

**YENİ TİYOSEMİKARBAZON LİGANDLARI
İLE METALKOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Davut ATEŞ

**Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Memet ŞEKERCİ**

OCAK – 2015

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ TİYOSEMİKARBAZON LİGANDLARI İLE METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

DOKTORA TEZİ

Davut ATEŞ

(101117202)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 09.01.2015
Tezin Savunulduğu Tarih : 06.02.2015

Tez Danışmanı	Prof. Dr. Memet ŞEKERCİ (F.Ü)	
Diğer Jüri Üyeleri	Prof. Dr. Ahmet CANSIZ (F.Ü)	
	Prof. Dr. Erdal CANPOLAT (F.Ü)	
	Prof. Dr. Metin KOPARIR (F.Ü)	
	Yrd.Doç.Dr. Ragıp ADIGÜZEL (T.Ü)	

OCAK - 2015

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının planlanması ve yürütülmesinde çalışmalarım süresince destek ve ilgisini esirgemeyen bilgi, tecrübe ve hoşgörülerinden yararlandığım Sayın Hocam Prof. Dr. Memet ŞEKERCİ'ye sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Lisans, Lisansüstü ve Doktora eğitimlerim süresince, değerli bilgi ve tecrübeleriyle yetişmemde pay sahibi olan bütün hocalarıma ve çalışma arkadaşlarıma;

Hayatımın en mutlu ve zor zamanlarında yanımda olan ve beni koşulsuz olarak destekleyen sevgili çocuklarım Ahmet ve Beyza'ya, özellikle sevgili Eşim Şenay ATEŞ'e;

Doktora çalışmamı finanse eden FÜBAB'a (Proje no: 13.27) katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Davut ATEŞ
ELAZIĞ-2015

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	IX
TABLolar LİSTESİ	XVII
SEMBOLLER VE KISALTMALAR	XXII
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Tiyosemikarbazidin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	3
2.2. Tiyosemikarbazidin Metal Kompleksleri.....	5
2.3. Tiyosemikarbazitin Biyolojik Aktivitesi.....	6
2.4. Tiyosemikarbazonlar	6
2.4.1. Tiyosemikarbazonların Genel Özellikleri	6
2.4.2. Tiyosemikarbazonların Biyolojik Aktiviteler.....	10
2.4.3. Tiyosemikarbazon ve Metal Kompleksleri ile ilgili literatürdeki Çalışmaları.....	11
2.5. Analiz Yöntemleri	22
2.5.1. Elementel Analiz	22
2.5.2. İnfrared Spektroskopisi	22
2.5.3. Magnetik Süseptibilite Ölçümleri.....	22
2.5.4. Ultraviyole Spektroskopisi	24
2.5.5. Termal Analiz.....	24
2.5.6. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi	25
2.5.7. Kütle Spektroskopisi	25
3. MATERYAL ve METOD.....	26
3.1. Kullanılan Materyaller	26
3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	26
3.1.2. Kullanılan Kimyasallar	27
3.2. Ligand ve Komplekslerin Sentezi	27
3.2.1. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) Ligandının Sentezi.....	27
3.2.2. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) ligandının $BiCl_3$ ile Kompleksinin Sentezi.....	28
3.2.3. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) ligandının $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ile Kompleksinin Sentezi.....	28
3.2.4. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) ligandının $HgCl_2$ ile Kompleksinin Sentezi	28
3.2.5. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) ligandının $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ile Kompleksinin Sentezi	29
3.2.6. (2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L^2) Ligandının Sentezi.....	29
3.2.7. (2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L^2) Ligandının $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ile Kompleksinin Sentezi	30
3.2.8. (2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L^2) Ligandının $HgCl_2$ ile Kompleksinin Sentezi	30

3.2.9.	(2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Pb(NO ₃) ₂ ile Kompleksinin Sentezi.....	30
3.2.10.	(2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının SnCl ₂ .2H ₂ O ile Kompleksinin Sentezi.....	31
3.2.11.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L ³) Ligandının Sentezi.....	31
3.2.12.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L ³)Ligandının Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O ile Kompleksinin Sentezi	32
3.2.13.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L ³) Ligandının HgCl ₂ ile Kompleksinin Sentezi	32
3.2.14.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L ³) Ligandının Pb(NO ₃) ₂ ile kompleksinin Sentezi	33
3.2.15.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L ³) Ligandının SnCl ₂ .2H ₂ O ile kompleksinin Sentezi	33
3.2.16.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyo amit(L ⁴) ligandının Sentezi	33
3.2.17.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyo amit(L ⁴) ligandının BiCl ₃ ile kompleksinin Sentezi.....	34
3.2.18.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyo amit(L ⁴) ligandının Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O ile kompleksinin Sentezi.....	34
3.2.19.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyo amit(L ⁴) ligandının HgCl ₂ ile kompleksinin Sentezi.....	35
3.2.20.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyo amit(L ⁴) ligandının Pb(NO ₃) ₂ ile kompleksinin Sentezi	35
4.	SONUÇLAR	36
4.1.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L ¹) Ligandının Karakterizasyonu	36
4.2.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L ¹) Ligandının Bi(III) kompleksinin karakterizasyonu	41
4.3.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L ¹) Ligandının Cd(II) kompleksinin karakterizasyonu	47
4.4.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L ¹) Ligandının Hg(II) Kompleksinin Karakterizasyonu.....	53
4.5.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L ¹) Ligandının Sn(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	58
4.6.	(2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Karakterizasyonu	64
4.7.	(2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Cd(II) kompleksinin karakterizasyonu	69
4.8.	(2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Hg(II) kompleksinin karakterizasyonu	74
4.9.	(2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Pb(II) kompleksinin karakterizasyonu	79
4.10.	(2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Sn(II) kompleksinin karakterizasyonu	84
4.11.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L ³) Ligandının Karakterizasyonu	88
4.12.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L ³) Ligandının Cd(II) Kompleksinin Karakterizasyonu.....	93

4.13.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L ³) Ligandının Hg(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	99
4.14.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L ³) Ligandının Pb(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	105
4.15.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L ³) Ligandının Sn(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	110
4.16.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyo amit(L ⁴) ligandının yapısı.....	116
4.17.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyo amit(L ⁴) ligandının Bi(III) kompleksinin karakterizasyonu.....	120
4.18.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbo tiyoamit(L ⁴) ligandının Cd(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	126
4.19.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyo amit(L ⁴) ligandının Hg(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	131
4.20.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyo amit(L ⁴) ligandının Pb(II) kompleksinin yapısı	136
5.	TARTIŞMA	141
5.1.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L ¹) Ligandı için Tartışma.....	141
5.2.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L ¹) Ligandının Bi(III) kompleksi için tartışma.....	143
5.3.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L ¹) Ligandının Cd(II) kompleksi için tartışması	145
5.4.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L ¹) Ligandının Hg(II) Kompleksi için tartışması	147
5.5.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L ¹) Ligandının Sn(II) Kompleksi için tartışma.....	149
5.6.	(2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandı için Tartışma	152
5.7.	(2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Cd(II) kompleksi için tartışma	154
5.8.	((2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Hg(II) kompleksi için tartışma.....	156
5.9.	(2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Pb(II) kompleksi için tartışma	158
5.10.	(2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Sn(II) kompleksi için tartışma	160
5.11.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L ³) Ligandı için Tartışma	163
5.12.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L ³) Ligandının Cd(II) kompleksi için Tartışma.....	165
5.13.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L ³) ligandının Hg(II) kompleksi için tartışma	167
5.14.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L ³) ligandının Pb(II) kompleksi için tartışma.....	169
5.15.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L ³) ligandının Sn(II) kompleksi için tartışma.....	172
5.16.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit(L ⁴) Ligandı için Tartışma	174

5.17.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyo amit(L ⁴) ligandının Bi(III) kompleksi için Tartışma	176
5.18.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyo amit(L ⁴) ligandının Cd(II) Kompleksi için tartışma.....	178
5.19.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyo amit (L ⁴) ligandının Hg(II) Kompleksi için tartışma.....	180
5.20.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyo amit(L ⁴) ligandının Pb(II) kompleksi için tartışma	182
6.	KAYNAKLAR.....	184

ÖZET

Bu çalışmada öncelikle; tiyosemikarbazit ile farklı keton bileşiklerinin kondenzasyon reaksiyonu sonucunda bis(tiyosemikarbazon) ligandları sentezlenmiştir. Sentezlenen bu ligandlar; (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1), (2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^2), 4-(2-(2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon)sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit (L^3), (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamid (L^4)'dür. Elde edilen ligandların $BiCl_3$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $HgCl_2$, $Pb(NO_3)_2$, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, tuzları ile reaksiyonu sonucunda metal kompleksleri sentezlenmiştir.

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

L^1 ligandının $Bi(III)$ kompleksi için oktahedral, $Hg(II)$, $Sn(II)$ ve $Cd(II)$ kompleksleri için tetrahedral, L^2 ve L^3 ligandlarının tüm kompleksleri tetrahedral, L^4 ligandının $Bi(III)$ kompleksi için oktahedral, $Hg(II)$, $Pb(II)$ ve $Cd(II)$ kompleksleri için tetrahedral yapı önerilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Tiyosemikarbazit, Metal Kompleksi,

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-(2-methoxyphenyl)hydrazono)cyclohexane-1,3-diylidene) bis(hydrazine carbothioamide)(L¹), (2-(2-(3-nitrophenyl)hydrazono)cyclohexane-1,3-diylidene) bis(hydrazinecarbothioamide) (L²), 4-(2-(2,6-bis(2-carbamothioylhydrazono) cyclohexylidene) hydrazinyl)benzoic acid (L³), and (2-(2-(4-bromophenyl) hydrazono) cyclohexane-1,3-diylidene) bis(hydrazinecarbothioamide) (L⁴). The metal complexes were synthesized by the reaction of obtained ligands (L¹, L², L³ and L⁴) with BiCl₃, Cd(NO₃)₂.4H₂O, HgCl₂, Pb(NO₃)₂, SnCl₂.2H₂O salts.

The structures of synthesized ligands and their complexes were characterized by using IR, ¹H-NMR spectra, ¹³C-NMR spectra, Elemental analysis, Magnetic susceptibility, UV-Vis., Mass Spectrum (LC-MS), Thermogravimetry analysis(TGA), Differential thermal analysis (DTA) and Differential Scanning Calorimetry techniques.

Octahedral geometry was suggested for the Bi(III) complex of L¹, whereas tetrahedral geometry were suggested for the Hg(II), Sn(II), Cd(II) complexes. The structures all of the L² complexes and complexes of the L³ were tetrahedral . Octahedral geometry was suggested for the Bi(III) complex of L⁴, whereas tetrahedral geometry were suggested for the Hg(II), Pb(II), Cd(II) complexes.

Key Words: Thiosemicarbazide, Metal Complexes,

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Tiyosemikarbazonun yapısı.....	2
Şekil 2.1. Tiyosemikarbazid Sentezi	3
Şekil 2.2. Tiyosemikarbazidin Sentezi	3
Şekil 2.3. Semikarbazon bileşiklerinin izomerleri	4
Şekil 2.4. Tiyosemikarbazidin Metal komplekslerinde Bağlanması	5
Şekil 2.5. Tiyosemikarbazonlarda Bağlanma	7
Şekil 2.6. Tiyosemikarbazonların tiyon ve tiyol tautomerleri	8
Şekil 2.7. C^3-N^2 ve C^3-N^4 bağları	8
Şekil 2.8. Tiyosemikarbazonların syn ve anti izomer formları	9
Şekil 2.9. π -elektronlarının delokalizasyonu	9
Şekil 2.10. Tiyosemikarbazon sentez reaksiyonu.....	10
Şekil 2.11. 5-Metil Furaldehit Tiyosemikarbazon.....	12
Şekil 2.12. H_2MBT ve H_3MBT ligandlarının VO^{2+} ve Ni^{2+} kompleksleri.....	12
Şekil 2.13. 4-(2-Piridil)-1-(diasetilmonoksim)-3-tiyosemikarbazid yapısı ve Co/Pd Kompleksleri	13
Şekil 2.14. p-Klorofenilizotiyosiyanat ligandının metal kompleksi.....	14
Şekil 2.15. bis(tiyosemikarbazit metil) fosfinik asit H_3L^1 ve bis(fenilsemikarbazit metil) fosfinik asit H_3L^2 ligandlarının metal kompleksleri	14
Şekil 2.16. $[ML_2]X_2$ ligandının Co ve Cu kompleksleri	15
Şekil 2.17. 1-(3,4-Dihidroksibenziliden) tiyosemikarbazit (H_3BTS) yapısı	16
Şekil 2.18. İsatın Tiyosemikarbazon yapısı.....	17
Şekil 2.19. $Na[Ln(L)_2H_2O]$ Kompleksinin yapısı	17
Şekil 2.20. Bis-(4-N-metiltiyosemikarbazon)-2,6-diasetilpridin ($H_4DAPTsz-Me$) ligandının yapısı	18
Şekil 2.21. 3-Tiyofen aldehit tiyosemikarbazon (3TTSCH) ligandının yapısı	19
Şekil 2.22. Tiyosemikarbazonun S koordinasyonu, $[SnPh_3(HMeSTSC)]$	19
Şekil 2.23. Tiyosemikarbazonun S koordinasyonu, $[SnPh_2Cl_2(HATSC)_2]$	20
Şekil 2.24. Tiyosemikarbazonun NS koordinasyonu A) $SnPh_2Cl(tctsc)$ B) $SnCl_2(tctsc)$	20
Şekil 2.25. a) Tiyosemikarbazonun SNNNS koordinasyonu, b) dap-2Nmetsc, $[Cd(dap-2NMetsc)(NO_3)_2]$	21
Şekil 3.1. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) Ligandının Sentezi.....	27
Şekil 3.2. (2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L^2) Ligandının Sentezi.....	29

Şekil 3.3.	4-(2-(2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon)sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L ³) Ligandının Sentezi.	32
Şekil 3.4.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamid(L ⁴).....	34
Şekil 4.1.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L ¹) Ligandının yapısı	36
Şekil 4.2.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L ¹) Ligandının IR spektrumu	36
Şekil 4.3.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L ¹) Ligandının ¹ H-NMR spektrumu	37
Şekil 4.4.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L ¹) Ligandının ¹³ C-NMR spektrumu	38
Şekil 4.5.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L ¹) Ligandının DSC diyagramı.....	39
Şekil 4.6.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L ¹) Ligandının kütle spektrumu.....	40
Şekil 4.7.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L ¹) Ligandının Bi(III) kompleksi	41
Şekil 4.8.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L ¹) ligandının Bi(III) kompleksinin IR spektrumu	42
Şekil 4.9.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L ¹) ligandının Bi(III) kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu	43
Şekil 4.10.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L ¹) ligandının Bi(III) kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu	44
Şekil 4.11.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L ¹) ligandının Bi(III) kompleksinin UV-vis spektrumu ..	45
Şekil 4.12.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L ¹) ligandının Bi(III) kompleksinin TGA/DTA Termogramı	45
Şekil 4.13.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L ¹) ligandının Bi(III) kompleksinin Kütle spektrumu.....	46
Şekil 4.14.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L ¹) ligandının Cd(II) kompleksinin Yapısı.....	47
Şekil 4.15.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L ¹) ligandının Cd(II) kompleksinin IR spektrumu	48
Şekil 4.16.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L ¹) ligandının Cd(II) kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu	49
Şekil 4.17.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L ¹) ligandının Cd(II) kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu	50

Şekil 4.18.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) ligandının Cd(II) kompleksinin UV-vis spektrumu .. 51
Şekil 4.19.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) ligandının Cd (II) kompleksinin TGA/DTA eğrisi.... 51
Şekil 4.20.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) ligandının Cd (II) kompleksinin kütle spektrumu 52
Şekil 4.21.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) ligandının Hg (II) kompleksinin yapısı 53
Şekil 4.22.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) ligandının Hg (II) kompleksinin IR spektrumu 53
Şekil 4.23.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) ligandının Hg (II) kompleksinin 1H -NMR spektrumu 54
Şekil 4.24.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) ligandının Hg (II) kompleksinin UV-vis spektrumu . 55
Şekil 4.25.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) ligandının Hg (II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi ... 56
Şekil 4.26.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) ligandının Hg (II) kompleksinin kütle spektrumu 57
Şekil 4.27.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) ligandının Sn(II) kompleksinin yapısı 58
Şekil 4.28.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) ligandının Sn(II) kompleksinin IR spektrumu 58
Şekil 4.29.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) ligandının Sn(II) kompleksinin 1HNMR spektrumu . 59
Şekil 4.30.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) ligandının Sn(II) kompleksinin $^{13}CNMR$ spektrumu 60
Şekil 4.31.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) ligandının Sn(II) kompleksinin UV-vis spektrumu... 61
Şekil 4.32.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) ligandının Sn(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi..... 62
Şekil 4.33.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) ligandının Sn(II) kompleksinin kütle spektrumu..... 63
Şekil 4.34.	(2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L^2) Ligandının yapısı 64
Şekil 4.35.	(2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L^2) Ligandının IR spektrumu 64
Şekil 4.36.	(2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L^2)Ligandının 1HNMR spektrumu 65
Şekil 4.37.	(2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L^2) Ligandının $^{13}CNMR$ spektrumu 66

Şekil 4.38.	(2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının DSC diyagramı.....	67
Şekil 4.39.	(2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının kütle spektrumu.....	68
Şekil 4.40.	(2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Cd(II) kompleksinin yapısı	69
Şekil 4.41.	(2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Cd(II) kompleksinin IR spektrumu	69
Şekil 4.42.	(2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Cd(II) kompleksinin ¹ HNMR spektrumu	70
Şekil 4.43.	(2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Cd(II) kompleksinin UV-Vis. spektrumu	71
Şekil 4.44.	(2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Cd(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi	72
Şekil 4.45.	(2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Cd(II) kompleksinin kütle spektrumu	73
Şekil 4.46.	(2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Hg(II) kompleksinin yapısı	74
Şekil 4.47.	(2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Hg(II) kompleksinin IR spektrumu	74
Şekil 4.48.	(2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Hg(II) kompleksinin ¹ HNMR spektrumu	75
Şekil 4.49.	(2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Hg(II) kompleksinin UV-Vis. spektrumu	76
Şekil 4.50.	(2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Hg(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi	77
Şekil 4.51.	(2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Hg(II) kompleksinin kütle spektrumu.....	78
Şekil 4.52.	(2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Pb(II) kompleksinin yapısı.....	79
Şekil 4.53.	(2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Pb(II) kompleksinin IR spektrumu	79
Şekil 4.54.	(2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Pb(II) kompleksinin ¹ HNMR spektrumu .	80
Şekil 4.55.	(2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Pb(II) kompleksinin UV-Vis. spektrumu	81
Şekil 4.56.	(2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Pb(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi.....	82

Şekil 4.57.	(2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Pb(II) kompleksinin kütle spektrumu	83
Şekil 4.58.	(2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Sn(II) kompleksinin yapısı.....	84
Şekil 4.59.	(2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Sn(II) kompleksinin IR spektrumu	84
Şekil 4.60.	(2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin kaboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Sn(II) kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu .	85
Şekil 4.61.	(2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Sn(II) kompleksinin UV-vis spektrumu...	86
Şekil 4.62.	(2-(2-(3-nitrophenyl)hydrazono)cyclohexane-1,3-diylidene)bis(hydrazine-carbothioamide)(L ²) Ligandının Sn(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi.....	87
Şekil 4.63.	(2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Sn(II) kompleksinin kütle spektrumu	88
Şekil 4.64.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil) benzoik asit(L ³) ligandının yapısı	88
Şekil 4.65.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil) benzoik asit(L ³) ligandının IR spektrumu	89
Şekil 4.66.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil) benzoik asit(L ³) ligandının ¹ H-NMR spektrumu	90
Şekil 4.67.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil) benzoik asit(L ³) ligandının ¹³ C-NMR spektrumu	91
Şekil 4.68.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil) benzoik asit(L ³) ligandının DSC diyagramı	91
Şekil 4.69.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil) benzoik asit(L ³) ligandının kütle spektrumu	92
Şekil 4.70.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil) benzoik asit(L ³) ligandının Cd(II) kompleksinin yapısı.....	93
Şekil 4.71.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil) benzoik asit(L ³) ligandının Cd(II) kompleksinin IR spektrumu	93
Şekil 4.72.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil) benzoik asit(L ³) ligandının Cd(II) kompleksinin ¹ H-NMRspektrumu.....	94
Şekil 4.73.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil) benzoik asit(L ³) ligandının Cd(II) kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	95
Şekil 4.74.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil) benzoik asit(L ³) ligandının Cd(II) kompleksinin UV-vis spektrumu.....	96
Şekil 4.75.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil) benzoik asit(L ³) ligandının Cd(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi.....	97
Şekil 4.76.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil) benzoik asit(L ³) ligandının Cd(II) kompleksinin kütle spektrumu	98
Şekil 4.77.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil) benzoik asit(L ³) Ligandının Hg(II) kompleksinin yapısı	99

Şekil 4.78.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) siklohekziliden)hidrazinil) benzoik asit(L ³) Ligandının Hg(II) kompleksinin IR spektrumu.....	99
Şekil 4.79.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) siklohekziliden)hidrazinil) benzoik asit(L ³) Ligandının Hg(II) kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu	100
Şekil 4.80.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) siklohekziliden)hidrazinil) benzoik asit(L ³) Ligandının Hg(II) kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu	101
Şekil 4.81.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) siklohekziliden)hidrazinil) benzoik asit(L ³) Ligandının Hg(II) kompleksinin UV-vis spektrumu	102
Şekil 4.82.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) siklohekziliden)hidrazinil) benzoik asit(L ³) Ligandının Hg(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi	103
Şekil 4.83.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) siklohekziliden)hidrazinil) benzoik asit(L ³) Ligandının Hg(II) kompleksinin kütle spektrumu.....	104
Şekil 4.84.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) siklohekziliden)hidrazinil) benzoik asit(L ³) Ligandının Pb(II) kompleksinin yapısı	105
Şekil 4.85.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) siklohekziliden)hidrazinil) benzoik asit(L ³) Ligandının Pb(II) kompleksinin IR spektrumu	105
Şekil 4.86.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) siklohekziliden)hidrazinil) benzoik asit(L ³) Ligandı Pb(II) kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu	106
Şekil 4.87.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) siklohekziliden)hidrazinil) benzoik asit(L ³) Ligandının Pb(II) kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	107
Şekil 4.88.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) siklohekziliden)hidrazinil) benzoik asit(L ³) Ligandının Pb(II) kompleksinin UV-vis spektrumu.....	108
Şekil 4.89.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) siklohekziliden)hidrazinil) benzoik asit(L ³) Ligandının Pb(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi.....	108
Şekil 4.90.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) siklohekziliden)hidrazinil) benzoik asit(L ³) Ligandının Pb(II) kompleksinin kütle spektrumu	109
Şekil 4.91.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) siklohekziliden)hidrazinil) benzoik asit(L ³) Ligandının Sn(II) kompleksinin yapısı	110
Şekil 4.92.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) siklohekziliden)hidrazinil) benzoik asit(L ³) Ligandının Sn(II) kompleksinin IR spektrumu	111
Şekil 4.93.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) siklohekziliden)hidrazinil) benzoik asit(L ³) Ligandının Sn(II) kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	112
Şekil 4.94.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) siklohekziliden)hidrazinil) benzoik asit(L ³) Ligandının Sn(II) kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	113
Şekil 4.95.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) siklohekziliden)hidrazinil) benzoik asit(L ³) Ligandının Sn(II) kompleksinin UV-vis spektrumu.....	114
Şekil 4.96.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) siklohekziliden)hidrazinil) benzoik asit(L ³) Ligandının Sn(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi.....	114
Şekil 4.97.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) siklohekziliden)hidrazinil) benzoik asit(L ³) Ligandının Sn(II) kompleksinin kütle spektrumu	115
Şekil 4.98.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit(L ⁴) ligandının yapısı	116

Şekil 4.99.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit(L ⁴) ligandının IR spektrumu.....	116
Şekil 4.100.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit(L ⁴) ligandının ¹ H-NMR spektrumu	117
Şekil 4.101.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit(L ⁴) ligandının ¹³ C-NMR spektrumu.....	118
Şekil 4.102.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit(L ⁴) ligandının DSC diyagramı	119
Şekil 4.103.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit(L ⁴) ligandının kütle spektrumları.	120
Şekil 4.104.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazin karbotiyoamit(L ⁴) ligandının Bi(III) kompleksinin yapısı	120
Şekil 4.105.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazin karbotiyoamit(L ⁴) ligandının Bi(III) kompleksinin IR spektrumu.....	121
Şekil 4.106.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazin karbotiyoamit(L ⁴) ligandının Bi(III) kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu	122
Şekil 4.107.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazin karbotiyoamit(L ⁴) ligandının Bi(III) kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu	123
Şekil 4.108.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazin karbotiyoamit(L ⁴) ligandının Bi(III) kompleksinin UV-vis spektrumu	124
Şekil 4.109.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazin karbotiyoamit(L ⁴) ligandının Bi(III) kompleksinin TGA-DTA eğrisi	124
Şekil 4.110.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazin karbotiyoamit(L ⁴) ligandının Bi(III) kompleksinin kütle spektrumu.....	125
Şekil 4.111.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazin karbotiyoamit(L ⁴) ligandının Cd(II) kompleksinin yapısı	126
Şekil 4.112.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazin karbotiyoamit(L ⁴) ligandının Cd(II) kompleksinin IR spektrumu	126
Şekil 4.113.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazin karbotiyoamit(L ⁴) ligandının Cd(II) kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu	127
Şekil 4.114.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit(L ⁴) ligandının Cd(II) kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu	128
Şekil 4.115.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazin karbotiyoamit(L ⁴) ligandının Cd(II) kompleksinin UV-vis spektrumu	129
Şekil 4.116.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazin karbotiyoamit(L ⁴) ligandının Cd(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi	129
Şekil 4.117.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazin karbotiyoamit(L ⁴) ligandının Cd(II) kompleksinin kütle spektrumu	130
Şekil 4.118.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazin karbotiyoamit(L ⁴) ligandının Hg(II) kompleksinin yapısı	131
Şekil 4.119.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazin karbotiyoamit(L ⁴) ligandının Hg(II) kompleksinin IR spektrumu	131

Şekil 4.120.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazin karbotiyoamit(L ⁴) ligandının Hg(II) kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu	132
Şekil 4.121.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazin karbotiyoamit(L ⁴) ligandının Hg(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu	133
Şekil 4.122.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazin karbotiyoamit(L ⁴) ligandının Hg(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi	134
Şekil 4.123.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazin karbotiyoamit(L ⁴) ligandının Hg(II) kompleksinin kütle spektrumu	135
Şekil 4.124.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazin karbotiyoamit(L ⁴) ligandının Pb(II) kompleksinin yapısı	136
Şekil 4.125.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazin karbotiyoamit(L ⁴) ligandının Pb(II) kompleksinin IR spektrumu	136
Şekil 4.126.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazin karbotiyoamit(L ⁴) ligandının Pb(II) kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu	137
Şekil 4.127.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazin karbotiyoamit(L ⁴) ligandının Pb(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu	138
Şekil 4.128.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazin karbotiyoamit(L ⁴) ligandının Pb(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi	139
Şekil 4.129.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazin karbotiyoamit(L ⁴) ligandının Pb(II) kompleksinin kütle spektrumu	140

TABLOLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 4.1. (2-(2-(2-metoksifenil)hydrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) Ligandının Elementel Analiz Sonuçları	36
Tablo 4.2. (2-(2-(2-metoksifenil)hydrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) Ligandının IR Spektrum Sonuçları.....	37
Tablo 4.3. (2-(2-(2-metoksifenil)hydrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) Ligandının 1H -NMR Sonuçları.....	38
Tablo 4.4. (2-(2-(2-metoksifenil)hydrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) Ligandının ^{13}C -NMR Sonuçları	39
Tablo 4.5. (2-(2-(2-metoksifenil)hydrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) Ligandının Bi(III) Kompleksinin Element Analiz Sonuçları.....	41
Tablo 4.6. (2-(2-(2-metoksifenil)hydrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) ligandının Bi(III) kompleksinin IR spektrum sonuçları	42
Tablo 4.7. (2-(2-(2-metoksifenil)hydrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) ligandının Bi(III) kompleksinin 1H -NMR spektrum sonuçları	43
Tablo 4.8. (2-(2-(2-metoksifenil)hydrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) ligandının Bi(III) kompleksinin ^{13}C -NMR spektrum sonuçları	44
Tablo 4.9. (2-(2-(2-metoksifenil)hydrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) ligandının Bi(III) kompleksinin TGA-DTA sonuçları .	46
Tablo 4.10. (2-(2-(2-metoksifenil)hydrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) ligandının Cd(II) Kompleksinin Element Analiz Sonuçları.....	47
Tablo 4.11. (2-(2-(2-metoksifenil)hydrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) ligandının Cd(II) Kompleksinin IR Spektrum Sonuçları	48
Tablo 4.12. (2-(2-(2-metoksifenil)hydrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) ligandının Cd(II) Kompleksinin 1H -NMR Spektrum Sonuçları.....	49
Tablo 4.13. (2-(2-(2-metoksifenil)hydrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) ligandının Cd(II) Kompleksinin ^{13}C -NMR Spektrum Sonuçları.....	50
Tablo 4.14. (2-(2-(2-metoksifenil)hydrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) ligandının Cd(II) Kompleksinin TGA-DTA analiz Sonuçları.....	52
Tablo 4.15. (2-(2-(2-metoksifenil)hydrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) ligandının Hg(II) Kompleksinin element analiz Sonuçları.....	53
Tablo 4.16. (2-(2-(2-metoksifenil)hydrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) ligandının Hg(II) Kompleksinin IR spektrum Sonuçları	54

Tablo 4.17.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) ligandının Hg(II) Kompleksinin ^1H -NMR spektrumu Sonuçları.....	55
Tablo 4.18.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) ligandının Hg(II) Kompleksinin TGA-DTA analiz Sonuçları.....	56
Tablo 4.19.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) ligandının Sn(II) kompleksinin element analiz Sonuçları.....	58
Tablo 4.20.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) ligandının Sn(II) kompleksinin IR spektrum Sonuçları	59
Tablo 4.21.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) ligandının Sn(II) kompleksinin ^1H -NMR spektrum Sonuçları.....	60
Tablo 4.22.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) ligandının Sn(II) kompleksinin ^{13}C -NMR spektrum Sonuçları.....	61
Tablo 4.23.	(2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) ligandının Sn(II) kompleksinin TGA-DTA analiz Sonuçları.....	62
Tablo 4.24.	(2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L^2) Ligandının element analiz sonuçları.....	64
Tablo 4.25.	(2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L^2) Ligandının IR spektrum sonuçları	65
Tablo 4.26.	(2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L^2) Ligandının ^1H -NMR spektrum sonuçları	66
Tablo 4.27.	(2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L^2) Ligandının ^{13}C -NMR spektrum sonuçları	67
Tablo 4.28.	(2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L^2) Ligandının Cd(II) kompleksinin element analiz sonuçları	69
Tablo 4.29.	(2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L^2) Ligandının Cd(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları	70
Tablo 4.30.	(2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L^2) Ligandının Cd(II) kompleksinin ^1H NMR spektrum sonuçları	71
Tablo 4.31.	(2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L^2) Ligandının Cd(II) kompleksinin TGA-DTA analiz sonuçları	72
Tablo 4.32.	(2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L^2) Ligandının Hg(II) kompleksinin element analiz sonuçları	74
Tablo 4.33.	((2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L^2) Ligandının Hg(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları	75
Tablo 4.34.	(2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L^2) Ligandının Hg(II) kompleksinin ^1H -NMR spektrum sonuçları	76

Tablo 4.35.	(2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Hg(II) kompleksinin TGA-DTA analiz sonuçları	77
Tablo 4.36.	(2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Pb(II) kompleksinin element analiz sonuçları	79
Tablo 4.37.	(2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Pb(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları	80
Tablo 4.38.	(2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Pb(II) kompleksinin ¹ H-NMR spektrum sonuçları	81
Tablo 4.39.	(2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Pb(II) kompleksinin TGA-DTA analiz sonuçları	82
Tablo 4.40.	(2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Sn(II) kompleksinin element analiz sonuçları	84
Tablo 4.41.	(2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Sn(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları	85
Tablo 4.42.	(2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Sn(II) kompleksinin ¹ H-NMR spektrum sonuçları	86
Tablo 4.43.	(2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L ²) Ligandının Sn(II) kompleksinin TGA-DTA analiz sonuçları	87
Tablo 4.44.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L ³) ligandının element analiz sonuçları	89
Tablo 4.45.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L ³) ligandının IR spektrum sonuçları	89
Tablo 4.46.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L ³) ligandının ¹ H-NMR spektrumu sonuçları	90
Tablo 4.47.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L ³) ligandının ¹³ C-NMR spektrum sonuçları	91
Tablo 4.48.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L ³) ligandının Cd(II) kompleksinin element analiz sonuçları	93
Tablo 4.49.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L ³) ligandının Cd(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları	94
Tablo 4.50.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L ³) ligandının Cd(II) kompleksinin ¹ H-NMR spektrum sonuçları	95
Tablo 4.51.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L ³) ligandının Cd(II) kompleksinin ¹³ C-NMR spektrum sonuçları	96
Tablo 4.52.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L ³) ligandının Cd(II) kompleksinin TGA-DTA analiz sonuçları	97
Tablo 4.53.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L ³) ligandının Hg(II) kompleksinin element analiz sonuçları	99
Tablo 4.54.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L ³) ligandının Hg(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları	100

Tablo 4.55.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L ³) ligandının Hg(II) kompleksinin ¹ H-NMR spektrum sonuçları	101
Tablo 4.56.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L ³) ligandının Hg(II) kompleksinin ¹³ C-NMR spektrum sonuçları	102
Tablo 4.57.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L ³) ligandının Hg(II) kompleksinin TGA-DTA analiz sonuçları.....	103
Tablo 4.58.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L ³) Ligandının Pb(II) kompleksinin element analiz sonuçları	105
Tablo 4.59.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L ³) Ligandının Pb(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları.....	106
Tablo 4.60.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L ³) Ligandı Pb(II) kompleksinin ¹ H-NMR spektrum sonuçları	107
Tablo 4.61.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L ³) Ligandının Pb(II) kompleksinin TGA-DTA analiz sonuçları	109
Tablo 4.62.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L ³) Ligandının Sn(II) kompleksinin element analiz sonuçları	110
Tablo 4.63.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L ³) Ligandının Sn(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları.....	111
Tablo 4.64.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L ³) Ligandının Sn(II) kompleksinin ¹ H-NMR spektrum sonuçları.....	112
Tablo 4.65.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L ³) Ligandının Sn(II) kompleksinin ¹³ C-NMR spektrum sonuçları.....	113
Tablo 4.66.	4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L ³) Ligandının Sn(II) kompleksinin TGA-DTA analiz sonuçları	115
Tablo 4.67.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit(L ⁴) ligandının element analiz sonuçları.....	116
Tablo 4.68.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit(L ⁴) ligandının IR spektrum sonuçları	117
Tablo 4.69.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazin karbotiyoamit(L ⁴) ligandının ¹ H-NMR spektrum sonuçları.....	118
Tablo 4.70.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazin karbotiyoamit(L ⁴) ligandının ¹³ C-NMR spektrum sonuçları	118
Tablo 4.71.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazin karbotiyoamit(L ⁴) ligandının Bi(III) kompleksinin element analiz sonuçları..	121
Tablo 4.72.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazin karbotiyoamit(L ⁴) ligandının Bi(III) kompleksinin IR spektrum sonuçları	121
Tablo 4.73.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbo tiyoamit(L ⁴) ligandının Bi(III) kompleksinin ¹ H-NMR spektrum sonuçları ...	122
Tablo 4.74.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbo tiyoamit(L ⁴) ligandının Bi(III) kompleksinin ¹³ C-NMR spektrum sonuçları ..	123
Tablo 4.75.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbo tiyoamit(L ⁴) ligandının Bi(III) kompleksinin TGA-DTA analiz sonuçları.....	125
Tablo 4.76.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbo tiyoamit(L ⁴) ligandının Cd(II) kompleksinin element analiz sonuçları	126
Tablo 4.77.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbo tiyoamit(L ⁴) ligandının Cd(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları	127
Tablo 4.78.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbo tiyoamit(L ⁴) ligandının Cd(II) kompleksinin ¹ H-NMR spektrum sonuçları....	128
Tablo 4.79.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbo tiyoamit(L ⁴) ligandının Cd(II) kompleksinin TGA-DTA analiz sonuçları	130

Tablo 4.80.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbo tiyoamit(L ⁴) ligandının Hg(II) kompleksinin element analiz sonuçları	131
Tablo 4.81.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbo tiyoamit(L ⁴) ligandının Hg(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları	132
Tablo 4.82.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbo tiyoamit(L ⁴) ligandının Hg(II) kompleksinin ¹ H-NMR spektrum sonuçları.....	133
Tablo 4.83.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbo tiyoamit(L ⁴) ligandının Hg(II) kompleksinin TGA-DTA analiz sonuçları	134
Tablo 4.84.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbo tiyoamit(L ⁴) ligandının Pb(II) kompleksinin element analiz sonuçları.....	136
Tablo 4.85.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbo tiyoamit(L ⁴) ligandının Pb(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları	137
Tablo 4.86.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbo tiyoamit(L ⁴) ligandının Pb(II) kompleksinin ¹ H-NMR spektrum sonuçları ..	138
Tablo 4.87.	(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbo tiyoamit(L ⁴) ligandının Pb(II) kompleksinin TGA-DTA analiz sonuçları.....	139

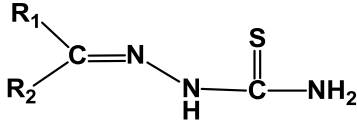
SEMBOLLER VE KISALTMALAR

THF	: Tetrahidrofuran
DMF	: Dimetil Formamid
B.M.	: Bohr Magneton
Δ	: Kimyasal Kayma
nm	: Nanometre
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrad Derece
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
TGA	: Termogravimetrik Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
LC-MS	: Sıvı Kromatografi-Kütle Spektroskopisi
M_A	: Molekül Ağırlığı
$^1\text{H-NMR}$	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
$^{13}\text{C-NMR}$	: Karbon-13 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
IR	: Infrared Spektroskopisi
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi

1. GİRİŞ

Günümüzde özellikle antikanser ilaç tasarımında iyi bir şelatlaştırıcı olması sebebiyle organik sentezde sıklıkla kullanılan bileşik sınıflarından biri de tiyosemikarbazon türevleridir. 1934 yılında tiyosemikarbazid bileşiğinin Ni(II) kompleksinin Jensen ve arkadaşları tarafından sentezlenmesi, 1946 yılında ise Domank ve arkadaşlarının tiyosemikarbazidin aldehit veya ketonlarla kondenzasyonu sonucunda elde edilen tiyosemikarbazon bileşiklerinin biyolojik aktif davranış gösterdiklerini tespit etmesiyle tiyosemikarbazid türevi bileşikler koordinasyon kimyasında önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir [1,2,60]. Tiyosemikarbazid bileşikleri biyolojik aktivite gösterdiği tespit edildikten sonra birçok araştırmacının ilgisi bu konuya çekilmiş ve gerek tiyosemikarbazitlerin, gerekse bunların alkilendirme ile elde edilen türevlerinin ve bunlardan meydana getirilen metal komplekslerinin biyolojik aktiviteleri de incelenmeye başlanmıştır [79]. 1950 yılında *p* asetamidobenzaldehit tiyosemikarbazonun Cu(II) kompleksinin verem hastalığına karşı aktivitesinin arttığının ortaya konulması ile tiyosemikarbazonların metal komplekslerinin sentezi ve biyolojik aktivitelerinin incelenmesine yönelik çalışmalar hız kazanmıştır [4,68,69]. Rosenberg ve arkadaşları tarafından cis-Diaminodikloroplatin (II) kompleksinin antitümör özelliği keşfedilinceye kadar metallerin bu özelliği fark edilmemiştir. Platin ve diğer geçiş metallerinin kompleksleri deney hayvanlarında ve insanlarda antitümör özelliğe sahip olduğu tespit edilmiştir [3]. Tiyosemikarbazonlar ve tiyosemikarbazonların metal kompleksleri sahip oldukları antitümör [5,6,45,55], anti-viral [7,8], anti-kanser [9,10,58,59], anti-fungal [11,12,73], anti-bakteriyel [13, 14] ve anti-sıtma [15,16] vb. biyolojik aktivitelerinden dolayı önemli bir yere sahiptirler. Tiyosemikarbazonlar, hidrazin karboksimidotiyoik asit şeklinde adlandırılan tiyosemikarbazidin alifatik, aromatik, heterosiklik aldehit veya ketonlarla kondenzasyonu ile oluşan türevlerdir. Bunlar molekül yapılarının esnekliği sayesinde polydentat ligand özelliği gösterirler [17,23,61]. Tiyosemikarbazonların metal komplekslerindeki koordinasyon davranışlarının incelenmesinden, vücudumuzda bulunan pek çok makro molekülün çalışma prensibi hakkında daha ayrıntılı bilgiler edinilmektedir. Tiyosemikarbazon türevlerinin, geçiş metalleri ve diğer metallerle verdiği bileşiklerde değişik davranışlar sergilemesi, yapısında yer alan aldehit ve keton gruplarına bağlı olarak değişmektedir [18,19,51]. Tiyosemikarbazonların metal komplekslerinin, serbest ligantlara

göre daha etkili biyolojik aktivite göstermesi, metal komplekslerinin önemini iyice artırmıştır [20,54-57]. Metal tiyosemikarbazon kompleksleri birçok biyolojik özellik sergilemektedir. Ligandlar hücre içinde metal iyonlarına bağlanırlar ve gerçek aktif türler olarak davrandıkları varsayılan kompleksleri oluştururlar. Bu duruma bağlı olarak ligandların davranışları, metal iyonuna bağlanmasıyla biyolojik aktivitelerinin artması şeklinde değişebilir. Tiyosemikarbazonlar genelde (Şekil 1.1) metal iyonlarıyla kompleks oluştururken, koordinasyona azometin azotu ve kükürt atomlarından katılarak bidentat ligand olarak davranır [21]. Fakat bazı çalışmalarda tiyosemikarbazonların sadece kükürt atomu ile koordinasyona katılarak monodentat olarak davrandığı da görülmüştür [22]. Aynı zamanda N ve S atomlarına yakın, karbonil bileşiği (R₁ veya R₂) ile gelen ilave bir donör merkez sayesinde tiyosemikarbazonlar tridentat ligand olarak da hareket edebilir [4].



Şekil 1.1. Tiyosemikarbazonun yapısı

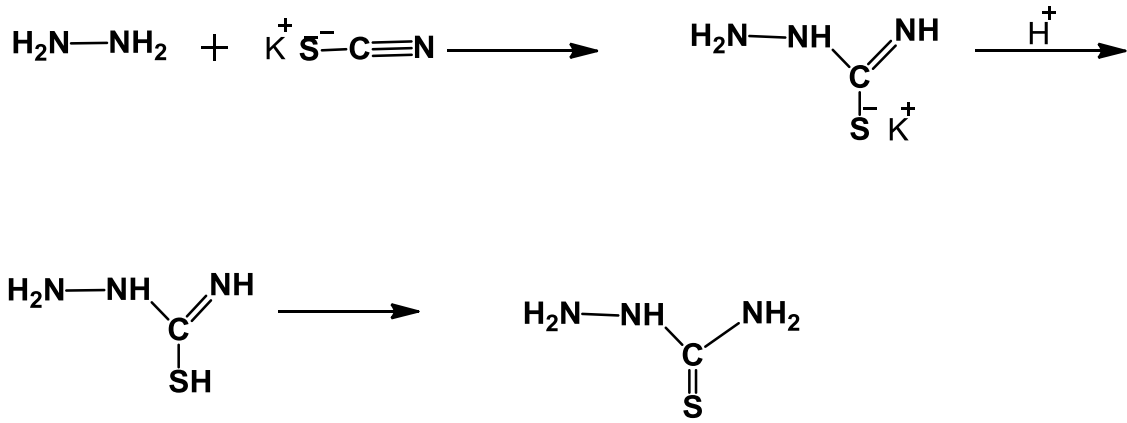
Tiyosemikarbazonlar genellikle tiyon formunda veya mono negatif tiyolat formunda bidentat (NS), aldehit ve ketona bağlı olarak tridentat (ONS) donör ligandları olarak şelat oluşturabilirler. Tiyosemikarbazonlar geçiş metal iyonlarıyla koordine olduklarında kükürt atomu, ligandın metal ile bağlanma biçiminden bağımsız Şekil de donör merkezlerinden biri olarak görev alır. Kükürt atomlarının alkilasyonu hem koordine olmamış moleküllerin geometrik yapısını hem de kompleks oluşturan iyonların bağ yapılarını önemli Şekilde değiştirir. Bazı hallerde alkil gruplarının sterik engellemesi sebebiyle koordinasyon davranışında değişiklik olması beklenebilir [24]. Önceki çalışmalarda bildirildiği gibi, tiyosemikarbazonların (NH₂) pozisyonunda hacimli grupların bulunmasının yanında ilave donör grupların da olması biyolojik aktiviteyi büyük oranda artırmaktadır [25]. Bununla birlikte, tiyosemikarbazon kimyası çeşitli bağlanma yapıları, biyolojik etkileri ve iyon seçici özelliklerinden dolayı uzun yıllardan beri çalışılmaktadır [26].

Hidrazin ve tiyoamid gruplarını içeren tiyosemikarbazit önemli bir başlangıç maddesidir. Çok sayıda alifatik, aromatik, heterosiklik aldehit veya keton tiyosemikarbazit türevleri ile tiyosemikarbazonları verir [32].

2. GENEL BİLGİLER

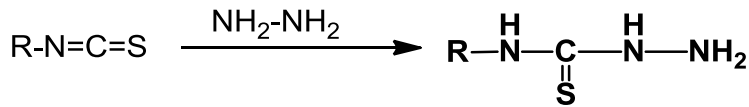
2.1.Tiyosemikarbazidin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Tiyosemikarbazitler (TSC) organik sentezde oldukça sık kullanılan önemli ara ürünler olup tiyoüre yapısına sahip bileşiklerdir. Tiyoüre yapısında amino gruplarından birinin hidrojeni yerine yeni bir amino grubun bağlanması ve diğer amino grubunun hidrojeni yerine farklı alkil gruplarının bağlanması ile süstitüe tiyosemikarbazit yapısını elde edilir. Sübsititüe olmayan tiyosemikarbazitler, potasyumtiyosiyanat ile hidrazinin susuz alkol içerisinde reaksiyonu sonucu elde edilirler [27,74].



Şekil 2. 1. Tiyosemikarbazid Sentezi

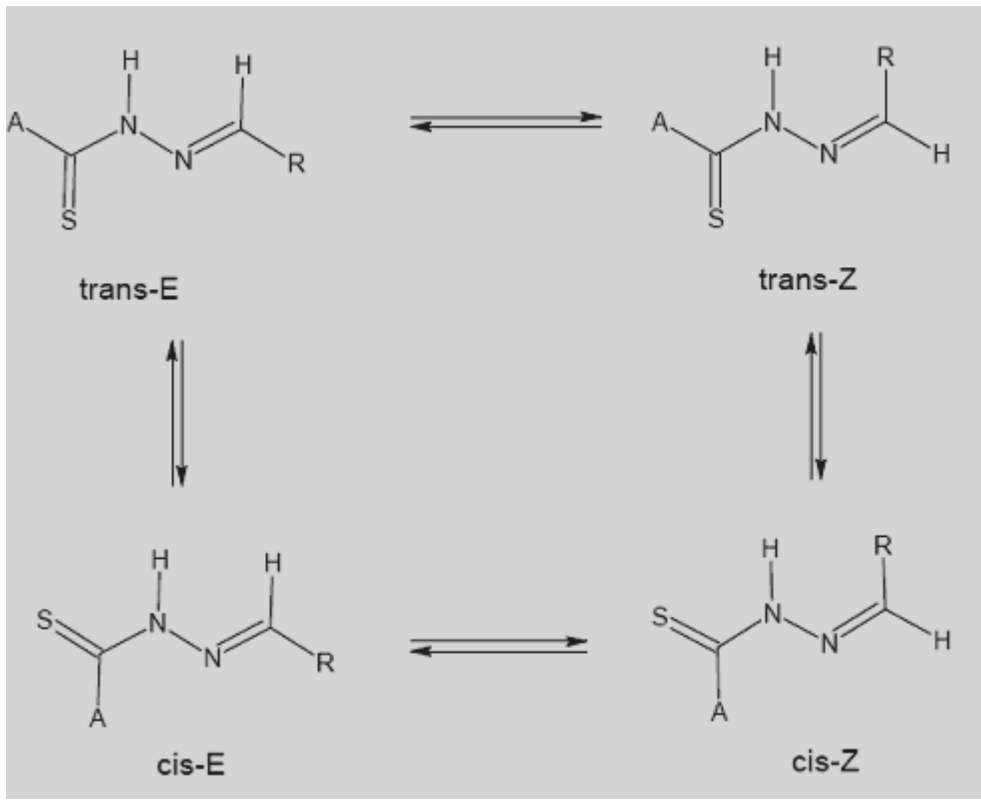
Süstitüe tiyosemikarbazitler ise süstitüe izotiyosiyanatların uygun bir çözücü içinde hidrazin hidrat ile reaksiyonundan elde edilir [28].



Şekil 2. 2. Tiyosemikarbazidin Sentezi

Tiyosemikarbazidler, serbest halde su ve etil alkolde çözülebilen renksiz, uzun, ince ya da plaklar halinde kristaller olup erime sıcaklığı 170-181 °C'dir [29,70-71]. Tiyosemikarbazidlerin antimikrobiyal aktivitesi gözlenmekle birlikte bu aktivitelerin, bileşiklerinde ve metal komplekslerinde arttığı bilinmektedir. Ayrıca toksit etkilerine de rastlanılmıştır [29-30]. Tiyosemikarbazid bileşiğinin metal komplekslerinde, *trans* formunun kükürt atomuyla metale bağlanarak tek dişli ligand olarak davrandığı, kükürt

atomuna bir sübstitüent bağlandığı durumlarda ise koordinasyona hidrazin ve amid atomlarıyla katılarak çift dişli ligand olarak davrandığı görülmüştür [31]. 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 çözücünde molekül içi hidrojen bağları nedeniyle Z izomeri halinde bulunmaktadırlar (Şekil 2.3). Çok nadir olarak, stereoizomer semikarbazon yapıları birbirinden ayrılmaktadır [85].

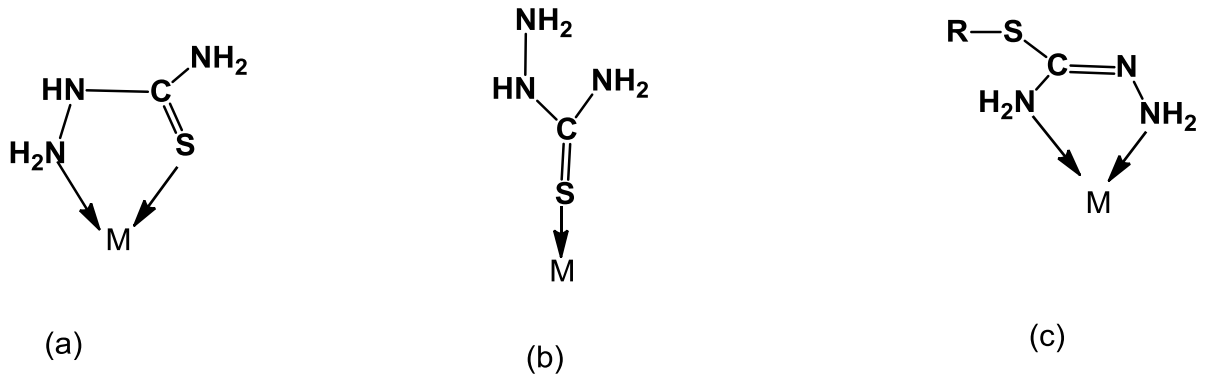


Şekil 2.3. Semikarbazon bileşiklerinin izomerleri [85]

Protonlanmış ve protonlanmamış molekülerin konformasyonu karşılaştırıldığında protonlanmanın cis konformasyonunu vermek için C-N (imin) bağı etrafında bir dönüşe neden olduğu görülür [47,72].

2.2 Tiyosemikarbazidin Metal Kompleksleri

Tiyosemikarbazidin metal komplekslerinde kükürt ve azot atomu üzerinden metale koordine olduğu, bazı komplekslerde sadece S ile tek dişli, bazılarında ise S ve N(1) ile iki dişli ligand olarak davrandığı görülmüştür [32]. Kükürt atomuna bir substitüentin bağlı olduğu durumlarda tiyosemikarbazid, metale hidrazin ve tiyoamid azot atomları ile koordine olmaktadır [31].



Şekil 2.4. Tiyosemikarbazidin Metal komplekslerinde Bağlanması

Yapılan çalışmalar, tiyosemikarbazitin bir çok bileşiğinde koordinasyona kükürt atomu ve hidrazin azot atomu (N-NH₂) ile katıldığı, dolayısı ile bidentat olduğunu göstermiştir (Şekil 2.4.a). Bunun yanında tiyosemikarbazit molekülünün trans konfigürasyonundaki komplekslerinde kükürt atomundan bağlanarak monodentat olarak davrandığı gözlenmiştir (Şekil 2.4.b) [48]. Eğer kükürt merkezine sübstituent bağlanmış ise, her iki terminal azot atomu (hidrazin ve amid azotu) ile koordinasyona girdiği metal kompleksleri de bilinmektedir (Şekil 2.4.c) [31,75]. Tiyosemikarbazit bileşikleri, monodentat ve bidentat olarak hareket edebilirler. Ag(I), Co(II), Hg(II) gibi metallerle monodentat şeklinde S donörü ile koordinasyona katılırken, Ni(II), Pd(II) ve Pt(II) metalleri ile oluşturduğu [M(TSC)₂X₂] komplekslerinde ise koordinasyona kükürt atomu ve hidrazin atomu N(1) ile katılarak bidentat davranış gösterir.

2.3 Tiyosemikarbazitin Biyolojik Aktivitesi

Tiyosemikarbazitin bakterilere karşı etkin olduğu gözlenmekle beraber bu aktivitelerin türevlerinde ve bazı metal komplekslerinde daha çok arttığı bilinmektedir. Ayrıca yapılan çalışmalar sonucunda, tiyosemikarbazitlerin toksik etkilerinin olduğunu da göstermiştir [48,79]. Tiyosemikarbazit türevleri ve metal komplekslerinin fungusid, antiviral ve antitüberküler aktiviteleri tespit edilmiştir. Yapılan araştırmalarda küçük yapısal değişiklikler ile komplekslerin antikanserojen ve antiviral aktivitelerinin değişebildiği anlaşılmıştır [50]. Birçok biyolojik aktiviteye sahip olan tiyosemikarbazitlerin kontraseptif (gebe kalmayı önleyici madde veya ilaç) bir etki sergiledikleri belirtilmektedir [80]. Bunun yanında, sahip oldukları biyolojik aktivite özellikleri antitroid aktivite, antikonvülsan etki, pestisidal ve fungusidal etki, tüberkülostatik, bakterisidal ve CNS depresan aktivite vb. sayılabilmektedir [81]. Tiyosemikarbazit türevlerinin metal komplekslerinin serbest ligantlara göre daha etkili biyolojik aktivite göstermesi, metal komplekslerinin önemini iyice artırmıştır [20,54-57].

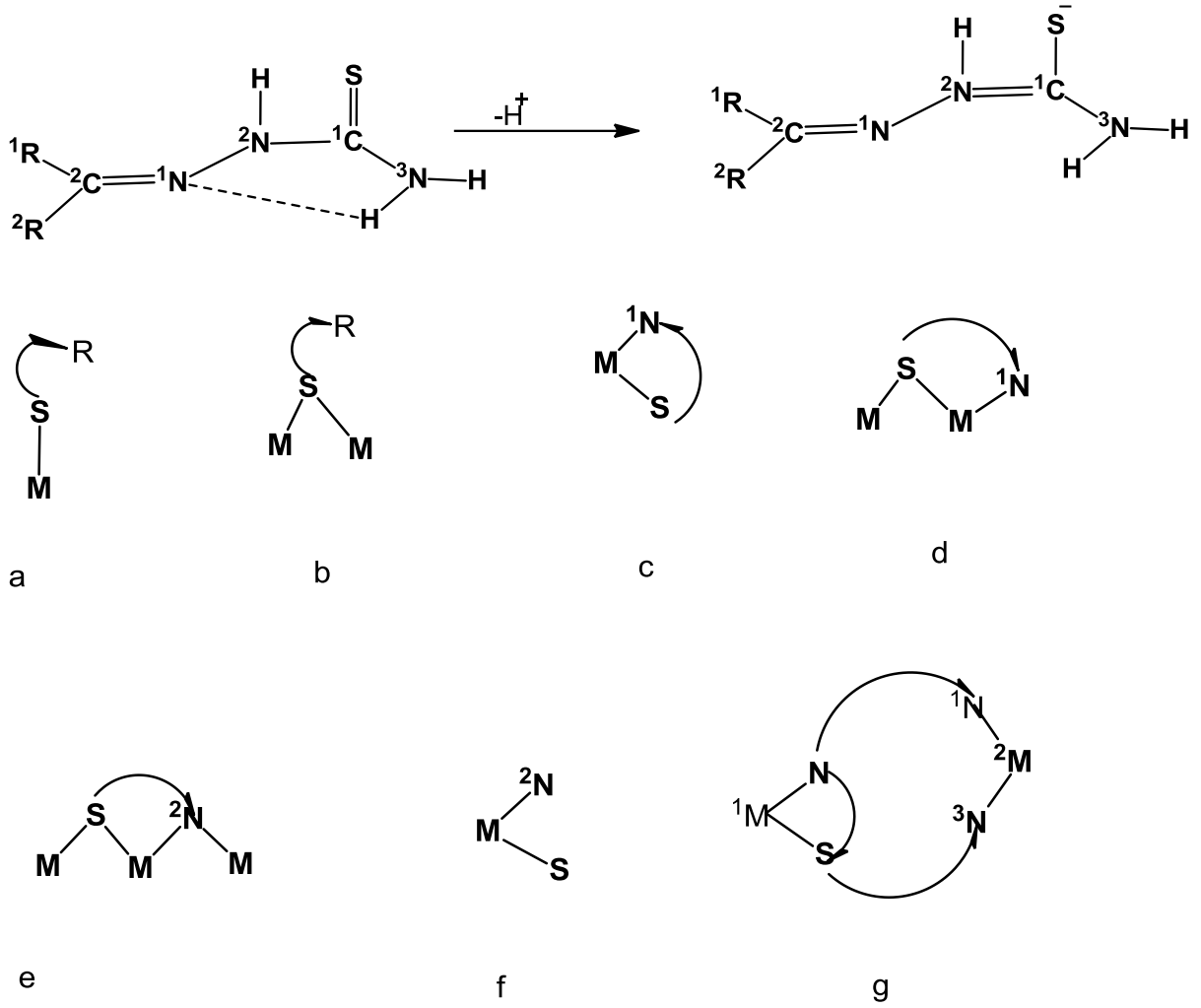
2.4. Tiyosemikarbazonlar

Tiyosemikarbazonlar, tiyosemikarbazidin aldehit ve ketonlarla reaksiyonuyla elde edilen ve birden fazla farklı atomla metallere koordine olabilen bileşiklerdir. Tiyosemikarbazonların temel fonksiyonel grubu tiyosemikarbazidlerdir. Biyolojik aktiviteleri ve farmakolojik özellikleri nedeniyle son yıllarda çok sayıda araştırmanın konusunu teşkil etmektedirler [46]. Tiyosemikarbazonlar da tiyoüre türevi olarak bilinen yapılardır. Farklı biyolojik aktiviteye sahip olmalarına, yapılarına bağlanan keton yada aldehitten kaynaklanmaktadır [39].

2.4.1 Tiyosemikarbazonların Genel Özellikleri

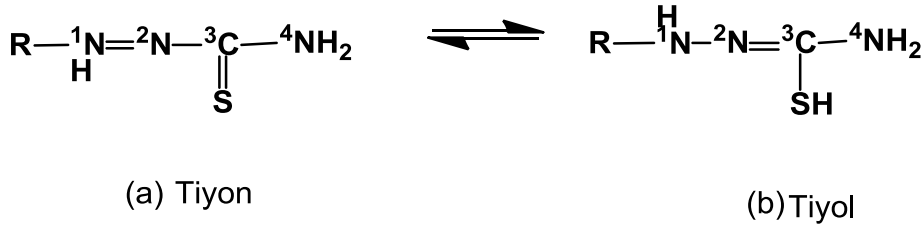
Tiyosemikarbazonlar metallerle N ve S donör atomlarıyla reaksiyona girme eğilimleri olan önemli bir bileşik sınıfıdır [42,43,49]. Metal merkezine nötral veya anyonik olarak koordine olabilirler [44-45,66-67]. Metal, liganda kükürt ve bir ya da birden fazla azot atomundan bağlanabileceği gibi, kükürt ve azot atomlarının her ikisine bağlanabilmektedir. Metal komplekslerde koordinasyon sayısı yedi (pentagonal bipiramit), altı (oktahedral), beş(üçgen bipiramit, kare piramit), dört (tetrahedral, kare düzlem)

olabilirken, hem tek çekirdekli hem de çok çekirdekli metal kompleksler sentezlenmiştir. Tiyosemikarbazon komplekslerinde en çok karşılaşılan geometriler; oktahedral ve kare düzlemdir. Nadiren beş koordinasyonlu komplekslerle de karşılaşılır. Aseton tiyosemikarbazonun, Co(II), Fe(II) ve Ni(II) kompleksleri ve 2-asetil pridin tiyosemikarbazonun Fe(III) kompleksi beş koordinasyonludur. Beş koordinasyonlu komplekslerin bazıları antitümör aktifliği gibi biyolojik aktifliğe sahiptirler. Bundan dolayı, bu sınıf komplekslerin sentezleri ve yapılarının incelenmesi için daha çok çaba gerekir.



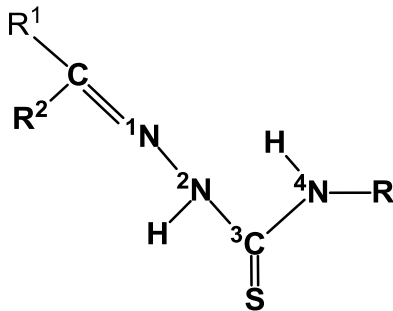
Şekil 2. 5. Tiyosemikarbazonlarda Bağlanma

Tiyosemikarbazonlar çözeltide tiyon ve tiyol tautomerlerinin bir denge karışımı halinde bulunurlar. Her iki durum, çözücü, pH ve sıcaklığa bağlı olarak dengedir (Şekil 2.6) [33,52,53,62-65].



Şekil 2.6. Tiyosemikarbazonların tion ve tiol tautomerleri

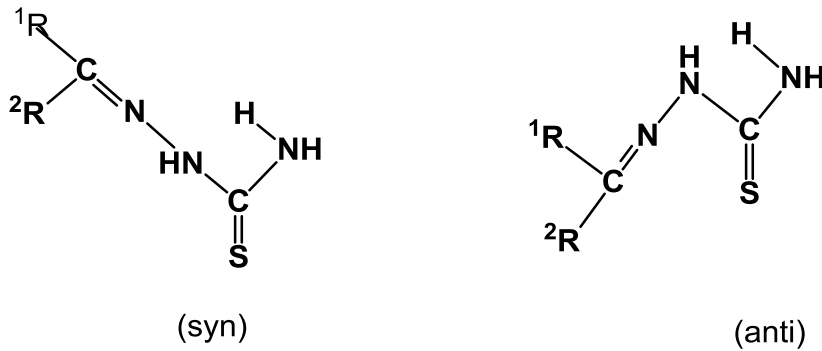
Tiyosemikarbazon türevlerinin birbirine kolayca dönüşebilen farklı geometrik izomer yapıları vardır [82]. DMSO gibi polar çözücüler içerisinde daha çok E izomeri kararlı iken, daha az polar çözücülerde (CHCl₃) molekül içi hidrojen bağları nedeniyle Z izomeri karardır [40]. Bu yapıların hazırlanma koşullarına göre (özellikle pH) kompleks, kationik, anyonik ve nötral olabilir. Metal kompleksi oluştururken tion yapıdaki molekül (Şekil 2.6 a) nötral bidentat ligant olarak davranır. Tiol yapıdaki molekül (Şekil 2.6 b) ise negatif yüklü bidentat ligant olarak hareket eder [34]. Bununla birlikte tiyosemikarbazonların birçok tion grubu metal kompleksleri tanımlanırken, tiol yapıdaki metal kompleksleri yeterince tanımlanmamıştır [35]. Tiyokarbonil C=S bağında karbon atomu asidik bir merkezdir ve terminal N₄ (Şekil 2.7) atomu önemli bir bazlık göstermez. Böylece C=S bağının aktifliği azot atomları tarafından azaltılmış olur. Bazı tiyosemikarbazonların kristal yapı verileri incelendiğinde C₃-N₂ ve C₃-N₄ bağlarının tek bağlardan kısa olduğu görülmüştür. Bu bağlar daha çok çift bağ karakterine sahiptir. Bu iki bağ arasındaki sınırlı dönmeden dolayı birkaç farklı yapı görülebilir (Şekil 2.7) [29].



Şekil 2.7. C³-N² ve C³-N⁴ bağları

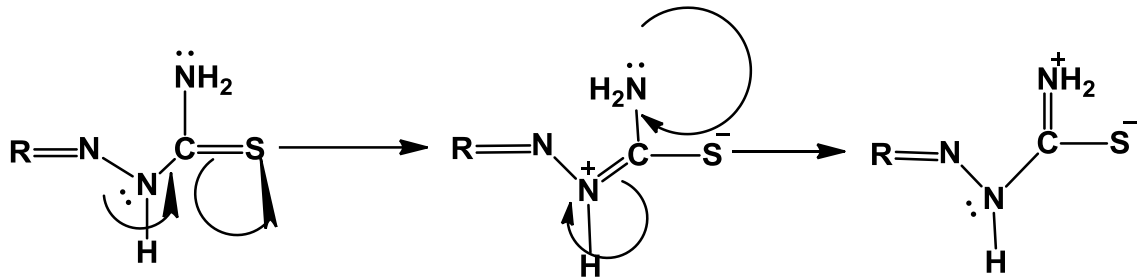
Burada R₁ (veya R₂) ve NH gruplarının bağlanma pozisyonuna göre her konformer için syn ve anti olmak üzere iki izomer yapı söz konusudur [37]. Alifatik R₁ ve R₂ içeren tiyosemikarbazonlar çözücü ortamında syn ve anti izomer formlarının denge halinde

bulunurlar (Şekil 2.8). Bu izomerlerin bulunma oranları R_1 ve R_2 'nin boyutlarına bağlıdır. Eğer $R_2 \gg R_1$ ise tiyosemikarbazonlar anti formu tercih eder. Burada sıcaklık, azot hidrojen bağ konsantrasyonu, çözücü ile oluşabilecek hidrojen bağları, hidrojen bağlı dimer ligantların oluşumu ve dipol dipol etkileşimleri gibi rekabet eden faktörlerin, izomerliğe kalitatif olarak etki ettiği bilinmesine rağmen etkilerin kantitatif olarak tespit edilmesi zordur. R_2 aromatik ve R_1 hidrojen olduğu durumlarda yapı anti formunu tercih ederken aromatik ve tiyosemikarbazid kısımlar düzlemsel konumda bulunur [36,38].



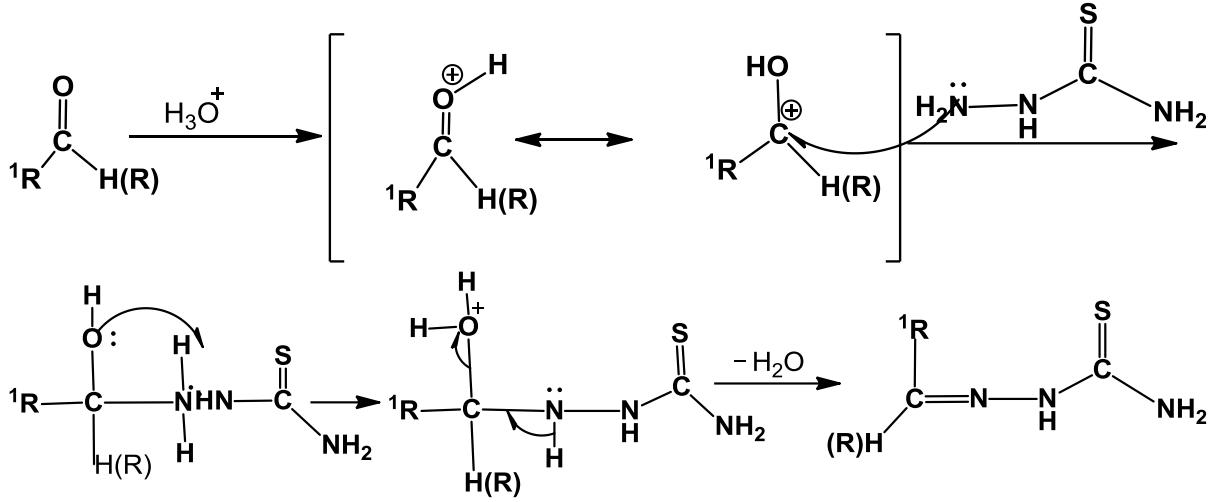
Şekil 2.8. Tiyosemikarbazonların syn ve anti izomer formları

Tiyosemikarbazonlar yapılarındaki azot atomlarının sahip olduğu π -elektronlarının delokalizasyonu sebebiyle rezonans olma özelliğine sahiptirler [83].



Şekil 2.9. π -elektronlarının delokalizasyonu

Tiyosemikarbazit türevlerinde üç ayrı azot atomu bulunmaktadır. Ancak tiyokarbonil grubuna komşu olan azot atomları üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleri delokalize olduğu için nükleofilik özellikleri azalmıştır. Tiyosemikarbazonların oluşum mekanizması incelendiğinde, uçta bulunan $-NH_2$ azotu üzerinden aldehit ya da ketonun karbonil grubuna nükleofilik saldırı sonucunda su çıkışı ile kondenzasyon reaksiyonu gerçekleştiği görülmektedir [41].



Şekil 2.10. Tiyosemikarbazon sentez reaksiyonu

Tiyosemikarbazonların metal kompleks bileşikleri incelendiğinde, koordinasyona azometin ($C=N$) azotu ve kükürt atomundan katıldığı bilinmektedir [4]. Tiyosemikarbazonların kullanım alanları oldukça geniştir, böcek öldürücü, inhibitör ve sahip oldukları antimikrobiyal, antiviral ve antitümör aktivite sayesinde ilaç sanayinde kullanılmaktadırlar. Ayrıca üretim boyası, fotoğraf materyalleri, plastikler ve kumaşlarda da kullanımları söz konusudur. Bunun yanında mezojenik ester grupları içeren tiyosemikarbazonların sıvı kristal özellikleri sergiledikleri rapor edilmiştir [84].

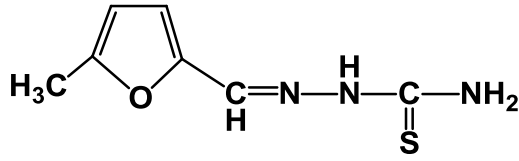
2.4.2 Tiyosemikarbazonların Biyolojik Aktiviteler

İlaç ve kimya araştırmalarının temel konularından bir tanesini de yeni ve daha etkili ilaçlar oluşturmak ve geliştirmektir. Son zamanlarda anorganik maddelerin, kısmen ise metal komplekslerin antitümör etkilerinin araştırılması ve kanser tedavisinde kullanılması bu alandaki çalışmaları arttırmış ve tiyosemikarbazonlar popüler bileşik sınıfı haline gelmiştir [57]. Tiyosemikarbazonların ilgi çekmesinin en önemli bir diğer nedeni ise geçiş metalleri ve diğer metallerle verdiği bileşiklerde son derece değişken davranışlar sergilemesinden kaynaklanmaktadır [17]. Bu bileşiklerin çoğu tüberküloz, cüzzam bakteriyel ve viral enfeksiyonlar, sedef, romatizma, *trypanosome* cinsi parazitlerin sebep olduğu uyku hastalığı (*tripanozomiyaz*), *coccidioides immitis* adlı mantarın sebep olduğu enfeksiyon ve vereme karşı büyük aktivite gösterdiği bilinmektedir [31]. Azot-kükürt çelatlayıcı ligandlar olan tiyosemikarbazonların Schiff bazları ve onların metal kompleksleri antikanser, antibakteriyel ve antitümör etkileri ve sitotoksik aktivite

göstermeleri nedeniyle geniş alanda tedavi edici özelliklere sahiptirler [78]. Eser metallerle çelat oluşturma yetenekleri ve indirgen özellikleri ile ilişkili olduğu düşünülen biyolojik aktivitelerinin bağlı gruplara yapısına göre değiştiği gözlenmiştir [76,77]. Tiyosemikarbazonların bizmutlu kompleksleri şelat yapabildikleri ve kararlı oldukları için oldukça iyi bir antibakteriyel özellik gösterirler. Özellikle *Helikobakter pylori*'ye karşı çok iyi aktivite gösterirler. Tiyosemikarbazonlar ve tiyosemikarbazonların metal kompleksleri sahip oldukları antitümör [5,6,45,55], anti-viral [7,8], anti-kanser [9,10,58,59], anti-fungal [11,12,73], anti-bakteriyel [13, 14] ve anti-sıtma [15,16] vb. biyolojik aktivitelerinden dolayı önemli bir yere sahiptirler. Tiyosemikarbazon türevlerinin, geçiş metalleri ve diğer metallerle verdiği bileşiklerde değişik davranışlar sergilemesi, yapısında yer alan aldehit ve keton gruplarına bağlı olarak değişmektedir [18,19,51]. Tiyosemikarbazonların metal komplekslerinin, serbest ligantlara göre daha etkili biyolojik aktivite göstermesi, metal komplekslerinin önemini iyice arttırmıştır [20,54-57]. Metal tiyosemikarbazon kompleksleri birçok biyolojik özellik sergilemektedir. Ligandlar hücre içinde metal iyonlarına bağlanırlar ve gerçek aktif türler olarak davrandıkları varsayılan kompleksleri oluştururlar. Bu duruma bağlı olarak ligandların davranışları, metal iyonuna bağlanmayla biyolojik aktivitelerinin artması şeklinde değişebilir. Ayrıca tiyosemikarbazonların toksit etkilerine de rastlanılmıştır [29-30].

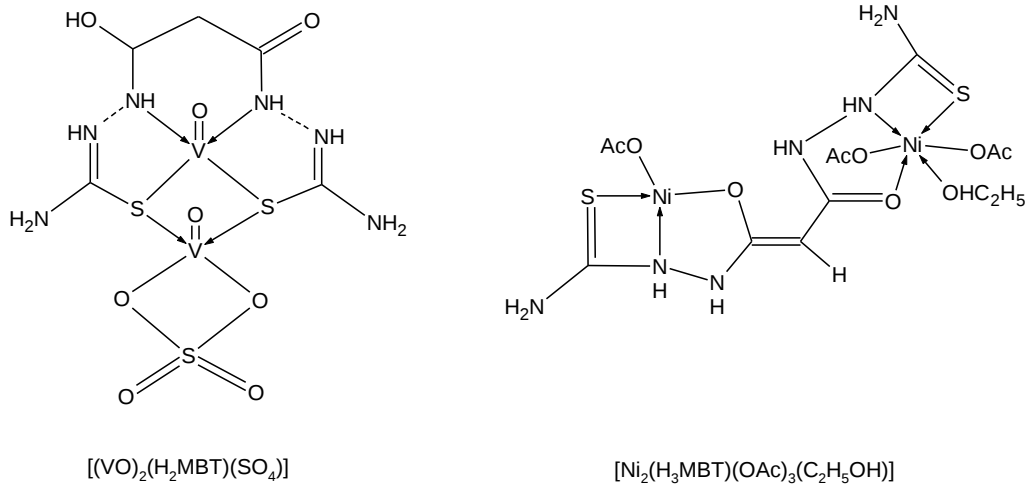
2.4.3. Tiyosemikarbazon ve Metal Kompleksleri İle İlgili Literatür Araştırması

5-Metil Furaldehit Tiyosemikarbazon ve Co, Ni, Cu ve Cd Komplekslerinin Sentez, Yapısal ve Spektral Çalışmalarını yapan Jouad ve ark. Kobalt, nikel, bakır ve kadmiyum klorür ve bromürleri 5-metil furfural tiyosemikarbazon ile reaksiyona sokarak iki seri yeni kompleksler elde etmişlerdir. $[M(M_5FTSC)_2X_2]$, $[M(M_5FTSC)X_2]$ Ligand ve kompleksleri spektroskopik çalışmalarla (IR, 1H -NMR ve elektronik spektrum) karakterize etmişlerdir. Serbest ligandın ve $[CuCl_2(M_5FTSC)]$ kompleksinin kristal yapısını X-ray difraksiyon yöntemiyle belirlemişlerdir. Atomlar arasındaki açılara bakarak, kompleks için tetrahedral ve kare düzlem konfigürasyonların arasındaki bir yapı önermişlerdir. Bunun dışında, 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 [91].



Şekil 2.11. 5-Metil Furaldehit Tiyosemikarbazon

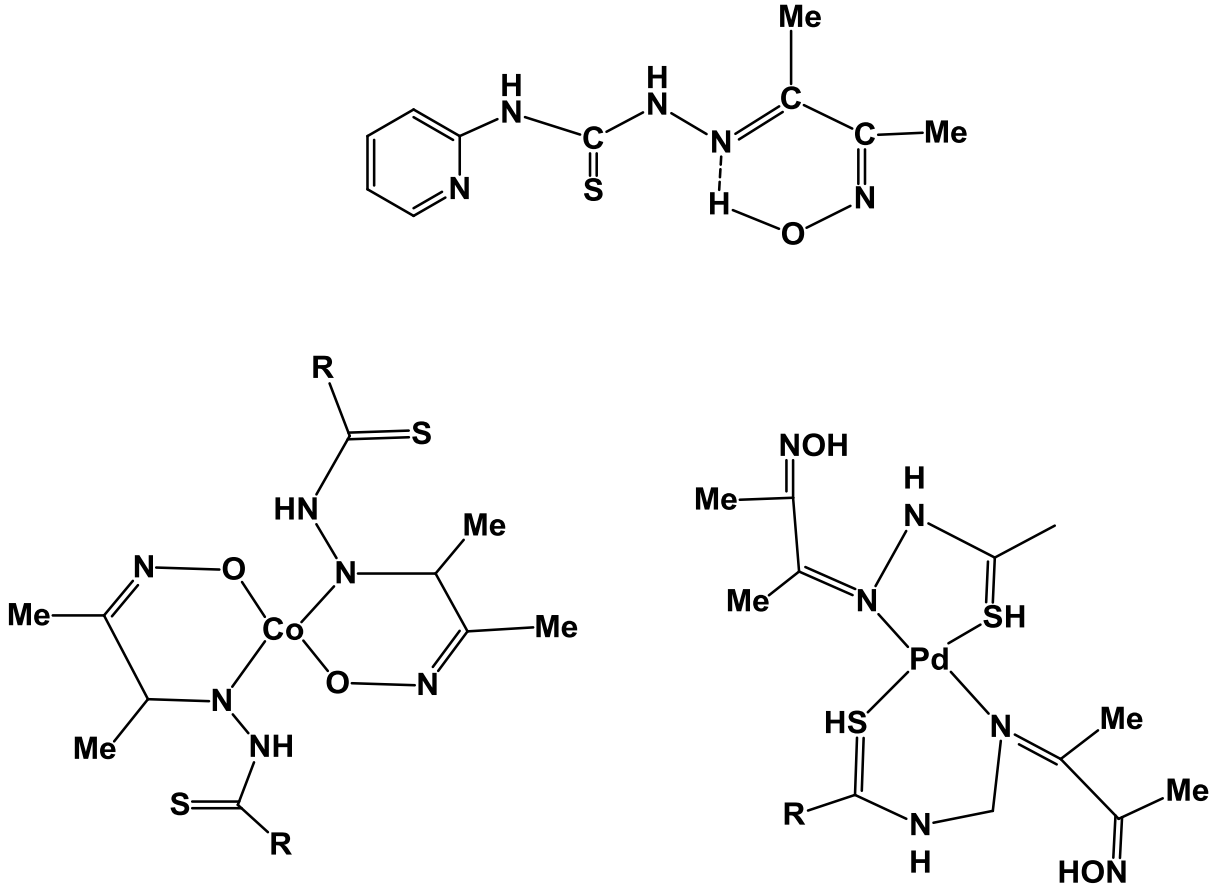
Malonil bis(tiyosemikarbazit), H₄MBT ligandı ve VO²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ ve Pt⁴⁺ kompleksleri Nashwa ve ark. Tarafından sentezlenmiştir [86]. Oluşan ligand ve komplekslerin karakterizasyonu element analiz, magnetik süsebtibilite, UV-vis., IR (Cu²⁺ ve VO²⁺ için e.s.r), (Co²⁺, Ni²⁺ için termal ve voltametrik ölçüm) yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Ligand VO²⁺, Co²⁺ ve Cu²⁺ metallerine dörtlü koordine olurken, Pt⁴⁺ kompleksi beşli ve [Cd₂(HMBT)(OC₂H₅)(C₂H₅OH)]H₂O ve [Ni₂(H₃MBT)(OAc)₃(C₂H₅OH)] ise altılı koordine olmuştur. Kompleks oluşurken enol/tiyol formları pH metrik yöntemle tespit edilmiştir. H₄MBT ligandının pK değerleri (10.70, 8.50 ve 8.15) CSNH'dan bir, CONH' dan ise iki basamakta protonların ayrıldığını göstermektedir. Cu²⁺ kompleksinin kararlılık sabiti VO²⁺ ya göre daha yüksek bulunmuştur. Termal bozunma basamakları incelenerek termal kararlılıkları belirlenmiştir.



Şekil 2.12. H₂MBT ve H₃MBT ligandlarının VO²⁺ ve Ni²⁺ kompleksleri

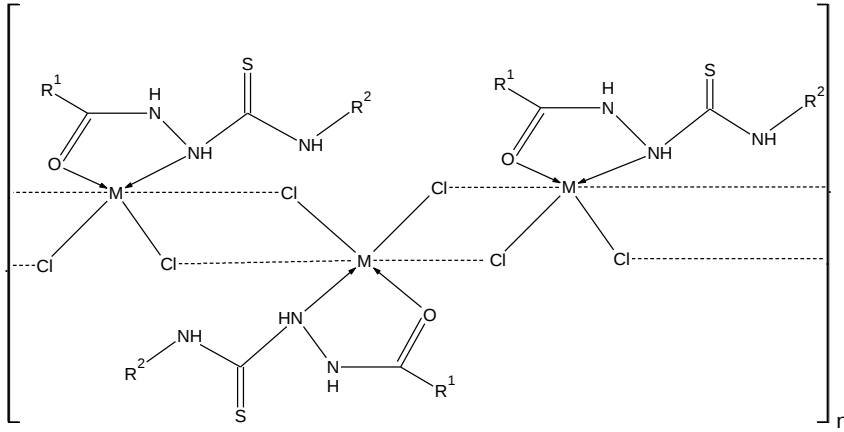
4-(2-Piridil)-1-(diasetilmonoksim)-3-tiyosemikarbazidli Bazı Geçiş Metali Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik ve Manyetik Özellikleri konusunda çalışma yapan El-Ayaan ve arkadaşları 4-(2-Piridil)-1-(diasetilmonoksim)-3-tiyosemikarbazonun (H₂DMPT) Cr(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pd(II) ve dioksouranyum (VI)(UO₂)⁺² Komplekslerini sentezlemişler ve element analiz, molar

iletkenlik, spektral (IR, NMR) ve manyetik moment ölçümleriyle karakterize etmişlerdir. IR spektral verileri ligandın, bi, tri ve/veya tetradentat 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 bir yapı önerilirken, $[\text{Cr}(\text{HDMPT})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{DMPT})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{DMPT})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$ ve $[\text{Ni}(\text{HDMPT})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2]$ Kompleksleri için oktahedral bir yapı önerilmiştir [92].



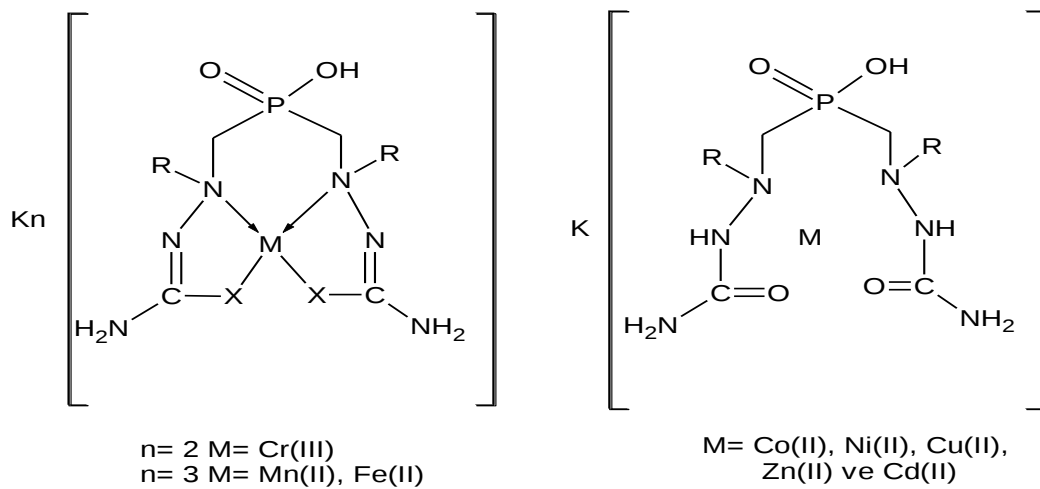
Şekil 2.13. 4-(2-Piridil)-1-(diasetilmonoksim)-3-tiyosemikarbazid yapısı ve Co/Pd Kompleksleri

Shashidhar ve Arkadaşları yapmış olduğu çalışmada Naftofuran-2-karboksihidrazit ve p-klorofenilizotiyosiyanat, p-bromfenilizotiyosiyanat ile reaksiyonu sonucu elde edilen tiyosemikarbazit ligandının Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) metalleriyle MLCl_2 yapısında kompleksleri elde edilmiştir [87]. Tiyosemikarbazit ligandı metale karbonil grubunu oksijen atomundan ve hidrazit grubunun azot atomundan koordine olmuştur. Elde edilen ligand ve komplekslerin antibakteriyel ve antifungal özellikleri incelenmiştir. Ligand, komplekslere kıyasla daha iyi bir aktivite göstermiştir.



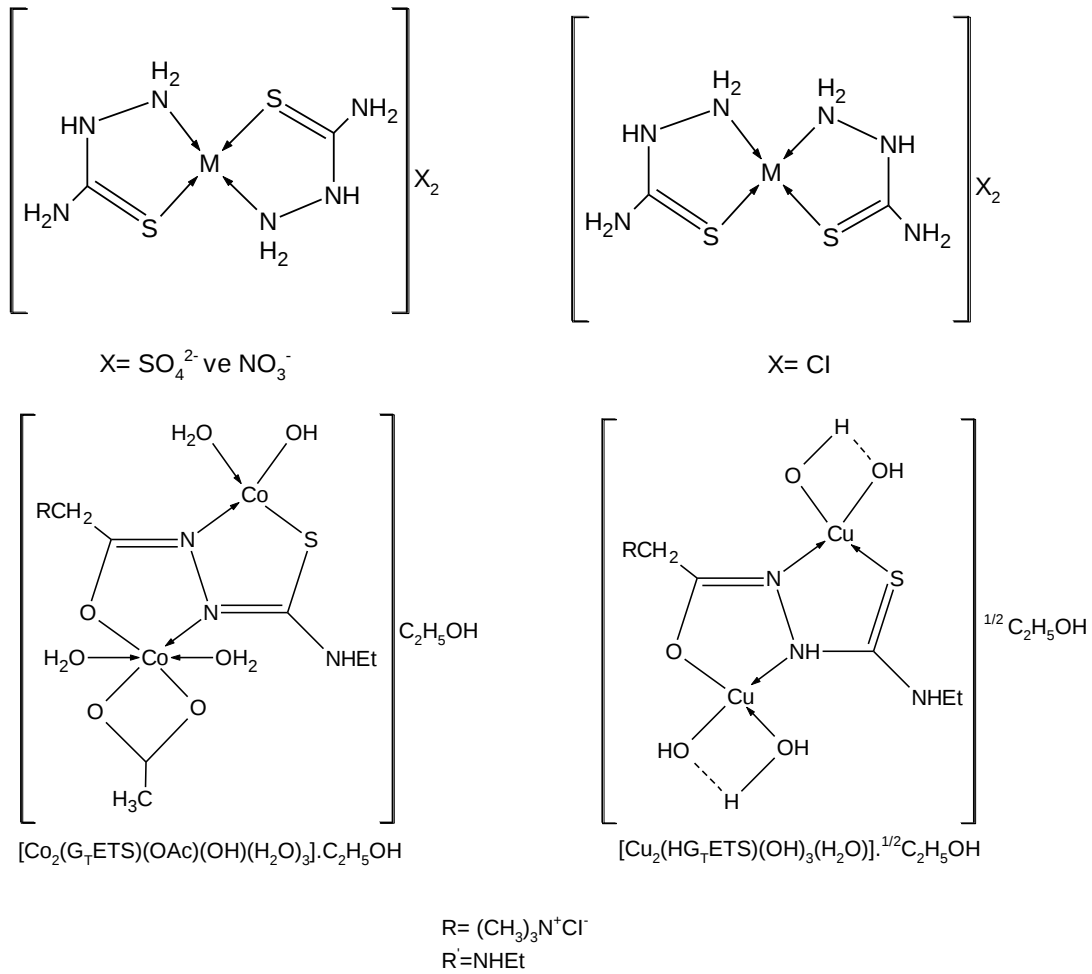
Şekil 2.14. p-Klorofenilizotiyosiyanat ligandının metal kompleksi

Ahlan Jamil ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada ise yeni bir Mannich bazı olan bis(tiyosemikarbazit metil) fosfinik asit H_3L^1 ve bis(fenilsemikarbazit metil) fosfinik asit H_3L^2 ligandlarını sırasıyla fosfinik asit ve formaldehitin tiyosemikarbazitle ve 1-fenilsemikarbazitle reaksiyonu sonucu elde etmişlerdir [88]. Komplekslerin genel formülleri $K_2[Cr^{III}(L^n)Cl_2]$, $K_2[Fe^{II}(L^1)Cl_2]$, $K_3[Mn^{II}(L^2)Cl_2]$ ve $K[M(L^n)]$ ($M=Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Cr(III)$ ve $Cd(II)$] şeklindedir. Komplekslerin yapıları ve bağlanma Şekilleri, Element analiz, magnetik süssebtilite, UV-vis., IR, NMR, kütle spektroskopisi ve iletkenlik yöntemiyle analiz edilmiştir. Çalışmalar sonucunda $Cr(III)$, $Fe(II)$ ve $Mn(II)$ kompleksleri oktahedral, $Co(II)$, $Ni(II)$ ve $Cu(II)$ kompleksleri kare düzlem, $Zn(II)$ ve $Cd(II)$ kompleksleri ise kare düzlem yapıda olduğu tespit edilmiştir.



