T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

TİYAZOL İÇEREN BAZI YENİ TİYOSEMİKARBAZON BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ

AHSEN ZEYNEP MACİT

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
PROF. DR. DİLEK NARTOP

DÜZCE, 2022

T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

TİYAZOL İÇEREN BAZI YENİ TİYOSEMİKARBAZON BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ

Ahsen Zeynep MACİT tarafından hazırlanan tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından Düzce Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Dilek NARTOP

Düzce Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Dilek NARTOP
Düzce Üniversitesi _____

Prof. Dr. Aslıhan KARATEPE
Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi _____

Dr. Öğr. Üyesi Sema ALLI
Düzce Üniversitesi _____

Tez Savunma Tarihi: 23/06/2022

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

23 Haziran 2022

Ahsen Zeynep MACİT

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimimde ve tezimin hazırlanması sürecinde her türlü destek ve yardımda bulunan, beni yüreklendiren, öğrencisi olmaktan her zaman için gurur duyacağım çok değerli hocam Prof. Dr. Dilek NARTOP'a en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Tez çalışmama değerli katkılarından dolayı Dr. Elvan HASANOĞLU ÖZKAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışma boyunca yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, Düzce Üniversitesi BAP-2021.05.03.1215 numaralı Bilimsel Araştırma Projesiyle desteklenmiştir.

23 Haziran 2022 **Ahsen Zeynep MACİT**

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ŞEKİL LİSTESİ vii
ÇİZELGE LİSTESİ x
KISALTMALAR xi
SİMGELER xii
ÖZET xiii
ABSTRACT xiv
1. GİRİŞ 1
2. KURAMSAL TEMELLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 2
2.1. SCHIFF BAZLARI 2
2.1.1. Schiff Bazlarının Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri 3
2.1.2. Schiff Bazlarının Kullanım Alanları 3
2.2. HETEROSİKLİK BİLEŞİKLER 5
2.2.1. Tiyazoller 6
2.3. TİYOSEMİKARBAZON BİLEŞİKLERİ 7
2.3.1. Tiyosemikarbazitler 7
2.3.2. Tiyosemikarbazon Bileşikleri ve Özellikleri 8
2.3.3. Tiyosemikarbazon Bileşiklerinin Kullanım Alanları 9
3. MATERYAL VE METOD 11
3.1. KİMYASAL MADDELER 11
3.2. CİHAZLAR 11
3.2.1. Element Analizi (EA) 11
3.2.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) 11
3.2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (SEM-EDX) 11
3.2.4. Nükleer Manyetik Rezonans Spektrofotometresi (NMR) 11
3.2.5. Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektrometresi (HRMS) 11
4. DENEYSEL ÇALIŞMA 12
4.1. TİYOSEMİKARBAZON BİLEŞİKLERİN SENTEZİ 12
4.1.1. MeTSC-CH_3 Tiyosemikarbazon Bileşiğinin Sentezi 12
4.1.2. MeTSC-Cl Tiyosemikarbazon Bileşiğinin Sentezi 13
4.1.3. PhTSC-CH_3 Tiyosemikarbazon Bileşiğinin Sentezi 13
4.1.4. PhTSC-Cl Tiyosemikarbazon Bileşiğinin Sentezi 14
4.1.5. MTSC-Br Tiyosemikarbazon Bileşiğinin Sentezi 14
4.1.6. MTSC-Cl Tiyosemikarbazon Bileşiğinin Sentezi 15
4.1.7. MTSC-CH_3 Tiyosemikarbazon Bileşiğinin Sentezi 15
4.1.8. FTSC-Br Tiyosemikarbazon Bileşiğinin Sentezi 16
4.1.9. FTSC-Cl Tiyosemikarbazon Bileşiğinin Sentezi 16
4.1.10. FTSC-CH_3 Tiyosemikarbazon Bileşiğinin Sentezi 17

5. BULGULAR VE TARTIŞMA 18
5.1. TİYOSEMİKARBAZON BİLEŞİKLERİNİN KARAKTERİZASYONU ... 18
5.1.1. MeTSC-CH_3 Tiyosemikarbazon Bileşiği 18
5.1.2. MeTSC-Cl Tiyosemikarbazon Bileşiği 21
5.1.3. PhTSC-CH_3 Tiyosemikarbazon Bileşiği 24
5.1.4. PhTSC-Cl Tiyosemikarbazon Bileşiği 27
5.1.5. MTSC-Br Tiyosemikarbazon Bileşiği 30
5.1.6. MTSC-Cl Tiyosemikarbazon Bileşiği 33
5.1.7. MTSC-CH_3 Tiyosemikarbazon Bileşiği 36
5.1.8. FTSC-Br Tiyosemikarbazon Bileşiği 39
5.1.9. FTSC-Cl Tiyosemikarbazon Bileşiği 42
5.1.10. FTSC-CH_3 Tiyosemikarbazon Bileşiği 45
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 49
7. KAYNAKLAR 50
8. EKLER 56
8.1. EK 1: TİYOSEMİKARBAZON BİLEŞİKLERİNE AİT FTIR SPEKTRUMLARI 56
8.2. EK 2: TİYOSEMİKARBAZON BİLEŞİKLERİNE AİT ^{1}H-NMR SPEKTRUMLARI 66
8.3. EK 3: TİYOSEMİKARBAZON BİLEŞİKLERİNE AİT SEM-EDX ANALİZLERİ 71
8.4. EK 4: TİYOSEMİKARBAZON BİLEŞİKLERİNE AİT HRMS SPEKTRUMLARI 76
ÖZGEÇMİŞ 79

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Schiff bazı oluşum tepkimesi. 2
Şekil 2.2. pH'ın Schiff bazlarına etkisi. 2
Şekil 2.3. Bazı yaygın doğal heterosiklik bileşikler. 5
Şekil 2.4. Heterosiklik bileşiklerin bazı örnekleri. 6
Şekil 2.5. Tiyazol yapısı. 6
Şekil 2.6. Tiyosemikarbazit yapısı. 7
Şekil 2.7. Tiyosemikarbazit sentezi. 7
Şekil 2.8. Trans(N^1-S) tiyosemikarbazit (a) ve cis(N^1-S) tiyosemikarbazit (b). 7
Şekil 2.9. Tiyosemikarbazon yapısı. 8
Şekil 2.10. Tiyosemikarbazonların genel sentezi. 8
Şekil 2.11. Tiyosemikarbazonların oluşum mekanizması. 8
Şekil 2.12. Tiyosemikarbazonların tiyon ve tiyol formları. 9
Şekil 4.1. Sentezlenen tiyosemikarbazon bileşikleri (a) MeTSC-CH_3 (b) MeTSC-Cl (c) PhTSC-CH_3 (d) PhTSC-Cl (e) MTSC-Br (f) MTSC-Cl (g) MTSC-CH_3 (h) FTSC-Br (ı) FTSC-Cl (j) FTSC-CH_3. 12
Şekil 4.2. MeTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğinin reaksiyon şeması. 13
Şekil 4.3. MeTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğinin reaksiyon şeması. 13
Şekil 4.4. PhTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğinin reaksiyon şeması. 14
Şekil 4.5. PhTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğinin reaksiyon şeması. 14
Şekil 4.6. MTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğinin reaksiyon şeması. 15
Şekil 4.7. MTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğinin reaksiyon şeması. 15
Şekil 4.8. MTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğinin reaksiyon şeması. 16
Şekil 4.9. FTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğinin reaksiyon şeması. 16
Şekil 4.10. FTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğinin reaksiyon şeması. 17
Şekil 4.11. FTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğinin reaksiyon şeması. 17
Şekil 5.1. MeTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spektrumu. 19
Şekil 5.2. MeTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu. 20
Şekil 5.3. MeTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi. 21
Şekil 5.4. MeTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu. 21
Şekil 5.5. MeTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spektrumu. 22
Şekil 5.6. MeTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu. 23
Şekil 5.7. MeTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi. 23
Şekil 5.8. MeTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu. 24
Şekil 5.9. PhTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spektrumu. 25
Şekil 5.10. PhTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu. 26
Şekil 5.11. PhTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi. 26
Şekil 5.12. PhTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu. 27
Şekil 5.13. PhTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spektrumu. 28
Şekil 5.14. PhTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu. 29
Şekil 5.15. PhTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi. 29
Şekil 5.16. PhTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu. 30
Şekil 5.17. MTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spektrumu. 31
Şekil 5.18. MTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu. 32
Şekil 5.19. MTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi. 32
Şekil 5.20. MTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu. 33
Şekil 5.21. MTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spektrumu. 34

Şekil 5.22. MTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu. 35
Şekil 5.23. MTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi. 35
Şekil 5.24. MTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu. 36
Şekil 5.25. MTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spektrumu. 37
Şekil 5.26. MTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu. 38
Şekil 5.27. MTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi. 38
Şekil 5.28. MTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu. 39
Şekil 5.29. FTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spektrumu. 40
Şekil 5.30. FTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu. 41
Şekil 5.31. FTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi. 41
Şekil 5.32. FTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu. 42
Şekil 5.33. FTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spektrumu. 43
Şekil 5.34. FTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu. 44
Şekil 5.35. FTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi. 44
Şekil 5.36. FTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu. 45
Şekil 5.37. FTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spektrumu. 46
Şekil 5.38. FTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu. 47
Şekil 5.39. FTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi. 47
Şekil 5.40. FTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu. 48
Şekil 8.1. MeTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spekturumu. 56
Şekil 8.2. MeTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spekturumu. 57
Şekil 8.3. PhTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spekturumu. 58
Şekil 8.4. PhTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spekturumu. 59
Şekil 8.5. MTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spekturumu. 60
Şekil 8.6. MTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spekturumu. 61
Şekil 8.7. MTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spekturumu. 62
Şekil 8.8. FTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spekturumu. 63
Şekil 8.9. FTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spekturumu. 64
Şekil 8.10. FTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spekturumu. 65
Şekil 8.11. MeTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu. 66
Şekil 8.12. MeTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu. 66
Şekil 8.13. PhTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu. 67
Şekil 8.14. PhTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu. 67
Şekil 8.15. MTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu. 68
Şekil 8.16. MTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu. 68
Şekil 8.17. MTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu. 69
Şekil 8.18. FTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu. 69
Şekil 8.19. FTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu. 70
Şekil 8.20. FTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu. 70
Şekil 8.21. MeTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi. 71
Şekil 8.22. MeTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi. 71
Şekil 8.23. PhTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi. 72
Şekil 8.24. PhTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi. 72
Şekil 8.25. MTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi. 73
Şekil 8.26. MTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi. 73
Şekil 8.27. MTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi. 74
Şekil 8.28. FTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi. 74
Şekil 8.29. FTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi. 75
Şekil 8.30. FTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi. 75
Şekil 8.31. MeTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu. 76

Şekil 8.32. MeTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu. 76
Şekil 8.33. PhTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu. 76
Şekil 8.34. PhTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu. 76
Şekil 8.35. MTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu. 77
Şekil 8.36. MTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu. 77
Şekil 8.37. MTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu. 77
Şekil 8.38. FTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu. 77
Şekil 8.39. FTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu. 78
Şekil 8.40. FTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu. 78

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa No

Çizelge 5.1. Tiyosemikarbazon bileşiklerine ait bazı analitik bulguları ve fiziksel özellikler. 18
Çizelge 5.2. MeTSC-CH_3 bileşiğinin önemli FTIR titreşim frekansları (cm^{-1}). 19
Çizelge 5.3. MeTSC-CH_3 bileşiğinin ^{1}H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ, ppm). .. 20
Çizelge 5.4. MeTSC-Cl bileşiğinin önemli FTIR titreşim frekansları (cm^{-1}). 21
Çizelge 5.5. MeTSC-Cl bileşiğinin ^{1}H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ, ppm). 22
Çizelge 5.6. PhTSC-CH_3 bileşiğinin önemli FTIR titreşim frekansları (cm^{-1}). 24
Çizelge 5.7. PhTSC-CH_3 bileşiğinin ^{1}H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ, ppm). ... 25
Çizelge 5.8. PhTSC-Cl bileşiğinin önemli FTIR titreşim frekansları (cm^{-1}). 27
Çizelge 5.9. PhTSC-Cl bileşiğinin 1H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ, ppm). 28
Çizelge 5.10. MTSC-Br bileşiğinin önemli FTIR titreşim frekansları (cm^{-1})..... 30
Çizelge 5.11. MTSC-Br bileşiğinin ^{1}H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ, ppm). 31
Çizelge 5.12. MTSC-Cl bileşiğinin önemli FTIR titreşim frekansları (cm^{-1}). 33
Çizelge 5.13. MTSC-Cl bileşiğinin ^{1}H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ, ppm)..... 34
Çizelge 5.14. MTSC-CH_3 bileşiğinin önemli FTIR titreşim frekansları (cm^{-1}). 36
Çizelge 5.15. MTSC-CH_3 bileşiğinin ^{1}H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ, ppm)..... 37
Çizelge 5.16. FTSC-Br bileşiğinin önemli FTIR titreşim frekansları (cm^{-1}). 39
Çizelge 5.17. FTSC-Br bileşiğinin ^{1}H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ, ppm). 40
Çizelge 5.18. FTSC-Cl bileşiğinin önemli FTIR titreşim frekansları (cm^{-1}). 42
Çizelge 5.19. FTSC-Cl bileşiğinin ^{1}H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ, ppm). 43
Çizelge 5.20. FTSC-CH_3 bileşiğinin önemli FTIR titreşim frekansları (cm^{-1}). 45
Çizelge 5.21. FTSC-CH_3 bileşiğinin ^{1}H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ, ppm). 46

KISALTMALAR

EA	Element analizi
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
HRMS	Yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi
NMR	Nükleer manyetik rezonans spektrofotometresi
SEM-EDX	Taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
DMSO	Dimetilsülfoksit

SİMGELER

°C	Derece santigrat
g	Gram
mL	Mililitre
mmol	Milimol
m/z	Kütle-yük oranı
ν	Gerilme titreşimi

ÖZET

TİYAZOL İÇEREN BAZI YENİ TİYOSEMİKARBAZON BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ

Ahsen Zeynep MACİT
Düzce Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Prof. Dr. Dilek NARTOP
Haziran 2022, 78 sayfa

Tiyosemikarbazonlar, tiyosemikarbazit bileşikleri ile aldehit veya ketonların reaksiyonu ile oluşan ve biyolojik aktivite özellikleri sebebiyle ilgi gören bileşiklerdir. Çalışma kapsamında, 2-aminotiyazol-5-karboksaldehit, tiyosemikarbazit bileşikleri (4-metil-3-tiyosemikarbazit, 4-feniltiyosemikarbazit) ve benzaldehit türevlerinin (5-floro-2-hidroksibenzaldehit, 5-floro-2-hidroksi-3-metilbenzaldehit, 3-kloro-5-florosalisilaldehit, 5-brom-2-hidroksibenzaldehit, 5-klorsalisilaldehit, 2-hidroksi-5-metilbenzaldehit) kondenzasyon reaksiyonu sonucu 10 (on) adet yeni tiyasemikarbazon bileşiği (MeTSC-CH_3, MeTSC-Cl, PhTSC-CH_3, PhTSC-Cl, MTSC-Br, MTSC-Cl, MTSC-CH_3, FTSC-Br, FTSC-Cl, FTSC-CH_3) sentezlendi. Elde edilen tiyazol içeren tiyosemikarbazon bileşiklerinin yapıları spektroskopik yöntemler (element analizi, FTIR, ^{1}H-NMR, SEM-EDX, ve HRMS) ile karakterize edildi.

Anahtar sözcükler: Tiyosemikarbazit, Tiyazol, Tiyosemikarbazon.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF SOME NOVEL THIOSEMICARBAZONE COMPOUNDS CONTAINING THIAZOLE

Ahsen Zeynep MACİT
Düzce University
Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Chemistry
Master's Thesis
Supervisor: Prof. Dr. Dilek NARTOP
June 2022, 78 pages

Thiosemicarbazones are compounds formed by the reaction of thiosemicarbazide compounds with aldehydes or ketones and are of interest due to their biological activity properties. In the scope of the study, 10 (ten) new thiasemicarbazone compounds (MeTSC-CH_3, MeTSC-Cl, PhTSC-CH_3, PhTSC-Cl, MTSC-Br, MTSC-Cl, MTSC-CH_3, FTSC-Br, FTSC-Cl, FTSC-CH_3) were synthesized from the condensation reaction of 2-aminothiazole-5-carboxaldehyde, thiosemicarbazide compounds (4-methyl-3-thiosemicarbazide, 4-phenylthiosemicarbazide) and benzaldehyde derivatives (5-fluoro-2-hydroxybenzaldehyde, 5-fluoro-2-hydroxy-3-methylbenzaldehyde, 3-chloro-5-fluorosalicylaldehyde, 5-bromo-2-hydroxybenzaldehyde, 5-chlorosalicylaldehyde, 2-hydroxy-5-methylbenzaldehyde). The structures of the obtained thiazole-containing thiosemicarbazone compounds were characterized by spectroscopic methods (element analysis, FTIR, ^{1}H-NMR, SEM-EDX, and HRMS).

Keywords: Thiosemicarbazide, Thiazole, Thiosemicarbazone.

1. GİRİŞ

Karbonil bileşiklerinin primer amin türevleri ile kondensasyonu sonucu yapısında imin grubu (C=N) oluşturan maddeler Schiff bazları olarak bilinirler ve $R_1R_2CH=NR_3$ genel formülü ile gösterilirler. İlk kez 1859 senesinde Alman Kimyager Hugo Schiff tarafından sentezlenmiş ve ligand olarak 1930'larda Pfeiffer tarafından kullanılmışlardır [1], [2]. Schiff bazları, analitik, biyolojik ve inorganik kimya olmak üzere birçok alanda yaygın olarak kullanılan organik bileşiklerin önemli bir sınıfı olup geniş kullanım alanına sahiptirler [3].

Heterosiklik bileşikler, O, N, S gibi atomlar içeren halkalı yapıda bileşikler olup, kimyasal ve biyolojik yönden önemli yapılardır. Antibiyotikler, herbisitler, boyalar, ilaçlar, vitaminler, hormonlar gibi doğal bileşikler heterosiklik yapıdadırlar. DNA ve çeşitli ilaçların yapısında yer alırlar [4].

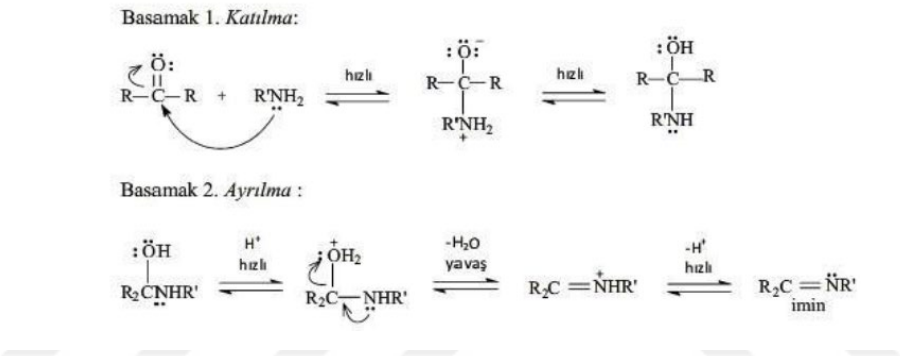
Tiyosemikarbazitler ile aldehit ya da ketonların kondenzasyonu ile elde edilen tiyosemikarbazon bileşikleri, ilk defa 1934 yılında Jensen tarafından sentezlenmiştir. 1946 yılında ise, Domangk tarafından elde edilen tiyosemikarbazon komplekslerinin antitüberküloz etkisinin belirlenmesi ile koordinasyon kimyasında ilgi gören araştırma konusu haline gelmişlerdir [5]. Özellikle farmasötik ve biyoaktif ajanlar olarak tıbbi kimyada artan önemleri sebebiyle tiyosemikarbazon bileşikleri ve metal kompleksleri üzerine çalışmalar yaygınlaşmıştır.

Bu sebeple, tez çalışmamızın temelini potansiyel antimikrobiyal ajanlar olarak tiyazol içeren yeni tiyosemikarbazon bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu oluşturmuştur.

2. KURAMSAL TEMELLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

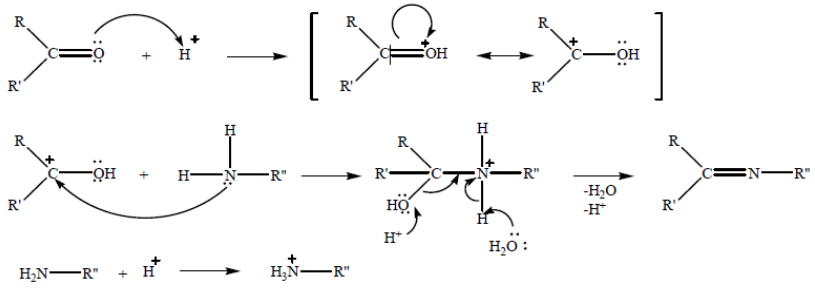
2.1. SCHIFF BAZLARI

Schiff bazları, karbonil bileşiklerinin aldehit veya ketonların asit ya da baz katalizörlüğündeki geri dönüşümlü tepkimesi sonucu elde edilirler [3]. Schiff bazlarının tepkime mekanizması, karbonil grubunun primer amin ile kondenzasyonu sonucu karbinolamin ara bileşiğinin oluştuğu birinci basamak ve dehidratasyon sonucu imin grubunun oluştuğu ikinci basamak şeklinde gerçekleşir [6].



Şekil 2.1. Schiff bazı oluşum tepkimesi [11].

Reaksiyon basamaklarının asitlik dereceleri reaksiyon hızını etkiler. pH'a bağımlı reaksiyonlarda önemli noktalardan biri H^+ aşırılığından kaçınmaktır. Aksi durumda nükleofile proton katılmasıyla etkin olmayan bir amonyum iyonu oluşabilir. Bu durumda azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti kaybolur ve karbonil karbonuna bağlanamama söz konusu olur [7].



Şekil 2.2. pH'ın Schiff bazlarına etkisi [7].

2.1.1. Schiff Bazlarının Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Schiff bazları, azot atomunda hidrojen içermedikleri için kararlı, çoğunlukla renkli, şeffaf ve belirli erime noktasına sahip bileşiklerdir [8]. Nükleofil olarak birincil aminlerin asit katalizörlüğünde aldehit ya da ketonlar ile katılma-ayrılma tepkimesinden elde edilen iminler daha dayanıklıdırlar. Amonyak kullanılması ile oluşan iminler ise dayanıklı değildirler ve bekletildiğinde polimerleşirler [9].

Schiff bazlarındaki C=N çift bağı etrafındaki dönmenin, C=C çift bağı etrafındaki dönmeye oranla daha kolay olması, stereoizomerlerin birbirine dönüşebilmesini sağlamaktadır. Elekronegativitesi fazla olan azot atomu, azometin bağında polarizasyona yol açmaktadır. Arasındaki enerji farkının az olmasından ötürü birkaç istisna dışında stereoizomerlerin izole edilmeleri olası değildir. Azot atomuna bağlı elektronegatif bir grup varlığı, azometin bağı etrafındaki dönme kolaylığını azaltacağı için oksimler ve hidrazonlar gibi yapılarda stereoizomerlerin izole edilmesini mümkün kılmaktadır [10].

Schiff bazlarını oluşturan amin ve karbonil bileşiklerine bağlı olarak en uygun pH ve asidite tercih edilmelidir. İdeal şartlardan uzaklaşma özellikle düşük pH aralığı, hidroliz ile Schiff bazlarının kendilerini oluşturan karbonil ve amin bileşenlerine ayrışması ile sonuçlanır [11]. Bu reaksiyon iki yönlü gerçekleşir. Azometin azot atomunun üzerinde ortaklanmamış elektron içeren elektronegatif atom bulunması ise hidrolizi önleyerek reaksiyonun yüksek verimle tamamlanması sağlar [12].

Schiff bazları ligant olarak davranarak metaller ile koordinasyon bileşikleri oluştururlar. Schiff bazı-metal kompleksleri ile ilgili yapılan spektrofotometrik çalışmalar beşli, altılı şelat halkası oluşturabilen bileşiklerin daha kararlı yapıda olduklarını ortaya koymuştur [13].

2.1.2. Schiff Bazlarının Kullanım Alanları

Schiff bazları ve metal kompleksleri, tıpta ve eczacılıkta, kozmetikte, biyolojik sistemlerde, tarım alanında, boyar maddelerin üretiminde, polimerlerin üretiminde, plastik sanayisinde, elektronik endüstrisinde, uçak sanayisinde, analitik kimyada, sıvı kristal teknolojisi gibi farklı alanlarda yaygın olarak kullanılan bileşiklerdir. Schiff bazları ve metal kompleksleri yapısal önemlerinden ötürü biyolojik olarak aktif bileşiklerdir. Antitümör, antifungal, antimikrobiyal, antiülser, antibakteriyel, antioksidant gibi biyoaktivite özellikleri gösterirler. Antikanser özelliklerinin

belirlenmeleriyle antikanser ajanlar olarak çeşitli kanserli hücreler üzerindeki etkilerine ilişkin araştırmalar artmıştır [14], [15]. Schiff bazlarının, bitkiler için büyüme hormonu ve bitki kökleri üzerinde önemli etkileri mevcuttur [8].

Çoğunlukla renksiz ve saydam olan Schiff bazlarının ışımayla etkileşince renk değiştirme (fotokromizm) özelliği kazanmaları, radyasyon şiddetini denetleme ve ölçme, görüntü sistemleri, optik bilgisayarlar gibi çeşitli alanlarda kullanılmalarını sağlamıştır [16].

Schiff bazları ve kompleksleri koordinasyon kimyası, supramoleküler kimya, biyoinorganik kimya, kataliz, malzeme bilimi, biyomedikal uygulamaları ile oldukça geniş bir yelpazeye sahiptirler [8], [10].

Son yıllarda gerçekleştirilen Schiff bazları ve metal kompleksleri üzerine kısa bir literatür taraması aşağıda verilmiştir:

Babahan ve çalışma arkadaşları, N-heterosiklik karben bağlı Schiff bazlı palladasiklleri Suzuki-Miyaura çapraz bağlanma reaksiyonu ile sentezleyerek karakterize etmiş ve katalitik aktivitelerini araştırmışlardır [17].

Orlova ve çalışma arkadaşları, heterosiklik Schiff bazı türevleri sentezlemiş, özelliklerini spektroskopik yöntemlerle incelemişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin çözücü polaritesine duyarlı olduklarını, florosolvatokromizm özelliği sergilediklerini ve ışıldayan boyalar olarak umut verici olduklarını göstermişlerdir [18].

Borase ve çalışma arkadaşları, bazı alifatik ve aromatik aldehitlerin hetero aromatik aminlerle kondenzasyonundan sentezledikleri Schiff bazlarının antifungal, antibakteriyel, antioksidan gibi geniş antimikrobiyal aktivite sergilediklerini belirlemişlerdir [19].

Kontham ve çalışma arkadaşları, furan, tiyofen, pirol ve piridin içeren stearik asit türevli Schiff bazlarını üç aşamalı bir reaksiyon yöntemi ile sentezlemişler ve piridin içeren Schiff bazlarının tiyofen içeren Schiff bazlarından daha yüksek antioksidan etkiye sahip olduklarını göstermişlerdir [20].

Hamed ve çalışma arkadaşları, heteroaril pirazol türevleri ile kitosanın reaksiyonundan elde ettikleri Schiff bazlarının sitotoksik ve antimikrobiyal özelliklerini incelemişler, sitotoksik aktivite göstermediklerini belirlemişlerdir [21].

Ünlüer ve çalışma arkadaşları, morfolinli yeni tiyofen Schiff bazları sentezlemiş ve

çeşitli spektroskopik teknikler ile yapılarını aydınlatmışlardır. Schiff bazlarının antioksidan, antibakteriyel, antileishmanial ve enzim aktivitelerini incelemişlerdir. Bileşiklerin antileishmanial aktivite göstermediklerini, önemsiz düzeyde enzim aktiviteye sahip olduklarını, son derece yüksek antioksidan aktivite gösterdiklerini tespit etmişlerdir [22].

Yılmaz ve çalışma arkadaşı, tiyazol tabanlı Schiff bazı ile nikel, bakır ve çinko komplekslerini hazırlayarak antifungal ve antimikrobiyal aktivitelerini incelemişler ve Ni(II), Zn(II) komplekslerinin *Staphylococcus aureus*'a karşı zayıf aktivite gösterdiklerini belirlemişlerdir [23].

Lv ve çalışma arkadaşları, sentezledikleri Schiff bazı Cu(I) kompleksinin fotofiziksel özelliklerini zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi ve yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanarak incelemişlerdir [24].

Cao ve çalışma arkadaşları, kitosan Schiff bazı nanokompozit hazırlamışlar ve FTIR XRD, SEM, DSC teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Sulu çözeltiden metil yeşili boyasının uzaklaştırılabileceğini göstermişlerdir [25].

2.2. HETEROSİKLİK BİLEŞİKLER

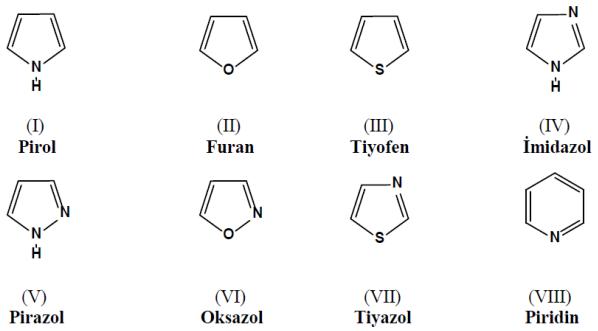
Heterosiklik bileşikler, halka içi karbon atomlarından bir veya daha fazlasının oksijen, azot, kükürt gibi heteroatomlar ile yer değiştirmiş olduğu halkalı organik bileşiklerdir Antimikrobiyal aktivite özelliği gösterebilen en aktif organik bileşiklerin en büyük sınıfını oluşturmaktadırlar. Heterosiklik bileşikler, heteroatomların tür ve sayısına, halka büyüklüğüne göre gruplara ayrılırlar [26]- [28].



Şekil 2.3. Bazı yaygın doğal heterosiklik bileşikler [29].

Heterosiklik yapılar çeşitli vitamin, ilaç ve doğal bileşiklerde bulunurlar. Kafein, nikotin ve morfin doğal heterosiklik bileşiklere örnek olarak verilebilirler [29]. Pirol, furan, tiyofen, pirazol, tiyazol, piridin, kinolin, akridin gibi yapılar en sık görülen heterosiklik

bileşikler arasında yer alırlar.



Şekil 2.4. Heterosiklik bileşiklerin bazı örnekleri [27].

Heterosiklik bileşikler bazı ilaçlar, veterinerlik ürünleri, zirai kimyasallar, korozyon inhibitörleri, optik parlatıcı ajanlar, antioksidanlar, boyarmaddeler ve pigmentlerin yapısında da bulunurlar [30].

2.2.1. Tiyazoller

Aromatik karakterli C_3H_3NS kapalı formülüne sahip tiyazoller, ilk kez tiyofen serilerinin piridini olarak J. Weber ve A. Hantzsch tarafından tanımlanmışlardır. Azot ve kükürt atomlarını birlikte içeren beşli halkalı heterosiklik bileşiklerdir. Peptit alkaloitler ve siklopeptitler gibi sayısız doğal ürünün yapısında bulunurlar [31], [32].



Şekil 2.5. Tiyazol yapısı [31].

Tiyazoller, zayıf baz özelliği gösteren, ısıya dayanıklı, piridin benzeri kokuya sahip, renksiz, kaynama noktası 117 °C olan, 530 °C'de bozunan çok kararlı yapıda bileşiklerdir [33].

Piridinden daha az bazik olan tiyazoller, metal tuzlarıyla koordinasyon bileşiği oluşturma özelliğine sahiptirler. Kolay kimyasal tepkime vermezler, özel koşullarda reaksiyon oluşturabilirler. Örneğin dumanlı sülfürik asit ile 350 °C'de sülfolanabilir, brom ile 300 °C'de yüksek ısıda düşük verimle 2-bromtiyazol oluştururlar [34].

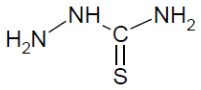
Tiyazol türevleri, antimikrobiyal, antitüberküloz, antikonvülsan, antibakteriyel, antiviral, antimalaryal, antitrombotik, antikanser aktivitelere sahiptirler. Ayrıca hipertansiyon, inflamasyon, şizofreni, HIV gibi çeşitli hastalıklar ve ağrı tedavisi için

etkili bileşiklerdir [35].

2.3. TİYOSEMİKARBAZON BİLEŞİKLERİ

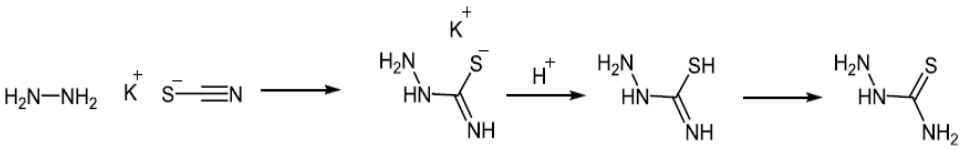
2.3.1. Tiyosemikarbazitler

Tiyosemikarbazitler, $H_2NC(S)NHNH_2$ formülüne sahip, erime noktası 170-181 ºC aralığında olan, beyaz, kokusuz kimyasal bileşiklerdir [36].



Şekil 2.6. Tiyosemikarbazit yapısı [36].

C=O ve C=N grupları içeren bileşiklerle reaksiyon verme yatkınlıkları tiyosemikarbazitleri, farmasötik ve biyolojik olarak aktif heterosiklik bileşiklerin sentezi için önemli hale getirmektedir [37]. Tiyosemikarbazitlerin sentezi için kullanılan genel yöntem, izotiyosiyanat ya da karbon disülfite, amin ya da karbonhidrazitin nükleofilik katılmaları şeklindedir.



Şekil 2.7. Tiyosemikarbazit sentezi [38].

Tiyosemikarbazit molekülünün üç boyutlu kristal yapısı ilk olarak 1969 yılında gözlemlenmiş ve serbest halde trans konfigürasyonda, terminal hidrazin amino grubunun protonlanması durumunda cis konfigürasyonda olduğu belirlenmiştir [38].



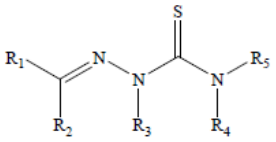
Şekil 2.8. Trans(N^1-S) tiyosemikarbazit (a) ve cis(N^1-S) tiyosemikarbazit (b) [38].

Tiyosemikarbazit türevleri ve metal komplekslerinin, fungusid, antiviral, antikanser, antitüberküler etkinlikleri belirlenmiştir. Korozyon önleme, elektrokimyasal

polarizasyon gibi uygulamaları mevcuttur [39], [40].

