



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



DOKTORA TEZİ

**ÇOK DİŞLİ TİYOKARBOHİDRAZONLAR VE BUNLARIN BAZI
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Yeliz KAYA

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Kimya Programı

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Ayşe ERÇAĞ**

Haziran, 2018

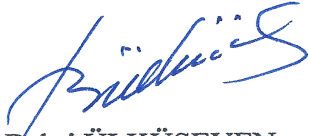
İSTANBUL

Bu çalışma, 21.06.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Programında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

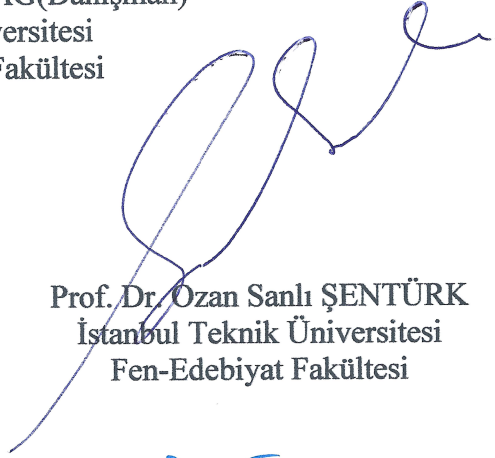
Tez Jürisi



Prof. Dr. Ayşe ERÇAĞ(Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



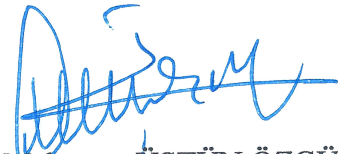
Prof. Dr. Bahri ÜLKÜSEVEN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Ozan Sanlı ŞENTÜRK
İstanbul Teknik Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi



Prof. Dr. İrfan KIZILCIKLI
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Mahmure ÜSTÜN ÖZGÜR
Yıldız Teknik Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi



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

Bu tez, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 50581 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Doktora tezi olarak sunduğum bu çalışmada, araştırmamın seçiminde, planlanmasında, yürütülmesinde ve tezin hazırlanmasında her türlü yardım ve desteğini gördüğüm, bilgi birikiminden, tecrübe ve hoşgörülerinden yararlandığım kıymetli danışman hocam Prof. Dr. Ayşe Erçağ' a minnet ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında maddi manevi desteklerini esirgemeyen Anorganik Kimya Anabilim Dalı' nın değerli öğretim üye ve yardımcılarına, hep yanımda olan değerli arkadaşlarım Araş. Gör. Büşra KAYA ile Yüksek Kimyager Eylem DİLMEN' e ve diğer tüm arkadaşlarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmama maddi destek sağlayan İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi' ne teşekkür ederim.

Ayrıca sentezlediğimiz bileşiklerin antimikrobiyal testlerinin yapılmasını sağlayan Doç. Dr. Seher Birteksöz' e de teşekkürü bir borç bilirim.

Hayatımın her aşamasında bana sürekli destek olan ve bu konuma gelmemi sağlayan sevgili aileme sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2018

Yeliz KAYA

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	viii
TABLO LİSTESİ.....	xiv
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xvii
ÖZET	xviii
SUMMARY	xx
1. GİRİŞ	1
1.1. KONUNUN TANITIMI VE AMACI.....	1
2. GENEL KISIMLAR.....	3
2.1. TİYOKARBOHİDRAZİD VE ÖZELLİKLERİ.....	3
2.2. TİYOKARBOHİDRAZONLAR	6
2.2.1. Sentezi ve Özellikleri	6
2.2.2. Metal Kompleksleri	8
2.2.3. Kaynak Araştırması	9
2.2.3.1. Literatür Özetleri	9
2.3. BENZOFENONLAR VE ÖZELLİKLERİ	39
2.4. MOLİBDEN VE ÖZELLİKLERİ.....	41
2.5. NİKEL VE ÖZELLİKLERİ.....	42
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	44
3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER	44
3.2. KULLANILAN CİHAZLAR.....	44
3.3. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN SENTEZİ	44
3.3.1. Tiyokarbohidrazid Sentezi.....	44
3.3.2. Bis(asetilasetonato) Diokso Molibden(VI) Sentezi.....	45
3.4. YENİ LİGANDLARIN SENTEZİ	45
3.4.1. Bis(2-hidroksibenzofenon)tiyokarbohidrazon (L1) Sentezi.....	45
3.4.2. Bis(2-hidroksi-4-metoksibenzofenon)tiyokarbohidrazon (L2) Sentezi	46
3.4.3. Bis(2-hidroksi-4-oktiloksibenzofenon)tiyokarbohidrazon (L3) Sentezi	46

3.4.4. Bis(2-hidroksi-4-metoksi-4'-metilbenzofenon)tiyokarbohidrazon (L4) Sentezi.....	46
3.4.5. Bis(4-alliloksi-2-hidroksibenzofenon)tiyokarbohidrazon (L5) Sentezi	46
3.5. METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ	47
3.5.1. Dioksomolibden(VI) Komplekslerinin Sentezi.....	47
3.5.1.1. $[MoO_2L1(MeOH)]$ Kompleksinin Sentezi.....	47
3.5.1.2. $[MoO_2L2(MeOH)]$ Kompleksinin Sentezi.....	47
3.5.1.3. $[MoO_2L3(MeOH)]$ Kompleksinin Sentezi.....	47
3.5.1.4. $[MoO_2L4(MeOH)]$ Kompleksinin Sentezi.....	47
3.5.1.5. $[MoO_2L2(EtOH)]$ Kompleksinin Sentezi	48
3.5.1.6. $[MoO_2L5(n-BuOH)]$ Kompleksinin Sentezi	49
3.5.2. Nikel(II) Komplekslerinin Sentezi	51
3.5.2.1. $[NiL1(PPh_3)]$ Kompleksinin Sentezi	51
3.5.2.2. $[NiL2(PPh_3)]$ Kompleksinin Sentezi	51
3.5.2.3. $[NiL3(PPh_3)]$ Kompleksinin Sentezi	51
3.5.2.4. $[NiL4(PPh_3)]$ Kompleksinin Sentezi	51
3.5.2.5. $[NiL5(PPh_3)]$ Kompleksinin Sentezi	52
3.6. LİGANDLARIN VE KOMPLEKSLERİN YAPI TAYİNİNDE KULLANILAN ANALİZ YÖNTEMLERİ	53
3.6.1. IR Spektrumlarının Alınması	53
3.6.2. NMR Spektrumlarının Alınması	53
3.6.3. UV-VIS Spektrumlarının Alınması.....	53
3.6.4. Kütle Spektrumlarının Alınması.....	53
3.6.5. X-Işını Kırınımı Yöntemi	54
3.7. CUPRAC YÖNTEMİ İLE ANTİOKSİDAN ÖZELLİKLERİN BELİRLENMESİ	54
3.8. ANTİMİKROBİYAL AKTİVİTE ÇALIŞMALARI.....	54
4. BULGULAR.....	56
4.1. LİGANDLARIN FİZİKSEL VERİLERİ.....	56
4.2. DİOKSOMOLİBDEN(VI) KOMPLEKSLERİNİN FİZİKSEL VERİLERİ.....	58
4.3. NİKEL(II) KOMPLEKSLERİNİN FİZİKSEL VERİLERİ	61
4.4. LİGANDLARIN IR VERİLERİ	64
4.5. DİOKSOMOLİBDEN(VI) KOMPLEKSLERİNİN IR VERİLERİ.....	67
4.6. NİKEL(II) KOMPLEKSLERİNİN IR VERİLERİ.....	70
4.7. LİGANDLARIN 1H VE D_2O NMR VERİLERİ	73

4.8. DİOKSOMOLİBDEN(VI) KOMPLEKSLERİNİN ¹ H-NMR VERİLERİ	80
4.9. NİKEL(II) KOMPLEKSLERİNİN ¹ H VE D ₂ O NMR VERİLERİ	84
4.10. LİGANDLARIN UV-VIS VERİLERİ	91
4.11. DİOKSOMOLİBDEN(VI) KOMPLEKSLERİNİN UV-VIS VERİLERİ	92
4.12. NİKEL(II) KOMPLEKSLERİNİN UV-VIS VERİLERİ	94
4.13. KÜTLE SPEKTRUMLARI	96
4.14. L2 LİGANDININ X-IŞINI KIRINIMI ANALİZİ	98
4.15. L5 LİGANDININ X-IŞINI KIRINIMI ANALİZİ	103
4.16. [MoO ₂ L1(MeOH)] KOMPLEKSİNİN X-IŞINI KIRINIMI ANALİZİ	109
4.17. [NiL2(PPh ₃)] KOMPLEKSİNİN X-IŞINI KIRINIMI ANALİZİ	119
4.18. LİGAND VE KOMPLEKSLERİN ANTİOKSİDAN ÖZELLİKLERİ	127
4.19. LİGAND VE KOMPLEKSLERİN ANTİMİKROBİYAL ÖZELLİKLERİ	129
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	130
5.1. LİGANDLARIN SENTEZİ	130
5.2. METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ	130
5.3. LİGANDLARIN IR SPEKTRUMLARI	131
5.4. KOMPLEKSLERİN IR SPEKTRUMLARI	131
5.5. LİGANDLARIN ¹ H-NMR SPEKTRUMLARI	133
5.6. KOMPLEKSLERİN ¹ H-NMR SPEKTRUMLARI	134
5.7. LİGANDLARIN UV-VIS SPEKTRUMLARI	135
5.8. KOMPLEKSLERİN UV-VIS SPEKTRUMLARI	135
5.9. KÜTLE SPEKTRUMLARI	135
5.10. L2 LİGANDININ X-IŞINI TEK KRİSTAL ANALİZİ	136
5.11. L5 LİGANDININ X-IŞINI TEK KRİSTAL ANALİZİ	138
5.12. [MoO ₂ L1(MeOH)] KOMPLEKSİNİN X-IŞINI TEK KRİSTAL ANALİZİ	140
5.13. [NiL2(PPh ₃)] KOMPLEKSİNİN X-IŞINI TEK KRİSTAL ANALİZİ	142
5.14. LİGAND VE KOMPLEKSLERİN ANTİOKSİDAN ÖZELLİKLERİ	144
5.15. LİGAND VE KOMPLEKSLERİN ANTİMİKROBİYAL ÖZELLİKLERİ	145
KAYNAKLAR	147
ÖZGEÇMİŞ	154

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: TCH ve tautomer yapısı.	3
Şekil 2.2: TCH' nin IR spektrumu.	4
Şekil 2.3: TCH' nin UV spektrumu.	4
Şekil 2.4: TCH' nin ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri.	5
Şekil 2.5: TCH' nin eldesi.	5
Şekil 2.6: S-metilizotiyokarbohidrazid' in yapısı.	6
Şekil 2.7: Mono ve bis tiyokarbohidrazonların eldesi.	7
Şekil 2.8: Monotiyokarbohidrazon.	7
Şekil 2.9: Simetrik bistiyokarbohidrazon.	8
Şekil 2.10: Asimetrik bistiyokarbohidrazon.	8
Şekil 2.11: Monomerik metal kompleksleri [M= Ni(II), Zn(II), Mn(II) ve Co(II)].	8
Şekil 2.12: Dimerik bakır(II) kompleksi.	9
Şekil 2.13: Polinükleer Ag(I) kompleksi.	9
Şekil 2.14: Ligandların ve komplekslerin önerilen yapıları.	10
Şekil 2.15: Mo(VI) komplekslerinin yapısı.	10
Şekil 2.16: Simetrik ve asimetrik Schiff bazlarının hazırlanması.	11
Şekil 2.17: Sentezlenen $\text{L}^1\text{-L}^4$ ligandlarının yapısı.	11
Şekil 2.18: Sentezlenen metal komplekslerinin önerilen yapıları.	12
Şekil 2.19: Ligandın ve Cu(II), Ni(II) komplekslerinin önerilen yapıları.	13
Şekil 2.20: Mn(II), Fe(II), Co(II) ve VO(II) komplekslerinin önerilen yapıları.	14
Şekil 2.21: Çalışmada kullanılan kemosensörlerin yapıları.	14
Şekil 2.22: Çözeltideki florür anyonları ile bileşiklerin önerilen bağlanma modları.	15
Şekil 2.23: $\text{UO}_2(\text{VI})$, Th(IV), ZrO(IV) ve VO(IV) komplekslerinin yapısı.	16

Şekil 2.24: Monotiyokarbohidrazon (3a,b) ve bistiyokarbohidrazon (4) bileşiklerinin yapısı.....	16
Şekil 2.25: Ligandların yapısı.	17
Şekil 2.26: Komplekslerin yapısı.	17
Şekil 2.27: Schiff bazı ligandının sentezi.....	18
Şekil 2.28: M(III) komplekslerinin sentezi.	18
Şekil 2.29: Komplekslerin önerilen yapıları.	19
Şekil 2.30: Makrosiklik metal komplekslerinin sentez şeması.	20
Şekil 2.31: Makrosiklik komplekslerin sentez şeması.	21
Şekil 2.32: 2L:2Al ³⁺ kompleksinin önerilen oluşum mekanizması (X= S; L= H ₂ O veya ClO ₄ ⁻).....	21
Şekil 2.33: Sentezlenen Schiff baz ligandı.....	22
Şekil 2.34: Sentezlenen bistiyokarbohidrazon ligandları.	22
Şekil 2.35: N''-[tetrazolo[1,5-a]kinolin-4-ilmetiliden] tiyokarbohidrazid türevlerinin 6a-j sentezi.....	24
Şekil 2.36: Farklı günlerde faredeki yaranın kapanmasını gösteren fotoğraflar.	25
Şekil 2.37: Schiff bazının sentezi.....	26
Şekil 2.38: Asiklik komplekslerin önerilen yapıları (1-8).	26
Şekil 2.39: Makrosiklik komplekslerin önerilen yapıları (9-12).....	27
Şekil 2.40: Ligand ve komplekslerin bakteri ve mantarlara karşı aktiviteleri.	28
Şekil 2.41: β -isatin aldehid-N,N'-tiyokarbohidrazonların sentezi.	28
Şekil 2.42: LH ₄ ' ün izomerik yapıları.	30
Şekil 2.43: Cu ^I kompleksinin sentezi.	31
Şekil 2.44: Cu ^I kompleksinin ORTEP diyagramı.	31
Şekil 2.45: Mononükleer Ni ^{II} , Pd ^{II} ve Pt ^{II} komplekslerinin sentezi.	31
Şekil 2.46: Dinükleer Pd ^{II} kompleksinin sentezi.....	32
Şekil 2.47: Ni ^{II} , Pd ^{II} ve Pt ^{II} komplekslerinin ORTEP diyagramları.	32
Şekil 2.48: Asimetrik bistiyokarbohidrazonun yapısı.	33

Şekil 2.49: Komplekslerin genel sentez şeması.	33
Şekil 2.50: Kompleks 2' nin ORTEP diyagramı.	34
Şekil 2.51: Kompleks 3' ün ORTEP diyagramı.	34
Şekil 2.52: Bileşiklerin tümör hücreleri (HepG2) ve normal hücreler (QSG7701) üzerindeki sitotoksitesi.	35
Şekil 2.53: Organokalay(IV) komplekslerinin sentezi.	35
Şekil 2.54: Kompleks 1' in ORTEP diyagramı.	36
Şekil 2.55: Ligandın, komplekslerin (1-3) ve standartların antibakteriyel aktivitesi (V= Vancomycin, S= Streptomycin, P= Penicilin, N= Nalidixic acid ve G= Gentamicin).	36
Şekil 2.56: Benzaldehit,2-hidroksi-,2-[(2-hidroksifenil)metilen]hidrazon oluşumu için önerilen reaksiyon mekanizması.	37
Şekil 2.57: Bistiyokarbohidrazonun (FBTC) sentezi.	37
Şekil 2.58: PyBTSC ve PyCTSC' nin sentezi.	38
Şekil 2.59: (a) CS, CS-TS ve CS-TCH' nin yapısı.	38
Şekil 2.60: Benzofenonun yapısı.	39
Şekil 2.61: Benzofenonun eldesi.	39
Şekil 2.62: Süstitüe 2-hidroksibenzofenonların yapısı.	40
Şekil 3.1: Bis(asetilasetonato)diokso molibden(VI) eldesi.	45
Şekil 3.2: Ligandların genel sentez şeması.	46
Şekil 3.3: [MoO ₂ L(MeOH)] komplekslerinin sentezi (L= L1, L2, L3, L4; L1 için R ¹ = H, R ² = H; L2 için R ¹ = OCH ₃ , R ² = H; L3 için R ¹ = OCH ₂ (CH ₂) ₆ CH ₃ , R ² = H; L4 için R ¹ = OCH ₃ , R ² = CH ₃).	48
Şekil 3.4: [MoO ₂ L ₂ (EtOH)] kompleksinin sentezi.	49
Şekil 3.5: [MoO ₂ L ₅ (n-BuOH)] kompleksinin sentezi.	50
Şekil 3.6: [NiL(PPh ₃)] komplekslerinin sentezi. (L= L1, L2, L3, L4, L5; L1 için R ¹ = H, R ² = H; L2 için R ¹ = OCH ₃ , R ² = H; L3 için R ¹ = OCH ₂ (CH ₂) ₆ CH ₃ , R ² = H; L4 için R ¹ = OCH ₃ , R ² = CH ₃ ; L5 için R ¹ = OCH ₂ CH=CH ₂ , R ² = H).	52
Şekil 4.1: L1 ligandının yapısı.	56
Şekil 4.2: L2 ligandının yapısı.	56

Şekil 4.3: L3 ligandının yapısı.	56
Şekil 4.4: L4 ligandının yapısı.	57
Şekil 4.5: L5 ligandının yapısı.	57
Şekil 4.6: [MoO ₂ L1(MeOH)] kompleksinin yapısı.	58
Şekil 4.7: [MoO ₂ L2(MeOH)] kompleksinin yapısı.	59
Şekil 4.8: [MoO ₂ L2(EtOH)] kompleksinin yapısı.	59
Şekil 4.9: [MoO ₂ L3(MeOH)] kompleksinin yapısı.	59
Şekil 4.10: [MoO ₂ L4(MeOH)] kompleksinin yapısı.	60
Şekil 4.11: [MoO ₂ L5(n-BuOH)] kompleksinin yapısı.	60
Şekil 4.12: [NiL1(PPh ₃)] kompleksinin yapısı.	61
Şekil 4.13: [NiL2(PPh ₃)] kompleksinin yapısı.	62
Şekil 4.14: [NiL3(PPh ₃)] kompleksinin yapısı.	62
Şekil 4.15: [NiL4(PPh ₃)] kompleksinin yapısı.	62
Şekil 4.16: [NiL5(PPh ₃)] kompleksinin yapısı.	63
Şekil 4.17: L1 ligandının IR spektrumu.	65
Şekil 4.18: L2 Ligandının IR spektrumu.	65
Şekil 4.19: L3 Ligandının IR Spektrumu.	66
Şekil 4.20: L4 Ligandının IR Spektrumu.	66
Şekil 4.21: [MoO ₂ L1(MeOH)] kompleksinin IR spektrumu.	68
Şekil 4.22: [MoO ₂ L2(MeOH)] kompleksinin IR spektrumu.	68
Şekil 4.23: [MoO ₂ L2(EtOH)] kompleksinin IR spektrumu.	69
Şekil 4.24: [MoO ₂ L4(MeOH)] kompleksinin IR spektrumu.	69
Şekil 4.25: [MoO ₂ L5(n-BuOH)] kompleksinin IR spektrumu.	70
Şekil 4.26: [NiL1(PPh ₃)] kompleksinin IR spektrumu.	71
Şekil 4.27: [NiL2(PPh ₃)] kompleksinin IR spektrumu.	71
Şekil 4.28: [NiL3(PPh ₃)] kompleksinin IR spektrumu.	72
Şekil 4.29: [NiL4(PPh ₃)] kompleksinin IR spektrumu.	72

Şekil 4.30: [NiL5(PPh ₃)] kompleksinin IR spektrumu.	73
Şekil 4.31: L1 ligandının ¹ H-NMR spektrumu.	75
Şekil 4.32: L1 ligandının D ₂ O NMR spektrumu.....	75
Şekil 4.33: L2 ligandının ¹ H-NMR spektrumu.	76
Şekil 4.34: L2 ligandının D ₂ O NMR spektrumu.....	76
Şekil 4.35: L3 ligandının ¹ H-NMR spektrumu.	77
Şekil 4.36: L3 ligandının D ₂ O NMR spektrumu.....	77
Şekil 4.37: L4 ligandının ¹ H-NMR spektrumu.	78
Şekil 4.38: L4 ligandının D ₂ O NMR spektrumu.	78
Şekil 4.39: L5 ligandının ¹ H-NMR spektrumu.	79
Şekil 4.40: L5 ligandının D ₂ O NMR spektrumu.....	79
Şekil 4.41: [MoO ₂ L2(MeOH)] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.	82
Şekil 4.42: [MoO ₂ L2(EtOH)] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.	82
Şekil 4.43: [MoO ₂ L4(MeOH)] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.	83
Şekil 4.44: [MoO ₂ L5(n-BuOH)] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	83
Şekil 4.45: [NiL1(PPh ₃)] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	86
Şekil 4.46: [NiL2(PPh ₃)] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	86
Şekil 4.47: [NiL2(PPh ₃)] kompleksinin D ₂ O NMR spektrumu.	87
Şekil 4.48: [NiL3(PPh ₃)] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	87
Şekil 4.49: [NiL3(PPh ₃)] kompleksinin D ₂ O NMR spektrumu.	88
Şekil 4.50: [NiL4(PPh ₃)] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	88
Şekil 4.51: [NiL4(PPh ₃)] kompleksinin D ₂ O NMR spektrumu.	89
Şekil 4.52: [NiL5(PPh ₃)] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	89
Şekil 4.53: [NiL5(PPh ₃)] kompleksinin D ₂ O NMR spektrumu.	90
Şekil 4.54: [NiL1(PPh ₃)] kompleksinin ³¹ P-NMR spektrumu.....	90
Şekil 4.55: Ligandların UV-VIS spektrumları.	91
Şekil 4.56: Dioksomolibden(VI) komplekslerinin UV-VIS spektrumları.	93

Şekil 4.57: Ni(II) komplekslerinin UV-VIS spektrumları.	95
Şekil 4.58: L1 ligandının kütle spektrumu.	96
Şekil 4.59: [MoO ₂ L ₂ (MeOH)] kompleksinin kütle spektrumu.	97
Şekil 4.60: [MoO ₂ L ₄ (MeOH)] kompleksinin kütle spektrumu.	97
Şekil 4.61: L2 ligandının ORTEP diyagramı.	98
Şekil 4.62: L5 ligandının ORTEP diyagramı.	104
Şekil 4.63: [MoO ₂ L ₁ (MeOH)] kompleksinin ORTEP diyagramı.	110
Şekil 4.64: [NiL ₂ (PPh ₃)] kompleksinin ORTEP diyagramı.	120
Şekil 4.65: Ligandların TEAC değerleri.	128
Şekil 4.66: Dioksomolibden(VI) komplekslerinin TEAC değerleri.	128
Şekil 4.67: Ni(II) komplekslerinin TEAC değerleri.	129
Şekil 5.1: L2 ligandının birim hücrede görüntüsü.	137
Şekil 5.2: L2 ligandında moleküliçi hidrojen bağları.	138
Şekil 5.3: L5 ligandının birim hücrede görüntüsü.	139
Şekil 5.4: L5 ligandında moleküliçi hidrojen bağları.	140
Şekil 5.5: [MoO ₂ L ₁ (MeOH)] kompleksinin birim hücrede görüntüsü.	141
Şekil 5.6: [MoO ₂ L ₁ (MeOH)] kompleksinde moleküliçi hidrojen bağları.	142
Şekil 5.7: [NiL ₂ (PPh ₃)] kompleksinin birim hücrede görüntüsü.	143
Şekil 5.8: [NiL ₂ (PPh ₃)] kompleksinde moleküliçi hidrojen bağı.	144

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: TCH' nin çeşitli çözücülerde çözünme miktarları.	3
Tablo 2.2: Ligandların ve komplekslerin antibakteriyel aktivite değerleri.	12
Tablo 2.3: Ligandların ve komplekslerin antifungal aktivite değerleri.	13
Tablo 2.4: Standartların, solventin, ligandın ve metal komplekslerinin antibakteriyel ve antifungal aktiviteleri.....	18
Tablo 2.5: Ligand ve metal komplekslerinin 10 µgmL ⁻¹ konsantrasyonundaki antimikrobiyal sonuçları.	20
Tablo 2.6: Sentezlenen bileşiklerin, fare lösemi hücreleri (L1210), insan T-lenfosit hücreleri (CEM) ve insan serviks karsinoma hücreleri (HeLa) üzerindeki inhibasyon etkileri.	23
Tablo 2.7: Bileşiklerin karakterizasyon verileri.	25
Tablo 2.8: Kullanılan aldehit ve isatin türevleri.	29
Tablo 2.9: Sentezlenen bileşiklerin <i>in vitro</i> antimikrobiyal değerleri.	29
Tablo 2.10: Sentezlenen bileşiklerin antioksidan aktivite değerleri.	30
Tablo 2.11: Farklı konsantrasyonlarda CS-TS ve CS-TCH' nin yokluğunda ve varlığında 1M HCl' de yumuşak çelik için elde edilen ağırlık kaybı verileri.	39
Tablo 4.1: Ligandların bazı fiziksel özellikleri.....	57
Tablo 4.2: Ligandların elementel analiz verileri.....	58
Tablo 4.3: Dioksomolibden(VI) komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri.....	60
Tablo 4.4: Dioksomolibden(VI) komplekslerinin elementel analiz verileri.....	61
Tablo 4.5: Nikel(II) komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri.	63
Tablo 4.6: Nikel(II) komplekslerinin elementel analiz verileri.	63
Tablo 4.7: Ligandların bazı karakteristik IR bandları (cm ⁻¹).	64
Tablo 4.8: Dioksomolibden(VI) komplekslerinin bazı karakteristik IR bandları (cm ⁻¹).	67
Tablo 4.9: Nikel(II) komplekslerinin bazı karakteristik IR bandları (cm ⁻¹).	70

Tablo 4.10: Ligandların bazı ^1H ve D_2O NMR kimyasal kayma değerleri (δ : ppm).	73
Tablo 4.11: Dioksomolibden(VI) komplekslerinin bazı ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri (δ : ppm).	81
Tablo 4.12: Nikel(II) komplekslerinin bazı ^1H ve D_2O NMR kimyasal kayma değerleri (δ : ppm).	85
Tablo 4.13: Ligandların UV-VIS değerleri, λ (nm) ve $\log \epsilon$ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).	91
Tablo 4.14: Dioksomolibden(VI) komplekslerinin UV-VIS değerleri, λ (nm) ve $\log \epsilon$ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).	93
Tablo 4.15: Nikel(II) komplekslerinin UV-VIS değerleri, λ (nm) ve $\log \epsilon$ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).	94
Tablo 4.16: L2 ligandına ait kristallografik veriler.	99
Tablo 4.17: L2 ligandının atomik koordinatları.	99
Tablo 4.18: L2 ligandının bağ uzunlukları (Å).	100
Tablo 4.19: L2 ligandının bağ açıları ($^\circ$).	102
Tablo 4.20: L5 ligandına ait kristallografik veriler.	104
Tablo 4.21: L5 ligandının atomik koordinatları.	105
Tablo 4.22: L5 ligandının bağ uzunlukları (Å).	106
Tablo 4.23: L5 ligandının bağ açıları ($^\circ$).	107
Tablo 4.24: $[\text{MoO}_2\text{L1}(\text{MeOH})]$ kompleksine ait kristallografik veriler.	110
Tablo 4.25: $[\text{MoO}_2\text{L1}(\text{MeOH})]$ kompleksinin atomik koordinatları.	111
Tablo 4.26: $[\text{MoO}_2\text{L1}(\text{MeOH})]$ kompleksinin bağ uzunlukları (Å).	113
Tablo 4.27: $[\text{MoO}_2\text{L1}(\text{MeOH})]$ kompleksinin bağ açıları ($^\circ$).	115
Tablo 4.28: $[\text{NiL2}(\text{PPh}_3)]$ kompleksine ait kristallografik veriler.	120
Tablo 4.29: $[\text{NiL2}(\text{PPh}_3)]$ kompleksinin atomik koordinatları.	121
Tablo 4.30: $[\text{NiL2}(\text{PPh}_3)]$ kompleksinin bağ uzunlukları (Å).	123
Tablo 4.31: $[\text{NiL2}(\text{PPh}_3)]$ kompleksinin bağ açıları ($^\circ$).	124
Tablo 5.1: L2 ligandında hidrojen bağlarının geometrik değerleri.	138
Tablo 5.2: L2 ligandında hidrojen bağlarının geometrik değerleri.	140

Tablo 5.3: $[\text{MoO}_2\text{L1}(\text{MeOH})]$ kompleksinde hidrojen bağlarının geometrik değerleri.....142

Tablo 5.4: $[\text{NiL2}(\text{PPh}_3)]$ kompleksinde hidrojen bağının geometrik değerleri.....144



SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
----------	----------

g	: Gram
M	: Molarite
cm	: Santimetre

Kisaltmalar	Açıklama
-------------	----------

BP	: Benzofenon
DKM	: Diklorometan
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
TCH	: Tiyokarbohidrazid

ÖZET

DOKTORA TEZİ

ÇOK DİŞLİ TİYOKARBOHİDRAZONLAR VE BUNLARIN BAZI KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Yeliz KAYA

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Ayşe ERÇAĞ

Çalışmamızda; sübstitüe 2-OH-benzofenonlar (keton) ve tiyokarbohidrazid (diamin)' den çıkılarak beş adet yeni simetrik bistiyokarbohidrazon ligandı [L1: Bis(2-hidroksibenzofenon) tiyokarbohidrazon, L2: Bis(2-hidroksi-4-metoksibenzofenon)tiyokarbohidrazon, L3: Bis(2-hidroksi-4-oktiloksi-benzofenon) tiyokarbohidrazon, L4: Bis(2-hidroksi-4-metoksi-4'-metilbenzofenon) tiyokarbohidrazon ve L5: Bis(4-alliloksi-2-hidroksibenzofenon) tiyokarbohidrazon] sentezlendi. Bu ligandların $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ ile reaksiyonlarından altı adet yeni solvate dioksomolibden(VI) kompleksi, $[\text{MoO}_2(\text{L1-L5})(\text{ROH})]$ R= CH_3 , C_2H_5 veya C_4H_9 , sentezlendi. Yine ligandların $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzları ile trifenilfosfin (PPh_3) varlığında reaksiyonlarından beş adet yeni karışık ligandlı Ni(II) kompleksi, $[\text{Ni}(\text{L1-L5})(\text{PPh}_3)]$ elde edildi.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları elementel analiz, IR, $^1\text{H-NMR}$, UV-Visible spektroskopisi ve Kütle spektrometrisi ile incelendi. L2 ve L5 ligandı ile $[\text{MoO}_2\text{L1}(\text{MeOH})]$ ve $[\text{NiL2}(\text{PPh}_3)]$ komplekslerinin tek kristal yapıları X-ışını kırınımı yöntemi ile çözüldü. $[\text{MoO}_2\text{L1}(\text{MeOH})]$ ve $[\text{NiL2}(\text{PPh}_3)]$ komplekslerinin X-ışını yapılarında ligandların ONS donör olarak davrandıkları bulundu.

Sentezi yapılan bileşiklerin antioksidan aktiviteleri CUPRAC yöntemi ile, çeşitli bakteri ve mantarlara karşı antimikrobiyal aktiviteleri de mikrodilüsyon yöntemi ile incelendi.

Haziran 2018, 176 sayfa.

Anahtar kelimeler: Schiff bazı, tiyokarbohidrazid, 2-hidoksibenzofenon, dioksomolibden(VI) kompleksi, nikel(II) kompleksi, antioksidan aktivite.



SUMMARY

Ph.D. THESIS

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MULTIDENTATE THIOCARBOHYDRAZONES AND THEIR SOME METAL COMPLEXES

Yeliz KAYA

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Chemistry

Supervisor : Prof. Dr. Ayşe ERÇAĞ

In our study; five new symmetric bithiocarbohydrazone ligands [L1: Bis(2-hydroxybenzophenone) thiocarbohydrazone, L2: Bis(2-hydroxy-4-methoxybenzophenone) thiocarbohydrazone, L3: Bis (2-hydroxy-4-octyloxybenzophenone) thiocarbohydrazone, L4: Bis(2-hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenone) thiocarbohydrazone and L5: Bis(4-allyloxy-2-hydroxybenzophenone) thiocarbohydrazone] were synthesized by the reaction of substitute 2-OH-benzophenones (ketone) and thiocarbohydrazide (diamine). Six new solvate dioxomolybdenum(VI) complexes, $[\text{MoO}_2(\text{L1-L5})(\text{ROH})]$ $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5 \text{ or } \text{C}_4\text{H}_9$, were synthesized from reactions with L1-L5 ligands and $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$. Five new mixed ligand Ni(II) complexes, $[\text{Ni}(\text{L1-L5})(\text{PPh}_3)]$, were obtained from reactions of L1-L5 ligands with $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ salt in the presence of triphenylphosphine (PPh_3).

The structures of the synthesized compounds were investigated by elemental analysis, IR, ^1H -NMR, UV-Visible spectroscopy and mass spectrometry. Single crystal structures of $[\text{MoO}_2\text{L1}(\text{MeOH})]$, $[\text{NiL2}(\text{PPh}_3)]$ complexes and L2, L5 ligands were solved by the X-ray diffraction method. In the X-ray structures of $[\text{MoO}_2\text{L1}(\text{MeOH})]$ and $[\text{NiL2}(\text{PPh}_3)]$ complexes were found to be ligands acting as ONS donors.

Antioxidant activities of the synthesized compounds were investigated by CUPRAC method and antimicrobial activities against various bacteria and fungi were examined by microdilution method.

June 2018, 176 pages.

Keywords: Schiff base, thiocarbohydrazide, 2-hydroxybenzophenone, dioxomolybdenum (VI) complex, nickel (II) complex, antioxidant activity.



1. GİRİŞ

1.1. KONUNUN TANITIMI VE AMACI

Kükürt atomu içeren bir diamin, $[\text{NH}_2\text{-NH-C(=S)-NH-NH}_2]$, olan Tiyokarbohidrazid (TCH) ve türevleri ilgi çekici kimyasal, biyolojik ve tıbbi özelliklere sahip önemli bir bileşik sınıfını oluştururlar. İlaveten tiyokarbohidrazidler, metal analizinde analitik belirteç olarak ve heterosiklik bileşiklerin sentezinde reaktif olarak kullanılırlar. Azot ve kükürt donör grupları nedeni ile de çelat yapıcı ligand olarak özellik gösterirler. Aldehit veya ketonlarla reaksiyona girdiğinde tiyokarbohidrazon olarak adlandırılan çok fonksiyonlu organik bileşikler oluştururlar. Bu bileşikler, aldehit-amin oranları değiştirilerek mono, simetrik ve asimetrik bistiyokarbohidrazonlar olarak çeşitlendirilebilir [1, 2].

Tiyokarbohidrazonlar esas itibari ile temelde Schiff bazlarıdır ve gerek endüstriyel gerekse biyolojik bileşiklerin sentezinde başlangıç maddeleri olarak kullanılabilirler. Tiyokarbohidrazonların metal kompleksleri ise biyolojik aktiviteleri ve katalizör özellikleri nedeni ile pek çok araştırmaya konu olmaktadır [3, 4].

Benzofenon türevleri ise geniş bir UV radyasyon ışını (~200 ila 350 nm) emme kabiliyetine sahiptirler. Bu özellikleri nedeni ile 2-hidroksi-4-metoksibenzofenon ve 2-hidroksi-4-metoksi-4'-metoksibenzofenon gibi benzofenon türevleri güneş koruyucu kremlerde ham maddeler olarak kullanılmışlardır. Bu kremler, çeşitli tıbbi tedavi gören hastaların fotosensitizasyon, fototoksisite veya alerjik reaksiyonlardan kaçınmasına da yardımcı olmaktadır. Hidroksibenzofenon türevleri, DNA' ya karşı iyi bağlanma ve bölünme davranışı sergiler. Metal kompleksleri de antibakteriyel, antifungal, antitümör ve herbisit gibi farmakolojik ve klinik özellikler göstermektedir. [5, 6].

Redoks reaksiyonlarını katalizleyen birçok enzim veya potansiyel katalizör, molibdeni aktif metal iyonu olarak içerirler. Molibden içeren enzimlerin yapısı hakkındaki araştırmalar, sülfat oksidaz enziminin aktif kısmında kelatlanmış bir cis-MoO₂ biriminin varlığını ortaya koymuştur. Ayrıca koordinasyon boşluğunu çözücü ile dolduran kompleks yapılar potansiyel katalizörlerdir.

Bu çalışmada, literatürde yer almayan 2-OH-Benzofenon bazlı tiyokarbohidrazon ligandları (Schiff bazları)'nın sentezi hedeflenmiştir.

Schiff bazı vermek hususunda ketonlar aldehitlerden daha az reaktif oldukları için asit katalizi kullanarak, yüksek reaksiyon sıcaklığında ve uzun reaksiyon sürelerinde çalışılarak; birinci aşamada, sübtitüe 2-hidroksibenzofenonlar ve tiyokarbohidrazid kullanılarak beş adet yeni simetrik bistiyokarbohidrazon ligandı sentezi gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada bu ligandlar kullanılarak solvate dioksomolibden(VI) ve karışık ligandlı Ni(II) kompleksleri eldesi hedeflenmiş ve elde edilen tüm yeni bileşiklerin yapıları fiziksel ve spektroskopik metodlarla incelenerek ve uygun kristaller olduğunda X-ışını tek kristal yapıları çözümlenerek bu bileşiklerin literatüre kazandırılması amaçlanmıştır.

Ayrıca elde edilen bileşiklerin antioksidan ve antimikrobiyal aktivitelerini incelemek de hedefler dahilindedir.

2. GENEL KISIMLAR

Bu bölümde; çalışmalarımızda kullanılan başlangıç maddeleri; tiyokarbohidrazid (TCH), benzofenonlar, tiyokarbohidrazonlar ve onların metal kompleksleri hakkında genel bilgiler verilmektedir.

2.1. TİYOKARBOHİDRAZİD VE ÖZELLİKLERİ



Şekil 2.1: TCH ve tautomer yapısı.

Tiyokarbohidrazidin sentezi 1954’ te Beyer tarafından yapılmış ve heterosiklik bileşik sentezinde kullanılmaya başlanmıştır [7].

Yukarıda tautomer yapısı verilen TCH, beyaz kristal halinde bir katıdır ve 169-171 °C’ de bozunarak erir. Sudan tekrar kristallenebilir. Karbon dioksit içermeyen sudaki doymuş çözeltisinin pH’ ı 6.95’ tir [8].

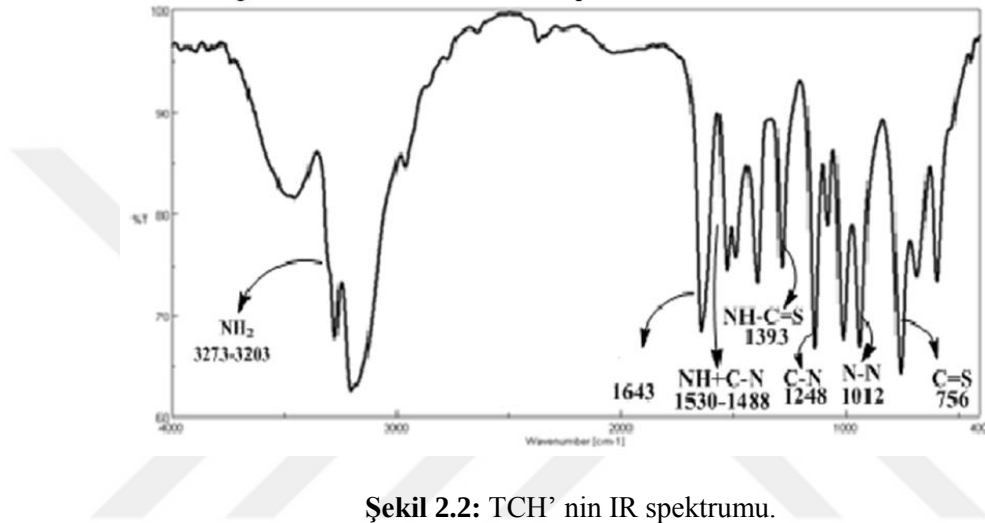
TCH’ nin bir dizi çözücü içindeki çözünürlüğüne ait veriler Tablo 2.1’ de özetlendi. TCH’ nin organik çözücüler içindeki düşük çözünürlüğü bu bileşik grubunun karakteristik özelliğidir. % 100 hidrazin hidrat içindeki yüksek çözünürlük, tuz oluşumuna bağlı olabilir [9].

Tablo 2.1: TCH’ nin çeşitli çözücülerde çözünme miktarları.

Çözücü	Sıcaklık (°C)	Çözünme miktarı (100 g çözücü / gr)
H ₂ O	0	0.18
H ₂ O	24.7	0.55
C ₂ H ₅ OH	24.7	0.26
HCCl ₃	24.7	0.05
CCl ₄	24.7	0.03
100% N ₂ H ₄ .H ₂ O	24.7	13.60

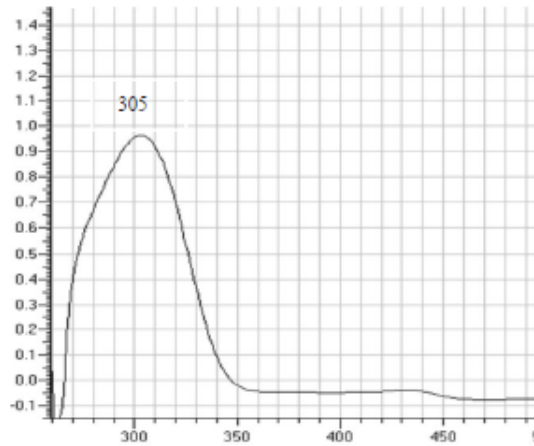
TCH havada 110 °C’ de ısıtıldığında başlangıçta yavaş, daha sonra hızlı bir şekilde bozunur. İki hafta sonunda % 26.54’ lük bir ağırlık kaybı gözlenir (amonyak ve hidrojen sülfür salınımı) [9].

TCH’ nin IR spektrumu incelendiğinde 1530-1488 cm⁻¹’ deki karakteristik ikili pik, N-H eğilme ve C-N gerilme titreşimleridir. C=S gerilme titreşimi, 1184 ve 756 cm⁻¹’ de iki pik olarak gözlenebilir. H-N-H gerilme titreşimi, 3273-3203 cm⁻¹’ de ikili pik olarak gözlenmektedir [10].



Şekil 2.2: TCH’ nin IR spektrumu.

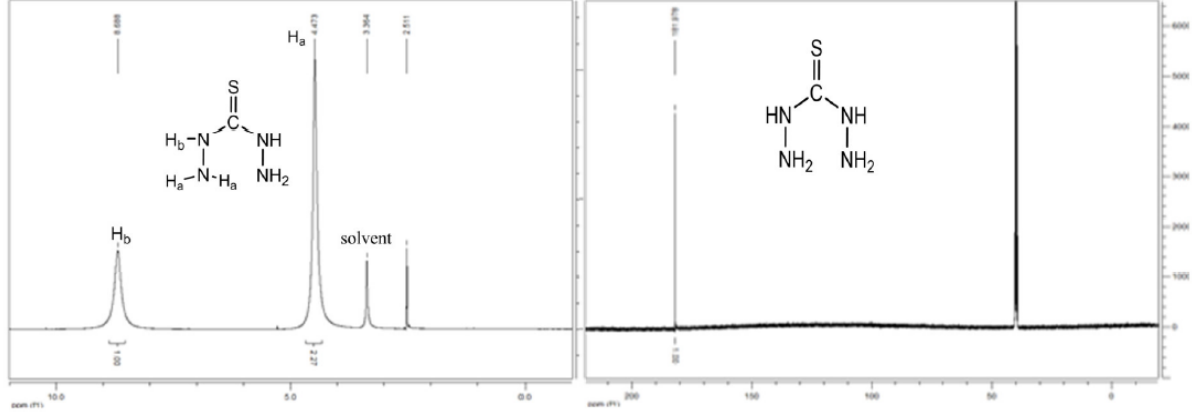
DMF çözücüsü içindeki TCH’ nin elektronik spektrumu 305 nm’ de bir bant gösterir. Bu bant, C=S grubundaki $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine atfedilebilir [10].



Şekil 2.3: TCH’ nin UV spektrumu.

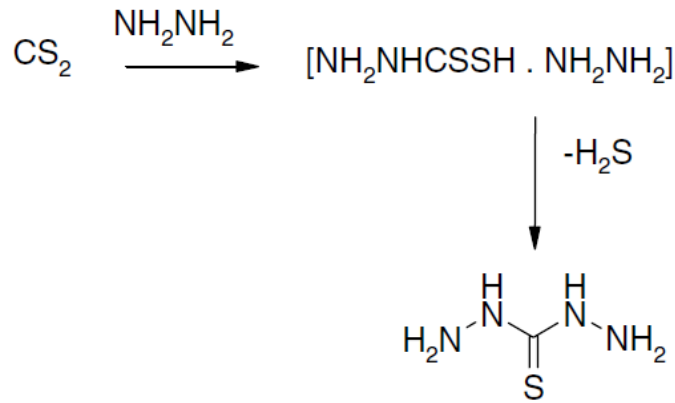
DMSO-d₆ içinde TMS’ ye (0 ppm) göre TCH’ nin ¹H ve ¹³C NMR spektrum verilerinde (δ ppm), 4.47 ppm’ de gözlemlenen sinyal, H-N-H protonlarına (4H) atfedilir. 8.68 ppm’ de

gözlemlenen sinyaller ise N-H (2H) protonları olabilir. ^{13}C NMR spektrumunda 181.79 ppm' deki pik C=S' e karşılık gelen sinyaldır [10].



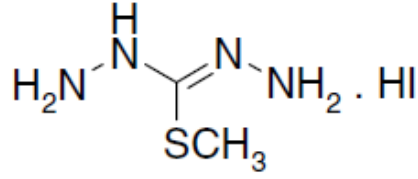
Şekil 2.4: TCH' nin ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri.

TCH' nin sentezi için çok çeşitli yöntemler vardır. Bunlar; tiyofosgenin hidrazinolizi, karbon disülfürün hidrazinolizi, dietil ksantat, dialkil tritiyokarbonat ve sodyum dietil ditiyokarbamatın hidrazinolizi ve metil ditiyokarbazinatın hidrazinolizidir. Bu yöntemlerden en yaygın olarak kullanılanı bizim de çalışmamızda kullandığımız karbon disülfürün hidrazinolizi yöntemidir ve sentez şeması Şekil 2.5' de verilmektedir [8].



Şekil 2.5: TCH' nin eldesi.

Tiyoüre, tiyosemikarbazid ve benzer tiyoamido bileşikleri gibi, TCH de olağan metotlarla kolaylıkla S-alkillenmektedir. S-metilizotiyokarbohidrazid, etanolde % 80 verimle, TCH ve metil iyodürden hızla oluşur ve hidroiyodür formunda izole edilir (Şekil 2.6) [8].



Şekil 2.6: S-metilizotiyokarbohidrazid' in yapısı.

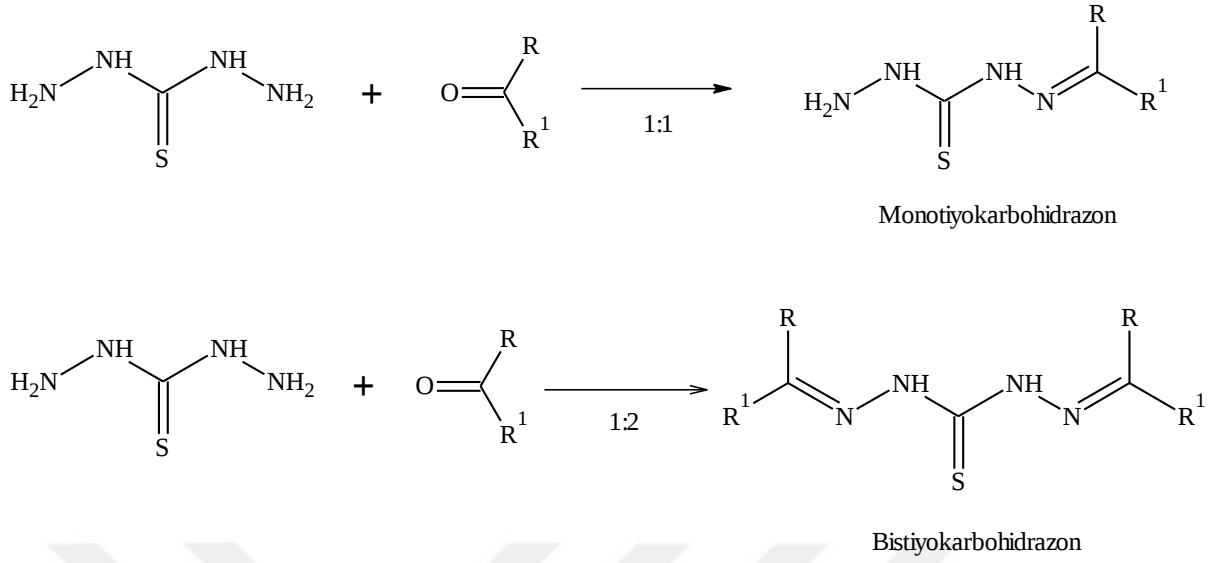
1971' den itibaren araştırmacılar, TCH' nin biyolojik aktivite çalışmalarına başlamışlardır ve kükürt içeren ligandın tümör önleyici özellikler gösterdiğini bulmuşlardır. O sırada tümör çalışmalarında platin iyonu içeren bileşikler kullanılıyordu. Bu çalışmalar sonucunda, kükürt içeren ligandlı platinin kanser hücrelerinin tedavisinde önemli bir rol oynadığı kanıtlandı [7].

TCH türevleri, karbonil tutucu ajanlar, diamin oksidaz inhibitörleri ve enzim sistemleri inhibitörleridir. Ayrıca *tubercle bacilli*, *Micrococcus pyogenes var. cureus* ve *Escherichia coli*' ye karşı *in vitro* olarak antibakteriyel özellik gösterirken, *Helminthosporium salioum* ve *Pythium türlerine* karşı da fungusidal özellikler sergiler [8].

2.2. TİYOKARBOHİDRAZONLAR

2.2.1. Sentezi ve Özellikleri

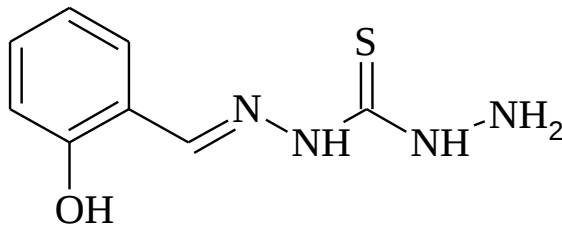
Tiyokarbohidrazonlar; alifatik, aromatik ve heterosiklik aldehit veya ketonlarla tiyokarbohidrazid bileşiklerinin 1:1 veya 1:2 mol oranında reaksiyona girmesiyle elde edilirler [8]. Tiyokarbohidrazonlar, yapıları itibari ile mono ve bis imin bileşikleri olarak da öngörülebilen Schiff bazlarıdır.



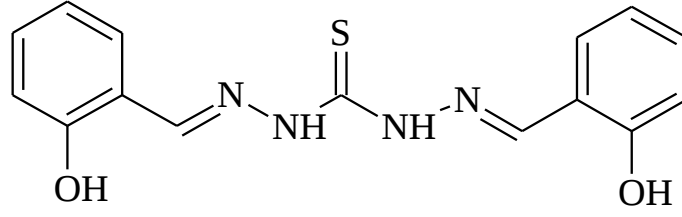
Şekil 2.7: Mono ve bis tiyokarbohidrazonların eldesi.

Tiyokarbohidrazonların mono türevleri özel şartlar altında elde edilebilir. Simetrik bistiyokarbohidrazonlar aynı aldehit veya ketonun aşırısı kullanılarak elde edilebildiği gibi farklı aldehit veya keton kullanılarak asimetrik bistiyokarbohidrazonlar da elde edilebilirler (Şekil 2.7) [11].

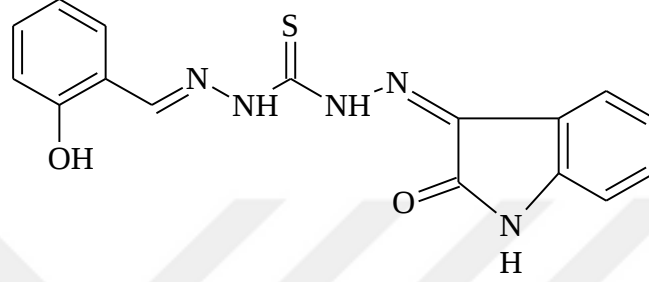
Örnek olarak salisilaldehit ile tiyokarbohidrazidin reaksiyonu verilebilir. 1:1 mol oranında reaksiyonundan mono tiyokarbohidrazon türevi, 1:2 mol oranında reaksiyondan ise simetrik bistiyokarbohidrazon türevi elde edilmektedir. Salisilaldehitten türetilen mono tiyokarbohidrazonun, isatin ile reaksiyonundan da asimetrik bistiyokarbohidrazon elde edilmektedir (Şekil 2.8-2.10) [12-14].



Şekil 2.8: Monotiyokarbohidrazon.



Şekil 2.9: Simetrik bistiyo-karbohidrazon.



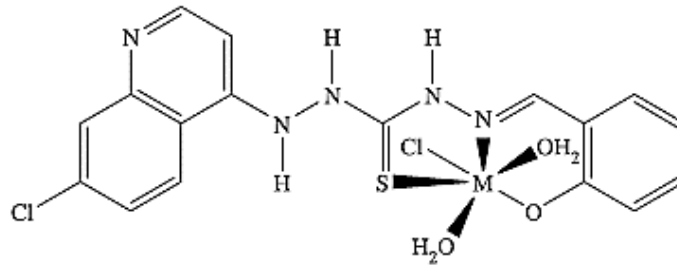
Şekil 2.10: Asimetrik bistiyo-karbohidrazon.

Tiyokarbohidrazonlar antikanser, antibakteriyel, antifungal ve antikonvülsant gibi geniş spektrumda biyolojik aktivite göstermelerinin yanında analitik kimyada hem organik hem de anorganik bileşiklerin tanınmasında ve tayininde kullanılmaktadırlar [15].

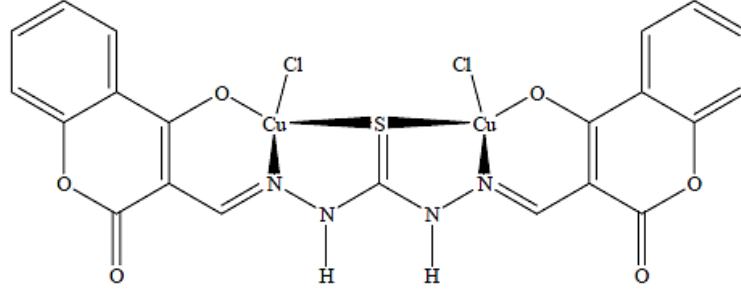
Tiyokarbohidrazonlar, tiyon ($>C=S$) ve tiyol ($>C-SH$) grubu içeren bileşikler sınıfına dahil olduğundan metal iyonları için potansiyel donör ligand olarak önemlidirler. Aynı zamanda aldehit ve ketondan gelen donör gruplar vasıtasıyla polidentat ligand özelliği sergilerler (ONNO, ONS, ONN, NNS gibi) [15].

2.2.2. Metal Kompleksleri

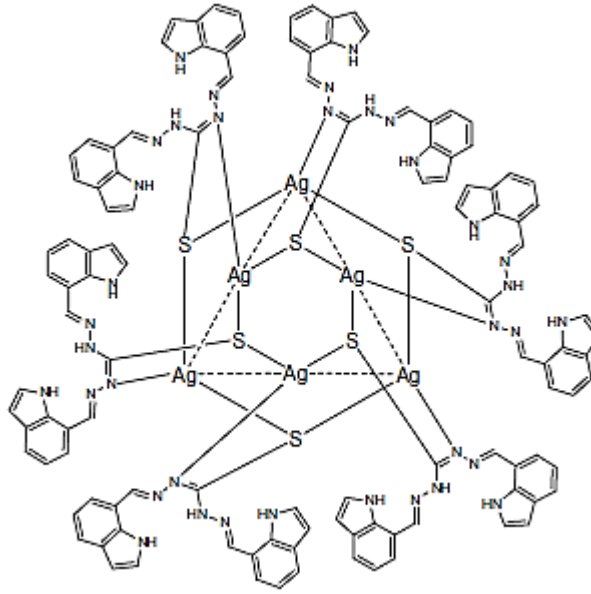
Tiyokarbohidrazonlar çeşitli metal iyonlarıyla monomerik, dimerik ve polimerik çelat yapıları oluşturabilmektedir (Şekil 2.11-2.13) [16-18].



Şekil 2.11: Monomerik metal kompleksleri [M= Ni(II), Zn(II), Mn(II) ve Co(II)].



Şekil 2.12: Dimerik bakır(II) kompleksi.



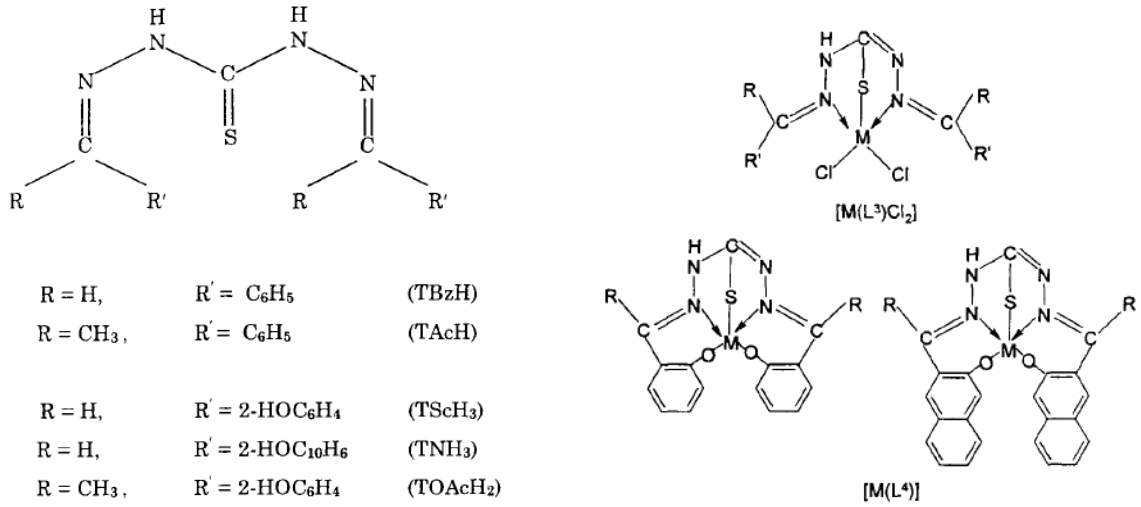
Şekil 2.13: Polinükleer Ag(I) kompleksi.

2.2.3. Kaynak Araştırması

Tiyokarbohidrazonlar ve metal kompleksleriyle ilgili ilk çalışmalar 1970 yıllarından itibaren literatürde görülmeye başlanmasına rağmen, 1990' lı yıllardan itibaren artmıştır. 2000 yılı itibari ile bu bileşiklerin hem sentez hem de kullanım açısından incelenmesini konu alan çalışmalar yoğunluk kazanmıştır.

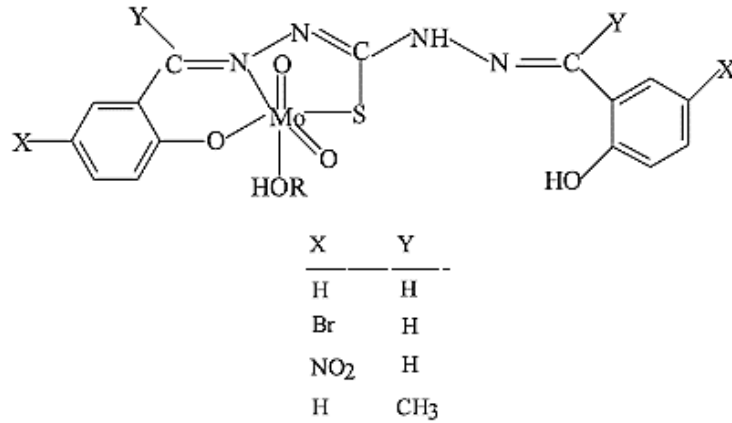
2.2.3.1. Literatür Özetleri

2000 yılında Tripathi ve diğ. tarafından yapılan çalışmada; tiyokarbohidrazid ile benzaldehit, asetofenon, salisilaldehit, o-hidroksinaftaldehit veya o-hidroksiasetofenonun reaksiyonundan bistiyokarbohidrazonlar ve bunlardan da lantanyum(III) ve praseodimyum(III) kompleksleri sentezlenmiştir. Ligandların ve komplekslerin yapısal formülü Şekil 2.14' de gösterilmektedir [19].



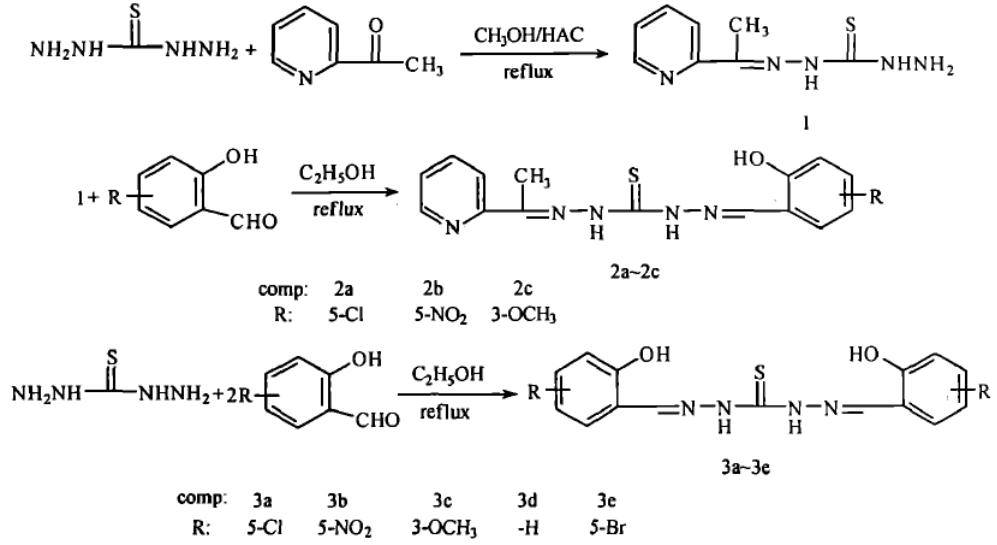
Şekil 2.14: Ligandların ve komplekslerin önerilen yapıları.

Rana ve diğ. tarafından 2002 yılında yapılan çalışmada çeşitli süstitüe salisilaldehitler ve 2-hidroksiasetofenonla tiyokarbohidrazidin reaksiyonundan bistiyoarbohidrazonlar ve bunların da $[MoO_2(acac)_2]$ ile reaksiyonundan da cis-dioksomolibden(VI) kompleksleri sentezlenmiştir. Komplekslerin yapısal formülü Şekil 2.15' de gösterilmektedir [13].



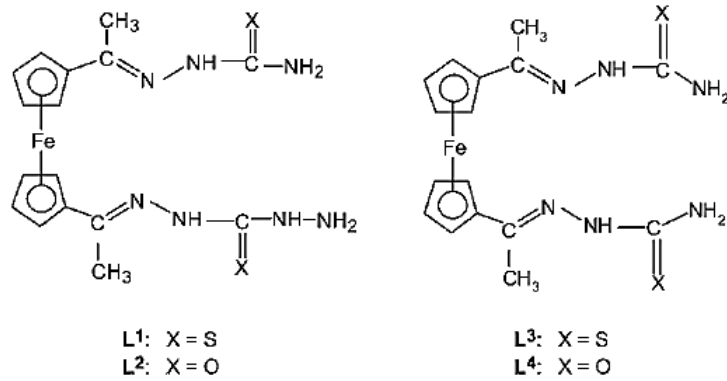
Şekil 2.15: Mo(VI) komplekslerinin yapısı.

2005 yılında Lin ve diğ. tarafından yapılan çalışmada bazı mono ve bis tiyokarbohidrazon türevleri sentezlenmiştir. Bileşiklerin yapıları, IR, MS ve elementel analiz yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapısal formülü Şekil 2.16' da gösterilmektedir [20].

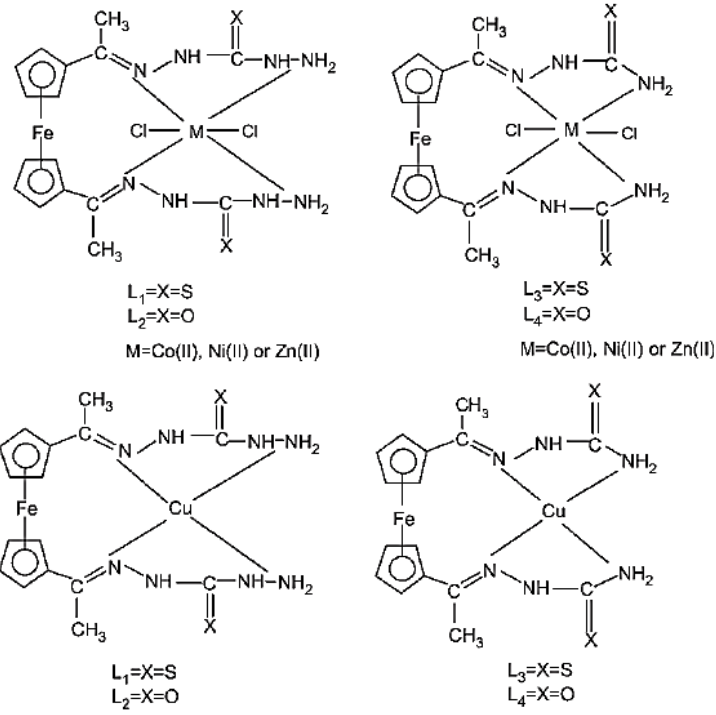


Şekil 2.16: Simetrik ve asimetrik Schiff bazlarının hazırlanması.

Aynı yıl yapılan başka bir çalışmada organometalik 1,1'-diasetilferrosen türevli antibakteriyel ve antifungal tiyokarbohidrazon, karbohidrazon, tiyosemikarbazon ve semikarbazon ligandları hazırlanmıştır. Bu ligandlardan da kobalt(II), bakır(II), nikel(II) ve çinko(II) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin antibakteriyel özellikleri *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* ve *Salmonella typhi*, bakterilerine karşı; antifungal özellikleri de *Trichophyton longifusus*, *Candida albicans*, *Aspergillus flavus*, *Microsporum canis*, *Fusarium solani* ve *Candida glabrata* mantarlarına karşı test edilmiştir. Bütün bileşikler kompleksleşmeyle artan aktivite göstermiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapısal formülleri Şekil 2.17 ve 2.18' de gösterilmektedir. Bileşiklerin antibakteriyel ve antifungal aktivite değerleri Tablo 2.2 ve 2.3' te verilmektedir [21].



Şekil 2.17: Sentezlenen L¹-L⁴ ligandlarının yapısı.



Şekil 2.18: Sentezlenen metal komplekslerinin önerilen yapıları.

Tablo 2.2: Ligandların ve komplekslerin antibakteriyel aktivite değerleri.

