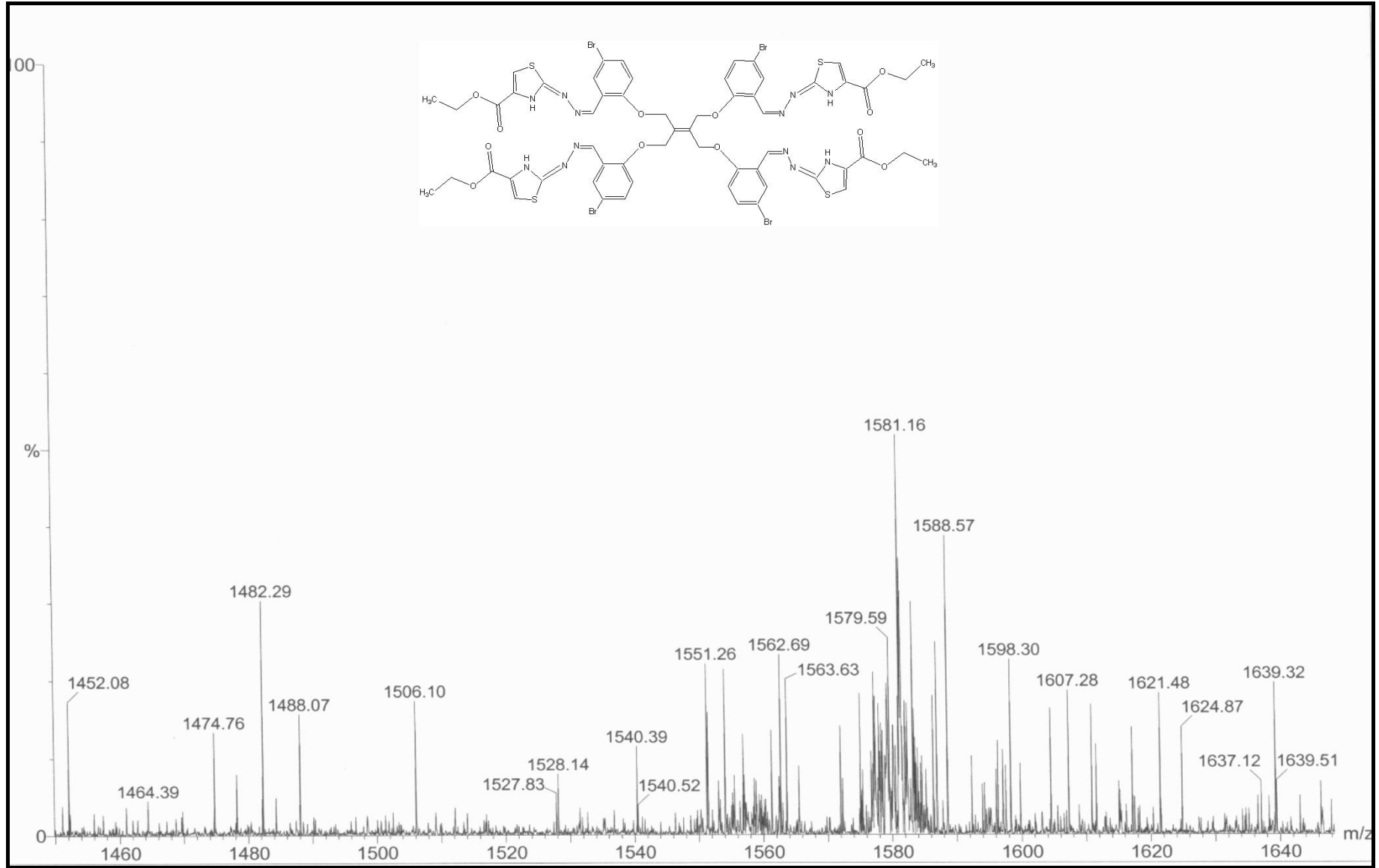


Ek Şekil 181. 145 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

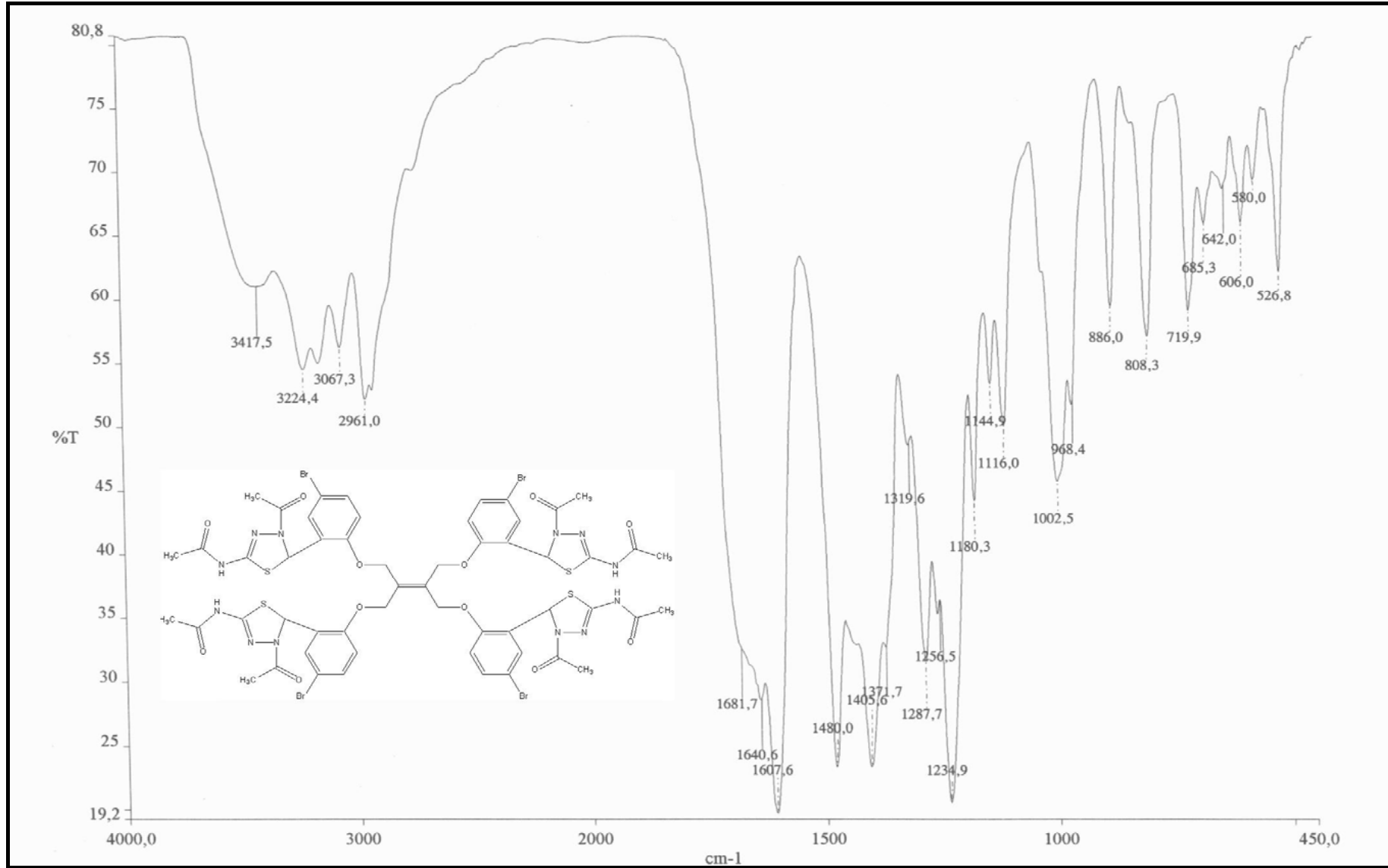


Ek Şekil 182. 145 nolu bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR (APT) spektrumu

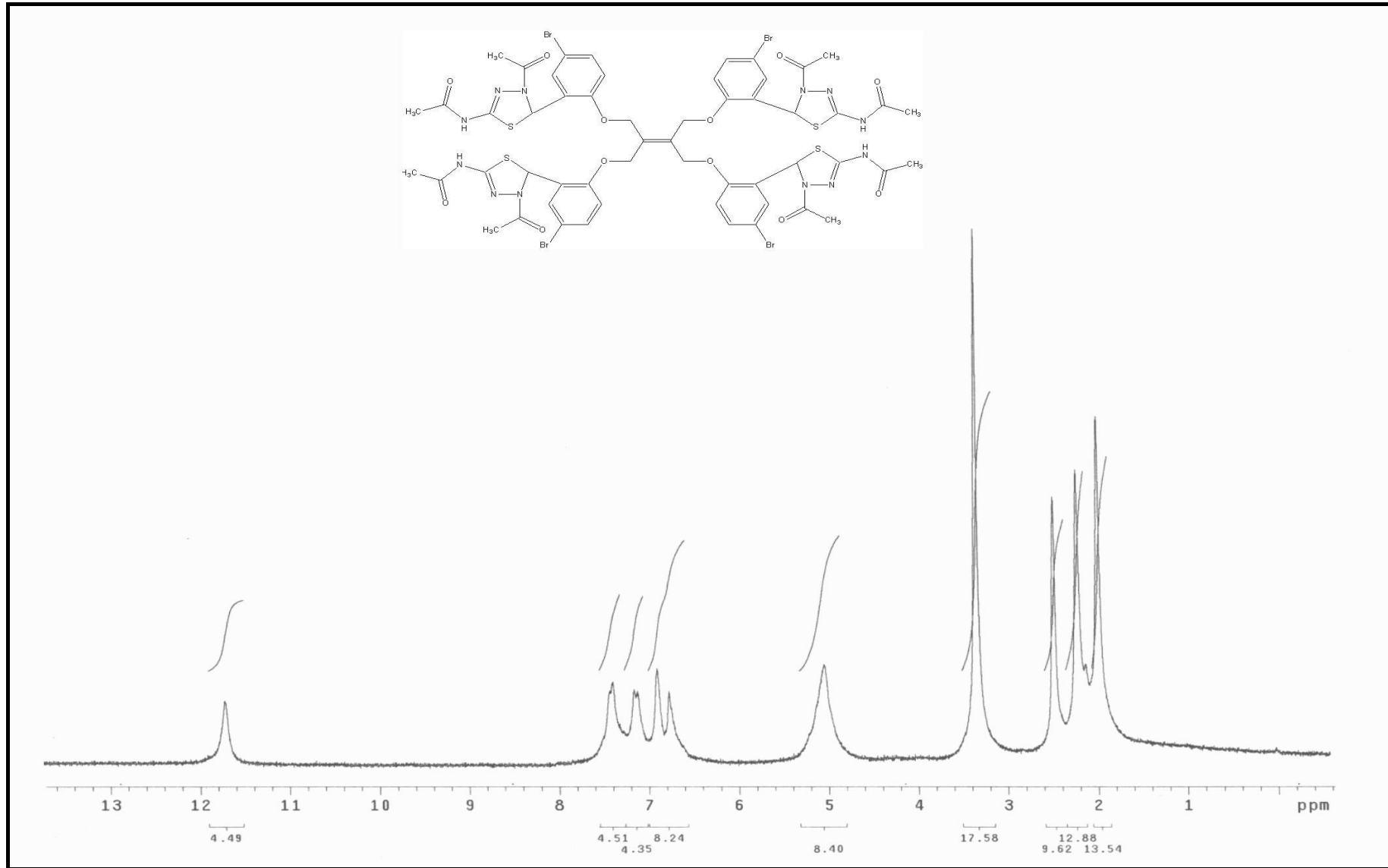




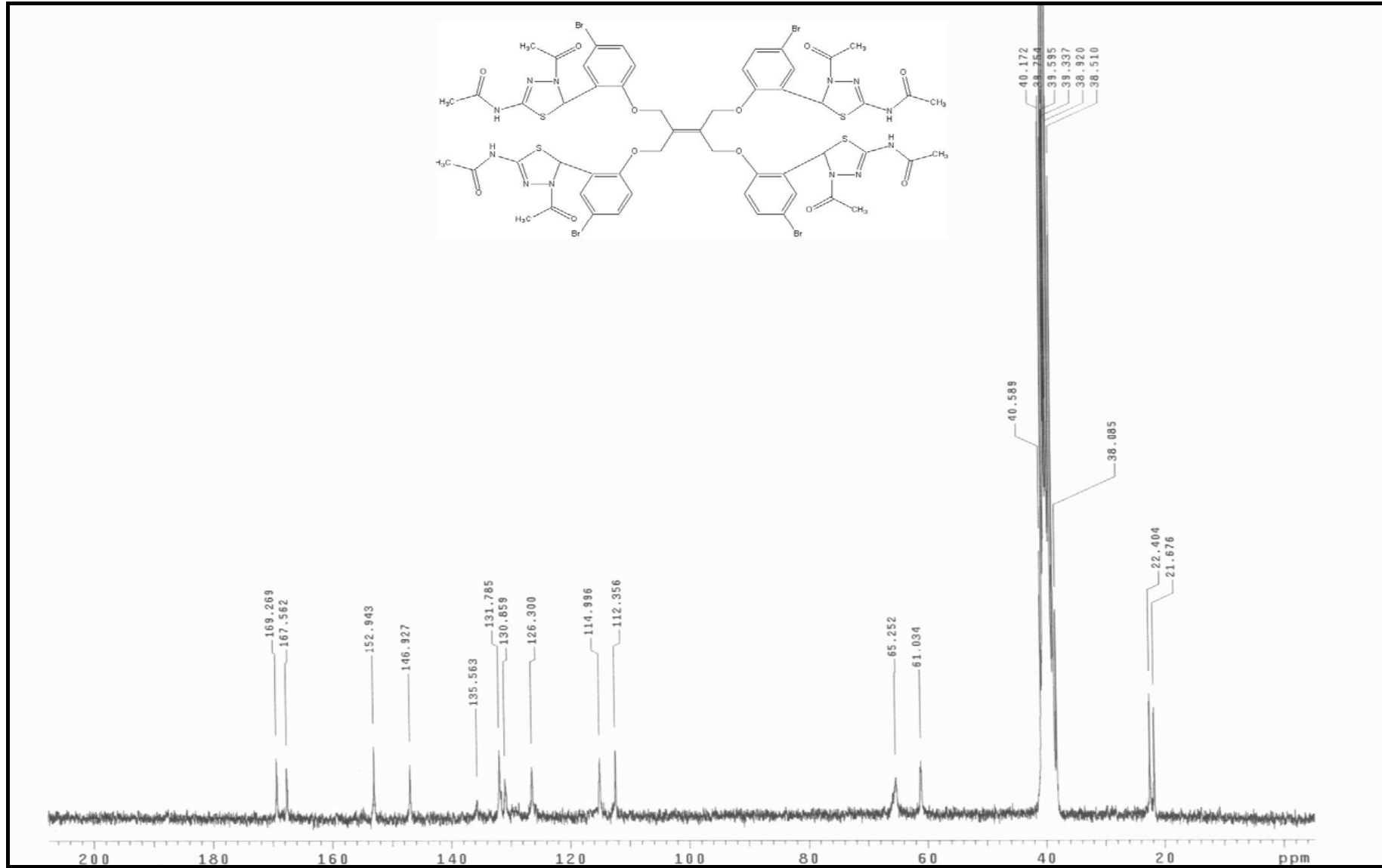
Ek Şekil 183. 145 nolu bileşiğin Kütle spektrumu



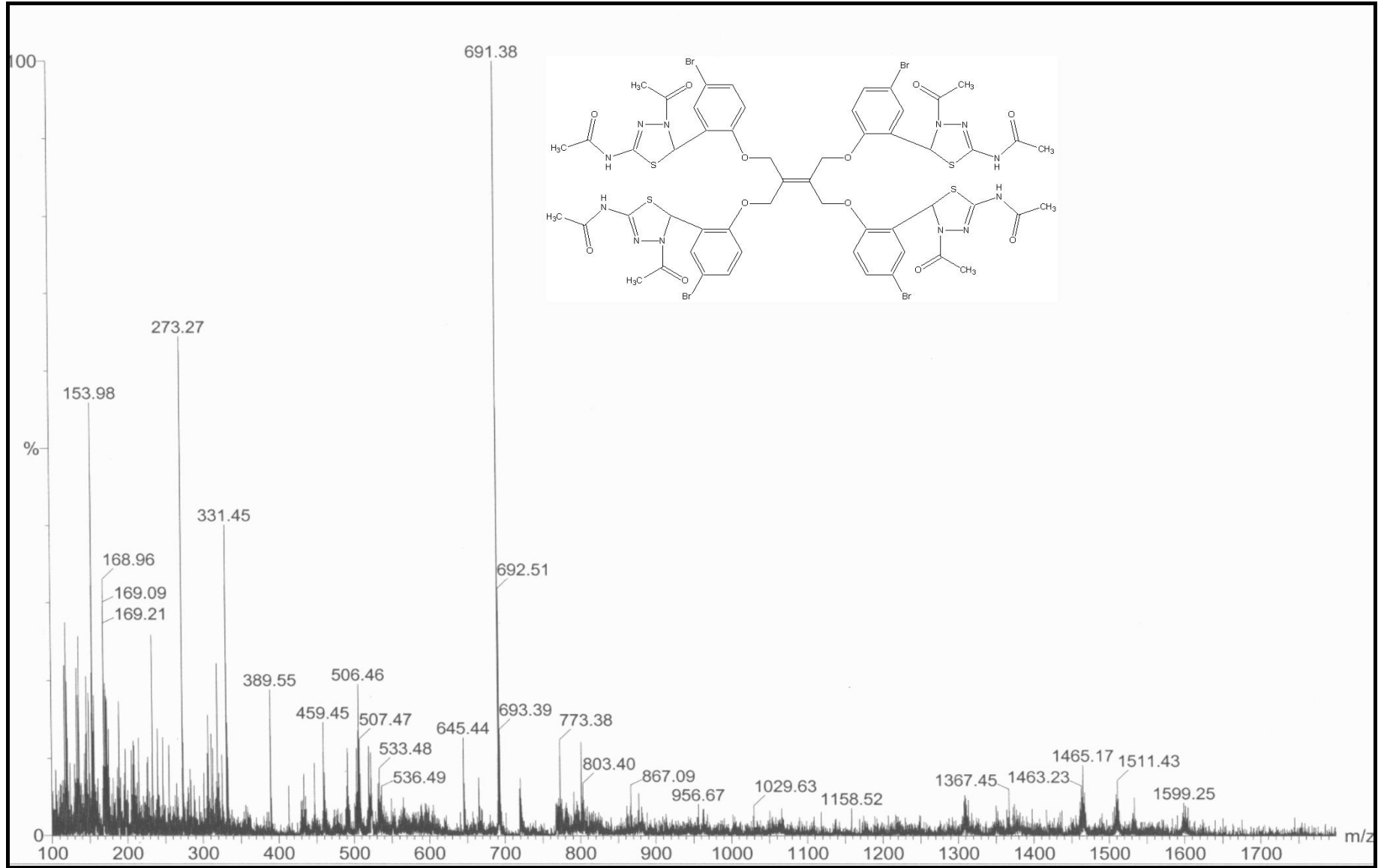
Ek Şekil 184. 149 nolu bileşiğin IR spektrumu