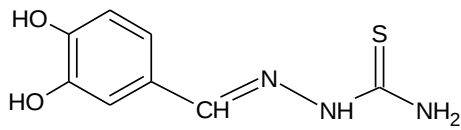
Şekil 2.15. bis(tiyosemikarbazit metil) fosfinik asit H_3L^1 ve bis(fenilsemikarbazit metil) fosfinik asit H_3L^2 ligandlarının metal kompleksleri

Chandra ve arkadaşları tarafından genel formülleri $[ML_2]X_2$ şeklinde olan tiyosemikarbazit ligandının Zn(II) ve Hg(II) metalleriyle kompleksleri sentezlenmiştir. Zn(II) ve Hg(II) metallerinin klor, sülfat ve nitrat tuzları kompleks eldesinde kullanılmıştır. Elde edilen komplekslerin analizleri element analiz, molar iletkenlik, IR ve kütle spektroskopisi ile incelenmiştir. IR spektrumlarına göre metallerin liganda –S ve uç kısımdaki –N atomu ile bağlanmaya katıldığı belirlenmiştir. Spektral veri sonuçlarına göre Zn(II) ve Hg(II) komplekslerinin her ikisi içinde tetrahedral geometri gözlenmiştir. Kullanılan Zn(II) ve Hg(II)’nin klor tuzu olduğunda kompleksin *trans* izomeri, nitrat ve sülfat tuzunda ise *cis* geometrik izomerinde olduğu belirlenmiştir. Elde edilen komplekslerin antibakteriyel özellikleri farklı türdeki bakterilere karşı incelenmiştir. Ligand antibakteriyel özellik göstermezken, Zn(II) ve Hg(II) komplekslerinin her ikisinde antibakteriyel ve antifungal özellik göstermişlerdir [89].



Şekil 2.16. $[ML_2]X_2$ ligandının Co ve Cu kompleksleri

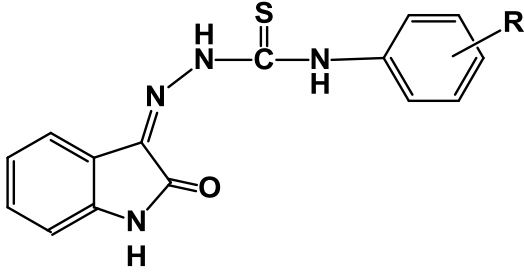
El-Asmy ve arkadaşları 1-(3,4-Dihidroksibenziliden)tiyosemikarbazit (H_3BTS) ve ligandın AsO_2^+ , SbO^+ , VO^{2+} , $Cr(III)$, $Fe(III)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Co(II)$, $Zn(II)$ ve $Bi(III)$ iyonlarıyla metal kompleksleri sentezlenmiştir. Karakterizasyonları ise element analiz, magnetik süssebtibilite, IR, ESR, UV-vis. ve termal analiz teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ligand ve komplekslerin moleküler parametreleri hesaplanmıştır. H_3BTS ligandı için protonasyon sabitleri 10.45, 9.45 ve 8.35 değerleri elde edilirken, komplekslerde ise kararlılık sabitleri incelenerek $H_3BTS-Fe(III)$ kompleksi için en yüksek, $H_3BTS-Cr(III)$ kompleksi için ise kararlılık sabiti en düşük bulunmuştur. Ligand $Fe(III)$, $Ni(II)$ ve SbO^+ için üçlü, VO^{2+} , AsO_2^+ , $Cr(III)$, $Co(II)$, $Cu(II)$ ve $Bi(II)$ için ikili, $Zn(II)$ için ise tekli koordinasyon gerçekleşmiştir. $[Cr_2(LH)(OAc)_2(OH)_2(H_2O)]$ ve $[Co(LH)(H_2O)_2]$ kompleksleri için ligand kararlılık sabitleri hesaplandığında tetrahedral kompleksler için verilen aralıkta bulunmuştur. $Cu(II)$ ve VO^{2+} komplekslerinin ESR spektrumları incelendiğinde ise komplekslerin iki metal merkezli olduğu belirlenmiştir. Ligandın kararlılık sabitleri sırasıyla 10.38, 9.40 ve 8.35 şeklindedir. İlk iki değer OH protonlarına ait iken, üçüncü sabit değer (NHCS) protonuna aittir. Komplekslerin kararlılık sabitleri hesaplandığında ise $H_3BTS-Fe(II) > H_3BTS-Cu > H_3BTS-VO^{2+} > H_3BTS-Zn(II) > H_3BTS-Co(II) > H_3BTS-Ni(II)$ sıralamasında elde edilmiştir. Ligand ve komplekslerin ökaryotik DNA bozunmaları incelendiğinde ise krom, kobalt ve Vanadyum komplekslerinin aktivitesi yüksek iken, antibakteriyel aktivite açısından çinko ve bakır kompleksinin aktivitesi yüksek bulunmuştur [90].



Şekil 2.17. 1-(3,4-Dihidroksibenziliden) tiyosemikarbazit (H_3BTS) yapısı

İsatin Tiyosemikarbazonlu Lantan(III) ve Praseodinyum(III) Kompleksleri üzerinde çalışan Rai ve arkadaşları [93], isatin ile 4-fenil tiyosemikarbazit, 4-(4-klorofenil) tiyosemikarbazit, 4-(2-nitrofenil)tiyosemikarbazit, 4-(2-bromofenil)tiyosemikarbazit ve 4-(2-metilfenil) tiyosemikarbazitin kondenzasyonundan türeyen $Na[Ln(L)_2H_2O]$ ($Ln=La(III)$ veya $Pr(III)$, LH_2 =Tiyosemikarbazon) genel formülüne sahip on tane yeni $La(III)$ ve $Pr(III)$ komplekslerini $NaOH$ varlığında CH_3OH içinde sentezlemişlerdir. Komplekslerin oluşumunu doğrulamak için, komplekslerin XRD spektrumlarını gözlemişlerdir. Ayrıca,

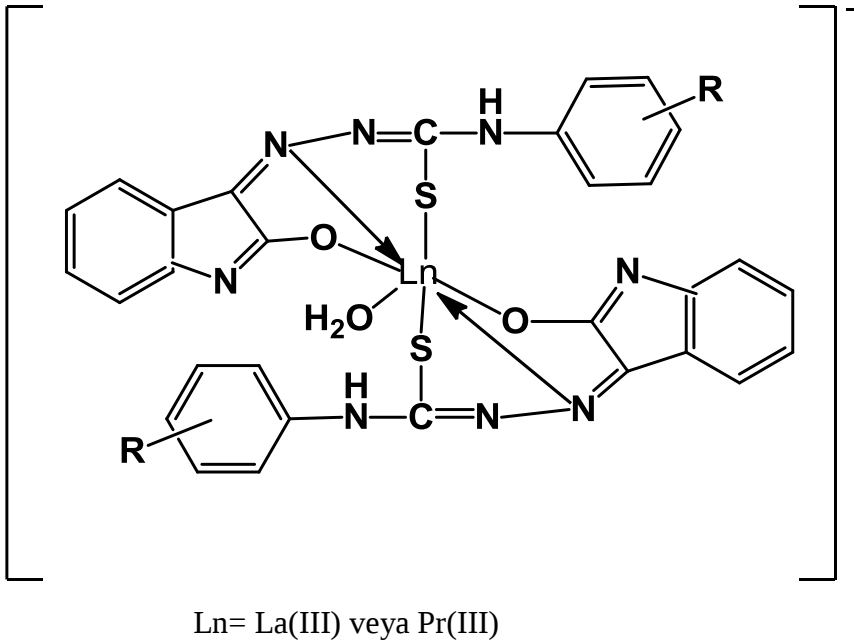
Kompleksleri element Analiz, molar iletkenlik, elektronik absorpsiyon ve floresans, IR, uzak infrared, ^1H ve ^{13}C -NMR Spektral çalışmalarıyla karakterize etmişlerdir. Komplekslerin termal çalışmalarını TG, DTG, DTA Tekniklerini kullanarak 25-800 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında gerçekleştirmişlerdir.



R: H,4-Cl,2-Br,2- NO_2 ,2- CH_3

Şekil 2.18. İsatın Tiyosemikarbazon yapısı

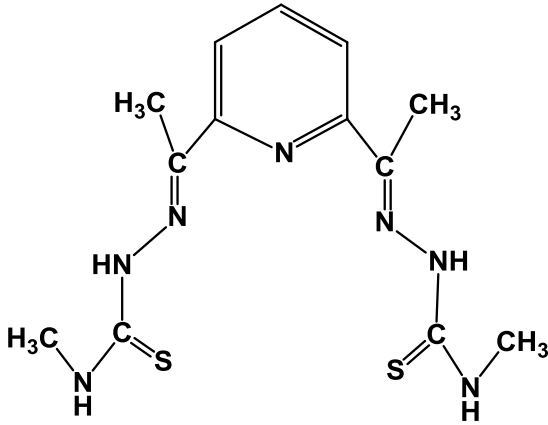
Element analiz, elektriksel iletkenlik ölçümleri ve spektral veriler doğrultusunda, $\text{Na}[\text{Ln}(\text{L})_2\text{H}_2\text{O}]$ Kompleksleri için aşağıdaki yapı önerilmiştir.



Şekil 2.19. $\text{Na}[\text{Ln}(\text{L})_2\text{H}_2\text{O}]$ Kompleksinin yapısı

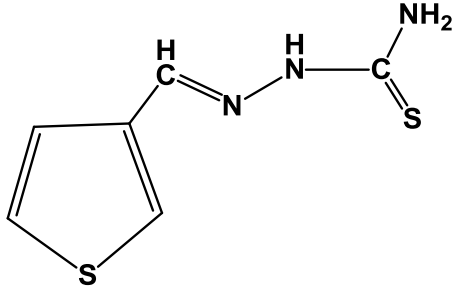
Bir Pentadentant Tiyosemikarbazon ligandından türeyen ilk nötral Sn(II) Kompleksini elde eden Bermejo ve arkadaşları [95] , Bis-(4-N-metiltiyosemikarbazon)-2,6-

diasetilpridin ($H_4DAPTsz-Me$) ligandının asetonitril süspansiyonunun varlığında bir kalay levhasının elektrokimyasal oksidasyonu ile $[Sn(H_2DAPTsz-Me(H_2O)_2)]$ (**1**) Kompleksini elde etmişlerdir. (**1**) kompleksinin metanol/aseton solüsyonu içinde tekrar kristallendirilmesiyle $[Sn(H_2DAPTsz-Me)(CH_3OH)_2].CH_3OH$ (**2**) Nin sarı kristallerini elde etmişlerdir. Elde edilen bilgiye göre, **2** nolu kompleks, pentadentant tiyosemikarbazon Schiff baz ligandından türeyen ilk nötral Sn(II) Kompleksidir. Bu kompleks, Sn(II) Atomunun $(H_2DAPTsz-Me)^{-2}$ protonlanmış ligandın N_3S_2 donör atomları tarafından çevrelendiği, bozulmuş bir pentagonal bipramit geometrisini sergilemektedir. Bu Bileşik, molekül içi hidrojen bağları vasıtasıyla bir 3D ağı içerisinde düzenlenmiştir.



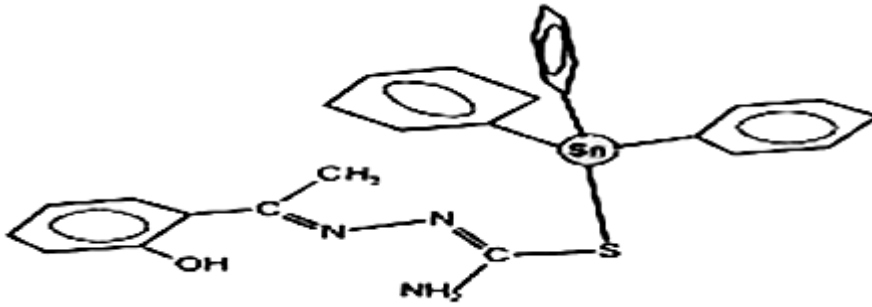
Şekil 2.20. Bis-(4-N-metiltiyosemikarbazon)-2,6-diasetilpridin ($H_4DAPTsz-Me$) ligandının yapısı

3-Tiyofen aldehit tiyosemikarbazon (3TTSCH) ile Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinin sentezi, kristal yapısı, karakterizasyonu ve biyolojik aktiflikleri çalışmasını gerçekleştiren Alomar ve arkadaşları [96], 3-tiyofen aldehit tiyosemikarbazon ile Zn(II) Klorür, Cd(II) Klorür ve bromürün reaksiyonu sonucunda, bir seri yeni kompleksler elde etmişlerdir. Bu bileşikler, IR, 1H -NMR ve UV spektral çalışmalarıyla karakterize etmişlerdir. $[ZnCl_2(3TTSCH)_2]$ ve $[CdBr_2(3TTSCH)_2]$ bileşiklerinin kristal yapısını X-ray difraksiyon metotlarıyla belirlemişlerdir. $[ZnCl_2(3TTSCH)_2]$ ve $[CdBr_2(3TTSCH)_2]$ komplekslerinde merkez iyonun, kükürt vasıtasıyla koordine olduğunu ve $[CdCl_2(3TTSCH)]$ ve $[CdBr_2(3TTSCH)_2]$ komplekslerinde merkez atomun tiyosemikarbazonun azometin azot atomunun yanı sıra, kükürt atomu vasıtasıyla koordine olduğunu saptamışlardır. Bunun yanında, ligand ve komplekslerin fungistatik ve bakteriyostatik aktifliklerini değerlendirmişlerdir. Kadmiyum(II) komplekslerinin en çok dikkate değer aktiflik sergilediğini belirlemişlerdir.



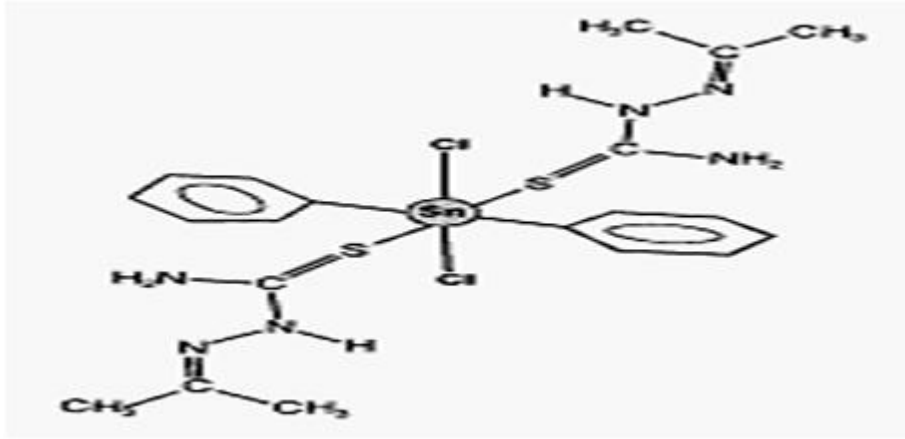
Şekil 2.21. 3-Tiyyofen aldehyt tiyosemikarbazon (3TTSCH) ligandının yapısı

Bir diğery çalışmada REN P. ve arkadaşları tarafından etanolde bire-bir oranında tiyosemikarbazon ve trifenil kalay çözeltisinin yavaş evaporasyonu ile $[\text{SnPh}_3(\text{HMeSTSC})](\text{HMeSTSC}:(2\text{-Hidroksiasstofenontiyosemikarbazon}))$ bileşiğı sentez etmişlerdir [118]. Tiyosemikarbazonato kısmı düzlem yapısından biraz sapmasına rağmen, kükürt atomu ile koordine olmuş ve *E* - konfigürasyonunu korumuştur (Şekil 2.22).



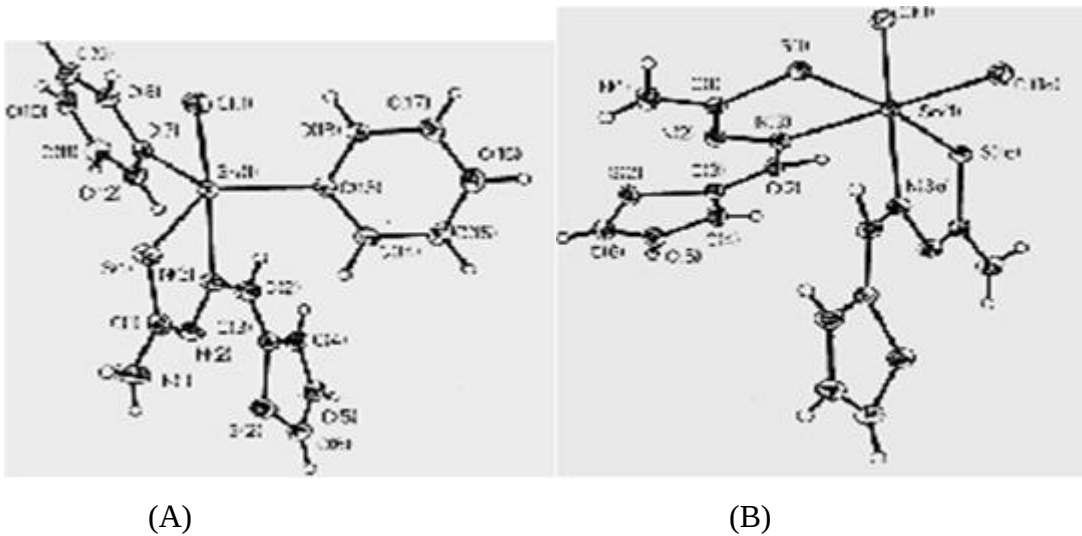
Şekil 2.22. Tiyosemikarbazonun S koordinasyonu, $[\text{SnPh}_3(\text{HMeSTSC})]$

Etanol'de SnPh_2Cl_2 çözeltisinin, etanol-aseton karışımında tiyosemikarbazit çözeltisiyle reaksiyonu sonucu $[\text{SnPh}_2\text{Cl}_2(\text{HATSC})_2]$ bileşiğı oluşmuştur [117]. HATSC (asetontiyosemikarbazon) , tiyosemikarbazit ve asetondan türemiştir. Biyolojik aktiviteye sahip bu bileşikte beklendiğı gibi ligand serbest haldeki *E*-konfigürasyonunu korumuş ve kalaya sadece kükürt atomu ile koordine olarak monodentat olarak davranmıştır. (Şekil 2.23). Kompleksin C-S bağı serbest haldeki ligand ile karşılaştırıldığında daha uzundur. Kalay kompleksinin geometrisi bozulmuş trans oktahedron şeklindedir.



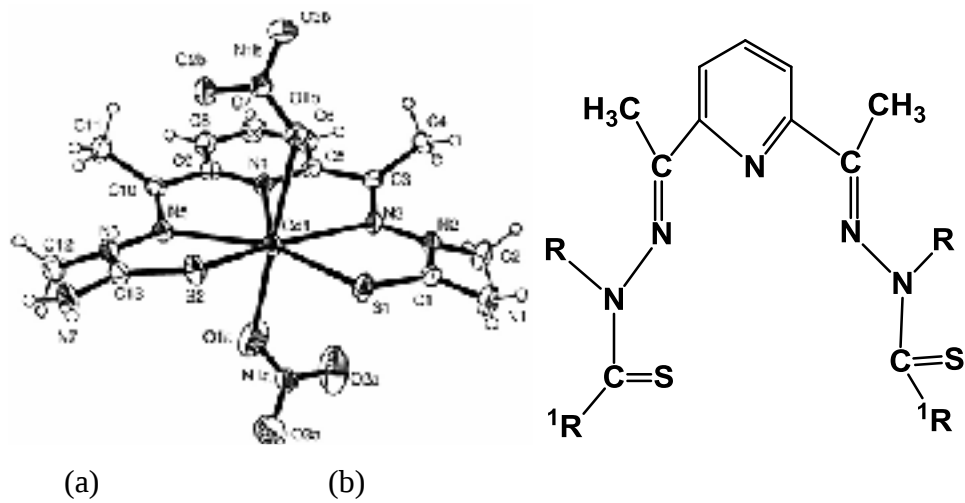
Şekil 2.23. Tiyosemikarbazonun S koordinasyonu, $[\text{SnPh}_2\text{Cl}_2(\text{HATSC})_2]$

TEOH S.G. ve arkadaşları, Tiyofen-2-karboksialdehitin, tiyosemikarbazon ile kondenzasyonundan elde edilen tiyofen-2-karboksialdehit tiyosemikarbazonun, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$ (tctsch), SnPh_2Cl_2 ve SnPhCl_3 ile 1:1 ve 1:2 (kalay:ligand) oranlarında reaksiyonu sonucunda sırasıyla, SnCl_2 (tctsc) (Şekil 2.24.a) ve SnPh_2Cl (tctsc) (Şekil 2.24.b) kompleksleri elde edilmiştir. Kristal yapı tayini çalışmalarından her iki ligandın da deprotonize olduğu, anyonik bidentat ligand olarak davrandığı ve kalay atomuna azometin azotu ve tiyol kükürt atomları ile koordine olduğu tespit edilmiştir. $\text{SnPh}_2\text{Cl}(\text{tctsc})$ bozulmuş trigonalbipramit, $\text{SnCl}_2(\text{tctsc})$ ise bozulmuş oktahedron yapıdadır. Bu çalışmada her iki kalay kompleksinin ve tctsch ligandının fungitoksisite ve sitotoksisite aktiviteleri araştırılmış ve $\text{SnPh}_2\text{Cl}(\text{tctsc})$ bileşiğinin diğerlerine göre daha aktif biyolojik özellik gösterdiği tespit edilmiştir [119].



Şekil 2.24. Tiyosemikarbazonun NS koordinasyonu A) $\text{SnPh}_2\text{Cl}(\text{tctsc})$ B) $\text{SnCl}_2(\text{tctsc})$

Literatürde pentadentat tiyosemikarbazon ligandları ile yapılan çalışmalar az sayıdadır. Bu çalışmada Ali M.A. ve arkadaşları; 2,6-diasetilpiridin (0,01 mol) kaynayan metanolde çözülmüştür ve metanoldeki N₂-metiltiyosemikarbazit (0,02 mol) bu çözeltiye ilave edilmiştir. İki damla glacial asetik asit ilave edilerek üç saat geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Böylece dap-2NMetsc(2,6-diasetilpiridin-bis(N₂-metiltiyosemikarbazon) şeklinde gösterilen yeni pentadentat tiyosemikarbazon ligandı elde edilmiştir (Şekil 2.61.b). Metanolde çözülmüş Zn(II) ve Cd(II) metal tuzlarının, metanol-diklorometan karışımındaki ligand çözeltisiyle bir saat geri soğutucu altında kaynatılmasıyla [M(dap-2NMetsc)(NO₃)₂] (M = Zn²⁺, Cd²⁺) şeklinde tanımlanan N₃S₂ koordinasyon çevresine sahip kristalin metal kompleksleri elde edilmiştir (Şekil 2.61.a). Serbest halde ligandın X-ışınları kırınımı çalışmalarından, katı haldeki ligandın, azometin azot atomlarına trans tiyonil kükürt atomu ve piridin azot atomları ile azometin bağına göre *E* izomerine sahip olduğu görülmüştür. Cd(II) kompleksi ile yapılan kristal çözümleme çalışmaları ise koordinasyonun azometin azot atomu, piridin azot atomu ve iki tiyonil kükürt atomları ile sağlandığını göstermiştir. İki adet nitrat molekülünün ise aksiyal pozisyonda monodentat olarak koordinasyona girmesiyle bozulmuş pentagonal-bipiramid yapı tamamlanmıştır. Ligandların infrared spektrumlarında 1646 cm⁻¹, 1072 cm⁻¹, 894 cm⁻¹ frekanslarında gözlenen bandlar sırasıyla $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{N}-\text{N})$ ve $\nu(\text{C}=\text{S})$ titreşimlerine atfedilmiştir. $\nu(\text{C}=\text{N})$ ve $\nu(\text{C}=\text{S})$ titreşim bandlarının komplekslerin spektrumunda daha düşük frekans değerlerine kayması ligandın metal atomuna azometin ve tiyonil kükürt atomları ile bağlandığını göstermektedir [120].



Şekil 2.25. a) Tiyosemikarbazonun SNNNS koordinasyonu, b) dap-2Nmetasc , [Cd(dap-2NMetsc)(NO₃)₂]

2.5. Analiz Yöntemleri

Koordinasyon bileşiklerinin analiz ve karakterizasyonu yapılırken kullanılan bazı 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 enstrümantal metotlar bulunmaktadır.

2.5.2.İnfrared Spektroskopisi

IR ışınları, elektromanyetik spektrumun görünür alanından daha uzun dalga boyludur. Genel olarak radyasyon moleküller tarafından absorplanarak çeşitli moleküler vibrasyon (titreşim) veya rotasyon (dönme) enerjilerine dönüştürülür. Bundan yararlanılarak maddenin IR spektrumu alınır ve karakterize edilmesinde kullanılır. Bantların şiddeti geçirgenlik (T) veya absorpsiyon (A) olarak ifade edilir. CO₂ spektrumunda moleküldeki asimetrik gerilmeden kaynaklanan 2400 cm⁻¹ dalga sayısında bir piki gözlenir. H₂O için iki pik vardır. Çift ışınlı bir IR spektrofotometresinde ışık kaynağı, örnek yerleştirme kısmı, fotometre, monokromatör ve dedektör ana kısımları bulunur.

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

2.5.3. Magnetik Süsseptibilite Ölçümleri

Koordinasyon bileşiklerinin manyetik özellikleri önemli olup ikileşmemiş elektron sayısına bağlı olduğu kabul edilir. Paramanyetik olanlar manyetik alan tarafından çekilirler. İkileşmemiş elektron ihtiva etmeyen diyamanyetik kompleksler ise hafifçe itilirler. Uygulanan alan ile maddedeki elektronların etkileşmesi diyamanyetizmi oluşturur. Bir tek elektron bile ikileşmemiş olsa paramanyetik süsseptibilitesi etkili olur. Özellikle tranzisyon elementlerinin birinci serisi ile oluşan komplekslerde manyetik alan ile etkileşme derecesi esas alınarak ikileşmemiş elektronların sayısı tayin edilebilir. Bir kompleksin içerdiği

ikileşmemiş elektronların sayısının bilinmesi karakterizasyona önemli ölçüde yardımcı olur. Örneğin bir komplekste bakır atomu 0 veya 1 ikileşmemiş elektron içerebilir. Birinci durumda bakır +1 ikincisinde +2 değerlikli olmalıdır. 4 koordineli Ni(II) kompleksleri tetrahedral veya kare düzlem geometri de bulunabilir. Tetrahedral yapıda iki ikileşmemiş elektron bulunurken diğerinde yoktur.

Dışarıdan uygulanan bir manyetik alan etkisinde bulunan maddedeki manyetik alan (B) aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$B = H_0 + 4 \pi I$$

H_0 uygulanan alan, I maddenin manyetikleşme şiddeti (indüklenmiş manyetik moment). I/H_0 oranı uygulanan alan ile etkileşen maddenin süsseptibilite ölçümü olarak alınır ve hacim süsseptibilite denir (K). Bu da yoğunluk ile bölünüp spesifik süsseptibiliteye (x) çevrilebilir. Molekül ağırlığı ile de çarpılırsa molar süsseptibilite elde edilir.

$$X = K / d$$

$$X_M = X M$$

Molar süsseptibilite, kompleksin paramanyetik (X_M') elektronları ile metal (X_{M1}), ligand (X_{M2}) ve iyonların (X_{M3}) diyamanyetik elektronlarından kaynaklanır.

$$X_M = X_M' + X_{M1} + X_{M2} + X_{M3}$$

Böylece ikileşmemiş elektronlarla ilgili manyetik süsseptibilitenin (X_M') tayininde X_M diğer grupların diyamanyetiklikleri için düzeltilmesi gerekir. Bohr magneton olarak etkili manyetik moment (μ_{eff}) aşağıdaki bağıntı ile hesaplanır. Bileşikler genellikle Curie kanununa uyarlar.

$$X_M' = C / T$$

$$\mu_{eff} = 2,83 (X_M' T)^{1/2}$$

Bileşik bu kanun yerine Curie-Weiss kanununa uyabilir.

$$X_M' = C / (T + \theta)$$

$$\mu_{eff} = 2,83 [X_M' (T + \theta)]^{1/2}$$

C ve θ sırasıyla Curie ve Weiss sabitleridir. Orbital açısal momentumunun etkisi ihmal edilirse elektronların spin açısal momentumunun X_M' 'ı belirlediği kabul edilebilir. Bu durumda çiftleşmemiş elektron sayısı (n) kolayca hesaplanabilir.

$$\mu_{\text{eff}} = [n(n + 2)]^{1/2}$$

Manyetik süsseptibilitenin deneysel olarak tayini için geliştirilen bazı metotlar bulunmaktadır. Gouy metodu bunlardan birisidir. Manyetik alan uygulandığında maddenin ağırlığında meydana gelen değişimin bir düzenek ile tespit edilmesi basitçe yöntemin prensibidir.

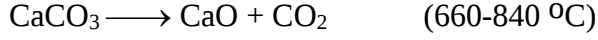
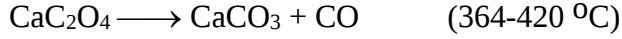
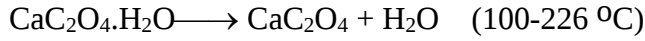
2.5.4. Ultraviyole Spektroskopisi

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.

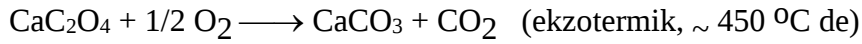
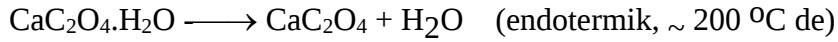
2.5.5. Termal Analiz

Bu metotlar 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 yapılabilir.

Isıtılmakla yapıda meydana gelen ağırlık değişimleri ve ısı alış verişi birçok anorganik bileşiği karakterize etmeye yardımcı olur. Örneğin $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'nun ısıtılması ile elde edilen termogramda aşağıdaki dönüşümler ile ilgili ağırlık azalmaları kalitatif ve kantitatif olarak gözlenebilir.



DTA eğrilerinde ise çeşitli sıcaklıklarda oluşan endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar ve bunlarla ilgili enerji değişimleri gözlenebilir. Oksijenli ortamda $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ısıtılırsa aşağıdaki reaksiyonların gerçekleştiği DTA eğrilerinden anlaşılmaktadır.



2.5.6. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

NMR da IR veya UV spektroskopisi gibi absorpsiyon spektroskopisinin diğer bir türüdür. Bütün atom çekirdekleri bir yüke sahiptir. Bazı çekirdeklerde bu yükün eksenine 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 spini 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.

2.5.7. Kütle Spektroskopisi

Kütle (Mass) 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 (costech ECS 4010) Dicle Ü. Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi Diyarbakır, (Leco CHNS-932) İnönü Ü. Bilim ve Teknoloji Merkez Araştırma Laboratuvarı Malatya.
- ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Spektrometresi (a Bruker GmbH DPX-300 MHz FT), F.Ü. Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü.
- Kütle Spektromu (LC/MS Shimadzu 8040), Dicle Ü. Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi Diyarbakır, (Agilent 1100 series LC/MSD) İnönü Ü. Bilim ve Teknoloji Merkez Araştırma Laboratuvarı Malatya.
- Magnetik Süsseptibilite Cihazı (Sherwood Scientific Magnetic Succetibility Balance MK1), F.Ü. Fen Fak. Kimya Bölümü.
- Termogravimetrik Analiz Cihazı (Shimadzu TA-60 WS), 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, büretler ve saat camları.
- Su trompu
- 100 ve 360 °C'lik termometreler
- Desikatör
- Isıtma için; yağ banyosu, manyetik ısıtıcı ve karıştırıcılar
- Soğutucu olarak; buz banyosu
- Elektronik terazi (Gec Avery)
- pH kagıdı.
- Azot gazı (Habaş, % 99 saflıkta)

3.1.2. Kullanılan Kimyasallar

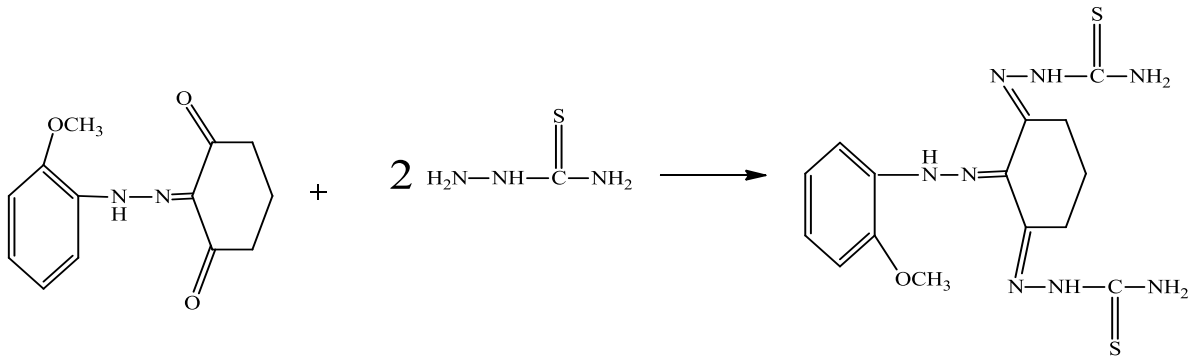
Giriş maddesi olarak kullanılan keton bileşikleri Hitit Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde görev yapan Doç.Dr.Naki ÇOLAK tarafından sentezlenmiştir.

Tiyosemikarbazit Alfa Aesar firmasından, metal tuzları BiCl₃, SnCl₂.2H₂O, HgCl₂ (merck) ve Cd(NO₃)₂.4H₂O, Pb(NO₃)₂, Merck firmasından sağlanmıştır. Kullanılan çözücüler; Etil Alkol (Alfa Aesar), THF, DMSO (Merck), H₂SO₄ %98 (Sigma-Aldrich), DMF (Fluka), Kloroform (Alfa Aesar), Aseton (Birpa), Metanol (Labkim) ek bir saflaştırılma yapılmadan kullanılmıştır.

3.2. Ligand ve Komplekslerin Sentezi

3.2.1. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L¹) Ligandının Sentezi

2 mmol (0,182 g) tiyosemikarbazit iki ağızlı 100 ml'lik reaksiyon balonuna alınıp 40 ml etil alkolde magnetik karıştırıcı üzerinde ısıtılıp çözüldü. Birinci ketondan 1 mmol (0,246 g) tartılıp 30 mL etil alkolde ısıtılıp çözüldü. Tiyosemikarbazit çözeltisine birinci keton çözeltisi eklendi. Bu karışım 30 dakika sonra pH=3-4 olarak ayarlamak için birkaç damla H₂SO₄ katılmış etil alkol çözeltisinden 1-2 damla ilave edildi. Bu eklemeden 10 dakika sonra çökelme başladı. Karışım 12 saat geri soğutucu altında reflaks işleminden sonra elde edilen ligand süzülüp etil alkolde birkaç kez yıkandı. E.N.: 259,18 °C, Verim: % 88 (0,345 g); (M_A : 392 g/mol) Renk: Kiremit rengi.



Şekil 3.1. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L¹) Ligandının Sentezi.

3.2.2. (2-(2-(2-metoksifenil)hydrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L¹) Ligandının Bi(III) Kompleksinin Sentezi

50 ml'lik iki ağızlı reaksiyon balonunun içerisine 0,0786 g (0,2 mmol) (2-(2-(2-methoxyphenyl)diazenyl)cyclohexane-1,3-diylidene)bis(hydrazinecarbothioamide) (L¹) Ligandı konulup, üzerine 5 mL DMF katılıp manyetik karıştırıcı üzerinde ısıtılıp karıştırılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.1262 g (0,4 mmol) BiCl₃'ün 10 mL DMF'deki çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım yaklaşık 12 saat 70-80 °C manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Oluşan koyu kahve renkli çözelti etanolde çöktürüldü. Elde edilen çökelti süzgeç kağıdıyla süzüldü, mutlak etil alkol ile birkaç kez yıkanarak 80 °C'de etüvde kurutuldu. Verim: % 36.28 (0,4 g); (M_A:1091 g/mol.) Renk : Koyu kahve rengi.

3.2.3. (2-(2-(2-metoksifenil)hydrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L¹) Ligandının Cd(II) Kompleksinin Sentezi

50 ml'lik iki ağızlı reaksiyon balonunun içerisine 0,0786 g (0,2 mmol) (2-(2-(2-methoxyphenyl)diazenyl)cyclohexane-1,3-diylidene)bis(hydrazinecarbothioamide) (L¹) Ligandı konulup 20 mL THF katılarak manyetik karıştırıcı üzerinde ısıtılıp karıştırılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.1732 g (0,4 mmol) Cd(NO₃)₂.4H₂O'un 10 mL Etil alkol'deki çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Karışımından hemen sonra çökeltme oldu. Bu karışım yaklaşık 12 saat 70-80 °C'de reflaks edildikten sonra döner buharlaştırıcıda fazla çözücüsü uzaklaştırıldı. Daha sonra oluşan kahve renkli karışım etanolde çöktürüldü. Elde edilen çökelti süzgeç kağıdıyla süzüldü, etil alkol ile birkaç kez yıkanarak 80 °C'de etüvde kurutuldu. Verim: % 32 (0,024 g); (M_A :741 g/mol) renk: Kahve rengi.

3.2.4. (2-(2-(2-metoksifenil)hydrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L¹) Ligandının Hg(II) Kompleksinin Sentezi

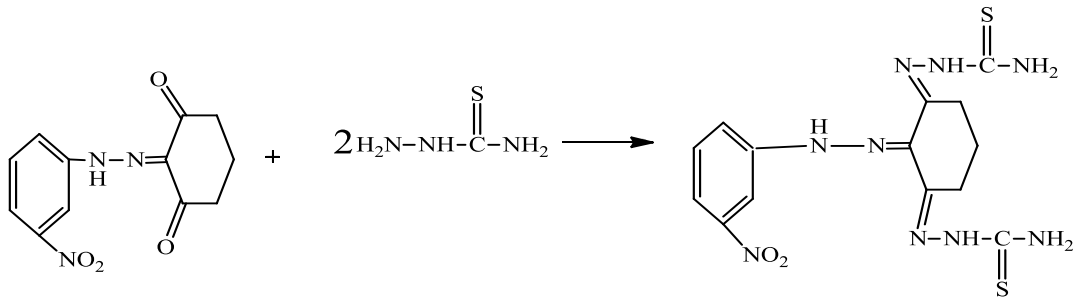
50 ml'lik iki ağızlı reaksiyon balonunun içerisine 0,0786 g (0,2 mmol) (2-(2-(2-methoxyphenyl)diazenyl)cyclohexane-1,3-diylidene)bis(hydrazinecarbothioamide) (L¹) Ligandı konulup 20 mL THF katılıp, manyetik karıştırıcı üzerinde ısıtılıp karıştırılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.1086 g (0,4 mmol) HgCl₂'nin 10 mL etanol'deki çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Karışım yaklaşık 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışımın döner buharlaştırıcıda fazla çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra Oluşan turuncu renkli karışım etanolde çöktürüldü. Elde edilen çökelti süzgeç kağıdıyla süzüldü, etil alkol ile birkaç kez yıkanarak 80 °C'de etüvde kurutuldu. Verim: % 48 (0,32 g); (M_A : 664 g/mol.) Renk: Koyu turuncu.

3.2.5. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L¹) ligandının Sn(II) Kompleksinin Sentezi

50 ml'lik iki ağızlı reaksiyon balonunun içerisine 0,0786 g (0,2 mmol) (2-(2-(2-methoxyphenyl)diazenyl)cyclohexane-1,3-diylidene)bis(hydrazinecarbothioamide) (L¹) Ligandı konulup 20 mL THF içinde manyetik karıştırıcı üzerinde ısıtılıp karıştırılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.0903 g (0,4 mmol) SnCl₂.2H₂O'nun 10 mL THF'deki çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım 70-80 °C'de yaklaşık 12 saat reflaks edildikten döner buharlaştırıcıda fazla çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra oluşan kahve renkli karışım etanolde çöktürüldü. Elde edilen çökelti süzgeç kağıdıyla süzüldü, etil alkol ile birkaç kez yıkanarak 80 °C'de etüvde kurutuldu. Verim: % 30 (0,2 g); (M_A : 655 g/mol), renk: Kahverengi.

3.2.6. (2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) Ligandının Sentezi

2 mmol (0,182 g) tiyosemikarbazit iki ağızlı 100 ml'lik reaksiyon balonuna alınarak 40 ml etil alkolde manyetik karıştırıcı üzerinde ısıtılıp çözüldü. İkinci ketondan 1 mmol (0,261 g), 30 mL etil alkolde ısıtılıp çözüldü. Tiyosemikarbazit çözeltisine ikinci keton çözeltisi eklenip 30 dakika geri soğutucu altında karıştırıldıktan sonra pH=3-4 olarak ayarlamak için birkaç damla H₂SO₄ damlatılmış etil alkolden 1-2 damla bu karışıma eklendi. Bu eklemekten 10 dakika sonra çökelmeye başlayan karışım geri soğutucu altında 12 saat reflaks işleminden sonra elde edilen ligand süzülüp etil alkol ile birkaç kez yıkandı. Süzüntü etüvde 50 °C'de kurutuldu. E.N.: 266,59 °C, Verim: % 87 (0,036 g); (M_A : 407 g/mol) renk: Açık sarı.



Şekil 3.2. (2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) Ligandının Sentezi.

3.2.7. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) Ligandının Cd(II) Kompleksinin Sentezi

50 mL'lik iki ağızlı reaksiyon balonun içersine 0.0812 g (0,2mmol) (2-(2-(3-nitrophenyl)diazenyl)cyclohexane-1,3-diylidene) bis(hydrazinecarbothioamide(L²) Ligandı 0,0816 g (0,2 mmol) konulup, magnetik karıştırıcı üzerinde 20 mL THF çözücüsünde ısıtılıp karıştırılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.1232 g (0,4 mmol) Cd(NO₃)₂.4H₂O nun 10 mL Etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Bu ilaveden sonra çökelme oluştu. Karışım 70-80 °C'de yaklaşık 12 saatlik bir reflaks süresi sonunda oluşan koyu kahve renkli karışım döner buharlaştırıcıda çözücüsü uzaklaştırılarak, kalan karışım etanolde çöktürüldü. Elde edilen ürün süzülüp etanolle birkaç kez yıkanarak 80 °C'de etüvde kurutuldu. Verim: % 46 (0,034 g); (M_A :747 g/mol.) Renk: Koyu kahve renkli.

3.2.8. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) Ligandının Hg(II) Kompleksinin Sentezi

(2-(2-(3-nitrophenyl)diazenyl)cyclohexane-1,3-diylidene) bis(hydrazinecarbothioamide (L²) Ligandı 0,0816 g (0,2 mmol) tartıldı. Bu karışım 50 mL'lik iki ağızlı bir reaksiyon balonunda yaklaşık 20 mL THF' de manyetik karıştırıcı üzerinde ısıtılıp çözüldü. Bu karışım üzerine 0.1086 g (0,4 mmol) HgCl₂'nin 10 mL THF'deki çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım 12 saat oda sıcaklığında reflaks halinde sürdürüldü. Elde edilen turuncu renkli çözeltinin döner buharlaştırıcıda fazla çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra etil alkol karışımında çöktürüldü. Elde edilen ürün süzülüp etil alkol ile birkaç kez yıkanarak yaklaşık 80 °C'de etüvde kurutuldu. Verim: % 39 (0,03 g); (M_A : 780 g/mol) Renk : Koyu turuncu.

3.2.9. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) Ligandının Pb(II) Kompleksinin Sentezi

2-(2-(3-nitrophenyl)diazenyl)cyclohexane-1,3-diylidene) bis(hydrazinecarbothioamide (L²) Ligandı 0,0816 g (0,2 mmol) alınarak, 50 mL'lik iki ağızlı bir reaksiyon balonunda yaklaşık 20 mL THF' de manyetik karıştırıcı üzerinde ısıtılıp çözüldü. Bu karışım

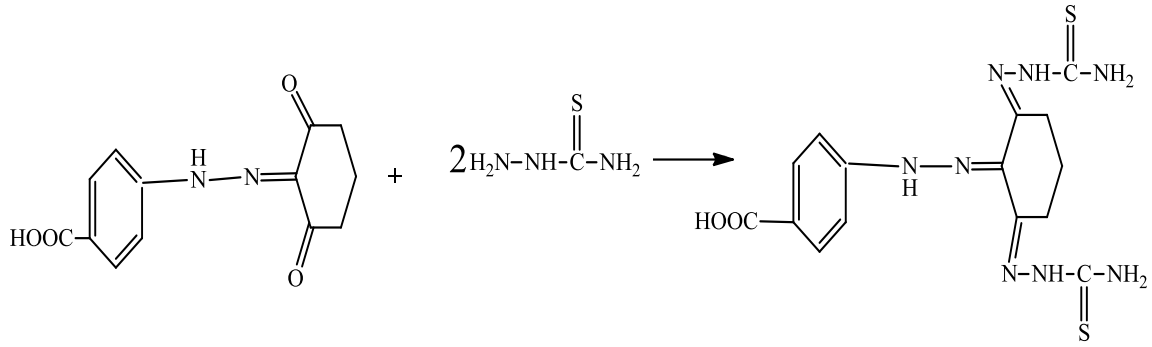
üzerine 0.1324 g (0,4 mmol) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 'nin 10 mL Etil alkol'deki çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım 70-80 °C'de 12 saat geri soğutucu altında riflax edildi. Elde edilen turuncu renkli karışım döner buharlaştırıcıda fazla çözücüsü uzaklaştırılarak etil alkol karışımında çöktürüldü. Elde edilen ürün süzülüp etil alkol ile birkaç kez yıkanarak yaklaşık 80 °C'de etüvde kurutuldu. Verim: % 33 (0,03 g); (M_A : 899 g/mol) Renk: Kirli turuncu.

3.2.10. (2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L^2) Ligandının Sn(II) Kompleksinin Sentezi

2-(2-(3-nitrophenyl)diazenyl)cyclohexane-1,3-diylidene) bis(hydrazinecarbothioamide (L^2) Ligandı 0,0816 g (0,2 mmol) alınıp, 50 mL'lik iki ağızlı bir reaksiyon balonuna yaklaşık 20 mL THF' de magnetik karıştırıcı üzerinde ısıtılıp çözüldü. Bu karışım üzerine 0.0903 g (0,4 mmol) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun 10 mL THF'deki çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım 70-80 °C'de 12 saat refluks edildi. Elde edilen kahve renkli çözeltinin döner buharlaştırıcıda fazla çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra etil alkol karışımında çöktürüldü. Elde edilen ürün süzülüp etil alkol ile birkaç kez yıkanarak yaklaşık 80°C'de etüvde kurutuldu. Verim: % 32 (0,036 g) ; (M_A : 1120 g/mol) Renk : Koyu kahve rengi.

3.2.11. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L^3) Ligandının Sentezi

2 mmol (0,182 g) tiyosemikarbazit iki ağızlı 100 ml'lik bir reaksiyon balonunda 40 ml etil alkolde magnetik karıştırıcı üzerinde ısıtılarak çözüldü. Üçüncü ketondan 1 mmol (0,26 g) tartılıp 30 mL etil alkolde çözüldü. Tiyosemikarbazit çözeltisine üçüncü keton çözeltisi eklendi. Karışım 30 dakika geri soğutucu altında reflaks edildi. Daha sonra pH = 3-4 olarak ayarlamak için birkaç damla H_2SO_4 eklenmiş etil alkolden 1-2 damla alınarak bu karışıma eklendi. Eklemeden yaklaşık 30 dakika sonrasında çökeltme oluştu. Karışım 12 saat geri soğutucu altında reflaks işleminden sonra elde edilen ligand süzülüp etil alkolde birkaç kez yıkandı. E.N.: 286,07 °C, Verim: % 75 (0,031 g); (M_A : 406 g/mol) Renk: Turuncu.



Şekil 3.3. 4-(2-((-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) Ligandının Sentezi.

3.2.12. 4-(2-((-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) Ligandının Cd(II) Kompleksinin Sentezi

50 mL'lik iki ağızlı reaksiyon balonun içerisinde 0.0812 g (0,2mmol) 4-(2-((-2,6-bis(2-carbamothioylhydrazono)cyclohexylidene)hydrazinyl) benzoic acid (L³) Ligandı magnetik karıştırıcı üzerinde 20 mL THF çözücüsünde ısıtılıp karıştırılarak çözüldü. Bu karışım üzerine 0.1232 g (0,4 mmol)' Cd(NO₃)₂.4H₂O nun 10 mL Etil alkol çözeltisi damla damla ilave edildi. Bu ilaveden sonra çökeltme oluştu. Karışım 70-80 °C'de yaklaşık 12 saatlik bir reflaks süresi sonunda oluşan koyu kahve renkli karışım döner buharlaştırıcıda çözücüsü uzaklaştırılarak, kalan karışım etanolde çöktürüldü. Elde edilen ürün süzülüp etanolle birkaç kez yıkanarak 80 °C'de etüvde kurutuldu. Verim: % 48 (0,03 g); (M_A : 617 g/mol.) Renk: Koyu kahve renkli.

3.2.13. 4-(2-((-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) Ligandının Hg(II) Kompleksinin Sentezi

50 mL'lik iki ağızlı reaksiyon balonun içerisine 0.0812 g (0,2 mmol) 4-(2-((-2,6-bis(2-carbamothioylhydrazono)cyclohexylidene)hydrazinyl) benzoic acid (L³) Ligandı konulup 20 mL THF çözücüsünde magnetik karıştırıcı üzerinde ısıtılıp karıştırılarak çözüldü. Bu karışım üzerine 0.1086 g (0,4 mmol)' HgCl₂ nun 10 mL mutlak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Eklemeden hemen sonra çökeltme başladı. Bu karışım yaklaşık 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Turuncu renkli karışım döner buharlaştırıcıda çözücüsü uzaklaştırılarak etil alkolde çöktürüldü. Ürün süzülüp etanolle birkaç kez yıkanarak yaklaşık 80 °C'de etüvde kurutuldu. Verim: % 57.64 (0,04 g); (M_A :678 g/mol.) Renk: Koyu turuncu.

3.2.14. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) Ligandının Pb(II) kompleksinin Sentezi

50 mL'lik iki ağızlı reaksiyon balonun içerisine 0.0812 g (0,2 mmol) 4-(2-(-2,6-bis(2-carbamothioylhydrazono)cyclohexylidene)hydrazinyl) benzoic acid (L³) Ligandı 20 mL THF çözücüsünde magnetik karıştırıcı üzerinde ısıtılıp karıştırılarak çözüldü. Bu karışım üzerine 0.1086 g (0,4 mmol) Pb(NO₃)₂ nun 10 mL etil alkol çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım 70-80 °C'de yaklaşık 12 saatlik bir reflaks süresi sonunda oluşan siyah renkli çözelti döner buharlaştırıcıda çözücüsü uzaklaştırılarak etanolde çöktürüldü. Elde edilen ürün süzülüp etanolle birkaç kez yıkanarak 80 °C'de etüvde kurutuldu. Verim: % 37 (0,034 g); (M_A : 904 g/mol.) Renk: Siyah renkli.

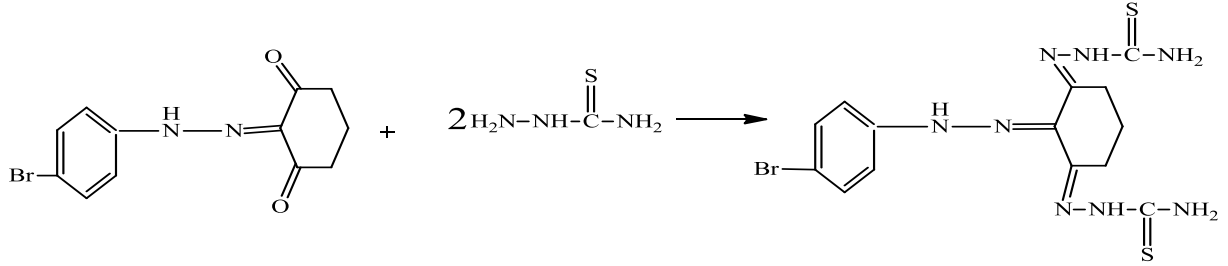
3.2.15. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) Ligandının Sn(II) kompleksinin Sentezi

50 mL'lik iki ağızlı reaksiyon balonun içerisinde 0.0812 g (0,2 mmol) 4-(2-(-2,6-bis(2-carbamothioylhydrazono)cyclohexylidene)hydrazinyl) benzoic acid (L³) Ligandı 20 mL THF çözücüsünde magnetik karıştırıcı üzerinde ısıtılıp karıştırılarak çözüldü. Bu karışım üzerine 0.1262 g (0,4 mmol) SnCl₂.2H₂O'nun 10 mL DMF'deki çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım 70-80 °C'de yaklaşık 12 saatlik bir reflaks süresi sonunda döner buharlaştırıcıda çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen siyah renkli çözelti etanolde çöktürüldü. Ürün süzülüp etanolle birkaç kez yıkanarak 80 °C'de etüvde kurutuldu. Verim: % 39 (0,034 g); (M_A :1009 g/mol.) Renk: Siyah renkli.

3.2.16. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit(L⁴) ligandının Sentezi

2 mmol (0,182 g) tiyosemikarbazit iki ağızlı 100 ml'lik bir reaksiyon balonunda 40 ml etil alkolde manyetik karıştırıcı üzerinde ısıtılarak çözüldü. Dördüncü ketondan 1 mmol (0,295 g) alındı, 30 mL etil alkolde çözüldü. Tiyosemikarbazit çözeltisine dördüncü keton çözeltisi eklendi. Karışım 30 dakika sonra pH=3-4 olarak ayarlamak için birkaç damla H₂SO₄ eklenmiş etil alkol çözeltisinden 1-2 damla alınarak bu çözeltiye eklendi. Eklemeden 15 dakika sonra çökelme oldu. Karışım 12 saat geri soğutucu altında reflaks

işleminde sonra elde edilen ligand karışımı süzülüp etil alkol ile birkaç kez yıkandı. E.N: 235,33 °C, Verim: % 89 (0,04 g); (M_A : 441 g/mol.) Renk: Turuncu.



Şekil 3.4. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit(L⁴)

3.2.17. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)

bishidrazinkarbotiyoamit (L⁴) ligandının Bi(III) kompleksinin Sentezi

50 ml'lik iki ağızlı reaksiyon balonunun içerisine 0.0882 g (0,2 mmol) (2-(2-(4-bromophenyl)hydrazono)cyclohexane-1,3-diylidene) bis(hydrazinecarbothioamide) (L⁴) ligandı manyetik karıştırıcı üzerinde 10 mL DMF'de ısıtılıp çözüldü. 0.1262 g (0,4 mmol) BiCl₃'ün 20 ml DMF'deki çözeltisi damla damla ilave edildi. İlave edildikten sonra renk koyu kırmızı oldu. Reaksiyon 70-80 °C sıcaklığında 12 saat geri soğutucu altında gerçekleş-tirildi. Elde edilen ürün etanolde çöktürüldü. Karışım süzülerek ayrılıp etanolle birkaç kez yıkanarak 80 °C sıcakta etüvde kurutuldu. Verim:% 30 (0,04 g); (M_A : 1336 g/mol) Renk : Mor.

3.2.18. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)

bishidrazinkarbotiyoamit(L⁴) ligandının Cd(II) kompleksinin Sentezi

50 ml'lik iki ağızlı reaksiyon balonunun içerisine 0.0882 g (0,2 mmol) (2-(2-(4-bromophenyl)hydrazono)cyclohexane-1,3-diylidene)bis(hydrazinecarbothioamide)(L⁴) ligandı manyetik karıştırıcı üzerinde 20 mL THF'de ısıtılıp çözüldü. 0.1234 g (0,4 mmol) Cd(NO₃)₂.4H₂O'ün Etil alkol içindeki çözeltisi, ligand çözeltisinin üzerine damla damla ilave edildi. İlave ettikten sonra renk koyu siyah oldu. Reaksiyon 70-80 °C'de geri soğutucu altında 12 saat karıştırıldı. Elde edilen ürün döner buharlaştırıcıda çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra etanolde çöktürüldü. Karışım süzülerek ayrılıp etanolle birkaç kez

yıkılarak 80 °C sıcaklığında etüvde kurutuldu. Verim: % 30 (0,023 g); (M_A : 761g/mol)
Renk : Koyu siyah.

3.2.19. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)

bishidrazinkarbotiyoamit(L^4) ligandının Hg(II) kompleksinin Sentezi

50 ml'lik iki ağızlı reaksiyon balonunun içerisine 0.0882 g (0,2 mmol) (2-(2-(4-bromophenyl)hydrazono)cyclohexane-1,3-diylidene)bis(hydrazinecarbothioamide)(L^4) ligandı manyetik karıştırıcı üzerinde 20 mL THF'de ısıtılıp çözüldü. 0.1324 g (0,4 mmol) $HgCl_2$ 'ün DMF'deki çözeltisi damla damla ilave edildi. İlave ettikten sonra renk kirli turuncu renkli oldu. Reaksiyon oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldı. Elde edilen ürün döner buharlaştırıcıda çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra etanolde çöktürüldü. Karışım süzülerek ayrılıp etanolle birkaç kez yıkılarak 80 °C sıcaklığında etüvde kurutuldu. Verim: % 43 (0,031 g); (M_A : 712 g/mol) Renk : Kirli turuncu.

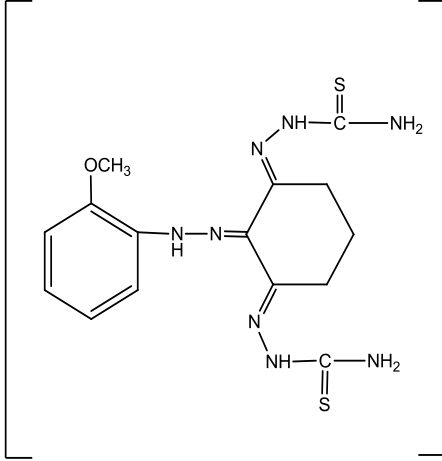
3.2.20. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)

bishidrazinkarbotiyoamit(L^4) ligandının Pb(II) kompleksinin Sentezi

50 ml'lik iki ağızlı reaksiyon balonunun içerisine 0.0882 g (0,2 mmol) (2-(2-(4-bromophenyl)hydrazono)cyclohexane-1,3-diylidene)bis(hydrazinecarbothioamide)(L^4) ligandı manyetik karıştırıcı üzerinde 20 mL THF'de ısıtılıp çözüldü. 0.1324 g (0,4 mmol) $Pb(NO_3)_2$ 'ün 10 ml Etil alkol'deki çözeltisi, ligand çözeltisi üzerine damla damla ilave edildi. İlave ettikten sonra renk koyu siyah oldu. Reaksiyon 70-80 °C sıcaklık aralığında 12 saat geri soğutucu altında reflaks halinde gerçekleştirildi. Elde edilen ürün döner buharlaştırıcıda çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra etanolde çöktürüldü. Karışım süzülerek ayrılıp etanolle birkaç kez yıkılarak 80 °C sıcaklıkta etüvde kurutuldu. Verim:% 41 (0,04 g); (M_A : 961 g/mol) Renk : Koyu siyah.

4. SONUÇLAR

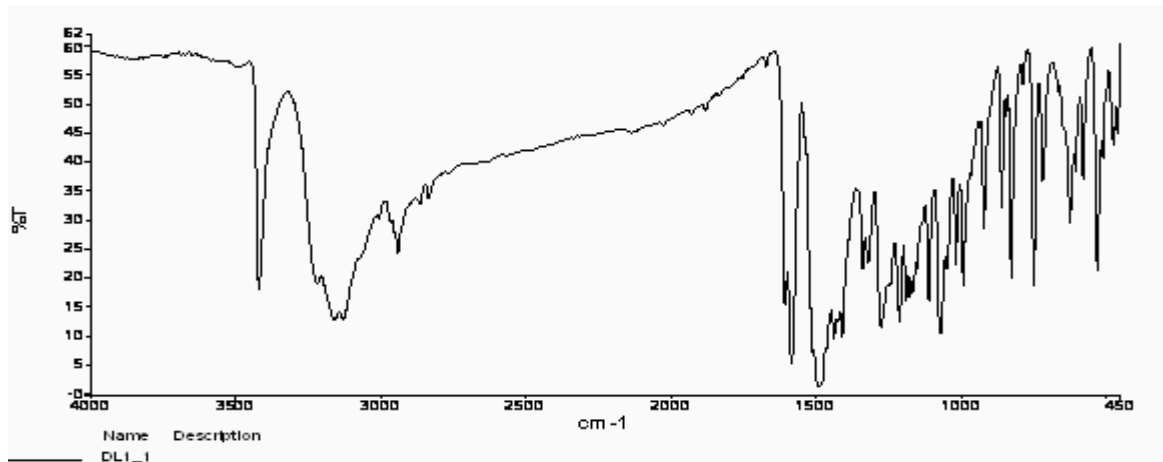
4.1. (2-(2-(2-metoksifenil)hydrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bis(hidrazin karboksitiyoamid) (L¹) Ligandının Karakterizasyonu



Şekil 4.1. (2-(2-(2-metoksifenil)hydrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) Ligandının yapısı.

Tablo 4.1. (2-(2-(2-metoksifenil)hydrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) Ligandının Elementel Analiz Sonuçları.

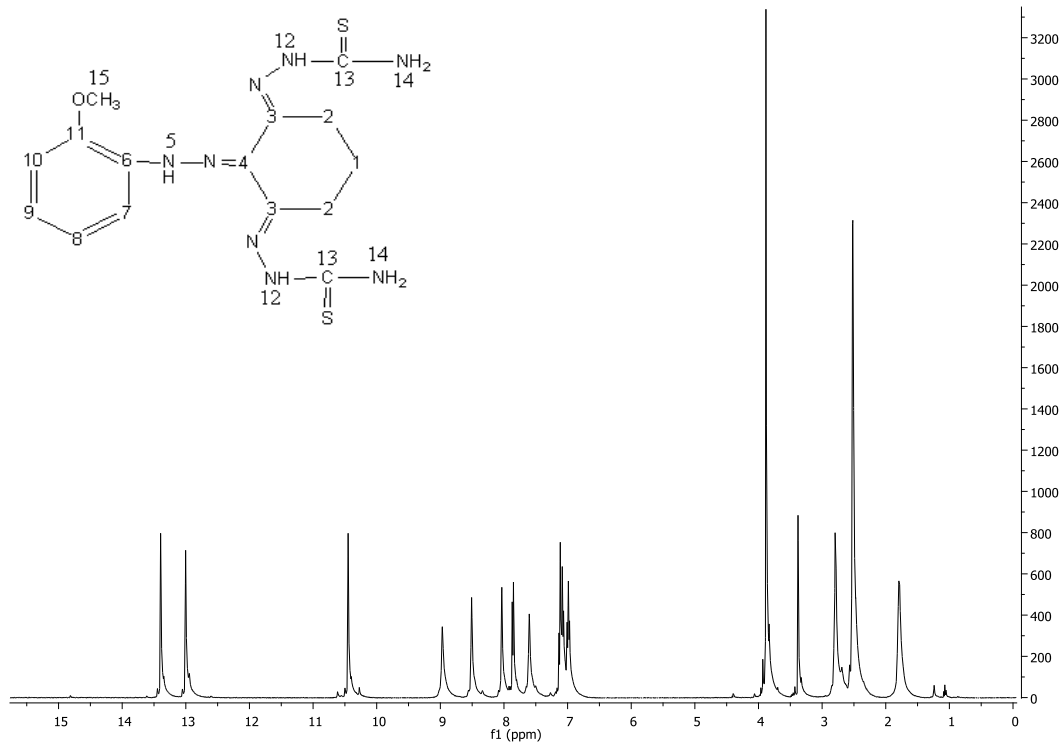
Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	45,92	5,1	28,56	16,3
DeneySEL	46,26	4,9	28,30	16,1



Şekil 4.2. (2-(2-(2-metoksifenil)hydrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) Ligandının IR spektrumu.

Tablo 4.2. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹)
Ligandının IR Spektrum Sonuçları.

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup Titreşim türü (KBr disk)
3420-3224	simetrik ve asimetrik NH ₂ gerilme titreşimi
3165	N-H Gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
3130	N-H Gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
2942-2836	C-H gerilme titreşimi
1606	C=N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
1584	C=N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1492	N –H eğilme titreşimi
1275	NH-C=S eğilme titreşimi
1247	C-O gerilmesi (Ar-O)
1175	C-O gerilmesi (CH ₃ -O)
1070	N-N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
991	N- N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
747	C=S eğilme titreşimi

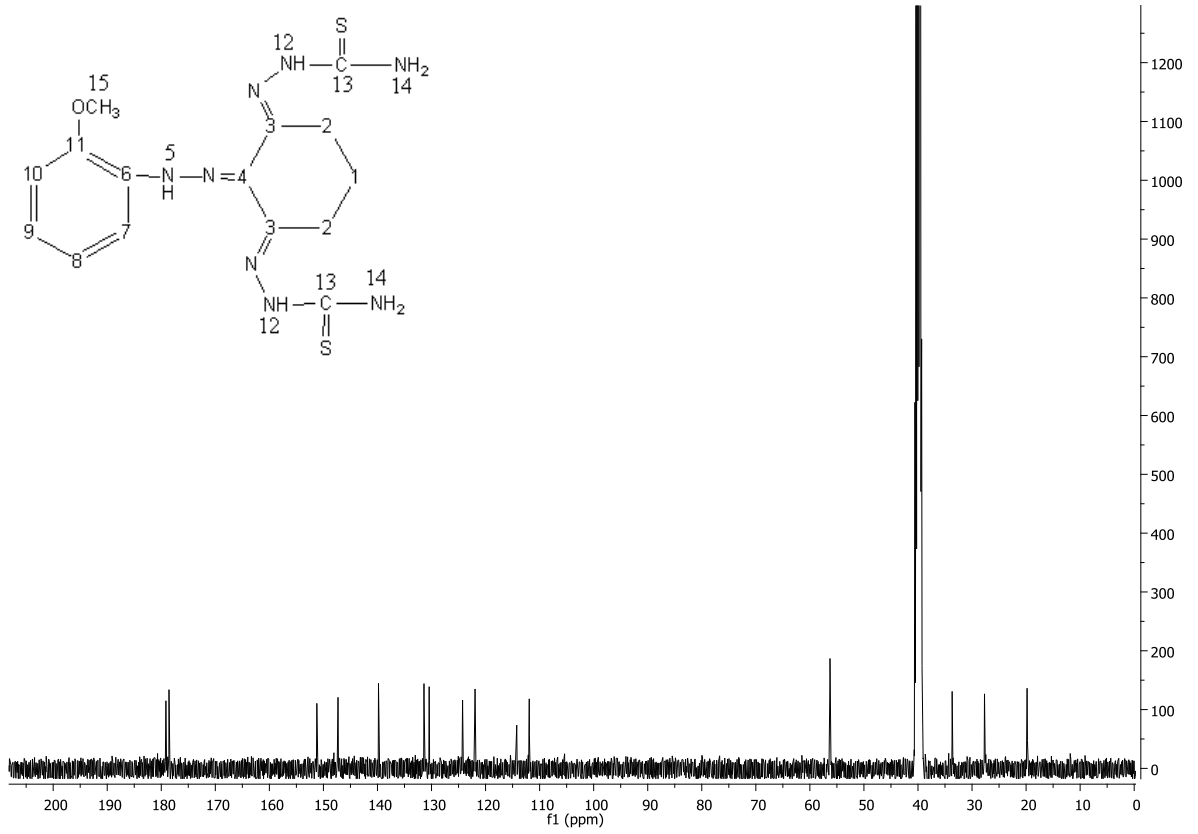


Şekil 4.3. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹)
Ligandının ¹H-NMR spektrumu.

Tablo 4.3. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹)
Ligandının ¹H-NMR Sonuçları.

¹ H-NMR (ppm)							
H₁₂	13,37 (1H) 12.98 (1H)	H₅	10.41 (1H)	H₁₅	3.85 (3H)	H₁₄	7,84-8,96 (4H)
H_{7,8,9,10}	7,08-7.62 (m, 5H)	H_{1,2}	1,79-2.8 (6H)	*	3.38	**	2.48

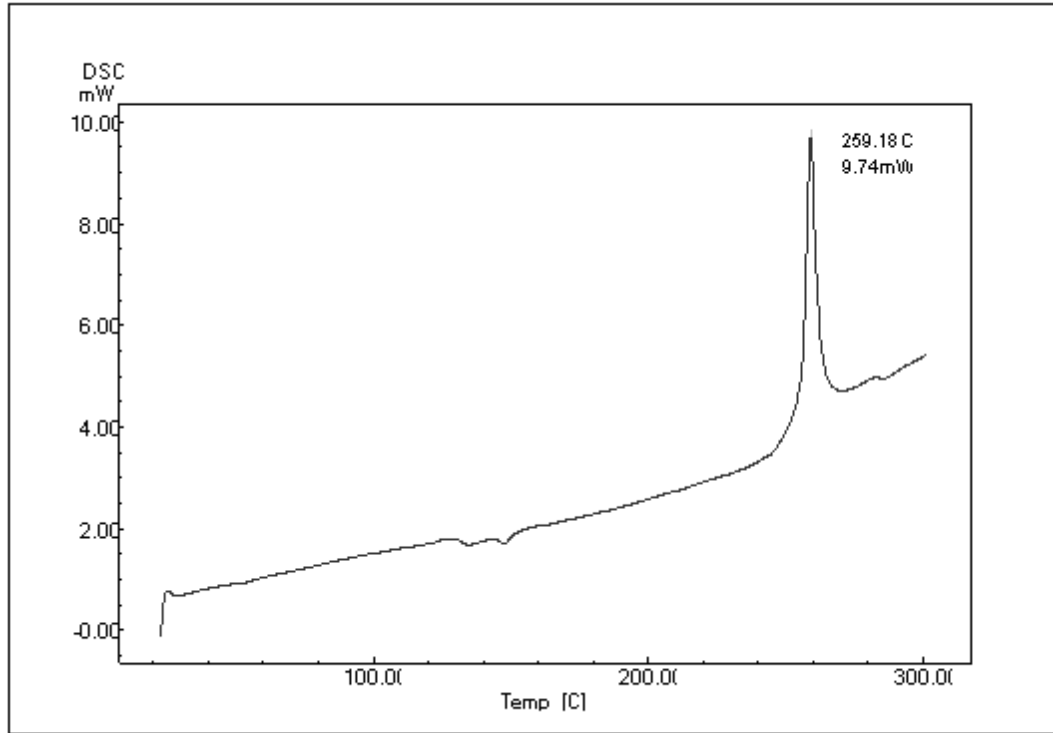
*DMSO su kalıntısı ** DMSO proton kalıntısı



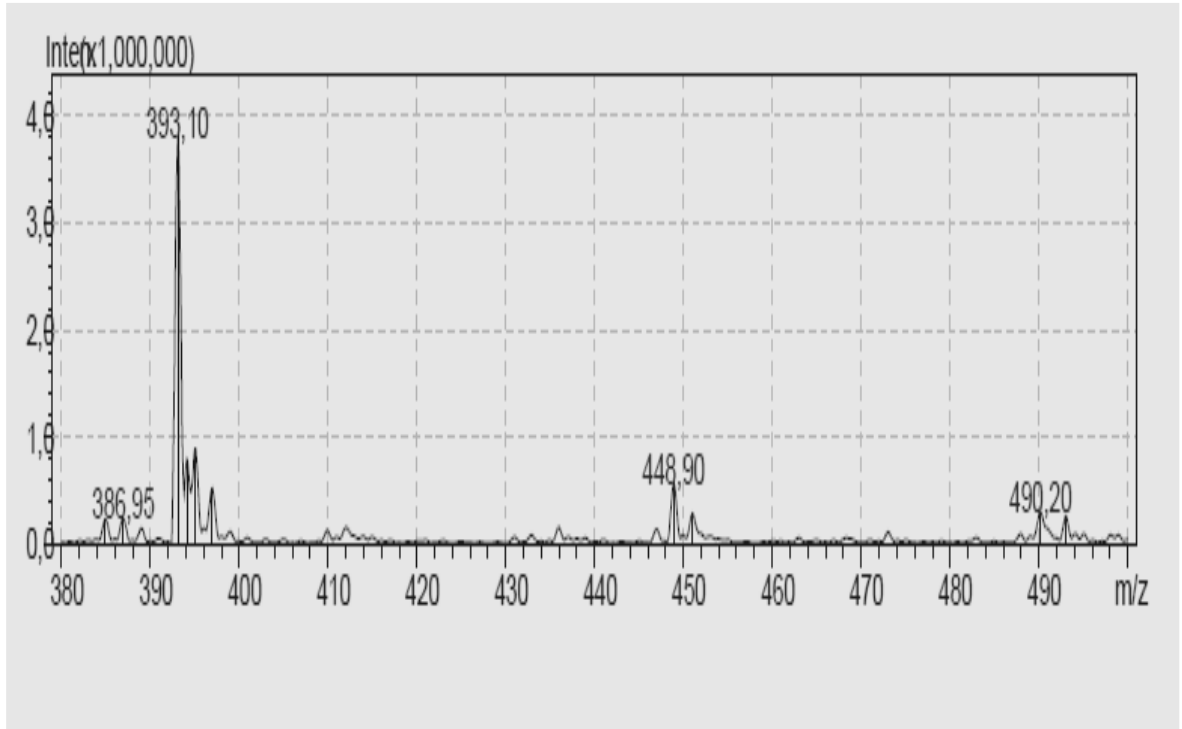
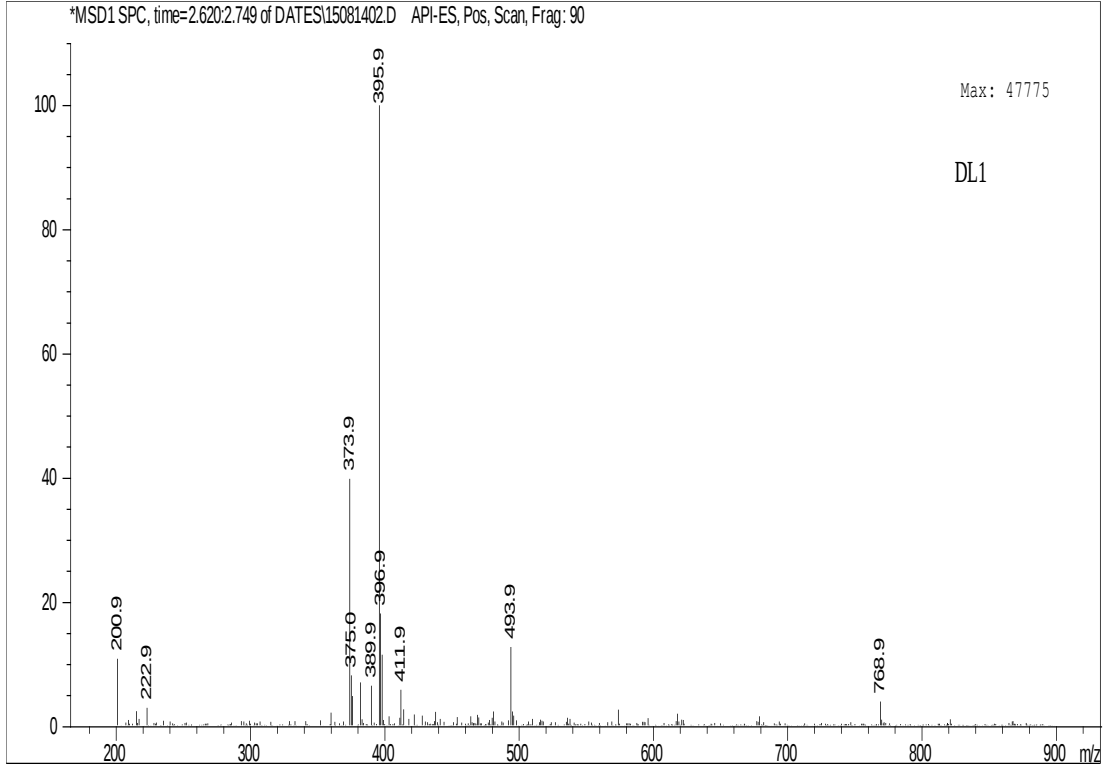
Şekil 4.4. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹)
Ligandının ¹³C-NMR spektrumu.

Tablo 4.4. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(¹L)
Ligandının ¹³C-NMR Sonuçları.

¹³ C-NMR (ppm)							
C ₁	19,56	C ₂	27,54-33,86	C ₃	150,85- 147,08	C ₄	139,48
C ₆	131,12	C ₇	113,81	C ₈	121,41	C ₉	111,7
C ₁₀	123,97	C ₁₁	129,85	C ₁₃	178,25- 179,08	C ₁₅	56,14



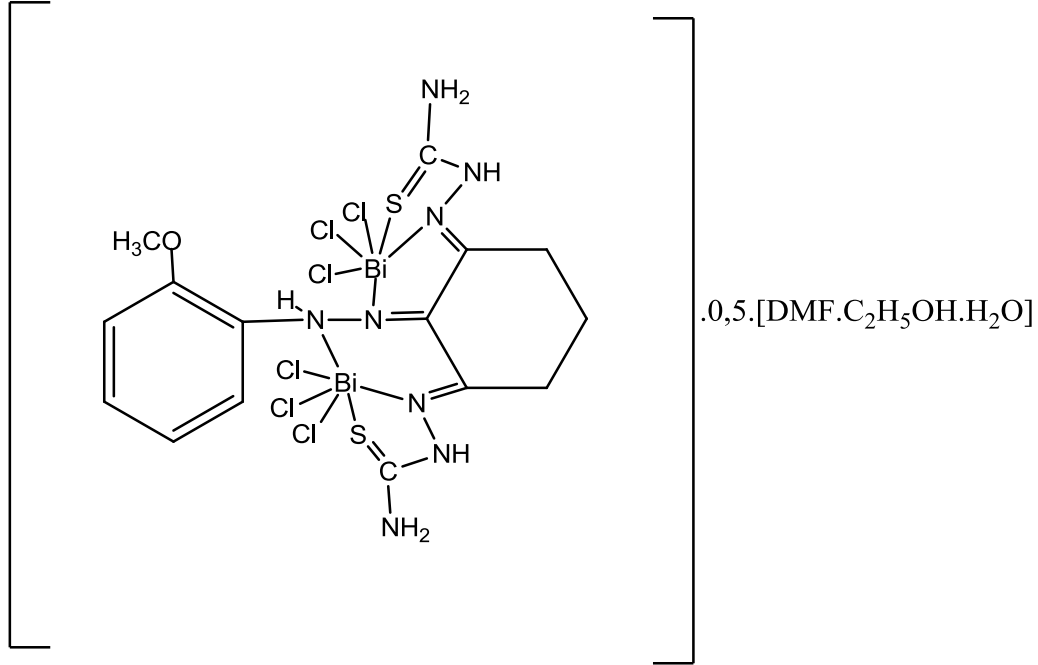
Şekil 4.5. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(¹L)
Ligandının DSC diyagramı.



Şekil 4.6. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1)
Ligandının kütle spektrumu.

$$M_A = 392 \quad [M+1H]^+ = 393 \quad [M+4H]^+ = 396$$

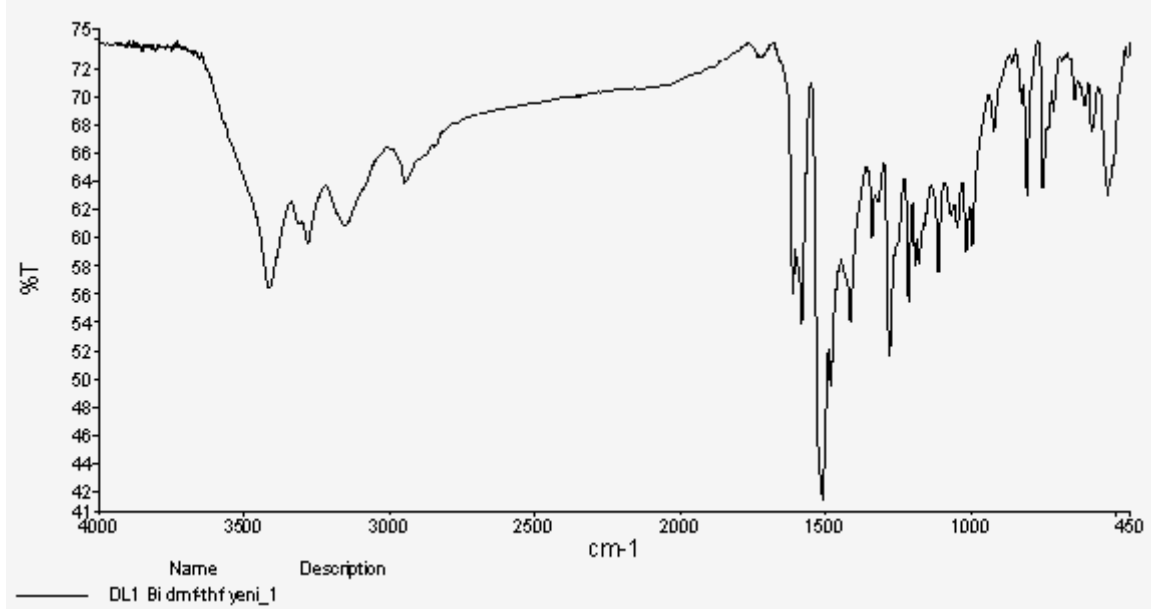
4.2. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L¹) Ligandının Bi(III) kompleksinin karakterizasyonu



Şekil 4.7. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L¹) Ligandının Bi(III) kompleksi.

Tablo 4.5. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) Ligandının Bi(III) Kompleksinin Element Analiz Sonuçları.

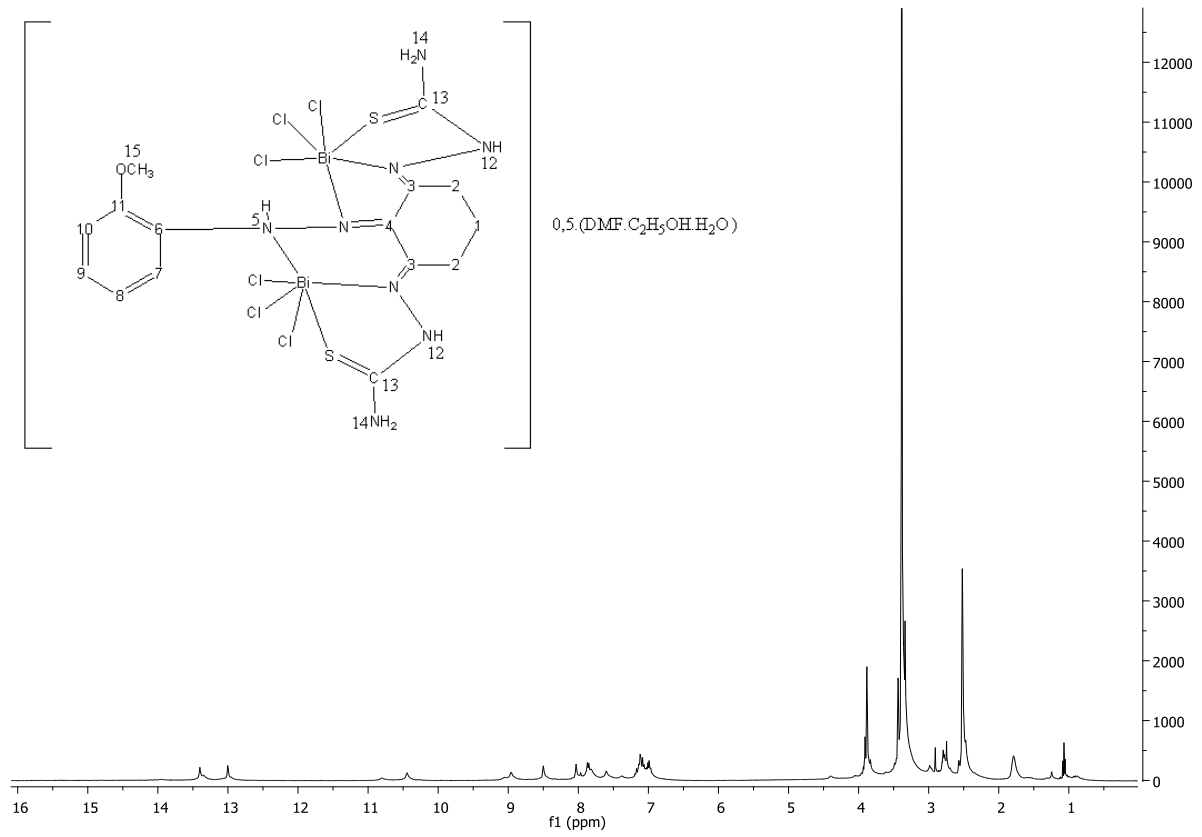
Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	19,3	2,52	10,91	5,90
DeneySEL	19,7	2,50	11,10	6,05



Şekil 4.8. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Bi(III) kompleksinin IR spektrumu.

Tablo 4.6. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Bi(III) kompleksinin IR spektrum sonuçları.

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup Titreşim türü (KBr disk)
3416	OH gerilme titreşimi
3300	NH ₂ gerilme titreşimi
3281	N-H Gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
3151	N-H Gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
2945	C-H gerilme titreşimi
1723	DMF'nin C=O gerilme titreşimi
1614	C=N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1582	C=N gerilme titreşimi (Hidrazon grubuna ait)
1510	N-H gerilme titreşimi
1280	NH-C=S eğilme titreşimi
1070	N-N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
993	N- N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
751	C=S eğilme titreşimi
507	Bi-N gerilme titreşimi [121]
530	Bi-S gerilme titreşimi [121]

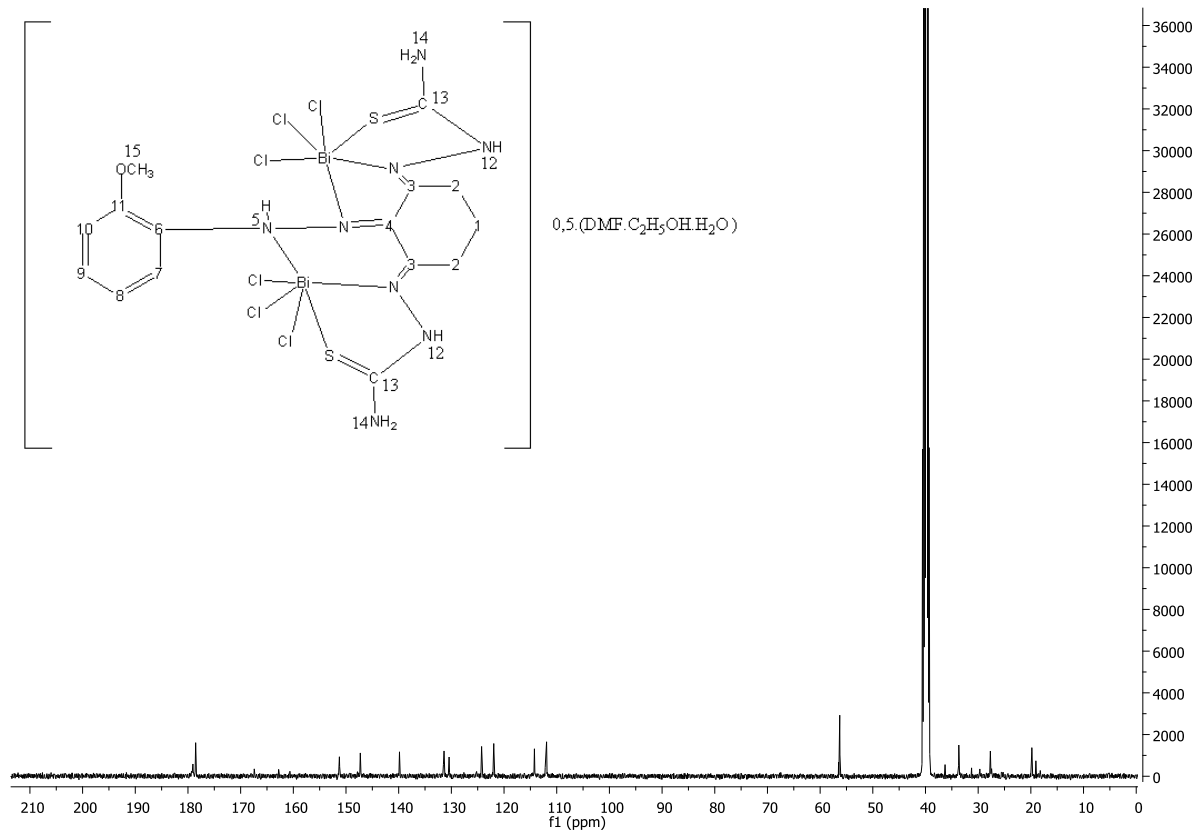


Şekil 4.9. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Bi(III) kompleksinin ¹H-NMR spektrumu.

Tablo 4.7. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Bi(III) kompleksinin ¹H-NMR spektrum sonuçları.

¹ H-NMR (ppm)							
H₁₂	13,37-12,98	H₅	10,45	H₁₅	3,85	H₁₄	8,06-8,96
H_{7,8,9,10}	7,08-7,88	H_{1,2}	1,76-2,73	*	3,38	**	2,48
DMF metil protonları	2,89	DMF karbonil protonu	7,96	Koor. suyu	4,12	Etanol	3,6-1,2-0,7

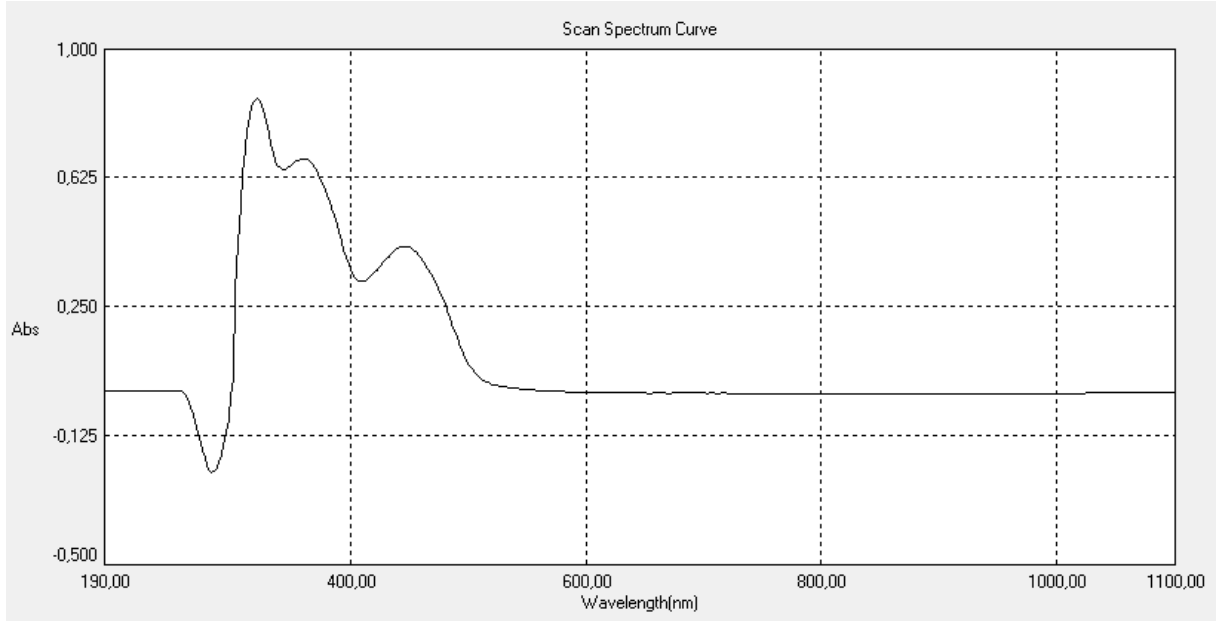
*DMSO su kalıntısı ** DMSO proton kalıntısı



Şekil 4.10. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Bi(III) kompleksinin ¹³C-NMR spektrumu.

