

**YENİ TİYÖSEMİKARBAZON LİGANDLARI
VE METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Melike DÖNMEZ

**Doktora Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Memet ŞEKERCİ
Nisan-2013**

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ TİYOSEMİKARBAZON LİGANDLARI VE METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

DOKTORA TEZİ

Melike DÖNMEZ

(05117204)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 22 Mart 2013
Tezin Savunulduğu Tarih : 12 Nisan 2013

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Memet ŞEKERCİ (F.Ü)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU (F.Ü)
Prof. Dr. Niyazi BULUT (F.Ü.)
Doç. Dr. Ayşegül YAZICI (F.Ü)
Yrd. Doç. Dr. Nevin TURAN (Muş Alpaslan Üniv.)

NİSAN-2013

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının planlanması ve yürütülmesinde bütün imkânları sağlayan, her türlü ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, bilgi, tecrübe ve hoşgörülerinden yararlandığım Sayın Hocam Prof. Dr. Memet ŞEKERCİ'ye sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Bu çalışmanın ilk aşaması olan sentez bölümünde kullandığım giriş maddelerimi sentezleyen Doç. Dr. Naki ÇOLAK'a teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca magnetik süsseptibilite ölçümleri için yardımcı olan Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü Arş. Gör. Özlem GÜNGÖR'e teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince yardımlarını gördüğüm Arş. Gör. Dr. Zuhâl KARAGÖZ, Sibel SELÇUK ve Esra BARIM'a da teşekkürlerimi sunarım.

Bu zorlu yolda benim hep yanımda olan, her türlü desteği eksik etmeyen aileme, özellikle sevgili eşim, annem ve biricik kızım Zehra Beray'a candan teşekkürü bir borç bilirim.

Doktora çalışmamı finanse eden FÜBAB'a (Proje no: 1938) katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca Yurt İçi Doktora Bursiyeri olarak çalışmamı destekleyen TUBİTAK-BİDEB'e teşekkürlerimi sunarım.

Melike DÖNMEZ

ELAZIĞ-2013

İÇİNDEKİLER

	<u>SAYFA NO</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	IX
TABLolar LİSTESİ	XVI
SEMBOLLER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	XXI
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Tiyosemikarbazit	3
2.1.1. Tiyosemikarbazit Bileşiklerinin Genel Özellikleri.....	3
2.1.2. Tiyosemikarbazitlerin Metal Kompleksleri	4
2.1.3. Tiyosemikarbazitlerin Biyolojik Aktiviteleri	4
2.2. Diazo Bileşikleri	5
2.3. Tiyosemikarbazon.....	6
2.3.1. Tiyosemikarbazonların Genel Özellikleri.....	9
2.3.2. Tiyosemikarbazonlarda Geometrik İzomeri	10
2.3.3. Tiyosemikarbazonların Metal Atomuna Koordinasyonu	11
2.3.4. Tiyosemikarbazon Komplekslerinin Geometrisi	14
2.3.5. Tiyosemikarbazonların Biyolojik Aktiviteleri.....	14
2.4. Tiyosemikarbazon ve Metal Kompleksleri İle İlgili Literatürdeki Çalışmalar.....	16
2.5. Analiz Yöntemleri	35
2.5.1. Elementel Analiz	35
2.5.2. İnfrared Spektroskopisi.....	35
2.5.3. Ultraviyole Spektroskopisi	36
2.5.4. Magnetik Süseptibilite Ölçümleri	36
2.5.5. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi.....	38
2.5.6. Termal Analiz	38
2.5.7. Kütle Spektroskopisi.....	38
3. MATERYAL VE METOD.....	39
3.1. Kullanılan Materyaller.....	39
3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler	39
3.1.2. Kullanılan Kimyasallar	40
3.2. Ligand ve Komplekslerin Sentezi.....	40
3.2.1. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^1) Ligandının Sentezi	40
3.2.2. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^1) Ligandının $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ile Kompleksinin Sentezi	41
3.2.3. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^1) Ligandının $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ile Kompleksinin Sentezi	41
3.2.4. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^1) Ligandının $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ile Kompleksinin Sentezi	42
3.2.5. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^1) Ligandının $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ile Kompleksinin Sentezi	42
3.2.6. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^2) Ligandının Sentezi	43

3.2.7.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^2) Ligandının $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ile Kompleksinin Sentezi.....	44
3.2.8.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^2) Ligandının $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ile Kompleksinin Sentezi	44
3.2.9.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion (tiyosemikarbazon) (L^2) Ligandının $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ile Kompleksinin Sentezi	44
3.2.10.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^2) Ligandının $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$ ile Kompleksinin Sentezi.....	45
3.2.11.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^2) Ligandının $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ile Kompleksinin Sentezi....	45
3.2.12.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^3) Ligandının Sentezi	46
3.2.13.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^3) Ligandının $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ile Kompleksinin Sentezi.....	47
3.2.14.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^3) Ligandının $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ile Kompleksinin Sentezi	47
3.2.15.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^3) Ligandının $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ile Kompleksinin Sentezi.....	47
3.2.16.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^3) Ligandının $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$ ile Kompleksinin Sentezi	48
3.2.17.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^4) Ligandının Sentezi	48
3.2.18.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^4) Ligandının $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ile Kompleksinin Sentezi	49
3.2.19.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) Ligandının $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ile Kompleksinin Sentezi	50
3.2.20.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^4) Ligandının $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ile Kompleksinin Sentezi	50
3.2.21.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^4) Ligandının $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$ ile Kompleksinin Sentezi	50
3.2.22.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^4) Ligandının $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ile Kompleksinin Sentezi	51
4.	SONUÇLAR.....	52
4.1.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^1) Ligandının Karakterizasyonu.....	52
4.2.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^1) Ligandının $Cu(II)$ Kompleksinin Karakterizasyonu	57
4.3.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^1) Ligandının $Ni(II)$ Kompleksinin Karakterizasyonu.....	61
4.4.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^1) Ligandının $Co(II)$ Kompleksinin Karakterizasyonu	65
4.5.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^1) Ligandının $Mn(II)$ Kompleksinin Karakterizasyonu	68
4.6.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^2) Ligandının Karakterizasyonu.....	72
4.7.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^2) Ligandının $Cu(II)$ Kompleksinin Karakterizasyonu ...	77
4.8.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^2) Ligandının $Ni(II)$ Kompleksinin Karakterizasyonu....	81

4.9.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^2) Ligandının Co(II) Kompleksinin Karakterizasyonu ...	85
4.10.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^2) Ligandının Zn(II) Kompleksinin Karakterizasyonu ...	89
4.11.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^2) Ligandının Mn(II) Kompleksinin Karakterizasyonu ..	95
4.12.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^3) Ligandının Karakterizasyonu.....	99
4.13.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^3) Ligandının Cu(II) Kompleksinin Karakterizasyonu .	104
4.14.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^3) Ligandının Ni(II) Kompleksinin Karakterizasyonu..	108
4.15.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^3) Ligandının Co(III) Kompleksinin Karakterizasyonu	112
4.16.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^3) Ligandının Zn(II) Kompleksinin Karakterizasyonu .	118
4.17.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^4) Ligandının Karakterizasyonu.....	124
4.18.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^4) Ligandının Cu(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	129
4.19.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^4) Ligandının Ni(II) Kompleksinin Karakterizasyonu.....	135
4.20.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^4) Ligandının Co(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	139
4.21.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^4) Ligandının Zn(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	143
4.22.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^4) Ligandının Mn(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	149
5.	TARTIŞMA	153
5.1.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^1) Ligandı İçin Tartışma	153
5.2.	[Cu ₂ (L ¹) ₂ (Cl) ₂].Cl ₂ .DMF.3H ₂ O Kompleksi İçin Tartışma	155
5.3.	[Ni ₂ (L ¹) ₂ (Cl) ₂ (H ₂ O) ₄].2H ₂ O Kompleksi İçin Tartışma.....	156
5.4.	[Co(L ¹)(Cl) ₂].1/2DMF.5/2H ₂ O Kompleksi İçin Tartışma.....	158
5.5.	[Mn ₂ (L ¹) ₂ (Cl) ₄ (H ₂ O) ₂].2H ₂ O Kompleksi İçin Tartışma	159
5.6.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^2) Ligandı İçin Tartışma.....	160
5.7.	[Cu(L ²)(Cl)(H ₂ O) ₃].Cl Kompleksi İçin Tartışma	162
5.8.	[Ni ₂ (L ²)(Cl) ₄ (H ₂ O) ₃] Kompleksi İçin Tartışma	163
5.9.	[Co(L ²)(Cl) ₂ (H ₂ O) ₂].1/2DMF.2H ₂ O Kompleksi İçin Tartışma.....	164
5.10.	[Zn(L ²) ₂ Cl ₂].DMF.H ₂ O Kompleksi İçin Tartışma.....	165
5.11.	[Mn(L ²) ₂ (H ₂ O) ₂].Cl ₂ .2DMF.5/2H ₂ O Kompleksi İçin Tartışma	167
5.12.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^3) Ligandı İçin Tartışma.....	168
5.13.	[Cu ₂ (L ³) ₂ (Cl) ₂].Cl ₂ .DMF.H ₂ O Kompleksi İçin Tartışma	170
5.14.	[Ni ₂ (L ³)(Cl) ₂ (H ₂ O) ₅].5/2H ₂ O Kompleksi İçin Tartışma.....	171
5.15.	[Co ₂ (L ³) ₂ (Cl) ₆].DMF.3H ₂ O Kompleksi İçin Tartışma	173
5.16.	[Zn(L ³) ₂ (Cl) ₂].3/2DMF.2H ₂ O Kompleksi İçin Tartışma.....	175

5.17.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) Ligandı İçin Tartışma	176
5.18.	$[Cu_2(L^4)(Cl)_3].Cl.1/2DMF.5/2H_2O$ Kompleksi İçin Tartışma.....	178
5.19.	$[Ni_2(L^4)(Cl)_2(H_2O)_5].1/2DMF.2H_2O$ Kompleksi İçin Tartışma	179
5.20.	$[Co(L^4)(Cl)(H_2O)_3].DMF.H_2O$ Kompleksi İçin Tartışma	181
5.21.	$[Zn(L^4)_2(Cl)(H_2O)].Cl.DMF$ Kompleksi İçin Tartışma	182
5.22.	$[Mn(L^4)_2(Cl)_2].DMF.5H_2O$ Kompleksi İçin Tartışma	184
KAYNAKLAR.....		186
ÖZGEÇMİŞ		198

ÖZET

Bu çalışmada öncelikle; tiyosemikarbazit ile farklı keton bileşiklerinin kondenzasyon reaksiyonu sonucunda bis(tiyosemikarbazon) ligandları sentezlenmiştir. Sentezlenen bu ligandlar; 2-(2-(4-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1), 2-(2-(3-bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2), 2-(2-(4-metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ve 2-(2-(3-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) dır. Elde edilen ligandların $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$ ve $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ tuzları ile reaksiyonu sonucunda metal kompleksleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen ligand ve komplekslerin yapıları elementel analiz, IR, UV-görünür bölge, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, magnetik süsseptibilite, kütle spektroskopisi (LC-MS) ile termogravimetrik analiz-diferansiyel termal analiz (TGA-DTA), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

L^1 ligandının $Cu(II)$ ve $Co(II)$ kompleksleri için karedüzlem, $Ni(II)$ ve $Mn(II)$ kompleksleri için oktahedral yapı; L^2 ligandının $Cu(II)$, $Ni(II)$, $Co(II)$ ve $Mn(II)$ kompleksleri için oktahedral, $Zn(II)$ kompleksi için tetrahedral yapı; L^3 ligandının $Cu(II)$ kompleksi için karedüzlem, $Ni(II)$ ve $Co(III)$ kompleksleri için oktahedral, $Zn(II)$ kompleksi için ise tetrahedral yapı; L^4 ligandının $Cu(II)$ kompleksi için karedüzlem, $Ni(II)$, $Co(II)$ ve $Mn(II)$ kompleksleri için oktahedral, $Zn(II)$ kompleksi için ise tetrahedral yapı önerilmiştir. L^3 ligandının kobalt kompleksinin diamagnetik olması sebebiyle, $Co(II)$ 'nin $Co(III)$ 'e yükseltgenmesi sonucunda düşük spin oktahedral yapı sergilediği düşünülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Bis(tiyosemikarbazon) Ligandları, Metal Kompleksleri, Sentez ve Karakterizasyon

SUMMARY

Synthesis and Characterization of Novel Thiosemicarbazone Ligands and Their Metal Complexes

In this study; firstly, bis(thiosemicarbazone) ligands were synthesized by the condensation reaction of thiosemicarbazide and various ketone compounds. The synthesized ligands were; 2-(2-(4-methoxyphenyl)hydrazono)cyclohexane-1,3-dione bis(thiosemicarbazone) (L^1), 2-(2-(3-bromophenyl)hydrazono)-5,5-dimethylcyclohexane-1,3-dione bis(thiosemicarbazone) (L^2), 2-(2-(4-methoxyphenyl)hydrazono)-5,5-dimethylcyclohexane-1,3-dione bis(thiosemicarbazone) (L^3) and 2-(2-(3-bromophenyl)hydrazono)cyclohexane-1,3-dione bis(thiosemicarbazone) (L^4). The metal complexes were synthesized by the reaction of obtained ligands (L^1 , L^2 , L^3 and L^4) with $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$ and $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ salts.

The structures of synthesized ligands and their complexes were characterized using elemental analysis, IR, UV-Vis., 1H -NMR spectra, ^{13}C -NMR spectra, magnetic susceptibility, liquid chromatography-mass spectrum (LC-MS), thermogravimetry analysis-differential thermal analysis (TGA-DTA), and differential scanning calorimetry techniques.

Square-planar geometry was suggested for the Cu(II) and Co(II) complexes of L^1 , whereas octahedral geometry was suggested for the Ni(II) and Mn(II) complexes. The suggested structures for the L^2 complexes; Cu(II), Ni(II), Co(II) and Mn(II) complexes were octahedral, while Zn(II) complex was tetrahedral. Cu(II) complex of L^3 ligand was square-planar, whereas Ni(II) and Co(III) complexes were octahedral and Zn(II) complex was tetrahedral. Then suggested geometries for the L^4 complexes; Cu(II) complex was square-planar, Ni(II), Co(II) and Mn(II) complexes were octahedral, while Zn(II) complex was tetrahedral. It was thought that, the cobalt complex of L^3 exhibits low-spin octahedral geometry, due to it was diamagnetic.

Key Words: Bis(thiosemicarbazone) Ligands, Metal Complexes, Synthesis and Characterization

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Tiyosemikarbazitlerin genel sentez mekanizması.....	3
Şekil 2.2. Tiyosemikarbazitin yapısı	4
Şekil 2.3. (1) substitüye tiyosemikarbazitin koordinasyon bölgeleri	4
Şekil 2.4. Azo boyarmaddelerinin tautomerizmi.....	6
Şekil 2.5. Tiyosemikarbazon bileşiklerinin eldesi.....	6
Şekil 2.6. Tiyosemikarbazonların oluşum mekanizması	7
Şekil 2.7. Tiyosemikarbazonun numaralandırılması	8
Şekil 2.8. 5-Bromo-salisilaldehit-4-fenil-tiyosemikarbazon [14].	8
Şekil 2.9. 2-Hidroksi-1-naftaldehit-S-etil-tiyosemikarbazon [30].	8
Şekil 2.10. 5,5-Dimetil-1,3-sikloheksadion bis-tiyosemikarbazon [31].	9
Şekil 2.11. Bis-tiyosemikarbazonlar.....	9
Şekil 2.12. Tiyosemikarbazonların tiyon ve tiyol tautomerleri	10
Şekil 2.13. Tiyosemikarbazonların izomer yapıları	10
Şekil 2.14. Tiyosemikarbazonların metal iyonlarıyla koordinasyon türleri	11
Şekil 2.15. Chandra ve ark. sentezlediği bidendat komplekslerin yapısı [41].	12
Şekil 2.16. Zhang ve arkadaşlarının sentezlediği ONNS tetradendat Cu(II) kompleksi..	13
Şekil 2.17. Krishnan ve arkadaşlarının sentezlediği N ₃ S ₂ pentadendat Mn(II) kompleksi	13
Şekil 3.1. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının sentezi	41
Şekil 3.2. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ²) ligandının sentezi	43
Şekil 3.3. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ³) ligandının sentezi	46
Şekil 3.4. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ⁴) ligandının sentezi	49
Şekil 4.1. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının yapısı.....	52
Şekil 4.2. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının IR spektrumu (KBr).....	53
Şekil 4.3. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının ¹ H-NMR spektrumu.....	54
Şekil 4.4. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının ¹³ C- NMR spektrumu.....	55
Şekil 4.5. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının DSC diyagramı	56
Şekil 4.6. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının kütle spektrumu	56
Şekil 4.7. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının Cu(II) kompleksinin yapısı	57
Şekil 4.8. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının Cu(II) kompleksinin IR spektrumu (KBr)	58
Şekil 4.9. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının Cu(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu	59

Şekil 4.10.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının Cu(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi.....	59
Şekil 4.11.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının Cu(II) kompleksinin kütle spektrumu.....	60
Şekil 4.12.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının Ni(II) kompleksinin yapısı.....	61
Şekil 4.13.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının Ni(II) kompleksinin IR spektrumu (KBr).....	62
Şekil 4.14.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının Ni(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu.....	63
Şekil 4.15.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının Ni(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi	63
Şekil 4.16.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının Ni(II) kompleksinin kütle spektrumu	64
Şekil 4.17.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının Co(II) kompleksinin yapısı	65
Şekil 4.18.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının Co(II) kompleksinin IR spektrumu (KBr)	65
Şekil 4.19.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının Co(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu	66
Şekil 4.20.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının Co(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi.....	67
Şekil 4.21.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının Co(II) kompleksinin kütle spektrumu.....	68
Şekil 4.22.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının Mn(II) kompleksinin yapısı	68
Şekil 4.23.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının Mn(II) kompleksinin IR spektrumu (KBr)	69
Şekil 4.24.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının Mn(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu	70
Şekil 4.25.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının Mn(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi.....	71
Şekil 4.26.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının Mn(II) kompleksinin kütle spektrumu.....	72
Şekil 4.27.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ²) ligandının yapısı	72
Şekil 4.28.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ²) ligandının IR spektrumu (KBr)	73
Şekil 4.29.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ²) ligandının ¹ H-NMR spektrumu.....	74
Şekil 4.30.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ²) ligandının ¹³ C-NMR spektrumu.....	75
Şekil 4.31.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ²) ligandının DSC diyagramı	76
Şekil 4.32.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ²) ligandının kütle spektrumu.....	76
Şekil 4.33.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ²) ligandının Cu(II) kompleksinin yapısı	77

Şekil 4.34.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Cu(II) kompleksinin IR spektrumu (KBr)	78
Şekil 4.35.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Cu(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu	79
Şekil 4.36.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Cu(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi	79
Şekil 4.37.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Cu(II) kompleksinin kütle spektrumu	80
Şekil 4.38.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Ni(II) kompleksinin yapısı	81
Şekil 4.39.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Ni(II) kompleksinin IR spektrumu (KBr)	82
Şekil 4.40.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Ni(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu	83
Şekil 4.41.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Ni(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi	83
Şekil 4.42.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Ni(II) kompleksinin kütle spektrumu	84
Şekil 4.43.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Co(II) kompleksinin yapısı	85
Şekil 4.44.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Co(II) kompleksinin IR spektrumu (KBr)	86
Şekil 4.45.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Co(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu	87
Şekil 4.46.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Co(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi	88
Şekil 4.47.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Zn(II) kompleksinin yapısı	89
Şekil 4.48.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Zn(II) kompleksinin IR spektrumu (KBr)	90
Şekil 4.49.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Zn(II) kompleksinin 1H -NMR spektrumu	91
Şekil 4.50.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Zn(II) kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu	92
Şekil 4.51.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Zn(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu	93

Şekil 4.52.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Zn(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi	93
Şekil 4.53.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Zn(II) kompleksinin kütle spektrumu	94
Şekil 4.54.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Mn(II) kompleksinin yapısı	95
Şekil 4.55.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Mn(II) kompleksinin IR spektrumu (KBr)	96
Şekil 4.56.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Mn(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu	97
Şekil 4.57.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Mn(II) kompleksinin TGA eğrisi.....	97
Şekil 4.58.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Mn(II) kompleksinin kütle spektrumu	98
Şekil 4.59.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının yapısı	99
Şekil 4.60.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının IR spektrumu (KBr)	100
Şekil 4.61.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının 1H -NMR spektrumu	101
Şekil 4.62.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının ^{13}C -NMR spektrumu	102
Şekil 4.63.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının DSC diyagramı	103
Şekil 4.64.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının kütle spektrumu	103
Şekil 4.65.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Cu(II) kompleksinin yapısı	104
Şekil 4.66.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Cu(II) kompleksinin IR spektrumu (KBr)	105
Şekil 4.67.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Cu(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi	106
Şekil 4.68.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Cu(II) kompleksinin kütle spektrumu	107
Şekil 4.69.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Ni(II) kompleksinin yapısı	108
Şekil 4.70.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Ni(II) kompleksinin IR spektrumu (KBr)	109
Şekil 4.71.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Ni(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu	110

Şekil 4.72.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Ni(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi	110
Şekil 4.73.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Ni(II) kompleksinin kütle spektrumu	111
Şekil 4.74.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Co(III) kompleksinin yapısı.....	112
Şekil 4.75.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Co(III) kompleksinin IR spektrumu (KBr)	113
Şekil 4.76.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Co(III) kompleksinin 1H -NMR spektrumu	114
Şekil 4.77.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Co(III) kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu	115
Şekil 4.78.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Co(III) kompleksinin UV-Vis spektrumu	116
Şekil 4.79.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Co(III) kompleksinin TGA-DTA eğrisi	116
Şekil 4.80.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Co(III) kompleksinin kütle spektrumu	117
Şekil 4.81.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Zn(II) kompleksinin yapısı	118
Şekil 4.82.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Zn(II) kompleksinin IR spektrumu (KBr)	119
Şekil 4.83.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Zn(II) kompleksinin 1H -NMR spektrumu	120
Şekil 4.84.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Zn(II) kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu	121
Şekil 4.85.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Zn(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu	122
Şekil 4.86.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Zn(II) kompleksinin TGA eğrisi.....	122
Şekil 4.87.	2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Zn(II) kompleksinin kütle spektrumu	123
Şekil 4.88.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının yapısı.....	124
Şekil 4.89.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının IR spektrumu (KBr).....	125

Şekil 4.90.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ⁴) ligandının ¹ H-NMR spektrumu.....	126
Şekil 4.91.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ⁴) ligandının ¹³ C-NMR spektrumu.....	127
Şekil 4.92.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ⁴) ligandının DSC diyagramı	128
Şekil 4.93.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ⁴) ligandının kütle spektrumu	128
Şekil 4.94.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ⁴) ligandının Cu(II) kompleksinin yapısı	129
Şekil 4.95.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ⁴) ligandının Cu(II) kompleksinin IR spektrumu (KBr)	130
Şekil 4.96.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ⁴) ligandının Cu(II) kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu	131
Şekil 4.97.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ⁴) ligandının Cu(II) kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	132
Şekil 4.98.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ⁴) ligandının Cu(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu	133
Şekil 4.99.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ⁴) ligandının Cu(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi.....	133
Şekil 4.100.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ⁴) ligandının Cu(II) kompleksinin kütle spektrumu.....	134
Şekil 4.101.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ⁴) ligandının Ni(II) kompleksinin yapısı.....	135
Şekil 4.102.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ⁴) ligandının Ni(II) kompleksinin IR spektrumu (KBr).....	136
Şekil 4.103.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ⁴) ligandının Ni(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu.....	137
Şekil 4.104.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ⁴) ligandının Ni(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi	137
Şekil 4.105.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ⁴) ligandının Ni(II) kompleksinin kütle spektrumu	138
Şekil 4.106.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ⁴) ligandının Co(II) kompleksinin yapısı	139
Şekil 4.107.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ⁴) ligandının Co(II) kompleksinin IR spektrumu (KBr)	140
Şekil 4.108.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ⁴) ligandının Co(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu	141
Şekil 4.109.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ⁴) ligandının Co(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi.....	141
Şekil 4.110.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ⁴) ligandının Co(II) kompleksinin kütle spektrumu.....	142
Şekil 4.111.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ⁴) ligandının Zn(II) kompleksinin yapısı	143
Şekil 4.112.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ⁴) ligandının Zn(II) kompleksinin IR spektrumu (KBr)	144
Şekil 4.113.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ⁴) ligandının Zn(II) kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu	145

Şekil 4.114.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ⁴) ligandının Zn(II) kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu	146
Şekil 4.115.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ⁴) ligandının Zn(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu	147
Şekil 4.116.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ⁴) ligandının Zn(II) kompleksinin TGA eğrisi.....	147
Şekil 4.117.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ⁴) ligandının Zn(II) kompleksinin kütle spektrumu.....	148
Şekil 4.118.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ⁴) ligandının Mn(II) kompleksinin yapısı	149
Şekil 4.119.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ⁴) ligandının Mn(II) kompleksinin IR spektrumu (KBr)	150
Şekil 4.120.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ⁴) ligandının Mn(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu	151
Şekil 4.121.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ⁴) ligandının Mn(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi	151
Şekil 4.122.	2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ⁴) ligandının Mn(II) kompleksinin kütle spektrumu	152

TABLOLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 4.1. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının elementel analiz sonuçları	52
Tablo 4.2. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının IR spektrum sonuçları	53
Tablo 4.3. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının ¹ H-NMR sonuçları	54
Tablo 4.4. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının ¹³ C- NMR sonuçları	55
Tablo 4.5. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının Cu(II) kompleksinin elementel analiz sonuçları	57
Tablo 4.6. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının Cu(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları	58
Tablo 4.7. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının Cu(II) kompleksinin termogravimetrik analiz sonuçları.....	60
Tablo 4.8. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının Ni(II) kompleksinin elementel analiz sonuçları.....	61
Tablo 4.9 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının Ni(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları	62
Tablo 4.10. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının Ni(II) kompleksinin termogravimetrik analiz sonuçları	64
Tablo 4.11. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının Co(II) kompleksinin elementel analiz sonuçları	65
Tablo 4.12. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının Co(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları	66
Tablo 4.13. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının Co(II) kompleksinin termogravimetrik analiz sonuçları.....	67
Tablo 4.14. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının Mn(II) kompleksinin elementel analiz sonuçları	69
Tablo 4.15. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının Mn(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları	69
Tablo 4.16. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ¹) ligandının Mn(II) kompleksinin termogravimetrik analiz sonuçları.....	71
Tablo 4.17. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ²) ligandının elementel analiz sonuçları	73
Tablo 4.18. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ²) ligandının IR spektrum sonuçları	74
Tablo 4.19. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ²) ligandının ¹ H-NMR sonuçları.....	75
Tablo 4.20. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ²) ligandının ¹³ C-NMR sonuçları	75
Tablo 4.21. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ²) ligandının Cu(II) kompleksinin elementel analiz sonuçları.....	77

Tablo 4.22. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Cu(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları.....	78
Tablo 4.23. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Cu(II) kompleksinin termogravimetrik analiz sonuçları	80
Tablo 4.24. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Ni(II) kompleksinin elementel analiz sonuçları.....	81
Tablo 4.25. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Ni(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları.....	82
Tablo 4.26. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Ni(II) kompleksinin termogravimetrik analiz sonuçları	84
Tablo 4.27. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Co(II) kompleksinin elementel analiz sonuçları.....	85
Tablo 4.28. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Co(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları.....	86
Tablo 4.29. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Co(II) kompleksinin termogravimetrik analiz sonuçları	88
Tablo 4.30. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Zn(II) kompleksinin elementel analiz sonuçları.....	89
Tablo 4.31. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Zn(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları.....	90
Tablo 4.32. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Zn(II) kompleksinin 1H -NMR sonuçları	91
Tablo 4.33. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Zn(II) kompleksinin ^{13}C -NMR sonuçları	92
Tablo 4.34. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Zn(II) kompleksinin termogravimetrik analiz sonuçları	94
Tablo 4.35. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Mn(II) kompleksinin elementel analiz sonuçları.....	95
Tablo 4.36. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Mn(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları.....	96
Tablo 4.37. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Mn(II) kompleksinin termogravimetrik analiz sonuçları	98

Tablo 4.38. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının elementel analiz sonuçları	99
Tablo 4.39. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının IR spektrum sonuçları	100
Tablo 4.40. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının 1H -NMR sonuçları.....	101
Tablo 4.41. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının ^{13}C -NMR sonuçları	102
Tablo 4.42. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Cu(II) kompleksinin elementel analiz sonuçları.....	104
Tablo 4.43. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Cu(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları.....	105
Tablo 4.44. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Cu(II) kompleksinin termogravimetrik analiz sonuçları	107
Tablo 4.45. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Ni(II) kompleksinin elementel analiz sonuçları.....	108
Tablo 4.46. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Ni(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları.....	109
Tablo 4.47. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Ni(II) kompleksinin termogravimetrik analiz sonuçları	111
Tablo 4.48. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Co(III) kompleksinin elementel analiz sonuçları.....	112
Tablo 4.49. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Co(III) kompleksinin IR spektrum sonuçları.....	113
Tablo 4.50. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Co(III) kompleksinin 1H -NMR sonuçları.....	114
Tablo 4.51. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Co(III) kompleksinin ^{13}C -NMR sonuçları.....	115
Tablo 4.52. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Co(III) kompleksinin termogravimetrik analiz sonuçları	117
Tablo 4.53. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Zn(II) kompleksinin elementel analiz sonuçları.....	118
Tablo 4.54. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Zn(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları.....	119

Tablo 4.55. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Zn(II) kompleksinin 1H -NMR sonuçları	120
Tablo 4.56. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Zn(II) kompleksinin ^{13}C -NMR sonuçları	121
Tablo 4.57. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Zn(II) kompleksinin termogravimetrik analiz sonuçları	123
Tablo 4.58. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının elementel analiz sonuçları	124
Tablo 4.59. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının IR spektrum sonuçları	125
Tablo 4.60. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının 1H -NMR sonuçları	126
Tablo 4.61. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının ^{13}C -NMR sonuçları	127
Tablo 4.62. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Cu(II) kompleksinin elementel analiz sonuçları	129
Tablo 4.63. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Cu(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları	130
Tablo 4.64. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Cu(II) kompleksinin 1H -NMR sonuçları	131
Tablo 4.65. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Cu(II) kompleksinin ^{13}C -NMR sonuçları	132
Tablo 4.66. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Cu(II) kompleksinin termogravimetrik analiz sonuçları	134
Tablo 4.67. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Ni(II) kompleksinin elementel analiz sonuçları	135
Tablo 4.68. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Ni(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları	136
Tablo 4.69. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Ni(II) kompleksinin termogravimetrik analiz sonuçları	138
Tablo 4.70. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Co(II) kompleksinin elementel analiz sonuçları	139
Tablo 4.71. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Co(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları	140
Tablo 4.72. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Co(II) kompleksinin termogravimetrik analiz sonuçları	142
Tablo 4.73. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Zn(II) kompleksinin elementel analiz sonuçları	143
Tablo 4.74. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Zn(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları	144
Tablo 4.75. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Zn(II) kompleksinin 1H -NMR sonuçları	145
Tablo 4.76. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Zn(II) kompleksinin ^{13}C -NMR sonuçları	146
Tablo 4.77. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Zn(II) kompleksinin termogravimetrik analiz sonuçları	148

Tablo 4.78. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)siklohekzan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ⁴) ligandının Mn(II) kompleksinin elementel analiz sonuçları	149
Tablo 4.79. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)siklohekzan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ⁴) ligandının Mn(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları	150
Tablo 4.80. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)siklohekzan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L ⁴) ligandının Mn(II) kompleksinin termogravimetrik analiz sonuçları.....	152

SEMBOLLER VE KISALTMALAR LİSTESİ

DMF	: Dimetil Formamid
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
B.M.	: Bohr Magneton
g	: Gram
ml	: Mililitre
M	: Molarite
nm	: Nanometre
cm	: Santimetre
°C	: Santigrad Derece
%	: Yüzde
E.N.	: Erime Noktası
M _A	: Molekül Ağırlığı
IR	: Infrared Spektroskopisi
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
¹ H-NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
¹³ C-NMR	: Karbon-13 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
TGA	: Termogravimetrik Analiz
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
LC-MS	: Sıvı Kromatografi-Kütle Spektroskopisi

1. GİRİŞ

Tiyosemikarbazit kökenli bileşiklerin koordinasyon kimyası, 1934 yılında Jensen ve çalışma arkadaşları tarafından tiyosemikarbazit bileşiğinin Ni(II) kompleksinin elde edilmesiyle başlamıştır ve 1946 yılında tiyosemikarbazonların biyolojik aktivitelerinin tanımlanmasıyla daha önemli hale gelmiştir. 1950 yılında Cu(II) iyonu varlığında p-asetamidobenzaldehit tiyosemikarbazonun vereme karşı aktifliğinin daha fazla olduğunun belirlenmesi de tiyosemikarbazonun geçiş metal şelatlarına olan ilginin artmasına neden olmuştur [1,2].

Tiyosemikarbazonlar, hidrazinkarboksimidotiyoik asid şeklinde de adlandırılan tiyosemikarbazitin alifatik, aromatik, heterosiklik aldehit veya ketonlarla kondenzasyonu ile oluşan bileşiklerdir. Bunlar molekül yapılarının esnekliği sayesinde polidentat ligand özellikleri gösterirler. Bu sınıf bileşiklerin biyolojik aktivitelerinin, sahip oldukları aldehit veya keton grubuna bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir. Bu bakımdan aromatik halkalarda yer alan süstitüentlerin çeşitliliği farklı özelliklerin ortaya çıkmasında önemli bir rol oynamaktadır [3,4].

Tiyosemikarbazonlar, antibakteriyel, antimalariyel, antineoplastik ve antiviral aktivitelerinden dolayı kimya ve biyoloji alanlarında dikkate değer bir ilgi uyandırmaktadır. Tiyosemikarbazonların biyolojik aktivitelerinin, metallerle şelat oluşturma kabiliyetleri ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Metal komplekslerinin biyolojik aktiviteleri ya serbest ligandlara ya da metal iyonlarına göre değişmektedir ve kompleksleşmemiş tiyosemikarbazonlara nazaran artmış ya da azalmış aktiviteler bir çok geçiş metal kompleksleri için rapor edilmiştir [5].

Metal tiyosemikarbazon kompleksleri birçok biyolojik özellik sergilemektedir. Ligandlar hücre içinde metal iyonlarına bağlanırlar ve gerçek aktif türler olarak davrandıkları varsayılan kompleksleri oluştururlar. Bu anlamda, ligandların davranışları metal iyonuna bağlanmayla biyolojik aktivitelerinin artması şeklinde değişebilir [6].

Diğer taraftan metal komplekslerinin, serbest ligantlara göre daha etkili biyolojik aktivite göstermesi metal komplekslerinin önemini iyice artırmıştır. Tiyosemikarbazonlar genelde metal iyonlarıyla kompleks oluştururken koordinasyona azometin azotu ve kükürt atomlarından katılarak bidentat ligant olarak davranır [5,7,8]. Fakat bazı çalışmalarda tiyosemikarbazonların sadece kükürt atomu ile koordinasyona katılarak monodentat olarak

davrandığı da görülmüştür [9]. Aynı zamanda N ve S atomlarına yakın, karbonil bileşiği ile gelen ilave bir donör merkez sayesinde tiyosemikarbazonlar tridentat ligant olarak da hareket edebilir [10-12].

Özellikle tiyosemikarbazon kısmındaki azometin azotu ve tiyon/tiyol kükürt atomları yanı sıra bir donör atom daha içeren tridentat tiyosemikarbazon bileşiklerinin koordinasyonuna devam eden bir merak bulunmaktadır. Tiyosemikarbazonların ve onların metal komplekslerinin kimyasındaki önemli bir özellik, nötral veya anyonik ligandlara olanak veren, N^2H in asidik karakteridir. Anyonik ligand olarak koordine olunduğunda, konjugasyon ($C=N-N=C-S^{(-)}-N$) şeklinde tiyosemikarbazon kısmını içermektedir. Bu tip konjugasyonun, bu bileşiklerin biyolojik aktifliğini arttırdığı öngörülmektedir [13].

Bu tez çalışmasının amacı, oldukça çeşitli biyolojik özellikler sergileyen tiyosemikarbazon ligandlarını ve bu ligandların Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) ve Mn(II) tuzları ile reaksiyonu sonucunda geçiş metal komplekslerini sentezlemek ve daha sonra, elementel analiz, IR, UV-görünür bölge, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, magnetik süsseptibilite, kütle spektroskopisi (LC-MS) ile termogravimetrik analiz-diferansiyel termal analiz (TGA-DTA), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yöntemlerini kullanılarak ligand ve kompleksleri karakterize etmektir.

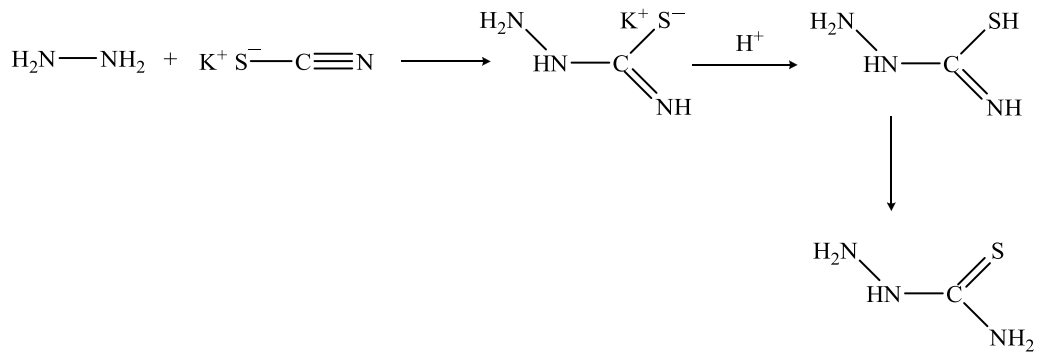
Tez çalışması kapsamında sentezlenen ligand ve kompleksler ayrı bir çalışmada biyolojik özellikler bakımından incelenebilir.

2. GENEL BİLGİLER

Tezin bu bölümünde deneysel çalışmalarda kullanılan tiyosemikarbazitler, tiyosemikarbazonlar ve tiyosemikarbazonların eldesinde kullanılan keton bileşiklerinin giriş maddesi olan azo bileşikleri hakkında genel bilgiler verilmiştir.

2.1. Tiyosemikarbazit

Tiyosemikarbazon bileşikleri alifatik, aromatik veya heterosiklik aldehit veya ketonlarla tiyosemikarbazit türevleri ile kondenzasyon sonucunda ele geçerler. Bu bakımdan tiyosemikarbazit bir başlangıç maddesidir ve aşağıda gösterilen reaksiyon ile elde edilir [4].

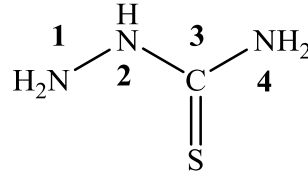


Şekil 2.1. Tiyosemikarbazitlerin genel sentez mekanizması

Genel olarak; tiyosemikarbazit bileşiği, 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 °C’de susuz alkolde reflaks edilmesi sonucu elde edilir. Diğer bileşikler (tiyosiyanat ve izotiyosiyanat) kullanıldığında da aynı bileşiğe varılmaktadır. Ancak ortamın pH değerine bağlı olarak anyonik yapılar da (genellikle kükürt için) elde edilebilmektedir [4].

2.1.1. Tiyosemikarbazit Bileşiklerinin Genel Özellikleri

Tiyosemikarbazitler, serbest halde su ve etanolde çözülebilen renksiz, uzun ince ya da plakalar halinde kristallerdir ve erime sıcaklığı 180-181 °C’dir [15].



Şekil 2.2. Tiyosemikarbazitin yapısı

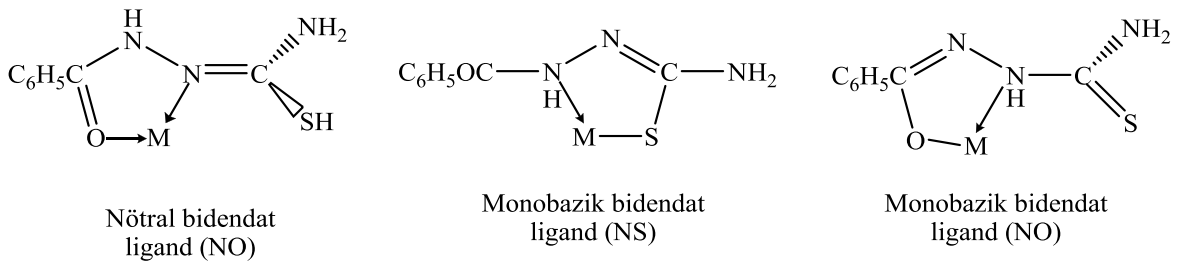
Bilindiği gibi, tiyosemikarbazit sistemlerinde bulunan (NH–C(S)–NH₂) sisteminin yol açtığı tautomerlik nedeniyle, uygun reaktifler kullanılarak öncelikle (N=C(S⁻)–NH₂), sonra da (N=C(S⁻)–NH⁻) sistemleri oluşturulabilmektedir. N=C(S⁻)–NH₂ sistemine, literatürde *izotiyosemikarbazit* olarak rastlanılmaktadır [16].

2.1.2. Tiyosemikarbazitlerin Metal Kompleksleri

Tiyosemikarbazit ligandları, metal komplekslerinde nötral bidendat [17-19] olarak koordinasyona katıldığı gibi, mononegatif bidendat [17,19,20] ya da binegatif tetradendat [17] olarak da koordinasyona katılmaktadırlar.

N¹ pozisyonunda bir karbonil grubunun substitüye olduğu tiyosemikarbazitlerin bidendat ligand olarak davrandığı komplekslerde; koordinasyon kükürt atomu ile N¹H azot atomu vasıtasıyla gerçekleşmekle beraber [19], karbonil grubunun oksijen atomu ile hidrazit grubunun N²H azot atomu vasıtasıyla da gerçekleşmektedir [18-20]

Emara ve ark., N¹ pozisyonunda bir karbonil grubunun substitüye olduğu tiyosemikarbazitlerin metal atomuna bağlanma şekillerini aşağıdaki gibi göstermiştir [19].



Şekil 2.3. (1) substitüye tiyosemikarbazitin koordinasyon bölgeleri

2.1.3. Tiyosemikarbazitlerin Biyolojik Aktiviteleri

Tiyosemikarbazit ve türevleri potansiyel kükürt ve azot donör atomlarından dolayı ligand olarak ilgi çekicidir ve bu ilgiyi yalnızca multifonksiyonel koordinasyon biçimlerinin yapısal kimyasından dolayı değil, aynı zamanda tıp ve farmasötik alanlardaki

önemlerinden dolayı da kazanmışlardır. Bu bileşikler antibakteriyel, antifungal, antikanser ve herbisidal aktiflikleri içeren biyolojik etkinlikler sergilemektedirler [21].

Tiyosemikarbazit bileşikleri, potansiyel antibakteriyel [22,23], antifungal [19], antitümör [20] özellikler gibi biyolojik özelliklerinden dolayı oldukça çalışılmış bileşiklerdir. Yapılan bazı çalışmalarda, tiyosemikarbazitlerin özellikle bakterilere karşı etkin olduğu gözlenmekle beraber, bu etkinliklerinin bileşiklerinde veya metal komplekslerinde daha çok arttığı bilinmektedir [19,20]. Buna karşılık nadir de olsa tiyosemikarbazit ligandlarının, komplekslerine nazaran daha iyi bir antibakteriyel aktiflik sergilediği çalışmalar da mevcuttur [18].

Ayrıca yapılan çalışmalar, tiyosemikarbazit bileşiklerinin toksik etkilerinin olduğunu da göstermiştir [15,24].

2.2. Diazo Bileşikleri

Tekstil ipliklerinin boyanması, değişik materyallerin boyanması, plastik ve elektrokimyasal sensörlerin boyanması gibi çok çeşitli alandaki uygulamalarından dolayı, azo bileşikleri yıllardır boyar madde sınıfında oldukça kullanılan maddeler olarak bilinmektedir. Azo bileşikleri, optik veri depolama, optik elektrik verme, polarizasyon holografi, optik modülasyon, doğrusal olmayan optik bilimi ve fotolabil yüzey aktif madde olarak potansiyel kullanımlarından ötürü, yoğun bir ilgi çekmektedir [25].

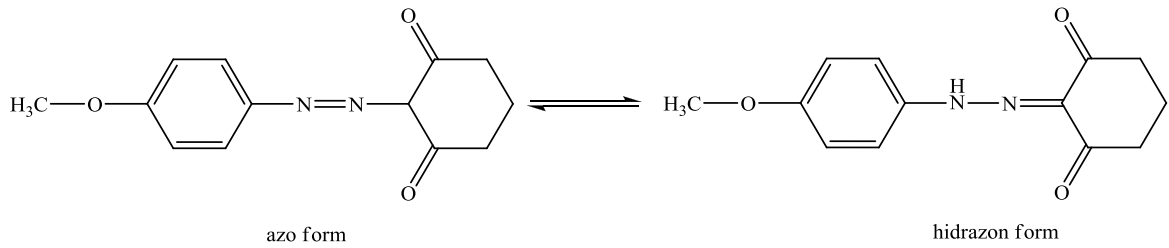
Tüm azo boyarmaddeleri en az bir genellikle iki tane azo grubuna bağlı aromatik halka içerirler. Azo boyar maddeleri, sp^2 melezleşmiş karbon atomlarına bağlı azo grubu ($-N=N-$) içeren bileşiklerdir, karbon-azot bağ açıları 120° dir. Çoğunlukla daha kararlı olan trans formunda bulunurlar. Azo grubunun sayısına göre mono, bis, tris, tetrakis azo boyarları olarak adlandırılırlar. Azo grupları; başlıca benzen ve naftalen halkalarına bağlıdır. Azo grubunun aromatik heterosiklik halkalara ve enol tipinde alifatik gruplara bağlı olduğu azo bileşikleri de sentezlenmiştir [26].

Azo boyar maddelerin, boyama güçleri yüksektir, kolaylıkla elde edilebilirler, ucuz başlangıç maddelerinden sentezlenebilirler, tüm renk aralığını kapsarlar. Bu özellikleri nedeniyle azo boyar maddeleri tercih edilirler. Azo bileşiklerinin asit-baz özelliği göstermeleri boyar madde olarak kullanılmalarında çok önemlidir. Konjuge asit ve bazların

varlığı renkte değişmeye neden olmaktadır. Bu değişim pH indikatörü olarak kullanılmada yararlıdır, ancak elyaf boyamada istenmeyen bir durumdur [26].

Azo boyarmaddeleri, azo form ve hidrazon form olmak üzere, iki olası tautomerik yapıda bulunabilirler. Azo-hidrazon tautomerizmi, iki tautomerin farklı özellikler sergilemesinden dolayı, teorik ve pratik bakış açısı ile oldukça ilginçtir [25].

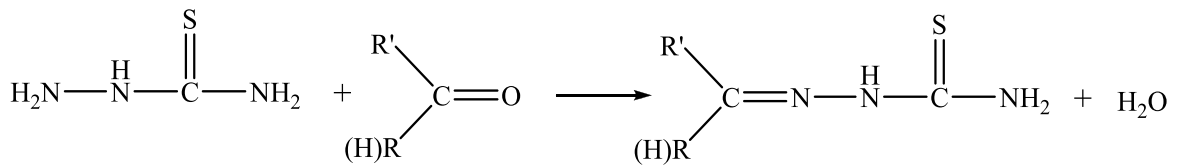
Gerçek bir azo bileşiğinde N=N çift bağının uzunluğunun 1.20-1.28 Å ve hidrazon tautomerinde N-N tek bağının 1.4 Å'den daha uzun olacağı önerilmektedir [27].



Şekil 2.4. Azo boyarmaddelerinin tautomerizmi

2.3. Tiyosemikarbazon

Tiyosemikarbazon bileşikleri; alifatik, aromatik veya heterosiklik aldehit veya ketonlarla tiyosemikarbazit bileşiklerinin kondenzasyonu ile hazırlanmaktadır. Genel eldeleri karbonil bileşiği ile tiyosemikarbazitin 1:1 mol oranında, su:etanol karışımında geri soğutucu altında kaynatılmasıyla gerçekleşmektedir [3].

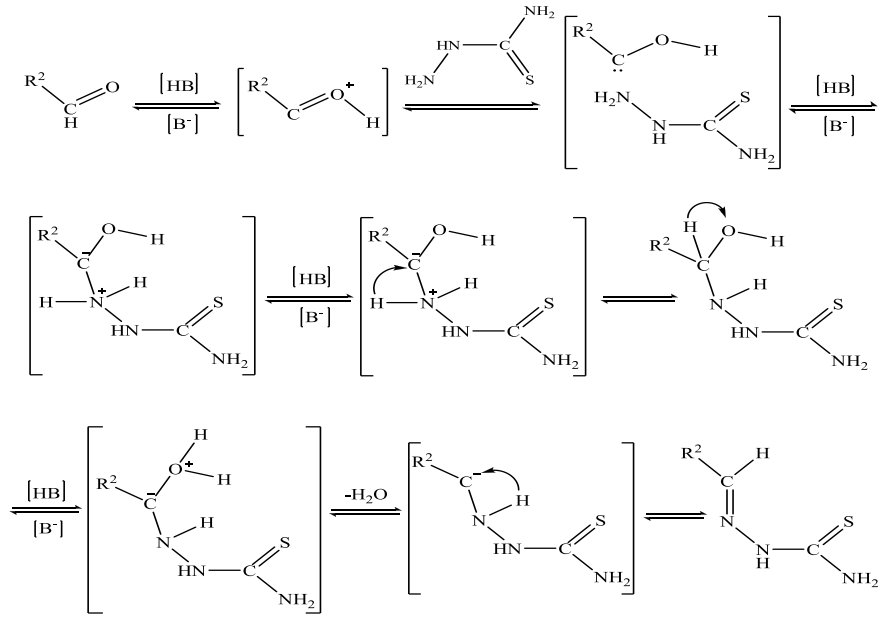


Şekil 2.5. Tiyosemikarbazon bileşiklerinin eldesi

Bu bir kondenzasyon reaksiyonu olup su ayrılması gözlenmektedir. Mekanizması da şöyle açıklanabilir:

Reaksiyon, karbonil bileşiğinin bir kısmının tuz halinde bulunduğu ve H⁺ iyonu konsantrasyonunun yüksek olduğu ortamda daha kolay gerçekleşir. Bu bir kondenzasyon reaksiyonudur. Oksijen atomunun yüksek elektronegativitesi nedeniyle C=O bağı polardır ve bu polarlık karbon atomunu nükleofilik saldırılara karşı açık bir pozitif merkez haline

getirir ve ayrıca hidrojen atomlarının aktifleşmesine neden olur. Düzlemsel yapısı nedeniyle Lewis bazları karbon atomuna altından ve üstünden rahatlıkla saldırır. Katılma reaksiyonu başında trigonal yapıda olan bileşik, geçiş aşamasında tetragonal olmaya başlar ve oksijen atomu negatifleşir. Geçiş halinin ve ürünün oluşmasına negatif oksijen atomu neden olur. Ancak bu oluşumlarda indüktif ve elektronik etkiler de rol oynar [3].



Şekil 2.6. Tiyosemikarbazonların oluşum mekanizması

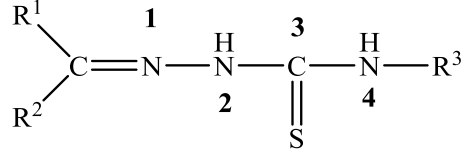
Tiyosemikarbazit üzerinde üç ayrı azot atomu bulunmaktadır. Her bir azot atomu üzerinde de ortaklanmamış elektron çiftleri bulunmasına rağmen yalnız bir azot atomu karbonil grubuna saldırır. N² ve N⁴ azot atomları üzerinde bulunan elektronlar karbonil grubu ile delokalize olduğundan bu atomlar nükleofilik özelliklerini kısmen kaybederler. N¹ azot atomunda ise böyle bir delokalizasyon söz konusu olmadığından tiyosemikarbazit bu azot atomu ile karbonil gruplarına saldırır [28].

Genellikle uygun bir aldehit veya keton ile semikarbazitlerin kondenzasyonu ile elde edilen semikarbazon türündeki bileşikler, reaksiyona giren aldehit (RCHO) veya keton (RR'C=O) bileşiklerinin adının sonuna “semikarbazon” (X = O) ya da “tiyosemikarbazon” (X = S) tür adının eklenmesiyle adlandırılabilirler [29].



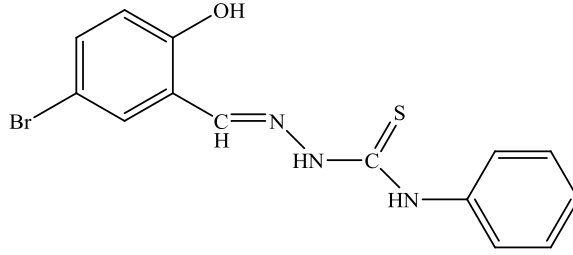
Bu sınıftaki bileşiklerin amit veya tiyoamit azot atomu üzerinde ($R^1R^2C=N-NH-CX-NR^3R^4$), X atomu üzerinde ($R^1R^2C=N-N=CXR^3-NH_2$) ya da hidrazinik azot atomu üzerinde ($R^1R^2C=N-NR^3-CX-NH_2$) substituent içermeleri de olağandır [29].

Tiyosemikarbazon bileşikleri IUPAC sistemine göre adlandırılırken numaralandırma molekülün hidrazin grubundan başlar [14].

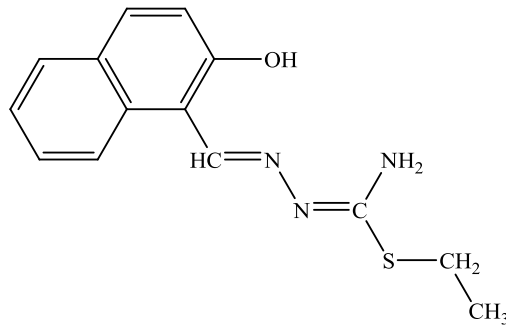


Şekil 2.7. Tiyosemikarbazonun numaralandırılması

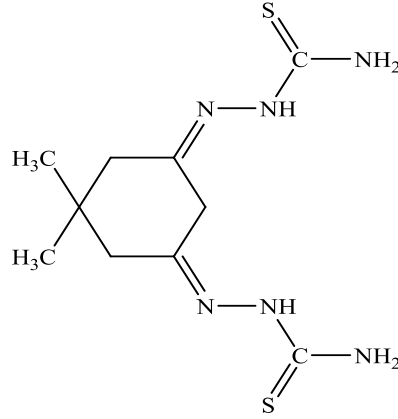
Aşağıda tiyosemikarbazonların adlandırılmalarına örnek teşkil edecek üç tane yapı gösterilmiştir:



Şekil 2.8. 5-Bromo-salisilaldehit-4-fenil-tiyosemikarbazon [14].



Şekil 2.9. 2-Hidroksi-1-naftaldehit-S-etil-tiyosemikarbazon [30].

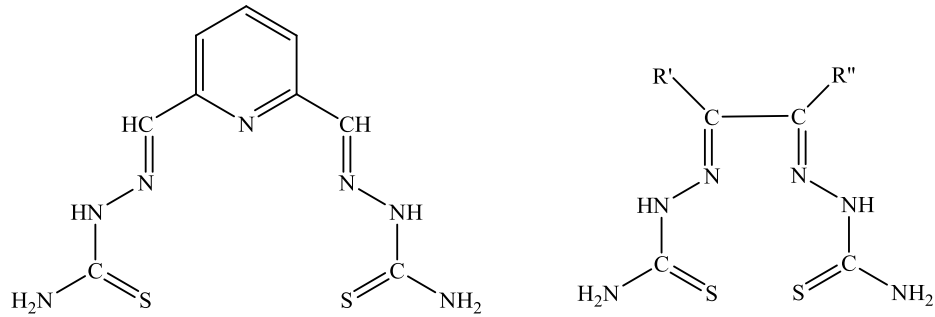


Şekil 2.10. 5,5-Dimetil-1,3-sikloheksadion bis-tiyosemikarbazon [31].

Tiyosemikarbazonlar genellikle mono-tiyosemikarbazonlar ve bis-tiyosemikarbazonlar olarak sınıflandırılmaktadır:

a) Mono-tiyosemikarbazonlar: Şekil 2.7-2.9 bu sınıfa örnektir.

b) Bis-tiyosemikarbazonlar: Bis-tiyosemikarbazonların bir halka veya bir C-C bağı ile birleşen iki bölümü vardır ve aşağıdaki örneklerde gösterilmektedir [32]. Şekil 2.10 da bu sınıfa örnektir.

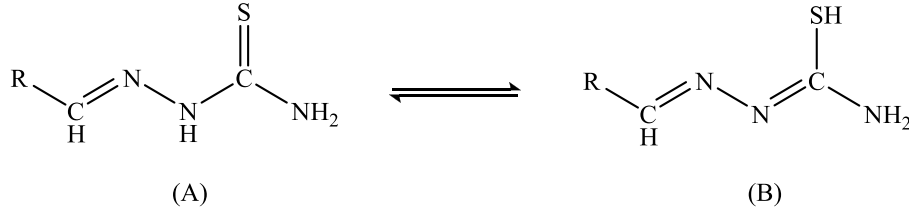


Şekil 2.11. Bis-tiyosemikarbazonlar

2.3.1. Tiyosemikarbazonların Genel Özellikleri

Bilindiği üzere, tiyosemikarbazonlar, tiyosemikarbazitlerin uygun aldehit veya ketonlar ile kondenzasyonundan elde edilen bileşiklerin sınıfını oluştururlar. Kondenzasyon için kullanılan aldehitin veya ketonun cinsine bağlı olarak, tiyosemikarbazon bileşikleri, metal iyonları ile tek dişli, iki dişli veya çok dişli şelatlar oluşturabilirler. Meydana gelen kompleksler renklidir ve bu özelliklerinden dolayı metal iyonlarının seçici ve hassas olarak tayininde kullanılırlar [33].

Tiyosemikarbazonlar, çözeltide tiyon (tiyoketo) (Şekil 2.12 A) ve tiyol (tiyoenol) (Şekil 2.12 B) tautomerlerinin bir denge karışımı halinde bulunurlar [8,34].

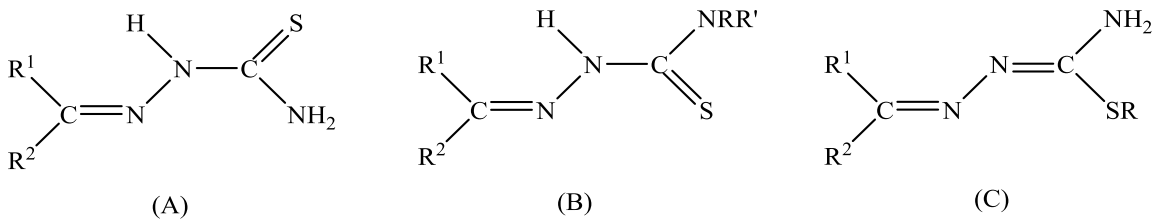


Şekil 2.12. Tiyosemikarbazonların tiyon ve tiyol tautomerleri

2.3.2. Tiyosemikarbazonlarda Geometrik İzomeri

Semikarbazonlar ve türevleri birbirine kolayca dönüşebilen geometrik izomer yapıları halinde bulunurlar. İzomerizm, genellikle syn-anti, E/Z, cis-trans halindedir ve C=N çift bağlarından kaynaklanmaktadır. Literatüre göre imin bağı içeren bileşikler dimetil sülfoksit çözeltisinde yüksek yüzdeyle E izomeri, daha az polar çözücülerde molekül içi hidrojen bağları nedeniyle Z izomeri halinde bulunmaktadırlar [28].

Yapılan çalışmalar, substitüye olmamış tiyosemikarbazonların katı fazda genellikle C=N–NH–CX–NH₂ iskeletinde düzlemsel ve kükürt atomunun azometin azot atomuna göre trans olduğunu (E konfigürasyon, Şekil 2.13 A) göstermiştir. Bu düzenlenmeye uymak için birçok elektrik ve sterik faktörler bulunmasına rağmen, büyük bir olasılıkla en önemli etken, trans düzenlenmenin molekül içi hidrojen bağları için uygun olan, amin ve azometin azot atomlarını yakın pozisyonlarda tutmasıdır. Hatta, amin grubunun tamamen substitüye olduğu tiyosemikarbazonlarda kükürt atomu azometin azot atomuna göre cis olarak kristallenir (Z konfigürasyon, Şekil 2.13 B). Hidrazinik H atomunun substitüsyonunun, substitüye olmamış tiyosemikarbazonun E konfigürasyonunu değiştirmedeği gözlenmiştir. Bununla birlikte, ilginç bir biçimde, S-substitüye olmuş tiyosemikarbazonlar (izotiyosemikarbazonlar) Z-formuna uymaktadırlar (Şekil 2.13 C) [29].

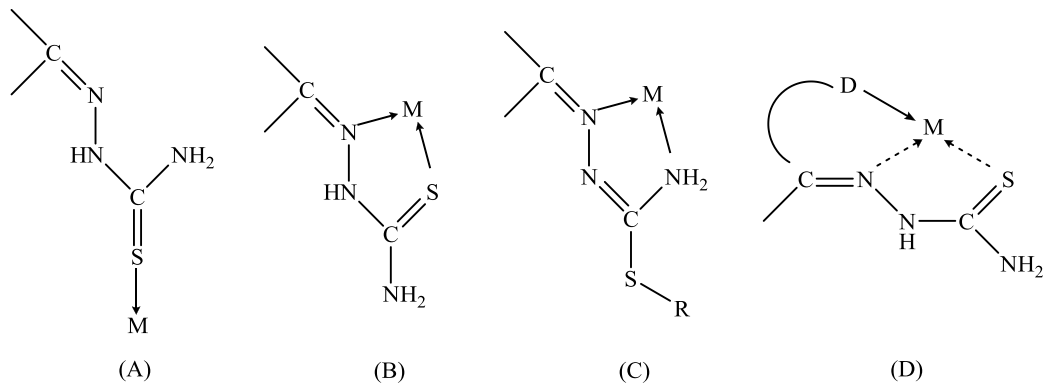


Şekil 2.13. Tiyosemikarbazonların izomer yapıları

2.3.3. Tiyosemikarbazonların Metal Atomuna Koordinasyonu

Çözültide tiyon (Şekil 2.12 A) ve tiyol (Şekil 2.12 B) dengesinde bulunan tiyosemikarbazonlar, metal kompleks oluşturmada, tiyon molekül yapısı nötral bidentat ligant olarak hareket ederken, tiyol molekül yapısı bir proton kaybederek tek yüklü bidentat ligant olarak hareket eder [35]. Bundan dolayı hazırlanma koşullarına göre özellikle pH etkisi ile kompleks birim katyonik, nötral veya anyonik olabilir. Fakat tiyosemikarbazonların birçok tiyon grubu metal kompleksi tanımlanırken tiyol yapısındaki metal kompleksleri yeterince tanımlanmamıştır [3,36].

Tiyosemikarbazon kısmının yapısı güzel bir şelatlaşma kapasitesi sunmaktadır ve bu özellik, ilaveten bir donör atomuna sahip olan uygun bir aldehit veya ketonun eklenmesiyle ligandı polidentat durumuna getirerek tiyosemikarbazonlarda daha da artabilmektedir [21]. Tiyosemikarbazon komplekslerinde ligandın genellikle monodentat, bidentat veya tridentat olarak metale koordine olduğu görülmüştür.



Şekil 2.14. Tiyosemikarbazonların metal iyonlarıyla koordinasyon türleri

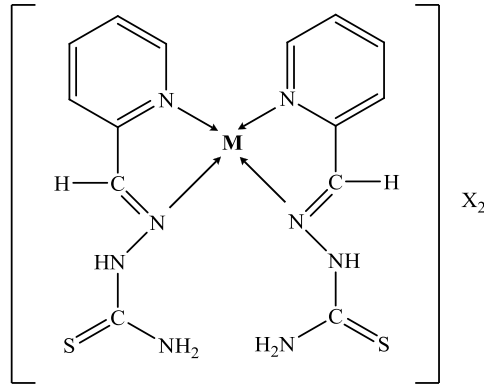
1-Monodentat olarak: Tiyosemikarbazon molekülü trans yapısında iken komplekse giren ligant monodentat olarak davranır ve S atomu üzerinden koordinasyon gerçekleşir (Şekil 2.14 A) [9,37]

2-Bidentat olarak: Tiyosemikarbazon molekülü cis yapıda ise koordinasyon kükürt atomu ve hidrazin azot atomu üzerinden gerçekleşir (Şekil 2.14 B) [38]. Bu durum nötral moleküllerde olduğu gibi [5,7], N² protonunu kaybetmiş monobazik özelliği taşıyan tiyosemikarbazonlar [8] için de geçerlidir .

Kükürt atomunun alkillenmesi sonucu oluşan S-alkil isotiyosemikarbazonlarda, metal atomu ile kompleks oluşumunda, ligand metal iyonu ile koordinasyona kükürt atomu

yerine terminal azot (N⁴) atomu vasıtasıyla katılmaktadır (Şekil 2.14 C) Bidentat ligant olarak bağlanma hidrazin ve terminal azot atomları üzerinden gerçekleşir. Bu duruma alkil grubunun sterik etkisi ve kükürt atomunun yük yoğunluğunun azalması neden olarak gösterilmektedir [39].

Tiyosemikarbazon ligandlarının metal atomuna kükürt atomu ve hidrazin azot atomu vasıtasıyla bidendat koordinasyonu haricinde, literatürde, tiyosemikarbazon molekülünde kükürt veya hidrazin azot atomundan herhangi birinin koordinasyona katılmadan ligandın bidendat davrandığı kompleksler de sentezlenmiştir. Koordinasyona katılan ikinci atom, karbonil bileşiği ile yapıya katılan donör (N,O,S) atomlardır. Örnek olarak, Jouad ve ark. 3-furaldehit tiyosemikarbazonun Ni(II), Cu(II) ve Cd(II) komplekslerini sentezlediklerinde, Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinde ligandın kükürt atomu ve azometin azotu vasıtasıyla, Cd(II) komplekslerinde ise kükürt atomu ile furanik oksijen atomu vasıtasıyla koordine olduğunu belirlemişlerdir [40]. Bir başka örnekte, Chandra ve ark. 2-formilpiridin tiyosemikarbazonun Zn(II) ve Hg(II) komplekslerini sentezlediklerinde, koordinasyonun piridin azot atomu ve azometin azot atomu vasıtasıyla gerçekleştiğini önermişlerdir [41].

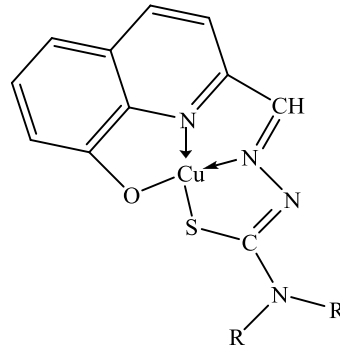


Şekil 2.15. Chandra ve ark. sentezlediği bidendat komplekslerin yapısı [41].

3-Tridentat olarak: Tiyosemikarbazonların eldesinde kullanılan karbonil bileşiğinin donör fonksiyonel grubu içeren bir bileşik olması veya heterosiklik veya heteroaromatik olmasından dolayı yapıya kazandırılacak ilave donör merkezi sayesinde tiyosemikarbazonlar tridentat ligand olarak da (Şekil 2.14 D) hareket ederler [1,3]. Literatürde, tiyosemikarbazon ligandlarının metal atomlarına nötral tridendat [10],

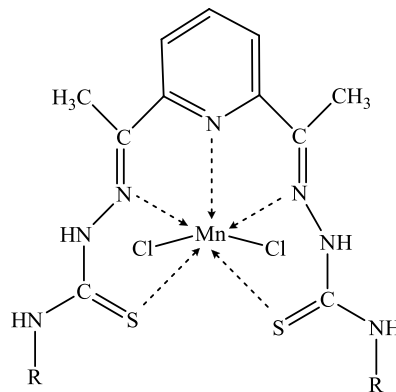
mononegatif tridendat [11] ve binegatif tridendat [12] olarak koordinasyonlarını içeren çalışmalar mevcuttur.

Tiyosemikarbazonların eldesinde kullanılan karbonil bileşiğinde koordinasyona katılabilecek pozisyonda iki tane donör atomun bulunduğu durumlarda, tiyosemikarbazon ligandının tetradendat (dört dişli) olarak da metal atomuna koordine olduğu görülmüştür [42,43]. Şekil 2.16’da Zhang ve arkadaşlarının [42] sentezlediği ONNS donör atomlarını içeren tetradendat Cu(II) komplekslerinin yapısına yer verilmiştir.



Şekil 2.16. Zhang ve arkadaşlarının sentezlediği ONNS tetradendat Cu(II) kompleksi

Ayrıca tiyosemikarbazon ligandının bis-tiyosemikarbazon olduğu çalışmalarda da, ligandın metal atomuna tetradendat [44], pentadendat [45,46], hatta heksadendat [47] olarak koordine olduğu görülmüştür. Şekil 2.17’de Krishnan ve arkadaşlarının [45] sentezlediği, bis-tiyosemikarbazonların nötral pentadendat (N_3S_2) Mn(II) komplekslerinin yapısına yer verilmiştir.



Şekil 2.17. Krishnan ve arkadaşlarının sentezlediği N_3S_2 pentadendat Mn(II) kompleksi

2.3.4. Tiyosemikarbazon Komplekslerinin Geometrisi

Tiyosemikarbazon komplekslerinde en çok karşılaşılan geometriler oktahedral [10,48,49] ve karedüzlem [50-52] olmakla beraber, tetrahedral [53] geometriye sahip tiyosemikarbazon kompleksleri de sentezlenmiştir. Chandra ve arkadaşları, benzil bis-tiyosemikarbazonun Ni(II) kompleksleri için oktahedral bir geometri önerirken, Cu(II) kompleksleri için tetrahedral geometri önermişlerdir [53].

Nadiren beş koordinasyonlu komplekslerle de karşılaşılmıştır. Akbar Ali ve arkadaşlarının sentezlediği 6-metil-2-formilpiridin N⁴-dimetiltiyosemikarbazonun mono-ligandlı Cu(II) kompleksi beş koordinasyonludur [11].

Ayrıca yine nadir de olsa tiyosemikarbazonların yedi koordineli kompleksleri ile de karşılaşılmıştır [46,54]. Bermejo ve arkadaşları bis-(4-N-metiltiyosemikarbazon)-2,6-diasetilpiridin ligandının Sn(II) kompleksinin geometrisini pentagonal bipiramit olarak önermişlerdir [46].

2.3.5. Tiyosemikarbazonların Biyolojik Aktiviteleri

Tiyosemikarbazonlar biyolojik aktivitelerinden dolayı özel bir ilgi çekmektedirler. Bu bileşikler antitümör, fungisidal, bakterisidal ve antiviral gibi geniş bir biyolojik aktivite çeşitliliğine sahiptirler. Bazı ilaçların metal komplekslerinin içinde uygulandığı zaman etkinliklerinin arttığı ve birçok metal şelatının tümörün büyümesini engellediği bilinmektedir. Ancak kanserin büyümesinde aktif olan tür tiyosemikarbazon değil, onun metal şelatlarıdır. Bununla birlikte, kimyasal olarak, heterosiklik tiyosemikarbazonlar oldukça ilgi çekicidirler. Çünkü birkaç olası donör atoma sahip olmaları, esnek olmaları ve hem nötral hem de deprotonlanmış formda koordine olma yeteneklerinden dolayı çok yönlü ligandlardır [48]. Heterosiklik tiyosemikarbazonlar ve metal kompleksleri, antitümör, fungisidal, bakterisidal ya da antiviral etkinlik gibi potansiyel tedavi edici kullanımlarından dolayı çok geniş olarak çalışılmış bileşikler arasındadırlar [55].

Tiyosemikarbazonların biyolojik aktivitelerinin ağır metallerle şelat oluşturma yeteneklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Metal komplekslerinin biyolojik etkinlikleri ya serbest ligandlarına göre ya da metal iyonlarına göre farklılık göstermektedir ve kompleksleşmemiş tiyosemikarbazonlara nazaran artmış ya da azalmış aktiviteler bir çok geçiş metal kompleksleri için rapor edilmiştir [5,56].

Son zamanlarda şelatlaşma özelliğinin tedavide kullanımı, α (N)-heterosiklik karboksialdehit tiyosemikarbazonun Fe(III) komplekslerinin terapi şelatları olmalarından

dolayı dikkat çekmektedir. Araştırmalar sonucu, 2-pirazin karboksialdehit tiyosemikarbazon sınıfı ligandların demir yüklenmiş farelerde fazla demiri giderdiklerinden; ligandların *Cooley* anemili hastalarda depolanmış fazla demirin giderilmesinde de etkili olacağı anlaşılmıştır [57].

2-Asetilpiridintiyosemikarbazon türevlerinin *influenza* virüsünün RNA polimerazlarına karşı engelleyici aktiviteleri bulunmuştur. Yakın zamanda bu ligandların Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) ile 1:1 mol oranlı komplekslerinin antilösemik özelliklerinin artmasının gözlenmesi, şelat oluşumu ile aktivitenin arttığını kanıtlamıştır [58].

N^4 , N^4 -disubstitüye-2-asetilpiridin tiyosemikarbazon bileşiğinin Fe(III) kompleksinin sıtmaya karşı ilaç olarak etkili olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca Fe(III) ve Cu(II) komplekslerinin antimalarial ilaç olarak kullanıldığı da bildirilmiştir. 2-Asetilpiridin N^4 -2-aminofeniltiyosemikarbazonun antiviral aktivitesinin yanında, 2-Asetilpiridin-3-hekzametileniminil tiyosemikarbazon ile beraber *onchocerca gutturosa* ve *onchocerca volvulus* yetişkin solucanlarına karşı etkili olduğu tespit edilmiştir [59].

Tiyosemikarbazonların aromatik bileşikler vereme karşı etkilidir, ancak bu etki alifatik türevlerine bakıldığında görülmemiştir [60].

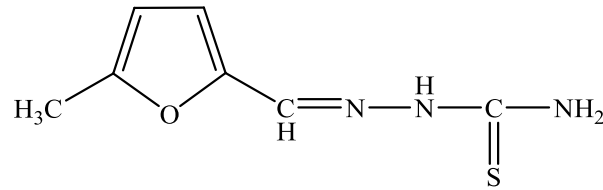
o-, m- ya da p-NO₂ benzaldehit N^4 -metil, etil ya da fenil tiyosemikarbazonların *toksoplazma gondii* enjekte edilmiş evsahibi hücrelere karşı değerlendirmeye tutulduğunda, tiyosemikarbazonların hücre içi *T. gondii* ye karşı etkili olduğu bulunmuştur [61].

Tiyofen-2-karboksialdehit N^4 -substitüye tiyosemikarbazon ve Cu(II) kompleksleri *Entamoeba histolytica* ya karşı in vitro olarak test edildiğinde antiamoebik aktiflik sergilemişlerdir. Özellikle komplekslerin amoebal büyümeyi engellemede etkili kimyasallar olduğu açığa çıkarılmış, hatta ticari antiamoebik ilacı metronidazolden daha etkili olarak bulunmuşlardır [62].

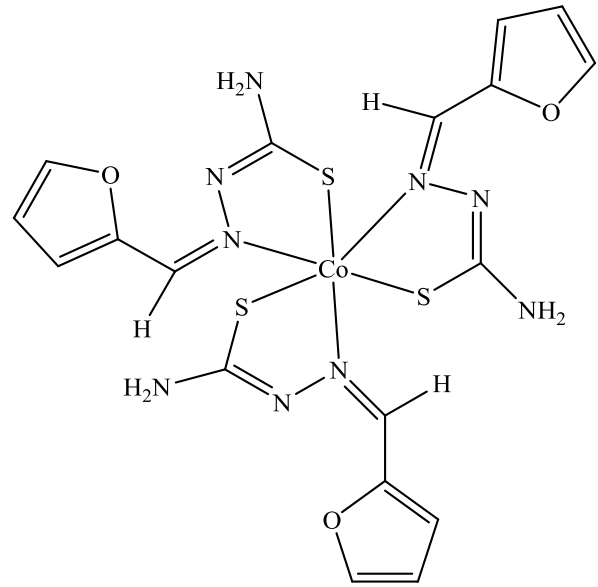
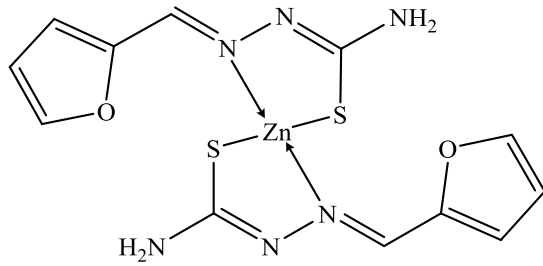
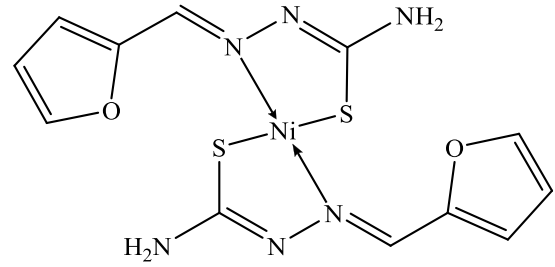
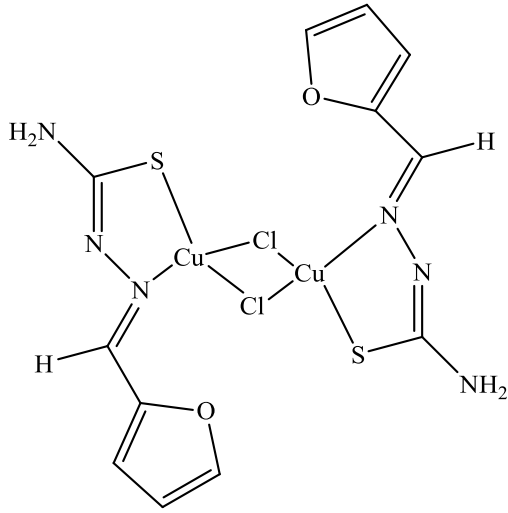
Sonuç olarak, yapılan çalışmalarda tiyosemikarbazon ve onların metal komplekslerinin, antibakteriyel [63], antifungal [41], antiviral [64], antimikrobiyal [53], antitümör [65], antimalariyal [66], antiamoebik [5], antileukemik [67], anti-HIV [68], antioksidant [69], antidislipidemik [69] ve antikanser [42] gibi biyolojik aktivitelere sahip oldukları rapor edilmiştir.

