



T.C.  
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

2-HİDROKSİ ALDEHİT TİYOSEMİKARBAZONLARIN  
DİOKSO MOLİBDEN(VI) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

Şenol ÇELEN

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Kimya Programı

DANIŞMAN  
Prof. Dr. İrfan KIZILCIKLI

Temmuz, 2017

İSTANBUL

Bu çalışma 5.07.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

**Tez Jürisi**



Prof. Dr. İrfan KIZILCIKLI (Danışman)  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Bahri ÜLKÜSEVEN  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Ayşe ERÇAĞ  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Tülay BAL DEMİRCİ  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Bahattin YALÇIN  
Marmara Üniversitesi  
Fen Edebiyat Fakültesi



20.04.2016 tarihli resmi gazetede yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi'nin aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 27965 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimi ve tez çalışmalarım esnasında bilgi, yardım ve desteğini sunan danışman hocam Sayın Prof. Dr. İrfan KIZILCIKLI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince deneyimlerini bana aktaran, yaşadığım her evreye içtenlikle katkıda bulunup bana yol gösteren, bu katkıların yanına manevi desteğini de ekleyen Arş. Gör. Dr. Songül EĞLENCE'ye teşekkür ederim.

İstanbul Üniversitesi'nde geçirdiğim süre içinde destek ve yardımlarını esirgemeyen başta Yrd. Doç. Dr. Berat İLHAN CEYLAN olmak üzere Anorganik Kimya Anabilim Dalı hocalarıma, araştırma görevlilerine ve arkadaşlarıma hoşgörü ve anlayışları için çok teşekkür ederim.

27965 proje numarası ile yüksek lisans tez çalışmama maddi kaynağın oluşmasını sağlayan İ.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

Antimikrobiyel Aktivite Çalışmaları yapılırken sundukları yardım ve destekten dolayı Yeditepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi'nden Doç. Dr. Hayati ÇELİK ve çalışma arkadaşlarına teşekkürlerimi iletirim.

Tez çalışmalarımı döneminde desteğini fazlasıyla hissettiğim sevgili Pınar YILDIRIM'a gönülden teşekkür ederim.

Varlıkları ile bana güç katan, hayatım boyunca bana daima güvenip kararlarıma destek çıkan ve şu an bu noktada bulunmamı sağlayan canım aileme sonsuz teşekkürlerimle.

Temmuz 2017

Şenol ÇELEN

# İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ .....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ .....	vii
TABLO LİSTESİ.....	ix
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ .....	x
ÖZET .....	xi
SUMMARY .....	xiii
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1. KONUNUN TANITIMI .....	1
1.2. KAPSAM VE AMAÇ.....	3
<b>2. GENEL KISIMLAR.....</b>	<b>6</b>
2.1. TİYOSEMİKARBAZİDLER .....	6
2.1.1. Tiyosemikarbazidlerin Genel Özellikleri .....	6
2.1.2. Tiyosemikarbazidlerin Eldesi .....	7
2.1.3. Tiyosemikarbazidlerin Metal Kompleksleri .....	8
2.2. TİYOSEMİKARBAZONLAR .....	8
2.2.1. Tiyosemikarbazonların Genel Özellikleri .....	8
2.2.2. Tiyosemikarbazonların Eldesi .....	9
2.2.3. Tiyosemikarbazonların Metal Kompleksleri .....	11
2.3. MOLİBDEN.....	12
2.3.1. Molibdenin Genel Özellikleri .....	12
2.3.2. Molibden Kompleksleri .....	13
<b>3. MALZEME VE YÖNTEM.....</b>	<b>15</b>
3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER .....	15
3.2. KULLANILAN CİHAZLAR.....	15
3.3. LİGANDLARIN SENTEZİ .....	15
3.3.1. L <sup>1</sup> Sentezi (3,5-diklorosalisilaldehit-S-butil-N-etil-tiyosemikarbazon) .....	17
3.4. KOMPLEKSLERİN SENTEZİ .....	17
3.4.1. Bis asetil asetonato dioksomolibden(VI) Kompleksinin Sentezi .....	18
3.4.2. Kompleks 1a Sentezi .....	19

3.4.3. Kompleks 2a Sentezi .....	20
3.4.4. Kompleks 3a Sentezi .....	20
3.4.5. Kompleks 4a Sentezi .....	20
3.5. SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER.....	21
3.5.1. Elektronik Spektrumlarının Alınması.....	21
3.5.2. Infrared Spektrumlarının Alınması.....	21
3.5.3. <sup>1</sup> H NMR Spektrumlarının Alınması .....	21
3.5.4. X-Işını Kırınımı Yöntemi .....	21
3.5.5. Antimikrobiyel Aktivite Çalışmaları.....	21
3.5.5.1. <i>Disk Difüzyon Metodu</i> .....	22
<b>4. BULGULAR.....</b>	<b>23</b>
4.1. LİGANDLARA AİT DENEYSEL VERİLER .....	23
4.2. KOMPLEKSLERE AİT DENEYSEL VERİLER .....	25
4.3. BİLEŞİKLERİN ELEKTRONİK SPEKTRUM VERİLERİ.....	28
4.4. BİLEŞİKLERİN INFRARED SPEKTRUMU VERİLERİ .....	32
4.5. BİLEŞİKLERİN <sup>1</sup> H NMR SPEKTRUM VERİLERİ.....	37
4.6. X-IŞINI KIRINIMI ANALİZİ.....	58
4.7. BİLEŞİKLERİN ANTİMİKROBİYEL ÇALIŞMA VERİLERİ.....	64
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>	<b>66</b>
5.1. LİGAND VE KOMPLEKSLERİN SENTEZİ.....	66
5.2. LİGAND VE KOMPLEKSLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ.....	66
5.3. BİLEŞİKLERİN ELEKTRONİK SPEKTRUMLARI.....	67
5.4. BİLEŞİKLERİN INFRARED SPEKTRUMLARI .....	68
5.5. BİLEŞİKLERİN <sup>1</sup> H NMR SPEKTRUMLARI.....	69
5.6. X-IŞINI KIRINIMI YÖNTEMİ İLE YAPI ANALİZİ.....	74
5.7. ANTİMİKROBİYEL AKTİVİTE ÇALIŞMASI.....	77
5.8. SONUÇ .....	77
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>78</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>82</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 1.1: Elde Edilen Tiyosemikarbazon Ligandlarının Genel Formülü.....	4
Şekil 1.2: Elde Edilen Dioksomolibden(VI) Komplekslerinin Genel Formülü.....	4
Şekil 2.1: Tiyosemikarbazidlerin Genel Yapısı .....	6
Şekil 2.2: Tiyosemikarbazid Molekülünün İzomer Yapıları.....	7
Şekil 2.3: Tiyosemikarbazidlerin Elde Edilme Şeması.....	8
Şekil 2.4: Tiyosemikarbazonların Numaralandırılması .....	9
Şekil 2.5: Tiyosemikarbazonlarda Tion ve Tiol Tautomerisi .....	9
Şekil 2.6: Tiyosemikarbazon Eldesi.....	10
Şekil 2.7: Tiyosemikarbazon Bileşikleri Oluşum Mekanizması.....	10
Şekil 2.8: Tiyosemikarbazonun Metal Atomuna Koordinasyonu.....	11
Şekil 2.9: Dioksomolibden Komplekslerinde Bulunan Koordinasyon Geometrileri .....	13
Şekil 3.1: Tiyosemikarbazon Ligandlarının Elde Edilme Şeması .....	16
Şekil 3.2: Elde Edilen Tiyosemikarbazon Ligandlarının Genel Formülü.....	16
Şekil 3.3: Dioksomolibden(VI) Komplekslerinin Sentez Şeması.....	17
Şekil 3.4: Bis asetil asetonato dioksomolibden(VI) Sentez Şeması.....	18
Şekil 3.5: Dioksomolibden(VI) Komplekslerinin Genel Formülü.....	18
Şekil 4.1: Elektronik Spektrum Örneği 1 ( $L^1$ ve 1a).....	30
Şekil 4.2: Elektronik Spektrum Örneği 2 ( $L^2$ ve 2a).....	30
Şekil 4.3: Elektronik Spektrum Örneği 3 ( $L^3$ ve 3a).....	31
Şekil 4.4: Elektronik Spektrum Örneği 4 ( $L^4$ ve 4a).....	31
Şekil 4.5: $L^1$ Infrared Spektrumu .....	33
Şekil 4.6: $L^2$ Infrared Spektrumu .....	33
Şekil 4.7: $L^3$ Infrared Spektrumu .....	34
Şekil 4.8: $L^4$ Infrared Spektrumu .....	34

Şekil 4.9: 1a Infrared Spektrumu .....	35
Şekil 4.10: 2a Infrared Spektrumu .....	35
Şekil 4.11: 3a Infrared Spektrumu .....	36
Şekil 4.12: 4a Infrared Spektrumu .....	36
Şekil 4.13: Tiyosemikarbazonlar İçin Halka Protonlarının Harflendirilmesi .....	37
Şekil 4.14: Tiyosemikarbazid Molekülü (R <sub>1</sub> ) İçin Harflendirme .....	37
Şekil 4.15: Çözücü Protonları İçin Harflendirme .....	37
Şekil 4.16: L <sup>1</sup> Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR Spektrumu .....	42
Şekil 4.17: 1a Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR Spektrumu .....	43
Şekil 4.18: 1b Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR Spektrumu .....	44
Şekil 4.19: 1c Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR Spektrumu .....	45
Şekil 4.20: L <sup>2</sup> Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR Spektrumu .....	46
Şekil 4.21: 2a Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR Spektrumu .....	47
Şekil 4.22: 2c Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR Spektrumu .....	48
Şekil 4.23: 2d Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR Spektrumu .....	49
Şekil 4.24: L <sup>3</sup> Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR Spektrumu .....	50
Şekil 4.24: 3a Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR Spektrumu .....	51
Şekil 4.26: 3b Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR Spektrumu .....	52
Şekil 4.27: L <sup>4</sup> Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR Spektrumu .....	53
Şekil 4.28: 4a Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR Spektrumu .....	54
Şekil 4.29: 4c Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR Spektrumu .....	55
Şekil 4.30: 4d Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR Spektrumu .....	56
Şekil 4.31: 4e Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR Spektrumu .....	57
Şekil 4.32: 3a Kompleksinin ORTEP Diyagramı .....	58
Şekil 5.1: Kompleks 3a .....	75
Şekil 5.2: Kompleks 3a'nın Packing Yapısı .....	75
Şekil 5.3: Kompleks 3a Hidrojen Bağları .....	76

## TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
<b>Tablo 1.1:</b> Elde Edilen Tiyosemikarbazon Ligandlarının Türevleri.....	4
<b>Tablo 1.2:</b> Elde Edilen MoO <sub>2</sub> (VI) Tiyosemikarbazon Komplekslerinin Türevleri.....	5
<b>Tablo 3.1:</b> Elde Edilen Tiyosemikarbazon Ligandlarının Türevleri.....	16
<b>Tablo 3.2:</b> Elde Edilen Dioksomolibden(VI) Komplekslerinin Türevleri.....	19
<b>Tablo 4.1:</b> Ligandlara Ait Elementel Analiz Değerleri ve Tespit Edilen Bazı Fiziksel Özellikler .....	24
<b>Tablo 4.2:</b> Komplekslere Ait Elementel Analiz Değerleri ve Tespit Edilen Bazı Fiziksel Özellikler .....	27
<b>Tablo 4.3:</b> Ligandların Elektronik Spektrum Değerleri ( $\lambda$ : nm, $\epsilon$ : L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ).....	28
<b>Tablo 4.4:</b> Komplekslerin Elektronik Spektrum Değerleri ( $\lambda$ : nm, $\epsilon$ : L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ).....	29
<b>Tablo 4.5:</b> Infrared Spektrumlarındaki Karakteristik Bandlar ( cm <sup>-1</sup> ).....	32
<b>Tablo 4.6:</b> L <sup>1</sup> Ligandı ve Komplekslerinin Bazı Kimyasal Kayma Değerleri ( $\delta$ : ppm, CDCl <sub>3</sub> ).....	38
<b>Tablo 4.7:</b> L <sup>2</sup> Ligandı ve Komplekslerinin Bazı Kimyasal Kayma Değerleri ( $\delta$ : ppm, CDCl <sub>3</sub> ).....	39
<b>Tablo 4.8:</b> L <sup>3</sup> Ligandı ve Komplekslerinin Bazı Kimyasal Kayma Değerleri ( $\delta$ : ppm, CDCl <sub>3</sub> ).....	40
<b>Tablo 4.9:</b> L <sup>4</sup> Ligandı ve Komplekslerinin Bazı Kimyasal Kayma Değerleri ( $\delta$ : ppm, CDCl <sub>3</sub> ).....	41
<b>Tablo 4.10:</b> 3a Kompleksine Ait Kristallografik Veriler.....	59
<b>Tablo 4.11:</b> 3a Kompleksinin Atomik Koordinatları.....	60
<b>Tablo 4.12:</b> 3a Kompleksinin Bağ Uzunlukları (Å) .....	61
<b>Tablo 4.13:</b> 3a Kompleksinin Bağ Açılımları ( ° ).....	62
<b>Tablo 4.14:</b> 3a Kompleksinin Bükülme Açılımları ( ° ).....	63
<b>Tablo 4.15:</b> Antimikrobiyel Aktivite Tablosu .....	65

## SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
<b>L</b>	: Litre
<b>L<sup>n</sup></b>	: Ligand (n:1,2,3,4)
<b>D</b>	: Çözücü
<b>λ</b>	: Dalga Boyu (Absorbans)
<b>λ<sub>max</sub></b>	: En Yüksek Dalga Boyu
<b>ε</b>	: Molar Absorbsiyon Katsayısı

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
<b>acac</b>	: Asetil aseton
<b>[MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>]</b>	: Bis asetil asetonato dioksomolibden(VI) kompleksi
<b>LMCT</b>	: Liganddan metale yük aktarımı

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

#### 2-HİDROKSİ ALDEHİT TİYOSEMİKARBAZONLARIN DİOKSO MOLİBDEN(VI) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

Şenol ÇELEN

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. İrfan KIZILCIKLI

Tiyosemikarbazonlar ve onların geçiş metali komplekslerinin; antibakteriyel, antitümör, antiviral vb. birçok biyolojik aktiviteye sahip olduklarının bulunmasından sonra, kimyasal çalışmalarda önem derecesi daha da yükselmiştir ve bu konuda yapılan çalışmaların çeşitliliği gün geçtikte artmaktadır.

Özellikle son yıllarda oksijen atom transferi (OAT) ve enzim katalizör sistemleri için başlıca esin kaynağı olan  $[MoO_2(L^n)D]$  tipindeki çelatlarla olan ilgi bilinmektedir. Bundan dolayı molibden merkezli kompleksleri türevlendirmek ve yapılarını aydınlatmak, bu bileşiklerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinin anlaşılması için önemli katkılar sağlayacaktır.

Bu çalışmada 4-etil/fenil tiyosemikarbazid başlangıç maddelerine alkil-bromür/iyodür ve aldehit ilavesi yapılarak 3,5-dikloro/3-etoksi-S-alkil-N-alkil-tiyosemikarbazon tipinde 4 adet yeni tiyosemikarbazon ligandı elde edilmiştir. Bu ligandların bis asetil asetonato dioksomolibden(VI) kompleksi  $[MoO_2(acac)_2]$  ile reaksiyonundan  $[MoO_2(L^n)D]$  genel formülü ile gösterilen 12 adet yeni cis-dioksomolibden(VI) kompleksi sentezlenmiştir.

İzole edilen komplekslerde ikinci ligand olarak (D) metanol, etanol, piridin, dimetil formamid ve dimetil sülfoksit kullanıldı. Sentezlenen ligandların ve komplekslerin fiziksel özellikleri ve yapılarının aydınlatılabilmesi için elementel analiz ölçümlerinin yanı sıra Elektronik, Infrared ve  $^1H$  NMR gibi spektroskopik yöntemlerden yararlandı.

3-etoksisalisilaldehit-S-metil-N-etil-tiyosemikarbazon kompleksinin (**3a**) tek kristal yapısı X-İşını Kırınımı yöntemi ile aydınlatıldı. Sentezi gerçekleştirilen komplekste ligandın hangi donör atomlar (**ONN**) üzerinden koordinasyona katıldığı belirlendi.

Ayrıca; Antimikrobiyel etkinlik verileri de çalışmaya dahil edilerek karakterizasyon işlemleri tamamlandı.

Temmuz 2017, 97 sayfa.

**Anahtar kelimeler:** Tiyosemikarbazon, 2-hidroksi aldehit, Dioksomolibden(VI) kompleksi, Yapı analizleri



## SUMMARY

### M.Sc. THESIS

#### THE SYNTHESIS OF DIOXO MOLYBDENUM(VI) COMPLEXES WITH 2-HYDROXY ALDEHYDE THIOSEMICARBAZONES

Şenol ÇELEN

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Chemistry

Supervisor : Prof. Dr. İrfan KIZILCIKLI

Thiosemicarbazones and their transition metal complexes; After having found that they have many biological activities as antibacterial, antitumor, antiviral etc. the importance level of chemical studies has increased even more and the diversity of studies done in this field is increasing day by day.

In particular, interest in chelates of the type  $[\text{MoO}_2(\text{L}^n)\text{D}]$ , which is the main source of inspiration for oxygen atom transfer (OAT) and enzyme catalyst systems in recent years, is known. Therefore, derivatizing and elucidating structures of molybdenum-based complexes will provide important contributions to understanding the physical, chemical and biological properties of these compounds.

In this work, 4 new thiosemicarbazone ligands of 3,5-dichloro / 3-ethoxy-S-alkyl-N-alkyl-thiosemicarbazone type were obtained by adding the alkyl-bromide / iodide and aldehyde to the 4-ethyl / phenyl thiosemicarbazide starting materials. 12 new cis-dioxomolybdenum(VI) complexes were synthesized by reacting these ligands with bis-acetylacetonato dioxomolybdenum(VI) complex  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  and represented by the general formula  $[\text{MoO}_2(\text{L}^n)\text{D}]$ .

Methanol, ethanol, pyridine, dimethyl formamide and dimethyl sulfoxide were used as the second ligand (D) in the isolated complexes. Elemental analysis measurements as well as spectroscopic methods such as Electronic, Infrared and <sup>1</sup>H NMR were utilized to elucidate the physical properties and structures of synthesized ligands and complexes.

The single crystal structure of the 3-ethoxysalicylaldehyde-S-methyl-N-ethyl-thiosemicarbazone complex (**3a**) was elucidated by the X-Ray Diffraction method. It was determined which donor atoms (**ONN**) participated in the coordination in the synthesized ligand complex.

Also; Antimicrobial efficacy data were also included in the study and characterization procedures were completed.

July 2017, 97 pages.

**Keywords:** Thiosemicarbazone, 2-hydroxy aldehyde, Dioxomolybdenum(VI) complex, structural analysis

# 1. GİRİŞ

## 1.1. KONUNUN TANITIMI

Tiyosemikarbazid bileşikleri, 1960 yıllarından önce yalnızca karbonil bileşiklerinin türevlendirme reaktifi olarak kullanılmaktaydı. 1960'lı yıllarda bu bileşiklerin biyolojik aktivite gösterdiğinin anlaşılması, bu konuda birçok araştırmacının ilgisini çekmiştir. Gerek tiyosemikarbazonların gerek bu bileşiklerin alkilendirme işlemi sonucu elde edilen S-alkil türevlerinin ve bu yapılardan meydana getirilen metal komplekslerinin biyolojik aktivite incelenmesi bu tarihten sonra başlamıştır. Bu sayede Kimya bilimi için yeni bir araştırma konusu ortaya çıkmıştır.

Tiyosemikarbazid bileşikleri ile ketonların ya da alifatik, aromatik veya heterosiklik aldehitlerin kondenzasyon tepkimesi sonucu çok sayıda tiyosemikarbazon ligandı sentezlenebilir. Verilen bu bileşikler genel olarak 1:1 mol oranıyla, daha çok alkol ve çözücü karışımında hazırlanmaktadır (Ceritoğlu, 2000). Tiyosemikarbazid molekülünün izomer konfigürasyonundaki komplekslerinde kükürt atomundan bağlanarak monodentat olarak davrandığı gözlenmiştir. Eğer kükürt atomuna bağlı bir yapı bulunuyor ise koordinasyon hidrazin ve amid azotu yoluyla meydana gelir (Campbell vd., 1975).

Yapılan son çalışmalarda tiyosemikarbazonların ilgi çekmesinin önemli nedenlerinden biri de, geçiş metalleri ve diğer metallerle oluşturduğu komplekslerde son derece değişken davranışlar sergilemesidir (Belitto vd., 1976).

Tiyosemikarbazon bileşikleri çeşitli metaller için seçici reaktifdirler (Klauss, 1991).

Tiyosemikarbazonlar genel olarak S ve N donör ligandlar olarak koordine olurlar. Söz konusu moleküllerde S ve N donör merkezlerine yakın ve koordinasyona girebilecek bir fonksiyonel grup varsa, ligandlar tridentat olarak hareket ederler. Metal komplekslerinde nötral veya anyonik yapıda bulunabilen tiyosemikarbazon ligandları, bir veya birden fazla dentat oluşturabilirler. Metal iyonuna bağlanmaları kükürt atomu, hem kükürt hem azot atomları veya azot atom/atomları üzerinden olabilir.

Bugüne kadar koordinasyon sayıları 4 (kare düzlem veya tetrahedral), 5 (trigonalbiprimal veya kare primidal), 6 (oktahedral) ve 7 (pentagonalbiprimal) olabilen mononükleer veya polinükleer tiyosemikarbazon kompleksleri hazırlanmıştır (Padhye, 1985).

Gerbeleu ve ekibinin yaptığı bir çalışmada, metale bağlı birçok tiyosemikarbazonun cis-yapısında tion/tiyol sülfür atomundan ve hidrazin azotundan koordine olduğu bulunmuştur. Eğer komplekste S atomuna bağlı bir yapı bulunuyorsa bağlanma hidrazin azotu ve amid grubu azotundan gerçekleşmektedir (Gerbeleu vd., 1982).

Tiyosemikarbazon bileşiklerinin biyolojik aktivitelerinin metallerle çelat yapabilmesiyle ilgili olduğu düşünülmüştür. 1950’de Cu(II) iyonunun p-asetamidobenzaldehid tiyosemikarbazonun vereme karşı aktivitesini yükselttiğinin gösterilmesi, bu bileşiklerin geçiş metalleri ile çelatları kimyasına ilginin artmasına neden olmuştur. Ayrıca biyolojik aktivitelerinin sahip oldukları aldehid veya keton gurubuna bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir (Ferrari vd., 1989).

Tiyosemikarbazonların aldehid, keton ve kinonların tanınması için reaktif olarak hazırlandıkları ilk zamanlardan beri bu türden bileşiklerin pek çok alanda biyolojik aktivitesine rastlanmıştır. En çok görülen türler ise antitüberküler (Ferrari, 1989), antibakteriyel (Rodriguez-Arguelles vd., 2004), fungustatik (Bermejo vd., 1999), antiinflammatory, antiparazit (*Trichomonas vaginalis* gibi), antiviral (*vaccinia*, *herpes* ve *cytomegalo* gibi) (Tarasconi vd., 2000) ve antitümör aktivite (Rodriguez-Arguelles vd., 1995) olarak özetlenebilir. *Chagas* hastalığı olarak bilinen *Trypanosoma cruzi* enfeksiyonlarına karşı da bazı tiyosemikarbazonların belirgin *in vitro* ve *in vivo* etkisinin olduğu bulunmuştur (Campbell vd., 1975 - Ceritoğlu, 2000).

Zn(II) ve Pd(II)’nin bir seri tiyosemikarbazon kompleksleri incelendiğinde bu komplekslerin antimikrobiyal etki gösterdiği görülmüştür (Kızılcıklı vd., 2007).

Geçiş elementleri içinde, biyolojik mekanizmalar için önem arz eden bir element olan molibdenin birçok katalitik etkinliği bulunmaktadır. İşte bu farklı etkinliklerle birlikte molibdenin nerdeyse tüm oksidasyon basamaklarına sahip olması, farklı tipte koordinasyonlara ulaşması demektir ve dolayısıyla birçok stereokimya gösteren yapılar oluşturabilir (Vrdoljak vd., 2007). Bu nedenle son yıllarda Molibden kimyasına olan eğilim gözle görülür bir şekilde artmaktadır.

Molibden ile tiyosemikarbazon ligandları  $[MoO_2(L^n)_D]$  tipinde kompleksler oluşturur ve bu tipteki çoğu kompleksin koordinasyon bölgesinde substrat bağlanabilir bir yer olması son derece ilgi çekicidir. Yapılan bir çalışmada (Duman vd., 2010) molibdenin redoks reaksiyonlarında çok sayıda enzim için kofaktör olduğu ve enzim-substrat ilişkileri konusuna bazı molibden bileşiklerinin dahil olduğu söylenmiştir.

$[MoO_2(L^n)_D]$  genel formülüne sahip dioksomolibden komplekslerin incelendiği başka bir çalışmada ise (Ceylan vd., 2009) yapıya 2. ligand olarak olarak katılan D çözücüsü ile aktifleşmiş enzimin yer değişmesi sonucu molibden komplekslerinin sistem için katalizör görevi aldığı görülmüştür.

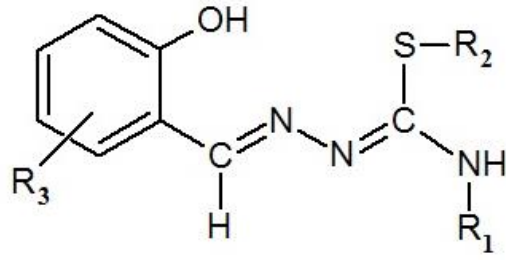
## 1.2. KAPSAM VE AMAÇ

Uzun süreden beri ilgi çekici ligand olarak tiyosemikarbazonların ve türevlerinin metal kompleksleri oluşturma yeteneklerinin ortaya çıkması, özellikle son yıllarda aromatik halka ve  $N^4$  - süstitüe tiyosemikarbazonların dikkat çekici biyolojik etki göstermeleri (Marthakutty, 2006), koordinasyon kimyalarının gelişmesine neden olmuş ve onların geçiş metal komplekslerinin yapılarının aydınlatılmasında önemli gelişmeler sağlanmıştır. Ancak, S-alkil tiyosemikarbazon bileşiklerinin dioksomolibden(VI) kompleksleri ile ilgili çalışmalara literatürde nispeten daha az rastlanmaktadır.

Çalışma amacımız dahilinde, bir seri 2-hidroksialdehit-N-Alkil/Aril tiyosemikarbazon bileşiklerinin S-Alkil esterlerinin sentez edilmesi ve bunların başlangıç maddesi olarak kullanılan  $[MoO_2(acac)_2]$  ile verdikleri solvate/desolvate metal komplekslerinin izole edilmesi çalışmanın birinci amacını; ele geçen ürünlerin fiziksel, enstrümental spektroskopik metodlar ve X-ışını kırınımı yöntemi ile yapılarının ortaya çıkarılması da çalışmanın ikinci amacını oluşturmaktadır.

Son olarak sentezlenecek ligand ve komplekslerin biyolojik aktivite çalışmaları da tez konusunun amaçları içinde yer almaktadır. Böylece molibden kimyasını araştırma çalışmalarına, literatürde bir katkı sunulacağı görüşündeyiz.

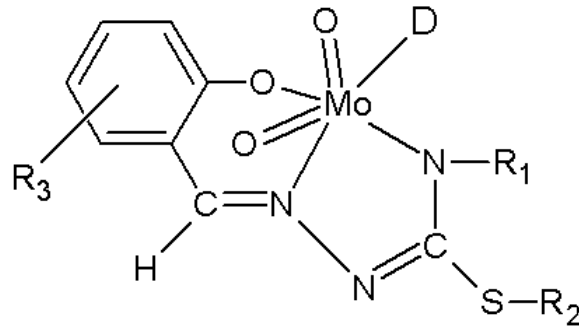
Aşağıda sentezi gerçekleştirilen tiyosemikarbazon ligandları ve dioksomolibden(VI) kompleksleri şekil ve tablolar halinde gösterilmiştir.



**Şekil 1.1:** Elde Edilen Tiyosemikarbazon Ligandlarının Genel Formülü.

**Tablo 1.1:** Elde Edilen Tiyosemikarbazon Ligandlarının Türevleri.

	<b>R<sub>3</sub></b>	<b>R<sub>2</sub></b>	<b>R<sub>1</sub></b>
<b>L<sup>1</sup></b>	3,5-dikloro	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b>L<sup>2</sup></b>	3,5-dikloro	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>L<sup>3</sup></b>	3-etoksi	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b>L<sup>4</sup></b>	3-etoksi	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>



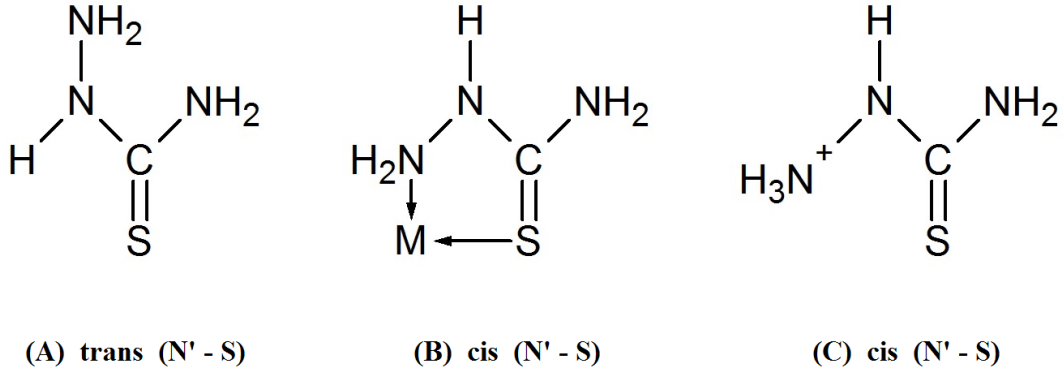
**Şekil 1.2:** Elde Edilen MoO<sub>2</sub>(VI) Tiyosemikarbazon Komplekslerinin Genel Formülü.

**Tablo 1.2:** Elde Edilen MoO<sub>2</sub>(VI) Tiyosemikarbazon Komplekslerinin Türevleri.

	<b>R<sub>3</sub></b>	<b>R<sub>2</sub></b>	<b>R<sub>1</sub></b>	<b>D</b>
<b>1a</b>	3,5-dikloro	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Metanol
<b>1b</b>	3,5-dikloro	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Etanol
<b>1c</b>	3,5-dikloro	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Piridin
<b>2a</b>	3,5-dikloro	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Metanol
<b>2c</b>	3,5-dikloro	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Piridin
<b>2d</b>	3,5-dikloro	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Dimetil Formamid
<b>3a</b>	3-etoksi	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Metanol
<b>3b</b>	3-etoksi	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Etanol
<b>4a</b>	3-etoksi	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Metanol
<b>4c</b>	3-etoksi	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Piridin
<b>4d</b>	3-etoksi	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Dimetil Formamid
<b>4e</b>	3-etoksi	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Dimetil Sülfoksit



Tiyosemikarbazid bileşiklerinin izomerisi hakkında pek çok çalışma bulunmaktadır. İzomerik biçimler ve sterik etki üzerine yapılan bu çalışmalar tiyosemikarbazid hidrojen klorürün kristal yapısı üzerinden gerçekleştirilmiştir ve molekülün protonlanıp protonlanmadığı durumlarına göre yapısal değişiklik göstermiştir (Coghi vd., 1976).



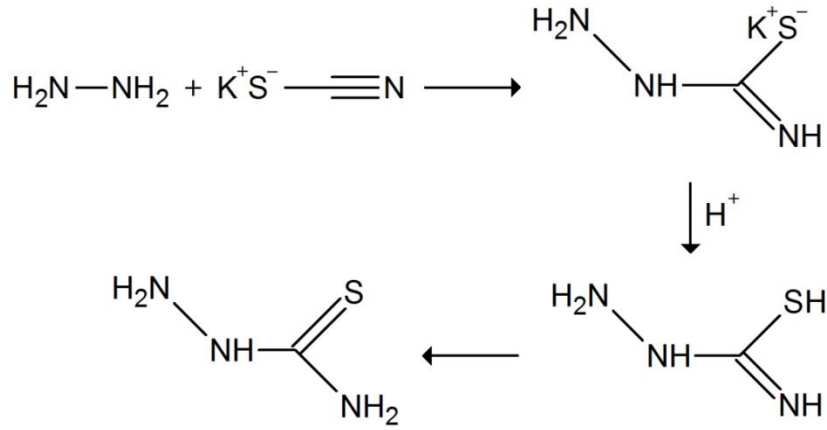
Şekil 2.2: Tiyosemikarbazid Molekülünün İzomer Yapıları.

