

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**YENİ S-ALKİL TİYOSEMİKARBAZON BİLEŞİKLERİNİN
SENTEZİ VE BAZI GEÇİŞ METALLERİ İLE
REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ**

Mehmet AKKUŞ

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2013**

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**YENİ S-ALKİL TİYOSEMİKARBAZON BİLEŞİKLERİNİN
SENTEZİ VE BAZI GEÇİŞ METALLERİ İLE
REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ**

Mehmet AKKUŞ

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2013**

Yrd. Doç. Dr. Baki TÜRKKAN'ın danışmanlığında, Mehmet AKKUŞ'un hazırladığı "Yeni S-Alkil Tiyosemikarbazon Bileşiklerinin Sentezi ve Bazı Geçiş Metalleri ile Reaksiyonlarının İncelenmesi" konulu bu çalışma 25/06/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Harran üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Baki TÜRKKAN

Üye : Doç. Dr. Mahmut ULUSOY

Üye : Yrd. Doç. Dr. Devrim TARHAN

Bu Tezin Kimya Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım

Prof. Dr. Seyit TEMİR
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma HÜBAK Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No : 12166

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

| | |
|--|-----|
| ÖZ | i |
| ABSTRACT | ii |
| TEŞEKKÜR | iii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | iv |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | v |
| SİMGELER DİZİNİ | vi |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 1.1. Konunun Tanıtımı ve Genel Kısımlar | 1 |
| 1.1.1. Tiyosemikarbazid | 1 |
| 1.1.1.1. Tiyosemikarbazidin genel özellikleri | 1 |
| 1.1.1.2. Tiyosemikarbazidin sentezi | 3 |
| 1.1.1.3. Tiyosemikarbazidin metal kompleksleri | 3 |
| 1.1.2. Tiyosemikarbazonlar | 4 |
| 1.1.2.1. Tiyosemikarbazonların genel özellikleri | 4 |
| 1.1.2.2. Tiyosemikarbazonların sentezi | 6 |
| 1.2. Amaç ve Kapsam | 7 |
| 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR | 9 |
| 3. MATERYAL ve YÖNTEM | 13 |
| 3.1. Kullanılan Kimyasallar | 13 |
| 3.2. Kullanılan Cihazlar | 13 |
| 3.3. Tiyosemikarbazonların ve Komplekslerin Sentezi | 14 |
| 3.3.1. Tiyosemikarbazon bileşiklerinin sentezi | 14 |
| 3.3.1.1. 2-hidroksi-1-naftaldehit-S-metil tiyosemikarbazon sentezi (L ₁) | 14 |
| 3.3.1.2. 2-hidroksi-1-naftaldehit-S-etil tiyosemikarbazon sentezi (L ₂) | 14 |
| 3.3.1.3. 2-hidroksi-1-naftaldehit-S-propil tiyosemikarbazon sentezi (L ₃) | 15 |
| 3.3.2. Komplekslerin sentezi | 15 |
| 3.3.2.1. N ¹ -2-hidroksi-1-naftaliden-N ⁴ -3,5-di-tert-butylsalisiliden-S-metiltiyosemi- karbazidato-nikel(II) sentezi ([Ni(L ₁)DTBSA]) | 15 |
| 3.3.2.2. N ¹ -2-hidroksi-1-naftaliden-N ⁴ -3,5-di-tert-butylsalisiliden-S-etiltiyosemi- karbazidato-nikel(II) sentezi ([Ni(L ₂)DTBSA]) | 16 |
| 3.3.2.3. N ¹ -2-hidroksi-1-naftaliden-N ⁴ -3,5-di-tert-butylsalisiliden-S-propiltiyosemi- karbazidato-nikel(II) sentezi ([Ni(L ₃)DTBSA]) | 17 |
| 3.3.2.4. N ¹ -2-hidroksi-1-naftaliden-N ⁴ -3,5-di-tert-butylsalisiliden-S-metiltiyosemi- karbazidato-demir(III)klorür sentezi ([Fe(L ₁)DTBSA]Cl) | 18 |
| 3.3.2.5. N ¹ -2-hidroksi-1-naftaliden-N ⁴ -3,5-di-tert-butylsalisiliden-S-etiltiyosemi- karbazidato-demir(III)klorür sentezi ([Fe(L ₂)DTBSA]Cl) | 18 |
| 3.3.2.6. N ¹ -2-hidroksi-1-naftaliden-N ⁴ -3,5-di-tert-butylsalisiliden-S-propiltiyosemi- karbazidato-demir(III)klorür sentezi ([Fe(L ₃)DTBSA]Cl) | 19 |
| 3.3.2.7. N ¹ -2-hidroksi-1-naftaliden-N ⁴ -3,5-di-tert-butylsalisiliden-S-metiltiyosemi- karbazidato-bakır(II) sentezi ([Cu(L ₁)DTBSA]) | 20 |
| 3.3.2.8. N ¹ -2-hidroksi-1-naftaliden-N ⁴ -3,5-di-tert-butylsalisiliden-S-etiltiyosemi- karbazidato-bakır(II) sentezi ([Cu(L ₂)DTBSA]) | 20 |
| 3.3.2.9. N ¹ -2-hidroksi-1-naftaliden-N ⁴ -3,5-di-tert-butylsalisiliden-S-propiltiyosemi- karbazidato-bakır(II) sentezi ([Cu(L ₃)DTBSA]) | 21 |
| 3.3.3. Tiyosemikarbazonlar ve komplekslerin incelenmesinde kullanılan yöntemler | 22 |
| 3.3.3.1. UV-VIS spektrumlarının alınması | 22 |
| 3.3.3.2. IR spektrumlarının alınması | 22 |
| 3.3.3.3. ¹ H-NMR spektrumlarının alınması | 22 |
| 3.3.3.4. Komplekslerin manyetik özelliklerinin incelenmesi | 22 |
| 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA | 24 |
| 4.1. Tiyosemikarbazon Bileşikleri | 24 |
| 4.1.1. Tiyosemikarbazonların yapısal şekilleri | 24 |

| | |
|---|----|
| 4.1.2. Tiyosemikarbazonların bazı fiziksel özellikleri | 24 |
| 4.2. Kompleksler | 25 |
| 4.2.1. Nikel ve Demir(III) ve Bakır(II) komplekslerinin yapısal şekilleri | 25 |
| 4.2.2. Komplekslerin elementel analizi ve bazı fizikokimyasal özellikleri..... | 26 |
| 4.3. Tiyosemikarbazonların ve Komplekslerin UV-VIS Verileri | 26 |
| 4.3.1. Tiyosemikarbazon bileşiklerinin UV-VIS tabloları | 26 |
| 4.3.2. Komplekslerin UV-VIS tabloları..... | 27 |
| 4.4. Tiyosemikarbazonlar ve Komplekslerin IR Spektrumları | 28 |
| 4.4.1. Tiyosemikarbazonların infrared spektrumları..... | 28 |
| 4.4.2. Komplekslerin infrared spektrumları | 29 |
| 4.5. Tiyosemikarbazonlar ve Komplekslerin ¹ H-NMR Spektrumları..... | 30 |
| 4.6. Komplekslerin Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi | 33 |
| 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER..... | 34 |
| 5.1. Tiyosemikarbazon Bileşiklerinin Sentezi | 34 |
| 5.2. Tiyosemikarbazonların UV-VIS Spektroskopik Değerleri..... | 34 |
| 5.3. Tiyosemikarbazonların IR Spektroskopik Değerleri | 35 |
| 5.4. Tiyosemikarbazonların ¹ H-NMR Kayma Değerleri | 35 |
| 5.5. Komplekslerin Sentezi..... | 37 |
| 5.6. Komplekslerin UV Spektroskopik Değerleri..... | 37 |
| 5.7. Komplekslerin IR Spektroskopik Değerleri | 37 |
| 5.8. Komplekslerin ¹ H-NMR Kayma Değerleri | 38 |
| 5.8.1. Ni(II) kalıp kompleksleri | 38 |
| 5.9. Komplekslerin Manyetik Süsseptibilite Değerleri..... | 39 |
| 5.10. Sonuçlar | 40 |
| KAYNAKLAR | 42 |
| ÖZGEÇMİŞ | 49 |
| EKLER..... | 50 |
| EK 1 Tiyosemikarbazon Bileşiklerinin UV-VIS Spektrumları | 50 |
| EK 2 Komplekslerin UV-VIS Spektrumları..... | 52 |
| EK 3 Tiyosemikarbazon Bileşiklerinin IR Spektrumları | 57 |
| EK 5 Tiyosemikarbazon Bileşiklerinin ¹ H-NMR Spektrumları | 64 |
| EK 6 Komplekslerin ¹ H-NMR Spektrumları..... | 67 |
| ÖZET | 70 |
| SUMMARY | 72 |

ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

YENİ S-ALKİL TİYOSEMİKARBAZON BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE BAZI GEÇİŞ METALLERİ İLE REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

Mehmet AKKUŞ

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Baki TÜRKKAN
Yıl : 2013, Sayfa : 73

Bu çalışmada 2-hidroksi-1-naftaldehit tiyosemikarbazonların kükürt üzerinden metil, etil ve propil halojenürler ile alkillendirilmiş tiyosemikarbazon bileşikleri sentez edildi. Tiyosemikarbazonların S-alkil türevleri ve 3,5-di-tert-bütil-salisilaldehit kullanılarak Nikel, Demir ve Bakır ONNO tipi template kompleksleri elde edilerek saflaştırıldı. Tiyosemikarbazonların ve komplekslerinin yapıları elementel analiz değerleri, manyetik süsseptibilite değerleri ve IR, UV-Vis, ¹H-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı.

ANAHTAR KELİMELER : tiyosemikarbazon, tiyosemikarbazid, kalıp etkisi, manyetik momentum, manyetik süsseptibilite

ABSTRACT

MSc Thesis

THE SYNTHESIS OF THE NEW S-ALKYL THIOSEMICARBAZONE AND THE INVESTIGATION OF THEIR REACTIONS WITH SOME OF TRANSITION METALS

Mehmet AKKUŞ

**Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry**

**Supervisor : Assist. Prof. Dr. Baki TÜRKKAN
Year : 2013, Page : 73**

In this study, 2-hydroxy-1-naphthaldehyde thiosemicarbazones derivated by alkylation of sulphur atom with methyl, ethyl and propyl halogenide have been synthesized. ONNO type of Nickel, Iron and Copper template complexes synthesized by using S-alkyl thiosemicarbazones and 3,5-di-tert-butyl-salicylaldehyde have been purified. The thiosemicarbazones and their complexes have been characterized by elemental analysis, magnetic susceptibility and IR, UV-VIS, ¹H-NMR spectroscopic techniques.

KEY WORDS : thiosemicarbazone, thiosemicarbazide, template effect, magnetic susceptibility, magnetic momentum

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam sırasında maddi ve manevi olarak benden desteğini esirgemeyen, bilgi ve fikirlerinden istifade ettiğim değerli hocam ve tez danışmanım sayın Yrd. Doç. Dr. Baki TÜRKKAN'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca, araştırmalarım sırasında bana her konuda yardımcı olan, bilgi ve tecrübelerini benden eksik etmeyen bütün kimya bölümü hocalarıma ve özellikle Doç. Dr. Veli KASIM'a ve Yrd. Doç. Dr. Zafer UYAR'a çok teşekkür ederim.

Benden hiçbir zaman desteğini esirgemeyen Anneme, gösterdikleri anlayıştan dolayı aileme çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmamı maddi olarak destekleyen HÜBAK'a teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

| | |
|--|----|
| Şekil 1.1. Tiyosemikarbazid..... | 1 |
| Şekil 1.2. <i>trans</i> (N1-S)- ve <i>cis</i> (N1-S)- Tiyosemikarbazid (a ve b)..... | 1 |
| Şekil 1.3. <i>cis</i> -Tiyosemikarbazid Katyonunun Kristal Yapısı | 2 |
| Şekil 1.4. Protonlanmış Tiyosemikarbazidin İzomerleri | 2 |
| Şekil 1.5. Tiyosemikarbazid Sentezi | 3 |
| Şekil 1.6. Tiyosemikarbazidin Metal Komplekslerinde Bağlanma | 3 |
| Şekil 1.7. Tiyosemikarbazonlarda Bağlanma | 5 |
| Şekil 1.8. Aldehitlerden Tiyosemikarbazon Sentezi | 6 |
| Şekil 1.9. Aldehitlerden Tiyosemikarbazon Sentezinin Mekanizması | 6 |
| Şekil 2.1. Tiyosemikarbazidin İzomer Yapıları | 9 |
| Şekil 2.2. Tiyosemikarbazidlerde Bağlanma..... | 9 |
| Şekil 2.3. Tiyosemikarbazonlarda Tautomer Yapılar..... | 11 |
| Şekil 2.4. Tiyosemikarbazonların NS ve ONS Koordinasyonu | 11 |
| Şekil 2.5. Alkil Tiyosemikarbazonların ONNO, NNNO, NNNN Koordinasyonları | 11 |
| Şekil 2.6. Kalıp Reaksiyonu..... | 12 |
| Şekil 3.1. 2-hidroksi-1-naftaldehit-S-metil Tiyosemikarbazon Sentezi | 14 |
| Şekil 3.2. 2-hidroksi-1-naftaldehit-S-etil Tiyosemikarbazon Sentezi | 15 |
| Şekil 3.3. 2-hidroksi-1-naftaldehit-S-propil Tiyosemikarbazon Sentezi | 15 |
| Şekil 3.4. [Ni(L ₁)DTBSA] Kompleksinin Sentezi | 16 |
| Şekil 3.5. [Ni(L ₂)DTBSA] Kompleksinin Sentezi | 17 |
| Şekil 3.6. [Ni(L ₃)DTBSA] Kompleksinin Sentezi | 17 |
| Şekil 3.7. [Fe(L ₁)DTBSA]Cl Kompleksinin Sentezi..... | 18 |
| Şekil 3.8. [Fe(L ₂)DTBSA]Cl Kompleksinin Sentezi..... | 19 |
| Şekil 3.9. [Fe(L ₃)DTBSA]Cl Kompleksinin Sentezi..... | 19 |
| Şekil 3.10. [Cu(L ₁)DTBSA] Kompleksinin Sentezi..... | 20 |
| Şekil 3.11. [Cu(L ₂)DTBSA] Kompleksinin Sentezi..... | 21 |
| Şekil 3.12. [Cu(L ₃)DTBSA] Kompleksinin Sentezi..... | 21 |
| Şekil 4.1. L ₁ , L ₂ , L ₃ Bileşiklerinin Formülleri..... | 24 |
| Şekil 4.2. 1-9 Komplekslerinin Formülleri..... | 25 |
| Şekil 5.1. Tiyosemikarbazon Bileşiğinde Hidrojen Bağı | 35 |
| Şekil 5.2. Tiyosemikarbazon Bileşiğinde <i>syn-anti</i> İzomerliği..... | 36 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | Sayfa No |
|---|-----------------|
| Çizelge 1.1. S-Alkil Tiyosemikarbazon Bileşikleri..... | 7 |
| Çizelge 1.2. Kompleksler | 8 |
| Çizelge 4.1. L ₁ , L ₂ , L ₃ Bileşiklerinin Fiziksel Özellikleri ve Elementel Analiz Değerleri | 24 |
| Çizelge 4.2. 1-9 Komplekslerinin Fiziksel Özellikleri ve Elementel Analiz Değerleri..... | 26 |
| Çizelge 4.3. Tiyosemikarbazon Bileşiklerinin UV–VIS Değerleri | 27 |
| Çizelge 4.4. 1-3 Komplekslerinin UV-VIS Değerleri | 27 |
| Çizelge 4.5. 4-6 Komplekslerinin UV-VIS Değerleri | 27 |
| Çizelge 4.6. 7-9 Komplekslerinin UV-VIS Değerleri | 28 |
| Çizelge 4.7. Tiyosemikarbazon Bileşiklerinin Bazı Karakteristik IR Değerleri | 28 |
| Çizelge 4.8. 1-9 Komplekslerinin Karakteristik İnfrared Değerleri | 29 |
| Çizelge 4.9. L ₁ , L ₂ , L ₃ Bileşiklerinin ¹ H-NMR Kimyasal Kayma Değerleri..... | 31 |
| Çizelge 4.10. 1-3 Komplekslerinin ¹ H-NMR Kayma Değerleri..... | 32 |
| Çizelge 4.11. Komplekslerinin μ_{eff} Değerleri..... | 33 |

SİMGELER DİZİNİ

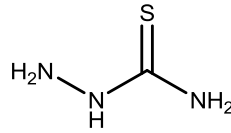
| | |
|--------|---|
| DTBSA | 3,5-di-tert-bütil-salisilaldehit |
| MLCT | metalden liganda yük transferi |
| TEOF | trietilortoformat |
| TEA | trietilamin |
| TLC | ince tabaka kromatografisi |
| NMR | nükleer manyetik rezonans |
| IR | infrared spektroskopisi |
| UV-Vis | ultraviyole-görünür alan spektroskopisi |
| L | litre |
| mmol | milimol |

1. GİRİŞ

1.1.Konunun Tanıtımı ve Genel Kısımlar

1.1.1. Tiyosemikarbazid

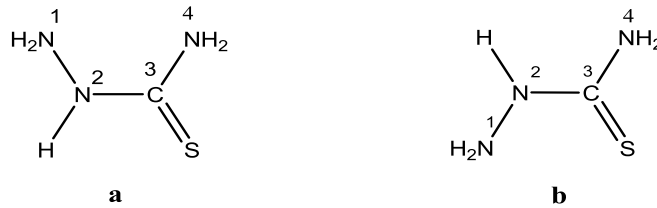
Primer bir hidrazid olan tiyosemikarbazid su ve etil alkolde çözünebilen, ince uzun ya da plakalar halinde kristallenebilen ve kristal yapısına bağlı olarak erime noktasının 170°C ile 181°C arasında değişebildiği bir bileşiktir (Gatterman-Wieland, 1975; Glatta ve ark., 1933).



Şekil 1.1. Tiyosemikarbazid

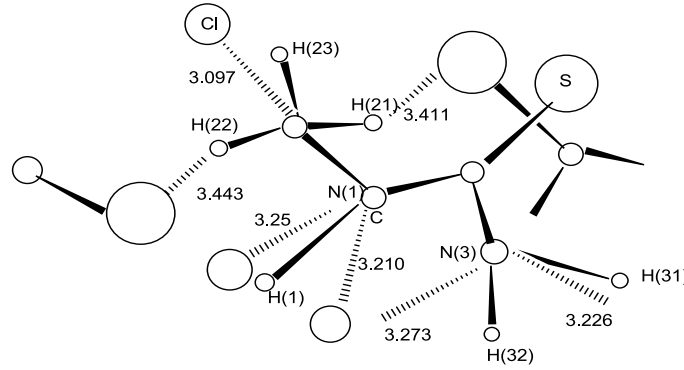
1.1.1.1. Tiyosemikarbazidin genel özellikleri

İlk kez 1969'da tiyosemikarbazid molekülünün üç boyutlu kristal yapısı incelenmiş ve serbest halde *trans* konfigürasyonda olduğu belirlenmiştir. Tiyosemikarbazidin iki dişli ligand olarak davrandığı kelat bileşiklerinde ve terminal hidrazin amino grubunun protonlandığı durumlarda, molekül yapısı *cis* konfigürasyonunu tercih etmektedir (Campbell, 1975; Coghi ve ark., 1976).



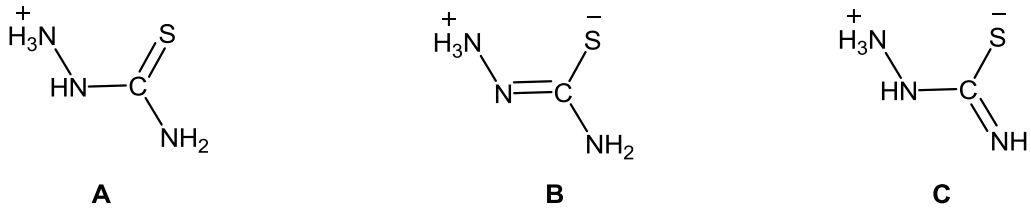
Şekil 1.2. *trans*(N1-S)- ve *cis*(N1-S)- Tiyosemikarbazid (a ve b)

Tiyosemikarbazid normal halde *trans* formunda iken hidrazin azot atomunun protonlanmış halinde molekülün hidrazin kısmı C-N imin bağı etrafında 180° dönerek *cis* formuna geçer. Terminal azot atomunun protonlanması serbest tiyosemikarbazide oranla molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının etkileşimini engeller. Dolayısıyla NH₃ grubu için daha geniş bir alan sağlanmış olur (Şekil 1.3.).



Şekil 1.3. *cis* -Tiyosemikarbazid Katyonunun Kristal Yapısı

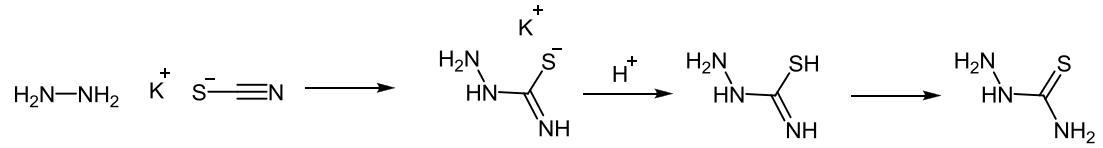
Hidrazin azot atomunun protonlanması daha çok **A** yapısına katkıda bulunduğu anlamına gelebilir (Şekil 1.4.). Ancak farklı atomlardan protonlanmış moleküllere bakıldığında kükürt atomunun hidrojen bağı yapmaması ve etkili negatif yük meydana getirmesi ise **B** ve **C** yapılarının uygun olduğunu işaret etmektedir (Şekil 1.4.). Ayrıca NH₂ grubunun protonlanmasının önemli bir etkisi de C-N bağında kısalmaya N-N bağında da uzamaya neden olmaktadır (Glatta ve ark., 1933).



Şekil 1.4. Protonlanmış Tiyosemikarbazidin İzomerleri

1.1.1.2. Tiyosemikarbazidin sentezi

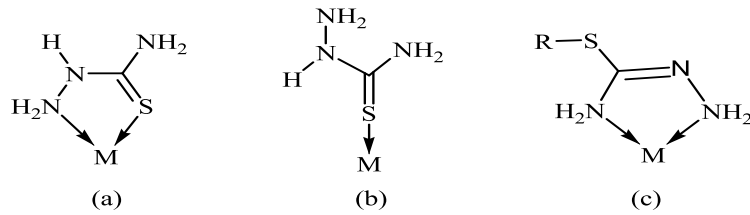
Tiyosemikarbazid, hidrazin sülfat ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) ile potasyum rodanür (KSCN) bileşiğinin pH 5,5-6,6 arasında $104-110^\circ\text{C}$ 'de susuz alkolde kaynatılmasıyla elde edilmektedir (Ceritoğlu, 2000). Diğer bileşikler (tiyosiyanat ve isotiyosiyanat) kullanıldığında da aynı bileşiğe varılmaktadır. Ancak ortamın pH değerine bağlı olarak anyonik yapılar da (genellikle kükürt için) elde edilebilmektedir.



Şekil 1.5. Tiyosemikarbazid Sentezi

1.1.1.3. Tiyosemikarbazidin metal kompleksleri

Tiyosemikarbazidin metal komplekslerinde kükürt ve azot atomu üzerinden metale koordine olduğu, bazı komplekslerde sadece S ile tek dişli, bazılarında ise S ve N(1) ile iki dişli ligand olarak davrandığı görülmüştür (Ogushi ve ark., 1974). Kükürt atomuna bir substitüentin bağlı olduğu durumlarda tiyosemikarbazid, metale hidrazin ve tiyoamid azot atomları ile koordine olmaktadır (Campbell, 1975).

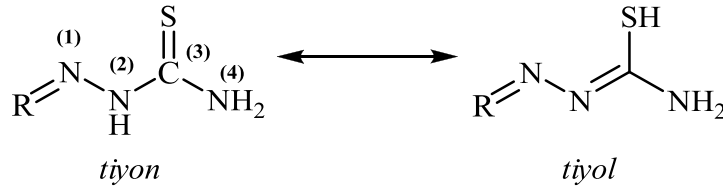


Şekil 1.6. Tiyosemikarbazidin Metal Komplekslerinde Bağlanma

1.1.2. Tiyosemikarbazonlar

Tiyosemikarbazonlar, tiyosemikarbazidin aldehit ve ketonlarla reaksiyonuyla elde edilen ve birden fazla farklı atomla metallere koordine olabilen bileşiklerdir. Biyolojik aktiviteleri ve farmakolojik özellikleri nedeniyle son yıllarda çok sayıda araştırmanın konusunu teşkil etmektedirler.

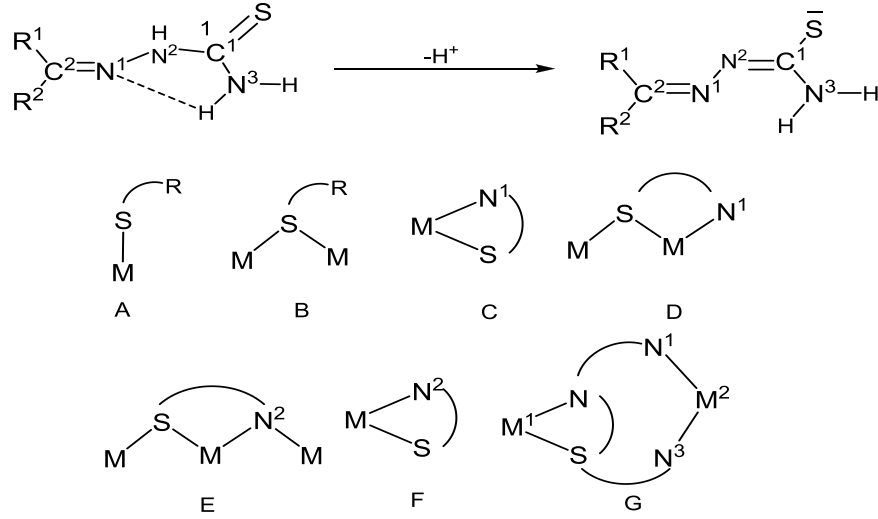
IUPAC adlandırma kurallarına göre; tautomer yapılarından *tiyol* olan hidrazinkarbotiyodik asit, *tiyon* olan ise hidrazinkarbotiyodik asit S-alkil esteri olarak adlandırılan tiyosemikarbazonların S-alkil türevleri de hidrazinkarbotiyodik asit S-alkil esteri olarak adlandırılabilir.



Tiyosemikarbazonların kükürt atomuna alkil grupların bağlanmasıyla oluşan esteri “*isotiyosemikarbazon*” olarak ta adlandırılmaktadır. Bağlanan gruplar alkil veya aril olduğundan S-alkil veya S-aril olarak ta ifade edilirler.

1.1.2.1. Tiyosemikarbazonların genel özellikleri

Tiyosemikarbazonlar metallerle N ve S donör atomlarıyla reaksiyona girme eğilimleri olan önemli bir bileşik sınıfıdır (Tarlok ve ark., 2007; Casas ve ark., 2000). Metal merkezine nötrül veya anyonik olarak koordine olabilirler (Lobana ve ark., 2005; Carballo ve ark., 2001).