Tablo 4.8. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Bi(III) kompleksinin ¹³C-NMR spektrum sonuçları.

¹³ C-NMR (ppm)							
C₁	20,01	C₂	27,99-33,86	C₃	150,85-147,08	C₄	139,89
C₆	130,67	C₇	113,81	C₈	122,24	C₉	111,33
C₁₀	123,97	C₁₁	129,85	C₁₃	178,25-179,08	C₁₅	56,59
DMF karbonil karbonu	162,9	DMF metil karbonları	36,36	Etil alkol karbonları	18,84-57,2		



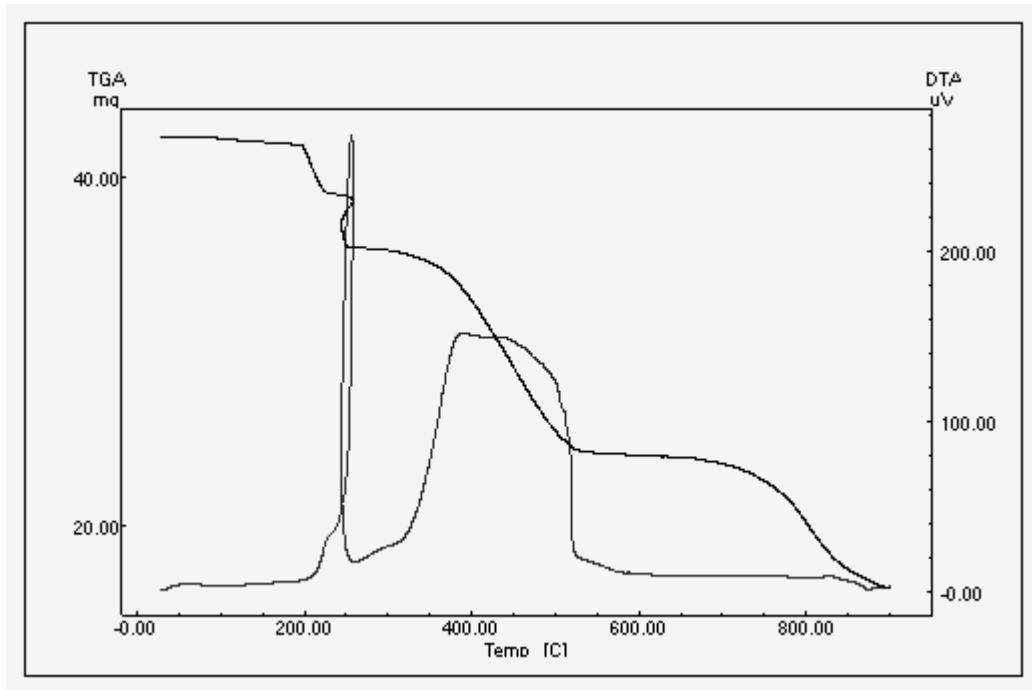
Şekil 4.11. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Bi(III) kompleksinin UV-vis spektrumu.

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

447 = LMCT

318 = $\pi \rightarrow \pi^*$

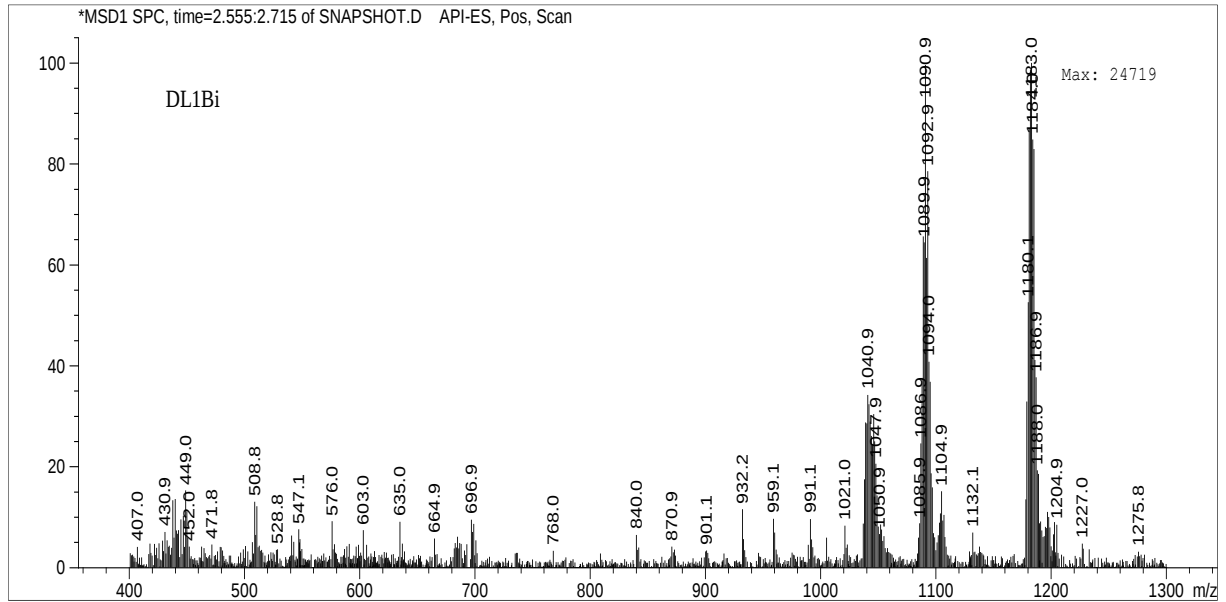
361 = $n \rightarrow \pi^*$



Şekil 4.12. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Bi(III) kompleksinin TGA/DTA Eğrisi.

Tablo 4.9. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Bi(III) kompleksinin TGA/DTA analiz sonuçları.

Basamaklar	Sıcaklık aralığı(°C)	Kütle Kaybı(%) Deneysel(Teorik)	Ayrılan Gruplar
1.Basamak	40-120	2,1(2,9)	0,5 mol H ₂ O ve 0,5 mol etil alkol
2. Basamak	110-322	17,0 (19,6)	5 mol Cl ⁻¹ ve 0,5 mol DMF
3. Basamak	322-602	27,3 (29,4)	C ₆ H ₄ OCH ₃ NHNNNH-2(CSNH ₂) grupları
4. Basamak	602-800	9,55 (9,8)	geriye kalan (C ₆ H ₆ NNH) grubu
Termal olarak kararlı kılan (artık) son ürünü			1 mol Bi ₂ O ₃



Şekil 4.13. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Bi(III) kompleksinin Kütle spektrumu.

$$M_A = 1091$$

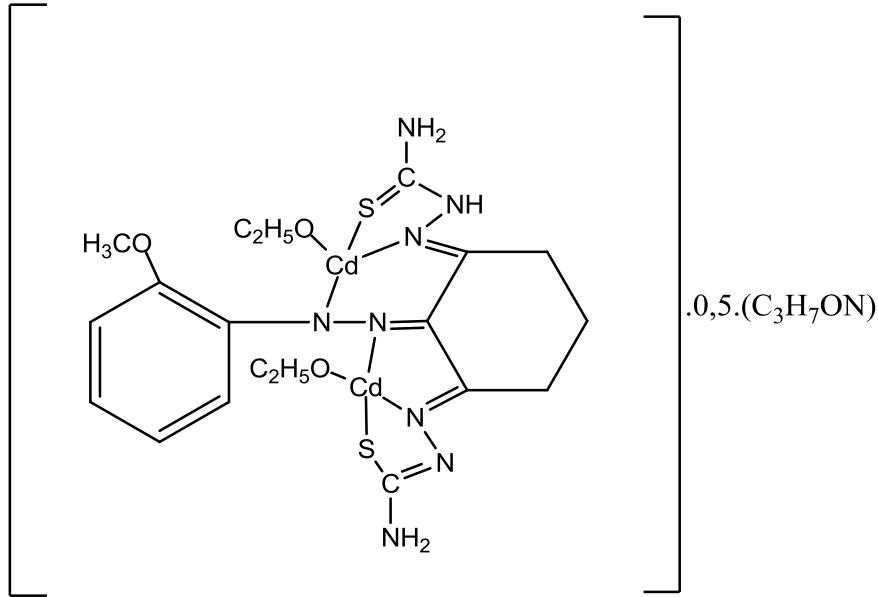
$$[M]^+ = 1091$$

$$[M-1H]^+ = 1090$$

$$[M+2H]^+ = 1093$$

$$[M+3H]^+ = 1094$$

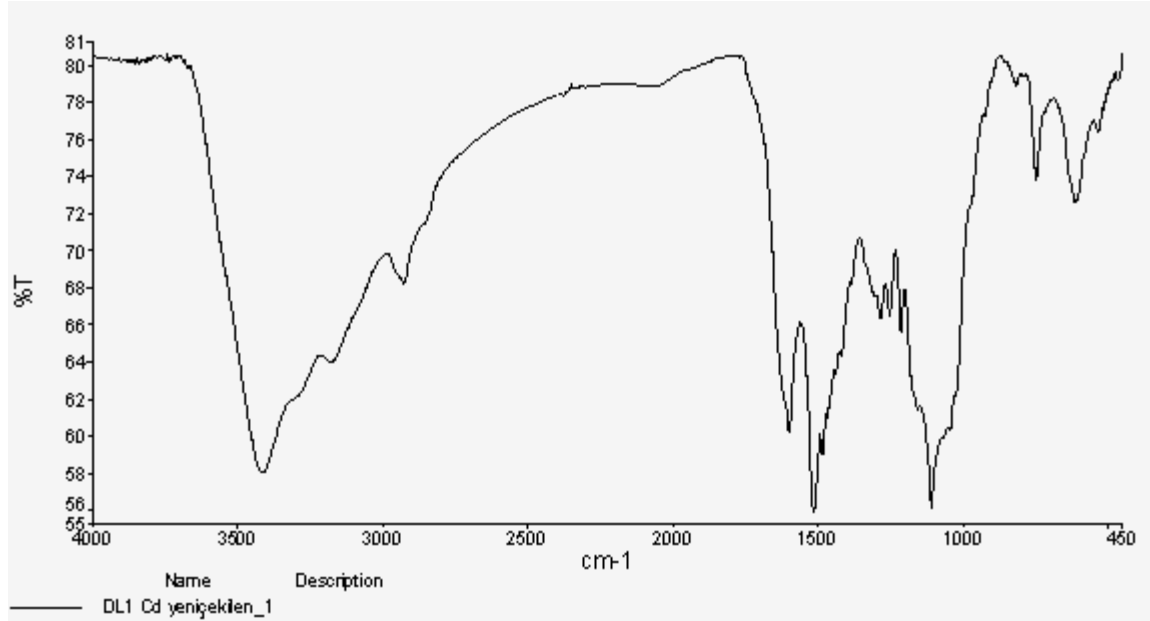
4.3. (2-(2-(2-metoksifenil)hydrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bis(hidrazin karboksitiyoamid) (L¹) Ligandının Cd(II) kompleksinin karakterizasyonu



Şekil 4.14. (2-(2-(2-metoksifenil)hydrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Cd(II) kompleksinin Yapısı.

Tablo 4.10. (2-(2-(2-metoksifenil)hydrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L¹) ligandının Cd(II) Kompleksinin Element Analiz Sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	33,2	4,3	16,11	8,70
Deneyisel	32,4	3,2	17,27	10,11

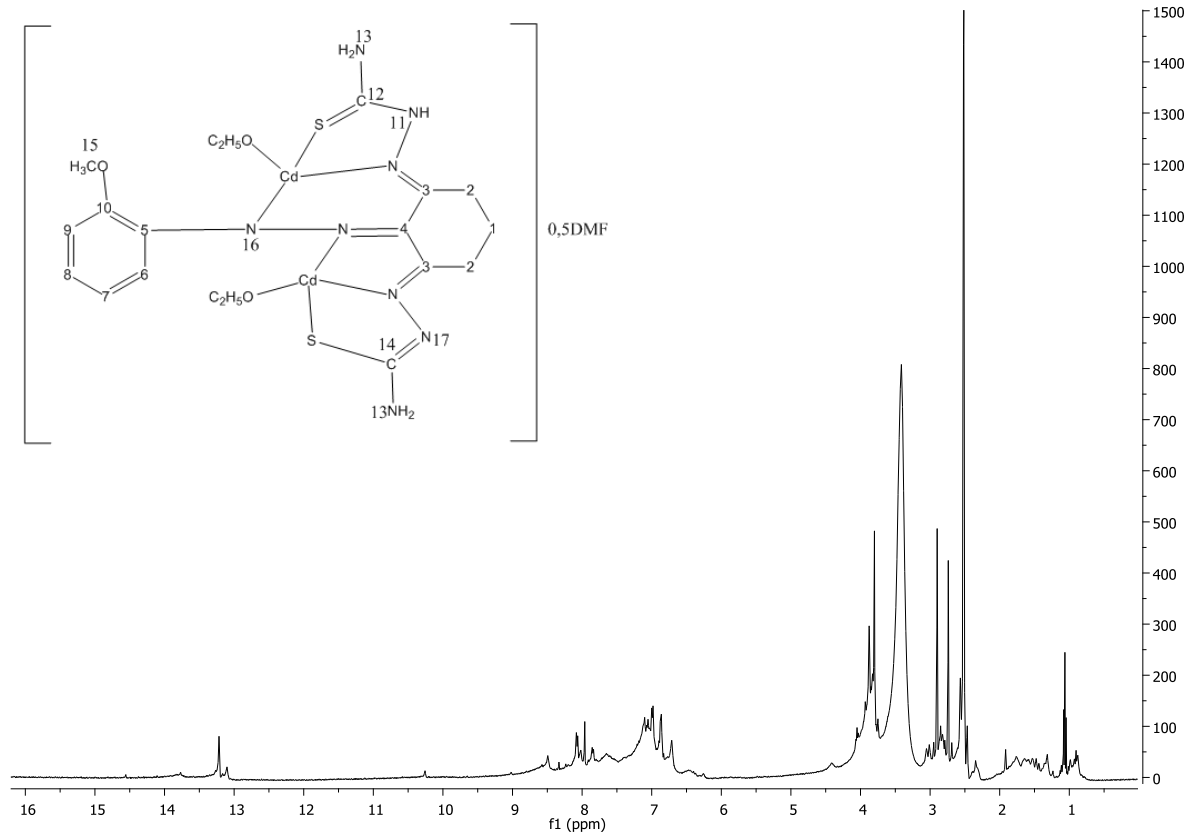


Şekil 4.15. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Cd(II) kompleksinin IR spektrumu.

Tablo 4.11. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Cd(II) Kompleksinin IR Spektrum Sonuçları.

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup Titreşim türü(KBr disk)
3412	OH gerilme titreşimi
3295	NH ₂ gerilme titreşimi
3174	N-H Gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
*	N-H Gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
2936	C-H gerilme titreşimi
2059	C-S gerilme titreşimi
1601	C=N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
*	C=N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
1513	NH gerilme titreşimi
1287	NH-C=S eğilme titreşimi
*	N- N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
*	N- N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
747	C=S eğilme titreşimi
613	C-S eğilme titreşimi

* görülmedi

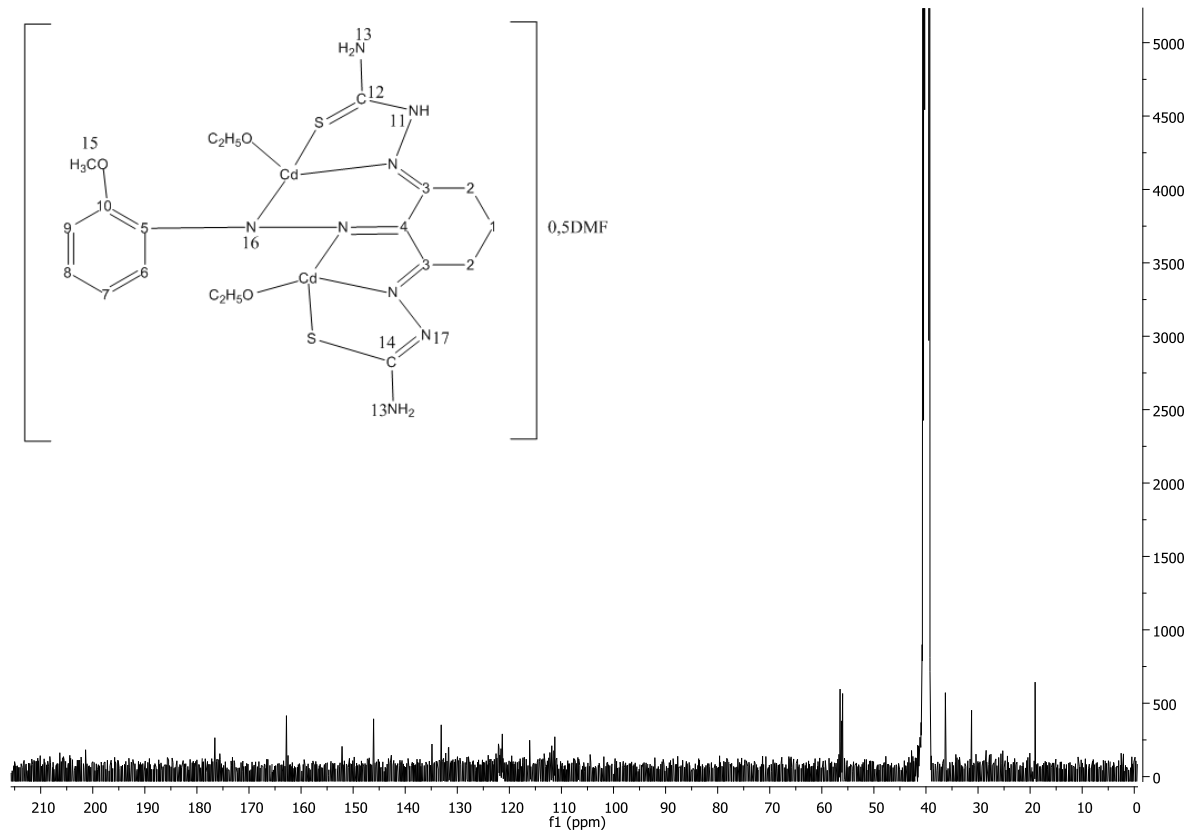


Şekil 4.16. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Cd(II) kompleksinin ¹H-NMR spektrumu.

Tablo 4.12. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Cd(II) Kompleksinin ¹H-NMR Spektrum Sonuçları.

¹ H-NMR (ppm)							
H₁₁	13,02	H_{16,17}	***	H₁₅	3.85	H₁₃	7,84-8,96
H_{6,7,8,9}	7,08-7.62	H_{1,2}	1,07-2.73	*	3.38	**	2.48
DMF metil protonları	2,89	DMF karbonil protonu	7,96	C-S-H	4,4	Etanol	3,6-1,2-0,6

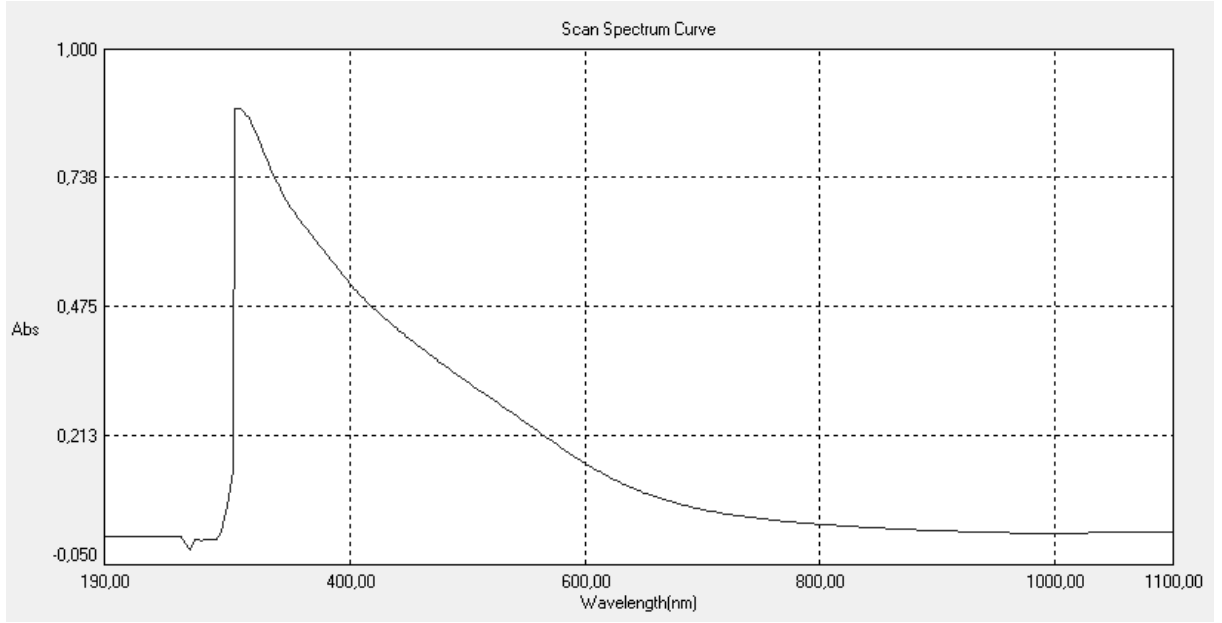
*DMSO su kalıntısı ** DMSO proton kalıntısı ***Gözlenmedi



Şekil 4.17. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Cd(II) kompleksinin ¹³C-NMR spektrumu

Tablo 4.13. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Cd(II) Kompleksinin ¹³C-NMR Spektrum Sonuçları

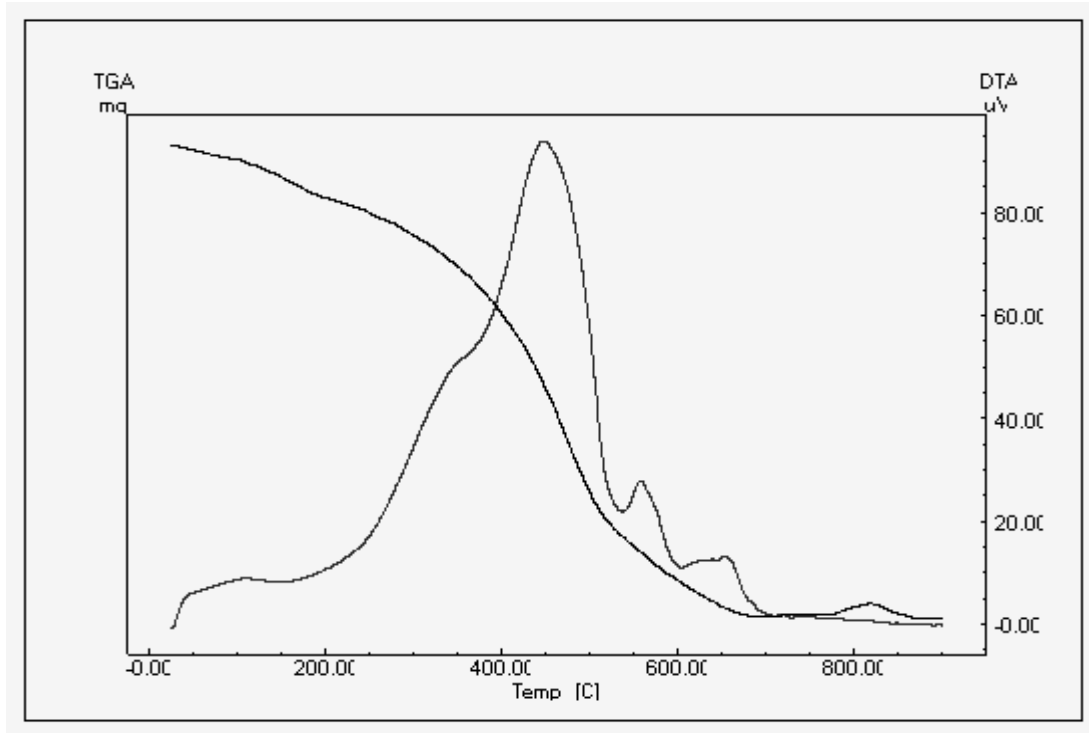
¹³ C-NMR (ppm)							
C₁	19,18	C₂	27,54-31,38	C₃	152,13-146,26	C₄	135,48
C₅	131,4	C₆	132,78	C₇	113,81	C₈	120,96
C₉	110,87	C₁₀	123,97	C_{12,14}	176,52-179,08	C₁₅	56,14
DMF karbonil karbonu	162,6	DMF metil karbonları	36,3	Etanol karbonları	56,1-19,2		



Şekil 4.18. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Cd(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu.

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

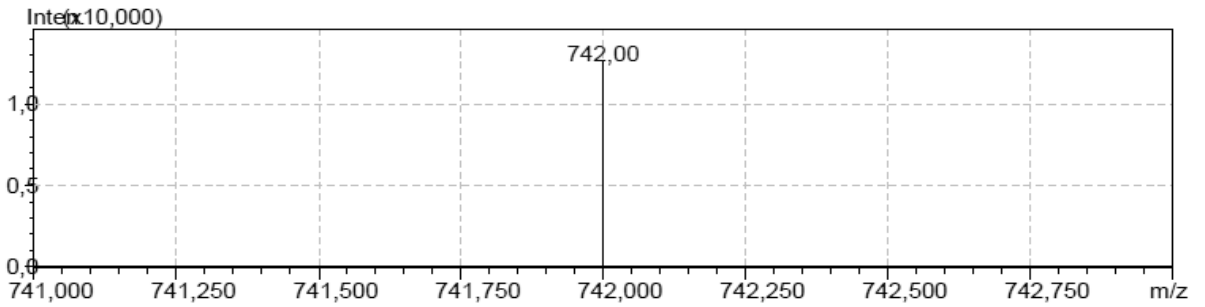
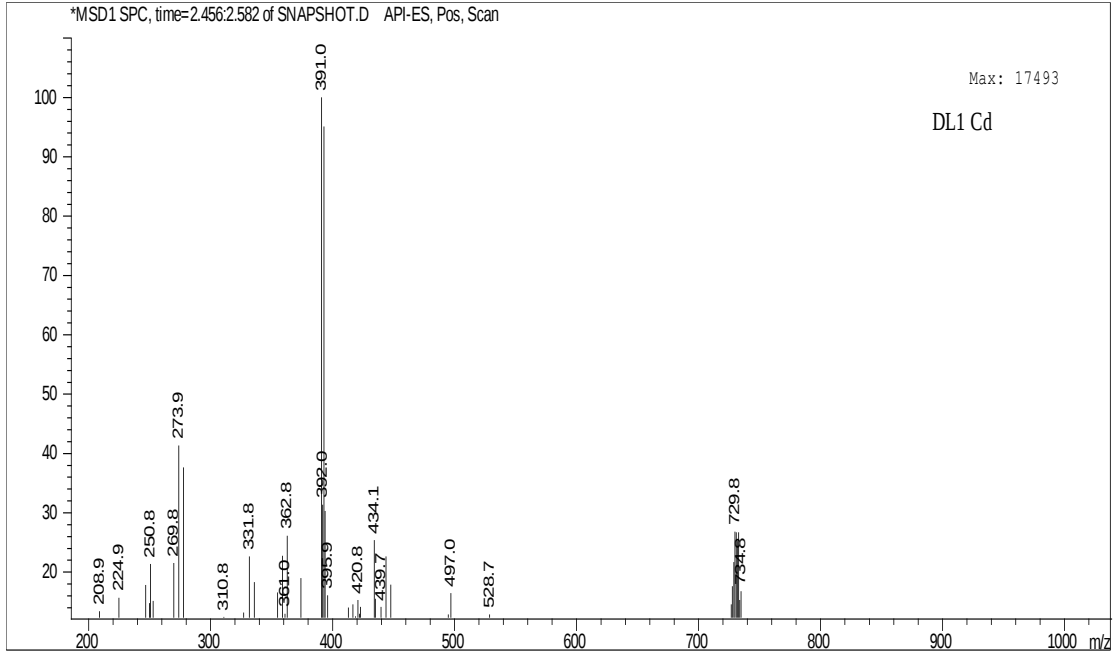
304 = $\pi \rightarrow \pi^*$



Şekil 4.19. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Cd (II) kompleksinin TGA/DTA eğrisi.

Tablo 4.14. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Cd(II) Kompleksinin TGA/DTA analiz Sonuçları.

Basamaklar	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) DeneySEL (Teorik)	Ayrılan Gruplar
1.Basamak	57-200	8,2 (5,0)	0,5 mol DMF
2. Basamak	200-530	56,4 (53,2)	Tüm ligand yapısındaki gruplar
Termal olarak kararlı kılan (artık) son ürünü			2 mol CdO



Şekil 4.20. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Cd(II) kompleksinin kütle spektrumu.

$$M_A = 741$$

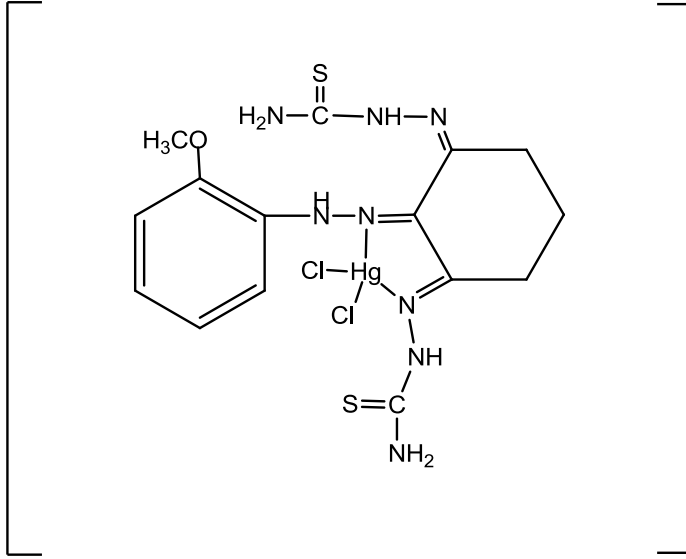
$$[M+1H]^+ = 742$$

$$[M-6H]^+ = 735$$

$$[L]^+ = 392,0$$

$$[L-1H]^+ = 391,0$$

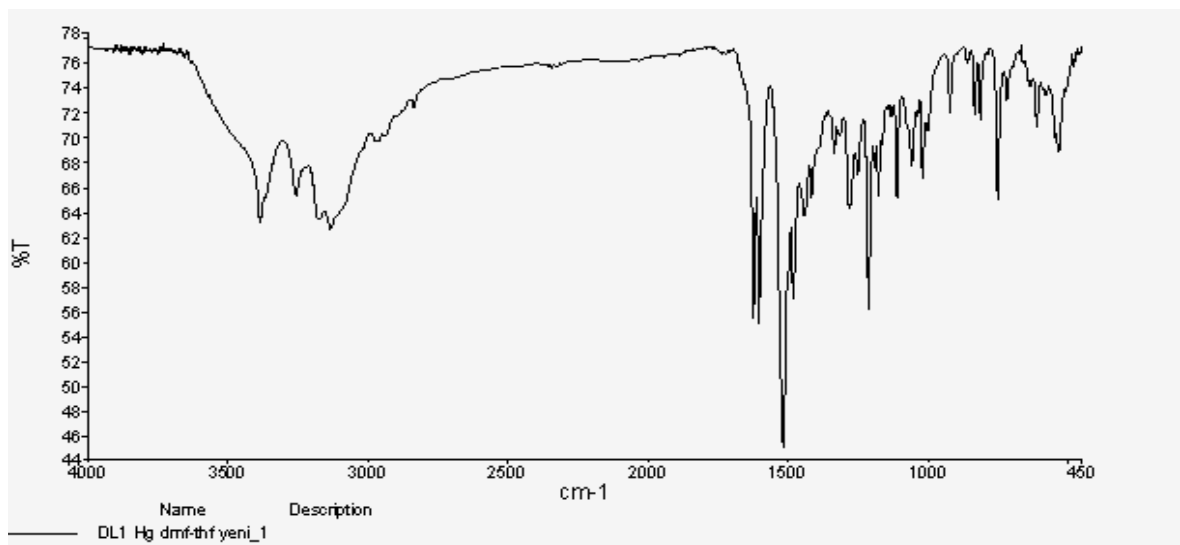
4.4. (2-(2-(2-metoksifenil)hydrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bis(hidrazin karboksitiyoamid) (L¹) Ligandının Hg(II) Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 4.21. (2-(2-(2-metoksifenil)hydrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Hg(II) kompleksinin yapısı.

Tablo 4.15. (2-(2-(2-metoksifenil)hydrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Hg(II) kompleksinin element analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	27,1	3,01	16,8	9,6
DeneySEL	25,0	2,30	15,3	9,3

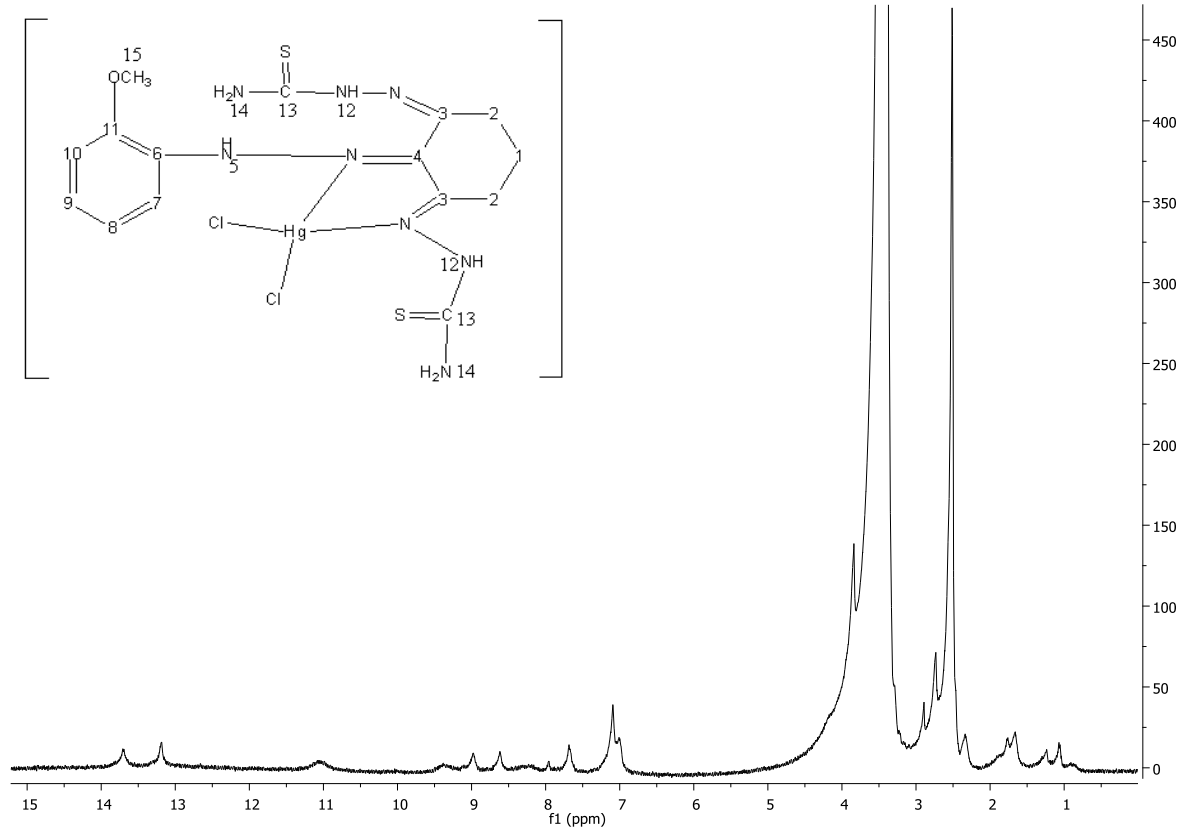


Şekil 4.22. (2-(2-(2-metoksifenil)hydrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Hg(II) kompleksinin IR spektrumu.

Tablo 4.16. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Hg(II) Kompleksinin IR spektrum Sonuçları.

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup Titreşim türü(KBr)
3426-3388	simetrik ve asimetrik NH ₂ gerilme titreşimi
3262	N-H Gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
3178-3132	N-H Gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
2959-2857	C-H gerilme titreşimi
1625	C=N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
1604	C=N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1483	N –H eğilme titreşimi
1281	NH-C=S eğilme titreşimi
*	N-N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
*	N-N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
752	C=S eğilme titreşimi
612	C-S gerilme titreşimi

*gözlenmedi

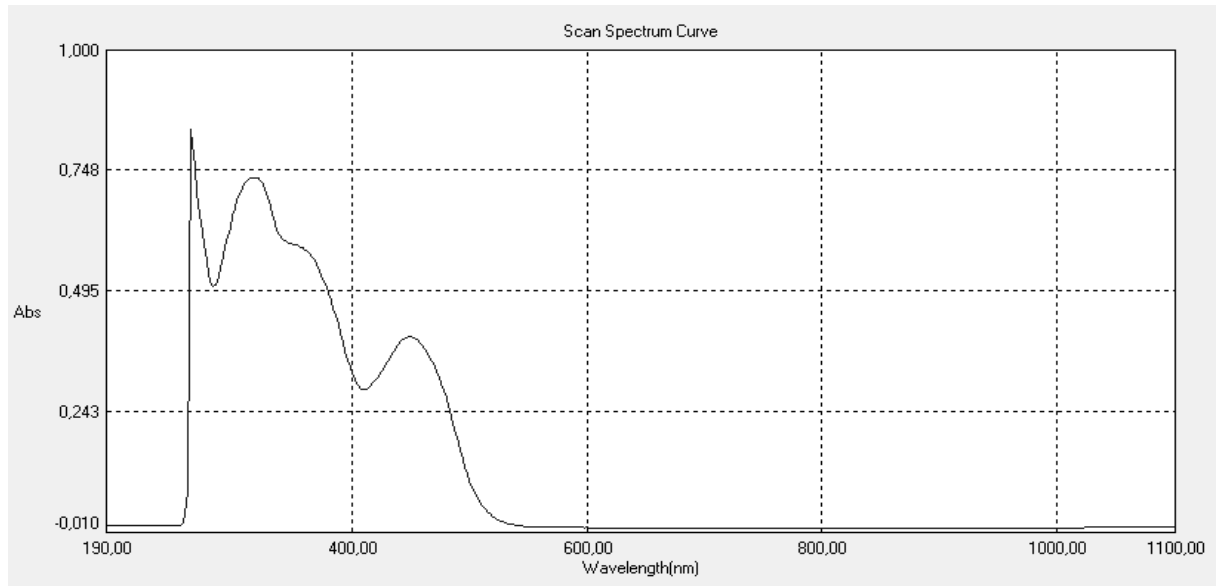


Şekil 4.23. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Hg(II) kompleksinin ¹H-NMR spektrumu.

Tablo 4.17. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Hg(II) Kompleksinin ¹H-NMR spektrumu Sonuçları.

¹ H-NMR (ppm)							
H₁₂	13,2-13.7	H₅	11.41	H₁₅	3.85	H₁₄	8,6-9,36
H_{7,8,9,10}	7,11-7.66	H_{1,2}	1,79-2.8	*	3.38	**	2.48

*DMSO su kalıntısı ** DMSO proton kalıntısı



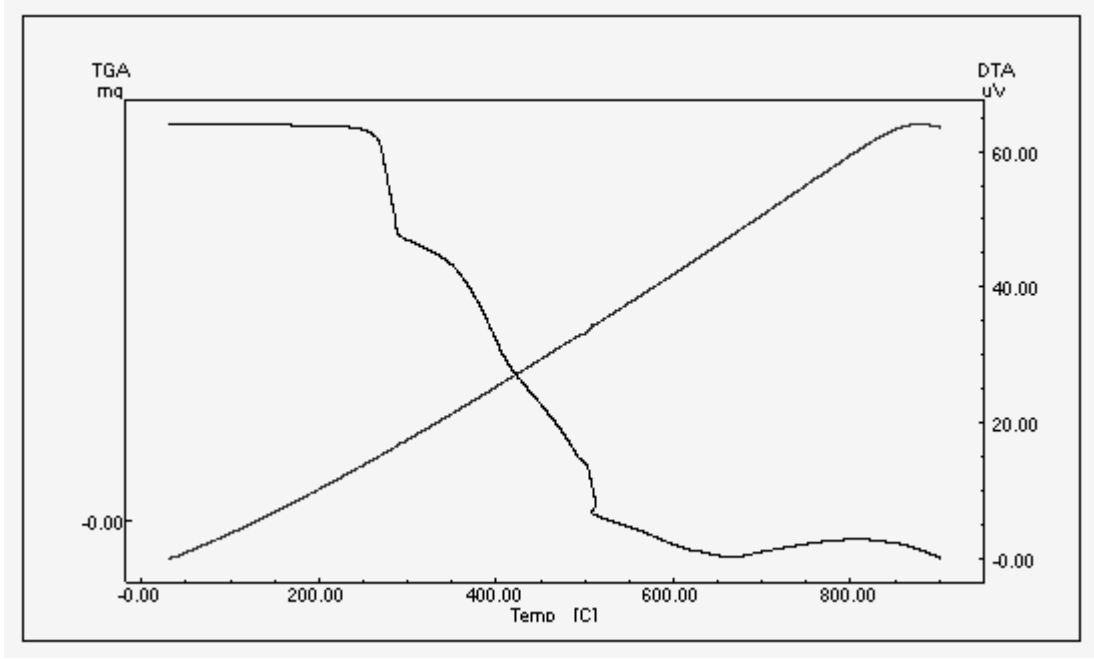
Şekil 4.24. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Hg (II) kompleksinin UV-Vis spektrumu.

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

448 = LMCT (ligandan metale yük transferi)

356 = n→π*

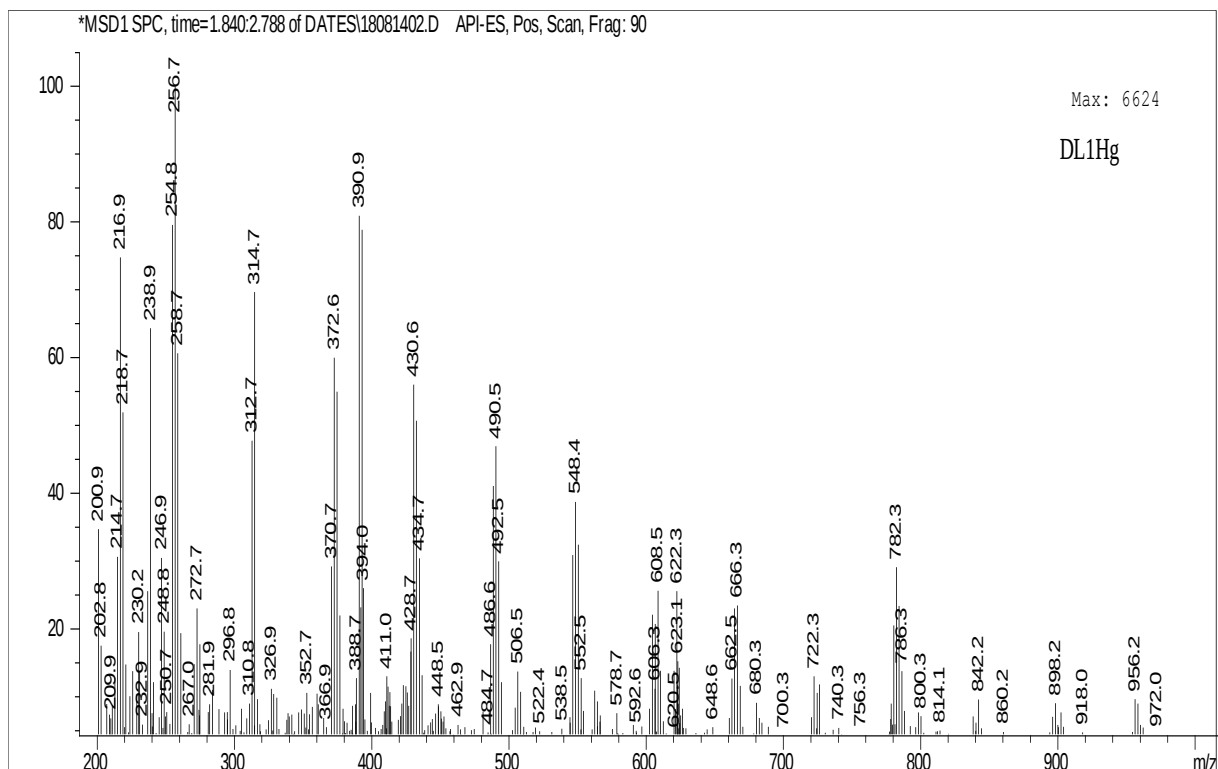
318 = π→π



Şekil 4.25. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Hg(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi.

Tablo 4.18. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Hg(II) Kompleksinin TGA-DTA analiz sonuçları.

Basamaklar	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) DeneySEL (Teorik)	Ayrılan Gruplar
1.Basamak	180-350	35,3 (35,99)	2 mol Cl ⁻¹ , OCH ₃ C ₆ H ₄ NHN, 2 mol NH ₂ grupları
2. Basamak	350-450	34,83 (33,74)	Geriye kalan diğer organik kısım
Termal olarak kararlı kılan (artık) son ürünü			1 mol HgO



Şekil 4.26. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Hg(II) kompleksinin kütle spektrumu.

$M_A = 664,09$

$[M+2H]^+ = 666,3$

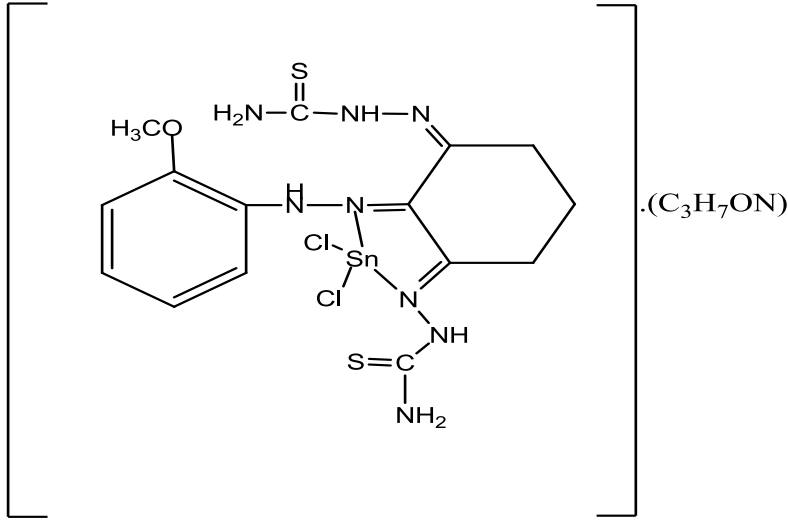
$[M+NH_3+2H]^+ = 680$

$[M-2H]^+ = 662,5$

$[M-NH_3]^+ = 647$

$[L-1H]^+ = 391$

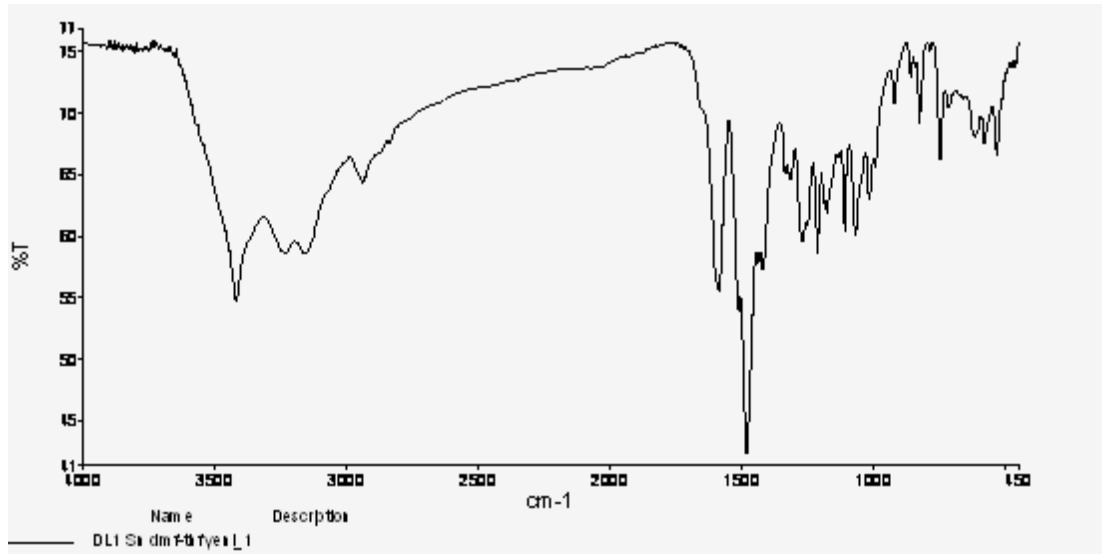
4.5. (2-(2-(2-metoksifenil)hydrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L¹) Ligandının Sn(II) Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 4.27. (2-(2-(2-metoksifenil)hydrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Sn(II) kompleksinin yapısı.

Tablo 4.19. (2-(2-(2-metoksifenil)hydrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Sn(II) kompleksinin element analiz Sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	32,9	4,12	19,24	9,80
Deneysel	32,0	4,02	19,17	10,45

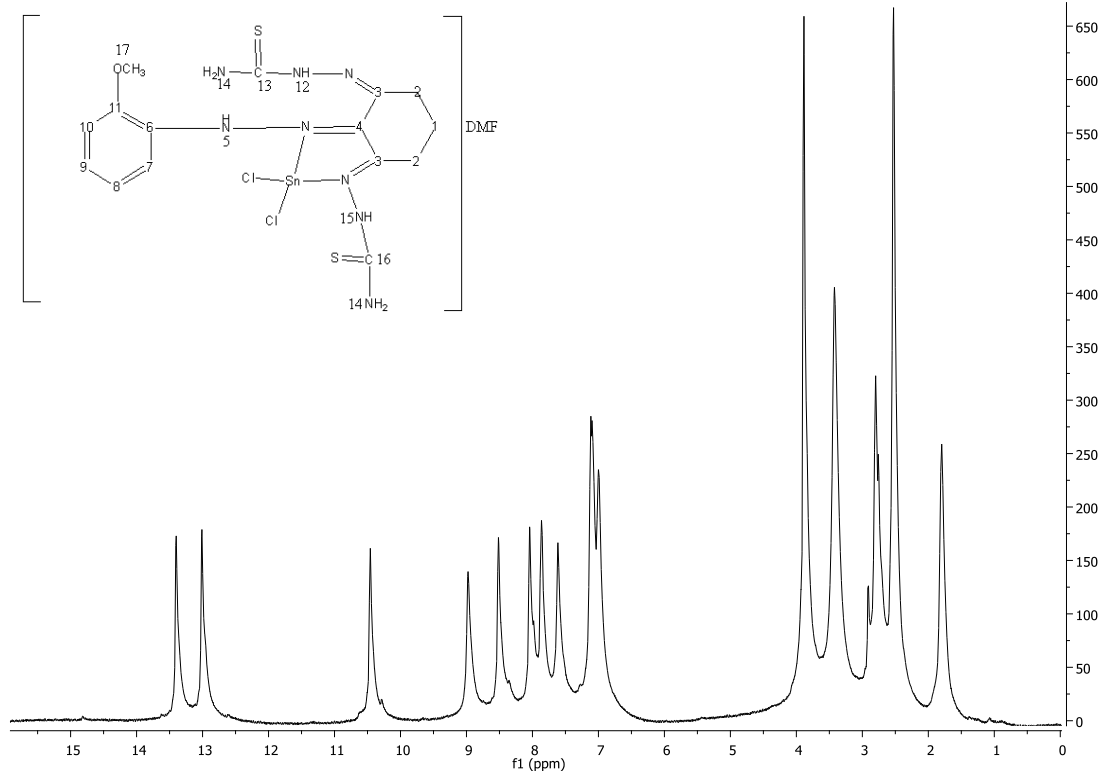


Şekil 4.28. (2-(2-(2-metoksifenil)hydrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Sn(II) kompleksinin IR spektrumu.

Tablo 4.20. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Sn(II) kompleksinin IR spektrum Sonuçları.

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup Titreşim türü (KBr disk)
3420	NH ₂ gerilme titreşimi
3234	N-H Gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
3157	N-H Gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
2938-2837	C-H gerilme titreşimi
1664	DMF'ye ait C=O gerilme titreşimi
*	C=N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
1596	C=N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1482	N –H eğilme titreşimi
1270	NH-C=S eğilme titreşimi
1070	N-N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1017	N-N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
747	C=S eğilme titreşimi
533	Sn-N eğilme titreşimi

*gözlenmedi

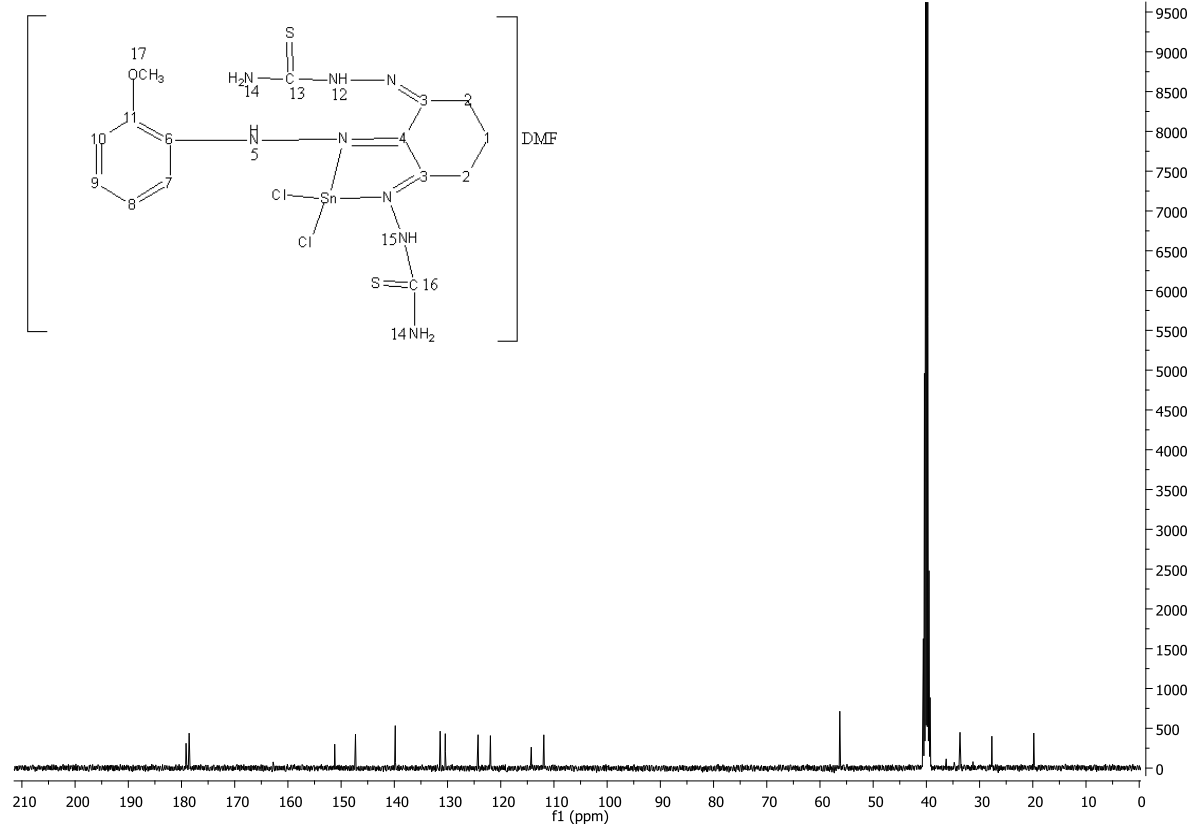


Şekil 4.29. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Sn(II) kompleksinin ¹H-NMR spektrumu.

Tablo 4.21. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Sn(II) kompleksinin ¹H-NMR spektrum Sonuçları.

¹ H-NMR (ppm)							
H_{12,15}	13,3-12.9	H₅	10.45	H₁₇	3.85	H₁₄	7,84-9,0
H_{7,8,9,10}	7,08-7.58	H_{1,2}	1,76-2.8	*	3.38	**	2.48
DMF metil protonları	2,77	DMF karbonil protonu	7,96				

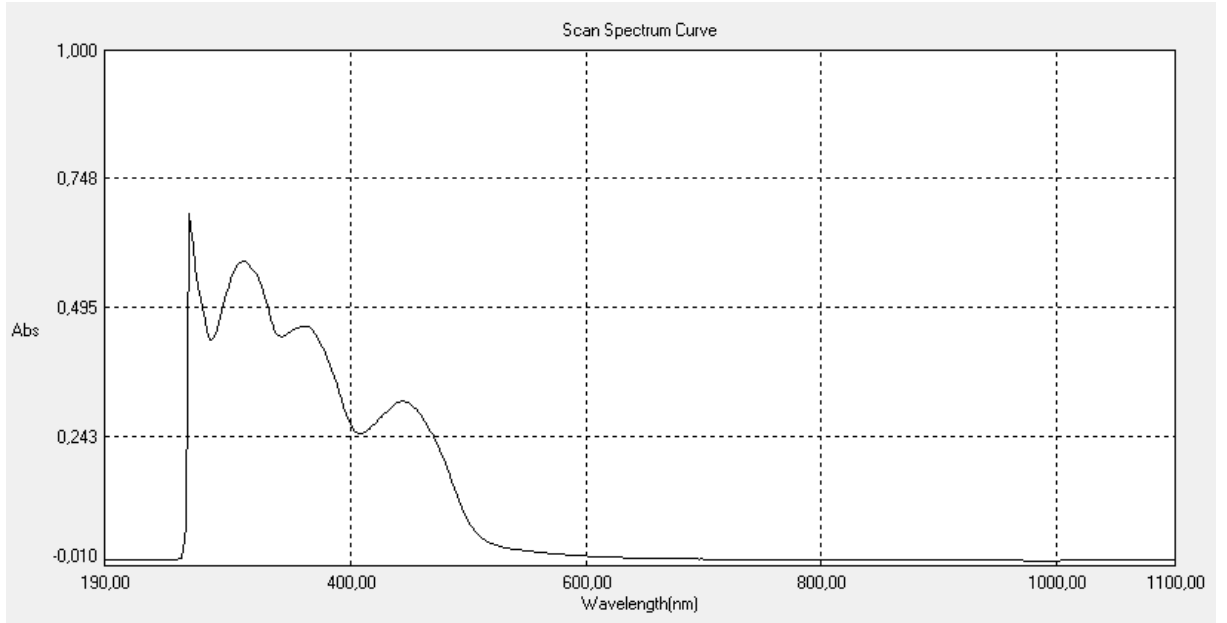
*DMSO su kalıntısı ** DMSO proton kalıntısı



Şekil 4.30. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Sn(II) kompleksinin ¹³C-NMR spektrumu.

Tablo 4.22. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Sn(II) kompleksinin ¹³C-NMR spektrum Sonuçları.

¹³ C-NMR (ppm)							
C₁	19,56	C₂	27,54-33,86	C₃	151,3-147,08	C₄	139,48
C₆	131,5	C₇	114,2	C₈	121,41	C₉	111,7
C₁₀	124,3	C₁₁	130,0	C_{13,16}	178,25-179,08	C₁₇	56,14
DMF karbonil karbonu	162,6	DMF metil karbonları	36,3				



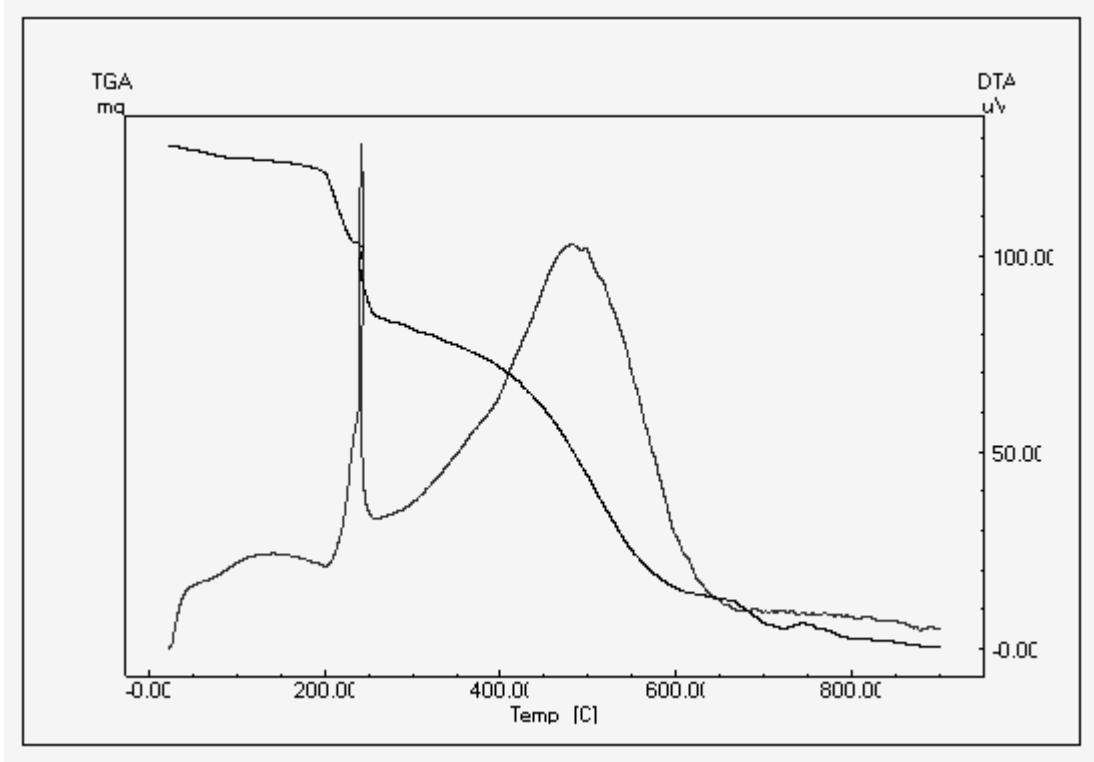
Şekil 4.31. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Sn(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu.

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

444 = LMCT (ligandan metale yük transferi)

360 = $n \rightarrow \pi^*$

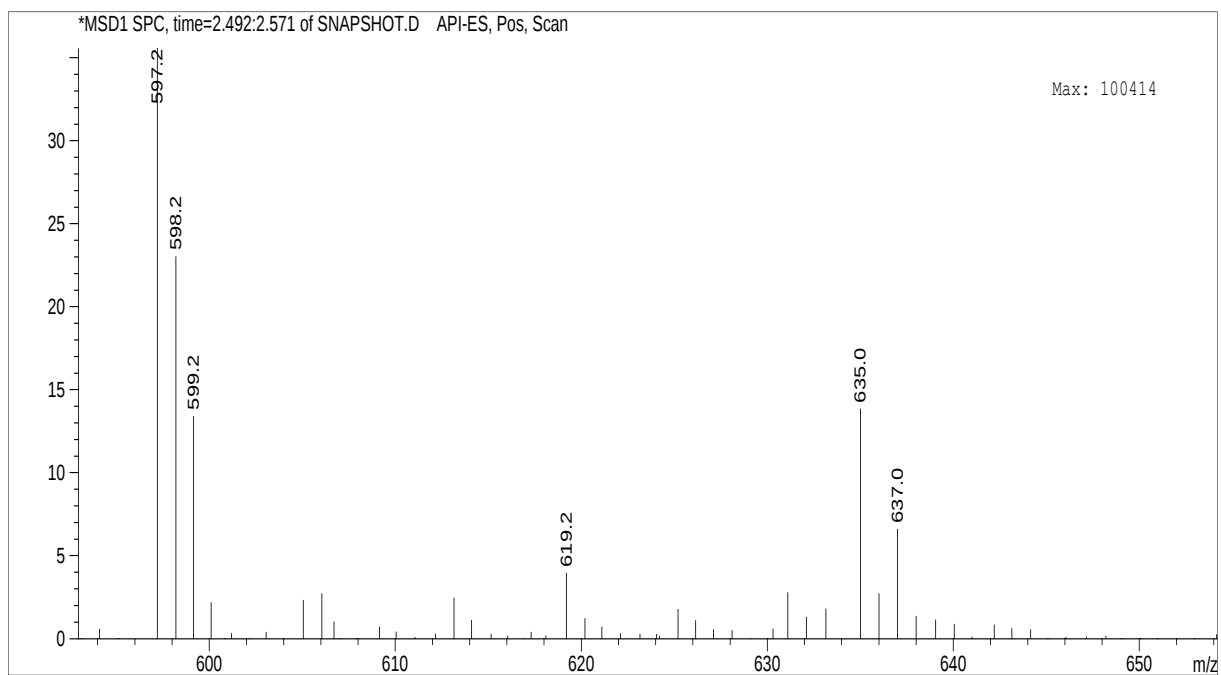
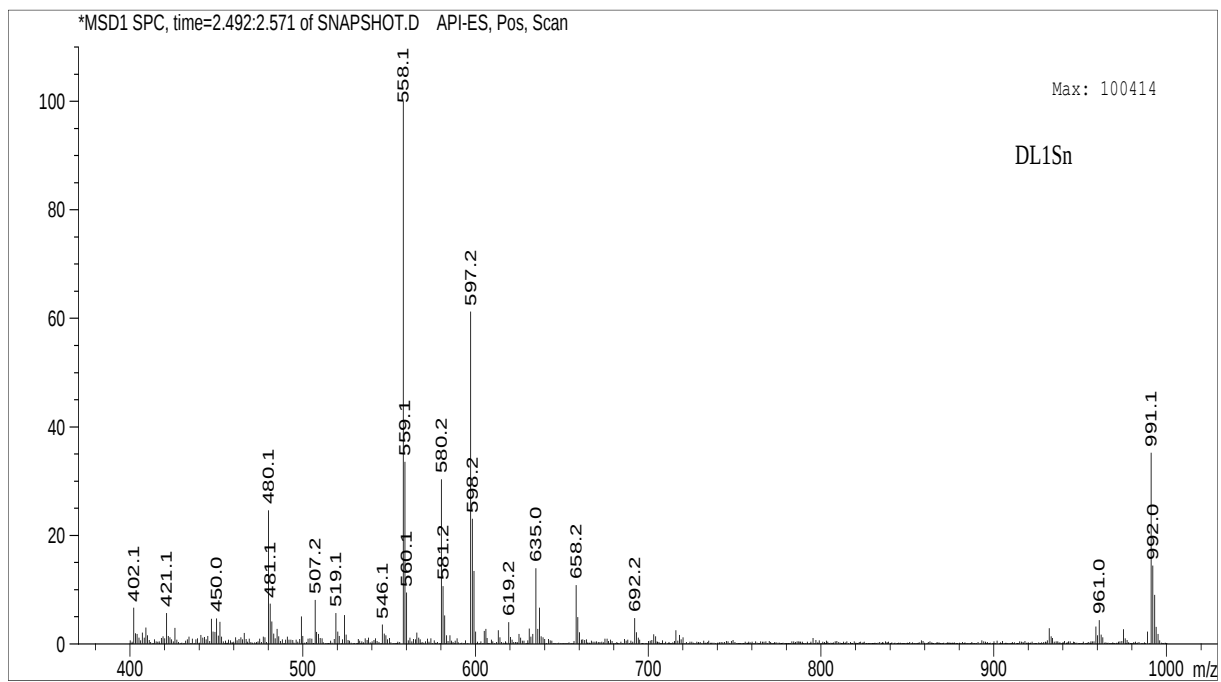
308 = $\pi \rightarrow \pi^*$



Şekil 4.32. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Sn(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi.

Tablo 4.23. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Sn(II) kompleksinin TGA-DTA analiz sonuçları.

Basamaklar	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) DeneySEL (Teorik)	Ayrılan Gruplar
1.Basamak	80-220	12,0 (11,1)	1 mol DMF
2. Basamak	220-300	18,2 (21,9)	1 mol Cl ⁻ ve C ₆ H ₅ OCH ₃ grupları
3. Basamak	300-600	45,77 (44,4)	1mol Cl ⁻ iyonu ve NHNC ₆ H ₄ 2(N-CS-NH ₂) grupları
4. Basamak	600-800	3,2(4,3)	2 mol N atomları
Termal olarak kararlı kılan (artık) son ürünü			1 mol SnO



Şekil 4.33. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L¹) ligandının Sn(II) kompleksinin kütle spektrumu.

$M_A = 655,5$

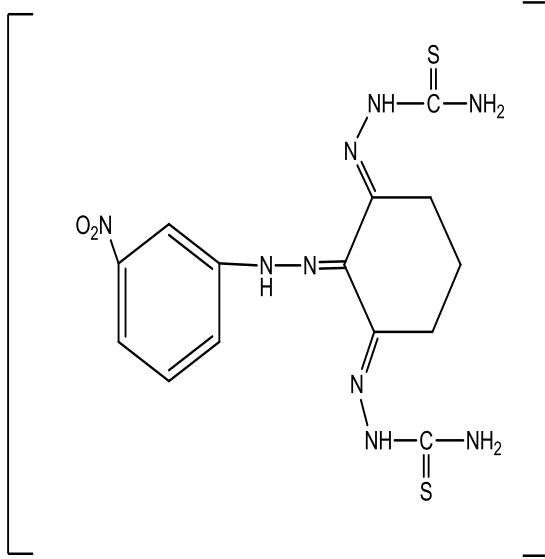
$[M+3H]^+ = 658$

$[M-DMF]^+ = 582$

$[M-NH_3-3H]^+ = 635$

$[M-2NH_3-2H]^+ = 619$

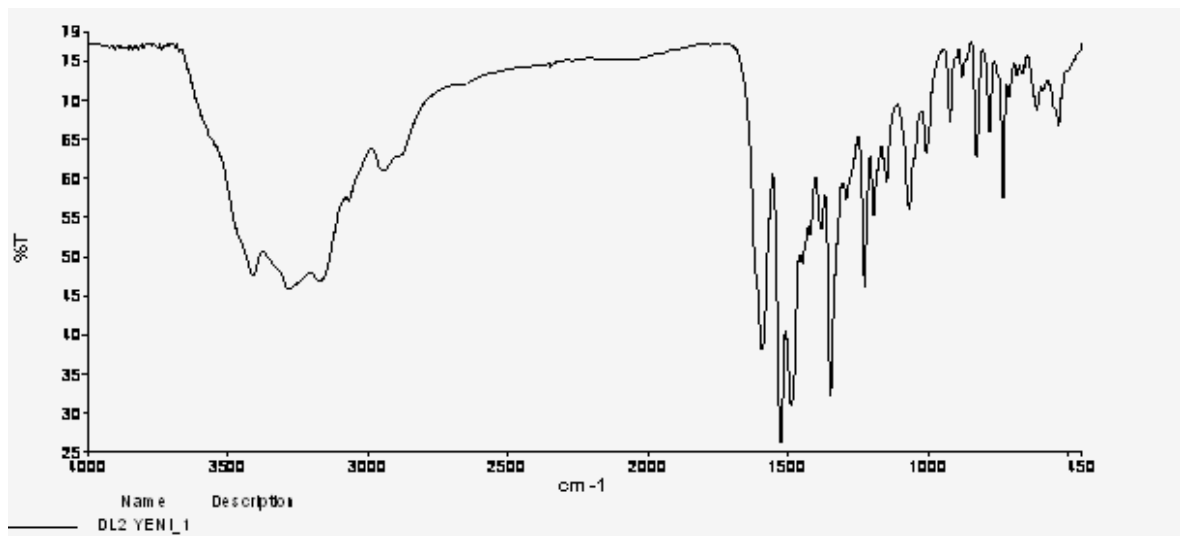
4.6. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden)bis(hidrazin karboksitiyoamid)(L²) Ligandının Karakterizasyonu



Şekil 4.34. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) Ligandının yapısı.

Tablo 4.24. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) Ligandının element analiz sonuçları.

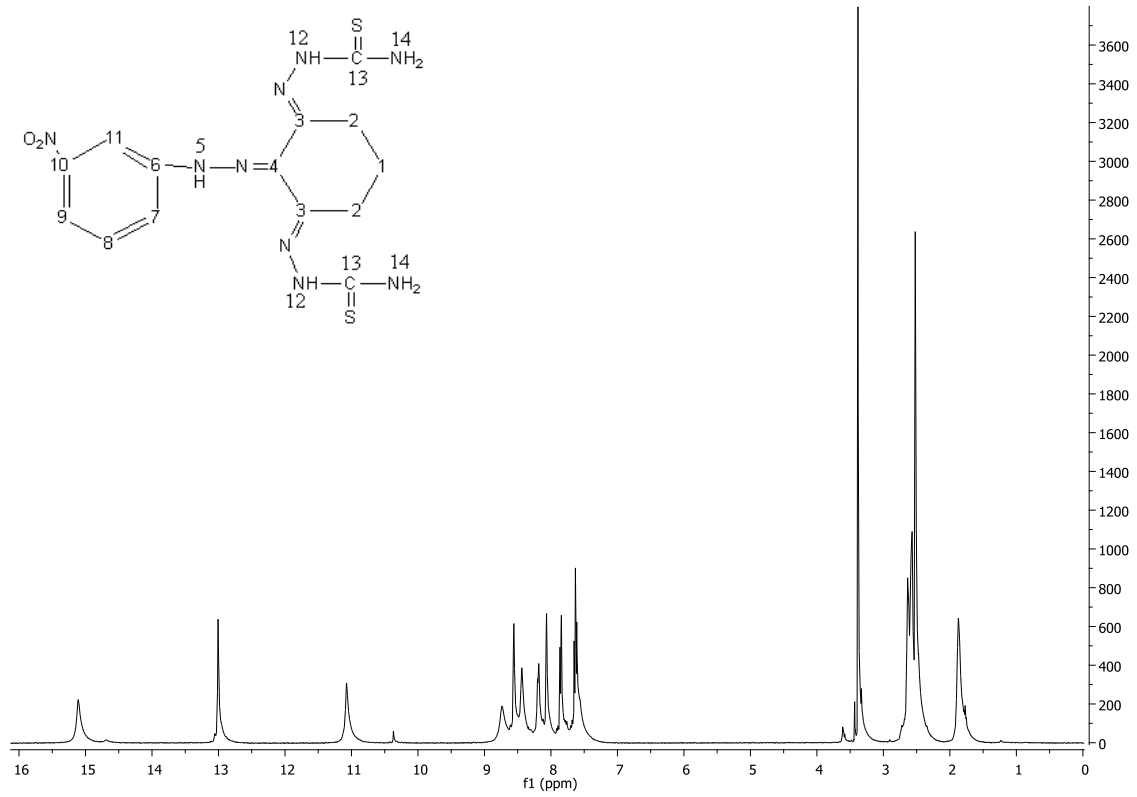
Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	41,27	4,21	30,94	15,73
Deneyisel	39,69	4,50	28,29	14,22



Şekil 4.35. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) Ligandının IR spektrumu.

Tablo 4.25. (2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının IR spektrum sonuçları.

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup Titreşim türü (KBr disk)
3412-3285	simetrik ve asimetrik NH ₂ gerilme titreşimi
3169	N-H Gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
3064	N-H Gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
2945-2878	C-H gerilme titreşimi
1592	C=N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
1526	C=N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1490	N-H eğilme titreşimi
1383	NO ₂ Simetrik gerilme titreşimi
1347	NO ₂ Asimetrik gerilme titreşimi
1227	NH-C=S gerilme titreşimi
1069	N-N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1005	N-N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
825	C=S gerilme titreşimi

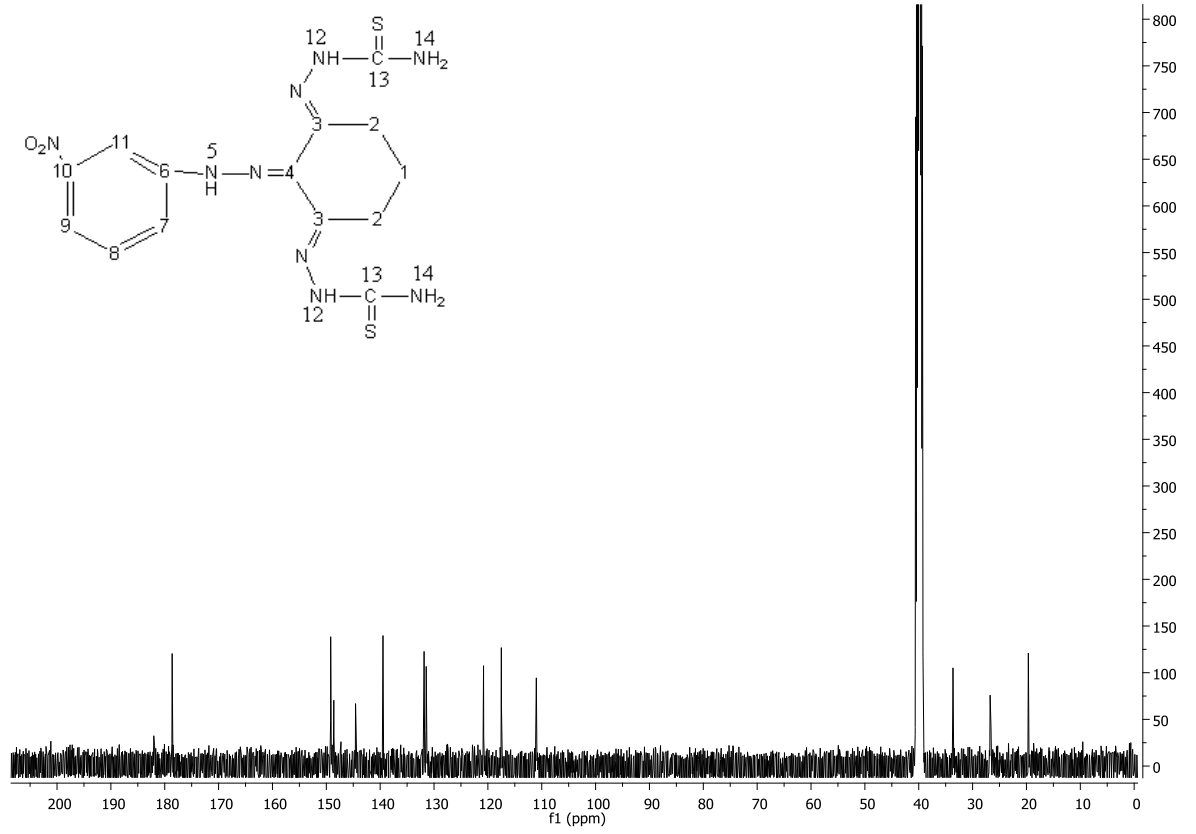


Şekil 4.36. (2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının ¹H-NMR spektrumu.

Tablo 4.26. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının ¹H-NMR spektrum sonuçları.

¹ H-NMR (ppm)							
H₁₂	15,08 (1H) 13,02 (1H)	H₅	11,06 (1H)	H₁₄	8,02- 8,65 (4H)	H₁	1,87 (2H)
H_{7,8,9,11}	7,84-7,62 (m, 4H)	*	3,38	**	2,55	H₂	2,58-3,0 (4H)

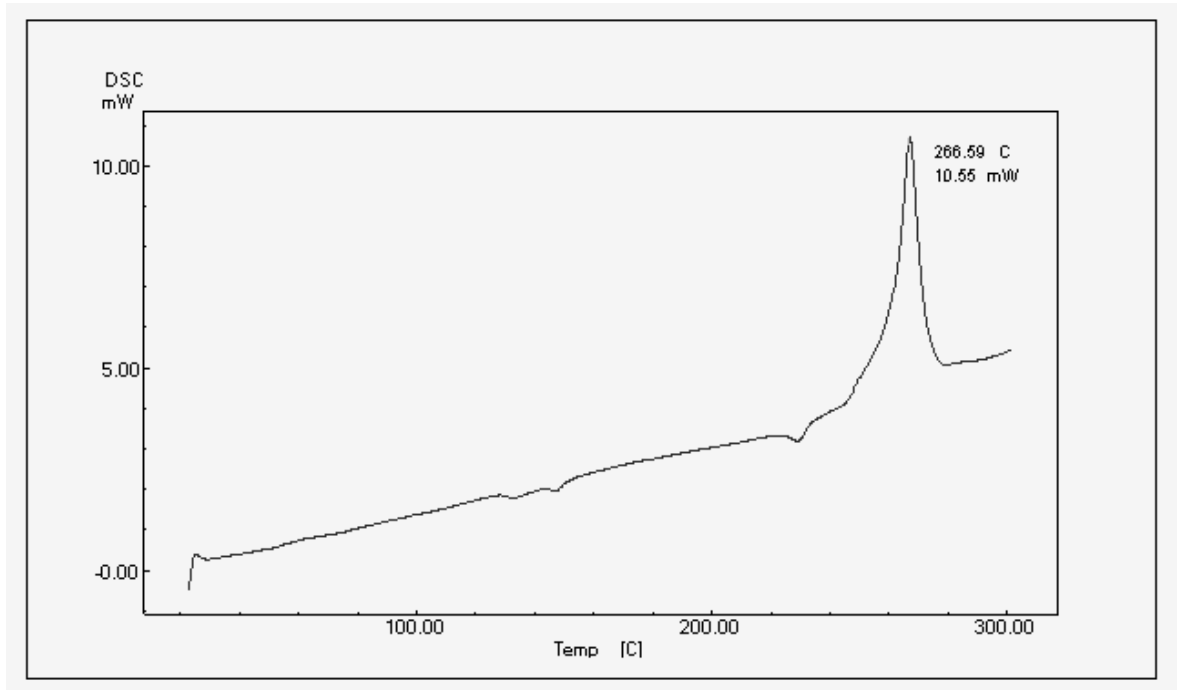
*DMSO su kalıntısı ** DMSO proton kalıntısı



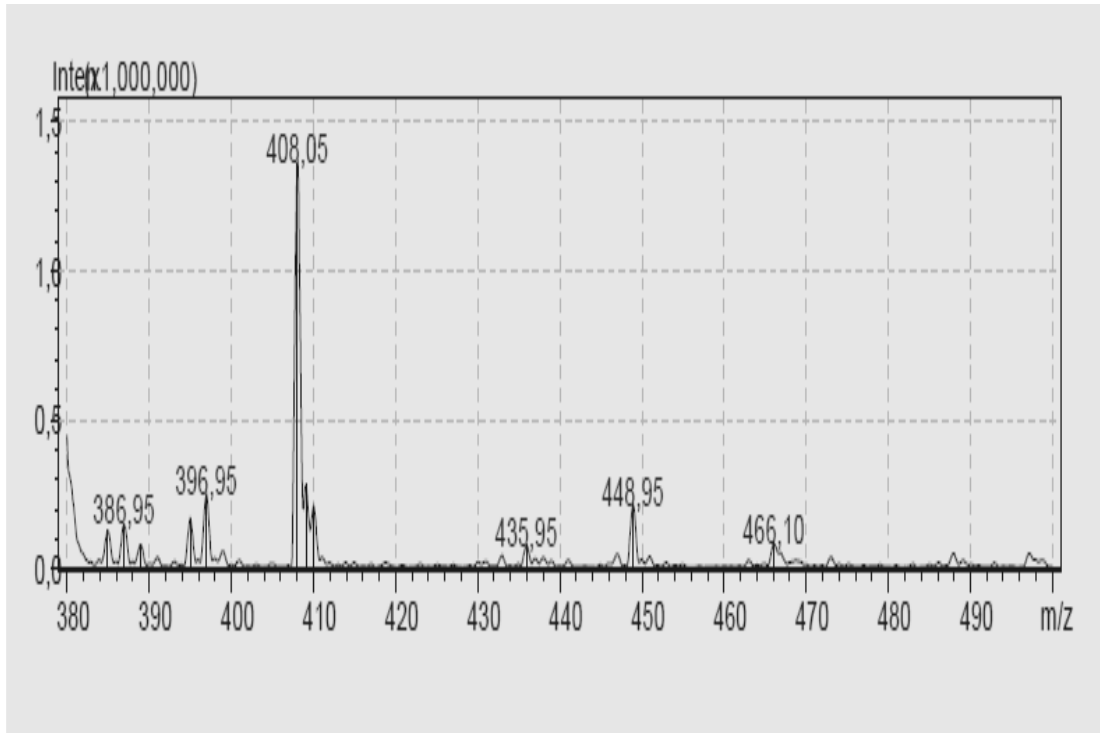
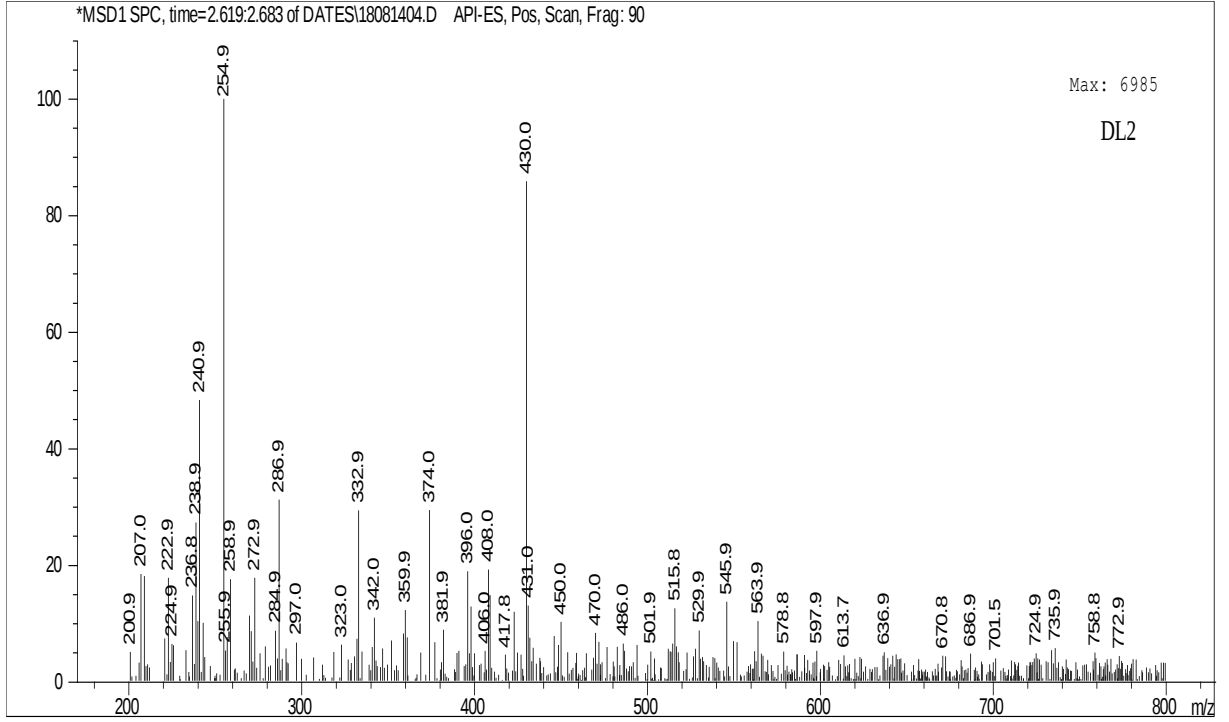
Şekil 4.37. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının ¹³C-NMR spektrumu.

Tablo 4.27. (2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının ¹³C-NMR spektrum sonuçları.

¹³ C-NMR (ppm)							
C ₁	19,56	C ₂	26,33-33,86	C ₃	148,74	C ₄	139,1
C ₆	131,5	C ₇	117,2	C ₈	110,87	C ₉	120,96
C ₁₀	144,15	C ₁₁	130,9	C ₁₃	178,25-181,64		



Şekil 4.38. (2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının DSC diyagramı.



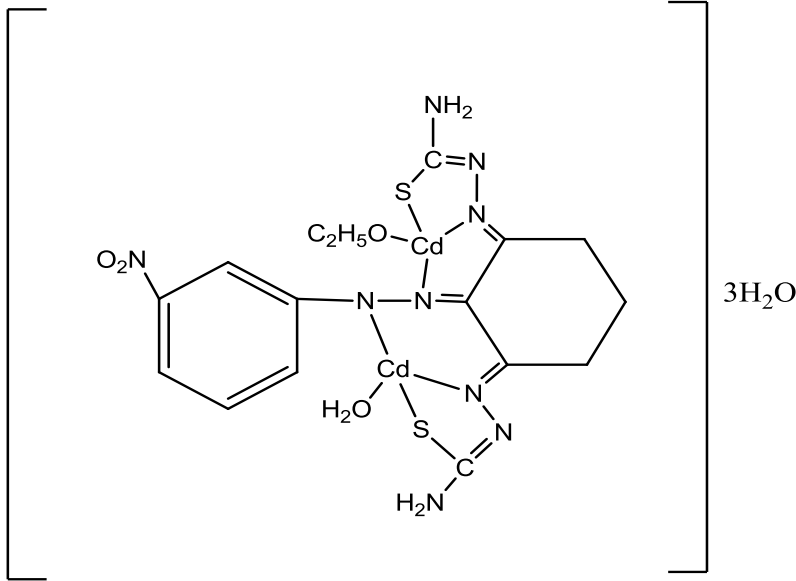
Şekil 4.39. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının kütle spektrumu.