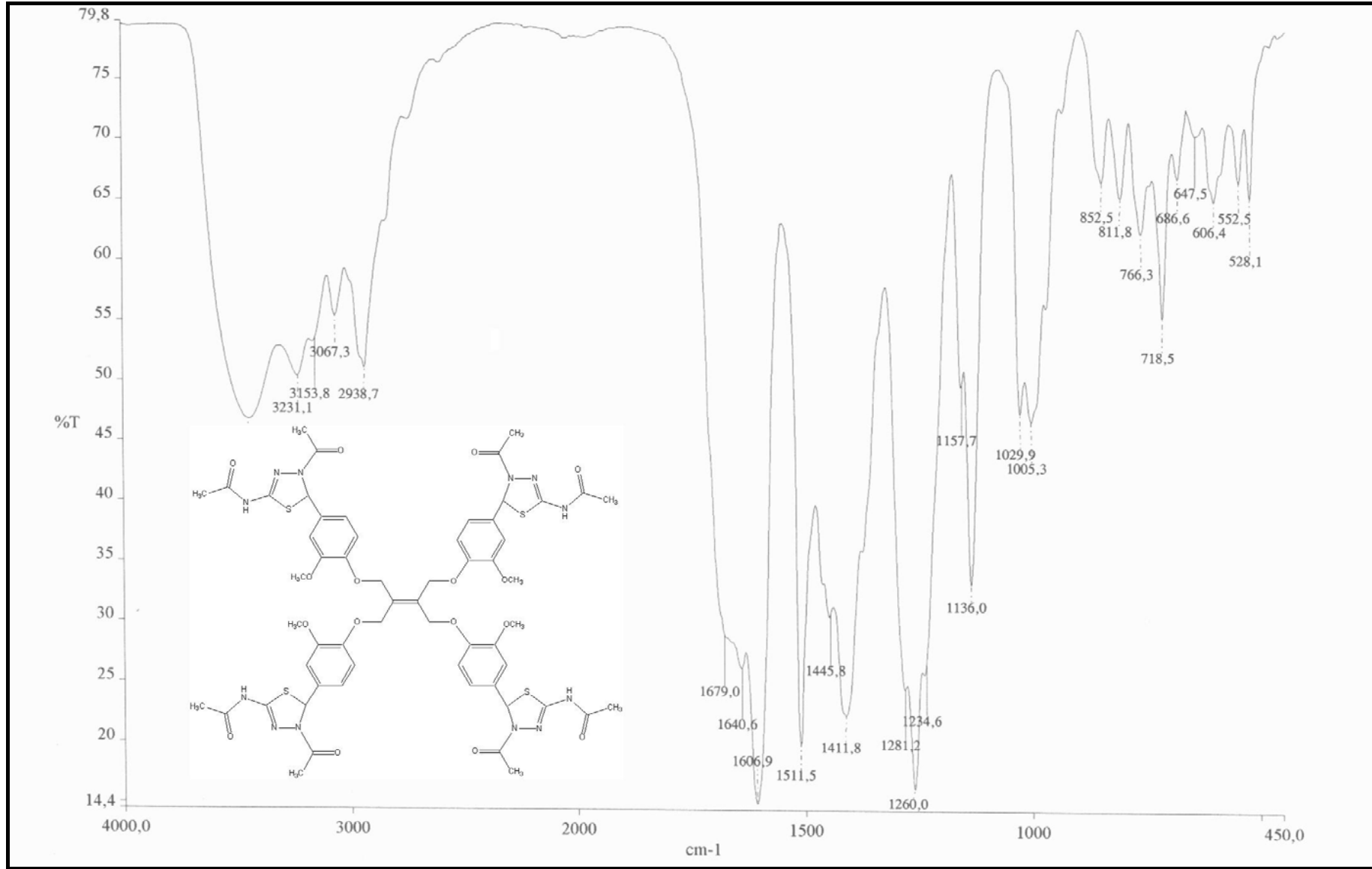
Ek Şekil 185. 149 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



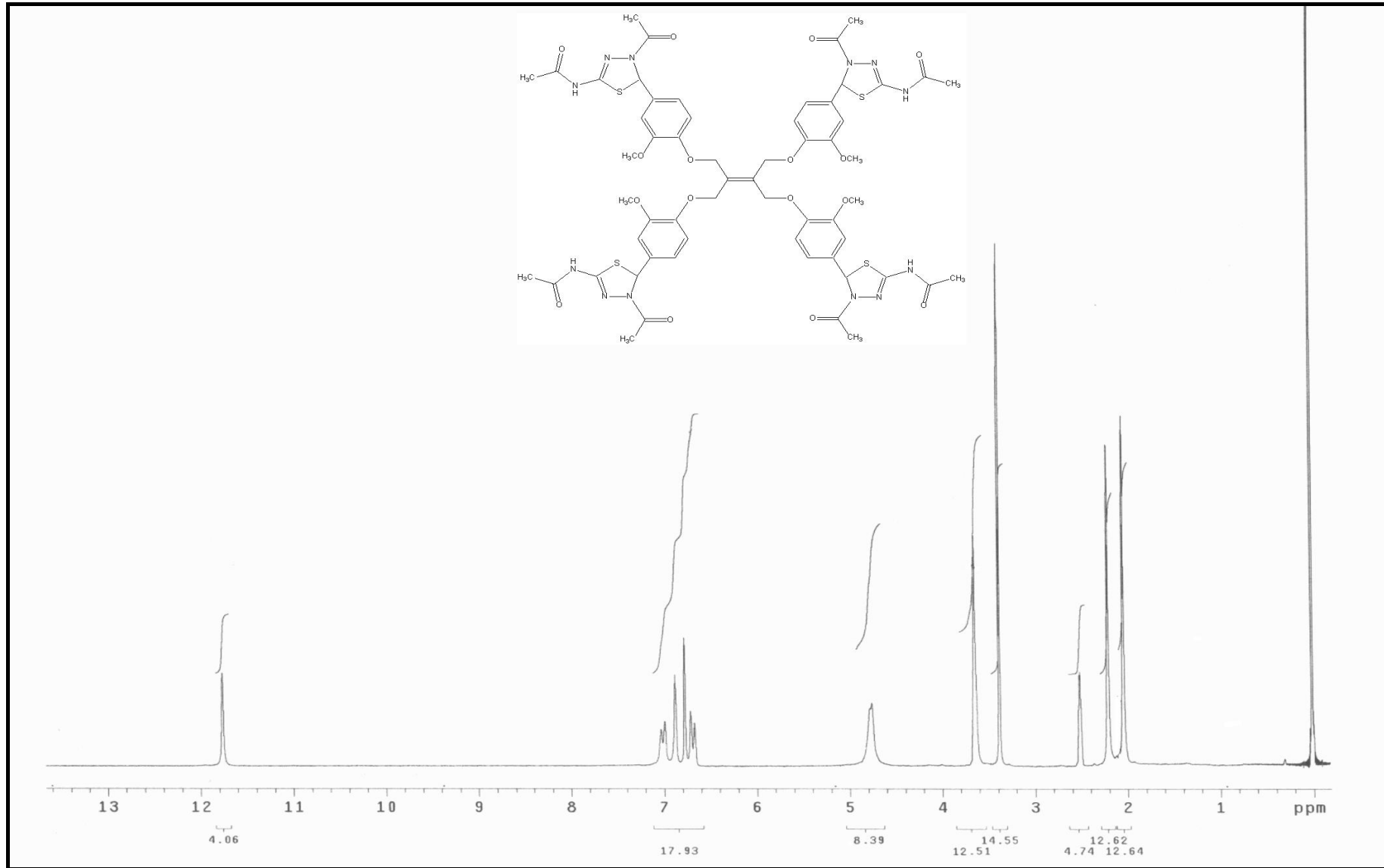
Ek Şekil 186. 149 nolu bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



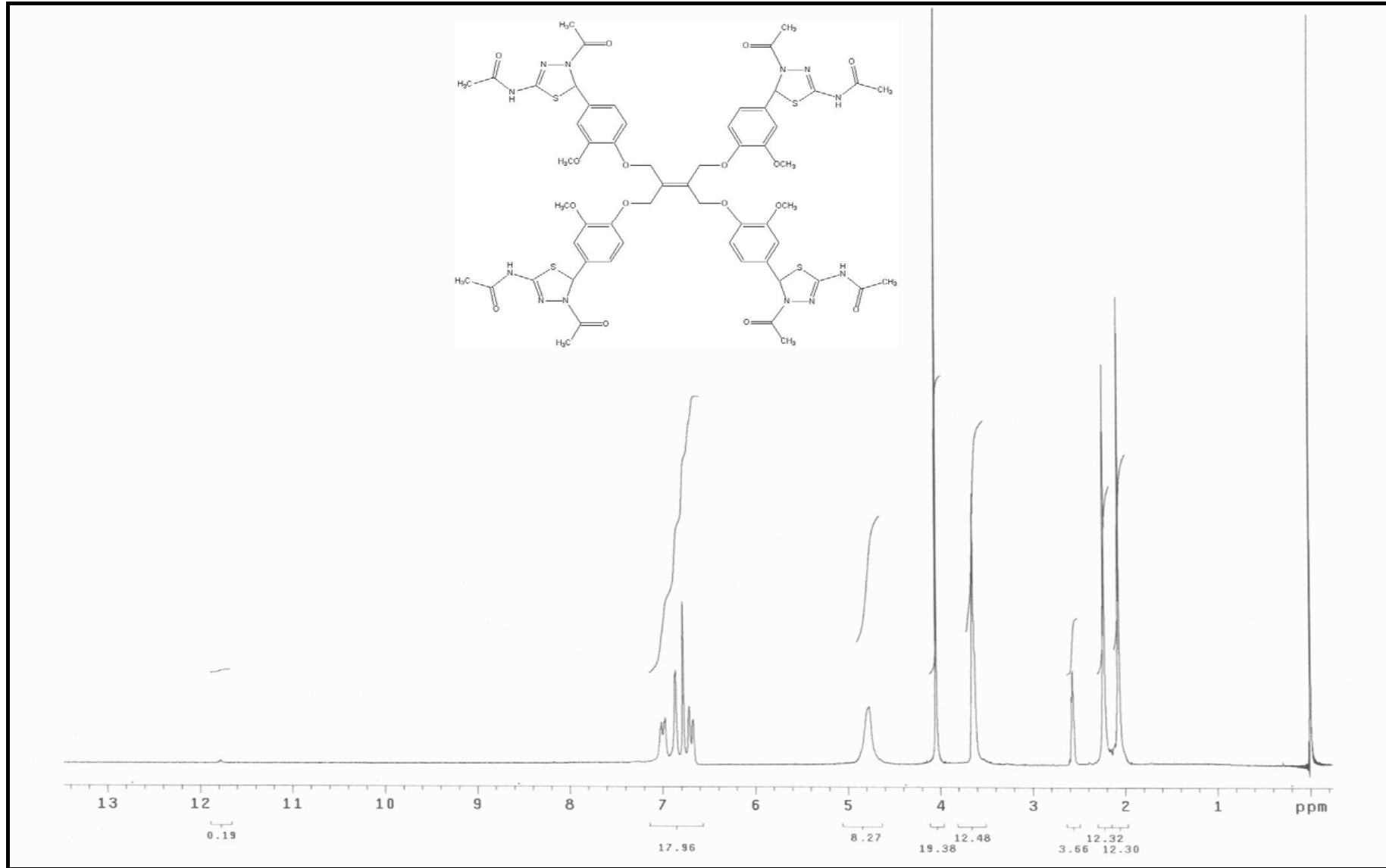
Ek Şekil 187. 149 nolu bileşiğin Kütle spektrumu



Ek Şekil 188. 150 nolu bileşimin IR spektrumu

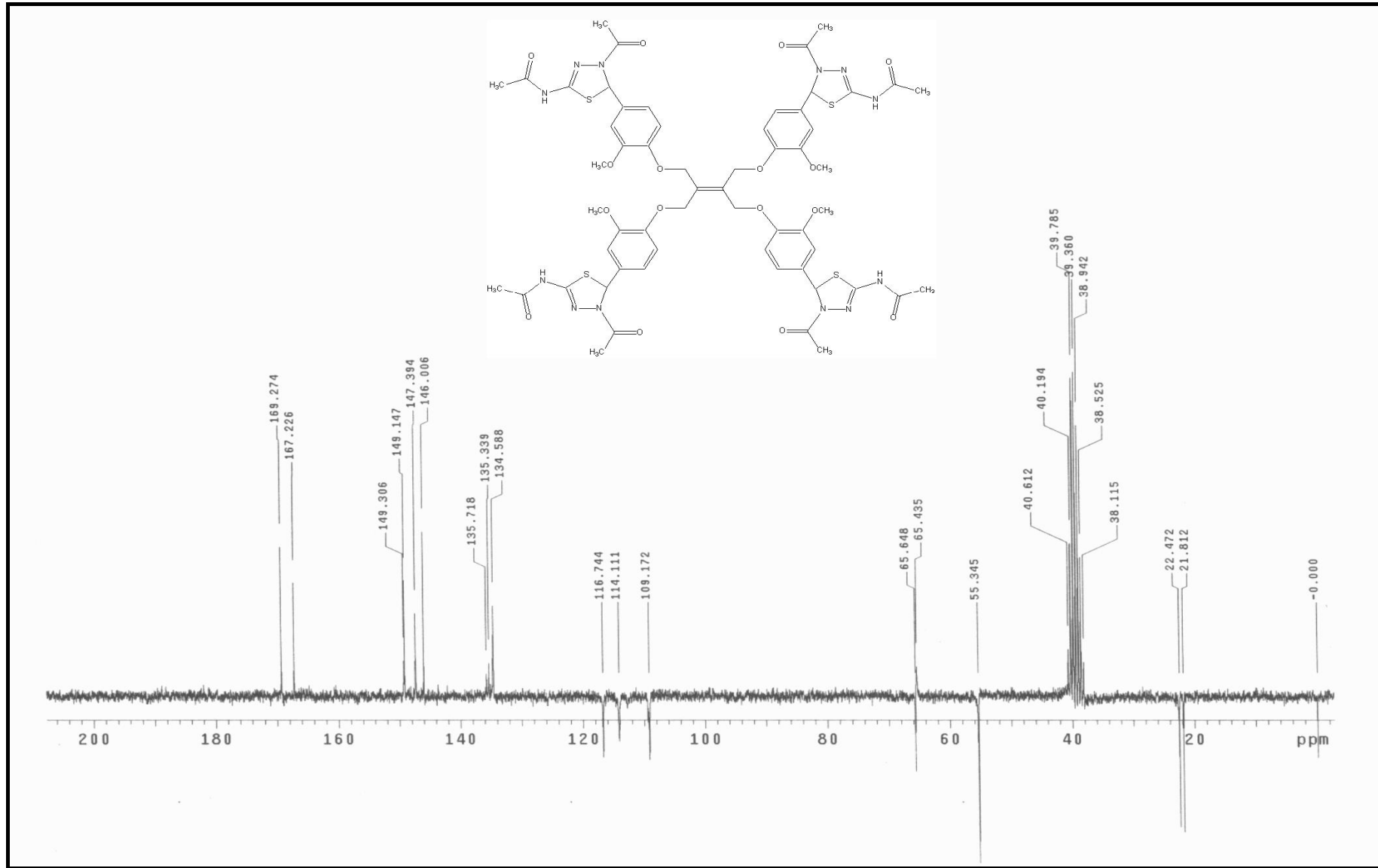


Ek Şekil 189. 150 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

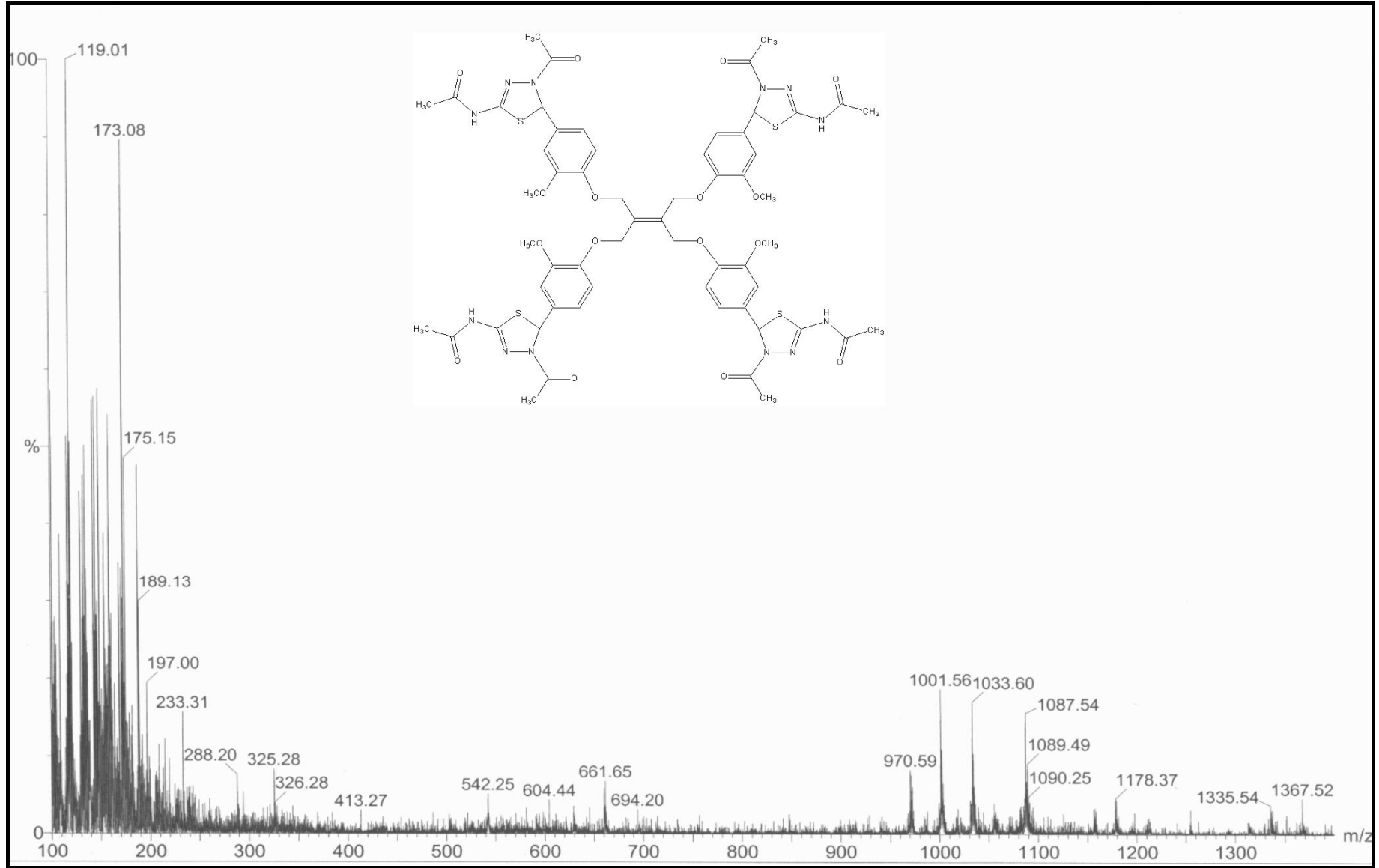


Ek Şekil 190 . 150 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR Exchange spektrumu (D<sub>2</sub>O)