Şekil 1.7. Tiyosemikarbazonlarda Bağlanma

Tiyosemikarbazonlara olan ilgi sadece bağlanma ve yapısal özelliklerinden değil aynı zamanda iyon seçme yetenekleri (Mahajan ve ark., 2003), anti-kanser, anti-bakteriyel, anti-mantar vb. farmakolojik özellikleri (McQuade ve ark., 2005; Tarlok ve ark., 2008) bakımından da önemli olmasından kaynaklanmaktadır. Bileşiklerinin çoğu medikal özelliklere sahip olan tiyosemikarbazonlar; tüberküloz, cüzzam, kanser, bakteriyel ve viral enfeksiyonlar, sedef hastalığı, romatizma (artrit) (Zambre ve ark., 2006) ve sıtmaya karşı aktivite göstermektedirler (Denny, 2001).

2-hidroksi-5-substitüe benzofenon tiyosemikarbazonların Cu(II) ve Co(II) kompleksleri *Bacillus Megatarium*'a, N(4) fenil benzofenon tiyosemikarbazonların ise halk arasında koli basil olarak ta bilinen *Escherichia Coli*'ye karşı antibakteriyel (Dave, 1981), 5-Süstitüe-2-aminobenzofenon tiyosemikarbazonların ise *anti-konvülzan* (çarpınmayı önleyici) aktiviteye sahip oldukları belirtilmiştir (Ceylan ve ark., 2009).

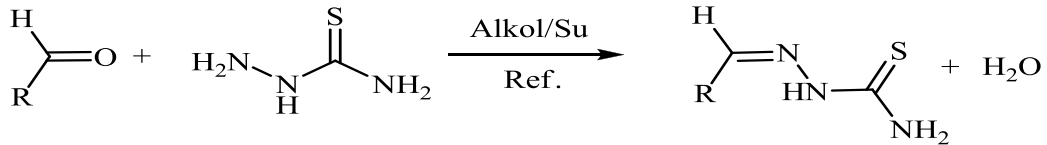
2-hidroksi-1-naftaldehid tiyosemikarbazon ve türevlerinin farmakolojide *sarcoma190*, *adenocarcinoma755* ve *lukaemia1210* gibi hastalıkların tedavisinde kullanıldığı bilinmektedir (Ceylan ve ark., 2009; Uesugi ve ark., 1992). Yine, 2-hidroksi-1-naftaldehid tiyosemikarbazon çok hassas ve kısa sürede florometrik yöntem kullanılarak klinik önemi olan glikoz, kolesterol, ürik asit, askorbik asit α -

amino asitler ve organik hidroperoksit ile lipohidroperoksit gibi bileşiklerin tayininde kullanılmaktadır (Peinado ve ark., 1986).

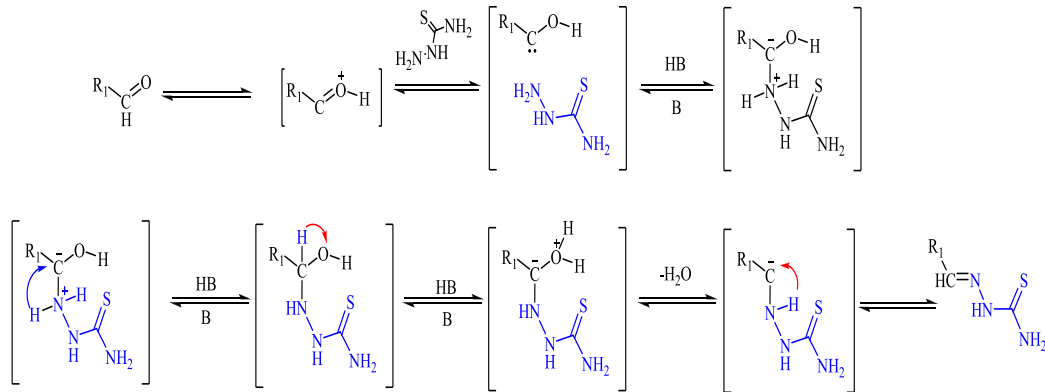
Fe(III) ve Cu(II) iyonlarının spektrofotometrik tayininde 2,4-dihidroksibenzofenon tiyosemikarbazon (Reddy ve ark., 1986; Toribio ve ark., 1979) Rh(III) iyonunun spektrofotometrik tayininde 4,4'-dihidroksi-benzofenon tiyosemikarbazon, eser miktardaki molibdenin spektroskopik tayininde ise 2-hidroksi-5-metoksi-5-sülfonikbenzofenon tiyosemikarbazon bileşiğinden yararlanılır (Toribio ve ark., 1979).

1.1.2.2. Tiyosemikarbazonların sentezi

Çok sayıda tiyosemikarbazon türevi alifatik, aromatik, heterosiklik aldehit veya ketonlarla tiyosemikarbazid bileşiklerinin kondensasyonu ile hazırlanmaktadır. Genel olarak sentezleri karbonil bileşiği ile tiyosemikarbazidin 1:1 mol oranında, su: etanol karışımında yaklaşık bir saat geri soğutucu altında kaynatılmasıyla gerçekleşmektedir (Ceritoglu, 2000).



Şekil 1.8. Aldehitlerden Tiyosemikarbazon Sentezi



Şekil 1.9. Aldehitlerden Tiyosemikarbazon Sentezinin Mekanizması

1.2. Amaç ve Kapsam

Bu çalışmada Ni(II), Fe(III) ve Cu(II) tuzları ile 2-hidroksi-1-naftaldehit-S-alkil(metil,etil,propil) tiyosemikarbazon bileşikleri ve 3,5-di-tert-bütül-salisilaldehitin reaksiyonlarının incelenmesi amaçlanmıştır. Bu nedenle yapılan çalışmalar sonucunda sentezlenen naftaldehit-S-alkil tiyosemikarbazon bileşikleri ile 3,5-di-tert-bütül-salisilaldehit varlığında Ni(II), Fe(III) ve Cu(II) kalıp kompleksleri sentezlenmiştir. Tiyosemikarbazon bileşikleri ve komplekslerin yapılarının belirlenmesinde elementel analiz ve manyetik süseptibilite yanında IR, UV-Visible, ¹H-NMR spektrumlarından yararlanıldı.

Çizelge 1.1. S-Alkil Tiyosemikarbazon Bileşikleri

| Bileşik | Sembol |
|---------------------------------------|----------------|
| Naftaldehit-S-metil tiyosemikarbazon | L ₁ |
| Naftaldehit-S-etil tiyosemikarbazon | L ₂ |
| Naftaldehit-S-propil tiyosemikarbazon | L ₃ |

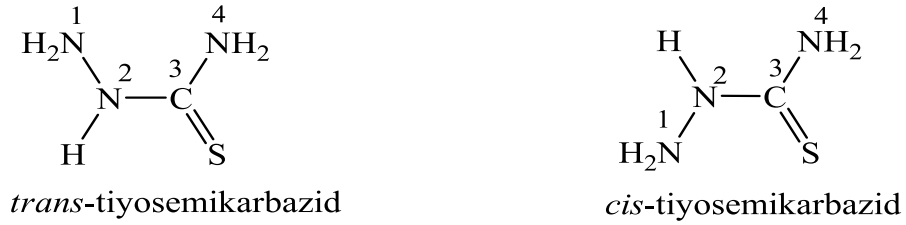
Çizelge 1.2. Kompleksler

| Numara | Kompleks | Sembol |
|--------|---|------------------------------|
| 1 | N ¹ -2-hidroksi-1-naftaliden-N ⁴ -3,5-di-tert-butylsalisiliden-S-metiltiyosemikarbazi-dato-nikel(II) | [Ni(L ₁)DTBSA] |
| 2 | N ¹ -2-hidroksi-1-naftaliden-N ⁴ -3,5-di-tert-butylsalisiliden-S-etiltiyosemikarbazi-dato-nikel(II) | [Ni(L ₂)DTBSA] |
| 3 | N ¹ -2-hidroksi-1-naftaliden-N ⁴ -3,5-di-tert-butylsalisiliden-S-propiltiyosemikarbazi-dato-nikel(II) | [Ni(L ₃)DTBSA] |
| 4 | N ¹ -2-hidroksi-1-naftaliden-N ⁴ -3,5-di-tert-butylsalisiliden-S-metiltiyosemikarbazi-dato-demir(III)klorür | [Fe(L ₁)DTBSA]Cl |
| 5 | N ¹ -2-hidroksi-1-naftaliden-N ⁴ -3,5-di-tert-butylsalisiliden-S-etiltiyosemikarbazidato-demir(III)klorür | [Fe(L ₂)DTBSA]Cl |
| 6 | N ¹ -2-hidroksi-1-naftaliden-N ⁴ -3,5-di-tert-butylsalisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-demir(III)klorür | [Fe(L ₃)DTBSA]Cl |
| 7 | N ¹ -2-hidroksi-1-naftaliden-N ⁴ -3,5-di-tert-butylsalisiliden-S-metiltiyosemikarbazidato-bakır(II) | [Cu(L ₁)DTBSA] |
| 8 | N ¹ -2-hidroksi-1-naftaliden-N ⁴ -3,5-di-tert-butylsalisiliden-S-etiltiyosemikarbazidato-bakır(II) | [Cu(L ₂)DTBSA] |
| 9 | N ¹ -2-hidroksi-1-naftaliden-N ⁴ -3,5-di-tert-butylsalisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-bakır(II) | [Cu(L ₃)DTBSA] |

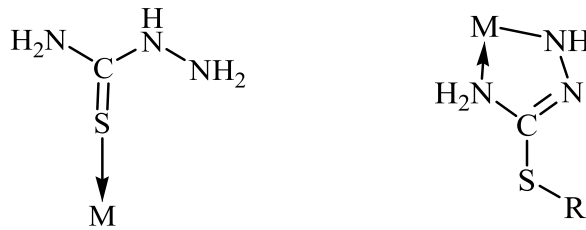
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

1934 yılında tiyosemikarbazid bileşiğinin Ni(II) kompleksinin Jensen ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenmesi, 1946 yılında ise Domangk ve arkadaşlarının tiyosemikarbazidin aldehit ve/veya ketonlarla kondensasyonu sonucunda elde edilen tiyosemikarbazon bileşiklerinin biyolojik aktif davranış gösterdiklerini tespit etmesi ile tiyosemikarbazid türevi bileşikler koordinasyon kimyasında önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir (Campbell ve ark., 1986; Kovala ve ark. 1994).

Tiyosemikarbazid bileşiğinin metal komplekslerinde, *trans* formunun kükürt atomuyla metale bağlanarak tek dişli ligand olarak davrandığı, kükürt atomuna bir süstitüent bağlandığı durumlarda ise koordinasyona hidrazin ve amid atomlarıyla katılarak çift dişli ligand olarak davrandığı görülmüştür (Campbell, 1975).



Şekil 2.1. Tiyosemikarbazidin İzomer Yapıları



Şekil 2.2. Tiyosemikarbazidlerde Bağlanma

Tiyosemikarbazidin, karbonil grubu içeren alifatik, aromatik veya heterosiklik aldehit veya ketonlarla reaksiyonu sonucu elde edilen çok dişli tiyosemikarbazon bileşikleri sahip oldukları biyolojik aktiviteleri nedeniyle farmakolojide geniş uygulama alanı bulmuştur (West ve ark., 1993; Hingorani ve ark., 1990).

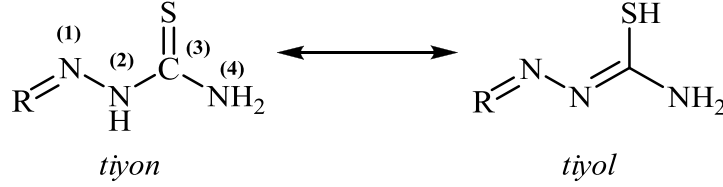
1950 yılında *p*-asetamidobenzaldehit tiyosemikarbazonun Cu(II) kompleksinin verem hastalığına karşı aktivitesinin arttığına ortaya konulması ile tiyosemikarbazonların metal komplekslerinin sentezi ve biyolojik aktivitelerinin incelenmesine yönelik çalışmalar hız kazanmıştır (West ve ark., 1993).

Tiyosemikarbazonların molekül esnekliği ile ilişkili olarak, geçiş metalleri ile verdiği bileşiklerde son derece değişken davranışlar sergilemesi ve metal kompleks bileşiklerinin etkili farmakolojik aktivite göstermeleri bu bileşiklere olan ilgiyi yoğunlaştırmıştır. Tiyosemikarbazonların geçiş metal kompleks bileşiklerinin virütik hastalıklara ve bazı tümör çeşitlerine karşı aktiviteleri yanında antimalarial, antikonvulsan, antileukemik ajanları olarak etkinlik gösterdikleri tespit edilmiştir (Kumar ve ark., 1993).

Tiyosemikarbazonlar ve tiyosemikarbazonların metal kompleksleri sahip oldukları anti-tümör (Arion ve ark., 2002; Scovill ve ark., 1982), anti-viral (Garcia ve ark., 2003; Tarasconi ve ark., 2000), anti-kanser (Hu ve ark., 2006; Kang ve ark. 1997), anti-fungal (Jouad ve ark., 2001; Belwal ve ark., 1999), anti-bakteriyel (Offiong ve ark., 1994; Golcu ve ark., 2006) ve anti-sıtma (Klayman ve ark., 1984; Walcourt ve ark., 2004) vb. biyolojik aktivitelerinden dolayı önemli bir yere sahiptirler.

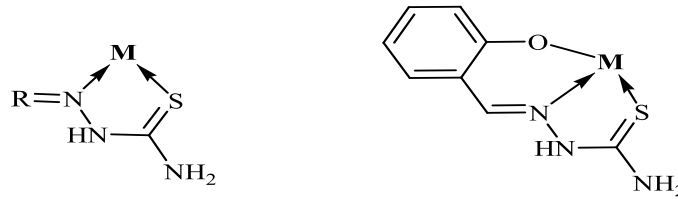
Tiyosemikarbazonlar çözeltide *tiyon* ve *tiyol* tautomerlerinin bir denge karışımı halinde bulunurlar. Bu sebeple de hazırlama koşullarına göre (özellikle pH) kompleks birim katyonik, nötral veya anyonik olabilir. *Tiyon* formunda molekül metal kompleks oluşturmada iki dişli nötral bir ligand olarak davrandığı halde, protonunu kaybettiğinde yani *tiyol* formunda molekül iki dişli negatif yüklü bir

ligand olarak hareket etmektedir. Yapılan birçok araştırmada tiyosemikarbazon metal komplekslerinin yüksüz *tiyon* yapısını tercih ettiği belirtilmiştir (Padhye, 1985).



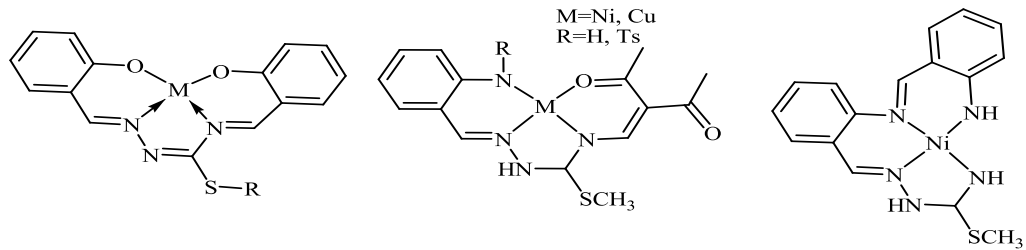
Şekil 2.3. Tiyosemikarbazonlarda Tautomer Yapılar

Tiyosemikarbazonlar metal komplekslerinde genelde S ve N donör ligand olarak koordine olurlar. Tiyosemikarbazon molekülünde S ve N donör merkezlerine yakın koordinasyona girebilecek bir fonksiyonel grup varsa üç dişli bir ligand olarak koordinasyona katılırlar.



Şekil 2.4. Tiyosemikarbazonların NS ve ONS Koordinasyonu

Son zamanlarda tiyosemikarbazon türevlerindeki tiyonil kükürdünün alkilasyonu yapıldıktan sonra çeşitli metal iyonlarının varlığında bir aldehit veya keton ile terminal azotu yoluyla dört dişli ligandlar oluşturarak değişik metal iyonları ile kompleks bileşikler verdikleri gösterilmiştir (Padhye, 1985; Demirci ve ark., 2006).

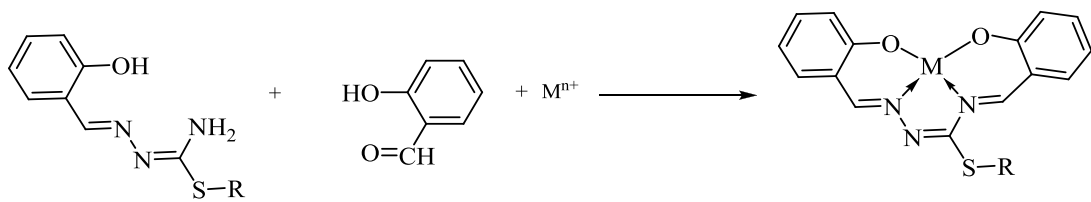


Şekil 2.5. Alkil Tiyosemikarbazonların ONNO, NNNO, NNNN Koordinasyonları

Literatürdeki çalışmalardan da anlaşıldığı üzere tiyosemikarbazid, tiyon formunda, monokarbonil bileşiklerle yalnızca N(1) hidrazin azotu ile reaksiyona girer. N(4) tiyoamit atomu ile böyle bir reaksiyon vermez. Ancak, bu azot atomu özel şartlar altında hidrazin azot atomu gibi bir reaksiyon verebilir (Leovac ve ark., 1987). Burada bahsedilen özel şart, reaksiyon ortamına metal iyonunun ilave edilmesi ve normal şartlarda bir araya gelemeyen grupları metalin yönlendirme etkisi ile bir araya getirmektir. Böylece basit kondensasyon reaksiyonları ile elde edilemeyen komplekslerin sentezi mümkün olmaktadır. Bu metodla ligand donör atomlarının pozisyonu, metal iyonları sayesinde kontrol edilerek istenilen halka kapanması gerçekleştirilir.

Metal iyonunun fonksiyonu “*kalıp etkisi*” (*template effect*) olarak tanımlanır ve böyle reaksiyonlara “kalıplaşma reaksiyonu” denilmektedir. Kalıp reaksiyonlar makrosiklik ligandların koordinasyonu kimyasında çok önemli rol oynamaktadır ve bilinen sentetik makrosiklik ligandların çoğunun sentezi, metal yönlendiricili halkalaşma reaksiyonlarına ihtiyaç duymaktadır.

Örnek olarak salisilaldehit-S-alkil tiyosemikarbazon ile salisilaldehitin kalıp reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Kalıp Reaksiyonu

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Çalışmada; naftaldehit-S-alkil tiyosemikarbazon bileşikleri ile 3,5-di-tert-bütil-salisilaldehit varlığında Ni(II), Cu(II), Fe(III) kalıp kompleksleri (**1-9**) sentez edildi ve saflaştırıldı.

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler sentez saflığındadır.

- 2-hidroksi-1-naftaldehit
- 3,5-di-tert-bütil-salisilaldehit
- Tiyosemikarbazid
- İyodometan
- İyodoetan
- 1-bromopropan
- NiCl₂.6H₂O
- FeCl₃.6H₂O
- CuCl₂.2H₂O
- Trietilortoformat
- Trietilamin
- Piridin
- NaHCO₃

3.2. Kullanılan Cihazlar

- FT-IR Spectrometer (Spectrum RX I PerkinElmer, Harran Ü. Lab.)
- ¹H-NMR (Varian UNITY INOVA 500 MHz, İnönü.Ü. Lab.)
- UV-VIS (UV-LAMBDA 25 PerkinElmer Precisely, Harran Ü. Lab.)
- Manyetik Süsseptibilite (Sherwood Scientific, Harran Ü. Lab.)
- Erime Noktası (Melting Point Apparatus SMP3 Stuart Scientific, Harran Ü. Lab.)
- Isıtıcı (ARE Heating Magnetic Stirrer-VELP SCIENTIFICA, Harran Ü. Lab.)
- Terazî (RADWAG, Harran Ü. Lab.)

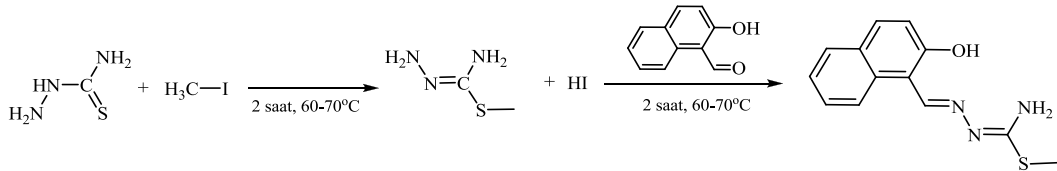
3.3. Tiyosemikarbazonların ve Komplekslerin Sentezi

Tiyosemikarbazon bileşikleri ile bunların nikel, demir ve bakır kompleksleri verim arttırmak amacıyla literatür yöntemleri (Vukadin ve ark., 1987; Peng ve ark., 2003) küçük değişiklikler yapılarak elde edildi. Sentez çalışmaları Bölüm 3.3.1 ve 3.3.2 de ayrıntılı olarak anlatıldı.

3.3.1. Tiyosemikarbazon bileşiklerinin sentezi

3.3.1.1. 2-hidroksi-1-naftaldehit-S-metil tiyosemikarbazon sentezi (L₁)

1.82 g (0.02 mol) tiyosemikarbazid 100 ml etil alkolde çözülerek üzerine (0.025 mol) metil iyodür ilave edildi ve iki saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Sonra bu çözeltiliye 0.02 mol 2-hidroksi-1-naftaldehit katı olarak ilave edildi ve 2 saat 60-70°C de karıştırıldı. Oda şartlarına soğutulan karışım NaHCO₃ ile nötrleştirilerek süzüldü. Süzüntü destile su ile yıkandı. Etüvde 50-60 °C'de kurutuldu. Verim %70

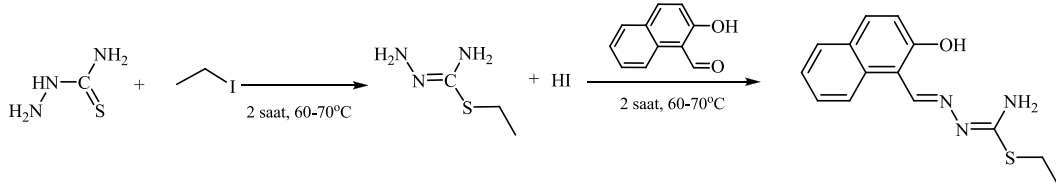


Şekil 3.1. 2-hidroksi-1-naftaldehit-S-metil Tiyosemikarbazon Sentezi

3.3.1.2. 2-hidroksi-1-naftaldehit-S-etil tiyosemikarbazon sentezi (L₂)

1.82 g (0.02 mol) tiyosemikarbazid 100 ml etil alkolde çözülerek üzerine (0.025 mol) etil iyodür ilave edildi ve iki saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Sonra bu çözeltiliye 0.02 mol 2-hidroksi-1-naftaldehit katı olarak ilave edildi ve 2 saat kaynama sıcaklığında karıştırıldı. Oda şartlarına soğutulan karışım NaHCO₃ ile nötrleştirilerek süzüldü. Süzüntü destile su ile yıkandı. Sarı renkli ürün 50-60°C'de

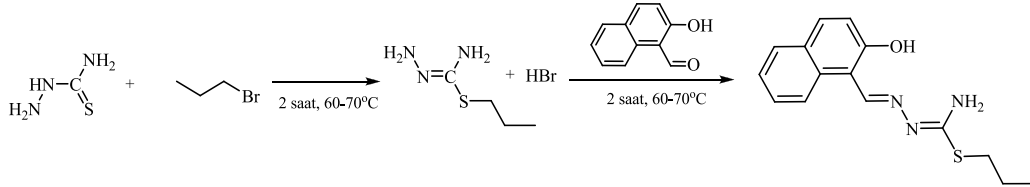
etüvde kurutuldu. Verim %70



Şekil 3.2. 2-hidroksi-1-naftaldehit-S-etil Tiyosemikarbazon Sentezi

3.3.1.3. 2-hidroksi-1-naftaldehit-S-propil tiyosemikarbazon sentezi (L₃)

1.82g (0.02 mol) tiyosemikarbazid 100 ml etil alkolde çözülerek üzerine (0.025 mol) 1-bromo-propan ilave edildi ve iki saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Sonra bu çözeltiyi mol olarak eşit miktarda 2-hidroksi-1-naftaldehit katı olarak ilave edildi ve 2 saat kaynatıldı. Oda şartlarına soğutulan karışım NaHCO₃ ile nötrleştirilerek süzüldü. Bileşik etüvde 50-60°C de kurutuldu. Verim %73



Şekil 3.3. 2-hidroksi-1-naftaldehit-S-propil Tiyosemikarbazon Sentezi

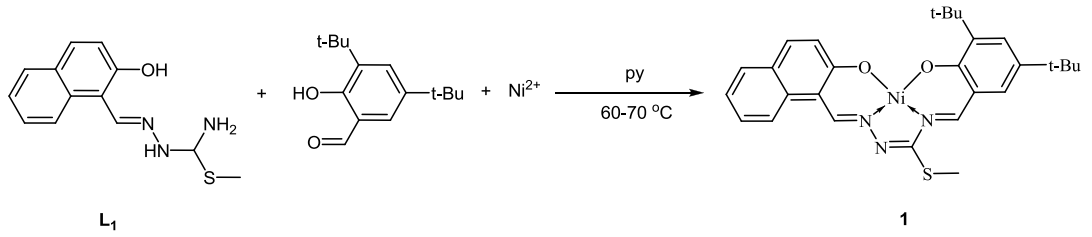
3.3.2. Komplekslerin sentezi

3.3.2.1. N¹-2-hidroksi-1-naftaliden-N⁴-3,5-di-tert-butylsalisiliden-S-metiltiyosemi karbazidato-nikel(II) sentezi ([Ni(L₁)DTBSA])

0.1 mmol NiCl₂.6H₂O bir erlende 5 ml mutlak etil alkolde çözüldü, üzerine 1.5 ml trietilortoformat eklenildi ve bu metal çözeltisi bir gece bekletildi. 0.1 mmol

2-hidroksi-1-naftaldehit-S-etiltiyosemikarbazon (L_1) ve 0.1 mmol 3,5-di-tert-bütülsalisilaldehit 15 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Sonra bu karışımın üzerine daha önceden hazırladığımız ve bir gece beklettiğimiz metal çözeltisi ilave edilerek 60-70 °C'de karıştırıldı. Metal-ligand karışımına 1-2 damla piridin eklendi. Çözeltinin rengi kırmızıya döndü. Reaksiyon ısıtarak 2-3 saat karıştırıldı. Oluşan madde süzülerek alındı, eterle birkaç kez yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Verim % 60

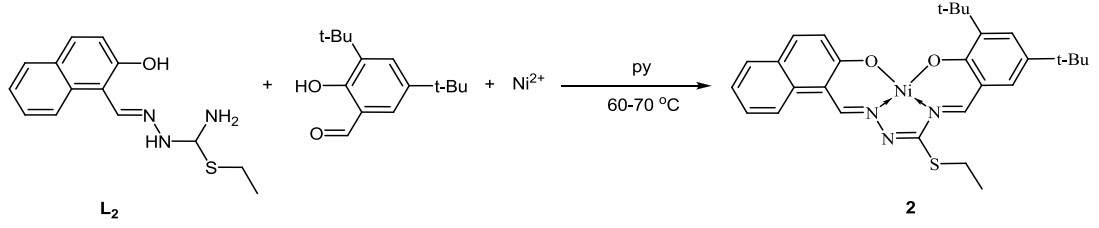
Kalıp reaksiyonları aşağıda verilen reaksiyon şemasında görülmektedir.