2.3.2. Tiyosemikarbazon Bileşikleri ve Özellikleri

Tiyosemikarbazonlar, belirli erime noktasına sahip, renkli, suda çözünmeyen ancak organik çözücülerde (etanol, metanol, diklorometan, kloroform, eter…) kolay çözünebilen, zayıf baz özelliği gösteren organik bileşiklerdir [41], [42].

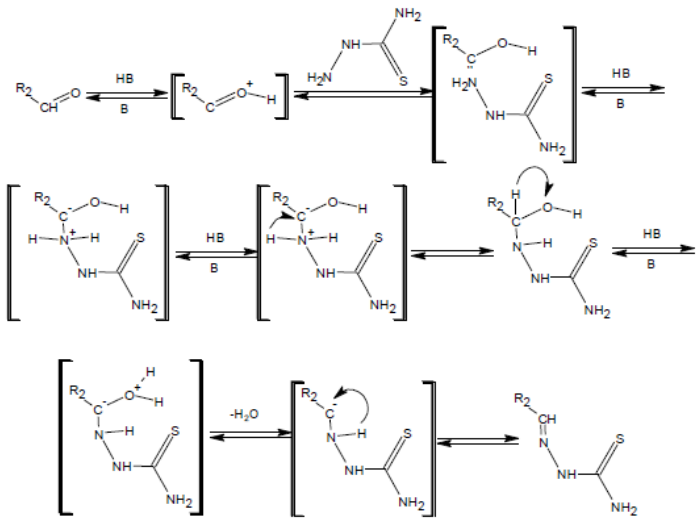


Şekil 2.9. Tiyosemikarbazon yapısı [41].

Tiyosemikarbazon bileşikleri, R_1R_2C=N-NH-CS-NH_2 genel formülüne sahip, tiyosemikarbazitlerin aldehitler ya da ketonlar ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan bileşiklerdir [43].

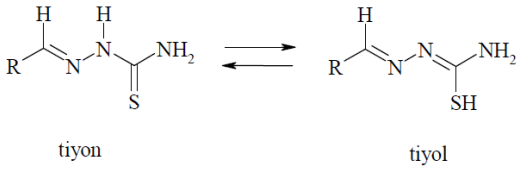
$$R_2CO + H_2N–NH–C(S)\text{-}NH_2 \rightarrow R_2C–N–NH–C(S)–NH_2$$

Şekil 2.10. Tiyosemikarbazonların genel sentezi [43].



Şekil 2.11. Tiyosemikarbazonların oluşum mekanizması [32].

Tiyosemikarbazonlar, katı halde iken genellikle tiyon formunda bulunurken, çözelti halinde tiyon-tiyol tautomerizmi dengesi şeklinde bulunurlar [44].



Şekil 2.12. Tiyosemikarbazonların tiyon ve tiyol formları [44].

2.3.3. Tiyosemikarbazon Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Tiyosemikarbazonların farmakolojik çalışmalarda önem kazanması 1946 yılında Domagk tarafından antitüberküloz etkilerinin keşfetmesiyle başlamıştır [45].

Konjuge N, N, S atomları içeren yapıları sebebiyle tiyosemikarbazon bileşikleri, kapsamlı biyolojik aktiviteye sahiptirler. Antibakteriyel ilaçlar olarak bakteriyel enfeksiyonların tedavisinde ve profilaksisinde kullanılırlar. Tiyosemikarbazonlar, biyolojik ve farmakolojik alanda antiviral, antimalaryal, antineoplastik, antifungal, antiinflamuar, antiamip, antialerjik, antikanser gibi aktivitelere sahip olmaları sebebiyle büyük öneme sahip bileşiklerdir [46], [47].

Tiyosemikarbazon bileşikleri ayrıca organizmada mevcut metal iyonları ile şelat oluşturabilme özellikleri nedeniyle grip, sıtma, çiçek, romatizma, HIV, tüberkiloz hastalıkları ve bazı tümör çeşitlerine karşı da etkili bileşiklerdir [32], [48].

Tiyosemkarbazonlar ayrıca sitotoksik, hipoglisemik, lokal anestezik, tripanosidal, antihipertansif aktivitelere, kirlenme önleyici, böcek öldürücü, korozyon önleyici ve ribonükleotid redüktaz enzim inhibitör etkilere sahiptirler [49]- [51]. Bileşiklerin potansiyometrik, gravimetrik, kinetik uygulamaları da mevcuttur [42].

Biyolojik aktiviteleri sebebiyle geniş kullanım alanına sahip olan biyoaktif tiyosemikarbazon bileşikleri ile ilgili çalışmalar literatürde oldukça yaygın olup, bazıları aşağıda verilmiştir:

Bakır çalışmasında, sentezlediği tiyosemikarbazon bileşikleri ve Ni(II) komplekslerinin antioksidan özelliklerini incelemiş ve tiyosemikarbazon ligantların daha güçlü antioksidan etkiye sahip olduklarını belirlemiştir [52].

Jacob ve çalışma arkadaşları, üç dişli tiyosemikarbazon Cu(II) komplekslerini hazırlamışlar ve sertlik, yumuşaklık, polarize edilebilirlik, elektrofilik, elektronegatiflik ve dipol moment gibi kuantum kimyasal parametreler ile kararlılıklarını incelemişlerdir [53].

Zhang ve çalışma arkadaşları, aromatik heterosiklik tiyosemikarbazon bileşileri sentezleyerek yapılarını aydınlatmışlar ve mide kanseri tedavisi için yüksek performans ve düşük toksisiteli ajanlar olarak kullanılabilirliklerini araştırmışlardır [54].

Ramachandran ve çalışma arkadaşları, 6-metil-2-okso-1,2-dihidrokinolin-3-karbaldehit bazlı tiyosemikarbazon ve Cu(II) komplekslerini hazırlanmış ve karakterize etmişlerdir. Sentezledikleri tiyosemikarbazon bileşiklerinin biyolojik aktivite özelliklerini incelemişlerdir [55].

Huseynova ve çalışma arkadaşları, potansiyel ilaç olarak çinko nitrat / asetatdihidrat, glioksilik asit bazlı tiyosemikarbazon komplekslerini sentezlemiş ve çeşitli spektroskopik yöntemler ile yapılarını karakterize etmişlerdir [56]. Ayrıca moleküler yerleştirme yöntemi ile hesaplama yapmış ve ADME / Tox tahminleri ile komplekslerin farmakokinetik özelliklerini araştırmışlardır [57].

Arooj ve çalışma arkadaşları, kumarin bazlı tiyosemikarbazon bileşikleri sentezleyerek gerçek yaşam örneklerinde etkin kemosensörler olarak kullanmışlar ve iyi sonuçlar elde etmişlerdir [58].

Gaber ve çalışma arkadaşları, mononükleer ve binükleer Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} ve Zn^{2+} metoksi tiyosemikarbazon kompleksleri sentezlemişler ve antimikrobiyal aktivitelerini araştırmışlardır. Tiyosemikarbazon metal komplekslerinin incelenen bakterilere karşı ligantlardan daha yüksek aktivite sergilediklerini, metallerin antibakteriyel aktiviteyi olumlu yönde geliştirdiğini belirlemişlerdir [59].

Fuentes ve çalışma arkadaşları, α-N-heterosiklik tiyosemikarbazon ligandı ile Pd(II) komplekslerini biyolojik ajanlar olarak sentezlemiş ve spektroskopik olarak karakterize etmişlerdir. Tiyosemikarbazon bileşikleri ile DNA ilişkisi araştırmışlardır [60].

Ramadan ve çalışma arkadaşları, 1,3-difenilpirazol-4-karboksaldehit tiyosemikarbazonun, kloroasetik asit, kloroasetil klorür, etil kloroasetat, dimetil asetilendikarboksilat, maleik anhidrit ile reaksiyonundan bir seri heterosiklik tiyosemikarbazon bileşiği sentezlemişler, spektral yöntemlerle yapılarını tayin etmişlerdir. Ayrıca heterosiklik tiyosemikarbazonların antitümör ve antimikrobiyal aktivitelerini incelemişlerdir [61].

3. MATERYAL VE METOD

3.1. KİMYASAL MADDELER

Kullanılan kimyasal maddeler (2-aminotiyazol-5-karboksaldehit, 4-metil-3-tiyosemikarbazid, 4-feniltiyosemikarbazid, 5-floro-2-hidroksibenzaldehit, 5-floro-2-hidroksi-3-metilbenzaldehit, 3-kloro-5-florosalisilaldehit, 5-brom-2-hidroksibenzaldehit, 5-klorsalisilaldehit, 2-hidroksi-5-metilbenzaldehit) ve çözücüler (etilalkol, aseton) Sigma-Aldrich ve Merk firmalarından temin edildi.

3.2. CİHAZLAR

3.2.1. Element Analizi (EA)

Tiyosemikarbazon bileşiklerinin element analizleri, Thermo Scientific marka, Flash 2000 model cihaz ile yapıldı.

3.2.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Tiyosemikarbazon bileşiklerinin FTIR spektrumları, Shimadzu marka, IRPrestige 21 model cihaz ile belirlendi.

3.2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (SEM-EDX)

Tiyosemikarbazon bileşiklerinin SEM-EDX görüntüleri, FEI marka, Quanta FEG 250 model cihaz ile elde edildi.

3.2.4. Nükleer Manyetik Rezonans Spektrofotometresi (NMR)

Tiyosemikarbazon bileşiklerinin ^{1}H-NMR spektrumları, Bruker Biospin marka, Avance III 400 MHz model cihaz ile alındı.

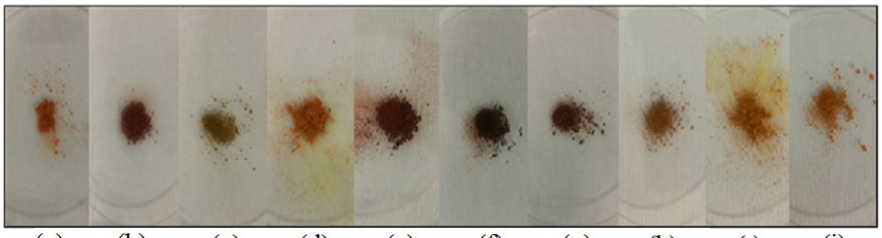
3.2.5. Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektrometresi (HRMS)

Tiyosemikarbazon bileşiklerinin HRMS analizleri, Waters marka, SYNAPT G1 MS model cihaz ile yapıldı.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1. TİYOSEMİKARBAZON BİLEŞİKLERİN SENTEZİ

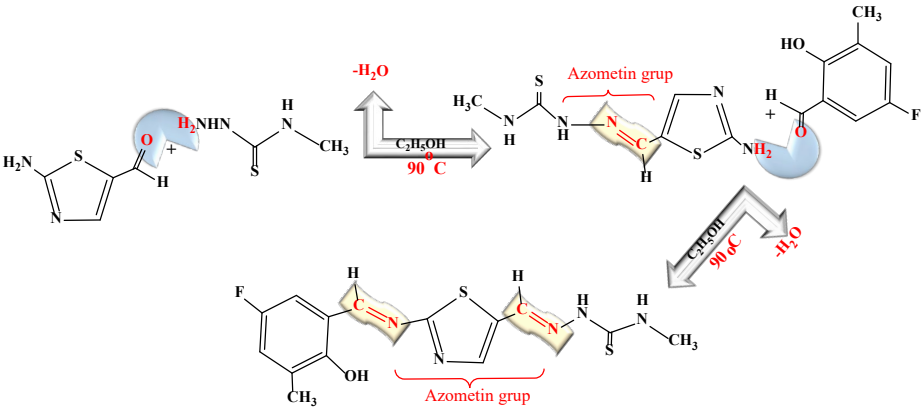
Çalışma kapsamında, template yöntemi ile 2-aminotiyazol-5-karboksaldehit, tiyosemikarbazit ve benzaldehit türevlerinin kondenzasyon reaksiyonu sonucu yeni tiyosemikarbazon bileşikleri (MeTSC-CH_3, MeTSC-Cl, PhTSC-CH_3, PhTSC-Cl, MTSC-Br, MTSC-Cl, MTSC-CH_3, FTSC-Br, FTSC-Cl, FTSC-CH_3) hazırlandı (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Sentezlenen tiyosemikarbazon bileşikleri (a) MeTSC-CH_3 (b) MeTSC-Cl (c) PhTSC-CH_3 (d) PhTSC-Cl (e) MTSC-Br (f) MTSC-Cl (g) MTSC-CH_3 (h) FTSC-Br (ı) FTSC-Cl (j) FTSC-CH_3.

4.1.1. MeTSC-CH_3 Tiyosemikarbazon Bileşiğinin Sentezi

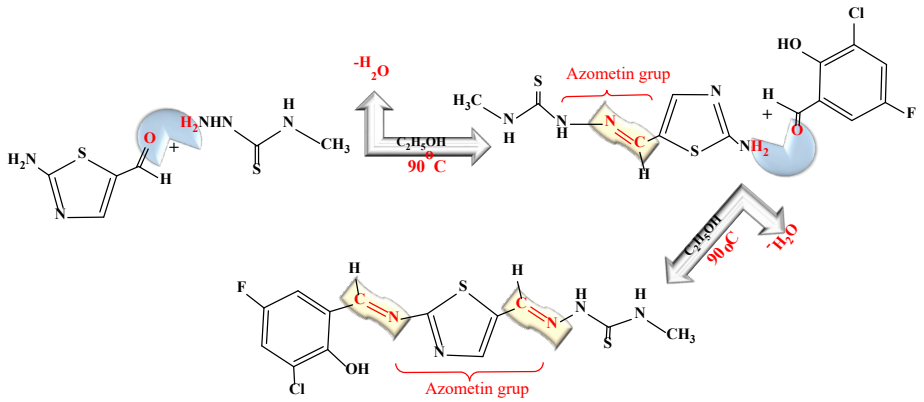
50 mL etanolde çözünmüş 4 mmol (0,50 g) 2-aminotiyazol-5-karboksaldehit üzerine, 10 mL etanolde çözünmüş 4 mmol (0,41 g) 4-metil-3-tiyosemikarbazit eklendi ve 90 ºC sıcaklıkta, 4 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. 1 mL asetik asit ilavesi ile çözelti pH değeri 5-5.5 olarak ayarlandı. 10 mL etanolde çözünmüş 4 mmol (0,60 g) 5-flor-2-hidroksi-3-metilbenzaldehit çözeltiye ilave edilerek aynı sıcaklıkta 2 saat boyunca karıştırıldı. Süzme, etil alkol ile yıkama ve kurutma işlemleri sonrası tarçın renkli ürün elde edildi.



Şekil 4.2. MeTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğinin reaksiyon şeması.

4.1.2. MeTSC-Cl Tiyosemikarbazon Bileşiğinin Sentezi

50 mL etanolde çözünmüş 4 mmol (0,50 g) 2-aminotiyazol-5-karboksaldehit üzerine, 10 mL etanolde çözünmüş 4 mmol (0,41 g) 4-metil-3-tiyosemikarbazit eklendi ve 90 ºC sıcaklıkta 4 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. 1 mL asetik asit ilavesi ile çözelti pH değeri 5-5.5 olarak ayarlandı. 10 mL etanolde çözünmüş 4 mmol (0,68 g) 3-klor-5-florsalisilaldehit çözeltiye ilave edilerek aynı sıcaklıkta 2 saat boyunca karıştırıldı. Süzme, etil alkol ile yıkama ve kurutma işlemleri sonrası bordo renkli ürün elde edildi.

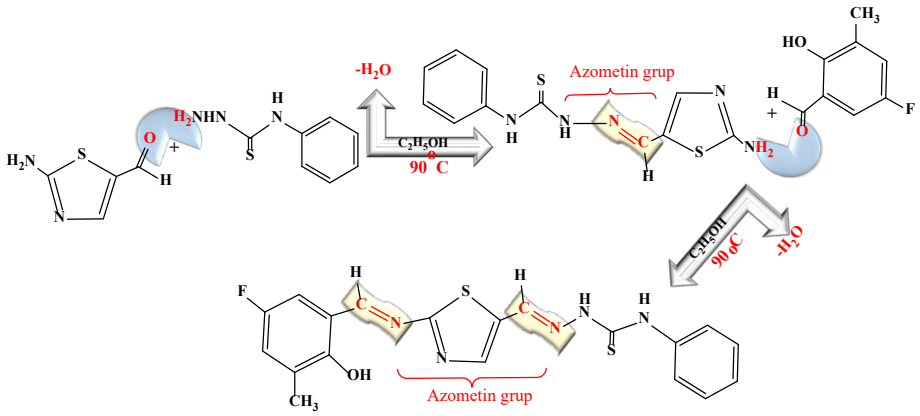


Şekil 4.3. MeTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğinin reaksiyon şeması.

4.1.3. PhTSC-CH_3 Tiyosemikarbazon Bileşiğinin Sentezi

50 mL etanolde çözünmüş 4 mmol (0,50 g) 2-aminotiyazol-5-karboksaldehit üzerine, 10 mL etanolde çözünmüş 4 mmol (0,65 g) 4-feniltiyosemikarbazit eklendi ve 90 ºC sıcaklıkta 4 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. 1 mL asetik asit ilavesi ile çözelti pH değeri 5-5.5 olarak ayarlandı. 10 mL etanolde çözünmüş 4 mmol (0,60 g) 5-flor-2-hidroksi-3-metilbenzaldehit çözeltiye ilave edilerek aynı sıcaklıkta 2 saat

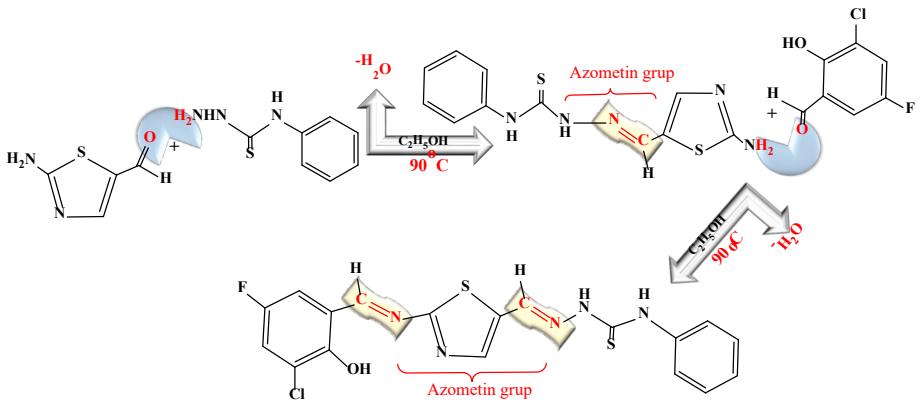
boyunca karıştırıldı. Süzme, etil alkol ile yıkama ve kurutma işlemleri sonrası koyu altın renkli ürün elde edildi.



Şekil 4.4. PhTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğinin reaksiyon şeması.

4.1.4. PhTSC-Cl Tiyosemikarbazon Bileşiğinin Sentezi

50 mL etanolde çözünmüş 4 mmol (0,50 g) 2-aminotiyazol-5-karboksaldehit üzerine, 10 mL etanolde çözünmüş 4 mmol (0,65 g) 4-feniltiyosemikarbazit eklendi ve 90 ºC sıcaklıkta 4 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. 1 mL asetik asit ilavesi ile çözelti pH değeri 5-5.5 olarak ayarlandı. 10 mL etanolde çözünmüş 4 mmol (0,68 g) 3-klor-5-florsalisilaldehit çözeltiye ilave edilerek aynı sıcaklıkta 2 saat boyunca karıştırıldı. Süzme, etil alkol ile yıkama ve kurutma işlemleri sonrası hardal renkli ürün elde edildi.

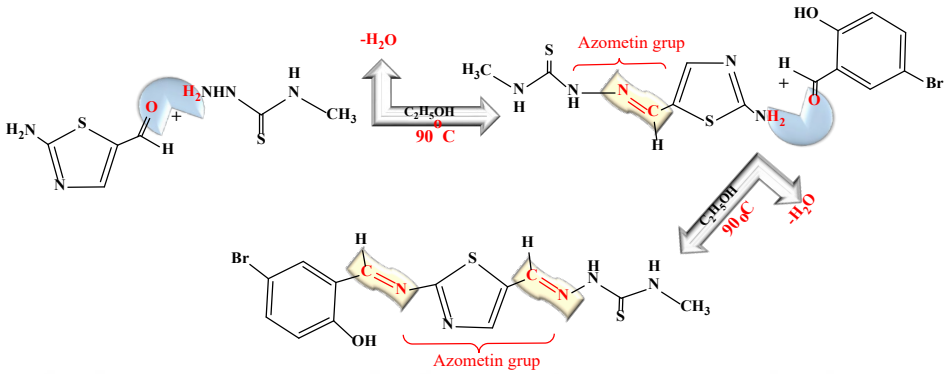


Şekil 4.5. PhTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğinin reaksiyon şeması.

4.1.5. MTSC-Br Tiyosemikarbazon Bileşiğinin Sentezi

50 mL etanolde çözünmüş 4 mmol (0,50 g) 2-aminotiyazol-5-karboksaldehit üzerine, 10 mL etanolde çözünmüş 4 mmol (0,41 g) 4-metil-3-tiyosemikarbazit eklendi ve 90 ºC sıcaklıkta 4 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. 1 mL asetik asit ilavesi ile

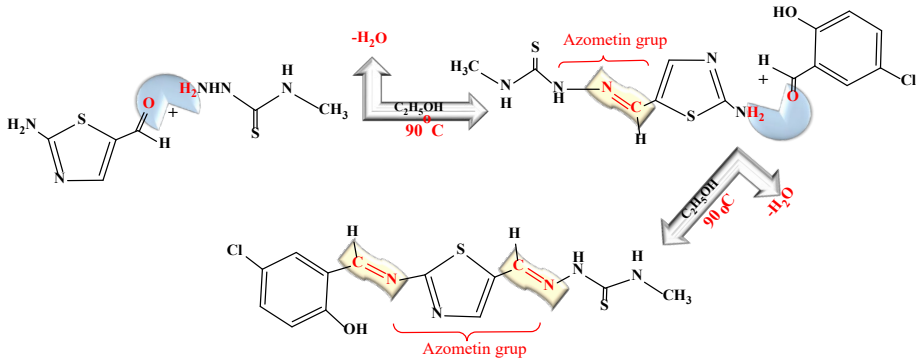
çözelti pH değeri 5-5.5 olarak ayarlandı. 10 mL etanolde çözünmüş 4 mmol (0,78 g) 5-brom-2-hidroksibenzaldehit çözeltiye ilave edilerek aynı sıcaklıkta 2 saat boyunca karıştırıldı. Süzme, etil alkol ile yıkama ve kurutma işlemleri sonrası koyu kiremit renkli ürün elde edildi.



Şekil 4.6. MTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğinin reaksiyon şeması.

4.1.6. MTSC-Cl Tiyosemikarbazon Bileşiğinin Sentezi

50 mL etanolde çözünmüş 4 mmol (0,50 g) 2-aminotiyazol-5-karboksaldehit üzerine, 10 mL etanolde çözünmüş 4 mmol (0,41 g) 4-metil-3-tiyosemikarbazit eklendi ve 90 ºC sıcaklıkta 4 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. 1 mL asetik asit ilavesi ile çözelti pH değeri 5-5.5 olarak ayarlandı. 10 mL etanolde çözünmüş 4 mmol (0,61 g) 5-klorsalisilaldehit çözeltiye ilave edilerek aynı sıcaklıkta 2 saat boyunca karıştırıldı. Süzme, etil alkol ile yıkama ve kurutma işlemleri sonrası koyu kahve renkli ürün elde edildi.

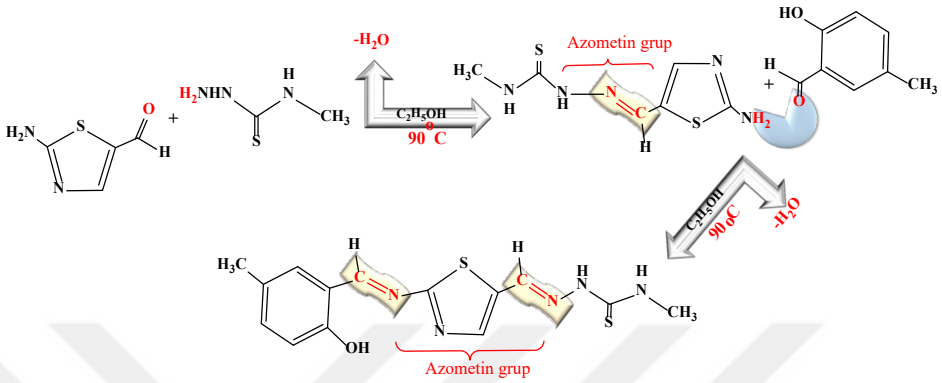


Şekil 4.7. MTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğinin reaksiyon şeması.

4.1.7. MTSC-CH_3 Tiyosemikarbazon Bileşiğinin Sentezi

50 mL etanolde çözünmüş 4 mmol (0,50 g) 2-aminotiyazol-5-karboksaldehit üzerine, 10 mL etanolde çözünmüş 4 mmol (0,41 g) 4-metil-3-tiyosemikarbazit eklendi ve 90 ºC

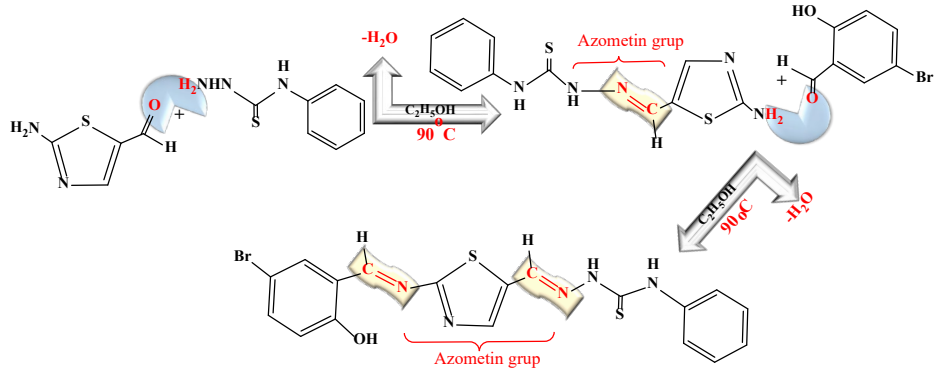
sıcaklıkta 4 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. 1 mL asetik asit ilavesi ile çözelti pH değeri 5-5.5 olarak ayarlandı. 10 mL etanolde çözünmüş 4 mmol (0,53 g) 5-metilsalisilaldehit çözeltiye ilave edilerek aynı sıcaklıkta 2 saat boyunca karıştırıldı. Süzme, etil alkol ile yıkama ve kurutma işlemleri sonrası koyu kahve renkli ürün elde edildi.



Şekil 4.8. MTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğinin reaksiyon şeması.

4.1.8. FTSC-Br Tiyosemikarbazon Bileşiğinin Sentezi

50 mL etanolde çözünmüş 4 mmol (0,50 g) 2-aminotiyazol-5-karboksaldehit üzerine, 10 mL etanolde çözünmüş 4 mmol (0,65 g) 4-feniltiyosemikarbazit eklendi ve 90 ºC sıcaklıkta 4 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. 1 mL asetik asit ilavesi ile çözelti pH değeri 5-5.5 olarak ayarlandı. 10 mL etanolde çözünmüş 4 mmol (0,78 g) 5-brom-2-hidroksibenzaldehit çözeltiye ilave edilerek aynı sıcaklıkta 2 saat boyunca karıştırıldı. Süzme, etil alkol ile yıkama ve kurutma işlemleri sonrası metalik bronz renkli ürün elde edildi.

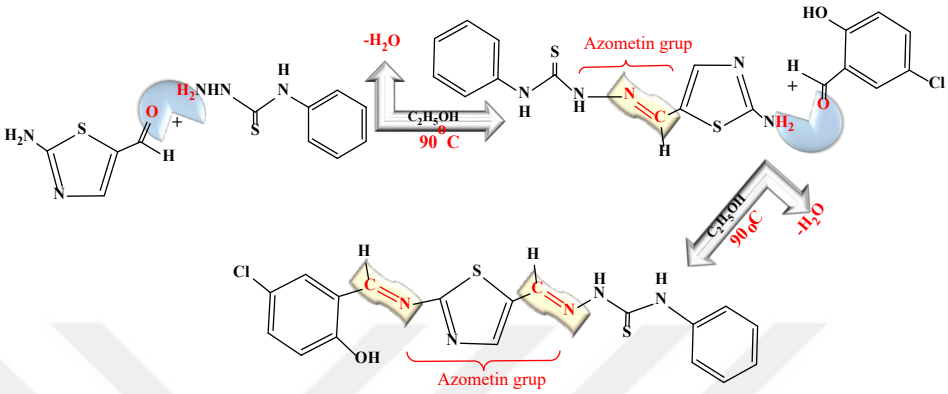


Şekil 4.9. FTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğinin reaksiyon şeması.

4.1.9. FTSC-Cl Tiyosemikarbazon Bileşiğinin Sentezi

50 mL etanolde çözünmüş 4 mmol (0,50 g) 2-aminotiyazol-5-karboksaldehit üzerine, 10

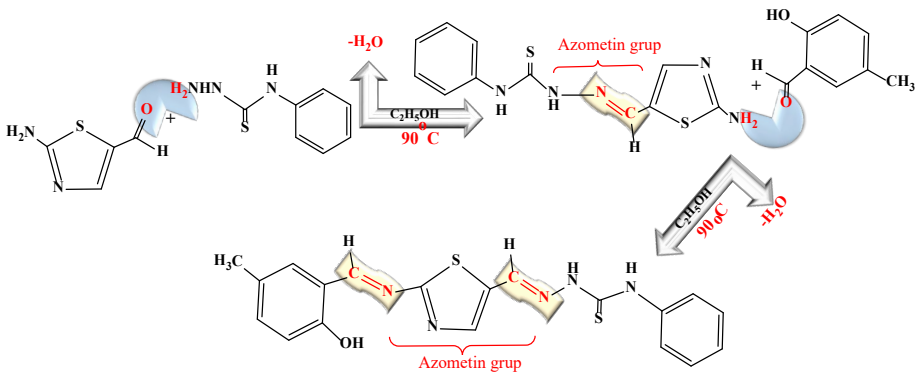
mL etanolde çözünmüş 4 mmol (0,65 g) 4-feniltiyosemikarbazit eklendi ve 90 ºC sıcaklıkta 4 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. 1 mL asetik asit ilavesi ile çözelti pH değeri 5-5.5 olarak ayarlandı. 10 mL etanolde çözünmüş 3,12 mmol (0,61 g) 5-klorsalisilaldehit çözeltiye ilave edilerek aynı sıcaklıkta 2 saat boyunca karıştırıldı. Süzme, etil alkol ile yıkama ve kurutma işlemleri sonrası hardal renkli ürün elde edildi.



Şekil 4.10. FTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğinin reaksiyon şeması.

4.1.10. FTSC-CH_3 Tiyosemikarbazon Bileşiğinin Sentezi

50 mL etanolde çözünmüş 4 mmol (0,50 g) 2-aminotiyazol-5-karboksaldehit üzerine, 10 mL etanolde çözünmüş 4 mmol (0,65 g) 4-feniltiyosemikarbazit eklendi ve 90 ºC sıcaklıkta 4 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. 1 mL asetik asit ilavesi ile çözelti pH değeri 5-5.5 olarak ayarlandı. 10 mL etanolde çözünmüş 4 mmol (0,53 g) 5-metilsalisilaldehit çözeltiye ilave edilerek aynı sıcaklıkta 2 saat boyunca karıştırıldı. Süzme, etil alkol ile yıkama ve kurutma işlemleri sonrası koyu hardal renkli ürün elde edildi.



Şekil 4.11. FTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğinin reaksiyon şeması.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tiyazol içeren tiyosemikarbazon bileşiklerinin (MeTSC-CH_3, MeTSC-Cl, PhTSC-CH_3, PhTSC-Cl, MTSC-Br, MTSC-Cl, MTSC-CH_3, FTSC-Br, FTSC-Cl, FTSC-CH_3) yapıları element analizi, FTIR, ^{1}H-NMR, SEM-EDX, ve HRMS spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı.

5.1. TİYOSEMİKARBAZON BİLEŞİKLERİNİN KARAKTERİZASYONU

Bileşiklere ait bazı analitik bulgular ile fiziksel özellikler Çizelge 5.1'de sunuldu.

Çizelge 5.1. Tiyosemikarbazon bileşiklerine ait bazı analitik bulguları ve fiziksel özellikler.

Bileşik	Kimyasal Formül	Renk / Verim (%)	Element Analizi (Hesap) %			
			C	H	N	S
MeTSC-CH_3	$C_{14}H_{14}N_5S_2OF$ (351)	Tarçın / % 75	47,86 (49,14)	3,99 (3,02)	19,94 (21,28)	18,23 (16,89)
MeTSC-Cl	$C_{13}H_{11}N_5S_2OFCl$ (372)	Bordo / % 91	41,94 (39,71)	2,96 (3,89)	18,82 (16,95)	17,20 (19,38)
PhTSC-CH_3	$C_{19}H_{16}N_5S_2OF$ (413)	Koyu altın / % 94	55,21 (54,04)	3,88 (3,11)	16,95 (18,97)	15,50 (17,37)
PhTSC-Cl	$C_{18}H_{13}N_5S_2OFCl$ (434)	Hardal / % 87	49,77 (52,23)	3,00 (4,51)	16,13 (17,54)	14,75 (16,92)
MTSC-Br	$C_{13}H_{12}N_5S_2OBr$ (398)	Koyu kiremit / % 57	39,20 (42,02)	3,02 (4,13)	17,59 (15,54)	16,08 (17,76)
MTSC-Cl	$C_{13}H_{12}N_5S_2OCl$ (354)	Koyu kahve / % 62	44,07 (42,01)	3,39 (4,97)	19,77 (18,54)	18,08 (21,27)
MTSC-CH_3	$C_{14}H_{15}N_5S_2O$ (333)	Koyu kahve / % 50	50,45 (47,18)	4,50 (3,02)	21,02 (19,18)	19,22 (22,17)
FTSC-Br	$C_{18}H_{14}N_5S_2OBr$ (460)	Metalik bronz / % 71	46,96 (43,91)	3,04 (4,57)	15,22 (13,29)	13,92 (16,04)
FTSC-Cl	$C_{18}H_{14}N_5S_2OCl$ (416)	Hardal / % 66	51,92 (49,42)	3,37 (4,87)	16,83 (14,61)	15,38 (17,98)
FTSC-CH_3	$C_{19}H_{17}N_5S_2O$ (395)	Koyu hardal / % 83	57,72 (59,04)	4,30 (3,17)	17,72 (19,84)	16,20 (18,66)

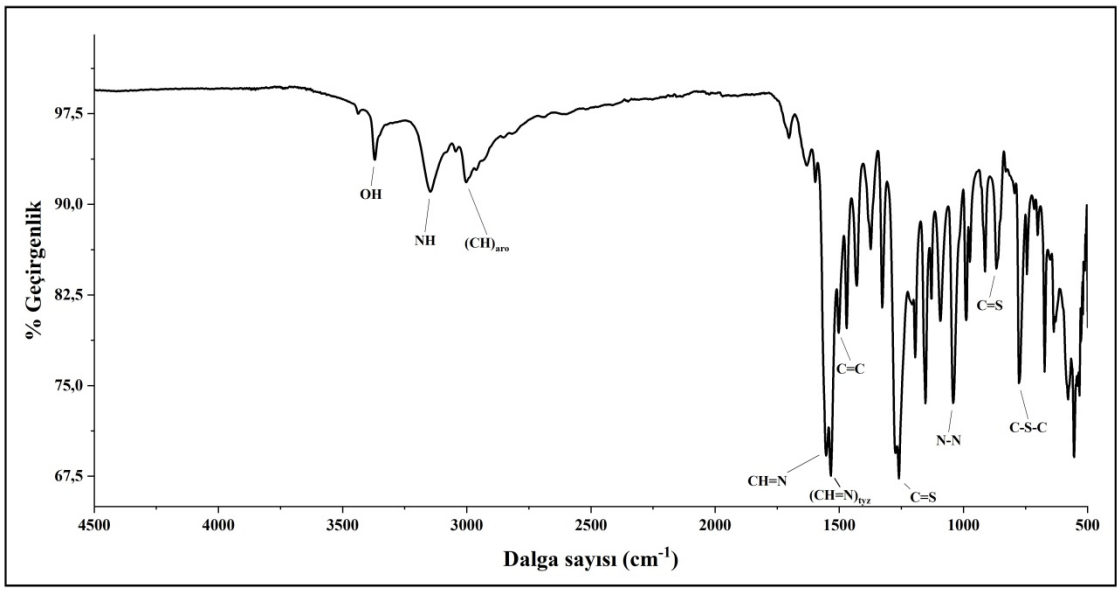
5.1.1. MeTSC-CH_3 Tiyosemikarbazon Bileşiği

MeTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğinin FTIR spektrumu Şekil 5.1'de, bazı önemli spektrum verileri Çizelge 5.2'de sunuldu.

