

5-Nitro-1*h*-İndol-2,3-Dion-3-(N-Feniltiyosemikarbazon) molekülünün infrared spektroskopisi ve teorik incelenmesi

Seda SAĞDINÇ^{*1}, Fatma KANDEMİRLİ², Nilgün KARALI³, Anatholy DIMOGLO⁴

¹Kocaeli Üniversitesi, Fen-Ed. Fakültesi, Fizik Bölümü, Kocaeli

²Kocaeli Üniversitesi, Fen-Ed. Fakültesi, Kimya Bölümü, Kocaeli

³İstanbul Üniversitesi, Ecz. Fakültesi, Farmasötik Kimya ABD, İstanbul

⁴Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, PK-141, Kocaeli

Özet

Bu çalışmada, 5-nitro-1*H*-indol-2,3-dion-3-(*N*-feniltiyosemikarbazon) (A) molekülünün yapısal ve elektronik özellikleri, *ab initio* RHF metodu ve yoğunluk fonksiyoneli B3LYP metodu (DFT) ile STO-3G, 3-21G, 6-31G, 6-31G(d), 6-31G(d,p) taban kümeleri kullanılarak incelenmiştir. A molekülünün tam bir infrared spektral analizi şekillendirilmiştir. Molekülün gözlenen frekansları, teorik olarak RHF/6-31G(d,p) metodu ile hesaplanan değerleri ile karşılaştırılmıştır. İşaretlemeler grup frekansları, band şiddetleri, benzer moleküller ve teorik hesaplama sonuçları temel alınarak yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: 5-Nitro-1*H*-indol-2,3-dion-3-(*N*-feniltiyosemikarbazon), *ab-initio*, DFT, FTIR.

Abstract

In present study, structural and electronic properties of 5-nitro-1*H*-indole-2,3-dione-3-(*N*-phenylthiosemicarbazone) (A) have been investigated theoretically by performing *ab-initio* RHF levels and DFT/B3LYP using the STO-3G, 3-21G, 6-31G, 6-31G(d), 6-31G(d,p) basis sets. A complete infrared spectral analysis of A has been performed in this paper. Observed frequencies of the molecules were compared with theoretically calculated values of RHF/6-31G(d,p) method. The assignment are based on the concept of group frequencies, band intensities and taking into account the results of theoretical calculations.

Keywords: 5-Nitro-1*H*-indole-2,3-dione-3-(*N*-phenylthiosemicarbazone), *ab-initio*, DFT, FTIR.

* Seda SAĞDINÇ, seda@kou.edu.tr

1. Giriş

Heterosiklik tiyosemikarbazonlar ve bunların metal komplekslerinin antitümör, antiviral, antibakteriyel, antimalarial ve antifungal gibi geniş spektrumlu biyolojik etkileri vardır. İsatın (1*H*-indol-2,3-dion) ve 1-metilisatinin 3-tiyosemikarbazon türevlerinin 40 yıl önce çiçek hastalığının tedavisinde aktif olduğunun bulunmasından beri, bu bileşikler araştırmacıların ilgi odağı olmuştur. Yakın zamanlarda, isatin-3-tiyosemikarbazonların Cu(II), La(III), Pr(III), Zn(II), Co(II) ve Hg(II) metal komplekslerinin sentezleri ve yapısal karakterizasyonu rapor edilmiş ve artan biyolojik aktiviteleri belirlenmiştir [1-5]. Örneğin, isatintiyosemikarbazonların bakır (II) kompleksi antiviral etkilidir [4].

Deneyisel çalışmaları desteklemek veya deneyisel çalışma yapmadan elde edilecek sonuçları önceden tahmin edebilmek amacıyla moleküler modelleme programları kullanılmaktadır. Bu programlar, moleküler mekanik, yarı deneyisel moleküler orbital, *ab-initio* (RHF ve UHF) ve yoğunluk fonksiyoneli (DFT) yöntemlerini içermektedir.

Bu çalışmada, Karalı [6] tarafından sentezlenen 5-nitro-1*H*-indol-2,3-dion-3-(*N*-feniltiyosemikarbazon) (**A**) nın moleküler yapısı teorik (*ab-initio* kuantum mekaniksel hesaplamaları) olarak incelenmiştir. Hesaplanan elektronik parametreler; HOMO-LUMO enerjileri, molekül orbital katsayıları, elektronik enerjiler, dipol moment, yük yoğunluğu, bağ enerjisi, bağ uzunlukları, bağ açıları ve bağ mertebesidir. RHF/6-31G(d,p) metodu ile hesaplanan IR spektroskopisi değerleri, daha önce Karalı ve arkadaşları tarafından sentezlenen [7] 5-floro-1*H*-indol-2,3-dion-3-(*N*-benziltiyosemikarbazon)(**B**) molekülünün deneyisel infrared spektrumu ve **A**'nın deneyisel sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır.

2. Deneyisel çalışma

2.1. İnfrared spektrumu

Molekülün FT-IR spektrumu Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya laboratuvarında bulunan Shimadzu FTIR 8001 PC spektrometresi ile KBr tekniği kullanarak 4000-600 cm⁻¹ aralığında kaydedilmiştir. Spektrofotometre polistren bandları ile kalibre edilmiştir.

2.2 Hesaplama metodları

Bütün hesaplamalar, Gaussian 03 (Revision B.05) [8] ve Gaussview 3.09 moleküler görüntüleme programları kullanılarak yapılmıştır [9]. Gaz fazda **A** molekülünün yapısı ve elektronik özellikleri, DFT/B3LYP ve *ab-initio* metodlarından olan Sınırlı Hartree Fock (RHF) yöntemleri ile geometri optimizasyonu yapıldıktan sonra incelenmiştir. RHF ve DFT/B3LYP metodlarında taban küme olarak, STO-3G, 3-21G, 6-31G, 6-31G(d), 6-31G(d,p) kullanılmıştır.

