



**T.C.  
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**YÜKSEK LİSANS**

**BAZI 2-HİDROKSİ ALDEHİT  
TİYOSEMİKARBAZONLARIN GEÇİŞ METALİ  
KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ**

**Betül Zehra Salt  
Kimya Anabilim Dalı  
Anorganik Kimya Programı**

**Danışman  
Prof. Dr. İrfan Kızılcıklı**

**Haziran, 2015**

**İSTANBUL**

Bu çalışma 16/06/2015 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. Tülay BAL DEMİRCİ  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Musa ŞAHİN  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Şaziye ABDÜRRAHMANOĞLU  
Marmara Üniversitesi  
Fen-Edebiyat Fakültesi

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 51820 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımlarından dolayı danışman hocam Prof. Dr. İrfan Kızılcıklı'ya teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bilimsel ve manevi destek veren başta Ar. Gör. Dr. Songül Duman olmak üzere tüm Anorganik Kimya Anabilim Dalı araştırma görevlileri ile hocalarım ve aynı anda tez çalışmaları yaptığımız arkadaşlarıma, teşekkürü bir borç bilirim.

Hayatım boyunca her konuda yanımda olan, desteklerini her zaman hissettiğim sevgili anneme ve babama, varlığıyla güç veren, neşe kaynağım kardeşime, yürekten teşekkürlerimi sunarım.

Haziran, 2015

Betül Zehra SALT

# İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ .....	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY .....	x
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1. KONUNUN TANITIMI.....	1
1.2. KAPSAM VE AMAÇ .....	2
<b>2. GENEL KISIMLAR .....</b>	<b>5</b>
2.1. TİYOSEMİKARBAZİD.....	5
2.1.1. Tiyosemikarbazidin Genel Özellikleri.....	6
2.2. TİYOSEMİKARBAZONLAR .....	7
2.2.1. Tiyosemikarbazonların Genel özellikleri.....	7
2.2.2. Tiyosemikarbazonların Sentezi.....	8
2.2.3. Tiyosemikarbazonların Koordinasyon Davranışı .....	9
2.2.4. Tiyosemikarbazonların Metal Kompleksleri .....	10
2.2.4.1. <i>Monodentat Tiyosemikarbazon Kompleksleri</i> .....	10
2.2.4.2. <i>Bidentat Tiyosemikarbazon Kompleksleri</i> .....	11
2.2.4.3. <i>Tridentat Tiyosemikarbazon Kompleksleri</i> .....	13
2.2.4.4. <i>Multidentat Tiyosemikarbazon Kompleksleri</i> .....	19
2.2.5. Tiyosemikarbazonların Biyolojik Aktivitesi.....	21
2.3. MOLİBDEN .....	24
2.3.1. Molibdenin Genel Özellikleri .....	24
2.3.2. Molibden Kompleksleri .....	25
2.3.2.1. <i>Diokso Molibden (MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) Kimyası</i> .....	25
2.3.2.2. <i>Molibden (VI) Tiyosemikarbazon Kompleksleri</i> .....	26
2.3.3. Molibden Komplekslerinin Oksijen Atom Transfer Reaksiyonları.....	28

2.4. PALADYUM.....	30
2.4.1. Paladyumun ve Bileşiklerinin Genel Özellikleri .....	30
2.4.2. Paladyum (II) Tiyosemikarbazon Kompleksleri.....	31
<b>3. MALZEME VE YÖNTEM .....</b>	<b>35</b>
3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER .....	35
3.1.1. N-Sikloheksil Tiyosemikarbazid Sentezi .....	35
3.1.2. Bis asetil asetonato dioksomolibden (VI) Sentezi .....	36
3.2. KULLANILAN CİHAZLAR .....	36
3.3. LİGANDLARIN SENTEZİ.....	37
3.3.1. 2-Hidroksi-4-metoksi-N-sikloheksil-S-metil-tiyosemikarbazon (L <sup>I</sup> ) Ligandı Sentezi.....	37
3.3.2. 2-Hidroksi-4-metoksi-N-sikloheksil-S-H-tiyosemikarbazon (L <sup>II</sup> ) Ligandı Sentezi .....	38
3.4. DİOKSOMOLİBDEN (VI) TİYOSEMİKARBAZON KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ .....	39
3.4.1. [MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )MeOH] Kompleksinin Sentezi.....	39
3.4.2. [MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )MeOH] Kompleksinin Sentezi.....	39
3.5. PALADYUM (II) TİYOSEMİKARBAZON KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ	40
3.5.1. [Pd(L <sup>I</sup> )Cl].EtOH Kompleksinin Sentezi .....	40
3.5.2. [Pd(L <sup>II</sup> )Cl].EtOH Kompleksinin Sentezi .....	41
3.6. LİGANDLARIN VE KOMPLEKSLERİN İNCELENMESİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER.....	41
3.6.1. IR Spektrumlarının Alınması .....	41
3.6.2. UV-Görünür Alan Spektrumlarının Alınması .....	42
3.6.3. <sup>1</sup> H-NMR Spektrumlarının Alınması .....	42
3.6.4. Kütle Spektrumunun Alınması .....	42
3.6.5. CUPRAC Yöntemi İle Antioksidan Özelliklerin Belirlenmesi .....	42
3.6.6. Oksotransfer Reaksiyon Yöntemi .....	43
<b>4. BULGULAR .....</b>	<b>44</b>
4.1. LİGANDLARA AİT DENEYSEL VERİLER.....	44
4.1.1. Ligandların bazı fiziksel özellikleri .....	45
4.2. KOMPLEKSLERE AİT DENEYSEL VERİLER.....	45
4.2.1. Komplekslerin bazı fiziksel özellikleri .....	46
4.3. LİGANDLARIN VE METAL KOMPLEKSLERİNİN INFRARED SPEKTRUMU VERİLERİ.....	47

4.4. LİGANGLARIN VE METAL KOMPLEKSLERİNİN UV-GÖRÜNÜR ALAN VERİLERİ .....	52
4.5. LİGANGLARIN VE METAL KOMPLEKSLERİNİN <sup>1</sup> H-NMR VERİLERİ .....	55
4.6. KOMPLEKSİN KÜTLE SPEKTRUMU .....	63
4.7. BİLEŞİKLERİN ANTIOKSİDAN ÖZELLİKLERİ.....	63
4.8. OKSOTRANSFER REAKSİYONLARININ VERİLERİ .....	66
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>	<b>67</b>
5.1. BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ .....	67
5.2. BİLEŞİKLERİN INFRARED SPEKTRUMLARI.....	68
5.3. BİLEŞİKLERİN UV-GÖRÜNÜR ALAN SPEKTRUMLARI.....	70
5.4. BİLEŞİKLERİN <sup>1</sup> H-NMR SPEKTRUMLARI.....	71
5.5. KOMPLEKSİN KÜTLE SPEKTRUMU .....	74
5.6. BİLEŞİKLERİN ANTIOKSİDAN ÖZELLİKLERİ.....	74
5.7. OKSOTRANSFER REAKSİYONLARI.....	75
5.8. SONUÇ.....	76
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>78</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>85</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

	<b>Sayfa No</b>
Şekil 1.1: Tiyosemikarbazon ligandlarının genel formülü. ....	3
Şekil 1.2: ONN donör Mo (VI) kompleksleri.....	3
Şekil 1.3: ONS donör Mo (VI) kompleksleri. ....	4
Şekil 1.4: ONN donör Pd (II) kompleksleri. ....	4
Şekil 1.5: ONS donör Pd (II) kompleksleri. ....	4
Şekil 2.1: Tiyosemikarbazid eldesi.....	5
Şekil 2.2: 4-fenil tiyosemikarbazid eldesi. ....	6
Şekil 2.3: Tiyosemikarbazidin yapısı. ....	6
Şekil 2.4: Tiyosemikarbazid molekülünün izomer yapıları.....	7
Şekil 2.5: Tiyosemikarbazonun numaralandırması. ....	7
Şekil 2.6: Tiyosemikarbazonlarda tautomer yapılar. ....	8
Şekil 2.7: Aldehitlerden tiyosemikarbazon sentezi. ....	8
Şekil 2.8: Tiyosemikarbazonların oluşum mekanizması. ....	9
Şekil 2.9: Tiyosemikarbazon molekülünün koordinasyon yapıları. ....	10
Şekil 2.10: N donör tiyosemikarbazon. ....	11
Şekil 2.11: S donör tiyosemikarbazon. ....	11
Şekil 2.12: NS donör tiyosemikarbazon. ....	12
Şekil 2.13: (a) NN donör tiyosemikarbazon için $[CoL_2Cl]I$ kompleksi, (b) NN donör tiyosemikarbazon için $[CoLBr_2]$ kompleksi. ....	13
Şekil 2.14: Bileşiklerin sentez prosedürü. ....	14
Şekil 2.15: ONS donör tiyosemikarbazonun Ni(II) kompleksinin sentezi. ....	15
Şekil 2.16: Yeni paladyum (II) komplekslerinin hazırlanması.....	15
Şekil 2.17: ONS donör tiyosemikarbazon. ....	15
Şekil 2.18: ONN donör tiyosemikarbazon. ....	16
Şekil 2.19: ONN donör Mo (VI) kompleksi.....	17
Şekil 2.20: Moleküller arası hidrojen bağı. ....	17
Şekil 2.21: NNS koordinasyonu a) $[NiLCl]$ , b) $NiL(N_3)$ .....	18
Şekil 2.22: NSP donör tiyosemikarbazon.....	18
Şekil 2.23: ONNO donör U(VI) kompleksi.....	19
Şekil 2.24: ONNN donör Cu(II) kompleksi. ....	20

Şekil 2.25: NNSS donör Ni(II) kompleksi. ....	20
Şekil 2.26: Nikel (II) komplekslerinin sentezi.....	21
Şekil 2.27: NNNN donör Ni(II) kompleksi. ....	21
Şekil 2.28: Komplekslerin genel formülü.....	24
Şekil 2.29: Diokso molibden komplekslerinin mümkün geometrik şekilleri. ....	25
Şekil 2.30: ONS koordinasyonlu MoO <sub>2</sub> (VI) kompleksi. ....	27
Şekil 2.31: ONN koordinasyonlu MoO <sub>2</sub> (VI) kompleksi. ....	28
Şekil 2.32: Ksantin oksidaz, sülfiteksidaz ve DMSO redüktaz aileleri (soldan sağa).....	28
Şekil 2.33: Fosfinlerin dioksomolibden (VI) kompleksleri ile yükseltgenmesi. ....	29
Şekil 2.34: Dimetil sülfoksitin oksomolibden(IV) kompleksleri ile indirgenmesi.....	29
Şekil 2.35: DMSO redüktaz için mono-okso Mo(VI) ve dezokso Mo(IV) basamakları arasındaki döngü.....	29
Şekil 2.36: Paladyum ile katalize edilen bir Suzuki-Miyaura reaksiyonu. ....	31
Şekil 2.37: NS donör Pd(II) kompleksi. ....	32
Şekil 2.38: NN donörPd(II) kompleksi.....	32
Şekil 2.39: ONN donör Pd(II) kompleksi.....	32
Şekil 2.40: ONNO donör Pd(II) kompleksi. ....	33
Şekil 2.41: NNS donör Pd(II) kompleksi. ....	33
Şekil 2.42: NNN donör Pd(II) kompleksi.....	34
Şekil 2.43: ONS koordinasyonlu Pd(II) kompleksinin sentez reaksiyonu. ....	34
Şekil 3.1: N-Sikloheksil tiyosemikarbazid sentezi. ....	36
Şekil 3.2: Bis-asetilasetonato dioksomolibden (VI) eldesi.....	36
Şekil 3.3: ONN donör seti içeren ligandların (L <sup>I</sup> ve L <sup>III</sup> ) eldesi. ....	38
Şekil 3.4: ONS donör seti içeren ligandların (L <sup>II</sup> ve L <sup>IV</sup> ) eldesi. ....	38
Şekil 3.5: ONN koordinasyonlu molibden komplekslerinin sentez şeması.....	39
Şekil 3.6: ONS koordinasyonlu molibden komplekslerinin sentez şeması. ....	40
Şekil 3.7: ONN koordinasyonlu paladyum komplekslerinin sentez şeması.....	41
Şekil 3.8: ONS koordinasyonlu paladyum komplekslerinin sentez şeması.....	41
Şekil 4.1: Infrared spektrum örneği, (ligand L <sup>I</sup> ). ....	48
Şekil 4.2: Infrared spektrum örneği, (kompleks 1a). ....	49
Şekil 4.3: Infrared spektrum örneği, (kompleks 1b). ....	49
Şekil 4.4: Infrared spektrum örneği, (ligand L <sup>II</sup> ). ....	49
Şekil 4.5: Infrared spektrum örneği, (kompleks 2a). ....	50
Şekil 4.6: Infrared spektrum örneği, (kompleks 2b). ....	50
Şekil 4.7: Infrared spektrum örneği, (ligand L <sup>III</sup> ). ....	50
Şekil 4.8: Infrared spektrum örneği, (kompleks 3a). ....	51
Şekil 4.9: Infrared spektrum örneği, (kompleks 3b). ....	51

<b>Şekil 4.10:</b> Infrared spektrum örneği, (ligand L <sup>IV</sup> ).	51
<b>Şekil 4.11:</b> Infrared spektrum örneği, (kompleks 4a).	52
<b>Şekil 4.12:</b> Infrared spektrum örneği, (kompleks 4b).	52
<b>Şekil 4.13:</b> Ligandların UV-Görünür Alan Spekturumları.	54
<b>Şekil 4.14:</b> Komplekslerin UV-Görünür Alan Spekturumları.	55
<b>Şekil 4.15:</b> <sup>1</sup> H NMR spektrum örneği, (sikloheksil), (Çözücü: DMSO-d <sub>6</sub> ).	58
<b>Şekil 4.16:</b> <sup>1</sup> H NMR spektrum örneği, (ligand L <sup>I</sup> ), (Çözücü: DMSO-d <sub>6</sub> ).	58
<b>Şekil 4.17:</b> <sup>1</sup> H NMR spektrum örneği, (kompleks 1a), (Çözücü: DMSO-d <sub>6</sub> ).	59
<b>Şekil 4.18:</b> <sup>1</sup> H NMR spektrum örneği, (kompleks 1b), (Çözücü: DMSO-d <sub>6</sub> ).	59
<b>Şekil 4.19:</b> <sup>1</sup> H NMR spektrum örneği, (ligand L <sup>II</sup> ), (Çözücü: DMSO-d <sub>6</sub> ).	60
<b>Şekil 4.20:</b> <sup>1</sup> H NMR spektrum örneği, (kompleks 2b), (Çözücü: DMSO-d <sub>6</sub> ).	60
<b>Şekil 4.21:</b> <sup>1</sup> H NMR spektrum örneği, (kompleks 3a), (Çözücü: DMSO-d <sub>6</sub> ).	61
<b>Şekil 4.22:</b> <sup>1</sup> H NMR spektrum örneği, (kompleks 3b), (Çözücü: DMSO-d <sub>6</sub> ).	61
<b>Şekil 4.23:</b> <sup>1</sup> H NMR spektrum örneği, (ligand L <sup>IV</sup> ), (Çözücü: DMSO-d <sub>6</sub> ).	62
<b>Şekil 4.24:</b> <sup>1</sup> H NMR spektrum örneği, (kompleks 4a), (Çözücü: DMSO-d <sub>6</sub> ).	62
<b>Şekil 4.25:</b> Kompleks 1b'nin kütle spektrumu.	63
<b>Şekil 5.1:</b> Molekül içi hidrojen bağı.	71
<b>Şekil 5.2:</b> Tiyosemikarbazonlarda syn-anti izomerliği.	72

## TABLO LİSTESİ

	<b>Sayfa No</b>
<b>Tablo 1.1:</b> Tiyosemikarbazon türevleri. ....	3
<b>Tablo 1.2:</b> ONN donör Mo (VI) komplekslerinin türevleri. ....	3
<b>Tablo 1.3:</b> ONS donör Mo (VI) komplekslerinin türevleri. ....	4
<b>Tablo 1.4:</b> ONN donör Pd (II) komplekslerinin türevleri. ....	4
<b>Tablo 1.5:</b> ONS donör Pd (II) komplekslerinin türevleri. ....	4
<b>Tablo 4.1:</b> Ligandların bazı fiziksel özellikleri. ....	45
<b>Tablo 4.2:</b> Ligandların elementel analiz verileri. ....	45
<b>Tablo 4.3:</b> Komplekslerin bazı fiziksel özellikleri. ....	47
<b>Tablo 4.4:</b> Komplekslerin elementel analiz verileri. ....	47
<b>Tablo 4.5:</b> Bileşiklerin infrared spektrumlarından bandlar. ....	48
<b>Tablo 4.6:</b> Ligandların UV spektrum değerleri. ....	53
<b>Tablo 4.7:</b> Molibden(VI) komplekslerinin UV spektrum değerleri. ....	53
<b>Tablo 4.8:</b> Paladyum(II) komplekslerinin UV spektrum değerleri. ....	53
<b>Tablo 4.9:</b> Ligandların ve komplekslerin bazı kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ :ppm, DMSO- d <sub>6</sub> ).....	56
<b>Tablo 4.10:</b> Ligandların TEAC katsayıları.....	65
<b>Tablo 4.11:</b> Molibden (VI) komplekslerinin TEAC katsayıları. ....	66
<b>Tablo 4.12:</b> Paladyum (II) komplekslerinin TEAC katsayıları. ....	66

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS

#### BAZI 2-HİDROKSİ ALDEHİT TİYOSEMİKARBAZONLARIN GEÇİŞ METALİ KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

Betül Zehra SALT

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. İrfan KIZILCIKLI

Bu çalışmada molibden ve paladyum geçiş metallerinin tiyosemikarbazonlarla olan komplekslerinin sentezi gerçekleştirildi. Bu amaçla, literatürde çeşitli yöntemler incelendi ve her bileşik için, verim ve saflık optimizasyonu yapıldı. Elde edilen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında elementel analiz, UV-visible, IR, <sup>1</sup>H-NMR ve kütle spektroskopisi yöntemleri kullanıldı. Aynı zamanda sentezlenen tüm ligandların ve komplekslerin CUPRAC metodu ile antioksidan özellikleri belirlendi.

Bu sınıftan bileşiklerin bakteriyel ve viral enfeksiyonlar, sedef hastalığı, romatizma ve parazitlerin sebep olduğu hastalıklarda tedavi edici özellikleri bilinmektedir. Biyolojik aktivite bu sınıf bileşiklerin sahip olduğu aldehit veya keton grubuna bağlı olarak değişmektedir. Bu yüzden molibden(VI) ve paladyum(II) komplekslerinin farklı aldehitler kullanılarak sistematik kombinasyonlarını elde etmek, bu sınıftan bileşiklerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinin anlaşılması için önemli yararlar sağlayacaktır.

Haziran 2015, 95 Sayfa.

**Anahtar kelimeler:** Tiyosemikarbazon, Geçiş Metal Kompleksi, Spektroskopik Analiz, Salisilaldehit.

## **SUMMARY**

**M. Sc. THESIS**

### **INVESTIGATION OF TRANSITION METAL COMPLEXES OF SOME 2-HYDROXY ALDEHYDE THIOSEMICARBAZONES**

**Betül Zehra SALT**

**İstanbul University**

**Institute of Graduate Studies in Science and Engineering**

**Department of Chemistry**

**Supervisor : Prof. Dr. İrfan KIZILCIKLI**

In this study synthesis of transition metal complexes of molybdenum and palladium with thiosemicarbazones was carried out. For this purpose, synthesis of the compounds was realized by inspiring literature methods, and also yield and purity values of each complex was optimized. The structural analyses of compounds were characterised by elemental analysis, UV-Visible, IR, <sup>1</sup>H-NMR and EI-MS spectroscopic methods. Also, antioxidant properties of all the ligands and complexes have been determined by CUPRAC method.

The compounds of this class are known therapeutic properties of bacterial and viral infections, psoriasis, rheumatism and diseases caused by parasites. The biological activity of this class compounds varies depend on the aldehyde or ketone group. Therefore, the systematic combinations of molybdenum(VI) and palladium(II) complexes obtained by using different aldehydes will be important for understanding physical, chemical and biological properties this class compounds.

June 2015, 95 Pages.

**Keywords:** Thiosemicarbazone, Transition Metal Complex, Spectroscopic Analysis, Salicylaldehyde.

# 1. GİRİŞ

## 1.1. KONUNUN TANITIMI

Tiyosemikarbazon olarak tanınan bileşikler, hidrazokarbotiyoamid veya türevlerinin (tiyosemikarbazid) karbonil grubu içeren bileşiklerle kolayca verdikleri kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilirler (Bindu ve diğ., 1998).

1934 yılında tiyosemikarbazid bileşiğinin Ni(II) kompleksinin elde edilmesiyle başlayan tiyosemikarbazid kökenli bileşiklerin araştırılması, ilk kez 1946 yılında tiyosemikarbazonların biyolojik aktivitelerinin tanımlanmasıyla daha önemli hale gelmiştir. (Ferrari ve diğ., 1989).

Tiyosemikarbazonların geçiş metalleriyle yaptıkları koordinasyon bileşiklerinin kimyası; biyolojik aktif ajanlar, analitik reaktifler ve katalizörler gibi potansiyel uygulama alanları ve dikkate değer özellikleri ile ilgi çekmektedirler. Genel bir kural olarak,  $N(1)-N(2)H-C(3)(=S)-N(4)H_2$  tiyosemikarbazid grubu, tiyosemikarbazonların geçiş metalleriyle yaptıkları koordinasyon bileşiklerinde N(1) ve S atomlarıyla komplekse koordine olurlar. Buna rağmen başka bağlanma modelleri de mevcuttur. Tiyosemikarbazid ve türevlerinin tiyoalkilasyonu bu komplekslerin koordinasyon yeteneklerine yeni bir eğilim kazandırmaktadır (Revenco ve diğ., 2014).

Tiyosemikarbazonlar polidentat özelliklere sahiptirler ve metal iyonuna ilk olarak azometin nitrojeniyle koordine olurlar. Aromatik halkadaki hetero atom ve tiyoamid grubunun kükürt atomu ise diğer koordinasyon bölgeleridirler. Buna rağmen, monodentat kükürt koordinasyonu da tanımlanmış yayınlar mevcut bulunmaktadır. Kükürt atomunun alkilasyonu ile elde edilen S-alkil türevleri, polidentat ligand karakteri gösterirler; fakat bunlarda tiyoamid nitrojeni ( $N^4$ ), kükürt atomu yerine koordinasyona katılır (Genel ve diğ., 2008).

Tiyosemikarbazonların kimyası; analitik, anti mikrobiyal, anti tümör özellikler gösteren, farklı uygulama alanları olan maddeler olmaları nedeniyle kayda değer bir ilgiyle karşılanmaktadır. Liganddaki azot ve kükürt donör atomlarının varlığı, tiyosemikarbazonların potansiyel biyolojik aktivitelerinin muhtemel sebebi olarak düşünülmektedir. Tiyosemikarbazonların geçiş metalleriyle verdiği bileşiklerin kimyası, metal esaslı ilaçların önem kazandığı bugünlerde, deneysel onkolojide yıldızı parlayan bir konu haline gelmiş durumdadır (Kalaivani ve diğ., 2014).

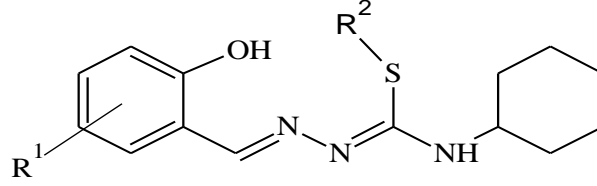
Tiyosemikarbazonlardan üretilen metal çelatları, yapılarındaki aldehit, keton ve metal iyonlarına bağlı olarak anti viral, anti bakteriyel, anti tümör gibi çeşitli biyolojik aktiviteler gösterirler. Metal iyonlarının çelat yapabilme yeteneklerinden dolayı belirli biyolojik sistemlerde aktivite gösterdiği düşünülmektedir (Genel ve diğ., 2008).

## 1.2. KAPSAM VE AMAÇ

Tiyosemikarbazon türevlerinde aromatik halkalarda yer alan substitüentlerin çeşitliliği farklı özelliklerin ortaya çıkmasında önemli bir etkidir. Bunun yanında kükürt atomuna bağlı bulunan gruplar da son yıllarda önem kazanmaya başlamıştır. Ayrıca tiyosemikarbazonların N<sup>4</sup> pozisyonlarında hacimli grup bulunmasının biyolojik aktiviteyi büyük oranda arttırdığı bilinmektedir (Marthakutty ve diğ., 2006). Bunlardan başka, tiyosemikarbazonlardan üretilen metal çelatlarında yapıdaki metal iyonlarına bağlı olarak biyolojik aktivitenin çeşitlilik gösterdiğinide unutmamak gerekir. Bu yüzden, bu sınıftan bileşiklerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinin anlaşılması için, hem aromatik halkalarda hem de kükürt ve N<sup>4</sup> azot atomları üzerinde bulunan substitüentler ile tiyosemikarbazonlara bağlı bulunan çeşitli metal iyonlarının sistematik kombinasyonlarını göz önüne almak gerekmektedir.

Bu sebeplerden dolayı, çalışmamızda öncelikle 4 adet yeni tiyosemikarbazon ligandı sentezlendi. Daha sonra donör atomlarına göre ONS ve ONN koordinasyonu gösteren bu ligandlardan, cis-dioksomolibden (VI) iyonuyla 4 adet ve paladyum (II) iyonuyla 4 adet olmak üzere toplamda 8 adet yeni kompleks bileşikler sentez edildi ve yapı analizleri gerçekleştirildi. Elde edilen ligand ve komplekslerin genel formülleri ve sistematigi aşağıda şekil ve tablolar halinde verilmiştir.

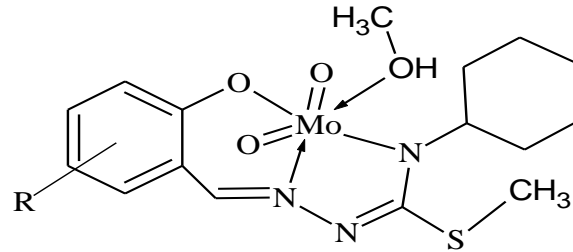
Çalışmamızda elde ettiğimiz ve literatürde bulunmayan bu bir seri karışık ligandlı Mo(VI) kompleksleri ile paladyum (II) çelatlarının eldesinin ve karakterizasyonunun bu sınıftan bileşiklerin kimyasına katkıda bulunacağını düşünmekteyiz.



Şekil 1.1: Tiyosemikarbazonların genel formülü.

Tablo 1.1: Tiyosemikarbazon türevleri.

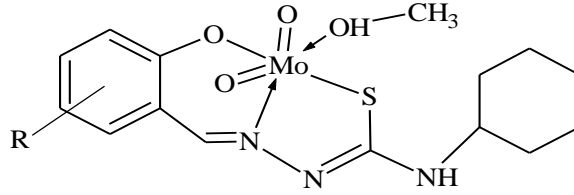
Bileşik	R <sup>I</sup>	R <sup>II</sup>
L <sup>I</sup>	4-OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
L <sup>II</sup>	4-OCH <sub>3</sub>	H
L <sup>III</sup>	5-OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
L <sup>IV</sup>	5-OCH <sub>3</sub>	H



Şekil 1.2: ONN donör Mo (VI) kompleksleri.

Tablo 1.2: ONN donör Mo (VI) komplekslerinin türevleri.

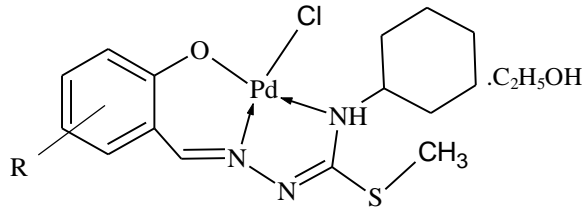
Bileşik	R
1a	4-OCH <sub>3</sub>
3a	5-OCH <sub>3</sub>



Şekil 1.3: ONS donör Mo (VI) kompleksleri.

**Tablo 1.3:** ONS donör Mo (VI) komplekslerinin türevleri.

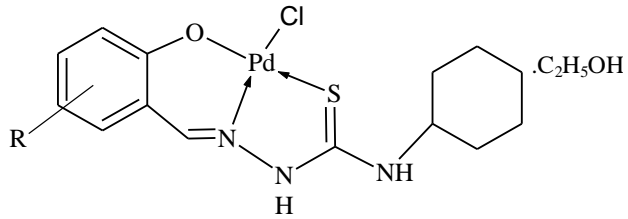
Bileşik	R
2a	4-OCH <sub>3</sub>
4a	5-OCH <sub>3</sub>



Şekil 1.4: ONN donör Pd (II) kompleksleri.

**Tablo 1.4:** ONN donör Pd (II) komplekslerinin türevleri.

Bileşik	R
1b	4-OCH <sub>3</sub>
3b	5-OCH <sub>3</sub>



Şekil 1.5: ONS donör Pd (II) kompleksleri.

**Tablo 1.5:** ONS donör Pd (II) komplekslerinin türevleri.

Bileşik	R
2b	4-OCH <sub>3</sub>
4b	5-OCH <sub>3</sub>

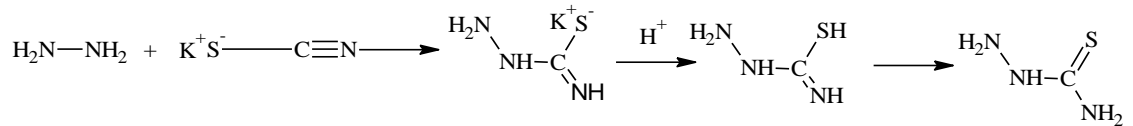
## 2. GENEL KISIMLAR

Çalışmamızın bu bölümünde deneysel aşamalarda kullanılan tiyosemikarbazidler, tiyosemikarbazonlar ile paladyum ve molibden bileşikleri hakkında genel bilgiler verilmiştir. Ayrıca sentezlerde kullanılan bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özellikleri de tanıtılmıştır.

### 2.1. TİYOSEMİKARBAZİD

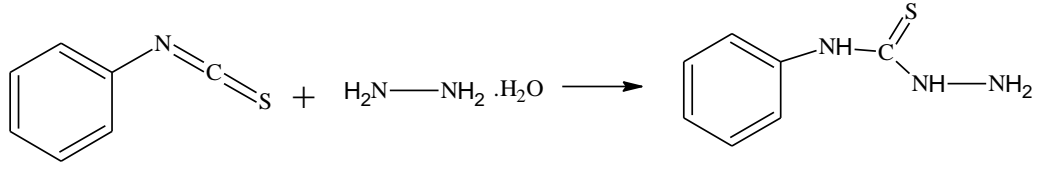
Tiyosemikarbazid, hidrazin ( $H_2N-NH_2$ ) ile potasyum rodanür ( $KSCN$ ) bileşiklerinin  $pH=5,5-6,6$  arasında susuz alkolde geri soğutucu altında kaynatılması ile elde edilmektedir (Gospodinov ve diğ., 1962).

Tiyosemikarbazid, tiyosemikarbazon bileşiklerinin eldesinde bir başlangıç maddesidir ve aşağıdaki reaksiyon şemasında gösterilen reaksiyon ile elde edilir (Bourosh ve diğ., 1987).



**Şekil 2.1:** Tiyosemikarbazid eldesi.

4-fenil-tiyosemikarbazidin eldesinde fenil isotiyosiyanat ve hidrazin hidrat başlangıç maddeleridir. Bu iki bileşiğin etanoldeki çözeltileri sabit bir hızda karıştırılır. Reaksiyon sonucunda beyaz renkli 4-fenil-tiyosemikarbazid ürünü elde edilir (Chattopadhyay ve diğ., 1990).

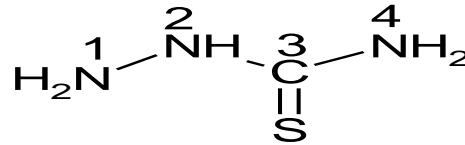


Şekil 2.2: 4-fenil tiyosemikarbazid eldesi.

### 2.1.1. Tiyosemikarbazidin Genel Özellikleri

Biyolojik aktiviteleri ile ön plana çıkan tiyosemikarbazid ve türevi olan bileşikler, diğer kükürt içeren organik bileşiklerde olduğu gibi potansiyel alüminyum korozyon inhibitörleri olarak kullanılmaktadır. Burada etki tiyosemikarbazid bileşiğinin Al metali yüzeyine adsorplanmasıyla gerçekleşmektedir. Adsorplanma tiyokarbonil grubu (C=S) üzerinden gerçekleştiği için bu grubun yük yoğunluğu bileşiğin korozyonu engelleme etkisini artırmaktadır (Fouda ve Elasmay, 1987- El-reash ve diğ., 1991).

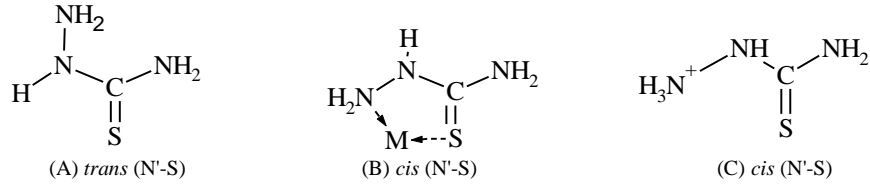
Primer bir hidrazid olan tiyosemikarbazidin serbest halde su ve etanolde çözülebilen kristalleri ya ince uzun ya da plakalar halindedir. Bu sebeple erime noktalarının 170-181°C aralığında değişebildiği gözlenmiştir (Glatta ve Pitha, 1933- Gatterman-Wieland, 1975).