Çizelge 5.2. MeTSC-CH_3 bileşiğinin önemli FTIR titreşim frekansları (cm^{-1}).

Bileşik	ν(OH)	$\nu(CH)_{aro.}$	ν(CH=N)/ $\nu(CH=N)_{tyz..}$	ν(C=C)	ν(C=S)	ν(C-S-C)	ν(N-N) / ν(N-H)
MeTSC-CH_3	3370	3003	1552 1530	1502	1253 868	777	1042 3146

Katılma-ayrılma reaksiyonu ile oluşan imin gruplarına ait ν(CH=N) gerilme titreşimleri sırasıyla 1552 cm^{-1} ve 1530 cm^{-1}'de gözlendi. Tiyazol grubuna ait ν(C-S-C) gerilme titreşimi 777 cm^{-1} 'de ortaya çıktı. Aromatik halkaya ait ν(OH), ν(CH) ve ν(C=C) titreşimleri sırasıyla 3370 cm^{-1}, 3003 cm^{-1} ve 1502 cm^{-1}'de belirlendi. ν(N-H) ve ν(N-N) titreşimleri sırasıyla 3146 cm^{-1} ve 1042 cm^{-1}'de gözlendi. Ayrıca ν(C=S) gerilme titreşimi ise sırasıyla 1253 cm^{-1} ve 868 cm^{-1}'de ortaya çıktı [62], [63].

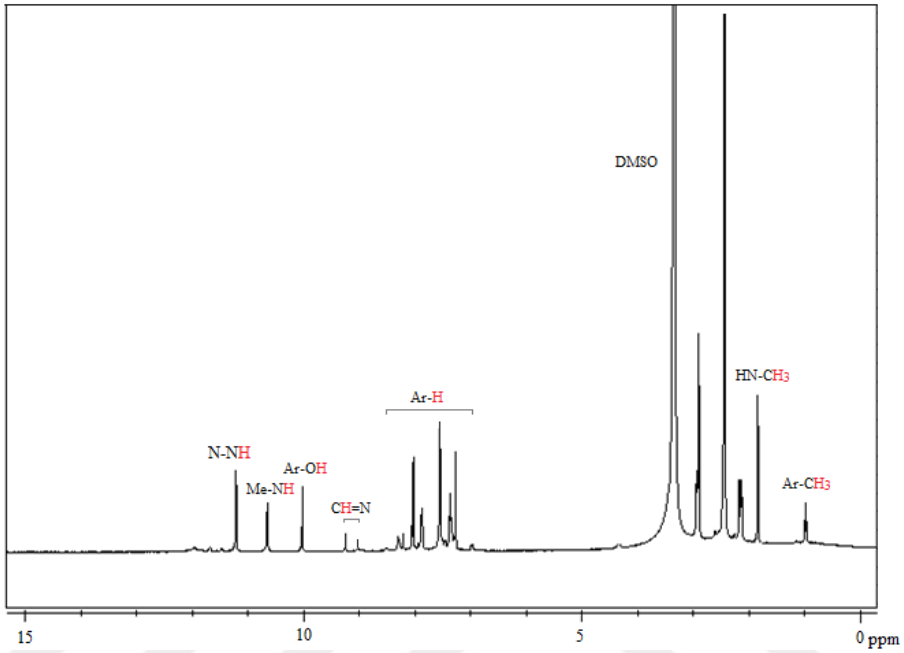


Şekil 5.1. MeTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spektrumu.

MeTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 5.2'de, spektrum verileri Çizelge 5.3'te sunuldu. Farklı kimyasal çevreye sahip NH protonlarına (N-NH ve Me-NH) ait tekli pikler sırasıyla 11,24 ppm ve 10,68 ppm'de gözlendi. OH protonuna (Ar-OH) ait tekli pik 10,05 ppm'de belirlendi. Asimetrik imin protonlarına (CH=N) ait tekli pikler 9,50 ppm ve 9,00 ppm'de gözlendi. Aromatik protonlara (Ar-H) ait pikler 7,00 ppm – 8,55 ppm aralığında ortaya çıktı. Ayrıca metil (HN-CH_3 / Ar-CH_3) protonlarına ait üç protonluk tekli pikler sırasıyla 1,91 ppm ve 1,06 ppm'de gözlendi [36], [64], [65].

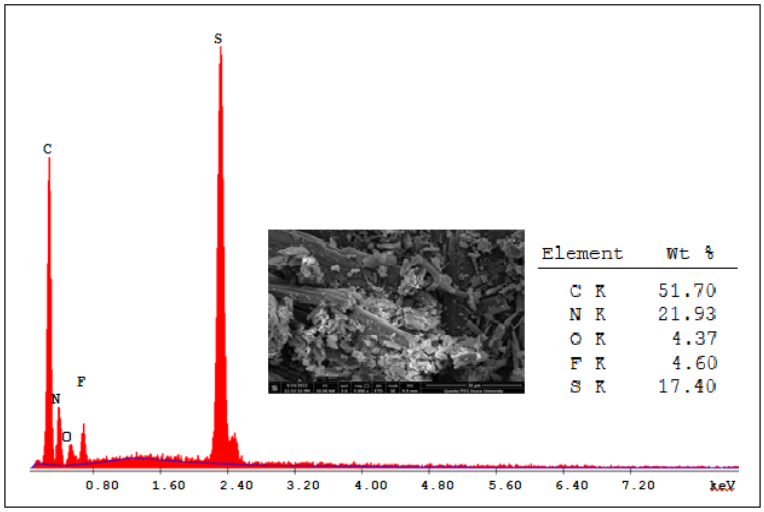
Çizelge 5.3. MeTSC-CH_3 bileşiğinin ^{1}H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ, ppm).

Bileşik	N-NH	Me-NH	Ar-OH	CH=N	Ar-H	HN-CH_3 /Ar-CH_3
MeTSC-CH_3	11,24	10,68	10,05	9,50, 9,00	7,00-8,55	1,91 / 1,06



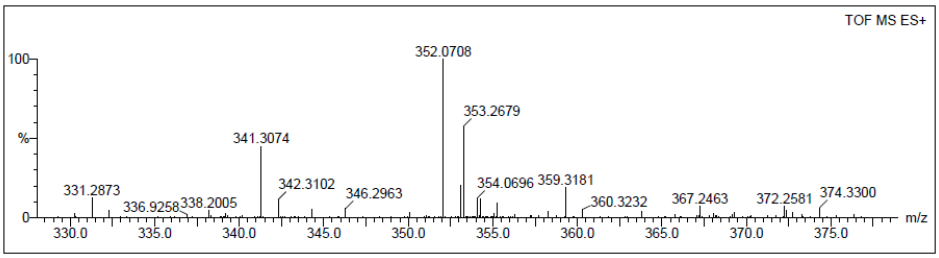
Şekil 5.2. MeTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu.

MeTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analiz sonuçları Şekil 5.3'te sunuldu. Morfoloji ile ilgili bilgi veren SEM görüntüsü ile bileşiğin küçük boyutlu tanecikli, çubuk şeklinde kristal yapıya sahip olduğunu görüldü. EDX analiz verileri ile bileşiğin C, N, O, F ve S elementlerini içeren kimyasal bileşimi doğrulandı.



Şekil 5.3. MeTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi.

MeTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu Şekil 5.4'te sunuldu. $[M+H]^+$ moleküler iyon piki 352.07 m/z'de gözlendi. $[M-(CH_3)+4H]^+$ parçalanması sonucu oluşan pik 341.31 m/z'de ortaya çıktı.



Şekil 5.4. MeTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu.

5.1.2. MeTSC-Cl Tiyosemikarbazon Bileşiği

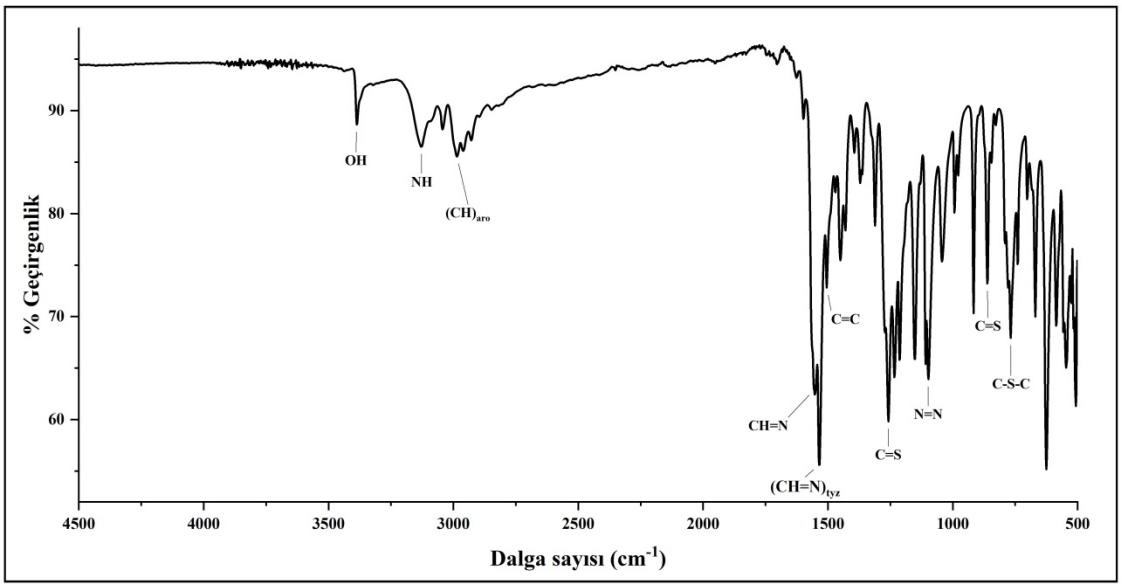
MeTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğinin FTIR spektrumu Şekil 5.5'te, bazı önemli spektrum verileri Çizelge 5.4'te sunuldu.

Çizelge 5.4. MeTSC-Cl bileşiğinin önemli FTIR titreşim frekansları (cm^{-1}).

Bileşik	ν(OH)	$\nu(CH)_{aro.}$	ν(CH=N)/ $\nu(CH=N)_{tyz.}$	ν(C=C)	ν(C=S)	ν(C-S-C)	ν(N-N) / ν(N-H)
MeTSC-Cl	3387	2986	1553 1535	1504	1258 862	768	1098 3129

Katılma-ayrılma reaksiyonu ile oluşan imin gruplarına ait ν(CH=N) gerilme titreşimleri sırasıyla 1553 cm^{-1} ve 1535 cm^{-1}'de gözlendi. Tiyazol grubuna ait ν(C-S-C) gerilme titreşimi 768 cm^{-1}'de ortaya çıktı. Aromatik halkaya ait ν(OH), ν(CH) ve ν(C=C)

titreşimleri sırasıyla 3387 cm^{-1}, 2986 cm^{-1} ve 1504 cm^{-1}'de belirlendi. ν(N-H) ve ν(N-N) titreşimleri sırasıyla 3129 cm^{-1} ve 1098 cm^{-1}'de gözlendi. Ayrıca ν(C=S) gerilme titreşimi ise sırasıyla 1258 cm^{-1} ve 862 cm^{-1}'de ortaya çıktı [62], [63].

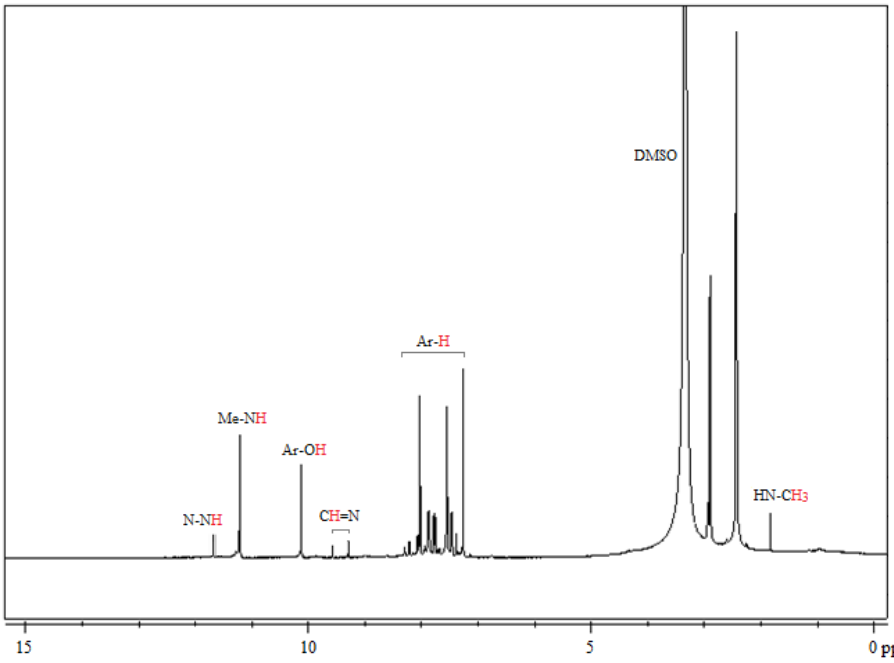


Şekil 5.5. MeTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spektrumu.

MeTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 5.6'da, spektrum verileri Çizelge 5.5'te sunuldu. Farklı kimyasal çevreye sahip NH protonlarına (N-NH ve Me-NH) ait tekli pikler sırasıyla 11,72 ppm ve 11,43 ppm'de gözlendi. OH protonuna (Ar-OH) ait tekli pik 10,16 ppm'de belirlendi. Asimetrik imin protonlarına (CH=N) ait tekli pikler 9,68 ppm ve 9,52 ppm'de gözlendi. Aromatik protonlara (Ar-H) ait pikler 7,31 ppm – 8,42 ppm aralığında ortaya çıktı. Ayrıca metil (HN-CH_3) protonuna ait üç protonluk tekli pik 1,91 ppm'de gözlendi [36], [64], [65].

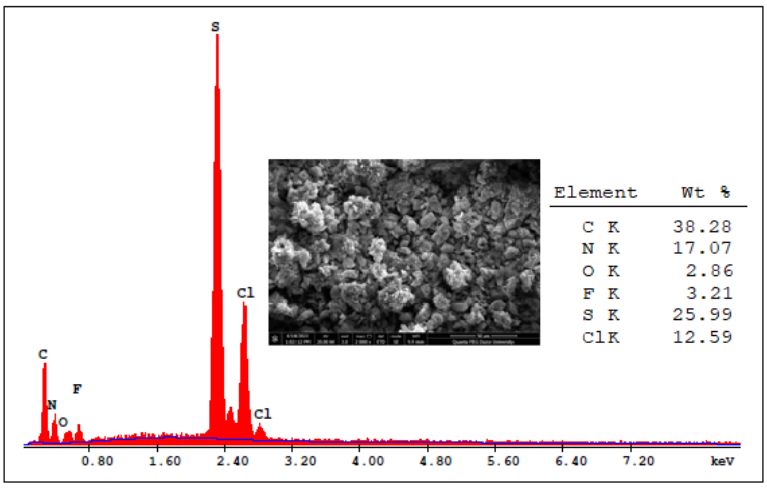
Çizelge 5.5. MeTSC-Cl bileşiğinin ^{1}H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ, ppm).

Bileşik	N-NH	Me-NH	Ar-OH	CH=N	Ar-H	HN-CH_3
MeTSC-Cl	11,72	11,43	10,16	9,68, 9,52	7,31-8,42	1,91



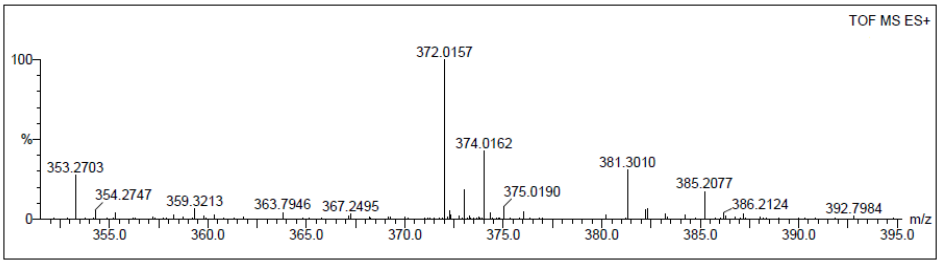
Şekil 5.6. MeTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu.

MeTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analiz sonuçları Şekil 5.7'de sunuldu. Morfoloji ile ilgili bilgi veren SEM görüntüsü ile bileşiğin küçük boyutlu tanecikli, kümelenme şeklinde kristal yapıya sahip olduğunu görüldü. EDX analiz verileri ile bileşiğin C, N, O, F, S ve Cl elementlerini içeren kimyasal bileşimi doğrulandı.



Şekil 5.7. MeTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi.

MeTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu Şekil 5.8'de sunuldu. $[M]^{+}$ moleküler iyon piki 372.02 m/z'de gözlendi. $[M-(CH_3)-4H]^{+}$ parçalanması sonucu oluşan pik 353.27 m/z'de ortaya çıktı.



Şekil 5.8. MeTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu.

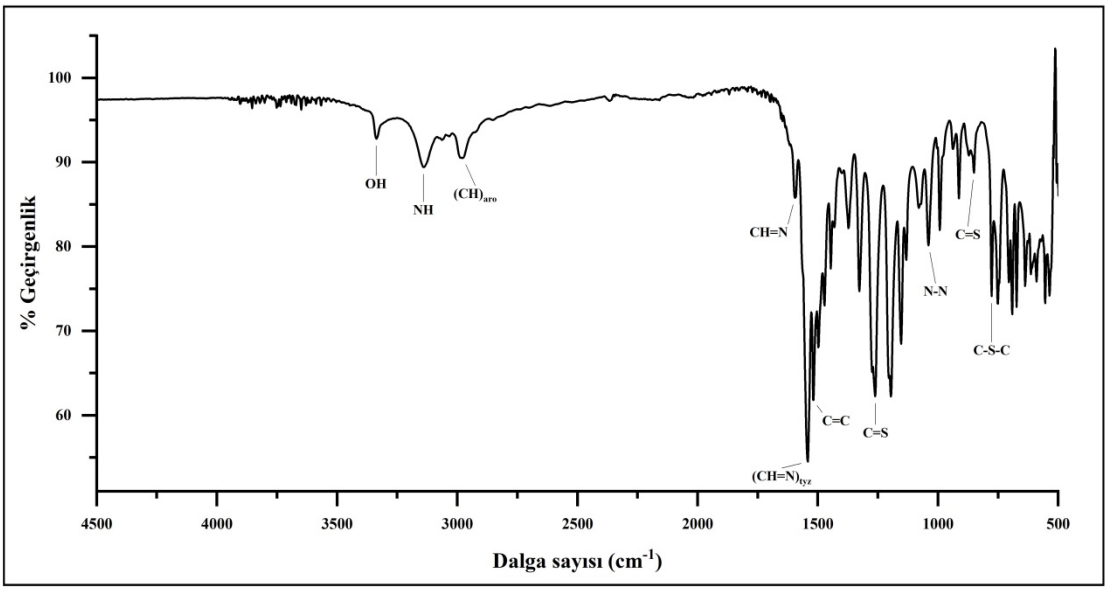
5.1.3. PhTSC-CH_3 Tiyosemikarbazon Bileşiği

PhTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğinin FTIR spektrumu Şekil 5.9'da, bazı önemli spektrum verileri Çizelge 5.6'da sunuldu.

Çizelge 5.6. PhTSC-CH_3 bileşiğinin önemli FTIR titreşim frekansları (cm^{-1}).

Bileşik	ν(OH)	$\nu(CH)_{aro.}$	ν(CH=N)/ $\nu(CH=N)_{tyz..}$	ν(C=C)	ν(C=S)	ν(C-S-C)	ν(N-N) / ν(N-H)
PhTSC-CH_3	3337	2976	1595 1546	1518	1261 851	777	1040 3140

Katılma-ayrılma reaksiyonu ile oluşan imin gruplarına ait ν(CH=N) gerilme titreşimleri sırasıyla 1595 cm^{-1} ve 1546 cm^{-1}'de gözlendi. Tiyazol grubuna ait ν(C-S-C) gerilme titreşimi 777 cm^{-1}'de ortaya çıktı. Aromatik halkaya ait ν(OH), ν(CH) ve ν(C=C) titreşimleri sırasıyla 3337 cm^{-1}, 2976 cm^{-1} ve 1518 cm^{-1}'de belirlendi. ν(N-H) ve ν(N-N) titreşimleri sırasıyla 3140 cm^{-1} ve 1040 cm^{-1}'de gözlendi. Ayrıca ν(C=S) gerilme titreşimi ise sırasıyla 1261 cm^{-1} ve 851 cm^{-1}'de ortaya çıktı [62], [63].

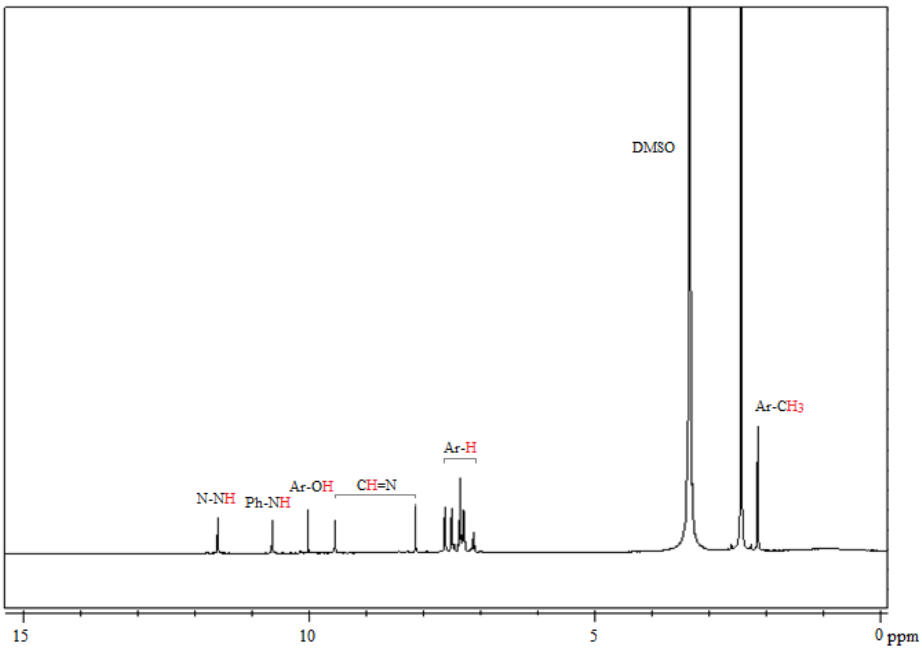


Şekil 5.9. PhTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spektrumu.

PhTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 5.10'da, spektrum verileri Çizelge 5.7'de sunuldu. Farklı kimyasal çevreye sahip NH protonlarına (N-NH ve Ph-NH) ait tekli pikler sırasıyla 11,63 ppm ve 10,68 ppm'de gözlendi. OH protonuna (Ar-OH) ait tekli pik 10,06 ppm'de belirlendi. Asimetrik imin protonlarına (CH=N) ait tekli pikler 9,59 ppm ve 8,18 ppm'de gözlendi. Aromatik protonlara (Ar-H) ait pikler 7,10 ppm – 7,68 ppm aralığında ortaya çıktı. Ayrıca metil (Ar-CH_3) protonuna ait üç protonluk tekli pik 2,09 ppm'de gözlendi [36], [64], [65].

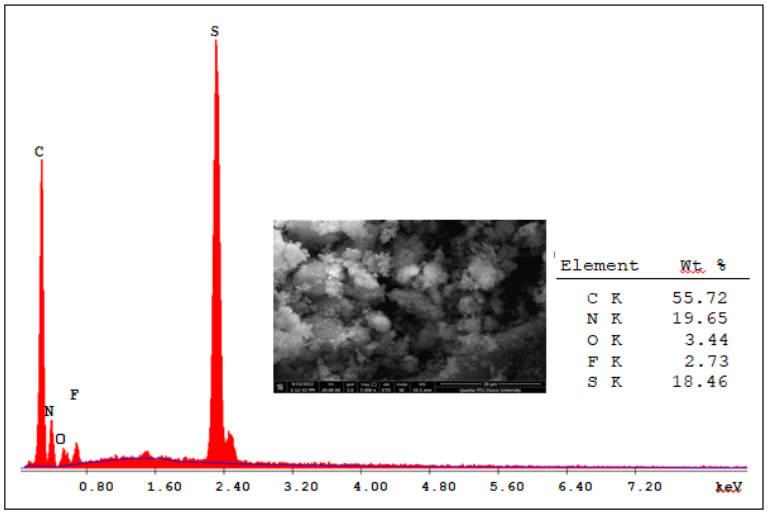
Çizelge 5.7. PhTSC-CH_3 bileşiğinin ^{1}H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ, ppm).

Bileşik	N-NH	Ph-NH	Ar-OH	CH=N	Ar-H	Ar-CH_3
PhTSC-CH_3	11,63	10,68	10,06	9,59, 8,18	7,10-7,68	2,09



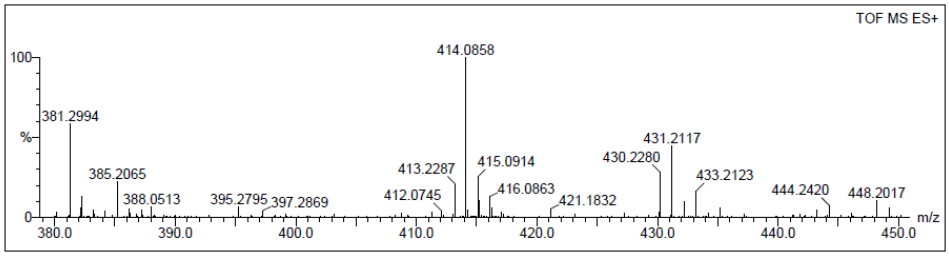
Şekil 5.10. PhTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu.

PhTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analiz sonuçları Şekil 5.11'de sunuldu. Morfoloji ile ilgili bilgi veren SEM görüntüsü ile bileşiğin küçük boyutlu tanecikli, bulut şeklinde kristal yapıya sahip olduğunu görüldü. EDX analiz verileri ile bileşiğin C, N, O, F ve S elementlerini içeren kimyasal bileşimi doğrulandı.



Şekil 5.11. PhTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi.

PhTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu Şekil 5.12'de sunuldu. $[M+H]^+$ moleküler iyon piki 414.09 m/z'de gözlendi. $[M-(CH_4O)]^+$ parçalanması sonucu oluşan pik 381.30 m/z'de ortaya çıktı.



Şekil 5.12. PhTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu.

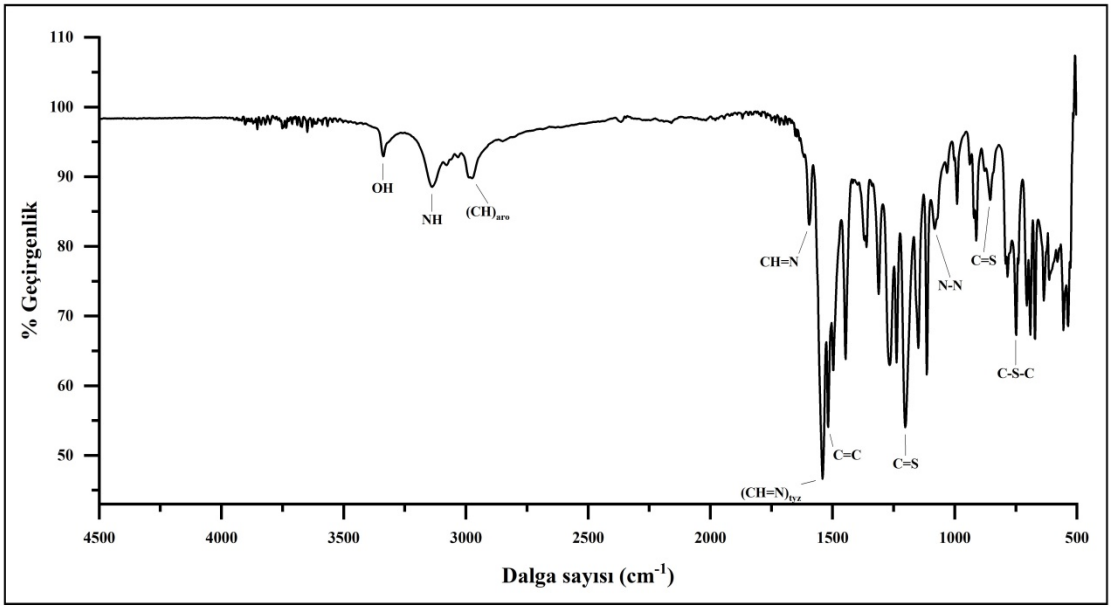
5.1.4. PhTSC-Cl Tiyosemikarbazon Bileşiği

PhTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğinin FTIR spektrumu Şekil 5.13'te, bazı önemli spektrum verileri Çizelge 5.8'de sunuldu.

Çizelge 5.8. PhTSC-Cl bileşiğinin önemli FTIR titreşim frekansları (cm^{-1}).

Bileşik	ν(OH)	$\nu(CH)_{aro.}$	ν(CH=N)/ $\nu(CH=N)_{tyz..}$	ν(C=C)	ν(C=S)	ν(C-S-C)	ν(N-N) / ν(N-H)
PhTSC-Cl	3339	2974	1595 1549	1517	1203 856	748	1082 3138

Katılma-ayrılma reaksiyonu ile oluşan imin gruplarına ait ν(CH=N) gerilme titreşimleri sırasıyla 1595 cm^{-1} ve 1549 cm^{-1}'de gözlendi. Tiyazol grubuna ait ν(C-S-C) gerilme titreşimi 748 cm^{-1}'de ortaya çıktı. Aromatik halkaya ait ν(OH), ν(CH) ve ν(C=C) titreşimleri sırasıyla 3339 cm^{-1}, 2974 cm^{-1} ve 1517 cm^{-1}'de belirlendi. ν(N-H) ve ν(N-N) titreşimleri sırasıyla 3138 cm^{-1} ve 1082 cm^{-1}'de gözlendi. Ayrıca ν(C=S) gerilme titreşimi ise sırasıyla 1203 cm^{-1} ve 856 cm^{-1}'de ortaya çıktı [62], [63].

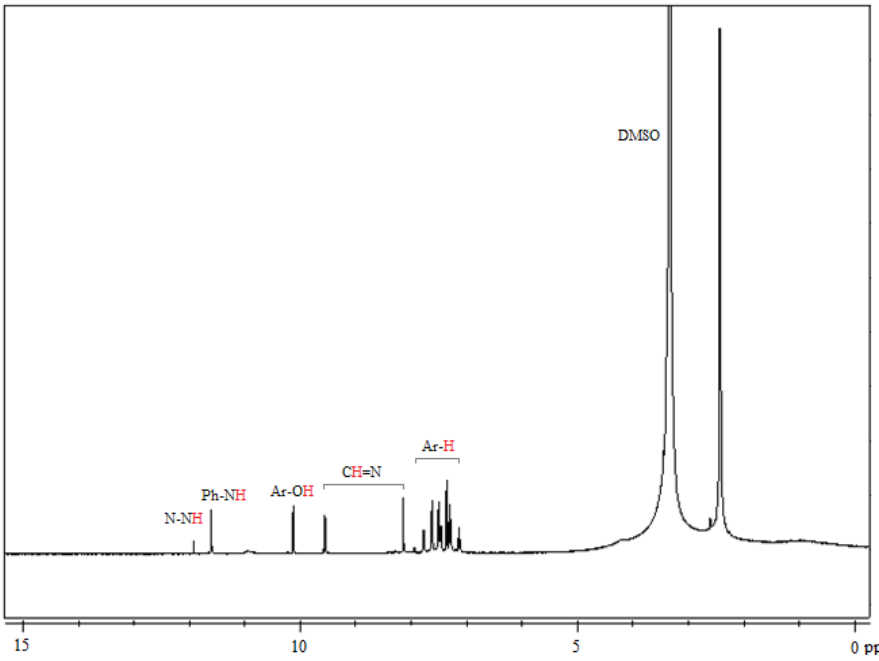


Şekil 5.13. PhTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spektrumu.

PhTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 5.14'te, spektrum verileri Çizelge 5.9'da sunuldu. Farklı kimyasal çevreye sahip NH protonlarına (N-NH ve Ph-NH) ait tekli pikler sırasıyla 11,95 ppm ve 11,63 ppm'de gözlendi. OH protonuna (Ar-OH) ait tekli pik 10,16 ppm'de belirlendi. Asimetrik imin protonlarına (CH=N) ait tekli pikler 9,58 ppm ve 8,18 ppm'de gözlendi. Aromatik protonlara (Ar-H) ait pikler 7,16 ppm – 7,80 ppm aralığında ortaya çıktı [36], [64], [65].