Compound	Diameter of zones showing complete inhibition of growth (mm)*				
	<i>E. coli</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>S. aureus</i>	<i>S. typhi</i>
L ¹	10	12	9	9	10
L ²	9	11	10	9	11
L ³	10	13	7	8	10
L ⁴	11	12	8	10	10
1	14	15	10	12	12
2	12	16	12	10	14
3	13	14	11	13	12
4	14	15	12	14	13
5	14	14	12	12	14
6	15	14	11	12	12
7	16	14	11	10	12
8	15	16	13	10	12
9	12	17	14	12	12
10	15	12	12	13	12
11	16	14	13	12	13
12	15	14	14	13	13
13	13	13	15	12	11
14	14	14	14	11	12
15	15	15	13	12	13
16	17	16	13	12	14
Imipenem	20	18	19	20	20

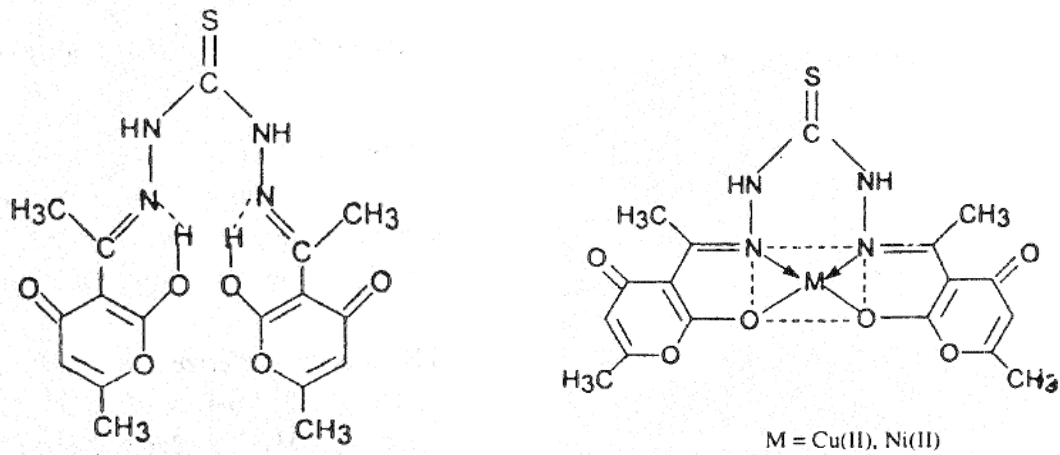
*14-20 mm= yeterli aktivite; 7-13 mm= orta aktivite; < 7 mm= zayıf aktivite.

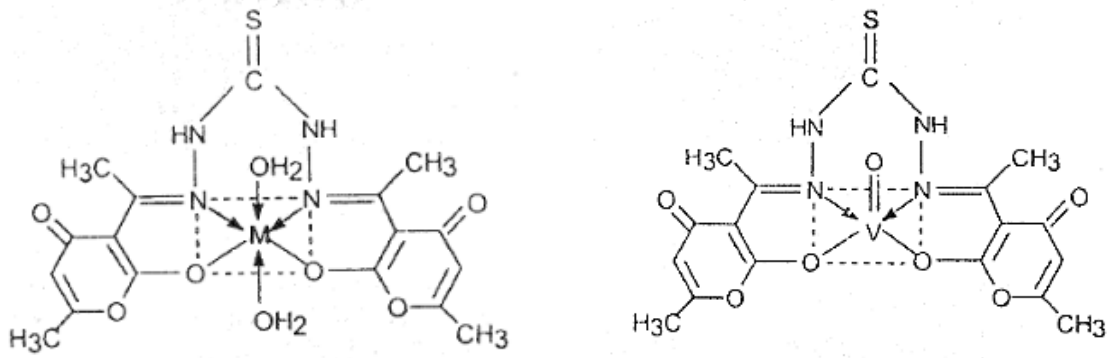
Tablo 2.3: Ligandların ve komplekslerin antifungal aktivite değerleri.

Compound	Diameter of zones showing complete inhibition of growth (mm)*					
	<i>T. longifusus</i>	<i>C. albicans</i>	<i>A. flavus</i>	<i>M. canis</i>	<i>F. solani</i>	<i>C. glabrata</i>
L ¹	18	12	18	22	20	20
L ²	15	12	20	20	20	15
L ³	16	11	20	21	18	15
L ⁴	12	12	21	23	20	13
1	22	15	24	24	22	21
2	24	14	27	23	23	21
3	25	18	24	25	21	22
4	23	15	27	24	20	20
5	25	17	27	23	25	24
6	24	16	28	24	26	22
7	22	15	27	23	27	24
8	27	14	26	23	28	23
9	27	15	28	24	26	25
10	25	14	27	26	25	24
11	25	13	28	25	24	20
12	28	15	25	24	24	23
13	27	16	27	23	26	24
14	23	18	26	26	23	25
15	25	14	27	25	26	23
16	26	15	26	24	25	26
Miconazole	30	30	29	28	30	27
Amphotericin	B 28	28	29	27	28	28

*14-30 mm= yeterli aktivite; 7-13 mm= orta aktivite; < 7 mm= zayıf aktivite.

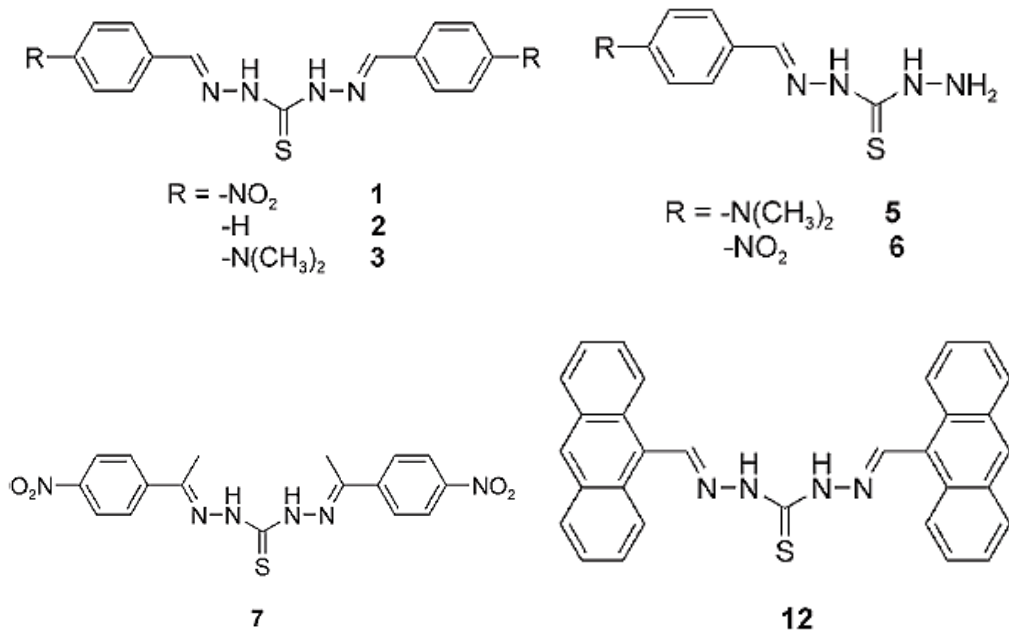
2006 yılında Rao ve diğ. tarafından yapılan çalışmada, dehidroasetik asit ile tiyokarbohidrazidin reaksiyonundan bistiyo-karbohidrazon ligandı sentezlenmiş ve bu liganttan da VO(II), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) iyonlarıyla reaksiyonundan metal kompleksleri elde edilmiştir. Ligandların ve komplekslerin önerilen yapısal formülleri Şekil 2.19 ve 2.20’ de gösterilmektedir [22].

**Şekil 2.19:** Ligandın ve Cu(II), Ni(II) komplekslerinin önerilen yapıları.



Şekil 2.20: Mn(II), Fe(II), Co(II) ve VO(II) komplekslerinin önerilen yapıları.

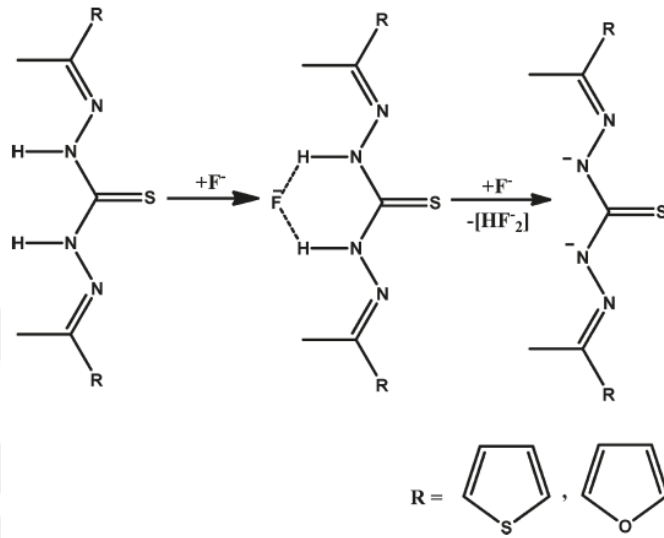
2007 yılında Han ve diğ. tarafından yapılan çalışmada florür ve asetat anyonları için hassas, seçici, kolorimetrik tiyokarbohidrazonlar sentezlenmiştir (Şekil 2.21).



Şekil 2.21: Çalışmada kullanılan kemosensörlerin yapıları.

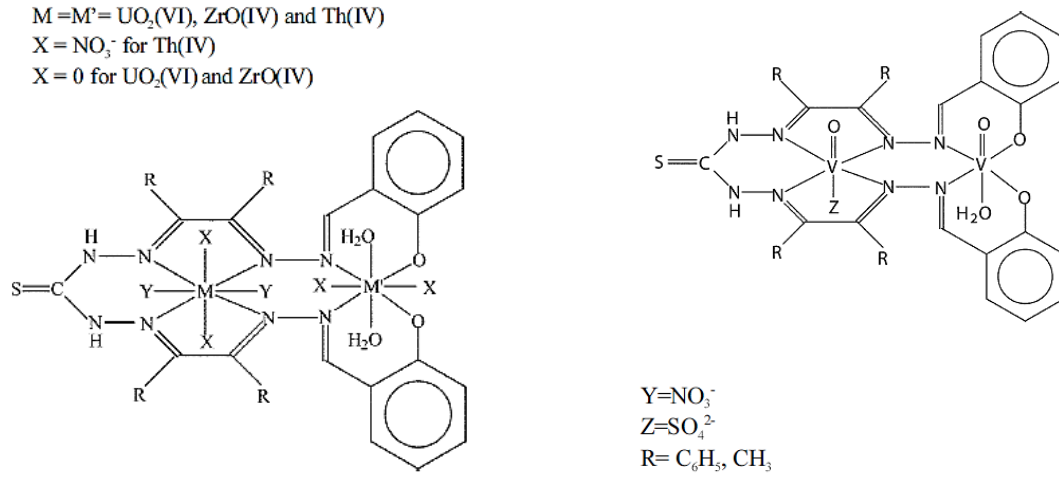
Sensör **1**, F^- ve Ac^- ye karşı iyi bir seçicilik göstermiştir. Sensörün performansının fenil halkasındaki gruplara oldukça bağlı olduğu görülmüştür. Elektron çekici nitro grup, yüksek bağlanma sabitine sahip bir sensör oluşturmuştur. Tek kristal yapısı ve NMR spektrumu sonuçlarına göre, F^- iyonlarının varlığında sensörler için bir $CH \cdots F$ hidrojen bağı oluşmuştur [23].

2011 yılında Kumar ve diğ. tarafından yapılan çalışmada, heterosiklik ketonlardan elde edilen bistiyo-karbohidrazon türevlerinin, DMSO gibi biyolojik olarak rekabet eden bir çözücünde bile florü oldukça seçici olarak tespit ettikleri gösterilmiştir. Florür anyonları ile bileşiklerin önerilen bağlanma modları Şekil 2.22’ de görülmektedir [24].



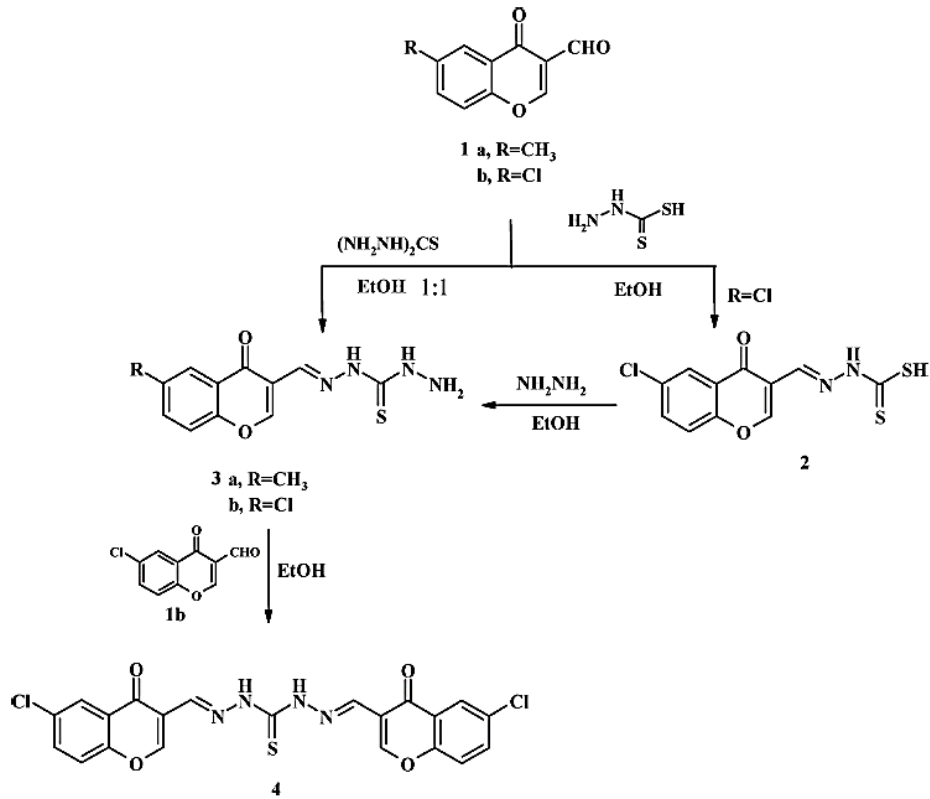
Şekil 2.22: Çözeltideki florür anyonları ile bileşiklerin önerilen bağlanma modları.

2008 yılında yayınlanan çalışmada, bir seri $[M_2(L)(NO_3)_n(H_2O)_2]$ [$M=UO_2^{2+}$, Th^{4+} , ZrO^{2+} ; UO_2^{2+} ve ZrO^{2+} için $n=2$, Th^{4+} için $n=6$] ve $[(VO)_2(L)(SO_4)(H_2O)]$, $L=1,15$ -di(*o*-hidroksifenil)-2,3,6,7,9,10,13,14-oktaaza-4,5,11,12-tetrafenil / tetrametil-pentadeka-1,3,5,10,12,14-hekza-en-8-tion (*optH*₂ / *omtH*₂) tipinde kompleksler; tiyokarbohidrazid, benzilmonohidrazon / diasetilmonohidrazon ve salisilaldehitin kalıp reaksiyonuyla sentezlenmiştir (Şekil 2.23). Kompleksler, element analiz, termal analiz, molar iletkenlik, manyetik moment, UV, IR ve ¹H-NMR çalışmaları ile karakterize edilmiştir. UO_2^{2+} ve ZrO^{2+} iyonları altılı koordinasyonla, Th^{4+} sekizli koordinasyonla bağlanarak diamanyetik ürünler vermiştir; VO^{2+} iyonu ise beşli koordinasyonla bağlanarak paramanyetik ürün vermiştir [25].



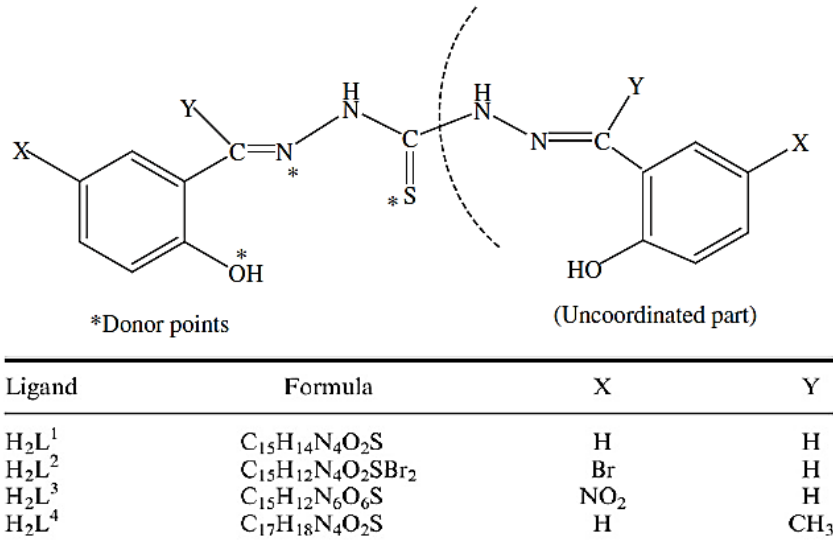
Şekil 2.23: $\text{UO}_2(\text{VI})$, $\text{Th}(\text{IV})$, $\text{ZrO}(\text{IV})$ ve $\text{VO}(\text{IV})$ komplekslerinin yapısı.

Ali ve diğ. tarafından yapılan, 2008 yılında yayınlanan bir çalışmada tiyokarbohidrazid ile 4-okso-4H-kromen-3-karboksaldehitlerin (**1a,b**) kondenzasyon reaksiyonuyla sırasıyla monotiyokarbohidrazon (**3a,b**) ve bistiyokarbohidrazon (**4**) elde edilmiştir (Şekil 2.24). Tüm ürünler element analiz ve spektral verilerle karakterize edilmiştir [26].

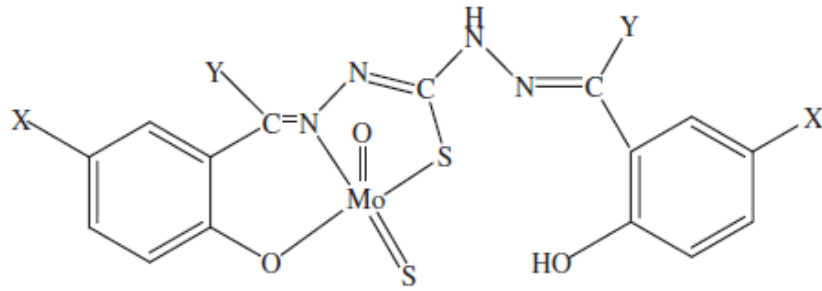


Şekil 2.24: Monotiyokarbohidrazon (**3a,b**) ve bistiyokarbohidrazon (**4**) bileşiklerinin yapısı.

Rana ve diğ. tarafından 2009 yılında yapılan çalışmada, bir diprotik tridentat ligandın (H_2L) $[Mo^{VI}OSL]$ yapısında olan $Mo(VI)$ kompleksleri sentezlenmiştir. Bu $[Mo^{VI}OSL]$ kompleksleri, ligandın $[Mo^{VI}O_2L]$ tipindeki komplekslerinin PPh_3 ve PPh_3S ile birlikte reaksiyonundan sentezlenmiştir. Ligandların ve komplekslerin yapısal formülleri Şekil 2.25 ve 2.26’ da gösterilmektedir [27].

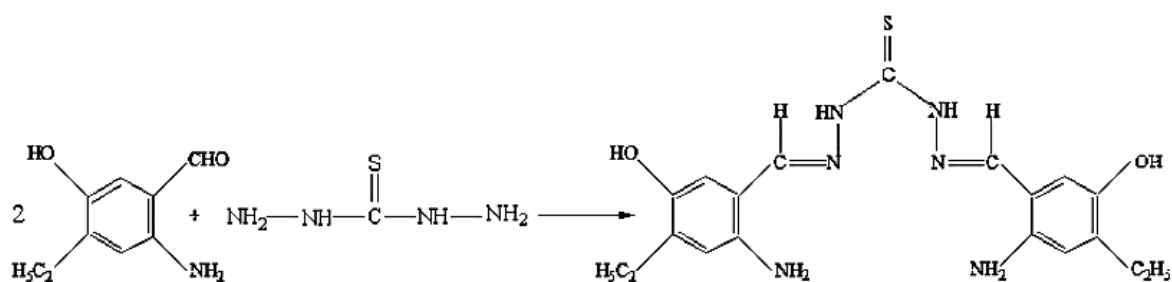


Şekil 2.25: Ligandların yapısı.

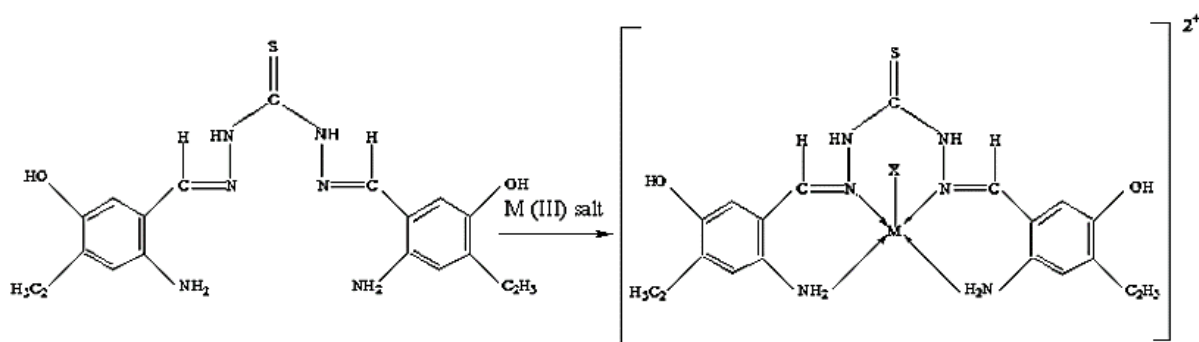


Şekil 2.26: Komplekslerin yapısı.

2010 yılında Kumar ve diğ. tarafından yapılan çalışmada, 2-amino-4-etil-5-hidroksibenzaldehid ve tiyokarbohidrazidden türetilmiş bir Schiff bazı ile Cr, Mn ve Fe’ nin $M(III)$ kompleksleri sentezlenmiş ve komplekslerin geometrik yapıları için kare piramidal yapı önerilmiştir. Bileşiklerin yapısal formülleri Şekil 2.27 ve 2.28’ de gösterilmektedir. Ayrıca bileşiklerin antimikrobiyal aktiviteleri değerlendirilmiştir ve Tablo 2.4’ te gösterilmektedir. $Cr(III)$ kompleksi en iyi antimikrobiyal aktivite göstermektedir [28].



Şekil 2.27: Schiff bazı ligandının sentezi.

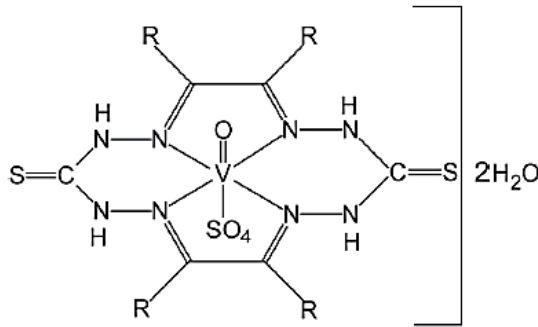
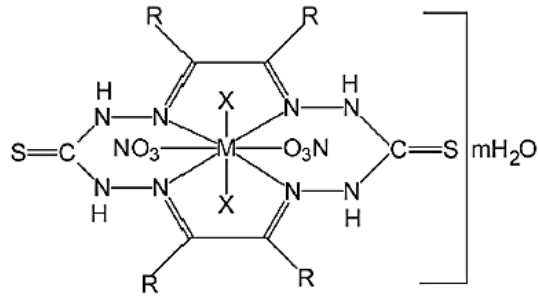


Şekil 2.28: M(III) komplekslerinin sentezi.

Tablo 2.4: Standartların, solventin, ligandın ve metal komplekslerinin antibakteriyel ve antifungal aktiviteleri.

Cmpd.	Inhibition zone, mm							
	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>B. megaterium</i>	<i>K. fragilis</i>	<i>R. rubra</i>	<i>C. albicans</i>	<i>T. reesei</i>
Ligand (HL)	7	7	7	8	12	0	9	14
Cr complex	9	8	7	16	18	16	12	0
Mn complex	0	0	9	7	10	0	15	12
Fe complex	0	8	9	7	15	0	12	7
Ciprofloxacin	24	20	22	24	—	—	—	—
Griseofulvin	—	—	—	—	24	24	24	23
DMSO (control)	0	0	0	0	0	—	0	0

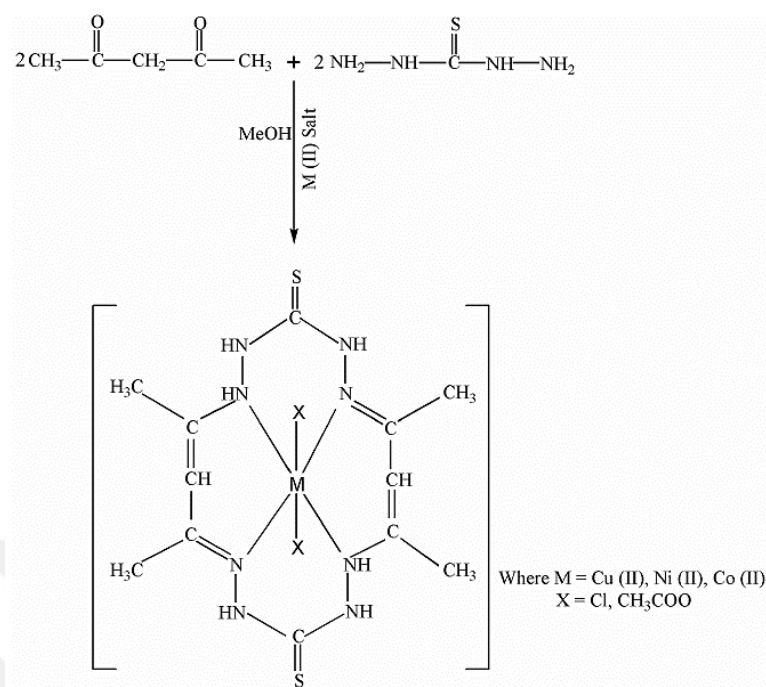
Mohapatra ve Dash tarafından 2010 yılında yapılan bir diğer çalışmada, tiyokarbohidrazid (TCH), benzilmonohidrazon (BMH)/diasetilmonohidrazon (DMH) ve karbondisülfürden türeyen bir seri $[M(L/L')(\text{NO}_3)_n] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{UO}_2$ (VI), Th(IV) and ZrO(IV), $n = 2, 4$, $m = 2, 3$) ve $[\text{VO}(L/L')(\text{SO}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tipinde makrosiklik kompleksler kalıp sentez yöntemiyle sentezlenmiştir. Koordinasyon sayısı beş olan VO(IV) kompleksleri, koordinasyon sayısı altı olan UO_2 (VI) ve ZrO(IV) kompleksleri ve koordinasyon sayısı sekiz olan Th(IV) kompleksleri elde edilmiştir. Makrosiklik komplekslerin yapısal formülleri Şekil 2.29' da gösterilmektedir [29].



M = UO₂(VI), ZrO(IV) and Th(IV)
 X = NO₃⁻ for Th(IV)
 X = O for UO₂(VI) and ZrO(IV)
 R = C₆H₅, CH₃

Şekil 2.29: Komplekslerin önerilen yapıları.

2011 yılında Kumar ve diğ. tarafından yapılan çalışmada ise, metanol ortamında iki değerlikli metal tuzlarının varlığında asetilaseton ve tiyokarbohidrazidin (2:2) reaksiyonu ile bir seri [HLMX₂] tipinde (M= Cu(II), Ni(II), Co(II) ve X= Cl, OAc) makrosiklik kompleksler sentezlenmiştir. Bu metal kompleksleri ayrıca, antimikrobiyal aktiviteleri açısından test edilmiştir. Makrosiklik komplekslerin yapısal formülleri Şekil 2.30' da, antibakteriyel ve antifungal özellikleri de Tablo 2.5' de gösterilmektedir.



Şekil 2.30: Makrosiklik metal komplekslerinin sentez şeması.

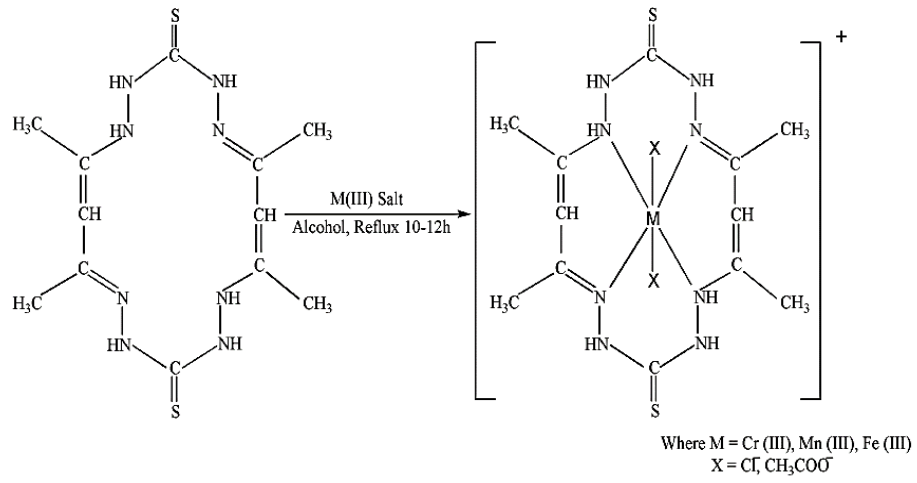
Tablo 2.5: Ligand ve metal komplekslerinin 10 µg/mL⁻¹ konsantrasyonundaki antimikrobiyal sonuçları.

Compound	Activity against bacteria, mm					Activity against fungi, mm		
	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Salmonella typhi</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Aspergillus sp.</i>	<i>Penicillium sp.</i>	<i>Rizoctonia sp.</i>
Ligand	14	14	10	10	08	09	08	10
HLCuCl ₂	11	14	09	11	12	14	13	12
HLCu(OAc) ₂	15	12	14	14	10	20	16	14
HLNiCl ₂	16	16	08	14	12	20	19	14
HLNi(OAc) ₂	22	20	18	18	16	24	22	19
HLCuCl ₂	18	16	18	18	16	18	21	18
HLCu(OAc) ₂	19	18	16	14	16	20	19	16
Fluconazole	-	-	-	-	-	14	16	20
Gentamycin	24	20	22	24	24	-	-	-

22-24 = Mükemmel aktivite, 16-22 = İyi aktivite, 12-14 = önemli aktivite, 10-12 = ihmal edilebilir aktivite, 08-10 = aktivite yok, Gentamycin = Standart antibakteriyel ilaç, Fluconazole = Standart antifungal ilaç

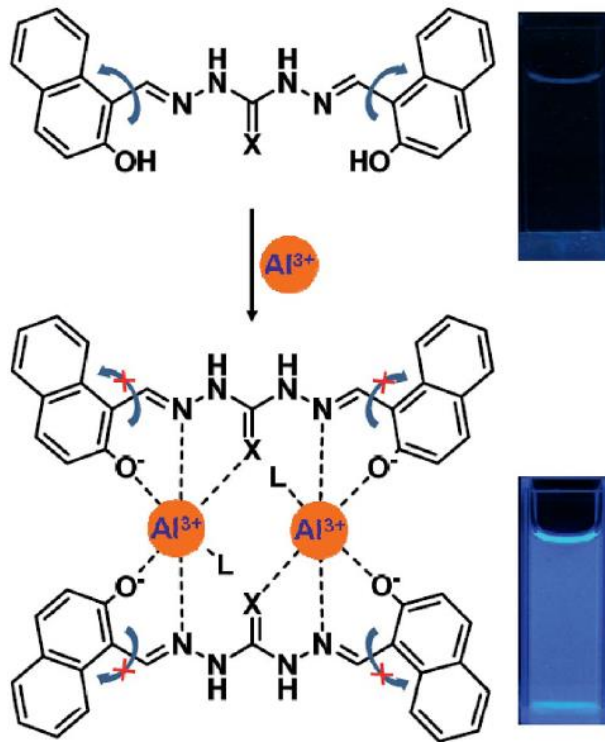
Antimikrobiyal aktivite sonuçları, metal komplekslerinin serbest liganddan daha fazla biyolojik etkinliğe sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Nikel kompleksi, [HLNi(OAc)₂], tüm mikroorganizmalara karşı en iyi antimikrobiyal aktivite göstermektedir [30].

2012 yılında yapılan benzer bir çalışmada, aynı yapının Cr(III), Mn(III), Fe(III) makrosiklik kompleksleri, [HLMX₂] (X= Cl, OAc), sentezlenmiştir. Komplekslerin yapısal formülleri Şekil 2.31' de gösterilmektedir [31].



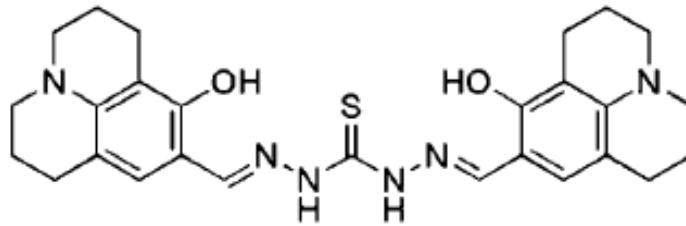
Şekil 2.31: Makrosiklik komplekslerin sentez şeması.

2011 yılında Maity ve Govindaraju' nun yaptığı çalışmada, 2-hidroksinaftaldehitden türetilen bistiyokarbonohidrazon, alüminyum(III) iyonu varlığında mavi floresans göstermiştir. Birçok rekabetçi metal iyonları içerisinde alüminyum(III)' ün tayini için kullanılmıştır. Önerilen mekanizma Şekil 2.32' de gösterilmektedir [32].



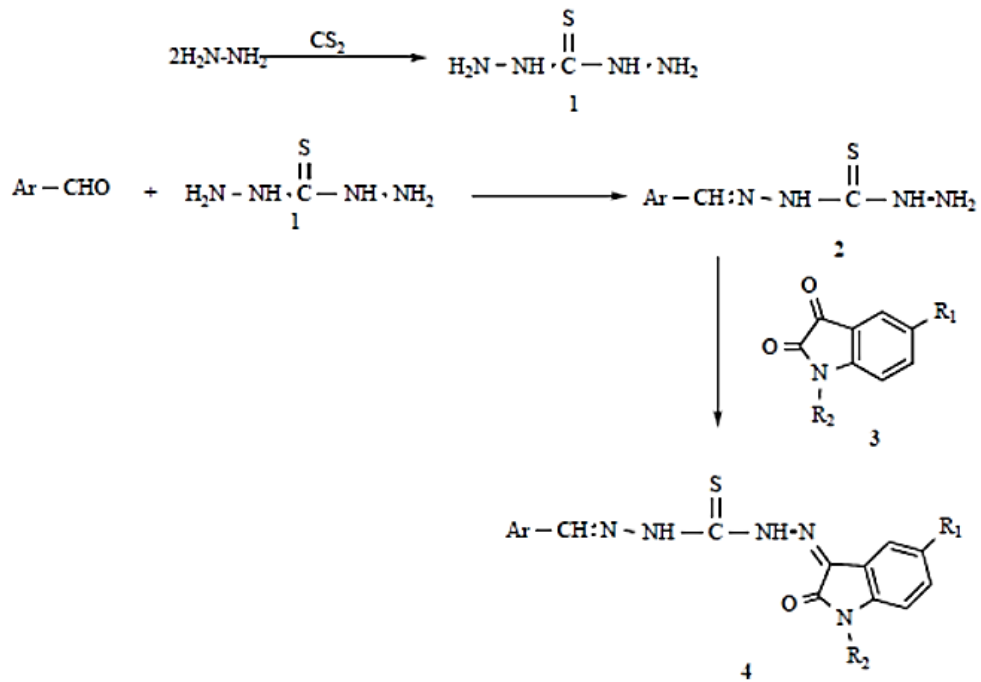
Şekil 2.32: 2L:2Al³⁺ kompleksinin önerilen oluşum mekanizması (X= S; L= H₂O veya ClO₄⁻).

2011 yılında, julolidin aldehit ile sentezlenen yeni bir bistiyokarbohidrazon bileşiği Cu^{2+} iyonunu seçici olarak tayin etmek üzere kullanılmıştır. Canlı hücre kültürlerindeki Cu^{2+} iyonunu florometrik olarak başarıyla tayin etmiştir. Sentezlenen ligandın yapısal formülü Şekil 2.33' de gösterilmektedir [33].

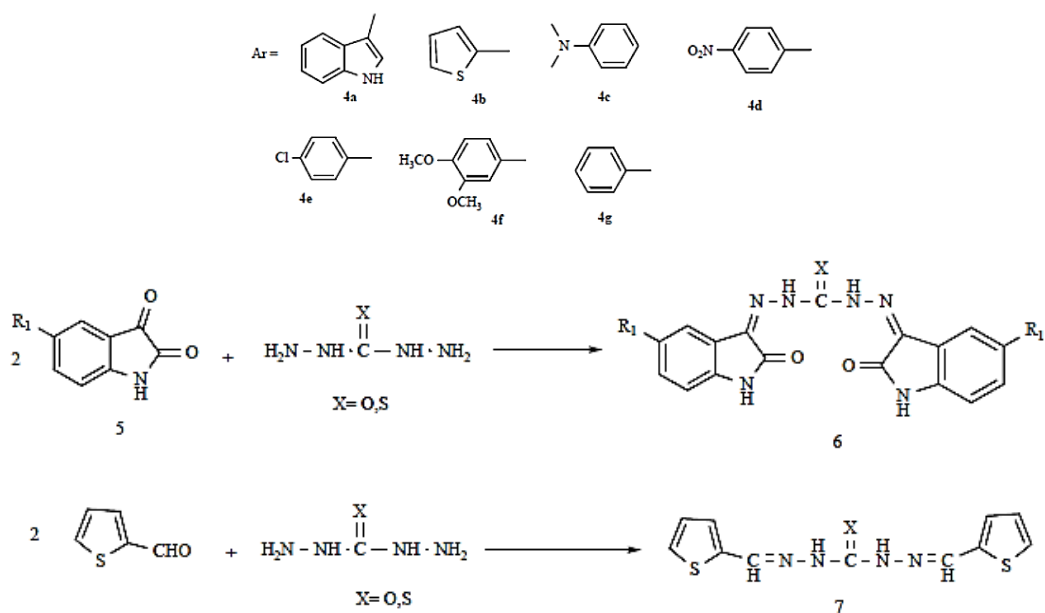


Şekil 2.33: Sentezlenen Schiff baz ligandı.

2012 yılında Gangarapu ve diğ. tarafından yapılan çalışmada, bir seri yeni bistiyokarbohidrazon bileşiğinin (Şekil 2.34) kanser hücrelerine karşı güçlü antiproliferatif etkinlikleri incelenerek *in vitro* sitotoksik aktiviteleri değerlendirilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin, fare lösemi hücreleri (L1210), insan T-lenfosit hücreleri (CEM) ve insan serviks karsinoma hücreleri (HeLa) üzerindeki inhibe edici etkileri test edilmiş ve sonuçlar Tablo 2.6' da değerlendirilmiştir.



Şekil 2.34: Sentezlenen bistiyokarbohidrazon ligandları.



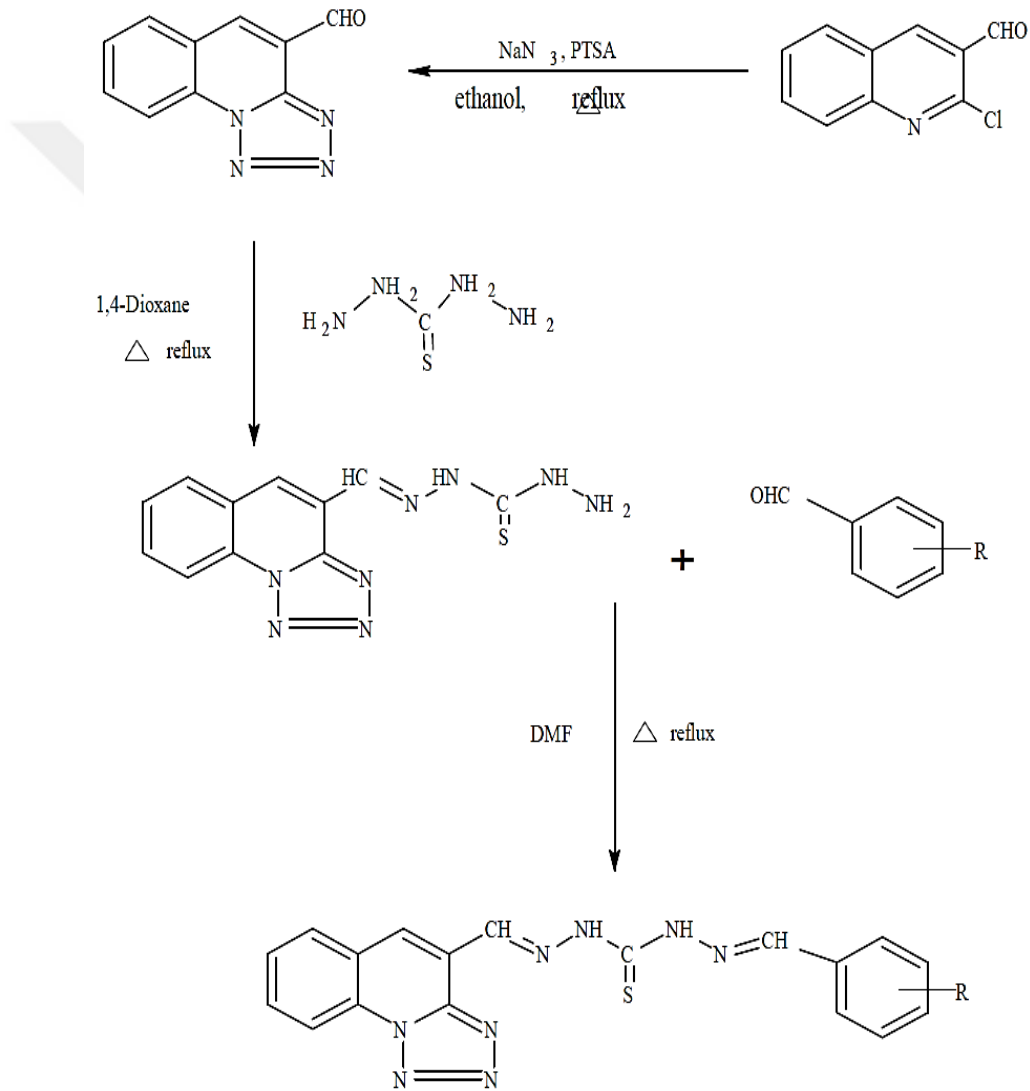
Şekil 2.34 (devam):

Tablo 2.6: Sentezlenen bileşiklerin, fare lösemi hücreleri (L1210), insan T-lenfosit hücreleri (CEM) ve insan serviks karsinoma hücreleri (HeLa) üzerindeki inhibasyon etkileri.

Sl. No.	Compound	IC ₅₀ ⁺ (µM)		
		L1210	CEM	HeLa
1	4a	34 ± 21	22 ± 6	35 ± 24
2	4b	19 ± 1	21 ± 10	12 ± 4
3	4c	93 ± 11	76 ± 39	68 ± 30
4	4d	113 ± 18	129 ± 24	115 ± 39
5	4e	31 ± 2	23 ± 3	21 ± 5
6	4f	13 ± 3	17 ± 5	63 ± 18
7	4g	67 ± 3	11 ± 3	13 ± 6
8	6a	167 ± 118	≥ 250	100 ± 15
9	6b	61 ± 34	119 ± 69	47 ± 13
10	6c	16 ± 2	73 ± 35	138 ± 24
11	6d	> 250	> 250	≥ 250
12	6e	112 ± 1	136 ± 39	99 ± 56
13	7a	137 ± 37	105 ± 0	101 ± 7
14	7b	10 ± 6	17 ± 2	22 ± 2

Tablo incelendiğinde, tiyofen içeren ligand (7b), fare lösemi hücrelerine (L1210) karşı diğer hücre serilerinden daha güçlü sitotoksikite göstermiştir. N-aril süstitüe isatin (4g), insan T-lenfosit hücreleri (CEM) ve aynı zamanda insan serviks karsinoma hücrelerine (HeLa) karşı yüksek derecede sitotoksik aktivite göstermiştir [14].

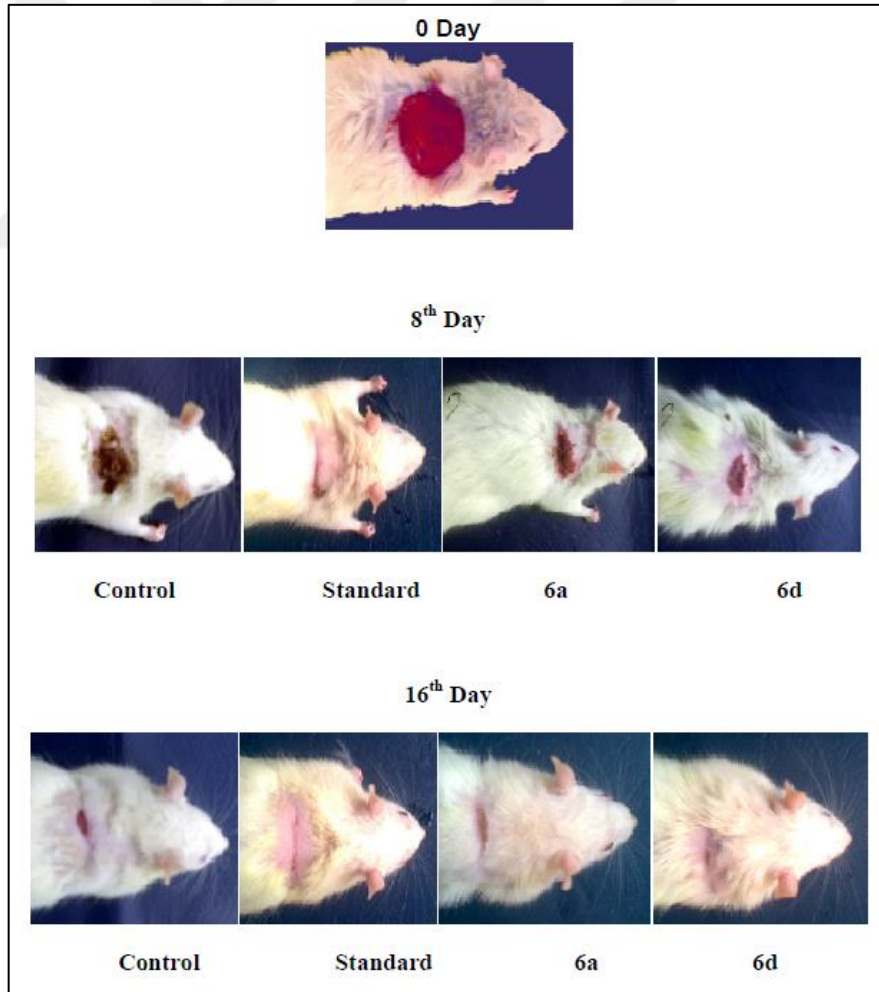
2012 yılında Kumaran ve diğ. tarafından, on adet yeni N''-[tetrazolo[1,5-a]kinolin-4-ilmetiliden] tiyokarbohidrazid türevleri 6a-j sentezlenmiştir. Bileşiklerin yara iyileştirme aktiviteleri albino sıçanlar üzerinde referans standart olarak povidon iyot kullanılarak çalışılmıştır. Bileşikler önemli yara iyileştirme aktivitesi sergilemiştir. Test bileşiklerinin yara iyileşme etkinliğinin sırası 6d> 6a> 6h> 6f şeklinde bulunmuştur. Bileşiklerin sentez şeması Şekil 2.35' de, fiziksel özellikleri Tablo 2.7' de ve zamana göre faredeki yaranın kapanmasını gösteren fotoğraflar da Şekil 2.36' da gösterilmektedir [34].



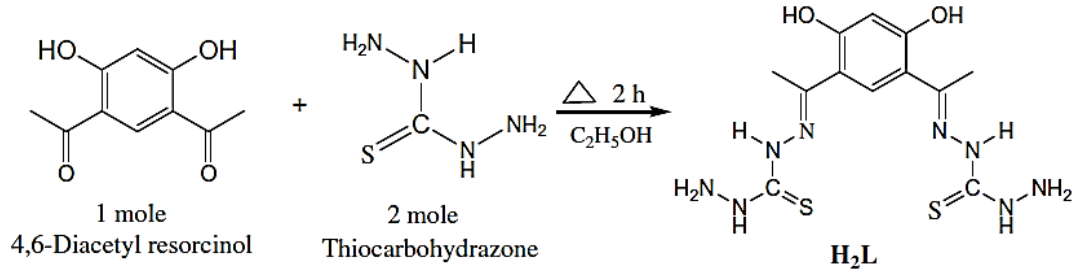
Şekil 2.35: N''-[tetrazolo[1,5-a]kinolin-4-ilmetiliden] tiyokarbohidrazid türevlerinin 6a-j sentezi.

Tablo 2.7: Bileşiklerin karakterizasyon verileri.

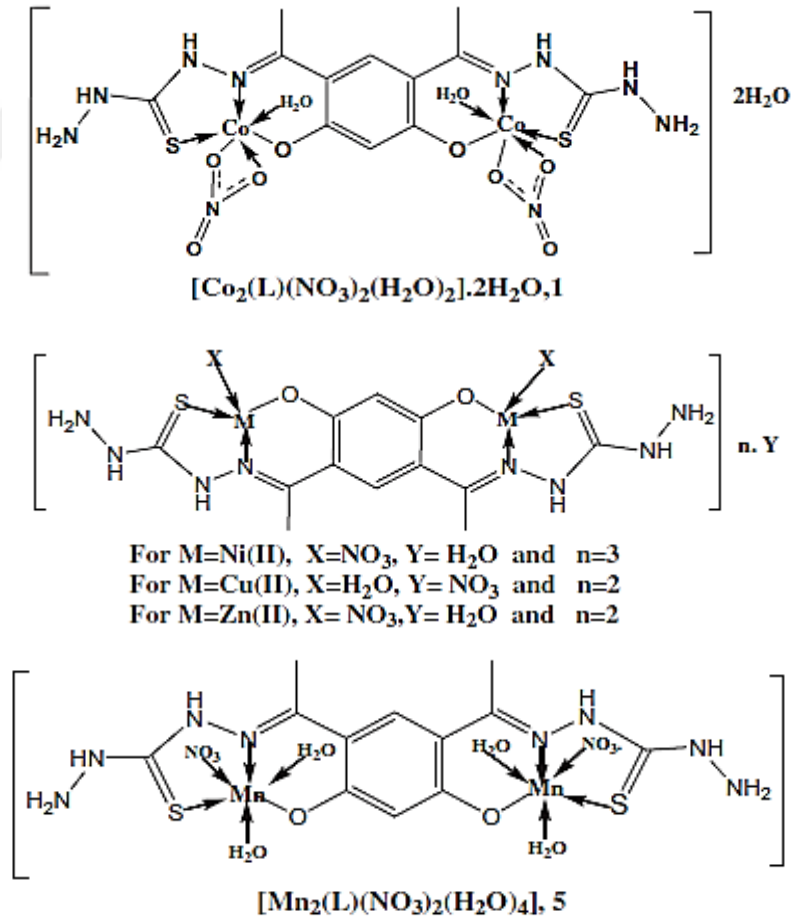
S.No	Compound code	R	M. P. ° C	Yield (%)	R _f
1	6a	4-Cl	110	57	0.88
2	6b	2-OH	164	23	0.61
3	6c	4-CH ₃	100	57	0.77
4	6d	4-OCH ₃	160	54	0.83
5	6e	4-F	136	66	0.81
6	6f	H	84	67	0.75
7	6g	4-OH 3-OCH ₃	86	58	0.47
8	6h	3-NO ₂	78	67	0.82
9	6i	4-N(CH ₃) ₂	118	66	0.63
10	6j	3,4(OCH ₃) ₂	142	56	0.68

**Şekil 2.36:** Farklı günlerde faredeki yaranın kapanmasını gösteren fotoğraflar.

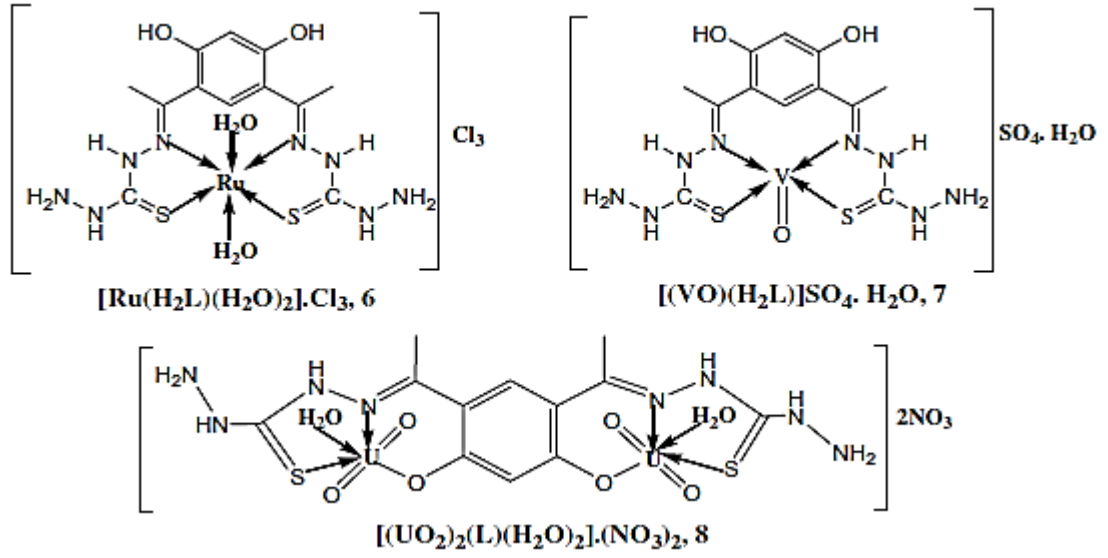
2012 yılındaki bir diğer çalışmada, 4,6-diasetilresorsinol ve tiyokarbohidrazidin 1:2 molar oranında tepkimesinden türetilmiş H_2L ligandının, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Mn(II)$ ve $UO_2(VI)$ nitratlar, $VO(IV)$ sülfat ve $Ru(III)$ klorür ile reaksiyonundan mono- ve bi- nükleer asiklik ve makrosiklik kompleksler sentezlenmiştir (Şekil 2.37-2.39). Ligand ve metal komplekslerinin antimikrobiyal aktiviteleri, *Staphylococcus aureus* ve *Pseudomonas fluorescens* bakterileri ile *Fusarium oxysporum* mantarına karşı incelenmiştir.



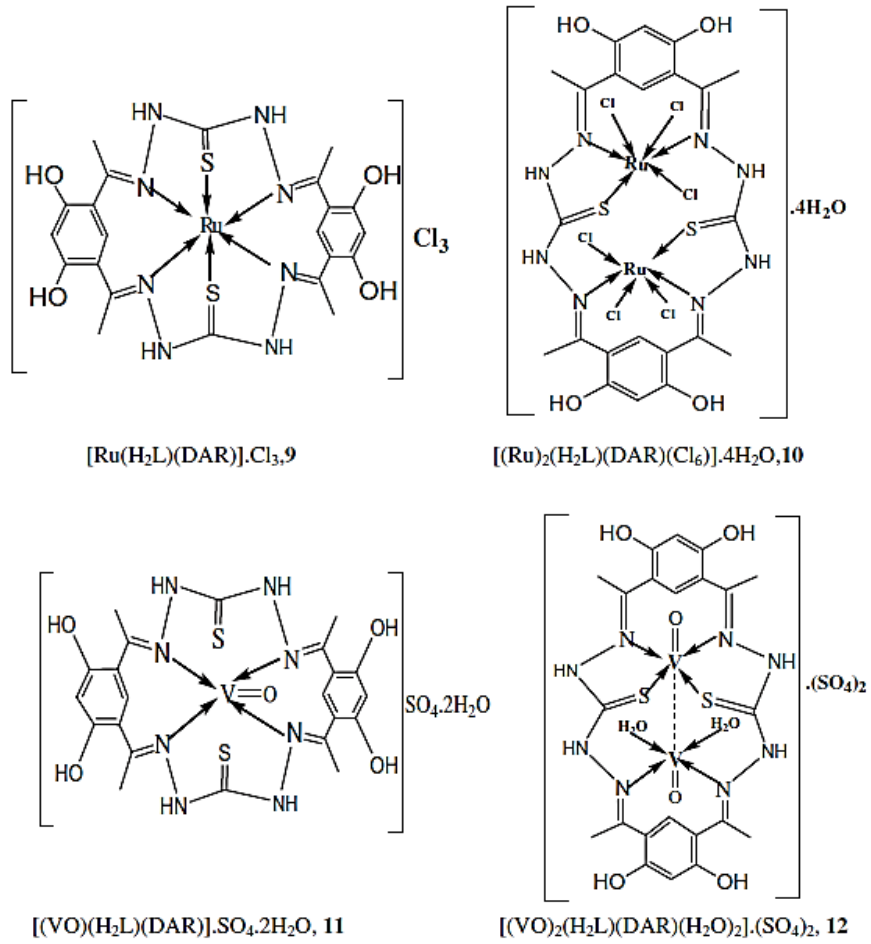
Şekil 2.37: Schiff bazının sentezi.



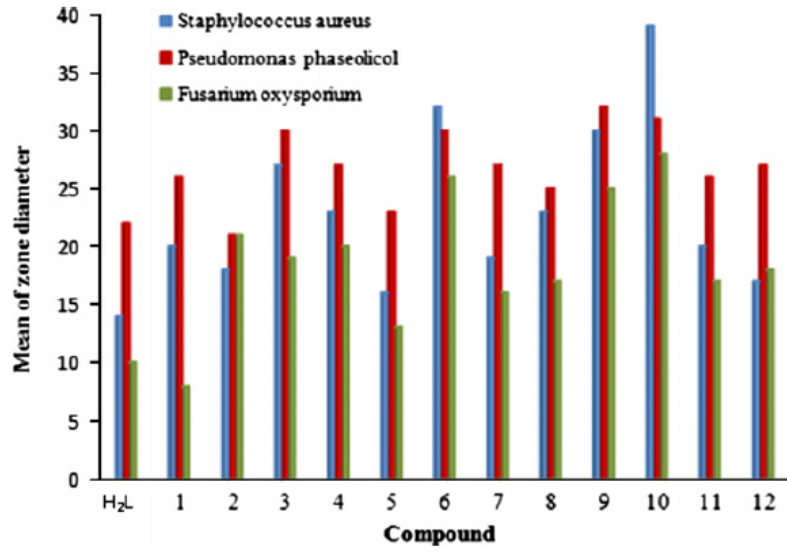
Şekil 2.38: Asiklik komplekslerin önerilen yapıları (1-8).



Şekil 2.38 (devam):



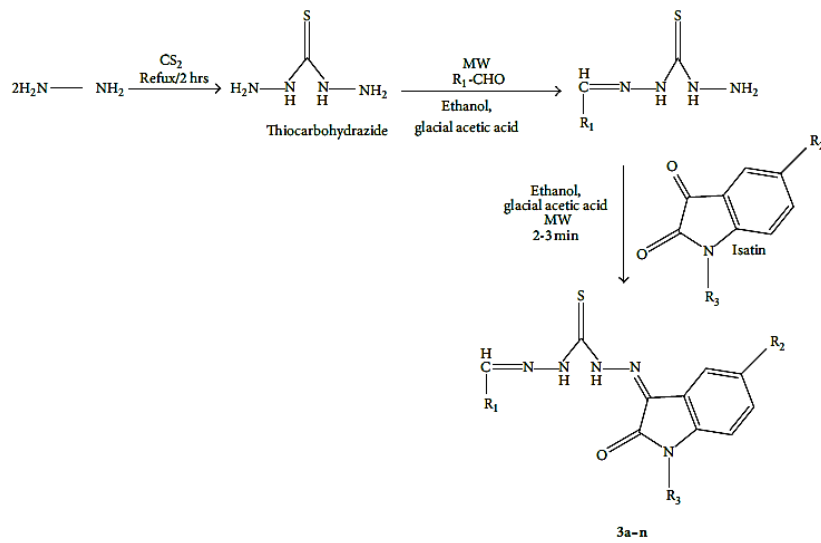
Şekil 2.39: Makrosiklik komplekslerin önerilen yapıları (9-12).



Şekil 2.40: Ligand ve komplekslerin bakteri ve mantarlara karşı aktiviteleri.

Verilere göre; ligand orta derecede antimikrobiyal aktivite gösterirken, kompleksler daha yüksek aktivite göstermiştir. Komplekslerin içinde de dinükleer makrosiklik rutenyum kompleksi, standart antibiyotiğe hemen hemen eşit derecede aktivite göstermiştir (Şekil 2.40) [35].

2013 yılında Kiran ve diğ. tarafından bir seri β -isatin aldehyd-N,N'-tiyokarbohidrazon türevi (Şekil 2.41) sentezlenmiş ve bunların *in vitro* antimikrobiyal ve antioksidan aktiviteleri incelenmiştir.



Şekil 2.41: β -isatin aldehyd-N,N'-tiyokarbohidrazonların sentezi.

Tablo 2.8: Kullanılan aldehit ve isatin türevleri.

Entry	Comp.	R ₁	R ₂	R ₃
1	3a		H	H
2	3b		H	H
3	3c		H	H
4	3d		H	H
5	3e		H	H
6	3f		H	H
7	3g		H	H
8	3h		H	H
9	3i		CH ₃	H
10	3j		CH ₃	H
11	3k		CH ₃	H
12	3l		H	CH ₃
13	3m		H	CH ₃
14	3n		H	CH ₃

Tablo 2.9: Sentezlenen bileşiklerin *in vitro* antimikrobiyal değerleri.

Comp. no.	Gram positive		Gram negative		Fungi		
	<i>B. Subtilis</i>	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>C. albicans</i>	<i>P. notatum</i>	<i>A. niger</i>
3a	50	100	100	100	200	50	200
3b	75	50	25	200	100	100	100
3c	50	50	200	400	400	50	400
3d	25	100	100	200	100	100	100
3e	25	50	25	100	25	50	25
3f	50	100	200	400	200	400	200
3g	50	50	25	100	100	25	100
3h	50	50	—	50	50	100	50
3i	50	—	100	100	50	200	50
3j	12.5	6.25	50	50	25	50	12.5
3k	100	100	100	—	50	50	100
3l	25	50	50	100	50	50	50
3m	50	100	200	—	100	200	100
3n	12.5	25	25	50	12.5	25	12.5
Ciproflaxin	3.12	3.12	6.25	6.25	—	—	—
Miconazole	—	—	—	—	6.25	6.25	3.12

Tablo 2.9 incelendiğinde, sentezlenen bileşiklerin geniş bir antimikrobiyal aktivite gösterdiği görülmektedir. N-süstitüe isatin türevleri, yalın isatinlere kıyasla daha yüksek aktivite sergilemiştir.

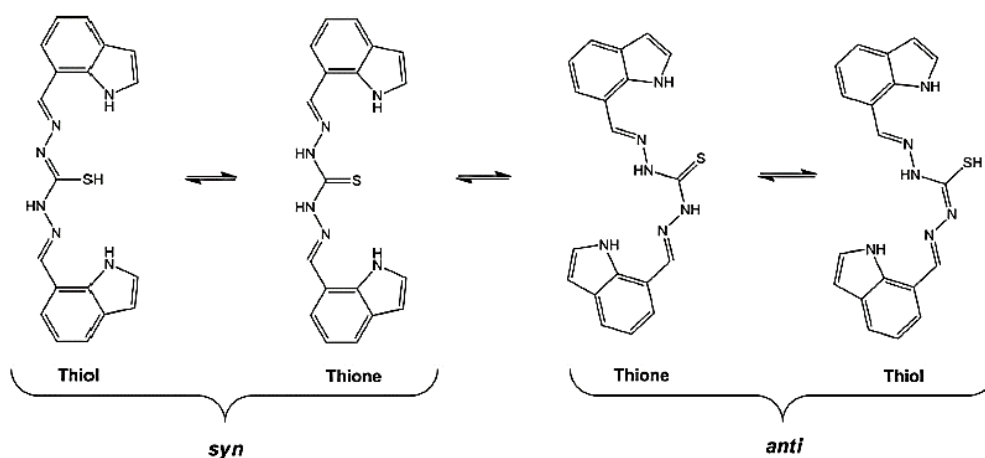
Tablo 2.10: Sentezlenen bileşiklerin antioksidan aktivite değerleri.

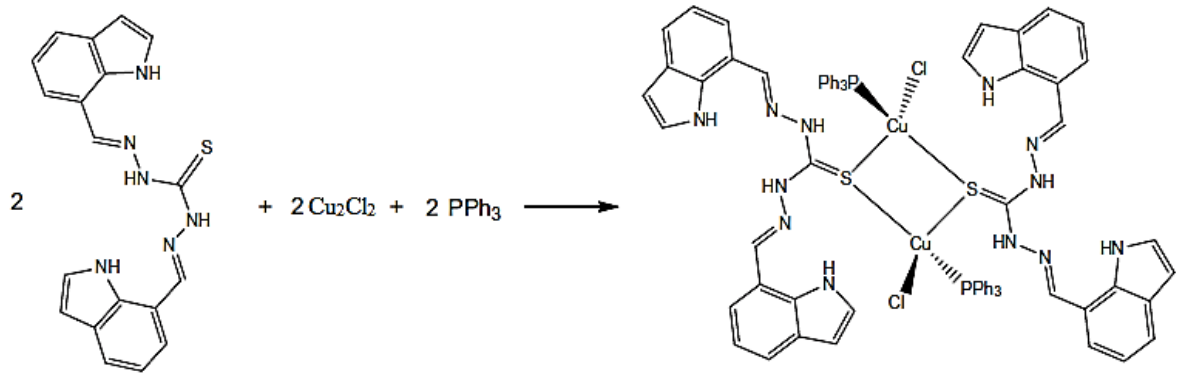
S. No	Compound	IC ₅₀ (μg/mL)* DPPH	IC ₅₀ (μg/mL) H ₂ O ₂
1.	3a	57.40 ± 0.11	66.35 ± 0.08
2.	3b	39.62 ± 0.06	48.43 ± 0.12
3.	3c	41.66 ± 0.33	40.1 ± 0.05
4.	3d	50.67 ± 0.05	56.3 ± 0.05
5.	3e	32.43 ± 0.12	32.56 ± 0.03
6.	3f	56.8 ± 0.05	62.4 ± 0.05
7.	3g	58.7 ± 0.08	68.16 ± 0.08
8.	3h	38.7 ± 0.15	37.4 ± 0.15
9.	3i	47.6 ± 0.14	51.85 ± 0.31
10.	3j	20.31 ± 0.06	24.42 ± 0.06
11.	3k	53.0 ± 0.57	61.33 ± 0.08
12.	3l	30.62 ± 0.21	31.30 ± 0.05
13.	3m	32.24 ± 0.11	31.36 ± 0.08
14.	3n	26.56 ± 0.12	26.62 ± 0.11
15.	Ascorbic acid	18.55 ± 0.05	21.83 ± 0.08

*n = 3 values are expressed in mean ± S.E.M.

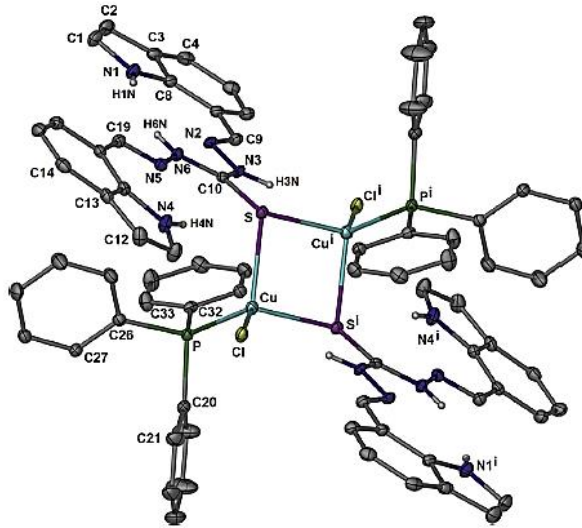
Antioksidan aktivite sonuçları incelendiğinde tüm test bileşikleri arasında 3e, 3j, 3l, 3m ve 3n bileşikleri DPPH ve H₂O₂ radikallerine karşı daha güçlü antioksidan etkiye sahiptir. Aromatik halkada elektron çekici grupların varlığı antioksidan özelliğe katkıda bulunmaktadır [36].

2014 yılında Polyhedron’ da yayınlanan çalışmada, indol-7-karbaldehitten türetilen yeni bir tiyokarbohidrazon (LH₄) sentezlenmiş ve Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}, Cu^I ve Ag^I tuzlarıyla reaksiyona sokularak farklı nükleer yapılar içeren kompleksler oluşturulmuştur. PPh₃ varlığında CuCl ile reaksiyon, genel formülü [Cu₂Cl₂(LH₄)₂(PPh₃)₂] olan bir dinükleer Cu^I kompleksi üretmiştir. LH₄’ ün [MCl₂(PPh₃)₂] (M= Ni^{II}, Pd^{II} ve Pt^{II}) ile reaksiyonu, oda sıcaklığında [M(LH₂)(PPh₃)] tipinde kompleksler vermiştir. Pd^{II} tuzuyla reaksiyon şartlarının değiştirilmesiyle dinükleer kompleks [Pd₂Cl(LH)(PPh₃)₃] oluşmuştur (Şekil 2.42-2.47) [18].