$M_A = 407$

$[M+1H]^+ = 408$ (temel pik)

$[M-1H]^+ = 406$

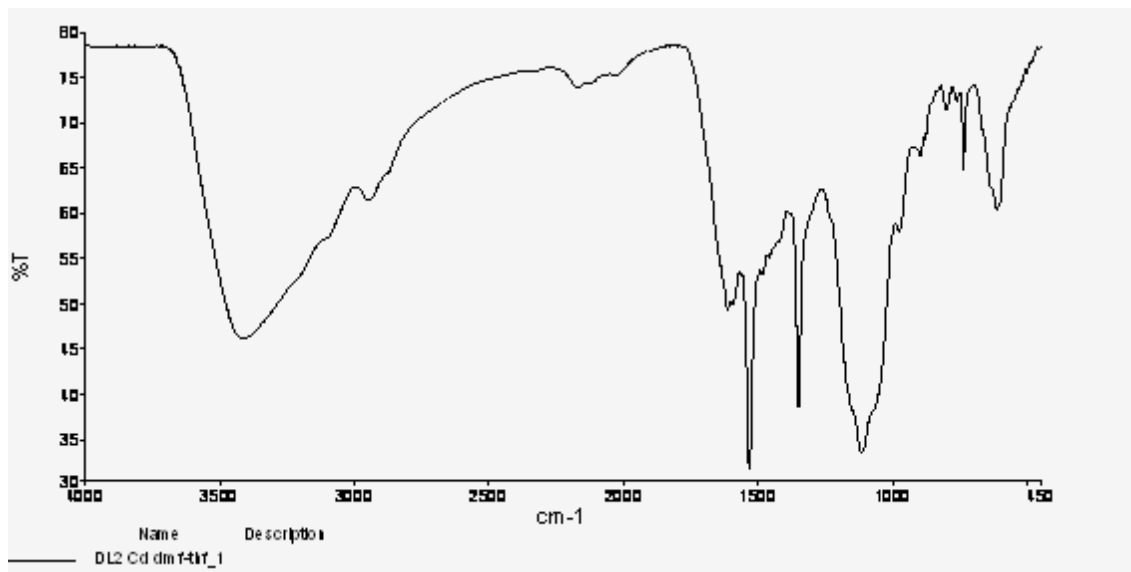
4.7. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden)bis(hidrazin karboksitiyoamid) (L²) Ligandının Cd(II) kompleksinin karakterizasyonu



Şekil 4.40. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının Cd(II) kompleksinin yapısı.

Tablo 4.28. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının Cd(II) kompleksinin element analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	25,7	3,78	16,8	8,6
DeneySEL	23,1	2,35	14,3	9,5

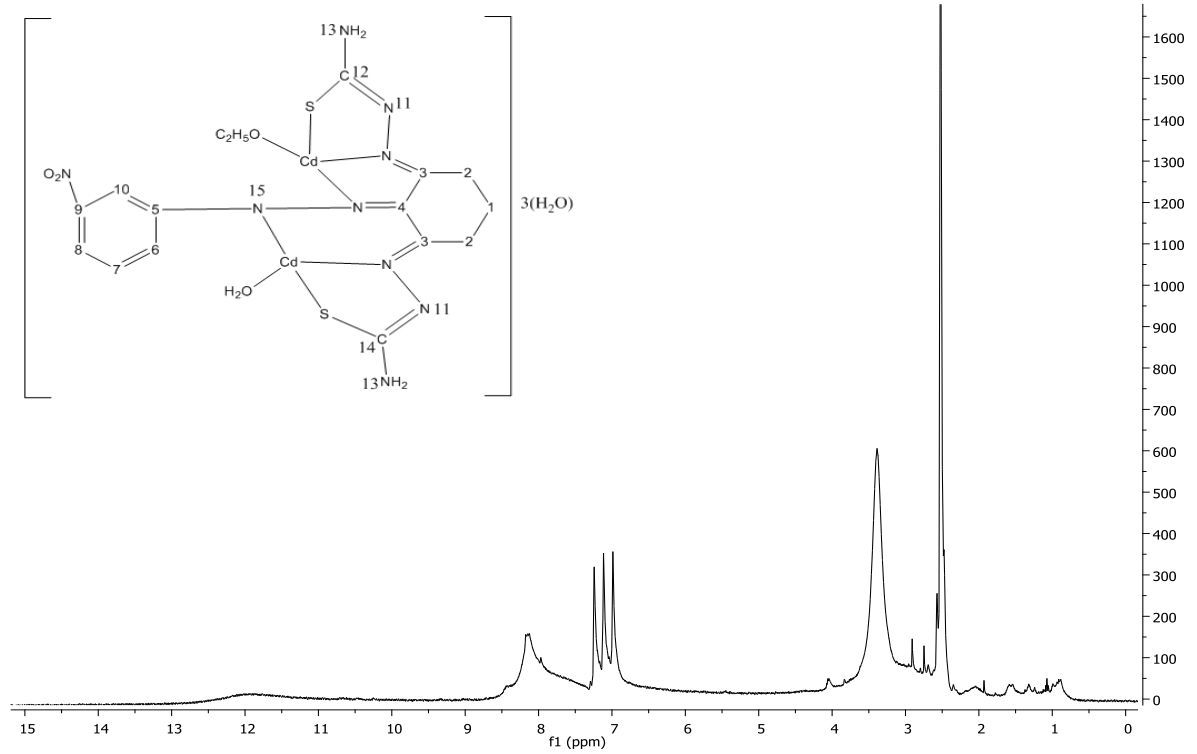


Şekil 4.41. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının Cd(II) kompleksinin IR spektrumu.

Tablo 4.29. (2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının Cd(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları.

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup Titreşim türü (KBr disk)
3413	OH gerilme titreşimi
*	simetrik ve asimetrik NH ₂ gerilme titreşimi
*	N-H Gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
*	N-H Gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
2945-2878	C-H gerilme titreşimi
2017	C-S gerilme titreşimi
1610	C=N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
1590	C=N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1482	N –H eğilme titreşimi
1347	NO ₂ Asimetrik gerilme titreşimi
*	NH-C = S eğilme titreşimi
1069	N-N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
977	N-N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
733	C=S eğilme titreşimi

* gözlenmedi

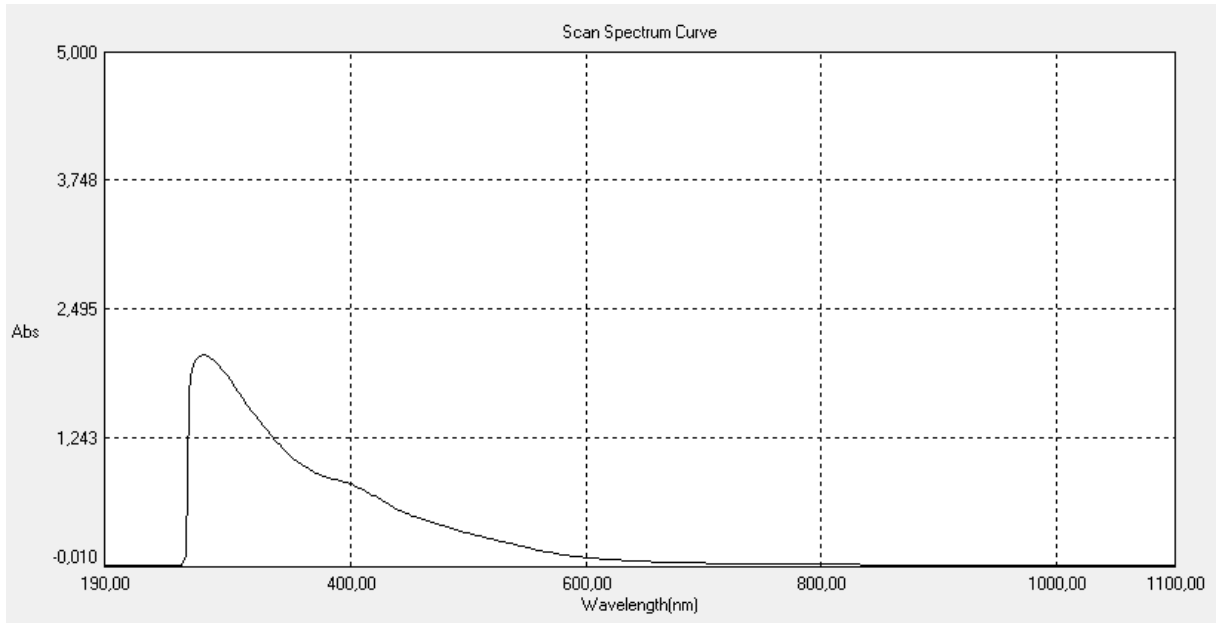


Şekil 4.42. (2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının Cd(II) kompleksinin ¹H-NMR spektrumu.

Tablo 4.30. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının Cd(II) kompleksinin ¹H-NMR spektrum sonuçları.

¹ H-NMR (ppm)											
H₁₁	***	H₁₅	***	H₁₃	8,02-8,65	H₁	1,87	H₂	2,66-2,58	S-H	5,5
H_{6,7,8,10}	7,84-7,62	*	3,38	**	2,55	Koor. suyu	4,12	Etanol	3,6-1,2-0,8		

*DMSO su kalıntısı ** DMSO proton kalıntısı ***Gözlenmedi

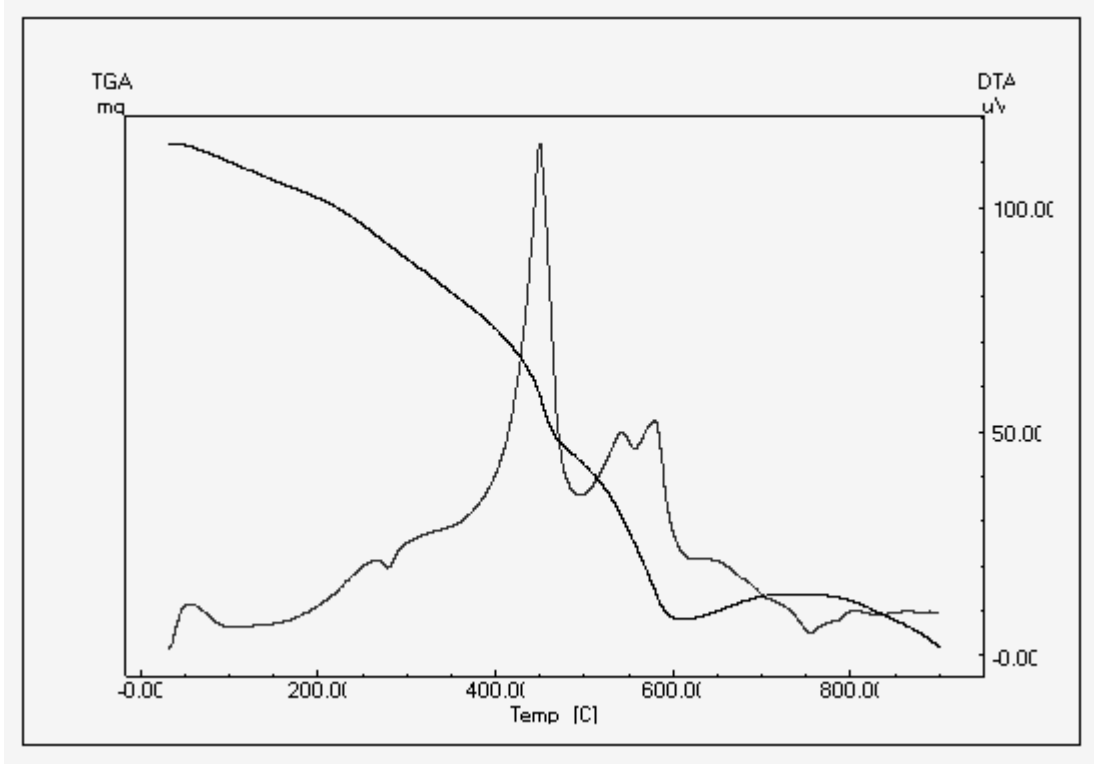


Şekil 4.43. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının Cd(II) kompleksinin UV-Vis. Spektrumu.

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

$$400 = n \rightarrow \pi^*$$

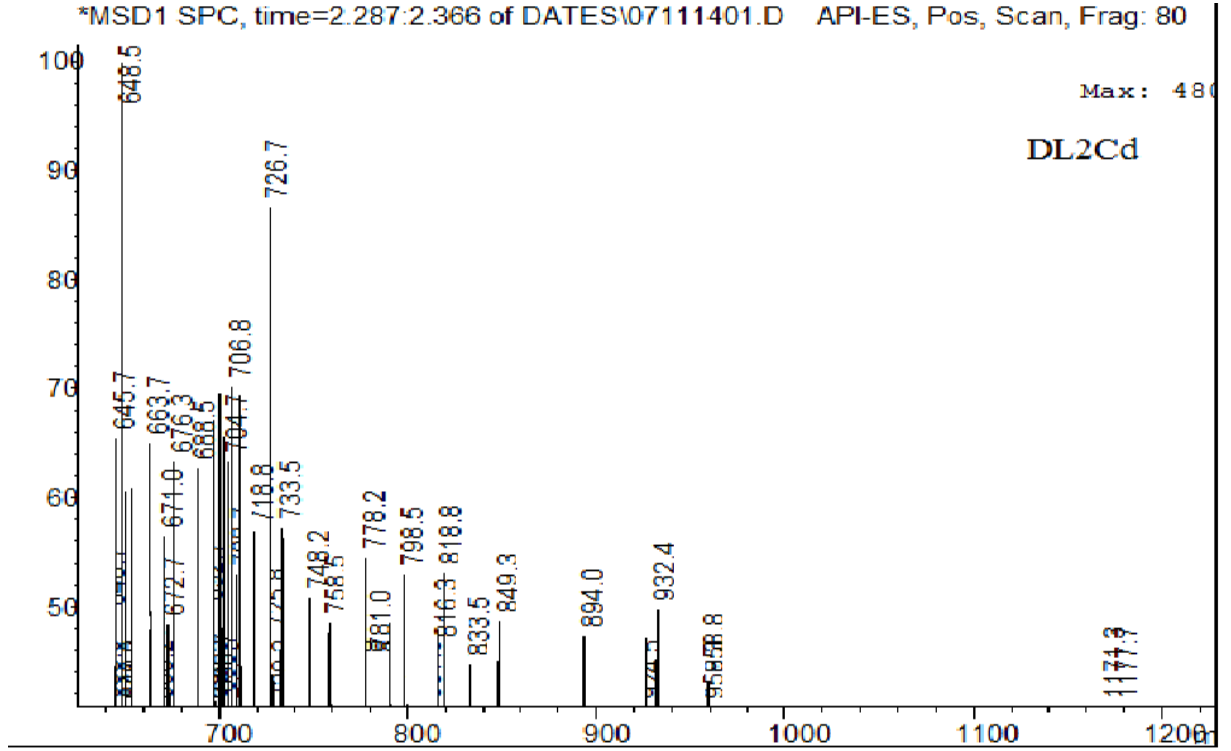
$$270 = \pi \rightarrow \pi^*$$



Şekil 4.44. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının Cd(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi.

Tablo 4.31. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının Cd(II) kompleksinin TGA-DTA analiz sonuçları.

Basamaklar	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı(%) DeneySEL (Teorik)	Ayrılan Gruplar
1.Basamak	60-120	6,7 (7,2)	3 mol kristal suyu
2. Basamak	120-220	3,31 (2,4)	1 mol koordinasyon suyu
3. Basamak	220-500	24,38 (26,2)	1 mol C ₂ H ₅ O ⁻ ve 1mol NO ₂ ⁻ iyonu ve C ₆ H ₄ NNH grupları
4. Basamak	500-600	18,16 (17,9)	2(NH ₂) ve C ₆ H ₆ C ₂ grupları
5.Basamak	750-900	16,6 (16,1)	2 mol NNHS grubu
Termal olarak kararlı kılan (artık) son ürünü			2 mol CdO



Şekil 4.45. (2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının Cd(II) kompleksinin kütle spektrumu.

$$M_A = 747$$

$$[M+1H]^+ = 748$$

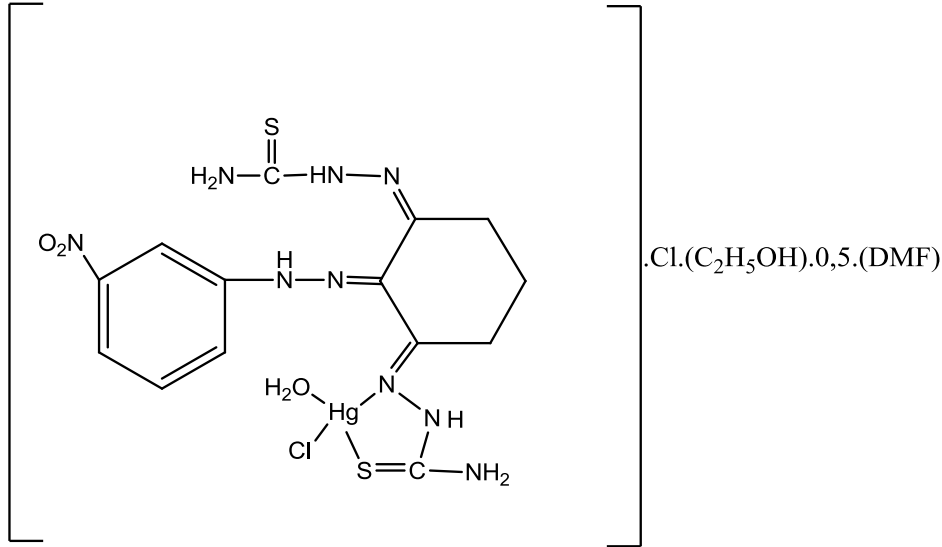
$$[M+2NH_3]^+ = 781$$

$$[M+2NH_3-3H]^+ = 778$$

$$[M-NH_3-3H]^+ = 727 \text{ (temel pik)}$$

$$[M-NH_3+1H]^+ = 714$$

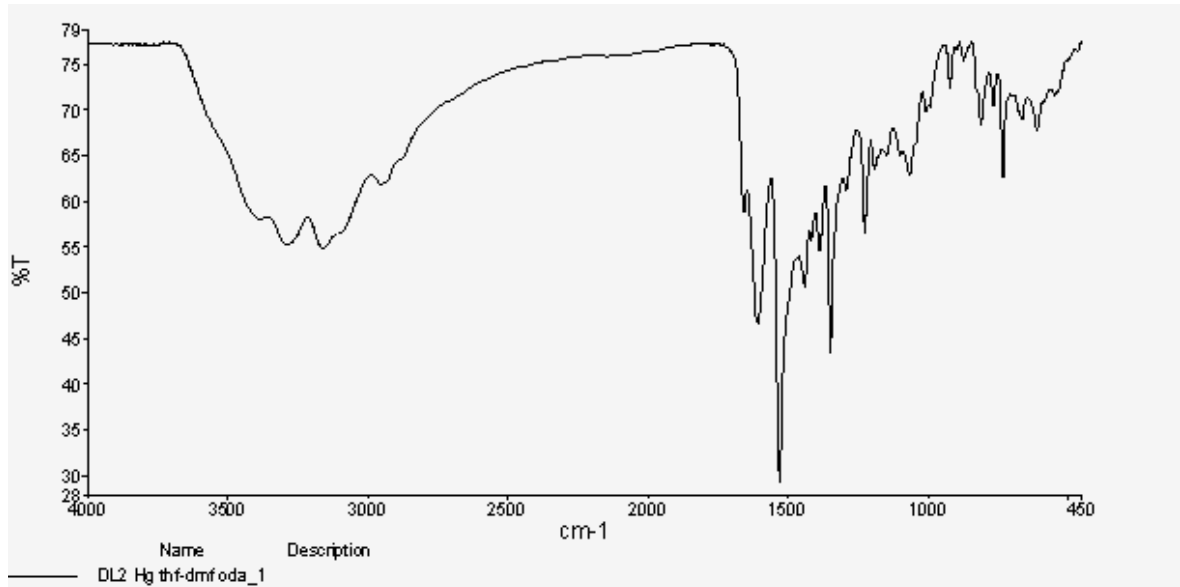
4.8. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden)bis(hidrazin karboksitiyoamid) (L²) Ligandının Hg(II) kompleksinin karakterizasyonu



Şekil 4.46. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının Hg(II) kompleksinin yapısı.

Tablo 4.32. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının Hg(II) kompleksinin element analiz sonuçları.

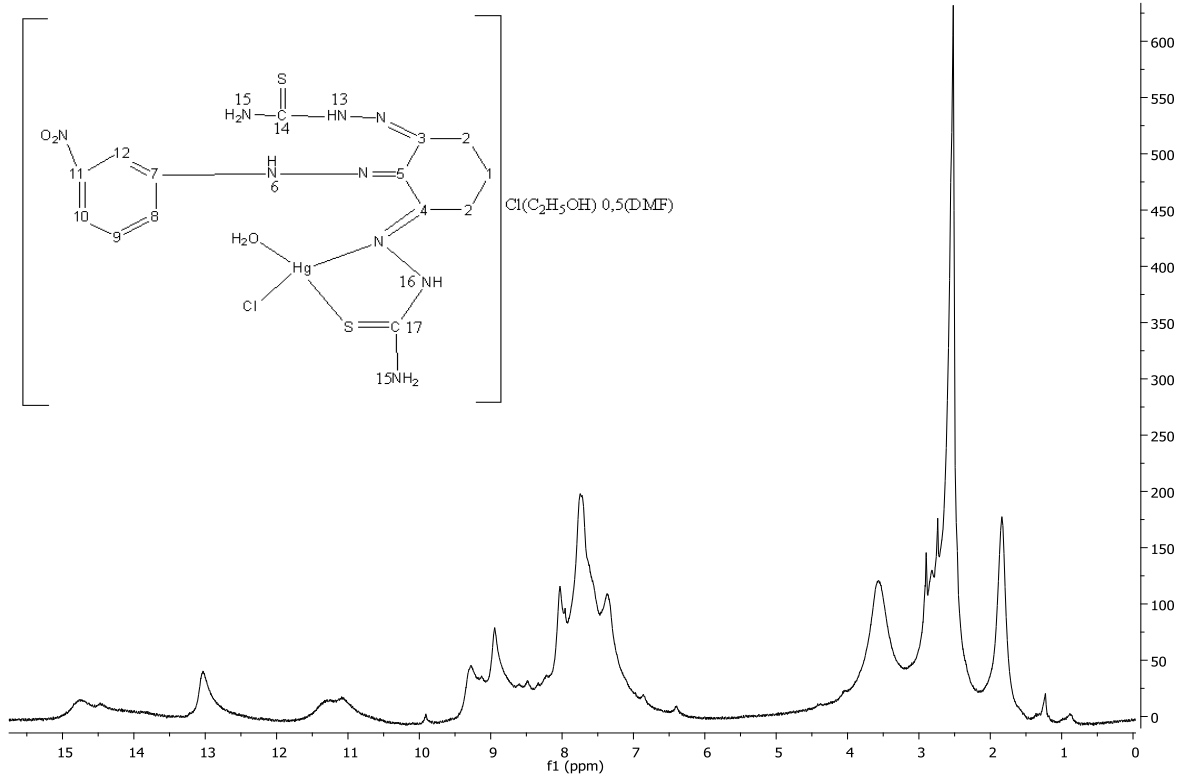
Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	27,0	3,7	17,1	8,2
DeneySEL	27,7	4,6	15,8	6,6



Şekil 4.47. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının Hg(II) kompleksinin IR spektrumu.

Tablo 4.33. (2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının Hg(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları.

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup Titreşim türü (KBr disk)
3410	OH gerilme titreşimi
3388	simetrik ve asimetrik NH ₂ gerilme titreşimi
3286	N-H Gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
3155	N-H Gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
2950	C-H gerilme titreşimi
1657	DMF'nin C=O gerilme titreşimi
1608	C=N gerilme titreşimi (Hidrazon grubuna ait)
1532	C=N gerilme titreşimi (Tiyosemikarbazon grubuna ait)
1440	N-H eğilme titreşimi
1387	NO ₂ Simetrik gerilme titreşimi
1350	NO ₂ Asimetrik gerilme titreşimi
1227	NH-C = S eğilme titreşimi
1065	N-N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1007	N-N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
733	C=S eğilme titreşimi

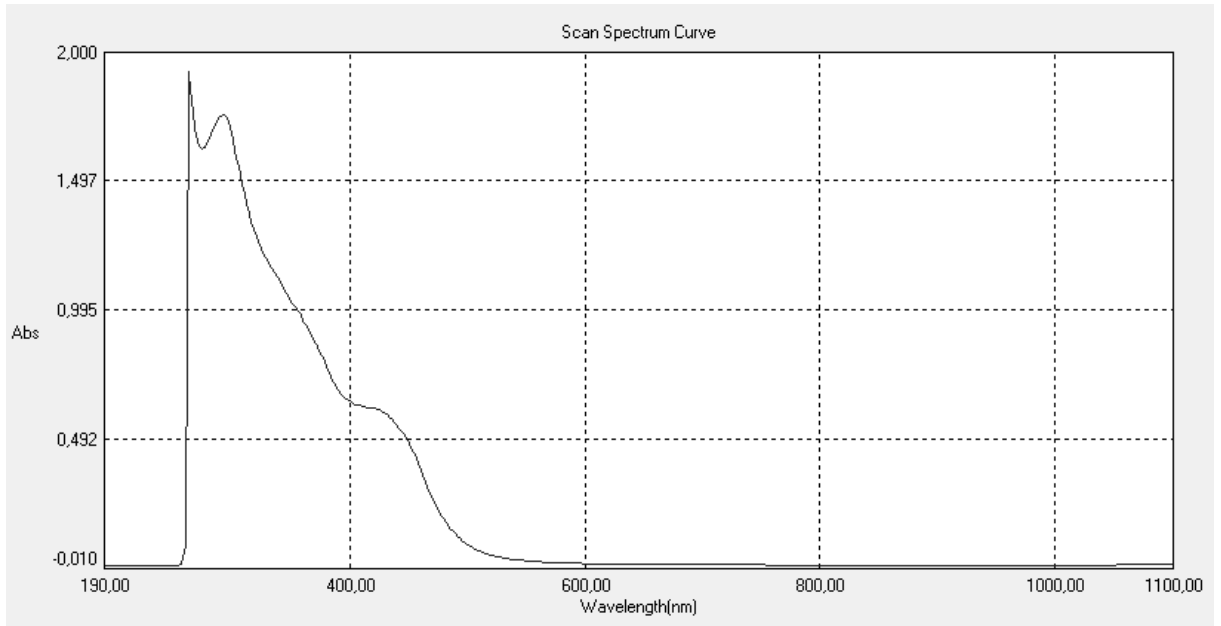


Şekil 4.48. (2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının Hg(II) kompleksinin ¹H-NMR spektrumu.

Tablo 4.34. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının Hg(II) kompleksinin ¹H-NMR spektrum sonuçları.

¹ H-NMR (ppm)							
H_{13,16}	14,7-13,02	H₆	11,06	H₁₅	8,02-9,25	H₁	1,83
H_{8,9,10,12}	7,73-7,36	*	3,38	**	2,55	H₂	2,66-2,58
DMF metil protonları	2,9	DMF karbonil protonu	7,96	Etanol	3,6-1,2-0,6	Koor. suyu	4,12

*DMSO su kalıntısı ** DMSO proton kalıntısı

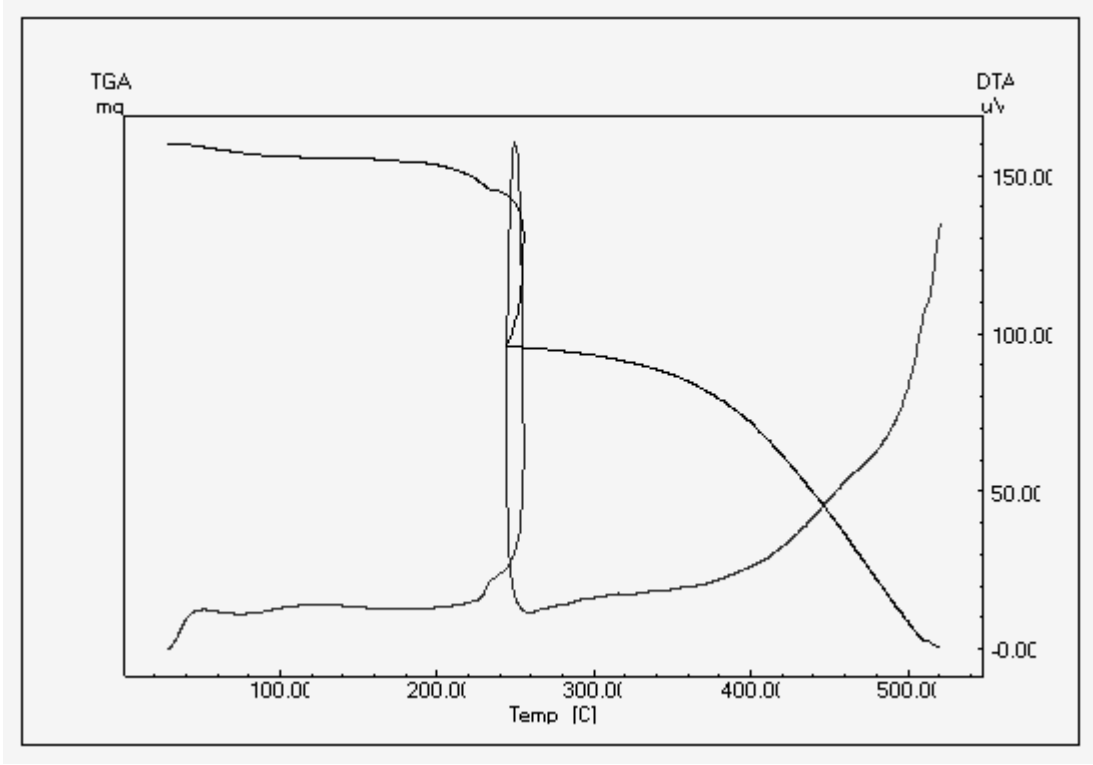


Şekil 4.49. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının Hg(II) kompleksinin UV-Vis. Spektrumu.

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

423 = LMCT (ligandan metale yük transferi)

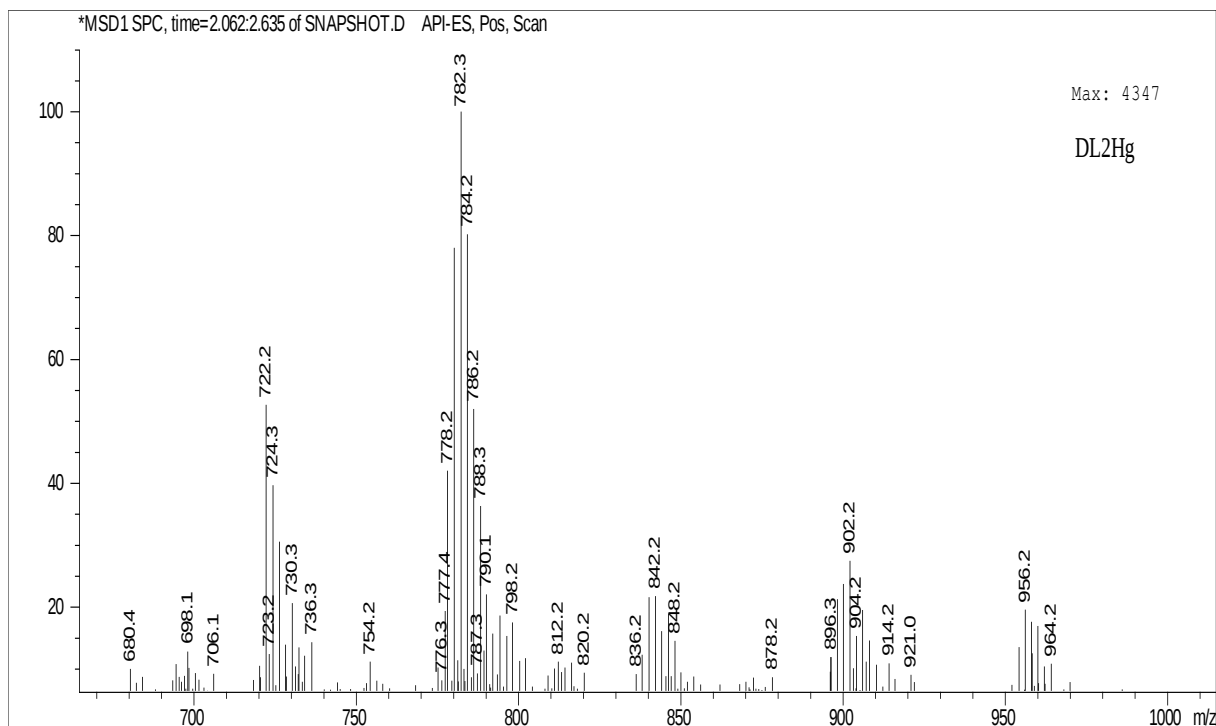
292 = $\pi \rightarrow \pi^*$



Şekil 4.50. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının Hg(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi.

Tablo 4.35. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının Hg(II) kompleksinin TGA-DTA analiz sonuçları.

Basamaklar	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) DeneySEL (Teorik)	Ayrılan Gruplar
1.Basamak	60-120	2,6 (5,8)	1 mol C ₂ H ₅ OH
2. Basamak	120-290	21,4 (22,0)	0,5 mol C ₃ H ₇ ON, 1 mol koordinasyon suyu, 2 mol Cl ⁻ ve 1mol NO ₂ ⁻
3. Basamak	290-500	52,7 (52,3)	C ₆ H ₄ NHNC ₆ H ₆ 2(NNHCSNH ₂)
Termal olarak kararlı kılan (artık) son ürünü			1 mol HgO



Şekil 4.51. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının Hg(II) kompleksinin kütle spektrumu.

$M_A = 780$

$[M]^+ = 780$

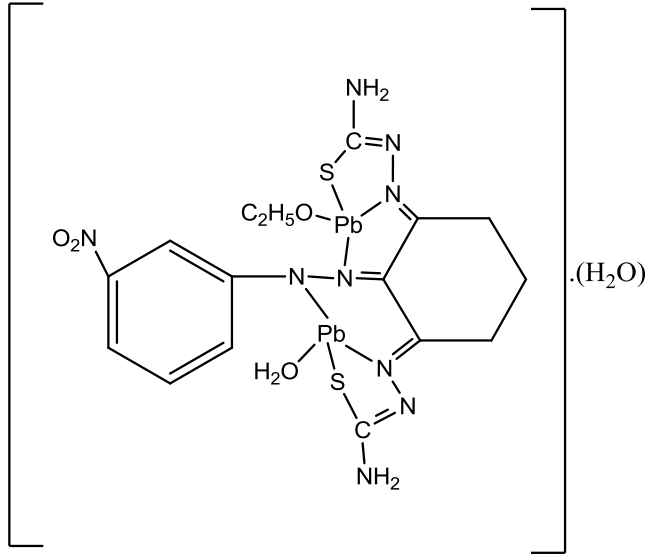
$[M+2H]^+ = 782,3$

$[M+4H]^+ = 784,2$

$[M-2H]^+ = 778,2$

$[M-3H]^+ = 777,4$

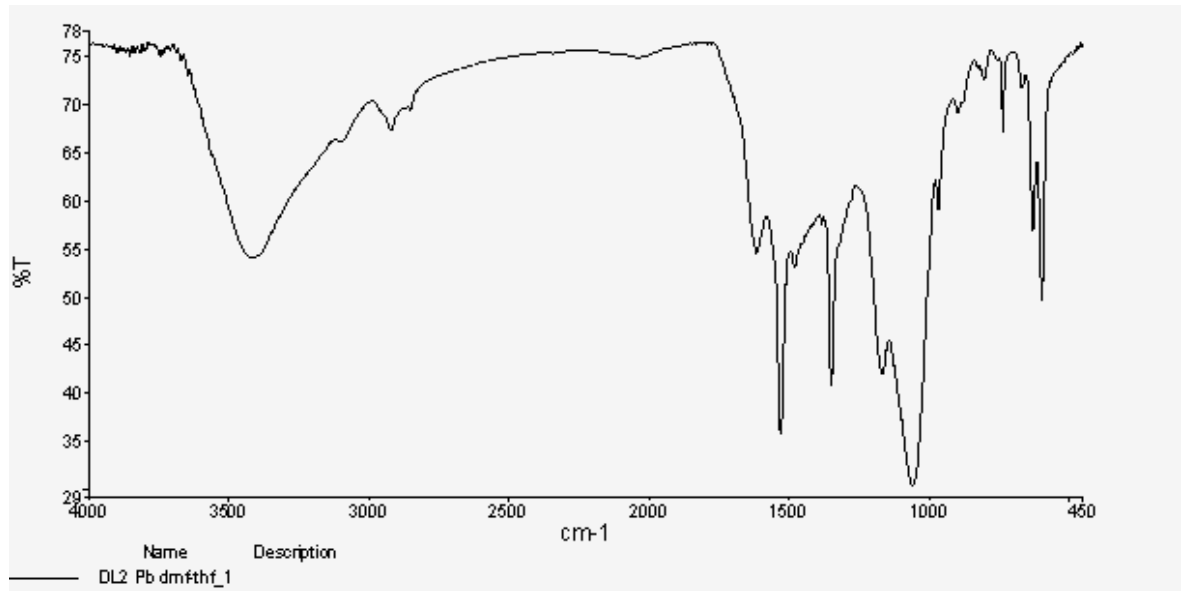
4.9. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden)bis(hidrazin karboksitiyoamid) (L^2) Ligandının Pb(II) kompleksinin karakterizasyonu



Şekil 4.52. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L^2) ligandının Pb(II) kompleksinin yapısı.

Tablo 4.36. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L^2) ligandının Pb(II) kompleksinin element analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	21,30	2,55	13,95	7,1
Deneysel	19,08	1,43	11,01	8,3

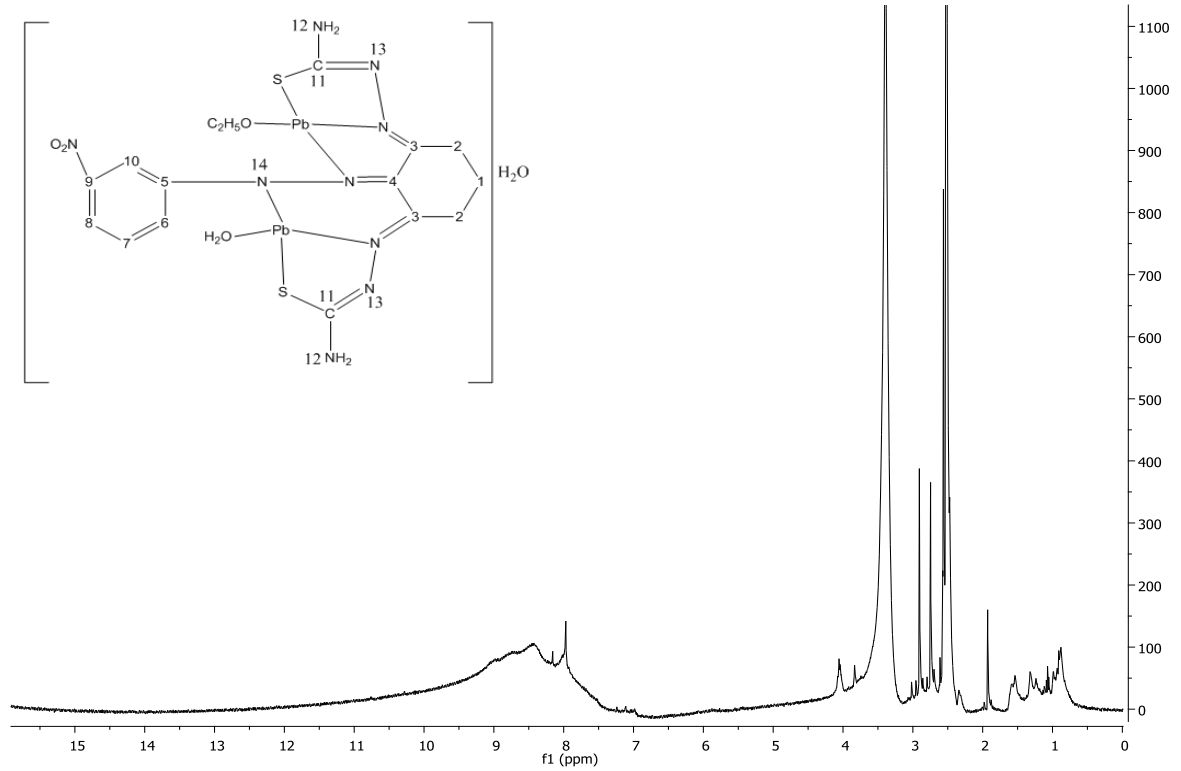


Şekil 4.53. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L^2) ligandının Pb(II) kompleksinin IR spektrumu.

Tablo 4.37. (2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının Pb(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları.

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup Titreşim türü (KBr disk)
3412	OH gerilme titreşimi
*	N-H Gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
3099	N-H Gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
2922-2857	C-H gerilme titreşimi
2040	C-S gerilme titreşimi
1617	C=N gerilme titreşimi (Hidrazon grubuna ait)
1529	C=N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1480	N-H eğilme titreşimi
1385	NO ₂ Simetrik gerilme titreşimi
1350	NO ₂ Asimetrik gerilme titreşimi
*	NH-C = S eğilme titreşimi
1062	N-N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
967	N-N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
*	C=S eğilme titreşimi

* gözlenmedi

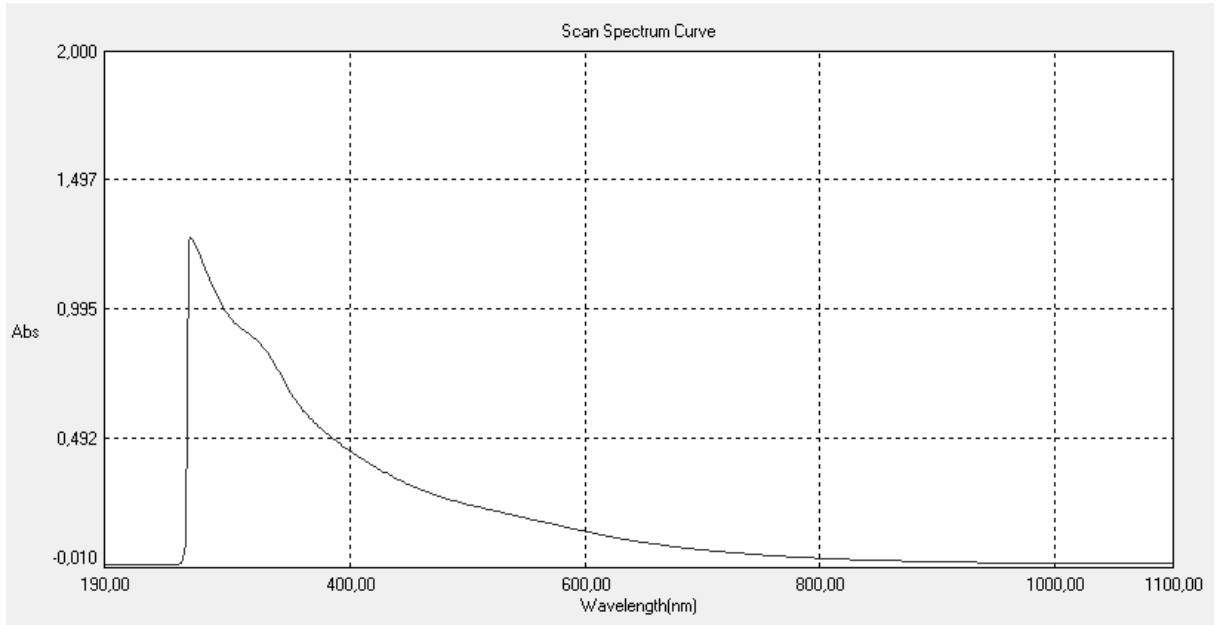


Şekil 4.54. (2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının Pb(II) kompleksinin ¹H-NMR spektrumu.

Tablo 4.38. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının Pb(II) kompleksinin ¹H-NMR spektrum sonuçları.

¹ H-NMR (ppm)									
H₁₃	***	H₁₄	***	H₁₂	8,02-9,0	H₁	1,87	Etanol	3,3-1,2-0,6
H_{6,7,8,10}	7,84-7,62	*	3,38	**	2,55	H₂	2,66-2,58	Koor. suyu	4,12

*DMSO su kalıntısı ** DMSO proton kalıntısı ***Gözlenmedi

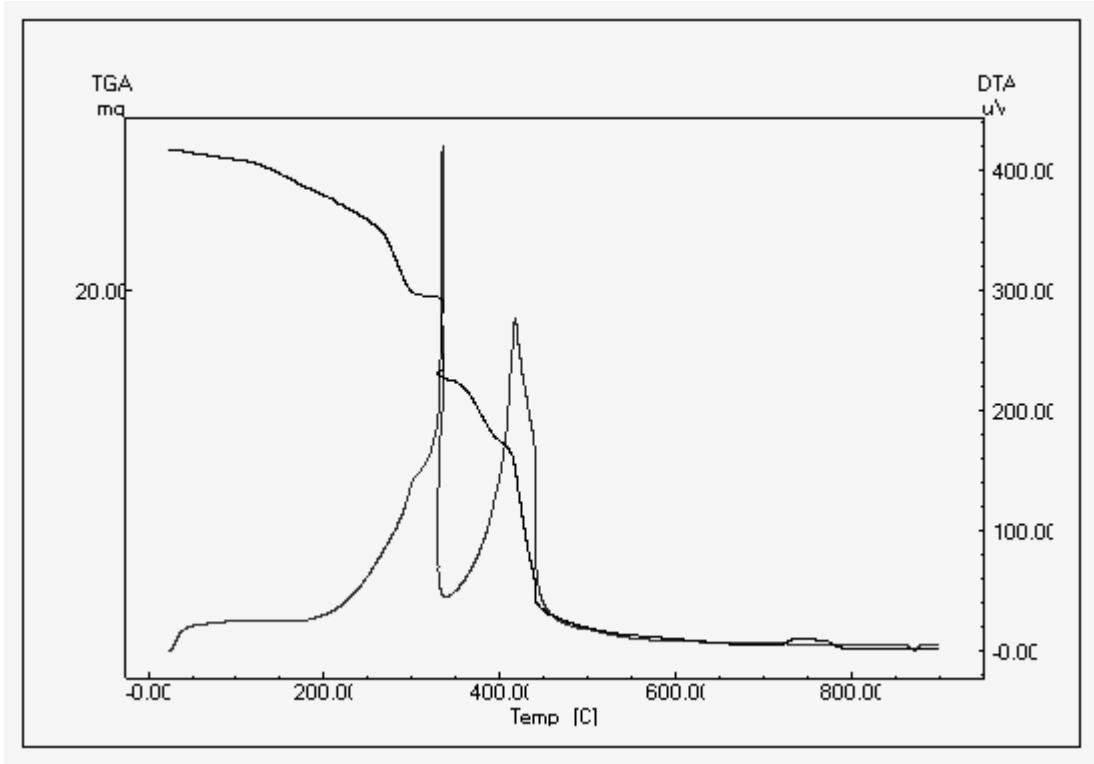


Şekil 4.55. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının Pb(II) kompleksinin UV-Vis. Spektrumu.

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

264 nm= n-π*

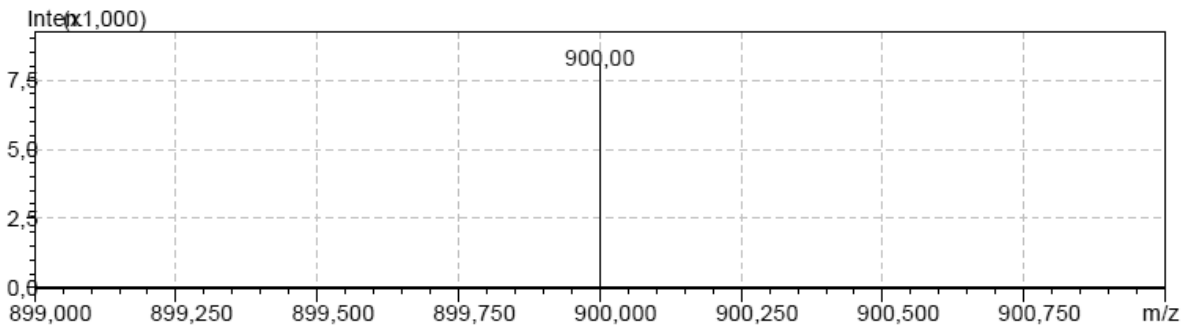
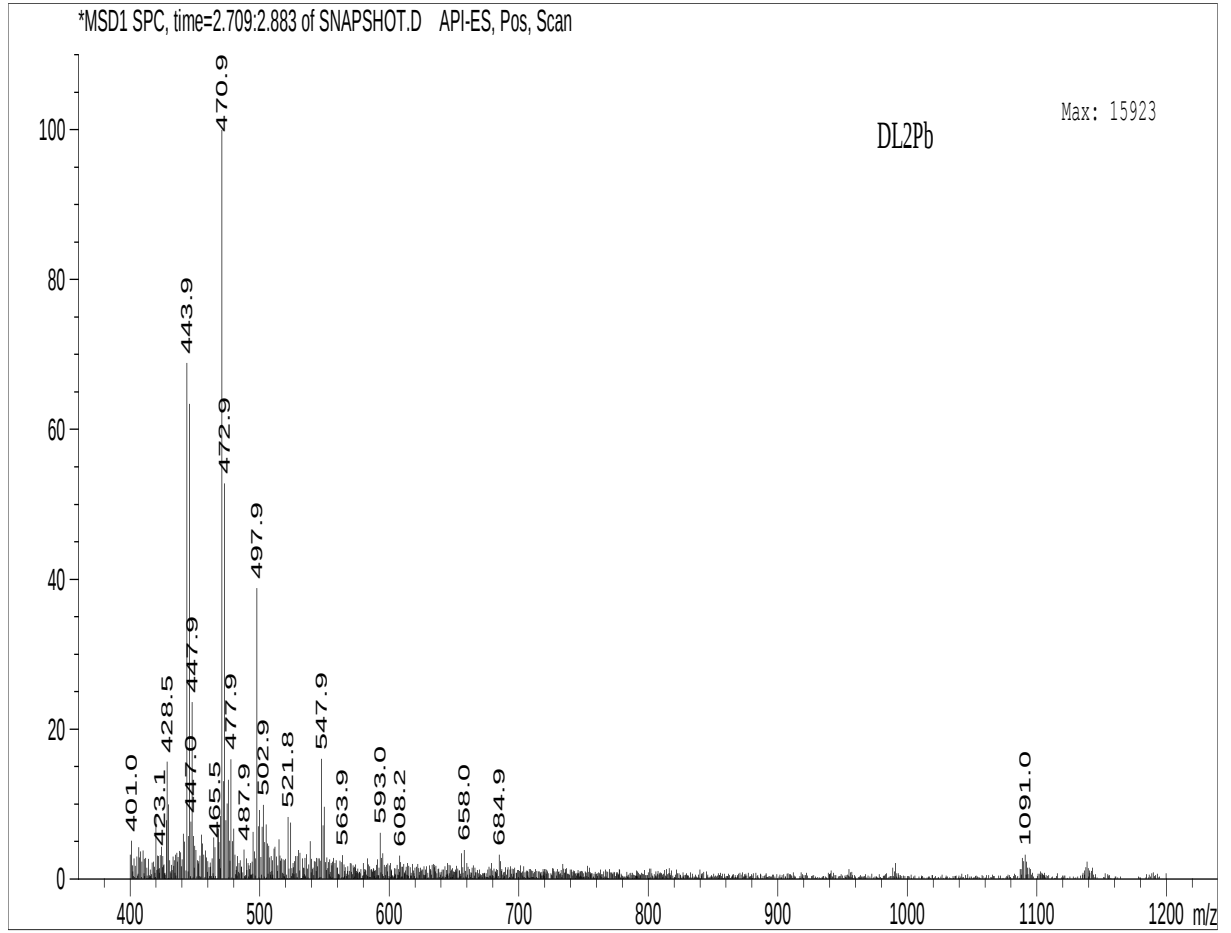
323nm= n-π*



Şekil 4.56. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) Ligandının Pb(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi.

Tablo 4.39. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) Ligandının Pb(II) kompleksinin TGA-DTA analiz sonuçları.

Basamaklar	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) DeneySEL (Teorik)	Ayrılan Gruplar
1.Basamak	60-260	7,8 (9,1)	2 mol koordinasyon küresi içindeki ve dışındaki su, 1 mol C ₂ H ₅ O ⁻ gruplarına
2. Basamak	260-350	12,5 (16,7)	1mol NO ₂ ⁻ iyonu ve C ₆ H ₄ NNH grupları
3. Basamak	350-700	23,4 (28,4)	C ₆ H ₆ (NNH) ₂ (NH ₂) ₂ (CS) ₂
Termal olarak kararlı kılan (artık) son ürünü			2 mol PbO



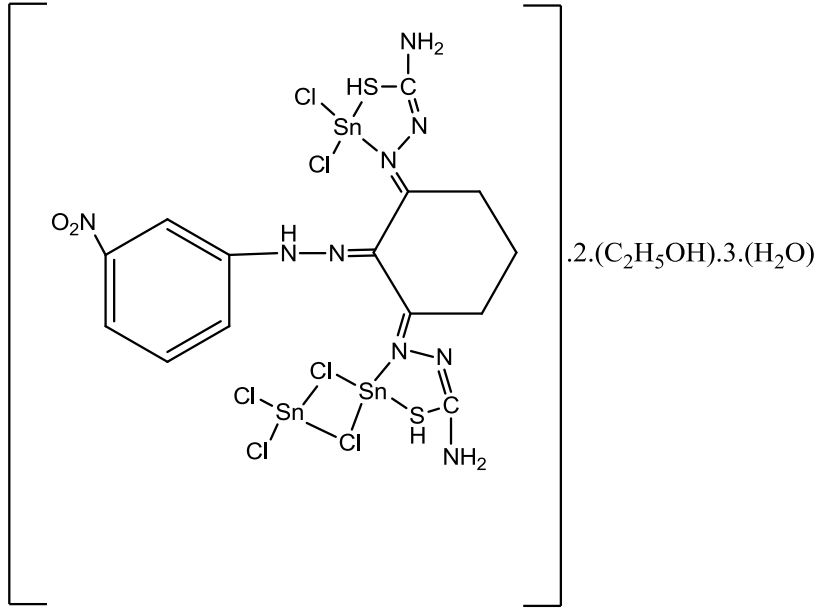
Şekil 4.57. (2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının Pb(II) kompleksinin kütle spektrumu.

$M_A = 899$

$[M+1H]^+ = 900$

$[M+90]^+ = 990$

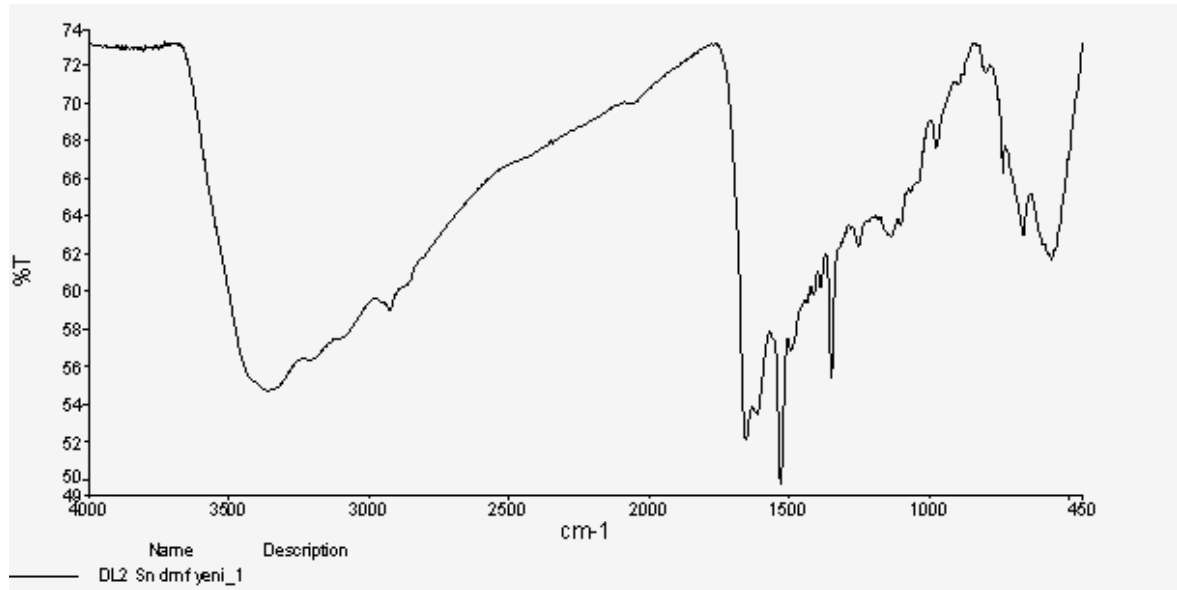
4.10. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden)bis(hidrazin karboksitiyoamid)(L²) Ligandının Sn(II) kompleksinin karakterizasyonu



Şekil 4.58. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının Sn(II) kompleksinin yapısı.

Tablo 4.40. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının Sn(II) kompleksinin element analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	19,25	3,11	11,23	5,7
Deneyisel	18,16	2,28	10,08	4,3

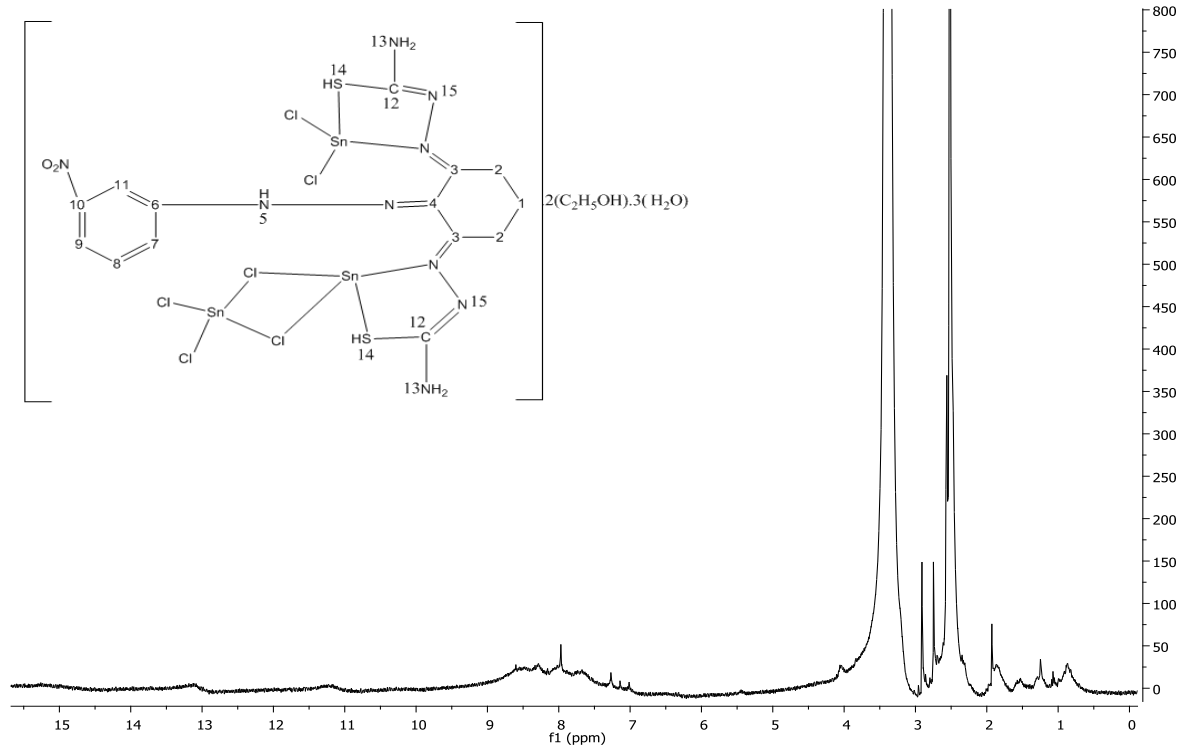


Şekil 4.59. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının Sn(II) kompleksinin IR spektrumu.

Tablo 4.41. (2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının Sn(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları.

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup Titreşim türü(KBr disk)
3412	OH gerilme titreşimi
3207	simetrik ve asimetrik NH ₂ gerilme titreşimi
*	N-H Gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
3090	N-H Gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
2927-2866	C-H gerilme titreşimi
2054	C-S gerilme titreşimi
1600	C=N gerilme titreşimi (Hidrazon grubuna ait)
1654	C=N gerilme titreşimi (Tiyosemikarbazon grubuna ait)
1530	N-H eğilme titreşimi (hidrazon)
1387	NO ₂ Simetrik gerilme titreşimi
1349	NO ₂ Asimetrik gerilme titreşimi
1251	NH-C=S gerilme titreşimi
*	N-N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1067	N-N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
*	C=S eğilme titreşimi

* gözlenmedi

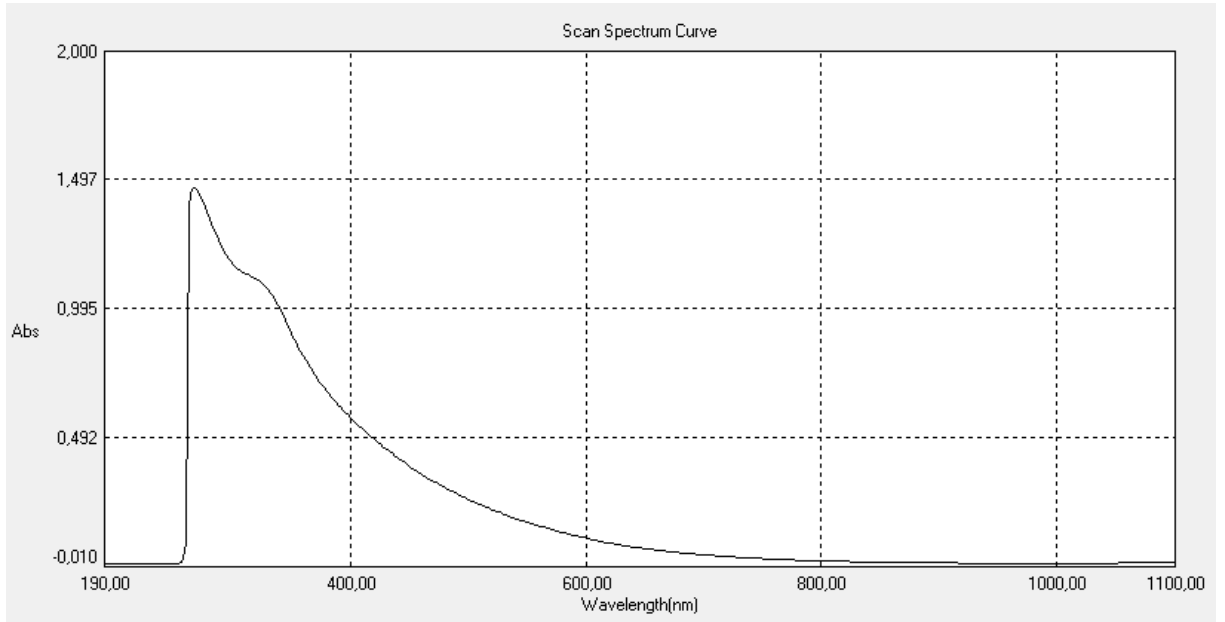


Şekil 4.60. (2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının Sn(II) kompleksinin ¹H-NMR spektrumu.

Tablo 4.42. (2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının Sn(II) kompleksinin ¹H-NMR spektrum sonuçları.

¹ H-NMR (ppm)											
H₁₅	***	H₅	11,4	H₁₃	8,02-8,65	H₁	1,87	Etanol	0,6-1,2	H₁₄	5,5
H_{7,8,9,11}	7,84-7,62	*	3,38	**	2,55	H₂	2,66-2,58	Koor. suyu	4,12		

*DMSO su kalıntısı ** DMSO proton kalıntısı ***Gözlenmedi

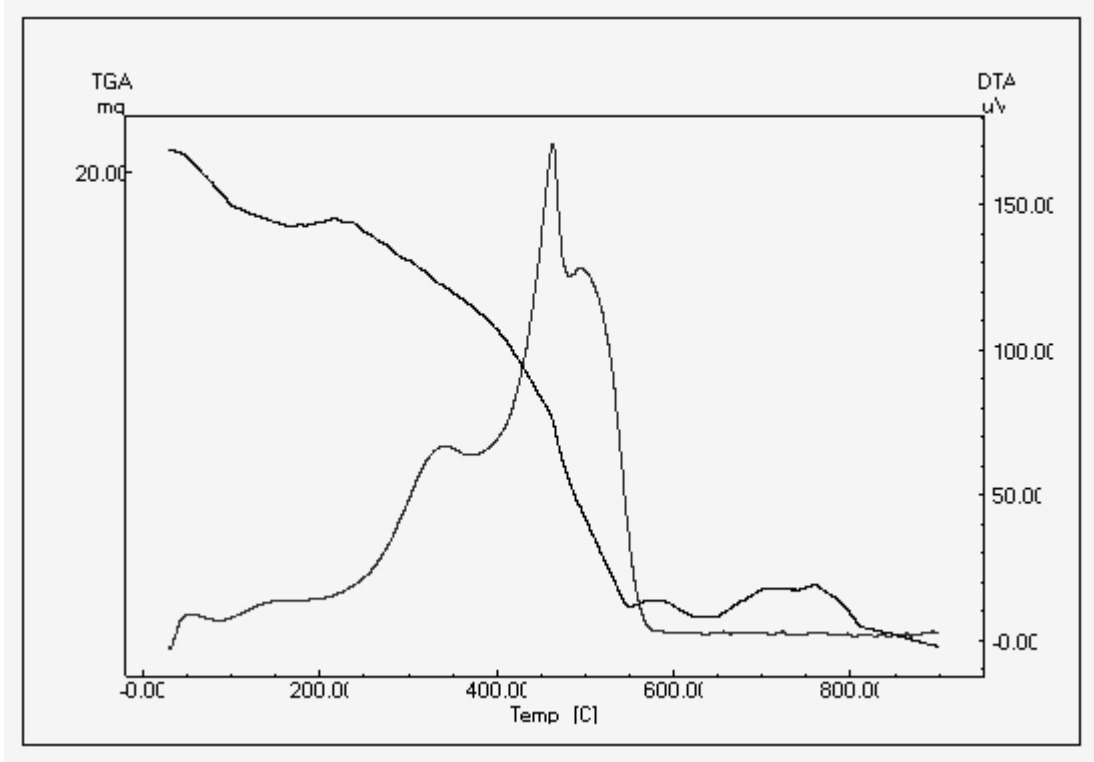


Şekil 4.61. (2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının Sn(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu.

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

$$324 = \pi \rightarrow \pi^*$$

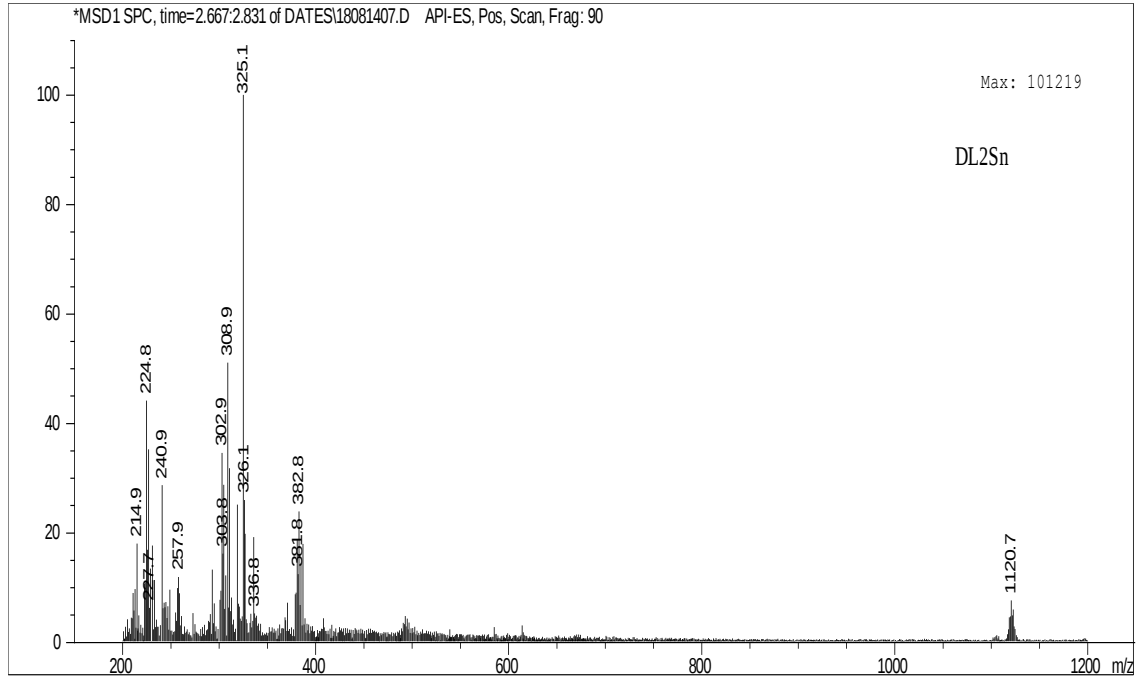
$$264 = \pi \rightarrow \pi^*$$



Şekil 4.62. (2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının Sn(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi.

Tablo 4.43. (2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının Sn(II) kompleksinin TGA-DTA analiz sonuçları.

Basamaklar	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) DeneySEL (Teorik)	Ayrılan Gruplar
1.Basamak	60-110	7,3 (11,4)	2 mol C ₂ H ₅ OH ve 2 mol H ₂ O
2. Basamak	110-200	1,37 (1,6)	1 mol koordinasyon suyu
3. Basamak	200-380	9,83 (10,9)	1mol NO ₂ ⁻ iyonu ve C ₆ H ₄
4. Basamak	380-900	35,6 (38,8)	6 mol Cl ⁻ ve C ₆ H ₆ (NNH) ₃ (NH ₂) ₂ C ₂ grupları
Termal olarak kararlı kılan (artık) son ürünü			2 mol SnS ve 1 mol SnO

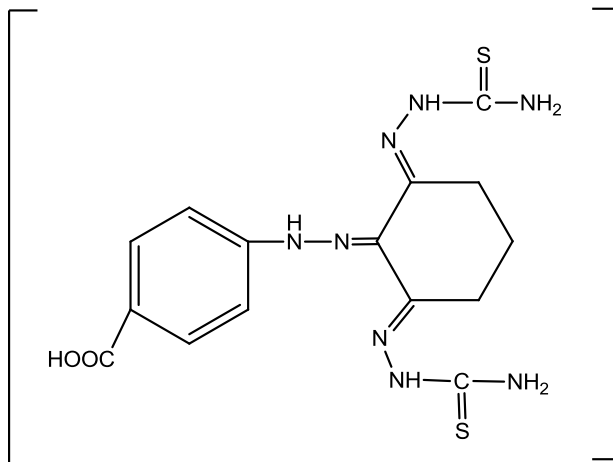


Şekil 4.63. (2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) ligandının Sn(II) kompleksinin kütle spektrumu.

$$M_A = 1120$$

$$[M+1H]^+ = 1121$$

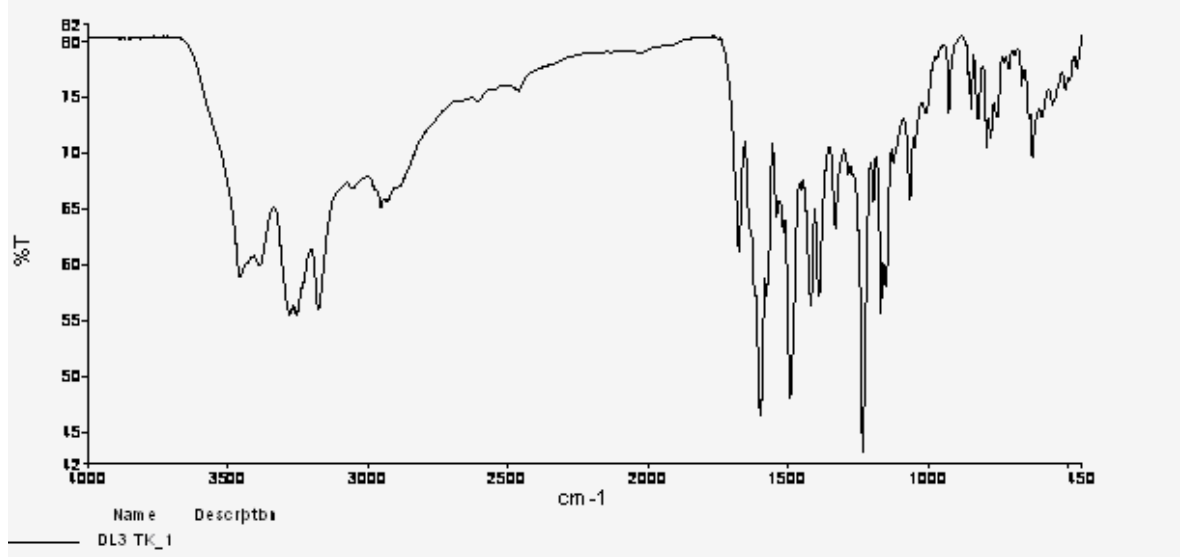
4.11. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) Ligandının Karakterizasyonu



Şekil 4.64. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının yapısı.

Tablo 4.44. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının element analiz sonuçları.

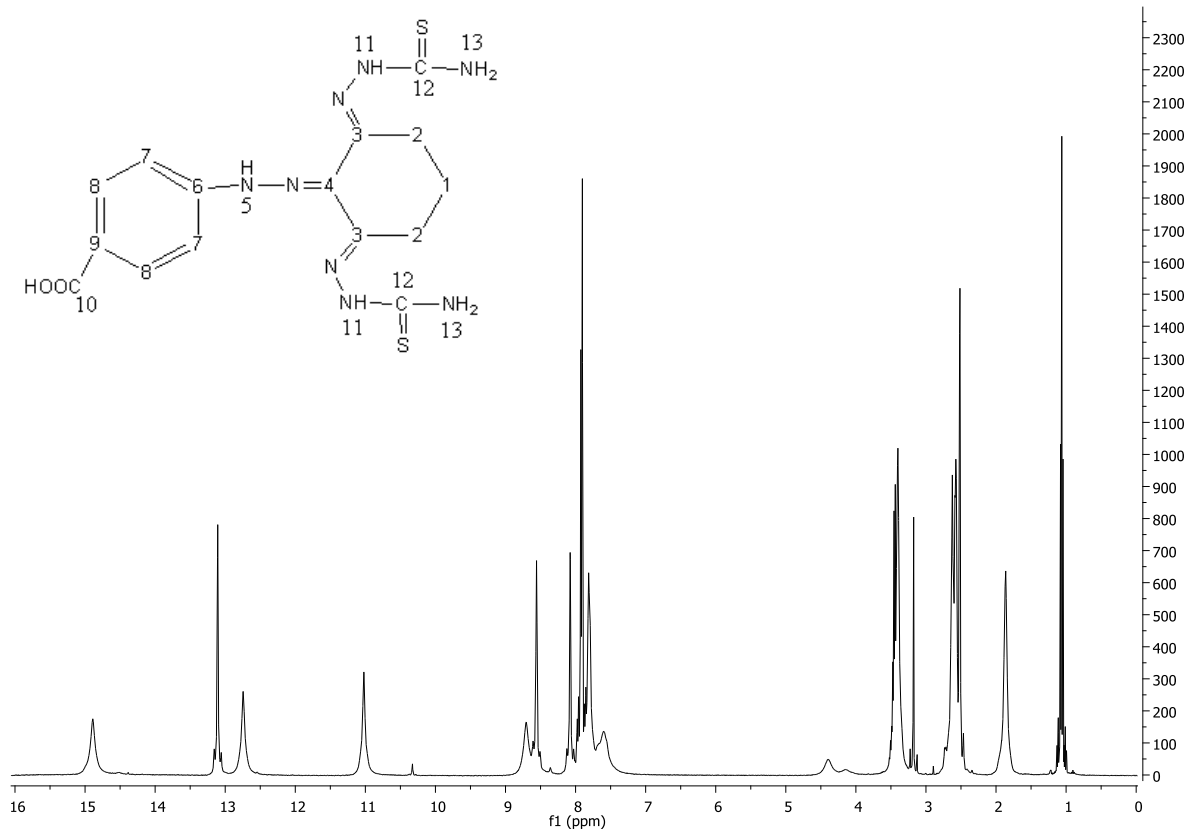
Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	44,33	4,4	27,59	15,76
Deneyssel	44,38	5,2	24,86	14,20



Şekil 4.65. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının IR spektrumu.

Tablo 4.45. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının IR spektrum sonuçları.

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup Titreşim türü (KBr disk)
3458-3384	simetrik ve asimetrik NH ₂ gerilme titreşimi
3281-3253	N-H Gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
3178	N-H Gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
2955-2880	C-H gerilme titreşimi
1676	COOH karbonil titreşimi
1602	C=N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
1574	C=N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1490	N-H eğilme titreşimi
1230	NH-C=S gerilme titreşimi
1065	N-N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1009	N-N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
821	C=S gerilme titreşimi

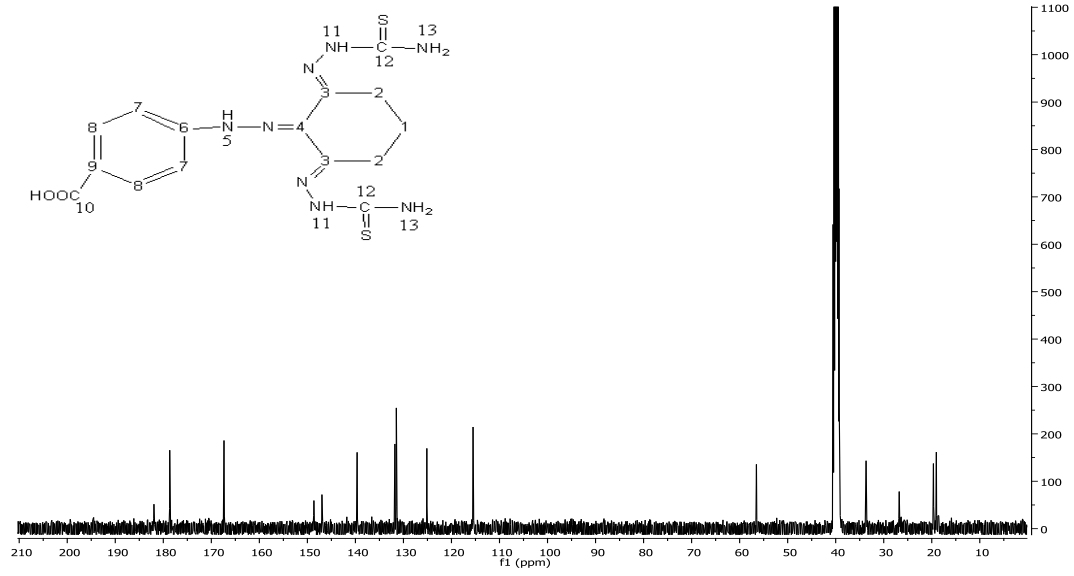


Şekil 4.66. 4-(2-((-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının ¹H-NMR spektrumu.

Tablo 4.46. 4-(2-((-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının ¹H-NMR spektrumu sonuçları.

¹ H-NMR (ppm)									
H₁₁	14,86-13,12 (2H)	H₁₀	12,73 (1H)	H₅	10,98 (1H)	H₂	2,51 (2H)	H₁₃	8,09-8,65 (4H)
H₈	7.88-8,01 (2H)	H₇	7,05 (2H)	H₁	1,03-1,87 (2H)	*	3.5	**	2.51

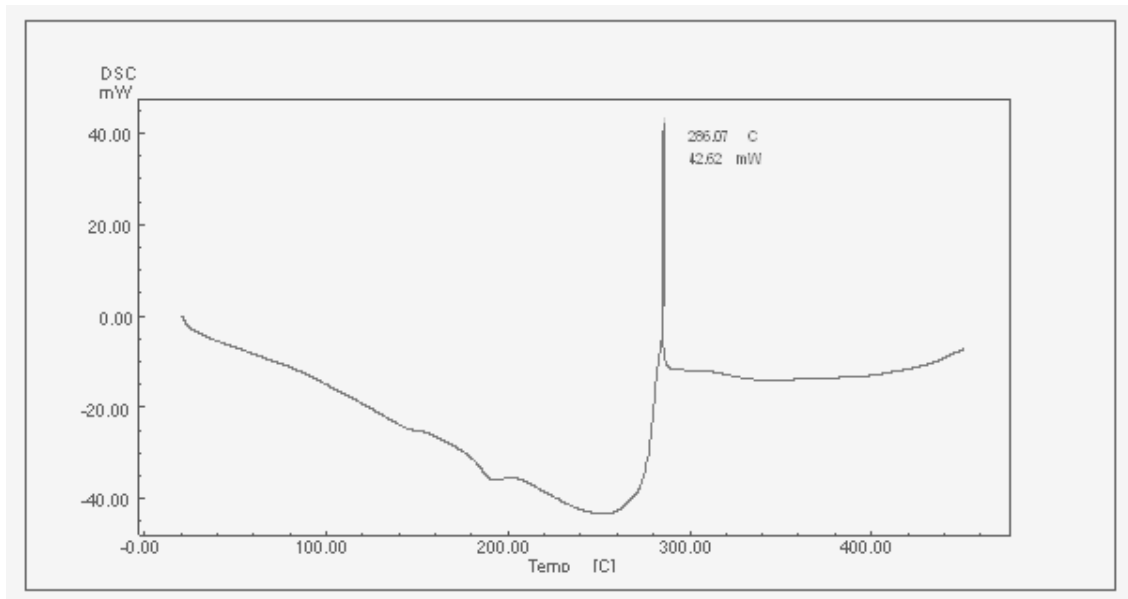
*DMSO su kalıntısı ** DMSO proton kalıntısı



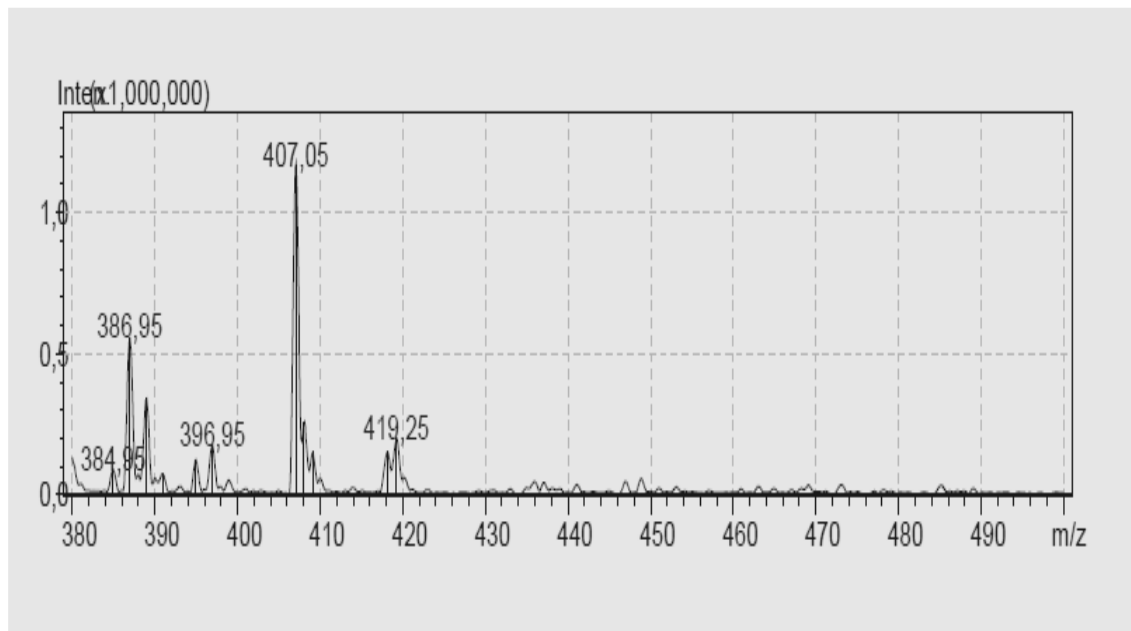
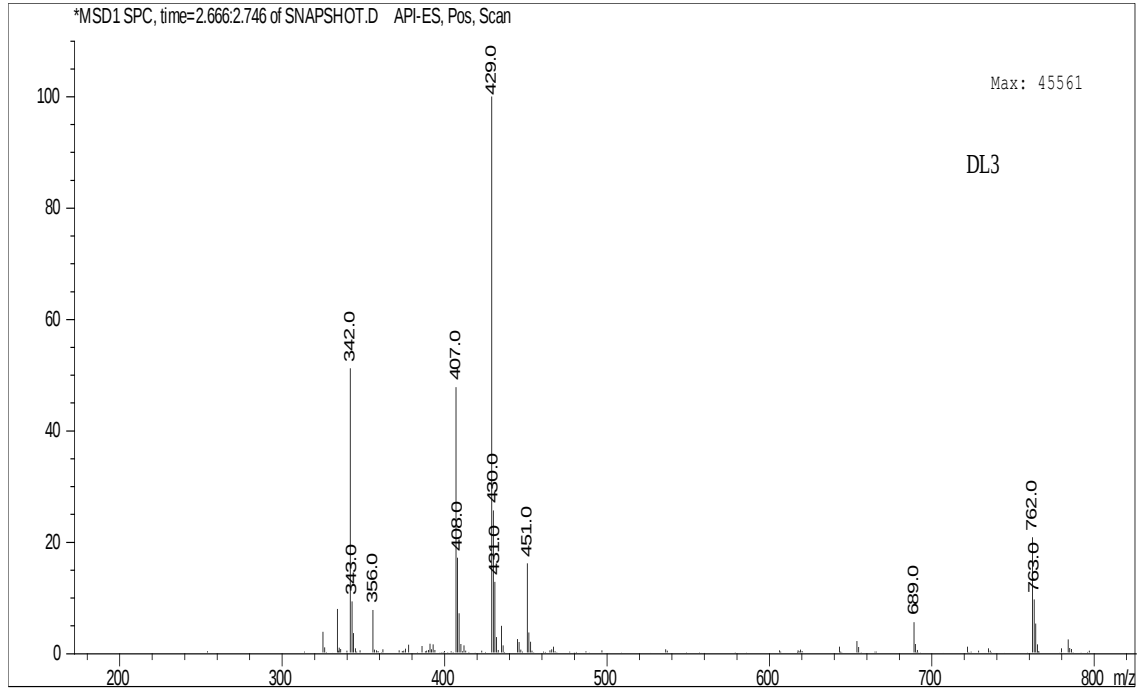
Şekil 4.67. 4-(2-((-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının ¹³C-NMR spektrumu.

Tablo 4.47. 4-(2-((-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının ¹³C-NMR spektrum sonuçları.

¹³ C-NMR (ppm)							
C ₁	19,18	C ₂	26,71-33,48	C ₃	148,74- 146,63	C ₄	139,48
C ₆	124,8	C ₇	115,09	C ₈	131,12	Etanol	57,4-16,9
C ₉	132	C ₁₀	166,88	C ₁₂	182,02-178,63		



Şekil 4.68. 4-(2-((-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının DSC diyagramı.



Şekil 4.69. 4-(2-((-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının kütle spektrumu.

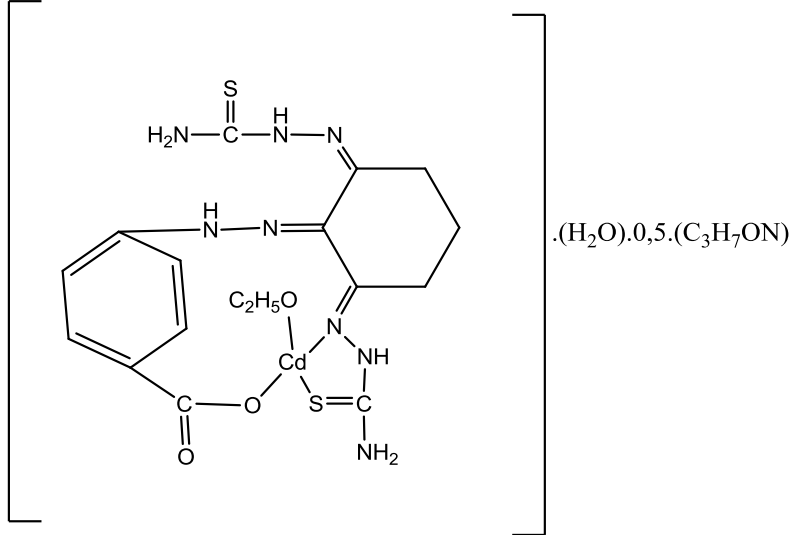
$M_A = 406,5$

$[M+1H]^+ = 407,0$

$[M+2H]^+ = 408$

$[M+3H]^+ = 409$

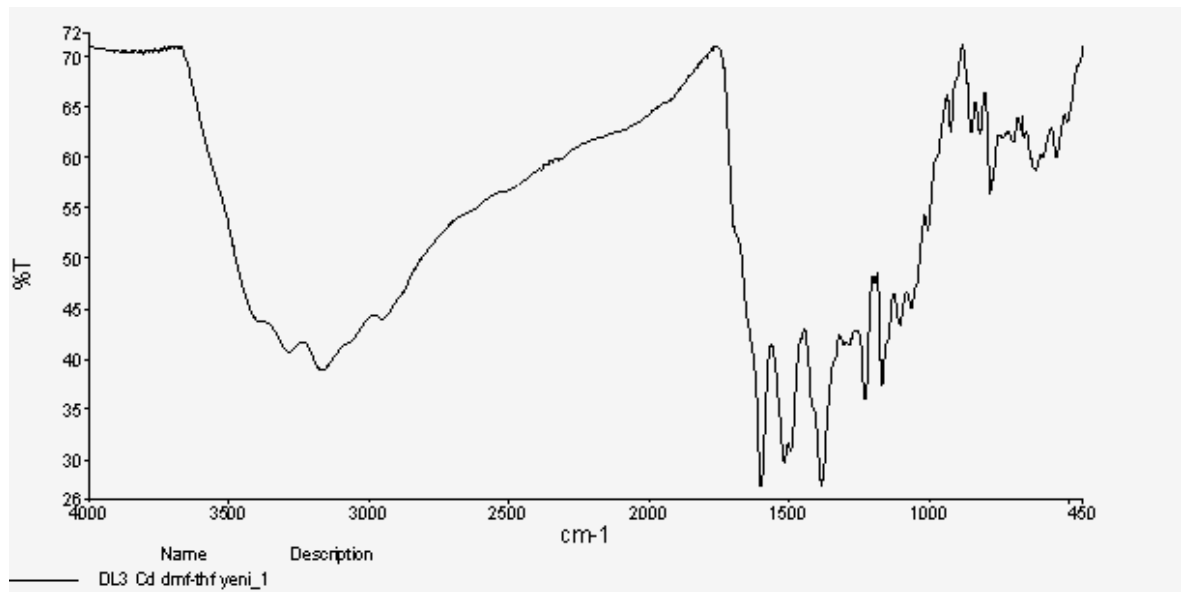
4.12. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) Ligandının Cd(II) Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 4.70. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının Cd(II) kompleksinin yapısı.

Tablo 4.48. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının Cd(II) kompleksinin element analiz sonuçları.