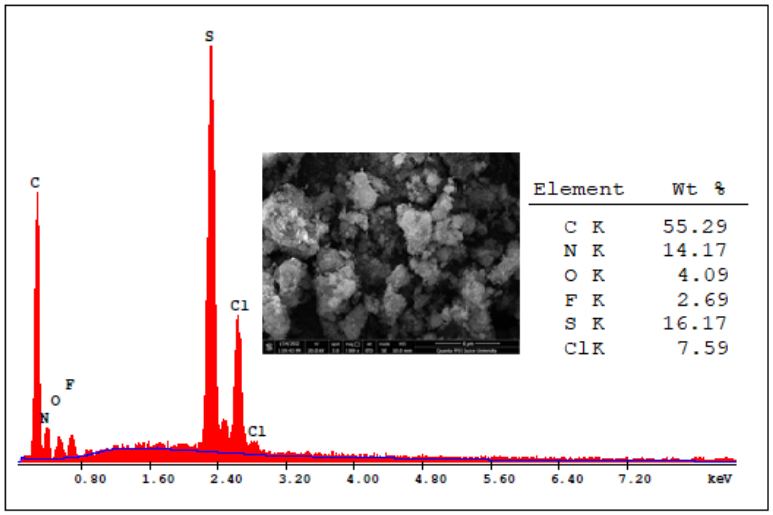
Çizelge 5.9. PhTSC-Cl bileşiğinin 1H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ, ppm).

Bileşik	N-NH	Ph-NH	Ar-OH	CH=N	Ar-H
PhTSC-Cl	11,95	11,63	10,16	9,58, 8,18	7,16-7,80



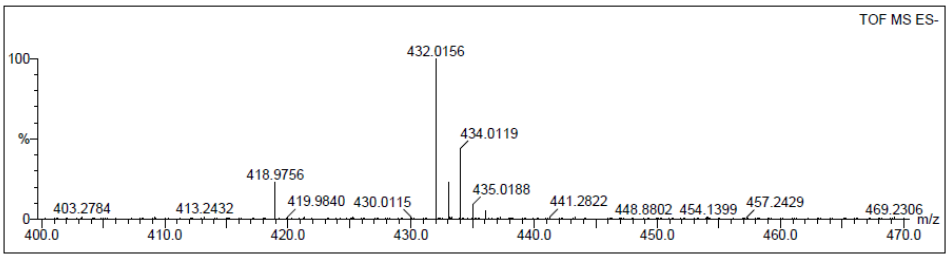
Şekil 5.14. PhTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu.

PhTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analiz sonuçları Şekil 5.15'te sunuldu. Morfoloji ile ilgili bilgi veren SEM görüntüsü ile bileşiğin küçük boyutlu tanecikli, gözenekli kristal yapıya sahip olduğunu görüldü. EDX analiz verileri ile bileşiğin C, N, O, F, S ve Cl elementlerini içeren kimyasal bileşimi doğrulandı.



Şekil 5.15. PhTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi.

PhTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu Şekil 5.16'da sunuldu. $[M-2H]^{+}$ moleküler iyon piki 432.02 m/z'de gözlendi. $[M-(OH)+2H]^{+}$ parçalanması sonucu oluşan pik 418.98 m/z'de ortaya çıktı.



Şekil 5.16. PhTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu.

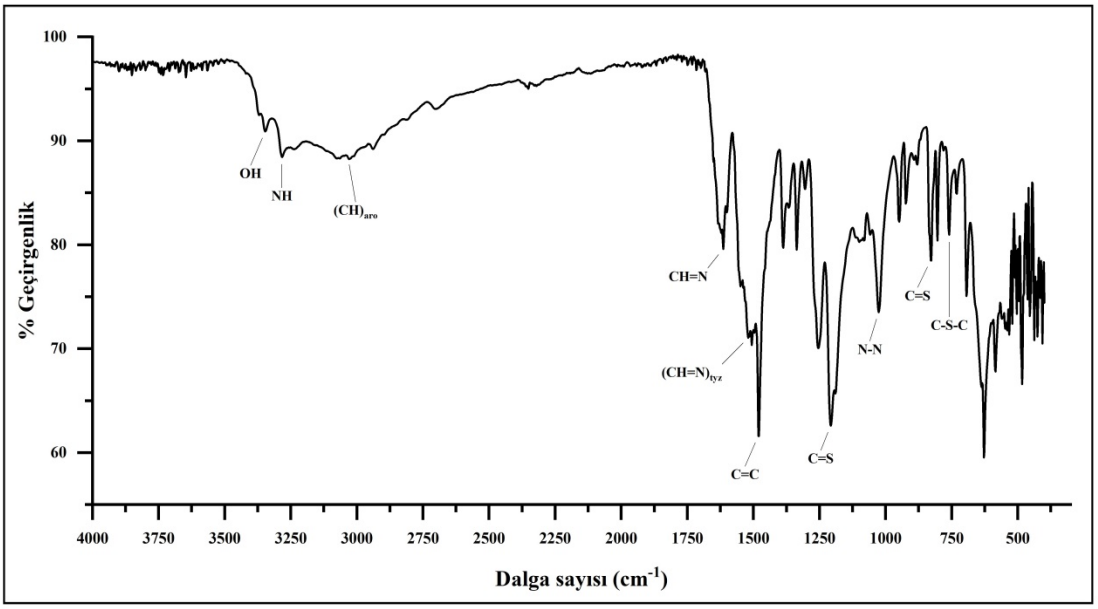
5.1.5. MTSC-Br Tiyosemikarbazon Bileşiği

MTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğinin FTIR spektrumu Şekil 5.17'de, bazı önemli spektrum verileri Çizelge 5.10'da sunuldu.

Çizelge 5.10. MTSC-Br bileşiğinin önemli FTIR titreşim frekansları (cm^{-1}).

Bileşik	ν(OH)	$\nu(CH)_{aro.}$	ν(CH=N)/ $\nu(CH=N)_{tyz..}$	ν(C=C)	ν(C=S)	ν(C-S-C)	ν(N-N) / ν(N-H)
MTSC-Br	3347	3030	1622 1516	1454	1207 828	760	1026 3280

Katılma-ayrılma reaksiyonu ile oluşan imin gruplarına ait ν(CH=N) gerilme titreşimleri sırasıyla 1622 cm^{-1} ve 1516 cm^{-1}'de gözlendi. Tiyazol grubuna ait ν(C-S-C) gerilme titreşimi 760 cm^{-1}'de ortaya çıktı. Aromatik halkaya ait ν(OH), ν(CH) ve ν(C=C) titreşimleri sırasıyla 3347 cm^{-1}, 3030 cm^{-1} ve 1454 cm^{-1}'de belirlendi. ν(N-H) ve ν(N-N) titreşimleri sırasıyla 3280 cm^{-1} ve 1026 cm^{-1}'de gözlendi. Ayrıca ν(C=S) gerilme titreşimi ise sırasıyla 1207 cm^{-1} ve 828 cm^{-1}'de ortaya çıktı [62], [63].

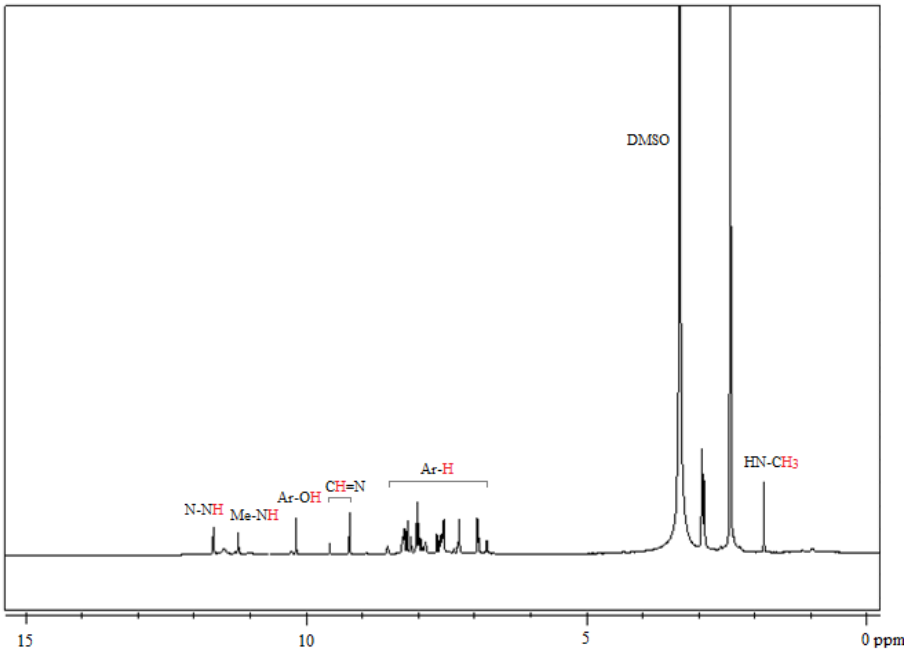


Şekil 5.17. MTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spektrumu.

MTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 5.18'de, spektrum verileri Çizelge 5.11'de sunuldu. Farklı kimyasal çevreye sahip NH protonlarına (N-NH ve Me-NH) ait tekli pikler sırasıyla 11,68 ppm ve 11,24 ppm'de gözlendi. OH protonuna (Ar-OH) ait tekli pik 10,21 ppm'de belirlendi. Asimetrik imin protonlarına (CH=N) ait tekli pikler 9,61 ppm ve 9,27 ppm'de gözlendi. Aromatik protonlara (Ar-H) ait pikler 6,81 ppm – 8,59 ppm aralığında ortaya çıktı. Ayrıca metil (HN-CH_3) protonuna ait üç protonluk tekli pik 1,91 ppm'de gözlendi [36], [64], [65].

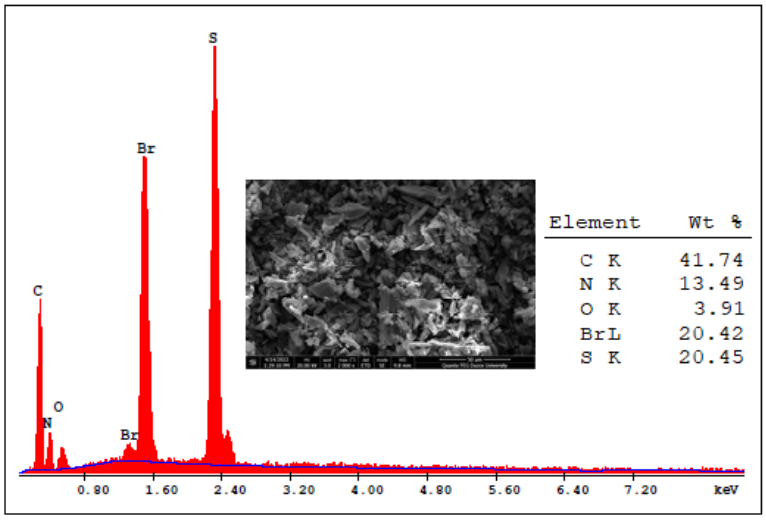
Çizelge 5.11. MTSC-Br bileşiğinin ^{1}H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ, ppm).

Bileşik	N-NH	Me-NH	Ar-OH	CH=N	Ar-H	HN-CH_3
MTSC-Br	11,68	11,24	10,21	9,61, 9,27	6,81-8,59	1,91



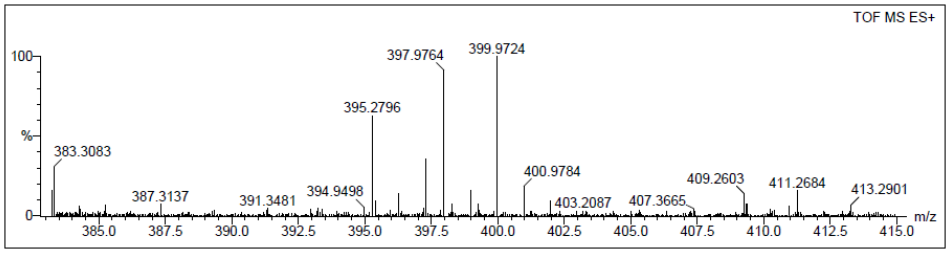
Şekil 5.18. MTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu.

MTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analiz sonuçları Şekil 5.19'da sunuldu. Morfoloji ile ilgili bilgi veren SEM görüntüsü ile bileşiğin küçük boyutlu tanecikli, tabaka şeklinde kristal yapıya sahip olduğunu görüldü. EDX analiz verileri ile bileşiğin C, N, O, Br ve S elementlerini içeren kimyasal bileşimi doğrulandı.



Şekil 5.19. MTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi.

MTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu Şekil 5.20'de sunuldu. $[M+2H]^{+}$ moleküler iyon piki 399.97 m/z'de gözlendi. $[M-(CH_3)]^{+}$ parçalanması sonucu oluşan pik 383.31 m/z'de ortaya çıktı.



Şekil 5.20. MTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu.

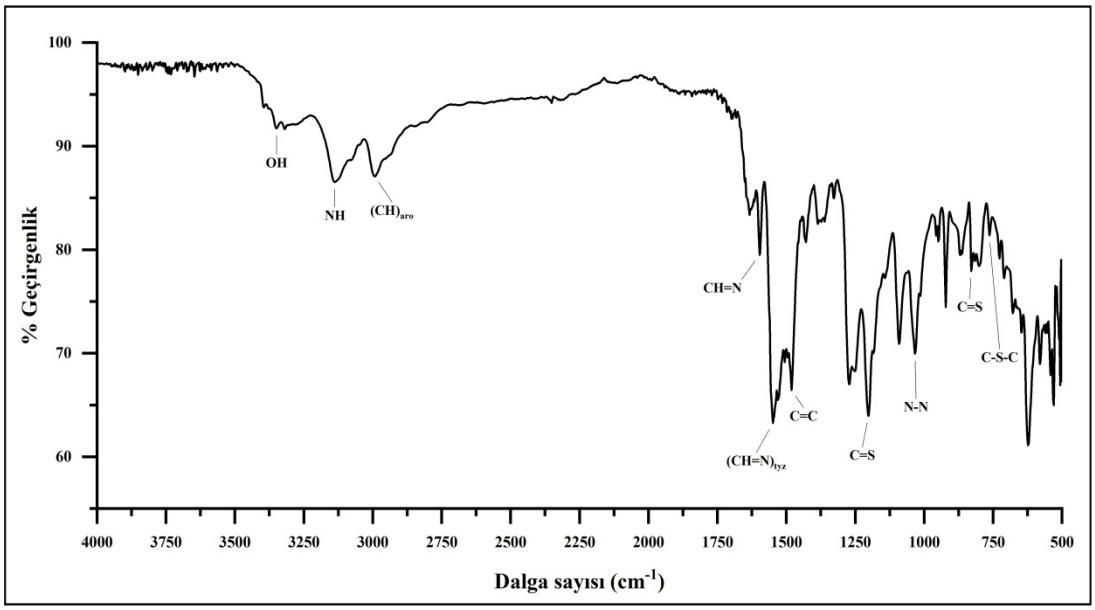
5.1.6. MTSC-Cl Tiyosemikarbazon Bileşiği

MTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğinin FTIR spektrumu Şekil 5.21'de, bazı önemli spektrum verileri Çizelge 5.12'de sunuldu.

Çizelge 5.12. MTSC-Cl bileşiğinin önemli FTIR titreşim frekansları (cm^{-1}).

Bileşik	ν(OH)	ν$(CH)_{aro.}$	ν(CH=N)/ ν$(CH=N)_{tyz..}$	ν(C=C)	ν(C=S)	ν(C-S-C)	ν(N-N) / ν(N-H)
MTSC-Cl	3348	2994	1598 1547	1481	1202 829	763	1034 3138

Katılma-ayrılma reaksiyonu ile oluşan imin gruplarına ait ν(CH=N) gerilme titreşimleri sırasıyla 1598 cm^{-1} ve 1547 cm^{-1}'de gözlendi. Tiyazol grubuna ait ν(C-S-C) gerilme titreşimi 763 cm^{-1}'de ortaya çıktı. Aromatik halkaya ait ν(OH), ν(CH) ve ν(C=C) titreşimleri sırasıyla 3348 cm^{-1}, 2994 cm^{-1} ve 1481 cm^{-1}'de belirlendi. ν(N-H) ve ν(N-N) titreşimleri sırasıyla 3138 cm^{-1} ve 1034 cm^{-1}'de gözlendi. Ayrıca ν(C=S) gerilme titreşimi ise sırasıyla 1202 cm^{-1} ve 829 cm^{-1}'de ortaya çıktı [62], [63].

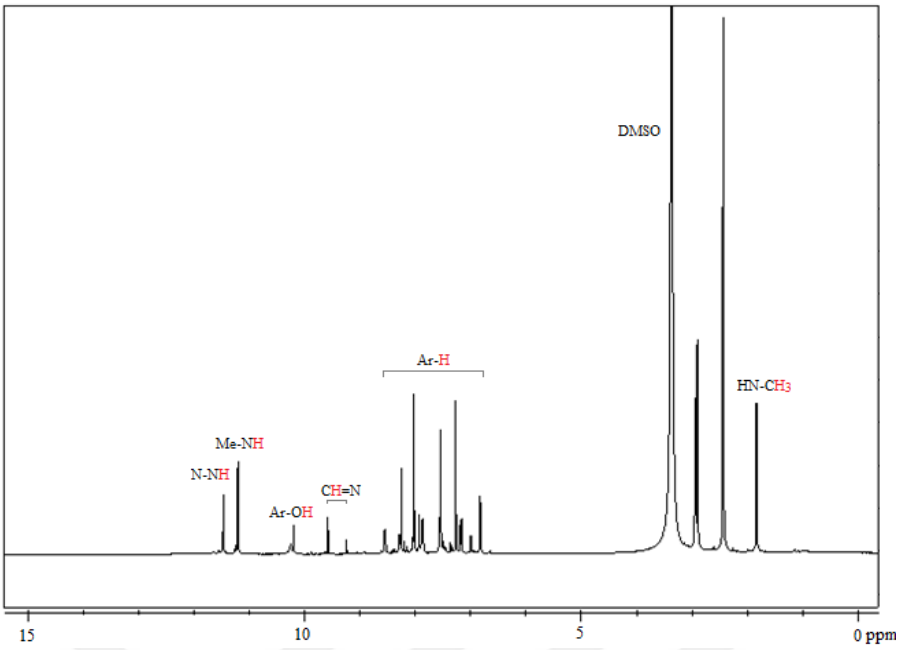


Şekil 5.21. MTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spektrumu.

MTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 5.22'de, spektrum verileri Çizelge 5.13'te sunuldu. Farklı kimyasal çevreye sahip NH protonlarına (N-NH ve Me-NH) ait tekli pikler sırasıyla 11,50 ppm ve 11,23 ppm'de gözlendi. OH protonuna (Ar-OH) ait tekli pik 10,23 ppm'de belirlendi. Asimetrik imin protonlarına (CH=N) ait tekli pikler 9,61 ppm ve 9,28 ppm'de gözlendi. Aromatik protonlara (Ar-H) ait pikler 6,86 ppm – 8,60 ppm aralığında ortaya çıktı. Ayrıca metil (HN-CH_3) protonuna ait üç protonluk tekli pik 1,91 ppm'de gözlendi [36], [64], [65].

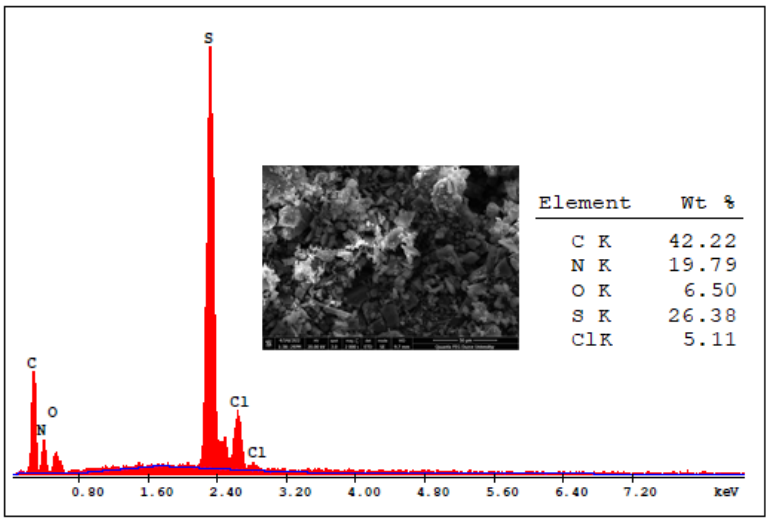
Çizelge 5.13. MTSC-Cl bileşiğinin ^{1}H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ, ppm).

Bileşik	N-NH	Me-NH	Ar-OH	CH=N	Ar-H	HN-CH_3
MTSC-Cl	11,50	11,23	10,23	9,61, 9,28	6,86-8,60	1,91



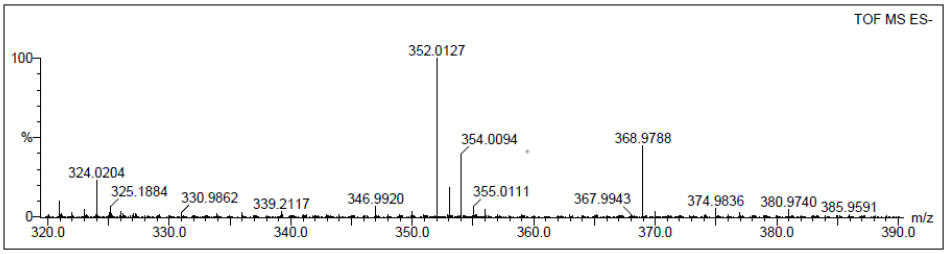
Şekil 5.22. MTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu.

MTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analiz sonuçları Şekil 5.23'te sunuldu. Morfoloji ile ilgili bilgi veren SEM görüntüsü ile bileşiğin küçük boyutlu tanecikli, tabaka şeklinde kristal yapıya sahip olduğunu görüldü. EDX analiz verileri ile bileşiğin C, N, O, S ve Cl elementlerini içeren kimyasal bileşimi doğrulandı.



Şekil 5.23. MTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi.

MTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu Şekil 5.24'te sunuldu. $[M-2H]^{+}$ moleküler iyon piki 352.01 m/z'de gözlendi. $[M-(CH_4O)+2H]^{+}$ parçalanması sonucu oluşan pik 324.02 m/z'de ortaya çıktı.



Şekil 5.24. MTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu.

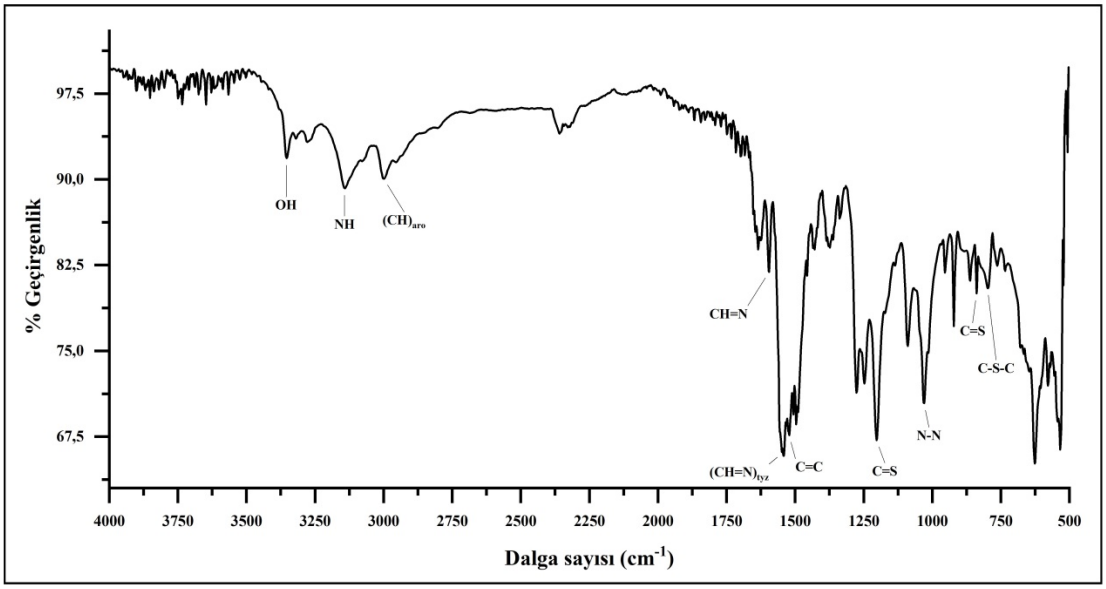
5.1.7. MTSC-CH_3 Tiyosemikarbazon Bileşiği

MTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğinin FTIR spektrumu Şekil 5.25'te, bazı önemli spektrum verileri Çizelge 5.14'te sunuldu.

Çizelge 5.14. MTSC-CH_3 bileşiğinin önemli FTIR titreşim frekansları (cm^{-1}).

Bileşik	ν(OH)	ν$(CH)_{aro.}$	ν(CH=N)/ ν$(CH=N)_{tyz..}$	ν(C=C)	ν(C=S)	ν(C-S-C)	ν(N-N) / ν(N-H)
MTSC-CH_3	3354	2999	1595 1548	1522	1203 840	799	1030 3142

Katılma-ayrılma reaksiyonu ile oluşan imin gruplarına ait ν(CH=N) gerilme titreşimleri sırasıyla 1595 cm^{-1} ve 1548 cm^{-1}'de gözlendi. Tiyazol grubuna ait ν(C-S-C) gerilme titreşimi 799 cm^{-1}'de ortaya çıktı. Aromatik halkaya ait ν(OH), ν(CH) ve ν(C=C) titreşimleri sırasıyla 3354 cm^{-1}, 2999 cm^{-1} ve 1522 cm^{-1}'de belirlendi. ν(N-H) ve ν(N-N) titreşimleri sırasıyla 3142 cm^{-1} ve 1030 cm^{-1}'de gözlendi. Ayrıca ν(C=S) gerilme titreşimi ise sırasıyla 1203 cm^{-1} ve 840 cm^{-1}'de ortaya çıktı [62], [63].

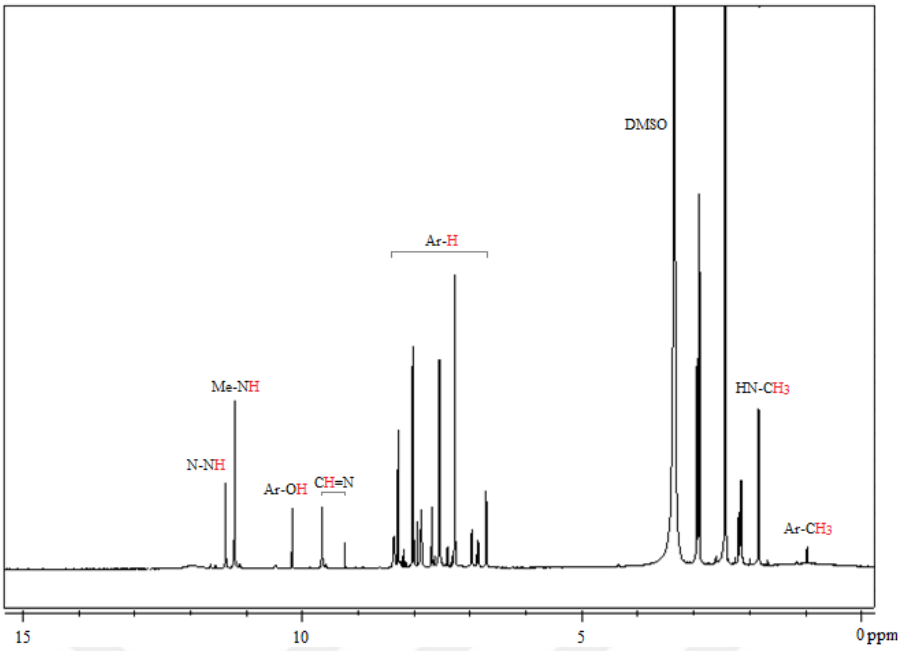


Şekil 5.25. MTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spektrumu.

MTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 5.26'da, spektrum verileri Çizelge 5.15'te sunuldu. Farklı kimyasal çevreye sahip NH protonlarına (N-NH ve Me-NH) ait tekli pikler sırasıyla 11,40 ppm ve 11,23 ppm'de gözlendi. OH protonuna (Ar-OH) ait tekli pik 10,21 ppm'de belirlendi. Asimetrik imin protonlarına (CH=N) ait tekli pikler 9,68 ppm ve 9,27 ppm'de gözlendi. Aromatik protonlara (Ar-H) ait pikler 6,79 ppm – 8,33 ppm aralığında ortaya çıktı. Ayrıca metil (HN-CH_3 / Ar-CH_3) protonlarına ait üç protonluk tekli pikler sırasıyla 1,91 ppm ve 1,06 ppm'de gözlendi [36], [64], [65].

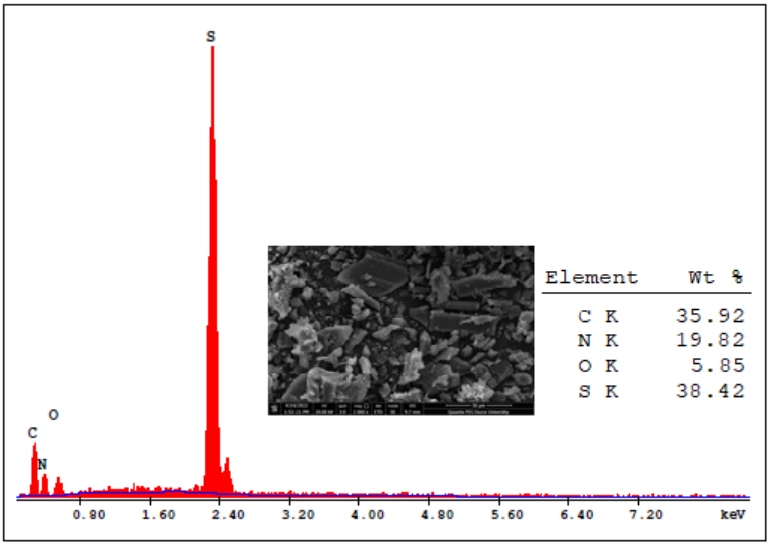
Çizelge 5.15. MTSC-CH_3 bileşiğinin ^{1}H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ, ppm).

Bileşik	N-NH	Me-NH	Ar-OH	CH=N	Ar-H	HN-CH_3 /Ar-CH_3
MTSC-CH_3	11,40	11,23	10,21	9,68, 9,27	6,79-8,33	1,91 / 1,06



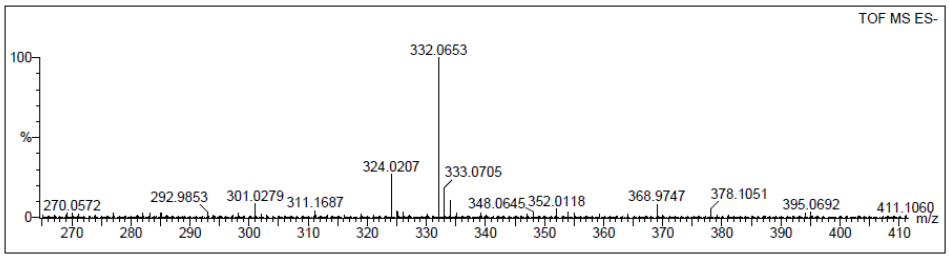
Şekil 5.26. MTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu.

MTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analiz sonuçları Şekil 5.27'de sunuldu. Morfoloji ile ilgili bilgi veren SEM görüntüsü ile bileşiğin küçük boyutlu tanecikli, tabaka şeklinde kristal yapıya sahip olduğunu görüldü. EDX analiz verileri ile bileşiğin C, N, O ve S elementlerini içeren kimyasal bileşimi doğrulandı.



Şekil 5.27. MTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi.

MTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu Şekil 5.28'de sunuldu. $[M-H]^+$ moleküler iyon piki 332.07 m/z'de gözlendi. $[M-(CH_3)+6H]^+$ parçalanması sonucu oluşan pik 324.02 m/z'de ortaya çıktı.



Şekil 5.28. MTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu.

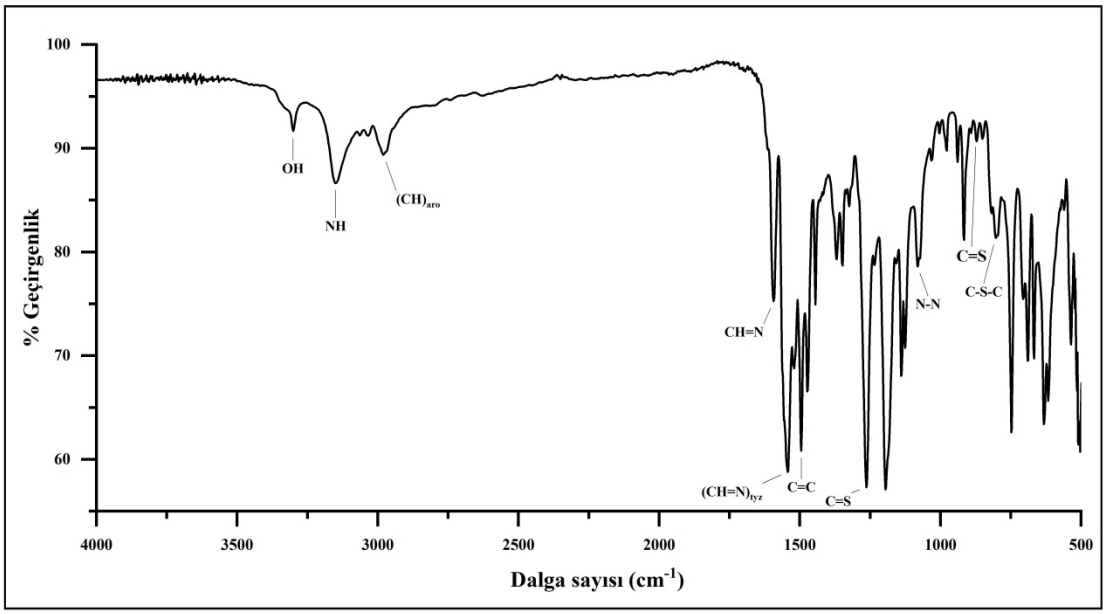
5.1.8. FTSC-Br Tiyosemikarbazon Bileşiği

FTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğinin FTIR spektrumu Şekil 5.29'da, bazı önemli spektrum verileri Çizelge 5.16'da sunuldu.

Çizelge 5.16. FTSC-Br bileşiğinin önemli FTIR titreşim frekansları (cm^{-1}).