2.4. Tiyosemikarbazon ve Metal Kompleksleri İle İlgili Literatürdeki Çalışmalar

5-Metil Furaldehit Tiyosemikarbazon ve Co, Ni, Cu ve Cd Komplekslerinin Sentezi, Yapısal ve Spektrel Çalışmalarını gerçekleştiren Jouad ve ark. [70], kobalt, nikel, bakır ve kadmiyum klorür ve bromürleri 5-metil furfural tiyosemikarbazon (M5FTSC) ile reaksiyona sokarak iki seri yeni kompleksler elde etmişlerdir. Ligand ve kompleksleri spektroskopik çalışmalarla (infrared, ^1H NMR ve elektronik spektrum) karakterize etmişlerdir. Serbest ligandın ve $[\text{CuCl}_2(\text{M5FTSC})]$ kompleksinin kristal yapısını X-ray difraksiyon yöntemi ile belirlemişlerdir. Atomlar arasındaki açılara bakarak, kompleks için tetrahedral ve kare düzlem konfigürasyonların arasında bir yapı önermişlerdir. Analiz yöntemleri sonucunda Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinde merkez atomun kükürt atomu ve azometin azot atomuna bağlandığını, buna karşılık Cd(II) komplekslerinde koordinasyon atomlarının kükürt ve furanik oksijen atomları olduğunu belirlemişlerdir.

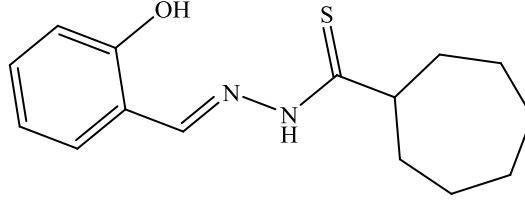


Furan-2-aldehit tiyosemikarbazonun geçiş metal kompleksleri üzerinde çalışan Kurup ve ark. [8], furan-2-aldehit tiyosemikarbazonun (HL) Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Co(III) komplekslerini sentezlemiş ve elementel analiz, molar iletkenlik ölçümleri, manyetik süseptibilite ölçümleri, UV-Vis, IR, ^1H NMR ve EPR spektrumları ile karakterize etmişlerdir. Molar iletkenlikler bütün komplekslerin non-elektrolit olduğunu göstermiştir. IR spektrumu ile, tiyosemikarbazonun metal atomuna azometin azot ve tiyolat kükürt atomları vasıtasıyla koordine olan bidentat anyonik bir ligand olarak davrandığını ve dolayısıyla furan oksijeninin komplekslerde koordinasyona katılmadığını belirlemişlerdir. Elementel analiz, spektral ve manyetik ölçümler sonucunda Ni(II) ve Zn(II) kompleksleri için karedüzlem geometri, Co(III) kompleksi için oktahedral geometri önermişlerdir. Cu(II) kompleksinin ise klor köprüleri ile dimerik bir yapı oluşturduğunu belirlemişlerdir.

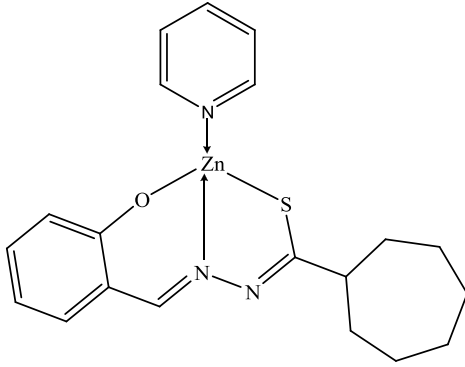


Salisilaldehitden Türeyen N(4)-substitüye Tiyosemikarbazonların Zn(II) Komplekslerinin Sentezi ve Spektral Karakterizasyonunu gerçekleştiren Latheef ve ark. [12], salisilaldehit 3-hekzametileniminil tiyosemikarbazonun (H_2L) beş yeni çinko(II) kompleksini sentezlemişler ve elementel analiz, IR, 1NMR , elektronik spektroskopi ile karakterize etmişlerdir. Ayrıca $[Zn(HL)_2]$ kompleksinin moleküler yapısını tek kristal X-ray difraktometri ile aydınlatmışlardır. Yapısal, elementel ve spektral çalışmalar sonucunda komplekslerin formüllerini $[Zn(HL)_2]$ (**1**), $[Zn(L)py]$ (**2**), $[Zn(L)bipy].3,5H_2O$ (**3**), $[Zn(L)phen].H_2O$ (**4**) ve $[Zn(L)\gamma-pic]$ (**5**) (py= piridin, bipy= 2,2'-bipiridin, phen= 1,10-fenantrolin ve $\gamma-pic$ = γ -pikolin) olarak belirlemişlerdir. **1** kompleksi hariç diğer bütün komplekslerde tiyosemikarbazon metal atomuna dianyonik ONS donör ligand olarak bağlandığını önermişlerdir. **1** kompleksi, çinkonun bozulmuş bir tetrahedral geometrinin

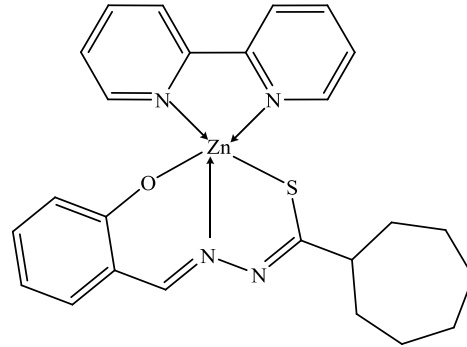
merkezini işgal ettiği homoleptik bir komplekstir ve iki azometin azotu ile iki tiyolat kükürt atomları vasıtasıyla koordinasyon gerçekleşmiştir.



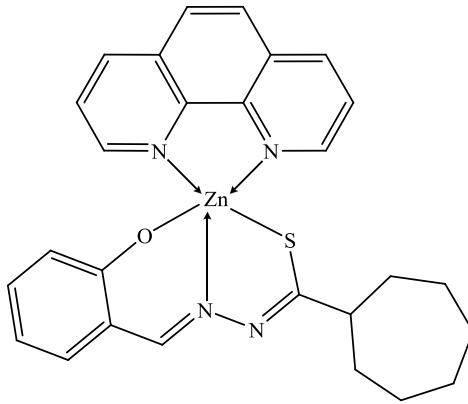
H_2L



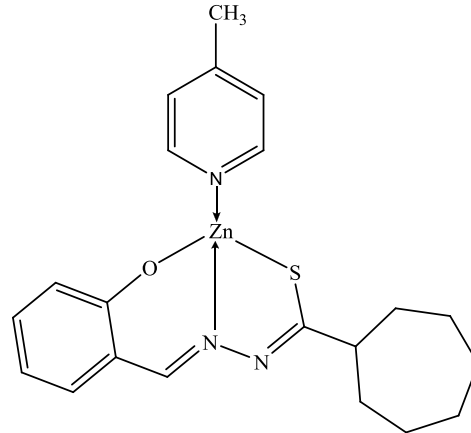
$[Zn(L)py]$ (2)



$[Zn(L)bipy] \cdot 3,5H_2O$ (3)



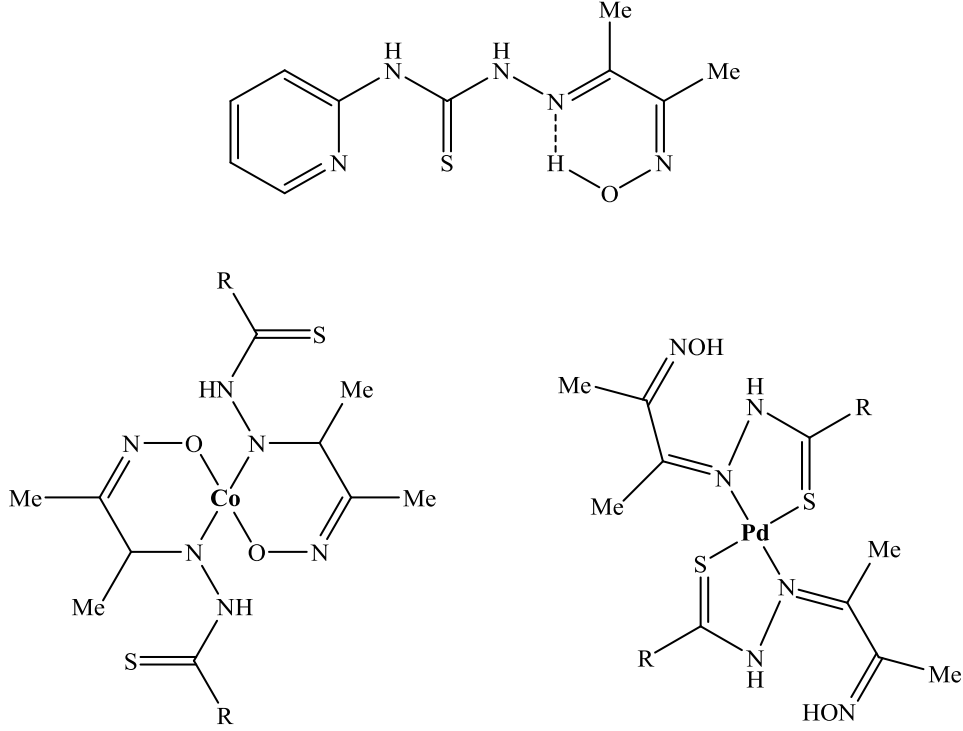
$[Zn(L)phen] \cdot H_2O$ (4)



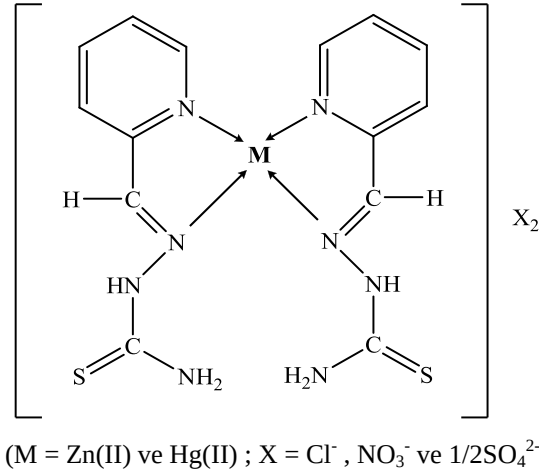
$[Zn(L)?-pic]$ (5)

4-(2-Piridil)-1-(diasetilmonoksim)-3-tiyosemikarbazitli Bazı Geçiş Metali Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik ve Manyetik Özellikleri konusunda çalışma yapan El-Ayaan ve ark. [71], 4-(2-piridil)-1-(diasetilmonoksim)-3-tiyosemikarbazonun (H_2DMPT) Cr(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pd(II) ve dioksouranyum(VI) (UO_2^{2+}) komplekslerini sentezlemişler ve elementel analiz, molar iletkenlik, spektral (IR, visible ve NMR) ve manyetik moment ölçümleri ile karakterize etmişlerdir. IR spektral verileri ligandın bi, tri ve/veya tetradendat olarak davrandığını

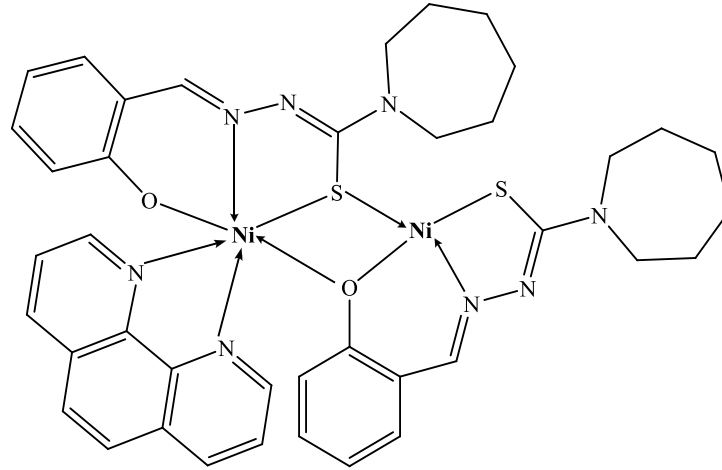
göstermiştir. $[\text{Pd}(\text{HDMPT})_2]$, $[\text{Cu}_2(\text{DMPT})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Co}(\text{DMPT})_2]$ kompleksleri için kare düzlem yapı önerirken, $[\text{Cr}(\text{HDMPT})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{DMPT})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{DMPT})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$ ve $[\text{Ni}(\text{HDMPT})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksleri için oktahedral yapı önermişlerdir.



2-Formilpiridin Tiyosemikarbazonun İki Değerlikli Çinko ve Civa Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik ve Antimikrobiyal Çalışmalarını gerçekleştiren Chandra ve ark. [41], $[\text{M}(\text{L})_2]\text{X}_2$ (L = 2-formilpiridin tiyosemikarbazon; M = Zn(II) ve Hg(II) ; X = Cl^- , NO_3^- ve $1/2\text{SO}_4^{2-}$) genel bileşimine sahip bir seri Zn(II) ve Hg(II) komplekslerini hazırlamış ve elementel analiz, molar iletkenlik, ve spektral (IR ve kütle) çalışmalarla karakterize etmişlerdir. IR spektral verileri ile piridin azot atomu ve azometin azot atomunun merkez metal atomuna koordinasyonunu önermişlerdir. Spektral çalışmalar sonucunda, Zn(II) ve Hg(II) kompleksleri için tetrahedral bir geometri belirlemişlerdir. Serbest ligand ve onun metal komplekslerini, antimikrobiyal özelliklerini incelemek amacıyla, birtakım mikroorganizmaya karşı in vitro test etmişlerdir.

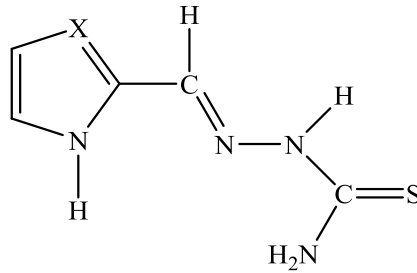


Salisilaldehit 3-Azasiklotiyosemikarbazonun Yeni İki Çekirdekli Ni(II) Kompleksinin Sentezi, Spektral ve Yapısal Çalışmalarını yapan Latheef ve ark. [13], salisilaldehit 3-azasiklotiyosemikarbazonun (H₂L) yeni bir iki çekirdekli Ni(II) kompleksini sentezlemişler ve elementel analiz, IR ve UV-Vis spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir. Kompleksin tek kristal X-ışınları yapısı ile tiyolato kükürt ve fenolik oksijen atomları vasıtasıyla köprü olduğunu göstermişlerdir. Kompleksteki nikel merkezleri kare düzlem ve oktahedral geometriler sergilemiştir.



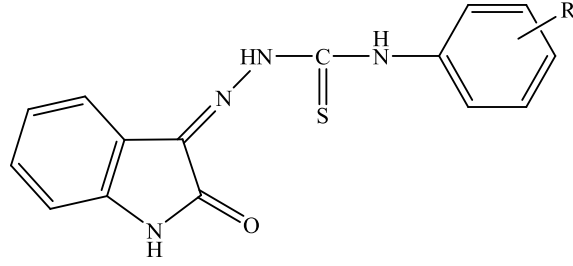
Çok Yönlü İmidazol- ve Prol-2-karbaldehit Tiyosemikarbazonların Kobalt ve Nikel Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Antimikrobiyal Etkinliği çalışmasını gerçekleştiren Rodríguez-Argüelles ve ark. [72], öncelikle imidazol- ve pirol-2-karbaldehit tiyosemikarbazon ligandlarının (sırasıyla H₂L¹ ve H₂L²) Ni(II), Co(II) ve Co(III) komplekslerini sentezlemiş ve tüm bileşikleri elementel analiz, UV ve manyetik

çalışmalar, IR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektral çalışmalar ile karakterize etmişlerdir. Ayrıca $[\text{Co}(\text{L}^1)(\text{HL}^1)]$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^1)_2]\text{Cl}_2 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Ni}(\text{HL}^2)_2]$ komplekslerinin X-ray kristal yapısını çözümlemişlerdir. Co(III) iyonunun, dianyonik ve monoanyonik ligand moleküllerinin her ikisinde de N_2S bağlanma bölgesini içeren az bozulmuş bir oktahedral geometri sergilediğini varsaymışlardır. $[\text{Ni}(\text{HL}^2)_2]$ kompleksinde metal iyonunun, NS-donör olarak davranan iki tane pürol-2-karbaldehit tiyosemikarbazon molekülleri tarafından kare düzlem bir geometride dört koordinasyonlu olduğunu belirlemişlerdir. Liganların ve komplekslerinin in vitro antimikrobiyal özelliklerini temsili bakteriyel ve fungal gerginliklere karşı test etmişlerdir. İki tiyosemikarbazon ligandından yalnızca H_2L^2 gram pozitif bakteriye karşı orta derecede antimikrobiyal etkinlik göstermiştir. $[\text{Co}(\text{L}^2)(\text{HL}^2)(\text{H}_2\text{L}^2)] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinde H_2L^2 ligandının kobalt ile şelatlaşması, ligandın etkinliğini artırmıştır. Buna karşılık nikel ile şelatlaşma etkin olmayan komplekslere yol açmıştır.



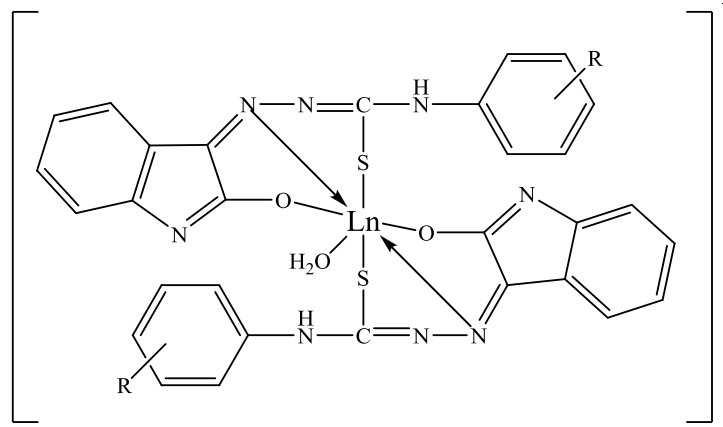
X=N iken H_2L^1 ligandının X=C iken H_2L^2

İsatin Tiyosemikarbazonlu Lantan(III) ve Praseodimyum(III) Kompleksleri üzerinde çalışan Rai ve ark. [54], isatin ile 4-fenil tiyosemikarbazit, 4-(4-klorofenil) tiyosemikarbazit, 4-(2-nitrofenil) tiyosemikarbazit, 4-(2-bromofenil) tiyosemikarbazit ve 4-(2-metilfenil) tiyosemikarbazitin kondenzasyonundan türeyen $\text{Na}[\text{Ln}(\text{L})_2\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{Ln}=\text{La}(\text{III})$ ya da $\text{Pr}(\text{III})$; LH_2 =tiyosemikarbazon) genel formülüne sahip on tane yeni La(III) ve Pr(III) komplekslerini sodyum hidroksit varlığında metanol içinde sentezlemişlerdir. Komplekslerin oluşumunu doğrulamak için komplekslerin XRD spektrumlarını gözlemişlerdir. Kompleksleri ayrıca elementel analiz, molar iletkenlik, elektronik absorpsiyon ve floresans, infrared, uzak infrared, ^1H ve ^{13}C NMR spektral çalışmaları ile karakterize etmişlerdir. Komplekslerin termal çalışmalarını TG, DTG ve DTA tekniklerini kullanarak 25-800 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirmişlerdir.



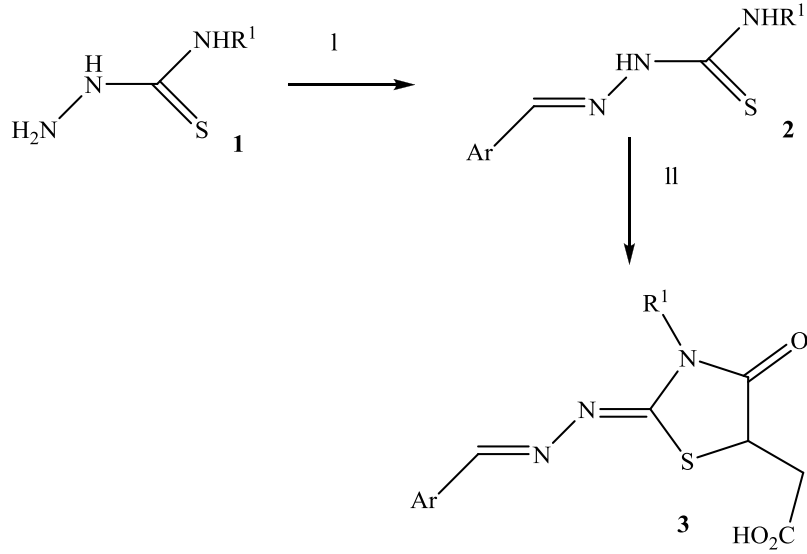
R: H, 4-Cl, 2-Br, 2-NO₂, 2-CH₃

Elementel analiz, elektriksel iletkenlik ölçümleri ve spektral veriler doğrultusunda, Na[Ln(L)₂H₂O] kompleksleri için aşağıdaki yapı önerilmektedir.



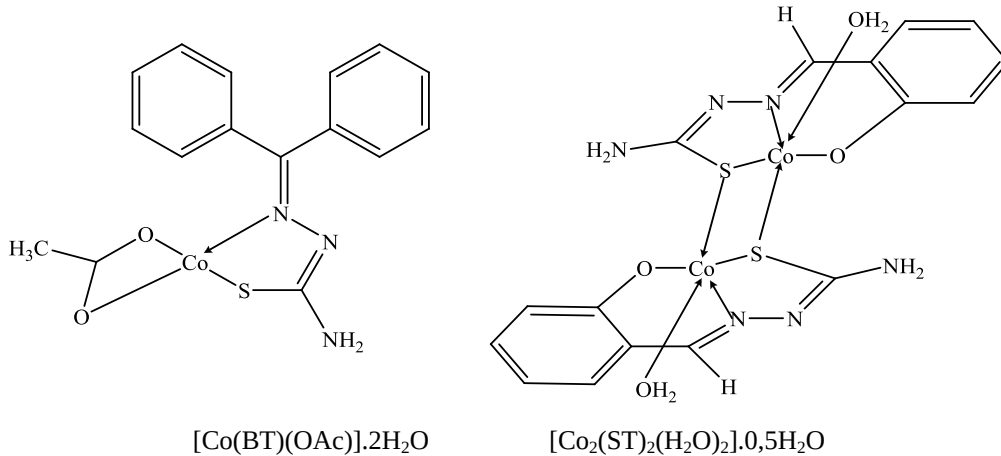
Ln= La(III) ya da Pr(III)

Tiyosemikarbazon ve 4-Tiyazolidinon Türevlerinin Sentezi ve Onların İn Vitro Anti-*Toksoplazma Gondii* Etkinlikleri çalışmasını gerçekleştiren Tenório ve ark. [61], tiyosemikarbazon ve 4-tiyazolidinon türevlerini tiyosemikarbazitten sırasıyla bir ve iki basamakta, tatmin edici verimlerde elde etmişlerdir. Daha sonra sentezlenen bileşikleri *toksoplazma gondii* enjekte edilmiş evsahibi hücrelere karşı değerlendirmeye sunmuşlardır. Mevcut çalışmalar tiyosemikarbazon ve 4-tiyazolidinon türevlerinin hücre içi *T. gondii* ye karşı etkili olduğunu göstermiştir.

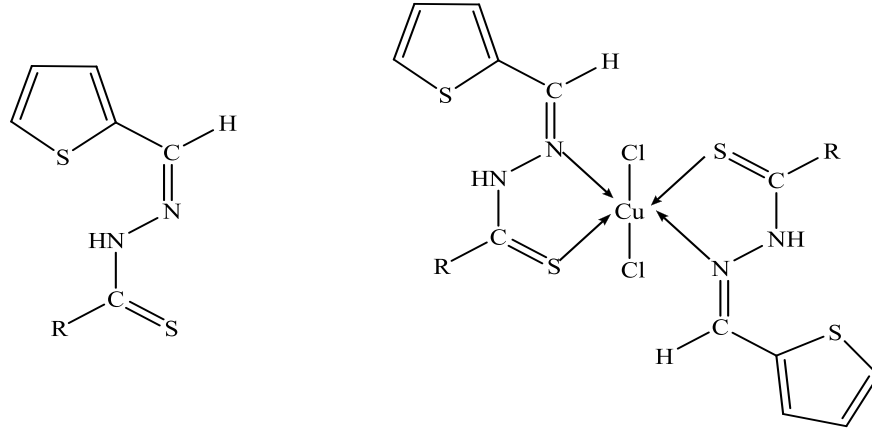


Bileşiklerin hazırlanma şeması: **(1)** tiyosemikarbazit, **(2)** tiyosemikarbazon ve **(3)** 4-tiyazolidinon türevleri. (I) ArCHO, H₂O, EtOH asetik asit; (II) susuz toluen, maleik anhidrit, DMF.

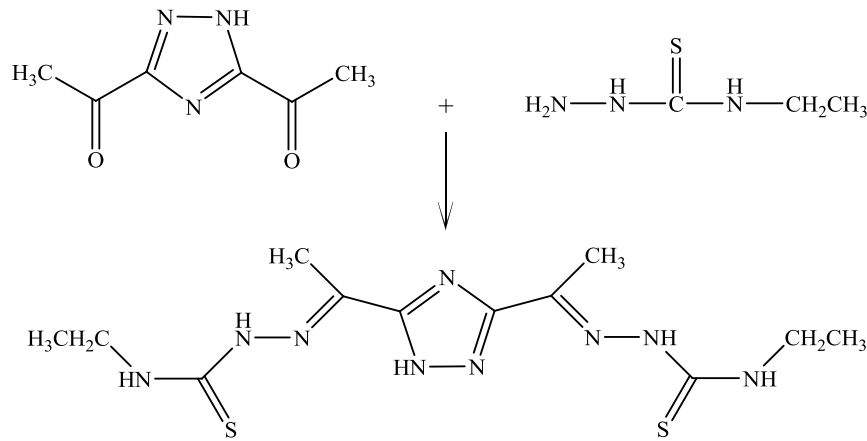
Kobalt(II)'li Tiyosemikarbazon Komplekslerinin Sentezi ve Spektroskopik Karakterizasyonu çalışmasını gerçekleştiren El-Shazly ve ark. [73], asetofenon, salisilaldehit, benzofenon ve 2-hidroksi-4-metoksibenzofenon ile tiyosemikarbazit veya onun N⁴H substituentlerinin reaksiyonu ile tiyosemikarbazon türevlerini oluşturmuşlardır. Ligandları elementel analiz ve spektral çalışmalarla (IR, ¹H NMR ve MS) incelemişlerdir. Elementel analiz ile sentezlenen komplekslerin formüllerini önermiş, kütle spektrumu ile doğrulamışlardır. IR spektrumu ile ligandların koordinasyon yerlerini aydınlatmışlardır. Ligandların substituent gruplara bağlı olarak mononegatif bidendat ve binegatif tridendat olarak davrandıklarını belirlemişlerdir. Bidendat ligandlar kobalt(II)'ye azometin (C=N) ve tiyol (C-S) grupları vasıtasıyla, tridendat ligandlar ise azometin, tiyol ve fenolik oksijen grupları vasıtasıyla koordine olmuşlardır. Elektronik spektrum ve manyetik ölçümlere dayanarak kompleksler için farklı geometriler önermişlerdir. Kompleksleri ayrıca termal olarak (TG ve DTG) analiz etmiş ve bazı bozulma basamakları için kinetik parametreleri hesaplamışlardır.



Tiyofen-2-karboksaldehit Tiyosemikarbazonları ile Substituye Olmuş Bakır(II) Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve *E.Histolytica*'ya Karşı Antiamoebik Aktivlikleri çalışmasını yapan Sharma ve ark. [62], etkili antiamoebik ajanlarının geliştirilmesi için bir çaba olarak, tiyofen-2-karboksaldehit ve N⁴-substitusyonlu tiyosemikarbazitlerden türeyen tiyosemikarbazon (TSC) ligandlarını **1-5** sentezlemiş ve çeşitli spektroskopik teknikler (elementel analiz, elektronik, IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR ve termogravimetrik analiz) kullanarak karakterize etmişlerdir. Ligandların bakır klorür ile muamelesi sonucunda [Cu(TSC)₂Cl₂] bakır(II) komplekslerini **1a-5a** elde etmişlerdir. Ligandın tiyonik kükürt ve azometin azotu vasıtasıyla metal iyonuna bağlandığını, ayrıca infrared, elektronik spektral çalışmalar, manyetik moment ve termal örüntülere dayanarak komplekslerin olası geometrilerini belirlemişlerdir. Termogravimetrik veriler komplekslerin 240 °C'ye kadar kütle kaybına uğramadığını göstermiştir. Tiyosemikarbazonlar ve onların bakır komplekslerini, *Entamoeba histolytica* HK-9 gerginliğine karşı in vitro antiamoebik etkinlikleri için test etmişlerdir ve sonuçlara göre bu komplekslerin amoebal büyümeyi engellemede etkili kimyasallar olduğunu açığa çıkarmışlardır.

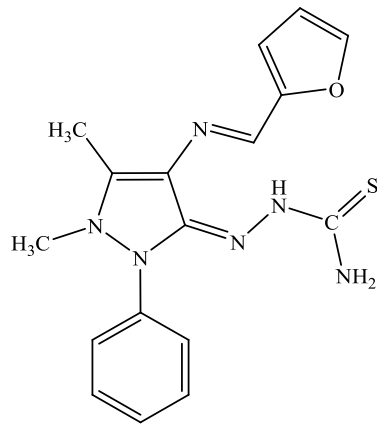


3,5-Diasetil-1,2,4-Triazol Bis(4-etiltiyosemikarbazon)dan Türeyen Disülfür-köprülü Dörtçekirdekli Bir Paladyum(II) Kompleksinin Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonunu gerçekleştiren Matesanz ve ark. [47], yeni bir dört çekirdekli $[\text{Pd}_4(\mu_2-\eta^2-\text{S}_2)(\text{H}_2\text{L}^1)_2]$ kompleksi sentezlemişler ve tek kristal X-Ray difraksiyon yoluyla karakterize etmişlerdir. Moleküler yapı, beklenmedik bir şekilde dört paladyum atomu tarafından paylaşılan $\mu_2-\eta^2-\text{S}_2$ köprüsü sergilemektedir. Her bir trideprotonlanmış 3,5-diasetil-1,2,4-triazol bis(4-etiltiyosemikarbazon) ligandı, merkez triazol halkasının komşu iki azot atomları vasıtasıyla iki metal iyonunun köprüyle birleştiği simetrik bir biçimde heksadendat ligand olarak davranmaktadır.

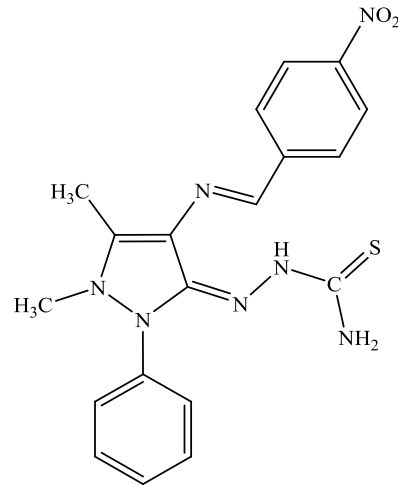


4-Aminoantipirin Tiyosemikarbazonlu Co(II) ve Ni(II) Koordinasyon Bileşiklerinin Sentezi, Spektroskopik ve Fizikokimyasal Karakterizasyonu ve Biyolojik Etkinliği çalışmasını gerçekleştiren Agarwal ve ark. [10], 4[N-(furan-2'-aldimin)amino]antipirin tiyosemikarbazon (FFAAPTS) ve 4[N-(4'-nitrobenzalidin)amino]antipirin

tiyosemikarbazonun (4'-NO₂BAAPTS) kobalt(II) ve nikel(II) koordinasyon bileşiklerini sentezlemiş ve elementel analiz, molar iletkenlik ölçümleri, manyetik süseptibilite, elektronik spektrum, IR ve termogravimetrik analiz yoluyla karakterize etmişlerdir. Elde edilen bütün bileşiklerin MX₂(L)(H₂O) (M= Co²⁺ veya Ni²⁺; X= Cl, Br, NO₃, NCS veya CH₃COO; L= FFAAPTS veya 4'-NO₂BAAPTS) ve M(ClO₄)₂(L)₂ (M= Co²⁺ veya Ni²⁺; L= FFAAPTS veya 4'-NO₂BAAPTS) şeklinde genel bileşime sahip olduğunu belirlemişlerdir. Infrared spektral çalışmaları her iki ligandın nötral tridendat olarak davrandığını ve iki azometin grubunun iki tane azot atomu ve tiyo-keto grubunun kükürt atomu vasıtasıyla metal atomuna koordine olduğunu göstermiştir. Oda sıcaklığı manyetik ölçümleri ve elektronik spektral çalışmalara göre, sentezlenen kompleksler için bozulmuş oktahedral geometri önermişlerdir. Termogravimetrik çalışmalar komplekslerin yaklaşık 85 °C'ye kadar kararlı olduğunu göstermiştir. Ayrıca bu çalışmada Agarwal ve ark. Co(II) komplekslerinin antibakteriyel ve antifungal etkinliklerini de izlemişlerdir.



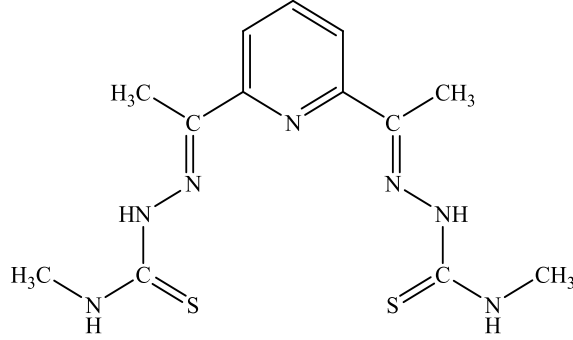
FFAAPTS (I)



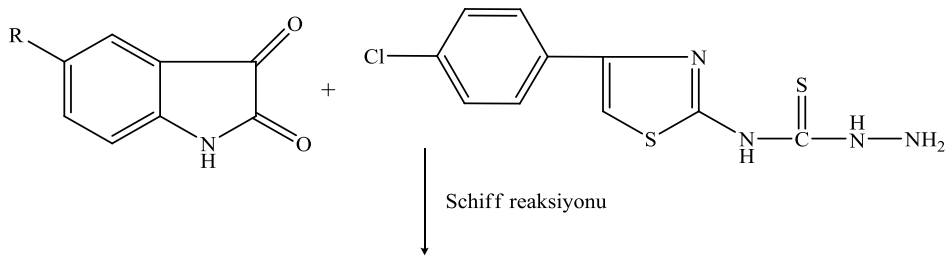
4'-NO₂BAAPTS (II)

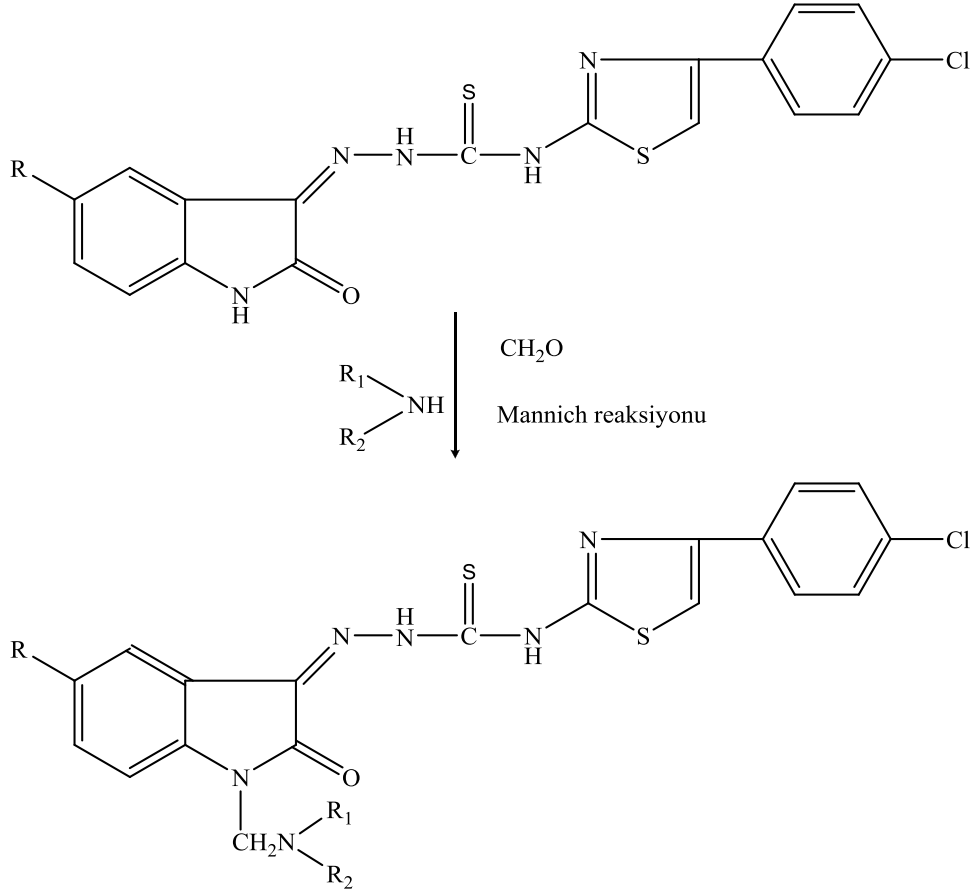
Bir Pentadendat Tiyosemikarbazon Ligandından Türeyen İlk Nötral Sn(II) Kompleksi'ni elde eden Bermejo ve ark. [46], bis-(4-N-metiltiyosemikarbazon)-2,6-diasetilpiridin (H₄DAPTSz-Me) ligandının asetonitril süspansiyonunun varlığında bir kalay levhasının elektrokimyasal oksidasyonu ile [Sn(H₂DAPTSz-Me)(H₂O)₂] (**1**) kompleksini elde etmişlerdir. **1** kompleksinin metanol/aseton solusyonu içinde tekrar kristallendirilmesi ile [Sn(H₂DAPTSz-Me)(CH₃OH)₂].CH₃OH (**2**) nin sarı kristallerini elde etmişlerdir ve bu kompleksi yapısal olarak karakterize etmişlerdir. Elde edilen bilgiye göre, **2**, bir pentadendat tiyosemikarbazon Schiff baz ligandından türeyen ilk nötral Sn(II)

kompleksidir. Bu kompleks, Sn(II) atomunun (H₂DAPTsz-Me)²⁻ bideprotonlanmış ligandın N₃S₂ donör atomları tarafından çevrelediği, bozulmuş bir pentagonal bipiramit geometri sergilemektedir. Ayrıca bu bileşik, molekül içi hidrojen bağları vasıtasıyla bir 3D ağı içerisinde düzenlenmiştir.



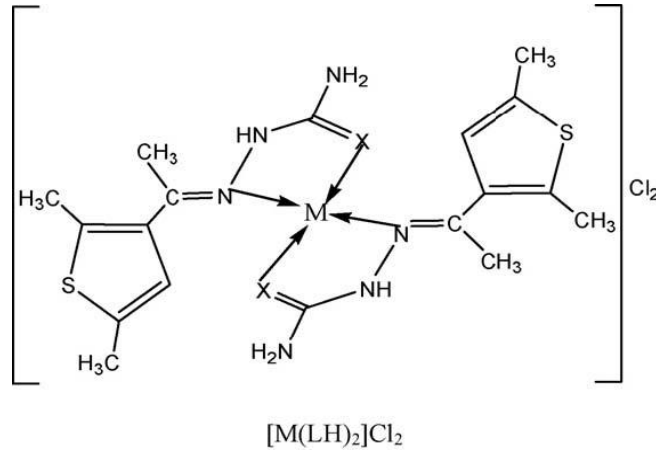
İsatin Türevleri ve *N*-[4-(4'-klorofenil)tiyazol-2-il] Tiyosemikarbazitden Türeyen Schiff ve Mannich Bazlarının Sentezi, Antibakteriyel, Antifungal ve Anti-HIV Etkinlikleri üzerinde çalışan Pandeya ve ark [68], Schiff bazı elde etmek için isatinin 5-kloro ve 5-bromo türevlerini *N*-[4-(4'-klorofenil)tiyazol-2-il] tiyosemikarbazit ile reaksiyona sokmuşlar ve Schiff bazları ile formaldehit ve üç tane sekonder aminin reaksiyonundan bu bileşiklerin *N*-Mannich bazlarını sentezlemişlerdir. Kimyasal yapıları başlıca IR, ¹H NMR spektroskopisi ve elementel analiz ile doğrulamışlardır. Ayrıca bu bileşiklerin antibakteriyel, antifungal ve anti-HIV etkinliklerini de araştırmışlardır. Test edilen bütün bileşikler arasında 1-[*N,N*-dimetilaminometil]-5-bromoisatin-3-{1'-[4''-(p-klorofenil)tiyazol-2''-il] tiyosemikarbazon bileşiği en olumlu antimikrobiyal etkinlik sergilemiştir.



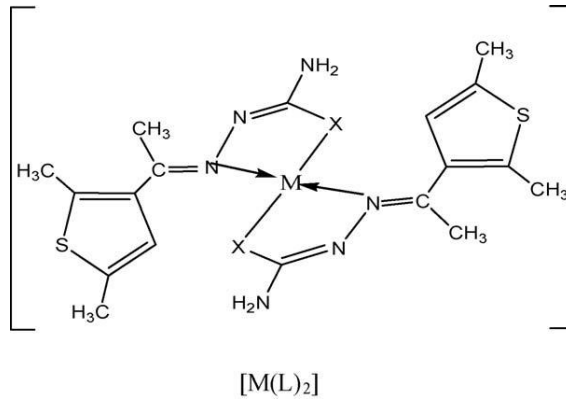


Azometinli Paladyum ve Platin Komplekslerinin Mikrodalga Destekli Sentezi, Karakterizasyonu ve Biyolojik Değerlendirmesi'ni gerçekleştiren Sharma ve ark. [52], 3-asetil-2,5-dimetiltiyofen ile tiyosemikarbazit ve semikarbazit hidroklorürün reaksiyonu sonucunda sırasıyla 3-asetil-2,5-dimetiltiyofen tiyosemikarbazon (L¹H) ve 3-asetil-2,5-dimetiltiyofen semikarbazon (L²H), yeni heterosiklik ketiminleri elde etmişlerdir. Pd(II) ve Pt(II) komplekslerini metal tuzları ile ligandların 1:2 mol oranlarını karıştırarak sentezlemişlerdir. Ligandları ve kompleksleri klasik ısıtma metodu yanı sıra mikrodalga ışığını da kullanarak iki farklı yöntem ile sentezlemiş ve mukayese etmişlerdir. Ligandların ve komplekslerin doğruluğunu elementel analiz, erime noktası ve molekül ağırlığı belirlenmesi, IR, ¹H NMR ve UV spektral çalışmaları ile tespit etmişlerdir. Bu çalışmalar ile ligandların metal atomuna monobazik bidentat olarak koordine olduğunu göstermişlerdir ve kompleksler için karedüzlem bir geometri önermişlerdir. Ligandları ve komplekslerini anti mikrobiyal aktiflikleri bakımından incelemişlerdir. Ligandların ve paladyum komplekslerinin tek hücreli parazit *Entamoeba histolytica* ya karşı antiamebic

aktifliklerini test etmişlerdir. Kompleksler ligandları ile karşılaştırıldığında daha iyi antimikrobiyal ve antiamoebic aktiflik sergilemişlerdir.



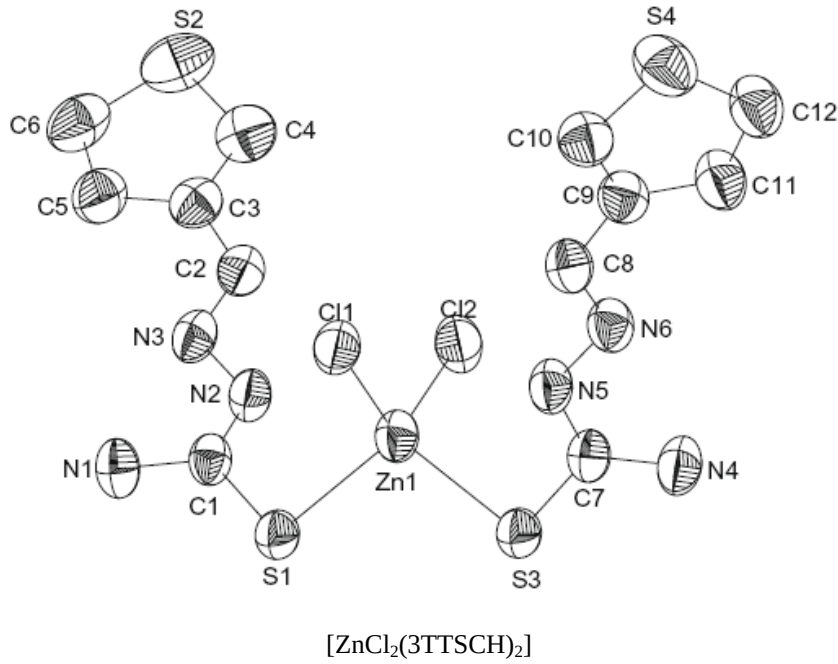
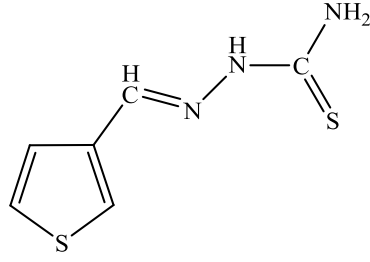
M=Pd ve Pt, X=S ($C_9H_{13}N_3OS_2$ ya da L^1H) ve O ($C_9H_{13}N_3OS$ ya da L^2H)



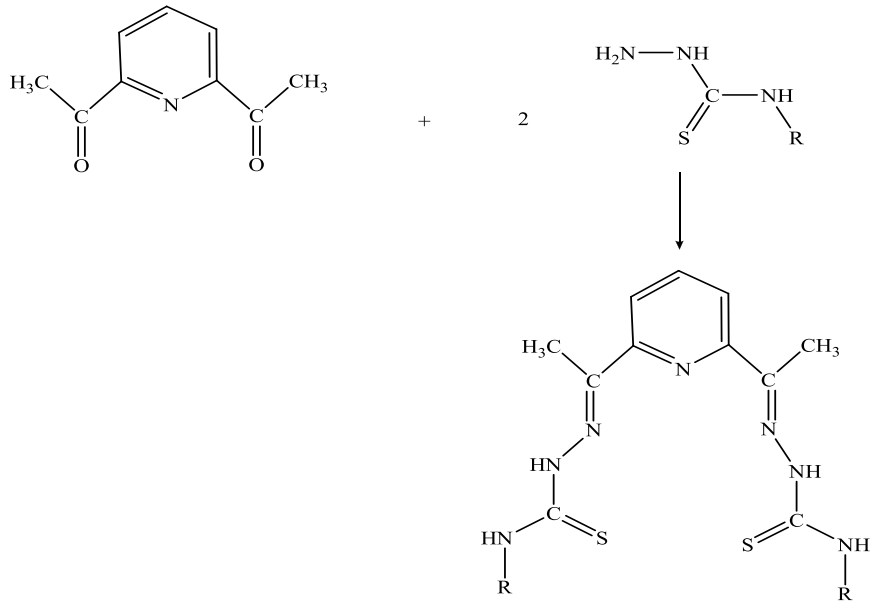
M=Pd ve Pt, X=S ($C_9H_{13}N_3OS_2$ ya da L^1H) ve O ($C_9H_{13}N_3OS$ ya da L^2H)

3-Tiyofen Aldehit Tiyosemikarbazonlu (3TTSCH) Çinko(II) ve Kadmiyum(II) Komplekslerinin Sentezi, Kristal Yapısı, Karakterizasyonu ve Biyolojik Aktiflikleri çalışmasını gerçekleştiren Alomar ve ark. [37], 3-tiyofen aldehit tiyosemikarbazon ile çinko(II) klorür ve kadmiyum(II) klorür ve bromürün reaksiyonu sonucunda bir seri yeni kompleks elde etmişlerdir. Bu bileşikleri IR, 1H NMR ve UV spektral çalışmaları ile karakterize etmişlerdir. $[ZnCl_2(3TTSCH)_2]$ ve $[CdBr_2(3TTSCH)_2]$ bileşiklerinin kristal yapısını X-Ray difraksiyon metotları ile belirlemişlerdir. $[ZnCl_2(3TTSCH)_2]$ ve $[CdBr_2(3TTSCH)_2]$ komplekslerinde merkez iyonun kükürt vasıtasıyla koordine olduğunu ve $[CdCl_2(3TTSCH)]$ ve $[CdBr_2(3TTSCH)]$ komplekslerinde merkez atomun tiyosemikarbazonun azometin azot atomu yanı sıra kükürt atomu vasıtasıyla koordine olduğunu saptamışlardır. Ayrıca ligand ve komplekslerin fungistatik ve bakteriyostatik

aktifliklerini değerlendirmişlerdir. Kadmiyum(II) komplekslerinin en çok dikkate değer aktiflik sergilediğini belirlemişlerdir.

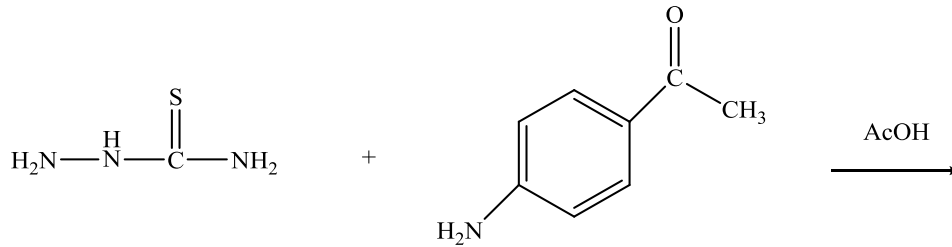


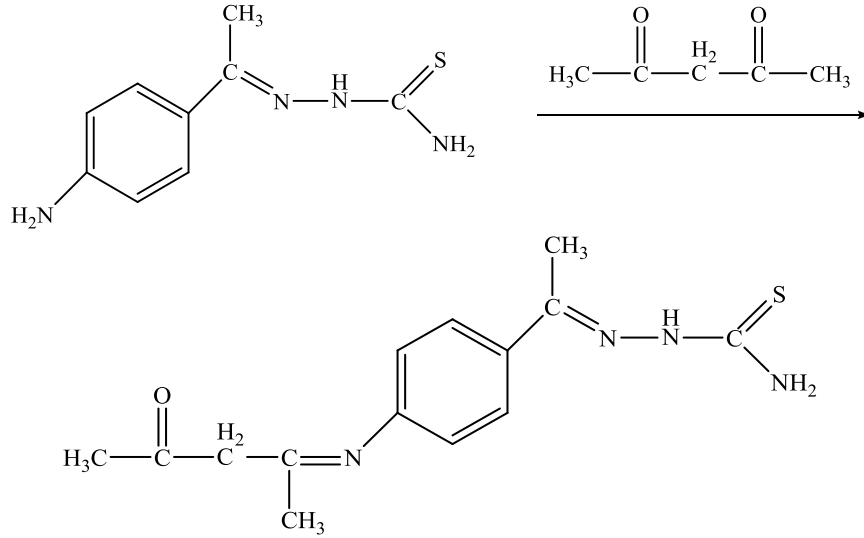
Pentadendat Bis-tiyosemikarbazonların Mn(II) Komplekslerinin Sentezi ve Spektral Araştırmalarını yapan Krishnan ve ark. [45], [Mn(H₂Ac₄Ph)Cl₂] (**1**), [Mn(Ac₄Ph)H₂O] (**2**), [Mn(H₂Ac₄Cy)Cl₂].H₂O (**3**), [Mn(H₂Ac₄Et)Cl₂].3H₂O (**4**) ve [Mn(H₂Ac₄Et)(OAc)₂].3H₂O (**5**) olarak gösterilen 5 tane bis-tiyosemikarbazon Mn(II) kompleksini sentezlemiş ve elementel analiz, elektronik, infrared ve EPR spektral teknikleriyle karakterize etmişlerdir. [Mn(Ac₄Ph)H₂O] kompleksi haricinde bütün komplekslerde, ligandlar pentadendat nötral moleküller olarak davranmış ve beşli koordinasyona uygun olarak Mn(II) iyonuna iki tiyon kükürt atomu, iki azometin azotu ve piridin azotu vasıtasıyla koordine olmuşlardır. [Mn(Ac₄Ph)H₂O] bileşiğinde ise, dianyonik ligand metal atomuna altılı koordinasyona uygun olarak koordine olmuştur. Magnetik çalışmalar ile Mn(II) nin yüksek spin durumunu göstermişlerdir. İletkenlik ölçümleri ile komplekslerin elektrolit olmadığını açığa çıkarmışlardır.



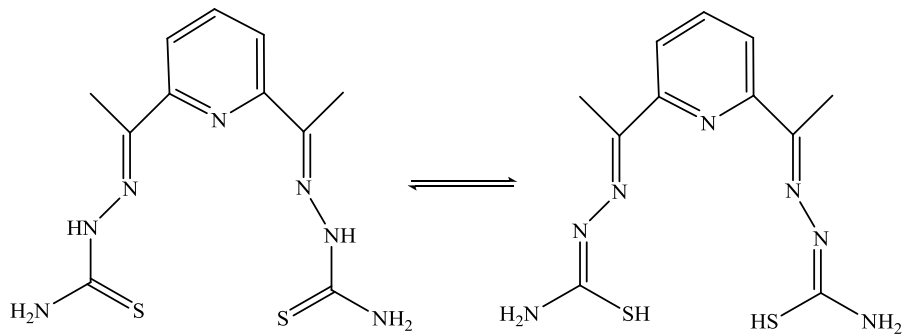
R= Sikloheksil, fenil, etil

4-N-(Asetilasetonamin)asetofenon Tiyosemikarbazonun Zn(II) ve Ni(II) Komplekslerinin Sentezi ve Yapısal Çalışmasını gerçekleştiren Liu ve ark. [74], p-aminoasetofenonun tiyosemikarbazit ve asetilaseton ile kondenzasyonu sonucunda yeni bir ligand, 4-N-(asetilaseton amin)asetofenon tiyosemikarbazonu (HL, 1) sentezlemişlerdir. HL ligandının çinko asetat ve nikel asetat ile etkileşimi ile ZnL_2 (2) ve $NiL_2 \cdot DMF$ (3) komplekslerini sentezlemişlerdir. Ligandın ve komplekslerin kristal yapılarını tek-kristal X-ışınları difraksiyon yöntemi ile belirlemişlerdir. Kompleksler, metal atomunun bozulmuş tetrahedral konfigürasyon ile, ve L^- nin Zn(II) ve Ni(II) atomlarına azometin azotu ve tiyolato kükürt atomu vasıtasıyla koordine olduğu benzer yapılar sergilemektedir.



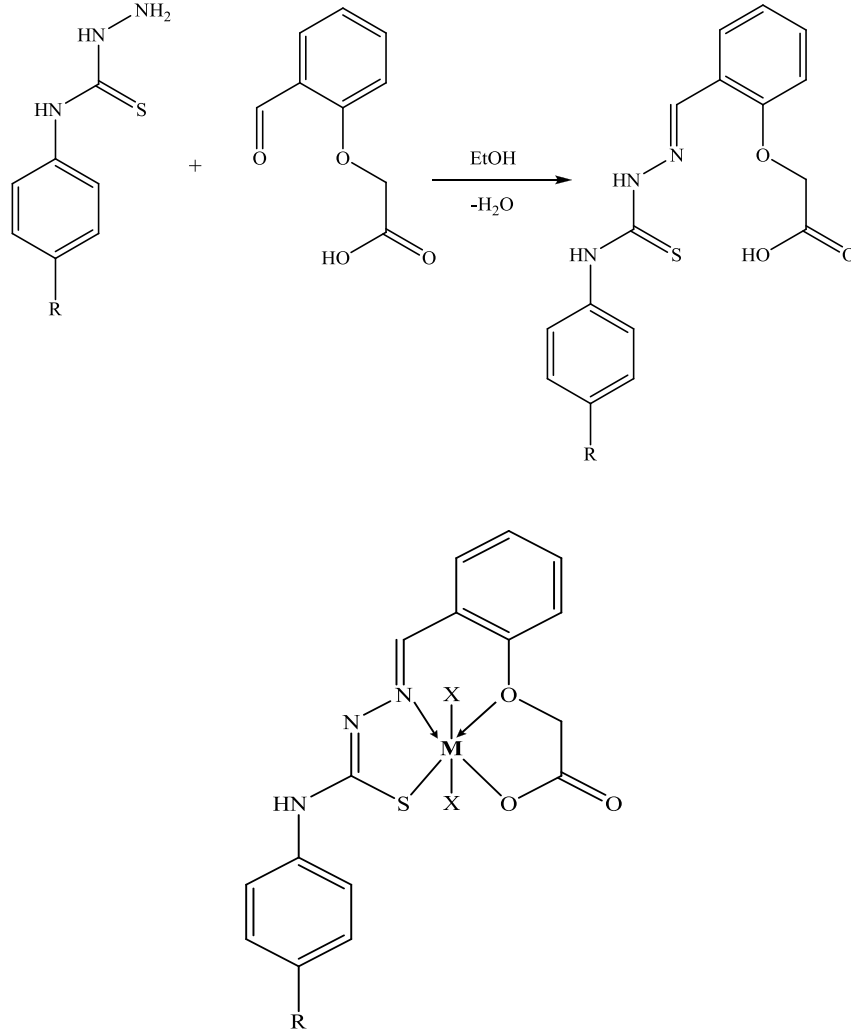


Tiyosemikarbazon Kökenli Ligandlı Tetrahedral ve Oktahedral Olarak Koordine Olmuş Karışık Değerlikli Co(II)/Co(III) Kompleksinin Sentezi ve Karakterizasyonunu yapan Panja ve ark. [75], 2,6-diasetilpiridinbis(tiyosemikarbazon) pentadendat ligandın dianyonik ditiyolat formunun karışık değerlikli binükleer Co(II)/Co(III) kompleksinin sentezini, karakterizasyonunu ve X-ışınları kristal yapısını rapor etmişlerdir. Öncül madde olarak yaygın kobalt(II) tuzları yerine $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ kullanarak yeni bir sentetik yöntem bilimi uygulamışlardır. Co(II) nin, CoN_2S_2 , koordinasyon geometrisini bozulmuş tetrahedral olarak, Co(III) ün, CoN_4S_2 , koordinasyon küresini ise az bozulmuş oktahedral olarak bulmuşlardır. Kompleksin manyetik davranışı ve molar iletkenliğinin de karışık değerlikli durum ile uygunluk içinde olduğunu tespit etmişlerdir.



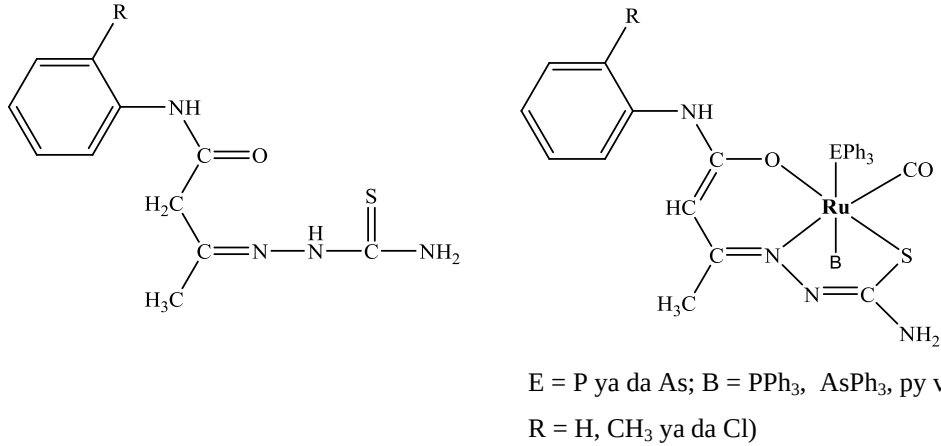
Yeni Tek Çekirdekli SNOO Tiyosemikarbazon Ligandlarının 3d Metal(II) İyonlarına Karşı Bağlanma Davranışlarını inceleyen Baligar ve ark. [43], 2-formilfenoksi asetik asit ile substitue tiyosemikarbazitlerin reaksiyonu sonucunda, potansiyel S, N ve O koordinasyon bölgelerine sahip olan üç tane yeni tek çekirdekli tiyosemikarbazon

ligandlarının bir serisini hazırlamışlardır. Bu ligandların Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)'li komplekslerini sentezlemiş ve fizikokimyasal ve spektroskopik metotlar ile karakterize etmişlerdir. Bütün komplekslerde, ligandın dibazik tetradendat doğasını açığa çıkarmışlardır.

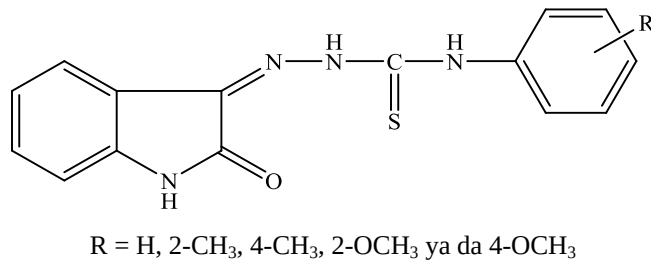


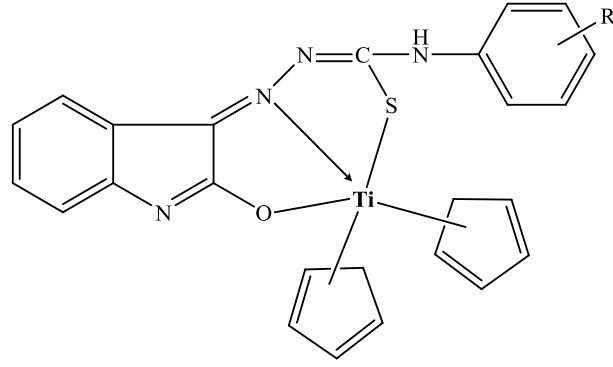
Dibazik Tridendat O, N, S Donör Ligandlı Ru(II)'nin PPh₃/AsPh₃ Komplekslerinin Sentezi, Spektrel, Katalitik ve Antimikrobiyal Çalışmalarını gerçekleştiren Balasubramanian ve ark. [76], eşit mol miktarındaki [RuHCl(CO)(EPh₃)₂(B)] ve Schiff bazının benzen içerisindeki reaksiyonu sonucunda [Ru(CO)(EPh₃)(B)(L)] (E = P ya da As; B = PPh₃, AsPh₃, py veya pip; L = asetoasetanilin, asetoaset-o-toluidin ve o-kloro asetoasetanilinli tiyosemikarbazondan türeyen Schiff bazlarının dianyonu) tipindeki kompleksleri sentezlemişlerdir. Yeni kompleksleri analitik ve spektrel (IR, elektronik, NMR) verilerle karakterize etmişlerdir. Rutenyum metalinin etrafındaki PPh₃ gruplarının

düzenlenmesini ^{31}P NMR spektrumu ile belirlemişlerdir. Bütün yeni kompleksler için oktahedral bir yapı önermişlerdir. Bütün komplekslerin, *N*-metil morfolin-*N*-oksitin kooksidant olarak varlığında, benzil alkol ve siklohegzanolun oksidasyonu için katalitik aktiflik gösterdiğini belirlemişlerdir. Ayrıca komplekslerin, *E. coli*, *Aeromonas hydrophilla* ve *Salmonella typhi* bakterilerine karşı antibakteriyel aktiflik sergilediklerini saptamışlardır.



Isatin-3-tiyosemikarbazonların Titanosen Şelatlarının Sentezi, Spektroskopik ve Toksiklik Çalışmalarını gerçekleştiren Vatsa ve ark. [77], isatin ile farklı N(4)-substituye tiyosemikarbazitlerin kondenzasyonundan elde edilen yeni bir sınıf tiyosemikarbazonlar (LH_2) ile bis(siklopentadienil) titanyum(IV) diklorürün reaksiyonu sonucu $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{L})]$ tipindeki ürünleri sentezlemişlerdir. Çeşitli fizikokimyasal ve spektral çalışmalar sonucunda, kompleksler için beş koordineli yapılar önermişlerdir. Dört farklı konsantrasyondaki titanosen komplekslerinin, *Lymnaea acuminata* salyangozuna karşı toksiklik çalışmalarını da gerçekleştirmişlerdir.





2.5. Analiz Yöntemleri

Koordinasyon bileşiklerinin analiz ve karakterizasyonunda kullanılan yöntemler aşağıda özetlenmiştir.

2.5.1. Elementel Analiz

Kimyasal bileşiklerin nicel ve nitel olarak belirlenmesi önemli ölçüde içerdiği elementlerin cins ve miktarlarının tayinini gerektirir. Ürünün karakterize edilebilmesi için genellikle diğer yöntemlerin sonuçları elementel analiz sonuçları ile desteklenir. Bu amaçla geliştirilmiş çeşitli klasik ve enstrümental metotlar bulunmaktadır.

2.5.2. İnfrared Spektroskopisi

IR ışınları, elektromanyetik spektrumun görünür alanından daha uzun dalga boylu ışınlarıdır. Genel olarak radyasyon moleküller tarafından absorplanarak çeşitli moleküler titreşim veya dönme enerjilerine dönüştürülür. Bundan yararlanılarak maddenin IR spektrumu alınır ve karakterize edilmesinde kullanılır. Bantların şiddeti geçirgenlik (T) veya absorbans (A) olarak ifade edilir. Çift ışınlı bir IR spektrofotometresinde ışık kaynağı, örnek yerleştirme kısmı, fotometre, monokromatör ve dedektör ana kısımları bulunur.

Elde edilen spektrum incelenerek maddedeki fonksiyonel gruplar aydınlatılmaya çalışılır. Çeşitli grupların IR spektrumlarındaki absorpsiyon alanlarını gösteren tabloları bazı kitaplarda bulmak mümkündür.

2.5.3. Ultraviyole Spektroskopisi

UV ve görünür ışık kullanılan absorpsiyon spektrometreleri yapı aydınlatılmasında oldukça etkilidir. UV alandaki absorpsiyon elektronik yapı ile ilgilidir. Spektrum genel olarak, dalga uzunluğu veya frekans ile absorpsiyon şiddeti (T veya A) arasında çizilmiş bir grafik ise de burada spektral verilerin molar absorptivite (ϵ veya $\log \epsilon$) şeklinde verilmesi yaygındır. Bu veriler daha çok maksimum absorpsiyonun görüldüğü dalga boyu (λ_{mak}) ve buna karşılık gelen λ_{mak} (veya $\log \lambda_{\text{mak}}$) değerlerini içeren tablolar halinde gösterilir. λ_{mak} elektronik geçiş sırasında absorplanan enerjiyi belirler. σ elektronları kararlı olup uyarılmaları güçtür. Bunlar ancak uzak UV bölgede (< 200 nm) uyarılabilir. π elektronları ise daha uzun dalga boyunda geçiş sağlayabilirler.

2.5.4. Magnetik Süsseptibilite Ölçümleri

Magnetik süsseptibilite maddelerinin magnetik alanda polarlaşması olarak tanımlanabilir. Magnetik alanda maddeler paramanyetizma ve diyamanyetizma diye iki türlü özellik gösterir. Yarı dolu orbitallerde elektronların spinleri çiftleştğinde diyamanyetizma, aksi halde paramanyetizma oluşur. Magnetik süsseptibilite ölçmek için çeşitli yöntemler vardır. Gouy metodu yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu metod; homojen olmayan magnetik alanın, numuneye uyguladığı kuvvetin tartım tekniği ile ölçülmesi temeline dayanır. Magnetik alanda paramanyetik maddelerin ağırlığı atarken, diyamanyetik maddelerin ağırlığı değişmez veya azalır. Gouy terazisi ile ölçme yaparken madde havanda toz haline getirilerek tanecik büyüklüğünde homojenlik sağlanır ve cam tüplere 1.5 cm boyunda boşluk kalmayacak şekilde numune doldurulup magnetik süsseptibilite ölçülür.

Gram başına magnetik süsseptibilite X_g , aşağıdaki bağıntıya göre hesaplanır.

$$X_g = \frac{C \cdot l \cdot (R - R_0)}{m \cdot 10^9}$$

Burada; m : Numunenin ağırlığı (g) ($m = m_2 - m_1$)

m_1 : Bos tüpün ağırlığı (g)

m_2 : Tüp + numunenin ağırlığı (g)

X_g : Gram magnetik süsseptibilite

C : Kalibrasyon sabiti

l : Örneğin uzunluğu (cm)

R : Numunenin okunan değeri

R₀ : Bos tüpün okunan değeri

Gram süsseptibilite X_g, hesaplandıktan sonra molar süsseptibilite X_M, aşağıdaki bağıntı ile hesaplanır.

$$X_M = X_g \cdot M$$

Burada M, maddenin molekül ağırlığıdır. Bohr Magneton cinsinden manyetik moment μ ise aşağıdaki bağıntı ile hesaplanır.

$$\mu = 2.84 \cdot \sqrt{(T \cdot X_M)}$$

Burada T, Kelvin cinsine göre sıcaklıktır.

Magnetik süsseptibilite hesaplamaları için örnek olması açısından, tez çalışmasında elde edilen 2-(2-(3-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L⁴) ligandının Mn(II) kompleksi için yapılan hesaplama aşağıda örnek olarak verilmiştir.

Cihazın kalibrasyon sabiti; $C = 1002 / (R_{\text{standart}} - R_0)$

R_{standart} : Standart maddenin okunan değeri

$$R_{\text{standart}} = 952 \quad R_0 = -32 \quad C = 1002 / [952 - (-32)] = 1,018$$

$$m_1 = 0,80 \text{ g} \quad m_2 = 0,85 \text{ g} \quad l = 1,85 \text{ cm} \quad R = 18$$

$$X_g = \frac{C \cdot l \cdot (R - R_0)}{m \cdot 10^9}$$

$$X_g = 1,018 \cdot 1,85 \cdot [18 - (-32)] / (0,85 - 0,80) \cdot 10^9 = 1883,3 \cdot 10^{-9}$$

Kompleksin molekül ağırlığı; M= 1171,8 g/mol ve sıcaklık, T=294 K dir.

$$X_M = X_g \cdot M$$

$$X_M = X_g \cdot 1171,8 = 1883,3 \cdot 10^{-9} \cdot 1171,8 = 2,207 \cdot 10^{-3}$$

$$\mu = 2.84 \cdot \sqrt{(T \cdot X_M)}$$

Buradan $\mu = 2,29$ B.M. olarak hesaplanmıştır.

2.5.5. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

NMR da IR veya UV spektroskopisi gibi absorpsiyon spektroskopisinin diğeri bir türüdür. Bütün atom çekirdekleri bir yüke sahiptir. Bazı çekirdeklerde bu yükün eksenini etrafında dönmesi ile bir manyetik dipol oluşur. Bu dipolun büyüklüğü nükleer manyetik moment (μ) ile gösterilir. Yükün açısal momenti ise spin sayısı ile belirlenir. C^{12} ve O^{16} çekirdeklerinin proton ve nötron sayıları çifttir. Bunların spin sayısı (I) sıfır olup NMR sinyali vermezler. Radyo frekansı bölgesindeki bir radyasyon gönderilerek çekirdeğin spinini ile ilgili bir halden daha yüksek enerjili hale geçişi sağlanabilir. Enerji farkı (ΔE) uygulanan manyetik alan ve çekirdeğin spin özelliklerine bağlıdır. Örneğin etanolde üç farklı hidrojen çekirdeği vardır. Her biri için farklı enerjilerde $\downarrow \rightarrow \uparrow$ dönüşümü gerçekleşir. NMR spektrumunda bunlarla ilgili absorpsiyon gözlenir. Absorplanan ışının miktarı CH_3 , CH_2 ve OH protonları için 3/2/1 oranı ile değişir.

2.5.6. Termal Analiz

Bu metot, sıcaklık ile kütle ve reaksiyon ısısı gibi bazı özelliklerin değişimini inceler. Bu amaçla uygulama alanı bulan çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Termogravimetrik (TGA) ve diferansiyel termal analizler (DTA) önemli olanlarındandır. Geliştirilen cihazlarda bu işlemler bir arada yapılabilmektedir.

Isıtılmakla yapıda meydana gelen ağırlık değişimleri ve ısı alış verişini birçok anorganik bileşiği karakterize etmeye yardımcı olur.

2.5.7. Kütle Spektroskopisi

Kütle spektrometresi elektrik akımı ile maddeyi bombardıman eder. Oluşan pozitif iyonların ayrılmaları kütle/yük oranına bağlıdır. Bu da maddenin yapısının aydınlatılmasına yardımcı olur. Örnek yeri, iyonlaşma bölgesi, analiz tüpü ve magnetler, iyon toplayıcı ve güçlendirici ile yazıcı spektrometrenin başlıca kısımlarıdır.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Materyaller

3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

- FT-IR (Perkin Elmer Precisely Spectrum One), F.Ü. Fen Fak. Kimya Bölümü.
- UV-Vis. (Shimadzu UV-1700 Spectrophotometer), F.Ü. Fen Fak. Kimya Bölümü.
- Elementel analiz cihazı (Leco CHNS-932) F.Ü. Fen Fak. Kimya Bölümü
- NMR spektrometresi (Bruker 300 Mhz Ultrashield TM), İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Laboratuvarı.
Kütle spektrometresi (Agilent LC/MSD), İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Laboratuvarı.
- Magnetik süsseptibilite cihazı (Sherwood Scientific Magnetic Succetibility Balance), Gazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fak. Kimya Bölümü.
- Termogravimetrik analiz cihazı (Shimadzu TA- 60 WS), F.Ü. Fen Fak. Kimya Bölümü.
- Erime noktası tayin cihazı (Schorpp Gerätetechnik Schmelzpunktbestimmer SMP II), F.Ü. Fen Fak. Kimya Bölümü.
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar, F.Ü. Fen Fak. Kimya Bölümü.
- Etüv (Memmert), F.Ü. Fen Fak. Kimya Bölümü.
- Cam malzeme olarak; çeşitli ebatlarda balonlar, soğutucular, huniler, beherler, erlenler ve saat camları.
- Su trompu
- Desikatör
- Isıtma için; manyetik ısıtıcı ve karıştırıcılar
- Soğutucu olarak; buz banyosu
- Elektronik terazi (Gec Avery)

3.1.2. Kullanılan Kimyasallar

Giriş maddesi olarak kullanılan keton bileşikleri Hitit Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde görev yapan Doç.Dr. Naki ÇOLAK tarafından sentezlenmiştir.

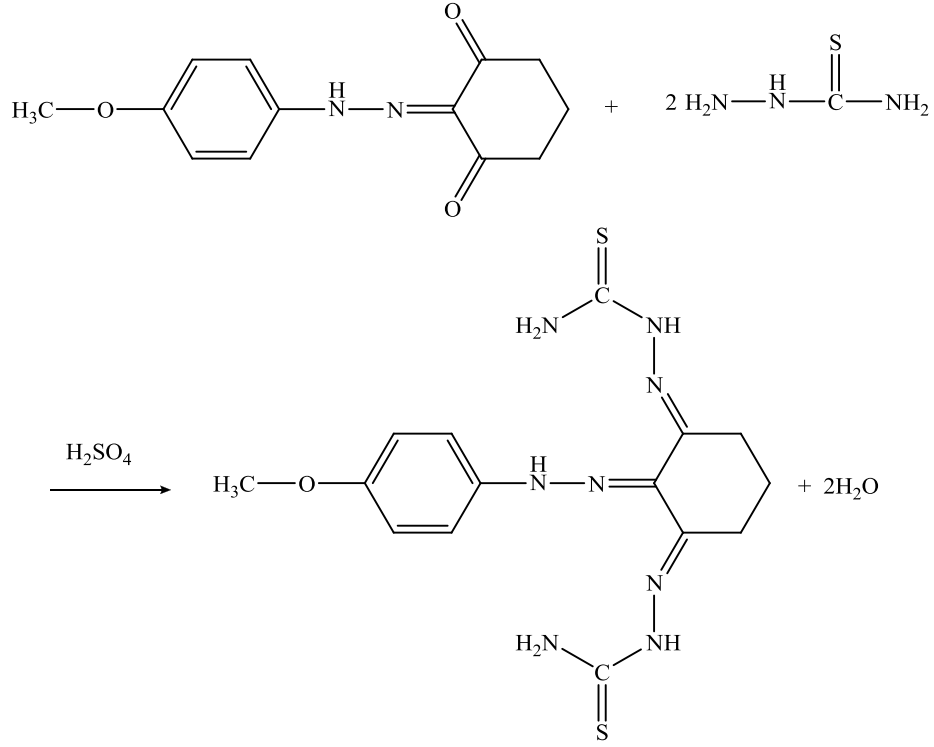
Tiyosemikarbazit Alfa Aesar firmasından, metal tuzları $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Merck firmasından sağlanmıştır. Kullanılan çözücüler; Etil Alkol (Alfa Aesar), DMSO (Merck), DMF (Sigma-Aldrich), Sülfürik Asit % 98 (Sigma-Aldrich) çözücülerini saflaştırılma yapılmadan kullanılmıştır.

3.2. Ligand ve Komplekslerin Sentezi

3.2.1. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^1)

Ligandının Sentezi

0.91 g (0.01 mol) tiyosemikarbazit 2 ağızlı 500 ml'lik bir reaksiyon balonunda 100 ml etanol içerisinde karıştırıcı üzerinde ısıtılarak çözüldü. 1.23 g (0.005 mol) 2-(2-(4-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bir beher içerisinde 15 ml etanol çözücüsünde ısıtılarak çözüldükten sonra tiyosemikarbazit çözeltisinin üzerine yavaş yavaş eklendi. Yarım saat sonra pH = 3.5-4 olarak ayarlamak için 3 damla % 98'lik sülfürik asit eklendi. 1-2 dakika sonra kiremit rengi katı oluştuğu gözlemlendi. 2 saat reflaks edildikten sonra, ürün süzülde, defalarca sıcak etanolla yıkanarak, önce oda sıcaklığında sonra 50 °C sıcaklığındaki etüvde kurutuldu. Verim: 1.89 g (% 96.31), M_A : 392,5 g/mol, E.N.: 250 °C, renk: kiremit rengi.



Şekil 3.1. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L¹) ligandının sentezi

3.2.2. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L¹) Ligandının CuCl₂.2H₂O ile Kompleksinin Sentezi

0.98 g (2.5 mmol) 2-(2-(4-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L¹) ligandı 2 ağızlı 100 ml'lik bir reaksiyon balonunda 10 ml DMF çözücüsü içerisinde karıştırıcı üzerinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.43 g (2.5 mmol) CuCl₂.2H₂O tuzunun 10 ml etil alkoldeki çözeltisi karıştırıcı üzerinde yavaş yavaş ilave edildi. Zamanla reaksiyon ortamında katı ürün oluştuğu gözlemlendi. Karışım 2 saat reflaks edildikten sonra, ürün su trompunda süzüldü. Kompleks etil alkolde birkaç defa yıkandıktan sonra önce oda sıcaklığında, sonra 50 °C sıcaklığındaki etüvde kurutuldu. Verim: 0.52 g (% 35.22), M_A: 1181 g/mol, E.N.: 230 °C, renk: siyah.

