



**T.C.  
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



**DOKTORA TEZİ**

**ASETİL ve BENZOYLASETON TİYOSEMİKARBAZONLARIN  
DEMİR(III), MANGAN(III) ve KOBALT(II)/(III) KOMPLEKSLERİ**

**Büşra KAYA**

**DANIŞMAN  
Prof. Dr. Bahri ÜLKÜSEVEN**

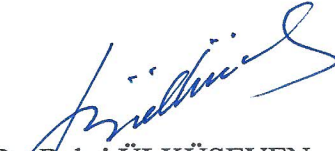
**Kimya Anabilim Dalı**

**Anorganik Kimya Programı**

**İSTANBUL-2019**

Bu çalışma 25.06.2019 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Programı' nda Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

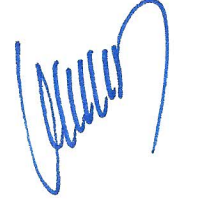
TEZ JÜRİSİ



Prof. Dr. Bahri ÜLKÜSEVEN  
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa  
Mühendislik Fakültesi



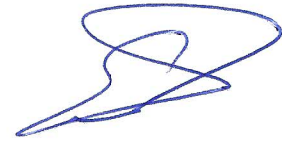
Prof. Dr. Tülay BAL DEMİRCİ  
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa  
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. İrfan KIZILCIKLI  
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa  
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Ahmet GÜL  
İstanbul Teknik Üniversitesi  
Fen-Edebiyat Fakültesi



Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN  
İstanbul 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-Cerrahpaşa’nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 22167 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans ve doktora öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımlarından dolayı danışman hocam Sayın Prof. Dr. Bahri ÜLKÜSEVEN' e teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bilimsel ve manevi destek veren ve tez izleme komitesinde yer alan Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL' e ve Sayın Prof. Dr. Tülay BAL DEMİRCİ' ye teşekkür ederim.

X-ışını analizleri için Sayın Doç. Dr. Onur ŞAHİN' e, hücre kültürü deneyleri için Sayın Prof. Dr. Serap ERDEM KURUCA' ya ve Sayın Öğr. Gör. Dr. Mediha SÜLEYMANOĞLU' na, antioksidanlık ölçümlerindeki yardımları için Sayın Dr. Öğr. Üyesi Mustafa BENER' e teşekkür ederim.

Çalışma boyunca yardımlarını esirgemeyen Araş. Gör. Dr. Yeliz KAYA' ya, Yüksek Kimyager Eylem DİLMEN PORTAKAL' a, Araş. Gör. Elif AVCU ALTIPARMAK' a ve diğer çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tez çalışması boyunca yardımları, destekleri ve sabırları için değerli aileme ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Haziran 2019

Büşra KAYA

# İÇİNDEKİLER

Sayfa No

|                                                                             |       |
|-----------------------------------------------------------------------------|-------|
| ÖNSÖZ .....                                                                 | iv    |
| İÇİNDEKİLER .....                                                           | v     |
| ŞEKİL LİSTESİ .....                                                         | x     |
| TABLO LİSTESİ .....                                                         | xviii |
| SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ .....                                             | xxi   |
| ÖZET .....                                                                  | xxii  |
| SUMMARY .....                                                               | xxiii |
| 1. GİRİŞ .....                                                              | 1     |
| 2. GENEL KISIMLAR .....                                                     | 3     |
| 2.1. TİYOSEMİKARBAZONLARIN SENTEZİ .....                                    | 3     |
| 2.1.1. Mono-Tiyosemikarbazonlar .....                                       | 3     |
| 2.1.2. Bis-Tiyosemikarbazonlar .....                                        | 4     |
| 2.2. TİYOSEMİKARBAZONLARIN STEREOKİMYASI .....                              | 4     |
| 2.3. S-ALKİL TİYOSEMİKARBAZONLAR .....                                      | 5     |
| 2.4. TİYOSEMİKARBAZONLARDA BAĞLANMA MODLARI .....                           | 6     |
| 2.5. TİYOSEMİKARBAZONLARIN GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİ .....                   | 8     |
| 2.5.1. Vanadyum Kompleksleri .....                                          | 8     |
| 2.5.2. Krom, Molibden ve Tungsten Kompleksleri .....                        | 10    |
| 2.5.3. Mangan, Teknesyum ve Renyum Kompleksleri .....                       | 13    |
| 2.5.4. Demir ve Rutenyum Kompleksleri .....                                 | 18    |
| 2.5.5. Kobalt ve Rodyum Kompleksleri .....                                  | 22    |
| 2.5.6. Nikel, Paladyum ve Platin Kompleksleri .....                         | 25    |
| 2.5.7. Bakır, Gümüş ve Altın Kompleksleri .....                             | 28    |
| 2.5.8. Çinko, Kadmiyum ve Civa Kompleksleri .....                           | 32    |
| 2.5.9. Uranyum Kompleksleri .....                                           | 36    |
| 2.6. TİYOSEMİKARBAZONLARIN VE METAL KOMPLEKSLERİNİN UYGULAMA ALANLARI ..... | 37    |
| 2.6.1. Biyolojik Aktivite .....                                             | 37    |
| 2.6.2. Katalitik Aktivite .....                                             | 41    |
| 2.6.3. Sensör Olarak Kullanımı .....                                        | 43    |



|          |                                                                                                                                                |                                                                                                                          |                            |     |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|-----|
| 3.4.3.2. | Dipiridin                                                                                                                                      | $N^1$ -benzoyilaseton- $N^4$ -salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-kobalt(III) perklorat $[Co(L^3)(py)_2]ClO_4$ (Co2) | Kompleksinin Sentezi ..... | 58  |
| 3.4.3.3. | Di-2-aminopiridin                                                                                                                              | $N^1$ -benzoyilaseton- $N^4$ -salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-kobalt(III) Hidrat $[CoL].H_2O$ (Co3)              | Kompleksinin Sentezi ..... | 59  |
| 3.4.3.4. | Di- $\mu$ -{2-[(oksidoimino)metil]fenolat}-bis-{di[benzoyilaseton-S-propiltiyosemikarbazidato-kobalt(III)]}                                    | Dihidrat $[\mu-(C_7H_5NO_2)Co_2(tsc)_2].2H_2O$ (Co4)                                                                     | Kompleksinin Sentezi ..... | 60  |
| 3.5.     | SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER .....                                                                                                                  |                                                                                                                          |                            | 61  |
| 3.5.1.   | IR Spektrumlarının Alınması .....                                                                                                              |                                                                                                                          |                            | 61  |
| 3.5.2.   | Elektronik Spektrumlar .....                                                                                                                   |                                                                                                                          |                            | 61  |
| 3.5.3.   | $^1H$ NMR Spektrumları .....                                                                                                                   |                                                                                                                          |                            | 62  |
| 3.5.4.   | Kütle Spektrumlarının Alınması .....                                                                                                           |                                                                                                                          |                            | 62  |
| 3.5.5.   | X-Işını Kırınımı Yöntemi .....                                                                                                                 |                                                                                                                          |                            | 62  |
| 3.6.     | ANTİOKSİDAN KAPASİTE VE AKTİVİTE ÖLÇÜMLERİ .....                                                                                               |                                                                                                                          |                            | 62  |
| 3.6.1.   | CUPRAC Yöntemi .....                                                                                                                           |                                                                                                                          |                            | 62  |
| 3.6.2.   | DPPH Yöntemi .....                                                                                                                             |                                                                                                                          |                            | 62  |
| 3.7.     | SİTOTOKSİSİTE ÇALIŞMALARI .....                                                                                                                |                                                                                                                          |                            | 63  |
| 4.       | BULGULAR .....                                                                                                                                 |                                                                                                                          |                            | 65  |
| 4.1.     | BAŞLANGIÇ MADDELERİNE AİT FİZİKSEL ÖZELLİKLER .....                                                                                            |                                                                                                                          |                            | 65  |
| 4.2.     | DEMİR(III) KOMPLEKSLERİNE AİT FİZİKSEL VERİLER .....                                                                                           |                                                                                                                          |                            | 66  |
| 4.3.     | MANGAN(III) KOMPLEKSLERİNE AİT FİZİKSEL VERİLER .....                                                                                          |                                                                                                                          |                            | 68  |
| 4.4.     | KOBALT(II)/(III) KOMPLEKSLERİNE AİT FİZİKSEL VERİLER .....                                                                                     |                                                                                                                          |                            | 68  |
| 4.5.     | BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN IR VERİLERİ .....                                                                                                       |                                                                                                                          |                            | 70  |
| 4.6.     | DEMİR(III) KOMPLEKSLERİNİN IR VERİLERİ .....                                                                                                   |                                                                                                                          |                            | 72  |
| 4.7.     | MANGAN(III) KOMPLEKSLERİNİN IR VERİLERİ .....                                                                                                  |                                                                                                                          |                            | 74  |
| 4.8.     | KOBALT(II)/(III) KOMPLEKSLERİNİN IR VERİLERİ .....                                                                                             |                                                                                                                          |                            | 76  |
| 4.9.     | BİLEŞİKLERİN ELEKTRONİK SPEKTRUM VERİLERİ .....                                                                                                |                                                                                                                          |                            | 78  |
| 4.10.    | BİLEŞİKLERİN KÜTLE SPEKTRUMLARI .....                                                                                                          |                                                                                                                          |                            | 81  |
| 4.11.    | BİLEŞİKLERİN $^1H$ -NMR VERİLERİ .....                                                                                                         |                                                                                                                          |                            | 85  |
| 4.12.    | BİLEŞİKLERİN X-IŞINI KIRINIMI ANALİZİ .....                                                                                                    |                                                                                                                          |                            | 94  |
| 4.12.1.  | Asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon hidrojen iyodürün (1a) X-ışını Analizi .....                                                              |                                                                                                                          |                            | 94  |
| 4.12.2.  | Benzoyilaseton-S-metiltiyosemikarbazonun (3) X-ışını Analizi .....                                                                             |                                                                                                                          |                            | 97  |
| 4.12.3.  | Monokloro $N^1$ -benzoyilaseton- $N^4$ -salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-demir(III) $[Fe(L^3)Cl]$ Kompleksi (Fe1) X-ışını Analizi ..... |                                                                                                                          |                            | 100 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                       |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.12.4. Monobromo N <sup>1</sup> -asetilaseton-N <sup>4</sup> -salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-demir(III) [Fe(L <sup>2</sup> )Br] Kompleksi (Fe2) X-ışını Analizi .....                                                                                       | 101        |
| 4.12.5. Monoiyodo N <sup>1</sup> -benzoyilaseton-N <sup>4</sup> -salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-demir(III) [Fe(L <sup>3</sup> )I] Kompleksi (Fe3) X-ışını Analizi .....                                                                                      | 103        |
| 4.12.6. Monoazido N <sup>1</sup> -asetilaseton-N <sup>4</sup> -4-metoksi-salisiliden-S-metiltiyosemikarbazidato-demir(III) [Fe(L <sup>1</sup> )N <sub>3</sub> ] Kompleksi (Fe4) X-ışını Analizi.....                                                                  | 104        |
| 4.12.7. Monoizotiyosiyonato N <sup>1</sup> -benzoyilaseton-N <sup>4</sup> -salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-demir(III) [Fe(L <sup>3</sup> )NCS] Kompleksi (Fe5) X-ışını Analizi.....                                                                           | 105        |
| 4.12.8. μ-Okso-bis-(N <sup>1</sup> -benzoyilaseton-N <sup>4</sup> -salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-demir(III)) [(Fe(L <sup>3</sup> )) <sub>2</sub> O] Kompleksi (Fe6) X-ışını Analizi.....                                                                    | 107        |
| 4.12.9. Monokloro N <sup>1</sup> -benzoyilaseton-N <sup>4</sup> -salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-mangan(III) [Mn(L <sup>3</sup> )Cl] Kompleksi (Mn1) X-ışını Analizi.....                                                                                     | 108        |
| 4.12.10. Monoazido N <sup>1</sup> -asetilaseton-N <sup>4</sup> -salisiliden-S-metiltiyosemikarbazidato-mangan(III) [Mn(L <sup>1</sup> )N <sub>3</sub> ] Kompleksi (Mn2) X-ışını Analizi.....                                                                          | 110        |
| 4.12.11. Bis[N <sup>1</sup> -benzoyilaseton-N <sup>4</sup> -salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-kobalt(II)] [Co(L <sup>3</sup> )] <sub>2</sub> Kompleksi (Co1) X-ışını analizi.....                                                                               | 111        |
| 4.12.12. Dipiridin N <sup>1</sup> -benzoyilaseton-N <sup>4</sup> -salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-kobalt(III) perklorat [Co(L <sup>3</sup> )(py) <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub> Kompleksi (Co2) X-ışını Analizi .....                                         | 112        |
| 4.12.13. Di-2-aminopiridin N <sup>1</sup> -benzoyilaseton-N <sup>4</sup> -salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-kobalt(III) Hidrat [CoL].H <sub>2</sub> O Kompleksi (Co3) X-ışını Analizi.....                                                                      | 114        |
| 4.12.14. Di-μ-{2-[(oksidimino)metil]fenolat}-bis-{di[benzoyilaseton-S-propiltiyosemikarbazidato-kobalt(III)]} Dihidrat [μ-(C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> )Co <sub>2</sub> (tsc) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O Kompleksi (Co4) X-ışını Analizi..... | 116        |
| 4.13. BİLEŞİKLERİN ANTİOKSİDAN ÖZELLİKLERİ .....                                                                                                                                                                                                                      | 118        |
| 4.14. MTT SONUÇLARI .....                                                                                                                                                                                                                                             | 119        |
| <b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>                                                                                                                                                                                                                                     | <b>120</b> |
| 5.1. BAŞLANGIÇ MADDESİ TİYOSEMİKARBAZONLAR .....                                                                                                                                                                                                                      | 120        |
| 5.1.1. Asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon Hidrojen İyodür (1a) .....                                                                                                                                                                                                | 121        |
| 5.1.2. Asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon (1b) .....                                                                                                                                                                                                                | 123        |
| 5.1.3. Asetilaseton-S-propiltiyosemikarbazon Hidrojen Bromür (2) .....                                                                                                                                                                                                | 123        |
| 5.1.4. Benzoyilaseton-S-propiltiyosemikarbazon (3).....                                                                                                                                                                                                               | 124        |
| 5.2. METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPI ANALİZİ .....                                                                                                                                                                                                              | 128        |
| 5.2.1. Demir(III) Kompleksleri .....                                                                                                                                                                                                                                  | 128        |
| 5.2.1.1. Monokloro N <sup>1</sup> -benzoyilaseton-N <sup>4</sup> -salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-demir(III) [Fe(L <sup>3</sup> )Cl] (Fe1).....                                                                                                               | 128        |

|                       |                                                                                                             |                                                                                                                                  |            |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 5.2.1.2.              | Monobromo                                                                                                   | $N^1$ -asetilaseton- $N^4$ -salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-demir(III) $[Fe(L^2)Br]$ (Fe2).....                          | 130        |
| 5.2.1.3.              | Monoiyodo                                                                                                   | $N^1$ -benzoyilaseton- $N^4$ -salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-demir(III) $[Fe(L^3)I]$ (Fe3) .....                        | 132        |
| 5.2.1.4.              | Monoazido                                                                                                   | $N^1$ -asetilaseton- $N^4$ -4-metoksi-salisiliden-S-metiltiyosemikarbazidato-demir(III) $[Fe(L^1)N_3]$ (Fe4).....                | 134        |
| 5.2.1.5.              | Monoizotiyosiyonato                                                                                         | $N^1$ -benzoyilaseton- $N^4$ -salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-demir(III) $[Fe(L^3)NCS]$ (Fe5) .....                      | 136        |
| 5.2.1.6.              |                                                                                                             | $\mu$ -okso-bis- $[N^1$ -benzoyilaseton- $N^4$ -salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-demir(III)] $[(Fe(L^3))_2O]$ (Fe6) ..... | 138        |
| 5.2.2.                | Mangan(III) Kompleksleri.....                                                                               |                                                                                                                                  | 140        |
| 5.2.2.1.              | Monokloro                                                                                                   | $N^1$ -benzoyilaseton- $N^4$ -salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-mangan(III) $[Mn(L^3)Cl]$ (Mn1) .....                      | 140        |
| 5.2.2.2.              | Monoazido                                                                                                   | $N^1$ -asetilaseton- $N^4$ -salisiliden-S-metiltiyosemikarbazidato-mangan(III) $[Mn(L^1)N_3]$ (Mn2) .....                        | 143        |
| 5.2.3.                | Kobalt(II)/(III) Kompleksleri .....                                                                         |                                                                                                                                  | 145        |
| 5.2.3.1.              |                                                                                                             | Bis $[N^1$ -benzoyilaseton- $N^4$ -salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-kobalt(II)] $[Co(L^3)]_2$ (Co1) .....                 | 146        |
| 5.2.3.2.              | Dipiridin                                                                                                   | $N^1$ -benzoyilaseton- $N^4$ -salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-kobalt(III) perklorat $[Co(L^3)(py)_2]ClO_4$ (Co2).....    | 148        |
| 5.2.3.3.              | Di-2-aminopiridin                                                                                           | $N^1$ -benzoyilaseton- $N^4$ -salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-kobalt(III) Hidrat $[CoL].H_2O$ (Co3) .....                | 150        |
| 5.2.3.4.              | Di- $\mu$ -{2-[(oksidoimino)metil]fenolat}-bis-{di[benzoyilaseton-S-propiltiyosemikarbazidato-kobalt(III)]} | Dihidrat, $[\mu-(C_7H_5NO_2)Co_2(tsc)_2].2H_2O$ (Co4).....                                                                       | 156        |
| 5.3.                  | ANTIÖKSİDANLIK SONUÇLARI.....                                                                               |                                                                                                                                  | 159        |
| 5.3.1.                | Antioksidan Kapasite.....                                                                                   |                                                                                                                                  | 159        |
| 5.3.2.                | DPPH Radikal Süpürme Aktivitesi .....                                                                       |                                                                                                                                  | 160        |
| 5.4.                  | SİTOTOKSİSİTE SONUÇLARI.....                                                                                |                                                                                                                                  | 163        |
| <b>KAYNAKLAR.....</b> |                                                                                                             |                                                                                                                                  | <b>168</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>  |                                                                                                             |                                                                                                                                  | <b>181</b> |

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa No

|                                                                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1: Tiyosemikarbazonların genel yapısı. ....                                                                                                       | 1  |
| Şekil 1.2: Tiasetazonun. ....                                                                                                                             | 1  |
| Şekil 2.1: Tiyosemikarbazonların sentezi. ....                                                                                                            | 3  |
| Şekil 2.2: Aldehit bazlı mono-tiyosemikarbazon ligandı.....                                                                                               | 3  |
| Şekil 2.3: Keton bazlı mono-tiyosemikarbazon ligandları.....                                                                                              | 4  |
| Şekil 2.4: Bis-tiyosemikarbazon ligandları. ....                                                                                                          | 4  |
| Şekil 2.5: Tiyon ve tiyol formlarının denge karışımı. ....                                                                                                | 5  |
| Şekil 2.6: <i>E</i> ve <i>Z</i> izomerlerinin yapısı, <i>E</i> <sup>I</sup> , <i>E</i> <sup>II</sup> izomerleri. ....                                     | 5  |
| Şekil 2.7: <i>S</i> -alkil tiyosemikarbazonun tautomerik yapısı.....                                                                                      | 6  |
| Şekil 2.8: <i>cis</i> ve <i>trans</i> <i>S</i> -alkil tiyosemikarbazonlar.....                                                                            | 6  |
| Şekil 2.9: Tiyosemikarbazonun koordinasyon modları. ....                                                                                                  | 7  |
| Şekil 2.10: Tiyosemikarbazonlarda kalıp etkinin oluşumu. ....                                                                                             | 7  |
| Şekil 2.11: Vanadyum merkezli N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> komplekslerinin sentezi, R: metil, propil ve allil.<br>.....                                  | 8  |
| Şekil 2.12: [V <sup>IV</sup> O(L)(acac)], [V <sup>V</sup> O <sub>2</sub> (L')] ve [V <sup>V</sup> O <sub>2</sub> (L)] komplekslerinin sentez şeması. .... | 9  |
| Şekil 2.13: Vanadyum(V) kompleksi.....                                                                                                                    | 10 |
| Şekil 2.14: Nötral ve katyonik krom(III) komplekslerinin sentezi. ....                                                                                    | 11 |
| Şekil 2.15: Dioksomolibden(VI) kompleksleri (R: propil, bütül, pentil, hekzil, oktil). ....                                                               | 12 |
| Şekil 2.16: [Mo <sup>VI</sup> O <sub>2</sub> L <sup>1</sup> (dmsu)] ve [Mo <sup>IV</sup> OL <sup>3</sup> (phen)] kompleksleri. ....                       | 12 |
| Şekil 2.17: [W(CO) <sub>5</sub> (Ac <sub>4</sub> MeTSC)] kompleksi.....                                                                                   | 13 |
| Şekil 2.18: Mangan(II) komplekslerinin sentezi. ....                                                                                                      | 14 |
| Şekil 2.19: Mangan(III) kompleksi. ....                                                                                                                   | 14 |
| Şekil 2.20: Mangan(IV) kompleksleri.....                                                                                                                  | 15 |

|                                                                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 2.21:</b> Renyum(I) kompleksleri. ....                                                                      | 15 |
| <b>Şekil 2.22:</b> Monomerik teknesyum(I) ve dimerik renyum(I) kompleksleri. ....                                    | 16 |
| <b>Şekil 2.23:</b> Dimerik teknesyum(I) kompleksi. ....                                                              | 16 |
| <b>Şekil 2.24:</b> [ReOCl(L)] kompleksinin NH <sub>4</sub> SCN ve KCN ile reaksiyonu. ....                           | 17 |
| <b>Şekil 2.25:</b> [ReO(NCS) <sub>2</sub> (HL)] (4) ve [ReO(NCS)(DMSO)(L)] (4a) komplekslerinin oluşumu. ....        | 17 |
| <b>Şekil 2.26:</b> [{ReN(HL)} <sub>2</sub> O] kompleksinin sentezi. ....                                             | 18 |
| <b>Şekil 2.27:</b> Karışık ligandlı renyum(V) kompleksinin sentezi. ....                                             | 18 |
| <b>Şekil 2.28:</b> $\mu$ -okso [(FeL) <sub>2</sub> O] kompleksi. ....                                                | 19 |
| <b>Şekil 2.29:</b> Demir(II) ve demir(III) kompleksleri. ....                                                        | 20 |
| <b>Şekil 2.30:</b> Kalıp sentez ile izole edilen demir(III) kompleksi. ....                                          | 20 |
| <b>Şekil 2.31:</b> [Ru(HL <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] kompleksinin sentezi. ....  | 21 |
| <b>Şekil 2.32:</b> Rutenyum(II/III) komplekslerinin sentezi. ....                                                    | 22 |
| <b>Şekil 2.33:</b> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kobalt(II) kompleksleri. ....                                       | 22 |
| <b>Şekil 2.34:</b> Üçgen çift piramit ve tetrahedral kobalt(II) kompleksleri. ....                                   | 23 |
| <b>Şekil 2.35:</b> Kobalt(III) komplekslerinin sentezi. ....                                                         | 23 |
| <b>Şekil 2.36:</b> [Rh(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (L <sup>2</sup> )Cl] kompleksi. ....                          | 24 |
| <b>Şekil 2.37:</b> Rodyum(I) kompleksi. ....                                                                         | 24 |
| <b>Şekil 2.38:</b> Kare düzlem nikel(II) kompleksi. ....                                                             | 25 |
| <b>Şekil 2.39:</b> Dinükleer [Ni <sub>2</sub> L(phen)(OH <sub>2</sub> )] kompleksi. ....                             | 26 |
| <b>Şekil 2.40:</b> Tetranükleer [Ni <sub>4</sub> L <sub>4</sub> (phen) <sub>2</sub> ] komplekslerinde bağlanma. .... | 26 |
| <b>Şekil 2.41:</b> Mononükleer [NiL(terpy)] kompleksi. ....                                                          | 26 |
| <b>Şekil 2.42:</b> Palladyum(II) ve platin(II) kompleksleri. ....                                                    | 27 |
| <b>Şekil 2.43:</b> [PdL] ve [PtL] kompleksleri. ....                                                                 | 27 |
| <b>Şekil 2.44:</b> Kare piramit ve kare düzlem bakır(II) kompleksleri. ....                                          | 28 |
| <b>Şekil 2.45:</b> Bakır(II) ve bakır(I) kompleksleri. ....                                                          | 29 |
| <b>Şekil 2.46:</b> Hegzanükleer gümüş(I) kompleksi. ....                                                             | 30 |

|                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 2.47:</b> Dinükleer gümüş(I) komplekslerinin sentezi.....                                                              | 31 |
| <b>Şekil 2.48:</b> Kare düzlem altın(III) kompleksi. ....                                                                       | 31 |
| <b>Şekil 2.49:</b> Altın(I) kompleksleri. ....                                                                                  | 32 |
| <b>Şekil 2.50:</b> 1:1 ve 1:2 çinko(II) kompleksleri. ....                                                                      | 33 |
| <b>Şekil 2.51:</b> Beş koordinasyonlu çinko(II) kompleksleri. ....                                                              | 34 |
| <b>Şekil 2.52:</b> Kadmiyum(II) kompleksi. ....                                                                                 | 34 |
| <b>Şekil 2.53:</b> Civa(II) komplekslerinin sentezi. ....                                                                       | 35 |
| <b>Şekil 2.54:</b> Dioksouranyum(VI) kompleksleri. ....                                                                         | 36 |
| <b>Şekil 2.55:</b> Dimerik dioksouranyum(VI) kompleksi.....                                                                     | 36 |
| <b>Şekil 2.56:</b> Triapin, Dpp44mT, DpC ve DpT bileşiklerinin yapıları. ....                                                   | 37 |
| <b>Şekil 2.57:</b> Dp44mT and DpC bileşiklerinin Pgp kaynaklı sitotoksosite mekanizmasının şematik diagramı. ....               | 38 |
| <b>Şekil 2.58:</b> Piridoksal 4-N-(1-benzilpiperidin-4-il) tiyosemikarbazon. ....                                               | 39 |
| <b>Şekil 2.59:</b> Antilösemik etkiye sahip demir(III) çelatı.....                                                              | 40 |
| <b>Şekil 2.60:</b> BTSC kobalt(III) kompleksleri.....                                                                           | 41 |
| <b>Şekil 2.61:</b> ZnL kompleksi.....                                                                                           | 42 |
| <b>Şekil 2.62:</b> [NiL] kompleksi.....                                                                                         | 42 |
| <b>Şekil 2.63:</b> [Co <sub>2</sub> L <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] kompleksi.....                                          | 43 |
| <b>Şekil 2.64:</b> İyonofor olarak kullanılan mangan(II) kompleksi.....                                                         | 44 |
| <b>Şekil 2.65:</b> Florür iyonu ile başlayan koordinasyon/deprotonasyon süreci.....                                             | 44 |
| <b>Şekil 2.66:</b> Asetonitril içinde çözülen komplekslere farklı anyonlar eklendiğinde renklerinde oluşan görsel değişim. .... | 45 |
| <b>Şekil 2.67:</b> Kalıp etkinin oluşumu.....                                                                                   | 45 |
| <b>Şekil 2.68:</b> Ni <sup>2+</sup> iyonunun kalıp etkisi.....                                                                  | 46 |
| <b>Şekil 2.69:</b> Bir anyonun kalıp etkisi.....                                                                                | 46 |
| <b>Şekil 2.70:</b> Guadinyum iyonunun kalıp etkisi.....                                                                         | 47 |
| <b>Şekil 2.71:</b> Potasyum iyonunun kalıp etkisi.....                                                                          | 47 |

|                                                                                                                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 2.72:</b> Kalıp etkiyle C=N yapım bağlarının oluşumu.....                                                                                                                                    | 48 |
| <b>Şekil 2.73:</b> Kalıp etki olmadan gerçekleşmeyen reaksiyon. ....                                                                                                                                  | 48 |
| <b>Şekil 2.74:</b> Kalıp etki ile gerçekleşen reaksiyon. ....                                                                                                                                         | 49 |
| <b>Şekil 2.75:</b> Kalıp sentezde en çok iyonları kullanılan metaller.....                                                                                                                            | 49 |
| <b>Şekil 2.76:</b> Kinetik kalıp etkisi, $M^{n+}$ önce reaktantlardan biri ile etkileşir. Daha sonra nükleofilleri ikinci bileşen ile reaksiyona girecek konumda tutar.....                           | 50 |
| <b>Şekil 2.77:</b> Termodinamik kalıp etkisi. ....                                                                                                                                                    | 50 |
| <b>Şekil 3.1:</b> Asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon hidrojen iyodür (1a) ve Asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon (1b) sentezi. ....                                                                | 53 |
| <b>Şekil 3.2:</b> Asetilaseton-S-propiltiyosemikarbazon hidrojen bromür (2) sentezi. ....                                                                                                             | 54 |
| <b>Şekil 3.3:</b> Benzoyilaseton-S-propiltiyosemikarbazon (3) sentezi. ....                                                                                                                           | 54 |
| <b>Şekil 3.4:</b> $[Fe(L)X]$ genel formülüne sahip demir(III) komplekslerinin (Fe1-5) sentezi, R: $CH_3$ , $C_6H_5$ , $R^1$ : $CH_3$ , $C_3H_7$ , $R^2$ : H, $OCH_3$ , X:Cl, Br, I, $N_3$ , NCS. .... | 56 |
| <b>Şekil 3.5:</b> $[(Fe(L^3))_2O]$ kompleksinin (Fe6) sentezi. ....                                                                                                                                   | 56 |
| <b>Şekil 3.6:</b> $[Mn(L)X]$ genel formülüne sahip mangan(III) komplekslerinin (Mn1 ve Mn2) sentezi, R: $CH_3$ , $C_6H_5$ , $R^1$ : $CH_3$ , $C_3H_7$ , X:Cl, $N_3$ . ....                            | 57 |
| <b>Şekil 3.7:</b> $[Co(L^3)]_2$ kompleksinin (Co1) sentezi. ....                                                                                                                                      | 58 |
| <b>Şekil 3.8:</b> $[Co(L^3)(py)_2]ClO_4$ kompleksinin (Co2) sentezi.....                                                                                                                              | 59 |
| <b>Şekil 3.9:</b> $[CoL].H_2O$ kompleksinin (Co3) sentezi. ....                                                                                                                                       | 60 |
| <b>Şekil 3.10:</b> $[\mu-(C_7H_5NO_2)Co_2(tsc)_2].2H_2O$ kompleksinin (Co4) sentezi.....                                                                                                              | 61 |
| <b>Şekil 4.1:</b> Asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon hidrojen iyodür (1a), Asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon (1b).....                                                                           | 65 |
| <b>Şekil 4.2:</b> Asetilaseton-S-propiltiyosemikarbazon hidrojen bromür (2). ....                                                                                                                     | 65 |
| <b>Şekil 4.3:</b> Benzoyilaseton-S-propiltiyosemikarbazon (3). ....                                                                                                                                   | 65 |
| <b>Şekil 4.4:</b> Sentez edilen demir(III) kompleksleri. ....                                                                                                                                         | 66 |
| <b>Şekil 4.5:</b> Sentez edilen mangan(III) kompleksleri. ....                                                                                                                                        | 68 |
| <b>Şekil 4.6:</b> Sentez edilen kobalt(II)/(III) kompleksleri. ....                                                                                                                                   | 69 |
| <b>Şekil 4.7:</b> Asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon hidrojen iyodür (1a) IR spektrumu. ....                                                                                                        | 71 |
| <b>Şekil 4.8:</b> Benzoyilaseton-S-propiltiyosemikarbazon (3) IR spektrumu. ....                                                                                                                      | 72 |

|                                                                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 4.9:</b> Fe <sup>3</sup> kompleksi IR spektrumu. ....                                                                                                                  | 73 |
| <b>Şekil 4.10:</b> Fe <sup>4</sup> kompleksi IR spektrumu. ....                                                                                                                 | 73 |
| <b>Şekil 4.11:</b> Fe <sup>5</sup> kompleksi IR spektrumu. ....                                                                                                                 | 74 |
| <b>Şekil 4.12:</b> Mn <sup>1</sup> kompleksi IR spektrumu. ....                                                                                                                 | 75 |
| <b>Şekil 4.13:</b> Mn <sup>2</sup> kompleksi IR spektrumu. ....                                                                                                                 | 75 |
| <b>Şekil 4.14:</b> Co <sup>1</sup> kompleksi IR spektrumu. ....                                                                                                                 | 76 |
| <b>Şekil 4.15:</b> Co <sup>2</sup> kompleksi IR spektrumu. ....                                                                                                                 | 77 |
| <b>Şekil 4.16:</b> Co <sup>3</sup> kompleksi IR spektrumu. ....                                                                                                                 | 77 |
| <b>Şekil 4.17:</b> Başlangıç maddeleri (1a ve 3) elektronik spektrumları. ....                                                                                                  | 78 |
| <b>Şekil 4.18:</b> Demir(III) kompleksleri (Fe <sup>3</sup> ve Fe <sup>5</sup> ) elektronik spektrumları. ....                                                                  | 79 |
| <b>Şekil 4.19:</b> Mangan(III) kompleksleri elektronik spektrumları. ....                                                                                                       | 80 |
| <b>Şekil 4.20:</b> Kobalt(II)/(III) kompleksleri elektronik spektrumları. ....                                                                                                  | 81 |
| <b>Şekil 4.21:</b> [Fe(L <sup>3</sup> )NCS] kompleksi (Fe <sup>5</sup> ) kütle spektrumu. ....                                                                                  | 82 |
| <b>Şekil 4.22:</b> [(Fe(L <sup>3</sup> )) <sub>2</sub> O] kompleksi (Fe <sup>6</sup> ) kütle spektrumu. ....                                                                    | 82 |
| <b>Şekil 4.23:</b> [Mn(L <sup>1</sup> )N <sub>3</sub> ] kompleksi (Mn <sup>2</sup> ) kütle spektrumu. ....                                                                      | 83 |
| <b>Şekil 4.24:</b> [Co(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> ] kompleksi (Co <sup>1</sup> ) kütle spektrumu. ....                                                                       | 83 |
| <b>Şekil 4.25:</b> [CoL].H <sub>2</sub> O kompleksi (Co <sup>3</sup> ) kütle spektrumları. ....                                                                                 | 84 |
| <b>Şekil 4.26:</b> [μ-(C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> )Co <sub>2</sub> (tsc) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O kompleksi (Co <sup>4</sup> ) kütle spektrumu. .... | 85 |
| <b>Şekil 4.27:</b> Asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon hidrojen iyodür (1a) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (DMSO-d <sub>6</sub> ). ....                                          | 87 |
| <b>Şekil 4.28:</b> Asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon hidrojen iyodür (1a) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (DMSO-d <sub>6</sub> , D <sub>2</sub> O). ....                        | 87 |
| <b>Şekil 4.29:</b> Asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon (1b) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (DMSO-d <sub>6</sub> ). ....                                                          | 88 |
| <b>Şekil 4.30:</b> Asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon (1b) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (DMSO-d <sub>6</sub> , D <sub>2</sub> O). ....                                        | 88 |
| <b>Şekil 4.31:</b> Asetilaseton-S-propiltiyosemikarbazon hidrojen bromür (2) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (DMSO-d <sub>6</sub> ). ....                                          | 89 |

|                                                                                                                                                                                                         |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Şekil 4.32:</b> Asetilaseton-S-propiltiyosemikarbazon hidrojen bromür (2) $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (DMSO- $\text{d}_6$ , $\text{D}_2\text{O}$ ). .....                                            | 89  |
| <b>Şekil 4.33:</b> Benzoyilaseton-S-propiltiyosemikarbazon (3) $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (DMSO- $\text{d}_6$ ). .....                                                                                 | 90  |
| <b>Şekil 4.34:</b> Benzoyilaseton-S-propiltiyosemikarbazon (3) $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (DMSO- $\text{d}_6$ , $\text{D}_2\text{O}$ ). .....                                                          | 90  |
| <b>Şekil 4.35:</b> $[\text{Co}(\text{L}^3)(\text{py})_2]\text{ClO}_4$ kompleksi (Co2) $^1\text{H}$ -NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ). .....                                                            | 92  |
| <b>Şekil 4.36:</b> $[\text{CoL}].\text{H}_2\text{O}$ kompleksi (Co3) $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (DMSO- $\text{d}_6$ ). .....                                                                           | 92  |
| <b>Şekil 4.37:</b> $[\text{CoL}].\text{H}_2\text{O}$ kompleksi (Co3) $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (DMSO- $\text{d}_6$ , $\text{D}_2\text{O}$ ). .....                                                    | 93  |
| <b>Şekil 4.38:</b> $[\mu-(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_2)\text{Co}_2(\text{tsc})_2].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi (Co4) $^1\text{H}$ -NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ). .....                        | 93  |
| <b>Şekil 4.39:</b> $[\mu-(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_2)\text{Co}_2(\text{tsc})_2].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi (Co4) $^1\text{H}$ -NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ , $\text{D}_2\text{O}$ ). ..... | 94  |
| <b>Şekil 5.1:</b> Başlangıç maddesi 1a ORTEP diyagramı. ....                                                                                                                                            | 122 |
| <b>Şekil 5.2:</b> Başlangıç maddesi 1a birim hücre görüntüsü. ....                                                                                                                                      | 122 |
| <b>Şekil 5.3:</b> Başlangıç maddesi 1a hidrojen bağlarının gösterimi. ....                                                                                                                              | 123 |
| <b>Şekil 5.4:</b> Başlangıç maddesi 3 ORTEP diyagramı. ....                                                                                                                                             | 124 |
| <b>Şekil 5.5:</b> Başlangıç maddesi 3 birim hücre görüntüsü. ....                                                                                                                                       | 125 |
| <b>Şekil 5.6:</b> Benzoyilaseton-S-propiltiyosemikarbazon (3) molekülünde olası tautomer yapılar. ....                                                                                                  | 125 |
| <b>Şekil 5.7:</b> Başlangıç maddesi 3 hidrojen bağlarının gösterimi. ....                                                                                                                               | 126 |
| <b>Şekil 5.8:</b> $[\text{Fe}(\text{L}^1)\text{N}_3]$ kompleksi (Fe4) için önerilen sentez mekanizması. ....                                                                                            | 126 |
| <b>Şekil 5.9:</b> 1b ve 1c' nin optimize edilen yapıları. ....                                                                                                                                          | 127 |
| <b>Şekil 5.10:</b> Fe1 kompleksi ORTEP diyagramı. ....                                                                                                                                                  | 129 |
| <b>Şekil 5.11:</b> Fe1 kompleksi birim hücre görüntüsü. ....                                                                                                                                            | 130 |
| <b>Şekil 5.12:</b> Fe2 kompleksi ORTEP diyagramı. ....                                                                                                                                                  | 131 |
| <b>Şekil 5.13:</b> Fe2 kompleksi birim hücre görüntüsü. ....                                                                                                                                            | 131 |
| <b>Şekil 5.14:</b> Fe3 kompleksi ORTEP diyagramı. ....                                                                                                                                                  | 133 |
| <b>Şekil 5.15:</b> Fe3 kompleksi birim hücre görüntüsü. ....                                                                                                                                            | 134 |

|                                                                                                                                              |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Şekil 5.16:</b> Fe1-6 komplekslerinde Fe–X bağ uzunluklarının (Å) manyetik moment değerleri ( $\mu_{\text{eff}}$ , BM) ile ilişkisi. .... | 135 |
| <b>Şekil 5.17:</b> Fe4 kompleksi ORTEP diyagramı. ....                                                                                       | 135 |
| <b>Şekil 5.18:</b> Fe4 kompleksi birim hücre görüntüsü. ....                                                                                 | 136 |
| <b>Şekil 5.19:</b> Fe5 kompleksi ORTEP diyagramı. ....                                                                                       | 137 |
| <b>Şekil 5.20:</b> Fe5 kompleksi birim hücre görüntüsü. ....                                                                                 | 138 |
| <b>Şekil 5.21:</b> Fe6 kompleksi ORTEP diyagramı. ....                                                                                       | 139 |
| <b>Şekil 5.22:</b> Fe6 kompleksi birim hücre görüntüsü. ....                                                                                 | 140 |
| <b>Şekil 5.23:</b> Mn1 kompleksi ORTEP diyagramı. ....                                                                                       | 141 |
| <b>Şekil 5.24:</b> Mn1 kompleksi birim hücre görüntüsü. ....                                                                                 | 142 |
| <b>Şekil 5.25:</b> Mn1 kristalinde Mn- $\pi$ etkileşiminin gösterimi. ....                                                                   | 142 |
| <b>Şekil 5.26:</b> Mn2 kompleksi ORTEP diyagramı. ....                                                                                       | 144 |
| <b>Şekil 5.27:</b> Mn2 kristalinde oluşan sonsuz bir 2D katmanı. ....                                                                        | 145 |
| <b>Şekil 5.28:</b> Mn2 kristalinde oluşan sonsuz bir 1D katmanı. ....                                                                        | 145 |
| <b>Şekil 5.29:</b> Co1 kompleksi ORTEP diyagramı. ....                                                                                       | 147 |
| <b>Şekil 5.30:</b> Co1 kompleksi birim hücre görüntüsü. ....                                                                                 | 147 |
| <b>Şekil 5.31:</b> Co2 kompleksi ORTEP diyagramı. ....                                                                                       | 149 |
| <b>Şekil 5.32:</b> Co2 kompleksi moleküller arası etkileşimler. ....                                                                         | 150 |
| <b>Şekil 5.33:</b> a) Oluşması beklenen kobalt(III) kompleksi, b) Sentez edilen kobalt(III) kompleksi. ....                                  | 151 |
| <b>Şekil 5.34:</b> Co3 kompleksindeki tribazık hekzadentat ( $\text{N}_4\text{O}_2$ ) tiyosemikarbazon ligandının serbest formu. ....        | 152 |
| <b>Şekil 5.35:</b> Kobalt(III) merkezi çevresinde oluşan çelat halkaları. ....                                                               | 153 |
| <b>Şekil 5.36:</b> Co3 kompleksi ORTEP diyagramı. ....                                                                                       | 153 |
| <b>Şekil 5.37:</b> Co3 kompleksinde N11-H11 $\cdots$ O2, N4-H4A $\cdots$ O8 ve O8-H8B $\cdots$ O6 hidrojen bağlarının gösterimi. ....        | 155 |
| <b>Şekil 5.38:</b> Öngörülen kobalt(III) kompleksinin sentez şeması. ....                                                                    | 156 |
| <b>Şekil 5.39:</b> Sentez edilen kobalt(III) kompleksinin (Co4) açık formülü. ....                                                           | 156 |

|                                                                                                                                |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Şekil 5.40:</b> Co <sub>4</sub> kompleksi ORTEP diyagramı (sadelik için hidrojen atomları gösterilmedi).....                | 157 |
| <b>Şekil 5.41:</b> Co <sub>4</sub> kompleksinde O <sub>6</sub> -H <sub>6</sub> A···O <sub>3</sub> etkileşiminin gösterimi..... | 159 |
| <b>Şekil 5.42:</b> Bileşiklerin TEAC değerleri.....                                                                            | 160 |
| <b>Şekil 5.43:</b> Başlangıç maddelerinin DPPH radikal süpürme aktivitesi.....                                                 | 161 |
| <b>Şekil 5.44:</b> Demir(III) komplekslerinin DPPH radikal süpürme aktivitesi.....                                             | 161 |
| <b>Şekil 5.45:</b> Mangan(III) komplekslerinin DPPH radikal süpürme aktivitesi.....                                            | 162 |
| <b>Şekil 5.46:</b> Kobalt(II)/(III) komplekslerinin DPPH radikal süpürme aktivitesi.....                                       | 162 |
| <b>Şekil 5.47:</b> Bileşikler ile muamele edilen K562 hücrelerinde kontrole göre canlı hücrelerin oranı.....                   | 163 |
| <b>Şekil 5.48:</b> Bileşikler ile muamele edilen THP-1 hücrelerinde kontrole göre canlı hücrelerin oranı.....                  | 164 |
| <b>Şekil 5.49:</b> Bileşikler ile muamele edilen HUVEC hücrelerinde kontrole göre canlı hücrelerin oranı.....                  | 164 |

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa No

|                                                                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 2.1:</b> Tiyosemikarbazon kompleksleri oluşturan bazı geçiş metalleri. ....                                                                       | 8  |
| <b>Tablo 4.1:</b> Başlangıç maddelerine ait bazı fiziksel özellikler ve elementel analiz verileri. ....                                                    | 66 |
| <b>Tablo 4.2:</b> Demir(III) komplekslerine ait bazı fiziksel özellikler ve elementel analiz verileri.....                                                 | 67 |
| <b>Tablo 4.3:</b> Mangan(III) komplekslerine ait bazı fiziksel özellikler ve elementel analiz verileri.....                                                | 68 |
| <b>Tablo 4.4:</b> Kobalt(II)/(III) komplekslerine ait bazı fiziksel özellikler ve elementel analiz verileri.....                                           | 70 |
| <b>Tablo 4.5:</b> Başlangıç maddelerinin bazı karakteristik IR bandları ( $\text{cm}^{-1}$ ). ....                                                         | 71 |
| <b>Tablo 4.6:</b> Demir(III) komplekslerinin bazı karakteristik IR bandları ( $\text{cm}^{-1}$ ). ....                                                     | 72 |
| <b>Tablo 4.7:</b> Mangan(III) komplekslerinin bazı karakteristik IR bandları ( $\text{cm}^{-1}$ ). ....                                                    | 74 |
| <b>Tablo 4.8:</b> Kobalt(II)/(III) komplekslerinin bazı karakteristik IR bandları ( $\text{cm}^{-1}$ ). ....                                               | 76 |
| <b>Tablo 4.9:</b> Başlangıç maddelerinin elektronik spektrum değerleri ( $\lambda$ : nm, $\epsilon$ : $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). ....            | 78 |
| <b>Tablo 4.10:</b> Demir(III) komplekslerinin elektronik spektrum değerleri ( $\lambda$ : nm, $\epsilon$ : $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). ....       | 79 |
| <b>Tablo 4.11:</b> Mangan(III) komplekslerinin elektronik spektrum değerleri ( $\lambda$ : nm, $\epsilon$ : $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). ....      | 80 |
| <b>Tablo 4.12:</b> Kobalt(II)/(III) komplekslerinin elektronik spektrum değerleri ( $\lambda$ : nm, $\epsilon$ : $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). .... | 80 |
| <b>Tablo 4.13:</b> Başlangıç maddelerinin bazı kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ : ppm). ....                                                            | 86 |
| <b>Tablo 4.14:</b> Kobalt(III) komplekslerine ait bazı kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ : ppm). ....                                                    | 91 |
| <b>Tablo 4.15:</b> 1a' ya ait kristalografik veriler. ....                                                                                                 | 94 |
| <b>Tablo 4.16:</b> 1a' ya ait bağ uzunlukları (Å). ....                                                                                                    | 95 |
| <b>Tablo 4.17:</b> 1a' ya ait bağ açıları ( $^{\circ}$ ). ....                                                                                             | 96 |
| <b>Tablo 4.18:</b> 3' e ait kristalografik veriler.....                                                                                                    | 97 |

|                                                                                           |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tablo 4.19:</b> 3' e ait bağ uzunlukları (Å). .....                                    | 98  |
| <b>Tablo 4.20:</b> 3' e ait bağ açıları (°). .....                                        | 98  |
| <b>Tablo 4.21:</b> Fe1 kompleksi kristalografik veriler. ....                             | 100 |
| <b>Tablo 4.22:</b> Fe1 kompleksi seçilen bağ uzunluk ve açıları (Å, °). ....              | 101 |
| <b>Tablo 4.23:</b> Fe2 kompleksi kristalografik veriler. ....                             | 102 |
| <b>Tablo 4.24:</b> Fe2 kompleksi seçilen bağ uzunluk ve açıları (Å, °). ....              | 102 |
| <b>Tablo 4.25:</b> Fe3 kompleksi kristalografik veriler. ....                             | 103 |
| <b>Tablo 4.26:</b> Fe3 kompleksi seçilen bağ uzunluk ve açıları (Å, °). ....              | 104 |
| <b>Tablo 4.27:</b> Fe4 kompleksi kristalografik veriler. ....                             | 104 |
| <b>Tablo 4.28:</b> Fe4 kompleksi seçilen bağ uzunluk ve açıları (Å, °). ....              | 105 |
| <b>Tablo 4.29:</b> Fe5 kompleksi kristalografik veriler. ....                             | 106 |
| <b>Tablo 4.30:</b> Fe5 kompleksi seçilen bağ uzunluk ve açıları (Å, °). ....              | 106 |
| <b>Tablo 4.31:</b> Fe6 kompleksi kristalografik veriler. ....                             | 107 |
| <b>Tablo 4.32:</b> Fe6 kompleksi seçilen bağ uzunluk ve açıları (Å, °). ....              | 108 |
| <b>Tablo 4.33:</b> Mn1 kompleksi kristalografik veriler. ....                             | 108 |
| <b>Tablo 4.34:</b> Mn1 kompleksi seçilen bağ uzunluk ve açıları (Å, °). ....              | 109 |
| <b>Tablo 4.35:</b> Mn2 kompleksi kristalografik veriler. ....                             | 110 |
| <b>Tablo 4.36:</b> Mn2 kompleksi seçilen bağ uzunluk ve açıları (Å, °). ....              | 111 |
| <b>Tablo 4.37:</b> Co1 kompleksi kristalografik veriler. ....                             | 111 |
| <b>Tablo 4.38:</b> Co1 kompleksi seçilen bağ uzunluk ve açıları (Å, °). ....              | 112 |
| <b>Tablo 4.39:</b> Co2 kompleksi kristalografik veriler. ....                             | 113 |
| <b>Tablo 4.40:</b> Co2 kompleksi seçilen bağ uzunluk ve açıları (Å, °). ....              | 113 |
| <b>Tablo 4.41:</b> Co3 kompleksi kristalografik veriler. ....                             | 114 |
| <b>Tablo 4.42:</b> Co3 kompleksi seçilen bağ uzunluk ve açıları (Å, °). ....              | 115 |
| <b>Tablo 4.43:</b> Co4 kompleksi kristalografik veriler. ....                             | 116 |
| <b>Tablo 4.44:</b> Co4 kompleksi seçilen bağ uzunluk ve açıları (Å, °). ....              | 117 |
| <b>Tablo 4.45:</b> Bileşiklerin TEAC katsayıları ve IC <sub>50</sub> (µM) değerleri. .... | 118 |

|                                                                                                             |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tablo 4.46:</b> Bileşiklerin THP-1, K562 VE HUVEC hücreleri için IC <sub>50</sub> (µg/mL) değerleri..... | 119 |
| <b>Tablo 5.1:</b> Başlangıç maddesi <b>1a</b> için hidrojen bağı parametreleri (Å, °). ....                 | 122 |
| <b>Tablo 5.2:</b> Başlangıç maddesi 3 için hidrojen bağı parametreleri (Å, °). ....                         | 126 |
| <b>Tablo 5.3:</b> Mn <sub>2</sub> kristali için hidrojen bağı parametreleri (Å, °).....                     | 144 |
| <b>Tablo 5.4:</b> Co <sub>2</sub> kristali için hidrojen bağı parametreleri (Å, °).....                     | 149 |
| <b>Tablo 5.5:</b> Co <sub>3</sub> kristalinde oluşan çelat halkaları. ....                                  | 152 |
| <b>Tablo 5.6:</b> Co <sub>3</sub> kristali için hidrojen bağı parametreleri (Å, °).....                     | 154 |
| <b>Tablo 5.7:</b> Co <sub>4</sub> kristali için hidrojen bağı parametreleri (Å, °). ....                    | 158 |

## SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

| Simgeler                     | Açıklama                                       |
|------------------------------|------------------------------------------------|
| <b>A</b>                     | : Absorbans                                    |
| <b>IC<sub>50</sub></b>       | : Yüzde elli inhibisyon sağlayan konsantrasyon |
| <b>M</b>                     | : Molarite                                     |
| <b><math>\epsilon</math></b> | : Molar absorpsiyon katsayısı                  |
| <b><math>\tau</math></b>     | : Tau parametresi                              |

| Kısaltmalar            | Açıklama                                                    |
|------------------------|-------------------------------------------------------------|
| <b>BM</b>              | : Bohr magneton                                             |
| <b>CUPRAC</b>          | : Bakır(II) iyonu indirgeme esaslı antioksidan kapasite     |
| <b>DMSO</b>            | : Dimetilsülfoksit                                          |
| <b>DPPH</b>            | : 1,1-difenil-2-pikril-hidrazil                             |
| <b>Et<sub>3</sub>N</b> | : Trietilamin                                               |
| <b>MTT</b>             | : 3-(4,5-dimetiltiyazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolyum bromür |
| <b>TEAC</b>            | : Troloks eşdeğeri antioksidan kapasite                     |

## ÖZET

### DOKTORA TEZİ

#### ASETİL ve BENZOYİLASETON TİYOSEMİKARBAZONLARIN DEMİR(III), MANGAN(III) ve KOBALT(II)/(III) KOMPLEKSLERİ

Büşra KAYA

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Bahri ÜLKÜSEVEN

Bu çalışmada, başlangıç maddesi olarak asetil- ve benzoyilaseton-S-alkiltiyosemikarbazonlar kullanılarak altı demir(III), iki mangan(III), bir kobalt(II) ve üç kobalt(III) kompleksi sentez edildi. Bileşiklerin karakterizasyonu, elementel analiz ve spektroskopik yöntemler (IR, <sup>1</sup>H-NMR, ESI-MS, UV-Vis) kullanılarak yapıldı. Yeni komplekslerin moleküler yapıları, tek kristal X-ışını kırınım tekniği ile doğrulandı. Bileşiklerin biyolojik aktivite potansiyellerini ortaya koymak için, toplam antioksidan kapasite ve serbest radikal süpürme aktiviteleri sırasıyla CUPRAC ve DPPH yöntemleri kullanılarak belirlendi. *In vitro* sitotoksosite tayinleri K562, THP-1 ve HUVEC hücre hatları üzerinde MTT yöntemi ile yapıldı.

Haziran 2019, 206 sayfa.

**Anahtar kelimeler:** Tiyosemikarbazon, demir, mangan, kobalt, kalıp sentez, antioksidan aktivite.

## SUMMARY

### Ph.D. THESIS

#### THE IRON (III), MANGANESE (III) and COBALT (II)/(III) COMPLEXES OF ACETYL and BENZOYLACETONE THIOSEMICARBAZONES

Büşra KAYA

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemistry

Supervisor : Prof. Dr. Bahri ÜLKÜSEVEN

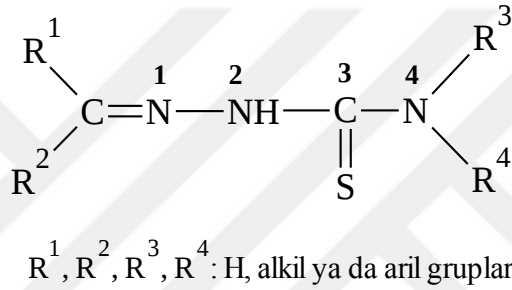
In this work, using acetyl- and benzoylacetone-S-alkylthiosemicarbazones as starting materials the six iron(III), two manganese(III), one cobalt(II) and three cobalt(III) complexes were synthesized. Characterization of the compounds was performed by means of elemental analysis and spectroscopic methods (IR, <sup>1</sup>H-NMR, ESI-MS, UV-Vis). The molecular structures of the new complexes were confirmed by single crystal X-ray diffraction technique. To demonstrate the biological activity potentials of the compounds, total antioxidant capacity and free radical scavenging activities were determined using CUPRAC and DPPH methods respectively. *In vitro* cytotoxicity determinations were performed by MTT method on K562, THP-1 and HUVEC cell lines.

June 2019, 206 pages.

**Keywords:** Thiosemicarbazone, iron, manganese, cobalt, template synthesis, antioxidant activity.

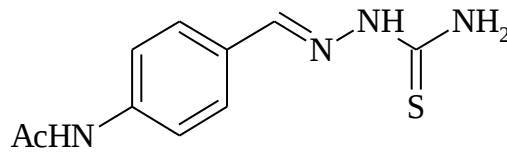
## 1. GİRİŞ

Hidrazinkarboksimidotiyoik asit bileşiği geleneksel adlandırmada “tiyosemikarbazid” ( $\text{NH}_2\text{-NH-C(S)-NH}_2$ ) olarak bilinir.  $\text{R}^1\text{R}^2\text{C=N-NH-CS-NH}_2$  sınıfı bileşikler, tiyosemikarbazit ile uygun bir aldehit ya da ketonun kondensasyon reaksiyonu ile elde edilir ve “tiyosemikarbazon” olarak adlandırılır (Şekil 1.1). Bu sınıf bileşikler tiyoamit azotu üzerinden ( $\text{R}^1\text{R}^2\text{C=N-NH-CS-NR}^3\text{R}^4$ ), kükürt atomu üzerinden ( $\text{R}^1\text{R}^2\text{C=N-N=CSR}^3\text{-NH}_2$ ) ve hidrazin azotu üzerinden ( $\text{R}^1\text{R}^2\text{C=N-NR}^3\text{-CS-NH}_2$ ) farklı sübstitüentler ile türevlendirmek mümkündür [1].



Şekil 1.1: Tiyosemikarbazonların genel yapısı.

1946 yılında Gerhard Domagk ve arkadaşları tarafından tiyosemikarbazonların antitüberküloz aktivitesinin keşfi sonucunda, antitüberküloz ilaçlarının etken bileşeni olarak tiyosemikarbazonlar oldukça dikkat çekmiştir [2]. G. Domagk tarafından keşfedilen ve tüberküloz çalışmalarında kullanılan bir tiyosemikarbazon türevi tiasetazon yapısı Şekil 1.2’ de verildi.



Şekil 1.2: Tiasetazonun.

1950 yıllarından günümüze kadar tiyosemikarbazon sınıfı bileşiklere olan ilgi artarak devam etmiştir. Günümüzde bu sınıf bileşiklerin antikanser aktivitesi oldukça popüler bir araştırma konusudur ve birkaç farklı tiyosemikarbazon bileşiği ile klinik denemelere başlanmıştır. 3-amino-piridin-2-karboksaldehit tiyosemikarbazon (triapin), faz I ve faz II denemelerinde detaylı bir şekilde incelenmektedir. Araştırmacılar tiyosemikarbazon bileşiklerinin tek başına

ya da gemsitabin, cisplatin veya radyasyon ile kombine edilmesi ile farklı türdeki tümör hücrelerindeki büyümeyi inhibe ettiğini göstermiştir [3].

Geçiş metal iyonları memelerin biyolojik sisteminde önemli bir role sahiptir. Bu metallerden demir organik moleküllerin nükleik asitlere bağlanmasında görev alır. Öte yandan serbest demir iyonları reaktif oksijen türlerinin oluşumunu katalizleyebilir. Bu açıdan uygun bir demir bağlayıcı molekül kullanarak demir miktarını optimize etmek önemlidir. Birinci sıra geçiş metalleri serisinde demirin solunda yer alan mangan, enerji üretimi için gerekli enzimlerin kofaktörüdür. Mangan süperoksit dismutaz (MnSOD), serbest radikallerin zararlı etkisine karşı koruma sağlayan antioksidan bir enzimdir [4,5]. Diğer yandan kobalt, insan vücudunda ve çevremizde çok düşük miktarda bulunan önemli bir metaldir. Kobaltın en önemli biyolojik etkinliği B12 vitaminindeki (kobalamin) rolüdür. Az sayıda da olsa kobalt içeren başka enzimler de tanımlanmıştır. Kobalt koordinasyon kompleksleri sahip oldukları redoks ve manyetik özellikler ile biyoloji ve tıp alanlarında geniş bir kullanım alanına sahiptir [6].

$N_4$ ,  $N_3O$ ,  $N_2S_2$  ve  $N_2O_2$  donör setine sahip tetradentat 2-hidroksi-ariliden tiyosemikarbazonların biyolojik etkinliği yapılan çalışmalar ile ortaya konmuştur [7-11]. Hidroksi ve metoksi grupları taşıyan  $N_2O_2$  donör setine sahip demir(III) komplekslerinin antikanser aktiviteleri *in vitro* testler ile gösterilmiştir. Bu çalışmalarda, kompleks yapıdaki OH ve  $CH_3O$  gruplarının aktiviteyi arttırdığı, demir(III) merkezli komplekslerin nikel(II) merkezli olanlardan daha etkin olduğu belirlenmiştir [12-14]. Bununla birlikte S-alkil-tiyosemikarbazonlar kullanılarak sentez edilen mangan ve kobalt komplekslerinin sayısı oldukça sınırlıdır [15,16]. Bu literatür bilgileri temelinde; biyolojik aktivite potansiyeli taşıması olası bir seri  $N_2O_2$  tip tiyosemikarbazon kompleksinin sentezi planlandı. Metal olarak, biyolojik aktiviteye katkısı kanıtlanmış olan demir(III) yanında mangan(III) ve kobalt(II/III) seçildi.

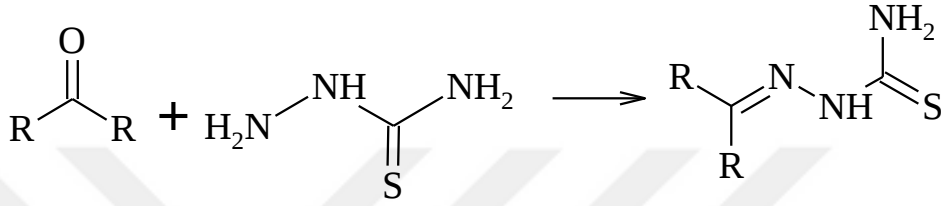
Yeni bileşiklerin sentezi, yapı analizi, antioksidan özelliklerinin belirlenmesi çalışmamızın kapsamını oluşturmaktadır. Antioksidan ve radikal süpürme özellikleri yanısıra dış laboratuarlardan elde edilecek farklı kanserli hücreleri üzerindeki sitotoksikite test sonuçları da kullanılarak metal atomu ve diğer grupların aktivite üzerindeki etkisi değerlendirilecektir.

Çalışmada, yeni demir(III), mangan(III) ve kobalt(II/III) komplekslerinin ayrıntılı yapısal analizi ve yapı-biyolojik aktivite ilişkisi ile ilgili verilerin ortaya konması hedeflenmektedir.

## 2. GENEL KISIMLAR

### 2.1. TİYOSEMİKARBAZONLARIN SENTEZİ

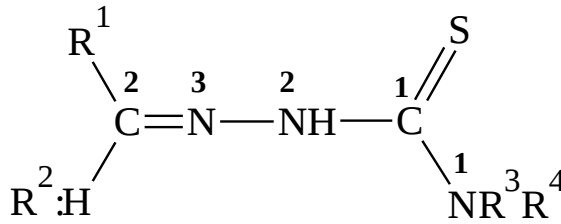
Tiyosemikarbazonlar, tiyosemikarbazit ile bir aldehit ya da ketonunun kondenzasyon reaksiyonu ile elde edilen Schiff bazlarıdır ve en genel olarak mono-tiyosemikarbazonlar ve bis-tiyosemikarbazonlar olarak sınıflandırılırlar [17].



Şekil 2.1: Tiyosemikarbazonların sentezi.

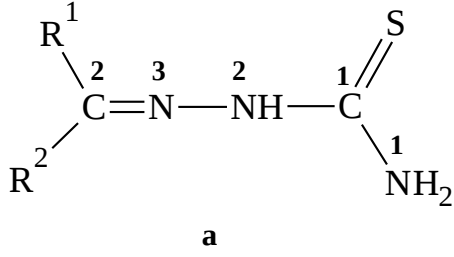
#### 2.1.1. Mono-Tiyosemikarbazonlar

Mono-tiyosemikarbazon ligandının yapısı Şekil 2.2' de gösterildi. Bu ligand  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  ve  $\text{R}^4$  süstitüentlerine bağlı olarak çeşitli alt grupları oluşturur. Aldehitler kullanılarak elde edilen tiyosemikarbazonlar  $\text{C}^2$  karbonu üzerindeki  $\text{R}^2$  süstitüenti hidrojen atomu iken ikinci süstitüent  $\text{R}^1$  alkil, aril ya da heterosiklik bir grup olabilir. Benzer şekilde  $\text{N}^1$  azotu üzerinde bir veya iki hidrojen ve bir alkil ya da aril grubu olabilirken,  $\text{N}^1$  azotu siklik bir halkanın parçası da olabilir.

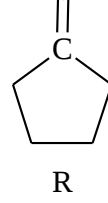
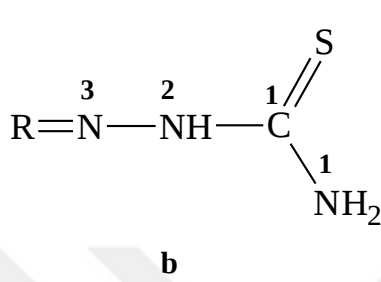


Şekil 2.2: Aldehit bazlı mono-tiyosemikarbazon ligandı.

Mono-tiyosemikarbazon ligandlarının ikinci kategorisi keton grupları kullanılarak elde edilir. Bu yapılarda  $\text{C}^2$  karbonu üzerindeki süstitüentlerden her ikisi aynı veya farklı alkil ya da aril grupları olabilir (Şekil 2.3 (a)). Ayrıca Şekil 2.3 (b) yapısında olduğu gibi keton grubu siklik olup  $\text{C}^2$  karbonu halkanın bir parçası da olabilir.  $\text{N}^1$  azotu üzerindeki süstitüentler ise yukarıda anlatılan şekildedir.



$R^1, R^2$ : Me, Me, aseton tiyosemikarbazon

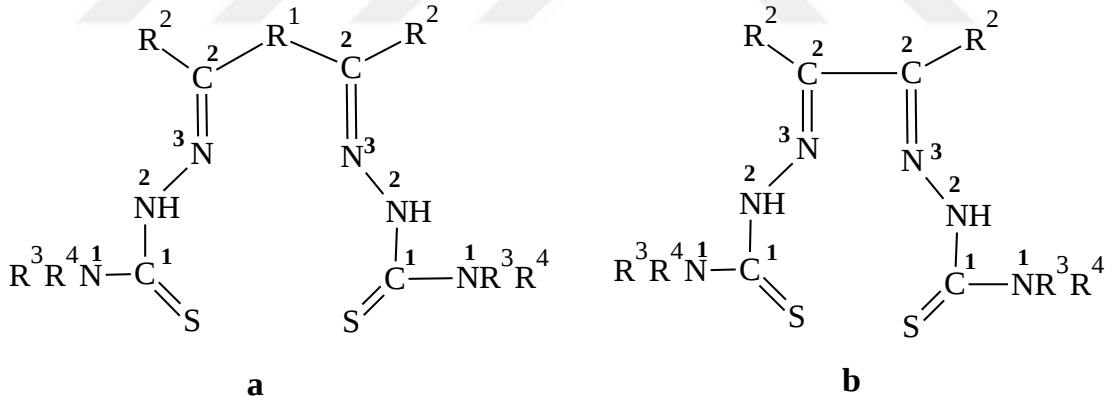


siklopentadien tiyosemikarbazon

**Şekil 2.3:** Keton bazlı mono-tiyosemikarbazon ligandları.

### 2.1.2. Bis-Tiyosemikarbazonlar

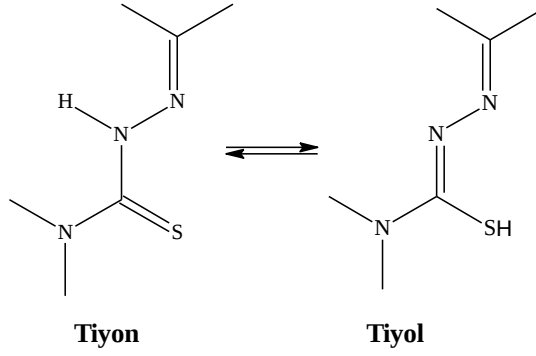
Bis-tiyosemikarbazonlar bir halka (Şekil 2.4 (a)) ya da C-C bağı (Şekil 2.4 (b)) ile bağlı iki tiyosemikarbazit içeren yapılardır.



**Şekil 2.4:** Bis-tiyosemikarbazon ligandları.

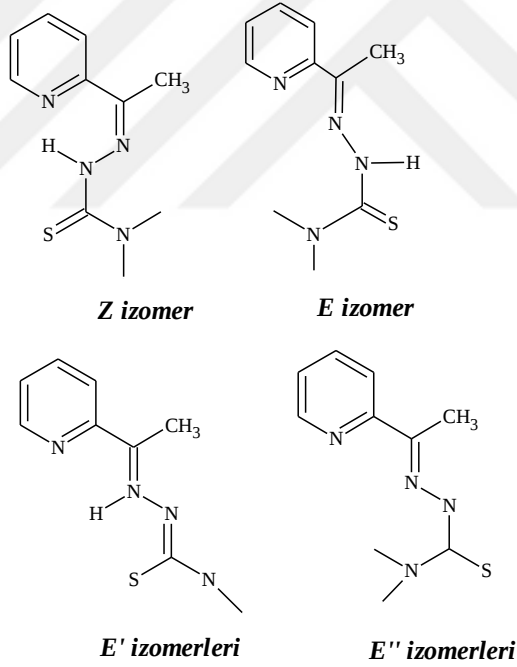
## 2.2. TİYOSEMİKARBAZONLARIN STEREOKİMYASI

Tiyosemikarbazonlar;  $NH-C=S$  grubundan ileri gelen tiyon-tiyol tautomerliği gösterirler. Katı halde tiyon formu mevcut iken, çözeltilerinde tiyon ve tiyol formlarının bir denge karışımı olarak bulunurlar (Şekil 2.5).