Şekil 3.4. [Ni(L₁)DTBSA] Kompleksinin Sentezi

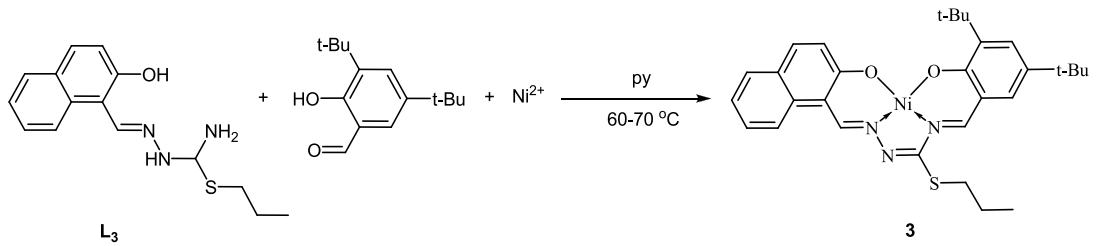
3.3.2.2. N¹-2-hidroksi-1-naftaliden-N⁴-3,5-di-tert-butylsalisiliden-S-etiltiyosemi-karbazidato-nikel(II) sentezi ([Ni(L₂)DTBSA])

0.1 mmol NiCl₂.6H₂O bir erlende 5 ml mutlak etil alkolde çözüldü, üzerine 1.5 ml trietilortoformat eklenildi ve bu metal çözeltisi bir gece bekletildi. 0.1 mmol 2-hidroksi-1-naftaldehit-S-etiltiyosemikarbazon (L_2) ve 0.1 mmol 3,5-di-tert-bütülsalisilaldehit 15 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Sonra bu karışımın üzerine daha önceden hazırladığımız ve bir gece beklettiğimiz metal çözeltisi ilave edilerek 60-70 °C'de karıştırıldı. Metal-ligand karışımına 1-2 damla piridin eklendi. Çözeltinin rengi kırmızıya döndü. Reaksiyon ısıtarak 2-3 saat karıştırıldı. Oluşan madde süzülerek alındı, eterle birkaç kez yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Verim % 65

Şekil 3.5. [Ni(L₂)DTBSA] Kompleksinin Sentezi

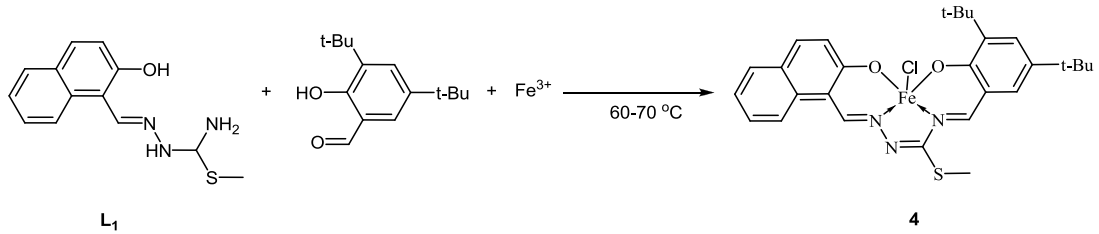
3.3.2.3. N¹-2-hidroksi-1-naftaliden-N⁴-3,5-di-tert-butylsalisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-nikel(II) sentezi ([Ni(L₃)DTBSA])

0.1 mmol NiCl₂.6H₂O bir erlende 5 ml mutlak etil alkolde çözüldü, üzerine 1.5 ml trietilortofomat eklenildi ve bu metal çözeltisi bir gece bekletildi. 0.1 mmol 2-hidroksi-1-naftaldehit-S-propiltiyosemikarbazon (**L₃**) ve 0.1 mmol 3,5-di-tert-bütül-salisilaldehit 15 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Sonra bu karışımın üzerine daha önceden hazırladığımız ve bir gece beklettiğimiz metal çözeltisi ilave edilerek 60-70 °C’de karıştırıldı. Metal-ligand karışımına 1-2 damla piridin eklendi. Çözeltinin rengi kırmızıya döndü. Reaksiyon ıstılarak 2-3 saat karıştırıldı. Oluşan madde süzülerek alındı, eterle birkaç kez yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Verim % 63

Şekil 3.6. [Ni(L₃)DTBSA] Kompleksinin Sentezi

3.3.2.4. N¹-2-hidroksi-1-naftaliden-N⁴-3,5-di-tert-butylsalisiliden-S-metiltiyosemi karbazidato-demir(III)klorür sentezi ([Fe(L₁)DTBSA]Cl)

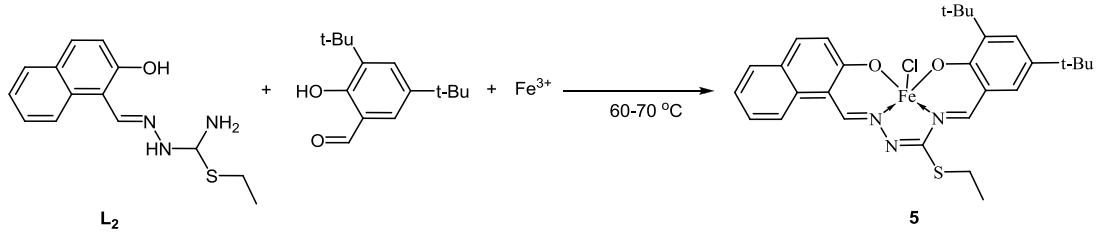
0.1 mmol FeCl₃.6H₂O bir erlende 5 ml mutlak etil alkolde çözüldü, üzerine 1.5 ml trietilortoformat eklenildi ve bu metal çözeltisi bir gece bekletildi. 0.1 mmol 2-hidroksi-1-naftaldehit-S-metiltiyosemikarbazon (L₁) ve 0.1 mmol 3,5-di-tert-bütill-salisilaldehit 15 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Sonra bu karışımın üzerine daha önceden hazırladığımız ve bir gece beklettiğimiz metal çözeltisi ilave edilerek 60-70 °C'de karıştırıldı. Çözeltinin rengi siyaha döndü. Reaksiyon ıstılarak 2-3 saat karıştırıldı. Oluşan madde süzülerek alındı, eterle birkaç kez yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Verim % 58



Şekil 3.7. [Fe(L₁)DTBSA]Cl Kompleksinin Sentezi

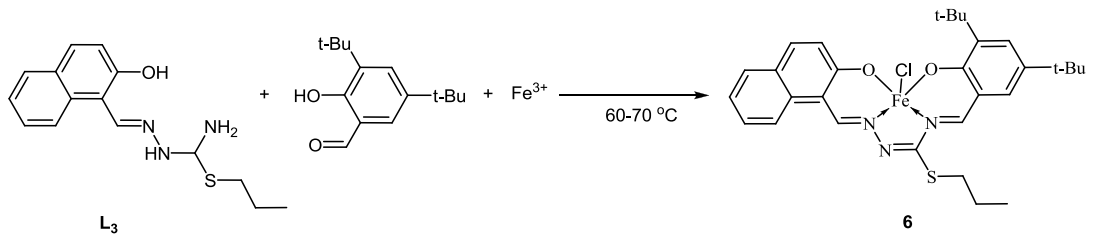
3.3.2.5. N¹-2-hidroksi-1-naftaliden-N⁴-3,5-di-tert-butylsalisiliden-S-etiltiyosemi karbazidato-demir(III)klorür sentezi ([Fe(L₂)DTBSA]Cl)

0.1 mmol FeCl₃.6H₂O bir erlende 5 ml mutlak etil alkolde çözüldü, üzerine 1.5 ml trietilortoformat eklenildi ve bu metal çözeltisi bir gece bekletildi. 0.1 mmol 2-hidroksi-1-naftaldehit-S-etiltiyosemikarbazon (L₂) ve 0.1 mmol 3,5-di-tert-bütill-salisilaldehit 15 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Sonra bu karışımın üzerine daha önceden hazırladığımız ve bir gece beklettiğimiz metal çözeltisi ilave edilerek 60-70 °C'de karıştırıldı. Çözeltinin rengi siyaha döndü. Reaksiyon ıstılarak 2-3 saat karıştırıldı. Oluşan madde süzülerek alındı, eterle birkaç kez yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Verim % 62

Şekil 3.8. [Fe(L₂)DTBSA]Cl Kompleksinin Sentezi

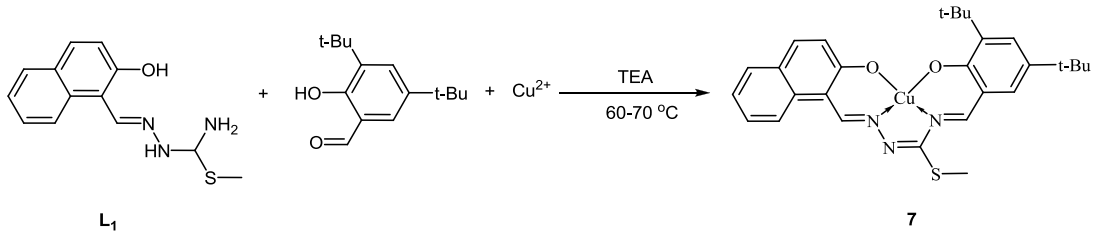
3.3.2.6. N¹-2-hidroksi-1-naftaliden-N⁴-3,5-di-tert-butylsalisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-demir(III)klorür sentezi ([Fe(L₃)DTBSA]Cl)

0.1 mmol FeCl₃.6H₂O bir erlende 5 ml mutlak etil alkolde çözüldü, üzerine 1.5 ml trietilortoformat eklenildi ve bu metal çözeltisi bir gece bekletildi. 0.1 mmol 2-hidroksi-1-naftaldehit-S-proiltiyosemikarbazon (L₃) ve 0.1 mmol 3,5-di-tert-bütilsalisilaldehit 15 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Sonra bu karışımın üzerine daha önceden hazırladığımız ve bir gece beklettiğimiz metal çözeltisi ilave edilerek 60-70 °C'de karıştırıldı. Çözeltinin rengi siyaha döndü. Reaksiyon ıstılarak 2-3 saat karıştırıldı. Oluşan madde süzülerek alındı, eterle birkaç kez yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Verim % 64

Şekil 3.9. [Fe(L₃)DTBSA]Cl Kompleksinin Sentezi

3.3.2.7. N¹-2-hidroksi-1-naftaliden-N⁴-3,5-di-tert-butylsalisiliden-S-metiltiyosemikarbazidato-bakır(II) sentezi ([Cu(L₁)DTBSA])

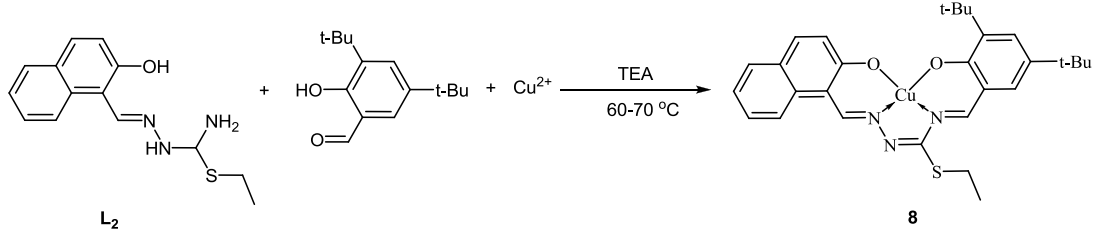
0.1 mmol CuCl₂.2H₂O bir erlende 5 ml mutlak etil alkolde çözüldü, üzerine 1.5 ml trietilortoformat eklenildi ve bu metal çözeltisi bir gece bekletildi. 0.1 mmol 2-hidroksi-1-naftaldehit-S-metiltiyosemikarbazon (L₁) ve 0.1 mmol 3,5-di-tert-bütilsalisilaldehit 15 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Sonra bu karışımın üzerine daha önceden hazırladığımız ve bir gece beklettiğimiz metal çözeltisi ilave edilerek 60-70 °C'de karıştırıldı. Metal-ligand karışımı 1 saat kaynadıktan sonra 1,86 ml trietilamin eklendi. Çözeltinin rengi koyu kahverengine döndü. Reaksiyon ısıtarak 2-3 saat karıştırıldı. Oluşan madde süzülerek alındı, eterle birkaç kez yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Verim % 60



Şekil 3.10. [Cu(L₁)DTBSA] Kompleksinin Sentezi

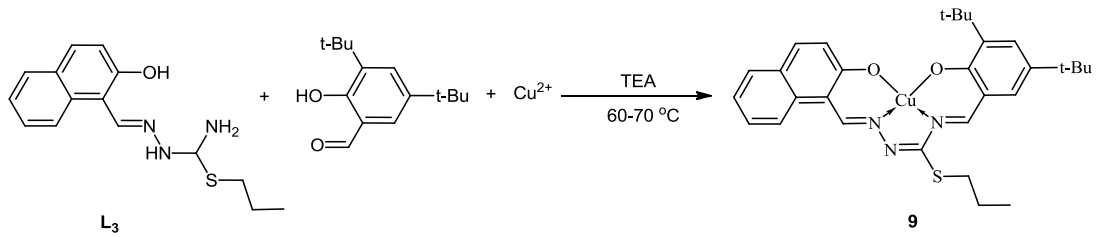
3.3.2.8. N¹-2-hidroksi-1-naftaliden-N⁴-3,5-di-tert-butylsalisiliden-S-etiltiyosemikarbazidato-bakır(II) sentezi ([Cu(L₂)DTBSA])

0.1 mmol CuCl₂.2H₂O bir erlende 5 ml mutlak etil alkolde çözüldü, üzerine 1.5 ml trietilortoformat eklenildi ve bu metal çözeltisi bir gece bekletildi. 0.1 mmol 2-hidroksi-1-naftaldehit-S-etiltiyosemikarbazon (L₂) ve 0.1 mmol 3,5-di-tert-bütilsalisilaldehit 15 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Sonra bu karışımın üzerine daha önceden hazırladığımız ve bir gece beklettiğimiz metal çözeltisi ilave edilerek 60-70 °C'de karıştırıldı. Metal-ligand karışımı 1 saat kaynadıktan sonra 1,86 ml trietilamin eklendi. Çözeltinin rengi koyu kahverengine döndü. Reaksiyon ısıtarak 2-3 saat karıştırıldı. Oluşan madde süzülerek alındı, eterle birkaç kez yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Verim % 63

Şekil 3.11. [Cu(L₂)DTBSA] Kompleksinin Sentezi

3.3.2.9. N¹-2-hidroksi-1-naftaliden-N⁴-3,5-di-tert-butylsalisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-bakır(II) sentezi ([Cu(L₃)DTBSA])

0.1 mmol CuCl₂.2H₂O bir erlende 5 ml mutlak etil alkolde çözüldü, üzerine 1.5 ml trietilortoformat eklenildi ve bu metal çözeltisi bir gece bekletildi. 0.1 mmol 2-hidroksi-1-naftaldehit-S-propiltiyosemikarbazon (L₃) ve 0.1 mmol 3,5-di-tert-bütül-salisilaldehit 15 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Sonra bu karışımın üzerine daha önceden hazırladığımız ve bir gece beklettiğimiz metal çözeltisi ilave edilerek 60-70 °C'de karıştırıldı. Metal-ligand karışımı 1 saat kaynadıktan sonra 1,86 ml trietilamin eklendi. Çözeltinin rengi koyu kahverengine döndü. Reaksiyon ısıtarak 2-3 saat karıştırıldı. Oluşan madde süzülerek alındı, eterle birkaç kez yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Verim % 64

Şekil 3.12. [Cu(L₃)DTBSA] Kompleksinin Sentezi

3.3.3. Tiyosemikarbazonlar ve komplekslerin incelenmesinde kullanılan yöntemler

3.3.3.1. UV-VIS spektrumlarının alınması

Tiyosemikarbazonların ve komplekslerin kloroform içinde belirli konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanarak kuvars hücrelerde absorpsiyon değerleri ölçüldü.

3.3.3.2. IR spektrumlarının alınması

Tiyosemikarbazonlar ve komplekslerin hepsi kararlı katı bileşiklerdir. İnfrared spektrumlarını elde etmek için KBr kullanıldı. 1 mg kadar bileşik için iyice kurutulmuş yaklaşık 100 mg KBr kullanılarak hazırlanan tabletlerin 4000-400 cm^{-1} bölgesindeki kırmızı ötesi spektrumları incelendi. Tiyosemikarbazon bileşikleri için başlıca OH, NH_2 , C=N gruplarına ait bandlar tespit edildi. Kompleks sentezi sonrası OH ve NH_2 bandlarının kaybolup kaybolmadığı incelenirken C=N grubuna ait bandlardaki değişim, ikinci ligand olarak kompleksleşmeye katılan DTBSA'dan gelen gruplara ait karakteristik piklerin varlığı belirlendi.

3.3.3.3. $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarının alınması

Tiyosemikarbazon bileşikleri ve Ni(II) komplekslerinin spektrumları DMSO- d_6 içinde alındı.

3.3.3.4. Komplekslerin manyetik özelliklerinin incelenmesi

Komplekslerin manyetik özellikleri oda sıcaklığında Sherwood magnetometresinde yapılan manyetik duyarlılık ölçümlerinden alınan değerlere

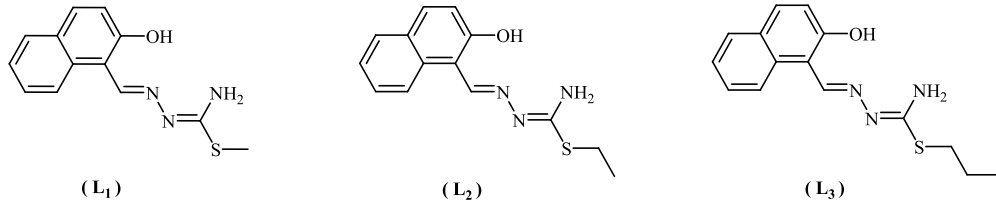
dayanarak incelenmiştir. Manyetik momentum değeri $\mu_{\text{eff}} = 2,83 \cdot \sqrt{xT \cdot T}$ bağıntısına göre hesaplanmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Tiyosemikarbazon Bileşikleri

4.1.1. Tiyosemikarbazonların yapısal şekilleri

Tiyosemikarbazon bileşiklerinin yapı analizi ile ilgili bulgular sırasıyla Çizelge 4.3. de (UV-VIS), Çizelge 4.7. de (IR), Çizelge 4.9. da (¹H-NMR) verildi.



Şekil 4.1. L₁, L₂, L₃ Bileşiklerinin Formülleri

4.1.2. Tiyosemikarbazonların bazı fiziksel özellikleri

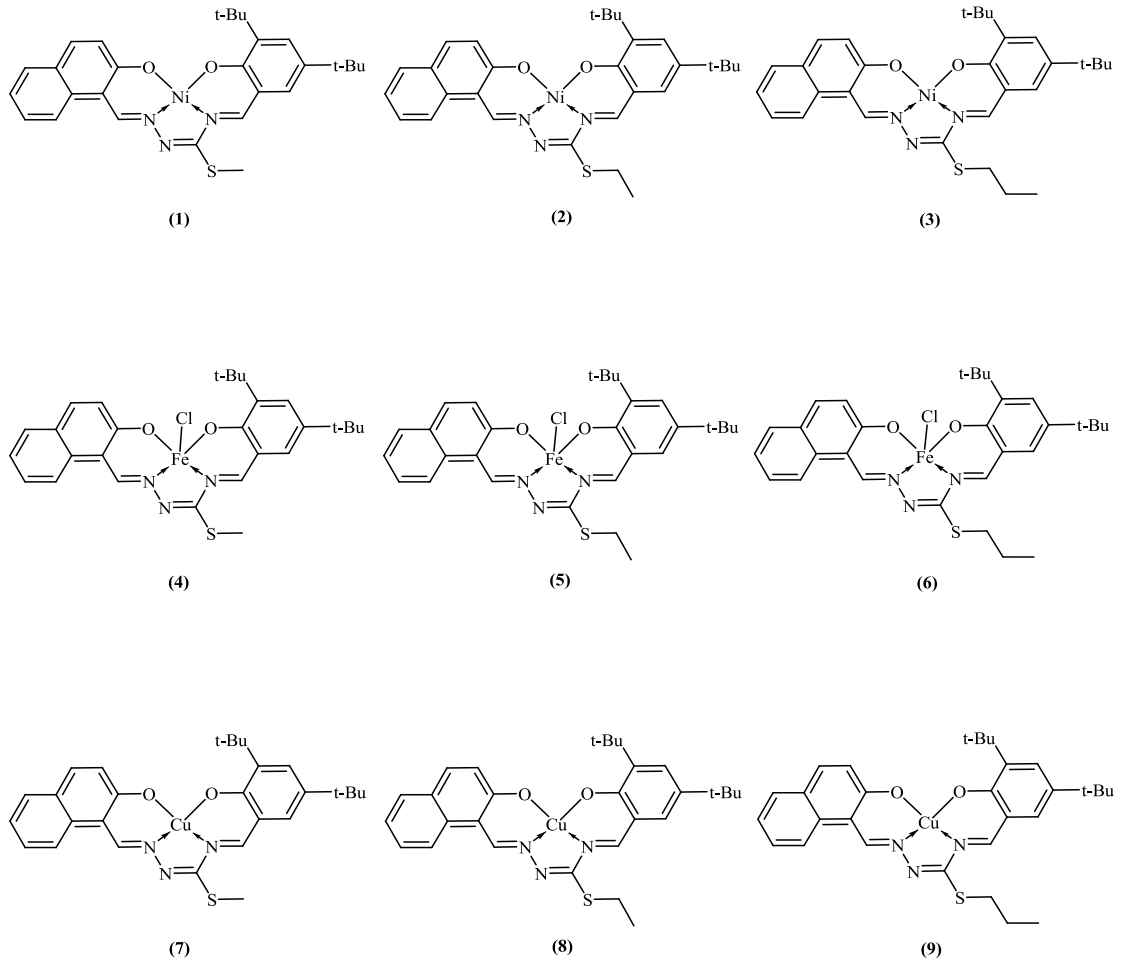
Çizelge 4.1. L₁, L₂, L₃ Bileşiklerinin Fiziksel Özellikleri ve Elementel Analiz Değerleri

| Bileşik | Renk | E.N. (°C) | % Verim | Hesaplanan/ (% Bulunan) | | | |
|----------------------|------|-----------|---------|-------------------------|--------|---------|---------|
| | | | | C | H | N | S |
| L₁ | Sarı | 208-209 | 70 | 60.21 | 5.05 | 16.20 | 12.36 |
| | | | | (60,25) | (5,02) | (16,17) | (12,30) |
| L₂ | Sarı | 182-183 | 70 | 61.51 | 5.53 | 15.37 | 11.73 |
| | | | | (61,55) | (5,52) | (15,35) | (11,55) |
| L₃ | Sarı | 164-165 | 73 | 62.69 | 5.96 | 14.62 | 11.16 |
| | | | | (62,74) | (5,94) | (14,60) | (11,00) |

4.2. Kompleksler

Kompleks bileşikleri için elde edilen bulgular Çizelge 4.4.-4.6. da (UV-VIS), Çizelge 4.8. de (IR), Çizelge 4.10. da ($^1\text{H-NMR}$) verildi.

4.2.1. Nikel ve Demir(III) ve Bakır(II) komplekslerinin yapısal şekilleri



Şekil 4.2. 1-9 Komplekslerinin Formülleri

4.2.2. Komplekslerin elementel analizi ve bazı fizikokimyasal özellikleri

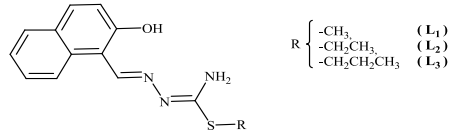
Çizelge 4.2. 1-9 Komplekslerinin Fiziksel Özellikleri ve Elementel Analiz Değerleri

| Kompleks | Renk | E.N. (°C) | %Verim | Hesaplanan/ (% Bulunan) | | | |
|----------|-----------------|--------------|--------|-------------------------|----------------|----------------|----------------|
| | | | | C | H | N | S |
| 1 | Bordo kırmızı | 298-304 | 60 | 63,18 (59,36) | 5,87 (4,96) | 7,89 (8,60) | 6,02 (6,49) |
| 2 | Bordo kırmızı | 300-305 | 65 | 63,75 (62,63) | 6,09 (5,75) | 7,69 (7,82) | 5,87 (5,82) |
| 3 | Bordo kırmızı | 276-280 | 63 | 64,30 (64,07) | 6,30 (6,20) | 7,50 (7,56) | 5,72 (5,69) |
| 4 | Siyah | 304-307 | 58 | 59,53 (58,06) | 5,53 (4,57) | 7,44 (7,80) | 5,68 (5,63) |
| 5 | Siyah | 270-275 | 62 | 60,16 (59,49) | 5,75 (4,96) | 7,26 (7,60) | 5,54 (5,49) |
| 6 | Siyah | 265-270 | 64 | 60,76 (60,22) | 5,95 (5,66) | 7,09 (7,19) | 5,41 (5,25) |
| 7 | Koyu kahverengi | 218-220 | 60 | 62,61 (61,06) | 5,82 (5,57) | 7,82 (7,80) | 5,97 (5,63) |
| 8 | Koyu kahverengi | 223-225 | 63 | 63,19 (62,49) | 6,03 (6,56) | 7,62 (7,60) | 5,82 (5,49) |
| 9 | Koyu kahverengi | 217-219 | 64 | 63,75 (62,22) | 6,24 (5,86) | 7,43 (7,19) | 5,67 (5,25) |

4.3. Tiyosemikarbazonların ve Komplekslerin UV-VIS Verileri

4.3.1. Tiyosemikarbazon bileşiklerinin UV-VIS tabloları

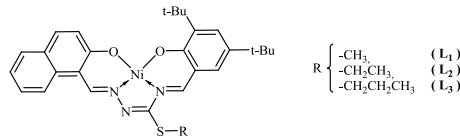
Ligandların UV-VIS spektrumları kloroformda alındı. Spektrumlar ve karakteristik geçişlere ait değerleri içeren Çizelge 4.3. de verildi.