Şekil 2.3: Tiyosemikarbazidin yapısı.

Tiyosemikarbazid hidrojen klorürün kristal yapısı üzerine yapılan araştırmalar protonlanmış ve protonlanmamış isomerik biçimler ve sterik etkiler üzerine yapısal değişiklikleri açıklamıştır (Coghi ve diğ., 1976).

Molekül protonlanmamış serbest haldeki kristal formunda olduğu zaman trans yapısını aldığı kabul edilir (A). Oysa, tiyosemikarbazidin bidentat ligand olarak davrandığı kelat bileşiklerinde ve terminal hidrazin amino grubunun bulunduğu durumlarda, molekül yapısı *cis* konfigürasyonunu tercih eder (B) (Yamazaki, 1975- Heinisch ve Tonew, 1976).



Şekil 2.4: Tiyosemikarbazid molekülünün izomer yapıları.

## 2.2. TİYOSEMİKARBAZONLAR

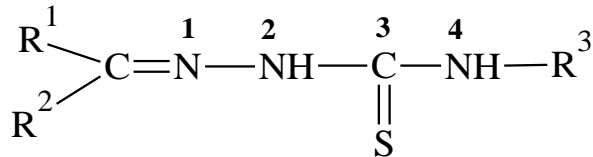
### 2.2.1. Tiyosemikarbazonların Genel özellikleri

N- ve S-donör ligandların önemli bir sınıfı olan tiyosemikarbazonların koordinasyon özellikleri 1960 yılların başlarında araştırılmaya başlanmıştır (Gingras ve diğ., 1961, Lobana ve diğ., 2009). Tiyosemikarbazon bileşiklerinin pek çoğu biyolojik aktivite gösterir. Tüberküloz, cüzzam, kanser, bakteriyel ve viral enfeksiyonlar, romatizma, psoriasis, trypanosomiasis, coccidiosis ve sıtmaya karşı etkilidirler (Padhye, 1985).

Tiyosemikarbazonların geçiş metalleri ve diğer metaller ile verdiği bileşiklerde son derece değişken davranışlar sergilemesi ve metal kompleks bileşiklerinin serbest ligandlara göre daha etkili biyolojik aktivite göstermesi bu sınıf bileşiklerin önemini daha da arttırmıştır (Challenger ve Greenwood, 1949).

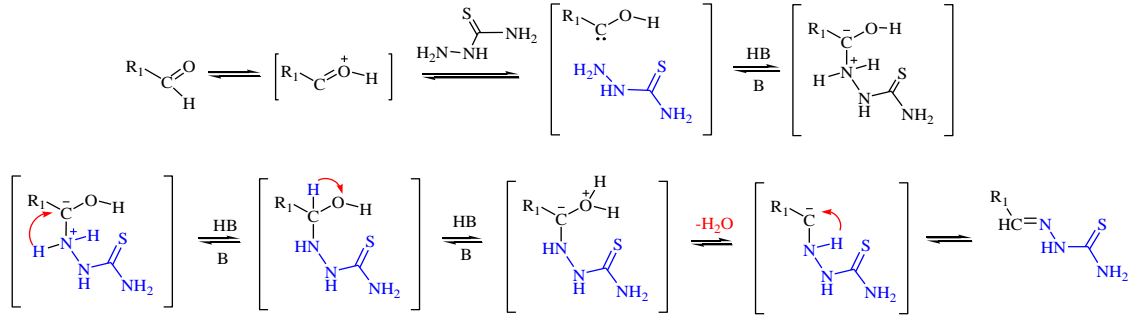
Bu sınıfın biyolojik özellikleri yanı sıra analitik amaçlar için de uygun olduğu bilinmektedir. Tiyosemikarbazonlar gravimetrik analizlerde ve metallerin EDTA çözeltisine karşı direkt titrasyonunda indikatör olarak da kullanılmıştır. Potansiyometrik ve florimetrik uygulamalarda da bu ligandlardan faydalanılmıştır (Singh ve diğ., 2004).

IUPAC sistemine göre adlandırırken numaralandırma molekülün hidrazin grubundan başlar.



Şekil 2.5: Tiyosemikarbazonun numaralandırması.





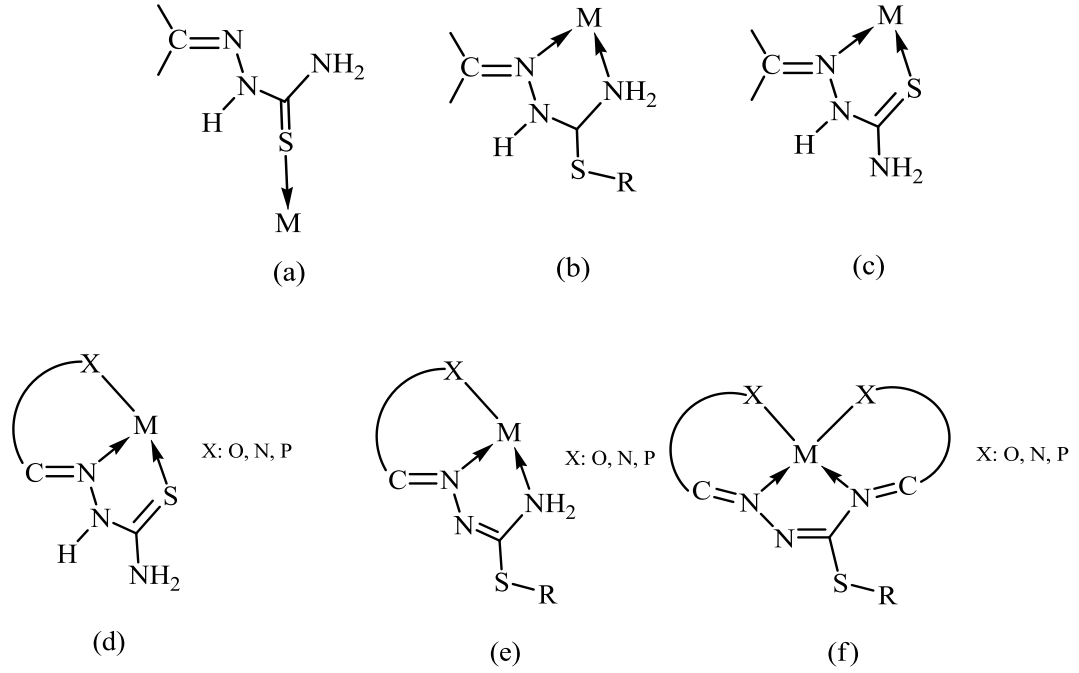
Şekil 2.8: Tiyosemikarbazonların oluşum mekanizması.

Reaksiyon karbonil bileşiğinin bir kısmının tuz halinde bulunduğu  $H^+$  konsantrasyonunda en kolay olarak yukarıdaki gibi yürür. Bu bir kondensasyon reaksiyonudur. Oksijen atomunun yüksek elektronegativitesi nedeniyle  $C=O$  bağı polardır ve bu polarlık karbon atomunu nükleofilik saldırılara karşı açık bir pozitif merkez haline getirir ve ayrıca  $\alpha$  hidrojen atomlarının aktifleşmesine neden olur. Düzlemsel yapısı nedeniyle Lewis bazları karbon atomuna altından ve üstünden rahatlıkla saldırır. Katılma reaksiyonu başında trigonal yapıda olan bileşik, geçiş aşamasında tetragonal ve oksijen atomu ise tam negatiftir. Geçiş halinin ve ürünün oluşmasına negatif oksijen atomu neden olur. Ancak bu oluşumlarda indüktif ve elektronik etkiler rol oynar (Padhye ve Kauffman, 1985).

### 2.2.3. Tiyosemikarbazonların Koordinasyon Davranışı

Metal komplekslerinde nötral veya anyonik yapıda bulunabilen tiyosemikarbazon ligandları monodentat, bidentat veya tridentat olarak davranabilirler. Metal iyonuna bağlanmaları kükürt atomu, bir veya iki azot atomu veya hem kükürt hemde azot atomları ile olabilir. Koordinasyon sayıları 7 (beşgen bipiramit), 6 (oktahedral), 5 (üçgen bipiramit veya kare piramit), 4 (kare düzlem veya tetrahedral) olabilen mononükleer veya polinükleer kompleksleri hazırlanmıştır (Padhye ve Kauffman, 1985).

Tiyosemikarbazon molekülü trans yapısında (Şekil 2.9 a) iken monodentat olarak davranır ve kükürt atomundan bağlanma olur. Kükürt atomuna bağlı bir grup varsa bağlanma hidrazin azotu ve amid azotundan gerçekleşir (Şekil 2.9 b). Metale bağlanmış birçok tiyosemikarbazonun cis yapısında, tiyon veya tiyol formundaki kükürt atomundan ve hidrazin azotundan (Şekil 2.9 c) koordine olduğu bildirilmiştir.



**Şekil 2.9:** Tiyosemikarbazon molekülünün koordinasyon yapıları.

İlave koordinasyon (Şekil 2.9 d-e), C=N kordinasyon merkezine oksijen, azot ve fosfor gibi donör atomları içeren grupların bağlanmasıyla mümkün olabilir. Çeşitli metal tuzlarının [Cu(II), Ni(II), VO(IV) vb.] varlığında quadridentat ligandlar vermek üzere aldehit veya keton gibi karbonil bileşiği vasıtasıyla uç amino azot atomlarından koordine olabilir (Şekil 2.9 f) (Gerbeleu ve Zhovmir, 1982-Lobana ve diğ., 2009).

#### 2.2.4. Tiyosemikarbazonların Metal Kompleksleri

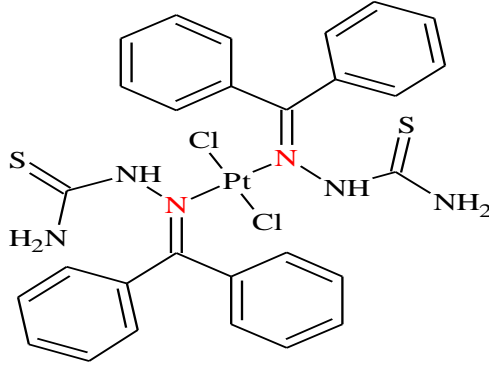
Bu bölümde tiyosemikarbazon türevlerinin belirli koordinasyon davranışlarını içeren çalışmalarından genel hatlarıyla bahsedilmiştir.

##### 2.2.4.1. Monodentat Tiyosemikarbazon Kompleksleri

Tiyosemikarbazonun birçok türevinde koordinasyona kükürt atomu ve hidrazin atomu  $N^1$  ile katıldığı bilinmektedir. Buna rağmen monodentat (tek dişli) olduğu bileşiklerde vardır (Casas ve diğ., 2000). Tiyosemikarbazon bu bileşiklerinde ya N donör ya da S donör olarak davranmaktadır. Aşağıda her iki koordinasyon şekli için de birer örnek verilmiştir.

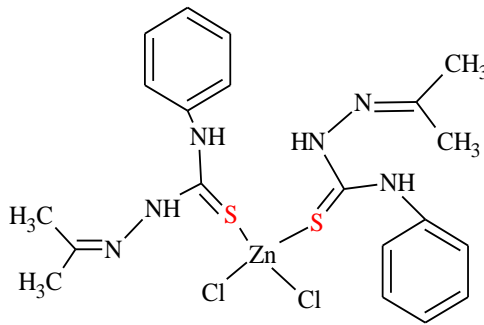
Şekil 2.10 da tiyosemikarbazonun N donör olarak davrandığı bileşiklerine bir örnek görülmektedir. 2003 yılında yapılan bu çalışmada benzofenon tiyosemikarbazon ligandının monodentat şekilde koordine olduğu genel formülü  $[L_2PtCl_2]$  olan kompleksi

sentezlenmiştir. Kompleksleşmeden sonra liganda ait  $1515-1535\text{ cm}^{-1}$  de görülen  $\nu(\text{CN})+\nu(\text{NH})$  titreşiminin  $10-15\text{ cm}^{-1}$  yüksek alana kayması,  $\nu(\text{CN})+\nu(\text{N-N})$   $1159-1284\text{ cm}^{-1}$  iken metal kompleksinde  $12-20\text{ cm}^{-1}$  düşük alana kayması C=N grubunun N atomu yoluyla metal iyonuna ligandın koordine olduğunu desteklemektedir (Bakkar ve diğ., 2003).



Şekil 2.10: N donör tiyosemikarbazon.

Aseton- $\text{N}^1$ -feniltiyosemikarbazonun çinko klorür ile 1:2 oranında reaksiyonu  $[\text{ZnCl}_2(\text{HAPhTSC})_2]$  (Şekil 2.11) bileşiğini vermektedir. Burada tiyosemikarbazon metale sadece kükürt atomu ile koordine olmuştur ve serbest haldeki konfigürasyonunu korumuştur. Merkezde yer alan metal, her iki tiyosemikarbazonun kükürt atomları ve klorür atomları ile çevrelenmiştir (Belskii ve diğ., 1987).

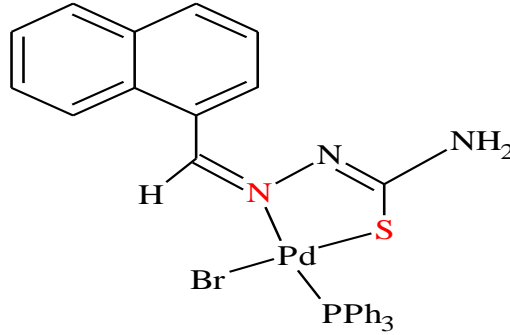


Şekil 2.11: S donör tiyosemikarbazon.

#### 2.2.4.2. Bidentat Tiyosemikarbazon Kompleksleri

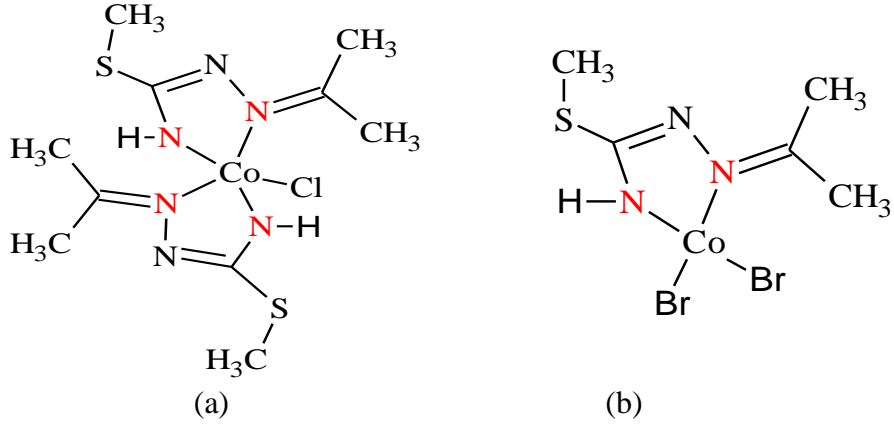
Tiyosemikarbazon liganlandları bidentat komplekslerinde NS ya da NN donör olarak davranırlar. Aşağıda her iki koordinasyon şekli içinde örnekler mevcuttur.

Prabhu ve Ramesh (2013) tarafından yapılan bir çalışmada, naftaldehit tiyosemikarbazon ligandı (L) ile  $[Pd(Br)_2(PPh_3)_2]$  bileşiğinin diklorometan/etanol (1:1) karışımında oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonundan  $[Pd(L)Br(PPh_3)_2]$  kapalı formülü ile gösterilen mononükleer paladyum(II) tiyosemikarbazon kompleksi sentezlenmiştir. Kompleksin X-ışını kırınımı çalışmaları incelendiğinde (Şekil 2.12); ligandın N ve S atomlarından bidentat olarak bağlandığı ve Pd(II) iyonunun çevresinin bozulmuş kare düzlem geometrisinde olduğu görülmüştür.



Şekil 2.12: NS donör tiyosemikarbazon.

2006 yılında yapılan bir çalışmada; aseton S-metiltiyosemikarbazon ( $H_2L$ ) kullanılarak üç yeni Co(II) kompleksi sentezlenmiştir. Kompleksler infrared spektroskopisi ve manyetik ölçümler ile karakterize edilirken  $[CoL_2Cl]I$  ve  $[CoLBr_2]$  bileşiklerinin kristal yapıları X-ışını kırınımı ile belirlenmiştir. Her iki kompleksde aseton S-metilisotiyosemikarbazon ligandı bidentat NN donör olarak davranmaktadır. Yapı analizlerine bakıldığında;  $[CoL_2Cl]I$  kompleksinin (Şekil 2.13a), ligandların sterik etkileşimleri sonucunda, üçgen çift piramit geometriyi tercih ettiği görülmüştür.  $[CoLBr_2]$  bileşiğinde sterik engelin olmayışı bozulmuş tetrahedral geometrinin oluşumuyla sonuçlanmıştır (Şekil 2.13b) (Novakovic ve diğ., 2006).

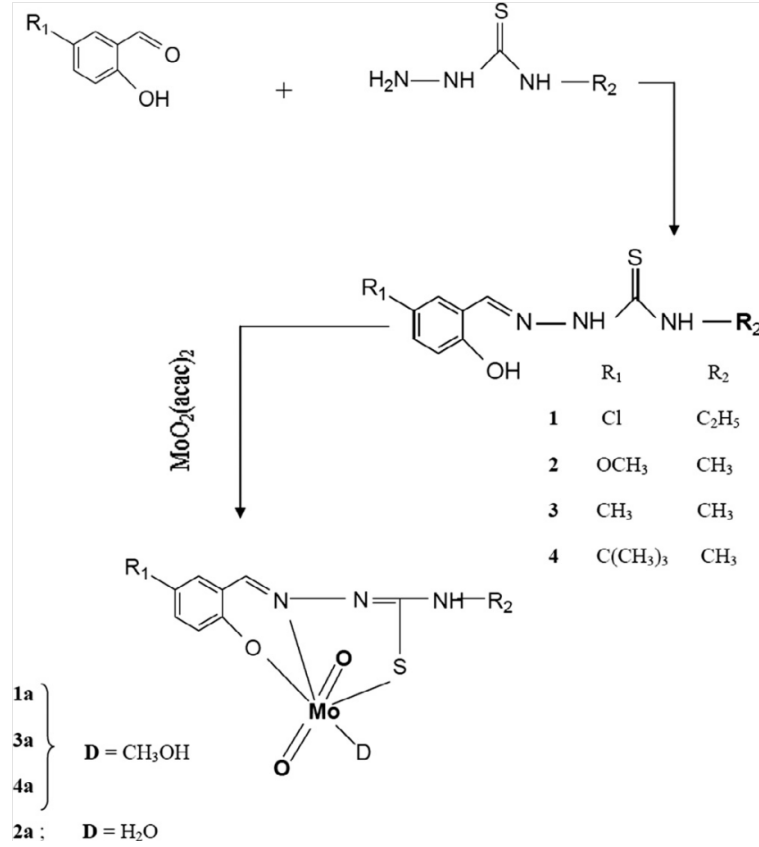


**Şekil 2.13:** (a) NN donör tiyosemikarbazon için  $[CoL_2Cl]I$  kompleksi,  
(b) NN donör tiyosemikarbazon için  $[CoLBr_2]$  kompleksi.

### 2.2.4.3. Tridentat Tiyosemikarbazon Kompleksleri

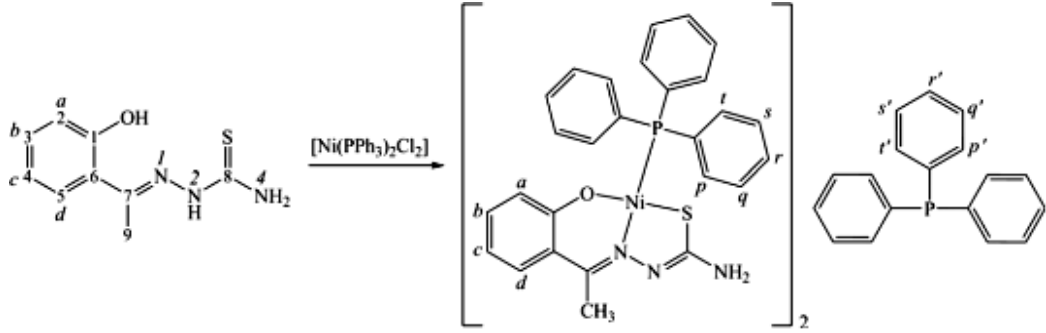
Literatürde tridentat tiyosemikarbazon ligandları ile ilgili çalışmalar incelendiğinde ligandların çoğunlukla ONS ve ONN donör atomları ile koordinasyona girdiği görülmektedir. Bunun dışında NNS ve NSP donör atomları ile koordinasyona girdiği çalışmalar da vardır. Dört koordinasyon türü için literatürden alınan örnekler aşağıda verilmektedir.

Hussein ve grubu tarafından 2015 yılında yayınlanan bir çalışmada dört adet yeni dioksomolibden (VI) kompleksi sentezlenmiştir. 5-kloro-2-hidroksi-benzaldehit (1), 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehit (2), 2-hidroksi-5-metilbenzaldehit (3) ve 5-ter-butyl-2-hidroksibenzaldehit (4) bileşiklerinden türetilen tiyosemikarbazon ligandlarla  $[MoO_2(acac)_2]$  bileşiğinin reaksiyona girmesi suretiyle sentezlenen bütün komplekslerde (Şekil 2.14) ligandlar ONS donör atomlarıyla molibden katyonuna koordine olmuşlardır. X-ışını kristalografisi sonuçları komplekslerin bozulmuş oktahedral yapı gösterdiğine ve koordinasyonun metanol ya da  $H_2O$  gibi bir çözücü molekül (D) ile tamamlandığına işaret etmektedir (Hussein ve diğ., 2015).



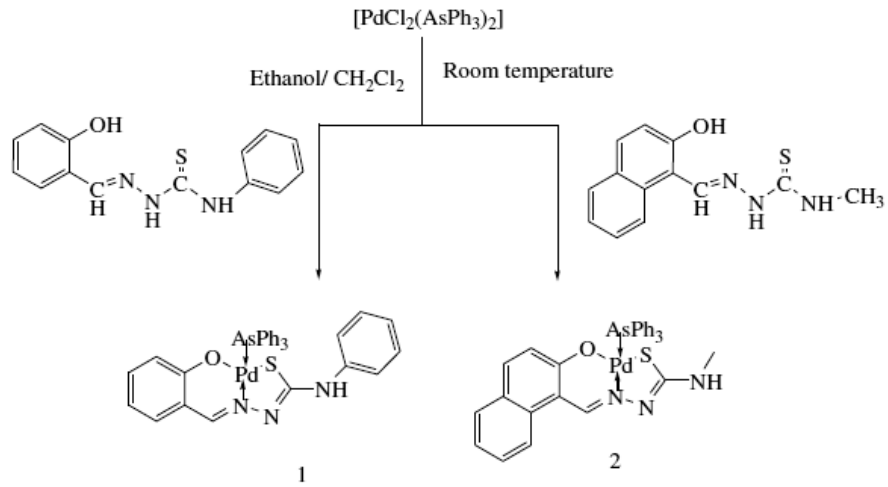
Şekil 2.14: Bileşiklerin sentez prosedürü.

Kristal boşlukları arasında trifenilfosfin molekülü bulunan  $[\text{NiL}(\text{PPh}_3)_2]_2 \cdot \text{PPh}_3$  bileşiminde karışık ligand kompleksi sentezi (Şekil 2.15) de görülmektedir. Ligand ve komplekslerin karakterizasyonu için IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ve  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumları kullanıldı. Kompleksin molekül yapısı X-ışını tek kristal kırınımı ile tayin edildi. 2-hidroksiasetofenon tiyosemikarbazon ligandı deprotonize olup ONS donör seti ile tridentat şekilde nikel(II) iyonuna koordine olmuştur. Diğer koordinasyonun trifenilfosfin ile tamamlandığı kompleks kare düzlemsel geometridir (Güveli ve diğ., 2010).

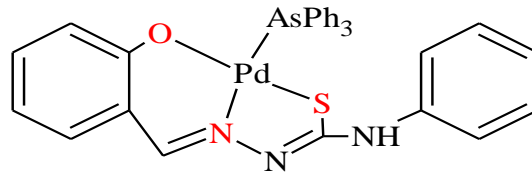


Şekil 2.15: ONS donör tiyosemikarbazonun Ni(II) kompleksinin sentezi.

Salisilaldehit-N<sup>4</sup>-fenil tiyosemikarbazon ve 2-hidroksi-1-naftaldehit-N<sup>4</sup>-metil tiyosemikarbazon ile ekivalent miktarda [PdCl<sub>2</sub>(AsPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] bileşiğinin etanol/diklorometan karışımındaki reaksiyonları Kalaivani ve arkadaşları tarafından yapılmıştır (Şekil 2.16). Elde edilen ürünler (1, 2) çeşitli spektroskopik ve analitik tekniklerle karakterize edilmiştir. X-ray kristalografik çalışmaları incelendiğinde her iki ligandında daha yaygın olan 5 ve 6 üyeli kelat halkaları oluşturacak şekilde ONS tridentat donör olarak davrandığı görülmektedir (Şekil 2.17) (Kalaivani ve diğ., 2013).

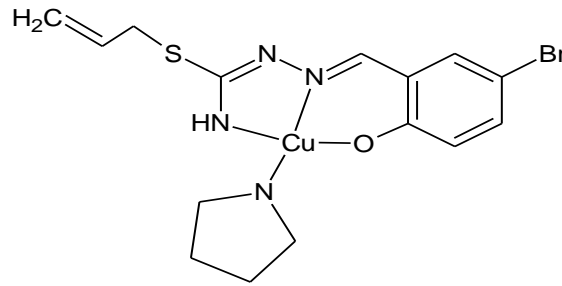


Şekil 2.16: Yeni paladyum (II) komplekslerinin hazırlanması.



Şekil 2.17: ONS donör tiyosemikarbazon.

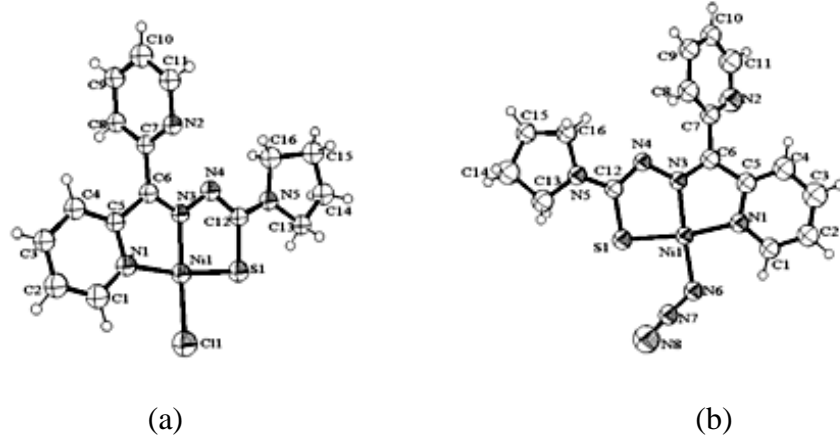
2013 yılında Takjoo ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada yeni 5-bromosalisiladehit-S-allil tiyosemikarbazon ligandı sentez edilmiştir. Elde edilen bu ligand ( $H_2L$ ) kullanılarak  $[Cu(L)Im]$  (1) (Şekil 2.18),  $[Cu(L)NH_3] \cdot 4H_2O$  (2) ve  $[MoO_2(L)1-MeIm]$  (3), Im: imidazol, 1-MeIm: 1-methylimidazole) genel formüllerine sahip üç adet kompleks sentezlenmiş ve bu kompleksler IR,  $^1H$  NMR, X-ışını kırınımı metotları ile karakterize edilmiştir. Cu(II) komplekslerinin kristal yapıları incelendiğinde görülen kare düzlem geometrinin(1) nolu kompleks için imidazol (2) nolu kompleks için ise  $NH_3$  tarafından tamamlandığı saptanmış ve merkez atoma ligand koordinasyonunun tridentat ONN şeklinde olduğu görülmüştür. (Takjoo ve diğ., 2013).



Şekil 2.18: ONN donör tiyosemikarbazon.

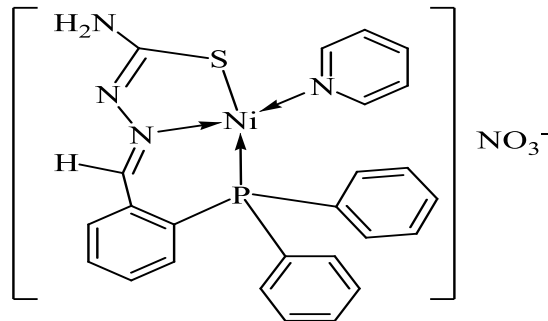
2015 yılında yayınlanan bir çalışmada 5-kloro-4-metil-2-hidroksibenzofenon S-propil-4-fenil-tiyosemikarbazon ( $H_2L$ ) ligandı ile genel formülü  $[MoO_2(L),R-OH]$  (R: metil, 1, etil, 2, n-propil, 3, n-bütül, 4, n-pentil, 5) olan cis-dioksomolibden (VI) kompleksleri sentezlenmiş ve mikro analiz, UV, IR,  $^1H$  ve  $^{13}C$  NMR yöntemleri kullanılarak yapıları karakterize edilmiştir. Kompleks 1 (dianyonik, ONN-tridentat yapılı) ile yapılan kristal çalışması (Şekil 2.19) bu çeşit molibden-tiyosemikarbazon kompleksleri için moleküller arası hidrojen bağına ilk örnek (Şekil 2.20) olarak gösterilmiştir. Hidrojen bağı, çözücü olarak bağlı alkol grubunun hidroksil protonu ile bir diğer kompleks molekülünün  $MoO_2^{2+}$  biriminin oksijen atomu arasında bulunmaktadır ve bu bağı uzunluğu (1.767 Å) kompleksteki  $\sigma$ -koordinasyon bağlarından kısadır (Ceylan ve diğ., 2015).





Şekil 2.21: NNS koordinasyonu a) [NiLCl], b) NiL(N<sub>3</sub>).

Leovac ve çalışma grubu tarafından yapılan bir çalışmada diyamananyetik [Ni(L)Py]NO<sub>3</sub> kompleksi sentezlenerek, kristal yapısının analizi bildirilmiştir. 2-(difenilfosfino)benzaldehit tiyosemikarbazon (L) monoanyonu ilk defa sentezlenmiştir. X-ışınları kırınımı çalışmalarından, N(3)'den deprotonize olmuş 2-(difenilfosfino)benzaldehit tiyosemikarbazon ligandının, NSP donör setinde monoanyonik tridentat olarak davrandığı belirlenmiştir. Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ve 2-(difenilfosfino)benzaldehit tiyosemikarbazonun (HL) pirimidin varlığında metanoldeki reaksiyonu sonucu kahverengi [Ni(L)Py]NO<sub>3</sub> kristalleri oluşmaktadır. Kompleksin, metanoldeki çözeltisinin molar iletkenliği ( $\lambda_M = 80,0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ) 1:1 tipinde elektrolite karşılık gelir ve bu değer oluşan yapı ile uyum sağlamaktadır. Bunun anlamı NO<sub>3</sub> grubunun koordinasyona girmediğidir. Bu kanı infrared spektrumunda 1385 cm<sup>-1</sup> de görülen karakteristik  $\nu(\text{NO}_3)$  bandının varlığı ile doğrulanmaktadır (Leovac ve diğ., 1996).

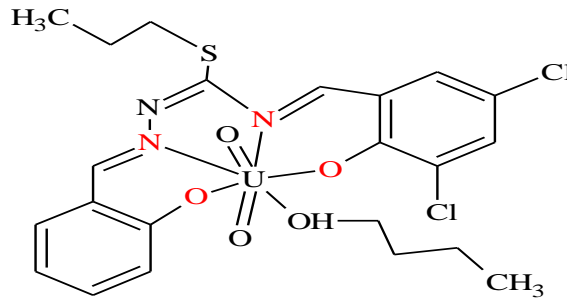


Şekil 2.22: NSP donör tiyosemikarbazon.

#### 2.2.4.4. Multidentat Tiyosemikarbazon Kompleksleri

Tiyosemikarbazon ligandlarının quadridentat ve pentadentat olarak davrandığı çalışmalara literatürde rastlanmaktadır. Bu çalışmalardan 4 kordinasyonlu olarakta isimlendirebilecek olan quadridentat tiyosemikarbazon ligandlarına ait çalışmalar çoğunluktadır.

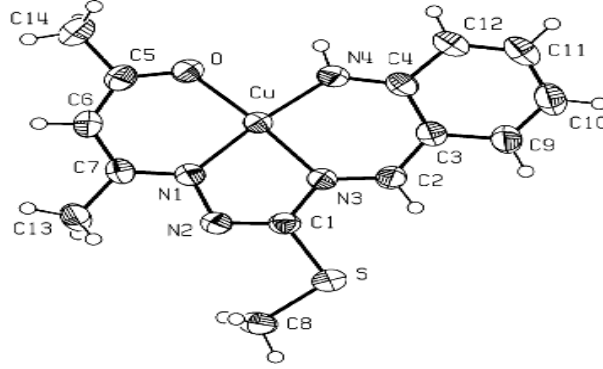
2009 yılında yapılan bir çalışmada; salisil/3,5-dikloro-salisilaldehit-S-propil tiyosemikarbazonlar ile salisilaldehit ve 3,5-diklorosalisilaldehitlerin  $UO_2(CH_3COO)_2$  varlığında kalıp reaksiyonu ile sekiz adet yeni diokso uranyum(VI) kompleksi sentezlenmiştir.  $[UO_2(L)ROH]$  (R: propil, bütül, pentil ve oktil) genel formülüne sahip kompleksler elementel analiz, infrared ve  $^1H$  NMR spektroskopileri ile karakterize edilmiştir. Solvate alkol içeren komplekslerin termal kararlılıkları hava ve azot ortamında incelenerek bozunma fazları belirlenmiştir. Elde edilen bileşiklerden biri olan  $[UO_2(L)(C_4H_9OH)]$  kompleksinin kristal yapısında bakıldığında; U(VI) merkezinin tepe pozisyonlardaki diokso grubundan gelen iki oksijen atomu, temel düzlemdeki alkolden gelen bir oksijen atomu, iki fenolik ve iki imin grubuna ait O, O, N, N atomlarını içeren yedi koordinasyonlu bozulmuş beşgen çift piramit geometrisine sahip olduğu görülmüştür (Şahin ve diğ., 2009).