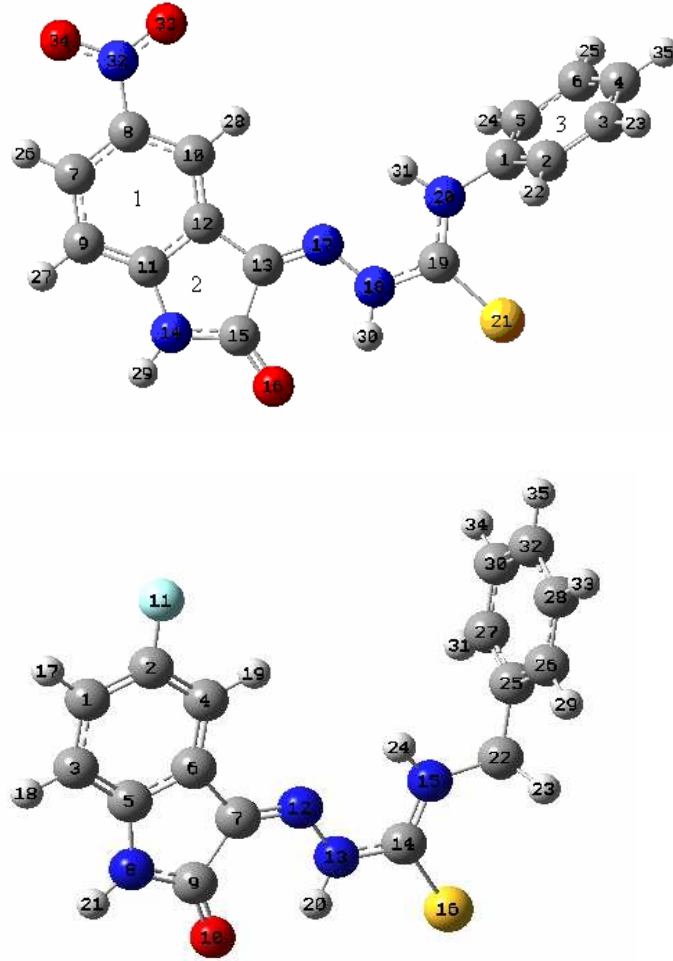
Hesaplanan dalga sayılarının işaretlenmesi RHF metodu ile 6-31G(d,p) taban kümesi kullanılarak aynı programın titreşim modlarının bir gösterimini veren animasyon seçeneği yardımıyla yapılmıştır. RHF ile hesaplanan titreşim frekansları için 0.85 çarpanı [10] ve diğer titreşim frekansları için 0.88 çarpanı kullanılmıştır [11].

3. Bulgular ve tartışma

3.1. Elektronik yapısının incelenmesi

A nın moleküler yapısı teorik olarak *ab-initio*/RHF ve DFT/B3LYP hesaplamaları ile incelenmiştir. **A** ve **B** nin [12] B3LYP/6-31G(d,p) ile yapılan optimize yapısı Şekil 1. de gösterilmiştir. Bu metodlarla, geometri optimizasyonu sonucunda molekülün C₁ simetrisinde kararlı duruma ulaştığı bulunmuştur.

A molekülünün RHF/STO-3G, RHF/3-21G, RHF/6-31G(d), RHF/6-31G(d,p) ve B3LYP/STO-3G, B3LYP/3-21G, B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-31G(d,p) ile hesaplanan seçilmiş geometrik parametreleri Tablo 1 de verilmiştir. Bu sonuçlara göre farklı taban kümeleri kullanılarak B3LYP metodu ile hesaplanan bağ uzunluklarının genelde RHF metodu kullanılarak hesaplanan bağ uzunluklarına göre daha uzun olduğu görülmüştür (C12-C13 dışında). Bağ açıları ve dihedral açılarında ise farklı metodlara göre önemli bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Böylece bu metodlardan birinin hesaplamalarda tercihli olarak



(b)

Şekil1. a)A and b)B nin RHF/6-31G(d,p) ile optimize geometrileri

Tablo1. Çeşitli hesaplama metodlarıyla elde edilen NIF' ın seçilmiş geometrik parametreleri

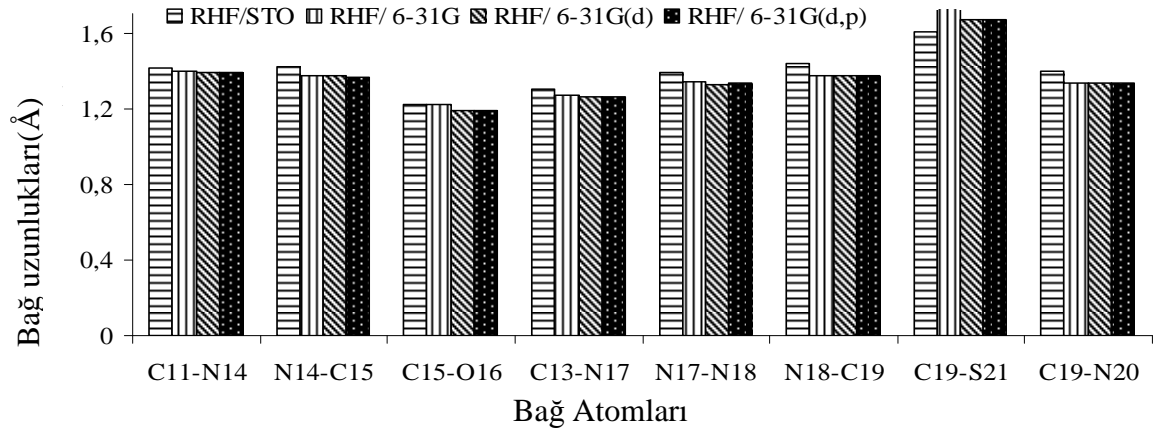
	RHF					B3LYP			
	Den. ^(a)	STO	6-31	6-31(d)	6-31(d,p)	STO	6-31	6-31(d)	6-31(d,p)
Bağlar	Bağ uzunlukları (Å)								
C11-C12	1.395(6)	1.408	1.401	1.398	1.398	1.439	1.424	1.418	1.418
C12-C13	1.456(6)	1.480	1.462	1.467	1.467	1.476	1.454	1.456	1.456
C13-C15	1.495(6)	1.521	1.492	1.506	1.506	1.528	1.482	1.494	1.494
C11-N14	1.398(7)	1.411	1.394	1.388	1.388	1.423	1.403	1.394	1.394
N14-C15	1.350(6)	1.420	1.371	1.369	1.368	1.450	1.391	1.389	1.389
C15-O16	1.235(6)	1.224	1.219	1.192	1.192	1.265	1.253	1.225	1.225
C13-N17	1.286(5)	1.297	1.270	1.261	1.261	1.357	1.311	1.302	1.302
N17-N18	1.356(5)	1.389	1.339	1.328	1.329	1.409	1.345	1.327	1.327
N18-C19	1.366(5)	1.433	1.372	1.370	1.370	1.470	1.404	1.403	1.403
C19-S21	1.663(4)	1.607	1.725	1.668	1.668	1.632	1.717	1.669	1.669
C19-N20	1.321(5)	1.397	1.329	1.331	1.331	1.416	1.351	1.350	1.350
N20-C1	-	1.431	1.431	1.427	1.426	1.437	1.418	1.413	1.412
C1-C5	-	1.399	1.386	1.383	1.383	1.422	1.409	1.406	1.406
C1-C2	-	1.393	1.386	1.385	1.385	1.419	1.404	1.401	1.401
C8-N32	-	1.504	1.442	1.452	1.453	1.552	1.460	1.466	1.467
	Bağ açıları (°)								
C12-C11-N14	109.4(5)	109.55	109.02	109.44	109.49	109.09	108.87	109.07	109.12
N14-C15-C13	106.0(4)	104.81	105.85	105.36	105.43	104.11	105.98	105.32	105.37
C12-C13-N17	106.3(4)	126.45	126.48	126.30	126.33	125.41	127.57	126.39	126.46
C15-C13-N17	127.1(4)	114.97	122.35	120.93	120.89	112.98	118.57	119.30	119.26
C13-N17-N18	117.3(4)	127.08	127.33	127.72	127.70	126.85	125.06	126.50	126.44
N17-N18-C19	120.7(4)	122.31	120.86	121.38	121.24	120.21	120.98	121.76	121.59
N18-C19-S21	118.3(3)	119.35	117.78	118.11	118.08	120.68	116.51	116.76	116.77
N18-C19-N20	115.6(4)	109.74	115.46	114.93	114.94	107.04	112.79	112.47	112.52
C19-N20-C1	-	130.49	126.54	126.69	126.61	129.52	132.71	133.10	132.97