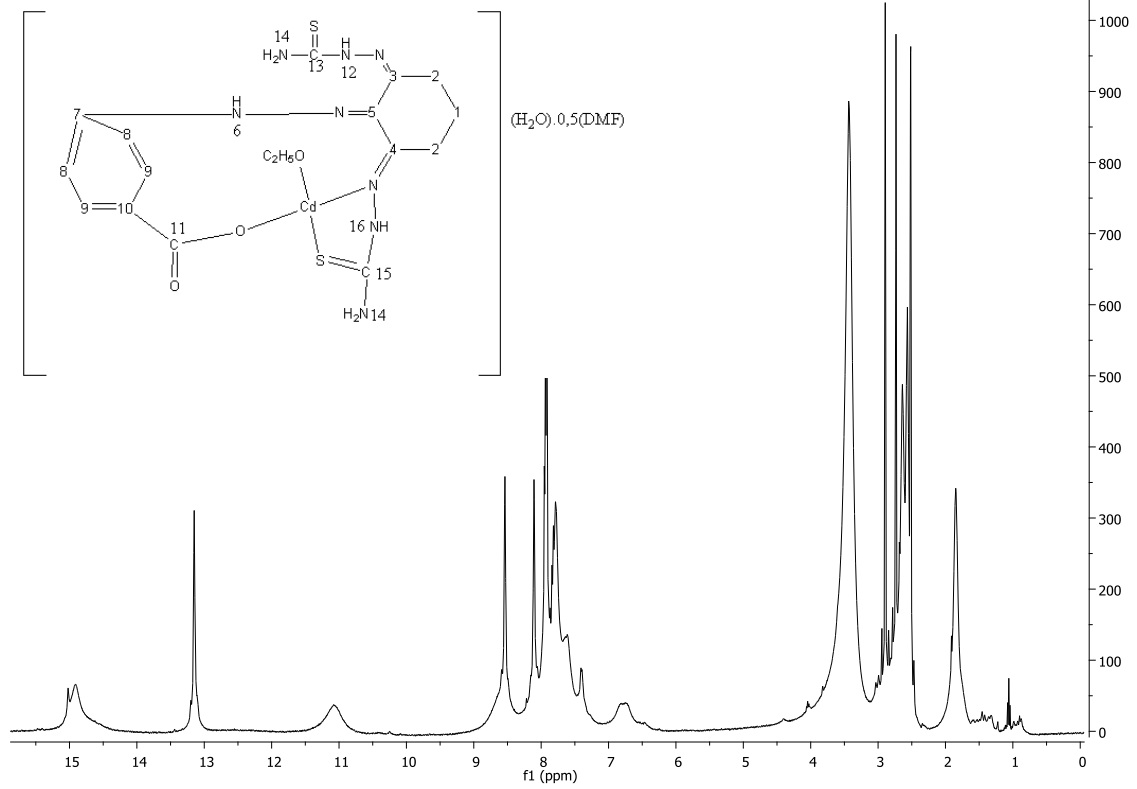
Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	35,90	4,5	19,3	10,4
DeneySEL	34,01	3,4	19,6	11,7



Şekil 4.71. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının Cd(II) kompleksinin IR spektrumu.

Tablo 4.49. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının Cd(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları.

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup Titreşim Türü (KBr disk)
3402	OH gerilme titreşimi
3346	simetrik ve asimetrik NH ₂ gerilme titreşimi
3295	N-H Gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
3174	N-H Gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
2941-2875	C-H gerilme titreşimi
1689	COOH karbonil titreşimi
1602	C=N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
1517	C=N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1494	N –H eğilme titreşimi
1222	NH-C = S eğilme titreşimi
1063	N-N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1005	N-N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
818	C=S eğilme titreşimi

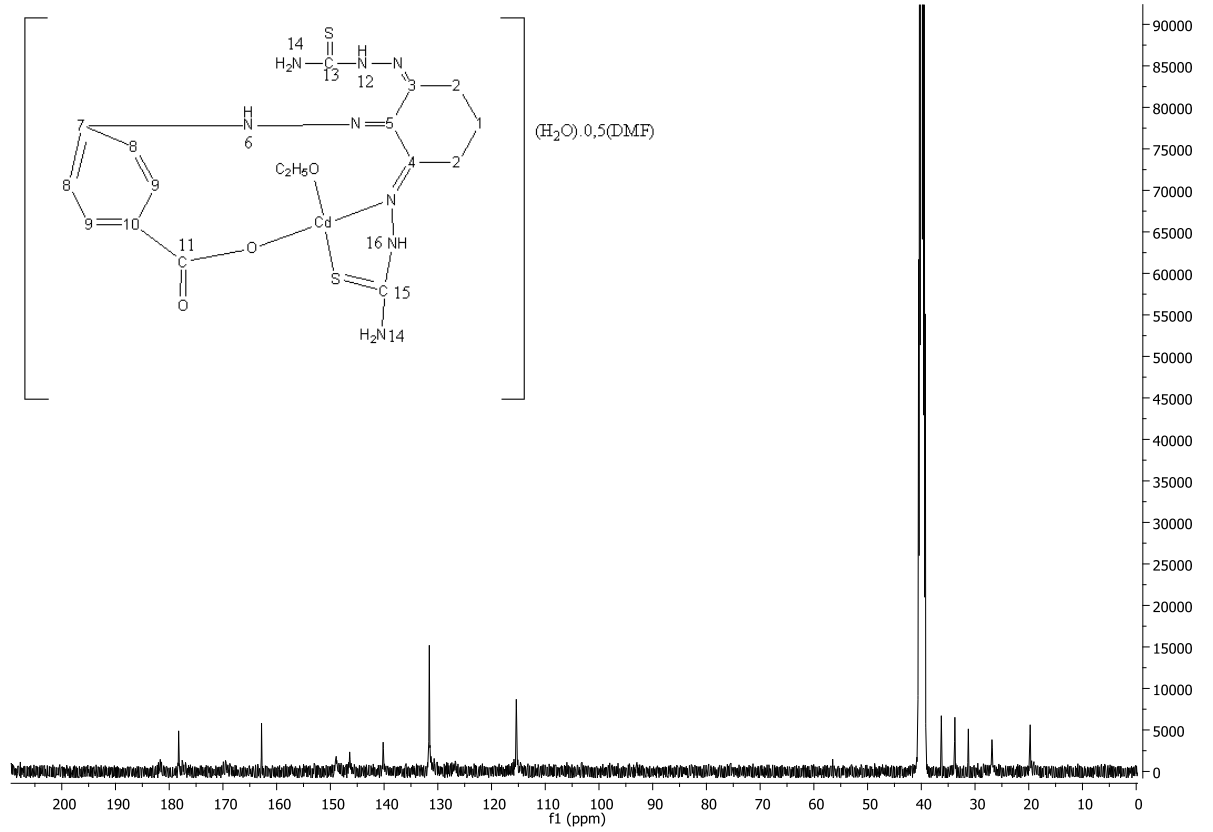


Şekil 4.72. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının Cd(II) kompleksinin ¹H-NMRspektrumu.

Tablo 4.50. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının Cd(II) kompleksinin ¹H-NMR spektrum sonuçları.

¹ H-NMR (ppm)									
H_{12,16}	14,86-13,12	H₁₁	***	H₆	11,06	H₂	2,48	H₁₄	8,13-8,56
H₈	7.77-7,91	H₉	7,05	H₁	1,03-1,83	*	3.5	**	2.51
DMF metil protonları	2,88	DMF karbonil protonu	7,96	Koor. suyu	4,12	Etanol	3,6-1,2-0,6		

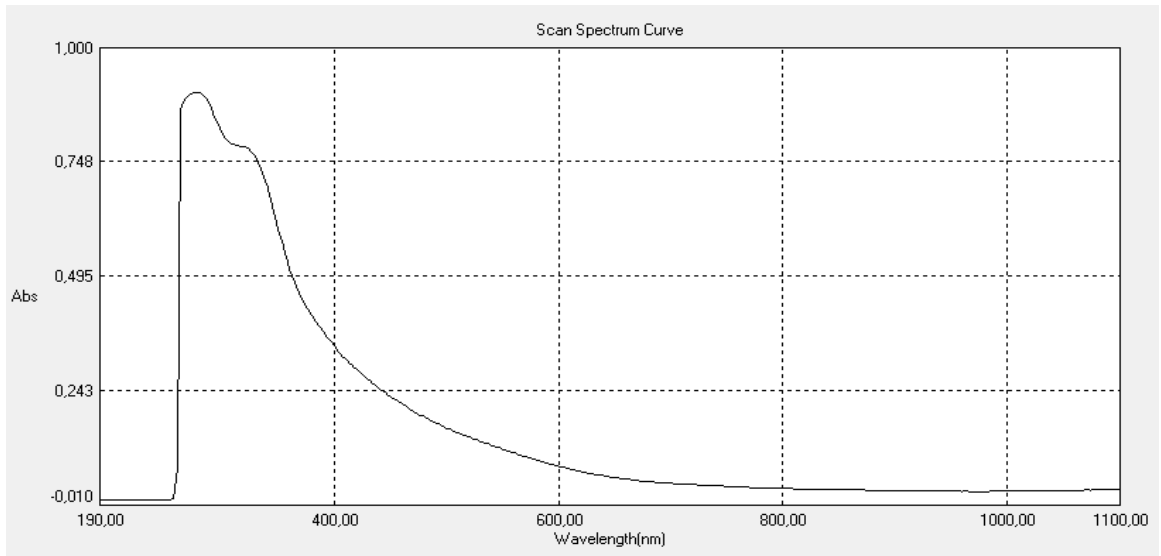
*DMSO su kalıntısı ** DMSO proton kalıntısı ***Gözlenmedi



Şekil 4.73. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının Cd(II) kompleksinin ¹³C-NMR spektrumu.

Tablo 4.51. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının Cd(II) kompleksinin ¹³C-NMR spektrum sonuçları.

¹³ C-NMR (ppm)									
C ₁	20,01	C ₂	26,71	C ₃	146,63	C ₄	149	Etanol	57,4-17,3
C ₅	125,2	C ₇	116	C ₈	115,54	C ₉	131,2	C ₁₀	130
C ₁₁	170	C _{13,15}	182,02-178,2	DMF karbonil karbonu	162,6	DMF metil karbonları	36,3		

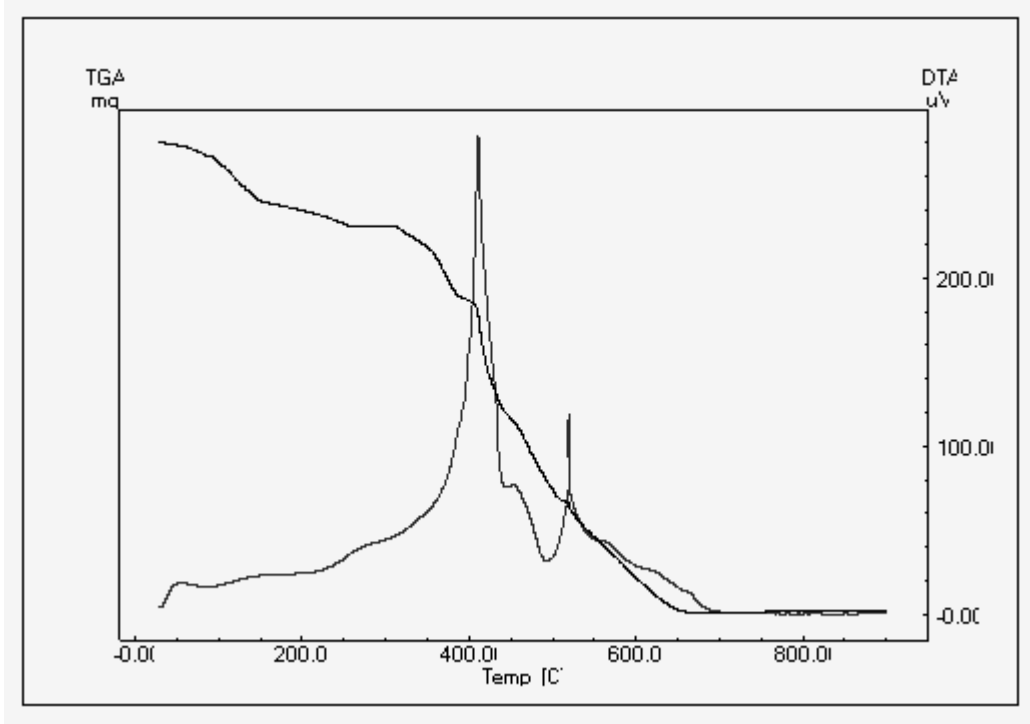


Şekil 4.74. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının Cd(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu.

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

$$324 = \pi \rightarrow \pi^*$$

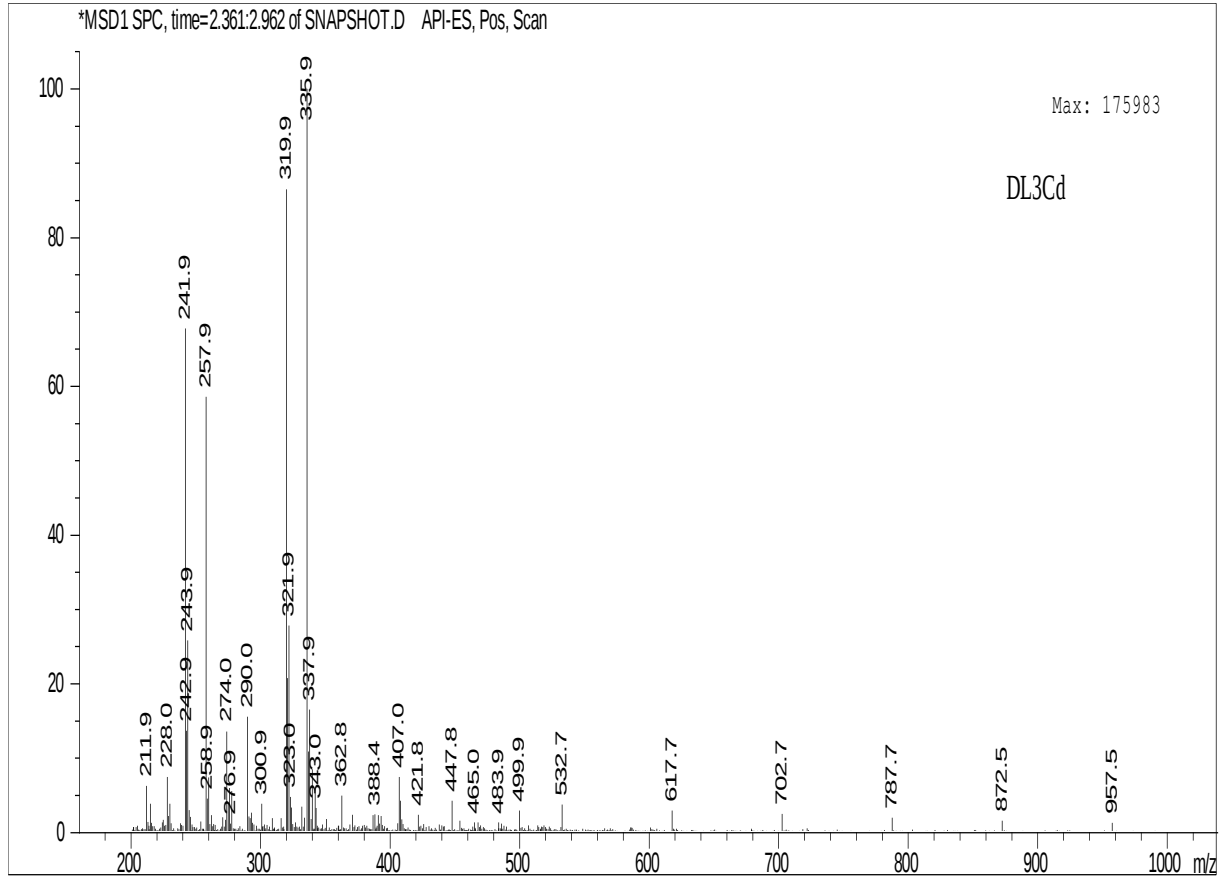
$$278 = \pi \rightarrow \pi^*$$



Şekil 4.75. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının Cd(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi.

Tablo 4.52. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının Cd(II) kompleksinin TGA-DTA analiz sonuçları.

Basamaklar	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) DeneySEL (Teorik)	Ayrılan Gruplar
1.Basamak	57-100	3,1 (2,9)	1 mol kristal suyu
2. Basamak	100-180	7,8 (5,98)	0,5 mol DMF
3. Basamak	180-485	47.1 (46,2)	COOHC ₆ H ₄ NHNC ₆ H ₅ (NNH) ₂
4. Basamak	485-620	22,7 (19,5)	2 mol (CSNH ₂)
Termal olarak kararlı kılan (artık) son ürünü			1 mol CdO



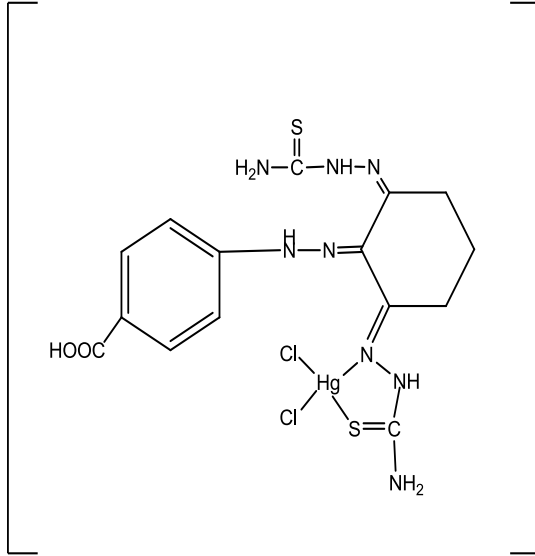
Şekil 4.76. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının Cd(II) kompleksinin kütle spektrumu.

$M_A = 617$

$[M]^+ = 617$

$[^3L + Cd - H_2O]^+ = 500$

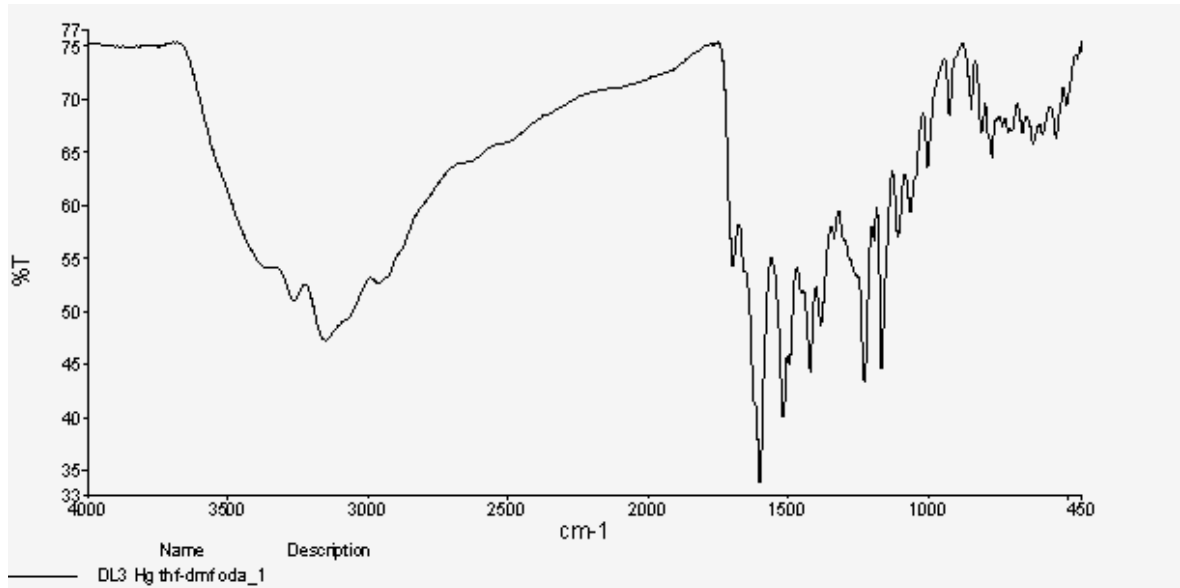
4.13. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) Ligandının Hg(II) Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 4.77. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının Hg(II) kompleksinin yapısı.

Tablo 4.53. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının Hg(II) kompleksinin element analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	26,52	2,66	16,50	9,40
Deneyisel	27,41	4,60	14,14	9,03

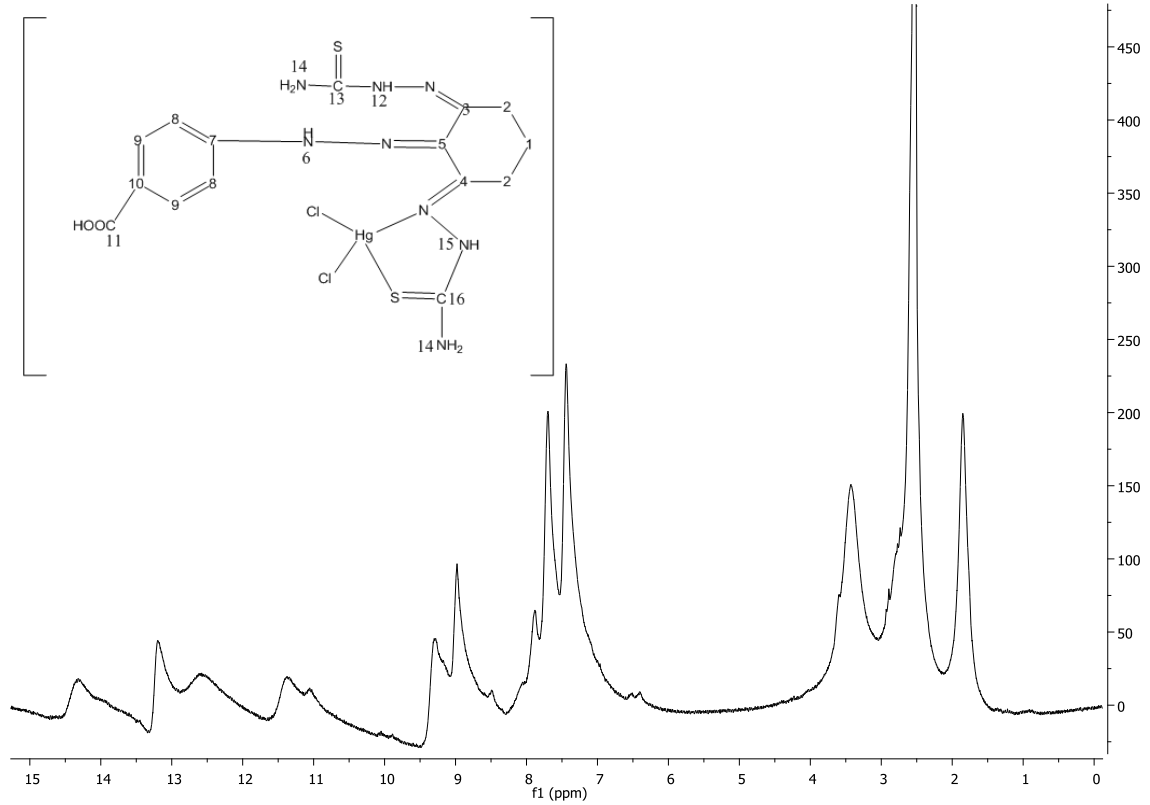


Şekil 4.78. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının Hg(II) kompleksinin IR spektrumu.

Tablo 4.54. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının Hg(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları.

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup Titreşim türü (KBr disk)
3370	NH ₂ gerilme titreşimi
3272	N-H Gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
3155	N-H Gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
2959	C-H gerilme titreşimi
1695	COOH gerilme titreşimi
1600	C=N gerilme titreşimi (Hidrazon grubuna ait)
*	C=N gerilme titreşimi (Tiyosemikarbazon grubuna ait)
1517	N-H eğilme titreşimi
1228	NH-C = S eğilme titreşimi
1064	N-N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
923	N-N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
847	C=S eğilme titreşimi

* gözlenmedi

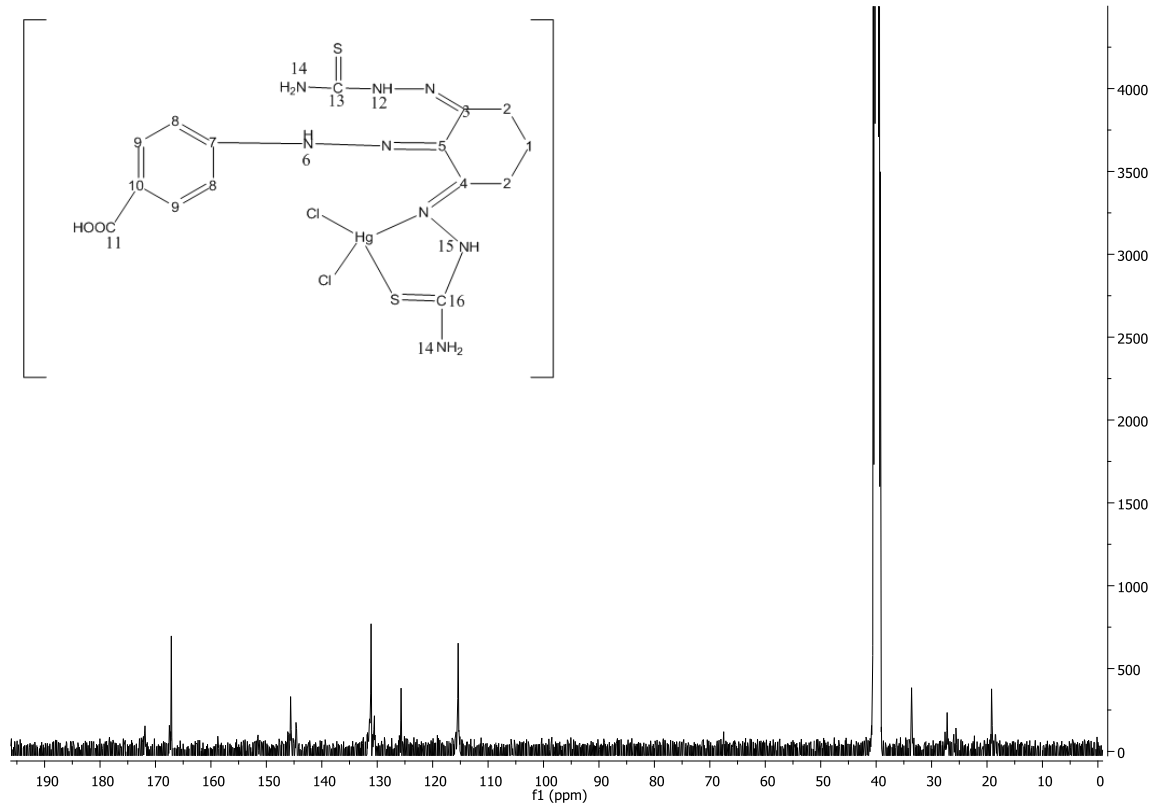


Şekil 4.79. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının Hg(II) kompleksinin ¹H-NMR spektrumu.

Tablo 4.55. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının Hg(II) kompleksinin ¹H-NMR spektrum sonuçları.

¹ H-NMR (ppm)									
H_{12,15}	14,32-13,16	H₁₁	12,58	H₆	11,35	H₂	2,51	H₁₄	8,09-9,29
H₈	7.4	H₉	7,7	H₁	1,83	*	3.4	**	2.51

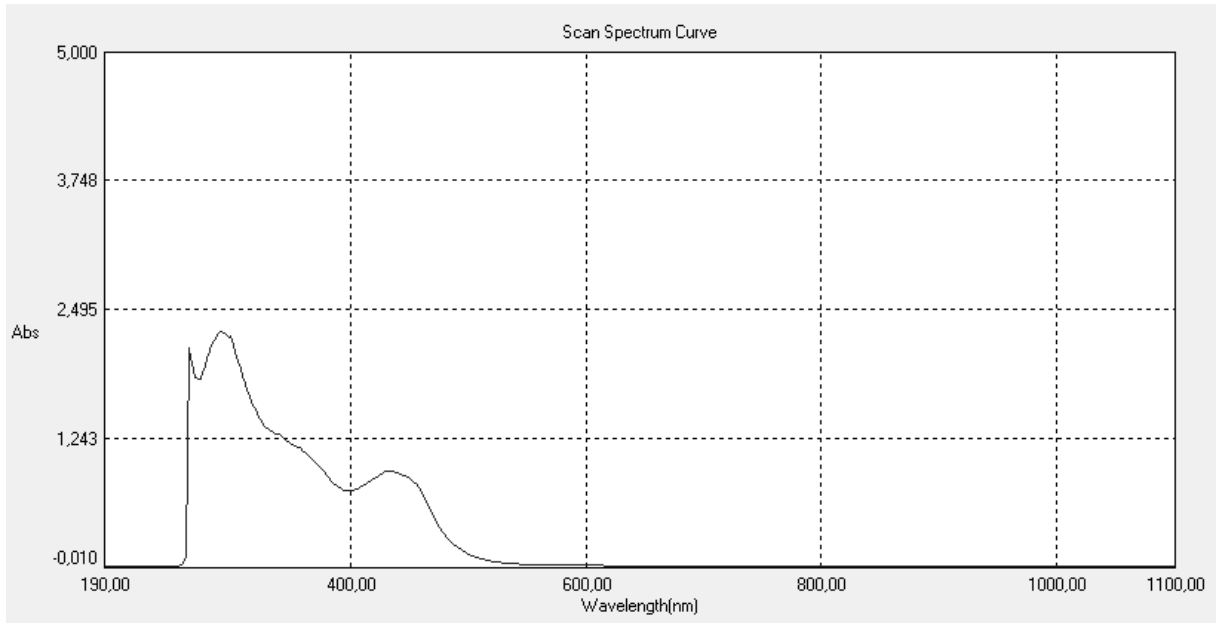
*DMSO su kalıntısı ** DMSO proton kalıntısı



Şekil 4.80. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının Hg(II) kompleksinin ¹³C-NMR spektrumu.

Tablo 4.56. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının Hg(II) kompleksinin ¹³C-NMR spektrum sonuçları.

¹³ C-NMR (ppm)							
C ₁	18,73	C ₂	26,71-33,48	C ₃	145,81	C ₄	150
C ₅	145	C ₇	125	C ₈	115	C ₉	129
C ₁₀	131	C ₁₁	167,26	C ₁₃	172,63	C ₁₆	180



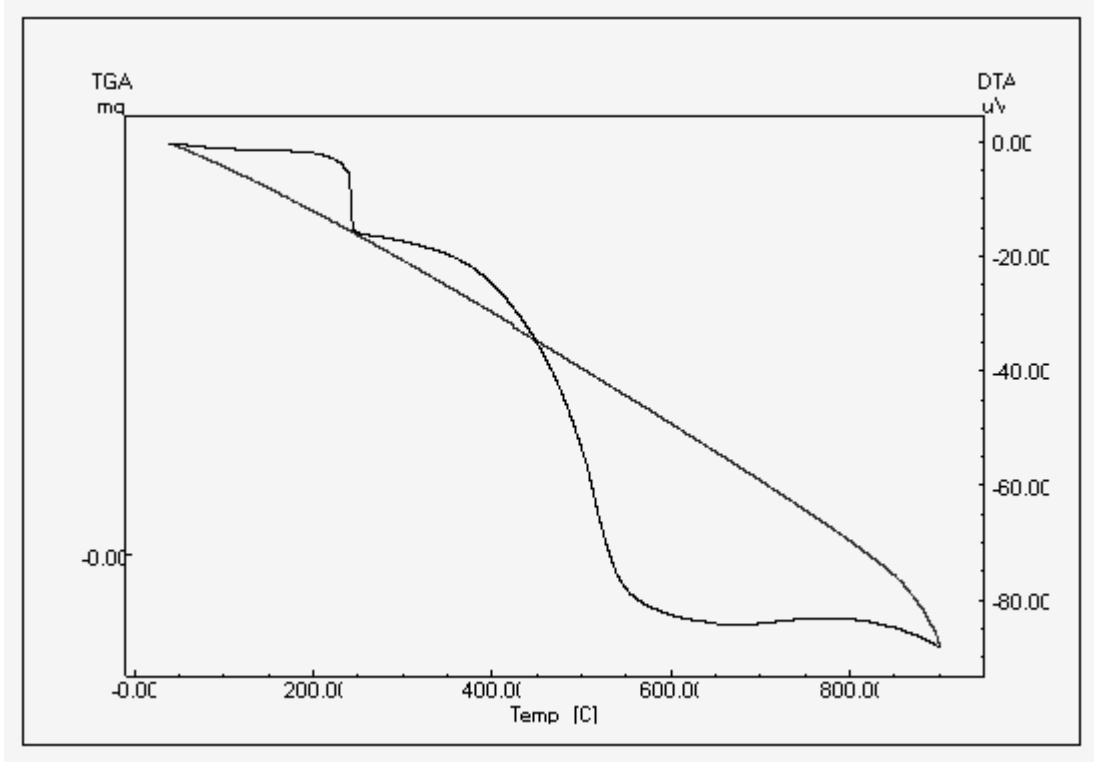
Şekil 4.81. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının Hg(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu.

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

434 = LMCT (ligandan metale yük transferi)

354 = n→π*

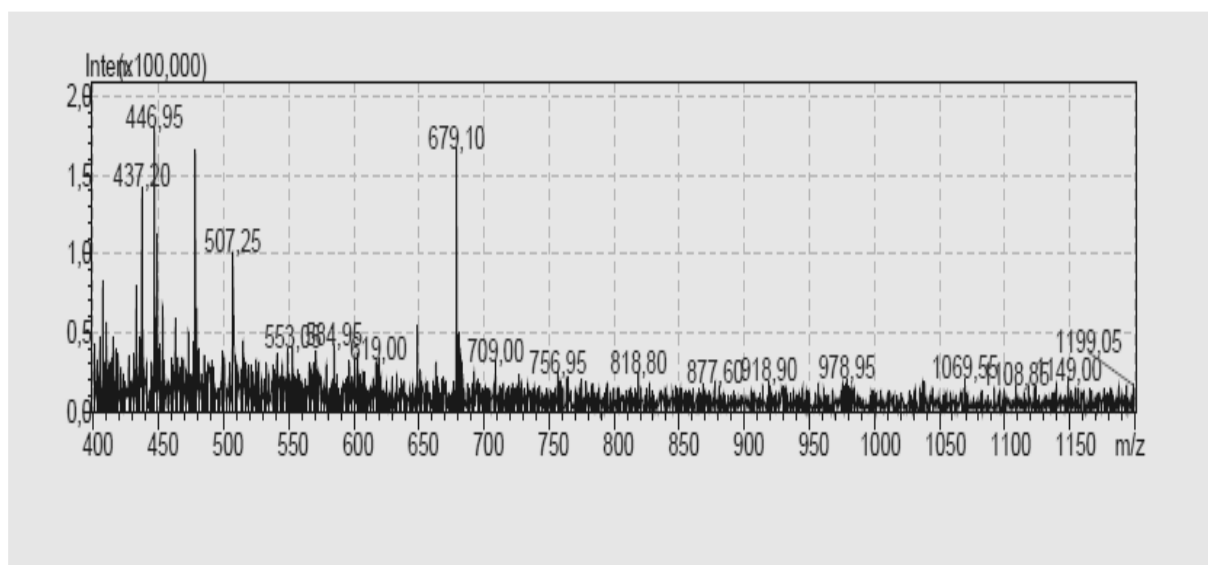
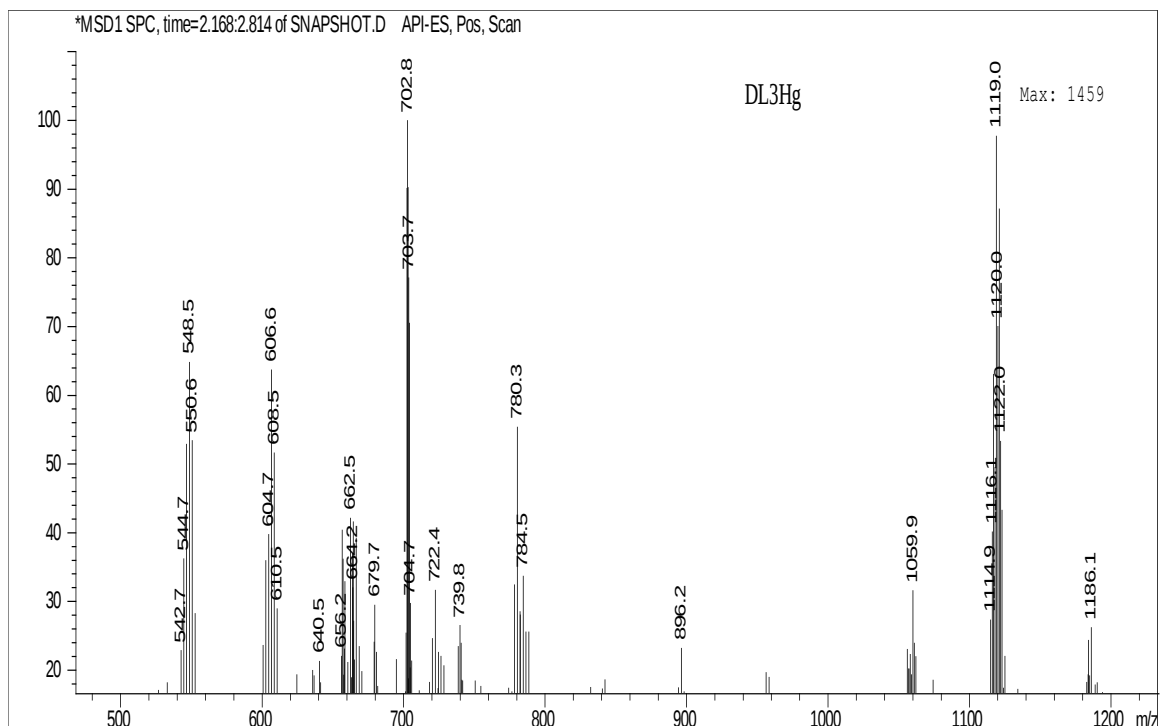
292 = π→π*



Şekil 4.82. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) Ligandının Hg(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi.

Tablo 4.57. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının Hg(II) kompleksinin TGA-DTA analiz sonuçları.

Basamaklar	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) DeneySEL (Teorik)	Ayrılan Gruplar
1.Basamak	80-300	19,2 (19,03)	2mol Cl ⁻ ve 1 mol COOH
2. Basamak	300-515	51,14 (51,43)	C ₆ H ₄ NHNC ₆ H ₆ 2(NNH) 2NH ₂ CS
Termal olarak kararlı kılan (artık) son ürünü			1 mol HgO



Şekil 4.83. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının Hg(II) kompleksinin kütle spektrumu.

$$M_A = 678$$

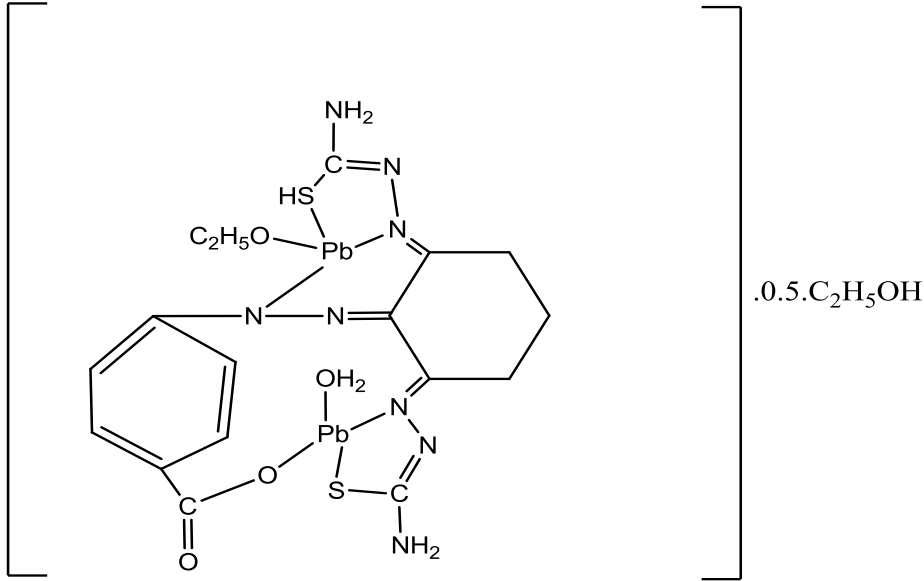
$$[M+1H]^+ = 679 \text{ (Temel pik)}$$

$$[M-NH_3]^+ = 662$$

$$[M+NH_3]^+ = 695$$

$$[M+NH_3 + 0,5H_2O]^+ = 704$$

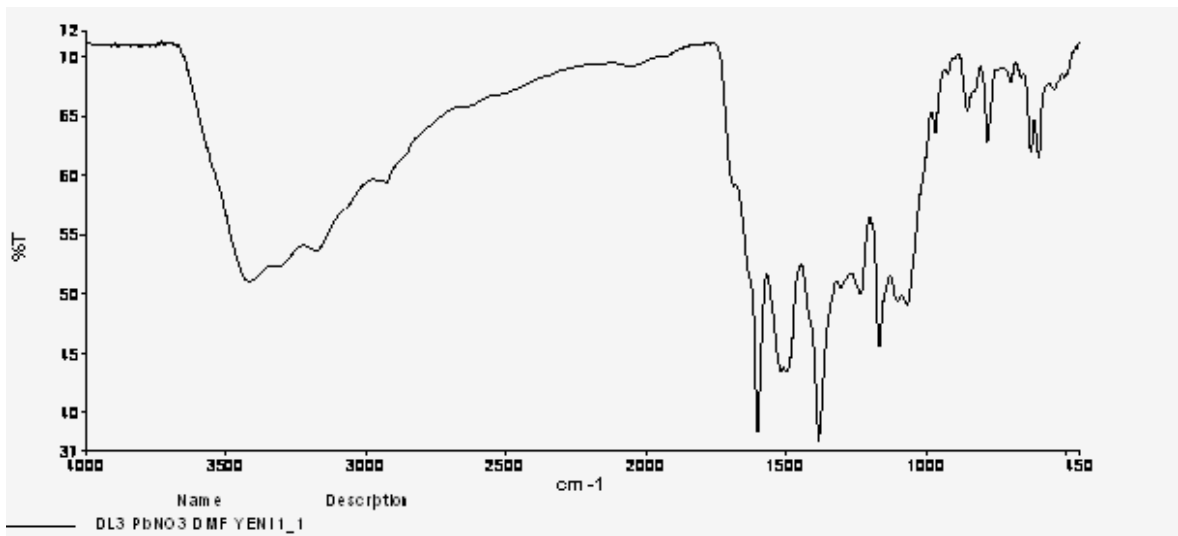
4.14. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden) hidrazinil) benzoik asit (L^3) ligandının Pb(II) kompleksinin karakterizasyonu



Şekil 4.84. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L^3) ligandının Pb(II) kompleksinin yapısı.

Tablo 4.58. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L^3) ligandının Pb(II) kompleksinin element analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	23,90	2,8	12,4	7,1
DeneySEL	24,96	2,4	11,5	8,0

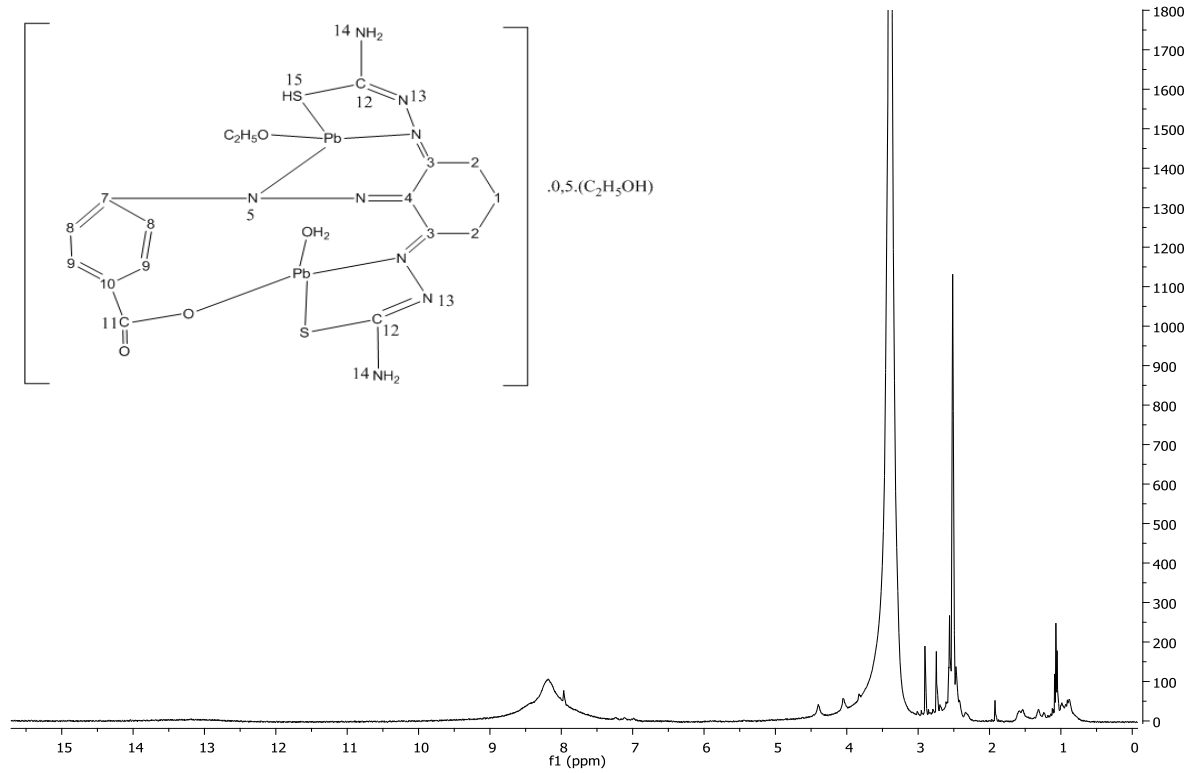


Şekil 4.85. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L^3) ligandının Pb(II) kompleksinin IR spektrumu.

Tablo 4.59. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) Ligandının Pb(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları.

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup Titreşim türü (KBr disk)
3412	OH gerilme titreşimi
3309- 3174	NH ₂ gerilme titreşimi
*	N-H Gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
*	N-H Gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
2931	C-H gerilme titreşimi
2036	C-S-H gerilme titreşimi
1689	COOH karbonil titreşimi
1603	C=N gerilme titreşimi (Hidrazon grubuna ait)
1521	C=N gerilme titreşimi (Tiyosemikarbazon grubuna ait)
*	N –H eğilme titreşimi
1236	NH-C = S eğilme titreşimi
1068	N-N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
967	N-N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
852	C=S eğilme titreşimi

* görülmedi

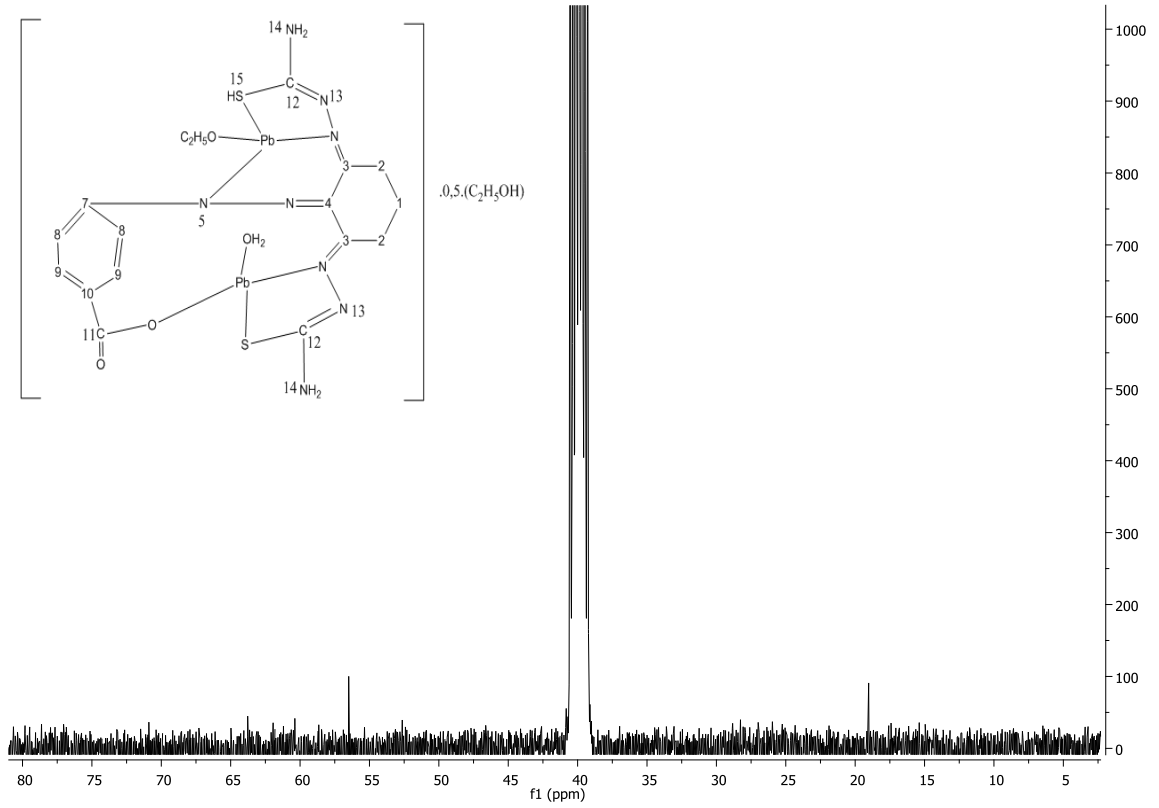


Şekil 4.86. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) Pb(II) kompleksinin ¹H-NMR spektrumu.

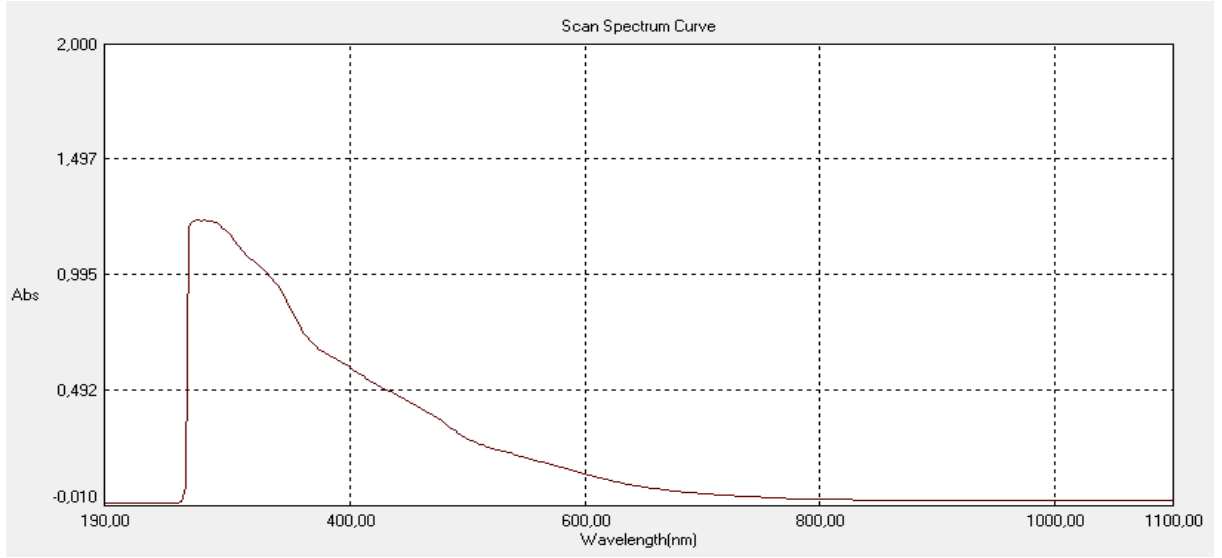
Tablo 4.60. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandı Pb(II) kompleksinin ¹H-NMR spektrum sonuçları.

¹ H-NMR (ppm)												
H₁₃	***	H₁₁	***	H₅	***	H₂	2,51	H₁₄	8,16	Koor. suyu	4,12	Etanol 3,6-1,2-0,6
H₈	7.3	H₉	7,05	H₁	1,03-1,87	*	3.5	**	2.51	H₁₅	4,5	

*DMSO su kalıntısı ** DMSO proton kalıntısı ***Gözlenmedi



Şekil 4.87. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının Pb(II) kompleksinin ¹³C-NMR spektrumu.



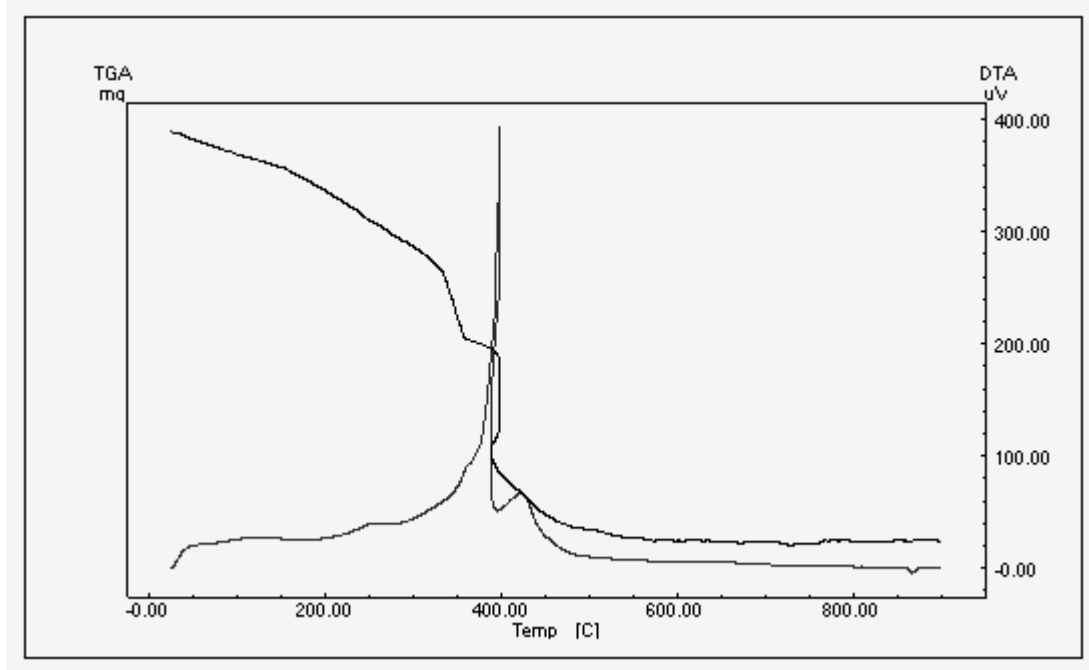
Şekil 4.88. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının Pb(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu.

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

464nm = LMCT (ligandan metale yük transferi)

341nm = $n \rightarrow \pi^*$

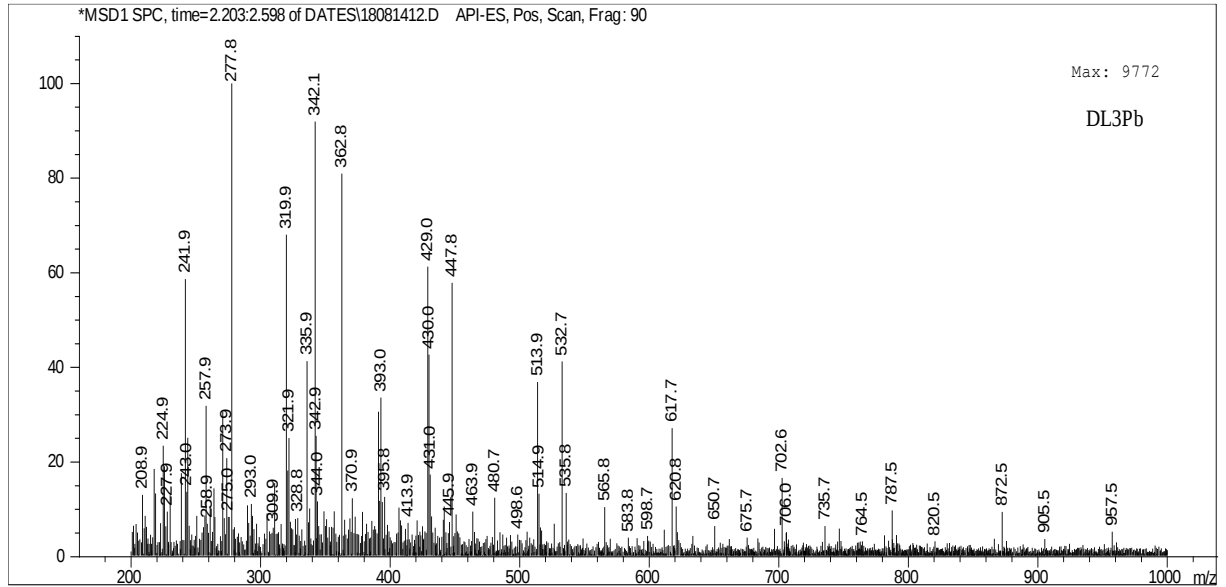
262nm = $\pi \rightarrow \pi^*$



Şekil 4.89. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının Pb(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi.

Tablo 4.61. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının Pb(II) kompleksinin TGA-DTA analiz sonuçları.

Basamaklar	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) Deneysel (Teorik)	Ayrılan Gruplar
1.Basamak	50-110	2,78 (2,54)	0,5 mol C ₂ H ₅ OH
2. Basamak	110-250	6,8 (8,7)	1 mol C ₂ H ₅ O, 1mol koordinasyon suyu ve 1 mol NH ₂
3. Basamak	250-400	27,1 (31,8)	1mol COOH ve C ₆ H ₄ -NNHC ₆ H ₆ NH ₂ ve 1 mol CS
4. Basamak	400-500	6,2 (6,4)	kaybıyla 2 mol (NNH) grupları
5. Basamak	500-650	1,3 (4,8)	1 mol CS grupları
Termal olarak kararlı kılan (artık) son ürünü			2 mol PbO



Şekil 4.90. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının Pb(II) kompleksinin kütle spektrumu.

$$M_A = 904$$

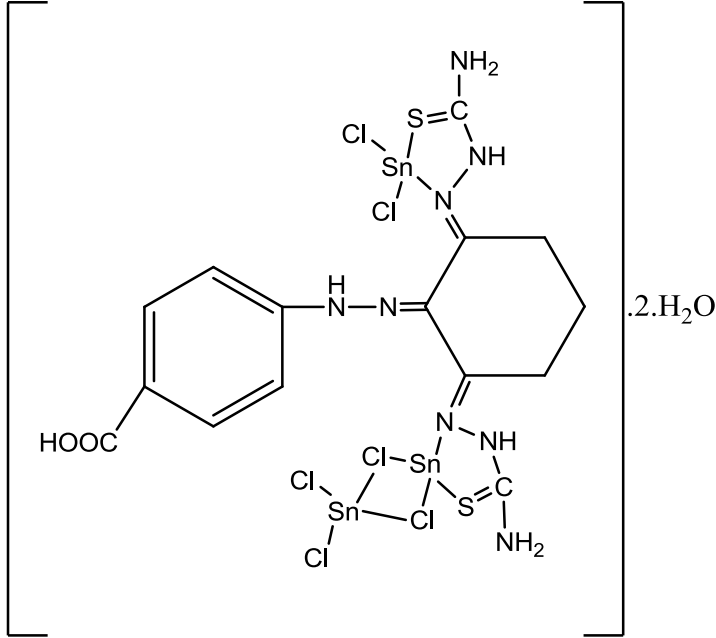
$$[M+1H]^+ = 905$$

$$[M-H_2O-3/2C_2H_5OH]^+ = 872$$

$$[{}^3L+2Pb]^+ = 820$$

$$[{}^3LPb]^+ = 617$$

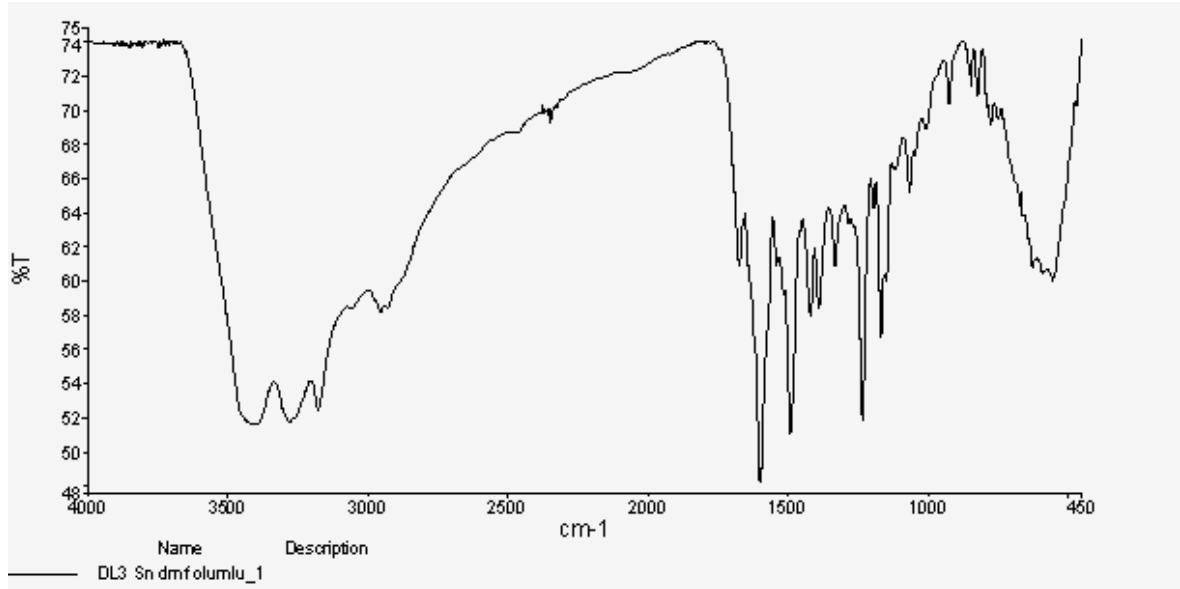
4.15. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) Ligandının Sn(II) Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 4.91. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının Sn(II) kompleksinin yapısı.

Tablo 4.62. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının Sn(II) kompleksinin element analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	17,8	2,10	11,10	6,3
DeneySEL	16,6	2,17	9,42	6,1

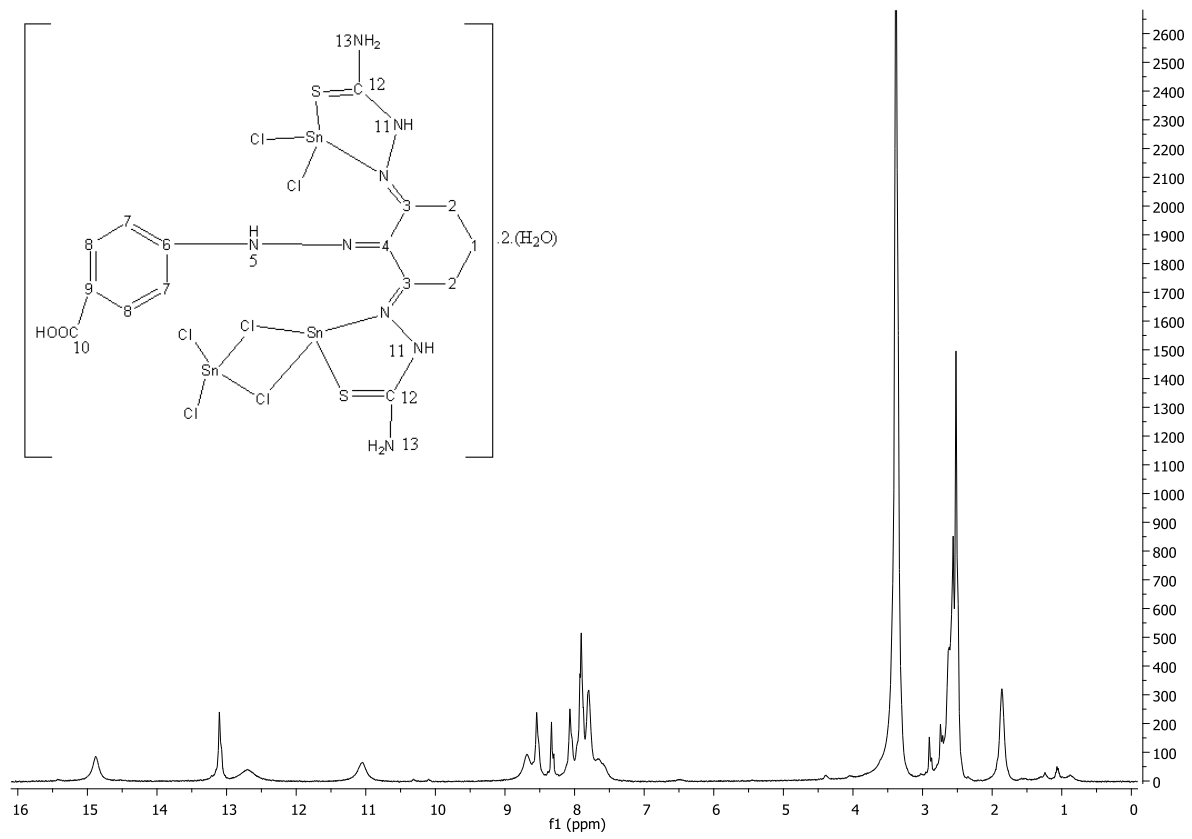


Şekil 4.92. 4-(2-((-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının Sn(II) kompleksinin IR spektrumu.

Tablo 4.63. 4-(2-((-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının Sn(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları.

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup Titreşim türü (KBr disk)
3423	OH gerilme titreşimi
3283	N-H Gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
3178	N-H Gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
2956-2930	C-H gerilme titreşimi
1674	COOH karbonil titreşimi
1602	C=N gerilme titreşimi (Hidrazon grubuna ait)
*	C=N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1493	N –H eğilme titreşimi
1236	NH-C = S eğilme titreşimi
1068	N-N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
924	N-N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
846	C=S eğilme titreşimi
562	Sn-N

* gözlenmedi

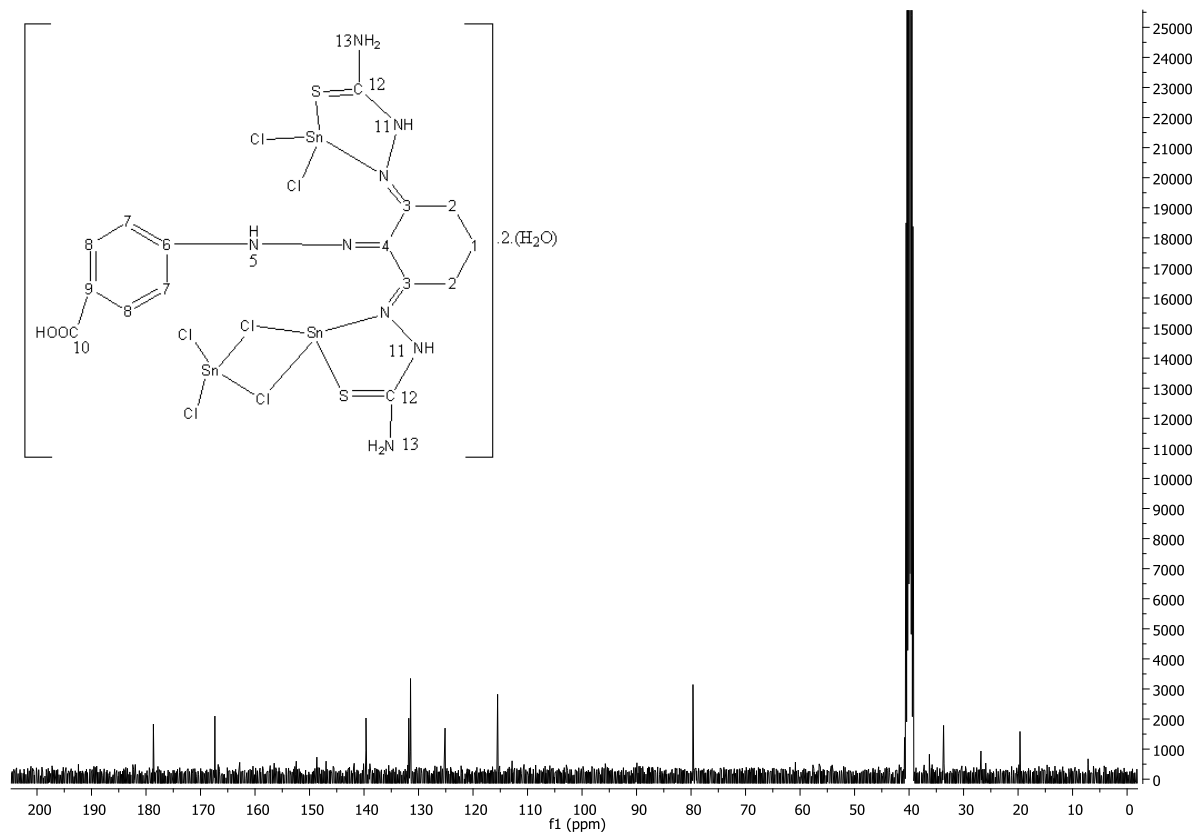


Şekil 4.93. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının Sn(II) kompleksinin ¹H-NMR spektrumu.

Tablo 4.64. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının Sn(II) kompleksinin ¹H-NMR spektrum sonuçları.

¹ H-NMR (ppm)											
H₁₁	14,86- 13,09	H₁₀	12,69	H₅	11,06	H₂	2,51	H₁₃	8,06-8,65	Koor. suyu	4,12
H₈	7,88- 7,77	H₇	7,5	H₁	1,03- 1,87	*	3,5	**	2,51	S-H	4,5

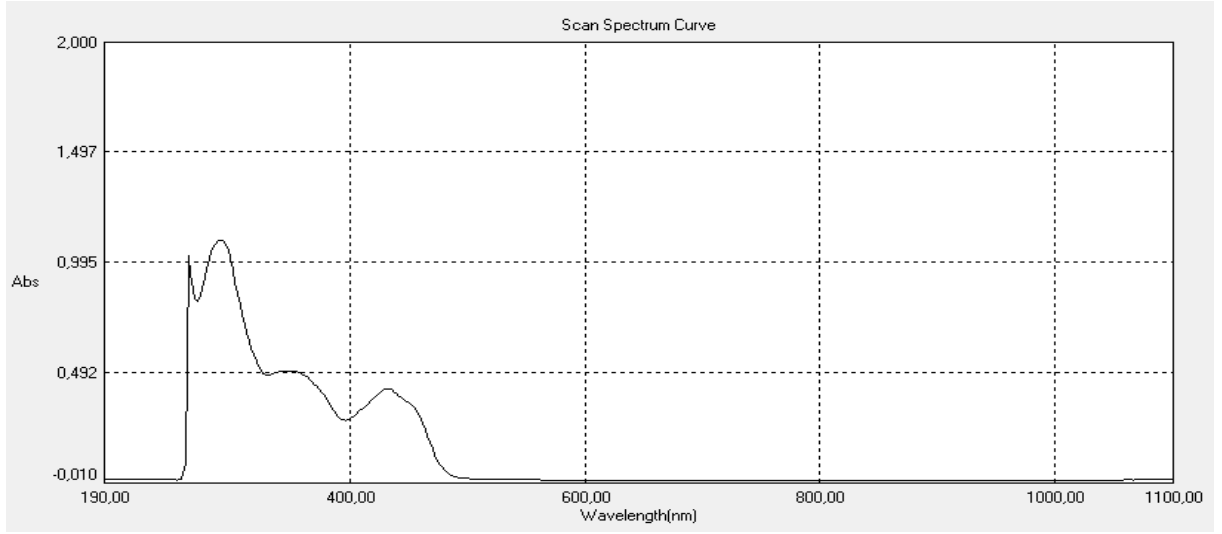
*DMSO su kalıntısı ** DMSO proton kalıntısı



Şekil 4.94. 4-(2-((-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L^3) ligandının Sn(II) kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu.

Tablo 4.65. 4-(2-((-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L^3) ligandının Sn(II) kompleksinin ^{13}C -NMR spektrum sonuçları.

^{13}C -NMR (ppm)							
C_1	19,56	C_2	26,71-33,8	C_3	150,1-148,36	C_4	139,1
C_6	124,8	C_7	115,54	C_8	131,12	C-O	80
C_9	132,7	C_{10}	167,27	C_{12}	182,47-178,25	C-N	34-36



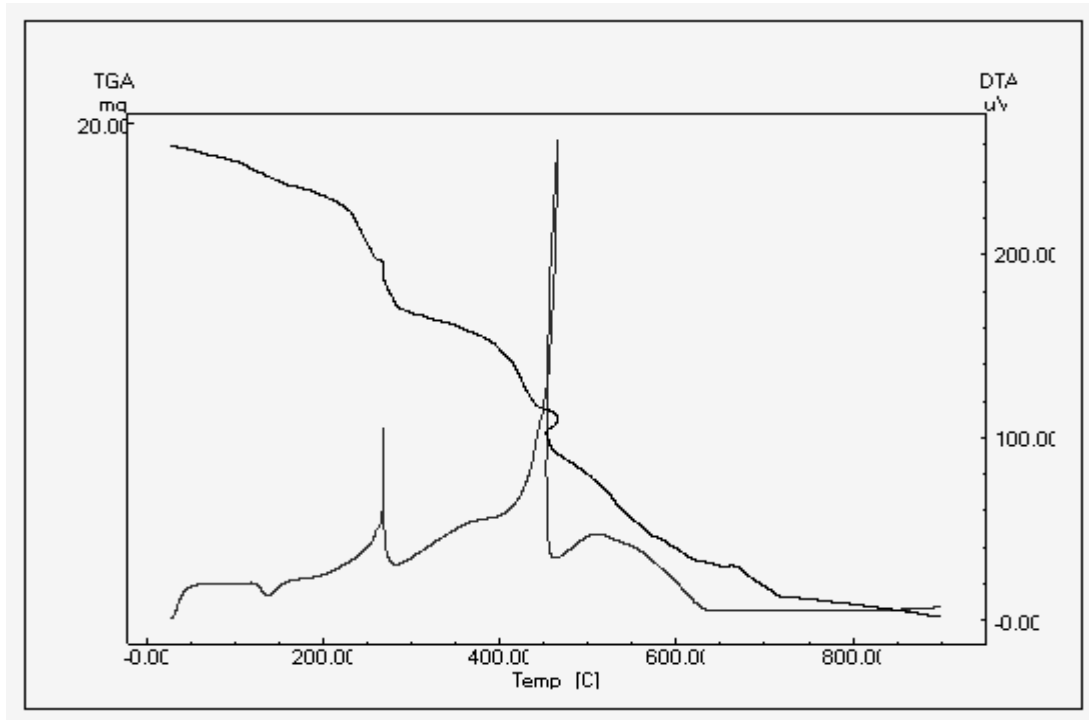
Şekil 4.95. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının Sn(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu.

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

290 nm = $\pi-\pi^*$

344 nm = $n-\pi^*$

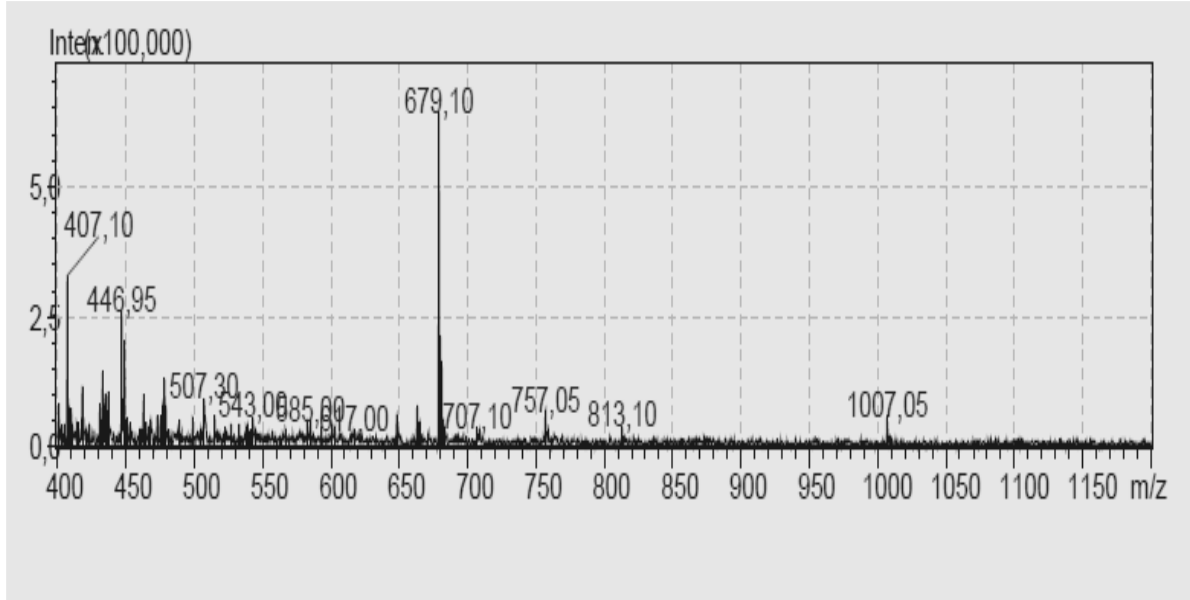
432 nm = LMCT (ligandan metale yük aktarım)



Şekil 4.96. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının Sn(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi.

Tablo 4.66. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının Sn(II) kompleksinin TGA-DTA analiz sonuçları.

Basamaklar	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) Deneysel (Teorik)	Ayrılan Gruplar
1.Basamak	50-120	2,5 (3,6)	2 mol kristal suyu
2. Basamak	120-400	19,0 (21,1)	6 mol Cl ⁻
3. Basamak	400-465	7,1 (7,6)	1mol COOH ve 2 mol NH ₂
4. Basamak	465-900	22,1 (26,2)	C ₆ H ₄ NNC ₆ H ₆ N ₂ N ₂ H ₂ C ₂
Termal olarak kararlı kılan (artık) son ürünü			2 mol SnS ve 1 mol SnO



Şekil 4.97. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının Sn(II) kompleksinin kütle spektrumu.

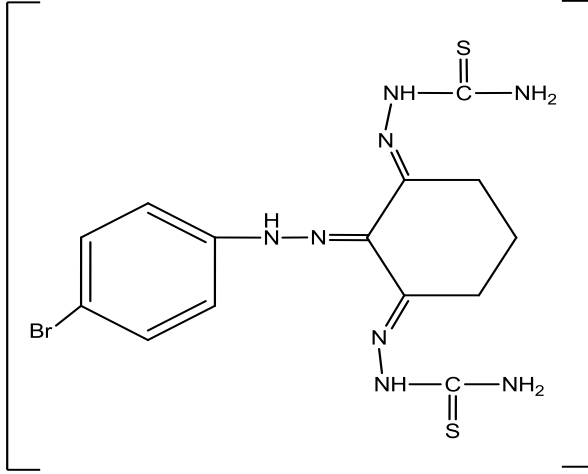
$$M_A = 1009$$

$$[M-2H]^+ = 1007$$

$$[^3L]^+ = 407$$

$$[^3L+SnCl_2]^+ = 595$$

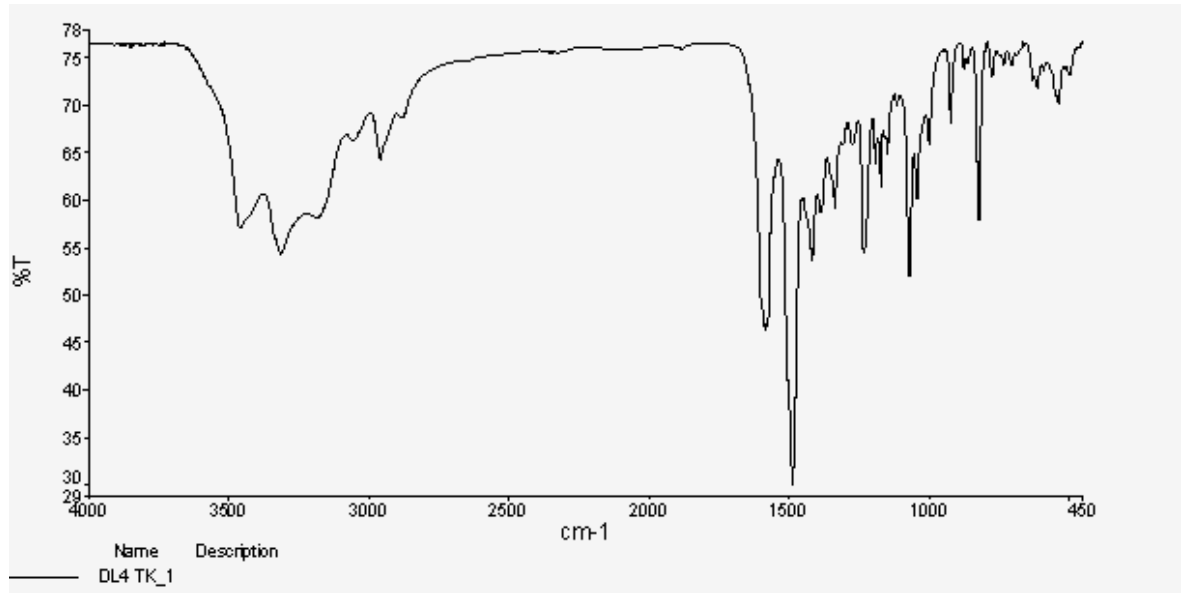
4.16.(2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazin karbotiyoamit) (L⁴) ligandının yapısı



Şekil 4.98. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis hidrazinkarbotiyoamit)(L⁴)ligandının yapısı

Tablo 4.67. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon) sikloheksan-1,3-diiliden) bis hidrazinkarbotiyoamit)(L⁴) ligandının element analiz sonuçları.

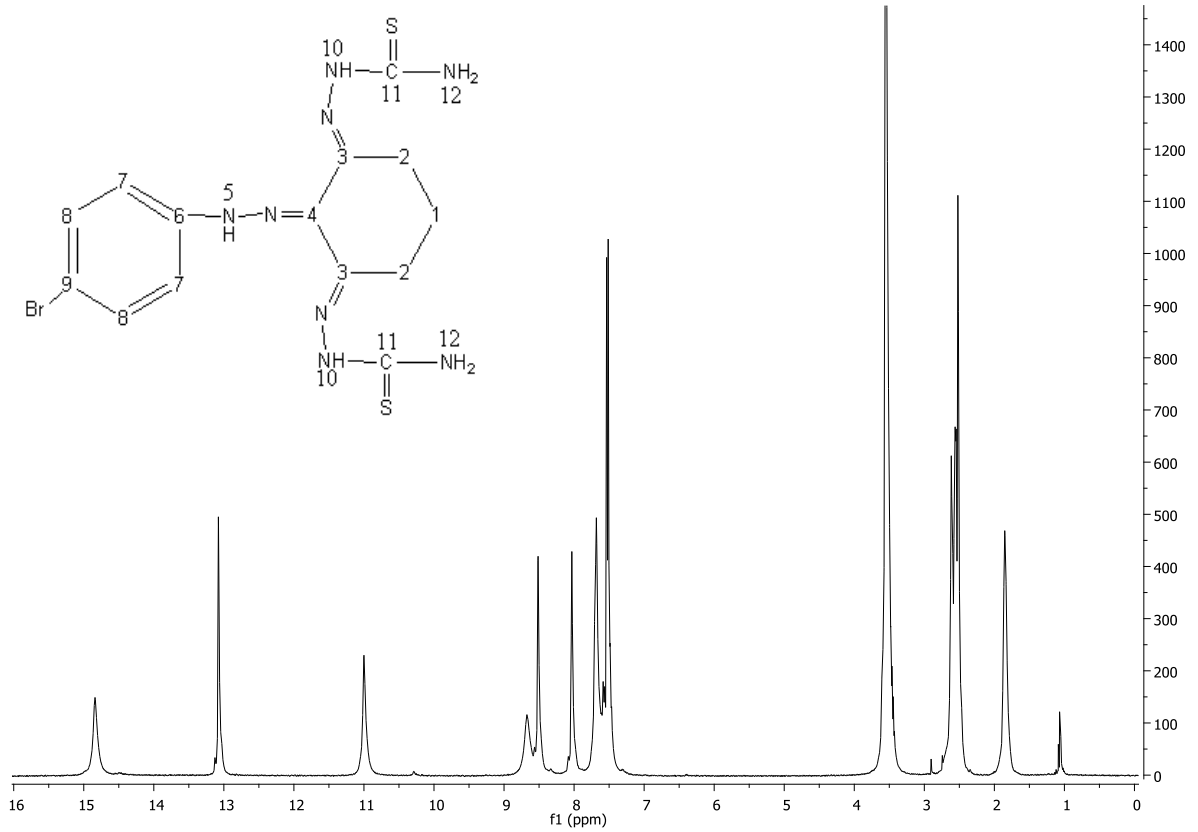
Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	38,10	3,86	25,40	14,51
Deneysel	37,75	4,30	24,75	13,10



Şekil 4.99. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bishidrazinkarbotiyoamit)(L⁴) ligandının IR spektrumu.

Tablo 4.68. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit(L^4) ligandının IR spektrum sonuçları

Dalga sayısı (cm^{-1})	Fonksiyonel Grup Titreşim türü (KBr disk)
3459- 3312	simetrik ve asimetrik NH_2 gerilme titreşimi
3181	N-H Gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
3053	N-H Gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
2959-2880	C-H gerilme titreşimi
1578	C=N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1488	C=N gerilme titreşimi (Hidrazon grubuna ait)
1234	NH-C = S eğilme titreşimi
1070	N-N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1000	N-N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
823	C=S eğilme titreşimi

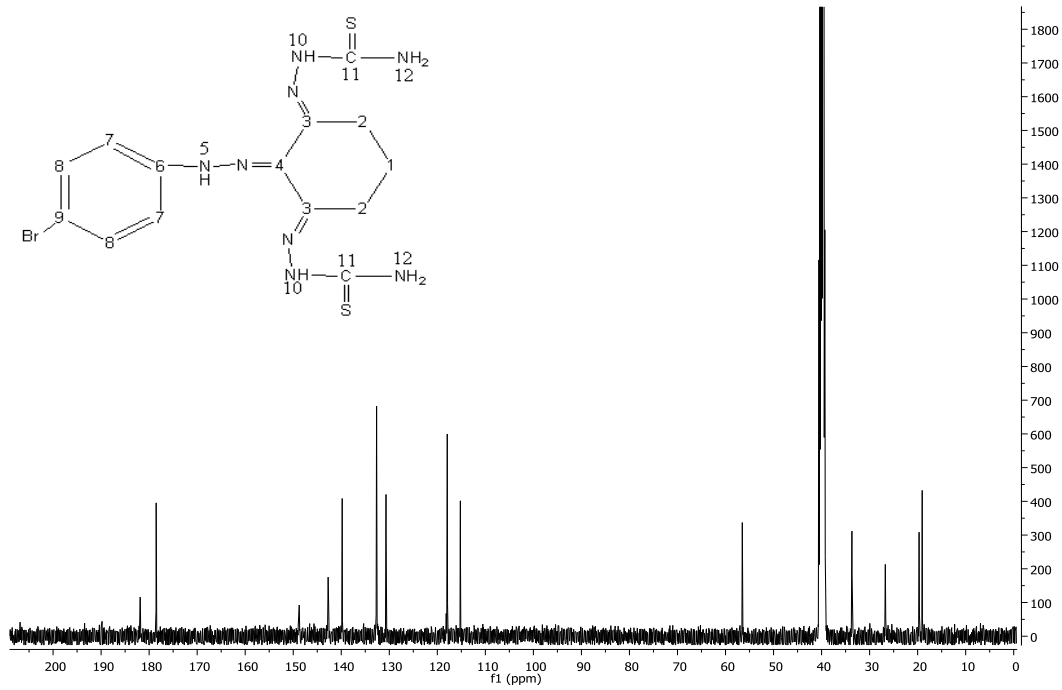


Şekil 4.100. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit(L^4) ligandının ^1H -NMR spektrumu.

Tablo 4.69. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit)(L⁴) ligandının ¹H-NMR spektrum sonuçları.

¹ H-NMR (ppm)							
H₁₀	14,82-13,05 (2H)	H₅	10,95 (1H)	H₂	2,48 (4H)	H₁₂	8,02-8,63 (4H)
H_{7,8}	7,47-7,66 (m, 4H)	H₁	1,83 (2H)	*	3,5	**	2,51

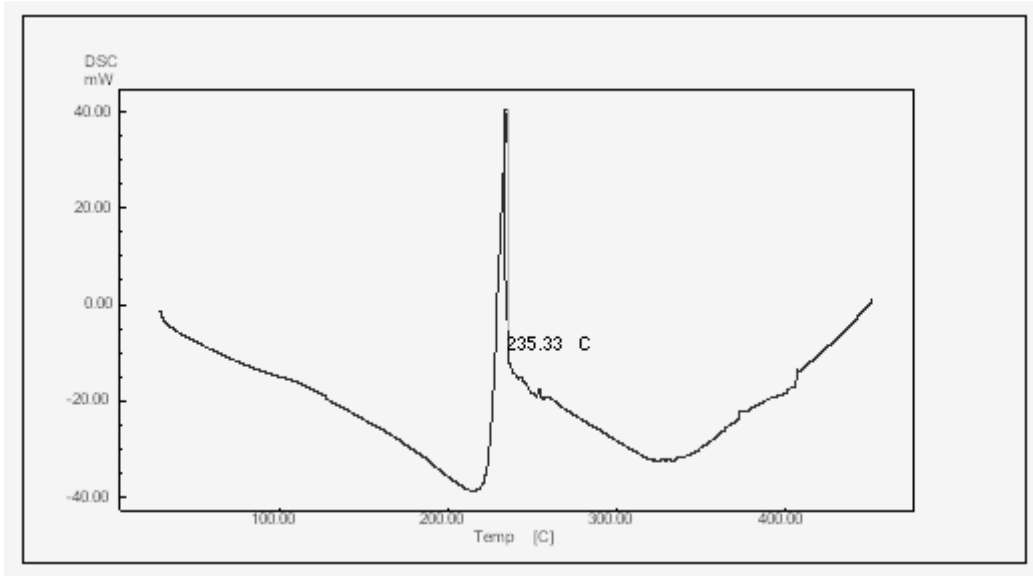
*DMSO su kalıntısı ** DMSO proton kalıntısı



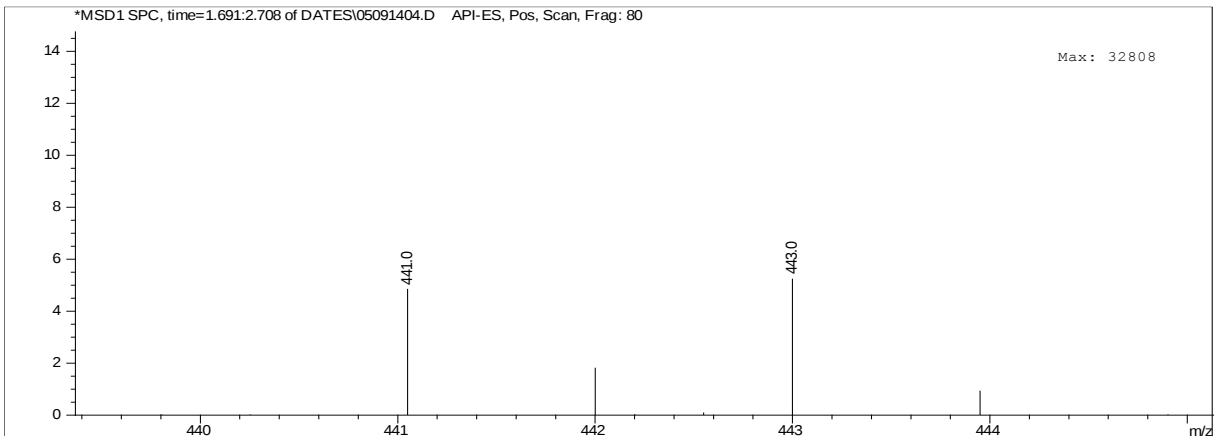
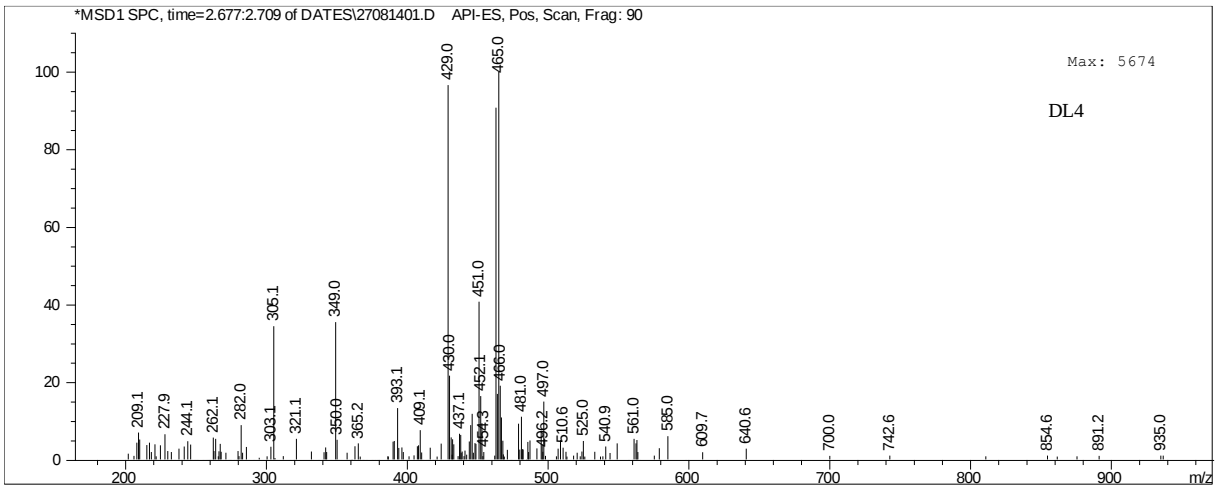
Şekil 4.101. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit)(L⁴) ligandının ¹³C-NMR spektrumu.