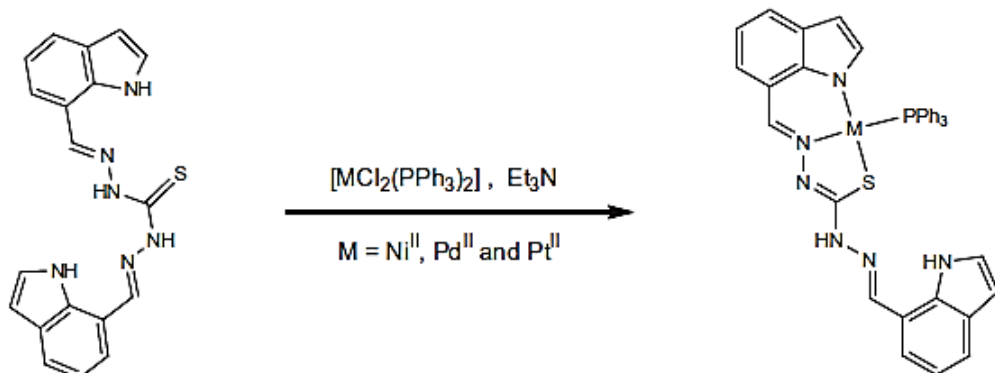
**Şekil 2.42:** LH₄’ ün izomerik yapıları.



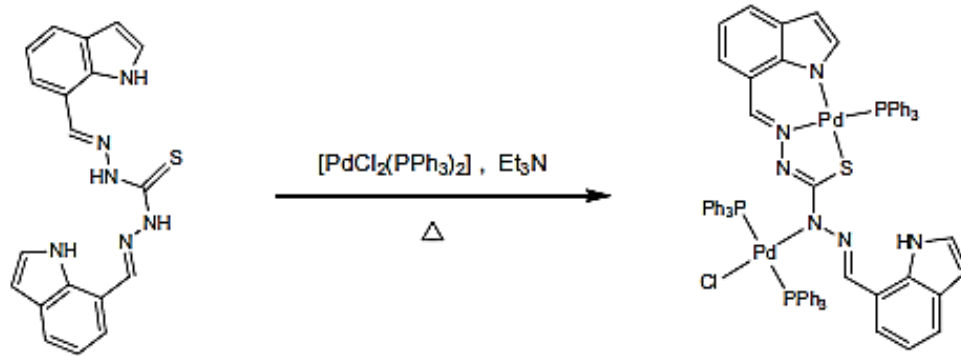
Şekil 2.43: Cu^{I} kompleksinin sentezi.



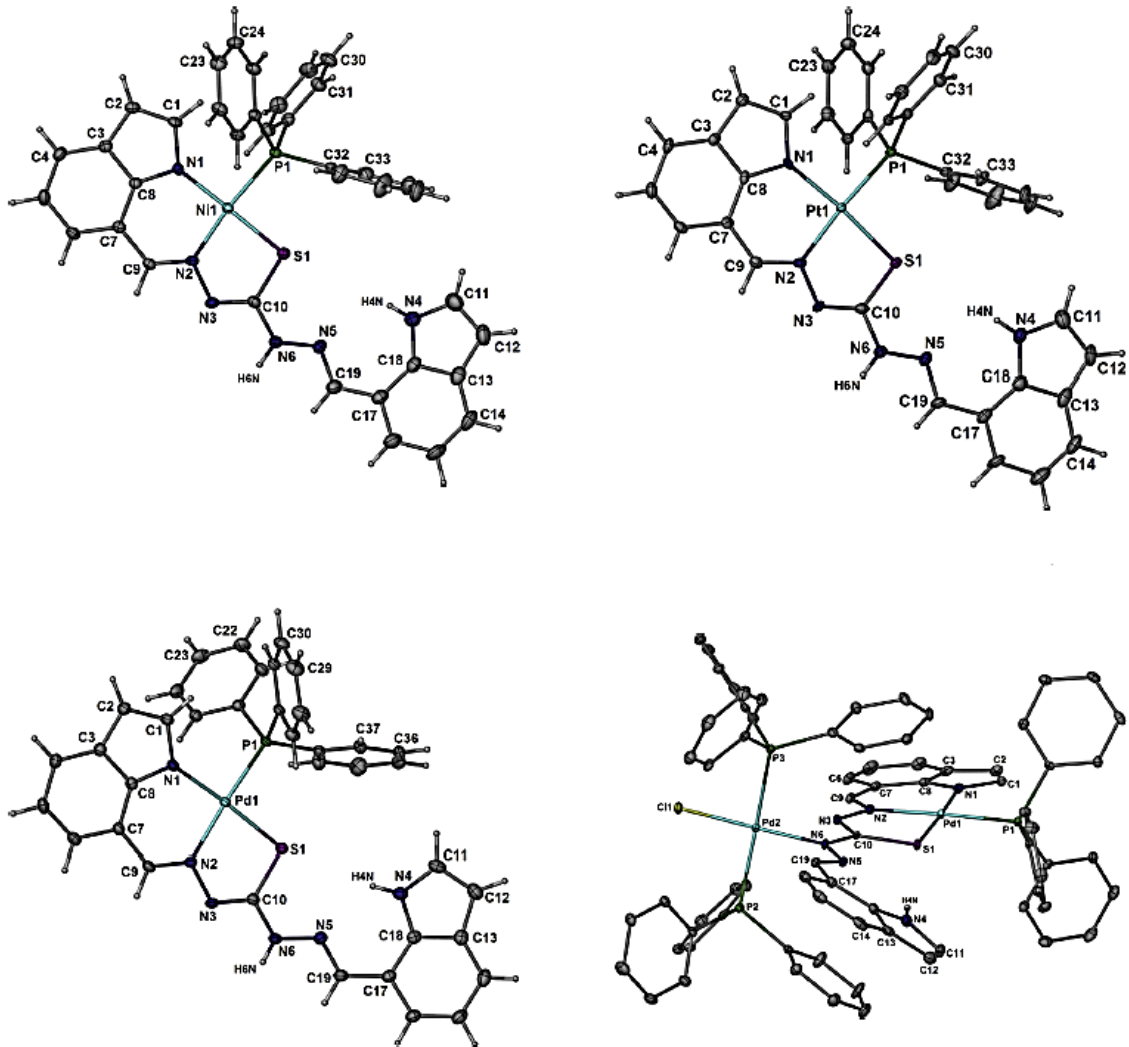
Şekil 2.44: Cu^{I} kompleksinin ORTEP diyagramı.



Şekil 2.45: Mononükleer Ni^{II} , Pd^{II} ve Pt^{II} komplekslerinin sentezi.

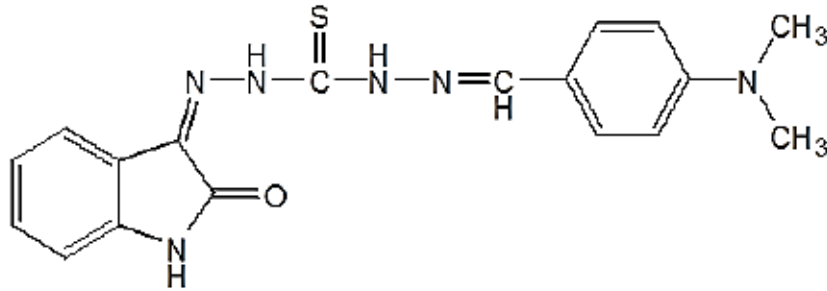


Şekil 2.46: Dinükleer Pd^{II} kompleksinin sentezi.



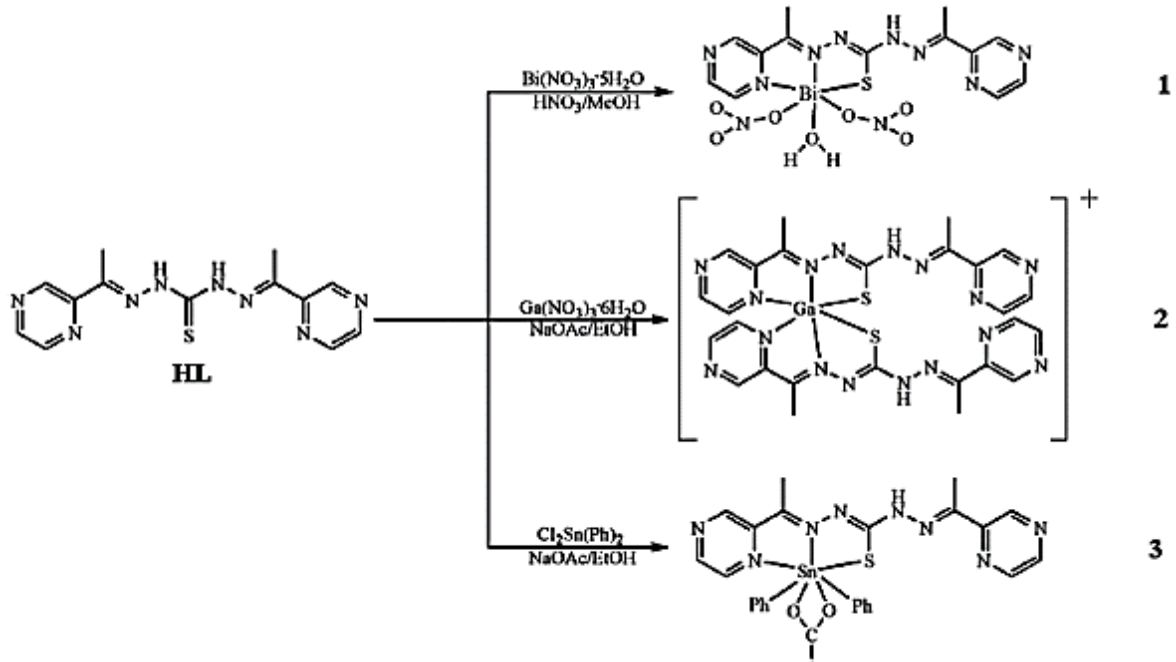
Şekil 2.47: Ni^{II}, Pd^{II} ve Pt^{II} komplekslerinin ORTEP diyagramları.

2014 yılında Tejasree ve diğ. tarafından, 1-(4-(Dimetilamino)benziliden)-5-(2-oksoindolin-3-ilden) tiyokarbohidrazon' un Albino Wistar sıçanları ve fareler üzerinde antidiyabetik etkileri incelenmiştir. Sonuçlara göre, ürünün standart ilaçlarla kıyaslanabilecek aktivite gösterdiği bulunmuştur. Bileşiğin yapısal formülü Şekil 2.48' de gösterilmektedir [37].

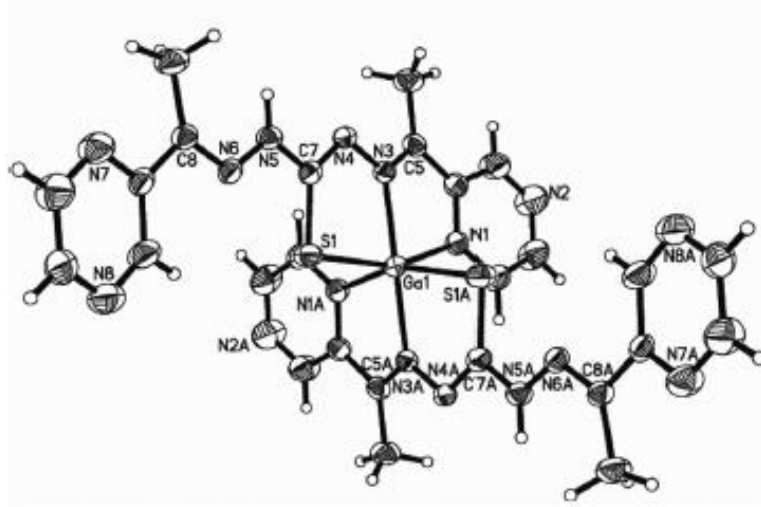


Şekil 2.48: Asimetrik bistiyo-karbohidrazonun yapısı.

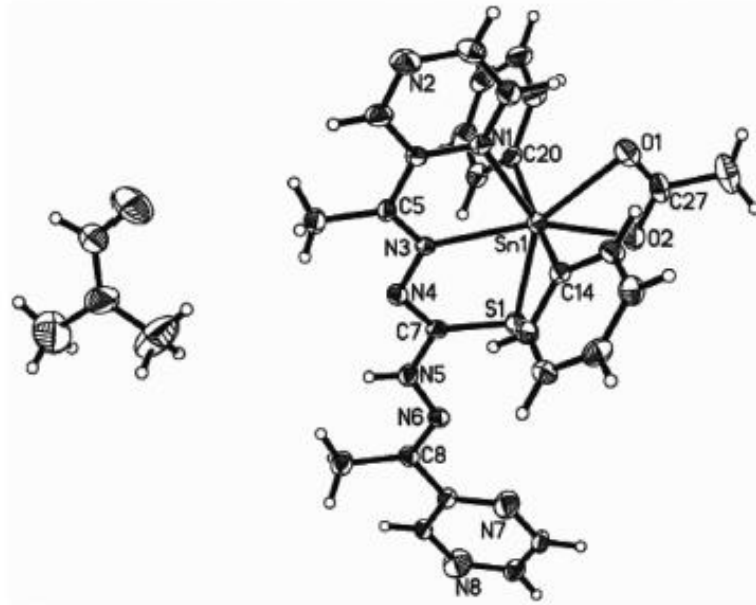
2014 yılında Dalton Transactions dergisinde yayınlanan çalışmada, $[\text{Bi}(\text{HL})\text{NO}_3]_2(\text{H}_2\text{O})$ (1), $[\text{Ga}(\text{HL})_2]\text{OAc} \cdot \text{EtOH}$ (2) ve $[(\text{Ph})_2\text{Sn}(\text{HL})(\text{OAc})] \cdot \text{DMF}$ (3) olarak formüle edilen üç ana grup monometalik kompleks ($\text{H}_2\text{L} = \text{bis}(2\text{-asetilpirazin})\text{tiyokarbonhidrazon}$) sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Kompleks 2 ve 3' ün tek kristal yapıları, X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılmıştır.



Şekil 2.49: Komplekslerin genel sentez şeması.

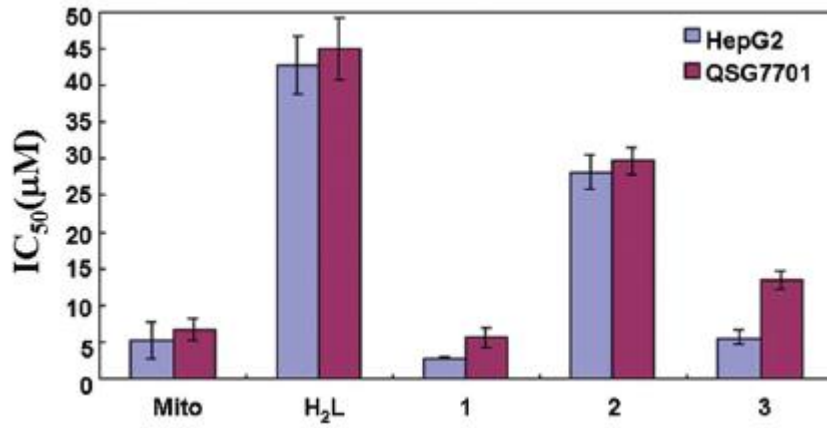


Şekil 2.50: Kompleks 2' nin ORTEP diyagramı.



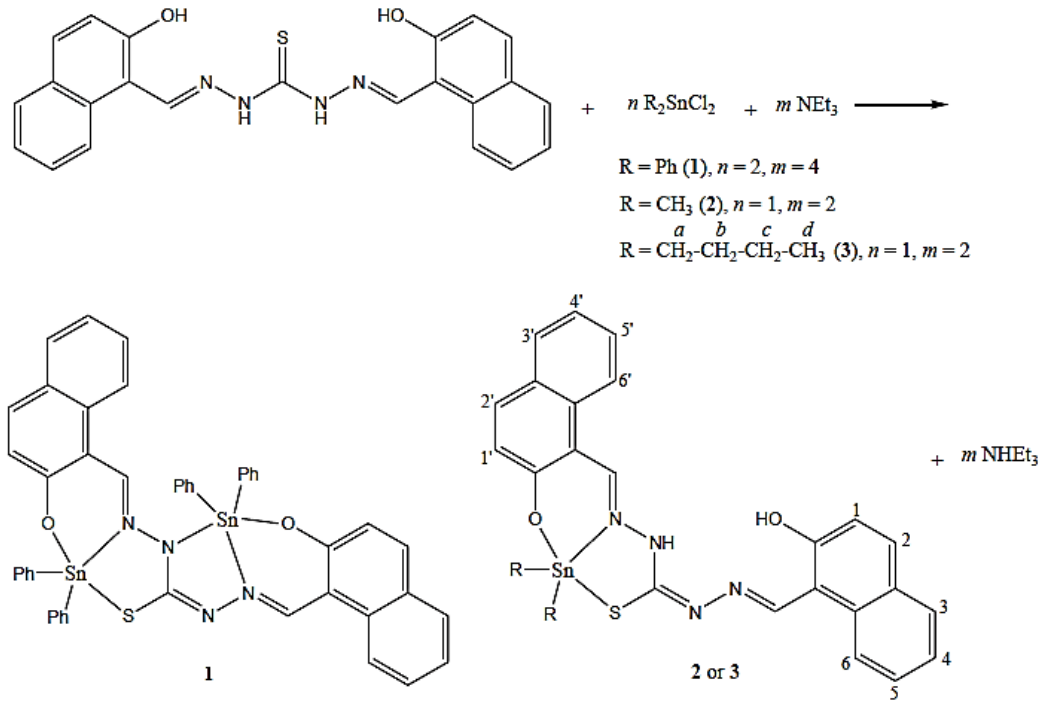
Şekil 2.51: Kompleks 3' ün ORTEP diyagramı.

Bileşiklerin *in vitro* antitümör aktiviteleri incelendiğinde komplekslerin serbest liganda göre daha iyi aktivite gösterdiği görülmüştür. Veriler ayrıntılı olarak Şekil 2.52' de verilmektedir [38].

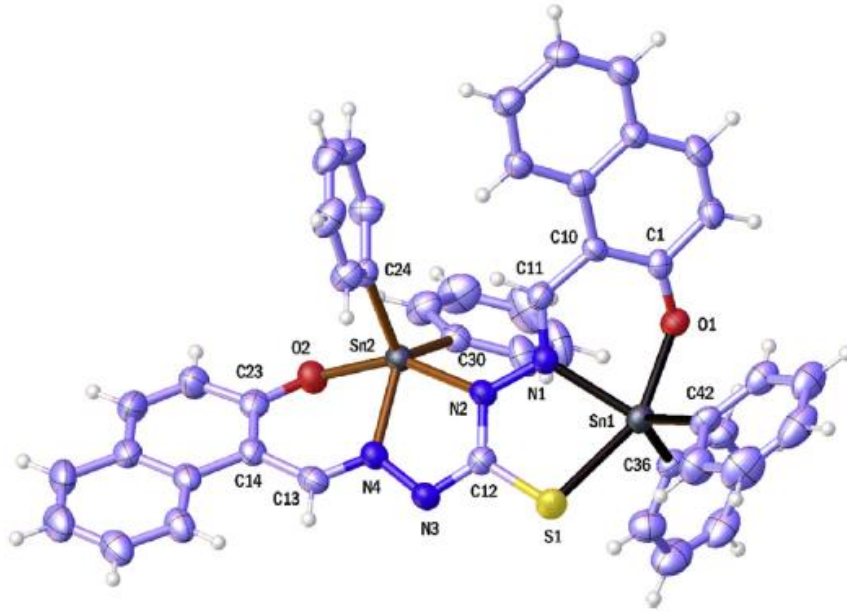


Şekil 2.52: Bileşiklerin tümör hücreleri (HepG2) ve normal hücreler (QSG7701) üzerindeki sitotoksitesi.

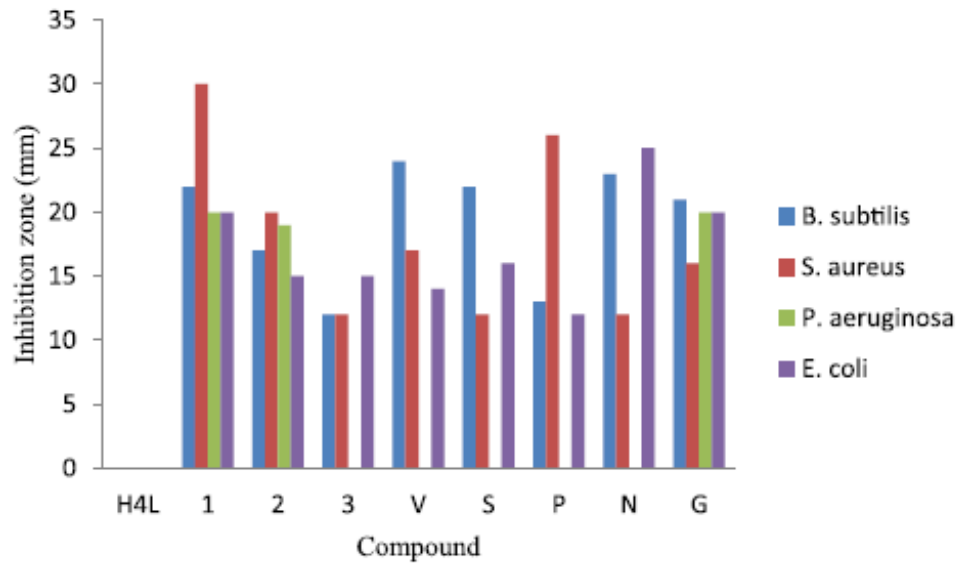
2016 yılında Zafarian ve diğ. tarafından yapılan çalışmada, üç adet organokalay(IV) kompleksi $\text{Ph}_4\text{Sn}_2\text{L}$ (1), $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{H}_2\text{L})$ (2) ve $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{H}_2\text{L})$ (3); R_2SnCl_2 ($\text{R} = \text{Ph}$, Me ve Bu) ile 1,5-bis(2-hidroksinaftaldehid)tiyokarbohidrazon (H_4L) ligandının reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Sentez şeması Şekil 2.53’ de gösterilmektedir. Ligand ve komplekslerin *in vitro* antibakteriyel aktivitesi incelenmiş ve tüm komplekslerin bakteriyel büyümeyi önemli derecede inhibe ettiği görülmüştür. En iyi aktiviteyi ise kompleks 1 göstermiştir [39].



Şekil 2.53: Organokalay(IV) komplekslerinin sentezi.

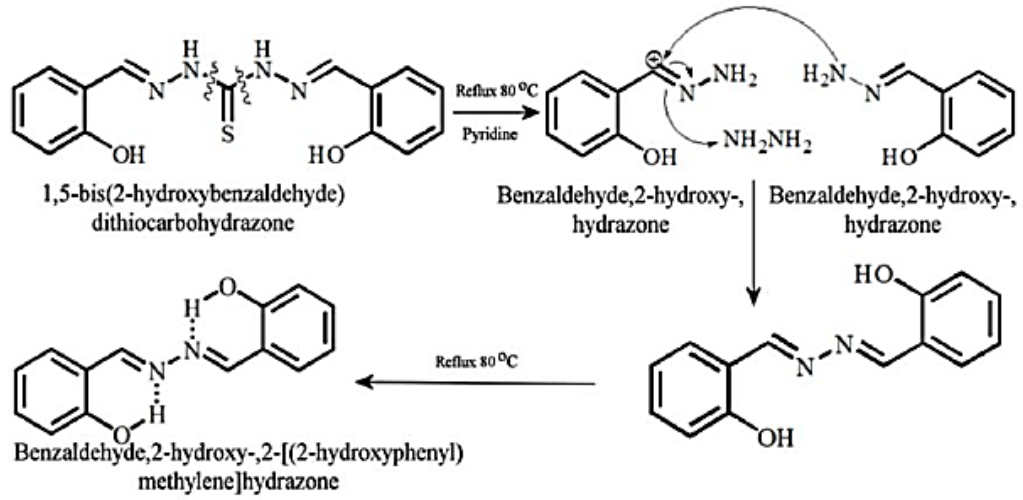


Şekil 2.54: Kompleks 1' in ORTEP diyagramı.



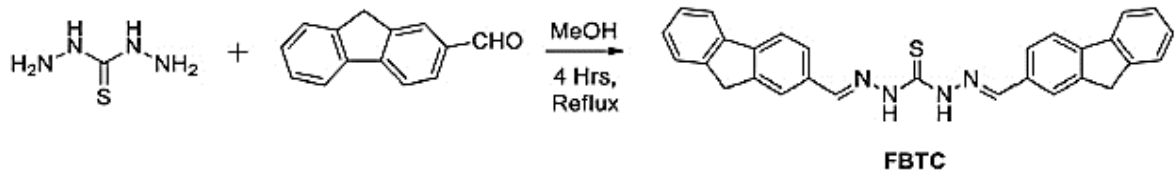
Şekil 2.55: Ligandın, komplekslerin (1-3) ve standartların antibakteriyel aktivitesi (V= Vancomycin, S= Streptomycin, P= Penicilin, N= Nalidixic acid ve G= Gentamicin).

2017 yılında Lugasi tarafından yapılan çalışmada 1,5-bis(2-hidroksi benzaldehit)ditiyokarbohidrazon; benzaldehit,2-hidroksi-,2-[(2-hidroksifenil)metilen]hidrazon elde etmek için kullanılmış ve oluşan bileşiğin yapısı aydınlatılmıştır (Şekil 2.56) [40].



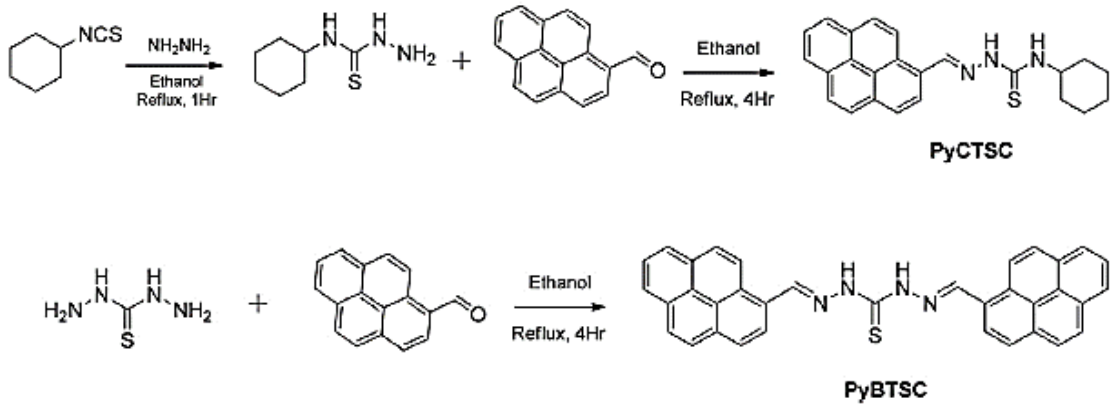
Şekil 2.56: Benzaldehit,2-hidroksi-,2-[(2-hidroksifenil)metilen]hidrazon oluşumu için önerilen reaksiyon mekanizması.

2017 yılında Basheer ve diğ. tarafından yapılan çalışmada, 1,5-bis(2-fluoren)tiyokarbohidrazon (FBTC), florür ve bakır iyonlarının seçimli olarak algılanması için sentezlenmiştir (Şekil 2.57). FBTC' nin bakır iyonuna karşı florür iyonuna göre daha fazla bağlanma eğilimi gösterdiği bulunmuştur [41].



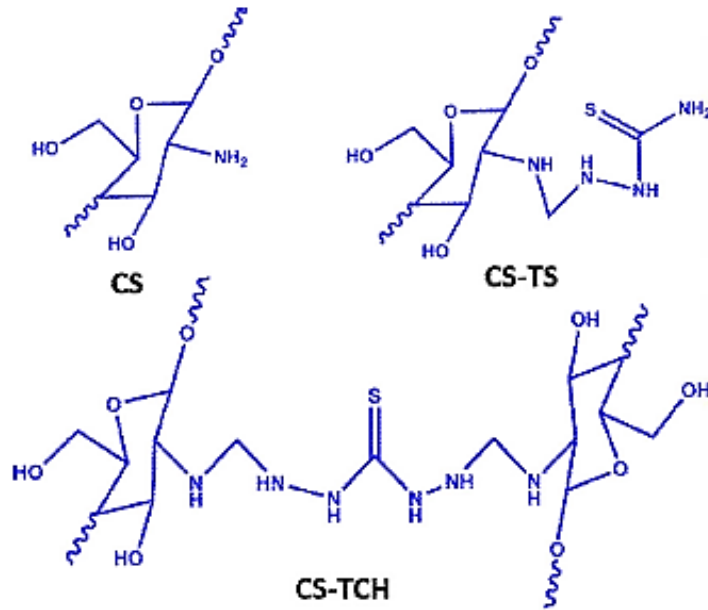
Şekil 2.57: Bistiyokarbohidrazonun (FBTC) sentezi.

Aynı yıl yine Basheer ve diğ. tarafından yapılan başka bir çalışmada, piren esaslı yeni iki bileşik F⁻, CN⁻ ve Cu²⁺ iyonlarını algılaması için sentezlenmiştir (Şekil 2.58). Hesaplanan bağlanma sabiti değeri, PyBTSC' nin PyCTSC' den daha iyi kemosenör olduğunu ve bağlanma eğiliminin Cu²⁺ > F⁻ > CN⁻ sırasında olduğunu göstermiştir [42].



Şekil 2.58: PyBTSC ve PyCTSC' nin sentezi.

2017 yılında Chauhan ve diğ. tarafından yapılan çalışmada, organik fonksiyonlu kitosan makromolekülleri, yani Çitosan-Tiyosemikarbazid (CS-TS) ve Çitosan-Tiyokarbohidrazid (CS-TCH) sentezlenmiş (Şekil 2.59) ve 1M HCl' de çelik korozyonunu önleyici olarak değerlendirilmiştir. Sonuçlar Tablo 2.11' de görülmektedir [43].

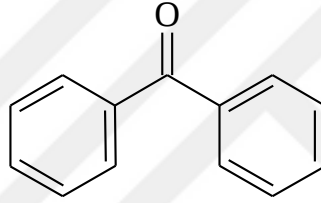


Şekil 2.59: (a) CS, CS-TS ve CS-TCH' nin yapısı.

Tablo 2.11: Farklı konsantrasyonlarda CS-TS ve CS-TCH' nin yokluğunda ve varlığında 1M HCl' de yumuşak çelik için elde edilen ağırlık kaybı verileri.

	Inhibitor Conc. (mgL ⁻¹)	C _s (mg cm ⁻² h ⁻¹)	Surface coverage (θ)	η%
Blank	–	12.27	–	–
CS-TS	40	5.36	0.5631	56.31
	60	4.99	0.5932	59.32
	80	4.66	0.6201	62.01
	100	4.04	0.6707	67.07
	120	3.03	0.7727	77.27
	140	2.42	0.8027	80.27
	160	1.67	0.8636	86.36
	180	1.47	0.8800	88.00
	200	1.39	0.8864	88.64
CS-TCH	40	5.24	0.5731	57.31
	60	4.75	0.6132	61.32
	80	4.48	0.6352	63.52
	100	3.93	0.6800	68.00
	120	2.53	0.7935	79.35
	140	2.07	0.8315	83.15
	160	1.42	0.8843	88.43
	180	1.23	0.9000	90.00
	200	1.17	0.9043	90.43

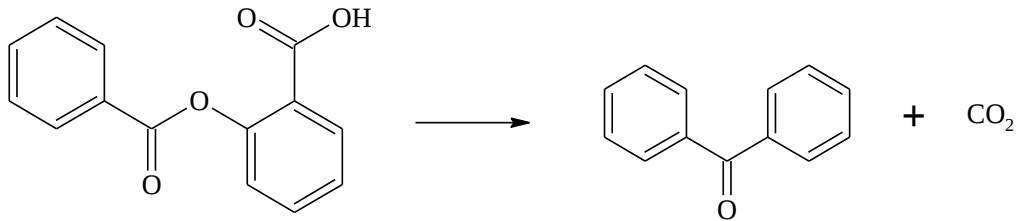
2.3. BENZOFENONLAR VE ÖZELLİKLERİ



Şekil 2.60: Benzofenonun yapısı.

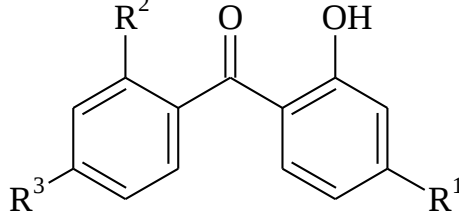
Bir aril keton olan benzofenon (BP), sardunya veya gül benzeri bir kokuya sahip renksiz kristal bir katıdır. α ve β olmak üzere iki BP şekli vardır. E.N. 49 °C (α) ve 26 °C (β)' dir. K.N. 305.4 °C' dir. Suda çözünmez; alkol, aseton, eter, asetik asit, kloroform ve benzen gibi organik çözücülerde çözünür. Benzofenonun ayrışması, zehirli karbon monoksit ve karbon dioksit dumanları üretir [44].

BP, o-benzoilbenzoik asit' ten karbon dioksidin elimine edilmesiyle % 80-90 verimle elde edilebilir [45].



Şekil 2.61: Benzofenonun eldesi.

BB ayrıca susuz alüminyum klorür varlığında benzenin aşırısıyla benzoil klorür kullanılarak bir Friedel-Crafts asilasyonu ile % 66 verimle de elde edilebilir [45].



Şekil 2.62: Sübstitüe 2-hidroksibenzofenonların yapısı.

- $R^1: \text{OH}, R^2 \text{ ve } R^3: \text{H} \longrightarrow$ 2,4-dihidroksibenzofenon (**BP-1**)
- $R^1, R^2, R^3: \text{OH} \longrightarrow$ 2,2',4,4'-tetrahidroksibenzofenon (**BP-2**)
- $R^1: -\text{OCH}_3, R^2 \text{ ve } R^3: \text{H} \longrightarrow$ 2-hidroksi-4-metoksibenzofenon (**BP-3**)
- $R^1, R^3: -\text{OCH}_3, R^2: \text{OH} \longrightarrow$ 2,2'-dihidroksi-4,4'-dimetoksibenzofenon (**BP-6**)
- $R^1: -\text{OCH}_3, R^2: \text{OH}, R^3: \text{H} \longrightarrow$ 2,2'-dihidroksi-4-metoksibenzofenon (**BP-8**)

Güneş ışınlarından cilt ve saçların korunması için, Benzophenone-1 (BP-1), Benzophenone-2 (BP-2), 2-hidroksi-4-metoksibenzofenon (BP-3) ve 2,2'-dihidroksi-4,4'-dimetoksibenzofenon (BP-6) hem güneş kremlerinde hem de nemlendirici kremler, rujlar, makyaj formülasyonları, traş sonrası losyonlar ve saç bakım ürünleri gibi çeşitli kozmetik ürünlerde UV filtresi olarak yaygın olarak kullanılır [46].

Benzofenon türevlerinin insan ağız içi kanser hücreleri (HSC-2) ve normal insan diş eti fibroblastlarına (HGF) karşı sitotoksik aktiviteler, metisiline dirençli *Staphylococcus aureus* ve vankomisine dirençli *Enterococcus faecium*' a karşı antibiyotik aktiviteler ve protein kinase C inhibitörü gibi biyolojik aktiviteler gösterdiği bildirilmiştir [47].

Hidroksibenzofenonlar, mango ve misket üzümü gibi bitkilerin doğal bileşenleridir ve lezzet maddeleri olarak kullanılırlar. Hidroksi-BP türevleri antioksidan, trombositlerin birleşerek pıhtı oluşumunu engelleyici olarak kullanılmış ve güçlü ksantin oksidaz inhibitörü olarak rapor edilmiştir [48, 49].

2-hidroksibenzofenon Schiff bazlarının korozyon önleyici ve polimerizasyon katalizörü gibi özelliklere sahip olduğu bulunmuştur. 2-hidroksibenzofenon Schiff bazlarının metal komplekslerinin katalitik aktivite gibi ilginç özellikleri vardır [50].

BP-3, BP-2, BP-8 ve 4-HBP, östrojenik, androjenik ve anti-androjenik aktivite gösterir [46].

2.4. MOLİBDEN VE ÖZELLİKLERİ

1778 yılında İsveçli bilim adamı Carl Wilhelm Scheele tarafından keşfedilen, sembolü “Mo” olan molibdenin atom numarası 42, atom ağırlığı 95.94 g/mol’ dır. Altıncı grup (VIB) elementi olan molibdenin elektronik konfigürasyonu [Kr] 4d⁵ 5s¹ olduğundan tipik bir geçiş elementidir. Kırılgan ve sert, metalik gri renkte bir metaldir. Erime noktası 2620 ± 10 °C, kaynama noktası 4825 °C’ dir. Oksidasyon basamakları -2 ve +6 arasındadır. En kararlı oksidasyon basamağı +6’ dır. En düşük oksidasyon basamakları olan -2, -1, 0 ve +1 π -alıcı ligandları ile ve organometalik bileşiklerinde olur.

Doğada serbest halde bulunmaz. Molibdenin en çok bulunduğu mineral molibden disülfür (MoS₂) yani molibdenittir. Molibdenit, ekonomik değere sahip tek mineraldir. Diğer önemli molibden mineralleri, wulfenit, PbMoO₄; molibdit veya molibden sarısıdır, Fe₂O₃.3MoO₆.7.5H₂O.

Molibden oda sıcaklığında oksijen ve havaya karşı inerttir. Oda sıcaklığında F₂ ile reaksiyona girer. Cl₂ ve Br₂ ile ise 325 °C’ nin üzerinde reaksiyona girebilen molibden I₂ ile reaksiyon vermez. Su ile reaksiyona girmez, ancak kızıl derecede su buharı ile MoO₃’ e dönüştürülür. Molibden CO₂ ile 1000 °C’ nin üstündeki sıcaklıklarda reaksiyona girer [51].

Molibden biyolojik sistemlerde önemli bir elementtir. Yer kabuğunun yalnızca küçük bir bileşeni olmasına rağmen, molibden sudaki molibdat tuzlarının çözünürlüğü nedeniyle biyolojik sistemlerde kolayca bulunur. Molibden; nitrojenaz, aldehyd oksidaz, ksantin oksidaz, sülfat oksidaz, nitrat redüktaz ve ksantin dehidrojenaz gibi enzimlerin aktif yerlerinde bulunur. Bakteriyel nitrojenazlarda (atmosferik azotun biyosferde sabitlenmesinden sorumlu) multinükleer demir ve molibden içeren merkezlerin aksine, iyi karakterize edilmiş tüm diğer molibden içeren enzimlerin aktif bölgeleri mononükleerdir. Bu enzimlerin büyük çoğunluğu aktif bölgelerinde en az bir adet Mo=O birime sahiptir ve çoğunlukla okso-molibden enzimleri

olarak adlandırılır. Molibden-oksijen bağlarının molibdo enzimlerinde bulunması, oksijenli çevresi olan molibden kompleksleriyle ilgili araştırmaları tetiklemiştir. Biyolojik sistemleri taklit etmek için bir takım oksomolibden bileşikleri sentezlenmiş ve incelenmiştir. Bu komplekslerin aktivitesi, ligand tipi ve koordinasyon yerlerine göre değişir.

Molibden katalizörleri, olefinlerin amoksidasyonu, epoksidasyonu ve metatezi gibi çeşitli endüstriyel işlemlerde kullanılır [52].

2.5. NİKEL VE ÖZELLİKLERİ

Nikel alaşımı 2000 yıldan fazla Çinlilerce bilinmesine rağmen, nikel metalinin izolasyonu ilk kez yaklaşık 200 yıl önce gerçekleşti. 1751 yılında İsveçli kimyager Axel Frederik Cronstedt tarafından keşfedilen nikelin saf olarak ilk örneği Bergmann tarafından 1775 yılında hazırlandı ve 1805 yılında Richter ve diğerleri fiziksel özelliklerini açıkladılar. Parlak ve gümüşü beyaz renkte bir metal olan nikel; sembolü “Ni”, atom numarası 28, atom ağırlığı 58,71 g/mol olan bir geçiş elementidir. Sekizinci grup (VIIB) elementi olan nikelin elektronik konfigürasyonu $[Ar] 3d^8 4s^2$ dir. Erime noktası 1453 °C, kaynama noktası 2732 °C’ dir. Oksidasyon basamakları -2 ve +5 arasındadır. En çok görülen oksidasyon basamağı +2’ dir [53].

Yerkabuğunun % 0,008 kadarını oluşturan nikel, çekirdeğin derin kısımlarında demir, oksijen, silis ve magnezyumdan sonra en bol bulunan beşinci elementtir. Nikel doğada oksitler, sülfidler ve silikatlar halinde bulunur. Belli başlı nikel mineralleri arasında pentlandit $((Ni, Fe)_9S_8)$, nikelin $(NiAs)$, kloantit $(NiAs_{2-3})$, milerit (NiS) , anaberjit $((Ni)_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O)$ ve garniyerit $(Ni, Mg)_3Si_2O_5(OH)_4$ sayılabilir.

Çelik üretiminde nikel, genellikle krom ile birlikte kullanılmaktadır. Krom-nikelli çelikler paslanmaz olup, yüksek sıcaklığa dayanıklıdır.

Kimyasal süreçlerde oynadığı katalizör rolü nedeniyle, bitkisel yağların hidrojenasyonu, hidrokarbonların düzenlenmesi ve ayrıca, gübre, böcek ve mantar öldürücülerin üretilmesinde de kullanılmaktadır.

Ayrıca, metalik malzemelerin korozyona maruz kaldığı yerlerde, kostik çözeltilerin, sıvılaştırılmış gazların naklinde ve muhafazasında, petrol sanayinde; mutfak eşyaları (çatal,

bıçak, kaşık gibi), ev aletleri (çekiç, pense gibi) ve tıbbi gereçlerin üretiminde yararlanılmaktadır.

Yüksek sıcaklık, basınç ve korozyona dayanıklı olduğundan gaz tribünleri ve jet motorlarının üretiminde, uçaklarda elektrolizle kaplama gerektiren kısımların yapımında nikel kullanılmaktadır [54].

Biyoinorganik kimyada nikelin rolü, üreazın 1975' te bir nikel enzimi olduğunun keşfinden sonra hızla genişledi. Yapısal olarak vitamin gibi davranan ya da antibakteriyel, antikanser, antikonvülsan, antiepileptik, antimikrobiyal ve fungusidal aktivite gösteren birçok nikel kompleksi bildirilmiştir [55].

Bir kişinin günlük alabileceği nikel miktarı 10 μg ' dır. Normal şartlarda insan vücut sıvılarındaki nikel miktarı kanda 4.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, idrarda 2.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$, akciğerde 7.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$, böbrekte 13.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ olarak belirlenmiştir. Bu miktarların üzerinde nikel maruziyeti toksik etkilere neden olabilmektedir [56].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Reaktif kimyasal maddelerin tamamı kimyasal saflıktadır. Karbon Disülfür (J. T. Baker), hidrazin hidrat, molibden(VI) oksit, asetilaseton, 2-hidroksibenzofenon, 2-hidroksi-4-metoksi benzofenon, 2-hidroksi-4-oktiloksibenzofenon, 2-hidroksi-4-metoksi-4'-metilbenzofenon, 4-alliloksi-2-hidroksibenzofenon, nikel(II)klorür heksahidrat ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), trifenilfosfin, bakır(II)klorür dihidrat ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), neokuproin (2,9-dimetil-1,10-fenantrolin), amonyum asetat, mutlak metil alkol, mutlak etil alkol, n-bütanol, DMF, DMSO, kloroform, diklorometan (DKM), eter ve petrol eteri Merck, Alfa Aesar ve Sigma-Aldrich ürünleridir.

Başlangıç maddesi olarak kullanılan Tiyokarbohidrazid (TCH) ve Bis(asetilasetonato)diokso molibden(VI) bileşiği, bilinen yöntemle göre sentezlenip ürün saflığı ince tabaka kromatografisi ve erime noktası ile test edildi [57, 58].

3.2. KULLANILAN CİHAZLAR

Çalışmada kullanılan ve İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü'nde mevcut cihazlar; Infrared Spektrometresi (Agilent Cary 630 FTIR Spectrometer), UV/Görünür Spektrofotometre (Shimadzu 2600 UV-Vis Spectrophotometer), Erime Noktası Cihazı (Gallenkamp MPD350 BM2.5) ve Terazı (Gec Avari VA/WA Analytical Balances) şeklinde sıralanabilir. ^1H -NMR spektrumları Varian Unity INOVA 500 MHz NMR cihazı, elementel analizler Thermo Finnigan Flash EA 1112 Series cihazı, Kütle spektrumu ise Thermo Finnigan LCQ Advantage Max LC/MS/MS cihazı kullanılarak İleri Analizler Laboratuvarı'nda yaptırılmıştır. X-Ray analizleri ise Bruker D8 VENTURE difraktometre kullanılarak İstanbul Teknik Üniversitesi'nde yaptırılmıştır.

3.3. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN SENTEZİ

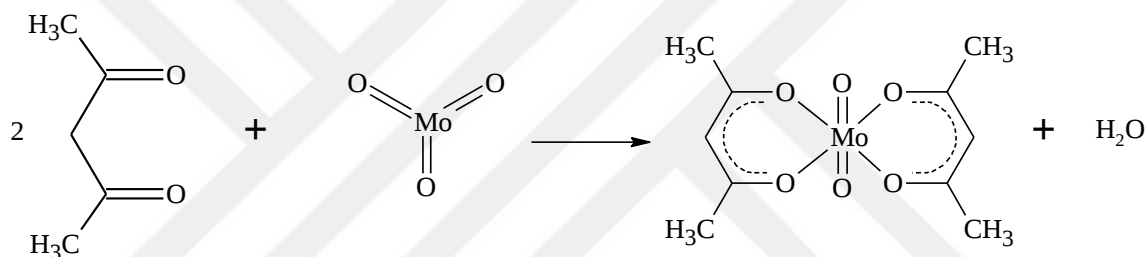
3.3.1. Tiyokarbohidrazid Sentezi

50 °C' de 20 mL hidrazinhidrat ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)' a 1 saat içinde 6 ml CS_2 yavaş yavaş ilave edildi. Sonra sıcaklık yaklaşık 90 °C' ye çıkarılarak karışım 2 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Oluşan sarı renkli çökelti süzülerek etanol ve eterle yıkandıktan sonra saf sudan tekrar

kristallendirildi. Oluşan renksiz kristallerin saflığı E.N. ve İTK ile test edildi. Verim % 80.6; E.N. 172-173 °C (bozunma) (Lit. 169-171 °C). Reaksiyon denklemi Şekil 2.5' de gösterilmektedir [57].

3.3.2. Bis(asetilasetonato) Diokso Molibden(VI) Sentezi

10 g MoO₃ (molibden(VI) oksit) üzerine 50 mL asetil aseton ilave edilerek 20 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyona girmeyen MoO₃ hızlıca süzüldü. Sonra ılık çözelti 150 mL soğuk petrol eteri içerisine karıştırılarak ilave edildi. Daha sonra karışım 1 saat su banyosunda soğutuldu. Portakal sarısı renkli çökelti süzüldü ve iki defa petrol eteri ile yıkandı. Havada kurutuldu. Ürün saflığı E.N. ile test edildi. Verim % 72.21; E.N. 182-183 °C (boz.) (Lit. 180 °C). Reaksiyon denklemi Şekil 3.1' de gösterilmektedir [58].



Şekil 3.1: Bis(asetilasetonato)diokso molibden(VI) eldesi.

3.4. YENİ LİGANDLARIN SENTEZİ

Çalışmamızda süstitüe 2-OH benzofenonlar ve tiyokarbohidrazidden beş adet yeni simetrik bistiyokarbohidrazon bileşiği sentezlendi. Sentezlenen ligandların sentez reçetesi ve IUPAC adlandırmaları aşağıda verilmektedir.

3.4.1. Bis(2-hidroksibenzofenon)tiyokarbohidrazon (L1) Sentezi

5 mmol (0.53 g) tiyokarbohidrazidin (TCH) 20 mL etanoldeki süspansiyonuna sıcakta geri soğutucu altında 10 mL etanolde çözündürülen 10 mmol (4.98 g) 2-hidroksibenzofenon yavaş yavaş ilave edildi. Sonra birkaç damla konsantre H₂SO₄ damlatıldı ve karışım üç gün geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda sıcaklığına getirilen açık sarı renkli süspansiyon, % 5' lik NaHCO₃ ile nötrleştirildi ve süzildükten sonra bol suyla yıkanarak etüvde 50 °C' de kurutuldu. Daha sonra metanolden tekrar kristallendirildi. Vakumda P₂O₅ altında kurutuldu.

3.4.2. Bis(2-hidroksi-4-metoksibenzofenon)tiyokarbohidrazon (L2) Sentezi

3.4.1.' deki prosedüre göre 5 mmol (0.53 g) tiyokarbohidrazid ile 10 mmol (5.27 g) 2-hidroksi-4-metoksibenzofenon kullanılarak elde edildi.

3.4.3. Bis(2-hidroksi-4-oktiloksibenzofenon)tiyokarbohidrazon (L3) Sentezi

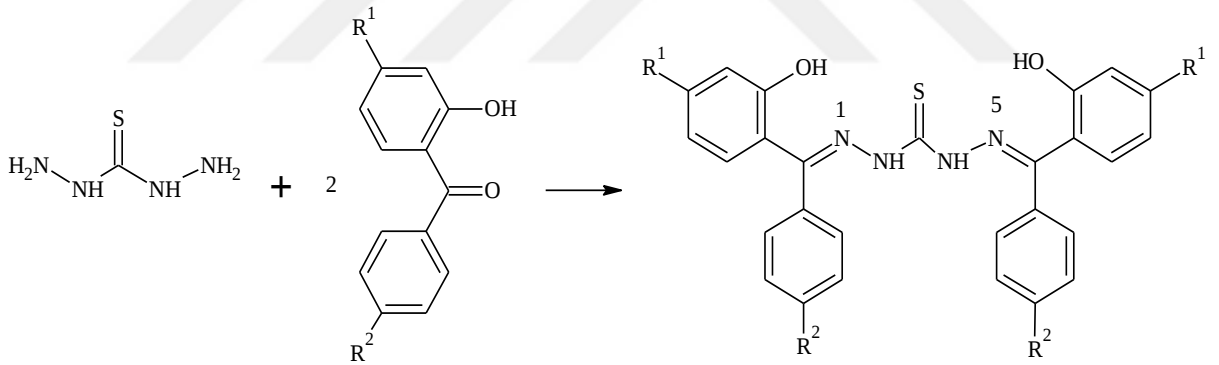
3.4.1.' deki prosedüre göre 5 mmol (0.53 g) tiyokarbohidrazid ile 10 mmol (7.23 g) 2-hidroksi-4-oktiloksibenzofenon kullanılarak elde edildi.

3.4.4. Bis(2-hidroksi-4-metoksi-4'-metilbenzofenon)tiyokarbohidrazon (L4) Sentezi

3.4.1.' deki prosedüre göre 5 mmol (0.53 g) tiyokarbohidrazid ile 10 mmol (6.01 g) 2-hidroksi-4-metoksi-4'-metilbenzofenon kullanılarak elde edildi.

3.4.5. Bis(4-alliloksi-2-hidroksibenzofenon)tiyokarbohidrazon (L5) Sentezi

3.4.1.' deki prosedüre göre 5 mmol (0.53 g) tiyokarbohidrazid ile 10 mmol (5.78 g) 4-alliloksi-2-hidroksibenzofenon kullanılarak elde edildi.



L1; R¹ = H, R² = H

L2; R¹ = OCH₃, R² = H

L3; R¹ = OCH₂(CH₂)₆CH₃, R² = H

L4; R¹ = OCH₃, R² = CH₃

L5; R¹ = OCH₂CH=CH₂, R² = H

Şekil 3.2: Ligandların genel sentez şeması.

Ligandların IUPAC adlandırmaları:

- L1: 1,5-Bis[(2-hidroksifenil)(fenil)metiliden]tiyokarbonhidrazid

- L2: 1,5-Bis[(2-hidroksi-4-metoksifenil)(fenil)metiliden]tiyokarbonhidrazid
- L3: 1,5-Bis[(2-hidroksi-4-oktiloksifenil)(fenil)metiliden]tiyokarbonhidrazid
- L4: 1,5-Bis[(2-hidroksi-4-metoksifenil)(4-metilfenil)metiliden]tiyokarbonhidrazid
- L5: 1,5-Bis[(4-alliloksi-2-hidroksifenil)(fenil)metiliden]tiyokarbonhidrazid

3.5. METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

3.5.1. Dioksomolibden(VI) Komplekslerinin Sentezi

Bistiyokarbonhidrazon ligandlarının $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ ile reaksiyonlarından altı adet yeni solvate dioksomolibden(VI) kompleksi, $[\text{MoO}_2(\text{L1-L5})(\text{ROH})]$ $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ veya C_4H_9 , sentezlendi. Sentezlenen komplekslerin sentez reçetesi ve IUPAC adlandırmaları aşağıda verilmektedir.

3.5.1.1. $[\text{MoO}_2\text{L1}(\text{MeOH})]$ Kompleksinin Sentezi

1 mmol (0.498 g) L1 ligandının 20 mL mutlak metanol içindeki çözeltisine 5 mL mutlak metanolde çözölen 1 mmol (0.326 g) $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ çözeltisi ilave edildi. Karışım 4 saat su banyosunda geri soğutucuda ısıtıldı. Oluşan turuncu renkli çözelti 1 gece oda sıcaklığında bekletildi. Çöken turuncu renkli ürün süzöldü ve mutlak metanolle yıkandı. 12 saat havada kurutuldu.

3.5.1.2. $[\text{MoO}_2\text{L2}(\text{MeOH})]$ Kompleksinin Sentezi

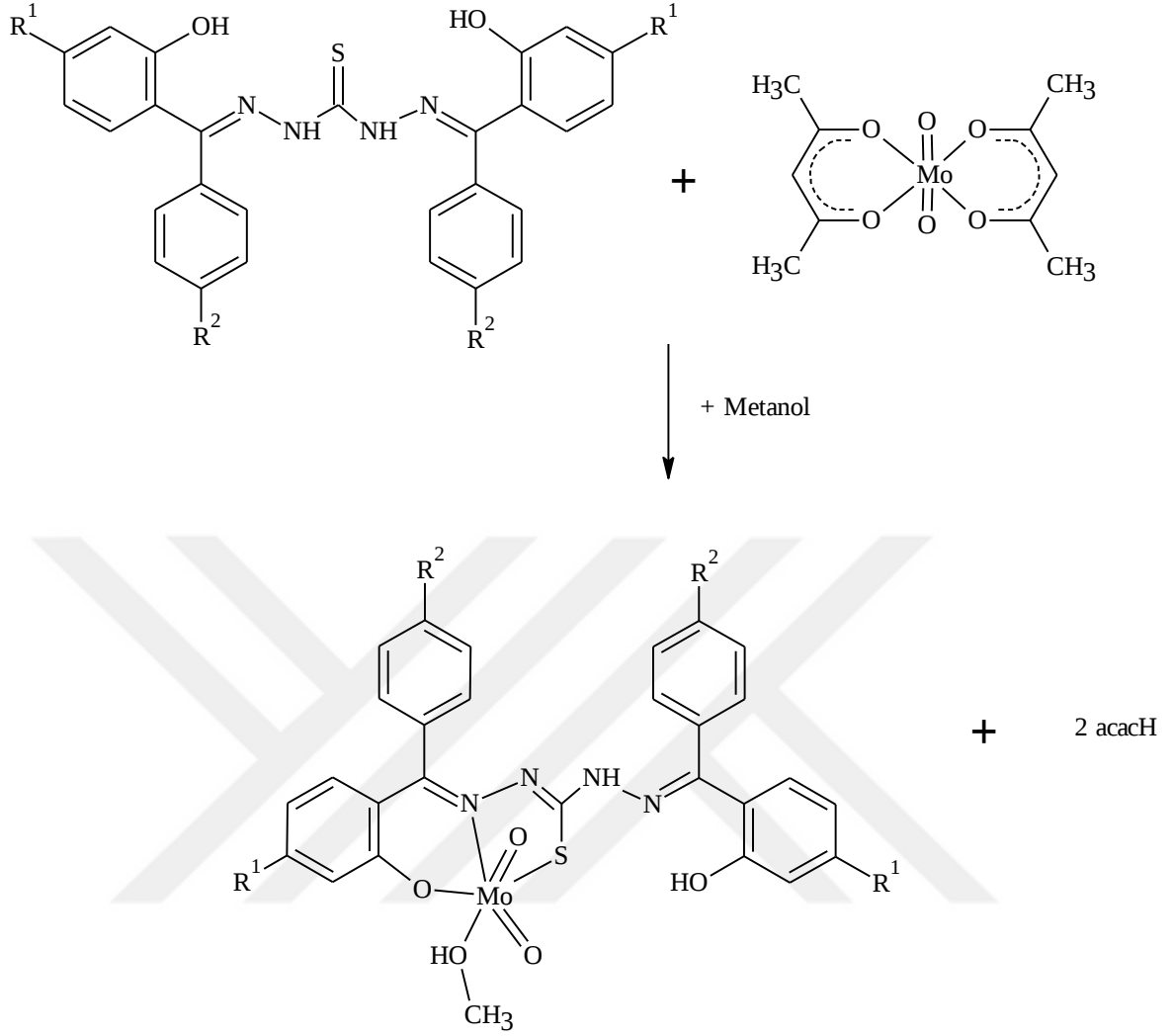
3.5.1.1.'deki prosedüre göre 1 mmol (0.326 g) $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ ile 1 mmol (0.527 g) L2 ligandı kullanılarak elde edildi.

3.5.1.3. $[\text{MoO}_2\text{L3}(\text{MeOH})]$ Kompleksinin Sentezi

3.5.1.1.'deki prosedüre göre 1 mmol (0.326 g) $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ ile 1 mmol (0.723 g) L3 ligandı kullanılarak elde edildi.

3.5.1.4. $[\text{MoO}_2\text{L4}(\text{MeOH})]$ Kompleksinin Sentezi

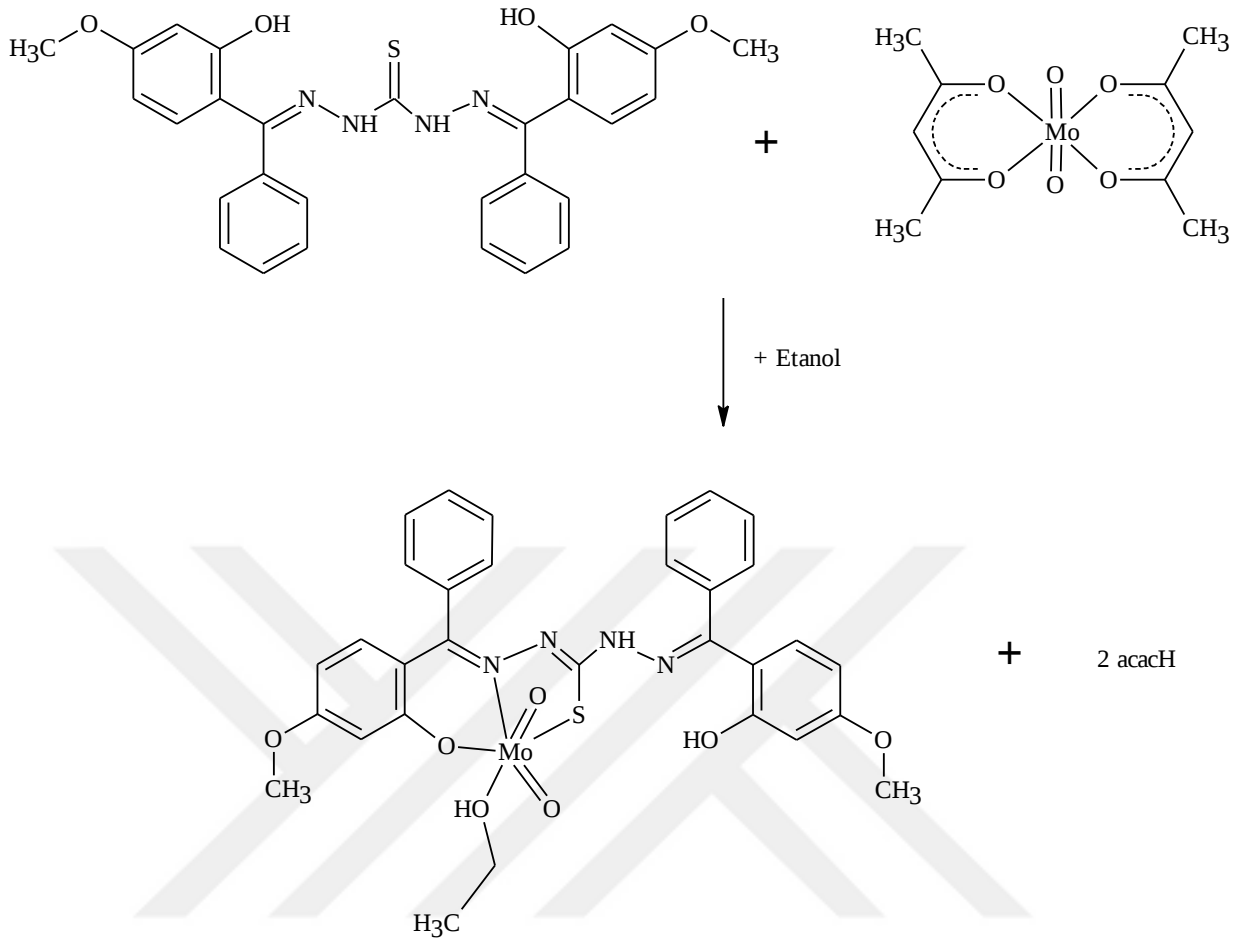
3.5.1.1.'deki prosedüre göre 1 mmol (0.326 g) $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ ile 1 mmol (0.601 g) L4 ligandı kullanılarak elde edildi.



Şekil 3.3: $[\text{MoO}_2\text{L}(\text{MeOH})]$ komplekslerinin sentezi (L= L1, L2, L3, L4; L1 için $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{H}$; L2 için $\text{R}^1 = \text{OCH}_3$, $\text{R}^2 = \text{H}$; L3 için $\text{R}^1 = \text{OCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{H}$; L4 için $\text{R}^1 = \text{OCH}_3$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$).

3.5.1.5. $[\text{MoO}_2\text{L2}(\text{EtOH})]$ Kompleksinin Sentezi

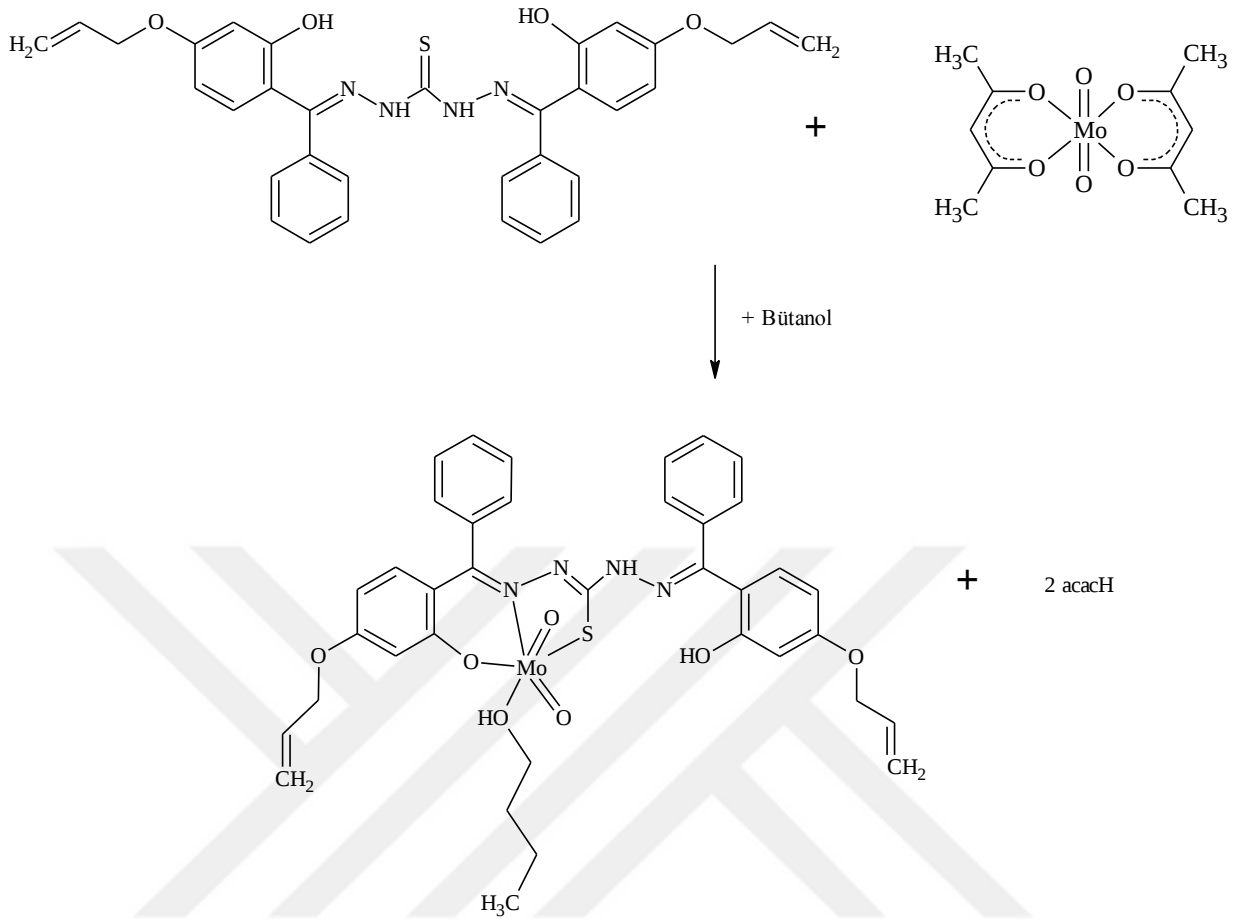
1 mmol (0.527 g) L2 ligandının 20 mL mutlak etanol içindeki çözeltisine 5 mL mutlak etanolde çözülen 1 mmol (0.326 g) $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ çözeltisi ilave edildi. Karışım 4 saat su banyosunda geri soğutucuda ısıtıldı. Oluşan turuncu renkli çözelti 1 gece oda sıcaklığında bekletildi. Çöken turuncu renkli ürün süzüldü ve mutlak etanolle yıkandı. 12 saat havada kurutuldu.



Şekil 3.4: $[\text{MoO}_2\text{L}_2(\text{EtOH})]$ kompleksinin sentezi.

3.5.1.6. $[\text{MoO}_2\text{L}_5(n\text{-BuOH})]$ Kompleksinin Sentezi

1 mmol (0.578 g) L5 ligandının 20 mL n-bütanol içindeki çözeltisine 5 mL n-bütanolde çözülen 1 mmol (0.326 g) $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ çözeltisi ilave edildi. Karışım 4 saat su banyosunda geri soğutucuda ısıtıldı. Oluşan turuncu renkli çözelti 1 gece oda sıcaklığında bekletildi. Çöken turuncu renkli ürün süzüldü ve n-bütanolle yıkandı. 12 saat havada kurutuldu.



Şekil 3.5: $[\text{MoO}_2\text{L5}(\text{n-BuOH})]$ kompleksinin sentezi.

Dioksomolibden(VI) komplekslerinin IUPAC adlandırmaları:

- $[\text{MoO}_2\text{L1}(\text{MeOH})]$:

Cis-diokso-(1,5-Bis[(2-hidroksifenil)(fenil)metiliden])tiyokarbonhidrazido)-metanol-molibden(VI)

- $[\text{MoO}_2\text{L2}(\text{MeOH})]$:

Cis-diokso-(1,5-Bis[(2-hidroksi-4-metoksifenil)(fenil)metiliden])tiyokarbonhidrazido)-metanol-molibden(VI)

- $[\text{MoO}_2\text{L3}(\text{MeOH})]$:

Cis-diokso-(1,5-Bis[(2-hidroksi-4-oktiloksifenil)(fenil)metiliden])tiyokarbonhidrazido)-metanol-molibden(VI)

- $[\text{MoO}_2\text{L4}(\text{MeOH})]$:

Cis-diokso-(1,5-Bis[(2-hidroksi-4-metoksifenil)(4-metilfenil)metiliden]tiyokarbonhidrazido)-metanol-molibden(VI)

- [MoO₂L2(EtOH)]:

Cis-diokso-(1,5-Bis[(2-hidroksi-4-metoksifenil)(fenil)metiliden]tiyokarbonhidrazido)-etanol-molibden(VI)

- [MoO₂L5(n-BuOH)]:

Cis-diokso-(1,5-Bis[(4-alliloksi-2-hidroksifenil)(fenil)metiliden]tiyokarbonhidrazido)-n-bütanol-molibden(VI)

3.5.2. Nikel(II) Komplekslerinin Sentezi

Bistiyokarbohidrazon ligandlarının NiCl₂.6H₂O tuzları ile trifenilfosfin (PPh₃) varlığında reaksiyonlarından beş adet karışık ligandlı Ni(II) kompleksi, [Ni(L1-L5)(PPh₃)] elde edildi. Sentezlenen komplekslerin sentez reçetesi ve IUPAC adlandırmaları aşağıda verilmektedir.