Table1. Devamı

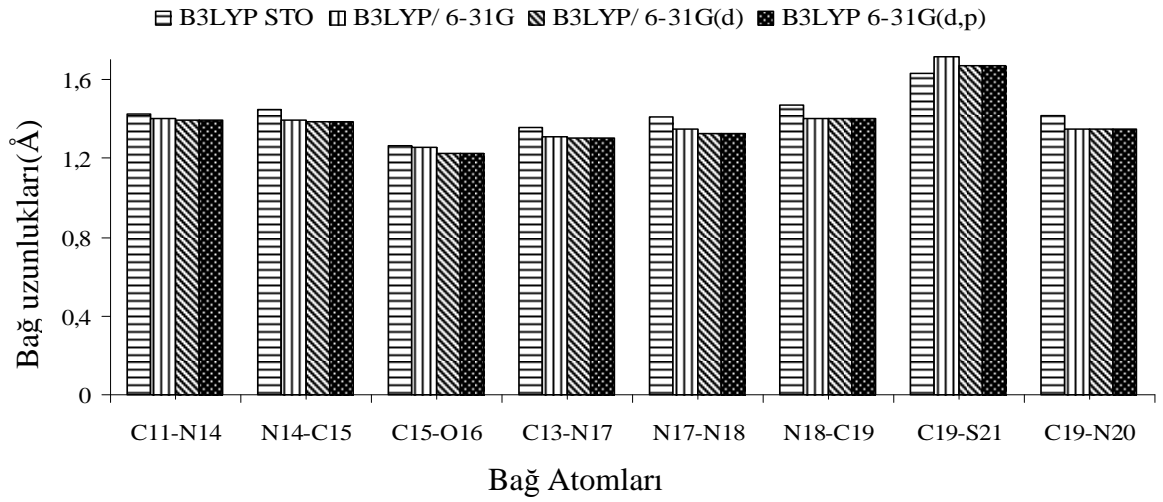
		Dihedral Açılar (⁰)							
C12-C13-N17-N18	-	179.80	-179.97	-179.99	-179.99	-179.99	-179.99	-180.00	180.00
C15-C13-N17-N18	-	-0.389	0.029	-179.99	0.011	0.022	-180.00	0.00	0.00
C13-N17-N18-C19	-	178.37	179.92	179.76	179.77	-179.94	-179.99	-180.00	180.00
N17-N18-C19-S21	-	1.807	0.253	0.632	0.616	-0.0505	0.00	0.00	0.00
N17-N18-C19-N20	-	-178.36	-179.44	-179.21	-179.22	179.97	180.00	-180.00	180.00
N18-C19-N20-C1	-	179.90	179.86	-179.21	-179.22	-179.94	180.00	-180.00	-180.00
C19-N20-C1-C2	-	-0.429	-69.22	-67.96	-67.88	-0.019	0.0027	0.00	0.00
C19-N20-C1-C5	-	179.61	113.74	115.48	115.58	179.98	-179.99	180.00	180.00