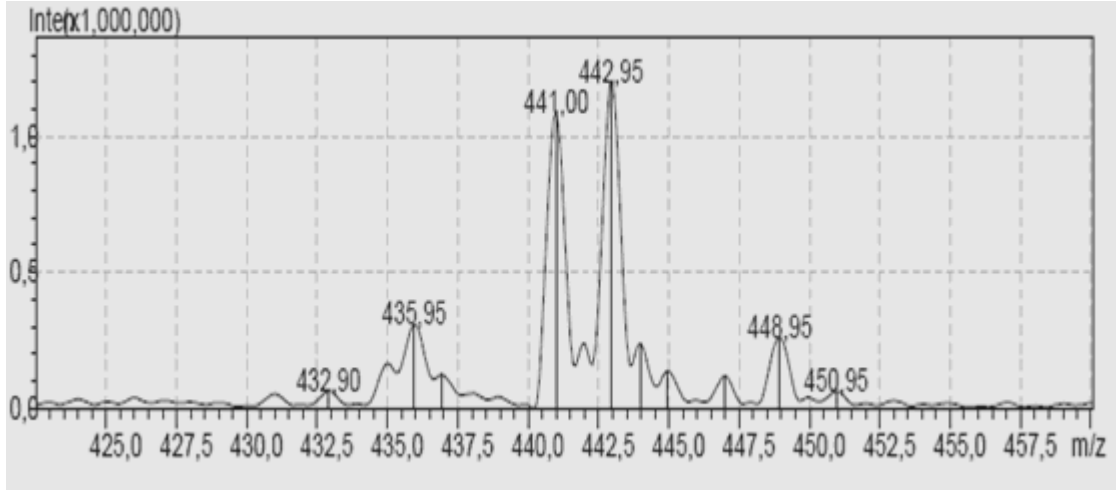
Tablo 4.70. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit)(L⁴) ligandının ¹³C-NMR spektrum sonuçları.

¹³ C-NMR (ppm)									
C₁	18,73	C₂	26,71-33,48	C₃	148,74-142,87	C₄	139,93	C₁₁	178,25-182,02
C₆	132,78	C₇	114,71	C₈	130,67	C₉	118,03		



Şekil 4.102. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit(L^4) ligandının DSC diyagramı.





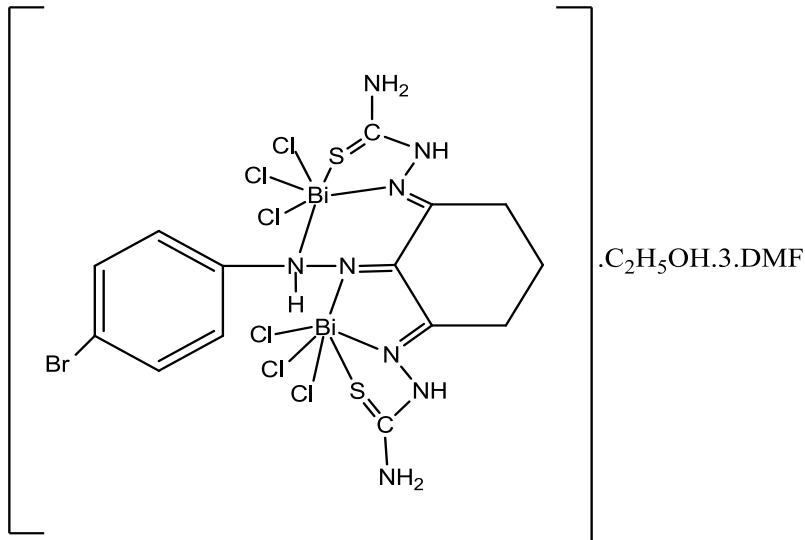
Şekil 4.103. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit(L^4) ligandının kütle spektrumları.

$$M_A = 441$$

$$[M]^+ = 441$$

$$[M+2H]^+ = 443$$

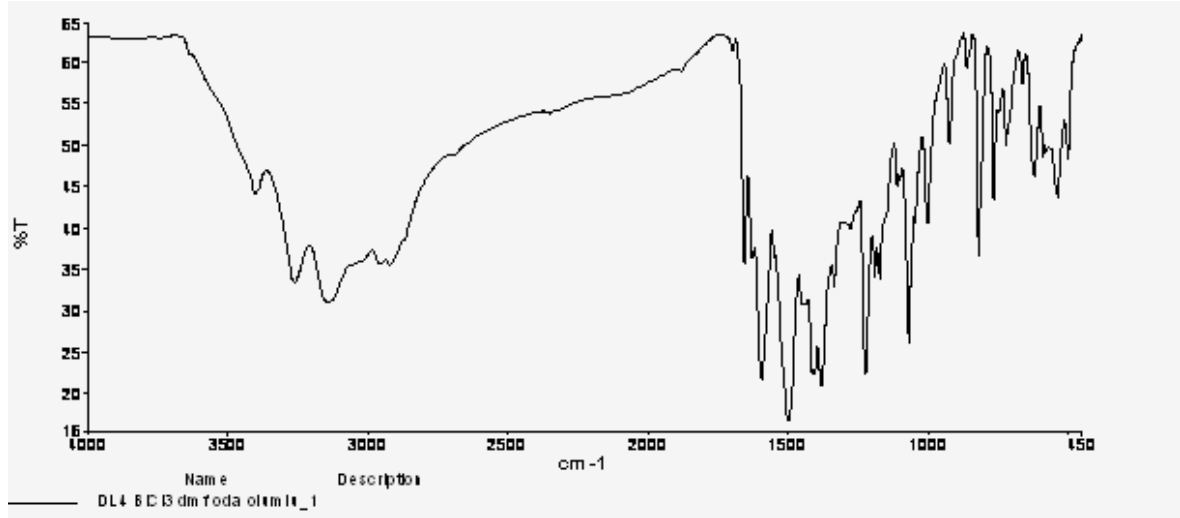
4.17. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit(L^4) ligandının Bi(III) kompleksinin karakterizasyonu



Şekil 4.104. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit(L^4) ligandının Bi(III) kompleksinin yapısı.

Tablo 4.71. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit)(L⁴) ligandının Bi(III) kompleksinin element analiz sonuçları.

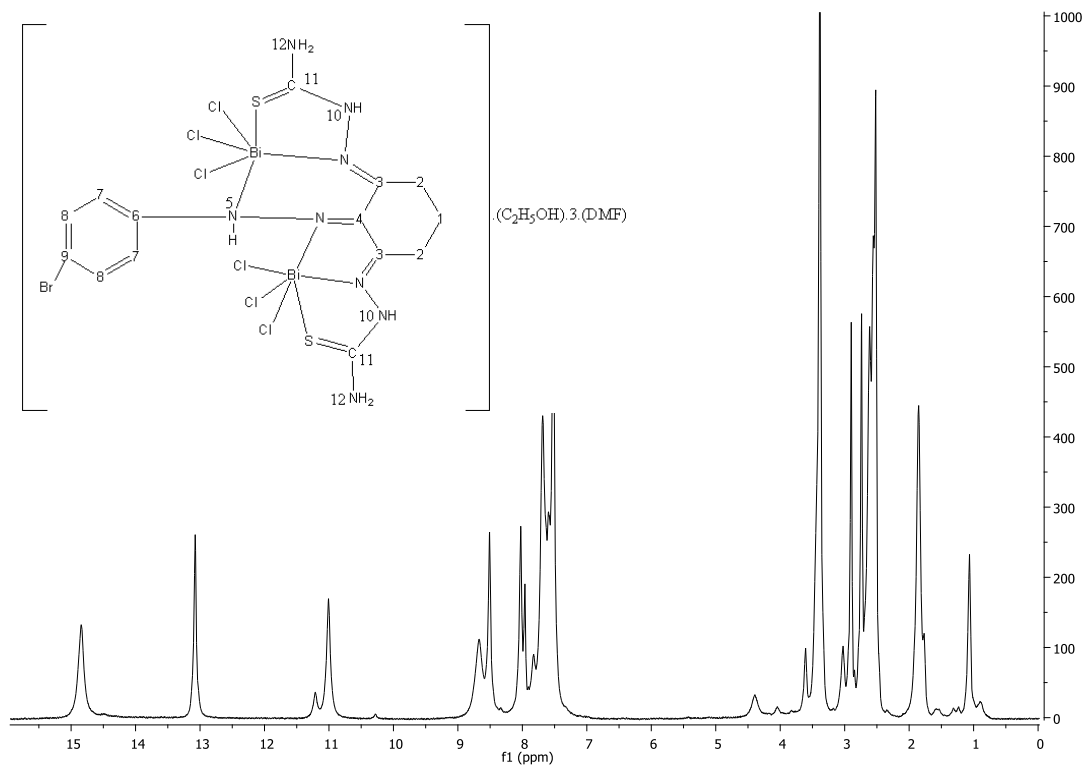
Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	22,5	3,30	11,50	4,8
Deneysel	20,5	2,42	12,33	6,8



Şekil 4.105. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit)(L⁴) ligandının Bi(III) kompleksinin IR spektrumu.

Tablo 4.72. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit)(L⁴) ligandının Bi(III) kompleksinin IR spektrum sonuçları.

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup Titreşim türü (KBr disk)
3412	OH gerilme titreşimi
3263	N-H gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
3040	N-H gerilme titreşimi (Hidrazon grubuna ait)
2959-2922	C - H gerilme titreşimi
1658	DMF grubundaki C=O gerilme titreşimi
1593	C=N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1499	C=N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
1070	N-N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1000	N-N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
818	C=S eğilme titreşimi
622	C-S eğilme titreşimi
501	Bi-N eğilme titreşimi
533	Bi-S eğilme titreşimi

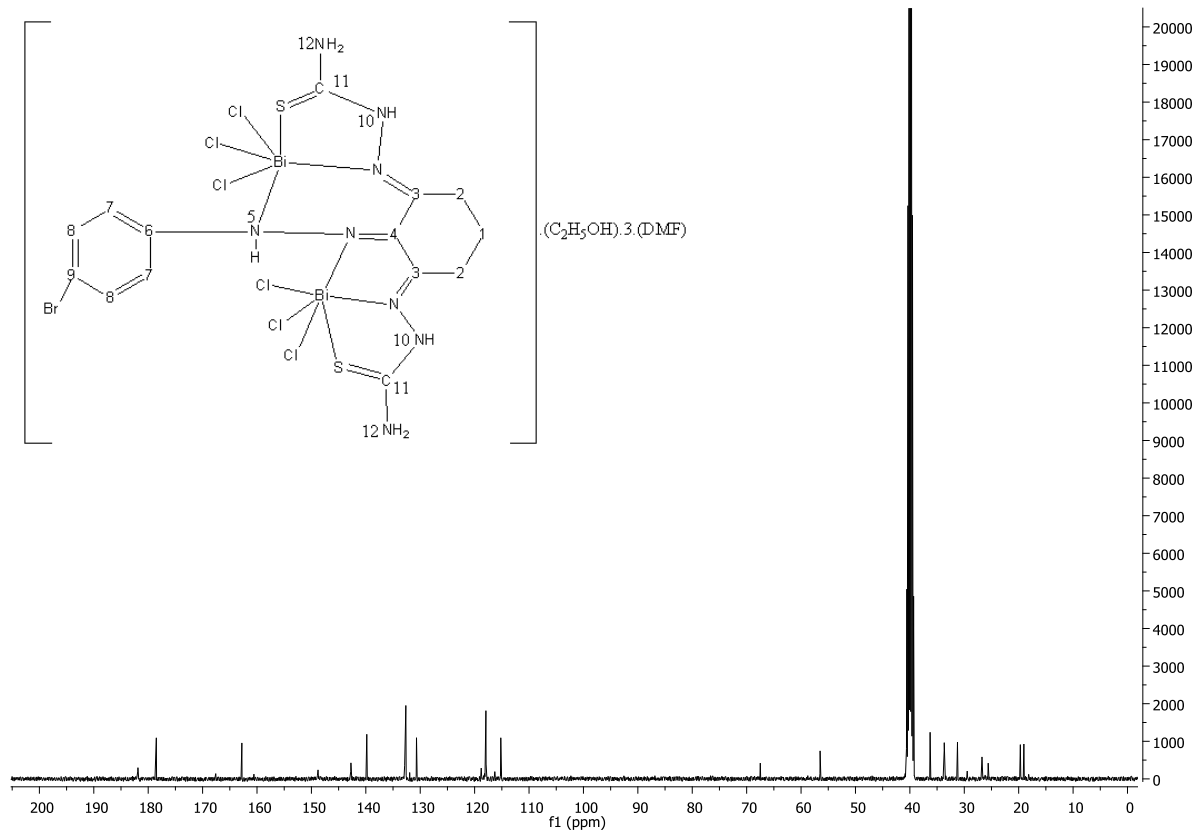


Şekil 4.106. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit(L⁴) ligandının Bi(III) kompleksinin ¹H-NMR spektrumu.

Tablo 4.73. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit(L⁴) ligandının Bi(III) kompleksinin ¹H-NMR spektrum sonuçları.

¹ H-NMR (ppm)							
H₁₀	14,82-13,05	H₅	10,98	H₂	2,69	H₁₂	8,02-8,63
H_{7,8}	7,51-7,66	H₁	1,83	*	3,5	**	2,51
DMF metil protonları	2,84	DMF karbonil protonu	7,96	Etanol	3,6-1,2-0,6	S-H	4,5

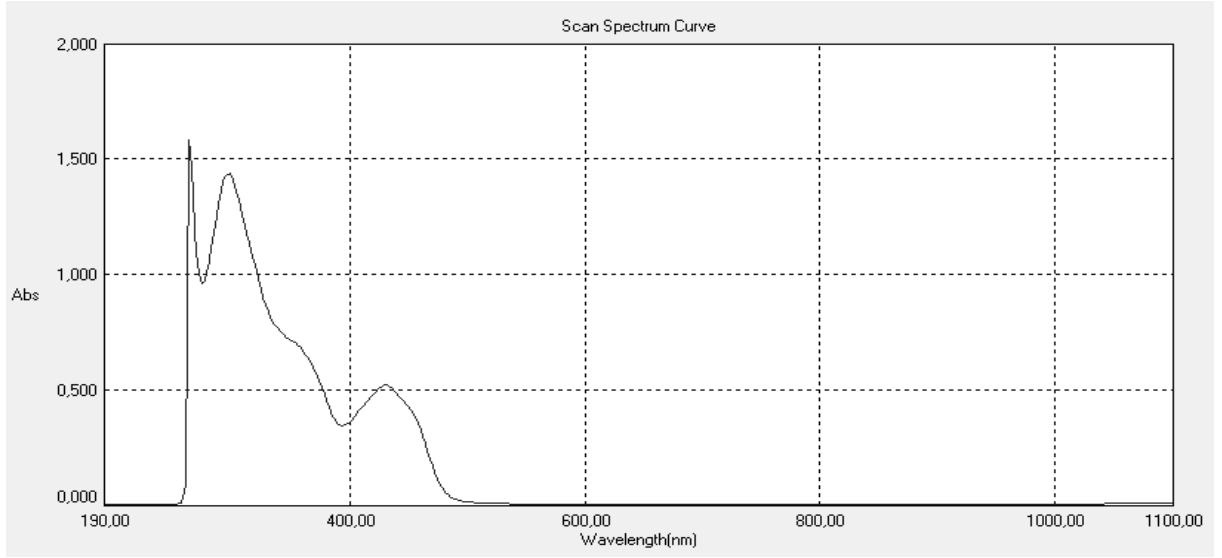
*DMSO su kalıntısı ** DMSO proton kalıntısı



Şekil 4.107. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit(L^4) ligandının Bi(III) kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu.

Tablo 4.74. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit(L^4) ligandının Bi(III) kompleksinin ^{13}C -NMR spektrum sonuçları.

^{13}C -NMR (ppm)									
C₁	18,73	C₂	26,71-33,48	C₃	148,36-142,87	C₄	139,48	C-S	68
C₆	132,33	C₇	115,09	C₈	130,22	C₉	117,65		
C₁₁	178,25-181,64	DMF karbonil karbonu	162,67	DMF metil karbonları	36,42	Etil alkol karbonları	19,3-56,59		



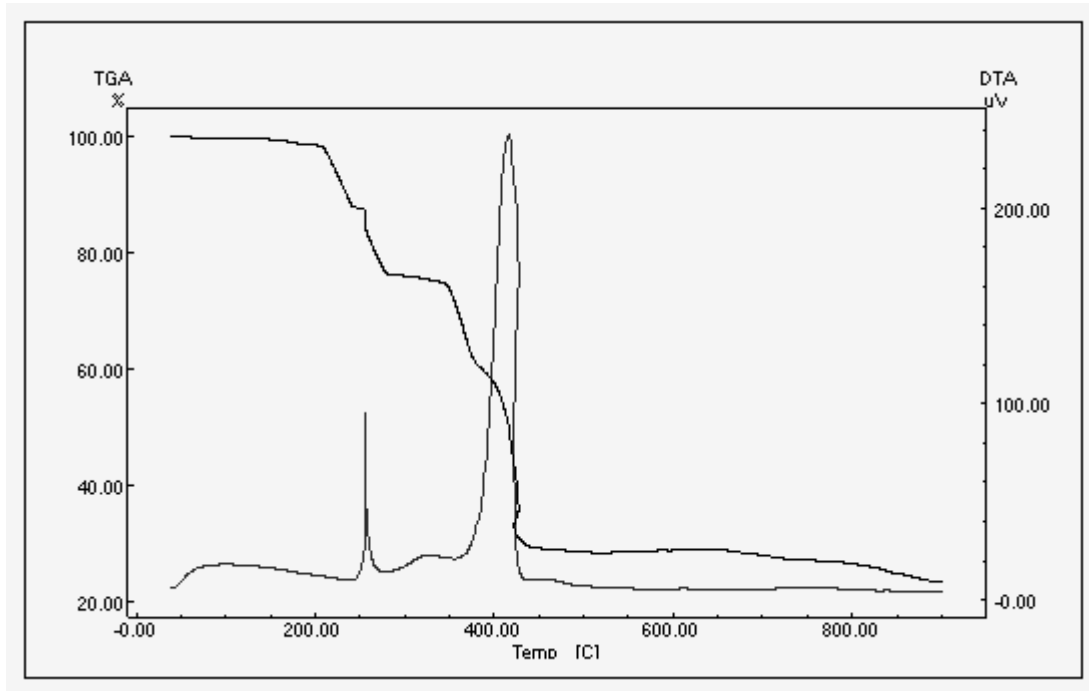
Şekil 4.108. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit)(L⁴) ligandının Bi(III) kompleksinin UV-Vis spektrumu.

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

430= LMCT (ligandan metale yük transferi)

363= $n \rightarrow \pi^*$

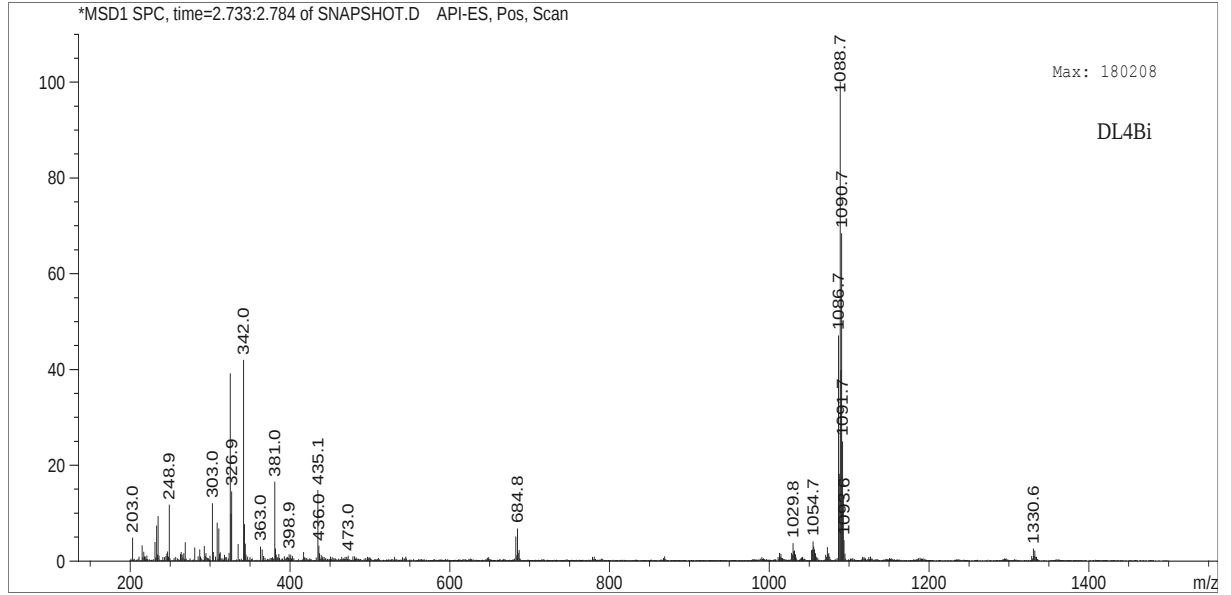
296= $\pi \rightarrow \pi^*$



Şekil 4.109. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit)(L⁴) ligandının Bi(III) kompleksinin TGA-DTA eğrisi.

Tablo 4.75. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit(L^4) ligandının Bi(III) kompleksinin TGA-DTA analiz sonuçları.

Basamaklar	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) DeneySEL (Teorik)	Ayrılan Gruplar
1.Basamak	70-375	38 (39,1)	1 mol C_2H_5OH , 3 mol DMF, 1mol Br^- iyonu, 5 mol Cl^-
2. Basamak	375-425	33,69 (36,76)	1 mol Cl^- iyonu ve $C_6H_4NNHC_6H_6_2(N-NHCSNH_2)$
Termal olarak kararlı kılan (artık) son ürünü			1 mol Bi_2O_3



Şekil 4.110. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit(L^4) ligandının Bi(III) kompleksinin kütle spektrumu.

$$M_A = 1336$$

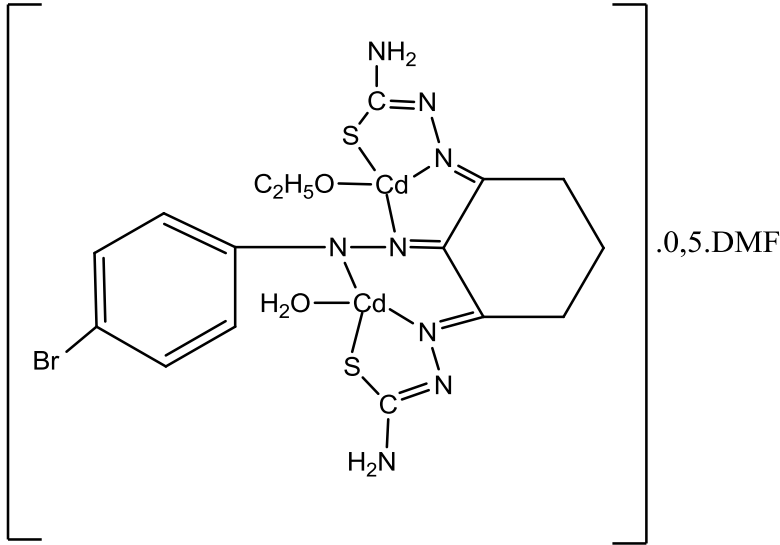
$$[M-5H]^+ = 1331$$

$$[^4LBi_2Cl_6+NH_3]^+ = 1088 \text{ (temel pik)}$$

$$[^4LBi_2Cl_6+NH_3+2H]^+ = 1090$$

$$[^4LBi_2Cl_6+NH_3+2H]^+ = 1091$$

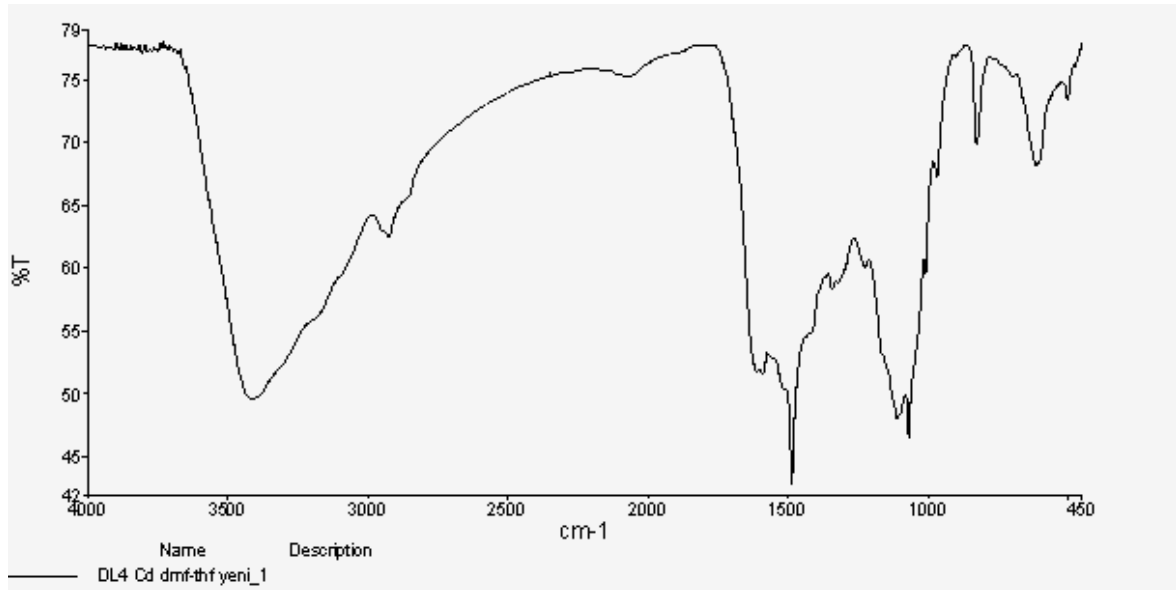
4.18. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis hidrazinkarbotiyoamit) (L^4) ligandının Cd(II) Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 4.111. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit)(L^4) ligandının Cd(II) kompleksinin yapısı.

Tablo 4.76. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit)(L^4) ligandının Cd(II) kompleksinin element analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	27,60	3,3	15,60	8,70
Deneyisel	26,01	2,4	14,03	10,87

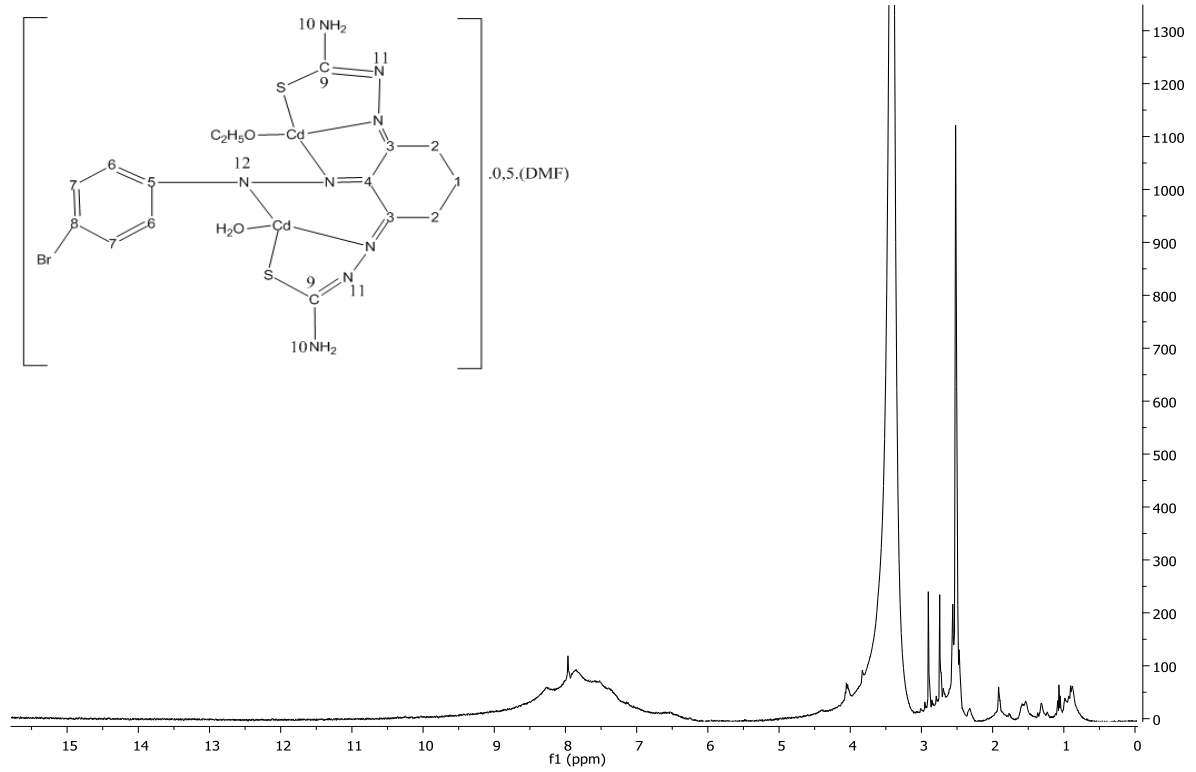


Şekil 4.112. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit)(L^4) ligandının Cd(II) kompleksinin IR spektrumu.

Tablo 4.77. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit(L^4) ligandının Cd(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları.

Dalga sayısı (cm^{-1})	Fonksiyonel Grup Titreşim türü (KBr disk)
3416	O-H gerilme titreşimi
*	NH_2 gerilme titreşimi
*	N-H gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
*	N-H gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
2924-2857	C - H gerilme titreşimi
2073	C-S gerilme titreşimi
1780	C=O DMF'ye ait gerilme titreşimi
1614	C=N gerilme titreşimi (Hidrazon grubuna ait)
1589	C=N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
*	NH-C = S eğilme titreşimi
*	N-N gerilme titreşimi (tiysemşkarbazon grubuna ait)
*	N-N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
823	C=S eğilme titreşimi
608	C-S gerilme titreşimi

*Gözlenmedi

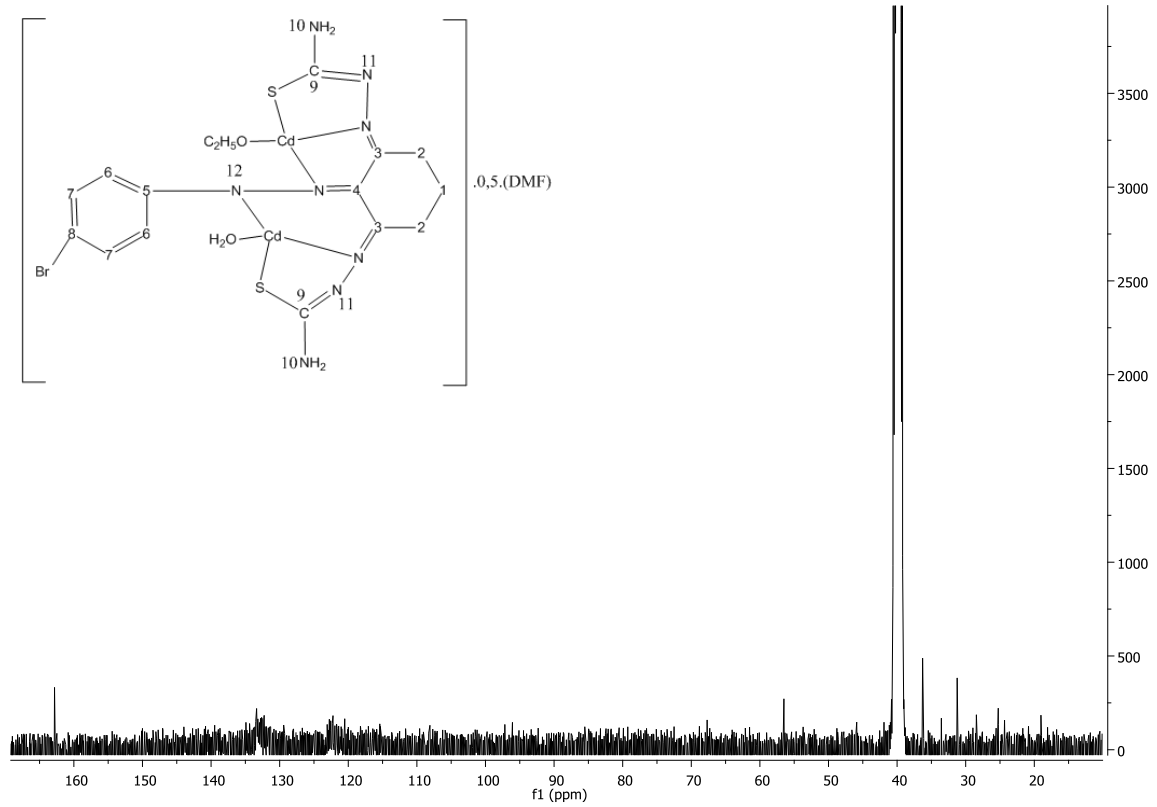


Şekil 4.113. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit(L^4) ligandının Cd(II) kompleksinin ^1H -NMR spektrumu.

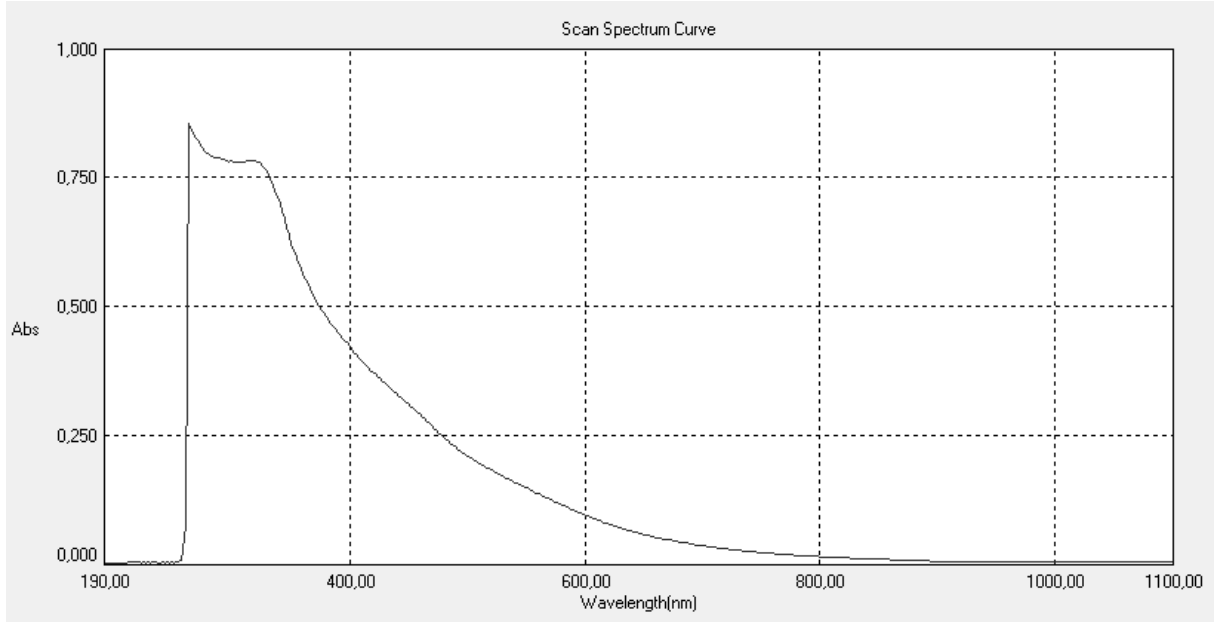
Tablo 4.78. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit(L^4) ligandının Cd(II) kompleksinin ^1H -NMR spektrum sonuçları.

^1H -NMR (ppm)							
H_{11}	***	H_{12}	***	H_2	2,48	H_{10}	8,02-8,63
$\text{H}_{6,7}$	7,47-7.66	H_1	1,83	*	3.5	**	2.51
DMF metil protonları	2,88	DMF karbonil protonu	7,95	Koor. suyu	4,12	Etanol	3,6-1,2-0,7

*DMSO su kalıntısı ** DMSO proton kalıntısı ***Gözlenmedi



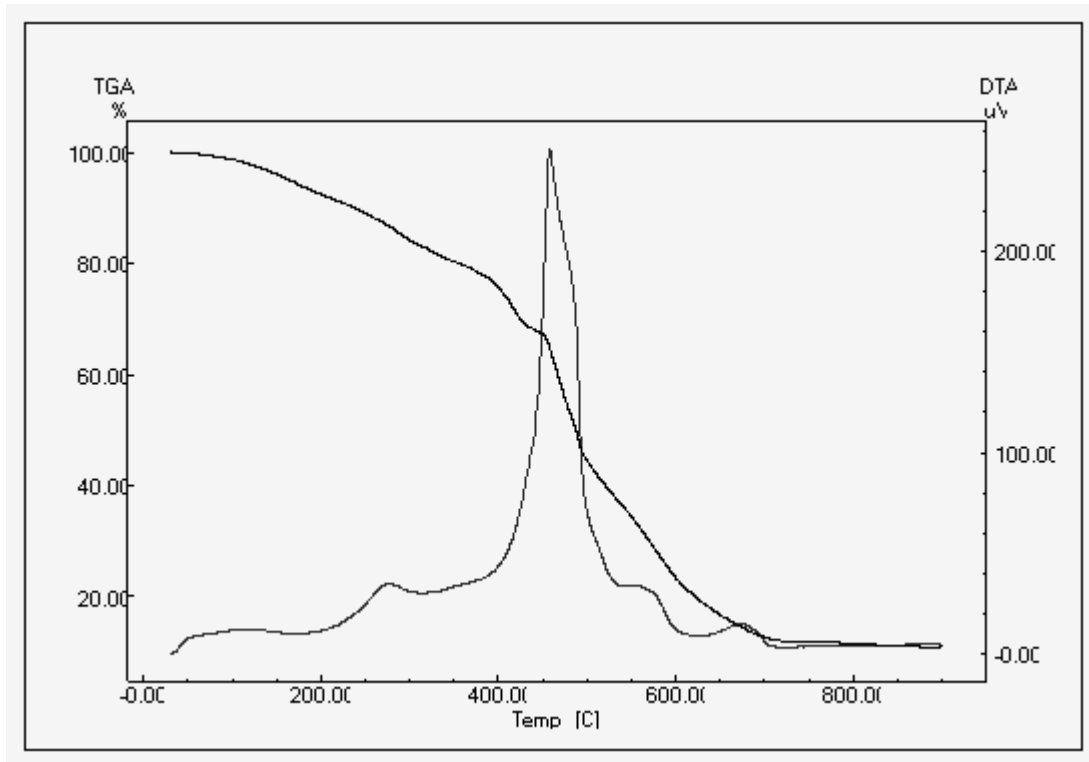
Şekil 4.114. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit(L^4) ligandının Cd(II) kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 4.115. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit(L^4) ligandının Cd(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu.

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

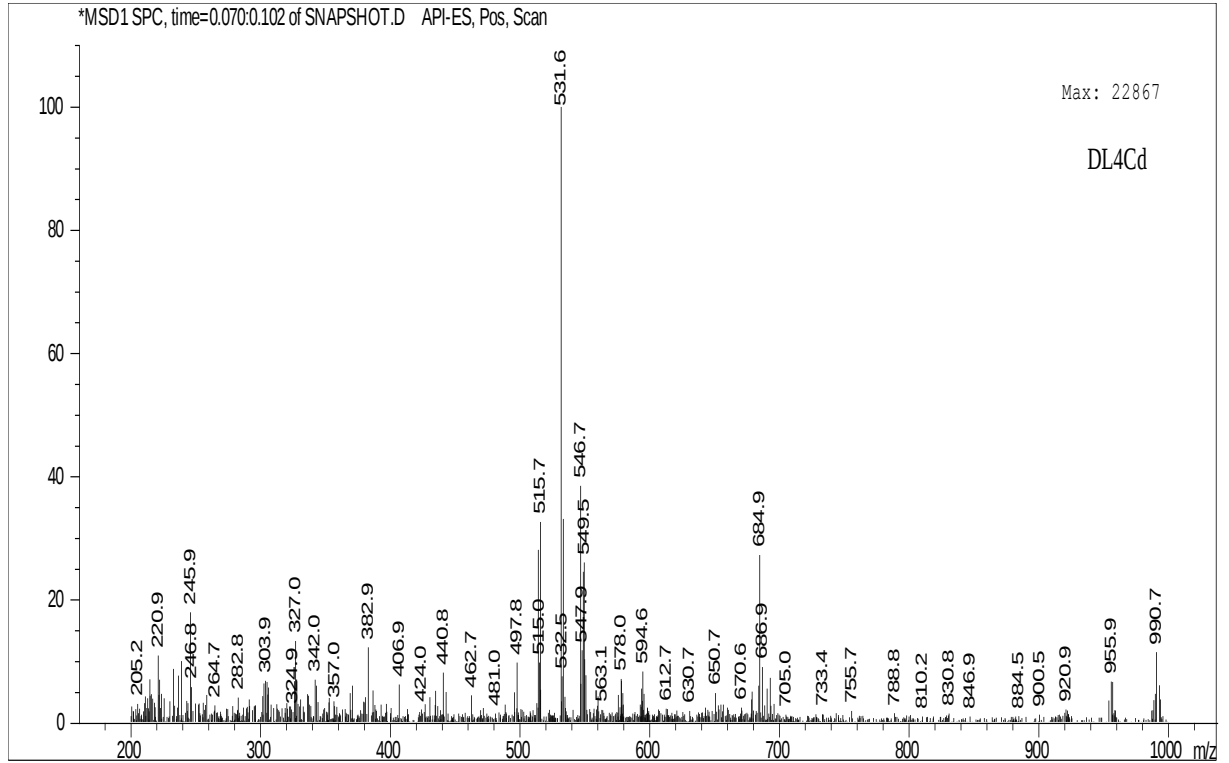
$$321\text{nm} = \pi-\pi^*$$



Şekil 4.116. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit(L^4) ligandının Cd(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi.

Tablo 4.79. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit(L^4) ligandının Cd(II) kompleksinin TGA-DTA analiz sonuçları.

Basamaklar	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) DeneySEL (Teorik)	Ayrılan Gruplar
1.Basamak	57-180	6,1 (4,8)	0,5 mol DMF
2. Basamak	180-400	18,1 (18,8)	1mol $C_2H_5O^-$ ve 1mol H_2O ve 1mol Br^- grupları
3. Basamak	400-540	40,1 (43,2)	$C_6H_4NHNC_6H_6(NNH)_2(C=S)_2$ grupları
Termal olarak kararlı kılan (artık) son ürünü			2 mol CdO



Şekil 4.117. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit(L^4) ligandının Cd(II) kompleksinin kütle spektrumu.

$$M_A = 761,5$$

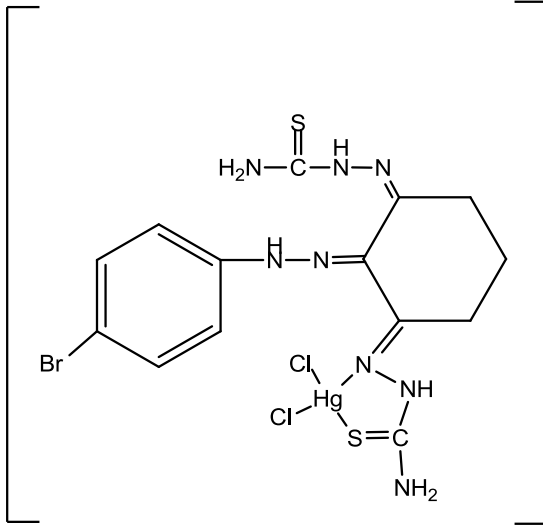
$$[M-5H]^+ = 756$$

$$[^4LCd_2(C_2H_5O.H_2O)-2NH_3-4H^+]^+ = 687$$

$$[^4LCd_2(C_2H_5O.H_2O)-2NH_3-6H^+]^+ = 685$$

$$[^4LCd_2(C_2H_5O.H_2O)-3NH_3-3H^+]^+ = 671$$

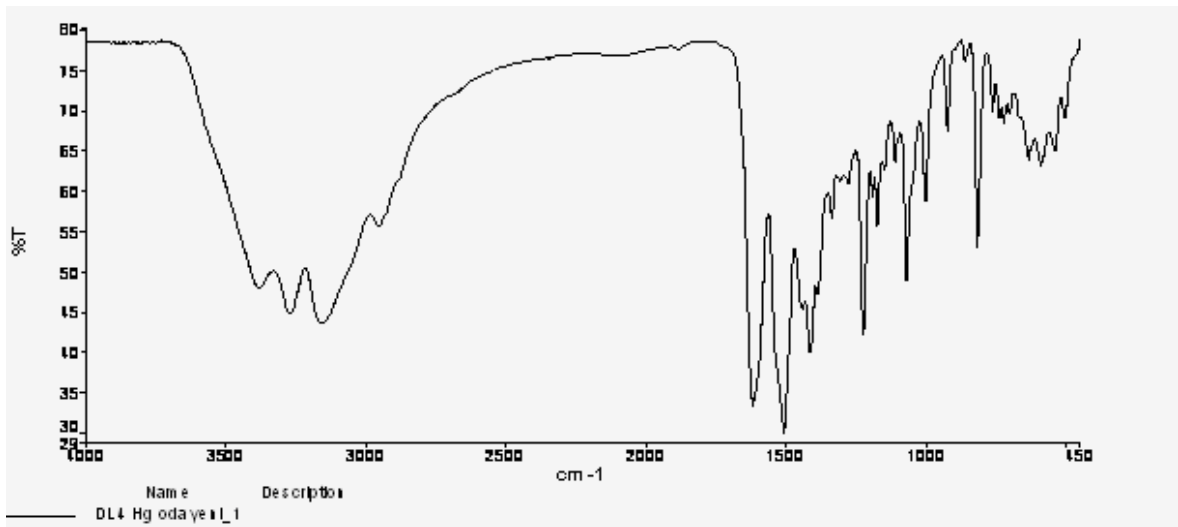
**4.19. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis
hidrazinkarbotiyoamit)(L⁴) ligandının Hg(II) Kompleksinin Karekterizasyonu**



Şekil 4.118. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit)(L⁴) ligandının Hg(II) kompleksinin yapısı.

Tablo 4.80. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bishidrazinkarbotiyoamit)(L⁴) ligandının Hg(II) kompleksinin element analiz sonuçları.

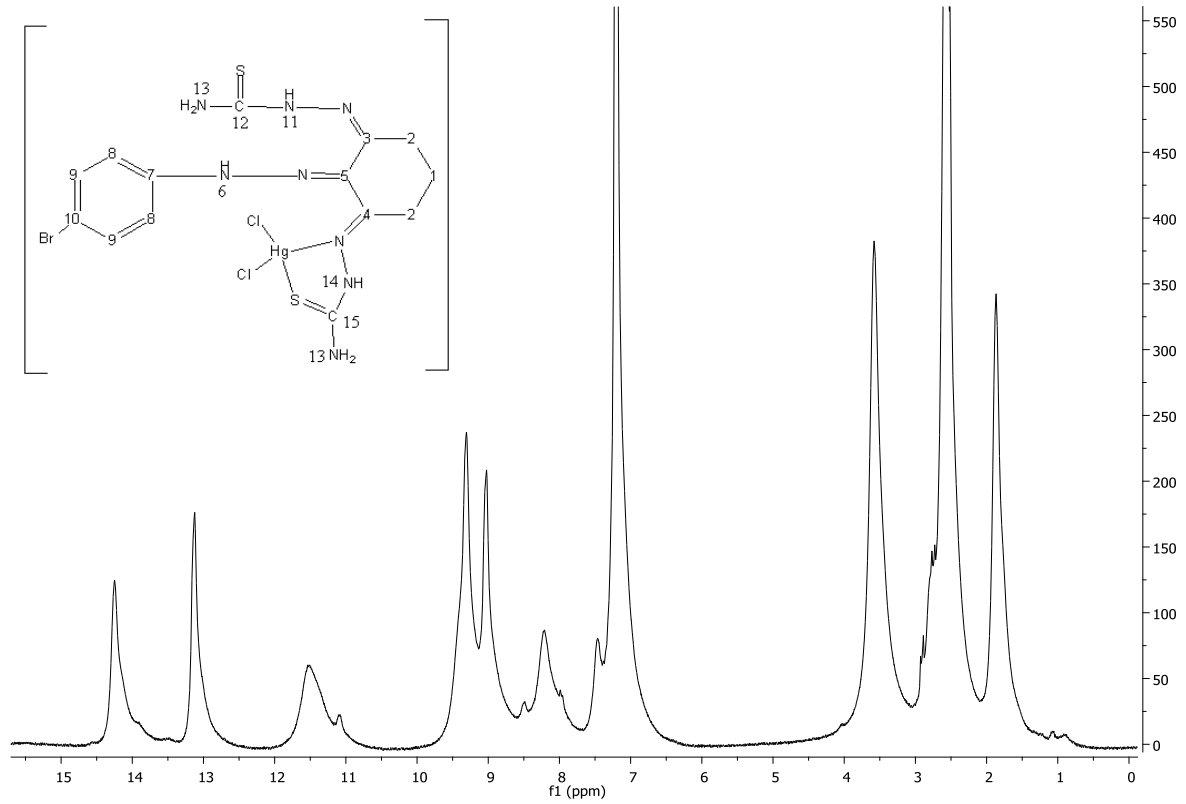
Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	23,6	2,40	15,7	8,98
Deneyisel	21,5	2,35	14,1	8,20



Şekil 4.119. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit)(L⁴) ligandının Hg(II) kompleksinin IR spektrumu.

Tablo 4.81. 2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit)(L⁴) ligandının Hg(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları.

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup Titreşim türü (KBr)
3378	simetrik ve asimetrik NH ₂ gerilme titreşimi
3267	N-H gerilme titreşimi(tiyosemikarbazon grubuna ait)
3151	N-H gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
2951	C-H gerilme titreşimi
1621	C=N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1501	C=N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
1414	N – H eğilme titreşimi
1387	NH-C = S eğilme titreşimi
1070	N-N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1001	N-N gerilme titreşimi (Hidrazon grubuna ait)
816	C=S eğilme titreşimi
634	C-S gerilme bandı

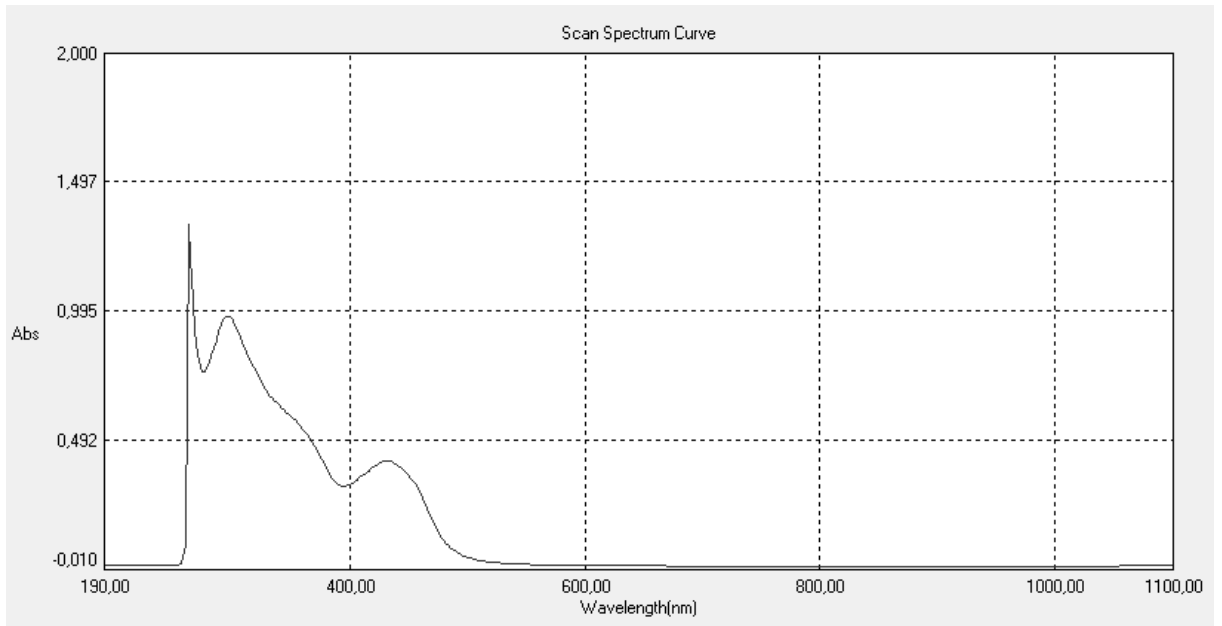


Şekil 4.120. 2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit)(L⁴) ligandının Hg(II) kompleksinin ¹H-NMR spektrumu.

Tablo 4.82. 2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit)(L⁴) ligandının Hg(II) kompleksinin ¹H-NMR spektrum sonuçları.

¹ H-NMR (ppm)							
H_{11,14}	14,25-13,09	H₆	11.5	H₂	2,48	H₁₃	8,2-9,29
H_{8,9}	7,18-7.66	H₁	1,83	*	3.5	**	2.51

*DMSO su kalıntısı ** DMSO proton kalıntısı



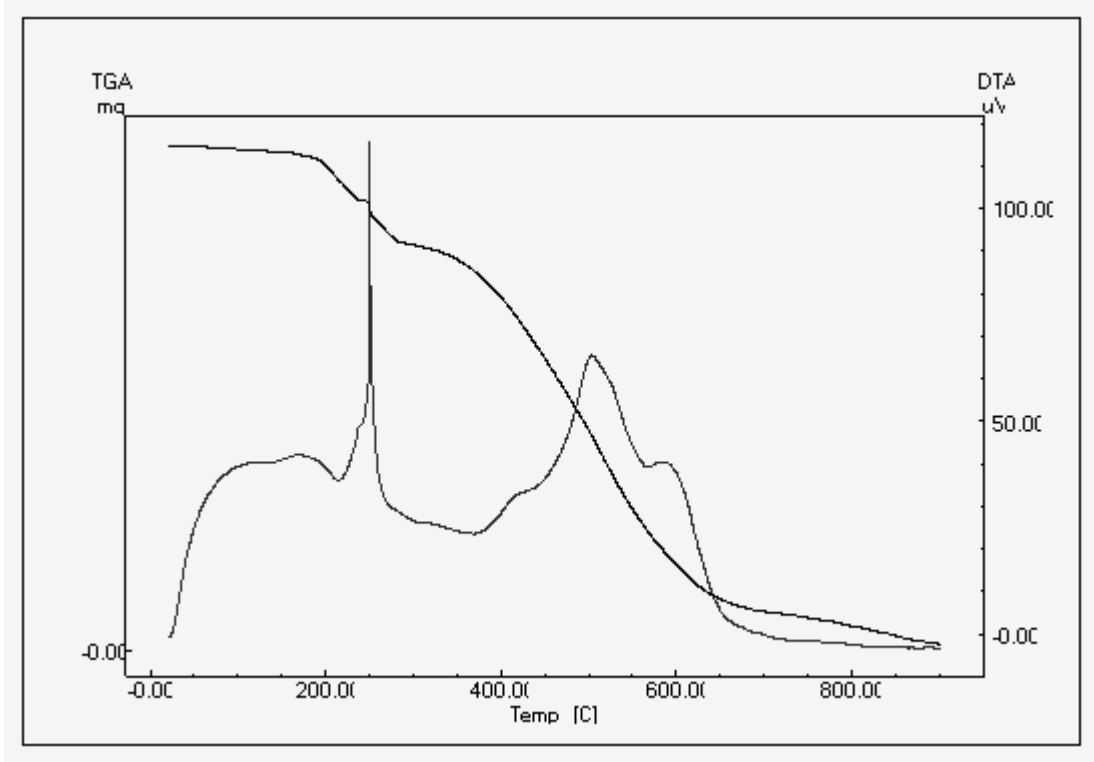
Şekil 4.121. 2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit)(L⁴) ligandının Hg(II) kompleksinin UV-vis spektrumu.

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

296 nm= π - π^*

360 nm= n- π^*

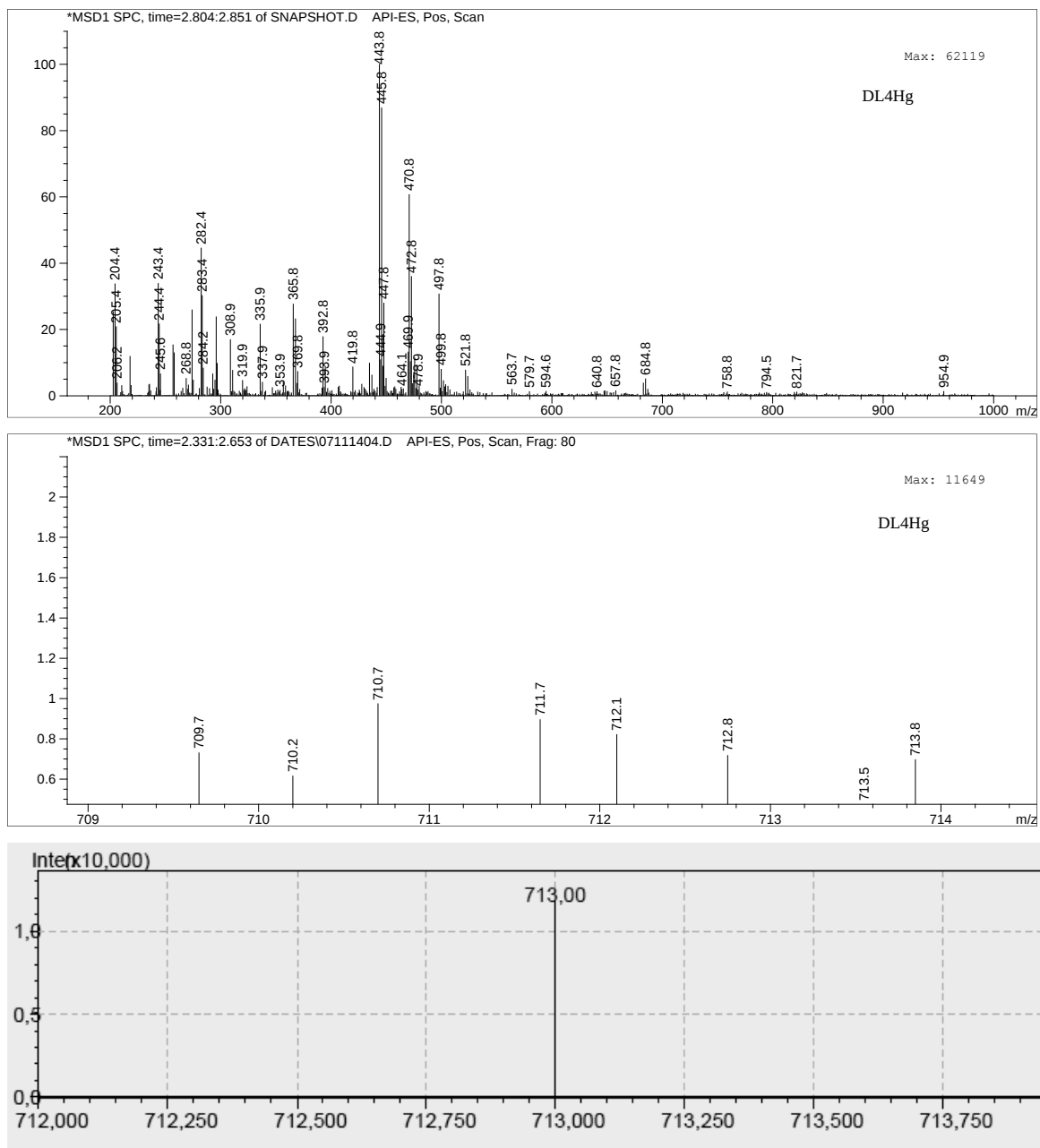
430 nm=LMCT (ligandan metale yük transferi)



Şekil 4.122. 2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit)(L⁴) ligandının Hg(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi.

Tablo 4.83. 2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit)(L⁴) ligandının Hg(II) kompleksinin TGA-DTA analiz sonuçları.

Basamaklar	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) Deneysel (Teorik)	Ayrılan Gruplar
1.Basamak	110-410	31,6 (31,89)	2 mol Cl ⁻ iyonu, 1 mol Br ⁻ iyonu ve C ₆ H ₄
2. Basamak	410-550	39,4 (40,03)	diğer kalan organik kısım
Termal olarak kararlı kılan (artık) son ürünü			1 mol HgO



Şekil 4.123. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bishidrazinkarbotiyoamit(L^4) ligandının Hg(II) kompleksinin kütle spektrumu.

$M_A = 712$

$[M]^+ = 712$

$[M+1H]^+ = 713$

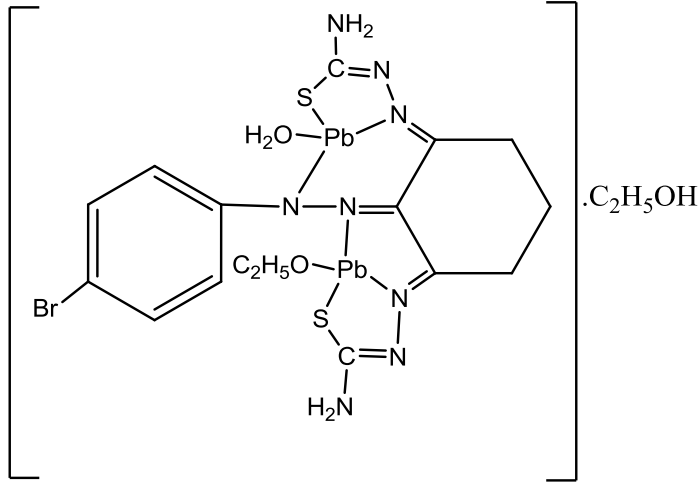
$[M-1H]^+ = 711$

$[M-2H]^+ = 710$

$[L+4H]^+ = 445,8$

$[M-2NH_3-3H]^+ = 675$

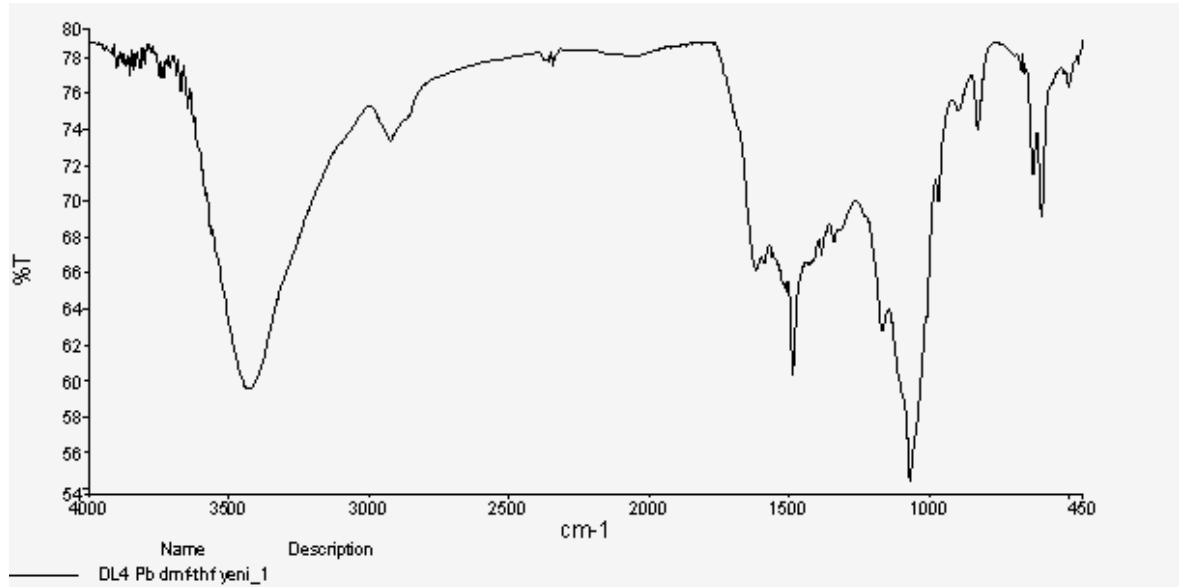
4.20. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit(L⁴) ligandının Pb(II) kompleksinin yapısı



Şekil 4.124. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon) sikloheksan-1,3-diiliden) bis hidrazinkarbotiyoamit(L⁴) ligandının Pb(II) kompleksinin yapısı.

Tablo 4.84. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon) sikloheksan-1,3-diiliden) bis hidrazinkarbotiyoamit(L⁴) ligandının Pb(II) kompleksinin element analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N	S
Teorik	22,5	2,80	11,70	6,7
Deneyisel	22,5	2,14	12,14	8,7

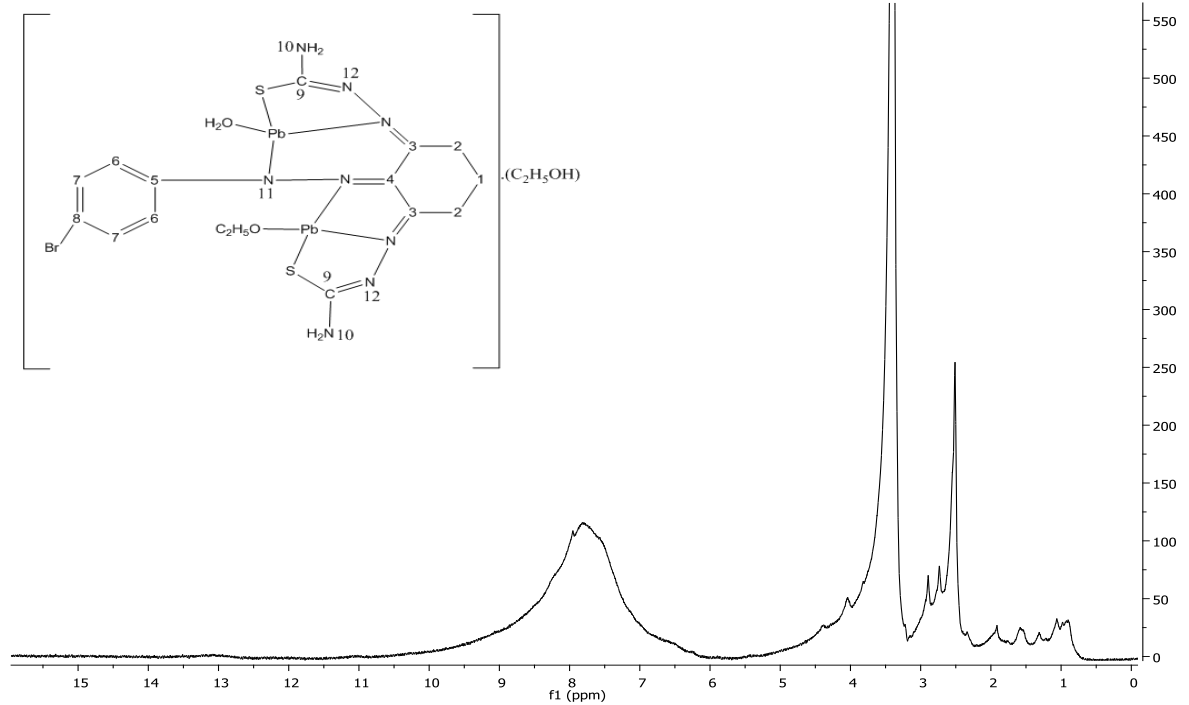


Şekil 4.125. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon) sikloheksan-1,3-diiliden) bis hidrazinkarbotiyoamit(L⁴) ligandının Pb(II) kompleksinin IR spektrumu.

Tablo 4.85. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon) sikloheksan-1,3-diiliden) bis hidrazinkarbotiyoamit)(L⁴) ligandının Pb(II) kompleksinin IR spektrum sonuçları.

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup Titreşim türü (KBr)
3430	O-H gerilme titreşimi
*	NH ₂ gerilme titreşimi
*	N-H gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
*	N-H gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
2927	C - H gerilme titreşimi
1620	C=N gerilme titreşimi (Hidrazon grubuna ait)
1593	C=N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
1485	N - H eğilme titreşimi
*	NH-C = S eğilme titreşimi
1067	N-N gerilme titreşimi (hidrazon grubuna ait)
*	N-N gerilme titreşimi (tiyosemikarbazon grubuna ait)
*	C=S eğilme titreşimi
676	C-S gerilme titreşimi

* gözlenmedi

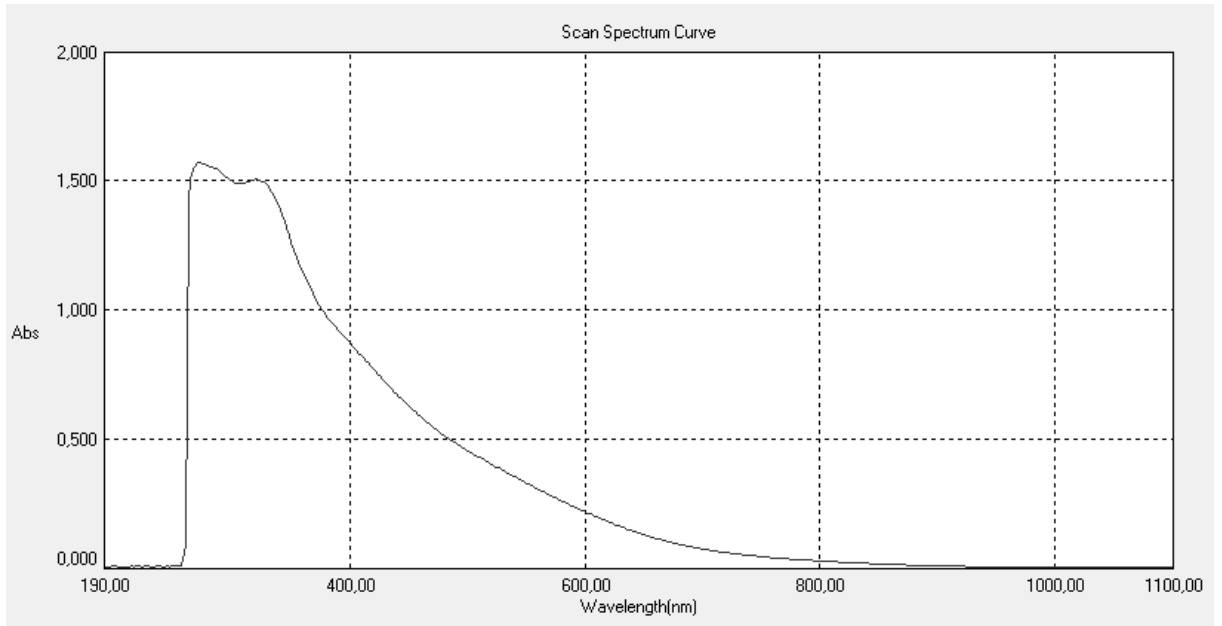


Şekil 4.126. (2-(2-(4-bromofenil) hidrazon) sikloheksan-1,3-diiliden) bis hidrazinkarbotiyoamit)(L⁴) ligandının Pb(II) kompleksinin ¹H-NMR spektrumu.

Tablo 4.86. (2-(2-(4-bromofenil) hidrazon) sikloheksan-1,3-diiliden) bis hidrazinkarbotiyoamit)(L⁴) ligandının Pb(II) kompleksinin ¹H-NMR spektrum sonuçları.

¹ H-NMR (ppm)									
H₁₁	***	H₁₂	***	H₂	2,48	H₁₀	8,02	Koor. suyu	4,12
H_{6,7}	7,47	H₁	1,83	*	3.5	**	2.51	Etanol	3,6-1,2-0,8

*DMSO su kalıntısı ** DMSO proton kalıntısı ***Görülmedi

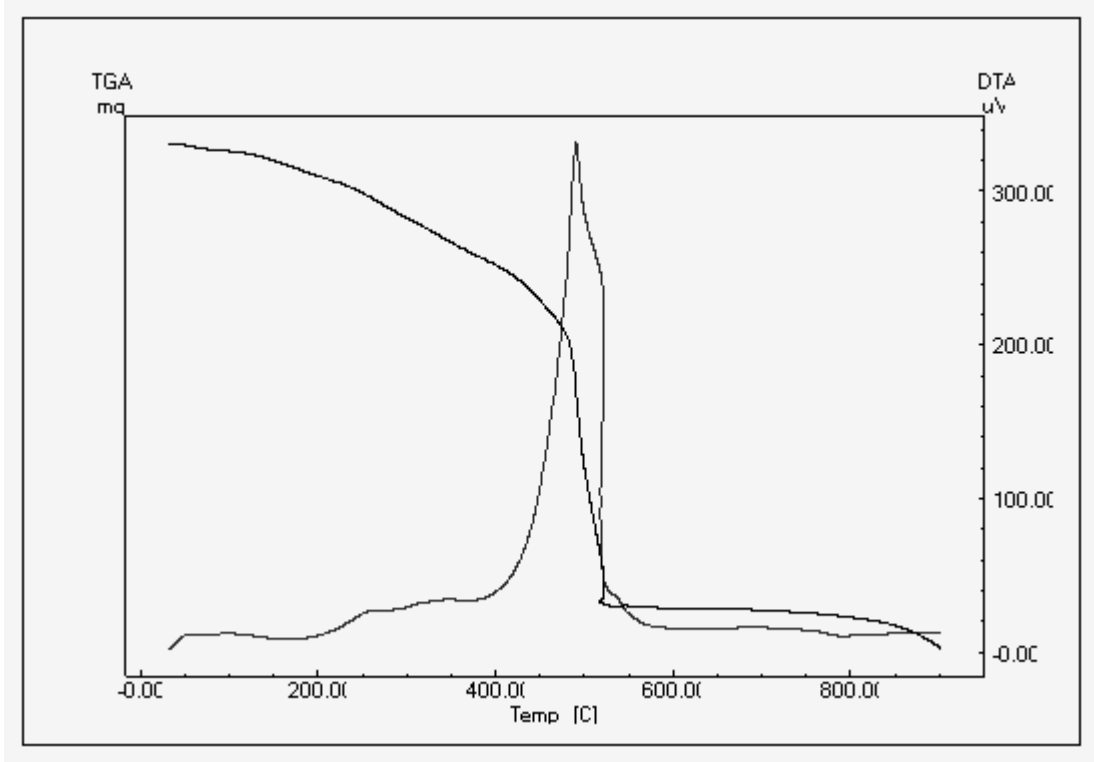


Şekil 4.127. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon) sikloheksan-1,3-diiliden) bis hidrazinkarbotiyoamit)(L⁴) ligandının Pb(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu.

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

326 = $\pi \rightarrow \pi^*$

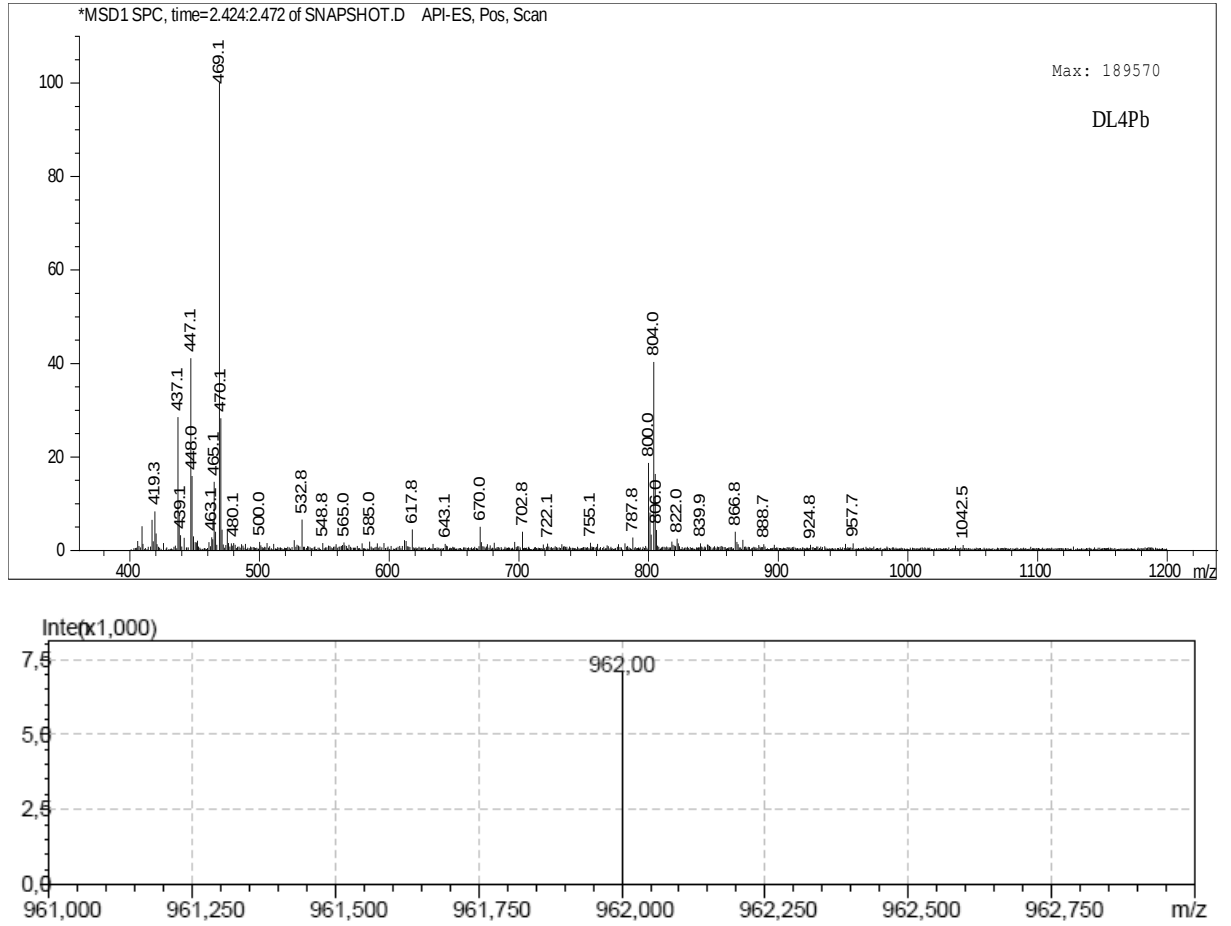
270 = $\pi \rightarrow \pi$



Şekil 4.128. (2-(2-(4-bromofenil) hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis hidrazinkarbotiyoamit(L^4) ligandının Pb(II) kompleksinin TGA-DTA eğrisi.

Tablo 4.87. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon) sikloheksan-1,3-diiliden) bis hidrazinkarbotiyoamit(L^4) ligandının Pb(II) kompleksinin TGA-DTA analiz sonuçları.

Basamaklar	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) Deneysel (Teorik)	Ayrılan Gruplar
1.Basamak	60-300	9,4 (11,3)	1mol C_2H_5OH ve koordinasyon küresi içindeki Etil alkol ve 1 mol H_2O
2. Basamak	300-420	7,8 (8,3)	1 mol Br^-
3. Basamak	420-520	38,4 (37,3)	Diğer organik kısım
Termal olarak kararlı kılan (artık) son ürünü			2 mol PbO



Şekil 4.129. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon) sikloheksan-1,3-diiliden) bis hidrazinkarbotiyoamit)(L⁴) ligandının Pb(II) kompleksinin kütle spektrumu.

$$M_A = 961$$

$$[M+1H]^+ = 962$$

$$[M-3H]^+ = 958$$

$$[{}^4LPb_2-3NH_3]^+ = 801$$

$$[{}^4LPb_2-3NH_3+3H^+]^+ = 804$$

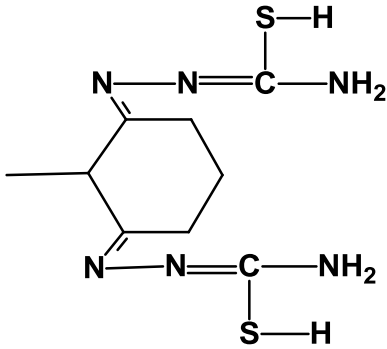
5. TARTIŞMA

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. Yapılan ön deneme reaksiyonları sonucunda en iyi verimler deneysel kısımda verilen şartlarda gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bu ligandlar, BiCl_3 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, HgCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, gibi farklı metal tuzlarıyla reaksiyona sokularak kompleks bileşikleri hazırlanmıştır. Elde edilen ligand ve komplekslerin yapıları IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-Vis., TGA-DTA, LC-MS, Element analiz, Magnetik süseptibilite, yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Bu yöntem ile ligad ve kompleks moleküllerine ait karakteristik titreşim bantları tespit edilmiştir. Ligandın hangi donör atomlar üzerinden koordinasyona girdiği IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, spektrumlarında meydana gelen band kaymaları dikkate alınarak ortaya konulmuştur. Elde edilen ligand ve kompleks moleküllerinin spektrum sonuçlarının literatürle uygunluğu tartışılmıştır. Hazırlanan ligand ve komplekslerin çözünürlüğü araştırılmıştır. Hazırlanan tüm ligandların oda sıcaklığında DMF ve DMSO da çözündüğü, THF, etil alkol, asetonitril, etil asetat'da ısı yardımıyla kısmen çözündüğü gözlemlenmiştir. Komplekslerin ise genelde DMF ve DMSO'da çözündüğü gözlemlenmiştir.

5.1. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) Ligandı için Tartışma

(2-(2-(2-methoxyphenyl)hydrazono)cyclohexane-1,3-diylidene)bis(hydrazinecarbo thioamide) (L^1) ligandının infrared spektrumu incelendiğinde, giriş maddesi olan keton bileşiğinin spektrumunda 1670 cm^{-1} 'de gözlenen karbonil grubuna ait $\text{C}=\text{O}$ pikinin ligandda tamamen kaybolması, ketonda bulunan her iki karbonil grubunun tiyosemikarbazid ile kondenzasyon reaksiyonuna girerek bis(tiyosemikarbazon) ligandının sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir. Ligandın spektrumunda 1584 cm^{-1} 'de gözlemlenen azometin grubuna ait $\text{C}=\text{N}$ gerilme titreşimi literatür ile uygunluk içerisinde [97,106]. Tiyosemikarbazonlar ($-\text{NH}-\text{C}=\text{S}$) tiyoamid fonksiyonel grubundan dolayı tiyon-tiyol tautomerizmi sergiler [11]. (L^1) ligandının IR spektrumunda $2000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ 'de herhangi bir bant olmayışı, serbest ligandda $\text{S}-\text{H}$ grubunun olmadığını

göstermektedir [99,104,110]. Bunun yanında, $\nu(\text{C}=\text{S})$ ve $\nu(\text{N}-\text{H})$ bantlarının 747 cm^{-1} 'de ve 3130 cm^{-1} 'de gözlenmesi, katı halde ligandın tiyon formda kaldığını önermektedir [11]. Yine liganda yer alan hidrazon grubu da azo-hidrazon tautomerizmi sergilemektedir [108] ve ligandın spektrumunda $\nu(\text{N}-\text{H})$ titreşiminden kaynaklanan 3130 cm^{-1} 'de gözlemlenen bant ligandın katı halde hidrazon formda bulunduğunu desteklemektedir [93,98]. Liganda bulunan tiyoamit grubundan dolayı, 1492 , 1275 , 1070 ve 748 cm^{-1} 'de dört adet bant gözlemlenmiştir [86,94,105,112]. Ligandın spektrumunda gözlenen bu bantlar $\nu(\text{N}-\text{H})$, $\nu(\text{C}-\text{N})$, $\nu(\text{C}-\text{S})$ ve $\nu(\text{C}-\text{H})$, titreşimlerinin karışık katılımından kaynaklanmaktadır [93,94]. Ligandın DMSO çözücüsü içinde çekilmiş ^1H -NMR Spektrumu incelendiğinde, hidrazon grubunda bulunan N-H grubuna bağlı protonun (**5 no'lu azot atomu**) $10,41\text{ ppm}$ 'de gözlenen [93,104,109] sinyal ile beraber, tiyosemikarbazon grubuna ait N-H gruplarına bağlı protonların (**12 no'lu azot atomları**) $12,98\text{ ppm}$ ve $13,37\text{ ppm}$ 'de sinyalleri gözlemlenmiş olup, bu sinyallerinin gözlemlenmesi, polar bir çözücü olan DMSO içersinde çözünmüş olan ligandın tiyon formda kaldığını ifade etmektedir [106,111].



Önerilen yapı yukarıdaki Şekilde verilen durum gibi olsaydı, yapı tiyol formunda olduğundan dolayı ^1H -NMR spektrumunda $5-6\text{ ppm}$ 'de bir sinyal ve $12-13\text{ ppm}$ 'deki çıkan sinyallerin ise olmaması gerekirdi. Bu durum ^1H -NMR spektrumunda oluşmadığından dolayı, ilk önerdiğimiz yapının doğru olduğunu gösterir. Ligandda bulunan NH_2 proton sinyalleri $7,84-8,96\text{ ppm}$ aralığında gözlemlenmiştir [107]. Bunun yanında, NH_2 protonlarının iki tane singlet olarak sinyal vermesi, kısmi çift bağ karakterinden dolayı C-N bağının etrafındaki serbest dönmenin bloke edildiğini göstermektedir [91]. Ligandın DMSO çözücüsü içindeki ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde; C=S grubuna ait karbon sinyallerinin $178,25-179,08\text{ ppm}$ 'de ve hidrazon grubunda bulunan C=N bağına ait karbon sinyalleri $139,48\text{ ppm}$ 'de gözlemlenen sinyallerin yanı sıra [101,102], tiyosemikarbazon grubundaki C=N karbonlarına ait sinyallerin ise $150,85\text{ ppm}-147,08\text{ ppm}$ 'de

gözlemlenmesi, ligand yapısının oluştuğunu desteklemektedir [97,100,103]. (L^1) ligandının DSC eğrisinde, 259,18 °C gözlemlenen tek bir pik, ligandın saf olarak elde edildiğini göstermektedir. (L^1) ligandının LC-MS spektrumu incelendiğinde, ($M_A = 392$), $[M+1H]^+ = 393$ gözlenen temel pikin gözlemlenmesi ligandın saf olarak elde edildiğini doğrulamaktadır. Komplekslerin manyetik süsseptibilite ölçümlerinde (B.M.); magnetik momentlerinin deneysel bulgularıyla, merkez iyonlar için önerilen eşleşmemiş elektron sayısına göre hesaplanan magnetik momentler karşılaştırılarak, (L^1) Ligandının Hg(II), Bi(III), Sn(II), Cd(II) komplekslerinin diamanyetik olduğu tespit edilmiştir. Komplekslere uygulanan AgNO₃ testinde (L^1) ligandının metal komplekslerinde koordinasyon küresinin dışında Cl⁻ iyonun bulunmadığı tespit edilmiştir.