Çizelge 4.3. Tiyosemikarbazon Bileşiklerinin UV-VIS Değerleri

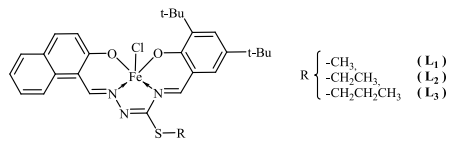
| Bileşik | $\pi-\pi^*$ | | | $n-\pi^*$ | |
|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | $\lambda(\text{nm})$ | $\lambda(\text{nm})$ | $\lambda(\text{nm})$ | $\lambda(\text{nm})$ | $\lambda(\text{nm})$ |
| L₁ | 265 | 317 | 329 | 369 | 385 |
| L₂ | 265 | 317 | 330 | 370 | 385 |
| L₃ | 265 | 319 | 330 | 370 | 386 |

4.3.2. Komplekslerin UV-VIS tabloları



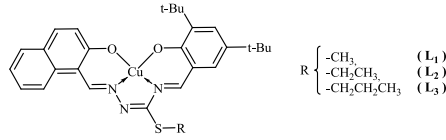
Çizelge 4.4. 1-3 Komplekslerinin UV-VIS Değerleri

| Bileşik | $\pi-\pi^*$ | | | $n-\pi^*$ | | MLCT | | d-d | |
|----------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | $\lambda(\text{nm})$ | $\lambda(\text{nm})$ | $\lambda(\text{nm})$ | $\lambda(\text{nm})$ | $\lambda(\text{nm})$ | $\lambda(\text{nm})$ | $\lambda(\text{nm})$ | $\lambda(\text{nm})$ | $\lambda(\text{nm})$ |
| [Ni(L ₁)DTBSA] | 240 | 264 | 316 | 359 | 400 | 418 | 493 | 564 | 607 |
| [Ni(L ₂)DTBSA] | 240 | 264 | 316 | 360 | 399 | 418 | 494 | 563 | 606 |
| [Ni(L ₃)DTBSA] | 240 | 265 | 317 | 362 | 399 | 420 | 497 | 565 | 605 |



Çizelge 4.5. 4-6 Komplekslerinin UV-VIS Değerleri

| Bileşik | $\pi-\pi^*$ | | $n-\pi^*$ | MLCT |
|------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | $\lambda(\text{nm})$ | $\lambda(\text{nm})$ | $\lambda(\text{nm})$ | $\lambda(\text{nm})$ |
| [Fe(L ₁)DTBSA]Cl | 240 | 304 | 340 | 448 |
| [Fe(L ₂)DTBSA]Cl | 240 | 304 | 340 | 446 |
| [Fe(L ₃)DTBSA]Cl | 241 | 307 | 338 | 448 |



Çizelge 4.6. 7-9 Komplekslerinin UV-VIS Değerleri

| Bileşik | λ(nm) | | | λ(nm) | λ(nm) | |
|----------------------------|-------|-----|-----|-------|-------|-----|
| | π-π* | | | n-π* | MLCT | |
| [Cu(L ₁)DTBSA] | 241 | 264 | 323 | 349 | 459 | 491 |
| [Cu(L ₂)DTBSA] | 241 | 264 | 322 | 351 | 457 | 492 |
| [Cu(L ₃)DTBSA] | 240 | 263 | 323 | 350 | 456 | 492 |

4.4. Tiyosemikarbazonlar ve Komplekslerin IR Spektrumları

Katı formda elde edilen tiyosemikarbazonlar ve kompleks Bileşiklerinin IR spektrumları 1 mg kadar bileşik, kurutulmuş yaklaşık 100 mg KBr ile tablet haline getirilerek alındı. Spektrumlardan elde edilen karakteristik bandlar tiyosemikarbazonlar için Çizelge 4.7. de kompleksler için de Çizelge 4.8. de verildi.

4.4.1. Tiyosemikarbazonların infrared spektrumları

Tiyosemikarbazon bileşiklerinin (L₁, L₂, L₃) KBr kullanılarak elde edilen bazı karakteristik bandlar Çizelge 4.7. de verildi.

Çizelge 4.7. Tiyosemikarbazon Bileşiklerinin Bazı Karakteristik IR Değerleri

| Bileşik | OH | NH ₂ , NH | NH ₂ | C=N ¹ | C=N ² |
|----------------|------|----------------------|-----------------|------------------|------------------|
| L ₁ | 3411 | 3123,3312 | 1652 | 1615 | 1564 |
| L ₂ | 3421 | 3116,3316 | 1651 | 1624 | 1562 |
| L ₃ | 3421 | 3140,3260 | 1650 | 1608 | 1564 |

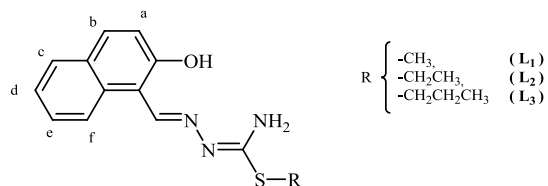
4.4.2. Komplekslerin infrared spektrumları

Çizelge 4.8. 1-9 Komplekslerinin Karakteristik İnfared Değerleri

| Kompleks | C=N ¹ | C=N ² | C=N ⁴ |
|----------|------------------|------------------|------------------|
| 1 | 1617 | 1579 | 1602 |
| 2 | 1617 | 1580 | 1602 |
| 3 | 1617 | 1578 | 1601 |
| 4 | 1614 | 1571 | 1595 |
| 5 | 1614 | 1571 | 1596 |
| 6 | 1615 | 1572 | 1597 |
| 7 | 1616 | 1580 | 1600 |
| 8 | 1616 | 1579 | 1601 |
| 9 | 1616 | 1581 | 1601 |

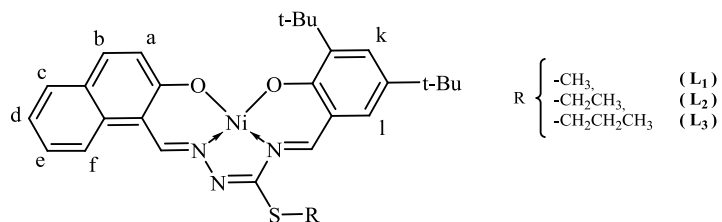
4.5. Tiyosemikarbazonlar ve Komplekslerin ¹H-NMR Spektrumları

Tiyosemikarbazonların ve Ni(II) komplekslerinin ¹H-NMR spektrumları DMSO-d₆ ile 30°C'de TMS referansa göre alındı. Spektrum verileri tiyosemikarbazonlar için Çizelge 4.9. da kompleksler için Çizelge 4.10. da verildi.

Çizelge 4.9. L₁, L₂, L₃ Bileşiklerinin ¹H-NMR Kimyasal Kayma Değerleri

| Bileşik | a | B | C | D | e | f | -CH=N | OH | NH ₂ | NH | C ¹ H ₂ | C ² H ₂ | CH ₃ |
|----------------|---|----------------------|---------------------|------------------------|-------------------|---|---|--------------------------------------|------------------------|----|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|
| L ₁ | 7,17d,j=8,79Hz 7,19d,j=8,78Hz i=1/2 (1H) | 7,87-7,82 m (1H) | 7,87-7,82 m (1H) | 7,50 m (1H) | 7,35 m (1H) | 8,31d, j=8,71Hz 8,25 d,j=8,30Hz i=2/5 (1H) | 9,27s 9,18s i=3/5 | 12,98 s, 12,64 s i=2/1 (1H) | 6,97s 6,93s (2H) | - | - | - | 2,43s (3H) |
| L ₂ | 7,20d,j=9,27Hz 7,16d,j=9,27Hz i=1/2 (1H) | 7,87-7,82 m (1H) | 7,87-7,82 m (1H) | 7,50 m (1H) | 7,36 m (1H) | 8,33d; j=8,29Hz 8,23d; j=8,29Hz i=1/2 (1H) | 9,27s 9,18s i=1/2 1H | 13,06 s 12,65 s i=2/1 (1H) | 6,94s (2H) | - | 3,40 m (2H) | - | 1,29m (3H) |
| L ₃ | 7,19 d j=8,79Hz (1H) | 7,87-7,82 m 1(1H) | 7,87-7,82 m (1H) | 7,51- 7,55m (1H) | 7,65 m (1H) | 8,31 d, j=8,71Hz 8,25 d, j=8,30Hz | 8,24 d, j=8,30Hz 8,32 d, j=8,30Hz i=1/1 (1H) | 12,98 s, 12,64 s i=2/1 (1H) | 6,94s (2H) | - | 3,03m, (2H) | 1,65m (2H) | 0,99m (3H) |

i: piklerin integral oranı, s: singlet, d: dublet, t: triplet, m: multiple

Çizelge 4.10. 1-3 Komplekslerinin ¹H-NMR Kayma Değerleri

| Bileşik | a | b | c | d | e | f | -CH=N | k | l | t-Bu | C ¹ H ₂ | C ² H ₂ | CH ₃ |
|---------|---|---|--|--|-----------------------------|---|---------------------------|-------------|---------------|---------------|---|-------------------------------|--|
| 1 | 7,39t, j ₁ =6,83Hz j ₂ =8,30Hz (1H) | 8,06 d, j=8,79Hz (1H) | 7,82 d, j=8,29Hz (1H) | 7,60 t, j ₁ =6,83Hz j ₂ =7,81Hz (1H) | 7,91 d, j=9,27Hz (1H) | 7,13d, j=9,27Hz (1H) | 8,75 s (1H) | 7,40s 1H | 7,20s (1H) | 2,06s 3H | - | - | 2,68s 3H |
| 2 | 7,46 t, j ₁ =6,83Hz j ₂ =1,47Hz (1H) | 8,15 d, j=8,30Hz (1H) | 7,91 d, j=1,23Hz 7,89 d, j=1,23Hz (1H) | 7,67 t, j ₁ =7,32Hz, j ₂ =6,83Hz (1H) | 8,00 d, j=9,28Hz (1H) | 7,22 d, j=9,76Hz (1H) | 8,90 s 1H | 7,40s 1H | 7,20s (1H) | 2,15s 3H | 2,70 m, j ₁ =1,96Hz j ₂ =1,95Hz (1H) | - | 1,44t, j ₁ =j ₂ =7,32Hz 3H |
| 3 | 7,19d, j=9,27Hz (1H) | 7,99 d, j=8,29Hz 7,80 d, j=7,81Hz i=1/1 (1H) | 7,85 d, j=9,27Hz (1H) | 7,39 t-t i=5/4 (1H) | 7,59 t-t i=5/3 (1H) | 8,31d,j=8,78Hz 8,12d,j=8,29Hz i=4/5 (1H) | 9,25s, 8,88 s i=1/1 | 7,40s 1H | 7,20s (1H) | 1,07t (3H) | 2,02- 1,96m 2H | 1,84- 1,80m 2H | 0,85t 3H |

4.6. Komplekslerin Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi

Komplekslerin manyetik özellikleri oda sıcaklığında Sherwood magnetometresinde yapılan manyetik duyarlılık ölçümlerinden alınan değerlere dayanarak incelenmiştir. Manyetik momentum değeri $\mu_{\text{eff}} = 2,83 \cdot \sqrt{x_T \cdot T}$ bağıntısına göre hesaplanmıştır. Burada;

μ_{eff} : etkin manyetik momentum,

x_T : moleküllerdeki tüm atomlar ve çift bağların diyamanyetik katkılarının Pascal sabitleri dikkate alınarak hesaplanmış manyetik duyarlılık değerleridir.

T : manyetik süsseptibilite ölçümlerinin yapıldığı Kelvin cisinden ortam sıcaklığıdır. Manyetik süsseptibilite ölçümleri 30 °C (303 °K) oda sıcaklığında yapıldı.

Ölçümler sonucunda kompleksler için hesaplanan μ_{eff} değerleri Çizelge 4.11. de verilmiştir. Hesaplanan μ_{eff} değerleri, teorik olarak hesaplanan μ_s (spin manyetik momentum) değerleri ile kıyaslandı.

Çizelge 4.11. Komplekslerinin μ_{eff} Değerleri

| Kompleks | μ_s (B.M.) | μ_{eff} (B.M.) |
|------------------------------|-------------------|------------------------------|
| [Ni(L ₁)DTBSA] | 2.83 | yok |
| [Ni(L ₂)DTBSA] | 2.83 | yok |
| [Ni(L ₃)DTBSA] | 2.83 | yok |
| [Fe(L ₁)DTBSA]Cl | 5.92 | 5.51 |
| [Fe(L ₂)DTBSA]Cl | 5.92 | 5.35 |
| [Fe(L ₃)DTBSA]Cl | 5.92 | 5.40 |
| [Cu(L ₁)DTBSA] | 1.73 | 1.63 |
| [Cu(L ₂)DTBSA] | 1.73 | 1.57 |
| [Cu(L ₃)DTBSA] | 1.73 | 1.63 |

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada 2-Hidroksi-1-naftaldehitin S-alkil (metil, etil, propil) tiyosemikarbazon bileşikleri ve bu bileşiklerin 3,5-di-tert-bütül-salisilaldehitin varlığında Ni(II), Cu(II) ve Fe(III) kalıp kompleksleri elde edildi.

Elde edilen tiyosemikarbazonlar ve komplekslerin yapıları aydınlatıldı. Bileşiklerin sentezinde kullanılan malzemeler ve yöntem Bölüm 3'de, elde edilen veriler ise Bölüm 4'de verildi. Tiyosemikarbazonlara ve komplekslere ait yapı özellikleri ve spektroskopik veriler aşağıda bölümler halinde değerlendirildi.

5.1. Tiyosemikarbazon Bileşiklerinin Sentezi

S-alkil tiyosemikarbazonlar, 2-hidroksi-1-naftaldehit ile S-alkil tiyosemikarbazidlerin reaksiyonundan elde edildi. Reaksiyon şartları her bileşik için optimize edildi. Çözücünün kaynama noktasında 2-4 saat karıştırmakla ürün veriminin en yüksek düzeyine ulaştığı gözlemlendi. Bölüm 3'de ligandların sentezi ayrıntılı olarak anlatıldı.

5.2. Tiyosemikarbazonların UV-VIS Spektroskopik Değerleri

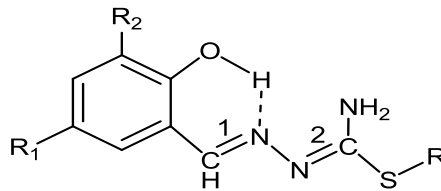
Tabloda yer alan 1.10^{-3} M kloroform çözeltisindeki bileşiklerin elektronik absorpsiyon bandları, **L₁**, **L₂**, **L₃** bileşikleri için 265 nm., 317-319 nm. ve 329-330 nm. aralıklarında aromatik halkalarının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini göstermektedir. Yaklaşık 369 ve 385 nm'de yer alan iki band, tiyosemikarbazonun azometin ve tiyoamid guruplarının $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine atfedildi. Komplekslerin spektrumunda bu bantlar, metal-ligand bağ oluşumu sebebiyle daha aşağı veya yukarı frekanslara kaymaktadır. Ancak bu değişimler düzenli değildir.

5.3. Tiyosemikarbazonların IR Spektroskopik Değerleri

Tiyosemikarbazon bileşiklerinin IR spektrumlarına bakıldığında NH_2 grubuna ait $3312\text{-}3260\text{ cm}^{-1}$ 'de N-H gerilmesi olmak üzere bir geniş band ve $1650\text{-}1652\text{ cm}^{-1}$ civarında N-H düzlem içi eğilmesine ait bir band görülmektedir. Tiyosemikarbazid ile aldehit bileşiğinin kondensasyonundan oluşan imin bağına ait ($\text{CH}=\text{N}$) grubu $1624\text{-}1608\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde şiddetli bir band oluşumuyla izlenebilmektedir. $3411\text{-}3421\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde ortaya çıkan band, süstitüe 2-hidroksi-1-naftaldehit'in hidrazin azot atomuna kondense olmasıyla gelen hidroksil (OH) grubuna aittir. $2998\text{-}2930\text{ cm}^{-1}$ de gözlenen bandlar kükürt atomuna bağlanan alkil gruplarının $\nu(\text{C-H})$ gerilmelerine aittir. Bu bandların daha uzun alkil gruplarını içeren ligandlarda daha şiddetli olarak ortaya çıktığı gözlemlendi.

5.4. Tiyosemikarbazonların $^1\text{H-NMR}$ Kayma Değerleri

Tiyosemikarbazonlarda beklenen aromatik protonlara ait kaymalar aldehitlere bağlı olarak farklılık arz etmekle birlikte aynı aldehitten türetilen bileşiklerin aromatik halka protonlarının kimyasal kayma değerleri benzerlik göstermektedir. OH ve NH_2 protonlarının kimyasal kayma değerleri için de aynı durum söz konusudur. Spektrumlarında; aldehidin 2-OH protonunun $4\text{-}7.5\text{ ppm}$ aralığında sinyal vermesi beklenirken daha düşük alan şiddetinde gözlemlendi. Bu protonun daha düşük alan şiddetinde ortaya çıkmasının, ligandların yapısında meydana gelen molekül içi hidrojen bağlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Elde edilen tiyosemikarbazon bileşiklerinin spektrumları incelendiğinde 2-OH protonuna ait pikin $13,03\text{-}10,08\text{ ppm}$ aralığında iki adet singlet şeklinde gözlenmesi olası izomerlikten kaynaklanmaktadır.

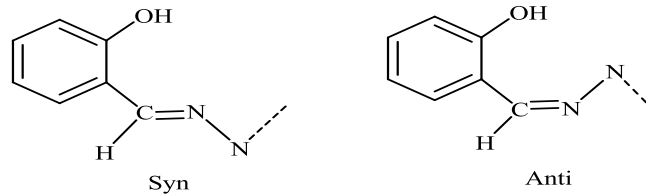


Şekil 5.1. Tiyosemikarbazon Bileşiğinde Hidrojen Bağı

Tiyosemikarbazon bileşiklerinin ^1H NMR spektrumları DMSO-d_6 içinde alındı. NH_2 grubuna ait NH kimyasal kayma değerlerinin düşük alan da gözlenmesinin nedeni polar çözücünün (DMSO-d_6) NH protonlarının disosiyasyon oranını arttırmasıdır. Polar çözücünün NH protonu ile hidrojen bağı oluşturması bu pikin düşük alan şiddetine kaymasına ve ayrıca genişlemesine neden olmaktadır. Genel olarak NH piklerinin geniş karakterli olması DMSO-d_6 içinde kolaylıkla disosiyasyon olabildiklerini göstermektedir.

Tiyosemikarbazonların spektrumlarında 8.44-8.30 ppm aralığında değişik izomer oranlarında gözlenen singlet pikler azometin protonuna (HC=N) karşılık gelmekte ve bu durum HC=N^1 grubunun *syn-anti* izomerliğine işaret etmektedir. Tiyosemikarbazonlarda HC=N^1 bağı etrafında *syn-anti* izomerliği Şekil 5.2. de gösterildi.

C.Yamazaki tarafından yapılan bir çalışmada (Bourosh ve ark., 1987) S-alkiltiyosemi-karbazonlarda farklı çözücülerde izomeri üzerine çalışılmış, $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarından *cis/trans* oranı hesaplanmıştır.



Şekil 5.2. Tiyosemikarbazon Bileşiğinde *syn-anti* İzomerliği

OH ve NH_2 kayma değerlerinin gözleendiği aralıklar; L_1 , L_2 , L_3 bileşiklerinde sırasıyla 12.98-12.64 ppm, 6.97-6.93 ppm'dir. Aromatik protonların kaymaları 7.20-7.16d (**a**), 7.88-7.82d,m (**b,c**) ve 7.55-7.50 d (**d**), 7.65-7.35m (**e**) ve 8.33-8.23d (**f**) aralıklarında, (HC=N) protonuna ait kayma ise 9.27 ve 8.24s arasında kaydedildi.

5.5. Komplekslerin Sentezi

S-alkil tiyosemikarbazon bileşiklerinin 3,5-di-tert-bütil-salisilaldehit varlığında Ni(II), Fe(III) ve Cu(II) tuzları ile 60-70°C de reaksiyonu sonucunda kalıp kompleksleri sentez edildi.

5.6. Komplekslerin UV Spektroskopik Değerleri

Komplekslerin spektrumu yük transfer ve *d-d* bandları içermektedir. Metal-tiyosemikarbazon kompleksleri için iki karakteristik band 482 ve 412–438 nm de MLCT bandlarına (Laura ve ark., 2004), yüksek (621-532 nm) enerjideki bandlar *d-d* geçişlerine atfedildi.

5.7. Komplekslerin IR Spektroskopik Değerleri

Template sentezinden elde edilen bileşiklerin saflıkları TLC ile (etilasetat/CCl₄ (1/2)) kontrol edildikten sonra tiyosemikarbazonların serbest NH₂ grubunun DTBSA ile reaksiyona girip girmediği ve 2-hidroksi grubunun koordinasyona katılıp katılmadığı IR spektrumu alınarak incelendi.

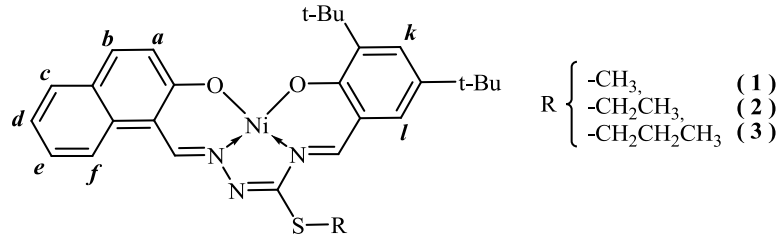
L₁, **L₂** ve **L₃** bileşiklerinin IR spektrumunda görülen; serbest amino grubuna ait 3312-3260 cm⁻¹'de N-H asimetrik gerilmesi ve serbest -OH grubuna ait 3411-3421 cm⁻¹'de bandlar Ni(II) komplekslerinin IR spektrumlarında gözlenmedi. Komplekslerde -OH ve N-H bandlarına rastlanmamış olması hem -OH grubunun koordinasyona katıldığını hem de S-alkil tiyosemikarbazon bileşiklerinin DTBSA ile kondensasyonunu göstermektedir.

S-alkil tiyosemikarbazon bileşiklerinin (**L₁**, **L₂**, **L₃**) spektrumlarında 1608-1624 cm⁻¹' de görülen azometin grubuna ait (C=N) bandlarına DTBSA'nın kondensasyonu ile yeni imin grubu (C=N) titreşimleri eklenmiştir.

5.8. Komplekslerin $^1\text{H-NMR}$ Kayma Değerleri

5.8.1. Ni(II) kalıp kompleksleri

Kalıp reaksiyonun oluşmasıyla başlangıç bileşiği olan S-alkil tiyosemikarbazonların (L_1 , L_2 , L_3) $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında 13.03-10.08 ppm aralığında gözlenen OH grubuna ait sinyaller beklendiği gibi ortadan kalktı. Bunun yanısıra S-alkil tiyosemikarbazonların amid grubuna $[\text{R-S-C(=N)-NH}_2]$ ait protonlara ait sinyaller de gözlenmedi. L_1 - L_3 ve *DTBSA* ile elde edilen komplekslerde S- CH_3 protonları yanında *DTBSA*'e ait -CH ve *tert-but* protonlarının kimyasal kayma değerleri de tespit edildi.



1, **2**, **3** kompleks bileşiklerinde naftaldehitin aromatik protonları 7.39, 7.46, 7.19 ppm (*a*), 8.06, 8.15, 7.99 d-7.80 d (*b*), 7.82, 7.91, 7.85 (*c*), 7.60, 7.67, 7.39 t-t (*d*), 7.91, 8.00, 7.59 (*e*), 7.13, 7.22, 8.31 d-8.12 d ppm de (*f*) gözlemlendi.

Kükürt atomuna bağlı gruptan gelen protonlara ait kaymalar **1** bileşiği için 2.68 ppm de (- CH_3), **2** bileşiğinde de 2.70 (S - C^1H_2), ve 1.44 ppm (- CH_3), **3** bileşiğinde ise 1.99 m (S - C^1H_2), 1.82 m (S- C^2H_2) ve 0.85 t ppm (- CH_3) gözlemlendi.

DTBSA'den gelen protonlara ait kaymalar hemen hemen aynı yerde sırasıyla 7.40 (*k*), 7.20(*l*) ve 2.45 ppm de ise (*t-bu*) olarak tespit edildi.

5.9. Komplekslerin Manyetik Süsseptibilite Değerleri

Nikel komplekslerin süsseptibilitelerinin ölçümleri onların hepsinin diyamanyetik olduğunu ortaya koymuştur. Bu sonuç Ni komplekslerinin kare düzlem yapıda olduğunu göstermektedir. Literatürdeki çalışmalardan da kare düzlem yapılı Ni komplekslerinin diyamanyetik olduğu bilinmektedir (Figgis ve ark., 1964).

Demir kompleksleri için oda koşullarında ölçülen manyetik süsseptibilite değerlerinden hesaplanan μ_{eff} değerlerinin $[\text{Fe}(\text{L}_1)\text{DTBSA}]\text{Cl}$, $[\text{Fe}(\text{L}_2)\text{DTBSA}]\text{Cl}$ ve $[\text{Fe}(\text{L}_3)\text{DTBSA}]\text{Cl}$ kompleksleri için sırasıyla 5.51 B.M., 5.35 B.M. ve 5.40 B.M. olduğu bulunmuştur (Bailar ve ark., 1975). Bu değerler, Demir(III) merkezleri aralarında manyetik etkileşim olmayan ya da çok az manyetik etkileşim olan yüksek spinli Fe^{3+} iyonunun kompleksleri için karakteristik olan spin manyetik momentum ($\mu_{\text{s}} = 5.92$ B.M.) değerine yakındır. Fakat bu değerlerin spin manyetik momentum değerinden düşük olması, katı halde Fe^{3+} merkezleri arasında zayıf antiferromanyetik etkileşimin olduğu söylenebilir (Claderazzo ve ark., 1998). Fakat bu etkileşimlerin gerçek orijini, yalnız manyetik ölçümlerin düşük sıcaklıklarda yapılması ile ortaya konulabilir.

Bakır kompleksleri için oda koşullarında ölçülen manyetik süsseptibilite değerlerinden hesaplanan μ_{eff} değerlerinin $[\text{Cu}(\text{L}_1)\text{DTBSA}]$, $[\text{Cu}(\text{L}_2)\text{DTBSA}]$ ve $[\text{Cu}(\text{L}_3)\text{DTBSA}]$ kompleksleri için sırasıyla 1.63 B.M., 1.57 B.M. ve 1.63 B.M. olduğu bulunmuştur. Bu değerlerin, Bakır(II) merkezleri aralarında manyetik etkileşim olmayan ya da çok az manyetik etkileşim olan Cu^{2+} iyonunun kompleksleri için karakteristik olan spin manyetik momentum ($\mu_{\text{s}} = 1.73$ B.M.) değerinden daha düşük olduğu gözükmektedir. Bu sonuç, sentezlediğimiz komplekslerde Bakır(II) merkezleri arasında antiferromanyetik etkileşimin olduğunu göstermektedir (Kasimov ve ark., 2001). Manyetik momentumların μ_{s} 'e göre düşük olmasına dayanarak bu komplekslerin katı halde iki çekirdekli olabileceği tahmin edilebilir. Fakat bu ihtimal çok düşüktür.