**Şekil 2.5:** Tiyon ve tiyol formlarının denge karışımı.

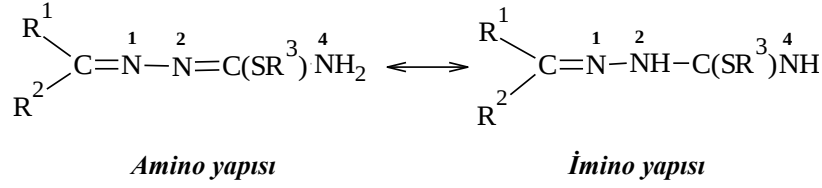
Tiyosemikarbazon yapısında  $N=C$  grubunu varlığı  $E$  ve  $Z$  stereoizomerliğini doğurur. Termodinamik olarak  $E$  izomeri daha baskın oranda bulunur [18]. Literatüre göre;  $E$  izomerinin  $E^I$  ve  $E^{II}$  olmak üzere mevcut iki formundan  $E^I$  izomeri  $E^{II}$  izomerine oranla daha fazla moleküller arası hidrojen bağı yapar [19]. İzomerler Şekil 2.6’ da gösterildi.



**Şekil 2.6:**  $E$  ve  $Z$  izomerlerinin yapısı,  $E^I$ ,  $E^{II}$  izomerleri.

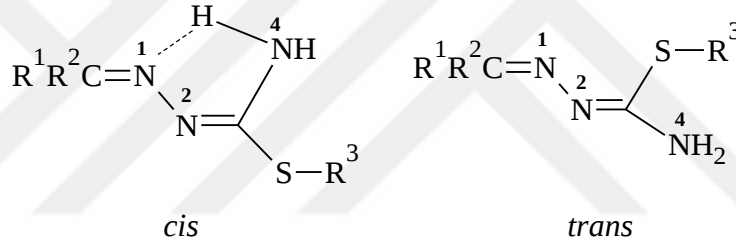
### 2.3. S-ALKİL TİYOSEMİKARBAZONLAR

Tiyosemikarbazonların kükürt atomunun alkilasyonu ile S-alkil tiyosemikarbazonlar elde edilir. S-alkil tiyosemikarbazonlar (bazı kaynaklara göre isotiyosemikarbazonlar) *amino* veya *imino* olmak üzere tautomerik yapılar oluşturur [20].



Şekil 2.7: S-alkil tiyosemikarbazonun tautomerik yapısı.

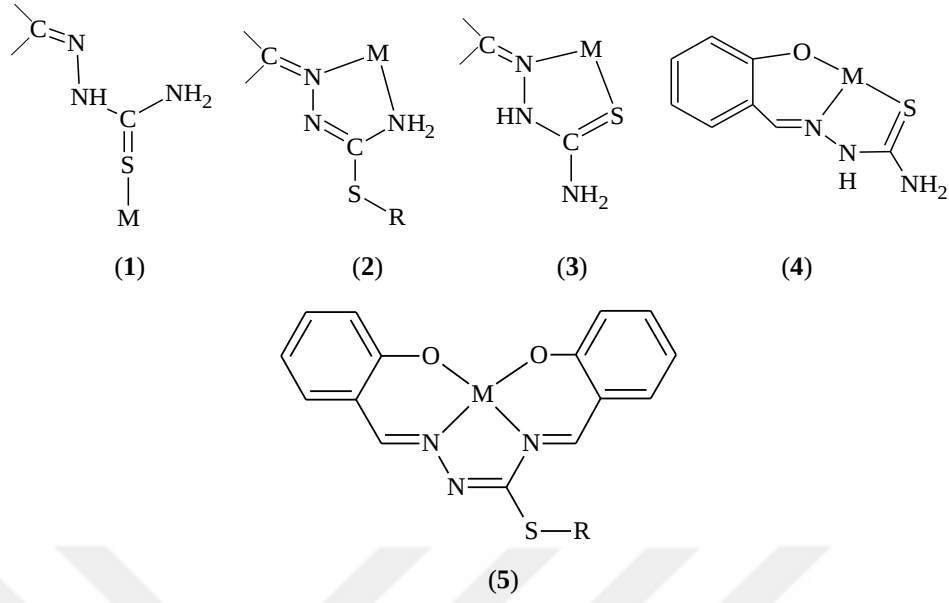
Çok sayıda alifatik ve aromatik S-alkil tiyosemikarbazonun IR ve NMR spektrumları incelendiğinde aşağıdaki sonuçlara varılmıştır: (i) N<sup>2</sup>-süstitüe hariç diğer isotiyosemikarbazonlar amino yapısındadır. (ii) N<sup>4</sup>-süstitüe olmayan S-alkil tiyosemikarbazonlar ağırlıklı olarak molekül içi hidrojen bağlanması ile N<sup>2</sup>=C çifte bağına göre N<sup>1</sup>-N<sup>4</sup> *cis* konfigürasyonundadır. (iii) N<sup>4</sup>-monosüstitüe S-alkil tiyosemikarbazonlar N<sup>2</sup>=C çifte bağı etrafında N<sup>1</sup>-N<sup>4</sup>' e göre *cis* ve *trans* olmak üzere iki biçimde yer alır ve *cis/trans* yapıları oranı kullanılan çözücüye göre değişiklik gösterir [20].



Şekil 2.8: *cis* ve *trans* S-alkil tiyosemikarbazonlar.

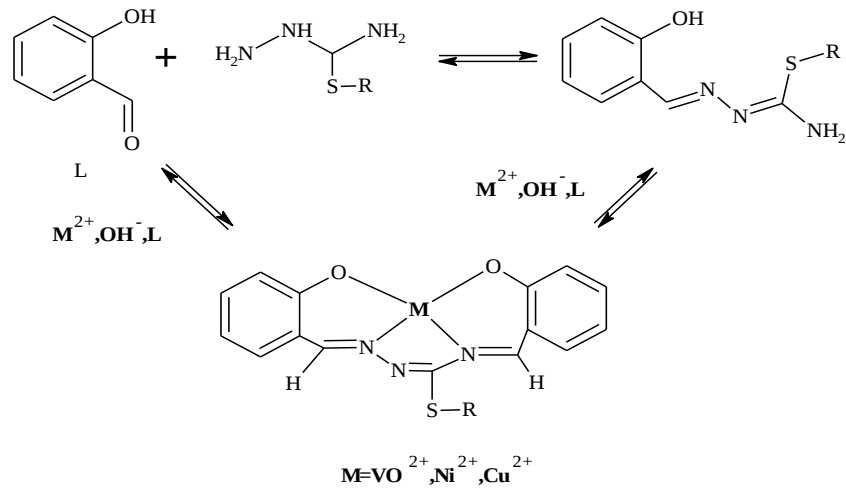
## 2.4. TİYOSEMİKARBAZONLARDA BAĞLANMA MODLARI

Tiyosemikarbazit molekülünün *trans* formunda olduğu [21] ve bu formda kompleks oluştururken sadece kükürt atomu üzerinden bağlanarak 1 tek dişli ligand olarak davrandığı gösterilmiştir. Gerbeleu vd. [22] kükürt atomu üzerinde bir süstitüent varken, hidrazin ve amit azotları yoluyla 2 bağlanmanın olabileceğini gösterdi. Cogni vd. tiyosemikarbazit hidroklorürün kristal yapısını tekrar inceleyerek, [23] bu konformasyonel farklılıkları izomerik formların protonlu ve/veya protonsuz olmasının yanı sıra sterik etkiler temelinde açıkladı. Literatürde en çok çalışılan kompleksler incelendiğinde, tiyosemikarbazonun *cis* konfigürasyonunda metale koordine olduğu ve tiyon/tiyol kükürt atomu ile hidrazin azotu üzerinden çift dişli ligand olarak bağlandığı görülmektedir 3.



**Şekil 2.9:** Tiyosemikarbazonun koordinasyon modları.

SN verici merkeze yakın ilave bir koordinatif grup varlığında ligand üç dişli olarak davranabilir 4. Gerbeleu vd. [24] yaptıkları çalışmada tiyosemikarbazon türevlerinin tiyokarbonil kükürtü üzerinden alkilasyonu sonucu terminal amino grubunun kompleksleşmeye katılabildiğini gösterdi. Cu(II), Ni(II), VO(IV) gibi farklı metal iyonları varlığında bu ligandların terminal azot atomu üzerinden ile bir aldehit ya da ketona kondanse olabildiğini ve quadridentat ligandların oluştuğu ortaya konmuştur 5. Gerbeleu ve Zhovmir Şekil 2.10' da gösterilen kalıp reaksiyonu kullanarak kükürt üzerinden koordine olmayan tiyosemikarbazon komplekslerinin izole edildiğini gösterdi [25,26].



**Şekil 2.10:** Tiyosemikarbazonlarda kalıp etkinin oluşumu.

## 2.5. TİYOSEMİKARBAZONLARIN GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİ

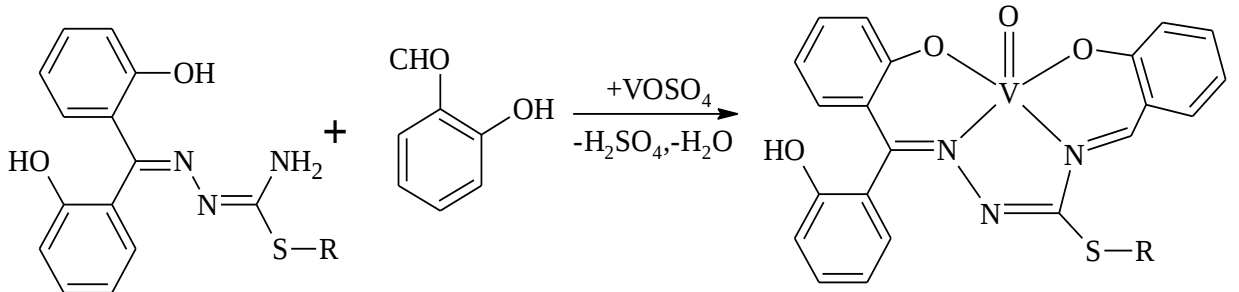
Literatürde var olan ve tiyosemikarbazon ile kompleks oluşturan bazı geçiş metallerinin listesi Tablo 2.1’ de verildi. Bunların arasında en çok çalışılan metal iyonları; rutenyum(II)/(III), kobalt(II)/(III), nikel(II)-platin(II), bakır(I)/(II), çinko(II)-civa(II) iken en az çalışılan grup krom(III), tungsten(0), teknesyum(I), gümüş(I) metal iyonlarıdır. Genel olarak oluşan kompleksler tek veya çift çekirdekli olmakla birlikte az sayıda çok çekirdekli metal kompleksi örneği literatürde mevcuttur [17].

**Tablo 2.1:** Tiyosemikarbazon kompleksleri oluşturan bazı geçiş metalleri.

| 3 | 5 | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 | 11 | 12 |
|---|---|----|----|----|----|----|----|----|
|   | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn |
|   |   | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd |
|   |   | W  | Re |    |    | Pt | Au | Hg |
| U |   |    |    |    |    |    |    |    |

### 2.5.1. Vanadyum Kompleksleri

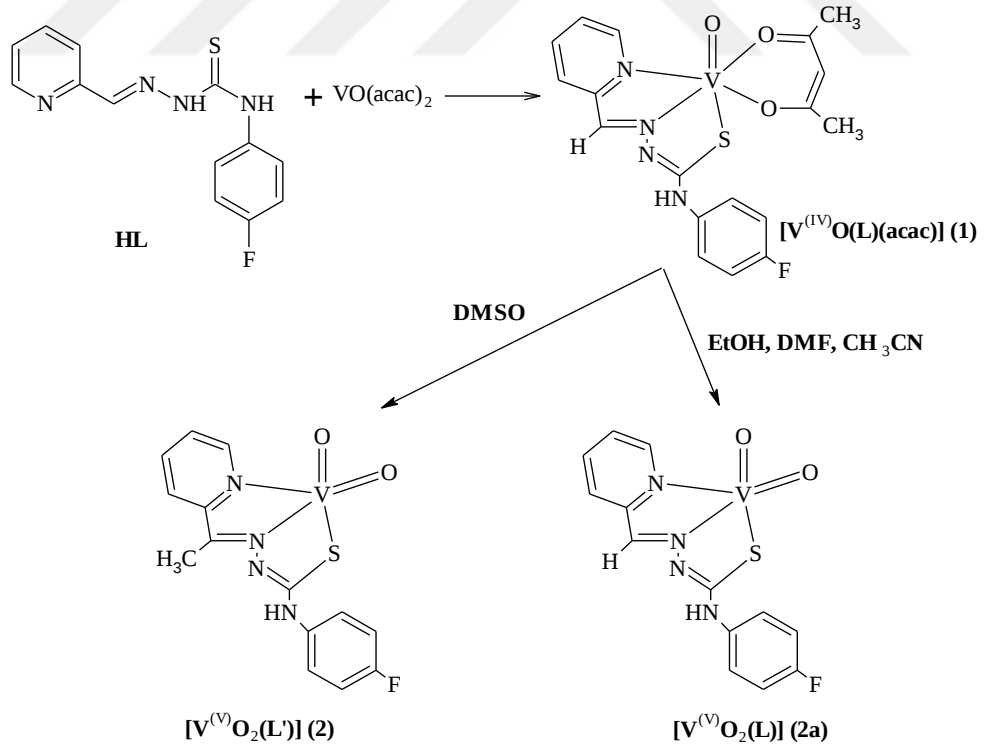
2013 yılında yapılan bir çalışmada, 2,2'-dihidroksibenzofenon-S-alkiltiyosemikarbazon türevleri (alkil: metil, propil ve allil) kullanılarak oksovanadyum(IV) çelatları sentez edilmiştir. Genel formülleri  $[VO(L)]$  olan kompleksler; elementel analiz, magnetik ölçümler, IR, UV-Vis ve EPR spektroskopileri ile karakterize edilmiştir. Spektroskopik datalar sonucunda, tiyosemikarbazonun O,N,N,O atomları ile metale bağlandığı ve bir okso grubunun yer aldığı kare piramit geometriye sahip metal kompleksleri önerilmiştir (Şekil 2.11). Sentez edilen oksovanadyum(IV) komplekslerinin elektrokimyasal davranışları siklik voltametri (CV) ile incelenmiştir [27].



**Şekil 2.11:** Vanadyum merkezli  $N_2O_2$  komplekslerinin sentezi, R: metil, propil ve allil.

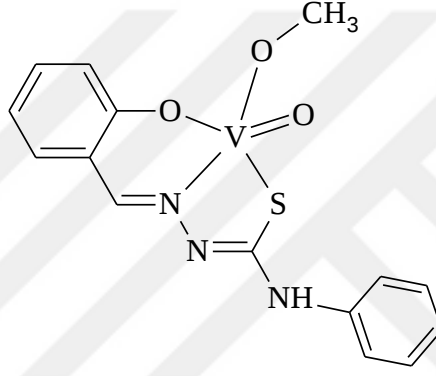
Başka bir çalışmada; piridin-2-aldehit ve 4-(p-florofenil) tiyosemikarbazonun reaksiyonundan elde edilen Schiff bazı (HL) kullanılarak bir adet oksidovanadyum(IV)  $[V^{IV}O(L)(acac)]$  (1) ve

iki adet dioksido vanadyum(V) komplekslerinin  $[V^V O_2(L')]$  (2),  $[V^V O_2(L)]$  (2a) sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır.  $[V^{IV} O(L)(acac)]$  1 kompleksi  $V^{IV} O(acac)_2$  ile tiyosemikarbazonun etil alkolde geri soğutucu altında kaynatılması ile sentez edilmiştir. Elde edilen  $[V^{IV} O(L)(acac)]$  1 kompleksinin DMF,  $CH_3CN$  ya da EtOH çözücülerinden tekrar kristallendirilmesi sonucu  $[V^V O_2(L)]$  2a formülündeki ürün elde edilirken, çözücü olarak DMSO kullanıldığında farklı bir bileşik  $[V^V O_2(L')]$  2 oluştuğu kaydedilmiştir.  $[V^V O_2(L')]$  2 yapısında orjinal ligand  $L^-$  yeniden düzenlenerek  $L'^-$  oluştuğu görülmektedir. Kompleks 1' de yer alan ligandın DMSO varlığında, imin azotuna bağlı karbon merkezinin metilasyon geçirdiği ve bu reaksiyon yoluyla  $V^V O_2^-$  parçasının oluştuğu kaydedilmiştir (Şekil 2.12). HL ligandı ve metal kompleksleri elementel analiz ve spektroskopik yöntemler ile karakterize edilmiştir.  $[V^V O_2(L')]$  2 kompleksinin moleküler yapısı tek kristal X-ışını kristalografisi ile belirlenmiştir. *In vitro* koşullarında yapılan çalışmada kompleks 1 ve 2 insüline duyarlı L6 miyoblast hücrelerine karşı  $V^{IV} O(acac)_2$  oranla daha yüksek insülin benzeri aktivite gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca MCF-7 ve Vero hücreleriyle yapılan testlerde HL ligandının sitotoksik olmadığı ve kompleks 2' nin kompleks 1' e oranla daha sitotoksik olduğu görülmüştür [28].



Şekil 2.12:  $[V^{IV} O(L)(acac)]$ ,  $[V^V O_2(L')]$  ve  $[V^V O_2(L)]$  komplekslerinin sentez şeması.

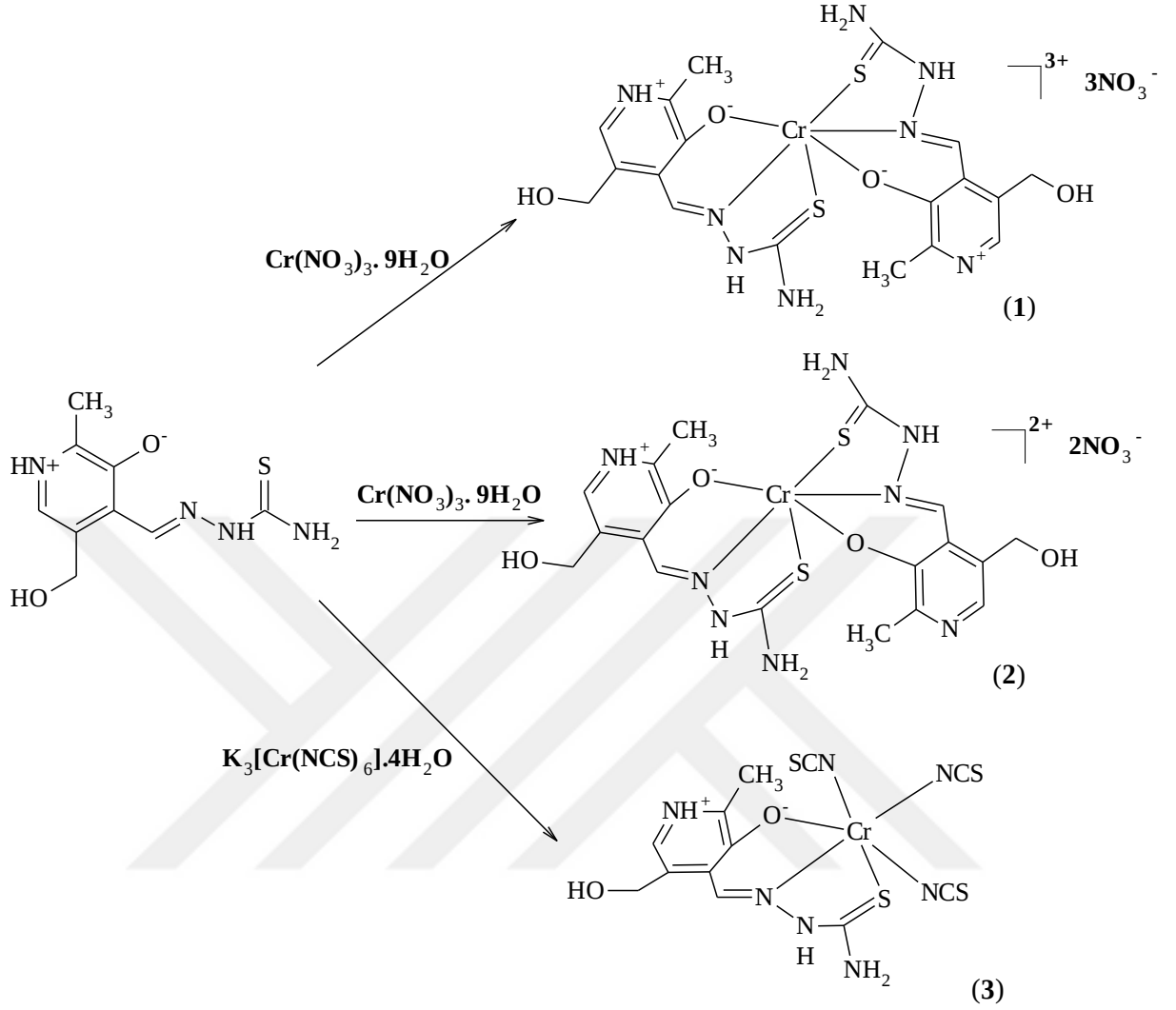
2007 yılında yapılan bir çalışmada,  $[V(acac)_3]$  ile salisilaldehit/3-metoksi-salisilaldehit 4-fenil tiyosemikarbazonun reaksiyonuyla  $[VOL(OCH_3)]$  genel formülünde iki yeni vanadyum(V) kompleksi sentez edilmiştir. Komplekslerin karakterizasyonu kimyasal analizler ve IR spektroskopisi ile yapılmıştır. Her iki kompleksin kristal ve moleküler yapısı tek kristal X-ışını analizi ile belirlenmiştir. ORTEP diyagramı incelediğinde, vanadyum merkezinin üç dişli (ONS) tiyosemikarbazidato ligandı, okso-oksijeni ve metokso ligandı ile beş koordinasyona sahip olduğu görülmektedir (Şekil 2.13). Vanadyum(III)'ün vanadyum(V)'e yükseltgenmesinin metanolik çözelti içerisinde var olan oksijenden kaynaklandığı anlaşılmıştır [29].



Şekil 2.13: Vanadyum(V) kompleksi.

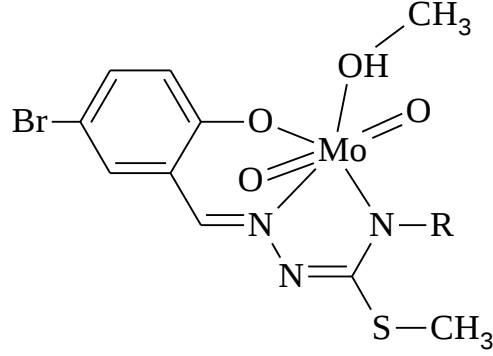
### 2.5.2. Krom, Molibden ve Tungsten Kompleksleri

2015 yılında yapılan çalışmada üç dişli piridoksal tiyosemikarbazon ligandı kullanılarak üç adet krom(III) kompleksi sentez edilmiştir.  $Cr(NO_3)_3$  kullanıldığında Şekil 2.14' de **1** ve **2** ile gösterilen hem nötral hem de monoanyonik bis ligandlı katyonik kompleksler izole edilirken,  $K_3[Cr(NCS)_6]$  kullanıldığında karışık ligandlı (mono Schiff baz-ONS)(tritiyosiyonato)kromiyum(III) (Şekil 2.14, **3**) elde edilmiştir. Kompleks **1** ve **3**'ün yapısı X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılmıştır. Kristal analizi sonucunda bütün komplekslerin mer-oktahedral geometriye sahip olduğu belirlenmiştir [30].



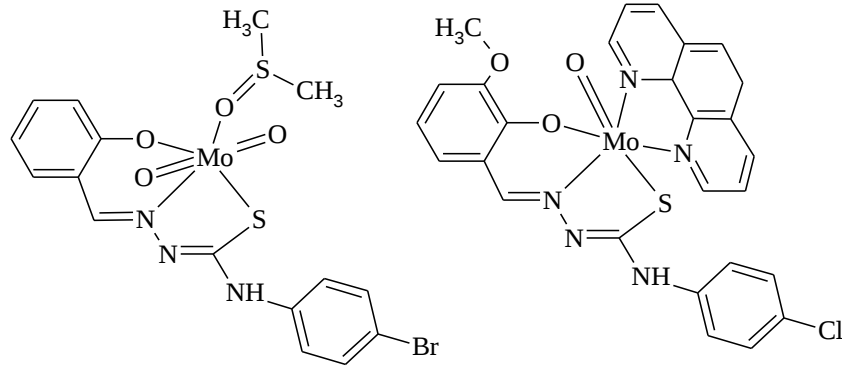
**Şekil 2.14:** Nötr ve katyonik krom(III) komplekslerinin sentezi.

2018 yılında yapılan bir çalışmada; bir seri S-methyl-5-bromosalisilaldehit-N-alkil tiyosemikarbazon (alkil: propil, bütül, pentil, hekzil ve oktil) ve bunların cis-dioksomolibden(IV) kompleksleri sentez edilmiştir. Bileşikler analitik ve spektroskopik methodlar kullanılarak karakterize edilmiştir. Pentil grubu taşıyan molibden kompleksinin molekül yapısı X-ışını tek kristal difraksiyon metodu ile belirlenmiştir. X-ışını sonuçları, tiyosemikarbazon ligandının fenolik oksijen, azometin azotu ve tiyoamit azotu ile dioksomolibden(VI) merkezine koordine olduğunu göstermektedir (Şekil 2.15). Bağ uzunluk ve açıları dikkate alındığında kompleksin bozulmuş oktahedral geometriye sahip olduğu belirlenmiştir. Molibden merkezinin dördüncü ve beşinci koordinasyon bölgelerinde iki okso-oksijen atomunun olduğu, metanol molekülünün de oksijen üzerinden molibdene koordine olarak altıncı koordinasyonu tamamladığı kaydedilmiştir [31].



**Şekil 2.15:** Dioksomolibden(VI) kompleksleri (R: propil, bütıl, pentil, hekzil, oktil).

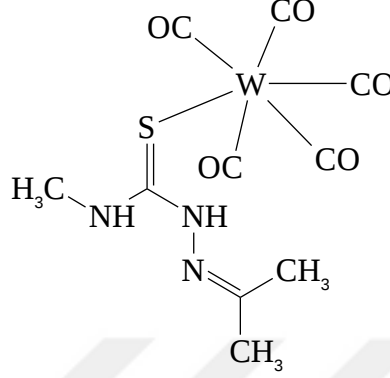
Başka bir çalışmada, yeni molibden-tiyosemikarbazon kompleksleri sentez edilerek okso-transfer reaksiyonları incelenmiştir. Bu çalışmada önce bir seri beş koordinasyonlu  $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{L}^{1-6}]$  molibden kompleksi sentez edildi ve bu kompleksler DMSO içerisinden tekrar kristallendirildiğinde altı koordinasyonlu solvate molibden kompleksleri  $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{L}^{1-6}(\text{solv})]$  {solv: DMSO ya da  $\text{H}_2\text{O}$ } izole edilmiştir (Şekil 2.16). Bunlara ilaveten dioksomolibden(VI) kompleksleri kullanılarak OAT reaksiyonu ile altı koordinasyonlu monooksomolibden(IV) kompleksleri  $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{OL}^{1-6}(\text{N-N})]$  {(N-N): 2,2'-bipyridin ve 1,10-fenantrolin} sentez edilmiştir. Sentez edilen bütün kompleksler bilinen metodlar (IR, UV-Vis, NMR, ESI-MS ve siklik voltametri) ile altı adet kompleks X-ışını kristalografisi ile ve bazı kompleksler DFT hesaplamalarıyla karakterize edilmiştir [32].



**Şekil 2.16:**  $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{L}^1(\text{dmsO})]$  ve  $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{OL}^3(\text{phen})]$  kompleksleri.

1995 yılında yayınlanan bir çalışmada  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{Ac4MeTSC})]$  (Ac4MeTSC: aseton-4-metiltiyosemikarbazon) kompleksinin kristal yapısı X-ışını analizi ile belirlenmiştir. Beş karbonil ligandı ve kükürt üzerinden tek dişli koordine olan tiyosemikarbazon ile tungsten merkezinin yaklaşık olarak oktahedral geometri sergilediği belirlenmiştir (Şekil 2.17). CO

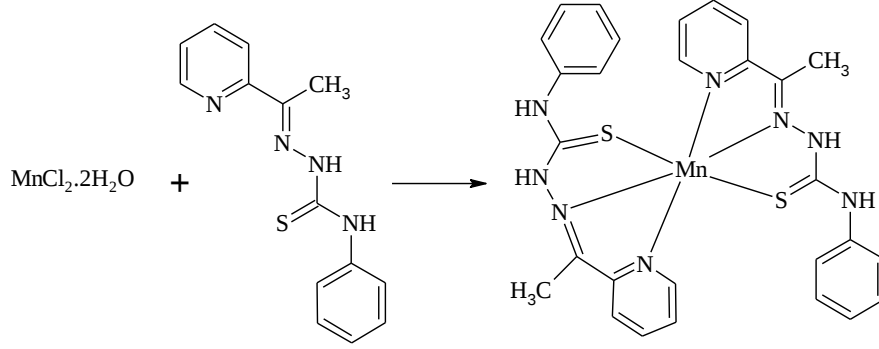
ligandının S-donör atomuna göre daha iyi  $\pi$  alıcı özellikte ligand olması sonucu, kükürt atomuna trans olan W-C bağ uzunluğunun diğer W-C bağ uzunluklarına göre daha kısa olduğu görülmüştür [33].



Şekil 2.17:  $[W(CO)_5(Ac4MeTSC)]$  kompleksi.

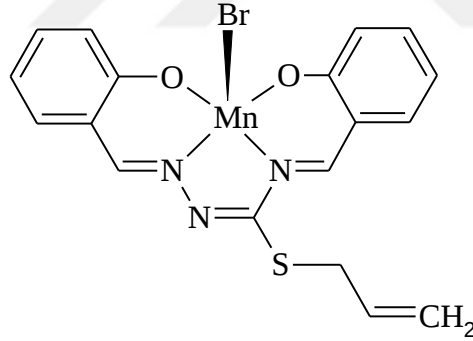
### 2.5.3. Mangan, Teknesyum ve Renyum Kompleksleri

2014 yılında yapılan bir çalışmada, 2-asetilpiridin-N(4)-R-tiyosemikarbazon ligandı kullanılarak bir seri mangan(II) kompleksi sentez edilmiş ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Ayrıca mangan(II) komplekslerinin anti-Mykobakterium tüberküloz (anti-MTB) aktiviteleri araştırılmıştır. FTIR, EPR, UV-vis, elementel analiz, tek kristal X-ışını difraktometri yöntemleri karakterizasyon için kullanıldı. Sonuçlar; tiyosemikarbazon ligandının N,N,S atomları ile üç dişli olarak koordine olduğu  $[Mn(L)_2]$  genel formülüne sahip oktahedral komplekslerin oluştuğunu göstermiştir (Şekil 2.13). Yapılan biyolojik aktivite testlerinde, bileşiklerin ilk çıkan anti-tüberküloz (anti-TB) ilaçları ve yeni çıkan anti-TB ilaçlarına göre daha iyi sonuçlar verdiği bulunmuştur. Sentez edilen bileşiklerin sergilediği yüksek anti-MTB aktivite ve ökaryotik hücrelere karşı düşük sitotoksikite sonucunda bu bileşiklerin dikkat çekici bir biyolojik etkinliğe sahip olduğu kaydedildi. Tiyosemikarbazonun mangan(II) merkezine koordine olması sonucu anti-MTB aktivitesinin artabileceği vurgulandı. En yüksek aktiviteye sahip N4-fenil grubu taşıyan kompleksin en yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olması redoks potansiyelinin biyolojik aktivite ile ilgili olabileceği şeklinde yorumlandı [34].



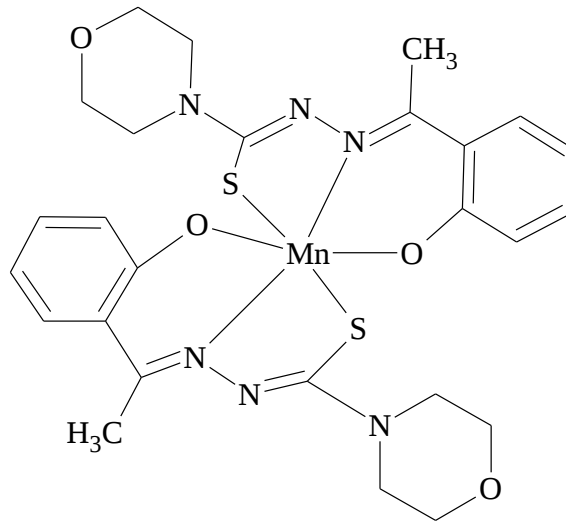
**Şekil 2.18:** Mangan(II) komplekslerinin sentezi.

Başka bir çalışmada ise, salisilaldehit-S-allil tiyosemikarbazon ve salisilaldehit kullanılarak  $N^1, N^4$ -bis(salisiliden)-S-allil-tiyosemikarbazon sistemine sahip oksovanadyum(IV), demir(III) ve disoksouranyum(VI) komplekslerinin yanında bir adet mangan(III) kompleksi sentez edilmiştir. Mangan(III) kompleksinin moleküler yapısı X-ışını difraksiyon yöntemi ile belirlenmiştir.  $N_2O_2$  tetradentat tiyosemikarbazon ligandı ve bromo ligandı ile kompleksin bozulmuş kare piramit geometriye sahip olduğu kaydedilmiştir (Şekil 2.19). Sentez edilen bütün kompleksler termal analiz yöntemi ile incelenmiştir [15].



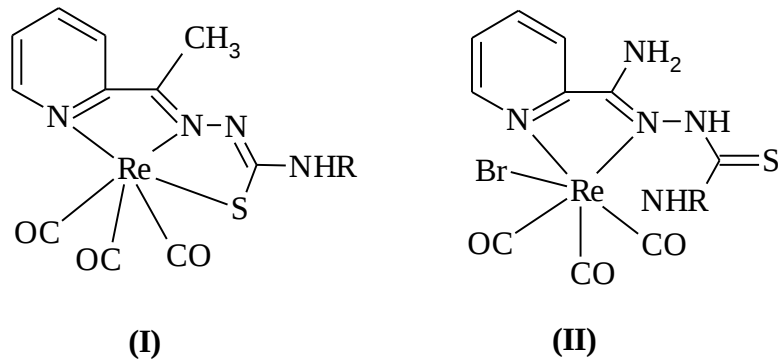
**Şekil 2.19:** Mangan(III) kompleksi.

2005 yılında yapılan başka bir çalışmada, 2-hidroksiasetofenon türevi tiyosemikarbazonlar ve  $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$  kullanılarak hava oksijeni yardımıyla mangan(IV) kompleksleri sentez edilmiştir. X-ışını analiz sonuçları  $[Mn(L)_2]$  genel formülüne sahip komplekslerin oktahedral geometriye sahip olduğunu göstermiştir (Şekil 2.20). Ayrıca mangan(IV) komplekslerinin özellikleri EPR spektroskopisi ve siklik voltametri ile incelenmiştir [35].



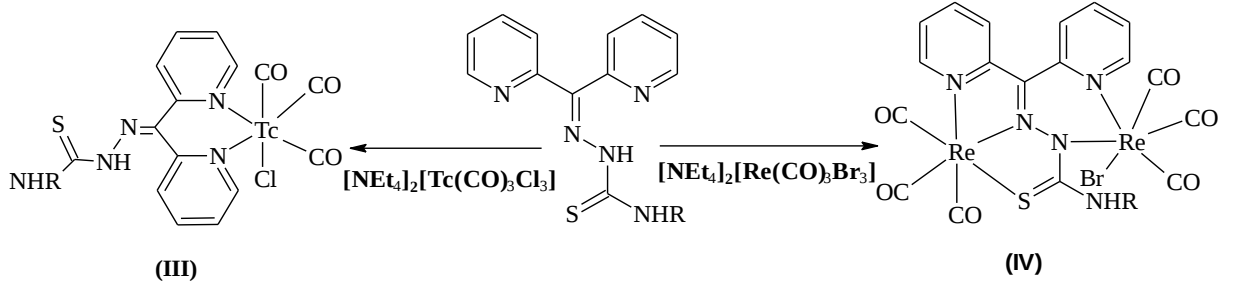
**Şekil 2.20:** Manganez(IV) kompleksleri.

Yapılan çalışmalarda; 2-asetilpiridin tiyosemikarbazon ( $HL^1$ ) ile  $[NEt_4]_2[Re(CO)_3Br_3]$  reaksiyonu sonucu  $[Re(CO)_3(L^1)]$  **I** kompleksi elde edilmiştir. Bu komplekste tiyosemikarbazonun N,N,S atomları ile üç dişli ligand olarak koordine olduğu gözlenmiştir. 2-asetilpiridin formamid tiyosemikarbazon ( $HL^2$ ) kullanıldığında ise; ligandın N,N çift dişli olarak davrandığı  $[Re(CO)_3Br(HL^2)]$  **II** kompleksi sentez edilmiştir.



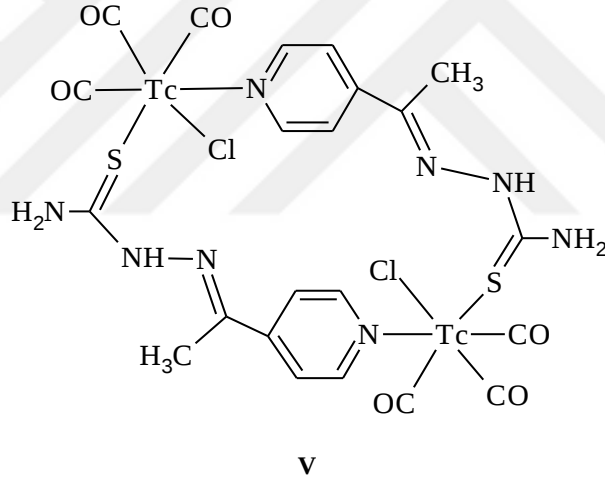
**Şekil 2.21:** Renyum(I) kompleksleri.

2,2'-dipiridil keton tiyosemikarbazon ( $HL^3$ ) ile  $[NEt_4]_2[Tc(CO)_3Cl_3]$  reaksiyonu sonucu monomerik yapıda  $[Tc(CO)_3Cl-(HL^3-N^{py}, N^{py})]$  **III** kompleksi izole edilmiştir. X-ışını analizi sonucu elde edilen ORTEP diagramı incelendiğinde 2,2'-dipiridil keton tiyosemikarbazon ligandının piridin azotları ile teknesyuma koordine olduğu görülmektedir. 2,2'-dipiridil keton tiyosemikarbazon ( $HL^3$ ) ile  $[NEt_4]_2[Re(CO)_3Br_3]$  reaksiyonu sonucu ise dimerik  $[Re_2(CO)_6Br(L^3)]$  **IV** kompleksi izole edilmiştir. Dimerik yapı incelendiğinde iki renyum atomunun deprotone tiyosemikarbazon ile bağlı olduğu gözlenmiştir (Şekil 2.22).



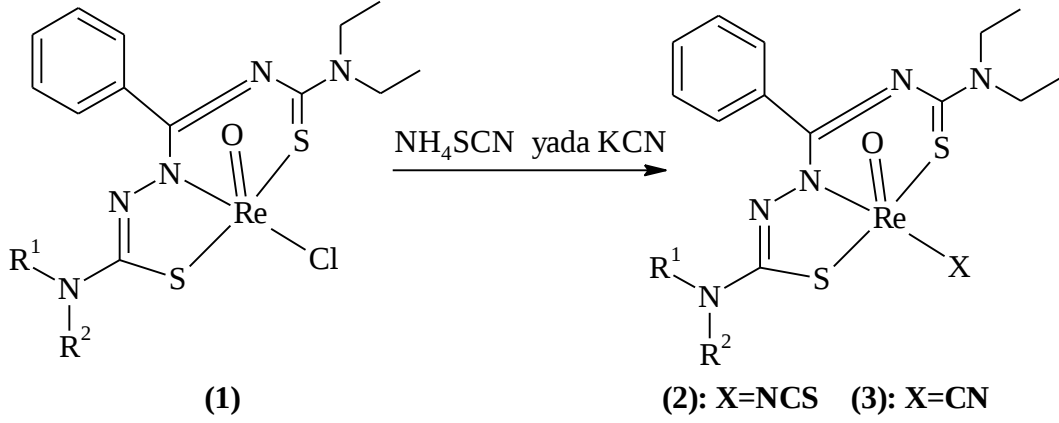
**Şekil 2.22:** Monomerik teknesyum(I) ve dimerik renyum(I) kompleksleri.

4-asetilpiridin tiyosemikarbazon ( $HL^4$ ) ile  $[NEt_4]_2[Tc(CO)_3Cl_3]$  asetonitril içerisindeki reaksiyonu sonucu dimerik  $[Tc_2(CO)_6Cl_2(\mu-HL^4)_2].2CH_3CN$  (**V**) kompleksi izole edilmiştir. Kompleksin moleküler yapısı incelendiğinde; teknesyum atomlarına fac pozisyonunda üç karbonil ligandı, bir kloro ligandı ve tiyosemikarbazon ligandından gelen N ve S atomlarının oktahedral geometride koordine olduğu belirlenmiştir [36].



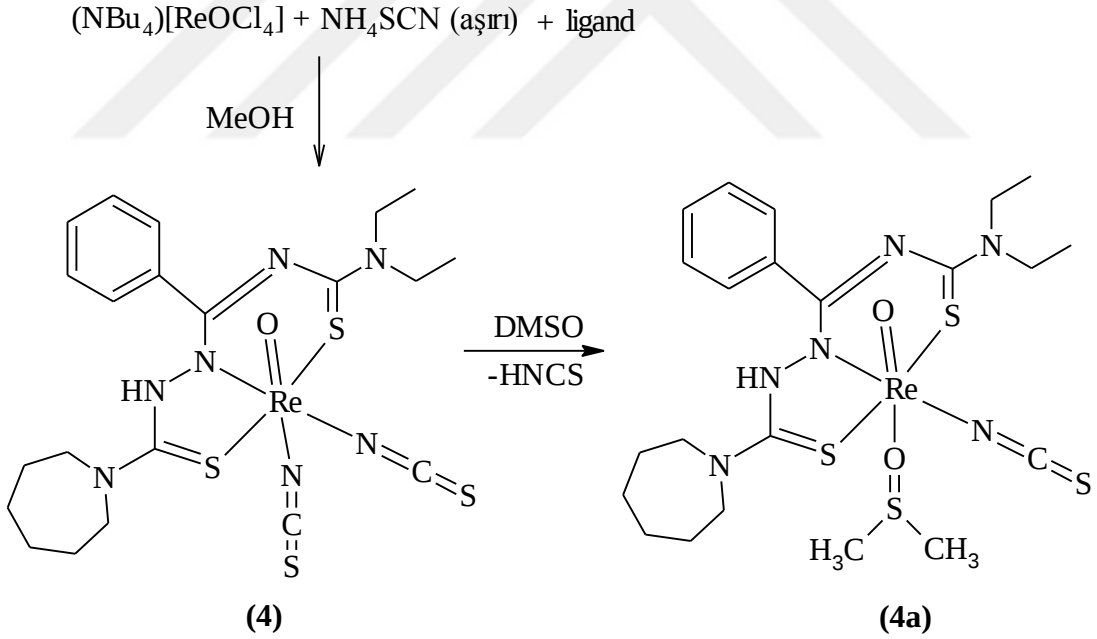
**Şekil 2.23:** Dimerik teknesyum(I) kompleksi.

2013 yılında yapılan bir çalışmada; üç dişli tiyosemikarbazon-tiyosemikarbazit ligandı içeren  $[ReOCl(L)]$  **1** genel formülünde renyum(V) kompleksi sentez edilmiştir. Daha sonra  $[ReOCl(L)]$  kompleksi ile amonyum tiyosiyonat ve potasyum siyanürün reaksiyonu incelenmiştir.  $[ReOCl(L)]$  kompleksindeki kloro ligandının kolayca yer değiştirmesi sonucunda  $[ReO(NCS)(L)]$  **2** ve  $[ReO(CN)(L)]$  **3** kompleksleri izole edilmiştir (Şekil 2.24).



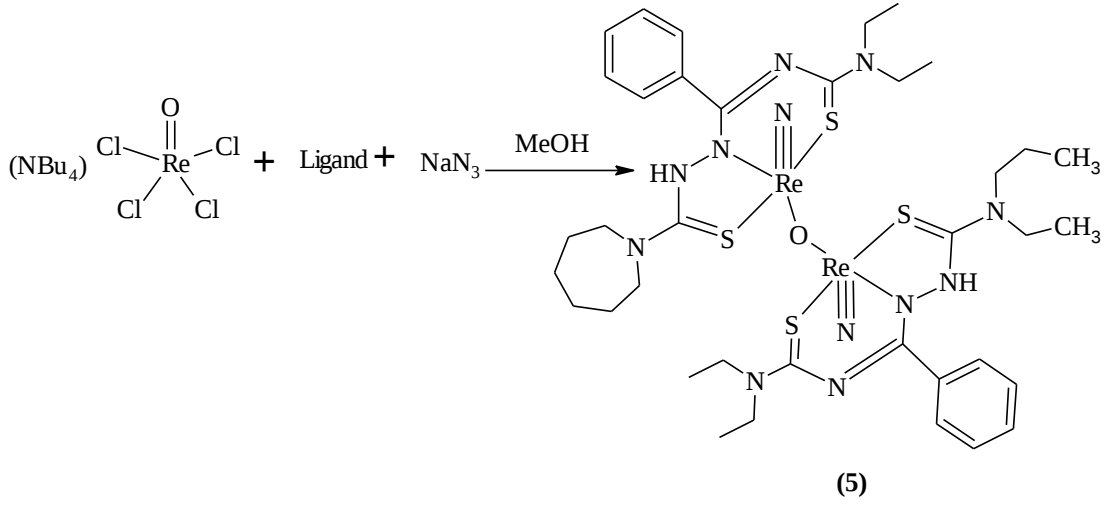
Şekil 2.24:  $[\text{ReOCl}(\text{L})]$  kompleksinin  $\text{NH}_4\text{SCN}$  ve  $\text{KCN}$  ile reaksiyonu.

$(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$  ile tiyosemikarbazon-tiyosemikarbazit ligandı ve fazla miktarda amonyum tiyosiyonat reaksiyona sokulduğunda ise  $[\text{ReO}(\text{NCS})_2(\text{HL})]$  **4** kompleksi ele geçmiştir.  $[\text{ReO}(\text{NCS})_2(\text{HL})]$  **4** kompleksi DMSO-MeOH karışımından tekrar kristallendirildiğinde ise  $[\text{ReO}(\text{NCS})(\text{DMSO})(\text{L})]$  **4a** kompleksi izole edilmiştir (Şekil 2.25).



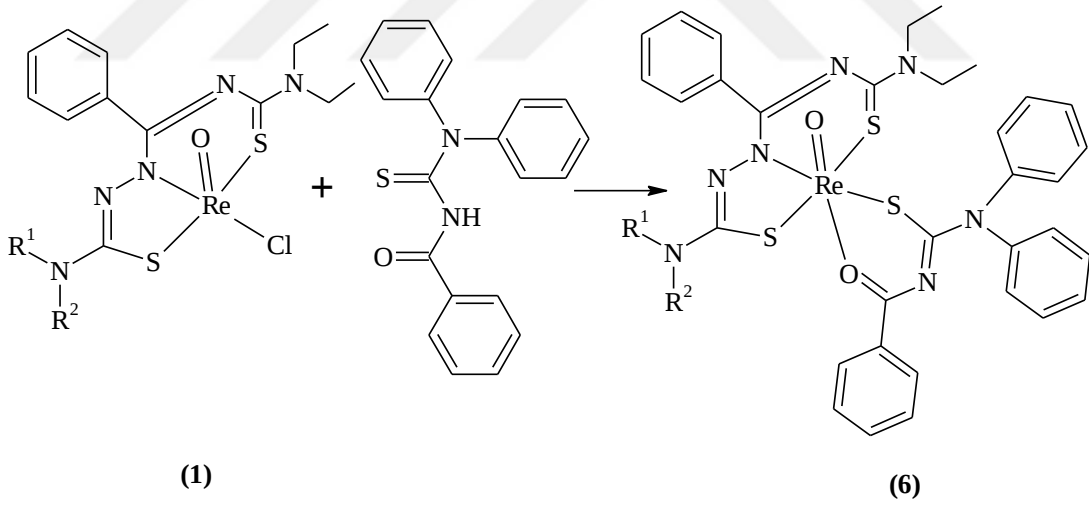
Şekil 2.25:  $[\text{ReO}(\text{NCS})_2(\text{HL})]$  (4) ve  $[\text{ReO}(\text{NCS})(\text{DMSO})(\text{L})]$  (4a) komplekslerinin oluşumu.

$[\{\text{ReN}(\text{HL})\}_2\text{O}]$  **5** bileşiminde okso köprülü dimerik nitritorenyum(V) kompleksi,  $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$  tiyosemikarbazon-tiyosemikarbazit ligandı ve sodyum azitin reaksiyonu ile sentez edilmiştir (Şekil 2.26).



Şekil 2.26:  $[\{ReN(HL)\}_2O]$  kompleksinin sentezi.

$[ReOCl(L)]$  kompleksinin N,N-difenilbenzoyiltiyüre ( $Ph_2btu$ ) ile trietilamin varlığındaki reaksiyonu sonucunda ise altı koordinasyonlu  $[ReO(L)(Ph_2btu)]$  **6** bileşimindeki kompleks izole edilmiştir (Şekil 2.27). **2-6** numaralı komplekslerin tamamının yapısı X-ışını analizi ile aydınlatılmıştır [37].

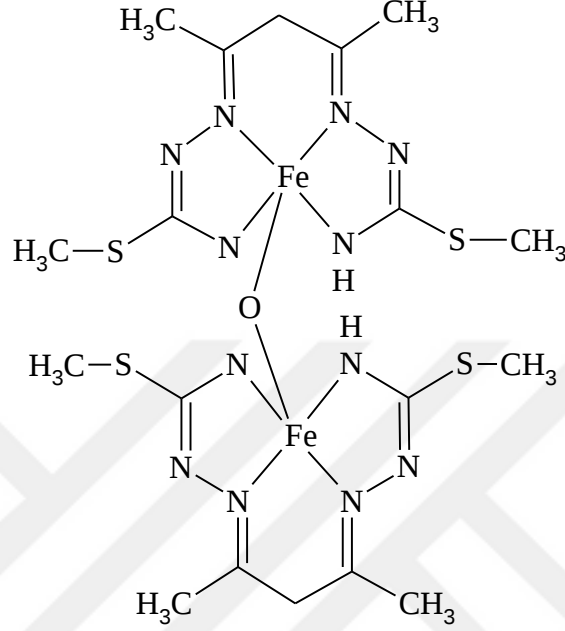


Şekil 2.27: Karışık ligandlı renyum(V) kompleksinin sentezi.

#### 2.5.4. Demir ve Rutenyum Kompleksleri

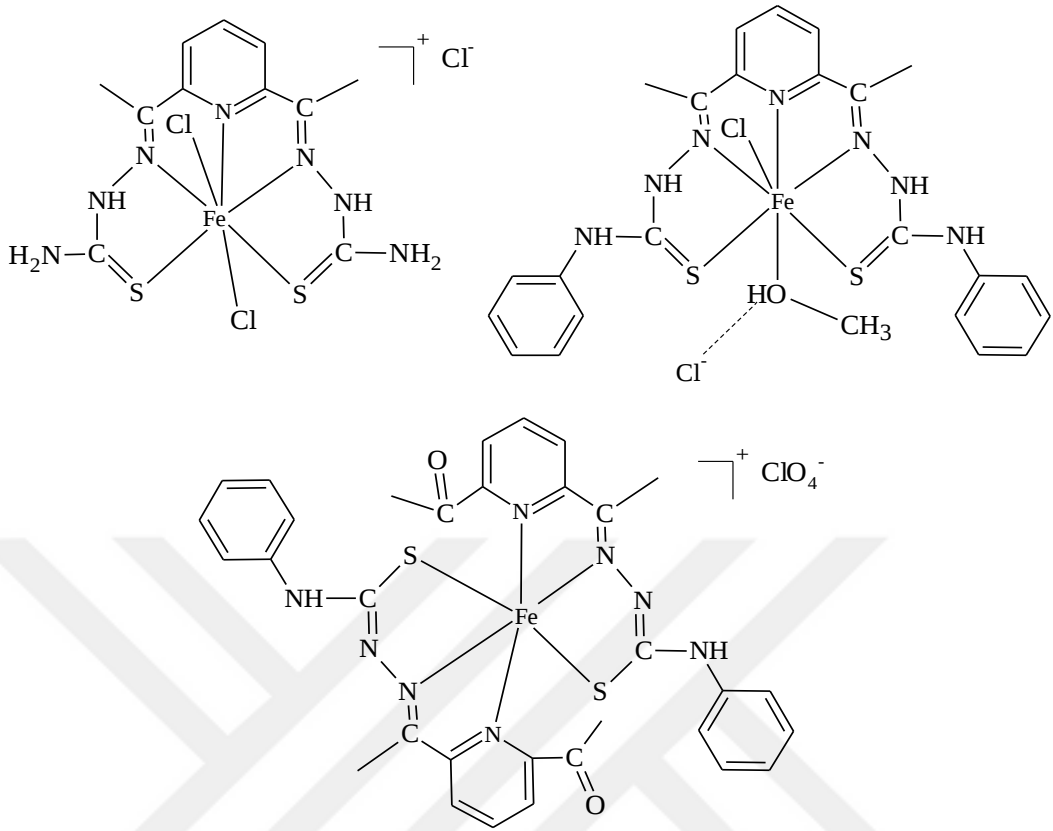
Tiyosemikarbazon ligandlı demir kompleksleri sentezini kapsayan ilk örneklerden biri olan çalışmada, kare piramit  $\mu$ -okso  $[(FeL)_2O]$  ( $L$ =pentan-2,4-dion bis(S-metiltiyosemikarbazon)) kompleksinin sentezi ve spektral karakterizasyonu yapılarak kristal ve moleküler yapısı tanımlanmıştır (Şekil 2.28). Öncelikle S-metiltiyosemikarbazit hidroiyodürün, pentan-2,4-dion, demir(III) nitrat ve sodyum karbonat ile reaksiyonu sonucu paramanyetik  $[(FeL)_2I]$  kompleksi

izole edilmiştir.  $[(\text{FeL})_2\text{I}]$  kompleksinin metanol içerisindeki çözeltisine amonyak ilavesi ile diamanyetik  $[(\text{FeL})_2\text{O}]$  kompleksi sentez edilmiştir. Yapılan spektral karakterizasyon ve kristal analizi sonuçları demir merkezinin 4+ değerliğe sahip olduğunu göstermektedir [38].



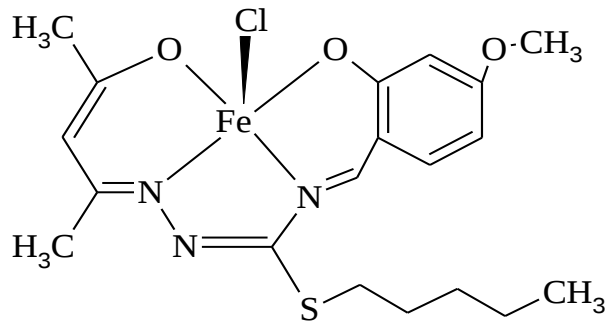
Şekil 2.28:  $\mu$ -okso  $[(\text{FeL})_2\text{O}]$  kompleksi.

2009 yılında yapılan bir çalışmada beş dişli 2,6-diasetilpiridinbis(R-tiyosemikarbazon) ( $\text{R:H}$   $\text{H}_2\text{L}^1$ ,  $\text{R:fenil}$   $\text{H}_2\text{L}^2$ ) ligandı kullanılarak demir(III) ve demir(II) kompleksleri sentez edilmiştir (Şekil 2.29). 2,6-diasetilpiridinbis(tiyosemikarbazon) ( $\text{H}_2\text{L}^1$ ) ligandı ile  $\text{FeCl}_3$ .hidrat tuzunun reaksiyonu sonucu  $[\text{H}_2\text{L}^1\text{FeCl}_2]\text{Cl}$  bileşiminde demir(III) kompleksi izole edilmiştir. ORTEP diagramına bakıldığında ligandın piridin azotu, azometin azotu ve kükürt atomları ile beşgen bir düzlemi oluşturduğu iki klor atomunun da aksiyel pozisyonda bulunduğu görülmektedir. Bu şekliyle kompleks geometrisi beşgen çift piramit olarak tanımlanmıştır. 2,6-diasetilpiridinbis(feniltiyosemikarbazon) ( $\text{H}_2\text{L}^2$ ) ligandı ile susuz  $\text{FeCl}_3$  tuzunun azot atmosferinde yapılan reaksiyonu sonucu  $[\text{H}_2\text{L}^2\text{FeMeOHCl}]$  bileşiminde demir(II) kompleksi sentez edilmiştir. Ele geçen yapıda metanol molekülünün demir merkezine koordine olduğu X-ışını kristal analizi ile doğrulanmıştır.  $\text{FeCl}_3$  tuzu yerine  $\text{FeClO}_4$  tuzu kullanıldığında  $[(\text{L}^2)_2\text{Fe}]\text{ClO}_4$  bileşimindeki kompleks izole edilmiştir. Bu kompleksin moleküler yapısı incelendiğinde beklenmedik şekilde ligandın hidrolizi sonucu keton grubunun olduğu görülmektedir. Bu şekliyle ligandın üç dişli olarak metal koordine olduğu ve oktahedral bir demir(III) kompleksinin olduğu kaydedilmiştir [39].



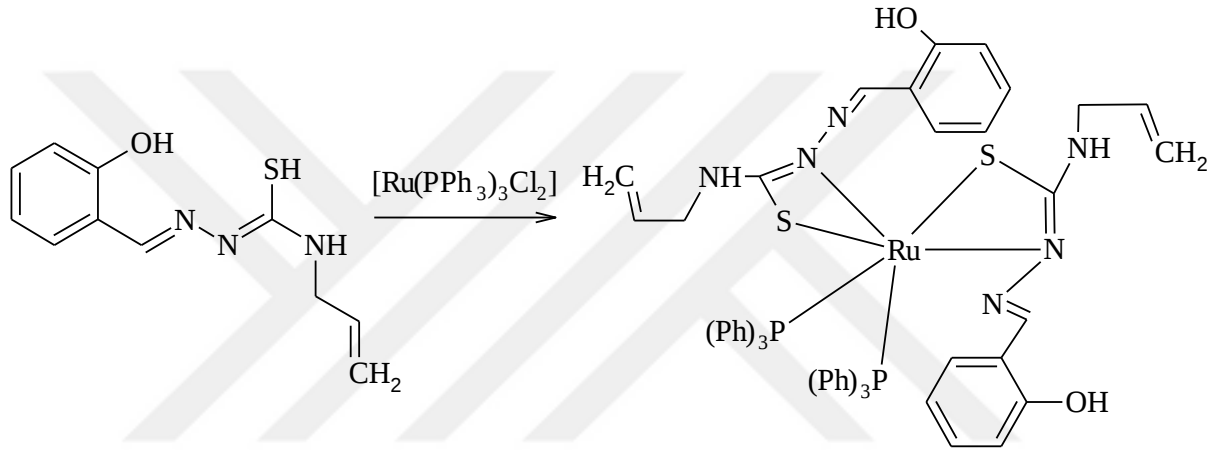
Şekil 2.29: Demir(II) ve demir(III) kompleksleri.

2018 yılında yapılan bir çalışmada, asetilaseton-S-alkil tiyosemikarbazonlar (alkil: metil, etil, propil, bütül, pentil, hekzil) ve 4-metoksi salisiladehit kullanılarak  $\text{FeCl}_3$  tuzu varlığında kalıp reaksiyon ile  $\text{N}_2\text{O}_2$  donör setine sahip demir(III) kompleksleri sentez edilmiştir. Sentez edilen kompleksler elementel analiz, UV-Vis ve infrared spektroskopileri ile karakterize edilmiştir. S-pentil grubu taşıyan demir(III) kompleksinin yapısı X-ışını difraksiyon analizi ile doğrulanmıştır [40].



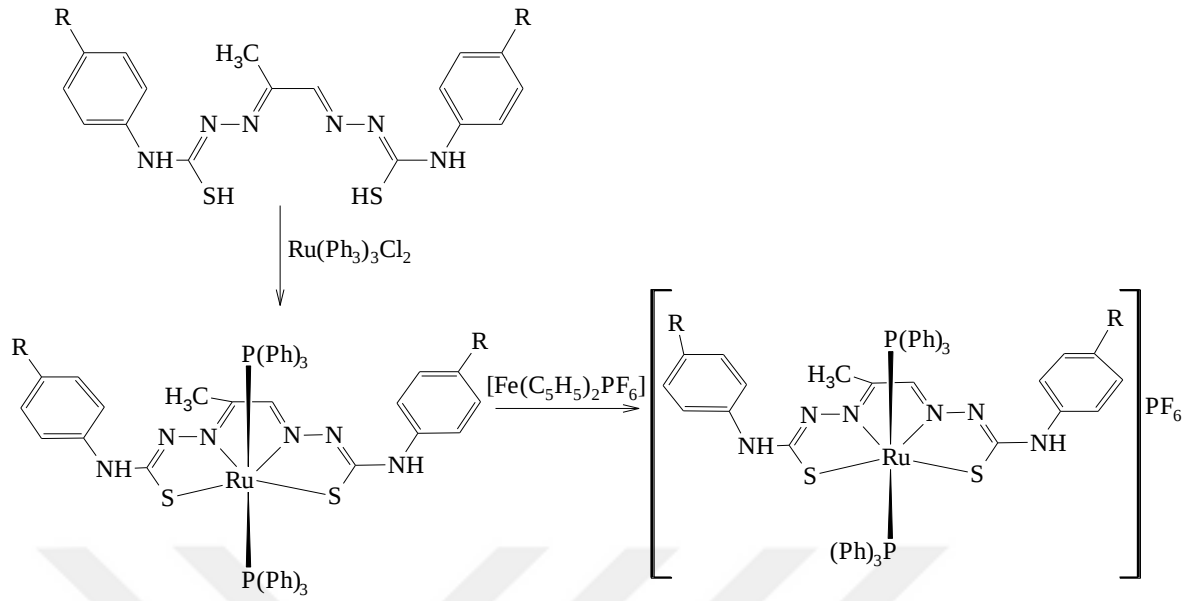
Şekil 2.30: Kalıp sentez ile izole edilen demir(III) kompleksi.

2008 yılında yapılan bir çalışmada, salisiladehit-4-allil tiyosemikarbazon ( $L^1$ ) ve 5-Br-salisilaldehit-4-allil tiyosemikarbazon ( $L^2$ ) ile  $[Ru(PPh_3)_3Cl_2]$  reaksiyonu sonucu  $[Ru(HL)_2(PPh_3)_2]$  genel formülünde rutenyum(II) kompleksleri sentez edilmiştir (Şekil 2.31). Kompleksler elementel analiz, elektronik, infrared,  $^1H$ -NMR ve kütle spektroskopileri ile karakterize edilmiştir.  $[Ru(HL^1)_2(PPh_3)_2]$  kompleksinin yapısı tek kristal X-ışını difraksiyon analizi ile aydınlatılmıştır. Tiyosemikarbazonun N,S donör atomları ile trifenilfosfinin ise fosfor atomu ile rutenyum merkezine koordine olduğu komplekslerin geometrisi bozulmuş oktahedral olarak tanımlanmıştır [41].



Şekil 2.31:  $[Ru(HL^1)_2(PPh_3)_2]$  kompleksinin sentezi.

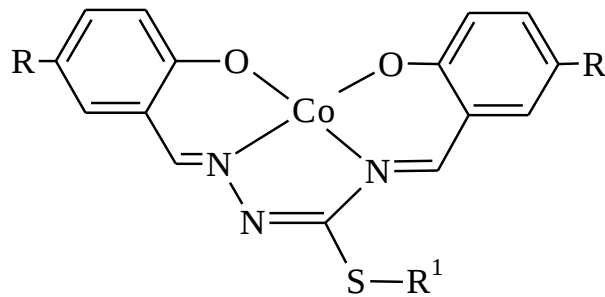
2017 yılında yayınlanmış bir çalışmada, pirüvaldehit ve 4-aril-tiyosemikarbazitin kondenzasyon reaksiyonu ile elde edine tetradentat bis-tiyosemikarbazon ligandları kullanılarak rutenyum(II) kompleksleri sentez edilmiştir.  $[Ru(PPh_3)_2(L)]$  genel formülüne sahip komplekslerin X-ışını kristal yapıları incelendiğinde, Ru(II) merkezinin trans konumda iki trifenilfosfin ligandı ve düzlemde tetradentat bis-tiyosemikarbazon ligandı ile oktahedral geometriye sahip olduğu kaydedilmiştir. Çalışmanın devamında rutenyum(II) kompleksi ile ferrosenyum hekzaflorofosfat bileşiğinin reaksiyonu sonucu rutenyum(II) yükseltgenerek  $[Ru(PPh_3)_2(L)]PF_6$  formülüne sahip rutenyum(III) kompleksi izole edilmiştir (Şekil 2.32). Rutenyum(III) kompleksinin yapısı diğer yöntemlerin yanı sıra EPR spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir [42].



Şekil 2.32: Rutenyum(II/III) komplekslerinin sentezi.

### 2.5.5. Kobalt ve Rodyum Kompleksleri

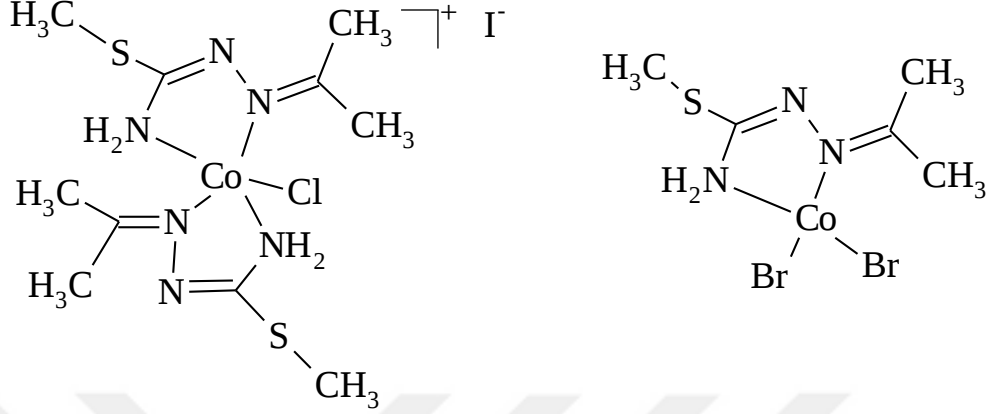
1987 yılında yapılmış bir çalışmada, N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tetradentat tiyosemikarbazon ligandları kullanılarak kobalt(II) kompleksleri sentez edilmiştir. Sentez aşamasında Co(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O kullanılmış ve reaksiyon azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. İzole edilen kobalt(II) çelatları EPR yöntemi ile incelenmiştir. Komplekslerin genel formülü Şekil 2.33’ de gösterildi [16].



Şekil 2.33: N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kobalt(II) kompleksleri.

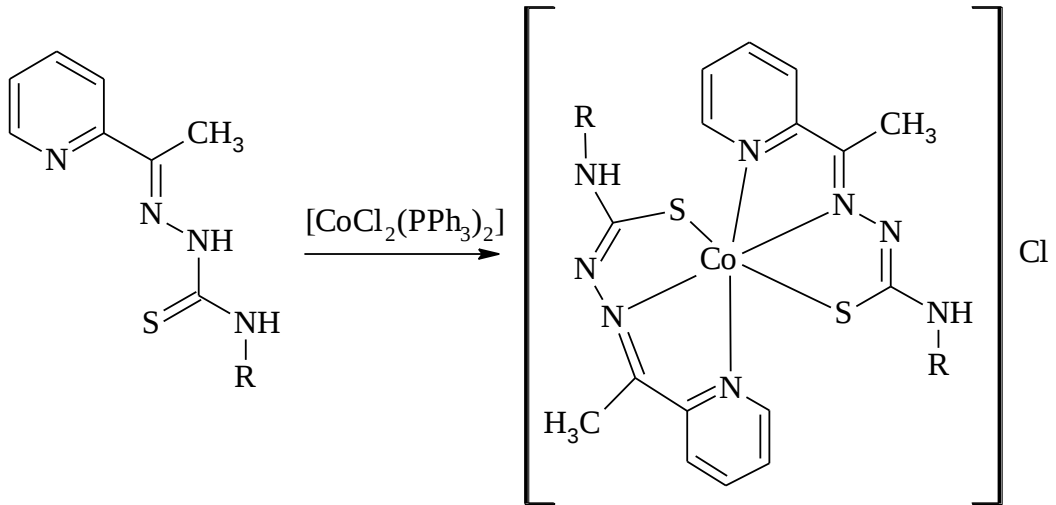
2006 yılında yayınlanan bir çalışmada, aseton-S-metil tiyosemikarbazon kullanılarak üç yeni kobalt(II) kompleksi sentez edilmiş ve fiziksel metodlar ile karakterize edilmiştir. Sentez edilen üç komplesten iki tanesinin moleküler yapısı X-ışını difraksiyon analizi ile aydınlatılmıştır. Her iki komplekste ligandın imido formunda çift dişli olarak koordine olduğu görülmektedir (Şekil 2.34). CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O kullanılarak sentez edilen birinci kompleksin [CoL<sub>2</sub>Cl]I koordinasyon geometrisi üçgen çift piramit olarak tanımlanmıştır. CoBr<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O tuzundan

çıkılarak sentez edilen  $[\text{CoLBr}_2]$  kompleksinin ise bozulmuş tetrahedral geometriye sahip olduğu kaydedilmiştir [43].