5.2. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) Ligandının Bi(III) kompleksi için tartışma

$[Bi_2(L^1)Cl_6].0,5(DMF.C_2H_5OH.H_2O)$ Kompleksi termal analiz, element analiz sonuçlarıyla birlikte değerlendirildiğinde, bir ligand molekülüne iki metal atomunun koordine olduğu önerilmektedir. İki tane Bi atomunun liganda koordine olduğu komplekste, koordinasyon bis(tiyosemikarbazon) ligandının her iki tarafından gerçekleşmiştir ve IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR spektrum sonuçları da bunu desteklemektedir. Kompleksin IR spektrumu incelendiğinde; Tiyosemikarbazonun azometin grubunun C=N titreşiminin 1582 cm⁻¹'den 1614 cm⁻¹'e kayması ve tiyosemikarbazon grubunun N-N titreşiminin 1015 cm⁻¹'den 1070 cm⁻¹'e kayması, azometin azot atomunun koordinasyona katıldığını göstermektedir [97,115,116]. Bu durumu, Tiyosemikarbazon C=N imin grubunun ^{13}C -NMR spektrumunun ligandda 147 ppm ve 139,48 ppm'de sinyal verirken, kompleks spektrumunda bu sinyallerin 139,89 ppm ve 147,2 ppm'de çıkması, tiyosemikarbazon imin grubunun koordinasyona girdiğini doğrulamaktadır [103,115]. Ligandda tiyosemikarbazon grubuna ait 3165 cm⁻¹'deki N-H Gerilme titreşiminin, kompleks spektrumunda 3281cm⁻¹'de sinyal vermesi, tiyosemikarbazon grubuna ait N-H protonun varlığına işaret edip, yapının katı halde tiyon-tiyol tautomerisi içerisinde tiyon formun baskın olduğunu ifade etmektedir. Bu durumu, 1H -NMR spektrumunda ligandın 12,98 ppm ve 13,37 ppm'de gözlemlenen tiyosemikarbazon N-H proton sinyallerinin kompleks spektrumunda yerini koruması, IR spektrumunu destekleyip tiyon formun baskın olduğunu doğrulamaktadır [52,146]. Ligandda hidrazon grubuna ait olan 3130 cm⁻¹'deki

sinyalin kompleks spektrumunda 3151 cm^{-1} 'de çıkması, kompleksin katı halde iken hidrazon-azo tautomerisi içerisinde hidrazon formunun baskın olduğunu akla getirmektedir. Bu durumu DMSO çözücüsü içerisinde alınmış kompleksin hidrazon N-H grubunun $^1\text{H-NMR}$ spektrumunun $10,45\text{ ppm}$ 'deki sinyali desteklemektedir. Bu sinyal, kompleksin sıvı halde iken hidrazon formda olduğunu doğrulamaktadır. Ligandda 3224 cm^{-1} 'de çıkan NH_2 gerilme titreşiminin kompleks spektrumunda 3300 cm^{-1} 'de çıkması ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda da yerini koruması, bu grubun koordinasyona katılmadığını gösterir. Ligandda 747 cm^{-1} 'de çıkan $\text{C}=\text{S}$ eğilme titreşiminin kompleks spektrumunda 751 cm^{-1} 'de çıkması ve 1275 cm^{-1} 'deki $\text{NH}-\underline{\text{C}}=\underline{\text{S}}$ eğilme titreşiminin komplekste 1280 cm^{-1} 'de sinyal vermesi, kompleksin tiyon formda bağlanmasını desteklemektedir. Bu durum, $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda Ligandda $178,25\text{ ppm}$ ve $177,8\text{ ppm}$ 'de çıkan $\text{C}=\text{S}$ piklerinin komplekste $178,63\text{ ppm}$ ve $179,08\text{ ppm}$ 'e kayması koordinasyonun kükürt atomu üzerinden gerçekleştiğini IR, $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarıyla beraber desteklemektedir [99,104,110]. Bizmut ile ilgili literatür araştırmaları incelendiğinde, Bi-N ve Bi-S oluşan yeni bağların IR spektrumlarının sırasıyla $500\text{-}550\text{cm}^{-1}$ aralıklarında çıktığı rapor edilmiştir [121,122]. Çalışmamızda bu oluşan bağ sinyallerinin varlığı, koordinasyonun bağlanmasında azot ve kükürt atomlarının rol aldığını desteklemektedir. Komplekste ortaya çıkan 507 cm^{-1} 'deki yayvan yeni sinyal Bi-N gerilmesini ve yine 530 cm^{-1} 'de ortaya çıkan sinyal ise Bi-S bağlanmasına ait olduğu düşünülmektedir. Kompleks yapısında önerilen DMF, etil alkol ve suyun varlığı ise, kompleks spektrumunda 3416 cm^{-1} 'deki OH sinyali ve 1723 cm^{-1} 'deki DMF grubuna ait $\text{C}=\text{O}$ sinyali olup, IR spektrumlarıyla desteklenmektedir. Kompleksin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda 57 ppm 'de çıkan iki adet sinyalden birisi etil alkole ait olan sinyal ve 162 ppm - 36 ppm 'de çıkan sinyaller ise DMF'ye ait sinyallerdir. Kompleksin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $3,6\text{ ppm}$ ve $1,2\text{ ppm}$ 'de çıkan sinyaller etil alkole ve $4,12\text{ ppm}$ 'de çıkan sinyal ise H_2O 'ya ait olan sinyaller olup önerilen yapıyı desteklemektedir [112,145]. Kompleksin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarında meydana gelen değişimler yanında, element analiz, kütle analizi ve termal analiz sonuçları önerilen yapının oluştuğunu desteklemektedir [166]. $[\text{Bi}_2(\text{L}^1)\text{Cl}_6].0,5(\text{DMF}.\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}.\text{H}_2\text{O})$ Kompleksinin LC-MS spektrumu incelendiğinde, $(\text{M}_\text{A} = 1091)$, $[\text{M}]^+ = 1091$ temel piki gözlenmesinin yanı sıra, $[\text{M}+2\text{H}]^+ = 1093$ ve $[\text{M}+3\text{H}]^+ = 1094$, $[\text{M}-1\text{H}]^+ = 1090$ pikleri de gözlemlenmiş olup, bu pikler önerilen yapıyı desteklemektedir. Komplekslerin manyetik süsseptibilite ölçüm sonucu (B.M.); diamagnetiktir. Kompleksinin UV spektrumu incelendiğinde, 318 nm - 361 nm arasında

çıkan bantların, (-N-C=S-) gruplarıyla ilişkili $\pi-\pi^*$ geçişlerini ifade ettiği tahmin edilmektedir. Kompleksin elektronik spektrumunda 447 nm aralığında yük transfer geçişleri görülür. $[\text{Bi}_2(\text{L}^1)\text{Cl}_6].0,5(\text{DMF}.\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}.\text{H}_2\text{O})$ Kompleksinin termal eğrisi incelendiğinde, bileşiğin dört basamakta bozunduğu görülür. Kompleks bileşiğinin İlk bozunması 40-120 °C sıcaklık aralığında %2,1 (2,9) bir ağırlık kaybıyla 0,5 mol H_2O koordinasyon küresinin dışındaki suyun ve 0,5 mol etil alkolün yapıdan uzaklaştığı tahmin edilmektedir. İkinci bozunma 110-322 °C sıcaklık aralığında %17,0 (19,6) bir ağırlık kaybıyla koordinasyona katılan altı Cl^- iyonundan beş tanesi ve 0,5 mol DMF yapıdan ayrıldığı tahmin edilmektedir [124]. Üçüncü basamaktaki bozunma 322-602 °C sıcaklık aralığında %27,3 (29,4) bir ağırlık kaybıyla geriye kalan Cl^- iyonu, $(\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3-\text{NHN}-\text{N}-\text{NH}-2(\text{CS}-\text{NH}_2))$ grupları yapıdan ayrılmış olduğu öngörülmektedir. Dördüncü basamaktaki bozunma ise 602-800 °C sıcaklık aralığında %9,55 (9,8) ağırlık kaybıyla geriye kalan $(\text{C}_6\text{H}_6\text{NNH})$ grubu yapıdan ayrıldığı tahmin edilmektedir [122]. Kompleksin bozunmadan kalan % 40,7 (42,7) lik kısmıyla 1 mol Bi_2O_3 'e karşılık gelmektedir [125,126].

5.3. (2-(2-(2-metoksifenil)hydrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) Ligandının $\text{Cd}(\text{II})$ kompleksi için tartışması

$[(\text{L}^1)\text{Cd}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2].0,5\text{DMF}$ Kompleksinin element analiz ve TGA analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, bir ligand molekülüne iki metal atomunun koordine olduğunu önermektedir. Kompleksteki yapıda iki Cd atomu liganda koordine olmuştur ve bu koordinasyon bis(tiyosemikarbazon) ligandının çift tarafından gerçekleşmiştir. Bu durumu IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrum sonuçları da desteklemektedir. Kompleksin IR spektrumu incelendiğinde, ilk göze çarpan değişme 2059 cm^{-1} 'de çıkan C-S gerilme titreşimidir. Bu durum kükürt atomunun tiyon-tiyol tautomerisi içerisinde tiyol formun koordinasyonda baskın olduğunu akla getirmektedir [104]. Tiyol durumunu doğrulayan diğer bir sinyal ise kompleksin 613 cm^{-1} 'de gözlemlenen C-S sinyalidir, bu sinyal tiyol formda koordinasyonu desteklemektedir [93,94,104]. Bu durumu, Ligandda 1275 cm^{-1} 'deki $(-\text{C}=\text{S}-\text{NH}-)$ sinyalinin komplekste 1285 cm^{-1} 'de şiddeti azalarak çıkması, bu grubun koordinasyona tiyol formda katıldığını desteklemektedir. Yine IR spektrumunda, ligandda 747 cm^{-1} 'de çıkan C=S sinyalinin komplekste şiddetinin azalması, kükürdün bir tanesinin koordinasyona C=S yapısını bozmadan girdiğinin göstergesidir [101,137]. Kompleksin

kükürt atomu üzerinden bağlandığını ^{13}C -NMR spektrumunda, 178 ppm ve 179 ppm'de sinyal veren C=S karbonunun, komplekste 175 ppm ve 176 ppm'de sinyal vermesi, bu karbon grubunun koordinasyona katıldığını desteklemektedir **[110]**. Bu spektrumda, Tiyol formda koordinasyonun bir sonucu olarak 132,78 ppm'de yeni bir sinyal gözlenmektedir. Liganda, Hidrazon grubuna ait 3081 cm^{-1} 'de ve 1606 cm^{-1} 'deki N-H sinyalinin kompleks spektrumunda kaybolması, hidrazon grubunun koordinasyona katıldığını desteklemektedir. Bu durum, kompleksin katı halde iken Hidrazon-Azo tautomerisi içerisinde hidrazon tautomerisinin baskın olduğunu ifade etmektedir. Hidrazon grubuna ait ^1H -NMR spektrumunda 10,45 ppm'deki N-H proton sinyalinin komplekste kaybolması, hidrazon grubunun N-H grubu üzerinden koordinasyona katıldığını IR spektrum sonucuyla beraber desteklemektedir. Bu durumu Liganda 1070 cm^{-1} 'deki tiyosemikarbazon N-N titreşimi ve 1014 cm^{-1} 'deki hidrazon grubu N-N titreşimlerinin komplekste kaybolması, koordinasyona tiyosemikarbazon ve hidrazon azot atomlarının katıldığını desteklemektedir **[115,116,137,164]**. Yine, IR spektrumunda 1606 cm^{-1} 'deki C=N hidrazon grubuna ait sinyalin komplekste kaybolması, koordinasyona imin karbonlarının katıldığını desteklemektedir. Bu durum, ligandın ^{13}C -NMR spektrumunda 139,48 ppm'de çıkan C=N hidrazon sinyalinin kompleks spektrumunda kaybolması, önerilen yapıyı desteklemektedir **[115]**. Yine, Kompleksin ^{13}C -NMR spektrumunda tiyosemikarbazon grubu C=N imin karbon sinyalinin liganda 150,1 ppm'de ve 147 ppm'deki sinyallerinin, komplekste 152,13 ppm ve 146,26 ppm'de sinyal vermesi, bu karbon grubunun koordinasyona katıldığını göstermektedir **[103]**. Bu durumu aynı zamanda IR spektrumunda liganda 1584 cm^{-1} 'de çıkan tiyosemikarbazon C=N sinyalinin, kompleks spektrumunda 1601 cm^{-1} 'de sinyal vermesi, ^{13}C -NMR spektrumunu desteklemektedir. Kompleksin Tiyosemikarbazon grubunun N-H ^1H -NMR spektrumlarının liganda 12,98 ppm'deki pikin komplekste kaybolması ve 13,37 ppm'deki pikinin komplekste 13,02 ppm'de çıkması, tiyosemikarbazon N-H hidrojen atomlarından birinin koordinasyona katılarak yok olduğunu göstermektedir. Kompleksin DMSO çözücüsü içerisindeki bu ^1H -NMR sinyali, sıvı halde iken kompleksin bir tarafında tiyol formun, diğer tarafında ise tiyon formun baskın olduğunu gösterir. Bu durumu aynı zamanda liganda 3165 cm^{-1} 'de çıkan tiyosemikarbazon grubu N-H spektrumunun komplekste 3174 cm^{-1} 'de çıkması, ^1H -NMR spektrumunda çıkan tiyosemikarbazon N-H spektrumunu desteklemektedir **[52,96,146]**. Yine, liganda 8,06-8,96 ppm arasındaki tiyosemikarbazon NH_2 Protonlarına ait sinyallerin kompleks spektrumunda yerlerinin değişmemesi, bu grubun koordinasyona

katılmadığını göstermektedir. Nitekim kompleksin IR spektrumuna bakıldığında, liganda 3230 cm^{-1} deki NH_2 Protonlarına ait sinyalinin komplekste 3290 cm^{-1} 'e kayması, koordinasyona katılmadığını desteklemektedir. Kompleksin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $7,98\text{ ppm}$ ve $2,88\text{ ppm}$ 'de gözlemlenen sinyaller ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda $35,97\text{ ppm}$ ve $162,67\text{ ppm}$ 'de gözlemlenen sinyaller, TGA verileri, koordinasyon küresi dışında DMF'nin varlığını desteklemektedir [145]. Molekül yapısında önerilen alkol varlığını; Komplekste 3412 cm^{-1} 'de etil alkole ait OH gerilme sinyali olup, bu durum $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ sinyalleri ile de desteklenmektedir. $^1\text{H-NMR}$ 'de $0,8(\text{OH})\text{ ppm}$; $1,2(\text{CH}_3)\text{ ppm}$; $3,7(\text{CH}_2)\text{ ppm}$ 'de çıkan sinyaller ve $^{13}\text{C-NMR}$ 'de $56(\text{CH}_2)\text{ ppm}$ 'de çıkan iki sinyalden birisi; $19(\text{CH}_3)\text{ ppm}$ 'de çıkan sinyaller desteklemektedir [112,169]. Kompleksinin LC-MS spektrumu incelendiğinde, ($M_A = 741$), $[\text{M}+1\text{H}]^+ = 742$, $[\text{M}-6\text{H}]^+ = 735$, $[\text{M}-11\text{H}]^+ = 730$, $[\text{L}]^+ = 392,0$ ve $[\text{L}-1\text{H}]^+ = 391,0$ temel pik olup, bu pikler önerilen yapıyı desteklemektedir. Komplekslerin manyetik süsseptibilite ölçüm sonucu (B.M.); diamagnetik olup, Cd(II) atomunun d^{10} konfigürasyonunda olması nedeniyle d orbitallerine ait geçişler UV-Vis görünür bölge spektrumlarında gözlemlenmemiş olup Liganda ait; 304 nm aralığında $\pi-\pi^*$ geçişleri gözlenmiştir [140–141]. $[(\text{L}^1)\text{Cd}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2].0.5\text{DMF}$ Kompleksinin TGA eğrisi incelendiğinde, bozunmanın iki basamakta olduğu görülmektedir. Kompleksin İlk bozunması $57-200\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında % 8,2 (5,0) ağırlık kaybıyla 0,5 mol DMF'nin yapıdan ayrıldığı tahmin edilmektedir. Burada 0,5 mol DMF $220\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altındaki aralıkta yapıyı terk etmesi, DMF'nin koordinasyon küresinin dışında olduğunu gösterir. Kompleksin ikinci basamaktaki bozunması $200-530\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında % 56,4 (53,2) ağırlık kaybıyla, ligand yapısının kompleks yapısından ayrıldığı tahmin edilmektedir. Kompleksin son kalan ürünü % 35,4 (34,6) 2 mol CdO yapısına karşılık gelmektedir [127,128,129].

5.4. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) Ligandının Hg(II) Kompleksi için tartışması

$[(\text{L}^1)\text{HgCl}_2]$ Kompleksi termal analiz, element analiz sonuçlarıyla birlikte değerlendirildiğinde, bir ligand molekülüne bir metal atomunun koordine olduğu önerilmektedir. Komplekste bir Hg atomu liganda koordine olmuştur ve koordinasyon bis(tiyosemikarbazon) ligandının tek tarafından gerçekleşmiş olup, bu koordinasyonu IR, $^1\text{H-NMR}$, kütle spektrum sonuçları da desteklemektedir. $[(\text{L}^1)\text{HgCl}_2]$ kompleksinin IR

spektrumu incelendiğinde, tiyosemikarbazonun azometin grubunun C=N titreşiminin 1584 cm^{-1} den 1602 cm^{-1} 'e kayması ve tiyosemikarbazon grubunun N-N titreşiminin 1070 cm^{-1} deki pikin komplekste kaybolması, azometin imin karbon atomunun koordinasyona katıldığını akla getirmektedir [97,116]. Yine, 1492, 1275, 747 cm^{-1} 'de gözlenen N-H, C=S-N-H, C=S bantları, metal atomunun bis(tiyosemikarbazon) ligandına tek taraftan bağlandığını desteklemektedir [104]. Ligandda 3123 cm^{-1} 'de gözlemlenen hidrazon grubunun N-H sinyalinin, komplekste 3133 cm^{-1} 'e kayması kompleksin katı halde iken Hidrazon-Azo tautomerisi içerisinde, hidrazon tautomerisinin baskın olduğunu göstermektedir. Bu durumu, ligandın ^1H -NMR spektrumunda 10,41 ppm'de sinyal veren hidrazon grubunun N-H sinyalinin komplekste 11,02 ppm'de sinyal vermesi, bu grubun varlığını göstermekte ve hidrazon formu desteklemektedir. Eğer hidrazon grubunun N-H azot atomu koordinasyona girseydi, bu grubun proton sinyalinin yok olması gerekirdi. Halbuki kompleks spektrumunda hidrazon grubunun N-H proton sinyali mevcuttur. Yine, ligandın IR spektrumunda 1070 cm^{-1} 'de gözlenen tiyosemikarbazon grubu N-N sinyalinin ve 991 cm^{-1} de hidrazon grubu N-N gerilme titreşiminin komplekste kaybolması ve ayrıca 1606 cm^{-1} de gözlemlenen hidrazon grubunun C=N titreşiminin komplekste gözden kaybolması, hidrazon grubunun ve tiyosemikarbazon grubunun C=N azot atomundan koordinasyona girdiğini göstermektedir [115,116]. Ligandın ^1H -NMR spektrumunda 13,37-12,98 ppm'de sinyal veren tiyosemikarbazon grubunun N-H proton sinyalinin kompleks spektrumunda 14,0 ppm-12,98 ppm'de sinyal vermesi, ligandın tek tarafından koordinasyona girdiğini göstermekte olup, kompleksin DMSO çözücüsü içerisinde tiyon-tiyol tautomerisinde tiyon formun baskın olduğunu göstermektedir [96]. Çünkü, kompleksin bir tarafının sinyalindeki sayısal veriler ile ligandın sayısal verileri arasında herhangi bir değişme olmamıştır. Eğer koordinasyon tiyosemikarbazon N-H azot atomu üzerinden gerçekleşmiş olsaydı, bir proton sinyalinin yok olması gerekirdi. Halbuki böyle bir durumun söz konusu olmadığı IR ve ^1H -NMR spektrum sonuçlarıyla anlaşılmaktadır [93,96]. Kompleksin 3178 cm^{-1} 'de gözlenen $\nu(\text{N-H})$ titreşiminin, koordinasyona katılmayan tiyosemikarbazon gruplarına ait olduğu düşünülmektedir. Bu durum, koordinasyonun tek taraftan gerçekleştiğini desteklemektedir. Tiyosemikarbazonun NH_2 protonlarının IR ve ^1H -NMR sinyallerinde bir değişimin meydana gelmemiş olması, bu grubun koordinasyona katılmadığını ifade etmekte olup, önerilen yapıyı desteklemektedir[167]. $[(\text{L}^1)\text{HgCl}_2]$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu çözünürlük probleminden dolayı çekilememiştir. $[(\text{L}^1)\text{HgCl}_2]$ kompleksinin magnetik süsseptibilitesi

ölçülüp sonuç diamanyetik olarak bulunmuştur. $[(L^1)HgCl_2]$ Kompleksinin LC-MS spektrumu incelendiğinde, ($M_A = 664,09$), $[M+2H]^+ = 666,3$ ve $[M-2H]^+ = 662,5$ piklerinin yanı sıra, $[M+NH_3+2H]^+ = 680$ ve $[M-NH_3]^+ = 647$ $[L-1H]^+ = 391$ pikleri gözlemlenmiş olup, bu pikler önerilen yapıyı desteklemektedir. $[(L^1)HgCl_2]$ kompleksi diamagnetiktir ve d^{10} konfigürasyonunda olduğu için elektronik absorpsiyon spektrumunda d-d geçişleri gözlemlenmemiştir. Liganda ait; 318nm aralığında $\pi-\pi^*$ geçişleri; 356 nm aralığında $n-\pi^*$ geçişleri ve 448 nm aralığında liganddan metale yük aktarım geçişleri gözlenmiştir [133]. $[(L^1)HgCl_2]$ kompleksinin termal eğrisi incelendiğinde, kompleksin 2 aşamalı olarak bozunduğu görülmektedir. Kompleksin İlk bozunmasının 180 °C'den sonra başladığı görülmektedir. Bu durum, kompleks yapısının su ihtiva etmediğini doğrulamaktadır [127]. Kompleksin ilk bozunması 180-350 °C sıcaklık aralığında % 35,3 (35,99) ağırlık kaybıyla 2 mol Cl^- iyonu [124], OCH_3 , C_6H_4 , NHN , 2 mol NH_2 grupları yapıdan ayrıldığı tahmin edilmektedir. Kompleksin ikinci bozunması 350-450 °C sıcaklık aralığında % 34,83 (33,74) ağırlık kaybıyla geriye kalan diğer organik kısım yapıdan tamamen ayrılmış olduğu öngörülmektedir. Kompleksin termal olarak kalan kararlı ürünü % 29,87 (32,53) 1 mol HgO bileşiğidir [97,99,102].

5.5. (2-(2-(2-metoksifenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid) (L^1) Ligandının $Sn(II)$ Kompleksi için tartışma

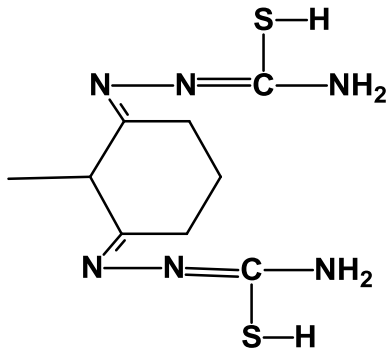
$[(L^1)SnCl_2].C_3H_7ON$ Kompleksinin element analiz ve TGA analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, bir ligand molekülüne bir metal atomunun koordine olduğunu önermektedir. Komplekste bir Sn atomu liganda koordine olmuştur. Koordinasyon bis(tiyosemikarbazon) ligandının tek tarafından gerçekleşmiştir ve bu durumu IR, 1H -NMR ^{13}C -NMR spektrum sonuçları da desteklemektedir. Kompleksin IR spektrumu incelendiğinde, 3130 cm^{-1} 'deki hidrazon grubunun N-H sinyalinin, kompleks spektrumunda 3157 cm^{-1} 'de sinyal vermesi ve 1606 cm^{-1} 'deki hidrazon grubuna ait $C=N$ imin pikin kaybolması, komplekste hidrazon grubunun koordinasyona katıldığını, kompleksin katı halde iken Hidrazon-Azo tautomerisi içerisinde, hidrazon tautomersinin baskın olduğunu akla getirmektedir [137]. Bu durumu aynı zamanda 1H -NMR spektrumunda kompleksin hidrazon N-H grubunun 10,45 ppm'de sinyal vermesi desteklemektedir. Bu sinyal ile kompleksin DMSO çözücüsü içerisindeki çözeltinin sıvı halde iken hidrazon formu tercih ettiği anlaşılmaktadır. Bu sinyalleri aynı zamanda

^{13}C -NMR spektrumunun liganddaki hidrazon $\text{C}=\text{N}$ titreşimleri 131,1 ppm'de çıkarken komplekste 131,5 ppm'de çıkması, bu azot atomunun koordinasyona katıldığını desteklemektedir [103]. Ligandda 3165 cm^{-1} 'deki tiyosemikarbazon grubunun N-H sinyalinin, kompleks spektrumunda 3234 cm^{-1} 'de sinyal vermesi ve 1584 cm^{-1} 'deki tiyosemikarbazon grubuna ait $\text{C}=\text{N}$ imin pikinin 1596 cm^{-1} 'de sinyal vermesi, komplekste tiyosemikarbazon grubunun azot atomunun koordinasyona katıldığını ve kompleksin katı halde iken Tiyon-Tiyol tautomerisi içersinde, tiyon tautomerisinin baskın olduğunu akla getirmektedir [93]. Bu durumu aynı zamanda ^1H -NMR spektrumunda kompleksin tiyosemikarbazon N-H grubunun 13,37 ppm-12,98 ppm'de sinyal vermesi desteklemektedir [96]. Bu sinyal ile kompleksin DMSO çözücüsü içersindeki çözeltinin sıvı halde iken Tiyon formu tercih ettiği anlaşılmaktadır. Kompleksin ^{13}C -NMR spektrumunda $\text{C}=\text{N}-\text{NH}$ tiyosemikarbazon karbon sinyali, ligandda 150,8 ppm'de ve 147,08 ppm'de sinyal verirken komplekste bu sinyal 151,4 ppm ve 147,08 ppm'de sinyal vermesi, bu karbon grubunun koordinasyona tek taraftan katıldığını desteklemektedir. Ligand ile kompleks spektrumunda aynı yerde çıkan ama komplekste ikiye yarılan 1270 cm^{-1} 'deki $\text{C}=\text{S}-\text{NH}$ titreşiminden, ikiye yarılan kısımdan ligand ile aynı yerde çıkan sinyalin koordinasyona girmeyen taraf olduğu, 1250 cm^{-1} 'de çıkan sinyalin ise koordinasyona tek taraftan katılan kısım olduğu anlaşılmaktadır [94]. Yine, ligandda 747 cm^{-1} 'de çıkan $\text{C}=\text{S}$ sinyalinin kompleks spektrumunda şiddetinin azalıp yerinin değişmemesi yapının tiyon formunu tercih ettiğini göstermektedir [101,137]. Bu durumu aynı zamanda kompleksin ^{13}C -NMR spektrumunda 178-179 ppm'de yerlerini koruyan $\text{C}=\text{S}$ sinyalleri de destekleyerek tiyon formu doğrulamaktadır. Ligandda 3140 cm^{-1} 'de çıkan tiyosemikarbazon N-H gerilme titreşiminin, komplekste 3157 cm^{-1} 'de çıkması, tiyosemikarbazon azot protonlarının koordinasyona katılmadığını göstermektedir. Bu durum ise; kompleksin katı halde ikende tiyon tautomerisinin baskın olduğunu göstermektedir [93,96]. Kompleks spektrumunda 579 cm^{-1} 'de çıkan Sn-N sinyali [154-157] azot atomunun koordinasyona katıldığını önermektedir. Kalay ile ilgili literatür çalışmaları incelendiğinde, Sn-C ve Sn-N oluşan yeni bağların IR spektrumlarının sırasıyla 594 cm^{-1} - 554 cm^{-1} aralıklarında çıktığı rapor edilmiştir [154-157]. Çalışmamızda bu oluşan bağ sinyallerinin varlığı, yapının bağlanmasının İmin karbona bağlı azot atomlarından olduğunu desteklemektedir. Komplekste 533 cm^{-1} sinyalinin Sn-N bağına ait olduğu düşünülmektedir. Kompleks yapısında koordinasyon küresi dışında önerilen DMF bağlanmasını, ^{13}C -NMR spektrumunda 162 ppm'de ve 36 ppm'de çıkan sinyaller

doğrulamaktadır [145]. Bu durumu aynı zamanda IR spektrumundaki 1664 cm^{-1} 'de çıkan C=O sinyali de desteklemektedir. Kompleksin önerilen yapısını aynı zamanda element analiz sonuçları ve kompleksin termal olarak çok yüksek sıcaklıklara kadar kararlı olarak kalmış olması ve kütle analiz sonuçlarının sayısal değerleri de desteklemektedir [168,171]. $[(L^1)SnCl_2].C_3H_7ON$ kompleksinin LC-MS spektrum sinyalleri incelendiğinde; ($M_A = 655,5$) $[M+3H]^+ = 658$, $[M-DMF]^+ = 582$ $[M-NH_3-3H]^+ = 635$ ve $[M-2NH_3-2H]^+ = 619$ sinyalleri yapının oluştuğunu desteklemektedir. $[(L^1)SnCl_2].C_3H_7ON$ Kompleksin manyetik süsseptibilite ölçümlerinden (B.M.) sonuç diamagnetik bulunmuş ve $Sn^{+2}=4d^{10}5S^25P^0$ konfigürasyonunda olduğu için elektronik absorpsiyon spektrumunda d-d geçişleri gözlemlenmemiştir. Kompleksin DMSO içinde çözünen UV-Vis spektroskopisinde $360-308\text{ nm}$ ve 444 nm 'de gözlemlenen bantlar, sırasıyla $\pi-\pi^*$ ve $n-\pi^*$ geçişlerine atfedilebilir [159]. Ayrıca bu gözlemlenen bantlar, ligandan metale ($-C=N-$) elektron geçişinden dolayı oluşan polarizasyondan meydana gelmiş de olabilir [159]. Kompleksinin TGA eğrisi incelendiğinde, kompleksin dört basamakta bozunduğu görülmüştür. Kompleksin İlk bozunmasının $80-220\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında % 12,0 (11,1) ağırlık kaybıyla 1 mol koordinasyon küresinin dışında kalan DMF'ye karşılık geldiği öngörülmektedir. Bu durum, kompleksin IR spektrumunda 1653 cm^{-1} 'de çıkan sinyalleri ile element analiz, $^{13}\text{C-NMR}$ sonuçlarıyla da desteklenmektedir. Kompleksin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda 162 ppm ve 36 ppm 'de çıkan sinyaller bu durumu desteklenmektedir [145]. Kompleksin İkinci basamaktaki bozunması ise, $220-300\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında % 18,2 (21,9) ağırlık kaybıyla 1 mol Cl^- iyonu ve $(C_6H_5OCH_3)$ grupları yapıdan uzaklaşmış olduğu tahmin edilmektedir. Kompleksin Üçüncü basamaktaki bozunması $300-600\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında % 45,77 (44,4) ağırlık kaybıyla kalan diğer 1mol Cl^- iyonu ve $(NH-N-C_6H_5-2(N-CS-NH_2))$ grupları yapıdan ayrıldığı tahmin edilmektedir. Kompleksin dördüncü basamaktaki bozunması $600-800\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında % 3,2(4,3) ağırlık kaybıyla kalay atomu ile koordinasyondaki 2 mol azot atomunun uzaklaştığı tahmin edilmektedir. Kompleksin termal olarak kararlı son ürünü % 21.73 (20,6) ile 1 mol SnO yapısına karşılık gelmektedir [125-127].

5.6. (2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) Ligandı için Tartışma

(2-(2-(3-nitrophenyl)hydrazono)cyclohexane-1,3-diylidene)bis(hydrazinecarbo thioamide)(L²) Ligandının IR spektrumu incelendiğinde; giriş maddesi olan keton bileşiğinin spektrumunda 1686 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 1592 cm⁻¹'de gözlemlenen azometin grubuna ait C=N gerilme titreşimi de literatür ile uyum içerisinde [97,116]. Bunun yanı sıra, IR spektrumunda 2000-2500 cm⁻¹ bölgesinde herhangi bir bant olmayışı, serbest ligandda S-H grubunun olmadığını ve katı halde iken tiyon-tiyol tautomerisi içerisinde ligandın tiyon tautomerisinin baskın olduğunu göstermektedir [104,110]. Yine, karakteristik ν (C=S), ν (N-H), bantlarının 825 cm⁻¹ ve 3169 cm⁻¹'de gözlemlenmesi de ligandın tiyon formda kaldığını önermektedir [11]. Bunun yanı sıra, ligandda yer alan hidrazon grubu da Azo-Hidrazon tautomerizmi sergilemektedir [108]. Yine, ligandın spektrumunda hidrazon grubu ν (N-H) titreşiminden kaynaklanan 3285 cm⁻¹'de gözlemlenen bant, ligandın katı halde iken Azo-Hidrazon tautomerizmi içerisinde, hidrazon formda bulunduğunu göstermektedir. Bunun yanı sıra, Ligandda bulunan tiyoamid grubundan dolayı, 1490 cm⁻¹, 1069 cm⁻¹ ve 825 cm⁻¹'de üç adet bant gözlemlenmiştir [93,94]. Bu gözlemlenen sinyaller, N-H, N-N, C=S titreşimlerinin karışık katılımından kaynaklanmaktadır. Liganda bağlı NO₂ grubunun 1383 cm⁻¹ ve 1347 cm⁻¹ deki sinyalleri literatür ile uyum içerisinde olup, yapıdaki varlığını göstermektedir [123]. Bu sinyaller, önerilen yapıda NO₂ varlığını desteklemektedirler. (L²) Ligandının ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde, hidrazon grubunda bulunan N-H grubuna bağlı protonun (**5 no'lu azot atomu**) 11,06 ppm'de gözlenen [93,104,109] sinyalin yanı sıra, tiyosemikarbazon grubuna ait N-H gruplarına bağlı protonların (**12 no'lu azot atomları**) 13,02 ppm ve 15,08 ppm'de sinyalleri gözlemlenmiştir [114,115]. Yine, 5-6 ppm civarında S-H proton sinyalinin olmaması, 13,02 ppm ve 15,08 ppm'de N-H proton sinyalinin gözlemlenmesi, polar bir çözücü olan DMSO'da ligandın sıvı halde iken tiyon formda kaldığını doğrulamaktadır [111,97].



Önerilen yapı yukarıdaki Şekilde verilen durum gibi olsaydı, yukarıdaki yapı tiyol formunda olduğundan dolayı ligandın ^1H -NMR spektrumunda 5-6 ppm'de bir sinyal ve 13-15 ppm'deki çıkan sinyallerin ise olmaması gerekiyordu. Bu durum gerçekleşmediğine göre, önerilen yapı doğru olmalıdır. Liganda bulunan NH_2 proton sinyalleri 8,02-8,65 ppm aralığında gözlemlenmiştir [91,107]. (L^2) Ligandının ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde; C=S grubuna ait karbonun sinyallerinin 178,25 ppm-181,64 ppm'de gözlemlenmesi [100,103] ve hidrazon grubunda bulunan C=N bağına ait karbonun 139,1 ppm'de gözlemlenen sinyalin yanı sıra, tiyosemikarbazon grubundaki C=N bağına ait karbonların 148,74 ppm'de gözlemlenmesi, yapının oluştuğunu desteklemektedir [101-103]. Bileşik içerisinde yer alan nitro grubunun varlığını destekleyen karbonlara baktığımızda ise, 131,5 ppm (**C_{11} NO_2 grubuna göre orto karbon atomu**) ; 110,87 ppm (**C_8 NO_2 grubuna göre meta karbon atomları**) literatür ile uyum içerisinde [113]. (L^2) Ligandının DSC eğrisinde 266,59 °C gözlemlenen tek bir pik ligandın saf olarak elde edildiğini göstermektedir. (L^2) Ligandının LC-MS spektrumu incelendiğinde; (M_A =407,5) ; $[\text{M}+1\text{H}]^+=408,0$ 'de gözlemlenen temel molekül iyon piki, ligandın saf olduğunu ve önerilen yapının doğruluğunu desteklemektedir. (L^2) Ligandının Komplekslerinin magnetik süsseptibilite ölçümleri sonucunda; magnetik momentlerinin deneysel bulgularıyla, merkez iyonlar için önerilen eşleşmemiş elektron sayısına göre hesaplanan magnetik momentler karşılaştırılarak, (L^2) Ligandının Hg(II) , Pb(II) , Sn(II) , komplekslerinin tümü diamanyetik olduğu tespit edilmiştir. Komplekslere uygulanan AgNO_3 testi sonucunda, (L^2) Ligandının komplekslerinden Hg(II) kompleksinde koordinasyon küresinin dışında Cl^- iyonu olduğu tespit edilmiştir.

5.7. (2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)sikloloheksan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) Ligandının Cd(II) kompleksi için tartışma

$[(L^2)Cd_2C_2H_5O(H_2O)].3(H_2O)$ kompleksinin element analiz ve TGA analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, bir ligand molekülüne iki metal atomunun koordine olduğunu önermektedir. İki tane Cd atomunun liganda koordine olduğu komplekste, koordinasyon bis(tiyosemikarbazon) ligandının iki tarafından gerçekleşmiştir ve IR, ¹H-NMR, spektrum sonuçları da bunu desteklemektedir. Kompleksin IR spektrumu incelendiğinde, liganda 3285 cm⁻¹ ve 3169 cm⁻¹'de çıkan tiyosemikarbazon grubuna ait -N-H sinyallerinin komplekste tamamen kaybolması, ¹H-NMR spektrumunda liganda 15,0 ppm'de ve 13,02 ppm'de çıkan sinyallerin kompleks spektrumunda bu sinyallerin kaybolması, koordinasyona her iki taraftaki tiyosemikarbazon -N-H protonlarının katıldığını göstermekte olup IR spektrum sonuçlarını desteklemektedir [52,93,96,148]. Bu durum ise kompleksin her iki tarafında tiyol-tiyon tautomerisi içerisinde tiyol formun baskın olması gerektiğini akla getirmektedir. Kompleks spektrumunda tiyosemikarbazon -N-H sinyallerinin kaybolması aynı zamanda koordinasyonun çift taraflı olarak gerçekleştiğinin delilidir. Liganda hidrazon grubunun -N-H ¹H-NMR spektrum sinyalinin 11,02 ppm'de çıkan sinyalin kompleks spektrumunda yok olması, koordinasyona hidrazon grubundaki azot atomunun katıldığını göstermekte olup, kompleksin Hidrazon-Azo tautomerisi içerisinde hidrazon formun baskın olduğunu göstermekte olup, önerilen yapıyı desteklemektedir. Bu durumu aynı zamanda IR spektrumunda hidrazon grubunun 3064 cm⁻¹'de çıkan sinyalinin kompleks spektrumunda olmaması koordinasyona katıldığını göstermekte olup ¹H-NMR spektrumunu desteklemektedir. Liganda 1592 cm⁻¹'de sinyal veren hidrazon grubu C=N gerilme titreşiminin komplekste 1610 cm⁻¹'de sinyal vermesi koordinasyona imin azot atomundan katıldığını göstermektedir [97,115]. Yine liganda 1526 cm⁻¹'de çıkan tiyosemikarbazon grubuna ait C=N gerilme titreşiminin komplekste 1590 cm⁻¹'de çıkması tiyosemikarbazon imin azot atomunun koordinasyona katıldığını ifade etmektedir [115,116,165]. Liganda olmayıp kompleks spektrumunda 2017 cm⁻¹'de C-S sinyalinin çıkması, kükürt atomunun tiyol durumunda koordinasyona katıldığını göstermekte olup önerilen yapıyı desteklemektedir [93,94,99,104,110]. Yine bu durumu, Liganda 1227 cm⁻¹'de çıkan S=C-NH grubuna ait olan sinyalin komplekste yok olması bu grubun koordinasyona katıldığını akla getirmekte olup, tiyol formun baskın olduğunu desteklemektedir [93,110]. Liganda 3412 cm⁻¹'de ve 3285 cm⁻¹'de çıkan -NH₂ simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinin kompleksteki sinyallerinin yok olması, koordinasyon

suyundaki sinyalin bu grupların sinyalini perdelemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir [137]. Bu düşüncüyü, ligandda 7,5-9 ppm arasında sinyal veren -NH₂ grubuna ait sinyallerin kompleks spektrumunda küçük kaymalarla spektrumdaki yerlerinin değişmemesi koordinasyona katılmadığını desteklemektedir. Yine, Ligandda 1069 cm⁻¹'de ve 1005 cm⁻¹'de çıkan sırasıyla tiyosemikarbazon ve hidrazon gruplarına ait -N-N gerilme titreşimlerinin kompleksteki sinyallerinin yok olması, bu grupların koordinasyona katıldığını ifade etmekte olup çift taraflı olarak ligandın koordinasyona girdiğini desteklemektedir. Önerilen Kompleks yapısında, koordinasyon küresi içerisinde ve koordinasyon küresi dışındaki suyun varlığını ¹H-NMR spektrumunda 4,2 ppm'de çıkan sinyal doğrulamaktadır[112]. Önerilen Kompleks yapısındaki etil alkolün varlığını ise ¹H-NMR spektrumunda 0,59 ppm'deki OH ve 1,2 ppm'deki CH₃ ve 3,6 ppm'deki CH₂ sinyalleri desteklemektedir [169,170]. Çözünürlük probleminden dolayı kompleksin ¹³C-NMR spektrumu çekilememiştir. Kompleksinin LC-MS spektrumu incelendiğinde (M_A =747), [M+1H]⁺ =748 [M+NH₃+2H]⁺ = 766 [M+2NH₃]⁺ =781 [M+2NH₃ -3H]⁺ =778, [M-NH₃-3H]⁺ =727 (temel pik) ve [M-NH₃+1H]⁺ = 714 pikleri gözlemlenmiş olup, bu pikler önerilen yapıyı desteklemektedir. [(L²)Cd₂C₂H₅O(H₂O)].3(H₂O) kompleksinin UV-Vis spektrumu incelendiğinde, kompleksi diamagnetiktir ve Cd(II) atomunun d¹⁰ konfigürasyonunda olması nedeniyle d orbitallerine ait geçişler UV-görünür bölge spektrumlarında gözlemlenmemiştir, liganda ait; 270 nm aralığında π-π* geçişleri ve 400 nm'de ligandan metale yük aktarım transferi gözlenmiştir [140–141]. [(L²)Cd₂C₂H₅O(H₂O)].3(H₂O) kompleksinin termal eğrisi incelendiğinde, beş aşamalı bir bozunma görülmektedir. İlk bozunmanın 60-120 °C sıcaklık aralığında % 6,7 (7,2) ağırlık kaybıyla 3 mol kristal suyunun yapıdan uzaklaştığı tahmin edilmektedir. Bu durum kompleks yapısının kristal suyu ihtiva etmesini gerektiren element analizini doğrulamaktadır. İkinci basamaktaki bozunma 120-220 °C sıcaklık aralığında % 3,31 (2,4) ağırlık kaybıyla 1 mol koordinasyon suyuna karşılık gelmesi element analiz sonucunu doğrulamaktadır. Üçüncü basamaktaki bozunma 220-500 °C sıcaklık aralığında %24,38 (26,2) 1 mol C₂H₅O ve 1mol NO₂⁻ iyonu ve C₆H₄ NNH grupları yapıdan ayrılmış olduğu tahmin edilmektedir. Dördüncü basamaktaki bozunma 500-600 °C sıcaklık aralığında % 18,16 (17,9) ağırlık kaybıyla 2(NH₂) ve C₆H₆C₂ grupları yapıdan tamamen ayrılmış olduğu öngörülmektedir. Beşinci basamaktaki bozunma 750-900 °C sıcaklık aralığında % 16,6 (16,1) ağırlık kaybıyla 2 mol NNHS grubu yapıdan ayrıldığı tahmin edilmektedir.

Kompleksin termal olarak kalan kararlı son ürünü % 31,8 (34,3) 2 mol CdO bileşiğidir [125,127,163].

5.8. (2-(2-(3-nitrofenil)hidrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L²) Ligandının Hg(II) kompleksi için tartışma

[(L²)HgClH₂O].Cl.C₂H₆O.0.5DMF Kompleksinin elementel analiz ve TGA analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, bir ligand molekülüne bir metal atomunun koordine olduğunu önermektedir. Bir tane Hg atomunun liganda koordine olduğu komplekste, koordinasyon bis(tiyosemikarbazon) ligandının tek tarafından gerçekleşmiştir ve IR, ¹H-NMR, spektrum sonuçları da bunu desteklemektedir. IR spektrumu incelendiğinde, hidrazon azometin grubunun C=N titreşiminin 1592 cm⁻¹'den 1608 cm⁻¹'e kayması, hidrazon grubu azometin azot atomunun yerinin fazla bir değişime uğramaması koordinasyona katılmadığını göstermektedir [97,116]. Yine, ligandda 1005 cm⁻¹'deki hidrazon grubuna ait sinyalin komplekste 1007 cm⁻¹ çıkması, hidrazon grubu azot atomunun bağ yapısının değişmediğini gösterir. Hidrazon N-H grubunun IR sinyalinin varlığı aynı zamanda Hidrazon-Azo tautomerisinde kompleksin katı halde iken, hidrazon tautomerisinin baskın olduğunun göstergesidir [96]. Bu durumu kompleksin ¹H-NMR spektrumunda 11,06 ppm'de yayvanlaşmış hidrazon grubu -N-H sinyaliyle desteklemektedir. Kompleksin DMSO'da çözünmüş ¹H-NMR spektrumunda hidrazon grubunun N-H sinyalinin varlığı, aynı zamanda sıvı fazda da çözeltinin Hidrazon-Azo tautomerisi içerisinde, kompleks çözeltisinin hidrazon formda olduğunun bir göstergesidir [137]. Tiyosemikarbazon grubunun -C=N gerilmesinin 1574 cm⁻¹'den 1532 cm⁻¹'e kayması ve N-N gerilme titreşiminin liganda 1065 cm⁻¹'deki sinyalinin kompleksteki pik şiddetinin azalması, bu grubun koordinasyona katıldığının bir delilidir[115,116,164]. Yine, 1227 cm⁻¹ ve 733 cm⁻¹ de gözlenen (-C=S-NH, -C=S) bantlarının yanı sıra, 610 cm⁻¹ de yayvan bir C-S piki gözlenmesi de, metal atomunun bis(tiyosemikarbazon) ligandına tek taraftan bağlandığını akla getirmektedir [94]. Ayrıca, komplekste 3286 cm⁻¹'de gözlenen υ(N-H) titreşiminin, koordinasyona katılmayan tiyosemikarbazon gruplarına ait olduğu düşünülmektedir [93]. Bu durum, metal atomunun bis(tiyosemikarbazon) ligandına tek taraftan bağlandığının bir göstergesidir. Ligandda 3169 cm⁻¹'deki tiyosemikarbazon grubunun N-H sinyalinin komplekste 3286 cm⁻¹'de sinyal vermesi, Ligandda 1069 cm⁻¹'deki tiyosemikarbazon grubunun N-N sinyalinin kompleks de 1065 cm⁻¹'de şiddeti

azalması ama yerinin değişmemesi, koordinasyonda tiyosemikarbazon azot atomunun katılmadığını akla getirmektedir [96]. Tiyosemikarbazon azot atomundaki bu sinyal aynı zamanda kompleksin Tiyol-Tiyon tautomerisi içerisinde katı haldeyken tiyon tautomerisinin baskın olduğunu gösteren bir delildir. Kompleksin DMSO çözücüsünde alınmış ^1H -NMR spektrumuna baktığımızda, tiyosemikarbazon -N-H hidrojen atomlarına ait olan 15,08 ppm ve 13,02 ppm'deki sinyallerin komplekste 14,71 ppm ve 13,02 ppm'de çıkması ve ikiye yarılmış görüntüsü vermesi, koordinasyona bu azot atomlarından birinin katıldığını, yani tek taraftan liganda bağlanmayı desteklemektedir [96]. Kompleksin ^1H -NMR spektrumunda tiyosemikarbazon grubunun N-H sinyalinin varlığı, aynı zamanda sıvı fazda da çözeltinin tiyon-tiyol tautomerisinde, kompleks çözeltisinin tiyon formda olduğunu bir göstergesidir. Yine ligandda 8,2 ppm-8,56 ppm arasındaki tiyosemikarbazon -NH₂ protonlarına ait sinyallerin kompleks spektrumunda 9,25 ppm; 8,92 ppm; 8,02 ppm'de çıkması, bu protonların koordinasyona katılmadığını gösterir. Bu durumu Komplekste 3388 cm⁻¹'de çıkan sinyal -NH₂ grubuna ait IR spektrum sinyalleri de desteklemektedir. Kompleks yapıdaki DMF'nin varlığını 7,73 ppm'de ve 2,91 ppm'de çıkan ^1H -NMR spektrumu ve IR spektrumunda 1657 cm⁻¹'de çıkan sinyaller desteklemektedir. Kompleksin ^1H -NMR spektrumunda 4,4 ppm'de ortaya çıkan yeni pik kompleksteki suyun varlığını belirtmektedir [112]. Yine, bu durumu aynı zamanda kompleksin IR spektrumunda 3410 cm⁻¹'de çıkan OH sinyali desteklemektedir [167]. Bu durum, termal analiz ve element analiz sonuçlarıyla da desteklenmektedir. [(L²)HgClH₂O].Cl.C₂H₆O.0.5DMF Kompleksinin LC-MS spektrumu incelendiğinde, (M_A= 780), [M]⁺ =780, [M+2H]⁺ = 782,3 temel pik olup, [M+4H]⁺=784,2 ve [M-2H]⁺=778,2 [M-3]⁺=777,4 sinyalleri gözlemlenmiş olup, bu sinyaller önerilen yapının doğruluğunu desteklemektedir. [(L²)HgClH₂O].Cl.C₂H₆O.0.5DMF kompleksinin magnetik süsseptibilite ölçümleri yapılmış olup sonuç diamagnetik bulunmuştur. Kompleksteki Hg(II) atomunun d¹⁰ konfigürasyonunda olması nedeniyle d orbitallerine ait geçişler UV-Vis görünür bölge spektrumlarında gözlemlenmemiştir. Bu spektrumda liganda ait; 292 nm aralığında π - π^* geçişleri; 423 nm aralığında ligandan metale yük aktarım geçişleri gözlemlenmiştir [140–141]. Kompleksinin termal eğrisi incelendiğinde, kompleksin üç aşamalı bir bozunmayla parçalandığı görülmektedir. Kompleksin İlk basamaktaki bozunması 60-120 °C sıcaklık aralığında %2,6 (5,8) ağırlık kaybıyla 1 mol C₂H₅OH'a karşılık geldiği öngörülmektedir. Bu durum kompleks yapısının etil alkol ihtiva ettiğini IR, element analizi ile beraber desteklenmektedir. Kompleksin İkinci basamaktaki bozunması 120-290 °C

sıcaklık aralığında % 21,4 (22,0) ağırlık kaybıyla 0,5 mol DMF, 1 mol koordinasyon suyu, 2 mol Cl^- iyonu ve 1mol NO_2^- iyonu yapıdan ayrılmış olduğu tahmin edilmektedir. Kompleksin Üçüncü basamaktaki bozunması 290-500 °C sıcaklık aralığında %52,7 (52,3) ağırlık kaybıyla ligandın tamamı yapıdan ayrılmıştır. Kompleksten geriye Son kalan ürün % 25,2 (27,7) 1 mol HgO bileşiğidir [97,99,102].

5.9. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L^2) Ligandının Pb(II) kompleksi için tartışma

$[(\text{L}^2)\text{Pb}_2(\text{H}_2\text{O})\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin element analiz ve TGA analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, bir ligand molekülüne iki metal atomunun koordine olduğunu önermektedir. Komplekste iki Pb atomunun liganda koordine olduğu ve koordinasyonun bis(tiyosemikarbazon) ligandının iki tarafından gerçekleştiği IR, ^1H -NMR, spektrum sonuçları da desteklemektedir. Kompleksin IR spektrumu incelendiğinde, ligandda 3285 cm^{-1} 'de ve 3169 cm^{-1} 'de çıkan tiyosemikarbazon grubuna ait -N-H sinyallerinin komplekste tamamen kaybolması koordinasyona katıldığını belirtmektedir [148]. Bu durumu, ligandın ^1H -NMR spektrumunda 15,08 ppm ve 13,02 ppm'de çıkan tiyosemikarbazon grubunun -N-H sinyallerinin kompleks spektrumunda tamamen gözden kaybolması da desteklemektedir [52,146]. Komplekste tiyosemikarbazon -N-H sinyallerinin IR ve ^1H -NMR spektrumlarında kaybolması, bize iki önemli bilgi vermektedir. Birincisi, tiyosemikarbazon -N-H sinyallerinin kaybolması, kompleksin Tiyon-Tiyol tautomerisi içinde Tiyol formun baskın olduğunu ifade eder. İkincisi, bu sinyallerin IR spektrumunda yok olması, katı halde bulunan kompleksin Tiyon-Tiyol tautomerisi içerisinde, katı halde iken tiyol formunda olduğunu göstermektedir. Kompleksin DMSO'daki çözeltisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda yine tiyosemikarbazon grubunun N-H sinyalinin olmaması, sıvı fazda da Tiyol formunun devam ettiğinin kanıtıdır. Bu durum aynı zamanda ligandın çift taraftan koordinasyona girdiğinde bir delildir. Ligandda 1592 cm^{-1} 'de ve 1520 cm^{-1} 'de çıkan hidrazon ve tiyosemikarbazon gruplarına ait $\text{C}=\text{N}$ gerilme titreşimlerinin komplekste 1620 cm^{-1} 'de ve 1529 cm^{-1} 'de çıkması, bu grupların koordinasyona katıldığını akla getirmektedir [97,115,116,164]. Bu durum önerilen yapıyı desteklemektedir. Yine ligandda 1490 cm^{-1} 'de ve 1448 cm^{-1} 'de çıkan sırasıyla hidrazon ve tiyosemikarbazon N-H eğilme titreşimlerinin komplekste tamamen kaybolması, bu azot atomları üzerinden koordinasyon olduğunu

düşündürmektedir ve bu görüşü $^1\text{H-NMR}$ spektrum sonucu da desteklemektedir. Hidrazon grubunun $^1\text{H-NMR}$ spektrumunun N-H sinyali, liganda 11,02 ppm'de çıkarken, kompleks spektrumunda tamamen gözden kaybolması, bu grubun koordinasyona katıldığını ifade etmektedir. Yine, Ligand da 1069 cm^{-1} 'de ve 1005 cm^{-1} 'de çıkan sırasıyla tiyosemikarbazon ve hidrazon gruplarına ait N-N gerilme titreşimlerinden, tiyosemikarbazon grubunun 1062 cm^{-1} 'de çıkan sinyalin yayvanlaşması ve hidrazon grubunun sinyalinin ise 967 cm^{-1} 'de çıkan sinyalin, komplekste şiddetinin azalarak çıkması bu grupların koordinasyona katıldığını işaret etmekte olup, Hidrazon-Azo tautomerisi içerisinde hidrazon tautomerisinin katı halde iken baskın olduğunu ifade etmektedir. Ligandda 825 cm^{-1} 'de çıkan C=S eğilme titreşiminin komplekste gözden kaybolması, bu grup üzerinden koordinasyon gerçekleştiğini doğrulamakta ve tiyol formunu desteklemektedir **[99,104,110]**. Bu durumu, Ligandda 1227 cm^{-1} 'de çıkan S=C-NH grubuna ait olan sinyalin komplekste yok olması ve kompleksin IR spektrumunda 2040 cm^{-1} 'de çıkan C-S sinyali katı fazda tiyol formunun baskın olduğunu desteklemektedir **[93,110]**. Ligandda 3412 cm^{-1} 'de ve 3285 cm^{-1} 'de çıkan NH_2 simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinin kompleksteki sinyallerinin çıkmamasının temel nedeninin H_2O ve etil alkoldeki OH bandının baskın olmasından dolayıdır. Ligandda 1383 cm^{-1} 'de ve 1347 cm^{-1} 'de çıkan NO_2 gruplarının komplekste yerlerinin değişmemesi koordinasyonda yer almayıp bu sistem içinde var olduklarını göstermektedir. Komplekste koordinasyon küresi içerisinde yer alan H_2O ve $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ gruplarına ait sinyallere baktığımızda; Kompleksin IR spektrumundaki 3412 cm^{-1} 'deki yayvan OH sinyali, bu iki grubun karışık sinyalıdır. Kompleksin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda yaklaşık 4 ppm'de çıkan sinyal, H_2O 'ya ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir **[112]**. Yine, ligandda olmayıp kompleks spektrumunun $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 2,9 ppm'de bulunan sinyal etil alkole ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir **[169,170]**. Kompleksin çözünürlük probleminden dolayı $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu alınamamıştır. $[(\text{L}^2)\text{Pb}_2(\text{H}_2\text{O})\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin LC-MS spektrumu incelendiğinde, ($M_A = 899$), $[\text{M}+1\text{H}]^+ = 900$, $[\text{M}+90]^+ = 990$, pikleri gözlemlenmiş olup, bu pikler önerilen yapıyı desteklemektedir. $[(\text{L}^2)\text{Pb}_2(\text{H}_2\text{O})\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin magnetik süsseptibilite ölçümleri sonucunda; kompleksin diamagnetik olduğu anlaşılmış olup $\text{Pb}^{+2} = 4f^{14}5d^{10}6s^26p^0$ konfigürasyonunda olduğu için elektronik absorpsiyon spektrumunda d-d geçişleri gözlemlenmemiştir. Kompleksin DMSO'daki çözeltisinin UV-Vis spektrumunda 323 nm'de gözlemlenen bant, azometin azot atomundan kurşun atomuna koordinasyonun olduğunu gösteren banttır **[158]**. Kompleksin spektrumunda 323

nm, 264 nm de ortaya çıkan bantlar, (-C=N-) $n-\pi^*$ geçişinden dolayı olabilir. Kompleks spektrumunda 264 nm bölgesinde gözlemlenen bantlar yük geçiş bantları olarak belirtilir. Azot veya oksijen d6n6r atomlarını i6eren ligandlarla baē yapan metallerin $d\pi-p\pi$ baēlarını sekillendirebildikleri bilinmektedir [158]. Kurēun atomları geniē bir d orbitaline sahip olduklarından dolayı, oksijen veya azot d6n6r atomuna sahip ligandlardan gelen elektron 6iftlerini alabilme 6zelliēine sahiptirler. Bu olay, ligandan metale y6k ge6iē transferi olarak bilinir [158]. Kompleksin termal eērisi incelendiēinde, bozunmanın 66 aēamalı olarak ger6ekleētiēi g6r6lmektedir. Kompleksin ilk bozunmasının 60-260 °C sıcaklık aralıēında % 7,8 (9,1) aēırlık kaybıyla 1 mol koordinasyon dıēındaki ve 1 mol koordinasyon k6resindeki su, 1 mol koordinasyon k6resindeki $C_2H_5O^-$ gruplarına karēılık geldiēi 66ng6r6lmektedir. Kompleksin İkinci basamaktaki bozunmasının 260-350 °C sıcaklık aralıēında % 12,5 (16,7) 1 mol NO_2^- iyonu ve C_6H_4NNH grupları yapıdan ayrılmıē olduēu tahmin edilmektedir. Kompleksin 666nc6 basamaktaki bozunmasının 350-700 °C sıcaklık aralıēında % 23,4 (28,4) aēırlık kaybıyla $C_6H_6(NNH)_2 (NH_2)_2 (CS)_2$ grupları yapıdan tamamen ayrıldıēı 66ng6r6lmektedir. Kompleksin termal olarak kalan kararlı son 6r6n6 % 56,3 (49,5) 2 mol PbO bileēiēidir [126,127,163].

5.10. (2-(2-(3-nitrofenil)hydrazon)siklolohekzan-1,3-diiliden) bis (hidrazin karboksitiyoamid)(L^2) Ligandının Sn(II) kompleksi i6in tartıēma

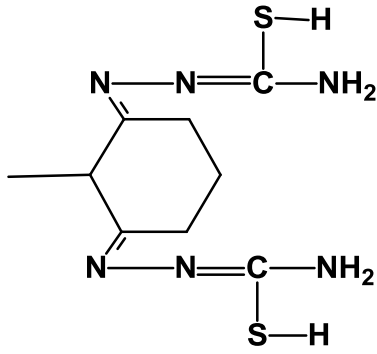
$[(L^2)Sn_3Cl_6].2(C_2H_5OH).3(H_2O)$ kompleksinin element analiz ve TGA analiz sonu6ları birlikte deēerlendirildiēinde, bir ligand molek6l6ne 66 metal atomunun bulunması gerektiēini 66ermektedir. Komplekste 66 Sn atomundan ikisinin ligandın iki tarafına koordine olduēu, diēer Sn atomunun ise oluēturulan sistemde,kalayla koordine olması gerektiēini 66ermekte olup IR, 1H -NMR, spektrum sonu6ları da bunu desteklemektedir. Kompleksin IR spektrumu incelendiēinde, ligandda 3285 cm^{-1} ve 3169 cm^{-1} 'de 6ıkan tiyosemikarbazon grubuna ait N-H sinyallerinin komplekste kaybolması koordinasyona katıldıēını g6stermektedir [148]. Bu durumu, ligand da 15,08 ppm ve 13,02 ppm'de 6ıkıp, kompleks spektrumunda g6zden kaybolan tiyosemikarbazon N-H grubunun 1H -NMR spektrumu da desteklemektedir [52,146]. Bu durum aynı zamanda ligandın 6ift taraflı olarak koordinasyona girdiēini g6stermektedir. Kompleksin 1H -NMR spektrumunda Tiyosemikarbazon grubunun N-H protonlarının g6zden kaybolması, DMSO i6indeki 66zeltinin Tiyol-Tiyon tautomerisi i6erisinde, tiyol formunda olduēunu g6stermektedir.

Katı halde Tiyol bağlanmayı ise 2054 cm^{-1} 'de elde edilen C-S sinyali desteklemektedir. Yine önerilen yapının tiyol durumunda olduğunu, Ligandda 733 cm^{-1} 'de sinyal veren C=S gerilme titreşiminin kompleksteki sinyalinin yok olması, bu grubun koordinasyona katıldığını desteklemektedir [93,94]. Ligandda 1227 cm^{-1} 'de çıkan -S=C-NH grubuna ait olan sinyalin komplekste yok olması, bu grubun koordinasyona katıldığına işaret edip, tiyol formun baskın olduğunu desteklemektedir [93,110]. Ligandda sırasıyla 1592 cm^{-1} 'de ve 1526 cm^{-1} 'de çıkan hidrazon ve tiyosemikarbazon gruplarına ait -C=N gerilme titreşimlerinin, komplekste sırasıyla 1600 cm^{-1} 'de ve 1654 cm^{-1} 'de hidrazon ve tiyosemikarbazon sinyallerinin çıkması, bu gruplar içerisinde tiyosemikarbazon C=N tarafının koordinasyona katıldığını [115], hidrazon C=N tarafında ise kayda değer bir sinyal değişmesi olmadığından dolayı koordinasyona girmediğini akla getirmekte olup önerilen yapıyı desteklemektedir. Yine ligand da 1490 cm^{-1} ve 1448 cm^{-1} 'de çıkan sırasıyla hidrazon ve tiyosemikarbazon N-H eğilme titreşimlerinin kompleksteki spektrumlarından, hidrazonun 1530 cm^{-1} 'de sinyal vermesi ve tiyosemikarbazon sinyalinin ise kaybolması, koordinasyona hidrazon N-H grubunun girmediğini göstermektedir. Kompleksin DMSO çözeltisi içinde sıvı halde iken hidrazon formunu tercih ettiğini, ^1H -NMR spektrumunun Ligandda 11,02 ppm'de çıkan ve komplekste 11,3 ppm'de sinyal veren hidrazon grubunun N-H sinyali desteklemektedir. Bu durum, DMSO çözücüsü içerisindeki kompleks çözeltisinin sıvı halde iken hidrazon-azo tautomerisi içerisinde hidrazon tautomerisinin baskın olduğunu göstermektedir. Ligandda 3412 cm^{-1} ve 3285 cm^{-1} 'de çıkan NH_2 simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinin kompleksteki sinyallerinin 3356 cm^{-1} 'de sinyal vermesi, bu grupların koordinasyona katılmadığını göstermektedir [137]. Yine, Ligandda 1069 cm^{-1} 'de ve 1005 cm^{-1} 'de çıkan sırasıyla tiyosemikarbazon ve hidrazon gruplarına ait N-N gerilme titreşimlerinin kompleksteki sinyallerine bakıldığında, tiyosemikarbazon grubunun yok olması, hidrazon grubunun ise komplekste 1067 cm^{-1} 'de yerini koruması, koordinasyonun tiyosemikarbazon üzerinden olduğunu ve yapının katı halde iken hidrazon formunda olduğunu desteklemektedir [115,116]. Ligandda 1383 cm^{-1} ve 1347 cm^{-1} 'de çıkan NO_2 gruplarının kompleksteki yerlerinin ve şiddetlerinin değişmemesi koordinasyonda yer almayıp bu sistem içinde var olduklarını göstermektedir. Kompleksin yapısında bulunan H_2O ve $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gruplarının yapılarıyla ilgili spektrumlara bakıldığında; IR spektrumundaki 3412 cm^{-1} 'de çıkan sinyal, su ve etil alkol piklerinin karışımı olan OH sinyali. ^1H -NMR spektrumuna bakıldığında ise, yaklaşık 4 ppm'de çıkan pik H_2O 'ya ait olup, bu sinyal önerilen yapıyı desteklemektedir [112]. Yine

kompleks spektrumunda olup da ligand spektrumunda olmayan 2,9 ppm'deki sinyal etil alkole ait olup, önerilen yapıyı desteklemektedir [168,171]. Komplekste 592 cm^{-1} 'de yeni çıkan Sn-N sinyali azot atomunun koordinasyona katıldığını önermektedir [154-157]. Kalay ile ilgili literatür çalışmaları incelendiğinde, Sn-N oluşan yeni bağların IR spektrumlarının sırasıyla $592\text{-}562\text{ cm}^{-1}$ aralıklarında çıktığı rapor edilmiştir [154-157]. Çalışmamızda bu oluşan bağ sinyallerinin varlığı, yapının bağlanmasının İmin azot atomlarından olduğunu desteklemektedir. Komplekste 562 cm^{-1} sinyali Sn-N sinyaline ait olduğu düşünülmektedir. Kompleksin çözünürlük probleminden dolayı ^{13}C -NMR spektrumu alınamamıştır. Kompleksinin kütle analiz spektrumuna bakıldığında; kompleksin mol kütlesi 1120 olup bu durum, kütle spektrumunda $[\text{M}+1\text{H}]^+=1121$ pikiyle desteklenmektedir. $[(\text{L}^2)\text{Sn}_3\text{Cl}_6].2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}).3(\text{H}_2\text{O})$ Kompleksinin magnetik süseptibilite ölçümleri sonucunda; diamagnetik olduğu anlaşılmış olup $\text{Sn}^{+2}=4\text{d}^{10}5\text{S}^25\text{P}^0$ konfigürasyonunda olduğu için elektronik absorpsiyon spektrumunda d-d geçişleri gözlemlenmemiştir. DMSO içinde çözünen kompleksin UV-Vis spektroskopisinde 324 nm ve 264 nm 'de gözlemlenen bantlar, sırasıyla $\pi-\pi^*$ geçişlerine atfedilebilir. Ayrıca bu gözlemlenen bantlar, ligandan metale ($-\text{C}=\text{N}-$) elektron geçişinden dolayı oluşan polarizasyondan meydana gelmiş de olabilir [159]. $[(\text{L}^2)\text{Sn}_3\text{Cl}_6].2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}).3(\text{H}_2\text{O})$ kompleksinin termal eğrisi incelendiğinde, kompleksin dört aşamalı olarak bozunduğu anlaşılmaktadır. Kompleksin İlk bozunmasının $60\text{-}110\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında % 9,3 (13,4) ağırlık kaybıyla 2 mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ve 3 mol H_2O yapısının uzaklaşmasına karşılık geldiği öngörülmektedir. Kompleksin İkinci basamaktaki bozunmasının $110\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında % 2,37 (3,2) ağırlık kaybıyla 1 Cl^- iyonuna karşılık gelebileceğinin tahmin edilmesini, element analiz sonucunda desteklemektedir. Kompleksin Üçüncü basamaktaki bozunması $200\text{-}380\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında %9,83 (10,9) 1mol NO_2^- iyonu ve C_6H_4 grupları yapıdan ayrılmış olduğu tahmin edilmektedir. Kompleksin Dördüncü basamaktaki bozunması $380\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında % 35,6 (35,8) ağırlık kaybıyla 5 mol Cl^- ve $\text{C}_6\text{H}_6(\text{NNH})_3(\text{NH}_2)_2\text{C}_2$ grupları yapıdan tamamen ayrıldığı öngörülmektedir. Kompleksin termal olarak kalan kararlı son ürünü % 46,74 (39,02) 2 mol SnS ve 1 mol SnO bileşiğidir [102,125,126,134,162].

5.11. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) Ligandı için Tartışma

4-(2-(-2,6-bis(2-carbamothioylhydrazono)cyclohexylidene)hydrazinyl)benzoic acid (L³) Ligandının infrared spektrumu incelendiğinde, giriş maddesi olan keton bileşiğinin spektrumunda 1690 cm⁻¹'de gözlenen karbonil grubuna ait şiddetli ve keskin C=O pikinin ligand'da tamamen kaybolması, ketonda bulunan her iki karbonil grubunun tiyosemikarbazid ile kondenzasyon reaksiyonuna girerek bis(tiyosemikarbazon) ligandının sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir. (L³) ligandında COOH grubuna ait sinyal ise 1676 cm⁻¹'de şiddeti azalarak çıkan sinyaldir. Ligandın spektrumunda 1602 cm⁻¹'de gözlemlenen azometin grubuna ait -C=N gerilme titreşimi, literatür ile uygunluk içerisinde [106]. Tiyosemikarbazonlar (-NH-C=S) tiyoamid fonksiyonel grubundan dolayı Tiyon-Tiyol tautomerisini sergilemektedir [11,97]. (L³) ligandının IR spektrumunda 2000 -2500 cm⁻¹ aralığında herhangi bir bant olmayışı, serbest ligandda S-H grubunun olmadığını göstermektedir [97,104,110]. Bunun yanında, ν (C=S) ve ν (N-H) bantlarının 821 cm⁻¹'de ve 3178 cm⁻¹'de gözlenmesi, ligandın katı halde iken tiyon formunda kaldığını önermektedir [11]. Yine ligandda yer alan hidrazon grubu da Azo-Hidrazon tautomerisini sergilemektedir [108]. Ligandın spektrumunda ν (N-H) titreşiminden kaynaklanan 3178 cm⁻¹'de gözlemlenen bant, katı halde iken hidrazon formunda bulunduğunu göstermektedir [93,98]. Ligandda bulunan tiyoamid grubundan dolayı, 1490 cm⁻¹, 1230 cm⁻¹, 1065 cm⁻¹ ve 821 cm⁻¹'de dört adet bant gözlemlenmiştir [94,105,112,86]. Ligandın spektrumunda gözlenen bu bantlar δ (N-H), ν (C-N), ν (C-S) ve δ (C-H), titreşimlerinin karışık katılımından kaynaklanmaktadır [93,94]. (L³)Ligandının ¹H-NMR Spektrumu incelendiğinde, -COOH grubundaki hidrojen sinyalinin 12,73 ppm'de gözlenmesi, yapıdaki -COOH fonksiyonel grubunun kanıtıdır. Hidrazon grubunda bulunan N-H grubuna bağlı protonun (5 no'lu azot atomu) 10,98 ppm'de gözlenen [93,104,109] sinyal ile ligandın DMSO çözeltisinde sıvı fazda hidrazon formunda olduğunu göstermektedir. Ligandın Tiyosemikarbazon grubuna ait N-H azota bağlı protonların (11 no'lu azot atomları) 13,12 ppm; 14,86 ppm'de sinyalleri gözlemlenmiştir [106]. Yine, 5-6 ppm civarında S-H proton sinyalinin olmaması ve 13,12 ppm; 14,86 ppm'de N-H proton sinyallerinin gözlemlenmesi, polar bir çözücü olan DMSO içerisinde çözünmüş olan ligandın sıvı fazda tiyon formda kaldığını ifade etmektedir [111].



Önerilen yapı yukarıdaki Şekilde verilen durum gibi olsaydı, ligand yapısı tiyol formunda olduğundan dolayı 5-6 ppm'de bir sinyal ve 13 ppm-14 ppm'deki çıkan sinyallerin ise olmaması gerekiyordu. Bu durum, alınan spektrumların sonuçlarında olmadığından dolayı, önerilen ilk durumdaki yapının doğru olması gereklidir. Liganda bulunan NH₂ proton sinyalleri 8,09-8,65 ppm aralığında gözlemlenmiştir [107]. Bunun yanında, NH₂ protonlarının iki tane geniş singlet olarak sinyal vermesi, kısmi çift bağ karakterinden dolayı C-N bağının etrafındaki serbest dönmenin bloke edildiğini göstermektedir [91]. (L³) Ligandının ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde; COOH grubu içeren asit karbonunun sinyalinin 166,88 ppm'de çıkması, yapıda asit karbonunun olduğunu belirtmektedir. Yine, C=S grubuna ait karbon sinyallerinin 178,63-182,02 ppm'de ve hidrazon grubunda bulunan C=N bağına ait karbon sinyalleri 139,48 ppm'de gözlemlenen sinyallerin yanı sıra [101,102], tiyosemikarbazon grubundaki C=N karbonlarına ait sinyallerin 148,74 ppm'de gözlemlenmesi, yapının oluştuğunu belirtmektedir [97,100,103]. (L³) ligandının DSC eğrisinde, 286,07 °C gözlemlenen tek bir pik, ligandın saf olarak elde edildiğini göstermektedir. (L³) ligandının LC-MS spektrumu incelendiğinde, (M_A = 406,5), [M+1H]⁺ =407,0'da temel pikinin gözlemlenmesi, elde edilen ligand yapısının saf olduğunu ve önerilen yapının doğru olduğunu desteklemektedir. (L³) ligandının metal komplekslerin manyetik süsseptibilite ölçümlerinde (B.M.); magnetik momentlerinin deneysel bulgularıyla, merkez iyonlar için önerilen eşleşmemiş elektron sayısına göre hesaplanan magnetik momentler karşılaştırılarak (L³) ligandının Hg(II), Pb(II), Sn(II), Cd(II) komplekslerinin diamanyetik olduğu tespit edilmiştir. Komplekslere uygulanan AgNO₃ testinde, (L³) ligandının metal komplekslerinin koordinasyon küresinin dışında Cl⁻ iyonu içermediği tespit edilmemiştir.

5.12. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) Ligandının Cd(II) kompleksi için Tartışma

[(L³)CdC₂H₅O].H₂O.0.5DMF kompleksinin element analiz ve TGA analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, bir ligand molekülüne bir metal atomunun koordine olduğunu önermektedir. Bir tane Cd atomunun liganda koordine olduğu komplekste, koordinasyon bis(tiyosemikarbazon) ligandının tek tarafından gerçekleşmiştir ve IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektrum sonuçları da bunu desteklemektedir. Kompleksin IR spektrumu incelendiğinde, ligand da 1676 cm⁻¹'de gözlemlenen C=O karboksil grubuna ait pik 1690 cm⁻¹'de omuz şeklinde zayıfca sinyal vermiştir. Bu durum -COOH hidrojenine ait ¹H-NMR spektrumunun ligandda 12,73 ppm'de çıkan pikin komplekste kaybolması, COOH grubunun hidrojen atomunun koordinasyona katıldığını önermektedir [86,134]. Bu durumu, Liganda 1676 cm⁻¹'de çıkan -COOH sinyalinin komplekste 1690 cm⁻¹'de omuz şeklinde sinyal vermesi ve $\nu_s(\text{COO}^-)$ 'un 1341 cm⁻¹'de çıkan sinyalin komplekste kaybolması, bu grubun koordinasyona katıldığını desteklemektedir [149,150-153]. Ligandın ¹³C-NMR spektrumunda da C=O grubuna ait 167.27 ppm'deki sinyalin komplekste 169 ppm'de sinyal vermesi, metalin koordinasyonunun bu grup üzerinden gerçekleştirdiğini akla getirmektedir [101]. Komplekste -S=C-NH grubuna ait olan pikin şiddetinin azalarak 1230 cm⁻¹'den 1220 cm⁻¹'e kaymış olması ve N-N grubuna ait piklerde meydana gelen 10 cm⁻¹'lik kayma tiyoamid grubuna ait azotlardan birinin koordinasyona katıldığını göstermektedir [139]. Ligandda 821 cm⁻¹'de çıkan C=S sinyalinin kompleks spektrumunda yerinin değişmemesi ve kompleks spektrumunda 2000-2500 cm⁻¹'de herhangi bir sinyalin olmaması, kompleksin Tiyon formundaki yapıyı desteklemektedir [110,104]. Bu durumu ¹³C-NMR spektrumunda C=S grubunun 182,02- 178,63 ppm'deki sinyallerinin komplekste 178,63-181,18 ppm'de sinyal vermesi, kompleksin tek taraflı olarak Tiyon formunda kükürt atomuna bağlanmayı öneren yapıyı desteklemektedir. Ligandda 3458 cm⁻¹ ve 3384 cm⁻¹'de çıkan NH₂ simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinin komplekste 3346 cm⁻¹'de sinyal vermesi, bu grupların koordinasyona katılmadığını göstermektedir [137]. Bu durum, ligandda 8,02-8,67 ppm arasındaki tiyosemikarbazon NH₂ Protonlarına ait ¹H-NMR sinyallerinin kompleks spektrumunda 8,27 ppm ve 7,98 ppm'de sinyal vermesi, bu protonların koordinasyona katılmadığını göstermektedir. Ligandda 3281 cm⁻¹ ve 3253 cm⁻¹'de ortaya çıkan tiyosemikarbazon grubuna ait N-H gerilme titreşimlerinin, kompleks spektrumunda 3295 cm⁻¹'de çıkıp, liganddaki 1065 cm⁻¹'deki N-N gerilme titreşiminin kompleks spektrumunda yerinin

değişmemesi, kompleks spektrumunda tiyosemikarbazon N-H proton varlığını $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ile beraber doğrulamaktadır [96]. Kompleks spektrumunda ortaya çıkan bu tiyosemikarbazon N-H sinyali, aynı zamanda katı halde kompleksin Tiyon-Tiyol tautomerisi içerisinde tiyon formu tercih ettiğinin de göstergesidir. Bu durumu aynı zamanda $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, Tiyosemikarbazon grubundaki iki N-H grubuna ait azot protonlardan birinin 14,86 ppm'den 15,0 ppm'e ve diğer N-H azot protonundaki sinyalin yerinin değişmemesi, azot atomlarından birinin metal atomuna koordine olduğunu, dolayısıyla koordinasyonun tek taraftan bağlandığını desteklemektedir [96]. Aynı zamanda bu sonuç ile kompleksin DMSO'daki çözeltisinin sıvı fazda Tiyon formu tercih ettiğini göstermektedir. Liganda 3178 cm^{-1} 'de sinyal veren hidrazon grubuna ait N-H sinyalinin kompleks spektrumunda 3174 cm^{-1} 'de çıkması ve N-N gerilme titreşiminin 1009 cm^{-1} 'den 1005 cm^{-1} 'de çıkması, bu grubun koordinasyona katılmadığını göstermekte olup katı halde iken kompleksin Hidrazon-Azo tautomerisi içerisinde hidrazon formunda kaldığını göstermektedir. Bu durumu aynı zamanda $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda hidrazon grubuna ait N-H protonun ligandaki sinyalinin kompleks spektrumunda yerinin değişmemesi de desteklemekte olup, kompleks çözeltisinin sıvı fazda iken hidrazon tautomerisinin baskın olduğunu göstermektedir. Liganda Tiyosemikarbazon $\text{C}=\text{N}$ grubuna ait 1574 cm^{-1} 'de çıkan sinyallerin kompleks spektrumunda 1517 cm^{-1} 'de çıkması ve Hidrazon grubu $\text{C}=\text{N}$ sinyalinin kompleks spektrumunda yerinin değişmemesi, bağlanmanın tiyosemikarbazon $\text{C}=\text{N}$ azot atomundan olması gerektiğini göstermektedir [97,115,116]. Bu durumu $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda tiyosemikarbazon grubunun $\text{C}=\text{N}$ imin karbonuna ait liganda 148,3 ppm 146,6 ppm'de çıkan sinyallerin komplekste 149,2 ppm ve 146,6 ppm'de sinyal vermesi, kompleksin tek taraftan tiyosemikarbazon $\text{C}=\text{N}$ azot atomuna bağlandığını IR spektrumuyla beraber desteklemektedir. Kompleksin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda Hidrazon $\text{C}=\text{N}$ imin karbon atom sinyallerinin yerlerinde herhangi bir değişimin olmaması koordinasyona girmediğini göstermektedir. Komplekste küre dışında bağlandığı önerilen gruplara ait sinyallerin varlığını destekleyen; 4,12 ppm'deki sinyal kristal suyuna ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir [112]. Kompleksin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 7,95 ppm ve 2,91 ppm'de gözlemlenen sinyaller ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda 35,97 ve 162,12 ppm'de gözlemlenen sinyaller, koordinasyon küresinin dışında kalan DMF' nin varlığını desteklemektedir [145]. Ayrıca, koordinasyonda yer alan $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ nin varlığı, $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda 56 ppm ve 16 ppm'de çıkan sinyaller ile birlikte, IR spektrumunda 3402 cm^{-1} 'de çıkan OH sinyalleriyle beraber desteklenmektedir [169,170]. Kompleksinin kütle

analiz (LC-MS) spektrumu incelendiğinde, ($M_A = 617$) olup, $[M]^+ = 617$, $[^3L + Cd \cdot H_2O]^+ = 500$, pikleri gözlemlenmiş olup, bu pikleri önerilen yapıyı desteklemektedir. Termal olarak kompleksin çok yüksek sıcaklıklara kadar kararlı olarak kalmış olması da yapının oluştuğunu desteklemektedir. $[(L^3)CdC_2H_5O] \cdot H_2O \cdot 0.5DMF$ Kompleksin manyetik süsseptibilite ölçümlerinde (B.M.); sonuç diamagnetik bulunmuş olup, Cd(II) atomunun d^{10} konfigürasyonunda olması nedeniyle d-d geçişleri UV-Vis görünür bölge spektrumlarında gözlemlenmemiştir. Liganda ait; 278-324nm aralığında $\pi-\pi^*$ geçişleri gözlemlenmiştir [140–141]. Kompleksinin TGA eğrisi incelendiğinde, kompleksin bozunmasının dört basamakta olduğu görülür. Kompleksin İlk basamaktaki bozunması 57-100 °C sıcaklık aralığında %3,1 (2,9) ağırlık kaybıyla 1 mol kristal suyuna karşılık geldiği tahmin edilmektedir. Kompleksin İkinci basamaktaki bozunması ise, 100-180 °C sıcaklık aralığında % 7,8 (5,98) ağırlık kaybıyla 0,5 mol koordinasyon küresi dışındaki DMF'nin yapıdan uzaklaştığı öngörülmektedir. Kompleksin Üçüncü basamaktaki bozunması 180-485 °C sıcaklık aralığında % 47.1 (46,2) ağırlık kaybıyla $COOHC_6H_4NHNC_6H_6(NNH)_2$ grupları yapıdan uzaklaştığı tahmin edilmektedir. Kompleksin Dördüncü basamaktaki bozunması ise 485-620 °C sıcaklık aralığında %22,7 (19,5) ağırlık kaybıyla 2 mol $(CSNH_2)$ grupları yapıdan uzaklaştığı öngörülmektedir. Son kalan ürün % 19,2 (20,7) ile 1 mol CdO bileşiğine aittir [127,129,162,163].

5.13. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L^3) ligandının Hg(II) kompleksi için tartışma

$[(L^3)HgCl_2]$ Kompleksinin element analiz ve TGA analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, bir ligand molekülüne bir metal atomunun koordine olduğunu önermektedir. Komplekste bir tane Hg atomunun liganda koordine olduğu ve koordinasyonun bis(tiyosemikarbazon) ligandının tek tarafından gerçekleşmiş olduğunu IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR spektrum sonuçları da desteklemektedir. Kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde, Hidrazon Azometin grubunun $C=N$ titreşiminin 1598 cm^{-1} 'den 1602 cm^{-1} 'e küçük bir kayma göstermesi, tiyosemikarbazon grubunun $C=N$ titreşiminin 1490 cm^{-1} deki pikinin ise komplekste 1518 cm^{-1} 'e kayması, tiyosemikarbazon Azometin Azot atomunun koordinasyonda yer aldığını göstermektedir [97,115,116,137]. Ayrıca 1574 cm^{-1} 'de gözlemlenen tiyosemikarbazon grubunun $C=N$ titreşiminin, komplekste gözden kaybolması ve 1381 cm^{-1} de zayıf bir Şekil de tiyosemikarbazon $C=N$ pikinin gözlenmesi,

bağlanmanın tiyosemikarbazon Azometin Azot atomundan olduğunu akla getirmektedir **[116,164,165]**. Bu durumu ^{13}C -NMR spektrumu doğrulamaktadır. Ligandin tiyosemikarbazon grubunun $\text{C}=\text{N}$ imin karbonunun ^{13}C -NMR spektrumunda 148,74-146,63 ppm'de çıkan sinyallerin kompleks spektrumunda 145,81 ppm'de sinyalin çıkması ve diğer tiyosemikarbazon $\text{C}=\text{N}$ sinyalinin ise 150 ppm'de çıkması, koordinasyonun tiyosemikarbazon imin Azot atomlarından birinin (ligandin tek tarafıyla) koordinasyona katıldığını ifade etmektedir. Yine, 1483, 1281 , 847 cm^{-1} de gözlenen ($\text{N}-\text{H}$, $\text{C}=\text{C}-\text{NH}$, $\text{C}=\text{S}$) bantları metal atomunun bis(tiyosemikarbazon) ligandına tek taraftan koordinasyona girdiğini desteklemektedir **[94]**. Ligandda tiyosemikarbazonun $\text{C}=\text{S}$ karbonlarının ^{13}C -NMR sinyalleri 182,02 -178,63 ppm'de çıkarken, komplekste ise 171,63 ppm'de sadece bir sinyal çıkmış olup bağlanmanın tek taraftan olduğunu desteklemektedir. Ayrıca, 3272 cm^{-1} 'de gözlenen $\nu(\text{N}-\text{H})$ titreşiminin, koordinasyona katılmayan tiyosemikarbazon gruplarına ait olduğu düşünülmektedir **[93]**. Ligandda 3178 cm^{-1} 'de gözlemlenen Hidrazon grubunun $\text{N}-\text{H}$ sinyalinin ve 1040 cm^{-1} de gözlenen Hidrazon grubunun $\text{N}-\text{N}$ sinyalinin komplekste yerini koruması, kompleksin Azo-Hidrazon tautomerisi içerisinde Hidrazon tautomerisinin baskın olması gerektiğini akla getirir **[137]**. Bu durumu, kompleksin DMSO'da çekilen ^1H -NMR spektrumu da desteklemektedir. Kompleksin çekilen spektrumunda, Hidrazon $\text{N}-\text{H}$ protonları 11,35 ppm'de sinyal vermiştir. Bu sonuca göre, komplekste Hidrazon protonları olmalıdır, yani kompleks Azo-Hidrazon tautomerisi içerisinde Hidrazon formunun baskın olduğu anlaşılmaktadır. Kompleksin ^1H -NMR spektrumuna bakıldığında, tiyosemikarbazon $\text{N}-\text{H}$ atomlarına ait olan 14,86 ppm ve 13,12 ppm'deki sinyallerin kompleks spektrumunda 14,32 ppm ve 13,12 ppm'de çıkması, bu azot atomlarından birinin koordinasyondan etkilendiğini ve bağlanmanın tek taraflı gerçekleşmesi gerektiğini desteklemektedir **[96]**. Yine bu spektrum sonucundan, kompleks spektrumunda tiyosemikarbazon $\text{N}-\text{H}$ hidrojen atomları yok olmadığına göre, kompleksin Tiyon-Tiyol tautomerisi içerisinde, bağlanmasının Tiyon formda olması gerektiği sonucuna varılır. Yine, ligandda 7,95-8,52 ppm arasındaki tiyosemikarbazon NH_2 Protonlarına ait sinyallerin kompleks spektrumunda 9,29; 8,96; 7,69 ppm'de çıkması, IR spektrumunda ise 3370 cm^{-1} 'de sinyal vermesi bu protonların koordinasyona katılmadığını göstermektedir. Kompleksin ^1H -NMR spektrumunda $-\text{COOH}$ grubuna ait sinyalin 12,73 ppm'den 12,58 ppm'de sinyal vermesi ve ^{13}C -NMR spektrumunda 166,88 ppm'den 167,26 ppm'de çıkması ve IR spektrumunda 1676 cm^{-1} 'den 1695 cm^{-1} 'de çıkması $-\text{COOH}$ grubu üzerinden bağlanmanın olmadığını göstermektedir **[167]**. $[(\text{L}^3)\text{HgCl}_2]$ Kompleksinin

manyetik süsseptibilite ölçümlerinde (B.M.); sonuç diamagnetik bulunmuş olup merkez atom olan Hg metali d^{10} konfigürasyonunda olduğu için elektronik absorpsiyon spektrumunda d-d geçişleri UV-vis görünür bölge spektrumlarında gözlemlenmemiştir. UV-Vis görünür bölge spektrumlarında, Liganda ait 292 nm aralığında $\pi-\pi^*$ geçişleri; 354 nm aralığında $n-\pi^*$ geçişleri ve 434 nm aralığında Ligandan Metale yük aktarım geçişleri gözlenmiştir [133]. Kompleksinin kütle analiz (LC-MS) spektrumu incelendiğinde, ($M_A = 678$) , $[M+1H]^+ = 679$, $[M-NH_3]^+ = 662$, $[M+NH_3]^+ = 695$, $[M+NH_3+0,5H_2O]^+ = 701$ (Temel pik) pikleri gözlemlenmiş olup, bu pikler önerilen yapıyı desteklemektedir. $[(L^3)HgCl_2]$ kompleksinin TGA-DTA eğrisi incelendiğinde, kompleksin iki aşamalı olarak bozunmaya uğradığı görülmektedir. Kompleksin İlk basamaktaki bozunması 80-300 °C sıcaklık aralığında % 19,2 (19,03) ağırlık kaybıyla 2 mol Cl^- iyonu ve $-COOH$ grubu yapıdan ayrıldığı tahmin edilmektedir. Kompleksin İkinci basamaktaki bozunması 300-515 °C sıcaklık aralığında %51,14 (51,43) ağırlık kaybıyla $C_6H_4NHNHC_6H_6N(NH) 2NH_2CS$ organik kısmın yapıdan tamamen ayrıldığı öngörülmüştür. Kompleksin 515-900 °C sıcaklık arasındaki % 29,2 (30,68) 1 mol HgO bileşiğidir [97,99].