5.10. Sonuçlar

Çalışmada; Ni(II), Cu(II) ve Fe(III) tuzları varlığında 3 adet farklı S-alkil tiyosemikarbazon ile 3,5-di-tert-bütül-salisilaldehitin (DTBSA) kullanıldığı 9 adet kalıp kompleksinin sentezi yapıldı. Kalıp kompleks ürünlerin reaksiyonları için en uygun şartlar belirlenerek elementel analiz, manyetik süsseptibilite, IR, UV ve ¹H-NMR spektrumlarından elde edilen verileri ile yapıları aydınlatıldı

Bu kapsamda elde edilen bulguların değerlendirilmesiyle aşağıda verilen genel sonuçlara ulaşıldı.

- Başlangıç bileşikleri oldukça yüksek verimlerle elde edildi. (verim>%70)
- Kalıp komplekslerin sentezinde de ligandlardaki kadar olmasa da yüksek verimle (%55-65) elde edildi.
- Tiyosemikarbazonların ¹H-NMR spektrumlarında tiyosemikarbazonlarda CH=N¹ bağı etrafında *syn/anti* izomerliği görülürken, kompleks oluşumuyla bağ etrafındaki dönme engellendiği için bu izomerlik izlenmez.
- Kalıp sentezi IR ve ¹H-NMR spektrumlarıyla kolaylıkla izlenebilmektedir. 2-hidroksi grubunun koordinasyona girmesiyle komplekslerde bu hidroksi protonuna ait pik kaybolmaktadır. IR spektroskopisi yardımıyla ligandlarda 3312-3260 cm⁻¹'de görülen N-H gerilmesine ait bandlar amino grubunun koordinasyona girmesiyle template komplekslerinde gözlenmez.
- 3,5-ditert-butilsalisilaldehit protonlarına ait kaymalar bütün komplekslerde hemen hemen aynı yerde gözlenmektedir.
- Hem Demir(III) hem de Bakır(II) kompleksleri için ölçülen manyetik momentum (μ_{eff}) değerlerinin, Demir(III) ve Bakır(II) iyonlarının kompleksleri için karakteristik olan spin manyetik momentum (μ_s)

değerlerine göre düşük olmasına dayanarak bu komplekslerin katı halde iki çekirdekli olabileceği tahmin edilebilir. Fakat bu ihtimal çok düşüktür.

KAYNAKLAR

- AGARWAL, R. K., SINGH, L., and SHARMA, D. K., 2006. Synthesis, Spectral, and Biological Properties of Copper(II) Complexes of Thiosemicarbazones of Schiff Bases Derived from 4-Aminoantipyrine and Aromatic Aldehydes. *Bioinorg. Chem. Appl.*, 106:59509-59608.
- ARION, V. B., JAKUPEC, M.A., GALANSKI, M., UNFRIED, P., and KEPPLER, B.K., 2002. Synthesis, structure, spectroscopic and in vitro antitumour studies of a novel gallium(III) complex with 2-acetylpyridine ⁴N-dimethylthiosemicarbazone. *J. Inorg. Biochem.*, 91:298-305.
- BAILAR, J. C., EMELEUS, H., NYHOLM, J. R., and DICKRNSON, A. F. T., 1975. Eds. *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, *J.Inorg. Biochem.* 3:517-524.
- BELWAL, S., SEEMA, Fahmi N., and SINGH, R. V., 1999. Synthesis and structural aspects of aluminium(III) imine complexes. *Ind. J. Chem.*, 38:596-603.
- BOUROSH, P.N., GERBELEU, N.V., REVENKO, M.D., SIMONOV, YU.A., BEL'SKII, V.K., and BYRTOSU, N.I., 1987. Preparation and Crystal Structures of Salicylaldehyde S-Methyl-4-phenylisothiosemicarbazone (H₂L) and Its Copper Complex [Cu(HL)H₂O]NO₃. *Russian Jour.of Inorganic Chem.*, 31(10):1446-1450.
- CAMPBELL, M.J.M., MORRISON, E., ROGERS, V., BAKER, P.K., POVEY, D.C., and SMITH, G.W., 1989. The Synthesis and X-Ray Crystal Structure of the Monodentat(S) Thiosemicarbazide and Thiosemicarbazone Complex [Fe(CO)2L(h⁵-C₂H₅)] [PF₆]. *Polyhedron*, 8(19):2371-2378.
- CAMPBELL, M.J.M., 1975. Transition metal complexes of thiosemicarbazide and thiosemicarbazones. *Coordination Chem. Reviews*, 15:279-319.
- CARBALLO, R., CASTINEIRAS, A., PEREZ, T. Z., and NATURFORSCH, B., 2001. Group 12 metal complexes of 2-formylpyrrole-(4PL1) and 2-acetylpyrrole-N(4)- phenylthio- semicarbazone (4PL 2), as examples form different donor modes. Crystal and molecular structures of [Hg(4PL1-H)Br].₂ and [Zn(4PL2)2Br 2].₂ EtOH. *Chem. Sci.*, 56:881-888.
- CASAS, J. S., CASTELLANO, E. E., RODRIGUEZ, M. C., SANCHEZ, A., and SORDO, ZUKERMAN, J., 1997. Pyridoxal thiosemicarbazone monohydrate of dimethylthallium(III): X-ray structure and spectroscopic properties. *Inorg. Chim. Acta*, 260:183-188.
- CASAS, J. S., GARCIA, M. S., and SORDO, 2000. Main group metal complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones. A structural review. *Coordination Chemistry Reviews*, 209:197-261.
- CERİTOĞLU, M., 2000. Bazı N, 2-diarilidenhidrazinkarboksimidotioik asidalkil esterlerinin d⁵⁻¹⁰ iyonları ile verdiği kompleks bileşiklerin incelenmesi. İ. Ü. doktora tezi, İstanbul.
- CEYLAN, B. I., KURT, Y. D., and ULKUSEVEN, B., 2009. Synthesis and characterization of new dioxomolybdenum(VI) complexes derived from benzophenonethiosemicarbazone (H₂L). Crystal structure of [MoO₂L(PrOH)]. *Journal of Coordination Chemistry*, 62:757-766.
- CLADERAZZO, F., LABELLA, L., and MARCHETTI, F. J., 1998. *Chem. Soc.*

- Dalton Trans., 13:1485-1489.
- COGHI, L., LANFREDI, A.M.M., and TIRIPICCHIO, A., 1976. Crystal and Molecular Structure of Thiosemicarbazide Hydrochloride. *J. C. S. Pekin II*, 11:1808-1810.
- CURTIS, N.F., 1968. *Coord. Chem. Rev.*, 3:12-13.
- DAVE, L.D., THAMPY, S.K., and SHELAT, Y.A., 1981. Antimicrobial Activity of *o*- Hydroxy Thiosemicarbazones and Their Cu(II) & Co(II) Chelates. *J. Inst. Chemists*, 53:237-238.
- DEMIRCI, B. T., and ULKUSEVEN, B., 2004. Hydroxy and methoxy substituted N¹,N⁴-diarylidene-S-methylthiosemicarbazone iron(III) and nickel(II) complexes. *Transition Metal Chemistry*, 29:880–884.
- DEMİRÇİ, B. T., ATASEVER, B., SOLAKOĞLU, Z., ERDEM, S., and ULKUSEVEN, B., 2007. Synthesis, characterisation and cytotoxic properties of the N¹,N⁴-diarylidene-S-methyl- thiosemicarbazone chelates with Fe(III) and Ni(II). *European Journal of Medicinal Chemistry*, 42:161-167.
- DEMIRCI, B., T., KOSEOĞLU, Y., GUNER, S., and ULKUSEVEN, B., 2006. Oxovanadium(IV) complexes of bromo and methoxy substituted N¹,N⁴-diarylidene-S- methylthiosemicarbazones. *Cent. Eur. J. Chem.*, 4:149-158.
- DENNY, W.A., 2001. Prodrug Strategies in Cancer Therapy. *Eur. J. Med. Chem.*, 36:577-595.
- DE SOUSA, G. F., DEFLON, V. M., and NIQUET, E., 2004. Diorganotin(IV) complexes with acetone N(4)-phenylthiosemicarbazone (Haptsc) as ligand. The crystallographic structures of [Sn(CH₃)₂(aptsc)X] (X ¼ Cl and Br). *Journal of Molecular Structure*, 687:17-21.
- DE SOUSA, G. F., DEFLON, V. M., and NIQUET, E., 2004. Diorganotin(IV) complexes with acetone N(4)-phenylthiosemicarbazone (Haptsc) as ligand. The crystallographic structures of [Sn(CH₃)₂(aptsc)X] (X ¼ Cl and Br). *Journal of Molecular Structure*, 687:17–21.
- DRABENT, K., WOLNY, J.A., RUDOLF, M.F., and CHMIELEWSKI, P.J., 1992. ESR studies of lowspin [N¹,N⁴-bis(salicylidene)-S- alkylisothiosemicarbazonato] cobalt(II) complexes doped into the lattices of corresponding zinc(II) chelates, *Polyhedron*, 11:271-277.
- FIGGIS, B. N., and LEWIS, J., *Progr. Inorg. Chem.*, 1964. 6:231-239.
- FORNI, A., GRADINARU, J., DRUTA, V., ZECCHIN, S., QUICI, S., and GERBELEU N., 2002. Cu(II) complexes with asymmetrical [N₃O] Schiff-base ligands derived from S-methylisothiosemicarbazide. *Inorg. Chim. Acta*, 338:169-179.
- FORNI, A., GRADINARU, J., DRUTA, V., ZECCHIN, S., QUICI, S., and GERBELEU, N., 2003. Cu(II) complexes with asymmetrical [N₃O] Schiff-base ligands derived from S-methylisothiosemicarbazide. *Inorg. Chim. Acta*, 353:336-343.
- GARCIA, C.C., BROUSSE, B.N., CARLUCCI, M.J., MOGLIONI, A.G., MARTINS, M.A., MOLTRASIO, Y., D'ACCORSO, N. B., and DAMONTE, E. B., 2003. Inhibitory effect of thiosemicarbazone derivatives on Junin virus replication in vitro. *Chem. Chemother*, 14:99-105.
- GATTERMAN, W., 1975. Semikarbazid, *Organik Kimya Laboratuvar, Çağlayan Kitabevi, İstanbul*, s.106-107.

- GERBELEU, N.V., ARION, V.B., and BURGESS, J., 1999. Template Synthesis of Macrocyclic Compounds. Wiley-VCH, Weinheim, s.124-135.
- GLATTA, J.P., and PITHA, J.J., 1933. Thiosemicarbazide. *Inorg.Synth.*, 4, McGraw-Hill Book Company, s.39-40.
- GOLCU, A., DOLAZ, M., DEMIRELLI, H., DIORAK, M., and SERIN, S., 2006. Spectroscopic and analytic properties of new copper(II) complex of antiviral drug Valacyclovir. *Trans. Met. Chem.*, 31:658-675.
- GRADINARU, J., FORNI, A., DRUTA, V., TESSORE, F., ZECCHIN, S., QUICI, S., and GARBELEU, N., 2007. Structural, Spectral, Electric-Field-Induced Second Harmonic, and Theoretical Study of Ni(II), Cu(II), Zn(II), and VO(II) Complexes with [N2O2] Unsymmetrical Schiff Bases of S-Methylisothiosemicarbazide Derivatives. *Inorg. Chem.*, 46:884-895.
- GRADINARU, J.I., SIMONOV, Y.A., ARION, V.B., BOUROSH, P.N., POPOVICI, M.A., BEL'SKII, V.K., and GERBELEU, N.V., 2001. Synthesis, structure and spectroscopic properties of nickel(II) macrocyclic and open-chain complexes resulted from 1-phenyl-butane-1,3-dione mono-S-methylisothiosemicarbazone template self-condensation. *Inorg. Chim. Acta*, 313:30-36.
- GUVELI, S., DEMIRCI, B., T., OZDEMIR, N., and ULKUSEVEN, B., 2009. Nickel(II) complexes of ONS and ONN chelating thiosemicarbazones with triphenylphosphine co-ligands. *Transition Met Chem*, 34:383-388.
- HINGORANI, S., and AGARWALA, B.V., 1990. Characteristic IR and Electronic Spectral Studies on Novel Mixed Ligand Complexes of Copper(II) with Thiosemicarbazones and Heterocyclic Bases. *Synth. React. Inorg. Met.-Org.Chem.*, 20(2):123-132.
- HU, W. X., ZHOU, W., XIA, C. N., and WEN, X., 2006. Synthesis and anticancer activity of thiosemicarbazones, *Bioorg.Med. Chem. Lett.*, 16:2213-2225.
- JOSEPH, M., KURIAKOSE, M., KURUP, M. R. P., SURESH, E., KISHORE, A., and BHAT, S. G., 2006. Structural, antimicrobial and spectral studies of copper(II) complexes of 2-benzoylpyridine N(4)-phenyl thiosemicarbazone. *Polyhedron*, 25:61-70.
- JOUAD, E.M., LARCHER, G., ALLIAN, M., RIOU, A., BOUET, G.M., KHAN, M.A., and THANH, X. D., 2001. Synthesis, structure and biological activity of nickel(II) complexes of 5-methyl 2-furfural thiosemicarbazone. *J. Inorg. Biochem.*, 86:565-578.
- KANG, Y., YANG, N., KANG, S.O., KO, J., LEE, C.H., and LEE, Y.H., 1997. Synthesis and Characterization of Aluminum and Gallium Complexes of Heterocyclic Carboxaldehyde Thiosemicarbazones. Single-Crystal Structure of [(MeAl){NC₄H₃CHNNC (S)NiC₃H₇} (AlMe₂)₂] and (GaMe₂)₂ [SC₄H₃CHNNC(S) NPh]. *Organometallics.*, 16:5522-5534.
- KASIMOV, V. T., and KÖKSAL, F. Z., 2001. *Anorg, Allg. Chem.* 627:2553-2558.
- KLAYMAN, D.L., SCOVILL, J.P., BRUCE, J., and BARTOSEVICH, J.F., 1984. 2-Acetylpyridine thiosemicarbazones. 9. Derivatives of 2-acetylpyridine 1-oxide as potential antimalarial agents. *J. Med. Chem.*, 27:84-92.
- KOVALA, D., DEMERTZIS, M. A., MILLER, J. R., PRAMPTON, C. S.; JASINSKI, J.P., and WEST, D. X. J. 2002. Structure of bis(2-acetylpyridine 3-hexamethyleneiminyl thiosemicarbazonato) palladium(II), a potential antitumor complex. *Inorg. Biochem.*, 92:137-140.

- KOVALA, D., DOMOPOULOU, A., DEMERTZIS, M., RAPTOPOULOU, C. P., and TERZIS, A., 1994. Coordinating Properties of 2-Acetyl-pyridine Thiosemicarbazone. Palladium(II) Complexes with Neutral and Deprotonated Ligand. X-Ray Structure of Bromo(2-Acetylpyridine Thiosemicarbazonato)Palladium(II). *Polyhedron*, 13(12):1917-1925.
- KUMAR, U.A., and CHANDRA, S., 1993. *Trans. Met. Chem.*, 18:342-349.
- LAURA, J. A., ANDREW, R. C., JONATHAN, R. D., and PAUL, S. D., 2004. Functionalized Thiosemicarbazone Clusters of Copper(I) and Silver(I). *Inorg. Chem.*, 43:4121-4123.
- LEOVAC, V. M., CESLJEVIC, V. I., and GALESIC, N., 1988. Transition metal complexes with the thiosemicarbazide-based ligands-V. Synthesis, crystal and molecular structure and spectra of S-methyl-N(1)-salicylidene-N(4)-amethoxypicolyl-isothiosemicarbazido-nickel(II). *Polyhedron*, 7:2641-2647.
- LEOVAC, V. M., DIVJAKOVIC, V., and CESLJEVIC, V. I., 1987. Transition metal complexes with the thiosemicarbazide-based ligands. V. Nickel(II) complexes with the quadridentate ligands based on S-methylisothiosemicarbazide. *Polyhedron*, 6(10):1901-1907.
- LEOVAC, V. M., DIVJAKOVIC, V., CESLJEVIC, V. I., and ENGEL, P., 1987. Transition metal complexes with the thiosemicarbazide-based ligands. I: Nickel(II) complexes with the quadridentate ligands based on S-methylisothiosemicarbazide; X-ray crystal structure of (acetylacetonen(1)-salicylidene- S-methylisothiosemicarbazonato) nickel(II). *Polyhedron*, 6:1901-1907.
- LEOVAC, V. M., IVEGES, E. Z., GALESIC, N., and HORVATIC, D., 1989. Transition metal complexes with the thiosemicarbazide-based ligands Part X. The complexes of UO₂(II) with S-methyl-1,4-bis(salicylidene)-isothiosemicarbazide (H₂L): [UO₂(L)A] (A = MeOH, EtOH, DMF). Crystal structure of [UO₂(L)DMF]. *Inorg. Chim. Acta*, 162:277-285.
- LEOVAC, V. M., IVEGES, E. Z., MESZAROS, SZECSENYI, K., TOMOR, K., POKOL, G., and GAL, S., 1997. Transition Metal Complexes With Thiosemicarbazide-Based Ligands 31. Dioxouranium(VI) complexes with N(1),N(4)-bis(salicylidene)- and N(1)-benzoylisopropylidene-N(4)-salicylidene-S-alkyl-isothio-semicarbazides. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 50:431-440.
- LEOVAC, V. M., JOVANOVIC, L. S., CESLJEVIC, V. J., BJELICA, L. J., ARION, V. B., and GERBELEU, N. V., 1994. Transition metal complexes with the thiosemicarbazide-based ligands-XXIII. Synthesis, physicochemical properties and voltammetric characterization of iron(III) complexes with terdentate and quadridentate thiosemicarbazide derivatives. *Polyhedron*, 13:3005-3012.
- LEOVAC, V. M., PETROVIC, A. F., IVEGES, E. Z., and LUKIC, S. R., 1990. Transition Metal Complexes with Thiosemicarbazide-Based Ligands XI. Dioxovanadium(V) complexes with aromatic aldehyde thio- and S-methylisothiosemicarbazones. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 36:2427-2439.
- LEOVAC, V. M., PETROVIC, A. F., LUKIC, S. R., and CARIC, Z. S., 1989. Nickel and zinc complexes with S-alkylisothiosemicarbazides. *Anorg. Allg. Chem.*, 570:167-176.

- LHUACHAN, S., SIRIPAISARNPIPAT, S., and CHAICHAT, N., 2003. Synthesis, Spectra and Crystal Structure of Two Copper(I) Complexes of Acetonethiosemicarbazone. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 41:263-267.
- LOBANA, T. S., KHANNA, S., SHARMA, R., HUNDAL, G., SULTANA, R., CHAUDHARY, M., BUTCHER, R. J., and CASTINEIRAS, A., 2008. Versatility of Thiosemicarbazones in the Construction of Monomers, Dimers and Hydrogen-Bonded Networks of Silver(I) Complexes. *Crystal Growth & Design*, 8:1203-1212.
- LOBANA, T. S., REKHA, SIDHU, B. S., CASTINEIRAS, A., BERMEJO, E., and NISHIOKA, T. J. 2005. Syntheses, NMR (¹H, ³¹P) spectroscopy and crystal structures of complexes of copper(I) halides with isatin-3-thiosemicarbazones. *Coord. Chem.*, 58:803-809.
- LOBANA, T. S., SANCHEZ, A., CASAS, J. S., CASTINEIRAS, A., SORDO, J., and GARCIA, T. M. S. 1998. Synthesis of [2-(pyridin-2'-yl)phenyl]-mercury(II) arylthio-semicarbazones: An unusual coordination mode of a deprotonated 2-formyl-(2-hydroxy-benzene)-thiosemicarbazone. *Polyhedron*, 17:3701-3709.
- MAHAJAN, R. K., KAUR, I., and LOBANA, T. S., 2003. Analysis of uranium and its correlation with some physico-chemical properties of drinking water samples from Amritsar. *Talanta*, 59:101-112.
- MCQUADE, P., MARTIN, K. E., CASTLE, T. C., WENT, M. T., BLOWER, P. J., WELCH, M. J., and LEWIS, J. S., 2005. Investigation into ⁶⁴Cu-labeled bis(selenosemicarbazone) and bis(thiosemicarbazone) complexes as hypoxia imaging agents. *Nucl. Med. Biol.*, 32:147-156.
- OGUSHI, K., YAMAMATO, H., KUSANO, T., and TOKIMITSU, I., 1974. Toxic action of methylene bis (1-thiosemicarbazide) and its acceptability in Rats. *Bocha-Kagaku*, 39(2):70-74.
- OFFIONG, O.E., and MARTELLI, S., 1994. Antibacterial activity of metal complexes of benzil and benzoin thiosemicarbazones. *Farmaco*, 49:513-521.
- PADHYE, S., 1985. Transition metal Complexes of Semicarbazones and Thiosemicarbazones. *Coord. Chem. Rev.*, 63:127-160.
- PEINADO, J., and TORIBIO, F., 1986. Enzymatic Determination of Cholesterol, L-Amino Acids and Linoleic Acid with A Novel Redox Indicator System. *Analytica Chim. Acta.*, 184:235-242.
- PEINADO, J., TORIBO, F., and PEREZ, B. D., 1986. Fluorometric Reaction Rate Method for Determination of Hydrogen Peroxide at the Nanomolar Level. *Anal. Chem.*, 58:1725-1729.
- PEINADO, J., TORIBO, F., and PEREZ, B. D., 1986. Kinetic Fluorimetric Determination of Organic Peroxides and Lipohydroperoxides at the Nanomole Level. *Talanta*, 33(11):914-916.
- PEINADO, J., TORIBO, F., and PEREZ, B. D., 1987. Kinetic-Fluorimetric Determination of Ascorbic Acid at the Nanomole Level. *Analyst*, 112:775-778.
- PENG, R., TAO, L., JINGUI, Q., and CHUANGTIAN, C., 2003. Synthesis, Crystal Structure, Spectroscopy And Calculated First-Order Molecular Hyperpolarizability of a New Square-Pyramidal Complex Zn(Dmabt)(Acac)₂. *J. Coord. Chem.*, 56:125-132.
- RAO, P. V. K., SATYANARAYANA, A., RAO, A. S., and RAMBABU, C., 1990. A Computer Based Study of the Acido-Basic Equilibria of 2-Hydroxy, 1-

- Naphthaldehyde Thiosemicarbazone and 4-(3-Hydroxy, 2-Naphthamido) Thiosemicarbazide in Water Dimethylformamide Medium. *Chim. Acta Turc.*, 18:469-476.
- REDDY, K. G., REDDY, K. H., and REDDY, D. V., 1986. 2,4-Dihydroxybenzophenone Semicarbazone & Thiosemicarbazone as New Chromogenic Reagents for the Rapid Spectrophotometric Determination of Copper. *Indian J. Chem.*, 25:982-984.
- REDDY, K. G., REDDY, K. S., and REDDY, D. V., 1988. Iron(III) Complexes of 2,4-Dihydroxybenzophenone Semicarbazone (DBPS) & Thiosemicarbazone (DBPT) & Determination of Iron(III) using DBPS & DBPT. *Indian J. Chem.*, 27:812-814.
- SAHADEV, R. K. S., and SINDHWANI, S. K., 1992. Thermal Studies on the Chelation Behaviour of Biologically Active 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde Thiosemicarbazone (HNATS) Towards Bivalent Metal Ions: A Potentiometric Study. *Thermochimica Acta*, 202:291-299.
- SAHIN, M., DEMIRCI, B. T., SOYLU, P., ULKUSEVEN, G., and ULKUSEVEN, B., 2008. Synthesis, characterization and thermal decomposition of dioxouranium(VI) complexes with N¹,N⁴-diarylidene-S-propylthiosemicarbazone: Crystal structure of [UO₂(L¹)(C₄H₉OH)]. *Inorganica Chimica Acta*, 362:2407-2412.
- SCOVILL, J. P., KLAYMAN, D. L., and FRANCHINO, C. F., 1982. 2-Acetylpyridine thiosemicarbazones. 4. Complexes with transition metals as antimalarial and antileukemic agents. *J. Med. Chem.*, 25:1261-1264.
- SIK, L. J., UESUGI, K., NAGAIRO, T., KUMAGAI, T., and NISHIOKA, H., 1994. Extraction-Spectrophotometric Determination of Mercury(II) Using 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde-4-Phenyl-3-Thiosemicarbazone as a Selective Reagent. *Orient. J. Chem.*, 10(3):181-186.
- TARASCONI, P., CAPACCHI, S., PELOSI, G., CORNIA, M., ALBERTINI, R., DALL'AGLIO, P., LUNGHI, S., and PINELLI, 2000. Synthesis, Spectroscopic Characterization and Biological Properties of New Natural Aldehydes Thiosemicarbazones. *Bioorg. Med. Chem.*, 8:157-162.
- TARLOK, S. L., SONIA, K., RAY, J. B., HUNTER, A. D., and ZELLER, M., 2007. Methyl Substituent at C2 Carbon of Acetophenone Thiosemicarbazone Induces Unusual Heterobridging in the [(Ph₃P)Cu(i-I)₂(i-S-Haptsc)Cu(PPh₃)] Dimer. *Inorg. Chem.*, 46:5826-5828.
- TORIBIO, F., FERNANDEZ, J. M. L., and VARCARCEL, M., 1979. La Tiosemicarbazona De La 2-Hidroxi,4-Metoxi,5-Sulfonico Benzofenona Como Reactivo Fotometrico Determinacion Selectiva De Trazas De Molibdeno. *Anales De Quimica*, 76:436-441.
- TORIBIO, F., FERNANDEZ, J. M. L., and VARCARCEL, M., 1979. Estudio Del Sistema Rh(III)-4,4'Dihidroxibenzofenona Tiosemicarbazona Determinacion Fotometrica Del Rodio, *Anales De Quimica*, 77:72-76.
- UESUGI, K., NAGAIRO, T., KUMAGAI, T., and NISHIOKA, H., 1992. Extraction-Spectrophotometric Determination Palladium(II) with 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde-4-Phenyl-3-Thiosemicarbazone. *Orient. J. Chem.*, 7(4):176-180.