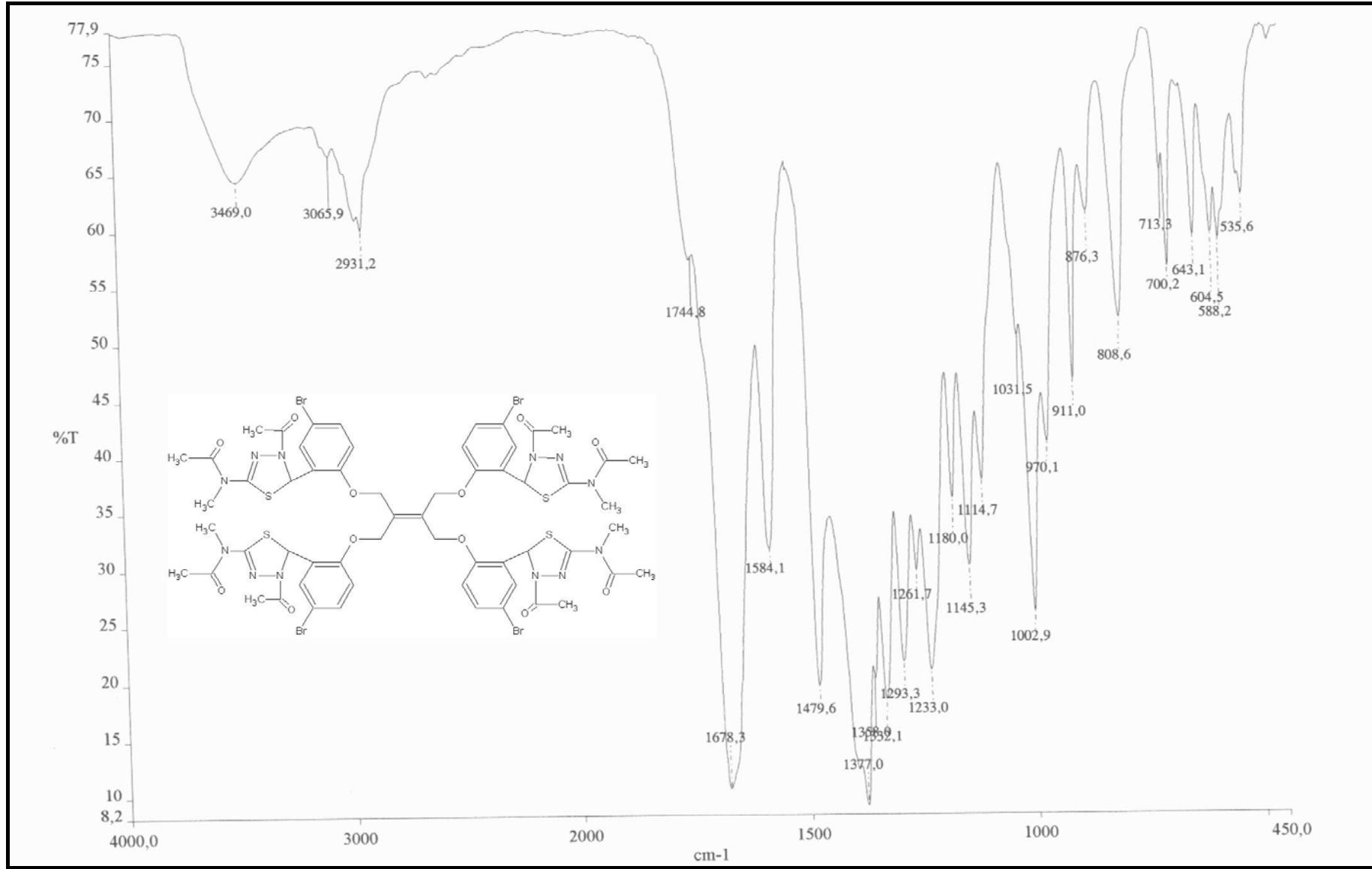




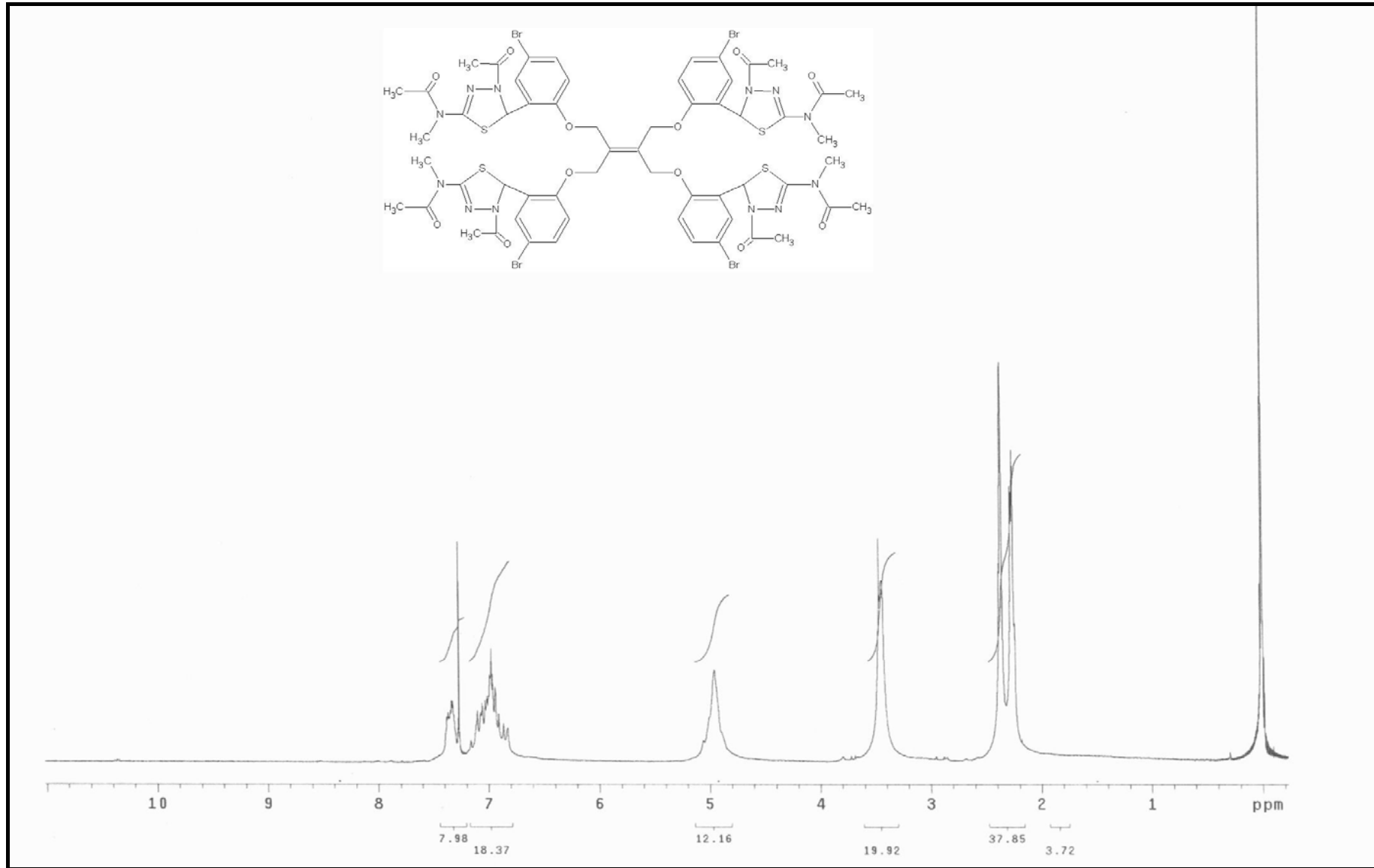
Ek Şekil 191. 150 nolu bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR (APT) spektrumu



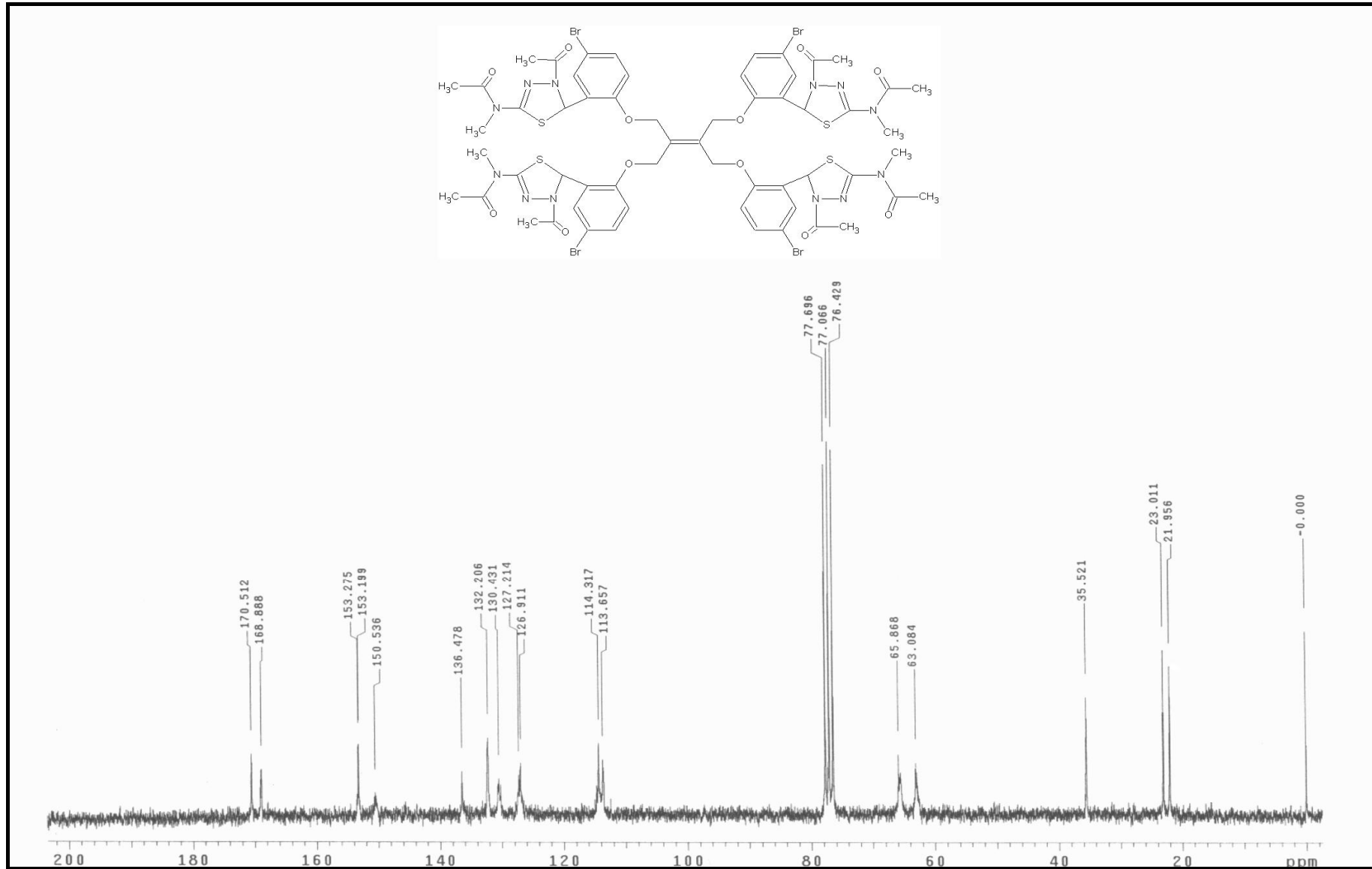
Ek Şekil 192. 150 nolu bileşiğin Kütle spektrumu



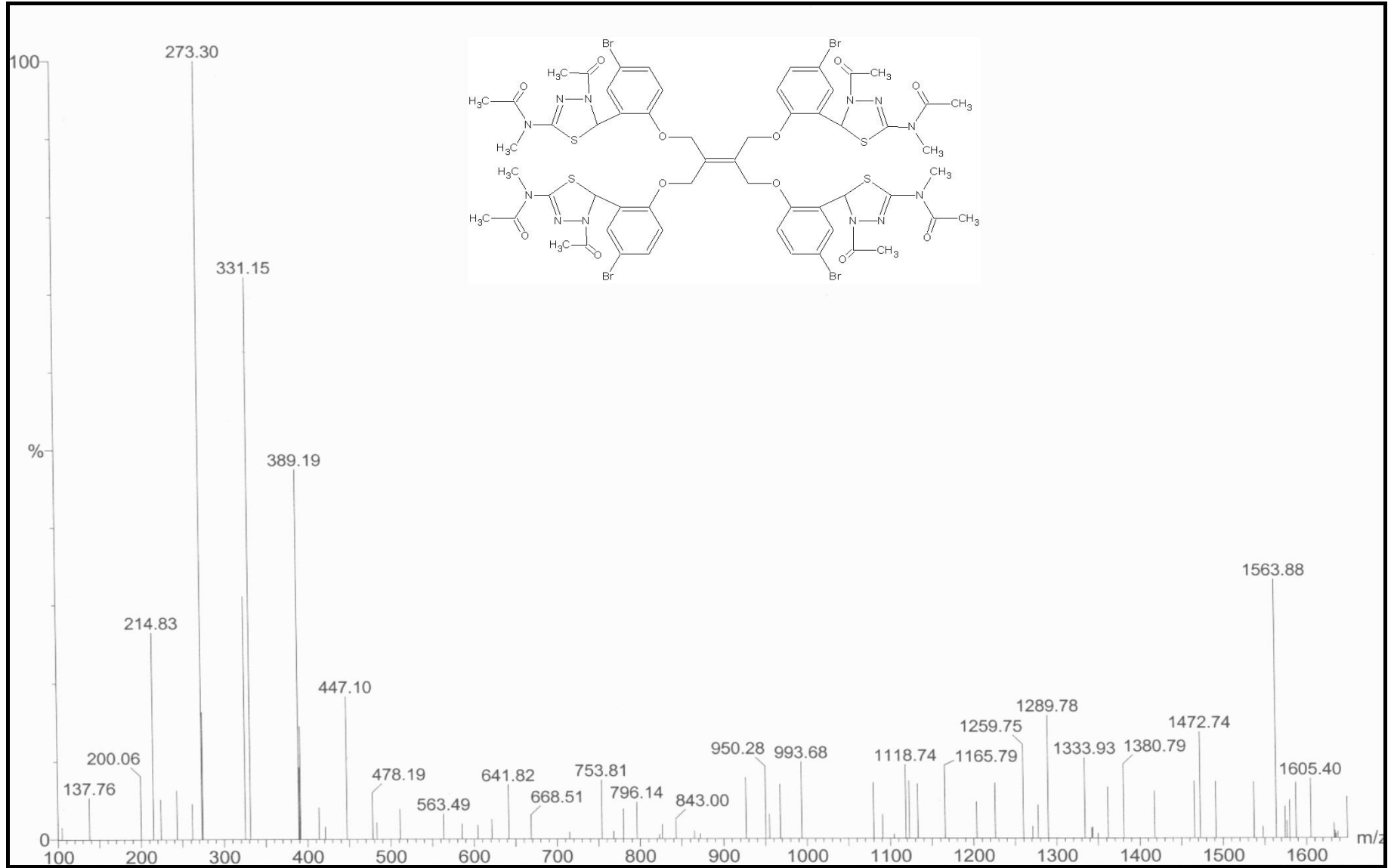
Ek Şekil 193. 152 nolu bileşimin IR spektrumu



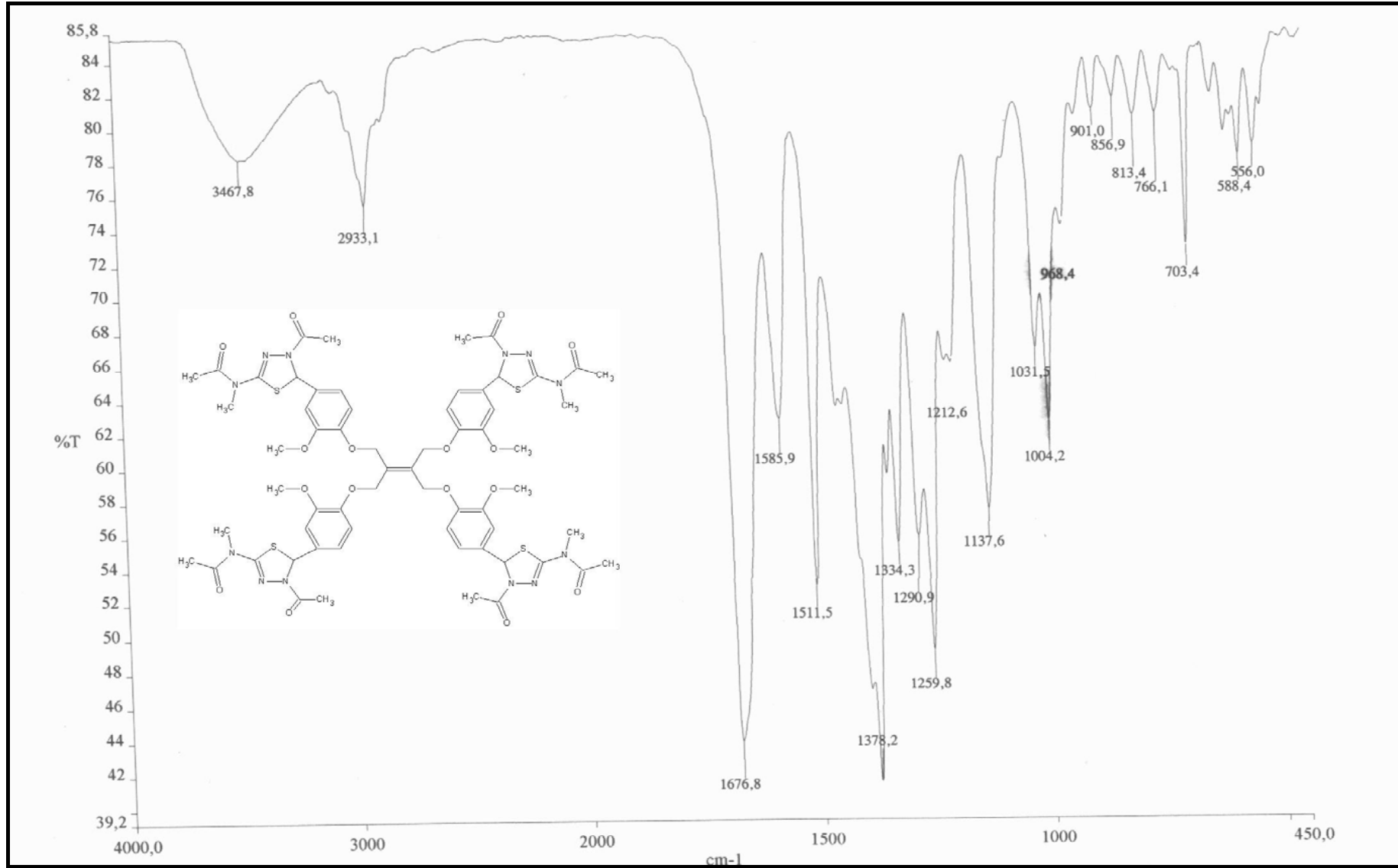
Ek Şekil 194. 152 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