3.5.2.1. [NiL1(PPh₃)] Kompleksinin Sentezi

10 ml mutlak etanol ve 10 mL DKM içeren çözücü karışımında çözülen 1 mmol (0.498 g) L1 ligandının üzerine, 1 mmol (0.237 g) NiCl₂.6H₂O' nun 5 mL mutlak etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Karışım 1 saat geri soğutucuda ısıtıldıktan sonra üzerine 1 mmol (0.262 g) PPh₃ katı olarak ilave edildi. Reaksiyon geri soğutucu altında 5 saat daha devam ettirildi. Bu süre içerisinde yavaş yavaş oluşan koyu kırmızı renkli çökelti oda sıcaklığında süzüldü ve mutlak etanolle yıkandı. Ürün vakumda CaCl₂ üzerinde kurutuldu.

3.5.2.2. [NiL2(PPh₃)] Kompleksinin Sentezi

3.5.2.1.' deki prosedüre göre 1 mmol (0.237 g) NiCl₂.6H₂O, 1 mmol (0.262 g) PPh₃ ve 1 mmol (0.527 g) L2 ligandı kullanılarak elde edildi.

3.5.2.3. [NiL3(PPh₃)] Kompleksinin Sentezi

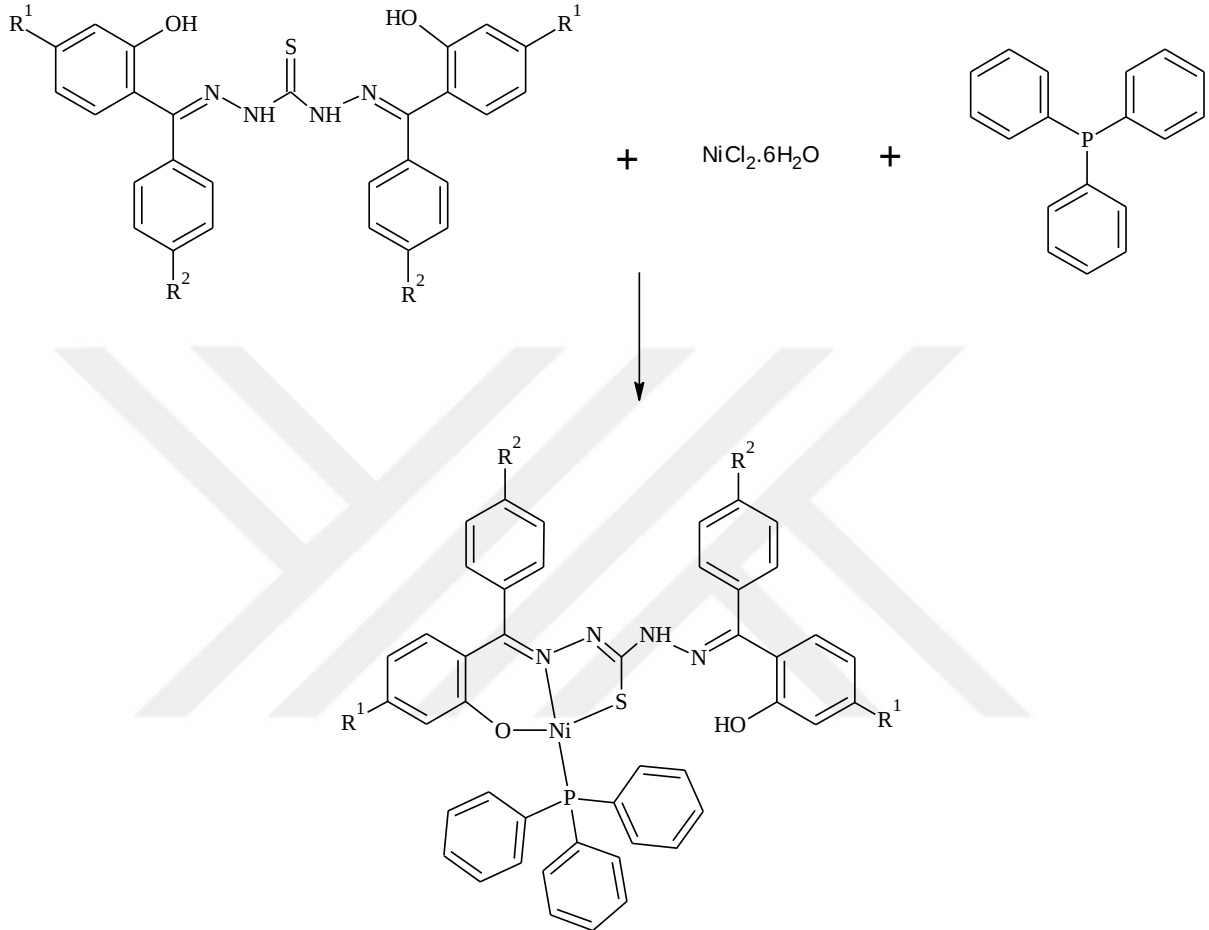
3.5.2.1.' deki prosedüre göre 1 mmol (0.237 g) NiCl₂.6H₂O, 1 mmol (0.262 g) PPh₃ ve 1 mmol (0.723 g) L3 ligandı kullanılarak elde edildi.

3.5.2.4. [NiL4(PPh₃)] Kompleksinin Sentezi

3.5.2.1.' deki prosedüre göre 1 mmol (0.237 g) NiCl₂.6H₂O, 1 mmol (0.262 g) PPh₃ ve 1 mmol (0.601 g) L4 ligandı kullanılarak elde edildi.

3.5.2.5. [NiL5(PPh₃)] Kompleksinin Sentezi

3.5.2.1.' deki prosedüre göre 1 mmol (0.237 g) NiCl₂.6H₂O, 1 mmol (0.262 g) PPh₃ ve 1 mmol (0.578 g) L5 ligandı kullanılarak elde edildi.



Şekil 3.6: [NiL(PPh₃)] komplekslerinin sentezi. (L= L1, L2, L3, L4, L5; L1 için R¹ = H, R² = H; L2 için R¹ = OCH₃, R² = H; L3 için R¹ = OCH₂(CH₂)₆CH₃, R² = H; L4 için R¹ = OCH₃, R² = CH₃; L5 için R¹ = OCH₂CH=CH₂, R² = H).

Nikel(II) komplekslerinin IUPAC adlandırmaları:

- [NiL1(PPh₃)]:
(1,5-Bis[(2-hidroksifenil)(fenil)metiliden]tiyokarbonhidrazido)-tripenilfosfin-nikel(II)
- [NiL2(PPh₃)]:
(1,5-Bis[(2-hidroksi-4-metoksifenil)(fenil)metiliden]tiyokarbonhidrazido)-tripenilfosfin-nikel(II)
- [NiL3(PPh₃)]:

(1,5-Bis[(2-hidroksi-4-oktiloksifenil)(fenil)metiliden])tiyokarbonhidrazido)-trifenilfosfin-nikel(II)

- [NiL₄(PPh₃)]:

(1,5-Bis[(2-hidroksi-4-metoksifenil)(4-metilfenil)metiliden])tiyokarbonhidrazido)-trifenilfosfin-nikel(II)

- [NiL₅(PPh₃)]:

(1,5-Bis[(4-alliloksi-2-hidroksifenil)(fenil)metiliden])tiyokarbonhidrazido)-trifenilfosfin-nikel(II)

3.6. LİGANDLARIN VE KOMPLEKSLERİN YAPI TAYİNİNDE KULLANILAN ANALİZ YÖNTEMLERİ

3.6.1. IR Spektrumlarının Alınması

Çalışmalar sonucu elde edilen katı ligand ve komplekslerin 4000-600 cm⁻¹ bölgesindeki IR spektrumları ATR (Attenuated Total Reflection) tekniği ile alındı.

3.6.2. NMR Spektrumlarının Alınması

Ligandların ve Ni(II) komplekslerinin ¹H ve D₂O NMR spektrumu CDCl₃, dioksomolibden(VI) komplekslerinin ¹H-NMR spektrumu ise DMSO-d₆ içinde alındı. [NiL₁(PPh₃)] kompleksinin ³¹P NMR spektrumu CDCl₃ içinde alındı.

3.6.3. UV-VIS Spektrumlarının Alınması

Ligandların ve komplekslerin DMF içinde 5x10⁻⁵ M'lık çözeltileri hazırlanarak 1 cm'lik kuvars hücrelerde absorbanları ölçüldü. Elde edilen her bir λ_{max} değeri için molar absorpsiyon katsayı değerleri (ε) hesaplandı.

3.6.4. Kütle Spektrumlarının Alınması

L₁ ligandı ile [MoO₂L₂(MeOH)] ve [MoO₂L₄(MeOH)] komplekslerinin kütle spektrumları kloroform ve DMSO' da alındı.

Kütle spektumları ESI (Elektrosprey İyonizasyon) yöntemi kullanan kütle spektrometresi ile alındı. Bu yöntemle, bir iğne ucundan püskürtülen oldukça yüklü damlacıklar kullanılarak atmosfer basıncında ve yüksek voltajda bir çözeltiden gaz fazında iyonlaşmış türler elde edilir.

3.6.5. X-Işını Kırınımı Yöntemi

L2 ve L5 ligandları ile $[\text{MoO}_2\text{L1}(\text{MeOH})]$ ve $[\text{NiL2}(\text{PPh}_3)]$ kompleksleri, tek kristal numunesi elde etmek amacıyla uygun çözücülerde kristallendirildi. Elde edilen tek kristallerin yapı aydınlatması Bruker D8 VENTURE difraktometre cihazı kullanılarak İstanbul Teknik Üniversitesi'nde yaptırıldı.

3.7. CUPRAC YÖNTEMİ İLE ANTİOKSİDAN ÖZELLİKLERİN BELİRLENMESİ

"Bakır(II) iyonu indirgeme esaslı antioksidan kapasite" (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 absorban değerlerinin ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Bir cam tüp içerisine bakır(II)klorür çözeltisi (1.0×10^{-2} M), neokuproin (2,9-dimetil-1,10-fenantrolin) çözeltisi (7.5×10^{-3} M) ve amonyum asetat tamponundan (1 M) sırasıyla 1' er mL eklendi. Üzerine (x) mL örnek çözeltisi ve (1.1-x) mL distile su ilave edilip tüpler iyice çalkalandı. Toplam hacim 4.1 mL olacak şekilde hazırlanan çözeltiler oda sıcaklığında ve ağzı kapalı olarak 30 dakika boyunca bekletildi. Bu süre sonunda içinde örnek bulunmayan referans çözeltiliye karşı 450 nm' de absorban değerleri ölçüldü [59].

3.8. ANTİMİKROBİYAL AKTİVİTE ÇALIŞMALARI

Ligandların ve komplekslerin antimikrobiyal aktiviteleri *Staphylococcus aureus* ATCC 29213, *Staphylococcus epidermidis* ATCC 12228, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Klebsiella pneumoniae* ATCC 4352, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Proteus mirabilis* ATCC 14153, *Candida albicans* ATCC 10231, *Candida parapsilosis* ATCC 22019, *Candida tropicalis* ATCC 750' ye karşı Clinical Laboratory Standards Institute (CLSI) kriterleri doğrultusunda mikrodilüsyon yöntemiyle saptandı [60, 61]. Çalışmada kullanılan bakterilerin inokulumu Mueller-Hinton broth (Difco, Detroit, USA) besiyerindeki 4-6 h' lik kültürlerinden 5×10^5 kob/ml (koloni oluşturan birim); mantarların inokulumu ise RPMI-1640 (Sigma) besiyerindeki

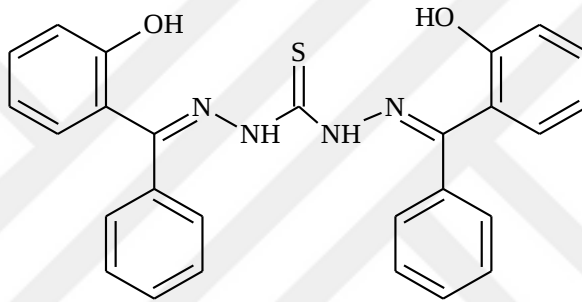
24 h' lik kültüründen $0.5-2.5 \times 10^3$ kob/ml olacak Şekilde hazırlandı. Ekim yapılmış mikroplaklar bakteriler için 35  C' de 18-24 h, mantarlar için ise 35  C' de 48 h inkübe edildi. Gözle görünür üremenin olmadıŐı en düşük madde konsantrasyonu, Minimum Inhibitör Konsantrasyon (M K) deŐeri olarak belirlendi. Kontrol olarak kullanılan çözücünün çalıŐılan test mikroorganizmalarına karşı antimikrobiyal etkisi incelendi. Kontrol sonuçlarına göre deŐerlendirme yapıldı. Deneyde kullanılan mikrodilüsyon test yönteminin standardizasyonunda bakteriler için ciprofloxacın, mantarlar için ise fuconazole referans antimikrobiyal olarak kullanıldı. Siprofloksasin ve flukonazol M K deŐerlerinin CLSI sınır deŐerleri içinde olduŐu tespit edildi [62].



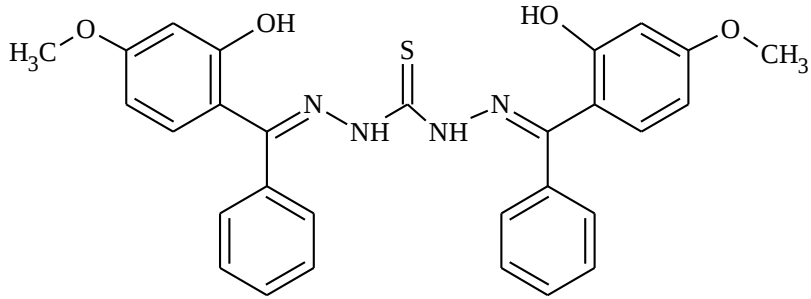
4. BULGULAR

4.1. LİGANDLARIN FİZİKSEL VERİLERİ

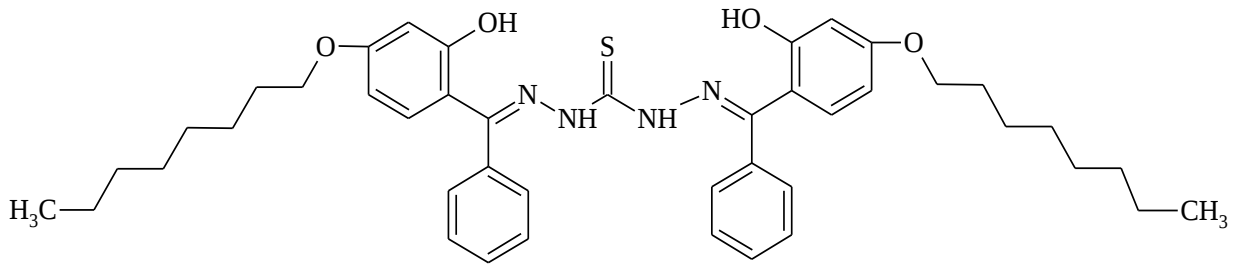
Bis(2-hidroksibenzofenon)tiyokarbohidrazon (L1), Bis(2-hidroksi-4-metoksibenzofenon)tiyokarbohidrazon (L2), Bis(2-hidroksi-4-oktiloksibenzofenon)tiyokarbohidrazon (L3), Bis(2-hidroksi-4-metoksi-4'-metilbenzofenon)tiyokarbohidrazon (L4) ve Bis(4-alliloksi-2-hidroksibenzofenon)tiyokarbohidrazon (L5) ligandlarına ait bazı fiziksel özellikler ve elementel analiz verileri Tablo 4.1 ve Tablo 4.2' de, öngörülen yapılar Şekil 4.1-4.5' de gösterilmektedir.



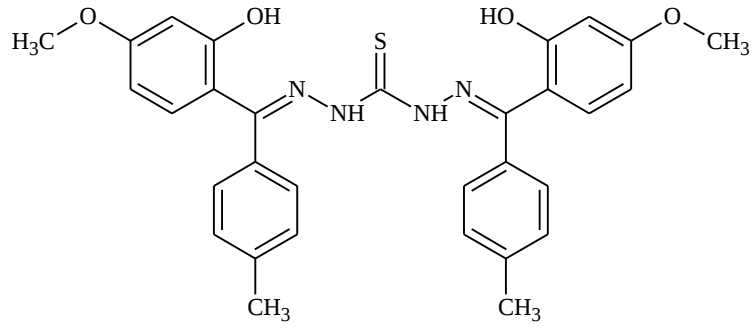
Şekil 4.1: L1 ligandının yapısı.



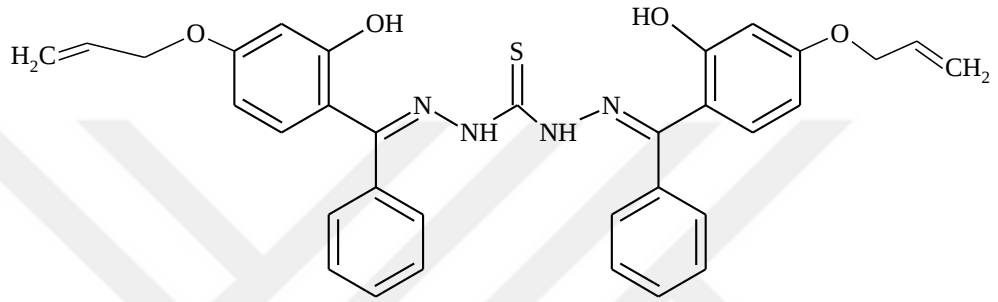
Şekil 4.2: L2 ligandının yapısı.



Şekil 4.3: L3 ligandının yapısı.



Şekil 4.4: L4 ligandının yapısı.



Şekil 4.5: L5 ligandının yapısı.

Tablo 4.1: Ligandların bazı fiziksel özellikleri.

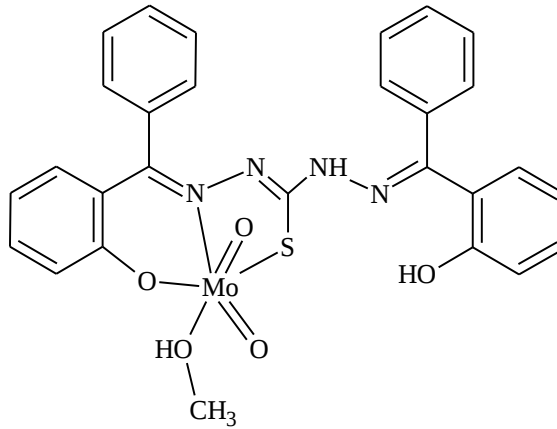
Bileşik	Renk	E.N. (°C)	Verim
L1	Açık sarı	235-236	% 82
L2	Açık sarı	241-242	% 74
L3	Sarı	153-155	% 70
L4	Açık sarı	200-203	% 68
L5	Açık sarı	141-143	% 63

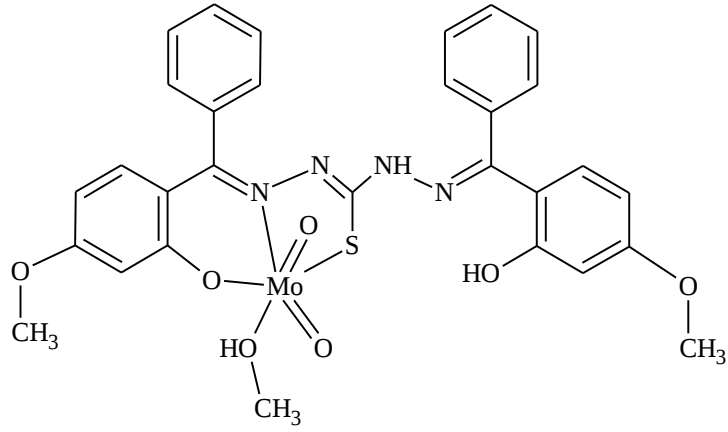
Tablo 4.2: Ligandların elementel analiz verileri.

Bileşik	Elementel Analiz % Deneyzel (% Teorik)			
	% C	% H	% N	% S
L1 (C ₂₇ H ₂₂ N ₄ O ₂ S.CH ₃ OH)	67,63 (67,45)	5,10 (5,26)	10,98 (11,24)	6,62 (6,43)
L2 (C ₂₉ H ₂₆ N ₄ O ₄ S)	66,42 (66,14)	5,34 (4,98)	10,44 (10,64)	5,89 (6,09)
L3 (C ₄₃ H ₅₄ N ₄ O ₄ S)	71,47 (71,44)	7,36 (7,53)	7,91 (7,75)	4,61 (4,44)
L4 (C ₃₁ H ₃₀ N ₄ O ₄ S.C ₂ H ₅ OH)	65,75 (65,98)	5,86 (6,04)	9,45 (9,33)	5,43 (5,34)
L5 (C ₃₃ H ₃₀ N ₄ O ₄ S)	68,34 (68,49)	5,57 (5,23)	9,44 (9,68)	5,62 (5,54)

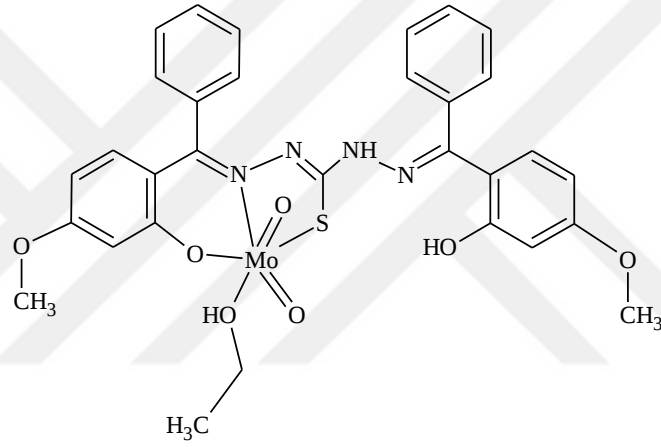
4.2. DİOKSOMOLİBDEN(VI) KOMPLEKSLERİNİN FİZİKSEL VERİLERİ

L1, L2, L3, L4 ve L5 ligandlarından elde edilen dioksomolibden(VI) komplekslerine ait bazı fiziksel özellikler ve elementel analiz verileri Tablo 4.3 ve Tablo 4.4’ de, öngörülen yapılar Şekil 4.6-4.11’ de gösterilmektedir.

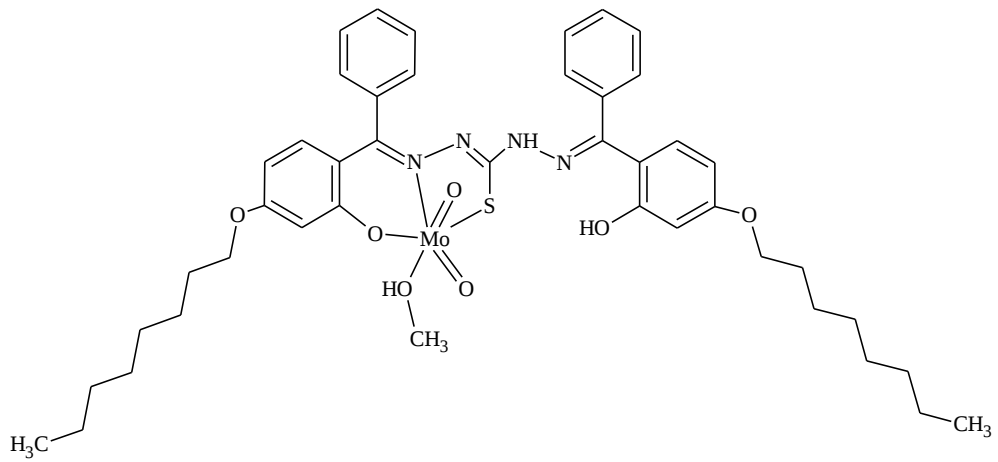
**Şekil 4.6:** [MoO₂L1(MeOH)] kompleksinin yapısı.



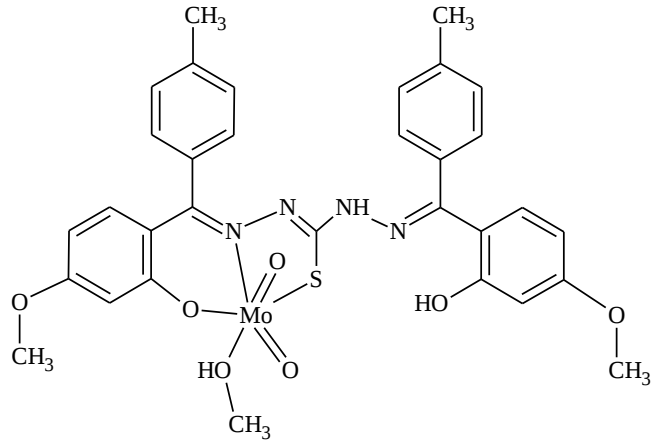
Şekil 4.7: $[\text{MoO}_2\text{L}_2(\text{MeOH})]$ kompleksinin yapısı.



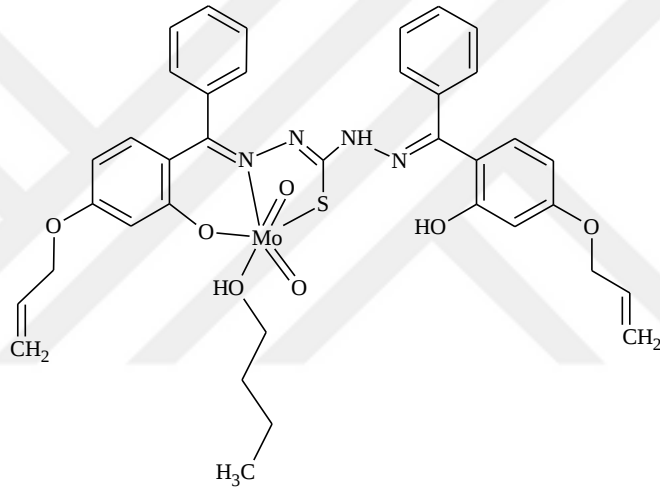
Şekil 4.8: $[\text{MoO}_2\text{L}_2(\text{EtOH})]$ kompleksinin yapısı.



Şekil 4.9: $[\text{MoO}_2\text{L}_3(\text{MeOH})]$ kompleksinin yapısı.



Şekil 4.10: [MoO₂L4(MeOH)] kompleksinin yapısı.



Şekil 4.11: [MoO₂L5(n-BuOH)] kompleksinin yapısı.

Tablo 4.3: Dioksomolibden(VI) komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri.

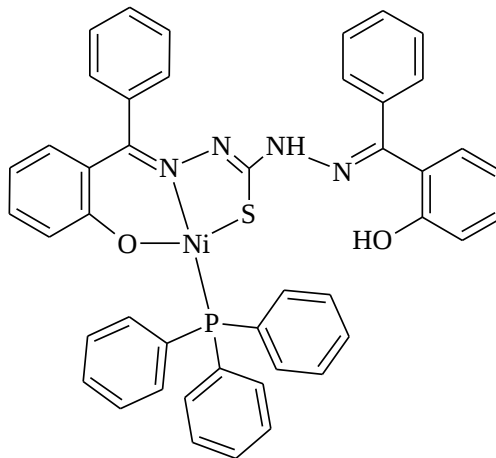
Bileşik	Renk	E.N. (°C)	Verim
[MoO ₂ L1(MeOH)]	Turuncu	190-192	% 37
[MoO ₂ L2(MeOH)]	Turuncu	184-185	% 42
[MoO ₂ L2(EtOH)]	Turuncu	176-177	% 46
[MoO ₂ L3(MeOH)]	Turuncu	178-179	% 44
[MoO ₂ L4(MeOH)]	Turuncu	193-194	% 49
[MoO ₂ L5(n-BuOH)]	Turuncu	164-165	% 52

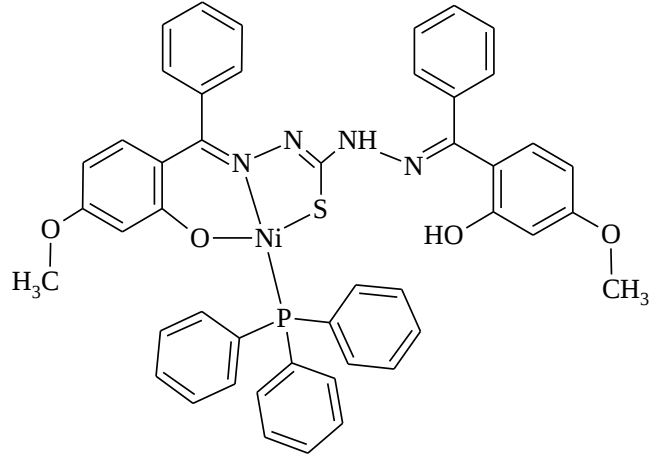
Tablo 4.4: Dioksomolibden(VI) komplekslerinin elementel analiz verileri.

Bileşik	Elementel Analiz % Deneysel (% Teorik)			
	% C	% H	% N	% S
[MoO ₂ L1(MeOH)] (C ₂₈ H ₂₄ MoN ₄ O ₅ S)	53,75 (53,85)	3,75 (3,87)	8,86 (8,97)	4,92 (5,13)
[MoO ₂ L2(MeOH)] (C ₃₀ H ₂₈ MoN ₄ O ₇ S)	52,85 (52,63)	4,32 (4,12)	8,40 (8,18)	4,62 (4,68)
[MoO ₂ L2(EtOH)] (C ₃₁ H ₃₀ MoN ₄ O ₇ S)	53,64 (53,30)	4,28 (4,33)	8,01 (8,02)	4,52 (4,59)
[MoO ₂ L3(MeOH)] (C ₄₄ H ₅₆ MoN ₄ O ₇ S)	59,85 (59,99)	6,35 (6,41)	6,31 (6,36)	3,72 (3,64)
[MoO ₂ L4(MeOH)] (C ₃₂ H ₃₂ MoN ₄ O ₇ S)	53,74 (53,93)	4,57 (4,53)	7,63 (7,86)	4,43 (4,50)
[MoO ₂ L5(n-BuOH)] (C ₃₇ H ₃₈ MoN ₄ O ₇ S)	57,36 (57,07)	4,77 (4,92)	7,30 (7,19)	4,24 (4,12)

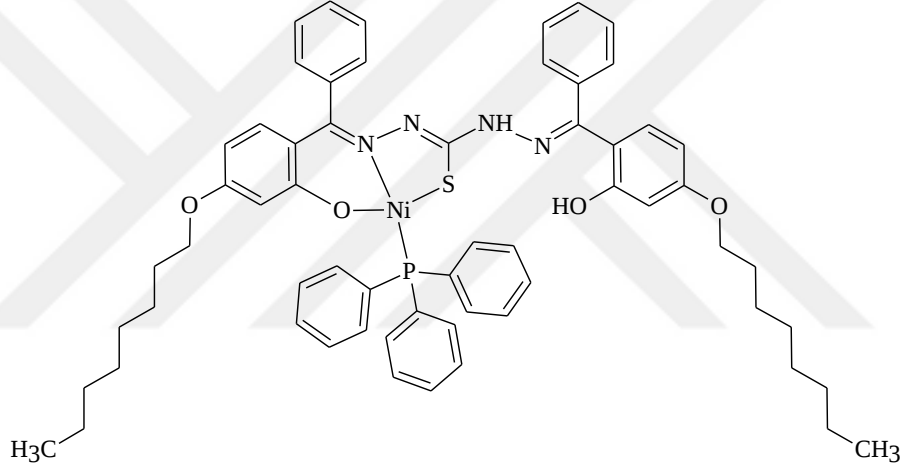
4.3. NİKEL(II) KOMPLEKSLERİNİN FİZİKSEL VERİLERİ

L1, L2, L3, L4 ve L5 ligandlarıyla nikel(II)klorür ve trifenilfosfinin reaksiyonundan elde edilen nikel(II) komplekslerine ait bazı fiziksel özellikler ve elementel analiz verileri Tablo 4.5 ve Tablo 4.6’ da, öngörülen yapılar Şekil 4.12-4.16’ da gösterilmektedir.

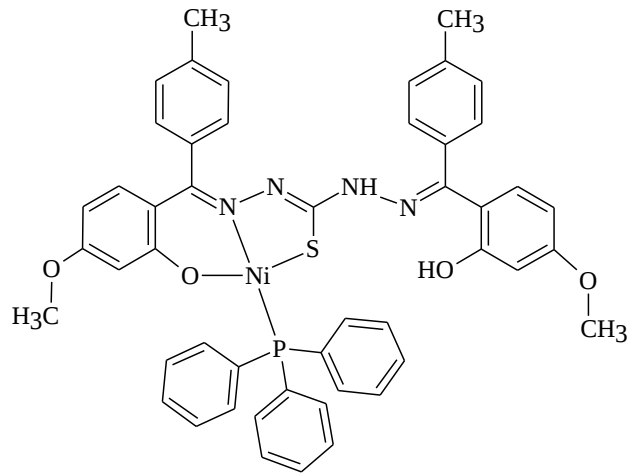
**Şekil 4.12:** [NiL1(PPh₃)] kompleksinin yapısı.



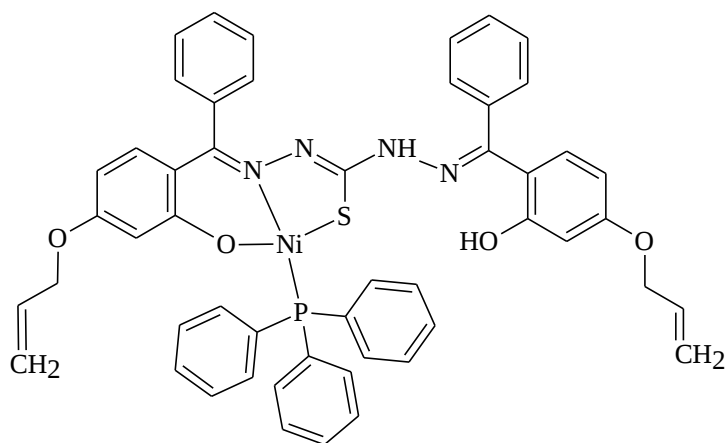
Şekil 4.13: $[\text{NiL}_2(\text{PPh}_3)]$ kompleksinin yapısı.



Şekil 4.14: $[\text{NiL}_3(\text{PPh}_3)]$ kompleksinin yapısı.



Şekil 4.15: $[\text{NiL}_4(\text{PPh}_3)]$ kompleksinin yapısı.



Şekil 4.16: [NiL5(PPh₃)] kompleksinin yapısı.

Tablo 4.5: Nikel(II) komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri.

Bileşik	Renk	E.N. (°C)	Verim
[NiL1(PPh ₃)]	Koyu kırmızı	184-185	% 57
[NiL2(PPh ₃)]	Koyu kırmızı	220-221	% 62
[NiL3(PPh ₃)]	Koyu kırmızı	166-177	% 49
[NiL4(PPh ₃)]	Koyu kırmızı	271-272	% 58
[NiL5(PPh ₃)]	Koyu kırmızı	212-213	% 53

Tablo 4.6: Nikel(II) komplekslerinin elementel analiz verileri.

Bileşik	Elementel Analiz % Deneysel (% Teorik)			
	% C	% H	% N	% S
[NiL1(PPh ₃)] (C ₄₅ H ₃₅ N ₄ NiO ₂ PS.C ₂ H ₅ OH)	67,77 (67,88)	4,76 (4,97)	6,87 (6,74)	3,93 (3,86)
[NiL2(PPh ₃)] (C ₄₇ H ₃₉ N ₄ NiO ₄ PS)	66,49 (66,76)	4,51 (4,65)	6,47 (6,63)	3,68 (3,79)
[NiL3(PPh ₃)] (C ₆₁ H ₆₇ N ₄ NiO ₄ PS)	70,15 (70,32)	6,28 (6,48)	5,16 (5,38)	3,17 (3,08)

Tablo 4.6 (devam):

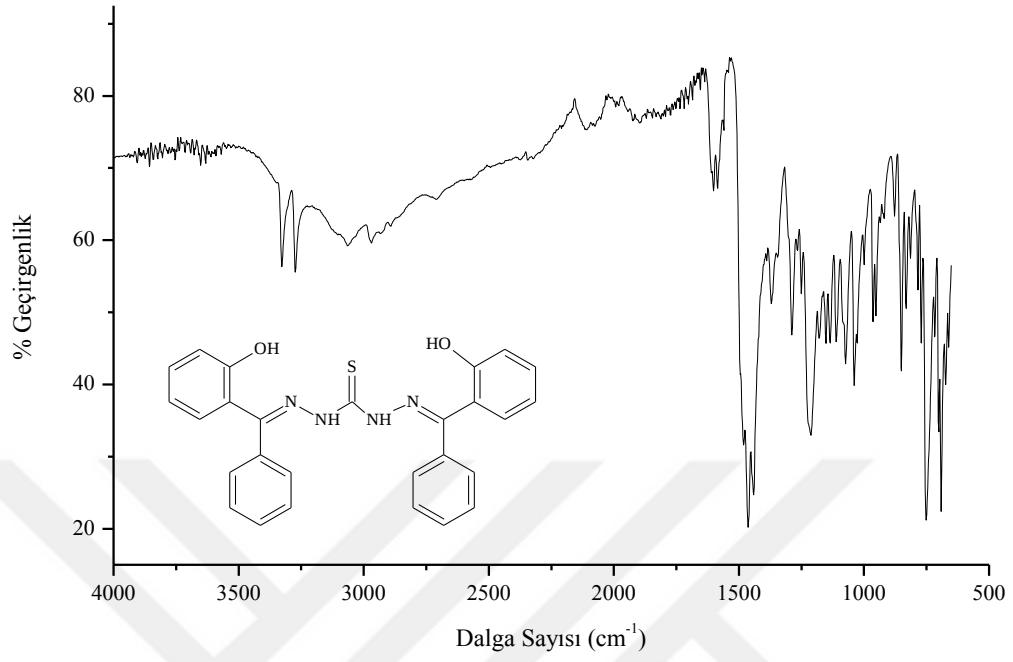
[NiL4(PPh₃)] (C₄₉H₄₃N₄NiO₄PS.C₂H₅OH)	66,44 (66,60)	5,48 (5,37)	6,26 (6,09)	3,65 (3,49)
[NiL5(PPh₃)] (C₅₁H₄₃N₄NiO₄PS)	68,11 (68,24)	4,69 (4,83)	6,08 (6,24)	3,74 (3,57)

4.4. LİGANDLARIN IR VERİLERİ

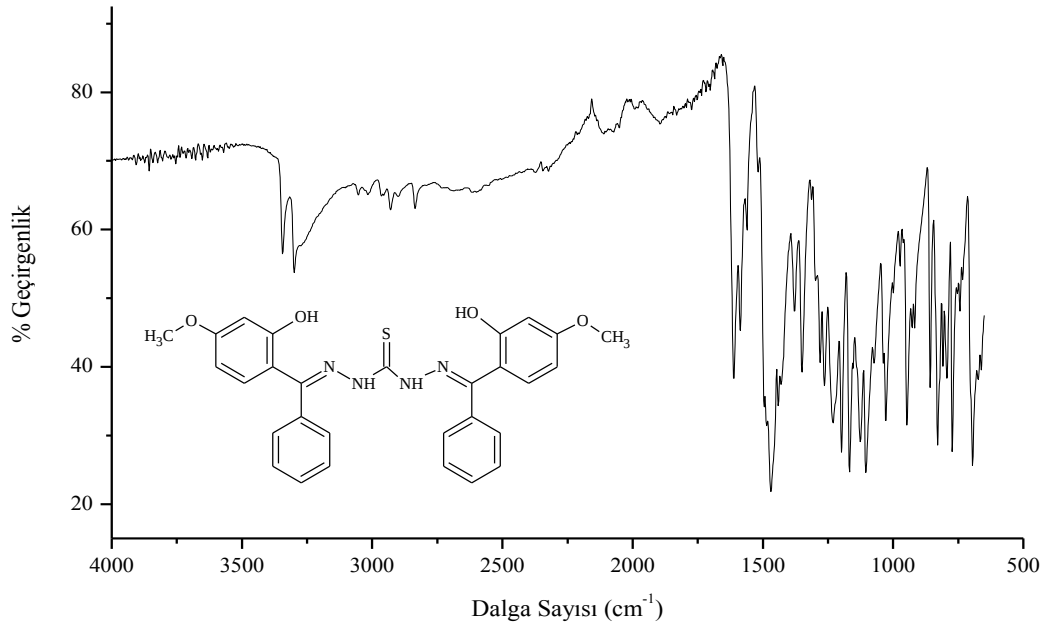
Ligandların ATR (Attenuated Total Reflectance) tekniği ile elde edilen infrared spektrumları Şekil 4.17-4.20’ de, bazı karakteristik bantlar ise Tablo 4.7’ de gösterilmektedir.

Tablo 4.7: Ligandların bazı karakteristik IR bandları (cm⁻¹).

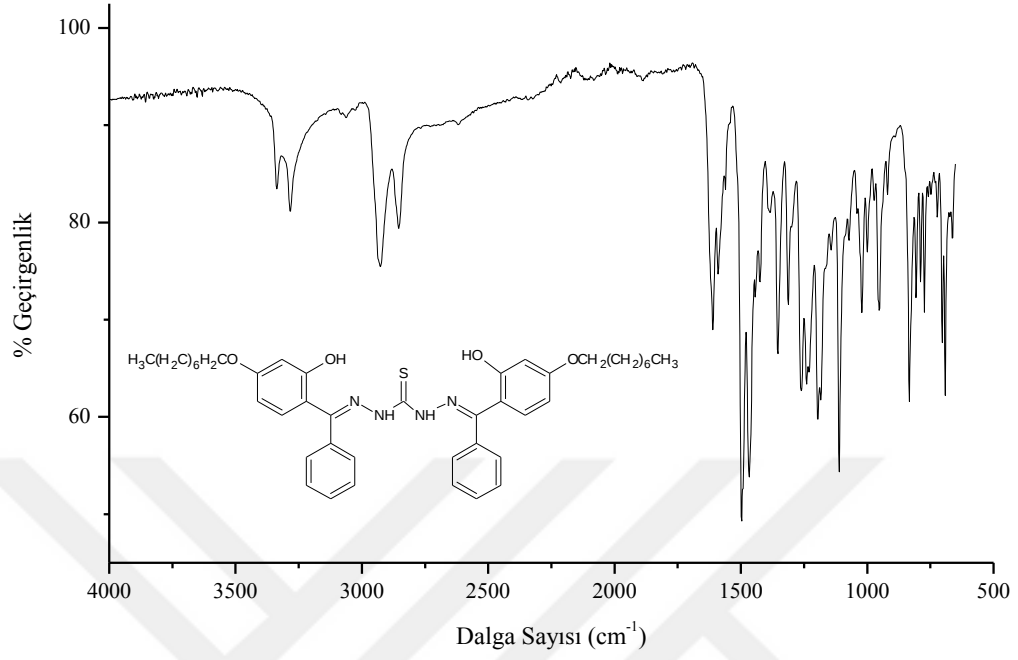
Bileşik	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N}^1), \nu(\text{C}=\text{N}^5)$	$\nu(\text{NH}-\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$
L1	3116	3327 3273	1601, 1586	1346	1251	1222
L2	3273	3343 3298	1612, 1587	1350	1264	1230
L3	3219	3336 3282	1610, 1591	1354	1261	1239
L4	3249	3334 3282	1611, 1595	1347	1260	1239
L5	3441	3341 3291	1612, 1585	1352	1253	1231



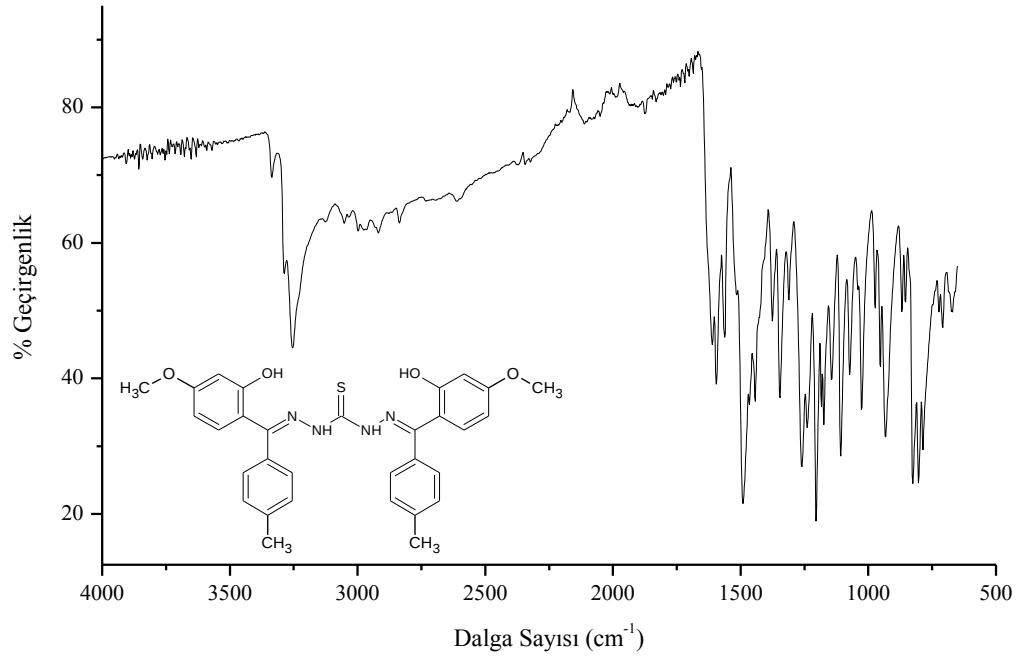
Şekil 4.17: L1 ligandının IR spektrumu.



Şekil 4.18: L2 Ligandının IR spektrumu.



Şekil 4.19: L3 Ligandının IR Spektrumu.



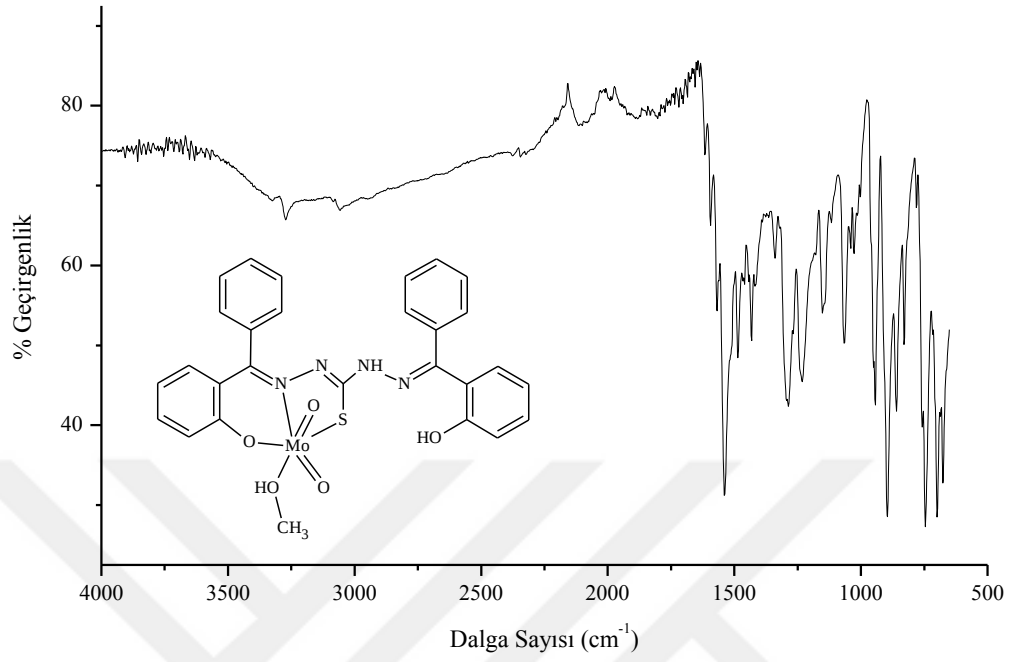
Şekil 4.20: L4 Ligandının IR Spektrumu.

4.5. DİOKSOMOLİBDEN(VI) KOMPLEKSLERİNİN IR VERİLERİ

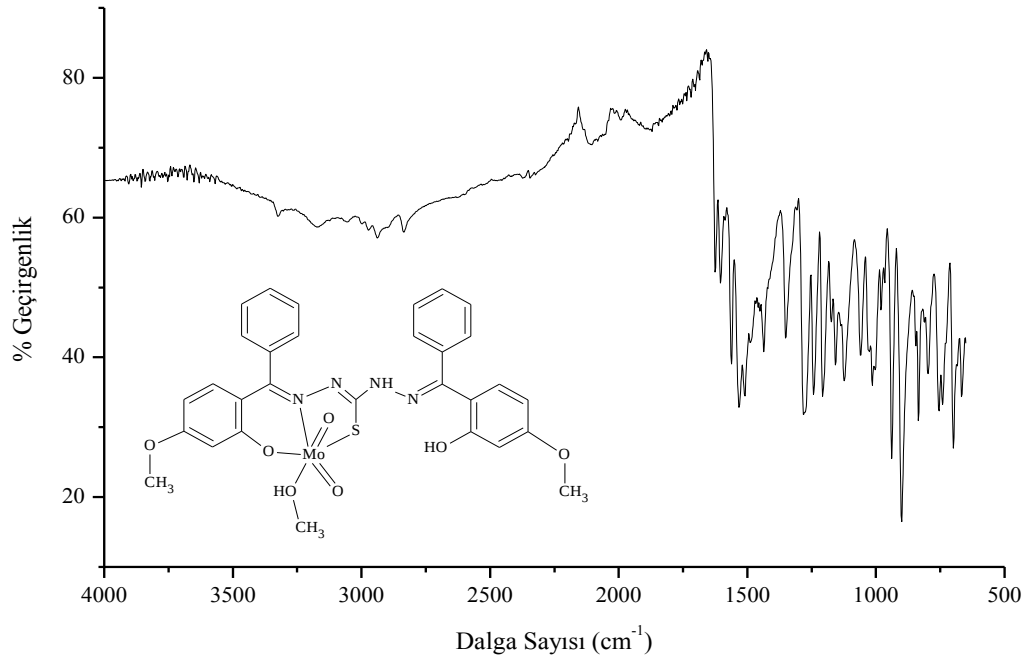
Dioksomolibden(VI) komplekslerinin ATR (Attenuated Total Reflectance) tekniği ile elde edilen infrared spektrumları Şekil 4.21-4.25’ de, bazı karakteristik bantlar ise Tablo 4.8’ de gösterilmektedir.

Tablo 4.8: Dioksomolibden(VI) komplekslerinin bazı karakteristik IR bandları (cm⁻¹).

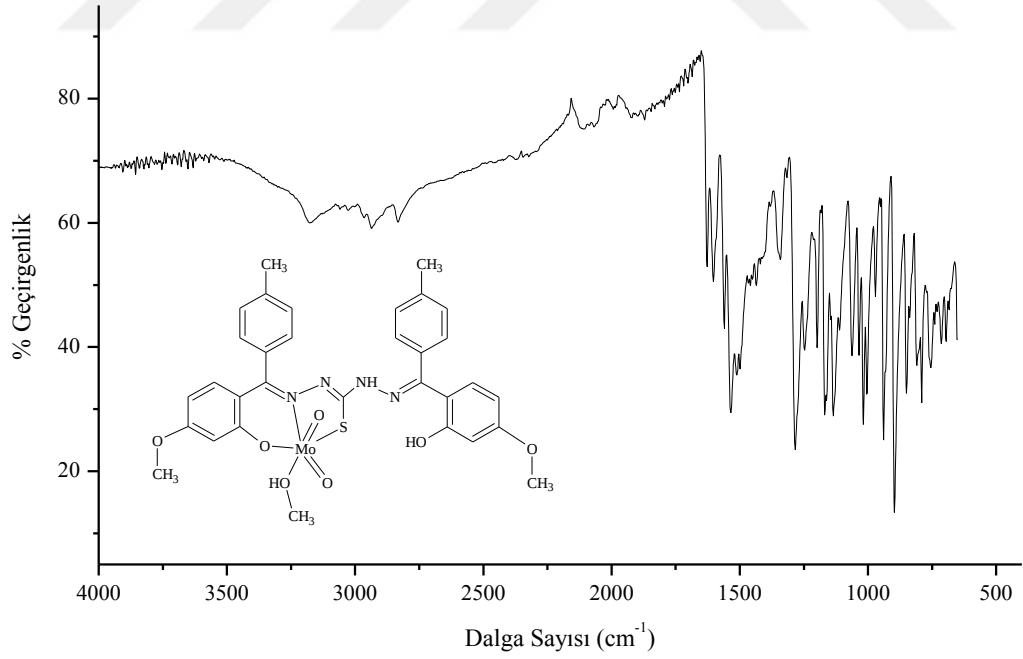
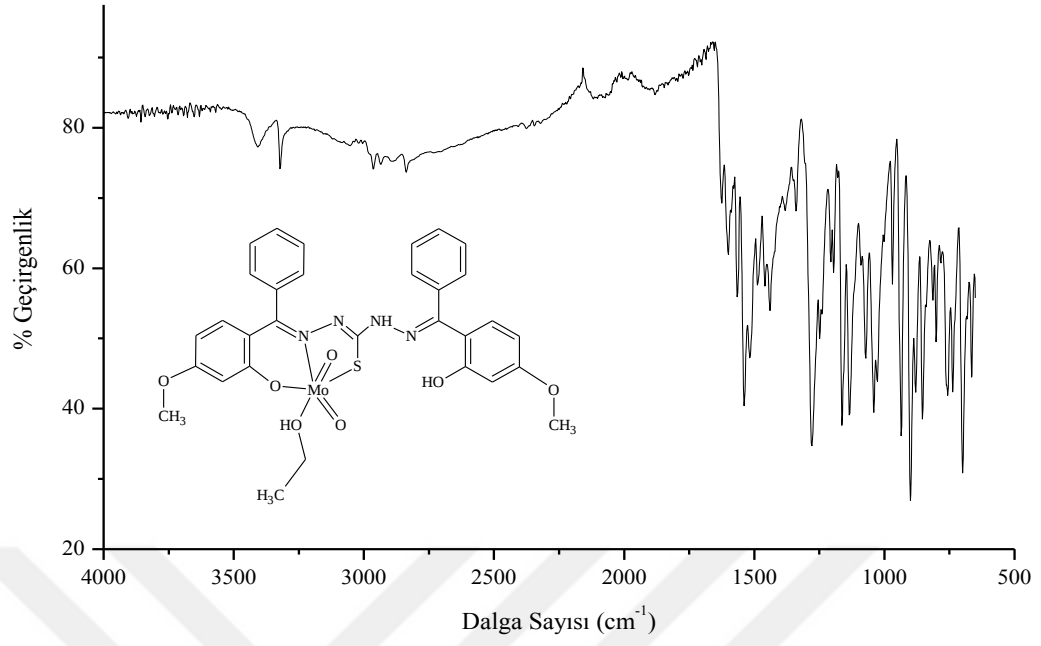
Bileşik	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N}^1), \nu(\text{C}=\text{N}^5)$	$\nu(\text{NH}-\text{C}-\text{S}-)$	$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{C}-\text{S})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{MoO}_2)$ asym, sym
[MoO ₂ L1(MeOH)]	3325	3271	1616, 1593	1339	-	781	1236	945, 896
[MoO ₂ L2(MeOH)]	3324	3168	1625, 1604	1351	-	797	1242	939, 900
[MoO ₂ L2(EtOH)]	3407	3317	1627, 1599	1340	-	756	1249	935, 900
[MoO ₂ L3(MeOH)]	3321	3150	1625, 1601	1351	-	743	1239	952, 906
[MoO ₂ L4(MeOH)]	3301	3176	1628, 1602	1345	-	755	1247	939, 896
[MoO ₂ L5(n-BuOH)]	3360	3283	1626, 1597	1349	-	736	1242	939, 908

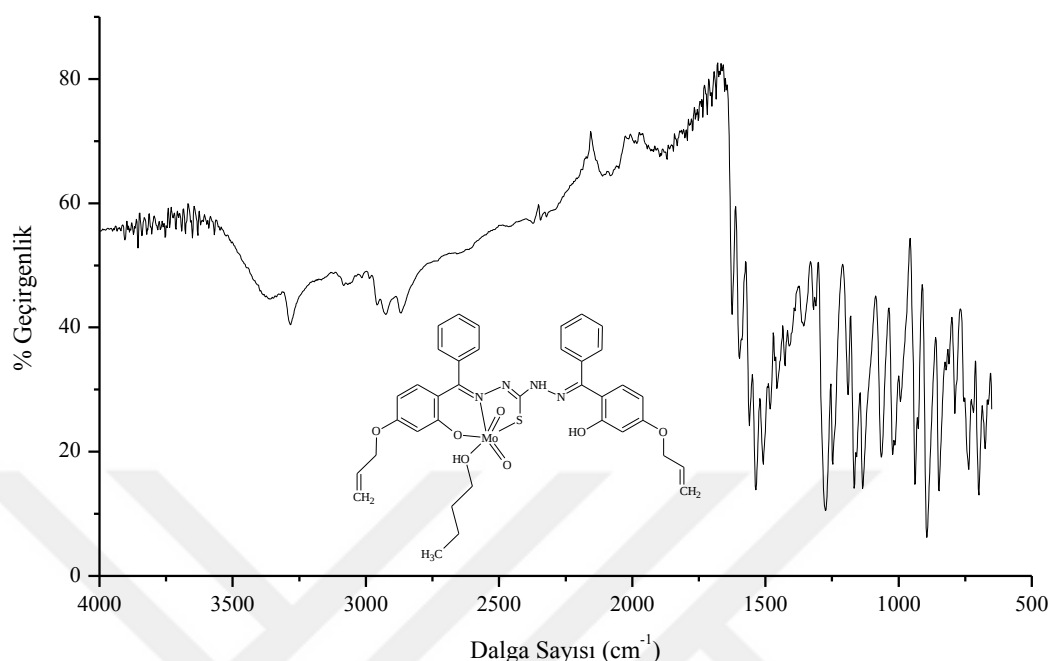


Şekil 4.21: $[\text{MoO}_2\text{L1}(\text{MeOH})]$ kompleksinin IR spektrumu.



Şekil 4.22: $[\text{MoO}_2\text{L2}(\text{MeOH})]$ kompleksinin IR spektrumu.





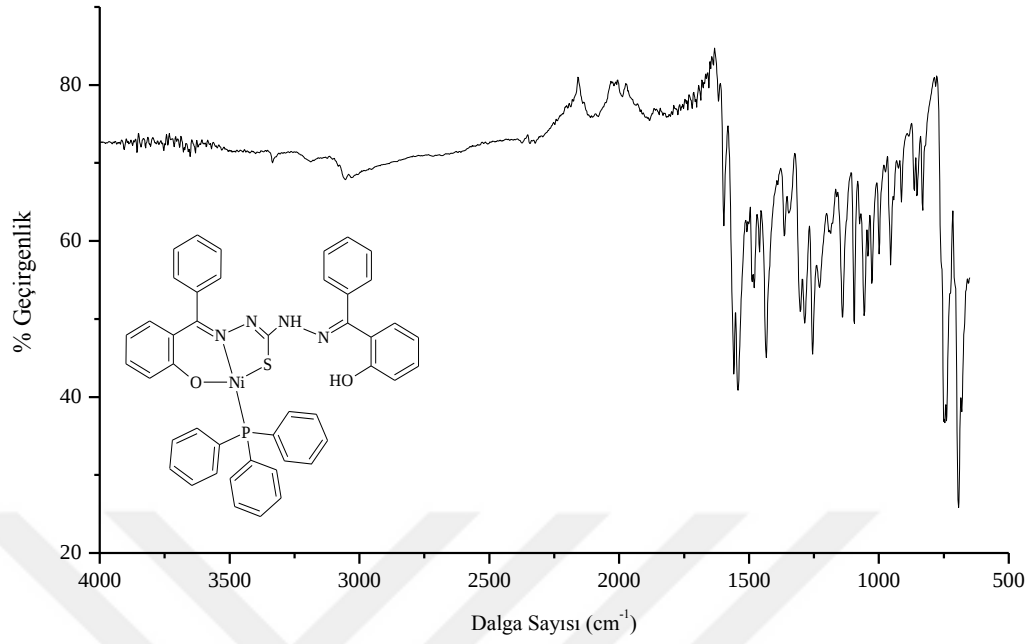
Şekil 4.25: [MoO₂L5(n-BuOH)] kompleksinin IR spektrumu.

4.6. NİKEL(II) KOMPLEKSLERİNİN IR VERİLERİ

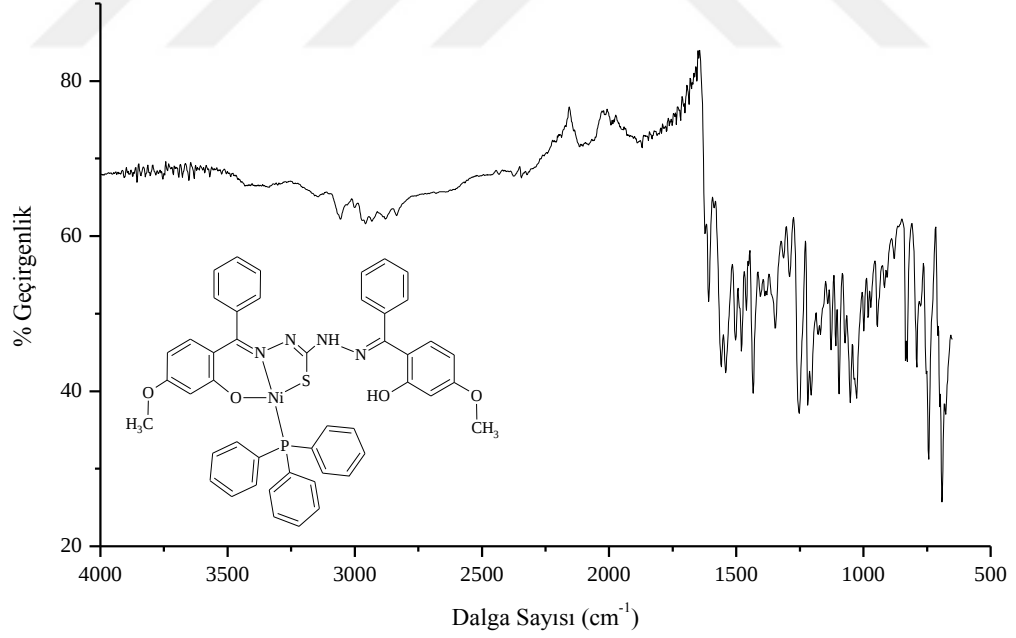
Nikel(II) komplekslerinin ATR (Attenuated Total Reflectance) tekniği ile elde edilen infrared spektrumları Şekil 4.26-4.30' da, bazı karakteristik bantlar ise Tablo 4.9' de gösterilmektedir.

Tablo 4.9: Nikel(II) komplekslerinin bazı karakteristik IR bandları (cm⁻¹).

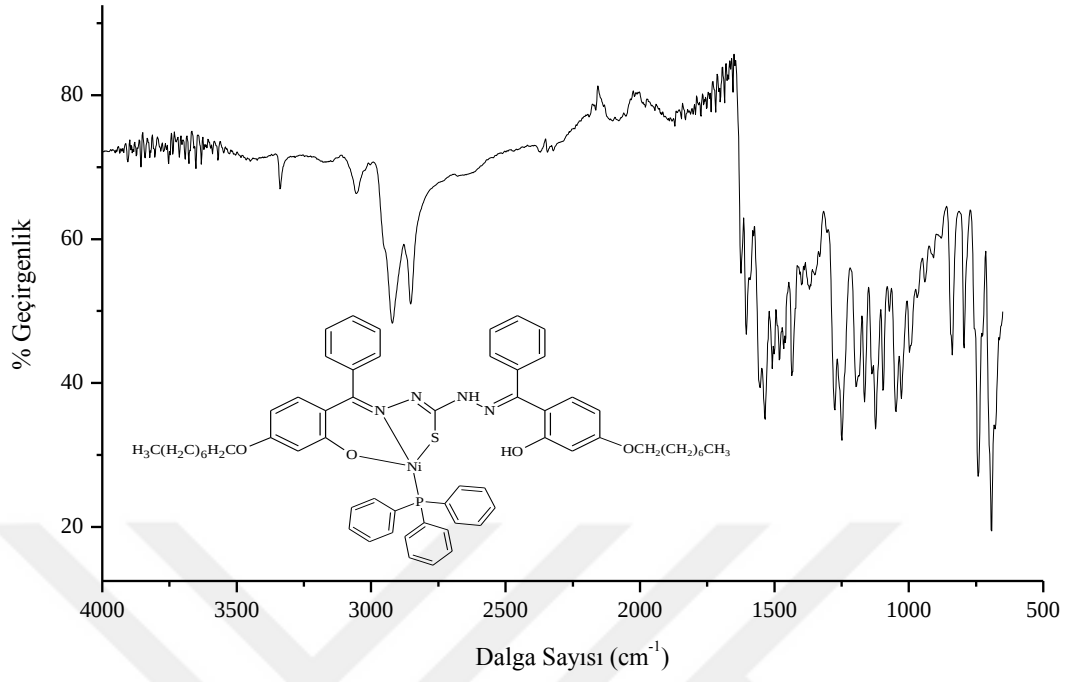
Bileşik	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N}^1), \nu(\text{C}=\text{N}^5)$	$\nu(\text{NH}-\text{C}-\text{S}-)$	$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{C}-\text{S})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{PPh}_3)$
[NiL1(PPh ₃)]	3188	3335	1618, 1596	1346	-	751	1231	1433, 1095, 739, 693
[NiL2(PPh ₃)]	3158	3344	1623, 1608	1347	-	791	1254	1434, 1096, 743, 690
[NiL3(PPh ₃)]	3152	3333	1625, 1604	1348	-	794	1249	1434, 1095, 742, 692
[NiL4(PPh ₃)]	3144	3386	1622, 1608	1341	-	792	1255	1433, 1098, 741, 693
[NiL5(PPh ₃)]	3219	3336	1623, 1606	1344	-	795	1248	1432, 1096, 741, 691



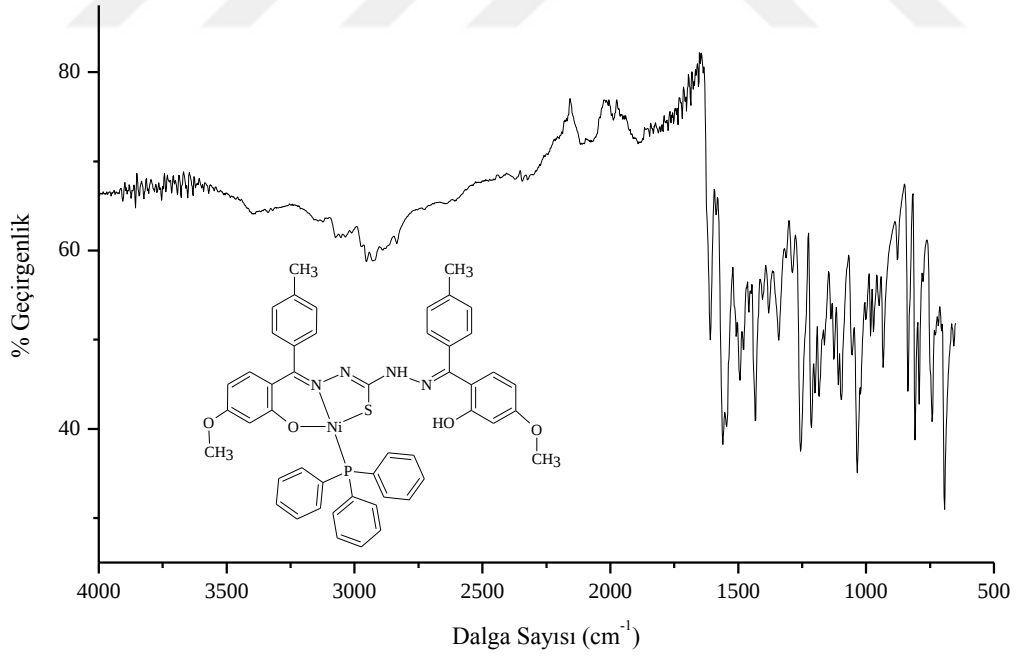
Şekil 4.26: [NiL1(PPh₃)] kompleksinin IR spektrumu.