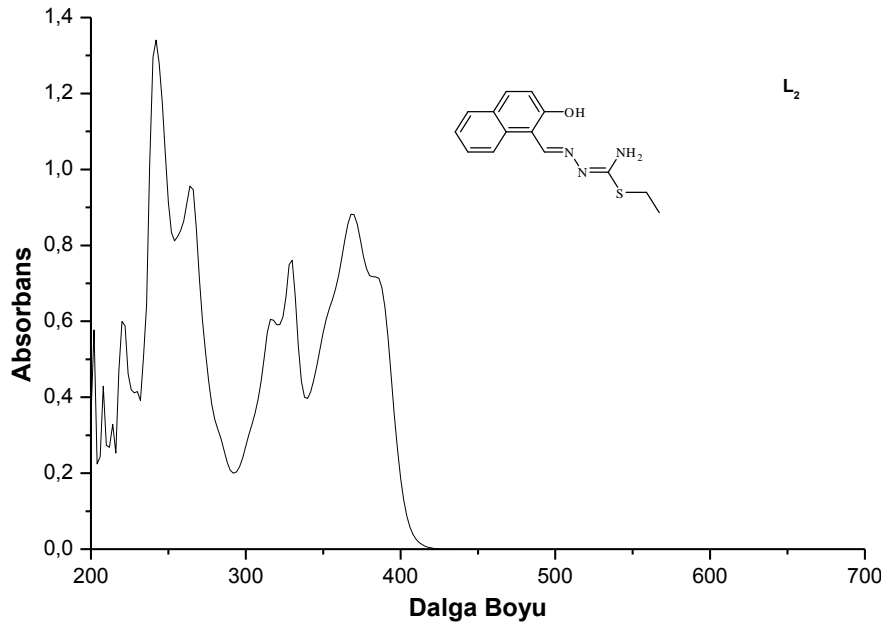
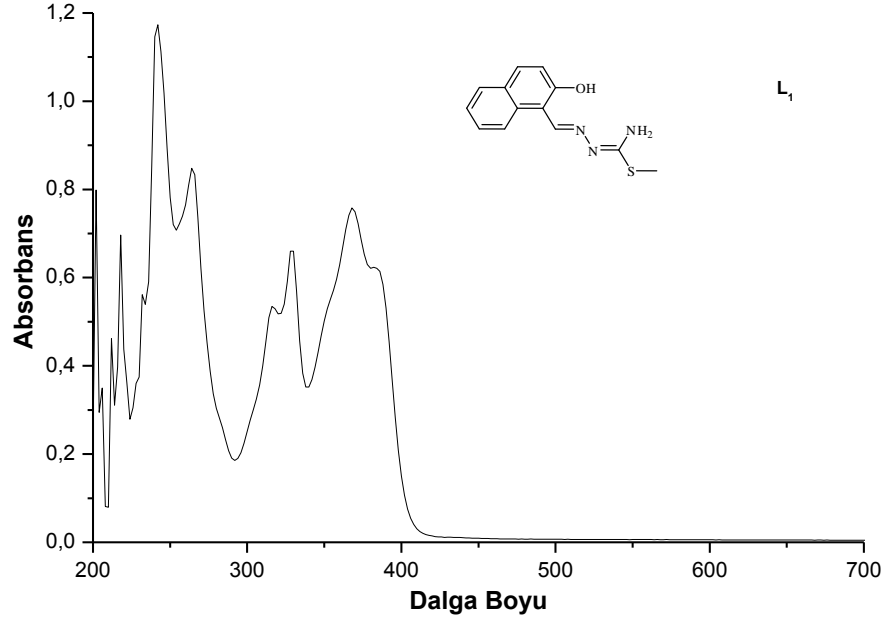
- ULKUSEVEN, B., BAL, T., and SAHIN, M., 2006. Novel Pd (II) Templates of N¹, N⁴-diarylidene-S- Methyl-,Ethyl- and Allyl-thiosemicarbazones. *Rev. Inorg. Chem.*, 26:367-375.
- VUKADIN, M. L., DIVJAKOVIC, V., and CESLJEVIC, V. I., 1987. Transition metal complexes with the thiosemicarbazide-based ligands—I. Nickel(II) complexes with the quadridentate ligands based on S-methylisothiosemicarbazide; X-ray crystal structure of (acetyl-acetone N(1)-salicylidene-S-methylizothiosemicarbazonato) nickel(II). *Polyhedron*, 6:1901-1907.
- WALCOURT, A., LOYEVSKY, M., LOVEJOY, D. B., GORDEUK, V. R., and RICHARDSON D.R., INT.,2004. Novel aroylhydrazone and thiosemicarbazone iron chelators with anti-malarial activity against chloroquine-resistant and -sensitive parasites. *J. Biochem. Cell. Biol.*, 36:401-412.
- WEST, D. X., LIBERTA, A. E., PADHYE, S. B, CHIKATE, R. C., SONAWANE, P. B., KUMBHAR, A. S., and YERANDE, R. G., 1993. Thiosemicarbazone Complexes of Copper(II): Structural and Biological Studies. *Coord. Chem. Rev.*, 123:49-71.
- YADAV, P. N., DEMERTZIS, M. A., KOVALA, D., SKOULIKA, S., and WEST, D. X., 2003. Palladium(II) complexes of 4-formylantipyrine N(3)-substituted thiosemicarbazones: first example of X-ray crystal structure and description of bonding properties. *Inorg. Chim. Acta*, 12:349-362.
- YANG, J. M., MA, W. M., CHEN, B. H., HUANG, G. S., and MA, Y. X., 2004. Bis[μ -(S)-1-(1-ferrocenylethylidene)-4-methylthiosemicarbazide- κ .²C²,N,S:S] bis (dicarbonyl- ruthenium) dichloromethane solvate. *Acta Crystallogr Sect.*, 60:852-853.
- ZAMBRE, AJIT, P., KULKARNI, V. M., PADHYE, S., SANTOSH, K., BHARAT, S., and AGGARWALC, B., 2006. Novel curcumin analogs targeting TNF-induced NF-jB activation and proliferation in human leukemic KBM-5 cells. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 14:7196–7204.

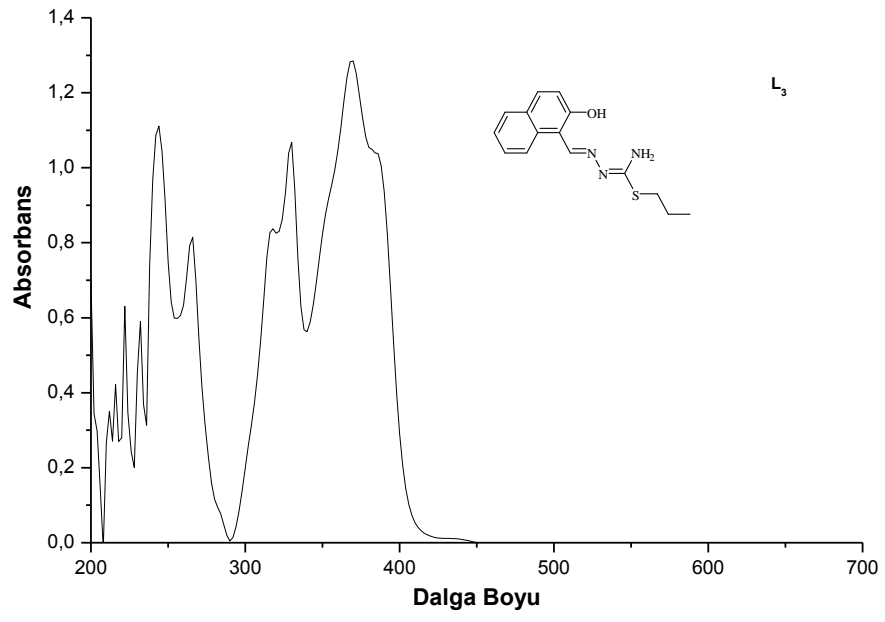
ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Şanlıurfa iline bağlı merkez ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Adana'nın Ceyhan ilçesinde tamamladı. Lise öğrenimini ise Ceyhan Yabancı Dil Ağırlıklı Süper Lise'sinde tamamladı. 2007 yılında Harran Üniversitesi Kimya bölümünü kazandı. 2011 yılında bu üniversiteden mezun oldu. Aynı yıl Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı.

EKLER

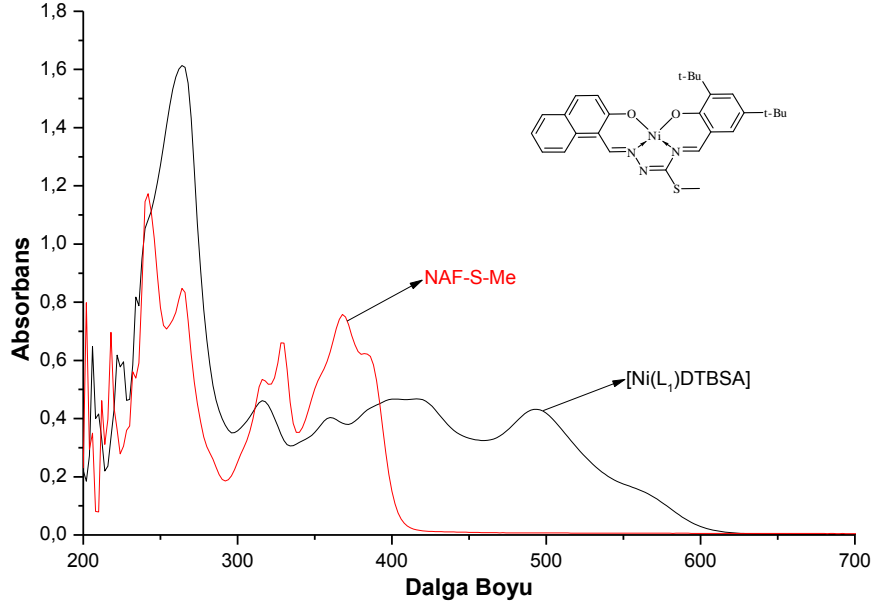
EK 1 Tiyosemikarbazon Bileşiklerinin UV-VIS Spektrumları



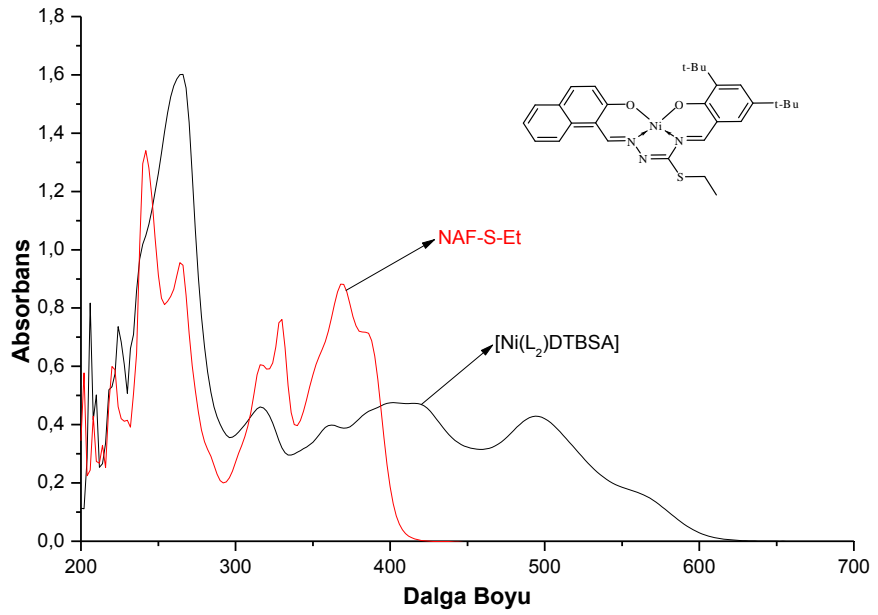


Ek Şekil 1.3. L₃ Bileşiğinin UV-VIS Spektrumu

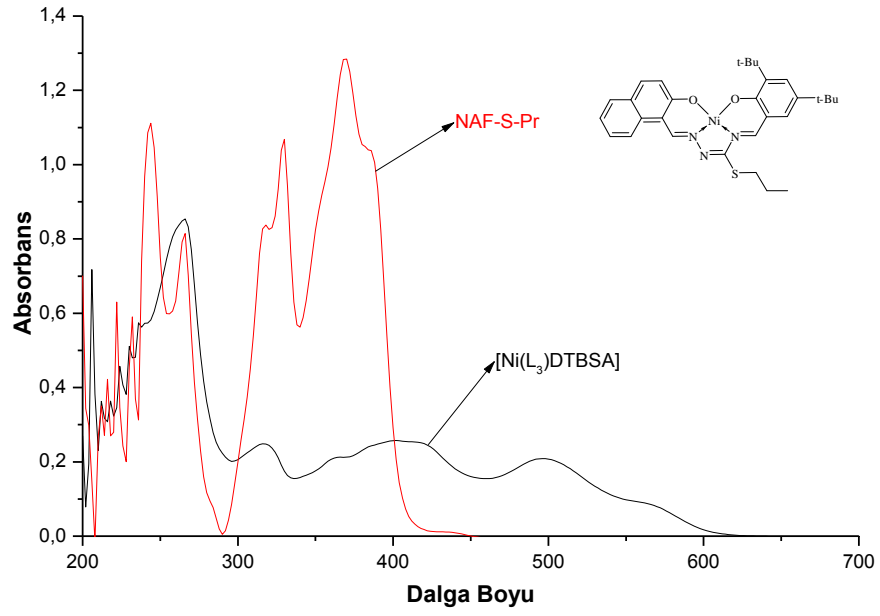
EK 2 Komplekslerin UV-VIS Spektrumları



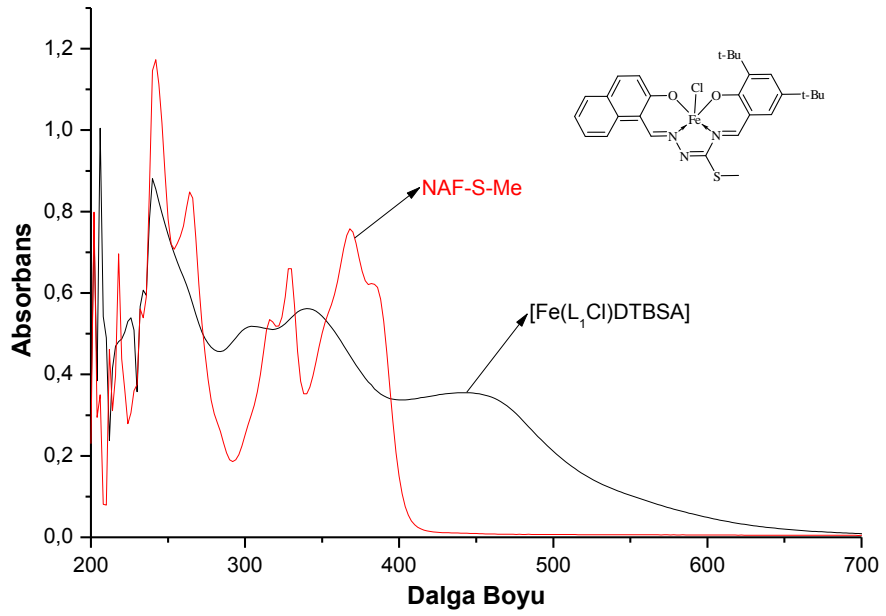
Ek Şekil 2.1. 1 Kompleksinin UV-VIS Spektrumu



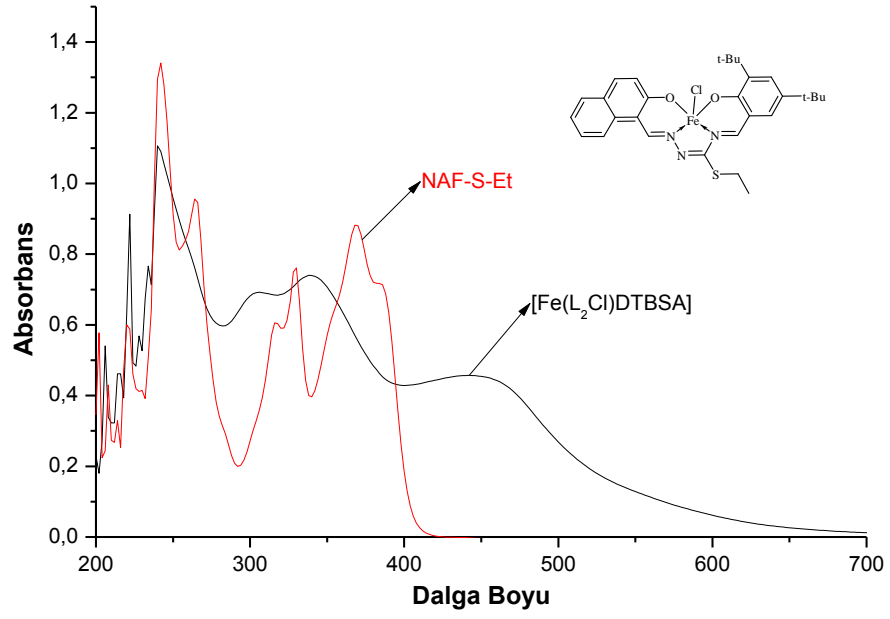
Ek Şekil 2.2. 2 Kompleksinin UV-VIS Spektrumu



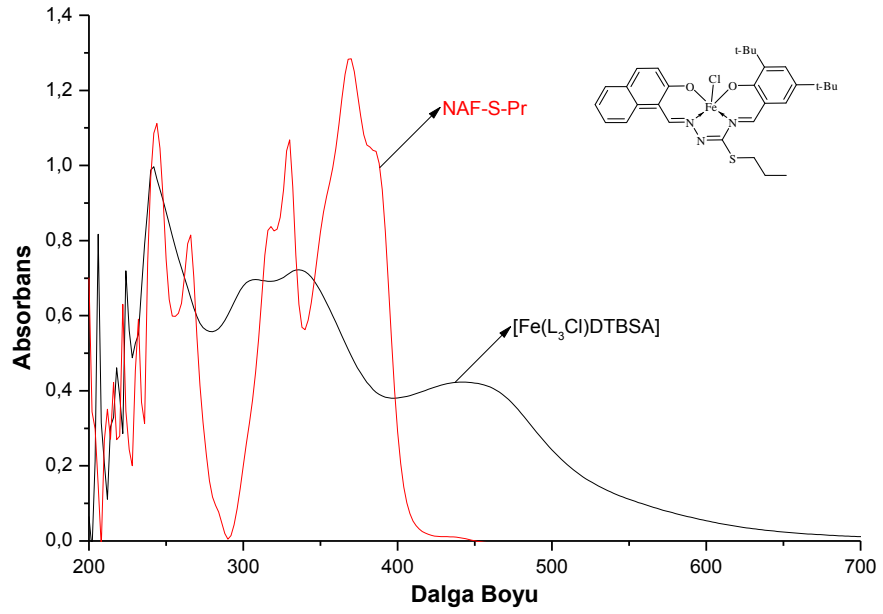
Ek Şekil 2.3. 3 Kompleksinin UV-VIS Spektrumu



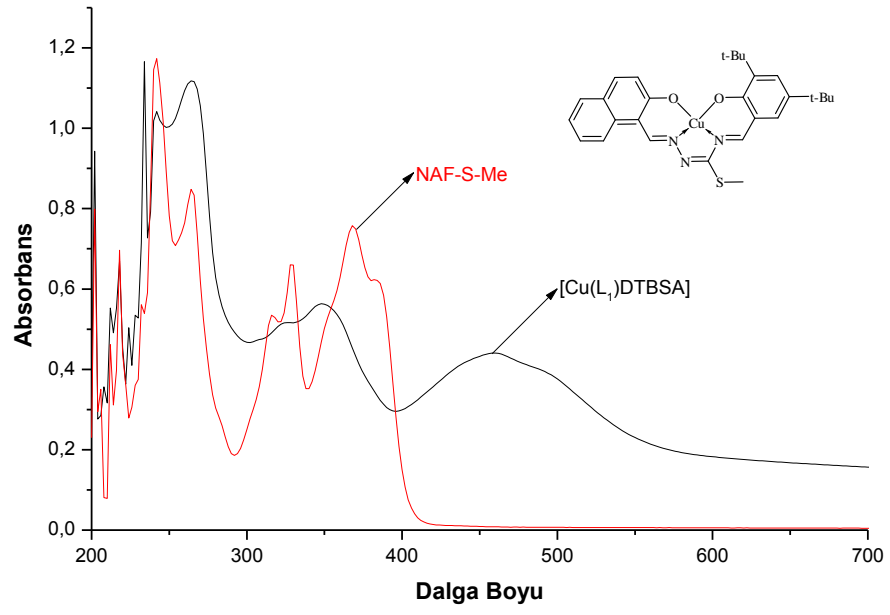
Ek Şekil 2.4. 4 Kompleksinin UV-VIS Spektrumu



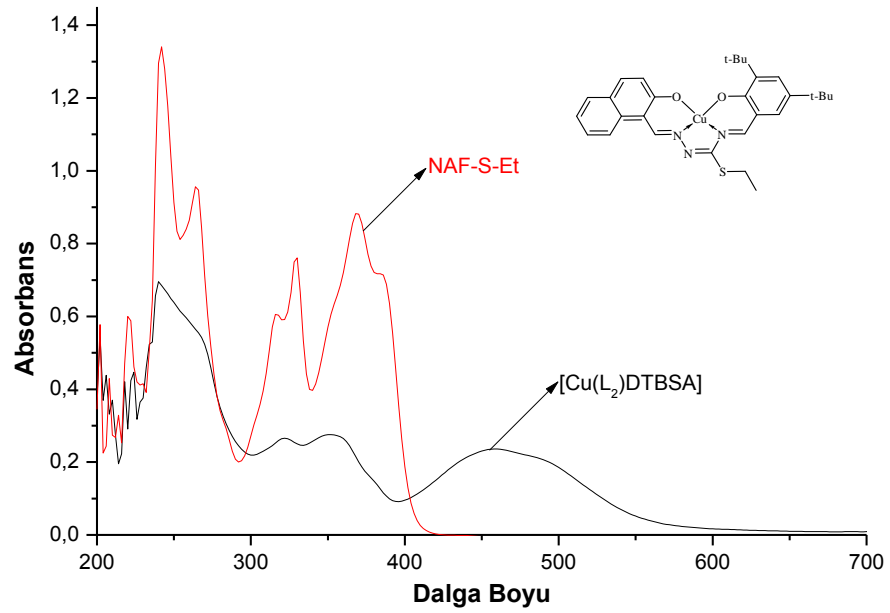
Ek Şekil 2.5. 5 Kompleksinin UV-VIS Spektrumu



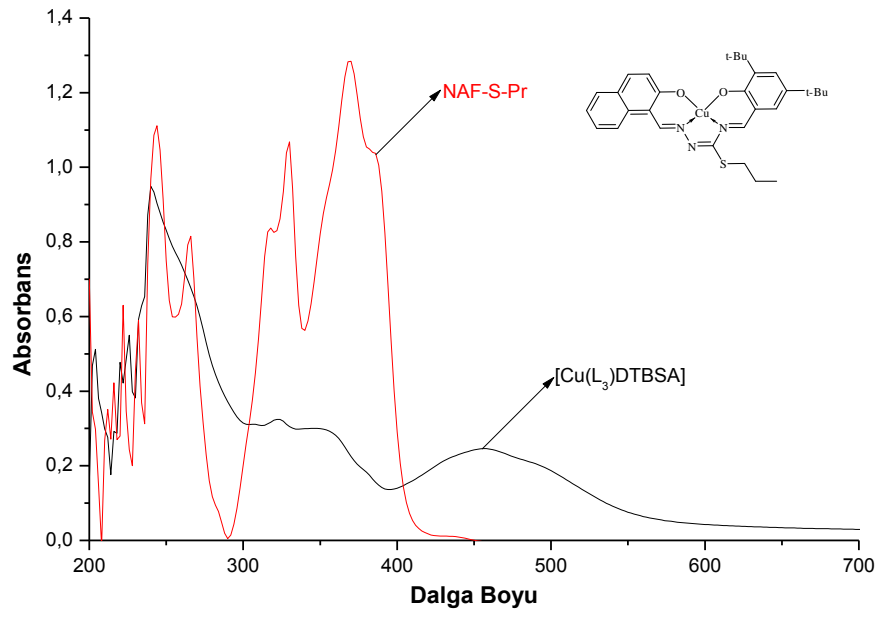
Ek Şekil 2.6. 6 Kompleksinin UV-VIS Spektrumu