Şekil 2.23: ONNO donör U(VI) kompleksi.

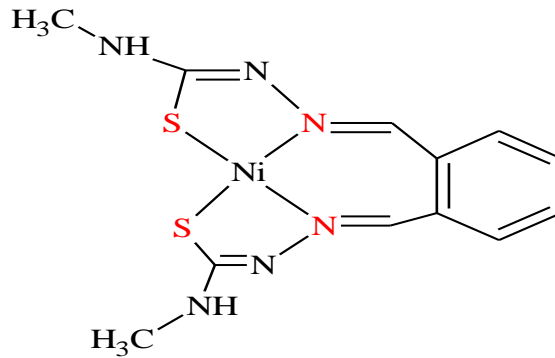
Forni ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada asetilaseton ya da benzoilaseton mono-S-metiltiyosemikarbazon ile antranil aldehitin kalıp kondenzasyonu sonucu  $N_3O$  tipinde iki tane Cu(II) kompleksi sentezlenmiş ve yapıları EI MS, UV-Vis ve ESR spektroskopileri ve manyetik ölçümler ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen komplekslerden birinin monoklinik ve ortorombik olmak üzere iki formda kristallendiği rapor edilmiştir. Her iki formda X-ışını kırınımı ile analiz edilmiş ve koordinasyon çevresindeki düzlemselliğin bozulmasıyla ilgili önemli farklılıklar gözlenmiştir.

Düzlemsellikte görülen bu sapmaların daha çok moleküller arası etkileşimlerden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır (Forni ve diğ., 2003).



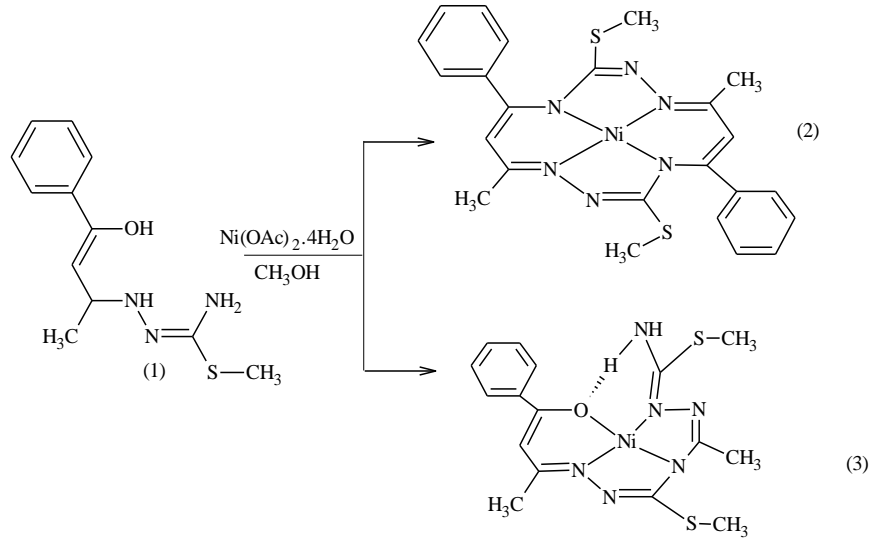
**Şekil 2.24:** ONNN donör Cu(II) kompleksi.

Akbar Ali ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada;  $N^4$ -metil-3-tiyosemikarbazid ile fitalaldehitin (1,2-benzendialdehit) nikel(II)asetat varlığında kalıp reaksiyonu sonucu  $[Ni(L)]$  (L: fitalaldehit bis( $^4N$ -metil-3-tiyosemikarbazon) genel formülüne sahip kompleks kristalleri oluşmaktadır. Yapının X-ışını analizi incelendiğinde tiyosemikarbazon ligandının NNSS koordinasyon şeklinde dianyonik tetradentat olarak bağlandığı görülmüştür. Yapı için önerilen geometri ise bozulmuş kare düzlemdir (Akbar Ali ve diğ., 2013).



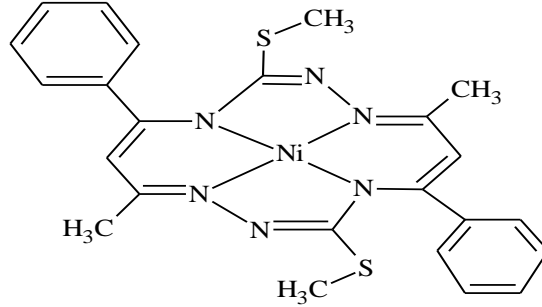
**Şekil 2.25:** NNSS donör Ni(II) kompleksi.

Gradinaru ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada 1-fenil-bütan-1,3-dion mono-S-metiltiyosemikarbazonun nikel(II) asetat varlığında self kondenzasyonu sonucu hekzaazamakrosiklik kompleks (**2**) ve açık zincirli (**3**) kompleksi izole edilmiştir.



**Şekil 2.26:** Nikel (II) komplekslerinin sentezi.

Kompleks (2)'nin; (1) yapısının nikel(II) destekli self kondenzasyonu sonucu oluştuğu ileri sürülmüştür. Kompleks (3)'ün ise; (1) yapısındaki CN bağına ikinci (1) yapısının moleküller arası nükleofilik katılma ile bağlanması ve ardından fenil-metil keton grubunun ayrılması sonucu oluştuğu rapor edilmiştir. Her iki kompleksin yapısı elektronik, infrared, NMR, Kütle spektrumları ve X-ışını kırınımı ile karakterize edilmiştir (Gradinaru ve diğ., 2001).



**Şekil 2.27:** NNNN donör Ni(II) kompleksi.

### 2.2.5. Tiyosemikarbazonların Biyolojik Aktivitesi

1946 yılında Domangk ve çalışma grubu tarafından incelenen tiyosemikarbazonlar, tüberküloza karşı aktif olduğunu bulunmalarından bu yana mercek altına alınmaya başlanmıştır (Argüelles ve diğ., 2005).

1950 yılında Cu(II) iyonunun benzaldehidtiyosemikarbazonun anti-tüberküler aktivitesini arttırdığının bulunması, tiyosemikarbazonun geçiş metal çelatlmasına ilginin

artmasına neden olmuştur. Ayrıca kompleksin yapısına ve bileşiğın sahip olduğu aldehit veya keton grubuna bağlı olarak da biyolojik aktivitelerinin değiştiği gözlenmiştir (Ferrari ve diğ., 1989). Daha sonra 1987'de tiyosemikarbazon ve türevlerinin bakteri, sıtma, virüslere ve kansere karşı etkilerinin bulunması sonucu giderek daha fazla ilgi görmeye başlamıştır (Gerbeleu ve diğ., 1986).

Ayrıca bu bileşiklerin çoğunun tüberküloz, cüzzam, bakteriyal ve viral enfeksiyonlar, sedef, romatizma, trypanosome cinsi parazitlerin sebep olduğu uyku hastalığı (tripanozomiyaz), coccidioides immitis adlı mantarın sebep olduğu enfeksiyon ve vereme karşı büyük aktivite gösterdiği bilinmektedir (Campbell, 1975).

Azot-kükürt kelatlayıcı ligandlar olan tiyosemikarbazonlar ve onların metal kompleksleri antikanser, antibakteriyel ve antitümör etkileri ve sitotoksik aktivite göstermeleri nedeniyle de geniş alanda tedavi edici özelliklere sahiptirler (El-Shazly ve diğ., 2005).

Tiyosemikarbazid türevlerinin platin komplekslerinin kemoterapötik etkisinin açığa çıkmasından sonra, bu bileşiklere biyolojik potansiyellerinden kaynaklanan ve önemli ölçüde artan bir ilgi olmuştur. Bu yüzden de son yıllarda biyolojik aktiviteye sahip birçok tiyosemikarbazon çelatları sentezlenmiştir. Tiyosemikarbazonların paladyum kompleksleri özellikle anti viral ve anti mikrobiyal aktivitelere sahiptirler. Ayrıca bazı Pd(II) kompleksleri antioksidan ve sitotoksik kimyasallardır. Paladyum komplekslerinin sitotoksik ve DNA ya bağlanma özellikleriyle ilgili çalışmaları son yıllarda kayda değer ölçüde artmıştır. (Genel ve diğ., 2008)

Tiyosemikarbazon-metal komplekslerinin sitotoksite çalışmaları paladyum ve platin klatları merkezlidir (Padhye ve diğ., 2005). Ancak yapılan bir çalışmada bazı S-metil tiyosemikarbazon ürünleri ve bunların demir(III) ve nikel (II) klatlarının da bu etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Bileşiklerin sitotoksik aktivitesi K562 kronik miyeloid lösemi ve ECV304 endotelial hücreleri kullanılarak kolorimetrik MTT (3-[4,5-dimethylthiazol -2-yl]-2,5-diphenyltetrazolium bromide) yöntemi ile belirlenmiştir. K562 hücrelerinin yeni ilaç testlerinde invitro model olabileceği sonucuna varılmıştır (Atasever ve diğ., 2010).

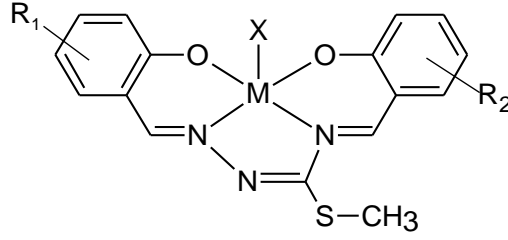
Bunlara ek olarak, tiyosemikarbazon ve DNA etkileşimi üzerine yapılan incelemeler son yıllarda dikkat çekici oranda ilgi çekmektedir (Kızılcıklı ve diğ., 2008).

Tiyosemikarbazon ligandların ve bunların Mo (VI) komplekslerinin DNA ile bağlanma özellikleri UV titrasyonu, floresans titrasyon ve viskozite ölçümleri ile incelenmiştir. Komplekslerin sitotoksik aktiviteleri insan kolorektal hücrelerine karşı araştırılmıştır. Tüm komplekslerin yüksek antikanser aktivite gösterdiği saptanmıştır (Hussein ve diğ.,2015).

Tiyosemikarbazonun aromatik bileşikleri vereme karşı etkilidir ancak bu etki alifatik türevlerine bakıldığında görülmemiştir (West ve diğ., 1990).

Tiyosemikarbazonların metal kompleks bileşiklerinin biyolojik aktivite göstermelerinin keşfedilmesi ile metal komplekslerinin yapı analizi önemli bir ilgi alanı olmuştur. Biyolojik aktivitenin metal kompleksleri halinde seçicilik kazanması nedeniyle, tiyosemikarbazonların canlı organizmalardaki oligo element iyonları ile verecekleri koordinasyon bileşikleri biyolojik aktif madde özelliği gösterebilme potansiyelindedir (Chattopadhyay ve diğ., 1990).

2007 yılında yapılan bir çalışmada; 3- ve 4-metoksi salisiladehit S-  
metiltiyosemikarbazon ve 2-hidroksi-3-metoksi ile 2-hidroksi-4metoksi benzaldehitin Ni(II) ve Fe(III) kompleksleri (Şekil 2.28) sentezlenerek biyolojik etkinlikleri araştırılmıştır. Kronik miyeloid lösemi hücre hattı K562 ve insan endotel hücre hattı ECV 304 kullanılarak yapılan sitoksisite ve proliferasyon incelemelerinde sentezlenen demir(III) şelatlarının LD50 dozu 3,5µg/dl de anti-lösemik etkiler gösterebileceği vurgulanmıştır (Bal ve diğ., 2007).



**Şekil 2.28:** Komplekslerin genel formülü.

Kızılcıklı ve grubu tarafından 2007 yılında yayınlanan bir çalışmada ise sentezlenen otuz dört adet tiyosemikarbazon ve S-alkil tiyosemikarbazon ile bunların bazı Zn (II) ve Pd (II) komplekslerinin antimikrobiyal aktivitesine bakılmıştır. Bileşiklerin MIK değerleri *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Proteus mirabilis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella typhi*, *Shigella flexneri*, *Staphylococcus aureus*, *S. epidermidis* ve *Candida albicans*'a karşı disk difüzyon yöntemi ile belirlenmiştir. Tiyosemikarbazonların hem serbest ligand hem de metal kompleksi formunda antibakteriyel ve antifungal etki gösterdiği saptanmıştır (Kızılcıklı ve diğ., 2007).

## 2.3. MOLİBDEN

### 2.3.1. Molibdenin Genel Özellikleri

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

Metalik molibden genel olarak çeliğin yüksek sıcaklıklarda dayanımını arttırmada, hava taşıtları ve uzay araçlarının yapımında, nükleer enerji uygulamalarında, elektrik uygulamalarındaki tellerin yapımında, katalizör olarak, boya endüstrisinde renk verici (pigment) olarak kullanılır (Bailar ve diğ., 1973).

Molibden doğada yaygın şekilde bulunan, döküm, boya, seramik gibi değişik endüstri kollarında kullanılan canlılar için gerekli bir oligo-elementtir (Şener ve Yıldırım, 2000).

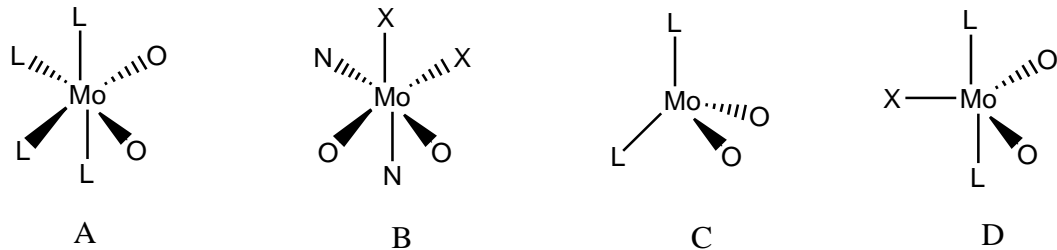
Biyolojik sistemlerde molibden enzimlerin temel yapılarını oluşturur. Molibden, ksantin oksidaz ve aldehit redüktaz gibi birçok enzim için kofaktördür. Ayrıca demir proteininin içinde bulunması nedeniyle biyolojik aktivitede almış olduğu roller onun organizma için ne kadar önemli olduğunu göstermektedir. Molibden ayrıca aldehitlerin, ksantin ve diğer purinlerin oksidasyonu ile nitrat ve moleküler azotun indirgenmesi gibi redoks reaksiyonlarını katalize eder.

Molibdenin biyokimyasal önemi onun aşağıda tanımlanan bazı yeteneklerinden kaynaklanır.

- Farklı oksidasyon basamaklarının kolayca dönüşebilmesi sonucu kolay elektron transferini sağlayabilmesidir.
- Azot (N), oksijen (O), kükürt (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 oluşturabilmesidir (Bailar ve diğ., 1973).

### 2.3.2. Molibden Kompleksleri

#### 2.3.2.1. Diokso Molibden ( $MoO_2^{2+}$ ) Kimyası



Şekil 2.29: Diokso molibden komplekslerinin mümkün geometrik şekilleri.

Dioksomolibden komplekslerinin büyük çoğunluğu altı-koordinasyonludur ve bozunmuş bir oktahedral yapıya sahiptir (Şekil 2.29A). Oktahedral yapıda, iki Mo-O

bağı birbirlerine her zaman cis pozisyonundadır. Okso ligandların güçlü  $\sigma$ - ve  $\pi$ - donör doğaları, bunların aynı p ve d orbitalleri için yarışmasının önüne geçerek, metal ile olan  $\pi$ - bağını maksimize etmektedirler. Yapısal sonuçlar göstermektedir ki hem Mo-O mesafeleri ve hem de O-Mo-O açıları, ligandlar molibdenin en çok arzu edilen cis-oktahedral yapıya ulaşmasına mani olmadığı sürece, dar bir aralığa sıkışmaktadır. O-Mo-O açıları için tipik değerler yaklaşık  $109^\circ$  iken, Mo-O mesafeleri için en uygun değerler  $1.69 \pm 0.03 \text{ \AA}$  civarındadır.

Diokso molibden (VI) kompleksleri için önemli bir istisna, nötral köprüleşmeler olan  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{tmen})$  (tmen = N, N, N', N'-tetrametiletildiamin), ve  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  ( $\eta^2$ -TMC) (TMC=1, 4, 8, 11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan) ile ilgilidir. Bu kompleksler, “tam-cis” denilen bir geometri sergilerler (Şekil 2.29B). Bunlar alışılmadık yapılardır çünkü az önce bahsedilen kurala uymazlar ve daha uzun bir Mo-Cl mesafesi ile diokso grubunun bir oksijenine trans olan bir klor donör atomuna sahiptirler. Bu yerdeğiştirme, molekülü bu alışılmadık konfigürasyona zorlayan sterik problemlerden kaynaklanmış olabilir.

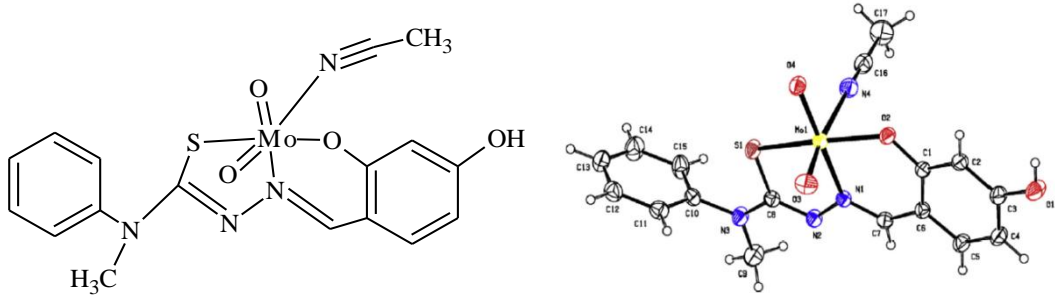
$\text{MoO}_2^{2+}$  içeren kompleksler genellikle altı koordinasyonlu olmalarına rağmen bazı dört veya beş koordinasyonlu olanları da mevcuttur (Şekil 2.29C ve Şekil 2.29D). Dört koordinasyonlu bileşikler tetrahedral veya bozunmuş tetrahedral yapıda olabilirler ve  $\text{MoO}_4^{2-}$  ile ilişkilidirler (örneğin  $\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2$ , veya  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  ve  $\text{MoO}_2\text{Br}_2$ ). Beş-koordinasyonlu komplekslerin örnekleri de bilinmektedir. Holm ve arkadaşları ilk örneğini 1980'lerin ortalarında sentezlemişlerdir ve günümüzde çok fazla sayıda örnek mevcuttur. Bu komplekslerde, okso ligandlar ekvatorial düzlemde konumlanmış halde trigonal bipiramidal bir yapıda bulunur. Bazı beş-koordinasyonlu kompleksler, bir moleküldeki oksijen atomu ve sonraki molekülün metal merkezi arasındaki moleküler etkileşim aracılığıyla polimerik bir zincir oluşturarak oktahedral yapıya ulaşırlar (Zhao, 2005).

### 2.3.2.2. Molibden (VI) Tiyosemikarbazon Kompleksleri

Tridentat, ONS, donör ligandlar ile yapılan dioksomolibden(VI) kompleksleri ksantin oksidaz ve sülfid oksidaz gibi molibdoenzimlerin aktif kısımları için model sistemler olduğundan oldukça ilgi çeken bileşikler olmuşlardır (Rana ve diğ., 2002- Craig ve diğ., 1989). Bilindiği gibi böyle enzimler iki ya da daha fazla kükürt donör atomlarının

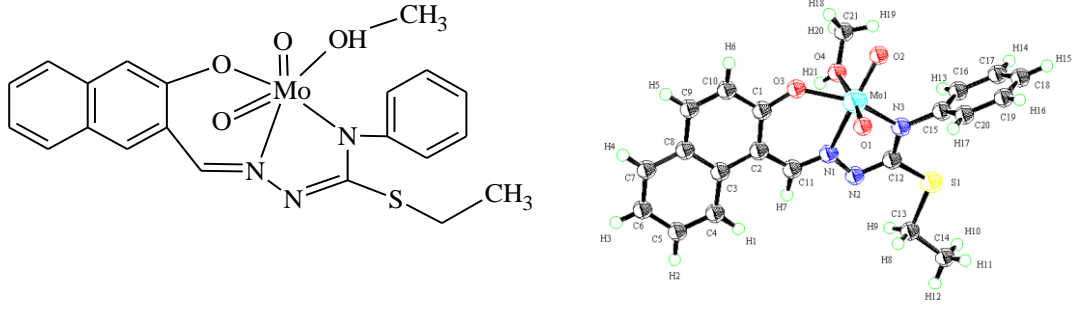
koordine olduğu oksomolibden merkezleri ihtiva etmektedir. Bu sistemlerde molibden atomunun bilindik oktahedral çevresi, ilave azot donör atomuna sahip ligandlarla tamamlanmaktadır (Berg ve Holm, 1985- Greenwood ve diğ., 1993).

2013 yılında Moradi-Shoeili ve çalışma grubu tarafından yapılan bir çalışmada; 1-(2,4-dihidroksibenziliden)-N-metil-N-fenil tiyosemikarbazonun ( $H_2L$ ) asetonitril çözeltisinde  $[MoO_2(acac)_2]$  ile reaksiyonu sonucu yeni bir dioksomolibden(VI) kompleksi sentezlenmiştir.  $[MoO_2L(CH_3CN)]$  formülündeki kompleks; NMR, infrared, elektronik spektroskopiler ve tek kristal X-ışını kırınımı ile karakterize edilmiştir. Tiyosemikarbazon ligandı molibdene kükürt, hidrazinik azot ve fenolik oksijen olmak üzere ONS donor setinde koordine olmuştur. Altıncı koordinasyon ise asetonitril tarafından doldurulmuştur. Molibden iyonu çevresindeki geometri ise bozulmuş oktahedral olarak tanımlanmıştır (Moradi-Shoeili ve diğ., 2013).



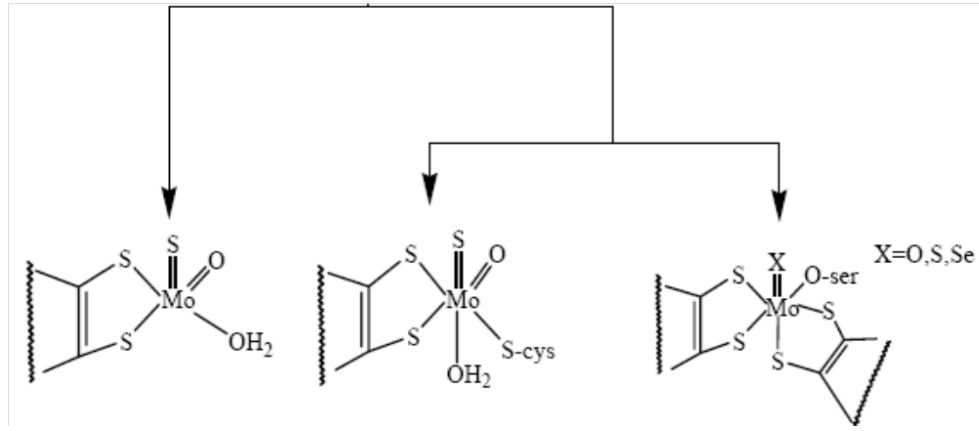
Şekil 2.30: ONS koordinasyonlu  $MoO_2(VI)$  kompleksi.

$[MoO_2(L)D]$  (D=Metanol, Etanol, Propanol ve Butanol) genel formüllü dioksomolibden (VI) kompleksleri, 2-Hidroksi-1-naftaldehit-4-( $H/C_6H_5$ ) tiyosemikarbazon S-Etil esterleri ( $H_2L$ ) ile molibdenil asetil asetonatın  $[MoO_2(acac)_2]$  reaksiyonu sonucu sentez edilmiştir. Ligandların ve komplekslerin yapıları ve fizikokimyasal özellikleri elementel analiz, infrared, elektronik,  $^1H$  NMR ve kütle spektroskopisi yöntemleri ile belirlenmiştir. Ligandların dioksomolibden(VI) kasyonu ile fenolik oksijen, imin azotu ve tiyoamid azotu üzerinden tridentat ONN-donör olarak koordinasyona girdiği bulunmuştur (Duman ve diğ., 2010).



Şekil 2.31: ONN koordinasyonu MoO<sub>2</sub>(VI) kompleksi.

### 2.3.3. Molibden Komplekslerinin Oksijen Atom Transfer Reaksiyonları



Şekil 2.32: Ksantin oksidaz, sülfite oksidaz ve DMSO redüktaz aileleri (soldan sağa).

Oksotransferaz ve hidroksilaz içeren molibdenler, tek çekirdekli aktif bölgelere sahip molibdoenzimler sınıfına aittir. Bunların ortak özelliği, bu çeşit enzimlerde bir ligand gibi davranan ve aktiviteye hazır bir kofaktör olan molibdopterin içermeleridir. Hille tarafından yapılan sınıflandırmaya göre oksotransferaz ve hidroksilaz içeren bu molibdenler üç aileye ait olabilir: ksantin oksidaz, sülfite oksidaz ve DMSO redüktaz (Şekil 2.32). Katalitik bölgenin molibden merkezi reaksiyon döngüsü boyunca (VI) veya (IV) oksidasyon basamağında bulunur (Hille, 1996).

Son yıllarda, çoğunlukla fosfinlerin dioksomolibden(VI) kompleksleri ile yükseltgenmesi (Şekil 2.33) ve dimetil sülfoksitin, oksomolibden(IV) kompleksleri ile indirgenmesi (Şekil 2.34) sonucunda tek çekirdekli dioksomolibden(VI) ve oksomolibden(IV) kompleksleri içeren bir dizi katalitik OAT (oksijen atomu transferi) sistemi geliştirilmiştir (Doonan ve diğ., 1999). MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup> çekirdeklerinin OAT

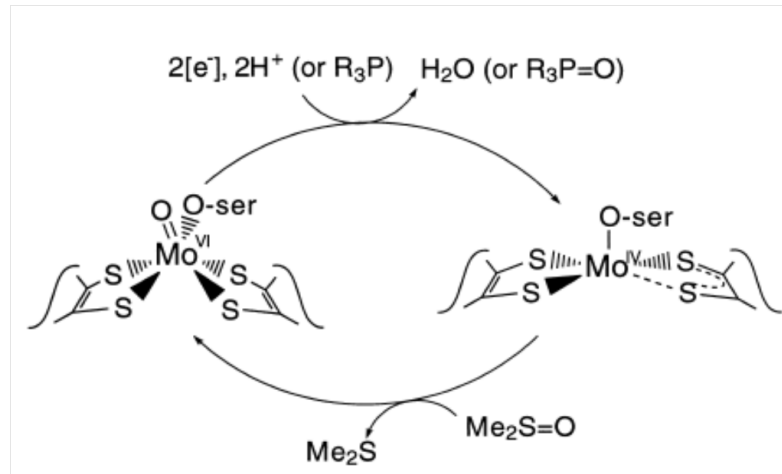
reaksiyonlarının çoğunun birden fazla adımdan oluşan bir süreç olduğu günümüzde bilinmektedir (Smith ve diğ., 2000).



Şekil 2.33: Fosfinlerin dioksomolibden(VI) kompleksleri ile yükseltgenmesi.



Şekil 2.34: Dimetil sülfoksitin oksomolibden(IV) kompleksleri ile indirgenmesi.



Şekil 2.35: DMSO redüktaz için mono-okso Mo(VI) ve dezokso Mo(IV) basamakları arasındaki döngü.

Yapılan bir çalışmada; benzoin tiyosemikarbazon ( $\text{H}_2\text{L}$ ) ile  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 'nin asetonitrilde gerçekleştirilen reaksiyonundan  $[\text{MoO}_2\text{L}]$  formülünde polimerik kompleks sentezlenmiştir.  $\text{MoO}_2\text{L}$  kompleksinin, koordine olmuş küçük bir moleküle bir oksijen atomu transfer edebilme yeteneği  $\text{PPh}_3$  içeren DMF içinde incelenmiştir.  $\text{MoO}_2\text{L}$  kompleksi, LMCT geçişi nedeniyle 405 nm'de bir banda sahiptir. Kompleks  $\text{PPh}_3$  ile reaksiyona girdiğinde bu band, 425 nm'ye kayar ve 660 nm'de yeni bir band ortaya çıkar.

DMSO'dan  $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{OL}$  kompleksine oksijen atom transferi DMF çözeltisinde spektrofotometrik olarak incelenmiştir. Ana kompleks olan  $\text{MoOL}$ , 660 nm'de düşük

enerjili bir band ve 425 nm’de güçlü bir band sergiler. Çözeltiye bir damla DMSO eklendiğinde, bu bandların gücü azalır, 10 dakika sonunda kaybolur ve  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{L}$  türünden komplekslerin karakteristiklerini taşıyan yeni bir band, 405 nm’de belirir. Bu gözlem, bir oksijen atomunun DMSO’dan molibden çekirdeğine transferini ve  $\text{Me}_2\text{S}$  oluşumunu göstermektedir.

Reaksiyon ortamında üretilen dimetil sülfid, düşük basınç altında damıtılarak saf halde izole edilmiştir. Sıvı 38 °C’de kaynar ki bu da  $\text{Me}_2\text{S}$  için bilinen kaynama noktasına eşittir ve sıvının  $\text{Me}_2\text{S}$  olduğu konusunda kesinlik sağlar (Lal ve diğ., 2001).

## 2.4. PALADYUM

### 2.4.1. Paladyumun ve Bileşiklerinin Genel Özellikleri

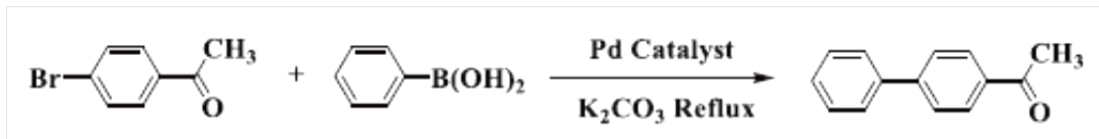
Paladyum 46 atom numarasına ve 106,42 atom kütlesine sahip sekizinci grup elementidir. Dış elektron konfigürasyonu  $4d^{10} 5s^0$  olan tipik bir geçiş elementidir. Paladyum, tuzlarında ekseriyetle +2 değerlikte olup bunlar kahverengidirler. Oksidasyon basamakları 0 ve +4 arasında değişmektedir. En kararlı oksidasyon basamağı +2’dir. 0, +1 ve +3 oksidasyon basamakları genelde organometalik bileşiklerinde görülür.

Paladyum kompleksleri gram-negatif, gram-pozitif ve fungal patojenlerine karşı antimalarial, antiviral, antimikrobiyal ve antiradikal dahil olmak üzere geniş bir alana yayılan biyolojik aktivite gösterirler. Eğer ligand da kompleksle benzer özelliklere sahipse ve lipofilik özelliği ile hücre zarları yoluyla kolayca transfer sağlıyorsa bu tip komplekslerin sitotoksik ve antimikrobiyal aktivitelerinin arttığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar, antitümör ve antimikrobiyal maddeler olarak kullanılacak yeni Pd (II) komplekslerini keşfetmek için daha fazla araştırma yapmaya teşvik etmektedir (Badea ve diğ., 2013).

Cis- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2]$  kompleksinin keşfinden sonra, yeni anti tümör etkili komplekslerin keşfine olan ilgi arttı. Cisplatin kompleksinin klinik başarısı, önemli ölçüdeki yan etkilerinden ve sonradan kazanılan veya iç direncinden dolayı sınırlıdır. Bu yüzden, daha etkili, hedefe-özgü, az zehirli sitotoksik ilaçlar üretilmesine daha çok çaba

gösterilmelidir. Genel olarak platin(II) kompleksleri, analogları olan palladyum(II) komplekslerine göre termodinamik ve kinetik olarak çok daha kararlıdır. Palladyum(II) komplekslerinin akuasyon ve ligand değiştirme reaksiyonları, benzer yapıdaki platin(II) komplekslerine göre  $10^5$  kat daha hızlıdır. Çeşitli palladyum(II) komplekslerinin potansiyel anti tümör ilaçları olduğu keşfedilmiştir. Bazı palladyum(II) tiyosemikarbazon komplekslerinin ise, ikinci en tehlikeli kanser tipi olan göğüs kanserine karşı ve anti-mikobakteri tüberküloz, anti mikrobiyal ve anti trypanosomal etkili, farmasötik aktiviteli bileşikler oldukları test edilip onaylanmıştır (Kalavani ve diğ., 2014).