Bileşik	ν(OH)	$\nu(CH)_{aro.}$	ν(CH=N)/ $\nu(CH=N)_{tyz..}$	ν(C=C)	ν(C=S)	ν(C-S-C)	ν(N-N) / ν(N-H)
FTSC-Br	3300	2980	1593 1550	1495	1251 872	794	1082 3150

Katılma-ayrılma reaksiyonu ile oluşan imin gruplarına ait ν(CH=N) gerilme titreşimleri sırasıyla 1593 cm^{-1} ve 1550 cm^{-1}'de gözlendi. Tiyazol grubuna ait ν(C-S-C) gerilme titreşimi 794 cm^{-1}'de ortaya çıktı. Aromatik halkaya ait ν(OH), ν(CH) ve ν(C=C) titreşimleri sırasıyla 3300 cm^{-1}, 2980 cm^{-1} ve 1495 cm^{-1}'de belirlendi. ν(N-H) ve ν(N-N) titreşimleri sırasıyla 3150 cm^{-1} ve 1082 cm^{-1}'de gözlendi. Ayrıca ν(C=S) gerilme titreşimi ise sırasıyla 1251 cm^{-1} ve 872 cm^{-1}'de ortaya çıktı [62], [63].

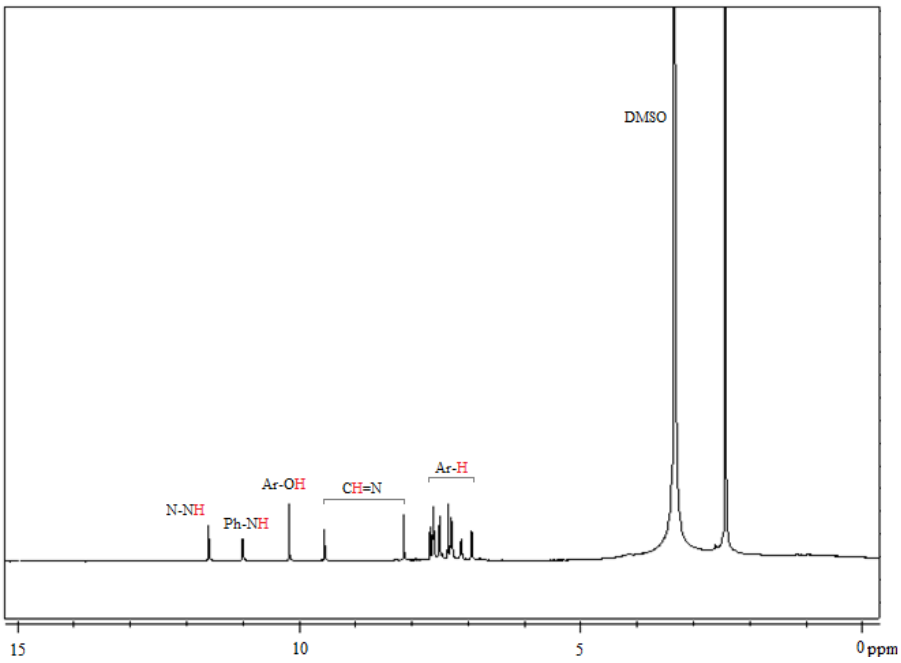


Şekil 5.29. FTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spektrumu.

FTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 5.30'da, spektrum verileri Çizelge 5.17'de sunuldu. Farklı kimyasal çevreye sahip NH protonlarına (N-NH ve Ph-NH) ait tekli pikler sırasıyla 11,63 ppm ve 11,03 ppm'de gözlendi. OH protonuna (Ar-OH) ait tekli pik 10,21 ppm'de belirlendi. Asimetrik imin protonlarına (CH=N) ait tekli pikler 9,59 ppm ve 8,18 ppm'de gözlendi. Aromatik protonlara (Ar-H) ait pikler 6,98 ppm – 7,72 ppm aralığında ortaya çıktı [36], [64], [65].

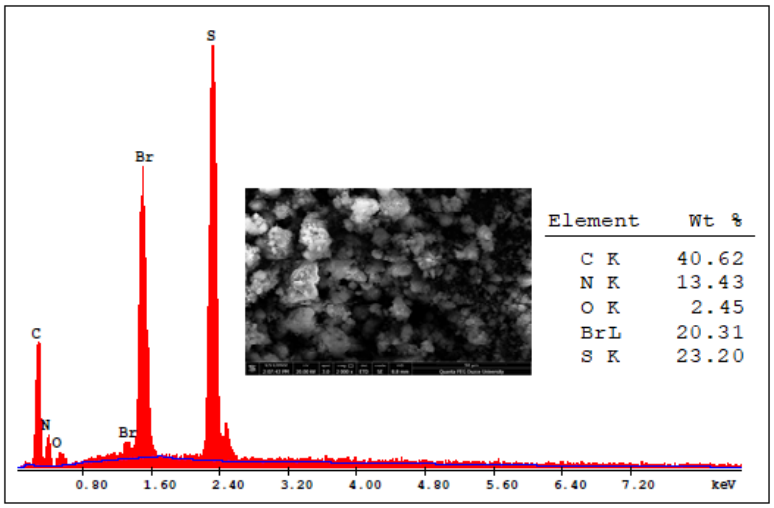
Çizelge 5.17. FTSC-Br bileşiğinin ^{1}H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ, ppm).

Bileşik	N-NH	Ph-NH	Ar-OH	CH=N	Ar-H
FTSC-Br	11,63	11,03	10,21	9,59, 8,18	6,98-7,72



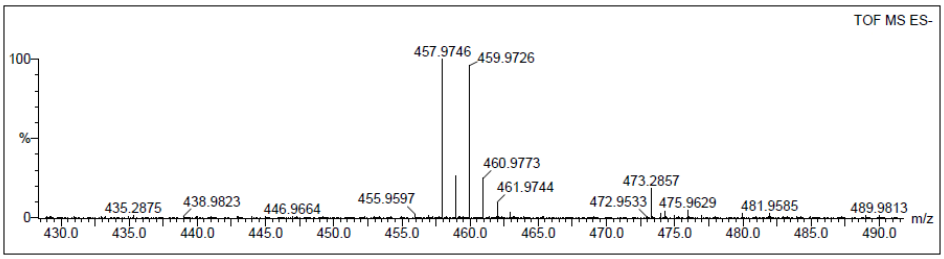
Şekil 5.30. FTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu.

FTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analiz sonuçları Şekil 5.31'de sunuldu. Morfoloji ile ilgili bilgi veren SEM görüntüsü ile bileşiğin küçük boyutlu tanecikli, bulut şeklinde kristal yapıya sahip olduğunu görüldü. EDX analiz verileri ile bileşiğin C, N, O, Br ve S elementlerini içeren kimyasal bileşimi doğrulandı.



Şekil 5.31. FTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi.

FTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu Şekil 5.32'de sunuldu. $[M]^{+}$ moleküler iyon piki 457.97 m/z'de gözlendi. $[M-(OH)-4H]^{+}$ parçalanması sonucu oluşan pik 438.98 m/z'de ortaya çıktı.



Şekil 5.32. FTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu.

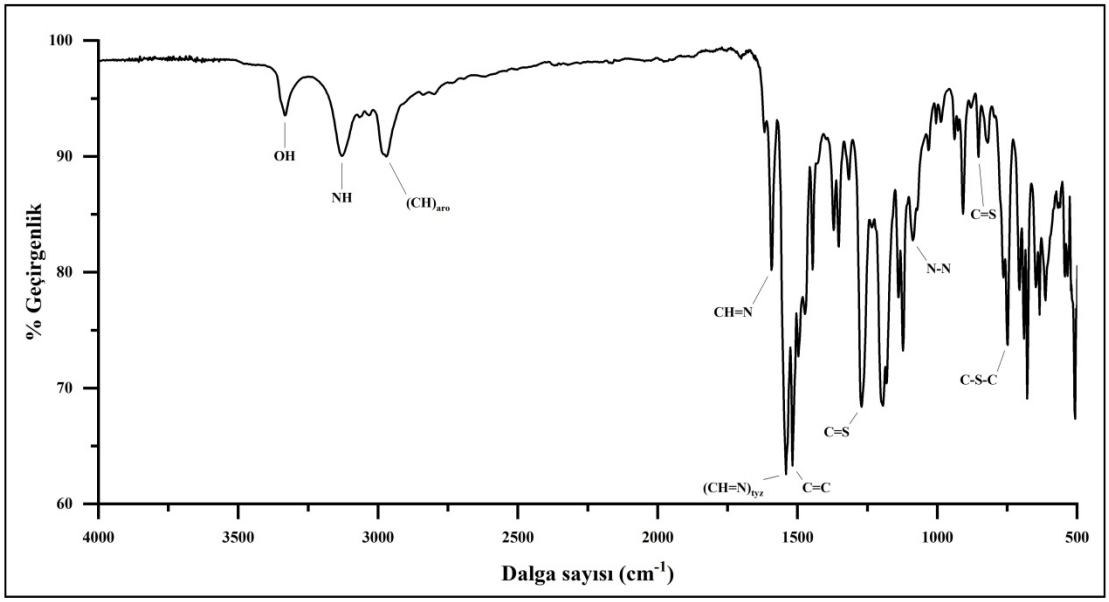
5.1.9. FTSC-Cl Tiyosemikarbazon Bileşiği

FTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğinin FTIR spektrumu Şekil 5.33'te, bazı önemli spektrum verileri Çizelge 5.18'de sunuldu.

Çizelge 5.18. FTSC-Cl bileşiğinin önemli FTIR titreşim frekansları (cm^{-1}).

Bileşik	ν(OH)	$\nu(CH)_{aro.}$	ν(CH=N)/ $\nu(CH=N)_{tyz..}$	ν(C=C)	ν(C=S)	ν(C-S-C)	ν(N-N) / ν(N-H)
FTSC-Cl	3333	2970	1593 1548	1508	1271 853	748	1088 3127

Katılma-ayrılma reaksiyonu ile oluşan imin gruplarına ait ν(CH=N) gerilme titreşimleri sırasıyla 1593 cm^{-1} ve 1548 cm^{-1}'de gözlendi. Tiyazol grubuna ait ν(C-S-C) gerilme titreşimi 748 cm^{-1}'de ortaya çıktı. Aromatik halkaya ait ν(OH), ν(CH) ve ν(C=C) titreşimleri sırasıyla 3333 cm^{-1}, 2970 cm^{-1} ve 1508 cm^{-1}'de belirlendi. ν(N-H) ve ν(N-N) titreşimleri sırasıyla 3127 cm^{-1} ve 1088 cm^{-1}'de gözlendi. Ayrıca ν(C=S) gerilme titreşimi ise sırasıyla 1271 cm^{-1} ve 853 cm^{-1}'de ortaya çıktı [62], [63].

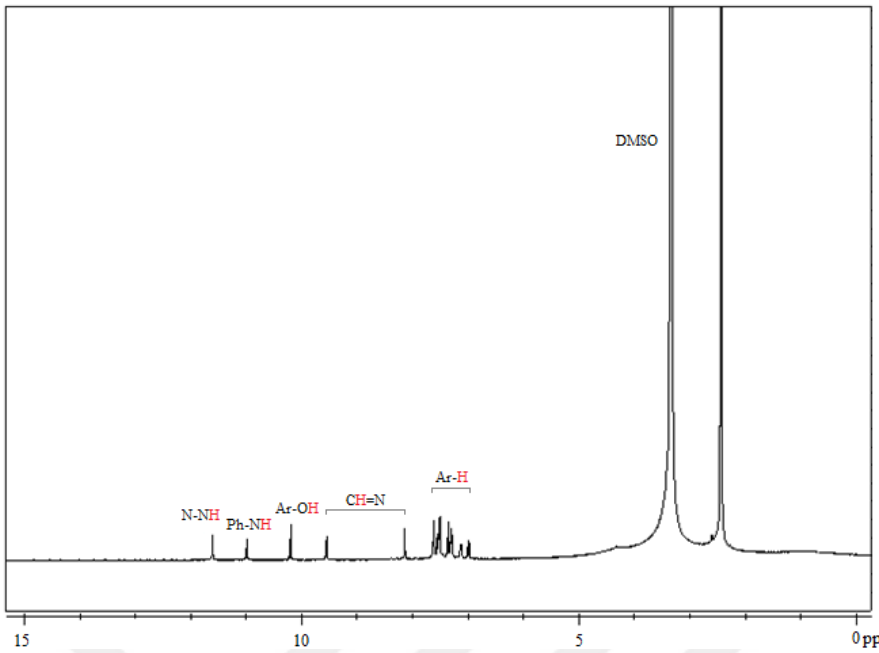


Şekil 5.33. FTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spektrumu.

FTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 5.34'te, spektrum verileri Çizelge 5.19'da sunuldu. Farklı kimyasal çevreye sahip NH protonlarına (N-NH ve Me-NH) ait tekli pikler sırasıyla 11,63 ppm ve 11,01 ppm'de gözlendi. OH protonuna (Ar-OH) ait tekli pik 10,23 ppm'de belirlendi. Asimetrik imin protonlarına (CH=N) ait tekli pikler 9,58 ppm ve 8,18 ppm'de gözlendi. Aromatik protonlara (Ar-H) ait pikler 7,02 ppm – 7,66 ppm aralığında ortaya çıktı [36], [64], [65].

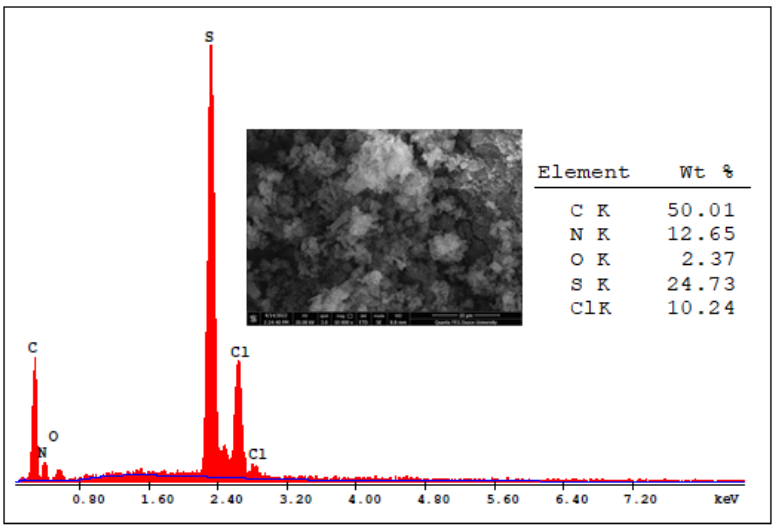
Çizelge 5.19. FTSC-Cl bileşiğinin ^{1}H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ, ppm).

Bileşik	N-NH	Ph-NH	Ar-OH	CH=N	Ar-H
FTSC-Cl	11,63	11,01	10,23	9,58, 8,18	7,02-7,66



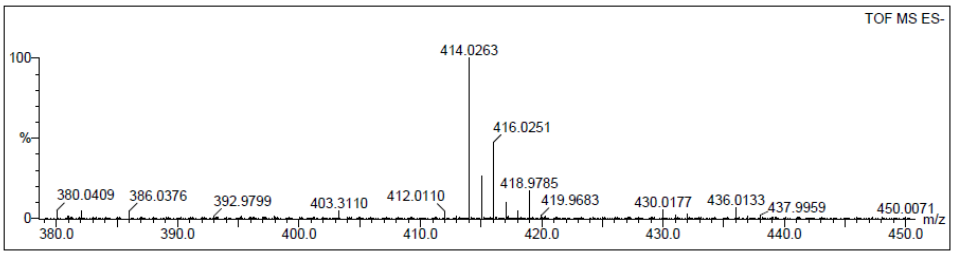
Şekil 5.34. FTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu.

FTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analiz sonuçları Şekil 5.35'te sunuldu. Morfoloji ile ilgili bilgi veren SEM görüntüsü ile bileşiğin küçük boyutlu tanecikli, kaya tuzu şeklinde kristal yapıya sahip olduğunu görüldü. EDX analiz verileri ile bileşiğin C, N, O, S ve Cl elementlerini içeren kimyasal bileşimi doğrulandı.



Şekil 5.35. FTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi.

FTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu Şekil 5.36'da sunuldu. $[M]^{+}$ moleküler iyon piki 414.03 m/z'de gözlendi. $[M-(OH)-4H]^{+}$ parçalanması sonucu oluşan pik 392.98 m/z'de ortaya çıktı.



Şekil 5.36. FTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu.

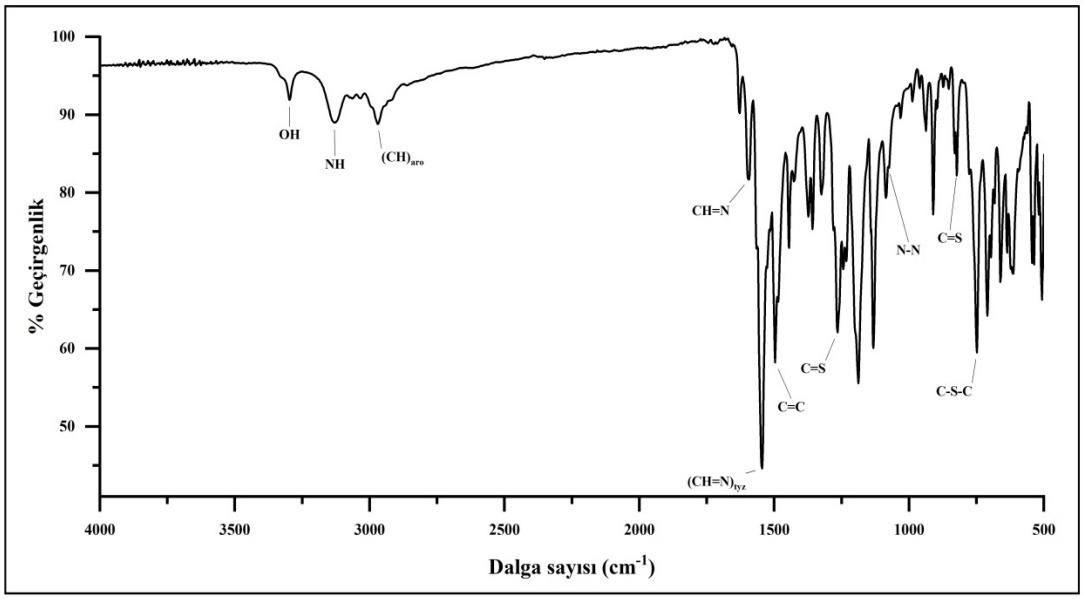
5.1.10. FTSC-CH_3 Tiyosemikarbazon Bileşiği

FTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğinin FTIR spektrumu Şekil 5.37'de, bazı önemli spektrum verileri Çizelge 5.20'de sunuldu.

Çizelge 5.20. FTSC-CH_3 bileşiğinin önemli FTIR titreşim frekansları (cm^{-1}).

Bileşik	ν(OH)	ν$(CH)_{aro.}$	ν(CH=N)/ ν$(CH=N)_{tyz..}$	ν(C=C)	ν(C=S)	ν(C-S-C)	ν(N-N) / ν(N-H)
FTSC-CH_3	3396	2932	1593 1550	1497	1265 824	748	1074 3130

Katılma-ayrılma reaksiyonu ile oluşan imin gruplarına ait ν(CH=N) gerilme titreşimleri sırasıyla 1593 cm^{-1} ve 1550 cm^{-1}'de gözlendi. Tiyazol grubuna ait ν(C-S-C) gerilme titreşimi 748 cm^{-1}'de ortaya çıktı. Aromatik halkaya ait ν(OH), ν(CH) ve ν(C=C) titreşimleri sırasıyla 3396 cm^{-1}, 2932 cm^{-1} ve 1497 cm^{-1}'de belirlendi. ν(N-H) ve ν(N-N) titreşimleri sırasıyla 3130 cm^{-1} ve 1074 cm^{-1}'de gözlendi. Ayrıca ν(C=S) gerilme titreşimi ise sırasıyla 1265 cm^{-1} ve 824 cm^{-1}'de ortaya çıktı [62], [63].

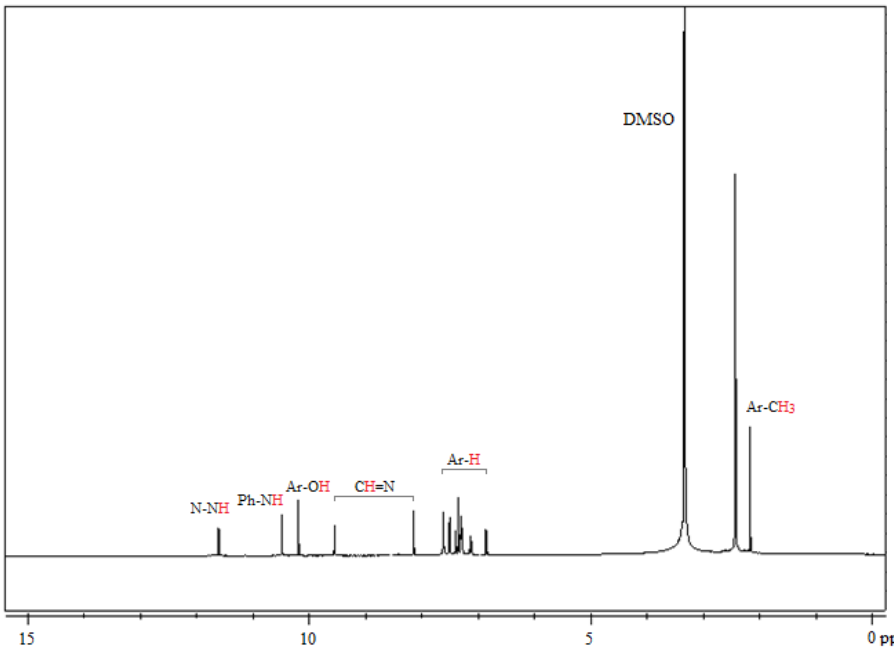


Şekil 5.37. FTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spektrumu.

FTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 5.38'de, spektrum verileri Çizelge 5.21'de sunuldu. Farklı kimyasal çevreye sahip NH protonlarına (N-NH ve Ph-NH) ait tekli pikler sırasıyla 11,63 ppm ve 10,51 ppm'de gözlendi. OH protonuna (Ar-OH) ait tekli pik 10,22 ppm'de belirlendi. Asimetrik imin protonlarına (CH=N) ait tekli pikler 9,59 ppm ve 8,19 ppm'de gözlendi. Aromatik protonlara (Ar-H) ait pikler 6,89 ppm – 7,66 ppm aralığında ortaya çıktı. Ayrıca metil (Ar-CH_3) protonuna ait üç protonluk tekli pik 2,24 ppm'de gözlendi [36], [64], [65].

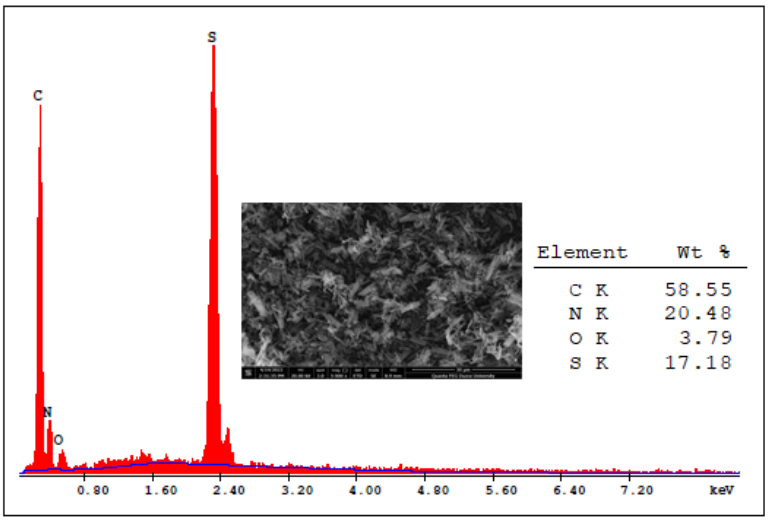
Çizelge 5.21. FTSC-CH_3 bileşiğinin ^{1}H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ, ppm).

Bileşik	N-NH	Ph-NH	Ar-OH	CH=N	Ar-H	Ar-CH_3
FTSC-CH_3	11,63	10,51	10,22	9,59, 8,19	6,89-7,66	2,24



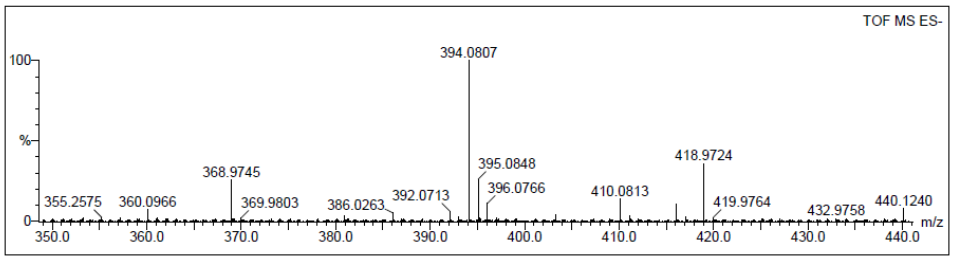
Şekil 5.38. FTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu.

FTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analiz sonuçları Şekil 5.39'da sunuldu. Morfoloji ile ilgili bilgi veren SEM görüntüsü ile bileşiğin küçük boyutlu tanecikli, iğne şeklinde kristal yapıya sahip olduğunu görüldü. EDX analiz verileri ile bileşiğin C, N, O ve S elementlerini içeren kimyasal bileşimi doğrulandı.



Şekil 5.39. FTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi.

FTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu Şekil 5.40'ta sunuldu. $[M-H]^+$ moleküler iyon piki 394.09 m/z'de gözlendi. $[M-(CH_4O)+6H]^+$ parçalanması sonucu oluşan pik 368.37 m/z'de ortaya çıktı.



Şekil 5.40. FTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez çalışmasında, 2-aminotiyazol-5-karboksaldehit ve 4-metil-3-tiyosemikarbazit / 4-feniltiyosemikarbazit ile 5-floro-2-hidroksibenzaldehit / 5-floro-2-hidroksi-3-metilbenzaldehit / 3-kloro-5-florosalisilaldehit / 5-brom-2-hidroksibenzaldehit / 5-klorsalisilaldehit / 2-hidroksi-5-metilbenzaldehit'in kondenzasyonu ile tiyazol içeren yeni tiyasemikarbazon bileşikleri elde edildi. Element analizi, FTIR, ^{1}H-NMR, SEM-EDX ve HRMS analizleri ile sentezlenen tiyosemikarbazon bileşiklerinin yapıları aydınlatıldı.

Azot ve kükürt atomları içeren tiyosemikarbazon bileşikleri antisıtma, antiviral, antikanser, antitümör, antioksidan gibi aktiviteleri sebebiyle biyolojik ve farmakolojik alanda ilgi gören bileşiklerdir. Bu sebeple, potansiyel tıbbi ajanlar olarak, tez çalışması kapsamında sentezlenen tiyazol içeren yeni tiyosemikarbazon bileşiklerinin hastalık etkeni bazı patojenik bakterilere ve mayaya karşı Well-difüzyon yöntemi ile antibakteriyel ve antifungal özellikleri araştırılabilir. Antimutajen, antitümör özellikleri incelenebilir. Hücre bölünmesi ve tümör gelişimi için önemli olan ribonükleotit redüktaz enzim immobilizasyon etkileri araştırılabilir. Ayrıca bazı metal iyonlarının seçici ve hassas tayini üzerine çalışmalar yapılabilir.

.

7. KAYNAKLAR

[1] D. Yardımcı, "4'-formilbenzo-15-taç-5 türevlerinin ve komplekslerinin sentezi", Yüksek Lisans Tezi, Kimya Ana Bilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2007.

[2] C. Aslan, "Yeni mono Schiff bazı içeren bileşiklerin solvatokromik davranışlarının, uyarılmış ve taban durumdaki dipol momentlerinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Fizik Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bitlis Eren Üniversitesi, Bitlis, Türkiye, 2017.

[3] Ç. Kazak, "Azometin içeren polistiren/silika kompozitlerin sentez ve karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Kimya Ana Bilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Düzce Üniversitesi, Düzce, Türkiye, 2019.

[4] V. Kamacı, "Pirazol bileşikleri üzerinden yeni sentez çalışmaları", Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bozok Üniversitesi, Yozgat, Türkiye, 2016.

[5] I. Kılıç Cıkla, "ONN ve ONS donör setlerine sahip bazı tiyosemikarbazonların ve Ni(II) komplekslerinin kristalografik, spektroskopik ve teorik çalışmaları", Doktora Tezi, Fizik Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, Türkiye, 2016.

[6] A. Özbülbül, "Oligofenol esaslı yeni tip oligomer Schiff bazlarının sentezi ve karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi, Adana, Türkiye, 2006.

[7] Ö. Yüksek Aykanat, "Piridin türevli Schiff bazlarından bakır komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması", Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye, 2007.

[8] M. Yıldız, "Bazı Schiff bazı türevi bileşiklerinin teorik hesaplamaları", Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik, Türkiye, 2019.

[9] İ. Özsen, "Diaminlerle bazı yeni Schiff bazlarının ve bunların metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve antibakteriyel aktiviteleri", Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2010.

[10] E. Avcu, "O, N, S donör atomları içeren bazı Schiff bazlarına ait geçiş metal komplekslerinin sentezi ve yapı tayini", Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2017.

[11] E. Ülke, "Azometin içeren yeni polimerik mikroküreleri sentezi ve antimikrobiyal özellikleri", Yüksek Lisans Tezi, Kimya Ana Bilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Düzce Üniversitesi, Düzce, Türkiye, 2021.

[12] A. Ertürk, "Salisilaldehitten türeyen bazı Schiff bazı ligandları ve metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye, 2015.

[13] B. Demirel, "Poli-Schiff bazı Pt(IV) komplekslerinin sentez ve karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Nevşehir, Türkiye, 2016.

[14] M. Devim, "1-aminopirimidin-2-on/tiyon türevlerinin Schiff bazları ve geçiş metal komplekslerinin sentezleri", Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, Türkiye, 2020.

[15] E. Tokmak, "Schiff bazı takılı polimerlerin sentezi", Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Nevşehir, Türkiye, 2017.

[16] T. Sarı, "Bazı mono Schiff bazı moleküllerin çözücü-çözünen etkileşimlerinin ve dipol momentlerinin belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Fizik Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bitlis Eren Üniversitesi, Bitlis, Türkiye, 2019.

[17] İ. Babahan, R. Fırıncı, N. Özdemir, M. E. Günay, "Synthesis, characterization and catalytic activity of N-heterocyclic carbene ligated Schiff base palladacycles", *Inorganica Chimica Acta*, c. 522, ss. 120360, 2021.

[18] N. Orlova, I. Nikolajeva, A. Pučkins, S. Belyakov & E. Kirilova, "Heterocyclic Schiff bases of 3-aminobenzanthrone and their reduced analogues: synthesis, properties and spectroscopy", *Molecules*, c. 26, sayı. 9, ss. 2570, 2021.

[19] J. N. Borase, R. G. Mahale, S. S. Rajput, "Synthesis and biological evaluation of heterocyclic Schiff bases: a review", *International Journal of Pharmaceutical Research*, c. 13, sayı. 2, 2021.

[20] V. Kontham, K. R. Ansari, K. V. Padmaja, & D. Madhu, "Synthesis and evaluation of stearic acid based heterocyclic Schiff bases as biolubricant additives in epoxy karanja fatty acid 2-ethyl hexyl esters base oil", *Industrial Crops and Products*, c. 159, ss. 113061, 2021.

[21] A. A. Hamed, I. A. Abdelhamid, G. R. Saad, N. A. Elkady, & M. Z. Elsabee, "Synthesis, characterization and antimicrobial activity of a novel chitosan Schiff bases based on heterocyclic moieties", *International Journal of Biological Macromolecules*, c. 153, ss. 492-501, 2020.

[22] D. Ünlüer, Y. Ünver, E. Bektaş, Ş. Direkel, M. Karaman ve H. S. Karaman, "Synthesis, biological activities and molecular docking studies of new Schiff bases derivatives", *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, c. 10, sayı. 3, ss. 681-694, 2020.

[23] İ. Yılmaz, A. Çukurovalı, "Tiyazol tabanlı Schiff bazı ve metal komplekslerinin sentezi ve antimikrobiyal aktivite çalışmaları", *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, c. 19, sayı. 031204, ss. 580-585, 2019.

[24] J. Lv, Y. Lu, J. Wang, F. Zhao, Y. Wang, H. He, & Y. Wu, "Schiff base-type copper(I) complexes exhibiting high molar extinction coefficients: Synthesis, characterization and DFT studies", *Journal of Molecular Structure*, c. 1249, ss. 131638, 2022.

[25] Y. Cao, S. Alamri, A. A. Rajhi, A. E. Angi & A. D. Khalaji, "New chitosan Schiff base and its nanocomposite: Removal of methyl green from aqueous solution and its antibacterial activities", *International Journal of Biological Macromolecules*, c. 192, ss. 1-6, 2021.

[26] M. Al Mousa, "Sübstitüe pirazol-4-karbaldehidin sentezi ve ileri kademe

reaksiyonlarının araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, Türkiye, 2017.

[27] S. Erdem, "Bazı heteroaromatik bileşiklerin sentezi ve antimikrobiyal özelliklerin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye, 2016.

[28] A. Yalkın, "Multifonksiyonel yeni heterosiklik bileşiklerin sentezi", Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bozok Üniversitesi, Yozgat, Türkiye, 2017.

[29] A. İ. Başbuğu, "Yeni heterosiklik bileşik furo-izokinolin-1,3-dion türevlerinin sentezi", Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ahi Evran Üniversitesi, Kırşehir, Türkiye, 2014.

[30] B. Kolay, "Antranilik asit, salisilik asit ve türevlerinin halkalaşma reaksiyonlarının incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trakya Üniversitesi, Edirne, Türkiye, 2018.

[31] Ç. Uğurlu Gürbüz, "Tiyazolo-tiyazol, Schiff baz türevi bileşiklerin sentezi, optik özellikleri ve güneş pillerinde kullanımı", Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, Türkiye, 2019.

[32] S. Albar, "Sübstitüe tiyosemikarbazon ligandlı Fe(III) ve Ni(II) komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması", Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2014.

[33] M. Önyılmaz, "Bazı (sübstitüetiyazol–2-il) hidrazon ve türevlerinin sentezi", Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adıyaman Üniversitesi, Adıyaman, Türkiye, 2015.

[34] K. Saraç, "Tiyazaol halkalı tiyosemikarbazit türevi yeni Schiff bazlarının elde edilişi ve bazı birinci sıra geçiş metalleriyle verdikleri komplekslerin sentezi ve karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye, 2003.

[35] G. M. Malik & T. V. Patel, "Synthesis and study of triazoles and thiadiazoles based derivatives of s-triazine as antimicrobial agents", *International Journal of Advanced Research in Science Engineering and Technology,* c. 4, sayı. 6, ss. 4140- 4145, 2017.