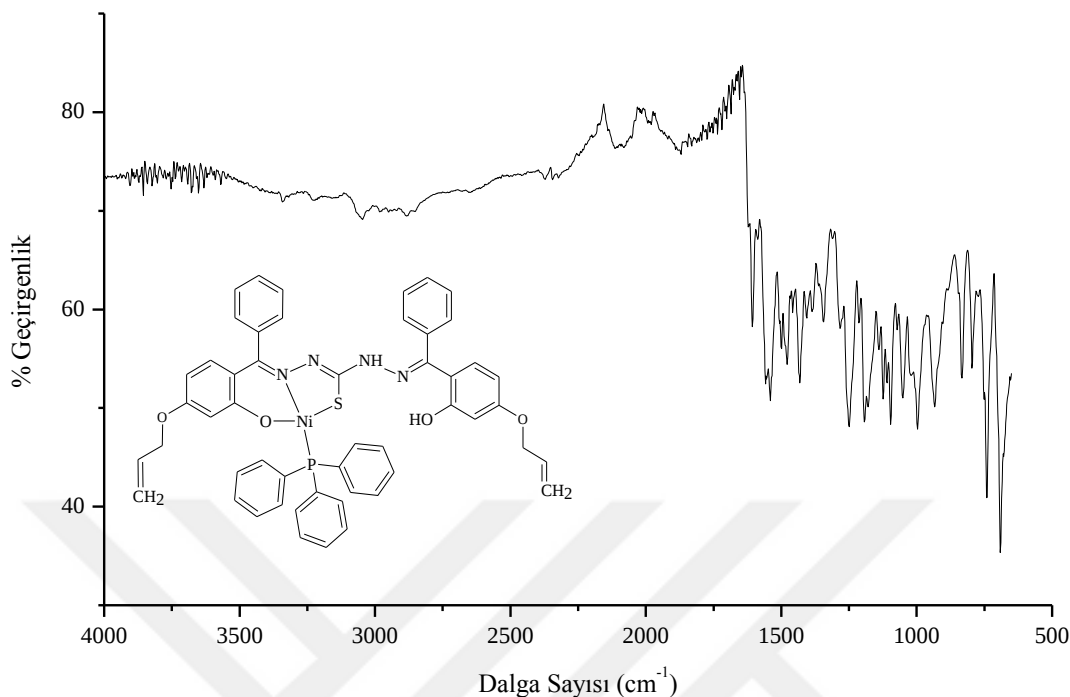
Şekil 4.27: [NiL2(PPh₃)] kompleksinin IR spektrumu.



Şekil 4.28: $[NiL_3(PPh_3)]$ kompleksinin IR spektrumu.



Şekil 4.29: $[NiL_4(PPh_3)]$ kompleksinin IR spektrumu.



Şekil 4.30: $[\text{NiL}_5(\text{PPh}_3)]$ kompleksinin IR spektrumu.

4.7. LİGANDLARIN ¹H VE D₂O NMR VERİLERİ

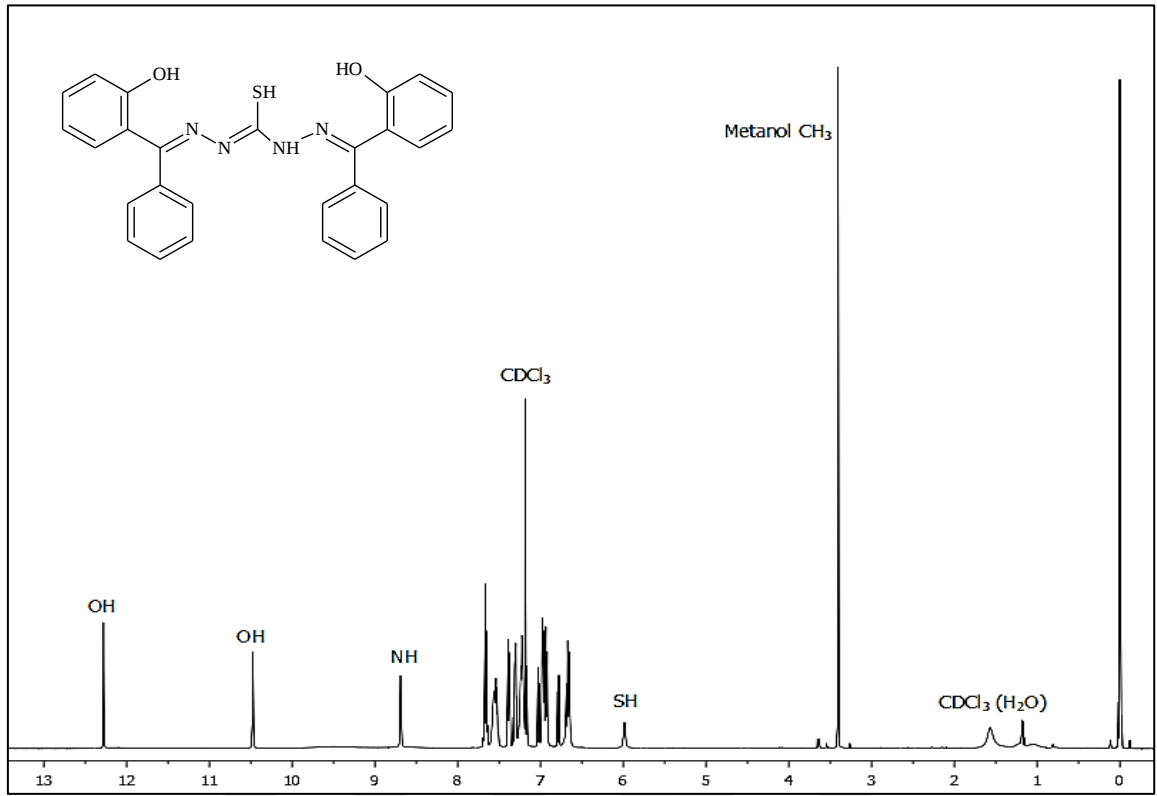
Ligandların ^1H ve D_2O NMR spektrumları CDCl_3 içinde alındı. Spektrum verileri Tablo 4.10’da spektrum görüntüleri ise Şekil 4.31-4.40’da gösterilmektedir.

Tablo 4.10: Ligandların bazı ^1H ve D_2O NMR kimyasal kayma değerleri (δ : ppm).

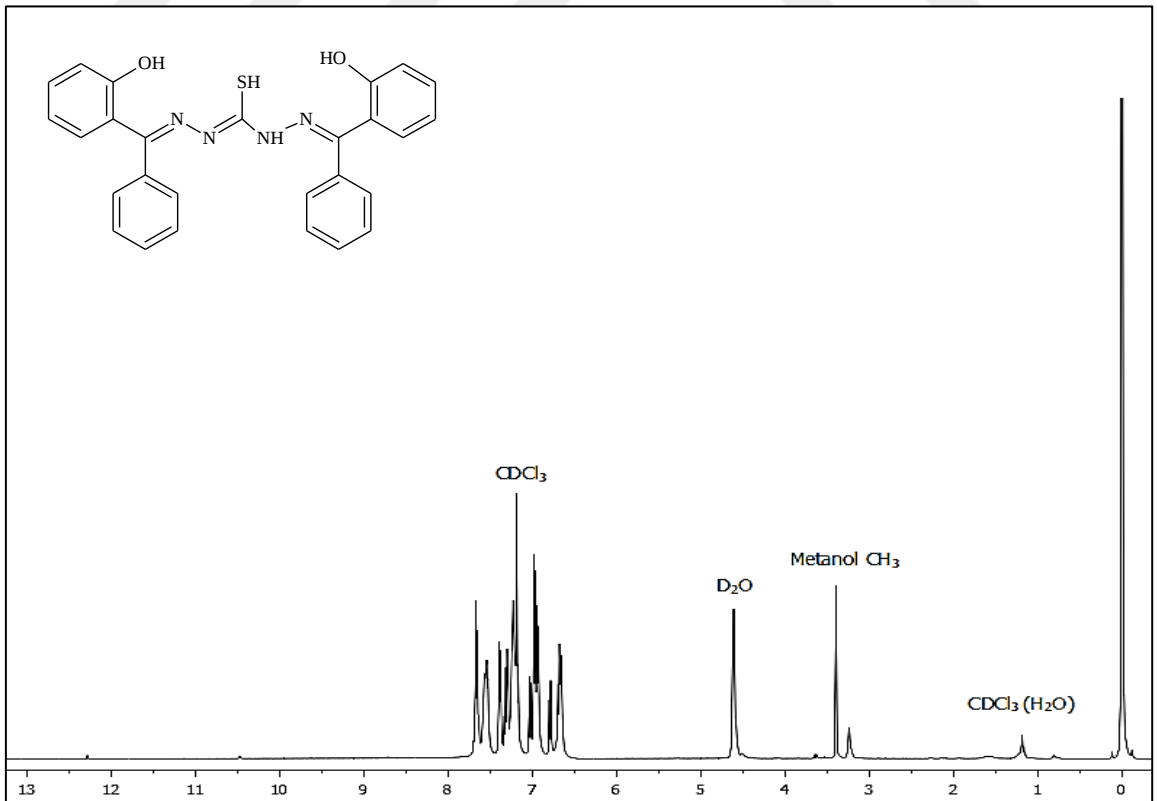
Bileşik	-OH	-NH-	-SH	Aromatik H	-OCH ₃	-CH ₃	Oktiloksi					Alliloksi		
							-O-CH ₂ - 1	CH ₂ - 2	CH ₂ - 3	(CH ₂) ₄ - 4	CH ₃ 5	-O-CH ₂ - a	CH= b	CH ₂ c
L1	12.28 s (1H), 10.47 s (1H)	8.69 s (1H)	5.98 s (1H)	7.68-6.64 m (18H)	-	-			-				-	
L1 (D ₂ O)	-	-	-	7.69-6.64 m (18H)	-	-			-				-	
L2	12.47 s (1H), 10.39 s (1H)	8.68 s (1H)	5.31 s (1H)	7.66-6.21 m (16H)	3.75 s (6H)	-			-				-	
L2 (D ₂ O)	-	-	-	7.66-6.22 m (16H)	3.75 s (6H)	-			-				-	

Tablo 4.10 (devam):

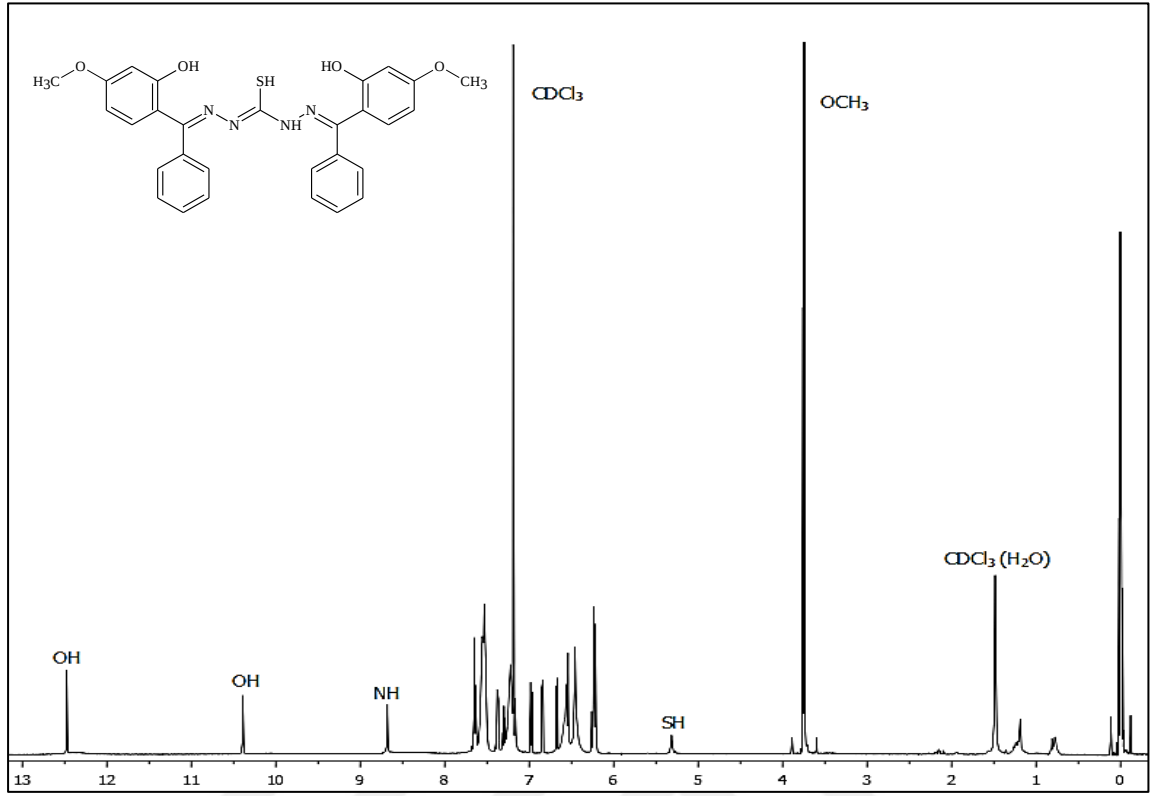
L3	12.70 s (1H), 10.47 s (1H)	8.81 s (1H)	5.76 s (1H)	7.74-6.29 m (16H)	-	-	1: 3.98 t, (4H) 2: 1.79 m, (4H) 3: 1.46 m, (4H) 4: 1.35-1.27 m, (16H) 5: 0.90 m, (6H)	-
L3 (D₂O)	-	-	-	7.75-6.27 m (16H)	-	-	1: 3.98 t, (4H) 2: 1.79 m, (4H) 3: 1.46 m, (4H) 4: 1.34-1.30 m, (16H) 5: 0.91 m, (6H)	-
L4	12.73 s (1H), 10.51 s (1H)	9.61 s (1H), 8.52 s (1H)	-	7.58-6.30 m (14H)	3.83 s (6H)	2.49 s (6H)	-	-
L4 (D₂O)	-	-	-	7.57-6.30 m (14H)	3.83 s (6H)	2.49 s (6H)	-	-
L5	12.59 s (1H), 12.49 s (1H)	10.40 s (1H), 8.73 s (1H)	-	7.67-6.23 m (16H)	-	-	-	a: 4.53-4.46 m, (4H) b: 5.97 m, (2H) c: 5.36 m, (2H); 5.23 m, (2H)
L5 (D₂O)	-	-	-	7.66-6.23 m (16H)	-	-	-	a: 4.54-4.47 m, (4H) b: 5.97 m, (1H) c: 5.36 m, (2H); 5.23 m, (2H)



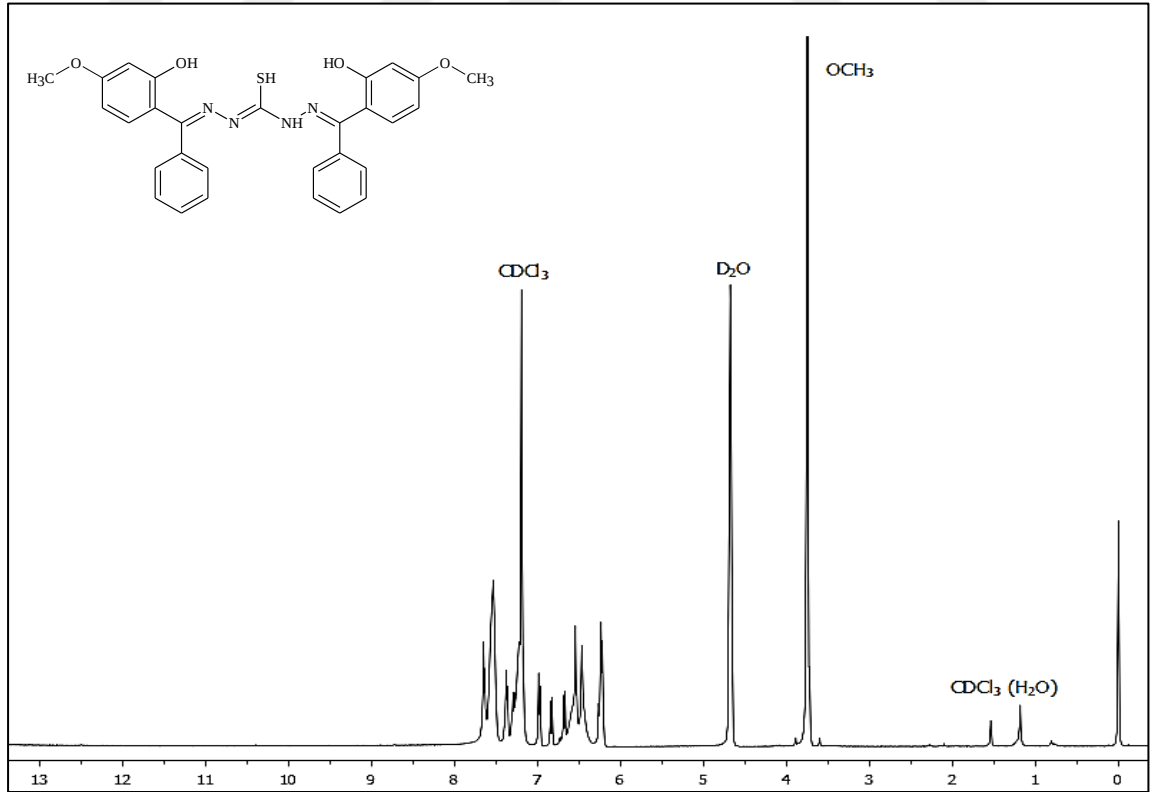
Şekil 4.31: L1 ligandının ¹H-NMR spektrumu.



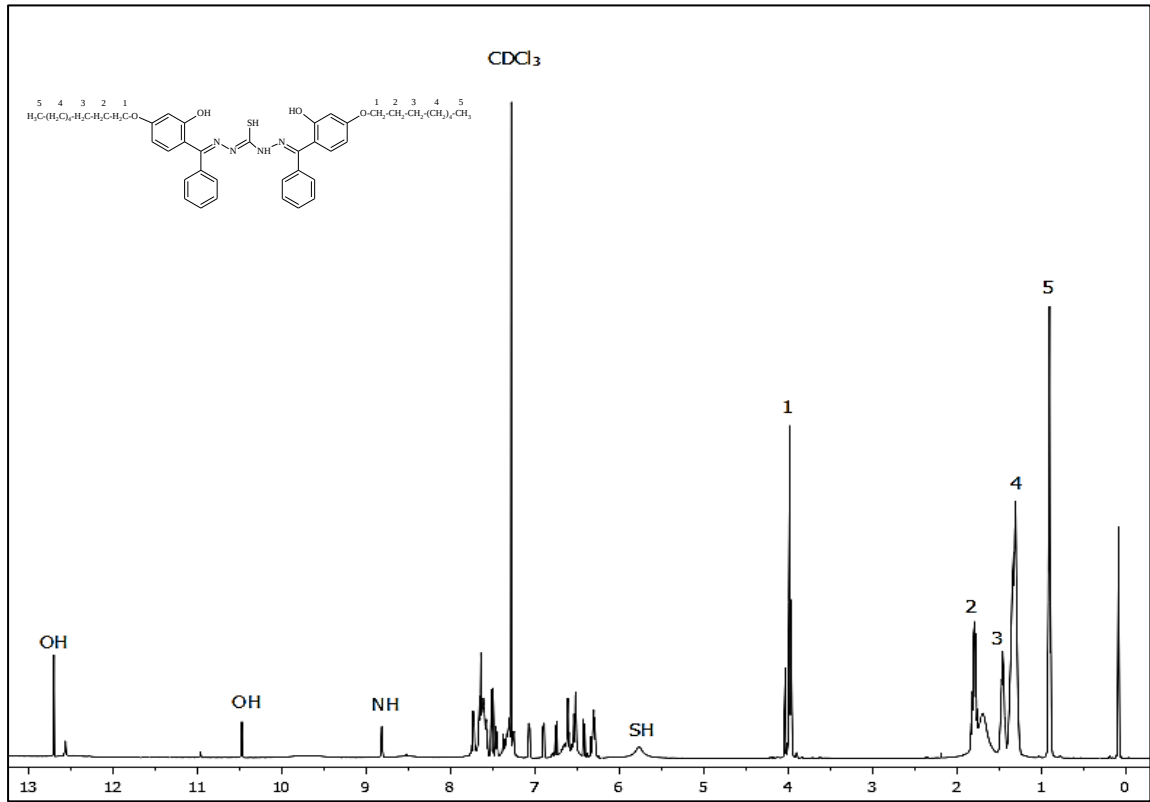
Şekil 4.32: L1 ligandının D₂O NMR spektrumu.



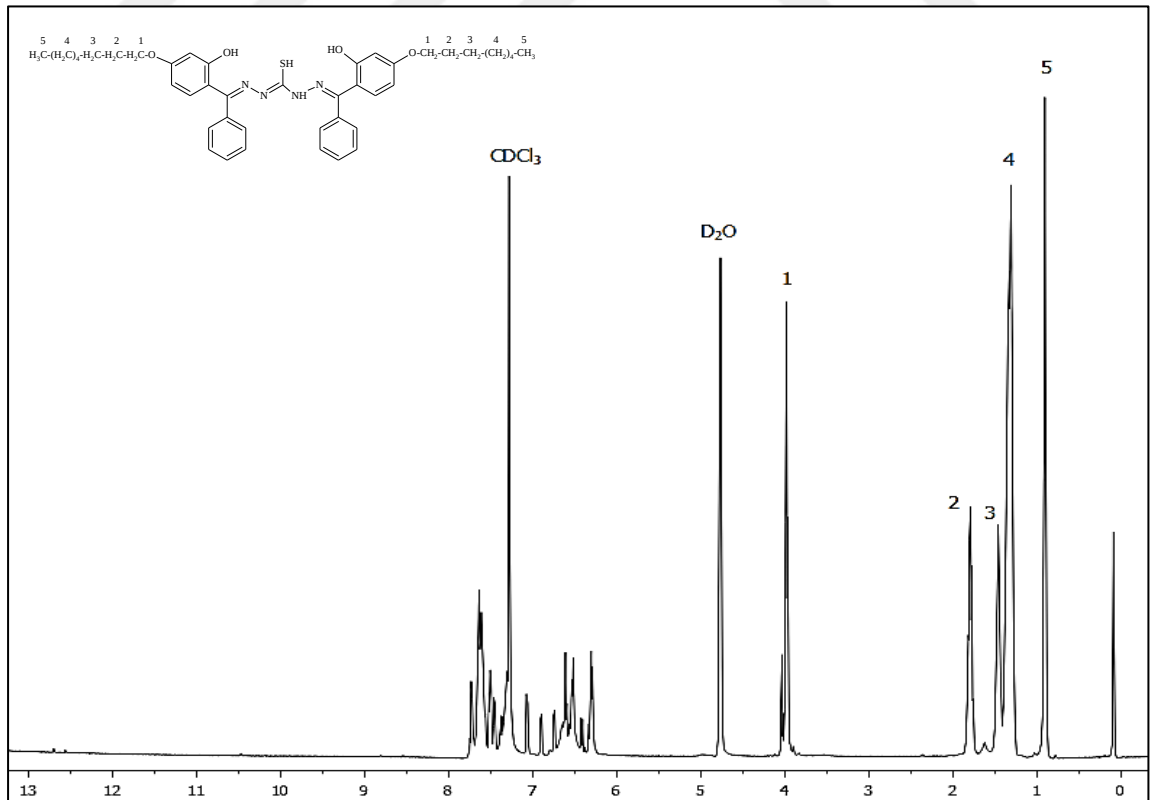
Şekil 4.33: L2 ligandının ^1H -NMR spektrumu.



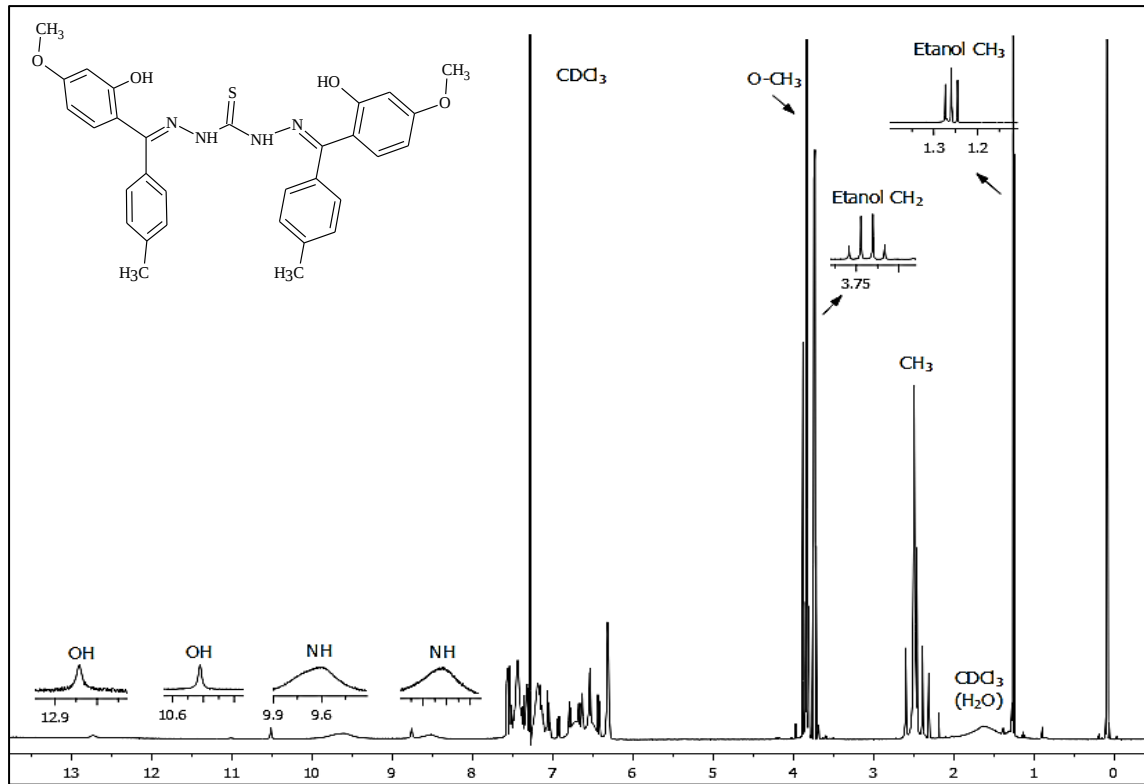
Şekil 4.34: L2 ligandının D_2O NMR spektrumu.



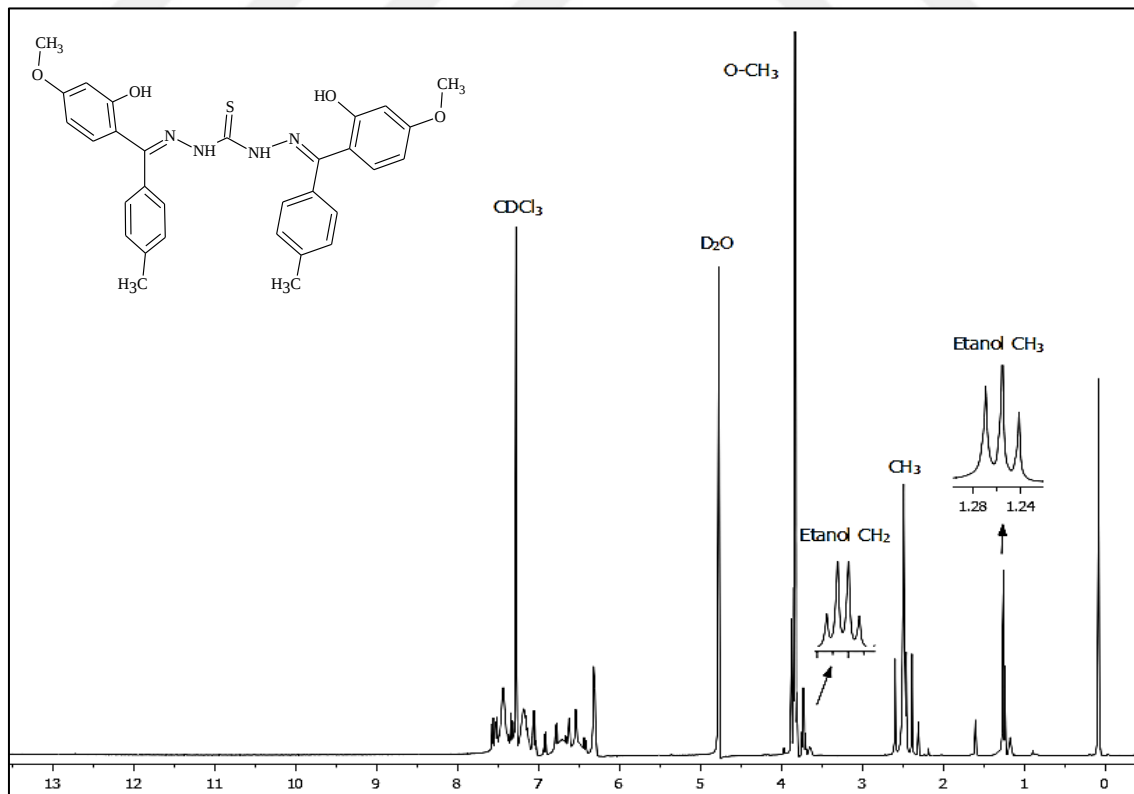
Şekil 4.35: L3 ligandının ^1H -NMR spektrumu.



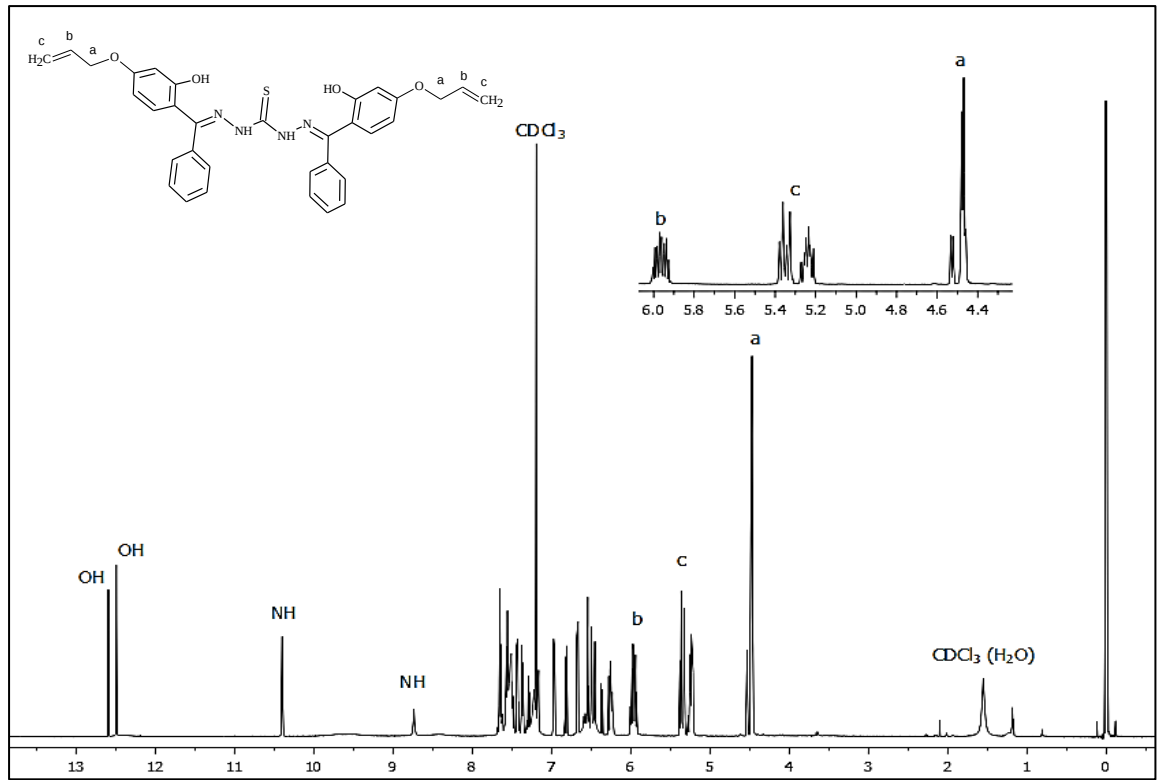
Şekil 4.36: L3 ligandının D_2O NMR spektrumu.



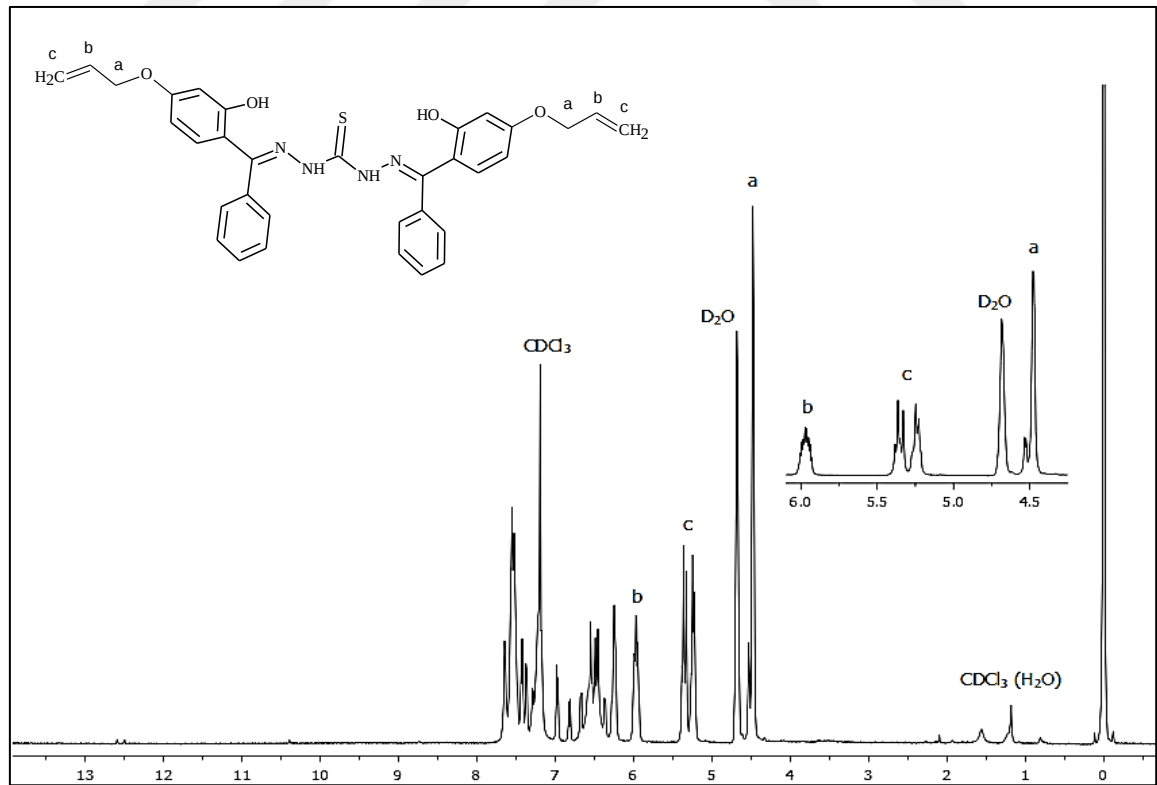
Şekil 4.37: L4 ligandının ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 4.38: L4 ligandının D_2O NMR spektrumu.



Şekil 4.39: L5 ligandının ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 4.40: L5 ligandının D_2O NMR spektrumu.

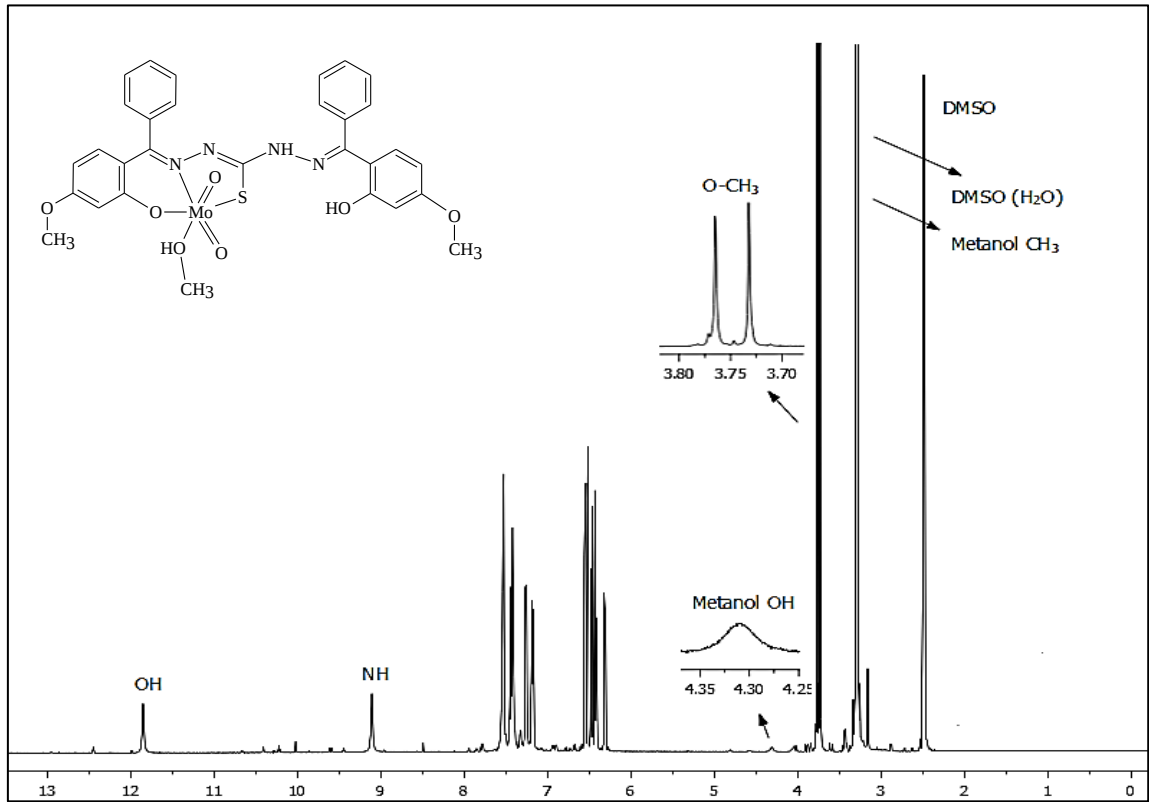
4.8. DİOKSOMOLİBDEN(VI) KOMPLEKSLERİNİN ^1H -NMR VERİLERİ

Dioksomolibden(VI) komplekslerinin ^1H -NMR spektrumları dimetilsülfoksit (DMSO- d_6) içinde alındı. Spektrum verileri Tablo 4.11' de spektrum görüntüleri ise Şekil 4.41-4.44' de gösterilmektedir.

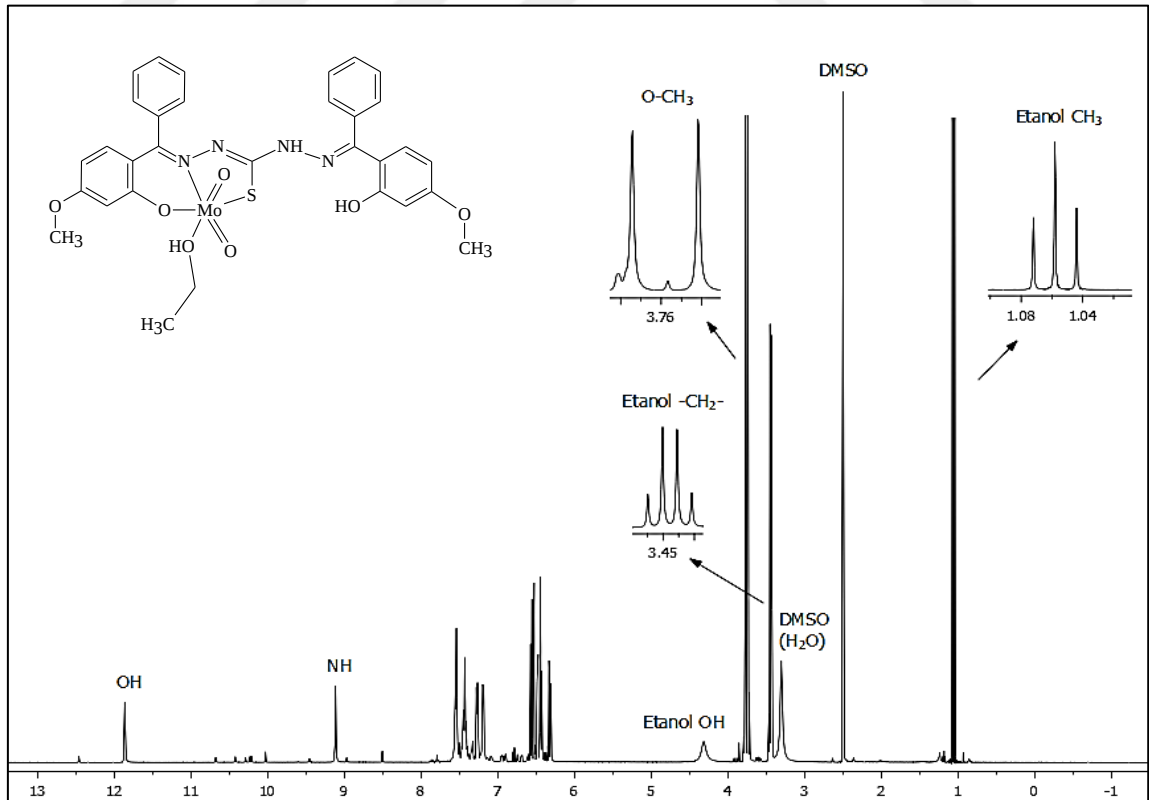


Tablo 4.11: Dioksomolibden(VI) komplekslerinin bazı ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri (δ : ppm).

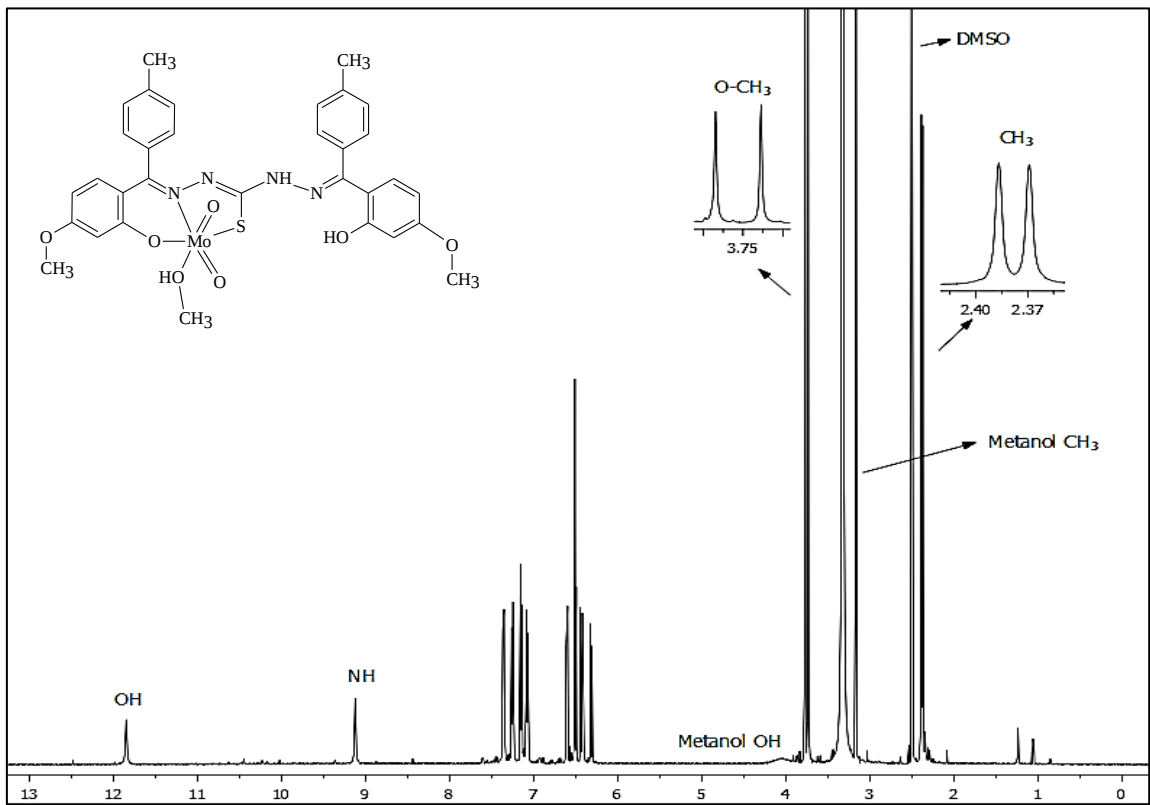
Bileşik	-OH	-NE-	Aromatik H	-OCH ₃	-CH ₃	Etanol	Metanol	Bütanol 	Oktiloksi $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$ 1 2 3 4 5	Alliloksi $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ a b c
[MoO₂L1(MeOH)]	11.65 s (1H)	9.47 s (1H)	7.62-6.58 m (18H)	-	-	-	OH: 4.28 s, (1H) CH ₃ : 3.31 s, (3H)	-	-	-
[MoO₂L2(MeOH)]	11.85 s (1H)	9.11 s (1H)	7.55-6.30 m (16H)	3.76 s (3H), 3.73 s (3H)	-	OH: 4.31 s, (1H) CH ₃ : 3.29 s, (3H)	-	-	-	-
[MoO₂L2(EtOH)]	11.86 s (1H)	9.11 s (1H)	7.58-6.31 m (16H)	3.77 s (3H), 3.74 s (3H)	-	OH: 4.31 s, (1H) -CH ₂ -: 3.45 q, (2H) CH ₃ : 1.06 t, (3H)	-	-	-	-
[MoO₂L3(MeOH)]	11.86 s (1H)	9.15 s (1H)	7.57-6.29 m (16H)	-	-	OH: 4.26 s, (1H) CH ₃ : 3.32 s, (3H)	-	1: 3.98 t, (2H); 3.94 t, (2H) 2: 1.68 m, (4H) 3: 1.37 m, (4H) 4: 1.30-1.25 m, (16H) 5: 0.86 m, (6H)	-	-
[MoO₂L4(MeOH)]	11.85 s (1H)	9.12 s (1H)	7.37-6.30 m (14H)	3.77 s (3H), 3.74 s (3H)	2.39 s (3H)	OH: 4.04 s, (1H) CH ₃ : 3.17 s, (3H)	-	-	-	-
[MoO₂L5(n-BuOH)]	11.88 s (1H)	9.16 s (1H)	7.59-6.32 m (16H)	-	-	OH: 4.28 m, (1H) d: 3.38 t, (2H) e: 1.39 m, (2H) f: 1.29 m, (2H) g: 0.86 t, (3H)	-	-	a: 4.60-4.55 m, (4H) b: 6.00 m, (2H) c: 5.38 m, (2H); 5.26 m, (2H)	-



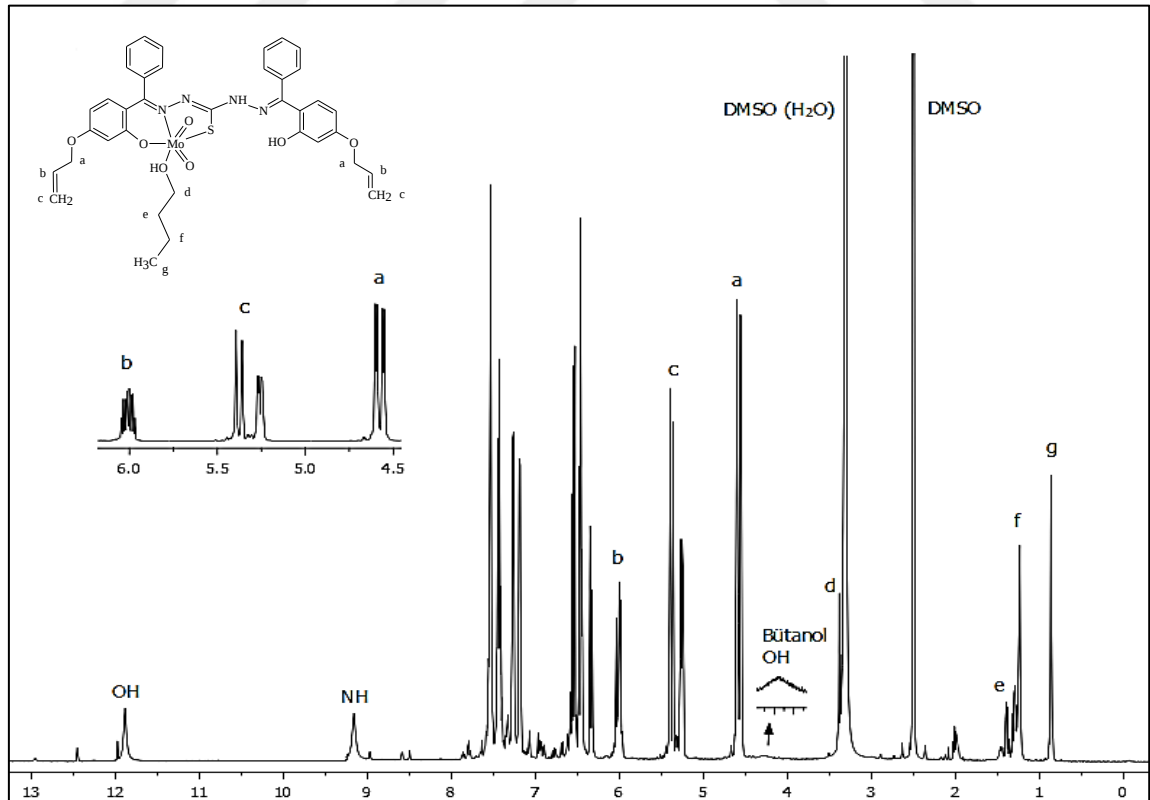
Şekil 4.41: $[\text{MoO}_2\text{L}_2(\text{MeOH})]$ kompleksinin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 4.42: $[\text{MoO}_2\text{L}_2(\text{EtOH})]$ kompleksinin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 4.43: $[\text{MoO}_2\text{L}_4(\text{MeOH})]$ kompleksinin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 4.44: $[\text{MoO}_2\text{L}_5(\text{n-BuOH})]$ kompleksinin ^1H -NMR spektrumu.

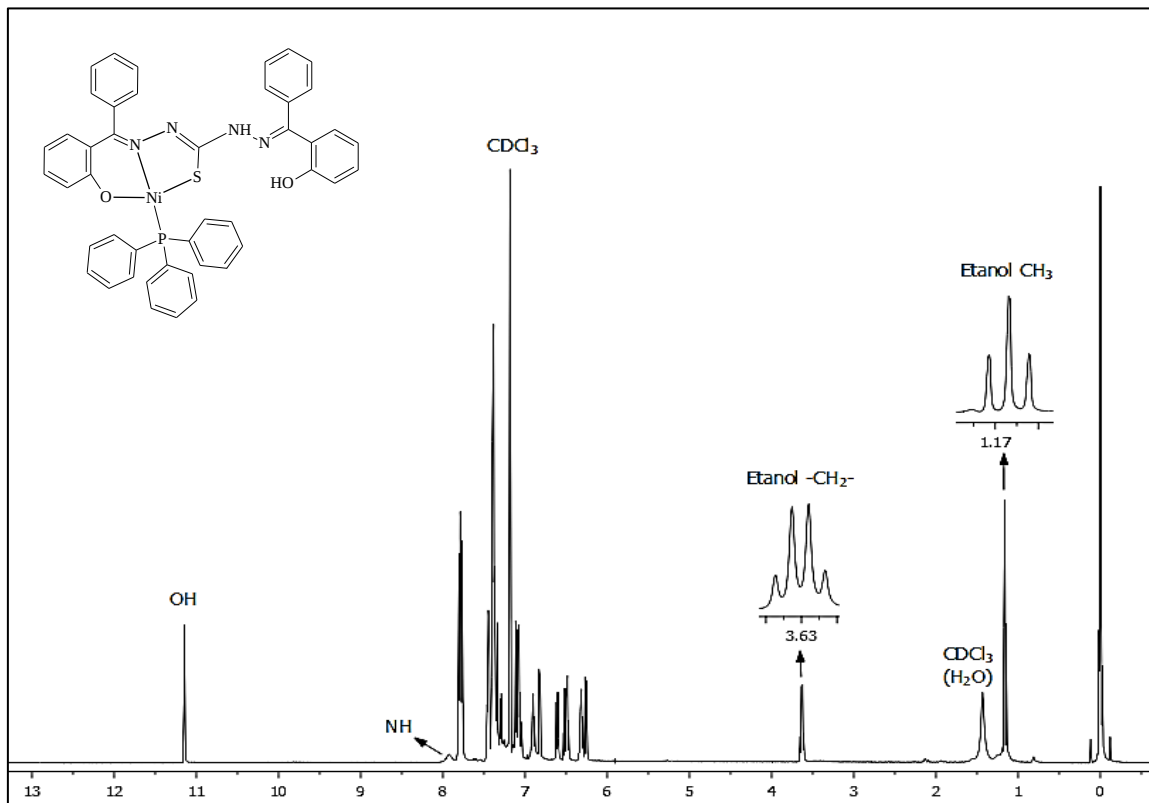
4.9. NİKEL(II) KOMPLEKSLERİNİN ^1H VE D_2O NMR VERİLERİ

Nikel(II) komplekslerinin ^1H ve D_2O NMR spektrumları CDCl_3 içinde alındı. Spektrum verileri Tablo 4.12' de, spektrum görüntüleri ise Şekil 4.45-4.54'de gösterilmektedir.

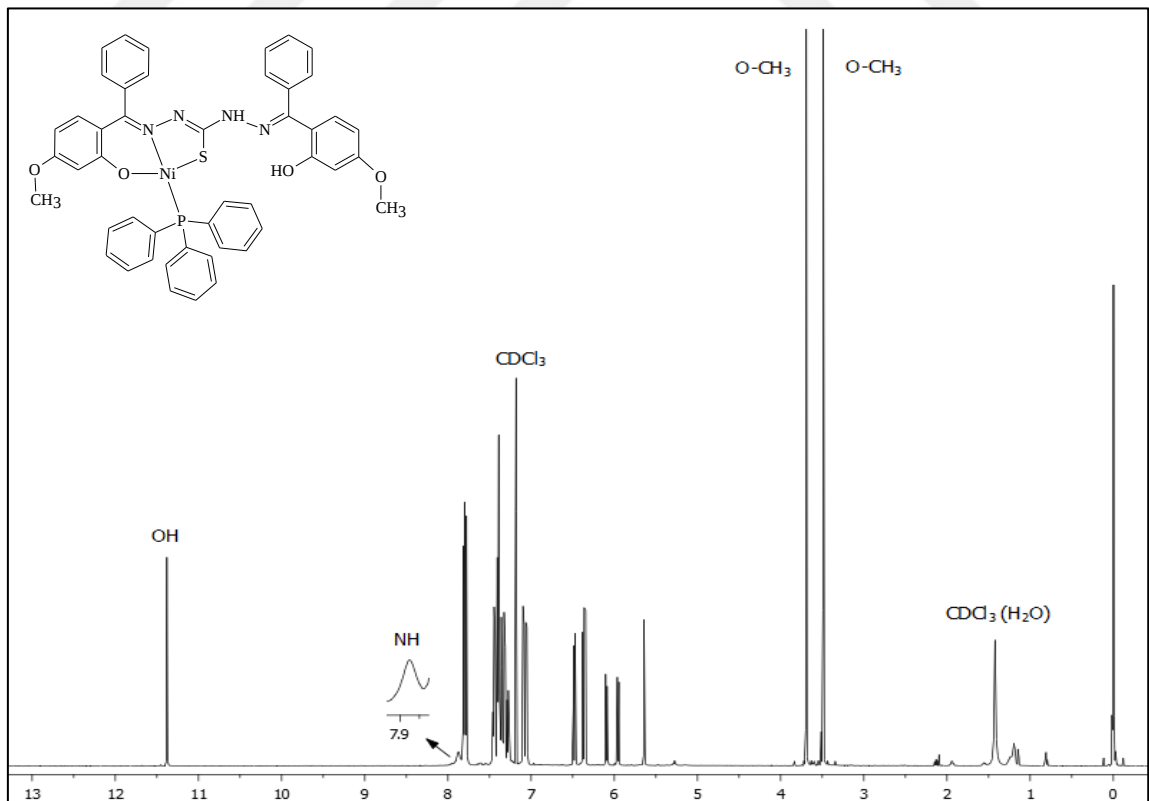


Tablo 4.12: Nikel(II) komplekslerinin bazı ^1H ve D_2O NMR kimyasal kayma değerleri (δ : ppm).

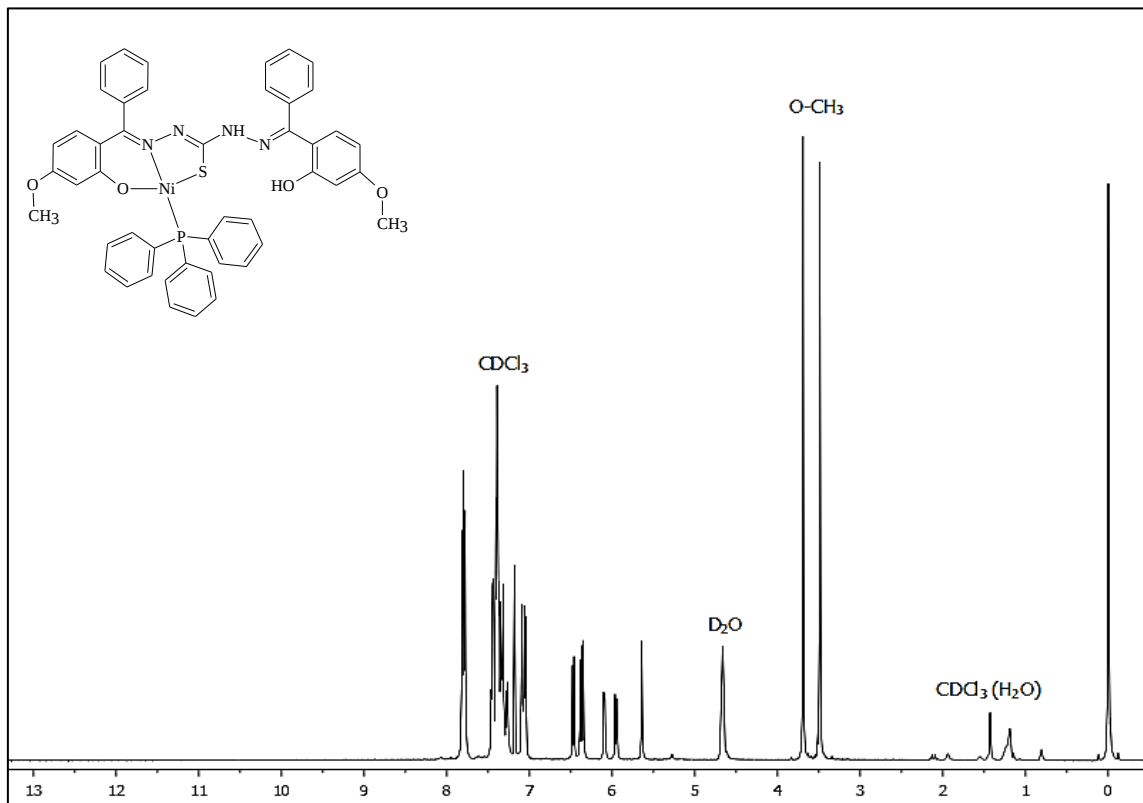
Bileşik	-OH	-NH-	Aromatik H	-OCH ₃	-CH ₃	Oktiloksi -O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -(CH ₂) ₄ -CH ₃ 1 2 3 4 5	Alliloksi -O-CH ₂ -CH=CH ₂ a b c
[NiL ₁ (PPh ₃)]	11.15 s (1H)	7.93 s (1H)	7.80-6.25 m (33H)	-	-	-	-
[NiL ₂ (PPh ₃)]	11.38 s (1H)	7.87 s (1H)	7.82-5.64 m (31H)	3.69 s (3H), 3.49 s (3H)	-	-	-
[NiL ₂ (PPh ₃)] (D ₂ O)	-	-	7.82-5.64 m (31H)	3.69 s (3H), 3.49 s (3H)	-	-	-
[NiL ₃ (PPh ₃)]	11.33 s (1H)	7.72 s (1H)	7.82-5.63 m (31H)	-	-	1: 3.84 t, (2H); 3.62 t, (2H) 2: 1.67 m, (2H); 1.58 m, (2H) 3: 1.35 m, (4H) 4: 1.29-1.19 m, (16H) 5: 0.81m, (6H)	-
[NiL ₃ (PPh ₃)] (D ₂ O)	-	-	7.81-5.63 m (31H)	-	-	1: 3.84 t, (2H); 3.62 t, (2H) 2: 1.67 m, (2H); 1.57 m, (2H) 3: 1.35 m, (4H) 4: 1.27-1.20 m, (16H) 5: 0.81m, (6H)	-
[NiL ₄ (PPh ₃)]	11.45 s (1H)	7.92 s (1H)	7.90-5.71 m (29H)	3.79 s (3H), 3.58 s (3H)	2.45 s (3H), 2.40 s (3H)	-	-
[NiL ₄ (PPh ₃)] (D ₂ O)	-	-	7.89-5.71 m (29H)	3.78 s (3H), 3.58 s (3H)	2.44 s (3H), 2.40 s (3H)	-	-
[NiL ₅ (PPh ₃)]	11.45 s (1H)	7.92 s (1H)	7.88-5.75 m (31H)	-	-	-	a: 4.52 m, (2H); 4.30 m, (2H) b: 6.04 m, (1H); 5.94 m, (1H) c: 5.43-5.21 m, (4H)
[NiL ₅ (PPh ₃)] (D ₂ O)	-	-	7.90-5.75 m (31H)	-	-	-	a: 4.52 m, (2H); 4.30 m, (2H) b: 6.04 m, (1H); 5.95 m, (1H) c: 5.43-5.21 m, (4H)



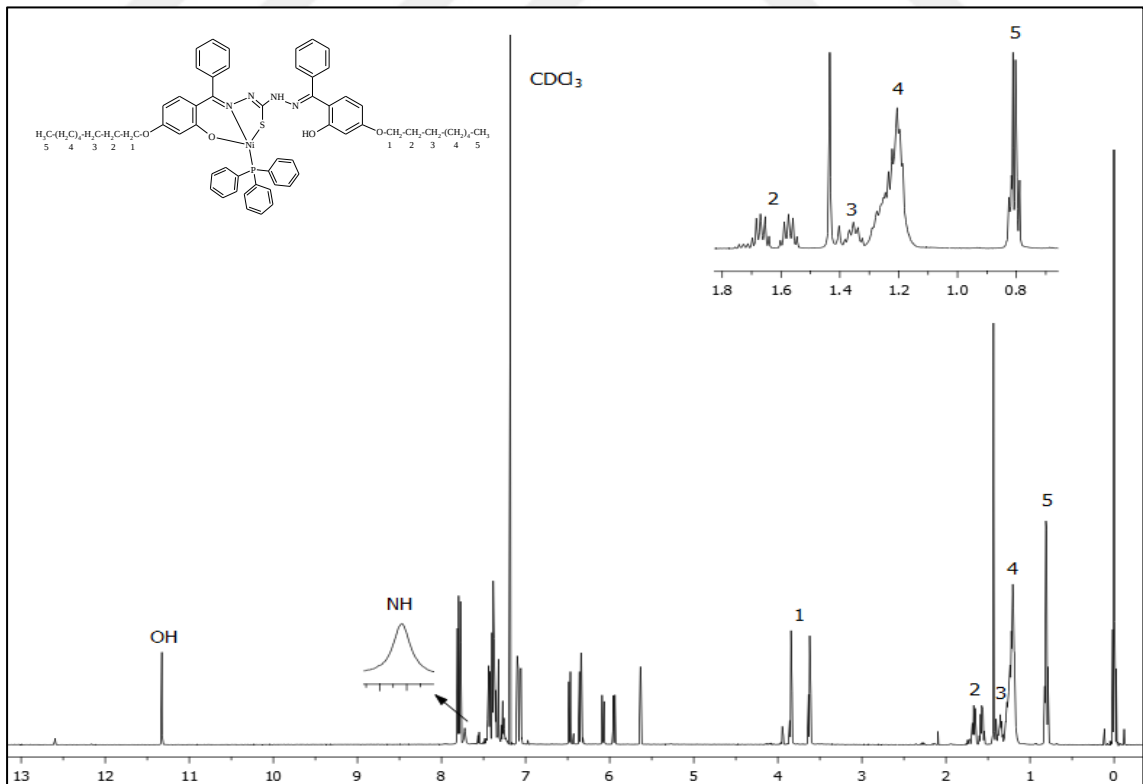
Şekil 4.45: $[\text{NiL1}(\text{PPh}_3)]$ kompleksinin ^1H -NMR spektrumu



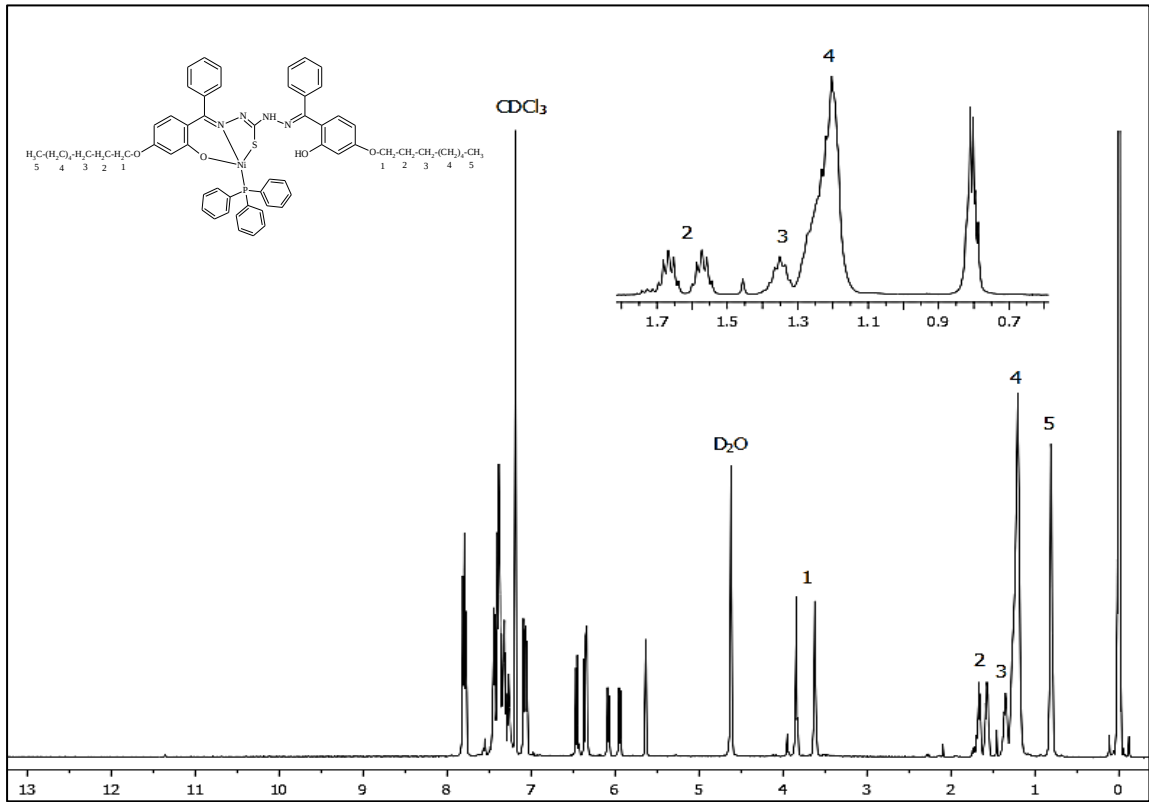
Şekil 4.46: $[\text{NiL2}(\text{PPh}_3)]$ kompleksinin ^1H -NMR spektrumu.