Paladyum ile katalize edilen Suzuki-Miyaura sentez reaksiyonları (şekil 2.36) çok sayıda doğal ürünlerin, ziraat kimyasallarının, ilaç ve polimerlerin yapısal bileşenleri olan biaril ve alken türevlerinin sentezi için en etkili yöntemlerdendirler. Son yıllarda bu reaksiyon başarılı bir şekilde kullanılarak doğal ürünler, ilaç ve iletken polimerlerin sentezi gerçekeştirilmiştir. Ayrıca paladyum diğer geçiş metalleri ile katalize edilen reaksiyonlara göre pek çok avantaj sunar. Bu avantajlar; boronik asit türevlerine sahip geniş bir panelin ticari olarak kolayca temin edilebilmesi, kolay kullanım, bor kalıntılarının kolay çıkarılması ve yüksek fonksiyonel grup toleransı olarak sıralanabilirler. Paladyum ile katalize edilen Suzuki-Miyaura sentez reaksiyonlarının geliştirilmesinde önemli bir yol katedilmiş olsa da, yeni stabil ligandlar üretmek ve daha verimli katalitik sistemler hazırlamak için sürekli bir talep vardır (Pandiarajan ve diğ., 2013).



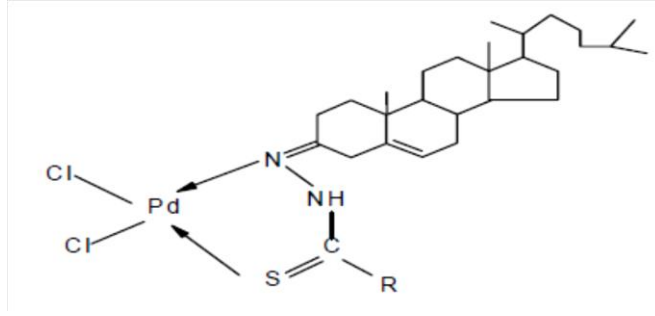
şekil 2.36: Paladyum ile katalize edilen bir Suzuki-Miyaura reaksiyonu.

#### 2.4.2. Paladyum (II) Tiyosemikarbazon Kompleksleri

Bu bölümde çeşitli koordinasyon tiplerine sahip paladyum tiyosemikarbazon komplekslerine örnekler verilecek ve kısaca özelliklerinden bahsedilecektir.

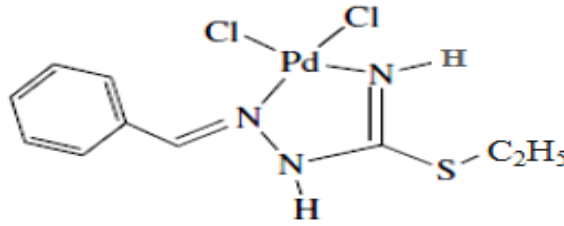
Asiri ve Khan tarafından 2010 yılında yapılan bir çalışmada  $[Pd(DMSO)_2Cl_2]$  ve çeşitli steroidal yapılı tiyosemikarbazonların reaksiyona sokulması ile sentezlenmiş yeni Pd

(II) metali komplekslerinin (Şekil 2.37) ve bahsedilen tiyosemikarbazonların antibakteriyel aktivitesi araştırılmıştır. Steroidal tiyosemikarbazonlar steroidal ketonlar ile tiyosemikarbazidlerin reaksiyona sokulması suretiyle hazırlanmış olup elde edilen bileşiklerin yapıları elementel analiz, IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , FAB kütle spektroskopisi yöntemleri ve TGA analizi ile aydınlatılmıştır (Asiri ve Khan, 2010).

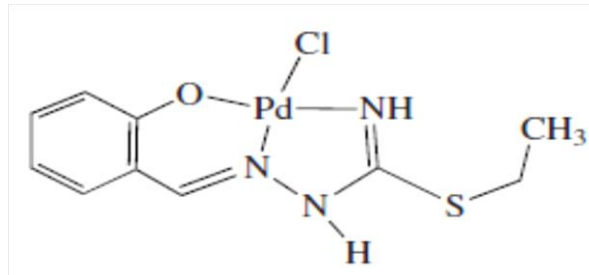


Şekil 2.37: NS donör Pd(II) kompleksi.

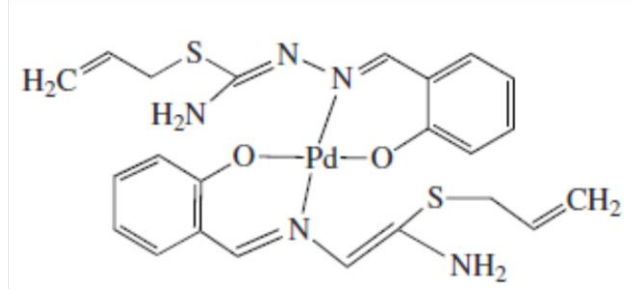
Kızılcıklı ve grubu tarafından 2008 yılında yapılan bir çalışmada 1:1 (Şekil 2.38) ve (Şekil 2.39) ve 1:2 (Şekil 2.40) metal:ligand oranlarıyla çalışılarak yeni paladyum kompleksleri sentezlenmiştir. Kompleksler, analitik veriler, IR ve proton rezonans spektroskopisi ile karakterize edilmişlerdir. Ayrıca tiyosemikarbazonların cis-trans ve syn-anti izomerleri  $^1\text{H NMR}$  aracılığıyla belirlenmiştir (Genel ve diğ., 2008).



Şekil 2.38: NN donörPd(II) kompleksi.

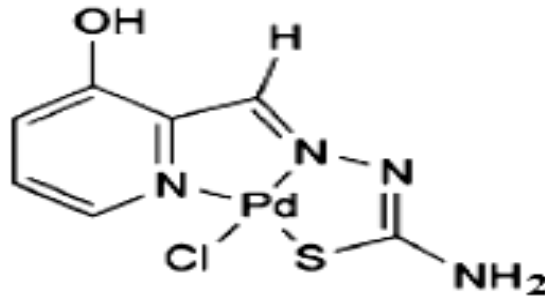


Şekil 2.39: ONN donör Pd(II) kompleksi.



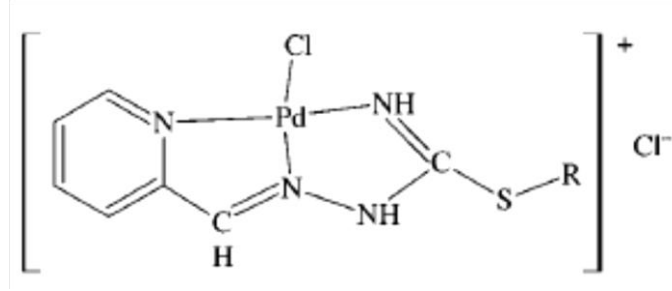
**Şekil 2.40:** ONNO donör Pd(II) kompleksi.

Demetziş ve grubu tarafından 2006 yılında yapılan bir çalışmada ise, 3-hidroksipiridin-2-karbaldehid tiyosemikarbazondan iki yeni kararlı Pd (II) kompleksi sentezlenmiş ve başlangıç maddesi olarak da  $\text{Li}_2\text{PdCl}_4$  kullanılmıştır. Şekil 2.41'de gösterilen kompleksin yapısı IR, UV/VIS, NMR ve X-ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatılmıştır (Demetziş ve diğ., 2006).



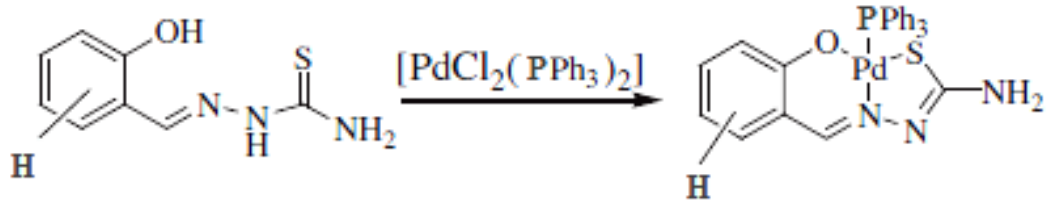
**Şekil 2.41:** NNS donör Pd(II) kompleksi.

2004 yılında Kızılcıklı ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada S-metil /etil-4-H / fenil tiyosemikarbazonların Pd (II) kompleksleri sentezlenmiştir. 1:1 komplekslerin (Şekil 2.42) karakterizasyonu elementel analiz, IR ve  $^1\text{H}$  NMR yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Multidentat S-alkil tiyosemikarbazonlar alkil kısımlarına ve metal iyonunun cinsine bağlı olarak, mono-, bi- veya üç dişli ligandlar olarak koordinasyona girerler (Kızılcıklı ve diğ., 2004).



Şekil 2.42: NNN donör Pd(II) kompleksi.

2013 yılında Prabhakaran ve grubu tarafından dört yeni paladyum tiyosemikarbazon kompleksi sentezlenmiştir (Şekil 2.43). Karakterizasyonları gerçekleştirilen bu komplekslerin ayrıca CT-DNA ve BSA DNA/protein bağlanma özellikleri değerlendirilmek suretiyle biyolojik aktiviteleri hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Bunlara ek olarak laboratuvar ortamında yapılan sitotoksik çalışmalarda, akciğer kanseri (A549) ve karaciğer kanseri (HepG2) hücre çizgileri üzerinde yeni sentezlenen komplekslerle gerçekleştirilen deneylerde, bu komplekslerin tiyosemikarbazon analoglarına göre daha iyi bir aktiviteye sahip olduğunu bulunmuştur (Prabhakaran ve diğ., 2013).



Şekil 2.43: ONS koordinasyonlu Pd(II) kompleksinin sentez reaksiyonu.

### 3. MALZEME VE YÖNTEM

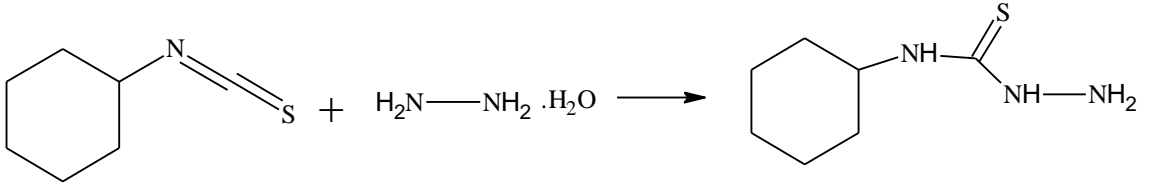
#### 3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Reaktif kimyasal maddelerin tamamı kimyasal saflıktadır. Tiyosemikarbazid, sikloheksilizotiyosiyanat, hidrazinhidrat, 5-metoksisalisilaldehit, 4-metoksisalisilaldehit, molibden (VI) oksit, paladyum (II) klorür, lityum klorür, asetil aseton, metiliyodür (CH<sub>3</sub>I), metanol etanol, kloroform ve sodyum karbonat Alfa Aesar, Merck ve Aldrich firmalarının ürünleri olup saflıkları kontrol edildi.

Başlangıç maddesi olarak kullanılan N-sikloheksil tiyosemikarbazid, literatürdeki N-fenil tiyosemikarbazid sentez yöntemi esas alınarak sentezlendi (Niu ve diğ., 1998). Komplekslerin sentezinde ara bileşik olarak kullanılan [MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>] ise literatürde bilinen yöntem kullanılarak sentezlendi (Fernelius ve diğ., 1960). Ürünlerin saflığı ince tabaka kromatografisi ve erime noktası ile test edildi.

##### 3.1.1. N-Sikloheksil Tiyosemikarbazid Sentezi

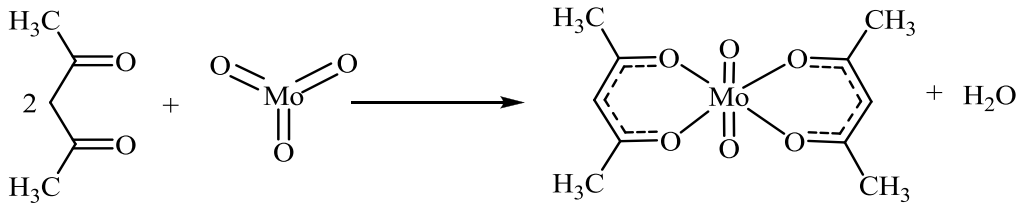
25 ml sikloheksilizotiyosiyanat kapalı bir erlene konuldu ve üzerine 25 mL etanol ilave edildi. Diğer taraftan başka bir kapalı erlende 9 mL hidrazin hidrat üzerine 18 mL etanol ilave edildi. Erlenler buzdolabında ( $\approx 0$  °C) 4 saat soğumaya bırakıldı. Sikloheksilizotiyosiyanat erleni buz banyosuna alındı ve hidrazinhidrat çözeltisinden reaksiyon ortamına damla damla ilave edilip hızlı bir şekilde karıştırıldı. Bu esnada oluşan bulanıklığı gidermek için, aralıklı olarak birkaç damla etanol ilave edildi. Hidrazinhidrat çözeltisinin ilavesi yaklaşık 45 dakikada tamamlandı. Elde edilen açık krem-açık sarı renkli ürün normal süzgeç kağıdından süzüldü, etanol ile yıkandı. Elde edilen N-sikloheksil tiyosemikarbazid' in saflığı E.N. ile test edildi. Verim %63, E.N. 146-148°C. Reaksiyon denklemi Şekil 3.1'de görüldüğü gibidir.



Şekil 3.1: N-Sikloheksil tiyosemikarbazid sentezi.

### 3.1.2. Bis asetil asetonato dioksomolibden (VI) Sentezi

Komplekslerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılan bis asetil asetonato diokso molibden (VI) literatürde bilinen yöntem kullanılarak sentez edildi (Fernelius ve diğ., 1960). 5 g MoO<sub>3</sub> (molibden (VI) oksit ) üzerine 30 ml asetil aseton ilave edilerek yaklaşık 20 saat boyunca koyu kahverengi renkli bir karışım oluşuncaya kadar geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyona girmeyen MoO<sub>3</sub> hızlıca süzüldü. Kalan ılık çözelti 75 ml soğuk petrol eteri içerisine konuldu. Daha sonra karışım 1 saat boyunca buz banyosunda bekletildi. Kahverengi çökelti süzüldü ve hava ortamında hızlıca kurutuldu. Ürün saflığı E.N. ile test edildi. Verim % 70.16; E.N. 184,3–185,8 °C (boz.). Reaksiyon denklemi Şekil 3.2’de verildi.



Şekil 3.2: Bis-asetilasetonato dioksomolibden (VI) eldesi.

### 3.2. KULLANILAN CİHAZLAR

Çalışmada yararlanılan ve İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü’nde mevcut olan cihazlar; Infrared Spektrofotometresi (FT-IR Mattson 1000), UV/Görünür Spektrometre (Perkin Elmer Lambda 35 UV/Visible Spektrometer), Erime Noktası Cihazı (Gallenkamp MPD350 BM2.5), Terazi (Gec Avari VA/WA Analytical Balances) şeklindedir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarının alınmasında Varian <sup>UNITY</sup>INOVA 500 MHz NMR cihazı, elementel analizlerde Carlo-Erba 1106 Elemental Analyser cihazı, kütle spektrumunun alınmasında ise Thermo Finnigan LCQ Advantage Max LC/MS/MS cihazı kullanılarak İstanbul Üniversitesi Teknoloji Transfer Uygulama ve Araştırma Merkezi, Merkez Araştırma Laboratuvarı (MERLAB)’ında bu analizler yapılmıştır.

İnce Tabaka Kromatografisi için ise Merck DC-Alufolien Kieselgel 254 nm/0.2 mm kullanıldı.

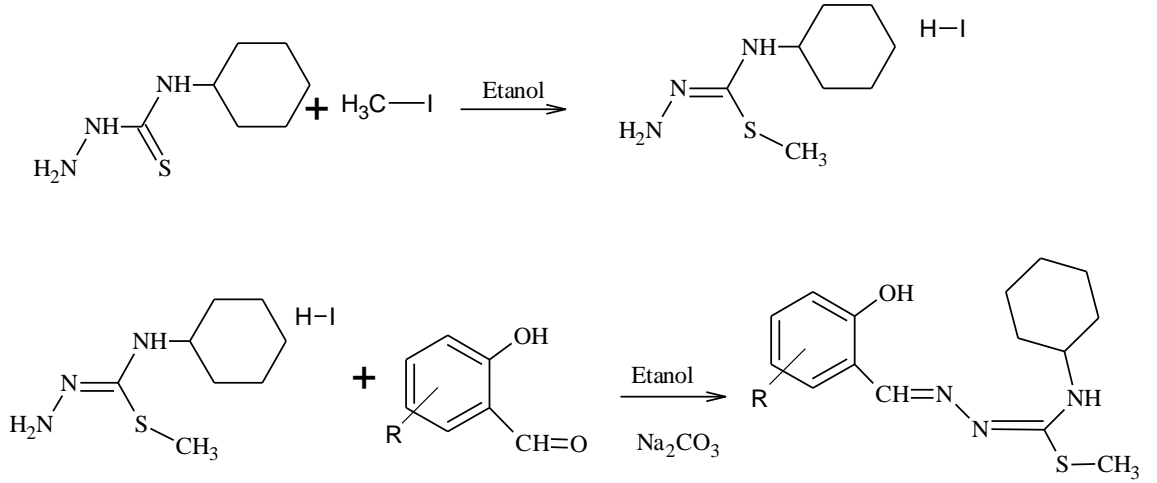
### 3.3. LİGANDLARIN SENTEZİ

Çalışmamızda 2-Hidroksi-4-metoksi-N-sikloheksil-S-metil-tiyosemikarbazon ( $L^I$ ), 2-Hidroksi-4-metoksi-N-sikloheksil-tiyosemikarbazon ( $L^{II}$ ), 2-Hidroksi-5-metoksi-N-sikloheksil-S-metil-tiyosemikarbazon ( $L^{III}$ ) ve 2-Hidroksi-5-metoksi-N-sikloheksil-tiyosemikarbazon ( $L^{IV}$ ) olmak üzere dört yeni ligand, bilinen yöntemlerden yararlanılarak sentezlendi (Bourosh ve diğ., 1987). ONN donör atomlarına sahip olan ( $L^I$ ) ve ( $L^{III}$ ) ligandları benzer prosesler kullanılarak sentezlendi. Benzer şekilde ONS donör atomlarına sahip olan ( $L^{II}$ ) ve ( $L^{IV}$ ) ligandları da birbirlerine benzer yöntemler kullanılarak sentezlendi. Ürün oluşumları TLC ile izlendi ve reaksiyon süreleri belirlendi. Buna göre geliştirilen sentez prosedürleri aşağıda verildi.

#### 3.3.1. 2-Hidroksi-4-metoksi-N-sikloheksil-S-metil-tiyosemikarbazon ( $L^I$ ) Ligandı Sentezi

0.5 g (3 mmol) 4-sikloheksil-tiyosemikarbazide 15 ml etil alkol ve 0,4 ml (6 mmol ) metiliyodür ( $CH_3I$ ) ilave edilerek reflüks edilmeye başlandı. Yaklaşık 30 dakika sonra çözünme gerçekleşti. Çözelti 1,5 saat daha geri soğutucu altında kaynatıldı. Süre sonunda çözelti ortamına 0,44g (3 mmol) 2-Hidroksi-4-metoksi benzaldehitin 5 mL sıcak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyona 1,5-2 saat daha devam edildi. Berrak çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra %5'lik  $Na_2CO_3$  çözeltisi ile nötralize edildi. Oluşan açık sarı renkli ürün süzüldü ve hava ortamında kurutuldu. Saflığı erime noktası ile kontrol edildi ve tartılarak reaksiyon verimi hesaplandı.

ONN donör atomlarına sahip olan ( $L^{III}$ ) ligandıda Bölüm 3.3.1 de anlatıldığı gibi elde edildi.

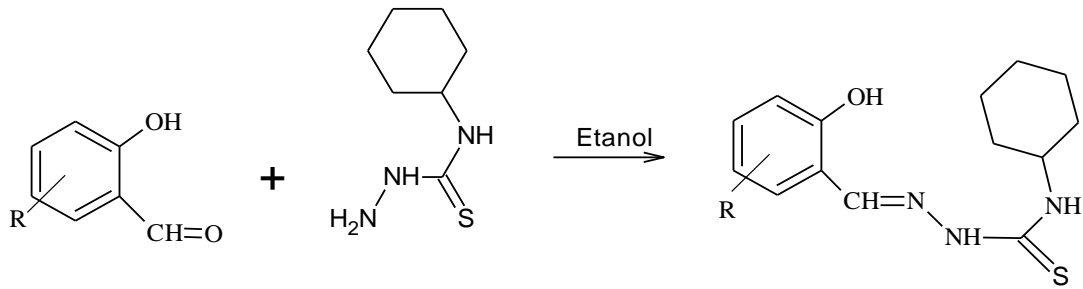


Şekil 3.3: ONN donör seti içeren ligandların ( $L^I$  ve  $L^{III}$ ) eldesi.

### 3.3.2. 2-Hidroksi-4-metoksi-N-sikloheksil-S-H-tiyosemikarbazon ( $L^{II}$ ) Ligandı Sentezi

0.5 g (3 mmol) 4-sikloheksil-tiyosemikarbazid 15 mL etil alkolde 30 dakika ısıtılarak çözüldü. Süre sonunda çözelti ortamına 0,44g (3 mmol) 2-Hidroksi-4-metoksi benzaldehitin 5 mL sıcak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyona 1,5-2 saat daha devam edildi. Berrak çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çöken beyaz renkli ürün süzüldü ve hava ortamında kurutuldu. Saflığı erime noktası ile kontrol edildi ve tartılarak reaksiyon verimi hesaplandı.

ONS donör atomlarına sahip olan ( $L^{IV}$ ) ligandıda Bölüm 3.3.2 de anlatıldığı gibi elde edildi.



Şekil 3.4: ONS donör seti içeren ligandların ( $L^{II}$  ve  $L^{IV}$ ) eldesi.

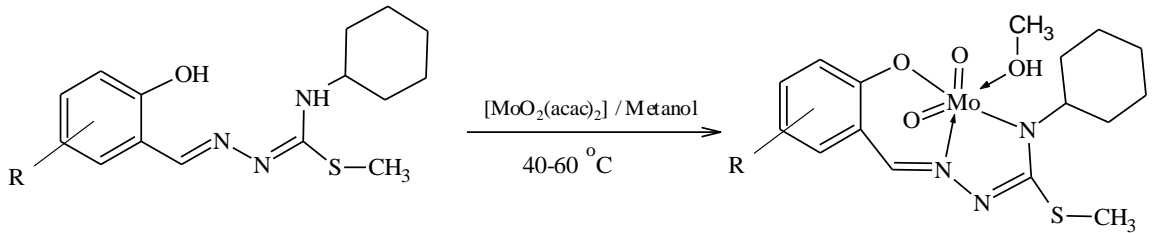
### 3.4. DİOKSOMOLİBDEN (VI) TİYOSEMİKARBAZON KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

Çalışmamızda tiyosemikarbazon türevleri olan 2-Hidroksi-4-metoksi-N-sikloheksil-S-metil-tiyosemikarbazon ( $L^I$ ), 2-Hidroksi-4-metosi-N-sikloheksil-tiyosemikarbazon ( $L^{II}$ ), 2-Hidroksi-5-metoksi-N-sikloheksil-S-metil-tiyosemikarbazon ( $L^{III}$ ) ve 2-Hidroksi-5-metoksi-N-sikloheksil-tiyosemikarbazon ( $L^{IV}$ ) ligandlarının, ikinci ligand olarak metanol içeren dört tane dioksomolibden (VI) kompleksleri elde edildi. Komplekslerin oluşumları TLC ile izlendi ve reaksiyon süreleri belirlendi. Buna göre geliştirilen sentez prosedürleri aşağıda verildi.

#### 3.4.1. $[MoO_2(L^I)MeOH]$ Kompleksinin Sentezi

0,12 g (0,4 mmol) 2-Hidroksi-4-metoksi-N-sikloheksil-S-metil-tiyosemikarbazon ligandı 3 ml metanolde, hafif ısıda kısa sürede çözüldü. 0,125 g (0,4 mmol) bis (asetil asetonato) diokso molibden (VI) 2 ml metanolde sıcakta çözünerek reaksiyon ortamına ilave edildi. Çözelti 1 saat geri soğutucu altında 40-60°C de reflüks edildikten sonra süzülde, elde edilen kırmızı kristaller metanol ile yıkandı. Metanolden tekrar kristallendirildi ve son ürün havada kurutuldu.

$[MoO_2(L^{III})MeOH]$  kompleksi de bölüm 3.4.1 de anlatıldığı gibi sentez edildi.



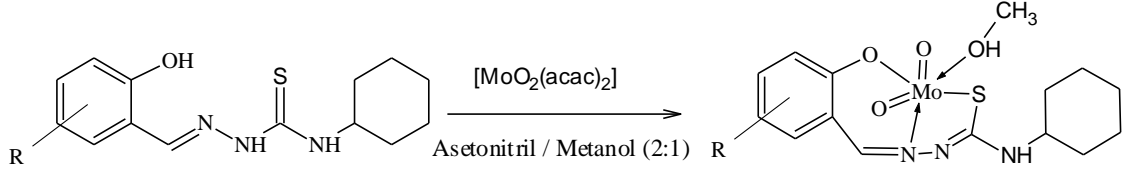
Şekil 3.5: ONN koordinasyonlu molibden komplekslerinin sentez şeması.

#### 3.4.2. $[MoO_2(L^{II})MeOH]$ Kompleksinin Sentezi

0,1 g (0.3 mmol) 2-Hidroksi-4-metoksi-N-sikloheksil-S-H-tiyosemikarbazon ligandı üzerine 0,11 g (0.3 mmol)  $MoO_2(acac)_2$  katı halde ilave edildi. Bu karışım 2 ml metanol /4 ml asetonitril içerisinde ısıtılarak çözüldü. Reaksiyon karışımı gün boyunca geri soğutucu altında reflüks edildikten sonra ürün gelmesi için oda sıcaklığında bekletildi. Elde edilen kırmızı kristaller metanol ile yıkandı. Metanolden tekrar kristallendirildi ve

son ürün havada kurutuldu. Saflığı ince tabaka kromatografisi ve erime noktası ile kontrol edildi ve tartılarak reaksiyon verimi hesaplandı.

[MoO<sub>2</sub>(L<sup>IV</sup>)MeOH] kompleksi de bölüm 3.4.2 de anlatıldığı gibi sentez edildi.



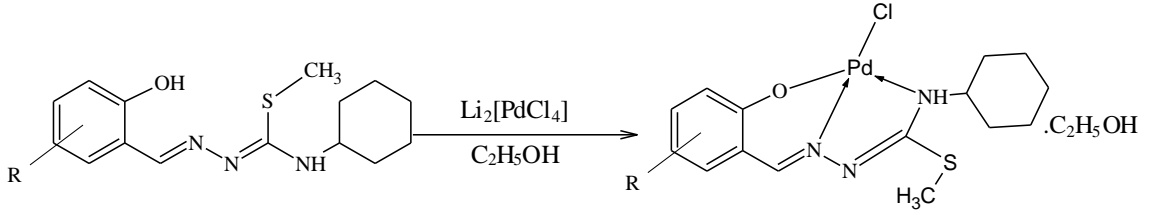
**Şekil 3.6:** ONS koordinasyonlu molibden komplekslerinin sentez şeması.

### 3.5. PALADYUM (II) TİYOSEMİKARBAZON KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

Çalışmamızda tiyosemikarbazon türevleri olan 2-Hidroksi-4-metoksi-N-sikloheksil-S-metil-tiyosemikarbazon (L<sup>I</sup>), 2-Hidroksi-4-metoksi-N-sikloheksil-tiyosemikarbazon (L<sup>II</sup>), 2-Hidroksi-5-metoksi-N-sikloheksil-S-metil-tiyosemikarbazon (L<sup>III</sup>) ve 2-Hidroksi-5-metoksi-N-sikloheksil-tiyosemikarbazon (L<sup>IV</sup>) ligandlarının, dış koordinasyonlarında etanol bağlı olan dört tane paladyum (II) klorür kompleksleri elde edildi. Komplekslerin oluşumları TLC ile izlendi ve reaksiyon süreleri belirlendi. Buna göre geliştirilen sentez prosedürleri aşağıda verildi.

#### 3.5.1. [Pd(L<sup>I</sup>)Cl].EtOH Kompleksinin Sentezi

0,061 g PdCl<sub>2</sub> (0.4 mmol) ile 0,029 g LiCl (0.7 mmol) 15 ml etanol içerisinde yüksek sıcaklıkta 30 dakika boyunca, lityumtetra-kloropaladat (II) çözeltisini elde etmek üzere reaksiyona sokuldu (Kovala-Demertzi ve Nicholls, 1988). Süre sonunda reaksiyon ortamına 5 ml sıcak etanolde çözülen 0.1 g (0.3 mmol) 2-Hidroksi-4-metoksi-N-sikloheksil-S-metil-tiyosemikarbazon ligandı porsiyonlar halinde ilave edildi ve 24 saat oda sıcaklığında reaksiyon sürdürüldü. Elde edilen kahverengi ürün süzüldü, birkaç kez eter ve etanolle yıkandıktan sonra etüvde 60-70°C sıcaklıkta kurutuldu. Saflığı ince tabaka kromatografisi ve erime noktası ile kontrol edildi ve tartılarak reaksiyon verimi hesaplandı.

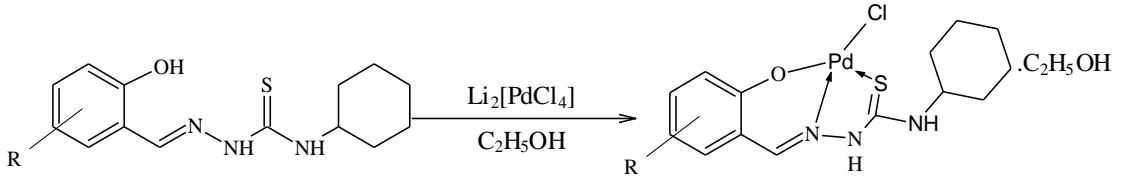


Şekil 3.7: ONN koordinasyonlu paladyum komplekslerinin sentez şeması.

[Pd(L<sup>III</sup>)Cl].EtOH kompleksi de bölüm 3.5.1 de anlatıldığı gibi sentez edildi.

### 3.5.2. [Pd(L<sup>II</sup>)Cl].EtOH Kompleksinin Sentezi

0,064 g PdCl<sub>2</sub> (0.4 mmol) ile 0,031 g LiCl (0.7 mmol) 15 ml etanol içerisinde yüksek sıcaklıkta 30 dakika boyunca, lityumtetraکلورopaladat (II) çözeltisini elde etmek üzere reaksiyona sokuldu (Kovala-Demertzi ve Nicholls, 1988). Süre sonunda reaksiyon ortamına 5 ml sıcak etanolde çözülen 0.1 g (0.3 mmol) 2-Hidroksi-4-metoksi-N-sikloheksil-S-H-tiyosemikarbazon ligandı porsiyonlar halinde ilave edildi ve 24 saat oda sıcaklığında reaksiyon sürdürüldü. Elde edilen kahverengi ürün süzüldü, birkaç kez eter ve etanolle yıkandıktan sonra etüvde 60-70°C sıcaklıkta kurutuldu. Saflığı ince tabaka kromatografisi ve erime noktası ile kontrol edildi ve tartılarak reaksiyon verimi hesaplandı.



Şekil 3.8: ONS koordinasyonlu paladyum komplekslerinin sentez şeması.

[Pd(L<sup>IV</sup>)Cl].EtOH kompleksi de bölüm 3.5.2 de anlatıldığı gibi sentez edildi.

## 3.6. LİGANDLARIN VE KOMPLEKSLERİN İNCELENMESİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER

### 3.6.1. IR Spektrumlarının Alınması

Çalışmalar sonucunda elde edilen ligandların ve komplekslerin hepsi katı formda olup IR spektrumları alındı ve 4000-600 cm<sup>-1</sup> bölgesindeki kırmızı ötesi spektrumları incelendi. Ligandlar için başlıca hidroksil (OH), amin (NH<sub>2</sub>), azometin (C=N)

gruplarına ait bandlar tespit edildi. Kompleks sentezi sonrası NH<sub>2</sub> bandlarının kaybolup kaybolmadığı incelenirken C=N grubuna ait bandlardaki değişim belirlendi. Ayrıca dioksomolibden (VI) kompleksleri için ikinci ligand olarak bağlanan çözücüye (metanol) ve cis-MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup> grubuna ait karakteristik piklerin varlığı belirlenirken, paladyum (II) kompleksleri için de dış koordinasyona bağlı çözücüye (etanol) ait karakteristik pikler tespit edildi.

### 3.6.2. UV-Görünür Alan Spektrumlarının Alınması

Elde edilen ligandların, Mo (VI) komplekslerinin ve Pd (II) komplekslerinden **1b**'nin etanol içinde, diğer Pd (II) komplekslerinin (**2b**, **3b** ve **4b**) ise etanol içinde çözünmemeleri nedeniyle DMF içerisinde 4x10<sup>-5</sup> M'lık çözeltileri hazırlanarak kuvars hücrelerde absorbans değerleri ölçüldü. Elde edilen  $\lambda$  değerleri için molar absorpsiyon katsayıları ( $\epsilon$ ) hesaplandı.

### 3.6.3. <sup>1</sup>H-NMR Spektrumlarının Alınması

Tüm ligandların ve komplekslerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumları DMSO-d<sub>6</sub> içinde alındı. Yalnızca paladyumun ONS donör atomlu **4b** kompleksinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu hem DMSO-d<sub>6</sub> hem de aseton içinde alındı. Elde edilen veriler tablolar halinde verildi.

### 3.6.4. Kütle Spektrumunun Alınması

Seçilen paladyum (II) kompleksinin (**1b**) kütle spektrumu kloroformda alındı.

Kütle spektrumu ESI (Elektrospray İyonizasyon) metodu kullanan kütle spektrometresi ile alındı. Bu metotla, dar bir iğne ucundan püskürtülen oldukça yüklü damlacıklar kullanılarak atmosfer basıncında ve yüksek elektrik alanda bir çözeltiden gaz fazında iyonlaşmış türler elde edilir.