3.2.3. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L¹) Ligandının NiCl₂.6H₂O ile Kompleksinin Sentezi

0.91 g (2.3 mmol) 2-(2-(4-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L¹) ligandı 2 ağızlı 100 ml'lik bir reaksiyon balonunda 10 ml DMF

çözücüsü içerisinde karıştırıcı üzerinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.55 g (2.3 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzunun 10 ml etil alkoldeki çözeltisi karıştırıcı üzerinde yavaş yavaş ilave edildi. Yaklaşık 5 dakika sonra reaksiyon ortamında katı ürün olduğu gözlemlendi. Karışım 2 saat reflaks edildikten sonra, ürün su trompunda süzüldü. Kompleks etil alkolde birkaç defa yıkandıktan sonra önce oda sıcaklığında, sonra 50 °C sıcaklığındaki etüvde kurutuldu. Verim: 0.94 g (% 75.73), M_A : 1079.4 g/mol, E.N.: >360 °C, renk: koyu kahverengi.

3.2.4. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^1) Ligandının $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile Kompleksinin Sentezi

0.78 g (2 mmol) 2-(2-(4-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandı 2 ağızlı 100 ml'lik bir reaksiyon balonunda 10 ml DMF çözücüsü içerisinde karıştırıcı üzerinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.48 g (2 mmol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzunun 10 ml etil alkoldeki çözeltisi karıştırıcı üzerinde yavaş yavaş ilave edildi. İlk eklendiği zaman koyu kahverengi katı olduğu gözlemlendi. Ancak başta oluşan bu katı zamanla çözündü. Karışım 4 saat reflaks edildikten sonra behere alınarak 10 ml kalıncaya kadar buharlaştırıldı ve oda sıcaklığında dinlenmeye bırakıldı. Elde edilen kompleks çökeltisi etil alkol ile birkaç defa yıkanarak, önce oda sıcaklığında, sonra 50 °C sıcaklığındaki etüvde kurutuldu. Verim: 0.44 g (% 36.42), M_A : 604 g/mol, E.N.: 218 °C, renk: siyah.

3.2.5. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^1) Ligandının $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ile Kompleksinin Sentezi

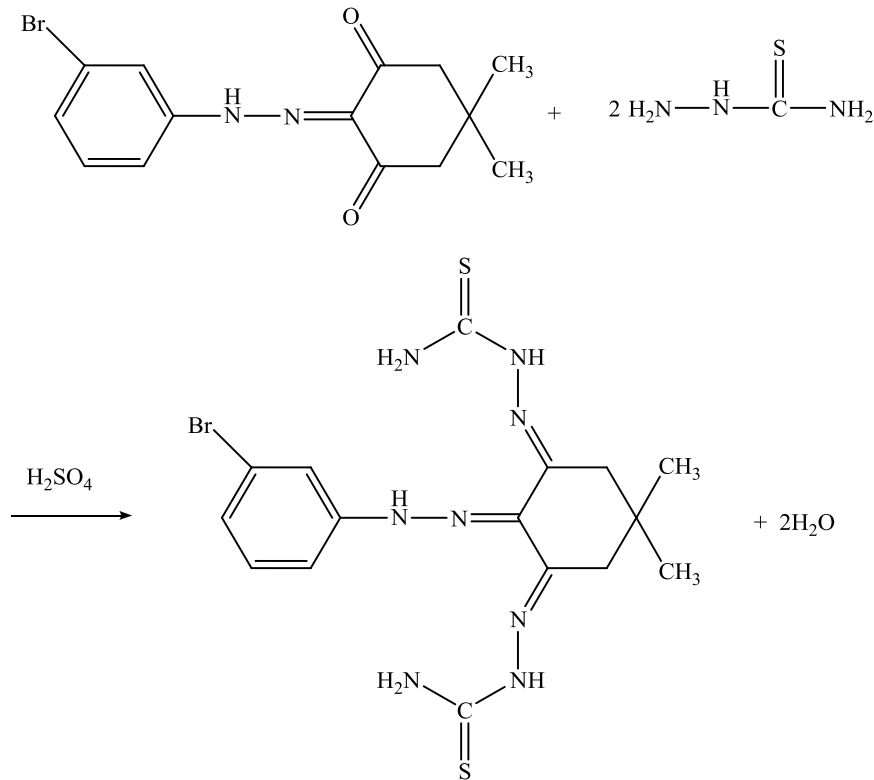
0.78 g (2 mmol) 2-(2-(4-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandı, 2 ağızlı 100 ml'lik bir reaksiyon balonunda 10 ml DMF çözücüsü içerisinde karıştırıcı üzerinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.40 g (2 mmol) $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzunun 10 ml etil alkoldeki çözeltisi karıştırıcı üzerinde yavaş yavaş ilave edildi. 5-10 dakika içinde kahverengi katı olduğu gözlemlendi. Bu katı zamanla çözündü. Karışım 4 saat reflaks edildikten sonra behere alınarak 5 ml kalıncaya kadar buharlaştırıldı ve oda sıcaklığında dinlenmeye bırakıldı. Elde edilen kompleks çökeltisi etil

alkol ile birkaç defa yıkanarak, önce oda sıcaklığında, sonra 50 °C sıcaklığındaki etüvde kurutuldu. Verim: 0.48 g (% 43.28), M_A : 1109 g/mol, E.N.: 232 °C, renk: koyu kahverengi.

3.2.6. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion

Bis(tiyosemikarbazon) (L^2) Ligandının Sentezi

0.91 g (0.01 mol) tiyosemikarbazit 2 ağızlı 500 ml'lik bir reaksiyon balonunda 100 ml etanol içerisinde karıştırıcı üzerinde ısıtılarak çözüldü. 1.62 g (0.005 mol) 2-(2-(3-bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bir beher içerisinde 10 ml etanol çözücüsünde ısıtılarak çözüldükten sonra tiyosemikarbazit çözeltisinin üzerine yavaş yavaş eklendi. Yarım saat sonra pH = 3.5-4 olarak ayarlamak için 3 damla % 98'lik sülfürik asit eklendi. Yaklaşık 25 dakika sonra koyu sarı renkli katı oluştuğu gözlemlendi. 2 saat reflaks edildikten sonra, ürün süzüldü, defalarca etanolle yıkandı, önce oda sıcaklığında sonra 50 °C sıcaklığındaki etüvde kurutuldu. Verim: 2.21 g (% 94.16), M_A : 469,4 g/mol, E.N.: 283 °C, renk: koyu sarı.



Şekil 3.2. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının sentezi

3.2.7. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion

Bis(tiyosemikarbazon) (L^2) Ligandının $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ile Kompleksinin Sentezi

0.94 g (2 mmol) 2-(2-(3-bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandı, 2 ağızlı 100 ml'lik bir reaksiyon balonunda 5 ml DMF çözücüsü içerisinde karıştırıcı üzerinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.34 g (2 mmol) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ tuzunun 10 ml etil alkoldeki çözeltisi karıştırıcı üzerinde yavaş yavaş ilave edildi. 5-10 dakika içinde koyu sarı-yeşilimsi katı oluştuğu gözlemlendi. Karışım 5 saat reflaks edildikten sonra, ürün su trompunda süzüldü. Kompleks etil alkolde birkaç defa yıkandıktan sonra önce oda sıcaklığında, sonra 50 °C sıcaklığındaki etüvde kurutuldu. Verim: 0.50 g (% 38.00), M_A : 657,9 g/mol, E.N.: 270 °C, renk: açık küf yeşili.

3.2.8. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion

Bis(tiyosemikarbazon) (L^2) Ligandının $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ile Kompleksinin Sentezi

0.94 g (2 mmol) 2-(2-(3-bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandı, 2 ağızlı 100 ml'lik bir reaksiyon balonunda 5 ml DMF çözücüsü içerisinde karıştırıcı üzerinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.95 g (4 mmol) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ tuzunun 10 ml etil alkoldeki çözeltisi karıştırıcı üzerinde yavaş yavaş ilave edildi. İlk eklendiği zaman koyu kahverengi katı oluştuğu gözlemlendi. Ancak başta oluşan bu katı zamanla çözüldü. Karışım 4 saat reflaks edildikten sonra ısıtıcı kapatılıp karıştırıcı üzerinde soğumaya bırakıldı. Zamanla tekrar katı oluştu. Oluşan bu katı su trompunda süzüldü, etil alkolde birkaç defa yıkandıktan sonra önce oda sıcaklığında, sonra 50 °C sıcaklığındaki etüvde kurutuldu. Verim: 0.68 g (% 43.43), M_A : 782.8 g/mol, E.N.: 290 °C, renk: kızılımsı koyu kahverengi.

3.2.9. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis

(tiyosemikarbazon) (L^2) Ligandının $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ile Kompleksinin Sentezi

0.94 g (2 mmol) 2-(2-(3-bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandı, 2 ağızlı 100 ml'lik bir reaksiyon balonunda 5 ml DMF çözücüsü içerisinde karıştırıcı üzerinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.48 g (2 mmol) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ tuzunun 10 ml etil alkoldeki çözeltisi karıştırıcı üzerinde yavaş yavaş

ilave edildi. İlk eklendiği zaman koyu yeşil-kahverengimsi katı gözlemlendi. Ancak başta oluşan bu katı zamanla çözündü. Karışım 4 saat reflaks edildikten sonra behere alınarak 5 ml kalıncaya kadar buharlaştırıldı ve oda sıcaklığında dinlenmeye bırakıldı. Elde edilen kompleks çökeltisi etil alkol ile birkaç defa yıkanarak, önce oda sıcaklığında, sonra 50 °C sıcaklığındaki etüvde kurutuldu. Verim: 0.72 g (% 50.86), M_A : 707.9 g/mol, E.N.: 268 °C, renk: siyah.

3.2.10. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion

Bis(tiyosemikarbazon) (L^2) Ligandının $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$ ile Kompleksinin Sentezi

0.94 g (2 mmol) 2-(2-(3-bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandı, 2 ağızlı 100 ml'lik bir reaksiyon balonunda 5 ml DMF çözücüsü içerisinde karıştırıcı üzerinde ısıtılarak çözöldü. Bu çözelti üzerine 0.17 g (1 mmol) $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$ tuzunun 5 ml etil alkoldeki çözeltisi karıştırıcı üzerinde yavaş yavaş ilave edildi. Karışım 4 saat reflaks edildikten sonra behere alınarak 5 ml kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Çözelti soğutulularak 50 ml'lik saf suya damla damla ilave edilerek çöktüröldü. Oluşan çökelek süzgeç kağıdında süzöldü, su ve etil alkol ile birkaç defa yıkanarak, önce oda sıcaklığında, sonra 50 °C sıcaklığındaki etüvde kurutuldu. Verim: 0.92 g (% 78.89), M_A : 1166.2 g/mol, E.N.: 214 °C, renk: taba rengi.

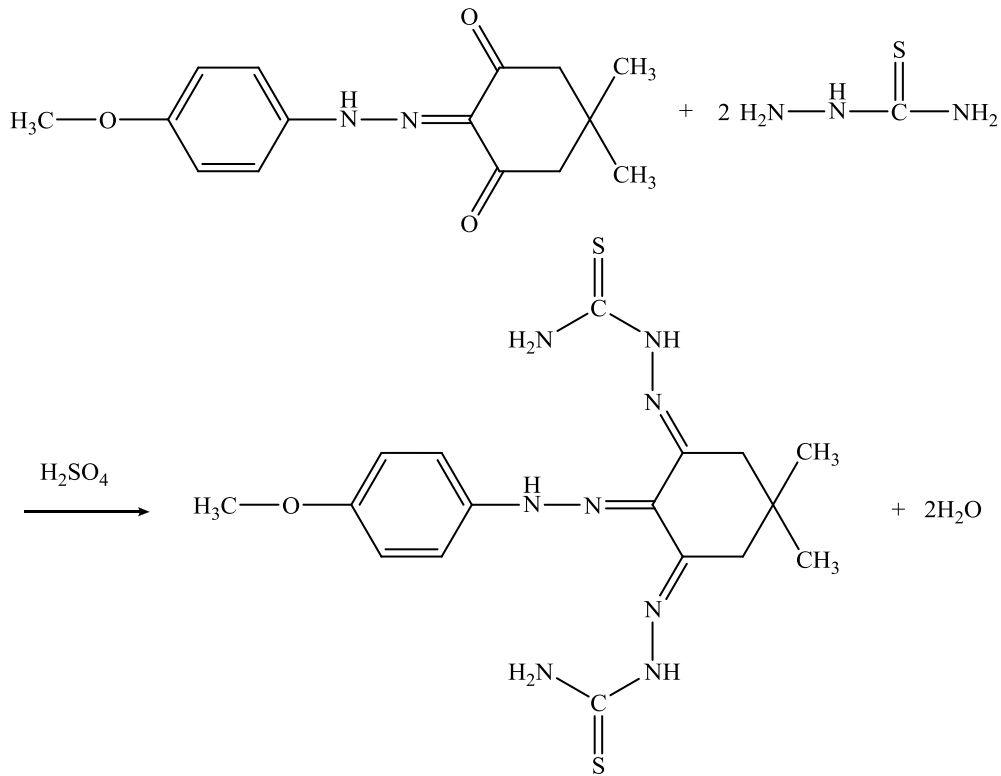
3.2.11. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion

Bis(tiyosemikarbazon) (L^2) Ligandının $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ile Kompleksinin Sentezi

0.94 g (2 mmol) 2-(2-(3-bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandı, 2 ağızlı 100 ml'lik bir reaksiyon balonunda 5 ml DMF çözücüsü içerisinde karıştırıcı üzerinde ısıtılarak çözöldü. Bu çözelti üzerine 0.20 g (1 mmol) $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ tuzunun 5 ml etil alkoldeki çözeltisi karıştırıcı üzerinde yavaş yavaş ilave edildi. Karışım 24 saat reflaks edildikten sonra behere alınarak 5 ml kalıncaya kadar buharlaştırıldı ve oda sıcaklığında dinlenmeye bırakıldı. Elde edilen kompleks çökeltisi etil alkol ile birkaç defa yıkanarak, önce oda sıcaklığında, sonra 50 °C sıcaklığındaki etüvde kurutuldu. Verim: 0.44 g (% 34.06), M_A : 1291,8 g/mol, E.N.: 257 °C, renk: koyu kahverengi.

3.2.12. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L³) Ligandının Sentezi

0.91 g (0.01 mol) tiyosemikarbazit 2 ağızlı 500 ml'lik bir reaksiyon balonunda 100 ml etanol içerisinde karıştırıcı üzerinde ısıtılarak çözüldü. 1.37 g (0.005 mol) 2-(2-(4-metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bir beher içerisinde 15 ml etanol çözücüsünde ısıtılarak çözüldü ve tiyosemikarbazit çözeltisinin üzerine yavaş yavaş eklendi. Yarım saat sonra pH = 3.5-4 olarak ayarlamak için 1-2 damla % 98'lik sülfürik asit eklendi. Yaklaşık yarım saat sonra turuncu renkli katı oluştuğu gözlemlendi. 2 saat reflaks edildikten sonra, ürün süzüldü, defalarca sıcak etanolla yıkandı, önce oda sıcaklığında sonra 50 °C sıcaklığındaki etüvde kurutuldu. Verim: 1.95 g (% 92.75), M_A: 420.5 g/mol, E.N.: 266 °C, renk: turuncu.



Şekil 3.3. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L³) ligandının sentezi

3.2.13. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion

Bis(tiyosemikarbazon) (L³) Ligandının CuCl₂.2H₂O ile Kompleksinin Sentezi

0.84 g (2 mmol) 2-(2-(4-metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L³) ligandı, 2 ağızlı 100 ml'lik bir reaksiyon balonunda 5 ml DMF çözücüsü içerisinde karıştırıcı üzerinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.34 g (2 mmol) CuCl₂.2H₂O tuzunun 8 ml etil alkoldeki çözeltisi karıştırıcı üzerinde yavaş yavaş ilave edildi. Karışım 6 saat reflaks edildikten sonra behere alınarak 5 ml kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Çözelti soğutulularak 50 ml'lik saf suya damla damla ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan çökelek süzgeç kağıdında süzüldü, su ve etil alkol ile birkaç defa yıkanarak, önce oda sıcaklığında, sonra 50 °C sıcaklığındaki etüvde kurutuldu. Verim: 0.86 g (% 71.60), M_A: 1201.1 g/mol, E.N.: 239 °C, renk: koyu yeşil.

3.2.14. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion

Bis(tiyosemikarbazon) (L³) Ligandının NiCl₂.6H₂O ile Kompleksinin Sentezi

0.84 g (2 mmol) 2-(2-(4-metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L³) ligandı, 2 ağızlı 100 ml'lik bir reaksiyon balonunda 5 ml DMF çözücüsü içerisinde karıştırıcı üzerinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.95 g (4 mmol) NiCl₂.6H₂O tuzunun 8 ml etil alkoldeki çözeltisi karıştırıcı üzerinde yavaş yavaş ilave edildi. Zamanla koyu kahverengi-kızılımsı katı ürün oluştuğu gözlemlendi. Karışım 3 saat reflaks edildikten sonra, ürün su trompunda süzüldü. Kompleks etil alkolde birkaç defa yıkandıktan sonra önce oda sıcaklığında, sonra 50 °C sıcaklığındaki etüvde kurutuldu. Verim: 0.73 g (% 49.20), M_A: 741.9 g/mol, E.N.: >360 °C, renk: koyu kahverengi.

3.2.15. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion

Bis(tiyosemikarbazon) (L³) Ligandının CoCl₂.6H₂O ile Kompleksinin Sentezi

0.84 g (2 mmol) 2-(2-(4-metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L³) ligandı, 2 ağızlı 100 ml'lik bir reaksiyon balonunda 5 ml DMF çözücüsü içerisinde karıştırıcı üzerinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.48 g (2 mmol) CoCl₂.6H₂O tuzunun 10 ml etil alkoldeki çözeltisi karıştırıcı üzerinde yavaş yavaş ilave edildi. Karışım 3 saat reflaks edildikten sonra behere alınarak 5 ml kalıncaya kadar

buharlaştırıldı. Çözelti soğutularak 50 ml’lik saf suya damla damla ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan çökelek süzgeç kağıdında süzüldü, su ve etil alkol ile birkaç defa yıkanarak, önce oda sıcaklığında, sonra 50 °C sıcaklığındaki etüvde kurutuldu. Verim: 0.87 g (% 66.97), M_A : 1299.1 g/mol, E.N.: >360 °C, renk: siyah.

3.2.16. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion

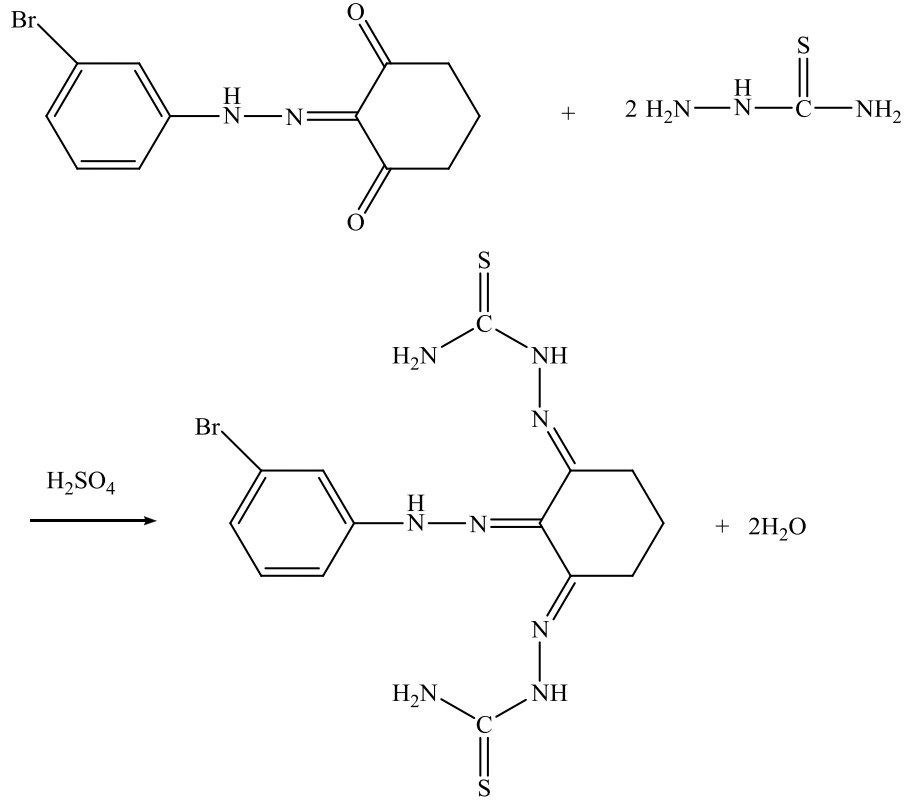
Bis(tiyosemikarbazon) (L^3) Ligandının $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$ ile Kompleksinin Sentezi

0.84 g (2 mmol) 2-(2-(4-metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandı, 2 ağızlı 100 ml’lik bir reaksiyon balonunda 5 ml DMF çözücüsü içerisinde karıştırıcı üzerinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.17 g (1 mmol) $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$ tuzunun 5 ml etil alkoldeki çözeltisi karıştırıcı üzerinde yavaş yavaş ilave edildi. 2-3 dakika sonra koyu turuncu renkte katı ürün oluştuğu gözlemlendi. Karışım 3 saat reflaks edildikten sonra, ürün su trompunda süzüldü. Kompleks etil alkolde birkaç defa yıkandıktan sonra önce oda sıcaklığında, sonra 50 °C sıcaklığındaki etüvde kurutuldu. Verim: 0.91 g (% 81.03), M_A : 1123 g/mol, E.N.: 258 °C, renk: koyu turuncu.

3.2.17. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^4)

Ligandının Sentezi

0.91 g (0.01 mol) tiyosemikarbazit 2 ağızlı 500 ml’lik bir reaksiyon balonunda 100 ml etanol içerisinde karıştırıcı üzerinde ısıtılarak çözüldü. 1.48 g (0.005 mol) 2-(2-(3-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bir beher içerisinde 15 ml etanol çözücüsünde ısıtılarak çözüldükten sonra tiyosemikarbazit çözeltisinin üzerine yavaş yavaş eklendi. Yarım saat sonra pH = 3.5-4 olarak ayarlamak için 1-2 damla % 98’lik sülfürik asit eklendi. 2-3 dakika sonra koyu sarı renkli katı oluştu. 2 saat reflaks edildikten sonra, ürün süzüldü, defalarca etanolla yıkandı, önce oda sıcaklığında sonra 50 °C sıcaklığındaki etüvde kurutuldu. Verim: 2.06 g (% 93.34), M_A : 441.4 g/mol, E.N.: 248 °C, renk: koyu sarı.



Şekil 3.4. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının sentezi

3.2.18. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^4)

Ligandının $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ile Kompleksinin Sentezi

0.88 g (2 mmol) 2-(2-(3-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandı, 2 ağızlı 100 ml'lik bir reaksiyon balonunda 7 ml DMF çözücüsü içerisinde karıştırıcı üzerinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.68 g (4 mmol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzunun 8 ml etil alkoldeki çözeltisi karıştırıcı üzerinde yavaş yavaş ilave edildi. Tuz liganda eklenince koyu kahverengi-yeşilimsi bir katı oluştuğu gözlemlendi. Karışım 4 saat reflaks edildikten sonra, ürün su trompunda süzüldü. Kompleks etil alkolde birkaç defa yıkandıktan sonra önce oda sıcaklığında, sonra 50 °C sıcaklığındaki etüvde kurutuldu. Verim: 0.95 g (% 60.01), M_A : 791.5 g/mol, E.N.: 216 °C, renk: koyu kahverengi.

**3.2.19. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L⁴)
Ligandının NiCl₂.6H₂O ile Kompleksinin Sentezi**

0.88 g (2 mmol) 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L⁴) ligandı, 2 ağızlı 100 ml'lik bir reaksiyon balonunda 7 ml DMF çözücüsü içerisinde karıştırıcı üzerinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.95 g (4 mmol) NiCl₂.6H₂O tuzunun 8 ml etil alkoldeki çözeltisi karıştırıcı üzerinde yavaş yavaş ilave edildi. Zamanla katı ürün oluştuğu gözlemlendi. Karışım 4 saat reflaks edildikten sonra, ürün su trompunda süzüldü. Kompleks etil alkolde birkaç defa yıkandıktan sonra önce oda sıcaklığında, sonra 50 °C sıcaklığındaki etüvde kurutuldu. Verim: 0.53 g (% 33.55), M_A: 789.9 g/mol, E.N.: >360 °C, renk: kahverengi.

**3.2.20. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L⁴)
Ligandının CoCl₂.6H₂O ile Kompleksinin Sentezi**

0.88 g (2 mmol) 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L⁴) ligandı, 2 ağızlı 100 ml'lik bir reaksiyon balonunda 7 ml DMF çözücüsü içerisinde karıştırıcı üzerinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.48 g (2 mmol) CoCl₂.6H₂O tuzunun 10 ml etil alkoldeki çözeltisi karıştırıcı üzerinde yavaş yavaş ilave edildi. 5-10 dakika içinde koyu kahverengi-siyahımsı renkte katı ürün oluştuğu gözlemlendi. Karışım 2 saat reflaks edildikten sonra, ürün su trompunda süzüldü. Kompleks etil alkolde birkaç defa yıkandıktan sonra önce oda sıcaklığında, sonra 50 °C sıcaklığındaki etüvde kurutuldu. Verim: 0.56 g (% 41.21), M_A: 679.5 g/mol, E.N.: >360 °C, renk: siyah.

**3.2.21. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L⁴)
Ligandının ZnCl₂.2H₂O ile Kompleksinin Sentezi**

0.88 g (2 mmol) 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L⁴) ligandı 2 ağızlı 100 ml'lik bir reaksiyon balonunda 7 ml DMF çözücüsü içerisinde karıştırıcı üzerinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.17 g (1 mmol) ZnCl₂.2H₂O tuzunun 5 ml etil alkoldeki çözeltisi karıştırıcı üzerinde yavaş yavaş ilave edildi. Karışım 4 saat reflaks edildikten sonra ısıtıcı kapatılıp karıştırıcı üzerinde soğumaya bırakıldı. Zamanla katı ürün oluştu. Ürün su trompunda süzüldü. Kompleks etil

alkolde birkaç defa yıkandıktan sonra önce oda sıcaklığında, sonra 50 °C sıcaklığındaki etüvde kurutuldu. Verim: 0.34 g (% 30.62), MA: 1110.2 g/mol, E.N.: 254 °C, renk: açık kahverengi.

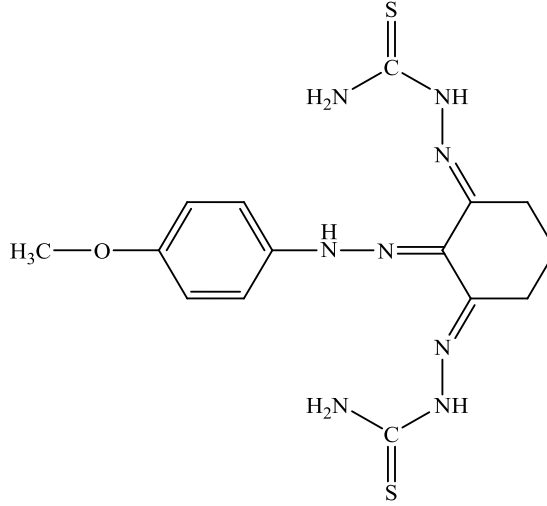
3.2.22. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L⁴) Ligandının MnCl₂.4H₂O ile Kompleksinin Sentezi

0.88 g (2 mmol) 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L⁴) ligandı 2 ağızlı 100 ml'lik bir reaksiyon balonunda 7 ml DMF çözücüsü içerisinde karıştırıcı üzerinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.20 g (1 mmol) MnCl₂.4H₂O tuzunun 5 ml etil alkoldeki çözeltisi karıştırıcı üzerinde yavaş yavaş ilave edildi. Karışım 6 saat reflaks edildikten sonra behere alınarak 5 ml kalıncaya kadar buharlaştırıldı ve oda sıcaklığında dinlenmeye bırakıldı. Elde edilen kompleks çökeltisi su ve etil alkol ile birkaç defa yıkanarak, önce oda sıcaklığında, sonra 50 °C sıcaklığındaki etüvde kurutuldu. Verim: 0.90 g (% 76.80), M_A: 1171.8 g/mol, E.N.: 204 °C, renk: koyu kahverengi.

4. SONUÇLAR

4.1. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L¹)

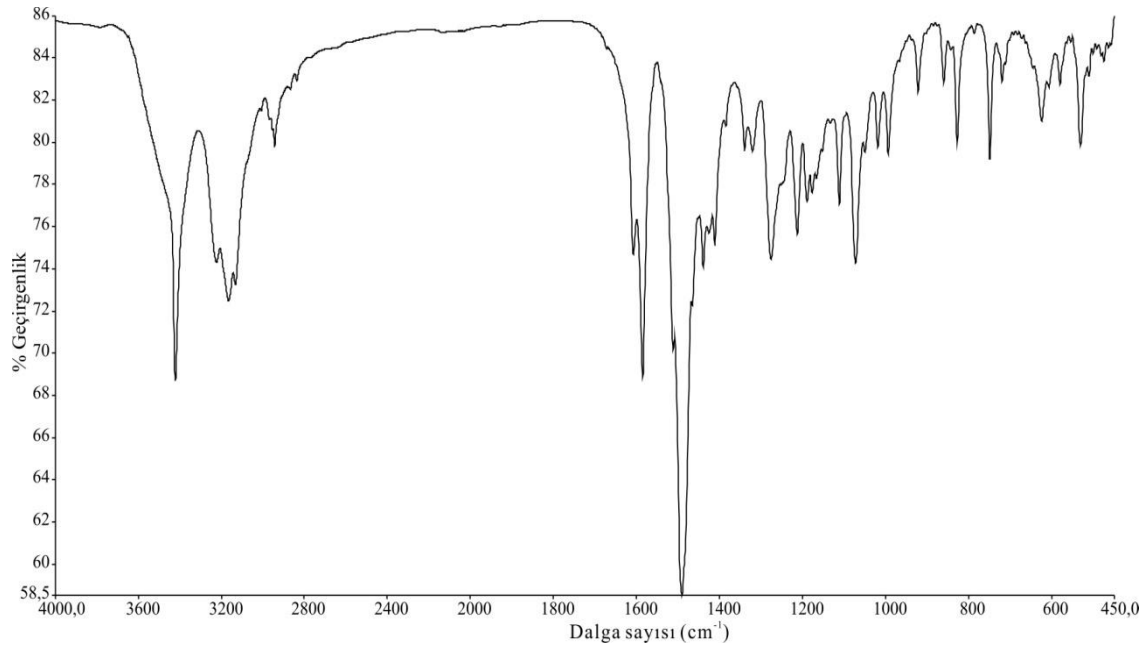
Ligandının Karakterizasyonu



Şekil 4.1. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L¹) ligandının yapısı

Tablo 4.1. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L¹) ligandının elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	45,86	5,10	28,54	16,31
Deneyisel	46,14	5,65	27,87	16,03

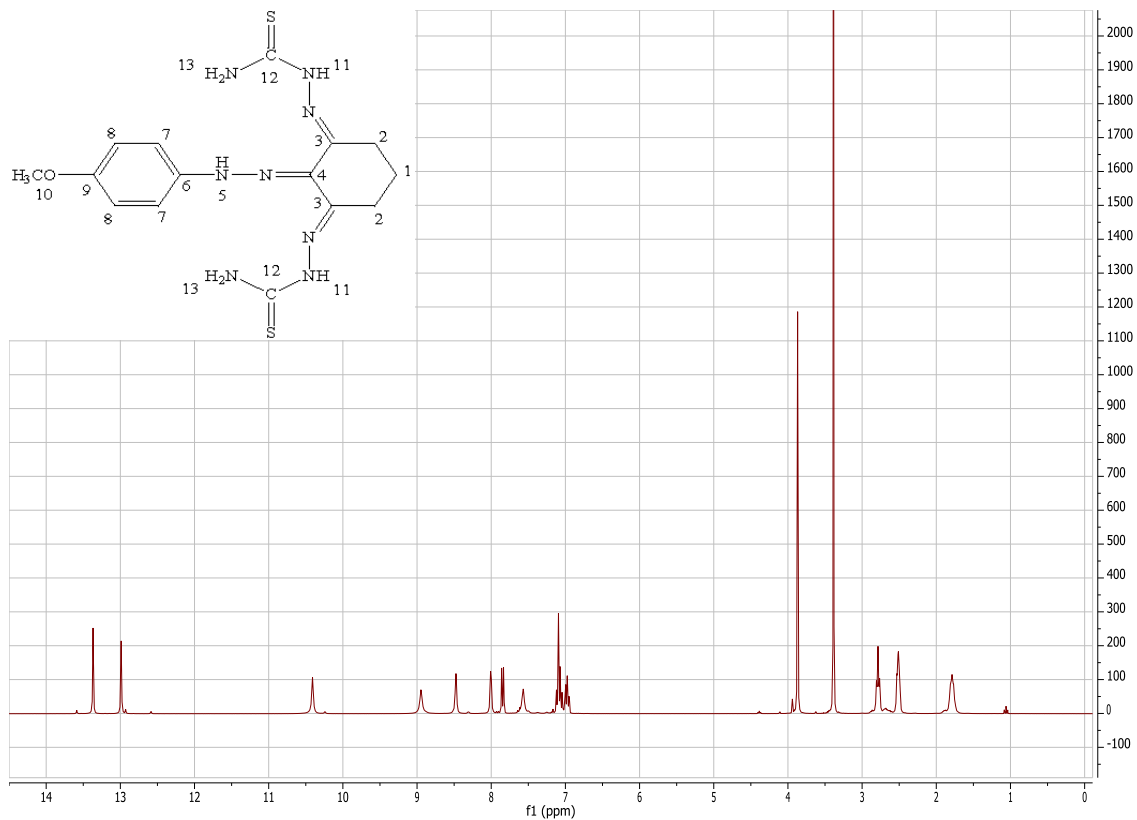


Şekil 4.2. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandının IR spektrumu (KBr)

Tablo 4.2. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandının IR spektrum sonuçları

Fonksiyonel Grup (cm-1)	Titreşim Türü IR Spektrumu (KBr disk)
3422-3224	NH ₂ gerilme titreşimi
3165	N – H gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
3134	N – H gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
2942 – 2836	C-H gerilme titreşimi
1607	C = N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
1585	C = N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1490	*Tiyoamit I titreşimi
1276	*Tiyoamit II titreşimi
1073	*Tiyoamit III titreşimi
1019	N – N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
994	N – N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
749	*Tiyoamit IV titreşimi

*Tiyoamit I, II, III ve IV bantları, $\delta(N-H)$, $\nu(C-N)$, $\nu(C-S)$ ve $\delta(C-H)$ titreşimlerinin karışmasından kaynaklanan bantlardır [54,77]. Tezdeki bütün IR yorumlamalarında bu anlamda kullanılacaktır.



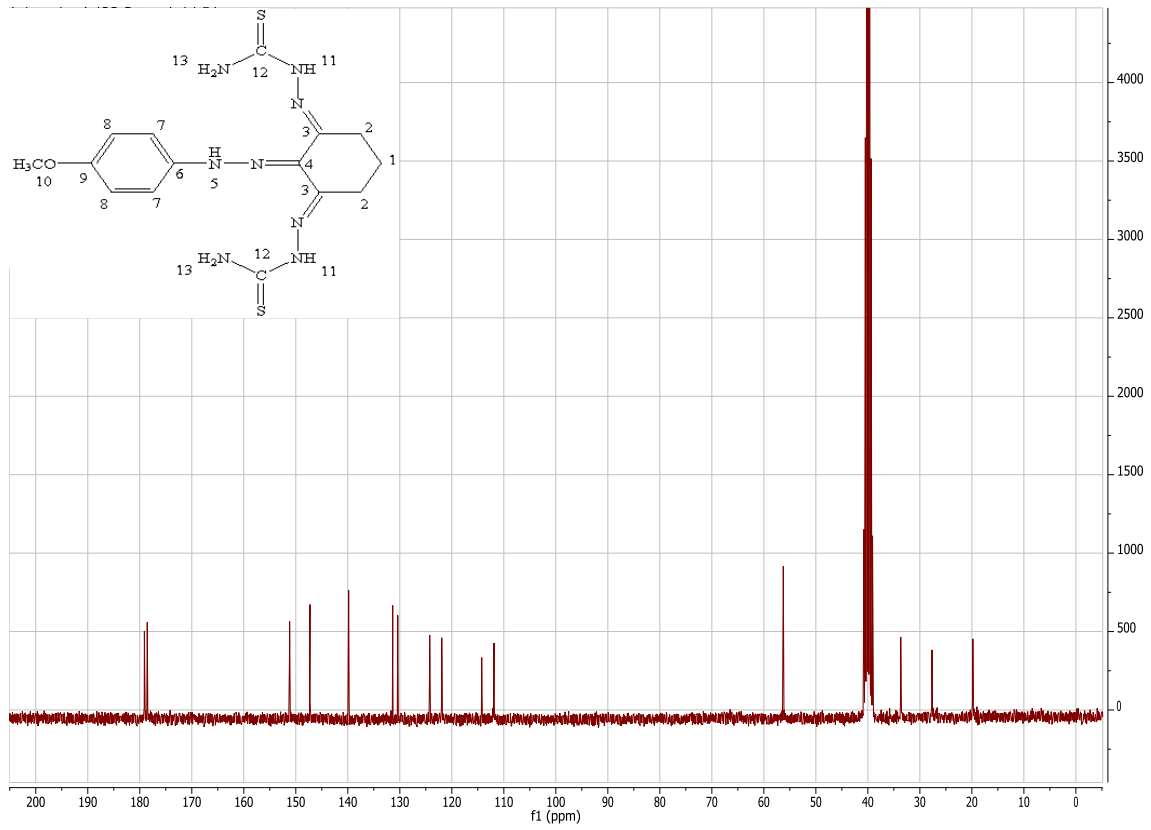
Şekil 4.3. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandının ^1H -NMR spektrumu

Tablo 4.3. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandının ^1H -NMR sonuçları

^1H -NMR (ppm)									
H_1	H_2	H_5	H_7	H_8	H_{10}	H_{11}	H_{13}	H_2O^*	**
1,79 (2H)	2,79 (4H)	10,41	7,83 (2H)	7,04 (2H)	3,87 (3H)	12,99 13,37	7,52-8,0 8,48-8,95	3,38	2,51

* DMSO su kalıntısı

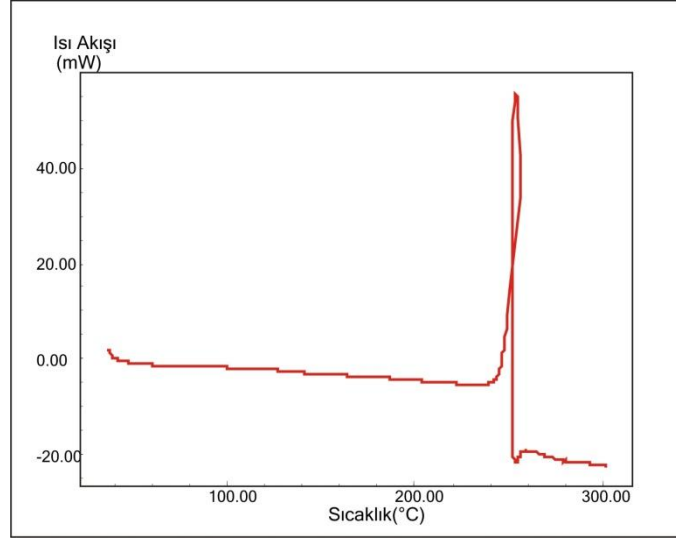
** DMSO proton kalıntısı



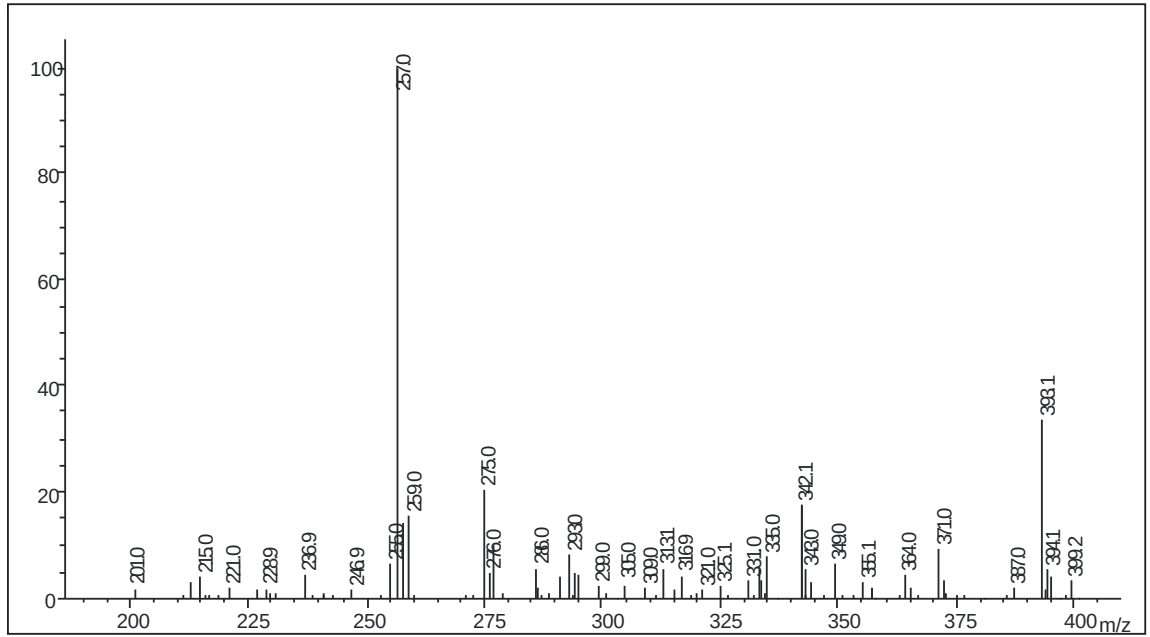
Şekil 4.4. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandının ^{13}C - NMR spektrumu

Tablo 4.4. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandının ^{13}C - NMR sonuçları

^{13}C -NMR (ppm)							
C_1	C_2	C_3	C_4	C_6	C_7	C_8	C_9
19,81	27,67 33,68	139,84 147,39	131,37	130,40	121,94 124,26	111,90 114,26	151,14
C_{10}	C_{12}						
56,27	178,58 179,14						



Şekil 4.5. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandının DSC diyagramı



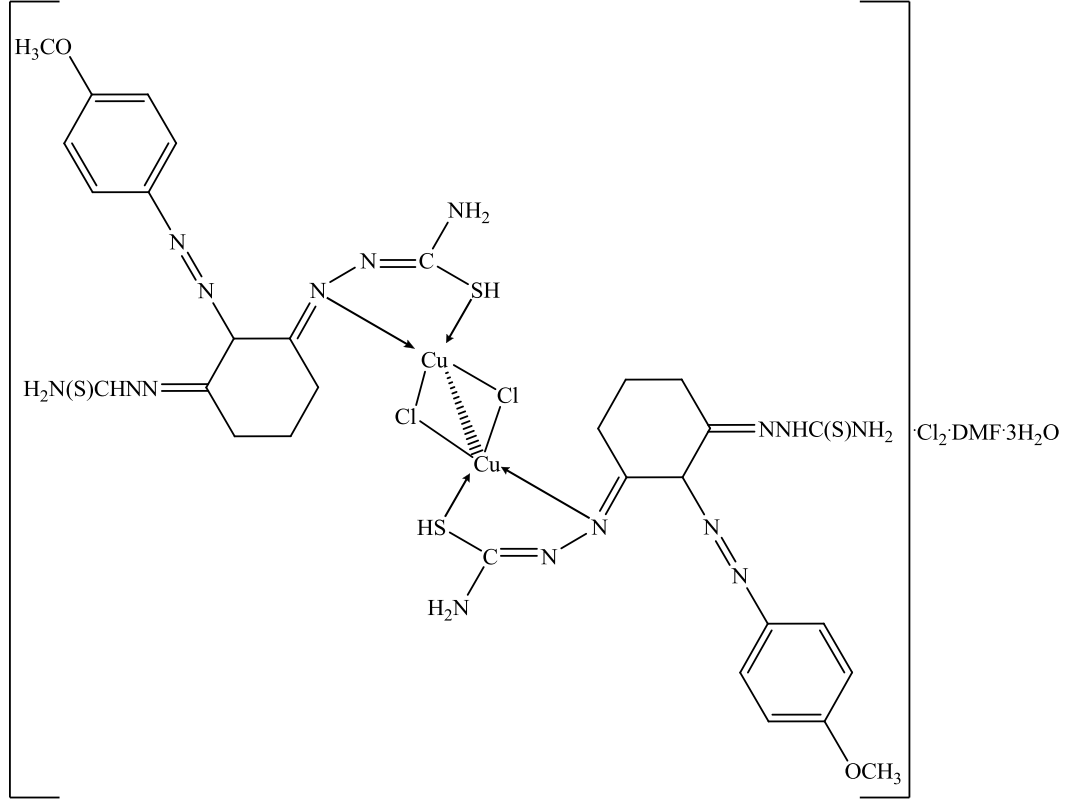
Şekil 4.6. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandının kütle spektrumu

$$M_A = 392,5 \text{ g/mol}$$

$$[M]^+ = 393,1$$

$$[M+1]^+ = 394,1$$

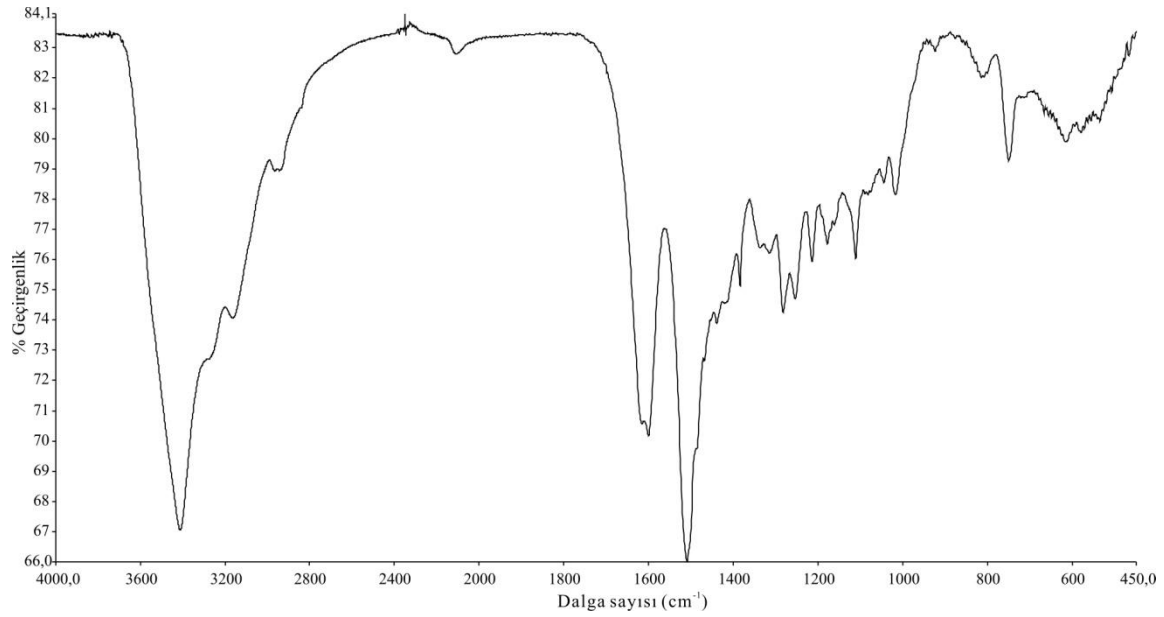
4.2. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L¹) Ligandının Cu(II) Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 4.7. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L¹) ligandının Cu(II) kompleksinin yapısı

Tablo 4.5. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L¹) ligandının Cu(II) kompleksinin elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	33,53	4,49	20,15	10,84
DeneySEL	32,79	4.23	19,65	11.01

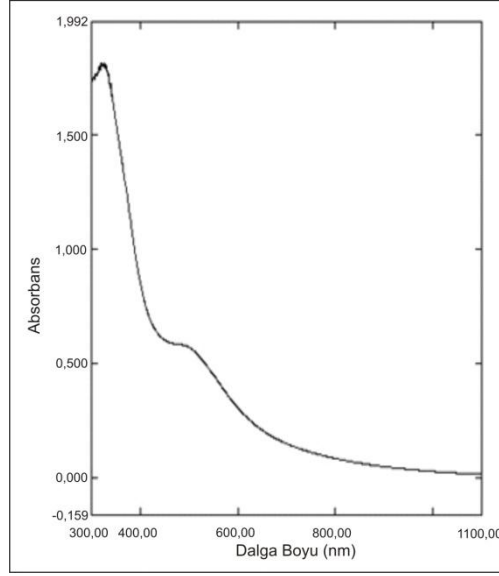


Şekil 4.8. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandının Cu(II) kompleksinin IR spektrumu (KBr)

Tablo 4.6. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandının Cu(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları

Fonksiyonel Grup (cm-1)	Titreşim Türü IR Spektrumu (KBr disk)
3412-3267	NH ₂ gerilme titreşimi
3159	N – H gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
*	N – H gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
2965-2935	C-H gerilme titreşimi
1615, 1600	C = N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
*	C = N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
1508	Tiyoamit I titreşimi
1282	Tiyoamit II titreşimi
1047, 1017	N – N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
*	N – N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
751	Tiyoamit IV titreşimi
615	C – S gerilme titreşimi

* Gözlenmedi



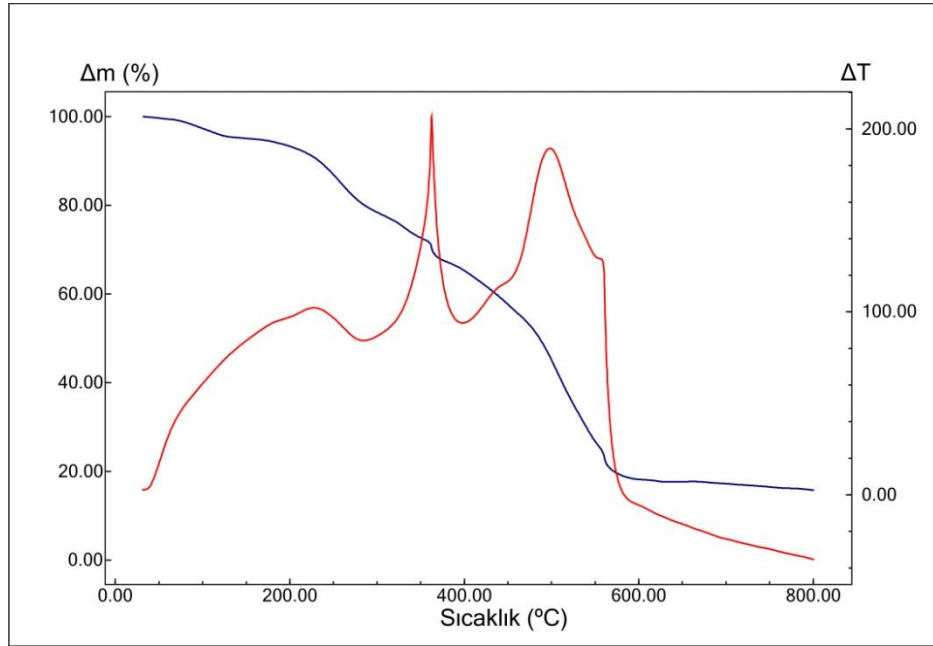
Şekil 4.9. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandının Cu(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis. Spektrum Sonuçları (DMSO, nm):

333 nm : Yük transfer geçişi ($L \rightarrow M$)

477-627 nm: $^2B_{1g} \rightarrow ^2E_g$

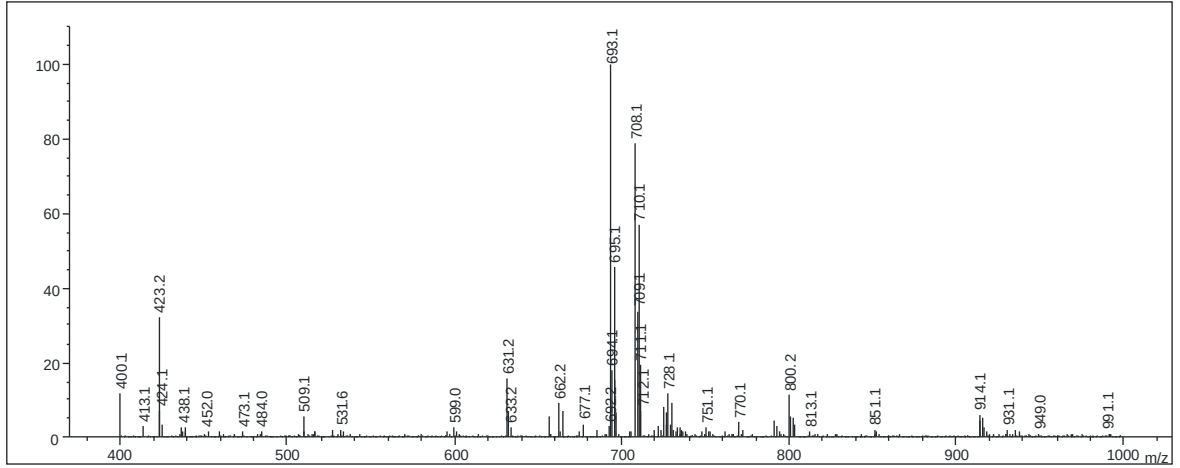
Magnetik Süsseptibilite (μ_{eff}) : 0,86 B.M.



Şekil 4.10. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandının Cu(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi

Tablo 4.7. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandının Cu(II) kompleksinin termogravimetrik analiz sonuçları

Basamaklar	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) DeneySEL (Teorik)	Ayrılan Gruplar
1. Basamak	52-125	4,56 (4,57)	3 H ₂ O (kristal suyu)
2. Basamak	125-268	13,48 (12,19)	1 DMF ve koordinasyon küresinin dışındaki 2 Cl ⁻ iyonu
3. Basamak	268-315	6,09 (6,01)	Koordinasyon küresinin içindeki 2 Cl ⁻ iyonu
4. Basamak	315-358	4,78 (5,25)	2 OCH ₃ grupları
5. Basamak	358-625	54,78 (55,80)	Kalan organik kısım
Termal olarak kararlı kılan (artık) son ürünü			2 CuS



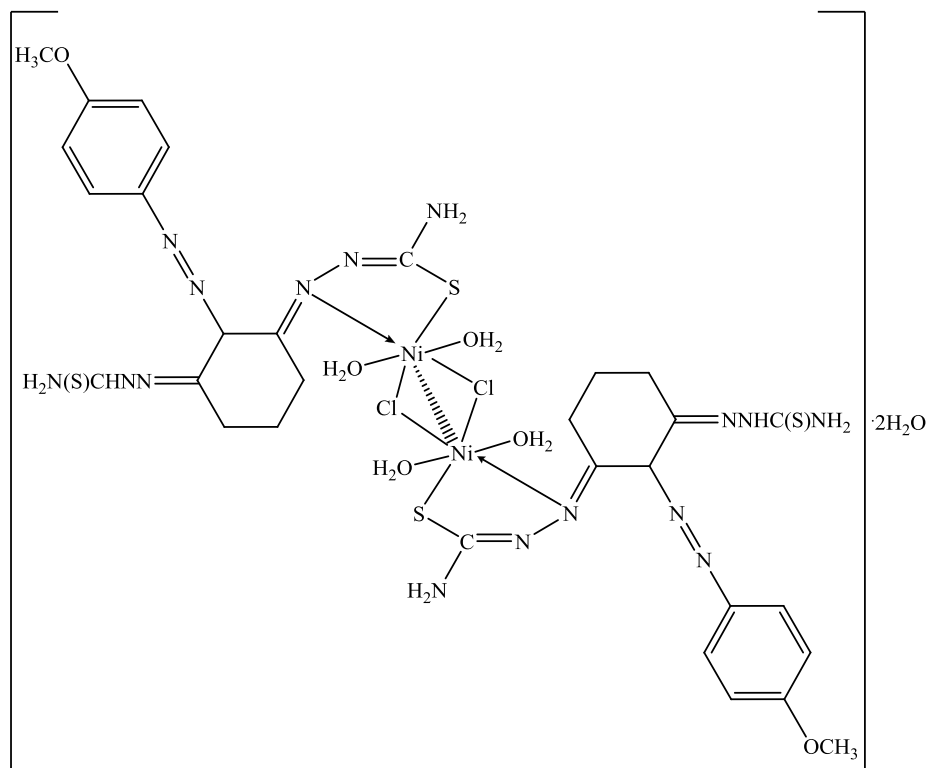
Şekil 4.11. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandının Cu(II) kompleksinin kütle spektrumu

$$M_A = 1181 \text{ g/mol}$$

$$[Cu_2(L^1)_2-(H_2N(S)CHNNH_2)_2]^+ = 800,2$$

$$[Cu_2(L^1)_2-(H_2N(S)CHNNH_2)_2-(C_6H_5-OCH_3)]^+ = 693,1$$

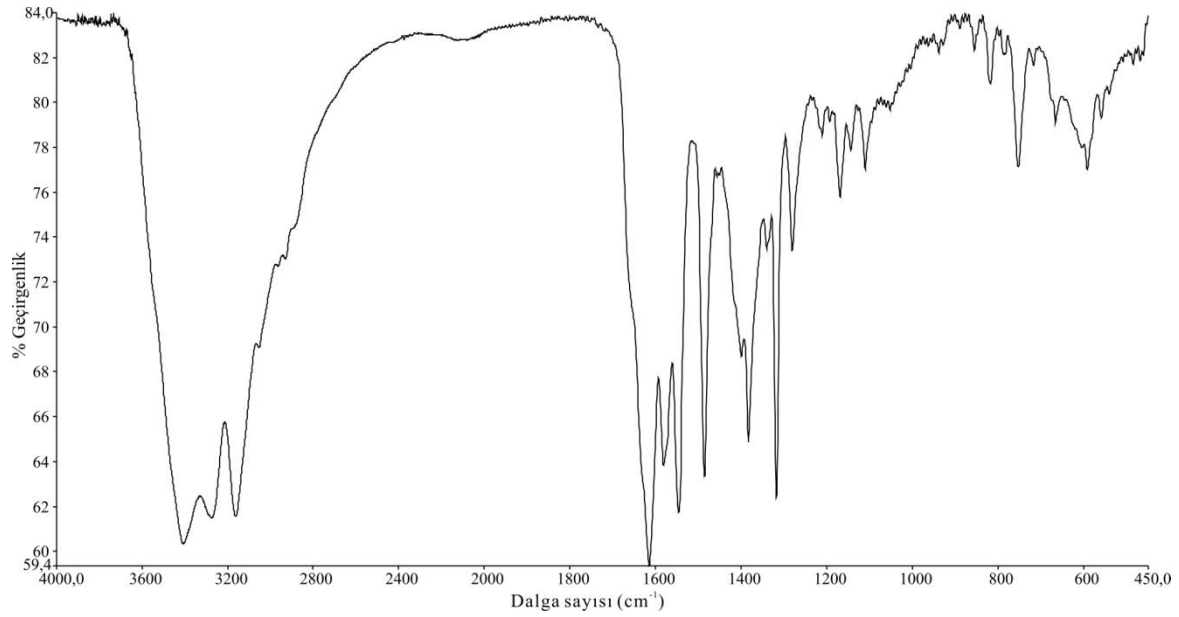
4.3. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L¹) Ligandının Ni(II) Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 4.12. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L¹) ligandının Ni(II) kompleksinin yapısı

Tablo 4.8. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L¹) ligandının Ni(II) kompleksinin elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	33,35	4,63	20,75	11,86
DeneySEL	32,46	4,32	19,56	11,19

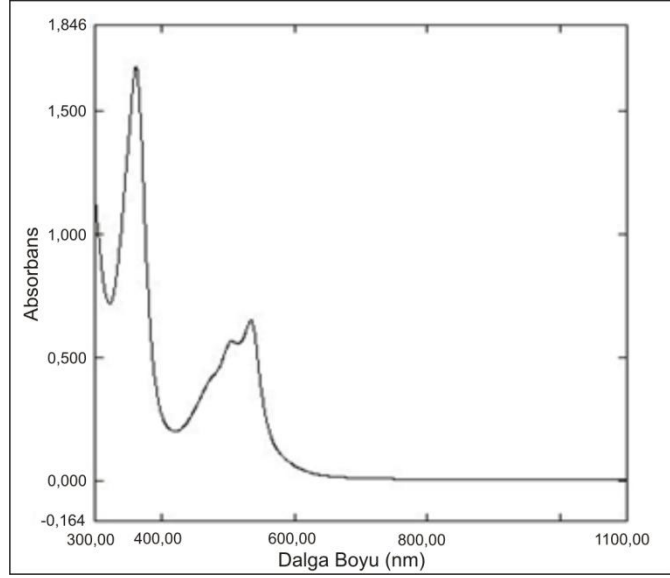


Şekil 4.13. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandının Ni(II) kompleksinin IR spektrumu (KBr)

Tablo 4.9 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandının Ni(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları

Fonksiyonel Grup (cm-1)	Titreşim Türü IR Spektrumu (KBr disk)
3407- 3280	NH ₂ gerilme titreşimi
3162	N – H gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
*	N – H gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
3056-2931	C-H gerilme titreşimi
1615, 1581 ve 1546	C = N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
*	C = N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
1486	Tiyoamit I titreşimi
1280	Tiyoamit II titreşimi
1169	Tiyoamit III titreşimi
1110	N – N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
*	N – N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
753	Tiyoamit IV titreşimi
600	C – S gerilme titreşimi

* Gözlenmedi



Şekil 4.14. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandının Ni(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu

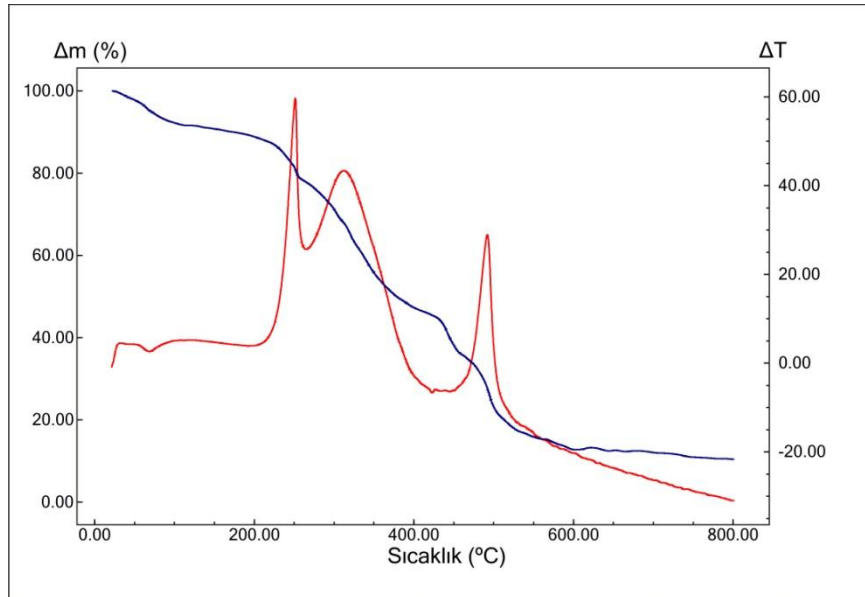
UV-Vis. Spektrum Sonuçları (DMSO, nm):

362 nm : Yük transfer geçişi ($L \rightarrow M$)

500 nm : $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{2g}(P)$ (v_3)

538 nm : $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(F)$ (v_2)

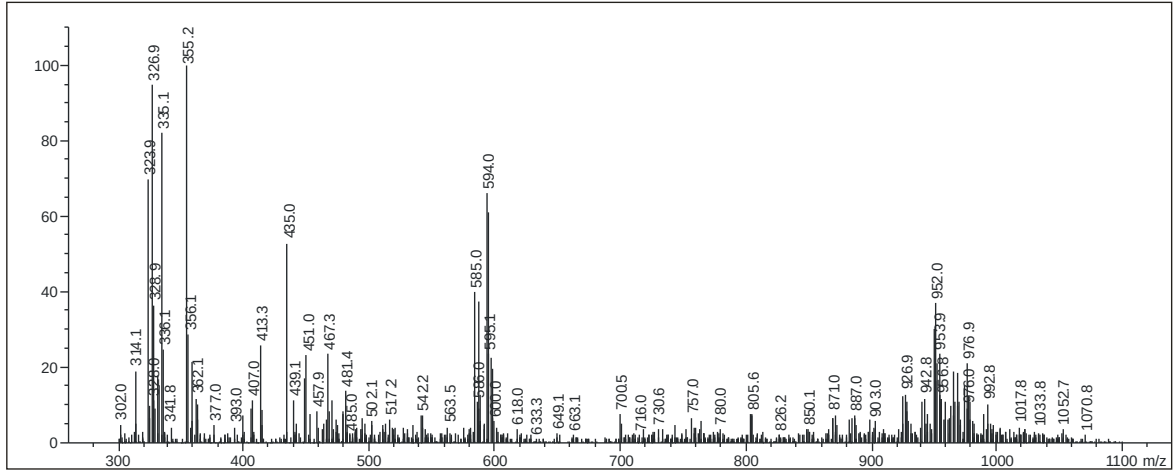
Magnetik Süsseptibilite (μ_{eff}) : 1,34 B.M.



Şekil 4.15. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandının Ni(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi

Tablo 4.10. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandının Ni(II) kompleksinin termogravimetrik analiz sonuçları

Basamaklar	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) DeneySEL (Teorik)	Ayrılan Gruplar
1. Basamak	30-70	3,91 (3,34)	2 H ₂ O (kristal suyu)
2. Basamak	70-250	14,78 (13,25)	4 H ₂ O (koordinasyon suyu), 2 Cl ⁻ iyonu
3. Basamak	250-430	34,35 (36,50)	C ₆ H ₅ -OCH ₃ grupları ile koordinasyona girmeyen tiyosemikarbazon grupları
4. Basamak	430-650	34,78 (36,69)	HNN(C ₆ H ₉)NNCSNH ₂ grupları
Termal olarak kararlı kılan (artık) son ürünü			2NiO



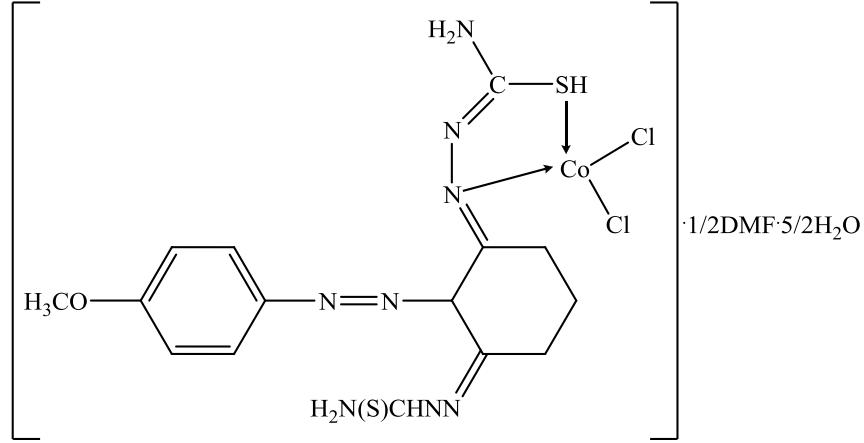
Şekil 4.16. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandının Ni(II) kompleksinin kütle spektrumu

$$M_A = 1079,4 \text{ g/mol}$$

$$[M-1/2H_2O]^+ = 1070,8$$

$$[M-3/2H_2O]^+ = 1052,7$$

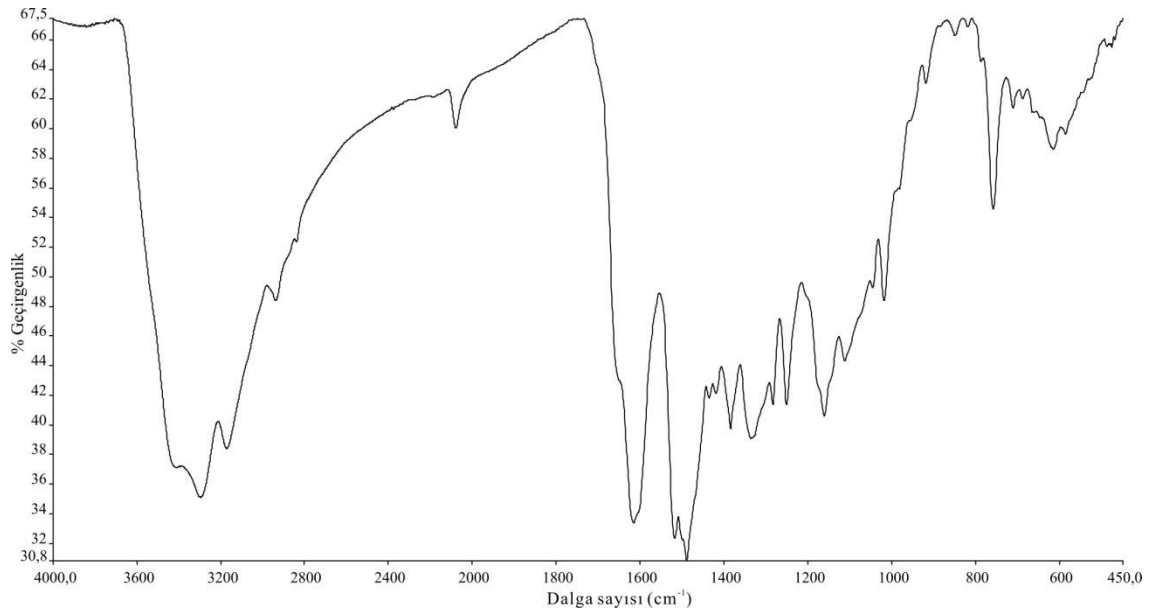
4.4. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L¹) Ligandının Co(II) Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 4.17. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L¹) ligandının Co(II) kompleksinin yapısı

Tablo 4.11. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L¹) ligandının Co(II) kompleksinin elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	32,78	4,72	19,70	10,60
DeneySEL	32,28	3,76	19,92	10,25

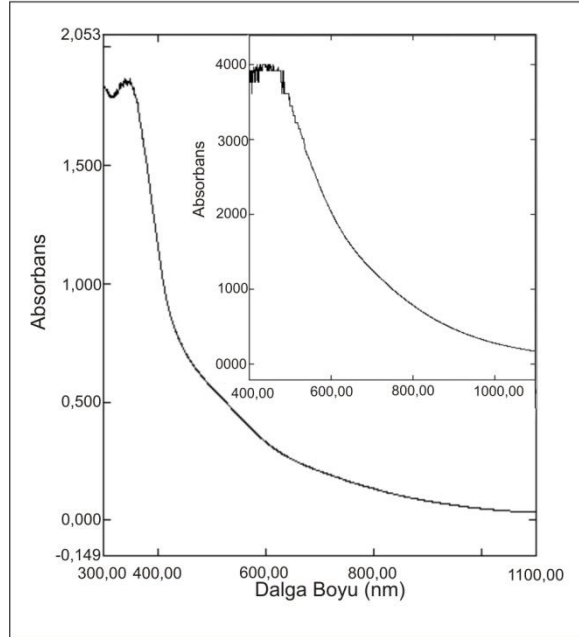


Şekil 4.18. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L¹) ligandının Co(II) kompleksinin IR spektrumu (KBr)

Tablo 4.12. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandının Co(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları

Fonksiyonel Grup (cm ⁻¹)	Titreşim Türü IR Spektrumu (KBr disk)
3418- 3294	NH ₂ gerilme titreşimi
3172	N – H gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
*	N – H gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
2935-2836	C-H gerilme titreşimi
1615, 1516	C = N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
*	C = N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
1489	Tiyoamit I titreşimi
1281	Tiyoamit II titreşimi
1070, 1018	N – N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
*	N – N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
758	Tiyoamit IV titreşimi
615	C – S gerilme titreşimi

* Gözlenmedi



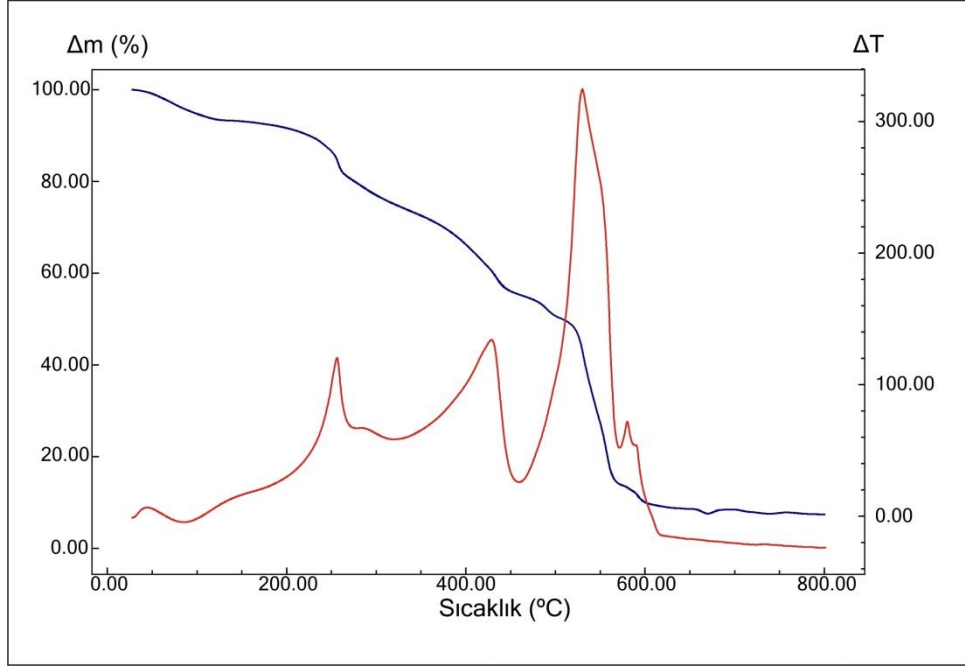
Şekil 4.19. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandının Co(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis. Spektrum Sonuçları (DMSO, nm):

345 nm : Yük transfer geçişi ($L \rightarrow M$)

491-581 nm: $^2A_{1g} \rightarrow ^2E_g$

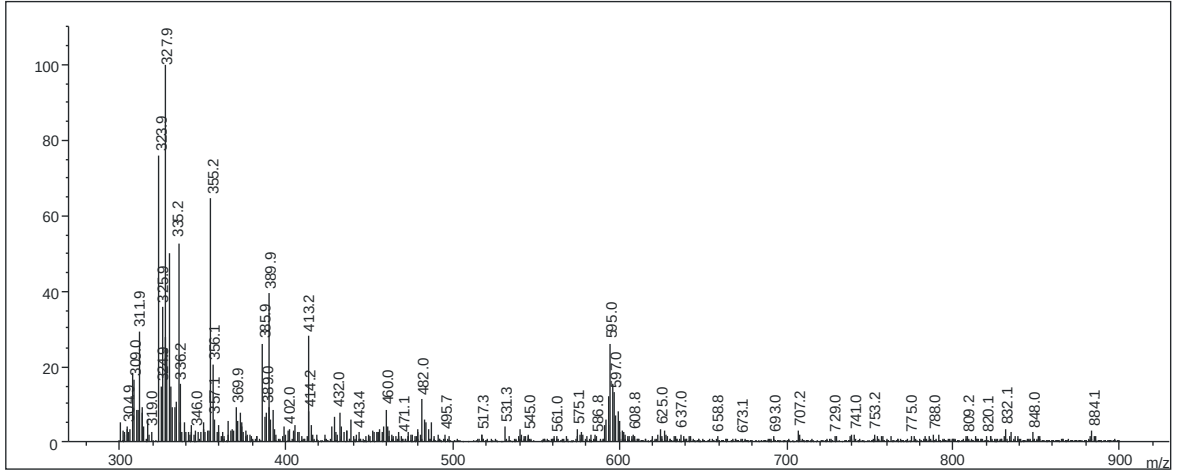
Magnetik Süseptibilite (μ_{eff}) : 1,42 B.M.