[36] Ş. Güveli, "Dikoloro-bis-trifenilfosfin-Ni (II) kompleksinin bazı tiyosemikarbazon türevleri ile reaksiyonlarının incelenmesi", Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2012.

[37] M. A. Metwally, S. Bondock, H. El-Azap & E. E. M. Kandeel, "Thiosemicarbazides: synthesis and reactions", *Journal of Sulfur Chemistry,* c. 32, sayı. 5, ss. 489-519, 2011.

[38] M. Akkuş, "Yeni S-alkil tiyosemikarbazon bileşiklerinin sentezi ve bazı geçiş metalleri ile reaksiyonlarının incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Harran Üniversitesi, Şanlıurfa, Türkiye, 2013.

[39] D. Taşdemir, "Sübstitüe aminlerden türeyen heterosiklik tiyosemikarbazon türevlerinin ve Pt ve Pd komplekslerinin sentezi ve biyolojik aktivite çalışmaları", Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri

Enstitüsü, Gaziantep Üniversitesi, Gaziantep, Türkiye, 2010.

[40] M. Şahin, "Bazı sübstitüe N^1, N^4-diariliden-S-alkil-tiyosemikarbazonların Nikel(II) ve Uranil(VI) kompleksleri", Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2009.

[41] D. Taşdemir, "Kiral tiyosemikarbazon türevlerinin sentezi, sitotoksik aktivitelerinin belirlenmesi ve moleküler modelleme çalışmaları", Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gaziantep Üniversitesi, Gaziantep, Türkiye, 2014.

[42] N. Öztunar, "Tiyosemikarbazonların oksim türevlerinin ve komplekslerinin sentezi", Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın, Türkiye, 2006.

[43] H. Kırılmazkol, "Bazı N-metilisatin ve 5-iyodoisatin tiyosemikarbazon türevlerinin sentezi ve karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye, 2016.

[44] R. B. Topalfakıoğlu, "Sülfonamit grubu içeren tiyosemikarbazon türevlerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması", Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gaziantep Üniversitesi, Gaziantep, Türkiye, 2013.

[45] E. Yılmaz, "Toprakta bulunan eser miktardaki bazı ağır metalleri bazı tiyosemikarbazonlarla organik bir faza ekstrakte ettikten sonra ICP-AES ile tayini", Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye, 2006.

[46] T. Boyacıoğlu, "2-hidroksi-5-metoksi asetofenon tiyosemikarbazon ve türevlerinin ağır metal komplekslerine ait termodinamik parametrelerinin tayini", Yüksek Lisans Tezi, Kimya Eğitimi Bilim Dalı, Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Konya, Türkiye, 2012.

[47] İ. Kızılcıklı, Y. D. Kurt, B. Akkurt, A. Y. Genel, S. Birteksöz, G. Ötük, & B. Ülküseven, "Antimicrobial activity of a series of thiosemicarbazones and their Zn^{II} and Pd^{II} complexes", *Folia microbiologica,* c. 52, sayı. 1, ss. 15-25, 2007.

[48] C. Başlak Sönmez, "Sıvı/sıvı arayüzden ağır metal iyonlarının tiyosemikarbazon türevleri ile yardımlı transferlerinin voltametrik incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye, 2008.

[49] A. Macit, D. Nartop & E. Hasanoğlu Özkan, "Yeni Tiyosemikarbazon Bileşikleri", *8. Uluslararası Bilimsel Çalışmalar Kongresi,* Elazığ, Türkiye, 2022, ss 137-142.

[50] M. Khalid, R. Jawaria, M. U. Khan, A. A. C. Braga, Z. Shafiq, M. Imran, H. M. A. Zafar & A. Irfan, "An efficient synthesis, spectroscopic characterization, and optical nonlinearity response of novel salicylaldehyde thiosemicarbazone derivatives", *ACS omega,* c. 6, sayı. 24, ss. 16058-16065,2021.

[51] M. Ertaş, Z. Şahin, E. F. Bülbül, C. Bender, S. N. Biltekin, B. Berk, L. Yurttaş, A. M. Nalbur, H. Çelik & Ş. Demirayak, "Potent ribonucleotide reductase inhibitors: Thiazole-containing thiosemicarbazone derivatives", *Archiv Der Pharmazie,* c. 352, sayı. 11, ss. 1900033, 2019.

[52] S. Eğlence-Bakır, "Synthesis and antioxidant activities of new nickel(II)

complexes derived from 4-benzyloxysalicylidene-S-methyl/propyl thiosemicarbazones", *Turkish Journal of Chemistry*, c. 45, ss. 835-844, 2021.

[53] J. M. Jacob, M.R. P. Kurup, K. Nisha, G. Serdaroğlu & S. Kaya, "Mixed ligand copper(II) chelates derived from an O, N, S-donör tridentate thiosemicarbazone: Synthesis, spectral aspects, FMO, and NBO analysis", *Polyhedron*, c. 189, ss. 114736, 2020.

[54] X. H. Zhang, B. Wang, Y. Y. Tao, Q. Ma, H. J. Wang, Z. X. He, H. P. Wu, Y. H. Li, B. Zhao, L.Y. Ma & H. M. Liu, "Thiosemicarbazone-based lead optimization to discover highefficiency and low-toxicity anti-gastric cancer agents", *European Journal of Medicinal Chemistry,* c. 199, ss. 112349, 2020.

[55] E. Ramachandran, V. Gandin, R. Bertani, P. Sgarbossa, K. Natarajan, N. S. P. Bhuvanesh., A. Venzo, A. Zoleo, M. Mozzon., A. Dolmella, A. Albinati, C. Castellano, N. R. Conceição, M. F. C. Guedes Da Silva & C. Marzano, "Synthesis, characterization and biological activity of novel Cu(II) complexes of 6-methyl-2-oxo-1,2-dihydroquinoline-3-carbaldehyde-4n-substituted", *Molecules,* c. 25, ss. 1868, 2020.

[56] M. Huseynova, V. Farzaliyev, A. Medjidov, M. Aliyeva, P. Taslimi, O. Sahin, & B. Yalçın, "Novel zinc compound with thiosemicarbazone of glyoxylic acid: Synthesis, crystal structure, and bioactivity properties", *Journal of Molecular Structure*, c. 1200, ss. 127082, 2020.

[57] M. Huseynova, V. Farzaliyev, A. Medjidov, M. Aliyeva, M. Özdemir, P. Taslimi, Y. Zorlu, O. Sahin, & B. Yalçın, "Synthesis, biological and theoretical properties of crystal zinc complex with thiosemicarbazone of glyoxylic acid", *Journal of Molecular Structure*, c. 1248, ss. 131470, 2022.

[58] M. Arooj, M. Zahra, M. Islam, N. Ahmed, A. Waseem & Z. Shafiq, "Coumarin based thiosemicarbazones as effective chemosensors for fluoride ion detection", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, c. 261, ss. 120011, 2021.

[59] A. Gaber, M. S. Refat, A. A.M. Belal, I.M. El-Deen, N. Hassan, R. Zakaria, M. Alhomrani, A. S. Alamri, W. F. Alsanie & E.M. Saied, "New mononuclear and binuclear Cu(II), Co(II), Ni(II), and Zn(II) thiosemicarbazone complexes with potential biological activity: antimicrobial and molecular docking study", *Molecules*, c. 26, ss. 2288, 2021.

[60] L. Fuentes, A. G. Quiroga, J. A. Organero & A. I. Matesanza, "Exploring DNA binding ability of two novel α-N-heterocyclic thiosemicarbazone palladium(II) complexes", *Journal of Inorganic Biochemistry*, c. 203, ss. 110875, 2020.

[61] S. K. Ramadan, H. A. Sallam, "Synthesis, spectral characterization, cytotoxic, and antimicrobial activities of some novel heterocycles utilizing 1,3-diphenylpyrazole-4-carboxaldehyde thiosemicarbazone", *Journal of Heterocyclic Chemistry*, c. 55, sayı. 8, ss. 1942-1954, 2018.

[62] L.N. Obasi, P. O. Ukoha, K. F. Chah & A. O. Anaga, "Synthesis, spectroscopic characterization and antibacterial screening of novel N-(benzothiazol-2--yl)ethanamides", *Ecletica Química*, c. 36, sayı. 1, ss 7-17, 2011.

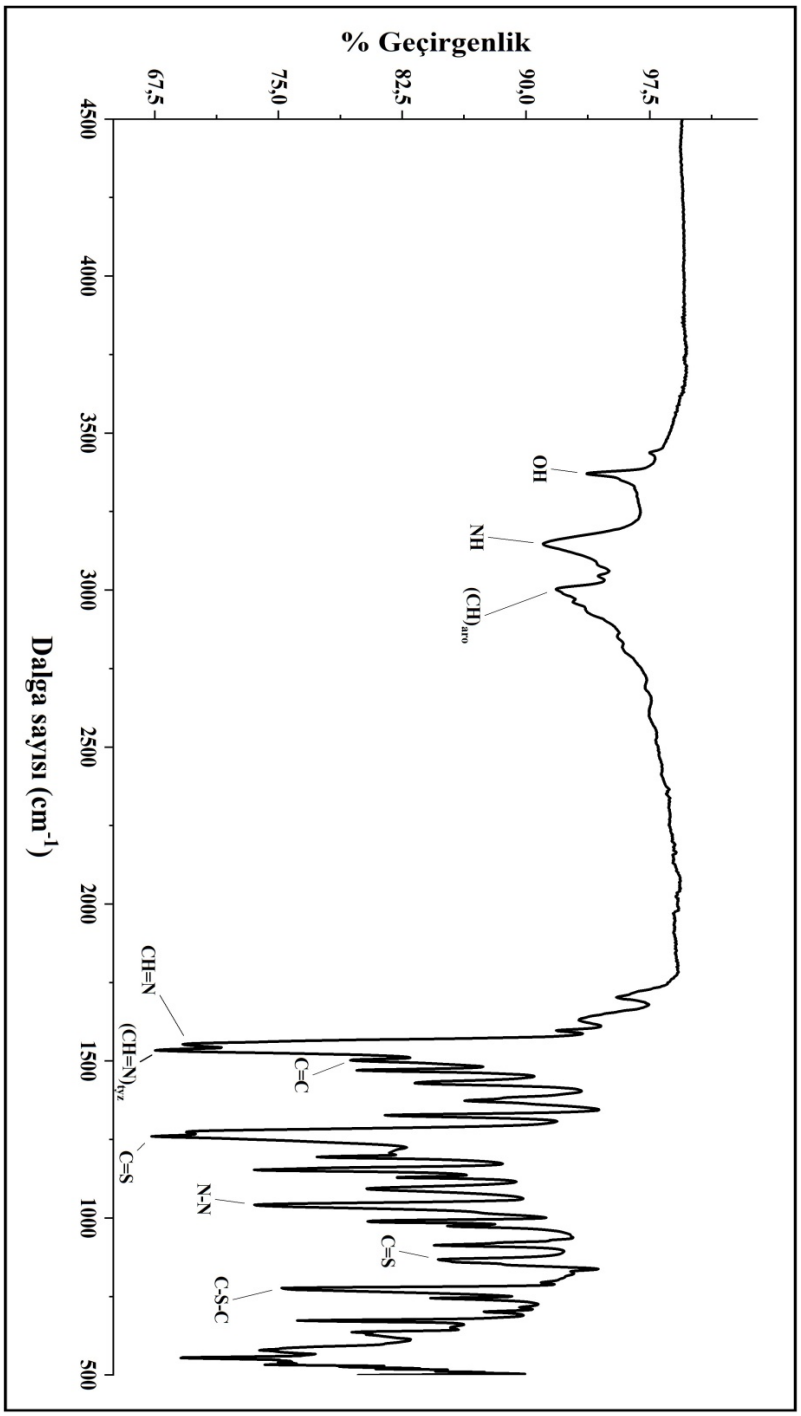
[63] D. M. Wiles, B. A. Gingras & T. Suprunchuk, “The C=S stretching vibration in the infrared spectra of some thiosemicarbazones”, *Canadian Journal of Chemistry*, c. 45, 1967.

[64] R. M. Silverstein, F. X. Webster, “Spectrometric identification of organic compounds”, 6th ed., New York, USA: John Wiley & Sons, 1998, ss 11, 166.

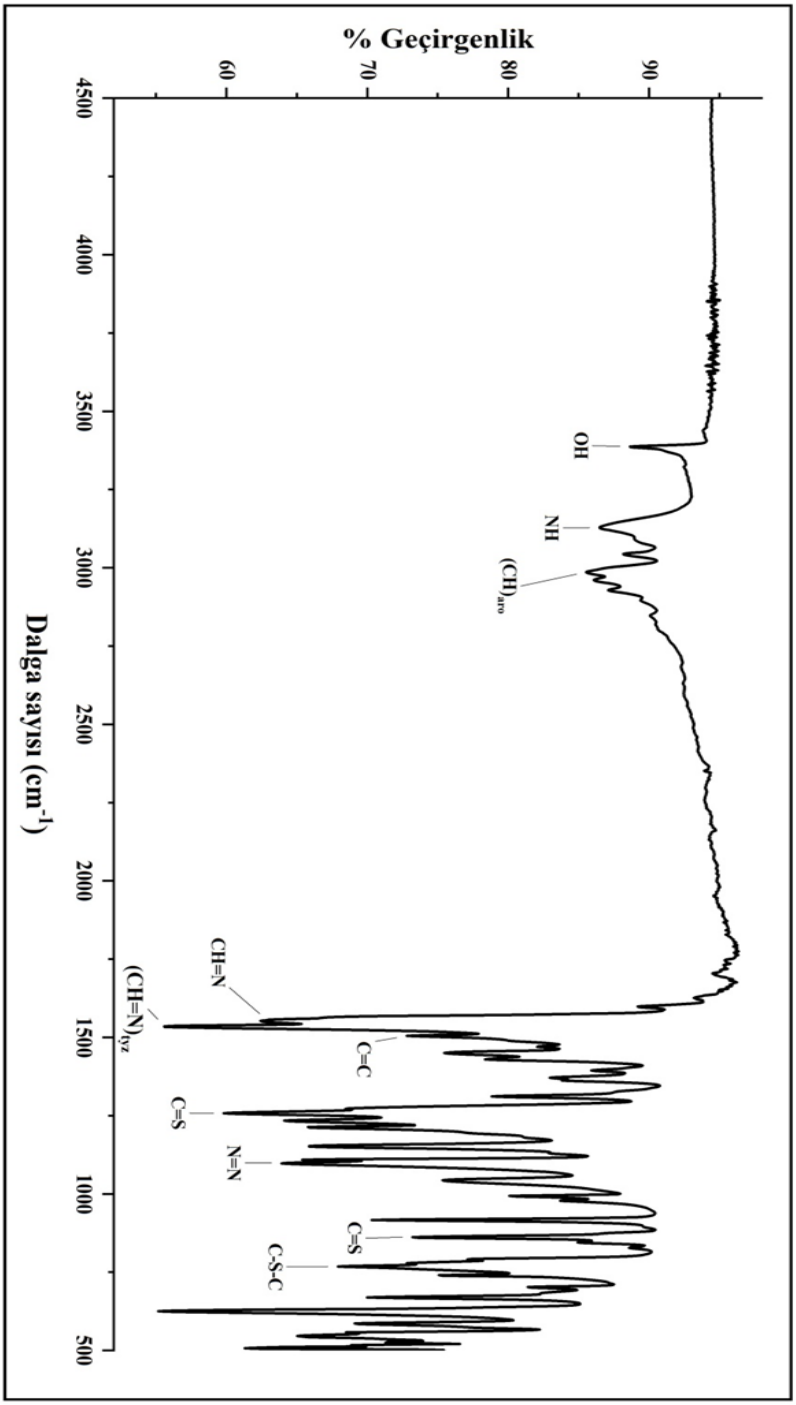
[65] P. Munín, F. Lucio- Martínez, , A. Fernandez-Figueiras, F. Reigosa, J. Vila, M. Pereira, & J. Ortigueira, “Study, preparation and characterization of thiosemicarbazone ligands and their compounds”, *The 20th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry*, Galicia, Spain, 2016, ss 5.

8. EKLER

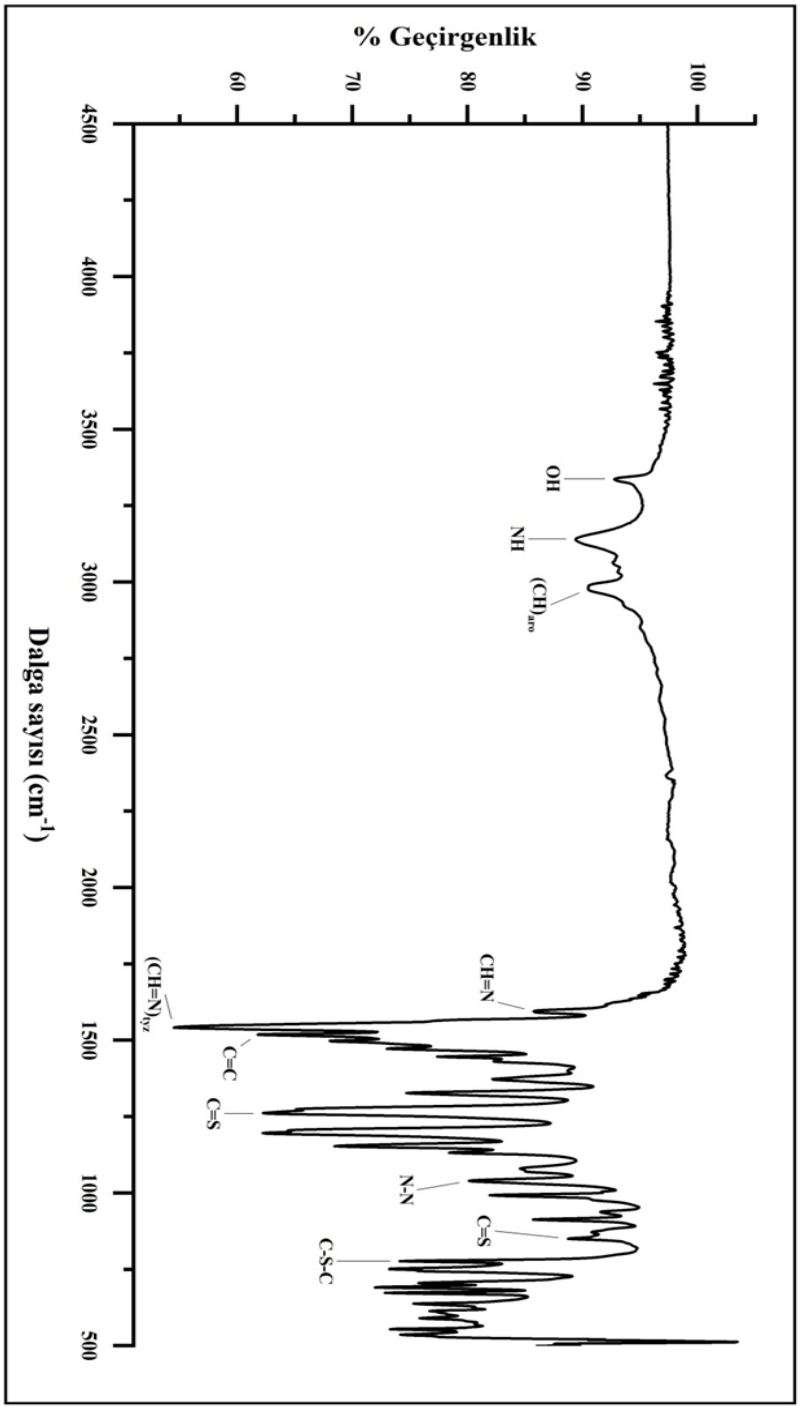
8.1. EK 1: TİYOSEMİKARBAZON BİLEŞİKLERİNE AİT FTIR SPEKTRUMLARI



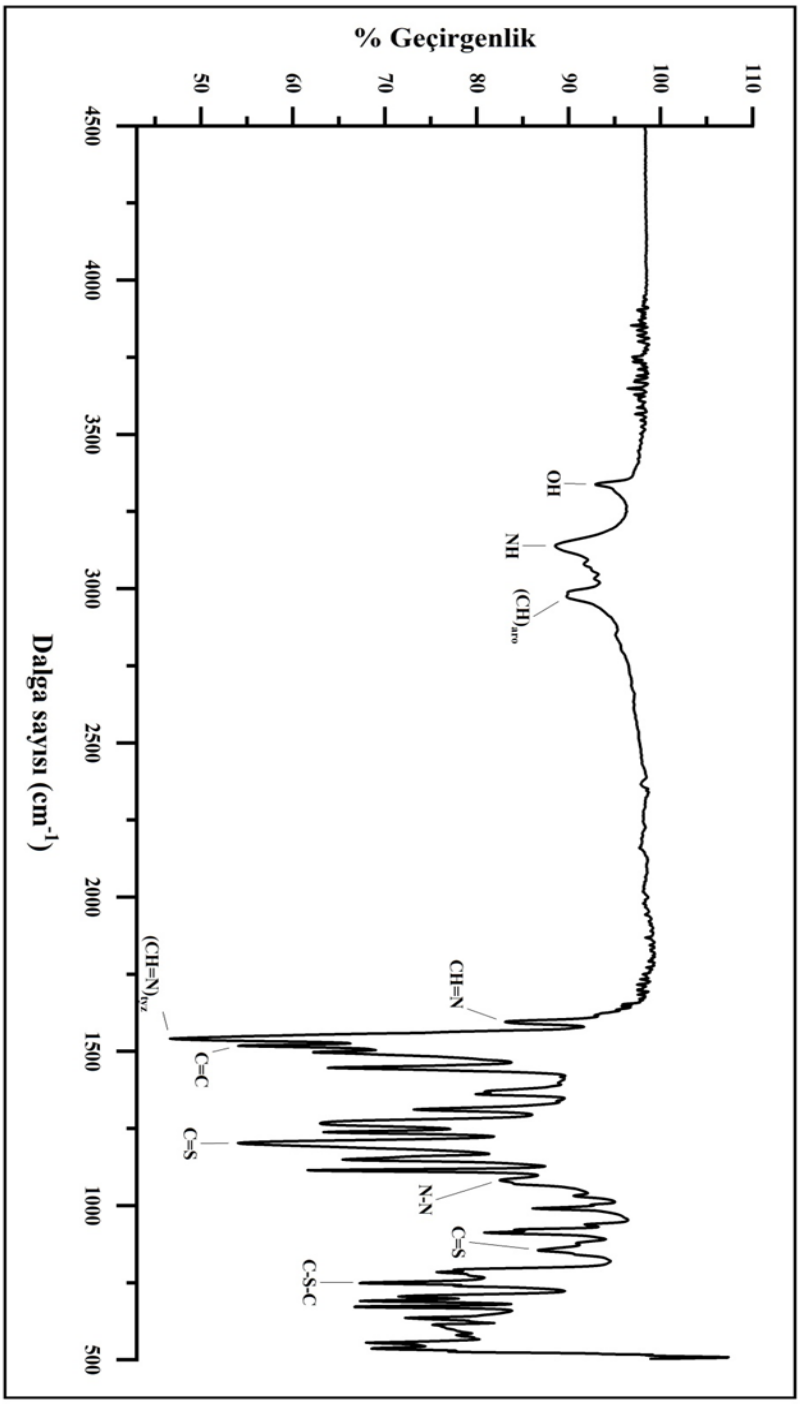
Şekil 8.1. MeTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spekturumu.



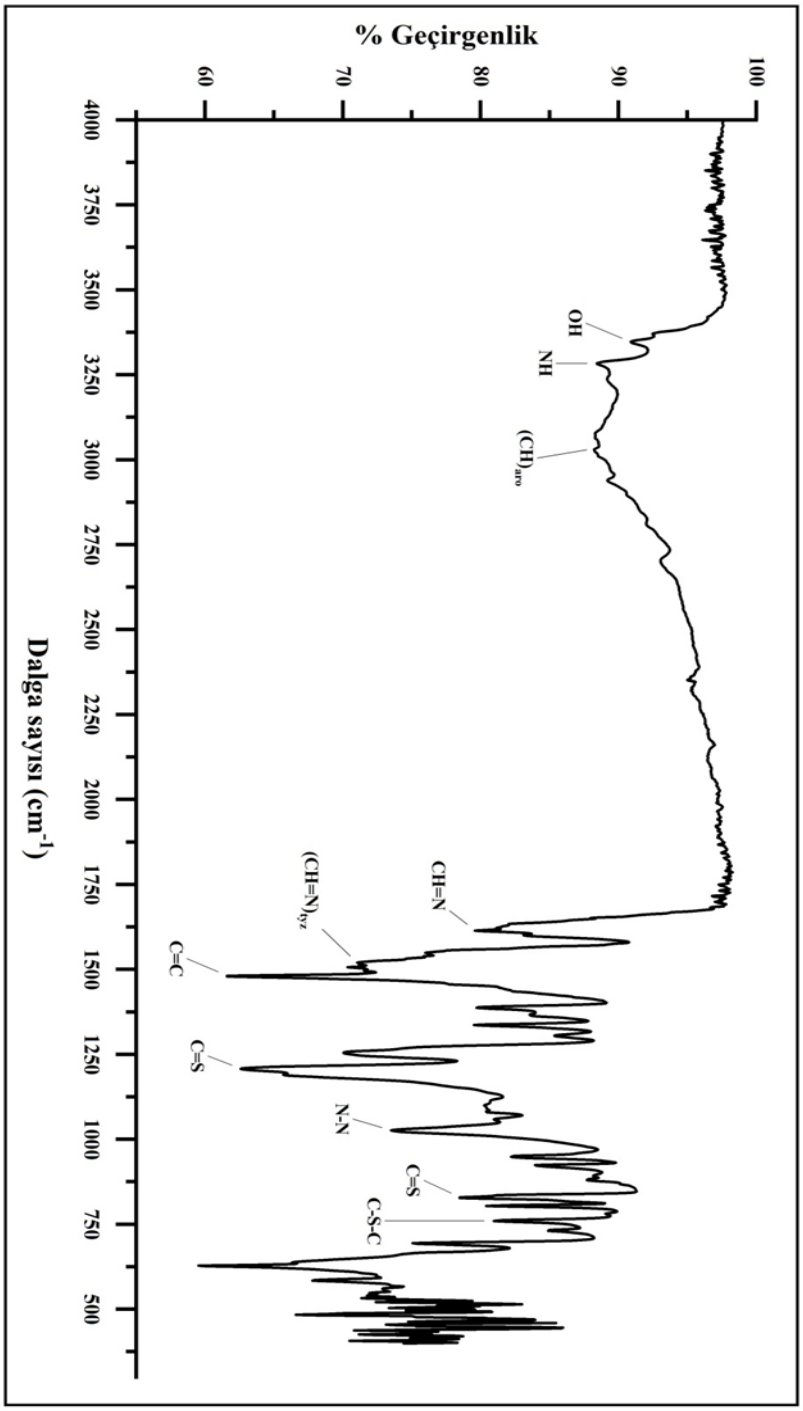
Şekil 8.2. MeTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spekturumu.



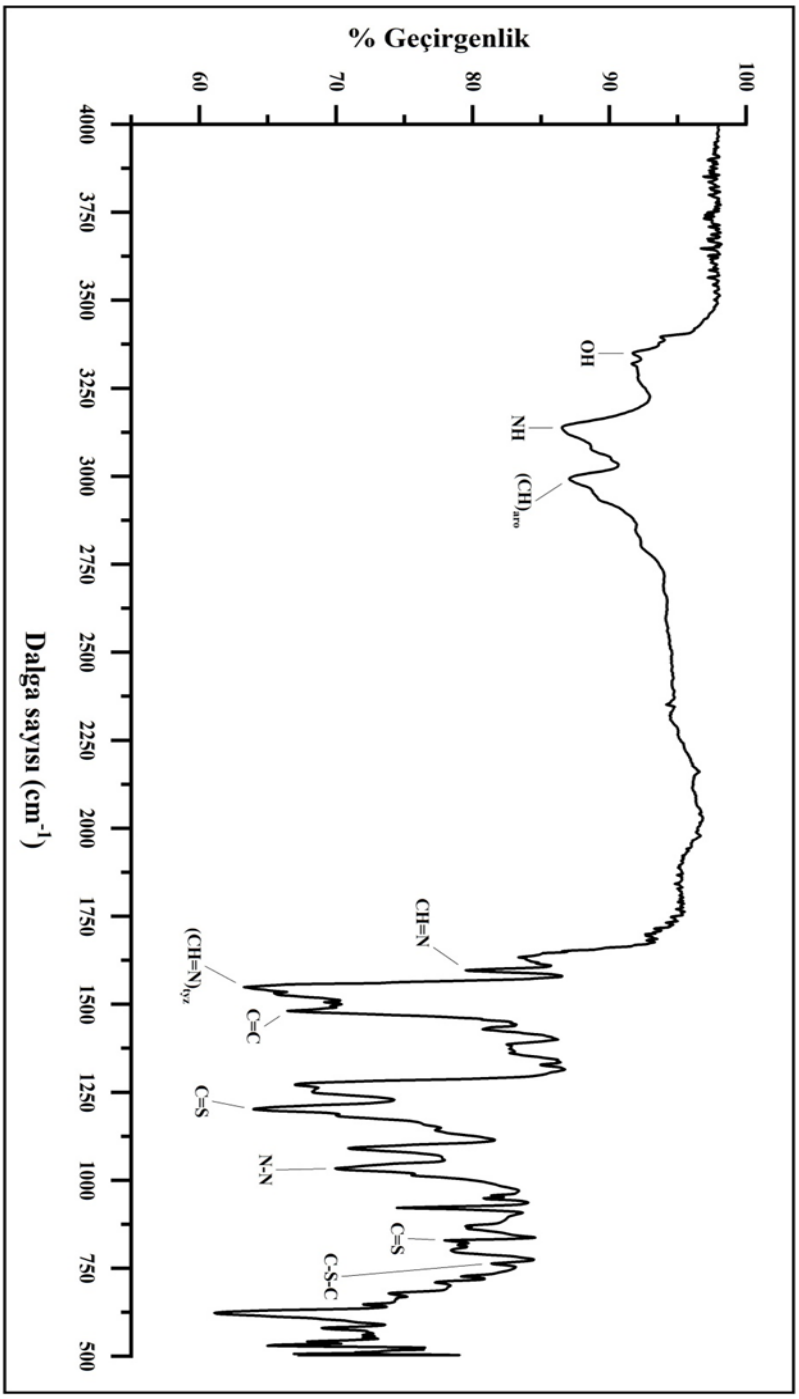
Şekil 8.3. PhTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spekturumu.



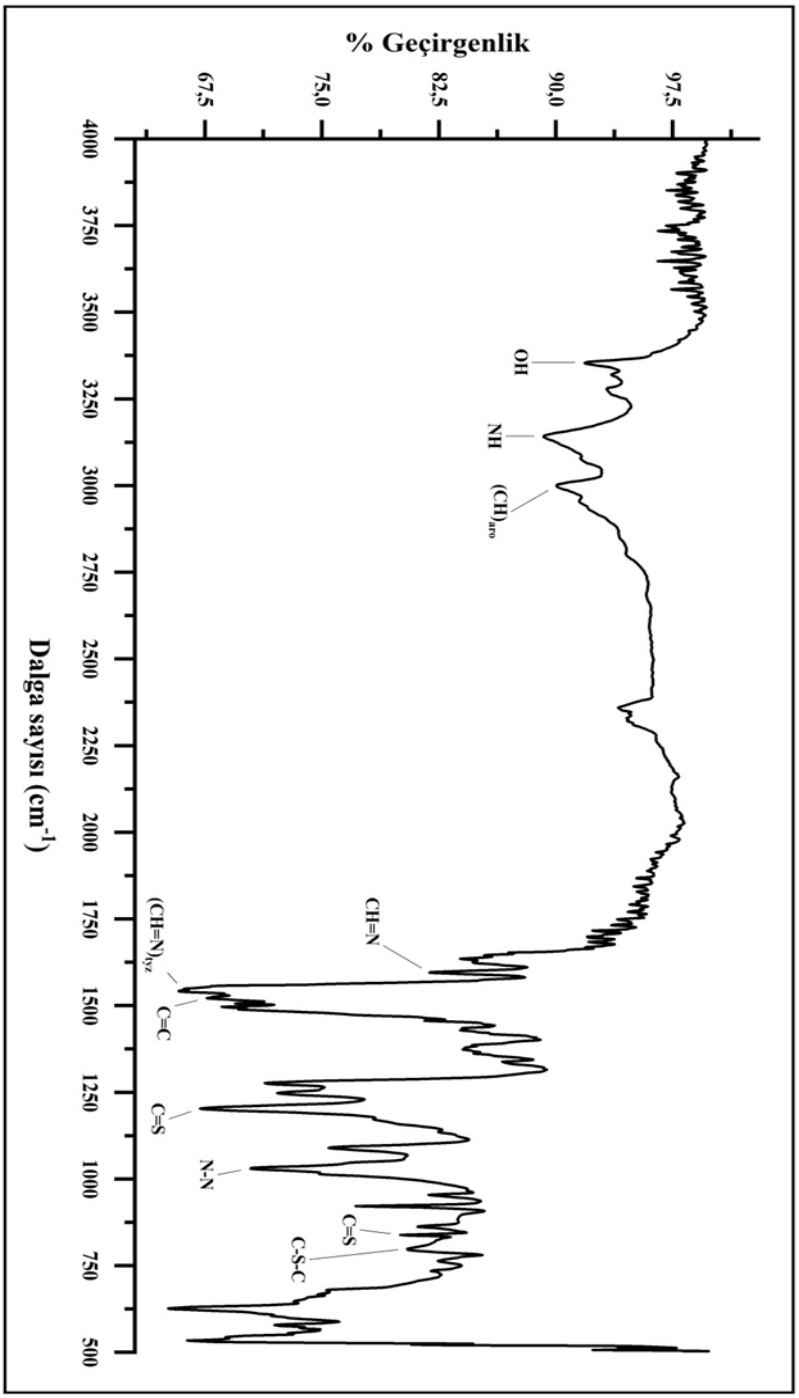
Şekil 8.4. PhTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spekturumu.