### 3.6.5. CUPRAC Yöntemi İle Antioksidan Özelliklerin Belirlenmesi

"Bakır(II) iyonu indirgeme antioksidan kapasite tayini" (CUPRAC) yöntemi olarak ifade edilen spektrofotometrik yöntem, antioksidan bileşikler varlığında Cu(II)-Nc kompleksinin renkli Cu(I)-Nc kelatına indirgenmesi ve bu kelatın maksimum ışığı soğurduğu 450 nm'de absorbans değerlerinin ölçülmesi esasına dayanmaktadır (Apak ve diğ., 2004).

Elde edilen ligandların, Mo (VI) komplekslerinin ve Pd (II) komplekslerinden **1b**'nin antioksidan özellikleri aşağıdaki yöntemle belirlendi:

Bir cam tüp içerisine bakır(II) çözeltisi, neokuproin çözeltisi ve amonyum asetat tamponundan sırasıyla 1'er mL eklendi. Üzerine (x) mL'de etanolde çözülen örnek çözeltisi ve (1.1-x) mL H<sub>2</sub>O ilave edilip iyice çalkalandı. Toplam hacim 4.1 ml olacak şekilde çözeltiler hazırlandı. Tüpler oda koşullarında ağızları kapalı olarak 30 dakika boyunca bekletildi. Bu süre sonunda içinde örnek bulunmayan referans çözeltiliye karşı 450 nm'de absorbans değerleri ölçüldü.

Diğer Pd (II) kompleksleri (**2b**, **3b** ve **4b**) ise etanol içinde çözünmemeleri nedeniyle antioksidan özellikleri belirlenirken çözücü olarak DMF kullanıldı ve toplam hacim 4.1 ml'ye tamamlanırken su yerine DMF kullanıldı.

### 3.6.6. Oksotransfer Reaksiyon Yöntemi

ONS sistemi biyolojik sistemlerdeki oksijen transferini gerçekleştiren enzim yapısına model teşkil etmektedir (Hille, 1996 - Sandbhor ve Padhye, 2002). Bu nedenle bu seriden komplekslerin transfer reaksiyonlarında daha başarılı sonuçlar elde edilebilmiştir. Zaten literatürdeki çalışmalarda da ONS sistemi model alınarak deneyler yapılmaktadır. Bu bilgiler ışığında çalışmamızda sentezlenen ONS donör atomlu bir molibden (VI) kompleksi olan **4a** seçilerek bunun için oksotransfer reaksiyon yöntemi aşağıda anlatıldığı gibi denendi.

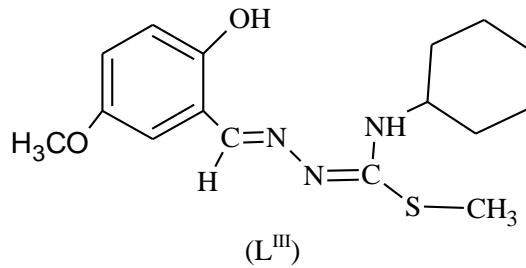
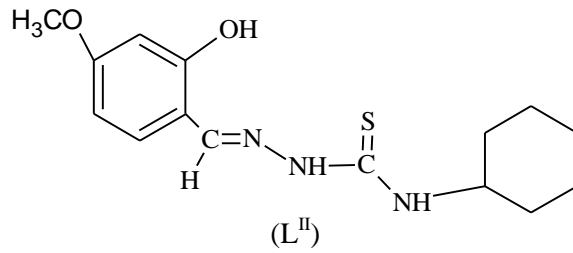
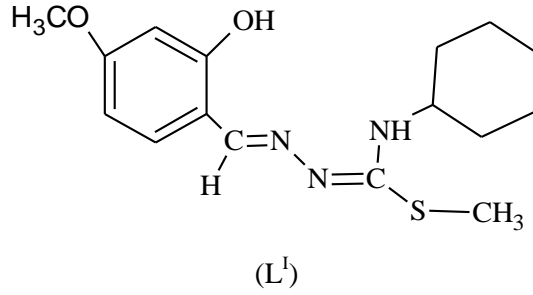
0.5 g (1 mmol) 2-Hidroksi-5-metoksi-N-sikloheksil-tiyosemikarbazon dioksomolibden (VI) metanol kompleksi (**4a**) 3 ml dimetilformamid içinde tamamen çözüldü ve çözeltiliye azot atmosferinden geçirme ve vakum işlemleri ardışık olarak 3 kez uygulandı. Daha sonra bu çözeltiliye 0.3 ml (1 mmol) tribütilfosfin ilave edildi ve oda şartlarında azot atmosferi altında birkaç saat boyunca karıştırıldı. Yapılan gözlemler neticesinde oksijen transferi olup olmadığı literatür bilgisi ile de desteklenerek değerlendirildi.

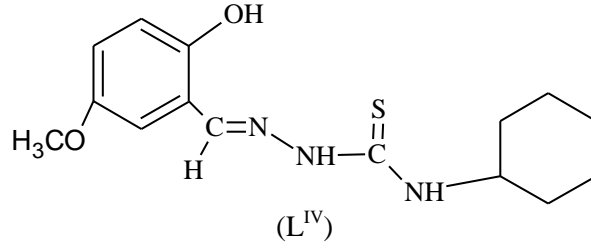
## 4. BULGULAR

Çalışmamızda elde edilen deneysel veriler bu bölümde tablo ve grafikler halinde sunuldu.

### 4.1. LİGANDLARA AİT DENEYSEL VERİLER

Tiyosemikarbazit türevlerinden elde edilen ligandların bazı fiziksel özellikleri tablolar halinde verildi. Sentezi gerçekleştirilen tiyosemikarbazon ligandlarının öngörülen yapıları aşağıda gösterildi.





#### 4.1.1. Ligandların Bazı Fiziksel Özellikleri

Ligandlar için elde edilen renk, erime noktası ve verim Tablo 4.1’de, elementel analiz verileri ise Tablo 4.2’ de verildi.

**Tablo 4.1:** Ligandların bazı fiziksel özellikleri.

Bileşik	Renk	E.N. (°C)	Verim (%)
L <sup>I</sup>	Sarı	84.5-86.5	48
L <sup>II</sup>	Beyaz	195.4-197	89
L <sup>III</sup>	Sarı	138-140	78
L <sup>IV</sup>	Beyaz	185-187	62

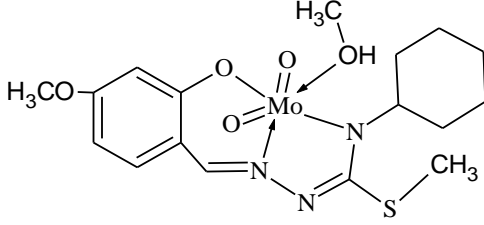
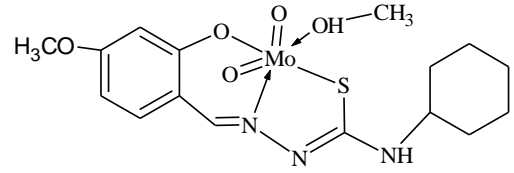
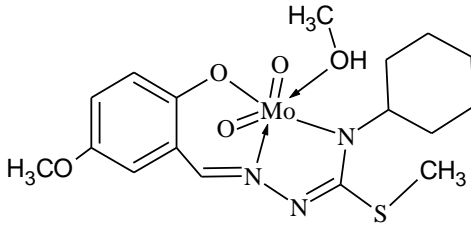
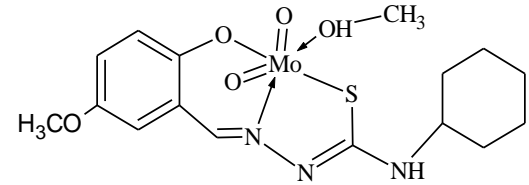
**Tablo 4.2:** Ligandların elementel analiz verileri.

Bileşik	Elementel Analiz		% Deneysel ( % Hesaplanan )	
	%C	%H	%N	%S
L <sup>I</sup>	59,57 (59,78)	7,16 (7,21)	13,52 (13,07)	10,79 (9,98)
L <sup>II</sup>	58,42 (58,61)	6,41 (6,89)	13,84 (13,67)	10,24 (10,43)
L <sup>III</sup>	58,87 (59,78)	7,16 (7,21)	13,52 (13,07)	9,79 (9,98)
L <sup>IV</sup>	58,42 (58,61)	6,41 (6,89)	13,84 (13,67)	11,24 (10,43)

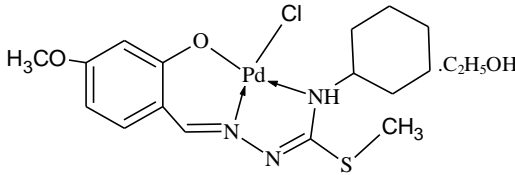
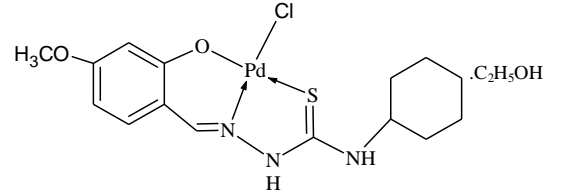
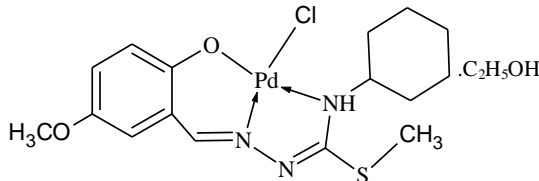
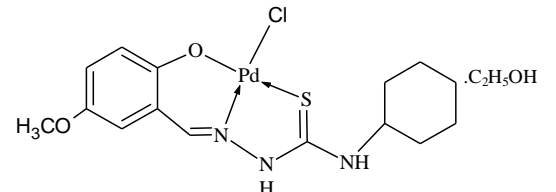
#### 4.2. KOMPLEKSLERE AİT DENEYSEL VERİLER

Tiyosemikarbazon türevlerinden elde edilen molibden ve paladyum komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri ve elementel analiz verileri tablolar halinde verildi. Sentezi gerçekleştirilen komplekslere ait öngörülen yapılar aşağıda görülmektedir.

*Elde edilen molibden (VI) kompleksleri*

**1a****2a****3a****4a**

*Elde edilen paladyum (II) kompleksleri*

**1b****2b****3b****4b**

**4.2.1. Komplekslerin Bazı Fiziksel Özellikleri**

Kompleksler için elde edilen renk, erime noktası, verim Tablo 4.3'de, elementel analiz verileri ise Tablo 4.4'de verildi.

**Tablo 4.3:** Komplekslerin bazı fiziksel özellikleri.

Bileşik	Renk	E.N. (°C)	Verim (%)
1a	Kırmızı	188-189	55
2a	Kırmızı	137-139	35
3a	Kırmızı	203.3-204	47
4a	Kırmızı	143.5-153	51
1b	Kahverengi	264.3-266.2	61
2b	Kahverengi	255-259	57
3b	Kahverengi	318-319	53
4b	Kahverengi	287-289	40

**Tablo 4.4:** Komplekslerin elementel analiz verileri.

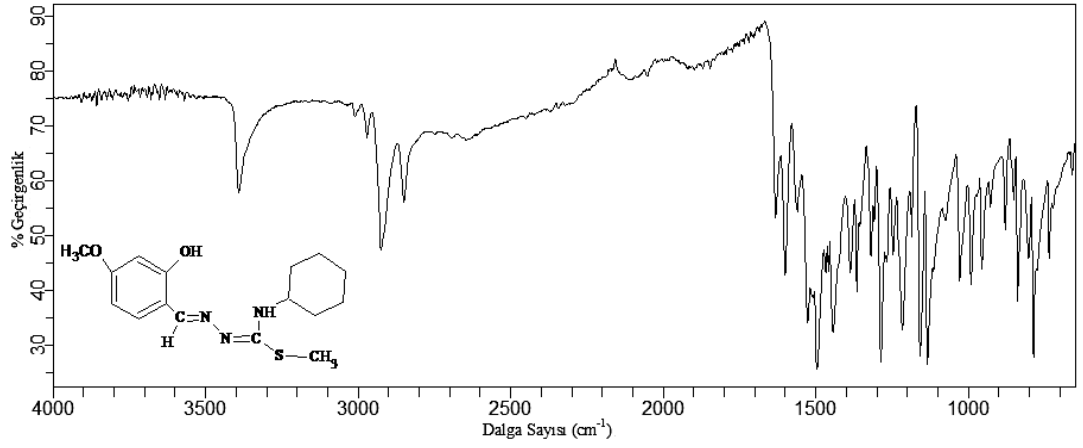
Bileşik	Elementel Analiz % Deneysel ( % Hesaplanan )			
	%C	%H	%N	%S
1a	42,85 (42,59)	5,49 (5,26)	8,83 (8,77)	7,51 (6,69)
2a	41,47 (41,29)	5,20 (4,98)	9,99 (9,03)	6,53 (6,89)
3a	42,70 (42,59)	5,54 (5,26)	9,02 (8,77)	6,57 (6,69)
4a	41,74 (41,29)	5,23 (4,98)	9,30 (9,03)	6,98 (6,89)
1b	42,18 (41,57)	4,79 (4,80)	8,30 (9,09)	6,68 (6,94)
2b	39,15 (40,19)	4,47 (4,50)	8,90 (9,37)	7,57 (7,15)
3b	40,91 (41,57)	5,64 (4,80)	8,22 (9,09)	7,30 (6,94)
4b	38,76 (40,19)	4,85 (4,50)	9,03 (9,37)	7,52 (7,15)

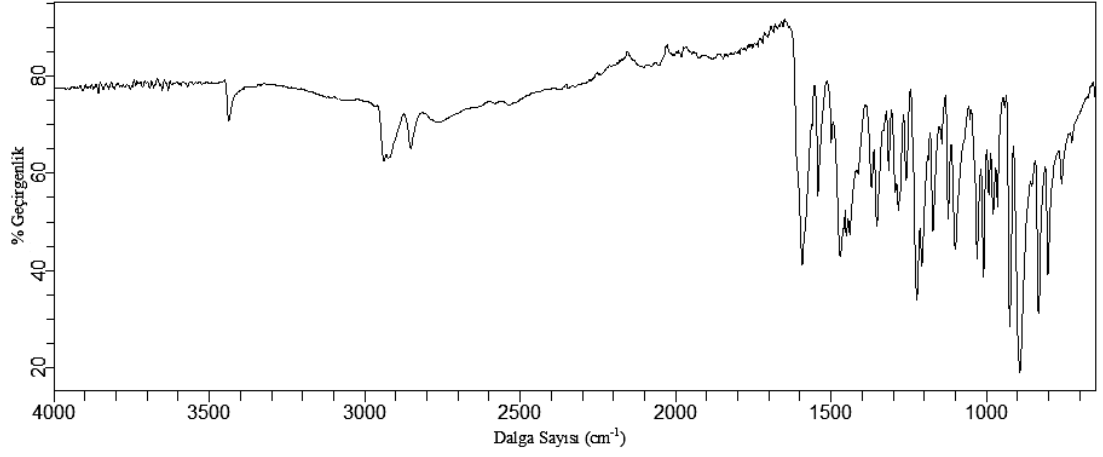
### 4.3. LİGANDLARIN VE METAL KOMPLEKSLERİNİN INFRARED SPEKTRUMU VERİLERİ

Elde edilen ligandların ve Mo (VI) ile Pd (II) komplekslerinin infrared spektrumları, 600-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı arasında alınmıştır. Spektrumlardan elde edilen karakteristik bandlar, ligandlar ve kompleksler için Tablo 4.5' de verildi. Ligand ve komplekslerin infrared spektrumları ise Şekil 4.1-4.12' de verildi.

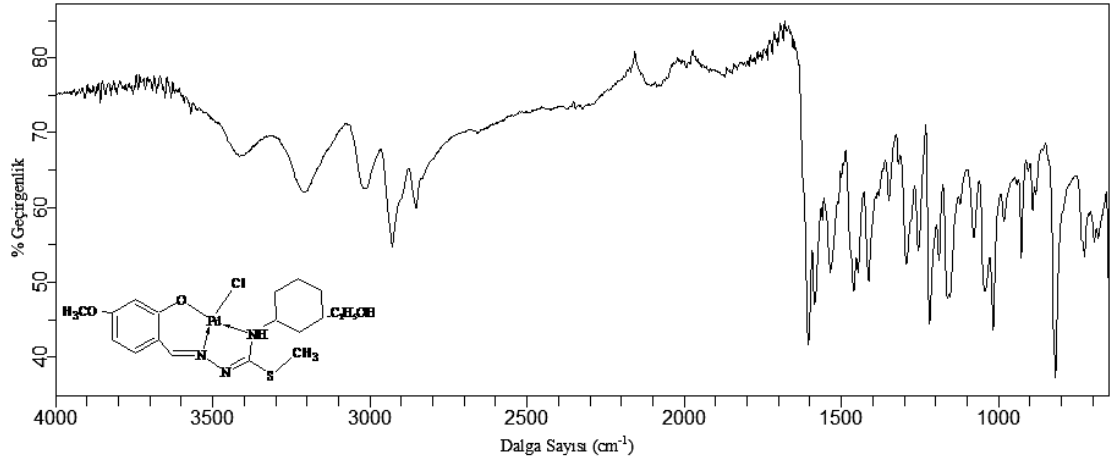
**Tablo 4.5:** Bileşiklerin infrared spektrumlarından bandlar.

Bileşik	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C}=\text{N}^1)$	$\nu(\text{C}=\text{N}^2)$	$\nu(\text{MoO}_2)$ asym, sym
<b>L<sup>I</sup></b>	3410	3005	2920	1600	1580	-
<b>1a</b>	3425	-	2905	1590	1540	930, 900
<b>1b</b>	3400	3180	2905	1600	1580	-
<b>L<sup>II</sup></b>	3410	3140	2930	1600	-	-
<b>2a</b>	3340	3210	2910	1600	1540	930, 900
<b>2b</b>	3485	3270	2920	1610	-	-
<b>L<sup>III</sup></b>	3340	3215	2905	1600	1580	-
<b>3a</b>	3500	-	2905	1550	1520	930, 900
<b>3b</b>	3510	3210	2905	1600	1520	-
<b>L<sup>IV</sup></b>	3355	3140	2930	1600	-	-
<b>4a</b>	3335	3085	2940	1580	1560	930, 900
<b>4b</b>	3490	3265	2920	1605	-	-

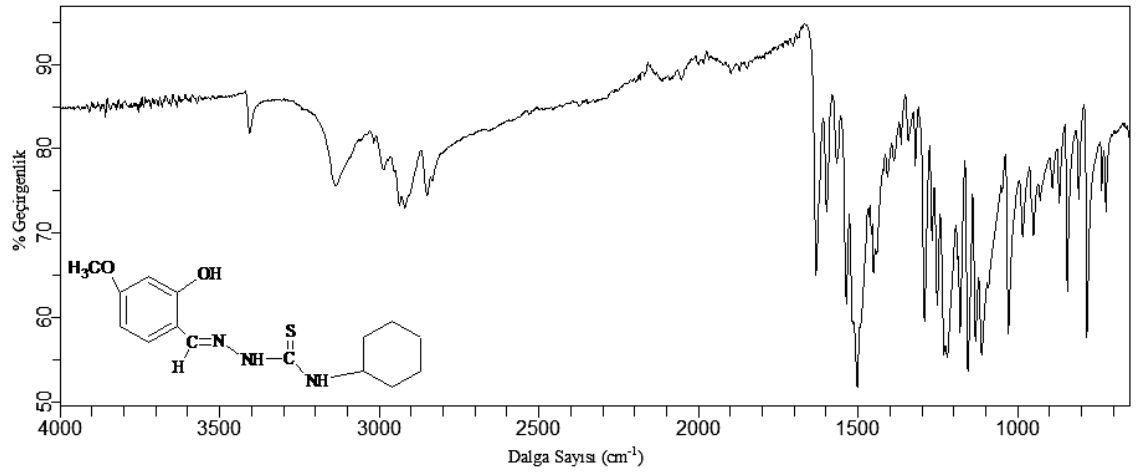
**Şekil 4.1:** Infrared spektrum örneği, (ligand L<sup>I</sup>).



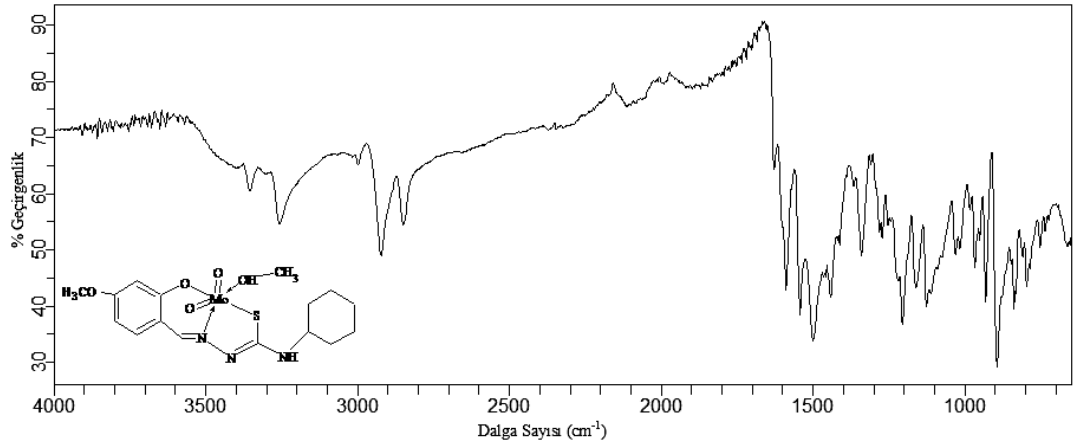
Şekil 4.2: Infrared spektrum örneği, (kompleks 1a).



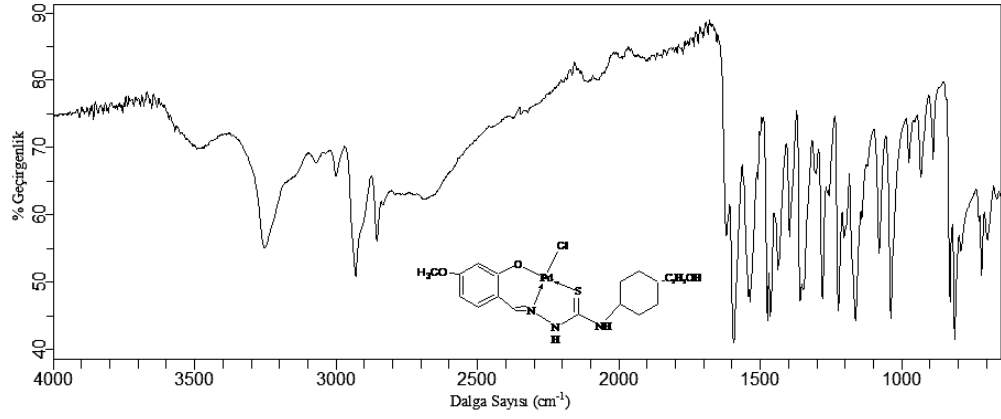
Şekil 4.3: Infrared spektrum örneği, (kompleks 1b).



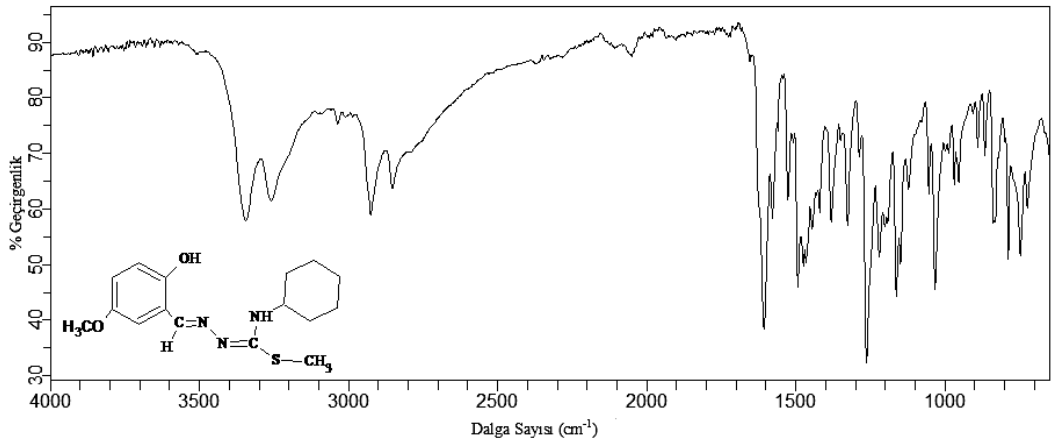
Şekil 4.4: Infrared spektrum örneği, (ligand L<sup>II</sup>).



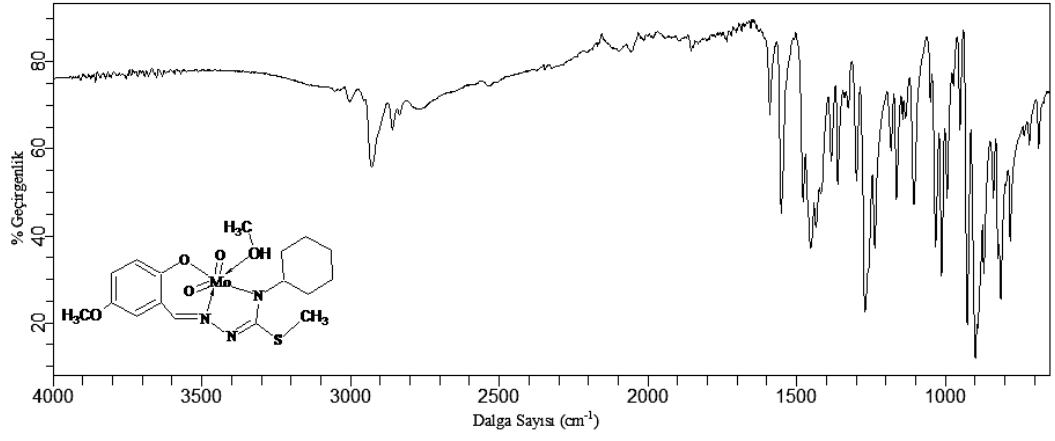
Şekil 4.5: Infrared spektrum örneği, (kompleks 2a).



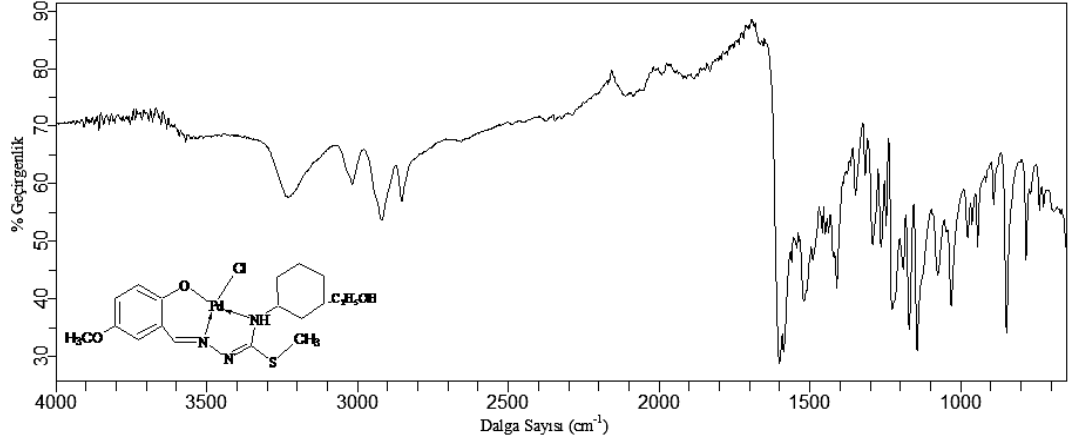
Şekil 4.6: Infrared spektrum örneği, (kompleks 2b).



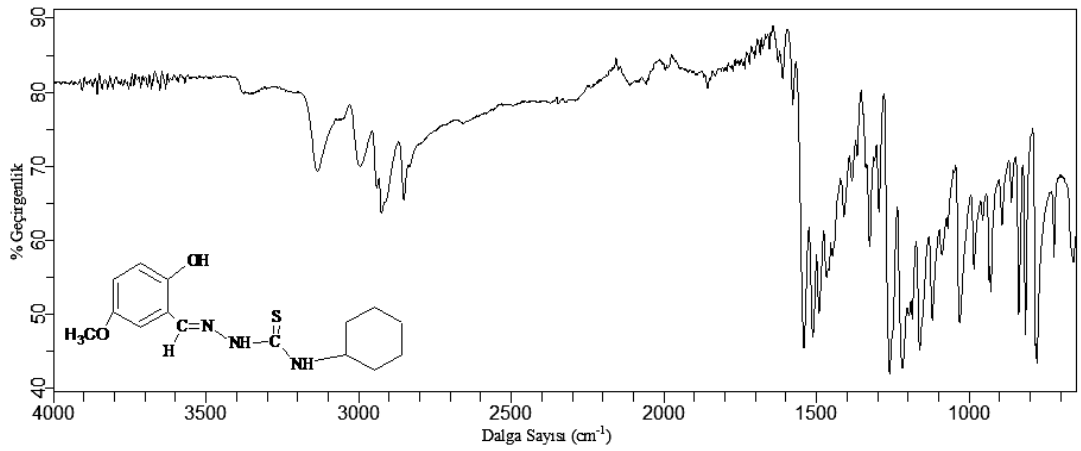
Şekil 4.7: Infrared spektrum örneği, (ligand L<sup>III</sup>).



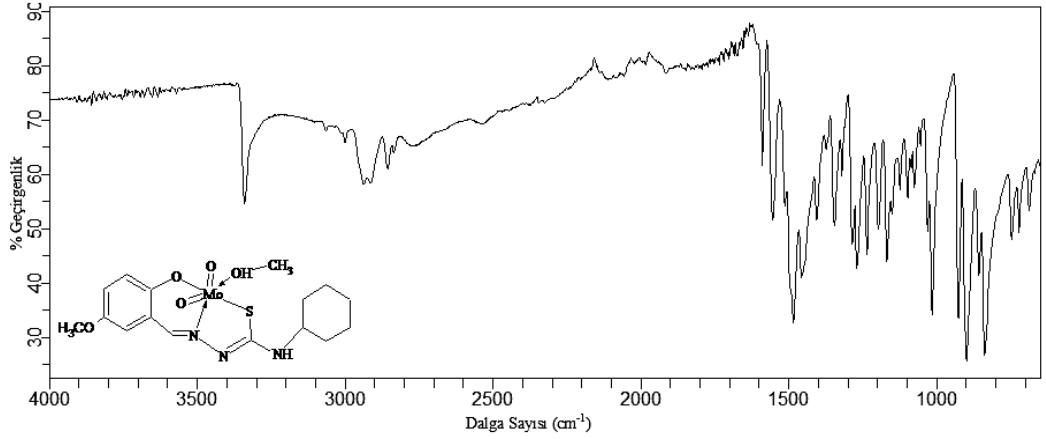
Şekil 4.8: Infrared spektrum örneği, (kompleks 3a).



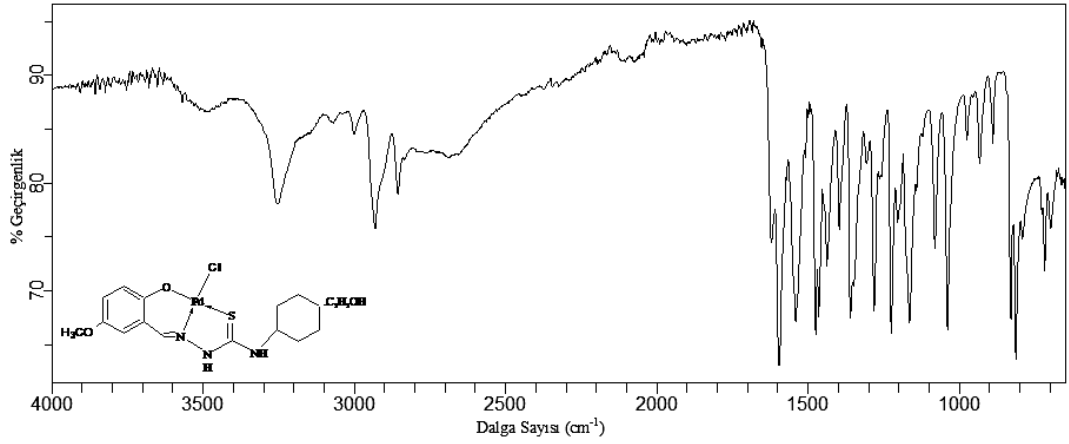
Şekil 4.9: Infrared spektrum örneği, (kompleks 3b).



Şekil 4.10: Infrared spektrum örneği, (ligand L<sup>IV</sup>).



Şekil 4.11: Infrared spektrum örneği, (kompleks 4a).



Şekil 4.12: Infrared spektrum örneği, (kompleks 4b).

#### 4.4. LİGANDLARIN VE METAL KOMPLEKSLERİNİN UV-GÖRÜNÜR ALAN VERİLERİ

Elde edilen ligandların, Mo (VI) komplekslerinin ve Pd (II) komplekslerinden **1b**'nin etanol içinde, diğer Pd (II) komplekslerinin (**2b**, **3b** ve **4b**) ise etanol içinde çözünmemeleri nedeniyle DMF içerisinde  $4 \times 10^{-5}$  M'lık çözeltileri hazırlanarak UV-Vis spektrumları alındı. Spektrumlardan okunan maksimum absorpsiyonlar ( $\lambda_{\text{maks}}$ ) ve molar absorpsiyon katsayıları ( $\epsilon$ ) aşağıda tablolar halinde verildi ( $\lambda$ : nm,  $\epsilon$ :  $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Ayrıca ligandların ve komplekslerin seçilen UV-görünür alan spektrumları şekil 4.13 ve 4.14'de gösterildi.