Şekil 2.2' de gösterilen tiyosemikarbazid molekülünün izomer yapılarını incelersek, mevcut yapı protonlanmamış serbest kristal formuna sahipse *trans* yapıda olduğu kabul edilir (A). Buna karşılık tiyosemikarbazidin bidentat ligand durumuna geçip çelat oluşturduğu bileşiklerde *cis* yapısına geçtiği tespit edilmiştir (B). Ayrıca molekülün terminal hidrazin grubunun (-NH<sub>2</sub>) protonlandığı durumlarda da *cis* halini aldığı görülmüştür (Yamazaki, 1975 - Heinisch ve Tonew, 1976).

### 2.1.2. Tiyosemikarbazidlerin Eldesi

Tiyosemikarbazidlerin genel eldesi, susuz alkolde Hidrazin Sülfat (H<sub>2</sub>N - NH<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ile Potasyum Tiyosiyanat (KSCN) bileşiklerinin pH 5,5 - 6,6 arasında 104 - 110 °C'de ve geri soğutucu altında reflüks edilmesiyle yapılmaktadır (Gospodinow vd., 1962).

Tiyosemikarbazon bileşiğini elde etmek için başlangıç maddesi olarak kullanılan tiyosemikarbazidler Şekil 2.3' te verilen reaksiyonlarla sentezlenir (Bourosh vd., 1987).



Şekil 2.3: Tiyosemikarbazidlerin Elde Edilme Şeması.

### 2.1.3. Tiyosemikarbazidlerin Metal Kompleksleri

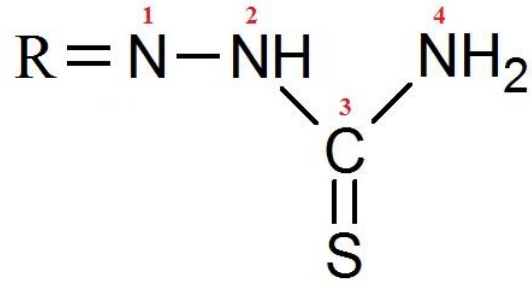
Tiyosemikarbazid bileşiklerinin metal komplekslerini ihtiva eden araştırmalar, söz konusu moleküllerin monodentat ve bidentat yapılar oluşturduğunu göstermektedir. Co(II), Hg(II) ve Ag(I) metallerinin varlığında S donör olarak monodentat koordinasyon oluşturan (Ogushi vd., 1975) tiyosemikarbazidler, Pt(II), Ni(II) ve Pd(II) metalleriyle S atomu ve Hidrazin grubundaki N atomları üzerinden NS donör olarak bidentat yapılar oluşturabilmektedir (Burns, 1968 - Haines vd., 1968).

Sonraki yıllarda S-Alkil tiyosemikarbazid bileşikleri üzerine yapılan bir çalışmada tiyosemikarbazid moleküllerinin, metal kompleksleri üzerinde gerçekleşen strüktürel oynamalar ile mevcut antiviral ve antikanserojen etkilerinin farklılık gösterdiği tespit edilmiştir (El-Reash vd., 1991).

## 2.2. TİYOSEMİKARBAZONLAR

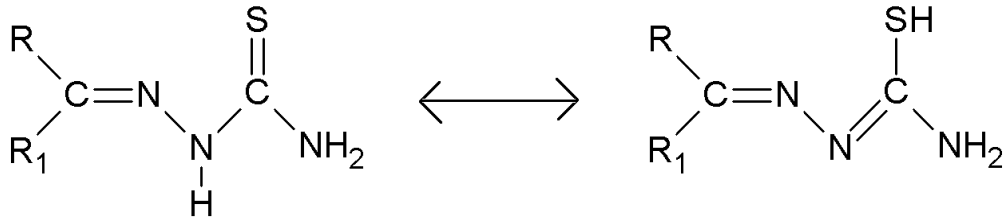
### 2.2.1. Tiyosemikarbazonların Genel Özellikleri

IUPAC sistemine göre tiyosemikarbazonların adlandırılması yapılırken, numaralandırma tiyosemikarbazidlerde olduğu gibi molekülün hidrazin grubundan başlar.



Şekil 2.4: Tiyosemikarbazonların Numaralandırılması.

Tiyosemikarbazonlar çözeltide tion ve tiol tautomerlerinin bir denge karışımı halinde bulunurlar (Ceritoğlu, 2000). Bu sebeple de hazırlama koşullarına göre (özellikle pH) kompleks birim katyonik, nötral veya anyonik olabilir. *Tion* yapıdaki molekül metal kompleks oluşturmada nötral bidentat ligand olarak davrandığı halde, protonunu kaybettiği zaman *tiol* yapıdaki molekül negatif yüklü bidentat olarak hareket eder.



Şekil 2.5: Tiyosemikarbazonlarda Tion ve Tiol Tautomerisi.

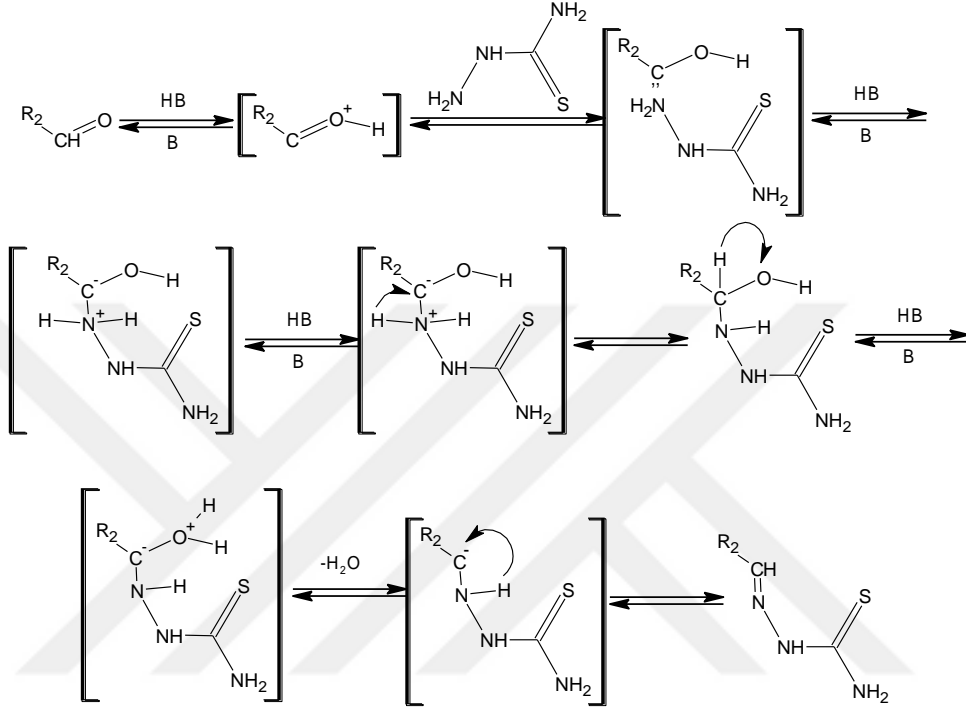
Tiyosemikarbazonlar, tiyosemikarbazidin aldehit ve ketonlarla reaksiyonuyla elde edilen ve birden fazla farklı atomla metallere koordine olabilen bileşiklerdir. Multidentat ligand olarak davranan ve bu özelliğinin getirdiği yapı esnekliği sayesinde ortaya çıkan geniş biyolojik aktivite spektrumu tiyosemikarbazon sınıfı bileşiklerini birçok araştırmamanın odağı haline getirmiştir (Belitto vd., 1976).

### 2.2.2. Tiyosemikarbazonların Eldesi

Genel eldeleri karbonil bileşiği ile tiyosemikarbazidin 1:1 mol oranında, H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH karışımında geri soğutucu altında kaynatılmasıyla gerçekleşmektedir (Padhye vd., 1985 Weinert vd., 1962).



Şekil 2.6: Tiyosemikarbazon Eldesi.

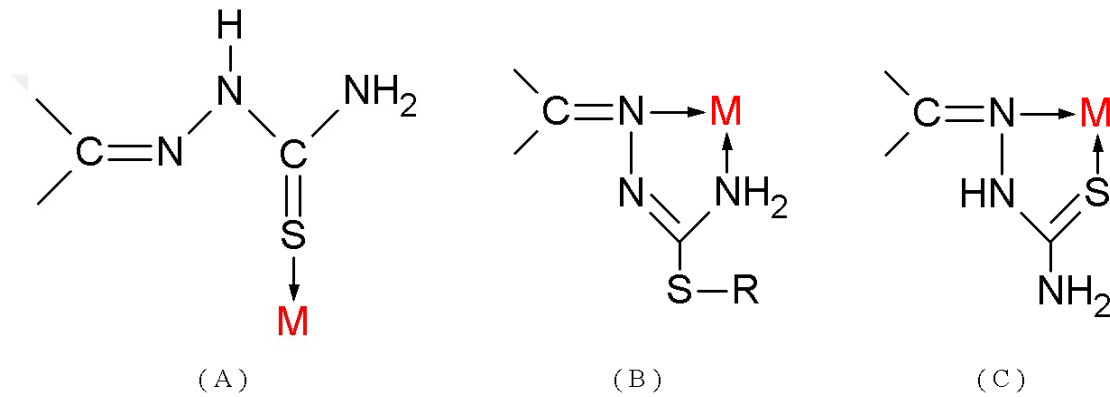


Şekil 2.7: Tiyosemikarbazon Bileşikleri Oluşum Mekanizması.

Şekil 2.7' de oluşum mekanizmasının en hızlı ilerlediği aşamalar verildi. Bu aşamaların tamamı bir kondenzasyon reaksiyonu olarak tanımlanır ve karbonil bileşiğinin yapısının düşük  $\text{H}^+$  konsantrasyonunda tuz halinde olduğu gösterilmiştir. En başta trigonal yapıya sahip bileşik geçiş reaksiyonlarında tetragonal geometri kazanırken, oksijenler tam negatif yükü yüklenir. Oksijen atomunun elektronegatiflik özelliği olduğundan dolayı mevcut reaksiyonda  $\text{C=O}$  bağları polarlaşır ve bu polarlaşma nükleofilik etkilere dayanıksız duruma gelmesine neden olur. Geçiş reaksiyonlarında düzlemsel bir yapıya geçen molekül kolaylıkla geçiş halini tamamlar ve ürünün oluşmasına zemin hazırlar. Yapıdaki elektronik ve indüktif etkiler de bu oluşumda etkilidir (Ceritoğlu, 2000).

### 2.2.3. Tiyosemikarbazonların Metal Kompleksleri

Tiyosemikarbazonlar çok nadiren de olsa kükürt atomu üzerinden (A) koordinasyona katılıp monodentat ligand olarak davranırlar. Genel olarak metal iyonuna *cis-* yapıda *tion* tautomerisi gösteriyorsa, kompleks kükürt atomu ve hidrazin azot atomu üzerinden bidentat olarak koordine olur (C). Gerbeleu ve ekibinin araştırmasına göre kükürt atomuna bağlı bir yapı varsa ya da *tiol* tautomerisinde bulunuyorsa bağlanma hidrazin azotu ve amid azotundan (B) gerçekleşir (Gerbeleu vd., 1986).



Şekil 2.8: Tiyosemikarbazonun Metal Atomuna Koordinasyonu.

Alkil ve aril halojenürlerin tiyosemikarbazonun kükürt atomu üzerinden bağlanması sonucu oluşan bileşik türüne İso tiyosemikarbazon adı verilir (Yamazaki, 1975). S-Alkil/Aril tiyosemikarbazon olarak gösterilen bu bileşiklerin belirgin erime noktaları vardır. Organik çözücülerde kolay çözünürken eter yapılarında nispeten daha az çözünür. Suda ise hiç çözünmezler (Heinisch vd., 1976).

Tiyosemikarbazonların kükürt atomu alkilasyonu ile elde edilen S-Alkil türevlerinin metal komplekslerine ait çalışmalar sınırlıdır. Son yıllarda bu bileşiklerin etkin biyolojik aktivitelerinin tespit edilmesi ilgiyi daha da arttırmıştır. S-Alkil tiyosemikarbazonların molekül geometrileri ile birlikte, koordinasyona katılan metal iyonu ile olan bağ türü de değişmekte olup, donör özelliği oldukça azalan kükürt atomu yerine terminal azot (N<sup>4</sup>) atomu katılmaktadır. Tiyosemikarbazon türevlerinin tiyokarbonil kükürdünün alkilasyonu, onun sadece uç amino grubu vasıtasıyla kompleksleşmeye katılmasına değil aynı zamanda bir monoasidik ligand olarak etki etmesi için yeterince asidik karakter kazanmasına neden olur.

Çeşitli metal tuzlarının (Cu(II), Ni(II), VO(IV) vb) varlığında quadridentat ligandlar vermek için bir aldehid veya keton vasıtasıyla uç amino azot atomundan kondanse olabilir (Leovac vd., 1982). Sonuç itibariyle ligandlar genel olarak nötraldir ancak iyonik türleri de mevcuttur. Koordinasyon S atomu ile bir veya daha fazla azot atomundan olabileceği gibi S ve azometin azot atomundan da olabilmektedir. Metallerle çeşitli koordinasyon sayısında bileşikler vermişlerdir.

## 2.3. MOLİBDEN

### 2.3.1. Molibdenin Genel Özellikleri

Molibden 42 atom numarasına ve 93,95 atom kütlesine sahip altıncı grup elementidir. Dış elektron konfigürasyonu  $4d^5 5s^1$  olduğundan karakteristik bir geçiş elementidir. Metalik gri renktedir. Oksidasyon basamakları -2 ve +6 arasındadır. En kararlı yükseltgenme basamağı +6'dır. En düşük yükseltgenme basamakları -2, -1, 0 ve +1 olup organometalik bileşikler ve  $\pi$  bağlı bileşiklerde görülür. +2, +3, +4, +5 ve +6 değerlikte olduğu bileşiklerde vardır. Molibden doğada molibdenit ( $MoS_2$ ) ve wulfenit ( $PbMoO_4$ ) olarak bulunur (Bailar vd., 1973).

Molibden kızıl dereceye kadar ısıtılınca trioksidine ( $MoO_3$ ) dönüşür. Oda sıcaklığında  $F_2$  ile reaksiyona girer.  $Cl_2$  ve  $Br_2$  ile ise  $325\text{ }^\circ C$ 'nin üzerinde reaksiyona girebilen Molibden  $I_2$  ile reaksiyon vermez.  $KClO_3$  gibi yükseltgen maddeler bulundurmeyen alkalilerle reaksiyonu gözlenmemiştir.  $HCl$ ,  $H_2SO_4$  ve  $HF$  molibdene etki etmezler.  $HNO_3$  ile reaksiyon başlar fakat kısa bir sürede pasif duruma düşer.  $HF$ ,  $HNO_3$  ve altın suyu (3 hacim derişik  $HCl$  + 1 hacim derişik  $HNO_3$  karışımı) içinde çözünebilir. Erimiş haldeki yükseltgen  $Na_2O_2$ ,  $KClO_3$  ve  $KNO_3$  ile de hızlı bir reaksiyona girer.

Bitkilerde atmosferik azotun kullanımını sağlar. Bakır ve inorganik sülfat metabolizmasına da katkıda bulunur. Son zamanlarda molibdenin kanatlılarda büyümeyi hızlandırıcı etkisi olduğuna ilişkin bulgular elde edilmiştir (Şener vd., 2000).

Molibden farklı oksidasyon basamaklarına sahiptir ve bu basamaklara kolayca dönüşebilmesi sonucu kolay bir şekilde elektron transferini gerçekleştirebilir. N, O ve S gibi donör atomlar ile kararlı komplekslerin oluşumuna izin verecek kadar güçlü ve aynı zamanda ligand değişimi reaksiyonlarına veya molibdenin koordinasyon sayılarının değişmesine olanak verecek şekilde bağlar oluşturabilmesi de bir diğer farklı kimyasal özelliği olarak verilebilir.

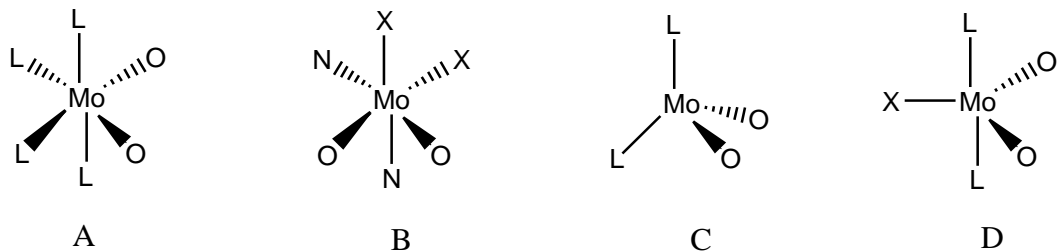
Aldehit oksidaz, sülfat oksidaz, ksantin oksidaz, nitrat redüktaz ve nitrogenaz gibi bir dizi redoks enziminde molibden keşfedilmesi, molibdenin koordinasyon kimyasına büyük ilgi duyulmasına neden olmuştur (Bray vd. 1975).

cis-MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup> birimlerini taşıyan yüksek değerlikte yükseltgenme basamaklarında bulunan molibden kompleksleri, katalitik oksotransfer reaksiyonlarındaki uygulamalarından ötürü çok ilgi görmektedir. Özel olarak bu komplekslerin, asimetrik olefin epoksidasyonu ve alkol oksidasyonu gibi çeşitli endüstriyel değere sahip işlemleri katalizlediği bilinmektedir (Lehtonen vd., 2006).

Son 20 yıl içerisinde hidrazid ve hidroksilamid gibi diğer ligandların okso ligand kimyasına ait olduğu anlaşılmış olsa da Molibden kimyası, dioksomolibden kimyasının gölgesinde kalmıştır. Bu nedenle son yıllarda monodentat dioksomolibden(VI) üzerinde yoğunlaşmış olan literatürlere sık rastlanmaktadır (Zhao, 2005).

### 2.3.2. Molibden Kompleksleri

Dioksomolibden komplekslerinin büyük çoğunluğu 6 koordinasyonludur ve bozunmuş bir oktahedral yapıya sahiptir. Şekil 2.9' daki yapı modelleri incelendiğinde oktahedral yapıda, iki Mo-O bağı birbirlerine her zaman cis pozisyondadır (A). Molibden oksit komplekslerinde çok önemli bir istisna durum olan nötral köprüleşme kompleksleri, farklı bir cis yapı geometrisi sergiler (B). MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup> içeren kompleksler genellikle 6 koordinasyonlu olmasına rağmen dört ve beş koordinasyonlu olanları da mevcuttur (C ve D). Tetra koordinasyonlu bileşikler tetrahedral veya psüdotetrahedral olabilir ve MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ile ilişkilidir.



Şekil 2.9: Dioksomolibden Komplekslerinde Bulunan Koordinasyon Geometrileri.

Molibden kimyasına gösterilen büyük ilginin nedeni, oksidasyon basamağı farklı koordinasyon sayısı ve stereokimyasına sahip komplekslerin geniş bir kısmı çok miktarda geçerli oksidasyon sayısı alırlar. Çoğu biyolojik süreçte molibdenin varlığı önem arz etmektedir. +6 ve +4 oksidasyon basamağına sahip Molibden içeren molibdoenzimlerin katalitik reaksiyonları iyi bilinmektedir (Vrdoljak vd., 2007).

Solvate molibden (VI) yapılarının sadece çok azının katı faz yapısı bildirilmiştir. Okso ligandlarının molibden atomları ile oluşturduğu asimetrik köprüler yapının oktahedral koordinasyonunu oluşturur. Okso ligandları dinükleer bir yapı ile simetrik bir köprü oluşturur. Molibden atomlarının deforme olmuş oktahedral koordinasyonunun üç koordinasyon bölgesi üç dişli aminler tarafından oluşturulur (Roxane, 1967).

Son yıllarda tiyosemikarbazon türevlerinin metal komplekslerinin biyolojik aktivitesi ve yapısal özellikleri hakkında birçok makale yayınlanmıştır. Ancak; tiyosemikarbazon molibden kompleksleri diğerlerine göre sayıca daha azdır ve molibden kelatlarının özel bir sınıfını oluşturan tiyosemikarbazonların solvate molibden (VI) kompleksleri oldukça sınırlıdır (Kurt vd., 2007).

### 3. MALZEME VE YÖNTEM

Bu bölümde, yapılan deneyler sırasında kullanılan bütün kimyasal maddeler ve deney sonunda elde edilen maddelerin analizleri için kullanılan cihazlar hakkında bilgi verildi. Ayrıca maddelerin sentezi için kullanılan bütün yöntemler detaylı olarak açıklandı.

#### 3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

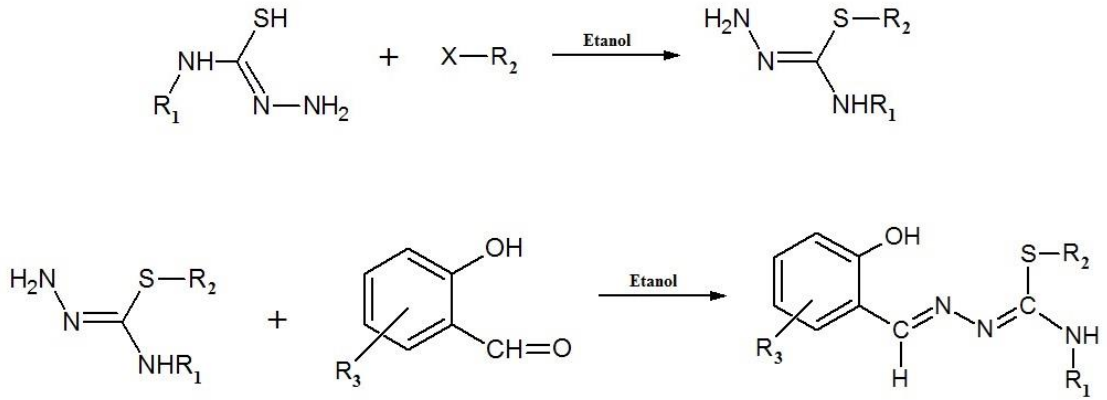
Kimyasal maddelerin tamamı kimyasal saflıktadır. 3,5-dikloro / 3-etoksi salisilaldehit, 4-etil / 4-fenil tiyosemikarbazid, iyodometan, 1-bromobütan, metanol, etanol, piridin, dimetil formamid, dimetil sülfoksit, kloroform, sodyum karbonat, molibden(VI) oksit, asetilaseton, petrol eteri ve dietil eter kimyasalları Merck, Sigma Aldrich ve Alfa Aesar firmalarının ürünleri olup, kullanılmadan önce TLC ile saflık kontrolü yapıldı.

#### 3.2. KULLANILAN CİHAZLAR

Çalışmada yararlanılan ve İ. Ü. Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü'nde mevcut cihazlar; Infrared Spektrofotometresi (Agilent Carry 630 FTIR-ATR), UV/Görünür Spektrometre (Perkin Elmer Lambda 35 UV/Visible Spektrometer), Erime Noktası Cihazı (Gallenkamp MPD350 BM2.5), Terazî (Gec Avari VA/WA Analytical Balances) şeklindedir. <sup>1</sup>H NMR spektrumlarının alınmasında Varian <sup>UNITY</sup> INOVA 500 MHz NMR cihazı, Elementel analizler Carlo-Erba 1106 Elemental Analyzer cihazı ve Tek Kristal Yapı Aydınlatılması ve Molekül Modelleme için Rigaku R-Axis Rapid-S X-Ray Single Crystal Diffractometer cihazı kullanılarak İstanbul Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı'nda (MERLAB) yapılmıştır.

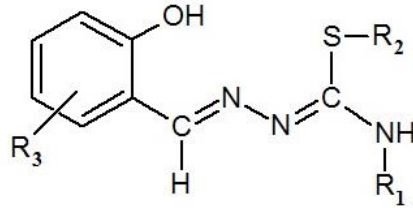
#### 3.3. LİGANDLARIN SENTEZİ

Sentezlenecek olan ligandlar; N<sup>4</sup>-R<sub>1</sub> tiyosemikarbazid ile bazı alkil halojenür bileşiklerinin ve süstitüe salisilaldehit bileşiklerinin etanolde çözünerek geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi ile nötralleştirilmesi sonucu elde edildi.



Şekil 3.1: Tiyosemikarbazon Ligandlarının Elde Edilme Şeması.

Tiyosemikarbazon ligandlarının saflığı Erime Noktası ve TLC ile kontrol edildi ve sentezlenen bu ligandların türevleri Tablo 3.1' de verildi.



Şekil 3.2: Elde Edilen Tiyosemikarbazon Ligandlarının Genel Formülü.

Tablo 3.1: Elde Edilen Tiyosemikarbazon Ligandlarının Türevleri.

	<b>R<sub>3</sub></b>	<b>R<sub>2</sub></b>	<b>R<sub>1</sub></b>
<b>L<sup>1</sup></b>	3,5-dikloro	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b>L<sup>2</sup></b>	3,5-dikloro	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>L<sup>3</sup></b>	3-etoksi	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b>L<sup>4</sup></b>	3-etoksi	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

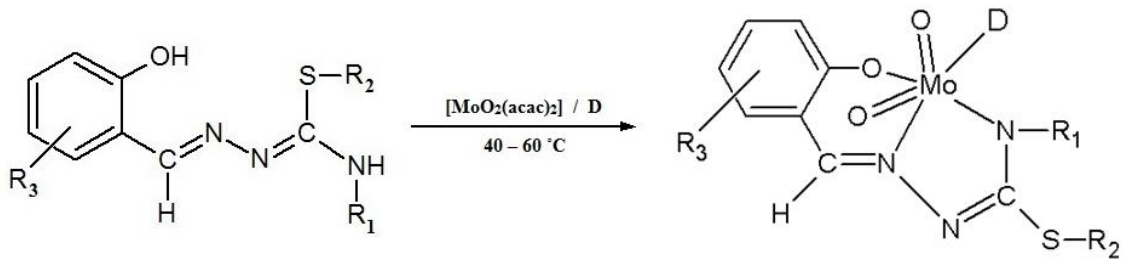
### 3.3.1. L<sup>1</sup> Sentezi (3,5-diklorosalisilaldehit-S-butil-N-etil-tiyosemikarbazon)

0,5 gr N<sup>4</sup>-etil tiyosemikarbazid (4,2 mmol) 10 ml etanol içerisinde karıştırılarak tamamen çözüldü. Bunun üzerine 0,57 gr 1-brombütan (0,7 ml ve 4,2 mmol) ilave edilerek oluşturulan çözelti 70 °C'lik su banyosunda 3 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldı. Elde edilen çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 0,81 gr 3,5-diklorosalisilaldehit (4,2 mmol) 3 ml etanolde çözünerek ortama eklendi. Yaklaşık 1,5 saat daha geri soğutucu ile kaynatılmaya devam edilen bu çözelti tekrar soğutuldu. Berrak çözelti üzerine % 5'lik Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi yavaş yavaş ilave edilerek yapılan nötrleştirme işlemi sonucunda çökelti elde edildi ve süzgeç kağıdı ile ortamdan ayrıldı. Oluşan sarı renkli ürün saf su ile yıkandıktan sonra kurutuldu, saflığı E.N. ve TLC ile kontrol edildi ve tartılarak reaksiyon verimi hesaplandı.

L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup> ve L<sup>4</sup> bileşikleri burada anlatıldığı gibi elde edildi.

### 3.4. KOMPLEKSLERİN SENTEZİ

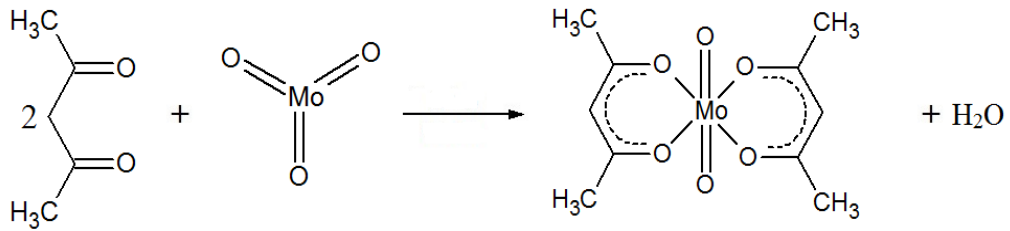
Elde edilen tiyosemikarbazonlar ile [MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>]'nin, ikinci ligand olarak Molibden'e bağlanacak olan çözücü (D) içerisinde reaksiyona girmesiyle Dioksomolibden(VI) kompleksleri sentezlendi. Sentez şeması Şekil 3.3' te verildi.



Şekil 3.3: Dioksomolibden(VI) Komplekslerinin Sentez Şeması.

### 3.4.1. Bis asetil asetonato dioksomolibden(VI) Kompleksinin Sentezi

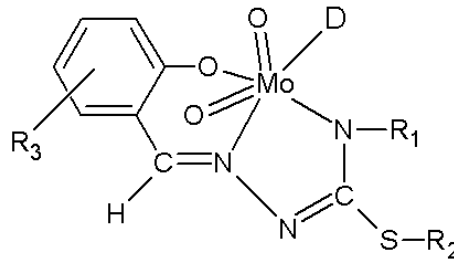
Tiyosemikarbazon komplekslerinin sentezlenebilmesi için başlangıç maddesi olarak kullanılan Bis asetil asetonato dioksomolibden(VI) literatürde bilinen yöntem kullanılarak sentez edildi. (Fernelius vd., 1960). Bunun için 5 gr  $\text{MoO}_3$  üzerine 25 ml asetil aseton ilave edilerek reaksiyon balonunda yüksek sıcaklıkta 20 saat reflüks edildi. Çözelti karışımı, içinde 75 ml soğuk petrol eteri bulunan behere süzgeç kağıdından geçirilerek hızlıca süzüldü. Bu işlem sonucunda reaksiyona girmeyen  $\text{MoO}_3$  filtre edildi. 1 saat buz banyosunda bekletilen bu karışım içinde oluşan ve katılaştıran portakal sarısı renkli çökelti süzüldü. 2 defa petrol eterinde yıkanarak safsızlıkları tamamen uzaklaştırılan bu çökelti havada kurutuldu ve ürün saflığı Erime Noktası ile tayin edildi. Verim % 91, E.N. 184.3 - 185.8 °C (Lit. 180 °C)



Şekil 3.4: Bis asetil asetonato dioksomolibden(VI) Sentez Şeması.

Sentezlenen komplekslerin genel formülü Şekil 3.5' te ve türevleri Tablo 3.2' de verildi. Komplekslerin çözücülerini için verilen kodlamalar da şu şekildedir.

(a: Metanol, b: Etanol, c: Piridin, d: Dimetil Formamid, e: Dimetil Sülfoksit)



Şekil 3.5: Dioksomolibden(VI) Komplekslerinin Genel Formülü.

**Tablo 3.2:** Elde Edilen Dioksomolibden(VI) Komplekslerinin Türevleri.

	<b>R<sub>3</sub></b>	<b>R<sub>2</sub></b>	<b>R<sub>1</sub></b>	<b>D</b>
<b>1a</b>	3,5-dikloro	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Metanol
<b>1b</b>	3,5-dikloro	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Etanol
<b>1c</b>	3,5-dikloro	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Piridin
<b>2a</b>	3,5-dikloro	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Metanol
<b>2c</b>	3,5-dikloro	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Piridin
<b>2d</b>	3,5-dikloro	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Dimetil Formamid
<b>3a</b>	3-etoksi	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Metanol
<b>3b</b>	3-etoksi	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Etanol
<b>4a</b>	3-etoksi	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Metanol
<b>4c</b>	3-etoksi	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Piridin
<b>4d</b>	3-etoksi	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Dimetil Formamid
<b>4e</b>	3-etoksi	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Dimetil Sülfoksit

### 3.4.2. Kompleks 1a Sentezi

0,1 gr (0,287 mmol) 3,5-diklorosalisilaldehit-S-butyl-N-etil-tiyosemikarbazon (L<sup>1</sup>) ligandı, 3 ml metanol içerisinde ısıtılarak çözüldü. 0,093 gr (0,287 mmol) [MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>] bileşiği 2 ml metanolde çözülerek reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı 60 °C’de 2 saat daha karıştırıldı ve oda sıcaklığında 1 gece bekletildi. Çözelti içinde oluşan kırmızı renkli ürün süzülde, safsızlıkların giderilmesi için yapıya katılan çözücü ile kristallendirilen ürün tekrar süzülerek havada kurutuldu.

Çözücü olarak Etanol ve Piridin kullanılarak **1b** ve **1c** kompleksleri elde edildi.

### 3.4.3. Kompleks 2a Sentezi

0,1 gr (0,252 mmol) 3,5-diklorosalisilaldehit-S-butil-N-fenil-tiyosemikarbazon ( $L^2$ ) ligandı, 3 ml metanol içerisinde ısıtılarak çözüldü. 0,082 gr (0,252 mmol)  $[MoO_2(acac)_2]$  bileşiği 2 ml metanolde çözümlenerek reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı 60 °C'de 3 saat daha karıştırıldı ve oda sıcaklığında 2 gece bekletildi. Çözelti içinde oluşan kırmızı renkli ürün süzülde, safsızlıkların giderilmesi için yapıya katılan çözücü ile kristallendirilen ürün tekrar süzülerek havada kurutuldu.