5.14. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L^3) ligandının Pb(II) kompleksi için tartışma

$[(L^3)Pb_2(H_2O)C_2H_5O]0,5C_2H_5OH$ Kompleksinin element analiz ve TGA analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, bir ligand molekülüne iki metal atomunun koordine olduğunu önermektedir. Komplekste iki Pb atomunun liganda koordine olduğu, koordinasyonun bis(tiyosemikarbazon) ligandının her iki tarafından gerçekleştiği, IR, 1H -NMR, spektrum sonuçları desteklemektedir. Kompleksin IR spektrumu incelendiğinde, Liganda 1676 cm^{-1} 'de sinyal veren $-COOH$ grubunun kompleksteki sinyalinin 1689 cm^{-1} 'de küçük bir omuz olarak çıkması ve liganda 1331 cm^{-1} 'deki $\nu_s(COO^-)$ 'un sinyalinin, komplekste kaybolması, bu grubun koordinasyona katıldığını göstermektedir [149-153]. Karboksil grubunun (COO^-)'nun koordinasyona katıldığını aynı zamanda 1H -NMR spektrumundaki $12,76\text{ ppm}$ 'de $-COOH$ grubuna ait hidrojen sinyalinin komplekste kaybolması ile desteklenmektedir. Yine, kompleksin 2036 cm^{-1} de gözlemlenen yeni C-S piki, kükürt atomunun tiyol formunda koordinasyonunu önermektedir [93,94,99,110]. Kompleksin DMSO'da alınan 1H -NMR'de spektrumunda $4,5\text{ ppm}$ civarında S-H sinyalinin olması, kükürdün yapısında proton bulunduğunu akla

getirmekte olup sıvı fazda Tiyon- Tiyol tautomerisi içersinde C-S tiyol formun baskın olduğunu IR spektrumuyla beraber desteklemektedir [104]. Bu durumu S=C-NH grubuna ait olan 1235 cm⁻¹'deki sinyalin komplekste yok olması, tiyol formunun baskın olduğunu önermektedir. Yine, ligandda 3281 ve 3253 cm⁻¹'de çıkan tiyosemikarbazon grubuna ait N-H sinyallerinin komplekste tamamen kaybolması, azot atomlarının koordinasyona katıldığını desteklemektedir [148]. Bunu aynı zamanda ¹H-NMR'deki 14,86-13,12 ppm'deki tiyosemikarbazon N-H piklerin komplekste yok olması da desteklemektedir. Komplekste tiyosemikarbazon N-H grubuna ait hidrojenlerin olmaması çift taraflı koordinasyonu desteklemesinin yanı sıra, aynı zamanda kompleksin tiyol formunu da önermektedir [52,146]. Bu durum, IR verilerinden hareketle kompleks yapının tiyon-tiyol tautomerisi içinde katı halde iken tiyol yapıda olduğunu ve ¹H-NMR spektrumu verileri de kompleksin DMSO'daki çözelti içinde tiyol durumda olduğunu desteklemektedir. Ligandda 3458 ve 3384 cm⁻¹'de çıkan NH₂ simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinin komplekste 3309 cm⁻¹'de sinyal vermesi, bu grupların koordinasyona katılmadığını göstermektedir [137]. Bu durumu ¹H-NMR spektrumunda, ligandda 7,95-8,52 ppm arasındaki tiyosemikarbazon NH₂ protonlarına ait sinyallerin kompleks spektrumunda 8,16 ve 7,95 ppm'de sinyal vermesi, bu grubun koordinasyona katılmadığını desteklemektedir. Ligandda 1572 cm⁻¹'de çıkan tiyosemikarbazon grubuna ait C=N gerilme titreşimlerinin komplekste tamamen yok olması, bu grubun koordinasyona katıldığını önermektedir [115,116,164]. Yine ligandda 1490 cm⁻¹ ve 1420 cm⁻¹'de çıkan sırasıyla hidrazon ve tiyosemikarbazon N-H eğilme titreşimlerinin komplekste tamamen kaybolması, bu azot atomları üzerinden koordinasyonu önermekte olup kompleksin katı halde iken Azo-Hidrazon tautomerisi içerisinde hidrazon tautomersinin baskın olduğunu göstermektedir [97,116]. Yine, ligandda 11,02 ppm'de gözlemlenen hidrazon grubuna ait N-H sinyalinin komplekste yok olması, bu grubun koordinasyona girdiğini desteklemekte olup sıvı fazda hidrazon tautomerinin baskın olduğunu göstermektedir. Ligandda olmayıp kompleksin IR spektrumunda 3412 cm⁻¹'de ve ¹³C-NMR'de 57 ppm ve 16 ppm'de çıkan sinyaller, koordinasyon küresinde bulunan C₂H₅OH'ın varlığına ait sinyaller olup bu sinyaller önerilen yapının doğruluğunu desteklemektedir. Yine, kompleksin ¹H-NMR spektrumunda 4,2 ppm'de çıkan sinyal koordinasyon küresindeki H₂O'ya ait olup, bu sinyal önerilen yapıyı desteklemektedir [112,169,170]. Çözünürlük probleminden dolayı kompleksin ¹³C-NMR spektrumu çekilememiştir. [(L³)Pb₂(H₂O)C₂H₅O]0,5C₂H₅OH Kompleksinin kütle analiz (LC-MS) spektrumu incelendiğinde, (M_A=904), [M+1H]⁺=905,[M-H₂O-

$3/2C_2H_5OH]^+ = 872$; $[^3LPb_2]^+ = 820$; $[^3LPb]^+ = 617$ pikleri gözlemlenmiş olup, bu sinyaller önerilen yapıyı desteklemektedir. $[(L^3)Pb_2(H_2O)C_2H_5O]0,5C_2H_5OH$ Komplekslerin manyetik süsseptibilite ölçümlerinde (B.M.); sonuç diamanyetik bulunmuştur. Kompleksin UV-Vis spektrumu incelendiğinde, merkez atom olan Pb^{+2} iyonu, $Pb^{+2}=4f^{14}5d^{10}6s^26p^0$ konfigürasyonunda olduğu için elektronik absorpsiyon spektrumunda d-d geçişleri gözlemlenmemiştir. Kompleksin DMSO'daki çözeltisinin UV-Vis spektrumunda 341 nm'de gözlemlenen bant, Azometin Azot atomundan kurşun atomuna koordinasyonun olduğunu gösteren banttır [158]. Kompleksin spektrumunda 341 nm de ortaya çıkan bant, $(-C=N-)$ $n-\pi^*$ geçişinden dolayı olabilir. Kompleks spektrumunda 464 nm bölgesinde gözlemlenen bantlar ligandan metale yük aktarım bantları olarak belirtilir. Yine 262 nm'de ortaya çıkan bant ise $\pi-\pi^*$ geçişinden dolayı olabilir. Azot veya oksijen dörör atomlarını içeren ligandlarla bağ yapan metallerin $d\pi-p\pi$ bağlarını şekillendirebildikleri bilinmektedir [158]. Kurşun atomları geniş bir d orbitaline sahip olduklarından dolayı, oksijen veya azot dörör atomuna sahip ligandlardan gelen elektron çiftlerini alabilme özelliğine sahiptirler. Bu olay, ligandan metale yük geçiş transferi olarak bilinir [158]. Kompleksinin TGA eğrisi incelendiğinde, Kompleksin bozunmasının beş basamakta gerçekleştiği görülür. Kompleksin ilk basamaktaki bozunmasının 50-110 °C sıcaklık aralığında % 2,78 (2,54) ağırlık kaybıyla 0,5 mol $C_2H_5O^-$ yapıyı terk ettiği öngörülmektedir. Kompleksin ikinci basamaktaki bozunmasının 110-250 °C sıcaklık aralığında %6,8 (8,7) ağırlık kaybıyla, koordinasyon küresi içindeki 1 mol $C_2H_5O^-$, 1 mol koordinasyon suyu ve 1 mol $-NH_2$ grupları yapıdan uzaklaştığı tahmin edilmektedir. Kompleksin üçüncü basamaktaki bozunmasının 250-400 °C sıcaklık aralığında % 27,1 (31,8) ağırlık kaybıyla, 1 mol $-COOH$ ve $C_6H_4-NNHC_6H_6NH_2$ ve 1 mol CS grupları yapıdan ayrıldığı öngörülmektedir. Kompleksin dördüncü basamaktaki bozunmasının 400-500 °C sıcaklık aralığında % 6,2 (6,4) ağırlık kaybıyla 2 mol (NNH) grupları yapıdan uzaklaştığı tahmin edilmektedir. Kompleksin beşinci basamaktaki bozunmasının 500-650 °C sıcaklık aralığında %1,3 (4,8) ağırlık kaybıyla 1 mol CS grupları yapıdan uzaklaştığı öngörülmektedir. Kompleksin termal olarak kararlı son ürünü % 54,02 (50,0) atık miktarıyla 2 mol PbO yapısına karşılık gelir [125,126,127].

5.15. 4-(2-(-2,6-bis(2-karbamotiyonilhidrazon) sikloheksiliden)hidrazinil)benzoik asit(L³) ligandının Sn(II) kompleksi için tartışma

[(L³)Sn₃Cl₆]2H₂O kompleksinin element analiz ve TGA analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, bir ligand molekülüne iki kalay atomu doğrudan, kalan bir tanesinin ise diğer kalay atomuyla klor atomu üzerinden koordine olduğu, komplekste toplam bir ligand ve üç metal atomunun olduğunu önermektedir. Komplekste İki Sn atomunun liganda koordine olmuş ve koordinasyon bis(tiyosemikarbazon) ligandının çift tarafından gerçekleşmiş olup bu koordinasyonu IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektrum sonuçları da desteklemektedir. Kompleksin IR spektrumu incelendiğinde, ligandda 3283 cm⁻¹ ve 3178 cm⁻¹'de çıkan tiyosemikarbazon grubuna ait N-H sinyallerinin kompleks spektrumunda yerlerini koruması, koordinasyonun direkt olarak azot atomları üzerinden gerçekleşmediği, bu azot atomlarına bağlı hidrojen atomlarının olduğu, dolayısıyla Tiyon-Tiyol tautomerisi içerisinde, tiyon durumunun olması gerektiğini göstermektedir [93]. Kompleksin tiyon durumunu, ligandda 14,86 ve 13,12 ppm'de çıkıp, kompleks spektrumunda yerini çok az kaymalarla koruyan tiyosemikarbazon N-H grubunun ¹H-NMR spektrumu da desteklemektedir [96]. Yine, ligandda 3178 cm⁻¹'de sinyal veren hidrazon grubu N-H sinyalinin kompleks spektrumunda yerini koruması, bu grubun koordinasyona katılmadığını göstermektedir. Buna bağlı olarak hidrazon N-H sinyalinin gözlenmesi, katı haldeki kompleksin Azo-Hidrazon tautomerisi içinde, Hidrazon formunu tercih ettiğini göstermektedir [137]. Bu durumu DMSO'da ¹H-NMR spektrumu alınmış kompleksin hidrazon sinyalinin yerinin değişmemesi de doğrulamaktadır. Ligandda 1602 cm⁻¹'de sinyal veren hidrazon grubu C=N sinyalinin kompleks spektrumunda yerinin değişmemesi, bu grubun koordinasyona girmediğini göstermekte olup bu durum ¹³C-NMR spektrumuyla da desteklenmektedir. Hidrazon grubunun ¹³C-NMR spektrumunda C=N sinyalinin 139,5 ppm'deki sinyalinin komplekste değişmemesi koordinasyona girmediğini gösterir. Yine, ligandda 1574 cm⁻¹'de çıkan tiyosemikarbazon grubuna ait C=N gerilme titreşiminin kompleks spektrumunda yok olması, bu grubun koordinasyona katıldığını göstermekte olup önerilen yapıyı ¹³C-NMR spektrumuyla beraber doğrulamaktadır [115,116]. Tiyosemikarbazon grubunun ¹³C-NMR spektrumunda C=N sinyalinin ligandda 148,7-146,6 ppm'de çıkan sinyallerin, kompleks spektrumunda 150,1-148,3 ppm'de çıkması koordinasyona katıldığını göstermektedir. Ligandda 821 cm⁻¹'de sinyal veren C=S gerilme titreşiminin komplekste 846 cm⁻¹'de sinyal şiddetinin azalarak çıkması, bu grubun koordinasyona katıldığını göstermektedir [93,94,104]. Bu durumu ¹³C-NMR spektrumu

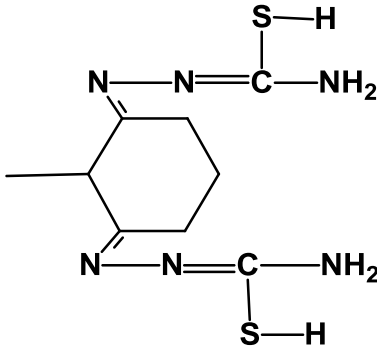
doğrulamaktadır. Ligandda 182 ppm ve 178,6 ppm'de çıkan C=S grubunun sinyallerinin komplekste 182,47 ppm ve 178,25 ppm'de çıkması koordinasyona katıldığına bir delildir [110]. Bu sinyallerin yok olmaması, tiyon formun DMSO çözeltisi içinde de etkin olduğunu göstermektedir. Yine, Kompleksin 2000-2200 cm^{-1} 'de C-S pikinin gözlenmemesi de tiyon durumunu doğrulamaktadır. Ligandda 3458-3384 cm^{-1} 'de çıkan NH_2 simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinin komplekste sinyallerinin gözlenmemesi, bu grupların sinyalleri ile kristal suyu sinyalinin örtüşmesinden kaynaklanmış olabilmektedir. Bu durumu ^1H -NMR spektrumunda NH_2 grubunun sinyal yerlerinin kompleks spektrumunda değişmemesi desteklemektedir. Yine, Ligandda 1065 ve 1009 cm^{-1} 'de çıkan sırasıyla tiyosemikarbazon ve hidrazon gruplarına ait N-N gerilme titreşimlerinin komplekste sinyallerinin yerlerinde ufak değişimlerin gözlenmesi, bu grupların koordinasyona katılmadığını göstermektedir. Komplekste 590 cm^{-1} 'de çıkan Sn-N sinyali [154-157] azot atomunun koordinasyona katıldığını önermektedir. Kalay ile ilgili literatür çalışmaları incelendiğinde, Sn-N oluşan yeni bağların IR spektrumlarının 562 cm^{-1} 'de çıktığı rapor edilmiştir [154-157]. Çalışmamızda bu oluşan bağ sinyalinin varlığı, yapının bağlanmasının İmin azot atomlarından olduğunu desteklemektedir. Komplekste 562 cm^{-1} sinyali Sn-N sinyaline ait olduğu düşünülmektedir. Kompleksin ^1H -NMR spektrumunda 4,12 ppm'de çıkan sinyal koordinasyon küresi dışındaki H_2O 'ya ait olup bu durum aynı zamanda IR spektrumuyla da desteklemektedir [112,168,171]. IR spektrumunda 3423 cm^{-1} 'de çıkan sinyal H_2O 'ya ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir. $[(\text{L}^3)\text{Sn}_3\text{Cl}_6]2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin kütle analiz (LC-MS) spektrumu incelendiğinde ($M_A = 1009$), $[\text{M}-2\text{H}]^+ = 1007$, $[\text{L}^3]^+ = 407$ $[\text{L}^3 + \text{SnCl}_2]^+ = 595$ pikleri gözlemlenmiş olup, bu pikler önerilen yapıyı desteklemektedir. Kompleksin manyetik süsseptibilite ölçümlerinde (B.M.); sonuç diamanyetik bulunmuştur. Kompleksinin UV-Vis spektrumu incelendiğinde, merkez atom kalay iyonu $\text{Sn}^{+2} = 4d^{10}5s^25p^0$ konfigürasyonunda olduğu için elektronik absorpsiyon spektrumunda d-d geçişleri gözlemlenmemiştir. Kompleksin UV-vis spektrumunda 344 nm'de gözlemlenen bant, azometin azot atomundan kalay atomuna koordinasyonun olduğunu gösteren banttır [159]. Kompleksin spektrumunda 344 nm de ortaya çıkan bant, $(-\text{C}=\text{N}-)$ $n-\pi^*$ geçişinden dolayı olabilir. Kompleks spektrumunda 432 nm bölgesinde gözlemlenen bantlar ligandan metale yük aktarım bantları olarak belirtilir. Yine 290 nm'de ortaya çıkan bant ise $\pi-\pi^*$ geçişinden dolayı olabilir. Azot veya oksijen donor atomlarını içeren ligandlarla bağ yapan metallerin $d\pi-p\pi$ bağlarını şekillendirebildikleri bilinmektedir [159]. Kalay atomları geniş bir d orbitaline sahip

olduklarından dolayı, oksijen veya azot d n r atomuna sahip ligandlardan gelen elektron çiftlerini alabilme özelliğine sahiptirler. Bu olay, ligandan metale y k geçiş transferi olarak bilinir [159]. $[(L^3)Sn_3Cl_6] \cdot 2H_2O$ Kompleksinin TGA eğrisi incelendiğinde, bozunmanın dört basamakta gerçekleştiği görülür. Kompleksin ilk bozunması 50-120  C sıcaklık aralığında % 2,5 (3,6) ağırlık kaybıyla koordinasyon küresinin dışındaki 2 mol kristal suyu yapıyı terk ettiği tahmin edilmektedir. Kompleksin İkinci basamaktaki bozunması 120-400  C sıcaklık aralığında %19,0 (21,1) ağırlık kaybıyla, 6 mol Cl^- iyonu yapıdan uzaklaştığı öngörülmektedir. Kompleksin    nc  basamaktaki bozunması 400-465  C sıcaklık aralığında %7,1 (7,6) ağırlık kaybıyla, 1 mol $-COOH$ ve 2 mol NH_2 grupları yapıdan uzaklaştığı öngörülmektedir. Kompleksin dördüncü basamaktaki bozunması 465-900  C sıcaklık aralığında %22,1 (26,2) ağırlık kaybıyla $C_6H_4NNC_6H_4N_2N_2H_2C_2$ grupları yapıdan ayrıldığı tahmin edilmektedir. Kompleksin termal olarak kararlı son ürünü % 48,9 (43,4) atık miktarıyla 2 mol SnS ve 1 mol SnO yapısına karşılık gelir [102,125,126,134,162].

5.16. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden)bishidrazinkarbotiyoamit(L^4) Ligandı için Tartışma

(2-(2-(4-bromophenyl)hydrazono)cyclohexane-1,3-diylidene)bis(hydrazinecarbothioamide) (L^4) ligandının IR spektrumu incelendiğinde; giriş maddesi olan keton bileşiğinin spektrumunda 1667 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 1578 cm^{-1} 'de gözlemlenen Azometin grubuna ait $C=N$ gerilme titreşimi de literatür ile uyum içerisindedir [116]. Bunun yanı sıra, $2000-2500\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde herhangi bir bant olmayışı, serbest ligandda S-H grubunun olmadığını göstermektedir [104,110]. Bu sonuçtan hareketle, ligandın katı halde Tiyon-Tiyol tautomerisi içerisinde Tiyon formunun baskın olduğu anlaşılmaktadır. Yine, karakteristik $\nu(C=S)$, $\nu(N-H)$, bantlarının 823 ve 3181 cm^{-1} 'de gözlemlenmesi de ligandın Tiyon formunda kaldığını önermektedir [11]. Bunun yanı sıra, ligandda yer alan Hidrazon grubu da Azo-Hidrazon tautomerisini sergilemektedir [97,108]. Yine, ligandın spektrumunda $\nu(N-H)$ titreşiminden kaynaklanan 3312 cm^{-1} 'de gözlemlenen bant, ligandın katı halde Hidrazon formda bulunduğunu göstermektedir. Bunun yanı sıra, Ligandda bulunan Tiyoamit grubundan dolayı, 1488 , 1234 , 1070 ve 823 cm^{-1} 'de dört adet

bant gözlemlenmiştir [93,94,97]. Ligandın spektrumunda gözlenen bu bantlar $\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{C-N})$, $\nu(\text{C-S})$ ve $\nu(\text{C-H})$, titreşimlerinin karışık katılımından kaynaklanmaktadır [93,94]. (L^4) ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde, Hidrazon grubunda bulunan N-H grubuna bağlı protonun (**5 no'lu azot atomu**) 10,98 ppm'de gözlenen [93,97] sinyalin yanı sıra, tiyosemikarbazon grubuna ait N-H gruplarına bağlı protonların (**10 no'lu azot atomları**) 13,05 ppm ve 14,82 ppm'de sinyalleri gözlemlenmiştir [114,115]. Yine, 5-6 ppm civarında S-H protonu sinyalinin olmaması; 13,05 ve 14,82 ppm'de N-H protonu sinyalinin gözlemlenmesi, polar bir çözücü olan DMSO'da ligandın tiyon formunda kaldığını desteklemektedir [97,111].



Önerilen yapı yukarıdaki Şekilde verilen durum gibi olsaydı, yapı Tiyol formunda olduğundan dolayı 5-6 ppm'de bir sinyal ve 13-14 ppm'de çıkan sinyallerin ise olmaması gerekiyordu. Bu durum sağlanmadığı için, ilk önerilen yapı doğru olmalıdır. Ligandda bulunan NH_2 proton sinyalleri 8,02-8,65 ppm aralığında gözlemlenmiştir [91,107]. (L^4) ligandının $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; $\text{C}=\text{S}$ karbonuna ait sinyallerinin 178,25-182,02 ppm'de gözlemlenmesi [97,100,102] ve hidrazon grubunda bulunan $\text{C}=\text{N}$ bağına ait karbonun 139,93 ppm'de gözlemlenen sinyalin yanı sıra, tiyosemikarbazon grubundaki $\text{C}=\text{N}$ bağına ait karbonların 142,87 ve 148,74 ppm'de gözlemlenmesi, önerilen yapının oluştuğunu ifade etmektedir [97,103]. (L^4) ligandının DSC eğrisinde 235,33 °C gözlemlenen tek bir pik ligandın saf olarak elde edildiğini göstermektedir. (L^4) ligandının LC-MS spektrumu incelendiğinde; ($\text{M}_A = 441$), $[\text{M}]^+ = 441$ ve $[\text{M}+2\text{H}]^+ = 443$ 'de gözlemlenen iki temel pikin ürünün saflığını ve önerilen yapının doğruluğunu desteklemektedir. Komplekslerin magnetik süsseptibilite ölçümleri sonucunda (B.M); magnetik momentlerinin deneysel bulgularıyla, merkez iyonlar için önerilen eşleşmemiş elektron sayısına göre hesaplanan magnetik momentler karşılaştırılarak, (L^4) ligandının

Hg(II), Pb(II), Cd(II), Bi(III) komplekslerinin tümünün diamanyetik olduğu tespit edilmiştir. Komplekslere uygulanan AgNO₃ testi sonucunda (L⁴) ligandının komplekslerinde koordinasyon küresinin dışında karşıt iyon olarak Cl⁻ iyonu içermediği tespit edilmiştir.

5.17. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bishidrazinkarbotiyoamit(L⁴) ligandının Bi(III) kompleksi için Tartışma

[(L⁴)Bi₂Cl₆].3(DMF).(C₂H₅OH) Kompleksi termal analiz, element analiz sonuçlarıyla birlikte değerlendirildiğinde, bir ligand molekülüne iki metal atomunun koordine olduğu önerilmektedir. İki Bi atomunun liganda koordine olduğu bu komplekste, koordinasyon bis(tiyosemikarbazon) ligandının çift tarafından gerçekleşmiştir ve IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektrum sonuçları da bunu desteklemektedir. Kompleksin IR spektrumu incelendiğinde, Hidrazon grubuna ait N-H pikinin 3053 cm⁻¹'deki sinyalin komplekste kaybolmasıyla beraber, kompleksin ¹H-NMR spektrumunda Hidrazon grubuna ait N-H sinyalinin 10,98 ppm'de sinyal verip ligandadaki yerini koruması, komplekste hidrazon N-H protonunun olması gerektiğini göstermekte olup önerilen yapıyı desteklemektedir. Kompleksin ¹H-NMR spektrumunda hidrazon grubu N-H sinyalinin yerini koruması koordinasyona girmediğini, bu sonuçtan ise kompleksin sıvı halde Azo-Hidrazon tautomerisi içerisinde kompleks yapının Hidrazon formunda olduğu anlaşılmaktadır [137]. Tiyosemikarbazon N-H gerilme titreşiminin 3181 cm⁻¹'den 3263 cm⁻¹'e kayması, tiyosemikarbazon N-H Azot atomlarının koordinasyona katılmadığını ve kompleks yapıda tiyosemikarbazon azot atomuna bağlı hidrojen atomlarının olması gerektiği spektrum sonucundan anlaşılmaktadır [96]. Bu sonuçtan hareketle yapının katı halde iken Tiyol-Tiyon tautomerisi içerisinde Tiyon formun baskın olması gerektiği anlaşılmaktadır. Ligandın ¹H-NMR spektrumunda 13,02 ppm ve 14,82 ppm'de gözlemlenen N-H proton sinyallerinin, kompleksin spektrumunda yerini koruması, önerilen yapıdaki tiyosemikarbazon N-H protonlarının olması gerektiğini doğrulamakta olup Tiyon formunu desteklemektedir [96]. Tiyosemikarbazonun Azometin grubunun C=N titreşiminin 1578 cm⁻¹'den 1597 cm⁻¹'e kayması [115,116,164] ve tiyosemikarbazon grubunun N-N titreşiminin 1070 cm⁻¹'den 1065 cm⁻¹'e kayması [97,116], tiyosemikarbazon imin azot atomunun koordinasyona katıldığını desteklemektedir. Bu sonucu ¹³C-NMR spektrumunda 148,9 ppm'de çıkan tiyosemikarbazon C=N imin karbon

atomunun komplekste 148,3 ppm'de çıkması bu koordinasyonu desteklemektedir. Yine Hidrazon grubuna ait C=N gerilme titreşiminin 1488 cm⁻¹'den 1499 cm⁻¹'e kayması, Azometin Azot atomlarının koordinasyona katıldığını göstermekte olup ligandın her iki tarafından koordinasyona katıldığını desteklemektedir [116]. Bu sonucu ¹³C-NMR spektrumunda 139,9 ppm'de sinyal veren hidrazon grubu C=N imin karbon atomunun kompleks spektrumunda 139,4 ppm'de sinyal vermesi bu koordinasyonun doğruluğunu desteklemektedir. Kompleksin ¹³C-NMR spektrumuna bakıldığında, ligandda 182 ppm'de çıkan C=S sinyallerinin komplekste 181 ppm'de çıkması, koordinasyonun C=S tarafıyla olduğunu desteklemektedir. Bu durum, yine yapının tiyon formda olmasını desteklemekte olup, IR spektrumunun ligandda 823 cm⁻¹'de çıkan C=S sinyalinin kompleks spektrumunda 818 cm⁻¹'de çıkması da bu sonucu desteklemektedir. Yine, komplekste 501 cm⁻¹ -533 cm⁻¹'de çıkan sinyallerin sırasıyla literatürlerden hareketle Bi-N ve Bi-S grubu titreşimlerinin olduğunun desteklenmesi [121,122,128], koordinasyona tiyosemikarbazon grubunun azot ve kükürt atomlarının katıldığını gösterir. Bizmut ile ilgili literatür araştırması incelendiğinde, IR spektrumunda ortaya çıkan Bi-N ve Bi-S bağlarına ait sırasıyla 500-550 cm⁻¹ aralığında gözlemlendiği rapor edilmiştir [121,122]. Çalışmamızda bu oluşan bağ sinyallerinin varlığı komplekste bağlanmanın azot ve kükürt atomları üzerinden gerçekleşmesi gerektiğini desteklemektedir. Komplekste 501 cm⁻¹'de yeni pik Bi-N titreşimini, 533 cm⁻¹'deki sinyalin ise Bi-S koordinasyonuna ait olduğu düşünülmektedir. Kompleks spektrumunda olup ligand spektrumunda olmayan 3412 cm⁻¹ ve 1660 cm⁻¹'de çıkan yeni sinyaller DMF ve C₂H₅OH yapılarına ait sinyaller olup, bu durum ¹H-NMR ve ¹³C-NMR sinyalleri ile de desteklenmektedir [166]. Kompleksin ¹³C-NMR spektrumunda 57 ppm'de ve 16 ppm'de çıkan sinyaller etil alkole ait pikler; 162 ppm ve 36 ppm'de çıkan sinyaller ise DMF'ye ait sinyallerdir [145]. Kompleksin ¹H-NMR spektrumunda 3,6 ve 1,2 ppm'de çıkan sinyaller C₂H₅OH'a ait olup, bu grupların yapıdaki varlığını doğrulamakta ve önerilen yapıyı desteklemektedir. Yine, Kompleksin element analiz sonuçları, kütle spektrumu sonuçları (LC-MS) ve termal analiz sonuçları, önerilen yapının oluştuğunu desteklemektedir. [(L⁴)Bi₂Cl₆].3(DMF).(C₂H₅OH) Kompleksinin LC-MS spektrumu incelendiğinde, (M_A = 1336); [M-5H]⁺ =1336 ve [L⁴Bi₂Cl₆+NH₃]⁺ =1088 temel pikinin yanı sıra [L⁴Bi₂Cl₆+NH₃+2H]⁺ =1090 ve [L⁴Bi₂Cl₆+NH₃+2H]⁺ =1091 pikleri gözlemlenmiş olup, bu pikler önerilen yapıyı desteklemektedir. Kompleksin magnetik süsseptibilite ölçümleri sonucunda(B.M); diamanyatik olduğu görülmüştür. Kompleksin UV-vis spektrum eğrisi incelendiğinde, ligand'dan dolayı 296 nm-363 nm arasında çıkan

bantlar, N-C=S gruplarıyla ilişkili $\pi-\pi^*$ geçişlerini ifade etmektedir. Kompleksin elektronik spektrumunda 430 nm aralığında ligandan metale yük transfer geçişleri görülür. $[(L^4)Bi_2Cl_6].3(DMF).(C_2H_5OH)$ Kompleksinin TGA eğrisinde, Kompleksin bozunmasının iki basamakta gerçekleştiği görülür. Kompleksin İlk basamaktaki bozunması 70-375 °C sıcaklık aralığında % 38 (39,1) ağırlık kaybıyla 1 mol C_2H_5OH , 3 mol DMF, 1mol Br^- iyonu, 5 mol Cl^- iyonu grupları yapıdan ayrıldığı tahmin edilmektedir. Kompleksin ikinci basamaktaki bozunması 375-425 °C sıcaklık aralığında % 33,69 (36,76) ağırlık kaybıyla 1 mol Cl^- iyonu ve $C_6H_4-NHNC_6H_5$ 2(N-NHCSNH₂) grupları yapıdan uzaklaştığı ön görülmektedir. Kompleksin termal olarak kararlı son ürünü % 29 (34,7) atık miktarıyla 1 mol Bi_2O_3 yapısına karşılık gelir [102,134,162].

5.18. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bishidrazinkarbotiyoamit(L^4) ligandının Cd(II) Kompleksi için tartışma

$[(L^4)Cd_2(H_2O)C_2H_5O].0,5(DMF)$ Kompleksinin element analiz ve TGA analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, bir ligand molekülüne iki metal atomunun koordine olduğunu önermektedir. İki Cd atomunun liganda koordine olduğu bu komplekste, koordinasyon bis(tiyosemikarbazon) ligandının çift tarafından gerçekleşmiş olup IR, 1H -NMR, spektrum sonuçları da bunu desteklemektedir. Kompleksin IR spektrumu incelendiğinde, ilk göze çarpan değişme 2073 cm^{-1} 'de çıkan C-S gerilme titreşimi olup bu sinyal kompleksin katı halde kükürt atomunun tiyol formunda koordinasyonunu akla getirmektedir [104,134,138]. Kompleksin tiyol durumunu destekleyen diğer bir sinyal ise kompleksin 608 cm^{-1} 'de gözlemlenen C-S sinyalidir, bu sinyal tiyol formunda koordinasyonu önermektedir [138,139,147]. Kompleksin Hidrazon grubuna ait C=N gerilme titreşiminin 1488 cm^{-1} 'den 1614 cm^{-1} 'de sinyal verip şiddetinin ise iyice zayıflaması, komplekste hidrazon grubunun imin azot atomunun koordinasyona katıldığını akla getirir [137]. Yine, tiyosemikarbazon grubu C=N imin titreşiminin 1578 cm^{-1} 'den 1590 cm^{-1} 'de sinyal vermesi, tiyosemikarbazon imin azot atomlarının çift taraflı olarak koordinasyona girdiğini önermektedir [115,116,164]. Liganda 3053 cm^{-1} 'de sinyal veren hidrazon grubu N-H sinyalinin kompleks spektrumunda yok olması ve kompleksin 1H -NMR spektrumunun Hidrazon grubuna ait N-H protonun 10,95 ppm'deki sinyalinin komplekste kaybolması, hidrazon grubunun N-H grubu üzerinden koordinasyona katıldığını IR spektrumuyla beraber desteklemektedir. Yine, Liganda 1000 cm^{-1} 'deki

hidrazon grubu N-N titreşimlerinin komplekste kaybolması, koordinasyona hidrazon azot atomlarının katıldığını desteklemekte olup, kompleksin katı halde iken Azo-Hidrazon tautomerisi içerisinde hidrazon formunun baskın olduğunu göstermektedir. Yine, ligandda 3181 cm^{-1} 'de çıkan tiyosemikarbazon grubuna ait N-H gerilme titreşimlerinin komplekste kaybolması, bu grupların koordinasyona girdiğini desteklemekte olup katı haldeki kompleksin Tiyol-Tiyon tautomerisi içerisinde tiyol tautomerinin baskın olduğunu göstermektedir [137,148]. Bu durumu, Kompleksin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ligandda 14,82 ppm ve 13,05 ppm'de ayrı ayrı çıkan tiyosemikarbazon N-H sinyallerinin kompleks spektrumunda kaybolması koordinasyona tiyosemikarbazon azot hidrojenlerinin katıldığını önermekte olup sıvı fazda Tiyol-Tiyon tautomerisi içerisinde tiyol tautomerinin baskın olduğunu desteklemektedir [52,101,130-132,146]. Yine, tiyosemikarbazon N-H proton sinyallerinin kompleks spektrumunda yok olmasından ligandın çift taraflı olarak koordinasyona girmesi gerektiğini akla getirmektedir. Ligandda 1234 cm^{-1} 'de çıkan C=S-NH grubuna ait sinyalin komplekste kaybolması, bu grubun koordinasyona katıldığını göstermektedir. Yine, ligandda 8,02-8,67 ppm arasındaki tiyosemikarbazon NH_2 protonlarına ait sinyallerin kompleks spektrumunda 8,27 ppm ve 7,98 ppm'de sinyal vermesi, bu protonların koordinasyona katılmadığını göstermektedir. Nitekim kompleksin IR spektrumuna bakıldığında ligandda 3312 cm^{-1} 'deki NH_2 Protonlarına ait sinyalin komplekste yok olması, kompleks yapısındaki OH sinyalinin NH_2 sinyali ile örtüşmesinden kaynaklandığı düşüncesini desteklemektedir. Kompleksin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 7,95 ppm ve 2,91 ppm de gözlemlenen pikler ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda 35,97 ppm ve 162,12 ppm'de gözlemlenen pikler ve IR'de 1780 cm^{-1} 'de çıkan sinyal koordinasyon küresinin dışında kalan DMF' nin varlığını desteklemektedir [145]. Kompleksin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda 56 ve 18 ppm'de çıkan sinyaller ve IR spektrumunda 3416 cm^{-1} 'de çıkan sinyal, yapıda $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ varlığını desteklemektedir [169,170]. Kompleksin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 4,12 ppm'de çıkan sinyal yapıdaki H_2O varlığını desteklemektedir Çözünürlük problemi nedeniyle kompleksin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu tam çekilememiştir. Kompleksin kütle analiz (LC-MS) spektrumu incelendiğinde; ($M_A = 761,5$); $[\text{M}-5\text{H}]^+ = 756$; $[\text{L}^4\text{Cd}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}.\text{H}_2\text{O})-2\text{NH}_3-4\text{H}^+]^+ = 687$ ve $[\text{L}^4\text{Cd}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}.\text{H}_2\text{O})-2\text{NH}_3-6\text{H}^+]^+ = 685$ ve $[\text{L}^4\text{Cd}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}.\text{H}_2\text{O})-3\text{NH}_3-3\text{H}^+]^+ = 671$ sinyalleri gözlemlenmiş olup, bu gözlemlenen sinyaller öngörülen yapıyı desteklemektedir. Kompleksin magnetik süsseptibilite ölçümleri sonucunda (B.M); diamanyetik bulunmuş ve Cd(II) atomunun d^{10} konfigürasyonunda olması nedeniyle d orbitallerine ait geçişler UV-

Vis spektrumlarında gözlemlenmemiştir. Kompleksin UV-Vis spektrumlarında liganda ait; 321 nm aralığında $\pi-\pi^*$ geçişleri gözlenmiştir [140–141]. Kompleksinin TGA eğrisi incelendiğinde; kompleksin bozunmasının üç basamakta olduğu görülür. Kompleksin ilk bozunması 57-180 °C sıcaklık aralığında % 6,1 (4,8) ağırlık kaybıyla 0,5 mol koordinasyon küresinin dışındaki DMF'nin ayrılmasına karşılık geldiği tahmin edilmektedir. Kompleksin ikinci basamaktaki bozunması 180-400 °C sıcaklık aralığında % 18,1 (18,8) ağırlık kaybıyla 1 mol $C_2H_5O^-$ ve 1 mol H_2O ve 1 mol Br^- grupları yapıdan uzaklaştığı öngörülmektedir. Kompleksin üçüncü basamaktaki bozunması 400-540 °C sıcaklık aralığında % 40,1 (43,2) ağırlık kaybıyla C_6H_4 NHN $C_6H_6(NNH)_2(C=S)_2$ grupları yapıdan ayrıldığı tahmin edilmektedir. Kompleksin son kalan kısmı %35,7 (33,6) ile 2 mol CdO bileşiğine aittir [125,126,127,129].

5.19. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bishidrazinkarbotiyoamit(L^4) ligandının $Hg(II)$ Kompleksi için tartışma

$[(L^4)HgCl_2]$ kompleksi termal analiz, element analiz sonuçlarıyla birlikte değerlendirildiğinde, bir ligand molekülüne bir metal atomunun koordine olduğu önerilmektedir. Bir Hg atomunun liganda koordine olduğu bu komplekste, koordinasyon bis(tiyosemikarbazon) ligandının tek tarafından gerçekleşmiştir ve IR, 1H -NMR, spektrum sonuçları da bu durumu desteklemektedir. IR spektrumu incelendiğinde, hidrazon grubunun N-H sinyalinin 3053 cm^{-1} 'den 3151 cm^{-1} 'e kayması ve hidrazon N-N gerilme titreşiminin ligandaki yerlerinin değişmemesi koordinasyonda hidrazon N-H sinyalinin yer almadığını önermekte olup, hidrazon grubu N-H sinyalinin varlığından dolayı kompleksin Hidrazon-Azo tautomerisi içerisinde Hidrazon tautomerinin baskın olduğunu göstermektedir [137]. Bu durumu 1H -NMR spektrumunda hidrazon grubu N-H spektrumunun $10,95\text{ ppm}$ 'de çıkan spektrumun komplekste $11,5\text{ ppm}$ 'de çıkması bu grupta N-H protonunun olması gerektiğini önermektedir. Bu sonuçtan yola çıkılarak sıvı fazda da kompleksin Hidrazon formunun devam ettiği desteklenmektedir. Yine, liganda tiyosemikarbazon grubu N-H sinyalinin 3181 cm^{-1} 'deki sinyalinin komplekste 3267 cm^{-1} 'e kayması ve tiyosemikarbazon N-N gerilme titreşiminin 1070 cm^{-1} 'deki sinyalin komplekste yerinin değişmemesi, tiyosemikarbazon N-H hidrojen atomlarının koordinasyondaki varlığını göstermekte olup kompleksin Tiyol-Tiyon tautomerisi içerisinde tiyon formunun baskın olduğunu göstermektedir [96]. Bu durumu, 1H -NMR

spektrumu desteklemekte olup ligandda 14,82 ve 13,05 ppm'de sinyal veren tiyosemikarbazon grubunun N-H protonlarının komplekste 14,25 ve 13,05 ppm'de sinyal vermesi, bu grubun koordinasyona tek taraftan katıldığını akla getirmektedir [96]. Çünkü, N-H sinyallerinin bir tanesinin değişip, diğer sinyalin yerinin değişmemesi koordinasyonun tek taraftaki N-H ile olması gerektiğini ifade etmekte olup, sıvı fazda kompleksin Tiyol-tiyon tautomerisi içerisinde tiyon formunun baskın olduğunu desteklemektedir. Yine, tiyosemikarbazon grubu C=N titreşiminin 1578 cm⁻¹'den 1621 cm⁻¹'e kayması, Azometin Azot atomlarının koordinasyona katıldığını göstermekte olup önerilen yapıyı desteklemektedir [97,116]. Yine, 1508, 1225, 822 cm⁻¹ de gözlenen N-H, C=S-NH, C=S bantları ve 634 cm⁻¹ de C-S bandının gözlenmesi, metal atomunun bis(tiyosemikarbazon) ligandına tek taraftan bağlandığını önermektedir [94]. Komplekste 3151 cm⁻¹'de gözlenen ν (N-H) titreşiminin, koordinasyona katılmayan tiyosemikarbazon gruplarına ait olduğu düşünülmektedir [93]. Bu düşünceden hareketle koordinasyonun, ligandın tek tarafından olması gerektiği sonucuna götürmektedir. Yine, tiyosemikarbazon grubunun NH₂ grubuna ait IR sinyalinin 3312 cm⁻¹'den 3378 cm⁻¹'e kayması yapıdaki varlığını göstermekte olup koordinasyona girmediğini desteklemektedir. Bu durumu aynı zamanda NH₂ grubunun ¹H-NMR spektrumunun ligandda 8,02-8,45 ppm'de çıkan sinyallerin kompleks spektrumunda 8,2-9,29 ppm'e kayması NH₂ grubunun koordinasyona girmediğini desteklemektedir. Kompleksin çözünürlük probleminden dolayı ¹³C-NMR çekilememiştir. [(L⁴)HgCl₂] kompleksinin magnetik süsseptibilitesi incelendiğinde; sonuç diamanyetik olarak ölçülmüştür. Kompleksin kütle analiz (LC-MS) spektrumu incelendiğinde, (M_A =712), [M]⁺= 712, [M+1H]⁺=713, [M-1H]⁺=711, [M-2H]⁺=710, [L⁴+4H]⁺=445,8 , [M-2NH₃-3H⁺]⁺=675 sinyalleri gözlemlenmiş olup, bu sinyaller önerilen yapının doğruluğunu desteklemektedir [167]. [(L⁴)HgCl₂] kompleksindeki Hg(II) atomunun d¹⁰ konfigürasyonunda olması nedeniyle d orbitallerine ait geçişler UV-vis spektrumlarında gözlemlenmemiştir. Liganda ait 296 nm aralığında π - π^* geçişleri; 360 nm aralığında n- π^* geçişleri ve 430 nm'de ise ligandan metale yük aktarım geçişleri gözlenmiştir [140–141]. [(L⁴)HgCl₂] kompleksinin termal eğrisi incelendiğinde, kompleksteki bozunmanın iki aşamalı olarak gerçekleştiği görülmektedir. Kompleksin 110 °C ye kadar termal olarak kararlı olması, yapının kristal suyu içermediğini gösterir [127]. Kompleksin İlk basamaktaki bozunması 110-410 °C sıcaklık aralığında % 31,6 (31,89) ağırlık kaybıyla 2 mol Cl⁻ iyonu, 1 mol Br⁻ iyonu ve C₆H₄ grubu organik kısım, kompleksin yapısından ayrıldığı öngörülmektedir. Kompleksin ikinci basamaktaki bozunması 410-550 °C sıcaklık

aralığında %39,4 (40,03) diğer kalan organik kısım yapıdan uzaklaştığı tahmin edilmektedir. Kompleksin termal olarak kararlı son ürünü % 29,2(30,4) 1 mol HgO yapısına karşılık gelmektedir [97,99,102].

5.20. (2-(2-(4-bromofenil)hidrazon)sikloheksan-1,3-diiliden) bishidrazinkarbotiyoamit(L⁴) ligandının Pb(II) kompleksi için tartışma

$[(L^4)Pb_2H_2OC_2H_5O].C_2H_5OH$ Kompleksinin element analiz ve TGA analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, bir ligand molekülüne iki metal atomunun koordine olduğunu önermektedir. İki Pb atomunun liganda koordine olduğu bu komplekste, koordinasyon bis(tiyosemikarbazon) ligandının çift tarafından gerçekleşmiştir ve IR, ¹H-NMR, spektrum sonuçları da bunu desteklemektedir. Kompleksin IR spektrumu incelendiğinde, hidrazon grubunun C=N imin karbonuna ait sinyalin 1616 cm⁻¹'den 1620 cm⁻¹'e pikin şiddetinin zayıflayıp adeta yok olmaya doğru gitmesi, komplekste hidrazon grubu imin azot atomunun koordinasyona katıldığını desteklemektedir [97,116]. Yine, ligandda 3312 cm⁻¹'de çıkan tiyosemikarbazon grubuna ait N-H titreşimlerinin komplekste kaybolması, ligandda 1070 cm⁻¹'deki tiyosemikarbazon grubu N-N titreşimlerinin komplekste kaybolması, tiyosemikarbazon N-H azot atomunun koordinasyona katıldığını ¹H-NMR spektrumuyla beraber doğrulamaktadır [52,146,148]. Kompleksin DMSO'daki çözeltisinin ¹H-NMR spektrumunda, ligandda 14,82 ve 13,05 ppm de ayrı ayrı çıkan tiyosemikarbazon grubuna ait N-H hidrojen sinyallerinin komplekste kaybolması, IR spektrum sonuçlarını desteklemekte olup katı ve sıvı fazlarda kompleksin Tiyol-Tiyon tautomerisi içerisinde tiyol formunun baskın geldiğini göstermektedir. Tiyosemikarbazon ¹H-NMR N-H sinyallerinin kompleks spektrumunda kaybolması, ligandın koordinasyona çift taraflı olarak katılması gerektiği sonucunu akla getirmektedir. Yine, hidrazon grubuna ait 3053 cm⁻¹'deki N-H gerilme titreşimlerinin komplekste kaybolması, ligandda 1000 cm⁻¹'deki hidrazon grubu N-N titreşimlerinin komplekste 1067 cm⁻¹'de sinyal vermesi, koordinasyona hidrazon azot atomlarının katıldığını akla getirmektedir [137]. Bu durum, hidrazon grubuna ait ¹H-NMR spektrumunun 10,95 ppm'deki N-H proton sinyalinin komplekste kaybolması, hidrazon grubunun N-H azot atomu üzerinden koordinasyona katıldığını gösterir. Bu sonuçtan hareketle kompleksin katı ve sıvı fazda Hidrazon-Azo tautomerisi içerisinde Hidrazon formun baskın olduğu anlaşılmaktadır. Birbirini destekleyen tüm bu sonuçlar, koordinasyona tiyosemikarbazon ve hidrazon azot

atomlarının katıldığıının delili olup yapıyı desteklemektedir **[101,130-131,132]**. Yine, ligandda 823 cm^{-1} 'de çıkan C=S sinyalinin komplekste kaybolması, kükürdün koordinasyona girdiğini, kompleksin C-S tiyol formunda gerçekleşmesi gerektiğini desteklemektedir **[101,134,138,139]**. Yine ligandda 8,02-8,67 ppm arasındaki tiyosemikarbazon-NH₂ protonlarına ait sinyallerin kompleks spektrumundaki yerlerinin değişmemesi, bu grubun koordinasyona katılmadığını göstermektedir. Kompleksteki suyun varlığını ¹H-NMR spektrumunda 4,12 ppm'deki sinyal desteklemektedir **[112]**. Kompleksin IR spektrumunda 3430 cm^{-1} 'de çıkan sinyalin alkol ve suyun üst üste çıkışan sinyalleri olduğu tahmin edilmektedir. Kompleksin çözünürlük probleminden dolayı ¹³C-NMR'si çekilememiştir. Kompleksin kütle analiz (LC-MS) spektrumu incelendiğinde, ($M_A = 961$) , $[M+1H]^+ = 962$ $[M-3H]^+ = 958$, $[L^4Pb_2-3NH_3]^+ = 801$ ve $[L^4Pb_2-3NH_3+3H]^+ = 804$ sinyalleri gözlemlenmiş olup, bu sinyaller önerilen yapıyı desteklemektedir **[169,170]**. Kompleksin magnetik süsseptibilite ölçümleri sonucunda(B.M); diamanyetik olduğu bulunmuş olup UV-Vis spektrum eğrisi incelendiğinde, merkez atom olan kurşun iyonu $Pb^{+2}=4f^{14}5d^{10}6s^26p^0$ konfigürasyonunda olduğu için elektronik absorpsiyon spektrumunda d-d geçişleri gözlemlenmemiştir. Kompleksin DMSO'daki çözeltisinin UV-Vis spektrumunda 326 nm'de gözlemlenen bant, azometin azot atomundan kurşun atomuna koordinasyonun olduğunu gösteren banttır **[158]**. Kompleksin spektrumunda 326 nm, 270 nm de ortaya çıkan bantlar (-C=N-) $\pi-\pi^*$ geçişinden dolayı çıkan bantlardır. Azot veya oksijen dönor atomlarını içeren ligandlar ile bağ yapan metallerin $d\pi-p\pi$ bağlarını Şekil lendirebildikleri bilinmektedir **[158]**. Kurşun atomları geniş bir d orbitaline sahip oldukları için, oksijen veya azot dönor atomuna sahip ligandlardan gelen elektron çiftlerini alabilme özelliğine sahiptirler. Bu olay, ligandan metale yük geçiş transferi olarak bilinir **[158]**. $[(L^4)Pb_2H_2OC_2H_5O].C_2H_5OH$ kompleks bileşiğinin TGA eğrisi incelendiğinde, kompleksin üç basamakta bozunduğu görülür. Kompleksin ilk bozunması 60-300 °C sıcaklık aralığında % 9,4 (11,3) Koordinasyon küresinin dışındaki 1 mol C₂H₅OH ve koordinasyon küresi içindeki C₂H₅OH ve H₂O yapısına karşılık geldiği öngörülmüştür. Kompleksin ikinci basamaktaki bozunması 300-420 °C sıcaklık aralığında % 7,8 (8,3) ağırlık kaybıyla 1 mol Br⁻ iyonunun yapıdan ayrıldığı tahmin edilmektedir. Kompleksin üçüncü basamaktaki bozunması 420-520 °C sıcaklık aralığında % 38,4 (37,3) kalan diğer organik kısmın kompleks yapıyı terk ettiği öngörülmektedir. Kompleksin bozunmadan kalan kararlı olan son kısmı % 44,4 (46,4) 2 mol PbO ya karşılık gelmektedir **[125-127,163]**.

6. KAYNAKLAR

- [1]. **Campbel M.J.M., Morrison E., Rogers V., Baker P.K., Povey D.C., Smith G.W.,** 1989, "The Synthesis and X-Ray Crystal Structure of the Monodentat(S) Thiosemicarbazide and Thiosemicarbazone Complex[Fe(CO)₂L(h5-C₂H₅)] [PF₆]" Polyhedron, **8, 19**, 2371-2378.
- [2]. **Kovala-Demertzi, D., Domopoulou, A., Demertzis, M., Raptopoulou C.P., Terzis, A.,** 1994, "Coordinating Properties of 2-Acetyl-pyridine Thiosemicarbazone. Palladium(II) Complexes with Neutral and Deprotonated Ligand. X-Ray Structure of Bromo(2-Acetylpyridine Thiosemicarbazonato) Palladium(II)", Polyhedron, **13, 12**, 1917-1925.
- [3]. **Rosenberg, B., VanCamp, L., Trosko, J. E., Mansour, V. H.** 1969. Platinum Compounds : A New Class of Potent Antitumor Agents, Nature, **222**, pp. 385-386.
- [4]. **Westd X., Libertaa. E., Padhyes, B, Chikater.C., Sonawanep, B., Kumbhara.S., Yerande R.G.,** 1993, "Thiosemicarbazone Complexes of Copper(II): Structural and Biological Studies", Coord. Chem. Rev., **123**, 49-71.
- [5]. **Arion V. B., Jakupec M.A., Galanski M., Unfried P., Keppler B.K.,** 2002 " Synthesis, structure, spectroscopic and in vitro antitumour studies of a novel gallium(III) complex with 2-acetylpyridine 4N-dimethylthiosemicarbazone " J. Inorg. Biochem. **91** , 298.
- [6]. **Scovill J.P., Klayman D.L., Franchino C.F.,** 1982 "2-Acetylpyridine thiosemicarbazones. 4. Complexes with transition metals as antimalarial and antileukemic agents" J. Med. Chem. **25**, 1261-1264.
- [7]. **Garcia C.C., Brousse B.N., Carlucci M.J., Moglioni A.G., Martins M.A., Moltrasio.Y., D'accorso N.B., Damonte E.B.,** 2003, "Inhibitory effect of thiosemicarbazone derivatives on Junin virus replication in vitro" Chem. Chemother.**14**, 99 -105.
- [8]. **Tarasconi P., Capacchi S., Pelosi G., Cornia M., Albertini R., A., P.P. Dall'aglio, P. Lunghi, S. Pinelli,** 2000 " Synthesis, Spectroscopic Characterization and Biological Properties of New Natural Aldehydes Thiosemicarbazones" Bioorg. Med. Chem. **8**, 157-162.
- [9]. **Hu W.X., Zhou W., Xia C.N., Wen X.,** 2006 " Synthesis and anticancer activity of thiosemicarbazones" Bioorg.Med. Chem. Lett. **16**, 2213.
- [10]. **Kang Y., Yang N., Kang S.O., Ko J., Lee C.H., Lee Y.H.,** 1997 "Synthesis and Characterization of Aluminum and Gallium Complexes of Heterocyclic Carboxaldehyde Thiosemicarbazones. Single-Crystal Structure of [(MeAl){NC₄H₃CHNNC(S)NiC₃H₇}(AlMe₂)]₂ and (GaMe₂)₂ [SC₄H₃CHNNC(S)NPh] " Organometallics. **16**, 5522.

- [11]. **Jouad E.M., Larcher G., Allian M., Riou A., Bouet G.M., Khan M.A., Thanh X.D.,** 2001, "Synthesis, structure and biological activity of nickel(II) complexes of 5-methyl 2-furfural thiosemicarbazone" *J. Inorg. Biochem.* **86**, 565.
- [12]. **Belwal , S., Seema Fahmi , N., Singh R.V.,** 1999 "Synthesis and structural aspects of aluminium(III) imine complexes" *Ind. J. Chem.* **38A**, 596.
- [13]. **Offiong , O.E., Martelli , S.,** 1994, "Antibacterial activity of metal complexes of benzil and benzoin thiosemicarbazones" *Farmaco*, **49**, 513.
- [14]. **Golcu , A.,Dolaz , M., Demirelli ,H., Diorak , M., Serin , S.,**2006, "Spectroscopic and analytic properties of new copper(II) complex of antiviral drug Valacyclovir" *Trans. Met. Chem.* **31**, 658.
- [15]. **Klayman D.L., Scovill J.P., Bruce J., Bartosevich J.F.,** 1984, " 2-Acetylpyridine thiosemicarbazones. 9. Derivatives of 2-acetylpyridine 1-oxide as potential antimalarial agents " *J. Med. Chem.* **27**, 84.
- [16]. **Walcourt A., Loyevsky M., Lovejoy D.B., Gordeuk V.R.,Richardson D.R., int.,** 2004, "Novel aroylhydrazone and thiosemicarbazone iron chelators with anti-malarial activity against chloroquine-resistant and sensitive parasites" *J.Biochem. Cell. Biol.* **36**, 401.
- [17]. **Bellito, C., Gattegno, D., Bossa, M., Giuliani, A.M.,** 1976, "Conformational Studies of Some Potentially Bidantate Thiosemicarbazones and Related Complexes of Zinc(II)", *J.Chem. Soc., Dalton Trans*, pp.758-762.
- [18]. **Demertzi, D.K., Gangadharath, U., Demertzis, M.A., Sanakis, Y.,** 2005 "Crystal Structure and Spectral Studies of a Novel Manganese(II) Complexes of 4-phenyl-2-acetyl Pyridine Thiosemicarbazone: Extended Network of [Mn(Ac4Ph)] via Hydrogen Bond Linkages and π - π Interaction", *Inorganic Chemistry Communication*, Vol.**8**, pp.619-622.
- [19]. **Cardia, M.C., Begola, M., Deloglu, A., Maccioni, E., Plumitallo, A.,** 2000, "Synthesis and Antimicrobial Activity of Novel Arylideneiso-thiosemicarbazones", *II Farmaco*, Vol.**55**, pp.93-98.
- [20]. **Kasuga, N.C., Sekino, K., Ishikawa, M., Honda, A.,** 2003, "Synthesis, Structural Characterization and Antimicrobial Activities of 12 Zinc (II) Complexes With Four Thiosemicarbazone and Semicarbazone Ligands", *Journal of Inorganic Biochemistry*, Vol.**96**, pp.298-310.
- [21]. **Neto, J.L., Lima,G.M., Beraldo, H.,** 2006, "Platinum and Palladium Complexes of Thiosemicarbazones Derived of 2-acetylthiophene: Synthesis and Spectral Studies", *Spectrochimica Acta, Part A*, pp.669-672.
- [22]. **Tian, Y., Yu, W.T., Zhao, C.Y., Jiang, M.H., Cai, Z.G., Fun, H.K.,** 2002, "Structural Characterization and Second-Order Optical Properties of Zinc Halide Thiosemicarbazone Complexes", *Polyhedron*, Vol.**21**, pp.1217-1222.

- [23]. **Challenger , F., Gren Wood , D.**, 1949, *Biochem.J.*, 44, 87.
- [24]. **Bourosh , P.N., Gerbeleu , N.V., Revenko , M.D., Simonov , Y.A., Belski , V.K., Byrtosu , N.I.**, 1987, Preparation and crystal structures of salicylaldehyde Smethyl-4- phenylisothiosemicarbazone (H₂L) and its copper complex[Cu(HL)H₂O]NO₃, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **31(10)**, 1446- 1450.
- [25]. **Joseph , M., Kurdakose , M., Kurup , M.R.P., Suresh , E., Kdshore , A., Bhat , S.G.**, 2006, Structural, antimicrobial and spectral studies of copper (II)complexes of 2-benzoylpyridine N(4)-phenyl thiosemicarbazone, *Polyhedron*, **25**, 61-70.
- [26]. **Lobana , T.S., Khanna , S., Butcher , R.J., Hunter , A.D., Zeller , M.**, 2006, Synthesis, crystal structures and multinuclear NMR spectroscopy of copper(I)complexes with benzophenone thiosemicarbazone, *Polyhedron*, **25** , 2755-2763. MITCHELL, P.C.H., 1986, Molybdenum in enzymatic and heterogeneous catalysis, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **28**, 107-123.
- [27]. **Peterson, J:C., Westfield, N.J.**, (1953). "Preparation of Thiosemicarbazide". United States Patent Office, 2,646,447.
- [28]. **Singh, S., Husain, K., Athar, F., Azam, A.** (2005). Synthesis and antiamoebic activity of 3,7-dimethyl-pyrazolo[3,4-e][1,2,4]triazin-4-yl thiosemicarbazide derivatives. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, **25**, 255–262.
- [29]. **Genel, A.Y.**, 1999, "Bazı S-Alkil ve S-Aril Isotiyosemikarbazonların d5-10 Metal İyonları ile Verdiği Komplekslerin Spektroskopik Yöntemle İncelenmesi", Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [30]. **Yıldız, M., Dulger, B., Koyuncu, S.Y., Yapici, B.M.**, 2004, "Synthesis and Antimicrobial Activity of Bis(imido) Schiff bases Derived From Thiosemicarbazide With Some 2-hydroxyaldehydes and Metal Complexes", *Journal of the Indian Chemical Society*, Vol.81(1).
- [31]. **Campbell , M.J.M.**, 1975, Transition metal complexes of thiosemicarbazide and thiosemicarbazones, *Coordination Chem. Reviews*, **15**, 279-319.
- [32]. **Ceritoğlu, M.**, Şubat 2000, "Bazı N, 2-diarilidenhidrazin karboksimidotioikasidalkil esterlerinin d5-10 iyonları ile verdiği kompleks bileşiklerin incelenmesi", *İ.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora tezi*, Danışman: Doç. Dr. Bahri ÜLKÜSEVEN.
- [33]. **Pal, I., Basuli, F., Bhattacharya, S.**, 2002, "Thiosemicarbazone Complexes of the Platinum Metals. A Story of Variable Coordination Modes", *Prc. Indian Acad.Sci.(Chem Sci.)*, Vol.114, pp.255-268.
- [34]. **Wilson, B.A., Ventkatraman, R., Whitakeri, C., Tillison, Q.**, 2005, "Synthesis and Structure-Actvity Correlation Studies of Metal Complexes of α-N-heterocyclic Carboxaldehyde Thiosemicarbazone in *Shewanella Oneindensis*", *Int. J. Environ.Res. Public Health*, Vol.2(1), pp.170-174.

- [35]. **Padhye, S., Kauffman, G.B.**, 1985, "Transition Metal Complexes of Semicarbazones and Thiosemicarbazones", *Coord. Chem. Reviews*, Vol.**63**, pp.127-160.
- [36]. **Karabatsos, G.J., Vane, F.M., Taller, R.A., His, N.**, 1964, "Structural Studies by Nuclear Magnetic Resonance Ring-Substituted Phenylhydrazones, Semicarbazones and Tiyosemicarbazones", *J. A. Chem.*, Vol.**86**, pp.3351-3357.
- [37]. **Bal, T., Ülküseven, B.**, 2004, "Hydroxy and Methoxy Substitued N1, N4-diarylidene-SMethythiosemicarbazone Iron(III) and Nickel(II) Complexes", *Transition Chemistry*, Vol.29, pp.880-884.
- [38]. **Dvorkin, A.A., Gifeysmann, T.S., Simanov, Y.A., Andronati, S.A., Pavlovskiy, V.I., Yavorskiy, A.S.**, 1987, "Prostranstvennoe stroenie 4-Feniltiosemikarbazanov 5-Zameštennlyh-2-aminobenzofenov", *Geol.Xim&Biol.Nauka.*, Vol.11, pp.35-38.
- [39]. **Du, X., Guo, C., Hansell, E., Doyle, P.S., Caffrey, C.R., Holler, TP., McKerrow, J.H., Cohen, F.E.** (2002). Synthesis and structure-activity relationship study of potent trypanocidal thio semicarbazone inhibitors of the trypanosomal cysteine protease cruzain. *Journal of Medicinal Chemistry*, **45**, 2695.
- [40]. **Ota, A., Temperinic, M.L.A., Are^as, E.P.G., Loosa, M.** (1998). Modeling of the interconversion between Z and E isomeric forms of pyridine-2-formylthiosemicarbazone. *Journal of Molecular Structure*, **451**, 269-275.
- [41]. **Balcı, M.**, (1986), *Karbonil Grubunun Reaktivitesi ve Kimyası*, Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Yayını, Erzurum.
- [42]. **Tarlok S. Lobana , Sonia Khanna , Ray J. Butcher , A. D. Hunter And M. Zeller**, 2007, "Methyl Substituent at C2 Carbon of Acetophenone Thiosemicarbazone Induces Unusual Heterobridging in the [(Ph₃P)Cu(i-I)2(i-SHaptsc) Cu(PPh₃)] Dimer", *Inorg. Chem.*, **46**, 5826-5828.
- [43]. **Casas, J. S.; Garcia –Tasende , M. S.; Sordo ,** 2000 "Main group metal complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones. A structural review", *Coordination Chemistry Reviews*, **209** , 197–261.
- [44]. **Lobana , T. S.; Rekha ; Sidhu , B. S.; Castineiras , A.; Bermejo , E.; Nishioka , T. J.** 2005, "Syntheses, NMR (¹H, ³¹P) spectroscopy and crystal structures of complexes of copper(I) halides with isatin-3-thiosemicarbazones", *Coord. Chem.* **58**, 803-809.
- [45]. **Carballo , R.; Castineiras , A.; Perez ,T. Z. Naturforsch . B.**, 2001 "Group 12 metal complexes of 2-formylpyrrole-(4PL1) and 2-acetylpyrrole-N(4)-phenylthiosemicarbazone (4PL2), as examples form different donor modes. Crystal and molecular structures of [Hg(4PL1-H)Br]₂ and [Zn(4PL2)₂ Br₂].2 EtOH", *Chem. Sci.* **56**, 881-888.

- [46]. **Dimmock, J.R., Smith, D.C., Brenner, J.M., Jonnalagadda, S.S., Sardesai, M.S., Wood, J.D. ve diğerleri.** (1986) Antiepileptic and antileukemic thiosemicarbazones and semicarbazones of 4-aryl-3-buten-2-ones. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **21** (3), 187-192.
- [47]. **Coghi, L., Lanfredi, A.M.M., Tiripicchio, A.,** 1976, Crystal and Molecular Structure of Thiosemicarbazide Hydrochloride, *J.Chem.Soc., Perkin Trans.*, **2**, 1808- 1810.
- [48]. **Ogushi, K., Yamamoto, H., Kusano, T., Tokimitsu, I.,** 1974, Toxic Action Of Methylene Bis (1-Thiosemicarbazide) and Its Acceptibility In Rats, *Bocha-Kagaku*, **39**(2), 70-4 (CA.85, 165545n, 1975)
- [49]. **Ainscough, E.W, Brodie A.M., Denny W.A., Finlay G.J. And Ranford J.D.,** 1998, *J. Inorg Biochem.*, **70** (3-4), 175.
- [50]. **El-Reash G.M.A., Ibrahim K.M., Bekheit M.M.,** 1991, Transition metal complexes of 1-(3-hydroxy-2-naohthoyl)-4-phenyl-3-thiosemicarbazide, *Bull. Soc.Chim. Fr.*, **128**, 149-154.
- [51]. **Klauss R.K.,** 1991, A Multinuclear NMR study of platinum(II) complexes of N-phenyl and N-(3-allyl) substituted 2-(2-Pyridinemethylene)hydrazine carbothioamides, *J.Coord. Chem.*, **22**, 289-298.
- [52]. **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.
- [53]. **Konstantinovic S.S., Radovanovic B.C., Todorovic Z.B., Ilic S.B., Konstantinovic S.B.,** 2007, Spectroscopic and thermodynamic studies of complexation of some divalent metal ions with isatin- β -thiosemicarbazone, *Chem. Pap.*, **61**, 6, 485-489.
- [54]. **Chandra, S.; Kumar, A.,** (2007), Spectroscopic evaluation of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes derived from thiosemicarbazone and semicarbazone, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **68**, 1410-1415.
- [55]. **Chandra, S.; Gupta, L.K.,** (2005), EPR, mass, IR, electronic, and magnetic studies on copper(II) complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones Chandral, *Spectrochimica Acta Part, A*, **61**, 269–275.
- [56]. **Chandra, S.; Gupta, L.K.,** (2005), Spectroscopic evaluation of manganese(II) complexes derived from semicarbazones and thiosemicarbazones, *Spectrochimica Acta Part A*, **61**, 2549-2554.

- [57]. **Tang, H.A.; Wang L.F. and Yang R.D.,**(2003),Synthesis, characterization and antibacterial activities of manganese(II), cobalt(II), nickel(II), copper(II) and zinc(II) complexes with soluble Vitamin K3 thiosemicarbazone, *Transition Metal Chemistry*, **28**, 395–398.
- [58]. **Srivani, I.; Kumar, A.P.; Reddy P.R.; Reddy, K.P.P.R.M. and Reddy, V.K.,**(2007), Synthesis Of 2-Hydroxy-3-Methoxy Benzaldehydethiosemicarbazone (Hmbatsc) and Its Application for Direct and Second Derivative Spectrophotometric Determination of Palladium(II), *Annali di Chimica Italiana*, **97**, 1237.
- [59]. **Opletalova, V.; Kalinowski, D.S. et al.**(2008),Identification and Characterization of Thiosemicarbazones with Antifungal and Antitumor Effects: Cellular Iron Chelation Mediating Cytotoxic Activity, *Chem. Res. Toxicol*, **21**, 1878–1889.
- [60]. **Vieites, M.; Buccino, P.; Otero, L.; Gonza'lez, M.; Piro O.E.; Delgado R.S.,**(2005), Sant' Anna, C.M.R.; Barreiro E.J.; Cerecetto, H.; Gambino, D.: —Chemo-selective hydrolysis of the iminic moiety in salicylaldehyde semicarbazone promoted by ruthenium, *Inorganica Chimica Acta*, **358** ,3065–3074.
- [61]. **Torres, E.L.; Abram, U.,**(2008),Rhenium Complexes with Triazine Derivatives Formed from Semicarbazones and Thiosemicarbazones, *Inorganic Chemistry*, **47**, 2890-2896.
- [62]. **Kılıç, H.,** (2007), Electronic absorption study on acid–base equilibria for some keto and thioketo pyrimidine derivatives. Experimental and theoretical evidence of enolization and solute–solvent interactions, *Spectrochimica Acta Part A*, **67**, 1210–1219.
- [63]. **Kılıç, H.,** (2008) ,Ultraviolet–visible study of tautomeric behavior of some carbonyl and thiocarbonyl pyrimidine derivatives: Experimental evidence of enolization and thioketonization, *Spectrochimica Acta Part A*, **71**, 175–185.
- [64]. **Basuli, F.; Peng, S.M.; Bhattacharya, S.,** (1997),Steric Control of theCoordination Mode of the Salicylaldehyde Thiosemicarbazone Ligand: Syntheses, Structures, and Redox Properties of Ruthenium and Osmium Complexes, *Inorganic Chemistry*, **36**,5645-5647.
- [65]. **Agarwala, B.V.; Reddy, P.S.N.,**(1988),Stereochemical changes in anisaldehyde thiosemicarbazone complexes, *Transition Met. Chem.*, **13**, 87-189.
- [66]. **Hong ,W-S., Wu, C-Y., Lee, C-S., Hwang, W-S. And Chiang, M.Y.,** (2004),” Novel Iron Carbonyl Complexes From Thiophene-2-Carboxaldehyde Thiosemicarbazone”, *Journal of Organometallic Chemistry*, **689**,277-285.

- [67]. **Sreekanth,A., Fun, H-K., Kurup, M. R. P.,** (2005), “Structural and Spectral Studies of an Iron (III) Complex [Fe(Pranthas)₂] [FeCl₄] Derived from 2-Acetylpyridine-*N*(4), *N*(4)-(Butane-1,4-diyl) Thiosemicarbazone (HPranthas)”, *Journal of Molecular Structure*, **737**,61-67.
- [68]. **Chattopadhyay , S.K., Hossain , M., Ghosh , S.,** 1990, Ligational behaviour of two biologically active N-S donors towards cobalt(III), iron(II) and rhodium(III), *Transition Met. Chem.*, **15**, 473-477.
- [69]. **Maiti , A., Guha , A.K., Ghosh , S.,** 1988, *J. Inorg. Biochem.*, **33**, 57.
- [70]. **Gatterman-Wieland ,**1975,Semikarbazid,Organik Kimya Laboratuvarı,Çevirenler: Dikmen, C., Ergener, L., *Çağlayan Kitabevi*, 106-107.
- [71]. **Glatta J.P., Pitha , J.J.,**1933,Thiosemicarbazide, *Inorg.Synth., McGraw-Hill Book Company*, **4**,39-40.
- [72]. **Heinisch , L., Tonew ,M.,**1976,Antivirale isatin-3-thiocarbonylhydrazone und isothiosemicarbazone sowie verwandte verbindungen , *Pharmazie*, **31(12)**,840-845.
- [73]. **Denny W.A.,**2001,“Product Strategies in Cancer Therapy”, *Eur.J.Med. Chem.*, **36**,577-595.
- [74]. **Gospodinov, N., Stanev, S., Dorev, K.,**1962,“Preparation of Thiosemicarbazides”, *Farmatsia, Sofia*, **12(6)**, 39-42.
- [75]. **Yamazaki , C.,**1975,“The structure of isothiosemicarbazones”, *Can. J. Chem.*,**53(4)**, 610-615.
- [76]. **Ferrari , M.B., Fava ,G.G.,Tarasconi , P., Pelizzi ,C.,**1989,“Thiosemicarbazones as co-ordinating agents. Part3. Characterization and X-ray structure of methyl pruvate thiosemicarbazone hemihydrate, chloro(ethylpyruvate thiosemicarbazonato) copper(II) (Greenform), and chloropyruvicacid thiosemicarbazonato) Cu(II) hydrate”, *J.Chem. Soc. Dalton*, **2**, 361-366.
- [77]. **Z. Afrasiabi, E. Sinn, J. Chen, Y. Ma, A.L. Rheingold, L.N. Zakharov, N. Rath, S.Padhye,** 2004,*Inorg. Chim. Acta*, **357**, 271-278.
- [78]. **R.M. El-Shazly, G.A.A. Al-Hazmi, S.E. Ghazy, M.S. El-Shahawi, A.A. El-Asmy,** 2005, “Spectroscopic, thermal and electrochemical studies on some nickel(II)thiosemicarbazone complexes”, *Spectrochimica Acta Part A*, **61**, 243–252.
- [79]. **Li, Z., Yang, J. ve Wang, X.** (2006). Efficient synthesis of 1-(5'-Acylamino-1',3',4'-thiadiazol-2'-yl)-4-acyl-thiosemicarbazides. *Synthetic Communications®*, **36**, 2355-2362.

- [80]. **Aitmambetov, A. ve Kubzheterova, A.** (2002). The synthesis of chalcone and flavanone semicarbazones from 1,3- and 1,4-benzodioxane and 1,5-benzodioxepane analogues of chalcones. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, **28**, (2), 162-164.
- [81]. **Gopalakrishnan, M., Sureshkumar, P., Thanusu, J. ve Kanagarajan, V.** (2008). Unusual formation of N-hydroxy-3,3-dimethyl-2,6-diarylpiperidin-4-one and its thiosemicarbazide derivative – Synthesis and antimicrobial activity. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, **42**, (5), 271-276.
- [82]. **Er, M.** 2006. (Tiyo)semikarbazonların Sentezi ve Reaksiyonlarının İncelenmesi. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon
- [83]. **Sampath, N., Mathews, R. ve Ponnuswamy, M. N.** (2010). Crystal structure and conformation study of 3-methyl-2,6-bis(4chlorophenyl) piperidin-4-one thiosemicarbazone derivative. *Journal of Chemical Crystallography*, **40**, 1099-1104.
- [84]. **Dikuser, E. A., Potkin, V. I., Kozlov, N. G. ve Ogorodnikova, M. M.** (2006). Thiosemicarbazones derived from vanillin and vanillal esters. *Russian Journal of General Chemistry*, **76**, **9**, 1423-1424.
- [85]. **Sabriye Çobanoğlu**, Substitue Tiyosemikarbazonlar Ve Tiyadiazollerin Sentezi, **Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul**, 2005, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- [86]. **El-Metwally, N. M., Gabr, I. M., El-Asmy, A. A.,** 2006. Spectral, magnetic, electrical and thermal studies on malonyl bis(thiosemicarbazide) complexes, *Transition Metal Chem.*, **31**, 71-78.
- [87]. **Shashidhar, K., Shivakumar, S. K., Halli, M.B.,** 2006., Synthesis, characterization and antimicrobial studies on metal complexes with a naphthofuran thiosemicarbazide derivatives, *J. of Coordination Chemistry*, **16(10)**, 1847-1856.
- [88]. **Abdul-Gahni, A. J., Al-Jeboori, M. J., Al-Karawis A. J. M.,** 2009. Synthesis and spectral studies of new N₂S₂ and N₂O₂ Mannish base ligands and their metal complexes, *Journal of Coordination Chemistry*, **62(16)**, 2736-2744.
- [89]. **Chandra, S., Parmar, S., Kumar, Y.,** 2009. Synthesis, spectroscopic and antimicrobial studies of the bivalent zinc and mercury complexes of thiosemicarbazide, *Russian J. of Coordination Chemistry*, **35(5)**, 330-334.
- [90]. **El-Asmy, A.A., Al-Gammal, O.A., Saad, D.A., 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.

- [91]. **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.
- [92]. **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 metal –organic chemistry, **33:2**,327-342.
- [93]. **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.
- [94]. **Vatsa,G.Pandey,O.P. and Sengupta,S.K.,**2005. Synthesis,Spectroscopic and Toxicitiy studies of titanocene chelates of isatin-3- thiosemicarbazones, bioinorganic chemistry and Applications, **3**,151-160.
- [95]. **Bermejo, M.R., Pedrido, R., Fernandez, M.I., Gonzalez-Noya, A.M., Maneiro, M., Rodriguez, M.J., Romero, M.J. , and Vazquez, M.,** 2004.The first neutral Sn(II) complex derived form a pentadentate thiosemicarbazone ligand,inorganic chemistry communications, **7**, 4-8
- [96]. **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 activites of 3TTSCH and its complexes ,journal of inorganic biochemistry, **104**, 397-404
- [97]. **Dönmez, M.,** 2013. Yeni tiyosemikarbazon ligandları ve metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu, Doktora tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [98]. **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.
- [99]. **Bermejo, E., Castineiras, A., Perez ,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.Anorganic Allg.chem., **627** ,2377-2385.
- [100]. **Labisbal, E., Sousa, A., Castineiras, A., Garcia-Vazquez, J.A.,Romero, J., and West, D.X.,** 2000. Spectral and structural studies of metal complexes of isatin 3-hexamethyleneiminythiosemicarbazone prepared electrochemically , polyhedron, **19**, 1255-1262.

- [101]. **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.
- [102]. **Karagöz, Z.**, 2012. Yeni tiyosemikarbazit türevi ligandların komplekslerinin sentezi ve antitümör özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [103]. **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 pyrazol 3-hexamethyleneiminyl thiosemicarbazone (HMPz3Hex), *polyhedron*, **23**, 5-14.
- [104]. **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.
- [105]. **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.
- [106]. **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.
- [107]. **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.
- [108]. **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**, 1784-1785.
- [109]. **Barım, E.**, 2011. Halkalı Schiff bazı ligandları ve metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek lisans Tezi, Fırat Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü ,Elazığ.
- [110]. **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.
- [111]. **Singh, S., Bharti, N., Naqvi, F., and Azam, A.**, 2001. Synthesis characterization and in vitro antitumor activity of 5-nitrothiophene-2-carboxaldehyde thiosemicarbazones and their Palladium(II), and Ruthenium(II) complexes, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **39**, 459-465.

- [112]. **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.
- [113]. **Taşdemir, D.**, Yüksek lisans Tezi, Sübstitüe Aminlerden Türeyen Heterosiklik Tiyosemikarbazon Türevlerinin ve Pt ve Pd Komplekslerinin Sentezi ve Biyolojik Aktivite Çalışmaları, Gaziantep, 2010.
- [114]. **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.
- [115]. **Arasiabi, Z., Sinn, E., Lin, W., Ma, Y., Campana, C., and Padhye, S.**, 2005. Nickel(II), Complexes ofmnapthaquinone thiosemicarbazone and semicarbazone : synthesis , structure ,spectroscopy ,and biological activity ,*Journal of inorganic Biochemistry* ,**99**,1526-1531.
- [116]. **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.
- [117]. **Teoh S.G., Ang S.H., Teo S.B., Fun H.K., Khew K.L., And Chi-Wiong**, 1997, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 465.
- [118]. **Ren P., Liu T., qin J., Chen C.**, 2003, A new approach to suppress nonlinearitytransparency trade-off through coordination chemistry: syntheses and spectroscopic study on second-order nonlinear optical properties of a series of square-pyramidal zinc(II) complexes, *Spectrochimica Acta Part A* ,**59**, 1095-1101.
- [119]. **Teoh S.G., Ang S.H, Fun H.K., Ong C.W.**, 1999, Synthesis crystal structure and biological activity of thiophene-2-carboxaldehyde thiosemicarbazone and its tin complexes, *Journal of Organometallic Chemistry*, 580, 17–21.
- [120]. **Ali M.A., Mirza A.H., Ejau W.B., Bernhardt P.V.**, 2006, Preparation and characterization of pentagonal-bipyramidal zinc(II) and cadmium(II) complexes of a neutral N3S2 thiosemicarbazone derived from 2N-methylthiosemicarbazide and the Xray crystal and molecular structures of the free ligand and its cadmium(II) complex, Cd(dap-2NMetsc)(NO3)2 ,*Polyhedron*, **25**, 3337–3342.
- [121]. **Karina S.O. Ferraz a, Nayane F. Silva a, Jeferson G. da Silva a, Luana F. de Miranda b, Carla F.D. Romeiro b,Elaine M. Souza-Fagundes b, Isolda C. Mendes c, Heloisa Beraldo a**, 2012, Investigation on the pharmacological profile of 2,6-diacetylpyridine bis(benzoylhydrazone) derivatives and their antimony(III) and bismuth(III) complexes,elsevier,**53**,103-105.

- [122]. **Eman M. Saad, Mohammad S. El-Shahwai, Hala Saleh and Ahmed A. El-Asmy**, 2006, Studies on bismuth(III) complexes of ligands containing nitrogen/sulfur and extractive procedure for determination of Bi(III) , Springer 2007,157-158.
- [123]. **Erdik, E.**, 2008, Organik kimyada Spektroskopik Yöntemler (5.baskı),Gazi Kitapevi.
- [124]. **Nishat, N., Manisha, R., and Dhyan, 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.
- [125]. **Sekerci, M.**, 2000, Spectrophometric studies, synthesis and magnetic properties Co(II), Ni(II), Cu(II) and UO₂(VI) complexes of 1,2-O-isopropylidene -4-aza-7-aminoheptane, *Russ J. Inorg. Chem.*, **45**, 1348-1352.
- [126]. **Sekerci, M., and Alkan C.**, 1999, The synthesis and Co(II), Ni(II), Cu (II) and UO₂(VI) complexes of 1,2-O-benzal-aza-7-aminoheptane, *Synt. Inorg. Met.-Org.Chem.*, **29**, 1685-1691.
- [127]. **Sönmez , M., and Şekerci , M.**, 2003.Synthesis ,characterization and thermal investigation of copper(II) ,nickel(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.
- [128]. **Latika Dawara and R.V. Singh** , 2011. Microwave-assisted synthesis, characterization, antimicrobial, and pesticidal activity of bismuth and antimony complexes with coumarin-based ligands, **64**, 931–941.
- [129]. **Yousef, T.A., Badria, F.A., Ghazy, S.E., El-Gammal, O.A., Abu El-Reash, G.M.**, 2011. *In vitro* and *in vivo* antitumor activity of some synthesized 4-(2-pyridyl)-3-thiosemicarbazides derivatives, *International J. of Medicine and Medical Sciences*, **3(7)**, 37-46.
- [130]. **Hassanien, M.M., Gabr, I.M., Abdel-Rhman, M.H., 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.
- [131]. **Singh, N. K., Srivastava, A.**, 2000. *In vitro* and *in vivo* antitumour studies of a new thiosemicarbazide derivative and its complexes with 3d-metal ions, *Transition Metal Chemistry*, **25**, 133-140.
- [132]. **Singh, N.K., Singh, S. B., Shrivastav, A., Singh, S. M.**, 2001. Spectral, magnetic and biological studies of 1,4-dibenzoyl-3-thiosemicarbazide complexes with some first row transition metal ions, *Proc. Indian. Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, **113(L4)**, 257-273.

- [133]. Uçan, S.Y., Uçan, M., 2005. Synthesis and characterization of new schiff bases and their Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II), Zinc(II), Cadmium(II) and Mercury(II) Complexes, *Synth. React. Inorg. Met.-Org.Chem.*, **35**, 417-421.
- [134]. 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.
- [135]. Angelusiu, M.V., Almajan, G.L., Rosu, T., Negoiu, M., 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.
- [136]. Çetin, A., 2004. 1,3,4-oksadiazol, 1,3,4-tiyadiazol ve 1,2,4-triazol halkası ihtiva eden bazı bileşiklerin sentezi ve karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [137]. El-Asmy, A.A., Al-Ansi, T.Y., Amin, R.R. and Mourin, M., 1990. Spectral, magnetic and electrical properties of 1-succinyl bis(4-phenylthiosemicarbazide)complex, *Transition Metal Chemistry*, **9**, 2029-2034.
- [138]. Aggrawal, R.C., Narang, K.K., 1973. N-Acetyl-N'-benzoyl Hydrazine Complexes of Cobalt(II), Nickel(II) and Coppe(II), *Inorg. Chim. Acta*, **7**, 651-652.
- [139]. Singh, N. K., Singh, S. B., 2002. Biological and solid state electrical conductance properties of the complexes of 1-salicyloyl-4 -benzoyl-3-thiosemicarbazide with manganese(II), Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II) and Zinc(II), *Synth. React. Inorg. Met.-Org.Chem.*, **32**(1), 25-47.
- [140]. Mohamed, G. G. and Sharaby, M. C., 2007. Metal complexes of Schiff base derived from sulphametrole and o-vanilin synthesis, spectral, thermal characterization and biological activity, *Spectrochimica Acta Part A*, **66**, 949-958.
- [141]. Turan, N., 2008. Tiyadiazol Türevi Schiff Bazı Ligandların Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [142]. Osman, A.H., Aly, A.A.M., El-Maali, N.A. and Al-Hazmi, G.A.A., 2002. Spectral, Thermal and photochemical studies on certain first, second and third generation cephalosporin antibiotics and their Cd(II) Complexes, *Synt. Inorg. Met- Org. Chem.*, **32**, 763-781.
- [143]. Kritsanida, M., Mouroutsou, A., Marakos, P., Pouli, N., Papakonstantinou-Garoufalas, S., Pannecouque, C., Witvrouw, M. and De Clercq, E., 2002. Synthesis and antiviral activity evaluation of some new 6-substituted 3-(1-adamantyl)-1,3,4-triazolo [3,4-b][1,3,4]thiadiazoles, *II Farmaco*, **57**, 253-257.

- [144]. Ali, M.A., Miraza, A.H., Hossain, A.M.S., Nazimuddin, M., 2001. Synthesis, characterization, antifungal properties and X-ray crystal structures of five- and six-coordinate Cu(II) complexes of the 6-methyl-2-formylpyridine ^{4}N -Dimethylthiosemicarbazone, *Polyhedron*, **20**, 1045-1052.
- [145]. Adıgüzel, R., 2008. Hetero atom içeren ligandların metal komplekslerinin sentezi ve kompleksleşmeye yüzey aktif madde misellerinin etkisinin incelenmesi, *Doktora Tezi*, G.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [146]. Jouad, E.M., Allin, 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.
- [147]. 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.
- [148]. 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.
- [149]. Nakamoto, K., 1974. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 5th. Edition., John Wiley and Sons, New York.
- [150]. Duman, S., 2008. Aminooksim ligandları ile komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [151]. Duman, S., 2002, 1,3-Dioksalan grubu içeren amino bileşiklerinin geçiş metal asetatları ile komplekslerinin hazırlanması, *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [152]. Ye, H-B., Williams, I.D. and Li, X-Y., 2002, Syntheses and characterization of aqua-bridged dimetallic complexes, $\text{M}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\mu\text{-OAc})_2(\text{Im})_4(\text{OAc})_2$ ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}$, Mn^{2+} and Ni^{2+}) Structural models for the active sites of dimetallic hydrolases, *Journal of Inorg. Biochem.* **92**, 128-136.
- [153]. Zurowska, B., Mrozinski J., Ciunik, Z., 2007. Structure and magnetic properties of a copper (II) compound with syn-anti carboxylato and linear Cu-Cl-Cu chloro, bridges, *Polyhedron*, **26**, 3085-3091.
- [154]. Torres, E., L., Cowley A. R., Dilworth, J.R., 2007. Reactivity of bithiosemicarbazones with Sn(II) and Sn(IV): The synthesis and structure of an eight-coordinate complex with two bis(thiosemicarbazone) ligands. *Elsevier*, **10**, 724-727.

- [155]. **Affan, M.A., Salam, M.A., Fasihuddin B. A., White, F., Hapipah, M. A.**; 2012. Organotin(IV) complexes of 2-hydroxyacetophenone-N(4)-cyclohexylthiosemicarbazone (H2dact): Synthesis, spectral characterization, crystal structure and biological studies, **387**, 219-225.
- [156]. **Salam, M. A., Affan, M. A., Arafat, Md. A., Saha, R., and Nasrin, R.**, 2013. Synthesis, Characterization, and Antibacterial Activities of Organotin(IV) Complexes with 2-Acetylpyridine-N(4)-Cyclohexylthiosemicarbazone (HAPCT), **Volume 24**, 43-50.
- [157]. **Salam, M.A., Affan, M.A., Ahmad, F. B., Arafat, MD. A., Tahir, M.I.M. And Shamsuddin, M. B.**, 2012. Synthesis, characterization, antibacterial, and cytotoxic activities of organotin(IV) complexes derived from N(4)-cyclohexylthiosemicarbazone: X-ray crystal structure of $[Ph_2SnCl(L)]$, **65**, 3174–3187.
- [158]. **Singh, H.L., Singh, J.B., Sachedva, H.**, 2013. Synthesis, Spectroscopic and Antimicrobial Studies of Lead (II) Complexes of Schiff Bases Derived From Amino Acids and Isatins, **46**:286–296.
- [159]. **Singh, H.L., Sharma, M., Varshney, A.K.**, 1999. Synthesis and Characterization of Some Tin(II) Complexes with Semicarbazones and Thiosemicarbazones of Heterocyclic Ketones, **29**(5), 817-826.
- [160]. **Sivasekar, S., Ramalingam, K., Rizzoli, C., Alexander, N.**, 2014. Synthesis, structural, Continuous Shape Measure and bond valence sum characterization of bismuth(III) complexes of substituted dithiocarbamates and their solvothermal decomposition, **419**, 82–88.
- [161]. **İlhan, S.**, 2006. Çeşitli makrosiklik Schiff bazlarının ve template etki ile komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu, Doktora tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- [162]. **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.
- [163]. **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-bromo-phenylazo)-1H-pyrazole, International Journal of Natural and Engineering Sciences, **2**(3), 27-32.
- [164]. **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.

- [166]. **Josane A. Lessa, De' bora C. Reis, Jeferson G. Da Silva, Lu' cia T. Paradizzi, Nayane F. da Silva, Mariany de Fa'tima A. Carvalho, Sarah A. Siqueira, and Heloisa Beraldo.,** 2012. Coordination of Thiosemicarbazones and Bis(thiosemicarbazones) to Bismuth(III) as a Strategy for the Design of Metal-Based Antibacterial Agents. *Chemistry & biodiversity*, Vol. **9**,1955-1965.
- [167]. **Montazerozohori, M.,** 2013. Synthesis, spectroscopic, and thermal studies of some Hg(II) and Cd(II) coordination compounds of N,N-bis[(E)-3-(phenylprop)-2-enylidene] propanediamine. *J Therm Anal Calorim*, 111:121–128.
- [168]. **Singh, H.L.,** 2009. Synthesis, Spectral, and 3D Molecular Modeling of Tin(II) and Organotin(IV) Complexes of Biologically Active Schiff Bases Having Nitrogen and Sulfur Donor Ligands. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 184:1768–1778.
- [169]. **Ahmed A. El-Sherif, Mohamed M. Shoukry,** 2007. Coordination properties of tridentate (N,O,O) heterocyclic alcohol (PDC) with Cu(II) Mixed ligand complex formation reactions of Cu(II) with PDC and some bio-relevant ligands. *Spectrochimica Acta Part A* **66**, 691–700.
- [170]. **El-Sherif, A.A.,** 2011. Coordination properties of bidentate (N,O) and tridentate (N,O,O) heterocyclic alcohols with dimethyltin(IV). *Journal of Coordination Chemistry* Vol. **64**, No. 7, 1240–1253.
- [171]. **López-Torres, E., Calatayud, D.G., Pastor, C.J., Mendiola, M.A.,** 2008. Unexpected differences in the reactivity between MPh₂Cl₂ (M = 199 bor Sn) and benzil bis (thiosemicarbazone). X-ray crystal structure of benzil bis (thiosemicarbazone)lead(II). *Polyhedron*, **27**, 2507–2512.
- [172]. **Montazerozohori, M., Zahedi, S., Nasr-Esfahani, M., Naghiha, A.,** 2014. Some new cadmium complexes: Antibacterial/antifungal activity and thermal behavior. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **20**, 2463–2470.

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında konyanın Yunak ilçesinde doğdum. İlk orta ve lise öğrenimini Yunak ilçesinde tamamladım. 1996 yılında Fırat üniversitesi fen-edebiyat fakültesi kimya bölümünü kazanıp 2000 yılının Haziran ayında bu bölümden mezun oldum. 2001 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başlayıp 2004 yılında bu bölümden mezun oldum. Yine aynı enstitüde 2010 yılında doktora başladım. Evli ve 2 çocuk babasıyım.

Davut ATEŞ