Şekil 4.20. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandının Co(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi

Tablo 4.13. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandının Co(II) kompleksinin termogravimetrik analiz sonuçları

Basamaklar	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) Deneyel (Teorik)	Ayrılan Gruplar
1. Basamak	30-118	6,81 (7,45)	2,5 H ₂ O (kristal suyu)
2. Basamak	118-240	6,81 (6,04)	0,5 DMF
3. Basamak	240-444	30,21 (29,64)	2 Cl ⁻ iyonu ve hidrazon grubundaki C ₆ H ₅ -OCH ₃ grubu
4. Basamak	444-495	4,68 (4,64)	N=N grubu
5. Basamak	495-564	35,96 (37,25)	H ₂ NSCHNN(C ₆ H ₈)NNCNH ₂ grubu
6. Basamak	564-597	4,47 (5,46)	SH grubu
Termal olarak kararlı kılan (artık) son ürünü			CoO

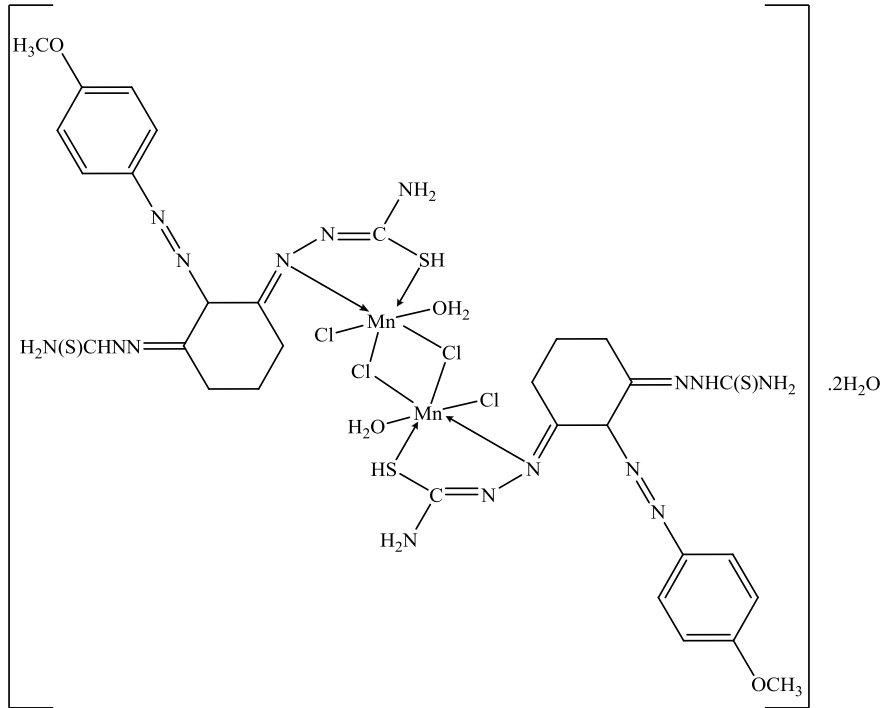


Şekil 4.21. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandının Co(II) kompleksinin kütle spektrumu

$$M_A = 604 \text{ g/mol}$$

$$[M-1/2H_2O]^+ = 595,0$$

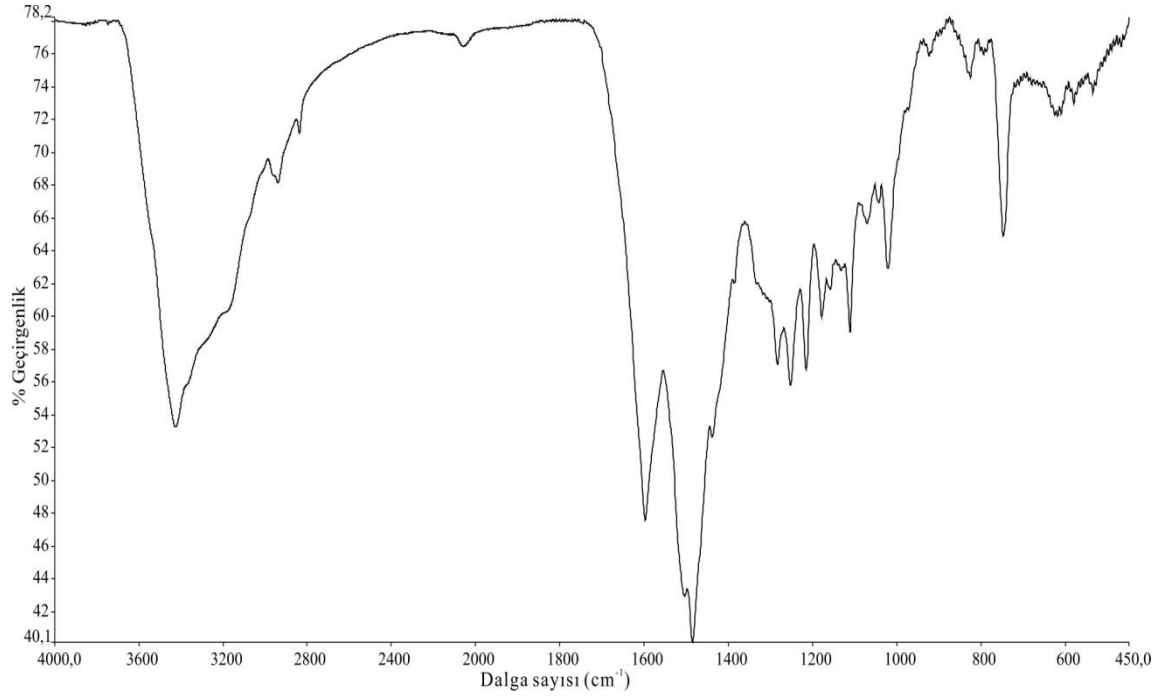
4.5. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^1) Ligandının Mn(II) Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 4.22. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandının Mn(II) kompleksinin yapısı

Tablo 4.14. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandının Mn(II) kompleksinin elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	32,46	4,33	20,20	11,54
DeneySEL	33,39	4,64	20,80	12,40

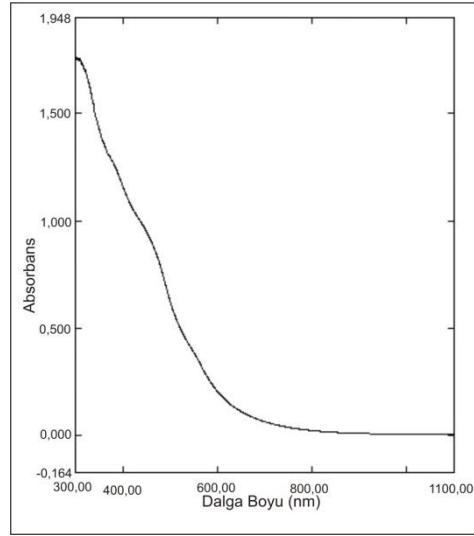


Şekil 4.23. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandının Mn(II) kompleksinin IR spektrumu (KBr)

Tablo 4.15. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandının Mn(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları

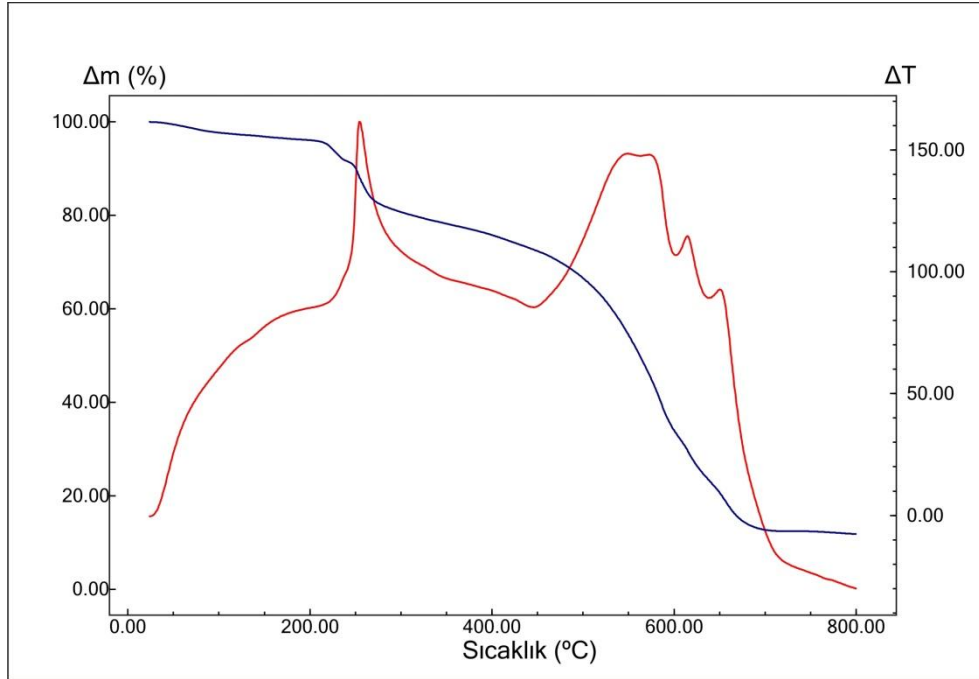
Fonksiyonel Grup (cm ⁻¹)	Titreşim Türü IR Spektrumu (KBr disk)
3425-3362	NH ₂ gerilme titreşimi
3168	N – H gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
*	N – H gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
2961-2836	C-H gerilme titreşimi
1597	C = N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
*	C = N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
1503	N=N gerilme titreşimi
1485	Tiyoamit I titreşimi
1283	Tiyoamit II titreşimi
1078, 1021	N – N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
*	N – N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
748	Tiyoamit IV titreşimi
619	C – S gerilme titreşimi

* Gözlenmedi



Şekil 4.24. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandının Mn(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu

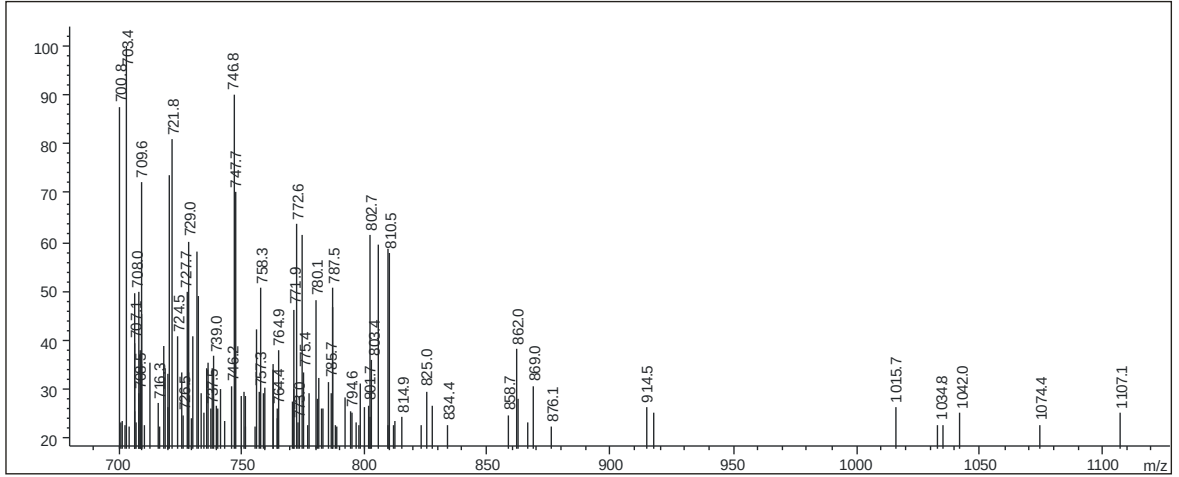
Magnetik Süsseptibilite (μ_{eff}) : 2,22 B.M.



Şekil 4.25. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandının Mn(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi

Tablo 4.16. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandının Mn(II) kompleksinin termogravimetrik analiz sonuçları

Basamaklar	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) DeneySEL (Teorik)	Ayrılan Gruplar
1. Basamak	30-108	3,11 (3,25)	2 H ₂ O (kristal suyu)
2. Basamak	108-267	15,11 (16,05)	2 H ₂ O (koordinasyon suyu) ve 4 Cl ⁻ iyonu
3. Basamak	267-700	69,78 (70,78)	Organik kısım
Termal olarak kararlı kılan (artık) son ürünü			2 MnO

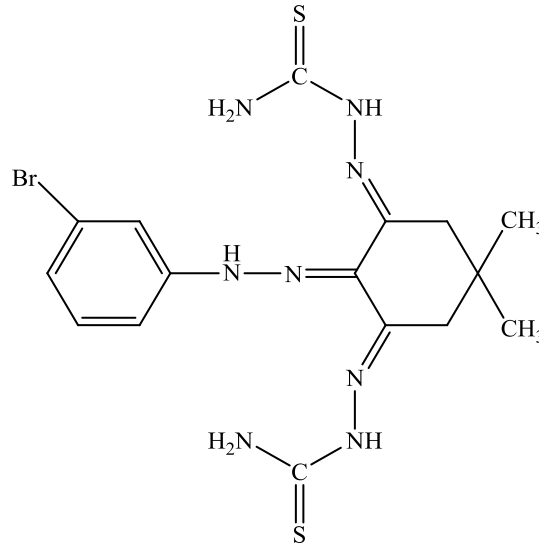


Şekil 4.26. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandının Mn(II) kompleksinin kütle spektrumu

$$M_A = 1109 \text{ g/mol}$$

$$[M-2H]^+ = 1107,1$$

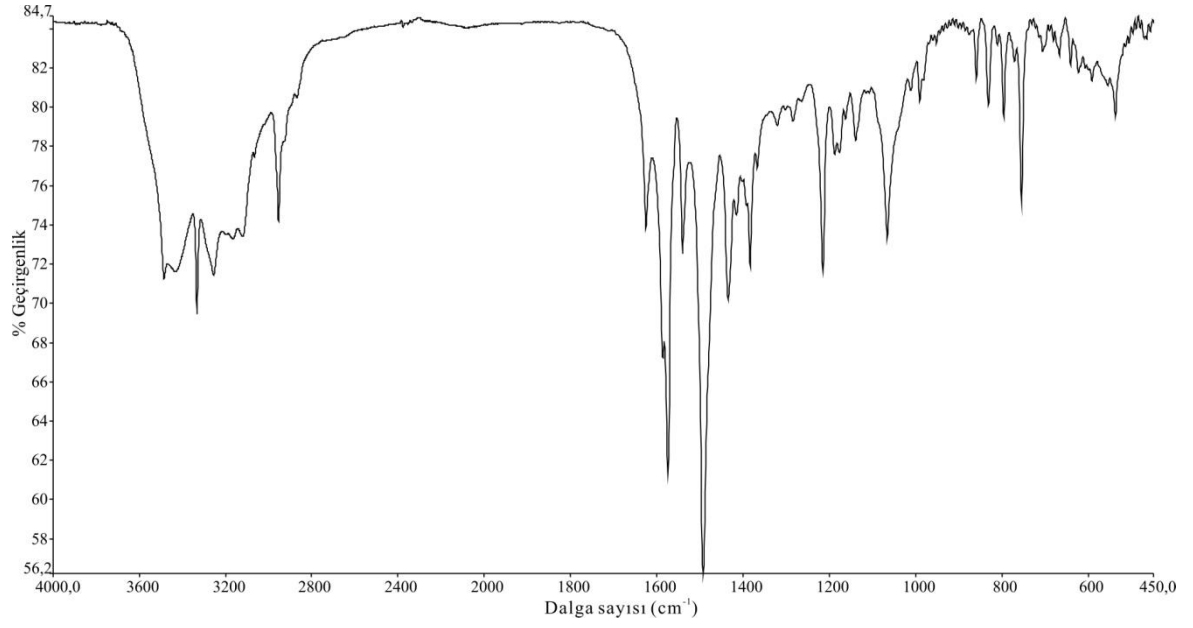
4.6. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^2) Ligandının Karakterizasyonu



Şekil 4.27. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının yapısı

Tablo 4.17. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının elementel analiz sonuçları

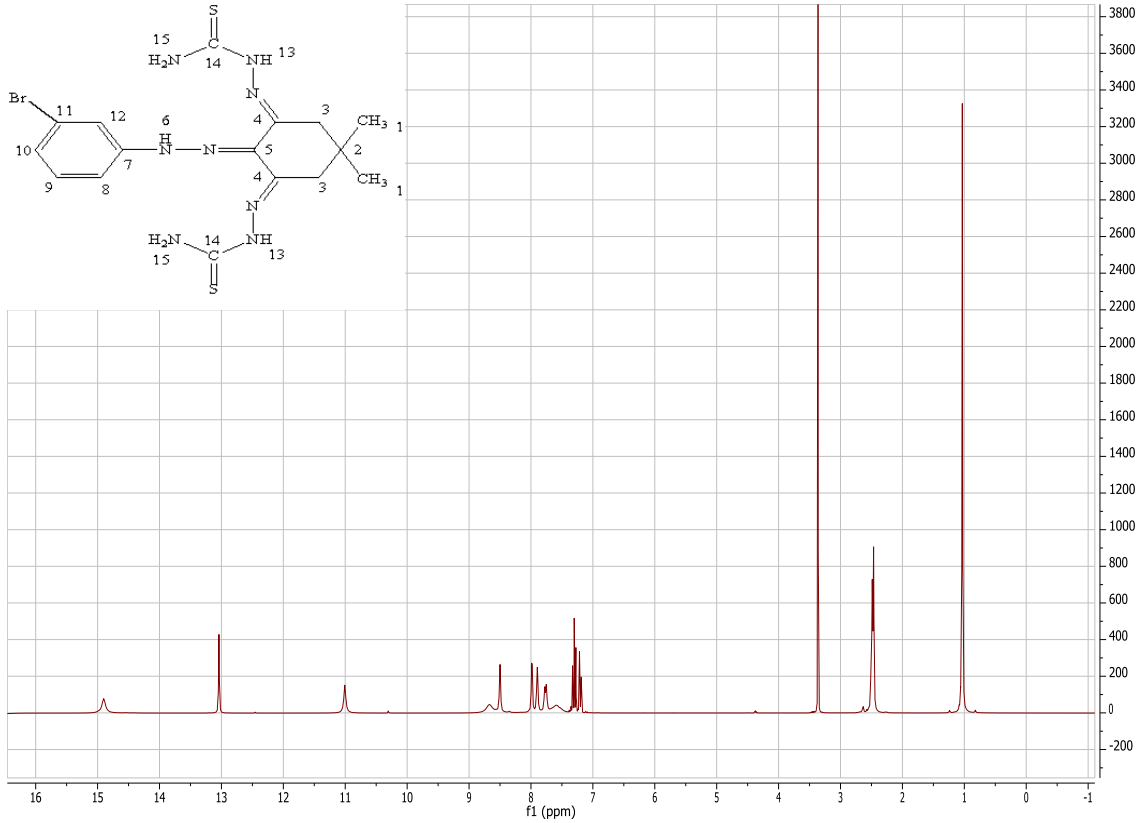
Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	40,90	4,47	23,86	13,63
Deneyisel	41,43	4,86	23,19	13,63



Şekil 4.28. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının IR spektrumu (KBr)

Tablo 4.18. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının IR spektrum sonuçları

Fonksiyonel Grup (cm ⁻¹)	Titreşim Türü IR Spektrumu (KBr disk)
3431-3255	NH ₂ gerilme titreşimi
3164	N – H gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
3121	N – H gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
3065 – 2866	C-H gerilme titreşimi
1625	C = N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
1575	C = N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1492	Tiyoamit I titreşimi
1384	Tiyoamit II titreşimi
1066	Tiyoamit III titreşimi
1013	N – N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
991	N – N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
756	Tiyoamit IV titreşimi

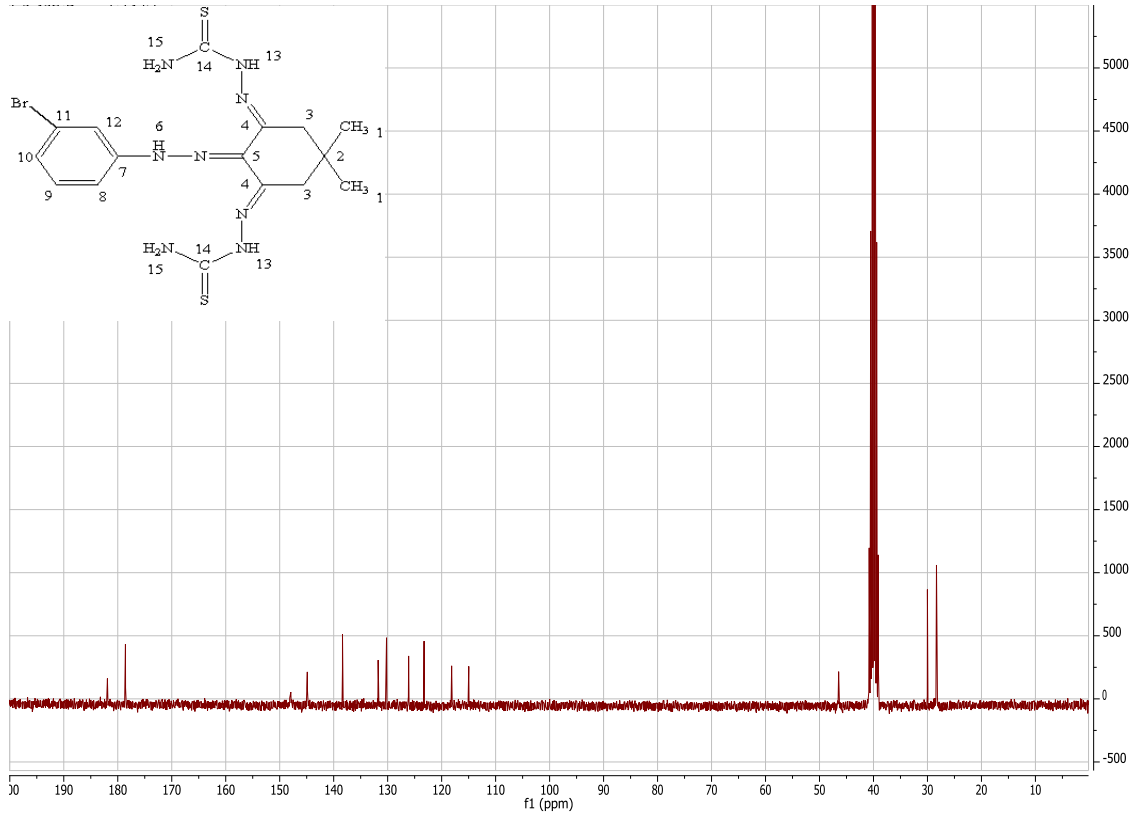


Şekil 4.29. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının ¹H-NMR spektrumu

Tablo 4.19. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L²) ligandının ¹H-NMR sonuçları

¹ H-NMR (ppm)									
H ₁	H ₃	H ₆	H ₈	H ₉	H ₁₀	H ₁₂	H ₁₃	H ₁₅	H ₂ O*
1,06 (6H)	2,51 (4H)	11,00	7,77	7,30	7,75	7,19	13,04 14,90	7,90-7,98 8,50-8,67	3,38

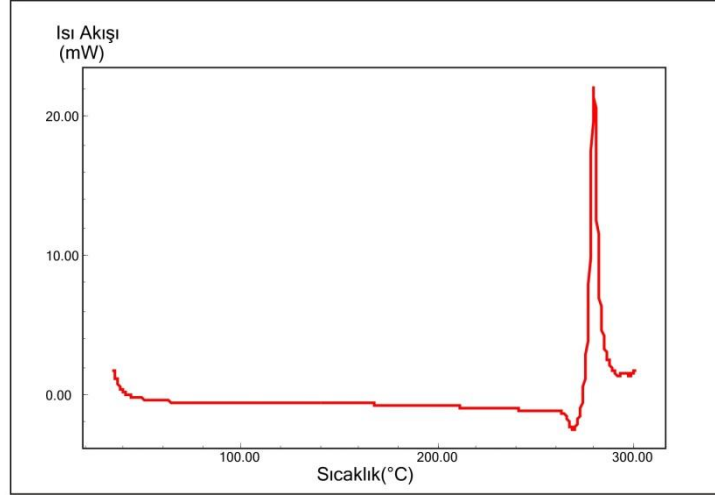
* DMSO su kalıntısı



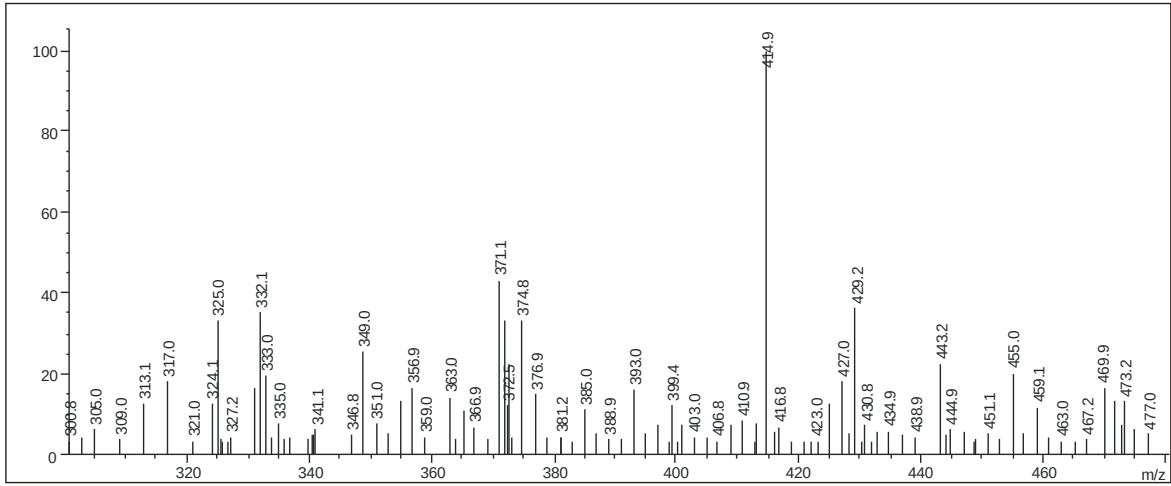
Şekil 4.30. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L²) ligandının ¹³C-NMR spektrumu

Tablo 4.20. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L²) ligandının ¹³C-NMR sonuçları

¹³ C-NMR (ppm)							
C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₇	C ₈	C ₉
28,33	46,46	30,01	144,90	138,38	131,77	114,99	130,22
C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₄				
123,27	126,13	118,16	178,59 181,93				



Şekil 4.31. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının DSC diyagramı



Şekil 4.32. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının kütle spektrumu

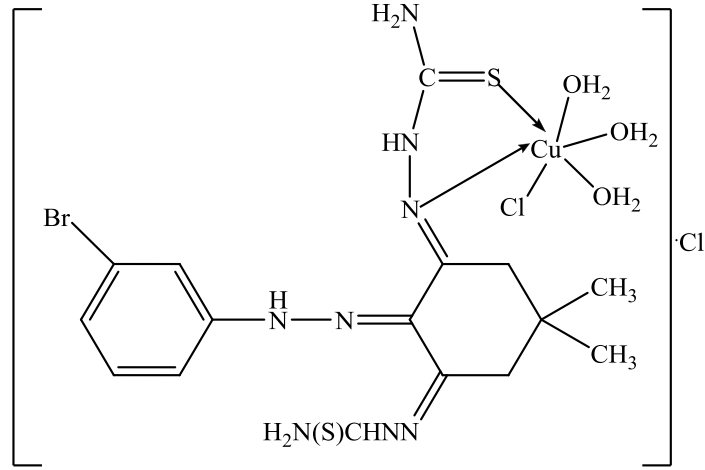
$$M_A = 469,4 \text{ g/mol}$$

$$[M]^+ = 469,9$$

$$[M+4]^+ = 473,2$$

4.7. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion

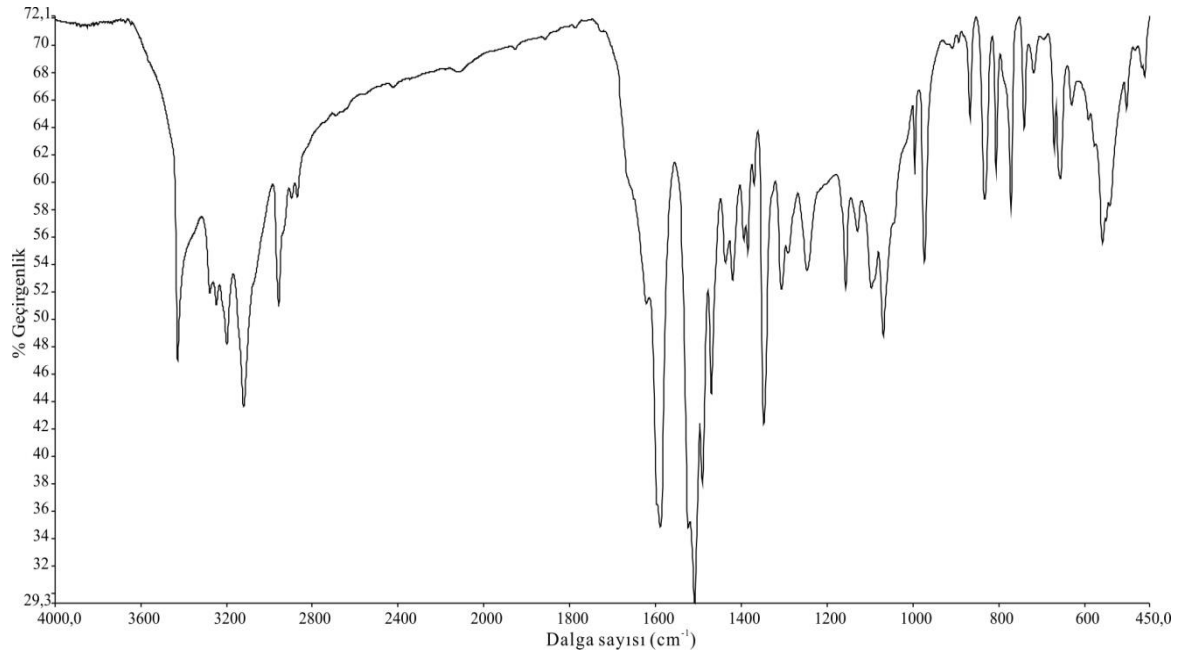
Bis(tiyosemikarbazon) (L^2) Ligandının Cu(II) Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 4.33. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Cu(II) kompleksinin yapısı

Tablo 4.21. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Cu(II) kompleksinin elementel analiz sonuçları

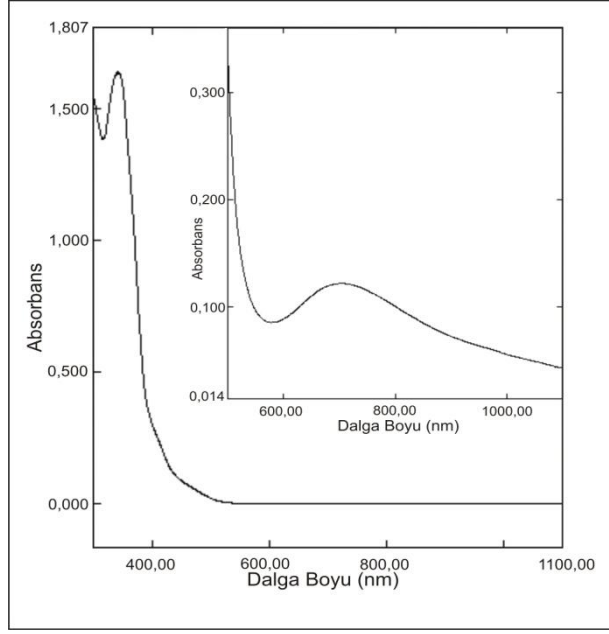
Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	29,18	4,10	17,02	9,73
Deneyisel	30,23	4,03	17,08	8,97



Şekil 4.34. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Cu(II) kompleksinin IR spektrumu (KBr)

Tablo 4.22. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Cu(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları

Fonksiyonel Grup (cm-1)	Titreşim Türü IR Spektrumu (KBr disk)
3428-3246	NH ₂ gerilme titreşimi
3198	N – H gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
3120	N – H gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
2956-2871	C-H gerilme titreşimi
1620	C = N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
1589	C = N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1508, 1491	Tiyoamid I titreşimi
1385, 1348	Tiyoamid II titreşimi
1098, 1070	Tiyoamid III titreşimi
996	N – N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
974	N – N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
772, 742	Tiyoamid IV titreşimi



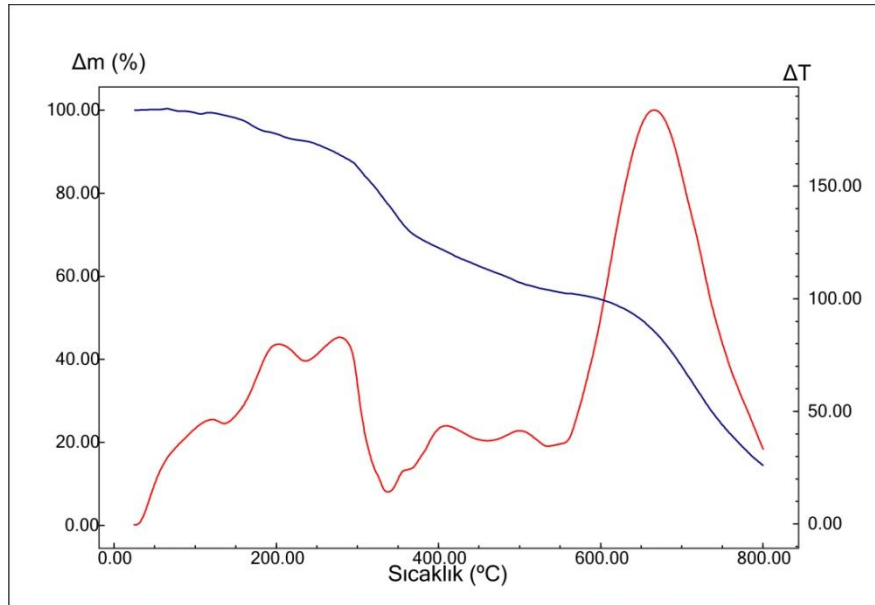
Şekil 4.35. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Cu(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis. Spektrum Sonuçları (DMSO, nm):

345 nm : Yük transfer geçişi ($L \rightarrow M$)

585-762 nm: $^2E_{2g} \rightarrow ^2T_{2g}$

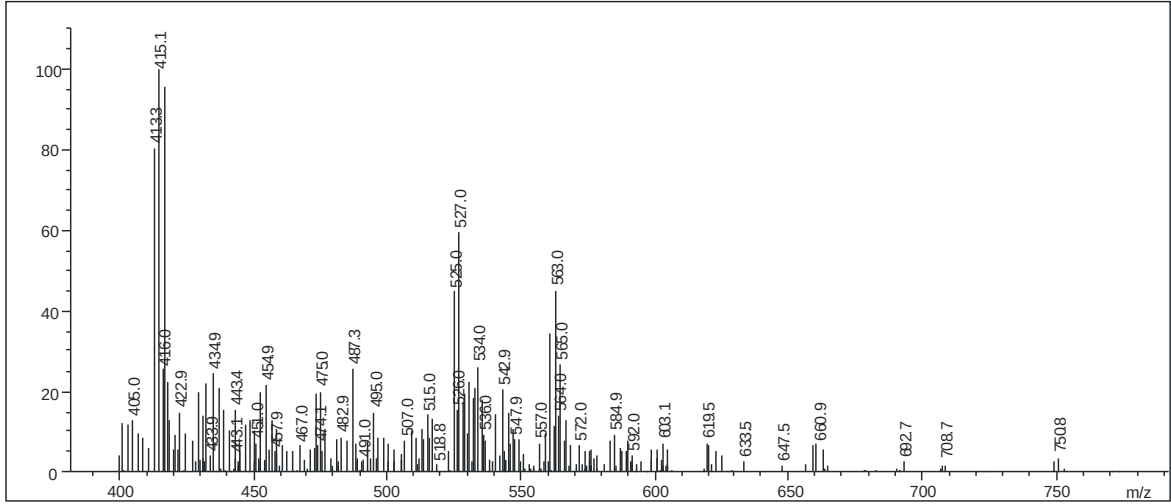
Magnetik Süsseptibilite (μ_{eff}) : 1,55 B.M.



Şekil 4.36. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Cu(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi

Tablo 4.23. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Cu(II) kompleksinin termogravimetrik analiz sonuçları

Basamaklar	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) Deneyisel (Teorik)	Ayrılan Gruplar
1. Basamak	110-182	4,00 (5,40)	1 Cl ⁻ iyonu
2. Basamak	182-312	12,40 (13,60)	3 H ₂ O (koordinasyon suyu) ve 1 Cl ⁻ iyonu
3. Basamak	312-600	28,80 (28,10)	Hidrazon grubundaki Br-C ₆ H ₄ -NHN grubu



Şekil 4.37. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Cu(II) kompleksinin kütle spektrumu

$$M_A = 657,9 \text{ g/mol}$$

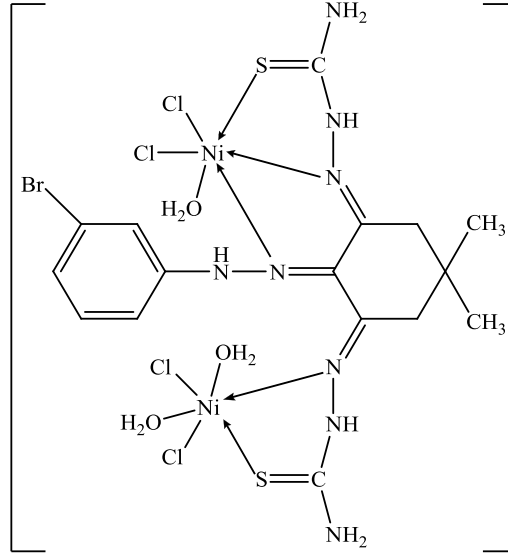
$$[M+2]^+ = 659$$

$$[M+3]^+ = 660,9$$

$$[Cu(L^2)+1]^+ = 534,0$$

4.8. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion

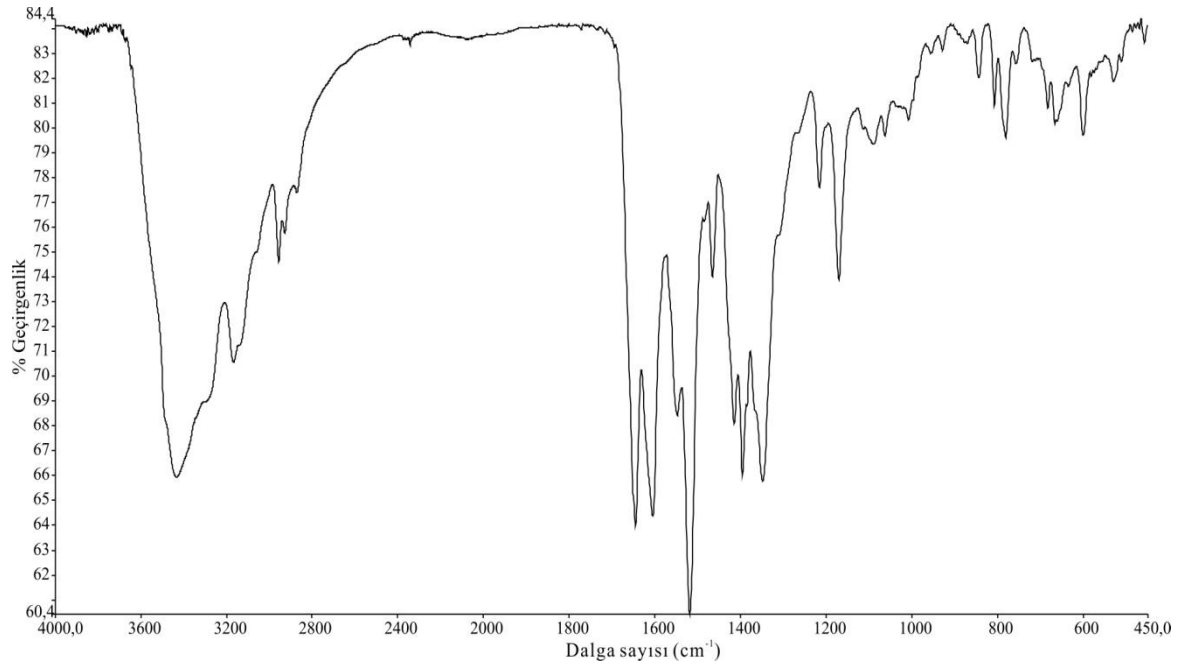
Bis(tiyosemikarbazon) (L^2) Ligandının Ni(II) Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 4.38. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Ni(II) kompleksinin yapısı

Tablo 4.24. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Ni(II) kompleksinin elementel analiz sonuçları

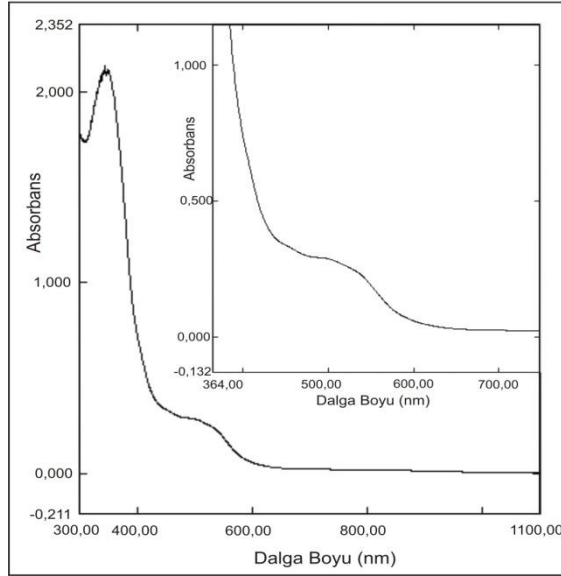
Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	24,53	3,45	14,31	8,18
DeneySEL	23,98	3,59	15,01	7,64



Şekil 4.39. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Ni(II) kompleksinin IR spektrumu (KBr)

Tablo 4.25. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Ni(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları

Fonksiyonel Grup (cm ⁻¹)	Titreşim Türü IR Spektrumu (KBr disk)
3435-3284	NH ₂ gerilme titreşimi
3167	N – H gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
3134	N – H gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
3056-2870	C-H gerilme titreşimi
1645	C = N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
1604	C = N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1518	Tiyoamid I titreşimi
1348	Tiyoamid II titreşimi
1170	Tiyoamid III titreşimi
1063	N – N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1009	N – N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
781	Tiyoamid IV titreşimi



Şekil 4.40. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Ni(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu

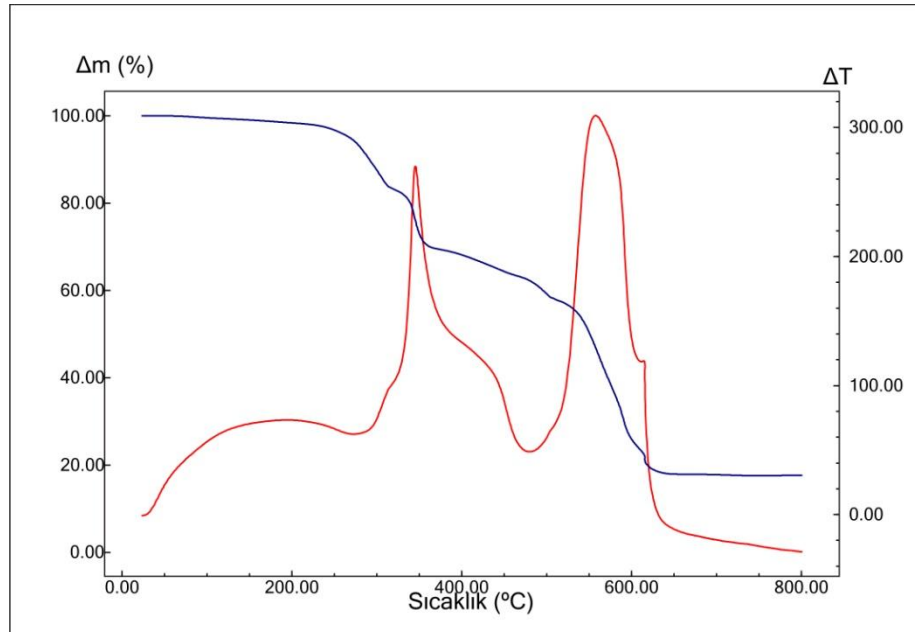
UV-Vis. Spektrum Sonuçları (DMSO, nm):

345 nm : Yük transfer geçişi ($L \rightarrow M$)

445-472 nm: $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{2g}(P)$ (ν_3)

532 nm : $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(F)$ (ν_2)

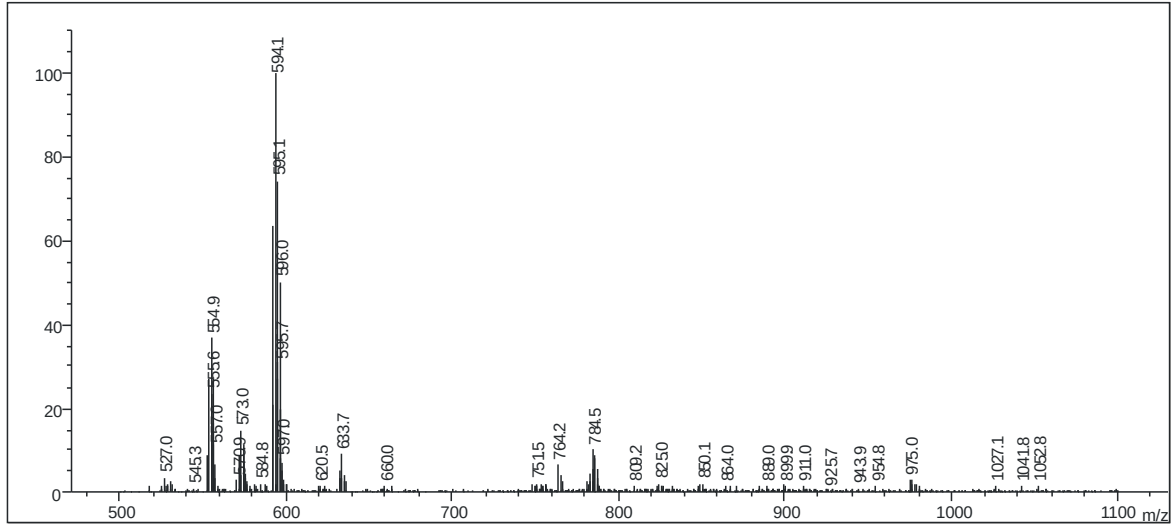
Magnetik Süsseptibilite (μ_{eff}) : 1,14 B.M.



Şekil 4.41. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Ni(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi

Tablo 4.26. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Ni(II) kompleksinin termogravimetrik analiz sonuçları

Basamaklar	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) DeneySEL (Teorik)	Ayrılan Gruplar
1. Basamak	112-310	16,00 (15,97)	3 H ₂ O (koordinasyon suyu) ve 2 Cl ⁻ iyonu
2. Basamak	310-355	10,80 (9,07)	2 Cl ⁻ iyonu
3. Basamak	355-645	55,20 (59,96)	Organik kısım
Termal olarak kararlı kılan (artık) son ürünü			2NiO



Şekil 4.42. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Ni(II) kompleksinin kütle spektrumu

$$M_A = 782,8 \text{ g/mol}$$

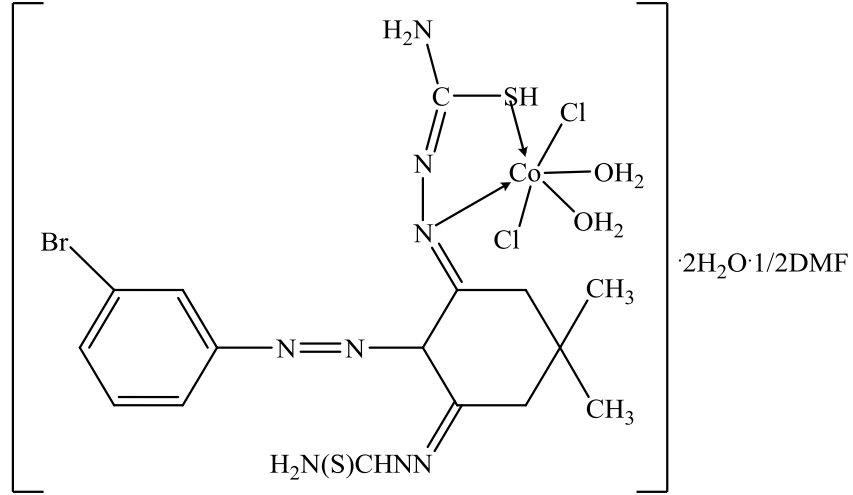
$$[M+2]^+ = 784,5$$

$$[M-H_2O]^+ = 764,2$$

$$[Ni_2(L^2)+1/2(H_2O)]^+ = 595,1$$

4.9. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion

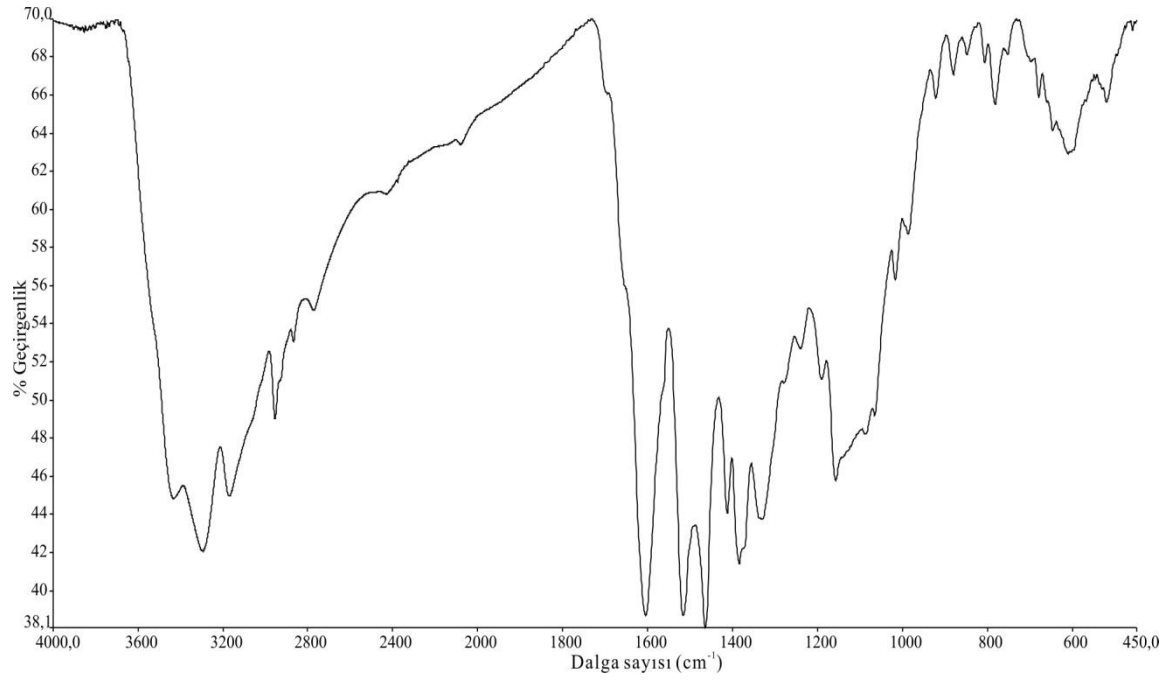
Bis(tiyosemikarbazon) (L^2) Ligandının Co(II) Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 4.43. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Co(II) kompleksinin yapısı

Tablo 4.27. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Co(II) kompleksinin elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	29,66	4,59	16,81	9,04
Deneyssel	29,36	4,30	17,23	8,58

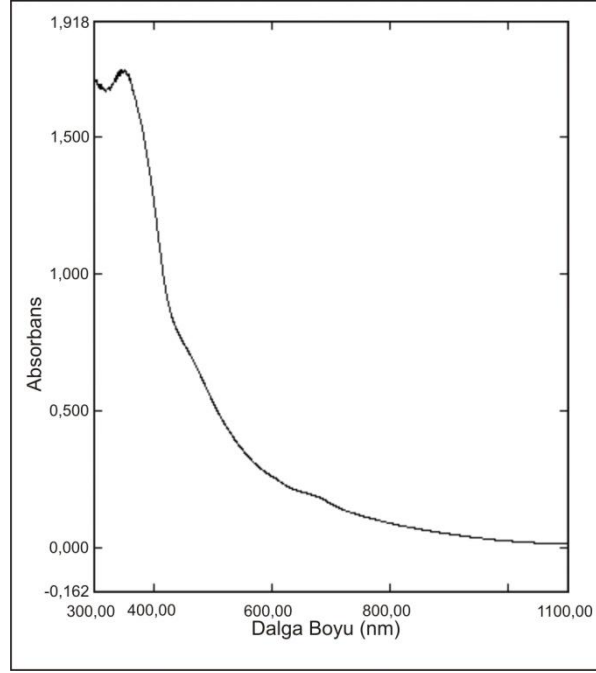


Şekil 4.44. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Co(II) kompleksinin IR spektrumu (KBr)

Tablo 4.28. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Co(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları

Fonksiyonel Grup (cm-1)	Titreşim Türü IR Spektrumu (KBr disk)
3431-3294	NH ₂ gerilme titreşimi
3169	N – H gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
*	N – H gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
2954-2866	C-H gerilme titreşimi
*	C = N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
1604 , 1516	C = N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1464	Tiyoamit I titreşimi
1384	Tiyoamit II titreşimi
1067	Tiyoamit III titreşimi
1017,987	N – N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
*	N – N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
782	Tiyoamit IV titreşimi
612	C– S gerilme titreşimi

* Gözlenmedi



Şekil 4.45. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Co(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu

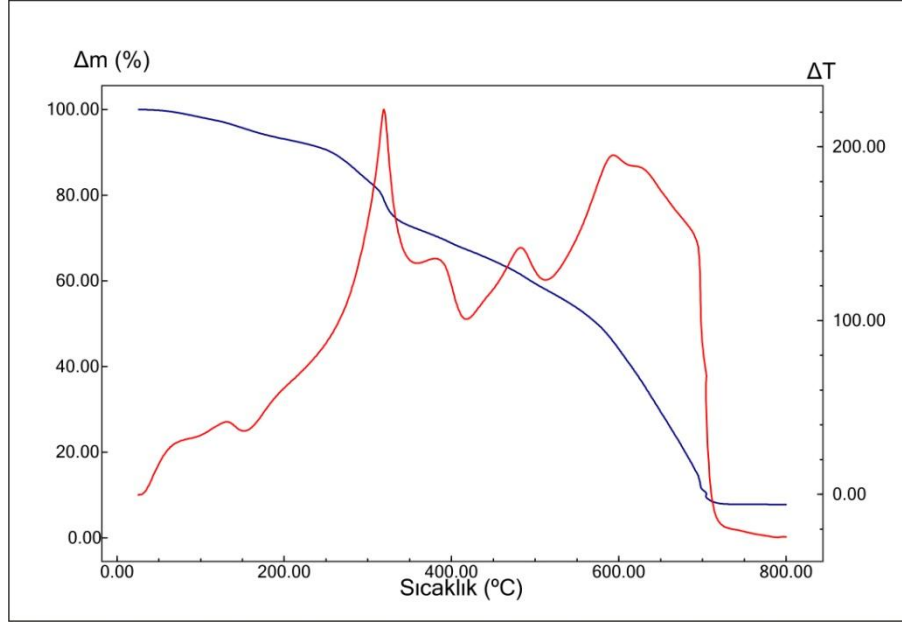
UV-Vis. Spektrum Sonuçları (DMSO, nm):

350 nm : Yük transfer geçişi ($L \rightarrow M$)

438-517 nm: $^4T_{1g} (F) \rightarrow ^4T_{1g} (P) (v_3)$

636-721 nm : $^4T_{1g} (F) \rightarrow ^4A_{2g} (F) (v_2)$

Magnetik Süsseptibilite (μ_{eff}) : 3,83 B.M.



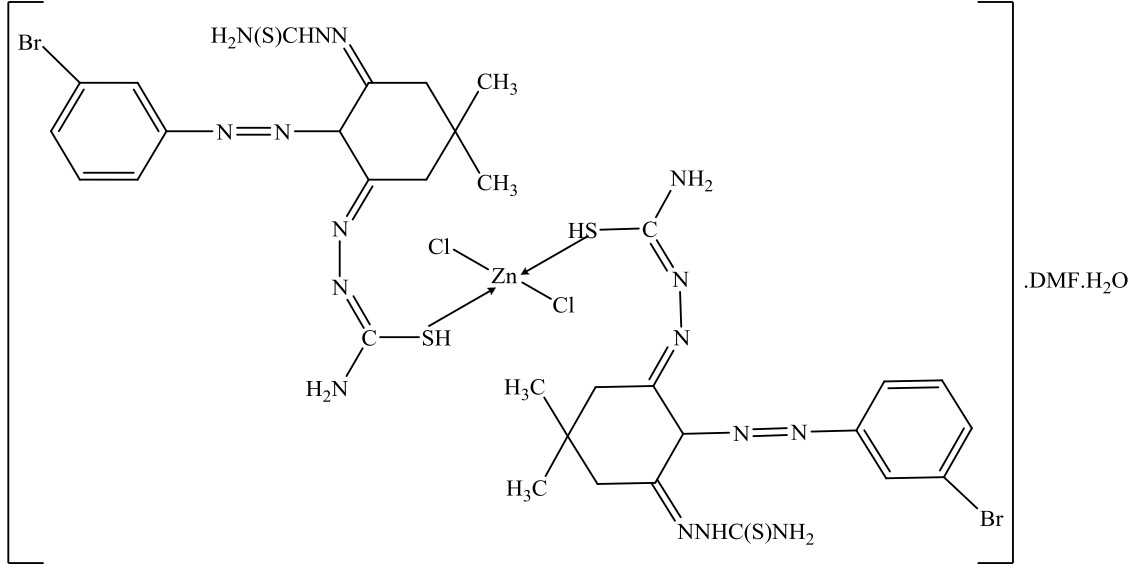
Şekil 4.46. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Co(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi

Tablo 4.29. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Co(II) kompleksinin termogravimetrik analiz sonuçları

Basamaklar	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) DeneySEL (Teorik)	Ayrılan Gruplar
1. Basamak	51-150	4,91 (5,08)	2 H ₂ O (kristal suyu)
2. Basamak	150-322	20,38 (20,27)	0,5 DMF , 2 H ₂ O (koordinasyon suyu) ve 2 Cl ⁻ iyonu
3. Basamak	322-703	65,66 (66,31)	Organik kısım
Termal olarak kararlı kılan (artık) son ürünü			CoO

4.10. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion

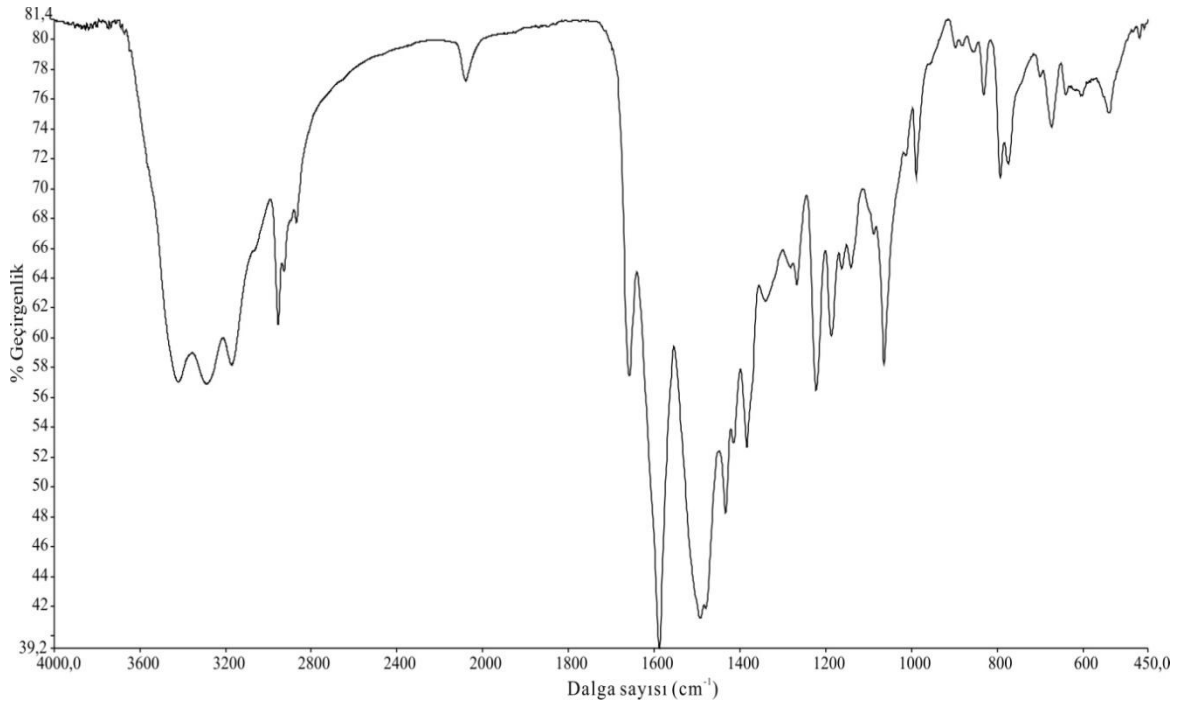
Bis(tiyosemikarbazon) (L^2) Ligandının Zn(II) Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 4.47. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Zn(II) kompleksinin yapısı

Tablo 4.30. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Zn(II) kompleksinin elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	36,01	4,37	20,41	10,98
Deneysel	35,52	4,31	20,10	10,42

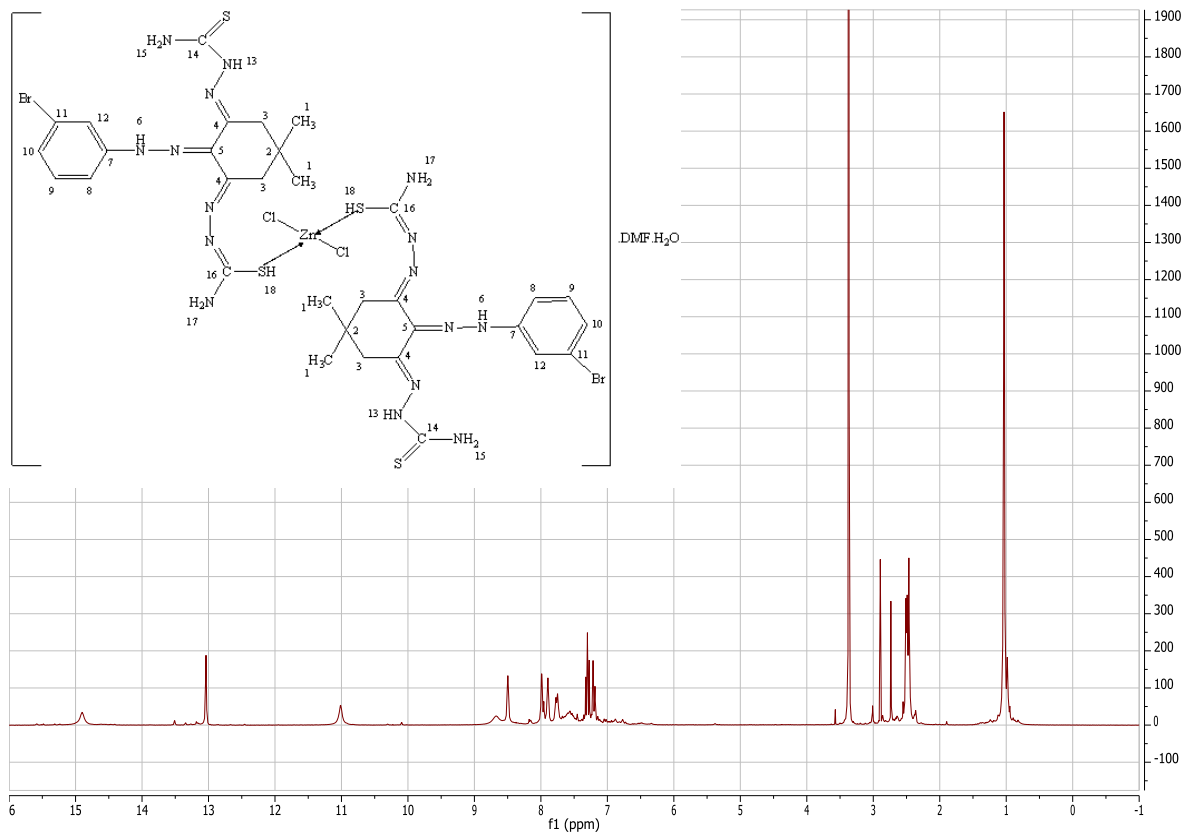


Şekil 4.48. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Zn(II) kompleksinin IR spektrumu (KBr)

Tablo 4.31. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Zn(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları

Fonksiyonel Grup (cm ⁻¹)	Titreşim Türü IR Spektrumu (KBr disk)
3418 ve 3290	NH ₂ gerilme titreşimi
3172	N – H gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
*	N – H gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
3060-2870	C-H gerilme titreşimi
*	C = N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
1658 , 1588	C = N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1492	Tiyoamid I titreşimi
1384	Tiyoamid II titreşimi
1065	Tiyoamid III titreşimi
1015,989	N – N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
*	N – N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
773	Tiyoamid IV titreşimi
673	C – S gerilme titreşimi

* Gözlenmedi



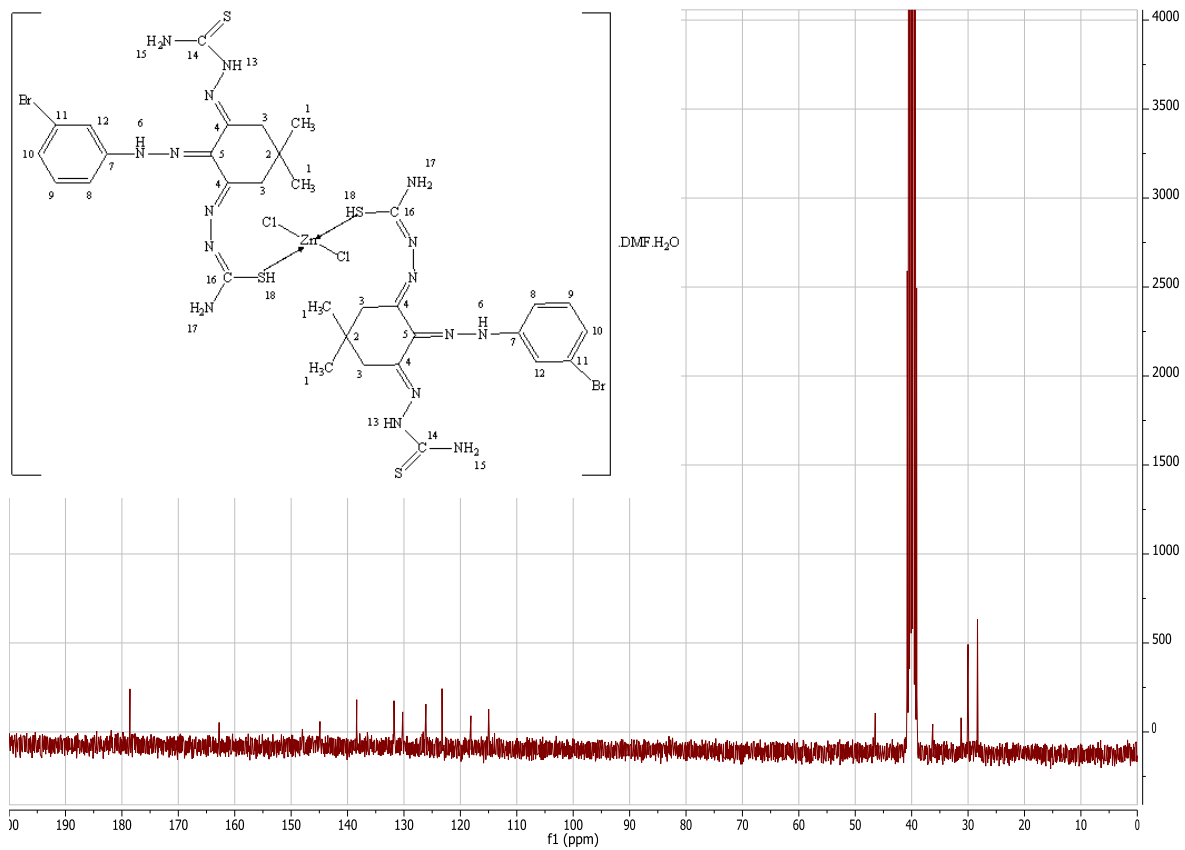
Şekil 4.49. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Zn(II) kompleksinin ^1H -NMR spektrumu

Tablo 4.32. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Zn(II) kompleksinin ^1H -NMR sonuçları

^1H -NMR (ppm)						
H_1	H_3	H_6	$H_{8,9,10,12}$	H_{13}	$H_{15,17}$	H_{18}
1,03 (12H)	2,73 (8H)	11,01	7,19-7,77	13,04 ve 14,90	7,89 ve 8,49	3,60
DMF metil protonları		DMF karbonil protonu		H_2O^*	**	
2,89		7,95		3,38	2,51	

* DMSO su kalıntısı

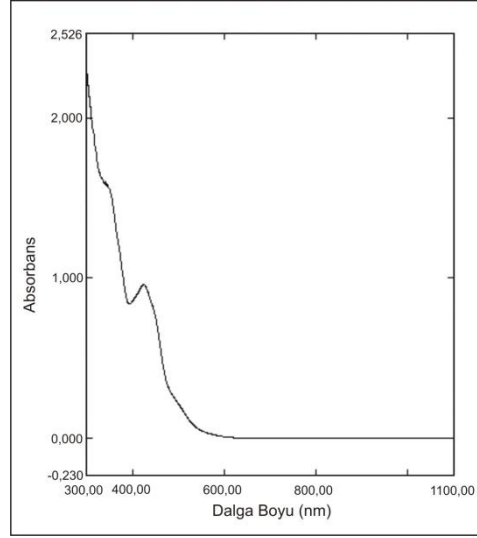
** DMSO proton kalıntısı



Şekil 4.50. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Zn(II) kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu

Tablo 4.33. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Zn(II) kompleksinin ^{13}C -NMR sonuçları

^{13}C -NMR							
C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_7	C_8	C_9
28,33	46,46	30,01	144,91	138,39	131,78	114,99	130,24
C_{10}	C_{11}	C_{12}	C_{14}	C_{16}	DMF metil karbonları	DMF karbonil karbonu	
123,27	126,12	118,15	178,59	148,00	36,26	162,78	



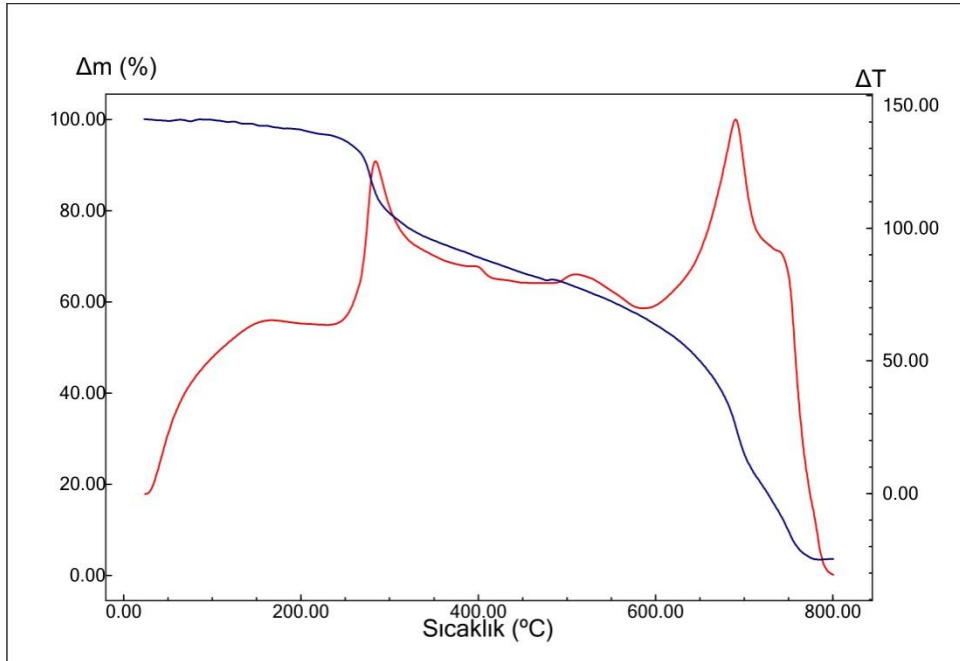
Şekil 4.51. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Zn(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis. Spektrum Sonuçları (DMSO, nm):

345 nm : $n \rightarrow \pi^*$

422,482 nm : $L \rightarrow M$

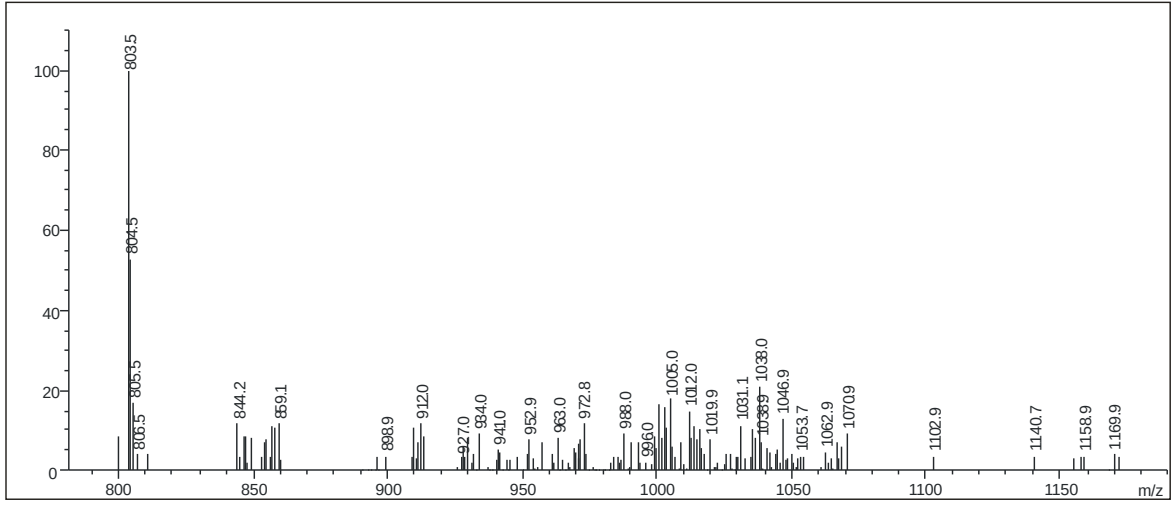
Magnetik Süsseptibilite (μ_{eff}) : Diamagnetik



Şekil 4.52. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Zn(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi

Tablo 4.34. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Zn(II) kompleksinin termogravimetrik analiz sonuçları

Basamaklar	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) DeneySEL (Teorik)	Ayrılan Gruplar
1. Basamak	80-251	7,17 (7,80)	1 H ₂ O (kristal suyu) ve 1 DMF
2. Basamak	251-278	6,79 (6,09)	2 Cl ⁻ iyonu
3. Basamak	278-765	79,24 (80,50)	Organik kısım
Termal olarak kararlı kılan (artık) son ürünü			ZnO



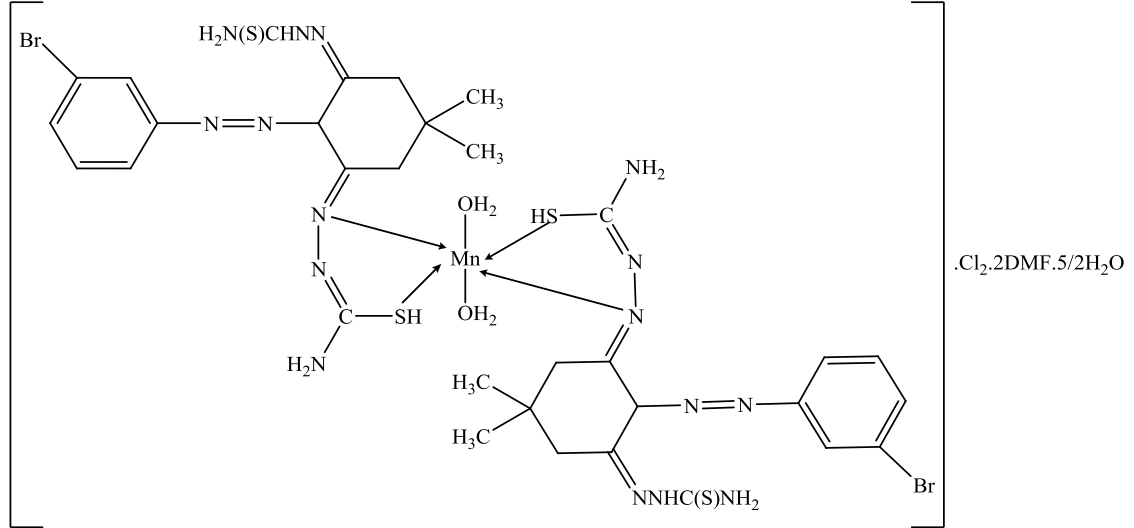
Şekil 4.53. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Zn(II) kompleksinin kütle spektrumu

$$M_A = 1166,2 \text{ g/mol}$$

$$[M+4]^+ = 1169,9$$

4.11. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion

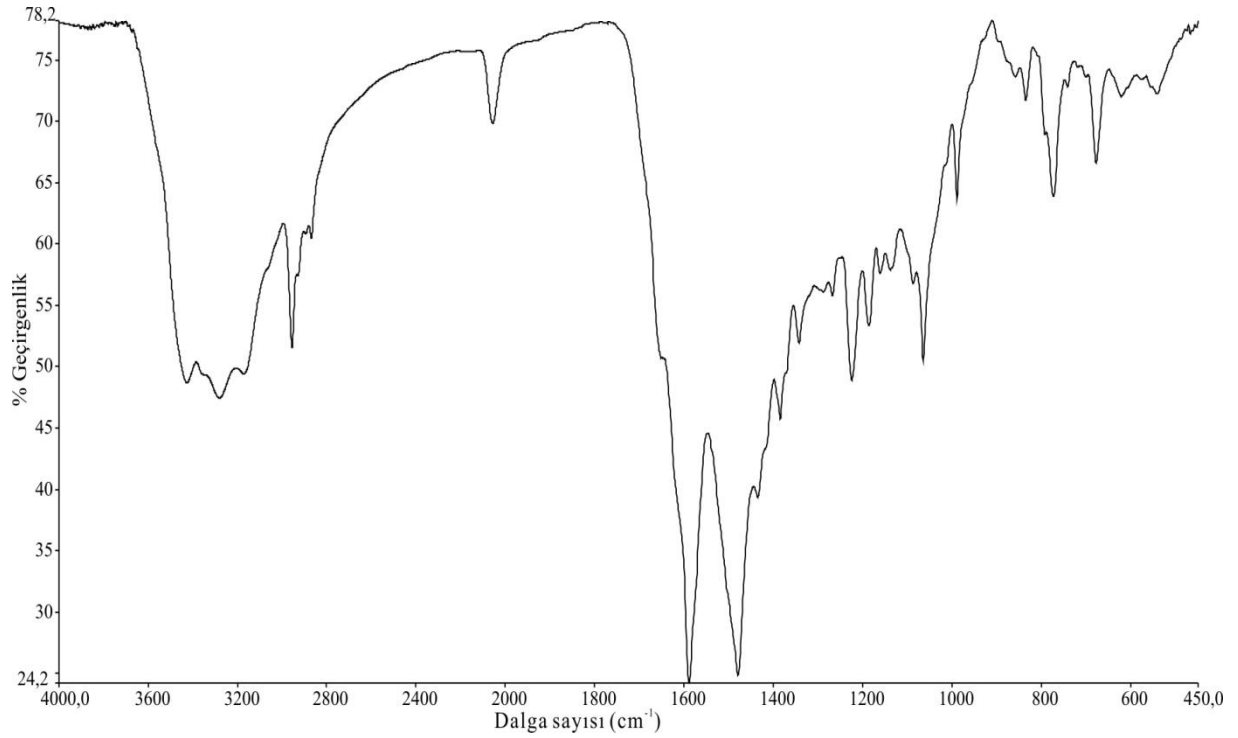
Bis(tiyosemikarbazon) (L^2) Ligandının Mn(II) Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 4.54. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Mn(II) kompleksinin yapısı

Tablo 4.35. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Mn(II) kompleksinin elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	35,30	5,03	19,51	9,91
DeneySEL	34,87	4,82	20,04	10,34

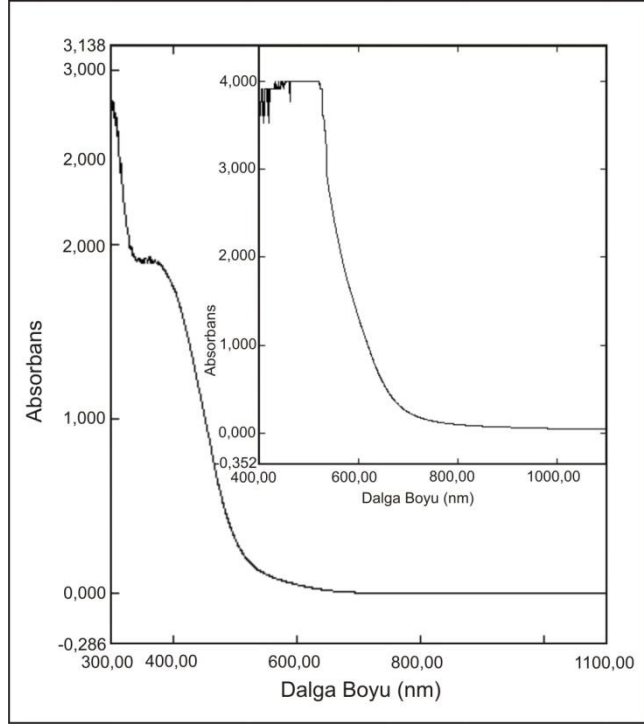


Şekil 4.55. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Mn(II) kompleksinin IR spektrumu (KBr)

Tablo 4.36. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Mn(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları

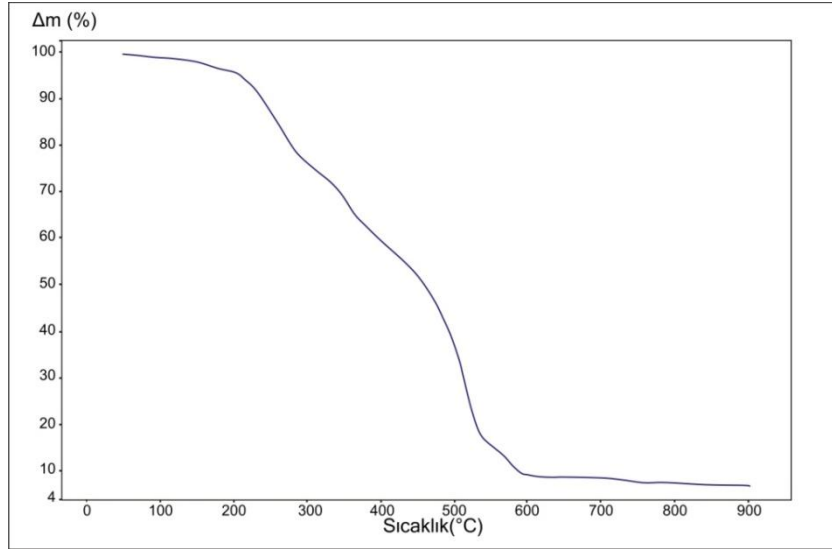
Fonksiyonel Grup (cm-1)	Titreşim Türü IR Spektrumu (KBr disk)
3426-3280	NH ₂ gerilme titreşimi
3168	N – H gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
*	N – H gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
3056-2866	C-H gerilme titreşimi
*	C = N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
1589	C = N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1479	Tiyoamit I titreşimi
1385	Tiyoamit II titreşimi
1065	Tiyoamit III titreşimi
989, 1013	N – N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
*	N – N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
773	Tiyoamit IV titreşimi
621	C–S gerilme titreşimi

* Gözlenmedi



Şekil 4.56. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Mn(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu

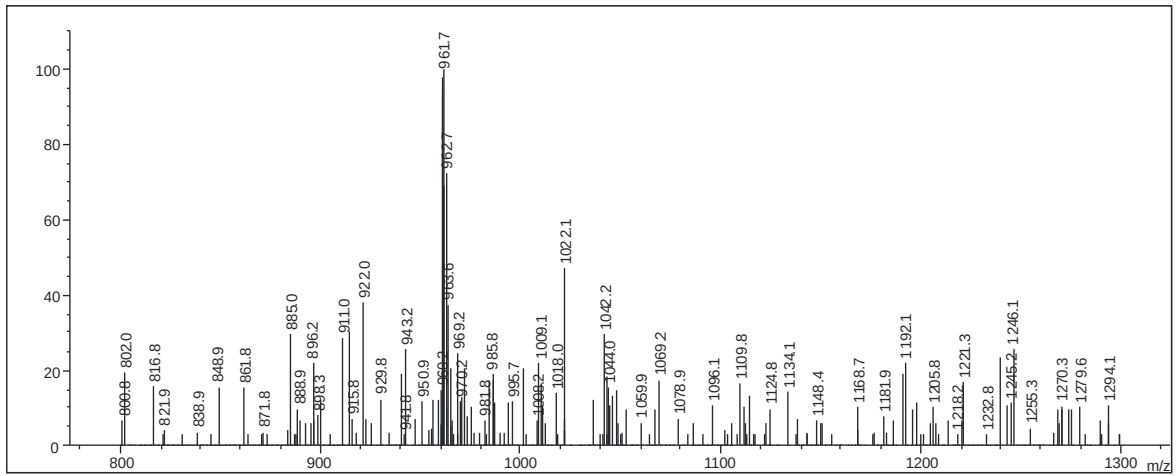
Magnetik Süseptibilite (μ_{eff}) : 4,53 B.M.