Çözücü olarak Piridin ve Dimetil Formamid kullanılarak **2c** ve **2d** kompleksleri elde edildi.

### 3.4.4. Kompleks 3a Sentezi

0,1 gr (0,355 mmol) 3-etoksisalisilaldehit-S-metil-N-etil-tiyosemikarbazon ( $L^3$ ) ligandı, 3 ml metanol içerisinde ısıtılarak çözüldü. 0,116 gr (0,355 mmol)  $[MoO_2(acac)_2]$  bileşiği 2 ml metanolde çözümlenerek reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı 60 °C'de 1 saat daha karıştırıldı ve oda sıcaklığında 2 gece bekletildi. Çözelti içinde oluşan kırmızı renkli ürün süzülde, safsızlıkların giderilmesi için yapıya katılan çözücü ile kristallendirilen ürün tekrar süzülerek havada kurutuldu.

Çözücü olarak Etanol kullanılarak **3b** kompleksi elde edildi.

### 3.4.5. Kompleks 4a Sentezi

0,1 gr (0,303 mmol) 3-etoksisalisilaldehit-S-metil-N-fenil-tiyosemikarbazon ( $L^4$ ) ligandı, 3 ml metanol içerisinde ısıtılarak çözüldü. 0,099 gr (0,303 mmol)  $[MoO_2(acac)_2]$  bileşiği 2 ml metanolde çözümlenerek reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı 60 °C'de 2 saat daha karıştırıldı ve oda sıcaklığında 1 gece bekletildi. Çözelti içinde oluşan kırmızı renkli ürün süzülde, safsızlıkların giderilmesi için yapıya katılan çözücü ile kristallendirilen ürün tekrar süzülerek havada kurutuldu.

Çözücü olarak Piridin, Dimetil Formamid ve Dimetil Sülfoksit kullanılarak **4c**, **4d** ve **4e** kompleksleri elde edildi.

### 3.5. SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER

#### 3.5.1. Elektronik Spektrumlarının Alınması

Ligandların ve komplekslerin kloroform içerisinde  $5 \times 10^{-5}$  M'lık çözeltileri hazırlanarak, kuvars hücrelerde elektronik spektrumları alındı. Tespit edilen Absorbans ( $\lambda$ ) değerleri için Molar Absorbsiyon Katsayıları ( $\epsilon$ ) hesaplandı.

#### 3.5.2. Infrared Spektrumlarının Alınması

Yapılan deneyler sonucu sentezlenen ligand ve komplekslerin tamamı katı formda olup, 1 mg bileşik Agilent Carry 630 FTIR-ATR Spektrofotometre cihazının ölçüm noktasına konularak  $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$  bölgesindeki kırmızı ötesi spektrumları incelendi. Ligandlar için başlıca OH, NH<sub>2</sub>, C=N gruplarına ait tipik bandlar tespit edildi. Kompleks sentezi sonrası ilk olarak ligand üzerindeki NH<sub>2</sub> bandlarının kaybolup kaybolmadığı incelendi. Daha sonra C=N grubuna ait bandlardaki değişim, yapıya 2. ligand olarak bağlanan çözücü grubu ve (cis-MoO<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> molekülüne ait karakteristik piklerin varlığı belirlendi.

#### 3.5.3. <sup>1</sup>H NMR Spektrumlarının Alınması

Ligandların ve komplekslerin spektrumları CDCl<sub>3</sub> içinde alındı. Elde edilen değerler Tablo 4.6 - 4.9' da verildi.

#### 3.5.4. X-Işını Kırınımı Yöntemi

Uygun tek kristal numunesi elde etmek amacıyla; **3a** numaralı kompleks, koordinasyona katılan çözücü olan metanol ile oda sıcaklığında yeniden kristallendirildi. Elde edilen kristallerin yapı aydınlatılması Rigaku R-Axis Rapid-S X-Ray Single Crystal Diffractometer cihazında yapıldı.

#### 3.5.5. Antimikrobiyel Aktivite Çalışmaları

Sadece kompleksler üzerinde uygulanan bu metot için komplekslerin 10 mg / ml derişimli çözeltileri hazırlanarak "Disk Difüzyon Metodu" uygulandı.

### 3.5.5.1. Disk Difüzyon Metodu

Antimikrobiyel Aktivite çalışması yapmak için; Pozitif Kontrol olarak 0.5 µg Ofloxacin (antibakteriyel ajan) ile Nystatin (antifungal ajan) standart disklerinden 100 birim kullanıldı. Blank disklerle emdirilmiş olan solventler de bu yöntemde negatif kontrol olarak kullanıldı. Aktiviteler; *C.albicans*, *E.coli*, *P.aureginosa* ve *S.aureus* mikroorganizmaları üzerinde incelendi. Besiyeri olarak Mueller - Hinton Agar kullanıldı. 10 µL numune 6 mm çapındaki Blank disklerle emdirilerek agar üzerine eklendi. 18 - 24 saatlik 37 °C inkübasyon sonucunda oluşan zon çaplarına göre sonuçlar değerlendirildi (Maher vd., 2012).

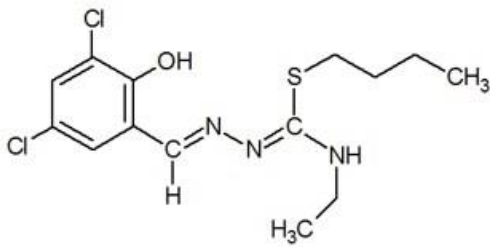


## 4. BULGULAR

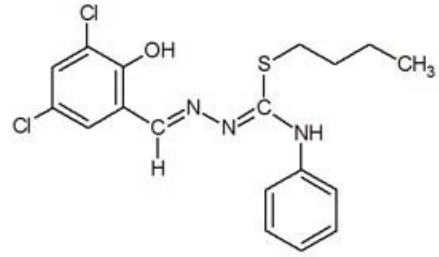
Çalışmamızda elde edilen ligand ve komplekslere ait deneysel verilerin tablo ve grafikleri bu bölümde verildi.

### 4.1. LİGANDLARA AİT DENEYSEL VERİLER

Ligandların elementel analiz değerleri ile tespit edilen bazı fiziksel özellikleri tek bir tabloda birleştirilip Tablo 4.1' de verildi. Sentezlenen tiyosemikarbazon ligandlarının öngörülen yapıları da bu bölüme eklendi.



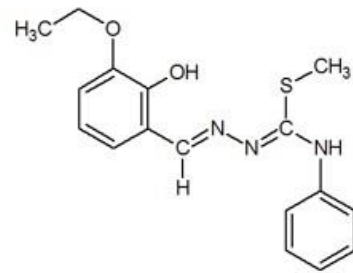
3,5-diklorosalisilaldehit-S-butil-N-etil  
tüyosemikarbazon (**L<sup>1</sup>**)



3,5-diklorosalisilaldehit-S-butil-N-fenil-  
tüyosemikarbazon (**L<sup>2</sup>**)



3-etoksisalisilaldehit-S-metil-N-etil-  
tüyosemikarbazon (**L<sup>3</sup>**)



3-etoksisalisilaldehit-S-metil-N-fenil-  
tüyosemikarbazon (**L<sup>4</sup>**)

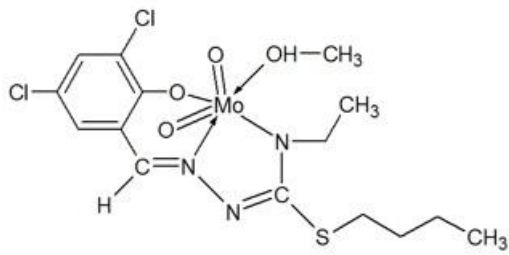
**Tablo 4.1:** Ligandlara Ait Elementel Analiz Değerleri ve Tespit Edilen Bazı Fiziksel Özellikler.

	<b>% C Bulunan</b> (Hesaplanan)	<b>% H Bulunan</b> (Hesaplanan)	<b>% N Bulunan</b> (Hesaplanan)	<b>% S Bulunan</b> (Hesaplanan)	<b>Renk</b>	<b>% Verim</b>	<b>Erime Noktası</b>	<b>Molekül Kütlesi</b> (gr / mol)
<b>L<sup>1</sup></b>	48,43 (48,28)	5,70 (5,50)	12,07 (12,06)	9,08 (9,21)	Sarı	84	103 - 104 °C	348,29
<b>L<sup>2</sup></b>	54,40 (54,55)	4,79 (4,83)	10,58 (10,60)	8,04 (8,09)	Sarı	69	210 - 211 °C	396,33
<b>L<sup>3</sup></b>	55,32 (55,49)	6,71 (6,81)	14,96 (14,93)	11,48 (11,40)	Sarı	89	118 - 119 °C	281,37
<b>L<sup>4</sup></b>	61,80 (61,98)	5,93 (5,81)	12,83 (12,76)	9,57 (9,73)	Sarı	91	126 - 127 °C	329,41

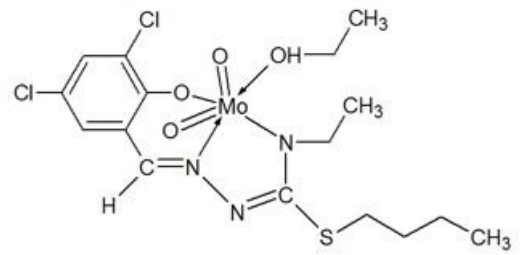
## 4.2. KOMPLEKSLERE AİT DENEYSSEL VERİLER

Komplekslerin bazı fiziksel özellikleri ve elementel analiz değerleri Tablo 4.2’de verildi. Sentezi gerçekleştirilen komplekslere ait öngörülen molekül yapıları da bu bölüme eklendi. Komplekslerin çözücülerini için verilen kodlamalar da şu şekildedir.

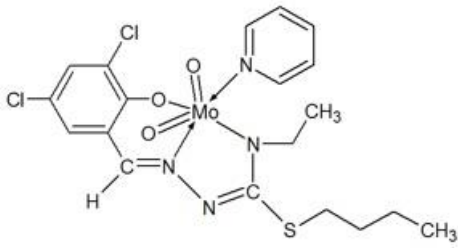
(**a:** Metanol, **b:** Etanol, **c:** Piridin, **d:** Dimetil Formamid, **e:** Dimetil Sülfoksit)



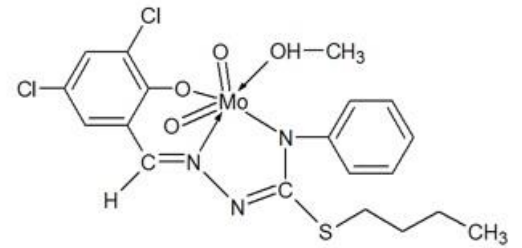
Kompleks 1a



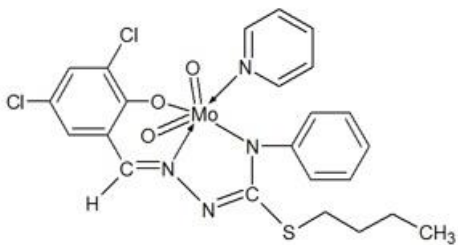
Kompleks 1b



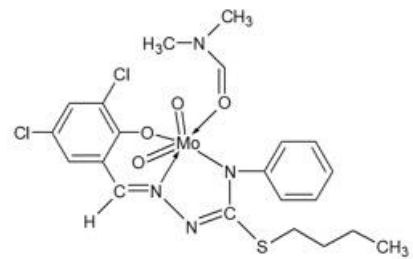
Kompleks 1c



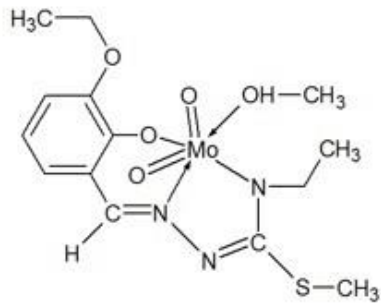
Kompleks 2a



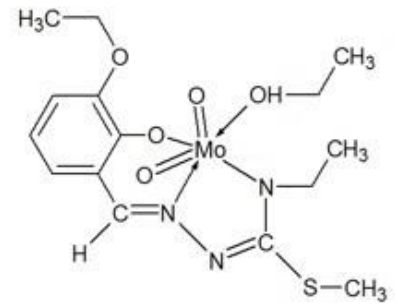
Kompleks 2c



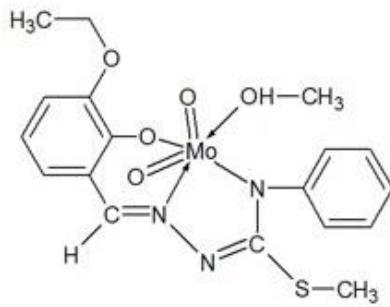
Kompleks 2d



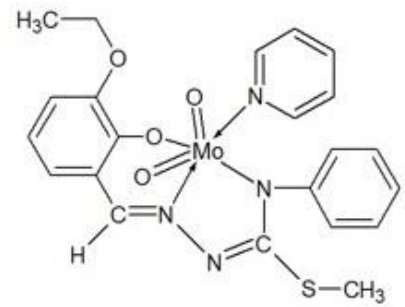
Kompleks 3a



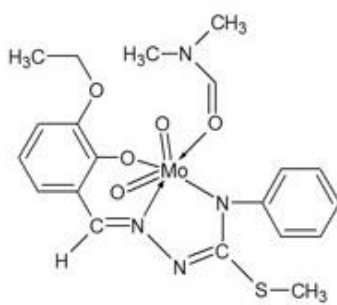
Kompleks 3b



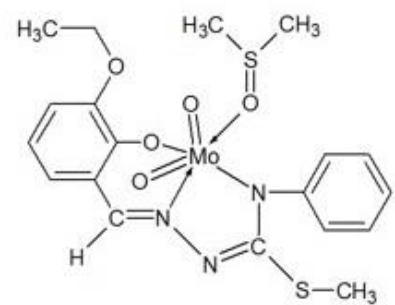
Kompleks 4a



Kompleks 4c



Kompleks 4d



Kompleks 4e

**Tablo 4.2:** Komplekslere Ait Elementel Analiz Değerleri ve Tespit Edilen Bazı Fiziksel Özellikler.

	% C Bulunan (Hesaplanan)	% H Bulunan (Hesaplanan)	% N Bulunan (Hesaplanan)	% S Bulunan (Hesaplanan)	Renk	% Verim	Erime Noktası	Molekül Kütleşi (gr / mol)
<b>1a</b>	35,57 (35,59)	4,04 (4,18)	8,31 (8,30)	6,33 (6,33)	Kırmızı	65	164 - 165 °C	506,25
<b>1b</b>	36,76 (36,94)	4,46 (4,46)	8,12 (8,08)	6,03 (6,16)	Turuncu	41	165 - 166 °C	520,28
<b>1c</b>	41,11 (41,24)	4,03 (4,01)	9,97 (10,13)	5,57 (5,80)	Kırmızı	37	185 - 186 °C	553,31
<b>2a</b>	41,23 (41,17)	3,79 (3,82)	7,62 (7,58)	5,46 (5,78)	Kırmızı	58	189 - 190 °C	554,29
<b>2c</b>	45,91 (45,94)	3,58 (3,69)	9,38 (9,32)	5,02 (5,33)	Kırmızı	49	~ 300 °C	601,35
<b>2d</b>	42,56 (42,37)	4,05 (4,06)	9,54 (9,41)	5,51 (5,39)	Kırmızı	67	176 - 177 °C	595,35
<b>3a</b>	38,09 (38,27)	4,99 (4,82)	9,77 (9,56)	7,47 (7,30)	Kırmızı	77	207 - 208 °C	439,33
<b>3b</b>	39,90 (39,74)	5,22 (5,11)	9,40 (9,27)	7,03 (7,07)	Turuncu	60	189 - 190 °C	453,36
<b>4a</b>	44,70 (44,36)	4,60 (4,34)	8,68 (8,62)	6,84 (6,58)	Kırmızı	69	193 - 194 °C	487,38
<b>4c</b>	49,75 (49,44)	4,29 (4,15)	10,45 (10,48)	6,13 (6,00)	Kırmızı	61	215 - 216 °C	534,43
<b>4d</b>	45,54 (45,46)	4,34 (4,58)	10,88 (10,60)	6,24 (6,07)	Turuncu	63	179 - 180 °C	528,43
<b>4e</b>	42,49 (42,78)	4,25 (4,35)	7,78 (7,88)	12,02 (12,02)	Kırmızı	64	200 - 201 °C	533,47

### 4.3. BİLEŞİKLERİN ELEKTRONİK SPEKTRUM VERİLERİ

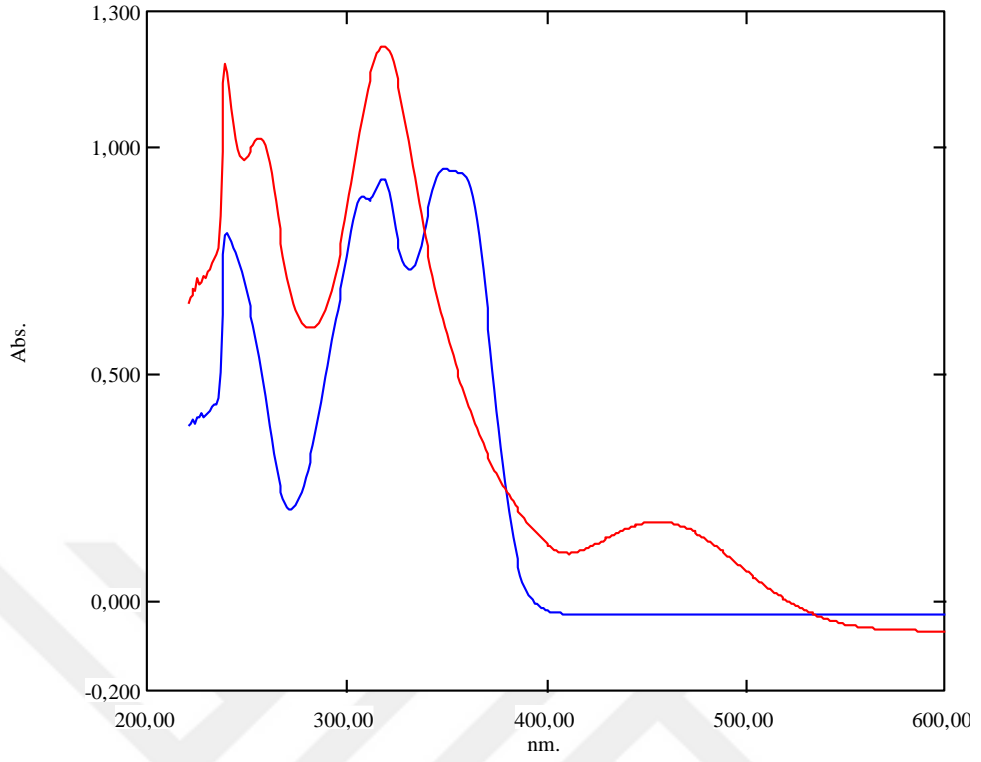
Elde edilen ligand ve bu ligandlardan sentezlenen komplekslerin kloroform içerisinde  $5 \times 10^{-5}$  M'lık çözeltileri hazırlanarak elektronik spektrumları alındı. Spektrumlardan okunan dalga boyu değerleri ( $\lambda$ ) ve Molar Absorbsiyon Katsayılarının ( $\epsilon$ ) log değerleri Tablo 4.3 - 4.4' te verildi. Spektrumlara ait karşılaştırmalı grafikler de Şekil 4.1 - 4.4' e eklendi.

**Tablo 4.3:** Ligandların Elektronik Spektrum Değerleri. (  $\lambda$ : nm,  $\epsilon$ :  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$  )

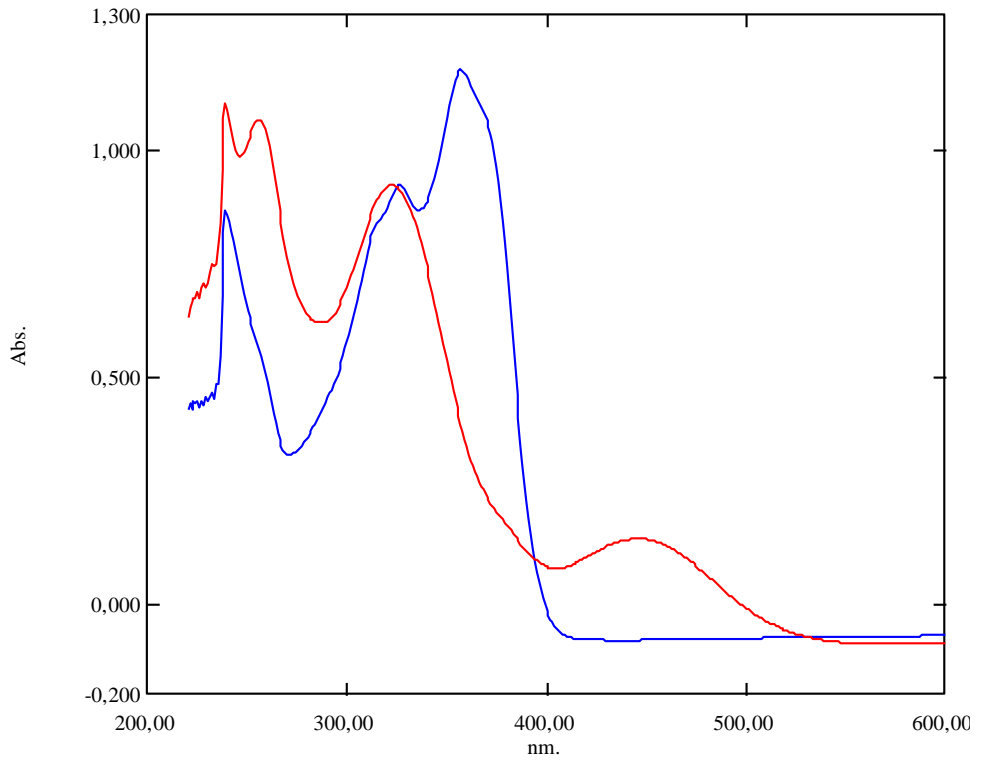
	$\lambda_1$ (log $\epsilon$ )	$\lambda_2$ (log $\epsilon$ )	$\lambda_3$ (log $\epsilon$ )
	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$
<b>L<sup>1</sup></b>	<b>239</b> (4,21)	<b>318</b> (4,27)	<b>349</b> (4,28)
<b>L<sup>2</sup></b>	<b>239</b> (4,24)	<b>326</b> (4,26)	<b>357</b> (4,37)
<b>L<sup>3</sup></b>	<b>239</b> (4,20)	<b>318</b> (4,37)	<b>355</b> (4,08)
<b>L<sup>4</sup></b>	<b>239</b> (4,18)	<b>328</b> (4,39)	<b>361</b> (4,17)

**Tablo 4.4:** Komplekslerin Elektronik Spektrum Değerleri. ( $\lambda$ : nm,  $\epsilon$ : L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>)

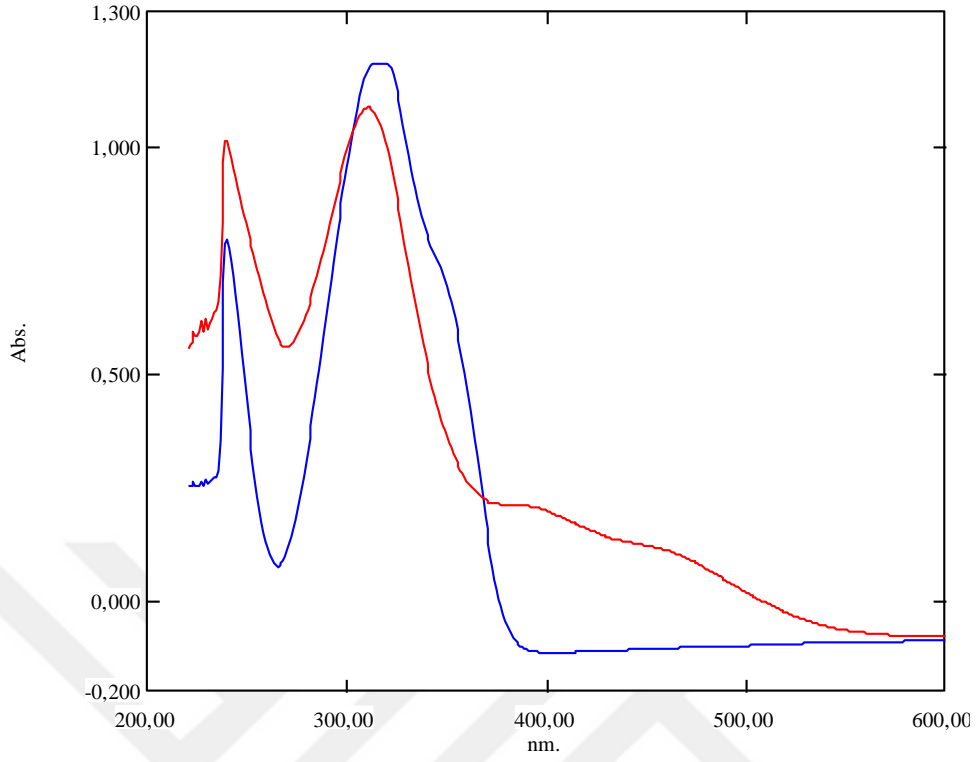
	$\lambda_1$ (log $\epsilon$ )	$\lambda_2$ (log $\epsilon$ )	$\lambda_3$ (log $\epsilon$ )	$\lambda_4$ (log $\epsilon$ )
	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	LMCT
<b>1a</b>	<b>239</b> (4,37)	<b>256</b> (4,31)	<b>318</b> (4,39)	<b>456</b> (3,54)
<b>1b</b>	<b>239</b> (4,27)	<b>256</b> (4,20)	<b>318</b> (4,24)	<b>457</b> (3,41)
<b>1c</b>	<b>239</b> (4,32)	<b>255</b> (4,22)	<b>319</b> (4,31)	<b>456</b> (3,52)
<b>2a</b>	<b>239</b> (4,34)	<b>256</b> (4,33)	<b>323</b> (4,26)	<b>446</b> (3,46)
<b>2c</b>	<b>239</b> (4,28)	<b>256</b> (4,26)	<b>323</b> (4,14)	<b>446</b> (3,20)
<b>2d</b>	<b>239</b> (4,36)	<b>255</b> (4,33)	<b>319</b> (4,29)	<b>446</b> (3,43)
<b>3a</b>	<b>239</b> (4,31)	<b>311</b> (4,33)	<b>383</b> (3,63)	<b>458</b> (3,35)
<b>3b</b>	<b>239</b> (4,17)	<b>311</b> (4,23)	<b>392</b> (3,40)	<b>456</b> (3,09)
<b>4a</b>	<b>239</b> (4,34)	<b>311</b> (4,29)	<b>383</b> (3,60)	<b>451</b> (3,23)
<b>4c</b>	<b>239</b> (4,40)	<b>311</b> (4,31)	<b>373</b> (3,66)	<b>447</b> (3,33)
<b>4d</b>	<b>239</b> (4,35)	<b>309</b> (4,36)	<b>382</b> (3,54)	<b>450</b> (3,14)
<b>4e</b>	<b>239</b> (4,35)	<b>311</b> (4,29)	<b>373</b> (3,65)	<b>443</b> (3,32)



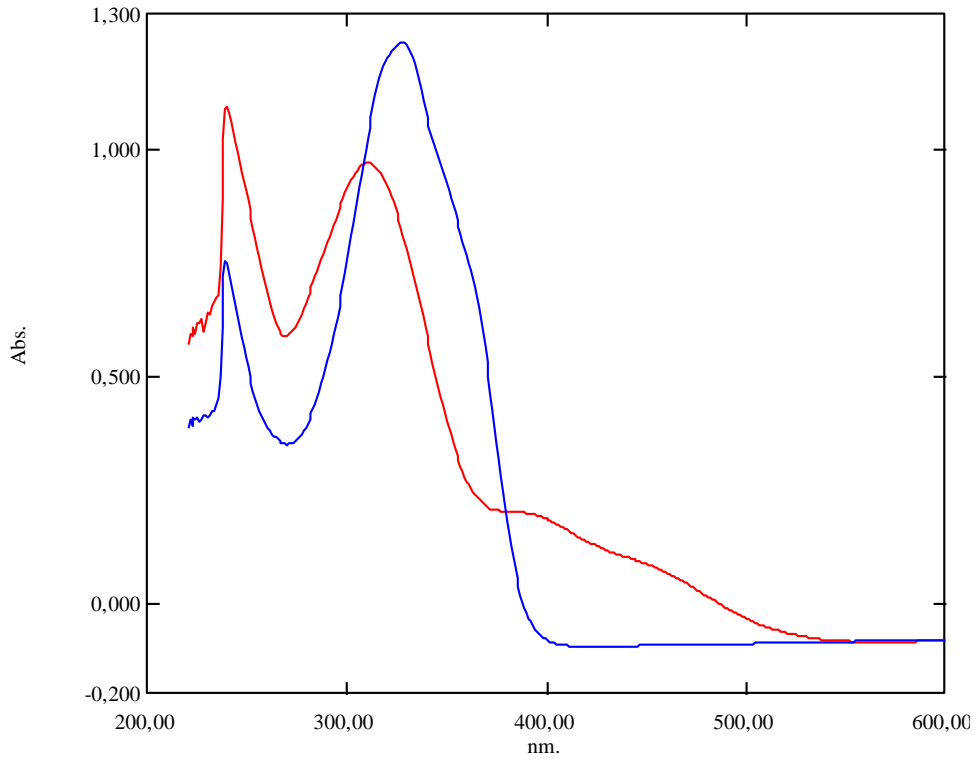
**Şekil 4.1:** Elektronik Spektrum Örneği 1 ( $L^1$  ve 1a)



**Şekil 4.2:** Elektronik Spektrum Örneği 2 ( $L^2$  ve 2a)



Şekil 4.3: Elektronik Spektrum Örneği 3 ( $L^3$  ve 3a)



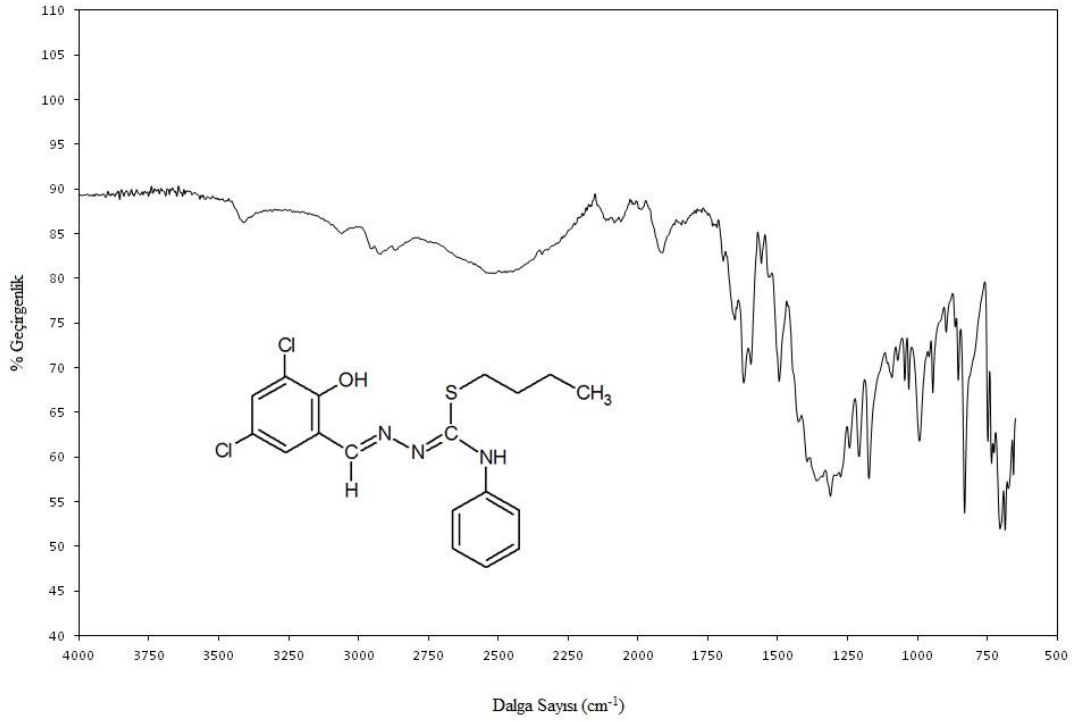
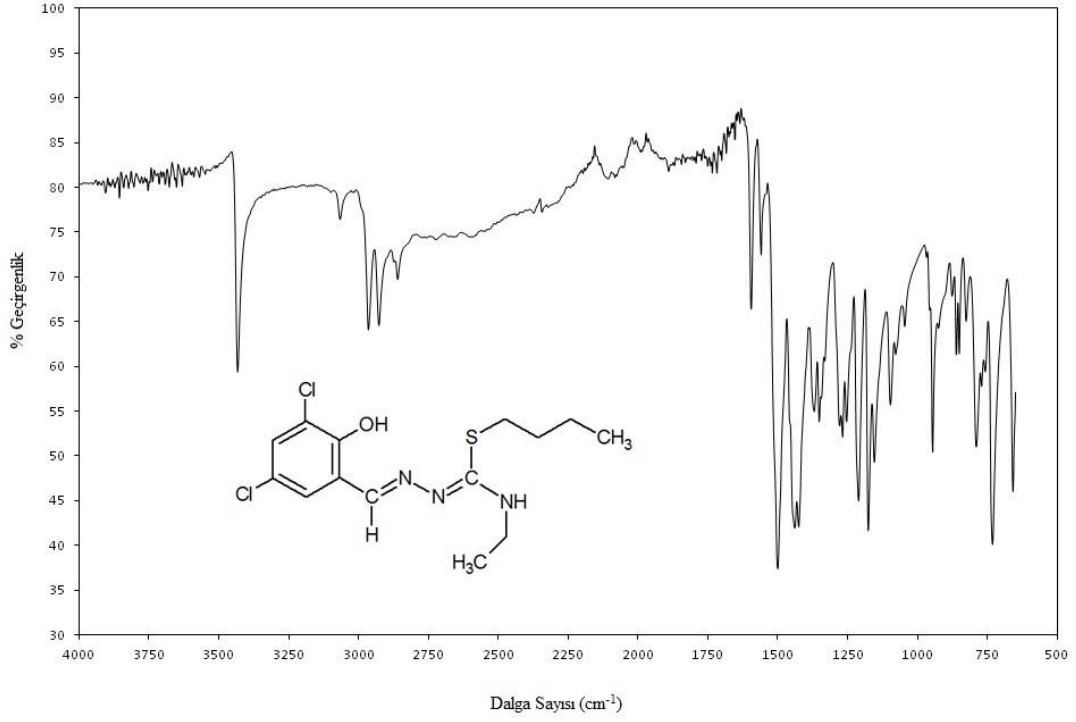
Şekil 4.4: Elektronik Spektrum Örneği 4 ( $L^4$  ve 4a)

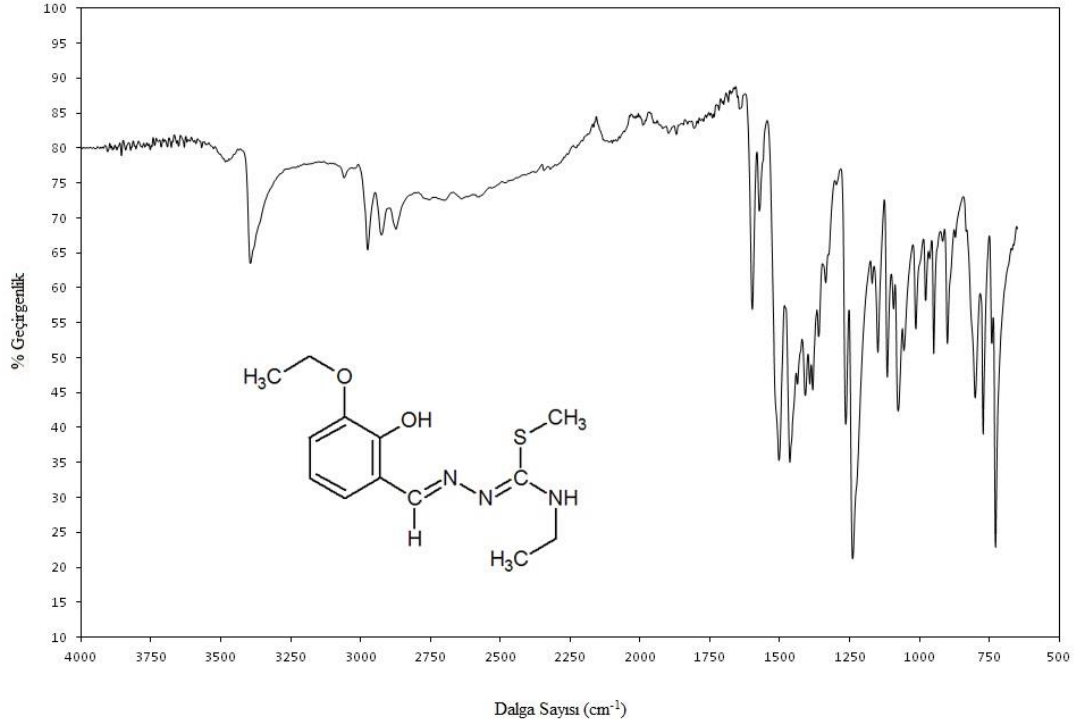
#### 4.4. BİLEŞİKLERİN INFRARED SPEKTRUMU VERİLERİ

Bileşiklerin Agilent Carry 630 FTIR-ATR Spektrofotometre cihazında 4000 - 600  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı arasında alınan infrared spektrumlarından elde edilen karakteristik bandlar Tablo 4.5' te, bu spektrumların görüntüleri de Şekil 4.5 - 4.12' de verildi.