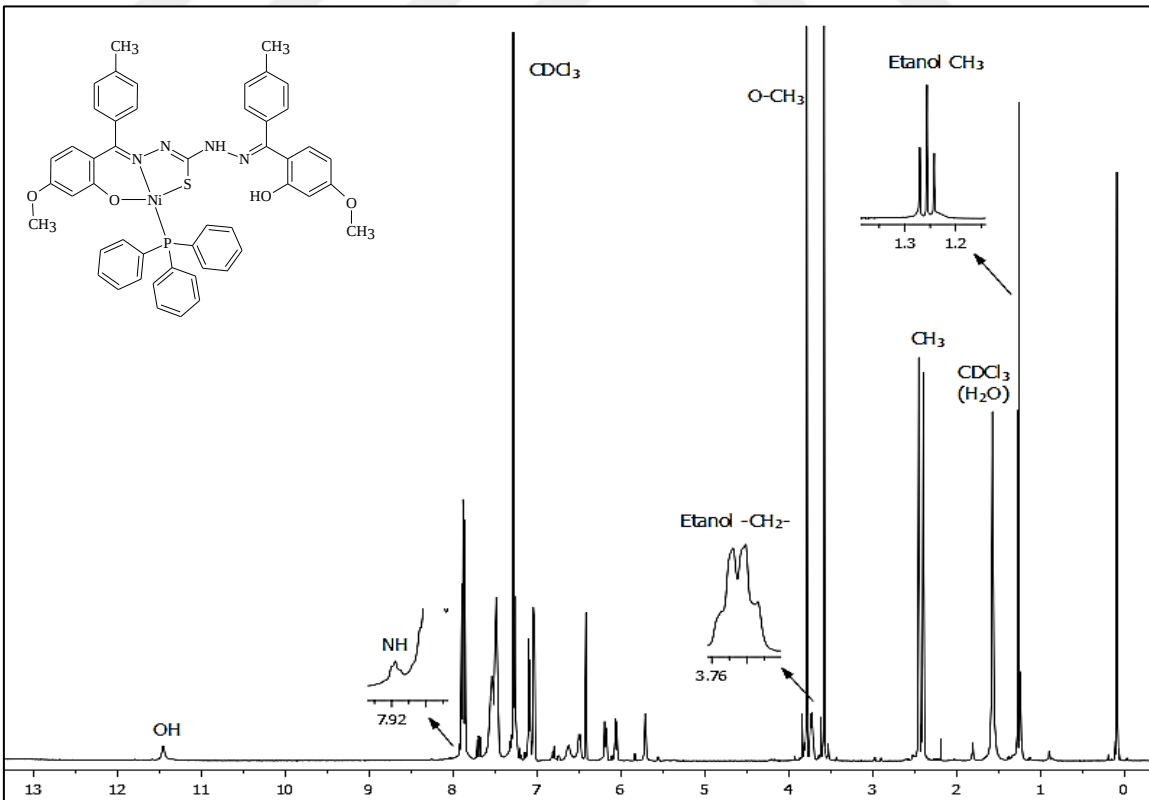
Şekil 4.47: $[\text{NiL}_2(\text{PPh}_3)]$ kompleksinin D_2O NMR spektrumu.



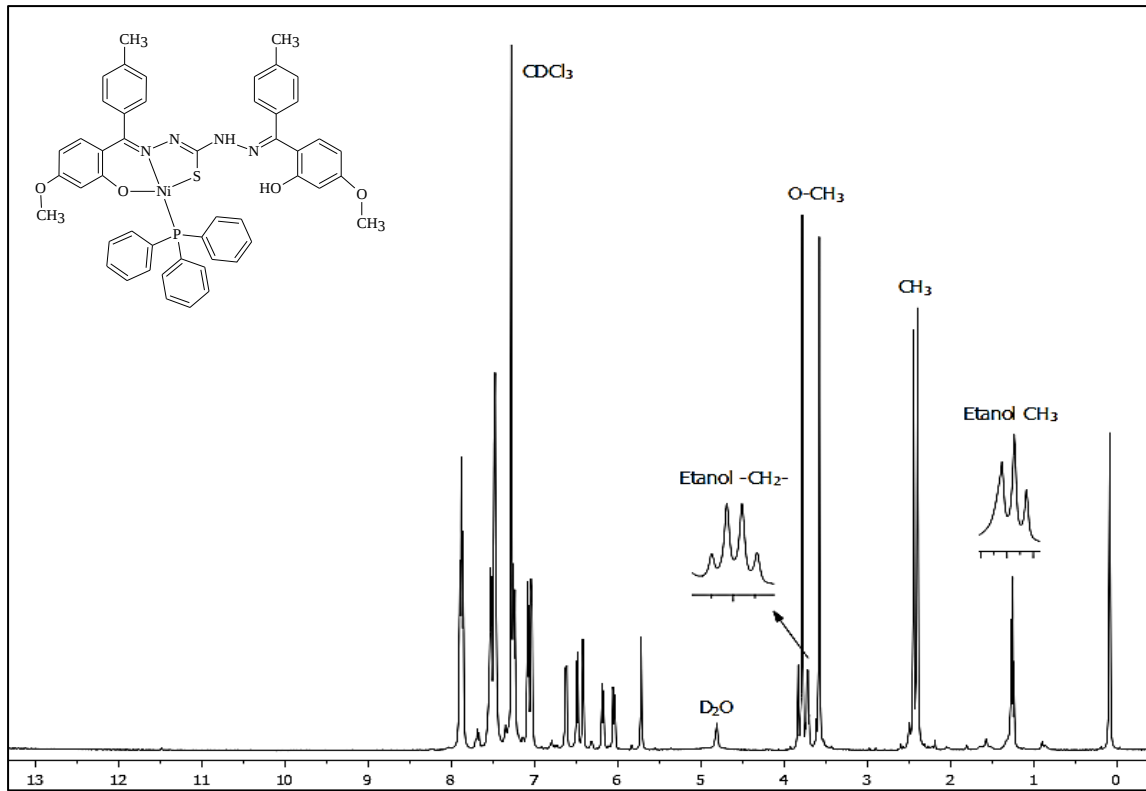
Şekil 4.48: $[\text{NiL}_3(\text{PPh}_3)]$ kompleksinin ^1H -NMR spektrumu.



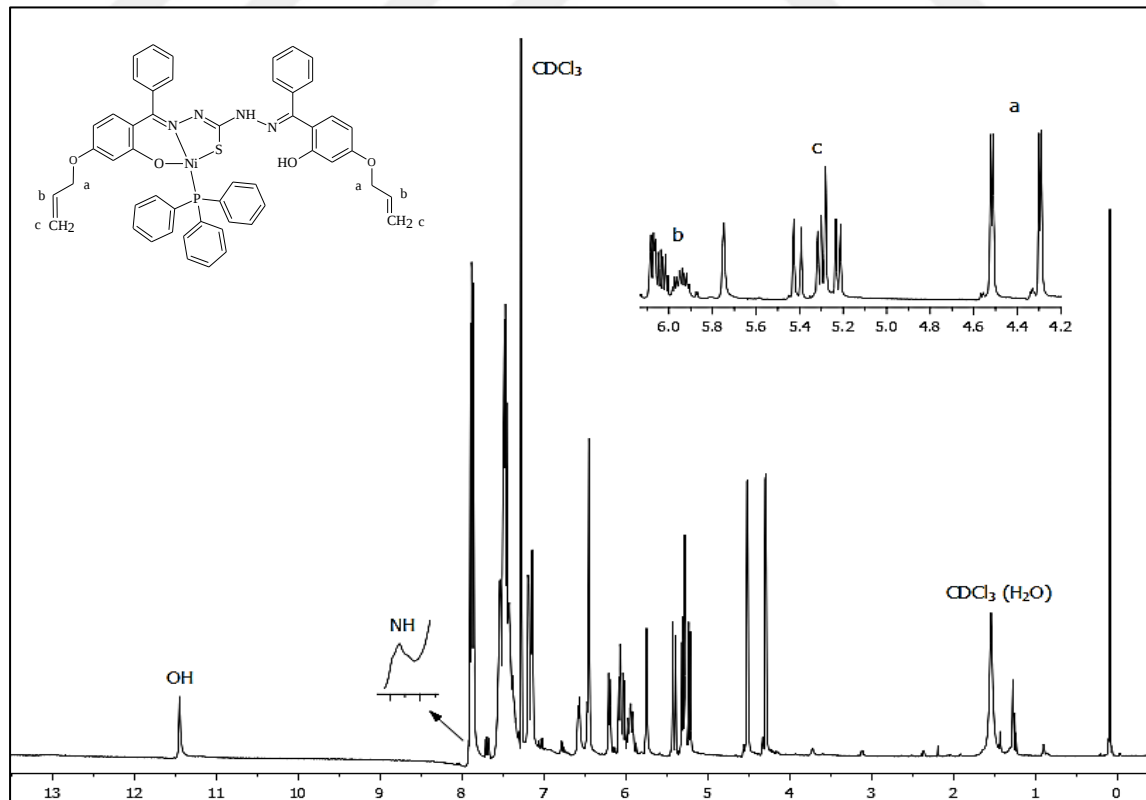
Şekil 4.49: $[\text{NiL}_3(\text{PPh}_3)]$ kompleksinin D_2O NMR spektrumu.



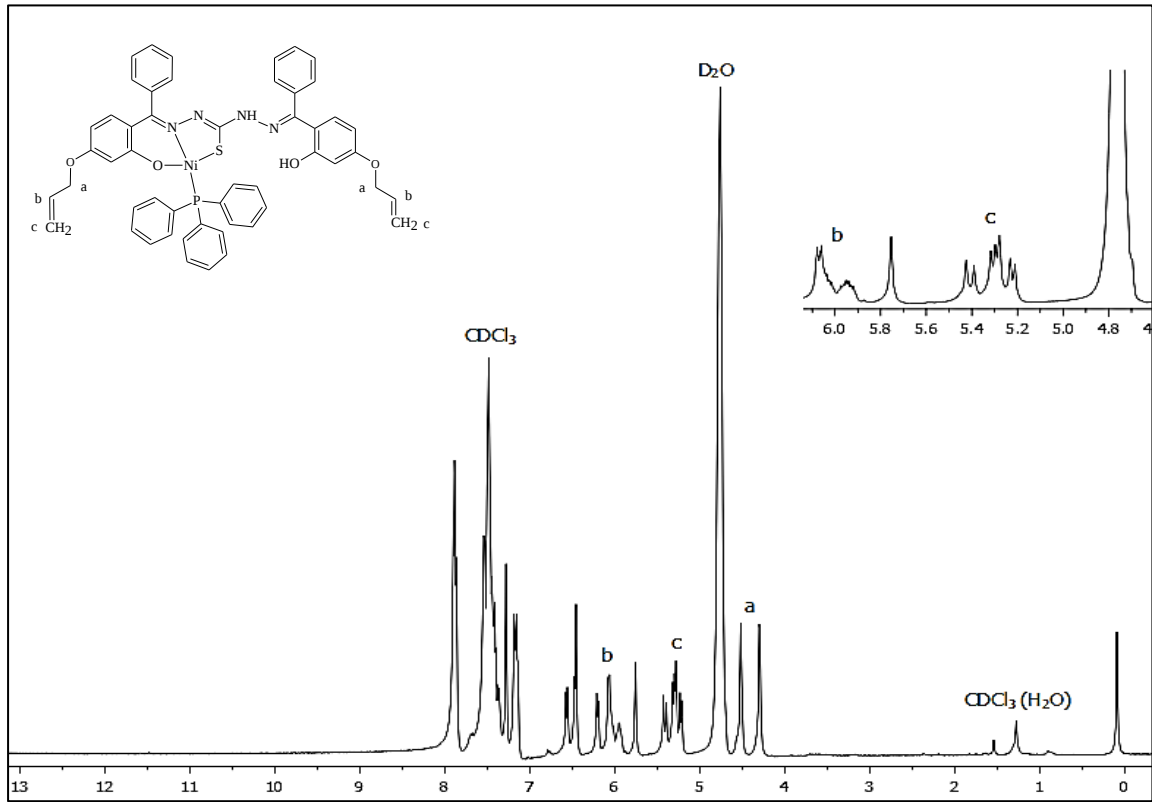
Şekil 4.50: $[\text{NiL}_4(\text{PPh}_3)]$ kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



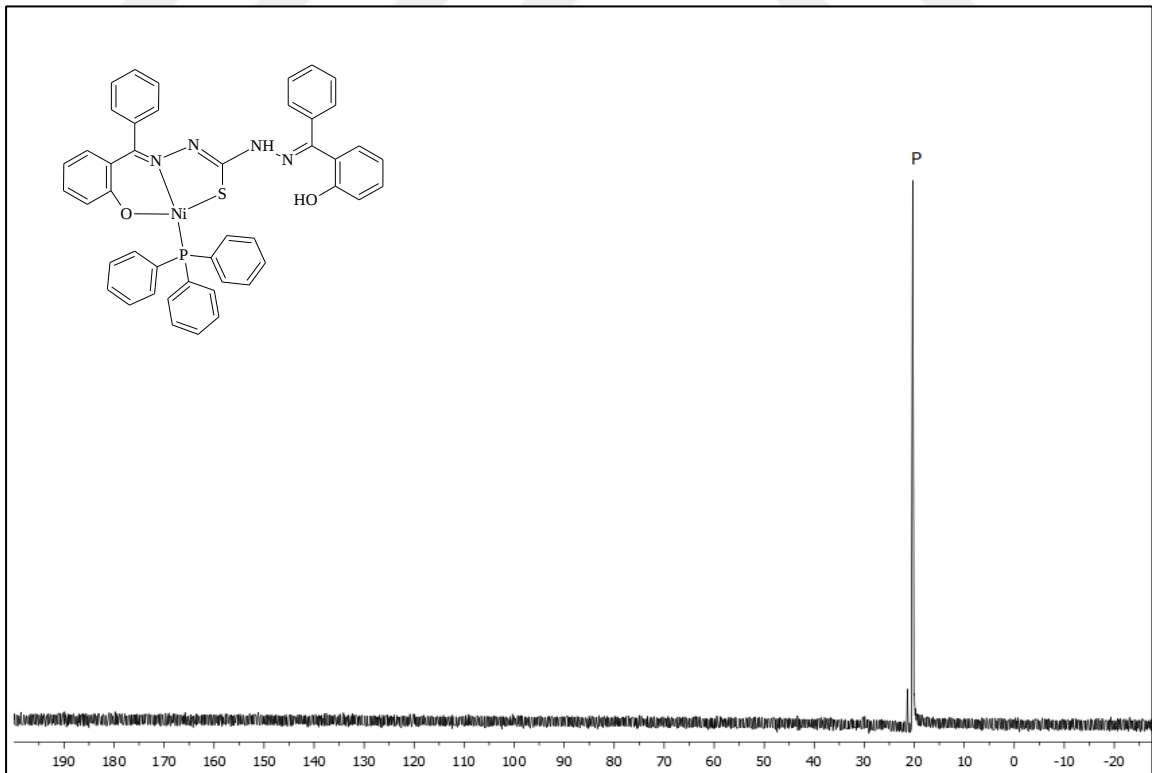
Şekil 4.51: [NiL₄(PPh₃)] kompleksinin D₂O NMR spektrumu.



Şekil 4.52: [NiL₅(PPh₃)] kompleksinin ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 4.53: $[\text{NiL5}(\text{PPh}_3)]$ kompleksinin D_2O NMR spektrumu.



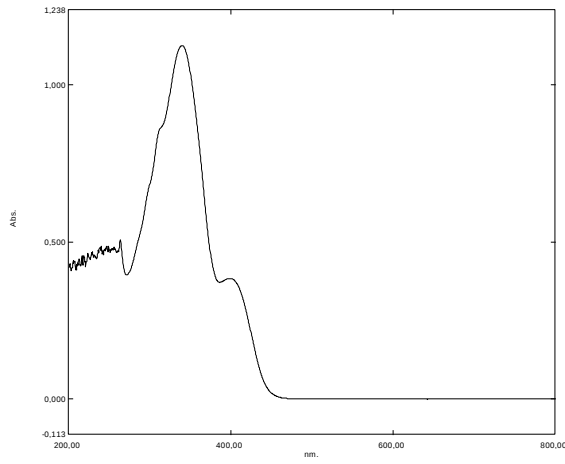
Şekil 4.54: $[\text{NiL1}(\text{PPh}_3)]$ kompleksinin ^{31}P -NMR spektrumu.

4.10. LİGANDLARIN UV-VIS VERİLERİ

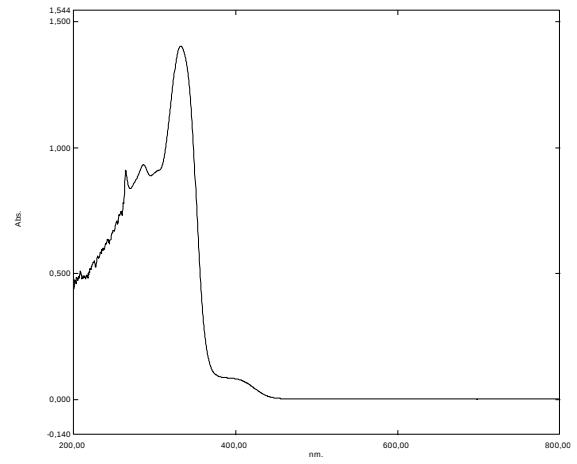
Ligandların DMF içinde 5×10^{-5} M'lık çözeltileri hazırlanarak UV-VIS spektrumları alındı. Spektrumlardan okunan maksimum absorpsiyonlar Tablo 4.13' de, spektrumlar da şekil 4.55' de gösterilmektedir.

Tablo 4.13: Ligandların UV-VIS değerleri, λ (nm) ve $\log \epsilon$ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

Bileşik	$\pi \rightarrow \pi^*$		$n \rightarrow \pi^*$	
L1	263 (3.99)	312 (4.23)	339 (4.35)	398 (3.88)
L2	264 (4.26)	286 (4.27)	332 (4.45)	401 (3.21)
L3	263 (4.13)	291 (4.18)	336 (4.29)	405 (3.76)
L4	264 (4.15)	297 (4.09)	345 (4.38)	406 (3.80)
L5	264 (4.21)	299 (3.95)	346 (4.26)	402 (3.82)

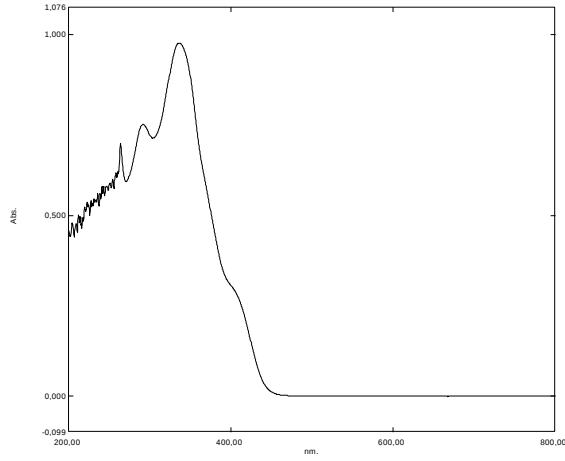


L1

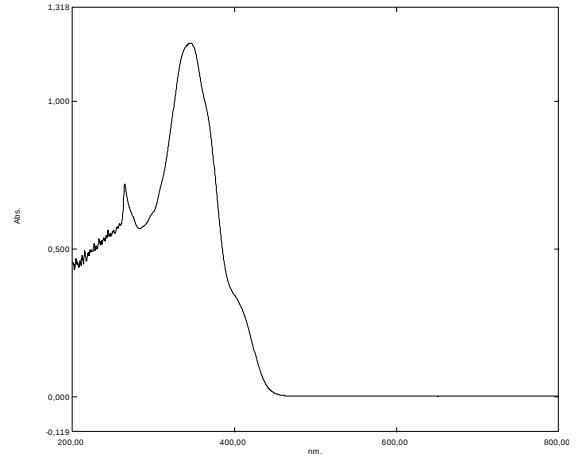


L2

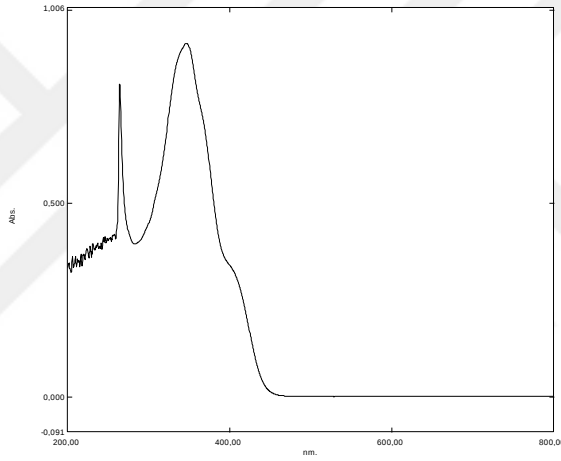
Şekil 4.55: Ligandların UV-VIS spektrumları.



L3



L4



L5

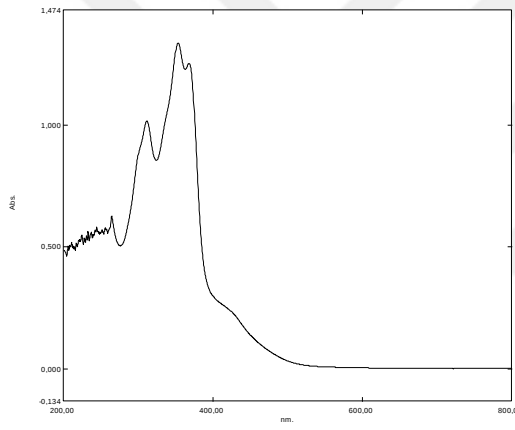
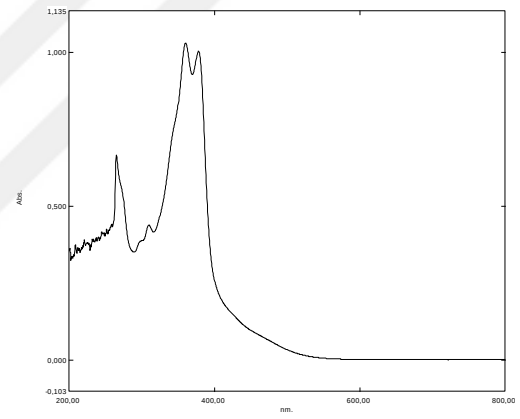
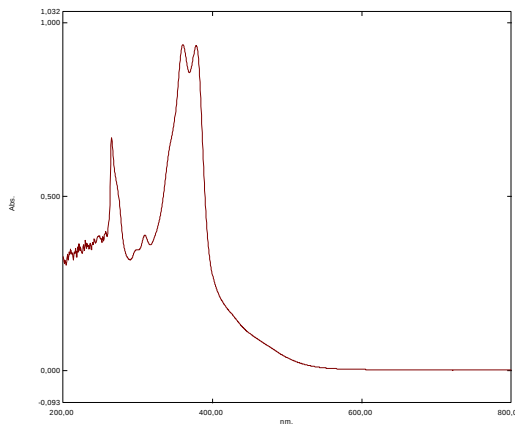
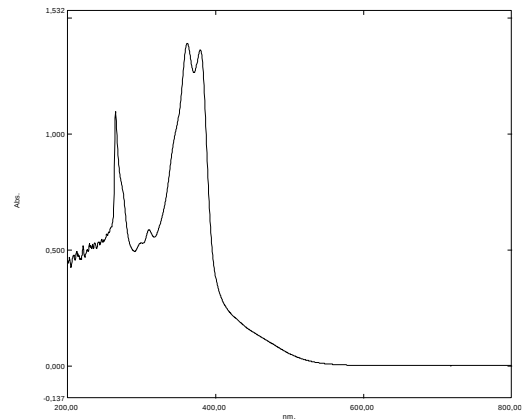
Şekil 4.55 (devam):

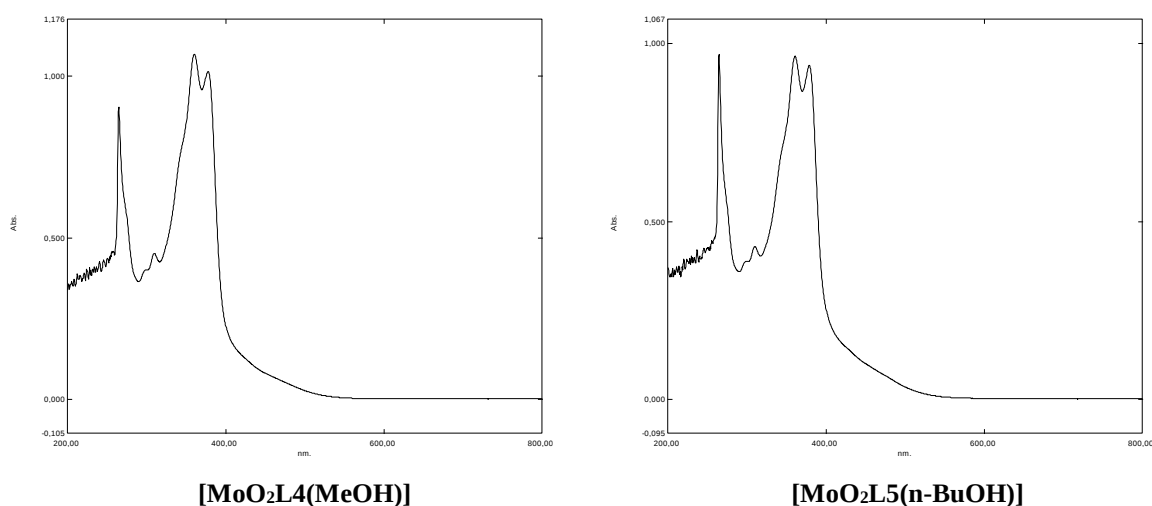
4.11. DİOKSOMOLİBĐEN(VI) KOMPLEKSLERİNİN UV-VIS VERİLERİ

Dioksomolibden(VI) komplekslerinin DMF içinde 5×10^{-5} M'lık çözeltileri hazırlanarak UV-VIS spektrumları alındı. Spektrumlardan okunan maksimum absorbanslar Tablo 4.14' de, spektrumlar da şekil 4.56' da gösterilmektedir.

Tablo 4.14: Dioksomolibden(VI) komplekslerinin UV-VIS değerleri, λ (nm) ve $\log \varepsilon$ (L.mol⁻¹.cm⁻¹).

Bileşik	$\pi \rightarrow \pi^*$		$n \rightarrow \pi^*$		LMCT
[MoO ₂ L1(MeOH)]	264 (4.09)	311 (4.31)	353 (4.43)	368 (4.40)	427 (3.66)
[MoO ₂ L2(MeOH)]	265 (4.12)	309 (3.94)	360 (4.31)	377 (4.30)	440 (3.35)
[MoO ₂ L2(EtOH)]	264 (4.11)	309 (3.89)	360 (4.27)	378 (4.27)	438 (3.41)
[MoO ₂ L3(MeOH)]	264 (4.33)	310 (4.07)	361 (4.44)	379 (4.43)	446 (3.49)
[MoO ₂ L4(MeOH)]	264 (4.25)	309 (3.96)	360 (4.33)	377 (4.31)	444 (3.25)
[MoO ₂ L5(n-BuOH)]	264 (4.28)	310 (3.93)	361 (4.28)	378 (4.27)	447 (3.32)

**[MoO₂L1(MeOH)]****[MoO₂L2(MeOH)]****[MoO₂L2(EtOH)]****[MoO₂L3(MeOH)]****Şekil 4.56:** Dioksomolibden(VI) komplekslerinin UV-VIS spektrumları.



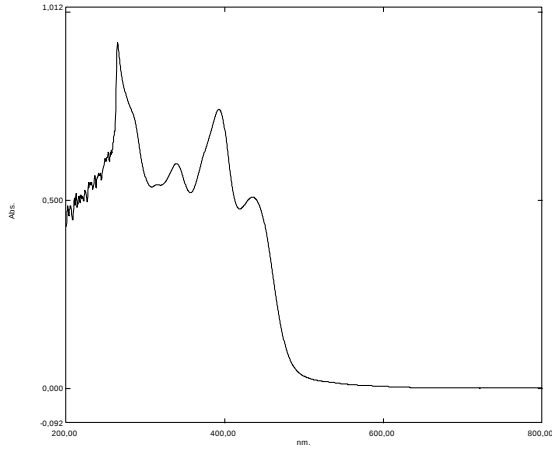
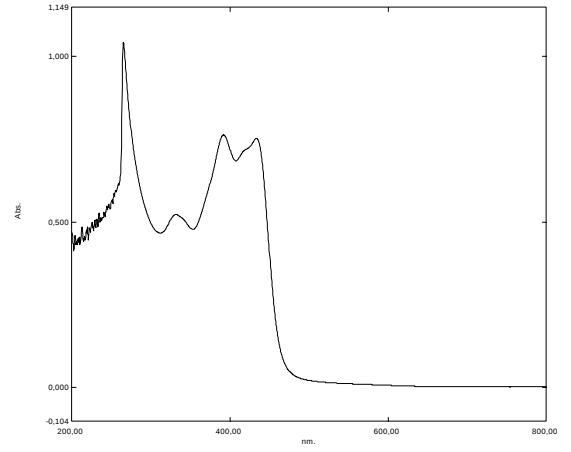
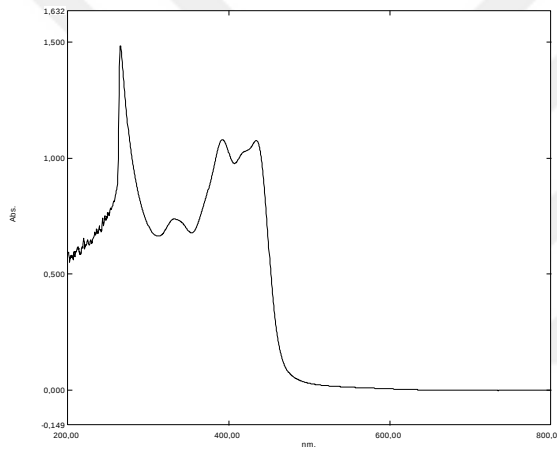
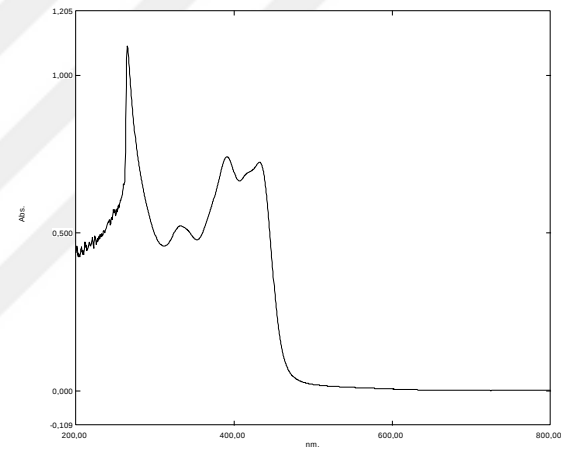
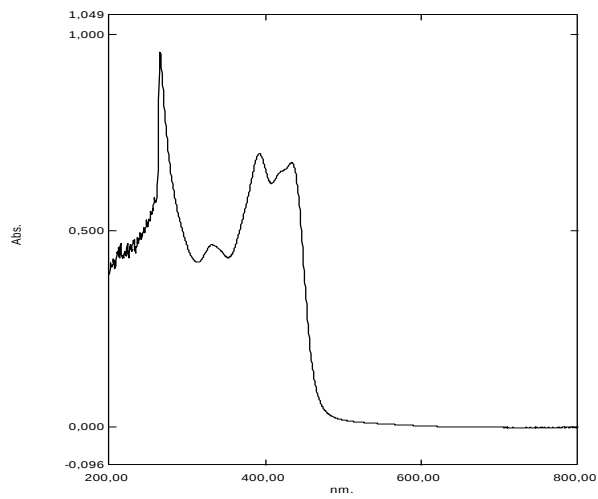
Şekil 4.56 (devam):

4.12. NİKEL(II) KOMPLEKSLERİNİN UV-VIS VERİLERİ

Nikel(II) komplekslerinin DMF içinde 5×10^{-5} M'lık çözeltileri hazırlanarak UV-VIS spektrumları alındı. Spektrumlardan okunan maksimum absorpsiyonlar Tablo 4.15' de, spektrumlar da Şekil 4.57' de gösterilmektedir.

Tablo 4.15: Nikel(II) komplekslerinin UV-VIS değerleri, λ (nm) ve $\log \epsilon$ ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$).

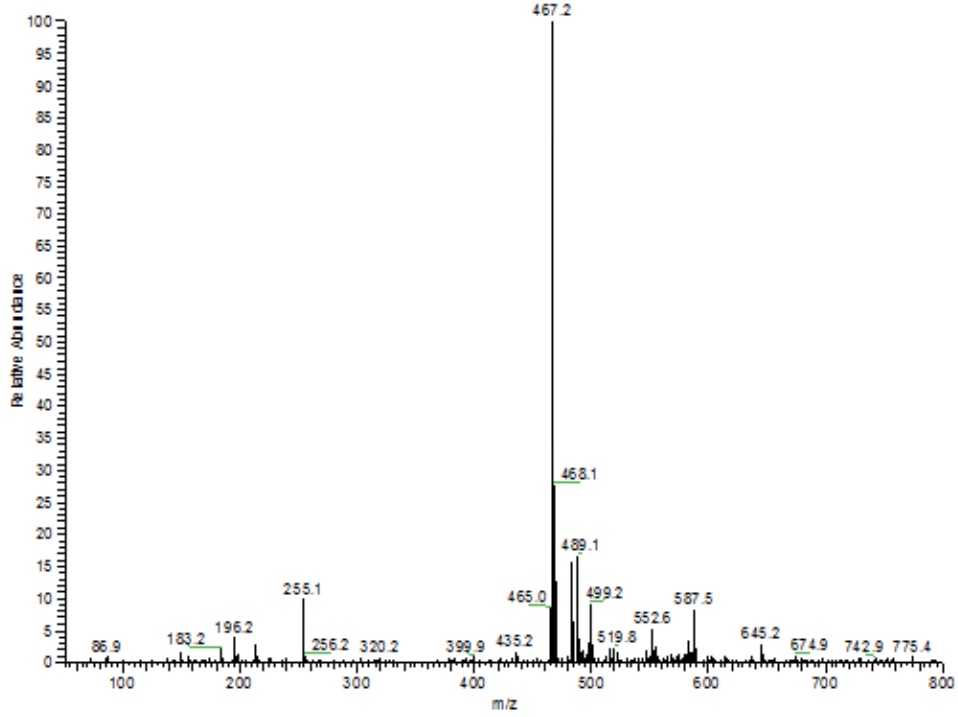
Bileşik	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	LMCT
[NiL1(PPh ₃)]	265 (4.26)	339 (4.08)	393 (4.17)
[NiL2(PPh ₃)]	265 (4.32)	331 (4.02)	392 (4.18)
[NiL3(PPh ₃)]	266 (4.46)	332 (4.17)	392 (4.33)
[NiL4(PPh ₃)]	265 (4.34)	332 (4.02)	391 (4.17)
[NiL5(PPh ₃)]	265 (4.28)	333 (3.97)	392 (4.14)

 $[\text{NiL1}(\text{PPh}_3)]$  $[\text{NiL2}(\text{PPh}_3)]$  $[\text{NiL3}(\text{PPh}_3)]$  $[\text{NiL4}(\text{PPh}_3)]$  $[\text{NiL5}(\text{PPh}_3)]$

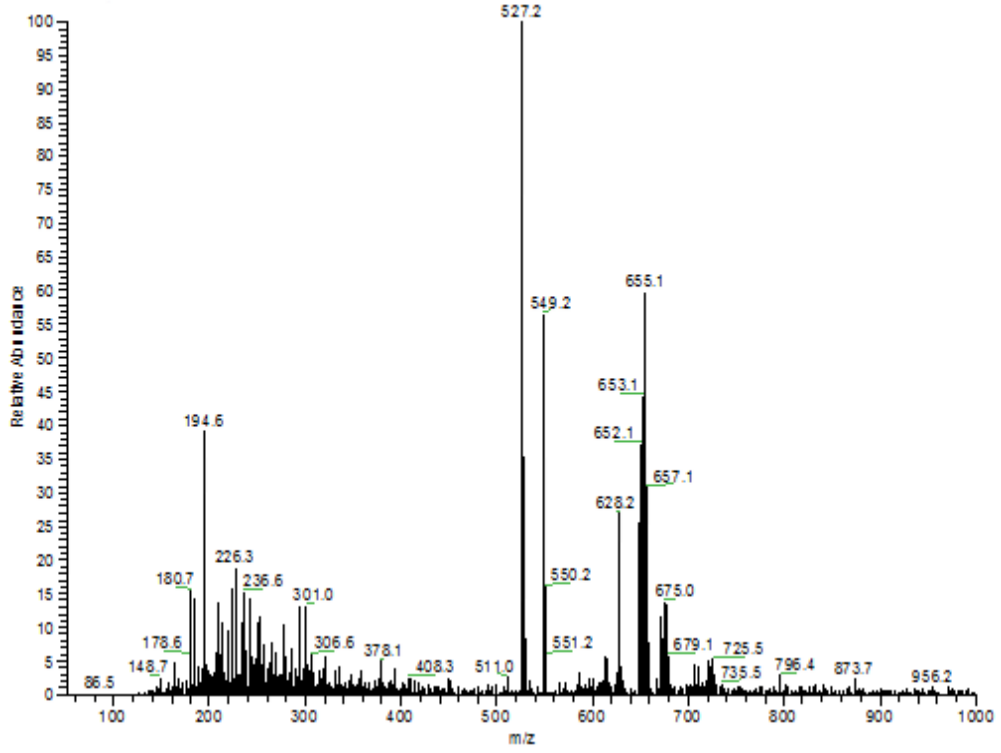
Şekil 4.57: Ni(II) komplekslerinin UV-VIS spektrumları.

4.13. KÜTLE SPEKTRUMLARI

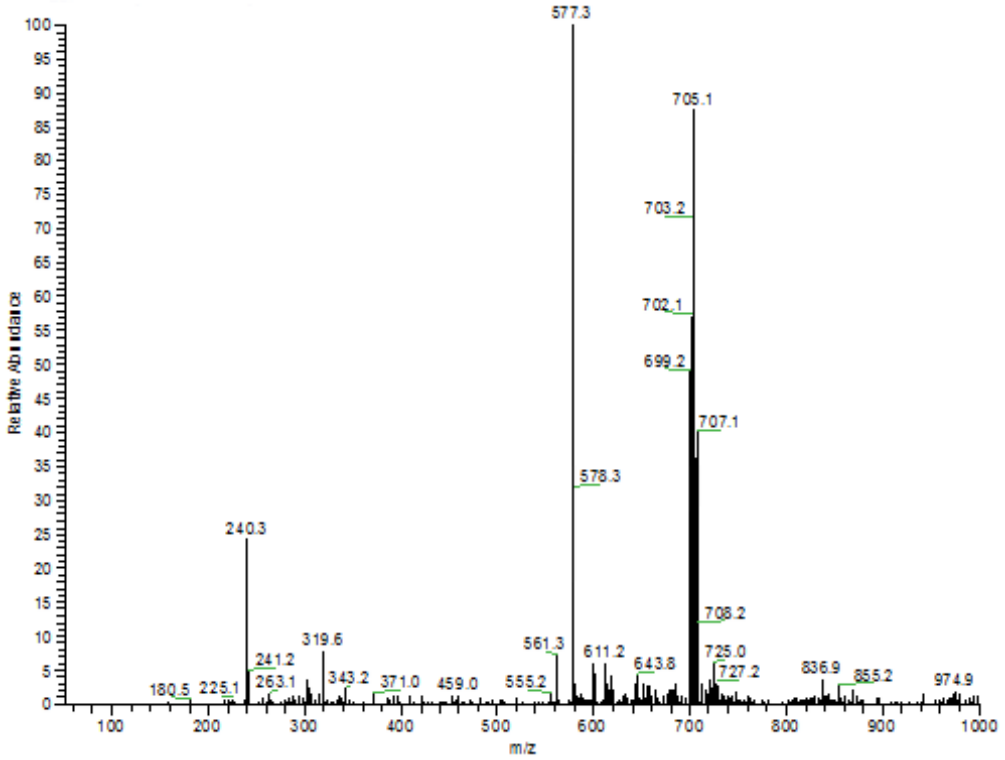
L1 ligandının kütle spektrumu kloroformda, $[\text{MoO}_2\text{L}_2(\text{MeOH})]$ ve $[\text{MoO}_2\text{L}_4(\text{MeOH})]$ komplekslerinin kütle spektrumları ise DMSO’ da alındı. Elde edilen spektrumlar ise Şekil 4.58-4.60’ da gösterilmektedir.



Şekil 4.58: L1 ligandının kütle spektrumu.



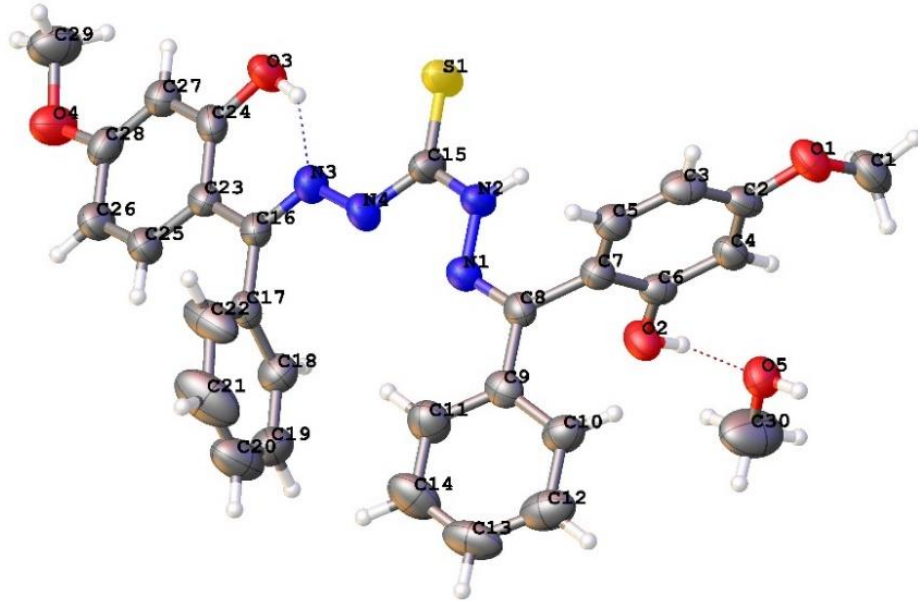
Şekil 4.59: $[\text{MoO}_2\text{L}_2(\text{MeOH})]$ kompleksinin kütle spektrumu.



Şekil 4.60: $[\text{MoO}_2\text{L}_4(\text{MeOH})]$ kompleksinin kütle spektrumu.

4.14. L2 LİGANDININ X-IŞINI KIRINIMI ANALİZİ

L2 ligandının uygun tek kristal numunesini elde etmek üzere, çözücü difüzyon yöntemi uygulandı. Ligandın metanol içersindeki çözeltisi bir örnek tüpü içerisine konuldu. Üzerine diğer bir çözücü (eter) bir tabaka oluşturmak için bir pipet veya bir şırınga kullanılarak tüpün yanından dikkatlice damlatıldı. Karışım hareket ve salınımdan korunarak +4 °C’ de saklandı. Bir hafta içinde tek kristal analizine uygun kalitede kristaller elde edildi. Oluşan açık kahverengi çubuk şeklinde kristaller öncelikle mikroskop altında incelendi ve içerisinden tek kristal formuna uygun bir kristal örneği (yaklaşık 0.020 mm x 0.050 mm x 0.300 mm büyüklüğünde) seçildi. X-ışını verileri, PHOTON100 detektörü ile donatılmış bir Bruker D8 VENTURE difraktometre cihazında ölçüldü. Tek kristal örneğinin molekül modelleme işleminde ORTEP programları kullanıldı. L2 ligandına ait tek kristal analizi sonuçları Tablo 4.16-4.19’ da gösterilmektedir.



Şekil 4.61: L2 ligandının ORTEP diyagramı.

Tablo 4.16: L2 ligandına ait kristallografik veriler.

Chemical formula	C ₃₀ H ₃₀ N ₄ O ₅ S
Formula weight	558.64 g/mol
Crystal colour, habit	light brown rod
Crystal size (mm)	0.020 x 0.050 x 0.300
Temperature (K)	250(2)
Wavelength (Å)	0.71073
Crystal system	monoclinic
Space group	C 1 2/c 1
Unit cell dimensions (Å, °)	$a = 28.845(4)$ $b = 8.8793(12)$ $c = 23.317(3)$ $\alpha = 90$ $\beta = 95.999(6)$ $\gamma = 90$
Volume	5939.3(14) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.250 g/cm ³
Absorption coefficient	0.153 mm ⁻¹
F(000)	2352
h, k, l ranges	-34 ≤ h ≤ 34, -10 ≤ k ≤ 10, -27 ≤ l ≤ 27
Reflections collected	99700
Independent reflections	5237 [R(int) = 0.2235]
Data / restraints / parameters	5237 / 7 / 375
Goodness of fit on F ²	1.128
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0972, wR2 = 0.2519
Largest diff. peak and hole	1.660 and -0.265 eÅ ⁻³

Tablo 4.17: L2 ligandının atomik koordinatları.

atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
S1	0.59806(8)	0.5101(2)	0.49035(8)	0.0727(7)
O2	0.76173(15)	0.8121(5)	0.59087(17)	0.0497(12)
O5	0.84929(15)	0.7324(5)	0.56614(19)	0.0554(13)
O1	0.74381(17)	0.1350(5)	0.42307(18)	0.0564(13)
O3	0.54705(17)	0.1674(5)	0.54230(17)	0.0600(14)
O4	0.50924(18)	0.7262(6)	0.6423(2)	0.0691(15)
N2	0.6347(2)	0.7211(7)	0.5616(3)	0.0526(17)
N1	0.64699(18)	0.7769(6)	0.6155(2)	0.0465(14)
N4	0.6028(2)	0.5264(7)	0.6052(2)	0.0532(16)

Tablo 4.17 (devam):

N3	0.58303(19)	0.3857(7)	0.6035(2)	0.0547(15)
C8	0.6753(2)	0.8900(7)	0.6205(2)	0.0399(15)
C6	0.7380(2)	0.9156(6)	0.5558(2)	0.0384(15)
C4	0.7561(2)	0.9728(7)	0.5070(2)	0.0419(16)
C7	0.6943(2)	0.9599(7)	0.5700(2)	0.0401(15)
C17	0.5945(2)	0.3873(7)	0.7080(3)	0.0410(16)
C2	0.7307(2)	0.0756(7)	0.4726(2)	0.0434(16)
C24	0.5455(2)	0.0965(8)	0.5937(3)	0.0489(17)
C16	0.5793(2)	0.3172(8)	0.6515(3)	0.0450(17)
C27	0.5283(2)	0.9516(8)	0.5909(3)	0.0507(18)
C9	0.6886(2)	0.9470(7)	0.6791(3)	0.0440(16)
C15	0.6123(2)	0.5893(8)	0.5547(3)	0.0516(18)
C5	0.6700(2)	0.0663(7)	0.5357(3)	0.0468(17)
C23	0.5604(2)	0.1653(8)	0.6468(3)	0.0441(16)
C28	0.5260(2)	0.8707(8)	0.6405(3)	0.0506(18)
C10	0.7224(2)	0.0567(8)	0.6885(3)	0.0526(18)
C25	0.5569(2)	0.0775(8)	0.6958(3)	0.0538(18)
C3	0.6874(2)	0.1243(7)	0.4880(3)	0.0521(18)
C26	0.5408(2)	0.9331(8)	0.6936(3)	0.0552(19)
C18	0.6380(2)	0.3585(8)	0.7354(3)	0.0576(19)
C1	0.7863(3)	0.0865(9)	0.4058(3)	0.065(2)
C11	0.6678(3)	0.8927(8)	0.7266(3)	0.060(2)
C13	0.7134(3)	0.0523(10)	0.7904(3)	0.075(2)
C14	0.6804(3)	0.9434(9)	0.7813(3)	0.073(2)
C12	0.7352(3)	0.1089(9)	0.7447(4)	0.072(2)
C29	0.4890(3)	0.6627(9)	0.5897(3)	0.079(3)
C19	0.6525(3)	0.4282(11)	0.7868(3)	0.072(2)
C20	0.6260(4)	0.5281(10)	0.8111(4)	0.080(3)
C22	0.5666(3)	0.4873(10)	0.7320(3)	0.081(3)
C21	0.5837(4)	0.5570(11)	0.7848(4)	0.100(3)
C30	0.8773(3)	0.6317(9)	0.6022(4)	0.110(3)

Tablo 4.18: L2 ligandının bağ uzunlukları (Å).

atom	distance	atom	distance
S1-C15	1.669(7)	O2-C6	1.365(7)
O2-H3	0.83	O5-C30	1.4205(10)
O5-H27	0.83	O1-C2	1.360(7)

Tablo 4.18 (devam):

O1-C1	1.397(8)	O3-C24	1.358(7)
O3-H17	0.83	O4-C28	1.373(8)
O4-C29	1.419(8)	N2-C15	1.338(8)
N2-N1	1.362(7)	N2-H30	0.75(6)
N1-C8	1.293(8)	N4-C15	1.357(8)
N4-N3	1.372(8)	N4-H2	0.85(8)
N3-C16	1.288(7)	C8-C9	1.469(8)
C8-C7	1.485(8)	C6-C7	1.392(8)
C6-C4	1.397(8)	C4-C2	1.374(9)
C4-H28	0.94	C7-C5	1.381(8)
C17-C22	1.357(10)	C17-C18	1.373(9)
C17-C16	1.481(9)	C2-C3	1.403(9)
C24-C27	1.378(9)	C24-C23	1.407(9)
C16-C23	1.454(9)	C27-C28	1.370(9)
C27-H20	0.94	C9-C10	1.380(9)
C9-C11	1.400(9)	C5-C3	1.368(9)
C5-H5	0.94	C23-C25	1.396(8)
C28-C26	1.383(9)	C10-C12	1.403(10)
C10-H6	0.94	C25-C26	1.364(9)
C25-H18	0.94	C3-H4	0.94
C26-H19	0.94	C18-C19	1.376(10)
C18-H12	0.94	C1-H1C	0.97
C1-H1B	0.97	C1-H1A	0.97
C11-C14	1.366(10)	C11-H10	0.94
C13-C14	1.358(11)	C13-C12	1.387(11)
C13-H8	0.94	C14-H9	0.94
C12-H7	0.94	C29-H21B	0.97
C29-H21C	0.97	C29-H21A	0.97
C19-C20	1.336(11)	C19-H13	0.94
C20-C21	1.330(13)	C20-H14	0.94
C22-C21	1.422(12)	C22-H16	0.94
C21-H15	0.94	C30-H22B	0.97
C30-H22A	0.97	C30-H22C	0.97

Tablo 4.19: L2 ligandının bağ açıları (°).

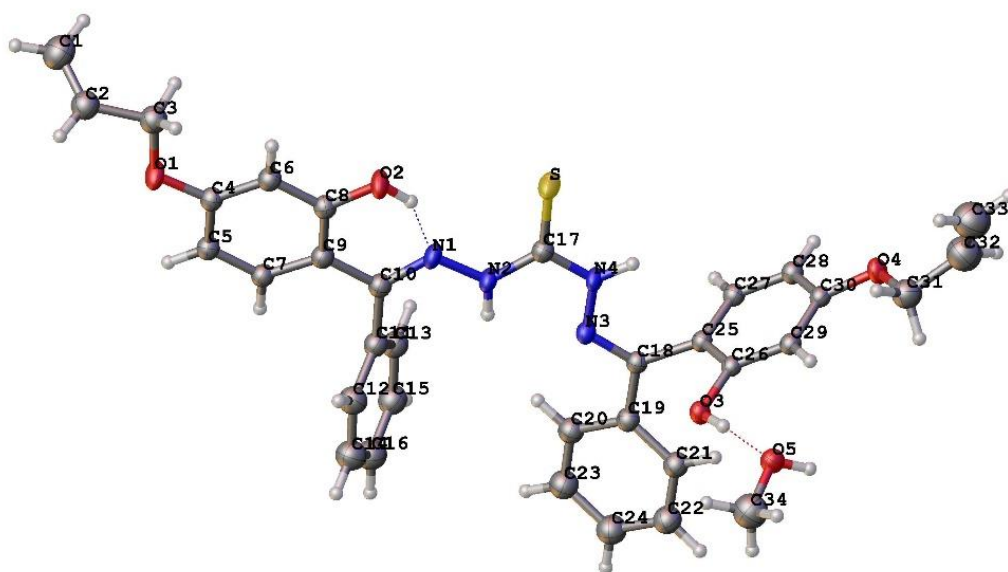
atom	angle	atom	angle
C6-O2-H3	109.5	C30-O5-H27	109.5
C2-O1-C1	117.1(5)	C24-O3-H17	109.5
C28-O4-C29	117.3(5)	C15-N2-N1	120.3(6)
C15-N2-H30	113.(5)	N1-N2-H30	126.(5)
C8-N1-N2	117.8(5)	C15-N4-N3	118.1(6)
C15-N4-H2	110.(6)	N3-N4-H2	129.(5)
C16-N3-N4	118.5(5)	N1-C8-C9	116.9(5)
N1-C8-C7	122.3(5)	C9-C8-C7	120.8(6)
O2-C6-C7	117.2(5)	O2-C6-C4	121.8(6)
C7-C6-C4	121.0(6)	C2-C4-C6	119.7(6)
C2-C4-H28	120.2	C6-C4-H28	120.2
C5-C7-C6	118.3(6)	C5-C7-C8	122.5(6)
C6-C7-C8	119.2(5)	C22-C17-C18	118.9(7)
C22-C17-C16	120.6(6)	C18-C17-C16	120.5(6)
O1-C2-C4	125.0(6)	O1-C2-C3	115.6(6)
C4-C2-C3	119.4(6)	O3-C24-C27	115.8(6)
O3-C24-C23	122.7(6)	C27-C24-C23	121.5(6)
N3-C16-C23	115.9(6)	N3-C16-C17	122.0(6)
C23-C16-C17	122.1(5)	C28-C27-C24	119.9(6)
C28-C27-H20	120.0	C24-C27-H20	120.0
C10-C9-C11	118.1(6)	C10-C9-C8	120.1(6)
C11-C9-C8	121.7(6)	N2-C15-N4	113.2(6)
N2-C15-S1	123.2(5)	N4-C15-S1	123.6(5)
C3-C5-C7	121.4(6)	C3-C5-H5	119.3
C7-C5-H5	119.3	C25-C23-C24	115.9(6)
C25-C23-C16	120.9(6)	C24-C23-C16	123.1(6)
C27-C28-O4	124.4(6)	C27-C28-C26	120.6(6)
O4-C28-C26	115.0(6)	C9-C10-C12	119.6(7)
C9-C10-H6	120.2	C12-C10-H6	120.2
C26-C25-C23	123.2(6)	C26-C25-H18	118.4
C23-C25-H18	118.4	C5-C3-C2	120.2(6)
C5-C3-H4	119.9	C2-C3-H4	119.9
C25-C26-C28	118.8(6)	C25-C26-H19	120.6
C28-C26-H19	120.6	C17-C18-C19	120.2(7)
C17-C18-H12	119.9	C19-C18-H12	119.9
O1-C1-H1C	109.5	O1-C1-H1B	109.5

Tablo 4.19 (devam):

H1C-C1-H1B	109.5	O1-C1-H1A	109.5
H1C-C1-H1A	109.5	H1B-C1-H1A	109.5
C14-C11-C9	122.0(7)	C14-C11-H10	119.0
C9-C11-H10	119.0	C14-C13-C12	120.2(7)
C14-C13-H8	119.9	C12-C13-H8	119.9
C13-C14-C11	119.8(8)	C13-C14-H9	120.1
C11-C14-H9	120.1	C13-C12-C10	120.2(8)
C13-C12-H7	119.9	C10-C12-H7	119.9
O4-C29-H21B	109.5	O4-C29-H21C	109.5
H21B-C29-H21C	109.5	O4-C29-H21A	109.5
H21B-C29-H21A	109.5	H21C-C29-H21A	109.5
C20-C19-C18	122.2(8)	C20-C19-H13	118.9
C18-C19-H13	118.9	C21-C20-C19	118.1(8)
C21-C20-H14	120.9	C19-C20-H14	120.9
C17-C22-C21	118.3(8)	C17-C22-H16	120.8
C21-C22-H16	120.8	C20-C21-C22	122.3(8)
C20-C21-H15	118.9	C22-C21-H15	118.9
O5-C30-H22B	109.5	O5-C30-H22A	109.5
H22B-C30-H22A	109.5	O5-C30-H22C	109.5
H22B-C30-H22C	109.5	H22A-C30-H22C	109.5

4.15. L5 LİGANDININ X-IŞINI KIRINIMI ANALİZİ

L5 ligandının uygun tek kristal numunesini elde etmek üzere, çözücü difüzyon yöntemi uygulandı. Ligandın metanol içersindeki çözeltisi bir örnek tüpü içersine konuldu. Üzerine diğer bir çözücü (eter) bir tabaka oluşturmak için bir pipet veya bir şırınga kullanılarak tüpün yanından dikkatlice damlatıldı. Karışım hareket ve salınımdan korunarak +4 °C’ de saklandı. Bir hafta içinde tek kristal analizine uygun kalitede kristaller elde edildi. Oluşan açık kahverengi çubuk şeklinde kristaller öncelikle mikroskop altında incelendi ve içersinden tek kristal formuna uygun bir kristal örneği (yaklaşık 0.050 mm x 0.080 mm x 0.200 mm büyüklüğünde) seçildi. X-ışını verileri, PHOTON100 detektörü ile donatılmış bir Bruker D8 VENTURE difraktometre cihazında ölçüldü. Tek kristal örneğinin molekül modelleme işleminde ORTEP programları kullanıldı. L5 ligandına ait tek kristal analizi sonuçları Tablo 4.20-4.23’ de gösterilmektedir.



Şekil 4.62: L5 ligandının ORTEP diyagramı.

Tablo 4.20: L5 ligandına ait kristallografik veriler.

Chemical formula	C ₃₄ H ₃₄ N ₄ O ₅ S
Formula weight	610.71 g/mol
Crystal colour, habit	light brown rod
Crystal size (mm)	0.050 x 0.080 x 0.200
Temperature (K)	195(2)
Wavelength (Å)	0.71073
Crystal system	triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions (Å, °)	$a = 10.9229(9)$ $b = 12.9068(12)$ $c = 13.0939(12)$ $\alpha = 85.835(3)$ $\beta = 67.925(2)$ $\gamma = 66.852(2)$
Cell volume	1566.8(2)
Z	2
Density (calculated)	1.294 g/cm ³
Absorption coefficient	0.151 mm ⁻¹
F(000)	644
h, k, l ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 15, -15 ≤ l ≤ 15
Reflections collected	38658

Tablo 4.20 (devam):

Independent reflections	5507 [R(int) = 0.0645]
Data / restraints / parameters	5507 / 466 / 401
Goodness of fit indicator	1.040
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0904, wR2 = 0.2294
Largest diff. peak and hole	1.876 and -0.813 eÅ ⁻³

Tablo 4.21: L5 ligandının atomik koordinatları.

atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
S	0.38288(14)	0.84339(12)	0.23519(11)	0.0375(4)
O3	0.3107(3)	0.4644(3)	0.0942(2)	0.0254(7)
O4	0.4793(3)	0.5794(3)	0.7242(3)	0.0300(8)
O2	0.3525(4)	0.8992(3)	0.5217(3)	0.0340(8)
O5	0.5269(4)	0.2620(3)	0.0035(3)	0.0321(8)
O1	0.1666(4)	0.0559(3)	0.8935(3)	0.0332(8)
N3	0.0995(4)	0.7268(3)	0.2394(3)	0.0243(9)
N2	0.1550(4)	0.8099(3)	0.3806(3)	0.0271(9)
N4	0.2148(4)	0.7583(3)	0.2013(3)	0.0257(9)
N1	0.1755(4)	0.8524(3)	0.4632(3)	0.0273(9)
C25	0.1859(5)	0.6444(4)	0.0495(4)	0.0224(8)
C18	0.0842(5)	0.6729(4)	0.1675(4)	0.0237(9)
C30	0.3860(5)	0.5949(4)	0.8315(4)	0.0232(9)
C26	0.3005(5)	0.5403(4)	0.0161(4)	0.0215(8)
C17	0.2446(5)	0.8028(4)	0.2750(4)	0.0261(11)
C19	0.9623(5)	0.6384(4)	0.2085(4)	0.0275(9)
C4	0.1592(5)	0.0062(4)	0.8092(4)	0.0269(9)
C29	0.4019(5)	0.5147(4)	0.9076(4)	0.0234(9)
C6	0.2634(5)	0.9759(4)	0.7035(4)	0.0280(9)
C28	0.2674(5)	0.6988(4)	0.8625(4)	0.0245(9)
C5	0.0341(5)	0.9858(4)	0.8363(4)	0.0274(9)
C10	0.0898(5)	0.8571(4)	0.5651(4)	0.0279(9)
C11	0.9704(5)	0.8176(4)	0.5987(4)	0.0301(9)
C27	0.1703(5)	0.7222(4)	0.9700(4)	0.0245(9)
C7	0.0152(5)	0.9368(4)	0.7570(4)	0.0265(9)
C8	0.2444(5)	0.9258(4)	0.6231(4)	0.0266(9)
C9	0.1187(5)	0.9043(4)	0.6486(4)	0.0270(9)
C21	0.9635(5)	0.5515(4)	0.1505(4)	0.0323(10)
C13	0.8582(6)	0.8675(5)	0.5624(4)	0.0355(10)
C20	0.8446(5)	0.6904(4)	0.3069(4)	0.0337(10)

Tablo 4.21 (devam):

C3	0.2828(6)	0.0925(5)	0.8709(5)	0.0379(11)
C12	0.9696(6)	0.7293(5)	0.6669(5)	0.0397(11)
C22	0.8518(6)	0.5155(5)	0.1898(5)	0.0398(11)
C15	0.7480(6)	0.8289(5)	0.5915(5)	0.0419(11)
C31	0.6044(6)	0.4739(5)	0.6905(4)	0.0442(13)
C2	0.2604(6)	0.1431(5)	0.9787(5)	0.0407(12)
C16	0.7507(7)	0.7407(5)	0.6565(5)	0.0470(11)
C23	0.7313(6)	0.6565(5)	0.3436(5)	0.0423(11)
C14	0.8601(6)	0.6912(5)	0.6947(5)	0.0474(12)
C24	0.7351(6)	0.5684(5)	0.2861(5)	0.0450(11)
C1	0.2392(7)	0.2477(6)	0.9951(6)	0.0542(15)
C34	0.5504(7)	0.1714(6)	0.0684(6)	0.0582(17)
C32	0.7011(6)	0.4810(6)	0.5757(4)	0.0608(15)
C33	0.8326(6)	0.4712(6)	0.5498(7)	0.0712(18)

Tablo 4.22: L5 ligandının bağ uzunlukları (Å).

atom	distance	atom	distance
S-C17	1.679(5)	O3-C26	1.368(5)
O3-H002	0.84	O4-C30	1.363(5)
O4-C31	1.444(6)	O2-C8	1.358(6)
O2-H004	0.84	O5-C34	1.393(7)
O5-H005	0.84	O1-C4	1.359(6)
O1-C3	1.446(6)	N3-C18	1.305(6)
N3-N4	1.379(5)	N2-C17	1.345(6)
N2-N1	1.373(5)	N2-H008	0.88
N4-C17	1.354(6)	N4-H009	0.88
N1-C10	1.300(6)	C25-C26	1.384(6)
C25-C27	1.402(6)	C25-C18	1.492(6)
C18-C19	1.468(6)	C30-C29	1.390(6)
C30-C28	1.400(6)	C26-C29	1.398(6)
C19-C21	1.393(7)	C19-C20	1.402(7)
C4-C6	1.381(7)	C4-C5	1.402(7)
C29-H00I	0.95	C6-C8	1.392(7)
C6-H00J	0.95	C28-C27	1.372(6)
C28-H00K	0.95	C5-C7	1.372(6)
C5-H00L	0.95	C10-C9	1.475(7)
C10-C11	1.487(7)	C11-C13	1.384(7)

Tablo 4.22 (devam):

C11-C12	1.396(7)	C27-H00O	0.95
C7-C9	1.405(7)	C7-H00P	0.95
C8-C9	1.420(7)	C21-C22	1.382(7)
C21-H00S	0.95	C13-C15	1.393(8)
C13-H00T	0.95	C20-C23	1.379(7)
C20-H00U	0.95	C3-C2	1.492(8)
C3-H1	0.99	C3-H00B	0.99
C12-C14	1.384(8)	C12-H00W	0.95
C22-C24	1.384(8)	C22-H00X	0.95
C15-C16	1.369(8)	C15-H00Y	0.95
C31-C32	1.4993(10)	C31-H00C	0.99
C31-H00D	0.99	C2-C1	1.296(8)
C2-H010	0.95	C16-C14	1.374(9)
C16-H011	0.95	C23-C24	1.387(8)
C23-H012	0.95	C14-H013	0.95
C24-H014	0.95	C1-H1A	0.95
C1-H1B	0.95	C34-H01A	0.98
C34-H01B	0.98	C34-H01C	0.98
C32-C33	1.3006(10)	C32-H017	0.95
C33-H01D	0.95	C33-H01E	0.95

Tablo 4.23: L5 ligandının bağ açıları (°).

atom	angle	atom	angle
C26-O3-H002	109.5	C30-O4-C31	116.8(3)
C8-O2-H004	109.5	C34-O5-H005	109.5
C4-O1-C3	119.1(4)	C18-N3-N4	116.8(4)
C17-N2-N1	119.3(4)	C17-N2-H008	120.3
N1-N2-H008	120.3	C17-N4-N3	118.9(4)
C17-N4-H009	120.6	N3-N4-H009	120.6
C10-N1-N2	118.8(4)	C26-C25-C27	118.2(4)
C26-C25-C18	120.4(4)	C27-C25-C18	121.5(4)
N3-C18-C19	116.7(4)	N3-C18-C25	122.7(4)
C19-C18-C25	120.6(4)	O4-C30-C29	124.1(4)
O4-C30-C28	115.6(4)	C29-C30-C28	120.3(4)
O3-C26-C25	117.1(4)	O3-C26-C29	121.7(4)
C25-C26-C29	121.2(4)	N2-C17-N4	113.9(4)
N2-C17-S	124.3(4)	N4-C17-S	121.8(4)

Tablo 4.23 (devam):

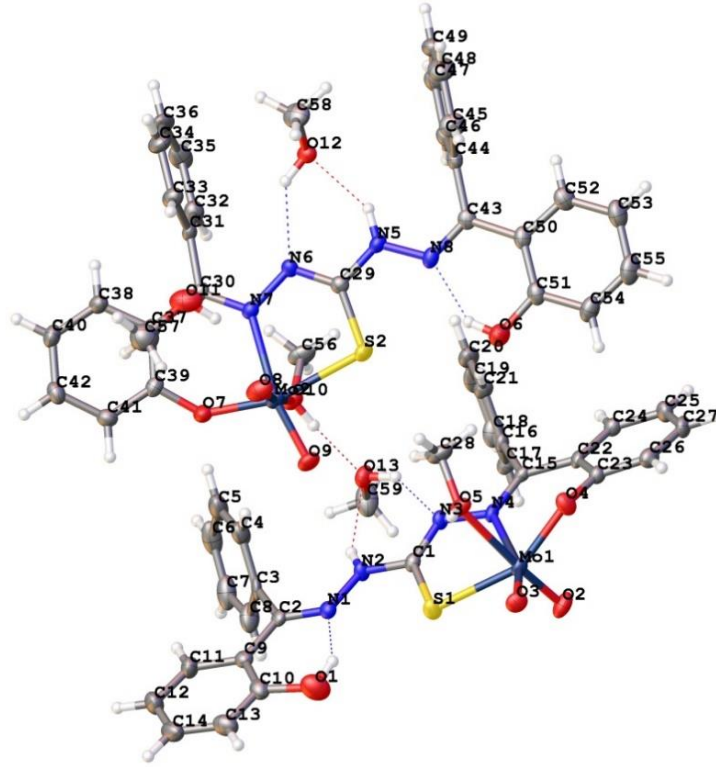
C21-C19-C20	119.0(5)	C21-C19-C18	120.0(4)
C20-C19-C18	121.0(4)	O1-C4-C6	125.0(4)
O1-C4-C5	114.9(4)	C6-C4-C5	120.1(4)
C30-C29-C26	119.2(4)	C30-C29-H00I	120.4
C26-C29-H00I	120.4	C4-C6-C8	120.2(4)
C4-C6-H00J	119.9	C8-C6-H00J	119.9
C27-C28-C30	119.2(4)	C27-C28-H00K	120.4
C30-C28-H00K	120.4	C7-C5-C4	119.7(4)
C7-C5-H00L	120.2	C4-C5-H00L	120.2
N1-C10-C9	115.4(4)	N1-C10-C11	123.9(4)
C9-C10-C11	120.7(4)	C13-C11-C12	118.7(5)
C13-C11-C10	120.5(5)	C12-C11-C10	120.8(4)
C28-C27-C25	121.8(4)	C28-C27-H00O	119.1
C25-C27-H00O	119.1	C5-C7-C9	122.0(4)
C5-C7-H00P	119.0	C9-C7-H00P	119.0
O2-C8-C6	116.0(4)	O2-C8-C9	123.3(4)
C6-C8-C9	120.7(4)	C7-C9-C8	117.3(4)
C7-C9-C10	119.8(4)	C8-C9-C10	122.8(4)
C22-C21-C19	120.8(5)	C22-C21-H00S	119.6
C19-C21-H00S	119.6	C11-C13-C15	120.7(5)
C11-C13-H00T	119.7	C15-C13-H00T	119.7
C23-C20-C19	119.9(5)	C23-C20-H00U	120.1
C19-C20-H00U	120.1	O1-C3-C2	106.1(4)
O1-C3-H1	110.5	C2-C3-H1	110.5
O1-C3-H00B	110.5	C2-C3-H00B	110.5
H1-C3-H00B	108.7	C14-C12-C11	120.1(5)
C14-C12-H00W	120.0	C11-C12-H00W	120.0
C21-C22-C24	119.8(5)	C21-C22-H00X	120.1
C24-C22-H00X	120.1	C16-C15-C13	119.7(5)
C16-C15-H00Y	120.1	C13-C15-H00Y	120.1
O4-C31-C32	107.9(4)	O4-C31-H00C	110.1
C32-C31-H00C	110.1	O4-C31-H00D	110.1
C32-C31-H00D	110.1	H00C-C31-H00D	108.4
C1-C2-C3	123.2(6)	C1-C2-H010	118.4
C3-C2-H010	118.4	C15-C16-C14	120.4(6)
C15-C16-H011	119.8	C14-C16-H011	119.8
C20-C23-C24	120.5(5)	C20-C23-H012	119.7

Tablo 4.23 (devam):

C24-C23-H012	119.7	C16-C14-C12	120.3(6)
C16-C14-H013	119.8	C12-C14-H013	119.8
C22-C24-C23	120.0(5)	C22-C24-H014	120.0
C23-C24-H014	120.0	C2-C1-H1A	120.0
C2-C1-H1B	120.0	H1A-C1-H1B	120.0
O5-C34-H01A	109.5	O5-C34-H01B	109.5
H01A-C34-H01B	109.5	O5-C34-H01C	109.5
H01A-C34-H01C	109.5	H01B-C34-H01C	109.5
C33-C32-C31	123.6(6)	C33-C32-H017	118.2
C31-C32-H017	118.2	C32-C33-H01D	120.0
C32-C33-H01E	120.0	H01D-C33-H01E	120.0

4.16. [MoO₂L1(MeOH)] KOMPLEKSİNİN X-IŞINI KIRINIMI ANALİZİ

[MoO₂L1(MeOH)] kompleksinin uygun tek kristal numunesini elde etmek amacıyla, kompleks metanol içersinde oda sıcaklığında yavaş buharlaştırma yöntemi ile kristallendirildi. Oluşan turuncu çubuk şeklinde kristaller öncelikle mikroskop altında incelendi ve içersinden tek kristal formuna uygun bir kristal örneği (yaklaşık 0.040 mm x 0.050 mm x 0.200 mm büyüklüğünde) seçildi. X-ışını verileri, PHOTON100 detektörü ile donatılmış bir Bruker D8 VENTURE difraktometre cihazında ölçüldü. Tek kristal örneğinin molekül modelleme işleminde ORTEP programları kullanıldı. [MoO₂L1(MeOH)] kompleksinin ait tek kristal analizi sonuçları Tablo 4.24-4.27’ de gösterilmektedir.