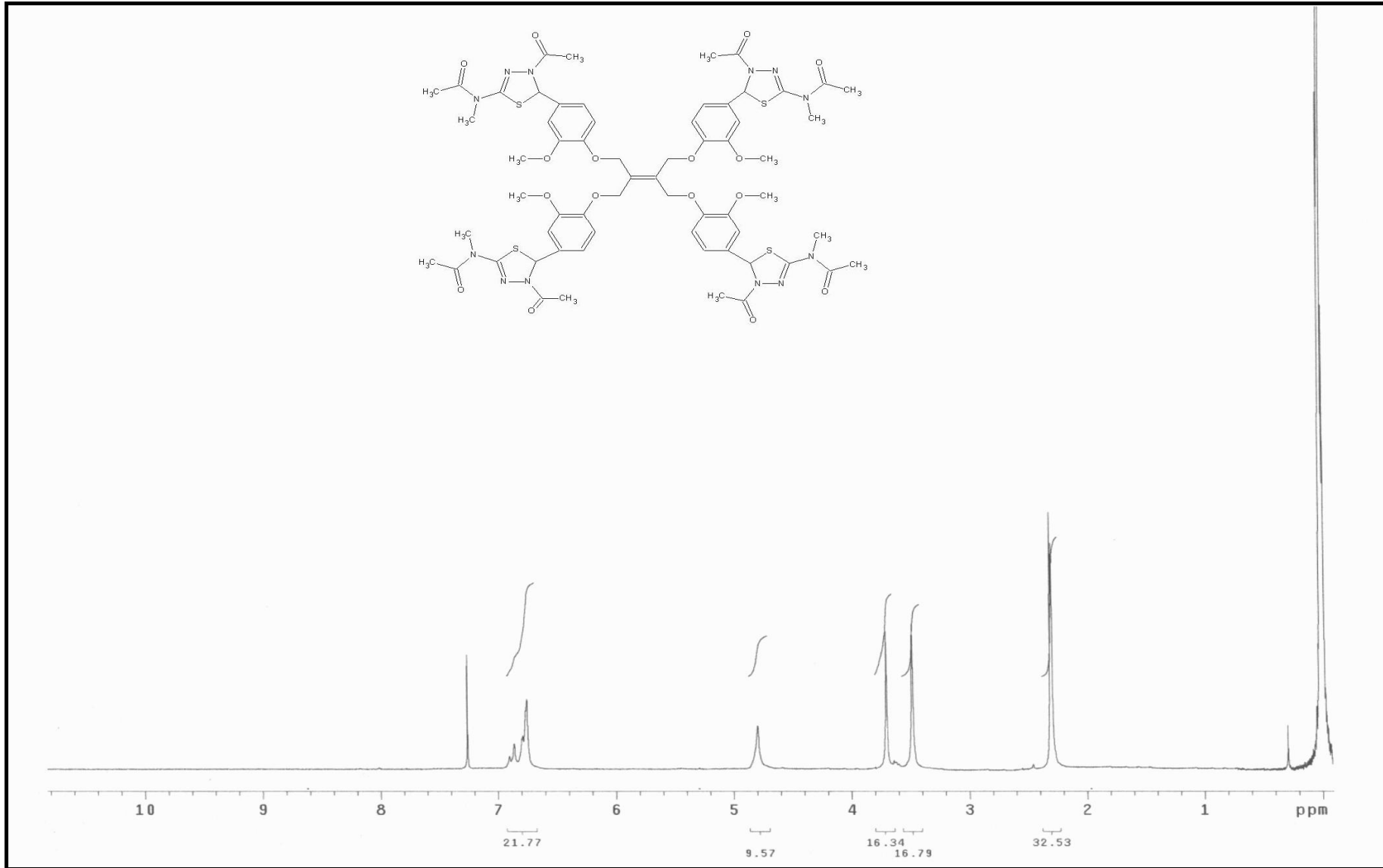
Ek Şekil 195. 152 nolu bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



Ek Şekil 196. 152 nolu bileşiğin Kütle spektrumu

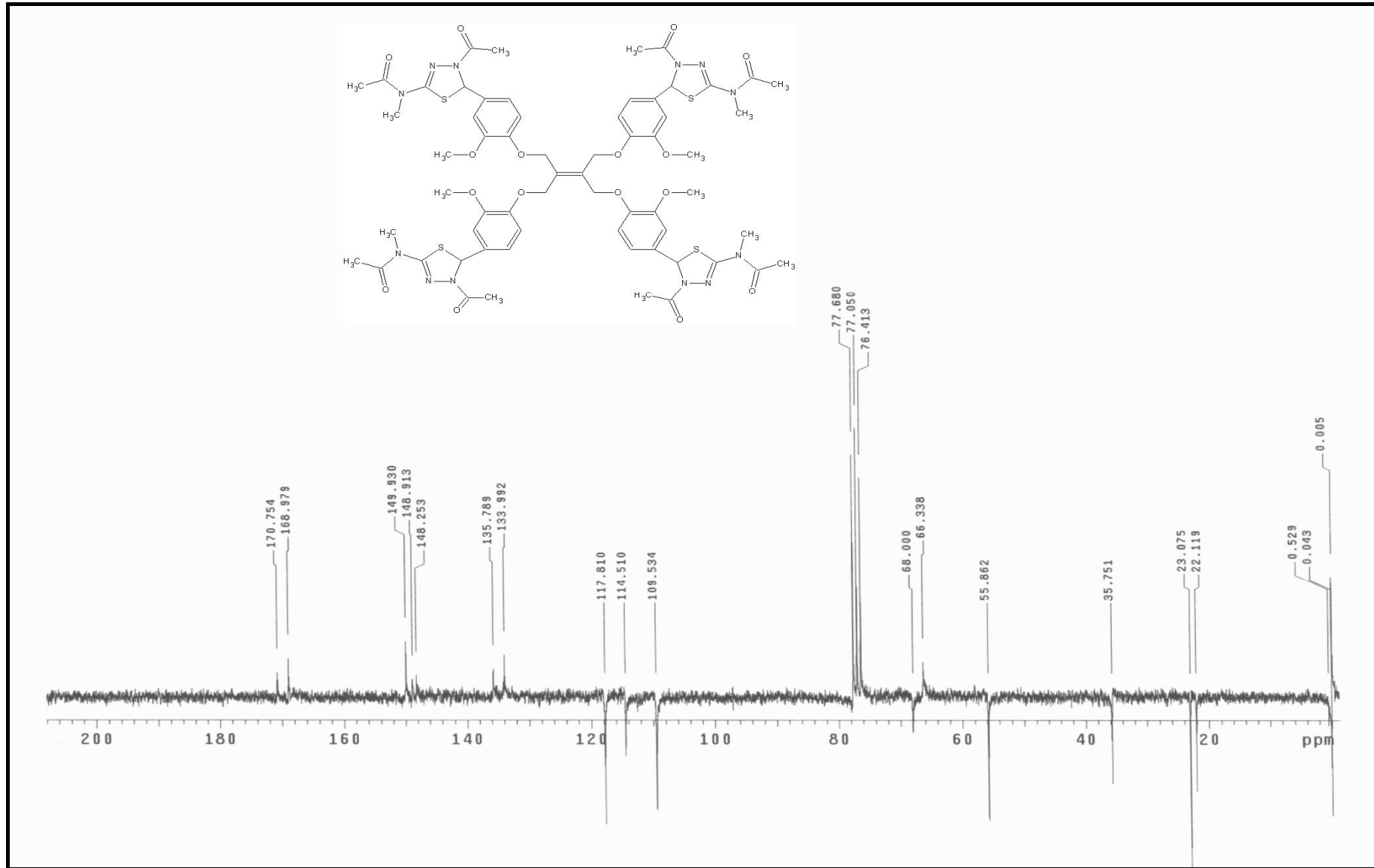


Ek Şekil 197. 153 nolu bileşiğin IR spektrumu

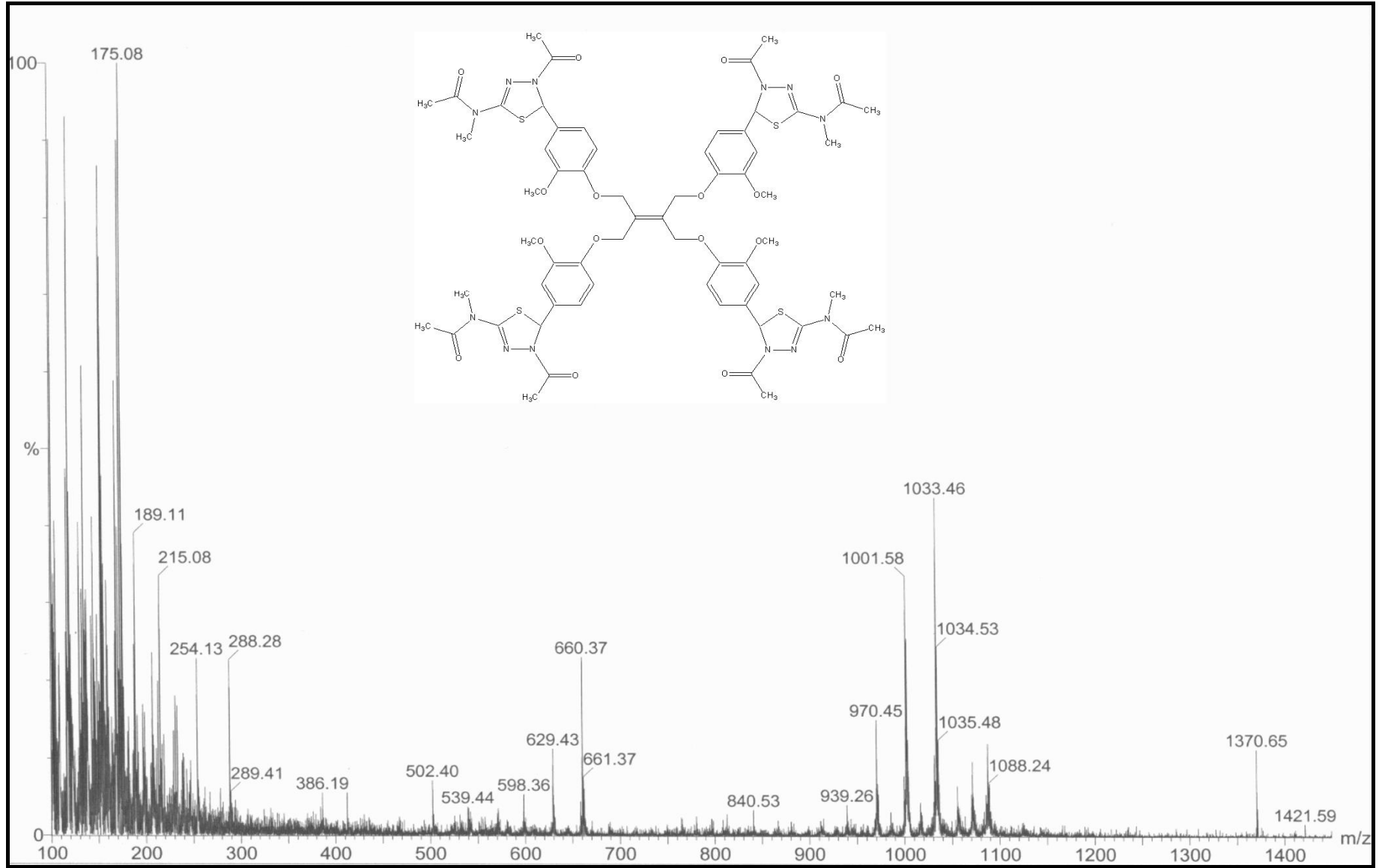


Ek Şekil 198. 153 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

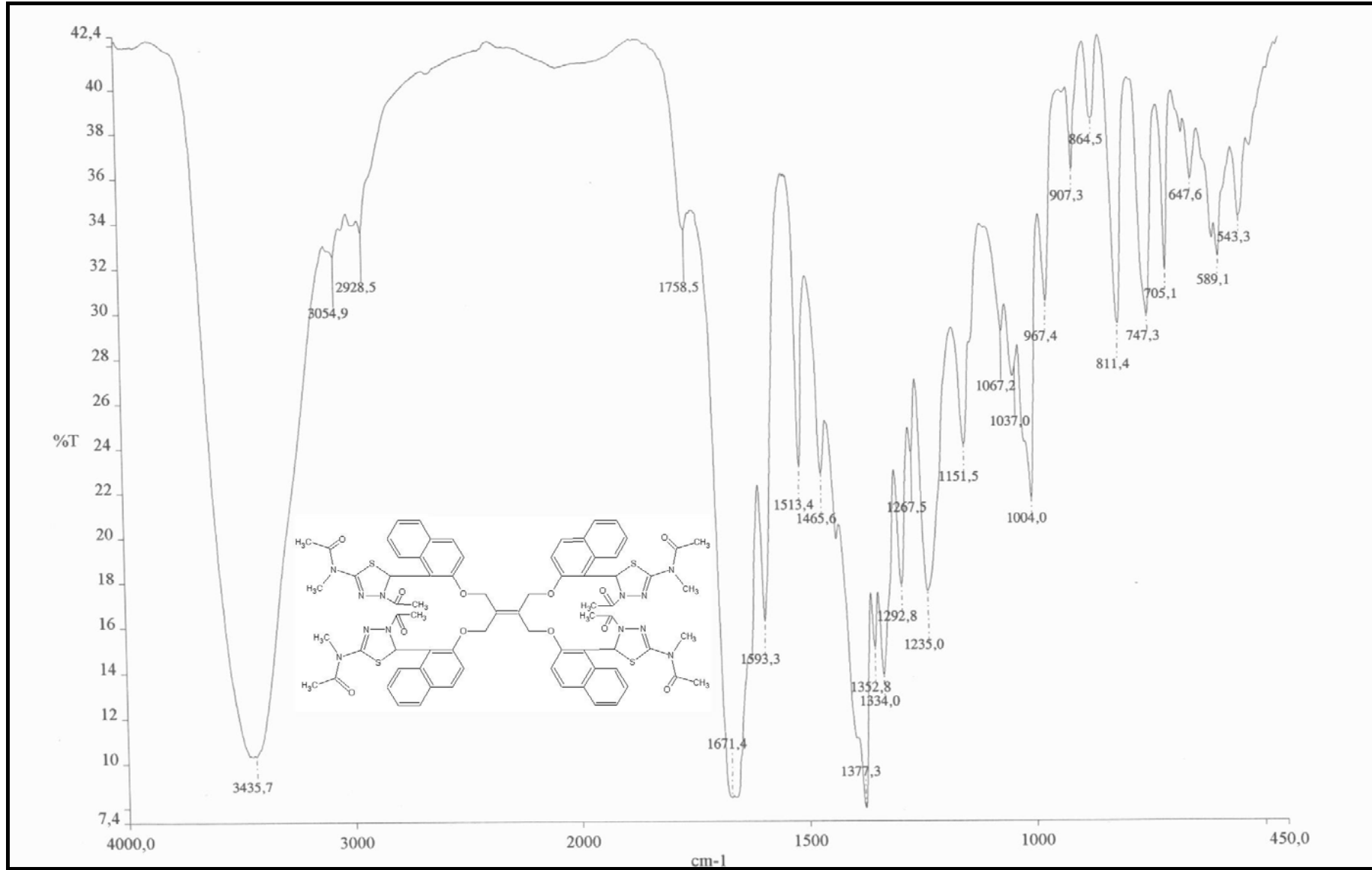




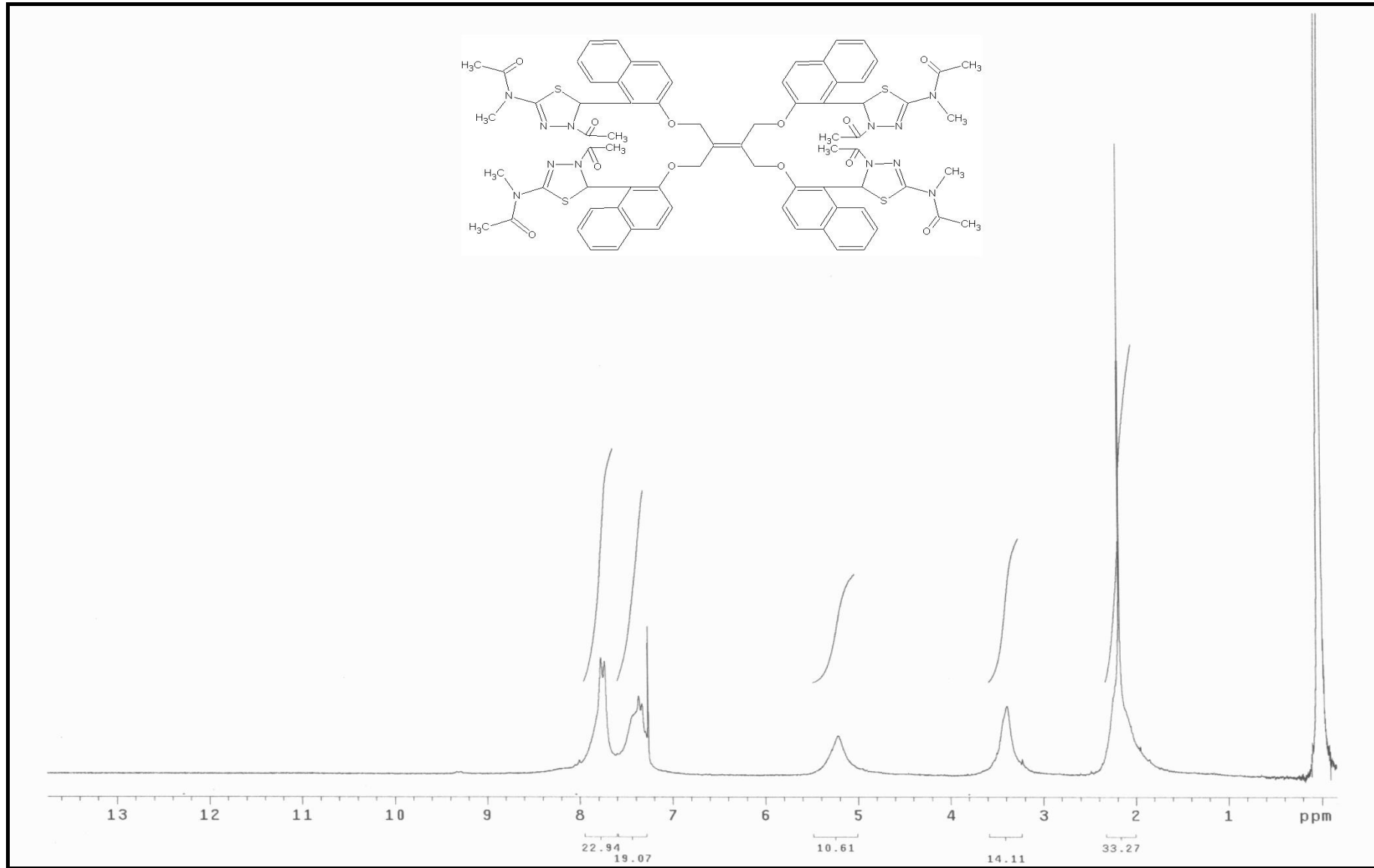
Ek Şekil 199. 153 nolu bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR (APT) spektrumu