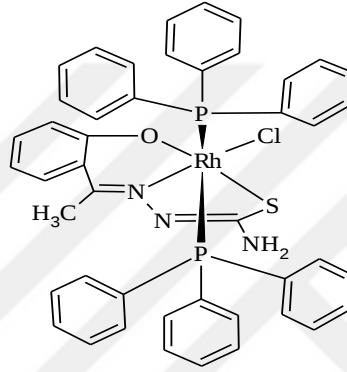
**Şekil 2.34:** Üçgen çift piramit ve tetrahedral kobalt(II) kompleksleri.

2014 yılında yapılmış bir çalışmada ise, 2-asetilpiridin-N-R-tiyosemikarbazonlar ile  $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  bileşiğinin reaksiyonu sonucu  $[\text{Co}(\text{L})_2]\text{Cl}$  genel formülüne sahip kobalt(III) kompleksleri sentez edilerek, elementel analiz ve farklı spektroskopik teknikler ile karakterize edilmiştir. Uygun kristal formda ele edilen bir adet kobalt(III) kompleksinin moleküler yapısı X-ışını kırınımı analizi ile belirlenmiştir. ORTEP diagramı incelendiğinde kobalt merkezinin iki tane NNS donör liganda bağlı olduğu ve koordinasyon geometrisinin bozulmuş oktahedral olduğu kaydedilmiştir (Şekil 2.35). Kompleksin yük denkliğini sağlamak amacıyla bir adet klorür iyonunun koordinasyon küresi dışında bulunduğu görülmektedir [44].



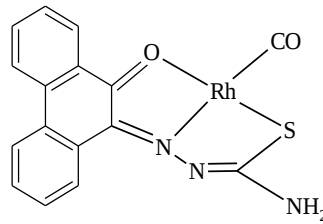
**Şekil 2.35:** Kobalt(III) komplekslerinin sentezi.

Yapılan çalışmada; salisilaldehit tiyosemikarbazon ( $H_2L^1$ ), 2-hidroksiasetofenon tiyosemikarbazon ( $H_2L^2$ ) ve 2-hidroksinaftaldehit tiyosemikarbazon ( $H_2L^3$ ) ile  $[Rh(PPh_3)_3Cl]$  bileşiğinin reaksiyonu sonucu  $[Rh(PPh_3)_2(L)Cl]$  genel formülüne sahip rodyum(III) kompleksleri sentez edilmiştir.  $[Rh(PPh_3)_2(L^2)Cl]$  kompleksinin kristal yapısı X-ışını difraksiyonu ile belirlenmiştir. Tiyosemikarbazonların dianyonik üç dişli O,N,S-donör ligandlar olarak koordine olması sonucu bir adet altılı ve bir adet beşli çelat halkalarının oluştuğu kaydedilmiştir (Şekil 2.36). Rodyum(III) merkezinin etrafındaki koordinasyon geometrisi bozulmuş oktahedral olarak tanımlanmıştır [45].



Şekil 2.36:  $[Rh(PPh_3)_2(L^2)Cl]$  kompleksi.

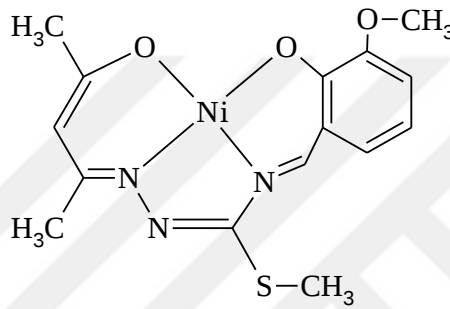
2015 yılında yapılan bir çalışmada; 9,10-fenantrekinon-NR-tiyosemikarbazonlar ile  $[RhCl(CO)(PPh_3)_2]$  reaksiyonu ile  $[Rh(CO)(L)]$  genel formülüne sahip rodyum(I) kompleksleri hazırlanarak elementel analiz ve spektroskopik yöntemler (IR, UV-Vis,  $^1H$  ve  $^{13}C$  NMR, ESI-Kütle) ile karakterize edilmiştir.  $[Rh(CO)(L^1)]$  kompleksinin yapısı tek kristal X-ışını difraksiyon analizi ile belirlenmiştir. Rodyum(I) merkezi etrafındaki geometri hafif bozulmuş kare düzlem olarak tanımlanmıştır (Şekil 2.37). Tiyosemikarbazonun; kinon oksijeni, imin azotu ve tiyolat kükürtü ile üç dişli ligand olarak bağlandığı ve dördüncü koordinasyonda ise karbonil grubunun olduğu kaydedilmiştir [46].



Şekil 2.37: Rodyum(I) kompleksi.

### 2.5.6. Nikel, Paladyum ve Platin Kompleksleri

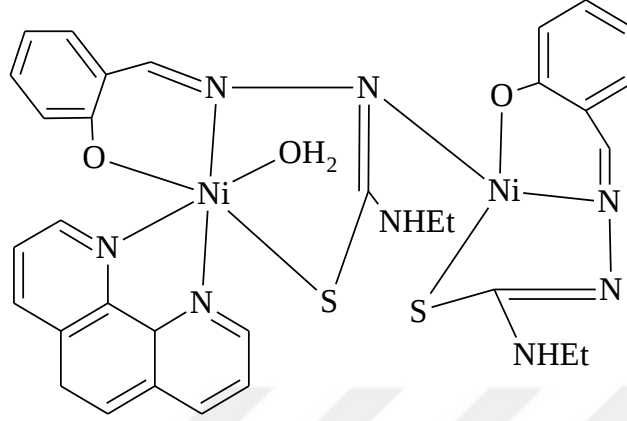
2015 yılında yapılan bir çalışmada, asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon ve süstitüe salisilaldehitler kullanılarak N<sup>1</sup>-asetilaseton-N<sup>4</sup>-R-salisiliden nikel(II) kompleksleri sentez edilmiştir. Sentez edilen nikel(II) komplekslerinin yapıları elementel analiz, UV-Vis, IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektroskopileri ile karakterize edilmiştir. N<sup>1</sup>-asetilaseton-N<sup>4</sup>-3-metoksisalisiliden nikel(II) kompleksinin yapısı X-ışını kırınımı ile aydınlatılmıştır. Tiyosemikarbazidato ligandının O1, O2, N1 ve N3 atomları nikel(II) merkezine bağlandığı ve kare düzlem geometrinin oluştuğu kaydedilmiştir [47].



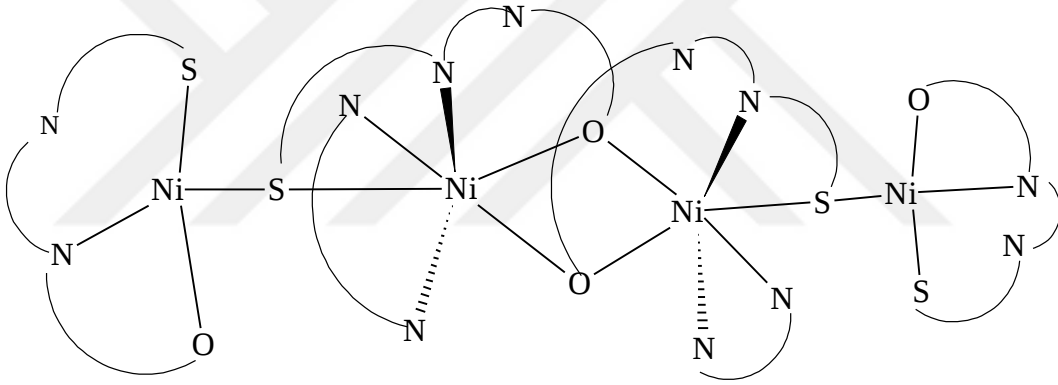
Şekil 2.38: Kare düzlem nikel(II) kompleksi.

2018 yılında yayınlanan bir çalışmada; salisilaldehit ve 2-hidroksiasetofenon tiyosemikarbazon, 1,10-fenantrolin (phen)/terpiridin (terpy) kullanılarak nikel(II) kompleksleri sentez edilmiş ve C<sup>2</sup> ile N<sup>1</sup> atomları üzerindeki süstitüentler değiştirilerek nikel(II) merkezinin koordinasyon kimyası incelenmiştir. Nikel(II) asetat tuzunun farklı tiyo-liganlar ile fenentrolin varlığında reaksiyonu sonucu dinükleer [Ni<sub>2</sub>L(phen)(D)] (D=H<sub>2</sub>O, MeOH,) (Şekil. 2.39) ve tetranükleer [Ni<sub>4</sub>L<sub>4</sub>(phen)<sub>2</sub>] (Şekil 2.40) kompleksleri izole edilmiştir. Aynı koşullarda terpy kullanıldığında ise mononükleer [NiL(terpy)] (Şekil 2.41) kompleksleri sentez edilmiştir. Sentez edilen kompleksler; analitiksel datalar, spektroskopik teknikler (IR ve UV-vis), magnetik moment ölçümü ve tek kristal X-ışını kristalografisi yardımıyla karakterize edilmiştir. Tiyo-ligandların -OH ve -N<sup>2</sup>H grupları üzerinden proton kaybederek dianyonik olarak metal merkezine koordine olduğu kaydedilmiştir. [Ni<sub>2</sub>L(phen)(D)] genel formülüne sahip dinükleer komplekslerde, birinci metal merkezinin oktahedral, ikinci metal merkezinin ise kare düzlem (6,4-koordinasyon çifti) geometride olduğu ve H<sub>2</sub>O ya da MeOH molekülleri ile altı koordinasyonun tamamlandığı görülmektedir. [Ni<sub>4</sub>L(phen)<sub>2</sub>] tetranükleer komplekslerde ise 4, 6, 6, 4 koordinasyon türü mevcut iken mononükleer [NiL(terpy)] komplekslerinin O, N<sup>3</sup> ve S-çelatlayıcı tiyo-ligandlar ve terpiridinin koordinasyonu ile oktahedral geometriye sahip olduğu

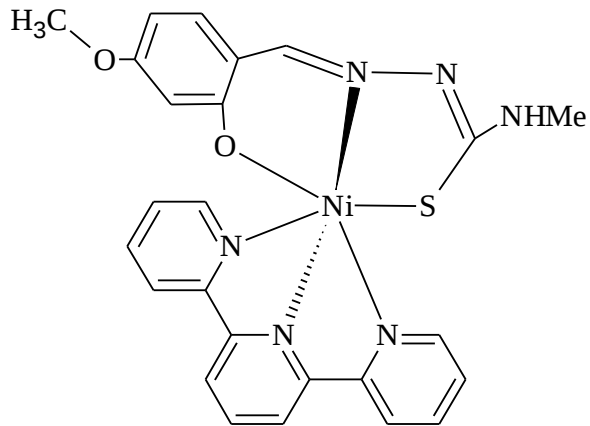
belirlenmiştir. Bütün komplekslerin paramanyetik olduğu ve magnetik moment ( $\mu_{\text{eff}}$ ) değerlerinin 2.92-3.12 BM arasında olduğu kaydedilmiştir [48].



Şekil 2.39: Dinükleer  $[\text{Ni}_2\text{L}(\text{phen})(\text{OH}_2)]$  kompleksi.

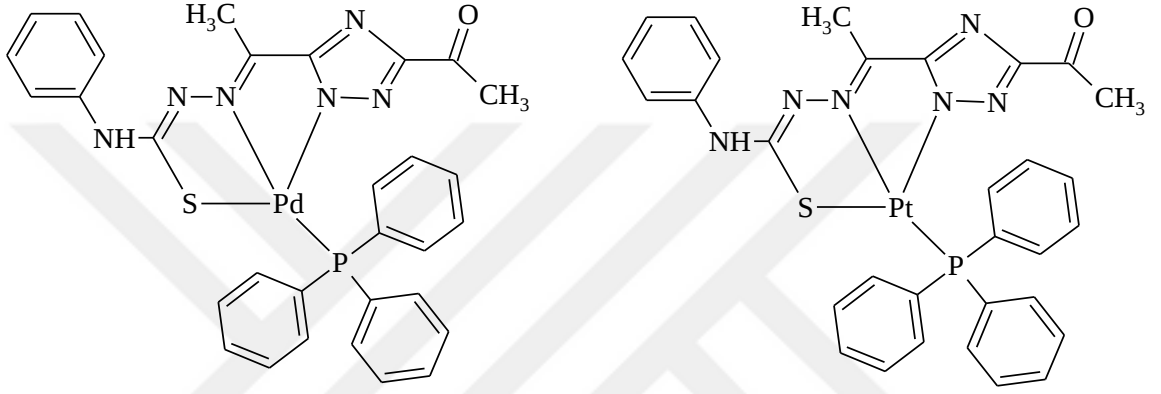


Şekil 2.40: Tetranükleer  $[\text{Ni}_4\text{L}_4(\text{phen})_2]$  komplekslerinde bağlanma.



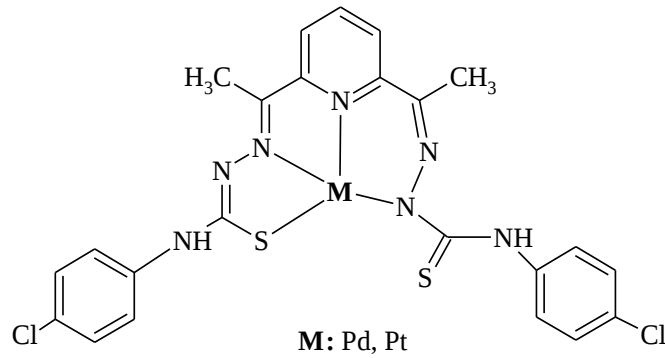
Şekil 2.41: Mononükleer  $[\text{NiL}(\text{terpy})]$  kompleksi.

3,5-diasetil-1,2,4-triazol mono(4-feniltiyosemikarbazon) ligandının palladyum(II) ve platin(II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu konu alan çalışmada  $[Pd(HL)(PPh_3)]$  ve  $[Pt(HL)(PPh_3)]$  kompleksleri tanımlanmıştır. Her iki kompleksin moleküler yapıları tek kristal X-ışını difraksiyon analizi ile belirlenmiştir. Her iki yapıda da metal iyonunun; tiyosemikarbazondan gelen triazol azotu, azometin azotu, tiyon kükürtü ve trifenilfosfin grubundan gelen fosfor atomu ile  $N_2SP$  donör çevre ile dört koordinasyonlu olduğu kaydedilmiştir [49].



**Şekil 2.42:** Palladyum(II) ve platin(II) kompleksleri.

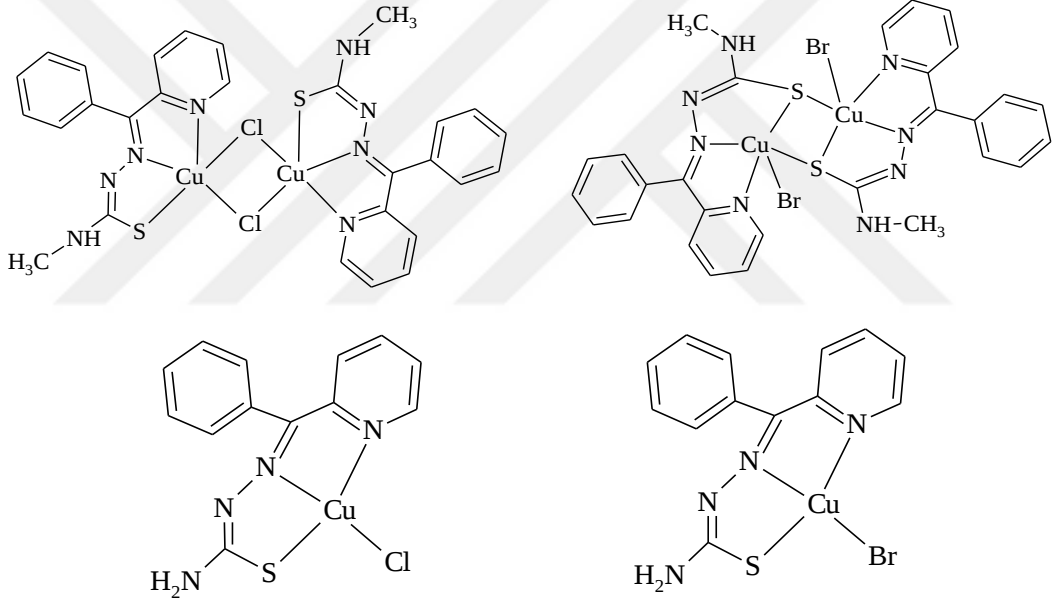
2014 yılında yapılan bir çalışmada, 2,6-diasetilpiridin bis[ $N^4$ -p-klorofeniltiyosemikarbazon] sentez edilerek bu ligandın palladyum(II) ve platin(II) kompleksleri izole edilmiştir.  $[PdL]$  ve  $[PtL]$  komplekslerinin kristal yapıları X-ışını kırınımı ile aydınlatılmıştır. Her iki yapıda da ligandın; bir tiyosemikarbazon kolundan gelen piridin azotu, azometin azotu, tiyon kükürtü ve diğer koldan gelen hidrazin azotu ile dianyonik tetradentat donör olarak koordine olduğu ve kare düzlem geometrinin olduğu kaydedilmiştir [50].



**Şekil 2.43:**  $[PdL]$  ve  $[PtL]$  kompleksleri.

### 2.5.7. Bakır, Gümüş ve Altın Kompleksleri

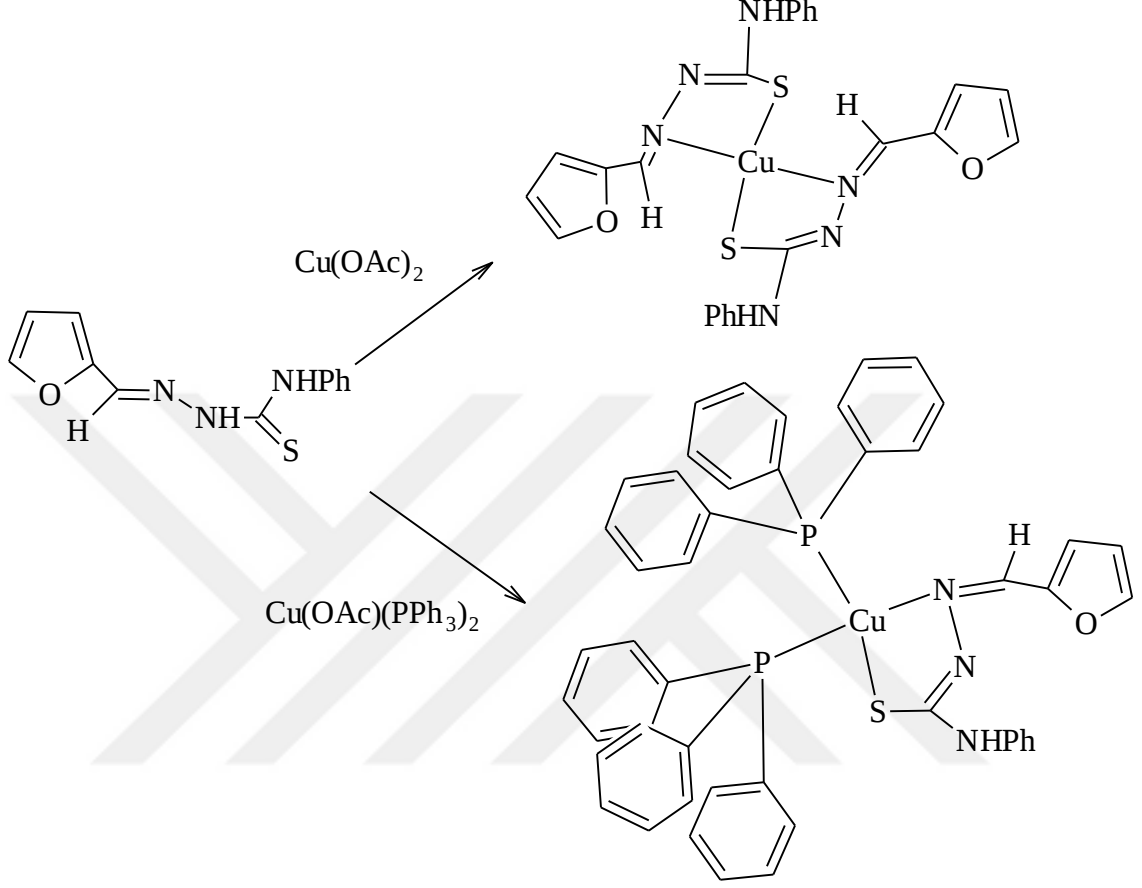
2016 yılında yapılan bir çalışmada, 2-benzoylpiridin-4-metil-tiyosemikarbazon ve 2-benzoylpiridin-tiyosemikarbazon kullanılarak dört yeni bakır(II) kompleksi sentez edilmiştir. Kompleksler; X-ışını difraksiyonu, elementel analiz, infrared ve ultraviyolelet-görünür spektroskopileri ile karakterize edilmiştir. X-ışını analizi, 2-benzoylpiridin-4-metil-tiyosemikarbazondan çıkılarak sentez edilen iki bakır kompleksinde dimerik yapının oluştuğunu ve bakır(II) iyonlarının beş koordinasyonlu bozulmuş kare piramit geometriye sahip olduğunu göstermektedir (Şekil 2.44). 2-benzoylpiridin-tiyosemikarbazon ligandı içeren diğer iki komplekste ise, bakır merkezinin dört koordinasyonlu kare düzlem konfigürasyonda olduğu kaydedilmiştir [51].



**Şekil 2.44:** Kare piramit ve kare düzlem bakır(II) kompleksleri.

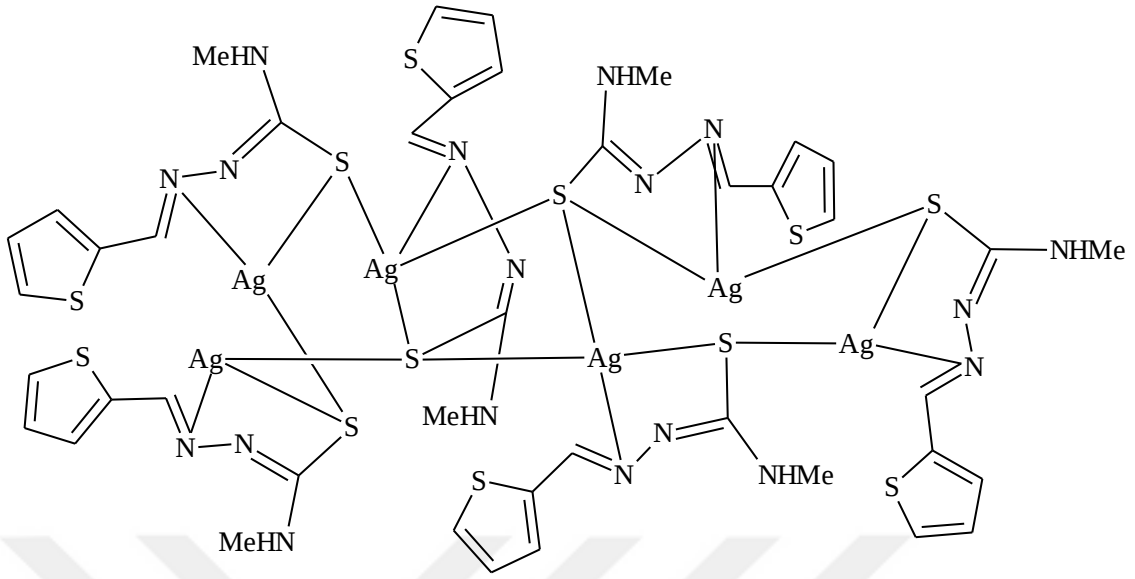
2018 yılında yayınlanan bir çalışmada, furan-2-formaldehit- $N^1$ -feniltiyosemikarbazon ve furan-2-asetaldehit- $N^1$ -feniltiyosemikarbazon ile  $[Cu(OAc)(PPh_3)_2]$  bileşiğinin metanol içerisindeki reaksiyonu sonucu N,S çelatlayıcı bakır(I)  $[Cu(tscN-Ph)(PPh_3)_2]$  kompleksleri sentez edilmiştir. Aynı tiyosemikarbazon ligandları ile bakır(II)asetatın 1:2 (Cu:L) mol oranında asetonitril-metanol çözücü karışımında yapılan reaksiyonu sonu N,S çelatlayıcı bakır(II)  $[Cu(tscN-Ph)_2]$  kompleksleri sentez edilmiştir. Kompleksler elementel analiz, , IR, UV-Vis, X-band ESR ve tek kristal X-ışını kristalografisi kullanılarak karakterize edildi. ESR spektroskopisi,  $[Cu(ftscN-Ph)_2]$  kompleksinin X-ışını analizi ile doğrulanan aksiyel simetrisini ve  $[Cu(ftscN-Ph)_2]$  kompleksinin rombik çevresini destekleyici bilgiler sunmuştur.

Trifenilfosfin içeren bakır(I) komplekslerinde ise anyonik tiyosemikarbazonun N,S çelatlayıcı modda bağlandığı kaydedilmiştir (Şekil 2.45) [52].



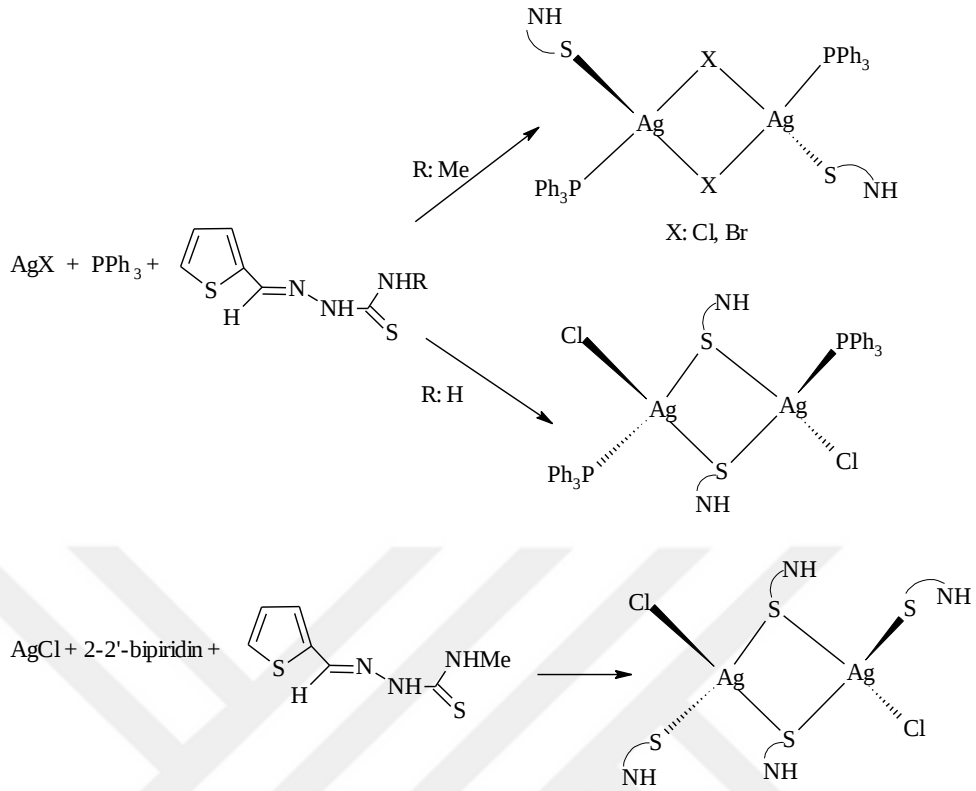
**Şekil 2.45:** Bakır(II) ve bakır(I) kompleksleri.

2010 yılında yapılan bir çalışmada, 2-tiyofen N(4)-metiltiyosemikarbazon (HL) ile bu ligandın gümüş(I) kompleksi  $[\text{Ag}_6(\text{L})_6 \cdot 4\text{DMF}]$  sentez edilerek elementel analiz, IR spektroskopisi ve tek kristal X-ışını difraksiyon çalışması ile karakterize edilmiştir. Gümüş(I) kompleksinin, 1:1 metal-ligand mol oranı ile hegzanükleer yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Bu yapıda yer alan gümüş atomlarının farklı koordinasyon çevresine sahip olduğu görülmektedir. Bunlardan dört gümüş atomunun; iki tiyolat kükürtü ve bir imin azotu ile üç koordinasyonlu olduğu, diğer iki gümüş atomunun ise üç tiyolat kükürtü, bir imin azotu ve iki gümüş atomu ile oluşturduğu dört tiyolat kükürt köprüsü ve üç gümüş atomu ile oluşturduğu iki tiyolat kükürt köprüsü ile dört koordinasyonlu oldukları kaydedilmiştir (Şekil 2.46) [53].



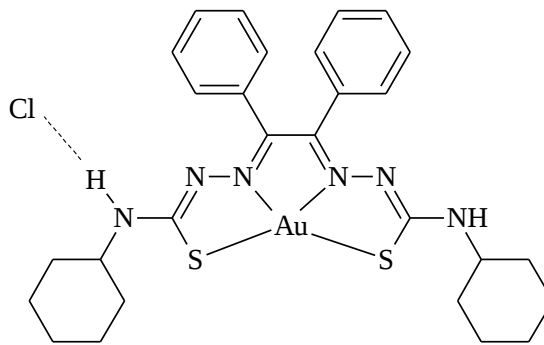
**Şekil 2.46:** Hegzanükleer gümüş(I) kompleksi.

2009 yılında yapılmış bir çalışmada, gümüş(I) klorür ya da gümüş(I) bromür ile tiyofen-2-karbaldehit N-metiltiyosemikarbazonun trifenilfosfin varlığındaki reaksiyonu sonucu halojen köprülü dimer  $[Ag_2(\mu-X)_2(S-tsc)_2(PPh_3)_2]$  (X: Cl, Br) kompleksler sentez edilmiştir. Aynı reaksiyon trifenilfosfin yerine bipiridin kullanılarak gümüş(I) klorür ile yapıldığında ise kükürt köprülü dimer gümüş(I) kompleksi sentez edilmiştir (Şekil 2.47). Kullanılan farklı sübstitüentlerin iki gümüş atomu arasındaki köprünün yapısını değiştirdiği belirlenmiştir. Kükürt köprülü dimer komplekste Ag.....Ag arası mesafenin (3.4867(5) Å) halojen köprülü dimer komplekslerden (3.734(4) Å ve 3.746(5) Å) daha kısa olduğu kaydedilmiştir. Trifenilfosfin grubu gümüş merkezine koordine olurken birpiridinin gümüşe koordine olmadığı ancak kompleksin kristal formda oluşması için gerekli olduğu belirlenmiştir. Kloroform içinde yapılan NMR çalışması komplekslerin çözelti halinde bozulmaya uğramadan kaldıklarını göstermiştir [54].



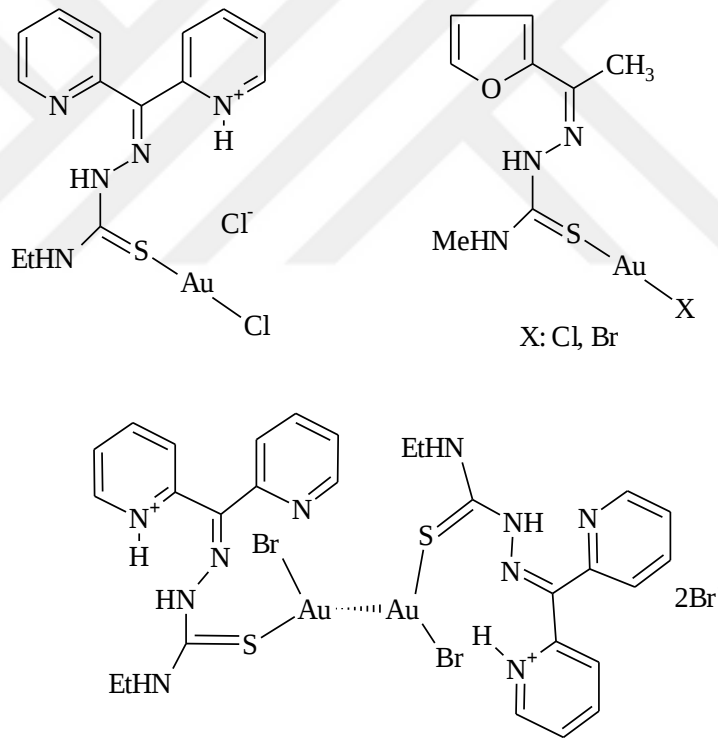
**Şekil 2.47:** Dinükleer gümüş(I) komplekslerinin sentezi.

Kanser araştırmalarında altın(III) bileşiklerine olan ilgi giderek artmaktadır. Yakın zamanda yayınlanan bir çalışmada, benzil bis(tiyosemikarbazon) L ligandları kullanılarak  $[\text{Au}^{\text{III}}\text{L}]\text{Cl}$  genel formülüne sahip üç altın(III) kompleksi sentez edilmiştir. Bileşikler farklı spektroskopik yöntemler kullanılarak tamamen karakterize edilirken, benzil bis(4-siklohegzil-3-tiyosemikarbazon) altın(III) kompleksinin X-ışını kristal yapısı altın(III) merkezi çevresinde kare düzlem geometriyi doğrulamıştır (Şekil 2.48). Sentez edilen komplekslerin farklı kanser hücre hatlarında ve insan meme hücrelerinde sitotoksik aktiviteleri belirlenmiştir [55].



**Şekil 2.48:** Kare düzlem altın(III) kompleksi.

2018 yılında yapılan bir çalışmada, di-2-piridilketon N(4)-etiltiyosemikarbazon ( $L^1$ ) ve 2-asetilfuran-4-metil-3-tiyosemikarbazon ( $L^2$ ) ligandlarının yeni altın(I) komplekslerinin sentezi ve kristal yapıları sunulmuştur. Altın(I) komplekslerinin tamamında tiyosemikarbazonun kükürt üzerinden bağlanarak tek dişli ligand olarak davrandığı ve halojen iyonuyla birlikte ( $Br^-$  ya da  $Cl^-$ ) altın merkezi etrafında düzlemsel geometrinin olduğu kaydedilmiştir (Şekil 2.49).  $2[AuBr(HL^1)]2Br$  kompleksinin kristal yapısı incelendiğinde,  $Au...Au$  arası uzunluğun  $3.155(8) \text{ \AA}$  olduğu ve katı halde alışılmadık bir  $Au...Au$  etkileşiminin olduğunu göstermiştir. Tiyosemikarbazonların ve altın(I) komplekslerinin DNA bağlama kapasiteleri UV-Vis ve emisyon spektroskopileri ile incelenmiştir. Ayrıca insan meme kanser hücre hatları üzerinde yapılan sitotoksik incelemeler sonucu, altın(I) komplekslerinin serbest liganda göre daha yüksek inhibisyona sahip olduğu belirlenmiştir [56].

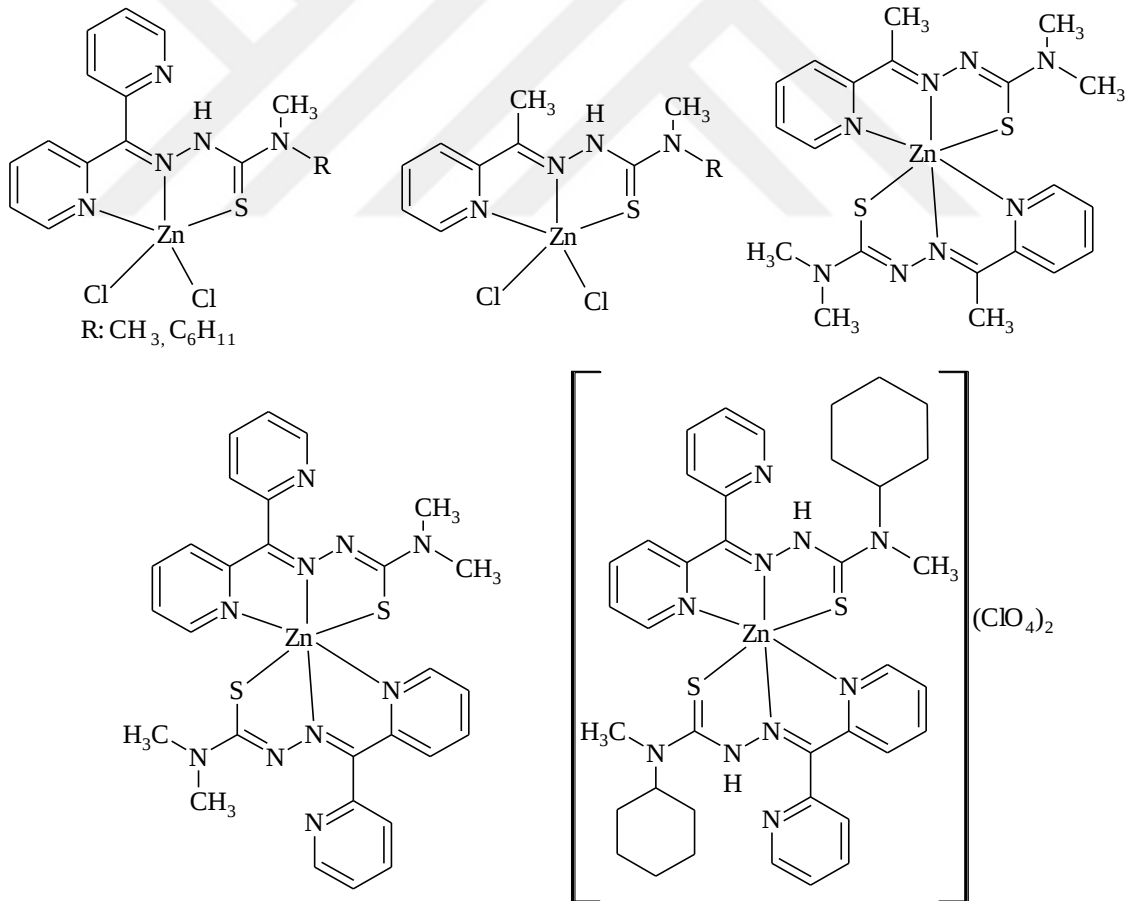


Şekil 2.49: Altın(I) kompleksleri.

### 2.5.8. Çinko, Kadmiyum ve Civa Kompleksleri

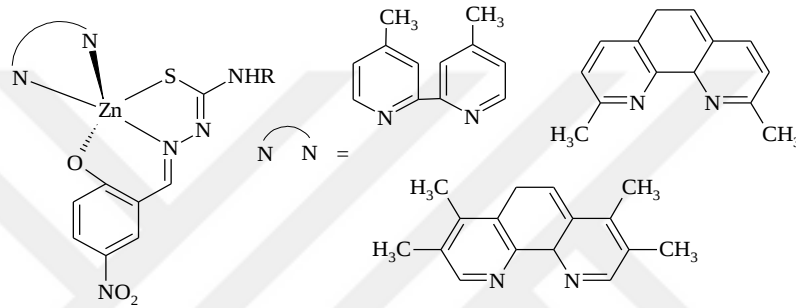
2016 yılında yapılan bir çalışmada, *in vitro* ve *in vivo* antitümör etkileri bilinen di-2-piridilketon tiyosemikarbazon (DpT) ve 2-asetilpiridin tiyosemikarbazonun çinko(II) kompleksleri sentez edilmiştir. 1:1 çinko(II) kompleksleri ekivalent miktar tiyosemikarbazon ile çinko(II) klorürün etanol içerisindeki reaksiyonu ile izole edilirken, 1:2 çinko(II) kompleksleri, 2 ekivalent

tiyosemikarbazona 1 ekivalent çinko(II) perklorat hegzahidratın trietilamin varlığında reaksiyonu ile sentez edilmiştir. Bütün kompleksler  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR, IR, UV, Kütle spektroskopileri ile karakterize edilmiştir. Sentez edilen çinko(II) komplekslerinden dört tanesinin moleküler yapısı tek kristal X-ışını analizi ile belirlenmiştir (Şekil 2.50). Çinko(II) komplekslerinin bazı tümör hücre hatlarında tiyosemikarbazona kıyasla daha yüksek sitotoksik aktivite gösterdiği bulunmuştur. Yapı-aktivite ilişkisi bağlamında di-2-piridil yapısının bileşiğin aktivitesinde önemli olduğu kaydedilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, di-2-piridilketon-4-siklohegzil-4-metil-3-tiyosemikarbazon çinko(II) kompleksi ile klinik denemeler yapılması planlanmıştır. Yapılan biyolojik incelemeler, lizozom koşullarında çinko(II) komplekslerinin bakır ile transmetalasyona uğradığı ve redoks-aktif bakır komplekslerinin lizozom membran geçirgenliğini (LMP) sağlayarak sitotoksik aktiviteyi tetiklediğini göstermiştir [57].



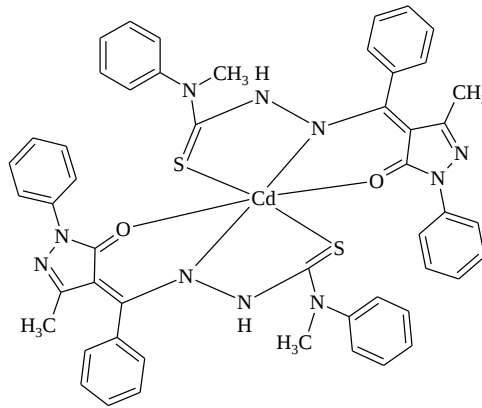
**Şekil 2.50:** 1:1 ve 1:2 çinko(II) kompleksleri.

2018 yılında yayınlanan bir çalışmada; 5-nitro-salisilaldehit-N-süstitüe tiyosemikarbazonların çinko(II) iyonu ile 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin (dm-bpy), 2,9-dimetil-1,10-fenantrolin (dm-phen) ve 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenentrolin (tm-phen) varlığında reaksiyonu sonucu sentez edilen çinko(II) kompleksleri elementel analiz, infrared ve elektronik absorpsiyon spektroskopileri ve tek kristal X-ışını kristalografisi ile karakterize edilmiştir. Dm-bpy ve tm-phen ligandları içeren iki çinko kompleksinin koordinasyon geometrisi bozulmuş üçgen çift piramit iken ( $\tau$ : 0.529-0.580), dm-phen ligandı içeren üç çinko kompleksinin bozulmuş kare piramit geometriye ( $\tau$ : 0.004-0.250) sahip olduğu kaydedilmiştir (Şekil 2.51) [58].



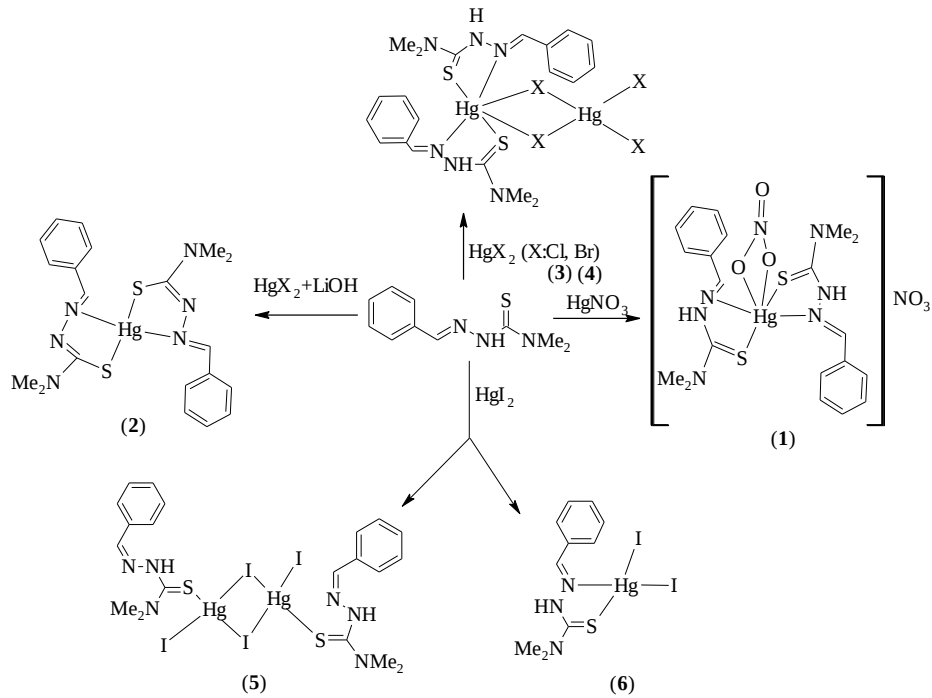
**Şekil 2.51:** Beş koordinasyonlu çinko(II) kompleksleri.

2018 yılında yayınlanan bir çalışmada, 1-fenil-3-metil-4-benzoyil-5-pirazolon N(4)-metil-N(4)-fenil tiyosemikarbazon ligandı ile bu ligandın kadmiyum(II) kompleksinin sentezi spektral ve tek kristal XRD çalışması yapılmıştır. Moleküler yapı ve spektroskopik datalar, tiyosemikarbazonun azometin azotu, tiyon kükürtü ve pirazolon kısmındaki enolik oksijen üzerinden metal iyonuna koordinasyonunu doğrulamış ve kadmiyum(II) kompleksinin bozulmuş oktahedral geometriye sahip olduğu kaydedilmiştir (Şekil 2.52) [59].



**Şekil 2.52:** Kadmiyum(II) kompleksi.

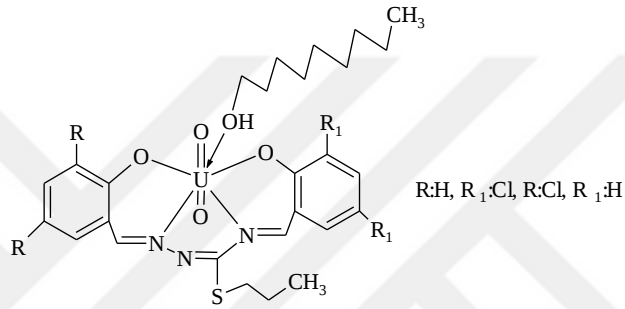
Benzaldehit-N(4),N(4)-dimetiltiyosemikarbazon (LH) ligandı ve bu ligandın  $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2(\text{LH})_2]\text{NO}_3$  **1**,  $[\text{Hg}(\text{L})_2]$  **2**,  $[\text{Hg}(\text{LH})_2(\mu\text{-X})_2\text{HgX}_2]$  [ $\text{X}=\text{Cl}$  **3**,  $\text{Br}$  **4**],  $[\text{HgI}(\text{LH})(\mu\text{-I})_2\text{HgI}(\text{LH})]$  **5** ve  $[\text{HgI}_2(\text{LH})]$  **6** genel formülleri ile gösterilen civa(II) kompleksleri sentezi edilerek IR, kütle spektrometrileri,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR ve tek kristal X-ışını difraksiyonu ile karakterize edilmiştir. Kompleks **2** sentezinde ligandın proton kaybetmesini sağlamak için bazik ortamda çalışılmıştır. Civa(II) iyodür kullanılarak sentez edilen iki komplekste aynı mol oranlarında çalışılmasına rağmen farklı yapılar izole edilmiştir. Kompleks **5** dışındaki diğer komplekslerde ligandın NS çelatlayıcı olarak davrandığı, kompleks **5**' te ise yalnızca S-donör olarak davrandığı görülmektedir. **1**, **2** ve **6** numaralı monomerik komplekslerden, kompleks **1**' in  $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2$  bozulmuş oktahedral geometriye, kompleks **2**' nin  $\text{N}_2\text{S}_2$ , kompleks **6**' nın  $\text{NSI}_2$  psödo tetrahedral geometriye sahip olduğu belirlenmiştir. İki halojen köprülü binükleer **3**, **4** ve **5** numaralı komplekslerde iki farklı yapı gözlenmiştir. Kompleks **3** ve **4**' te iki civa atomunun farklı koordinasyon çevresine sahip olduğu belirlenmiştir. Bunlardan birinci civa merkezinin iki NS-donör ligand ve iki köprü halojen atomu ile bozulmuş oktahedral geometriye sahip iken, ikinci civanın dört halojen ligandı ile tetrahedral düzenlenmeye sahip olduğu kaydedilmiştir (Şekil 2.53). Kompleks **5**' te ise her iki civa merkezinin S-donör ligand ve bir terminal, iki köprü iyodo ligandı ile  $\text{SI}_3$  bozulmuş tetrahedral geometriye sahip olduğu belirlenmiştir [60].



Şekil 2.53: Civa(II) komplekslerinin sentezi.

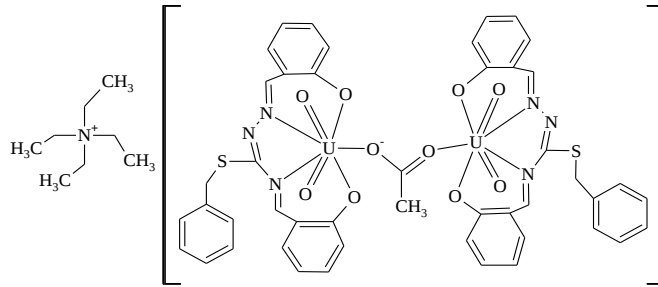
### 2.5.9. Uranyum Kompleksleri

2010 yılında yapılan bir çalışmada, 3,5-diklorosalisilaldehit ve salisilaldehit-S-propil-tiyosemikarbazon ile süstitüe salisilaldehitlerin nonil alkol içerisindeki reaksiyonu sonucu  $[\text{UO}_2(\text{L})\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OH}]$  genel formülüne sahip dioksouranyum(VI) kompleksleri sentez edilmiştir (Şekil 2.54). Sentez edilen komplekslerin yapıları; elementel analiz, IR,  $^1\text{H}$ -NMR, iletkenlik, magnetik moment ölçümleri, siklik voltametri, termogravimetrik analiz ve tek kristal X-ışını difraksiyon tekniği ile karakterize edilmiştir. Uranyum(VI) merkezinin yedi koordinasyonlu bozulmuş beşgen çift piramit geometriye sahip olduğu kaydedilmiştir [61].



Şekil 2.54: Dioksouranyum(VI) kompleksleri.

2018 yılında yayınlanan bir çalışmada, salisilaldehit-S-benziltiyosemikarbazon.hidroklörür ( $\text{H}_2\text{L}.\text{HCl}$ ), salisilaldehit (sal) ve  $\text{UO}_2(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  trietilamin varlığındaki reaksiyonu sonucunda  $\text{TEAH}[(\text{UO}_2(\text{Lsal}))_2-\mu^2-\text{OAc}]$  (TEAH: trietilamonyum) binükleer uranyum(VI) kompleksi sentez edilerek elementel analiz, IR ve UV-Vis spektroskopileri ve TGA tekniği kullanılarak karakterize edilmiştir. Kompleksin tek kristal X-ışını analizi ile elde edilen moleküler yapısı incelendiğinde, tiyosemikarbazon ligandına ( $\text{L}^{2-}$ ) ek olarak iki okso oksijeni ve bir köprü asetat oksijeni ile her bir uranyum(VI) merkezinin bozulmuş beşgen çift piramit geometriye sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.55) [62].

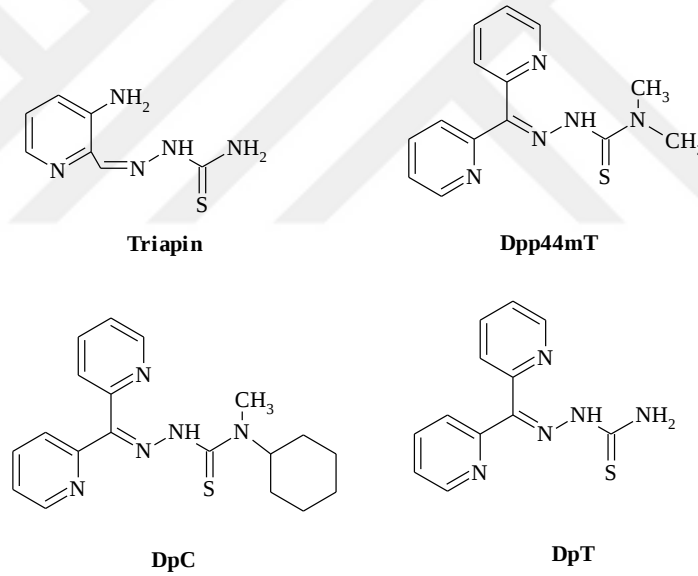


Şekil 2.55: Dimerik dioksouranyum(VI) kompleksi.

## 2.6. TİYOSEMİKARBAZONLARIN VE METAL KOMPLEKSLERİNİN UYGULAMA ALANLARI

### 2.6.1. Biyolojik Aktivite

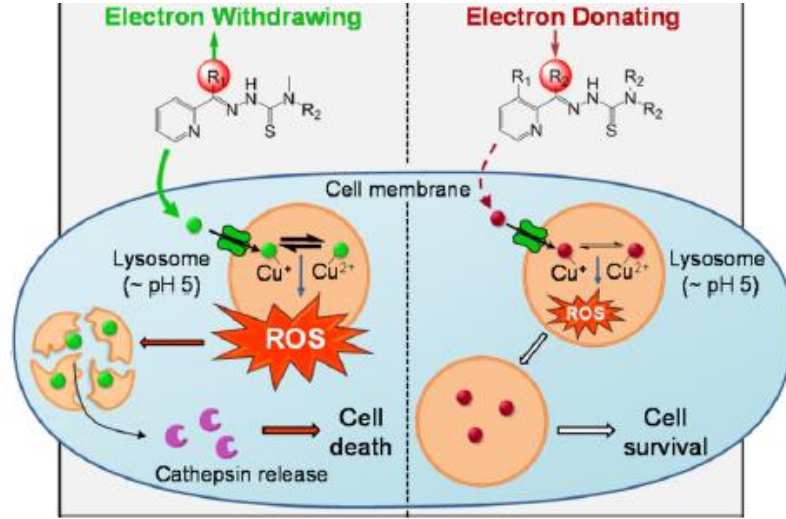
Tiyosemikarbazonlar ve türevleri kanser kemoterapisinde etkin rolleri ile oldukça dikkat çekmektedir [57,63]. Örneğin; 3-amino-2-karbaldehit tiyosemikarbazon (triapin) potansiyel bir ribonükleotid reduktaz inhibitörü olarak, hemotolojik hastalıklara sahip hastalar üzerinde yapılan bazı klinik denemelerde güçlü antikanser aktivite göstermiştir. Aynı şekilde, di-2-piridilketon-4,4-metil-3-tiyosemikarbazon (Dp44mt) ve di-2-piridilketon-4-siklohegzil-4-metil-3-tiyosemikarbazon (DpC) bileşikler ile faz I klinik çalışmaları başlamıştır. Bunlara ilaveten di-2-piridilketon tiyosemikarbazon (DpT) farklı kanser hücre hatları üzerinde önemli antikanser aktivite göstermiştir (Şekil 2.56) [63].



**Şekil 2.56:** Triapin, Dpp44mT, DpC ve DpT bileşiklerinin yapıları.

Çoklu ilaç direnci (MDR) P-glikoprotein (Pgp) ile ölçülen ve kanser tedavisinde karşılaşılan önemli bir engeldir. Yapılan çalışmada, di-2-piridilketon-4,4-metil-3-tiyosemikarbazon (Dp44mT) bileşiğinin dirençsiz hücrelere oranla dirençli hücrelerde daha fazla sitotoksik etkinlik gösterdiği bulunmuştur. Aynı çalışmada seçilen tiyosemikarbazonlar ile yapı-aktivite ilişkisi araştırıldı ve bu bileşiklerin direnci yenerek sitotoksik etkinlik göstermesinin altında yatan mekanizma ortaya konmuştur (Şekil 2.57). İncelenen bileşikler arasında, imin karbonu üzerinde elektron çekici gruplar olan tiyosemikarbazonların Pgp' ye bağlı bir sitotoksikite gösterdiği bulundu. Bu tiyosemikarbazonlar ve dirençli hücreler ile yapılan denemeler

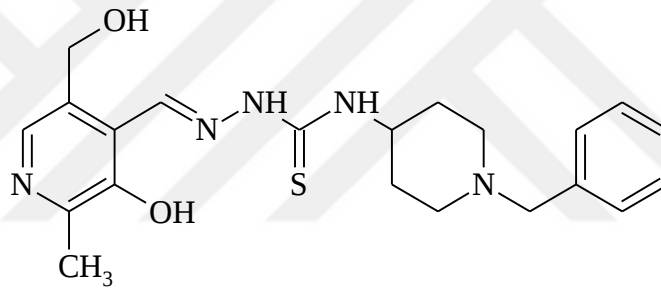
sonucunda, Pgp' ye bağı lizozomal membran geçirgenliği (LMP) mekanizmasının söz konusu olduğu ve bu mekanizmanın bakır ile çelatasyon, reaktif oksijen üretimi ve artan lipofilisiteye dayandığı rapor edilmiştir. Çalışmada tiyosemikarbazonların ilaç direncinin üstesinden gelme mekanizması maddeler halinde açıklanmıştır: (1) imin karbonu üzerinde yer alan elektron çekici süstitüent (bu gruplar bakır kompleksinin uygun redoks potansiyeline sahip olması ve biyolojik substratları oksitleyerek reaktif oksijen türlerinin oluşmasını sağlamaktadır), (2) kolay membran geçirgenliğini ve etkin bir Pgp substratı olarak davranmasını sağlayan yeterli lipofilisite ve (3) ligandın bakıra bağlanma kapasitesi ve ilaç dirençli tümör hücrelerinin ölmesini sağlayan LMP mekanizmasını başlatan reaktif oksijen türlerinin üretimi [64].



**Şekil 2.57:** Dp44mT and DpC bileşiklerinin Pgp kaynaklı sitotoksiste mekanizmasının şematik diagramı.

Tiyosemikarbazonların hem *in vivo* hem de *in vitro* yapılan çalışmalarda güçlü metal çelatlayıcı etki gösterdiği bilinmektedir [65,66]. Tiyosemikarbazon iskeleti kullanılarak pek çok biyolojik aktif ligand geliştirilmiştir [67,68]. Böyle yapılar lipofiliktir ve uygun farmokokinetikler ile biyolojik olarak oldukça kullanışlıdır. Örneğin, alzheimer hastalığında önemli rol oynayan demir ve bakır iyonlarına güçlü bir şekilde bağlanırlar [69,70]. Yapılan bir çalışma, 8-hidroksi kinolin türevi tiyosemikarbazonların bakır iyonu ile kompleks oluşturarak bakır kaynaklı A $\beta$  agregasyonunu inhibe ettiği ve böylece antioksidan potansiyele sahip olduğunu göstermiştir [71]. Ortaya konan bu özellikler lipofilik tiyosemikarbazon iskeletinin Alzheimer tedavisi için ilaç tasarımında kullanılabileceğini göstermiştir. Donezepil, benzilpiperidin ve indanon kısımlarından oluşan ve klinik olarak kullanılan bir asetilkolin esterase inhibitörüdür. Yapılan kristalografik incelemeler, benzilpiperidin grubunun asetilkolin esterase enziminin katalitik aktif

bölgesi ile etkileşim içinde olduğunu; indanon kısmının ise enzimin periferik anyonik bölgesi ile etkileşim içinde olduğunu ortaya koymuştur [72,73]. Bu sebeple yapılan çalışmada, tiyosemikarbazonun N4 azotuna benzilpiperidin grubu eklenerek, bir seri tiyosemikarbazon sentez edilmiştir. Sentez edilen tiyosemikarbazonlar ile beş ana alzaymır işareti hedef seçilmiştir. Bunlar; düşük asetilkolin seviyesi, disfonksiyonel otofaji, metal dishomeostazisi, protein agregasyonu ve oksidatif strese oluşturmaktadır. Piridoksal 4-N-(1-benzilpiperidin-4-il) tiyosemikarbazon öncü bileşik olarak seçilmiştir (Şekil 2.58). Bu bileşik; çok düşük anti-prolatif aktivitesi, güçlü demir çelatlama potansiyeli, bakır kaynaklı amiloid-β agregasyonunu inhibe etmesi, oksidatif stresi azaltması, orta ölçüde asetilkolinesteraz inhibisyon aktivitesi ve otofajik indüksiyon gibi gösterdiği multi-fonksiyonel aktivite ile en iyi sonuçları vermiştir. Sahip olduğu farklı özellikler ışığında, 4-N-(1-benzilpiperidin-4-il) tiyosemikarbazon alzaymır tedavisinde umut vadeden multi-fonksiyonel bir bileşen olarak önerilmiştir [74].



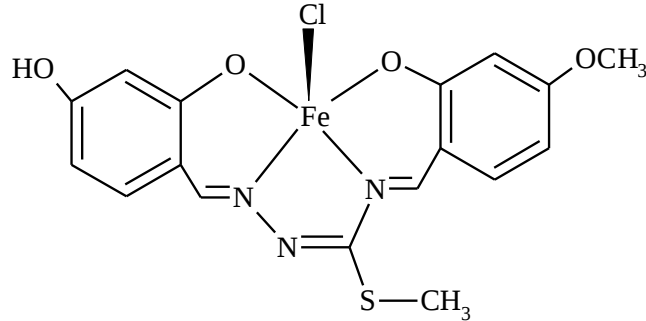
**Şekil 2.58:** Piridoksal 4-N-(1-benzilpiperidin-4-il) tiyosemikarbazon.

Tiyosemikarbazonların farklı koordinasyon yapılarına sahip metal kompleksleri; antitümör [75,76], antiviral [77,78] antibakteriyel [79] antioksidan [80,81] ve antidiyabetik [82] olmak üzere geniş spektrumda önemli bir biyolojik etkinlik gösterirler. Tiyosemikarbazonların biyolojik özellikleri genellikle metal iyonuna koordinasyonu ile ilişkilidir. Metal kompleksleri ile ilgili yapılan biyolojik incelemelerin çoğu iki ve üç dişli tiyosemikarbazonların paladyum, platin [83,84] ve bakır [85,86] komplekslerini konu alır.

Cu(II)-diasetil-bis(N4-metiltiyosemikarbazon) kompleksi radyoaktif bakır izotopları ile işaretlenerek baş ve boyun kanserinde hipoksinin görüntülenmesinde kullanılmış ve bununla ilgili klinik çalışmalara başlanmıştır [87]. Bis(tiyosemikarbazonato) bakır(II) komplekslerinin nörodejeneratif hastalıkların tedavisinde etkili birer tedavi edici ajan olabileceği gösterilmiştir [88]. Ayrıca böyle komplekslerin oksidatif fosforilasyonu ve DNA sentezini önemli ölçüde inhibe ettiği ortaya konmuştur [89,90]. Glioksal-bis[N(4)-metiltiyosemikarbazonato] bakır(II)

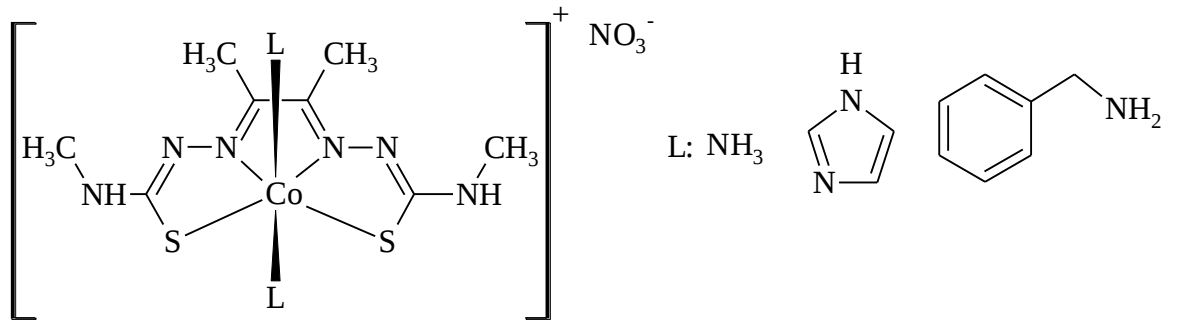
kompleksleriyle yapılan *in vitro* ve *in vivo* çalışmalar, bu komplekslerin beyin tümörü ve prostat kanser hücrelerindeki büyümeyi engellediğini göstermiştir [91]. Tiyosemikarbazondan çıkılarak sentez edilen bakır komplekslerinin Parkinson ve Alzaymır hastalıkları için hayvan modellerinde önemli tedavi edici potansiyel gösterdiği rapor edilmiştir [88-92]. Tiyosemikarbazon bazlı bakır(II) komplekslerinin serbest tiyosemikarbazon ligandına oranla topoizomeraz-II $\alpha$  enzimini daha iyi inhibe ettiği ve bakır komplekslerinin göğüs kanseri hücrelerinin proliferasyonunu engellediği rapor edilmiştir [93]. Ayrıca antrasen grubu içeren bakır(II) tiyosemikarbazon komplekslerinin DNA/BSA ile güçlü bir şekilde etkileşerek HeLa kanser hücre hattında güçlü bir antikanser etkisi olduğu gösterilmiştir [94]. İminodiasetat tiyosemikarbazon bazlı bakır(II) komplekslerinin ise ribonükleotid redüktaz R2 inhibitörü olarak etki ettiği bildirilmiştir [95,96].

2015 yılında yapılan bir çalışmada; N<sup>1</sup>-N<sup>4</sup>-disalisiliden-S-metil tiyosemikarbazonların nikel(II) ve demir(III) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır. Komplekslerin K562 lösemi hücre hattı üzerinde sitotoksik etkiye sahipken aynı dozda endotel ECV 304 ve normal mononükleer MNV hücre hatlarında toksisite göstermediği bulunmuştur. MTT sonuçları, aromatik halkada 4-pozisyonunda hidroksi sübstitüentinin bulunması ile sitotoksik aktivitenin arttığını göstermiştir. Elde edilen sonuçlar, N<sup>1</sup>-4-hidroksi-N<sup>4</sup>-4-metoksi-disalisiliden-S-metil tiyosemikarbazon demir(III) kompleksinin (Şekil 2.59) DNA' nın çift sarmal formuna özellikle adenin bazına hasar verebildiğini ve çok düşük konsantrasyonlarda K562 lösemi hücrelerine karşı sitotoksikite gösterirken sağlıklı hücrelere karşı aynı dozda sitotoksik olmadığını göstermiştir. Bu bulgular doğrultusunda N<sup>1</sup>-4-hidroksi-N<sup>4</sup>-4-metoksi-disalisiliden-S-metil demir(III) kompleksi potansiyel bir seçici anti-lösemi ilacı olarak önerilmiştir [97].



**Şekil 2.59:** Antilösemik etkiye sahip demir(III) çelatu.

2017 yılında, bistiyo-semikarbazonlar kullanılarak  $[\text{Co}(\text{BTSC})(\text{L})_2]\text{NO}_3$  [BTS: diasetil bis(tiyosemikarbazon) (ATS), piruvaldehit bis(tiyosemikarbazon) (PTS), glioksal bis(tiyosemikarbazon) (GTS) ve L: amonyak, imidazol (Im) ya da benzilamin (BnA)] genel formülüne sahip kobalt (III) kompleksleri sentez edilmiştir (Şekil 2.60). Bileşikler multinükleer NMR spektroskopisi, kütle spektroskopisi, siklik voltametri ve X-ışını kristalografisi ile karakterize edilmiştir. Sitotoksik etkinliğin ekvatoryel BTSC ligandlarının yapısı ile önemli ölçüde değiştiği ve sitotoksitenin  $\text{ATS} < \text{PTS} \approx \text{GT}$  sırasında arttığı gösterildi. Komplekslerin hücresel alım incelemeleri ise bu sıralamanın tersine, ATS kobalt(III) komplekslerinin diğer komplekslere oranla daha verimli olduğunu göstermiştir. Hücresel alım ve sitotoksite denemeleri hipoksik koşullarda da yapılmıştır. Her iki denemede de zayıf hipoksik seçicilik gözlemlendi ve bu durum komplekslerin oldukça negatif redoks potansiyeline sahip olması ile açıklanmıştır. Bakır-tüketen bileşen olarak tetratiyomolibdat kullanılarak serbest BTSC ligandı ve kobalt(III) komplekslerinin gösterdiği antikanser aktivitenin bakır-azaltan mekanizma üzerinden yürüyebileceği gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, kobalt(III) komplekslerinin hücrelere girmesi, ligand süstitüsyon reaksiyonu ile redoks potansiyelinin artması, indirgenmesi ve bakır(II) iyonu ile transmetalasyona uğrayarak sitotoksik BTSC ligandlarının serbest hale gelmesi adımlarını içeren bir mekanizma önerilmiştir. Aksiyel ligandların yapısal modifikasyonunun ilaç olmaya aday komplekslerin yer değiştirme reaksiyonlarının kinetiğinde önemli bir rol oynayabileceği ve yeni antikanser kobalt(III) komplekslerinin dizayn edilmesinde uygulanabileceği rapor edilmiştir [98].



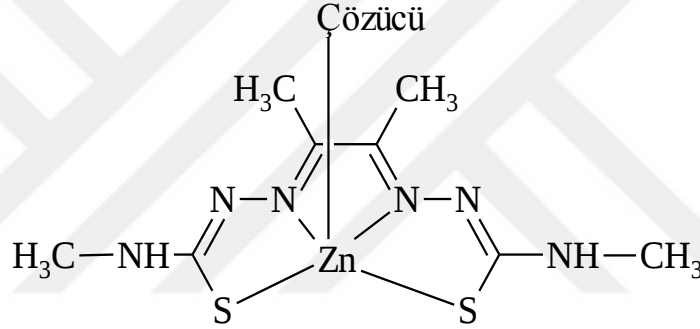
Şekil 2.60: BTSC kobalt(III) kompleksleri.