^(a) Ref. [13] dan alınan dalga sayıları

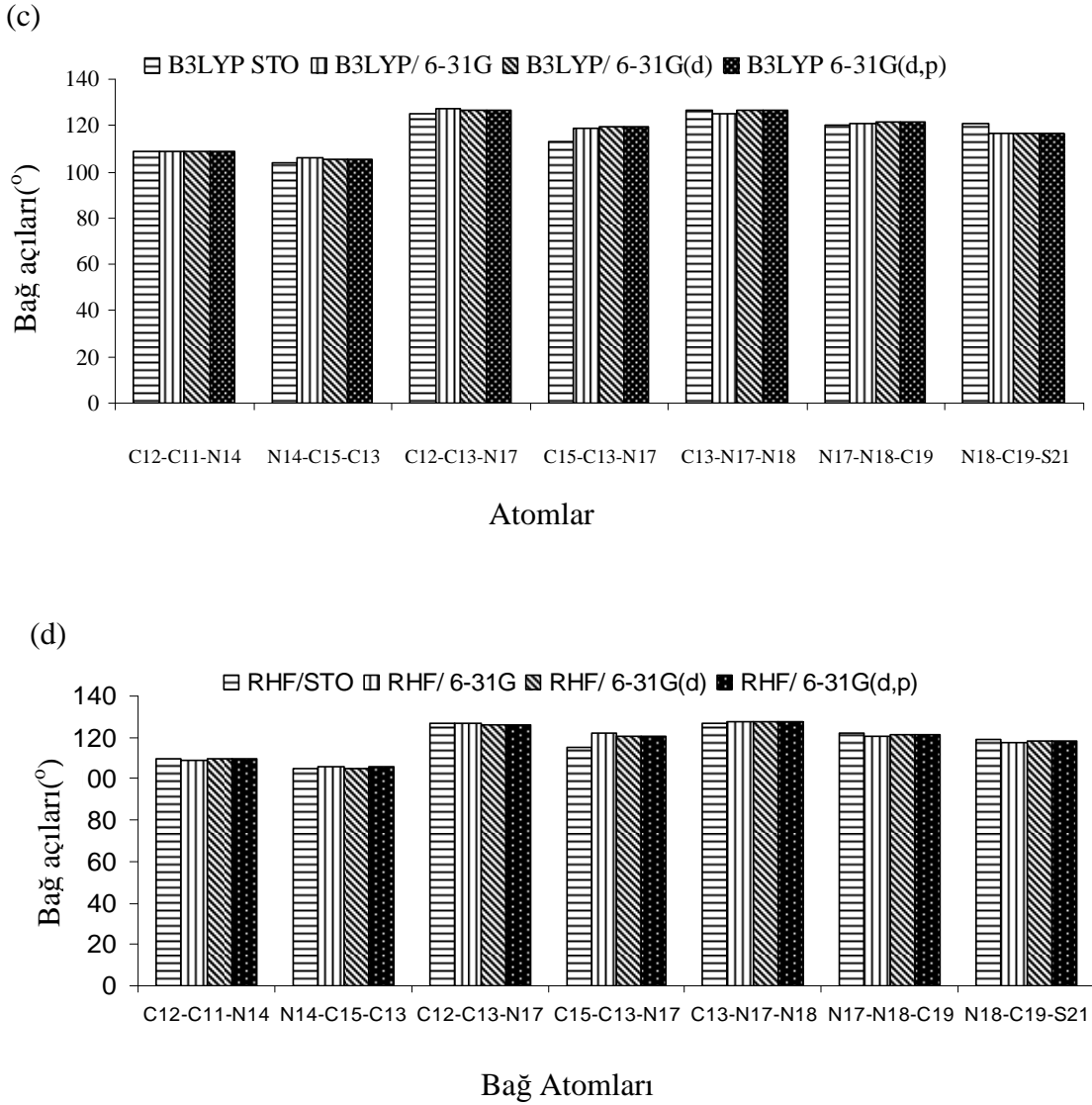
(a)



(b)



Şekil 2. A molekülünün seçilmiş bağ uzunluk ve açılarının, farklı metod ve temel setlere göre karşılaştırması.



Şekil 2. (devam)

kullanmamızı gerektirmemiştir. Bu molekülün bağ uzunlukları ve açıları metodlara ve taban kümelerine göre grafiksel olarak verilmiştir (Şekil 2).

İsatin-3-tiyosemikarbazonun yapısı, Casas ve arkadaşları tarafından X-ışını kırınımı ile çalışılmıştır [13]. Bu çalışmada, molekülün isatin ve tiyosemikarbazon kısımları düzlemseldir (rms= 0.0152 ve 0.03) ve düzlemler 11.8° bir dihedral açıyla şekillenir. A molekülünde ise bu gruplar arasındaki dihedral açıları farklı metodlara göre incelendiğinde, düzlemsel olduğu bulunmuştur. Örneğin: B3LYP/6-31G(d,p) metoduna göre $C13-N17-N18-C19 = 180^{\circ}$ dir.

Ayrıca spektroskopik verileri temel alarak isatin-3-tiyosemikarbazon molekülü, C13-N17 bağı ile Z konfigürasyonunu oluşturur. Bu, N18-H ... O16 intramoleküler hidrojen bağı ile stabilizasyonunu sağlar. S=C bağ uzunluğu 1.663 Å, O=C bağ uzunluğu 1.235 Å dur. Bu deneysel değerler, B3LYP metodu ve 6-31G(d,p) taban kümesiyle hesapladığımız A

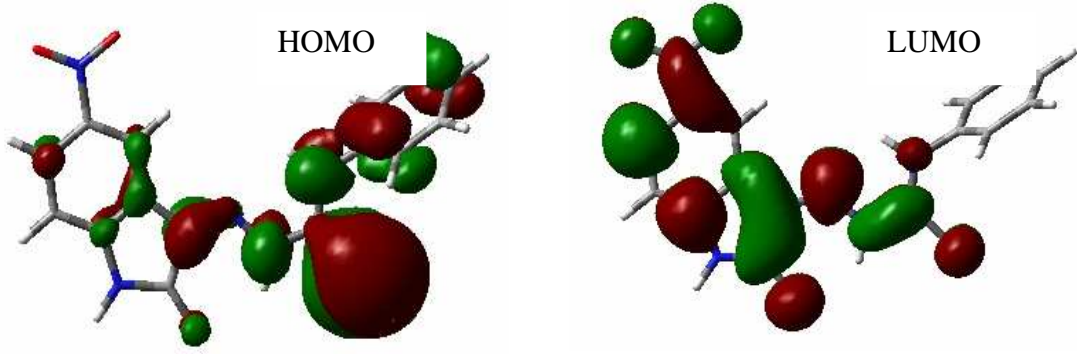
molekülünün S=C (1.669 Å) ve O=C (1.225 Å) değerlerine yakındır. Casas ve arkadaşları [13] tarafından verilen sonuçlar ile bizim hesaplarımız arasındaki farklılıklar **A** molekülünün isatin halkasına bağlı azot atomlarından ve tiyosemikarbazon zincirine bağlı fenil halkasından kaynaklanır.

A molekülü bir isatin halkası, tiyosemikarbazon zinciri ve bir hegzagonal halkadan oluşmaktadır. Bu molekül için farklı metodlardan (RHF and DFT) elde edilen ve STO-3G, 6-31G, 6-31G (d),6-31(d,p) taban kümeleri ile hesaplanan enerji değerleri Tablo 2 de verilmiştir. Sistemin en yüksek dolu orbital (HOMO) ve en düşük boş orbital (LUMO) enerjileri, sınır moleküler orbital enerji aralığı (HOMO–LUMO enerji farkı, ΔE), dipol moment μ değerleri de Tablo 2 de verilmiştir. Bu iki düzey arasındaki enerji aralığı çok küçük olursa molekülün kararsız olduğu, dengede olmadığı, uyarılmış durumda bulunduğu

Tablo 2. Temel seviyede **A** molekülünün enerji (Hartree) ve μ dipol momentinin(Debye) hesaplanan değerleri.