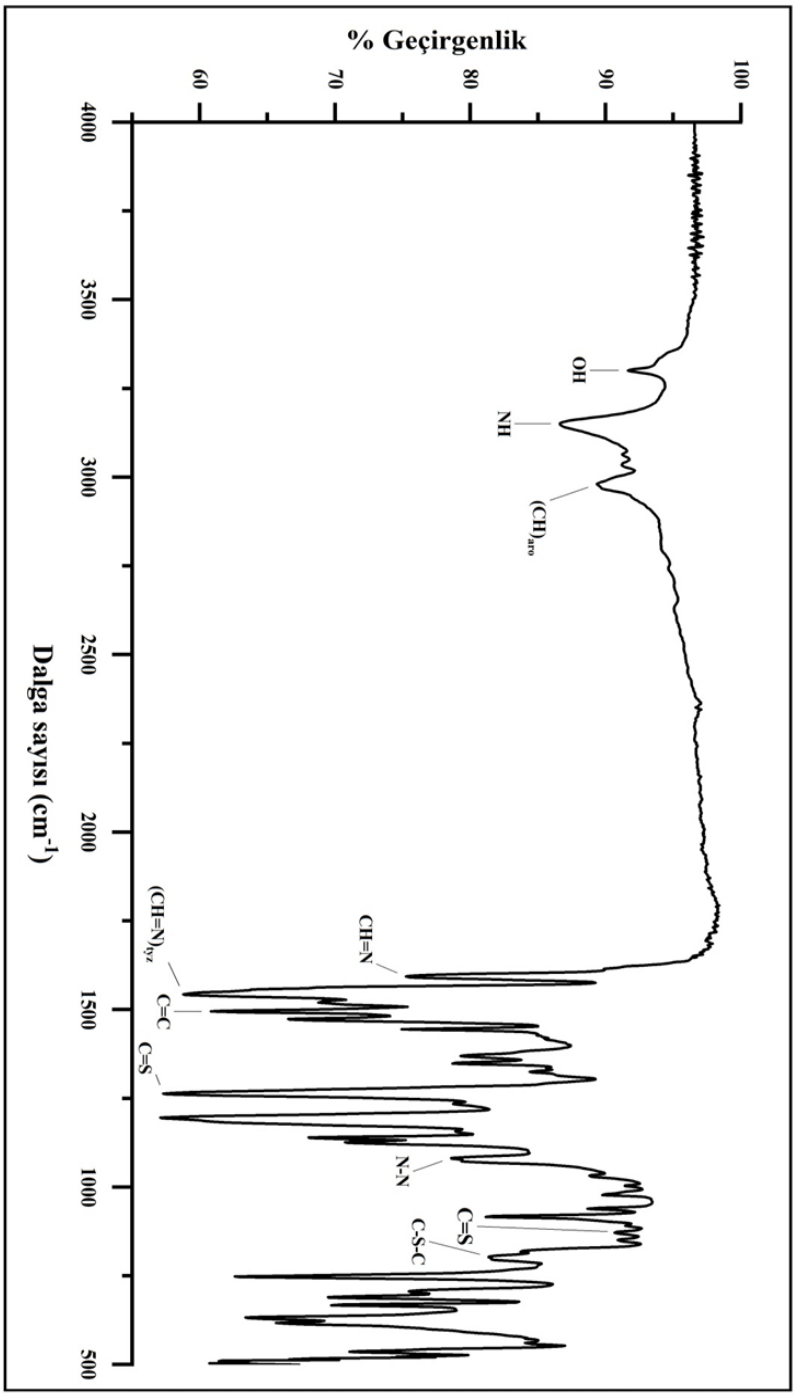
Şekil 8.5. MTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spekturumu.



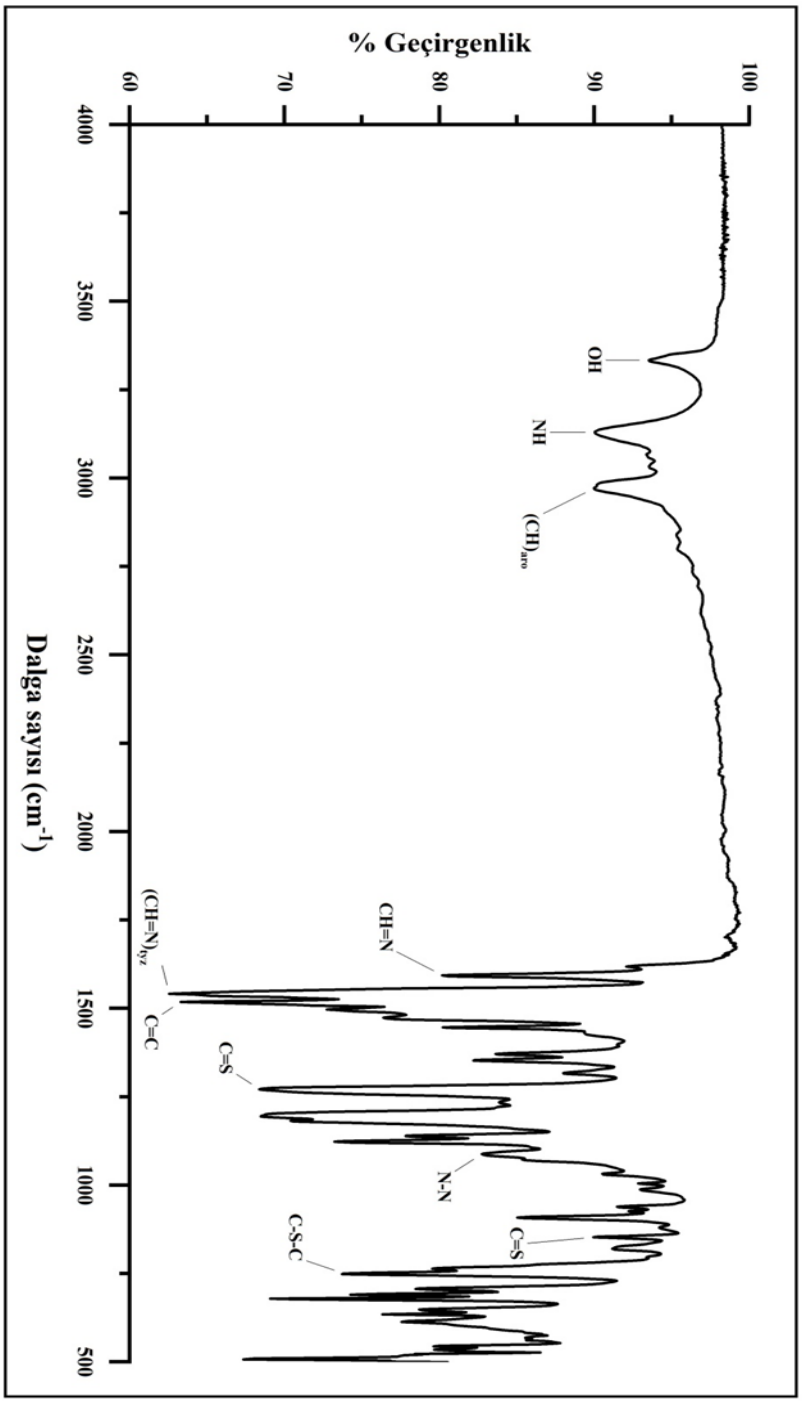
Şekil 8.6. MTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spekturumu.



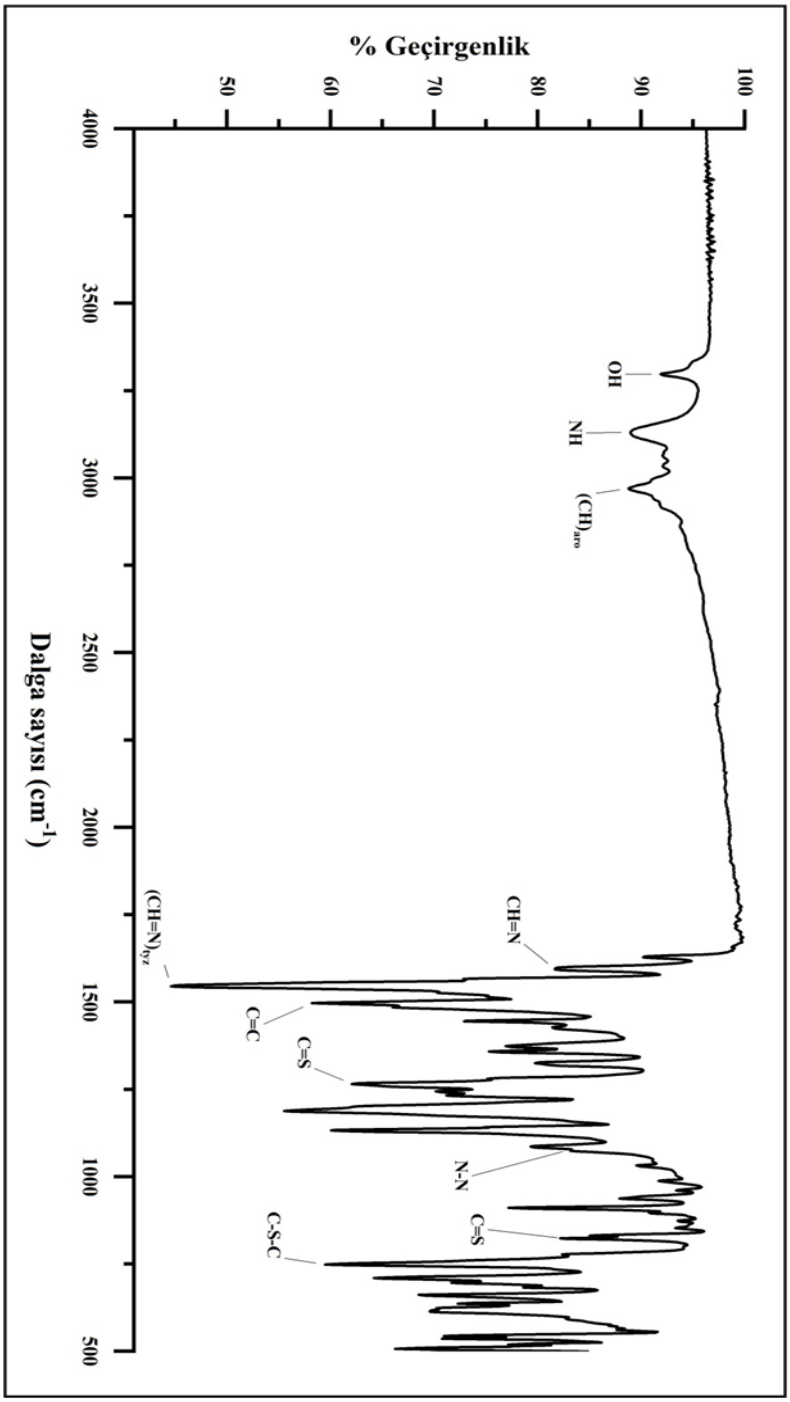
Şekil 8.7. MTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spekturumu.



Şekil 8.8. FTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spekturumu.

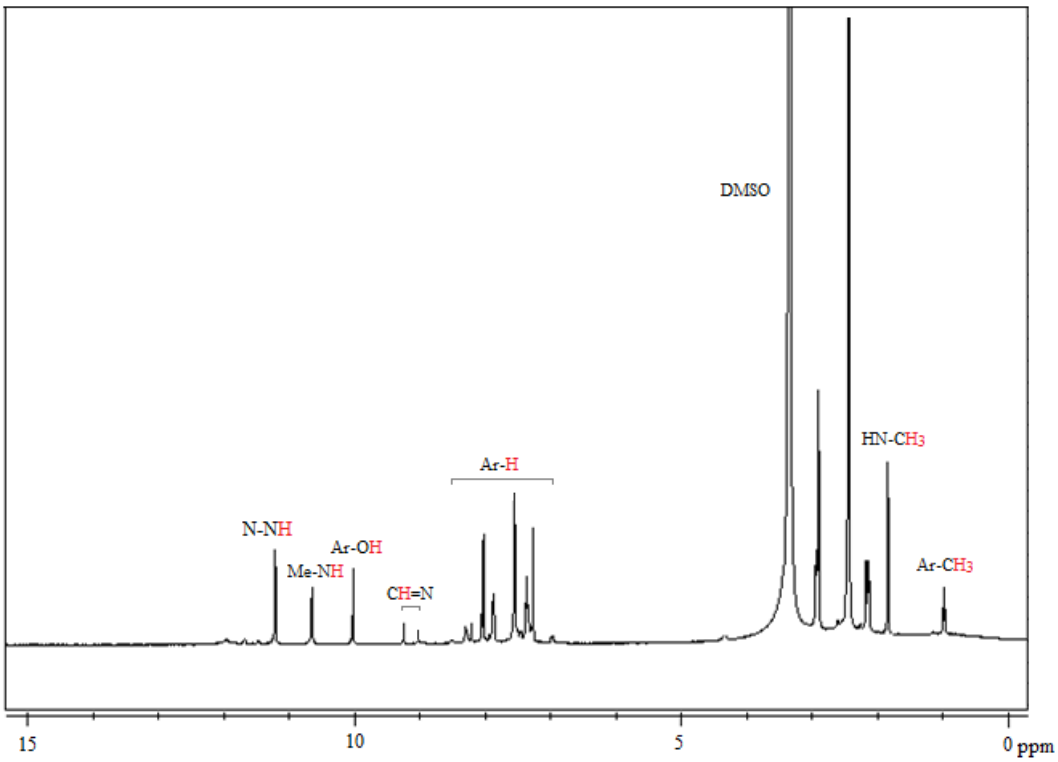


Şekil 8.9. FTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spekturumu.

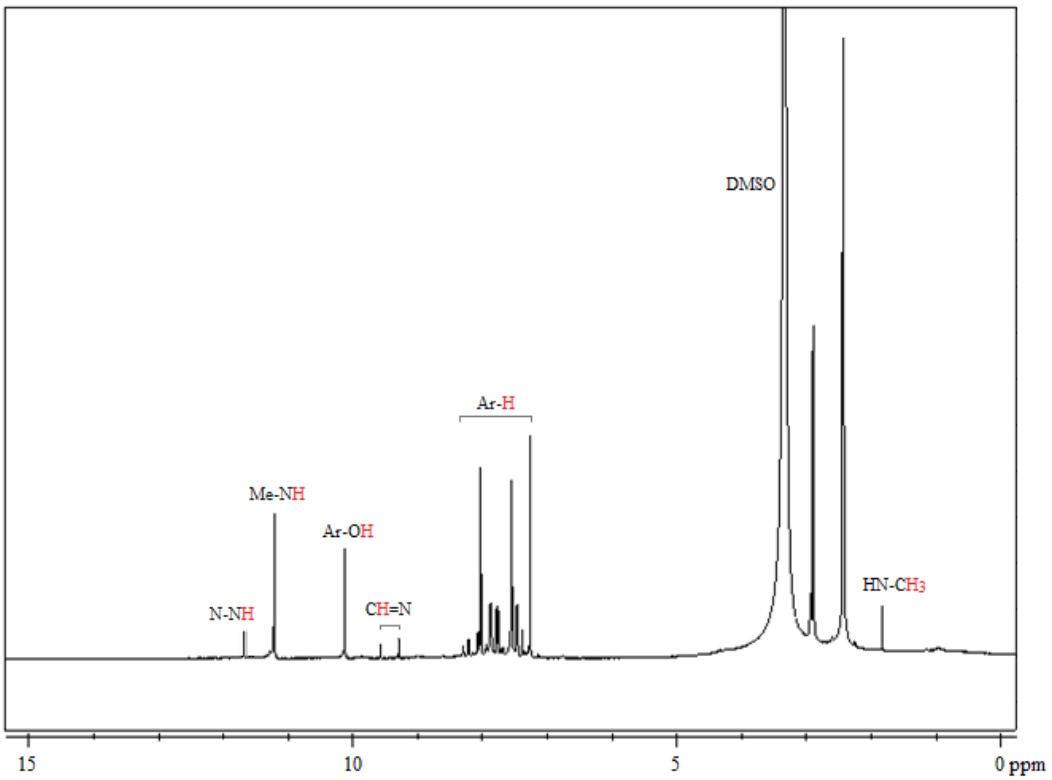


Şekil 8.10. FTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait FTIR spekturumu.

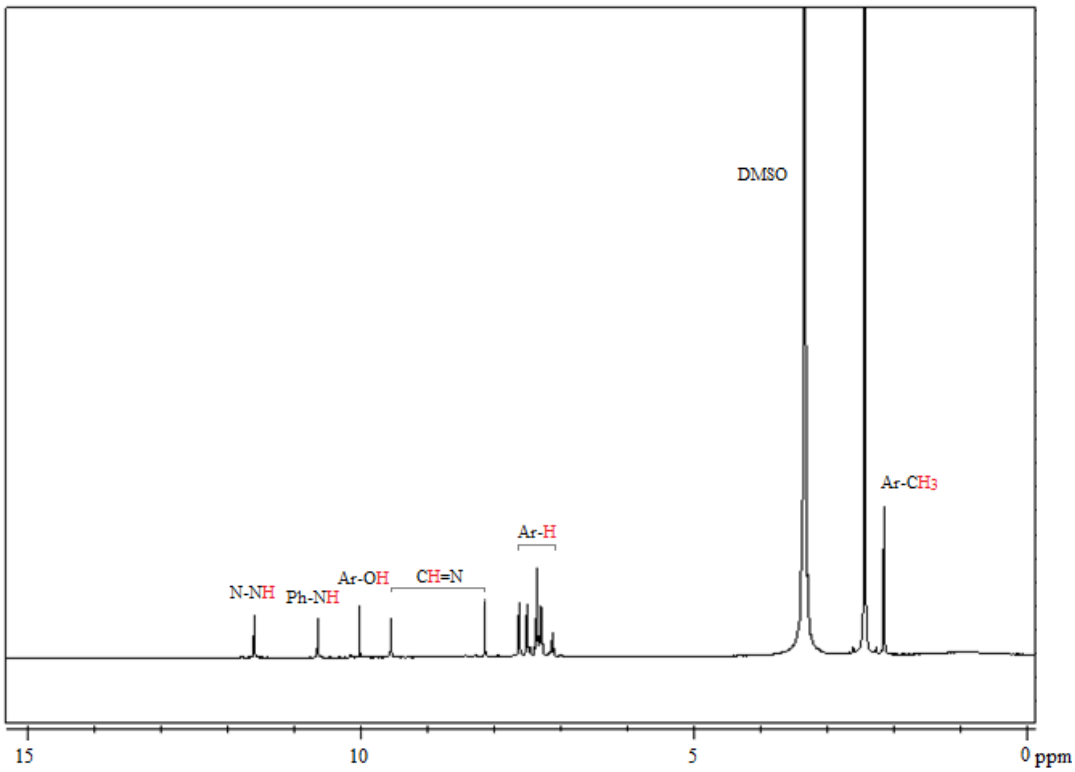
8.2. EK 2: TİYOSEMİKARBAZON BİLEŞİKLERİNE AİT ^{1}H-NMR SPEKTRUMLARI



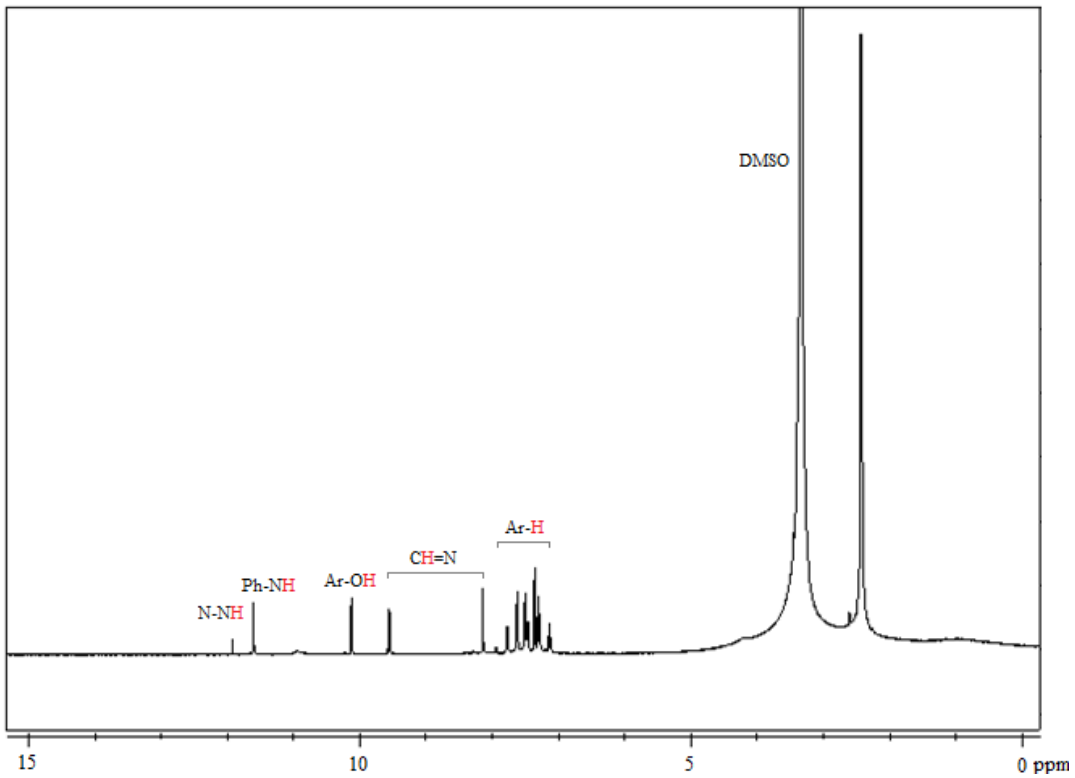
Şekil 8.11. MeTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu.



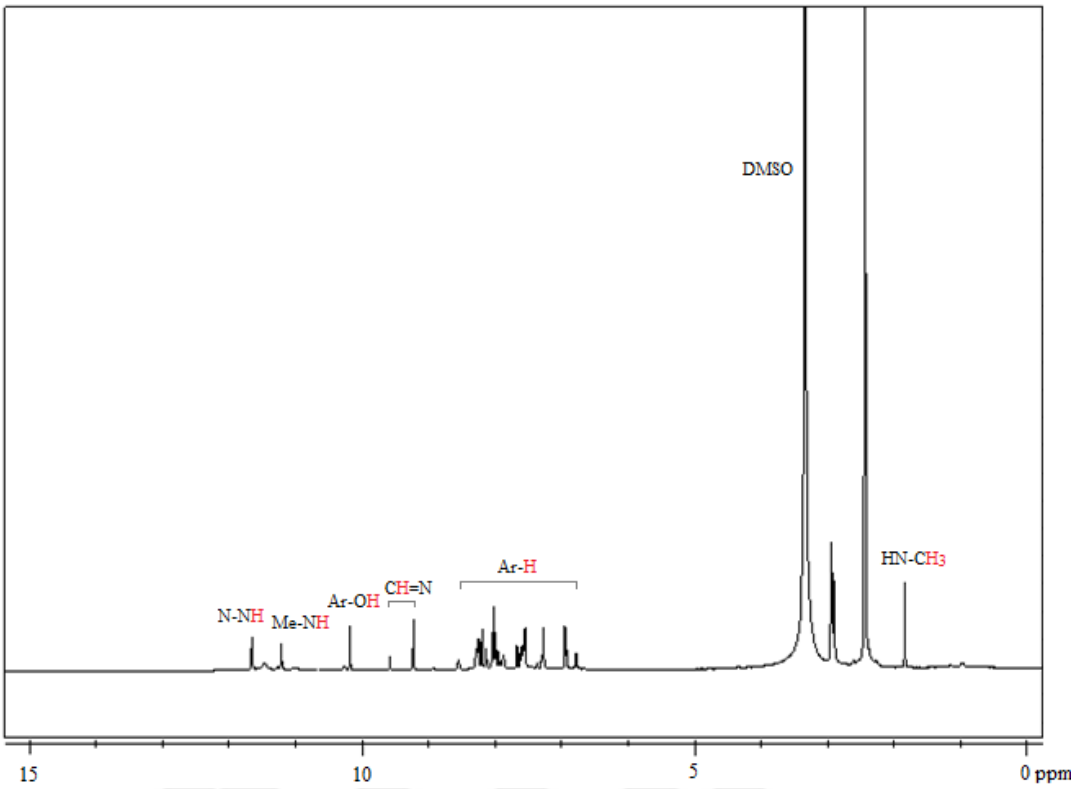
Şekil 8.12. MeTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu.



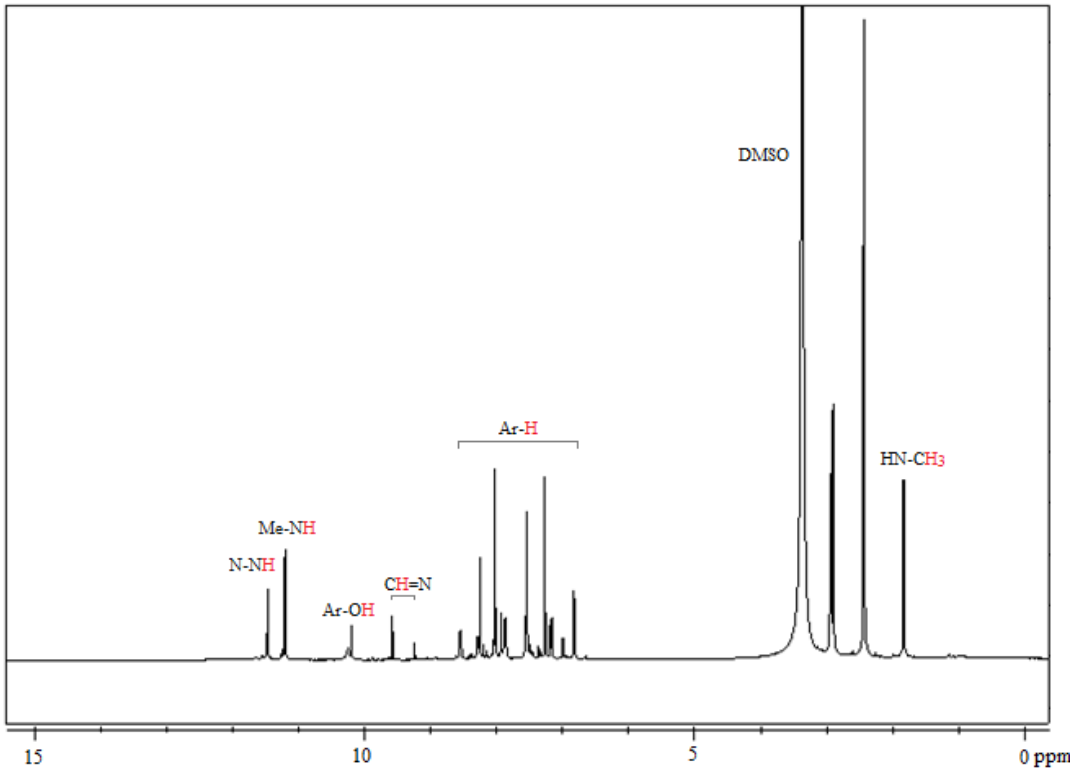
Şekil 8.13. PhTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu.



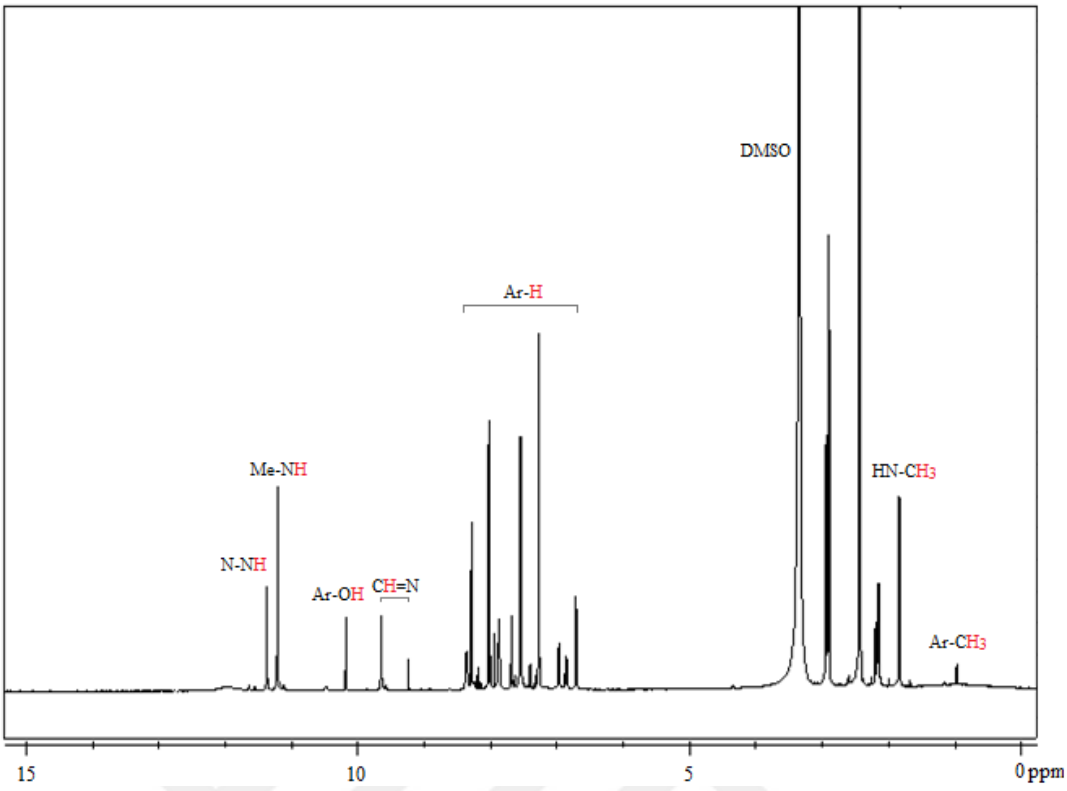
Şekil 8.14. PhTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu.



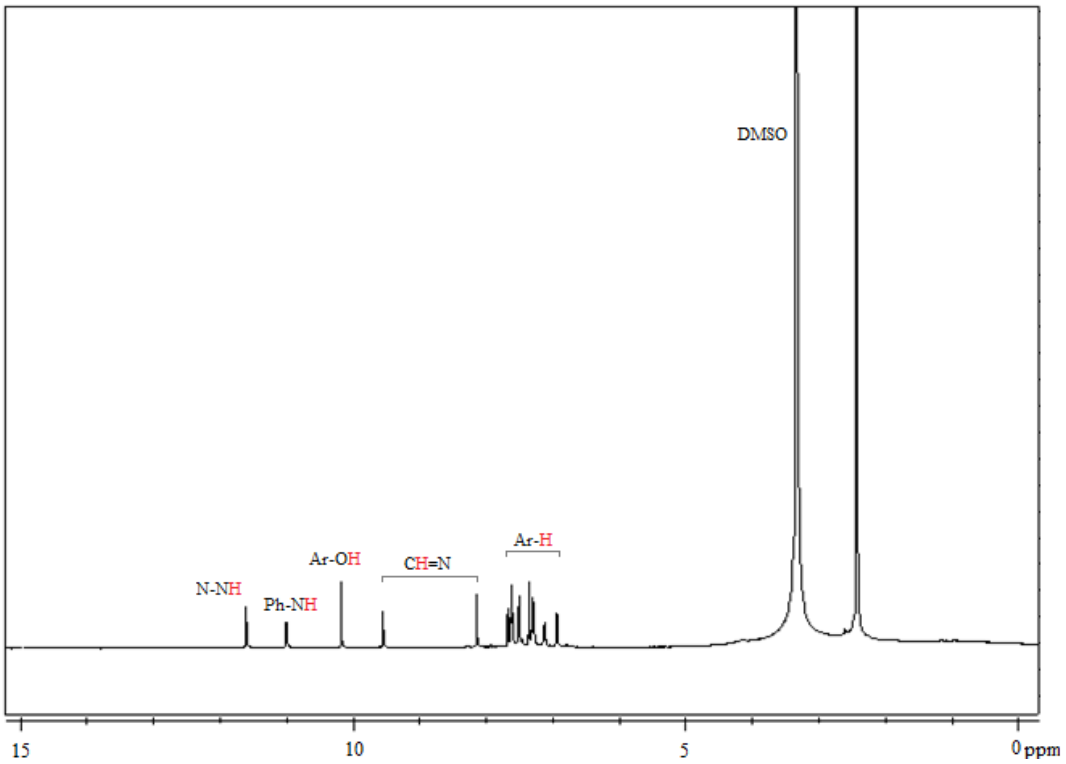
Şekil 8.15. MTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu.



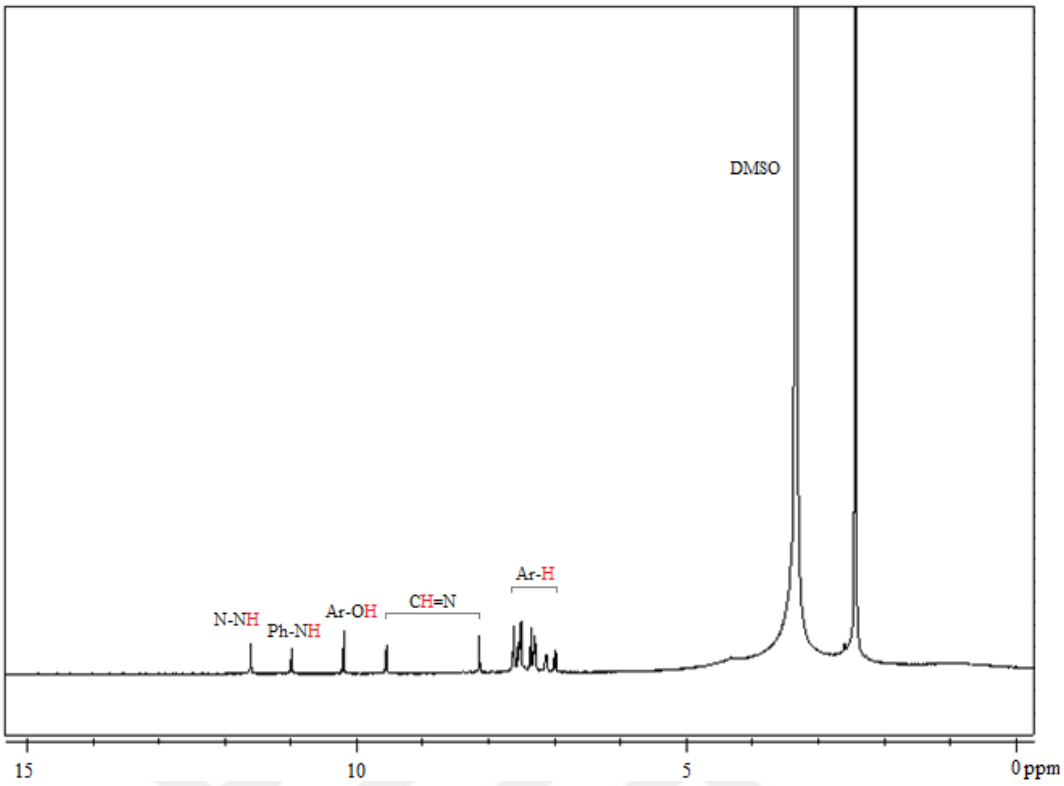
Şekil 8.16. MTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu.