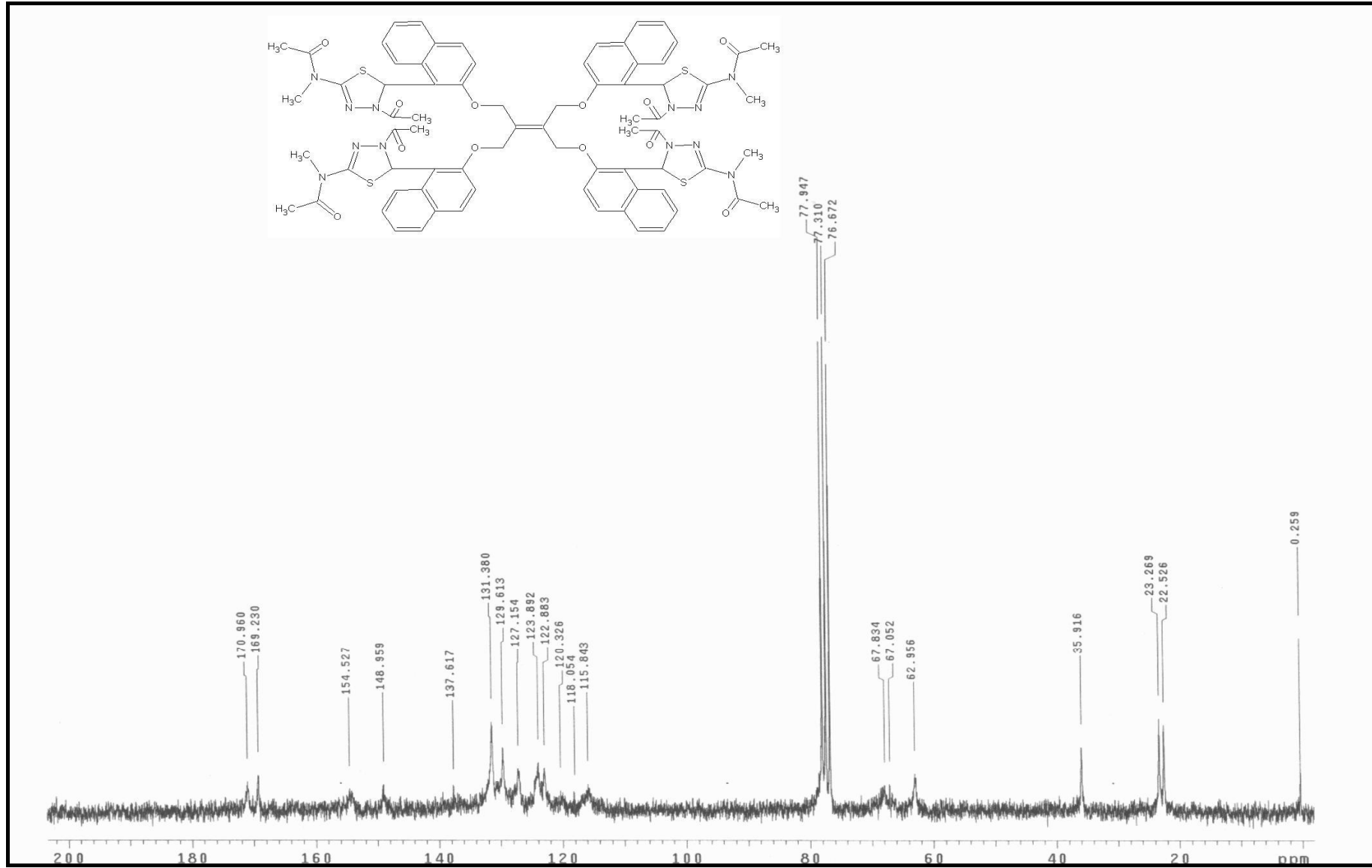
Ek Şekil 200. 153 nolu bileşiğin Kütle spektrumu



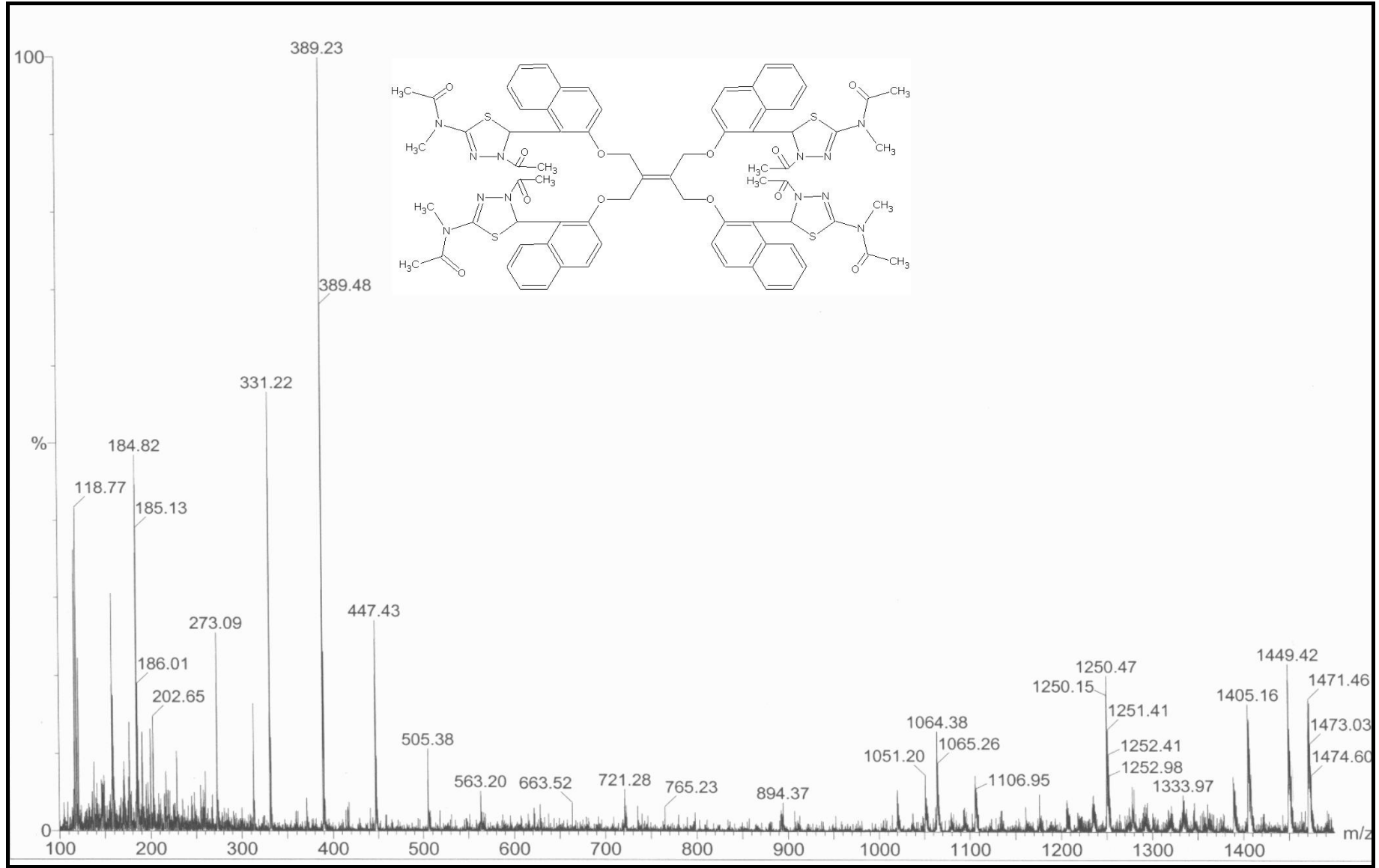
Ek Şekil 201. 154 nolu bileşiğin IR spektrumu



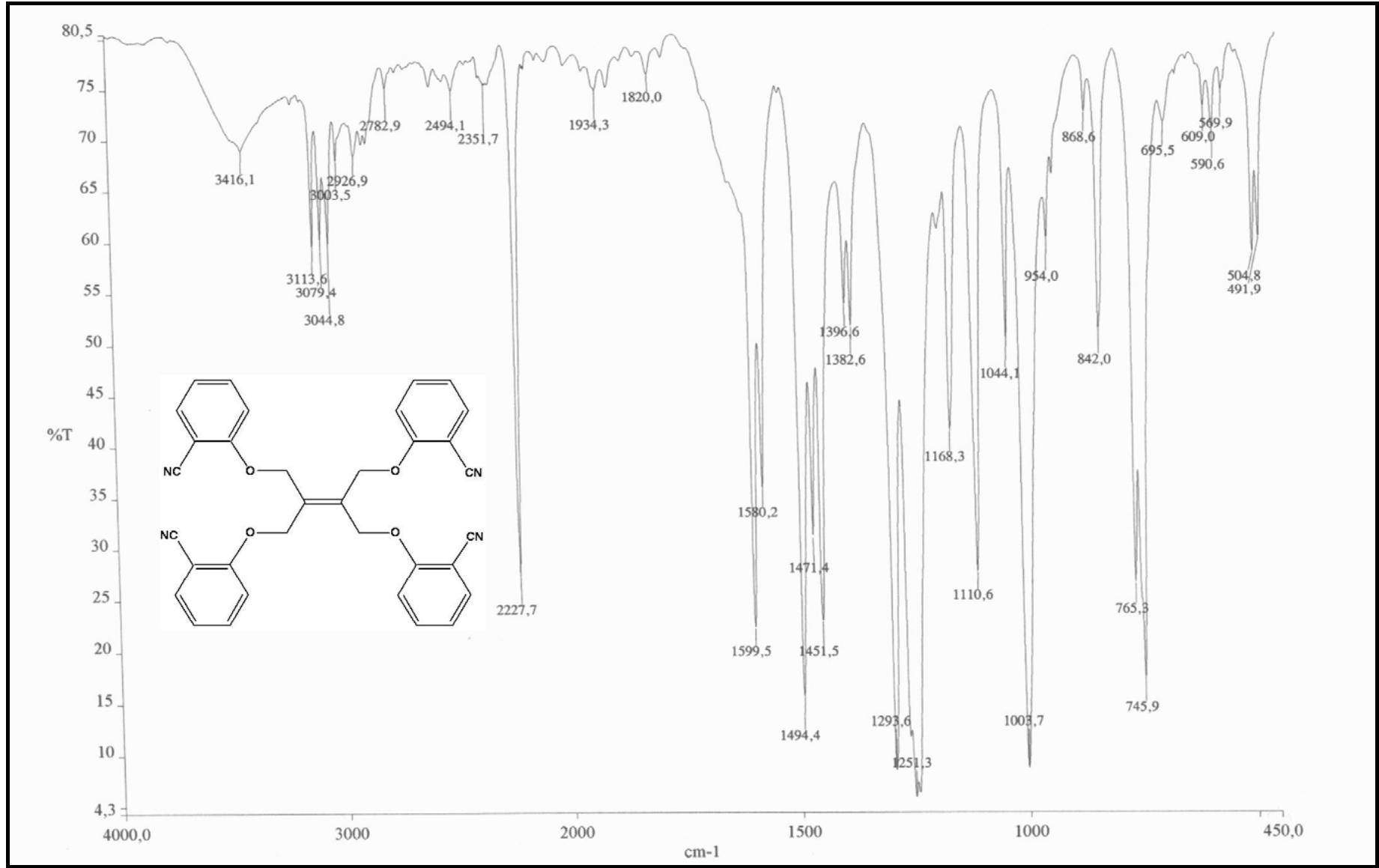
Ek Şekil 202. 154 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



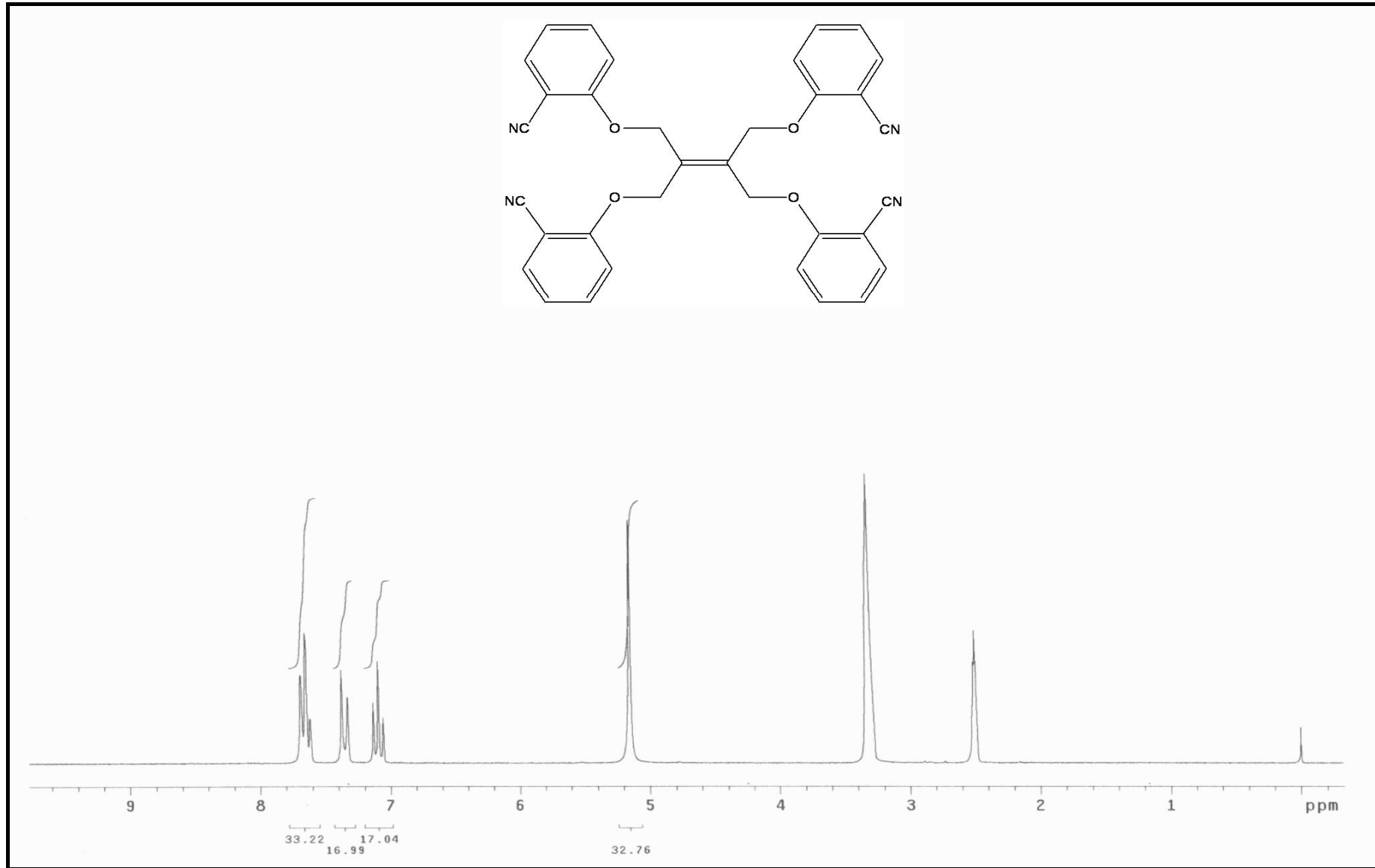
Ek Şekil 203. 154 nolu bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