Şekil 4.57. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Mn(II) kompleksinin TGA eğrisi

Tablo 4.37. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L²) ligandının Mn(II) kompleksinin termogravimetrik analiz sonuçları

Basamaklar	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) DeneySEL (Teorik)	Ayrılan Gruplar
1. Basamak	48-280	20,28 (20,63)	2,5 H ₂ O (kristal suyu), 2 DMF ve 2 Cl ⁻ iyonu
2. Basamak	280-378	16,57 (16,70)	2 H ₂ O (koordinasyon suyu) ve 2 tiyosemikarbazit grubu
3. Basamak	378-799	55,40 (56,36)	Organik kısım
Termal olarak kararlı kılan (artık) son ürünü			MnS



Şekil 4.58. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L²) ligandının Mn(II) kompleksinin kütle spektrumu

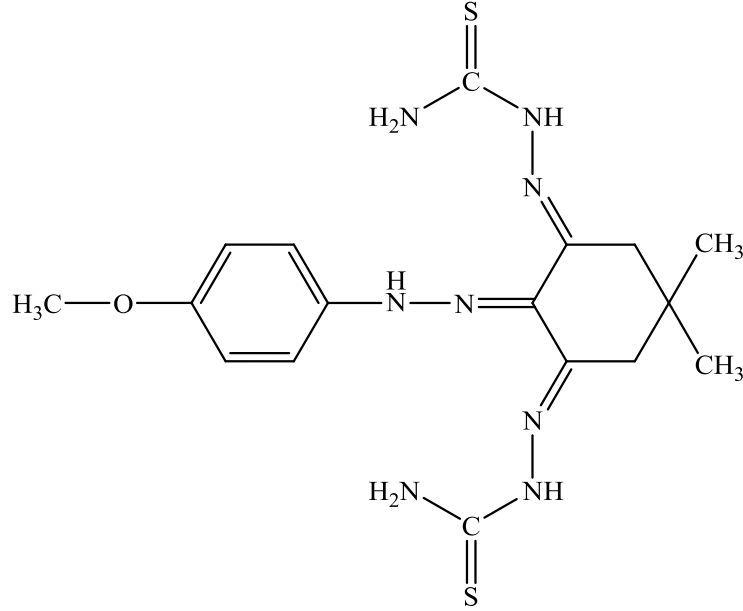
$$M_A = 1291,8 \text{ g/mol}$$

$$[M+3]^+ = 1294,8$$

$$[M+1/2(H_2O)]^+ = 1300$$

$$[M-5/2(H_2O)]^+ = 1246,1$$

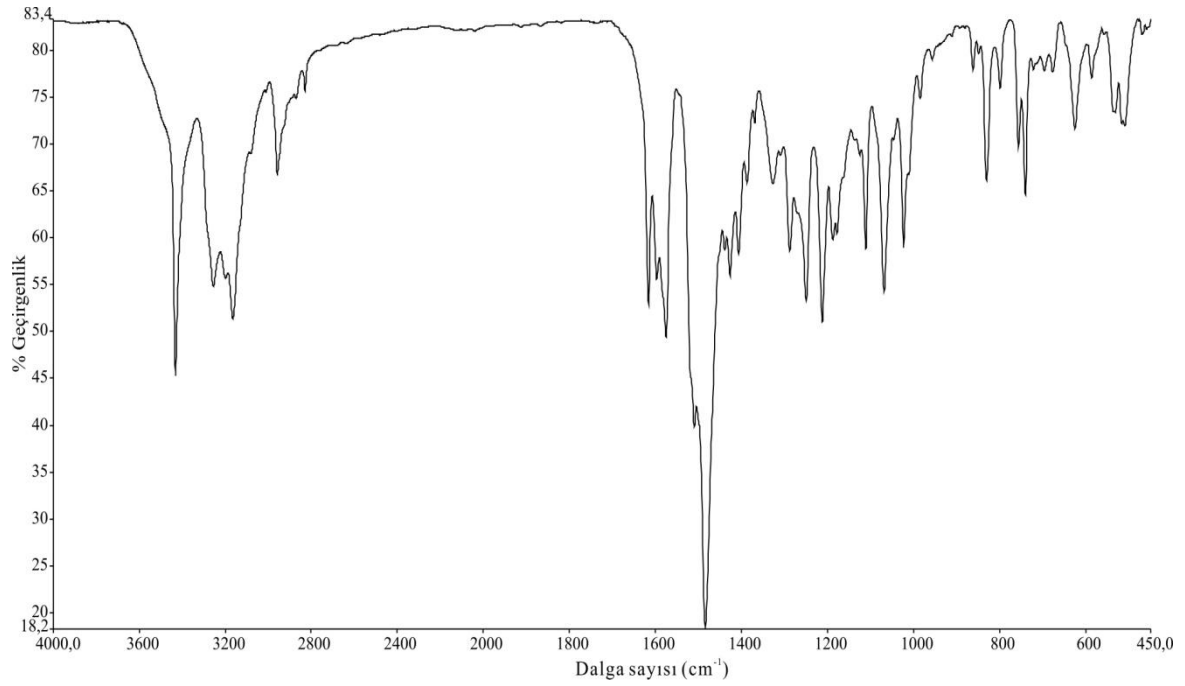
**4.12. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion
Bis(tiyosemikarbazon) (L³) Ligandının Karakterizasyonu**



Şekil 4.59. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L³) ligandının yapısı

Tablo 4.38. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L³) ligandının elementel analiz sonuçları

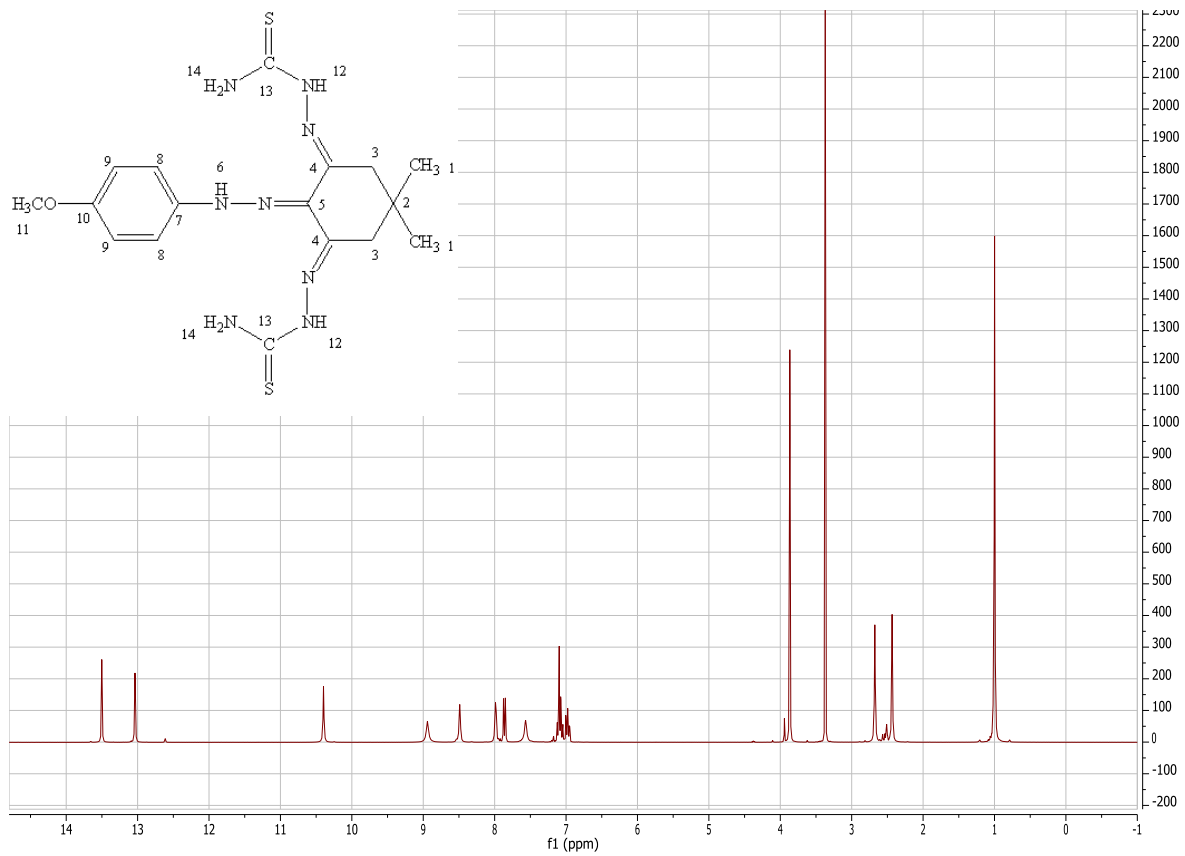
Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	48,51	5,71	26,63	15,22
DeneySEL	48,89	6,09	27,59	14,92



Şekil 4.60. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının IR spektrumu (KBr)

Tablo 4.39. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının IR spektrum sonuçları

Fonksiyonel Grup (cm-1)	Titreşim Türü IR Spektrumu (KBr disk)
3432-3255	NH ₂ gerilme titreşimi
3165	N – H gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
3198	N – H gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
3077 – 2828	C-H gerilme titreşimi
1616	C = N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
1575	C = N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1484	Tiyoamit I titreşimi
1249	Tiyoamit II titreşimi
1069	Tiyoamit III titreşimi
1024	N – N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
985	N – N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
757	Tiyoamit IV titreşimi



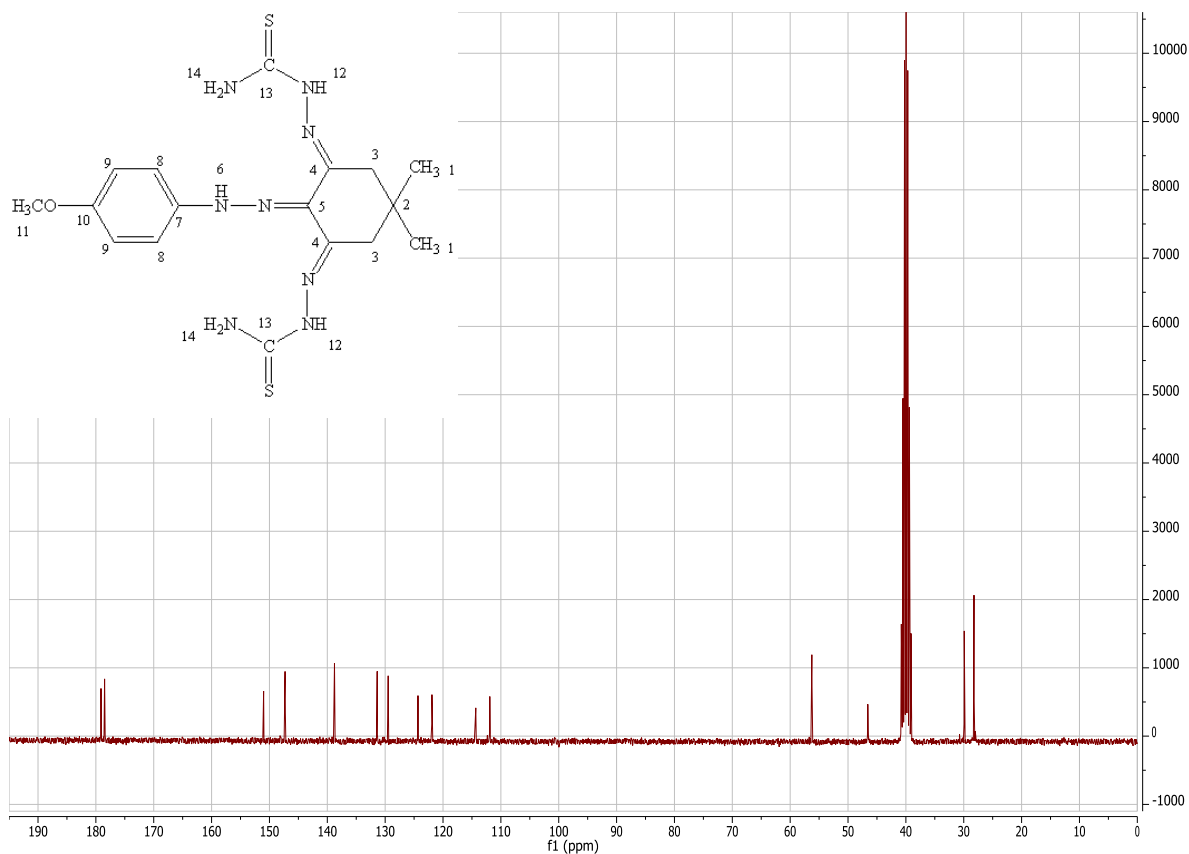
Şekil 4.61. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının ^1H -NMR spektrumu

Tablo 4.40. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının ^1H -NMR sonuçları

^1H -NMR (ppm)								
H_1	H_3	H_6	$\text{H}_{8,9}$	H_{11}	H_{12}	H_{14}	H_2O^*	**
1,00 (6H)	2,46 2,69	10,40	7,08-7,85	3,89 (3H)	13,04 13,50	7,57 ve 7,98 8,49 ve 8,94	3,38	2,51

* DMSO su kalıntısı

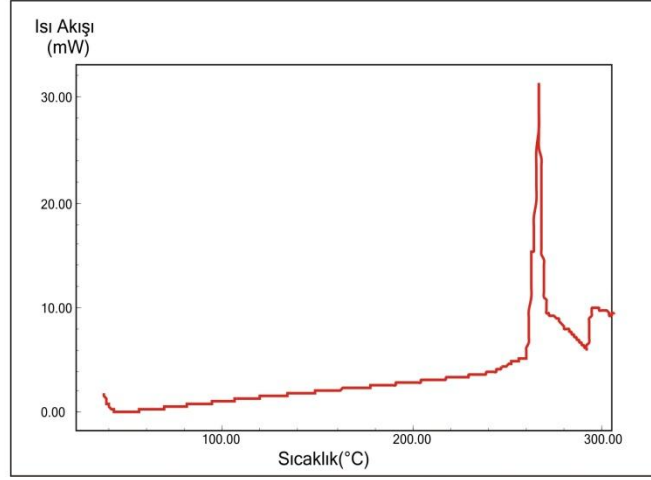
** DMSO proton kalıntısı



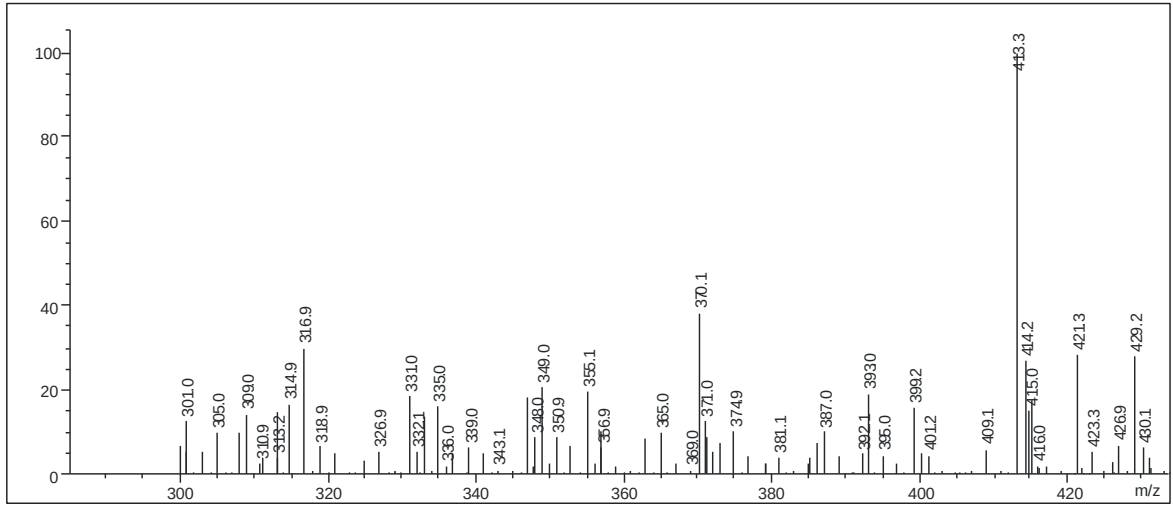
Şekil 4.62. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının ^{13}C -NMR spektrumu

Tablo 4.41. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının ^{13}C -NMR sonuçları

^{13}C -NMR (ppm)							
C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_7	C_8	C_9
28,23	46,58	29,92	138,77 147,32	131,39	129,49	121,93 124,34	111,92 114,35
C_{10}	C_{11}	C_{13}					
151,02	56,26	178,51 179,13					



Şekil 4.63. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının DSC diyagramı



Şekil 4.64. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının kütle spektrumu

$$M_A = 420,5 \text{ g/mol}$$

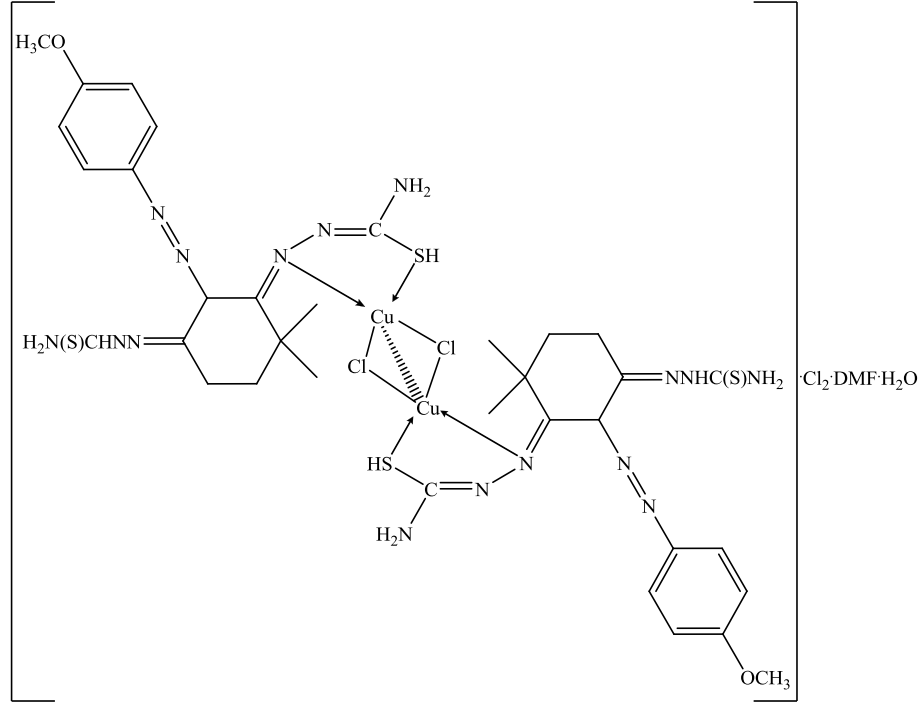
$$[M+1]^+ = 421,3$$

$$[M+1/2(H_2O)]^+ = 429,2$$

$$[M+1/2(H_2O)+1]^+ = 430,1$$

4.13. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion

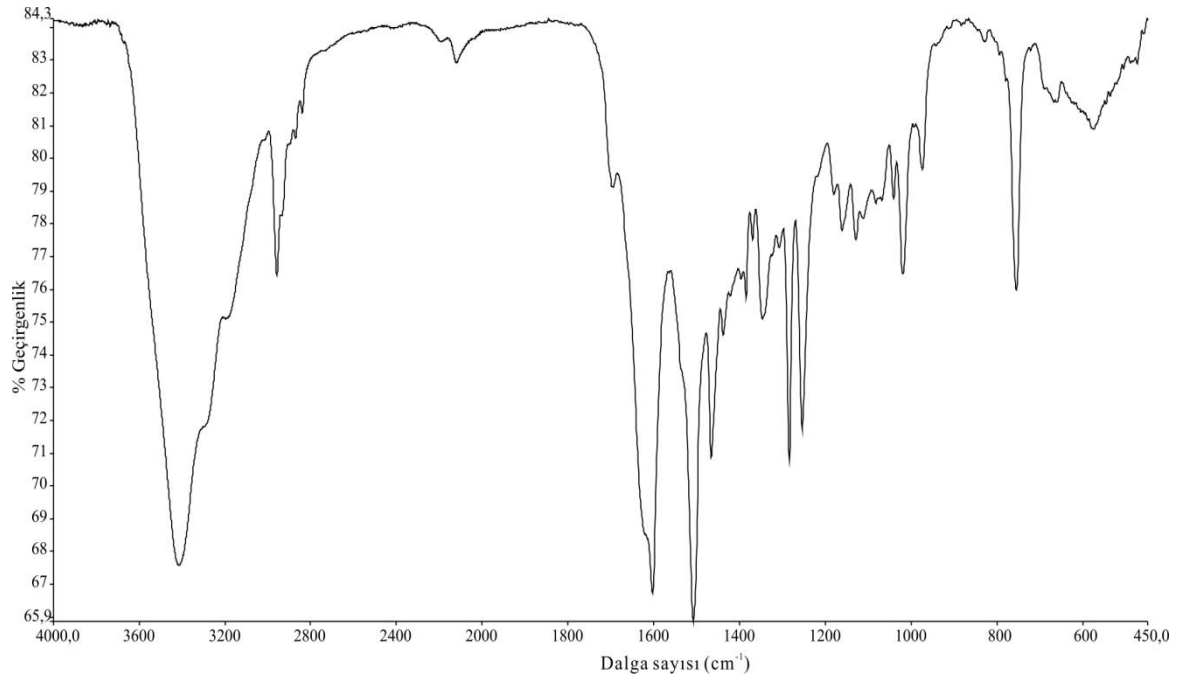
Bis(tiyosemikarbazon) (L³) Ligandının Cu(II) Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 4.65. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L³) ligandının Cu(II) kompleksinin yapısı

Tablo 4.42. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L³) ligandının Cu(II) kompleksinin elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	36,97	4,74	19,82	10,66
DeneySEL	36,02	4,55	19,59	9,98

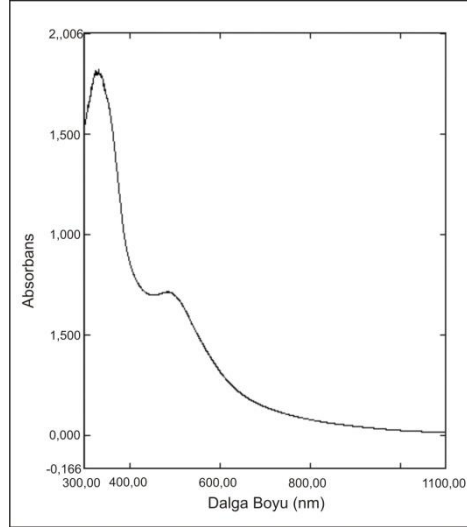


Şekil 4.66. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Cu(II) kompleksinin IR spektrumu (KBr)

Tablo 4.43. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Cu(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları

Fonksiyonel Grup (cm ⁻¹)	Titreşim Türü IR Spektrumu (KBr disk)
3413-3284	NH ₂ gerilme titreşimi
3181	N – H gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
*	N – H gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
3012-2870	C-H gerilme titreşimi
1603,1508	C = N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
*	C = N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
1466	Tiyoamit I titreşimi
1254	Tiyoamit II titreşimi
1041	Tiyoamit III titreşimi
1020, 974	N – N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
*	N – N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
756	Tiyoamit IV titreşimi
665	C – S gerilme titreşimi

* Gözlenmedi



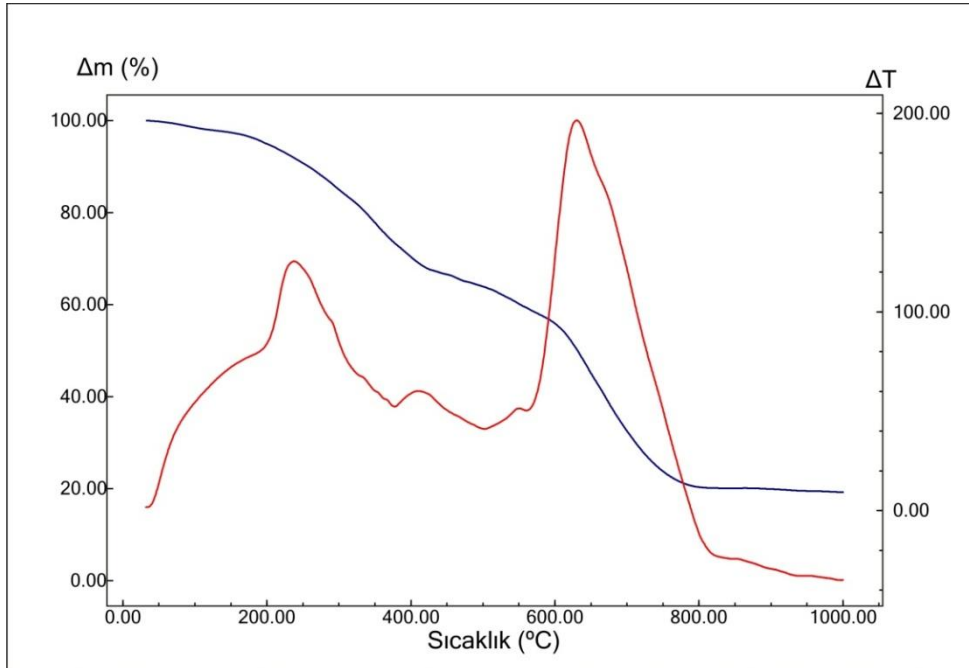
Şekil 4.66. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Cu(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis. Spektrum Sonuçları (DMSO, nm):

324 nm : Yük transfer geçişi ($L \rightarrow M$)

437-644 nm: $^2B_{1g} \rightarrow ^2E_g$

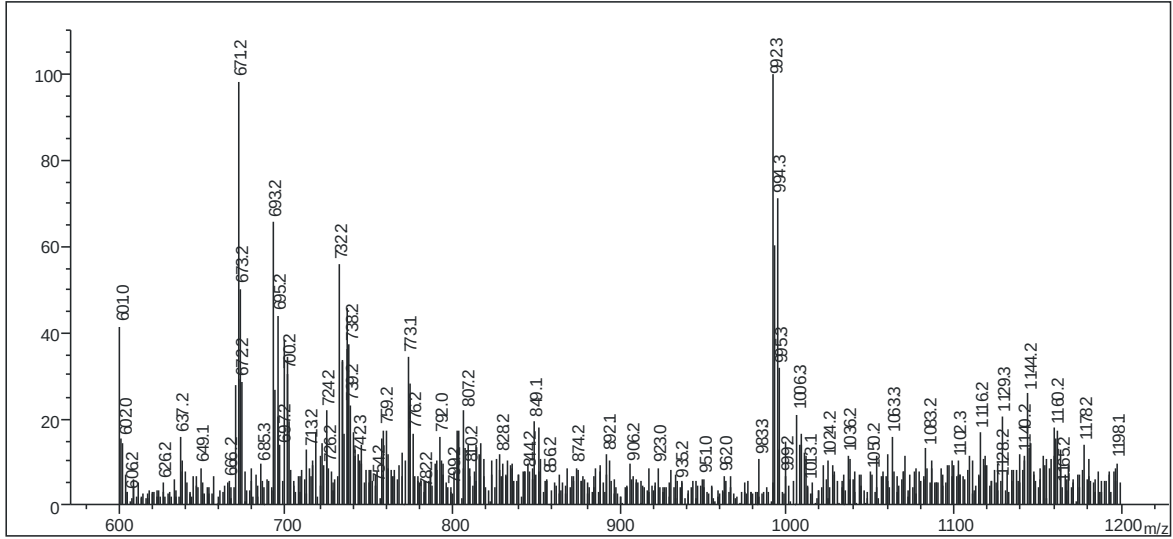
Magnetik Süsseptibilite (μ_{eff}) : 1,08 B.M.



Şekil 4.67. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Cu(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi

Tablo 4.44. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Cu(II) kompleksinin termogravimetrik analiz sonuçları

Basamaklar	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) DeneySEL (Teorik)	Ayrılan Gruplar
1. Basamak	58-114	1,57 (1,50)	1 H ₂ O (kristal suyu)
2. Basamak	114-340	18,04 (17,90)	1 DMF ve 4 Cl ⁻ iyonu
3. Basamak	340-428	13,72 (14,82)	Koordinasyona girmeyen 2 tiyosemikarbazit grubu
4. Basamak	428-596	10,58 (9,00)	1 C ₆ H ₅ -OCH ₃ grubu
5. Basamak	596-950	39,22 (40,90)	Kalan organik kısım
Termal olarak kararlı kılan (artık) son ürünü			2CuS



Şekil 4.68. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Cu(II) kompleksinin kütle spektrumu

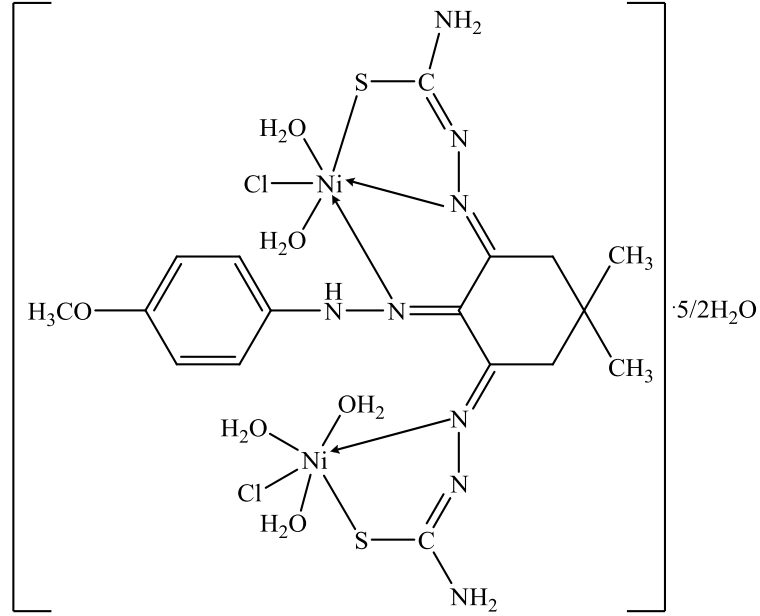
$$M_A = 1201,1 \text{ g/mol}$$

$$[M-2]^+ = 1199$$

$$[M-3]^+ = 1198,1$$

4.14. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion

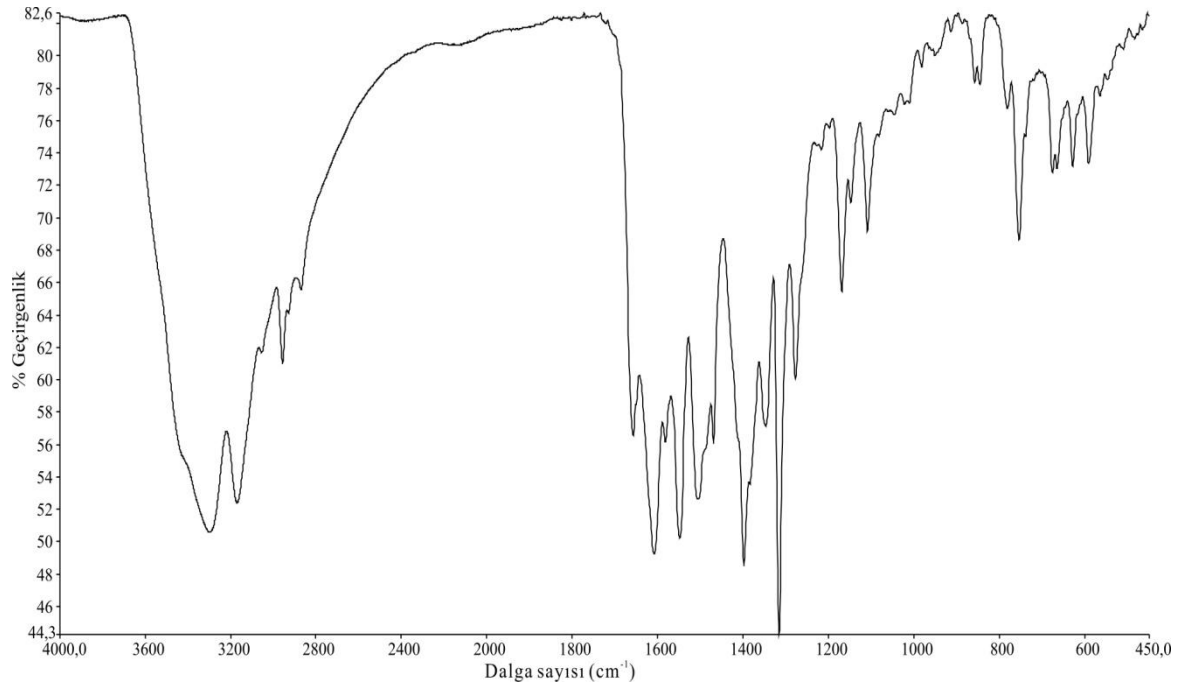
Bis(tiyosemikarbazon) (L^3) Ligandının Ni(II) Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 4.69. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Ni(II) kompleksinin yapısı

Tablo 4.45. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Ni(II) kompleksinin elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	27,50	4,99	15,10	8,63
Deneysel	28,82	4,91	15,43	9,02

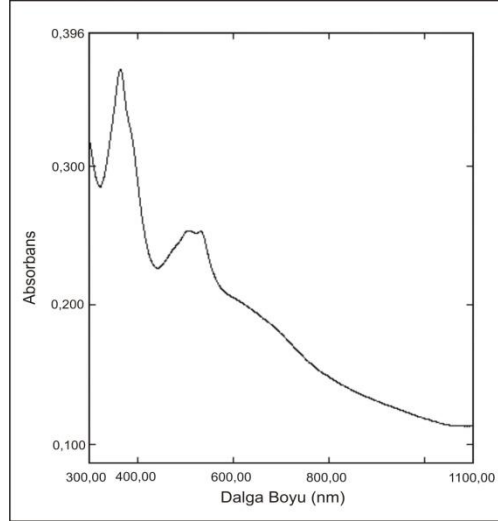


Şekil 4.70. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Ni(II) kompleksinin IR spektrumu (KBr)

Tablo 4.46. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Ni(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları

Fonksiyonel Grup (cm-1)	Titreşim Türü IR Spektrumu (KBr disk)
3426 ve 3294	NH ₂ gerilme titreşimi
*	N – H gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
3169	N – H gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
3056-2866	C-H gerilme titreşimi
1656	C = N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
1607, 1548	C = N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1109	N – N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1045	N – N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
676	C – S gerilme titreşimi

* Gözlenmedi



Şekil 4.71. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Ni(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis. Spektrum Sonuçları (DMSO, nm):

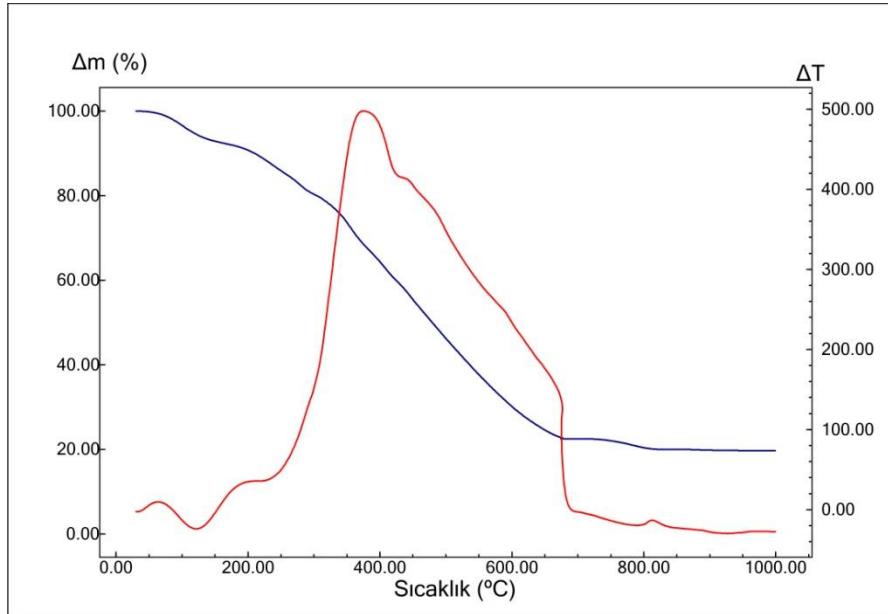
364 nm : Yük transfer geçişi ($L \rightarrow M$)

505 nm, 532 nm: $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{2g}(P)$ (ν_3)

600-760 nm : $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(F)$ (ν_2)

871-986 nm : $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{2g}(F)$ (ν_1)

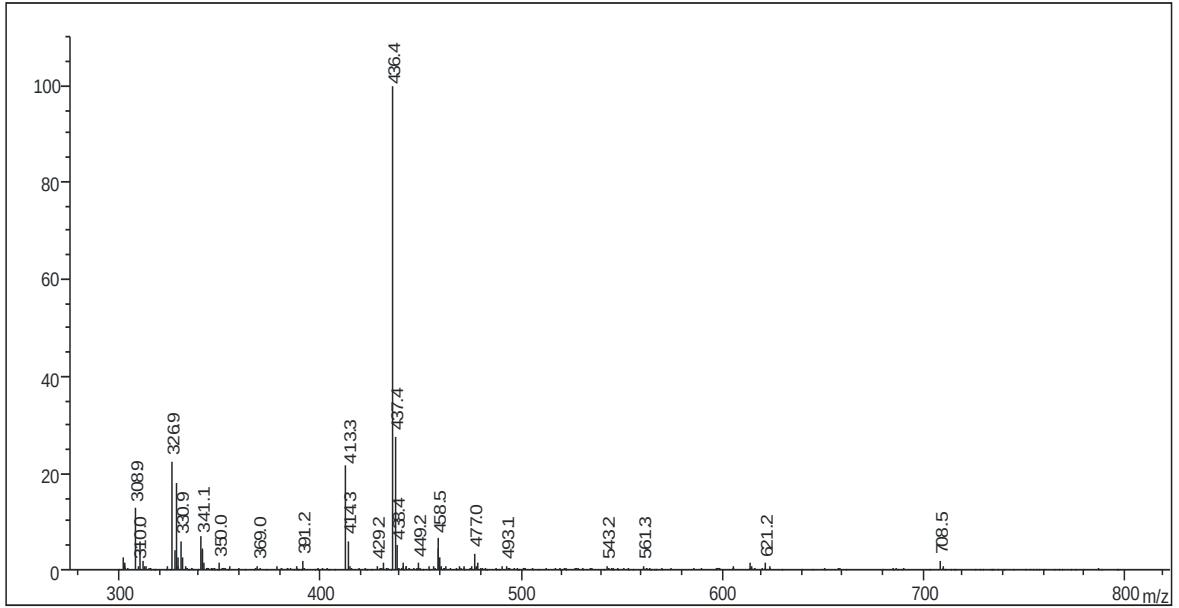
Magnetik Süsseptibilite (μ_{eff}) : 1,83 B.M.



Şekil 4.72. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Ni(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi

Tablo 4.47. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Ni(II) kompleksinin termogravimetrik analiz sonuçları

Basamaklar	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) DeneySEL (Teorik)	Ayrılan Gruplar
1. Basamak	54-122	5,88 (6,06)	2,5 H ₂ O (kristal suyu)
2. Basamak	122-278	11,76 (12,13)	5 H ₂ O (koordinasyon suyu)
3. Basamak	278-353	9,41 (9,57)	2 Cl ⁻ iyonu
4. Basamak	353-902	52,55 (56,41)	Organik Kısım
Termal olarak kararlı kılan (artık) son ürünü			2NiO



Şekil 4.73. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Ni(II) kompleksinin kütle spektrumu

$$M_A = 741,9 \text{ g/mol}$$

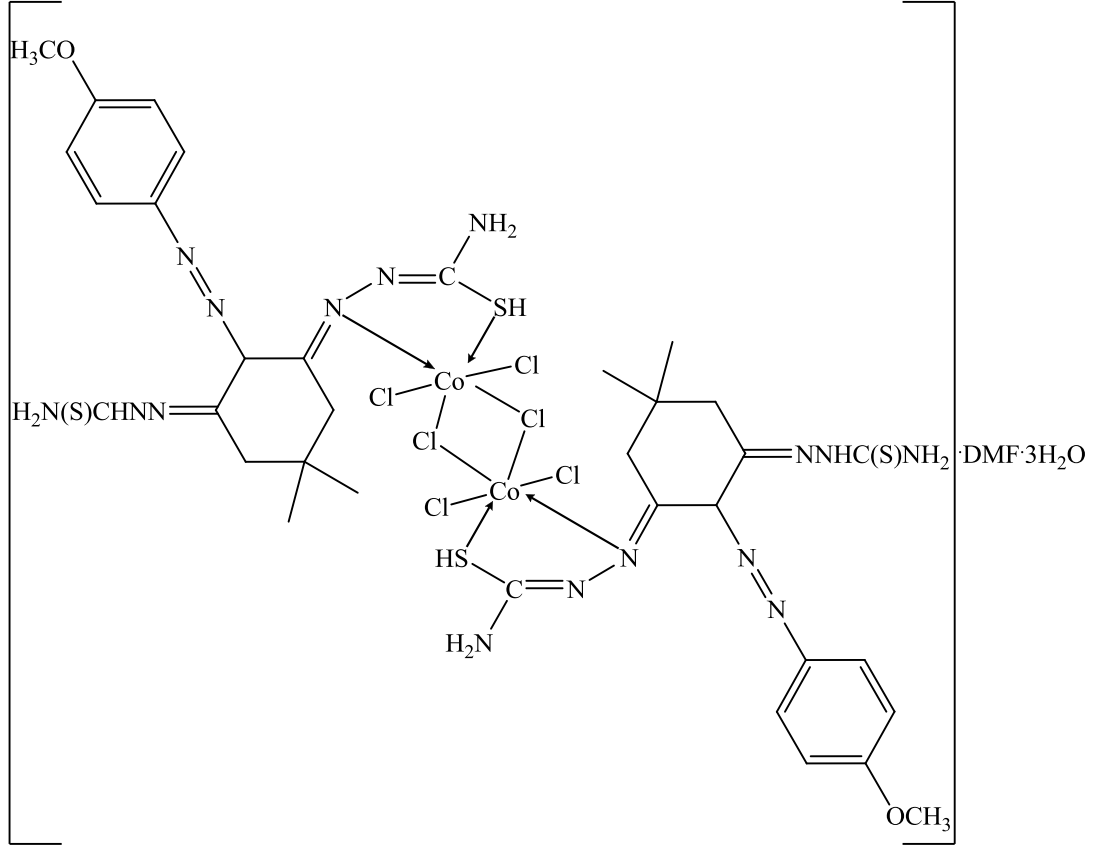
$$[M-13/2(H_2O)]^+ = 624,6$$

$$[M-7(H_2O)]^+ = 615$$

$$[Ni(L^3)]^+ = 479$$

4.15. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion

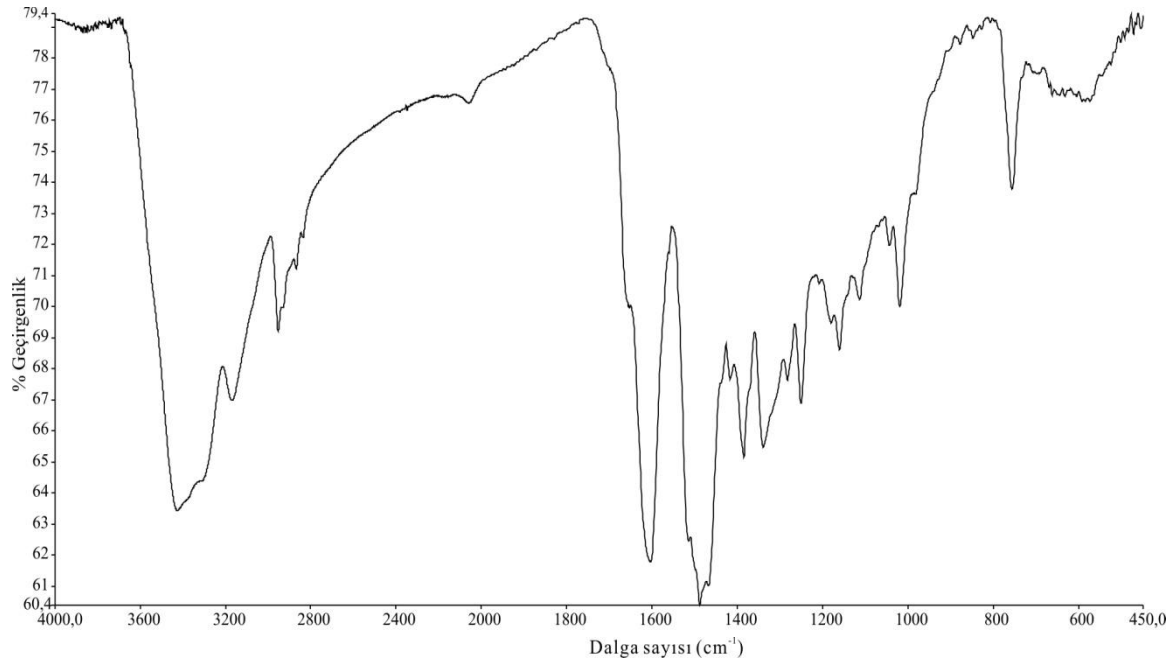
Bis(tiyosemikarbazon) (L^3) Ligandının Co(III) Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 4.74. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Co(III) kompleksinin yapısı

Tablo 4.48. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Co(III) kompleksinin elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	34,18	4,70	18,32	9,85
Deneyisel	34,92	4,78	18,72	9,50

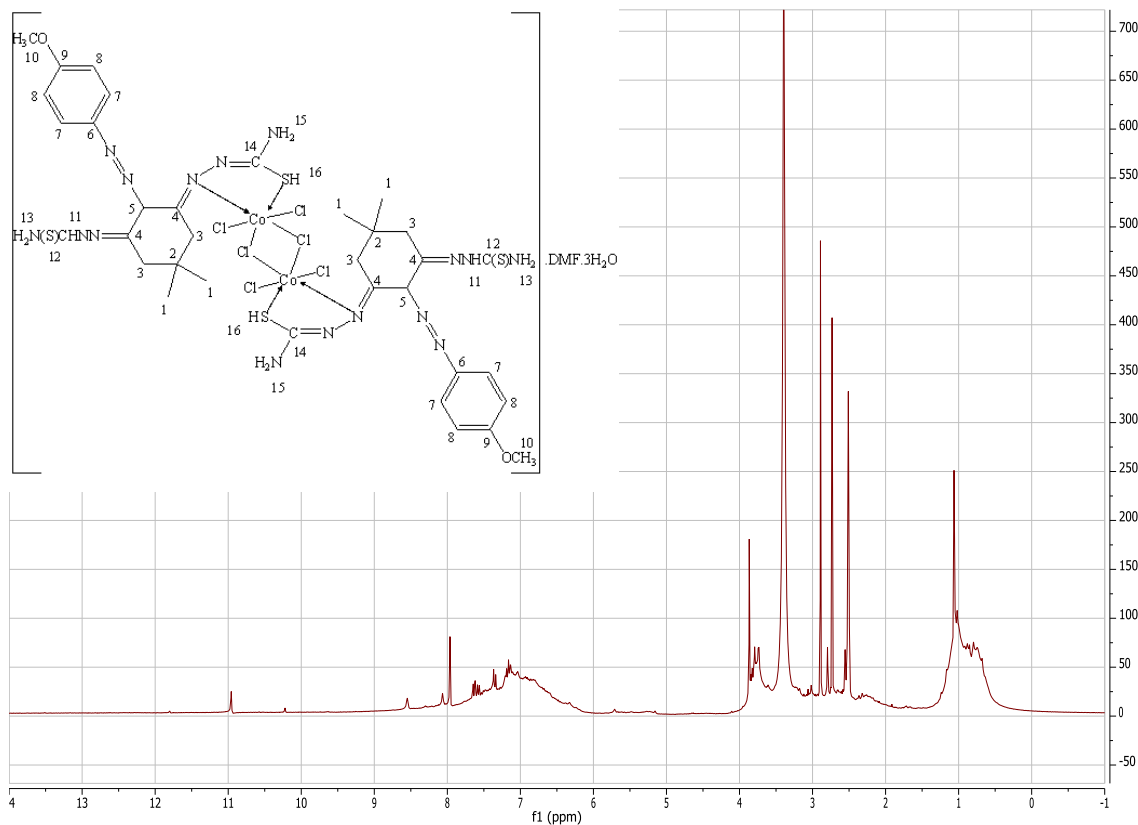


Şekil 4.75. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Co(III) kompleksinin IR spektrumu (KBr)

Tablo 4.49. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Co(III) kompleksinin IR spektrum sonuçları

Fonksiyonel Grup (cm-1)	Titreşim Türü IR Spektrumu (KBr disk)
3428 ve 3301	NH ₂ gerilme titreşimi
3168	N – H gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
*	N – H gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
2953-2832	C-H gerilme titreşimi
1603, 1515	C = N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
*	C = N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
1488	Tiyoamid I titreşimi
1251	Tiyoamid II titreşimi
1043	Tiyoamid III titreşimi
1112, 1020	N – N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
*	N – N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
757	Tiyoamid IV titreşimi
650	C – S gerilme titreşimi

* Gözlenmedi



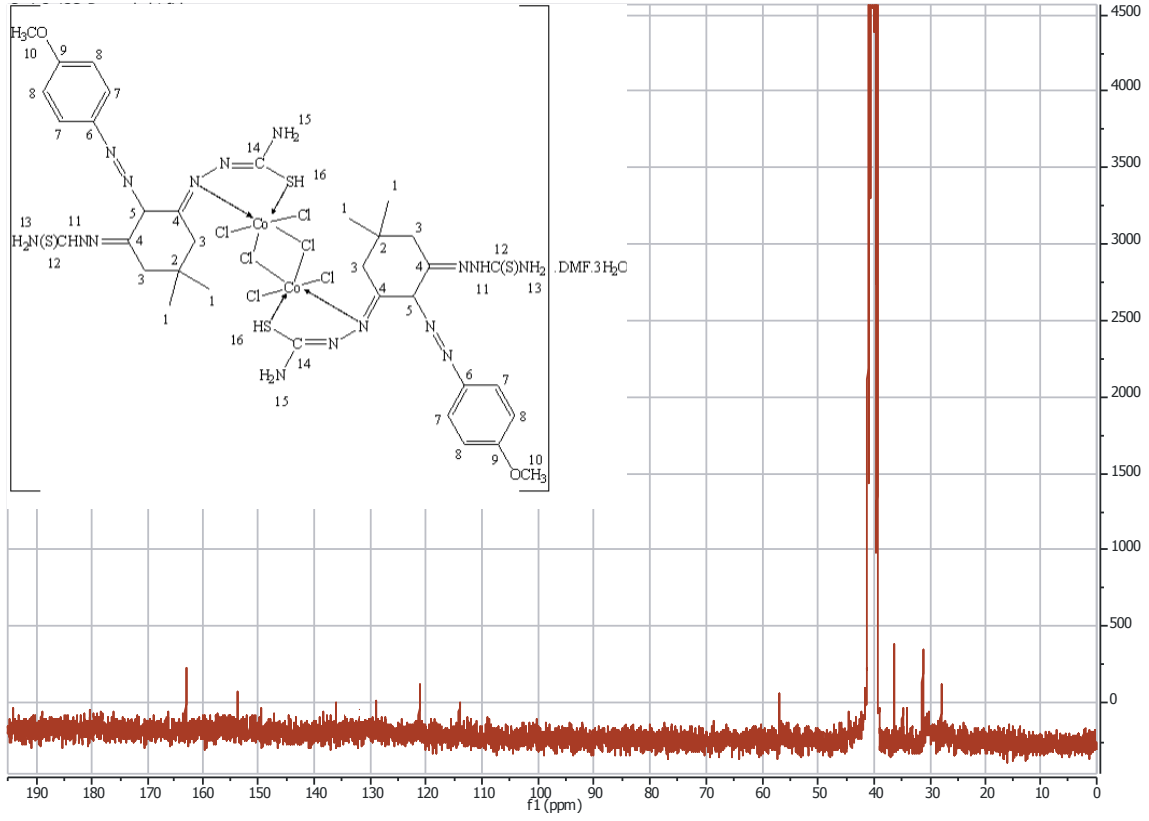
Şekil 4.76. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Co(III) kompleksinin ^1H -NMR spektrumu

Tablo 4.50. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Co(III) kompleksinin ^1H -NMR sonuçları

^1H -NMR (ppm)						
H_1	H_3	$H_{7,8}$	H_{10}	H_{11}	$H_{13,15}$	H_{16}
1,02 (12H)	2,73 (8H)	7,03-7,65	3,87	10,96	8,06 ve 8,55	3,76
DMF metil protonları		DMF karbonil protonu		H_2O^*	**	
2,89		7,96		3,39	2,51	

* DMSO su kalıntısı

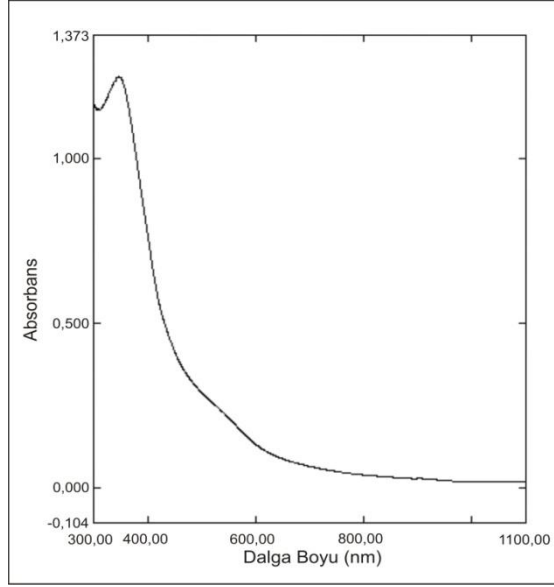
** DMSO proton kalıntısı



Şekil 4.77. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Co(III) kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu

Tablo 4.51. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Co(III) kompleksinin ^{13}C -NMR sonuçları

^{13}C -NMR							
C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8
28,02	44,58	31,31	138,40 149,45	34,87	128,88	121,20	114,05
C_9	C_{10}	C_{14}	DMF metil karbonları			DMF karbonil karbonu	
153,68	56,88	136,18	36,36			162,88	



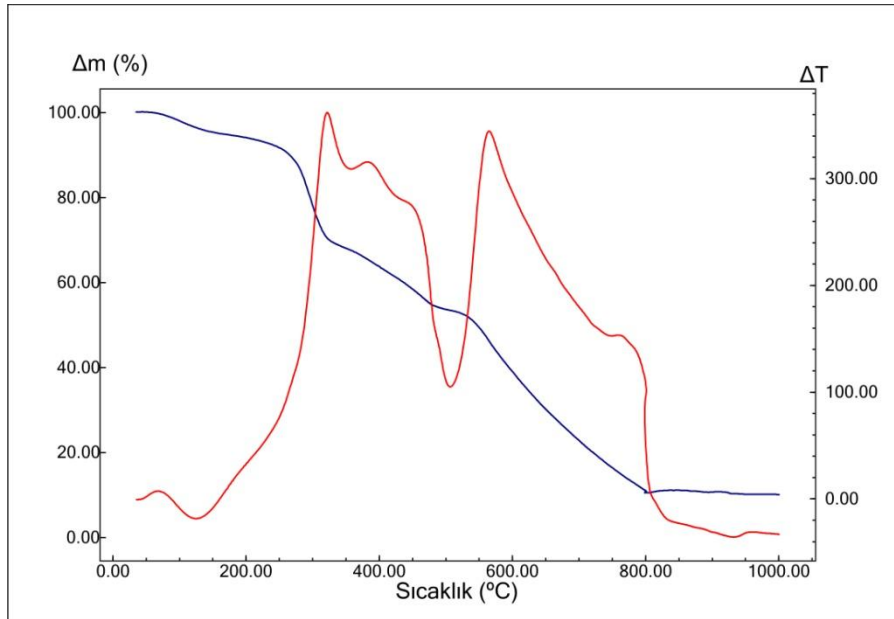
Şekil 4.78. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Co(III) kompleksinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis. Spektrum Sonuçları (DMSO, nm):

358 nm : $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$

511-582 nm : $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$

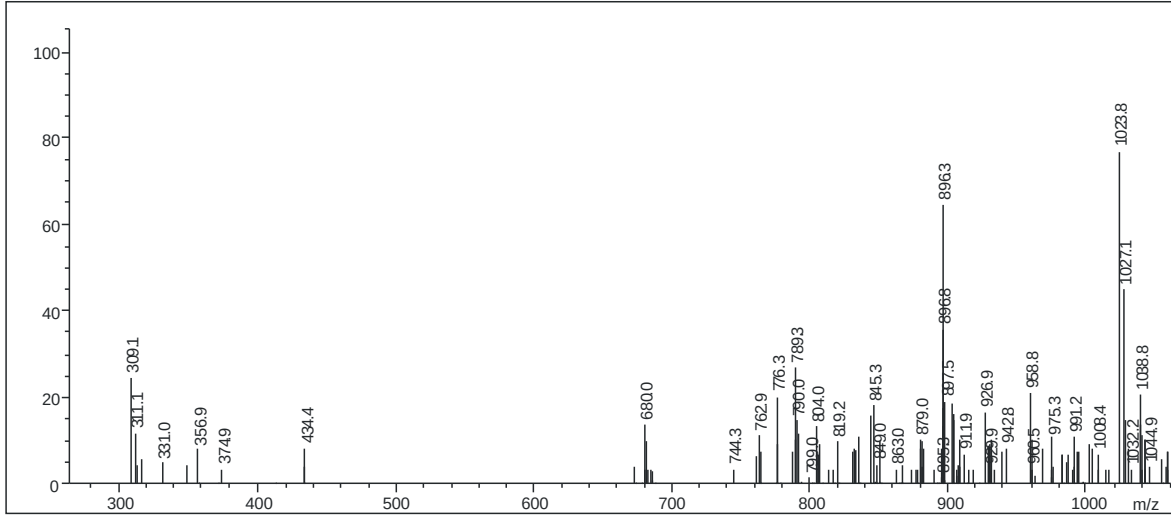
Magnetik Süsseptibilite (μ_{eff}) : Diamagnetik



Şekil 4.79. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Co(III) kompleksinin TGA-DTA eğrisi

Tablo 4.52. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Co(III) kompleksinin termogravimetrik analiz sonuçları

Basamaklar	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) DeneySEL (Teorik)	Ayrılan Gruplar
1. Basamak	62-128	4,00 (4,16)	3 H ₂ O (kristal suyu)
2. Basamak	128-265	5,78 (5,62)	1 DMF
3. Basamak	265-318	18,67 (16,40)	6 Cl ⁻ iyonu
4. Basamak	318-476	16,89 (16,63)	2 H ₃ CO-C ₆ H ₅ grubu
5. Basamak	476-545	4,44 (4,31)	2 N=N grubu
Termal olarak kararlı kılan (artık) son ürünü			Co ₂ O ₃



Şekil 4.80. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Co(III) kompleksinin kütle spektrumu

$$M_A = 1299,1 \text{ g/mol}$$

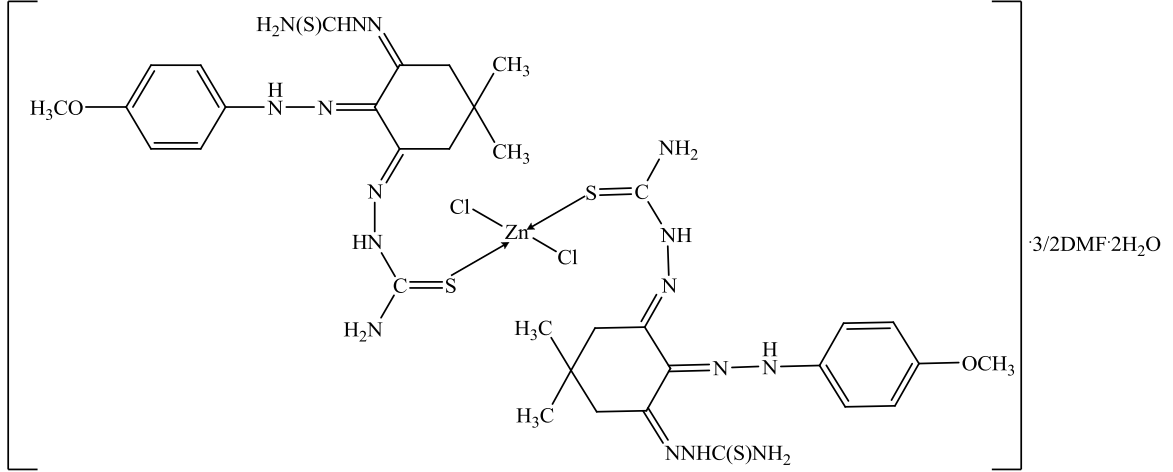
$$[M-3(H_2O)-DMF-4Cl]^+ = 1030,1$$

$$[Co_2(L^3)_2]^+ = 958,8$$

$$[Co_2(L^3)_2 - 2(OCH_3)]^+ = 896,3$$

4.16. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion

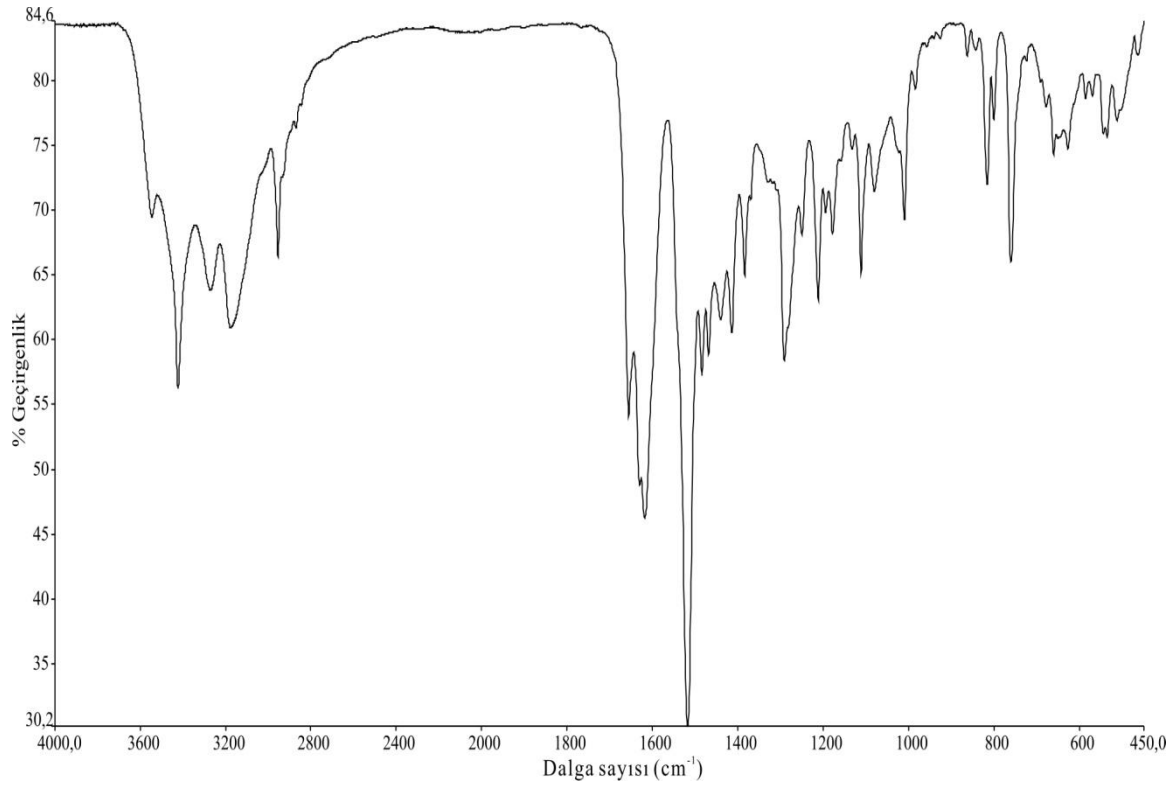
Bis(tiyosemikarbazon) (L^3) Ligandının Zn(II) Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 4.81. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Zn(II) kompleksinin yapısı

Tablo 4.53. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Zn(II) kompleksinin elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	39,54	5,25	21,19	11,40
DeneySEL	41,05	5,18	21,90	11,29

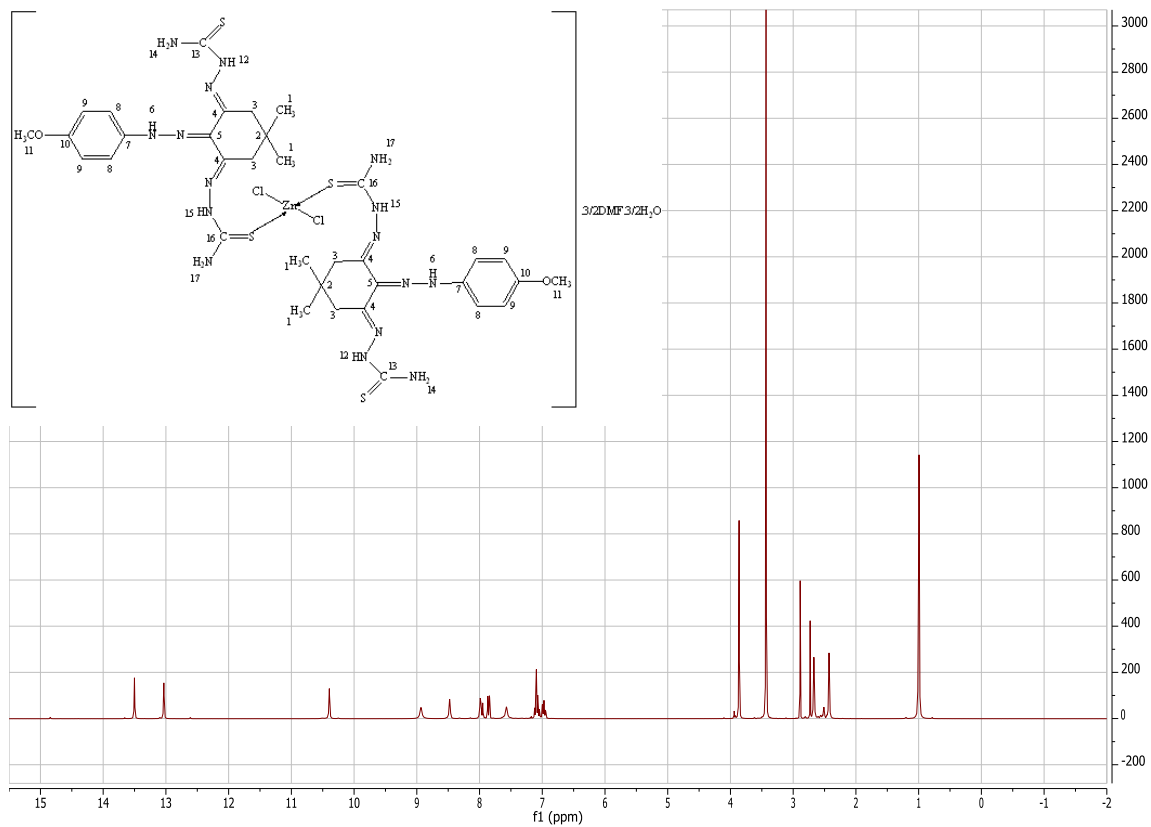


Şekil 4.82. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Zn(II) kompleksinin IR spektrumu (KBr)

Tablo 4.54. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Zn(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları

Fonksiyonel Grup (cm-1)	Titreşim Türü IR Spektrumu (KBr disk)
3547	v(OH) gerilme titreşimi
3423 ve 3270	NH ₂ gerilme titreşimi
3176	N – H gerilme titreşimi
3026-2870	C-H gerilme titreşimi
1655	C = N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
1618	C = N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1517, 1484	Tiyoamit I titreşimi
1291, 1250	Tiyoamit II titreşimi
1112, 1080	Tiyoamit III titreşimi
1010	N – N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
985	N – N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
816, 760	Tiyoamit IV titreşimi

* Gözlenmedi



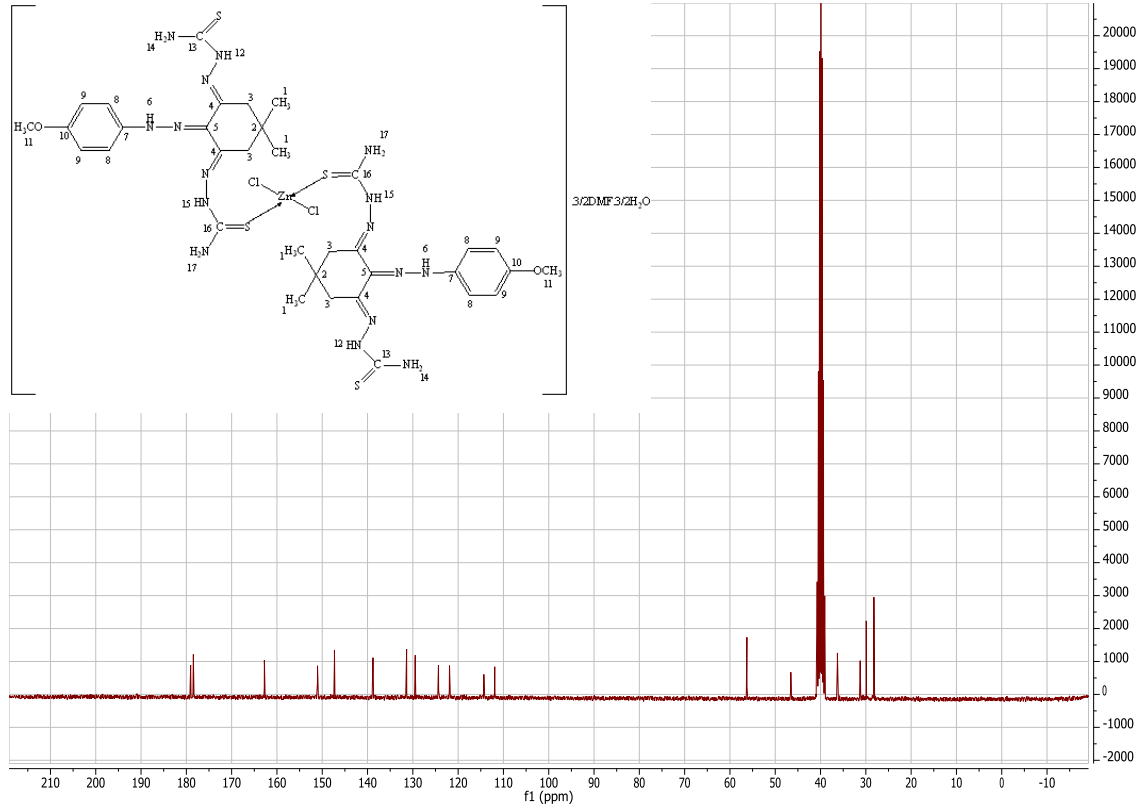
Şekil 4.83. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Zn(II) kompleksinin ^1H -NMR spektrumu

Tablo 4.55. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Zn(II) kompleksinin ^1H -NMR sonuçları

^1H -NMR (ppm)						
H_1	H_3	H_6	$\text{H}_{8,9}$	H_{11}	$\text{H}_{12,15}$	$\text{H}_{14,17}$
0,99 (12H)	2,67 2,73	10,40	7,07-7,85	3,86 (3H)	13,03 13,50	7,57 ve 7,98 8,48 ve 8,93
DMF metil protonları		DMF karbonil protonu		H_2O^*	**	
2,89		7,95		3,43	2,46	

* DMSO su kalıntısı

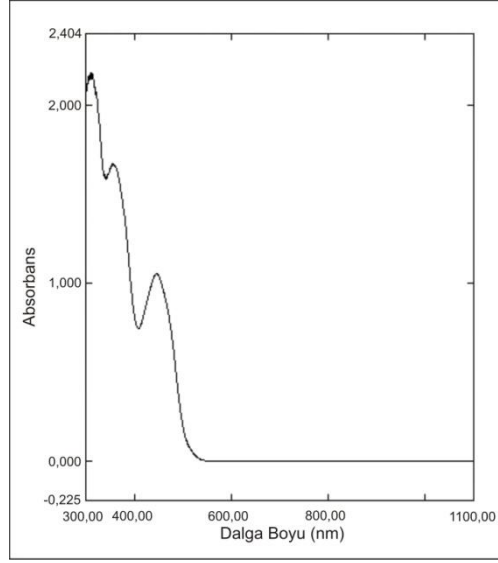
** DMSO proton kalıntısı



Şekil 4.84. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Zn(II) kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu

Tablo 4.56. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Zn(II) kompleksinin ^{13}C -NMR sonuçları

^{13}C -NMR							
C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_7	C_8	C_9
28,22	46,57	29,91	138,82 147,32	131,38	129,48	121,92 124,36	111,93 114,33
C_{10}	C_{11}	$\text{C}_{13,16}$	DMF metil karbonları			DMF karbonil karbonu	
151,06	56,26	178,49 179,01	36,28			162,79	



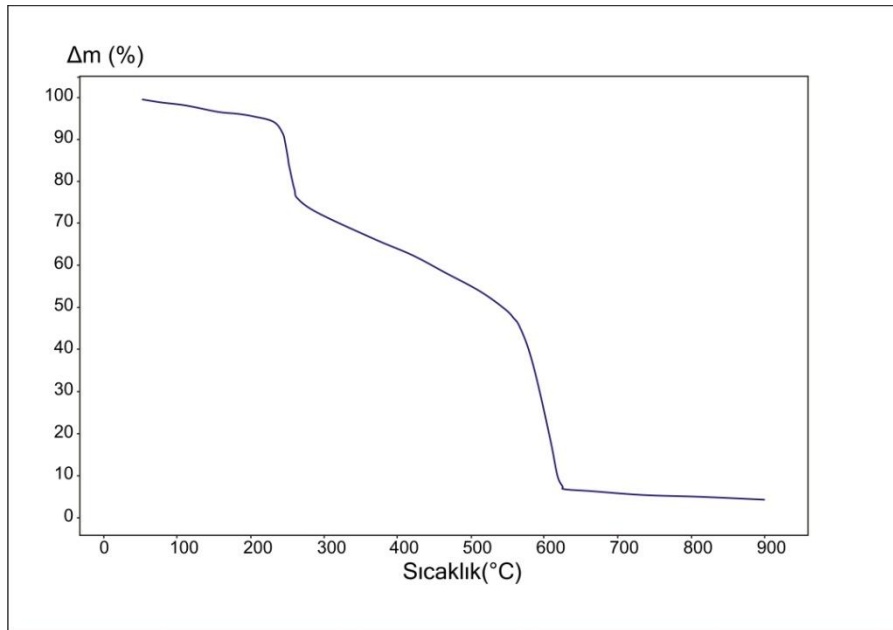
Şekil 4.85. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Zn(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis. Spektrum Sonuçları (DMSO, nm):