Şekil 4.63: [MoO₂L1(MeOH)] kompleksinin ORTEP diyagramı.

Tablo 4.24: [MoO₂L1(MeOH)] kompleksine ait kristallografik veriler.

Chemical formula	C ₅₉ H ₆₀ Mo ₂ N ₈ O ₁₃ S ₂
Formula weight	1345.15 g/mol
Crystal colour, habit	orange rod
Crystal size (mm)	0.040 x 0.050 x 0.200
Temperature (K)	125(2)
Wavelength (Å)	0.71073
Crystal system	monoclinic
Space group	P 1 21/c 1
Unit cell dimensions (Å, °)	$a = 10.903(3)$
	$b = 20.504(7)$
	$c = 26.464(8)$
	$\alpha = 90$
	$\beta = 90.718(8)$
	$\gamma = 90$
Cell volume	5916.(3)
Z	4
Density (calculated)	1.510 g/cm ³

Tablo 4.24 (devam):

Absorption coefficient	0.565 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	2760
h, k, l ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -24 ≤ k ≤ 24, -31 ≤ l ≤ 32
Reflections collected	173556
Independent reflections	11078 [R(int) = 0.1281]
Data / restraints / parameters	11078 / 8 / 775
Goodness of fit indicator	1.042
Final R indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R = 0.0451, wR2 = 0.0806
Largest diff. peak and hole	0.698 and -0.714 eÅ ⁻³

Tablo 4.25: [MoO₂L1(MeOH)] kompleksinin atomik koordinatları.

atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Mo1	0.20604(3)	0.29298(2)	0.54022(2)	0.01941(9)
Mo2	0.69436(3)	0.24819(2)	0.36635(2)	0.02267(9)
S1	0.19403(8)	0.35422(5)	0.46136(3)	0.0262(2)
S2	0.66519(8)	0.21198(5)	0.45290(3)	0.0268(2)
O4	0.1354(2)	0.23638(12)	0.59077(9)	0.0270(6)
O5	0.1059(2)	0.21536(14)	0.49094(10)	0.0281(7)
O10	0.6051(2)	0.34217(14)	0.39919(10)	0.0258(6)
O13	0.7493(2)	0.42224(12)	0.45394(9)	0.0261(6)
O12	0.2363(2)	0.12042(12)	0.44660(9)	0.0254(6)
O7	0.6402(2)	0.29141(13)	0.30557(9)	0.0302(6)
O3	0.3338(2)	0.25356(12)	0.51971(9)	0.0250(6)
O9	0.8251(2)	0.28805(13)	0.38440(9)	0.0275(6)
N4	0.0094(2)	0.33460(14)	0.54032(10)	0.0179(6)
O6	0.7713(2)	0.14709(14)	0.56698(10)	0.0374(7)
N1	0.0716(3)	0.41328(14)	0.37901(10)	0.0210(7)
N6	0.4460(2)	0.18114(14)	0.40742(10)	0.0202(7)
N5	0.4802(3)	0.14028(14)	0.48567(10)	0.0214(7)
N2	0.9979(3)	0.41024(14)	0.42057(10)	0.0200(7)
N3	0.9614(3)	0.36735(14)	0.49821(10)	0.0198(7)
O2	0.2603(2)	0.35292(13)	0.57836(9)	0.0313(7)
O8	0.7400(2)	0.17561(13)	0.34169(10)	0.0349(7)
N7	0.4939(2)	0.21314(14)	0.36521(10)	0.0200(7)
N8	0.5556(3)	0.13099(15)	0.52670(11)	0.0222(7)
O11	0.5753(3)	0.08113(16)	0.28623(12)	0.0498(8)

Tablo 4.25 (devam):

O1	0.2840(3)	0.38862(16)	0.33933(10)	0.0479(8)
C29	0.5212(3)	0.17682(17)	0.44591(13)	0.0199(8)
C1	0.0410(3)	0.37697(17)	0.46236(13)	0.0187(8)
C39	0.5653(3)	0.27208(18)	0.26725(13)	0.0234(9)
C31	0.2899(3)	0.18926(18)	0.33067(12)	0.0202(8)
C37	0.4543(3)	0.23898(17)	0.27641(13)	0.0208(8)
C2	0.0315(3)	0.44243(17)	0.33854(13)	0.0208(8)
C15	0.9343(3)	0.33049(17)	0.57852(12)	0.0173(8)
C16	0.8103(3)	0.36138(17)	0.57624(12)	0.0183(8)
C17	0.7952(3)	0.42755(19)	0.58562(13)	0.0254(9)
C43	0.5196(3)	0.09504(17)	0.56418(13)	0.0207(8)
C23	0.0642(3)	0.25133(18)	0.63048(13)	0.0214(8)
C24	0.8946(3)	0.30644(18)	0.66910(13)	0.0227(8)
C32	0.1978(3)	0.2292(2)	0.34847(14)	0.0288(9)
C21	0.7072(3)	0.3227(2)	0.56882(13)	0.0261(9)
C44	0.3957(3)	0.06428(18)	0.56605(13)	0.0224(8)
C22	0.9663(3)	0.29580(17)	0.62589(12)	0.0189(8)
C30	0.4179(3)	0.21526(17)	0.32632(13)	0.0200(8)
C50	0.6080(3)	0.08542(18)	0.60621(13)	0.0240(9)
C9	0.1136(3)	0.44314(18)	0.29462(13)	0.0243(9)
C27	0.0163(3)	0.23116(19)	0.71779(14)	0.0282(9)
C33	0.2617(3)	0.1264(2)	0.31472(14)	0.0297(9)
C51	0.7271(3)	0.11196(18)	0.60606(13)	0.0254(9)
C3	0.9094(3)	0.47482(19)	0.33370(12)	0.0250(9)
C46	0.2923(3)	0.10299(19)	0.57202(13)	0.0246(9)
C26	0.0872(3)	0.21903(19)	0.67589(14)	0.0269(9)
C47	0.1769(3)	0.0747(2)	0.57414(14)	0.0303(9)
C42	0.5243(4)	0.27181(19)	0.17781(14)	0.0299(10)
C25	0.9198(3)	0.27544(19)	0.71445(14)	0.0287(9)
C35	0.0771(4)	0.2069(2)	0.34938(15)	0.0387(11)
C41	0.5992(3)	0.28789(19)	0.21844(13)	0.0265(9)
C40	0.4125(4)	0.2421(2)	0.18598(14)	0.0320(10)
C28	0.9805(3)	0.1967(2)	0.48648(15)	0.0325(10)
C19	0.5774(4)	0.4156(2)	0.58093(15)	0.0380(11)
C20	0.5908(4)	0.3496(2)	0.57051(14)	0.0356(11)
C10	0.2279(3)	0.41537(18)	0.29409(11)	0.0289(9)
C38	0.3771(3)	0.22634(19)	0.23431(13)	0.0273(9)

Tablo 4.25 (devam):

C54	0.8058(4)	0.1034(2)	0.64747(14)	0.0326(10)
C11	0.0735(4)	0.4705(2)	0.24881(14)	0.0357(10)
C52	0.5742(4)	0.04928(19)	0.64887(14)	0.0289(9)
C56	0.4879(3)	0.3503(2)	0.42258(16)	0.0342(10)
C4	0.8029(4)	0.4386(2)	0.32979(14)	0.0352(10)
C34	0.1412(4)	0.1047(2)	0.31567(15)	0.0379(11)
C36	0.0495(4)	0.1448(2)	0.33272(16)	0.0408(12)
C18	0.6794(4)	0.4539(2)	0.58873(15)	0.0360(10)
C53	0.6515(4)	0.0412(2)	0.68998(15)	0.0358(10)
C58	0.2058(4)	0.0541(2)	0.43682(16)	0.0419(11)
C55	0.7677(4)	0.0688(2)	0.68911(15)	0.0392(11)
C5	0.6896(4)	0.4715(3)	0.32391(15)	0.0486(13)
C49	0.1638(4)	0.0079(2)	0.57039(14)	0.0349(10)
C45	0.3812(4)	0.9972(2)	0.56212(16)	0.0356(10)
C59	0.7357(4)	0.4910(2)	0.46226(16)	0.0435(12)
C8	0.9050(4)	0.5435(2)	0.33107(15)	0.0389(11)
C7	0.7951(5)	0.5748(2)	0.32432(15)	0.0462(12)
C6	0.6891(4)	0.5395(3)	0.32156(15)	0.0455(13)
C13	0.3014(4)	0.4122(2)	0.25195(15)	0.0371(10)
C12	0.1439(4)	0.4687(2)	0.20587(15)	0.0442(12)
C48	0.2658(4)	0.9691(2)	0.56429(17)	0.0416(11)
C14	0.2576(4)	0.4393(2)	0.20794(16)	0.0427(12)
C57	0.6342(4)	0.0891(2)	0.23930(18)	0.0520(13)

Tablo 4.26: [MoO₂L1(MeOH)] kompleksinin bağ uzunlukları (Å).

atom	distance	atom	distance
Mo1-O2	1.693(2)	Mo1-O3	1.705(2)
Mo1-O4	1.938(2)	Mo1-N4	2.307(3)
Mo1-O5	2.322(3)	Mo1-S1	2.4377(11)
Mo2-O8	1.702(3)	Mo2-O9	1.706(2)
Mo2-O7	1.923(3)	Mo2-N7	2.300(3)
Mo2-O10	2.332(3)	Mo2-S2	2.4324(12)
S1-C1	1.733(3)	S2-C29	1.736(4)
O4-C23	1.350(4)	O5-C28	1.423(4)
O5-H51	0.78(5)	O10-C56	1.436(4)
O10-H50	0.80(4)	O13-C59	1.436(5)
O13-H43	0.84	O12-C58	1.423(5)

Tablo 4.26 (devam):

O12-H41	0.84	O7-C39	1.353(4)
N4-C15	1.312(4)	N4-N3	1.397(4)
O6-C51	1.354(4)	O6-H31	0.84
N1-C2	1.298(4)	N1-N2	1.371(4)
N6-C29	1.302(4)	N6-N7	1.402(4)
N5-N8	1.367(4)	N5-C29	1.371(4)
N5-H21	0.88	N2-C1	1.377(4)
N2-H46	0.88	N3-C1	1.308(4)
N7-C30	1.314(4)	N8-C43	1.300(4)
O11-C57	1.415(5)	O11-H45	0.84
O1-C10	1.4453(10)	O1-H9	0.84
C39-C41	1.387(5)	C39-C37	1.411(5)
C31-C32	1.383(5)	C31-C33	1.389(5)
C31-C30	1.500(5)	C37-C38	1.412(5)
C37-C30	1.467(5)	C2-C9	1.476(5)
C2-C3	1.491(5)	C15-C22	1.480(5)
C15-C16	1.494(5)	C16-C21	1.388(5)
C16-C17	1.390(5)	C17-C18	1.377(5)
C17-H15	0.95	C43-C50	1.476(5)
C43-C44	1.493(5)	C23-C26	1.392(5)
C23-C22	1.407(5)	C24-C25	1.382(5)
C24-C22	1.410(5)	C24-H16	0.95
C32-C35	1.394(5)	C32-H32	0.95
C21-C20	1.385(5)	C21-H11	0.95
C44-C45	1.389(5)	C44-C46	1.390(5)
C50-C52	1.404(5)	C50-C51	1.408(5)
C9-C10	1.371(5)	C9-C11	1.401(5)
C27-C26	1.382(5)	C27-C25	1.392(5)
C27-H18	0.95	C33-C34	1.388(5)
C33-H36	0.95	C51-C54	1.394(5)
C3-C4	1.381(5)	C3-C8	1.412(5)
C46-C47	1.386(5)	C46-H22	0.95
C26-H19	0.95	C47-C49	1.382(6)
C47-H23	0.95	C42-C41	1.382(5)
C42-C40	1.383(5)	C42-H39	0.95
C25-H17	0.95	C35-C36	1.381(6)
C35-H33	0.95	C41-H40	0.95

Tablo 4.26 (devam):

C40-C38	1.379(5)	C40-H38	0.95
C28-H20C	0.98	C28-H20A	0.98
C28-H20B	0.98	C19-C18	1.375(6)
C19-C20	1.389(6)	C19-H13	0.95
C20-H12	0.95	C10-C13	1.383(5)
C38-H37	0.95	C54-C55	1.379(6)
C54-H30	0.95	C11-C12	1.379(5)
C11-H5	0.95	C52-C53	1.378(5)
C52-H27	0.95	C56-H01O	0.98
C56-H01T	0.98	C56-H01U	0.98
C4-C5	1.414(6)	C4-H2	0.95
C34-C36	1.374(6)	C34-H35	0.95
C36-H34	0.95	C18-H14	0.95
C53-C55	1.388(6)	C53-H28	0.95
C58-H42C	0.98	C58-H42A	0.98
C58-H42B	0.98	C55-H29	0.95
C5-C6	1.397(7)	C5-H10	0.95
C49-C48	1.377(6)	C49-H24	0.95
C45-C48	1.386(6)	C45-H26	0.95
C59-H44C	0.98	C59-H44A	0.98
C59-H44B	0.98	C8-C7	1.368(6)
C8-H4	0.95	C7-C6	1.364(7)
C7-H3	0.95	C6-H027	0.95
C13-C14	1.371(6)	C13-H8	0.95
C12-C14	1.378(6)	C12-H6	0.95
C48-H25	0.95	C14-H7	0.95
C57-H02F	0.98	C57-H02G	0.98
C57-H02H	0.98		

Tablo 4.27: [MoO₂L1(MeOH)] kompleksinin bağ açıları (°).

atom	angle	atom	angle
O2-Mo1-O3	104.67(12)	O2-Mo1-O4	99.33(12)
O3-Mo1-O4	105.61(11)	O2-Mo1-N4	92.79(11)
O3-Mo1-N4	159.78(10)	O4-Mo1-N4	81.00(10)
O2-Mo1-O5	172.41(11)	O3-Mo1-O5	82.91(11)
O4-Mo1-O5	77.83(10)	N4-Mo1-O5	79.85(10)
O2-Mo1-S1	98.69(10)	O3-Mo1-S1	90.40(9)

Tablo 4.27 (devam):

O4-Mo1-S1	151.88(8)	N4-Mo1-S1	76.73(7)
O5-Mo1-S1	81.51(8)	O8-Mo2-O9	106.21(12)
O8-Mo2-O7	99.81(13)	O9-Mo2-O7	105.07(11)
O8-Mo2-N7	90.22(11)	O9-Mo2-N7	160.66(11)
O7-Mo2-N7	81.45(10)	O8-Mo2-O10	172.29(11)
O9-Mo2-O10	81.43(11)	O7-Mo2-O10	78.80(10)
N7-Mo2-O10	82.08(10)	O8-Mo2-S2	97.85(10)
O9-Mo2-S2	90.07(9)	O7-Mo2-S2	152.37(8)
N7-Mo2-S2	77.39(7)	O10-Mo2-S2	80.86(7)
C1-S1-Mo1	99.61(12)	C29-S2-Mo2	98.93(12)
C23-O4-Mo1	129.7(2)	C28-O5-Mo1	132.5(2)
C28-O5-H51	112.(4)	Mo1-O5-H51	115.(4)
C56-O10-Mo2	129.4(2)	C56-O10-H50	110.(3)
Mo2-O10-H50	109.(3)	C59-O13-H43	109.5
C58-O12-H41	109.5	C39-O7-Mo2	131.9(2)
C15-N4-N3	114.5(3)	C15-N4-Mo1	124.5(2)
N3-N4-Mo1	121.0(2)	C51-O6-H31	109.5
C2-N1-N2	119.2(3)	C29-N6-N7	114.7(3)
N8-N5-C29	119.1(3)	N8-N5-H21	120.4
C29-N5-H21	120.4	N1-N2-C1	118.0(3)
N1-N2-H46	121.0	C1-N2-H46	121.0
C1-N3-N4	113.9(3)	C30-N7-N6	113.7(3)
C30-N7-Mo2	126.1(2)	N6-N7-Mo2	119.94(19)
C43-N8-N5	120.0(3)	C57-O11-H45	109.5
C10-O1-H9	109.5	N6-C29-N5	115.4(3)
N6-C29-S2	127.9(3)	N5-C29-S2	116.6(2)
N3-C1-N2	115.7(3)	N3-C1-S1	128.1(3)
N2-C1-S1	116.1(3)	O7-C39-C41	117.7(3)
O7-C39-C37	121.5(3)	C41-C39-C37	120.8(3)
C32-C31-C33	119.6(3)	C32-C31-C30	119.7(3)
C33-C31-C30	120.6(3)	C39-C37-C38	117.2(3)
C39-C37-C30	123.8(3)	C38-C37-C30	119.0(3)
N1-C2-C9	117.0(3)	N1-C2-C3	124.5(3)
C9-C2-C3	118.5(3)	N4-C15-C22	122.7(3)
N4-C15-C16	121.0(3)	C22-C15-C16	116.2(3)
C21-C16-C17	119.1(3)	C21-C16-C15	119.6(3)
C17-C16-C15	121.1(3)	C18-C17-C16	120.3(4)

Tablo 4.27 (devam):

C18-C17-H15	119.8	C16-C17-H15	119.8
N8-C43-C50	116.7(3)	N8-C43-C44	123.2(3)
C50-C43-C44	120.1(3)	O4-C23-C26	117.7(3)
O4-C23-C22	121.5(3)	C26-C23-C22	120.7(3)
C25-C24-C22	121.8(3)	C25-C24-H16	119.1
C22-C24-H16	119.1	C31-C32-C35	120.1(4)
C31-C32-H32	119.9	C35-C32-H32	119.9
C20-C21-C16	120.5(4)	C20-C21-H11	119.7
C16-C21-H11	119.7	C45-C44-C46	118.9(4)
C45-C44-C43	121.2(3)	C46-C44-C43	119.9(3)
C23-C22-C24	117.2(3)	C23-C22-C15	123.7(3)
C24-C22-C15	119.0(3)	N7-C30-C37	122.8(3)
N7-C30-C31	120.4(3)	C37-C30-C31	116.7(3)
C52-C50-C51	117.3(3)	C52-C50-C43	120.1(3)
C51-C50-C43	122.7(3)	C10-C9-C11	115.5(3)
C10-C9-C2	124.4(3)	C11-C9-C2	120.0(3)
C26-C27-C25	119.8(3)	C26-C27-H18	120.1
C25-C27-H18	120.1	C34-C33-C31	119.8(4)
C34-C33-H36	120.1	C31-C33-H36	120.1
O6-C51-C54	116.5(3)	O6-C51-C50	123.0(3)
C54-C51-C50	120.5(4)	C4-C3-C8	120.3(4)
C4-C3-C2	121.0(4)	C8-C3-C2	118.6(4)
C47-C46-C44	120.2(4)	C47-C46-H22	119.9
C44-C46-H22	119.9	C27-C26-C23	120.7(3)
C27-C26-H19	119.7	C23-C26-H19	119.7
C49-C47-C46	120.3(4)	C49-C47-H23	119.9
C46-C47-H23	119.9	C41-C42-C40	119.8(4)
C41-C42-H39	120.1	C40-C42-H39	120.1
C24-C25-C27	119.8(3)	C24-C25-H17	120.1
C27-C25-H17	120.1	C36-C35-C32	119.9(4)
C36-C35-H33	120.0	C32-C35-H33	120.0
C42-C41-C39	120.5(3)	C42-C41-H40	119.8
C39-C41-H40	119.8	C38-C40-C42	120.4(3)
C38-C40-H38	119.8	C42-C40-H38	119.8
O5-C28-H20C	109.5	O5-C28-H20A	109.5
H20C-C28-H20A	109.5	O5-C28-H20B	109.5
H20C-C28-H20B	109.5	H20A-C28-H20B	109.5

Tablo 4.27 (devam):

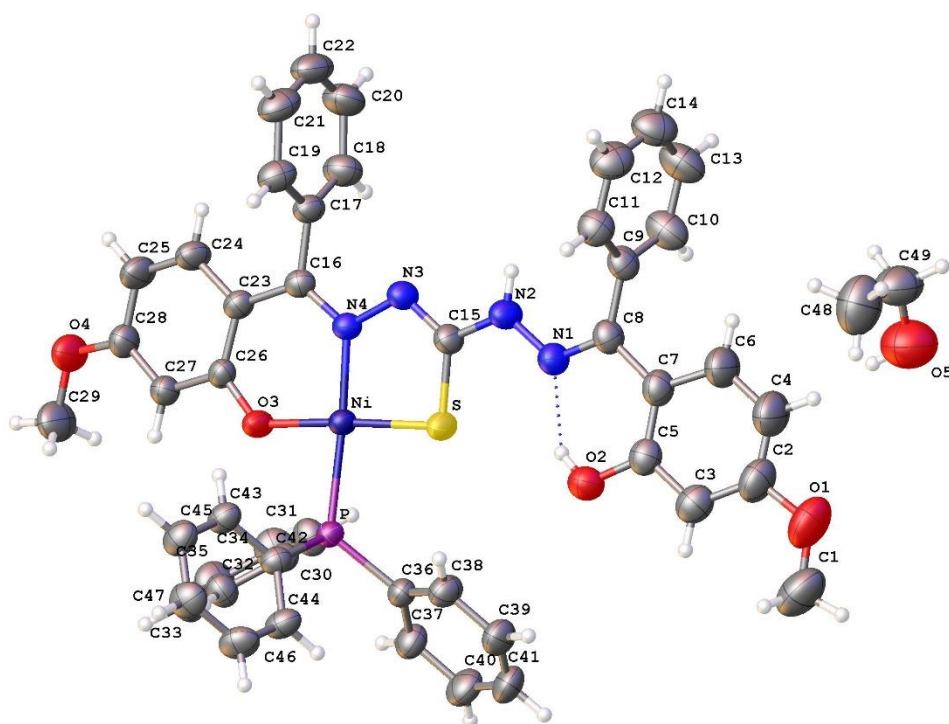
C18-C19-C20	120.0(4)	C18-C19-H13	120.0
C20-C19-H13	120.0	C21-C20-C19	119.5(4)
C21-C20-H12	120.2	C19-C20-H12	120.2
C9-C10-C13	124.3(3)	C9-C10-O1	121.6(3)
C13-C10-O1	114.0(3)	C40-C38-C37	121.2(3)
C40-C38-H37	119.4	C37-C38-H37	119.4
C55-C54-C51	120.3(4)	C55-C54-H30	119.9
C51-C54-H30	119.9	C12-C11-C9	122.1(4)
C12-C11-H5	118.9	C9-C11-H5	118.9
C53-C52-C50	122.3(4)	C53-C52-H27	118.9
C50-C52-H27	118.9	O10-C56-H01O	109.5
O10-C56-H01T	109.5	H01O-C56-H01T	109.5
O10-C56-H01U	109.5	H01O-C56-H01U	109.5
H01T-C56-H01U	109.5	C3-C4-C5	119.0(4)
C3-C4-H2	120.5	C5-C4-H2	120.5
C36-C34-C33	120.5(4)	C36-C34-H35	119.7
C33-C34-H35	119.7	C34-C36-C35	120.0(4)
C34-C36-H34	120.0	C35-C36-H34	120.0
C19-C18-C17	120.4(4)	C19-C18-H14	119.8
C17-C18-H14	119.8	C52-C53-C55	119.2(4)
C52-C53-H28	120.4	C55-C53-H28	120.4
O12-C58-H42C	109.5	O12-C58-H42A	109.5
H42C-C58-H42A	109.5	O12-C58-H42B	109.5
H42C-C58-H42B	109.5	H42A-C58-H42B	109.5
C54-C55-C53	120.5(4)	C54-C55-H29	119.8
C53-C55-H29	119.8	C6-C5-C4	118.9(4)
C6-C5-H10	120.5	C4-C5-H10	120.5
C48-C49-C47	119.9(4)	C48-C49-H24	120.1
C47-C49-H24	120.1	C48-C45-C44	120.7(4)
C48-C45-H26	119.7	C44-C45-H26	119.7
O13-C59-H44C	109.5	O13-C59-H44A	109.5
H44C-C59-H44A	109.5	O13-C59-H44B	109.5
H44C-C59-H44B	109.5	H44A-C59-H44B	109.5
C7-C8-C3	120.2(4)	C7-C8-H4	119.9
C3-C8-H4	119.9	C6-C7-C8	120.0(5)
C6-C7-H3	120.0	C8-C7-H3	120.0
C7-C6-C5	121.5(4)	C7-C6-H027	119.2

Tablo 4.27 (devam):

C5-C6-H027	119.2	C14-C13-C10	117.8(4)
C14-C13-H8	121.1	C10-C13-H8	121.1
C14-C12-C11	119.2(4)	C14-C12-H6	120.4
C11-C12-H6	120.4	C49-C48-C45	120.0(4)
C49-C48-H25	120.0	C45-C48-H25	120.0
C13-C14-C12	121.0(4)	C13-C14-H7	119.5
C12-C14-H7	119.5	O11-C57-H02F	109.5
O11-C57-H02G	109.5	H02F-C57-H02G	109.5
O11-C57-H02H	109.5	H02F-C57-H02H	109.5
H02G-C57-H02H	109.5		

4.17. [NiL₂(PPh₃)] KOMPLEKSİNİN X-IŞINI KIRINIMI ANALİZİ

[NiL₂(PPh₃)] kompleksinin uygun tek kristal numunesini elde etmek amacıyla, kompleks etanol içersinde oda sıcaklığında yavaş buharlaştırma yöntemi ile kristallendirildi. Oluşan kırmızı çubuk şeklinde kristaller öncelikle mikroskop altında incelendi ve içerisinden tek kristal formuna uygun bir kristal örneği (yaklaşık 0.020 mm x 0.030 mm x 0.200 mm büyüklüğünde) seçildi. X-ışını verileri, PHOTON100 detektörü ile donatılmış bir Bruker D8 VENTURE difraktometre cihazında ölçüldü. Tek kristal örneğinin molekül modelleme işleminde ORTEP programları kullanıldı. [NiL₂(PPh₃)] kompleksine ait tek kristal analizi sonuçları Tablo 4.28-4.31' de gösterilmektedir.



Şekil 4.64: $[\text{NiL}_2(\text{PPh}_3)]$ kompleksinin ORTEP diyagramı.

Tablo 4.28: $[\text{NiL}_2(\text{PPh}_3)]$ kompleksine ait kristallografik veriler.

Chemical formula	$\text{C}_{49}\text{H}_{45}\text{N}_4\text{NiO}_5\text{PS}$
Formula weight	891.64 g/mol
Crystal colour, habit	red rod
Crystal size (mm)	0.020 x 0.030 x 0.200
Temperature (K)	311(0)
Wavelength (Å)	0.71073
Crystal system	triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions (Å, °)	$a = 10.8486(9)$ $b = 12.0543(10)$ $c = 17.7864(14)$ $\alpha = 95.641(2)$ $\beta = 102.894(2)$ $\gamma = 99.542(2)$
Cell volume	2213.7(3)
Z	2
Density (calculated)	1.338 g/cm ³
Absorption coefficient	0.573 mm ⁻¹
$F(000)$	932
h, k, l ranges	$-14 \leq h \leq 14, -16 \leq k \leq 16, -23 \leq l \leq 23$

Tablo 4.28 (devam):

Reflections collected	60035
Independent reflections	11078 [R(int) = 0.0385]
Data / restraints / parameters	11078 / 675 / 555
Goodness of fit indicator	1.030
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0526, wR2 = 0.1380
Largest diff. peak and hole	1.608 and -0.528 eÅ ⁻³

Tablo 4.29: [NiL₂(PPh₃)] kompleksinin atomik koordinatları.

atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Ni	0.27592(3)	0.59645(3)	0.80625(2)	0.03522(11)
P	0.37842(6)	0.76345(5)	0.87345(4)	0.03393(15)
S	0.33887(8)	0.62909(6)	0.70439(4)	0.0505(2)
O3	0.2300(2)	0.57455(16)	0.89723(11)	0.0513(5)
N4	0.1764(2)	0.45679(17)	0.75034(12)	0.0359(5)
O2	0.4452(2)	0.77861(19)	0.55951(13)	0.0610(6)
N3	0.1692(2)	0.43092(19)	0.67110(12)	0.0439(5)
O4	0.1039(3)	0.3799(2)	0.09333(13)	0.0715(7)
N1	0.3159(2)	0.5723(2)	0.54087(13)	0.0486(6)
N2	0.2440(3)	0.4910(2)	0.56964(13)	0.0527(6)
C26	0.1659(2)	0.4833(2)	0.91456(15)	0.0376(5)
C23	0.1002(3)	0.3881(2)	0.85902(15)	0.0387(5)
C16	0.1053(2)	0.3794(2)	0.77832(15)	0.0374(5)
C42	0.2653(2)	0.8578(2)	0.87814(15)	0.0374(5)
C30	0.4417(2)	0.7434(2)	0.97393(15)	0.0370(5)
C36	0.5130(3)	0.8505(2)	0.84747(16)	0.0401(5)
C17	0.0270(3)	0.2745(2)	0.72661(15)	0.0427(6)
C15	0.2429(3)	0.5078(2)	0.64631(15)	0.0418(6)
C44	0.3008(3)	0.9753(2)	0.88295(18)	0.0482(6)
O1	0.6326(3)	0.8884(3)	0.35416(19)	0.1009(10)
C8	0.3201(3)	0.5574(2)	0.46862(16)	0.0458(6)
C43	0.1404(3)	0.8123(2)	0.88012(17)	0.0451(6)
C7	0.4009(3)	0.6482(3)	0.44192(17)	0.0513(6)
C5	0.4585(3)	0.7517(3)	0.48702(17)	0.0497(6)
C9	0.2489(3)	0.4539(3)	0.41292(15)	0.0466(6)
C32	0.4068(3)	0.7966(2)	0.03595(16)	0.0472(6)
C24	0.0318(3)	0.2968(2)	0.88712(18)	0.0518(7)

Tablo 4.29 (devam):

C27	0.1672(3)	0.4821(2)	0.99357(16)	0.0437(6)
C38	0.4943(3)	0.8871(3)	0.77482(18)	0.0522(7)
C31	0.5217(3)	0.6656(3)	0.98749(18)	0.0519(7)
C28	0.1036(3)	0.3899(2)	0.01792(17)	0.0493(6)
C19	0.8959(3)	0.2667(3)	0.69614(18)	0.0554(7)
C46	0.2130(3)	0.0441(2)	0.8894(2)	0.0555(7)
C37	0.6313(3)	0.8856(3)	0.89987(18)	0.0505(6)
C45	0.0535(3)	0.8825(3)	0.88739(19)	0.0518(7)
C39	0.5952(3)	0.9571(3)	0.7557(2)	0.0598(7)
C35	0.5317(4)	0.6943(3)	0.1227(2)	0.0658(8)
C47	0.0897(3)	0.9977(3)	0.89154(19)	0.0541(7)
C11	0.1200(3)	0.4426(3)	0.37715(18)	0.0557(7)
C18	0.0801(3)	0.1799(3)	0.7152(2)	0.0589(7)
C41	0.7112(3)	0.9906(3)	0.8073(2)	0.0631(8)
C3	0.5363(3)	0.8352(3)	0.4595(2)	0.0602(7)
C33	0.4516(3)	0.7711(3)	0.11042(18)	0.0612(7)
C22	0.8756(4)	0.0712(3)	0.6463(2)	0.0714(9)
C21	0.8203(3)	0.1641(3)	0.6551(2)	0.0675(8)
C2	0.5564(4)	0.8125(4)	0.3863(2)	0.0723(9)
C25	0.0323(3)	0.2976(3)	0.96312(18)	0.0595(8)
C40	0.7297(3)	0.9565(3)	0.8798(2)	0.0620(8)
C34	0.5657(3)	0.6409(3)	0.0621(2)	0.0637(8)
C12	0.0572(4)	0.3480(3)	0.3246(2)	0.0688(8)
C20	0.0032(4)	0.0777(3)	0.6753(2)	0.0715(9)
C10	0.3144(4)	0.3699(3)	0.3947(2)	0.0662(8)
C6	0.4229(4)	0.6313(3)	0.3675(2)	0.0740(9)
C14	0.1219(4)	0.2638(3)	0.3073(2)	0.0746(9)
C29	0.1826(4)	0.4682(4)	0.1519(2)	0.0811(12)
C13	0.2505(4)	0.2755(3)	0.3422(2)	0.0780(10)
O5	0.1343(4)	0.2487(4)	0.5361(3)	0.1324(13)
C49	0.0196(5)	0.1895(4)	0.4877(3)	0.0957(13)
C4	0.5011(4)	0.7134(4)	0.3408(2)	0.0857(10)
C1	0.7011(5)	0.9889(4)	0.4003(3)	0.1078(16)
C48	0.9282(5)	0.2639(5)	0.4859(3)	0.1189(17)

Tablo 4.30: [NiL₂(PPh₃)] kompleksinin bağ uzunlukları (Å).

atom	distance	atom	distance
Ni-O3	1.8265(19)	Ni-N4	1.892(2)
Ni-S	2.1229(8)	Ni-P	2.2157(7)
P-C42	1.816(3)	P-C30	1.821(3)
P-C36	1.826(3)	S-C15	1.734(3)
O3-C26	1.303(3)	N4-C16	1.318(3)
N4-N3	1.395(3)	O2-C5	1.344(4)
O2-H5	0.82	N3-C15	1.297(3)
O4-C28	1.358(3)	O4-C29	1.425(4)
N1-C8	1.292(4)	N1-N2	1.361(3)
N2-C15	1.362(3)	N2-H11	0.86
C26-C27	1.404(4)	C26-C23	1.412(4)
C23-C24	1.419(4)	C23-C16	1.443(4)
C16-C17	1.494(4)	C42-C43	1.384(4)
C42-C44	1.394(4)	C30-C32	1.378(4)
C30-C31	1.383(4)	C36-C37	1.379(4)
C36-C38	1.389(4)	C17-C18	1.378(4)
C17-C19	1.388(4)	C44-C46	1.378(4)
C44-H31	0.93	O1-C2	1.381(4)
O1-C1	1.389(6)	C8-C7	1.471(4)
C8-C9	1.493(4)	C43-C45	1.385(4)
C43-H35	0.93	C7-C5	1.383(4)
C7-C6	1.398(4)	C5-C3	1.401(4)
C9-C11	1.378(4)	C9-C10	1.383(4)
C32-C33	1.389(4)	C32-H21	0.93
C24-C25	1.350(4)	C24-H17	0.93
C27-C28	1.369(4)	C27-H19	0.93
C38-C39	1.393(4)	C38-H30	0.93
C31-C34	1.386(4)	C31-H25	0.93
C28-C25	1.397(4)	C19-C21	1.398(4)
C19-H12	0.93	C46-C47	1.372(4)
C46-H32	0.93	C37-C40	1.388(4)
C37-H26	0.93	C45-C47	1.370(4)
C45-H34	0.93	C39-C41	1.353(5)
C39-H29	0.93	C35-C34	1.353(5)
C35-C33	1.371(5)	C35-H23	0.93

Tablo 4.30 (devam):

C47-H33	0.93	C11-C12	1.374(5)
C11-H6	0.93	C18-C20	1.393(5)
C18-H16	0.93	C41-C40	1.374(5)
C41-H28	0.93	C3-C2	1.378(5)
C3-H3	0.93	C33-H22	0.93
C22-C20	1.352(5)	C22-C21	1.366(5)
C22-H14	0.93	C21-H13	0.93
C2-C4	1.340(6)	C25-H18	0.93
C40-H27	0.93	C34-H24	0.93
C12-C14	1.374(5)	C12-H7	0.93
C20-H15	0.93	C10-C13	1.374(5)
C10-H10	0.93	C6-C4	1.385(5)
C6-H4	0.93	C14-C13	1.372(5)
C14-H8	0.93	C29-H20B	0.96
C29-H20A	0.96	C29-H20C	0.96
C13-H9	0.93	O5-C49	1.381(5)
O5-H38	0.82	C49-C48	1.441(7)
C49-H37A	0.97	C49-H37B	0.97
C4-H2	0.93	C1-H1B	0.96
C1-H1A	0.96	C1-H1C	0.96
C48-H36C	0.96	C48-H36A	0.96
C48-H36B	0.96		

Tablo 4.31: [NiL2(PPh₃)] kompleksinin bağ açıları (°).

atom	angle	atom	angle
O3-Ni-N4	94.85(9)	O3-Ni-S	176.62(7)
N4-Ni-S	88.34(7)	O3-Ni-P	82.82(6)
N4-Ni-P	175.53(7)	S-Ni-P	94.08(3)
C42-P-C30	105.20(12)	C42-P-C36	104.14(12)
C30-P-C36	104.72(12)	C42-P-Ni	110.07(9)
C30-P-Ni	108.45(8)	C36-P-Ni	122.87(9)
C15-S-Ni	95.22(9)	C26-O3-Ni	128.54(17)
C16-N4-N3	114.1(2)	C16-N4-Ni	126.01(18)
N3-N4-Ni	119.81(16)	C5-O2-H5	109.5
C15-N3-N4	112.1(2)	C28-O4-C29	117.9(3)
C8-N1-N2	119.9(2)	N1-N2-C15	118.8(2)
N1-N2-H11	120.6	C15-N2-H11	120.6

Tablo 4.31 (devam):

O3-C26-C27	116.3(2)	O3-C26-C23	123.5(2)
C27-C26-C23	120.2(2)	C26-C23-C24	116.4(2)
C26-C23-C16	123.0(2)	C24-C23-C16	120.5(2)
N4-C16-C23	123.3(2)	N4-C16-C17	120.4(2)
C23-C16-C17	116.3(2)	C43-C42-C44	118.5(2)
C43-C42-P	119.05(19)	C44-C42-P	122.4(2)
C32-C30-C31	118.9(3)	C32-C30-P	122.9(2)
C31-C30-P	118.0(2)	C37-C36-C38	119.1(3)
C37-C36-P	121.4(2)	C38-C36-P	119.4(2)
C18-C17-C19	118.7(3)	C18-C17-C16	120.7(3)
C19-C17-C16	120.2(3)	N3-C15-N2	117.2(2)
N3-C15-S	124.2(2)	N2-C15-S	118.6(2)
C46-C44-C42	120.5(3)	C46-C44-H31	119.8
C42-C44-H31	119.8	C2-O1-C1	118.4(4)
N1-C8-C7	116.8(3)	N1-C8-C9	123.4(3)
C7-C8-C9	119.8(2)	C42-C43-C45	120.5(3)
C42-C43-H35	119.8	C45-C43-H35	119.8
C5-C7-C6	116.9(3)	C5-C7-C8	123.4(3)
C6-C7-C8	119.7(3)	O2-C5-C7	122.8(3)
O2-C5-C3	115.8(3)	C7-C5-C3	121.4(3)
C11-C9-C10	119.4(3)	C11-C9-C8	121.1(3)
C10-C9-C8	119.5(3)	C30-C32-C33	119.8(3)
C30-C32-H21	120.1	C33-C32-H21	120.1
C25-C24-C23	122.6(3)	C25-C24-H17	118.7
C23-C24-H17	118.7	C28-C27-C26	120.8(3)
C28-C27-H19	119.6	C26-C27-H19	119.6
C36-C38-C39	119.7(3)	C36-C38-H30	120.1
C39-C38-H30	120.1	C30-C31-C34	120.6(3)
C30-C31-H25	119.7	C34-C31-H25	119.7
O4-C28-C27	124.6(3)	O4-C28-C25	115.8(3)
C27-C28-C25	119.6(3)	C17-C19-C21	120.0(3)
C17-C19-H12	120.0	C21-C19-H12	120.0
C47-C46-C44	120.3(3)	C47-C46-H32	119.8
C44-C46-H32	119.8	C36-C37-C40	120.1(3)
C36-C37-H26	120.0	C40-C37-H26	120.0
C47-C45-C43	120.3(3)	C47-C45-H34	119.9
C43-C45-H34	119.9	C41-C39-C38	120.8(3)

Tablo 4.31 (devam):

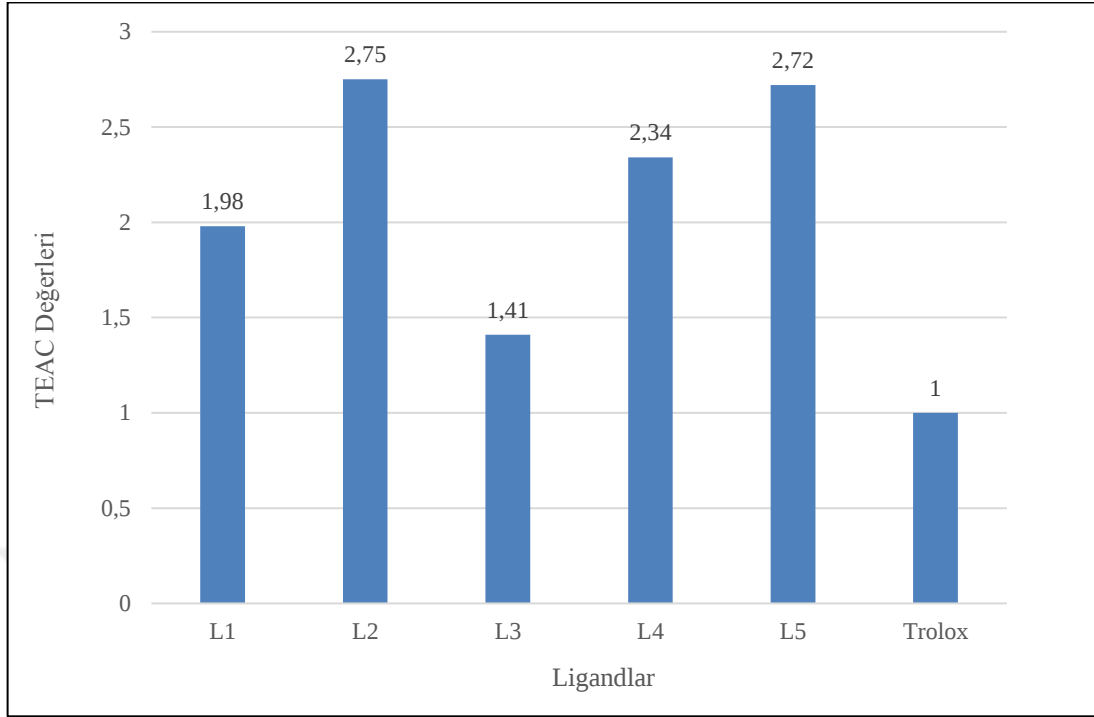
C41-C39-H29	119.6	C38-C39-H29	119.6
C34-C35-C33	120.3(3)	C34-C35-H23	119.9
C33-C35-H23	119.9	C45-C47-C46	119.9(3)
C45-C47-H33	120.0	C46-C47-H33	120.0
C12-C11-C9	120.1(3)	C12-C11-H6	119.9
C9-C11-H6	119.9	C17-C18-C20	120.7(3)
C17-C18-H16	119.7	C20-C18-H16	119.7
C39-C41-C40	119.8(3)	C39-C41-H28	120.1
C40-C41-H28	120.1	C2-C3-C5	118.9(3)
C2-C3-H3	120.5	C5-C3-H3	120.5
C35-C33-C32	120.4(3)	C35-C33-H22	119.8
C32-C33-H22	119.8	C20-C22-C21	120.9(3)
C20-C22-H14	119.6	C21-C22-H14	119.6
C22-C21-C19	119.8(3)	C22-C21-H13	120.1
C19-C21-H13	120.1	C4-C2-C3	121.1(4)
C4-C2-O1	115.4(4)	C3-C2-O1	123.5(4)
C24-C25-C28	120.1(3)	C24-C25-H18	119.9
C28-C25-H18	119.9	C41-C40-C37	120.5(3)
C41-C40-H27	119.8	C37-C40-H27	119.8
C35-C34-C31	120.0(3)	C35-C34-H24	120.0
C31-C34-H24	120.0	C14-C12-C11	120.4(3)
C14-C12-H7	119.8	C11-C12-H7	119.8
C22-C20-C18	120.0(3)	C22-C20-H15	120.0
C18-C20-H15	120.0	C13-C10-C9	120.0(3)
C13-C10-H10	120.0	C9-C10-H10	120.0
C4-C6-C7	121.6(4)	C4-C6-H4	119.2
C7-C6-H4	119.2	C13-C14-C12	119.5(3)
C13-C14-H8	120.2	C12-C14-H8	120.2
O4-C29-H20B	109.5	O4-C29-H20A	109.5
H20B-C29-H20A	109.5	O4-C29-H20C	109.5
H20B-C29-H20C	109.5	H20A-C29-H20C	109.5
C14-C13-C10	120.5(4)	C14-C13-H9	119.7
C10-C13-H9	119.7	C49-O5-H38	109.5
O5-C49-C48	106.5(5)	O5-C49-H37A	110.4
C48-C49-H37A	110.4	O5-C49-H37B	110.4
C48-C49-H37B	110.4	H37A-C49-H37B	108.6
C2-C4-C6	120.0(4)	C2-C4-H2	120.0

Tablo 4.31 (devam):

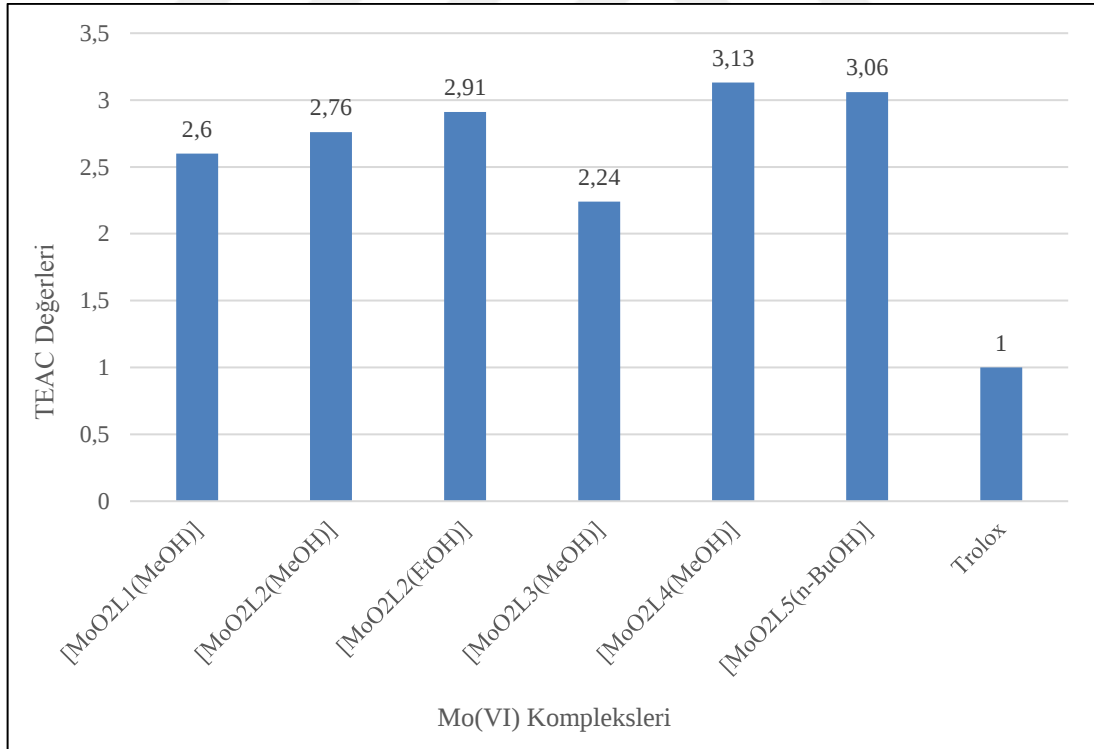
C6-C4-H2	120.0	O1-C1-H1B	109.5
O1-C1-H1A	109.5	H1B-C1-H1A	109.5
O1-C1-H1C	109.5	H1B-C1-H1C	109.5
H1A-C1-H1C	109.5	C49-C48-H36C	109.5
C49-C48-H36A	109.5	H36C-C48-H36A	109.5
C49-C48-H36B	109.5	H36C-C48-H36B	109.5
H36A-C48-H36B	109.5		

4.18. LİGAND VE KOMPLEKSLERİN ANTİOKSİDAN ÖZELLİKLERİ

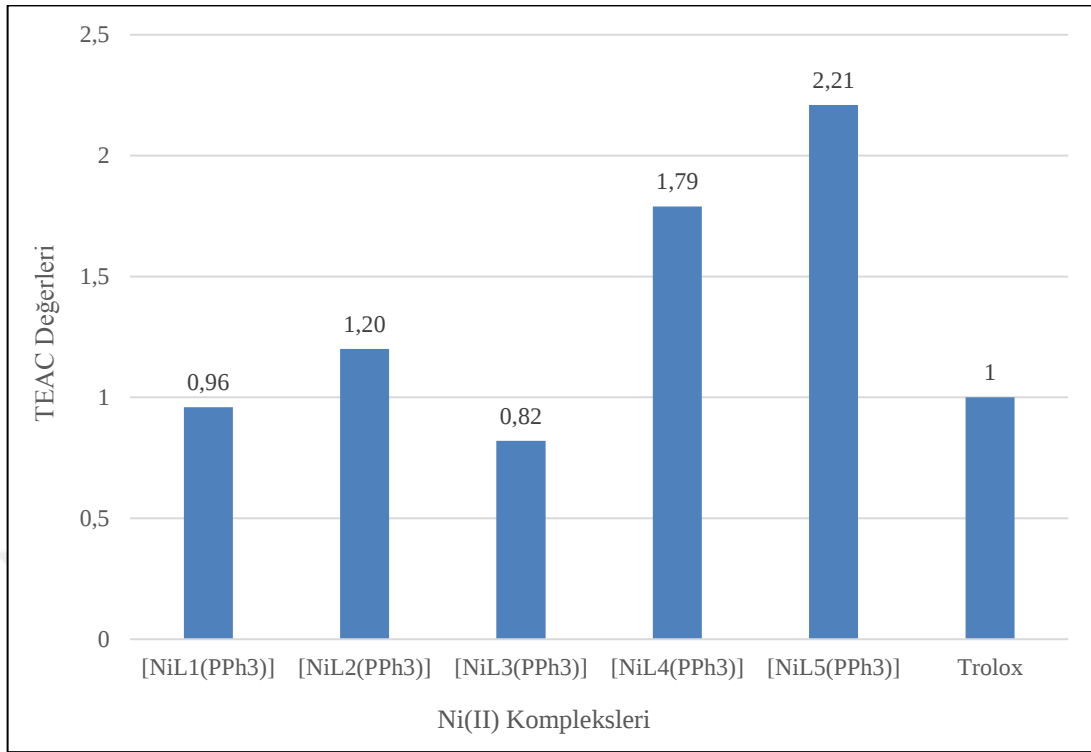
Yapısında tiyol ve OH grubu bulunduran Bis(2-hidroksibenzofenon)tiyokarbohidrazon (L1), Bis(2-hidroksi-4-metoksibenzofenon)tiyokarbohidrazon (L2), bis(2-hidroksi-4-oktiloksi benzofenon)tiyokarbohidrazon (L3), bis(2-hidroksi-4-metoksi-4'-metilbenzofenon) tiyokarbohidrazon (L4), bis(4-alliloksi-2-hidroksibenzofenon)tiyokarbohidrazon (L5) ligandları ile bu ligandların solvate dioksomolibden(VI) ve karışık ligandlı nikel(II) komplekslerinin CUPRAC yöntemi ile konsantrasyonlarına karşılık absorbans değerlerine bağlı olarak elde edilen doğru denklemleri ve TEAC (Troloks Eşdeğeri Antioksidan Kapasitesi) katsayıları hesaplandı. CUPRAC yöntemine göre ligandların ve komplekslerin TEAC katsayısı, ligandların molar absorptivitesi troloksun molar absorptivitesine oranlanarak bulundu. Elde edilen TEAC değerleri Şekil 4.65-4.67' de gösterilmektedir.



Şekil 4.65: Ligandların TEAC değerleri.



Şekil 4.66: Dioksomolibden(VI) komplekslerinin TEAC değerleri.



Şekil 4.67: Ni(II) komplekslerinin TEAC değerleri.

4.19. LİGAND VE KOMPLEKSLERİN ANTİMİKROBİYAL ÖZELLİKLERİ

Ligandların ve komplekslerin antimikrobiyal aktiviteleri *Staphylococcus aureus* ATCC 29213, *Staphylococcus epidermidis* ATCC 12228, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Klebsiella pneumoniae* ATCC 4352, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Proteus mirabilis* ATCC 14153, *Candida albicans* ATCC 10231, *Candida parapsilosis* ATCC 22019, *Candida tropicalis* ATCC 750' ye karşı Clinical Laboratory Standards Institute (CLSI) kriterleri doğrultusunda mikrodilüsyon yöntemiyle incelendi. Tüm bileşiklerin kullanılan bakteri ve mantarlara karşı aktivite göstermediği belirlendi.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Çalışmamızda; bis(2-hidroksibenzofenon)tiyokarbohidrazon (L1), bis(2-hidroksi-4-metoksi benzofenon)tiyokarbohidrazon (L2), Bis(2-hidroksi-4-oktiloksibenzofenon)tiyokarbohidrazon (L3), bis(2-hidroksi-4-metoksi-4'-metilbenzofenon)tiyokarbohidrazon (L4) ve bis(4-alliloksi-2-hidroksibenzofenon)tiyokarbohidrazon (L5) ligandları ile bunların solvate dioksomolibden(VI) ve karışık ligandlı nikel(II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirildi. Bileşiklerin sentezinde kullanılan malzemeler ve yöntem Bölüm 3' de, elde edilen veriler ise Bölüm 4' de ayrıntılı olarak verildi. Elde edilen ligandlara ve komplekslere ait yapı özellikleri ve spektroskopik veriler literatür bilgileri ile karşılaştırılarak aşağıda bölümler halinde değerlendirildi.

5.1. LİGANDLARIN SENTEZİ

Tiyokarbohidrazid ile 2-hidroksibenzofenon, 2-hidroksi-4-metoksibenzofenon, 2-hidroksi-4-oktiloksibenzofenon, 2-hidroksi-4-metoksi-4'-metilbenzofenon ve 4-alliloksi-2-hidroksibenzofenonun etanol ortamında ve birkaç damla sülfat asidi varlığında 1:2 mol oranında kondenzasyonu sonucu açık sarı renkli bistiyokarbohidrazon ligandları sırasıyla % 82, % 74, % 70, % 68 ve % 63 verimlerle sentezlendi. Tarafımızdan ilk kez sentezlenen ligandlar; metanol ve etanolde az, kloroform, DMF ve DMSO gibi çözücülerde ise kolay çözünmektedir.

5.2. METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

Elde edilen ligandların 1:1 mol oranlarında bis(asetilasetonato)dioksomolibden(VI) ile reaksiyonundan turuncu renklerde, genel formülleri $[\text{MoO}_2\text{L1}(\text{MeOH})]$, $[\text{MoO}_2\text{L2}(\text{MeOH})]$, $[\text{MoO}_2\text{L2}(\text{EtOH})]$, $[\text{MoO}_2\text{L3}(\text{MeOH})]$, $[\text{MoO}_2\text{L4}(\text{MeOH})]$ ve $[\text{MoO}_2\text{L5}(\text{n-BuOH})]$ olan altı adet yeni solvate dioksomolibden(VI) kompleksleri sentezlendi. Kompleksler metanol, etanol ve kloroformda orta, DMF ve DMSO gibi polar aprotik koordine olabilen çözücülerde ise oldukça iyi çözünmektedir.

Ligandların $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve trifenilfosfin ile etanol ve DKM çözücü karışımındaki reaksiyonundan da genel formülleri $[\text{NiL1}(\text{PPh}_3)]$, $[\text{NiL2}(\text{PPh}_3)]$, $[\text{NiL3}(\text{PPh}_3)]$, $[\text{NiL4}(\text{PPh}_3)]$

ve [NiL5(PPh₃)] olan beş adet yeni karışık ligandlı nikel(II) kompleksleri elde edildi. Elde edilen kompleksler metanol ve etanolde az, kloroform, DMSO ve DMF gibi çözücülerde ise kolay çözünmektedir.

5.3. LİGANDLARIN IR SPEKTRUMLARI

L1-5 ligandlarının benzofenondan ileri gelen hidroksil grubuna ait $\nu(\text{OH})$ gerilme titreşimleri sırasıyla 3116 cm^{-1} , 3273 cm^{-1} , 3219 cm^{-1} , 3249 cm^{-1} ve 3441 cm^{-1} de geniş bir band olarak görülmektedir. $\nu(\text{NH})$ gerilmesi ise sırasıyla 3327 ve 3273 cm^{-1} , 3343 ve 3298 cm^{-1} , 3336 ve 3282 cm^{-1} , 3334 ve 3282 cm^{-1} , 3341 ve 3291 cm^{-1} de görülmektedir. Ligand oluşumu sonucu meydana gelen yeni $\nu(\text{C}=\text{N}^1)$ ve $\nu(\text{C}=\text{N}^5)$ gerilmeleri ise sırasıyla 1601 ve 1586 cm^{-1} , 1612 ve 1587 cm^{-1} , 1610 ve 1591 cm^{-1} , 1611 ve 1595 cm^{-1} , 1612 ve 1585 cm^{-1} de, bir diğer karakteristik gerilme olan tiyoamid gerilmesi $\nu(\text{NH}-\text{C}=\text{S})$, L1-5 ligandlarında sırasıyla 1346 cm^{-1} , 1350 cm^{-1} , 1354 cm^{-1} , 1347 cm^{-1} ve 1352 cm^{-1} de orta şiddette bir band olarak görülmektedir. Ayrıca $\nu(\text{C}=\text{S})$ gerilmesi de sırasıyla 1251 cm^{-1} , 1264 cm^{-1} , 1261 cm^{-1} , 1260 cm^{-1} ve 1253 cm^{-1} de görülmektedir [2, 63, 64].

5.4. KOMPLEKSLERİN IR SPEKTRUMLARI

Bis(2-hidroksibenzofenon)tiyokarbohidrazon (L1) ligandının 1601 ve 1586 cm^{-1} de gözlenen $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilmesi [MoO₂L1(MeOH)] kompleksinde 1616 ve 1593 cm^{-1} frekansına, [NiL1(PPh₃)] kompleksinde ise 1618 ve 1596 cm^{-1} frekansına kaymıştır. Bis(2-hidroksi-4-metoksibenzofenon)tiyokarbohidrazon (L2) ligandının 1612 ve 1587 cm^{-1} de gözlenen $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilmesi [MoO₂L2(MeOH)] kompleksinde 1625 ve 1604 cm^{-1} , [MoO₂L2(EtOH)] kompleksinde ise 1627 ve 1599 cm^{-1} frekansına, [NiL2(PPh₃)] kompleksinde ise 1623 ve 1608 cm^{-1} frekansına kaymıştır. Bis(2-hidroksi-4-oktiloksibenzofenon)tiyokarbohidrazon (L3) ligandının 1610 ve 1591 cm^{-1} de gözlemlenen $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilmesi [MoO₂L3(MeOH)] kompleksinde 1625 ve 1601 cm^{-1} de, [NiL3(PPh₃)] kompleksinde ise 1625 ve 1604 cm^{-1} frekansında gözlemlendi. Bis(2-hidroksi-4-metoksi-4'-metilbenzofenon)tiyokarbohidrazon (L4) ligandında 1611 ve 1595 cm^{-1} de gözlemlenen $\nu(\text{C}=\text{N})$ bandı [MoO₂L4(MeOH)] kompleksinde 1628 ve 1602 cm^{-1} de, [NiL4(PPh₃)] kompleksinde ise 1622 ve 1608 cm^{-1} frekansında gözlemlendi. Bis(4-alliloksi-2-hidroksibenzofenon)tiyokarbohidrazon (L5) ligandında 1612 ve 1585 cm^{-1} de gözlemlenen $\nu(\text{C}=\text{N})$ bandı [MoO₂L5(n-BuOH)] kompleksinde 1626 ve 1597 cm^{-1} de,

[NiL5(PPh₃)] kompleksinde ise 1623 ve 1606 cm⁻¹ frekansında gözlemlendi. Ligandlarda gözlenen $\nu(\text{C}=\text{N})$ bandlarının kompleksleşme ile yüksek alana kaydığı gözlenmekle birlikte 1600 cm⁻¹ civarındaki $\nu(\text{C}=\text{N}^1)$ bantların kompleksleşme ile kaymanın yanında şiddetinin oldukça azaldığı ve değiştiği gözlenmiştir. Bu durum için kompleksleşmenin bir azometin grubunun katılması ile sonuçlandığı ancak liganddaki simetrik yapının bozulması ile diğer C=N grubunun da etkilendiği söylenebilir [13, 65].

L1-5 ligandlarında sırasıyla 1346 cm⁻¹, 1350 cm⁻¹, 1354 cm⁻¹, 1347 cm⁻¹ ve 1352 cm⁻¹ de gözüken $\nu(\text{NH}-\text{C}=\text{S})$ gerilmesine ait tiyoamid bantlarının tüm komplekslerde şiddetinin azalarak hafif kayma gösterdiği gözlenmiştir. Tüm komplekslerde ligandlarda görülen $\nu(\text{C}=\text{S})$ bandlarının görülmemesi ve yaklaşık 736-797 cm⁻¹ aralığında yeni zayıf bir $\nu(\text{C}-\text{S})$ bandının oluşması, deprotonasyonla kükürt atomu üzerinden koordinasyonun gerçekleştiğini göstermektedir [13, 66].

Ligandların spektrumlarında 3441-3116 cm⁻¹ aralığında gözlenen $\nu(\text{OH})$ ve 3343-3273 cm⁻¹ aralığında gözlenen $\nu(\text{NH})$ bandlarının, kompleksleşme sırasında metalin ligandın bir OH ve bir NH grubuna deprotonasyon sonucunda bağlanması nedeniyle şiddetinde azalma ve kayma olmuştur [13, 17].

Dioksomolibden(VI) komplekslerinde; metanol, etanol veya bütanole ait OH grubunun gerilme titreşimleri de yine ligandın OH ve NH gruplarının bulunduğu bölgeye rastladığından bu konuda ayrıntılı yorum ¹H-NMR ile sağlanmıştır.

Dioksomolibden(VI) komplekslerinin spektrumlarında 945-896 cm⁻¹ arasında gözlenen yeni bandlar, cis-MoO₂ ye ait asimetric ve simetric Mo=O gerilme titreşimlerine ithaf edilebilir [13, 67]. Bu da MoO₂ yapısının bozulmadan kompleks içinde yer aldığını gösterir.

Ayrıca bis-trifenilfosfindikloronikel(II) kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde, 1438 cm⁻¹, 1100 cm⁻¹, 754 cm⁻¹ ve 696 cm⁻¹ civarında PPh₃ ligandına ait karakteristik piklerin, karışık ligandlı nikel komplekslerine ait spektrumlarda da görülmesi PPh₃ ligandının P donörü üzerinden metale bağlandığını göstermektedir [68].

5.5. LİGANDLARIN ¹H-NMR SPEKTRUMLARI

Genelde fenollere ait OH piklerinin 4-7.5 ppm aralığında oldukları bilinmektedir. Ancak yapının değişebilir proton içermesi ya da sıcaklık, çözücü, derişim gibi başka etkenler bu pikin daha geniş aralıklarda çıkmasına olanak verir. Ligandların ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde; L1-5 ligandlarında iki ayrı OH grubuna ait pikler sırasıyla 12.28 ve 10.47 ppm, 12.47 ve 10.39 ppm, 12.70 ve 10.47 ppm, 12.73 ve 10.51 ppm, 12.59 ve 12.49 ppm' de tek protona karşılık gelecek şekilde görüldü [13, 15].

L1, L2 ve L3 ligandlarında sırasıyla tek bir NH grubuna ait pikler sırasıyla 8.69 ppm, 8.68 ppm ve 8.81 ppm' de singlet olarak incelendi. Bu ligandlarda sırasıyla 5.98 ppm, 5.31 ppm ve 5.76 ppm de görülen ve SH grubuna ait olduğu düşünülen singlet piklerin olması bu ligandların çözelti formunda tiyol formunu tercih ettiğini göstermektedir. L4 ve L5 ligandlarında ise iki ayrı NH grubuna ait pikler sırasıyla 9.61 ve 8.52 ppm, 10.40 ve 8.73 ppm' de tek protona karşılık gelen integral değerinde gözlemlendi. Bütün ligandların D₂O NMR spektrumlarında değişebilir protonların (OH, NH ve SH) döteryum atomuyla yer değiştirmesiyle kaybolduğu görüldü.

Aromatik protonlar L1, L2, L3, L4 ve L5 ligandları için sırasıyla 7.68-6.64 (m), 7.66-6.21 (m), 7.74-6.29 (m), 7.58-6.30 (m) ve 7.67-6.23 (m) arasında gözlemlendi [69].

Bis(2-hidroksi-4-metoksibenzofenon)tiyokarbohidrazon (L2) ligandının iki metoksi grubuna (-OCH₃) ait pik 3.75 ppm' de singlet ve altı protona eşdeğer olarak gözlemlendi [70].

Bis(2-hidroksi-4-oktiloksibenzofenon)tiyokarbohidrazon (L3) ligandının iki oktil grubuna ait pikler $\left[\begin{array}{cccccc} \text{-O-CH}_2 & \text{-CH}_2 & \text{-CH}_2 & \text{-(CH}_2\text{)}_4 & \text{-CH}_3 \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \end{array} \right]$ de 1: 3.98 (t), 4H; 2: 1.79 (m), 4H; 3: 1.46 (m), 4H; 4: 1.35-1.27 (m), 16H ve 5: 0.90 (m), 6H olarak gözlemlendi [71].