Ek Şekil 204. 154 nolu bileşiğin Kütle spektrumu

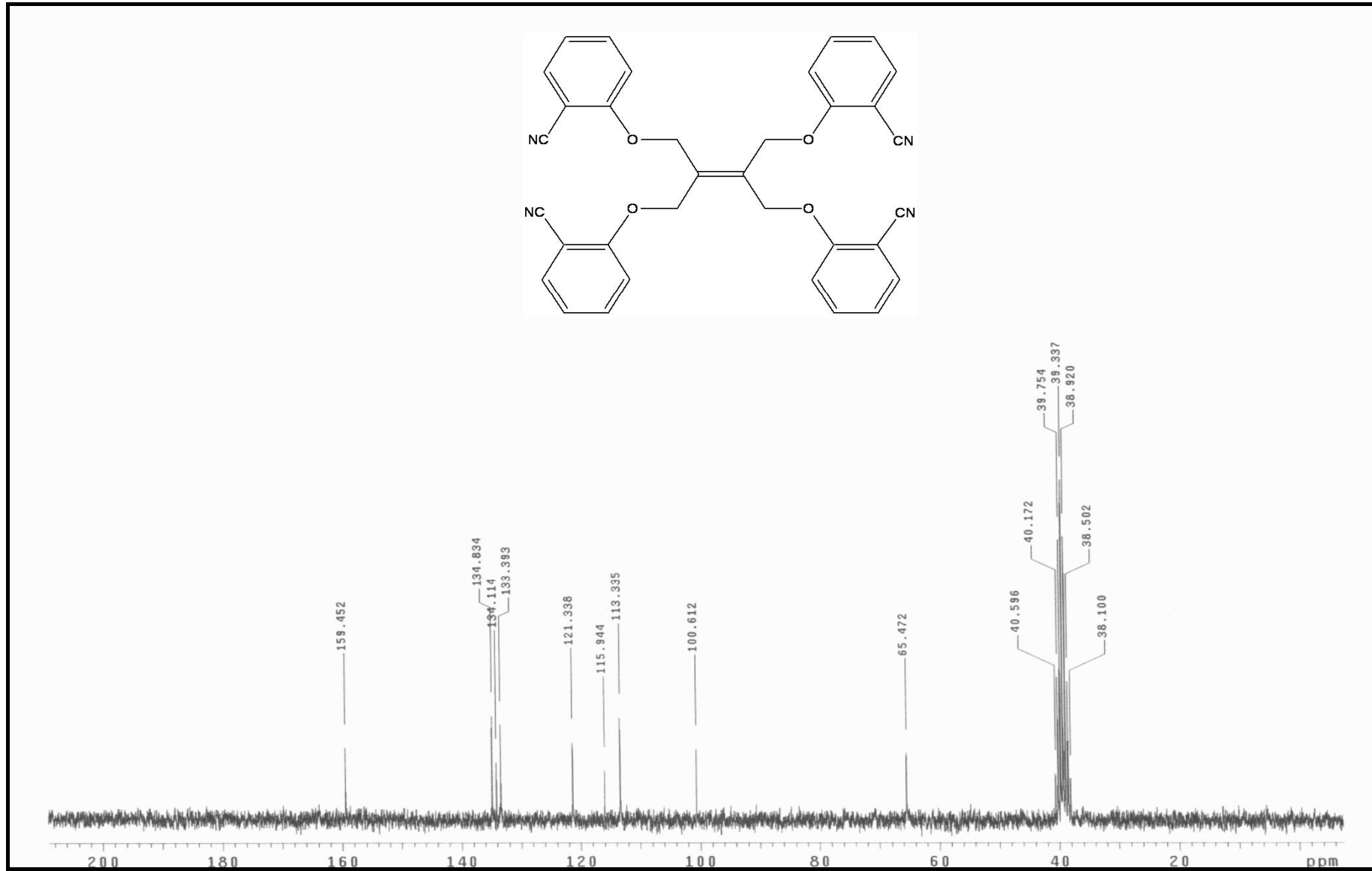


Ek Şekil 205. 159 nolu bileşimin IR spektrumu

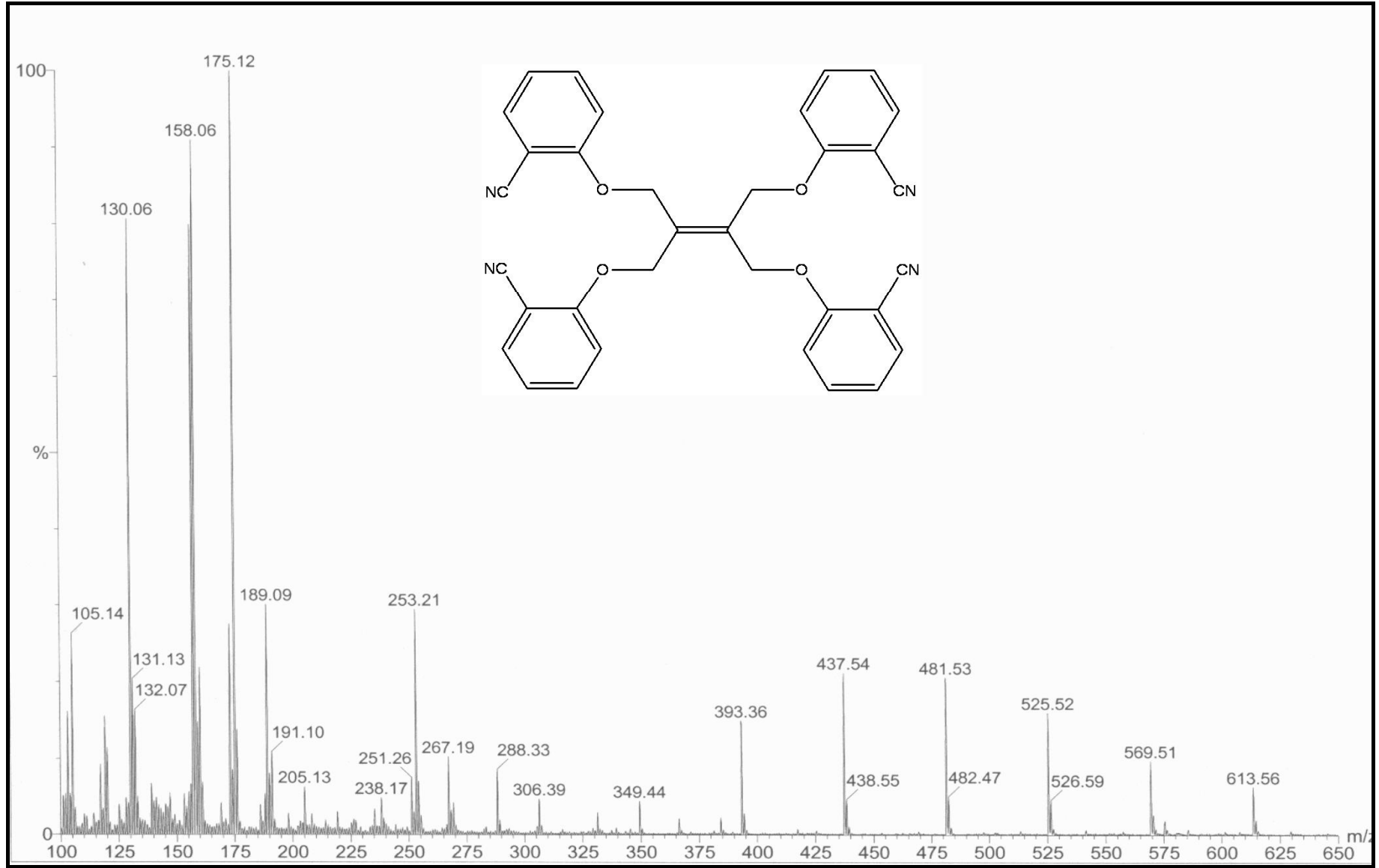


Ek Şekil 206. 159 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

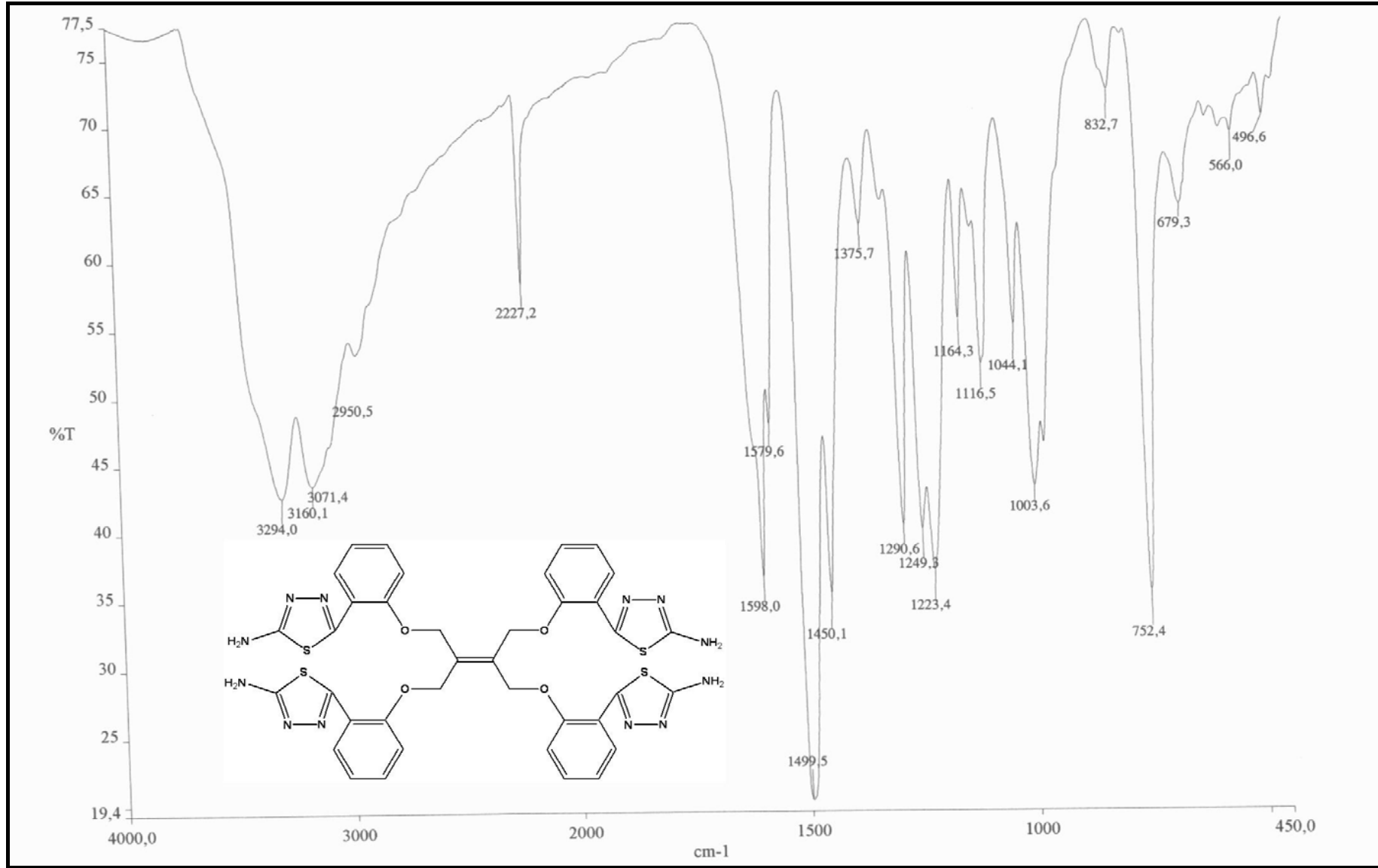




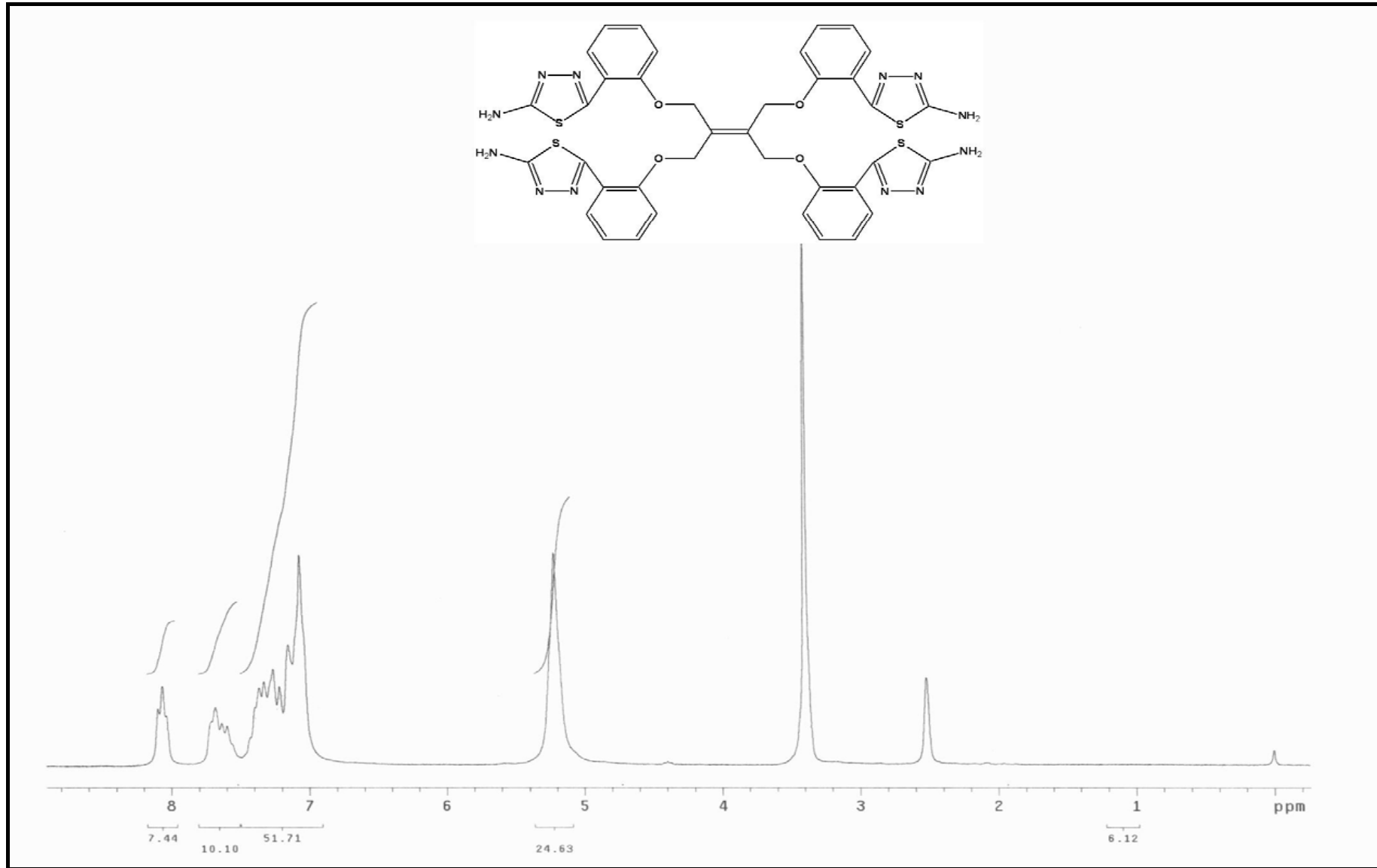
Ek Şekil 207. 159 nolu bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



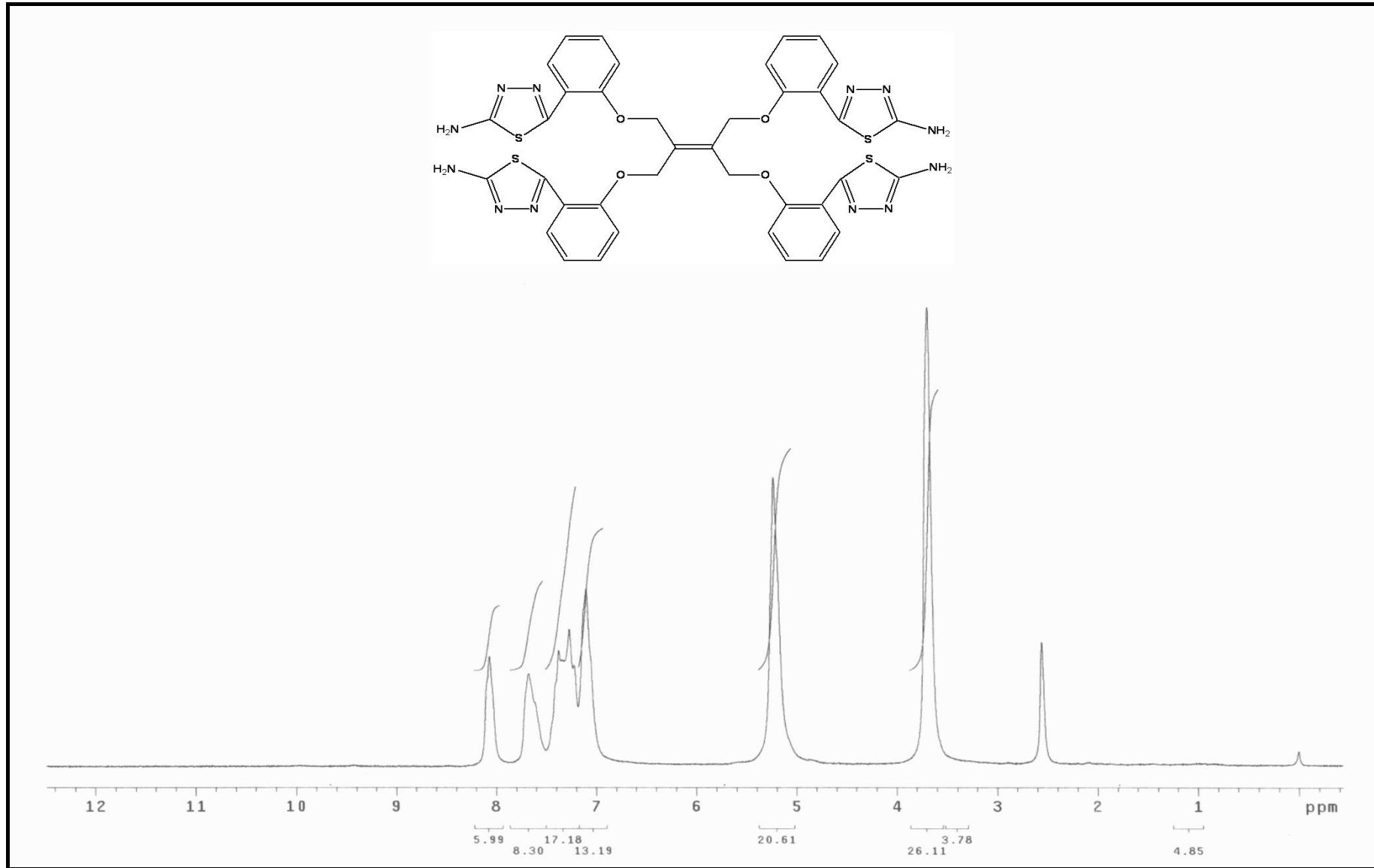
Ek Şekil 208. 159 nolu bileşiğin Kütle spektrumu



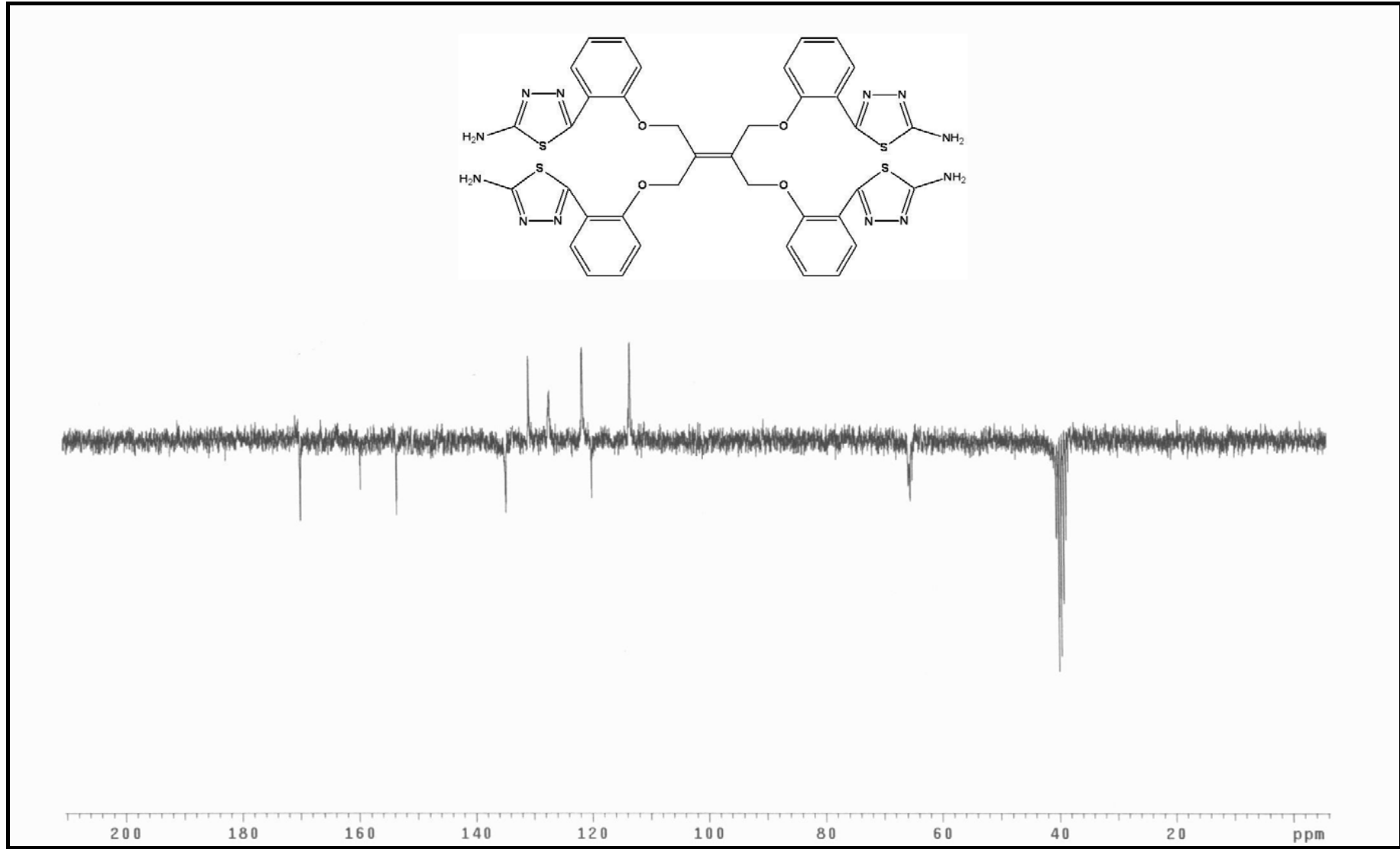
Ek Şekil 209. 160 nolu bileşğin IR spektrumu