## 2.6.2. Katalitik Aktivite

Günümüzde en verimli moleküler katalizörler, nikel ve kobalt gibi birinci sıra geçiş metallerine dayanmaktadır. Tiyosemikarbazonların metal kompleksleri hidrojen değerlendirme reaksiyonları (HER) için kullanılan elektrokatalizörlerin yeni bir sınıfı olarak kabul

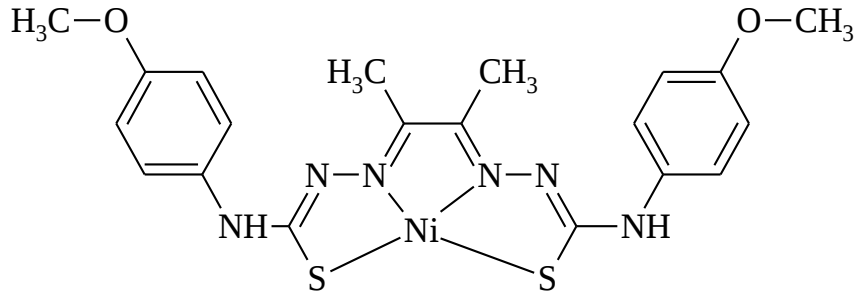
edilmektedir. Tiyosemikarbazon metal kompleksleri, elektrokatalitik proton redüksiyonu ile ilgili bazı ilginç özellikler sunar. Bunlardan birincisi tiyosemikarbazon ligandlarının redoks aktif olması iken ikincisi S-verici ve azot atomlarının varlığı ligandın protonasyonunu sağlar ve proton rölesi olarak davranabilirler. Bu iki özelliğe dayanarak üç tip HER reaktivitesi tanımlanabilir. 1) Ligand destekli-metal merkezli reaktivite, 2) Ligand merkezli reaktivite ve 3) metal destekli-ligand merkezli reaktivite [99].

Grappnerhaus ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, bir bis(tiyosemikarbazon) çinko kompleksi [ZnL] maksimum devir frekansı (TOF)  $1170 \text{ s}^{-1}$  ile proton redüksiyonu için homojen elektrokatalizör olarak tanımlandı ve reaktivitesinin ligand merkezli olduğu gösterildi (Şekil 2.61) [100].



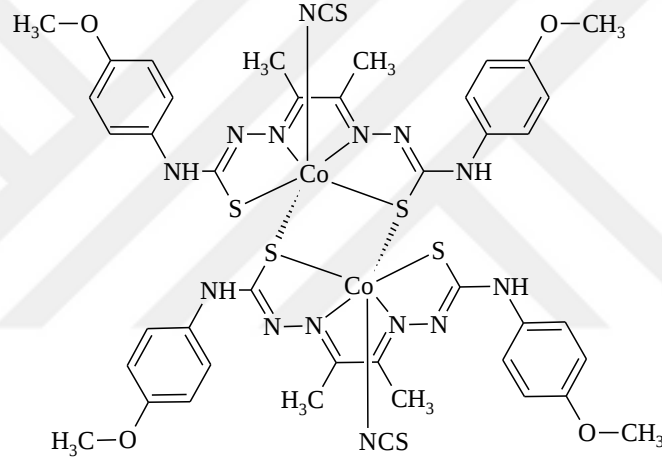
Şekil 2.61: ZnL kompleksi.

Aynı yıl yapılan başka bir çalışmada maksimum devir frekansı (TOF)  $3080 \text{ s}^{-1}$  ile HER için verimli bir elektrokatalizör olan mononükleer nikel(II) kompleksinin [NiL] sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır (Şekil 2.62). Bu nikel kompleksinin başlangıçta ligand merkezli redüksiyon ve sonra protonasyon aşamalarını içeren iki basamak ile bir ligand destekli metal merkezli reaktivite gösterdiği rapor edilmiştir [101].



Şekil 2.62: [NiL] kompleksi.

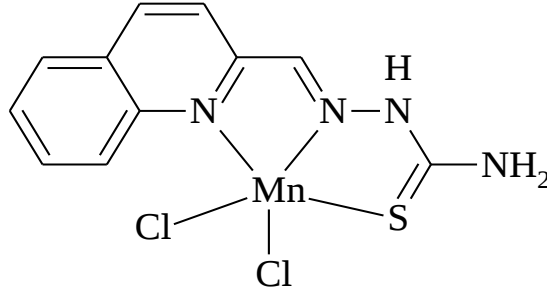
2018 yılında yapılan başka bir çalışmada, dinükleer bis(tiyosemikarbazon) kobalt kompleksinin  $[\text{Co}_2\text{L}_2(\text{NCS})_2]$  sentezi ve karakterizasyonu rapor edilmiştir (Şekil 2.63). Bu kompleksin, proton kaynağı olarak trietilamonyum ( $\text{Et}_3\text{NHBF}_4$ ) kullanılarak dimetilformamid içerisinde hidrojen üretimi için önemli bir katalitik aktivite sergilediği ortaya konmuştur. Siklik voltametri dataları, 1 M proton konsantrasyonunda maksimum devir frekansının (TOF)  $130 \text{ s}^{-1}$  olduğunu göstermiştir. Sürecin katalitik yapısı ve dihidrojen üretimi, kontrollü potansiyel elektroanaliz deneyleri süresince gas analizi ile doğrulanmıştır. Kuantum kimyasal hesaplamalar kompleksin ligand destekli-metal merkezli reaktivite gösterdiğini ve ligand bazlı redüksiyon ile metal merkezli süreci takiben protonasyon işlemlerini içeren katalitik mekanizma lehinde olduğunu göstermiştir [99].



Şekil 2.63:  $[\text{Co}_2\text{L}_2(\text{NCS})_2]$  kompleksi.

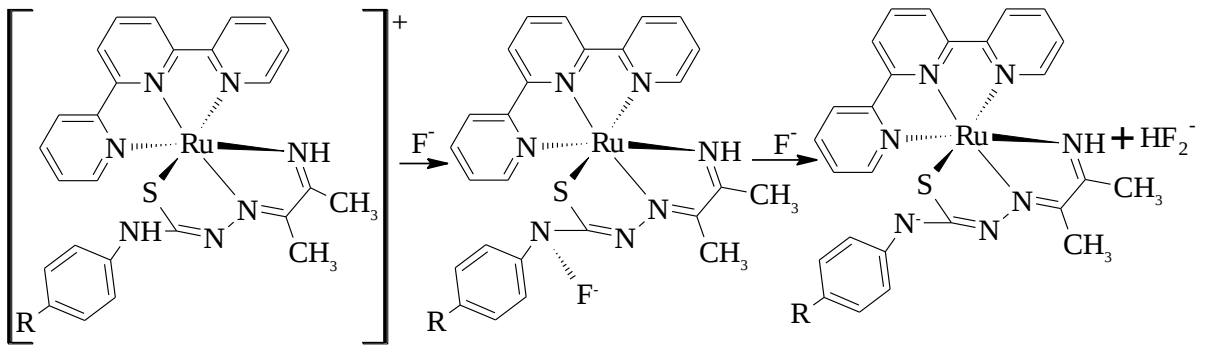
### 2.6.3. Sensör Olarak Kullanımı

Yapılan bir çalışmada, sentez edilen 2-formilkinolintiyosemikarbazon mangan(II) kompleksi (Şekil 2.64) nötral iyonofor olarak ve PVC membran içinde plastikleştirilen lipofilik katyonik katkı maddesi olarak tridodesilmetilamonyum klorür kullanılarak azid sensörleri geliştirilmiş, karakterize edilmiş ve sensörlerin azid ( $\text{N}_3^-$ ) iyonu ölçümlerinde kullanımı incelenmiştir. Sensörler; hızlı yanıt, yeterli seçicilik, düşük maliyet ve bilgisayar ve otomatik sistemler ile uygun arayüz oluşturma gibi avantajları sunmuştur. Sensörlerin sentetik astar karışım örneklerinde azid analizi için kullanışlı olduğu ve eser miktarda azid analizlerini de yapabildiği kaydedilmiştir [102].

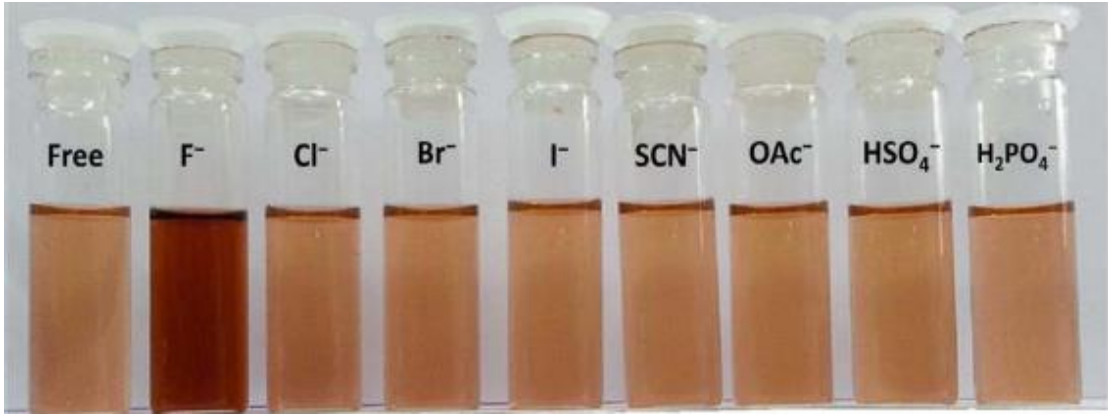


**Şekil 2.64:** İyonofor olarak kullanılan mangan(II) kompleksi.

2017 yılında, üç dişli N,N,S donör tiyosemikarbazon ligandı (L) içeren  $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{L})]\text{PF}_6$  (terpy: tersiyer piridin) genel formülüne sahip rutenyum(II) komplekslerinin sentezi yapılmıştır. Bileşikler analitiksel ve spektroskopik yöntemler ile karakterize edilmiştir. Sentez edilen komplekslerin florür sensör özellikleri; absorpsiyon spektrumu,  $^1\text{H}$ -NMR çalışması ve siklik voltametre ölçümleri ile incelenmiştir. Absorpsiyon titrasyon çalışmalarından birleşme sabitleri ve florür anyonunun belirlenebildiği sınır değerler saptanmıştır. Üç kompleks için birleşme sabiti değerleri kabul edilebilir ölçüde yüksek bulunmuştur ( $\log K_a > 5$ ). Absorpsiyon spektrumları incelendiğinde, florür iyonu varlığında komplekslerde metale koordine fenil tiyosemikarbazon ligandlarının florür iyonu ile güçlü bir hidrojen bağı oluşturduğu ve sonuçta proton kaybederek mono-negatif türlerin oluştuğu kaydedilmiştir (Şekil 2.65). Rutenyum(II) komplekslerinin florüre karşı seçici sensör özelliği çıplak göz ile fark edilebilir canlı renklerin oluşumu ile de gösterilmiştir (Şekil 2.66) [103].



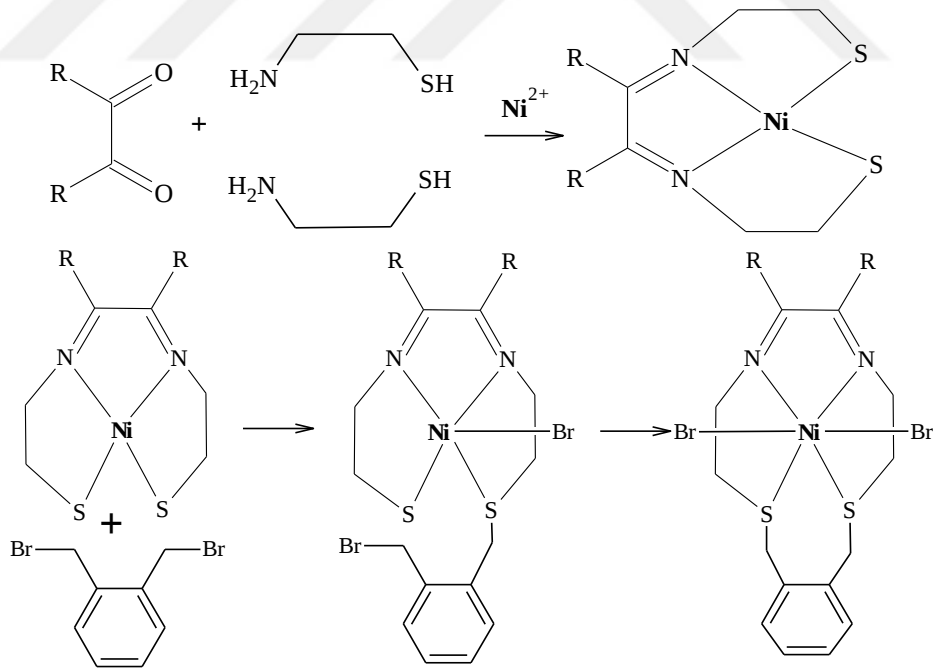
**Şekil 2.65:** Florür iyonu ile başlayan koordinasyon/deprotonasyon süreci.



**Şekil 2.66:** Asetonitril içinde çözölen komplekslere farklı anyonlar eklendiğinde renklerinde oluşöan görsel değışim.

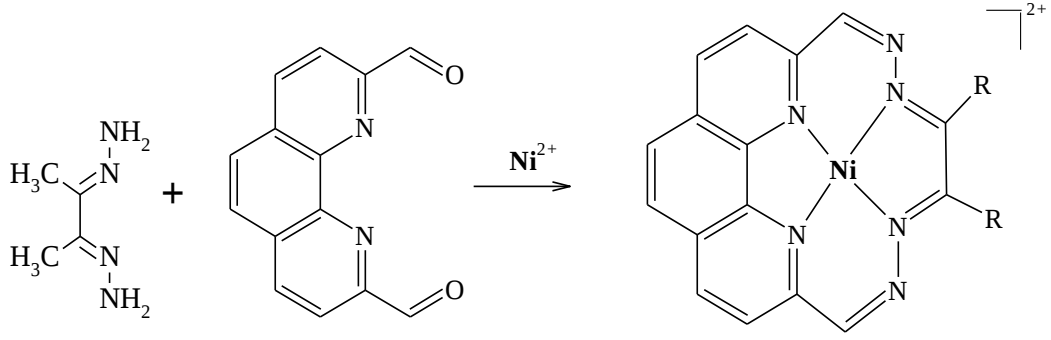
## 2.7. KALIP SENTEZ

Metallerin kalıp (template) etkisi, 1960 yılında Busch tarafından fark edilmiştir. Çalışmasında metal iyonunun kalıp etkisi ile reaksiyona girecek türlerin konumlarını düzenlediğini açıkladı. Reaksiyon ürünleri doğal olarak metal merkezli halkalı bileşiklerdir (Şekil 2.67) [104].



**Şekil 2.67:** Kalıp etkinin oluşumu.

Kalıp reaksiyonlar bir metalin kalıp ya da matriks işlevi gösterdiği proseslerdir. Kalıp reaksiyonlar sentezi zor ya da imkansız olan bileşiklerin oluşumunu sağlar. Metal uygun bir stereokimya ve elektronik konfigürasyona sahip olmalıdır.

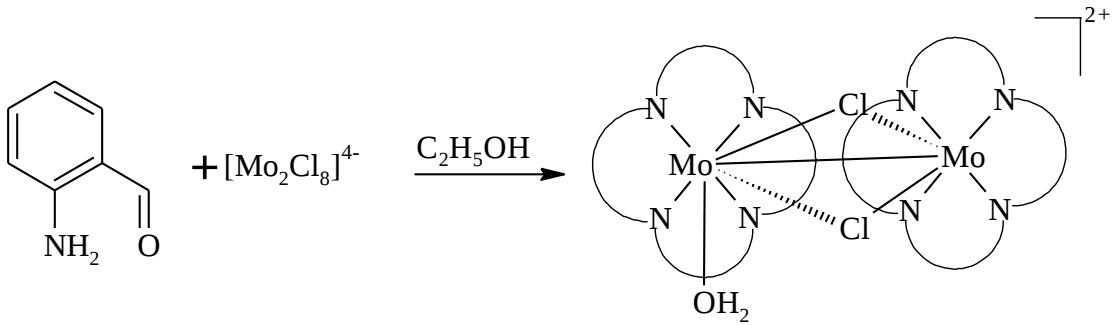


Şekil 2.68:  $\text{Ni}^{2+}$  iyonunun kalıp etkisi.

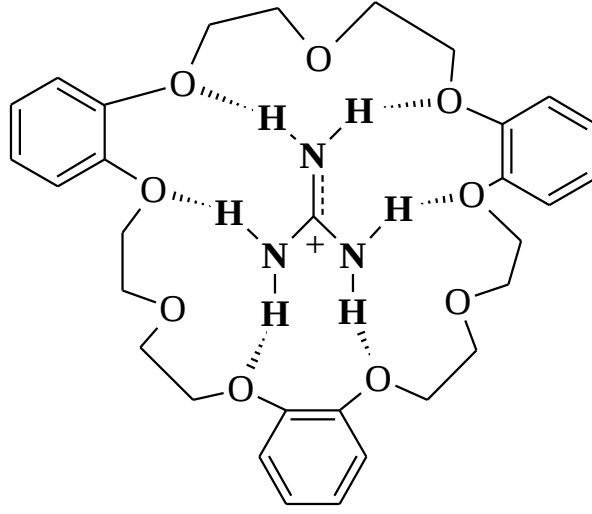
Kalıp reaksiyonların tamamına yakını metal-ligand koordinasyon sürecini içerir (Şekil 2.68). Ancak ligandların her kimyasal dönüşümleri (koordinasyonu) kalıp reaksiyon değildir. Standart koordinasyon reaksiyonlarında metal iyonları elektronik rol oynayarak ligandın reaktivitesini değiştirir, genelde ligandın üzerindeki yük yoğunluğu azalır. Kalıp reaksiyonlarda ise elektronik etkiler yanında metalin dış orbitallerinden kaynaklanan koordinasyon geometrisi yatkınlığı çok daha önemlidir.

### 2.7.1. Kalıp Sentezde Kullanılan Temel Kavramlar

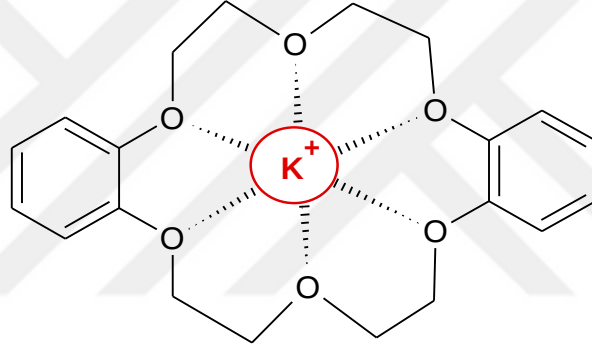
**Kalıp (Template) merkezi:** Genelde kalıp etkisi gösterebilen metal iyonudur. Bu işlevin bir molekül veya anyon tarafından da sağlanması mümkündür (Şekil 2.69-2.71).



Şekil 2.69: Bir anyonun kalıp etkisi.



Şekil 2.70: Guadinyum iyonunun kalıp etkisi.



Şekil 2.71: Potasyum iyonunun kalıp etkisi.

**Pozitif Kalıp:** Bir molekülün reaktif uç gruplarını bir araya getiren reaksiyondur. Molekül içi bağ oluşumunu sağlar.

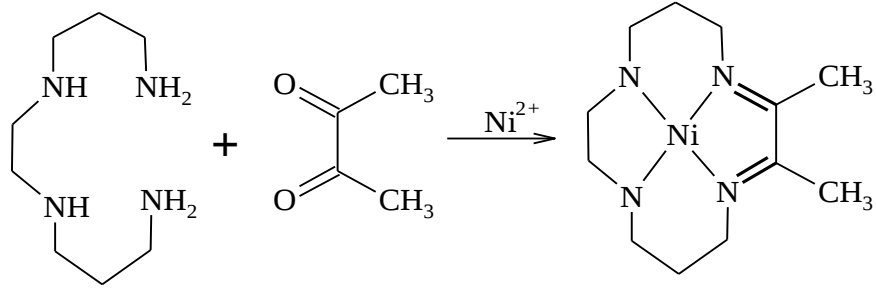
**Negatif Kalıp:** Bir moleküldeki reaktif uç grupların bir araya gelmesini engelleyen molekül içi birleşmeyi baskılayan ve moleküller arası reaksiyonların oluşumunu sağlayan reaksiyondur.

**Kalıp (Template) reaksiyon bağları:** Reaksiyonu girecek ligandları yönlendiren, reaksiyon için hazırlanmalarını organize eden kuvvetlerdir. Metal-ligand bağı, hidrojen bağı, ve  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri bunlardandır.

**Ligand, sinton veya ligson:** Kalıp sentez için bir yapı bloğu oluşturan ligandlar için önerilmiştir. Multidentat liganların pek çoğu için bu tanımlamalar geçerlidir.

**Çelatlayıcı:** Birden fazla verici atoma sahip açık zincirli ligand olarak tanımlanabilir.

**Yapım (çelatojen) bağları:** Birleşme reaksiyonları sonucu oluşan kovalent bağlardır (Şekil 2.72).



**Şekil 2.72:** Kalıp etkiyle C=N yapım bağlarının oluşumu.

**Ligand ürünü:** Reaksiyon sonucu oluşan son organik ürün olarak tanımlanabilir.

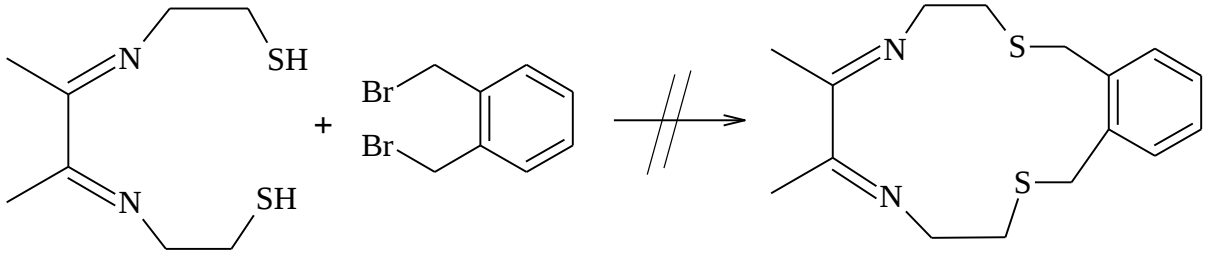
**Template bilgisi:** Template bileşiğin merkezinin tüm koordinatif ve stereokimyasal özellikleridir.

**Template tamamlayıcısı:** Ligandın geometrik ve elektron donör-akseptör parametreleri ile matriksin kalıp bilgisi arasındaki uyum parametrelerini içerir.

**Makrosiklik bileşik:** Üç taneden az donör atom olmamak şartıyla dokuz veya daha fazla atom içeren halkalı bileşiklerdir [7].

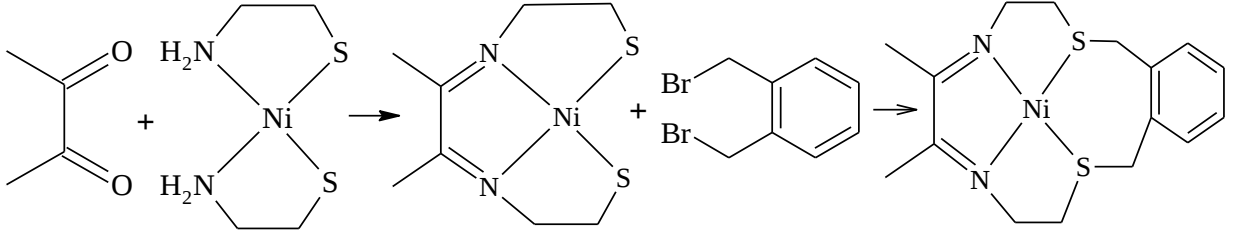
### 2.7.2. Kalıp Sentezin Gerekliliği

Kalıp sentez metal iyonlarının yönlendirici etkisi ile gerçekleşir. İki azot ve iki kükürt heteroatomlarını içeren bir halkayı (N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> halkası) sentezlemek için uygun yol Şekil 2.73' de gösterildi.



**Şekil 2.73:** Kalıp etki olmadan gerçekleşmeyen reaksiyon.

Ancak bu reaksiyon normal yollar ile gerçekleşmez. 2,3-bütandion ve 2-amino-etandiyolün nikel kompleksinden yola çıkılarak hazırlanan nikel(II) kompleksi bize, tasarladığımız makrosiklik bileşiğin eldesinde yardımcı olur (Şekil 2.74).



Şekil 2.74: Kalıp etki ile gerçekleşen reaksiyon.

Kalıp etki gösterecek metali seçerken aşağıdaki parametreler önemlidir:

- İstenen ürün
- Halka büyüklüğü
- Sertlik-yumuşaklık parametreleri

Kalıp sentezde en çok kullanılan metal iyonları periyodik cetvel üzerinde gösterildi. Kırmızı işaretli olanlar daha çok kullanılmakla birlikte, mavi halka içinde olan metallerin de kalıp etki gösterdiği bilinmektedir (Şekil 2.75).

|                          |                     |                       |                    |                       |                      |                       |                    |                       |                     |                       |                     |                       |                     |                       |                    |                      |                     |                        |                     |                       |                   |                      |                     |
|--------------------------|---------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|--------------------|----------------------|---------------------|------------------------|---------------------|-----------------------|-------------------|----------------------|---------------------|
| 1<br>H<br>1.00794        |                     |                       |                    |                       |                      |                       |                    |                       |                     |                       |                     |                       |                     |                       |                    |                      | 2<br>He<br>4.002602 |                        |                     |                       |                   |                      |                     |
| 3<br>Li<br>6.941         | 4<br>Be<br>9.012182 |                       |                    |                       |                      |                       |                    |                       |                     |                       |                     |                       |                     |                       |                    |                      |                     | 5<br>B<br>10.811       | 6<br>C<br>12.0107   | 7<br>N<br>14.00644    | 8<br>O<br>15.9994 | 9<br>F<br>18.9984032 | 10<br>Ne<br>20.1797 |
| 11<br>Na<br>22.98976928  | 12<br>Mg<br>24.304  |                       |                    |                       |                      |                       |                    |                       |                     |                       |                     |                       |                     |                       |                    |                      |                     | 13<br>Al<br>26.9815385 | 14<br>Si<br>28.0855 | 15<br>P<br>30.9737619 | 16<br>S<br>32.066 | 17<br>Cl<br>35.4527  | 18<br>Ar<br>39.948  |
| 19<br>K<br>39.0983       | 20<br>Ca<br>40.078  | 21<br>Sc<br>44.955912 | 22<br>Ti<br>47.867 | 23<br>V<br>50.9415    | 24<br>Cr<br>51.9961  | 25<br>Mn<br>54.938045 | 26<br>Fe<br>55.845 | 27<br>Co<br>58.933200 | 28<br>Ni<br>58.6934 | 29<br>Cu<br>63.546    | 30<br>Zn<br>65.39   | 31<br>Ga<br>69.723    | 32<br>Ge<br>72.61   | 33<br>As<br>74.92160  | 34<br>Se<br>78.96  | 35<br>Br<br>79.904   | 36<br>Kr<br>83.80   |                        |                     |                       |                   |                      |                     |
| 37<br>Rb<br>85.4678      | 38<br>Sr<br>87.62   | 39<br>Y<br>88.90585   | 40<br>Zr<br>91.224 | 41<br>Nb<br>92.90638  | 42<br>Mo<br>95.94    | 43<br>Tc<br>(98)      | 44<br>Ru<br>101.07 | 45<br>Rh<br>102.90550 | 46<br>Pd<br>106.42  | 47<br>Ag<br>107.8682  | 48<br>Cd<br>112.411 | 49<br>In<br>114.818   | 50<br>Sn<br>118.710 | 51<br>Sb<br>121.760   | 52<br>Te<br>127.60 | 53<br>I<br>126.90447 | 54<br>Xe<br>131.29  |                        |                     |                       |                   |                      |                     |
| 55<br>Cs<br>132.90545196 | 56<br>Ba<br>137.327 | 57<br>La<br>138.9055  | 58<br>Ce<br>140.12 | 59<br>Pr<br>140.90765 | 60<br>Nd<br>144.24   | 61<br>Pm<br>(145)     | 62<br>Sm<br>150.36 | 63<br>Eu<br>151.964   | 64<br>Gd<br>157.25  | 65<br>Tb<br>158.92534 | 66<br>Dy<br>162.50  | 67<br>Ho<br>164.93033 | 68<br>Er<br>167.257 | 69<br>Tm<br>168.93421 | 70<br>Yb<br>173.04 | 71<br>Lu<br>174.967  |                     |                        |                     |                       |                   |                      |                     |
| 87<br>Fr<br>(223)        | 88<br>Ra<br>(226)   | 89<br>Ac<br>(227)     | 90<br>Th<br>(232)  | 91<br>Pa<br>(231)     | 92<br>U<br>238.02891 | 93<br>Np<br>(237)     | 94<br>Pu<br>(244)  | 95<br>Am<br>(243)     | 96<br>Cm<br>(247)   | 97<br>Bk<br>(247)     | 98<br>Cf<br>(251)   | 99<br>Es<br>(252)     | 100<br>Fm<br>(257)  | 101<br>Md<br>(258)    | 102<br>No<br>(259) | 103<br>Lr<br>(262)   |                     |                        |                     |                       |                   |                      |                     |

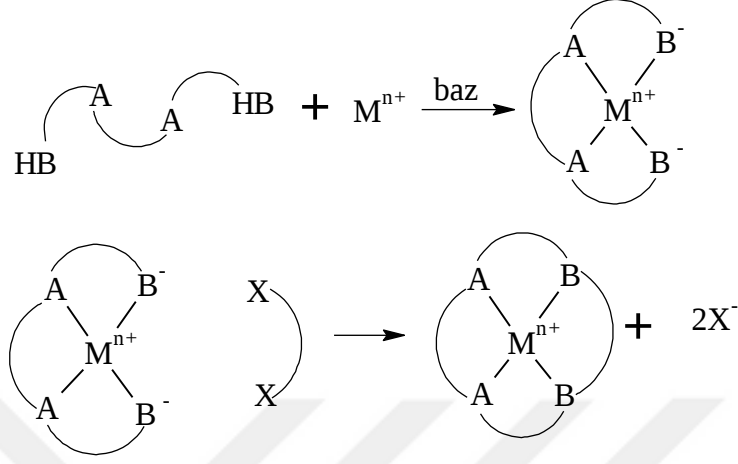
|                      |                        |                      |                   |                    |                     |                    |                       |                    |                       |                     |                       |                    |                     |
|----------------------|------------------------|----------------------|-------------------|--------------------|---------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|--------------------|---------------------|
| 58<br>Ce<br>140.116  | 59<br>Pr<br>140.90765  | 60<br>Nd<br>144.24   | 61<br>Pm<br>(145) | 62<br>Sm<br>150.36 | 63<br>Eu<br>151.964 | 64<br>Gd<br>157.25 | 65<br>Tb<br>158.92534 | 66<br>Dy<br>162.50 | 67<br>Ho<br>164.93033 | 68<br>Er<br>167.257 | 69<br>Tm<br>168.93421 | 70<br>Yb<br>173.04 | 71<br>Lu<br>174.967 |
| 90<br>Th<br>232.0377 | 91<br>Pa<br>231.036889 | 92<br>U<br>238.02891 | 93<br>Np<br>(237) | 94<br>Pu<br>(244)  | 95<br>Am<br>(243)   | 96<br>Cm<br>(247)  | 97<br>Bk<br>(247)     | 98<br>Cf<br>(251)  | 99<br>Es<br>(252)     | 100<br>Fm<br>(257)  | 101<br>Md<br>(258)    | 102<br>No<br>(259) | 103<br>Lr<br>(262)  |

Şekil 2.75: Kalıp sentezde en çok iyonları kullanılan metaller.

### 2.7.3. Kalıp Etkiye Mekanistik Bakış

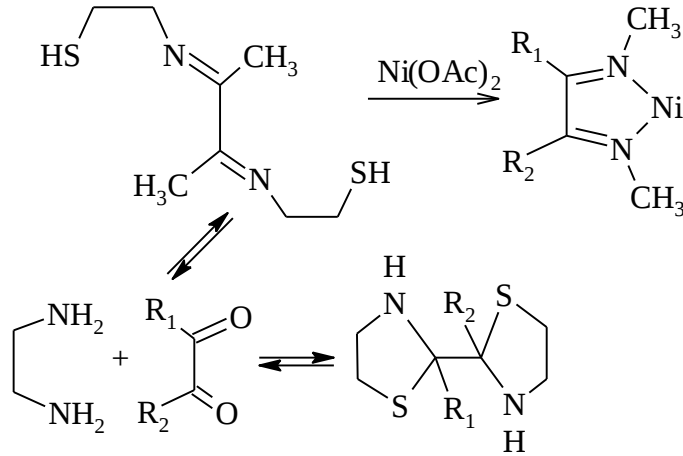
Bazı reaktanların metal iyonuna koordinasyonu sonucu oluşan stereokimyadan doğan kalıp etkisi, reaksiyonun sonraki basamaklarını kontrol eder ve bu olgu **kinetik kalıp etkisi** olarak bilinir. Bu etki metal iyonu yokluğunda oluşmayan ürünlerin oluşumunu sağlar.

Şekilde görüldüğü gibi metal iyonu çelatlayıcı ligandı konumsal olarak düzenler ve reaksiyon aktif uçların karşılaşması sağlar. Reaksiyon için uygun simetriyi sağlar (Şekil 2.76).



**Şekil 2.76:** Kinetik kalıp etkisi,  $\text{M}^{n+}$  önce reaktantlardan biri ile etkileşir. Daha sonra nükleofilleri ikinci bileşen ile reaksiyona girecek konumda tutar.

Diğer kalıp etki mekanizmasında metal iyonu denge karışımındaki makrosiklik bileşiği makrosiklik-metal kompleksi olarak denge karışımından ayırarak dengeyi makrosiklik ürün oluşumu yönüne kaydırır. Bu durum **termodinamik (denge) kalıp etkisi** olarak adlandırılır.



**Şekil 2.77:** Termodinamik kalıp etkisi.

Termodinamik kalıp etkisinde, nikel(II) iyonu yokluğunda  $\beta$ -merkaptotilamin ile  $\alpha$ -diketon bileşiği arasındaki reaksiyonda merkaptoller ve tiazolinlerin her ikisinde oluşur. Metal iyonu varlığında ise Schiff bazının nikel kompleksi % 70' i aşan bir verimle elde edilir (Şekil 2.77). Bir kalıp reaksiyonda çoğu zaman kinetik ve termodinamik işleyişleri ayırt etmek mümkün olmayabilir. Genel yaklaşım bu mekanizmaların değişen oranlarda etkili olabileceğidir.

**Kalıp reaksiyonların avantajları:**

- Çoğu kez yan reaksiyonların önlenmesi sonucunda makrosiklik ürün verimi artar.
- Oluşacak makro halkanın sterik ve konformasyonel yapısı daha etkin bir biçimde kontrol edilebilir.
- Bazı durumlarda ancak metal iyonu varlığında elde edilen ligandlar vardır ve bunlar metal kompleksleri halinde kararlıdır. Kalıp etki olmadan elde edilemezler.

**Kalıp reaksiyonların dezavantajları:**

- Genellikle ele geçen ürünler metal kompleksleri halindedir ve metalsiz yapıya geçmek de güçlüklerle karşılaşılabilir. Bu durum çözünürlüğü ve yapı aydınlatmalardaki güçlükleri de beraberinde getirir.
- Her zaman beklenen ürünler ele geçmeyebilir. Çok çekirdekli yapılar ve oligomerler veya bunların karışımı ele geçebilir [105].

### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Reaktif kimyasal maddelerin tamamı kimyasal saflıktadır. Tiyosemikarbazid, asetilaseton, benzoyilaseton, iyodometan, 1-bromopropan, salisilaldehit, 4-metoksi salisilaldehit, demir(III)klorür hegzahidrat, demir(III)perklorat hidrat, demir(III)bromür, demir(II)asetat, mangan(II)klorür tetrahidrat, kobalt(II)klorür hegzahidrat, kobalt(II)perklorat hegzahidrat, sodyum azit, potasyum tiyosiyonat, potasyum iyodür, piridin, 2-aminopiridin, hidroksilamin hidroklorür, bakır(II)klorür dihidrat, neokuprein (2,9-dimetil-1,10-fenantrolin), amonyum asetat, DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil), askorbik asit, etil alkol, metil alkol, diklormetan, kloroform, dietileter, petrol eteri, dimetilsülfoksit, trietilamin, Merck, Sigma Aldrich ve Alfa Aesar firmalarının ürünleri olup kullanılmadan önce saflıkları TLC ile kontrol edildi.

#### 3.2. KULLANILAN CİHAZLAR

Çalışmada yararlanılan ve İ.Ü-C. 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) şeklindedir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumları Varian Unity INOVA 500 MHz NMR cihazı, elementel analizler Thermo Finnigan Flash EA 1112 Series cihazı, kütle spektrumları Thermo Finnigan LCQ Advantage MAX cihazı kullanılarak İleri Analizler Laboratuvarı'nda yaptırıldı. İnce Tabaka Kromatografisi için Merck DC-Alufolien Kieselgel 254 nm/0.2 mm kullanıldı. Manyetik moment ölçümleri Gouy tekniği ile Sherwood Scientific MK I model cihaz kullanılarak İstanbul Teknik Üniversitesi'nde yapıldı. Fe1, Mn1 ve Co1 bileşiklerinin tek kristal X-ışını analizleri Bruker D8 VENTURE difraktometre cihazı kullanılarak İstanbul Teknik Üniversitesi'nde, diğer maddelerin X-ışını analizleri ise Bruker D8 QUEST difraktometresi kullanılarak Sinop Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde yaptırıldı. Hücre kültürü deneylerinde, İstanbul Üniversitesi Tıp Fakültesi Fizyoloji Bölümü'nde bulunan RAYTO RT-21000C ELISA mikropate okuyucu kullanıldı.

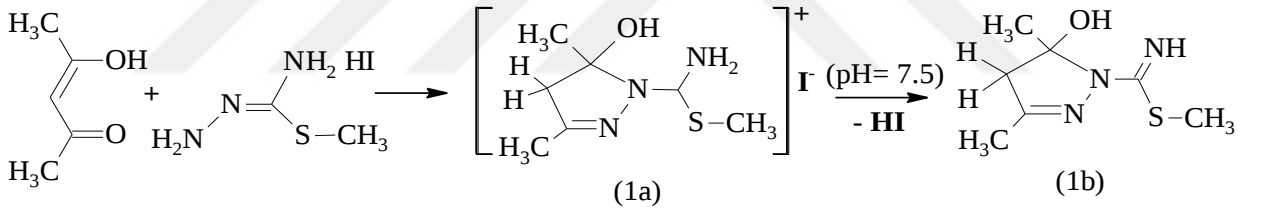
### 3.3. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN SENTEZİ

#### 3.3.1. Asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon Hidrojen İyodür Sentezi (1a)

1 g (0.01 mol) tiyosemikarbazit ile 1.3 mL (0.02 mol) iyodometan 10 mL etanol içerisinde 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 1.25 mL (0.012 mol) asetilaseton eklendi ve oda sıcaklığında bir saat karıştırıldı. Oluşan beyaz renkli ürün süzülerek etil alkol ve eter ile yıkandı. Elde edilen ürün kalsiyum klorür üzerinden vakumda 24 saat kurutuldu.

#### 3.3.2. Asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon Sentezi (1b)

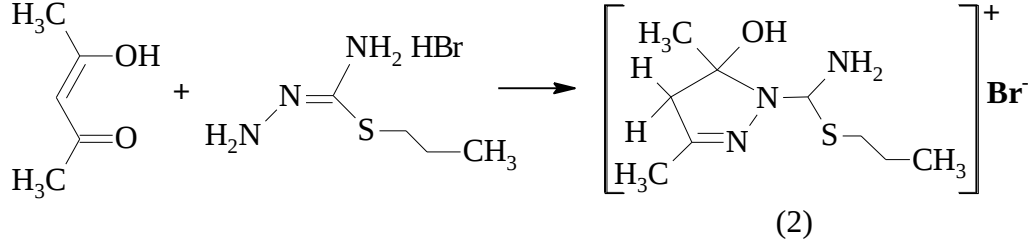
Asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon hidrojen iyodür (1a) etil alkol içerisinde çözüldü. Seyreltik trietilamin (% 10, etil alkol içinde) bu çözelti içerisinde damla damla eklendi. Yaklaşık olarak pH:7.5' de asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon (1b) ele geçti. Katı ürün süzüldü, etil alkol ve eter ile yıkandı, kalsiyum klorür üzerinden vakumda 24 saat kurutuldu.



**Şekil 3.1:** Asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon hidrojen iyodür (1a) ve Asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon (1b) sentezi.

#### 3.3.3. Asetilaseton-S-propiltiyosemikarbazon Hidrojen Bromür Sentezi (2)

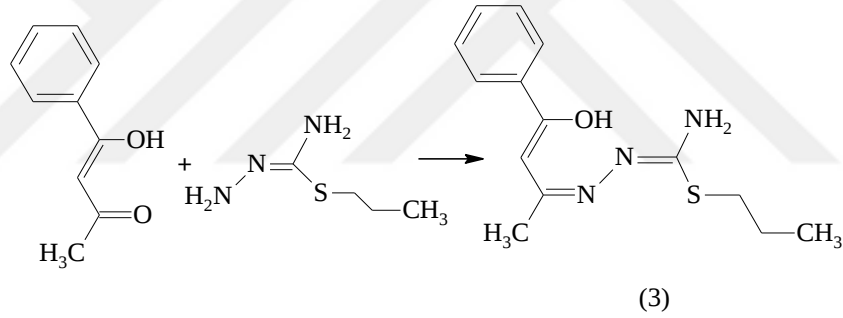
1 g (0.01 mol) tiyosemikarbazit ile 2 mL (0.02 mol) 1-bromopropan 10 mL etanol içerisinde 4 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 1.25 mL (0.012 mol) asetilaseton eklendi ve oda sıcaklığında bir saat karıştırıldı. Oluşan beyaz renkli ürün süzülerek etil alkol ve eter ile yıkandı. Elde edilen ürün kalsiyum klorür üzerinden vakumda 24 saat kurutuldu.



**Şekil 3.2:** Asetilaseton-S-propiltiyosemikarbazon hidrogen bromür (2) sentezi.

### 3.3.4. Benzoyilaseton-S-propiltiyosemikarbazon Sentezi (3)

1 g (0.01 mol) tiyosemikarbazit ile 2 mL (0.02 mol) 1-bromopropan 10 mL etanol içerisinde 4 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 1.8 g (0.01 mol) benzoyilaseton eklendi ve oda sıcaklığında bir saat karıştırıldı. Oluşan sarı renkli ürün süzülerek etil alkol ve eter ile yıkandı. Elde edilen ürün kalsiyum klorür üzerinden vakumda 24 saat kurutuldu.



**Şekil 3.3:** Benzoyilaseton-S-propiltiyosemikarbazon (3) sentezi.

## 3.4. METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

### 3.4.1. Demir(III) Komplekslerinin Sentezi

Asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon hidrogen iyodür (1a), asetilaseton-S-propiltiyosemikarbazon hidrogen bromür (2) ve benzoyilaseton-S-propiltiyosemikarbazon (3) ile salisilaldehit ya da 4-metoksi-salisilaldehitin demir(III) iyonu varlığında reaksiyonu sonucu altı yeni demir(III) kompleksi sentez edildi. Sentez prosedürleri aşağıda verildi.

**3.4.1.1. Monokloro  $N^1$ -benzoyilaseton- $N^4$ -salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-demir(III)  $[Fe(L^3)Cl]$  (Fe1) Kompleksinin Sentezi**

0.27 g (1 mmol) demir(III)klorür hegzahidrat 5 mL etil alkol içerisinde çözüldü. 0.28 g (1 mmol) benzoyilaseton-S-propiltiyosemikarbazon (3) 5 mL etil alkolde çözülerek 0.1 mL (1 mmol) salisilaldehit eklendi ve elde edilen çözelti metal tuzu çözeltisine damla damla eklenerek karıştırıldı. 0.1 mL trietilamin ilavesinden sonra oluşan siyah renkli çökelti süzülerek az miktarda etil alkol ile yıkandı. Ürün vakumda kalsiyum klorür üzerinden 24 saat kurutuldu.

**3.4.1.2. Monobromo  $N^1$ -asetilaseton- $N^4$ -salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-demir(III)  $[Fe(L^2)Br]$  (Fe2) Kompleksinin Sentezi**

Bölüm 3.4.1.1' de anlatılan şekilde 0.29 g (1 mmol) asetilaseton-S-propiltiyosemikarbazon hidrojen bromür (2), 0.3 g (1 mmol) demir(III) bromür kullanılarak sentez edildi.

**3.4.1.3. Monoiyodo  $N^1$ -benzoyilaseton- $N^4$ -salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-demir(III)  $[Fe(L^3)I]$  (Fe3) Kompleksinin Sentezi**

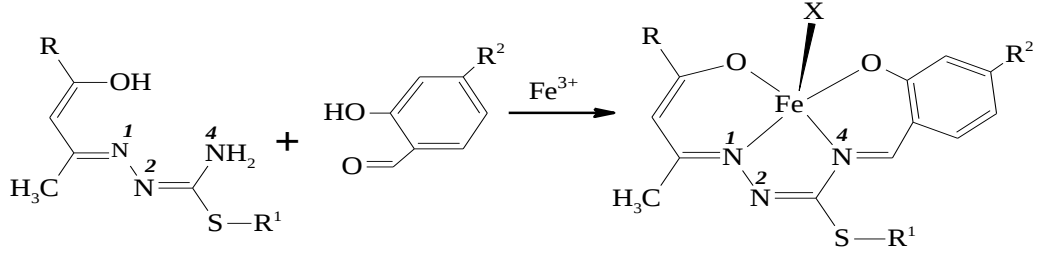
Bölüm 3.4.1.1' de anlatılan şekilde, 0.35 g (1 mmol) demir(III)perklorat hidrat ve 0.17 g (1 mmol) potasyum iyodür kullanılarak sentez edildi.

**3.4.1.4. Monoazido  $N^1$ -asetilaseton- $N^4$ -4-metoksi-salisiliden-S-metiltiyosemikarbazidato-demir(III)  $[Fe(L^1')N_3]$  (Fe4) Kompleksinin Sentezi**

Bölüm 3.4.1.1' de anlatılan şekilde 0.32 g (1 mmol) asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon hidrojen iyodür (1a), 0.15 g (1 mmol) 4-metoksisalisilaldehit, 0.35 g (1 mmol) demir(III)perklorat hidrat ve 0.07 g (1 mmol) sodyum azit kullanılarak sentez edildi.

**3.4.1.5. Monoizotiyosiyonato  $N^1$ -benzoyilaseton- $N^4$ -salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-demir(III)  $[Fe(L^3)SCN]$  (Fe5) Kompleksinin Sentezi**

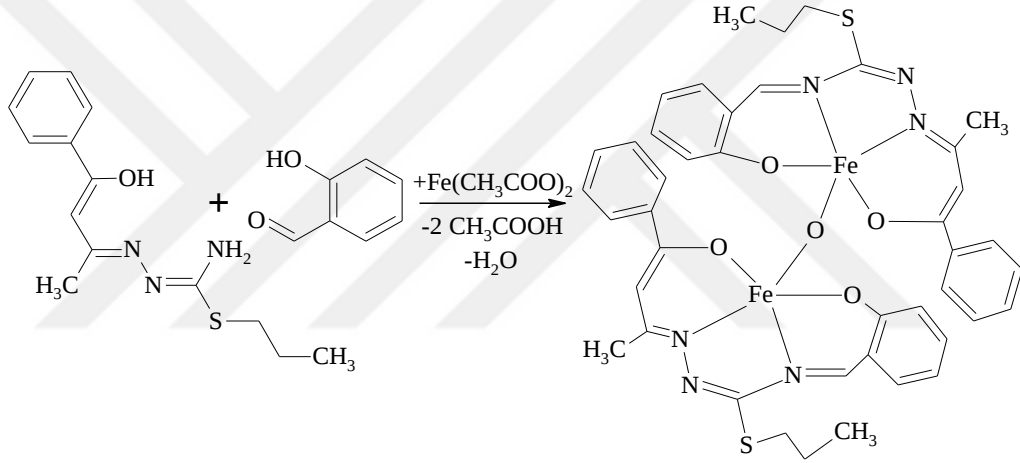
Bölüm 3.4.1.1' de anlatılan şekilde, 0.35 g (1 mmol) demir(III)perklorat hidrat ve 0.1 g (1 mmol) potasyum tiyosiyonat kullanılarak sentez edildi.



**Şekil 3.4:**  $[Fe(L)X]$  genel formülüne sahip demir(III) komplekslerinin (Fe1-5) sentezi, R:  $CH_3$ ,  $C_6H_5$ ,  $R^1$ :  $CH_3$ ,  $C_3H_7$ ,  $R^2$ : H,  $OCH_3$ , X: Cl, Br, I,  $N_3$ , NCS.

#### 3.4.1.6. $\mu$ -okso-bis-[ $N^1$ -benzoyilaseton- $N^4$ -salisiliden- $S$ -propiltiyosemikarbazidato-demir(III)] [ $(Fe(L^3))_2O$ ] (Fe6) Kompleksinin Sentezi

Bölüm 3.4.1.1' de anlatılan şekilde 0.17 g (1 mmol) demir(II)asetat kullanılarak sentez edildi.



**Şekil 3.5:**  $[(Fe(L^3))_2O]$  kompleksinin (Fe6) sentezi.

#### 3.4.2. Mangan(III) Komplekslerinin Sentezi

Asetilaseton- $S$ -metiltiyosemikarbazon hidrojen iyodür (1a) ve benzoyilaseton- $S$ -propiltiyosemikarbazon (3) ile salisilaldehitin mangan(III) iyonu varlığında reaksiyonu sonucu iki yeni mangan(III) kompleksi sentez edildi. Sentez prosedürleri aşağıda verildi.

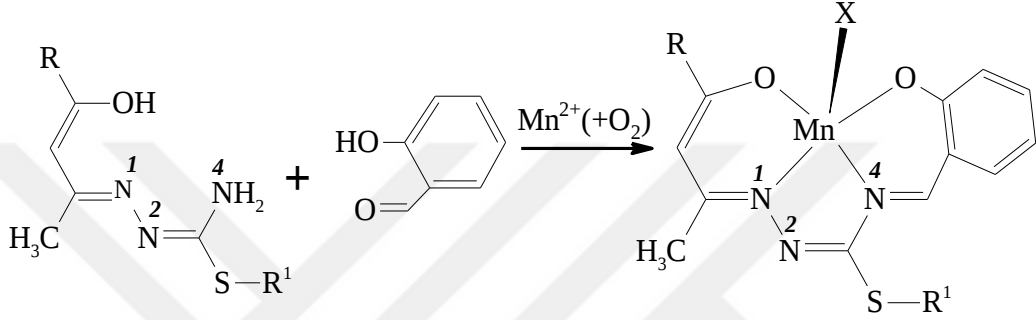
##### 3.4.2.1. Monokloro $N^1$ -benzoyilaseton- $N^4$ -salisiliden- $S$ -propiltiyosemikarbazidato-mangan(III) [ $Mn(L^3)Cl$ ] (Mn1) Kompleksinin Sentezi

0.2 g (1 mmol) mangan(II)klorür tetrahidrat 5 mL etil alkol içerisinde çözüldü. 0.28 g (1 mmol) benzoyilaseton- $S$ -propiltiyosemikarbazon (3) 5 mL etil alkolde çözülerek 0.1 mL (1 mmol) salisilaldehit eklendi ve elde edilen çözelti metal tuzu çözeltisine eklendi. 0.2 mL trietilamin ilave edilerek reaksiyon karışımı  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de bir saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımından 15 dakika süre ile hava geçirildi. 24 saat sonra oluşan siyah renkli

çökelti süzülerek az miktarda etil alkol ile yıkandı. Ürün vakumda kalsiyum klorür üzerinden 24 saat kurutuldu.

#### 3.4.2.2. *Monoazido $N^1$ -asetilaseton- $N^4$ -salisiliden-S-metiltiyosemikarbazidato-mangan(III) $[Mn(L^1)N_3]$ (Mn2) Kompleksinin Sentezi*

Bölüm 3.4.2.1' de anlatılan şekilde 0.32 g (1 mmol) asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon (1a) ve 0.07 g (1 mmol) sodyum azit kullanılarak sentez edildi.



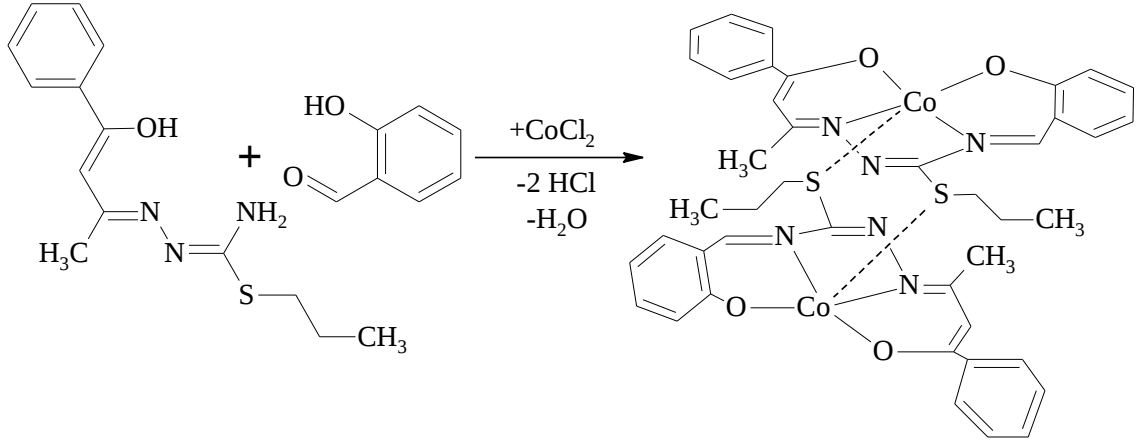
**Şekil 3.6:**  $[Mn(L)X]$  genel formülüne sahip mangan(III) komplekslerinin (Mn1 ve Mn2) sentezi, R:  $CH_3$ ,  $C_6H_5$ ,  $R^1$ :  $CH_3$ ,  $C_3H_7$ , X: Cl,  $N_3$ .

#### 3.4.3. Kobalt(II)/(III) Komplekslerinin Sentezi

Benzoyilaseton-S-propiltiyosemikarbazon (3) ve salisilaldehitin kobalt(II)/(III) iyonları varlığında reaksiyonu sonucu, bir adet kobalt(II) ve üç adet kobalt(III) olmak üzere dört yeni kobalt kompleksi sentez edildi. Sentez prosedürleri aşağıda verildi.

##### 3.4.3.1. *Bis $[N^1$ -benzoyilaseton- $N^4$ -salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-kobalt(II)] $[Co(L^3)]_2$ (Co1) Kompleksinin Sentezi*

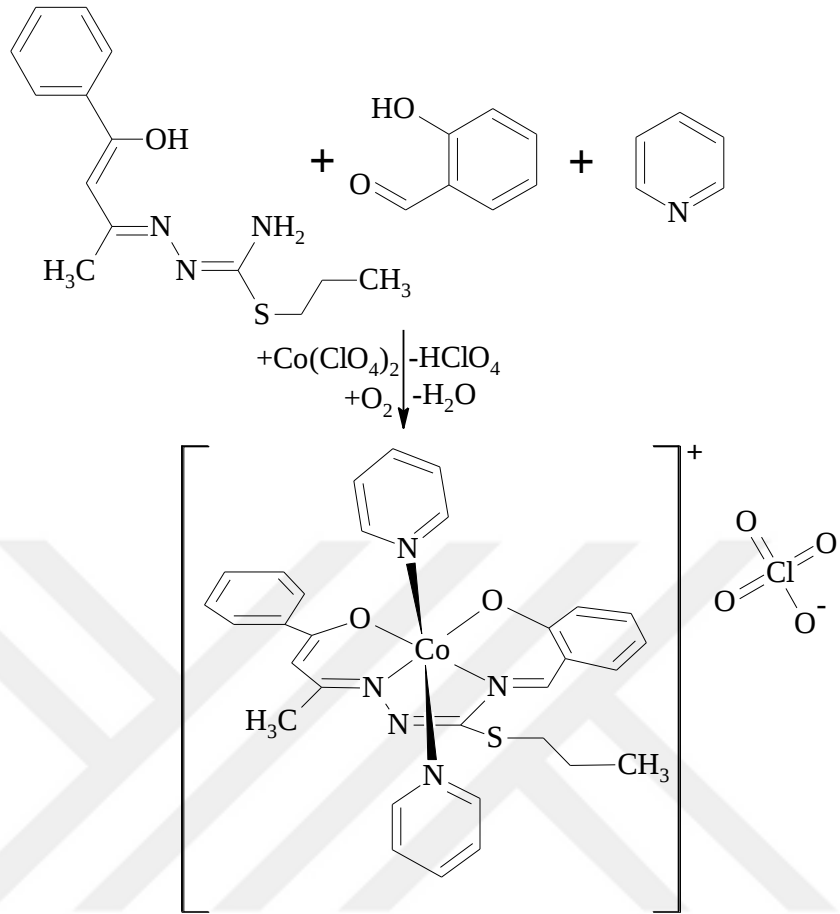
0.24 g (1 mmol) kobalt(II)klorür hegzahidrat 5 mL etil alkol içerisinde çözüldü. 0.28 g (1 mmol) benzoyilaseton-S-propiltiyosemikarbazon (3) 5 mL etil alkolde çözülerek 0.1 mL (1 mmol) salisilaldehit eklendi ve elde edilen çözelti metal tuzu çözeltisine eklendi. 0.2 mL trietilamin ilave edilerek reaksiyon karışımı 60 °C' de iki saat karıştırıldı. 48 saat sonra oluşan çökelti süzülerek az miktarda etil alkol ile yıkandı. Ürün vakumda kalsiyum klorür üzerinden 24 saat kurutuldu.



Şekil 3.7: [Co(L³)]₂ kompleksinin (Co1) sentezi.

**3.4.3.2. Dipiridin N¹-benzoylaseton-N⁴-salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-kobalt(III) perklorat [Co(L³)(py)₂]ClO₄ (Co2) Kompleksinin Sentezi**

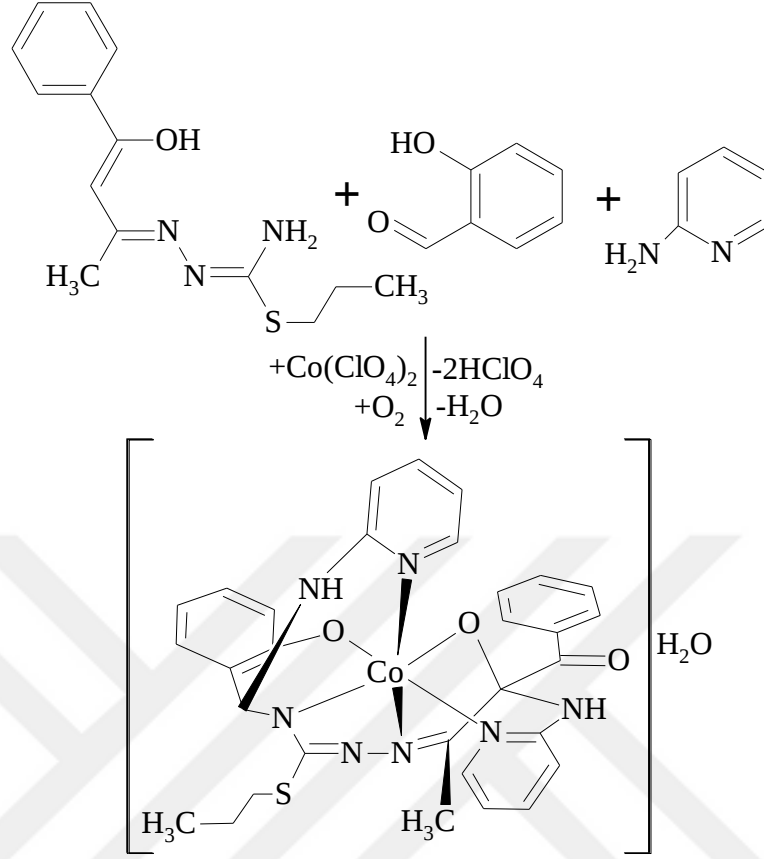
0.37 g (1 mmol) kobalt(II)perklorat hegzahidrat 5 mL etil alkol içerisinde çözüldü. 0.28 g (1 mmol) benzoylaseton-S-propiltiyosemikarbazon (3) 5 mL etil alkolde çözülerek 0.1 mL (1 mmol) salisilaldehit eklendi ve elde edilen çözelti metal tuzu çözeltisine eklendi. 0.1 mL trietilamin ilave edilerek reaksiyon karışımı 60 °C’ de iki saat karıştırıldı. Daha sonra bu karışıma 0.3 mL (4 mmol) piridin eklendi ve bir saat daha karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımından yarım saat süre ile hava geçirildi. Oluşan bordo renkli çökelti süzülerek az miktarda etil alkol ile yıkandı. Ürün vakumda kalsiyum klorür üzerinden 24 saat kurutuldu.



Şekil 3.8: [Co(L<sup>3</sup>)(py)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> kompleksinin (Co2) sentezi.

#### 3.4.3.3. Di-2-aminopiridin N<sup>1</sup>-benzoyilaseton-N<sup>4</sup>-salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-kobalt(III) Hidrat [CoL].H<sub>2</sub>O (Co3) Kompleksinin Sentezi

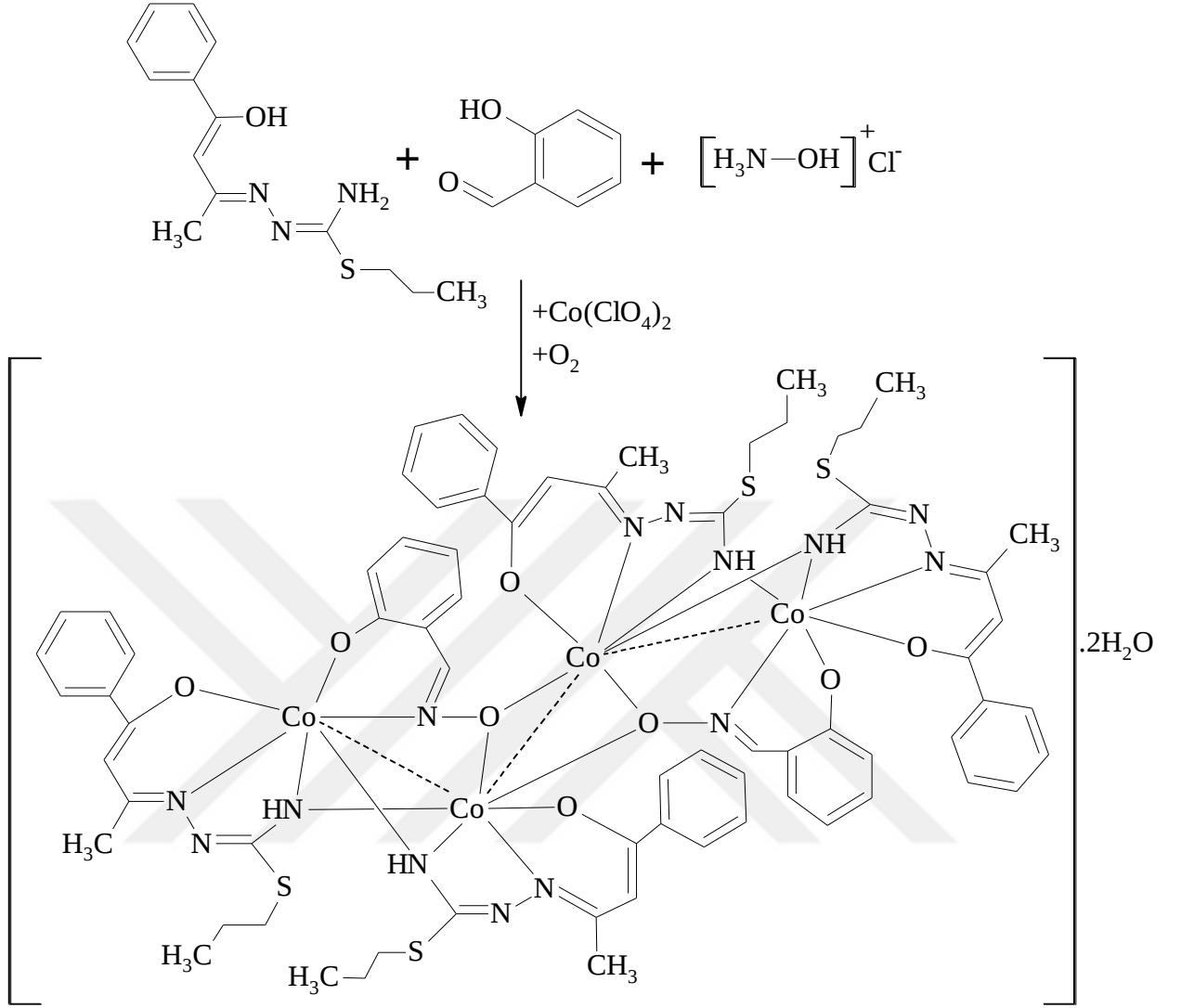
Bölüm 3.4.3.2' de anlatılan şekilde piridin yerine 0.38 g (4 mmol) 2-aminopiridin kullanılarak sentez edildi.



Şekil 3.9: [CoL].H<sub>2</sub>O kompleksinin (Co3) sentezi.

**3.4.3.4. Di- $\mu$ -{2-[(oksidoinimino)metil]fenolat}-bis-{di[benzoyilaseton-S-propiltiyosemikarbazidato-kobalt(III)]} Dihidrat [ $\mu$ -(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>)Co<sub>2</sub>(tsc)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (Co4) Kompleksinin Sentezi**

0.37 g (1 mmol) kobalt(II) perklorat hegzahidrat 5 mL etil alkol içerisinde çözüldü. 0.28 g (1 mmol) benzoyilaseton-S-propiltiyosemikarbazon (3) 5 mL etil alkolde çözülerek 0.1 mL (1 mmol) salisilaldehit eklendi ve elde edilen çözelti metal tuzu çözeltisine eklendi 0.1 mL trietilamin ilave edilerek reaksiyon karışımı 60 °C’ de bir saat karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımından yarım saat süreyle hava geçirildi. 0.28 g (4 mmol) hidroksil amin hidroklorür 5 mL etil alkolde çözüldü ve üzerine damla damla seyreltik trietilamin katılarak pH:7 olan bir çözelti elde edildi. Hava geçirildikten sonra bu çözelti reaksiyon karışımına eklendi ve bir saat daha karıştırıldı. 24 saat sonra oluşan çökelti süzülerek az miktarda etil alkol ile yıkandı. Ürün vakumda kalsiyum klorür üzerinden 24 saat kurutuldu.



Şekil 3.10:  $[\mu-(C_7H_5NO_2)Co_2(tsc)_2] \cdot 2H_2O$  kompleksinin (Co4) sentezi.

### 3.5. SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER

#### 3.5.1. IR Spektrumlarının Alınması

Başlangıç maddeleri olan S-alkil tiyosemikarbazonlar ve metal komplekslerinin IR spektrumları ATR (Attenuated Total Reflection) tekniği ile alındı. IR spektrumlarında 4000-600  $cm^{-1}$  bölgesi tarandı.

#### 3.5.2. Elektronik Spektrumlar

Başlangıç maddeleri ve metal komplekslerinin kloroform içinde  $1 \times 10^{-5}$  M'lık çözeltileri hazırlanarak kuvars hücrelerde absorpsiyon değerleri ölçüldü. Elde edilen  $\lambda$  değerleri için molar absorpsiyon katsayıları ( $\log \epsilon$ ) hesaplandı.

### 3.5.3. $^1\text{H}$ NMR Spektrumları

Başlangıç maddeleri (1a, 1b, 2, 3) ve Co3 kompleksinin  $^1\text{H}$  NMR (dms $o$ -d $_6$ ) ve D $_2$ O NMR spektrumları alındı. Co2 ve Co4 komplekslerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu CDCl $_3$  içerisinde alındı. Elde edilen veriler tablolar halinde verildi.

### 3.5.4. Kütle Spektrumlarının Alınması

Fe5, Fe6, Mn2, Co1, Co3 ve Co4 komplekslerinin kütle spektrumları CDCl $_3$  içerisinde ESI (Elektrospray İyonizasyon) metodu kullanan bir kütle spektrometresi ile alındı.

### 3.5.5. X-Işını Kırınımı Yöntemi

Fe1, Mn1 ve Co1 bileşiklerinin tek kristal X-ışını analizleri Bruker D8 VENTURE difraktometre cihazı kullanılarak İstanbul Teknik Üniversitesi'nde yaptırıldı. 1a, 3, Fe2-6, Mn2 Co2-4 komplekslerinin X-ışını analizleri ise Bruker D8 QUEST difraktometresi kullanılarak Sinop Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde yaptırıldı.

## 3.6. ANTİOKSİDAN KAPASİTE VE AKTİVİTE ÖLÇÜMLERİ

### 3.6.1. CUPRAC Yöntemi

Sentez edilen başlangıç maddeleri ve metal komplekslerinin toplam antioksidan kapasiteleri CUPRAC (Bakır(II) iyonu indirgeme esaslı antioksidan kapasite) yöntemi ile belirlendi [106]. Yöntem uygulanırken, bir test tüpüne sırasıyla 1 mL 10 mM bakır(II)klorür dihidrat, 1 mL 7.5 mM neokuprein, 1 mL 1.0 M pH:7 amonyum asetat tampon çözeltisi, x mL örnek çözelti ve (1.1-x) mL su eklendi. Toplam hacmi 4.1 mL olan bu karışım 30 dakika oda sıcaklığında bekletildi. Daha sonra bu karışımın 450 nm'deki absorbansı içinde örnek bulunmayan referansa karşı ölçüldü. TEAC (Troloks eşdeğeri antioksidan kapasite) katsayıları, her bileşiğin molar absorptivitesinin troloksun CUPRAC metodu ile elde edilen molar absorptivitesine ( $\epsilon_{\text{troloks}}$ :  $1.67 \times 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) oranlanması ile hesaplandı. Bütün ölçümler üç kere tekrarlandı ve sonuçlar  $\pm$  standart sapma şeklinde verildi.