Ek Şekil 2.7. 7 Kompleksinin UV-VIS Spektrumu

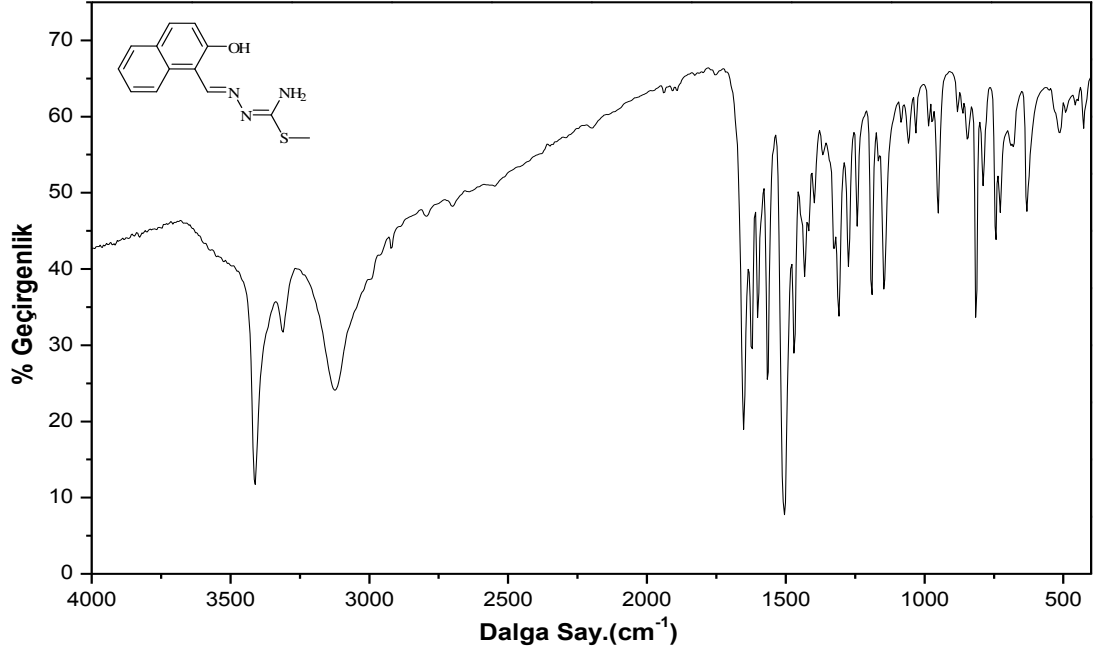


Ek Şekil 2.8. 8 Kompleksinin UV-VIS Spektrumu

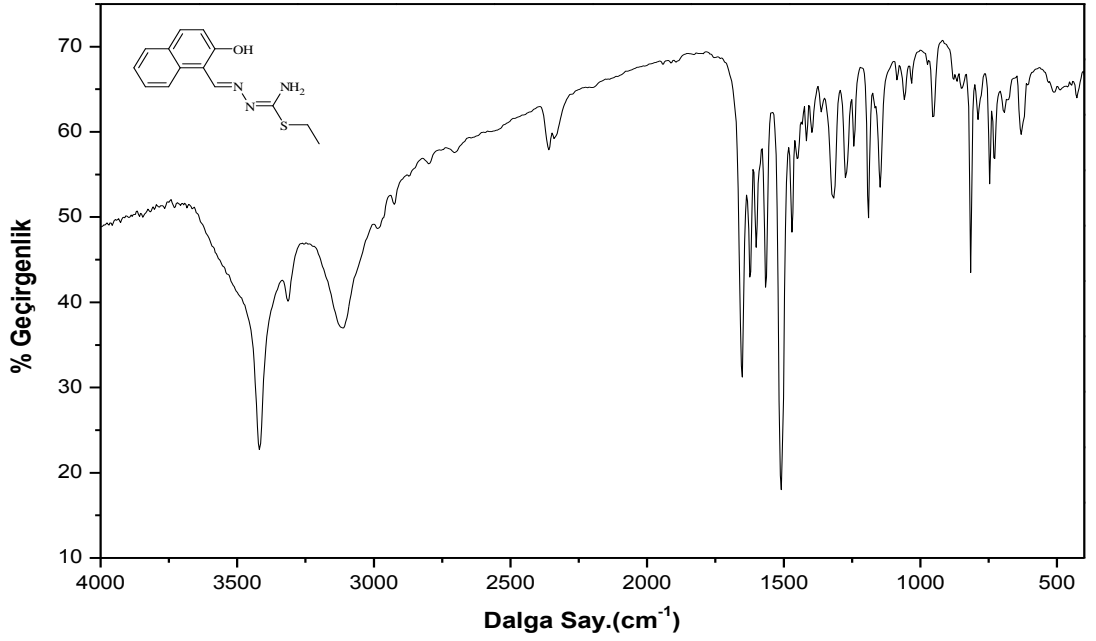


Ek Şekil 2.9. 9 Kompleksinin UV-VIS Spektrumu

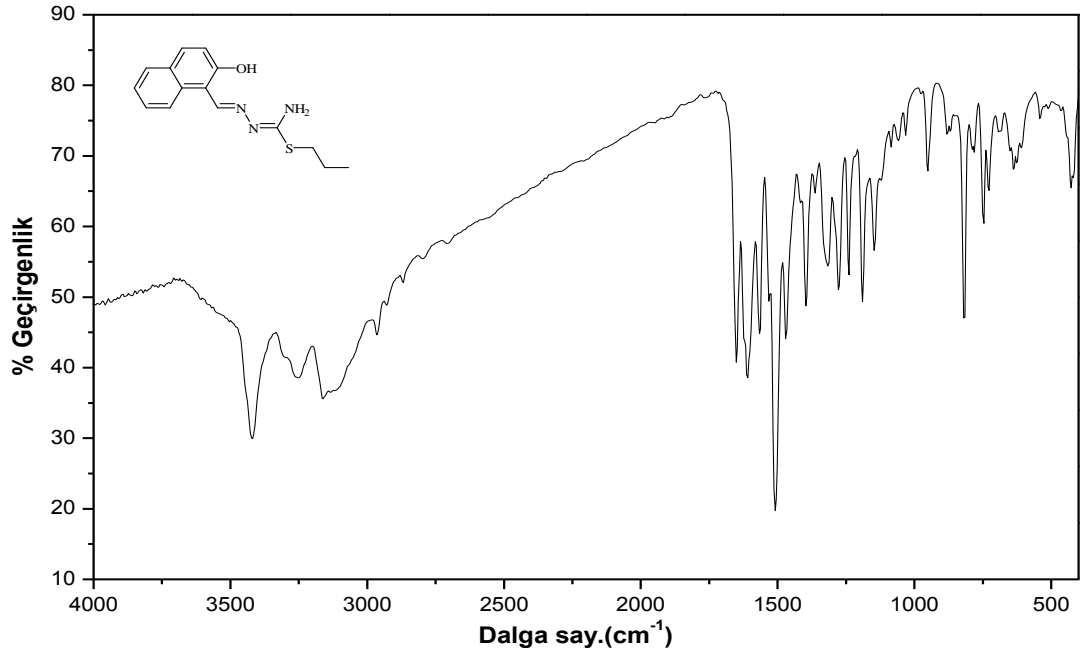
EK 3 Tiyosemikarbazon Bileşiklerinin IR Spektrumları



Ek Şekil 3.1. L₁ Bileşiğinin İnfrared Spektrumu

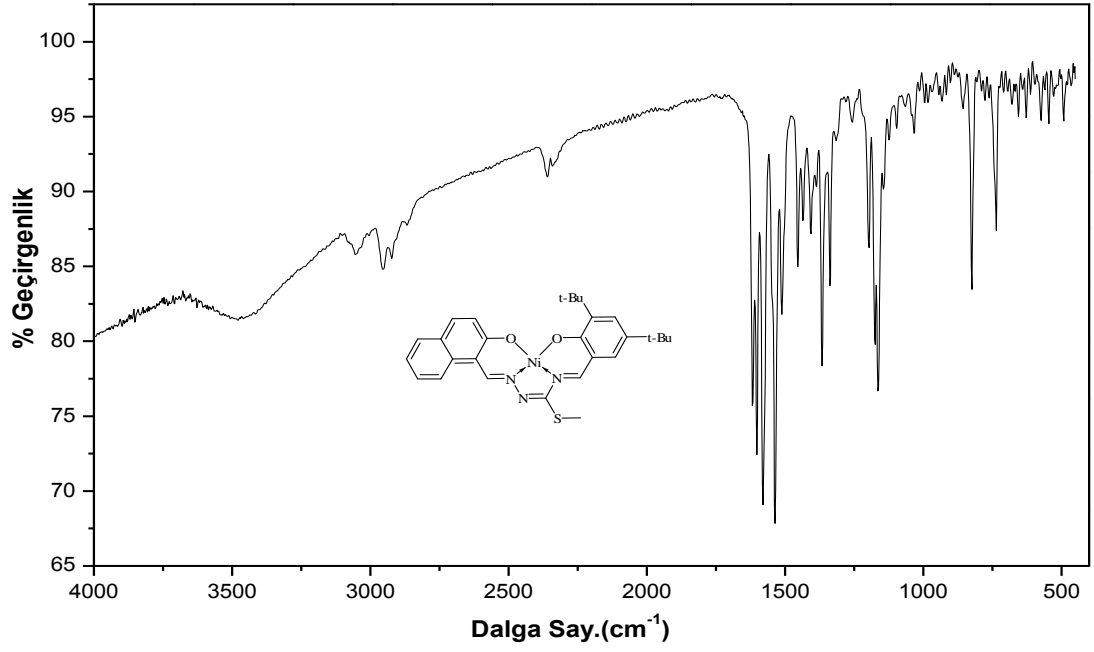


Ek Şekil 3.2. L₂ Bileşiğinin İnfrared Spektrumu

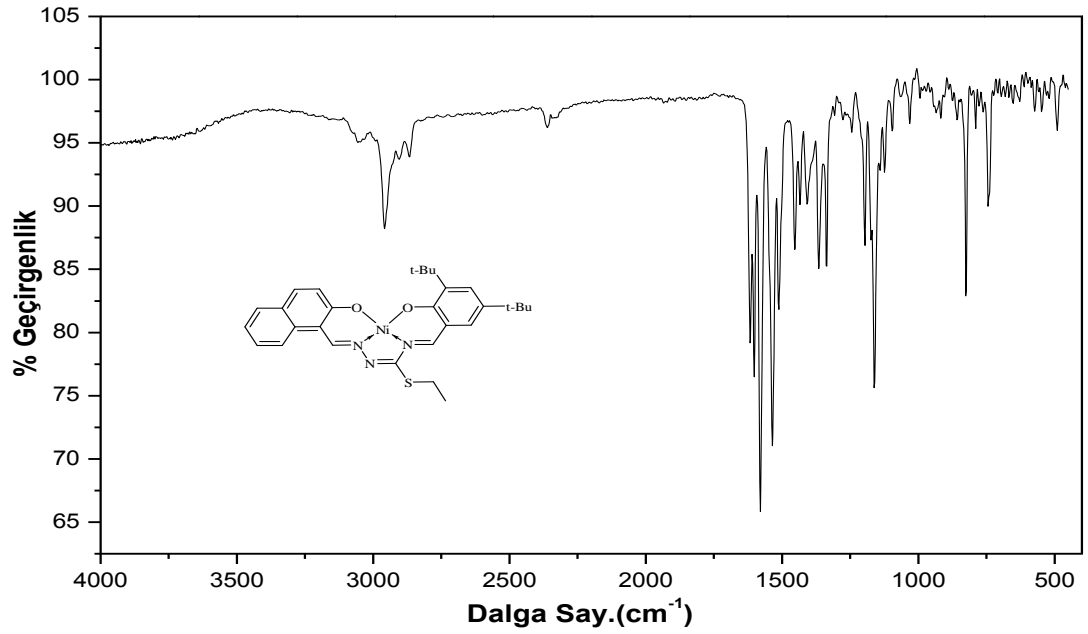


Ek Şekil 3.3. L₃ Bileşiğinin İnfared Spektrumu

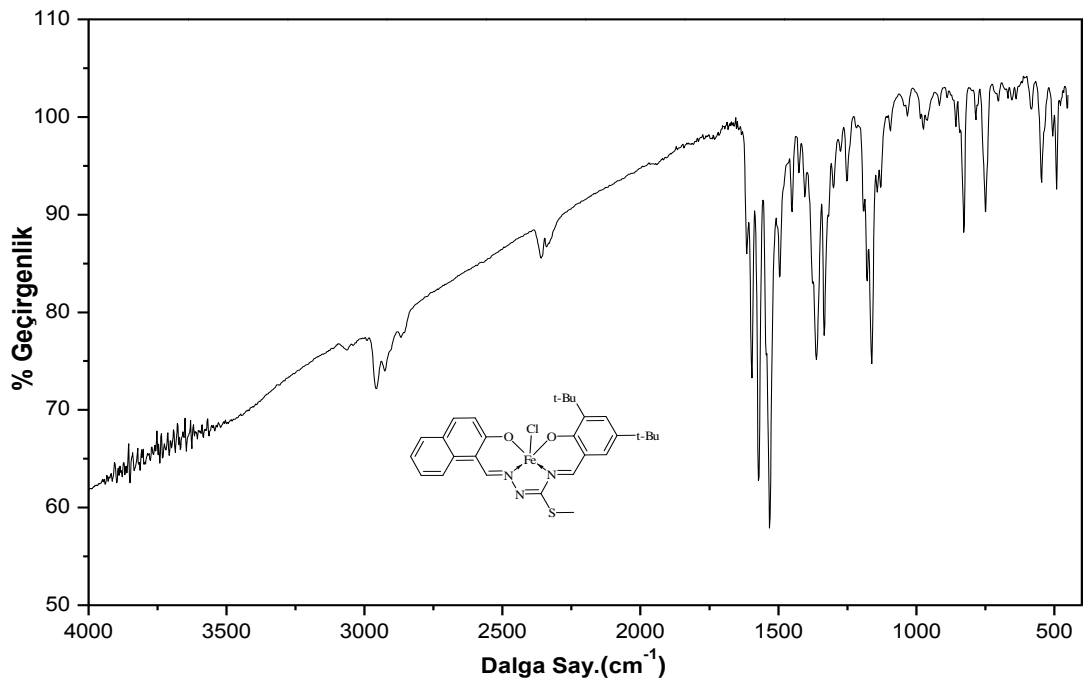
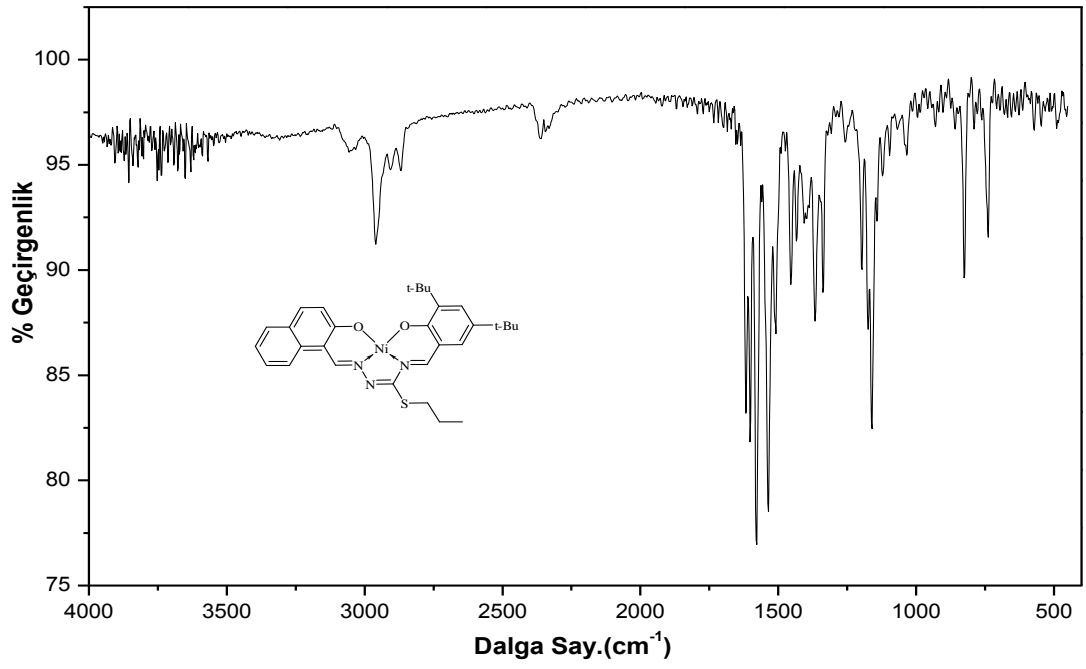
EK 4 Komplekslerin IR Spektrumları

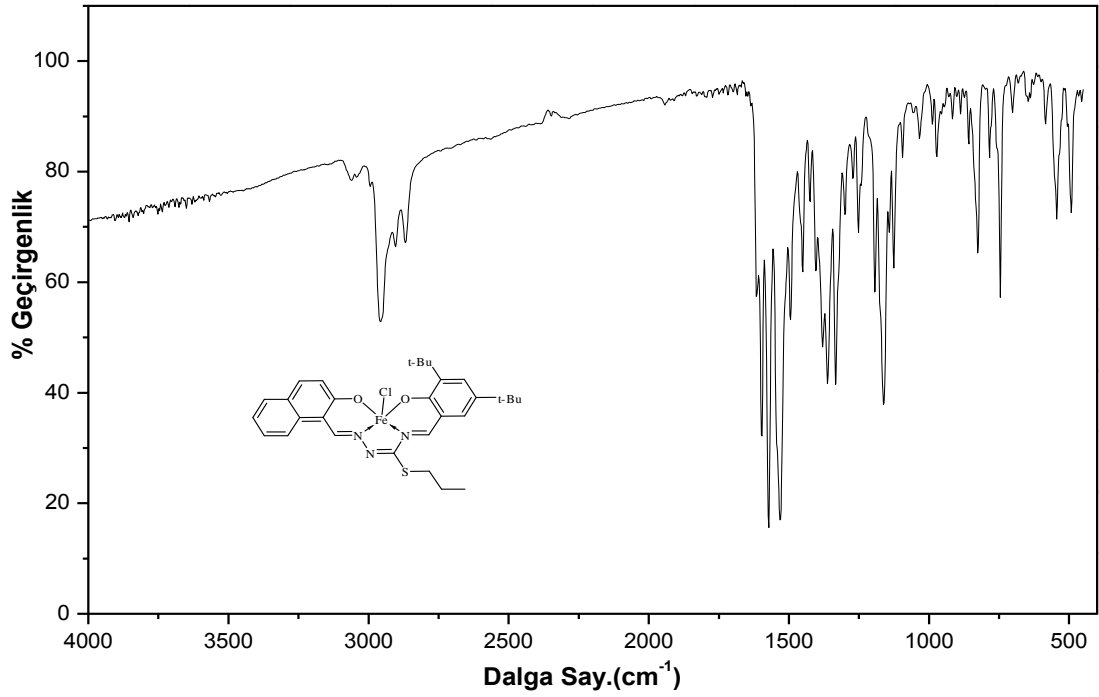
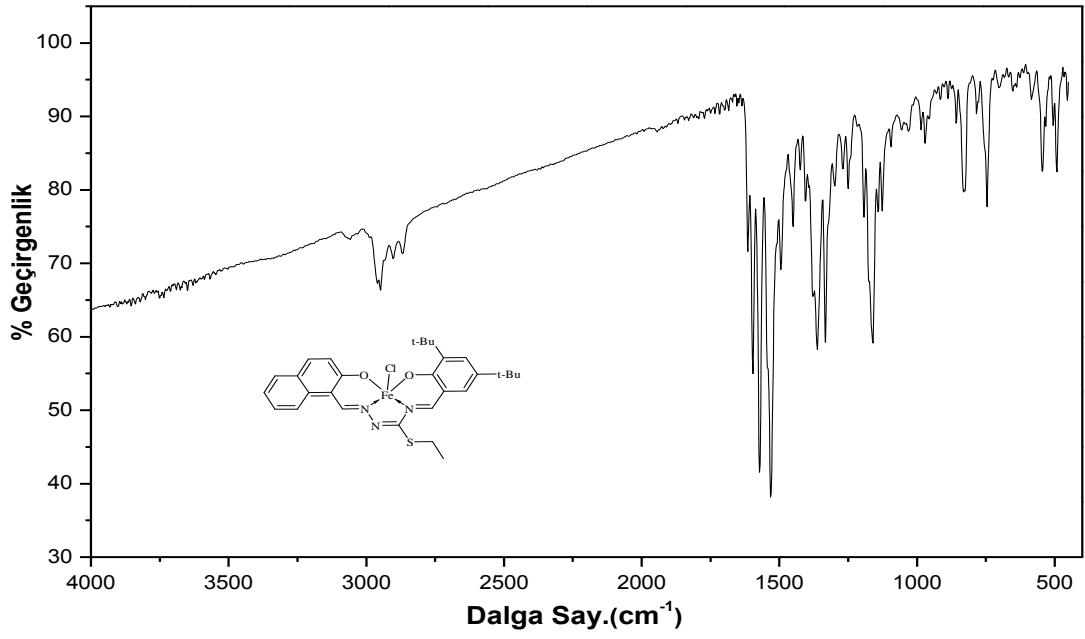


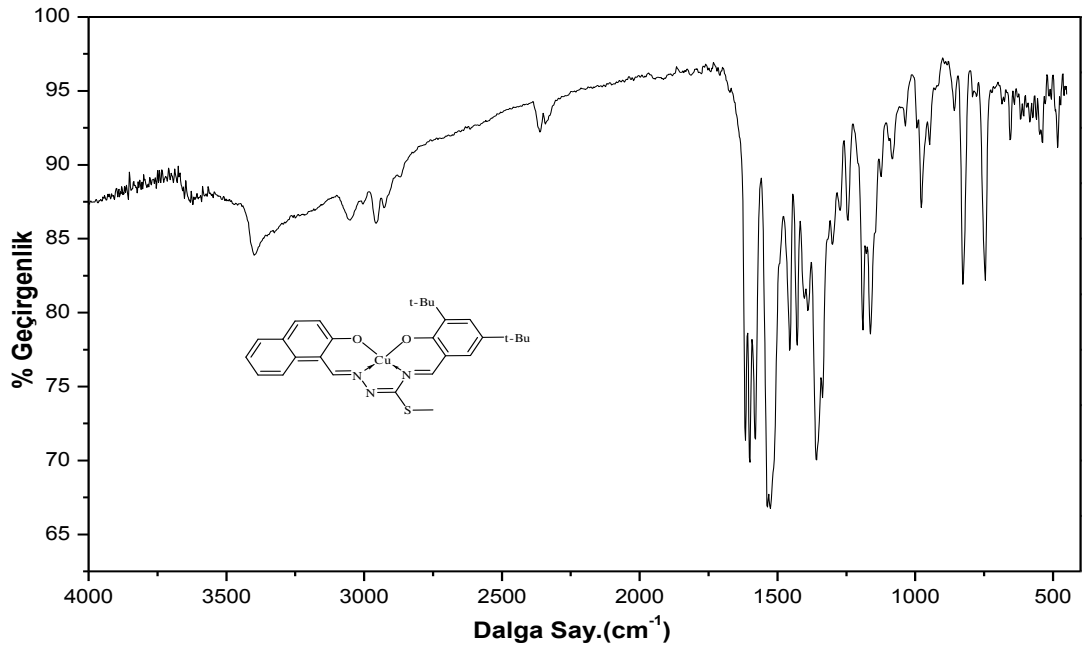
Ek Şekil 4.1. Kompleks 1'in İnfared Spektrumu



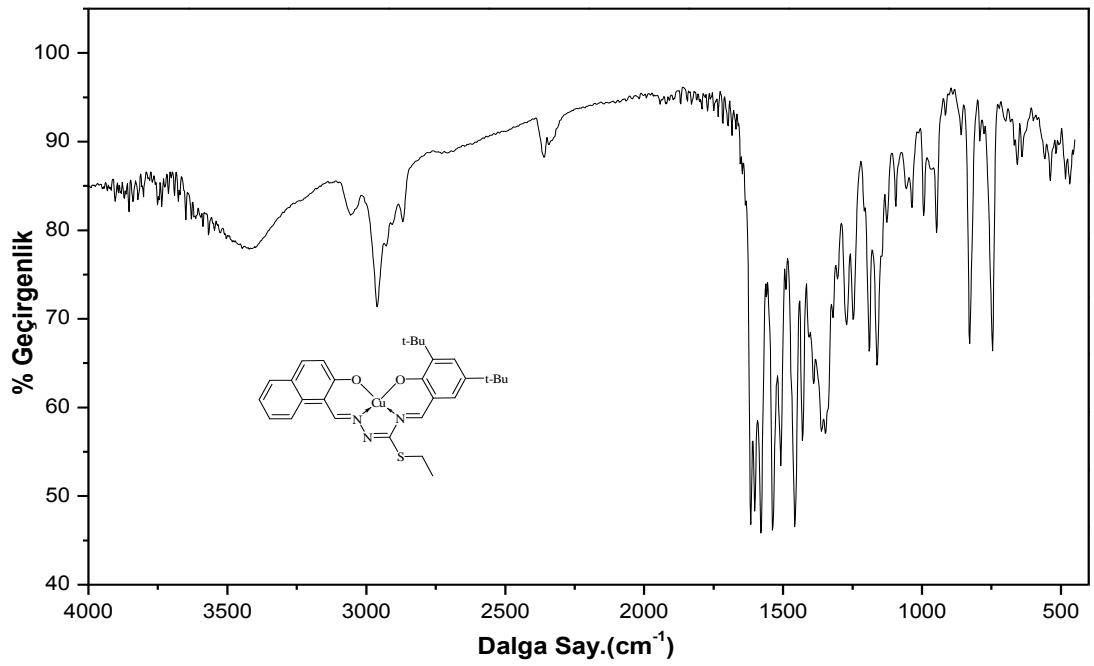
Ek Şekil 4.2. Kompleks 2'nin İnfared Spektrumu