	RHF				B3LYP			
	STO	6-31G	6-31G(d)	6-31G (d,p)	STO	6-31G	6-31G(d)	6-31G (d,p)
EZ	-1450.4	-1467.9	-1468.4	-1468.4	-1457.2	-1475.2	-1475.5	-1468.4
ETEN	-1450.4	-1467.9	-1468.4	-1468.4	-1457.2	-1475.1	-1475.5	-1468.4
ETEH	-1450.4	-1467.9	-1468.4	-1468.4	-1457.2	-1475.1	-1475.5	-1468.4
ETFE	-1450.5	-1467.9	-1468.4	-1468.5	-1457.3	-1475.2	-1475.6	-1468.5
HOMO	-0.20	-0.31	-0.31	-0.31	-0.12	-0.23	-0.23	-0.31
LUMO	0.14	0.01	0.02	0.02	-0.02	-0.12	-0.11	0.02
(ΔE)	0.34	0.32	0.32	0.33	0.10	0.11	0.12	0.33
Dipole moment	3.90	5.16	4.90	4.95	3.68	3.52	3.25	3.30

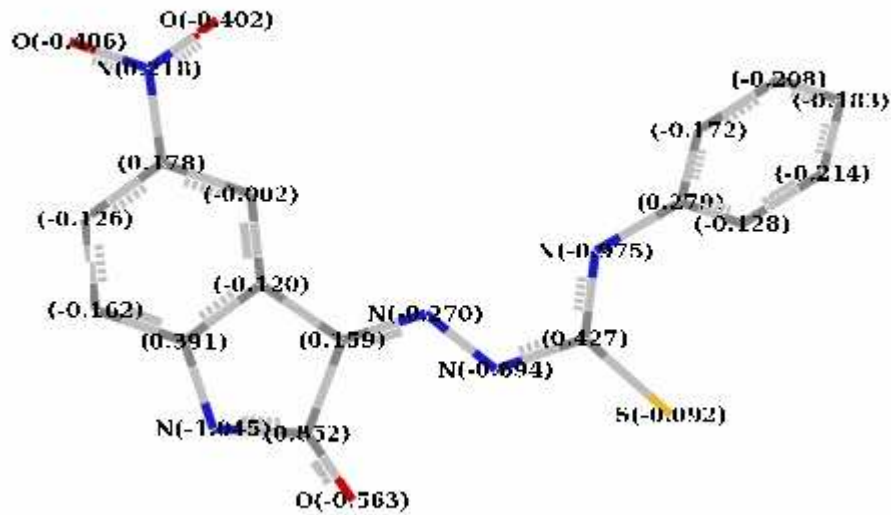
EZ: Elektronik ve sıfır nokta enerjilerinin toplamı; ETEN: Elektronik ve termal enerjilerin toplamı; ETEH: Elektronik ve termal entalpilerin toplamı; ETFE: Elektronik ve termal Serbest enerjilerin toplamı; HOMO: En yüksek dolu moleküler orbital; LUMO: En düşük boş moleküler orbital; ΔE : HOMO-LUMO enerji farkı (frontier moleküler orbital enerji aralığı) söylenebilir. **A** molekülünün bu enerji aralığı ise oldukça yüksek kabul edilebilir. LUMO enerji düzeylerine karşı gelen enerjiler, bu düzeylerin moleküler orbital katsayıları yapılacak yeni sentezlerin hangi atom üzerinden yürüyeceğini belirlenmesini sağlar.



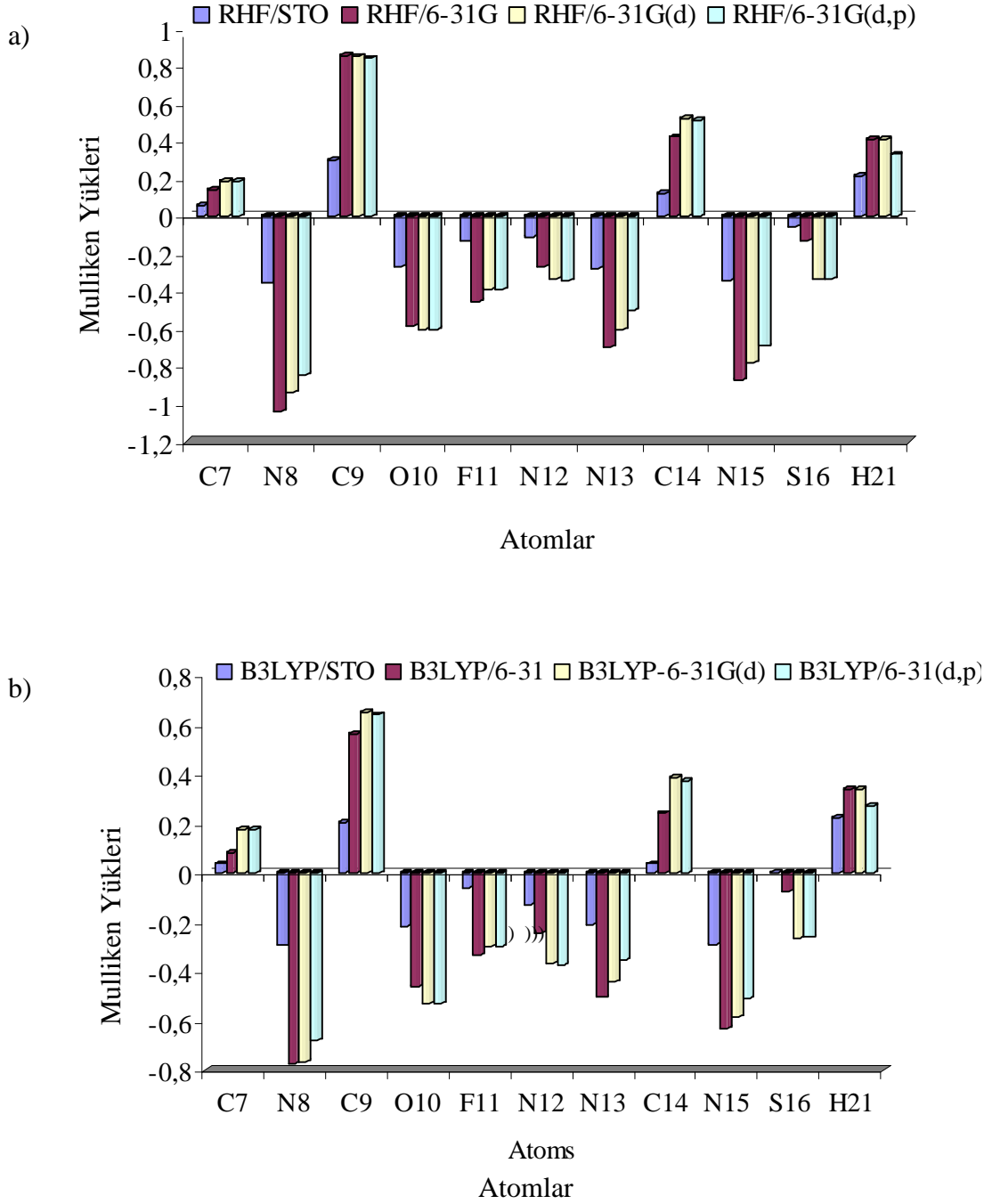
Şekil 3. A molekülünün HOMO ve LUMO larının 3D çizimi (RHF/6-31G(d,p) sonuçları)