Bis(2-hidroksi-4-metoksi-4'-metilbenzofenon)tiyokarbohidrazon (L4) ligandının iki metoksi grubu (-OCH₃) ve iki metil grubuna (-CH₃) ait pikler sırasıyla 3.83 ppm ve 2.49 ppm' de singlet ve altı protona eşdeğer olacak şekilde gözlemlendi [72].

Bis(4-alliloksi-2-hidroksibenzofenon)tiyokarbohidrazon (L5) ligandında allil grubuna ait pikler ise $\left[\begin{array}{ccc} \text{-O-CH}_2\text{-CH=CH}_2 \\ \text{a} \quad \text{b} \quad \text{c} \end{array} \right]$ a: 4.53-4.46 (m), 4H; b: 5.97 (m), 2H ve c: 5.36 (m), 2H; 5.23 (m), 2H olarak gözlemlendi [73].

5.6. KOMPLEKSLERİN $^1\text{H-NMR}$ SPEKTRUMLARI

Komplekslerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde; bütün ligandlarda benzofenonun hidroksil grubuna ait iki protona denk gelen integral değerli pikler, komplekslerde kaymalarla ve bir protona denk düşen integral değerli pikler olarak gözlenmektedir. Bu durum, ligandda bulunan iki fenolik OH grubundan birinin kompleksleşmeye katılarak deprotone olduğunu göstermektedir.

L1, L2 ve L3 ligandlarında sırasıyla 5.98, 5.31 ve 5.76 ppm' de görülen SH protonlarının bu ligandın molibden ve nikel komplekslerinde kaybolması, kükürt atomu üzerinden deprotonasyonla kompleksleşmenin olduğunu göstermektedir. L4 ve L5 ligandlarında sırasıyla 9.61, 8.52 ppm ve 10.40, 8.73 ppm' de iki ayrı pik olarak gözükken ve NH grubuna ait olan pikler, komplekslerde tek bir NH grubuna ait pik olarak gözlenmektedir. Bu durum, ligandın bir NH protonunun kompleksleşme ile deprotone olduğunu gösterir. IR verileri ile birleştirildiğinde protonun kükürt atomu üzerinden koptuğunu söyleyebiliriz [13].

Ligandlardaki aromatik protonlar kompleksleşme ile ihmal edilebilir kayma değerleri göstermektedirler.

Nikel(II) komplekslerinde, trifenilfosfine ait protonlar da aromatik bölge içinde ve 15 protona denk gelecek integral değerli olacak şekilde gözlenmektedir [18]. $[\text{NiL1}(\text{PPh}_3)]$ kompleksinin $^{31}\text{P-NMR}$ spektrumunda, P atomunun kimyasal kayma değeri 20.31 ppm olarak gözlemlendi.

Dioksomolibden(VI) komplekslerinde ayırt edici özellik olan solvate grupların varlığı, çözücü moleküllerine ait kayma değerleri ile aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir.

$[\text{MoO}_2\text{L1}(\text{MeOH})]$, $[\text{MoO}_2\text{L2}(\text{MeOH})]$, $[\text{MoO}_2\text{L3}(\text{MeOH})]$ ve $[\text{MoO}_2\text{L4}(\text{MeOH})]$ komplekslerinde metanoldeki OH protonları sırasıyla; 4.28 ppm, 4.31 ppm, 4.26 ppm ve 4.04 ppm olarak gözlenmektedir. Ayrıca CH_3 protonları ise sırasıyla 3.31 ppm, 3.29 ppm, 3.32 ppm ve 3.17 ppm' de gözlenmektedir.

[MoO₂L₂(EtOH)] kompleksinde etanolün OH grubuna ait protonu 4.31 ppm de gözükmetedir. -CH₂- grubundaki protonlara ait pikler ise 3.45 ppm' de gözlenmektedir. CH₃ grubundaki protonlar ise 1.06 ppm' de gözlenmektedir.

[MoO₂L₅(n-BuOH)] kompleksinde OH protonu 4.28 ppm de; -CH₂- protonları ise sırasıyla 3.38 ppm, 1.39 ppm ve 1.29 ppm' de ve CH₃ protonları ise 0.86 ppm' de gözlenmektedir [13, 15, 67, 74].

5.7. LİGANDLARIN UV-VIS SPEKTRUMLARI

Ligandların oda sıcaklığında ve DMF içerisinde 5x10⁻⁵ M' lık çözeltileri hazırlanarak UV-VIS spektrumları alındı. L1-5 ligandlarına ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri sırasıyla 263, 312; 264, 286; 263, 291; 264, 297 ve 264, 299 nm' lerde gözükmetedir. Bu geçişler muhtemelen benzofenonun fenil halkasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca ligandın C=S ve C=N grubundan kaynaklanan $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri de sırasıyla 339, 398; 332, 401; 336, 405; 345, 406 ve 346, 402 nm' lerde görülmektedir.

5.8. KOMPLEKSLERİN UV-VIS SPEKTRUMLARI

Komplekslerin elektronik absorpsiyon bantları oda sıcaklığında 5x10⁻⁵ M DMF çözeltisi içinde ölçülmüştür. Komplekslerde liganlardaki $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait absorpsiyon bandlarının kaymalar göstermesi, kompleksleşme sırasında ligandın kükürt ve imin grubundan koordinasyona girdiğini göstermektedir. Komplekslerde ligandlardan farklı olarak yaklaşık 430-440 nm dalga boyunda omuz şeklinde bandlar gözükmetedir. Komplekslerde görülen bu bandlar, metalle ligand arasında meydana gelen yük transfer geçişlerine (LMCT) ait absorpsiyon bandlarıdır.

5.9. KÜTLE SPEKTRUMLARI

Bis(2-hidroksibenzofenon)tiyokarbohidrazon (L1) ligandının kütle spektrumu kloroformda, [MoO₂L₂(MeOH)] ve [MoO₂L₄(MeOH)] komplekslerinin kütle spektrumları ise DMSO' da alındı.

Bis(2-hidroksibenzofenon)tiyokarbohidrazon (L1) ligandının kütle spektrumu incelendiğinde şiddeti en yüksek olan pik $[M-CH_3OH+1]^{++}$ ya denk gelen 467.2 m/z dir. Bolluğu % 100 olan bu pik deneysel formülle uyum içindedir ($C_{27}H_{22}N_4O_2S.CH_3OH$)= 498.59 g/mol).

$[MoO_2L_2(MeOH)]$ kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde % 100 bolluktaki pik $[L_2+1]^{++}$ ya denk gelen 527.2 m/z' dir. Diğer bir pik de % 59.64 bollukta olan ve $[M-CH_3OH+3]^{++}$ ya denk gelen 655.1 m/z' dir. ($C_{30}H_{28}MoN_4O_7S$)= 684.57 g/mol).

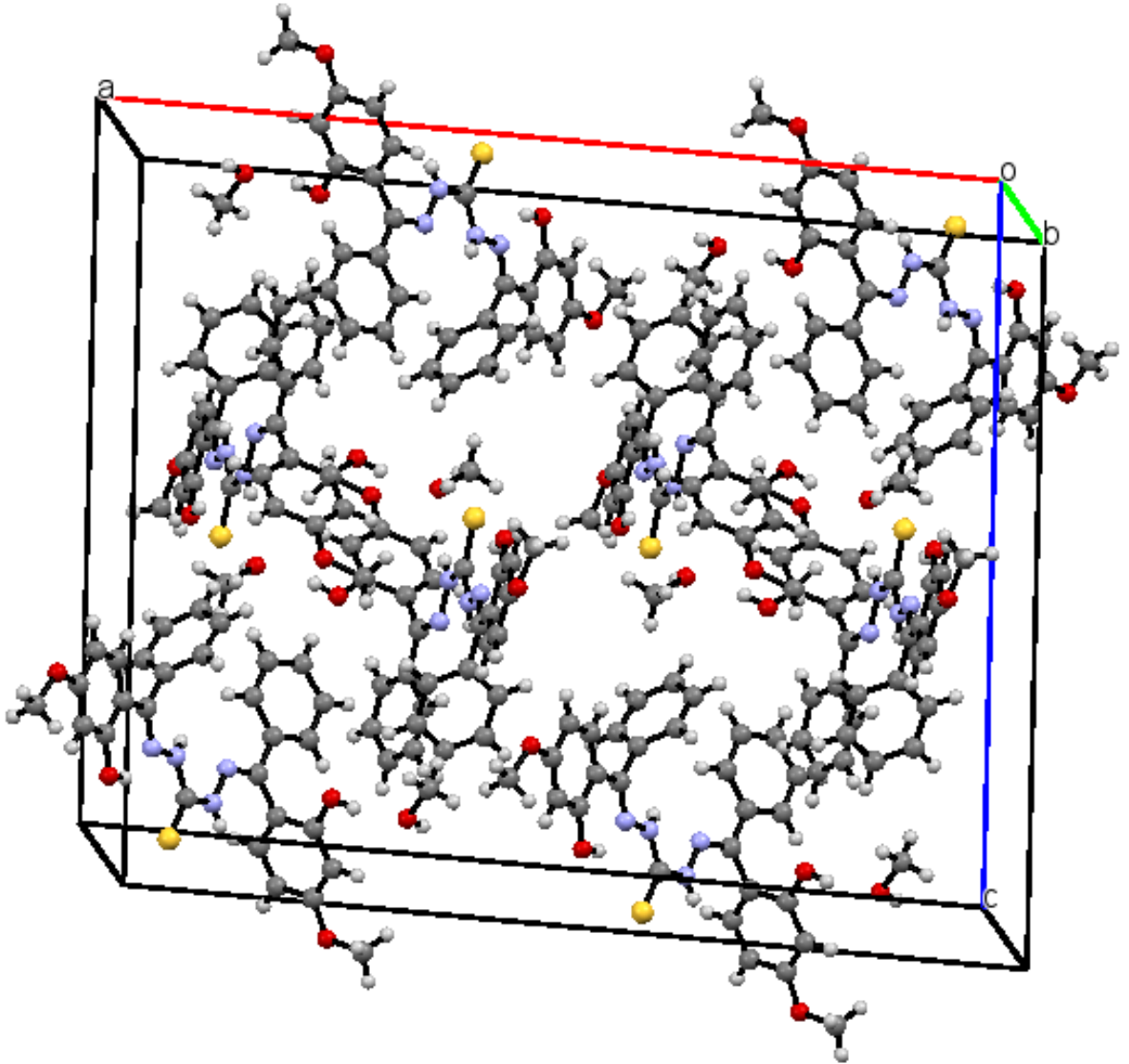
$[MoO_2L_4(MeOH)]$ kompleksinin kütle spektrumunda ise % 100 bolluktaki pik $[L_4+Na]^{++}$ ya denk gelen 577.3 m/z' dir. Diğer büyük pik ise $[M-CH_3OH+Na]^{++}$ ya denk gelen ve % 71.29 bolluktaki 703.2 m/z' dir. ($C_{32}H_{32}MoN_4O_7S$)= 712.62 g/mol).

Alkol molekülünün dayanıklılığının az olması ve ana moleküle zayıf bağlanması nedeniyle ana molekülden ayrıldığı ve moleküler iyon piki içerisinde yer almadığı tahmin edilmektedir.

5.10. L2 LİGANDININ X-IŞINI TEK KRİSTAL ANALİZİ

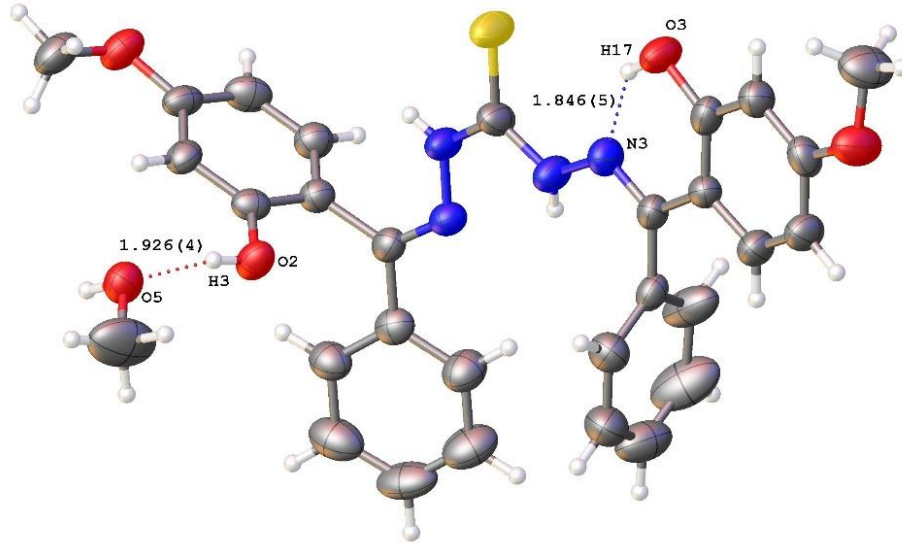
L2 ligandının tek kristal yapısı, X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılarak, kristalin yapısı ve birim hücre parametreleri (bağ açısı, bağ uzunluğu, vb.) saptandı.

Birim hücre uzunlukları, $a = 28.845(4) \text{ Å}$, $b = 8.8793(12) \text{ Å}$, $c = 23.317(3) \text{ Å}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 95.999(6)^\circ$ ve $\gamma = 90^\circ$ olduğundan monoklinik kristal sistemine sahiptir ve birim hücrede sekiz molekül vardır (Şekil 5.1).



Şekil 5.1: L2 ligandının birim hücrede görüntüsü.

L2 ligandı tiyon tautomerik formunda bulunur ($C15=S$ bağ mesafesi $1.669(7) \text{ \AA}$). $C15=S$ bağ mesafesi literatürdeki tiyokarbohidrazon yapılarından elde edilen karbon kükürt çift bağ mesafeleri ile oldukça yakındır [75, 76]. $1.288 \text{ \AA}$ ' dan $1.293 \text{ \AA}$ ' a değişen $C=N$ çift bağ mesafeleri ve $1.362 \text{ \AA}$ ' dan $1.372 \text{ \AA}$ ' a değişen $N-N$ tek bağ mesafesi, benzer yapılarda elde edilen mesafelere yakındır [41, 77, 78]. Kristal kafes bir metanol çözücü molekülü; fenoksi protonu ile imin azotu ($H17-N3$) ve fenoksi protonu ile metanol oksijeni ($H3-O5$) arasında meydana gelen iki farklı hidrojen bağı içerir. Hidrojen bağı parametreleri Tablo 5.1' de gösterilmektedir.



Şekil 5.2: L2 ligandında moleküliçi hidrojen bağları.

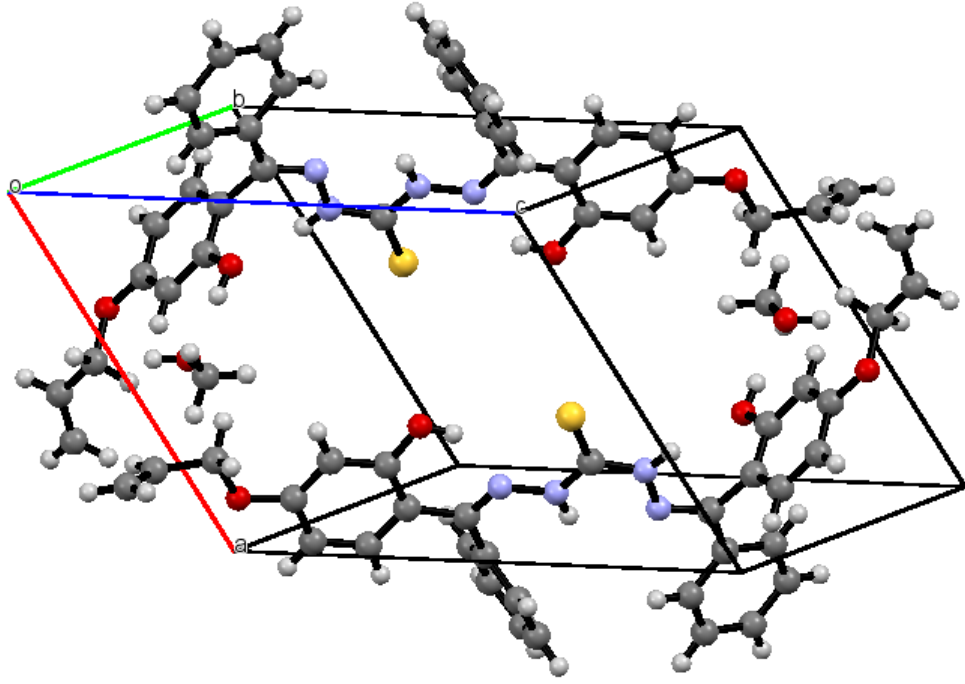
Tablo 5.1: L2 ligandında hidrojen bağlarının geometrik değerleri.

Donor---Hydrogen...Acceptor	D--H [Å]	H--A [Å]	D--A [Å]	D--H-----A
O3---H17...N3	0.830(5)	1.846(5)	2.561(7)	143.6(3)°
O2---H3...O5	0.830(4)	1.926(4)	2.742(6)	167.5(3)°

5.11. L5 LİGANDININ X-IŞINI TEK KRİSTAL ANALİZİ

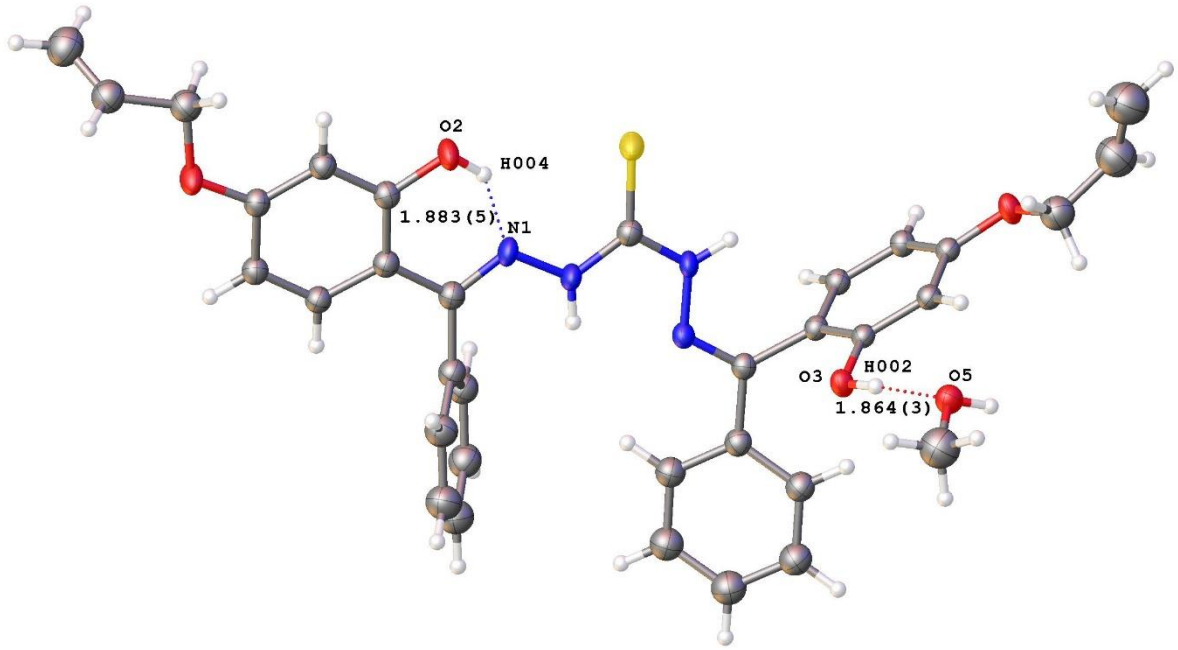
L5 ligandının tek kristal yapısı, X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılarak, kristalin yapısı ve birim hücre parametreleri (bağ açısı, bağ uzunluğu, vb.) saptandı.

Birim hücre uzunlukları, $a = 10.9229(9)$ Å, $b = 12.9068(12)$ Å, $c = 13.0939(12)$ Å; $\alpha = 85.835(3)^\circ$, $\beta = 67.925(2)^\circ$ ve $\gamma = 66.852(2)^\circ$ olduğundan triklinik kristal sistemine sahiptir ve birim hücrede iki molekül vardır (Şekil 5.3).



Şekil 5.3: L5 ligandının birim hücrede görüntüsü.

L5 ligandı tiyon tautomerik formunda bulunur (C17=S bağ mesafesi 1.679(5) Å). C17=S bağ mesafesi literatürdeki tiyokarbohidrazon yapılarından elde edilen karbon kükürt çift bağ mesafeleri ile oldukça yakındır [1, 79]. 1.300 Å' dan 1.305 Å' a değişen C=N çift bağ mesafeleri ve 1.373 Å' dan 1.379 Å' a değişen N-N tek bağ mesafesi, benzer yapılarda elde edilen mesafelere yakındır [80, 81]. Kristal kafes bir metanol çözücü molekülü; fenoksi protonu ile imin azotu (H004-N1) ve fenoksi protonu ile metanol oksijeni (H002-O5) arasında meydana gelen iki farklı hidrojen bağı içerir. Hidrojen bağı parametreleri Tablo 5.2' de gösterilmektedir.



Şekil 5.4: L5 ligandında moleküliçi hidrojen bağları.

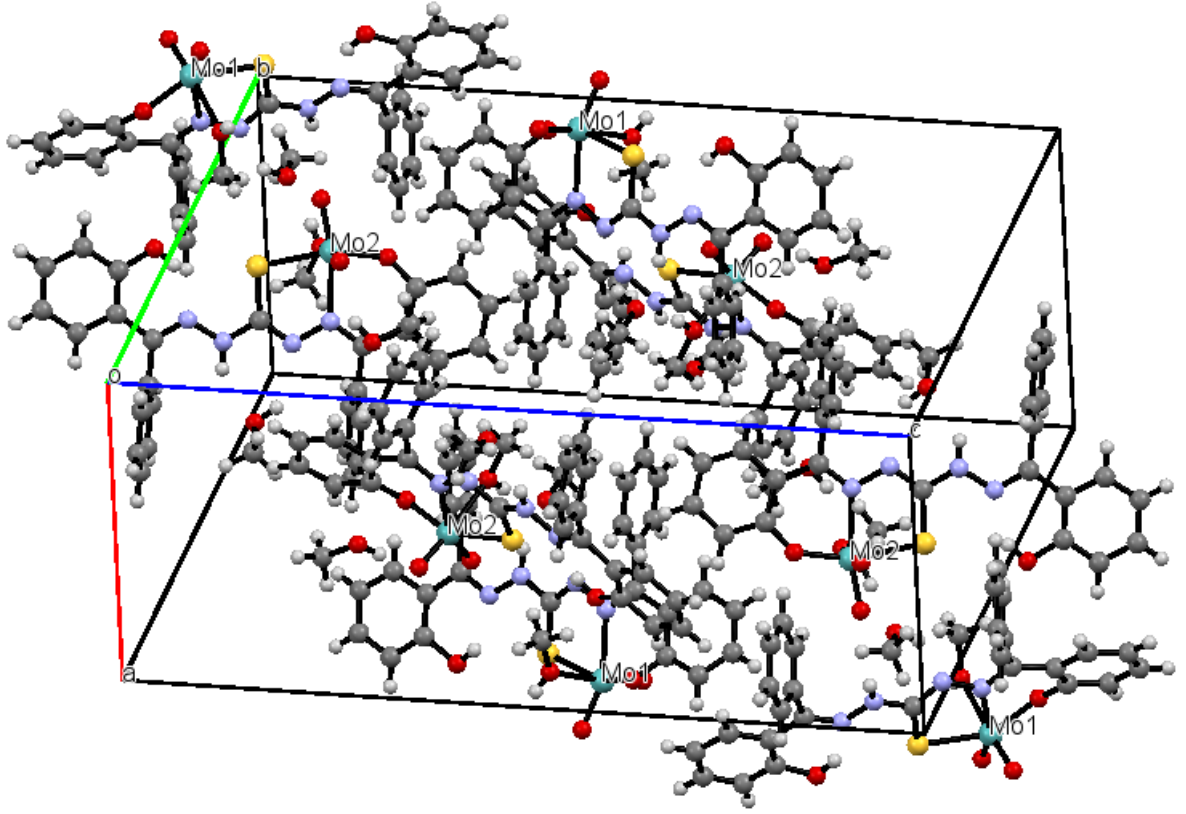
Tablo 5.2: L2 ligandında hidrojen bağlarının geometrik değerleri.

Donor---Hydrogen...Acceptor	D--H [Å]	H--A [Å]	D--A [Å]	D--H-----A
O2---H004...N1	0.841(5)	1.883(5)	2.605(7)	143.2(3)°
O3---H002...O5	0.840(3)	1.864(3)	2.703(4)	176.3(3)°

5.12. [MoO₂L1(MeOH)] KOMPLEKSİNİN X-IŞINI TEK KRİSTAL ANALİZİ

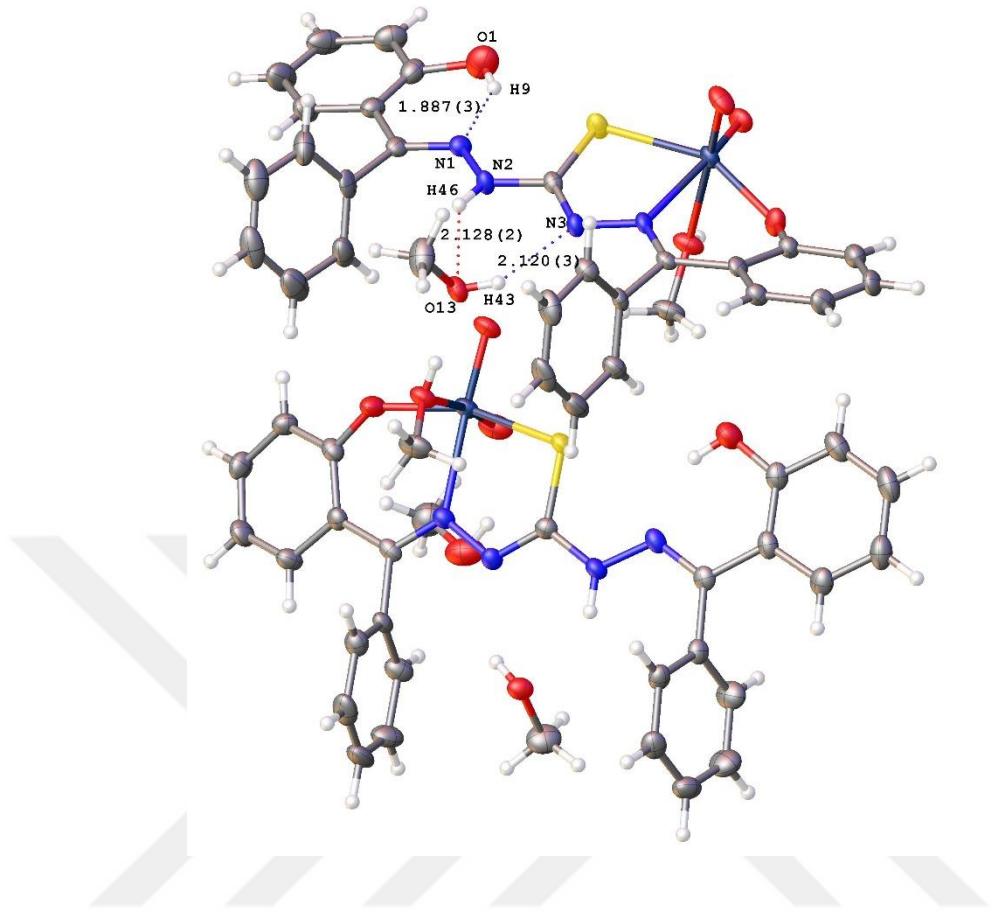
[MoO₂L1(MeOH)] kompleksinin tek kristal yapısı, X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılarak, kristalin yapısı ve birim hücre parametreleri (bağ açısı, bağ uzunluğu, vb.) saptandı.

Birim hücre uzunlukları, $a = 10.903(3)$ Å, $b = 20.504(7)$ Å, $c = 26.464(8)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90.718(8)^\circ$ ve $\gamma = 90^\circ$ olduğundan monoklinik kristal sistemine sahiptir ve birim hücrede dört molekül vardır (Şekil 5.5).



Şekil 5.5: $[\text{MoO}_2\text{L1}(\text{MeOH})]$ kompleksinin birim hücrede görüntüsü.

Kompleks, monoklinik bir kafes içinde ve üç metanol molekülü ile birlikte asimetric ünite de iki bağımsız molekül içerir. Molibden atomu, oksijen, kükürt ve azot atomlarını içeren hafif bozulmuş bir oktahedral koordinasyon sergiler. Potansiyel bir beş dişli ligand olmasına rağmen, kompleksteki ligand üç dişli olarak davranır. O9 ve O8 terminal okso-gruplarının koordinasyonu, cis pozisyonundadır ve tipik $\text{Mo}=\text{O}$ çift bağ mesafelerini sırasıyla 1.706(2) Å ve 1.702(3) Å gösterir. 2.432(12)-2.438(11) Å arasında değişen Mo-S bağ mesafesi, literatürle iyi bir uyum içindedir [13, 82]. Terminal oksit ligandlarının trans etkisi nedeniyle, 2.300-2.307 Å arasında değişen Mo-N bağ uzunlukları nispeten uzundur [13, 67, 74]. $\text{O}=\text{Mo}=\text{O}$ [106.21(12)°] bağ açısı da cis-dioksomolibden(VI) komplekslerinde bulunanlarla uyumludur [13, 74]. Kristal kafes, özellikle serbest ve eklenmiş (merkezi atom) metanol birimleri ve metal kompleksinin heteroatomları arasında oluşan moleküller arası hidrojen bağı ile kuvvetli bir şekilde dengelenir. Hidrojen bağı, bütün kristal kafes etrafında bir tür ağ oluşturur. Bu nedenle, kompleks kristallerinin bu solventi kolayca serbest bırakabildiğini ve birkaç saniye bile havada bırakıldığında ayrışmalara neden olduğunu bildirmek çok önemlidir. Seçilen bazı hidrojen bağı parametreleri Tablo 5.3' de gösterilmektedir.



Şekil 5.6: [MoO₂L1(MeOH)] kompleksinde moleküleri hidrojen bağları.

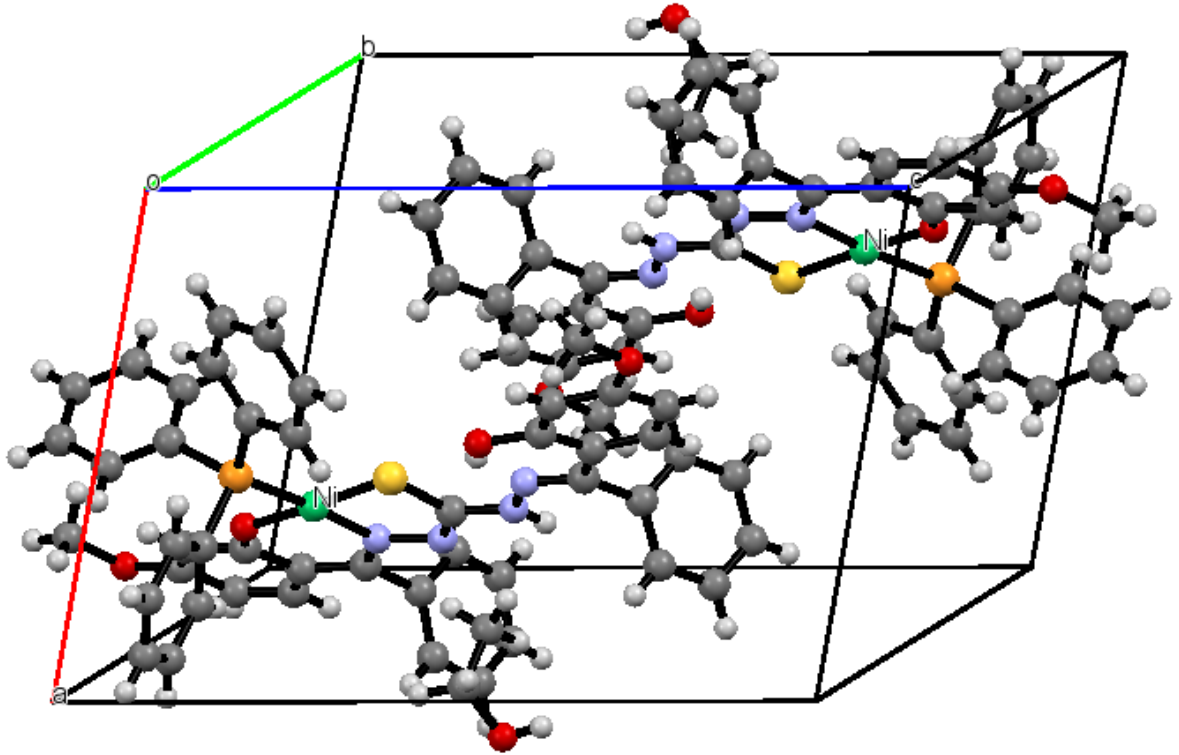
Tablo 5.3: [MoO₂L1(MeOH)] kompleksinde hidrojen bağlarının geometrik değerleri.

Donor---Hydrogen...Acceptor	D--H [Å]	H--A [Å]	D--A [Å]	D--H----A
O13---H43...N3	0.839(2)	2.120(3)	2.814(4)	139.81(17)°
O1---H9...N1	0.839(3)	1.887(3)	2.604(5)	142.6(2)°
N2---H46...O13	0.880(3)	2.128(2)	2.872(4)	141.9(2)°

5.13. [NiL2(PPh₃)] KOMPLEKSİNİN X-IŞINI TEK KRİSTAL ANALİZİ

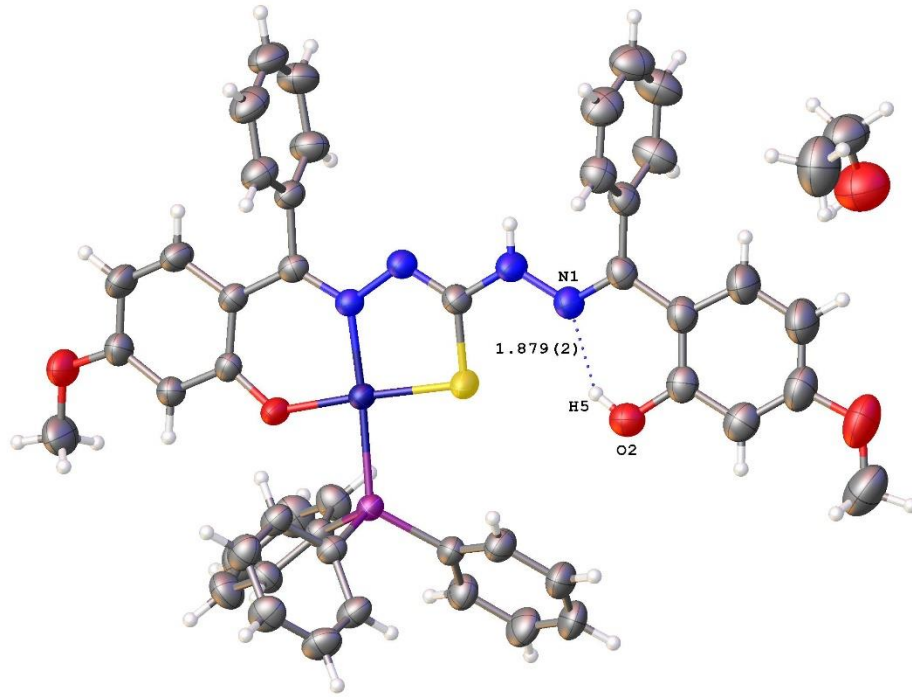
[NiL2PPh₃] kompleksinin tek kristal yapısı, X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılarak, kristalin yapısı ve birim hücre parametreleri (bağ açısı, bağ uzunluğu, vb.) saptandı.

Birim hücre uzunlukları, $a = 10.8486(9)$ Å, $b = 12.0543(10)$ Å, $c = 17.7864(14)$ Å; $\alpha = 95.641(2)^\circ$, $\beta = 102.894(2)^\circ$ ve $\gamma = 99.542(2)^\circ$ olduğundan triklinik kristal sistemine sahiptir ve birim hücrede iki molekül vardır (Şekil 5.7).



Şekil 5.7: $[\text{NiL}_2(\text{PPh}_3)]$ kompleksinin birim hücrede görüntüsü.

Kompleks, triklinik bir kafes içinde ve bir etanol molekülü ile birlikte bulunur. Nikel atomu, oksijen, kükürt, azot ve fosfor atomlarını içeren hafif bozulmuş bir kare düzlem koordinasyon sergiler (O3-Ni-S bağ açısı $176.62(7)^\circ$ ve N4-Ni-P bağ açısı $175.53(7)^\circ$). Potansiyel bir beş dişli ligand olmasına rağmen, kompleksteki ligand üç dişli olarak davranır. Ni-P bağ mesafesi $2.2157(7) \text{ \AA}$ dur ve literatürle uyumludur [18, 83]. $1.892(2) \text{ \AA}$ olan Ni-N bağ mesafesi ve $2.1229(8) \text{ \AA}$ olan Ni-S bağ mesafesi literatürle iyi bir uyum içindedir [18, 68, 83]. Kristal kafes, fenoksi protonu ile imin azotu (H5-N1) arasında meydana gelen bir hidrojen bağı içerir. Hidrojen bağı parametreleri Tablo 5.4' de gösterilmektedir.



Şekil 5.8: [NiL2(PPh₃)] kompleksinde moleküleri hidrojen bağı.

Tablo 5.4: [NiL2(PPh₃)] kompleksinde hidrojen bağının geometrik değerleri.

Donor---Hydrogen...Acceptor	D--H [Å]	H--A [Å]	D--A [Å]	D--H-----A
O2---H5...N1	0.820(2)	1.879(2)	2.595(3)	145.25(17)°

5.14. LİGAND VE KOMPLEKSLERİN ANTİOKSİDAN ÖZELLİKLERİ

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

Ligandların TEAC değerlerinin Trolox standart maddesinin ($TEAC_{trolox} = 1$) değerinden daha yüksek olduğu bulundu (TEAC: L1= 1,98; L2= 2,75; L3= 1,41; L4= 2,34; L5= 2,72). Bu sonucun ligandların yapısında bulunan serbest OH ve SH gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Nikel(II) komplekslerinin antioksidan aktiviteleri, ligandlardaki bir SH ve bir OH protonunun deprotone olmaları nedeniyle ligandlara kıyasla daha düşüktür. [NiL1(PPh₃)] (TEAC= 0.96) ve

[NiL₃(PPh₃)] (TEAC= 0.82) hariç diğer nikel komplekslerinin TEAC değerleri Trolox' a göre daha yüksektir.

Dioksomolibden(VI) komplekslerinin antioksidan aktiviteleri ise, ligandlardaki bir SH ve bir OH protonunun deprotone olmasına rağmen ligandlarınkinden daha yüksektir. Bu sonuç da molibdenil katyonunun varlığından kaynaklandığı şeklinde yorumlanabilir.

Tüm bileşiklerin antioksidan aktiviteleri incelendiğinde alliloksi ve metoksi grubu içeren ligandın ve komplekslerin diğer türevlerine göre daha yüksek aktivite gösterdiği görülmektedir.

5.15. LİGAND VE KOMPLEKSLERİN ANTİMİKROBİYAL ÖZELLİKLERİ

Tüm bileşikler, kullanılan yöntemle göre incelenen bakteri ve mantarlar üzerinde herhangi bir aktivite göstermemiştir. Suşlar ve inceleme koşulları değiştirildiğinde farklı sonuçlar elde edilebilir.

SONUÇ:

Doktora tez çalışmamızda; süstitüe 2-hidroksi benzofenonlardan türeyen beş adet simetrik bistiyokarbohidrazon ligandı (L1-5) ilk kez sentez edildi. Bu ligandlar kullanılarak, altı adet solvate dioksomolibden(VI) kompleksi ve beş adet karışık ligandlı nikel(II) kompleksi sentezi yapıldı. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları; MS, analitik ve spektroskopik (IR, NMR ve UV-Vis) yöntemlerle incelendi ve molekül yapıları önerildi.

Aynı zamanda Bis(2-hidroksi-4-metoksibenzofenon)tiyokarbohidrazon (L2), Bis(4-alliloksi-2-hidroksibenzofenon)tiyokarbohidrazon (L5) ligandları ile [MoO₂L1(MeOH)] ve [NiL₂(PPh₃)] komplekslerinin tek kristalleri elde edilerek yapıları X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatıldı.

Dioksomolibden komplekslerinde ligandın ONS donör olarak davrandığı ve açıkta kalan altıncı koordinasyonun çözücü molekülleri tarafından doldurulduğu görülmektedir. Bu yapıların [MoO₂L1(MeOH)] kompleksinin tek kristal yapısı çözümlendiğinde önerilen molibden komplekslerinin yapısını desteklediği görülmüştür.

Nikel(II) komplekslerinde ise ligand yine ONS donör olarak davranmakta ve dördüncü koordinasyon ikincil ligand olan trifenilfosfin ile tamamlanmaktadır. Bu da [NiL₂(PPh₃)]

kompleksinin tek kristal yapısının çözümlenmesiyle diğer komplekslerin önerilen yapılarını desteklemektedir.

Spektroskopik veriler ve X-ışını kristallografisi sonuçlarına göre dioksomolibden(VI) kompleksleri için bozulmuş oktahedral, trifenilfosfin ikincil ligandını içeren nikel(II) kompleksleri için ise bozulmuş kare düzlem yapı önerilmektedir. Tüm kompleksler elektronötral moleküllerdir.

Ligand ve komplekslerin yüksek antioksidan aktivite göstermelerine karşın, *Staphylococcus aureus* ATCC 29213, *Staphylococcus epidermidis* ATCC 12228, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Klebsiella pneumoniae* ATCC 4352, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Proteus mirabilis* ATCC 14153, *Candida albicans* ATCC 10231, *Candida parapsilosis* ATCC 22019, *Candida tropicalis* ATCC 750 bakteri ve mantarlarına karşı kayda değer aktivite göstermedikleri gözlenmiştir.

Elde edilen bileşikler antioksidan özellikler açısından değerlendirilebilir. Molibden kompleksleri biyokatalitik çalışmalar için kaynak oluşturabilir. Trifenilfosfin bağlı nikel kompleksleri ise yine katalitik özellikleri incelenerek değerlendirilebilir. Sentezlenen ligand ve komplekslerin yeni maddeler olması literatüre bu konuda katkı sağlamaktadır.

UV filtre özellik gösteren benzofenonların tiyokarbohidrazon türevlerinin bu özelliklerinin irdelenmesi yönünde yapılacak araştırmalara da konu teşkil edeceği kanaatindeyiz.

KAYNAKLAR

- [1]. Kumar, S.L.A., Kumar, S.M., Jenniefer, S.J., Muthiah, P.T., Sreekanth, A., 2013, Synthesis, spectral, and structural characterization of bisthiocarbohydrazone derivatives, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 88, 1110-1118.
- [2]. Shebl, M., Khalil, S.M.E., Al-Gohani, F.S., 2010, Preparation, spectral characterization and antimicrobial activity of binary and ternary Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ce(III) and UO₂(VI) complexes of a thiocarbohydrazone ligand, *Journal of Molecular Structure*, 980, 78-87.
- [3]. Nalawade, R.A., Nalawade, A.M., Rajmane, S.V., Shejwal, R.V., 2015, Microwave assisted synthesis, structure, spectral characterization and biological studies of (E)-N'-(4-chlorobenzylidene)hydrazinecarbothiohydrazide, *International Journal of Pharmaceutical Science Invention*, 4 (5), 1-4.
- [4]. Hakimi, M., Feizi, N., Abbasi, F., Takjoo, R., Schuh, E., Mohr, F., 2012, Characterization and crystal structure of trans-dichloro(bis-thiocarbohydrazide) cadmium(II), *J.Chem.Soc.Pak.*, 34 (3), 679-682.
- [5]. Subbaraj, P., Ramu, A., Raman, N., 2015, Synthesis, characterization, DNA interaction and pharmacological studies of substituted benzophenone derived Schiff base metal(II) complexes, *Journal of Saudi Chemical Society*, 19, 207-216.
- [6]. Subbaraj, P., Ramu, A., Raman, N., Dharmaraja, J., 2014, Novel mixed ligand complexes of bioactive Schiff base (E)-4-(phenyl (phenylimino) methyl) benzene-1,3-diol and 2-aminophenol/2-aminobenzoic acid: Synthesis, spectral characterization, antimicrobial and nuclease studies, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 117, 65-71.
- [7]. Razali, M.R.B., 2009, *Synthesis, characterization and biological activity of some carbazone schiff bases and their metal complexes*, Thesis (MSc), Faculty of Science University of Kuala Lumpur.
- [8]. Ali, T.E., 2009, Utility of thiocarbohydrazide in heterocyclic synthesis, *Journal of Sulfur Chemistry*, 30 (6), 611-647.
- [9]. Audrieth, L.F., Scott, E.S., Kippur, P.S., 1954, Hydrazine derivatives of the carbonic and thiocarbonic acids. I. The preparation and properties of thiocarbohydrazide, 733-741.
- [10]. Ghali, S., Hyzwany, F., 2017, Synthesis, structure, and spectral characterization of Cu(II) complexes of thiocarbohydrazide and derivatives, *Chemistry and Materials Research*, 9 (1), 1-9.
- [11]. Kurzer, F. and Wilkinson, M., 1970, The chemistry of carbohydrazide and thiocarbohydrazide, *Chem. Rev.*, 70 (1), 111-149.
- [12]. Shi, Z., Zhao, Z., Liu, M., Wang, X., 2013, Solvent-free synthesis of novel unsymmetric chenodeoxycholic acid bis thiocarbazone derivatives promoted by microwave irradiation

and evaluation of their antibacterial activity, *C. R. Chimie*, 16, 977-984.

- [13]. Rana, A., Dinda, R., Sengupta, P., Ghosh, S., Falvello, L.R., 2002, Synthesis, characterisation and crystal structure of cis-dioxomolybdenum(VI) complexes of some potentially pentadentate but functionally tridentate (ONS) donor ligands, *Polyhedron*, 21, 1023-1030.
- [14]. Gangarapu, K., Manda, S., Thota, S., Yerra, R., Karki, S.S., Balzarini, J., Clercq, E.D., Tokuda, H., 2012, Microwave assisted synthesis, characterization of some new isatin and thiophene derivatives as cytotoxic and chemopreventive agents, *Letters in Drug Design & Discovery*, 9, 1-8.
- [15]. Kaya, Y., Erçağ, A., Koca, A., 2015, Synthesis, structures, electrochemical studies and antioxidant activities of cis-dioxomolybdenum(VI) complexes of the new bisthiocarbohydrazones, *Journal of Molecular Structure*, 1102, 117-126.
- [16]. Abou-Melha, K.S. and Faruk, H., 2008, Bimetallic complexes of schiff base bis-[4-hydroxycuomarin-3-yl]-¹N,⁵N-thiocarbohydrazone as a potentially dibasic pentadentate ligand. synthesis, spectral, and antimicrobial properties, *J. Iran. Chem. Soc.*, (5) 1, 122-134.
- [17]. Melha, K.S.A., 2008, In-vitro antibacterial, antifungal activity of some transition metal complexes of thiosemicarbazone Schiff base (HL) derived from N4-(7'-chloroquinolin-4'-ylamino) thiosemicarbazide, *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, (23) 4, 493-503.
- [18]. Ibrahim, A.A., Khaledi, H., Ali, H.M., 2014, A multiprotic indole-based thiocarbohydrazone in the formation of mono-, di- and hexa-nuclear metal complexes, *Polyhedron*, 81, 457-464.
- [19]. Tripathi, A., Sinha, A., Pandey, P. and Sengupta, S.K., 2000, Lanthanum(III) and praseodymium(III) complexes of carbohydrazones and thiocarbohydrazones, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 30 (1), 139-155.
- [20]. Lin, L. Lin-sheng, W., Zhen-wen, H., Jia-yan, W., 2005, Synthesis and characterization of schiff base containing thiocarbohydrazide, *Journal of East China Normal University (Natural Science)*, 1, 133-135.
- [21]. Chohan, Z.H., Pervez, H., Khan, K.M., Supuran, C.T., 2005, Organometallic-based antibacterial and antifungal compounds: transition metal complexes of 1,10-diacetylferrocene-derived thiocarbohydrazone, carbohydrazone, thiosemicarbazone and semicarbazone, *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, (20) 1, 81-88.
- [22]. Rao, P.V., Ashwini, K., Fatima, K., 2006, Synthesis and spectral studies on transition metal complexes derived from a physiologically active macrocyclic ligand, *Asian journal of chemistry*, (18) 1, 469-474.
- [23]. Han, F., Bao, Y., Yang, Z., Fyles, T.M., Zhao, J., Peng, X., Fan, J., Wu, Y., Sun, S., 2007, Simple bisthiocarbohydrazones as sensitive, selective, colorimetric, and switch-on fluorescent chemosensors for fluoride anions, *Chem. Eur. J.*, 13, 2880-2892.

- [24]. Kumar, S.L.A., Tamilarasan, R., Kumar, M.S., Sreekanth, A., 2011, Bisthiocarbonylhydrazones as colorimetric and “turn on” fluorescent chemosensors for selective recognition of fluoride, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 12379-12383.
- [25]. Dash, D.C., Mohapatra, R.K., Ghosh, S., Naik, P., 2008, Synthesis and characterization of homobinuclear complexes of $\text{UO}_2(\text{VI})$, $\text{Th}(\text{IV})$, $\text{ZrO}(\text{IV})$ and $\text{VO}(\text{IV})$ with schiff-base monohydrazone derivatives, *Journal of the Korean Chemical Society*, (52) 5, 468-475.
- [26]. Ali, T.E., Abdel-Aziz, S.A., El-Shaaer, H.M., Hanafy, F.I., El-Fauomy, A.Z., 2008, Synthesis of bioactive 4-oxo-4h-chromenes bearing heterocyclic systems from hydrazonecarbodithioic acid and thiocarbonylhydrazone, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 183, 2139-2160.
- [27]. Rana, A., Sutradhar, M., Mandal S.S., Ghosh, S., 2009, Synthesis, chemical and electrochemical studies of complexes of a tridentate ONS chelating ligand built around the elusive $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{OS}]^{2+}$ core, *Journal of Coordination Chemistry*, (62) 21, 3522-3531.
- [28]. Kumar, G., Kumar, D., Singh, C.P., Kumar, A., Rana, V.B., 2010, Synthesis, physical characterization and antimicrobial activity of trivalent metal Schiff base complexes, *J. Serb. Chem. Soc.*, 75 (5), 629-637.
- [29]. Mohapatra, R.K. and Dash, D.C., 2010, Synthesis and characterization of $\text{UO}_2(\text{VI})$, $\text{Th}(\text{IV})$, $\text{ZrO}(\text{IV})$ and $\text{VO}(\text{IV})$ complexes with schiff-base octaazamacrocyclic ligands, *Journal of the Korean Chemical Society*, (54) 4, 395-401.
- [30]. Kumar, G., Kumar, A., Shishodia, N., Garg, Y.P., Yadav, B.P., 2011, Synthesis, spectral characterization and antimicrobial evaluation of schiff base $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ and $\text{Co}(\text{II})$ novel macrocyclic complexes, *E-Journal of Chemistry*, (8) 4, 1872-1880.
- [31]. Kumar, G., Devi, S., Johari, R., 2012, Synthesis and Spectral characterization of schiff base $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{Mn}(\text{III})$, and $\text{Fe}(\text{III})$ novel macrocyclic complexes derived from thiocarbonylhydrazide and dicarbonyl compound, *E-Journal of Chemistry*, (9) 4, 2255-2260.
- [32]. Maity, D., Govindaraju, T., 2011, Naphthaldehyde-urea/thiourea conjugates as turn-on fluorescent probes for Al^{3+} based on restricted $\text{C}=\text{N}$ isomerization, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 5479-5485.
- [33]. Maity, D., Manna, A.K., Karthigeyan, D., Kundu, T.K., Pati, S.K., Govindaraju, T., 2011, Visible-near-infrared and fluorescent copper sensors based on julolidine conjugates: selective detection and fluorescence imaging in living cells, *Chem. Eur. J.*, 17, 11152-11161.
- [34]. Kumaran, P.M., Devi, K.S., Mouli, C.H.M., Manjula, M., Rani, S.S.A., Krishnamalar, G., 2012, Synthesis, characterization and wound healing activity of tetrazoloquinoline thiocarbonylhydrazide derivatives, *International Journal of Research in Pharmaceutical and Nano Sciences*, (1) 1, 70-79.
- [35]. Abou-Hussein, A.A.A., Linert, W., 2012, Synthesis, spectroscopic and biological activities studies of acyclic and macrocyclic mono and binuclear metal complexes

containing a hard-soft Schiff base, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 95, 596-609.

- [36]. Kiran, G., Maneshwar, T., Rajeshwar, Y., Sarangapani, M., 2013, Microwave-assisted synthesis, characterization, antimicrobial and antioxidant activity of some new isatin derivatives, *Journal of Chemistry*, 1-7.
- [37]. Tejasree, C., Kiran, G., Rajyalakshmi, G., Reddy, A.R.N., 2014, Antidiabetic activity of 1-(4-(dimethylamino)benzylidene)-5-(2-oxindolin-3-ylidene) thiocarbohydrazone in rats, *IJPSR*, (7) 5, 2738-2743.
- [38]. Zhang, N., Tai, Y., Li, M., Ma, P., Zhao, J., Niu, J., 2014, Main group bismuth(III), gallium(III) and diorganotin(IV) complexes derived from bis(2-acetylpyrazine)thiocarbonohydrazone: synthesis, crystal structures and biological evaluation, *Dalton Trans.*, 43, 5182-5189.
- [39]. Zafarian, H., Sedaghat, T., Motamedi, H., Rudbari, H.A., 2016, A multiprotic ditopic thiocarbohydrazone ligand in the formation of mono- and di-nuclear organotin(IV) complexes: Crystal structure, antibacterial activity and DNA cleavage, *Journal of Organometallic Chemistry*, 825-826, 25-32.
- [40]. Lugasi, S.O., 2017, New synthetic pathways for thiocarbohydrazide and salicylaldehyde azine compounds, *Asian Journal of Chemical Sciences*, (1) 3, 1-8.
- [41]. Basheer, S.M., Kumar, S.L.A., Kumar, M.S., Sreekanth, A., 2017, Spectroscopic and TDDFT investigation on highly selective fluorogenic chemosensor and construction of molecular logic gates, *Materials Science and Engineering C*, 72, 667-675.
- [42]. Basheer, S.M., Willis, A.C., Sreekanth, A., 2017, Spectroscopic and TD-DFT studies on the dual mode fluorescent chemosensors based on pyrene thiosemicarbazones, and its application as molecular-scale logic devices, *Journal of Luminescence*, 183, 266-280.
- [43]. Chauhana, D.S., Ansari, K.R., Sorour, A.A., Quraishi, M.A., Lgaz, H., Salghi, R., 2018, Thiosemicarbazide and thiocarbohydrazide functionalized chitosan as ecofriendly corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solution, *International Journal of Biological Macromolecules*, 107, 1747-1757.
- [44]. Suttie, A.W. and etc., 2006, *NTP technical report on the toxicology and carcinogenesis studies of benzophenone*, NIH Publication, United States.
- [45]. Dougherty, G., 1928, A preparation method for benzophenone, 60, 571-573.
- [46]. Gao, C., Liu, L., Ma, W., Zhu, N., Jiang, L., Li, Y., 2015, Benzophenone-type UV filters in urine of Chinese young adults: Concentration, source and exposure, *Environmental Pollution*, 203, 1-6.
- [47]. Jarrahpour, A.A., Zarei, M., 2004, Synthesis of {3,4-bis-[(2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)amino]phenyl}phenyl methanone as a new salen derivative, *Molbank*, M374.

- [48]. Suzuki, T., Kitamura, S., Khota, R., Sugihara, K., Fujimoto, N., Ohta, S., 2005, Estrogenic and antiandrogenic activities of 17 benzophenone derivatives used as UV stabilizers and sunscreens, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 203, 9-17.
- [49]. Castro, G.T., Giordano, O.S., Blanco, S.E., 2003, Determination of the pKa of hydroxy-benzophenones in ethanol–water mixtures. Solvent effects, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 626, 167-178.
- [50]. Kumar, A., Agarwal, M., Singh, A.K., Butcher, R.J., 2009, Palladium(II), platinum(II), ruthenium(II) and mercury(II) complexes of potentially tridentate Schiff base ligands of (E, N, O) type (E = S, Se, Te): Synthesis, crystal structures and applications in Heck and Suzuki coupling reactions, *Inorganica Chimica Acta*, 362, 3208-3218.
- [51]. Rollinson, C.L., 1973, *The chemistry of chromium, molybdenum and tungsten*, Pergamon international library, United States.
- [52]. Chakravarthy, R.D. and Chand, D.K., 2011, Synthesis, structure and applications of [cis-dioxomolybdenum(VI)-(ONO)] type complexes, *J. Chem. Sci.*, (123) 2, 187-199.
- [53]. Nicholls, D., 1973, *The chemistry of iron, cobalt and nickel*, Pergamon international library, United States.
- [54]. TMMOB maden mühendisleri odası, 2012, *nikel raporu*, Gurup Matbaacılık, Ankara.
- [55]. Skyrianou, K.C., Efthimiadou, E.K., Psycharis, V., Terzis, A., Kessissoglou, D.P., Psomas, G., 2009, Nickel–quinolones interaction. Part 1-Nickel(II) complexes with the antibacterial drug sparfloxacin: Structure and biological properties, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 103, 1617-1625.
- [56]. Boğa, A., 2007, Ağır metallerin özellikleri ve etki yolları, *Arşiv*, 16, 218-234.
- [57]. Burns, G.R., 1968, Metal complexes of thiocarbohydrazide, *Inorganic Chemistry*, 7 (2), 277-283.
- [58]. Fernelius, W.C., Terada, K., Bryant, B.E., 1960, *Inorganic Synthesis*, McGraw-Hill Company, Inc, VI, 147.
- [59]. 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, *J. Agric. Food Chem.*, 52, 7970-7981.
- [60]. Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI), 2006, Methods for dilution antimicrobial susceptibility tests for bacteria that grow aerobically, *Approved Standard M7-A7*, Wayne, PA: CLSI.
- [61]. Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI), 2008, Reference method for broth dilution antifungal susceptibility testing of yeasts, *Approved Standard M27-A3*, Wayne, Pennsylvania.

- [62]. Clinical and Laboratory Standards Institute, 2014, Performance standards for antimicrobial susceptibility testing; 24th informational supplement. M 100-S24:CLSI, Wayne, PA.
- [63]. Chabanur, H.S., Revankar, V.K., Mahale, V.B., 2001, Synthesis and characterization of seven-coordinate niobium(V) complexes with thiocarbohydrazones, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 31 (2), 339-345.
- [64]. Kaya, B., Koca, A., Ülküseven, B., 2015, Asymmetric N₂O₂ complexes of iron(III) and nickel(II) obtained from acetylacetone-S-methyl-thiosemicarbazone: synthesis, characterization and electrochemistry, *J. Coord. Chem.*, (68) 4, 586-598.
- [65]. Sathisha, M.P., Shetti, U.N., Revankar, V.K., Pai, K.S.R., 2008, Synthesis and antitumor studies on novel Co(II), Ni(II) and Cu(II) metal complexes of bis(3-acetylcoumarin)thiocarbohydrazone, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 43, 2338-2346.
- [66]. Abu-Hussen, A.A.A., Emara, A.A.A., 2004, Metal complexes of some thiocarbohydrazone ligands: synthesis and structure, *J. Coord. Chem.*, (57) 11, 973-987.
- [67]. Eğlence, S., Şahin, M., Özyürek, M., Apak, R., Ülküseven, B., 2018, Dioxomolybdenum(VI) complexes of S-methyl-5-bromosalicylidene-N-alkyl substituted thiosemicarbazones: Synthesis, catalase inhibition and antioxidant activities, *Inorganica Chimica Acta*, 469, 495-502.
- [68]. Güveli, Ş., Koca, A., Özdemir, N., Bal-Demirci, T., Ülküseven, B., 2014, Electrochemistry and structural properties of new mixed ligand nickel(II) complexes based on thiosemicarbazone, *New J. Chem.*, 38, 5582-5589.
- [69]. Ceylan, B.İ., Kurt, Y.D., Ülküseven, B., 2009, Synthesis and characterization of new dioxomolybdenum(VI) complexes derived from benzophenone-thiosemicarbazone (H₂L). Crystal structure of [MoO₂L(PrOH)], *J. Coord. Chem.*, (62) 5, 757-766.
- [70]. Kurt, Y.D., Ülküseven, B., Tuna, S., Ergüven, M., Solakoğlu, S., 2009, Iron(III) and nickel(II) template complexes derived from benzophenone thiosemicarbazones, *J. Coord. Chem.*, (62) 13, 2172-2181.
- [71]. Zhang, Y., Cheng, Z., Chen, X., Zhang, W., Wu, J., Zhu, J., Zhu, X., 2007, Synthesis and photoresponsive behaviors of well-defined azobenzene-containing polymers via RAFT polymerization, *Macromolecules*, 40, 4809-4817.
- [72]. Martin, R., 2000, Handbook of hydroxybenzophenones, Kluwer academic publishers, The Netherlands.
- [73]. Mamedov, I.G., Bayramov, M.R., Mamedova, Y.V., Maharramov, A.M., 2015, New synthesis on the basis 2-allyloxy chalcone and NMR studies its some derivatives, *Magn. Reson. Chem.*, 53, 147-153.
- [74]. 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 A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 141, 272-277.

- [75]. Gao, Z., 2013, 1,5-Bis[1-(4-bromophenyl)ethylidene]-thiocarbonohydrazide, *Acta Cryst.*, E69, 723.
- [76]. Fang, X., Xu, Y., Guo, X., Zeng, X., 2006, 1,5-Bis[(1E)-(2-methoxyphenyl)methylene]-thiocarbonohydrazide ethanol solvate, *Acta Cryst.*, E62, 1052-1054.
- [77]. Bacchi, A., Carcelli, M., Pelagatti, P., Pelizzi, G., Rodriguez-Arguelles, M.C., Rogolino, D., Solinas, C., Zani, F., 2005, Antimicrobial and mutagenic properties of organotin(IV) complexes with isatin and N-alkylisatin bithiocarbonohydrazones, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99, 397-408.
- [78]. Manoj, E., Kurup, M.R.P., Suresh, E., 2008, Synthesis and spectral studies of bithiocarbohydrazone and biscarbohydrazone of quinoline-2-carbaldehyde: crystal structure of bis(quinoline-2-aldehyde) thiocarbohydrazone, *J Chem Crystallogr*, 38, 157-161.
- [79]. Yu, J., Tang, S., Zenga, J., Yanb, Z., 2013, 1,5-Bis(2-methoxybenzylidene) thiocarbonohydrazide methanol monosolvate, *Acta Cryst.*, E69, 1147.
- [80]. Sangeetha, K.G., Aravindakshan, K.K., 2018, Novel ligands, benzophenone N(4)-methyl-N(4)-phenyl thiosemicarbazone, 1-(amino-N-methylphenylmethanethio) (diphenylmethylene)thiocarbonohydrazide and the transition metal complexes of the latter, *Inorganica Chimica Acta*, 469, 387–396.
- [81]. Han, Y., Zhao, Q., Wang, Y., 2013, 1,5-Bis(4-isopropylbenzylidene) thiocarbonohydrazide, *Acta Cryst.*, E69, 1663.
- [82]. Bustos, C., Burckhardt, O., Schrebler, R., Carrillo, D., Arif, A.M., Cowley, A.H., Nunn, C.M., 1979, synthesis, characterization, and electrochemistry of cis-dioxomolybdenum(VI) complexes of schiff bases derived from carbohydrazone, thiocarbohydrazone, and salicylaldehyde. crystal structures of [MoO₂(o-OC₆H₄CH=NN=CSNHN=CHC₆H₄OH-o)(Me₂SO)] and [(MoO₂)₂(o-OC₆H₄CH=NN=CONN=CHC₆H₄O-o)(Me₂SO)₂].0.5Me₂SO, *Inorg. Chem.*, 29, 3996-4001.
- [83]. Güveli, Ş., Özdemir, N., Ülküseven, B., Bal-Demirci, T., 2016, Divalent nickel complexes of thiosemicarbazone based on 5-bromosalicylaldehyde and triphenylphosphine: Experimental and theoretical characterization, *Polyhedron*, 113, 16–24.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Yeliz KAYA
Doğum Yeri	Maçka
Doğum Tarihi	31.01.1983
Uyruğu	☒ T.C. ☐ Diğer:
Telefon	0 212 473 70 70-17495
E-Posta Adresi	yeliz.kaya@istanbul.edu.tr
Web Adresi	-

Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Bölümü
Mezuniyet Yılı	19.07.2006

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

Doktora	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Anabilim Dalı
Programı	Anorganik Kimya Programı

Makale ve Bildiriler	
Kaya, Y., Erçağ, A., Koca, A., 2015, Synthesis, structures, electrochemical studies and antioxidant activities of cis-dioxomolybdenum(VI) complexes of the new bithiocarbohydrazones, <i>Journal of Molecular Structure</i> , 1102, 117-126.	
Kaya, Y. ve Erçağ, A., 2017, X-ray crystallographic studies of bithiocarbohydrazone ligand derived from 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, <i>International Symposium on Chemistry Via Computation Applications on Molecular Nanoscience</i> , 30 Ekim 2017, İstanbul, Türkiye, 80.	
Kaya, Y. ve Erçağ, A., 2017, New asymmetric bithiocarbohydrazone Schiff bases: synthesis, characterization and antioxidant properties, <i>5th International Bahçeşehir University (BAU) Drug Design Congress</i> , 19-21 Ekim 2017, İstanbul, Türkiye, 87.	

- Dilmen, E., Kaya, Y., Erçağ, A., 2017, Antioxidant properties of monoimine and bisimine Schiff bases of derived from 3,4-diaminobenzophenone, *5th International Bahçeşehir University (BAU) Drug Design Congress*, 19-21 Ekim 2017, İstanbul, Türkiye, 86.
- Kaya, Y. ve Erçağ, A., 2016, Synthesis and characterization of Zn(II), Cu(II), Fe(III) complexes derived from thiocarbohydrazone ligand, *6th EuCheMS Chemistry Congress*, 11-15 Eylül 2016, Sevilla, İspanya.
- Kaya, Y., Dilmen, E., Erçağ, A., 2016, Synthesis and characterization of Zn(II), Ni(II), Mn(III) complexes of diimine ligand derived from 2-hydroxy-1-naphthaldehyde and salicylaldehyde, *28. Ulusal Kimya Kongresi*, 15-21 Ağustos 2016, İçel, Türkiye, 396.
- Kaya, Y. ve Erçağ, A., 2015, Yeni S-metil izotiyokarbohidrazon türevlerinin sentezi ve Zn(II) kompleksleri, *27. Ulusal Kimya Kongresi*, 23-28 Ağustos 2015, Çanakkale, Türkiye, 359.
- Kaya, Y. ve Erçağ, A., 2014, Synthesis and characterization of a new thiocarbohydrazone and its dioxomolybdenum (VI) complex, *Congress of Chemists and Chemical Engineers of Bosnia and Herzegovina with International Participation*, 10-12 Ekim 2014, Saraybosna, Bosna Hersek, 94.
- Erçağ, A., Arda, A., Sağlam, Ş., Kaya, Y., Apak, M.R., Erçağ, E., 2014, Bakırın çeşitli ortamlarda tiyokarbohidrazon ile spektrofotometrik tayini, *III. Eser Analiz Çalıştayı*, 15-18 Mayıs 2014, Tokat, Türkiye, 50.
- Kaya, Y. ve Erçağ, A., 2013, Synthesis and characterization of a new thiocarbohydrazone and its dioxomolybdenum(VI) complexes, *IUPAC 44th World Chemistry Congress*, 11-16 Ağustos 2013, İstanbul, Türkiye, 756.
- Erçağ, A., Saçan, Ö., Kaya, Y., Yanardağ, R., 2013, Antielastase and antityrosinase activities of some thiocarbohydrazone Schiff bases, *38th Federation of European Biochemical Societies Congress*, 6-11 Temmuz 2013, St Petersburg, Rusya, 523.
- Kaya, Y., Demirayak, E., Şahin, M., Erçağ, A., 2011, 3,4-diaminobenzofenondan türeyen dimin ligandının Ni(II) ve VO(II) kompleksleri, *III. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi*, 19-22 Mayıs 2011, Çanakkale, Türkiye, 326.
- Demirayak, E., Kaya, Y., Şahin, M., Erçağ, A., 2011, 3,4-diaminobenzofenondan türeyen mono imin ligandı ve Cu(II), Ni(II) kompleksleri, *III. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi*, 19-22 Mayıs 2011, Çanakkale, Türkiye, 113.