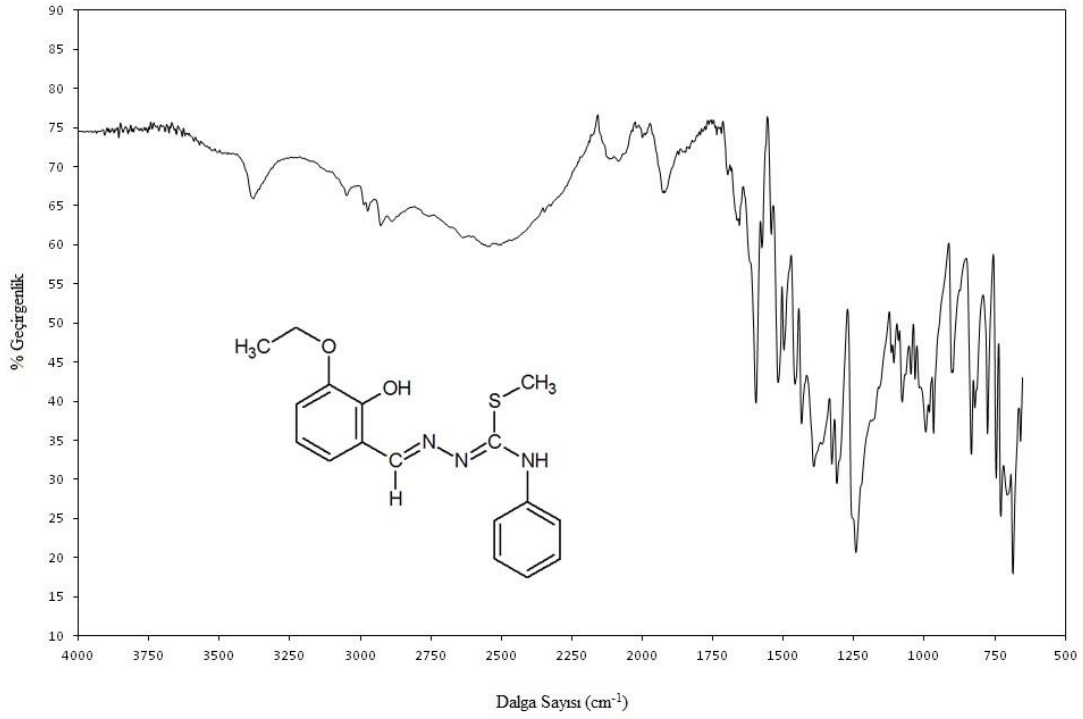
**Tablo 4.5:** Infrared Spektrumlarındaki Karakteristik Bandlar. (  $\text{cm}^{-1}$  )

	$\nu$ (OH)	$\nu$ (NH)	$\delta$ (NH)	$\nu$ (C=N <sup>1</sup> )	$\nu$ (C=N <sup>2</sup> )	$\nu$ (MoO <sub>2</sub> ) (asym,sym)
<b>L<sup>1</sup></b>	3472	3452	1593	1536	1498	-
1a	3432	-	-	1593	1558	935,898
1b	3433	-	-	1586	1536	933,894
1c	-	-	-	1640	1595	917,896
<b>L<sup>2</sup></b>	3442	3407	1620	1558	1493	-
2a	3452	-	-	1588	1536	928,915
2c	-	-	-	1588	1532	930,898
2d	-	-	-	1592	1534	924,900
<b>L<sup>3</sup></b>	3492	3482	1597	1543	1502	-
3a	3446	-	-	1590	1554	935,894
3b	3335	-	-	1586	1554	930,878
<b>L<sup>4</sup></b>	3474	3437	1593	1552	1495	-
4a	3426	-	-	1588	1554	933,894
4c	-	-	-	1593	1556	928,892
4d	-	-	-	1595	1556	930,896
4e	-	-	-	1590	1554	926,891

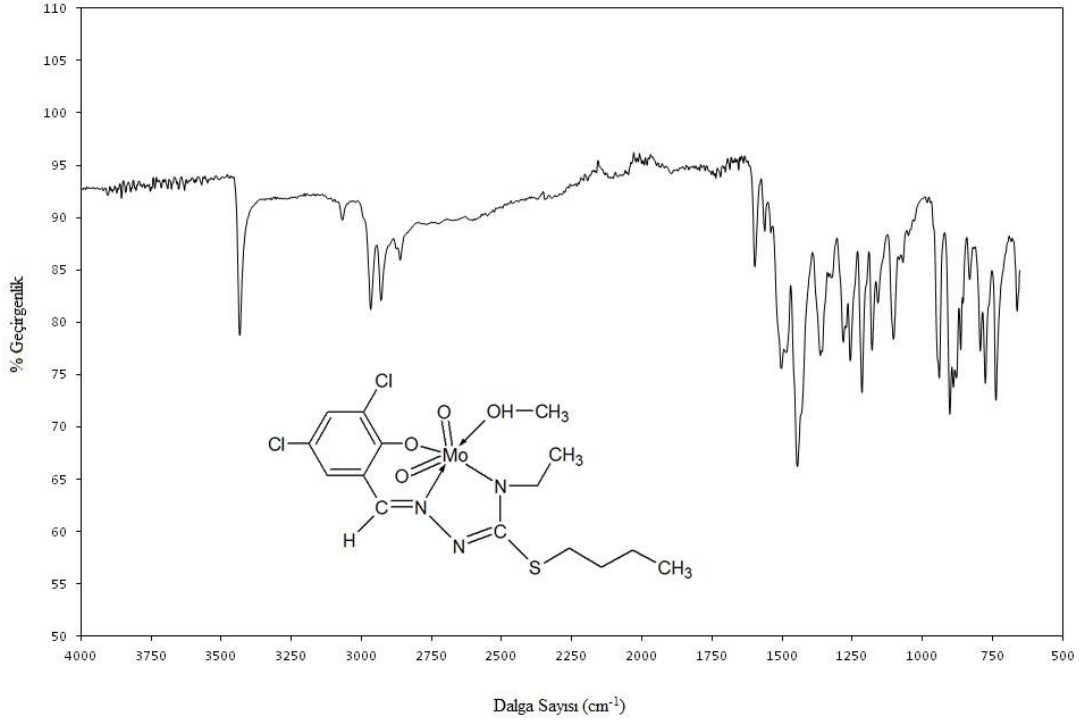




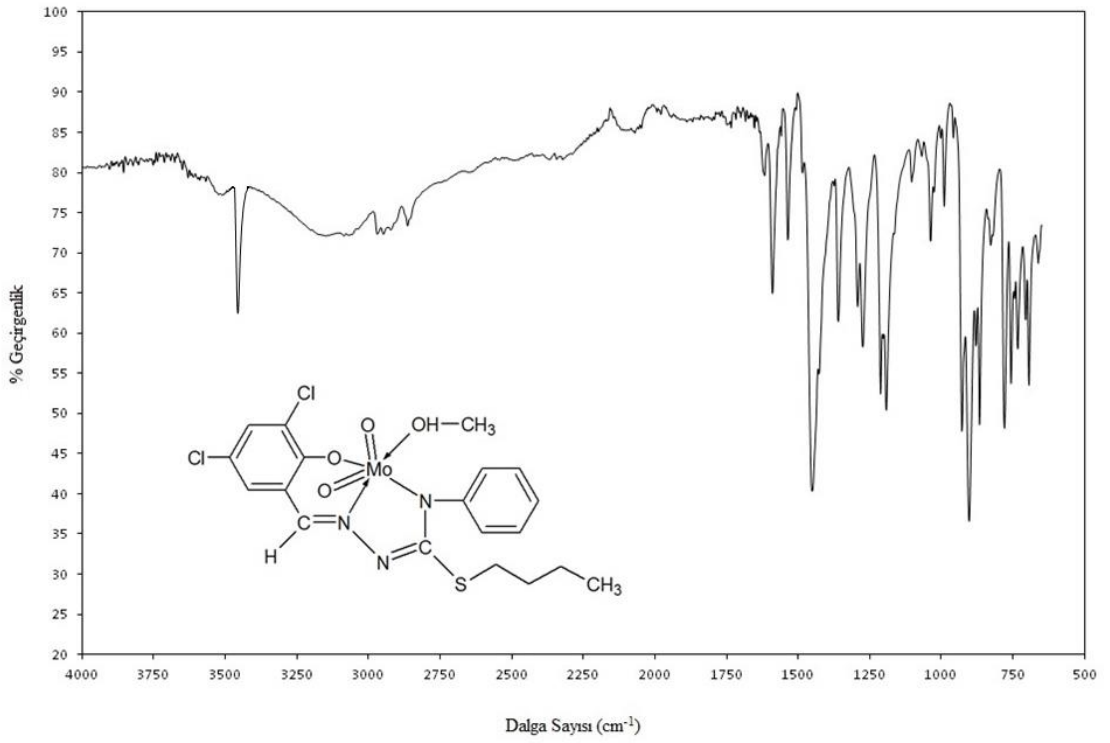
Şekil 4.7: L<sup>3</sup> Infrared Spektrumu.



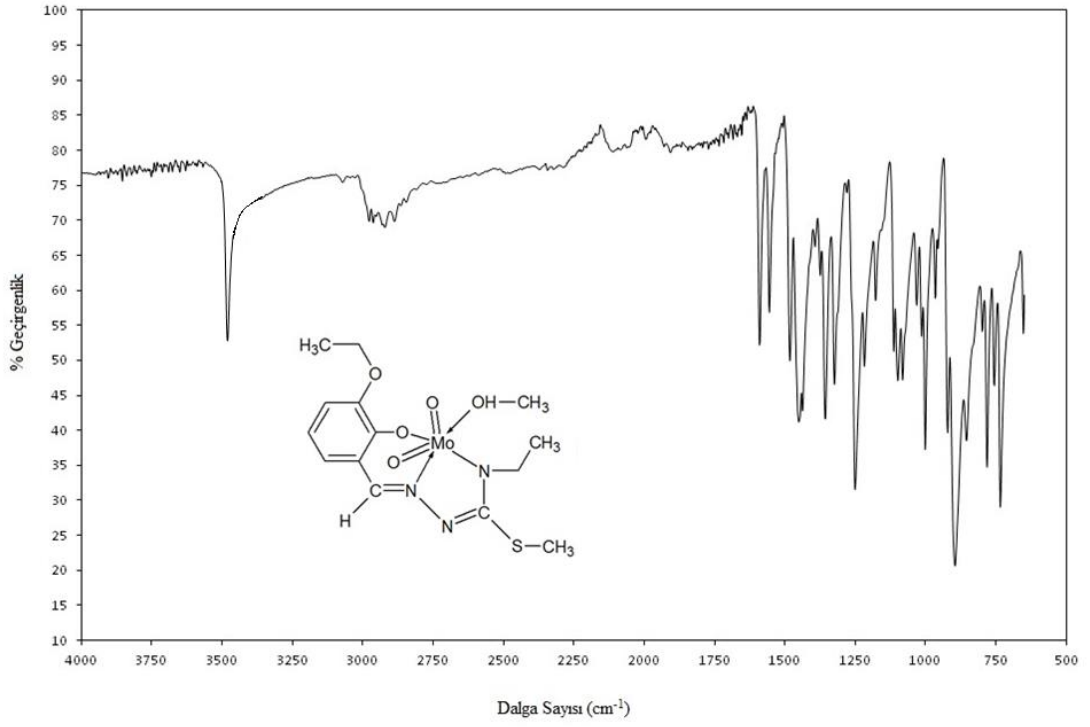
Şekil 4.8: L<sup>4</sup> Infrared Spektrumu.



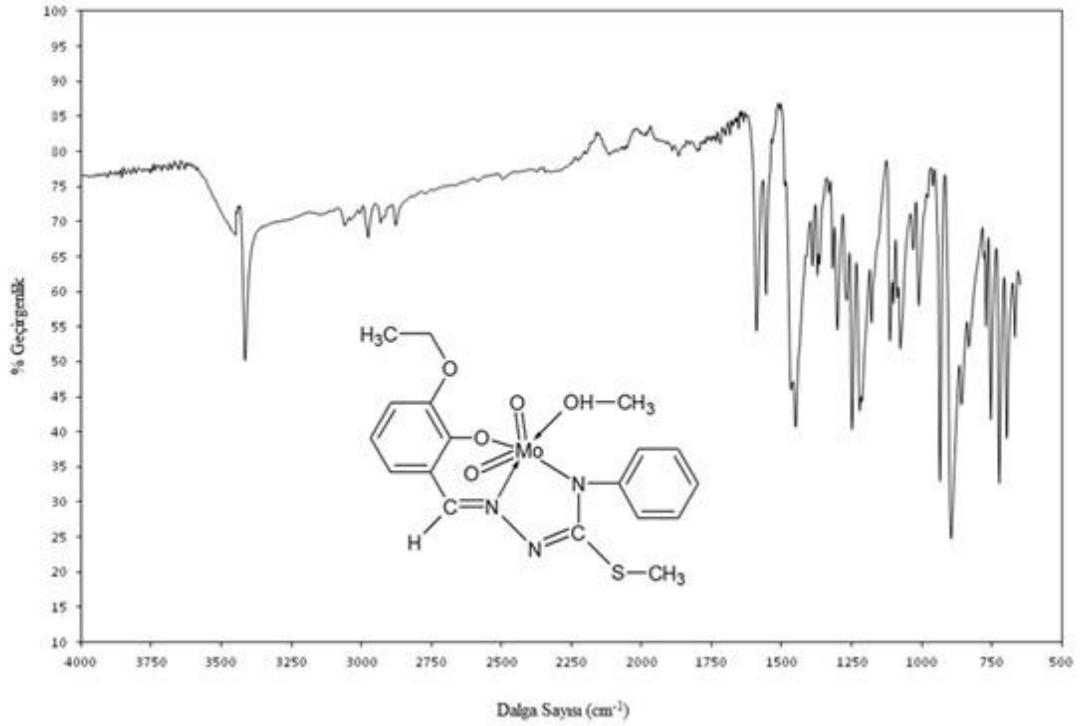
**Şekil 4.9: 1a Infrared Spektrumu.**



**Şekil 4.10: 2a Infrared Spektrumu.**



Şekil 4.11: 3a Infrared Spektrumu.

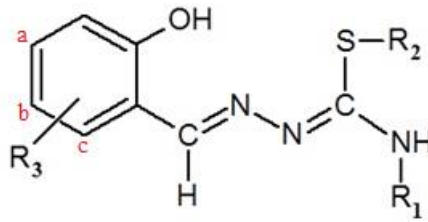


Şekil 4.12: 4a Infrared Spektrumu.

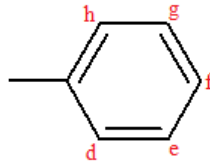
#### 4.5. BİLEŞİKLERİN $^1\text{H}$ NMR SPEKTRUM VERİLERİ

Tiyosemikarbazon ligandları ve dioksomolibden(VI) komplekslerinin spektrumları  $\text{CDCl}_3$  içinde alındı. Elde edilen bazı kimyasal kayma değerleri Tablo 4.6 - 4.9' da, MestRE Nova programı kullanılarak elde edilen  $^1\text{H}$  NMR spektrum görüntüleri de Şekil 4.16 - 4.31' de verildi.

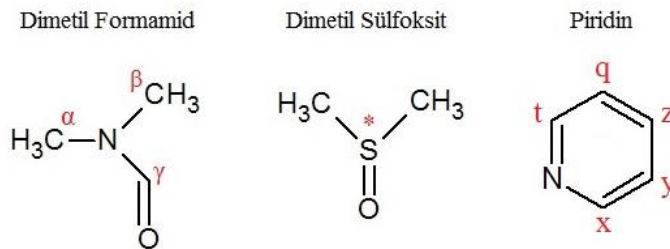
Tiyosemikarbazonların halkaya ait protonlarını açıklayabilmek için Şekil 4.13' deki harflendirmeler yapıldı. Ligandların salisilaldehitlerinin 3. sırası dolu olduğundan dolayı harflendirme 4. protondan (a, b, c) başlandı, yapıya katılan ve Şekil 4.14' te gösterilen tiyosemikarbazid molekülü ( $\text{R}_1$ ) ile devam edildi. Ayrıca 2. ligand olarak Molibden'e bağlanacak olan çözücülerin (D) protonları da çeşitli işaretlerle gösterildi (Şekil 4.15).



Şekil 4.13: Tiyosemikarbazonlar İçin Halka Protonlarının Harflendirilmesi.



Şekil 4.14: Tiyosemikarbazid Molekülü ( $\text{R}_1$ ) İçin Harflendirme.



Şekil 4.15: Çözücü Protonları İçin Harflendirme.

Tablo 4.6: L<sup>1</sup> Ligandı ve Komplekslerinin Bazı Kimyasal Kayma Değerleri. ( $\delta$ : ppm, CDCl<sub>3</sub>)

	-OH	-CH=N	a	c	-NH	N <sup>4</sup> -Etil	S-Butil	-D
L <sup>1</sup>	12.44 s 12.19 s i: 3/1 (1H)	8.23 s / syn 8.21 s / anti i: 1/3 (1H)	7.26 d / J: 2.44 7.23 d / J: 2.44 i: 1/3 (1H)	7.07 d / J: 2.44 7.03 d / J: 2.44 i: 1/3 (1H)	4.39 s (1H)	3.43 m 3.27 m i: 3/1 (N <sup>4</sup> -CH <sub>2</sub> ) (2H) 1.61 m (-C <sup>3</sup> H <sub>2</sub> ) (2H) 1.40 m (-C <sup>3</sup> H <sub>2</sub> ) (2H) 0.88 t / J: 6.84 J: 7.32 i: 3/1 (N <sup>4</sup> -CH <sub>3</sub> ) (3H)	3.03 t / J: 7.32 J: 7.81 2.78 t / J: 7.32 J: 7.80 (-C <sup>1</sup> H <sub>2</sub> ) i: 1/3 (2H) 1.61 m (-C <sup>3</sup> H <sub>2</sub> ) (2H) 1.40 m (-C <sup>3</sup> H <sub>2</sub> ) (2H) 0.88 t / J: 6.84 J: 7.32 (-C <sup>4</sup> H <sub>3</sub> ) (3H)	---
1a	---	8.55 s (1H)	7.50 d / J: 2.44 (1H)	7.31 d / J: 2.44 (1H)	---	3.82 q (N <sup>4</sup> -CH <sub>2</sub> ) (2H) 1.27 t / J: 7.32 J: 6.83 (N <sup>4</sup> -CH <sub>3</sub> ) (3H)	3.11 t / J: 7.33 J: 7.32 (-C <sup>1</sup> H <sub>2</sub> ) (2H) 1.67 m (-C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ) (2H) 1.42 m (-C <sup>3</sup> H <sub>2</sub> ) (2H) 0.90 t / J: 7.32 J: 7.32 (-C <sup>4</sup> H <sub>3</sub> ) (3H)	3.41 s (OH-CH <sub>3</sub> ) (3H)
1b	---	8.56 s (1H)	7.49 d / J: 2.44 (1H)	7.29 d / J: 2.44 (1H)	---	3.82 q (N <sup>4</sup> -CH <sub>2</sub> ) (2H) 1.28 t / J: 6.84 J: 7.32 (N <sup>4</sup> -CH <sub>3</sub> ) (3H)	3.13 t / J: 6.83 J: 7.33 (-C <sup>1</sup> H <sub>2</sub> ) (2H) 1.66 m (-C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ) (2H) 1.42 m (-C <sup>3</sup> H <sub>2</sub> ) (2H) 0.91 t / J: 7.81 J: 7.32 (-C <sup>4</sup> H <sub>3</sub> ) (3H)	3.66 q (OH-CH <sub>2</sub> ) (2H) 1.17 t / J: 6.83 J: 6.84 (O-CH <sub>3</sub> ) (3H)
1c	---	8.92 s (1H)	7.30 d / J: 2.44 (1H)	7.04 d / J: 2.44 (1H)	---	4.12q (N <sup>4</sup> -CH <sub>2</sub> ) (2H) 1.27 t / J: 7.33 J: 6.83 (N <sup>4</sup> -CH <sub>3</sub> ) (3H)	2.98 t / J: 7.32 J: 7.33 (-C <sup>1</sup> H <sub>2</sub> ) (2H) 1.63 m (-C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ) (2H) 1.43 m (-C <sup>3</sup> H <sub>2</sub> ) (2H) 0.88 t / J: 6.83 J: 7.32 (-C <sup>4</sup> H <sub>3</sub> ) (3H)	8.04 s (x,t) (2H) 7.41 m (z) (1H) 7.16 m (y,q) (2H)

**Tablo 4.7:** L<sup>2</sup> Ligandı ve Komplekslerinin Bazı Kimyasal Kayma Değerleri. ( $\delta$ : ppm, CDCl<sub>3</sub>)

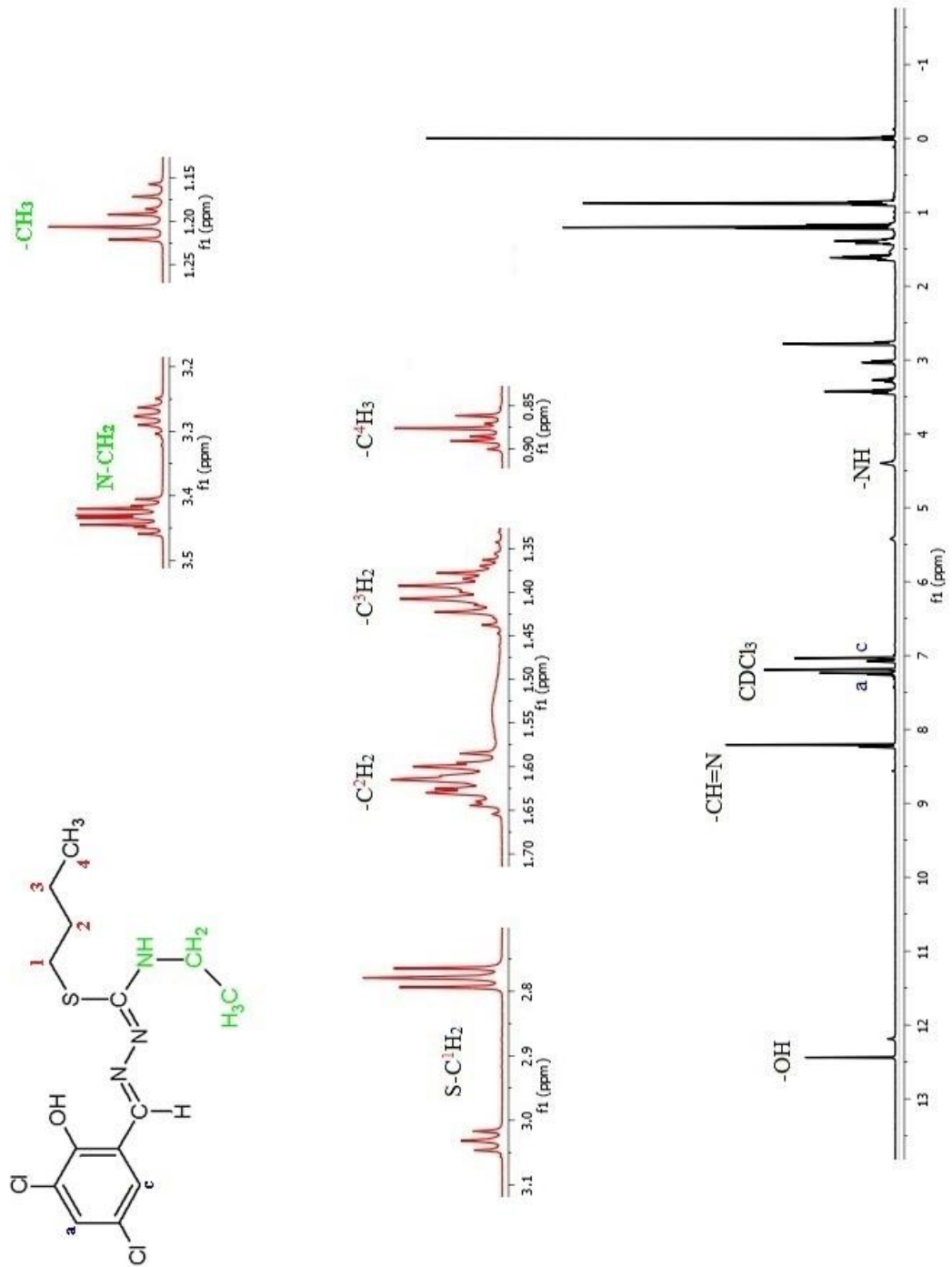
	-OH	-CH=N	a	c	-NH	N <sup>4</sup> -Fenil	S-Butil	-D
L <sup>2</sup>	12.46 s 12.08 s i: 2/1 (1H)	8.34 s / syn 8.31 s / anti i: 1/2 (1H)	7.49 d / J: 2.44 7.47 d / J: 2.44 i: 1/3 (1H)	7.18 d / J: 2.44 7.16 d / J: 2.44 i: 1/3 (1H)	6.29 s (1H)	7.32 - 7.26 m (d,e,f,g,h) (5H)	3.00 t / J: 7.32 J: 7.32 2.92 t / J: 7.32 J: 7.32 (-C <sup>1</sup> H <sub>2</sub> ) i: 1/2 (2H) 1.63 m (-C <sup>3</sup> H <sub>2</sub> ) (2H) 1.39 m (-C <sup>3</sup> H <sub>2</sub> ) (2H) 0.88 t / J: 7.32 J: 7.32 (-C <sup>4</sup> H <sub>3</sub> ) (3H)	---
2a	---	8.69 s (1H)	7.54 d / J: 2.44 (1H)	7.37 d / J: 2.44 (1H)	---	7.34 - 7.20 m (d,e,f,g,h) (5H)	3.03 t / J: 7.32 J: 7.32 (-C <sup>1</sup> H <sub>2</sub> ) (2H) 1.58 m (-C <sup>3</sup> H <sub>2</sub> ) (2H) 1.34 m (-C <sup>3</sup> H <sub>2</sub> ) (2H) 0.86 t / J: 7.32 J: 7.32 (-C <sup>4</sup> H <sub>3</sub> ) (3H)	3.42 s (OH-CH <sub>3</sub> ) (3H)
2c	---	8.55 s (1H)	7.38 d / J: 2.44 (1H)	7.04 d / J: 2.44 (1H)	---	7.33 - 7.13 m (d,e,f,g,h) (5H)	2.98 t / J: 7.32 J: 7.32 (-C <sup>1</sup> H <sub>2</sub> ) (2H) 1.54 m (-C <sup>3</sup> H <sub>2</sub> ) (2H) 1.31 m (-C <sup>3</sup> H <sub>2</sub> ) (2H) 0.83 t / J: 7.32 J: 7.81 (-C <sup>4</sup> H <sub>3</sub> ) (3H)	8.38 s (x,t) (2H) 7.73 m (z) (1H) 7.20 m (y,q) (2H)
2d	---	8.48 s (1H)	7.45 d / J: 2.93 (1H)	7.26 d / J: 2.93 (1H)	---	7.32 - 7.17 m (d,e,f,g,h) (5H)	3.01 t / J: 6.83 J: 7.32 (-C <sup>1</sup> H <sub>2</sub> ) (2H) 1.56 m (-C <sup>3</sup> H <sub>2</sub> ) (2H) 1.32 m (-C <sup>3</sup> H <sub>2</sub> ) (2H) 0.84 t / J: 7.32 J: 7.32 (-C <sup>4</sup> H <sub>3</sub> ) (3H)	7.97 s ( $\gamma$ ) (1H) 2.91 s ( $\alpha$ ) (3H) 2.83 s ( $\beta$ ) (3H)

**Tablo 4.8:** L<sup>3</sup> Ligandı ve Komplekslerinin Bazı Kimyasal Kayma Değerleri. ( $\delta$ : ppm, CDCl<sub>3</sub>)