Şekil 3 de A molekülünün RHF/6-31G(d,p) metodu kullanılarak hesaplanan en yüksek moleküler orbital (HOMO) ve en düşük moleküler orbital (LUMO) nun 3D çizimi görülmektedir. Burada en yüksek moleküler orbitalin (HOMO) tiyosemikarbazon grubuna ait olan kükürt atomundan oluştuğu, en düşük moleküler orbitalin (LUMO) ise özellikle isatin grubundan oluştuğu görülmektedir.

Taban küme, teorik hesaplamalar oluşturmak için kullanılan bir sistem içindeki orbitallerin matematiksel tanımıdır. Büyük taban kümeler, uzaydaki elektronların yerleşmesinde birkaç sınırlamayı kullanarak orbitalleri daha hassas bir şekilde tahmin eder.



Şekil 4. RHF/6-31G(d,p) metodu kullanılarak A molekülünün optimize şekli üzerinde atomik yükleri.



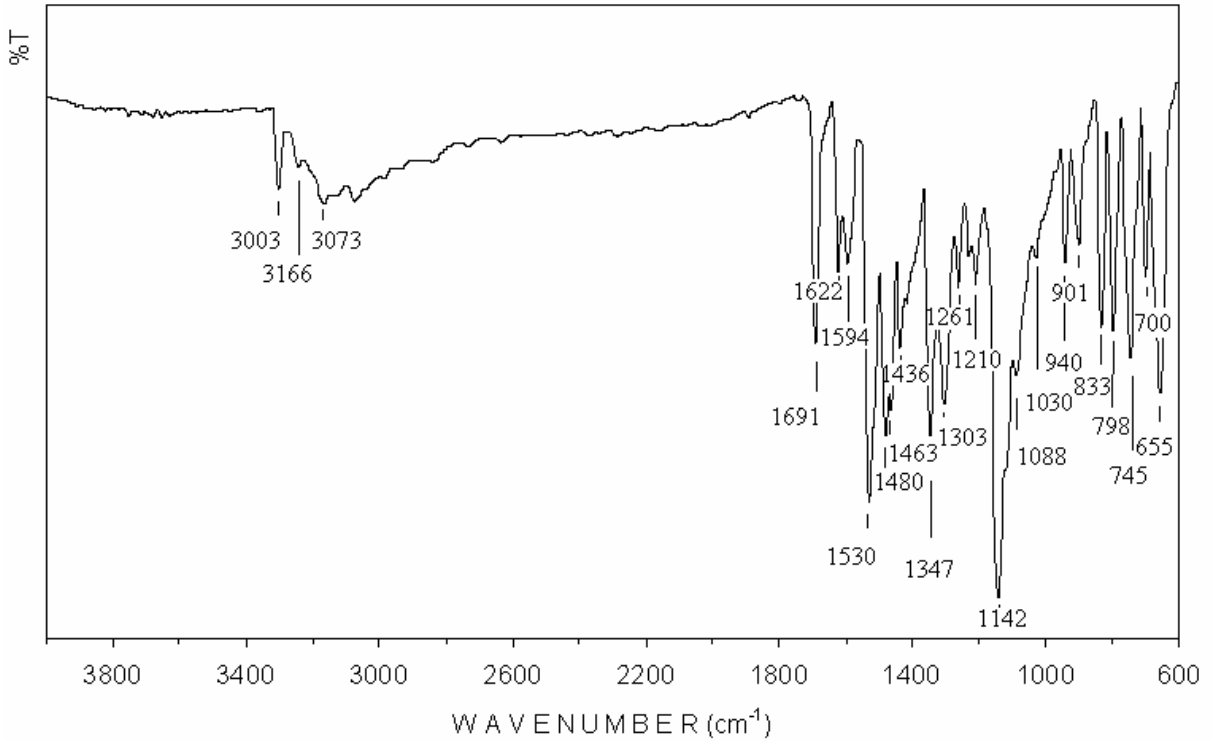
Şekil 5. Farklı metodlar (RHF ve DFT) ve temel setlere (STO-3G, 6-31G, 6-31G(d), 6-31G(d,p) g¼re A molek¼l¼n¼n atomik y¼klerinin karşılaştırması.

RHF/6-31G(d,p) metodu ile yapılan optimizasyon sonucunda bulunan Mulliken y¼k değerleri (Şekil 4) de g¼sterilmiŐtir. Şekil 5’de ise RHF ve B3LYP seviyelerinde STO-3G, 6-31G, 6-31G(d), 6-31G(d,p) taban k¼meleri kullanarak aynı atomlar i¼in Mulliken y¼klerinin karşılaştırılması verilmiştir. Şekil 4 de g¼r¼ld¼đ¼ gibi farklılık g¼stermektedir. STO-3G taban k¼mesi yerine 6-31G taban k¼mesi kullanılması A molek¼l¼n¼ oluŐturan atomlar ¼zerinde ¼nemli ¼l¼de polarizasyona sebep olur. N8, O10, F11, N12, N13, N15, S16 atomları ¼zerinde ¼nemli ¼l¼de negatif y¼k¼n¼ atmasına ve C9, C14 ve H21 atomları ¼zerinde pozitif y¼k¼n¼ artmasına neden olur. Bunun nedeni valans taban fonksiyonları

için ikiden fazla kümenin kullanılmasından dolayıdır. 6-31G taban kümesi yerine 6-31G(d) veya 6-31G(d,p) taban kümeleri kullanılarak yapılan Mulliken yük hesaplamalarında fazla bir değişiklik gözlenmemiştir. Aynı durum yoğunluk fonksiyonel analizi ile yapılan hesaplamalarda da gözlenmiştir. Aynı taban kümeleri kullanılarak RHF ve B3LYP metodları ile hesaplanan Mulliken atom yüklerinin kıyaslanması Şekil 5 de görülmektedir. B3LYP metodu kullanılarak yapılan hesaplamalarda pozitif ve negatif yüklerin, RHF metodu ile yapılan hesaplamalara göre daha düşük olduğu gözlenmiştir.