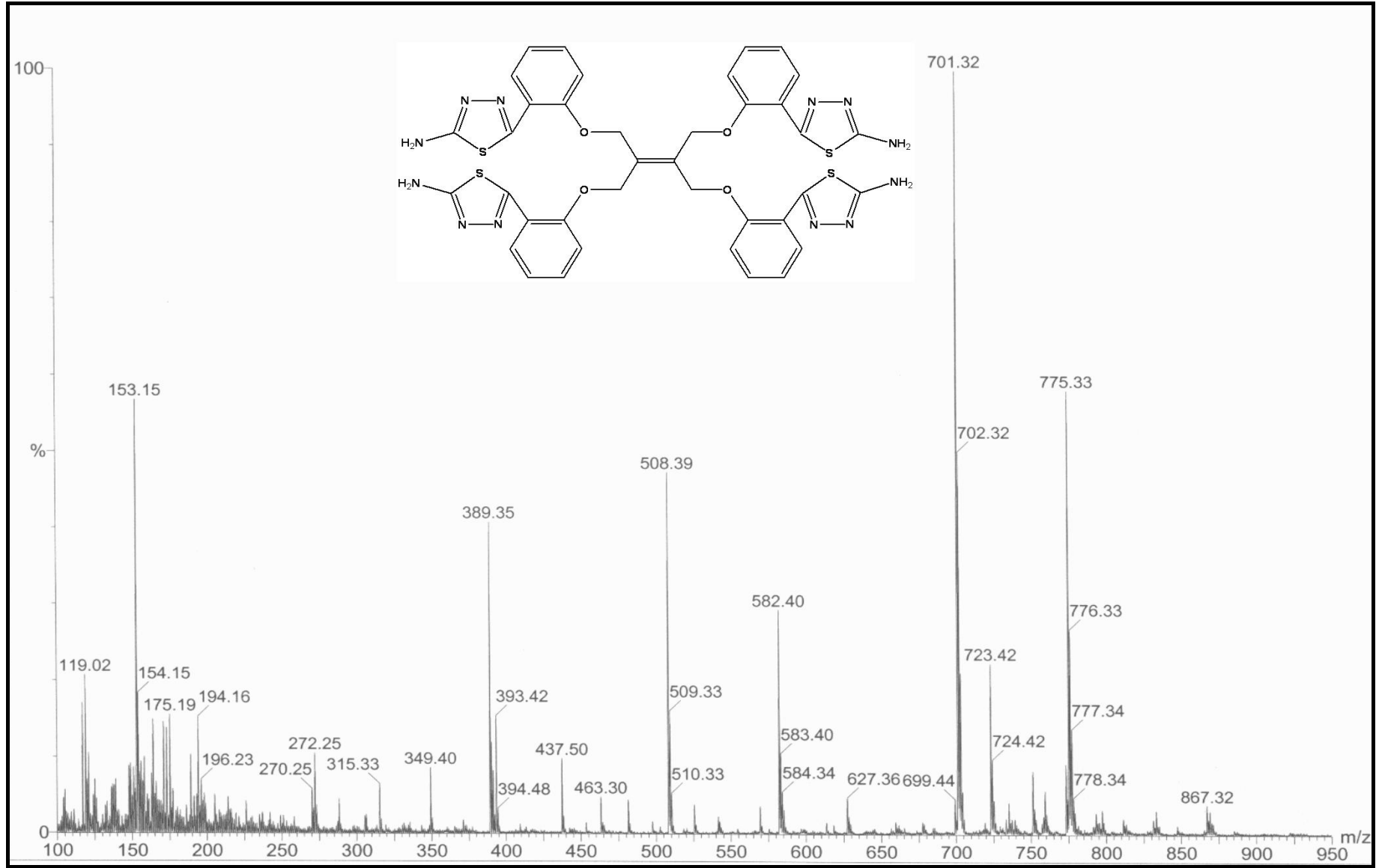
Ek Şekil 210. 160 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



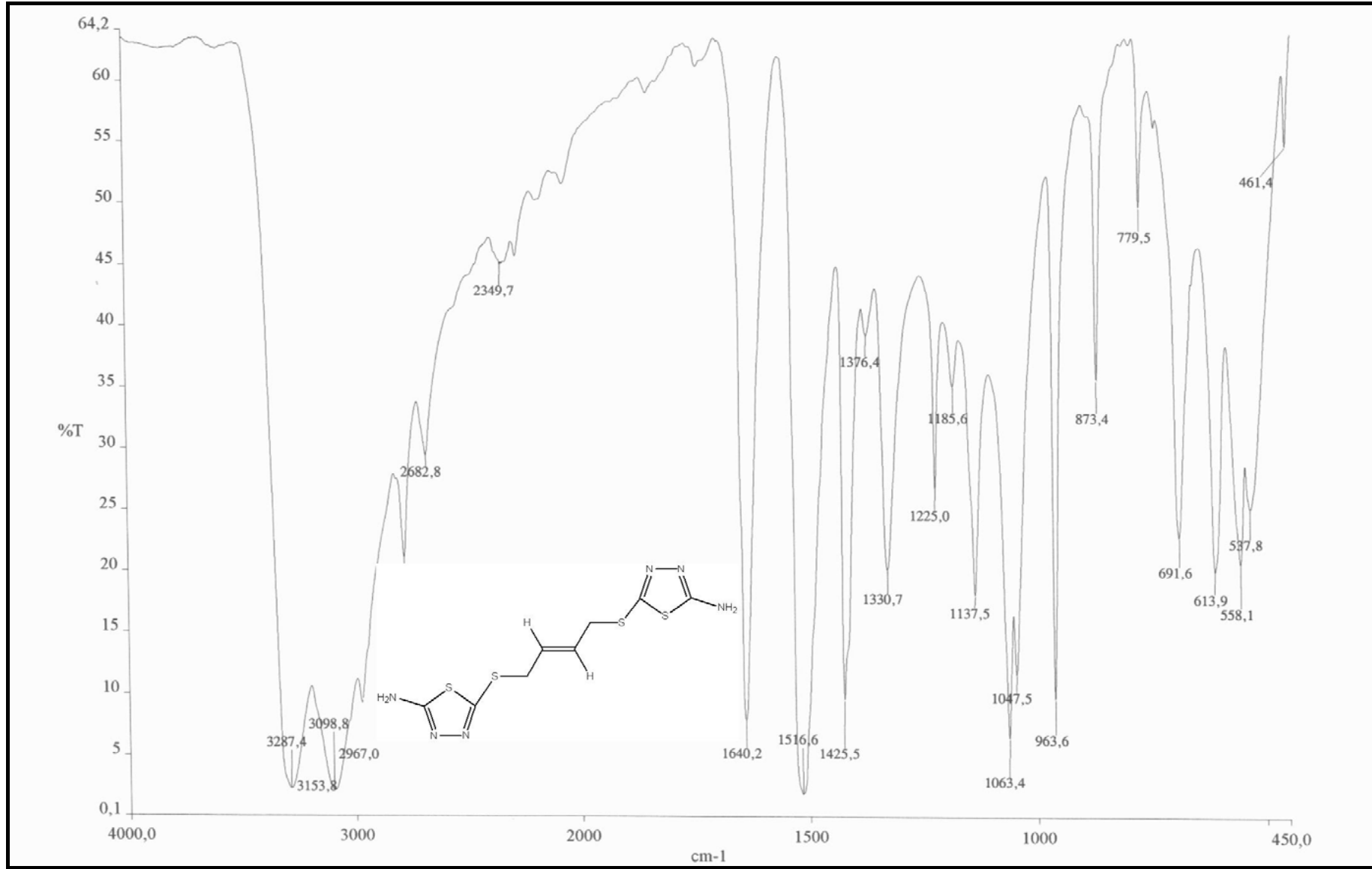
Ek Şekil 211 . 160 nolu bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  Exchange spektrumu ( $\text{D}_2\text{O}$ )



Ek Şekil 212. 160 nolu bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR (APT) spektrumu

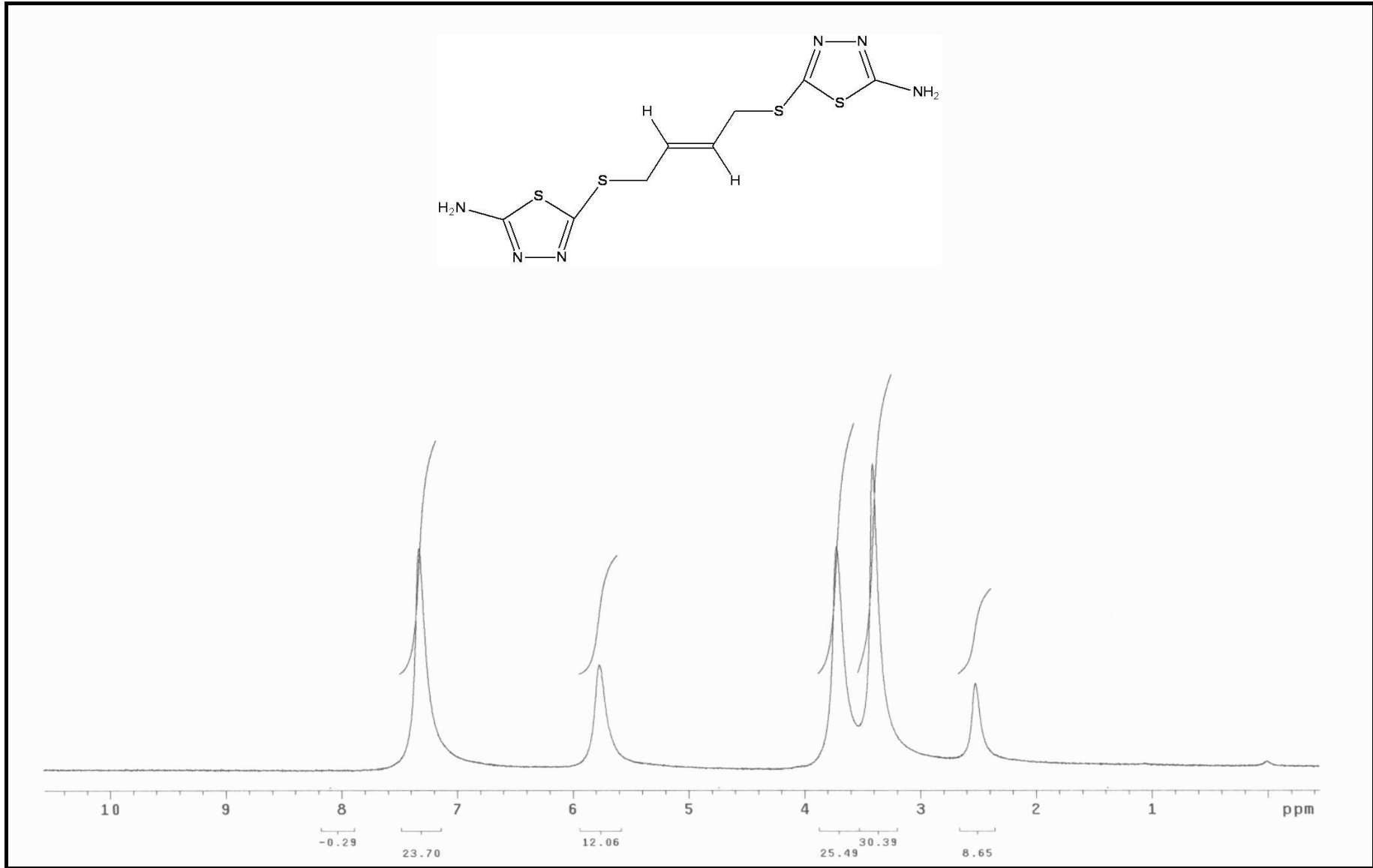


Ek Şekil 213. 160 nolu bileşiğin Kütle spektrumu

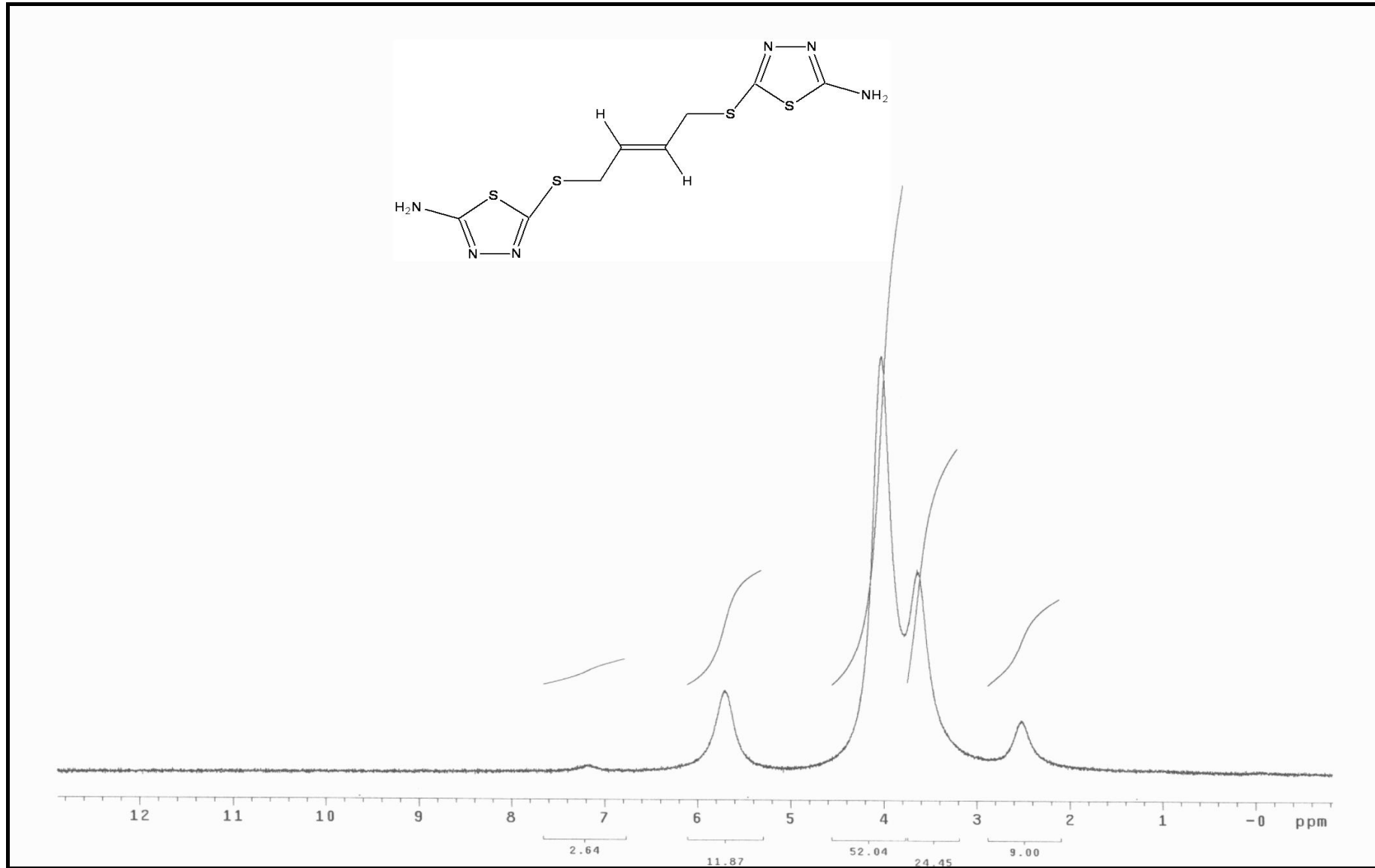


Ek Şekil 214. 161 nolu bileşimin IR spektrumu

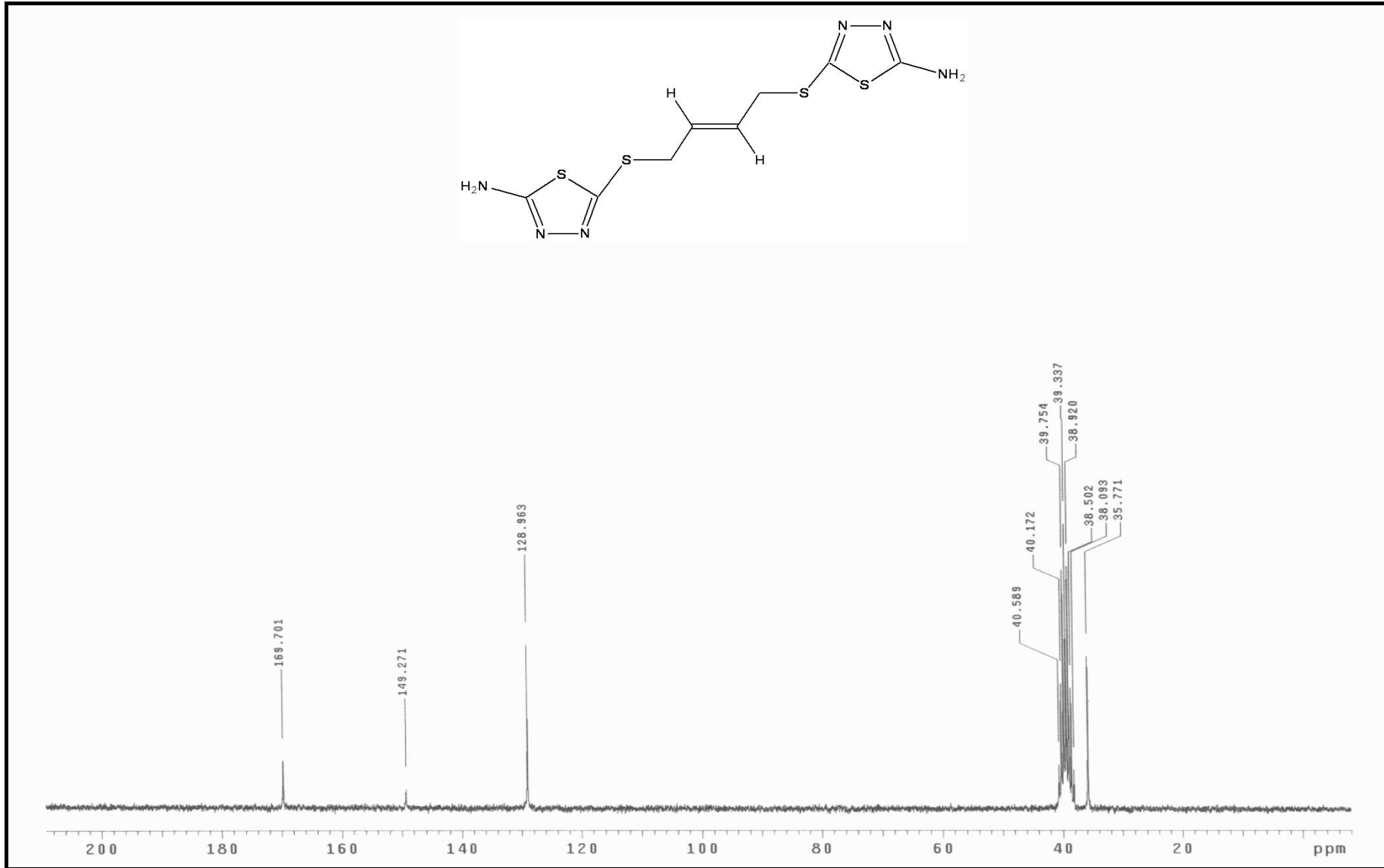




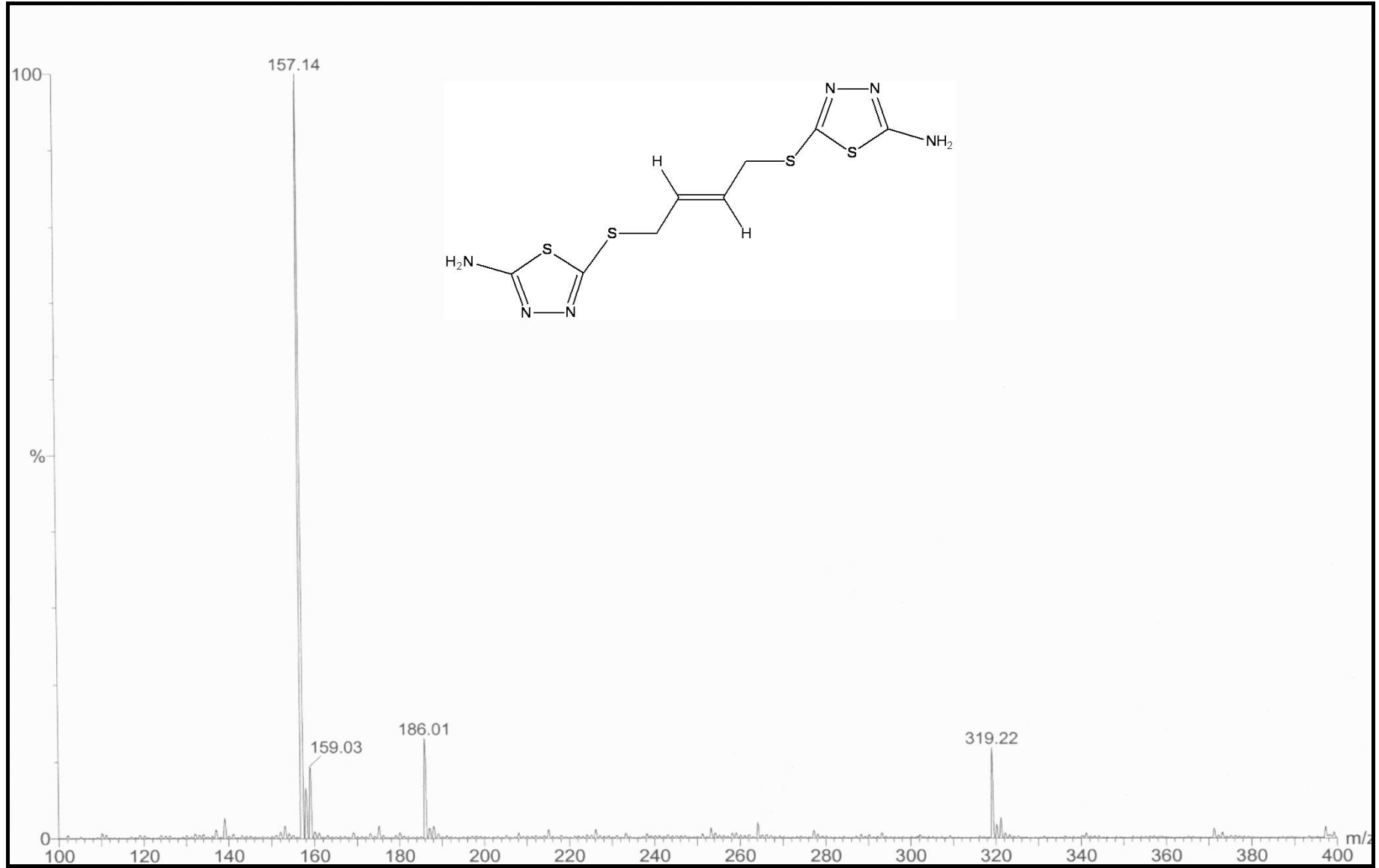
Ek Şekil 215. 161 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