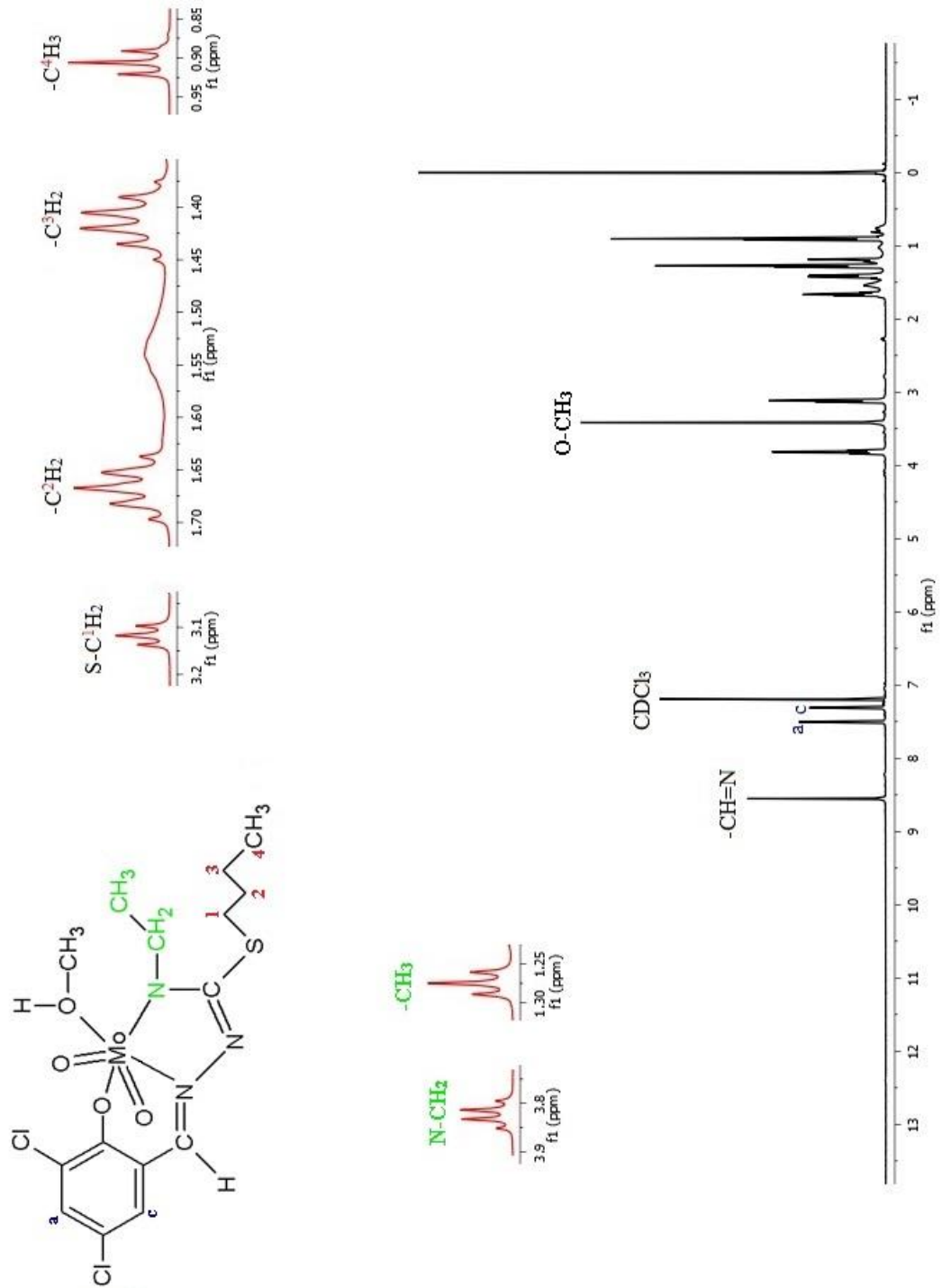
	-OH	-CH=N	a	b	c	-NH	O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	N <sup>1</sup> -Etil	S-Metil	-D
L <sup>3</sup>	11.89 s 11.69 s i: 2/1 (1H)	8.47 s / sym 8.41 s / anti i: 1/2 (1H)	6.90 d J: 7.81 (1H)	6.81 t J: 7.81 J: 8.29 (1H)	6.88 d J: 7.81 (1H)	5.58 s 4.36 s i: 1/2 (1H)	4.15 q (O-CH <sub>2</sub> ) (2H) 1.51 t / J: 7.80 J: 7.32 (O-CH <sub>3</sub> ) (3H)	3.51 m 3.33 m i: 2/1 (N <sup>1</sup> -CH <sub>2</sub> ) (2H) 1.29 t / J: 7.32 J: 7.32 1.24 t / J: 6.83 J: 7.32 i: 2/1 (N <sup>1</sup> -CH <sub>3</sub> ) (3H)	2.51 s 2.40 s i: 1/2 (3H)	--
3a	--	8.71 s (1H)	7.05 d / J: 7.80 (1H)	6.94 t J: 7.81 J: 7.81 (1H)	7.03 d / J: 7.80 (1H)	--	4.05 q (O-CH <sub>2</sub> ) (2H) 1.38 t / J: 7.32 J: 6.83 (O-CH <sub>3</sub> ) (3H)	3.82 q (N <sup>1</sup> -CH <sub>2</sub> ) (2H) 1.29 t / J: 7.32 J: 6.84 (N <sup>1</sup> -CH <sub>3</sub> ) (3H)	2.53 s (3H)	3.42 s (OH-CH <sub>2</sub> ) (3H)
3b	--	8.70 s (1H)	7.05 d / J: 7.81 (1H)	6.94 t J: 8.29 J: 7.81 (1H)	7.03 d / J: 7.81 (1H)	--	4.05 q (O-CH <sub>2</sub> ) (2H) 1.39 t / J: 6.84 J: 7.32 (O-CH <sub>3</sub> ) (3H)	3.82 q (N <sup>1</sup> -CH <sub>2</sub> ) (2H) 1.29 t / J: 6.83 J: 7.32 (N <sup>1</sup> -CH <sub>3</sub> ) (3H)	2.53 s (3H)	3.65 q (OH-CH <sub>2</sub> ) (2H) 1.17 t / J: 6.84 J: 7.32 (OH-CH <sub>3</sub> ) (3H)

**Tablo 4.9:** L<sup>4</sup> Ligandı ve Komplekslerinin Bazı Kimyasal Kayma Değerleri. ( $\delta$ : ppm, CDCl<sub>3</sub>)

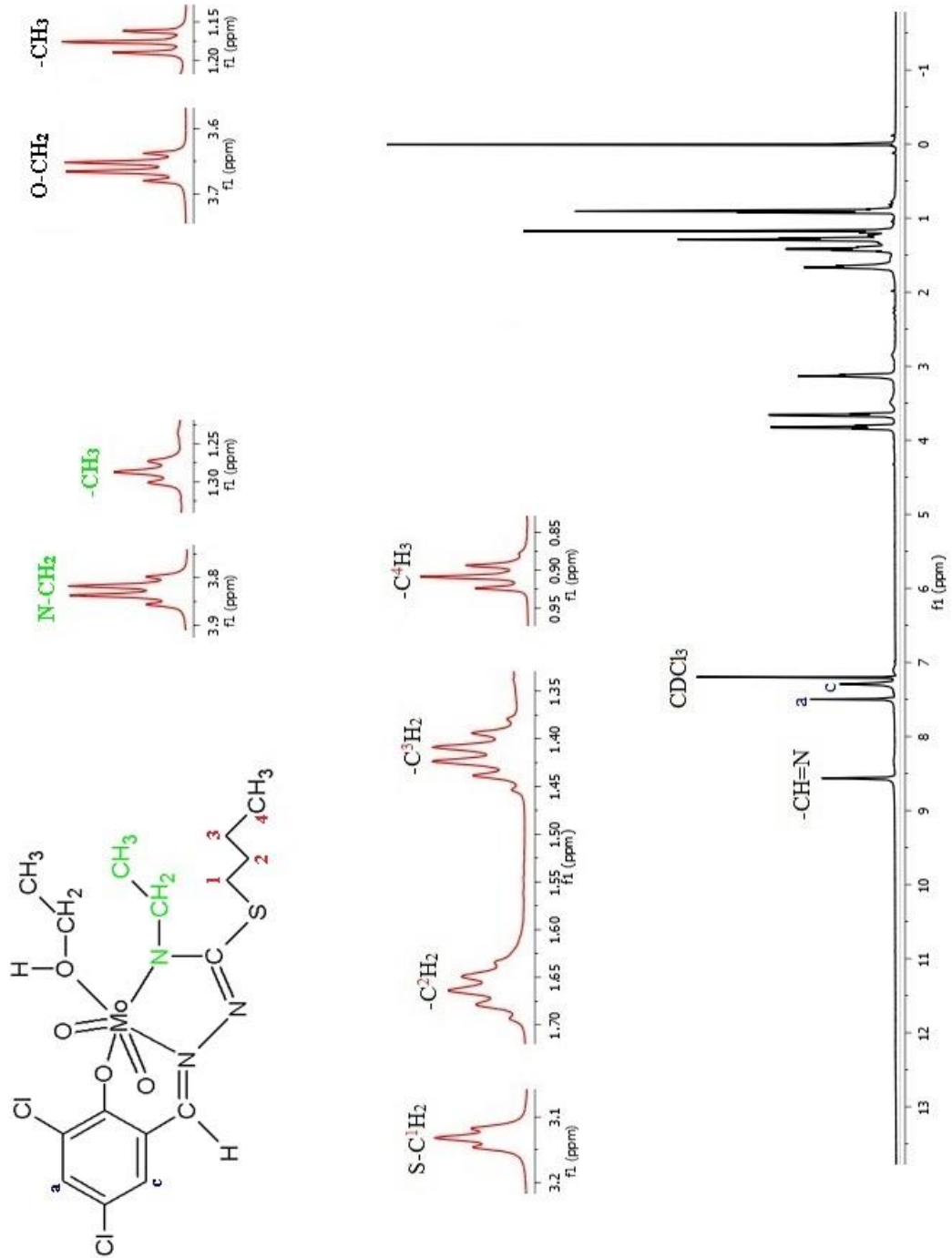
	-OH	-CH=N	a	b	c	-NH	O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	N <sub>F</sub> -Fenil	S-Metil	-D
L <sup>4</sup>	11.83 s 11.49 s i: 2/1 (1H)	8.48 s / syn 8.41 s / anti i: 1/1 (1H)	6.94 d / J: 7.81 (1H)	6.81 t J: 7.81 J: 8.30 (1H)	6.91 d / J: 7.81 (1H)	6.20 s (1H)	4.06 q (O-CH <sub>2</sub> ) (2H) 1.42 t / J: 6.83 J: 6.83 (O-CH <sub>3</sub> ) (3H)	7.51 - 7.15 m (d,e,f,g,h) (5H)	2.45 s 2.40 s i: 1/1 (3H)	---
4a	---	8.80 s (1H)	7.09 d / J: 8.29 (1H)	6.97 t J: 8.29 J: 7.81 (1H)	7.06 d / J: 8.29 (1H)	---	4.03 q (O-CH <sub>2</sub> ) (2H) 1.35 t / J: 6.83 J: 7.32 (O-CH <sub>3</sub> ) (3H)	7.34 - 7.20 m (d,e,f,g,h) (5H)	2.43 s (3H)	3.42 s (OH-CH <sub>3</sub> ) (3H)
4c	---	8.68 s (1H)	7.05 d / J: 7.81 (1H)	6.91 t J: 7.81 J: 8.30 (1H)	7.02 d / J: 7.81 (1H)	---	4.02 q (O-CH <sub>2</sub> ) (2H) 1.32 t / J: 6.83 J: 6.83 (O-CH <sub>3</sub> ) (3H)	7.36 - 7.23 m (d,e,f,g,h) (5H)	2.40 s (3H)	8.59 s (x,t) (2H) 7.78 m (z) (1H) 7.15 m (y,q) (2H)
4d	---	8.73 s (1H)	7.07 d / J: 8.78 (1H)	6.93 t J: 7.81 J: 7.81 (1H)	7.04 d / J: 8.78 (1H)	---	4.02 q (O-CH <sub>2</sub> ) (2H) 1.34 t / J: 6.83 J: 7.32 (O-CH <sub>3</sub> ) (3H)	7.33 - 7.20 m (d,e,f,g,h) (5H)	2.44 s (3H)	7.95 s (γ) (1H) 2.89 s (α) (3H) 2.82 s (β) (3H)
4e	---	8.74 s (1H)	7.06 d / J: 7.81 (1H)	6.92 t J: 7.80 J: 8.30 (1H)	7.03 d / J: 7.81 (1H)	---	4.02 q (O-CH <sub>2</sub> ) (2H) 1.33 t / J: 7.32 J: 6.83 (O-CH <sub>3</sub> ) (3H)	7.34 - 7.20 m (d,e,f,g,h) (5H)	2.46 s (3H)	2.57 s (*) (3H)



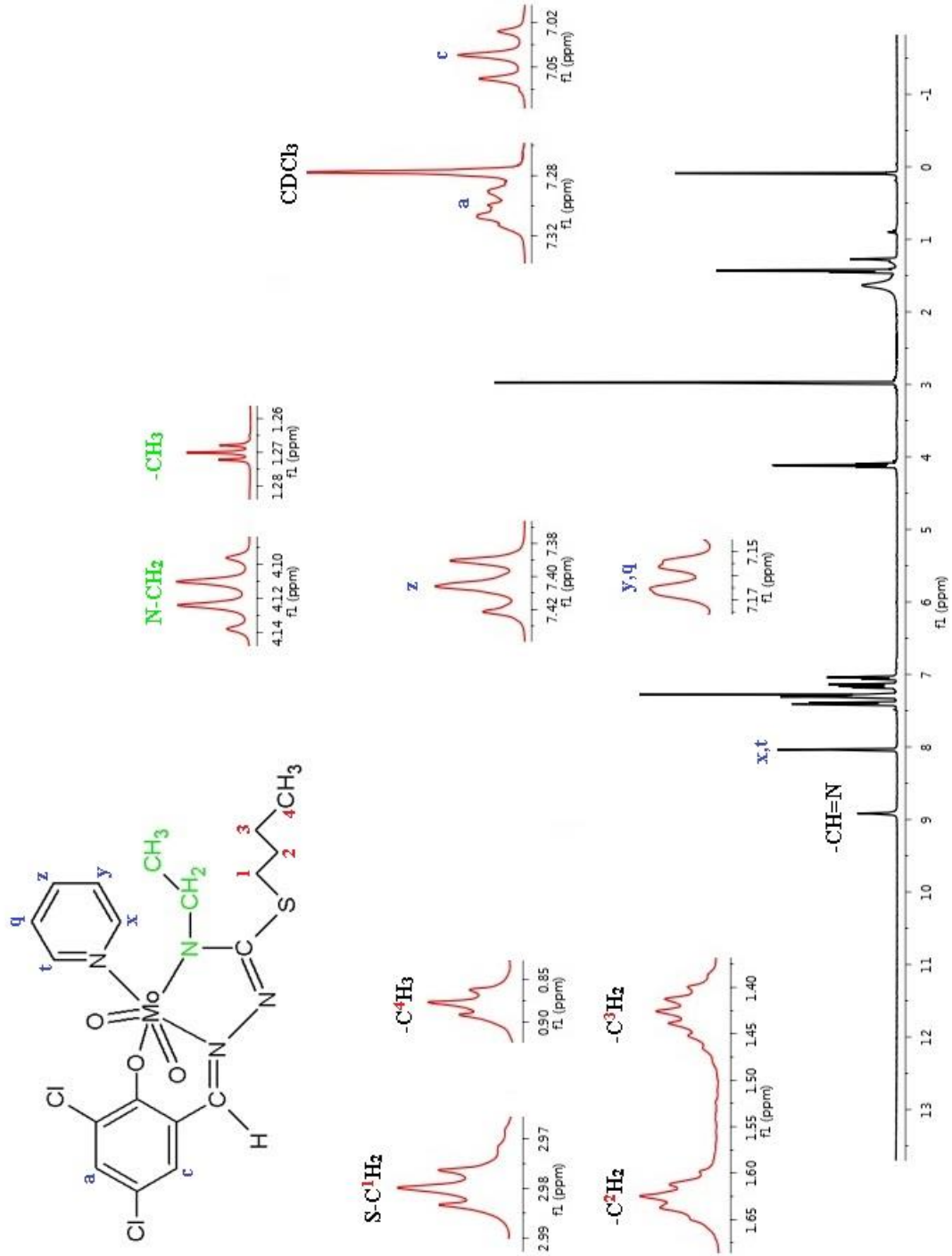
Şekil 4.16:  $L^1$  Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu.



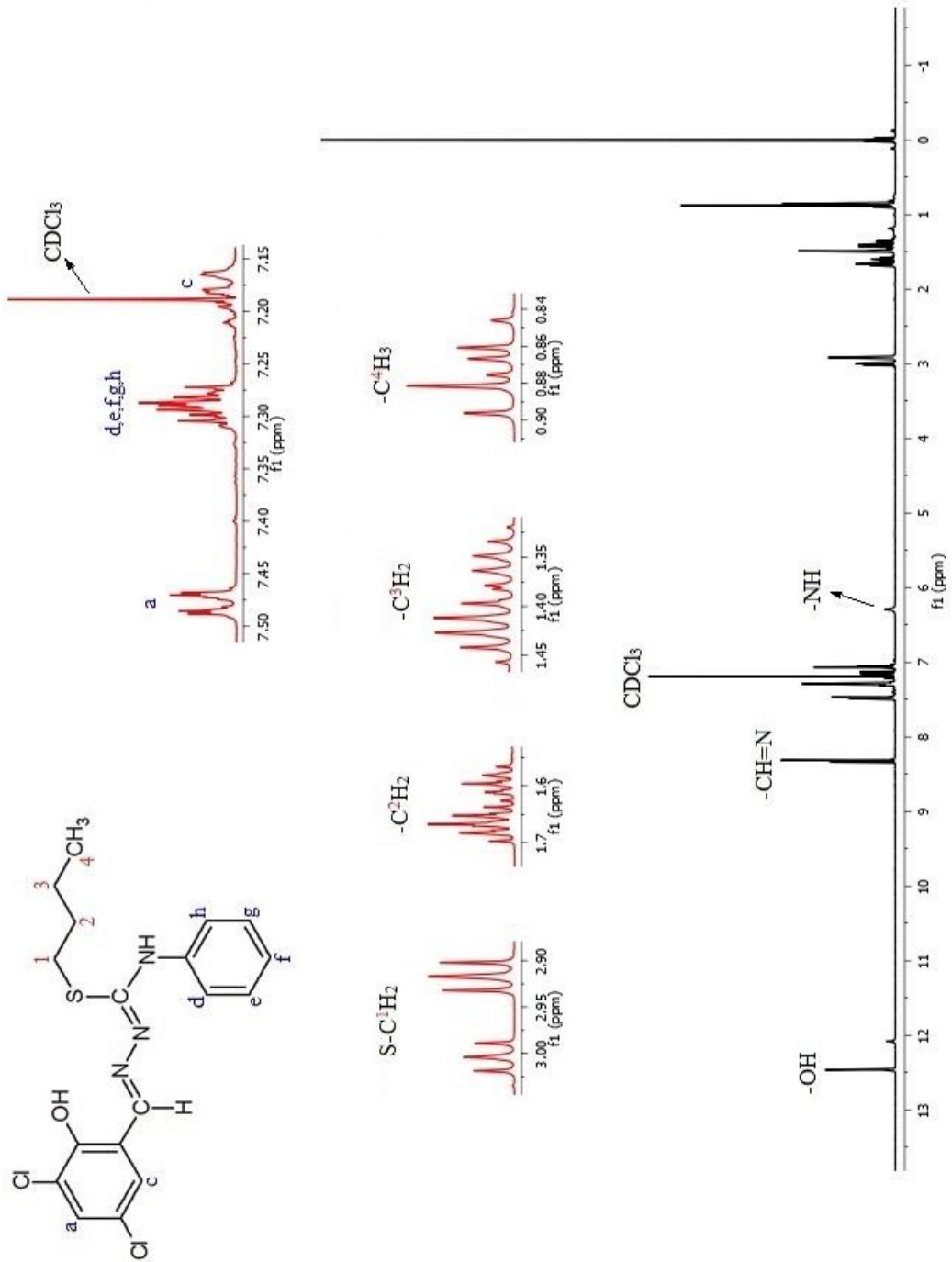
Şekil 4.17: 1a Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu.



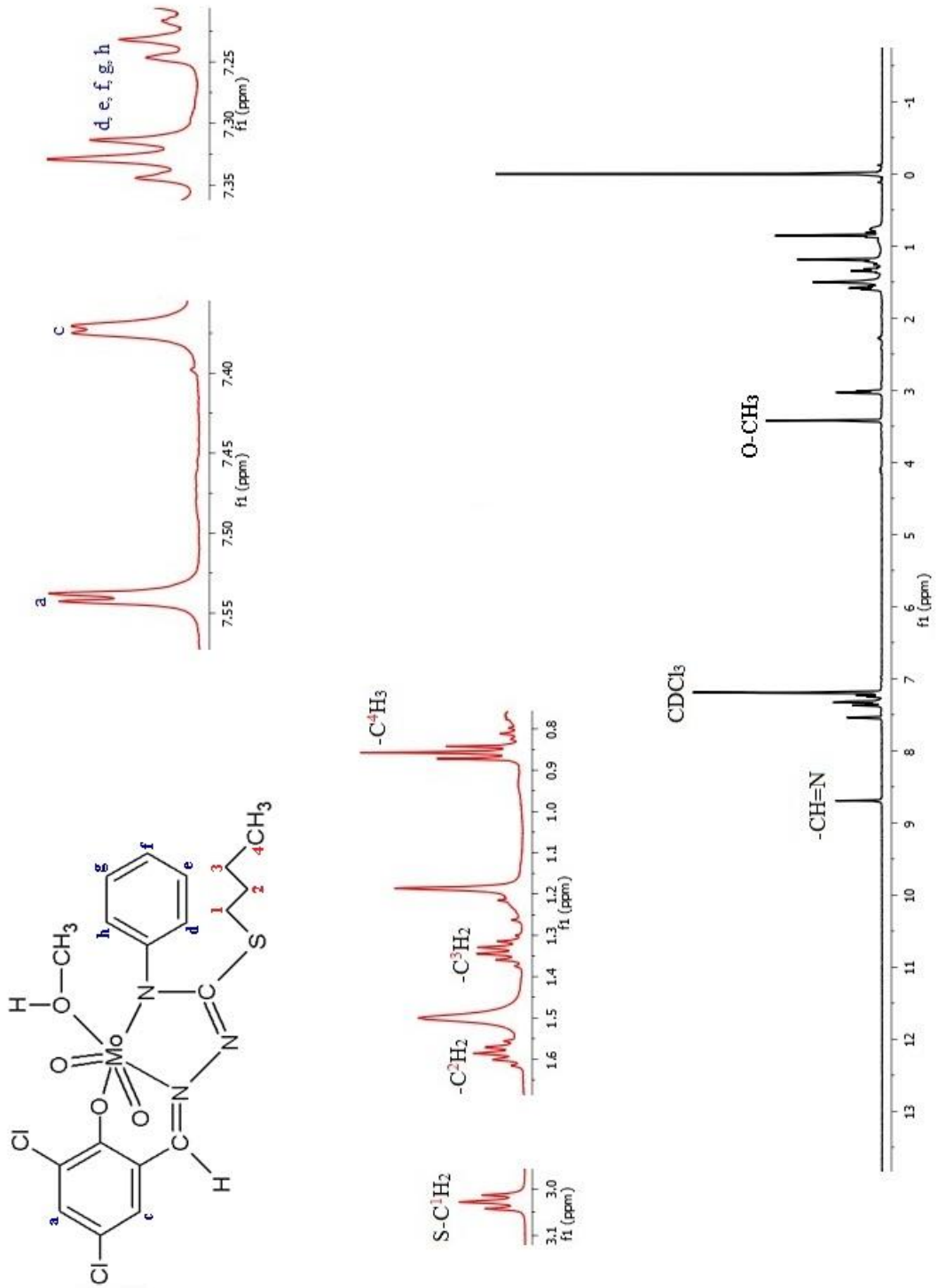
Şekil 4.18: 1b Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu.



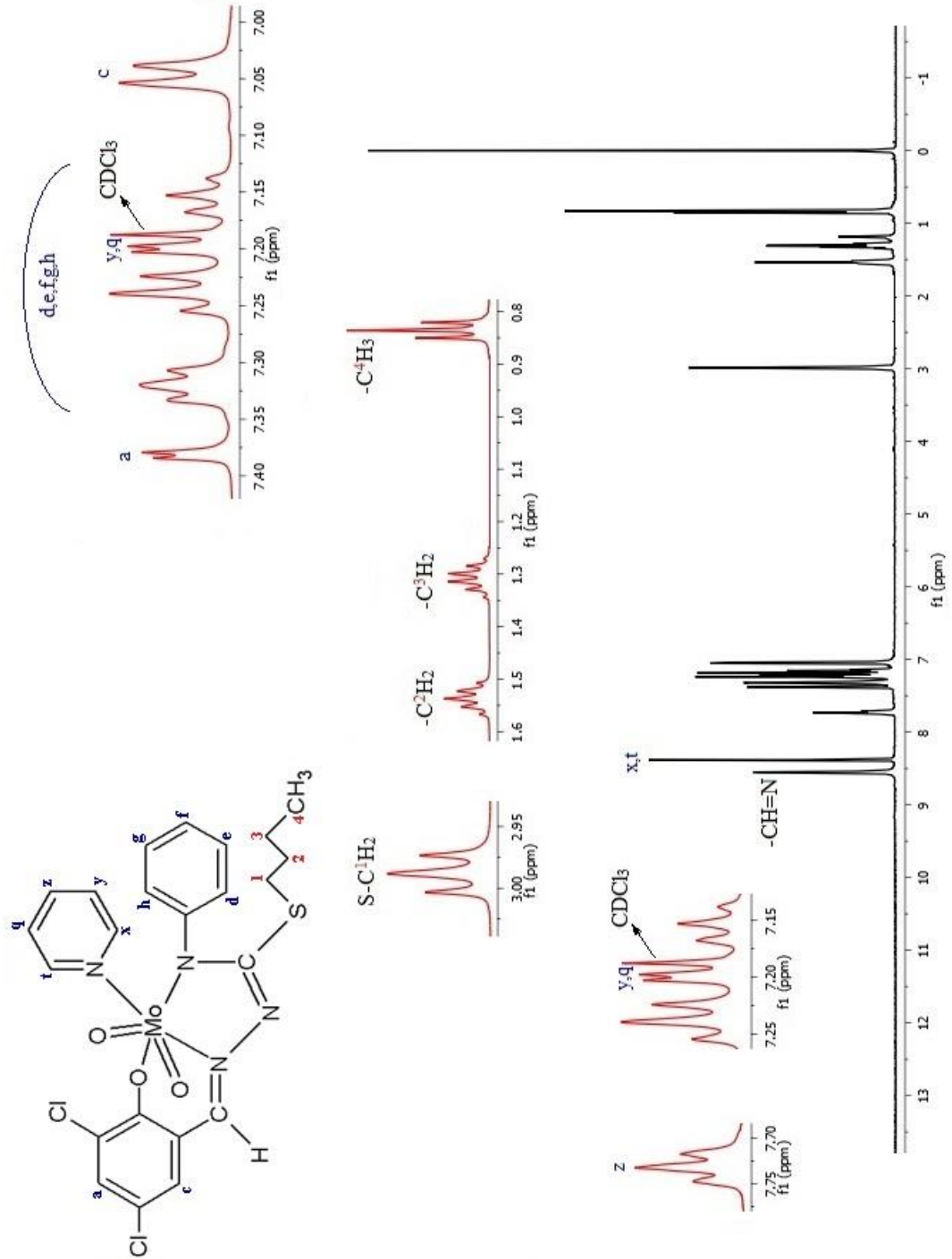
Şekil 4.19: 1c Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu.



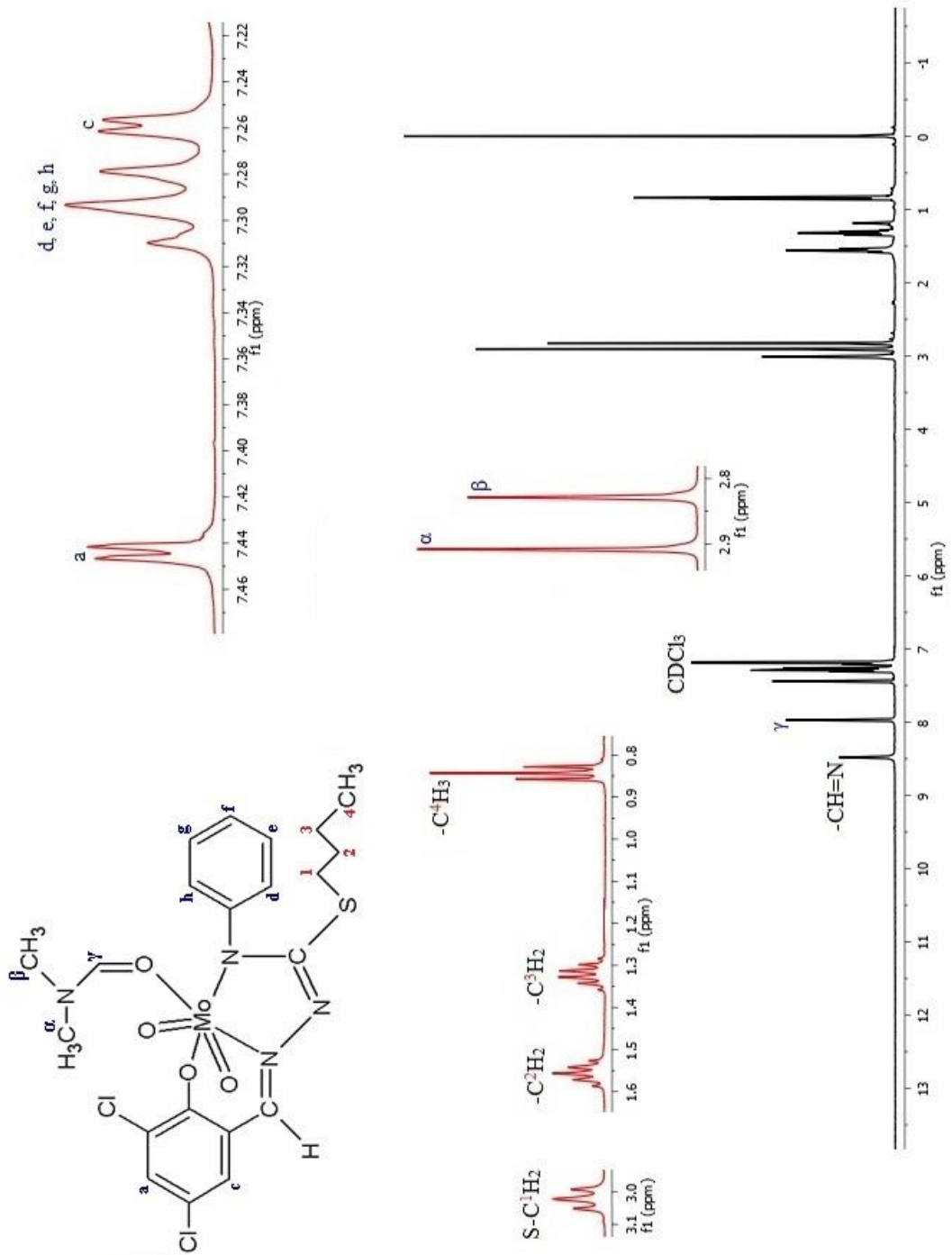
Şekil 4.20:  $\text{L}^2$  Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu.