312, 351 nm : $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$

443 nm : $L \rightarrow M$

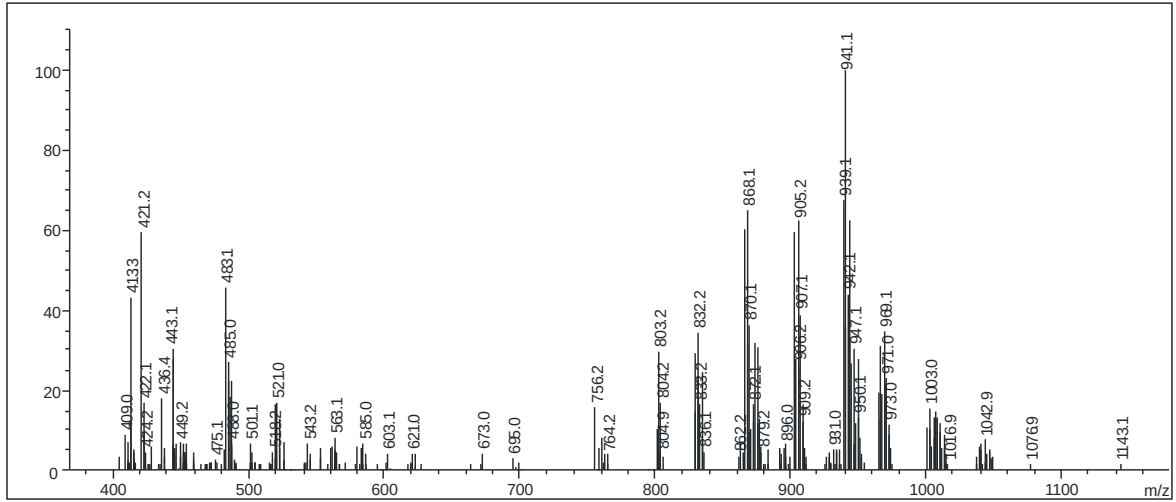
Magnetik Süseptibilite (μ_{eff}) : Diamagnetik



Şekil 4.86. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Zn(II) kompleksinin TGA eğrisi

Tablo 4.57. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Zn(II) kompleksinin termogravimetrik analiz sonuçları

Basamaklar	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) DeneySEL (Teorik)	Ayrılan Gruplar
1. Basamak	50-155	4,00 (3,20)	2 H ₂ O (kristal suyu)
2. Basamak	155-263	19,51 (16,07)	1,5 DMF ve 2 Cl ⁻ iyonu
3. Basamak	263-902	72,44 (73,46)	Organik kısım
Termal olarak kararlı kılan (artık) son ürünü			ZnO



Şekil 4.87. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Zn(II) kompleksinin kütle spektrumu

$$M_A = 1123 \text{ g/mol}$$

$$[M+H_2O+2]^+ = 1143,1$$

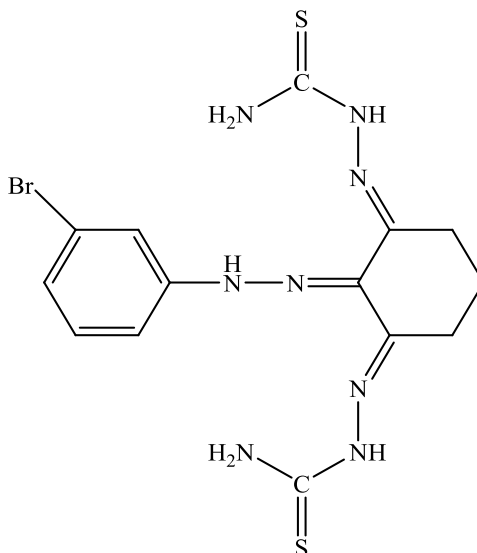
$$[M-1/2DMF-1/2H_2O]^+ = 1076,9$$

$$[M-DMF-2H_2O]^+ = 1014$$

$$[M-3/2DMF-2H_2O-Cl]^+ = 941.1$$

$$[Zn(L^3)_2]^+ = 906,2$$

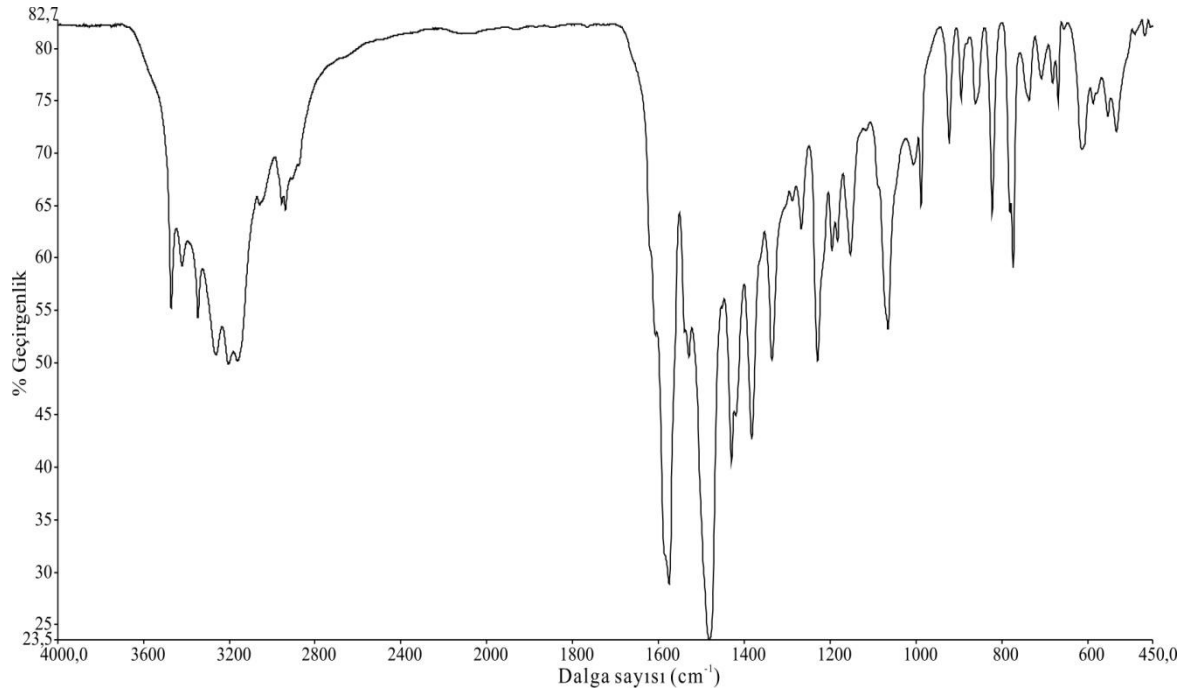
4.17. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L⁴)
Ligandının Karakterizasyonu



Şekil 4.88. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L⁴) ligandının yapısı

Tablo 4.58. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L⁴) ligandının elementel analiz sonuçları

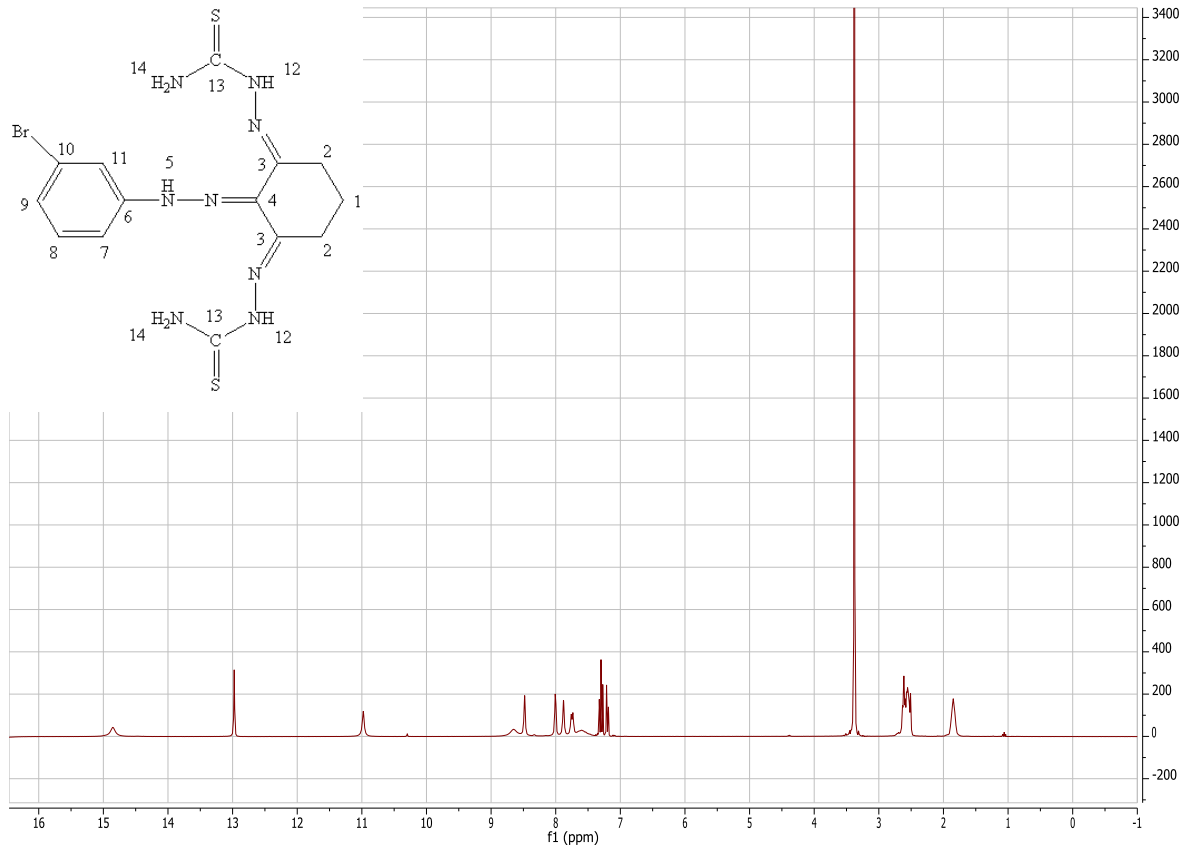
Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	38,06	3,85	25,37	14,50
DeneySEL	38,03	3,93	25,94	14,60



Şekil 4.89. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının IR spektrumu (KBr)

Tablo 4.59. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının IR spektrum sonuçları

Fonksiyonel Grup (cm-1)	Titreşim Türü IR Spektrumu (KBr disk)
3471-3262	NH ₂ gerilme titreşimi
3204	N – H gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
3159	N – H gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
30650- 2938	C-H gerilme titreşimi
1575	C = N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1481	Tiyoamit I titreşimi
1382	Tiyoamit II titreşimi
1065	Tiyoamit III titreşimi
1006	N – N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
989	N – N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
774	Tiyoamit IV titreşimi



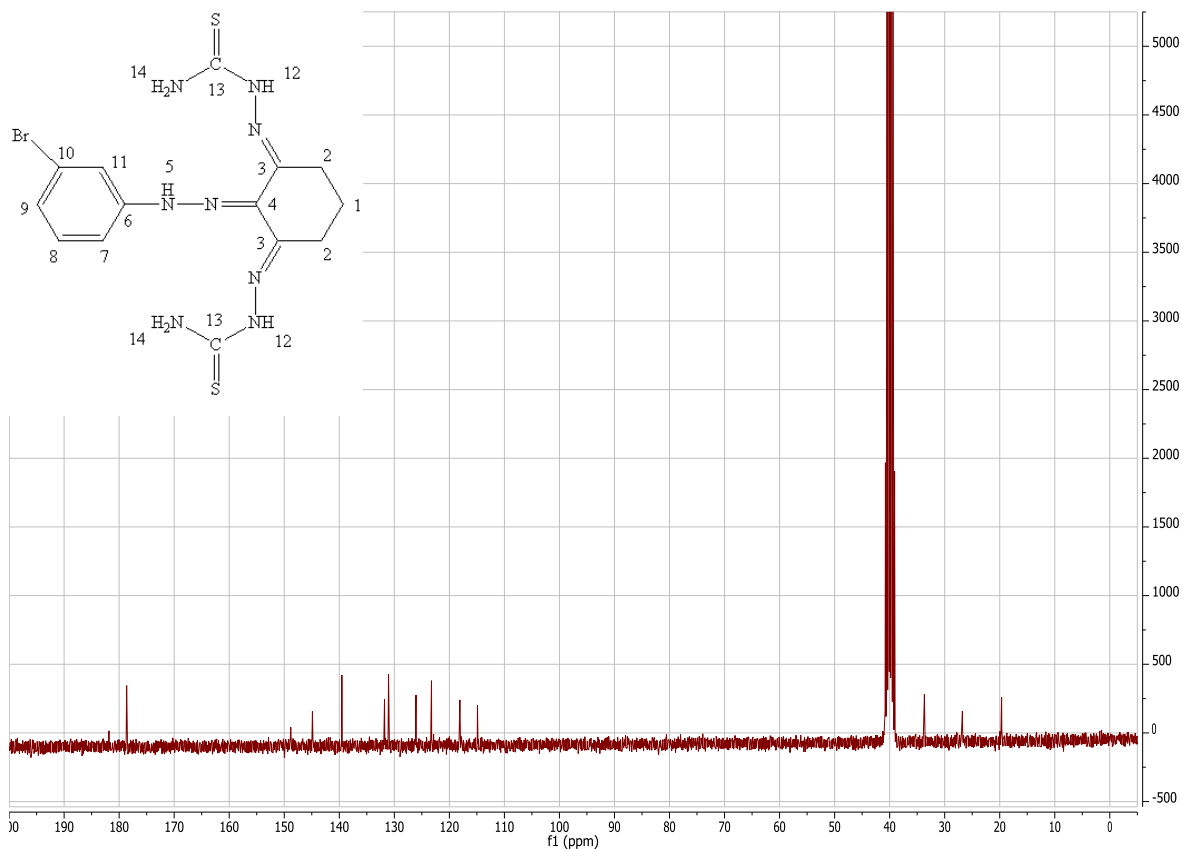
Şekil 4.90. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının ^1H -NMR spektrumu

Tablo 4.60. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının ^1H -NMR sonuçları

^1H -NMR (ppm)							
H_1	H_2	H_5	$\text{H}_{7,8,9,11}$	H_{12}	H_{14}	H_2O^*	**
1,85 (2H)	2,61 (4H)	10,98	7,18-7,76	12,98 14,85	7,88-8,00 8,48-8,65	3,38	2,52

* DMSO su kalıntısı

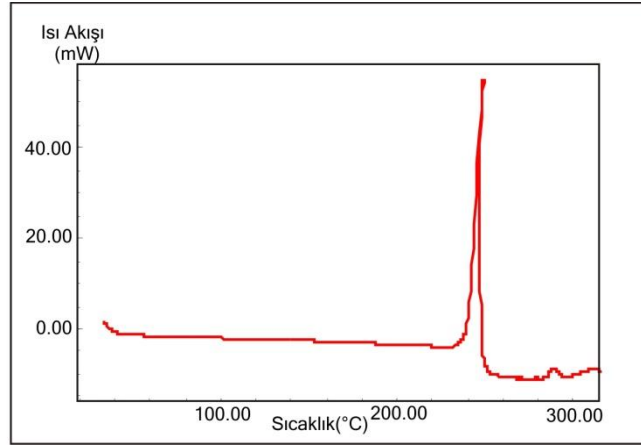
** DMSO proton kalıntısı



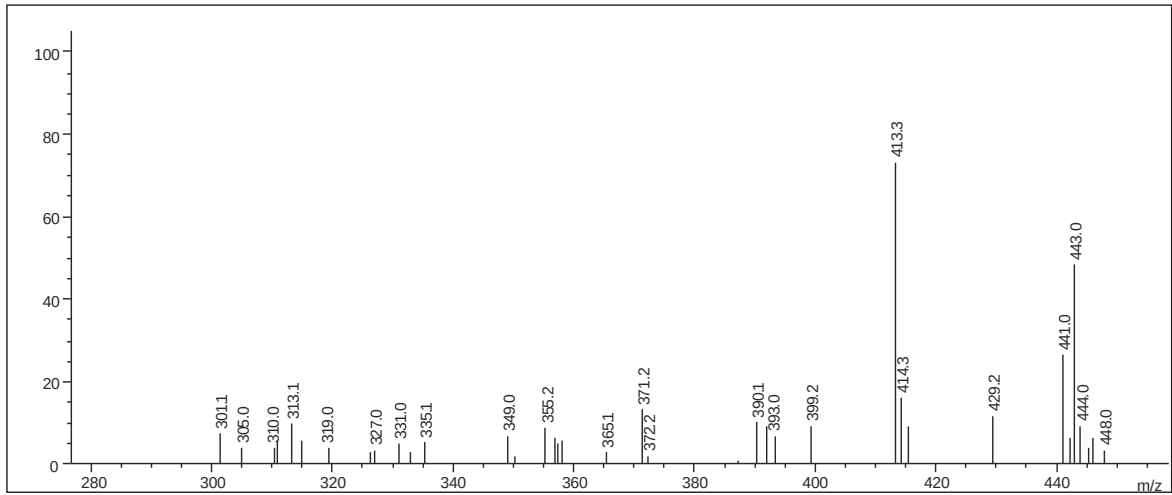
Şekil 4.91. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının ^{13}C -NMR spektrumu

Tablo 4.61. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının ^{13}C -NMR sonuçları

^{13}C -NMR (ppm)							
C_1	C_2	C_3	C_4	C_6	C_7	C_8	C_9
19,66	26,79 33,69	144,89 148,84	139,52	131,80	114,91	131,06	123,26
C_{10}	C_{11}	C_{13}					
126,07	118,10	178,66 181,85					



Şekil 4.92. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının DSC diyagramı



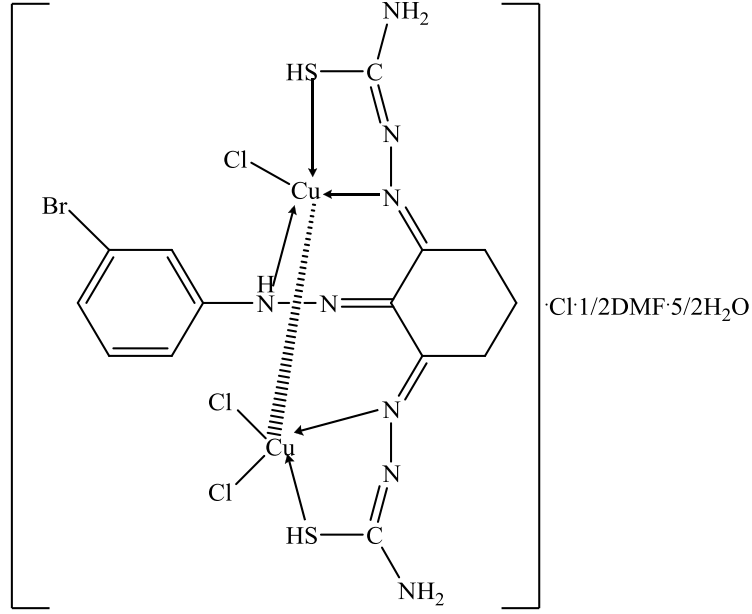
Şekil 4.93. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının kütle spektrumu

$$M_A = 441,4 \text{ g/mol}$$

$$[M]^+ = 441,0$$

$$[M+2]^+ = 443,0$$

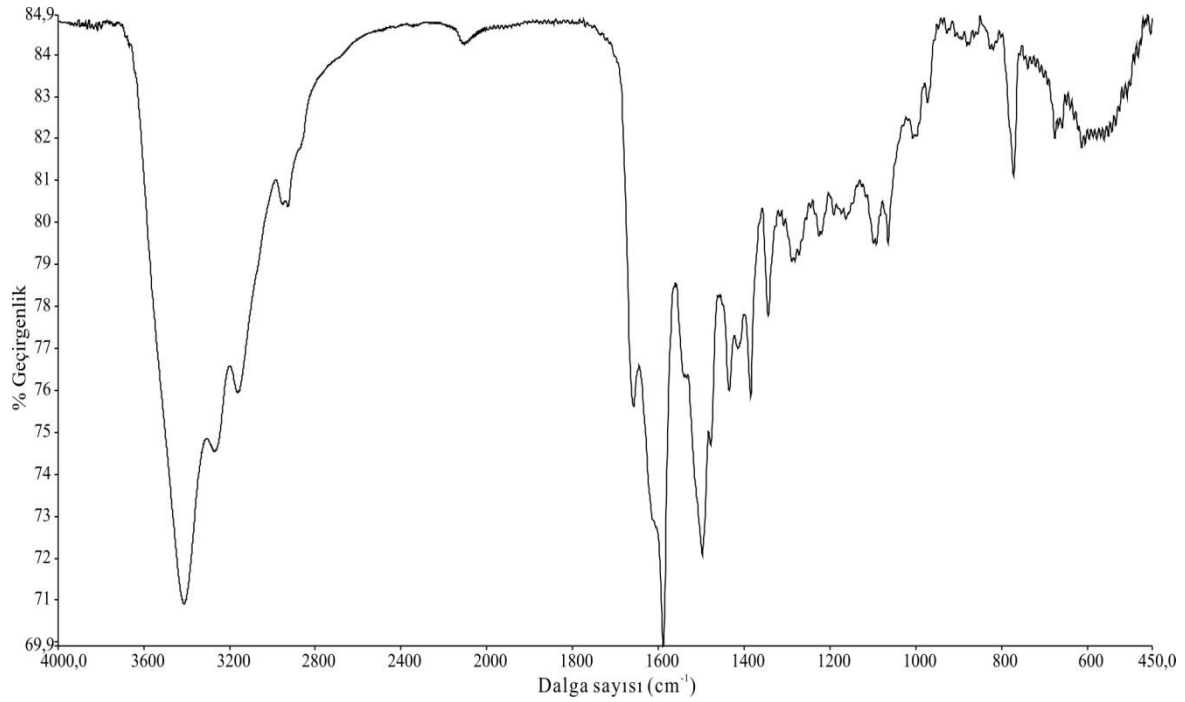
4.18. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L⁴)
Ligandının Cu(II) Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 4.94. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L⁴) ligandının Cu(II) kompleksinin yapısı

Tablo 4.62. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L⁴) ligandının Cu(II) kompleksinin elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	23,50	3,22	15,04	8,09
DeneySEL	23,94	3,08	15,66	8,15

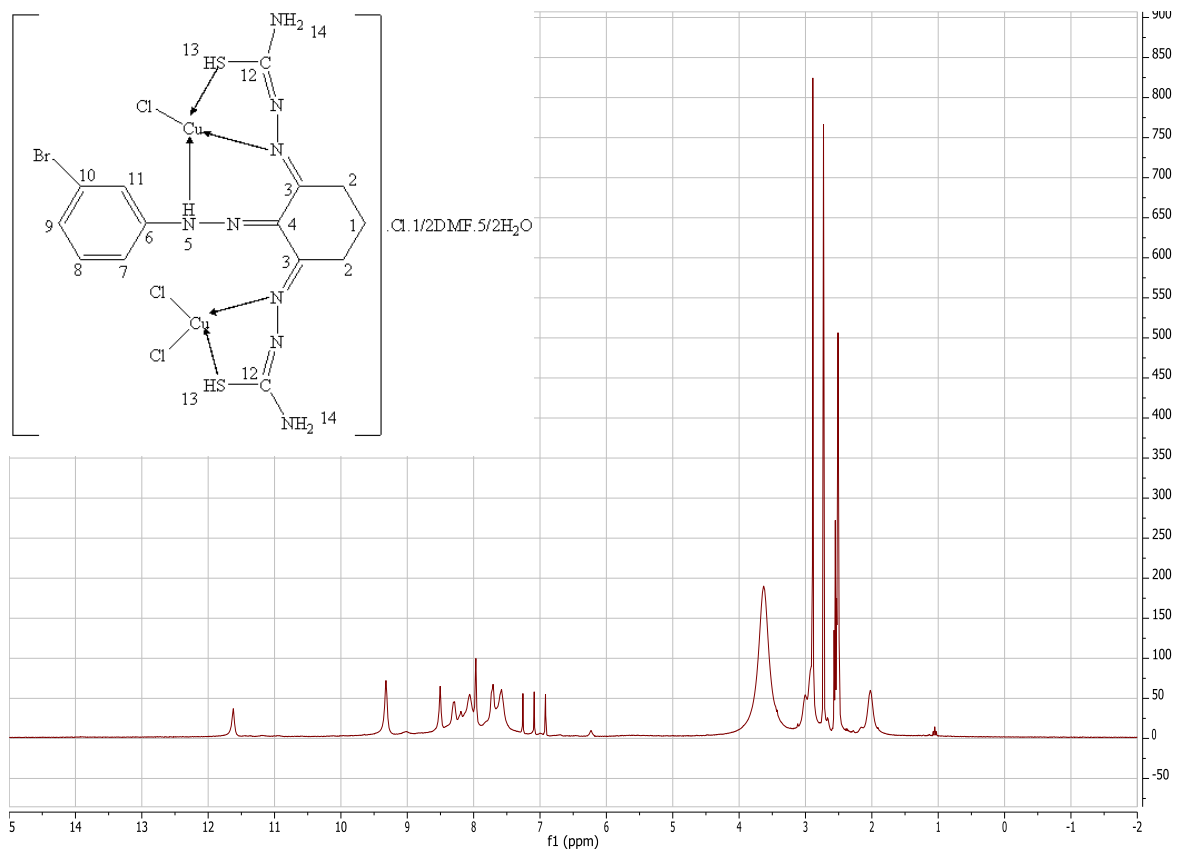


Şekil 4.95. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Cu(II) kompleksinin IR spektrumu (KBr)

Tablo 4.63. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Cu(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları

Fonksiyonel Grup (cm ⁻¹)	Titreşim Türü IR Spektrumu (KBr disk)
3412 ve 3267	NH ₂ gerilme titreşimi
*	N – H gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
3160	N – H gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
2952-2927	C-H gerilme titreşimi
1656	C = N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
1589	C = N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
998	N – N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
972	N – N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
676	C – S gerilme titreşimi

*Gözlenmedi



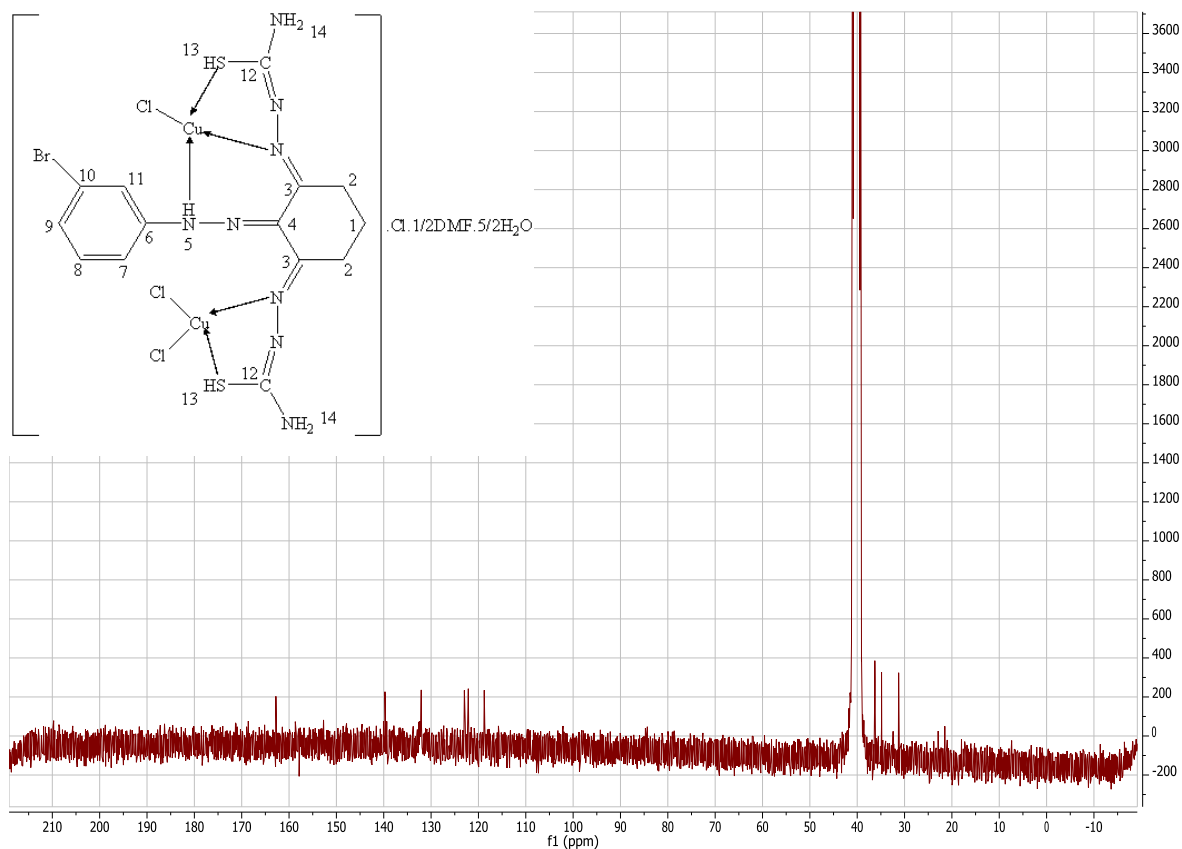
Şekil 4.96. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Cu(II) kompleksinin ^1H -NMR spektrumu

Tablo 4.64. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Cu(II) kompleksinin ^1H -NMR sonuçları

^1H -NMR (ppm)					
H_1	H_2	H_5	$\text{H}_{7,8,9,11}$	H_{14}	H_{13}
2,02 (2H)	2,73 (4H)	11,62	6,91-7,71	8,50 ve 9,32	6,22
DMF metil protonları		DMF karbonil protonu		H_2O^*	**
2,89		7,97		3,63	2,53

* DMSO su kalıntısı

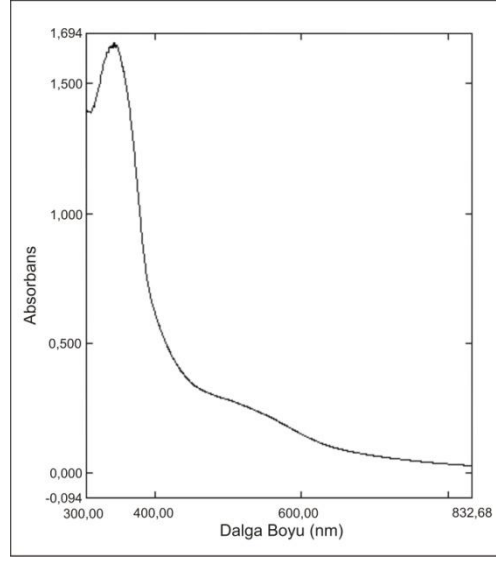
** DMSO proton kalıntısı



Şekil 4.97. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L⁴) ligandının Cu(II) kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu

Tablo 4.65. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L⁴) ligandının Cu(II) kompleksinin ^{13}C -NMR sonuçları

^{13}C -NMR					
C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C _{6,7,8,9,10,11}	C ₁₂
21,53	31,25 34,86	152,5 ve 158,5	139,79	118,78-122,98	132,10
DMF Metil Karbonları			DMF Karbonil Karbonu		
36,28			162,80		



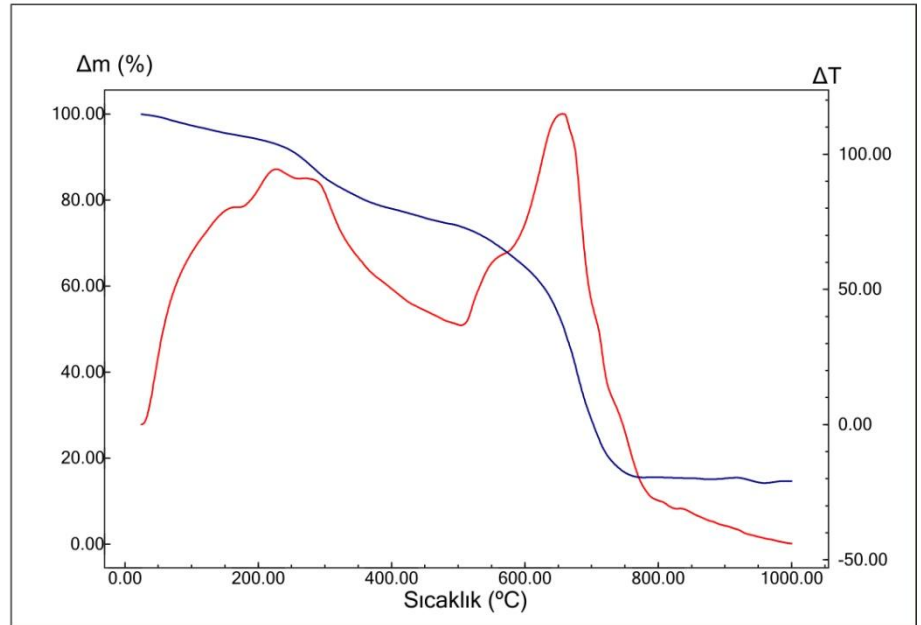
Şekil 4.98. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Cu(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis. Spektrum Sonuçları (DMSO, nm):

350 nm: Spin eşleşmesi içeren Cu(II) kompleksleri için karakteristik geçiş

455-634 nm: $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$

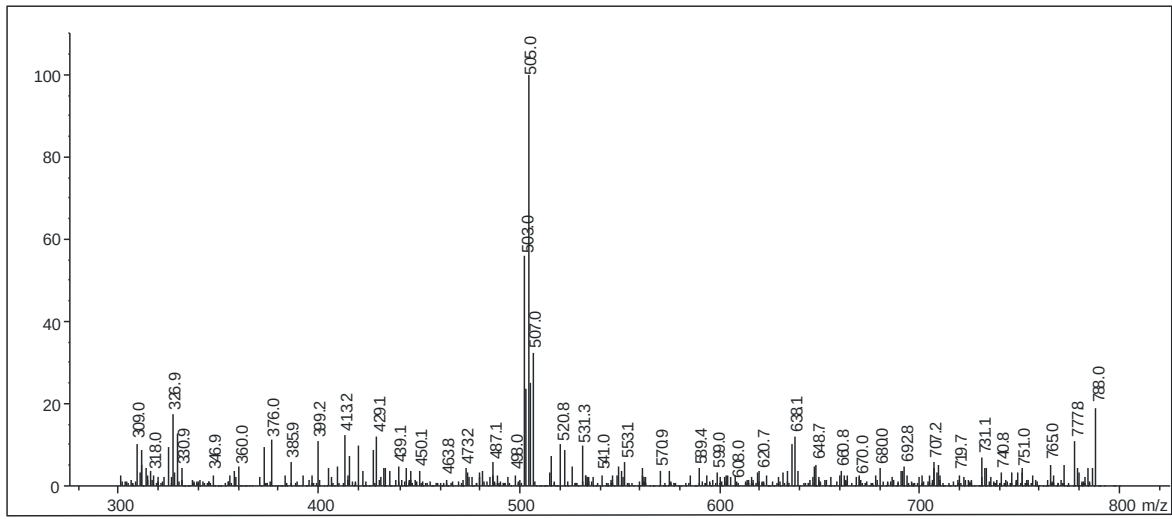
Magnetik Süsseptibilite (μ_{eff}) : Diamagnetik



Şekil 4.99. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Cu(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi

Tablo 4.66. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L⁴) ligandının Cu(II) kompleksinin termogravimetrik analiz sonuçları

Basamaklar	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) DeneySEL (Teorik)	Ayrılan Gruplar
1. Basamak	40-298	14,72 (14,78)	2,5 H ₂ O (kristal suyu), 0,5 DMF ve 1 Cl ⁻ iyonu
2. Basamak	298-480	12,08 (13,46)	3 Cl ⁻ iyonu
3. Basamak	480-920	55,09 (55,72)	Organik Kısım
Termal olarak kararlı kılan (artık) son ürünü			2CuO



Şekil 4.100. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L⁴) ligandının Cu(II) kompleksinin kütle spektrumu

$$M_A = 791,5 \text{ g/mol}$$

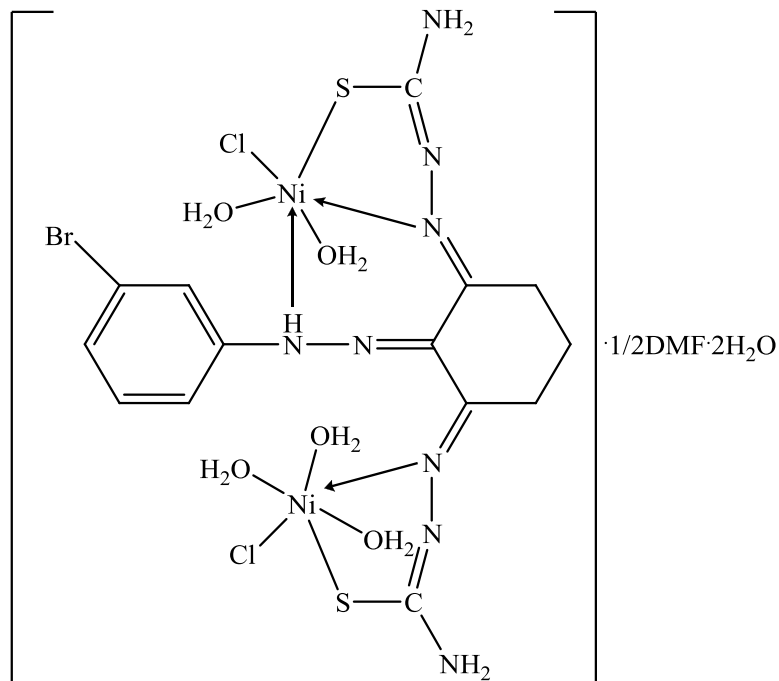
$$[M-3]^+ = 788,0$$

$$[M-3/2(H_2O)]^+ = 765,0$$

$$[M-2(H_2O)-1/2(DMF)]^+ = 719,7$$

$$[M-3/2(H_2O)-1/2(DMF)-Cl]^+ = 692,5$$

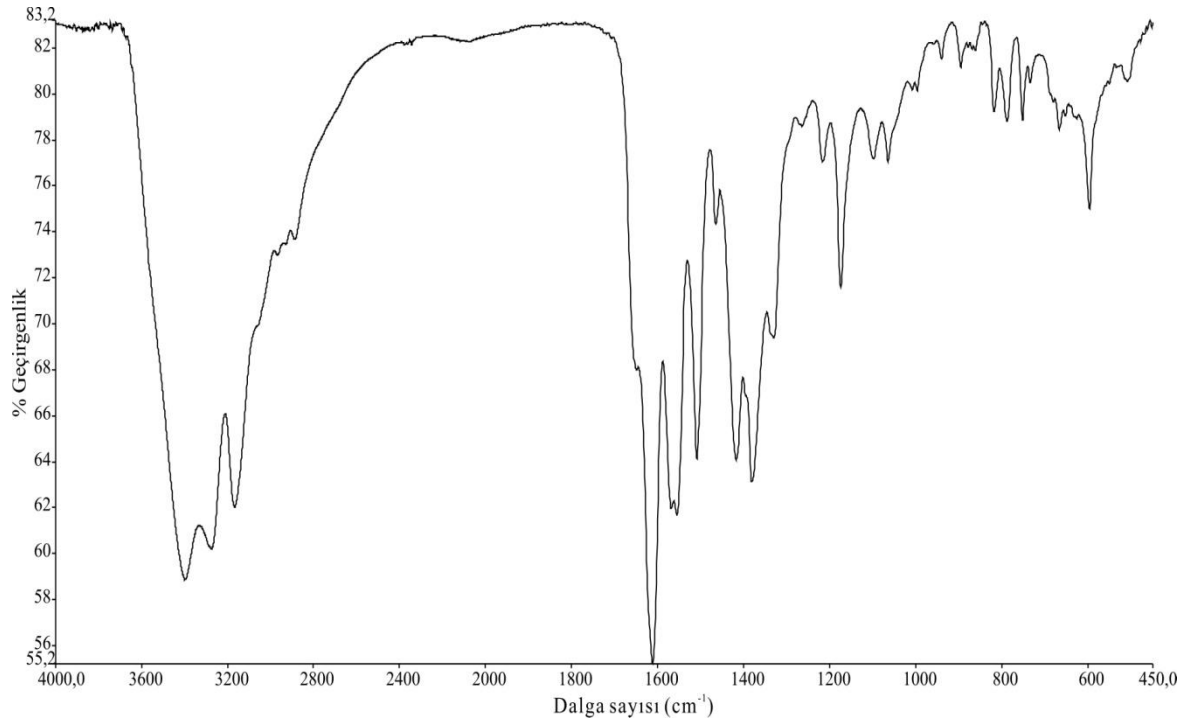
**4.19. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^4)
Ligandının Ni(II) Kompleksinin Karakterizasyonu**



Şekil 4.101. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Ni(II) kompleksinin yapısı

Tablo 4.67. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Ni(II) kompleksinin elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	23,55	4,11	15,06	8,10
DeneySEL	23,41	4,10	15,69	7,87

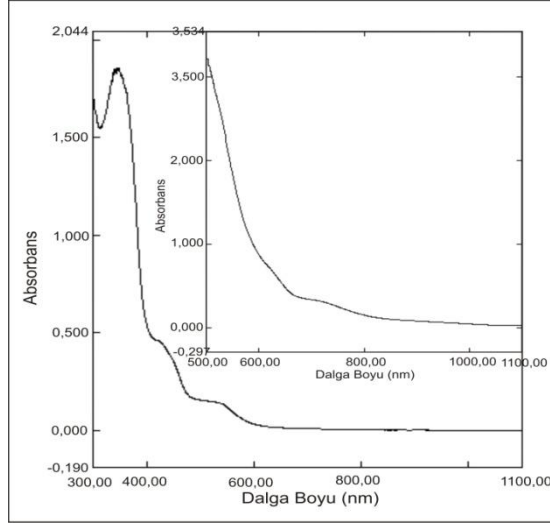


Şekil 4.102. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Ni(II) kompleksinin IR spektrumu (KBr)

Tablo 4.68. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Ni(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları

Fonksiyonel Grup (cm ⁻¹)	Titreşim Türü IR Spektrumu (KBr disk)
3399 ve 3272	NH ₂ gerilme titreşimi
*	N – H gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
3167	N – H gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
3056-2888	C-H gerilme titreşimi
1611, 1555	C = N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1011	N – N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
997	N – N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
667	C – S gerilme titreşimi

*Gözlenmedi



Şekil 4.103. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Ni(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis. Spektrum Sonuçları (DMSO, nm):

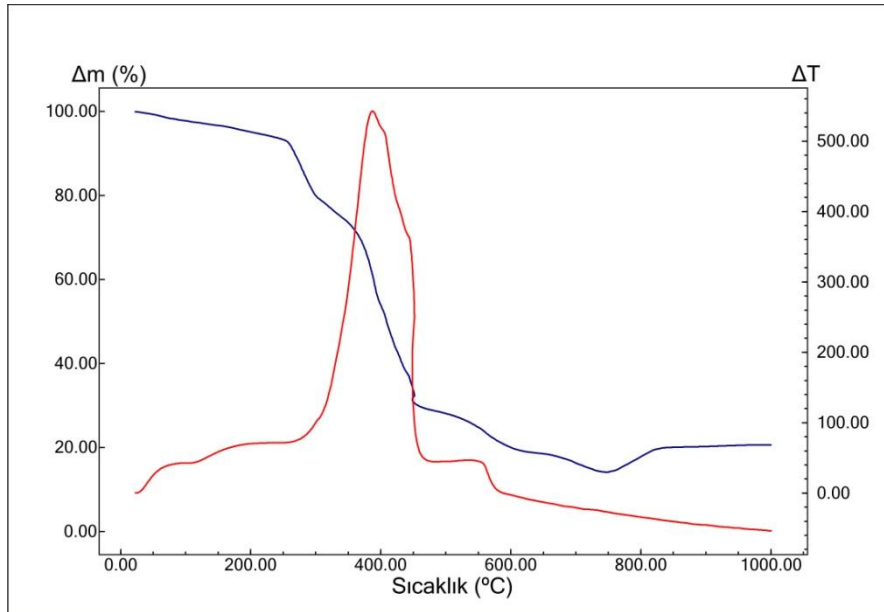
347 nm : Yük transfer geçişi ($L \rightarrow M$)

412-476 nm: $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{2g}(P)$ (ν_3)

498-600 nm: $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(F)$ (ν_2)

672-800 nm: $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{2g}(F)$ (ν_1)

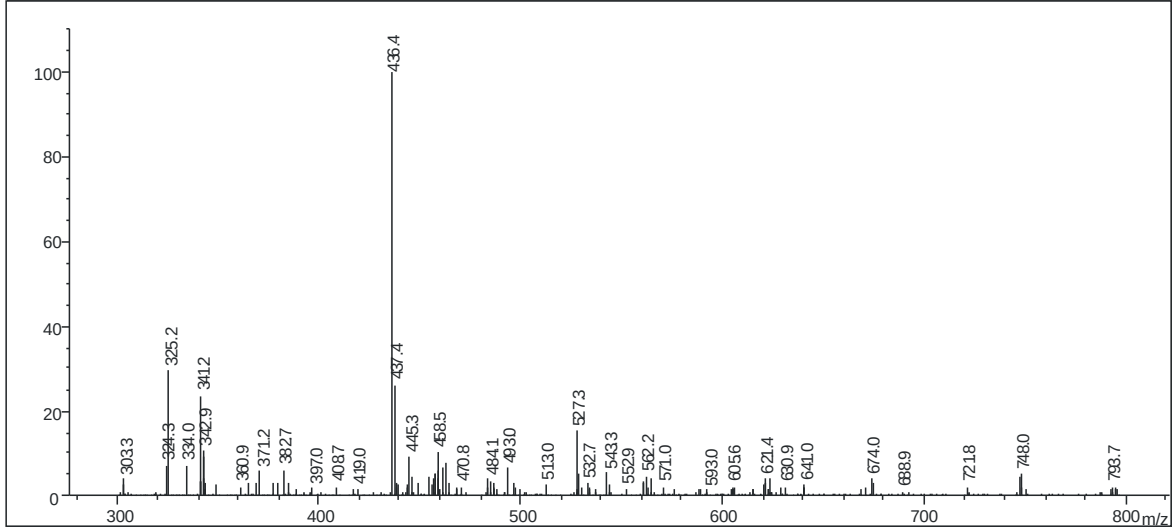
Magnetik Süsseptibilite (μ_{eff}) : 2,30 B.M.



Şekil 4.104. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Ni(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi

Tablo 4.69. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Ni(II) kompleksinin termogravimetrik analiz sonuçları

Basamaklar	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) DeneySEL (Teorik)	Ayrılan Gruplar
1. Basamak	45-165	4,14 (4,56)	2 H ₂ O (kristal suyu)
2. Basamak	165-258	4,14 (4,62)	0,5 DMF
3. Basamak	258-302	11,95 (11,39)	5 H ₂ O (koordinasyon suyu)
4. Basamak	302-370	8,74 (8,99)	2 Cl ⁻ iyonu
5. Basamak	370-862	53,33 (55,83)	Organik Kısım
Termal olarak kararlı kılan (artık) son ürünü			2 NiO



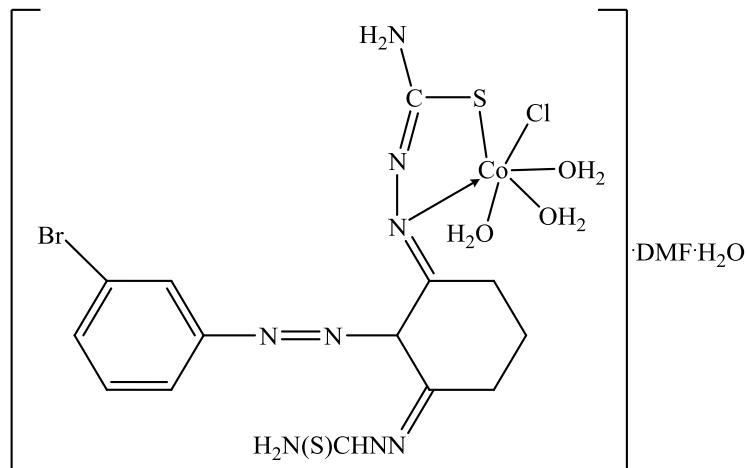
Şekil 4.105. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Ni(II) kompleksinin kütle spektrumu

$$M_A = 789,9 \text{ g/mol}$$

$$[M+4]^+ = 793,7$$

$$[M-1]^+ = 788,3$$

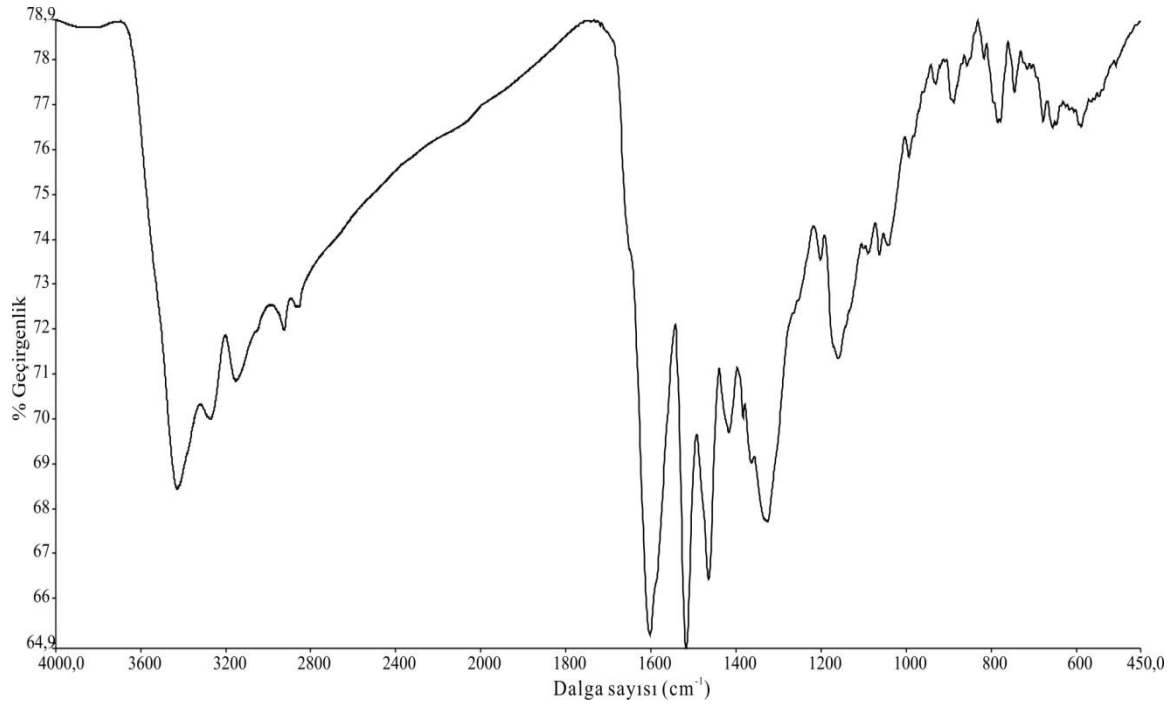
**4.20. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L⁴)
Ligandının Co(II) Kompleksinin Karakterizasyonu**



Şekil 4.106. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L⁴) ligandının Co(II) kompleksinin yapısı

Tablo 4.70. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L⁴) ligandının Co(II) kompleksinin elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	30,02	4,56	18,54	9,42
DeneySEL	30,22	4,37	19,01	9,59

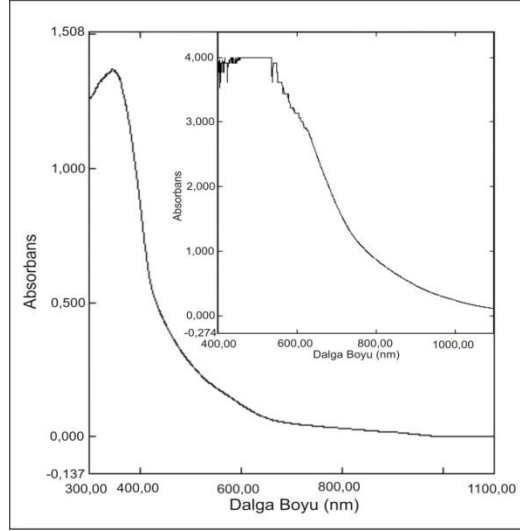


Şekil 4.107. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Co(II) kompleksinin IR spektrumu (KBr)

Tablo 4.71. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Co(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları

Fonksiyonel Grup (cm ⁻¹)	Titreşim Türü IR Spektrumu (KBr disk)
3428 ve 3271	Simetrik ve asimetrik NH ₂ gerilme titreşimi
3151	N – H gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
*	N – H gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
3047-2858	C-H gerilme titreşimi
*	C = N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
1603 , 1518	C = N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1464	Tiyoamit I titreşimi
1383	Tiyoamit II titreşimi
1063	Tiyoamit III titreşimi
1043, 995	N – N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
*	N – N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
781	Tiyoamit IV titreşimi
657	C– S gerilme titreşimi

* Gözlenmedi



Şekil 4.108. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Co(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu

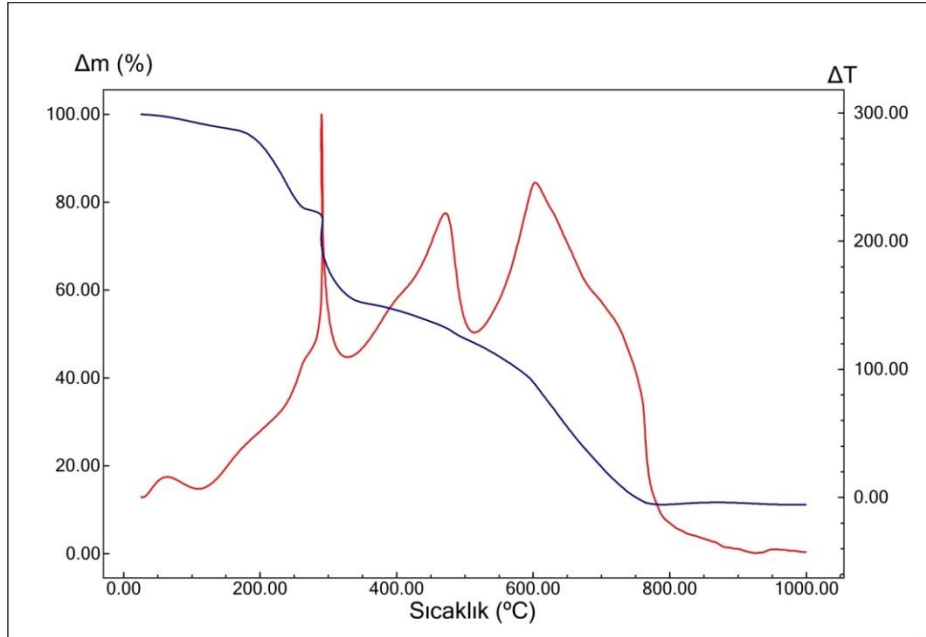
UV-Vis. Spektrum Sonuçları (DMSO, nm):

348 nm : Yük transfer geçişi ($L \rightarrow M$)

541 nm: ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$

630 nm: ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$

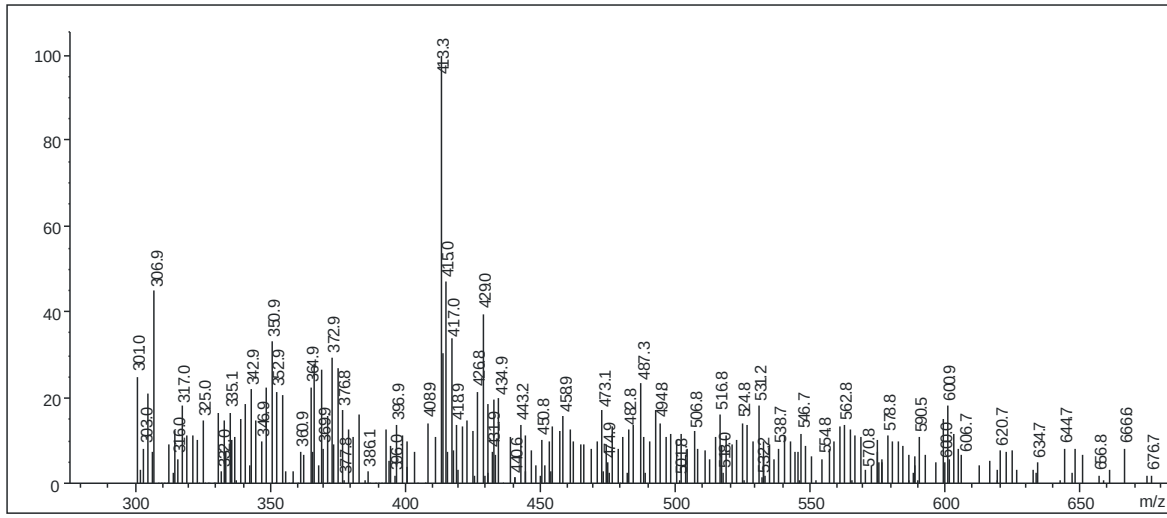
Magnetik Süsseptibilite (μ_{eff}) : 1,91 B.M.



Şekil 4.109. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Co(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi

Tablo 4.72. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L⁴) ligandının Co(II) kompleksinin termogravimetrik analiz sonuçları

Basamaklar	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) DeneySEL (Teorik)	Ayrılan Gruplar
1. Basamak	51-128	2,67 (2,65)	1 H ₂ O (kristal suyu)
2. Basamak	128-252	18,67 (18,69)	1 DMF ve 3 H ₂ O (koordinasyon suyu)
3. Basamak	252-285	18,67 (18,32)	1 Cl ⁻ iyonu ve -NNHC(S)NH ₂ grubu
4. Basamak	285-807	48,89 (51,65)	Kalan organik kısım
Termal olarak kararlı kılan (artık) son ürünü			CoO



Şekil 4.110. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L⁴) ligandının Co(II) kompleksinin kütle spektrumu

$$M_A = 679,5 \text{ g/mol}$$

$$[M-3]^+ = 676,7$$

$$[M-4]^+ = 675$$

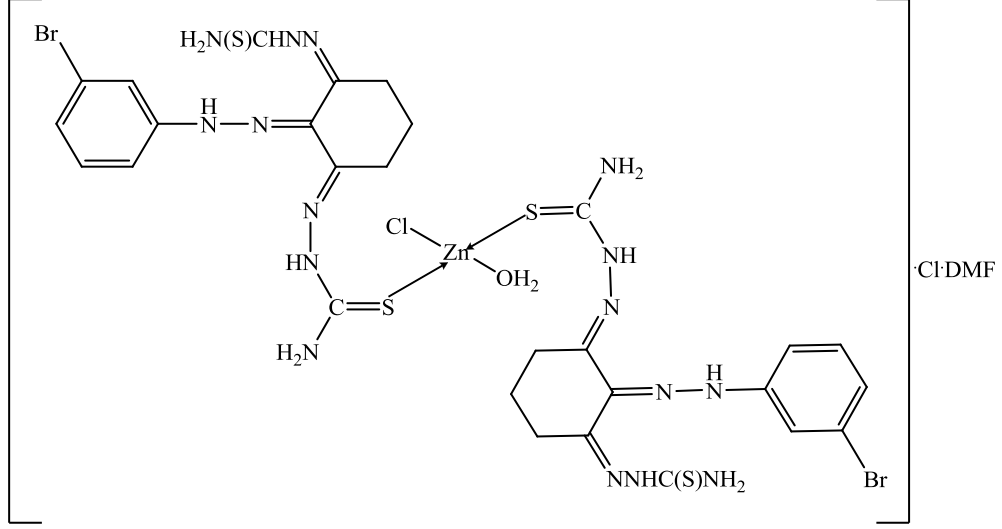
$$[M-5/2(H_2O)]^+ = 634,7$$

$$[M-3(H_2O)]^+ = 625$$

$$[M-DMF]^+ = 606,7$$

$$[M-DMF-2(H_2O)]^+ = 570,8$$

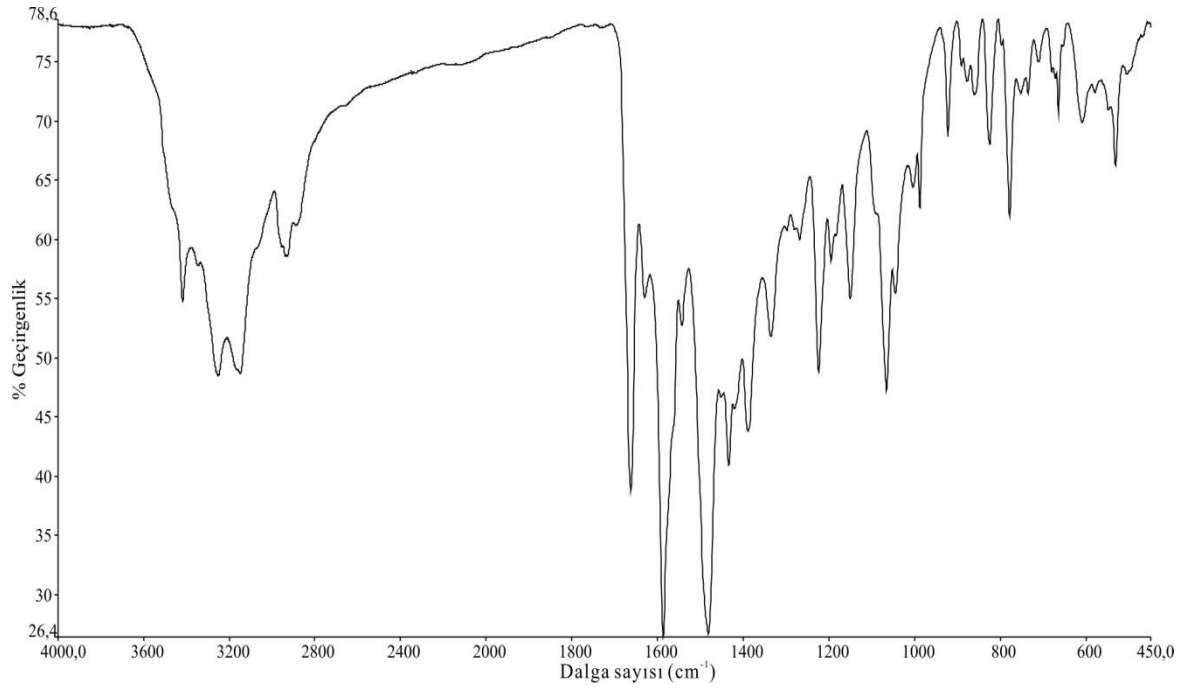
**4.21. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L⁴)
Ligandının Zn(II) Kompleksinin Karakterizasyonu**



Şekil 4.111. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L⁴) ligandının Zn(II) kompleksinin yapısı

Tablo 4.73. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L⁴) ligandının Zn(II) kompleksinin elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	33,51	3,87	21,44	11,53
DeneySEL	33,03	3,75	21,39	11,26

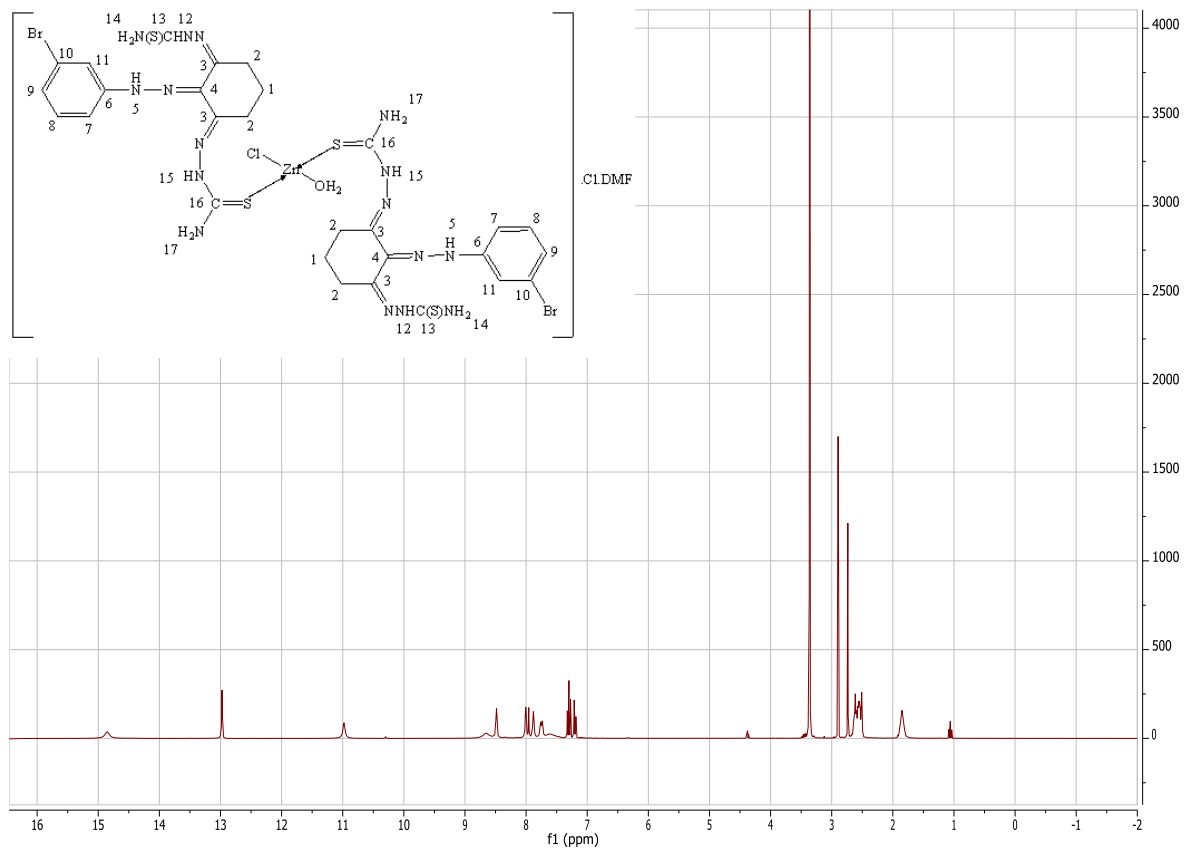


Şekil 4.112. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Zn(II) kompleksinin IR spektrumu (KBr)

Tablo 4.74. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Zn(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları

Fonksiyonel Grup (cm ⁻¹)	Titreşim Türü IR Spektrumu (KBr disk)
3418 ve 3340	NH ₂ gerilme titreşimi
3251	N – H gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
3148	N – H gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
3060-2884	C-H gerilme titreşimi
1662	C = N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
1686	C = N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1481	Tiyoamit I titreşimi
1434,1388	Tiyoamit II titreşimi
1066, 1045	Tiyoamit III titreşimi
1006	N – N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
988	N – N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
825, 778	Tiyoamit IV titreşimi

* Gözlenmedi



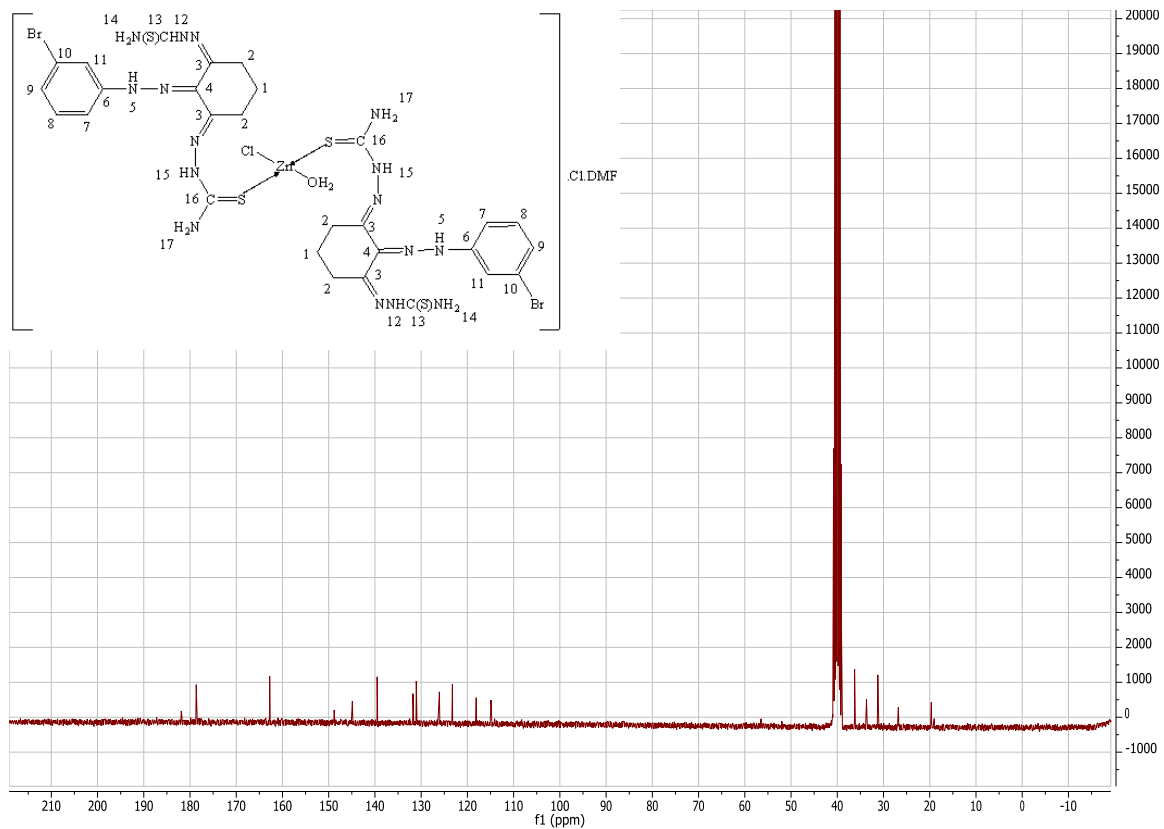
Şekil 4.113. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Zn(II) kompleksinin ^1H -NMR spektrumu

Tablo 4.75. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Zn(II) kompleksinin ^1H -NMR sonuçları

^1H -NMR (ppm)					
H_1	H_2	H_5	$H_{7,8,9,11}$	$H_{12,15}$	$H_{14,17}$
1,85 (2H)	2,61 2,73	10,98	7,19-7,76	12,98 ve 14,86	7,88 ve 8,00 8,48 ve 8,64
DMF metil protonları		DMF karbonil protonu		H_2O^*	Koordinasyon suyu
2,90		7,95		3,36	4,40

* DMSO su kalıntısı

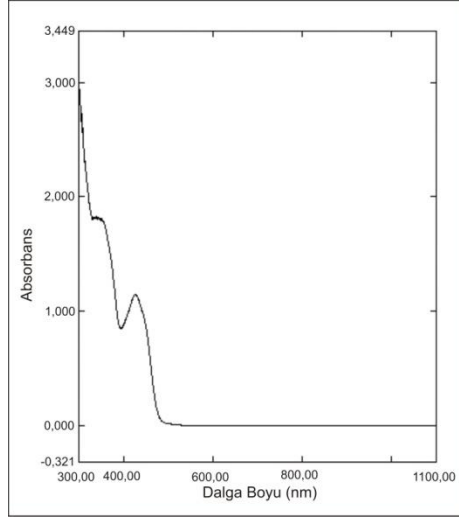
** DMSO proton kalıntısı



Şekil 4.114. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Zn(II) kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu

Tablo 4.76. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Zn(II) kompleksinin ^{13}C -NMR sonuçları

^{13}C -NMR							
C_1	C_2	C_3	C_4	C_6	C_7	C_8	C_9
19,66	31,24 33,69	144,90 148,83	139,54	131,79	114,91	131,07	123,26
C_{10}	C_{11}	$\text{C}_{13,16}$	DMF metil karbonları		DMF karbonil karbonu		
126,07	118,11	178,67 181,99	36,26		162,78		



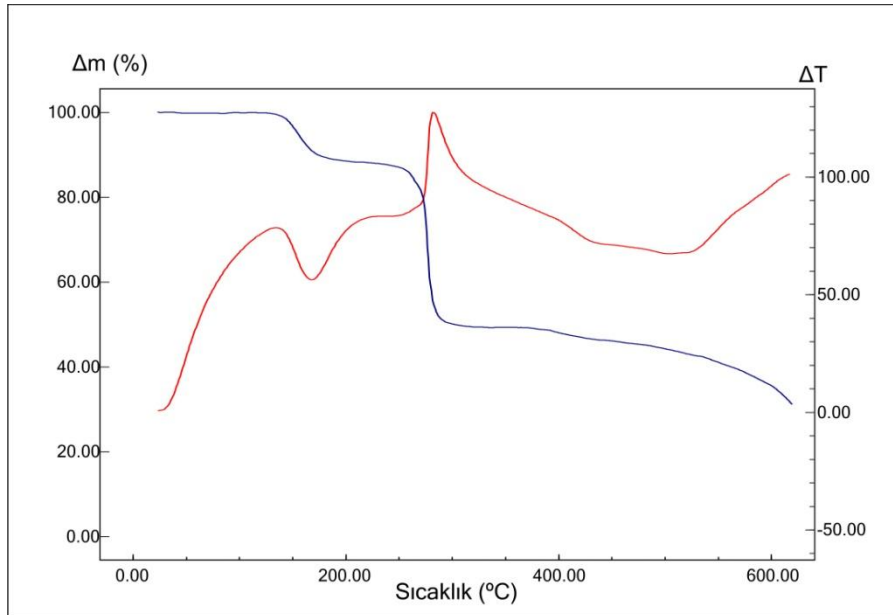
Şekil 4.115. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Zn(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis. Spektrum Sonuçları (DMSO, nm):

350 nm : $n \rightarrow \pi^*$

429 nm : $L \rightarrow M$

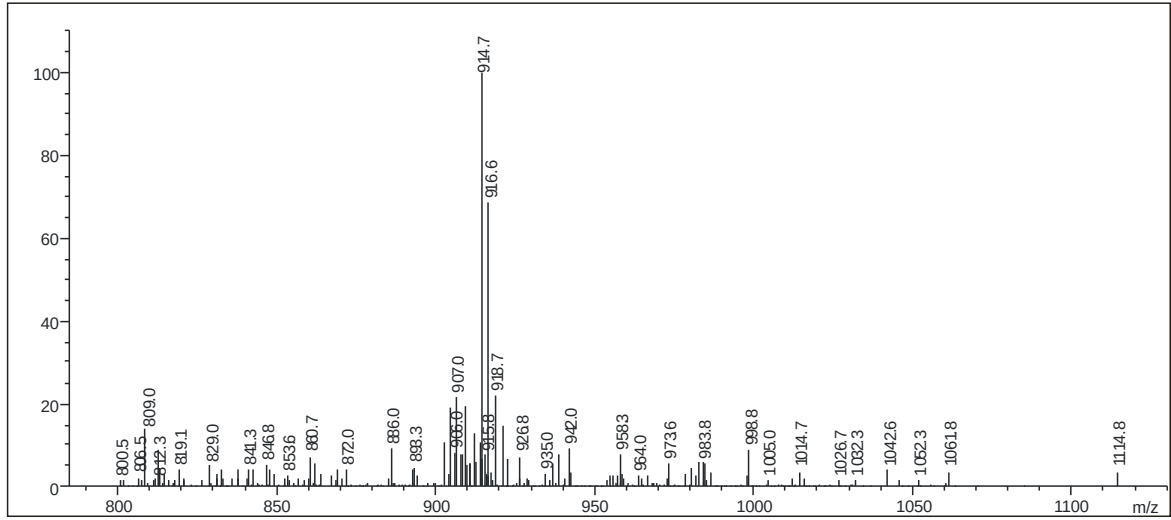
Magnetik Süsseptibilite (μ_{eff}) : Diamagnetik



Şekil 4.116. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Zn(II) kompleksinin TGA eğrisi

Tablo 4.77. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Zn(II) kompleksinin termogravimetrik analiz sonuçları

Basamaklar	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) DeneySEL (Teorik)	Ayrılan Gruplar
1. Basamak	110-153	11,61 (9,77)	1 DMF ve 1 Cl ⁻ iyonu
2. Basamak	153-241	5,75 (4,82)	1 H ₂ O (koordinasyon suyu) ve 1 Cl ⁻ iyonu
3. Basamak	241-276	31,04 (33,33)	2 (N-NH-C ₆ H ₄ -Br) grupları



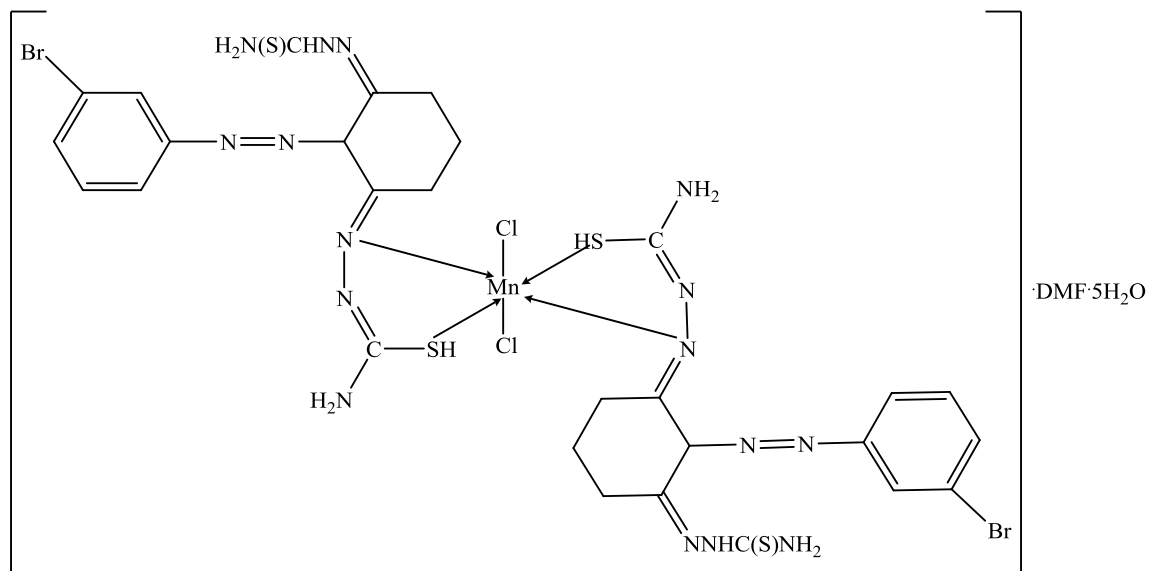
Şekil 4.117. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Zn(II) kompleksinin kütle spektrumu

$$M_A = 1110,2 \text{ g/mol}$$

$$[M+4]^+ = 1114,8$$

$$[M-DMF-Cl-H_2O]^+ = 983,8$$

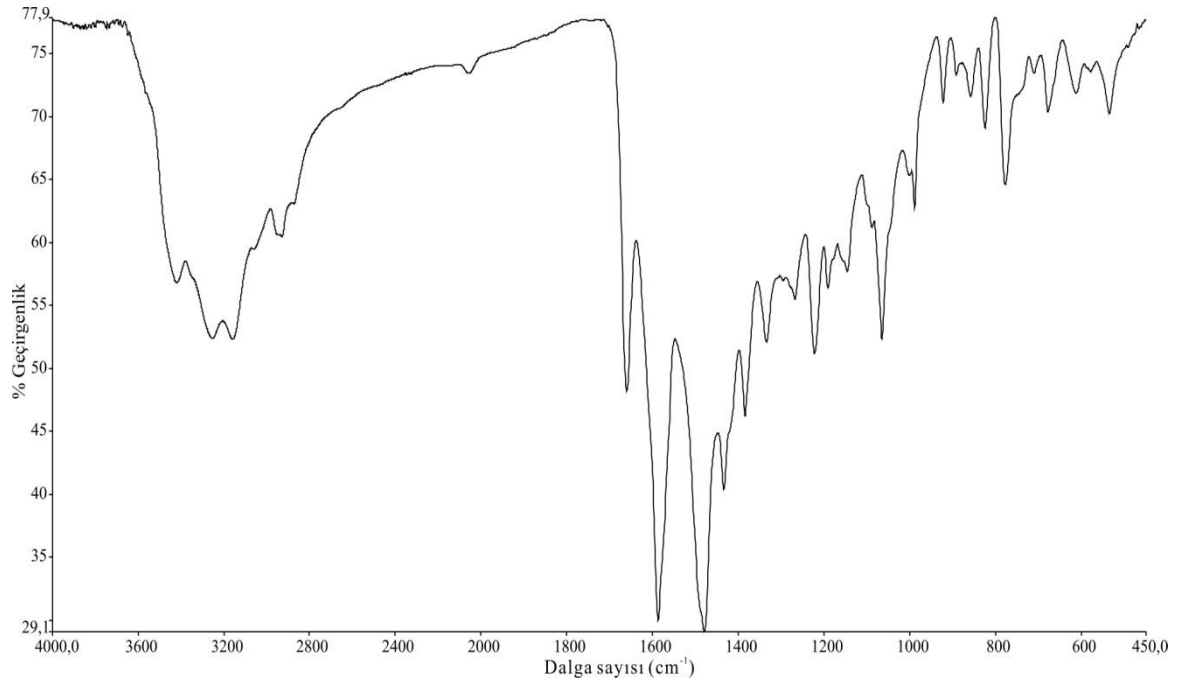
**4.22. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^4)
Ligandının Mn(II) Kompleksinin Karakterizasyonu**



Şekil 4.118. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Mn(II) kompleksinin yapısı

Tablo 4.78. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Mn(II) kompleksinin elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	31,75	4,35	20,31	10,92
Deneyisel	32,37	4,41	21,02	11,30

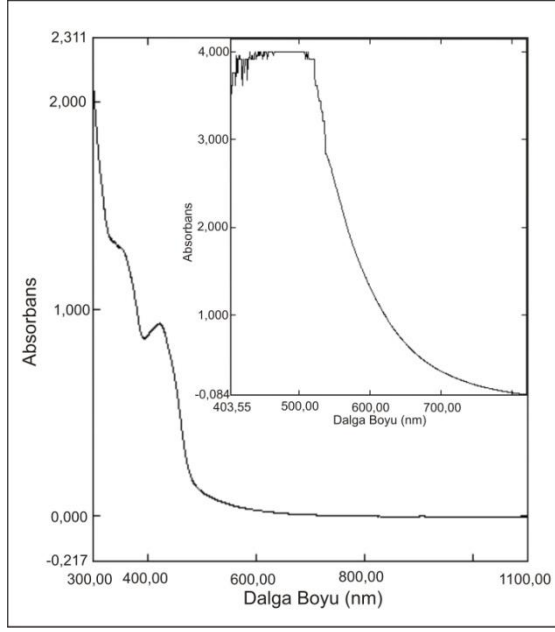


Şekil 4.119. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Mn(II) kompleksinin IR spektrumu (KBr)

Tablo 4.79. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Mn(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları

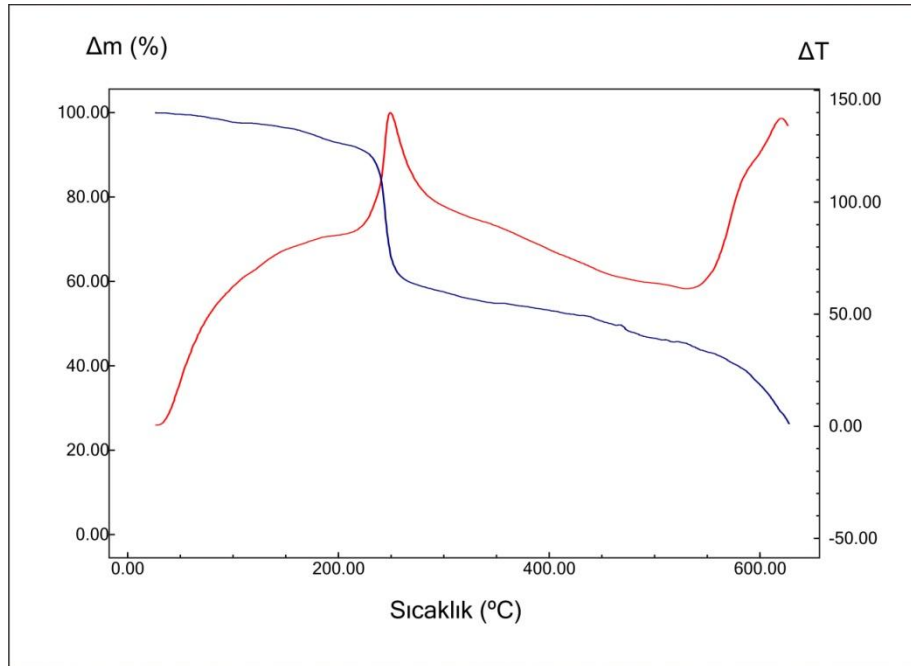
Fonksiyonel Grup (cm-1)	Titreşim Türü IR Spektrumu (KBr disk)
3418 ve 3254	NH ₂ gerilme titreşimi
3158	N – H gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
*	N – H gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
3056-2875	C-H gerilme titreşimi
*	C = N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
1660, 1587	C = N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1479	Tiyoamit I titreşimi
1384	Tiyoamit II titreşimi
1065	Tiyoamit III titreşimi
989, 1002	N – N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
*	N – N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
777	Tiyoamit IV titreşimi
613	C–S gerilme titreşimi

* Gözlenmedi



Şekil 4.120. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Mn(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu

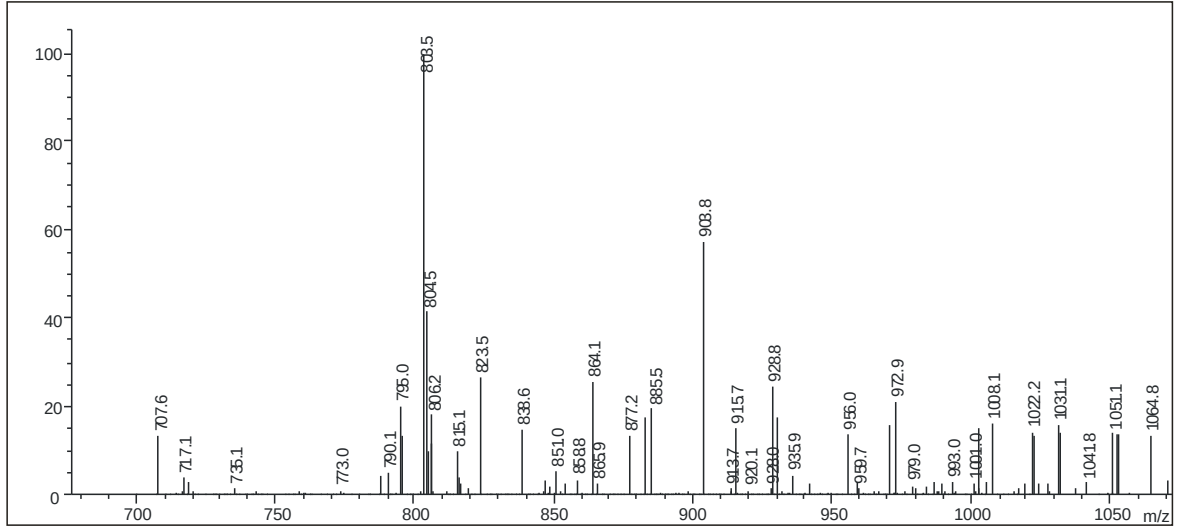
Magnetik Süsseptibilite (μ_{eff}) : 2,29 B.M.