### 3.6.2. DPPH Yöntemi

Sentez edilen başlangıç maddeleri ve metal komplekslerinin DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) radikalini süpürme aktiviteleri literatür yöntemine göre ölçüldü [107]. Yöntem

uygulanırken, bir test tüpüne sırasıyla 2 mL 0.1 mM DPPH çözeltisi, x mL örnek çözelti ve (2-x) mL metil alkol eklendi. 30 dakika sonra karışımın 515 nm’ deki absorbansı metil alkole karşı ölçüldü. Absorbans değerindeki azalma bileşiğin DPPH radikalini süpürme aktivitesi olduğunu gösterir. Bileşiklerin DPPH radikalini süpürme yüzdeleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı.

$$\text{DPPH radikal süpürme aktivitesi (\%)} = [(A_{\text{DPPH}} - A_s)/A_{\text{DPPH}}] \times 100.$$

$A_{\text{DPPH}}$ : Örnek olmadan DPPH çözeltisinin absorbansı,  $A_s$ : belirli miktarda örnek eklenen çözeltinin absorbansı. Bütün ölçümler üç kere tekrarlandı ve sonuçlar  $\pm$  standart sapma şeklinde verildi. Bileşiklerin % 50 inhibisyonu sağladığı konsantrasyonlar ( $IC_{50}$ ), radikal inhibisyon yüzdelерinin konsantrasyona karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen eğriden hesaplandı.

### 3.7. SİTOTOKSİSİTE ÇALIŞMALARI

MTT (3-(4,5-dimetiltiyazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolyum bromür) ölçümü *in vitro* koşullarda metabolizmanın canlılığına dayanarak sitotoksisiteyi ölçmek için uygulanan kantitatif kolorimetrik bir yöntemdir [108]. Bu amaçla bileşiklerin değişik konsantrasyonları (ana stok 5 mg/mL DMSO’ da) hazırlanarak kanser ve kanser olmayan hücrelere uygulandı.

Bu çalışmada kullanılan kanser hücre hatları K562 (Kronik miyeloid lösemi), THP-1 (Akut monositik lösemi) ve kanser olmayan HUVEC (insan damar endotel) hücre hattı Prof. Dr. Serap Kuruca’ dan (İstanbul Tıp Fakültesi-Fizyoloji Anabilim Dalı) temin edildi. Tüm hücre hatları % 5 CO<sub>2</sub> ile nemlendirilmiş inkübatörde 37 °C’ de, 100,000 U/L penisilin ve 100.000 g/L streptomisin ilave edilerek hazırlanan medyumda çoğaltıldı. K562 ve THP-1 hücreleri % 10’ luk fetal sığır serumu (FBS) içeren RPMI 1640 (Roswell Park Memorial Institute) medyum ile; HUVEC hücreleri % 20’ lik fetal sığır serumu (FBS) içeren DMEM (Dulbecco’ nun Modifiye Eagle Medyum) kullanılarak kültüre edildi.

Hücreler % 90 konfluent olduğunda (HUVEC hücrelerine tripsinizasyon uygulanarak kaldırılır) ve tripan mavisi ile boyanarak ölü-canlı hücre sayımı yapıldı. Yöntem uygulanırken, mililitrede 10<sup>5</sup> hücre olacak şekilde hücreler 96’ lık plakalara ekilir ve hesaplanan konsantrasyonlardaki maddeler ilave edilir. % 5 CO<sub>2</sub> içeren etüvde 37 °C’ de 72 saatlik inkübasyon sonrası hücrelere MTT uygulanır. 4 saat inkübasyon sonrası medyum dikkatlice uzaklaştırılır ve formazan

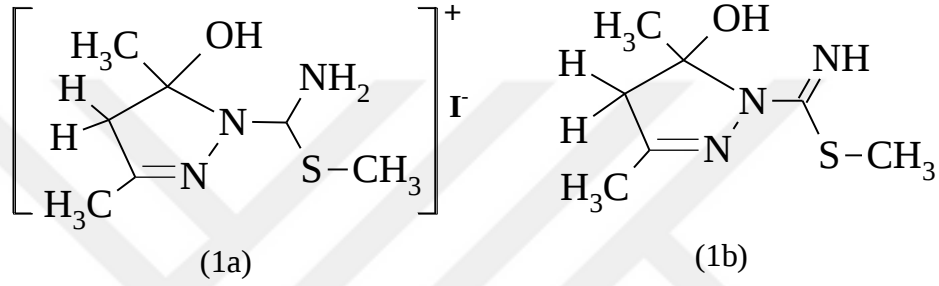
kristalleri plakanın her kuyucuğuna 100  $\mu$ L DMSO ilave edilerek cözölür. Plakadaki hücrelerin optik dansiteleri ELİSA cihazında 540 nm' de okutulur. Sadece DMSO bulunan kuyucuk kontrol olarak kullanılır. Bütün deneyler en az üç kere tekrar edilerek, hücre canlılığı kontrol hücrelerine kıyasla yüzde (%) olarak ifade edildi. Bileşiklerin hücre büyümesini % 50 oranında engelleyen sitotoksik konsantrasyon (IC<sub>50</sub>) değeri doz yanıt eğrisinden hesaplandı.



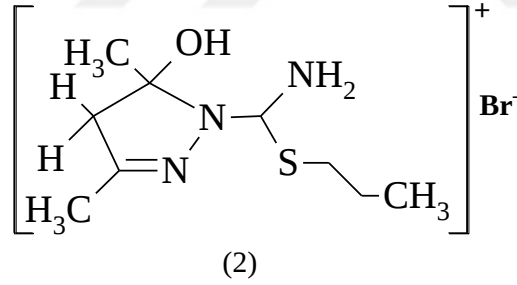
## 4. BULGULAR

### 4.1. BAŞLANGIÇ MADDELERİNE AİT FİZİKSEL ÖZELLİKLER

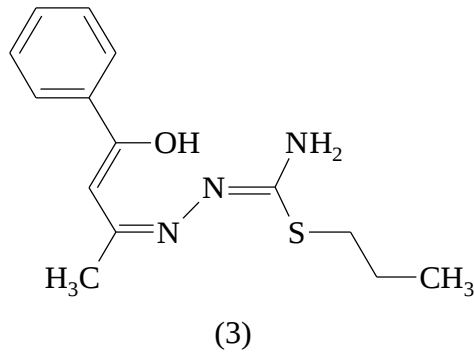
Asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon hidrojen iyodür (1a), asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon (1b), asetilaseton-S-propiltiyosemikarbazon hidrojen bromür (2) ve benzoyilaseton-S-propiltiyosemikarbazon (3) maddelerine ait bazı fiziksel özellikler ve elementel analiz verileri Tablo 4.1’ de verildi. Öngörülen yapılar Şekil 4.1-4.3’ de gösterildi.



**Şekil 4.1:** Asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon hidrojen iyodür (1a), Asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon (1b).



**Şekil 4.2:** Asetilaseton-S-propiltiyosemikarbazon hidrojen bromür (2).



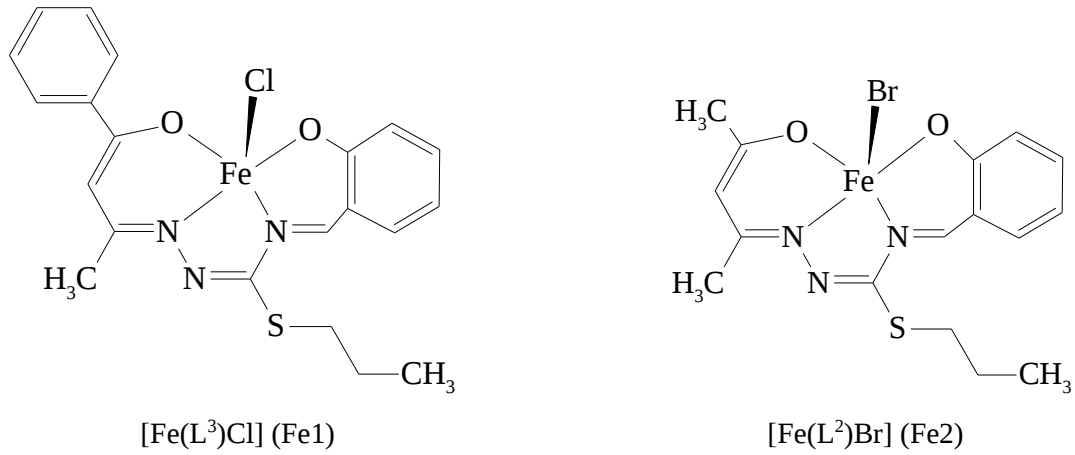
**Şekil 4.3:** Benzoyilaseton-S-propiltiyosemikarbazon (3).

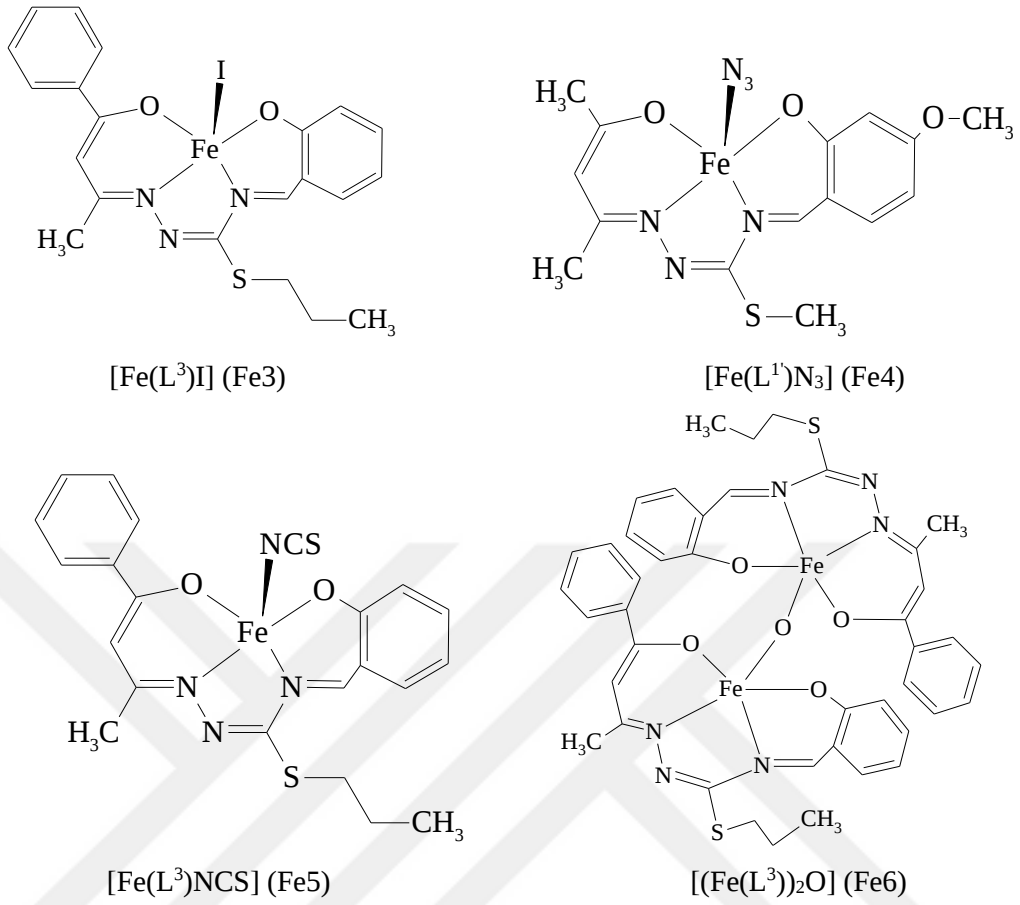
**Tablo 4.1:** Başlangıç maddelerine ait bazı fiziksel özellikler ve elementel analiz verileri.

| Bileşik   | Renk  | E.N. (°C) | Verim (%) | Elementel Analiz % Deneysel<br>(% Hesaplanan) |                |                  |                  |
|-----------|-------|-----------|-----------|-----------------------------------------------|----------------|------------------|------------------|
|           |       |           |           | %C                                            | %H             | %N               | %S               |
| <b>1a</b> | Beyaz | 160       | 70        | 26.51<br>(26.68)                              | 4.23<br>(4.48) | 13.07<br>(13.33) | 9.91<br>(10.17)  |
| <b>1b</b> | Beyaz | 96        | 20        | 44.74<br>(44.90)                              | 6.78<br>(7.00) | 22.30<br>(22.44) | 16.35<br>(17.12) |
| <b>2</b>  | Beyaz | 149       | 65        | 36.25<br>(36.49)                              | 5.91<br>(6.12) | 13.98<br>(14.19) | 10.57<br>(10.82) |
| <b>3</b>  | Sarı  | 85        | 80        | 60.45<br>(60.62)                              | 6.74<br>(6.90) | 15.03<br>(15.15) | 11.38<br>(11.56) |

#### 4.2. DEMİR(III) KOMPLEKSLERİNE AİT FİZİKSEL VERİLER

Asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon hidrojen iyodür (1a), asetilaseton-S-propiltiyosemikarbazon hidrojen bromür (2), benzoyilaseton-S-propiltiyosemikarbazon (3) ve salisilaldehit/4-metoksi-salisilaldehit kullanılarak sentez edilen demir(III) komplekslerine ait bazı fiziksel özellikler ve elementel analiz verileri Tablo 4.2’ de verildi. Öngörülen yapılar Şekil 4.4’ de gösterildi.

**Şekil 4.4:** Sentez edilen demir(III) kompleksleri.



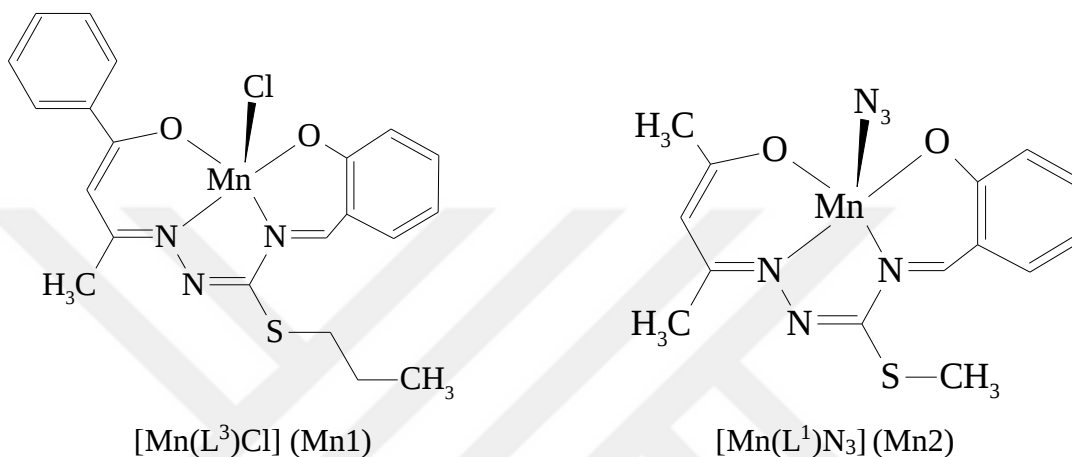
Şekil 4.4 (devam):

**Tablo 4.2:** Demir(III) komplekslerine ait bazı fiziksel özellikler ve elementel analiz verileri.

| Bileşik    | Renk  | E.N. (°C) | Verim (%) | Elementel Analiz % Deneysel<br>(% Hesaplanan) |                |                  |                  |
|------------|-------|-----------|-----------|-----------------------------------------------|----------------|------------------|------------------|
|            |       |           |           | %C                                            | %H             | %N               | %S               |
| <b>Fe1</b> | Siyah | 219       | 35        | 53.37<br>(53.58)                              | 4.31<br>(4.50) | 8.71<br>(8.93)   | 6.05<br>(6.81)   |
| <b>Fe2</b> | Siyah | 162       | 30        | 42.27<br>(42.41)                              | 4.09<br>(4.23) | 9.04<br>(9.27)   | 6.84<br>(7.08)   |
| <b>Fe3</b> | Siyah | 203       | 30        | 44.59<br>(44.86)                              | 3.51<br>(3.76) | 7.28<br>(7.47)   | 5.41<br>(5.70)   |
| <b>Fe4</b> | Siyah | 213       | 35        | 43.05<br>(43.18)                              | 3.97<br>(4.11) | 19.95<br>(20.14) | 7.49<br>(7.68)   |
| <b>Fe5</b> | Siyah | 223       | 25        | 53.42<br>(53.55)                              | 4.14<br>(4.29) | 11.19<br>(11.36) | 12.79<br>(13.00) |
| <b>Fe6</b> | Siyah | 207       | 30        | 56.68<br>(56.89)                              | 4.61<br>(4.77) | 9.34<br>(9.48)   | 6.95<br>(7.23)   |

### 4.3. MANGAN(III) KOMPLEKSLERİNE AİT FİZİKSEL VERİLER

Asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon hidrojen iyodür (1a), benzoyilaseton-S-propiltiyosemikarbazon (3) ve salisilaldehit kullanılarak sentez edilen mangan(III) komplekslerine ait bazı fiziksel özellikler ve elementel analiz verileri Tablo 4.3' de verildi. Öngörülen yapılar Şekil 4.5' de gösterildi.



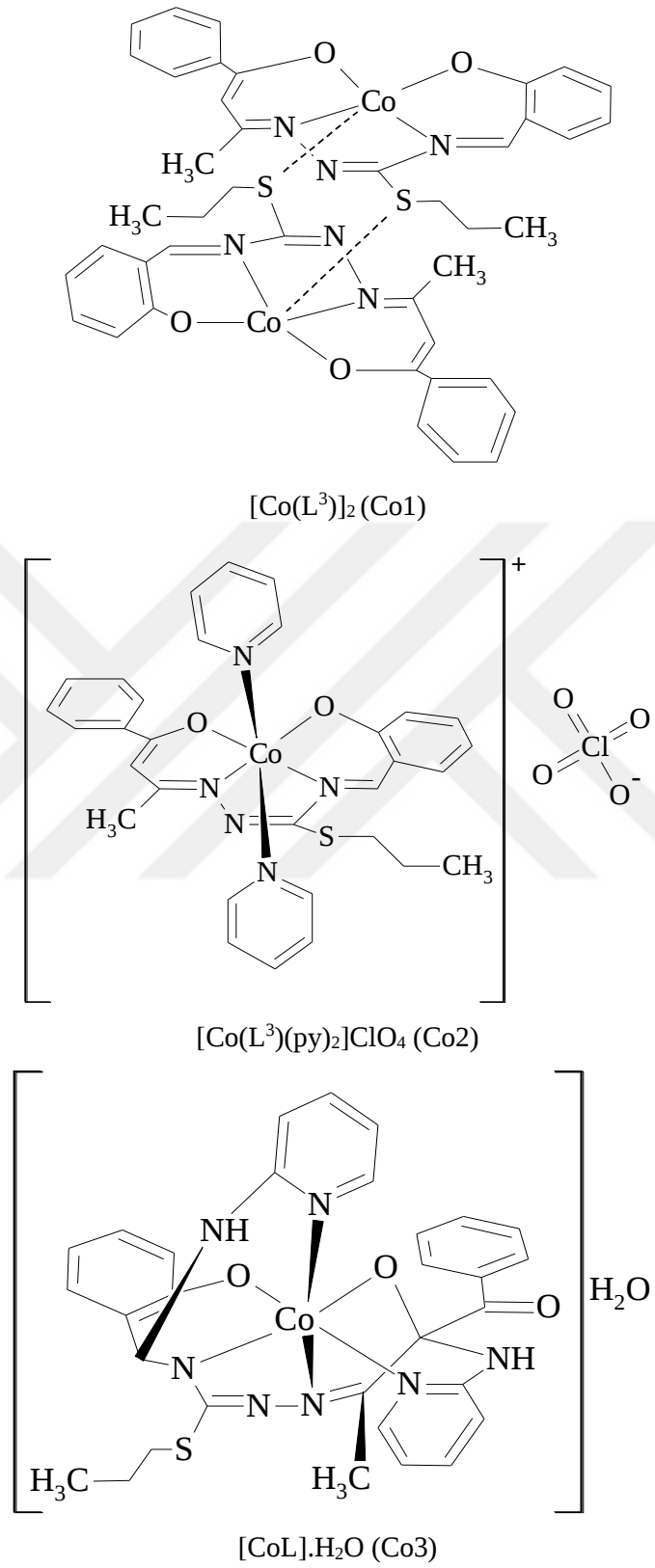
Şekil 4.5: Sentez edilen mangan(III) kompleksleri.

Tablo 4.3: Mangan(III) komplekslerine ait bazı fiziksel özellikler ve elementel analiz verileri.

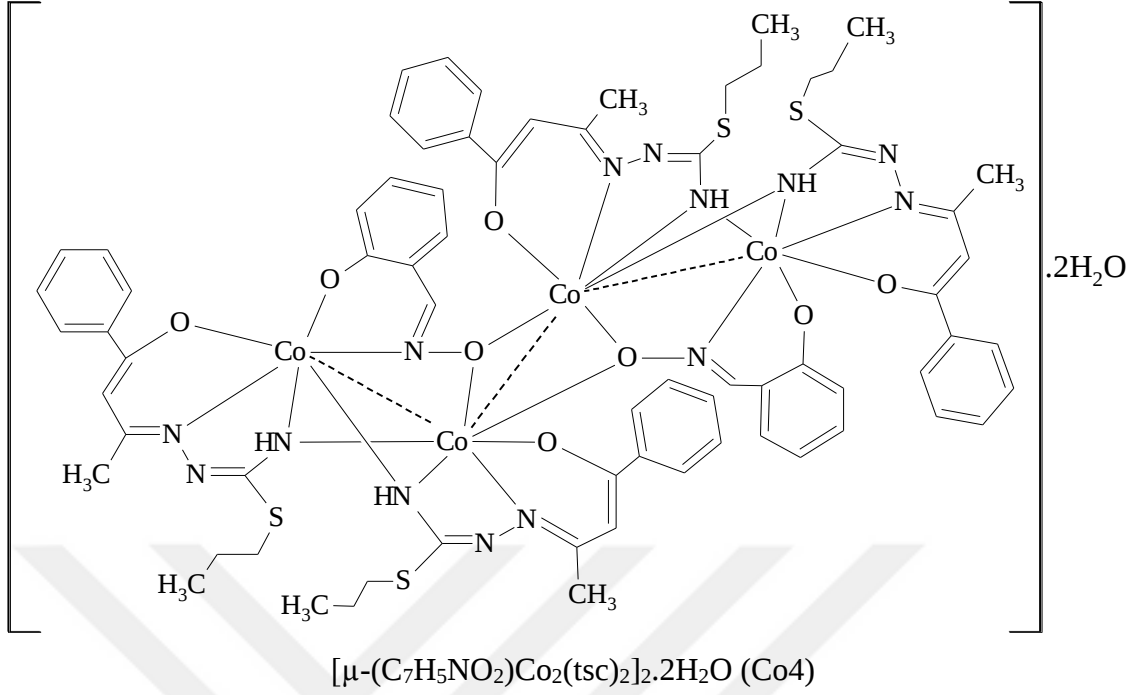
| Bileşik | Renk  | E.N. (°C) | Verim (%) | Elementel Analiz % Deneysel<br>(% Hesaplanan) |                |                  |                |
|---------|-------|-----------|-----------|-----------------------------------------------|----------------|------------------|----------------|
|         |       |           |           | %C                                            | %H             | %N               | %S             |
| Mn1     | Siyah | >350      | 25        | 53.39<br>(53.68)                              | 4.19<br>(4.50) | 8.61<br>(8.94)   | 6.19<br>(6.82) |
| Mn2     | Siyah | >350      | 20        | 43.39<br>(43.53)                              | 3.78<br>(3.91) | 21.64<br>(21.75) | 8.04<br>(8.30) |

### 4.4. KOBALT(II)/(III) KOMPLEKSLERİNE AİT FİZİKSEL VERİLER

Benzoyilaseton-S-propiltiyosemikarbazon (3) ve salisilaldehit kullanılarak sentez edilen kobalt(II)/(III) komplekslerine ait bazı fiziksel özellikler ve elementel analiz verileri Tablo 4.4' de verildi. Öngörülen yapılar Şekil 4.6' da gösterildi.



**Şekil 4.6:** Sentez edilen kobalt(II)/(III) kompleksleri.



Şekil 4.6 (devam):

**Tablo 4.4:** Kobalt(II)/(III) komplekslerine ait bazı fiziksel özellikler ve elementel analiz verileri.

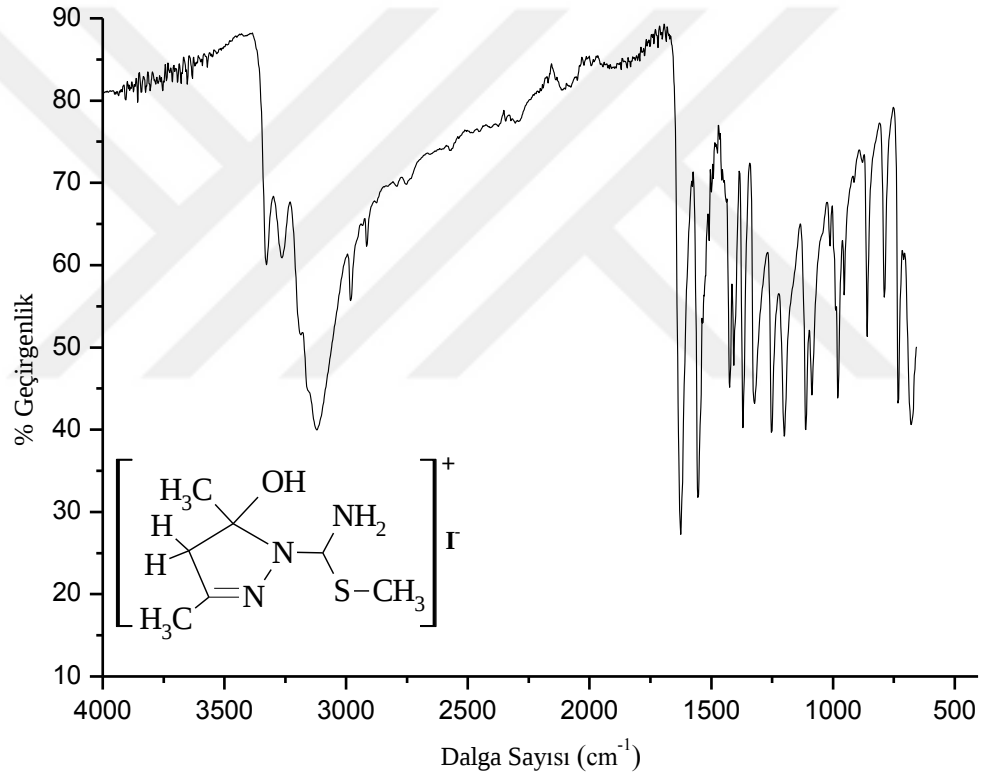
| Bileşik    | Renk         | E.N. (°C) | Verim (%) | Elementel Analiz % Deneysel<br>(% Hesaplanan) |                |                  |                |
|------------|--------------|-----------|-----------|-----------------------------------------------|----------------|------------------|----------------|
|            |              |           |           | %C                                            | %H             | %N               | %S             |
| <b>Co1</b> | Koyu kırmızı | 218       | 30        | 57.38<br>(57.53)                              | 4.64<br>(4.83) | 9.40<br>(9.58)   | 7.05<br>(7.31) |
| <b>Co2</b> | Bordo        | 248       | 35        | 53.27<br>(53.49)                              | 4.32<br>(4.49) | 9.89<br>(10.06)  | 4.49<br>(4.61) |
| <b>Co3</b> | Koyu kırmızı | 202       | 35        | 56.55<br>(56.62)                              | 4.81<br>(4.90) | 14.80<br>(14.91) | 4.72<br>(4.88) |
| <b>Co4</b> | Siyah        | >350      | 30        | 50.84<br>(51.16)                              | 4.89<br>(5.03) | 11.78<br>(11.93) | 7.59<br>(7.80) |

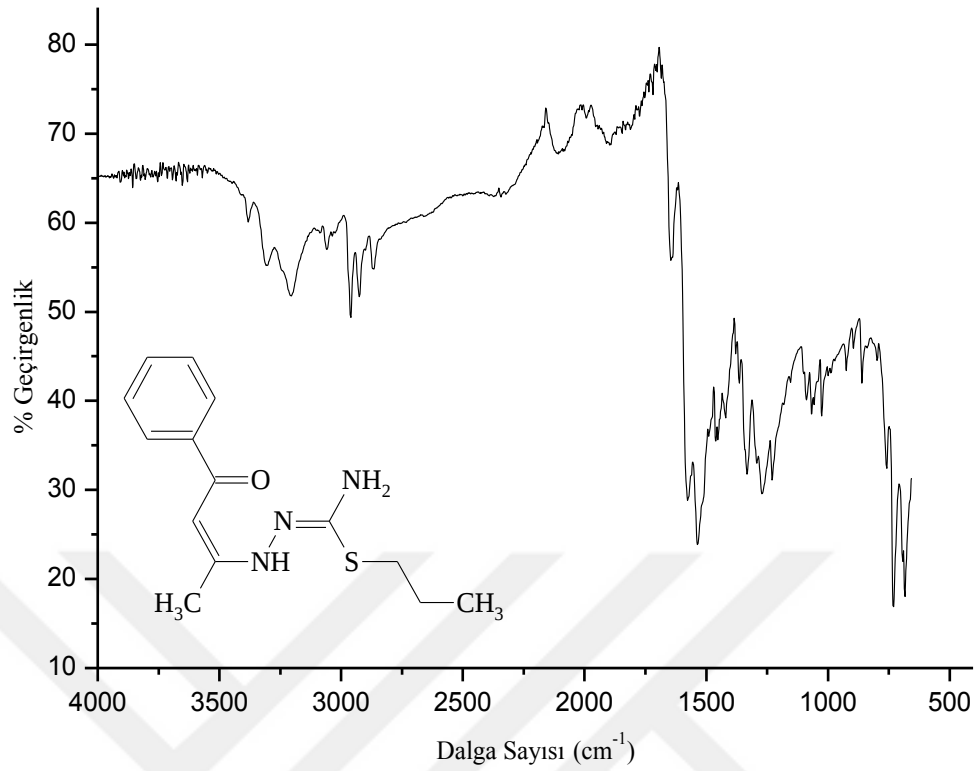
#### 4.5. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN IR VERİLERİ

Asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon hidrojen iyodür (1a), asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon (1b), asetilaseton-S-propiltiyosemikarbazon hidrojen bromür (2) ve benzoyilaseton-S-propiltiyosemikarbazon (3) maddelerine ait karakteristik bandlar Tablo 4.5’ de, 1a ve 3’ ün infrared spektrumları Şekil 4.7-4.8’ de verildi.

**Tablo 4.5:** Başlangıç maddelerinin bazı karakteristik IR bandları (cm<sup>-1</sup>).

| Bileşik   | $\nu(\text{OH})$ | $\nu(\text{NH}_2)$ | $\nu(\text{NH})$ | $\delta(\text{NH}), \nu(\text{C}=\text{N})$                                                              |
|-----------|------------------|--------------------|------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>1a</b> | 3184             | 3327<br>3260       | -                | 1626-1576                                                                                                |
| <b>1b</b> | 3193             | -                  | 3328             | 1627-1554                                                                                                |
| <b>2</b>  | 3246             | 3153<br>3101       | -                | 1636-1577                                                                                                |
| <b>3</b>  | -                | 3381<br>3305       | 3204             | $\delta(\text{NH}), \nu(\text{C}=\text{O}), \nu(\text{C}=\text{N}), \nu(\text{C}=\text{C})$<br>1646-1577 |

**Şekil 4.7:** Asetilaseton-S-metiltiosemikarbazon hidrojen iyodür (1a) IR spektrumu.



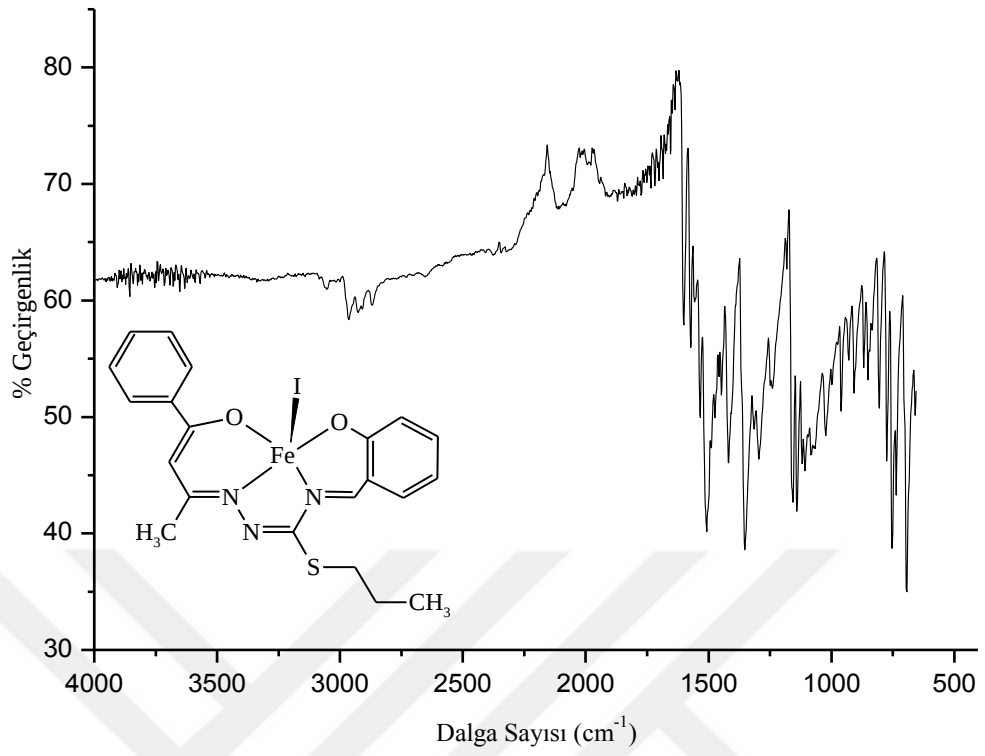
Şekil 4.8: Benzoylaseton-S-propiltiyosemikarbazon (3) IR spektrumu.

#### 4.6. DEMİR(III) KOMPLEKSLERİNİN IR VERİLERİ

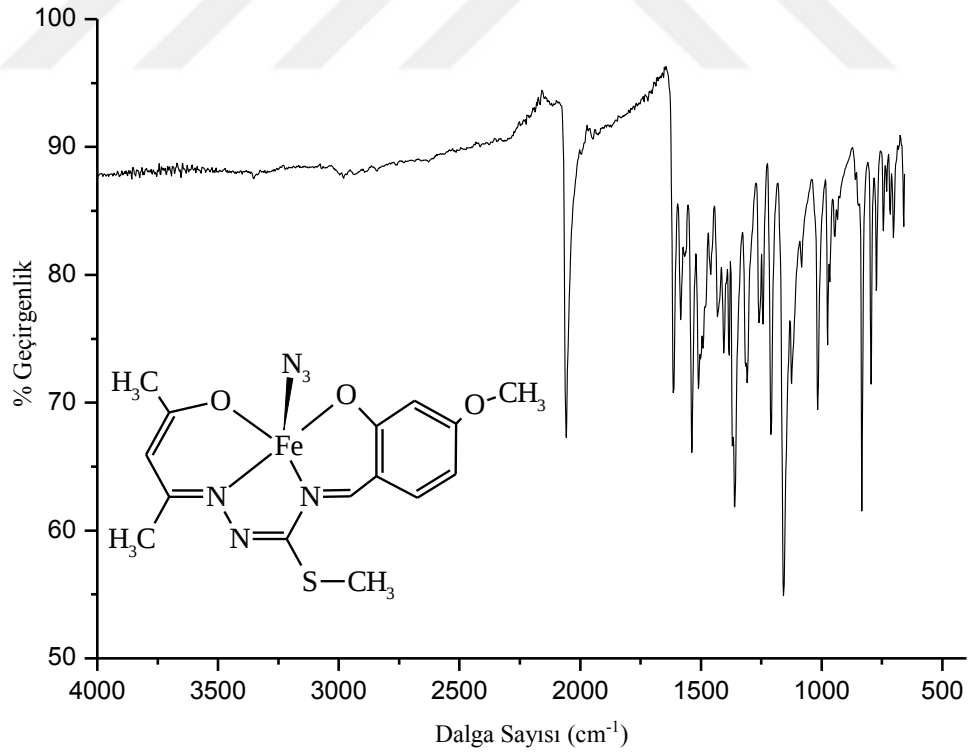
Demir(III) komplekslerine ait karakteristik bandlar Tablo 4.6’ da, Fe3, Fe4, Fe5 komplekslerinin infrared spektrumları Şekil 4.9-4.11’ de verildi.

Tablo 4.6: Demir(III) komplekslerinin bazı karakteristik IR bandları (cm<sup>-1</sup>).

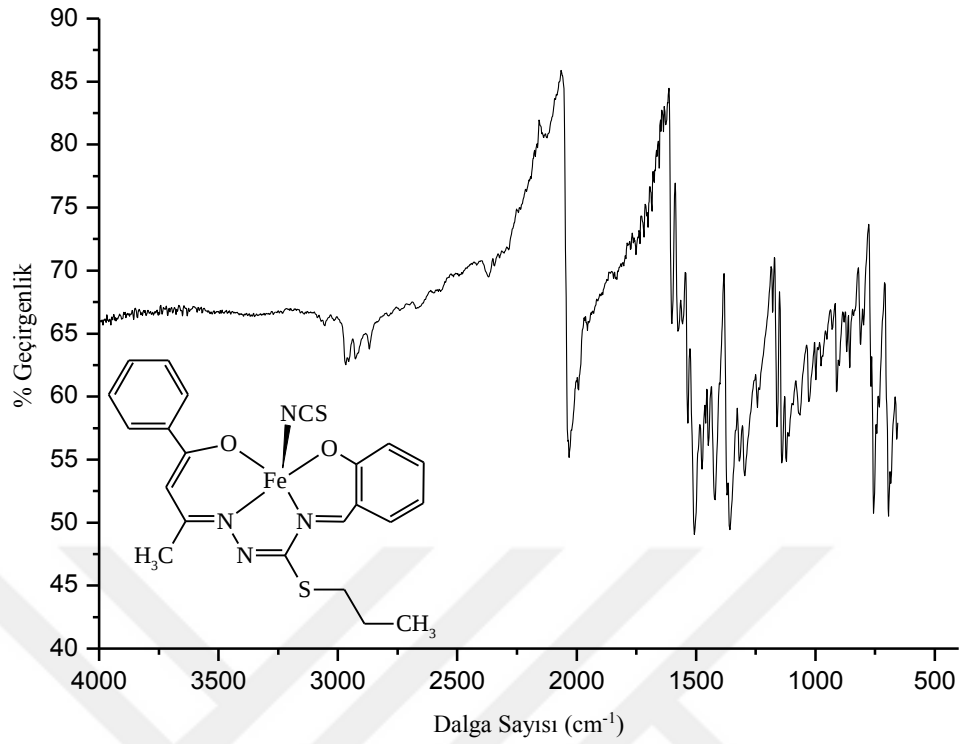
| Bileşik | $\nu(\text{C}=\text{N}^1)$ , $\nu(\text{N}^2=\text{C})$ , $\nu(\text{N}^4=\text{C})$ | $\nu(\text{C}-\text{O})$ | $\nu(\text{N}_3)$ | $\nu(\text{NCS})$ | $\nu(\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe})$ |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------|-------------------|-------------------------------------|
| Fe1     | 1606,1578,1559                                                                       | 1163,1142                | -                 | -                 | -                                   |
| Fe2     | 1604,1580,1569                                                                       | 1160,1139                | -                 | -                 | -                                   |
| Fe3     | 1600,1572,1559                                                                       | 1157,1139                | -                 | -                 | -                                   |
| Fe4     | 1614,1583,1565                                                                       | 1158,1123                | 2057              | -                 | -                                   |
| Fe5     | 1600,1576,1559                                                                       | 1161,1140                | -                 | 2031              | -                                   |
| Fe6     | 1606,1582,1560                                                                       | 1159,1138                | -                 | -                 | 827                                 |



Şekil 4.9: Fe3 kompleksi IR spektrumu.



Şekil 4.10: Fe4 kompleksi IR spektrumu.



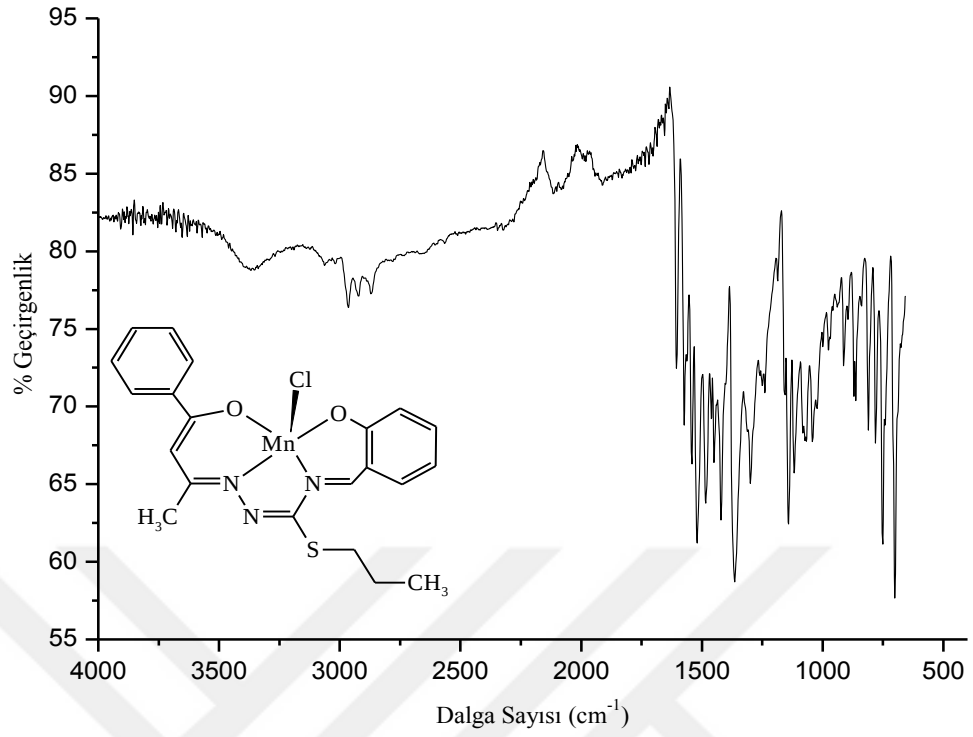
Şekil 4.11: Fe5 kompleksi IR spektrumu.

#### 4.7. MANGAN(III) KOMPLEKSLERİNİN IR VERİLERİ

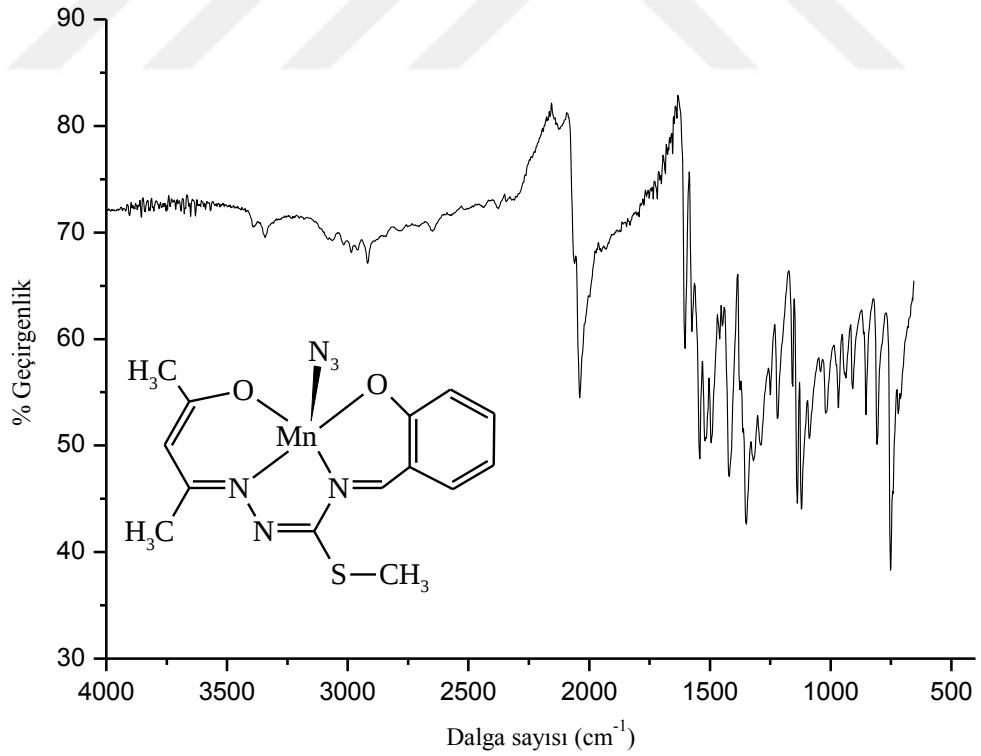
Mn1 ve Mn2 komplekslerine ait karakteristik bandlar Tablo 4.7’ de, infrared spektrumları Şekil 4.12-4.13’ de verildi.

Tablo 4.7: Mangan(III) komplekslerinin bazı karakteristik IR bandları (cm<sup>-1</sup>).

| Bileşik | $\nu(\text{C}=\text{N}^1)$ , $\nu(\text{N}^2=\text{C})$ , $\nu(\text{N}^4=\text{C})$ | $\nu(\text{C}-\text{O})$ | $\nu(\text{N}_3)$ |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------|
| Mn1     | 1605,1573,1562                                                                       | 1141,1118                | -                 |
| Mn2     | 1602,1574,1558                                                                       | 1138,1121                | 2038              |



Şekil 4.12: Mn1 kompleksi IR spektrumu.



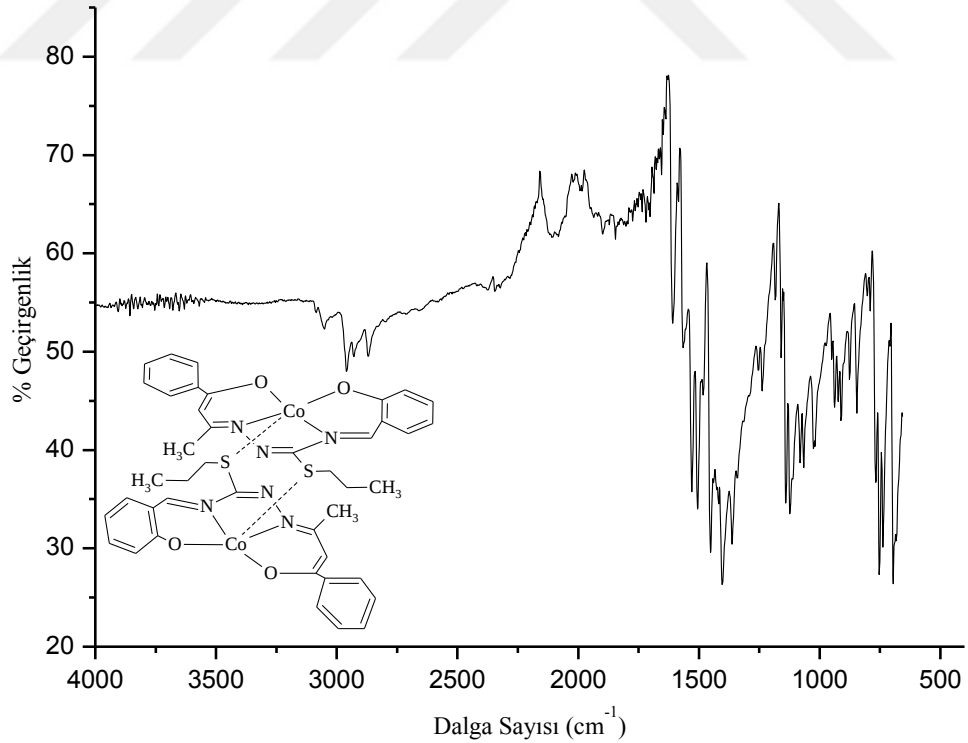
Şekil 4.13: Mn2 kompleksi IR spektrumu.

#### 4.8. KOBALT(II)/(III) KOMPLEKSLERİNİN IR VERİLERİ

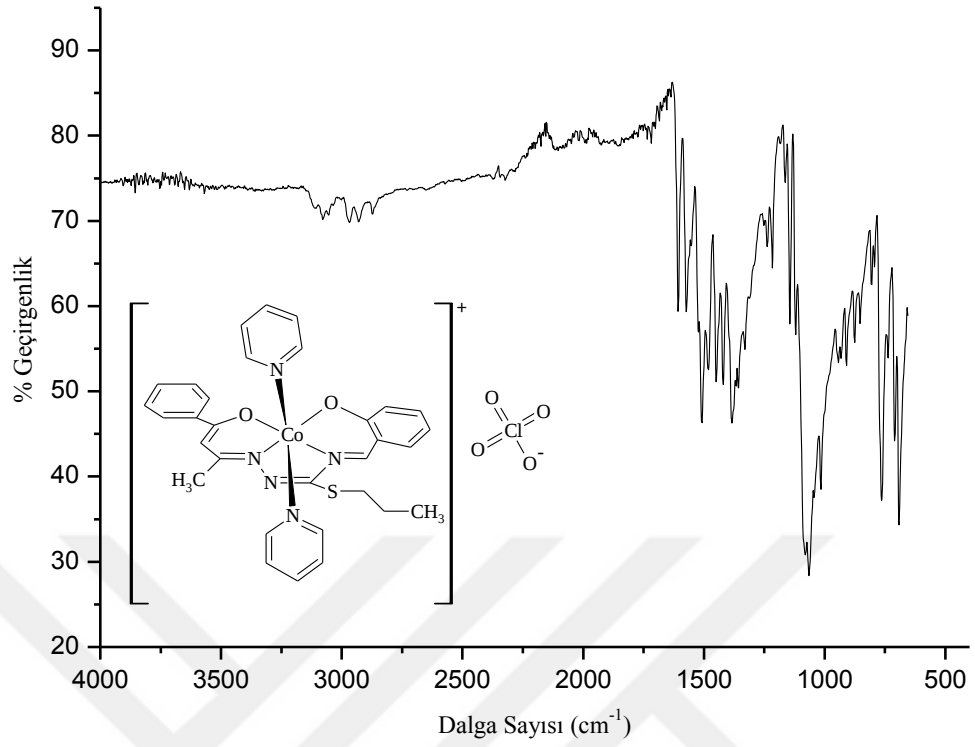
Kobalt(II)/(III) komplekslerine ait karakteristik bandlar Tablo 4.8’ de, Co1, Co2 ve Co3 komplekslerinin infrared spektrumları Şekil 4.14-4.16’ da verildi.

**Tablo 4.8:** Kobalt(II)/(III) komplekslerinin bazı karakteristik IR bandları (cm<sup>-1</sup>).

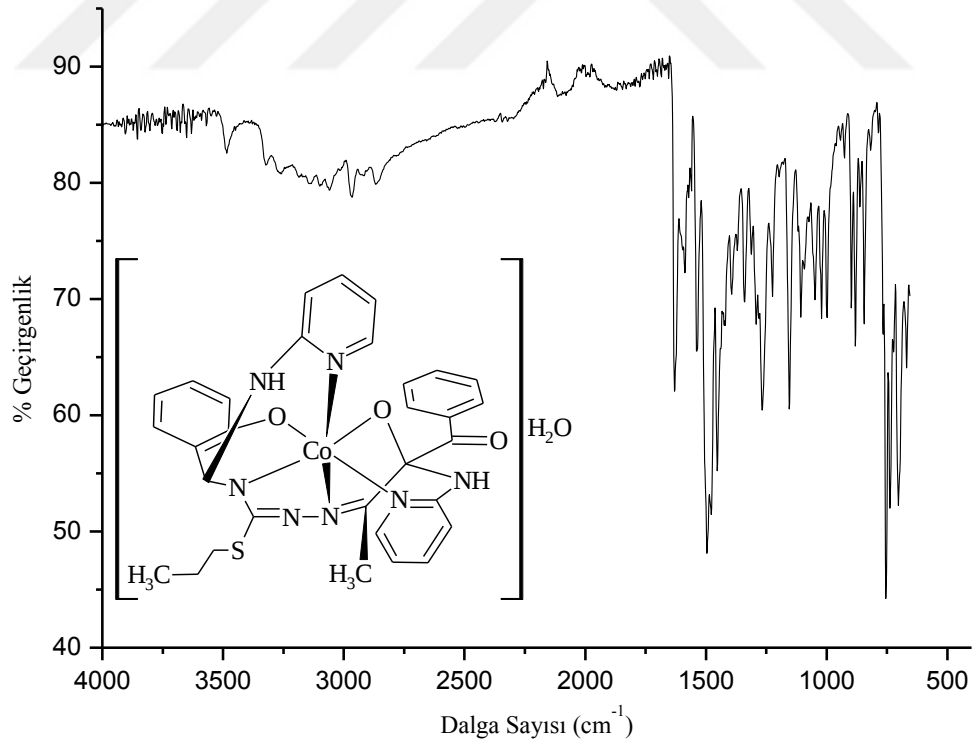
| Bileşik |                                                                                            | $\nu(\text{C-O})$ | $\nu(\text{NH})$ | $\nu(\text{OH})$ | $\nu(\text{ClO}_4)$ |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|------------------|------------------|---------------------|
| Co1     | $\nu(\text{C=N}^1), \nu(\text{N}^2=\text{C}), \nu(\text{N}^4=\text{C})$                    | 1140,             | -                | -                | -                   |
|         | 1608,1584,1565                                                                             | 1123              |                  |                  |                     |
| Co2     | $\nu(\text{C=N}^1), \nu(\text{N}^2=\text{C}), \nu(\text{N}^4=\text{C})$                    | 1144,             | -                | -                | 1080                |
|         | 1606,1573,1559                                                                             | 1119              |                  |                  |                     |
| Co3     | $\delta(\text{NH}), \nu(\text{C=N}^1), \nu(\text{N}^2=\text{C}), \nu(\text{C=O})$          | 1155,             | 3322-            | 3485             | -                   |
|         | 1630-1587                                                                                  | 1106              | 3100             |                  |                     |
| Co4     | $\delta(\text{N}^4\text{H}), \nu(\text{C=N}^1), \nu(\text{N}^2=\text{C}), \nu(\text{C=N})$ | 1146,             | 3214-            | 3338             | -                   |
|         | 1599-1560                                                                                  | 1109              | 3187             |                  |                     |



**Şekil 4.14:** Co1 kompleksi IR spektrumu.



Şekil 4.15: Co<sub>2</sub> kompleksi IR spektrumu.



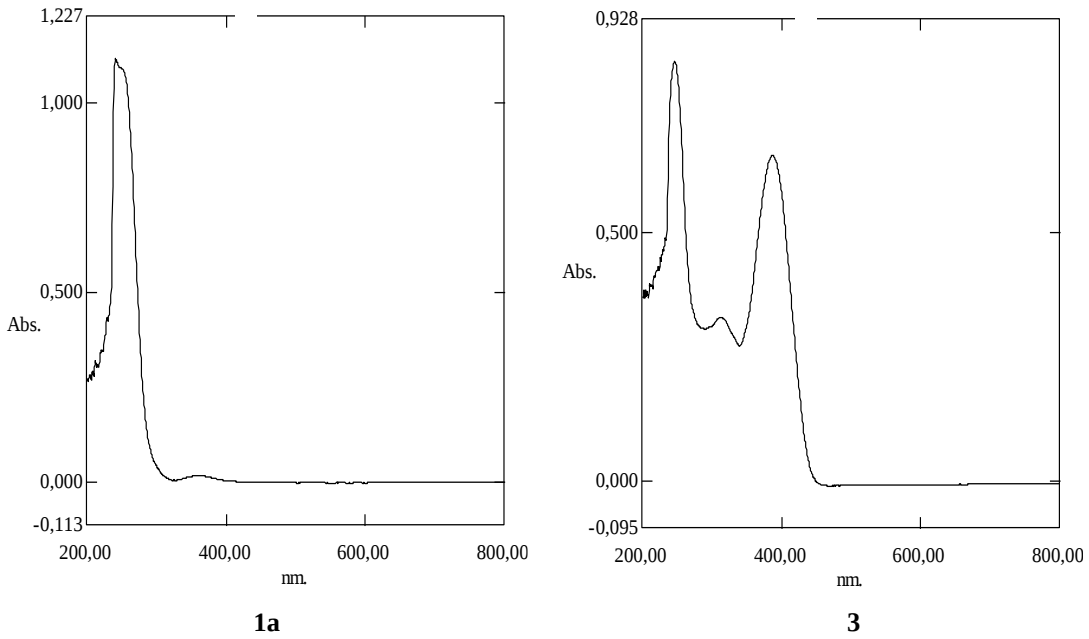
Şekil 4.16: Co<sub>3</sub> kompleksi IR spektrumu.

#### 4.9. BİLEŞİKLERİN ELEKTRONİK SPEKTRUM VERİLERİ

Başlangıç maddeleri (1a, 1b, 2, 3) ve komplekslerin kloroform içinde  $1 \times 10^{-5} M$  lık çözeltileri hazırlanarak elektronik spektrumları alındı. Spektrumlardan okunan maksimum absorbanslar ve molar absorpsiyon katsayıları ( $\log \epsilon$ ) başlangıç maddeleri için Tablo 4.9' da, demir(III), mangan(III) ve kobalt(II)/(III) kompleksleri için ise sırasıyla Tablo 4.10, 4.11 ve 4.12' de ve seçilen elektronik spektrumlar Şekil 4.17-4.20' de verildi.

**Tablo 4.9:** Başlangıç maddelerinin elektronik spektrum değerleri ( $\lambda$ : nm,  $\epsilon$ : L mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>).

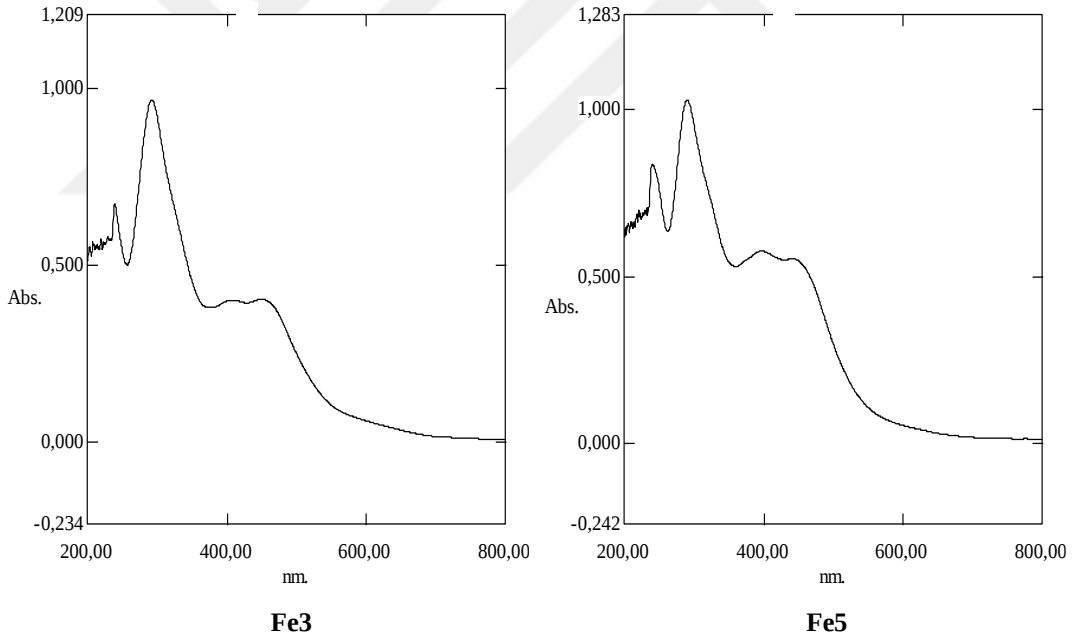
| Bileşik   | $\lambda_1$ (log $\epsilon$ ) | $\lambda_2$ (log $\epsilon$ ) | $\lambda_3$ (log $\epsilon$ ) |
|-----------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
|           | $\pi-\pi^*$                   |                               | $n-\pi^*$                     |
| <b>1a</b> | 242 (5.04)                    | 252 (5.03)                    | 361 (3.80)                    |
| <b>1b</b> | 240 (4.85)                    | 254 (5.06)                    | 360 (4.09)                    |
| <b>2</b>  | 241 (4.89)                    | 257 (5.04)                    | 298 (3.07)                    |
| <b>3</b>  | 246 (4.22)                    | 315 (3.82)                    | 386 (4.11)                    |



**Şekil 4.17:** Başlangıç maddeleri (1a ve 3) elektronik spektrumları.

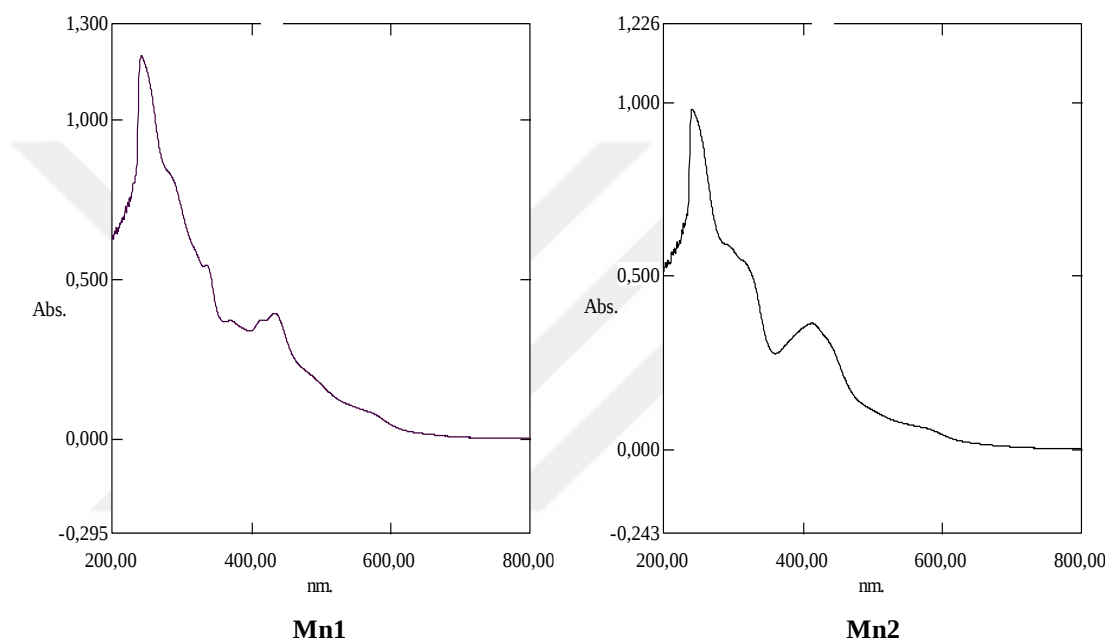
**Tablo 4.10:** Demir(III) komplekslerinin elektronik spektrum değerleri ( $\lambda$ : nm,  $\epsilon$ : L mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>).

| Bileşik    | $\lambda_1$ (log $\epsilon$ ) | $\lambda_2$ (log $\epsilon$ ) | $\lambda_3$ (log $\epsilon$ ) | $\lambda_4$ (log $\epsilon$ ) |
|------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
|            | $\pi-\pi^*$                   |                               | $n-\pi^*$                     | CT                            |
| <b>Fe1</b> | 240 (4.41)                    | 290 (4.58)                    | 325 (4.41)                    | 444 (4.18)                    |
| <b>Fe2</b> | 239 (4.94)                    | 287 (5.07)                    | 399 (4.67)                    | 479 (4.37)                    |
| <b>Fe3</b> | 239 (4.83)                    | 292 (4.99)                    | 409 (4.60)                    | 450 (4.60)                    |
| <b>Fe4</b> | 239 (4.95)                    | 305 (4.93)                    | 364 (4.71)                    | 435 (4.56)                    |
| <b>Fe5</b> | 240 (4.92)                    | 290 (5.01)                    | 397 (4.76)                    | 442 (4.74)                    |
| <b>Fe6</b> | 239 (4.91)                    | 288 (4.98)                    | 417 (4.62)                    | 489 (4.35)                    |

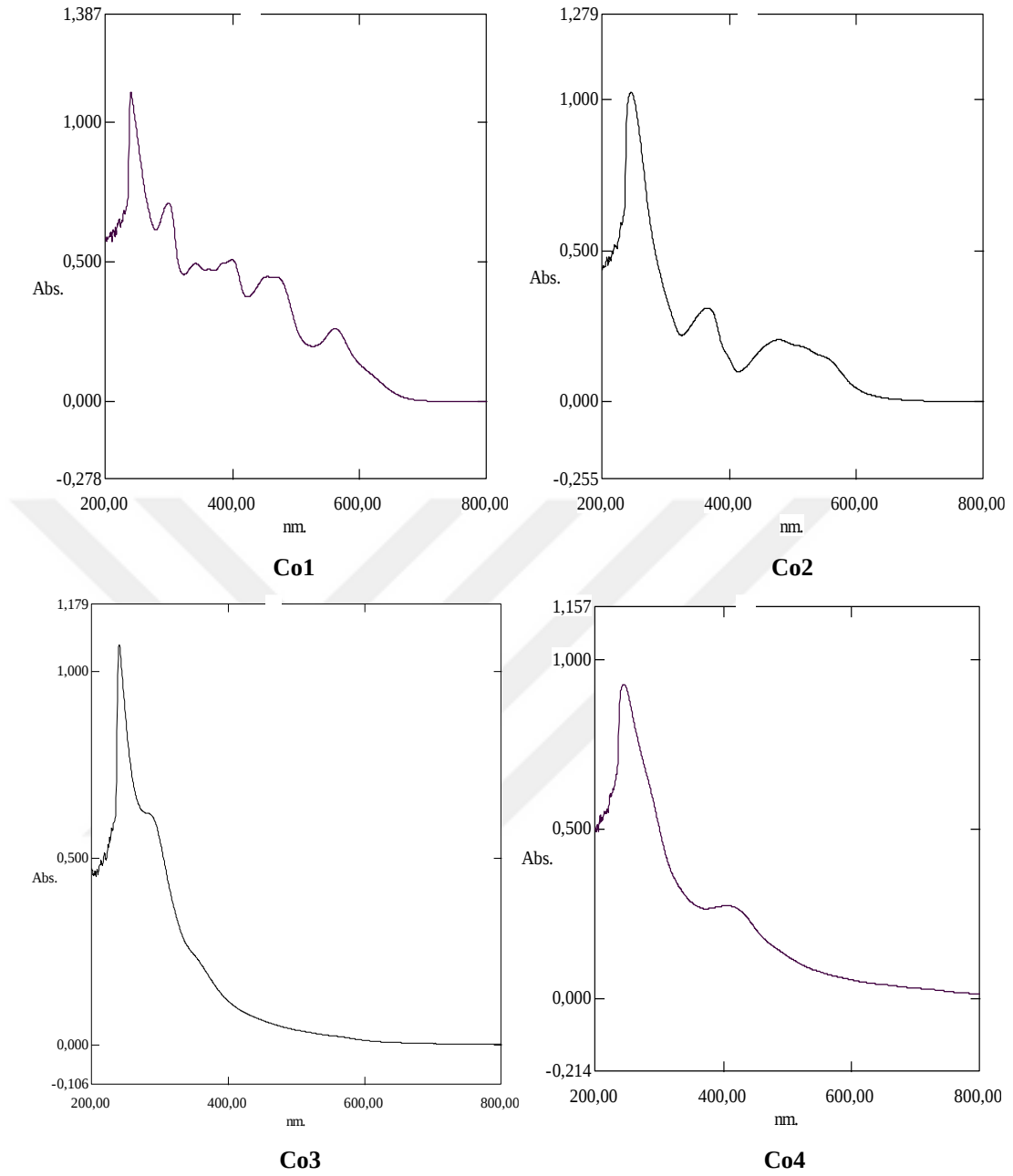
**Şekil 4.18:** Demir(III) kompleksleri (Fe3 ve Fe5) elektronik spektrumları.