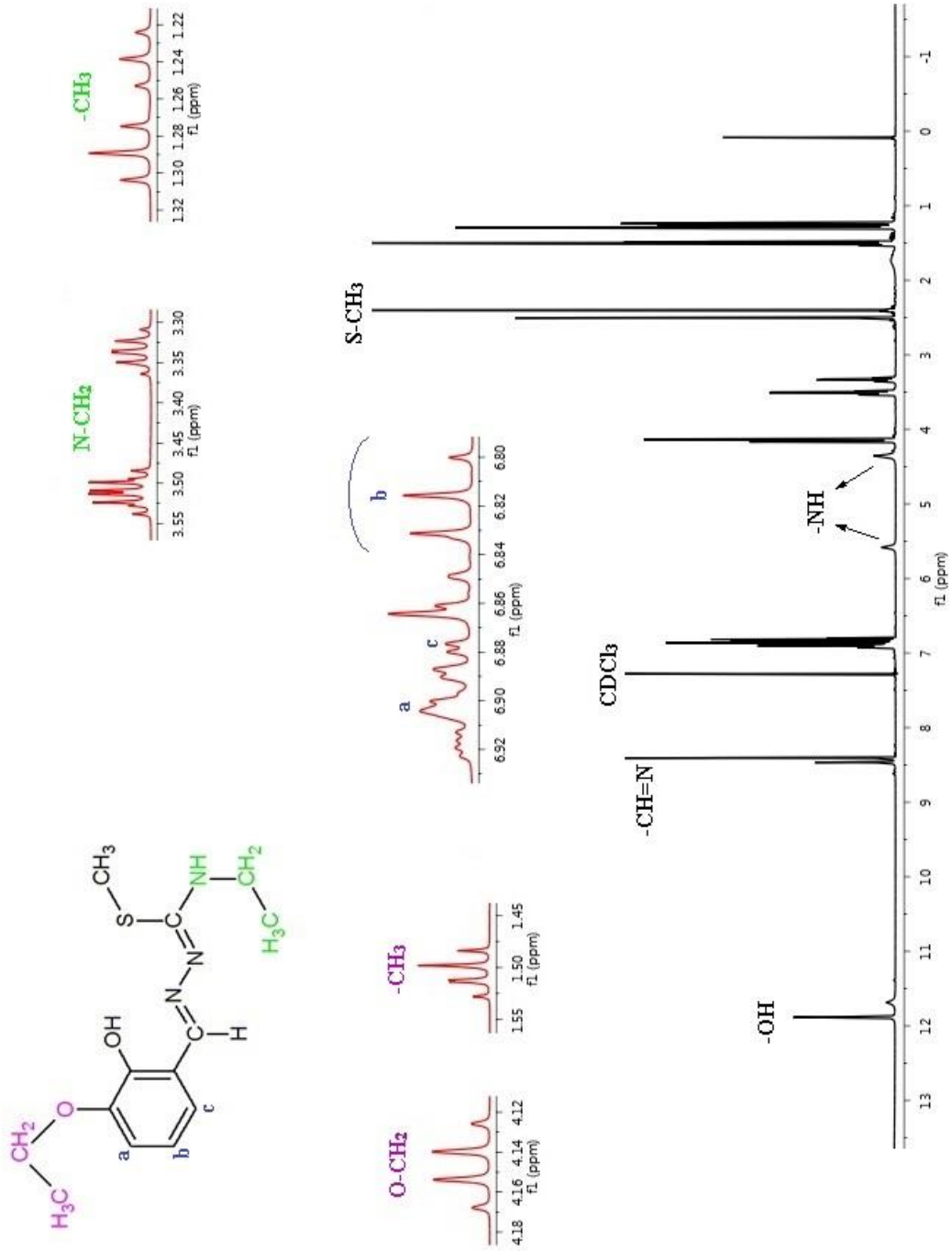
Şekil 4.21: 2a Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu.



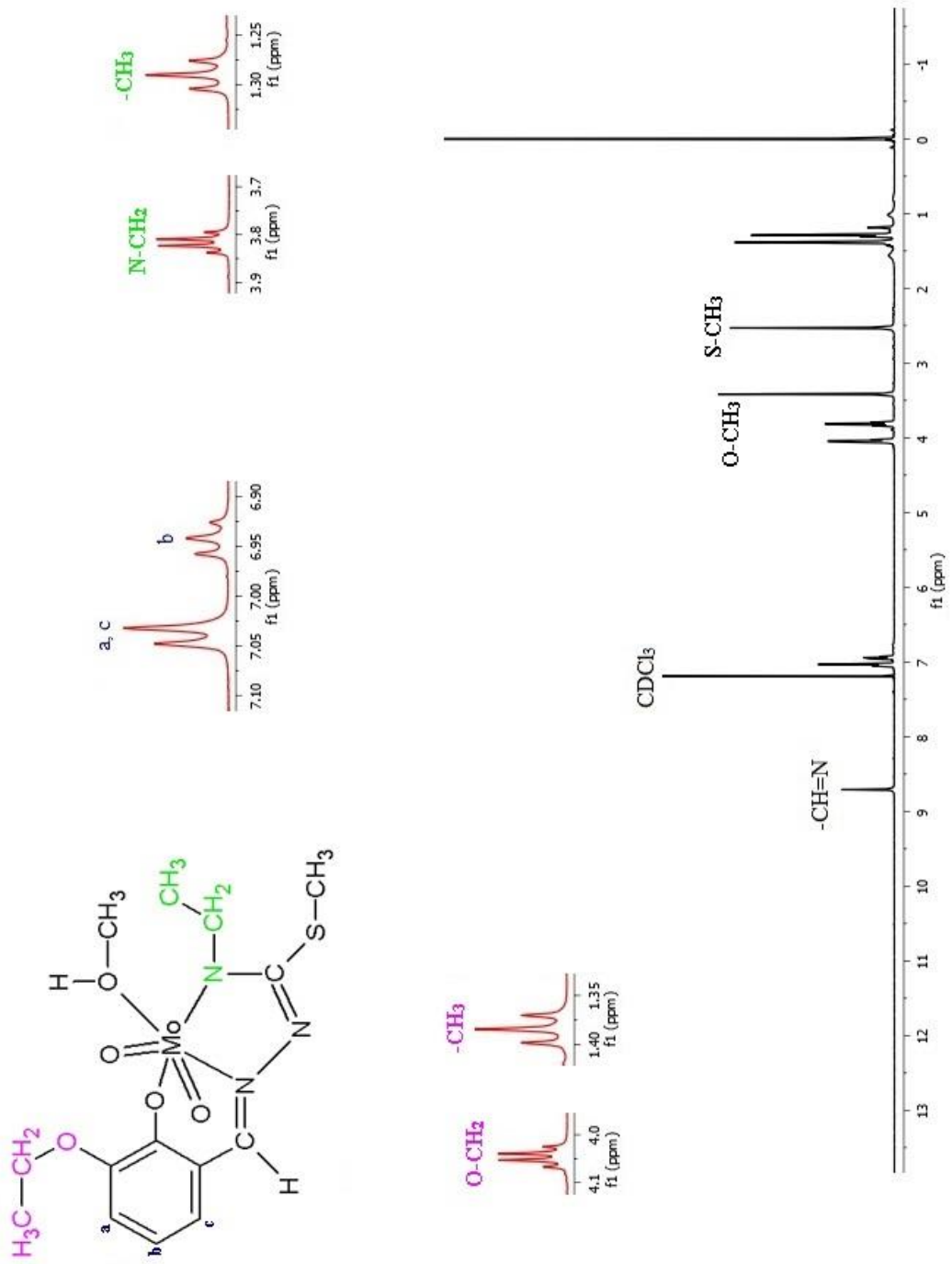
Şekil 4.22: **2c** Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu.



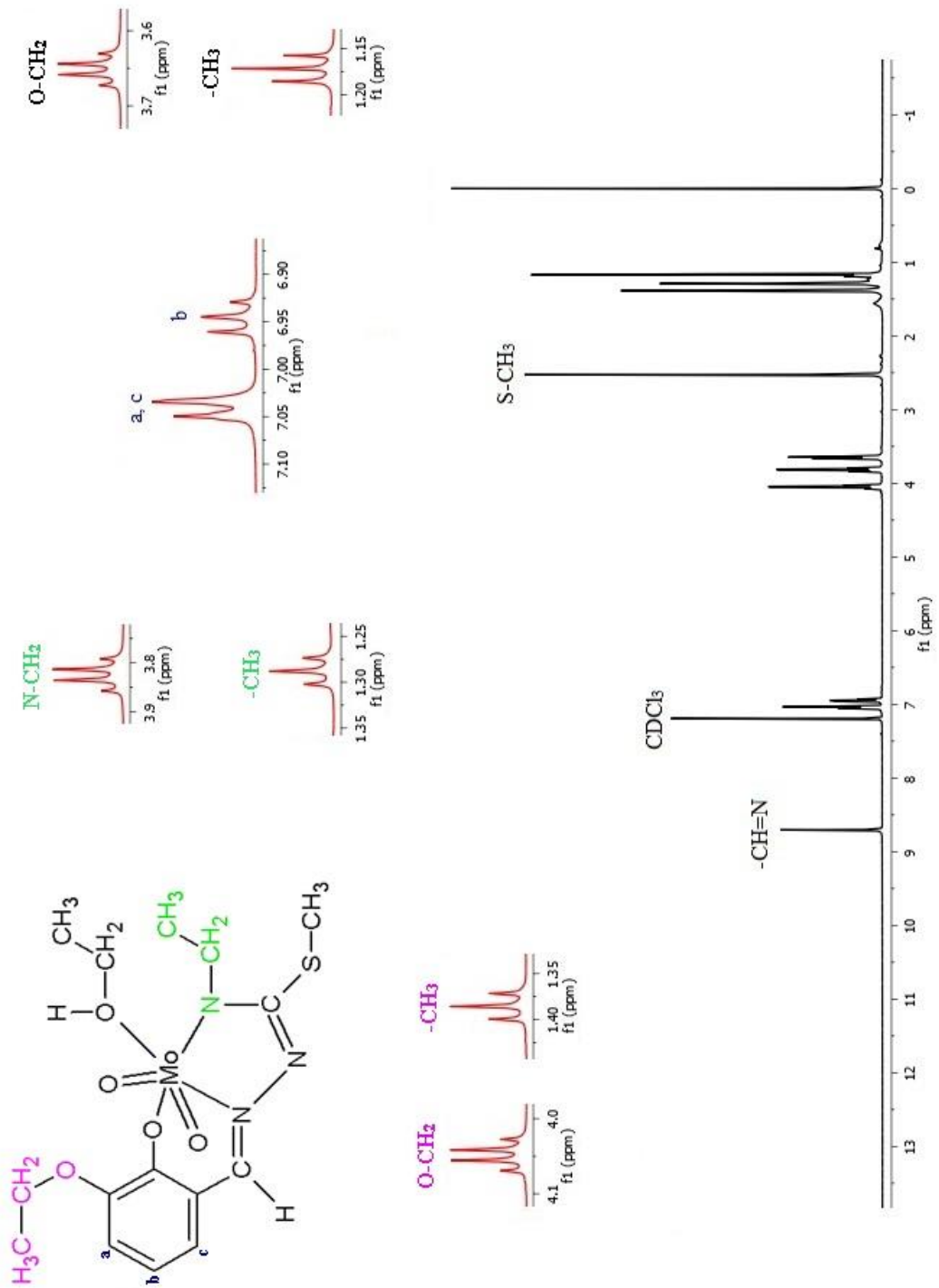
Şekil 4.23: 2d Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu.



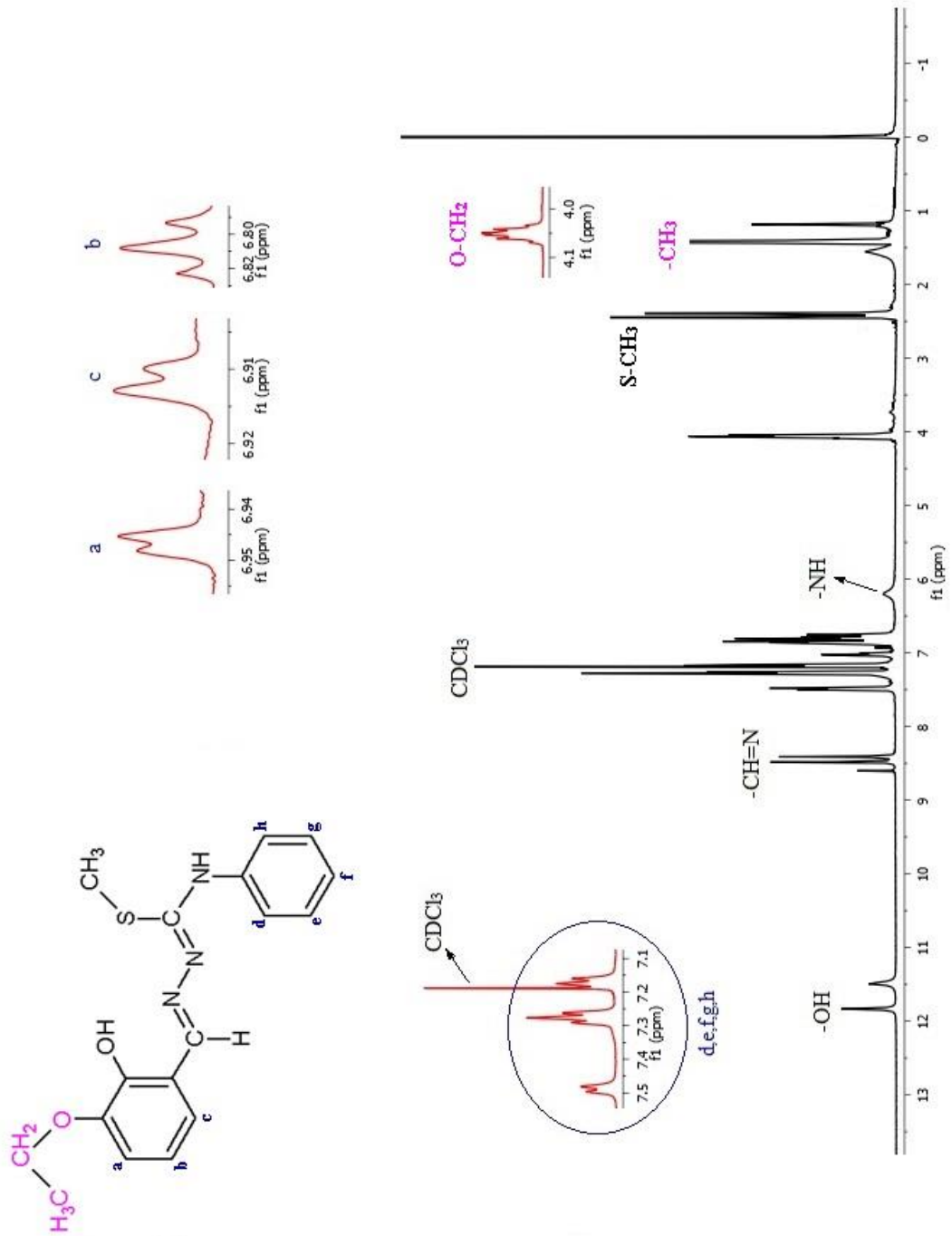
Şekil 4.24:  $\text{L}^3$  Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu.



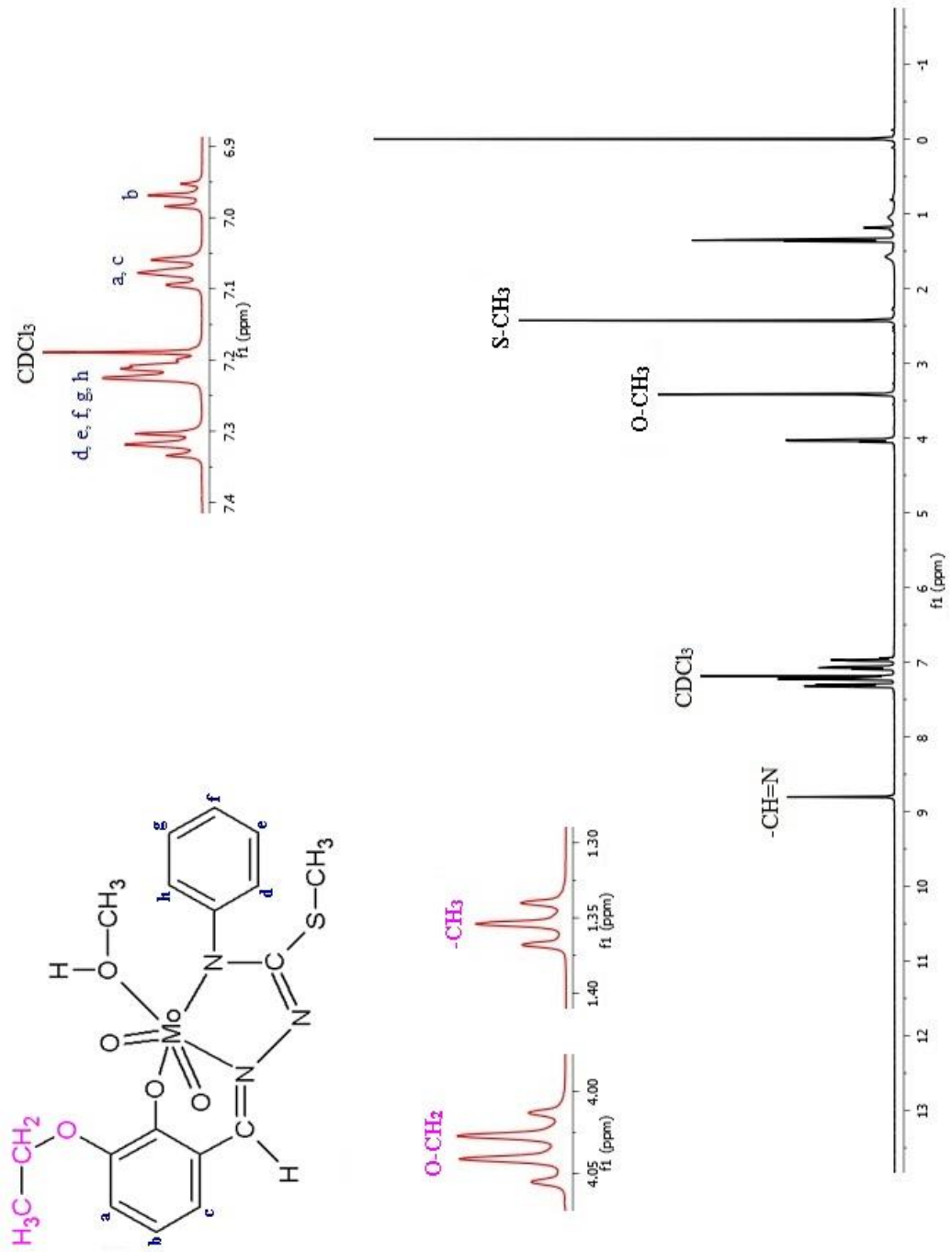
Şekil 4.25: 3a Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu.



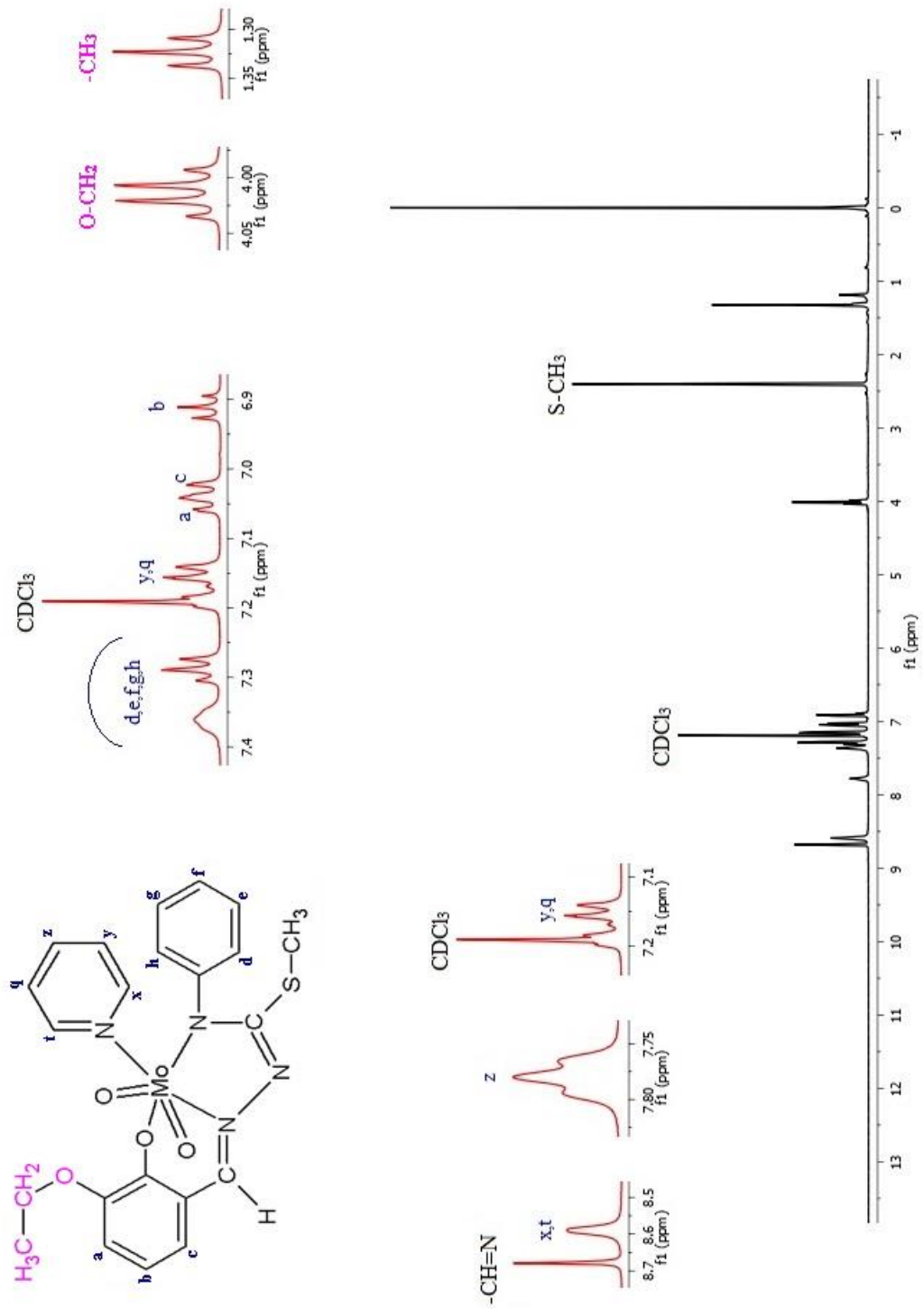
Şekil 4.26: 3b Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu.



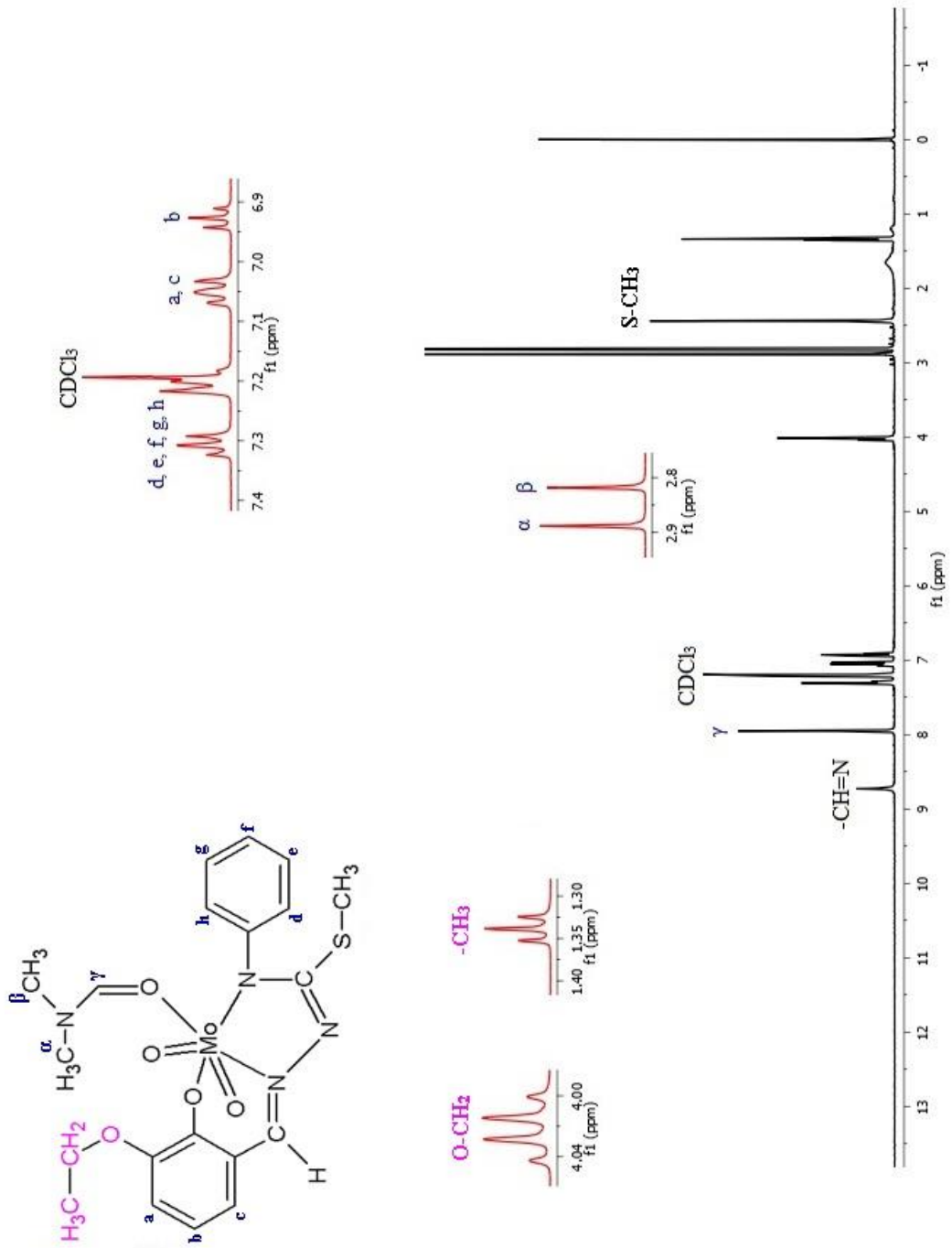
Şekil 4.27: L<sup>4</sup> Bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR Spektrumu.



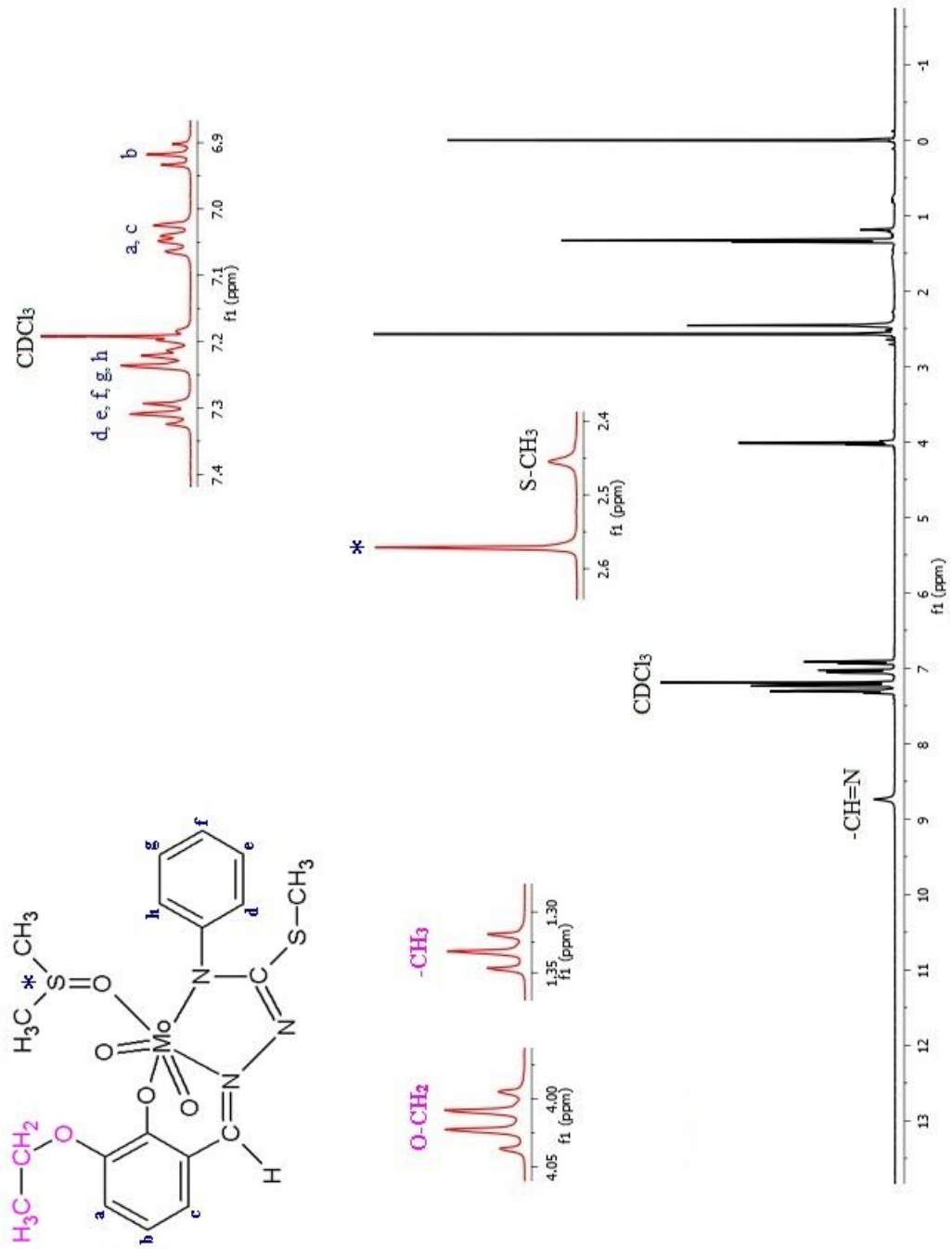
Şekil 4.28: 4a Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu.



Şekil 4.29: 4c Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu.



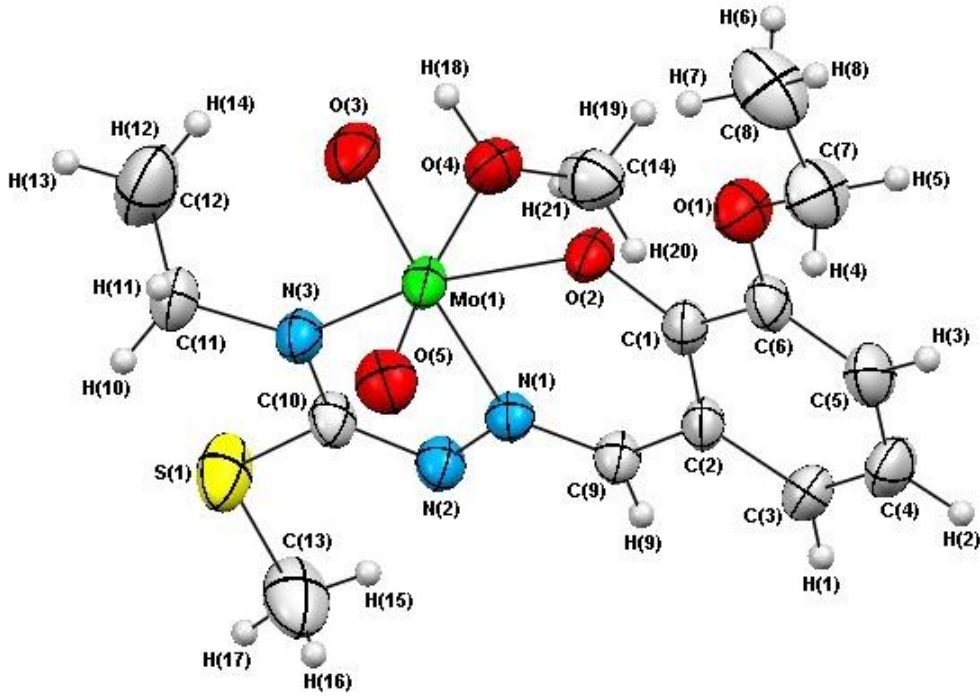
Şekil 4.30: 4d Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu.



Şekil 4.31: 4e Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu.

#### 4.6. X-IŞINI KIRINIMI ANALİZİ

[MoO<sub>2</sub>(L<sup>3</sup>)D] (**3a**) kompleksi, uygun tek kristal numunesi elde etmek amacıyla metanol içerisinde oda sıcaklığında kristallendirildi. Oluşan kırmızı renkli prizma kristal öncelikle mikroskopik incelemeden geçirildi ve içinden tek kristal formuna en uygun durumdaki bir kristal örneği seçildi. 0.80 x 0.40 x 0.20 mm boyutunda olan tek kristal örneği bir glassfiber üzerine takılarak Rigaku R-Axis Rapid-S X-Ray Single Crystal Diffractometer cihazına yerleştirildi. Crystal Clear 1.3.5, Crystal Structure 3.5.1 ve Direct Method (SIR92) programları kullanılarak veri toplama, değerlendirme ve gerekli iyileştirme işlemleri yapıldı ve kristalin yapısı, birim hücre parametreleri (bağ açıları, bağ uzunlukları, bükülme açıları vb.) saptandı. Tek kristal örneğinin molekül modelleme işleminde ORTEP programları kullanıldı. [MoO<sub>2</sub>(L<sup>3</sup>)D] **3a** kompleksi için elde edilen analiz sonuçları Tablo 4.10 - 4.14' te ve bu kompleksin kristaline ait görüntü Şekil 4.32' de verildi.



Şekil 4.32: 3a Kompleksinin ORTEP Diyagramı.