**Tablo 4.6:** Ligandların UV spektrum değerleri.

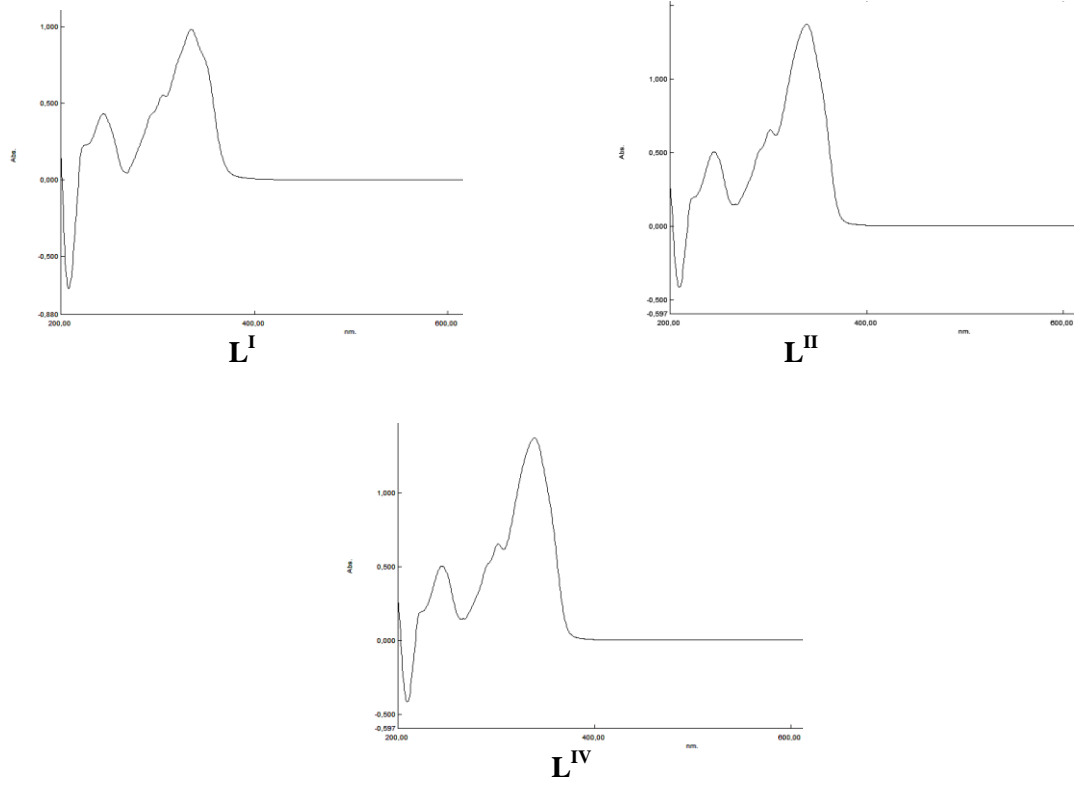
Bileşik	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$
	( $\epsilon$ )	( $\epsilon$ )	( $\epsilon$ )
	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$
<b>L<sup>I</sup></b>	240 (10250)	322 (13500)	360 (27500)
<b>L<sup>II</sup></b>	241 (12000)	322 (15750)	361 (31250)
<b>L<sup>III</sup></b>	240 (10500)	322 (13000)	360 (28500)
<b>L<sup>IV</sup></b>	241 (12500)	321 (15500)	361 (32750)

**Tablo 4.7:** Molibden(VI) komplekslerinin UV spektrum değerleri.

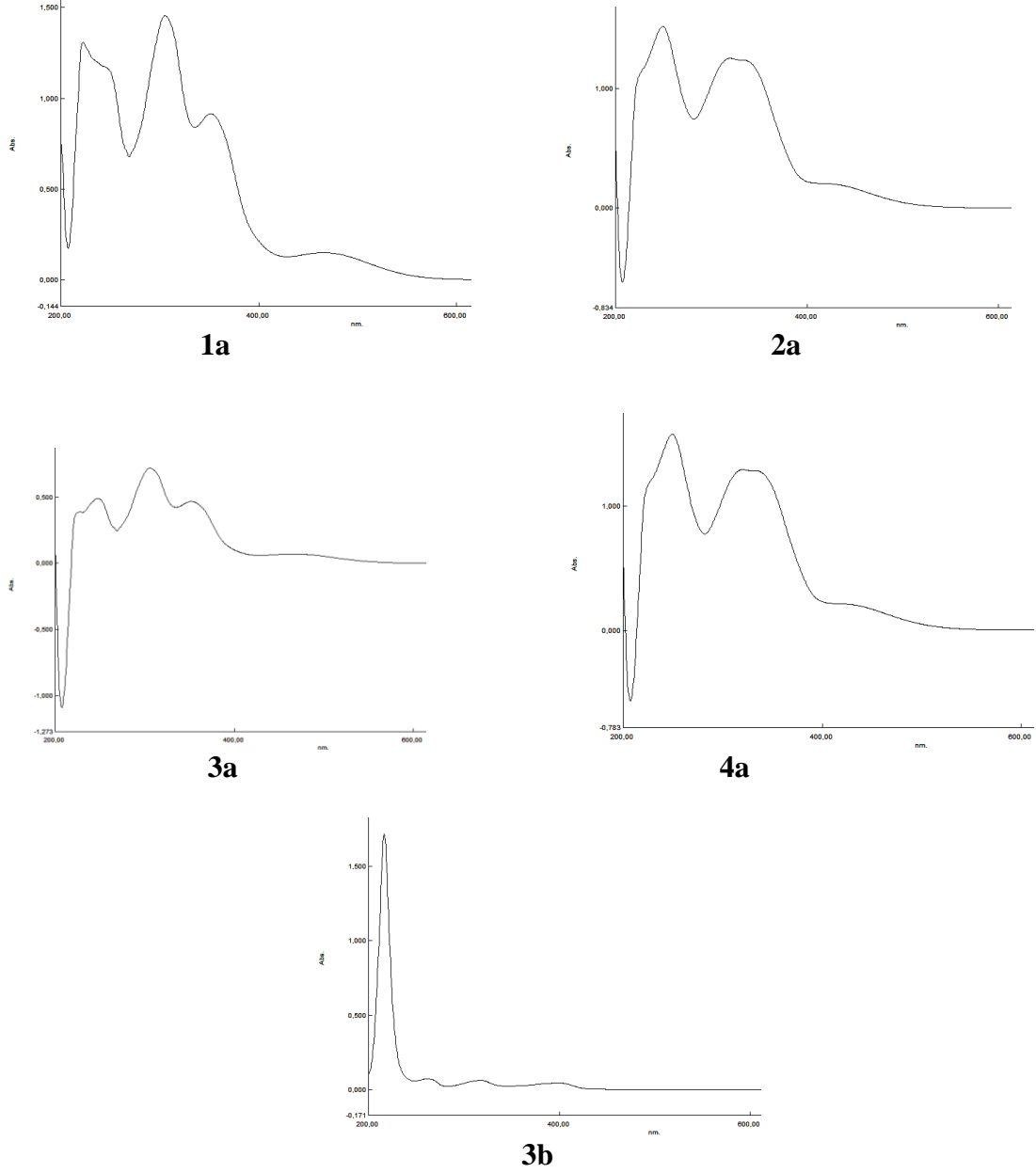
Bileşik	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\lambda_4$
	( $\epsilon$ )	( $\epsilon$ )	( $\epsilon$ )	( $\epsilon$ )
	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	LMCT
<b>1a</b>	264 (41250)	341 (33500)	359 (33250)	439 (9500)
<b>2a</b>	263 (12750)	339 (19750)	361 (12500)	443 (5000)
<b>3a</b>	263 (40750)	339 (33750)	360 (33250)	443 (9250)
<b>4a</b>	264 (7750)	339 (13000)	361 (11250)	445 (4750)

**Tablo 4.8:** Paladyum(II) komplekslerinin UV spektrum değerleri.

Bileşik	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\lambda_4$
	( $\epsilon$ )	( $\epsilon$ )	( $\epsilon$ )	( $\epsilon$ )
	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	LMCT
<b>1b</b>	221 (43250)	276 (2625)	315 (2725)	403 (2750)
<b>2b</b>	220 (22750)	276 (2700)	311 (2750)	402 (2825)
<b>3b</b>	221 (42750)	274 (2650)	314 (2725)	402 (2750)
<b>4b</b>	221 (44750)	275 (2750)	314 (2900)	403 (2875)



**Şekil 4.13:** Ligandların UV-Görünür Alan Spekturuları.



Şekil 4.14: Komplekslerin UV-Görünür Alan Spekturumları.

#### 4.5. LİGANDLARIN VE METAL KOMPLEKSLERİNİN $^1\text{H-NMR}$ VERİLERİ

Elde edilen ligandların ve Mo (VI) ile Pd (II) komplekslerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları DMSO- $d_6$  içinde alındı. Kompleks **4b** için ayrıca aseton- $d_6$  da  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu alınarak, DMSO- $d_6$  içinde alınan spektrum ile mukayase edildi. Ligandlara ve komplekslere ait bazı kimyasal kayma değerleri Tablo 4.9'da verildi.  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları ise Şekil 4.15-24'de gösterildi.

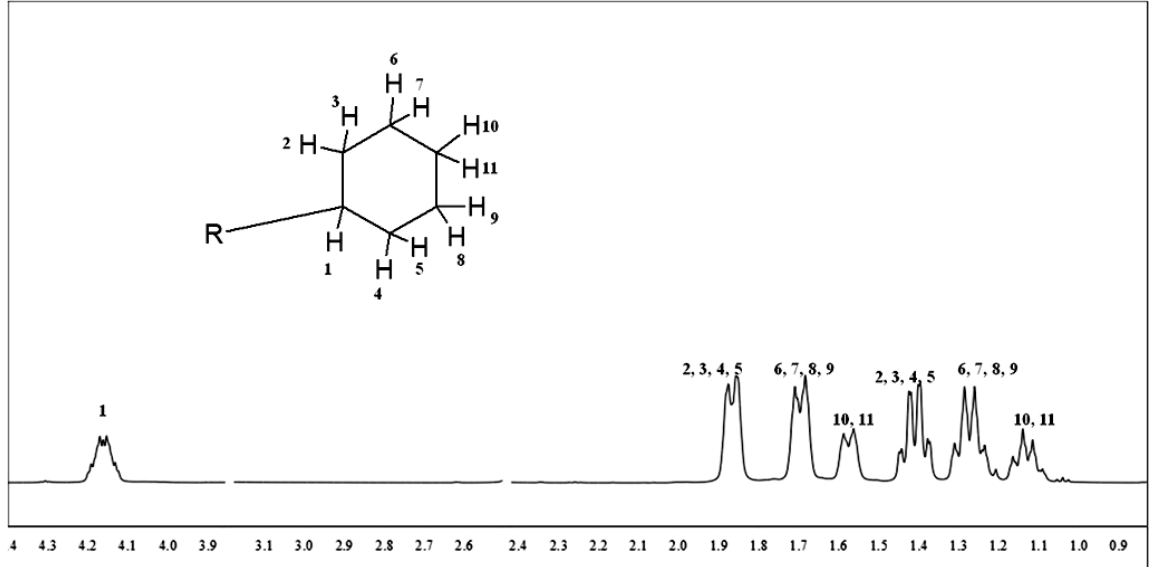
**Tablo 4.9:** Ligandların ve komplekslerin bazı kimyasal kayma değerleri ( $\delta$  :ppm, DMSO-d<sub>6</sub>).

Bileşik	-OH	-CH=N	N <sup>2</sup> H	N <sup>4</sup> H	Aromatik Bölge	OCH <sub>3</sub>	N <sup>4</sup> -Sikloheksil	S-CH <sub>3</sub>	D
L <sup>I</sup>	11,86 s (1H)	8,33 s (1H)	-	6,04 d (1H)	7,28-6,42 (3H)	3,75 s (3H)	3,89-3,75 m (C <sup>1</sup> H; 1H) 1,94-1,05 m ( C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>3</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>4</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>5</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>6</sup> H <sub>2</sub> ; 10H)	3,34 s (3H)	-
1a	-	8,36 s (1H)	-	-	7,46-6,44 (3H)	3,77 s (3H)	3,66-3,60 m (C <sup>1</sup> H; 1H) 1,88-1,02 m ( C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>3</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>4</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>5</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>6</sup> H <sub>2</sub> ; 10H)	3,30 s (3H)	4,06 s (OH ; 1H) 3,16 s (-CH <sub>3</sub> ; 3H)
1b	-	8,21 s (1H)	-	6,33 d (1H)	8,03-6,25 (3H)	3,74 s (3H)	3,45-3,41 m (C <sup>1</sup> H; 1H) 1,96-1,23 m ( C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>3</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>4</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>5</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>6</sup> H <sub>2</sub> ; 10H)	3,30 s (3H)	3,77 s (OH ; 1H) 3,44 q J:14,15 J:7,32 ; (C <sup>1</sup> H <sub>2</sub> ; 2H) 1,05 t J:7,32 (C <sup>2</sup> H <sub>3</sub> ; 3H)
L <sup>II</sup>	11,18 s (1H)	8,28 s (1H)	9,98 s (1H)	6,41 d (1H)	7,83-6,44 (3H)	3,73 s (3H)	4,20-4,12 m (C <sup>1</sup> H; 1H) 1,88-1,04 m ( C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> -C <sup>3</sup> H <sub>2</sub> , -C <sup>4</sup> H <sub>2</sub> , -C <sup>5</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>6</sup> H <sub>2</sub> ; 10H)	-	-
2a	-	8,43 s (1H)	-	7,30 d (1H)	7,21-6,77 (3H)	3,77 s (3H)	3,67-3,60 m (C <sup>1</sup> H; 1H) 1,92-1,06 m ( C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>3</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>4</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>5</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>6</sup> H <sub>2</sub> ; 10H)	-	4,15 s (OH ; 1H) 3,67 s (-CH <sub>3</sub> ; 3H)
2b	-	8,20 s (1H)	8,08 s (1H)	7,37 d (1H)	7,21-6,22 (3H)	3,71 s (3H)	3,53-3,42 m (C <sup>1</sup> H; 1H) 1,87-1,10 m ( C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>3</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>4</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>5</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>6</sup> H <sub>2</sub> ; 10H)	-	3,82 s (OH ; 1H) 3,41 q J:6,83 (C <sup>1</sup> H <sub>2</sub> ; 2H) 1,02 t J:6,83 (C <sup>2</sup> H <sub>3</sub> ; 3H)
L <sup>III</sup>	9,93 s 9,35 s i:2/3 (1H)	8,83 s (syn) 8,60 s (anti) i:2/3 (1H)	-	7,59 d (1H)	7,09-6,82 (3H)	3,75 s (3H)	3,89-3,75 m (C <sup>1</sup> H; 1H) 1,91-1,03 m ( C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>3</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>4</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>5</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>6</sup> H <sub>2</sub> ; 10H)	3,34 s (3H)	-
3a	-	8,40 s (1H)	-	-	7,17-6,77 (3H)	3,72 s (3H)	3,67-3,61 m (C <sup>1</sup> H; 1H) 1,89-1,02 m ( C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>3</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>4</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>5</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>6</sup> H <sub>2</sub> ; 10H)	3,30 s (3H)	4,06 s (OH ; 1H) 3,16 s (-CH <sub>3</sub> ; 3H)
3b	-	8,31 s (1H)	-	8,19 d (1H)	7,07-6,75 (3H)	3,66 s (3H)	3,49-3,45 m (C <sup>1</sup> H; 1H) 1,97-1,16 m ( C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>3</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>4</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>5</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>6</sup> H <sub>2</sub> ; 10H)	3,16 s (3H)	3,69 s (OH ; 1H) 3,45 q J:14,55 J:7,32 ; (C <sup>1</sup> H <sub>2</sub> ; 2H) 1,05 t J:7,32 (C <sup>2</sup> H <sub>3</sub> ; 3H)

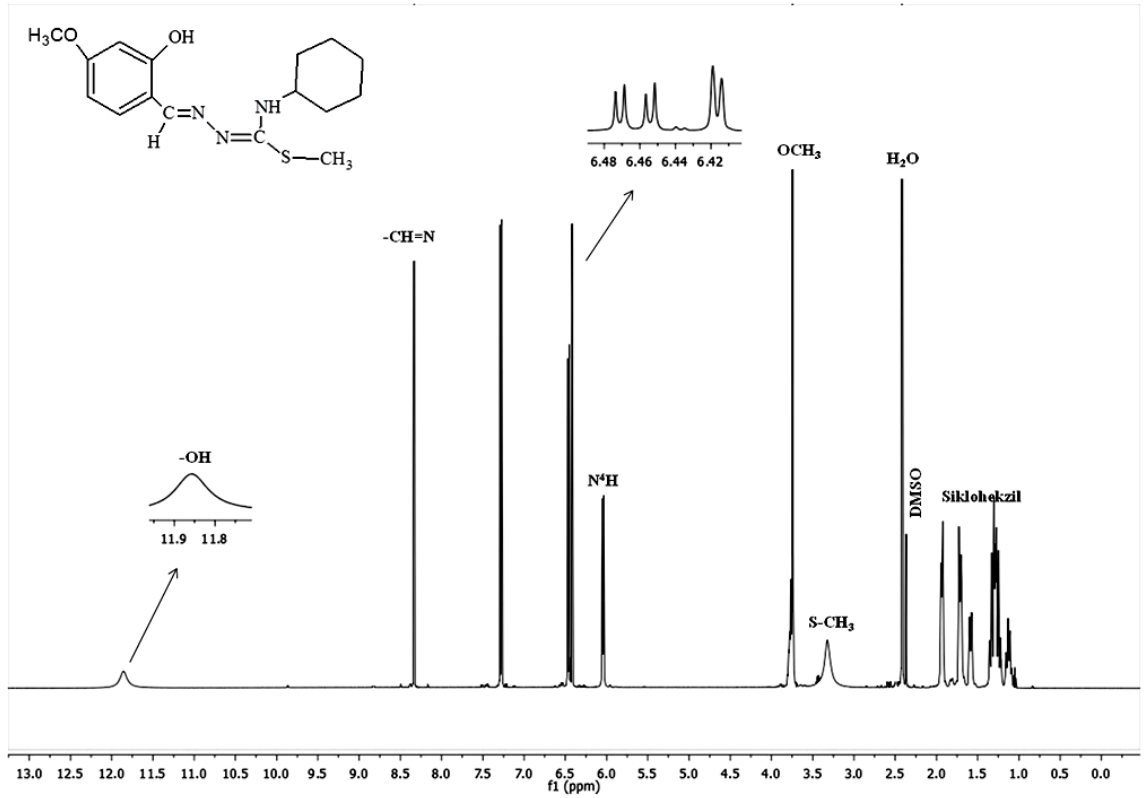
**Tablo 4.9 (devam):**

Bileşik	-OH	-CH=N	N <sup>2</sup> H	N <sup>4</sup> H	Aromatik Bölge	OCH <sub>3</sub>	N <sup>4</sup> -Sikloheksil	S-CH <sub>3</sub>	D
L <sup>IV</sup>	11,32 s (1H)	8,33 s (1H)	9,46 s (1H)	7,39 d (1H)	7,93-6,78 (3H)	3,70 s (3H)	4,19-4,13 m (C <sup>1</sup> H; 1H) 1,88-1,12 m (C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> -C <sup>3</sup> H <sub>2</sub> , -C <sup>4</sup> H <sub>2</sub> , -C <sup>5</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>6</sup> H <sub>2</sub> ; 10H)	-	-
4a	-	8,49 s (1H)	-	7,37 d (1H)	7,21-6,77 (3H)	3,72 s (3H)	3,71-3,63 m (C <sup>1</sup> H; 1H) 1,90-1,08 m (C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>3</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>4</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>5</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>6</sup> H <sub>2</sub> ; 10H)	-	4,06 s (OH ; 1H) 3,32 s (-CH <sub>3</sub> ; 3H)
4b	-	8,23 s (1H)	8,17 s (1H)	7,08 d (1H)	7,01-6,79 (3H)	3,68 s (3H)	3,53-3,42 m (C <sup>1</sup> H; 1H) 1,87-1,10 m (C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>3</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>4</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>5</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>6</sup> H <sub>2</sub> ; 10H)	-	3,82 s (OH ; 1H) 3,41 q J:6,83 (C <sup>1</sup> H <sub>2</sub> ; 2H) 1,02 t J:6,83 (C <sup>2</sup> H <sub>3</sub> ; 3H)
4b*	-	8,17 s (1H)	8,06 s (1H)	6,98 d (1H)	6,89-6,67 (3H)	3,75 s (3H)	4,18-4,08 m (C <sup>1</sup> H; 1H) 1,99-1,16 m (C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>3</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>4</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>5</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>6</sup> H <sub>2</sub> ; 10H)	-	3,80 s (OH ; 1H) 3,58 q J:6,83 (C <sup>1</sup> H <sub>2</sub> ; 2H) 0,92 t J:7,32 (C <sup>2</sup> H <sub>3</sub> ; 3H)

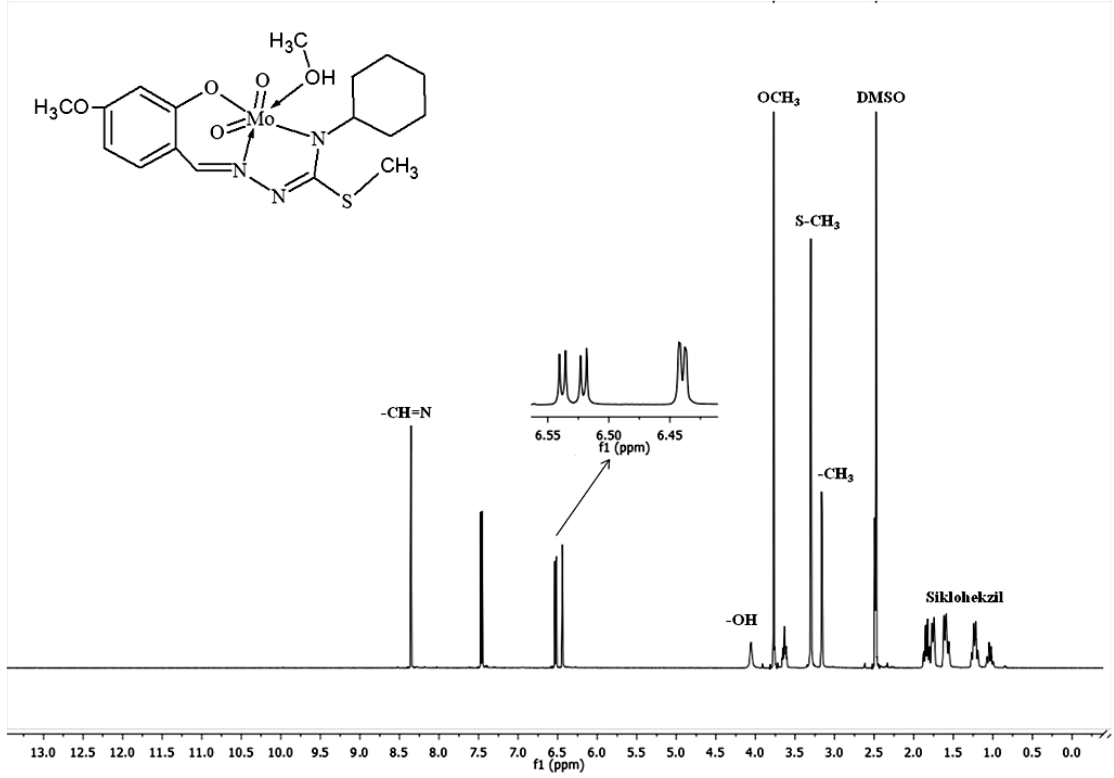
\* Aseton içinde alındı. ( s:singlet; d:dublet; t:triplet; m:multiplet; i:izomer)



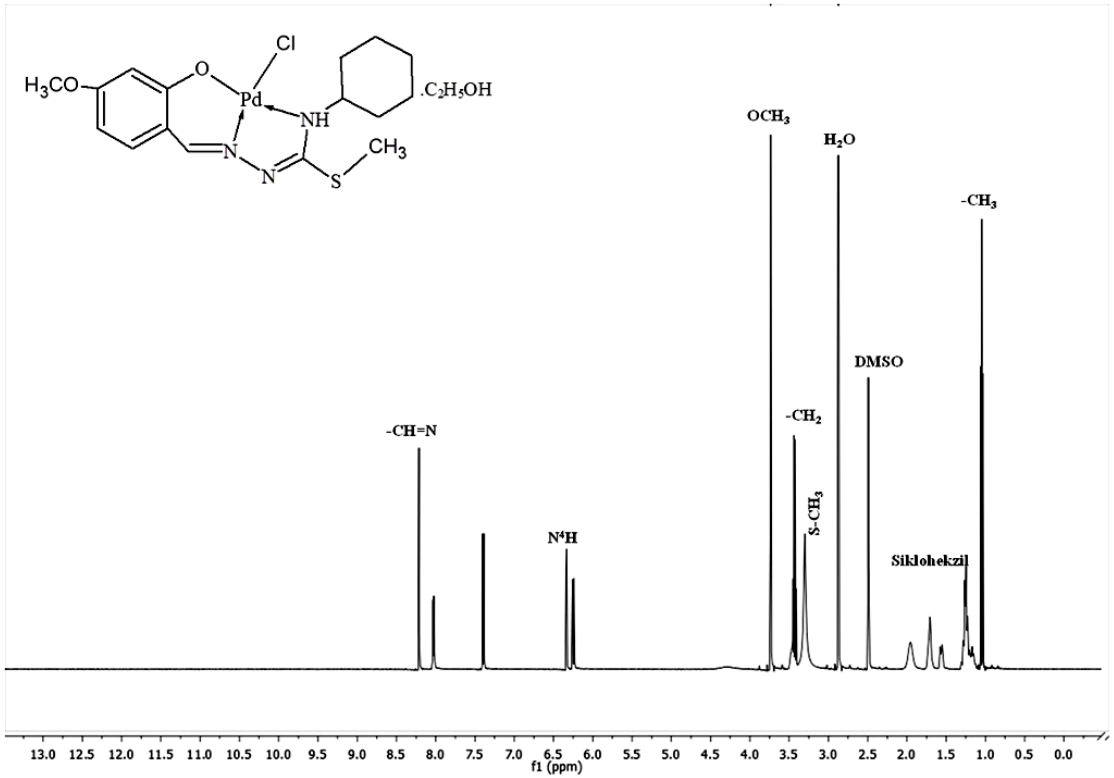
Şekil 4.15:  $^1\text{H}$  NMR spektrum örneği, (sikloheksil), (Çözücü:  $\text{DMSO-d}_6$ ).



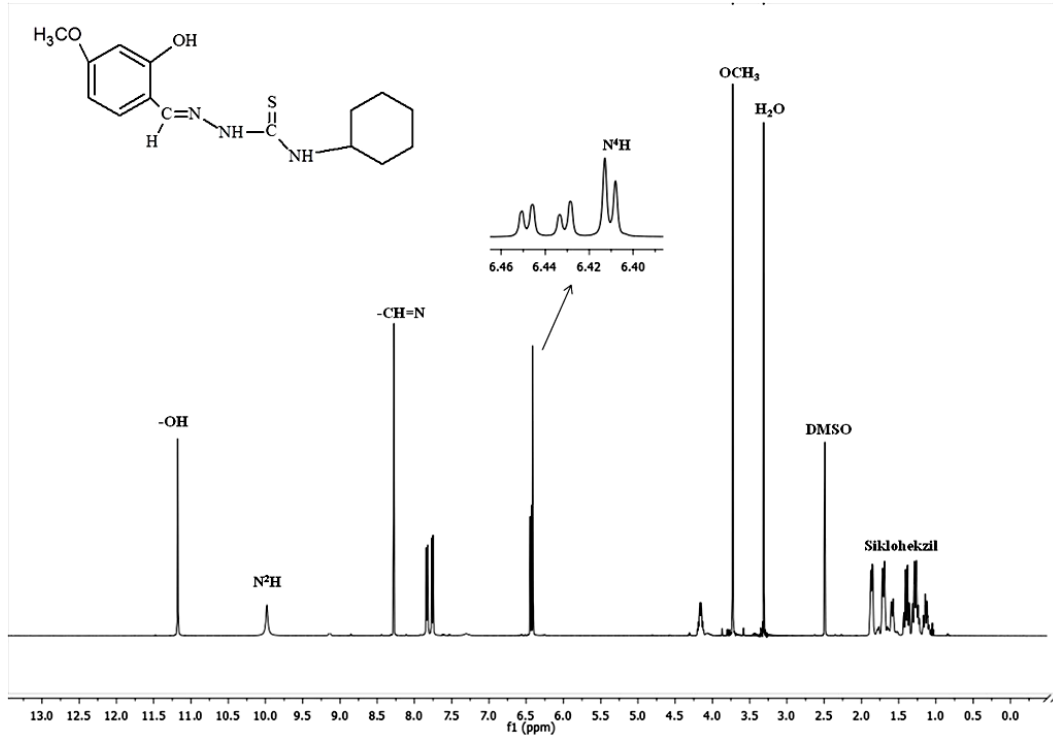
Şekil 4.16:  $^1\text{H}$  NMR spektrum örneği, (ligand  $L^1$ ), (Çözücü:  $\text{DMSO-d}_6$ ).



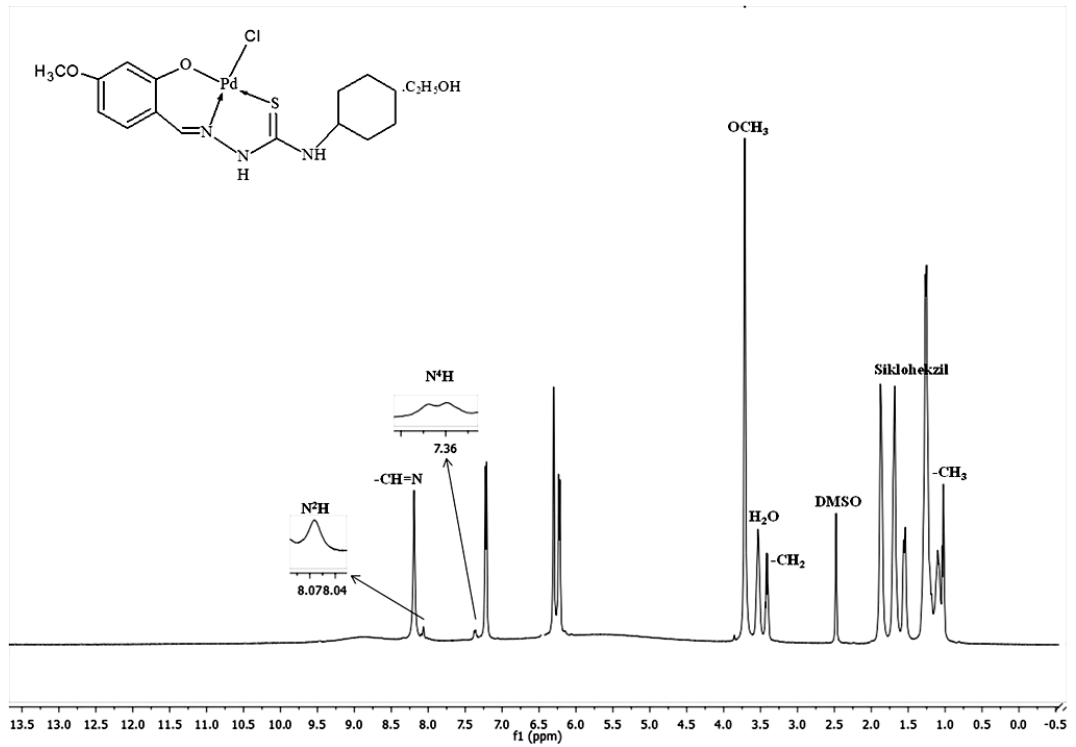
Şekil 4.17:  $^1\text{H}$  NMR spektrum örneği, (kompleks 1a), (Çözücü:  $\text{DMSO-d}_6$ ).