**Tablo 4.11:** Mangan(III) komplekslerinin elektronik spektrum değerleri ( $\lambda$ : nm,  $\epsilon$ : L mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>).

| Bileşik    | $\lambda_1$<br>(log $\epsilon$ ) | $\lambda_2$<br>(log $\epsilon$ ) | $\lambda_3$<br>(log $\epsilon$ ) | $\lambda_4$<br>(log $\epsilon$ ) | $\lambda_5$<br>(log $\epsilon$ ) | $\lambda_6$<br>(log $\epsilon$ ) | $\lambda_7$<br>(log $\epsilon$ ) | $\lambda_8$<br>(log $\epsilon$ ) |
|------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
|            | $\pi-\pi^*$                      |                                  | $n-\pi^*$                        |                                  | CT                               |                                  | d-d                              |                                  |
| <b>Mn1</b> | 242<br>(5.07)                    | 286<br>(4.91)                    | 335<br>(4.74)                    | 370<br>(4.57)                    | 414<br>(4.57)                    | 434<br>(4.60)                    | 494<br>(4.27)                    | 577<br>(3.89)                    |
| <b>Mn2</b> | 240<br>(4.99)                    | 296<br>(4.77)                    | 318<br>(4.73)                    |                                  | 413<br>(4.56)                    | 440<br>(4.48)                    |                                  | 585<br>(3.74)                    |

**Şekil 4.19:** Mangan(III) kompleksleri elektronik spektrumları.**Tablo 4.12:** Kobalt(II)/(III) komplekslerinin elektronik spektrum değerleri ( $\lambda$ : nm,  $\epsilon$ : L mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>).

| Bileşik    | $\lambda_1$<br>(log $\epsilon$ ) | $\lambda_2$<br>(log $\epsilon$ ) | $\lambda_3$<br>(log $\epsilon$ ) | $\lambda_4$<br>(log $\epsilon$ ) | $\lambda_5$<br>(log $\epsilon$ ) | $\lambda_6$<br>(log $\epsilon$ ) | $\lambda_7$<br>(log $\epsilon$ ) | $\lambda_8$<br>(log $\epsilon$ ) |
|------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
|            | $\pi-\pi^*$                      |                                  | $n-\pi^*$                        |                                  | CT                               |                                  | d-d                              |                                  |
| <b>Co1</b> | 240<br>(5.04)                    | 299<br>(4.85)                    | 342<br>(4.70)                    | 363<br>(4.68)                    | 399<br>(4.71)                    | 455<br>(4.65)                    | 476<br>(4.64)                    | 562<br>(4.42)                    |
| <b>Co2</b> | 246<br>(5.01)                    |                                  | 365<br>(4.49)                    | 389<br>(4.26)                    |                                  | 478<br>(4.31)                    | 519<br>(4.26)                    | 562<br>(4.12)                    |
| <b>Co3</b> | 240<br>(5.03)                    | 286<br>(4.79)                    | 352<br>(4.37)                    |                                  |                                  | 433<br>(3.90)                    |                                  |                                  |
| <b>Co4</b> | 245<br>(4.97)                    |                                  | 287<br>(4.79)                    |                                  |                                  | 414<br>(4.44)                    | 479<br>(4.19)                    |                                  |

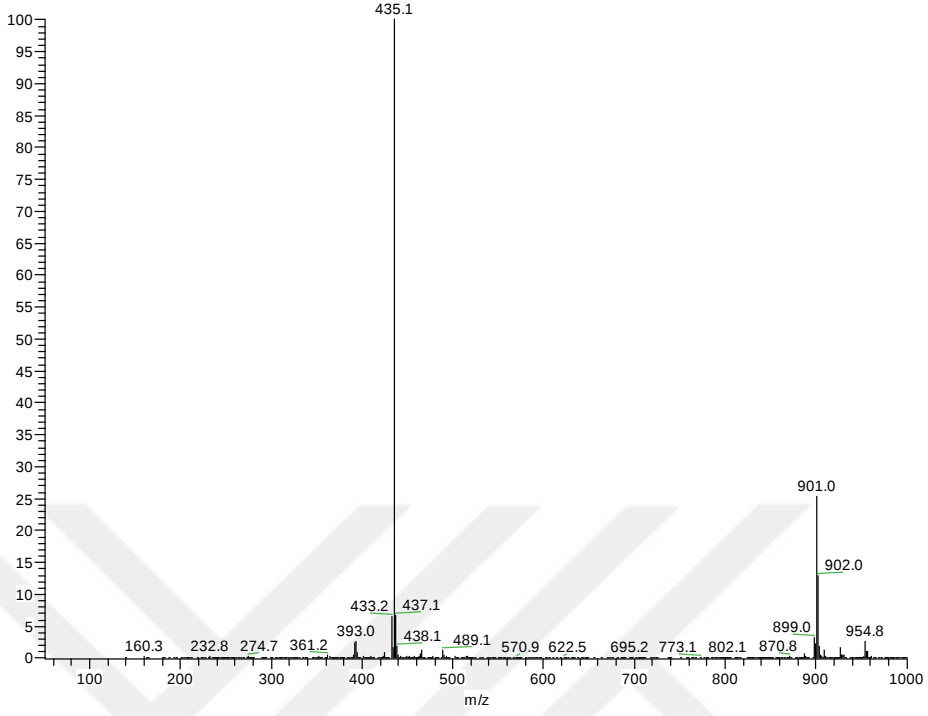


**Şekil 4.20:** Kobalt(II)/(III) kompleksleri elektronik spektrumları.

#### 4.10. BİLEŞİKLERİN KÜTLE SPEKTRUMLARI

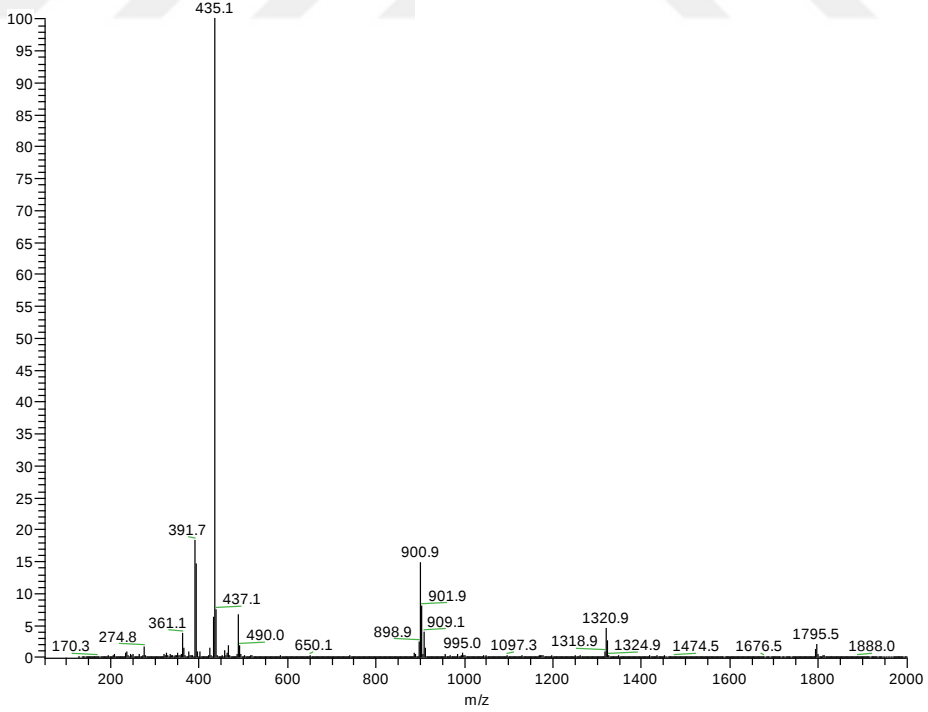
Fe5, Fe6, Mn2, Co1, Co3 ve Co4 komplekslerin kütle spektrumları kloroform içerisinde alındı. Spektrumlar Şekil 4.21-4.26' da verildi.

FeSCN #58-60 RT: 1.66-1.71 AV: 3 NL: 5.50E8  
T: + c ESI sid=18.00 ms [50.00-2000.00]



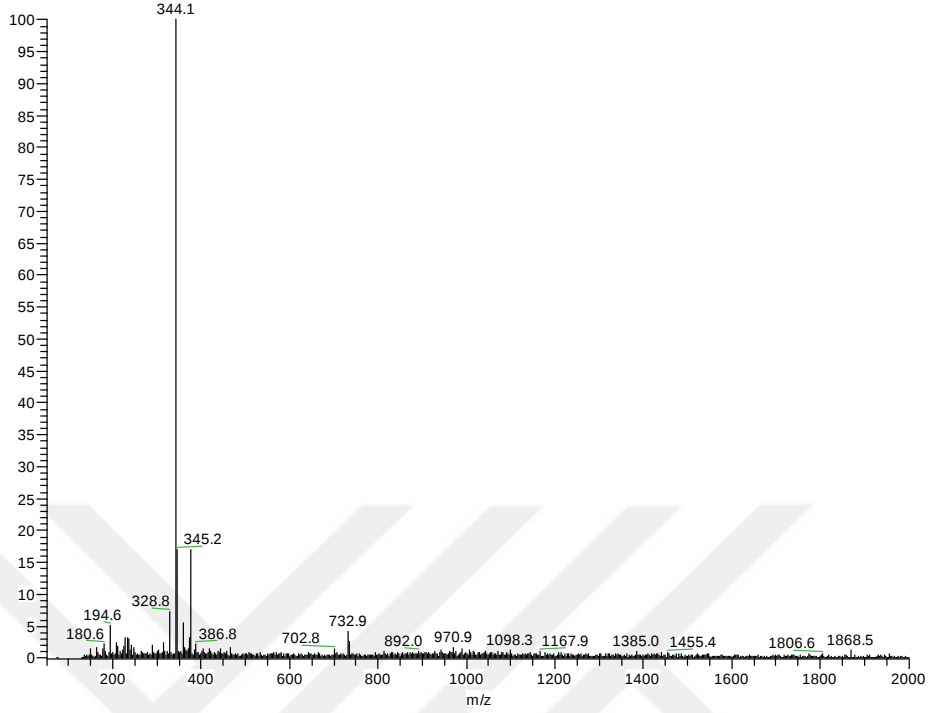
Şekil 4.21: [Fe(L<sup>3</sup>)NCS] kompleksi (Fe5) kütle spektrumu.

Fe2O\_181026141835 #79-86 RT: 2.17-2.35 AV: 8 NL: 9.07E7  
T: + c ESI sid=27.00 ms [50.00-2000.00]



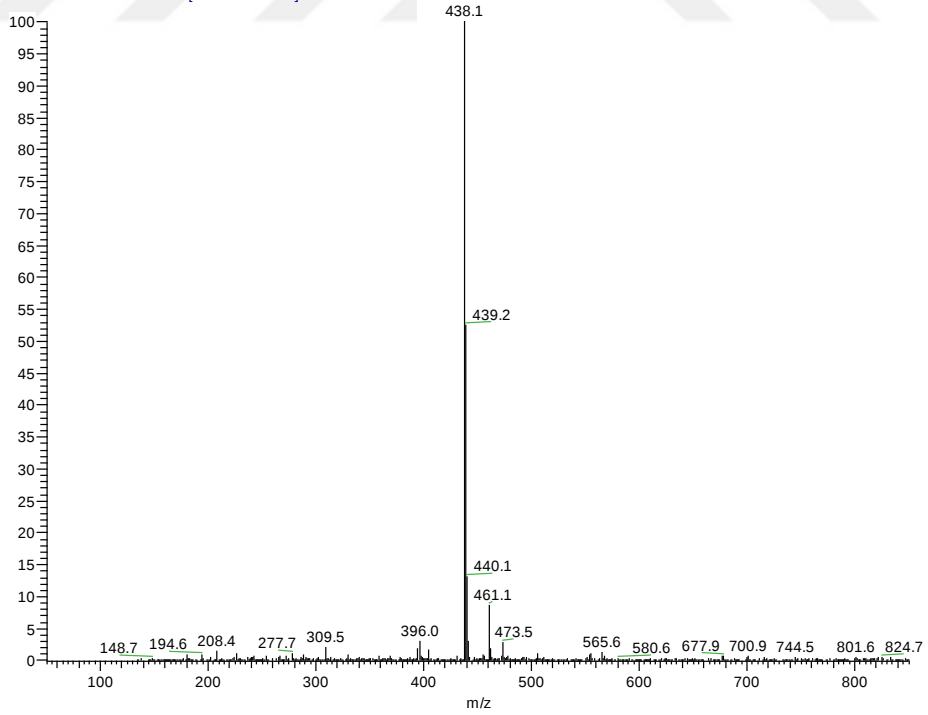
Şekil 4.22: [(Fe(L<sup>3</sup>))<sub>2</sub>O] kompleksi (Fe6) kütle spektrumu.

Mn2 #151-161 RT: 4.05-4.32 AV: 11 NL: 7.96E6  
T: + c ESI sid=18.00 Full ms [50.00-2000.00]



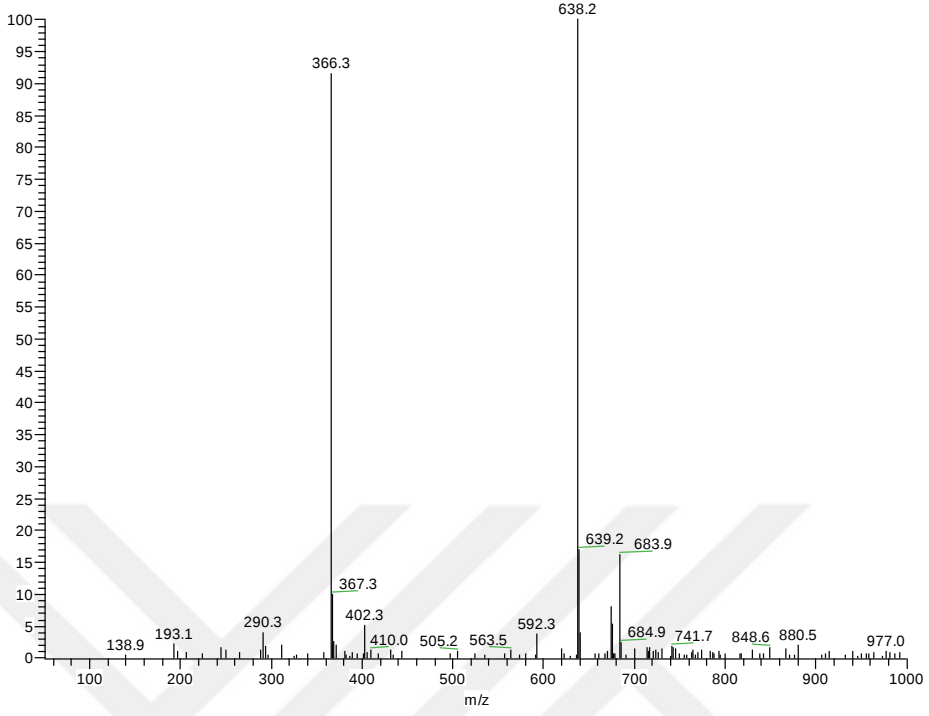
Şekil 4.23: [Mn(L<sup>1</sup>)N<sub>3</sub>] kompleksi (Mn2) kütle spektrumu.

Co2 #85-87 RT: 2.34-2.39 AV: 3 NL: 4.91E7  
T: + c ESI sid=18.00 Full ms [50.00-2000.00]

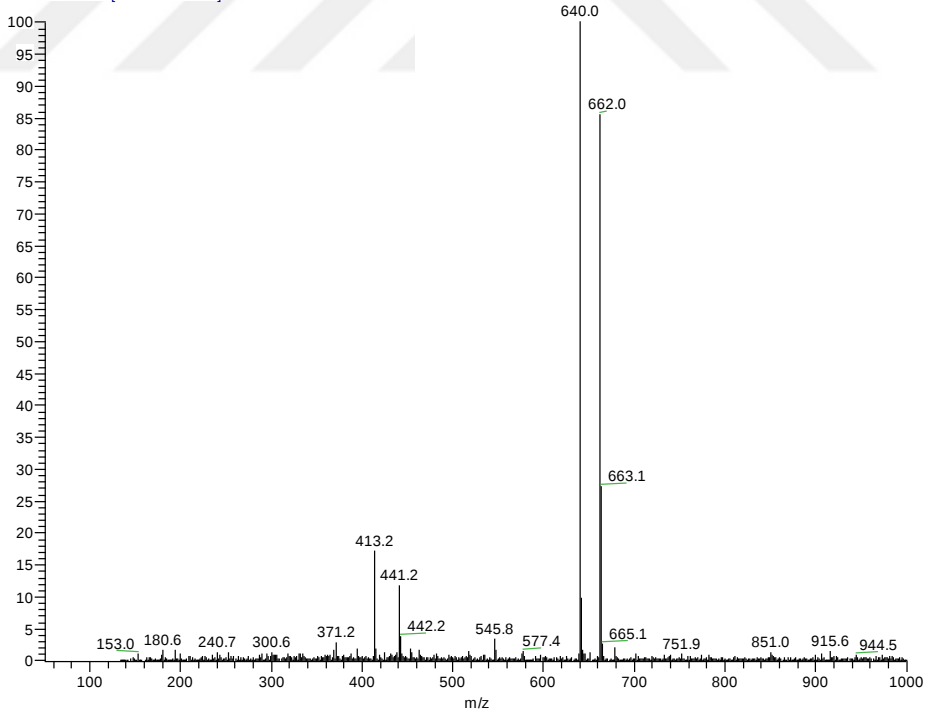


Şekil 4.24: [Co(L<sup>3</sup>)]<sub>2</sub> kompleksi (Co1) kütle spektrumu.

Co4-kr #90-95 RT: 2.43-2.51 AV: 4 NL: 1.72E5  
T: - c ESI Full ms [50.00-2000.00]

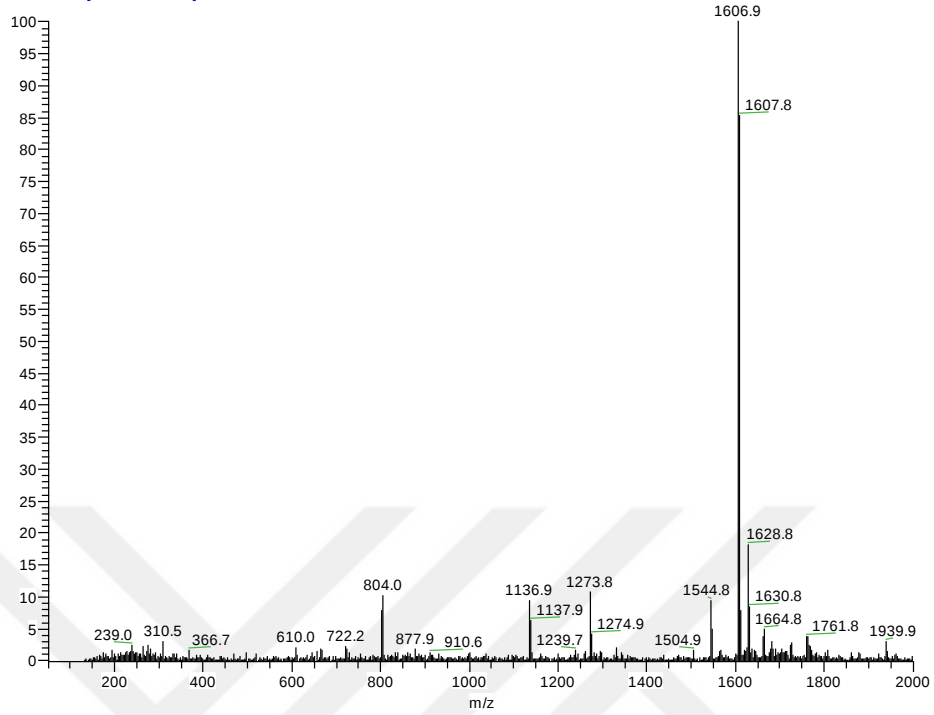


Co4-kr #150-156 RT: 4.10-4.27 AV: 7 NL: 2.47E7  
T: + c ESI Full ms [50.00-2000.00]



Şekil 4.25: [CoL].H<sub>2</sub>O kompleksi (Co3) kütle spektrumları.

cotet #56-61 RT: 1.49-1.62 AV: 6 NL: 2.58E6  
T: + c ESI ms [ 50.00-2000.00]



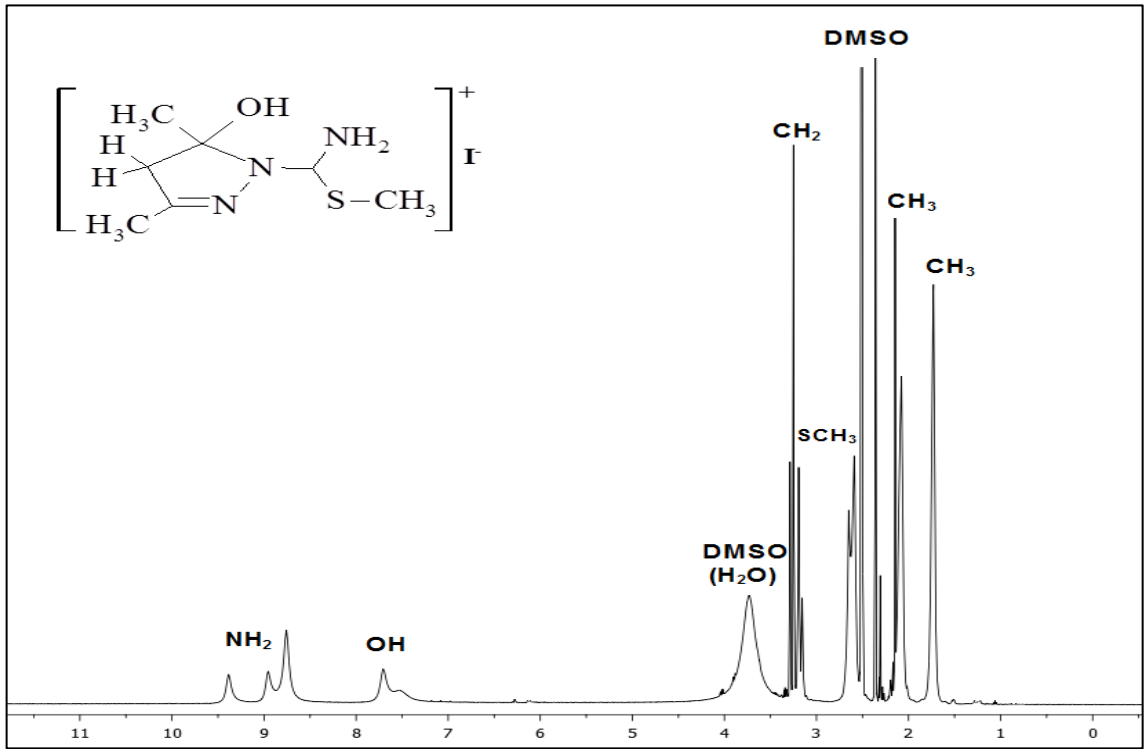
Şekil 4.26:  $[\mu-(C_7H_5NO_2)Co_2(tsc)_2]_2 \cdot 2H_2O$  kompleksi (Co4) kütle spektrumu.

#### 4.11. BİLEŞİKLERİN $^1H$ -NMR VERİLERİ

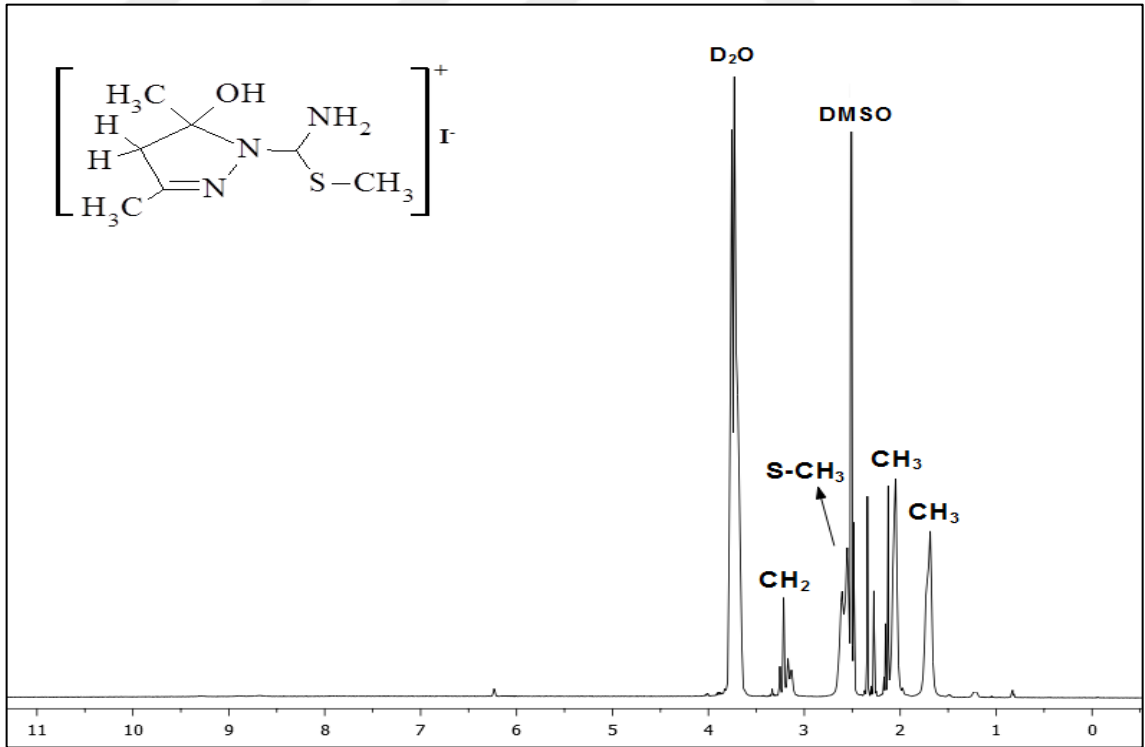
Başlangıç maddelerinin (1a, 1b, 2, 3) ve Co3 kompleksinin  $^1H$ -NMR spektrumları DMSO- $d_6$  içinde, Co2 ve Co4 kompleksinin  $^1H$ -NMR spektrumu  $CDCl_3$  içinde alındı. Bileşiklere ait bazı kimyasal kayma değerleri Tablo 4.13-4.14' de, elde edilen  $^1H$ -NMR spektrumları Şekil 4.27-4.39' da verildi.

**Tablo 4.13:** Başlangıç maddelerinin bazı kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ : ppm).

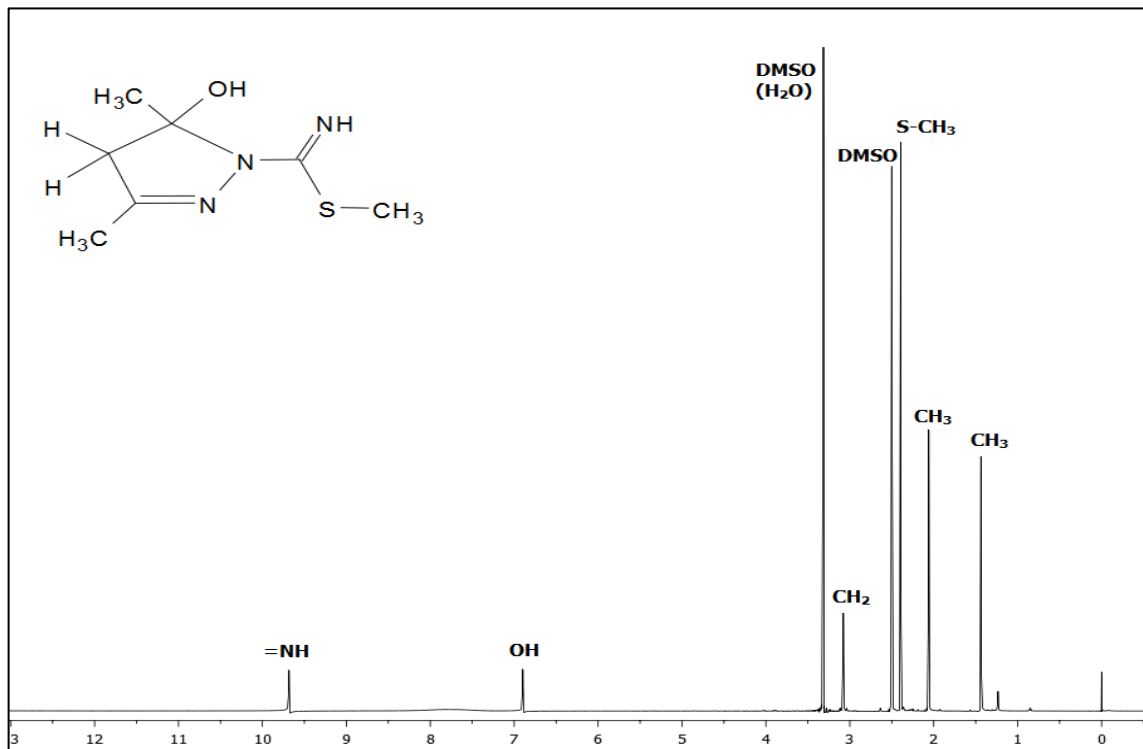
| Bileşik   | Aromatik<br>(a-e)                                    | NH <sub>2</sub>                                  | NH             | OH                                                    | CH <sub>2</sub>              | =CH                                                  | SCH <sub>2</sub>        | SCH <sub>3</sub> | CCH <sub>3</sub> | CCH <sub>3</sub> | CCH <sub>2</sub>        | CCH <sub>3</sub>        |
|-----------|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------|-------------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------------------------------|-------------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------------|-------------------------|
| <b>1a</b> | -                                                    | 9.17, 8.75<br>cis/trans<br>oranı:1/3<br>s,d (2H) | -              | 7.61 s<br>(1H)                                        | 3.27,<br>3.17<br>d,d<br>(2H) | -                                                    | -                       | 2.64 s<br>(3H)   | 2.14 s<br>(3H)   | 1.73 s<br>(3H)   | -                       | -                       |
| <b>1b</b> | -                                                    | -                                                | 9.68 s<br>(1H) | 6.89 s<br>(1H)                                        | 3.07 s<br>(2H)               | -                                                    | -                       | 2.39 s<br>(3H)   | 2.06 s<br>(3H)   | 1.44 s<br>(3H)   | -                       | -                       |
| <b>2</b>  | -                                                    | 9.27, 8.84<br>cis/trans<br>oranı:2 d,s<br>(2H)   | -              | 7.78,<br>7.54<br>cis/trans<br>oranı:1<br>d<br>(1H)    | 3.28,<br>3.23 s,d<br>(2H)    | -                                                    | 3.18-<br>3.12 m<br>(2H) | -                | 2.07 d<br>(3H)   | 1.71 d<br>(3H)   | 1.66-<br>1.61 m<br>(2H) | 0.97 t<br>(3H)          |
| <b>3</b>  | 8.01-7.81 m<br>(2H) a,e<br>7.54-7.39 m<br>(3H) b,c,d | 6.53, 6.45<br>cis/trans<br>oranı:2 d,s<br>(2H)   | -              | 14.3,<br>14.01<br>cis/trans<br>oranı:1<br>s,s<br>(1H) | -                            | 5.79,<br>5.75<br>cis/trans<br>oranı:2<br>s,s<br>(1H) | 3.03-<br>2.88 m<br>(2H) | -                | 2.16 s<br>(3H)   | -                | 1.67-<br>1.61 m<br>(2H) | 0.99-<br>0.91 m<br>(3H) |



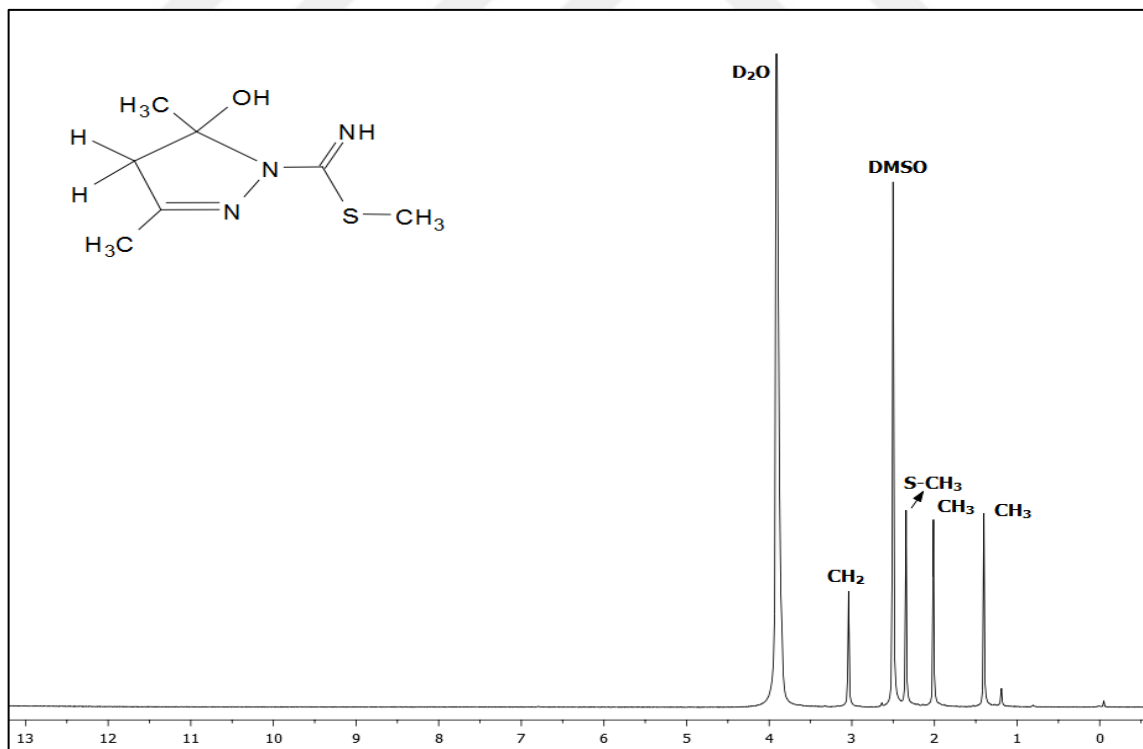
Şekil 4.27: Asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon hidrojen iyodür (1a) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub>).



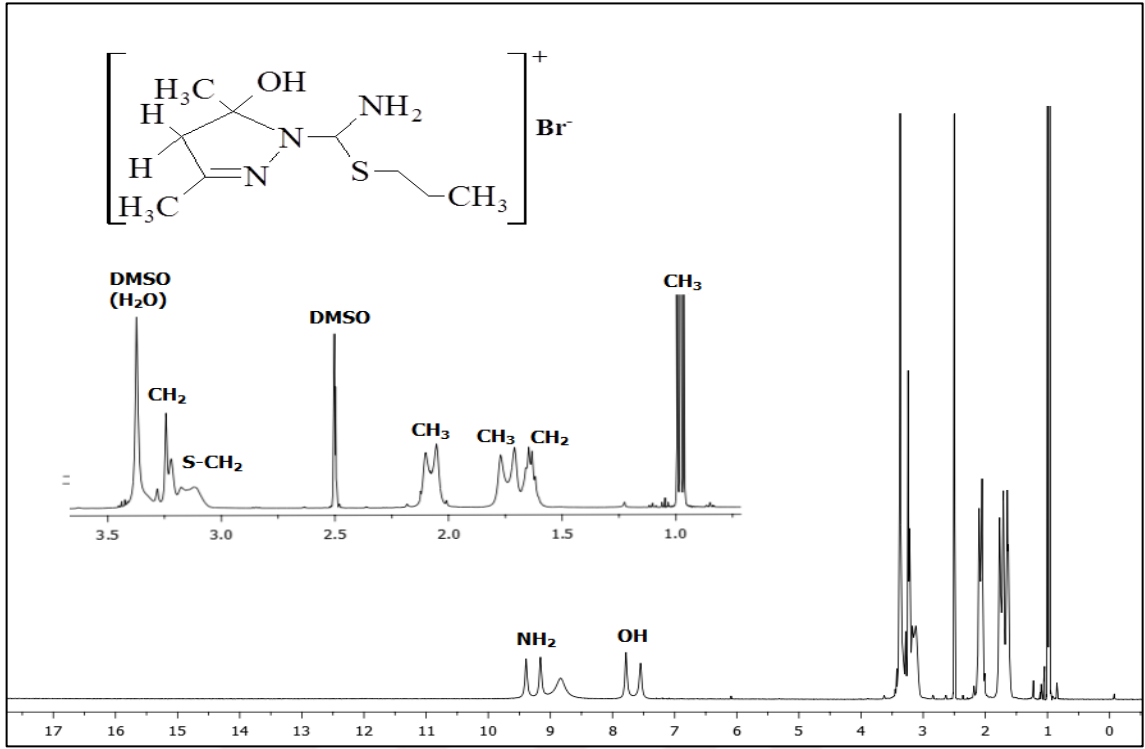
Şekil 4.28: Asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon hidrojen iyodür (1a) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub>, D<sub>2</sub>O).



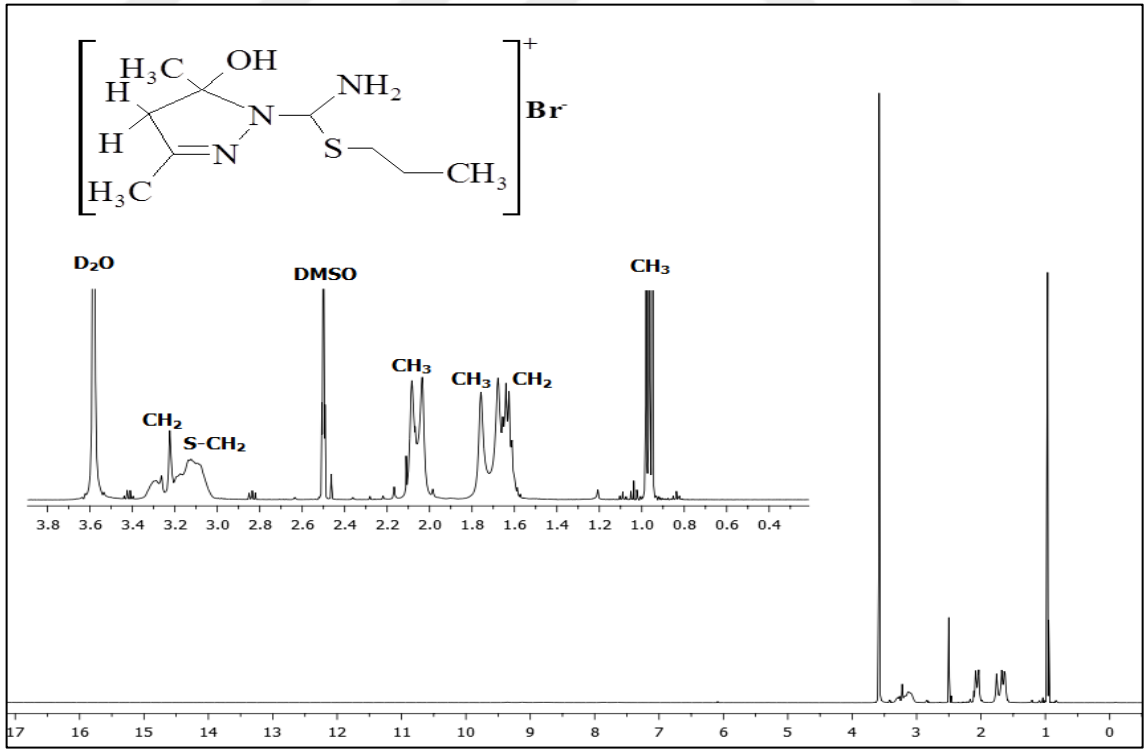
Şekil 4.29: Asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon (1b) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub>).



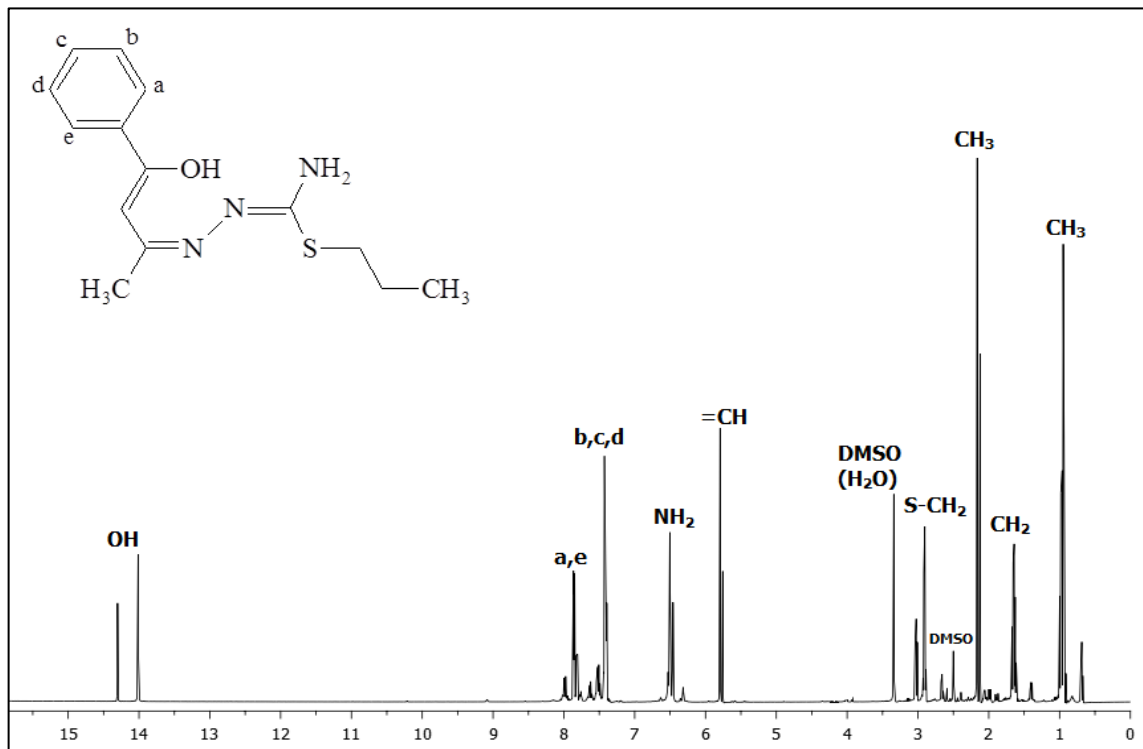
Şekil 4.30: Asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon (1b) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub>, D<sub>2</sub>O).



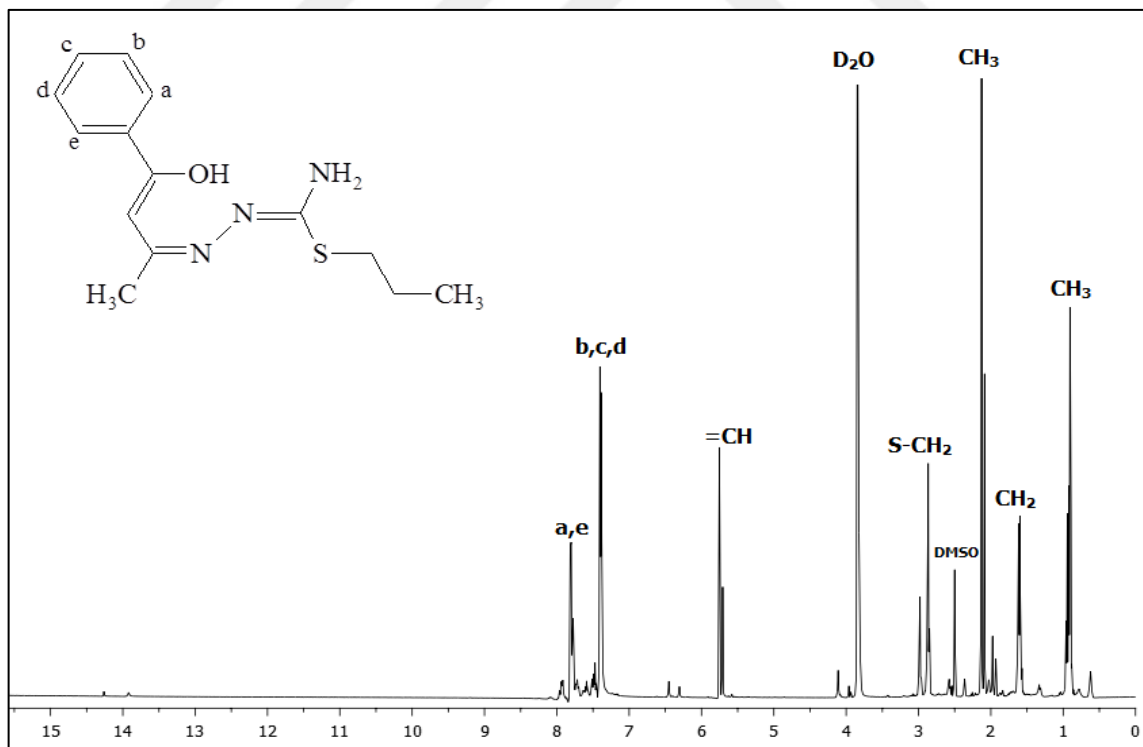
Şekil 4.31: Asetilaseton-S-propiltiyosemikarbazon hidrojen bromür (2)  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (DMSO- $\text{d}_6$ ).



Şekil 4.32: Asetilaseton-S-propiltiyosemikarbazon hidrojen bromür (2)  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (DMSO- $\text{d}_6$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ).

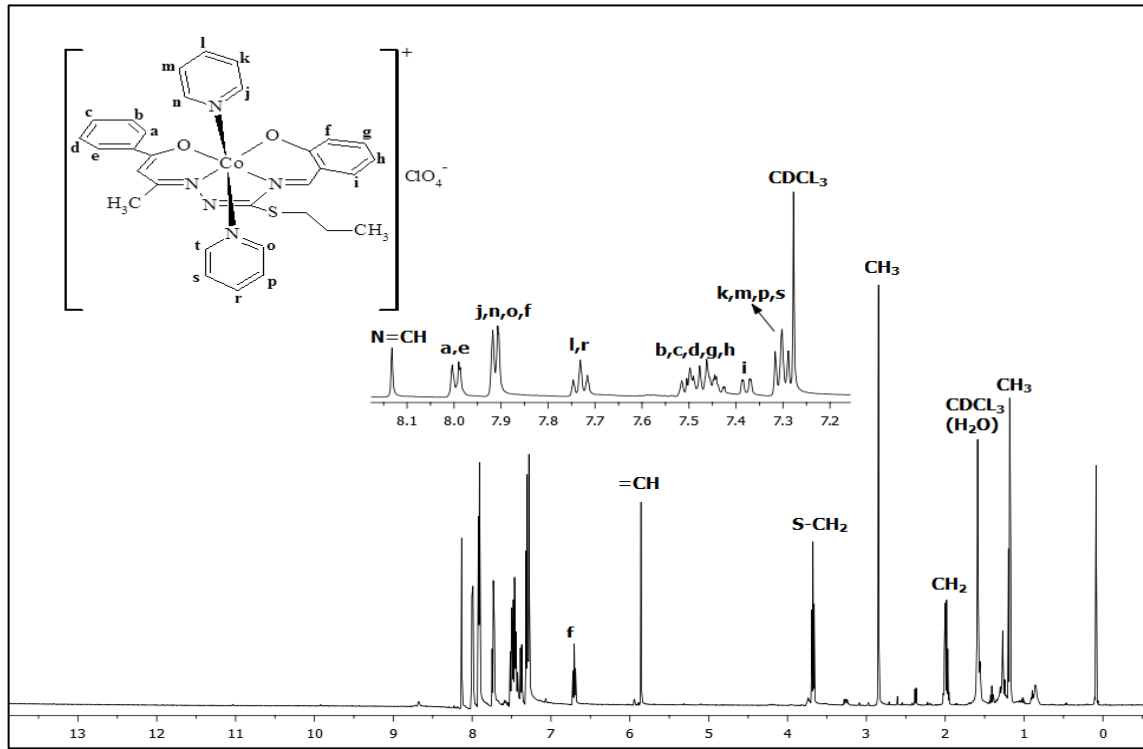


Şekil 4.33: Benzoylaseton-S-propiltiyosemikarbazon (3)  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (DMSO- $d_6$ ).

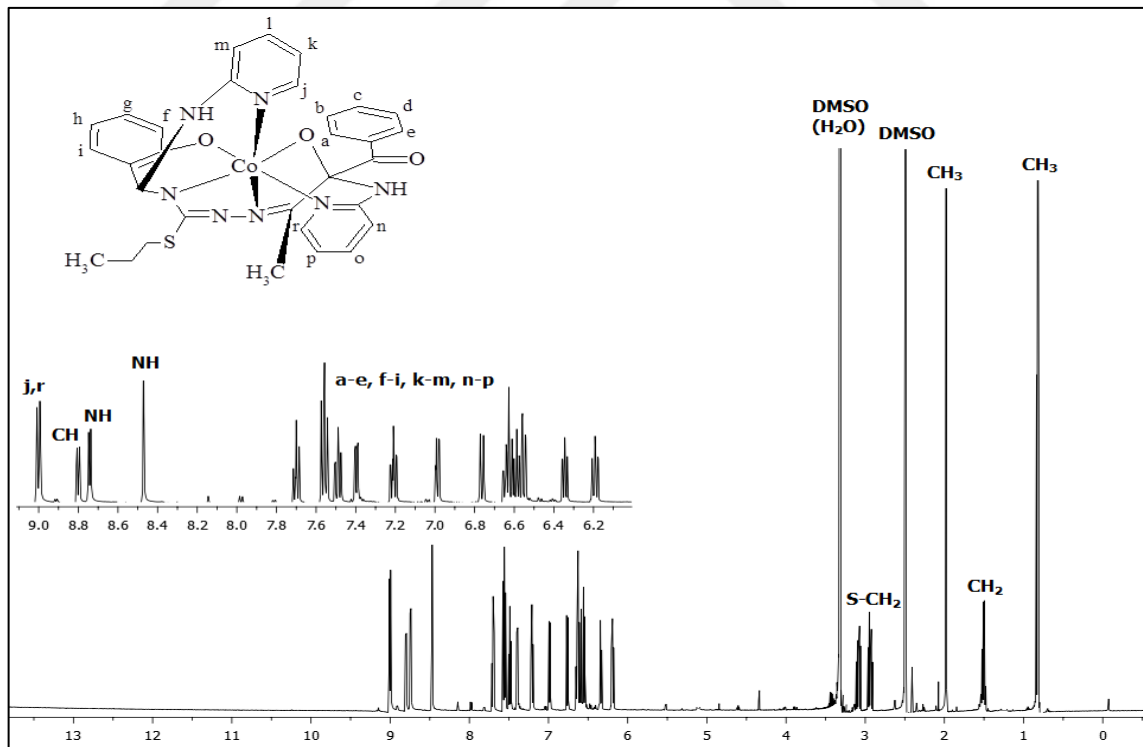


Şekil 4.34: Benzoylaseton-S-propiltiyosemikarbazon (3)  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (DMSO- $d_6$ , D<sub>2</sub>O).

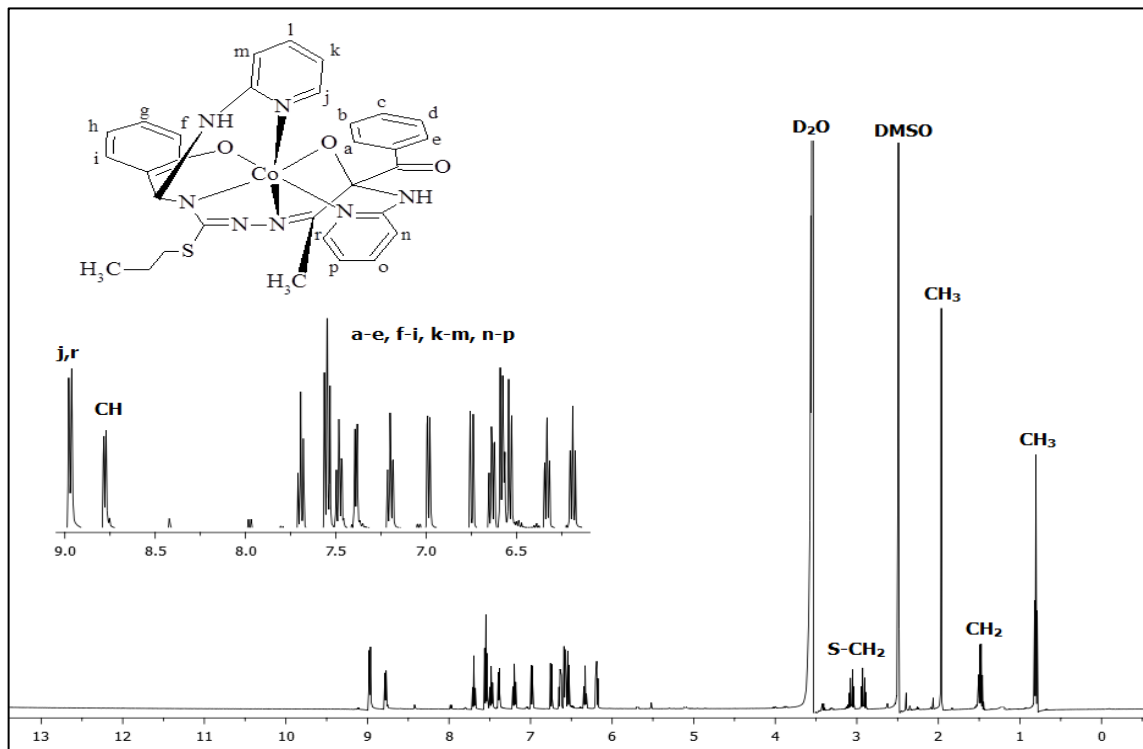




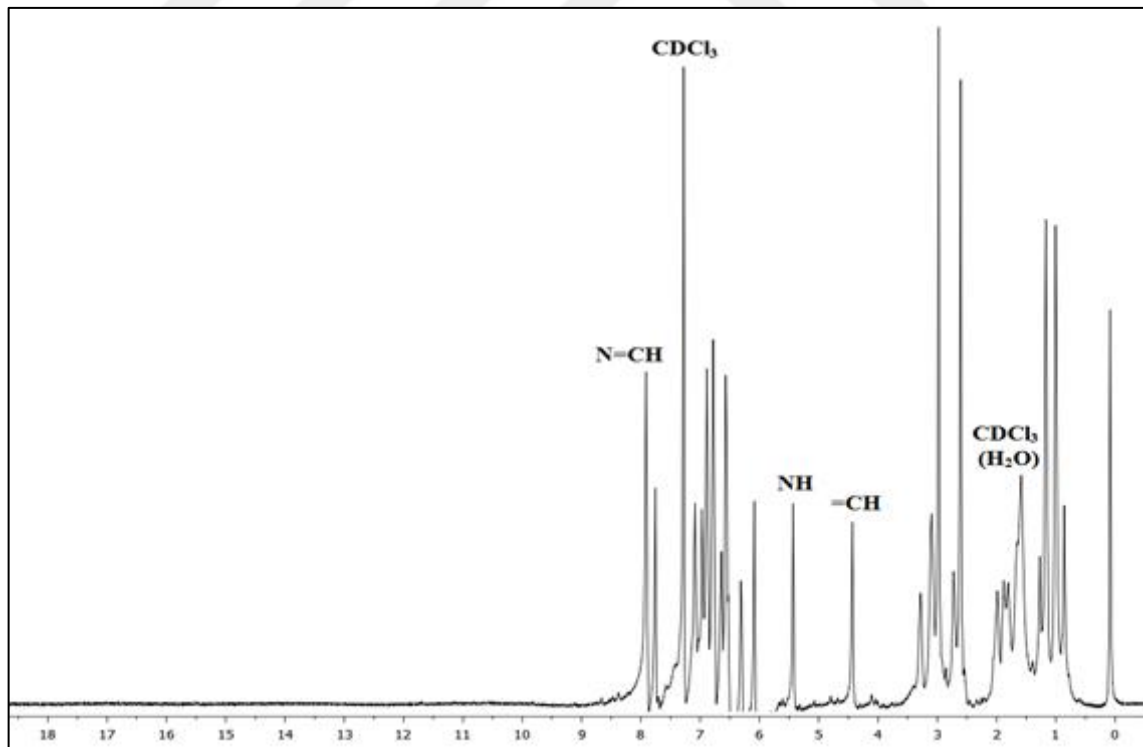
Şekil 4.35:  $[\text{Co}(\text{L}^3)(\text{py})_2]\text{ClO}_4$  kompleksi (Co2)  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ).



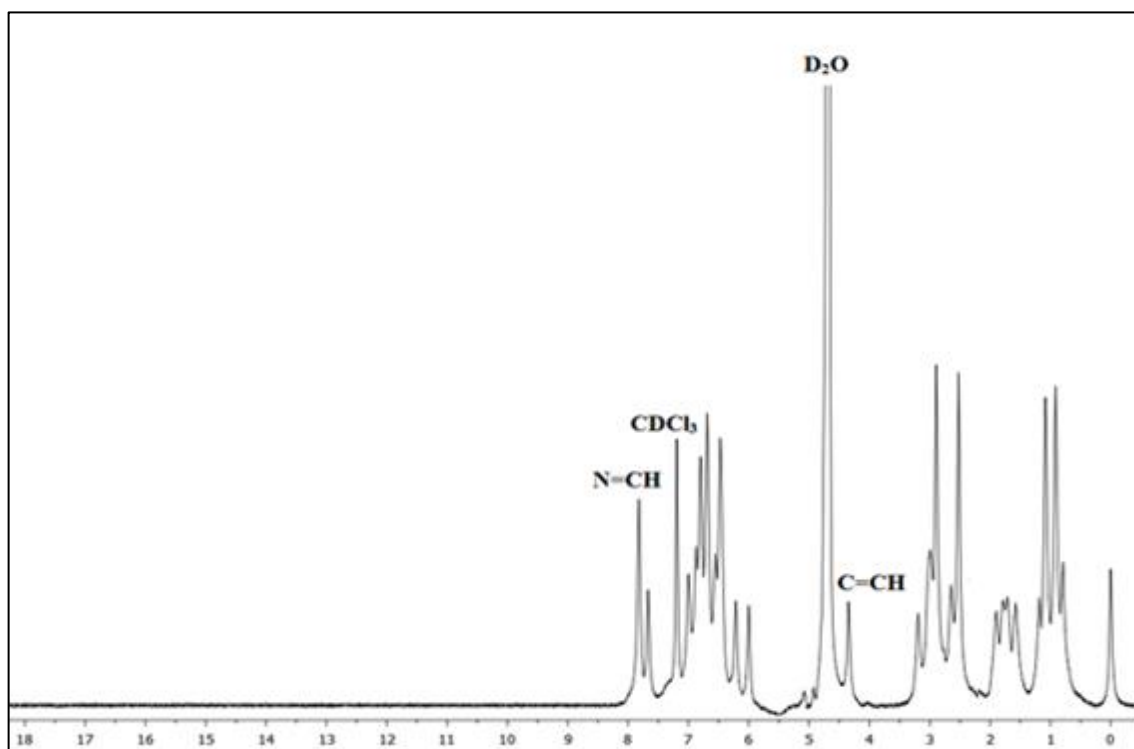
Şekil 4.36:  $[\text{CoL}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksi (Co3)  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu ( $\text{DMSO-d}_6$ ).



Şekil 4.37:  $[\text{CoL}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksi (Co3)  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu ( $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ).



Şekil 4.38:  $[\mu-(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_2)\text{Co}_2(\text{tsc})_2]\cdot 2.2\text{H}_2\text{O}$  kompleksi (Co4)  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ).



Şekil 4.39:  $[\mu-(C_7H_5NO_2)Co_2(tsc)_2]_2.2H_2O$  kompleksi (Co4)  $^1H$ -NMR spektrumu ( $CDCl_3$ ,  $D_2O$ ).

## 4.12. BİLEŞİKLERİN X-IŞINI KIRINIMI ANALİZİ

### 4.12.1. Asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon hidrojen iyodürün (1a) X-ışını Analizi

Başlangıç maddesi 1a, uygun tek kristal numunesi elde etmek amacıyla etil alkol içerisinde oda sıcaklığında kristallendirildi. Renksiz blok kristaller oluştu.  $0.20 \times 0.15 \times 0.11$  mm boyutundaki tek kristal örneği Bruker D8-QUEST difraktometresi ile analiz edildi. Data toplanmasında APEX2 [109], yapının çözümünde SHELXS2013 [110], yapının düzeltilmesinde SHELXL2013 [111], moleküler grafiklerin eldesinde Mercury programı [112] ve WinGX [113] yazılımı kullanıldı. Tek kristal analizi sonuçları Tablo 4.15-4.17’ de verildi.

**Tablo 4.15:** 1a’ ya ait kristalografik veriler.

|                 | <b>1a</b>                |
|-----------------|--------------------------|
| Kimyasal Formül | $C_7H_{14}N_3OS \cdot I$ |
| Formül Ağırlığı | 315.17                   |
| Kristal Sistemi | Monoklinik               |
| Uzay Grubu      | $P2_1/n$                 |
| Sıcaklık (K)    | 296                      |

**Tablo 4.15 (devam):**

| Birim Hücre Boyutları: (Å, °)                                           |              |
|-------------------------------------------------------------------------|--------------|
| $a$ (Å)                                                                 | 12.2057 (11) |
| $b$ (Å)                                                                 | 6.4271 (5)   |
| $c$ (Å)                                                                 | 15.9950 (14) |
| $\beta$ (°)                                                             | 110.364 (3)  |
| $V$ (Å <sup>3</sup> )                                                   | 1176.34      |
| $Z$                                                                     | 4            |
| $D_x$ (Mg m <sup>-3</sup> )                                             | 1.780        |
| $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )                                               | 2.87         |
| $\theta$ aralığı (°)                                                    | 3.2-28.4     |
| Ölçülen yansımalar                                                      | 47104        |
| Bağımsız yansımalar                                                     | 2935         |
| $R_{\text{int}}$                                                        | 0.051        |
| $S$                                                                     | 1.07         |
| $R1/wR2$                                                                | 0.057/0.123  |
| $\Delta\rho_{\text{maks.}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (eÅ <sup>-3</sup> ) | 0.48/-1.14   |

**Tablo 4.16:** 1a' ya ait bağ uzunlukları (Å).

| Atom   | Uzunluk   | Atom   | Uzunluk   |
|--------|-----------|--------|-----------|
| C1-S1  | 1.796 (8) | C5-C6  | 1.523 (9) |
| C1-H1A | 0.9600    | C5-H5A | 0.9700    |
| C1-H1B | 0.9600    | C5-H5B | 0.9700    |
| C1-H1C | 0.9600    | C6-O1  | 1.402 (7) |
| C2-N1  | 1.318 (8) | C6-N2  | 1.510 (7) |
| C2-N2  | 1.323 (8) | C6-C7  | 1.520 (9) |
| C2-S1  | 1.736 (6) | C7-H7A | 0.9600    |
| C3-N3  | 1.281 (8) | C7-H7B | 0.9600    |
| C3-C4  | 1.482 (9) | C7-H7C | 0.9600    |
| C3-C5  | 1.501 (8) | N2-N3  | 1.405 (7) |
| C4-H4A | 0.9600    | N1-H1D | 0.98 (10) |
| C4-H4B | 0.9600    | N1-H1E | 0.85 (7)  |
| C4-H4C | 0.9600    | O1-H1F | 0.75 (8)  |

**Tablo 4.17:** 1a' ya ait bağ açıları (°).

| Atom        | Açı        | Atom        | Açı        |
|-------------|------------|-------------|------------|
| S1-C1-H1A   | 109.5      | H5A-C5-H5B  | 108.9      |
| S1-C1-H1B   | 109.5      | O1-C6-N2    | 110.2 (5)  |
| H1A-C1-H1B  | 109.5      | O1-C6-C7    | 107.5 (5)  |
| S1-C1-H1C   | 109.5      | N2-C6-C7    | 111.3 (5)  |
| H1A-C1-H1C  | 109.5      | O1-C6-C5    | 115.0 (6)  |
| H1B-C1-H1C  | 109.5      | N2-C6-C5    | 99.9 (5)   |
| N1-C2-N2    | 120.9 (5)  | C7-C6-C5    | 112.8 (6)  |
| N1-C2-S1    | 123.1 (5)  | C6-C7-H7A   | 109.5      |
| N2-C2-S1    | 116.0 (4)  | C6-C7-H7B   | 109.5      |
| N3-C3-C4    | 121.7 (6)  | H7A-C7-H7B  | 109.5      |
| N3-C3-C5    | 114.3 (6)  | C6-C7-H7C   | 109.5      |
| C4-C3-C5    | 123.9 (6)  | H7A-C7-H7C  | 109.5      |
| C3-C4-H4A   | 109.5      | H7B-C7-H7C  | 109.5      |
| C3-C4-H4B   | 109.5      | C2-N2-N3    | 118.6 (5)  |
| H4A-C4-H4B  | 109.5      | C2-N2-C6    | 128.2 (5)  |
| C3-C4-H4C   | 109.5      | N3-N2-C6    | 113.1 (5)  |
| H4A-C4-H4C  | 109.5      | C3-N3-N2    | 107.4 (5)  |
| H4B-C4-H4C  | 109.5      | C2-S1-C1    | 101.3 (3)  |
| C3-C5-C6    | 104.4 (5)  | C2-N1-H1D   | 125 (6)    |
| C3-C5-H5A   | 110.9      | C2-N1-H1E   | 122 (5)    |
| C6-C5-H5A   | 110.9      | H1D-N1-H1E  | 112 (7)    |
| C3-C5-H5B   | 110.9      | C6-O1-H1F   | 111 (6)    |
| C6-C5-H5B   | 110.9      |             |            |
| N3-C3-C5-C6 | 7.6 (9)    | C5-C6-N2-C2 | -168.8 (7) |
| C4-C3-C5-C6 | -173.0 (7) | O1-C6-N2-N3 | 129.6 (5)  |
| C3-C5-C6-O1 | -126.5 (6) | C7-C6-N2-N3 | -111.2 (6) |
| C3-C5-C6-N2 | -8.6 (7)   | C5-C6-N2-N3 | 8.2 (7)    |
| C3-C5-C6-C7 | 109.7 (6)  | C4-C3-N3-N2 | 178.2 (6)  |
| N1-C2-N2-N3 | -178.9 (6) | C5-C3-N3-N2 | -2.4 (8)   |
| S1-C2-N2-N3 | 2.2 (8)    | C2-N2-N3-C3 | 173.3 (6)  |
| N1-C2-N2-C6 | -2.0 (10)  | C6-N2-N3-C3 | -4.0 (7)   |

**Tablo 4.17 (devam):**

|             |           |             |           |
|-------------|-----------|-------------|-----------|
| S1-C2-N2-C6 | 179.1 (5) | N1-C2-S1-C1 | 0.3 (7)   |
| O1-C-N2-C2  | -47.4 (9) | N2-C2-S1-C1 | 179.2 (6) |
| C7-C6-N2-C2 | 71.8      |             |           |

#### 4.12.2. Benzoyilaseton-S-metiltiyosemikarbazonun (3) X-ışını Analizi

Başlangıç maddesi 3, uygun tek kristal numunesi elde etmek amacıyla diklorometan içerisinde oda sıcaklığında kristallendirildi. Sarı blok kristaller oluştu.  $0.15 \times 0.12 \times 0.09$  mm boyutundaki tek kristal örneği Bruker D8-QUEST difraktometresi ile analiz edildi. Data toplanmasında APEX2 [109], yapının çözümünde SHELXS2013 [110], yapının düzeltilmesinde SHELXL2013 [111], moleküler grafiklerin eldesinde Mercury programı [112] ve WinGX [113] yazılımı kullanıldı. Tek kristal analizi sonuçları Tablo 4.18-4.20' de verildi.