**Tablo 4.10:** 3a Kompleksine Ait Kristallografik Veriler.

Deneysel Formülü	$C_{14}H_{21}N_3O_5MoS$
Molekül Kütlesi ( $gr.mol^{-1}$ )	439,34
Kristal Rengi, Yapısı	Red, Prism
Kristal Boyutları	0.80 x 0.40 x 0.20 mm
Kristal Sistemi	Monoclinic
Örgü Tipi	Primitive
Dedektör Pozisyonu	127.40 mm
Piksel Boyutu	0.10 mm
Birim Hücre Parametreleri	$a = 6.9849(2) \text{ \AA}$ $b = 13.6557(3) \text{ \AA}$ $c = 19.0631(5) \text{ \AA}$ $\beta = 97.755(2)^\circ$ $V = 1801.68(8) \text{ \AA}^3$
Uzay Grubu	$P2_1/n$ (#14)
Z Değeri	4
$D_{calc}$	1,620 $gr/cm^3$
$F_{000}$	896,00
$\mu(MoK\alpha)$	8.71 $cm^{-1}$
Radyasyon	$\lambda = 0,71070 \text{ \AA}$
Yansım Oranı	17,87
Toplanan Yansım Sayısı	83078
Kullanılan Yansım Sayısı	4672 (Rint = 0,040)
G.O.F.	0,717
Son Endeksler ( $I > 3,00\sigma(I)$ )	$R = 0,056$ $R_w = 0,116$
$(\Delta / \sigma)_{max}$	0,014
$(\Delta / \rho)_{max}$	0,75 $e^- / \text{ \AA}^3$
$(\Delta / \rho)_{min}$	-0,93 $e^- / \text{ \AA}^3$

**Tablo 4.11:** 3a Kompleksinin Atomik Koordinatları.

Atom	x	y	z	Beq
Mo(1)	0.50509(3)	0.37843(2)	0.388000(10)	2.587(11)
S(1)	0.2949(2)	0.05826(8)	0.37826(9)	4.83(3)
O(5)	0.5661(5)	0.3828(2)	0.3042(2)	4.05(7)
O(3)	0.7166(5)	0.3858(2)	0.4440(2)	4.02(6)
O(2)	0.3913(4)	0.5086(2)	0.3905(1)	3.18(5)
O(1)	0.4155(5)	0.6962(2)	0.3647(2)	4.00(6)
O(4)	0.3775(5)	0.3708(2)	0.4975(2)	3.83(6)
N(3)	0.4857(4)	0.2283(2)	0.3954(2)	2.90(5)
N(1)	0.1966(4)	0.3353(2)	0.3561(1)	2.47(5)
N(2)	0.1527(4)	0.2367(2)	0.3582(2)	2.91(5)
C(1)	0.2384(5)	0.5510(2)	0.3521(2)	2.82(6)
C(9)	0.0550(5)	0.3930(2)	0.3345(2)	2.53(5)
C(3)	-0.0887(5)	0.5476(3)	0.2892(2)	3.06(6)
C(5)	0.0888(6)	0.6983(3)	0.3012(2)	3.81(7)
C(10)	0.3117(5)	0.1873(3)	0.3767(2)	2.90(6)
C(2)	0.0709(5)	0.4986(2)	0.3258(2)	2.64(5)
C(11)	0.6645(6)	0.1699(3)	0.4083(2)	3.49(7)
C(4)	-0.0791(6)	0.6466(3)	0.2779(2)	4.00(8)
C(6)	0.2486(5)	0.6523(2)	0.3388(2)	3.04(6)
C(8)	0.6387(9)	0.8290(4)	0.3770(3)	5.67(12)
C(13)	0.0597(8)	0.0367(4)	0.3340(4)	6.08(13)
C(7)	0.4422(8)	0.7961(3)	0.3436(3)	4.67(9)
C(14)	0.1904(8)	0.3885(4)	0.5150(3)	4.35(10)
C(12)	0.7239(10)	0.1500(5)	0.4870(3)	6.1(1)

$$B_{eq} = 8/3 \pi^2 (U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}(aa^*bb^*)\cos\gamma + 2U_{13}(aa^*cc^*)\cos\beta + 2U_{23}(bb^*cc^*)\cos\alpha)$$

**Tablo 4.12:** 3a Kompleksinin Bağ Uzunlukları. (Å)

<b>Atom</b>	<b>Uzunluk</b>	<b>Atom</b>	<b>Uzunluk</b>
Mo(1) - O(5)	1.709(4)	Mo(1) - O(3)	1.705(3)
Mo(1) - O(2)	1.951(2)	Mo(1) - O(4)	2.379(4)
Mo(1) - N(3)	2.060(3)	Mo(1) - N(1)	2.238(3)
S(1) - C(10)	1.766(4)	S(1) - C(13)	1.767(6)
O(2) - C(1)	1.342(4)	O(1) - C(6)	1.344(5)
O(1) - C(7)	1.441(5)	O(4) - C(14)	1.413(7)
N(3) - C(10)	1.343(5)	N(3) - C(11)	1.474(5)
N(1) - N(2)	1.383(4)	N(1) - C(9)	1.288(4)
N(2) - C(10)	1.307(5)	C(1) - C(2)	1.405(4)
C(1) - C(6)	1.409(5)	C(9) - C(2)	1.458(4)
C(3) - C(2)	1.403(4)	C(3) - C(4)	1.372(6)
C(5) - C(4)	1.389(6)	C(5) - C(6)	1.392(5)
C(11) - C(12)	1.527(7)	C(8) - C(7)	1.502(8)

**Tablo 4.13:** 3a Kompleksinin Bağ Açılı. ( ° )

<b>Atomlar</b>	<b>Açı</b>	<b>Atomlar</b>	<b>Açı</b>
O(5) - Mo(1) - O(3)	106.2(2)	O(5) - Mo(1) - O(2)	98.3(1)
O(5) - Mo(1) - O(4)	172.5(1)	O(5) - Mo(1) - N(3)	97.2(1)
O(5) - Mo(1) - N(1)	96.2(1)	O(3) - Mo(1) - O(2)	104.6(1)
O(3) - Mo(1) - O(4)	81.3(2)	O(3) - Mo(1) - N(3)	94.3(1)
O(3) - Mo(1) - N(1)	155.1(1)	O(2) - Mo(1) - O(4)	79.4(1)
O(2) - Mo(1) - N(3)	151.0(1)	O(2) - Mo(1) - N(1)	82.3(1)
O(4) - Mo(1) - N(3)	82.0(1)	O(4) - Mo(1) - N(1)	76.5(1)
N(3) - Mo(1) - N(1)	71.8(1)	C(10) - S(1) - C(13)	102.6(2)
C(1) - O(2) - Mo(1)	132.6(2)	C(6) - O(1) - C(7)	117.3(3)
C(14) - O(4) - Mo(1)	131.9(3)	C(10) - N(3) - C(11)	122.3(3)
C(10) - N(3) - Mo(1)	117.6(2)	C(11) - N(3) - Mo(1)	119.2(2)
N(2) - N(1) - C(9)	116.2(3)	N(2) - N(1) - Mo(1)	117.2(2)
C(9) - N(1) - Mo(1)	126.6(2)	C(10) - N(2) - N(1)	109.1(3)
C(2) - C(1) - C(6)	119.7(3)	C(2) - C(1) - O(2)	122.5(3)
C(6) - C(1) - O(2)	117.8(3)	C(2) - C(9) - N(1)	125.1(3)
C(2) - C(3) - C(4)	119.8(3)	C(4) - C(5) - C(6)	121.3(3)
S(1) - C(10) - N(3)	118.2(3)	S(1) - C(10) - N(2)	117.6(3)
N(3) - C(10) - N(2)	124.2(3)	C(1) - C(2) - C(9)	122.4(3)
C(1) - C(2) - C(3)	120.1(3)	C(9) - C(2) - C(3)	117.5(3)
C(12) - C(11) - N(3)	111.8(4)	C(3) - C(4) - C(5)	120.4(4)
O(1) - C(6) - C(1)	115.7(3)	O(1) - C(6) - C(5)	125.7(3)
C(1) - C(6) - C(5)	118.6(3)	O(1) - C(7) - C(8)	108.1(4)

**Tablo 4.14:** 3a Kompleksinin Bükülme Açıları. ( ° )

Atomlar (1-2-3-4)	Açı	Atomlar (1-2-3-4)	Açı
O(5) - Mo(1) - O(2) - C(1)	61.9(3)	O(3) - Mo(1) - O(2) - C(1)	171.1(3)
O(4) - Mo(1) - O(2) - C(1)	-110.9(3)	N(5) - Mo(1) - O(2) - C(1)	-59.9(4)
N(1) - Mo(1) - O(2) - C(1)	-33.3(3)	O(3) - Mo(1) - O(4) - C(14)	160.6(4)
O(2) - Mo(1) - O(4) - C(14)	53.9(3)	N(3) - Mo(1) - O(4) - C(14)	-103.7(3)
N(1) - Mo(1) - O(4) - C(14)	-30.7(3)	O(5) - Mo(1) - N(3) - C(10)	-92.5(3)
O(5) - Mo(1) - N(3) - C(11)	76.6(3)	O(3) - Mo(1) - N(3) - C(10)	160.5(3)
O(3) - Mo(1) - N(3) - C(11)	-30.3(3)	O(2) - Mo(1) - N(3) - C(10)	29.5(4)
O(2) - Mo(1) - N(3) - C(11)	-161.4(2)	O(4) - Mo(1) - N(3) - C(10)	79.9(3)
O(4) - Mo(1) - N(3) - C(11)	-110.9(3)	N(1) - Mo(1) - N(3) - C(10)	1.6(2)
N(1) - Mo(1) - N(3) - C(11)	170.8(3)	O(5) - Mo(1) - N(1) - N(2)	96.2(2)
O(5) - Mo(1) - N(1) - C(9)	-82.3(3)	O(3) - Mo(1) - N(1) - N(2)	-57.9(3)
O(3) - Mo(1) - N(1) - C(9)	123.5(3)	O(2) - Mo(1) - N(1) - N(2)	-166.2(2)
O(2) - Mo(1) - N(1) - C(9)	15.3(3)	O(4) - Mo(1) - N(1) - N(2)	-85.3(2)
O(4) - Mo(1) - N(1) - C(9)	96.2(3)	N(3) - Mo(1) - N(1) - N(2)	0.6(2)
N(3) - Mo(1) - N(1) - C(9)	-177.9(3)	C(13) - S(1) - C(10) - N(3)	-168.7(3)
C(13) - S(1) - C(10) - N(2)	12.1(3)	Mo(1) - O(2) - C(1) - C(2)	34.1(5)
Mo(1) - O(2) - C(1) - C(6)	-146.6(3)	C(7) - O(1) - C(6) - C(1)	171.2(3)
C(7) - O(1) - C(6) - C(5)	-9.2(6)	C(6) - O(1) - C(7) - C(8)	-178.6(4)
Mo(1) - N(3) - C(10) - S(1)	176.7(2)	Mo(1) - N(3) - C(10) - N(2)	-4.2(5)
C(11) - N(3) - C(10) - S(1)	7.9(5)	C(11) - N(3) - C(10) - N(2)	-173.0(3)
Mo(1) - N(3) - C(11) - C(12)	93.7(4)	C(10) - N(3) - C(11) - C(12)	-97.6(4)
Mo(1) - N(1) - N(2) - C(10)	-2.6(4)	C(9) - N(1) - N(2) - C(10)	176.1(3)
Mo(1) - N(1) - C(9) - C(2)	1.0(5)	N(2) - N(1) - C(9) - C(2)	-177.6(3)
N(1) - N(2) - C(10) - S(1)	-176.5(3)	N(1) - N(2) - C(10) - N(3)	4.3(5)
O(2) - C(1) - C(2) - C(9)	-4.0(5)	O(2) - C(1) - C(2) - C(3)	176.5(3)
C(6) - C(1) - C(2) - C(9)	176.8(3)	C(6) - C(1) - C(2) - C(3)	-2.8(5)
O(2) - C(1) - C(6) - O(1)	1.9(5)	O(2) - C(1) - C(6) - C(5)	-177.7(4)
C(2) - C(1) - C(6) - O(1)	-178.8(3)	C(2) - C(1) - C(6) - C(5)	1.6(5)
N(1) - C(9) - C(2) - C(1)	-11.5(6)	N(1) - C(9) - C(2) - C(3)	168.1(4)
C(4) - C(3) - C(2) - C(1)	1.3(5)	C(4) - C(3) - C(2) - C(9)	-178.2(3)
C(2) - C(3) - C(4) - C(5)	1.3(6)	C(6) - C(5) - C(4) - C(3)	-2.5(7)
C(4) - C(5) - C(6) - O(1)	-178.6(4)	C(4) - C(5) - C(6) - C(1)	1.0(6)

#### 4.7. BİLEŞİKLERİN ANTİMİKROBİYEL ÇALIŞMA VERİLERİ

Antimikrobiyel aktivite çalışmaları için komplekslere “Disk Difüzyon Metodu” uygulandı. Bu metot için komplekslerin belli derişimdeki çözeltileri (10 mg / ml) hazırlandı ve toplanan sonuçlar Tablo 4.15’ e aktarıldı.

\*Değerlerden 7 ve üzeri olanlar antimikrobiyel aktivitenin etkin olduğunu gösterir.



Tablo 4.15: Antimikrobiyel Aktivite Tablosu.

Bileşik	Test Bileşiğinin Konsantrasyonu (10 mg / ml)	İnhibisyon Bölgesi (mm çap) <i>C.albicans</i> ATCC 10231	İnhibisyon Bölgesi (mm çap) <i>E.coli</i> ATCC 10536	İnhibisyon Bölgesi (mm çap) <i>P.aureginosa</i> ATCC 15442	İnhibisyon Bölgesi (mm çap) <i>S.aureus</i> ATCC 6538
<b>Ofloxacin</b>	<b>5 µg</b>	-	<b>30</b>	<b>28</b>	<b>45</b>
<b>Nystatin</b>	<b>100 birim</b>	<b>30</b>	-	-	-
<b>1a</b>	<i>10 mg / ml</i>	<b>8</b>	-	-	<b>8</b>
<b>1b</b>	<i>10 mg / ml</i>	-	-	<b>8</b>	<b>6</b>
<b>1c</b>	<i>10 mg / ml</i>	<b>10</b>	-	<b>8</b>	<b>8</b>
<b>2a</b>	<i>10 mg / ml</i>	-	-	<b>8</b>	-
<b>2c</b>	<i>10 mg / ml</i>	-	-	<b>8</b>	<b>8</b>
<b>2d</b>	<i>10 mg / ml</i>	-	-	-	-
<b>3a</b>	<i>10 mg / ml</i>	-	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>8</b>
<b>3b</b>	<i>10 mg / ml</i>	-	-	<b>8</b>	<b>10</b>
<b>4a</b>	<i>10 mg / ml</i>	-	-	-	-
<b>4c</b>	<i>10 mg / ml</i>	-	-	-	-
<b>4d</b>	<i>10 mg / ml</i>	-	-	<b>6</b>	-
<b>4e</b>	<i>10 mg / ml</i>	-	-	<b>6</b>	<b>8</b>
<b>Kloroform</b>	<i>3 ml</i>	-	-	<b>8</b>	<b>12</b>

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Çalışmamızda ilk önce, S-( -CH<sub>3</sub> / -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> )-N-( -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> / -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ) tiyosemikarbazonlar sentezlendi. Daha sonra bu başlangıç maddeleri [MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>] ile çözücü ortamında reflüks edilerek dioksomolibden(VI) kompleksleri elde edildi ve bütün bu bileşiklerin yapı aydınlatılması yapıldı. Sentez reaksiyonlarında yer alan kimyasal madde ve yöntemler 3. Bölümde, yapıların aydınlatılması ve bazı fiziksel özelliklerin tespitinde Elementel Analiz, Elektronik Spektrum, Infrared Spektroskopisi, <sup>1</sup>H NMR Spektrumları ve X-Işını Kırınım yöntemlerinden faydalanıldı ve 4. Bölümde detaylı bir şekilde sunuldu. Son olarak elde edilen bileşiklere ait yapıların özellikleri ve spektroskopik verileri alt başlıklarda yorumlandı.

### 5.1. LİGAND VE KOMPLEKSLERİN SENTEZİ

Birinci aşamada 4-( -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> / -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ) tiyosemikarbazid CH<sub>3</sub>I ve C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br ile alkilasyonu, ikinci aşamada da elde edilen bu bileşiğin sübstitüe salisilaldehit bileşikleriyle etanollü ortamdaki kondenzasyonu sonucu tiyosemikarbazon ligandları ele geçti. En yüksek verime 60 - 70 °C aralığında ulaşıldı. H-X formunda elde edilen ligandların serbest hale geçmeleri için yapılan nötralizasyon işleminde % 5'lik ya da % 10'luk Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (pH = 7) çözeltisi kullanıldı. Ligandlar sentezlenirken % 69 - 91 aralığında değişen ve nispeten yüksek reaksiyon verimlerine ulaşıldı.

Başlangıç maddesi olarak kullanılan bis asetil asetonato dioksomolibden(VI) kompleksinden yola çıkılarak [MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>] ile ligandın donör çözücü ortamında reaksiyona girmesiyle (mol oranı 1:1) solvate dioksomolibden(VI) kompleksleri sentez edildi. Komplekslerin genel formülleri [ MoO<sub>2</sub> (L<sup>n</sup>) D ] şeklinde olup reaksiyon verimleri % 37 - 77 aralığındadır.

### 5.2. LİGAND VE KOMPLEKSLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ

Elde edilen ligandların hepsi sarı renkli ve erime noktaları 103 - 211 °C aralığındadır. En yüksek erime noktasına sahip ligand 3,5-diklorosalisilaldehit-S-butyl-N-fenil-tiyosemikarbazon'dur (210 - 211 °C). Piridin, DMF, DMSO gibi donör çözücülerde ve alkollerde iyi çözünürler.

Parlak kristaller halinde, kırmızı ve turuncu renklerde ele geçen solvate tiyosemikarbazon  $\text{MoO}_2(\text{VI})$  komplekslerinin erime noktaları 164 - 300 °C arasında değişmektedir. Bileşikler arasında en yüksek erime noktasına sahip kompleks (~300 °C) **2c** kompleksidir (3,5-diklorosalisilaldehit S-butil N-fenil tiyosemikarbazon  $\text{MoO}_2(\text{VI})$  piridin). Bu kompleks aynı zamanda molekül tartısı en büyük olan (601.35 gr / mol) üründür.

Komplekslerin çözünürlüğü, klorlu hidrokarbonlarda (Kloroform, diklorometan), Piridin, DMF, DMSO gibi donör çözücülerde yüksektir. Metanol, etanol gibi alkollerde tamamen veya belli oranlarda çözünürlerken su ve petrol eterinde çözünmezler. Magnetik geçirgenlikleri ise diyamagnetik özellik taşıır.

### 5.3. BİLEŞİKLERİN ELEKTRONİK SPEKTRUMLARI

Ligandların ve komplekslerin  $5 \times 10^{-5}$  M' lik çözeltileri kloroformda çözünerek hazırlandı ve kuvars hücrelerde elektronik (UV-Vis) spektrumları kaydedildi. Ligandlara ait en yüksek absorpsiyon bantları ( $\lambda_{\text{max}}$ ) sırasıyla,  $L^1$  için (239,318,349 nm),  $L^2$  için (239,326,357 nm),  $L^3$  için (239,328,361 nm) ve  $L^4$  için (239,328,361 nm) olarak tespit edildi. 239 nm'deki bantlar bileşiklerin yapısında yer alan aromatik halkanın  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri, 318 - 328 nm ile 349 - 361 nm aralığında bulunan bantlar ise tiyoamid kısmı ve imin grubunun  $n \rightarrow \pi^*$  geçişleri olduğu söylenebilir (Chang, 1991 - Enemark, 1993).

Genel olarak [  $\text{MoO}_2 (L^n) D$  ] (D: MeOH, EtOH, Piridin, DMF, DMSO) kompleksleri için sırasıyla  $\lambda_1 = 239$  nm,  $\lambda_2 = 255 - 311$  nm aralığında,  $\lambda_3 = 318 - 392$  nm aralığında ve  $\lambda_4 = 443 - 458$  nm aralığında en yüksek absorpsiyon bantları gözlemlendi.

Elektronik (UV-Vis) spektrumlarına ait 239 nm' deki absorpsiyon bantları  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine, 255 - 311 nm ile 318 - 392 nm aralığında bulunan bantlar  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine, 443 - 458 nm aralığındaki bantlar ise d - d geçişlerine ve molibdenin boş d orbitalleri nedeniyle  $L \rightarrow M$  geçişlerine atfedilmiştir (Chang, 1991 - Enemark, 1993).

#### 5.4. BİLEŞİKLERİN INFRARED SPEKTRUMLARI

TLC kromatografisiyle saflıkları kontrol edilen ligand ve komplekslerin IR spektrumları mukayese edilerek ligandların cis-MoO<sub>2</sub>(VI) kationuna hangi gruplar üzerinden koordine olabileceği incelendi. Bu konuda literatür incelemeleri yapıldığında S-Alkil tiyosemikarbazonların konjuge bir sisteme sahip olmaları, tautomer dengesi ve izomer yapıları nedeniyle IR spektrumları karmaşık bir yapıda olup fonksiyonel grupların konumlarının tartışmalı olduğu görülmüştür.

Ligandların IR spektrumları göz önüne alındığında, 3407 - 3482 cm<sup>-1</sup> aralığında N-H gerilmesine ait bantlar ve 1593 - 1620 cm<sup>-1</sup> aralığında N-H eğilmesine ait bantlar gözlemlendi. Bileşiklerde hidroksil grubundan ileri gelen gerilme titreşim bantlarının 3442 - 3492 cm<sup>-1</sup> bölgesinde ve geniş bantlar halinde olduğu tespit edildi. Tiyosemikarbazit ve aldehit bileşiklerinin senteziyle meydana gelen azometin (C=N<sup>1</sup>) grubu 1536 - 1640 cm<sup>-1</sup> aralığında keskin bir pik ile kendini gösterdi. Ayrıca (C=N<sup>2</sup>) grubuna ait olan gerilme titreşim bantları 1493 - 1595 cm<sup>-1</sup> civarında bulundu.

Kompleks bileşiklerin IR spektrumları incelendiğinde MeOH ve EtOH bağlı olmayan MoO<sub>2</sub>(VI) komplekslerinde bulunan ligandların fenolik -OH grubuna ait bantlarının kaybolması, hidroksil grubunun protonunu kaybederek oksijen üzerinden metale bağlanmış olduğunu göstermektedir. MeOH ve EtOH bağlı olan MoO<sub>2</sub>(VI) komplekslerinde ise 3335 - 3452 cm<sup>-1</sup> arasında -OH grubu bantları mevcuttur.

Tüm bileşiklerin azometin (C=N<sup>1</sup>) grupları karşılaştırıldığında komplekslerde tespit edilen titreşim bantlarının ligandlara göre yaklaşık 35 - 45 cm<sup>-1</sup> daha yüksek frekanslara kayması, azometin (C=N<sup>1</sup>) grubundan koordinasyona katıldığının bir göstergesi olarak kabul edilebilir (Rana, 2002).

Ligandlardaki N-H gerilmesine ve eğilmesine ait bütün bantların kompleksleşmeyle birlikte kaybolması, tiyoamid azotuna bağlı olan H atomunun uzaklaştığını ve böylece terminal azot atomunun koordinasyona katıldığını göstermektedir.

Ayrıca kompleksleşme sonucu ligandın yapısında oluşan değişimler nedeniyle (C=N<sup>2</sup>) grubuna ait olan gerilme titreşim bantlarının kayma gösterdikleri görülmüştür.

Kompleks geometrisinin merkezini oluşturan (cis-MoO<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> grubuna ait kendine özgü simetrik ve asimetrik bantlar, tüm kompleks yapılarda 917,878 - 935,915 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlemlendi (Rana, 2002).

2d ve 4d komplekslerinde içerdikleri DMF çözücüsüne ait tipik  $\nu(\text{C}=\text{O})$  bandı bulunur ve spektrumlar incelendiğinde 1640 - 1646 cm<sup>-1</sup> değerleri arasında, şiddetli ve bariz biçimde bu bandlar görüldü (Ngan, 2011).

4e kompleksinde ise DMSO çözücüsünden kaynaklı ve diğerlerinden ayırıcı nitelikte olan  $\nu(\text{S}=\text{O})$  bandı 1002 cm<sup>-1</sup> değerinde kaydedildi (Ngan, 2011).

## 5.5. BİLEŞİKLERİN <sup>1</sup>H NMR SPEKTRUMLARI

<sup>1</sup>H NMR spektrumları incelendiğinde azometin, aromatik ve S-Alkil protonlarının düşünülen kimyasal kayma değerlerine uygun olduğu görüldü. Komplekslerin <sup>1</sup>H NMR çekimleri CDCl<sub>3</sub> içerisinde ve 25 °C de yapıldı. Ligand spektrumlarında 11.50 ve sonrasında görülen -OH pikleri kompleks oluşumuyla birlikte kaybolmuştur.

Azometin grubu için kompleksler ile bunların ligandları karşılaştırıldığında, yüksek alana doğru 0.25 - 0.35 ppm'lik kayma olduğu görüldü. Bu durum kompleksleşmenin azometin grubu üzerinden olduğunu göstermektedir. Etil grubu bağlı iken 4.25 ve 4.39 ppm, fenil bağlandığında ise 6.20 ve 6.29 ppm değerlerinde sinyal veren tiyoamid grubu kompleksleşme sonucu kaybolmuştur. Kaymalar arasındaki bu farkın tiyoamid grubuna bağlı olan aromatik halkadan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Komplekslerin <sup>1</sup>H NMR spektrumları incelendiğinde azometin grubunun gösterdiği kayma ile -OH ve -NH gruplara ait olan sinyallerin yok olması, tiyosemikarbazon ligandlarının ONN donör atomları üzerinden koordine olduğunun göstergesidir.

L<sup>1</sup> için 12.19 ppm ve 12.44 ppm'de -OH piki iki adet singlet vermiştir. İntegral değerleri bir protona karşılık gelen bu iki pikin izomerlikten kaynaklandığı düşünülmekte ve pik boylarından cis/trans izomer oranı 3/1 olarak bulunmuştur. Azometin protonuna ait pikler 8.21 ve 8.23 ppm'de iki adet singlet olarak görüldü. Bu durum azometin grubunun (*syn* - *anti*) izomerliğine işaret etmektedir (Yamazaki, 1975). Pik boylarından (*syn* - *anti*) oranı 1/3 bulunmuştur.

Aromatik protonlarda kimyasal kaymalar a için 7.23 - 7.26 ppm ve c için 7.03 - 7.07 aralıklarında dublet sinyalleri vermekte ve pik boylarından cis/trans izomer oranı 1/3 olarak bulunmuştur. Tiyoamid azotuna ait proton 4.39 ppm'de singlet olarak görülmüştür. N<sup>4</sup>-etil grubundaki -CH<sub>2</sub> protonları 3.27 ve 3.43 ppm'de üst üste çakışmış multipllet -CH<sub>3</sub> protonları da 1.17 ve 1.21 ppm'de triplet vermiştir. İki grup için de pik boylarından cis/trans izomer oranı 3/1 olarak bulunmuştur. S-butil grubundaki (-C<sup>1</sup>H<sub>2</sub>) için 2.78 ve 3.03 ppm'de cis/trans izomer oranı 1/3 olan triplet yarılma görülmüştür. (-C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>) 1.61 ppm ve (-C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>) 1.40 ppm'de multipllet pikler vermiştir. Son olarak (-C<sup>4</sup>H<sub>3</sub>) ise 0.88 ppm'de triplet vermiştir.

**1a** kompleksi için Azometin protonuna ait pikler 8.55 ppm'de singlet olarak görüldü. Aromatik protonlarda kimyasal kaymalar a için 7.50 ppm ve c için 7.31 ppm'de dublet sinyalleri vermektedir. N<sup>4</sup>-etil grubundaki -CH<sub>2</sub> protonları 3.82 ppm'de kuartet ve -CH<sub>3</sub> protonları da 1.27 ppm'de triplet vermiştir. S-butil grubunda (-C<sup>1</sup>H<sub>2</sub>) için 3.11 ppm'de triplet yarılma, (-C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>) 1.67 ppm ve (-C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>) 1.42 ppm'de multipllet pikler vermiştir. Son olarak (-C<sup>4</sup>H<sub>3</sub>) ise 0.90 ppm'de triplet vermiştir. Yapıya ikinci ligand olarak katılan metanol çözücüsünün piki ise 3.41 ppm'de singlet olarak görülmüştür.

**1b** kompleksi için Azometin protonu 8.56 ppm'de singlet pik olarak görüldü. Aromatik protonlarda a ve c kimyasal kaymalar sırasıyla 7.49 ppm ve c için 7.29 ppm'de dublet sinyalleri vermektedir. N<sup>4</sup>-etil grubundaki -CH<sub>2</sub> kuartet olarak 3.82 ppm'de ve -CH<sub>3</sub> triplet olarak 1.28 ppm'de kendini göstermiştir. S-butil grubunda (-C<sup>1</sup>H<sub>2</sub>) için 3.13 ppm'de triplet yarılma, (-C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>) 1.66 ppm ve (-C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>) 1.42 ppm'de multipllet ve son olarak (-C<sup>4</sup>H<sub>3</sub>) ise 0.91 ppm'de triplet vermiştir. Yapıya ikinci ligand olarak katılan etanol çözücüsünün -CH<sub>2</sub> piki de 3.66 ppm'de kuartet, -CH<sub>3</sub> piki ise 1.17 ppm'de triplet olarak görülmüştür.

**1c** kompleksi için Azometin protonuna ait pikler 8.55 ppm'de singlet olarak görüldü. Aromatik protonlarda kimyasal kaymalar a için 7.66 ppm ve c için 7.27 ppm'de dublet sinyalleri vermektedir. N<sup>4</sup>-etil grubundaki -CH<sub>2</sub> protonları 3.85 ppm'de kuartet ve -CH<sub>3</sub> protonları da 1.23 ppm'de triplet vermiştir. S-butil grubunda (-C<sup>1</sup>H<sub>2</sub>) için 3.07 ppm'de triplet yarılma, (-C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>) 1.60 ppm ve (-C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>) 1.38 ppm'de multipllet pikler vermiştir. Son olarak (-C<sup>4</sup>H<sub>3</sub>) ise 0.88 ppm'de triplet vermiştir. Yapıya ikinci ligand olarak katılan piridin çözücüsü 3 farklı bölgede pikler vermektedir. 8.19 ppm'de iki proton içeren (x,t) singlet, 7.81 ppm'de bir protonlu (z) multipllet, 7.35 ppm'de ise iki proton içeren (y,q) multipllet pikler görülmüştür.

**L<sup>2</sup>** için 12.08 ppm ve 12.46 ppm'de -OH piki iki adet singlet vermiştir. İntegral değerleri bir protona karşılık gelen bu iki pikin izomerlikten kaynaklandığı düşünülmekte ve pik boylarından cis/trans izomer oranı 2/1 olarak bulunmuştur. Azometin protonuna ait pikler 8.31 ve 8.34 ppm'de iki adet singlet olarak görüldü. Bu durum azometin grubunun (*syn - anti*) izomerliğine işaret etmektedir (Yamazaki, 1975). Pik boylarından (*syn - anti*) oranı 1/2 bulunmuştur. Aromatik protonlarda kimyasal kaymalar a için 7.47 - 7.49 ppm ve c için 7.16 - 7.18 aralıklarında dublet sinyalleri vermekte ve pik boylarından cis/trans izomer oranı 1/3 olarak bulunmuştur. Tiyoamid azotuna ait proton 6.29 ppm'de singlet olarak görülmüştür. N<sup>4</sup>-fenil grubu 7.26 - 7.32 ppm aralığında beş proton içeren multipleret vermiştir. S-butil grubundaki (-C<sup>1</sup>H<sub>2</sub>) için 2.92 ve 3.00 ppm'de cis/trans izomer oranı 1/2 olan triplet yarılmalara görülmüştür. (-C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>) 1.63 ppm ve (-C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>) 1.39 ppm'de multipleret pikler vermiştir. Son olarak (-C<sup>4</sup>H<sub>3</sub>) ise 0.88 ppm'de triplet vermiştir.

**2a** kompleksi için Azometin protonuna ait pikler 8.69 ppm'de singlet olarak görüldü. Aromatik protonlarda kimyasal kaymalar a için 7.54 ppm ve c için 7.37 ppm'de dublet sinyalleri vermektedir. N<sup>4</sup>-fenil grubu 7.20 - 7.34 ppm aralığında beş proton içeren multipleret vermiştir. S-butil grubunda (-C<sup>1</sup>H<sub>2</sub>) için 3.03, ppm'de triplet yarılma, (-C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>) 1.58 ppm ve (-C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>) 1.34 ppm'de multipleret pikler vermiştir. Son olarak (-C<sup>4</sup>H<sub>3</sub>) ise 0.86 ppm'de triplet vermiştir. Yapıya ikinci ligand olarak katılan metanol çözücüsünün piki ise 3.42 ppm'de singlet olarak görülmüştür.