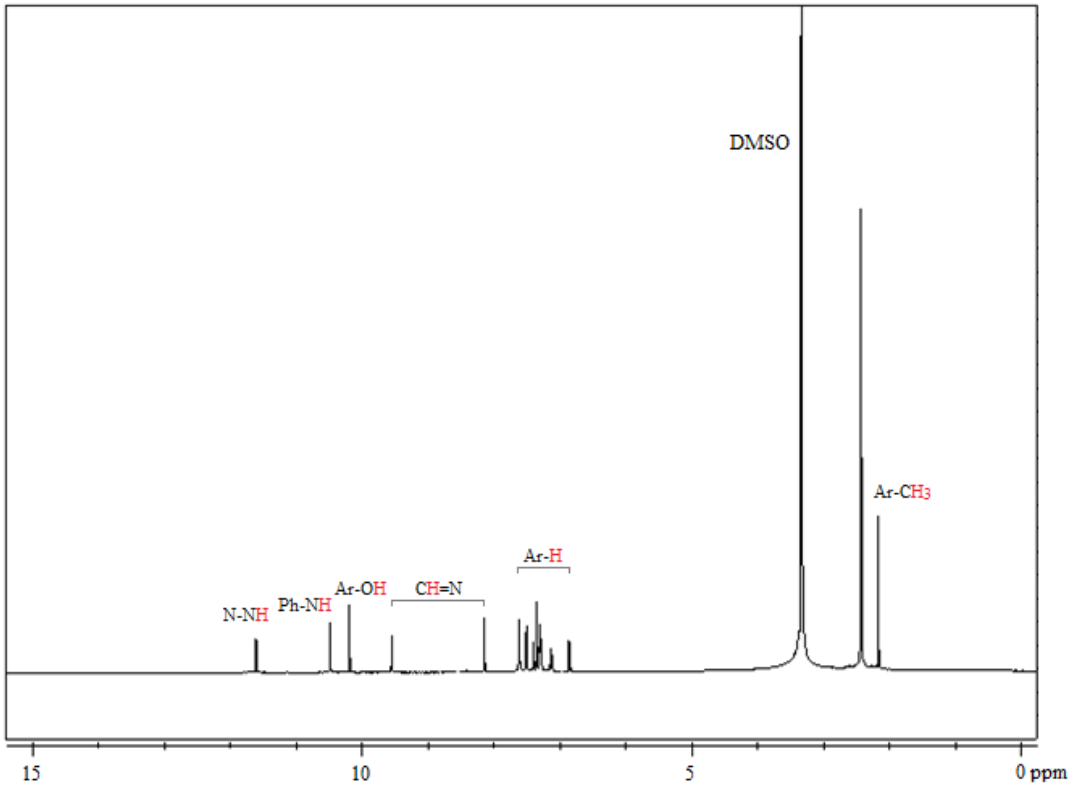
Şekil 8.17. MTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu.



Şekil 8.18. FTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu.

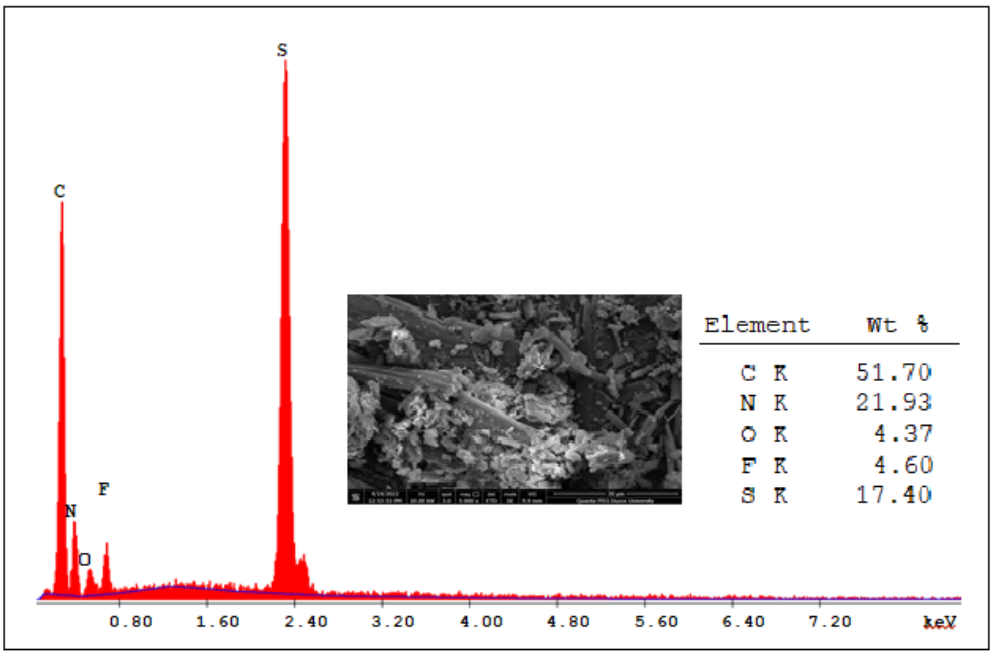


Şekil 8.19. FTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu.

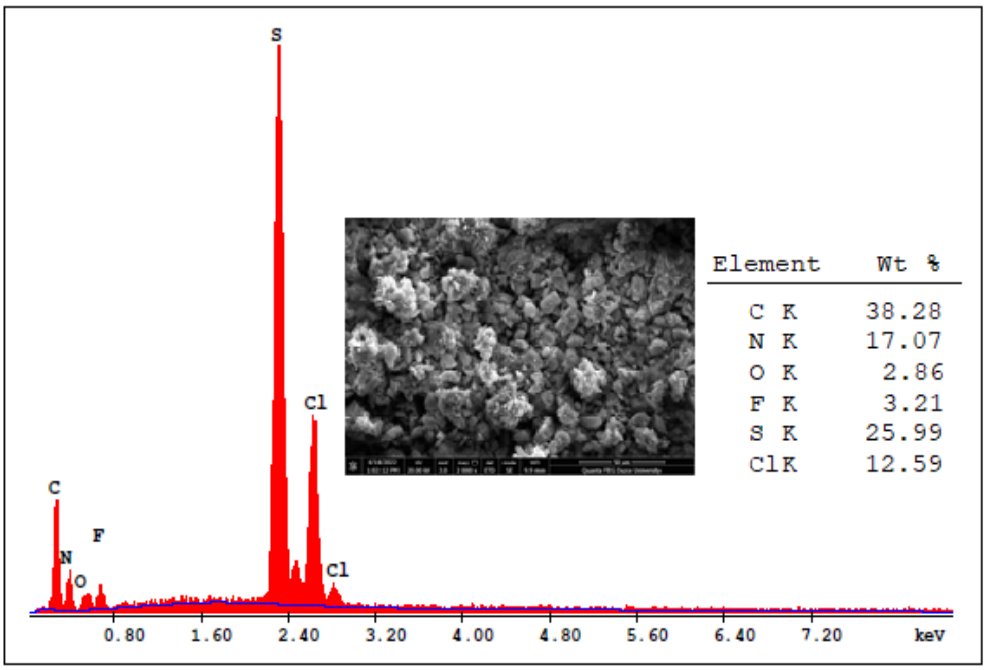


Şekil 8.20. FTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu.

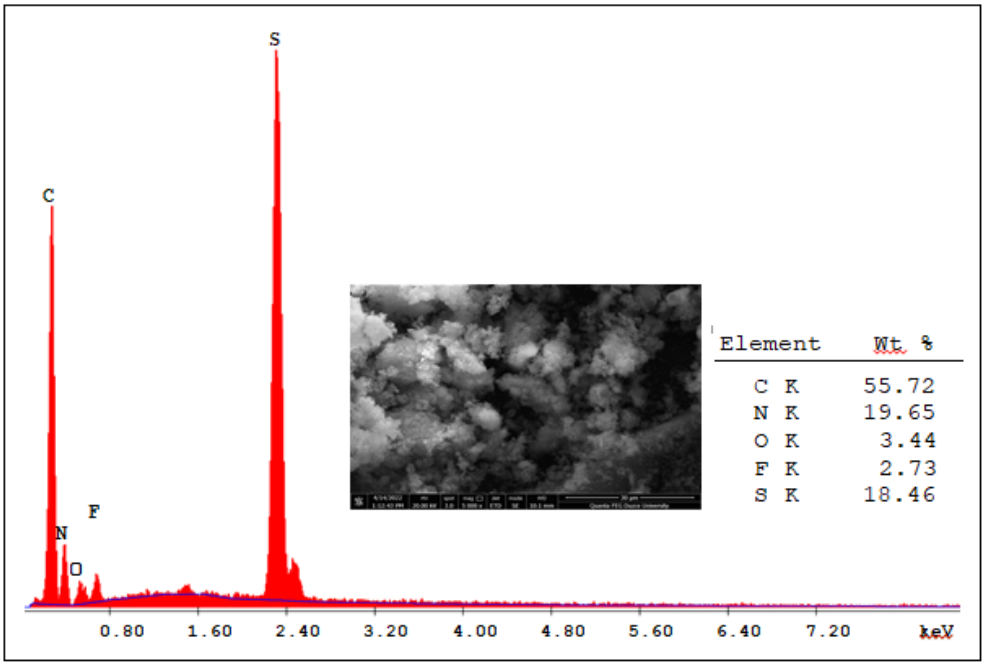
8.3. EK 3: TİYOSEMİKARBAZON BİLEŞİKLERİNE AİT SEM-EDX ANALİZLERİ



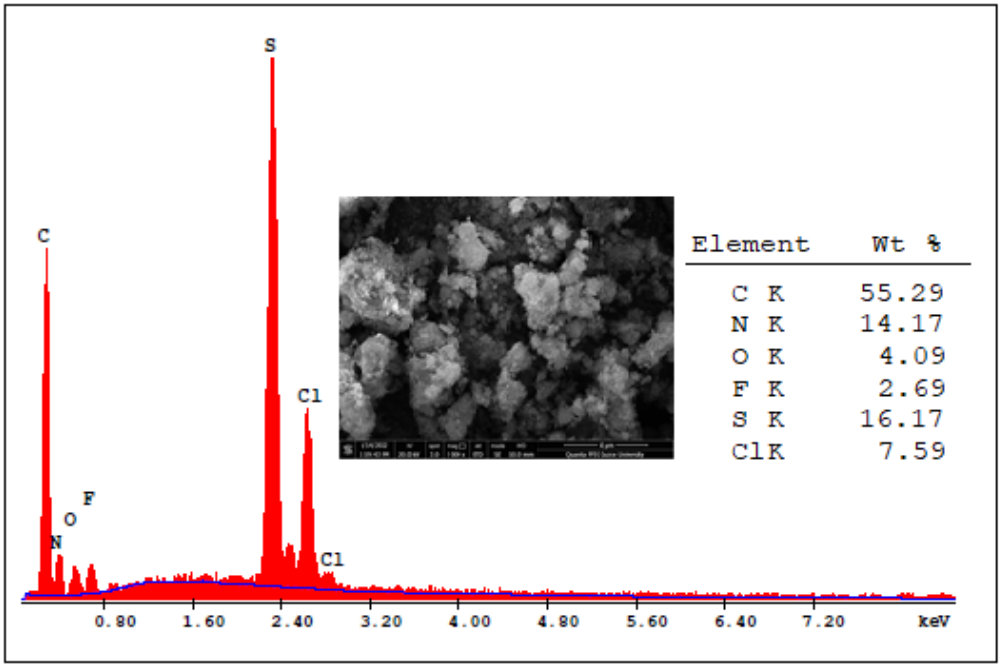
Şekil 8.21. MeTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi.



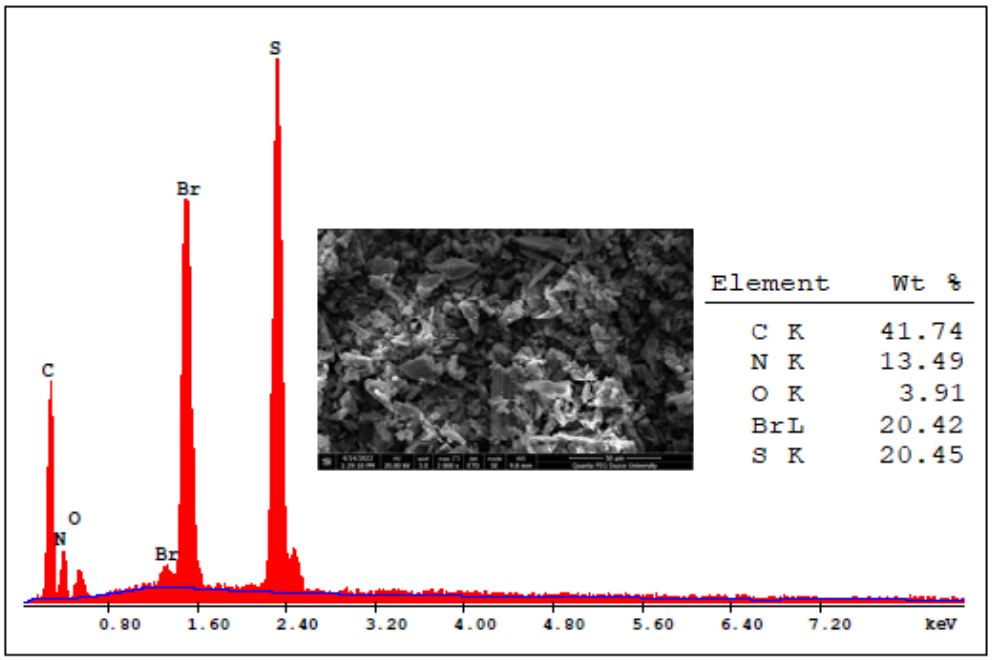
Şekil 8.22. MeTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi.



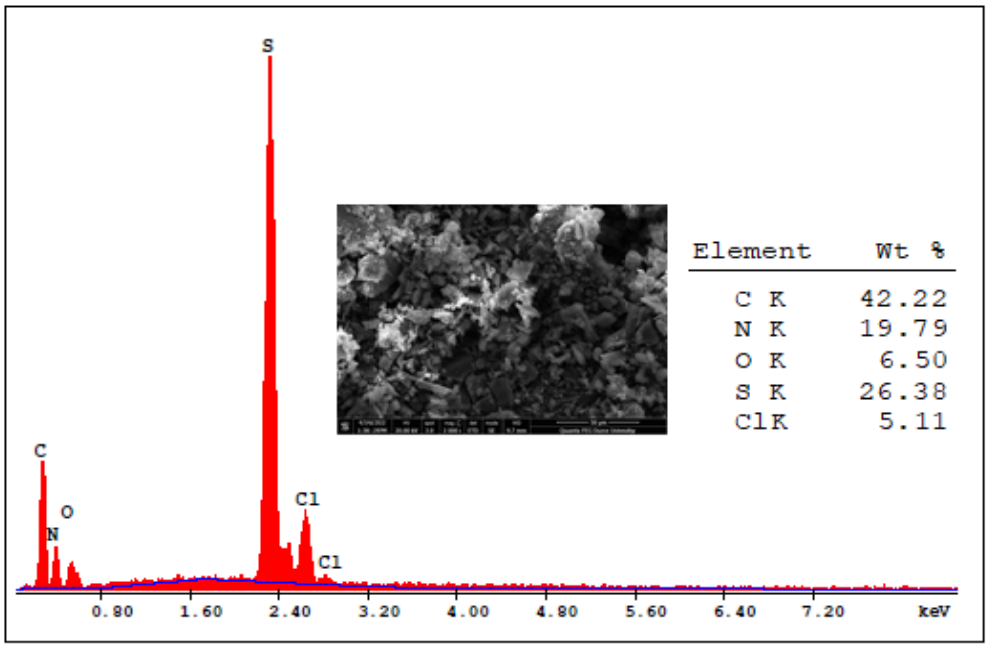
Şekil 8.23. PhTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi.



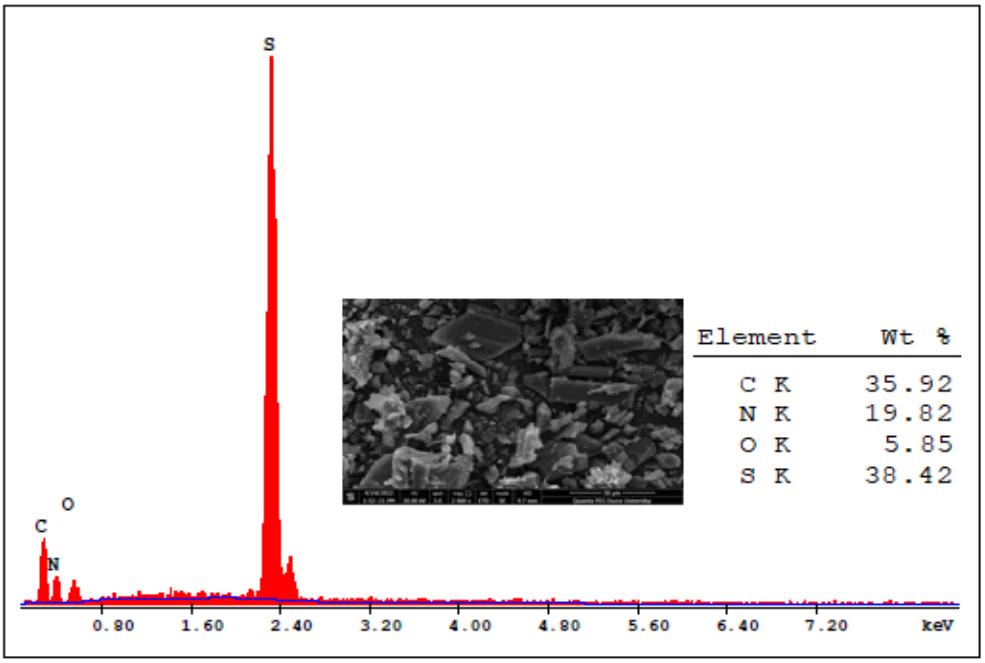
Şekil 8.24. PhTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi.



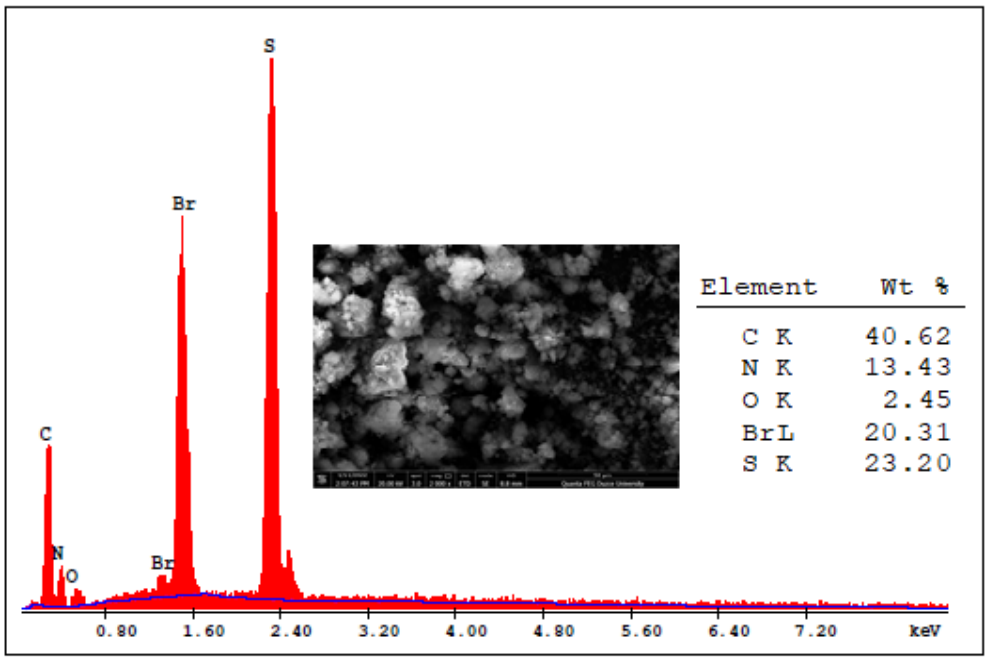
Şekil 8.25. MTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi.



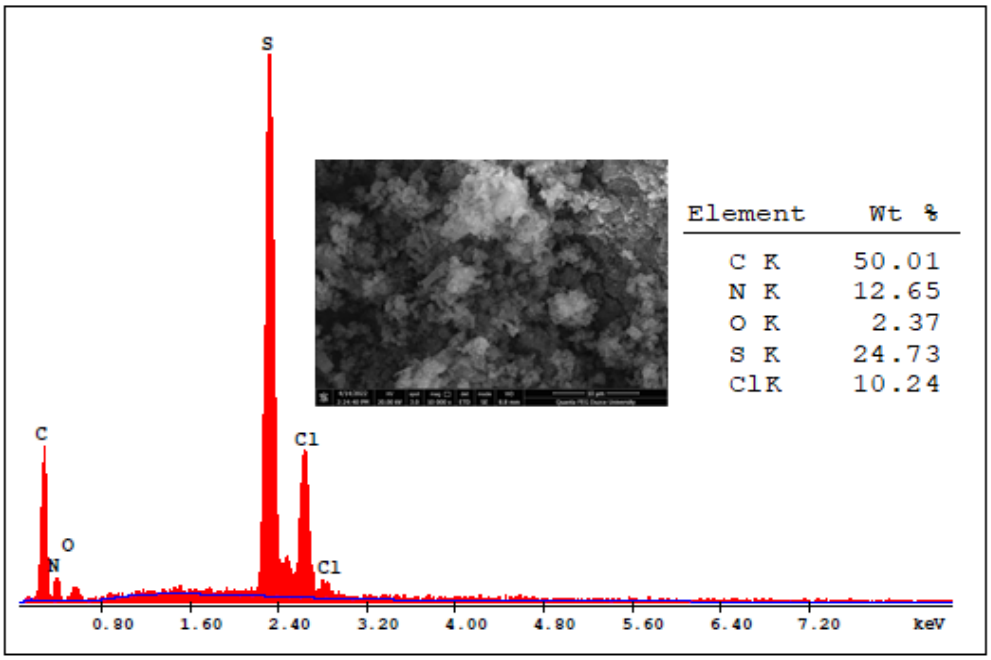
Şekil 8.26. MTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi.



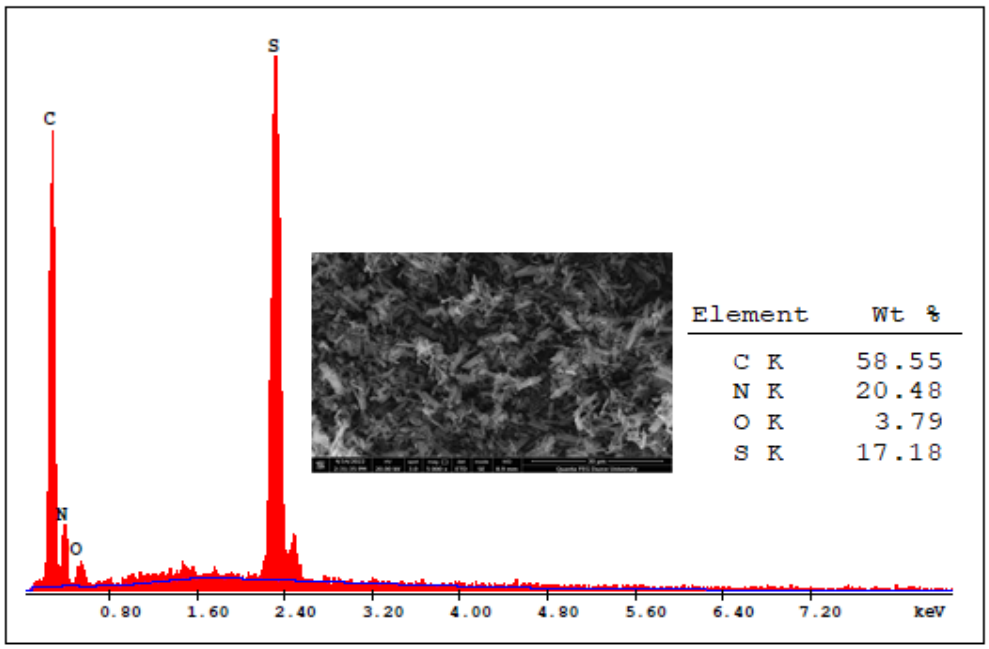
Şekil 8.27. MTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi.



Şekil 8.28. FTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi.

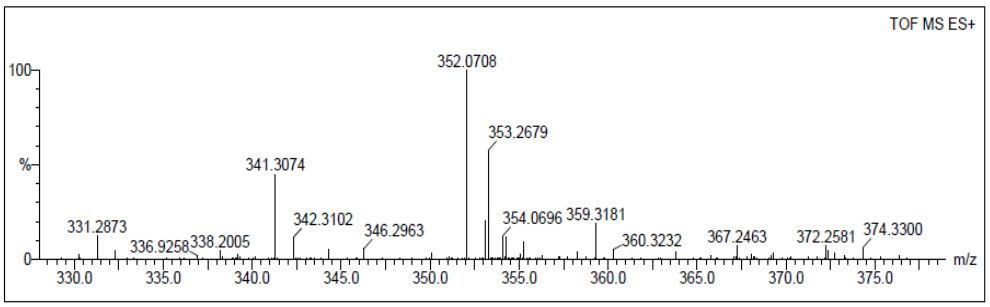


Şekil 8.29. FTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi.

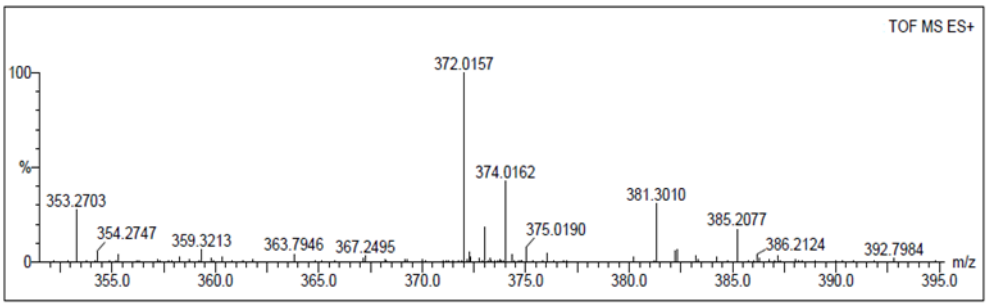


Şekil 8.30. FTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait SEM-EDX analizi.

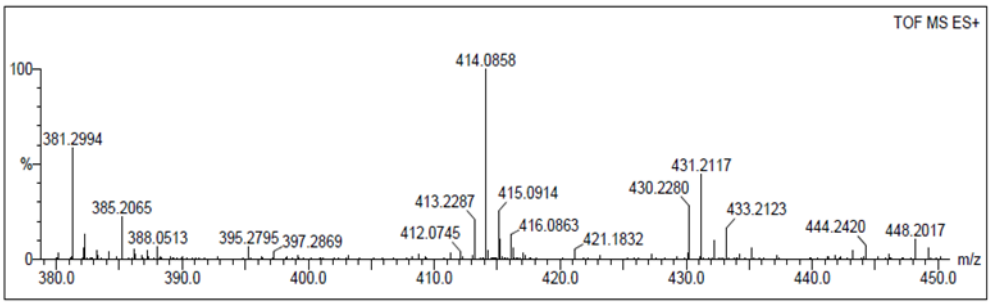
8.4. EK 4: TİYOSEMİKARBAZON BİLEŞİKLERİNE AİT HRMS SPEKTRUMLARI



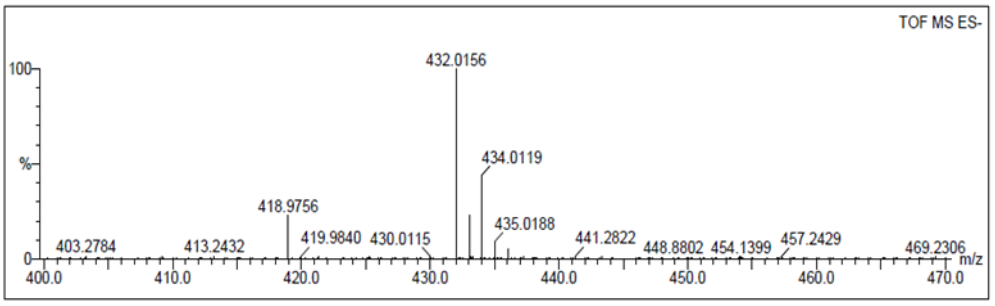
Şekil 8.31. MeTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu.



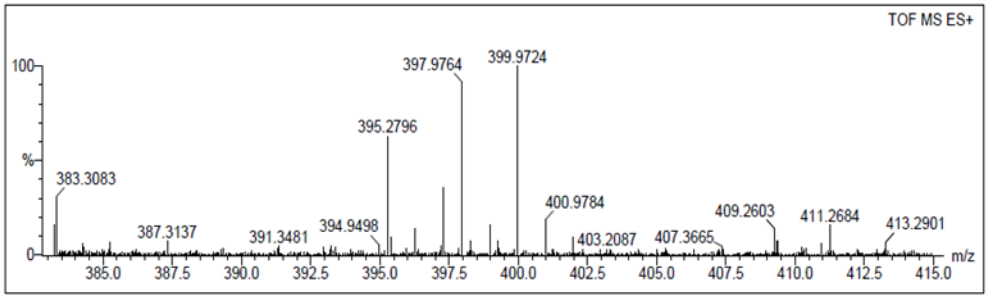
Şekil 8.32. MeTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu.



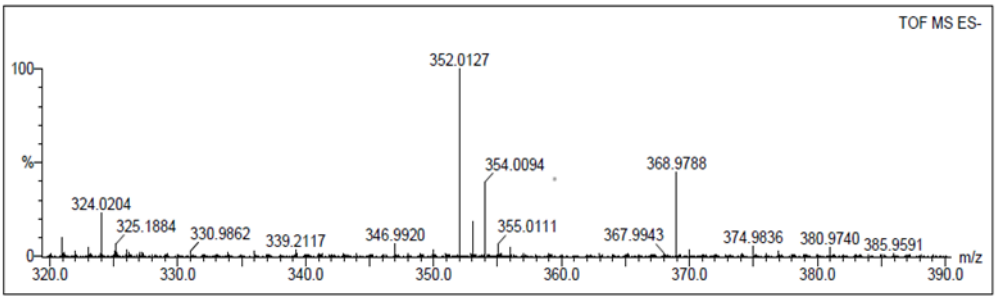
Şekil 8.33. PhTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu.



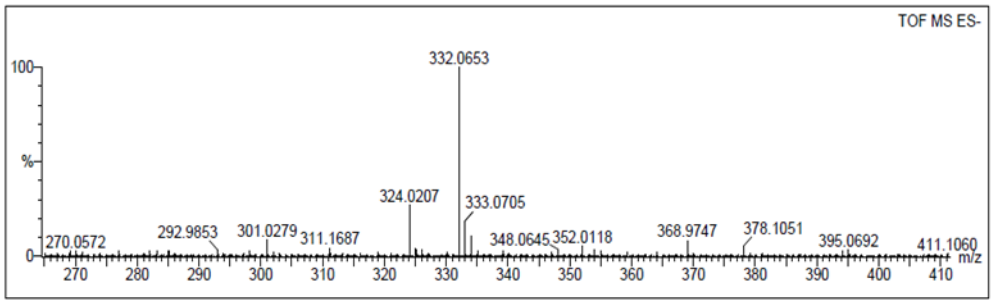
Şekil 8.34. PhTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu.



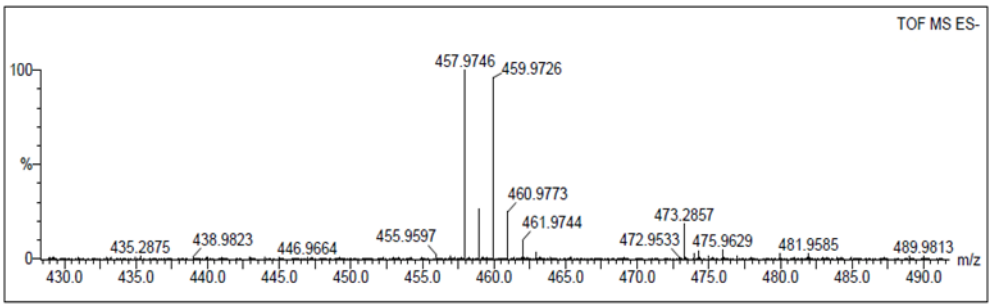
Şekil 8.35. MTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu.



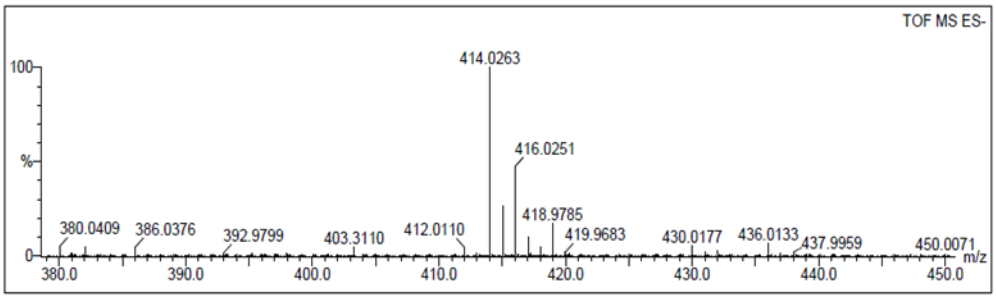
Şekil 8.36. MTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu.



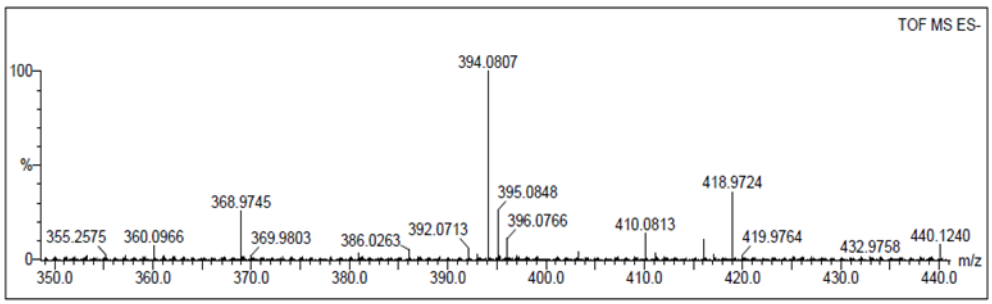
Şekil 8.37. MTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu.



Şekil 8.38. FTSC-Br tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu.



Şekil 8.39. FTSC-Cl tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu.



Şekil 8.40. FTSC-CH_3 tiyosemikarbazon bileşiğine ait HRMS spektrumu.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ahsen Zeynep MACİT

Yabancı Dili : İngilizce

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya	Düzce Üniversitesi	2022
Lisans	Kimya Mühendisliği	Selçuk Üniversitesi	2016
Lise		Atatürk Lisesi	2011

YAYINLAR

A. Macit, D. Nartop & E. Hasanoğlu Özkan, "Yeni Tiyosemikarbazon Bileşikleri", *8. Uluslararası Bilimsel Çalışmalar Kongresi,* Elazığ, Türkiye, 2022, ss 137-142.