**Tablo 4.18:** 3' e ait kristalografik veriler.

| 3                                           |                                                   |
|---------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Kimyasal Formül                             | C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> OS |
| Formül Ağırlığı                             | 277.98                                            |
| Kristal Sistemi                             | Triklinik                                         |
| Uzay Grubu                                  | <i>P</i> -1                                       |
| Sıcaklık (K)                                | 296                                               |
| Birim Hücre Boyutları: (Å, °)               |                                                   |
| <i>a</i> (Å)                                | 6.0656 (4)                                        |
| <i>b</i> (Å)                                | 7.9216 (6)                                        |
| <i>c</i> (Å)                                | 15.7712 (11)                                      |
| $\alpha$ (°)                                | 98.795 (3)                                        |
| $\beta$ (°)                                 | 92.009 (2)                                        |
| $\gamma$ (°)                                | 97.261 (3)                                        |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )                  | 741.73 (9)                                        |
| <i>Z</i>                                    | 2                                                 |
| <i>D</i> <sub>x</sub> (Mg m <sup>-3</sup> ) | 1.242                                             |
| $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )                   | 0.22                                              |
| $\theta$ aralığı (°)                        | 3.1–28.3                                          |
| Ölçülen yansımalar                          | 27865                                             |

**Tablo 4.18 (devam):**

|                                                                                   |             |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| Bağımsız yansımalar                                                               | 3614        |
| $R_{\text{int}}$                                                                  | 0.042       |
| S                                                                                 | 1.31        |
| R1/wR2                                                                            | 0.088/0.182 |
| $\Delta\rho_{\text{maks.}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ ( $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ ) | 0.22/-0.33  |

**Tablo 4.19:** 3' e ait bağ uzunlukları ( $\text{\AA}$ ).

| Atom     | Uzunluk   | Atom     | Uzunluk   |
|----------|-----------|----------|-----------|
| C1-C2    | 1.383 (5) | C10-H10B | 0.9600    |
| C1-C6    | 1.385 (4) | C10-H10C | 0.9600    |
| C1-H1    | 0.9300    | C11-N2   | 1.284 (4) |
| C2-C3    | 1.367 (6) | C11-N3   | 1.367 (4) |
| C2-H2    | 0.9300    | C11-S1   | 1.748 (3) |
| C3-C4    | 1.368 (6) | C12-C13  | 1.521 (4) |
| C3-H3    | 0.9300    | C12-S1   | 1.803 (3) |
| C4-C5    | 1.380 (5) | C12-H12A | 0.9700    |
| C4-H4    | 0.9300    | C12-H12B | 0.9700    |
| C5-C6    | 1.383 (4) | C13-C14  | 1.517 (5) |
| C5-H5    | 0.9300    | C13-H13A | 0.9700    |
| C6-C7    | 1.499 (4) | C13-H13B | 0.9700    |
| C7-O1    | 1.264 (4) | C14-H14A | 0.9600    |
| C7-C8    | 1.407 (4) | C14-H14B | 0.9600    |
| C8-C9    | 1.386 (4) | C14-H14C | 0.9600    |
| C8-H8    | 0.9300    | N2-N1    | 1.390 (3) |
| C9-N1    | 1.323 (4) | N1-H1A   | 0.80 (4)  |
| C9-C10   | 1.494 (4) | N3-H3A   | 0.78 (4)  |
| C10-H10A | 0.9600    | N3-H3B   | 0.86 (4)  |

**Tablo 4.20:** 3' e ait bağ açıları ( $^{\circ}$ ).

| Atom     | Açı       | Atom          | Açı       |
|----------|-----------|---------------|-----------|
| C2-C1-C6 | 120.9 (3) | H10A-C10-H10C | 109.5     |
| C2-C1-H1 | 119.5     | H10B-C10-H10C | 109.5     |
| C6-C1-H1 | 119.5     | N2-C11-N3     | 126.0 (3) |

**Tablo 4.20 (devam):**

|               |           |                |             |
|---------------|-----------|----------------|-------------|
| C3-C2-C1      | 120.2 (4) | N2-C11-S1      | 119.9 (2)   |
| C3-C2-H2      | 119.9     | N3-C11-S1      | 114.1 (2)   |
| C1-C2-H2      | 119.9     | C13-C12-S1     | 108.1 (2)   |
| C2-C3-C4      | 119.7 (4) | C13-C12-H12A   | 110.1       |
| C2-C3-H3      | 120.2     | S1-C12-H12A    | 110.1       |
| C4-C3-H3      | 120.2     | C13-C12-H12B   | 110.1       |
| C3-C4-C5      | 120.5 (4) | S1-C12-H12B    | 110.1       |
| C3-C4-H4      | 119.7     | H12A-C12-H12B  | 108.4       |
| C5-C4-H4      | 119.7     | C14-C13-C12    | 111.5 (3)   |
| C4-C5-C6      | 120.7 (3) | C14-C13-H13A   | 109.3       |
| C4-C5-H5      | 119.7     | C12-C13-H13A   | 109.3       |
| C6-C5-H5      | 119.7     | C14-C13-H13B   | 109.3       |
| C5-C6-C1      | 118.0     | C12-C13-H13B   | 109.3       |
| C5-C6-C7      | 122.8 (3) | H13A-C13-H13B  | 108.0       |
| C1-C6-C7      | 119.1 (3) | C13-C14-H14A   | 109.5       |
| O1-C7-C8      | 122.4 (3) | C13-C14-H14B   | 109.5       |
| O1-C7-C6      | 117.4 (3) | H14A-C14-H14B  | 109.5       |
| C8-C7-C6      | 120.2 (3) | C13-C14-H14C   | 109.5       |
| C9-C8-C7      | 123.6 (3) | H14A-C14-H14C  | 109.5       |
| C9-C8-H8      | 118.2     | H14B-C14-H14C  | 109.5       |
| C7-C8-H8      | 118.2     | C11-N2-N1      | 113.6 (2)   |
| N1-C9-C8      | 119.6 (3) | C11-S1-C12     | 102.71 (14) |
| N1-C9-C10     | 118.5 (3) | C9-N1-N2       | 121.9 (2)   |
| C8-C9-C10     | 122.0 (3) | C9-N1-H1A      | 117 (3)     |
| C9-C10-H10A   | 109.5     | N2-N1-H1A      | 122 (3)     |
| C9-C10-H10B   | 109.5     | C11-N3-H3A     | 115 (3)     |
| H10A-C10-H10B | 109.5     | C11-N3-H3B     | 120 (3)     |
| C9-C10-H10C   | 109.5     | H3A-N3-H3B     | 112 (4)     |
| C6-C1-C2-C3   | 0.5 (7)   | C6-C7-C8-C9    | -176.2 (3)  |
| C1-C2-C3-C4   | -0.2 (8)  | C7-C8-C9-N1    | -0.4 (5)    |
| C2-C3-C4-C5   | 0.0 (8)   | C7-C8-C9-C10   | 178.8 (3)   |
| C3-C4-C5-C6   | -0.2 (8)  | S1-C12-C13-C14 | 177.5 (3)   |

**Tablo 4.20 (devam):**

|             |            |                |            |
|-------------|------------|----------------|------------|
| C4-C5-C6-C1 | 0.5 (6)    | N3-C11-N2-N1   | -0.1 (5)   |
| C4-C5-C6-C7 | 179.0 (4)  | S1-C11-N2-N1   | -177.0 (2) |
| C2-C1-C6-C5 | -0.7 (6)   | N2-C11-S1-C12  | -5.3 (3)   |
| C2-C1-C6-C7 | -179.2 (4) | N3-C11-S1-C12  | 177.5 (3)  |
| C5-C6-C7-O1 | -165.8 (3) | C13-C12-S1-C11 | 173.4 (2)  |
| C1-C6-C7-O1 | 12.6 (5)   | C8-C9-N1-N2    | 179.4 (3)  |
| C5-C6-C7-C8 | 14.0 (5)   | C10-C9-N1-N2   | 0.2 (5)    |
| C1-C6-C7-C8 | -167.5 (3) | C11-N2-N1-C9   | 179.4 (3)  |
| O1-C7-C8-C9 | 3.7 (5)    |                |            |

#### 4.12.3. Monokloro N<sup>1</sup>-benzoyilaseton-N<sup>4</sup>-salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-demir(III) [Fe(L<sup>3</sup>)Cl] Kompleksi (Fe1) X-ışını Analizi

Fe1 kompleksi uygun tek kristal numunesi elde etmek amacıyla EtOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) çözücü karışımı içerisinde oda sıcaklığında kristallendirildi. 0.020 x 0.050 x 0.300 mm boyutundaki tek kristal örneği Bruker D8 VENTURE difraktometre ile analiz edildi. Yapının çözülmesinde *SHELXS* [110] ve *SHELXL-2014* [111] programları kullanıldı. Moleküler grafiklerin eldesinde *OLEX2. Ver. 1.2-dev* [114] kullanıldı. Tek kristal analizi sonuçları Tablo 4.21-4.22' de verildi.

**Tablo 4.21:** Fe1 kompleksi kristalografik veriler.

| <b>Fe1</b>                    |                                                                     |
|-------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Kimyasal Formülü              | C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> ClFeN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S |
| Molekül Ağırlığı (g/mol)      | 470.77                                                              |
| Sıcaklık (K)                  | 304(2)                                                              |
| $\lambda$ (Å)                 | 0.71073                                                             |
| Kristal sistemi               | Triklinik                                                           |
| Uzay Grubu                    | P - 1                                                               |
| Birim Hücre Boyutları: (Å, °) |                                                                     |
| <i>a</i> (Å)                  | 8.6668 (19)                                                         |
| <i>b</i> (Å)                  | 11.164 (2)                                                          |
| <i>c</i> (Å)                  | 11.981 (3)                                                          |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )    | 1062.4 (4)                                                          |
| $\alpha$ (°)                  | 68.706 (6)                                                          |

**Tablo 4.21 (devam):**

|                                               |                                  |
|-----------------------------------------------|----------------------------------|
| $\beta$ (°)                                   | 79.670 (7)                       |
| $\gamma$ (°)                                  | 85.384 (7)                       |
| Z                                             | 2                                |
| Absorpsiyon Katsayısı (mm <sup>-1</sup> )     | 0.956                            |
| D <sub>hesaplanan</sub> (g/ cm <sup>3</sup> ) | 1.472                            |
| F(000)                                        | 486                              |
| $\theta$ aralığı (°)                          | 2.39 - 25.00                     |
| h, k, l aralıkları                            | -10≤h≤10<br>-13≤k≤13<br>-14≤l≤14 |
| Toplanan Yansımalar                           | 19674                            |
| Bağımsız yansımalar                           | 3746                             |
| Bağımsız yansımaların yüzdesi (%)             | 99.9                             |
| Data/parametreler                             | 3746 / 264                       |
| Maks. ve min. geçirgenlik                     | 1- 0.867                         |
| Son R endeksleri [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]      | R1 = 0.0414<br>wR2 = 0.0987      |
| R endeksleri (tüm datalar)                    | R1 = 0.0628<br>wR2 = 0.1102      |
| F <sup>2</sup>                                | 1.080                            |

**Tablo 4.22:** Fe1 kompleksi seçilen bağ uzunluk ve açıları (Å, °).

|           |           |           |            |           |           |
|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|
| O1-Fe     | 1.891(2)  | Fe-N1     | 2.095(2)   | Fe-Cl     | 2.221(1)  |
| O2-Fe     | 1.891(2)  | Fe-N3     | 2.051(2)   |           |           |
| O1-Fe1-O2 | 95.21(9)  | O1-Fe1-N3 | 148.04(10) | O2-Fe1-N3 | 87.32(9)  |
| O1-Fe1-N1 | 86.25(9)  | O2-Fe1-N1 | 145.69(10) | N3-Fe1-N1 | 74.49(9)  |
| O2-Fe1-Cl | 106.09(8) | N3-Fe1-Cl | 102.76(8)  | N1-Fe1-Cl | 106.18(8) |

#### 4.12.4. Monobromo N<sup>1</sup>-asetilaseton-N<sup>4</sup>-salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-demir(III) [Fe(L<sup>2</sup>)Br] Kompleksi (Fe2) X-ışını Analizi

Fe2 kompleksi uygun tek kristal numunesi elde etmek amacıyla EtOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) çözücü karışımı içerisinde oda sıcaklığında kristallendirildi. Oluşan siyah renkli kristallerden 0.07 × 0.05 × 0.03 mm boyutundaki bir kristal seçilerek Bruker D8-QUEST difraktometresi ile analiz edildi. Data toplanmasında APEX2 [109], yapının çözümünde SHELXS97 [110], yapının

düzeltilmesinde *SHELXL2013* [111], moleküler grafiklerin eldesinde *ORTEP-3* programı [115] ve *WinGX* [113] yazılımı kullanıldı. Tek kristal analizi sonuçları Tablo 4.23-4.24’ de verildi.

**Tablo 4.23:** Fe2 kompleksi kristalografik veriler.

| <b>Fe2</b>                                                             |                                                                     |
|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Kimyasal Formülü                                                       | C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> BrFeN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S |
| Molekül Ağırlığı (g/mol)                                               | 453.16                                                              |
| Sıcaklık (K)                                                           | 296                                                                 |
| $\lambda$ (Å)                                                          | 0.71073                                                             |
| Kristal sistemi                                                        | Ortorombik                                                          |
| Uzay grubu                                                             | Pbca                                                                |
| Birim Hücre Boyutları: (Å, °)                                          |                                                                     |
| <i>a</i> (Å)                                                           | 12.8235 (19)                                                        |
| <i>b</i> (Å)                                                           | 14.060 (2)                                                          |
| <i>c</i> (Å)                                                           | 21.028 (4)                                                          |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )                                             | 3791.3 (11)                                                         |
| <i>Z</i>                                                               | 8                                                                   |
| $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )                                              | 3.03                                                                |
| <i>D<sub>x</sub></i> (g/ cm <sup>3</sup> )                             | 1.588                                                               |
| <i>F</i> (000)                                                         | 1832                                                                |
| $\theta$ aralığı (°)                                                   | 2.9–23.9                                                            |
| <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> aralıkları                              | -14≤ <i>h</i> ≤14<br>-15≤ <i>k</i> ≤15<br>-23≤ <i>l</i> ≤20         |
| Toplanan Yansımalar                                                    | 14243                                                               |
| Bağımsız yansımalar                                                    | 3746                                                                |
| <i>R</i> <sub>int</sub>                                                | 0.10                                                                |
| <i>S</i>                                                               | 1.29                                                                |
| <i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2                                                | 0.130/0.243                                                         |
| $\Delta\rho_{\text{maks}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (eÅ <sup>-3</sup> ) | 0.61/–0.56                                                          |

**Tablo 4.24:** Fe2 kompleksi seçilen bağ uzunluk ve açıları (Å, °).

|         |            |        |            |        |            |
|---------|------------|--------|------------|--------|------------|
| Fe1-Br1 | 2.370 (3)  | Fe1-O2 | 1.931 (11) | Fe1-O1 | 1.895 (11) |
| Fe1-N3  | 2.044 (14) | Fe1-N1 | 2.107 (14) |        |            |

**Tablo 4.24 (devam):**

|            |           |            |           |            |           |
|------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|
| O1-Fe1-O2  | 94.5 (5)  | O1-Fe1-N3  | 146.3 (5) | O2-Fe1-N3  | 87.2 (5)  |
| O1-Fe1-N1  | 86.3 (5)  | O2-Fe1-N1  | 147.7 (5) | N3-Fe1-N1  | 75.1 (5)  |
| O2-Fe1-Br1 | 108.1 (3) | N3-Fe1-Br1 | 103.4 (4) | N1-Fe1-Br1 | 102.2 (4) |

#### 4.12.5. Monoiyodo N<sup>1</sup>-benzoyilaseton-N<sup>4</sup>-salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-demir(III) [Fe(L<sup>3</sup>)I] Kompleksi (Fe3) X-ışını Analizi

Fe3 kompleksi uygun tek kristal numunesi elde etmek amacıyla EtOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) çözücü karışımı içerisinde oda sıcaklığında kristallendirildi. Oluşan siyah renkli kristallerden 0.15 × 0.11 × 0.10 mm boyutundaki bir kristal seçilerek Bruker D8-QUEST difraktometresi ile analiz edildi. Data toplanmasında APEX2 [109], yapının çözümünde SHELXS97 [110], yapının düzeltilmesinde SHELXL2013 [111], moleküler grafiklerin eldesinde ORTEP-3 programı [115] ve WinGX [113] yazılımı kullanıldı. Tek kristal analizi sonuçları Tablo 4.25-4.26’ da verildi.

**Tablo 4.25:** Fe3 kompleksi kristalografik veriler.

| Fe3                                  |                                                                    |
|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Kimyasal Formül                      | C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> FeIN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S |
| Formül Ağırlığı                      | 562.22                                                             |
| Kristal Sistemi                      | Triklinik                                                          |
| Uzay Grubu                           | P-1                                                                |
| Sıcaklık (K)                         | 296                                                                |
| Birim Hücre Boyutları: (Å, °)        |                                                                    |
| a (Å)                                | 10.5874 (10)                                                       |
| b (Å)                                | 10.7822 (10)                                                       |
| c (Å)                                | 11.2302 (10)                                                       |
| α (°)                                | 90.921                                                             |
| β (°)                                | 103.070 (4)                                                        |
| γ (°)                                | 115.095 (3)                                                        |
| V (Å <sup>3</sup> )                  | 1121.75 (18)                                                       |
| Z                                    | 2                                                                  |
| D <sub>x</sub> (Mg m <sup>-3</sup> ) | 1.665                                                              |
| μ (mm <sup>-1</sup> )                | 2.16                                                               |
| θ aralığı (°)                        | 3.0–28.3                                                           |

**Tablo 4.25 (devam):**

|                                                                                        |             |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| Ölçülen yansımalar                                                                     | 27205       |
| Bağımsız yansımalar                                                                    | 4222        |
| $R_{\text{int}}$                                                                       | 0.051       |
| S                                                                                      | 1.27        |
| $R1/wR2$                                                                               | 0.063/0.130 |
| $\Delta\rho_{\text{maks.}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ ( $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ) | 1.69/-0.72  |

**Tablo 4.26:** Fe3 kompleksi seçilen bağ uzunluk ve açıları ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ).

|           |             |           |             |           |             |
|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|
| Fe1-I1    | 2.5879 (10) | Fe1-O2    | 1.898 (4)   | Fe1-O1    | 1.907 (4)   |
| Fe1-N3    | 2.099 (5)   | Fe1-N1    | 2.040 (5)   |           |             |
| O1-Fe1-O2 | 95.74 (18)  | O1-Fe1-N3 | 146.4 (2)   | O2-Fe1-N3 | 85.7 (2)    |
| O1-Fe1-N1 | 86.65 (19)  | O2-Fe1-N1 | 147.7 (2)   | N3-Fe1-N1 | 75.3 (2)    |
| O2-Fe1-I1 | 108.29 (16) | N3-Fe1-I1 | 104.20 (14) | N1-Fe1-I1 | 101.63 (14) |

#### 4.12.6. Monoazido $\text{N}^1$ -asetilaseton- $\text{N}^4$ -4-metoksi-salisiliden-S-metiltiyosemikarbazidato-demir(III) $[\text{Fe}(\text{L}^1)\text{N}_3]$ Kompleksi (Fe4) X-ışını Analizi

Fe4 kompleksi uygun tek kristal numunesi elde etmek amacıyla EtOH/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1) çözücü karışımı içerisinde oda sıcaklığında kristallendirildi. Uygun tek kristal örneği seçilerek Bruker D8-QUEST difraktometresi ile analiz edildi. Data toplanmasında *APEX2* [109], yapının çözümünde *SHELXS2013* [110], yapının düzeltilmesinde *SHELXL2013* [111], moleküler grafiklerin eldesinde *Mercury* programı [112] ve *WinGX* [113] yazılımı kullanıldı. Tek kristal analizi sonuçları Tablo 4.27-4.28' de verildi.

**Tablo 4.27:** Fe4 kompleksi kristalografik veriler.

| <b>Fe4</b>                                         |                                                            |
|----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| Kimyasal Formül                                    | $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{FeN}_6\text{O}_3\text{S}$ |
| Formül Ağırlığı                                    | 417.25                                                     |
| Kristal Sistemi                                    | Triklinik                                                  |
| Uzay Grubu                                         | P-1                                                        |
| Birim Hücre Boyutları: ( $\text{\AA}$ , $^\circ$ ) |                                                            |
| $a$ ( $\text{\AA}$ )                               | 7.8673 (15)                                                |
| $b$ ( $\text{\AA}$ )                               | 9.2281 (16)                                                |

**Tablo 4.27 (devam):**

|                                                           |             |
|-----------------------------------------------------------|-------------|
| $c$ (Å)                                                   | 13.154 (2)  |
| $\alpha$ (°)                                              | 97.330 (5)  |
| $\beta$ (°)                                               | 92.925 (6)  |
| $\gamma$ (°)                                              | 99.228 (6)  |
| $V$ (Å <sup>3</sup> )                                     | 932.4 (3)   |
| $Z$                                                       | 2           |
| $D_c$ (g cm <sup>-3</sup> )                               | 1.486       |
| $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )                                 | 0.95        |
| $\theta$ aralığı (°)                                      | 2.9-28.4    |
| Ölçülen yansımalar                                        | 37379       |
| Bağımsız yansımalar                                       | 4601        |
| $R_{int}$                                                 | 0.040       |
| $S$                                                       | 1.15        |
| $R1/wR2$                                                  | 0.045/0.099 |
| $\Delta\rho_{maks.}/\Delta\rho_{min}$ (eÅ <sup>-3</sup> ) | 0.49/-0.41  |

**Tablo 4.28:** Fe4 kompleksi seçilen bağ uzunluk ve açıları (Å, °).

|           |            |           |            |           |            |
|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|
| Fe1-O1    | 1.9051(16) | Fe1-O3    | 1.9081(18) | Fe1-N4    | 1.944(2)   |
| Fe1-N3    | 2.051(2)   | Fe1-N1    | 2.0846(19) |           |            |
| O1-Fe1-O3 | 95.89(8)   | O1-Fe1-N4 | 106.22(9)  | O3-Fe1-N4 | 104.66(10) |
| O1-Fe1-N3 | 149.84(8)  | O3-Fe1-N3 | 87.56(8)   | N4-Fe1-N3 | 101.79(9)  |
| O1-Fe1-N1 | 87.05(7)   | O3-Fe1-N1 | 148.61(9)  | N4-Fe1-N1 | 104.45(9)  |
| N3-Fe1-N1 | 75.22(8)   |           |            |           |            |

#### 4.12.7. Monoizotiyosiyonato N<sup>1</sup>-benzoyilaseton-N<sup>4</sup>-salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-demir(III) [Fe(L<sup>3</sup>)NCS] Kompleksi (Fe5) X-ışını Analizi

Fe5 kompleksi uygun tek kristal numunesi elde etmek amacıyla EtOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) çözücü karışımı içerisinde oda sıcaklığında kristallendirildi. Uygun tek kristal örneği seçilerek Bruker D8-QUEST difraktometresi ile analiz edildi. Data toplanmasında APEX2 [109], yapının çözümünde SHELXS2013 [110], yapının düzeltilmesinde SHELXL2013 [111], moleküler

grafiklerin eldesinde *Mercury* programı [112] ve *WinGX* [113] yazılımı kullanıldı. Tek kristal analizi sonuçları Tablo 4.29-4.30' da verildi.

**Tablo 4.29:** Fe5 kompleksi kristalografik veriler.

| Fe5                                                |                                                                                |
|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| Kimyasal Formül                                    | C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> FeN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> |
| Formül Ağırlığı                                    | 493.40                                                                         |
| Kristal Sistemi                                    | Monoklinik                                                                     |
| Uzay Grubu                                         | P2 <sub>1</sub> /c                                                             |
| Birim Hücre Boyutları: (Å, °)                      |                                                                                |
| <i>a</i> (Å)                                       | 10.132 (4)                                                                     |
| <i>b</i> (Å)                                       | 12.248 (4)                                                                     |
| <i>c</i> (Å)                                       | 18.375 (7)                                                                     |
| $\beta$ (°)                                        | 91.602 (12)                                                                    |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )                         | 2279.5 (14)                                                                    |
| <i>Z</i>                                           | 4                                                                              |
| <i>D<sub>c</sub></i> (g cm <sup>-3</sup> )         | 1.438                                                                          |
| $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )                          | 0.87                                                                           |
| Ölçülen yansımalar                                 | 28995                                                                          |
| Bağımsız yansımalar                                | 4338                                                                           |
| <i>R</i> <sub>int</sub>                            | 0.080                                                                          |
| <i>S</i>                                           | 1.33                                                                           |
| <i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub>     | 0.111/0.249                                                                    |
| <i>T</i> <sub>maks</sub> / <i>T</i> <sub>min</sub> | 0.63/-0.55                                                                     |

**Tablo 4.30:** Fe5 kompleksi seçilen bağ uzunluk ve açıları (Å, °).

|           |          |           |          |
|-----------|----------|-----------|----------|
| Fe1-O1    | 1.872(6) | Fe1-O2    | 1.888(7) |
| Fe1-N4    | 1.925(9) | Fe1-N3    | 2.046(7) |
| Fe1-N1    | 2.086(7) |           |          |
|           |          |           |          |
| O1-Fe1-O2 | 93.6(3)  | O1-Fe1-N4 | 111.4(3) |
| O2-Fe1-N4 | 106.9(3) | O1-Fe1-N3 | 146.6(3) |
| O2-Fe1-N3 | 87.4(3)  | N4-Fe1-N3 | 100.2(3) |
| O1-Fe1-N1 | 86.7(3)  | O2-Fe1-N1 | 146.5(3) |

Tablo 4.30 (devam):

|           |          |           |         |
|-----------|----------|-----------|---------|
| N4-Fe1-N1 | 104.2(3) | N3-Fe1-N1 | 74.8(3) |
|-----------|----------|-----------|---------|

#### 4.12.8. $\mu$ -Okso-bis-(N<sup>1</sup>-benzoyilaseton-N<sup>4</sup>-salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-demir(III)) [(Fe(L<sup>3</sup>))<sub>2</sub>O] Kompleksi (Fe6) X-ışını Analizi

Fe6 kompleksi uygun tek kristal numunesi elde etmek amacıyla EtOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) çözücü karışımı içerisinde oda sıcaklığında kristallendirildi. 0.10 × 0.08 × 0.06 mm boyutundaki tek kristal örneği Bruker D8-QUEST difraktometresi ile analiz edildi. Data toplanmasında APEX2 [109], yapının çözümünde SHELXS2013 [110], yapının düzeltilmesinde SHELXL2013 [111], moleküler grafiklerin eldesinde Mercury programı [112] ve WinGX [113] yazılımı kullanıldı. Tek kristal analizi sonuçları Tablo 4.31-4.32' de verildi.

Tablo 4.31: Fe6 kompleksi kristalografik veriler.

| Fe6                                        |                                                                                              |
|--------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Kimyasal Formül                            | C <sub>42</sub> H <sub>42</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub> |
| Formül Ağırlığı                            | 886.63                                                                                       |
| Kristal Sistemi                            | Monoklinik                                                                                   |
| Uzay Grubu                                 | C2/c                                                                                         |
| Sıcaklık (K)                               | 296                                                                                          |
| Birim Hücre Boyutları: (Å, °)              |                                                                                              |
| <i>a</i> (Å)                               | 18.2433 (15)                                                                                 |
| <i>b</i> (Å)                               | 11.5494 (15)                                                                                 |
| <i>c</i> (Å)                               | 19.656 (2)                                                                                   |
| $\beta$ (°)                                | 93.702 (8)                                                                                   |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )                 | 4132.9 (8)                                                                                   |
| <i>Z</i>                                   | 4                                                                                            |
| <i>D<sub>x</sub></i> (Mg m <sup>-3</sup> ) | 1.425                                                                                        |
| $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )                  | 0.86                                                                                         |
| $\theta$ aralığı (°)                       | 0–27.2                                                                                       |
| Ölçülen yansımalar                         | 29967                                                                                        |
| Bağımsız yansımalar                        | 3772                                                                                         |
| <i>R</i> <sub>int</sub>                    | 0.102                                                                                        |
| <i>S</i>                                   | 1.16                                                                                         |

**Tablo 4.31 (devam):**

|                                                                                |            |
|--------------------------------------------------------------------------------|------------|
| R1/wR2                                                                         | 0.10/0.184 |
| $\Delta\rho_{\text{maks.}}/\Delta\rho_{\text{min.}} (\text{e}\text{\AA}^{-3})$ | 0.59/-0.45 |

**Tablo 4.32:** Fe6 kompleksi seçilen bağ uzunluk ve açıları ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ).

|           |             |                         |             |
|-----------|-------------|-------------------------|-------------|
| Fe1-O1    | 1.7689 (17) | Fe1-O2                  | 1.915 (5)   |
| Fe1-O3    | 1.946 (5)   | Fe1-N3                  | 2.071 (6)   |
| Fe1-N1    | 2.127 (5)   | O1-Fe1 <sup>i</sup>     | 1.7689 (17) |
| O1-Fe1-O2 | 109.2 (2)   | O1-Fe1-O3               | 108.26 (17) |
| O2-Fe1-O3 | 95.4 (2)    | O1-Fe1-N3               | 105.6 (2)   |
| O2-Fe1-N3 | 142.6 (2)   | O3-Fe1-N3               | 86.2 (2)    |
| O1-Fe1-N1 | 102.12 (15) | O2-Fe1-N1               | 86.0 (2)    |
| O3-Fe1-N1 | 147.1 (2)   | N3-Fe1-N1               | 73.6 (2)    |
| N2-N3-Fe1 | 117.1 (5)   | Fe1-O1-Fe1 <sup>i</sup> | 151.4 (4)   |

#### 4.12.9. Monokloro N<sup>1</sup>-benzoyilaseton-N<sup>4</sup>-salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-mangan(III) [Mn(L<sup>3</sup>)Cl] Kompleksi (Mn1) X-ışını Analizi

Mn1 kompleksinin diklorometan içerisinde kristallendirilmesi sonucu oluşan 0.010 x 0.010 x 0.040 mm boyutundaki tek kristal örneği Bruker D8 VENTURE difraktometre ile analiz edildi. Yapının çözülmesinde *SHELXS* [110] ve *SHELXL-2014* [111] programları kullanıldı. Moleküler grafiklerin eldesinde *OLEX2. Ver. 1.2-dev* [114] kullanıldı. Tek kristal analizi sonuçları Tablo 4.33-4.34' de verildi.

**Tablo 4.33:** Mn1 kompleksi kristalografik veriler.

| <b>Mn1</b>                                         |                                                                                                              |
|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Kimyasal Formülü                                   | C <sub>43</sub> H <sub>44</sub> Cl <sub>4</sub> Mn <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> |
| Molekül Ağırlığı (g/mol)                           | 1024.64                                                                                                      |
| Sıcaklık (K)                                       | 303(2)                                                                                                       |
| $\lambda$ ( $\text{\AA}$ )                         | 0.71073                                                                                                      |
| Kristal sistemi                                    | Monoklinik                                                                                                   |
| Uzay Grubu                                         | P 1 21/c 1                                                                                                   |
| Birim Hücre Boyutları: ( $\text{\AA}$ , $^\circ$ ) |                                                                                                              |
| <i>a</i> ( $\text{\AA}$ )                          | 13.7065 (6)                                                                                                  |

**Tablo 4.33 (devam):**

|                                               |                                                                      |
|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| $b$ (Å)                                       | 26.2211 (11)                                                         |
| $c$ (Å)                                       | 13.4885 (6)                                                          |
| $V$ (Å <sup>3</sup> )                         | 4612.9 (3)                                                           |
| $\alpha$ (°)                                  | 90                                                                   |
| $\beta$ (°)                                   | 107.9070 (10)                                                        |
| $\gamma$ (°)                                  | 90                                                                   |
| $Z$                                           | 4                                                                    |
| Absorpsiyon Katsayısı (mm <sup>-1</sup> )     | 0.918                                                                |
| $D_{\text{hesaplanan}}$ (g/ cm <sup>3</sup> ) | 1.475                                                                |
| $F(000)$                                      | 2104                                                                 |
| $\theta$ aralığı (°)                          | 2.20-25.00                                                           |
| $h, k, l$ aralıkları                          | -16 $\leq h \leq$ 16<br>-31 $\leq k \leq$ 31<br>-16 $\leq l \leq$ 16 |
| Toplanan Yansımalar                           | 129823                                                               |
| Bağımsız yansımalar                           | 8107                                                                 |
| Bağımsız yansımaların yüzdesi (%)             | 99.9                                                                 |
| Data/parametreler                             | 8107/554                                                             |
| Maks. ve min. geçirgenlik                     | 1-0.937                                                              |
| Son R endeksleri [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]      | $R1 = 0.0460$<br>$wR2 = 0.0856$                                      |
| R endeksleri (tüm datalar)                    | $R1 = 0.0926$<br>$wR2 = 0.1025$                                      |
| $F^2$                                         | 1.035                                                                |

**Tablo 4.34:** Mn1 kompleksi seçilen bağ uzunluk ve açıları (Å, °).

|            |           |            |            |            |            |
|------------|-----------|------------|------------|------------|------------|
| O3-Mn1     | 1.880(2)  | Mn1-N3     | 1.978(3)   | Mn1-Cl1    | 2.3816(11) |
| O4-Mn1     | 1.872(2)  | Mn1-N5     | 1.948(3)   | Mn2-Cl2    | 2.3767(10) |
| O4-Mn1-O3  | 92.11(9)  | O4-Mn1-N5  | 161.42(11) | O3-Mn1-N5  | 90.47(10)  |
| O4-Mn1-N3  | 91.51(10) | O3-Mn1-N3  | 158.01(11) | N5-Mn1-N3  | 79.54(11)  |
| O4-Mn1-Cl1 | 98.69(8)  | O3-Mn1-Cl1 | 102.51(8)  | N5-Mn1-Cl1 | 98.69(8)   |
| N3-Mn1-Cl1 | 98.36(8)  |            |            |            |            |

**4.12.10. Monoazido N<sup>1</sup>-asetilaseton-N<sup>4</sup>-salisiliden-S-metiltiyosemikarbazidato-mangan(III) [Mn(L<sup>1</sup>)N<sub>3</sub>] Kompleksi (Mn2) X-ışını Analizi**

Mn2 kompleksi uygun tek kristal numunesi elde etmek amacıyla EtOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) çözücü karışımı içerisinde oda sıcaklığında kristallendirildi. Uygun tek kristal örneği seçilerek Bruker D8-QUEST difraktometresi ile analiz edildi. Data toplanmasında *APEX2* [109], yapının çözümünde *SHELXS2013* [110], yapının düzeltilmesinde *SHELXL2013* [111], moleküler grafiklerin eldesinde *Mercury* programı [112] ve *WinGX* [113] yazılımı kullanıldı. Tek kristal analizi sonuçları Tablo 4.35-4.36’ da verildi.

**Tablo 4.35:** Mn2 kompleksi kristalografik veriler.

|                                                    | <b>Mn2</b>                                                        |
|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Kimyasal Formülü                                   | C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> MnN <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S |
| Molekül Ağırlığı                                   | 386.32                                                            |
| Kristal Sistemi                                    | Triklinik                                                         |
| Uzay Grubu                                         | P-1                                                               |
| Birim Hücre Boyutları: (Å, °)                      |                                                                   |
| <i>a</i> (Å)                                       | 7.6889 (11)                                                       |
| <i>b</i> (Å)                                       | 8.8676 (16)                                                       |
| <i>c</i> (Å)                                       | 13.528 (2)                                                        |
| <i>α</i> (°)                                       | 96.221 (9)                                                        |
| <i>β</i> (°)                                       | 99.649 (8)                                                        |
| <i>γ</i> (°)                                       | 109.165 (8)                                                       |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )                         | 845.6 (2)                                                         |
| <i>Z</i>                                           | 2                                                                 |
| <i>D<sub>c</sub></i> (g cm <sup>-3</sup> )         | 1.517                                                             |
| <i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )                       | 0.92                                                              |
| Ölçülen Yansımalar                                 | 20538                                                             |
| Bağımsız Yansımalar                                | 3220                                                              |
| <i>R</i> <sub>int</sub>                            | 0.056                                                             |
| <i>S</i>                                           | 1.01                                                              |
| <i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub>     | 0.068/0.164                                                       |
| <i>T</i> <sub>maks</sub> / <i>T</i> <sub>min</sub> | 0.41/-0.42                                                        |

**Tablo 4.36:** Mn2 kompleksi seçilen bağ uzunluk ve açıları (Å, °).

|           |            |           |           |
|-----------|------------|-----------|-----------|
| Mn1-O1    | 1.881(4)   | Mn1-O2    | 1.890(4)  |
| Mn1-N3    | 1.951(5)   | Mn1-N1    | 1.980(4)  |
| Mn1-N4    | 2.095(5)   |           |           |
| O1-Mn1-O2 | 93.55(18)  | O1-Mn1-N3 | 162.3(2)  |
| O2-Mn1-N3 | 91.23(19)  | O1-Mn1-N1 | 90.56(18) |
| O2-Mn1-N1 | 160.32(19) | N3-Mn1-N1 | 79.51(19) |
| O1-Mn1-N4 | 101.2(2)   | O2-Mn1-N4 | 99.6(2)   |
| N3-Mn1-N4 | 94.8(2)    | N1-Mn1-N4 | 98.5(2)   |

**4.12.11. Bis[N<sup>1</sup>-benzoyilaseton-N<sup>4</sup>-salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-kobalt(II)]****[Co(L<sup>3</sup>)]<sub>2</sub> Kompleksi (Co1) X-ışını analizi**

Co1 kompleksi uygun tek kristal numunesi elde etmek amacıyla EtOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) çözücü karışımı içerisinde oda sıcaklığında kristallendirildi. 0.020 x 0.040 x 0.600 mm boyutundaki tek kristal örneği Bruker D8 VENTURE difraktometre ile analiz edildi. Yapının çözülmesinde *SHELXS* [110] ve *SHELXL-2014* [111] programları kullanıldı. Moleküler grafiklerin eldesinde *OLEX2. Ver. 1.2-dev* [114] kullanıldı. Tek kristal analizi sonuçları Tablo 4.37-4.38' de verildi.

**Tablo 4.37:** Co1 kompleksi kristalografik veriler.

| <b>Co1</b>                    |                                                                                              |
|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Kimyasal Formülü              | C <sub>42</sub> H <sub>42</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> |
| Molekül Ağırlığı (g/mol)      | 876.79                                                                                       |
| Sıcaklık (K)                  | 312(0)                                                                                       |
| λ (Å)                         | 0.71073                                                                                      |
| Kristal sistemi               | Monoklinik                                                                                   |
| Uzay Grubu                    | P 1 21/n 1                                                                                   |
| Birim Hücre Boyutları: (Å, °) |                                                                                              |
| <i>a</i> (Å)                  | 14.6077(8)                                                                                   |
| <i>b</i> (Å)                  | 8.8340(5)                                                                                    |
| <i>c</i> (Å)                  | 15.8680(9)                                                                                   |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )    | 2038.6(2)                                                                                    |
| α (°)                         | 90                                                                                           |

**Tablo 4.37 (devam):**

|                                               |                                  |
|-----------------------------------------------|----------------------------------|
| $\beta$ (°)                                   | 95.411(3)                        |
| $\gamma$ (°)                                  | 90                               |
| Z                                             | 2                                |
| Absorpsiyon Katsayısı (mm <sup>-1</sup> )     | 0.956                            |
| D <sub>hesaplanan</sub> (g/ cm <sup>3</sup> ) | 1.428                            |
| F(000)                                        | 908                              |
| $\theta$ aralığı (°)                          | 2.58-25.35                       |
| h, k, l aralıkları                            | -17≤h≤17<br>-10≤k≤10<br>-19≤l≤19 |
| Toplanan Yansımalar                           | 35110                            |
| Bağımsız yansımalar                           | 3731                             |
| Bağımsız yansımaların yüzdesi (%)             | 99.98                            |
| Data/parametreler                             | 3731 / 255                       |
| Son R endeksleri [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]      | R1 = 0.0439<br>wR2 = 0.1158      |
| R endeksleri (tüm datalar)                    | R1 = 0.0625<br>wR2 = 0.1270      |
| F <sup>2</sup>                                | 1.054                            |

**Tablo 4.38:** Co1 kompleksi seçilen bağ uzunluk ve açıları (Å, °).

|          |            |          |            |
|----------|------------|----------|------------|
| Co-N3    | 1.863(2)   | Co-N1    | 1.868(3)   |
| Co-O1    | 1.875(2)   | Co-O2    | 1.881(2)   |
| Co-S     | 2.854      |          |            |
| N3-Co-N1 | 83.19(11)  | N3-Co-O1 | 176.19(11) |
| N1-Co-O1 | 94.97(10)  | N3-Co-O2 | 94.73(10)  |
| N1-Co-O2 | 177.87(10) | O1-Co-O2 | 87.13(9)   |

#### 4.12.12. Dipiridin N<sup>1</sup>-benzoyilaseton-N<sup>4</sup>-salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-kobalt(III) perklorat [Co(L<sup>3</sup>)(py)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> Kompleksi (Co2) X-ışını Analizi

Co2 kompleksi uygun tek kristal numunesi elde etmek amacıyla EtOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) çözücü karışımı içerisinde oda sıcaklığında kristallendirildi. Oluşan siyah renkli kristallerden 0.18 × 0.12 × 0.11 mm boyutundaki bir kristal seçilerek Bruker D8-QUEST difraktometresi ile analiz edildi. Data toplanmasında APEX2 [109], yapının çözümünde SHELXS97 [110], yapının

düzeltilmesinde *SHELXL2013* [111], moleküler grafiklerin eldesinde *ORTEP-3* programı [115] ve *WinGX* [113] yazılımı kullanıldı. Tek kristal analizi sonuçları Tablo 4.39-4.40’ da verildi.

**Tablo 4.39:** Co2 kompleksi kristalografik veriler.

| <b>Co2</b>                                                              |                                                                     |
|-------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Kimyasal Formül                                                         | C <sub>31</sub> H <sub>31</sub> ClCoN <sub>5</sub> O <sub>6</sub> S |
| Formül Ağırlığı                                                         | 696.05                                                              |
| Kristal Sistemi                                                         | Triklinik                                                           |
| Uzay Grubu                                                              | P-1                                                                 |
| Birim Hücre Boyutları: (Å, °)                                           |                                                                     |
| <i>a</i> (Å)                                                            | 11.3252 (14)                                                        |
| <i>b</i> (Å)                                                            | 11.4881 (15)                                                        |
| <i>c</i> (Å)                                                            | 13.9780 (19)                                                        |
| $\alpha$ (°)                                                            | 107.531 (4)                                                         |
| $\beta$ (°)                                                             | 106.279 (5)                                                         |
| $\gamma$ (°)                                                            | 101.105 (4)                                                         |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )                                              | 1586.5 (4)                                                          |
| <i>Z</i>                                                                | 2                                                                   |
| <i>D<sub>c</sub></i> (g cm <sup>-3</sup> )                              | 1.457                                                               |
| $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )                                               | 0.74                                                                |
| $\theta$ aralığı (°)                                                    | 2.9–28.3                                                            |
| Ölçülen yansımalar                                                      | 62478                                                               |
| Bağımsız yansımalar                                                     | 7728                                                                |
| <i>R</i> <sub>int</sub>                                                 | 0.047                                                               |
| <i>S</i>                                                                | 1.15                                                                |
| <i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub>                          | 0.077/0.162                                                         |
| $\Delta\rho_{\text{maks.}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (eÅ <sup>-3</sup> ) | 0.97/-0.55                                                          |

**Tablo 4.40:** Co2 kompleksi seçilen bağ uzunluk ve açıları (Å, °).

|           |            |           |            |
|-----------|------------|-----------|------------|
| Co1-N3    | 1.873 (3)  | Co1-N1    | 1.876 (3)  |
| Co1-O2    | 1.878 (3)  | Co1-O1    | 1.891 (3)  |
| Co1-N5    | 1.980 (3)  | Co1-N4    | 1.985 (3)  |
|           |            |           |            |
| N3-Co1-N1 | 83.02 (13) | N3-Co1-O2 | 96.23 (12) |

**Tablo 4.40 (devam):**

|           |             |           |             |
|-----------|-------------|-----------|-------------|
| N1-Co1-O2 | 178.41 (13) | N3-Co1-O1 | 177.75 (13) |
| N1-Co1-O1 | 95.41 (12)  | O2-Co1-O1 | 85.37 (11)  |
| N3-Co1-N5 | 90.63 (13)  | N1-Co1-N5 | 92.82 (13)  |
| O2-Co1-N5 | 88.59 (13)  | O1-Co1-N5 | 87.84 (13)  |
| N3-Co1-N4 | 91.11 (12)  | N1-Co1-N4 | 90.15 (13)  |
| O2-Co1-N4 | 88.46 (12)  | O1-Co1-N4 | 90.50 (12)  |
| N5-Co1-N4 | 176.72 (13) |           |             |

**4.12.13. Di-2-aminopiridin N<sup>1</sup>-benzoyilaseton-N<sup>4</sup>-salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-kobalt(III) Hidrat [CoL].H<sub>2</sub>O Kompleksi (Co3) X-ışını Analizi**

Co3 kompleksi uygun tek kristal numunesi elde etmek amacıyla EtOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) çözücü karışımı içerisinde oda sıcaklığında kristallendirildi. Uygun tek kristal örneği seçilerek Bruker D8-QUEST difraktometresi ile analiz edildi. Data toplanmasında APEX2 [109], yapının çözümünde SHELXS2013 [110], yapının düzeltilmesinde SHELXL2013 [111], moleküler grafiklerin eldesinde Mercury programı [112] ve WinGX [113] yazılımı kullanıldı. Tek kristal analizi sonuçları Tablo 4.41-4.42' de verildi.

**Tablo 4.41:** Co3 kompleksi kristalografik veriler.

| <b>Co3</b>                    |                                                                                    |
|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Kimyasal Formül               | C <sub>31</sub> H <sub>30</sub> CoN <sub>7</sub> O <sub>3</sub> S·H <sub>2</sub> O |
| Formül Ağırlığı               | 657.62                                                                             |
| Kristal Sistemi               | Triklinik                                                                          |
| Uzay Grubu                    | P-1                                                                                |
| Birim Hücre Boyutları: (Å, °) |                                                                                    |
| <i>a</i> (Å)                  | 12.1802 (15)                                                                       |
| <i>b</i> (Å)                  | 13.2247 (19)                                                                       |
| <i>c</i> (Å)                  | 21.005 (3)                                                                         |
| $\alpha$ (°)                  | 90.359 (6)                                                                         |
| $\beta$ (°)                   | 106.495 (5)                                                                        |
| $\gamma$ (°)                  | 100.048 (6)                                                                        |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )    | 3188.9 (8)                                                                         |

**Tablo 4.41 (devam):**

|                                                           |             |
|-----------------------------------------------------------|-------------|
| Z                                                         | 4           |
| $D_c$ (g cm <sup>-3</sup> )                               | 1.370       |
| $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )                                 | 0.65        |
| $\theta$ aralığı (°)                                      | 3–26.1      |
| Ölçülen yansımalar                                        | 80486       |
| Bağımsız yansımalar                                       | 11800       |
| $R_{int}$                                                 | 0.081       |
| S                                                         | 1.15        |
| R1/wR2                                                    | 0.091/0.238 |
| $\Delta\rho_{maks.}/\Delta\rho_{min}$ (eÅ <sup>-3</sup> ) | 1.98/-1.34  |

**Tablo 4.42:** Co3 kompleksi seçilen bağ uzunluk ve açıları (Å, °).

|           |             |             |             |
|-----------|-------------|-------------|-------------|
| Co1-N1    | 1.854 (5)   | Co1-N3      | 1.877 (5)   |
| Co1-O3    | 1.884 (4)   | Co1-O2      | 1.946 (4)   |
| Co1-N5    | 1.996 (5)   | Co1-N6      | 1.998 (5)   |
| Co2-N10   | 1.845 (5)   | Co2-N8      | 1.889 (5)   |
| Co2-O6    | 1.900 (4)   | Co2-O5      | 1.933 (4)   |
| Co2-N12   | 1.951 (5)   | Co2-N14     | 1.977 (5)   |
| N7-C8     | 1.461 (8)   | N4-C15      | 1.455 (8)   |
| N1-Co1-N3 | 81.6 (2)    | N10-Co2-N8  | 96.23 (12)  |
| N1-Co1-O3 | 90.13 (19)  | N10-Co2-O6  | 177.75 (13) |
| N3-Co1-O3 | 88.66 (19)  | N8-Co2-O6   | 85.37 (11)  |
| N1-Co1-O2 | 85.06 (19)  | N10-Co2-O5  | 92.82 (13)  |
| N3-Co1-O2 | 165.94 (18) | N8-Co2-O5   | 87.84 (13)  |
| O3-Co1-O2 | 87.01 (17)  | O6-Co2-O5   | 90.15 (13)  |
| N1-Co1-N5 | 173.6 (2)   | N10-Co2-N12 | 90.50 (12)  |
| N3-Co1-N5 | 93.84 (19)  | N8-Co2-N12  | 82.2 (2)    |
| O3-Co1-N5 | 94.27 (19)  | O6-Co2-N12  | 91.6 (2)    |
| O2-Co1-N5 | 99.82 (18)  | O5-Co2-N12  | 90.1 (2)    |
| N1-Co1-N6 | 88.6 (2)    | N10-Co2-N14 | 85.2 (2)    |
| N3-Co1-N6 | 97.22 (19)  | N8-Co2-N14  | 167.1 (2)   |

**Tablo 4.42 (devam):**

|           |             |             |            |
|-----------|-------------|-------------|------------|
| O3-Co1-N6 | 173.75 (19) | O6-Co2-N14  | 87.52 (19) |
| O2-Co1-N6 | 86.78 (18)  | O5-Co2-N14  | 175.5 (2)  |
| N5-Co1-N6 | 87.5 (2)    | N12-Co2-N14 | 95.4 (2)   |

**4.12.14. Di- $\mu$ -{2-[(oksidoimino)metil]fenolat}-bis-{di[benzoyilaseton-S-propiltiyosemikarbazidato-kobalt(III)]} Dihidrat [ $\mu$ -(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>)Co<sub>2</sub>(tsc)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O Kompleksi (Co<sub>4</sub>) X-ışını Analizi**

Co<sub>4</sub> kompleksi uygun tek kristal numunesi elde etmek amacıyla EtOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) çözücü karışımı içerisinde oda sıcaklığında kristallendirildi. Uygun tek kristal örneği seçilerek Bruker D8-QUEST difraktometresi ile analiz edildi. Data toplanmasında *APEX2* [109], yapının çözümünde *SHELXS2013* [110], yapının düzeltilmesinde *SHELXL2013* [111], moleküler grafiklerin eldesinde *Mercury* programı [112] ve *WinGX* [113] yazılımı kullanıldı. Tek kristal analizi sonuçları Tablo 4.43-4.44’ de verildi.

**Tablo 4.43: Co<sub>4</sub> kompleksi kristalografik veriler.**

| <b>Co<sub>4</sub></b>                      |                                                                                                                    |
|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Kimyasal Formül                            | C <sub>70</sub> H <sub>78</sub> Co <sub>4</sub> N <sub>14</sub> O <sub>8</sub> S <sub>4</sub> ·2(H <sub>2</sub> O) |
| Formül Ağırlığı                            | 1643.45                                                                                                            |
| Kristal Sistemi                            | Triklinik                                                                                                          |
| Uzay Grubu                                 | P-1                                                                                                                |
| Birim Hücre Boyutları: (Å, °)              |                                                                                                                    |
| <i>a</i> (Å)                               | 10.3390 (14)                                                                                                       |
| <i>b</i> (Å)                               | 13.6020 (16)                                                                                                       |
| <i>c</i> (Å)                               | 14.7477 (19)                                                                                                       |
| $\alpha$ (°)                               | 73.418 (7)                                                                                                         |
| $\beta$ (°)                                | 86.524 (6)                                                                                                         |
| $\gamma$ (°)                               | 67.821 (7)                                                                                                         |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )                 | 1838.1 (4)                                                                                                         |
| <i>Z</i>                                   | 1                                                                                                                  |
| <i>D<sub>c</sub></i> (g cm <sup>-3</sup> ) | 1.485                                                                                                              |
| $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )                  | 1.07                                                                                                               |
| $\theta$ aralığı (°)                       | 2.9-26.3                                                                                                           |

**Tablo 4.43 (devam):**

|                                                                               |             |
|-------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| Ölçülen yansımalar                                                            | 22735       |
| Bağımsız yansımalar                                                           | 7219        |
| $R_{\text{int}}$                                                              | 0.099       |
| S                                                                             | 1.17        |
| R1/wR2                                                                        | 0.099/0.237 |
| $\Delta\rho_{\text{maks.}}/\Delta\rho_{\text{min}} (\text{e}\text{\AA}^{-3})$ | 0.95/-0.83  |

**Tablo 4.44:** Co4 kompleksi seçilen bağ uzunluk ve açıları (Å, °).

|                         |             |                                       |            |
|-------------------------|-------------|---------------------------------------|------------|
| Co1-N4                  | 1.856 (7)   | Co1-Co1 <sup>i</sup>                  | 2.982 (2)  |
| Co1-N6                  | 1.894 (7)   | Co2-N1                                | 1.861 (7)  |
| Co1-O2                  | 1.904 (6)   | Co2-O1                                | 1.886 (6)  |
| Co1-O5                  | 1.957 (5)   | Co2-O3                                | 1.893 (7)  |
| Co1-O5 <sup>i</sup>     | 1.968 (6)   | Co2-N7                                | 1.901 (7)  |
| Co1-N3                  | 1.986 (7)   | Co2-N3                                | 1.927 (7)  |
| Co1-Co2                 | 2.7755 (16) | Co2-N6                                | 1.970 (8)  |
| O5-Co1 <sup>i</sup>     | 1.968 (6)   |                                       |            |
| N4-Co1-N6               | 84.8 (3)    | O5 <sup>i</sup> -Co1-Co1 <sup>i</sup> | 40.44 (16) |
| N4-Co1-O2               | 95.3 (3)    | N3-Co1-Co1 <sup>i</sup>               | 128.3 (2)  |
| N6-Co1-O2               | 177.7 (3)   | Co2-Co1-Co1 <sup>i</sup>              | 96.54 (6)  |
| N4-Co1-O5               | 173.5 (3)   | N1-Co2-O1                             | 95.1 (3)   |
| N6-Co1-O5               | 89.6 (3)    | N1-Co2-O3                             | 88.3 (3)   |
| O2-Co1-O5               | 90.3 (2)    | O1-Co2-O3                             | 90.8 (3)   |
| N4-Co1-O5 <sup>i</sup>  | 95.1 (3)    | N1-Co2-N7                             | 171.3 (3)  |
| N6-Co1-O5 <sup>i</sup>  | 86.3 (3)    | O1-Co2-N7                             | 93.2 (3)   |
| O2-Co1-O5 <sup>i</sup>  | 95.9 (2)    | O3-Co2-N7                             | 89.0 (3)   |
| O5-Co1-O5 <sup>i</sup>  | 81.1 (3)    | N1-Co2-N3                             | 84.4 (3)   |
| N4-Co1-N3               | 94.0 (3)    | O1-Co2-N3                             | 173.9 (3)  |
| N6-Co1-N3               | 82.3 (3)    | O3-Co2-N3                             | 95.2 (3)   |
| O2-Co1-N3               | 95.5 (3)    | N7-Co2-N3                             | 87.6 (3)   |
| O5-Co1-N3               | 88.6 (3)    | N1-Co2-N6                             | 94.4 (3)   |
| O5 <sup>i</sup> -Co1-N3 | 164.6 (3)   | O1-Co2-N6                             | 92.1 (3)   |

**Tablo 4.44 (devam):**

|                          |             |                         |           |
|--------------------------|-------------|-------------------------|-----------|
| N4-Co1-Co2               | 108.1 (2)   | O3-Co2-N6               | 175.8 (3) |
| N6-Co1-Co2               | 45.2 (2)    | N7-Co2-N6               | 87.9 (3)  |
| O2-Co1-Co2               | 132.81 (19) | N3-Co2-N6               | 81.8 (3)  |
| O5-Co1-Co2               | 69.82 (16)  | N1-Co2-Co1              | 108.1 (2) |
| O5 <sup>i</sup> -Co1-Co2 | 121.03 (16) | O1-Co2-Co1              | 129.3 (2) |
| N3-Co1-Co2               | 44.0 (2)    | O3-Co2-Co1              | 133.0 (2) |
| N4-Co1-Co1 <sup>i</sup>  | 135.3 (3)   | N7-Co2-Co1              | 68.2 (2)  |
| N6-Co1-Co1 <sup>i</sup>  | 87.3 (2)    | N3-Co2-Co1              | 45.7 (2)  |
| O2-Co1-Co1 <sup>i</sup>  | 94.13 (19)  | N6-Co2-Co1              | 43.0 (2)  |
| O5-Co1-Co1 <sup>i</sup>  | 40.71 (18)  | Co1-O5-Co1 <sup>i</sup> | 98.9 (3)  |

#### 4.13. BİLEŞİKLERİN ANTİOKSİDAN ÖZELLİKLERİ

Sentez edilen bileşikler ve askorbik asidin CUPRAC yöntemi ile ölçülen toplam antioksidan kapasiteleri, TEAC (Troloks eşdeğeri antioksidan kapasite) katsayıları ve DPPH radikalini % 50 oranında inhibe ettiği konsantrasyonlar (IC<sub>50</sub>: $\mu$ M) hesaplandı. Sonuçlar Tablo 4.45’ de verildi.

**Tablo 4.45:** Bileşiklerin TEAC katsayıları ve IC<sub>50</sub> ( $\mu$ M) değerleri.

| Bileşik    | TEAC            | IC <sub>50</sub> ( $\mu$ M) |
|------------|-----------------|-----------------------------|
| <b>1a</b>  | 2.07 $\pm$ 0.17 | 28.5                        |
| <b>2</b>   | 2.08 $\pm$ 0.14 | 30.5                        |
| <b>3</b>   | 2.78 $\pm$ 0.42 | 23.5                        |
| <b>Fe1</b> | 1.63 $\pm$ 0.06 | 55.6                        |
| <b>Fe2</b> | 1.96 $\pm$ 0.19 | 53.7                        |
| <b>Fe3</b> | 2.21 $\pm$ 0.23 | 35                          |
| <b>Fe4</b> | 1.37 $\pm$ 0.32 | 51.6                        |
| <b>Fe5</b> | 1.76 $\pm$ 0.45 | 55                          |
| <b>Fe6</b> | 1.65 $\pm$ 0.23 | 45.1                        |
| <b>Mn1</b> | 1.28 $\pm$ 0.14 | 17.9                        |
| <b>Mn2</b> | 2.84 $\pm$ 0.21 | 12.3                        |
| <b>Co1</b> | 1.49 $\pm$ 0.22 | 81                          |

**Tablo 4.45 (devam):**

|                      |           |      |
|----------------------|-----------|------|
| <b>Co2</b>           | 1.32±0.22 | 147  |
| <b>Co3</b>           | 0.60±0.04 | 289  |
| <b>Co4</b>           | 2.34±0.34 | 62.1 |
| <b>Askorbik Asit</b> | 1.02±0.01 | 8.8  |

#### 4.14. MTT SONUÇLARI

Bileşiklerin sitotoksik potansiyeli; kanser hücre hatları K562 (Kronik miyeloid lösemi), THP-1 (Akut monositik lösemi) ve kanser olmayan HUVEC (insan damar endotel) hücre hattı kullanılarak MTT yöntemi ile belirlendi. Hücre büyümesini % 50 oranında engelleyen sitotoksik konsantrasyon (IC<sub>50</sub>: µg/mL) değerleri hesaplandı ve sonuçlar Tablo 4.46’ da verildi.

**Tablo 4.46:** Bileşiklerin THP-1, K562 VE HUVEC hücreleri için IC<sub>50</sub> (µg/mL) değerleri.

| Bileşik    | IC <sub>50</sub> (µg/mL) |       |       |
|------------|--------------------------|-------|-------|
|            | K562                     | THP-1 | HUVEC |
| <b>1a</b>  | > 10                     | > 10  | > 10  |
| <b>2</b>   | > 10                     | > 10  | > 10  |
| <b>3</b>   | > 10                     | > 10  | > 10  |
| <b>Fe1</b> | > 10                     | > 10  | > 10  |
| <b>Fe2</b> | > 10                     | > 10  | > 10  |
| <b>Fe3</b> | 10                       | > 10  | > 10  |
| <b>Fe4</b> | 3.2                      | 5     | 3.6   |
| <b>Fe5</b> | 5                        | > 10  | > 10  |
| <b>Fe6</b> | > 10                     | > 10  | > 10  |
| <b>Mn1</b> | > 10                     | > 10  | > 10  |
| <b>Mn2</b> | > 10                     | > 10  | > 10  |
| <b>Co1</b> | > 10                     | > 10  | > 10  |
| <b>Co2</b> | > 10                     | > 10  | > 10  |
| <b>Co3</b> | > 10                     | > 10  | > 10  |
| <b>Co4</b> | > 10                     | > 10  | > 10  |

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Çalışma kapsamında; asetilaseton/benzoyilaseton-S-alkiltiyosemikarbazonlar ve salisilaldehit/4-metoksisalisilaldehit kullanılarak elde edilen  $N_2O_2$  donör tiyosemikarbazonların birinci ligant olduğu kare piramit koordinasyon geometrisine sahip demir(III), mangan(III), kobalt(III) komplekslerinin eldesi hedeflendi.

Kalıp sentez yönteminin kullanıldığı deneylerde; asetilaseton ve benzoyilaseton ile başlamanın ürün verimi ve kalitesinde önemli bir değişikliğe yol açmadığı görüldü. S-alkil grupları olarak, metil, etil ve propil kullanıldığında verim üzerinde önemli bir fark olmadığı, ancak S-propil türevleri ile daha kaliteli tek kristaller elde edilebildiği belirlendi. Bu tip komplekslerde daha uzun zincirli alkil grupları ile de sentez mümkün olmakla birlikte [40] verim ve ürün kalitesi bakımından propil grubuna göre bir iyileşme sağlamadıkları değerlendirildi.

Temel amaç, dört dişli tiyosemikarbazonların birinci ligant olduğu kare piramit koordinasyon geometrisine ( $N_2O_2+L^2$ ) sahip metal komplekslerin eldesi olması nedeni ile, daha iyi sonuçların alındığı asetilaseton-S-metil/propil ve benzoyilaseton-S-propil tiyosemikarbazonlar başlangıç maddesi olarak tercih edildi.

Bileşiklerin sentezinde kullanılan malzemeler ve yöntem Bölüm 3’ de, elde edilen veriler ise Bölüm 4’ de ayrıntılı olarak verildi. Yapısal özellikler ve spektroskopik veriler aşağıda bölümler halinde değerlendirildi.

Bileşiklerin antioksidan potansiyeli CUPRAC ve DPPH yöntemleri ile belirlendi. Ayrıca, MTT yöntemi ile sitotoksikite testleri üç farklı hücre hattı (THP-1, K562, HUVEC) kullanılarak İ.Ü. Tıp Fakültesi Fizyoloji Anabilim Dalı’ nda yaptırıldı.

### 5.1. BAŞLANGIÇ MADDESİ TİYOSEMİKARBAZONLAR

Etil alkol ortamında tiyosemikarbazit, iyodometan ve asetilasetonun reaksiyonu ile asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon hidrojen iyodür (1a) % 70 verimle sentez edildi [116]. Asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon hidrojen iyodürün (1a) etil alkoldeki çözeltisine trietilamin ilavesi sonucu, alkali ortamda (pH= ~7.5) asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon (1b) serbest formda düşük bir verimle (% 20) ele geçti. Tiyosemikarbazit, 1-bromopropan ve

asetil/benzoyilasetonun reaksiyonu sonucu asetilaseton-S-propiltiyosemikarbazon hidrojen bromür (2) ve benzoyilaseton-S-propiltiyosemikarbazon (3) sırasıyla % 65 ve % 80 verimle sentez edildi. 1a, 1b ve 2 siklize yapılar iken 3 yapısında halkalaşma olmadığı kaydedildi. 1a ve 2 HX (X: I, Br) tuzu formunda, 1b ve 3 yapıları ise serbest formda sentez edildi.

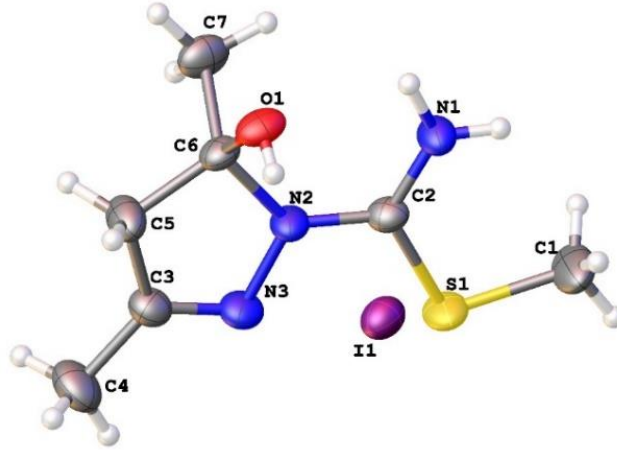
#### 5.1.1. Asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon Hidrojen İyodür (1a)

Bileşiklerin saflıkları ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildikten sonra IR spektrumları alındı. Başlangıç maddelerinden 1a' nın IR spektrumu incelendiğinde NH<sub>2</sub> ve OH gruplarına ait gerilmeler 3327-3184 cm<sup>-1</sup> bölgesinde; δ(NH), ν(C=N) bandları 1626-1576 cm<sup>-1</sup> bölgesinde kaydedildi.

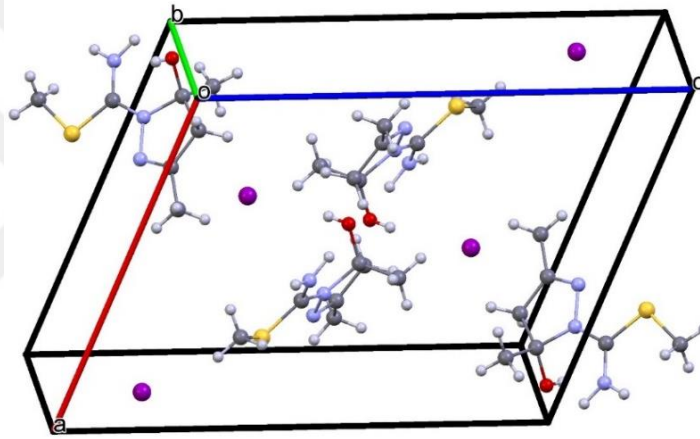
Başlangıç maddelerinin kloroform içerisinde 1x10<sup>-5</sup> M' lık çözeltileri hazırlanarak elektronik spektrumları alındı. Başlangıç maddesi 1a' nın spektrumunda 242, 252 ve 361 nm aralığında gözlenen üç adet λ<sub>max</sub> sırasıyla tiyosemikarbazon omurgasındaki konjuge tiyoamid ve imin grubundan ileri gelen π→π\* ve n→π\* geçişlerine atfedilebilir.

Başlangıç maddesi 1a' nın <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda NH<sub>2</sub> protonlarına ait *cis-trans* izomer pikleri 9.17 ve 8.75; OH protonu 7.61 ppm' de kaydedildi. Asetilaseton grubuna ait CH<sub>3</sub> ve CH<sub>2</sub> pikleri sırasıyla 2.14, 1.73 ve 3.27-3.17 ppm, S-metil protonu ise 2.64 ppm' de gözlemlendi.

Başlangıç maddesi 1a' nın tek kristal yapısı, X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılarak, kristalin yapısı ve birim hücre parametreleri (bağ açısı, bağ uzunluğu, vb.) saptandı (Şekil 5.1). Birim hücre uzunluk ve açıları, *a*= 12.2057 Å, *b*= 6.4271 Å, *c*= 15.9950 Å; α= 90°, β= 110.364 (3)° ve γ= 90° olduğundan monoklinik kristal sistemine sahiptir ve birim hücrede dört molekül vardır (Şekil 5.2).



Şekil 5.1: Başlangıç maddesi 1a ORTEP diyagramı.



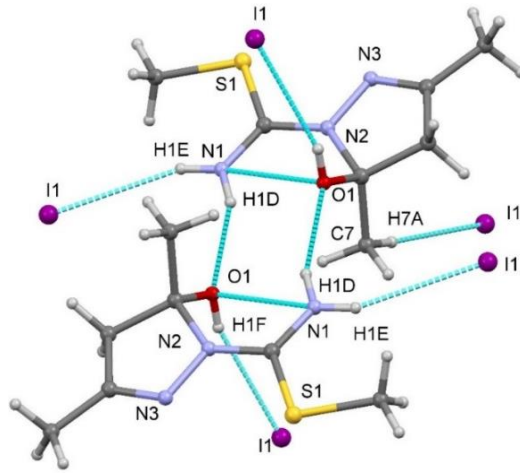
Şekil 5.2: Başlangıç maddesi 1a birim hücre görüntüsü.

Kristale ait hidrojen bağı parametreleri Tablo 5.1' de gösterildi. İyodür anyonu O1-H1F...I1 etkileşimi ile organik yapıya bağlıdır (Şekil 5.3) [116].

**Tablo 5.1:** Başlangıç maddesi **1a** için hidrojen bağı parametreleri (Å, °).

| <i>D-H...A</i>             | <i>D-H</i> | <i>H...A</i> | <i>D...A</i> | <i>D-H...A</i> |
|----------------------------|------------|--------------|--------------|----------------|
| C7-H7A...I1 <sup>i</sup>   | 0.96       | 3.03         | 3.979 (6)    | 172            |
| N1-H1E...I1 <sup>ii</sup>  | 0.85 (7)   | 2.82 (7)     | 3.616 (6)    | 155 (6)        |
| N1-H1D...O1                | 0.98 (10)  | 2.34 (10)    | 2.901 (7)    | 116 (7)        |
| N1-H1D...O1 <sup>iii</sup> | 0.98 (10)  | 2.10 (10)    | 2.998 (6)    | 152 (8)        |
| O1-H1F...I1                | 0.75 (8)   | 2.69 (8)     | 3.403 (5)    | 160 (8)        |

Simetri kodları: (i)  $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$ ; (ii)  $x, y-1, z$ ; (iii)  $-x+1, -y+1, -z+1$ .



Şekil 5.3: Başlangıç maddesi 1a hidrojen bağlarının gösterimi.

### 5.1.2. Asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon (1b)

Asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazonun (1b) IR spektrumunda NH ve OH gerilme bandları sırasıyla 3328 ve 3193  $\text{cm}^{-1}$ ’de kaydedildi.

1b yapısının  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda NH ve OH protonları sırasıyla 9.68 ve 6.89 ppm’de singlet pikler olarak kaydedildi. HI formunda olan başlangıç maddesi 1a’nın spektrumunda iki protona denk gelen  $\text{NH}_2$  izomer piklerinin 1b’nin spektrumunda bir protona denk gelen singlet pik (NH) olarak kaydedilmesi başlangıç maddesi 1b’nin serbest formda izole edilebildiğinin bir kanıtıdır. Elementel analiz sonuçları da 1b yapısının HX formunda olmadığını göstermektedir.

Başlangıç maddesi 1b’nin elektronik spektrumunda 240, 254 ve 360 nm aralığında gözlenen üç adet  $\lambda_{\text{max}}$  sırasıyla tiyosemikarbazon omurgasındaki konjuge tiyoamit ve imin grubundan ileri gelen  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine atfedildi.

### 5.1.3. Asetilaseton-S-propiltiyosemikarbazon Hidrojen Bromür (2)

Başlangıç maddesi 2’nin IR spektrumu incelendiğinde  $\text{NH}_2$  ve OH gruplarına ait gerilmeler 3246-3101  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde;  $\delta(\text{NH})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N})$  bandları 1636-1577  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde kaydedildi.

Başlangıç maddesi 2’nin elektronik spektrumunda 241, 257 ve 298 nm aralığında gözlenen üç adet  $\lambda_{\text{max}}$  sırasıyla tiyosemikarbazon omurgasındaki konjuge tiyoamid ve imin grubundan ileri gelen  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerinden kaynaklandığı değerlendirildi.

Başlangıç maddesi 2' nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda  $\text{NH}_2$  protonlarına ait pikler 9.27 ve 8.84; OH protonu 7.78 ve 7.54 ppm' de kaydedildi. Asetilaseton grubuna ait  $\text{CH}_3$  ve  $\text{CH}_2$  pikleri sırasıyla 2.07, 1.71 ve 3.17-3.12 ppm, S-propil protonları ise 3.28-0.97 ppm aralığında multipler ve triplet pikler olarak kaydedildi.