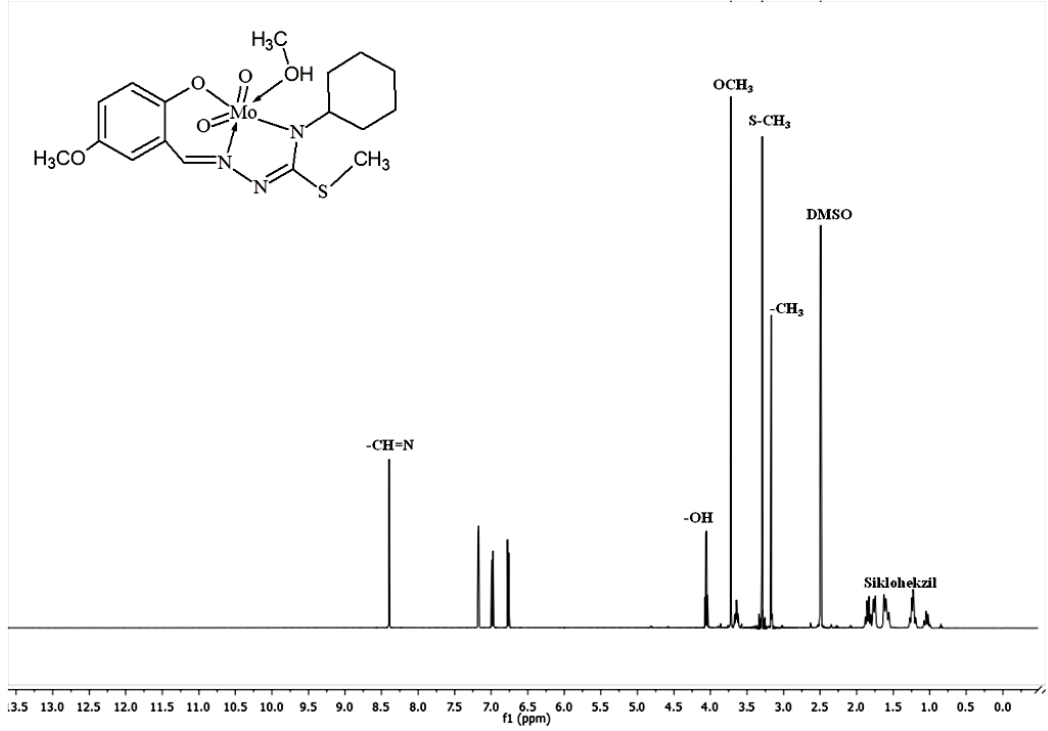
Şekil 4.18:  $^1\text{H}$  NMR spektrum örneği, (kompleks 1b), (Çözücü:  $\text{DMSO-d}_6$ ).



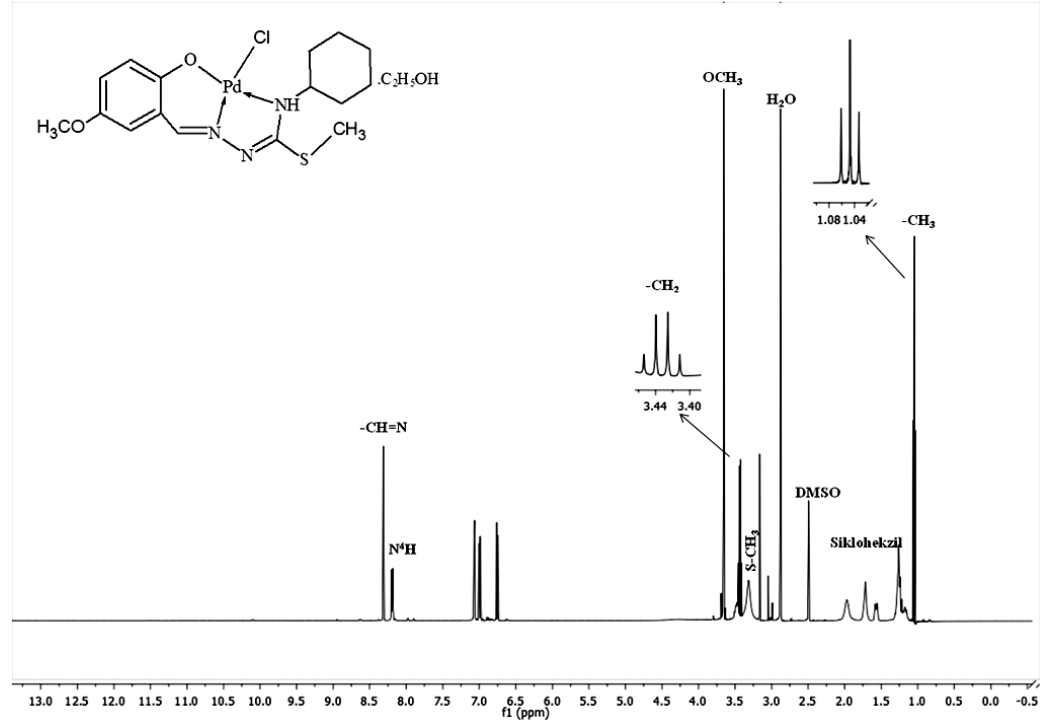
Şekil 4.19: <sup>1</sup>H NMR spektrum örneği, (ligand L<sup>II</sup>), (Çözücü: DMSO-d<sub>6</sub>).



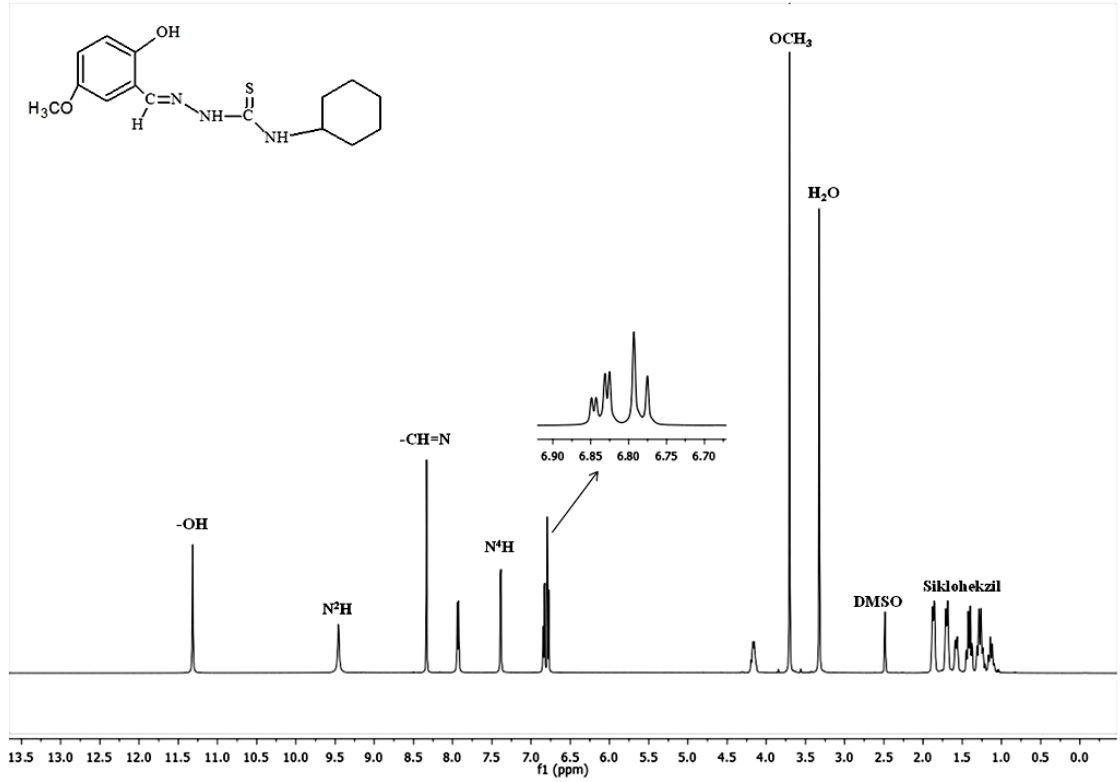
Şekil 4.20: <sup>1</sup>H NMR spektrum örneği, (kompleks 2b), (Çözücü: DMSO-d<sub>6</sub>).



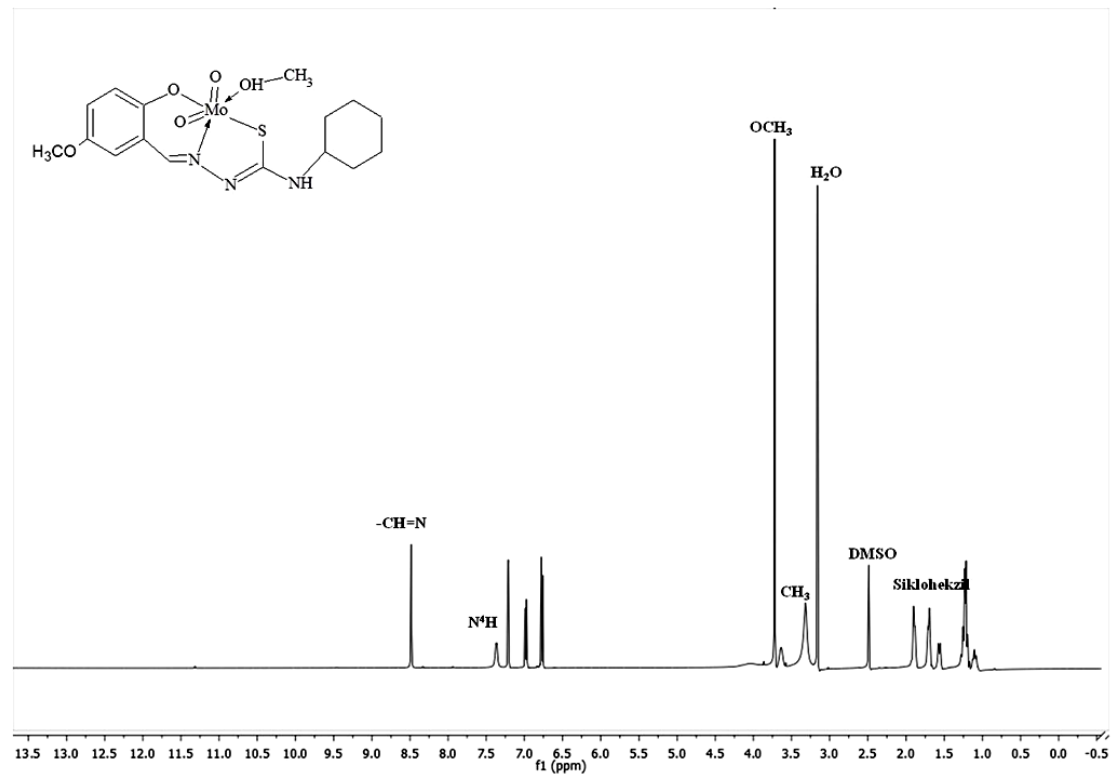
Şekil 4.21:  $^1\text{H}$  NMR spektrum örneği, (kompleks 3a), (Çözücü:  $\text{DMSO-d}_6$ ).



Şekil 4.22:  $^1\text{H}$  NMR spektrum örneği, (kompleks 3b), (Çözücü:  $\text{DMSO-d}_6$ ).



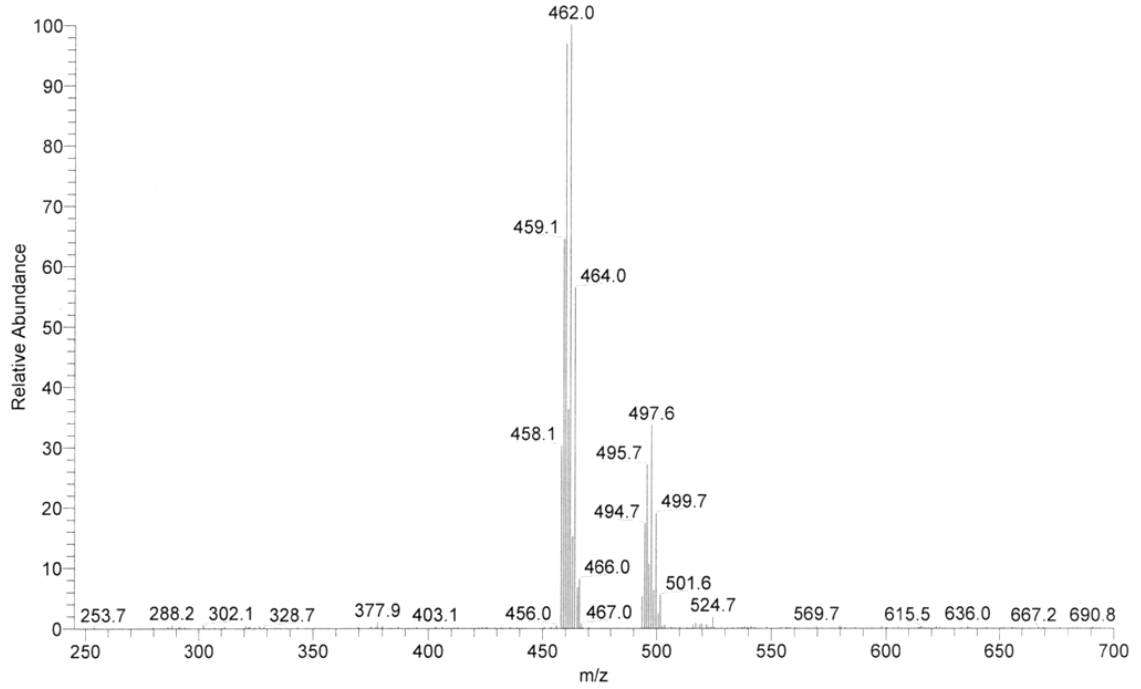
Şekil 4.23:  $^1H$  NMR spektrum örneği, (ligand  $L^{IV}$ ), (Çözücü: DMSO- $d_6$ ).



Şekil 4.24:  $^1H$  NMR spektrum örneği, (kompleks 4a), (Çözücü: DMSO- $d_6$ ).

#### 4.6. KOMPLEKSİN KÜTLE SPEKTRUMU

Paladyum-2-hidroksi-4-metoksi benzaldehit-4-sikloheksil-S-metiltiyosemikarbazon (**1b**) kompleksinin kütle spektrumu kloroform içinde alındı. Bu kompleksin spektrumuna ait moleküllerin molekül iyon pikleri (m/z) değerlendirildi. Elde edilen spektrum ise Şekil 4.25'de verildi.



Şekil 4.25: Kompleks 1b'nin kütle spektrumu.

#### 4.7. BİLEŞİKLERİN ANTIOKSİDAN ÖZELLİKLERİ

Sentezlenen ligandların ve komplekslerin CUPRAC (bakır(II) iyonu indirgeme antioksidan kapasite tayini) yöntemiyle konsantrasyonlarına karşılık elde edilen absorbans değerlerine bağlı olarak elde edilen doğru denklemleri ve TEAC (Troloks Eşdeğeri Antioksidan Kapasitesi) katsayıları hesaplanmıştır. Referans bileşik olarak kullanılan troloks ile sentezlenen ligandların ve komplekslerin kalibrasyon doğru denklemleri ve molar absorptiviteyi aşağıda verilmiştir. Bu molar absorplama katsayıları kullanılarak sentezlenen bileşiklerin TEAC katsayıları hesaplanmış ve Tablo 4.10, 4.11 ve 4.12'de verilmiştir.

- Troloks için;  

$$A_{450} = 1.67 \times 10^4 C_{TR} - 3.72 \times 10^{-3}$$

$$\epsilon_{TR} = 1.67 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$
- 2- Hidroksi-4-metoksi-N-sikloheksil-S-metil tiyosemikarbazon ligandı (L<sup>I</sup>) için;  

$$A_{450} = 3.27 \times 10^4 C_L^I + 5.30 \times 10^{-3}$$

$$\epsilon_L^I = 3.27 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$
- 2- Hidroksi-4-metoksi-N-sikloheksil tiyosemikarbazon ligandı (L<sup>II</sup>) için;  

$$A_{450} = 3.55 \times 10^4 C_L^{II} - 0.1614$$

$$\epsilon_L^{II} = 3.55 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$
- 2- Hidroksi-5-metoksi-N-sikloheksil-S-metil tiyosemikarbazon ligandı (L<sup>III</sup>) için;  

$$A_{450} = 3.70 \times 10^4 C_L^{III} + 5.20 \times 10^{-3}$$

$$\epsilon_L^{III} = 3.70 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$
- 2- Hidroksi-5-metoksi-N-sikloheksil tiyosemikarbazon ligandı (L<sup>IV</sup>) için;  

$$A_{450} = 2.74 \times 10^4 C_L^{IV} + 0.3717$$

$$\epsilon_L^{IV} = 2.74 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$
- 2- Hidroksi-4-metoksi-N-sikloheksil-S-metil dioksomolibden (VI) kompleksi (1a) için;  

$$A_{450} = 2.93 \times 10^4 C_{1a} + 0.1433$$

$$\epsilon_{1a} = 2.93 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$
- 2- Hidroksi-4-metoksi-N-sikloheksil dioksomolibden (VI) kompleksi (2a) için;  

$$A_{450} = 2.33 \times 10^4 C_{2a} + 5.02 \times 10^{-3}$$

$$\epsilon_{2a} = 2.33 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

- 2- Hidroksi-5-metoksi-N-sikloheksil-S-metil dioksomolibden (VI) kompleksi (3a) için;  
 $A_{450} = 4.39 \times 10^4 C_{3a} + 0.1105$   
 $\epsilon_{3a} = 4.39 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
- 2- Hidroksi-5-metoksi-N-sikloheksil dioksomolibden (VI) kompleksi (4a) için;  
 $A_{450} = 3.27 \times 10^4 C_{4a} - 0.0135$   
 $\epsilon_{4a} = 3.27 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
- 2- Hidroksi-4-metoksi-N-sikloheksil-S-metil paladyum (II) kompleksi (1b) için;  
 $A_{450} = 0.35 \times 10^4 C_{1b} - 0.0165$   
 $\epsilon_{1b} = 0.35 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
- 2- Hidroksi-4-metoksi-N-sikloheksil paladyum (II) kompleksi (2b) için;  
 $A_{450} = 0.20 \times 10^4 C_{2b} + 0.1004$   
 $\epsilon_{2b} = 0.20 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
- 2- Hidroksi-5-metoksi-N-sikloheksil-S-metil paladyum (II) kompleksi (3b) için;  
 $A_{450} = 0.30 \times 10^4 C_{3b} + 0.1840$   
 $\epsilon_{3b} = 0.30 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
- 2- Hidroksi-5-metoksi-N-sikloheksil paladyum (II) kompleksi (4b) için;  
 $A_{450} = 0.60 \times 10^4 C_{4b} + 0.0170$   
 $\epsilon_{4b} = 0.60 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$

**Tablo 4.10:** Ligandların TEAC katsayıları.

Bileşik	Molar Absorptivite ( $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	TEAC <sub>CUPRAC</sub>
L <sup>I</sup>	$3.27 \times 10^4$	1.96
L <sup>II</sup>	$3.55 \times 10^4$	2.13
L <sup>III</sup>	$3.70 \times 10^4$	2.22
L <sup>IV</sup>	$2.74 \times 10^4$	1.64

**Tablo 4.11:** Molibden (VI) komplekslerinin TEAC katsayıları.

Bileşik	Molar Absorptivite ( $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	TEAC <sub>CUPRAC</sub>
1a	$2.93 \times 10^4$	1.76
2a	$2.33 \times 10^4$	1.40
3a	$4.39 \times 10^4$	2.63
4a	$3.27 \times 10^4$	1.96

**Tablo 4.12:** Paladyum (II) komplekslerinin TEAC katsayıları.

Bileşik	Molar Absorptivite ( $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	TEAC <sub>CUPRAC</sub>
1b	$0.35 \times 10^4$	0.21
2b	$0.20 \times 10^4$	0.12
3b	$0.30 \times 10^4$	0.18
4b	$0.60 \times 10^4$	0.36

#### 4.8. OKSOTRANSFER REAKSİYONLARININ VERİLERİ

2-Hidroksi-5-metoksi-N-sikloheksil-tiyosemikarbazon dioksomolibden (VI) metanol (4a) kompleksinden yola çıkılarak denenilen okso transfer reaksiyonu sonucu oluşan siyah renkli çözeltilerden tüm çabalara rağmen katı madde izole edilemedi. Bu nedenle infrared ve elektronik spektrumları da alınamadı. Fakat çözeltinin kırmızıdan siyaha renk değişiminin olması bize oksijen transferinin gerçekleştiğini işaret etmektedir.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, bazı aril süstitüe N/S-alkil tiyosemikarbazonlar ve bunların dioksomolibden (VI) ile paladyum (II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirildi. Çalışmada kullanılan malzemeler ve yöntem Bölüm 3’de, elde edilen veriler ise Bölüm 4’de ayrıntılı olarak verildi. Ligandlara ve komplekslere ait yapı özellikleri ve spektroskopik veriler aşağıda bölümler halinde değerlendirildi.

### 5.1. BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Çalışmada elde edilen tiyosemikarbazonlar ONS ve ONN donör atomlular olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. ONS serisi tiyosemikarbazonlar ( $L^{II}$  ve  $L^{IV}$ ) (N-sikloheksil tiyosemikarbazit ile 4/5-metoksisalisilaldehitin etanolde geri soğutucu altında kaynatılmasıyla iyi verimlerle (sırasıyla %89 ve % 62) elde edildi.

Etil alkol ortamda tiyosemikarbazit veya N-alkil tiyosemikarbazitin alkil halojenür ile reaksiyonundan S-alkil tiyosemikarbazit oluşmaktadır (Yamazaki, 1975). N-sikloheksil tiyosemikarbazitin S-metil esterinin elde edilmesinden sonra 4/5-metoksisalisilaldehit ile geri soğutucu altında kaynatılmasıyla tiyosemikarbazonlar elde edildi. S-metil tiyosemikarbazonlar kükürt atomunun alkilendirilmesinden meydana geldiklerinden yapılarında bir mol hidrohlojenür bileşeni bulunmaktadır. Hidrojen halojenürü uzaklaştırmak için sodyum karbonat ile pH=7 olacak şekilde nötralizasyonu yapıldı. Böylece ONN serisi tiyosemikarbazonlar ( $L^I$  ve  $L^{III}$ ) serbest formda katı olarak iyi verimlerle (sırasıyla %48 ve % 78) izole edilebildi.

Sentezlenen ligandlar içinde en yüksek erime noktası değeri 195.4-197 °C ile 4-metoksisalisilaldehit- N-sikloheksil tiyosemikarbazona ( $L^{II}$ ) aittir.

Kükürt atomuna metil grubu bağlı olmayan tiyosemikarbazonlar ( $L^{II}$  ve  $L^{IV}$ ), beyaz rengi tonlarındadır. S-metil tiyosemikarbazonlar ( $L^I$  ve  $L^{III}$ ) ise sarı rengi tonlarındadır.

Bu renkliliğin nedeninin, yapılarında bulunan konjuge çifte bağ sistemlerinden ileri geldiği düşünülebilir.

Genel olarak molibden (VI) kompleksleri (1-3 gün), paladyum (II) komplekslerine (10-15 gün) göre daha kısa sürede elde edildi. En yüksek verimle elde edilen Mo (VI) kompleksi (%55) molibden-2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit-4-sikloheksil-S-metiltiyosemikarbazon (1a) iken ; en yüksek verimle elde edilen Pd (II) kompleksi (%61) ise paladyum-2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit-4-sikloheksil-S-metiltiyosemikarbazondur (1b).

Molibden (VI) kompleksleri alkollerde tamamen veya kısmen çözünürlerken; piridin, dimetilsülfoksit, dimetilformamid gibi çözücülerde tamamen çözünürler. Bu kompleksler eterde az çözünürken, petrol eteri ve suda hiç çözünmezler. Paladyum (II) kompleksleri ise dimetilsülfoksit, dimetilformamid gibi çözücülerde tamamen diklormetanda kısmen çözünmektedirler. Etanol ve sudaki çözünürlükleri ise genelde oldukça düşüktür.

Sentezlenen molibden (VI) kompleksleri kırmızı tonlarında olup, parlak blok ve prizma kristaller halinde elde edilmektedirler. Katı formlarının kararlılığı oda şartlarında birkaç haftadır. Elde edilen paladyum (II) komplekslerinin renkleri ise kahverengi tonlarında olup, molibden (VI) komplekslerine kıyasla oda koşullarında uzun müddet bozunmadan kalabilmektedirler.

## **5.2. BİLEŞİKLERİN INFRARED SPEKTRUMLARI**

Bu bölümde sentezlenen komplekslerin spektrumları, ligandlara ait spektrumlarla karşılaştırılarak, ligandların metallere hangi gruplar vasıtasıyla bağlanmış olabilecekleri incelendi.

Tiyosemikarbazonların infrared spektrumlarından çok tatminkar bir sonuç almak mümkün olmaz. Bunun sebebi konjuge bir sistem olması ve tautomer dengesi ile muhtemel izomerleşmeler nedeniyle infrared spektrumunun fevkalade karmaşık bir hale gelmesidir. Literatür incelemeleri sonucunda bir çok yazarın bazı fonksiyonel grupların

konumları hakkında fikir ayrılığına düşmüş olmalarını da bu zorluğa bağlamak mümkündür.

Tiyosemikarbazon ligandların infrared spektrumları incelendiğinde tiyosemikarbazit ile aldehit bileşiğinin kondensasyonundan oluşan imin bağına ait  $\text{CH}=\text{N}^1$  grubu  $1600 \text{ cm}^{-1}$  de şiddetli bir band oluşumuyla izlenebildi. Bu band komplekslerde ise  $1550\text{-}1610 \text{ cm}^{-1}$  civarında gözlemlendi.

Ligandların infrared spektrumlarında fenolik  $-\text{OH}$  grubuna ait band  $3410\text{-}3340 \text{ cm}^{-1}$  civarında gözlemlendi. Kompleks oluşumu ile bu band kayboldu. Bunun yerine molibden (VI) komplekslerinde metal merkezine koordine olan metanol molekülünden ileri gelen hidroksi grubuna ait band ( $3500\text{-}3335 \text{ cm}^{-1}$ ), Pd (II) komplekslerinde ise dış koordinasyona bağlı etanol molekülünden ileri gelen hidroksi grubuna ait band ( $3510\text{-}3400 \text{ cm}^{-1}$ ) bu bölge civarında gözlemlendi.

ONN serisi tiyosemikarbazon ligandların ( $\text{L}^I$  ve  $\text{L}^{III}$ ) infrared spektrumlarında sırasıyla  $3040$  ve  $3215 \text{ cm}^{-1}$  de görülen band NH grubunun gerilmesine atfedildi. Bu serinin molibden (VI) komplekslerinde (1a ve 3a) tiyoamid azotuna ait bu bandın gözlenmemesi protonlarını kaybeden azot donöründen metale bağlandığını gösterir. Bu serinin paladyum (II) komplekslerinde (1b ve 3b) ise sırasıyla  $3210$  ve  $3180 \text{ cm}^{-1}$  de görülen tiyoamid azotuna ait bu band tiyoamid azotunun deprotonize olarak koordinasyona katılmadığını bunun yerine koordine kovalens bağ yaparak katıldığını destekler.

ONS serisi tiyosemikarbazon ligandları ( $\text{L}^{II}$  ve  $\text{L}^{IV}$ ) incelendiğinde  $3140 \text{ cm}^{-1}$  de görülen band NH grubunun gerilmesine atfedildi. Bu serinin molibden (VI) komplekslerinin (2a ve 4a) infrared spektrumlarında sırasıyla  $3210$  ve  $3085 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenen NH gerilmesine ait bandın varlığını koruduğu gözlenmektedir. Bu durum tiyoamid azotunun deprotonize olarak koordinasyona katılmadığını gösterir. Ayrıca kompleks spektrumlarında  $\text{C}=\text{N}^2$  grubuna ait bandın sırasıyla  $1540$  ve  $1560 \text{ cm}^{-1}$  de ortaya çıkması kükürt atomunun donör özellik gösterdiğini ve koordinasyona katıldığını destekler. Bu serinin paladyum (II) komplekslerinde (2b ve 4b) ise sırasıyla  $3270$  ve

3265  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen tiyoamid azotuna ait bu band tiyoamid azotunun deprotonize olarak koordinasyona katılmadığını gösterir.

Kükürt atomuna bağlı metil ve azot atomuna bağlı sikloheksil alkil gruplarına ait  $\nu(\text{C-H})$  gerilmelerini 2990-2805  $\text{cm}^{-1}$  de görülen bandlara atfetmek mümkündür.

Molibden komplekslerinin tümü için  $\text{cis-MoO}_2^{2+}$  grubunun karakteristik bandları 900-930  $\text{cm}^{-1}$  de gözlemlendi.

### 5.3. BİLEŞİKLERİN UV-GÖRÜNÜR ALAN SPEKTRUMLARI

Elde edilen ligandların, Mo (VI) komplekslerinin ve Pd (II) komplekslerinden **1b**'nin etanol içinde, diğer Pd (II) komplekslerinin (**2b**, **3b** ve **4b**) ise etanol içinde çözünmemeleri nedeniyle DMF içerisinde  $4 \times 10^{-5}$  M'lık çözeltileri hazırlanarak UV-Vis spektrumları alındı.

Ligandların ( $\text{L}^{\text{I}}-\text{L}^{\text{IV}}$ ) spektrumlarında 240-241 nm arasında gözlenen bandları aromatik halkadaki ve imin gruplarındaki  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine, 321-322 ile 360-361 nm arasında gözlenen bandları ise imin gruplarına ait  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine atfetmek mümkündür.

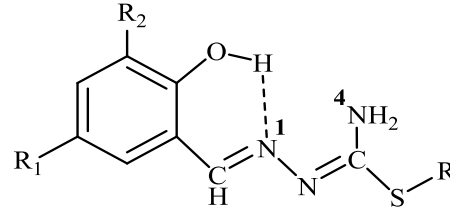
Dioksomolibden (VI) komplekslerinin (1a-4a) spektrumlarında 263-264 nm arasında gözlenen bandlar aromatik halkadaki ve imin gruplarındaki  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine, 339-341 ile 359-361 nm arasında gözlenen bandlar ise imin gruplarına ait  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine atfedildi. Ayrıca bu bileşiklerde 439-445 nm de gözlenen bandlar ligandan metale yük transfer (LMCT) geçişlerine karşılık gelmektedir.

Paladyum (II) komplekslerinin (1b-4b) spektrumlarında 220-221 ile 274-276 nm arasında gözlenen bandlar aromatik halkadaki ve imin gruplarındaki  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine, 311-315 nm arasında gözlenen bandlar ise imin gruplarına ait  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine atfedildi. Ayrıca bu bileşiklerde 402-403 nm de gözlenen bandlar metalden liganda yük transfer (MLCT) geçişlerine karşılık gelmektedir.

#### 5.4. BİLEŞİKLERİN <sup>1</sup>H-NMR SPEKTRUMLARI

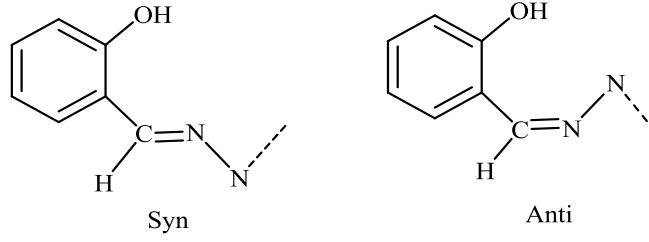
L<sup>I</sup> ve L<sup>III</sup> olarak numaralandırılan ONN serisi tiyosemikarbazon ligandların, dioksomolibden (VI) merkezine metanol molekülünün koordine olduğu 2 adet kompleksi (1a ve 3a) ve dış koordinasyonuna etanol bağlı paladyum (II) ile 2 adet kompleksi (1b ve 3b) elde edildi.

Spektrumlarda süstitüe aldehitden kaynaklanan fenolik hidrojene ait pikin normal şartlarda 4-7,5 ppm aralığında olması beklenirken -OH grubuna ait pik daha düşük alan şiddetinde ortaya çıktı. Ancak yapıda değişebilir proton içermesi ya da sıcaklık, derişim gibi başka etkenler bu pikin daha geniş aralıklarda çıkmasına olanak vermektedir. Bu protonun daha düşük alan şiddetinde ortaya çıkmasının tiyosemikarbazonların yapısında meydana gelen molekül içi hidrojen bağları nedeniyle olduğu düşünülebilir (Şekil 5.1). Nitekim elde edilen ligandlara ait spektrumlar incelendiğinde fenolik hidrojene ait pik 11.86-9.35 ppm aralığında singlet şeklinde gözlemlendi. Ayrıca L<sup>III</sup> ligandında tek bir protona karşılık iki adet singletin çıkması izomerlikten kaynaklanmaktadır. Kompleksleşme ile birlikte bu pikin gözlenmemesi koordinasyonun fenolik oksijen üzerinden olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.1: Molekül içi hidrojen bağı.

Ligandların spektrumlarında 8.83-8.28 ppm aralığında gözlenen singlet pikler imin protonuna (CH=N) aittir. Bu pik ONN serisi L<sup>III</sup> ligandında tek bir protona karşılık gelen iki adet singlet pik şeklinde gözlemlendi. Bu durum CH=N<sup>1</sup> grubunun syn-anti izomerliğine işaret etmektedir. Tiyosemikarbazonlarda CH=N<sup>1</sup> bağı etrafında syn-anti izomerliği mevcuttur (Şekil 5.2). CH=N pikinin, kompleksleşmeden sonra beklenildiği üzere kaydığı gözlemlenmiştir.



**Şekil 5.2:** Tiyosemikarbazonlarda syn-anti izomerliği.

$N^4H$  protonuna ait kimyasal kayma değeri ligandların ( $L^I$  ve  $L^{III}$ ) spektrumlarında sırasıyla 6.04 ve 7,59 ppm değerlerinde kaydedildi. Dioksomolibden (VI) komplekslerinin (1a ve 3a) spektrumları incelendiğinde bu pikin kaybolduğu gözlemlendi. Bu durum, ONN serisi tiyosemikarbazon ligandların dioksomolibden (VI) merkezine amid azotu üzerinden protonun kopmasıyla koordine olduğunu göstermektedir. Paladyum (II) komplekslerinin (1b ve 3b) spektrumları incelendiğinde ise bu piklerin kaybolmadığı sırasıyla 6.33 ve 8.19 ppm değerlerine kaydığı gözlemlendi. Bu durum, tiyoamid azotunun deprotonize olarak koordinasyona katılmadığını bunun yerine koordine kovalens bağ yaparak katıldığını destekler.

Ligandların ( $L^I$  ve  $L^{III}$ ) spektrumlarında aromatik protonlar 7.28-6.42 ppm civarında gözlenmiştir. Kompleksleşme ile birlikte bu protonlar dioksomolibden (VI) komplekslerinde (1a ve 3a) genelde daha düşük alana kayarak 7.46 -6.44 ppm civarında; paladyum (II) komplekslerinde (1b ve 3b) ise 8.03-6.25 ppm civarında gözlenmiştir.