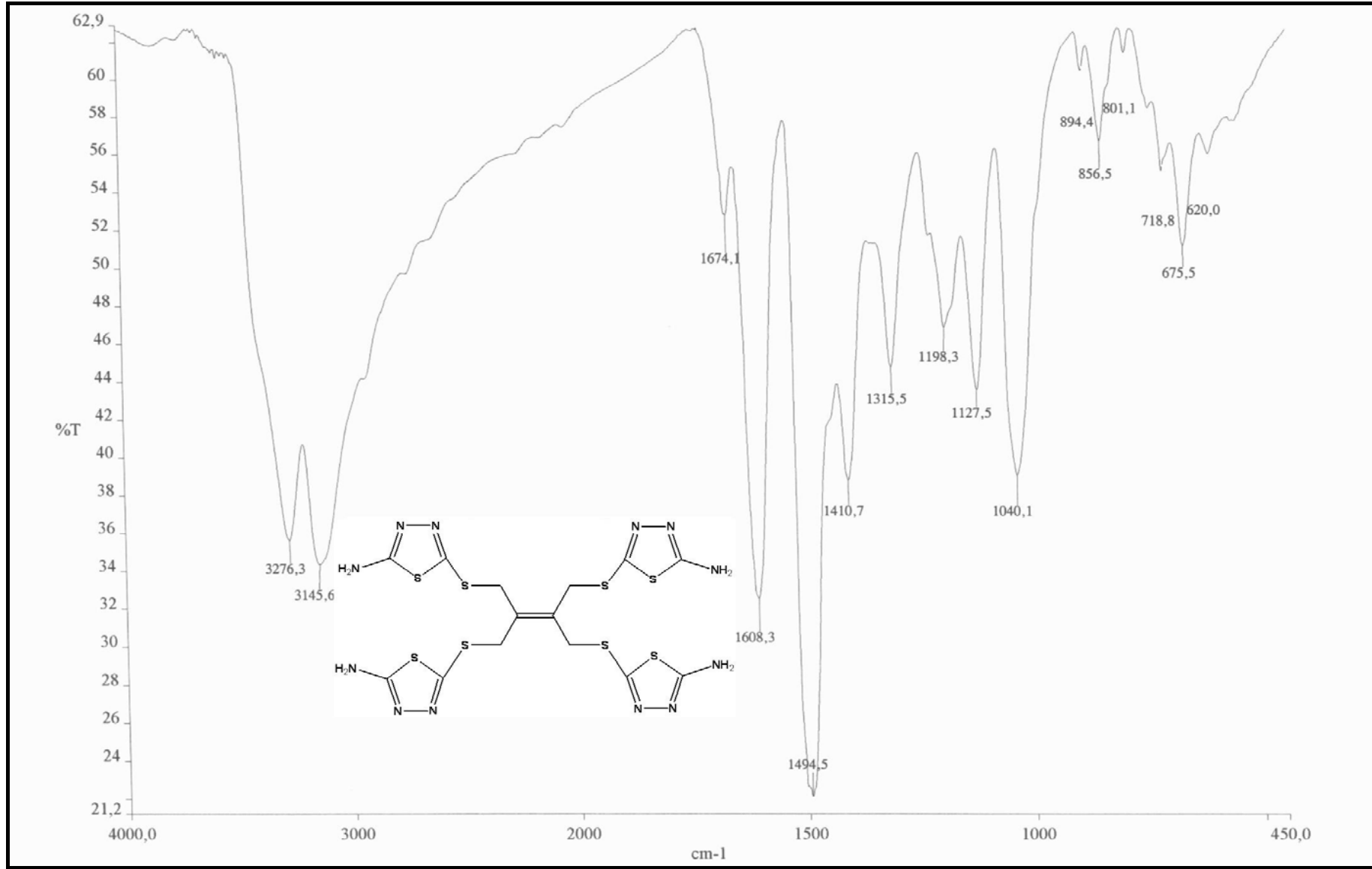
Ek Şekil 216 . 161 nolu bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  Exchange spektrumu ( $\text{D}_2\text{O}$ )



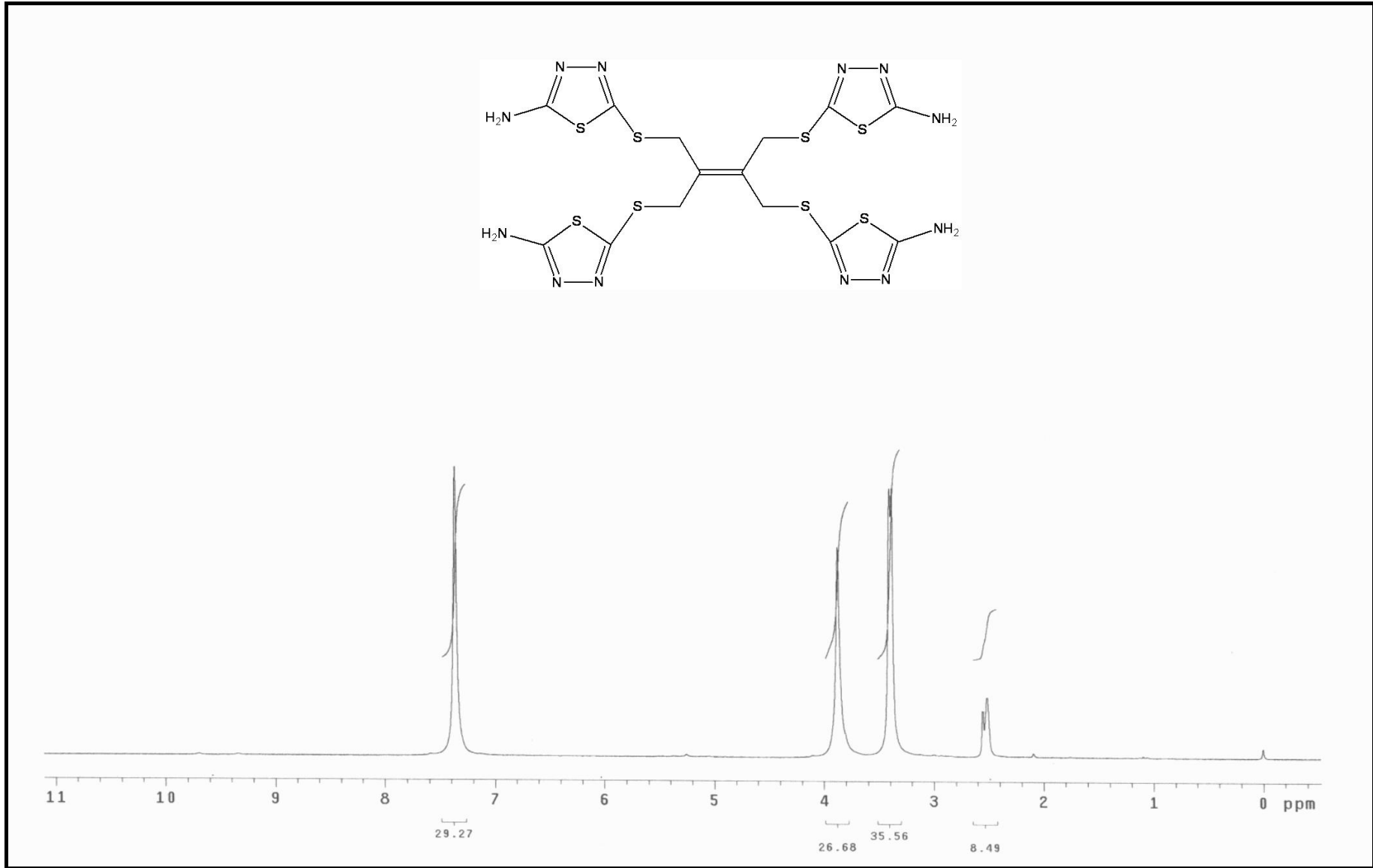
Ek Şekil 217. 161 nolu bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



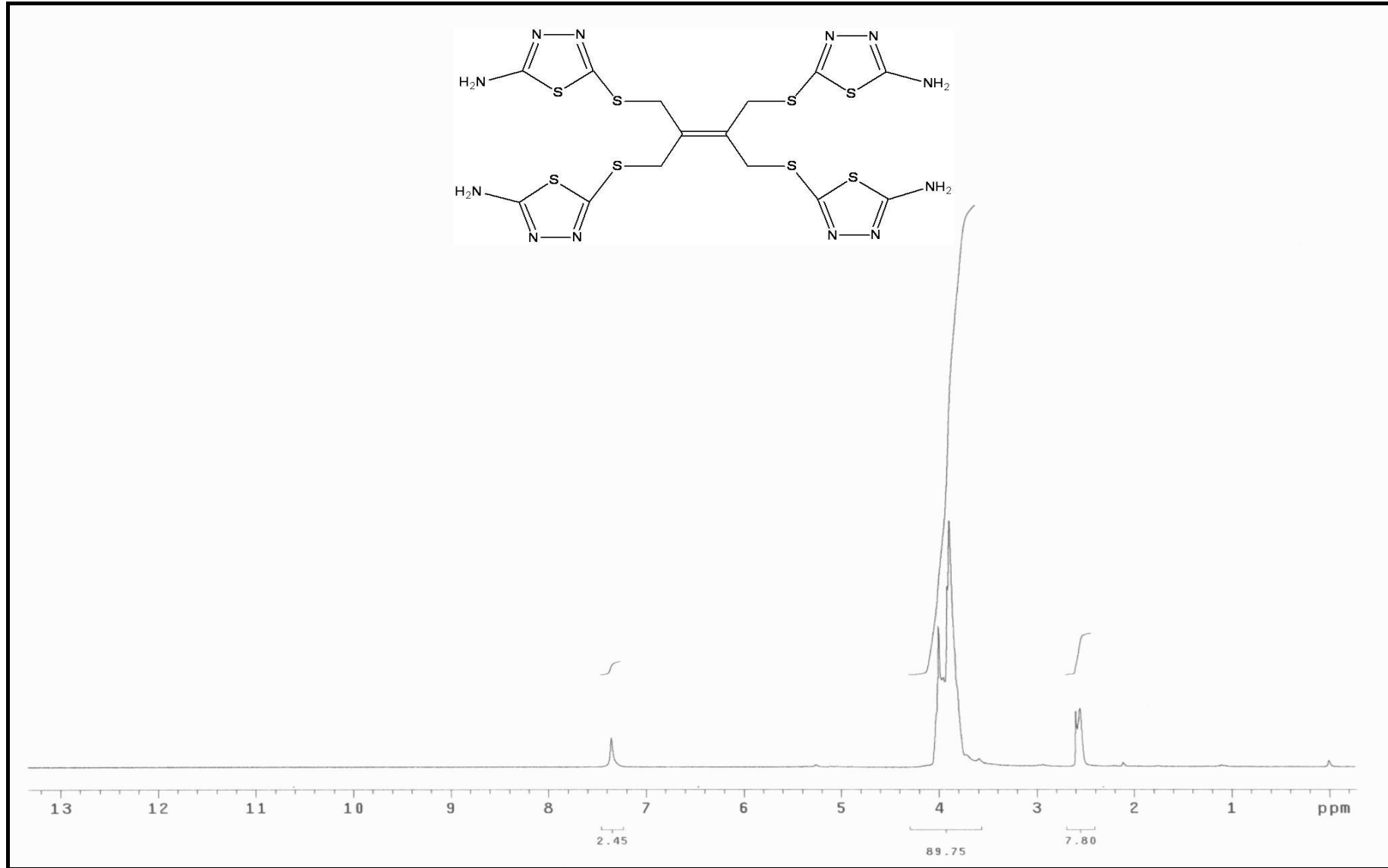
Ek Şekil 218. 161 nolu bileşiğin Kütle spektrumu



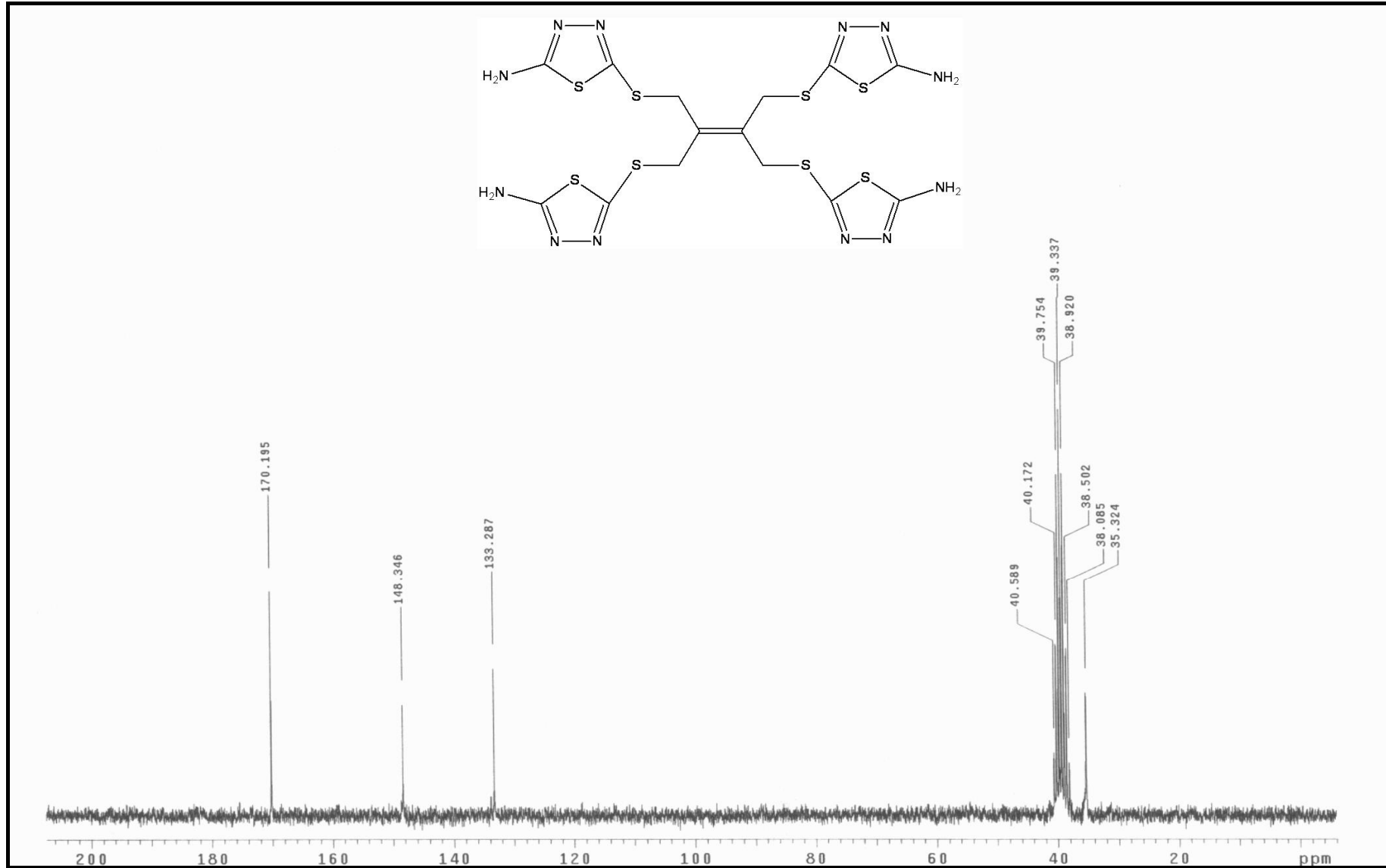
Ek Şekil 219. 162 nolu bileşğin IR spektrumu



Ek Şekil 220. 162 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Ek Şekil 221 . 162 nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR Exchange spektrumu (D<sub>2</sub>O)



Ek Şekil 222. 162 nolu bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu





Ek Şekil 223. 162 nolu bileşiğin Kütle spektrumu

## ÖZGEÇMİŞ

1971 yılında Safranbolu'da doğdu. İlkokulu Safranbolu'da, orta ve liseyi Karabük'te tamamladı. 1990-1994 yılları arasında KTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Lisans öğrenimini tamamladı. 1994-1996 yılları arasında kendisinin kurucu olduğu özel bir kimya şirketinde imalat ve pazarlama müdürü olarak çalıştı. 1994 yılında KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans programına başladı ve 1996 yılında Kimya Bölümüne Araştırma Görevlisi olarak atandı. 1998 yılında Yüksek Lisans programını tamamlayarak aynı yıl Doktora öğrenimine başladı. Halen 1999 yılında atandığı Öğretim Görevlisi görevine devam etmekte olup, evli ve iki çocuk babasıdır. Yabancı dili İngilizce'dir.