Şekil 4.121. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Mn(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi

Tablo 4.80. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Mn(II) kompleksinin termogravimetrik analiz sonuçları

Basamaklar	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) DeneySEL (Teorik)	Ayrılan Gruplar
1. Basamak	50-200	8,89 (7,68)	5 H ₂ O (kristal suyu),
2. Basamak	200-253	29,33 (27,48)	1 DMF , 2 Cl ⁻ iyonu ve 2 tiyosemikarbazit grubu



Şekil 4.122. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Mn(II) kompleksinin kütle spektrumu

$$M_A = 1171,8 \text{ g/mol}$$

$$[M\text{-DMF-}5/2(\text{H}_2\text{O})]^+ = 1053,5$$

$$[M\text{-DMF-}5(\text{H}_2\text{O})]^+ = 1008,1$$

$$[M\text{-DMF-}5(\text{H}_2\text{O})\text{-Cl}]^+ = 972,9$$

5. TARTIŞMA

Bu çalışmada önce; tiyosemikarbazit ile farklı keton bileşiklerinin kondenzasyon reaksiyonu sonucunda bis(tiyosemikarbazon) ligandları sentezlenmiştir. Deney şartlarını optimize etmek için farklı çözücülerde ve sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Bu ön deneme reaksiyonları sonucunda en iyi verimler deneysel kısımda verilen şartlarda gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bu ligandlar; $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gibi farklı metal tuzları ile reaksiyona sokularak kompleks bileşikleri hazırlanmıştır.

Elde edilen ligand ve komplekslerin yapıları IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, elementel analiz, erime noktası tayini, magnetik süsseptibilite, UV-Vis., TGA-DTA, LC-MS yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Hazırlanan ligand ve komplekslerin çözünürlüğü araştırılmıştır. Ligandların oda sıcaklığında DMF ve DMSO'da çözündüğü, ayrıca 2-(2-(3-bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ve 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dionbis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandlarının ise etanolde ısı yardımıyla kısmen çözündüğü gözlemlenmiştir. Komplekslerin ise genelde DMF ve DMSO'da çözündüğü, ancak kobalt komplekslerinin ve 2-(2-(3-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Cu(II) kompleksinin bu çözücüler içerisinde kısmen çözündüğü gözlemlenmiştir.

Ligand ve komplekslerin yapısındaki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla IR spektroskopisinden yararlanılmıştır. İnfrared spektrumlarında meydana gelen band kaymaları dikkate alınarak, ligandın hangi donör atomlar üzerinden koordinasyona girdiği ortaya konulmuştur. Elde edilen ligand ve kompleks bileşiklerinin spektrum sonuçlarının literatürle uygunluğu tartışılmıştır.

5.1. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion Bis(tiyosemikarbazon) (L^1)

Ligandı İçin Tartışma

2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandının İnfrared spektrumu incelendiğinde; giriş maddesi olan keton bileşiğinin spektrumunda 1670 cm^{-1} 'de gözlemlenen karbonil grubuna ait C=O pikinin ligandda tamamen kaybolması, ketonda bulunan her iki karbonil grubunun da tiyosemikarbazit ile

kondenzasyon reaksiyonuna girerek, bis(tiyosemikarbazon) ligandının sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir. Ligandın spektrumunda 1585 cm^{-1} 'de gözlemlenen azometin grubuna ait $\text{C}=\text{N}$ gerilme titreşimi de literatür ile uygunluk içerisinde [78]. $-\text{NH}-\text{C}=\text{S}$ tiyoamit fonksiyonel grubundan dolayı tiyosemikarkazonlar tiyon-tiyol tautomerizmi sergilerler [55]. $2000-2500\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde herhangi bir bant olmayışı, serbest ligandda $\text{S}-\text{H}$ grubunun olmadığını göstermektedir [9,79,113]. Bununla birlikte, karakteristik $\nu(\text{C}=\text{S})$ ve $\nu(\text{N}-\text{H})$ bantlarının 749 ve 3165 cm^{-1} 'de gözlemlenmesi de ligandın tiyon formda kaldığını önermektedir [55]. Ayrıca ligandda yer alan hidrazon grubu da azo-hidrazon tautomerizmi sergilemektedir [25] ve ligandın spektrumunda $\nu(\text{N}-\text{H})$ titreşiminden kaynaklanan 3134 cm^{-1} 'de gözlemlenen bant hidrazon formda bulunduğunu göstermektedir [54,114]. Ligandda bulunan tiyoamit grubundan dolayı, 1490 , 1276 , 1073 ve 749 cm^{-1} 'de dört tane bant gözlemlenmiştir [77,80,95,115]. Ligandın spektrumunda gözlemlenen bu bantlar $\delta(\text{N}-\text{H})$, $\nu(\text{C}-\text{N})$, $\nu(\text{C}-\text{S})$ ve $\delta(\text{C}-\text{H})$ titreşimlerinin karışık katılımlarından kaynaklanmaktadır [54,77].

Ligandın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; hidrazon grubunda bulunan NH grubuna bağlı protonun $10,41\text{ ppm}$ 'de gözlemlenen [26,54,79] sinyalin yanı sıra tiyosemikarbazon grubuna ait $\text{N}-\text{H}$ gruplarına bağlı protonların da $12,99$ ve $13,37\text{ ppm}$ 'de sinyalleri gözlemlenmiştir [78]. $4,00\text{ ppm}$ civarında $\text{S}-\text{H}$ proton sinyalinin olmaması ve $12,99$ ve $13,37\text{ ppm}$ 'de $\text{N}-\text{H}$ proton sinyalinin gözlemlenmesi, DMSO gibi polar bir çözücü içerisinde dahi ligandın tiyon formda kaldığını doğrulamaktadır [7]. Ligandda bulunan NH_2 gruplarına bağlı proton sinyalleri de $7,52-8,95\text{ ppm}$ aralığında gözlemlendi [81]. NH_2 protonlarının iki tane geniş singlet olarak sinyal vermesi, kısmi çift bağ karakterinden dolayı $\text{C}-\text{N}$ bağının etrafındaki serbest dönmenin bloke edildiğini göstermektedir [70]. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; $\text{C}=\text{S}$ grubuna ait karbonun $178,58-179,14\text{ ppm}$ 'de [82,83] ve hidrazon grubunda bulunan $\text{C}=\text{N}$ bağına ait karbonun $131,37\text{ ppm}$ 'de gözlemlenen sinyalinin yanı sıra tiyosemikarbazon grubundaki $\text{C}=\text{N}$ bağına ait karbonların $139,84-147,39\text{ ppm}$ 'de gözlemlenmesi yapının oluştuğunu doğrulamaktadır [84-86]. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandının DSC eğrisinde $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de gözlemlenen tek bir pik ligandın saf olarak elde edildiğini göstermektedir.

2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandının LC-MS spektrumu incelendiğinde; $[\text{M}]^+ = 393,1$ 'de gözlemlenen molekül iyon

pikinin yanı sıra $[M+1]^+ = 394,1$ 'de de izotop piki gözlemlenmiştir. Ayrıca 257'de gözlemlenen temel pik de $[M-(H_3CO-C_6H_4-NH-N)]^+$ grubuna aittir.

Komplekslerin magnetik süsseptibilite ölçümlerinde (B.M.); magnetik momentlerinin denel bulguları ile merkez iyonlar için önerilen eşleşmemiş elektron sayısına göre hesaplanan magnetik momentler karşılaştırılarak, elementel analiz sonuçları ve UV-görünür bölge spektrum sonuçları da göz önünde bulundurularak 2-(2-(4-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandının Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Mn(II) komplekslerinin paramagnetik olduğu tespit edilmiştir.

Komplekslere uygulanan $AgNO_3$ testi neticesinde, 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^1) ligandının yalnızca Cu(II) kompleksinde koordinasyon küresinin dışında Cl^- iyonu olduğu tespit edilmiştir.

5.2. $[Cu_2(L^1)_2(Cl)_2].Cl_2.DMF.3H_2O$ Kompleksi İçin Tartışma

$[Cu_2(L^1)_2(Cl)_2].Cl_2.DMF.3H_2O$ kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde; tiyosemikarbazonun azometin grubunun $C = N$ titreşiminin 1585 cm^{-1} 'den 1600 'e kayması [87] ve tiyosemikarbazon grubunun $N-N$ titreşiminin 1019 cm^{-1} 'den 1047 cm^{-1} 'e şiddeti azalarak kayması [45], azometin azot atomunun koordinasyona katıldığını göstermektedir. 1017 cm^{-1} 'de tekrar bir $N-N$ titreşimin gözlemlenmesi bis(tiyosemikarbazon) ligandının tek tarafından bağlanma olduğunu akla getirmektedir. 1508 , 1282 ve 751 cm^{-1} 'de gözlemlenen tiyoamid I, II ve IV bantlarının yanı sıra, 615 cm^{-1} 'de yayvan bir C-S piki gözlemlenmesi de, metal atomunun bis(tiyosemikarbazon) ligandına tek taraftan koordine olduğunu doğrulamaktadır [54]. Pek fazla değişiklik göstermeyen tiyoamid bantlarının koordinasyona katılmayan tiyosemikarbazon grubuna ait bantlar olduğu düşünülmektedir. 615 cm^{-1} 'de gözlemlenen pik, koordinasyona katılan tiyosemikarbazon grubunun tiyol formda koordine olduğunu göstermektedir [77]. Ayrıca 2112 cm^{-1} 'de gözlemlenen S-H titreşimi de tiyol formda koordinasyonu önermektedir [79,113]. 3159 cm^{-1} 'de gözlemlenen $\nu(N-H)$ titreşiminin, koordinasyona katılmayan tiyosemikarbazon gruplarına ait olduğu düşünülmektedir. Ligandda 3134 cm^{-1} 'de gözlemlenen hidrazon grubunun N-H pikinin, 994 cm^{-1} 'de gözlenen hidrazon grubunun N-N pikinin ve 1606 cm^{-1} 'de gözlenen hidrazon grubunun $C=N$ titreşiminin, komplekste gözden kaybolması, ketonun diazo formunda olduğunu göstermektedir. Kompleksin kütle spektrumu incelendiğinde; spektrum için taranan aralıkta molekül iyonu pikine yakın bir pik gözlemlenememiştir. Ancak, $800,2$ 'de

gözlemlenen $[(\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2(\text{Cl})_2)-(\text{H}_2\text{N}(\text{S})\text{CHNNH}_2)_2]^+$ piki ile temel pik olan 693,1'de gözlenen $[(\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2(\text{Cl})_2)-(\text{H}_2\text{N}(\text{S})\text{CHNNH}_2)_2-(\text{C}_6\text{H}_5-\text{OCH}_3)]^+$ pikleri yapıyı doğrulamaktadır.

$[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2(\text{Cl})_2].\text{Cl}_2.\text{DMF}.3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin magnetik süsseptibilitesi 0,86 B.M. olarak ölçülmüştür [80]. Bu değerin Cu(II) kompleksleri için eşleşmemiş bir elektrona karşılık gelen değerden oldukça düşük çıkması, klor köprülerinin bir sonucu olarak bakır-bakır etkileşiminden kaynaklanmaktadır [88].

$[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2(\text{Cl})_2].\text{Cl}_2.\text{DMF}.3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-görünür bölge spektrumunda 477-627 nm aralığında gözlemlenen ve $^2\text{B}_{1g} \rightarrow ^2\text{E}_g$ geçişi olarak yorumlanan geniş bant yapının karedüzlem olduğunu göstermektedir [89]. Ayrıca 333 nm'de yüksek şiddetli yük transfer geçişi de (L→Cu) gözlemlenmiştir.

$[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2(\text{Cl})_2].\text{Cl}_2.\text{DMF}.3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisinde bozunma 5 basamakta gerçekleşmiştir. İlk bozunmanın 52–125 °C sıcaklık aralığında % 4,56 (4,57)'lik ağırlık kaybı ile 3 mol kristal suyuna karşılık geldiği görülmüştür. İkinci basamaktaki bozunma 125–268 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Bu sıcaklık aralığında meydana gelen bozunmada % 13,48 (12,19)'luk bir ağırlık kaybıyla 1 mol DMF ve koordinasyon küresinin dışındaki 2 mol Cl^- iyonu yapıdan uzaklaşmıştır. Üçüncü basamaktaki bozunma 268-315 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Bu sıcaklık aralığında meydana gelen bozunmada % 6,09 (6,01)'lik bir ağırlık kaybıyla koordinasyon küresinin içindeki 2 mol Cl^- iyonu yapıdan ayrılmıştır [106]. Dördüncü basamaktaki bozunmada 315-358 °C sıcaklık aralığında % 4,78 (5,25)'lik bir ağırlık kaybıyla OCH_3 grupları yapıdan uzaklaşmıştır. Son basamaktaki bozunma ise 625°C'ye kadar devam etmiştir. % 54,78 (55,80)'lik ağırlık kaybıyla kalan organik kısım kompleksin yapısından uzaklaşmıştır. Kompleksin termal olarak kararlı son ürünü % 16,52 (16,17)'lik bir atık miktarıyla 2 mol CuS'e karşılık gelmektedir [83,90,116].

5.3. $[\text{Ni}_2(\text{L}^1)_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4].2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksi İçin Tartışma

$[\text{Ni}_2(\text{L}^1)_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde; tiyosemikarbazonun azometin grubunun C=N titreşiminin 1585 cm^{-1} 'den 1615 cm^{-1} 'e kayması ve tiyosemikarbazon grubunun N–N titreşiminin 1019 cm^{-1} 'den 1110 cm^{-1} 'e kayması, azometin azot atomunun koordinasyonda yer aldığını göstermektedir [12,45]. Ancak 1581 cm^{-1} 'de tekrar bir C=N titreşiminin gözlemlenmesi bis(tiyosemikarbazon) ligandının tek tarafından bağlanma olduğunu göstermektedir. Koordinasyona katılmayan

tiyosemikarbazon grubunun N–N titreşiminin şiddeti çok zayıf olduğu için pek ayırt edilememiştir. 1486, 1280, 1169 ve 753 cm^{-1} ’de gözlemlenen tiyoamit I, II, III ve IV bantlarının yanı sıra, 600 cm^{-1} civarında yayvan bir C–S titreşiminin gözlemlenmesi, koordinasyona katılan tiyosemikarbazon grubunun tiyol formda koordinasyona katıldığını göstermektedir [54,77]. 1546 cm^{-1} ’de gözlemlenen ve koordinasyon sonucu yeni oluşan C=N titreşimi olarak nitelendirilen pik de, kükürt atomunun tiyol formda Ni(II) atomuna bağlandığını doğrulamaktadır [73]. 3162 cm^{-1} ’de gözlemlenen $\nu(\text{N-H})$ titreşimi, koordinasyona katılmayan tiyosemikarbazon gruplarına aittir. 2000-2500 cm^{-1} bölgesinde herhangi bir bant olmayışı, metale koordine olan her bir ligandda bağlanmanın gerçekleştiği tiyosemikarbazon grubundaki C–SH protonun deprotonlanmaya uğradığını akla getirmektedir [79]. Elementel analiz ve kütle spektrumu sonuçlarına göre komplekste 2 tane Cl atomu bulunmaktadır. Komplekste yük denkliliğini sağlayacak 2 tane Ni atomu için 2 tane Cl atomunun olması da, S-H protonlarının deprotonlanmaya uğradığını doğrulamaktadır. Ligandda 3134 cm^{-1} ’de gözlemlenen hidrazon grubunun N – H pikinin, 994 cm^{-1} ’de gözlemlenen hidrazon grubunun N–N pikinin ve 1606 cm^{-1} ’de gözlemlenen hidrazon grubunun C=N titreşiminin, komplekste gözden kaybolması ve 1455 cm^{-1} ’de çok zayıf bir şekilde N=N pikinin gözlemlenmesi ketonun diazo formunun baskın olduğunu göstermektedir. Kompleksin kütle spektrumunda, sırasıyla 1070,8 ve 1052,7’de gözlemlenen $[\text{M}-1/2\text{H}_2\text{O}]^+$ ve $[\text{M}-3/2\text{H}_2\text{O}]^+$ pikleri yapıyı doğrulamaktadır.

$[\text{Ni}_2(\text{L}^1)_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin magnetik süsseptibilitesi 1,34 B.M. olarak ölçülmüştür [70,91]. Kompleksin magnetik süsseptibilitesinin eşleşmemiş iki elektrona karşılık gelen değerden oldukça düşük çıkmış olması, nikel atomları arasında güçlü bir etkileşim olduğunu göstermektedir [92].

Oktahedral Ni(II) kompleksleri için UV spektrumunda gözlemlenmesi gereken $^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^3\text{T}_{2g}(\text{F}) (\nu_1)$, $^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^3\text{T}_{1g}(\text{F}) (\nu_2)$ ve $^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^3\text{T}_{2g}(\text{P}) (\nu_3)$ üç izinli geçiş bulunmaktadır. $[\text{Ni}_2(\text{L}^1)_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-görünür bölge spektrumunda gözlemlenen; 500 nm’deki $^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^3\text{T}_{2g}(\text{P}) (\nu_3)$ geçişi ile 538 nm’deki $^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^3\text{T}_{1g}(\text{F}) (\nu_2)$ geçişi yapının oktahedral olduğunu göstermektedir [92].

$[\text{Ni}_2(\text{L}^1)_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termal eğrisini incelendiğinde; ilk bozunmanın 30-70 °C aralığında % 3,91 (3,34)’lük bir ağırlık kaybıyla 2 mol kristal suyuna karşılık geldiği, ikinci basamaktaki bozunmanın ise 70-250 °C aralığında 14,78 (13,25) ’lik bir ağırlık kaybıyla 4 mol koordinasyon suyuna ve 2 mol Cl^- iyonuna karşılık geldiği görülmüştür. Üçüncü basamak 250-430 °C aralığında, % 34,35 (36,50)’lik bir

ağırlık kaybıyla yapıdan koordinasyona girmeyen tiyosemikarbazon grupları ile $C_6H_5-OCH_3$ gruplarının ayrıldığı basamaktır. 430-650 °C aralığında meydana gelen % 34,78 (36,69)'luk ağırlık kaybı ile $HNN(C_6H_9)NNCSNH_2$ gruplarının yapıdan uzaklaşması dördüncü basamakta gerçekleşmiştir. Kompleksin bozunmadan kalan % 12,17 (13,84)'lük kısmı ise 2 mol NiO 'e karşılık gelmektedir [117,118].

5.4. $[Co(L^1)(Cl)_2].1/2DMF.5/2H_2O$ Kompleksi İçin Tartışma

$[Co(L^1)(Cl)_2].1/2DMF.5/2H_2O$ kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde; 1489, 1282 ve 758 cm^{-1} 'de gözlemlenen tiyoamit I, II ve IV bantlarının yanı sıra, 615 cm^{-1} 'de yayvan bir C-S piki gözlemlenmiştir. Bu durum akla metal atomunun bis(tiyosemikarbazon) ligandına tek taraftan bağlandığını akla getirmektedir. 615 cm^{-1} 'de gözlemlenen pik, koordinasyona katılan tiyosemikarbazon grubunun tiyol formda koordine olduğunu göstermektedir [54,77]. Ayrıca 2077 cm^{-1} 'de gözlemlenen S–H titreşimi de tiyol formda koordinasyonu önermektedir [79,113]. 1516 cm^{-1} 'de gözlemlenen ve koordinasyon sonucu yeni oluşan C=N titreşimi olarak nitelendirilen pik de, kükürt atomunun tiyol formda Co(II) atomuna bağlandığını doğrulamaktadır [12,73,93]. 3172 cm^{-1} 'de gözlemlenen $\nu(N-H)$ titreşiminin, koordinasyona katılmayan tiyosemikarbazon grubuna ait olduğu düşünülmektedir. Tiyosemikarbazonun azometin grubunun C=N titreşiminin 1585 cm^{-1} 'den 1615 cm^{-1} 'e kayması ve tiyosemikarbazon grubunun N–N titreşiminin 1019 cm^{-1} 'den 1070 cm^{-1} 'e kayması, azometin azot atomunun koordinasyonda yer aldığını göstermektedir [12,45]. Koordinasyona katılmayan tiyosemikarbazon grubunun N–N titreşimi 1018 cm^{-1} 'de yerini korurken, koordinasyona katılan ve katılmayan tiyosemikarbazon gruplarının C=N titreşimi örtüşerek 1615 cm^{-1} 'de pik vermiştir. Liganda 3134 cm^{-1} 'de gözlemlenen hidrazon grubunun N–H pikinin, 994 cm^{-1} 'de gözlemlenen hidrazon grubunun N–N pikinin ve 1606 cm^{-1} 'de gözlemlenen hidrazon grubunun C=N titreşiminin, komplekste gözden kaybolması ve 1500 cm^{-1} civarında çok zayıf bir şekilde N=N pikinin gözlemlenmesi ketonun diazo formunda olduğunu göstermektedir. Kompleksin kütle spektrumunda, $595,0$ 'de gözlemlenen $[M-1/2H_2O]^+$ piki de yapıyı doğrulamaktadır.

$[Co(L^1)(Cl)_2].1/2DMF.5/2H_2O$ kompleksinin magnetik süsseptibilitesi 1,42 B.M. olarak ölçülmüştür [71]. Bu değer kompleksin geometrisinin ya karedüzlem ya da düşük spin oktahedral olabileceğini akla getirmektedir. Kompleksinin UV-görünür bölge

spektrumunda 491-581 nm aralığında gözlemlenen ve $^2A_{1g} \rightarrow ^2E_g$ geçişi olarak yorumlanan bant yapının karedüzlem olduğunu göstermektedir [94,95].

[Co(L¹)(Cl)₂].1/2DMF.5/2H₂O kompleksinin termal eğrisi incelendiğinde; ilk bozunmanın 30-118 °C aralığında % 6,81 (7,45)'lik bir ağırlık kaybıyla 2,5 mol kristal suyunun yapıdan ayrılmasıyla gerçekleştiği görülmüştür. İkinci basamaktaki bozunmada 118-240 °C aralığında % 6,81 (6,04)'lük bir ağırlık kaybıyla 0,5 mol DMF yapıdan ayrılmıştır. Üçüncü basamakta 240-444 °C aralığında 30,21 (29,64)'lük bir ağırlık kaybıyla 2 Cl⁻ iyonu ve hidrazon grubundaki C₆H₅-OCH₃ grubu, dördüncü basamakta 444-495 °C aralığında % 4,68 (4,64)'lük bir ağırlık kaybıyla N=N grubu, beşinci basamakta 495-564 °C aralığında % 35,96 (37,25)'lik bir ağırlık kaybıyla koordinasyona katılan SH grubu haricindeki diğer organik kısım yapıdan ayrılmıştır. SH grubu ise 564-597 °C aralığında % 4,47 (5,46)'lik bir ağırlık kaybıyla son basamakta yapıdan ayrılmıştır. Kompleksin termal olarak kararlı son ürünü ise % 11,06 (12,42)'lik bir atık miktarıyla 1 mol CoO'e karşılık gelmektedir [118,119].

5.5. [Mn₂(L¹)₂(Cl)₄(H₂O)₂].2H₂O Kompleksi İçin Tartışma

[Mn₂(L¹)₂(Cl)₄(H₂O)₂].2H₂O IR spektrumu incelendiğinde; tiyosemikarbazonun azometin grubunun C=N titreşiminin 1585 cm⁻¹'den 1597 cm⁻¹'e kayması ve tiyosemikarbazon grubunun N-N titreşimin 1019 cm⁻¹'den 1078 cm⁻¹'e kayması, azometin azot atomunun koordinasyonda yer aldığını göstermektedir [12,45]. 1021 cm⁻¹'de tekrar bir N-N titreşimin gözlemlenmesi bis(tiyosemikarbazon) ligandının tek tarafından bağlanma olduğunu akla getirmektedir. 1485, 1283 ve 748 cm⁻¹'de gözlenen tiyoamid I, II ve IV bantlarının yanı sıra, 619 cm⁻¹'de yayvan bir C-S piki gözlemlenmesi de, metal atomunun bis(tiyosemikarbazon) ligandına tek taraftan bağlandığını doğrulamaktadır. 619 cm⁻¹'de gözlemlenen pik, koordinasyona katılan tiyosemikarbazon grubunun tiyol formda koordine olduğunu göstermektedir [54]. Ayrıca 2070 cm⁻¹'de gözlenen S-H titreşimi de tiyol formda koordinasyonu önermektedir [9]. 3168 cm⁻¹'de gözlemlenen $\nu(N-H)$ titreşiminin, koordinasyona katılmayan tiyosemikarbazon gruplarına ait olduğu düşünülmektedir. Liganda 3134 cm⁻¹'de gözlemlenen hidrazon grubunun N-H pikinin, 994 cm⁻¹'de gözlemlenen hidrazon grubunun N-N pikinin ve 1606 cm⁻¹'de gözlemlenen hidrazon grubunun C=N titreşiminin, komplekste gözden kaybolması ve 1503 cm⁻¹'de zayıf bir şekilde N=N pikinin gözlemlenmesi ketonun diazo formunun baskın olduğunu

göstermektedir. Kompleksin kütle spektrumunda, 1107,1'de gözlemlenen $[M-2H]^+$ piki de yapıyı doğrulamaktadır.

$[Mn_2(L^1)_2(Cl)_4(H_2O)_2].2H_2O$ kompleksinin magnetik süsseptibilitesi 2,22 B.M. olarak ölçülmüştür [96]. Düşük spin Mn(II) komplekslerinin manyetik moment aralığının 1,7-2,3 B.M. aralığında değiştiği bilinmektedir [97]. 2,22 B.M. olarak ölçülen manyetik süsseptibilite değeri, kompleksin düşük spin oktahedral geometride olduğunu önermektedir. Kompleksin UV-görünür bölge spektrumunda 365-411 nm, 432-504 nm ve 541-585 nm aralığında gözlemlenen geniş omuzlar yapının düşük spin oktahedral olduğunu göstermektedir [97,98].

$[Mn_2(L^1)_2(Cl)_4(H_2O)_2].2H_2O$ kompleksinin termal eğrisi incelendiğinde; ilk bozunmanın 30-108 °C aralığında % 3,11 (3,25)'lik bir ağırlık kaybıyla 2 mol kristal suyuna karşılık geldiği, ikinci basamaktaki bozunmanın ise 108-267 °C aralığında 15,11 (16,05)'lik bir ağırlık kaybıyla 2 mol koordinasyon suyuna ve 4 mol Cl^- iyonuna karşılık geldiği görülmüştür. Son olarak üçüncü basamak 267-700 °C aralığında, % 69,78 (70,78)'lik bir ağırlık kaybıyla bütün organik kısmın kompleksin yapısından uzaklaştığı basamaktır. Kompleksin bozunmadan kalan % 12,44 (12,80)'lik kısmı ise 2 mol MnO 'e karşılık gelmektedir.

5.6. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion

Bis(tiyosemikarbazon) (L^2) Ligandı İçin Tartışma

2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Infrared spektrumu incelendiğinde; giriş maddesi olan keton bileşiğinin spektrumunda 1671 cm^{-1} 'de gözlemlenen karbonil grubuna ait $C=O$ pikinin ligandda tamamen kaybolması, ketonda bulunan her iki karbonil grubunun da tiyosemikarbazit ile kondenzasyon reaksiyonuna girerek, bis(tiyosemikarbazon) ligandının sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir. Ligandın spektrumunda 1575 cm^{-1} 'de gözlemlenen azometin grubuna ait $C=N$ gerilme titreşimi de literatür ile uygunluk içerisinde [45]. $2000-2500\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde herhangi bir bant olmayışı, serbest ligandda S-H grubunun olmadığını, yani katı fazda tiyon tautomerinde bulunduğunu göstermektedir [9,79,113]. Bununla birlikte, karakteristik $\nu(C=S)$ ve $\nu(N-H)$ bantlarının 756 ve 3164 cm^{-1} 'de gözlemlenmesi de ligandın katı fazda tiyon formda kaldığını önermektedir [55]. Ayrıca ligandda yer alan hidrazon grubu da azo-hidrazon tautomerizmi sergilemektedir [25] ve ligandın spektrumunda $\nu(N-H)$ titreşiminden kaynaklanan 3121 cm^{-1} 'de gözlemlenen bant

hidrazon formda bulunduğunu göstermektedir [54]. Ligandda bulunan tiyoamit grubundan dolayı, 1492, 1384, 1066 ve 756 cm^{-1} 'de dört tane bant gözlemlenmiştir [54,77,80,95,115].

Ligandın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; hidrazon grubunda bulunan NH grubuna bağlı protonun 11,00 ppm'de gözlemlenen [54] sinyalin yanı sıra tiyosemikarbazon grubuna ait NH gruplarına bağlı protonların da 13,04 ve 14,90 ppm'de sinyalleri gözlemlenmiştir [87,99]. 4,00 ppm civarında S–H proton sinyalinin olmaması ve 13,04 ve 14,90 ppm'de N–H proton sinyalinin gözlemlenmesi, DMSO gibi polar bir çözücü içerisinde dahi ligandın tiyon formda kaldığını doğrulamaktadır [7]. Ligandda bulunan NH_2 gruplarına bağlı proton sinyalleri de 7,90-8,67 ppm aralığında gözlemlenmiştir. [70, 81]. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; C=S grubuna ait karbon sinyalinin 178,59-181,93 ppm'de gözlemlenmesi [82,83,100] ve hidrazon grubunda bulunan C=N bağına ait karbonun 138,38 ppm'de gözlemlenen sinyalinin yanı sıra tiyosemikarbazon grubundaki C=N bağına ait karbonların 144,90-147,95 ppm'de gözlemlenmesi yapının oluştuğunu doğrulamaktadır [84-86]. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının DSC eğrisinde 283 °C'de gözlemlenen tek bir pik ligandın saf olarak elde edildiğini göstermektedir.

2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının LC-MS spektrumu incelendiğinde; $[\text{M}]^+ = 469,9$ 'de gözlemlenen molekül iyon pikinin yanı sıra $[\text{M}+4]^+ = 473,2$ 'de gözlemlenen izotop piki de yapıyı desteklemektedir.

(L^2) ligandının komplekslerinin magnetik süsseptibilite ölçümleri neticesinde; magnetik momentlerinin denel bulguları ile merkez iyonlar için önerilen eşleşmemiş elektron sayısına göre hesaplanan magnetik momentler karşılaştırılarak ve elementel analiz sonuçları ile UV-görünür bölge spektrum sonuçları da göz önünde bulundurularak Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Mn(II) komplekslerinin paramagnetik, Zn(II) kompleksinin diamagnetik olduğu tespit edilmiştir.

Komplekslere uygulanan AgNO_3 testi neticesinde, 2-(2-(3-bromofenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^2) ligandının Cu(II) ve Mn(II) komplekslerinde koordinasyon küresinin dışında Cl^- iyonu olduğu tespit edilmiştir.

5.7. $[\text{Cu}(\text{L}^2)(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_3].\text{Cl}$ Kompleksi İçin Tartışma

$[\text{Cu}(\text{L}^2)(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_3].\text{Cl}$ kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde; 2000-2500 cm^{-1} bölgesinde herhangi bir bant olmayışı, kompleksin yapısında S-H grubunun olmadığını, yani kompleksin tiyon formda olduğunu akla getirmektedir [79]. 600 cm^{-1} civarında yayvan bir pik olmayışı da koordinasyonun tiyon formda gerçekleştiğini akla getirmektedir. Ligandın spektrumunda 1492, 1384, 1066 ve 755 cm^{-1} 'de gözlemlenen tiyoamit I, II, III ve IV bantlarının, kompleksin spektrumunda sırasıyla 1508, 1348, 1098 ve 772 cm^{-1} 'e kayması, kükürt atomunun koordinasyonda yer aldığını göstermektedir. Ayrıca 1491, 1385, 1070 ve 742 cm^{-1} 'de de tiyoamit I, II, III ve IV bantlarının gözlemlenmesi, Cu(II) metal atomunun bis(tiyosemikarbazon) ligandına tek taraftan bağlandığını akla getirmektedir [77]. Tiyosemikarbazonun azometin grubunun C=N titreşiminin 1575 cm^{-1} 'den 1589 cm^{-1} 'e kayması ve tiyosemikarbazon grubunun N-N titreşiminin 1013 cm^{-1} 'den 974 cm^{-1} 'e kayması, azometin azot atomunun koordinasyonda yer aldığını göstermektedir [43]. Koordinasyona katılmayan tiyosemikarbazon grubunun N-N titreşimi net olarak gözlenemezken, koordinasyona katılan ve katılmayan tiyosemikarbazon gruplarının C=N titreşimi örtüşerek 1589 cm^{-1} 'de pik vermiştir. Liganda 3121 cm^{-1} 'de gözlemlenen hidrazon grubunun N-H pikinin, komplekste 3120 cm^{-1} 'de yerini koruması ve yine hidrazon grubunun C=N titreşiminin 1620 cm^{-1} 'de yerini koruması, ketonun koordinasyon sonucunda da hidrazon tautomerinde kaldığını doğrulamaktadır. $[\text{Cu}(\text{L}^2)(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_3].\text{Cl}$ kompleksinin kütle spektrumunda 660,9'da gözlemlenen $[\text{M}+3]^+$ piki ile 534,0'da gözlemlenen $[\text{Cu}(\text{L}^2)+1]^+$ piki de yapı ile uygunluk içerisinde [101].

$[\text{Cu}(\text{L}^2)(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_3].\text{Cl}$ kompleksinin magnetik süsseptibilitesi 1,55 B.M. olarak ölçülmüştür [121]. Kompleksin magnetik süsseptibilitesinin eşleşmemiş bir elektrona karşılık gelen değerden daha düşük çıkmış olması, metalin komşu atomlarla arasındaki güçlü etkileşimi akla getirmektedir [83].

Oktahedral Cu(II) komplekslerinin UV spektrumunda üç geçiş gözlemlenmesi gerekmektedir. Bu geçişlerden ilk ikisi, yüksek enerjili spin-orbital çiftleşmesine ve düşük simetrik bir bozunmaya bağlı olarak ikiye ayrılmaktadır. Üçüncü geçiş ise koordine olan liganda bağlı olarak 500-890 nm aralığında değişmektedir ve daha düşük enerjili olan $^2\text{E}_{2g} \rightarrow ^2\text{T}_{2g}$ geçişine karşılık gelmektedir. $[\text{Cu}(\text{L}^2)(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_3].\text{Cl}$ kompleksinin UV spektrumunda 585-762 nm aralığında gözlemlenen geniş absorpsiyon bandı $^2\text{E}_{2g} \rightarrow ^2\text{T}_{2g}$

geçiş i için uygundur ve oktahedral yapıyı desteklemektedir [83]. 345 nm’de gözlemlenen geçiş yük transfer geçiş i (L→M) dir.

[Cu(L²)(Cl)(H₂O)₃].Cl kompleksinin termal eğrisi incelendiğinde; yaklaşık 110 °C’ye kadar komplekste bozunma olmaması, kompleksin kristal suyu ihtiva etmediğini göstermektedir [120]. 110-182 °C arasında meydana gelen % 4,00 (5,40)’lık ağırlık kaybı komplekste koordinasyon küresinin dışında yer alan bir mol Cl⁻ iyonuna karşılık gelmektedir. 182-312 °C arasında gerçekleşen % 12,40 (13,60)’lık bir ağırlık kaybıyla 3 mol koordinasyon suyu ile koordinasyon küresinin içinde yer alan bir mol Cl⁻ iyonu yapıdan ayrılmıştır. 312-600 °C arasındaki % 28,80 (28,10)’luk bir ağırlık kaybıyla yapıdan hidrazon grubundaki Br-C₆H₄-NHN grubu uzaklaşmıştır.

5.8. [Ni₂(L²)(Cl)₄(H₂O)₃] Kompleksi İçin Tartışma

[Ni₂(L²)(Cl)₄(H₂O)₃] kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde; hidrazon grubuna ait N–H pikinin 3121 cm⁻¹’den 3134 cm⁻¹’e ve C=N pikinin de 1625 cm⁻¹’den 1645 cm⁻¹’e kaymış olması kompleksin hidrazon grubunun da koordinasyonda yer aldığını göstermektedir. Hidrazon grubunun N–N pikinin de 991 cm⁻¹’den 1009 cm⁻¹’e kayması bu koordinasyonu doğrulamaktadır. Elementel analiz, kütle spektrumu ve termal analiz sonuçlarının da desteklediği üzere, iki Ni atomunun liganda koordine olduğu komplekste, koordinasyon bis(tiyosemikarbazon) ligandının her iki tarafından gerçekleşmiştir ve IR spektrum sonuçları da bu durumu doğrulamaktadır. IR spektrumunda, 2000-2500 cm⁻¹ bölgesinde herhangi bir bant olmayışı, komplekste S-H grubunun olmadığını, yani kompleksin tiyon formda koordine olduğunu akla getirmektedir [9,79]. 600 cm⁻¹ civarında yayvan bir pik olmayışı da koordinasyonun tiyon formda gerçekleştiğini doğrulamaktadır. Nitekim 3167 cm⁻¹’de gözlemlenen tiyosemikarbazon grubunun N–H titreşimi de tiyon formda koordinasyonun delilidir [37]. Ligandın spektrumunda 1492, 1384, 1066 ve 755 cm⁻¹’de gözlemlenen tiyoamit I, II, III ve IV bantları, kompleksin spektrumunda sırasıyla 1518, 1348, 1170 ve 781 cm⁻¹’e kaymıştır. Bu durum kükürt atomunun koordinasyonda yer aldığının açık bir kanıtıdır. Ligandın spektrumunda 1575 cm⁻¹’de gözlemlenen azometin grubuna ait C=N gerilme titreşimi, kompleksin spektrumunda 1604 cm⁻¹’e kayması, azometin azot atomunun da koordinasyonda yer aldığını göstermektedir [87]. Tiyosemikarbazon grubunun N–N pikinin 1013 cm⁻¹’den 1063 cm⁻¹’e kayması da bu koordinasyonu doğrulamaktadır [45]. [Ni₂(L²)(Cl)₄(H₂O)₃] kompleksinin kütle spektrumunda 784,5’de gözlemlenen [M+2]⁺ izotop pikinin yanı sıra, 764,2’de

gözlemlenen $[M-H_2O]^+$ piki ile 595,1'de gözlemlenen $[Ni_2(L^2)+1/2(H_2O)]^+$ temel piki önerilen yapıyı doğrulamaktadır.

$[Ni_2(L^2)(Cl)_4(H_2O)_3]$ kompleksinin magnetik süsseptibilitesi 1,14 B.M. olarak ölçülmüştür [91]. Kompleksin magnetik süsseptibilitesi eşleşmemiş iki elektrona karşılık gelen değerden çok daha düşük bir değer çıkmıştır [92].

Oktahedral Ni(II) kompleksleri için UV-görünür bölge spektrumunda gözlemlenmesi gereken üç izinli geçiş söz konusudur. $[Ni_2(L^2)(Cl)_4(H_2O)_3]$ kompleksinin UV spektrumunda; 445-472 nm aralığında $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{2g}(P)(v_3)$ geçişi ile 532 nm'de $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(F)(v_2)$ geçişi gözlemlenmiştir. Oktahedral Ni(II) kompleksleri için yaklaşık 900-1000 nm aralığında gözlemlenmesi gereken $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{2g}(F)(v_1)$ geçişi ise net olarak gözlenememiştir. v_2 ve v_3 geçişlerinin gözlemlenmiş olması oktahedral yapıyı desteklemektedir [83, 102]. 345 nm'de de yük transfer geçişi ($L \rightarrow M$) gözlemlenmiştir.

$[Ni_2(L^2)(Cl)_4(H_2O)_3]$ kompleksinin termal bozunma eğrisi incelendiğinde; bozunmanın üç basamakta gerçekleştiği görülmüştür. Öncelikle yaklaşık 112 °C'ye kadar komplekste bozunma olmaması, kompleksin kristal suyu ihtiva etmediğini göstermektedir [120]. İlk bozunma basamağı 112-310 °C aralığında % 16,00 (15,97)'lik bir ağırlık kaybıyla 3 mol koordinasyon suyu ile 2 mol Cl^- iyonuna karşılık gelmektedir. İkinci bozunma basamağında, 310-355°C aralığında % 10,80 (9,07)'lik bir ağırlık kaybıyla 2 mol Cl^- iyonu kompleksin yapısından uzaklaşmıştır. Son bozunma basamağı ise 355-645 °C aralığında % 55,20 (59,96)'lik bir ağırlık kaybıyla organik kısım yapıdan ayrılmıştır. Kompleksin termal olarak kararlı son ürünü ise % 18,00 (19,08)'lik bir atık miktarıyla 2 mol NiO'e karşılık gelmektedir [120,121].

5.9. $[Co(L^2)(Cl)_2(H_2O)_2].1/2DMF.2H_2O$ Kompleksi İçin Tartışma

$[Co(L^2)(Cl)_2(H_2O)_2].1/2DMF.2H_2O$ kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde; 1464, 1384, 1067 ve 782 cm^{-1} 'de gözlenen tiyoamid I, II, III ve IV bantlarının yanı sıra, 612 cm^{-1} 'de yayvan bir C-S piki gözlenmesi, metal atomunun bis(tiyosemikarbazon) ligandına tek taraftan koordine olduğunu ve koordinasyonda yer alan kükürt atomunun tiyol formda metal atomuna bağlandığını akla getirmektedir [54]. Ayrıca 2077 cm^{-1} 'de gözlemlenen S-H titreşimi de tiyol formda koordinasyonu önermektedir [79]. 1516 cm^{-1} 'de gözlemlenen ve koordinasyon sonucu yeni oluşan C=N titreşimi olarak nitelendirilen pik de, kükürt atomunun tiyol formda Co(II) atomuna bağlandığını desteklemektedir [12]. Tiyosemikarbazonun azometin grubunun C=N titreşiminin 1575

cm^{-1} 'den 1604 cm^{-1} 'e kayması ve tiyosemikarbazon grubunun N–N titreşiminin 1013 cm^{-1} 'den 987 cm^{-1} 'e kayması, azometin azot atomunun koordinasyonda yer aldığını göstermektedir [45,87]. Koordinasyona katılmayan tiyosemikarbazon grubunun N–N titreşimi 1017 cm^{-1} 'de yerini korurken, koordinasyona katılan ve katılmayan tiyosemikarbazon gruplarının C=N titreşimi örtüşerek 1604 cm^{-1} 'de pik vermiştir. Ligandda 3121 cm^{-1} 'de gözlemlenen hidrazon grubunun N–H pikinin, 991 cm^{-1} 'de gözlemlenen hidrazon grubunun N–N pikinin ve 1625 cm^{-1} 'de gözlemlenen hidrazon grubunun C=N titreşiminin, komplekste gözden kaybolması ketonun diazo tautomer formunda olduğunu akla getirmektedir. Kompleksin çözünürlüğünün iyi olmaması sebebiyle kütle spektrumu çekilememiştir.

$[\text{Co}(\text{L}^2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2].1/2\text{DMF}.2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin magnetik süsseptibilitesi 3,83 B.M. olarak ölçülmüştür [103,122]. Kompleksin magnetik süsseptibilitesi, oktahedral Co(II) kompleksleri için eşleşmemiş üç elektrona karşılık gelen değer ile oldukça uygunluk içerisinde.

d^7 elektronik konfigürasyonuna sahip oktahedral Co(II) kompleksleri için UV-görünür bölge spektrumunda gözlemlenmesi gereken ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F}) (\nu_1)$, ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) (\nu_2)$ ve ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) (\nu_3)$ olmak üzere üç geçiş bulunmaktadır. $[\text{Co}(\text{L}^2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2].1/2\text{DMF}.2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV spektrumunda 438-517 nm aralığında ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) (\nu_3)$ geçişi ile 636-721 nm aralığında ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) (\nu_2)$ geçişinin gözlemlenmesi oktahedral yapıyı desteklemektedir [88,104,105].

$[\text{Co}(\text{L}^2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2].1/2\text{DMF}.2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termal bozunma eğrisi incelendiğinde üç basamakta gerçekleşen bozunmanın ilk basamağında 51-150 °C sıcaklık aralığında %4,91 (5,08)'lik bir ağırlık kaybıyla 2 mol kristal suyu yapıdan ayrılmıştır. İkinci bozunma basamağında 150-322°C sıcaklık aralığında % 20,38 (20,27)'lik ağırlık kaybıyla kompleksin yapısından 0,5 mol DMF, 2 mol koordinasyon suyu ile 2 mol Cl^- iyonu uzaklaşmıştır. Son basamakta ise 322-703°C sıcaklık aralığında % 65,66 (66,31)'lik bir ağırlık kaybıyla organik kısım yapıdan ayrılmıştır. Kompleksin bozunmadan kalan termal olarak kararlı son ürünü ise % 9.06 (10,59)'luk bir atık miktarıyla 1 mol CoO 'e karşılık gelmektedir [119,120].

5.10. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Cl}_2].\text{DMF}.\text{H}_2\text{O}$ Kompleksi İçin Tartışma

$\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Cl}_2.\text{DMF}.\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde; 1492, 1384, 1065 ve 773 cm^{-1} 'de gözlemlenen tiyoamid I, II, III ve IV bantlarının yanı sıra 673 cm^{-1} 'de

yayvan bir C–S piki gözlemlenmesi, metal atomunun bis(tiyosemikarbazon) ligandına tek taraftan bağlandığını akla getirmektedir [77]. Pek fazla değişiklik göstermeyen tiyoamit bantlarının koordinasyona katılmayan tiyosemikarbazon grubuna ait bantlar olduğu düşünülmektedir. 673 cm⁻¹'de gözlemlenen pik, koordinasyona katılan tiyosemikarbazon grubunun kükürt atomunun tiyol formda koordine olduğunu göstermektedir [73]. Ayrıca 2078 cm⁻¹'de gözlemlenen S–H titreşimi de tiyol formda koordinasyonu doğrulamaktadır [79]. Tiyosemikarbazonun tiyol tautomeri formunda koordine olması neticesinde 1658 cm⁻¹'de yeni bir C=N titreşimi gözlemlenmiştir [71]. 3172 cm⁻¹'de gözlemlenen ν (N–H) titreşimi, koordinasyona katılmayan tiyosemikarbazon gruplarına ait titreşimdir. Liganda 3121 cm⁻¹'de gözlemlenen hidrazon grubunun N–H pikinin ve 1625 cm⁻¹'de gözlemlenen hidrazon grubunun C=N titreşiminin, komplekste gözden kaybolması, ketonun katı fazda diazo tautomer formunda olduğunu göstermektedir. Ligandın ¹³C-NMR spektrumunda 178,59 ve 181,93 ppm'de gözlemlenen C=S gruplarına ait karbon sinyallerinden birinin Zn(L²)₂Cl₂].DMF.H₂O kompleksinin spektrumunda gözden kaybolarak 178,59 ppm'de tek sinyal vermesi, C=S gruplarından birinin tautomerizm sonucunda form değiştirdiğini ve aynı zamanda metal atomunun bis(tiyosemikarbazon) ligandına tek taraftan bağlandığını doğrulamaktadır. Kompleksin spektrumunda ¹H-NMR spektrumunda 3,60 ppm'de gözlemlenen S–H proton sinyali de kükürt atomunun koordinasyonunun tiyol formda gerçekleştiğini doğrulamaktadır [82]. Tautomerizm sonucunda yeni oluşan C=N grubuna ait karbon sinyali ise 148,00 ppm'de çıkmıştır [84]. Zn(L²)₂Cl₂].DMF.H₂O kompleksinin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde, ligandın spektrumunda 13,04 ve 14,90 ppm'de gözlemlenen N–H proton sinyallerinin kompleksin spektrumunda yerini koruduğu görülmektedir. Bu durum azometin azot atomunun koordinasyonda yer almadığını göstermektedir. ¹³C-NMR spektrumunda tiyosemikarbazonun azometin gruplarına ait karbon sinyalinin de 144,91 ppm'de yerini koruması da azometin azot atomunun koordinasyonda yer almadığını doğrulamaktadır. Ayrıca ligandın ¹H-NMR spektrumunda 11,00 ppm'de gözlemlenen hidrazon grubunda bulunan NH grubuna bağlı proton sinyalinin de yerini koruması (11,01 ppm), kompleksin katı fazda diazo formunun baskın olmasına rağmen, DMSO çözücüsü içerisinde hidrazon formunun baskın olduğunu önermektedir.

Zn(L²)₂Cl₂].DMF.H₂O kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde, molekül iyon pikine en yakın olarak 1169,9'da gözlemlenen [M+4]⁺ izotop piki önerilen yapıyı doğrulamaktadır.

$\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Cl}_2 \cdot \text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksi diamagnetiktir ve d^{10} konfigürasyonuna sahip olması nedeniyle UV-görünür bölge spektrumunda d-d geçişleri gözlenmemiştir. 345 nm’de $n \rightarrow \pi^*$ geçişi gözlemlenirken, 422 nm’de de $L \rightarrow M$ geçişleri gözlemlenmiştir.

$\text{Zn}(\text{L}^2)_2\text{Cl}_2 \cdot \text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisinde bozunma 3 basamakta gerçekleşmiştir. İlk bozunmanın 80-251 °C sıcaklık aralığında % 7,17 (7,80)’lik bir ağırlık kaybıyla 1 mol kristal suyu ile 1 mol DMF’ye karşılık geldiği görülmüştür. İkinci basamaktaki bozunma 251-278°C sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Bu sıcaklık aralığında meydana gelen bozunmada 6,79 (6,09)’luk bir ağırlık kaybıyla 2 mol Cl^- iyonu yapıdan uzaklaşmıştır. Son basamaktaki bozunma ise 278-765°C sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Bu sıcaklık aralığında meydana gelen bozunmada ise 79,24 (80,50)’lik bir ağırlık kaybıyla tüm organik kısım yapıdan ayrılmıştır. Kompleksin termal olarak kararlı son ürünü % 6,04 (6,98)’lik bir atık miktarıyla 1 mol ZnO ’e karşılık gelmektedir [120].

5.11. $[\text{Mn}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{Cl}_2 \cdot 2\text{DMF} \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksi İçin Tartışma

$[\text{Mn}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{Cl}_2 \cdot 2\text{DMF} \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde; tiyosemikarbazonun azometin grubunun $\text{C} = \text{N}$ titreşiminin 1575 cm^{-1} ’den 1589 cm^{-1} ’e kayması tiyosemikarbazon grubunun $\text{N}-\text{N}$ titreşiminin 1013 cm^{-1} ’den 989 cm^{-1} ’e şiddeti artarak kayması, azometin azot atomunun koordinasyonda yer aldığını göstermektedir [45,87]. $1479, 1385, 1065$ ve 773 cm^{-1} ’de gözlemlenen tiyoamid I, II, III ve IV bantlarının yanı sıra 621 cm^{-1} ’de yayvan bir $\text{C}-\text{S}$ piki gözlemlenmesi, metal atomunun bis(tiyosemikarbazon) ligandına tek taraftan bağlandığını akla getirmektedir [77]. Pek fazla değişiklik göstermeyen tiyoamid bantlarının koordinasyona katılmayan tiyosemikarbazon grubuna ait bantlar olduğu düşünülmektedir. 621 cm^{-1} ’de gözlemlenen pik, koordinasyona katılan tiyosemikarbazon grubunun kükürt atomunun tiyol formda koordine olduğunu göstermektedir [71]. Ayrıca 2056 cm^{-1} ’de gözlemlenen $\text{S}-\text{H}$ titreşimi de tiyol formda koordinasyonu doğrulamaktadır [9]. 3168 cm^{-1} ’de gözlemlenen $\nu(\text{N}-\text{H})$ titreşimi, koordinasyona katılmayan tiyosemikarbazon gruplarına ait titreşimdir. Koordinasyona girmeyen tiyosemikarbazon grubunun $\text{N}-\text{N}$ titreşimi 1013 cm^{-1} ’de yerini korurken, koordinasyona katılan ve katılmayan tiyosemikarbazon gruplarının $\text{C}=\text{N}$ titreşimleri örtüşerek 1589 cm^{-1} ’de pik vermiştir. $1600-1400 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde piklerin oldukça kaba çıkması sebebiyle, tiyosemikarbazonun tiyol tautomeri formunda koordine olması neticesinde gözlemlenmesi beklenen yeni bir $\text{C}=\text{N}$ titreşimi ayırt edilememiştir. Liganda 3121 cm^{-1} ’de gözlemlenen hidrazon grubunun $\text{N}-\text{H}$ pikinin, 991 cm^{-1} ’de gözlemlenen

hidrazon grubunun N–N pikinin ve 1625 cm⁻¹'de gözlemlenen hidrazon grubunun C=N titreşiminin, komplekste gözden kaybolması, ketonun diazo formunda olduğunu göstermektedir. [Mn(L²)₂(H₂O)₂].Cl₂.2DMF.5/2H₂O kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde; 1294,1'de gözlemlenen [M+3]⁺ izotop piki ile beraber, 1300'de gözlemlenen [M+1/2(H₂O)]⁺ piki ve 1246,1'de gözlemlenen [M-5/2(H₂O)]⁺ piki de yapıyı doğrulamaktadır.

[Mn(L²)₂(H₂O)₂].Cl₂.2DMF.5/2H₂O kompleksinin magnetik süsseptibilitesi 4,53 B.M. olarak ölçülmüştür. Yüksek spin oktahedral geometrideki Mn(II) kompleksleri için beklenen manyetik süsseptibilite değerinden daha düşük bir değer ölçülmesinin sebebi, metalin komşu atomlarla aralarındaki etkileşimden kaynaklanan antiferromagnetizmdir [112]. Kompleksin UV-görünür bölge spektrumunda 400 nm'de gözlemlenen pik (⁶A_{1g}→⁴T_{1g} (P)) ile 536 nm'de gözlemlenen omuz (⁶A_{1g}→⁴E_{1g} (G)) oktahedral yapıyı desteklemektedir [123,124].

Mn(L²)₂(H₂O)₂].Cl₂.2DMF.5/2H₂O kompleksinin termal eğrisi incelendiğinde, bozunmanın üç basamakta gerçekleştiği görülmektedir. 48-280 °C aralığında % 20,28 (20,63)'lük bir ağırlık kaybıyla 2,5 mol kristal suyunun, 2 mol DMF'nin ve 2 mol Cl⁻ iyonunun kompleksin yapısından ayrılması birinci basamakta gerçekleşmektedir. 280-378 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen ikinci bozunma basamağında, % 16,57 (16,70)'lik bir ağırlık kaybıyla 2 mol koordinasyon suyu ile koordinasyona girmeyen iki tiyosemikarbazit grubu kompleksin yapısından ayrılmıştır. Üçüncü basamakta ise, 378-799 °C aralığında % 55,40 (56,36)'lık bir ağırlık kaybıyla organik kısım yapıdan uzaklaşmıştır. Kompleksin bozunmadan kalan % 7,26 (6,73)'lük kısmı ise 1 mol MnS'e karşılık gelmektedir.

5.12. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion

Bis(tiyosemikarbazon) (L³) Ligandı İçin Tartışma

2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dionbis(tiyosemikarbazon) (L³) ligandının Infrared spektrumu incelendiğinde; giriş maddesi olan keton bileşiğinin spektrumunda 1673 cm⁻¹'de gözlemlenen karbonil grubuna ait C=O pikinin ligandda tamamen kaybolması, ketonda bulunan her iki karbonil grubunun da tiyosemikarbazit ile kondenzasyon reaksiyonuna girerek, bis(tiyosemikarbazon) ligandının sentezinin gerçekleştiğinin önermektedir. Ligandın spektrumunda 1575 cm⁻¹'de gözlemlenen azometin grubuna ait C=N gerilme titreşimi de literatür ile uygunluk içerisindedir [45]. 2000-2500 cm⁻¹ bölgesinde herhangi bir bant olmayışı, serbest ligandda S-H grubunun

olmadığını göstermektedir [9,79] Bununla birlikte, karakteristik $\nu(\text{C}=\text{S})$ ve $\nu(\text{N}-\text{H})$ bantlarının 757 ve 3165 cm^{-1} 'de gözlemlenmesi de ligandın katı fazda tiyon formda kaldığını doğrulamaktadır [55]. Ligandda bulunan tiyoamit grubundan dolayı, 1484 , 1249 , 1069 ve 757 cm^{-1} 'de dört tane bant gözlemlenmiştir [54]. Ayrıca ligandda yer alan hidrazon grubuna ait $\nu(\text{N}-\text{H})$ titreşiminden kaynaklanan 3198 cm^{-1} 'de de titreşim bandı gözlenmesi, azo-hidrazon tautomer formlarından hidrazon formunda bulunduğunu göstermektedir [25].

Ligandın ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde; hidrazon grubunda bulunan NH grubuna bağlı protonun $10,40 \text{ ppm}$ 'de gözlemlenen [54] sinyalinin yanı sıra tiyosemikarbazon grubuna ait NH gruplarına bağlı protonların da $13,04$ ve $13,50 \text{ ppm}$ 'de sinyallerinin gözlemlenmesi yapıyı doğrulamaktadır [87,99]. $4,00 \text{ ppm}$ civarında S-H proton sinyalinin olmaması ve $13,04$ ve $13,50 \text{ ppm}$ 'de N-H proton sinyalinin gözlemlenmesi, DMSO gibi polar bir çözücü içerisinde dahi ligandın tiyon formda kaldığını doğrulamaktadır [7]. Ligandda bulunan NH_2 gruplarına bağlı proton sinyalleri de $7,57$ - $8,94 \text{ ppm}$ aralığında gözlemlenmiştir [70]. ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde; C=S grubuna ait karbonların sinyalinin $178,51$ ve $179,13 \text{ ppm}$ 'de gözlemlenmesi [86,100] ve hidrazon grubunda bulunan C=N bağına ait karbonun $131,39 \text{ ppm}$ 'de gözlemlenen sinyalinin yanı sıra tiyosemikarbazon grubundaki C=N bağına ait karbonların $138,77$ ve $147,32 \text{ ppm}$ 'de gözlemlenmesi yapının oluştuğunu doğrulamaktadır [84-86]. 2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının DSC eğrisinde $266 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de gözlemlenen tek bir pik ligandın saf olarak elde edildiğini göstermektedir.

2-(2-(4-Metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dionbis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının LC-MS spektrumu incelendiğinde; $421,3$ 'de gözlemlenen $[\text{M}+1]^+$ izotop pikinin yanı sıra $429,2$ 'de gözlemlenen $[\text{M}+1/2(\text{H}_2\text{O})]^+$ piki de yapıyı doğrulamaktadır [101].

Komplekslerin magnetik süsseptibilite ölçümlerinde (B.M.); magnetik momentlerinin denel bulguları ile merkez iyonlar için önerilen eşleşmemiş elektron sayısına göre hesaplanan magnetik momentler karşılaştırılarak ve elementel analiz sonuçları ile UV-görünür bölge spektrum sonuçları da göz önünde bulundurularak 2-(2-(4-metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^3) ligandının Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin paramagnetik, Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin ise diamagnetik olduğu tespit edilmiştir.

Komplekslere uygulanan AgNO₃ testi neticesinde, 2-(2-(4-metoksifenil)hidrazon)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dionbis(tiyosemikarbazon) (L³) ligandının yalnızca Cu(II) kompleksinde koordinasyon küresinin dışında Cl⁻ iyonu olduğu tespit edilmiştir.

5.13. [Cu₂(L³)₂(Cl)₂].Cl₂.DMF.H₂O Kompleksi İçin Tartışma

[Cu₂(L³)₂(Cl)₂].Cl₂.DMF.H₂O kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde; tiyosemikarbazonun azometin grubunun C=N titreşiminin 1575 cm⁻¹'den 1603'e kayması [87] ve tiyosemikarbazon grubunun N-N titreşiminin 1024 cm⁻¹'den 974 cm⁻¹'e şiddeti azalarak kayması [45], azometin azot atomunun koordinasyona katıldığını göstermektedir. 1020 cm⁻¹'de tekrar bir N-N titreşimin gözlenmesi bis(tiyosemikarbazon) ligandının tek tarafından bağlanma olduğunu akla getirmektedir. 1466, 1254, 1041 ve 756 cm⁻¹'de gözlemlenen tiyoamit I, II, III ve IV bantlarının yanı sıra, 665 cm⁻¹'de gözlemlenen yayvan bir C-S piki de, metal atomunun bis(tiyosemikarbazon) ligandına tek taraftan koordine olduğunu doğrulamaktadır [54]. Pek fazla değişiklik göstermeyen tiyoamit bantlarının koordinasyona katılmayan tiyosemikarbazon grubuna ait bantlar olduğu düşünülmektedir. 665 cm⁻¹'de gözlemlenen pik, koordinasyona katılan tiyosemikarbazon grubunun tiyol formda koordine olduğunu önermektedir [77]. Ayrıca 2121 cm⁻¹'de gözlemlenen S-H titreşimi de tiyol formda koordinasyonu doğrulamaktadır [79] Tiyosemikarbazonun tiyol formda koordinasyonunun bir sonucu olarak yeni oluşan C=N grubunun titreşimi de 1508 cm⁻¹'de gözlemlenmiştir [12]. 3181 cm⁻¹'de gözlemlenen ν (N-H) titreşimi, koordinasyona katılmayan tiyosemikarbazon gruplarına aittir [54]. Ligandda 3198 cm⁻¹'de gözlemlenen hidrazon grubunun N-H pikinin, 985 cm⁻¹'de gözlemlenen hidrazon grubunun N-N pikinin ve 1616 cm⁻¹'de gözlemlenen hidrazon grubunun C=N titreşiminin, komplekste gözden kaybolması, ketonun diazo formunda olduğunu göstermektedir. [Cu₂(L³)₂(Cl)₂].Cl₂.DMF.H₂O kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde ise, molekül iyon pikine en yakın pik [M-3]⁺ ile 1198,1'de gözlemlenmiştir. Kütle spektrumu ile elementel analiz verileri de kompleksin yapısını desteklemektedir [101].

[Cu₂(L³)₂(Cl)₂].Cl₂.DMF.H₂O kompleksinin magnetik süsseptibilitesi 1,08 B.M. olarak ölçülmüştür [80]. Bu değerin Cu(II) kompleksleri için eşleşmemiş bir elektrona karşılık gelen değerden oldukça düşük çıkması, klor köprülerinin bir sonucu olarak bakır-bakır etkileşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir [88].

Karedüzlem Cu(II) komplekslerinin UV spektrumunda gözlemlenmesi gereken iki geçiş bulunmaktadır. Bunlardan biri yaklaşık 900 nm civarında gözlemlenmesi gereken

$^2B_{1g} \rightarrow ^2A_{1g}$ geçişi, diğeri ise yaklaşık 570 nm’de gözlemlenmesi gereken $^2B_{1g} \rightarrow ^2E_g$ geçişidir. $[Cu_2(L^3)_2(Cl)_2].Cl_2.DMF.H_2O$ kompleksinin UV spektrumunda 437-644 nm’de gözlemlenen $^2B_{1g} \rightarrow ^2E_g$ geçişi karedüzlem yapıyı desteklemektedir [83,106] Ayrıca 307 nm’de yüksek şiddetli yük transfer geçişi de ($L \rightarrow Cu$) gözlemlenmiştir.

$[Cu_2(L^3)_2(Cl)_2].Cl_2.DMF.H_2O$ kompleksinin TGA eğrisi incelendiğinde; ilk bozunmanın 58–114 °C sıcaklık aralığında % 1,57 (1,50)’lik ağırlık kaybı ile 1 mol kristal suyunun kompleksin yapısından ayrılmasıyla gerçekleştiğı görülmüştür. İkinci ve üçüncü bozunma basamaklarının ayrımı net olmamakla birlikte; 114–340 °C sıcaklık aralığında % 18,04 (17,90)’lık ağırlık kaybı ile 1 mol DMF ve 4 mol Cl^- iyonunun yapıdan uzaklaşması ikinci basamakta, 340–428 °C sıcaklık aralığında % 13,72 (14,82)’lik ağırlık kaybı ile koordinasyona girmeyen 2 tiyosemikarbazit grubunun yapıdan uzaklaşması ise üçüncü basamakta gerçekleşmiştir. Dördüncü basamakta 428-596 °C sıcaklık aralığında % 10,58 (9,00)’luk ağırlık kaybı ile $C_6H_5-OCH_3$ grubu kompleksin yapısından ayrılmıştır. Son olarak beşinci basamakta 596-950 °C sıcaklık aralığında % 39,22 (40,90)’lık ağırlık kaybı ile kalan organik kısım yapıdan uzaklaşmıştır. Kompleksin termal olarak kararlı son ürünü % 18,04 (15,91)’lik bir atık miktarıyla 2 mol CuS ’e karşılık gelmektedir [90,116].

5.14. $[Ni_2(L^3)(Cl)_2(H_2O)_5].5/2H_2O$ Kompleksi İçin Tartışma

$[Ni_2(L^3)(Cl)_2(H_2O)_5].5/2H_2O$ kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde; hidrazon grubuna ait N–H pikinin 3198 cm^{-1} ’den 3170 cm^{-1} ’e ve C=N pikinin de 1616 cm^{-1} ’den 1656 cm^{-1} ’e kaymış olması kompleksin hidrazon grubunun da koordinasyonda yer aldığını akla getirmektedir. Hidrazon grubunun N–N pikinin de 985 cm^{-1} ’den 1045 cm^{-1} ’e kayması bu koordinasyonu doğrulamaktadır. Elementel analiz, kütle spektrumu ve termal analiz sonuçlarının da desteklediğı üzere, iki Ni atomunun liganda koordine olduğı komplekste, koordinasyon bis(tiyosemikarbazon) ligandının her iki tarafından gerçekleşmiştir ve IR spektrum sonuçları da bu durumu doğrulamaktadır. Tiyosemikarbazonun azometin grubunun C=N titreşiminin 1575 cm^{-1} ’den 1607 cm^{-1} ’e kayması ve tiyosemikarbazon grubunun N–N titreşiminin 1024 cm^{-1} ’den 1109 cm^{-1} ’e kayması, azometin azot atomunun koordinasyonda yer aldığını göstermektedir [12,45]. Tiyoamit bantlarının gözden kaybolması ve 676 cm^{-1} ’de yeni bir C–S titreşiminin gözlemlenmesi kükürt atomunun metal atomuna tiyol formda koordinasyonunu önermektedir [54,77]. 1548 cm^{-1} ’de gözlemlenen ve koordinasyon sonucu yeni oluşan C=N titreşimi olarak atfetilen pik de, kükürt atomunun tiyol formda Ni(II) atomuna koordine olduğunu doğrulamaktadır [73].

Ayrıca 3170 cm^{-1} 'de gözlemlenen hidrazon grubuna ait $\nu(\text{N-H})$ titreşimi haricinde, bu bölgede başka bir $\nu(\text{N-H})$ titreşimi olmayışı da tiyol formda koordinasyonun açık bir delilidir. $2000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde herhangi bir bant olmayışı, ligandın Ni(II) atomlarına koordine olan her iki tiyosemikarbazon grubundaki C-SH protonun deprotonlanmaya uğradığını akla getirmektedir [79]. Elementel analiz ve kütle spektrumu sonuçlarına göre komplekste 2 tane Cl atomu bulunmaktadır. Komplekste yük denliğini sağlayacak 2 tane Ni atomu için 2 tane Cl atomunun olması da, SH protonlarının deprotonlanmaya uğradığını doğrulamaktadır. $[\text{Ni}_2(\text{L}^3)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_5].5/2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kütle spektrumunda $624,6$ 'da gözlemlenen $[\text{M}-13/2(\text{H}_2\text{O})]^+$ piki ile 615 'de gözlemlenen $[\text{M}-7(\text{H}_2\text{O})]^+$ piki önerilen yapıyı doğrulamaktadır. Ayrıca 479 'da gözlemlenen $[\text{Ni}(\text{L}^3)]^+$ piki de yapı ile uygunluk içerisinde.

$[\text{Ni}_2(\text{L}^3)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_5].5/2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin magnetik süsseptibilitesi $1,83\text{ B.M.}$ olarak ölçülmüştür [92,94]. Kompleksin magnetik süsseptibilitesi eşleşmemiş iki elektrona karşılık gelen değerden daha düşük bir değer çıkmıştır [92].

d^8 elektronik konfigürasyonuna sahip oktahedral Ni(II) kompleksleri için UV spektrumunda gözlemlenmesi gereken $^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^3\text{T}_{2g}(\text{F}) (\nu_1)$, $^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^3\text{T}_{1g}(\text{F}) (\nu_2)$ ve $^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^3\text{T}_{2g}(\text{P}) (\nu_3)$ üç izinli geçiş bulunmaktadır. $[\text{Ni}_2(\text{L}^3)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_5].5/2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-görünür bölge spektrumunda; $507\text{-}534\text{ nm}$ aralığında $^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^3\text{T}_{2g}(\text{P}) (\nu_3)$ geçişi, $600\text{-}760\text{ nm}$ 'de $^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^3\text{T}_{1g}(\text{F}) (\nu_2)$ geçişi ve $871\text{-}986\text{ nm}$ 'de $^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^3\text{T}_{2g}(\text{F}) (\nu_1)$ geçişi gözlemlenmiştir. Bu geçişler oktahedral yapıyı doğrulamaktadır [83,102]. 364 nm 'de de yük transfer geçişi ($\text{L} \rightarrow \text{M}$) gözlemlenmiştir.

$[\text{Ni}_2(\text{L}^3)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_5].5/2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisi incelendiğinde; kompleksin yaklaşık $54\text{ }^\circ\text{C}$ civarında bozunmaya başladığı gözlemlenmiştir. Birinci bozunma basamağı $54\text{-}122\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında % $5,88 (6,06)$ 'lık bir ağırlık kaybıyla $2,5$ mol kristal suyuna karşılık gelmektedir. İkinci basamaktaki bozunma ise $122\text{-}278\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında meydana gelmiştir. Bu sıcaklık aralığındaki ağırlık kaybı % $11,76 (12,13)$ ile 5 mol koordinasyon suyuna karşılık gelmektedir. TGA eğrisinde gözlemlenen bu ağırlık kayıpları kompleksin yapısında kristal suyu ve koordinasyon suyunun olduğunu gösteren elementel analiz sonuçlarını desteklemektedir. $278\text{-}353\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında meydana gelen üçüncü bozunma basamağında % $9,41 (9,57)$ 'lik bir ağırlık kaybıyla 2 mol Cl^- iyonu kompleksin yapısından ayrılmıştır. Dördüncü ve son bozunma basamağında ise $353\text{-}902\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında tüm organik kısım kompleksin yapısından uzaklaşmıştır. Kompleksin yaklaşık

% 19,61 (20,14)'lük bir kısmı bozunmadan kalmıştır. Kompleksin bozunmadan kalan termal olarak kararlı son ürünü ise 2 mol NiO'e karşılık gelmektedir [121].