**2c** kompleksi için Azometin protonuna ait pikler 8.55 ppm'de singlet olarak görüldü. Aromatik protonlarda kimyasal kaymalar a için 7.38 ppm ve c için 7.04 ppm'de dublet sinyalleri vermektedir. N<sup>4</sup>-fenil grubu 7.13 - 7.33 ppm aralığında beş proton içeren multipleret vermiştir. S-butil grubunda (-C<sup>1</sup>H<sub>2</sub>) için 2.98, ppm'de triplet yarılma, (-C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>) 1.54 ppm ve (-C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>) 1.31 ppm'de multipleret pikler vermiştir. Son olarak (-C<sup>4</sup>H<sub>3</sub>) ise 0.83 ppm'de triplet vermiştir. Yapıya ikinci ligand olarak katılan piridin çözücüsü 3 farklı bölgede pikler vermektedir. 8.38 ppm'de iki proton içeren (x,t) singlet, 7.73 ppm'de bir protonlu (z) multipleret, 7.20 ppm'de ise iki proton içeren (y,q) multipleret pikler görülmüştür.

**2d** kompleksi için Azometin protonuna ait pikler 8.48 ppm'de singlet olarak görüldü. Aromatik protonlarda kimyasal kaymalar a için 7.45 ppm ve c için 7.26 ppm'de dublet sinyalleri vermektedir. N<sup>4</sup>-fenil grubu 7.17 - 7.32 ppm aralığında beş proton içeren multipleret vermiştir.

S-butil grubunda ( $-C^1H_2$ ) için 3.01, ppm'de triplet yarıma, ( $-C^2H_2$ ) 1.56 ppm ve ( $-C^3H_2$ ) 1.32 ppm'de multipler pikler vermiştir. Son olarak ( $-C^4H_3$ ) ise 0.84 ppm'de triplet vermiştir. Yapıya ikinci ligand olarak katılan DMF çözücüsü 2 farklı bölgede pikler vermektedir. 7.97 ppm'de bir proton içeren ( $\gamma$ ) singlet ve 2.91 ppm ve 2.83 ppm'de üç protonlu ( $\alpha,\beta$ ) singlet pikler görülmüştür.

**L<sup>3</sup>** için, 11.62 ppm ve 11.80 ppm'de -OH piki iki adet singlet vermiştir. İntegral değerleri bir protona karşılık gelen bu iki pikin izomerlikten kaynaklandığı düşünülmektedir. Pik boylarından cis/trans izomer oranı 2/1 olarak bulunmuştur. Azometin protonuna ait pikler 8.32 ve 8.38 ppm'de iki adet singlet olarak görülmüştür. Bu durum azometin grubunun syn-anti izomerliğine işaret etmektedir. Pik boylarından syn-anti oranı 1/2 değerleri bulunmuştur. Aromatik protonlarda kimyasal kaymalar a için 6.82 ppm ve c için 6.80 ppm değerlerinde dublet, b için 6.73 ppm'de triplet sinyalleri vermektedir. Tiyoamid azotuna ait proton 4.25 ppm'de singlet olarak görülmüştür. Etoksi grubunun  $-CH_2$  piki 4.06 ppm'de kuartet,  $-CH_3$  piki ise 1.41 ppm'de triplet olarak görülmüştür. N-etil grubundaki,  $-CH_2$  grubu 3.25 ppm ve 3.43 ppm'de üst üste çakışmış multipler,  $-CH_3$  grubu da 1.15 ppm ve 1.21 ppm'de triplet vermiştir. İki grup için de pik boylarından cis/trans izomer oranı 2/1 olarak bulunmuştur. S-metil ise 2.32 ppm ve 2.42 ppm değerlerinde, 1/2 cis/trans izomer oranına sahip singlet pikler vermiştir.

**3a** kompleksi için; Azometin protonuna ait pikler 8.71 ppm'de singlet olarak görülmüştür. Aromatik protonlarda kimyasal kaymalar a için 7.05 ppm ve c için 7.03 ppm değerlerinde dublet, b için 6.94 ppm'de triplet sinyalleri vermektedir. Etoksi grubunun  $-CH_2$  piki 4.05 ppm'de kuartet,  $-CH_3$  piki ise 1.38 ppm'de triplet olarak görülmüştür. N-etil grubundaki,  $-CH_2$  grubu 3.82 ppm'de kuartet,  $-CH_3$  grubu da 1.29 ppm'de triplet vermiştir. S-metil piki 2.53 ppm'de singlet vermiştir. Yapıya ikinci ligand olarak katılan metanol çözücüsü ise 3.42 ppm'de singlet pik olarak görülmüştür.

**3b** kompleksi için; Azometin protonuna ait pikler 8.70 ppm'de singlet olarak görülmüştür. Aromatik protonlarda kimyasal kaymalar a için 7.05 ppm ve c için 7.03 ppm değerlerinde dublet, b için 6.94 ppm'de triplet sinyalleri vermektedir. Etoksi grubunun  $-CH_2$  piki 4.05 ppm'de kuartet,  $-CH_3$  piki ise 1.39 ppm'de triplet olarak görülmüştür. N-etil grubundaki,  $-CH_2$  grubu 3.82 ppm'de kuartet,  $-CH_3$  grubu da 1.29 ppm'de triplet vermiştir. S-metil piki 2.53 ppm'de singlet vermiştir. Yapıya ikinci ligand olarak katılan etanol çözücüsünün  $-CH_2$  piki 3.65 ppm'de kuartet,  $-CH_3$  piki ise 1.17 ppm'de triplet olarak görülmüştür.

**L<sup>4</sup>** için, 11.49 ppm ve 11.83 ppm'de -OH piki iki adet singlet vermiştir. İntegral değerleri bir protona karşılık gelen bu iki pikin izomerlikten kaynaklandığı düşünülmektedir. Pik boylarından cis/trans izomer oranı 2/1 olarak bulunmuştur. Azometin protonuna ait pikler 8.41 ve 8.48 ppm'de iki adet singlet olarak görülmüştür. Bu durum azometin grubunun syn-anti izomerliğine işaret etmektedir. Pik boylarından syn-anti oranı 1/1 değerleri bulunmuştur. Aromatik protonlarda kimyasal kaymalar a için 6.94 ppm ve c için 6.91 ppm değerlerinde dublet, b için 6.81 ppm'de triplet sinyalleri vermektedir. Tiyoamid azotuna ait proton 6.20 ppm'de singlet olarak görülmüştür. Etoksi grubunun -CH<sub>2</sub> piki 4.06 ppm'de kuartet, -CH<sub>3</sub> piki ise 1.42 ppm'de triplet olarak görülmüştür. N-fenil grubu 7.15 - 7.51 ppm aralığında beş proton içeren multipleret vermiştir. S-metil ise 2.40 ppm ve 2.45 ppm değerlerinde, 1/1 cis/trans izomer oranına sahip singlet pikler vermiştir.

**4a** kompleksi için; Azometin protonuna ait pikler 8.80 ppm'de singlet olarak görülmüştür. Aromatik protonlarda kimyasal kaymalar a için 7.09 ppm ve c için 7.06 ppm değerlerinde dublet, b için 6.97 ppm'de triplet sinyalleri vermektedir. Etoksi grubunun -CH<sub>2</sub> piki 4.03 ppm'de kuartet, -CH<sub>3</sub> piki ise 1.35 ppm'de triplet olarak görülmüştür. N-fenil grubu 7.20 - 7.34 ppm aralığında beş proton içeren multipleret vermiştir. S-metil piki 2.43 ppm'de singlet vermiştir. Yapıya ikinci ligand olarak katılan metanol çözücüsünün piki ise 3.42 ppm'de singlet olarak görülmüştür.

**4c** kompleksi için; Azometin protonuna ait pikler 8.68 ppm'de singlet olarak görülmüştür. Aromatik protonlarda kimyasal kaymalar a için 7.05 ppm ve c için 7.02 ppm değerlerinde dublet, b için 6.91 ppm'de triplet sinyalleri vermektedir. Etoksi grubunun -CH<sub>2</sub> piki 4.02 ppm'de kuartet, -CH<sub>3</sub> piki ise 1.32 ppm'de triplet olarak görülmüştür. N-fenil grubu 7.23 - 7.36 ppm aralığında ve beş proton içeren multipleret pikler vermiştir. S-metil piki 2.40 ppm değerinde singlet vermiştir. Yapıya ikinci ligand olarak katılan piridin çözücüsünde 8.59 ppm'de iki proton içeren (x, t) singlet, 7.78 ppm'de bir protonlu (z) multipleret ve 7.15 ppm'de ise iki proton içeren (y, q) multipleret pikler görülmüştür.

**4d** kompleksi için; Azometin protonuna ait pikler 8.73 ppm'de singlet olarak görülmüştür. Aromatik protonlarda kimyasal kaymalar a için 7.07 ppm ve c için 7.04 ppm değerlerinde dublet, b için 6.93 ppm'de triplet sinyalleri vermektedir. Etoksi grubunun -CH<sub>2</sub> piki 4.02 ppm'de kuartet, -CH<sub>3</sub> piki ise 1.34 ppm'de triplet olarak görülmüştür. N-fenil grubu 7.20 - 7.33 ppm aralığında beş proton içeren multipleret vermiştir.

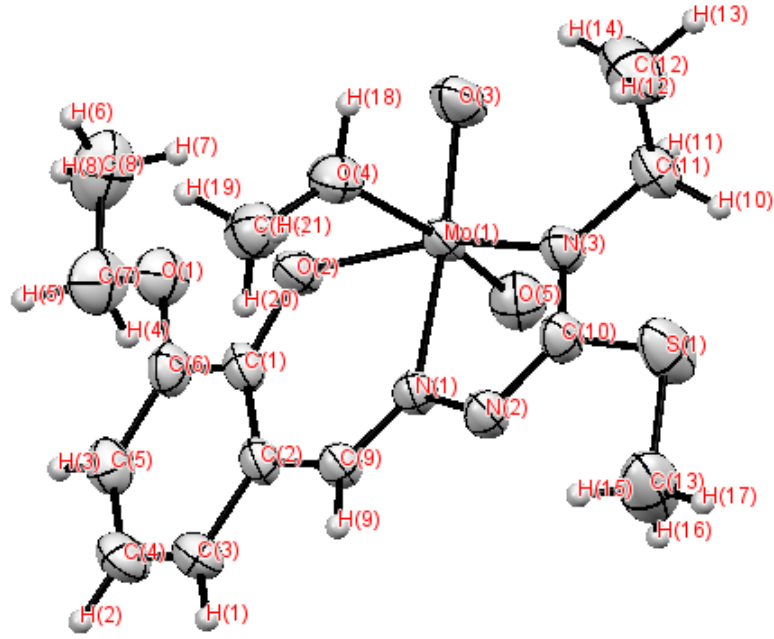
S-metil piki 2.44 ppm'de singlet vermiştir. Yapıya ikinci ligand olarak katılan DMF çözücüsünde 7.95 ppm'de bir proton içeren ( $\gamma$ ) singlet, 2.89 ppm ve 2.82 ppm'de üçer proton içeren ( $\alpha, \beta$ ) singlet pikler görülmüştür.

**4e** kompleksi için; Azometin protonuna ait pikler 8.74 ppm'de singlet olarak görülmüştür. Aromatik protonlarda kimyasal kaymalar a için 7.06 ppm ve c için 7.03 ppm değerlerinde dublet, b için 6.92 ppm'de triplet sinyalleri vermektedir. Etoksi grubunun  $-\text{CH}_2$  piki 4.02 ppm'de kuartet,  $-\text{CH}_3$  piki ise 1.33 ppm'de triplet olarak görülmüştür. N-fenil grubu 7.20 - 7.34 ppm aralığında beş proton içeren multipler vermiştir. S-metil piki 2.46 ppm'de singlet vermiştir. Yapıya ikinci ligand olarak katılan DMSO çözücüsünün piki 2.57 ppm'de singlet olarak görülmüştür.

Çekimlerde çözücü olarak kullanılan  $\text{CDCl}_3$  piki ise 7.19 ppm'de çıkmaktadır.

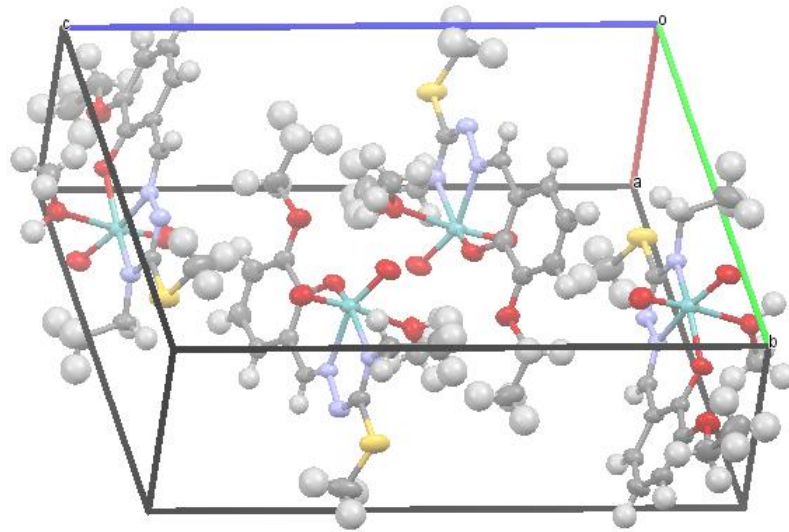
## 5.6. X-IŞINI KIRINIMI YÖNTEMİ İLE YAPI ANALİZİ

Çalışmamızda elde edilen tüm kompleksler için kristallendirme çalışmaları, yapıya ikinci ligand olarak bağlanan çözücülerde yapıldı. Bu yolla, 3-etoksisalisilaldehit- $\text{N}^4$ -etil-S-metiltiyosemikarbazon dioksomolibden(VI) metanol (**3a**) kompleksi metanol içinde oda sıcaklığında tek kristal kırınım metodu için uygun ölçülerde elde edilebildi. Oluşan kırmızı tek kristallerin yapısı, X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılarak kristalin yapısı belirlendi (Şekil 5.1). Ayrıca; bağ uzunluğu, bağ açısı gibi birim hücre parametreleri saptandı.



Şekil 5.1: Kompleks 3a.

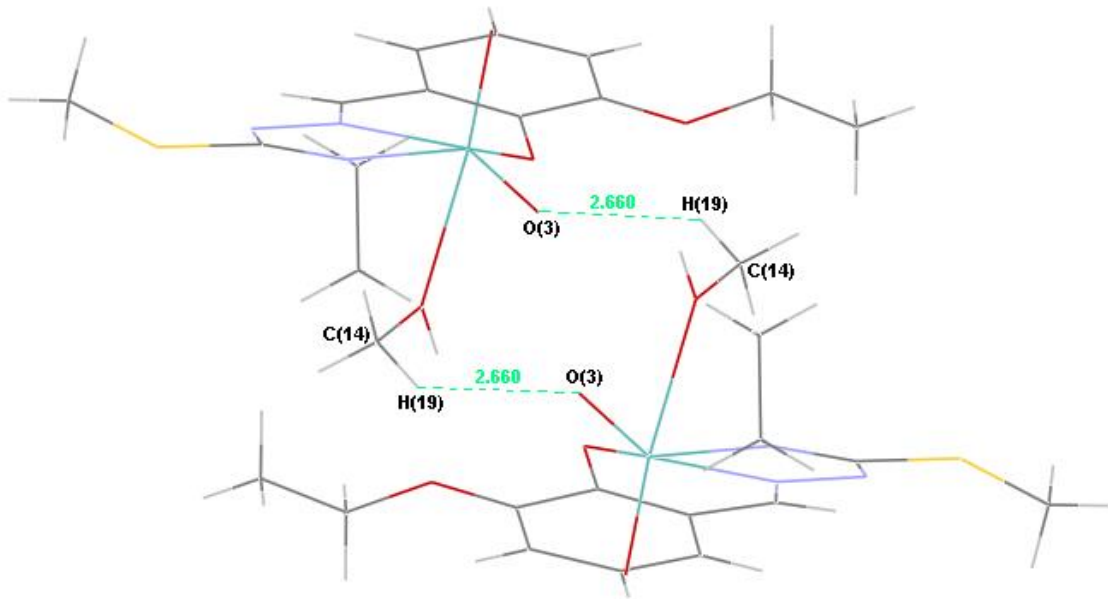
**3a** için seçilen yaklaşık 0.80 x 0.40 x 0.20 mm büyüklüğündeki kırmızı prizma kristalin dataları ve yapısal parametreleri Tablo 4.10 - 14' te verildi. Monoklinik kristal sistemine sahip birim hücrede dört molekül vardır (Şekil 5.2).



Şekil 5.2: Kompleks 3a'nın Packing Yapısı.

**3a** kompleksinin bağ açıları incelendiğinde  $O(5)=Mo(1)=O(3)$  yapısının  $106.2(2)^\circ$  lik bağ açısı değeri dioksomolibden biriminin cis- yapısında olduğunu gösterir. Tiyosemikarbazon ligandı diğer spektroskopik verilere de uygun olarak molibden merkezine O(2), N(1) ve N(3) atomlarından olmak üzere ONN koordinasyonlu olarak bağlanmıştır. Molibden atomunun dördüncü ve beşinci koordinasyonu iki okso grubu olan O(3) ve O(5) atomlarına aittir. Merkez atomun altıncı koordinasyonu metanol molekülünün oksijen atomu ile O(4) tamamlanmıştır.

Komplekste molibden merkezinin bağ uzunluğu ve açı değerleri molibden atom mevkisinin üç ekseninde bozulmuş oktahedral geometride olduğunu gösterir. Bozulma özellikle molibden Mo(1) ile alkol oksijeni O(4) arasındaki bağ boyunca gözlenmektedir. Metanol molekülünün bağ uzunluğu  $2.379(4)^\circ A$ 'dur ve bu uzunluk bize metanolün ana moleküle zayıf koordine olduğunu gösterir.



**Şekil 5.3:** Kompleks **3a** Hidrojen Bağları.

## 5.7. ANTİMİKROBİYEL AKTİVİTE ÇALIŞMASI

Antimikrobiyel etkinin test edilmesi için komplekslerin kloroformdaki çözeltilerine *Disk Difüzyon* yöntemi uygulandı. Aktiviteler; *C.albicans*, *E.coli*, *P.aureginosa* ve *S.aureus* mikroorganizmaları üzerinde incelendi ve sonuçlar Tablo 4.15' te verildi.

**1a** ve **1c** bileşiklerinin *C.albicans*'e karşı, **3a** bileşiğinin ise *E.coli*'ye karşı az da olsa bir etki gösterdiği bulunmuştur. Diğer bileşikler hiçbir etki göstermemiştir. Bileşiklerin çoğunluğunda *P.aureginosa* ve *S.aureus* mikroorganizmalarına karşı aktivite gözlemlenmesine rağmen, bu sonuçların çözücü olarak kullanılan kloroform varlığından kaynaklandığı görülmüştür.

Sonuç olarak, incelenen dioksomolibden(VI) komplekslerinin **1a**, **1c** ve **3a** hariç *C.albicans*, *E.coli*, *P.aureginosa* ve *S.aureus* 'a karşı pozitif yönlü herhangi bir biyolojik etkinlik göstermediği bulunmuştur. Önceki çalışmalar ile bulunan sonuçlar mukayese edildiğinde dioksomolibden(VI) komplekslerinin antimikrobiyel etkinlik derecelerinin düşük olması önceki çalışmalar ile benzerlik göstermiştir.

## 5.8. SONUÇ

Tez kapsamında elde edilen bileşiklerin verim kıyası yapıldığında ligandların komplekslere oranla daha yüksek verime sahip olduğu söylenebilir.

Kükürt atomu üzerinden alkil gruplarının bağlı olduğu tiyosemikarbazon ligandları ONN donör atomları üzerinden  $(MoO_2)^{2+}$  katyonuna koordine olmakta ve donör çözücü moleküllerinin yapıya bağlanmasıyla altı koordinasyonlu oktahedral  $MoO_2(VI)$  bileşikleri ele geçmektedir.

Sonuçları kaydedilen spektroskopik veriler doğrultusunda komplekslerde ONN çelat sisteminin varlığı ve çözücü moleküllerinin yapıya dahil olduğu kanıtlanmıştır.

Elde edilen dioksomolibden(VI) komplekslerinin büyük bir kısmı, biyolojik aktivite çalışması yapılan mikroorganizmalara karşı herhangi bir etki göstermemiş olup, bu sonucun literatürde dioksomolibden(VI) komplekslerinin genel olarak antimikrobiyel etki göstermemesi ile uyumlu olduğu görülmüştür.

## KAYNAKLAR

- Bailar, J.C. and at all., 1973, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, 3, 701-740.
- Belitto, C., Gattegno, D., Bossa, M., Giuliani, A.M., 1976, Conformational studies of some potentially bidentate thiosemicarbazones and related complexes of zinc(II), *J.Chem. Soc. Dalton*, 758-762.
- Bermejo, E., Carballo, R., Castineiras, A., Dominguez, R., Maichle-Mossmer, C., Strahle, J., West, D.X., 1999, Synthesis, characterization and antifungal activity of group 12 metal complexes of 2-acetylpyridine-<sup>4</sup>N-ethylthiosemicarbazone (H<sub>4</sub>EL) and 2-acetylpyridine-N-oxide-<sup>4</sup>N-ethylthiosemicarbazone (H<sub>4</sub>ELO), 18, 3695.
- Bourosh P.N., Gerbeleu N.V., Revenko M.D., Simonovyu.A., Belskii V.K., Byrtosu N.I., 1987, Preparation and Crystal Structures of Salicylaldehyde S-Methyl-4-Phenylisothiosemicarbazone (H<sub>2</sub>L) and Its Copper Complex [Cu(HL)H<sub>2</sub>O]NO<sub>3</sub>, *Russian Jour. Of Inorganic Chem.*, 31(10), 1446-1450.
- Bray, R.C., 1975, 6 Molybdenum Iron-Sulfur Flavin Hydroxylases and Related Enzymes, *Enzymes*, 12, 299-419.
- Burns, G.R., 1968, Metal Complexes of Thiosemicarbohydrazide, *Inorg.Chem.*, 7, 277-283.
- Campbell, M.J.M., 1975, Transition metal complexes of thiosemicarbazide and thiosemicarbazones, *Coordination Chem. Reviews*, 15, 279-319.
- Ceritoğlu, M., Şubat 2000, *Bazı N, 2-diarilidenhidrazinkarboksimidotiok asid alkil esterlerinin d<sup>5-10</sup> iyonları ile verdiği kompleks bileşiklerin incelenmesi*, Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ceylan, B.İ., Kurt, Y.D., Ülküseven, B., 2009, Synthesis and characterization of dioksomolybdenum(VI) chelates with dibasic form of 5-Bromo-2-Hydroxybenzophenone S-methyl/ethyl-4-phenyl-thiosemicarbazones, *Reviews in Inorganic Chemistry*, 29(1), 49-67.
- Chang, C.S.J., Enemark, J.H., 1991, *Inorg. Chem.*, 30, 683.
- Coghi, L., Lanfredi, A.M.M., Tiripicchio, A., 1976, Crystal and molecular structure of thiosemicarbazide hydrochloride, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2, 1808-1810.
- Duman, S., Kızılcıklı, İ., Koca, A., Akkurt, M., Ülküseven, B., 2010, ONN-complexes of dioxomolybdenum(VI) with 2-hydroxy-1-naphthaldehyde S-ethyl-4-H/phenyl-thiosemicarbazones: Crystal structure, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry, *Polyhedron*, 29, 2924-2932.
- El-Reash, G.M.A., Ibrahim, K.M., Bekheit, M.M., 1991, Transition metal complexes of 1-(3-hydroxy-2-naohtoyl)-4-phenyl-3-thiosemicarbazide, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 128, 149-154.

- Enemark, J.H., Young, C.G., 1993, *Adv. Inorg. Chem.*, 40, 1.
- Fernelius, W.C., Terada, K., Bryant, B.E., 1960, Molybdenum (VI) dioxyacetylacetonate, *Inorganic Synthesis*, 6, 147-148.
- Ferrari, M., B., Fava, G.G., Tarasconi, P., Pelizzi, C., 1989, Thiosemicarbazones as coordinating agents (Part3). Characterization and X-ray structure of methyl pruvate thiosemicarbazone hemihydrate, chloro (ethylpyruvate thiosemicarbazono) copper(II) (Greenform) and chloropyruvicacid thiosemicarbazono Cu(II) hydrate, *J. Chem. Soc. Dalton*, 2, 361-366.
- Gatterman-Wieland, 1975, Semikarbazid, *Organik Kimya Laboratuvarı, Çevirenler: Dikmen, C., Ergener, L., Çağlayan Kitabevi*, 106-107.
- Gerbeleu, N.V., Revenko, M.D., Rusu, V.G., Indrichan, K.M., Yampolskaya, M.A., 1986, Coordination compounds of Zinc with S-substituted N1, N4-di(salicylidene)-isothiosemicarbazides, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 31(5), 691-694.
- Gerbeleu, N.V., Zhovmir, F.K., 1982, The formation and properties of a tetradentate macrocyclic ligand of thiosemicarbazones in the presence of Cu(II) and Ni(II) ions, *Russian Jour. Of Inorganic Chem.*, 27, 309.
- Glatta, J.P., Pitha, J.J., 1933, Thiosemicarbazide, *Inorg.Synth.*, 4, *McGraw-Hill Book Company*, 39-40.
- Gospodinov, N., Stanev, S., Dorev, K., 1962, Preparation of Thiosemicarbazides, *Farmatsia, Sofia*, 12(6), 39-42.
- Haines, R.A., Sun, K.K.W., 1968, Square planar metal complexes of thiosemicarbazide, *Can. J. Chem.*, 46(20), 324-327.
- Heinisch, L., Tonew, M., 1976, Antivirale Isatin-3-Thiocarbonylhydrazone Und Isothiosemicarbazone Sowie Verwandte Verbindungen, *Pharmazie*, 31(12), 840-845.
- Kızılcıklı, İ., Kurt, Y.D., Akkurt, B., Genel, A.Y., Birteksöz, S., Ülküseven, B., 2007, Antimicrobial Activity of a Series of thiosemicarbazones and Their Zn<sup>II</sup> and Pd<sup>II</sup> Complexes, *Folia Microbial*, 52(1), 15-25.
- Klauss, R.K., 1991, A Multinuclear NMR study of platinum(II) komplekxes of N-phenyl and N-(3-allyl) substituted 2-(2-Pyridinemethylene) hydrazine carbothioamides, *J.Coord. Chem.*, 22, 289-298.
- Kurt, Y.D., Pozan, G.S., Kızılcıklı, İ., Ülküseven, B., 2007, Dioxomolybdenum(VI) Complexes of 2-Hydroxybenzaldehyde-4-Phenil-S-Methylthiosemicarbazone, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 33, 11, 844-849.
- Lehtonen, A., Wasberg, M., Siillanpaa, R., 2006, Dioxomolybdenum(VI) and tungsten(VI) complexes with tetradentate aminobis(phenol)s, *Polyhedron*, 25, 767-775.

- Leovac, V.M. Gerbeleu, N.V., Canic, V.D., 1982, Coordination compounds of thiosemicarbazone, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 27, 514.
- Maher, A.E.H., Sameh, A.R., Fakhry, A.E.B., Khalid, M.D., 2012, *Global Journal of Health Science*, 4(1), 162-173.
- Marthakutty, J., Kuriakose, M., Prathapachandra-Kurup, M.R., Suresh, E., Kishore, A., Bhat, S.G. , 2006, *Polyhedron*, 25, 61-70.
- Ngan, N.K., Lo, K.M., Wong, C.S.R., 2011, Synthesis, structure studies and electrochemistry of molybdenum(VI) Schiff base complexes in the presence of different donor solvent molecules, *Polyhedron*, 30, 2922-2932.
- Ogushi, K., Yamamoto, H., Kusano, T., Tokimitsu, I, 1974, Toxic Action of Methylene Bis (1-Thiosemicarbazide) and Its Acceptibility In Rats, *Bocha-Kagaku*, 39(2), 70-74.
- Padhye, S., 1985, Transition metal Complexes of Semicarbazones and Thiosemicarbazones, *Coordination Chem. Reviews*, 127-160.
- Padhye, S., Kauffman, G.B., 1985, Transition metal Complexes of Semicarbazones and Thiosemicarbazones, *Coordination Chem. Reviews*, 63, 127-160.
- Rana, A., Dinda, R., Sengupta, P., Ghosh, S., Falvello, L.R., 2002, Synthesis, characterisation and crystal structure of cis-dioxomolybdenum(VI) complexes of some potentially pentadentate but functionally tridentate (ONS) donor ligands, *Polyhedron*, 21, 1023-1030.
- Rodriguez-Arguelles, M.C., Ferrari, M.B., Fava, G.G., Pelizzi, C., Tarasconi, P., Albertini R., Dallaglio P.P., Lunghi P., Pinelli S., 1995, 2,6-Diacetylpyridine bis(thiosemicarbazones) zinc complexes: Synthesis, structure, and biological activity, 58, 157.
- Rodriguez-Arguelles, M.C., Lopez-Silva, E.C., Sanmartin, J., Bacchic, A., Pelizzi, C., Zani, F, 2004, Cobalt and nickel complexes of versatile imidazole- and pyrrole-2-carbaldehyde thiosemicarbazones. Synthesis, characterisation and antimicrobial activity, *Inorganica Chimica Acta*, 357, 2543-2552.
- Roxane, L., 1967, *Florian Inorganic Chemistry*, 45221.
- Şener, S., Yıldırım, M., 2000, Toksikoloji, *Teknik Yayıncılık*, 140-141.
- Tarasconi, P., Capacchi, S., Pelosi, G., Cornia, M., Albertini, R., Bonati, A., Dallaglio, P.P., Lunghi, P., Pinelli, S., 2000, Synthesis, spectroscopic characterization and biological properties of new natural aldehydes thiosemicarbazones, *Bioorg. Med. Chem.*, 8, 154.
- Vrdoljak, V., Milic, D., Cindric, M., Matkovic-Calogovic, D., Cincic, D., 2007, Synthesis of novel molybdenum(V) complexes: Structural characterization of two thiosemicarbazonato complexes [MoOCl<sub>2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(O)CH:NNHC:SNHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}] and [MoOCl<sub>2</sub>{C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>(O)CH:NNHC:SNHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}]·CH<sub>3</sub>CN and two oxohalomolybdates NH<sub>4</sub>[MoOCl<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>CN)] and [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NH]<sub>2</sub>[MoOCl<sub>5</sub>]·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *Polyhedron*, 26, 3363-3372.

- Weinert, M., Prostenik, M., Stanecey, N.Z., 1962, Identification of Normal, Higher Aliphatic Aldehyde by Means of the Melting Point Data of Their Thiosemicarbazone, *Croat Chem. Acta.*, 34, 1-6.
- Yamazaki, C., 1975, The Structure of Isothiosemicarbazones, *Can. J. Chem.*, 53, 610-615.
- Zhao, J., 2005, Synthesis and Catalytic Application of Monomeric Organomolybdenum Complexes, *Lehrstuhl für Anorganische Chemie Technischen Universität München.*, 6-21.



## ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Şenol ÇELEN
Doğum Yeri	Gaziosmanpaşa
Doğum Tarihi	25.01.1988
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	0546 468 4040
E-Posta Adresi	senolcelen@yahoo.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi
Fakülte	Fen Edebiyat Fakültesi
Bölümü	Kimya
Mezuniyet Yılı	2009

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya
Programı	Anorganik Kimya
Mezuniyet Tarihi	05.07.2017

Makale ve Bildiriler	
Çelen, Ş., Duman, S., Kızılcıklı, İ., 2013, 3,5-diklorosalisilaldehit Tiyosemikarbazonun Solvate Dioksomolibden (VI) Kompleksleri, <i>IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi</i> , TOKAT, 383	
Çelen, S., Duman, S., Kızılcıklı, İ., 2013, Dioxomolybdenum (VI) Centered Nphenyl Thiosemicarbazone Complexes, <i>44<sup>th</sup> World Chemistry Congress IUPAC</i> , İSTANBUL, 77	
Çelen, Ş., Duman, S., Kızılcıklı, İ., 2014, 3-ethoxysalicylaldehyde-4-ethyl-S-methyl Thiosemicarbazone and its Dioxomolybdenum (VI) Complexes, <i>Congress of Chemists and Chemical Engineers CCCE - B&amp;H 14</i> , BOSNA HERSEK, 83	
Çelen, Ş., Duman, S., Kızılcıklı, İ., 2014, Dioxomolybdenum (VI) Complexes of 3,5-dichlorosalicylidene-S-butyl-Thiosemicarbazone, <i>Congress of Chemists and Chemical Engineers CCCE - B&amp;H 14</i> , BOSNA HERSEK, 82	

Çelen, Ş., Duman, S., Kızılcıklı, İ., Çelik, H., Deniz, İ., 2015, Bazı 2-hidroksialdehit Tiyosemikarbazon'ların Solvate Dioksomolibden (VI) Komplekslerinin Sentezi ve Antimikrobiyel Çalışmaları, *V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi*, MERSİN, Sözlü Sunum, 79

Çelen, Ş., Duman, S., Kızılcıklı, İ., Çelik, H., Deniz, İ., 2015, 3-Etoksisalisilaldehit Tiyosemikarbazon'un Solvate Dioksomolibden (VI) Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Antimikrobiyel Özelliklerinin İncelenmesi, *27. Ulusal Kimya Kongresi*, ÇANAKKALE, 461