3.2 İnfrared Spektrumunun İncelenmesi

İnfrared spektroskopisi, isatin-3-tiyosemikarbazonların karakteristik yapısal farklılıklarını göstermek için uygun bir tekniktir. Daha önce yapılan çalışmalarda isatin-3-tiyosemikarbazonlar ve metal komplekslerinin infrared spektroskopisi çalışılmıştır [1-3].



Şekil 6. **A**. molekülünün infrared spektrumu.

Daha önce yapılan çalışmalarda **A** molekülünün ayrıntılı bir infrared spektrumunun incelenmesi yapılmamıştır.

5-Nitro-1*H*-indol-2,3-dion-3-(*N*-feniltiyosemikarbazon)(**A**) nın infrared spektrumu, molekülün büyük, çeşitli fonksiyonel gruplardan oluşması (Şekil 1a) ve simetrik bir molekül olmaması nedeniyle oldukça karışıktır. **A** molekülünün deneysel infrared spektrumu (4000-600 cm^{-1} aralığında) Şekil 6'da verilmiştir. **A** molekülünün FTIR spektrumunda gözlenen temel titreşim dalga sayıları ve bu dalga sayılarının hangi titreşim türüne ait olduğu, relatif şiddetleri Tablo 3 de, benzer bir molekül olan 5-floro-1*H*-indol-2,3-dion-3-(*N*-benziltiyosemikarbazon) (**B**) (Şekil-1a) [10] ile karşılaştırılarak verilmiştir.

Bu tablo ayrıca **A** molekülü için ölçeklendirilmiş teorik RHF/6-31G(d,p) titreşim frekans hesaplamalarını içermektedir. Bu değerler deneysel frekans değerleri ile uyumludur.

A molekülü üç ana grup içerir: (a) 5-Nitro-*IH*-indol-2,3-dion (Şekil 1a da halka1 ve halka2), (b) tiyosemikarbazon zinciri, (c) fenil halkası (Şekil 1a da halka3). Molekülün tiyosemikarbazon grubunun $\nu(\text{N-H})$ gerilme titreşimleri, 3300-3160 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Rai ve arkadaşlarının [1] çalışmasında, isatin-3-tiyosemikarbazonun spektrumunda 3180 cm^{-1} deki zayıf band, $\nu(\text{N-H})$ gerilme titreşimi olarak işaretlenmiştir. **A** nın infrared spektrumunda 3073 cm^{-1} de gözlenen band, aromatik $\nu(\text{C-H})$ gerilme bandı olarak işaretlenmiştir.

Akinchan ve arkadaşları [3], $\nu(\text{C=O})$ gerilme bandını 1700 cm^{-1} bölgesinde gözlemişlerdir. **B** ve **A** nın her ikisinin infrared spektrumunda, $\nu(\text{C=O})$ gerilme bandı yaklaşık 1690 cm^{-1} de, $\nu(\text{C=N})$ gerilme bandı yaklaşık 1622 cm^{-1} de, $\nu(\text{C-N})$ gerilme bandı da 1530 cm^{-1} de gözlenmiştir. Bu bandlar, farklı fonksiyonel formları da içermektedir. C=S gerilme modu, 798 cm^{-1} de işaretlenmiştir.

B den farklı olarak **A** molekülünde bulunan iki tane (N=O) grubunun gerilme bandı, 1594 ve 1543 cm^{-1} de işaretlenmiştir. Molekülde işaretlenen diğer bandlar ise Tablo 3 de verilmiştir.

Tablo 3. **A** ve **B** moleküllerinin deneysel dalga sayıları (cm^{-1}) ve **A** molekülünün RHF/6-31(d,p) temel seti ile hesaplanan teorik harmonik frekanslarının (ölçeklendirilmiş) karşılaştırılması.

A ^(o)	B ^(ao)	A ^(c)	I	İşaretleme
3303(mw)	3366(m)	3364	96	$\nu(\text{NH})_{\text{halka2}}$
-	3239(w)	3239	79	$\nu(\text{NH})_{\text{tiyo}}$
3166(w)	3176(w)	3160	81	$\nu(\text{NH})_{\text{tiyo}}$
-	3136(vw)	3125	10	$\nu(\text{CH})_{\text{halka3}}$
3073(w)	3072(w)	3122	2	$\nu(\text{CH})_{\text{halka1}}$
-	2981(w)	3070	19	$\nu(\text{CH})_{\text{halka1}}$
1691(ms)	1691(vs)	1724	245	$\nu(\text{C=O})_{\text{halka2}}$
1622(mw)	1632(w)	1608	161	$\nu(\text{C=N})_{\text{tiyo}}, \nu(\text{CC})_{\text{halka1}}$
-	-	1594	17	$\nu(\text{halka}), (\text{CH})$
1594(mw)	-	1590	141	$\nu(\text{N}_{33}=\text{O}_{34}), \nu(\text{halka}), \delta(\text{N-H})$
-	1583(w)	-	-	$\nu(\text{C=N})_{\text{thio}}$
1543(vw)	-	1556	226	$\nu(\text{N}_{32}=\text{O}_{33})$
1530(s)	1530(s)	1534	713	$\nu(\text{C-N})_{\text{tiyo}}, \delta(\text{N}_{15}\text{H})$
1480(m)	1479(vs)	1469	176	$\nu(\text{CC})_{\text{halka1}}, \delta(\text{CH})_{\text{halka1}}$
1463(m)	-	1445	142	$\nu(\text{halka})$
1436(mw)	-	1428	71	$\delta(\text{CH})+\nu(\text{halka})$
-	1412(w)	-	-	$\delta(\text{NH})$
-	1392(w)	-	-	$\nu(\text{CC})_{\text{ring1}}, \nu(\text{CF})_{\text{ring1}}$
1347(m)	1343(mw)	1357	293	$\delta_{\text{ring}}, \delta(\text{CNC})_{\text{indol}}$
1303(m)	1311(mw)	1336	436	$\nu(\text{C=N})_{\text{thio}}, \nu(\text{C-N})_{\text{thio}}, \nu(\text{C=S})_{\text{thio}}$
1261(w)	-	1264	66	$\nu(\text{CF})_{\text{ring1}}, \nu(\text{CN})_{\text{ring1}}, \delta(\text{NH})$
-	1254(s)	-	-	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{ring3(thio)}}, \delta(\text{N}_{18}\text{H}), \nu(\text{CF})_{\text{ring1}}$
1229(w)	-	1229	35	$\delta(\text{NH}), \text{CH}$
1210(w)	1203(ms)	1210	132	$\nu(\text{CN}_{13}), \nu(\text{NN}), (\text{CH})_{\text{ring1}}, \delta(\text{CC})_{\text{ring3}}$