5.15. $[\text{Co}_2(\text{L}^3)_2(\text{Cl})_6].\text{DMF}.3\text{H}_2\text{O}$ Kompleksi İçin Tartışma

$[\text{Co}_2(\text{L}^3)_2(\text{Cl})_6].\text{DMF}.3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde; tiyosemikarbazonun azometin grubunun C=N titreşiminin 1575 cm^{-1} 'den 1603 cm^{-1} 'e kayması ve tiyosemikarbazon grubunun N-N titreşiminin 1024 cm^{-1} 'den 1112 cm^{-1} 'e kayması, azometin azot atomunun koordinasyonda yer aldığını göstermektedir [12,45]. 1020 cm^{-1} 'de tekrar bir N-N titreşimin gözlemlenmesi bis(tiyosemikarbazon) ligandının tek tarafından bağlanma olduğunu akla getirmektedir. Ligandın spektrumuna göre fazla bir değişiklik göstermeyen $1488, 1251, 1043$ ve 757 cm^{-1} 'de gözlemlenen tiyoamit I, II, III ve IV bantlarının yanı sıra, 650 cm^{-1} 'de yayvan bir C-S piki gözlenmesi de, metal atomunun bis(tiyosemikarbazon) ligandına tek taraftan bağlandığını doğrulamaktadır. Elementel analiz, kütle spektrumu ve termal analiz sonuçlarına göre de kompleksin yapısında iki metal atomu iki ligand molekülüne koordine olmuştur. 650 cm^{-1} 'de gözlemlenen pik, koordinasyona katılan tiyosemikarbazon grubunun tiyol formda koordine olduğunu göstermektedir. Ayrıca 2064 cm^{-1} 'de gözlemlenen S-H titreşimi de tiyol formda koordinasyonu önermektedir [79]. Nitekim kompleksin ^1H -NMR spektrumunda $3,76\text{ ppm}$ 'de gözlemlenen S-H proton sinyali de tiyol formda koordinasyonu doğrulamaktadır [82]. Ligandın IR spektrumunda 3198 cm^{-1} 'de gözlemlenen hidrazon grubunun N-H pikinin, 985 cm^{-1} 'de gözlemlenen hidrazon grubunun N-N pikinin ve 1616 cm^{-1} 'de gözlemlenen hidrazon grubunun C=N titreşiminin, komplekste gözden kaybolması ketonun diazo formunda olduğunu göstermektedir. $[\text{Co}_2(\text{L}^3)_2(\text{Cl})_6].\text{DMF}.3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde; ligandın spektrumunda $10,40$ - $13,50$ arasında gözlemlenen üç N-H proton sinyalinden yalnızca bir tanesinin gözlemlenmesi, koordinasyona katılan tiyosemikarbazon grubunun ve keton grubunun tautomerizm sonucunda form değiştirdiğini doğrulamaktadır [8,54]. $4,3$ - $4,4\text{ ppm}$ civarında herhangi bir pik gözlemlenmemesi kompleksin yapısında koordinasyon suyu bulunmadığını göstermektedir [95]. Kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde; C=N bantlarının $138,40$ ve $149,45\text{ ppm}$ 'de sinyal verdiği görülmektedir. Pek bir değişiklik göstermeyen $138,40\text{ ppm}$ 'deki sinyalin koordinasyona girmeyen tiyosemikarbazon gruplarına ait C=N sinyali olduğu düşünülmektedir. Ligandın spektrumuna göre $147,32\text{ ppm}$ 'den $149,45\text{ ppm}$ 'e kayan diğer sinyal ise azometin azot atomunun koordinasyonda yer aldığını

doğrulamaktadır [84]. Tiyol formda koordinasyonun bir sonucu olarak oluşan C=N bandından dolayı 136,18 ppm'de yeni bir sinyal gözlemlenmektedir. Kompleksin çözünürlüğünün iyi olmaması nedeniyle, koordinasyona girmeyen tiyosemikarbazon gruplarına ait C=S bandı gözlenmemektedir [83]. Ligandın spektrumunda 131,39 ppm'de gözlemlenen hidrazon grubundaki C=N sinyali, diazo formuna dönüşmesinden dolayı gözden kaybolarak, 34,87 ppm'de C–N sinyali gözlenmektedir. Kompleksin ^1H -NMR spektrumunda 2,89 ve 7,96 ppm'de gözlemlenen pikler ile ^{13}C -NMR spektrumunda gözlemlenen 36,36 ve 162,88 ppm'deki pikler koordinasyon küresinin dışında kalan DMF'nin varlığını doğrulamaktadır [107].

$[\text{Co}_2(\text{L}^3)_2(\text{Cl})_6].\text{DMF}.3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde; spektrum için taranan aralıkta molekül iyonu pikine yakın bir pik gözlenememiştir. Ancak, 1030,1'de gözlemlenen $[\text{M}-3(\text{H}_2\text{O})-\text{DMF}-4\text{Cl}]^+$ piki, 958,8'de gözlemlenen $[\text{Co}_2(\text{L}^3)_2]^+$ piki ile 896,3'de gözlemlenen $[\text{Co}_2(\text{L}^3)_2 - 2(\text{OCH}_3)]^+$ pikleri yapıyı doğrulamaktadır.

$[\text{Co}_2(\text{L}^3)_2(\text{Cl})_6].\text{DMF}.3\text{H}_2\text{O}$ kompleksi diamagnetiktir [88,103,108] ve bu durum Co(II)'nin Co(III)'e yükseltgendiğini göstermektedir. Genellikle tiyol grubu içeren ligandlar Co(II)'yi Co(III)'e yükseltmektedir [103]. Kobalt komplekslerinin diamagnetizmi oktahedral geometriyi önermektedir [108].

$[\text{Co}_2(\text{L}^3)_2(\text{Cl})_6].\text{DMF}.3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-görünür bölge spektrumunda 358 nm'de gözlemlenen $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{2g}$ geçişi ile 511-582 nm'de gözlemlenen $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$ geçişi düşük spin oktahedral geometriyi doğrulamaktadır [88,103,108].

$[\text{Co}_2(\text{L}^3)_2(\text{Cl})_6].\text{DMF}.3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisi incelendiğinde ilk bozunmanın 62-128 °C sıcaklık aralığında % 4,00 (4,16)'lık bir ağırlık kaybıyla 3 mol kristal suyuna karşılık geldiği görülmüştür. İkinci basamaktaki bozunma 128-265°C sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Bu sıcaklık aralığında meydana gelen bozunmada % 5,78 (5,62)'lik bir ağırlık kaybıyla 1 mol DMF yapıdan uzaklaşmıştır. Üçüncü basamakta 265-318 °C sıcaklık aralığında % 18,67 (16,40)'lık bir ağırlık kaybıyla 6 mol Cl^- iyonu kompleksin yapısından ayrılmıştır. Dördüncü ve beşinci basamaklarda sırasıyla, 318-476 °C sıcaklık aralığında % 16,89 (16,63)'lük bir ağırlık kaybıyla iki $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ grubu ile 476-545 °C sıcaklık aralığında % 4,44 (4,31)'lik bir ağırlık kaybıyla iki N=N grubu yapıdan uzaklaşmıştır. Son olarak 545-827 °C sıcaklık aralığında kompleksin kalan organik kısmı ayrılarak, yaklaşık % 11,56'sı bozunmadan kalmıştır. Kompleksin termal olarak kararlı son ürünü 1 mol Co_2O_3 'e karşılık gelmektedir.

5.16. $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2(\text{Cl})_2].3/2\text{DMF}.2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksi İçin Tartışma

$[\text{Zn}(\text{L}^3)_2(\text{Cl})_2].3/2\text{DMF}.2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde; 2000-2500 cm^{-1} bölgesinde herhangi bir bant olmayışı, kompleksin yapısında S-H grubunun olmadığını, yani kompleksin tiyon formda olduğunu akla getirmektedir. 600 cm^{-1} civarında yayvan bir pik olmayışı da koordinasyonun tiyon formda gerçekleştiğini önermektedir. Ligandın spektrumunda 1484, 1249, 1069 ve 757 cm^{-1} 'de gözlemlenen tiyoamit I, II, III ve IV bantları, kompleksin spektrumunda sırasıyla 1517, 1291, 1112 ve 816 cm^{-1} 'e kaymıştır. Bu durum kükürt atomunun koordinasyonda yer aldığını göstermektedir. Ayrıca 1484, 1250, 1080 ve 760 cm^{-1} 'de de tiyoamit I, II, III ve IV bantlarının gözlemlenmesi, $\text{Zn}(\text{II})$ metal atomunun bis(tiyosemikarbazon) ligandına tek taraftan bağlandığını akla getirmektedir. Elementel analiz, kütle spektrumu ve termal analiz sonuçlarına göre de kompleksin yapısında bir $\text{Zn}(\text{II})$ atomu iki ligand molekülüne koordine olmuştur. $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2(\text{Cl})_2].3/2\text{DMF}.2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, ligandın spektrumunda 13,04 ve 13,50 ppm'de gözlemlenen N-H proton sinyallerinin kompleksin spektrumunda yerini koruduğu görülmektedir. Bu durum azometin azot atomunun koordinasyonda yer almadığını akla getirmektedir. ^{13}C -NMR spektrumunda tiyosemikarbazonun azometin gruplarına ait karbon sinyallerinin de 138,82 ve 147,32 ppm'de yerini koruması da azometin azot atomunun koordinasyonda yer almadığını doğrulamaktadır. Ligandın ^{13}C -NMR spektrumunda C=S bandının 178,51 ve 179,13 ppm'deki sinyallerinden biri kompleksin spektrumunda 178,49 ppm'de yerini korurken, diğeri ufak bir kaymayla 179,01 ppm'e kaymıştır [9]. Bu kayma bize kükürt atomunun tiyon formda koordinasyonda yer aldığını doğrulayarak, ligandın metal atomuna tek taraftan bağlandığını göstermektedir. Kompleksin ^1H -NMR spektrumunda hidrazon grubuna ait N-H proton sinyalinin 10,40 ppm'de ve ^{13}C -NMR spektrumunda hidrazon grubunda yer alan C=N grubunun 131,38 ppm'de yerini koruması DMSO çözücüsü içerisinde de keton grubunun hidrazon tautomerinde bulunduğunu göstermektedir. Kompleksin ^1H -NMR spektrumunda 2,89 ve 7,95 ppm'de gözlemlenen pikler ile C^{13} -NMR spektrumunda gözlemlenen 36,28 ve 162,79 ppm'deki pikler koordinasyon küresinin dışında kalan DMF'nin varlığını doğrulamaktadır [107]. Kompleksin ^1H -NMR ve C^{13} -NMR spektrumlarında önemli değişiklik gözlenmemesine rağmen, elementel analiz, termal analiz sonuçları ve kütle spektrumu önerilen yapının oluştuğunu desteklemektedir.

$[\text{Zn}(\text{L}^3)_2(\text{Cl})_2].3/2\text{DMF}.2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde önerilen yapı ile uygunluk içerisinde olan bir çok pik gözlenmiştir. 1143,1'de gözlemlenen

$[M+H_2O+2]^+$ piki, 1076,92da gözlemlenen $[M-1/2DMF-1/2H_2O]^+$ piki, 1014'de gözlemlenen $[M-DMF-2H_2O]^+$ piki ile 941,1'de gözlemlenen $[M-3/2DMF-2H_2O-Cl]^+$ temel piki önerilen yapıyı desteklemektedir.

$[Zn(L^3)_2(Cl)_2].3/2DMF.2H_2O$ kompleksi diamagnetiktir ve d^{10} konfigürasyonuna sahip olması nedeniyle UV-görünür bölge spektrumunda d-d geçişleri gözlemlenmemiştir. 312-351 nm aralığında $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlemlenirken, 443 nm'de de yük transfer geçişleri (L $\rightarrow$ M) gözlemlenmiştir.

$[Zn(L^3)_2(Cl)_2].3/2DMF.2H_2O$ kompleksinin TGA eğrisinde bozunma 3 basamakta gerçekleşmiştir. İlk bozunmanın 50-155 °C sıcaklık aralığında % 4,00 (3,20)'lik bir ağırlık kaybıyla 2 mol kristal suyuna karşılık geldiği görülmüştür. İkinci basamaktaki bozunma 155-263 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Bu sıcaklık aralığında meydana gelen bozunmada 19,51(16,07)'lik bir ağırlık kaybıyla 1,5 mol DMF ve 2 mol Cl⁻ iyonu yapıdan uzaklaşmıştır. Son basamaktaki bozunma ise 263-902 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Bu sıcaklık aralığında meydana gelen bozunmada ise kompleksin organik kısmı ayrılmıştır. Kompleksin termal olarak kararlı son ürünü % 3,94'lük bir atık miktarıyla 1 mol ZnO'e karşılık gelmektedir [120].

5.17. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4)

Ligandı İçin Tartışma

2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Infrared spektrumu incelendiğinde; giriş maddesi olan keton bileşiğinin spektrumunda 1679 cm⁻¹'de gözlemlenen karbonil grubuna ait C=O pikinin ligandda tamamen kaybolması, ketonda bulunan her iki karbonil grubunun da tiyosemikarbazit ile kondenzasyon reaksiyonuna girerek, bis(tiyosemikarbazon) ligandının sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir. Ligandın spektrumunda 1575 cm⁻¹'de gözlemlenen azometin grubuna ait C=N gerilme titreşimi de literatür ile uygunluk içerisindedir [45]. 2000-2500 cm⁻¹ bölgesinde herhangi bir bant olmayışı, serbest ligandda S-H grubunun olmadığını göstermektedir [9, 79]. Bununla birlikte, karakteristik $\nu(C=S)$ ve $\nu(N-H)$ bantlarının 774 ve 3159 cm⁻¹'de gözlemlenmesi de ligandın katı fazda tiyon formda kaldığını önermektedir [55]. Ayrıca ligandda yer alan hidrazon grubu da azo-hidrazon tautomerizmi sergilemektedir [25] ve ligandın spektrumunda $\nu(N-H)$ titreşiminden kaynaklanan 3204 cm⁻¹'de gözlemlenen bant hidrazon formda bulunduğunu

göstermektedir. Ligandda bulunan tiyoamit grubundan dolayı, 1481, 1382, 1065 ve 774 cm^{-1} 'de dört tane bant gözlemlenmiştir [54,77].

2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde; hidrazon grubunda bulunan NH grubuna bağlı protonun 10,98 ppm'de gözlemlenen [54] sinyalin yanı sıra tiyosemikarbazon grubuna ait NH gruplarına bağlı protonların da 12,98 ve 14,85 ppm'de sinyalleri gözlemlendi [87, 99]. 4,00 ppm civarında S-H proton sinyalinin olmaması ve 12,98 ve 14,85 ppm'de N-H proton sinyalinin gözlemlenmesi, DMSO gibi polar bir çözücü içerisinde dahi ligandın tiyon formda kaldığını doğrulamaktadır [7]. Ligandda bulunan NH_2 gruplarına bağlı proton sinyalleri de 7,88-8,65 ppm aralığında gözlemlendi [70,81]. ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde; C=S grubuna ait karbonun sinyallerinin 178,66-181,87 ppm'de gözlemlenmesi [83,86,100] ve hidrazon grubunda bulunan C=N bağına ait karbonun 139,55 ppm'de gözlemlenen sinyalinin yanı sıra tiyosemikarbazon grubundaki C=N bağına ait karbonların 144,89 ve 148,84 ppm'de gözlemlenmesi yapının oluştuğunu doğrulamaktadır [84-85]. 2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının DSC eğrisinde 248 $^\circ\text{C}$ 'de gözlemlenen tek bir pik ligandın saf olarak elde edildiğini göstermektedir.

2-(2-(3-Bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının LC-MS spektrumu incelendiğinde; $[\text{M}]^+ = 441,0$ 'de gözlemlenen molekül iyon pikinin yanı sıra $[\text{M}+2]^+ = 443,0$ 'de gözlemlenen izotop piki de önerilen yapıyı desteklemektedir.

Komplekslerin magnetik süsseptibilite ölçümleri neticesinde; magnetik momentlerinin denel bulguları ile merkez iyonlar için önerilen eşleşmemiş elektron sayısına göre hesaplanan magnetik momentler karşılaştırılarak ve elementel analiz sonuçları ile UV-görünür bölge spektrum sonuçları da göz önünde bulundurularak 2-(2-(3-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Ni(II), Co(II) ve Mn(II) komplekslerinin paramagnetik, Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin diamagnetik olduğu tespit edilmiştir.

Komplekslere uygulanan AgNO_3 testi neticesinde, 2-(2-(3-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-dion bis(tiyosemikarbazon) (L^4) ligandının Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinde koordinasyon küresinin dışında Cl^- iyonu olduğu tespit edilmiştir.

5.18. $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)(\text{Cl})_3]\cdot\text{Cl}\cdot 1/2\text{DMF}\cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksi İçin Tartışma

$[\text{Cu}_2(\text{L}^4)(\text{Cl})_3]\cdot\text{Cl}\cdot 1/2\text{DMF}\cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin elementel analiz, kütle spektrumu ve termogravimetrik analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, bir ligand molekülüne 2 metal atomunun koordine olduğu önerilmektedir. Kompleksin IR spektrumu incelendiğinde; 2116 cm^{-1} 'de gözlemlenen S–H piki kükürt atomunun tiyol formda koordinasyonunu akla getirmektedir [79]. Nitekim 676 cm^{-1} 'de gözlemlenen yayvan C–S piki de tiyol formda koordinasyonu önermektedir [73]. Tiyosemikarbazon grubuna ait N–H pikinin de gözden kaybolması bu tiyol formda koordinasyonun bir delilidir [93]. Hidrazon grubuna ait N–H pikinin 3204 cm^{-1} 'den 3160 cm^{-1} 'e kayması ve C=N pikinin de 1656 cm^{-1} 'e kaymış olması kompleksin hidrazon grubunun da koordinasyonda yer aldığını göstermektedir. Hidrazon grubunun N–N pikinin de 1006 cm^{-1} 'den 998 cm^{-1} 'e kayması da bu koordinasyonu doğrulamaktadır. Ligandın spektrumunda 1575 cm^{-1} 'de gözlemlenen azometin grubuna ait C=N gerilme titreşimi, kompleksin spektrumunda 1589 cm^{-1} 'e kaymıştır. Bu kayma, azometin azot atomunun da koordinasyonda yer aldığını göstermektedir. Tiyosemikarbazon grubunun N–N pikinin 989 cm^{-1} 'den 972 cm^{-1} 'e kayması da bu koordinasyonu doğrulamaktadır. $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)(\text{Cl})_3]\cdot\text{Cl}\cdot 1/2\text{DMF}\cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde ilk dikkat çeken husus, ligandın spektrumunda $12,98$ ve $14,85\text{ ppm}$ 'de gözlemlenen tiyosemikarbazon grubuna ait N–H proton sinyallerinin kompleksin spektrumunda gözden kaybolmasıdır. Bu durum tiyol formda koordinasyonu önermektedir [8,40]. Bununla birlikte $6,22\text{ ppm}$ 'de gözlemlenen S–H proton sinyali tiyosemikarbazonun tiyol formunu doğrulamaktadır [83]. Hidrazon grubuna ait N–H proton sinyalinin ise $10,98\text{ ppm}$ 'den $11,62\text{ ppm}$ 'e kaymış olması hidrazon grubunun N–H grubu üzerinden koordinasyona katıldığını göstermektedir. Nitekim kompleksin ^{13}C -NMR spektrumunda hidrazon grubuna ait C=N sinyalinin $139,52\text{ ppm}$ 'den $139,79\text{ ppm}$ 'e kayması da bu durumu doğrulamaktadır. ^{13}C -NMR spektrumunda tiyosemikarbazon grubuna ait C=N sinyallerinin $152,5$ ve $158,5$ 'e kayması da tiyosemikarbazonun azometin azot atomunun koordinasyonda yer aldığını önermektedir. Ayrıca ligandın ^{13}C -NMR spektrumunda $178,66$ ve $181,85\text{ ppm}$ 'de gözlemlenen C=S gruplarına ait sinyalin kompleksin spektrumunda gözden kaybolması da kükürt atomunun tiyol formda koordinasyonunu doğrulamaktadır. Tiyol formda koordinasyonun bir sonucu olarak oluşan C=N bandından dolayı $132,10\text{ ppm}$ 'de yeni bir sinyal gözlemlenmektedir. Kompleksin ^1H -NMR spektrumunda $2,89$ ve $7,97\text{ ppm}$ 'de gözlemlenen pikler ile ^{13}C -NMR

spektrumunda gözlemlenen 36,28 ve 162,80 ppm'deki pikler koordinasyon küresinin dışında kalan DMF'nin varlığını doğrulamaktadır [107].

$[\text{Cu}_2(\text{L}^4)(\text{Cl})_3].\text{Cl}.1/2\text{DMF}.5/2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde; molekül iyon pikine en yakın pik olarak $[\text{M}-3]^+$ piki 788,0'de gözlemlenmiştir. Bu pikin yanı sıra; 765,0'de gözlemlenen $[\text{M}-3/2(\text{H}_2\text{O})]^+$ piki, 719,7'de gözlemlenen $[\text{M}-2(\text{H}_2\text{O})-1/2(\text{DMF})]^+$ piki ile 692,5'de gözlemlenen $[\text{M}-3/2(\text{H}_2\text{O})-1/2(\text{DMF})-\text{Cl}]^+$ piki de önerilen yapıyı doğrulamaktadır.

$[\text{Cu}_2(\text{L}^4)(\text{Cl})_3].\text{Cl}.1/2\text{DMF}.5/2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi diamagnetiktir. Bu kompleks, oda sıcaklığında spin paramagnetikliğinin tamamen bastırıldığı ($\mu_{\text{eff}} = 0$) az sayıda Cu(II) kompleksinden bir tanesidir. Diamagnetiklik iki bakır iyonu arasındaki güçlü spin-spin etkileşimini göstermektedir [109,110].

Diamagnetik $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)(\text{Cl})_3].\text{Cl}.1/2\text{DMF}.5/2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-görünür bölge spektrumunda 350 nm'de ve 455-634 nm'de geçişler gözlemlenmektedir. Metal-metal etkileşimin olduğu diamagnetik Cu(II) komplekslerinin kare düzlem geometri sergiledikleri önerilmektedir. Paramagnetikliğin kısmen ya da tamamen bastırıldığı bütün bakır komplekslerinin 375 nm bölgesinde geçiş absorbladığı gösterilmiştir[109,110]. $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)(\text{Cl})_3].\text{Cl}.1/2\text{DMF}.5/2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin spektrumunda 350 nm'de gözlemlenen bandın açıklanan bu band olduğu düşünülmektedir.

$[\text{Cu}_2(\text{L}^4)(\text{Cl})_3].\text{Cl}.1/2\text{DMF}.5/2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisi incelendiğinde; ilk bozunma basamağının 40-298 °C sıcaklık aralığında % 14,72 (14,78)'lik bir ağırlık kaybıyla 2,5 mol kristal suyu, 0,5 mol DMF ve koordinasyon küresinin dışındaki 1 mol Cl⁻ iyonuna karşılık geldiği görülmüştür. 298-480 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen ikinci bozunma basamağında %12,08 (13,46)'lık bir ağırlık kaybıyla koordinasyon küresinin içindeki 3 mol Cl⁻ iyonunun kompleksin yapısından ayrıldığı görülmüştür. 480-920 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen son bozunma basamağında ise; % 55,09 (55,72)'lik bir ağırlık kaybıyla tüm organik kısım yapıdan uzaklaşmıştır. Kompleksin yaklaşık % 18,11 (20,08)'lik kısmı bozunmadan kalmıştır ve termal olarak kararlı son ürün 2 mol CuO'e karşılık gelmektedir [120,121].

5.19. $[\text{Ni}_2(\text{L}^4)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_5].1/2\text{DMF}.2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksi İçin Tartışma

$[\text{Ni}_2(\text{L}^4)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_5].1/2\text{DMF}.2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde; hidrazon grubuna ait N-H pikinin 3204 cm⁻¹'den 3167 cm⁻¹'e ve N-N pikinin de 1006 cm⁻¹'den 1011 cm⁻¹'e kaymış olması kompleksin hidrazon grubunun koordinasyonda yer

aldığını akla getirmektedir. Elementel analiz, kütle spektrumu ve termal analiz sonuçlarının da desteklediği üzere, iki Ni atomunun liganda koordine olduğu komplekste, koordinasyon bis(tiyosemikarbazon) ligandının her iki tarafından gerçekleşmiştir ve IR spektrum sonuçları da bu durumu desteklemektedir. Tiyosemikarbazonun azometin grubunun C=N titreşiminin 1575 cm^{-1} 'den 1611 cm^{-1} 'e kayması ve tiyosemikarbazon grubunun N=N titreşiminin 989 cm^{-1} 'den 997 cm^{-1} 'e kayması, azometin azot atomunun koordinasyonda yer aldığını göstermektedir [12,45]. Tiyoamit bantlarının gözden kaybolması ve 667 cm^{-1} 'de yeni bir C-S titreşiminin gözlemlenmesi kükürt atomunun metal atomuna tiyol formda koordinasyonunu önermektedir. 1555 cm^{-1} 'de gözlemlenen ve koordinasyon sonucu yeni oluşan C=N titreşimi olarak atfedilen pik de, kükürt atomunun tiyol formda Ni(II) atomuna koordine olduğunu doğrulamaktadır [73]. Ayrıca 3167 cm^{-1} 'de gözlemlenen hidrazon grubuna ait $\nu(\text{N-H})$ titreşimi haricinde, bu bölgede başka bir $\nu(\text{N-H})$ titreşimi olmayışı da tiyol formda koordinasyonun açık bir delilidir [32]. $2000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde herhangi bir bant olmayışı, ligandın Ni(II) atomlarına koordine olan her iki tiyosemikarbazon grubundaki C-SH protonunun deprotonlanmaya uğradığını akla getirmektedir [79]. Elementel analiz, kütle spektrumu ve termogravimetrik sonuçlarına göre komplekste 2 tane Cl atomu bulunmaktadır. Komplekste yük denkliliğini sağlayacak 2 tane Ni atomu için 2 tane Cl atomunun olması da, SH protonlarının deprotonlanmaya uğradığını doğrulamaktadır. $[\text{Ni}_2(\text{L}^4)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_5].1/2\text{DMF}.2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kütle spektrumunda $793,7$ 'de gözlemlenen $[\text{M}+4]^+$ izotop piki ile $788,3$ 'de gözlemlenen $[\text{M}-1]^+$ piki önerilen yapıyı doğrulamaktadır.

$[\text{Ni}_2(\text{L}^4)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_5].1/2\text{DMF}.2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin magnetik süsseptibilitesi $2,30\text{ B.M.}$ olarak ölçülmüştür [71,102]. Kompleksin magnetik süsseptibilitesi eşleşmemiş iki elektrona karşılık gelen değerden daha düşük bir değer çıkmıştır [92].

Oktahedral Ni(II) kompleksleri için UV spektrumunda gözlemlenmesi gereken üç izinli geçiş bulunmaktadır. $[\text{Ni}_2(\text{L}^4)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_5].1/2\text{DMF}.2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-görünür bölge spektrumunda; $412\text{--}476\text{ nm}$ aralığında $^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^3\text{T}_{2g}(\text{P}) (\nu_3)$ geçişi, $498\text{--}600\text{ nm}$ 'de $^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^3\text{T}_{1g}(\text{F}) (\nu_2)$ geçişi ile $672\text{--}800\text{ nm}$ 'de $^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^3\text{T}_{2g}(\text{F}) (\nu_1)$ gözlemlenmiştir. Gözlemlenen bu geçişler oktahedral yapıyı doğrulamaktadır [43,102,106]. 347 nm 'de de yük transfer geçişi ($\text{L} \rightarrow \text{M}$) gözlemlenmiştir.

$[\text{Ni}_2(\text{L}^4)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_5].1/2\text{DMF}.2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisi incelendiğinde; birinci bozunma basamağı $45\text{--}165\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında $\% 4,14 (4,56)$ 'lık bir ağırlık kaybıyla 2 mol kristal suyuna karşılık gelmektedir. İkinci basamaktaki bozunma ise $165\text{--}258\text{ }^\circ\text{C}$

sıcaklık aralığında meydana gelmiştir. Bu sıcaklık aralığındaki ağırlık kaybı % 4,14 (4,62) ile 0,5 mol DMF'ye karşılık gelmektedir. 258-302 °C sıcaklık aralığında meydana gelen üçüncü bozunma basamağında % 11,95 (11,39)'luk bir ağırlık kaybıyla 5 mol koordinasyon suyu kompleksin yapısından ayrılmıştır. Dördüncü basamakta 302-370 °C sıcaklık aralığında % 8,74 (8,99)'luk bir ağırlık kaybıyla 2 mol Cl⁻ iyonu kompleksin yapısından uzaklaşmıştır. 370-862 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen son bozunma basamağında ise % 53,33 (55,83)'lük bir ağırlık kaybıyla tüm organik kısım kompleksin yapısından ayrılmıştır. Kompleks ısıtma işlemi sırasında 750-825 °C sıcaklık aralığında oksitlenmiştir. Kompleksin yaklaşık % 18,85 (18,91)'lik bir kısmı bozunmadan kalmıştır. Kompleksin bozunmadan kalan termal olarak kararlı son ürünü ise 2 mol NiO'e karşılık gelmektedir [120,121].

5.20. [Co(L⁴)(Cl)(H₂O)₃].DMF.H₂O Kompleksi İçin Tartışma

[Co(L⁴)(Cl)(H₂O)₃].DMF.H₂O kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde; 1464, 1383, 1063 ve 781 cm⁻¹'de gözlenen tiyoamit I, II, III ve IV bantlarının yanı sıra, 657 cm⁻¹'de yayvan bir C-S piki gözlenmesi, metal atomunun bis(tiyosemikarbazon) ligandına tek taraftan koordine olduğunu ve koordinasyonda yer alan kükürt atomunun tiyol formda metal atomuna koordinasyonunu akla getirmektedir. 1518 cm⁻¹'de gözlemlenen ve koordinasyon sonucu yeni oluşan C=N titreşimi olarak nitelendirilen pik de, kükürt atomunun tiyol formda Co(II) atomuna bağlandığını desteklemektedir. Ancak, 2000-2500 cm⁻¹ bölgesinde herhangi bir bant olmayışı, ligandın Co(II) atomuna koordine olan tiyosemikarbazon grubundaki C-SH protonun deprotonlanmaya uğradığını akla getirmektedir [79]. Elementel analiz, termogravimetrik analiz ve kütle spektrumu sonuçlarına göre komplekste 1 tane Cl atomu bulunmaktadır. Komplekste yük denkliliğini sağlayacak 1 tane Co atomu için 1 tane Cl atomunun olması da, SH protonunun deprotonlanmaya uğradığını doğrulamaktadır. Tiyosemikarbazonun azometin grubunun C=N titreşiminin 1575 cm⁻¹'den 1603 cm⁻¹'e kayması ve tiyosemikarbazon grubunun N-N titreşiminin 989 cm⁻¹'den 1043 cm⁻¹'e kayması, azometin azot atomunun koordinasyonda yer aldığını göstermektedir [45]. Koordinasyona katılmayan tiyosemikarbazon grubunun N-N titreşimi 995 cm⁻¹'de yerini korurken, koordinasyona katılan ve katılmayan tiyosemikarbazon gruplarının C=N titreşimi örtüşerek 1603 cm⁻¹'de pik vermiştir. 3151 cm⁻¹'de gözlemlenen N-H piki koordinasyona katılmayan tiyosemikarbazon grubuna ait titreşimdir. Ligandda 3204 cm⁻¹'de gözlemlenen hidrazon grubunun N-H pikinin ve 1006

cm^{-1} 'de gözlemlenen hidrazon grubunun N–N pikinin, kompleksin spektrumunda gözden kaybolması ketonun diazo formunda olduğunu akla getirmektedir. $[\text{Co}(\text{L}^4)(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_3].\text{DMF}.\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde; molekül iyon pikine en yakın pikin 676,7'de gözlemlenen $[\text{M}-3]^+$ piki olduğu görülmüştür. Bunun yanı sıra, 675'de gözlemlenen $[\text{M}-4]^+$ piki, 634,7'de gözlemlenen $[\text{M}-5/2(\text{H}_2\text{O})]^+$ piki, 625'de gözlemlenen $[\text{M}-3(\text{H}_2\text{O})]^+$ piki, 606,7'de gözlemlenen $[\text{M}-\text{DMF}]^+$ piki ile 570,8'de gözlemlenen $[\text{M}-\text{DMF}-2(\text{H}_2\text{O})]^+$ piki önerilen yapıyı desteklemektedir.

$[\text{Co}(\text{L}^4)(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_3].\text{DMF}.\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin magnetik süsseptibilitesi 1,91 B.M. olarak ölçülmüştür [110]. Co(II) kompleksleri için 1,91 B.M. olan değer düşük spin oktahedral geometriye ya da karedüzlem geometriye işaretir. Kompleksin elektronik spektrumunda 541 ve 630 nm'de gözlemlenen geçişler karedüzlem geometridense düşük spin oktahedral geometriyi daha çok önermektedir [111].

Oktahedral Co(II) kompleksleri için UV-görünür bölge spektrumunda gözlemlenmesi gereken ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$ (ν_1), ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$ (ν_2) ve ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ (ν_3) üç izimli geçiş bulunmaktadır. $[\text{Co}(\text{L}^4)(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_3].\text{DMF}.\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV spektrumunda 541 nm'de ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ (ν_3) geçişi ile 630 nm'de ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$ (ν_2) geçişinin gözlemlenmesi oktahedral yapıyı desteklemektedir [88,104,105].

$[\text{Co}(\text{L}^4)(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_3].\text{DMF}.\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termal bozunma eğrisi incelendiğinde bozunmanın 4 basamakta gerçekleştiği gözlemlenmiştir. İlk bozunma basamağında 51-128 °C sıcaklık aralığında %2,67 (2,65)'lik bir ağırlık kaybıyla 1 mol kristal suyu yapıdan ayrılmıştır. İkinci bozunma basamağında 128-252 °C sıcaklık aralığında % 18,67 (18,69)'lük ağırlık kaybıyla kompleksin yapısından 1 mol DMF ve 3 mol koordinasyon suyu birlikte uzaklaşmıştır. Üçüncü bozunma basamağında 252-285°C sıcaklık aralığında % 18,67 (18,32)'lik bir ağırlık kaybıyla 1 Cl⁻ iyonu ile birlikte koordinasyona katılmayan tiyosemikarbazit grubu (–NNHC(S)NH₂) kompleksin yapısından ayrılmıştır. Son basamakta ise 285-807 °C sıcaklık aralığında % 48,89 (51,65)'lik bir ağırlık kaybıyla kalan organik kısım yapıdan ayrılmıştır. Kompleksin bozunmadan termal olarak kararlı son ürünü ise % 11,11 (11,04)'lük bir atık miktarıyla 1 mol CoO'e karşılık gelmektedir [119,120].

5.21. $[\text{Zn}(\text{L}^4)_2(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})].\text{Cl}.\text{DMF}$ Kompleksi İçin Tartışma

$[\text{Zn}(\text{L}^4)_2(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})].\text{Cl}.\text{DMF}$ kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde; 2000-2500 cm^{-1} bölgesinde herhangi bir bant olmayışı, kompleksin yapısında S-H grubunun

olmadığını, yani kompleksin tiyon formda olduğunu akla getirmektedir [9]. 600 cm^{-1} civarında yayvan bir pik olmayışı da koordinasyonun tiyon formda gerçekleştiğini önermektedir. Ligandın spektrumunda 1382 , 1065 ve 774 cm^{-1} 'de gözlenen tiyoamit II, III ve IV bantları, kompleksin spektrumunda sırasıyla 1434 , 1045 ve 825 cm^{-1} 'e kaymıştır. Bu durum kükürt atomunun koordinasyonda yer aldığını göstermektedir. Ayrıca 1481 , 1388 , 1066 ve 778 cm^{-1} 'de de tiyoamit I, II, III ve IV bantlarının gözlemlenmesi, Zn(II) metal atomunun bis(tiyosemikarbazon) ligandına tek taraftan bağlandığını akla getirmektedir. Elementel analiz, kütle spektrumu ve termal analiz sonuçlarına göre de kompleksin yapısında bir Zn(II) atomu iki ligand molekülüne koordine olmuştur. $[\text{Zn(L}^4)_2(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})].\text{Cl.DMF}$ kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde, ligandın spektrumunda $12,98$ ve $14,85\text{ ppm}$ 'de gözlemlenen N–H proton sinyallerinin kompleksin spektrumunda yerini koruduğu görülmektedir. Bu durum azometin azot atomunun koordinasyonda yer almadığını akla getirmektedir [37]. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda tiyosemikarbazonun azometin gruplarına ait karbon sinyallerinin de $144,90$ ve $148,83\text{ ppm}$ 'de yerini koruması da azometin azot atomunun koordinasyonda yer almadığını doğrulamaktadır. Ligandın $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda C=S bandının $178,66$ ve $181,85\text{ ppm}$ 'deki sinyallerinden biri kompleksin spektrumunda $178,67\text{ ppm}$ 'de yerini korurken, diğeri ufak bir kaymayla $181,99\text{ ppm}$ 'e kaymıştır [9]. Bu kayma bize kükürt atomunun tiyon formda koordinasyonda yer aldığını doğrulayarak, ligandın metal atomuna tek taraftan bağlandığını göstermektedir. Kompleksin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda hidrazon grubuna ait N–H proton sinyalinin $10,98\text{ ppm}$ 'de ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda hidrazon grubunda yer alan C=N grubunun $139,54\text{ ppm}$ 'de yerini koruması keton grubunun koordinasyonda yer almadığını ve DMSO çözücüsü içerisinde de keton grubunun hidrazon tautomerinde bulunduğunu göstermektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $4,40\text{ ppm}$ 'de gözlenen sinyal de kompleksin yapısında koordinasyon suyunun varlığını doğrulamaktadır [95]. Ayrıca, kompleksin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $2,90$ ve $7,95\text{ ppm}$ 'de gözlemlenen pikler ile $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda gözlemlenen $36,26$ ve $162,78\text{ ppm}$ 'deki pikler koordinasyon küresinin dışında kalan DMF'nin varlığını doğrulamaktadır [107]. Kompleksin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarında önemli değişiklik gözlenmemesine rağmen, elementel analiz, termal analiz sonuçları ve kütle spektrumu önerilen yapının oluştuğunu desteklemektedir.

$[\text{Zn(L}^4)_2(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})].\text{Cl.DMF}$ kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde, molekül iyon pikine en yakın pik olarak $1114,8$ 'de $[\text{M}+4]^+$ izotop piki gözlemlenmiştir. Ayrıca $983,8$ 'de gözlemlenen $[\text{M-DMF-Cl-H}_2\text{O}]^+$ piki de önerilen yapıyı desteklemektedir.

[Zn(L⁴)₂(Cl)(H₂O)].Cl.DMF kompleksi diamagnetiktir ve d¹⁰ konfigürasyonuna sahip olması nedeniyle UV-görünür bölge spektrumunda d-d geçişleri gözlemlenmemiştir. 350 nm'de n→π* geçişi gözlemlenirken, 429 nm'de de yük transfer geçişleri (L→M) gözlemlenmiştir.

[Zn(L⁴)₂(Cl)(H₂O)].Cl.DMF kompleksinin termal eğrisi incelendiğinde; yaklaşık 110°C'ye kadar kompleksin termal olarak kararlı kalması, kompleksin kristal suyu ihtiva etmediğini göstermektedir. İlk bozunmanın 110-153 °C sıcaklık aralığında % 11,61 (9,77)'lik bir ağırlık kaybıyla 1 mol DMF ve koordinasyon küresinin dışındaki 1 mol Cl⁻ iyonuna karşılık geldiği görülmüştür. İkinci basamaktaki bozunma 153-241 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Bu sıcaklık aralığında meydana gelen bozunmada 5,75 (4,82)'lik bir ağırlık kaybıyla 1 mol koordinasyon suyu ve koordinasyon küresinin içindeki 1 mol Cl⁻ iyonu kompleksin yapısından ayrılmıştır. Üçüncü basamaktaki bozunmada, 241-276 °C sıcaklık aralığında % 31,04 (33,33)'lük bir ağırlık kaybıyla keton grubunda yer alan 2 mol (N-NH-C₆H₄-Br) grupları yapıdan uzaklaşmıştır.

5.22. [Mn(L⁴)₂(Cl)₂].DMF.5H₂O Kompleksi İçin Tartışma

[Mn(L⁴)₂(Cl)₂].DMF.5H₂O kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde; tiyosemikarbazonun azometin grubunun C = N titreşiminin 1575 cm⁻¹'den 1587 cm⁻¹'e kayması tiyosemikarbazon grubunun N-N titreşiminin 989 cm⁻¹'den 1002 cm⁻¹'e şiddeti azalarak kayması, azometin azot atomunun koordinasyonda yer aldığını göstermektedir [45]. 1479, 1384, 1065 ve 777 cm⁻¹'de gözlemlenen tiyoamit I, II, III ve IV bantlarının yanı sıra 613 cm⁻¹'de yayvan bir C-S piki gözlemlenmesi, metal atomunun bis(tiyosemikarbazon) ligandına tek taraftan bağlandığını akla getirmektedir [54]. Pek fazla değişiklik göstermeyen tiyoamit bantlarının koordinasyona katılmayan tiyosemikarbazon grubuna ait bantlar olduğu düşünülmektedir. 613 cm⁻¹'de gözlemlenen pik, koordinasyona katılan tiyosemikarbazon grubunun kükürt atomunun tiyol formda koordine olduğunu göstermektedir. Ayrıca 2056 cm⁻¹'de gözlemlenen S-H titreşimi de tiyol formda koordinasyonu doğrulamaktadır [79]. 1660 cm⁻¹'de gözlemlenen ve koordinasyon sonucu yeni oluşan C=N titreşimi olarak nitelendirilen pik de, kükürt atomunun tiyol formda Mn(II) atomuna koordine olduğunun bir delilidir [73]. 3158 cm⁻¹'de gözlenen ν(N-H) titreşimi, koordinasyona katılmayan tiyosemikarbazon gruplarına ait titreşimdir. Koordinasyona girmeyen tiyosemikarbazon grubunun N-N titreşimi 989 cm⁻¹'de yerini korurken, koordinasyona katılan ve katılmayan tiyosemikarbazon gruplarının C=N

titreşimleri örtüşerek 1587 cm^{-1} 'de pik vermiştir. Ligandda 3204 cm^{-1} 'de gözlenen hidrazon grubunun N – H pikinin ve 1006 cm^{-1} 'de gözlenen hidrazon grubunun N–N pikinin, komplekste gözden kaybolması, ketonun diazo formunda olduğunu göstermektedir.

$[\text{Mn}(\text{L}^4)_2(\text{Cl})_2].\text{DMF}.5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde; spektrum için taranan aralıkta molekül iyonu pikine yakın bir pik gözlenememiştir. Ancak $1053,5$ 'de gözlemlenen $[\text{M}-\text{DMF}-5/2(\text{H}_2\text{O})]^+$ piki, $1008,1$ 'de gözlemlenen $[\text{M}-\text{DMF}-5(\text{H}_2\text{O})]^+$ piki ile $972,9$ 'da gözlemlenen $[\text{M}-\text{DMF}-5(\text{H}_2\text{O})-\text{Cl}]^+$ piki önerilen yapıyı doğrulamaktadır.

$[\text{Mn}(\text{L}^4)_2(\text{Cl})_2].\text{DMF}.5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin magnetik süsseptibilitesi $2,27\text{ B.M.}$ olarak ölçülmüştür [96]. Düşük spin $\text{Mn}(\text{II})$ komplekslerinin manyetik moment aralığının $1,7-2,3$ aralığında değiştiği bilinmektedir [97]. $2,27\text{ B.M.}$ olarak ölçülen manyetik süsseptibilite değeri, kompleksin düşük spin oktahedral geometride olduğunu önermektedir.

$[\text{Mn}(\text{L}^4)_2(\text{Cl})_2].\text{DMF}.5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termal eğrisi incelendiğinde; bozunmanın ilk basamağı $50-200\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Bu bozunma basamağında % $8,89 (7,68)$ 'lik bir ağırlık kaybıyla 5 mol kristal suyu, kompleksin yapısından ayrılmıştır [116,122]. İkinci bozunma basamağında ise $200-253^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında % $29,33 (27,48)$ 'lik bir ağırlık kaybıyla 1 mol DMF , 2 mol Cl^- iyonu ve koordinasyona girmeyen 2 tiyosemikarbazit grubu yapıdan birlikte ayrılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **West, D.X., Liberta, A.E., Padhye, S.B., Chikate, R.C., Sonawane, P.B., Kumphar, A.S. and Yerande, R.G.,**1993. Thiosemicarbazone complexes of copper(II): Structural and biological studies, *Coord. Chem. Reviews.*, **123**, 49-71.
- [2] **Kovala-Demertzi, D., Domopolou, A., Demertzis, M., Raptopolou, 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-acetyl-pyridine thiosemicarbazono) palladium(II), *Polyhedron*, **13**: **12**, 1917-1925.
- [3] **Padhye, S. and Kauffman, G.B.,**1985. Transition metal complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones, *Coord. Chem. Rew.*, **63**, 127-160.
- [4] **Gospodinov, N., Stanev, S. and Dorev, K.,** 1962. Preparation of thiosemicarbazides, *Farmatsia, Sofia*, **12(6)**, 39-42.
- [5] **Husain, K., Abid, M. and Azam, A.,** 2007. Synthesis, characterization and antiamoebic activity of new indole-3-carboxaldehyde thiosemicarbazones and their Pd(II) complexes, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **42**, 1300-1308.
- [6] **Singh, S., Bharti, N., Garza, M.T.G., Cruz-Vega, D.E., Garza, J.C., Saleem, K., Naqvi, F. and Azam, A.,** 2001. Synthesis, characterization and antiamoebic activity of new thiophene-2-carboxaldehyde thiosemicarbazone derivatives and their cyclooctadiene Ru(II) complexes, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **11**, 2675-2678.
- [7] **Singh, S., Bharti, N., Naqvi, F. and Azam, A.,** 2001. Synthesis, characterization and in vitro antiamoebic activity of 5-nitrothiophene-2-carboxaldehyde thiosemicarbazones and their Palladium(II) and Ruthenium(II) complexes, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **39**, 459-465.
- [8] **Kurup, M.R.P. and Joseph, M.,** 2003. Transition metal complexes of furan-2-aldehyde thiosemicarbazone, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, **33**:**7**, 1275-1287.
- [9] **Castiñeiras, A., Carballo, R. and Pérez, T.,** 2001. Synthesis and structural characterization of complexes of Zn(II), Cd(II) and Hg(II) halides with 2-formylpyrrole thiosemicarbazone and 2-acetylpyrrole thiosemicarbazone, *Polyhedron*, **20**, 441-448.
- [10] **Agarwal, R.K. and Prasad, S.,** 2005. Synthesis and spectroscopic and physicochemical characterization and biological activity of Co(II) and Ni(II) coordination compounds with 4-aminoantipirin thiosemicarbazone, *Bioinorganic Chemistry and Applications*, **3**:**3-4**, 271-288.
- [11] **Akbar Ali, M., Mirza, A.H., Hossain, A.M.S. and Nazimuddin, M.,** 2001. Synthesis, characterization, antifungal properties and X-ray crystal

structures of five- and six-coordinate copper(II) complexes of the 6-methyl-2-formylpyridine⁴N-dimethylthiosemicarbazone, *Polyhedron*, **20**, 1045-1052.

- [12] **Latheef, L., Manoj, E. and Kurup, M.R.P.**, 2007. Synthesis and spectral characterization of zinc(II) complexes of N(4)-substituted thiosemicarbazone derived from salicylaldehyde: structural study of a novel –OH free Zn(II) complex, *Polyhedron*, **26**, 4107-4113.
- [13] **Latheef, L., Seena, E.B. and Kurup, M.R.P.**, 2009. Synthesis, spectral and structural studies of novel binuclear Ni(II) complex of salicylaldehyde 3-azacyclothiosemicarbazone, *Inorganica Chimica Acta*, **362**, 2515-2518.
- [14] **Güveli, Ş.**, 2007. Bazı hidroksibenzaldehid N-fenil-tiyosemikarbazonların Nikel(II) komplekslerinin sentezi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [15] **Genel, A.Y.**, 1999. Bazı S-alkil ve S-aril izotiyosemikarbazonların d⁵⁻¹⁰ metal iyonları ile verdiği komplekslerin spektroskopik yöntemle incelenmesi, *Doktora Tezi*, İstanbul Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [16] **Yamazaki, C.**, 1975. The structure of isothiosemicarbazones, *Can. J. Chem./Rev. Can. Chim.*, **53(4)**, 610-615.
- [17] **Mostafa, S.I., Bekheit, M.M. and El-Agez, M.M.**, 2000. Synthesis, spectral, magnetic and thermal studies of 1-phenylacetyl-4-phenyl-3-thiosemicarbazide complexes, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **30(10)**, 2029-2049.
- [18] **Shashidhar, Shivakumar, K. and Halli, M.B.**, 2006. Synthesis, characterization and antimicrobial studies on metal complexes with a naphthofuran thiosemicarbazide derivatives, *Journal of Coordination Chemistry*, **59(16)**, 1847-1856.
- [19] **Emara, A.A.A., Seleem, H.S. and Madyan, A.M.**, 2009. Synthesis, spectroscopic investigations, and biological activity of metal complexes of N-benzoylthiosemicarbazide, *Journal of Coordination Chemistry*, **62(15)**, 2569-2582.
- [20] **Angelusiu, M.V., Almajan, G.L., Rosu, T., Negoiu, M., Almajan, E. and Roy, J.**, 2009. Copper(II) and uranyl(II) complexes with acylthiosemicarbazide: Synthesis, characterization, antibacterial activity and effects on the growth of promyelocytic leukemia cells HL-60, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **44**, 3323-3329.
- [21] **Youssef, N.S., El Zahany, E., El-Seidy, A.M.A., Caselli, A. and Cenini, S.**, 2009. Synthesis and characterization of some transition metal complexes with a novel Schiff base ligand and their use as catalysts for olefin cyclopropanation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **308**, 159-168.

- [22] **Hassanien, M.M., Gabr, I.M., Abdel-Rhman, M.H. and El-Asmy, A.A.,** 2008. Synthesis and structural investigation of mono- and polynuclear copper complexes of 4-ethyl-1-(pyridin-2-yl) thiosemicarbazide, *Spectrochimica Acta Part A*, **71**, 73-79.
- [23] **Keshk, E.M., El-Desoky, S.I., Hammouda, M.A.A., Abdel-Rahman, A.H. and Hegazi, A.G.,** 2008. Synthesis and Reactions of some new quinoline thiosemicarbazide derivatives of potential biological activity, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **183**, 1323-1343.
- [24] **Mohareb, R.M., Ho, J.Z. and Mohamed, A.A.,** 2007. Uses of 1-cyanoacetyl-4-phenyl-3-thiosemicarbazide in heterocyclic synthesis: synthesis of thiazole, coumarin, and pyridine derivatives with antimicrobial and antifungal activities, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **182**, 1661-1681.
- [25] **Çolak, N., Yıldırım, Y., Tercan, B., Ermiş, E. and Hökelek, T.,** 2010. 4-[2-(2,2-Dimethyl-4,6-dioxo-1,3-dioxan-5-ylidene)hydrazin-1-yl]benzonitrile, *Acta Cryst.*, **E66**, o1784-o1785.
- [26] **Barım, E.,** 2011. Halkalı Schiff bazı ligandları ve metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [27] **Çolak, N., Aksakal, D., Andaç, Ö., and Büyükgüngör, O.,** 2010. 3-[2-(4,4-Dimethyl-2,6-dioxocyclohexylidene)hydrazinyl]benzonitrile, *Acta Cryst.*, **E66**, o1165-o1166.
- [28] **Çobanoğlu, S.,** 2005. Substitue tiyosemikarbazonlar ve tiyadiazollerin sentezi, *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [29] **Casas, J.S., García-Tasende, M.S. and Sordo, J.,** 2000. Main group metal complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones, *Coordination Chemistry Reviews*, **209**, 197-261.
- [30] **Eğlence, S.,** 2008. 2-Hidroksi-1-naftaladehit-4-(H/C₆H₅) tiyosemikarbazon S-etil esterlerinin diokso molibden(VI) kompleksleri, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [31] **Öztunar, N.,** 2006. Tiyosemikarbazonların oksim türevlerinin ve komplekslerinin sentezi, *Yüksek Lisans Tezi*, Adnan Menderes Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın.
- [32] **Lobana, T.S., Sharma, R., Bawa, G. and Khanna, S.,** 2009. Bonding and structure trends of thiosemicarbazone derivatives of metals, *Coordination Chemistry Reviews*, **253**, 977-1055.
- [33] **Sarıkavaklı, N.,** 1998. Hidrazonların ve tiyosemikarbazonların vic-dioksimli türevlerinin elde edilmesi ve özelliklerinin araştırılması, *Doktora Tezi*, Selçuk Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

- [34] **Pal, I., Basuli, F. and Bhattacharya, S.,** 2002. Thiosemicarbazone complexes of the platinum metals. A story of variable coordination modes, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, **114**, 255-268.
- [35] **Wilson, B.A., Ventkatraman, R., Whitakeri, C. and Tillison, Q.,** 2005. Synthesis and structure-activity correlation studies of metal complexes of α -N-heterocyclic carboxaldehyde thiosemicarbazone in *Shewanella Oneidensis*", *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **2(1)**, 170-174.
- [36] **Kurt, Y.D.,** 2003. 2-Amino-5-klorobenzofenon tiyosemikarbazon türevlerinin geçiş metal komplekslerinin incelenmesi, *Doktora Tezi*, İstanbul Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [37] **Alomar, K., Landreau, A., Kempf, M., Khan, M.A., Allain, M. and Bouet, G.,** 2010. Synthesis, crystal structure, characterization of zinc(II), cadmium(II) complexes with 3-thiophene aldehyde thiosemicarbazone (3TTSCH). Biological activities of 3TTSCH and its complexes, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **104**, 397-404.
- [38] **Tian, Y., Yu, W.T., Zhao, C.Y., Jiang, M.H., Cai, Z.G. and Fun, H.K.,** 2002. Structural characterization and second-order optical properties of zinc halide thiosemicarbazone complexes, *Polyhedron*, **21**, 1217-1222.
- [39] **Güney, A.,** 2008. (1-(1H-benzoimidazol-2-il)etanon tiyosemikarbazon) ligandının ve Co, Zn komplekslerinin sentezi, yapısal karakterizasyonu ve biyolojik aktivitelerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Afyon Kocatepe Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- [40] **Jouad, E.M., Allain, M., Khan, M.A. and Bouet, G.M.,** 2005. Structural and spectral studies of nickel(II), copper(II) and cadmium(II) complexes of 3-furaldehyde thiosemicarbazone, *Polyhedron*, **24**, 327-332.
- [41] **Chandra, S., Parmar, S. and Kumar, Y.,** 2009. Synthesis, spectroscopic and antimicrobial studies on bivalent zinc and mercury complexes of 2-formilpiridin thiosemicarbazone, *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2009, 6 pages.
- [42] **Zhang, H., Thomas, R., Oupicky, D. and Peng, F.,** 2008. Synthesis and characterization of new copper thiosemicarbazone complexes with an ONNS quadridendat system: cell growth inhibition, S-phase cell cycle arrest and proapoptotic activities on cisplatin-resistant neuroblastoma cells, *J Biol Inorg Chem*, **13**, 47-55.
- [43] **Baligar, R.S. and Revankar, V.K.,** 2008. Ligational behavior of new mononucleating SNOO thiosemicarbazone ligands towards 3d metal(II) ions: synthesis and spectroscopic studies, *Transition Met Chem*, **33**, 361-366.
- [44] **López-Torres, E., Mendiola, M.A., Rodríguez-Procopio, J., Sevilla, M.T., Colacio, E., Moreno, J.M. and Sobrados, I.,** 2001. Synthesis, and

characterization of zinc, cadmium and mercury complexes of benzilbisthiosemicarbazone. Structure of cadmium derivative, *Inorganica Chimica Acta*, **323**, 130-138

- [45] **Krishnan, S., Laly, K. and Kurup, M.R.P.**, 2010. Synthesis and spectral investigations of Mn(II) complexes of pentadentate bis(thiosemicarbazones), *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **75**, 585-588.
- [46] **Bermejo, M.R., Pedrido, R., Fernández, M.I., González-Noya, A.M., Maneiro, M., Rodríguez, M.J., Romero, M.J. and Vázquez, M.**, 2004. The first neutral Sn(II) complex derived from a pentadentate thiosemicarbazone ligand, *Inorganic Chemistry Communications*, **7**, 4-8.
- [47] **Matesanz, A.I., Pastor, C. and Souza, P.**, 2007. Synthesis and structural characterization of a disulphide-bridged tetranuclear palladium(II) complex derived from 3,5-diacetyl 1,2,4-triazole bis(4-ethylthiosemicarbazone), *Inorganic Chemistry Communications*, **10**, 97-100.
- [48] **Zidan, A.S.A. and El-Said, A.I.**, 2004. Studies of mixed ligand complexes from dialkyldithiophosphate and thiosemicarbazide or thiosemicarbazones with nickel(II), *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **179**, 1293-1305.
- [49] **Kannan, S., Sivagamasundari, M., Ramesh, R. and Liu, Y.**, 2008. Ruthenium(II) carbonyl complexes of dehydroacetic acid thiosemicarbazone: synthesis, structure, light emission and biological activity, *Journal of Organometallic Chemistry*, **693**, 2251-2257.
- [50] **Sen, S., Shit, S., Mitra, S. and Batten, S.R.**, 2008. Structural and spectral studies of a new copper(II) complex with a tridentate thiosemicarbazone ligand, *Struct Chem*, **19**, 137-142.
- [51] **Ferrari, M.B., Capacchi, S., Bisceglie, F., Pelosi, G. and Tarasconi, P.**, 2001. Synthesis and characterization of square planar nickel(II) complexes with *p*-fluorobenzaldehyde thiosemicarbazone derivatives, *Inorganica Chimica Acta*, **312**, 81-87.
- [52] **Sharma, K., Singh, R., Fahmi, N. and Singh, R.V.**, 2010. Microwave assisted synthesis, characterization and biological evaluation of palladium and platinum complexes with azomethines, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **75**, 422-427.
- [53] **Chandra, S., Raizada, S., Tyagi, M. and Gautam, A.**, 2007. Synthesis, spectroscopic, and antimicrobial studies on bivalent nickel and copper complexes of bis(thiosemicarbazone), *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 51483.
- [54] **Rai, A., Sengupta, S.K. and Pandey, O.P.**, 2005. Lanthanum (III) and praseodymium(III) complexes with isatin thiosemicarbazones, *Spectrochimica Acta Part A*, **61**, 2761-2765.

- [55] **Jouad, E.M., Larcher, G., Allain, M., Riou, A., Bouet, G.M., Khan, M.A. and Thanh, X.D.**, 2001. Synthesis, structural and biological activity of nickel(II) complexes of 5-methyl 2-furfural thiosemicarbazone, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **86**, 565-571.
- [56] **Kasuga, N.C., Sekino, K., Koumo, C., Shimada, N., Ishikawa, M. And Nomiya, K.**, 2001. Synthesis, structural characterization and antimicrobial activities of 4- and 6-coordinate nickel(II) complexes with three thiosemicarbazones and semicarbazone ligands, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **84**, 55-65.
- [57] **Spingarn, N.E. and Sartorelli, A.C.**, 1979. In vitro and in vivo antitumor studies of thiosemicarbazide and its complexes, *J. Med. Chem.*, **22**, 1314.
- [58] **Klayman, D.L., Scovill, J.P. and Franchino, C.F.**, 1982. Antitumor agents, *J. Med. Chem.*, **25**, 1261.
- [59] **Bhoon, Y.K., Mitra, S., Scovill, J.P. and Klayman, D.L.**, 1982. Synthesis, crystal and molecular structure and spectra of 2-acetylthiosemicarbazone complexes, *Transition Met. Chem.*, **7**, 264.
- [60] **West, D.X., Carlson, C.S., Whyte, A.C. and Liberta, A.E.**, 1990. Transition metal ion complexes of thiosemicarbazones derived from 2-acetylpyridine N(4)-ethylthiosemicarbazone and its metal complexes, *Trans. Met. Chem.*, **15**, 43-47.
- [61] **Tenório, R.P., Carvalho, C.S., Pessanha, C.S., de Lima, J.G., de Faria, A.R., Alves, A.J., de Melo, E.J.T. and Góes, A.J.S.**, 2005. Synthesis of thiosemicarbazone and 4-thiazolidinone derivatives and their in vitro anti-*Toxoplasma gondii* activity, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **15**, 2575-2578.
- [62] **Sharma, S., Athar, F., Maurya, M.R. and Azam, A.**, 2005. Cu(II) complexes with substituted thiosemicarbazones of thiophene-2-carboxaldehyde: synthesis, characterization and antiamoebic activity against *E. Histolytica*, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **40**, 1414-1419.
- [63] **El-Wahab, Z.H.A., Mashaly, M.M., Salman, A.A., El-Shetary, B.A. and Faheim, A.A.**, 2004. Co(II), Ce(II) and UO₂(VI) bis-salicylatothiosemicarbazide complexes: binary and ternary complexes, thermal studies and antimicrobial activity, *Spectrochimica Acta Part A*, **60**, 2861-2873.
- [64] **Quenelle, D.C., Keith, K.A., Kern, E.R.**, 2006. In vitro and in vivo evaluation of isatin- β -thiosemicarbazone and marboran against vaccinia and cowpox virus infections, *Antiviral Research*, **71**, 24-30.
- [65] **Opletalová, V., Kalinowski, D.S., Vejsová, M., Kuneš, J., Pour, M., Jampílek, J., Buchtá, V. and Richardson, D.R.**, 2008. Identification and characterization of thiosemicarbazones with antifungal and antitumor

effects: cellular iron chelation mediating cytotoxic activity, *Chem. Res. Toxicol.*, **21**, 1878-1889.

- [66] **Oliveira, R.B., Souza-Fagundes, E.M., Soares, R.P.P., Andrade, A.A., Krettli, A.U., Zani, C.L.**, 2008. Synthesis and antimalarial activity of semicarbazone and thiosemicarbazone derivatives, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **43**, 1983-1988.
- [67] **Quiroga, A.G., Perez, J.M., Alonso, C., Navarro-Ranninger, C.**, 1998. DNA binding and in vitro antileukemic activity of dimeric and tetrameric platinated complexes derived from p-isopropylbenzaldehyde thiosemicarbazone, *Applied Organometallic Chemistry*, **12(12)**, 809-813.
- [68] **Pandeya, S.N., Sriram, D., Nath, G. and DeClercq, E.**, 1999. Synthesis, antibacterial, antifungal and anti-HIV activities of Schiff and Mannich bases derived from isatin derivatives and N-[4-(4'-chlorophenyl)thiazol-2-yl] thiosemicarbazide, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, **9**, 25-31.
- [69] **Ghosh, S., Misra, A.K., Bhatia, G., Khan, M.M. and Khanna, A.K.**, 2009. Synthesis and evaluation of glucosyl aryl thiosemicarbazide and glucosyl thiosemicarbazone derivatives as antioxidant and anti-dyslipidemic agents, *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, **19**, 386-389.
- [70] **Jouad, E.M., Riou, A., Allain, M., Khan, M.A. and Bouet, G.M.**, 2001. Synthesis, structural and spectral studies of 5-methyl 2- furaldehyde thiosemicarbazone and its Co, Ni, Cu and Cd complexes, *Polyhedron*, **20**, 67-74.
- [71] **El-Ayaan, U., El-Reash G.A. and Kenawy, I.M.**, 2003. Synthesis, spectroscopic and magnetic properties of some transition metal complexes with 4-(2-Pyridyl)-1-(diacetylmonoxime)-3-thiosemicarbazide, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, **33:2**, 327-342.
- [72] **Rodríguez-Argüelles, M.C., López-Silva, E.C., Sanmartín, J., Bacchi, A., Pelizzi, C. and Zani, F.**, 2004. Cobalt and nickel complexes of versalite imidazole- and pyrrole-2-karbaldehyde thiosemicarbazones. Synthesis, characterisation and antimicrobial activity, *Inorganica Chimica Acta*, **357**, 2543-2552.
- [73] **El-Shazly, R.M., Al-Hazmi, G.A.A., Ghazy, S.E., El-Shahawi, M.S. and El-Asmy, A.A.**, 2006. Synthesis and spectroscopic characterization of cobalt(II) thiosemicarbazone complexes, *Journal of Coordination Chemistry*, **59:8**, 845-859.
- [74] **Liu, Y., Ma, J. and Yang, J.**, 2007. Synthesis and structures of Zn(II) and Ni(II) complexes of 4-N-(acetylacetone amine) acetophenone thiosemicarbazone, *Journal of Coordination Chemistry*, **60:14**, 1579-1586.

- [75] **Panja, A. and Eichhorn, D.M.**, 2009. Synthesis and characterization of tetrahedrally and octahedrally coordinated mixed-valence Co(II)/Co(III) complex with thiosemicarbazone-based ligand, *Journal of Coordination Chemistry*, **62**:16, 2600-2609.
- [76] **Balasubramanian, K.P., Karvembu, R., Prabhakaran, R., Chinnusamy, V. and Natarajan, K.**, 2007. Synthesis, spectral, catalytic and antimicrobial studies of PPh₃/AsPh₃ complexes of Ru(II) with dibasic tridentate O, N, S donor ligands, *Spectrochimica Acta Part A*, **68**, 50-54.
- [77] **Vatsa, G., Pandey, O.P. and Sengupta, S.K.**, 2005. Synthesis, spectroscopic and toxicity studies of titanocene chelates of isatin-3-thiosemicarbazones, *Bioinorganic Chemistry and Applications*, **3**, 151-160.
- [78] **Jouad, E.M., Allain, M., Khan, M.A. and Bouet, G.M.**, 2002. Structural and spectral studies of thiosemicarbazones derived from 3-furaldehyde and 3-(2-furyl)prop-2-enal, *Journal of Molecular Structure*, **604**, 205-209.
- [79] **Youssef, N.S. and Hegab, K.H.**, 2005. Synthesis and characterization of some transition metal complexes of thiosemicarbazones derived from 2-acetylpyrrole and 2-acetylfuran, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, **35**, 391-399.
- [80] **Hamada, M.M., Shallaby, A.H.M., El-Shafai, O. and El-Asmy, A.A.**, 2006. Spectroscopic characterization and catalytic activity of some Cu(II)-thiosemicarbazide complexes, *Transition Metal Chemistry*, **31**, 522-529.
- [81] **Ferrari, M.B., Capacchi, S., Reffo, G., Pelosi, G., Tarasconi, P., Abertini, R., Pinelli, S. and Lunghi, P.**, 2000. Synthesis, structural characterization and biological activity of *p*-fluorobenzaldehyde thiosemicarbazones and of a nickel complex, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **81**, 89-97.
- [82] **Singh, N. K., Singh, S. B.**, 2001. Complexes of 1-isonicotinoyl-4-benzoyl-3-thiosemicarbazide with manganese(II), iron(III), chromium(III), cobalt(II), Nickel(II), Copper(II) and Zinc(II), *Transition Metal Chemistry*, **26**, 487-495.
- [83] **Karagöz, Z.**, 2012. Yeni tiyosemikarbazit türevi ligandların komplekslerinin sentezi ve antitümör özelliklerinin incelenmesi, *Doktora Tezi*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [84] **Sau, D.K., Butcher, R.J., Chaudhuri, S. and Saha, N.**, 2004. Synthesis and spectroscopic characterization of new Co(III) complexes with 5-methyl-3-formyl pyrazole 3-hexamethyleneiminyl thiosemicarbazone (HMPz3Hex), *Polyhedron*, **23**, 5-14.
- [85] **Yıldız, M., Ünver, H., Erdener, D., Kiraz, A. and İskeleli, N.O.**, 2009. Synthesis, spectroscopic studies and crystal structure of (*E*)-2-(2,4-dihydroxybenzylidene) thiosemicarbazone and (*E*)-2-[(1*H*-indol-3-

yl)methylene] thiosemicarbazone, *Journal of Molecular Structure*, **919**, 27-234.

- [86] Labisbal, E., Sousa, A., Castiñeiras, A., García-Vázquez, J.A., Romero, J. and West, D.X., 2000. Spectral and structural studies of metal complexes of isatin 3-hexamethyleneiminylthiosemicarbazone prepared electrochemically, *Polyhedron*, **19**, 1255-1262.
- [87] Afrasiabi, Z., Sinn, E., Lin, W., Ma, Y., Campana, C. and Padhye, S., 2005. Nickel(II) complexes of naphthaquinone thiosemicarbazone and semicarbazone: synthesis, structure, spectroscopy, and biological activity, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **99**, 1526-1531.
- [88] El-Asmy, A.A., Khalifa, M.E. and Hassanian, M.M., 2001. Synthesis of mono and binuclear complexes of oximinoacetoacetanilide-4-phenylthiosemicarbazone, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **31(10)**, 1787-1801.
- [89] El-Asmy, A.A., Al-Gammal, O.A., Saad, D.A. and Ghazy, S.E., 2009. Synthesis, characterization, molecular modeling and eukaryotic DNA degradation of 1-(3,4-dihydroxybenzylidene)thiosemicarbazide complexes, *Journal of Molecular Structure*, **934**, 9-22.
- [90] El-Metwally, N. M., Gabr, I. M., Shallaby, A.M., El-Asmy, A. A., 2005. Synthesis and spectroscopic characterization of new mono- and binuclear complexes of some NH(1) thiosemicarbazides, *J. of Coordination Chemistry*, **58(13)**, 1145-1159.
- [91] Sönmez, M. and Şekerci, M., 2004. A new heterocyclic Schiff base and its metal complexes, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, **34:3**, 489-502.
- [92] Sönmez, M. and Şekerci, M., 2007. The template synthesis, spectral characterization and thermal behaviour of new binuclear Schiff base complexes derived from *N*-aminopyrimidine with 2,3-butandion, *J. Serb. Chem. Soc.*, **72(3)**, 259-264.
- [93] Youssef, N.S., El-Zahany, E., El-Seidy, A.M.A., Caselli, A., Fantauzzi, S. and Cenini, S., 2009. Synthesis and characterization of new Schiff base metal complexes and their use as catalysts for olefin cyclopropanation, *Inorganica Chimica Acta*, **362**, 2006-2014.
- [94] Sönmez, M. and Şekerci, M., 2004. The template synthesis, characterization, and thermal investigation of new heterocyclic binucleating Schiff base complexes, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, **34:9**, 1551-1561.
- [95] Abou-Hussen, A.A., El-Metwally, N.M., Saad, E.M. and El-Asmy, A.A., 2005. Spectral, magnetic, thermal and electrochemical studies on phthaloyl

bis(thiosemicarbazide) complexes, *Journal of Coordination Chemistry*, **58:18**, 1735-1749.

- [96] **Kamar, K.K., Saha, A. and Goswami, S.**, 2002. Design and synthesis of multidentate ligands via metal promoted C–N bond formation processes and their coordination chemistry, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, **114:4**, 339-346.
- [97] **Karmakar, S., Choudhury, S.B. and Chakravorty, A.**, 1994. Thioether binding of low-spin bivalent manganese. A MS_2N_4 family furnished by new hexadentate thioether-oxime-azo ligands ($M=Mn^{II}$, Fe^{II} , Fe^{III}), *Inorg. Chem.*, **33**, 6148-6153.
- [98] **Saha, A., Majumdar, P. and Goswami, S.**, 2000. Low-spin manganese(II) and cobalt(III) complexes of N-aryl-2-pyridylazophenylamines: new tridentate N,N,N-donors derived from cobalt mediated aromatic ring amination of 2-(phenylazo)pyridine. Crystal structure of a manganese(II) complex, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1703-1708.
- [99] **Suni, V., Kurup, M.R.P., Nethaji, M.**, 2006. Structural and spectral perspectives of a novel thiosemicarbazone synthesized from di-2-pyridyl ketone and 4-phenyl-3-thiosemicarbazide, *Spectrochimica Acta Part A*, **63**, 174-181.
- [100] **Lobana, T.S., Khanna, S., Butcher, R.J., Hunter, A.D. and Zeller, M.**, 2006. Synthesis, crystal structures and multinuclear NMR spectroscopy of copper(I) complexes with benzophenone thiosemicarbazone, *Polyhedron*, **25**, 2755-2763.
- [101] **İlhan, S.**, 2006. Çeşitli makrosiklik Schiff bazlarının ve template etki ile komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- [102] **Turan, N. and Şekerci, M.**, 2009. Metal complexes of Schiff base derived from terephthalaldehyde and 2-amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole synthesis, spectral and thermal characterization, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, **39**, 651-657.
- [103] **El-Ayaan, U., El-Reash, G.A., Weinberger, P. and Linert, W.**, 2000. Synthesis, spectral and magnetic investigation of 4-(2-pyridyl)-1-salicylaldehyde-3-thiosemicarbazone, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, **30:9**, 1759-1772.
- [104] **Turan, N. and Şekerci, M.**, 2009. Synthesis and spectral studies of novel Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) and Fe(II) metal complexes with N-[5'-amino-2,2'-bis(1,3,4-thiadiazole)-5-yl]-2-hydroxybenzaldehyde imine (HL), *Spectroscopy Letters*, **42**, 258-267.
- [105] **El-Asmy, A.A.**, 2009. Synthesis and spectroscopic characterization of N-substituted thiosemicarbazone complexes, *Journal of Sulfur Chemistry*, **30**, 64-73.

- [106] **Nishat, N., Manisha, R. and Dhyani, S.,** 2010. Synthesis, thermal behaviour, and antimicrobial activity of a novel macrocycle and its transition metal complexes derived from thiosemicarbazide, *Spectroscopy Letters*, **43**, 465-473.
- [107] **Adigüzel, R.,** 2008. Heteroatom içeren ligandların metal komplekslerinin sentezi ve kompleksleşmeye yüzey aktif madde misellerinin etkisinin incelenmesi, *Doktora Tezi*, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [108] **Youssef, N.S., Hegab, K.H. and Eid, A.E.,** 2003. Synthesis and coordinating properties of new chromone thiosemicarbazones towards some transition metal ions, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, **33:9**, 1647-1666.
- [109] **Khullar, I.P. and Agarwala, U.,** 1975. Complexes of 2-mercaptobenzothiazole with Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II), Ag(I) and Tl(I), *Can. J. Chem.*, **53**, 1165-1171.
- [110] **Sawant, D.C., Venkatchallam, A. and Deshmukh, R.G.,** 2010. Synthesis and characterization of a New N'' -[(1Z,2E)-2-(hydroxyimino)-1-phenylpropylidene]- N''' -[(1E)-phenylmethylene]thiocarbonohydrazide and its complexes with Co(II), Ni(II) and Cu(II), *E-Journal of Chemistry*, **7(2)**, 409-418.
- [111] **El-Shazly, R.M.,** 2009. Synthesis and characterization of 3-methyl-5-oxo-N,1-diphenyl-4,5-dihydro-1-H-pyrazole-4-carbothioamide and its metal complexes, *Spectrochimica Acta Part A*, **74**, 259-264.
- [112] **Haribabu, V., Anantha Lakshmi, P.V. and Jayatyaga Raju, V.,** 2011. 3d transition metal complexes of 3-hydrazino-benzoxazine-2-one: Synthesis, characterization and antifungal activity, *Der Pharma Chemica*, **3(4)**, 413-421.
- [113] **Bermejo, E., Castiñeiras, A., Pérez, T., Carballo, R. and Hiller, W.,** 2001, Synthesis and structural characterization of metal complexes of 2-formylpyrrole-⁴N-ethylthiosemicarbazone (4EL₁) and 2-acetylpyrrole-⁴N-ethylthiosemicarbazone (4EL₂), *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **627**, 2377-2385.
- [114] **Anitha, C., Sumathi, S., Tharmaraj, P. and Sheela, C.D.,** 2011. Synthesis, characterization, and biological activity of some transition metal complexes derived from novel hydrazone azo Schiff base ligand, *International Journal of Inorganic Chemistry*, Article ID 493942, 8 pages.
- [115] **El-Metwally, N. M., Gabr, I. M. and El-Asmy, A. A.,** 2006. Spectral, magnetic, electrical and thermal studies on malonyl bis(thiosemicarbazide), *Transition Metal Chemistry*, **31**, 71-78.
- [116] **Choudhary, A., Sharma, R., Nagar, M.,** 2011. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of mixed ligand complexes of Co(II) and Cu(II) with

N,O/S donor ligands and amino acids, *International Research Journal of Pharmacy and Pharmacology*, **1(6)**, 172-187.

- [117] **Şekerci, M.**, 2000. Synthesis of (Z,Z)-1,2-dihydroxyimino-3,6-diamino-8,9-O,O-cyclopentylidenenonane-8,9-diol and its complexes with copper(II), nickel(II), cobalt(II) and uranyl(VI), *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **30(2)**, 191-204.
- [118] **Şekerci, M.**, 2000. The synthesis and Co(II), Cu(II) and Ni(II) complexes of 4-(2,4-diaminobutyl)-2-phenyl-1,3-dioxolane, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **30(1)**, 117-127.
- [119] **Şekerci, M. and Alkan, C.**, 1999. The synthesis and Co(II), Ni(II), Cu(II) and UO₂(VI) complexes of 1,2-O-benzal-4-aza-7-aminoheptane, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **29(10)**, 1685-1697.
- [120] **Sönmez, M., and Şekerci, M.**, 2003. Synthesis, characterization, and thermal investigation of copper(II), nickel(II), cobalt(II), and zinc(II) complexes with 5-benzoyl-1-(phenylmethylenamino)-4-phenyl-1H-pyrimidine-2-thione, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, **33(9)**, 1689-1700.
- [121] **Turan, N., Çolak, N. and Şekerci, M.**, 2008. Synthesis and characterization of Cu(II), Ni(II) and Cd(II) complexes with 3,5-diamino-4-(4-bromophenylazo)-1H-pyrazole, *International Journal of Natural and Engineering Sciences*, **2(3)**, 27-32.
- [122] **Sönmez, M., Levent, A. and Şekerci, M.**, 2003. Synthesis and characterization of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) complexes of a Schiff base derived from 1-amino-5-benzoyl-4-phenyl-1H-pyrimidine-2-one and 3-hydroxysalicylaldehyde, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, **33(10)**, 1747-1761.
- [123] **Temel, H., İlhan, S. and Şekerci, M.**, 2002. Synthesis and characterization of a new bidentate Schiff base and its transition metal complexes, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, **32(9)**, 1625-1634.
- [124] **Pandey, P.K., Pandey, A.K., Mishra, A.N., Ojha, K.K. and Singh, R.K.**, 2012. Physico chemical studies of manganese(II), cobalt(II), zinc(II) and copper(II) complexes derived from 2-substituted benzaldehyde thiosemicarbazones, *Indian J. Sci. Res.*, **3(1)**, 119-122.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Malatya’da doğdum. İlkokulu Malatya Fırat İlköğretim Okulu’nda, orta ve lise öğrenimimi Malatya Anadolu Lisesi’nde tamamladıktan sonra, 2000 yılında İnönü Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği bölümünü kazandım. 2005 yılında bu bölümden mezun olduktan sonra, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Anorganik Kimya Anabilim dalında Doktora programına başladım. 2006 yılında Gümrük ve Ticaret Bakanlığı’na memur olarak atandım ve halen bu kurumda çalışmaktayım. Evli ve bir çocuk annesiyim.