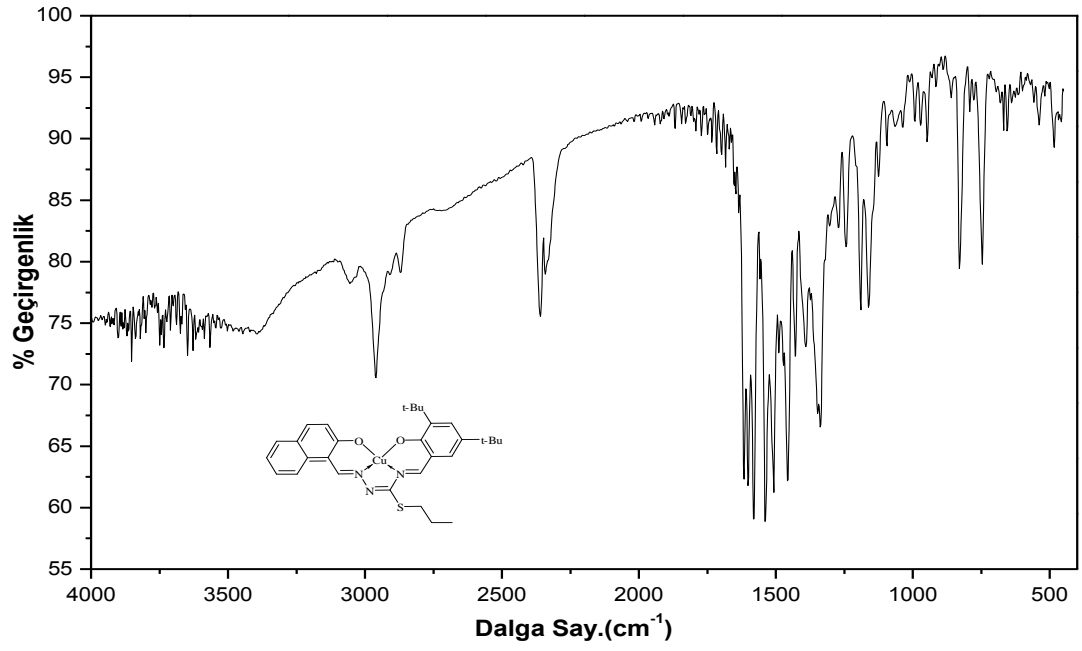




Ek Şekil 4.7. Kompleks 7'nin İnfrared Spektrumu

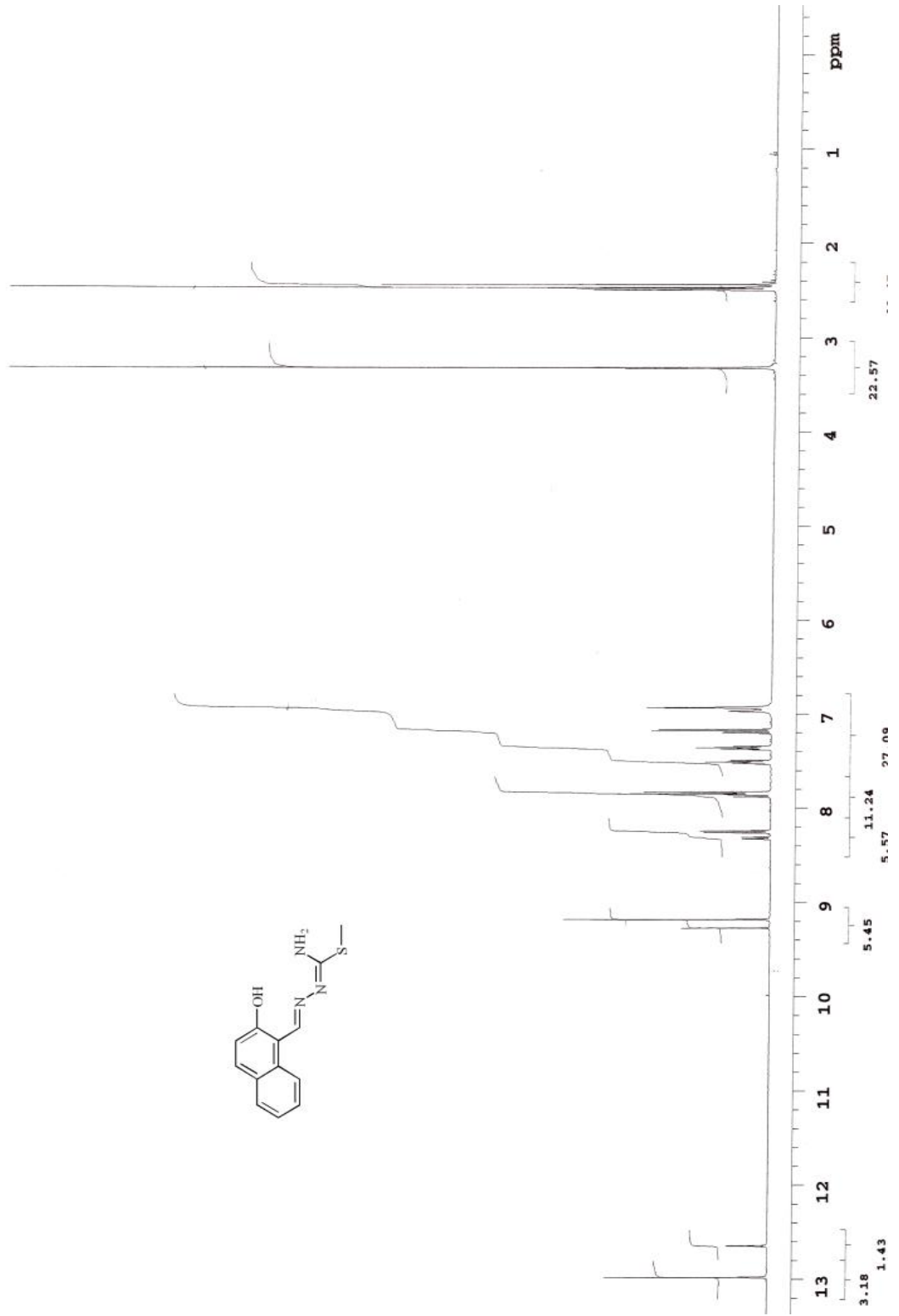


Ek Şekil 4.8. Kompleks 8'in İnfrared Spektrumu

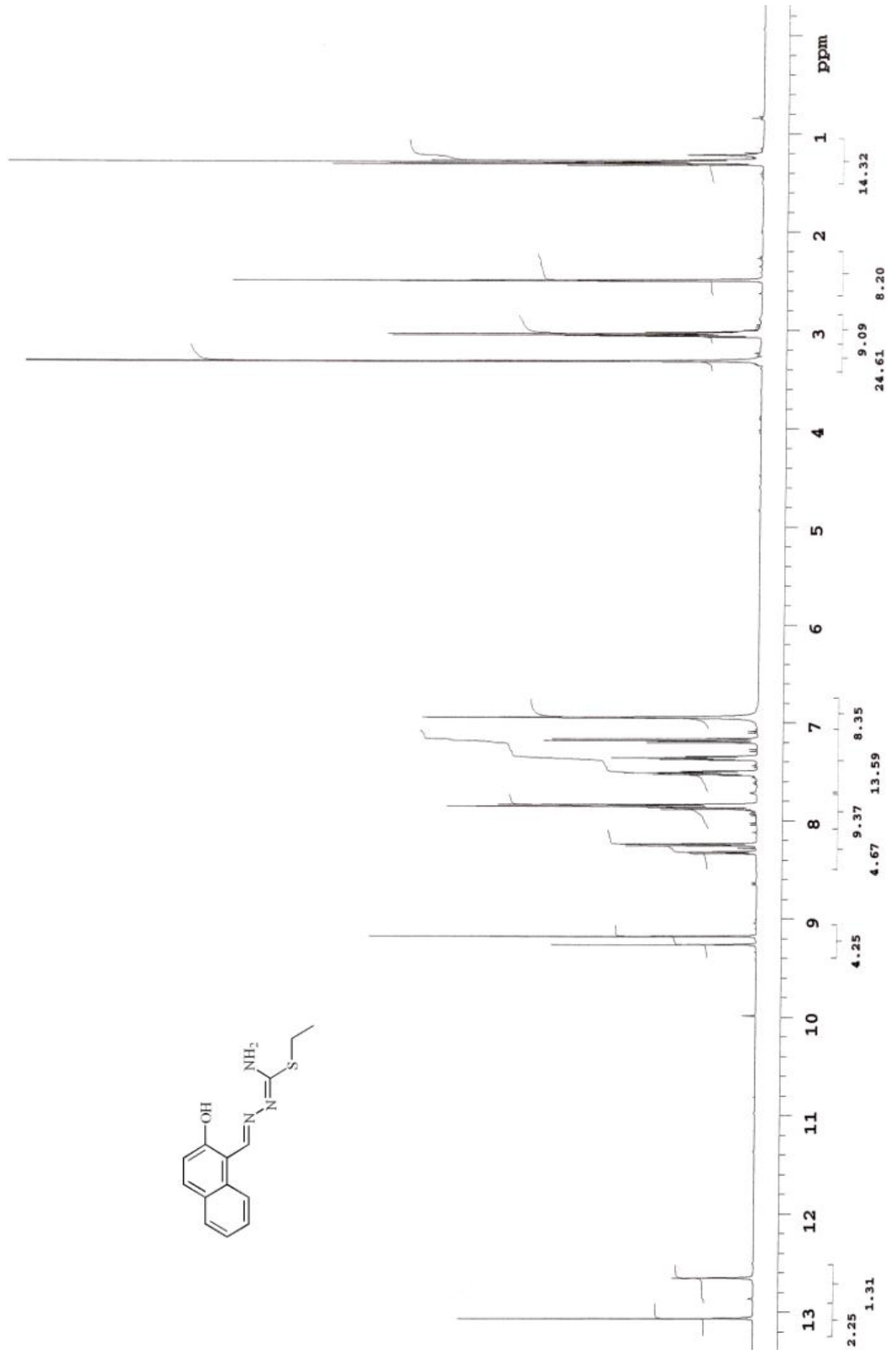


Ek Şekil 4.9. Kompleks 9'un İnfrared Spektrumu

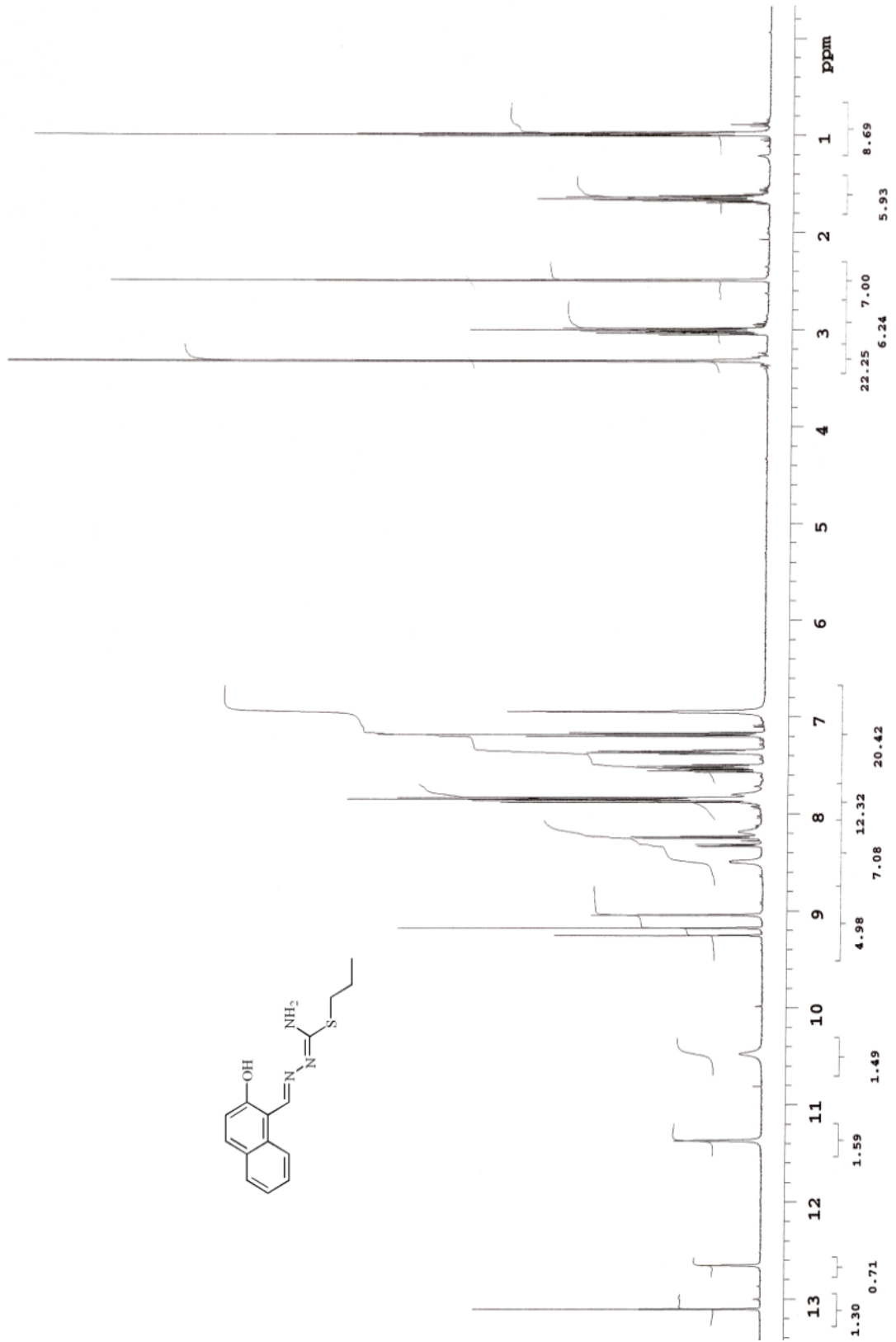
EK 5 Tiyosemikarbazon Bileşiklerinin ¹H-NMR Spektrumları



Ek Şekil 5.1. L₁ Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

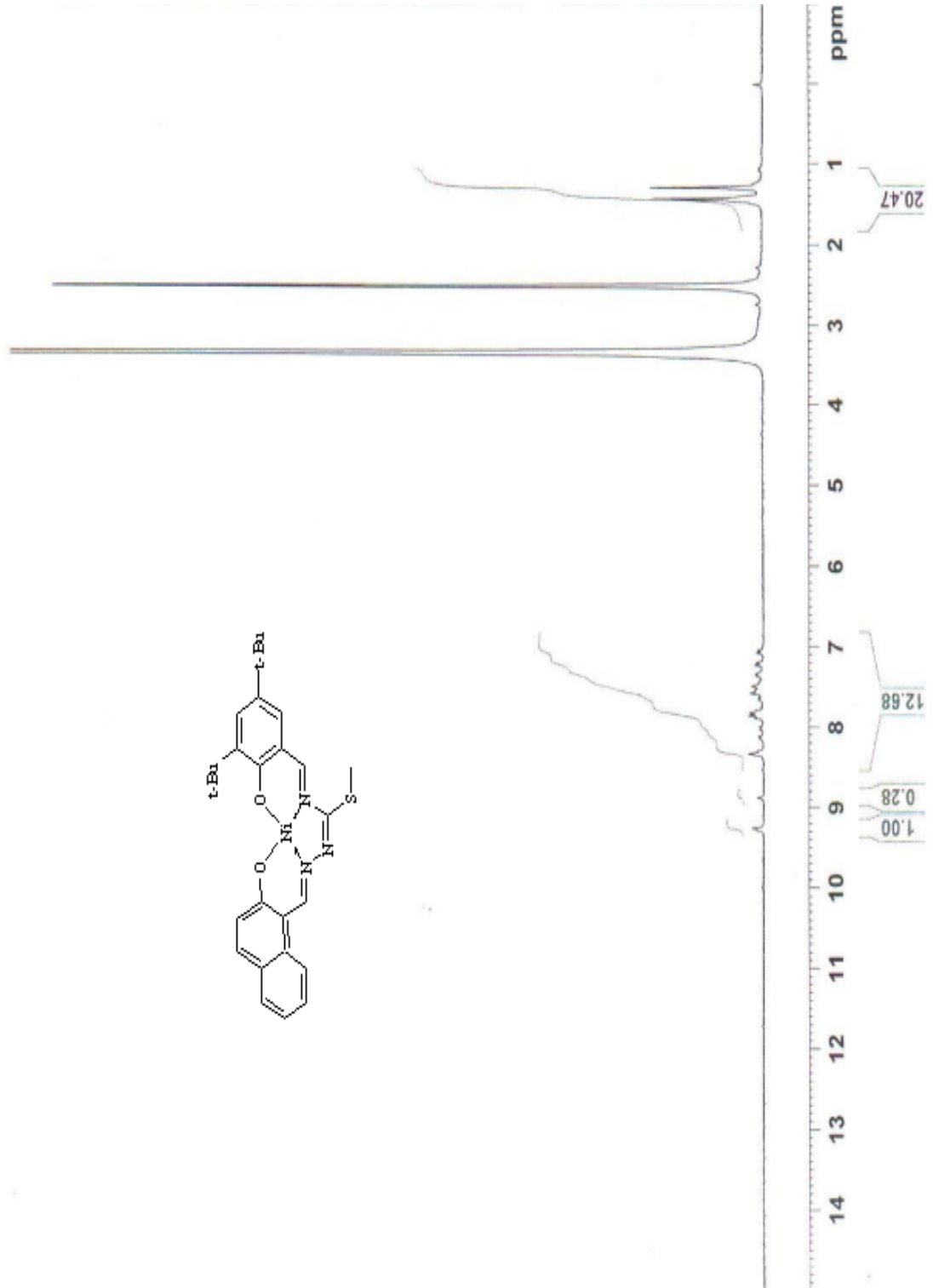


Ek Şekil 5.2. L₂ Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

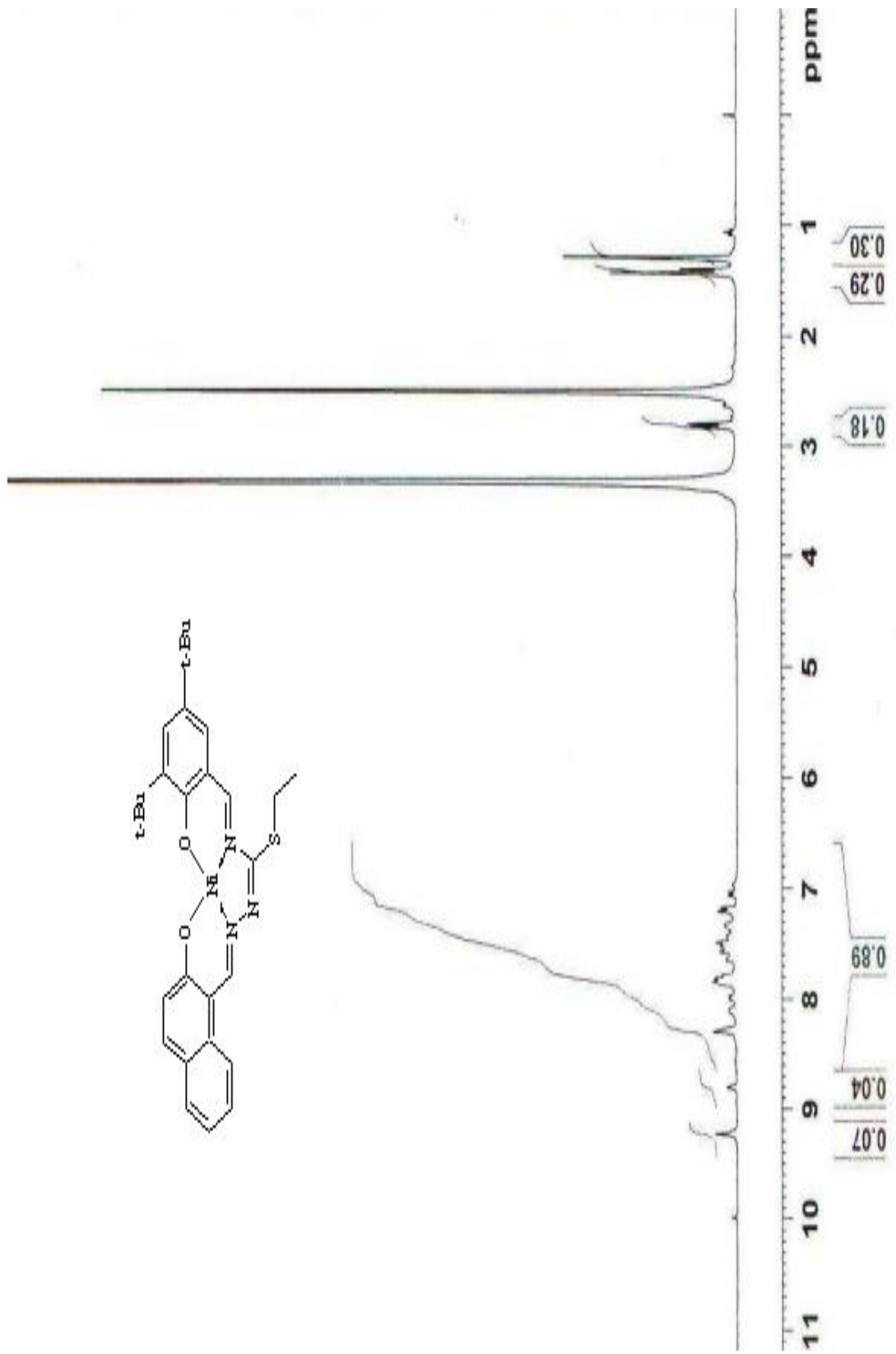


Ek Şekil 5.3. L₃ Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

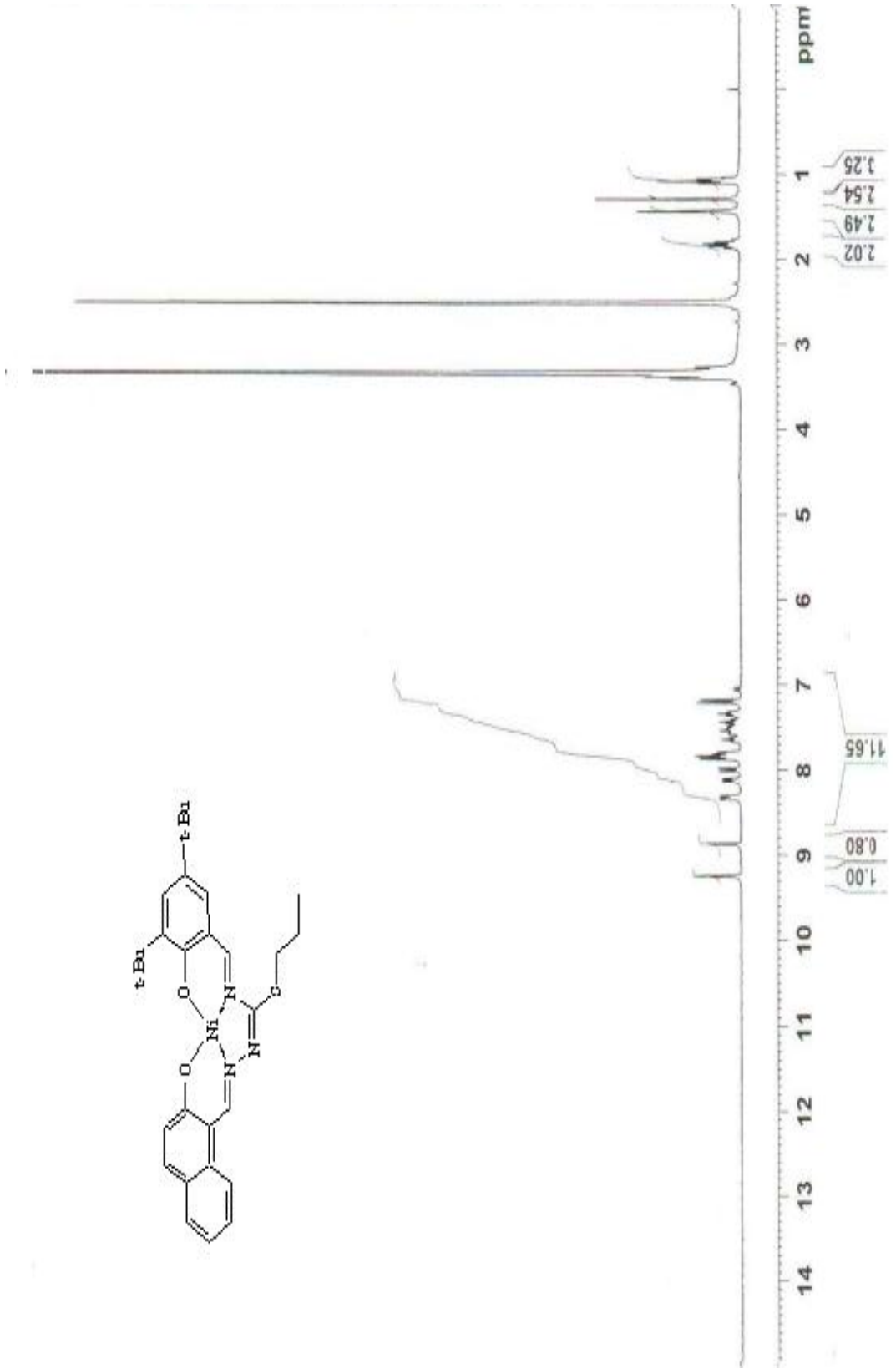
EK 6 Komplekslerin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumları



Ek Şekil 6.1. 1 Kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



Ek Şekil 6.2. 2 Kompleksinin ¹H-NMR Spektrumu



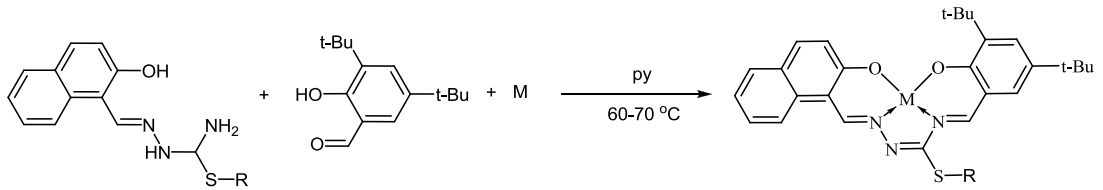
Ek Şekil 6.3. 3 Kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

ÖZET

Literatürdeki çalışmalardan da anlaşıldığı üzere tiyosemikarbazid, tiyon formunda, monokarbonil bileşiklerle yalnızca N(1) hidrazin azotu ile reaksiyona girer. N(4) tiyoamit atomu ile böyle bir reaksiyon vermez. Ancak, bu azot atomu özel şartlar altında hidrazin azot atomu gibi bir reaksiyon verebilir [39]. Burada bahsedilen özel şart, reaksiyon ortamına metal iyonunun ilave edilmesi ve normal şartlarda bir araya gelemeyen grupları metalin yönlendirme etkisi ile bir araya getirmektir. Böylece basit kondensasyon reaksiyonları ile elde edilemeyen komplekslerin sentezi mümkün olmaktadır. Bu metodla ligand donör atomlarının pozisyonu, metal iyonları sayesinde kontrol edilerek istenilen halka kapanması gerçekleştirilir.

Metal iyonunun fonksiyonu “*kalıp etkisi*” (*template effect*) olarak tanımlanır ve böyle reaksiyonlara “kalıplaşma reaksiyonu” denilmektedir. Kalıp reaksiyonlar makrosiklik ligandların koordinasyonu kimyasında çok önemli rol oynamaktadır ve bilinen sentetik makrosiklik ligandların çoğunun sentezi, metal yönlendiricili halkalaşma reaksiyonlarına ihtiyaç duymaktadır.

Bu çalışmada kullanılan genel kalıp reaksiyonu aşağıda verilmiştir.



Kullanılan kimyasallar 2-hidroksi-1-naftaldehit, 3,5-di-tert-bütilsalisilaldehit, Tiyosemikarbazid, İyodometan, İyodoetan, 1-bromopropan, NiCl₂.6H₂O, FeCl₃.6H₂O, CuCl₂.2H₂O, Trietilortoformat, Trietilamin, NaHCO₃

Bu çalışmada 2-hidroksi-1-naftaldehit tiyosemikarbazonların kükürt üzerinden metil, etil ve propil halojenürler ile alkilendirilmiş tiyosemikarbazon

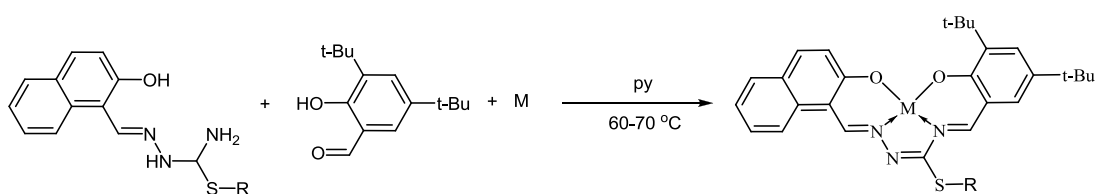
bileşikleri sentez edildi. Tiyosemikarbazonların S-alkil türevleri ve 3,5-di-tert-bütülsalisilaldehit kullanılarak Nikel, Demir ve Bakır ONNO tipi template kompleksleri elde edilerek saflaştırıldı. Tiyosemikarbazonların ve komplekslerinin yapıları elementel analiz değerleri, manyetik süsseptibilite ve IR, UV-Vis, ¹H-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı.

SUMMARY

As understanding of the studies in literature, the thiosemicarbazide which in tyon form reacts with only N(1) hydrazine nitrogen atom of monocarbonyl compounds. It doesn't give such a reaction with N(4) thioamide atom. But under the special conditions, this nitrogen atom can give a reaction like hydrazine nitrogen atom [39]. The special condition mentioned here is adding the metal ion into the reaction mixture and banding together the groups which cannot come together under the normal conditions via metal-directing effect. Thus, the synthesis of the complexes which cannot get via simple kondensation reactions can be possible. With this method, the ring closing intended can be provided by controlling the position of the ligand donor atoms via metal ions.

The function of the metal mentioned here is defined as “**template effect**” and these reactions are named as “template reaction.” The template reactions have very important role in coordination chemistry of macrocyclic ligans and the synthesis of the most of these synthetic macrocyclic ligands known needs circulation reactions with metal-direction.

The general template reaction used in this study is given below.



The chemical used are 2-hydroxy-1-naphthaldehyde, 3,5-di-tert-butylsalicylaldehyde, thiosemicarbazide, iodomethane, iodoethane, 1-bromopropane, triethylorthoformate, Triethylamine, NiCl₂.6H₂O, FeCl₃.6H₂O, CuCl₂.2H₂O, NaHCO₃.

In this study, 2-hydroxy-1-naphthaldehyde thiosemicarbazones derivated by alkylation of sulphur atom with methyl, ethyl and propyl halogenide have been synthesized. ONNO type of Nickel, Iron and Copper template complexes synthesized by using S-alkyl thiosemicarbazones and 3,5-di-tert-butyl-salicylaldehyde have been purified. The thiosemicarbazones and their complexes have been characterized by elemental analysis, magnetic susceptibility and IR, UV-VIS, ¹H-NMR spectroscopic techniques.