S- $CH_3$  grubuna ait protonların kimyasal kayma değerleri ligandların ( $L^I$  ve  $L^{III}$ ) spektrumlarında 3.34 ppm değerinde kaydedildi ve üç proton integralinde singlet verdiler. S- $CH_3$  grubuna ait bu pikin kompleksleşmeden sonra dioksomolibden (VI) komplekslerinde (1a ve 3a) 0.04 ppm daha yüksek alana kaydığı, paladyum (II) komplekslerinde (1b ve 3b) ise sırasıyla 0.04 ppm ve 0.18 ppm daha yüksek alana kaydığı gözlemlenmiştir.

$L^{II}$  ve  $L^{IV}$  olarak numaralandırılan ONS serisi tiyosemikarbazon ligandların, dioksomolibden (VI) merkezine metanol molekülünün koordine olduğu 2 adet kompleksi (2a ve 4a) ve dış koordinasyonuna etanol bağlı paladyum (II) ile 2 adet kompleksi (2b ve 4b) elde edildi.

ONS serisi ligandlardaki fenolik hidroksi grubuna ait proton için kimyasal kayma değeri kompleksleşme ile birlikte yok olmuştur.  $L^{II}$  ve  $L^{IV}$  ligandlarında sırasıyla 9.98 ve 9.46 ppm de gözlenen pikler  $N^2H$  grubuna, 6.41 ve 7.39 ppm de gözlenen pikler ise  $N^4H$  grubuna atfedildi. Kompleks oluşumu ile birlikte dioksomolibden (VI) komplekslerinde (2a ve 4a)  $N^2H$  piki kayboldu. Bu durum; tiyosemikarbazonların tiyon formundan tiyol formuna geçerek kükürt atomu üzerinden koordinasyona katılması nedeniyle konjugasyon sonucu  $N^2=C$  oluşumunu desteklemektedir. Paladyum (II) komplekslerinin (2b ve 4b) spektrumları incelendiğinde ise  $N^2H$  pikinin kaybolmadığı bunun daha yüksek alana kaydığı gözlemlendi. Bu durum, tiyosemikarbazonların tiyon formundan tiyol formuna geçerek kükürt atomu üzerinden koordinasyona katılmadığını bunun yerine kükürt atomunun koordine kovalens bağ yaparak katıldığını destekler.

Pd (II) komplekslerinin  $^1H$  NMR spektrumları aseton- $d_6$  içinde alındığında kimyasal kaymalar çok daha belirgin bir şekilde gözlemlendi (Genel ve diğ., 2008). Bu yüzden 4b numaralı Pd (II) kompleksinin DMSO- $d_6$  içinde çözücünün yüksek polaritesi nedeniyle bir proton integrali değerinde gözlenemeyen  $N^2H$  ve  $N^4H$  protonlarını net bir şekilde gözlemlenmek amacıyla  $^1H$  NMR spektrumları aseton- $d_6$  içinde de alındı. Aseton- $d_6$  içinde alınan  $^1H$  NMR spektrumunda  $N^2H$  ve  $N^4H$  protonlarının her biri bir proton integrali değerinde gözlemlendi.

Ligandların ( $L^{II}$  ve  $L^{IV}$ ) spektrumlarında aromatik protonlar 7.93-6.44 ppm civarında gözlenmiştir. Kompleksleşme ile birlikte bu protonlar kayarak dioksomolibden (VI) komplekslerinde (2a ve 4a) 7.21 -6.77 ppm civarında, paladyum (II) komplekslerinde (2b ve 4b) ise 7.21-6.22 ppm civarında gözlenmiştir.

Tüm bileşiklerde metoksi ( $OCH_3$ ) grubuna ait protonların kimyasal kayma değerleri 3.77-3.66 ppm değerlerinde üç proton integralinde singlet şeklinde gözlemlendi. Kompleksleşme ile bu protonların kimyasal kayma değerlerinde fazla bir değişiklik kaydedilmedi.

Tiyoamid azotuna bağlı sikloheksil molekülünün protonlarına ait kimyasal kayma değerleri tüm bileşiklerde beklenildiği gibidir (Şekil 4.15). Azot atomuna doğrudan bağlı  $-CH$  grubuna ait sikloheksil protonu azot atomunun negatif indüktif etkisine ( $-\delta$ )

maruz kaldığından tüm bileşiklerde 4.20-3.41 ppm gibi daha düşük alanda gözlemlendi. Diğer sikloheksil protonları ise 1.97-1.02 ppm aralığında multipler pikler şeklindedir.

Dioksomolibden (VI) merkezine koordine olan metanol molekülünün metil grubu protonlarına ait kimyasal kayma değerleri 3.67-3.16 ppm aralığında singlet şeklinde, hidroksi grubu protonlarına ait kimyasal kayma değerleri ise 4.15-4.06 ppm civarında singlet şeklinde gözlemlendi. Paladyum (II) komplekslerinin dış koordinasyonuna bağlı etanol molekülünün  $-CH_3$  grubuna ait sinyal 1.05-1.02 ppm aralığında triplet şeklinde,  $-CH_2$  grubuna ait sinyal 3.45-3.41 ppm civarında quartet şeklinde ve  $-OH$  grubuna ait sinyal 3.82-3.69 ppm aralığında singlet şeklinde gözlemlendi.

## 5.5. KOMPLEKSİN KÜTLE SPEKTRUMU

2-Hidroksi-4-metoksi-N-sikloheksil-S-metil-tiyosemikarbazon paladyum (II) kompleksinin (1b) kütle spektrumu kloroform içinde alındı.

1b kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde 462.0 (m/z) değerinde moleküler iyon piki gözlemlendi. Moleküler iyon pikinin yanında  $(M-2)^+$ :459.1 (%64.48) piki gözlemlendi. Bağlı bolluğu %100 olan temel pik desolvate kompleksin mol tartısına (M: 462.3 g/mol) karşılık gelmektedir. Etanol molekülünün dış koordinasyonda yer alması dolayısıyla zayıf olması nedeniyle ana molekülden ayrıldığı ve moleküler iyon piki içerisinde yer almadığı görüldü.

## 5.6. BİLEŞİKLERİN ANTIOKSİDAN ÖZELLİKLERİ

Toplam antioksidan özelliği test eden CUPRAC yöntemine göre, sentezlenen tüm ligandların ve komplekslerin antioksidan özellikleri incelendi. Trolox kontrol maddesine göre antioksidan özellikleri belirlendi.

Ligandların yapılarında bulunan  $-OH$  ve  $-SH$  grupları nedeniyle beklenildiği gibi kontrol maddesine yakın ve üzerinde antioksidan özellik sergiledikleri belirlendi. Sayısal değerler Tablo 4.10'da verildi.

Molibden (VI) ve paladyum (II) komplekslerinin antioksidan özellikleri incelenirken kompleksleşme nedeniyle -SH ve -OH protonlarının deprotonasyona uğramaları nedeniyle antioksidanlıklarında ligandlara göre düşme beklendi. Nitekim paladyum (II) komplekslerinin bu duruma uygun şekilde Trolox kontrol maddesine göre oldukça düşük antioksidanlık verdiği saptandı (Tablo 4.12).

Molibden (VI) komplekslerinin antioksidan özelliklerinde ise ligandlarla kıyaslandığında çok büyük bir düşüş gerçekleşmediği, hatta **3a** ve **4a** bileşiklerinde yükselme olduğu saptandı. Tüm molibden (VI) komplekslerinin Trolox kontrol maddesine yakın ve üzerinde antioksidan özellik sergiledikleri gözlemlendi (Tablo 4.11). Geçiş metal iyonlarıyla yapılan komplekslerde çelat oluşumunun antioksidan özelliği arttırmakta etkili bir mekanizma olduğu düşünülmektedir (Leopoldini ve diğ., 2011). Leopoldini ve arkadaşları tarafından 2006 yılında yapılan bir diğer çalışmada ise çelat yapıdaki komplekslerde metal iyonunun antioksidan mekanizma üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla deneyler yapılmıştır. Dolayısıyla molibden (VI) komplekslerinin yüksek antioksidan özellik göstermesinin molibden katyonu nedeniyle olduğu düşünülmektedir.

## 5.7. OKSOTRANSFER REAKSİYONLARI

Bilindiği gibi dioksomolibden (VI) kompleksleri oksotransfer reaksiyonu verebilmektedir. Bölüm 2.3.3 de daha önce yapılmış çalışmalardan örnekler, ilgili reaksiyon denklemleriyle birlikte verildi. Bu amaçla yeni sentezlenen ONS donör atomlu Mo (VI) komplekslerinden 2-Hidroksi-5-metoksi-N-sikloheksil-tiyosemikarbazon dioksomolibden (VI) metanol (**4a**) kompleksi kullanılarak okso transfer reaksiyon denemesi yapıldı.

Tiyamid azotuna bağlı olarak sikloheksil grubu içeren **4a** kompleksinin oksotransfer reaksiyon denemesi sonucunda renk değişimi (kırmızıdan siyaha) gözlemlendi. Bu durum oksijen atom transferinin gerçekleştiğine işaret etmektedir. Ancak reaksiyon sonucu oluşan siyah renkli yoğun kıvamlı karışımdan katı madde izole edilemedi. Bu nedenle infrared ve elektronik spektrumları da alınamadı. Tiyamid azotuna bağlı alkil grubu olarak metil gibi kısa zincirli bir grup içeren ONS serisi komplekslerin oksotransfer

reaksiyonları sonucunda siyah katı madde elde edildiğine ve spektrumlarının alındığına literatürde rastlanılmaktadır. Bundan dolayı alkil grubu zincir sayısının oksotransfer reaksiyonlarında etkili olduğu düşünülmektedir. Detaylı çalışmalar devam etmektedir.

## 5.8. SONUÇ

Çalışmamızda öncelikle 4 adet yeni tiyosemikarbazon ligandı sentezlendi. Daha sonra donör atomlarına göre ONS ve ONN koordinasyonu gösteren bu ligandlardan cis-dioksomolibden (VI) iyonu ile 4 adet ve paladyum (II) iyonu ile 4 adet olmak üzere toplamda 8 tane yeni kompleks sentez edildi ve karakterizasyonları gerçekleştirildi. Bileşiklerin yapı analizinde elementel analiz ve spektroskopik yöntemler (IR, UV, <sup>1</sup>H-NMR ve EI-MS) kullanıldı. Bu kapsamda elde edilen bulguların değerlendirilmesi ile aşağıda sıralanan genel sonuçlara ulaşıldı.

- Dört adet ligand arasından en yüksek verimle elde edilen 2-Hidroksi-4-metoksi-N-sikloheksil tiyosemikarbazon (L<sup>II</sup>) olup %89 verimle sentezlenmiştir. Ligandlar arasında en yüksek erime noktasına sahip olan da yine bu tiyosemikarbazondur (195.4-197 °C).
- Serbest tiyol formunda olan tiyosemikarbazon oksijen, azot ve kükürt atomları ile metal merkezine koordine olur ve ONS donör setini oluşturur. Kükürt atomuna metilasyon ise bu atomun koordinasyonunu önler. Sonuçta tiyosemikarbazon metal merkezine fenolik oksijen, azometin ve amid azot atomları ile bağlanarak ONN koordinasyonunu teşkil eder. Çözücü olarak kullanılan metanol molekülünün yapıya bağlanması ile altı koordinasyonlu dioksomolibden (VI) kompleksleri ve çözücü olarak kullanılan etanol molekülünün dış koordinasyona girdiği dört koordinasyonlu paladyum (II) kompleksleri elde edildi. Bileşiklerin spektroskopik verileri, ONS ve ONN kelat sisteminin oluşumuna ve yapıya bağlanan çözücüye göre değişiklikler göstermektedir.

- Tüm kompleksler arasında en yüksek verimle elde edilen 2- Hidroksi-4-metoksi-N-sikloheksil-S-metil paladyum (II) kompleksi (1b) olup %61 verimle sentezlenmiştir. En yüksek erime noktasına sahip kompleks ise 2- Hidroksi-5-metoksi-N-sikloheksil-S-metil paladyum (II) kompleksi (3b) olup 318-319 °C civarında erimektedir. Genel olarak Pd (II) komplekslerinin erime noktası Mo (VI) komplekslerinden yüksektir.
- Elde edilen paladyum (II) kompleksleri molibden (VI) komplekslerine kıyasla daha dayanıklı olup oda koşullarında haftalarca bozunmadan kalabilmektedirler.
- Tüm molibden (VI) komplekslerinin IR spektrumlarında karakteristik cis-MoO<sub>2</sub> bandları belirgin olarak gözlenmektedir. Bu durum MoO<sub>2</sub> yapısının bozulmadan kompleks içinde yer aldığını gösterir.
- <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında ligandların metallere bağlanma yerlerinin belirlenmesinin dışında çözücü molekül piklerinin de varlığı hem Mo (VI) hem de Pd (II) bileşiklerinde solvate kompleks oluşumunu desteklemektedir.
- Analitik ve spektroskopik veriler ışığında Mo (VI) kompleksleri için nötral ve altılı koordinasyona bağlı olarak oktahedral yapı, Pd (II) kompleksleri için ise nötral ve dörtlü koordinasyona bağlı olarak kare düzlem yapı önerilmektedir.

## KAYNAKLAR

- Akbar, Ali, M., Mirza, H.A., Mei, C. C, Bernhardt, V.P., Karim, R. M., 2013, Template Synthesis and X-Ray Structural Characterization of Nickel(II) and Zinc(II) Complexes of Tetradentate SNNS Ligands Formed by Condensation of Phthalaldehyde with S-Methyldithiocarbazate and <sup>4</sup>N-Methyl-3-Thiosemicarbazide, *Polyhedron*, 49, 277-283.
- Apak, R., Güçlü, K., Özyürek, M., Karademir, E.S., 2004, Novel Total Antioxidant Capacity Index for Dietary Polyphenols and Vitamins C And E, Using Their Cupric Ion Reducing Capability in the Presence of Neocuproine: CUPRAC Method, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 7970-7981.
- Asiri, A.M., Khan, S.A., 2010, Palladium(II) Complexes of NS Donor Ligands Derived from Steroidal Thiosemicarbazones as Antibacterial Agents, *Molecules*, 15, 4784-4791.
- Atasever, B., Ülküseven, B., Bal-Demirci, T., Erdem-Kuruca, S., Solakoğlu, Z., 2010, Cytotoxic Activities of New Iron(III) and Nickel(II) Chelates Of Some S-Methyl-Thiosemicarbazones On K562 And ECV304 Cells, *Investigational New Drugs*, 28, 421-432.
- Badea, M., Iosub E., Chifiriuc, C.M., Marutescu, L., Iorgulescu, E.E., Lazar V., Marinescu, D., Bleotu, C., Olar, R., 2013, Thermal, Spectral, Electrochemical and Biologic Characterization of New Pd(II) Complexes with Ligands Bearing Biguanide Moieties, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 111, 753-761.
- Bakkar, M.S., Yamin-Siddiqi, M., Monshi, S., 2003, Preparation and Investigation of Bonding Mode in the Complexes of Pt(II) with Thiosemicarbazone Ligands, Synthesis and Reactivity, *In Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 33 (7), 1157-1169.
- Bal, T., Atasever, B., Solakoğlu, Z., Erdem-Kuruca, S., Ülküseven, B., 2007, Synthesis, Characterisation and Cytotoxic Properties of the N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>-Diarylidene-S-Methyl-Thiosemicarbazone Chelates with Fe(III) and Ni(II), *European Journal of Medicinal Chemistry*, 42, 161-167.
- Belskii, V.B., Prsyazhnyuk, V.B., Kolchinskii, E.V., Koksharova, T.V., 1987, X-Ray Structural Investigation of Crystals Of Dichlorobis(4-Phenylthiosemicarbazone Acetone)Zinc, *Journal of Structural Chemistry*, 27 (5), 800-811.

- Berg, J.M., Holm, R.H., 1985, A Model for The Active Sites of Molybdoenzyme: Synthesis, Structures and Properties, *Journal of the American Chemical Society*, 107, 917-919.
- Bindu, P., Kurup, M.R.P., Satyakeerty, T.R., 1998, Epr, Cyclic Voltammetric and Biological Activities of Copper(II) Complexes of Salicylaldehyde N(4)-Substituted Thiosemicarbazone and Heterocyclic Bases, *Polyhedron*, 18 (3-4), 321-331.
- Bouros 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 Journal of Inorganic Chemistry*, 31 (10), 1446-1450.
- Casas, J.S., Garcia-Tasende, M.S., Sordo, J., 2000, Main Group Metal Complexes of Semicarbazones And Thiosemicarbazones, *Coordination Chemistry Reviews*, 209, 197-261.
- Campbell, M.J.M., 1975, Transition Metal Complexes Of Thiosemicarbazide and Thiosemicarbazones, *Coordination Chemistry Reviews*, 15, 279-319.
- Ceylan, B.İ., Deniz, N.G., Kahraman, S., Ülküseven, B., 2015, Cis-Dioxomolybdenum(VI) Complexes of a New ONN Chelating Thiosemicarbazidato Ligand; Synthesis, Characterization, Crystal, Molecular Structures and Antioxidant Activities, *Spectrochimica Acta Part*, 141, 272-277.
- Challenger, F., Greenwood D., 1949, Detection of n-Propylthiol in Onion. The Fission and Methylation of Diallyl Disulphide in Cultures of Scapulariopsis Brevicaulis Sulphur Compounds of the Genus Allium, *Biochemical Journal*, 44, 87-91.
- Chattopadhyay, S.K., Hossain, M., Ghosh, S., 1990, Ligantional Behaviour of Two Biologically Active N-S Donors Towards Cobalt(III), Iron(II) and Rhodium(III), *Transition Metal Chemistry*, 15, 473-477.
- Craig, J.A., Harlan, E., W., Snyder, B.S., Whitener, M.A., Holm, R.H., 1989, Oxomolybdenum(IV, V, VI) Complexes: Structures, Reactivities and Criteria of Detection of Binuclear (mono-oxo)molybdenum(V) Product in Oxygen Atom Transfer Systems, *Inorganic Chemistry*, 28, 2082-2085.
- Demertzis, M.A., Yadav, P.N., Kovala-Demertzi, D., 2006, Palladium(II) Complexes of the Thiosemicarbazone and N-Ethylthiosemicarbazone of 3-Hydroxypyridine-2-carbaldehyde: Synthesis, Properties, and X-Ray Crystal Structure, *Helvetica Chimica Acta*, 89, 1959-1970.
- Doonan, C.J., Slizys, D.A., Young, C.J., 1999, New Insights into the Berg-Holm Oxomolybdoenzyme Model, *Journal of the American Chemical Society*, 121 (27), 6430-6436.

- 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 Complex of 1-(3-Hydroxy-2-Naphthoyl)-4-Phenyl-3-Thiosemicarbazide, *Bulletin de la Societe Chimique de France*, 128, 149-154.
- El-Shazly, R.M., Al-Hazmi, G.A., Ghazy, S.E., El-Shahawi, M.S., El-Asmy, A., 2005, Spectroscopic, Thermal and Electrochemical Studies on Some Nickel(II) Thiosemicarbazone Complexes, *Spectrochimica Acta*, Part A 61, 243–252.
- 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. Part 3. Characterization and X-Ray Structure of Methyl Pruvate Thiosemicarbazone Hemihydrate, Chloro(Ethylpyruvate Thiosemicarbazonato) Copper(II) (Greenform), and Chloropyruvicacid Thiosemicarbazonato) Cu(II) Hydrate, *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, 2, 361-366.
- Forni, A., Gradinaru J., Druta V., Zecchin S., Quici S., Gerbeleu N., 2003, Cu(II) Complexes With Asymmetrical [N<sub>3</sub>O] Schiff-Base Ligands Derived From S-Methylisothiosemicarbazide, *Inorganica Chimica Acta*, 353, 336-343.
- Fouda A.S., Elasmay A.A., 1987, Efficiency of Some Phenylthiosemicarbazide Derivatives in Retarding the Dissolution of Al in NaOH Solution, *Monatshefte Für Chemie*, 118, 709-716.
- Gatterman-Wieland, 1975, Semikarbazid, *Organik Kimya Laboratuvarı, Çevirenler: Dikmen, C., Ergener, L., Çağlayan Kitabevi*, 106-107.
- Genel, A.Y., Ülküseven, B., Kızılcıklı, İ., 2008, Palladium (II) Complexes of Benzaldehyde and 2-Hydroxybenzaldehyde-4-H/Phenyl-S-Ethyl/Allyl-Thiosemicarbazones, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 53 (11), 1747-1753.
- 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 Journal of Inorganic Chemistry*, 27, 309-315.
- Gerbeleu, N.V., Revenko, M.D., Rusu, V.G., Indrichan, K.M., Yampolskaya, M.A., 1986, Coordination Compounds of Zinc with S-Substituted N<sup>1</sup>, N<sup>4</sup>-Di(Salicylidene)-Isothiosemicarbazides, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 31 (5), 691-694.

- Glatta J.P., Pitha, J.J., 1933, Thiosemicarbazide, *Inorganic Syntheses*, 4, *Mcgraw-Hill Book Company*, 39-40.
- Gospodinov N., Stanev S., Dorev K., 1962, Preparation of Thiosemicarbazides *Farmatsia, Sofia*, 12 (6), 39-42.
- Gradinaru, J.I., Simonov, Y.A., Arion, V.B., Bourosh, P.N., Popovici, M.A., Belskii, V.K., Gerbeleu, N.V., 2001, Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of Nickel(II)Macrocyclic and Open-Chain Complexes Resulted From 1-Phenyl-Butane-1,3-Dione Mono-S-Methylisothiosemicarbazone Template Self-Condensation, *Inorganica Chimica Acta*, 313, 30–36.
- Greenwood, R.J., Wilson, G.L., Pilbrow, J.R., Wedd, A.G., 1993, Molybdenum(V) Sites in Xanthine Oxidase and Relevant Analog Complexes: Comparison of Oxygen-17 Hyperfine Coupling, *Journal of the American Chemical Society*, 115, 5385-5389.
- Güveli, Ş., Özdemir, N., Bal, T., Ülküseven, B., Dinçer, M., Andaç, Ö., 2010, Quantum-Chemical, Spectroscopic and X-Ray Diffraction Studies on Nickel Complex of 2-Hydroxyacetophenone Thiosemicarbazone with Triphenylphosphine, *Polyhedron*, 29, 2393–2403.
- Heinisch, L., Tonew, M., 1976, Antivirale Isatin-3-Thiocarbonylhydrazone Und Isothiosemicarbazone Sowie Verwandte Verbindungen, *Pharmazie*, 31 (12), 840-845.
- Hille, R., 1996, The Mononuclear Molybdenum Enzymes, *Chemical Reviews*, 96 (7), 2757-2816.
- Hussein, M.A., Guan, T.S., Haque, R.A., Khadeer Ahamed, M.B., Abdul Majid, A.M.S., 2015, Synthesis and Characterization of Thiosemicarbazonato Molybdenum(VI) Complexes: In Vitro DNA Binding, Cleavage, and Antitumor Activities, *Polyhedron*, 85, 93–103.
- Kalaivani, P., Prabhakaran, R., Kaveri, M.V., Huang, R., Staples R.J., Natarajan K., 2013, Synthesis, Spectral, X-Ray Crystallography, Electrochemistry, DNA/Protein Binding and Radical Scavenging Activity of New Palladium(II) Complexes Containing Triphenylarsine, *Inorganica Chimica Acta*, 405, 415–426.
- Kalaivani, P., Umadevi, C., Prabhakaran, R., Dallemer, Mohan, P.S., Natarajan, K., 2014, New Palladium(II) Complexes of 3-Methoxysalicylaldehyde-4(N)-Substituted Thiosemicarbazones: Synthesis, Spectroscopy, X-Ray Crystallography and DNA/Protein Binding Study, *Polyhedron*, 80, 97-105.
- Kızılcıklı, İ., Ülküseven, B., Daşdemir, Y., Akkurt, B., 2004, Zn(II) and Pd(II) Complexes of Thiosemicarbazone-S-alkyl Esters Derived from 2/3-Formylpyridine, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 34 (4), 653-665.

- Kızılcıklı, İ., Kurt, Y.D., Akkurt, B., Genel A.Y., Birteksöz, S., Ötük, G., Ülküseven, B., 2007, Antimicrobial Activity of a Series of Thiosemicarbazones and Their Zn<sup>II</sup> and Pd<sup>II</sup> Complexes, *Folia Microbiologica*, 52(1), 15–25.
- Kızılcıklı, İ., Eğlence, S., Gelir, A., Ülküseven, B., 2008, The ONN-Complexes of Dioxomolybdenum(VI) with Dibasic 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde S-Methyl/Allyl-4-Phenyl-Thiosemicarbazones, *Transition Metal Chemistry*, 33, 775-779.
- Kovala-Demertzi D., Nicholls D., 1988, Complexes of the Platinum Metals with Hydrazones. Part I. Palladium (II) Complexes with 2-Acetyl- and 2-Benzoylpyridine Hydrazones, *Journal of Coordination Chemistry*, 17, 297-303.
- Leopoldini, M., Russo, N., Chiodo, S., Toscano M., 2006, Iron Chelation by the Powerful Antioxidant Flavonoid Quercetin, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 6343-6351.
- Leopoldini, M., Russo, N., Toscano M., 2011, The Molecular Basis of Working Mechanism of Natural Polyphenolic Antioxidants, *Food Chemistry*, 125, 288-306.
- Leovac, V.M., Rıbar, B., Argay, G., Kalman, A., Brceski, I., 1996, Transition Metal Complexes With Thiosemicarbazide-Based Ligands. Part 28. Synthesis and X-Ray Crystal Structure of the First Phosphorus-Bonded Thiosemicarbazide Complex: [2-(Diphenylphosphino)Benzaldehyde Thiosemicarbazonato(1-)] Pyridinenickel(II)-Nitrat, *Journal of Coordination Chemistry*, 39, 11-19.
- Lal, R.A., Kumar, A., Chakraborty, J., Bhaumik, S., 2001, Molybdenum (VI), (V) and (IV) Complexes with Chiral Benzoin Thiosemicarbazone, *Transition Metal Chemistry*, 26, 557-562.
- Lobana, T.S., Sharma, R., Bawa, G., Khanna, S., 2009, Bonding and Structure Trends of Thiosemicarbazone Derivatives of Metals-An Overview, *Coordination Chemistry Reviews*, 253, 977-1055.
- Marthakutty, J., Kuriakose, M., Prathapachandra-Kurup, M.R., Suresh, E., Kishore, A., Bhat, S.G., 2006, *Polyhedron*, 25, 61-70.
- Moradi-Shoeili, Z., Boghaei D.M., Amini M., Bagherzadeh M., Notash B., 2013, New Molybdenum(VI) Complex with ONS-Donor Thiosemicarbazone Ligand: Preparation, Structural Characterization, and Catalytic Applications in Olefin Epoxidation, *Inorganic Chemistry Communications*, 27, 26-30.
- Niu, C., Li, J., Doyle, T.W., Chen, S.H., 1998, Synthesis of 3-aminopyridine-2-Carboxaldehyde Thiosemicarbazone (3-AP), *Tetrahedron*, 54, 6311-6318.

- Novakovic, S.B., Bogdanovic G.B., Leovac VM., 2006, Transition Metal Complexes with Thiosemicarbazide-Based Ligands. Part L. Synthesis, Physicochemical Properties and Crystal Structures of Co(II) Complexes with Acetone S-Methylisothiosemicarbazone, *Polyhedron*, 25, 1096–1104.
- Padhye, S., Kauffman, G.B., 1985, Transition Metal Complexes of Semicarbazones and Thiosemicarbazones, *Coordination Chemistry Reviews*, 63, 127-160.
- Padhye, S., Afrasiabi, Z., Sinn, E., Fok, J., Mehta, K., Rath, N., 2005, Antitumor Metallothiosemicarbazones: Structure and Antitumor Activity Of Palladium Complex of Phenanthrenequinone Thiosemicarbazone, *Inorganic Chemistry*, 44 (5), 1154–1156.
- Pal, I., Basuli, F., Bhattacharya, S., 2002, Thiosemicarbazone Complexes of the Platinum Metals. A Story of Variable Coordination Modes, *Journal of Chemical Sciences*, 114, 255-268.
- Pandiarajan, D., Ramesh, R., Liu, Y., Suresh, R., 2013, Palladium(II) Thiosemicarbazone-Catalyzed Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reactions of Aryl Halides, *Inorganic Chemistry Communications*, 33, 33–37.
- Philip, V., Suni V., Maliyeckal R., Kurup R., Nethaji M., 2004, Structural and Spectral Studies Of Nickel(II) Complexes of Di-2-Pyridyl Ketone N4,N4-(Butane-1,4-Diyl) Thiosemicarbazone, *Polyhedron*, 23, 1225–1233.
- Prabhakaran, R., Kalaivani, P., Poornima, P., Dallemer, F., Huang R., Padma, V.V., Natarajan, K., 2013, Synthesis, DNA/Protein Binding and in Vitro Cytotoxic Studies of New Palladium Metallothiosemicarbazones, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 21, 6742-6752.
- Prabhu, R.N, Ramesh, P.R, 2013, Synthesis And Structural Characterization of Palladium(II) Thiosemicarbazone Complex: Application To The Buchwald–Hartwig Amination Reaction, *Tetrahedron Letters*, 54, 1120-1124.
- 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, 1023-1028.
- Revenco, M., Bulmaga, P., Jora, E., Palamarciuc, O., Kravtsov, V., Bourosh, P., 2014, Specificity of Salicylaldehyde S-Alkylisothiosemicarbazones Coordination in Palladium (II) Complexes, *Polyhedron*, 80, 250-255.
- Rodriguez-Argüelles, M.R., Silva, E.C.L., Sanmartin, J., Pelagatti, P., Zani, F., 2005, Copper Complexes of Imidazole-2-, Pyrole-2- And Indol-3-Carbaldehyde Thiosemicarbazones: Inhibitory Activity Against Fungi And Bacteria, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99, 2231-2239.

- Sandbhor, U., Padhye, S., 2002, Cis Di-Oxomolybdenum(VI) Complexes with a Tridentate ONO Donor Ligand; Synthesis, X-Ray Crystal Structure, Spectroscopic Properties and Oxotransfer Chemistry, *Transition Metal Chemistry*, 27, 681-685.
- Sing R.B., Garg B.S., Sing, R.P., 1978, Analytical Applications of Thiosemicarbazones and Semicarbazones: Review, *Talanta*, 25, 619-632.
- Smith, P.D., Millar, A.J., Young, C.G., Ghosh, A., Basu, P., 2000, Detection, Isolation, and Characterization of Intermediates in Oxygen Atom Transfer Reactions in Molybdoenzyme Model Systems, *Journal of the American Chemical Society*, 122 (38), 9298-9299.
- Şahin, M., Demirci, T.B., Soylu, G.P., Ülküseven, B., 2009, Synthesis, Characterization And Thermal Decomposition of Dioxouranium(VI) Complexes with N1-N4-Diarylidene-S-Propyl-Thiosemicarbazone. Crystal Structure of  $[UO_2(L^1)(C_4H_9OH)]$ , *Inorganica Chimica Acta*, 7 (15), 2407-2412.
- Takjoo, R., Hashemzadeh, A., Rudbari, H.A., Nicolo, F., 2013, Copper(II) and Molybdenum(VI) Complexes with 5-Bromosalicylaldehyde S-Allylthiosemicarbazone: Syntheses, Characterizations and Crystal Structures, *Journal of Coordination Chemistry*, 66, 345-357.
- Vrdoljak, V., Cindric, M., Milic, D., Matkovic-Calogovic, D., Novak, P., Kamenar, B., 2005, Synthesis of Five New Molybdenum(VI) Thiosemicarbazonato Complexes. Crystal Structures of Salicylaldehyde and 3-methoxy-salicylaldehyde 4-Methylthiosemicarbazones and Their Molybdenum(VI) Complexes, *Polyhedron*, 24, 1717-1726.
- Weinert, M., Prostenik, M., Stanecev, N.Z., 1962, Identification of Normal, Higher Aliphatic Aldehyde by Means of the Melting Point Data of Their Thiosemicarbazone, *Croatica Chemica Acta*, 34, 1-6.
- West, D.X., Carlson, C.S., Whyte, A.C., Liberta, A.E., 1990, Transition Metal Ion Complexes of Thiosemicarbazones Derived From 2-Acetylpyridine N(4)-Ethylthiosemicarbazone and Its Metal Complexes, *Transition Metal Chemistry*, 15, 43-47.
- Yamazaki, C., 1975, The Structure of Isothiosemicarbazones., *Canadian Journal of Chemistry*, 53, 610-615.
- Zhao, J., 2005, Synthesis and Catalytic Application of Monomeric Organomolybdenum Complexes, *Lehrstuhl für Anorganische Chemie*, 11, 188-191.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Betül Zehra SALT
Uyruğu	T.C.
Doğum tarihi, Yeri	1990, İstanbul
E-mail	betulzehrasalt@hotmail.com

### Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/ Kimya Anabilim Dalı/ Anorganik Kimya Programı	2015
Lisans	İstanbul Üniversitesi/ Mühendislik Fakültesi/ Kimya Bölümü	2011
Lise	Özel İhlas Karma Lisesi	2007

### Makaleler / Bildiriler

Salt, B.Z., Duman S., Kızılcıklı, İ., 2015, 2-Hidroksi Aldehit Tiyosemikarbazonların Paladyum (II) Komplekslerinin İncelenmesi, 5. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Mersin.
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------