-	1169(s)	-	-	$\delta(\text{CH})_{\text{ring1}}, \delta(\text{CCC}), \nu(\text{NN})_{\text{thio}}$
-	1154(vs)	-	-	$\nu(\text{CC}), \delta(\text{CH})_{\text{ring1}}, \nu(\text{NN})_{\text{thio}}$
1142(vs)	1141(vs)	1143	930	$\delta(\text{CH})_{\text{ring1}}, \delta(\text{CNC})_{\text{ring2}}$
1088(sh)	1091(w)	1141	85	$\delta(\text{NCS})_{\text{thio}}, \delta(\text{C=S})_{\text{thio}}$
	1067(mw)			$\delta(\text{CH})_{\text{ring1}}, \delta(\text{ring}_3)$
1030(vw)	1031(vw)	1111	175	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{ring3(thio)}}, \nu(\text{NN})_{\text{thio}}$
-	1002(vw)	-	-	$\chi(\text{CH})_{\text{ring1}}$
940(mw)	937(mw)	1099	98	$\delta(\text{ring}_3)$
901(mw)	-	1060	59	CN+NH+CC
-	876(mw)	-	-	$(\text{CH}_2 \text{ rock})_{\text{ring3(thio)}}, \chi(\text{CH})_{\text{ring1}}$
832(m)	850(mw)	924	28	$\gamma(\text{ring}_1)$
-	814(m)	-	-	$\chi(\text{CH})_{\text{ring1}}$
798(m)	788(mw)	786	96	$\nu(\text{C=S})_{\text{thio}}$
-	767(w)	-	-	$\delta(\text{CH})_{\text{ring1}}, \chi(\text{ring}_1)$
746(m)	739(m)			$\gamma(\text{CH})$
700(mw)	700(mw)	742	65	$\chi(\text{C=O})_{\text{ring2}}$
655(m)	679(mw)	684	88	$\pi(\text{NH})$
	638(m)			$\pi(\text{N}_{15}\text{H}), \gamma_{\text{ring1}}$

v, gerilme; δ , düzlem içi bükülme; γ , düzlem dışı bükülme; ρ_r , sallanma; vs, çok kuvvetli; s, kuvvetli; m, orta; w, zayıf; vw, çok zayıf; g., gözlenen; h., hesaplanan

^{ao} Ref. [12] den

4. KAYNAKLAR

- [1]. A. Rai, S. K. Sengupta and O. P. Pandey, Lanthanum(III) and prasedymium(III) complexes with isatin thiosemicarbazones, **Spectrochim. Acta Part A** 61(2005) 2761-2765.
- [2]. G.A. Bain, D.X. West, J. Krejci, J.Valdes-Martinez, S. Hernandez-Ortega and R.A. Toscano, Synthetic spectroscopic and spectroscopic investigations of N(4)-substituted isatin thiosemicarbazones and their copper(II) complexes, **Polyhedron** 16 (1997), 855-862.
- [3]. N.T. Akinchan, P.M. Drozdowski and W. Holzer, Synthese and spectroscopic studies on zinc(II) and mercury(II) complexes of isatin-3-thiosemicarbazone, **J. Mol. Struct.** 41(2002)17.
- [4]. M.C. Rodrigez-Argüelles, A. Sanchez, M. Belicchi Ferrari, G. Gasparri Fava, C. Pelizzi, G. Pelosi, R. Albertini, P. Lunghi, S. Pinelli, Transition-metal complexes of isatin- β -thiosemicarbazone. X-ray crystal structure of two nickel complexes, **J. Inorg. Biochem.** 73(1999) 7.
- [5]. N.M. Samus, V.I. Tsapkov and A.P. Gulya, Coordination compounds of copper(II), nickel(II), and cobalt(II) with β -thiosemicarbazones of isatin and N-methylisatin, **Russ. J. General Chem.**, Vol 74 (2004), 9, 1428.
- [6]. N. Karalı, Synthesis and primary cytotoxicity evaluation of new 5-nitroindole-2,3-dione derivatives, **Eur. J. Med. Chem.**, 37 (2002), 909-918.
- [7]. N. Karalı, A. Gürsoy, F. Kandemirli, N. Shvets, F.B. Kaynak, S. Özbey, V. Kovalishyn, A. Dimoglo, Synthesis and Structure-Antituberculosis Activity Relationship of 1H-Indole-2,3-dione Derivatives, **Bioorganic and Medicinal Chemistry**, (accepted paper).
- [8]. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S.

- S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, **Gaussian 03, Revision B.05**, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2004).
- [9]. A. Frisch, A.B. Nielsen, A.J. Holder, **Gaussview Users Manual**, Gaussian Inc., Pittsburg, (2000).
- [10]. P. Naumov and F. Anastasova, Experimental and theoretical vibrational study of isatin, its 5-(NO₂, F, Cl, Br, I, CH₃) analogues and the isatinato anion, **Spectrochimica Acta Part A**, (2001), 57, 469-481.
- [11]. W.J. Hehre, L. Radom, P.V.R. Schleyer, J.A. Pople, **Ab Initio Molecular Orbital Theory**, Wiley, New York, (1986).
- [12]. S. Sağdıncı, F. Kandemirli and S. Bayarı, FT-IR Spectra and Molecular Structures of 5-Fluoro-1H-Indole-2,3-Dione-3-Thiosemicarbazones, **Vibrational Spectroscopy**, (sent for publication)
- [13]. J. S. Casas, A. Castiñeiras, M.C. Rodríguez-Argüelles, A. Sánchez, J. Sordo, A. Vázquez-López and E. M. Vázquez-López, (2000). Reactions of diorganotin(IV) oxides with isatin 3- and 2-thiosemicarbazones and with isatin 2,3-bis(thiosemicarbazone): influence of diphenyldithiophosphinic acid (isatin-1H-indole-2,3-dione) **J. Chem. Soc. Dalton Trans.** 4056-4063.