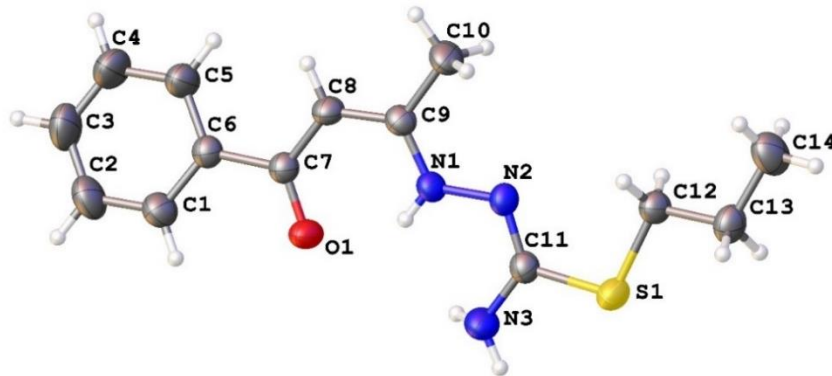
#### 5.1.4. Benzoyilaseton-S-propiltiyosemikarbazon (3)

IR spektrumunda, benzoyilaseton-S-propiltiyosemikarbazona (3) ait  $\text{NH}_2$  ve  $\text{NH}$  gerilmeleri 3381 ile 3204  $\text{cm}^{-1}$  arasındadır.

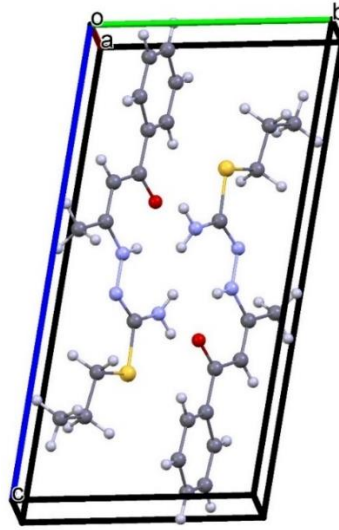
Elektronik spektrumunda tiyosemikarbazon omurgasındaki konjuge tiyoamid ve imin grupları ile aromatik halkadan ileri gelen  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine karşılık gelen üç adet  $\lambda_{\text{max}}$  246, 315 ve 386 nm de kaydedildi.

$^1\text{H-NMR}$  spektrumunda benzoyilaseton grubuna ait fenil (a-e), methin ( $-\text{CH}=\text{}$ ), metil ( $\text{CH}_3$ ) protonları sırasıyla 8.01-7.39, 5.79 ve 2.16 ppm değerlerindedir.  $\text{NH}_2$  ve OH protonlarına ait izomer pikleri sırasıyla 6.53, 6.45 ve 14.3, 14.01 ppm aralığında gözlemlendi. Kükürt atomuna bağlı propil grubu protonları beklendiği gibi 3.03-0.91 ppm aralığındadır.

Başlangıç maddesi 3' ün tek kristal analizinde moleküler yapısı için birim hücre uzunluk ve açıları,  $a = 6.0656 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.9216 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.7712 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 98.795^\circ$ ,  $\beta = 92.009^\circ$  ve  $\gamma = 97.261^\circ$  bulundu. Madde triklinik sistemde kristallenmiştir ve birim hücrede iki molekül vardır (Şekil 5.5).

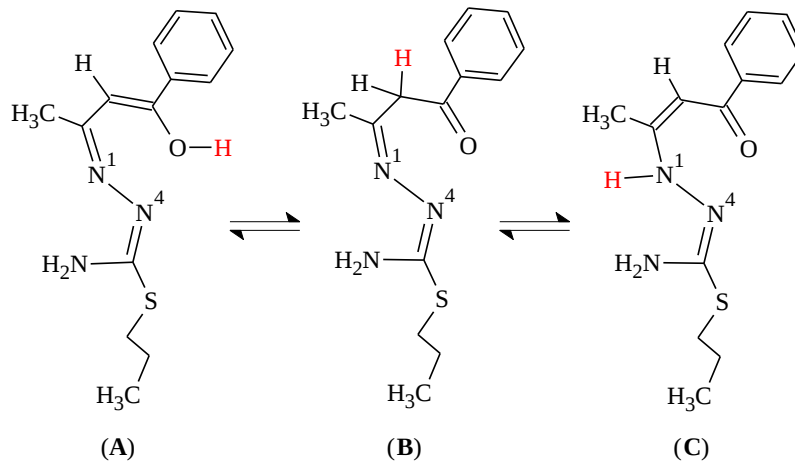


Şekil 5.4: Başlangıç maddesi 3 ORTEP diyagramı.



**Şekil 5.5:** Başlangıç maddesi 3 birim hücre görüntüsü.

Çözeltide OH grubundan proton ayrılması ile metala bağlanan O1 oksijeninin katı fazda okso formunda olduğu görülmektedir. Bu veri çözeltide Şekil 5.6' da verilen tautomer dengesinin varlığına işaret etmektedir. (C) katı fazda enerjisi en düşük yapı olarak değerlendirilebilir. Başlangıç maddesi 3' ün katı formunda; çift bağ karakteri taşıyan C7-O1 ve C8-C9 bağlarının (sırasıyla 1.264 Å ve 1.386 Å), başlangıç maddesi 1a' nın C6-O1 ve C5-C3 (sırasıyla 1.402 Å ve 1.501 Å) tekli bağlarından daha kısa olması beklenen bir sonuçtur. Ayrıca 3 yapısında yer alan C9-N1 tekli bağı 1.323 Å, 1a yapısındaki C3-N3 çift bağı ise 1.281 Å olarak kaydedildi.



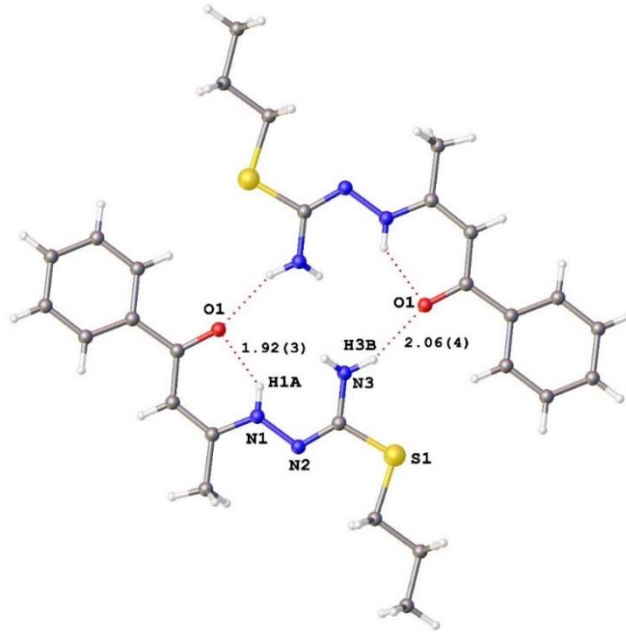
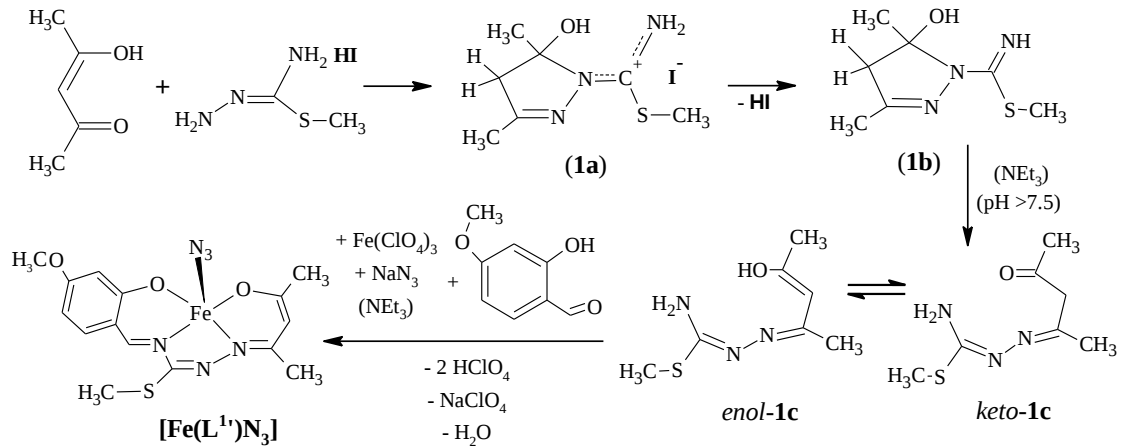
**Şekil 5.6:** Benzoylaseton-S-propiltiyosemikarbazon (3) molekülünde olası tautomer yapılar.

Yapıda biri molekül içi (N1-H1A...O1) diğeri moleküller arası (N3-H3B...O1<sup>i</sup>) olmak üzere iki adet hidrojen bağı etkileşimi mevcuttur (Tablo 5.2, Şekil 5.7).

**Tablo 5.2:** Başlangıç maddesi 3 için hidrojen bağı parametreleri (Å, °).

| $D-H\cdots A$                   | $D-H$    | $H\cdots A$ | $D\cdots A$ | $D-H\cdots A$ |
|---------------------------------|----------|-------------|-------------|---------------|
| N1-H1A $\cdots$ O1              | 0.80 (4) | 1.93 (4)    | 2.587 (3)   | 139 (3)       |
| N3-H3B $\cdots$ O1 <sup>i</sup> | 0.86 (4) | 2.06 (4)    | 2.876 (4)   | 158 (4)       |

Simetri kodu: (i)  $-x+2, -y+1, -z+1$ .

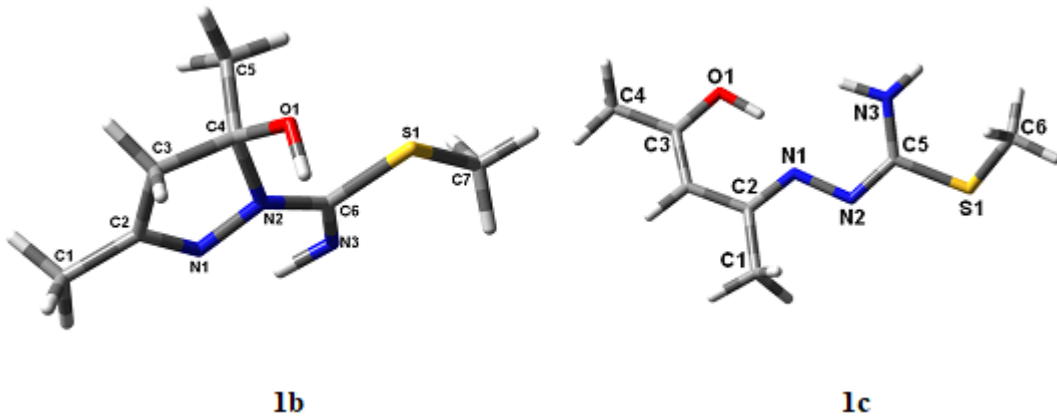
**Şekil 5.7:** Başlangıç maddesi 3 hidrojen bağlarının gösterimi.**Şekil 5.8:**  $[Fe(L^1)N_3]$  kompleksi (Fe4) için önerilen sentez mekanizması.

HI formunda siklize bir yapı olan asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazondan (1a) çıkılarak  $[Fe(L^1)N_3]$  genel formülüne sahip demir(III) kompleksinin sentezi için oluşması muhtemel ara ürünlerin deneysel ve teorik karakterizasyonları ile Şekil 5.8’ de gösterilen mekanizma önerildi.

Sentezde kullanılan asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon hidrojen iyodürün (1a) moleküler yapısı elementel analiz, IR ve  $^1\text{H}$  NMR spektrumları yanında X-ışını analizi ile de belirlendi. Trietilamin ilavesi ile alkali ortamda (pH= 7.5) siklize yapı 1a' dan HI molekülü ayrılarak 1b ara ürünü oluşmaktadır. Ortam pH değeri 7.5' den büyük olduğunda, halka açılması ile 1b yapısının, keto ve enol tautomerlerinin bir karışımı olan 1c yapısına dönüştüğü düşünülmektedir. Kompleksin oluşumu enol formu üzerinde yürüyebilmesi keto-enol tautomer dengesinin varlığına işaret etmektedir. 1b katı formda elde edilerek elementel analiz ve spektroskopik veriler (IR, elektronik ve  $^1\text{H}$ -NMR) ile karakterize edilirken, 1c yapısı saf madde olarak izole edilemedi. Metal iyonu ve salisilaldehit olmadığı hallerde literatürde bahsedilen bazı siklize bileşiklerin bir karışımı olduğu düşünülebilir [116].

Bu veriler 1b→1c dönüşümü (halkanın açılması) ile kalıp kondenzasyon reaksiyonun eş zamanlı prosesler olduğunu göstermektedir.

Sentez mekanizmasında önerilen 1b ve 1c ara ürünlerin Şekil 5.2' de gösterilen moleküler yapıları DFT/B3LYP metodu kullanılarak yapılan teorik hesaplamalar ile optimize edilerek<sup>1</sup> kompleks oluşumunun reaksiyon mekanizmasını içeren bir çalışmada yayınlanmıştır [117]. Optimize edilen moleküler yapılar Şekil 5.9' da verildi.



Şekil 5.9: 1b ve 1c' nin optimize edilen yapıları.

<sup>1</sup> Teorik hesaplamalar Sinop Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Enerji Sistem Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Doç. Dr. Zarife Sibel Şahin tarafından yapılmıştır.

## 5.2. METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPI ANALİZİ

### 5.2.1. Demir(III) Kompleksleri

Başlangıç maddeleri 1a, 2 ve 3' ün salisilaldehit/4-metoksisalisilaldehit ile demir(III) iyonları varlığında kalıp reaksiyonu sonucunda genel formülleri  $[\text{Fe}(\text{L}^3)\text{Cl}]$ ,  $[\text{Fe}(\text{L}^2)\text{Br}]$ ,  $[\text{Fe}(\text{L}^3)\text{I}]$ ,  $[\text{Fe}(\text{L}^1)\text{N}_3]$ ,  $[\text{Fe}(\text{L}^3)\text{NCS}]$  ve  $[(\text{Fe}(\text{L}^3))_2\text{O}]$  olan altı yeni demir(III) kompleksi (Fe1-6) sentez edildi.

#### 5.2.1.1. Monokloro $N^1$ -benzoyilaseton- $N^4$ -salisiliden- $S$ -propiltiyosemikarbazidato-demir(III) $[\text{Fe}(\text{L}^3)\text{Cl}]$ (Fe1)

Kalıp reaksiyonun oluşumu infrared spektroskopisi ile izlenebilir. Kalıp reaksiyon sonucunda tiyosemikarbazonlardaki  $\text{NH}_2$  ve  $\text{OH}$  gruplarının protonlarını kaybederek metal atomuna koordine olduğu, komplekslerin infrared spektrumlarında bu gruplara ait bandların gözlenmemesi ile anlaşılmaktadır. Bu bandların kompleks spektrumunda kaybolması  $\text{N}_2\text{O}_2$  çelat yapıları metal komplekslerinin oluştuğunu desteklemektedir. Fe1 kompleksinin infrared spektrumunda;  $\text{C}=\text{N}^1$ ,  $\text{N}^2=\text{C}$  ve tiyosemikarbazonun aldehite kondanase olması ile yeni oluşan  $\text{N}^4=\text{C}$  gerilme bandları sırasıyla 1606, 1578 ve  $1559\text{ cm}^{-1}$  de kaydedildi.

Fe1 kompleksinin elektronik spektrumunda 240 ve 290 nm' de gözlenen bandlar tiyosemikarbazon omurgası ve aromatik halkadaki  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine, 325 nm' de gözlenen bant imin gruplarına ait  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine, 444 nm' de gözlenen bant ise yük transfer geçişlerine atfedildi. Demir(III) komplekslerinin spektrumlarında d-d geçişlerine  $[b_2(d_{xy}, d_{xz})/a_1^*(d_{xy}), a_1^*(d_{xy})/e_\pi^*(d_{xz}, d_{yz}), b_2(d_{x^2-y^2})/e_\pi^*(d_{xz}, d_{yz})]$  karşılık gelebilecek bandların düşük yoğunlukta olması sebebiyle spektrumlardan beş koordinasyonlu kare piramit geometri ile ilgili bilgi elde edilemedi.

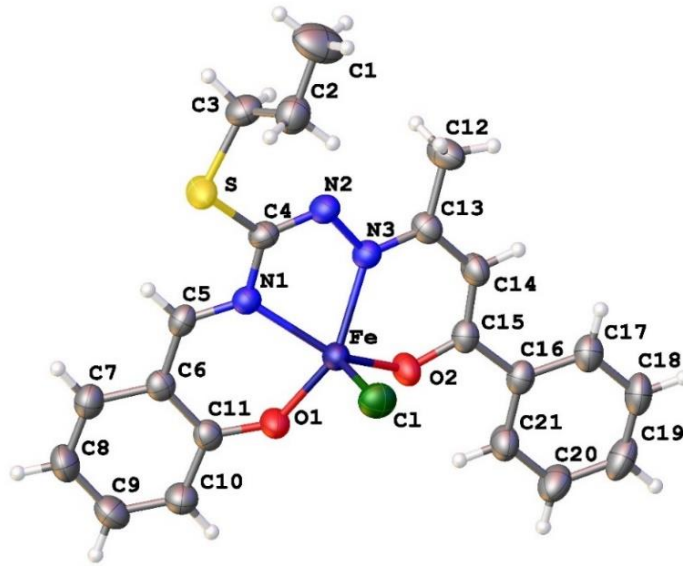
Fe1 kompleksinin ölçülen  $\mu_{\text{eff}}$  değeri (5.84 BM) yüksek spin  $d^5$  konfigürasyonunu doğruladı.

Fe1 kompleksi triklinik kristal sisteminde P-1 uzay grubunda kristallendi. Kalıp kondenzasyon ile oluşan dibazik tiyosemikarbazidato yapısı fenolik oksijenler ve imin azotları üzerinden  $\text{N}_2\text{O}_2$  donör ligand olarak işlev göstermiştir. Klor atomu beşinci koordinasyonda yer almaktadır. Demir atomu O,N,N,O donör atomlarının oluşturduğu düzlemin  $0.530\text{ Å}$  kadar üzerinde yer alır. Koordinasyon bağ uzunlukları  $2.095\text{ Å}$  (Fe-N1),  $2.051\text{ Å}$  (Fe-N3) ve  $1.891\text{ Å}$  (Fe-O1 ve Fe-O2 için yaklaşık değer) benzer demir(III) komplekslerinin bağ uzunlukları ile uyum

içindedir [118-120]. Klor atomu 2.221 Å bağ uzunluğu ile demir merkezine görece zayıf bağlıdır.

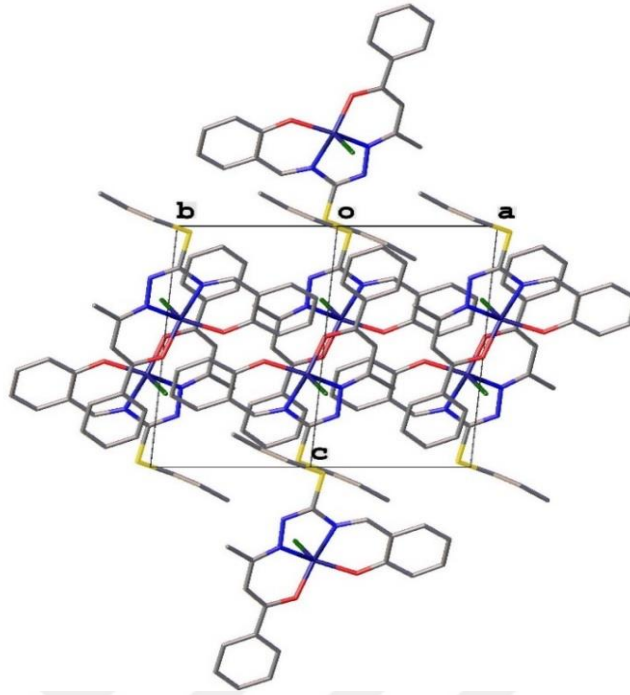
Bu tip kare piramit komplekslerde, hem tiyosemikarbazidato hem de  $\text{Cl}^-$  ligandlarının düşük alan etkileri nedeniyle demir(III) merkezinin  $d^5$  yüksek spin konumunda oldukları bilinmektedir [12,13]. Bilindiği gibi, beş koordinasyonlu düzen için alternatif yapı seçeneği üçgen çift piramittir. Molekülün hangi düzene yakın olduğu Addison tau parametresi ( $\tau$ ) kullanılarak yaklaşık hesaplanabilmektedir.

Bu parametre beş koordinasyonlu metal merkezleri için en büyük iki açı arasındaki farkın  $60^\circ$  a bölünmesi ile [ $\tau = (\beta - \alpha)/60$ ] hesaplanır [121]. Üçgen çift piramit geometri için bu değer ideal olarak  $\tau = 1$  kabul edilirken, kare piramit geometri için  $\tau = 0$  dır [122]. Fe1 kompleksinde demir(III) merkezi  $\tau = 0.04$  değeri ile hafif bozulmuş kare piramit geometriye sahiptir (Şekil 5.10).



Şekil 5.10: Fe1 kompleksi ORTEP diyagramı.

Kompleks Fe1' in kristal yapısı molekül içi ya da moleküller arası hidrojen bağı ya da başka bir kısa etkileşim içermemektedir. Kompleks molekülleri bir eksen boyunca uzanan kolonlarda paketlenmiştir (Şekil 5.11).



Şekil 5.11: Fe1 kompleksi birim hücre görüntüsü.

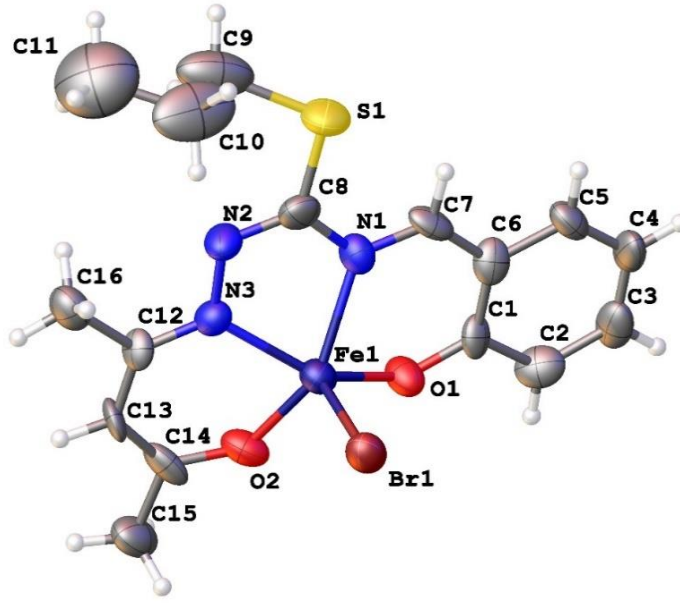
#### 5.2.1.2. Monobromo $N^1$ -asetilaseton- $N^4$ -salisiliden- $S$ -propiltiyosemikarbazidato-demir(III) $[Fe(L^2)Br]$ (Fe2)

Başlangıç maddesi 2'nin  $NH_2$  ve  $OH$  gruplarına ait bandlarının Fe2 kompleksinin infrared spektrumunda gözlenmemesi ile kalıp reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı. Fe2 kompleksinin infrared spektrumunda; kalıp kondensasyonda oluşan tiyosemikarbazidato ligandın  $C=N^1$ ,  $N^2=C$  ve  $N^4=C$  gerilme bandları  $1604-1569\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde üst üste çıkışarak geniş bir bandın uçları şeklinde kaydedildi.

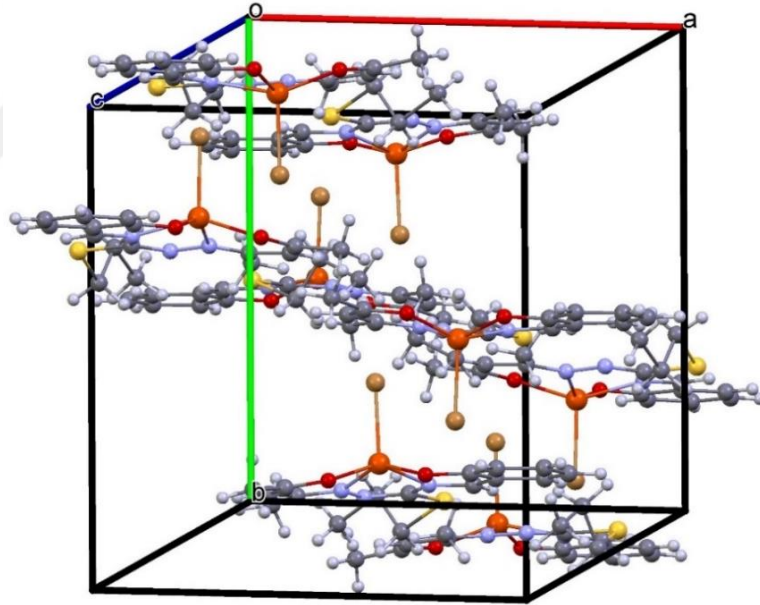
Fe2 kompleksinin elektronik spektrumunda  $239$  ve  $287\text{ nm}$ ' de gözlenen bandlar tiyosemikarbazon omurgası ve aromatik halkadaki  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine,  $399\text{ nm}$ ' de gözlenen bant imin gruplarına ait  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine,  $479\text{ nm}$ ' de gözlenen bant ise yük transfer geçişlerine atfedildi.

Fe2 kompleksinin ölçülen  $\mu_{\text{eff}}$  değeri ( $5.83\text{ BM}$ ) yüksek spin  $d^5$  konfigürasyonunu doğruladı.

Fe2 kompleksi için birim hücre uzunlukları,  $a(\text{\AA})=12.8235$ ,  $b(\text{\AA})=14.060$ ,  $c(\text{\AA})=21.028$ ;  $\alpha(^{\circ})=90$ ,  $\beta(^{\circ})=90$  ve  $\gamma(^{\circ})=90$  ( $a(\text{\AA}) \neq b(\text{\AA}) \neq c(\text{\AA})$ ;  $\alpha(^{\circ})=\gamma(^{\circ})=\beta(^{\circ})=90^{\circ}$ ) olduğundan ortorombik kristal sistemine sahiptir ve birim hücrede sekiz molekül vardır (Şekil 5.13).



Şekil 5.12: Fe2 kompleksi ORTEP diyagramı.



Şekil 5.13: Fe2 kompleksi birim hücre görüntüsü.

Kompleksin moleküler yapısı; bir demir(III) iyonu, bir N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> donor tiyosemikarbazidato ligandı (L<sup>2-</sup>)<sup>2-</sup> ve koordine bir bromür iyonu içermektedir. Tetradentat ligandın O- ve N-donor atomları biri beş üyeli FeN<sub>3</sub>C diğ er ikisi altı üyeli FeNC<sub>3</sub>O olmak üzere üç çelat halkası oluşturur. Çelat halkalarının bulunduğu düzlem üzerinde brom atomu yer alır ve sonuçta kare piramit geometri oluşur. O2-Fe1-N1 (147.7°) ve O1-Fe1-N3 (146.3°) açıları dikkate alındığında Fe2 kompleks

molekölü için bozulma derecesi  $\tau = 0.023$  (ideal kare piramit geometri için  $\tau = 0$ ) olarak hesaplandı.

Kompleks yapıda, iki oksijen [Fe1-O1= 1.895 Å ve Fe1-O2= 1.931 Å] ve iki azot atomu [Fe1-N1= 2.107 Å ve Fe1-N3= 2.044 Å] demir(III) merkezine koordine olmuştur. Kare piramidin üzerinde yer alan brom atomu metal merkezine görece zayıf bağlıdır. Fe1-Br1 bağ uzunluğu 2.370 Å' dur.

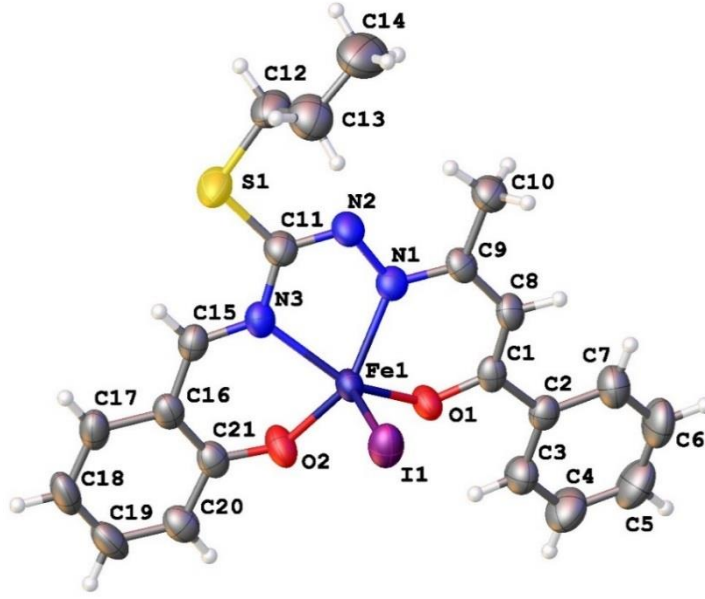
#### 5.2.1.3. *Monoiyodo N<sup>1</sup>-benzoyilaseton-N<sup>4</sup>-salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-demir(III) [Fe(L<sup>3</sup>)I] (Fe3)*

Fe3 kompleksinin infrared spektrumunda; başlangıç maddesi 3' ün NH<sub>2</sub> ve OH gruplarına ait bandlar bulunmamaktadır. Spektrumda, C=N<sup>1</sup>, N<sup>2</sup>=C ve N<sup>4</sup>=C gerilme bandları 1600-1559 cm<sup>-1</sup> bölgesinde üst üste çakıştığı görüldü ve beklenen bandlar bu geniş bandın uçları olarak kaydedildi.

Fe3 kompleksinin elektronik spektrumunda 239 ve 292 nm' de gözlenen bandlar  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine, 409 nm' de gözlenen bant  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine, 450 nm' de gözlenen bant ise yük transfer geçişlerine atfedildi.

Fe3 kompleksinin ölçülen  $\mu_{\text{eff}}$  değeri (5.14 BM) yüksek spin d<sup>5</sup> konfigürasyonunu doğruladı.

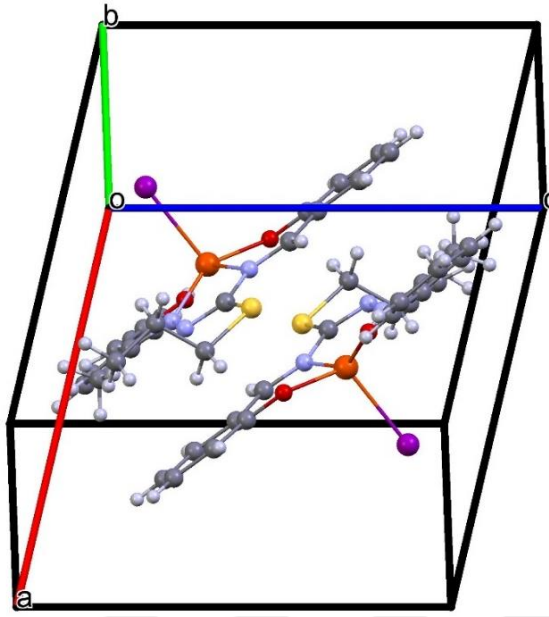
Fe3 kompleksinin moleküler yapısında, bir demir(III) merkezi ve bir I<sup>-</sup> ligandı ile N<sup>1</sup>-benzoyilaseton-N<sup>4</sup>-salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato ligandının oluşturduğu çelat halkaları bulunmaktadır. O1 ve O2 oksijen atomları ile N1 ve N3 numaralı azometin azotları üzerinden koordine olan tiyosemikarbazidato yapısı O,N,N,O tetradentat ligand olarak davranır. İyodür iyonu beşinci koordinasyonda demir(III) merkezine koordine. Kare piramidal geometride tiyosemikarbazidato ligandının iki azot ve iki oksijen atomu kare düzlemi oluştururken iyodür ligandı piramidin tepesinde yer alır (Şekil 5.14).



Şekil 5.14: Fe3 kompleksi ORTEP diyagramı.

Beş koordinasyonlu demir merkezi etrafındaki bozulma derecesinin nicel tayini için tau parametresi ( $\tau$ ) hesaplandı. Demir(III) iyonu için  $\tau$  değeri 0.022' dir ve bu değer hafifçe bozulmuş kare piramit geometriyi gösterir. Fe-N bağları [2.040 ve 2.099 Å], Fe-O [1.907 ve 1.898 Å] bağlarına kıyasla daha uzundur. İyodür iyonu 2.5879 Å bağ uzunluğu ile demir atomuna görece zayıf bağlıdır.

Kompleksin kristal yapısı için birim hücre uzunluk ve açıları,  $a = 10.5874$  Å,  $b = 10.7822$  Å,  $c = 11.2302$  Å;  $\alpha = 90.921^\circ$ ,  $\beta = 103.070^\circ$  ve  $\gamma = 115.095^\circ$  dir. Madde triklinik kristal sisteminde kristallenmiştir ve birim hücrede iki molekül vardır (Şekil 5.15).



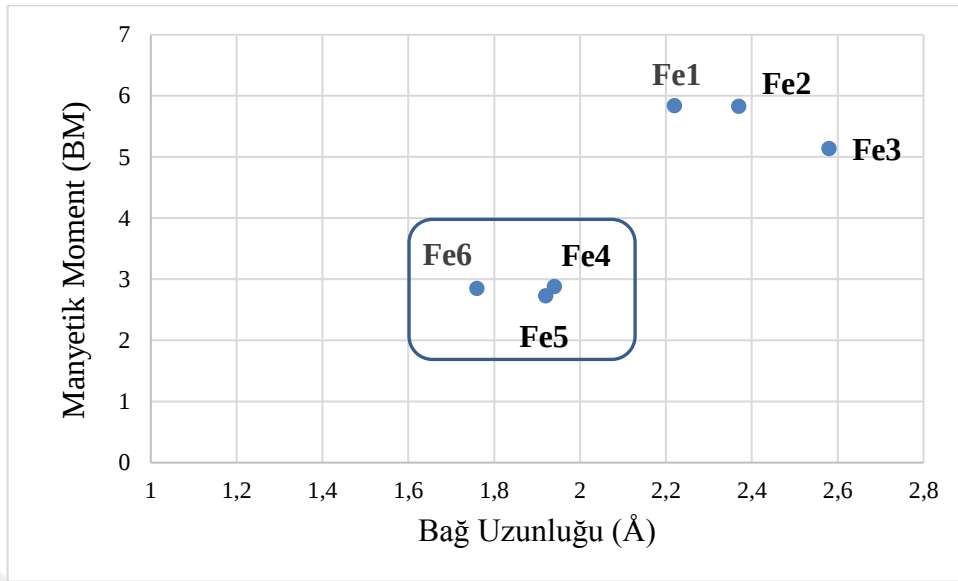
Şekil 5.15: Fe3 kompleksi birim hücre görüntüsü.

#### 5.2.1.4. Monoazido $N^1$ -asetilaseton- $N^4$ -4-metoksi-salisiliden- $S$ -metiltiyosemikarbazidato-demir(III) [ $Fe(L^1)N_3$ ] (Fe4)

Fe4 kompleksinin infrared spektrumunda; tiyosemikarbazidato ligandın  $C=N^1$ ,  $N^2=C$  ve  $N^4=C$  gerilme bandları sırasıyla 1614, 1583 ve 1565  $cm^{-1}$ 'de kaydedildi. Yapıda yer alan  $N_3^-$  grubu 2057  $cm^{-1}$ 'de keskin bir bant oluşumu ile izlendi.

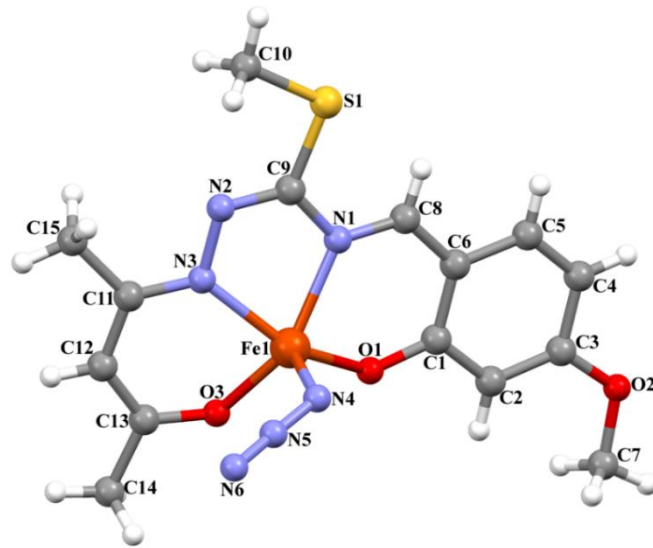
Elektronik spektrumunda  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine karşılık gelen bandlar 239 ve 305 nm' de,  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine karşılık gelen bant 364 nm' de ve yük transfer geçişlerine karşılık gelen bant 435 nm' de kaydedildi.

Fe4 kompleksinin manyetik momenti için bulunan 2.88 BM değeri  $Fe1-N4=1.94 \text{ Å}$  bağ uzunluğuna karşılık gelmektedir (Şekil 5.16). Yüksek spin Fe3 kompleksinin 5.14 BM ve 2.58 Å değerleri ile karşılaştırıldığında  $N_3^-$  içeren Fe4 kompleksinde beşinci koordinasyon bağı uzunluğunun kovalent bağ değerlerine yaklaştığı görülmektedir. Elde edilen 2.88 BM değeri, tek eşleşmemiş elektron içeren düşük spin düzeninin yaklaşık 1.7 BM' lik teorik değerine yaklaşmıştır. Bu durumda; ikinci ligandın elektrostatik alan etkisinin merkez atomu düşük spin olmaya zorladığı açıktır. [ $Fe(L^1)N_3$ ] düşük spin kompleks olarak kabul edilebilir.



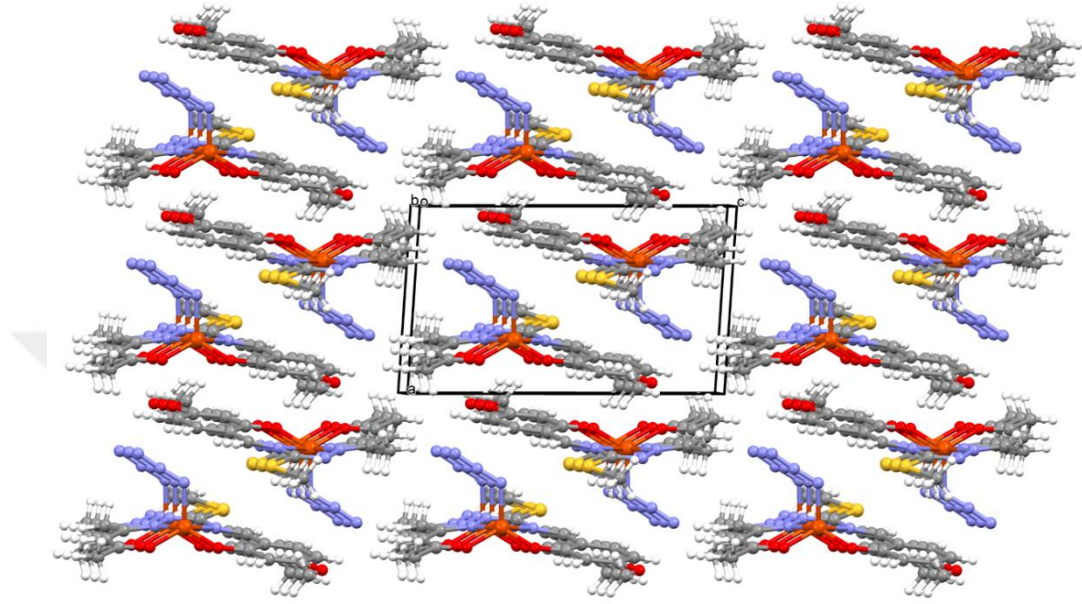
**Şekil 5.16:** Fe1-6 komplekslerinde Fe–X bağ uzunluklarının (Å) manyetik moment değerleri ( $\mu_{eff}$ , BM) ile ilişkisi.

Fe4 kompleksinin kristal birimi; demir(III), tiyosemikarbazidato ligandı ( $L^{2-}$ ) ve bir azit ( $N_3^-$ ) anyonundan oluşur. Tiyosemikarbazon omurgasından gelen iki oksijen atomu [ $Fe1-O1=1.9051$  Å ve  $Fe1-O3=1.9081$  Å] ve iki azot atomu [ $Fe1-N1=2.0846$  Å ve  $Fe1-N3=2.051$  Å] ile azit anyonundan gelen azot atomu [ $Fe1-N4=1.944$  Å] demir(III) merkezine koordine olmuştur (Şekil 5.17). Demir(III) merkezi çevresindeki geometri  $\tau=0.02$  değeri ile hafifçe bozulmuş kare piramit olarak tanımlanabilir.



**Şekil 5.17:** Fe4 kompleksi ORTEP diyagramı.

Kompleksin kristal yapısı için birim hücre uzunluk ve açıları,  $a = 7.8673 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.2281 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.154 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 97.330^\circ$ ,  $\beta = 92.925^\circ$  ve  $\gamma = 99.228^\circ$  dir. Kompleks triklinik sistemde kristallenmiştir ve birim hücrede iki molekül vardır (Şekil 5.18).



Şekil 5.18: Fe4 kompleksi birim hücre görüntüsü.

#### 5.2.1.5. Monoizotiyosiyonato $N^1$ -benzoyilaseton- $N^4$ -salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-demir(III) $[Fe(L^3)NCS]$ (Fe5)

Fe5 kompleksinin infrared spektrumunda; tiyosemikarbazidato ligandının  $C=N^1$ ,  $N^2=C$  ve  $N^4=C$  gerilme bandları sırasıyla  $1600$ ,  $1576$  ve  $1559 \text{ cm}^{-1}$  de kaydedildi. Yapıda yer alan  $NCS^-$  grubu  $2031 \text{ cm}^{-1}$  de keskin bir bant oluşumu ile izlendi.

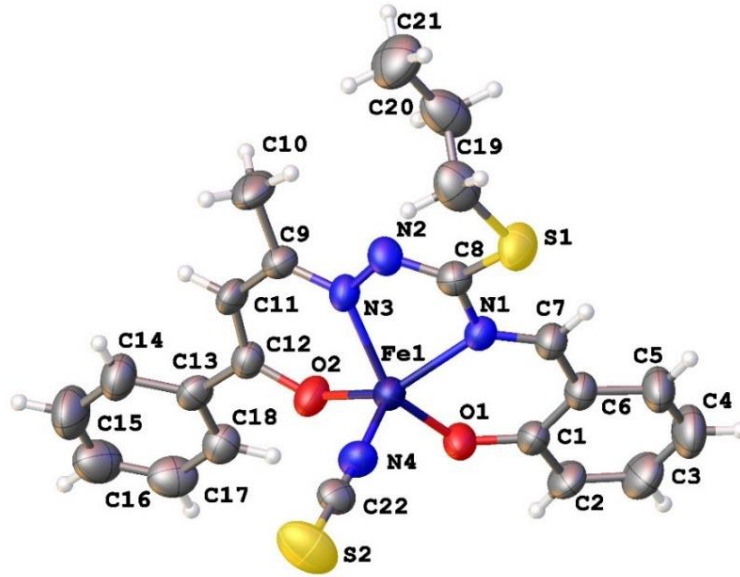
Elektronik spektrumunda  $240$  ve  $290 \text{ nm}$  de gözlenen bandlar  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine,  $397 \text{ nm}$  de gözlenen bant  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine,  $442 \text{ nm}$  de gözlenen bant ise yük transfer geçişlerine atfedildi.

$[Fe(L^3)NCS]$  kompleksi için elde edilen  $2.73 \text{ BM}$  değeri ve  $Fe1-N4=1.92 \text{ \AA}$  bağ uzunluğu dikkate alındığında (Şekil 5.16)  $[Fe(L^1)N_3]$  için yapılan değerlendirme bu kompleks için de geçerlidir ve düşük spin demir(III) merkezi içerdiği söylenebilir.

Fe5 kompleksinin kütle spektrumunda bağıl bolluğu % 100 olan  $m/z$ :  $435.1$  de kaydedilen pik  $[M-NCS]^+$  yapısının mol kütlelerine karşılık gelmektedir.  $[M-NCS+H]^+$  ( $m/z$ :  $436.1$ ) ve  $[M-C_3H_7]_2^+$  ( $m/z$ :  $901.0$ ) yapılarının mol kütlelerine karşılık gelen piklerin bağıl bollukları sırasıyla

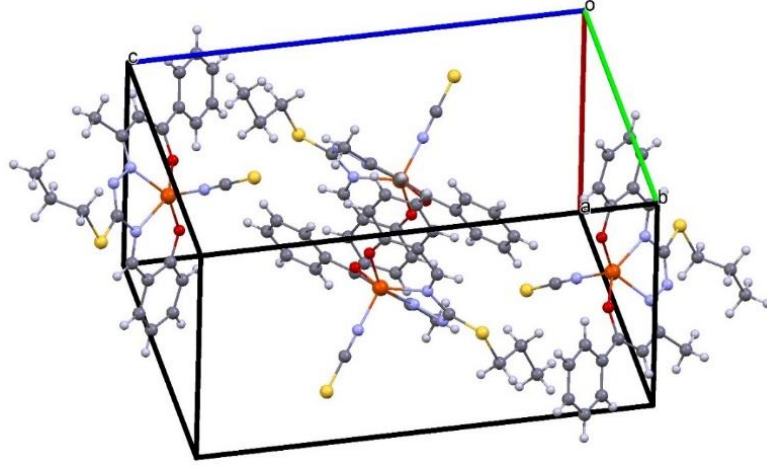
% 25.29 ve 25.37 dir. Parçalanma spektrumunda ise bağıl bolluğu % 100 olan pik  $[M-NCS-C_3H_6]^+$  ( $m/z$ : 393.0) yapısının molekül ağırlığına karşılık gelmektedir. Parçalanma spektrumunda  $m/z$ : 435.1' de  $[M-NCS]^+$ ,  $m/z$ : 361.0' da  $[M-NSC-SC_3H_7]^+$  yapılarının mol kütesine karşılık gelen piklerin bağıl bolluğu sırasıyla % 94.5 ve % 32.35 olarak kaydedildi.

Fe5 kompleksinin kristal birimi; bir demir(III) iyonu, bir  $N_2O_2$  donor tiyosemikarbazidato ligandı  $L^3)^{2-}$  ve bir izotiyosiyonat ( $NCS^-$ ) ligandı içerir. Tetradentat tiyosemikarbazon ligandı iki oksijen [ $Fe1-O1= 1.872 \text{ \AA}$  ve  $Fe1-O2= 1.888 \text{ \AA}$ ] ve iki azot atomu [ $Fe1-N1= 2.086 \text{ \AA}$  ve  $Fe1-N3= 2.046 \text{ \AA}$ ] ile izotiyosiyonat ligandı azot atomu üzerinden [ $Fe1-N4=1.925 \text{ \AA}$ ]  $Fe^{III}$  merkezine koordine. (Şekil 5.19).  $O1-Fe1-N3= 146.6^\circ$  ve  $O2-Fe1-N1= 146.5^\circ$  açıları kullanılarak hesaplanan Tau parametresi  $\tau= 0.00167$ , demir(III) iyonunun ideale yakın kare piramidal ( $\tau= 0$ ) geometriye sahip olduğunu gösterdi.



Şekil 5.19: Fe5 kompleksi ORTEP diyagramı.

Fe5 kompleksinin tek kristal yapısı için birim hücre uzunlukları,  $a(\text{\AA})= 10.132$ ,  $b(\text{\AA})= 12.248$ ,  $c(\text{\AA})= 18.375$ ;  $\alpha(^{\circ})= 90$ ,  $\beta(^{\circ})= 91.602$  ve  $\gamma(^{\circ})= 90$  ( $a(\text{\AA}) \neq b(\text{\AA}) \neq c(\text{\AA})$ ;  $\alpha(^{\circ}) = \gamma(^{\circ}) = 90^{\circ}$ ,  $\beta(^{\circ}) \neq 90^{\circ}$ ) olduğundan monoklinik kristal sistemine sahiptir ve birim hücrede dört molekül vardır (Şekil 5.20).



Şekil 5.20: Fe5 kompleksi birim hücre görüntüsü.

**5.2.1.6.  $\mu$ -okso-bis-[N<sup>1</sup>-benzoyilaseton-N<sup>4</sup>-salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-demir(III)] [(Fe(L<sup>3</sup>))<sub>2</sub>O] (Fe6)**

Fe6 kompleksinin infrared spektrumunda; C=N<sup>1</sup>, N<sup>2</sup>=C ve N<sup>4</sup>=C gerilme bandları sırasıyla 1606, 1582 ve 1560 cm<sup>-1</sup>' de,  $\nu$ (Fe-O-Fe) bandı 827 cm<sup>-1</sup>' de kaydedildi.

Kompleksin elektronik spektrumunda 239 ve 288 nm' de gözlenen bandlar  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine, 417 nm' de gözlenen bant  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine, 489 nm' de gözlenen bant ise yük transfer geçişlerine atfedildi.

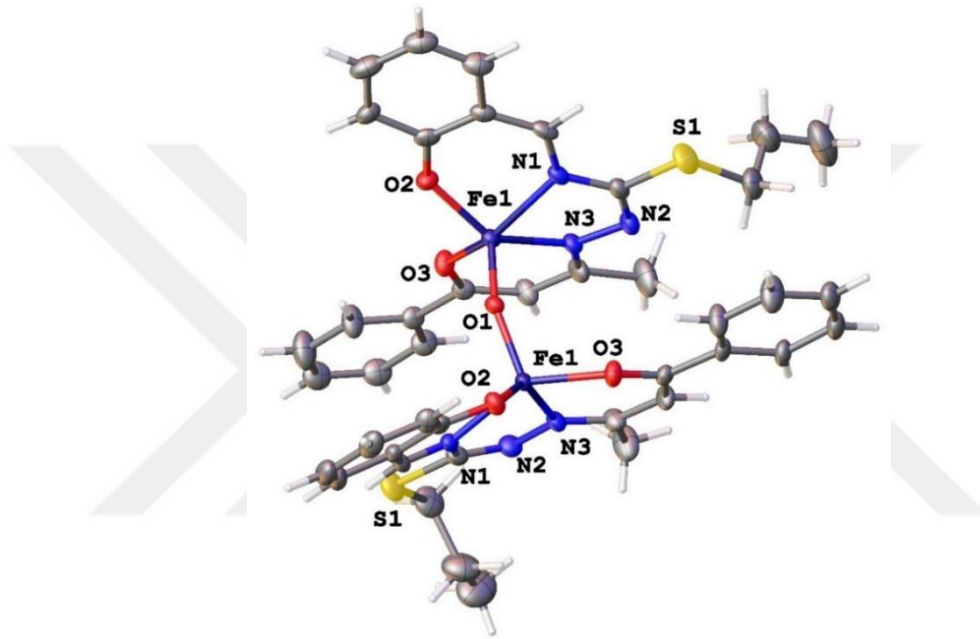
Fe-O-Fe köprülü komplekste iki demir(III) merkezi arasında bir antiferromanyetik etkileşme söz konudur ve  $\mu_{\text{eff}} = 2.85$  BM değeri bunun sonucudur [123]. Bununla birlikte; ikinci ligand gibi düşünülebilecek oksijen atomunun merkeze görece yakın durmasının da (Fe1-O1=1.76 Å) bir miktar etkisi olduğu veya başka açıdan bakış ile, bu yakın duruş sayesinde antiferromanyetik etkileşime yol açtığı düşünülebilir.

Kütle spektrumunda [M+4H]<sup>+</sup> piki m/z: 900.9' da kaydedildi. Bu pikin bağıl bolluğu % 14.88 değerindedir. Bağıl bolluğu % 100 olan pik ise [FeL]<sup>+</sup> yapısının mol kütlesine karşılık gelmekte olup m/z: 435.1' de kaydedildi. Spektrumda görülen ve bağıl bollukları % 25.87 ve 18.36 olan diğer pikler sırasıyla [FeL+H]<sup>+</sup> (m/z: 436.1) ve [FeL-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup> (m/z: 391.7) yapılarının mol kütlesine karşılık gelmektedir.

Kompleksin moleküler yapısı, bir bis(N<sup>1</sup>-benzoyilaseton-N<sup>4</sup>-salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato)oksodidemir(III) kompleksinden oluşur. Her iki demir(III) merkezi

tiyosemikarbazidato ligandının O,N,N,O atomları ve köprü okso ligandı ile koordine olmuştur (Şekil 5.21).  $\mu$ -oksodimer kompleksinde Fe1-O1 ve O1-Fe1<sup>i</sup> bağ uzunlukları 1.7689 Å olarak ölçüldü.

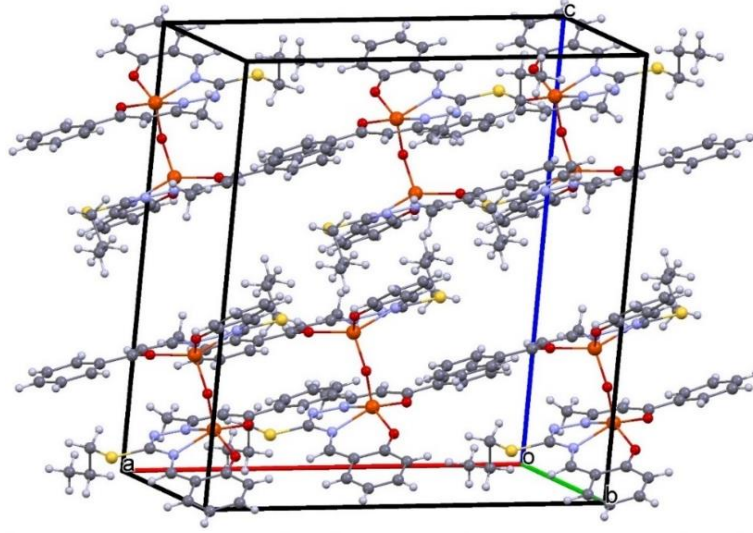
O3-Fe1-N1=147.1° ve O2-Fe1-N3=142.6° açıları kullanılarak hesaplanan tau parametresi,  $\tau=0.075$ , iki demir(III) merkezinin de diğerlerine göre daha yüksek oranda bozulmuş beş koordinasyonlu kare piramidal geometriye sahip olduğunu gösterdi.



Şekil 5.21: Fe6 kompleksi ORTEP diyagramı.

Fe6 kompleksi monoklinik kristal sistemi ve  $C2/c$  uzay grubunda kristallendi. Şekil 5.22' de görüldüğü gibi birim hücrede 4 molekül vardır.

Makrosiklik ligandların  $\mu$ -oksodidemir(III) komplekslerinde Fe-Fe uzunluğu 3.35-3.55 Å arasındadır [124]. Fe6 kompleksi için ölçülen Fe-Fe uzunluğu (3.428 Å) ve Fe-O-Fe açısı (151.4°) literatür verileri ile uyumludur [125].



Şekil 5.22: Fe6 kompleksi birim hücre görüntüsü.

### 5.2.2. Mangan(III) Kompleksleri

$[Mn(L^3)Cl]$  ve  $[Mn(L^1)N_3]$  genel formülüne sahip mangan(III) kompleksleri (Mn1 ve Mn2) başlangıç maddeleri 1a ve 3 ile salisilaldehitin mangan(II) iyonları varlığında kondenzasyonu sonucu izole edildi. Reaksiyon karışımından hava geçirilmesi ile  $Mn^{2+} \longrightarrow Mn^{3+}$  dönüşümü sağlandı.

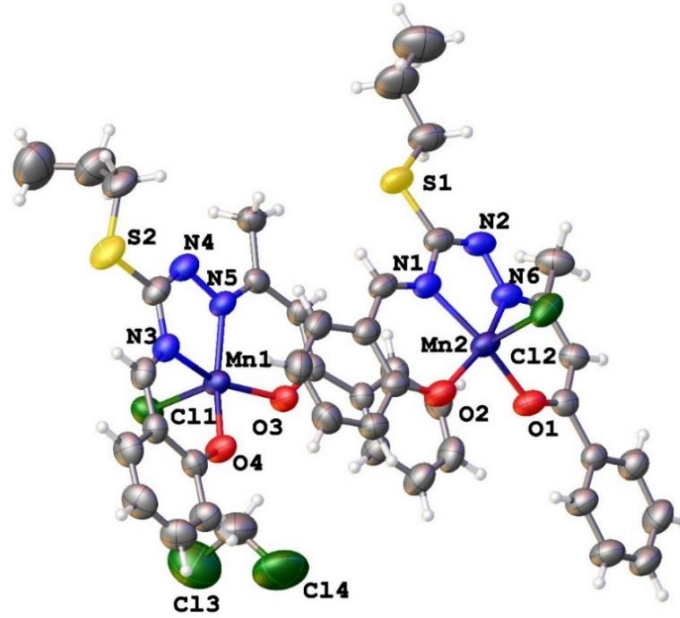
#### 5.2.2.1. Monokloro $N^1$ -benzoyilaseton- $N^4$ -salisiliden- $S$ -propiltiyosemikarbazidato-mangan(III) $[Mn(L^3)Cl]$ (Mn1)

Mn1 kompleksinin infrared spektrumunda; başlangıç maddesini 3'ün  $NH_2$  ve  $OH$  bandları bulunmamaktadır. Kalıp kondensasyonda oluşan tiyosemikarbazidato ligandın  $C=N^1$ ,  $N^2=C$  ve  $N^4=C$  gerilme bandları sırasıyla 1605, 1573 ve 1562  $cm^{-1}$  de kaydedildi.

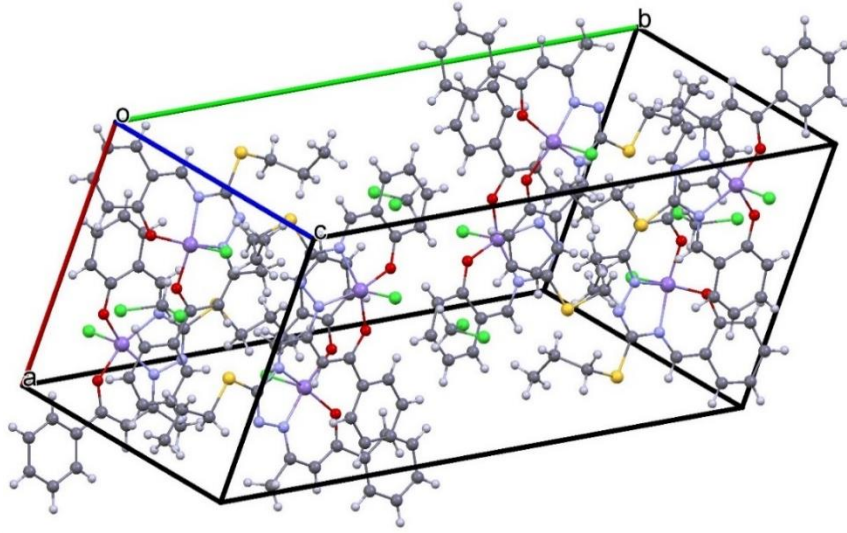
Kompleksin elektronik spektrumunda 242 ve 286 nm' de gözlenen bandlar tiyosemikarbazon omurgası ve aromatik halkadaki  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine, 335 ve 370 nm' de gözlenen bandlar imin gruplarına ait  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine atfedildi. 414-494 nm aralığında gözlenen bandlar yük transfer geçişleri ve d-d geçişlerine  $[b_2(d_{xy}, d_{xz})/a_1^*(d_{xy})]$  atfedilebilir. Yük transfer geçişlerinin d-d geçişlerini perdelediği bilinmektedir [27]. Spektrumda  $b_2(d_{x^2-y^2})/e_{\pi^*}(d_{xz}, d_{yz})$  geçişi 577 nm' de kaydedilirken, kare piramidal geometride beklenen  $a_1^*(d_{xy})/e_{\pi^*}(d_{xz}, d_{yz})$  geçişi oldukça düşük yoğunlukta olması sebebiyle net olarak kaydedilemedi.

Mn1 kompleksinin ölçülen  $\mu_{\text{eff}} = 4.39$  BM değeri merkez atomun  $d^4$  yüksek spin durumunu ve tiyosemikarbazidato ve  $\text{Cl}^-$  yapılarının düşük alan ligandları olarak işlev gösterdiklerini doğruladı.

Mn1 kompleksi monoklinik kristal sisteminde P 1 21 /c 1 uzay grubu ile kristallendi. Her bir birim, iki molekül mangan(III) kompleksi ve koordine olmamış bir diklormetan molekülü içermektedir (Şekil 5.23). Mangan(III) merkezinin kare piramit çevresi O,N,N,O ve Cl atomlarından oluşur ve bozulma derecesi  $\tau = 0.06$  dır. Mangan(III) görece zayıf bağlı bir klor atomu ( $\text{Mn-Cl} = 2.38 \text{ \AA}$ ) taşır ve Mn1 tiyosemikarbazon omurgasındaki donör atomların oluşturduğu kare düzlemin  $0.320 \text{ \AA}$  kadar üzerindedir.

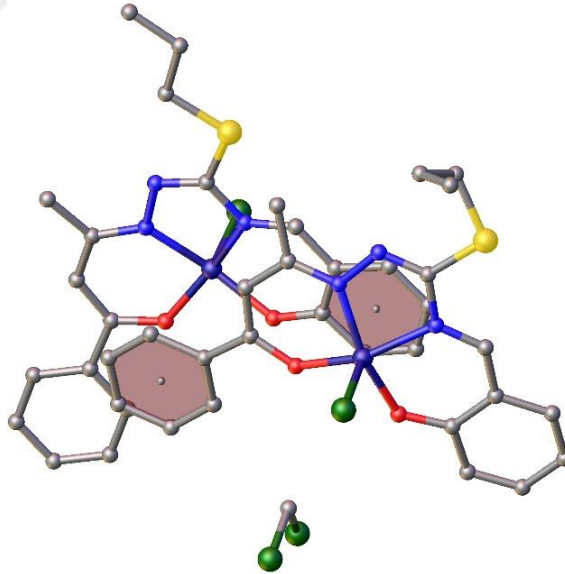


Şekil 5.23: Mn1 kompleksi ORTEP diyagramı.



**Şekil 5.24:** Mn1 kompleksi birim hücre görüntüsü.

Kristal birim hücresinde dört molekül vardır (Şekil 5.24). Mn2 merkezi için C23>C28, Mn1 için C16>C21 fenil halkaları arasında metal- $\pi$  etkileşimleri mevcuttur. Mn2 ve Mn1 merkezleri için metal-sentroid mesafeleri sırasıyla 3.77 ve 3.84 Å, kayma değerleri 0.71 Å and 1.40 Å olarak ölçüldü (Şekil 5.25).



**Şekil 5.25:** Mn1 kristalinde Mn- $\pi$  etkileşiminin gösterimi.

**5.2.2.2. Monoazido  $N^1$ -asetilaseton- $N^4$ -salisiliden- $S$ -metiltiyosemikarbazidato-mangan(III)  $[Mn(L^1)N_3]$  (Mn2)**

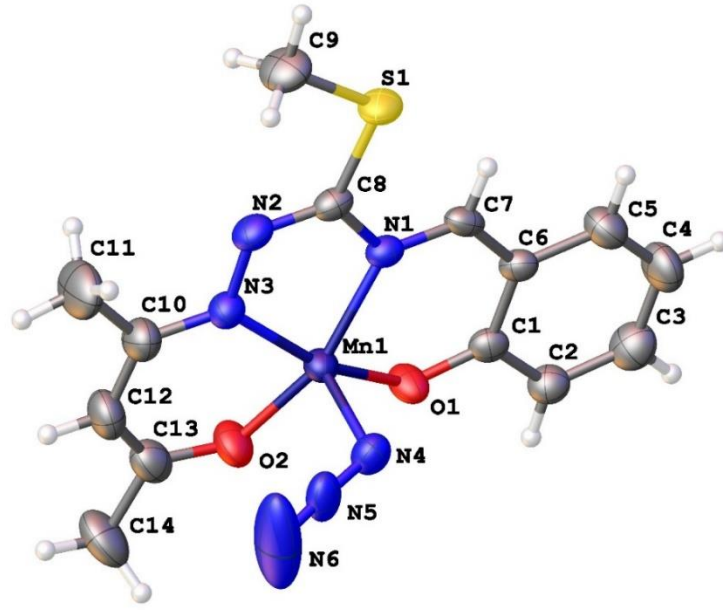
Mn2 kompleksinin infrared spektrumunda; tiyosemikarbazidato ligandın  $NH_2$  ve  $OH$  bandları bulunmamaktadır. Kompleksin ligandına ait  $C=N^1$ ,  $N^2=C$  ve  $N^4=C$  gerilme bandları sırasıyla 1602, 1574 ve 1558  $cm^{-1}$ ' de kaydedildi. Yapıda yer alan  $N_3^-$  grubu 2038  $cm^{-1}$ ' de keskin bir bant oluşumu ile izlendi.

Kompleksin elektronik spektrumunda 240 ve 296 nm' de gözlenen bandlar  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine, 335 ve 370 nm' de gözlenen bandlar  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine atfedildi. 413 ve 440 nm' de gözlenen bandlar yük transfer geçişleri ve d-d geçişlerine  $[b_2(d_{xy}, d_{xz})/a_1^*(d_{xy})]$  atfedilebilir. Spektrumda  $b_2(d_x^2 - y^2)/e_\pi^*(d_{xz}, d_{yz})$  geçişi 585 nm' de kaydedilirken, kare piramidal geometride beklenen  $a_1^*(d_{xy})/e_\pi^*(d_{xz}, d_{yz})$  geçişi oldukça düşük yoğunlukta olması sebebiyle net olarak kaydedilemedi.

Mn 2 kompleksi de Mn1 gibi  $d^4$  yüksek spin mangan(III) merkez atomunu içermektedir.

Mn2 kompleksinin kütle spektrumunda, m/z: 344.1, 345.2 ve 375.3 de bağıl bollukları sırasıyla % 100, 16.98 ve 16.93 olan üç pik kaydedildi. m/z: 344.1 ve 345.2' de gözlenen pikler  $[M-N_3]^+$  ve  $[M-N_3+H]^+$  yapılarının mol kütlelerine, m/z: 375.3' deki pik ise  $[M-CH_3+4H]$  yapısının mol kütlelerine karşılık gelmektedir.

Kristal birimi; bir mangan(III) iyonu, bir tiyosemikarbazidato ligandı  $[(L^1)^{2-}]$  ve bir azit ligandından ( $N_3^-$ ) oluşur. Tiyosemikarbazon omurgasından gelen iki oksijen atomu  $[Mn1-O1= 1.881 \text{ \AA}$  ve  $Mn1-O2= 1.890 \text{ \AA}]$  ve iki azot atomu  $[Mn1-N1= 1.980 \text{ \AA}$  ve  $Mn1-N3= 1.951 \text{ \AA}]$  ile azit anyonundan gelen azot atomu  $[Mn1-N4= 2.095 \text{ \AA}]$  mangan(III) merkezine koordine olmuştur (Şekil.5.26). Mangan(III) iyonu etrafındaki koordinasyon geometrisi bozulmuş kare piramit olarak tanımlanabilir ( $\tau=0.033$ ).



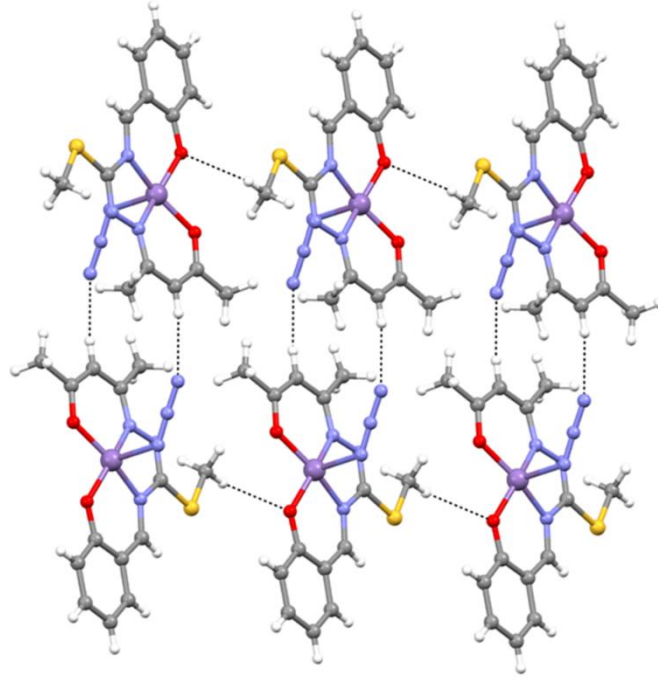
Şekil 5.26: Mn2 kompleksi ORTEP diyagramı.

Kompleks molekülde C-H $\cdots$ O ve C-H $\cdots$ N hidrojen bağları mevcuttur (Tablo 5.3). Moleküldeki C12 atomu N6<sup>ii</sup> atomuna hidrojen bağı vericisi olarak davranır ve (1/2, 1/2, 1) merkezli bir sentrosimetrik R<sub>2</sub><sup>2</sup>(16) halkası oluşur. Benzer şekilde C9 atomunun O1<sup>i</sup> atomuna hidrojen bağı vericisi olarak davranması sonucu [110] yönüne paralel ilerleyen bir C(7) zinciri meydana gelir. Bu hidrojen bağlarının kombinasyonu kenarları birleşik R<sub>2</sub><sup>2</sup>(16)R<sub>4</sub><sup>4</sup>(28) halkaları oluşturur (Şekil 5.27). C14 atomunun N6<sup>iii</sup> atomuna hidrojen bağı vericisi olarak davranması ile [100] yönüne paralel ilerleyen bir C(8) zinciri oluşur (Şekil 5.28).

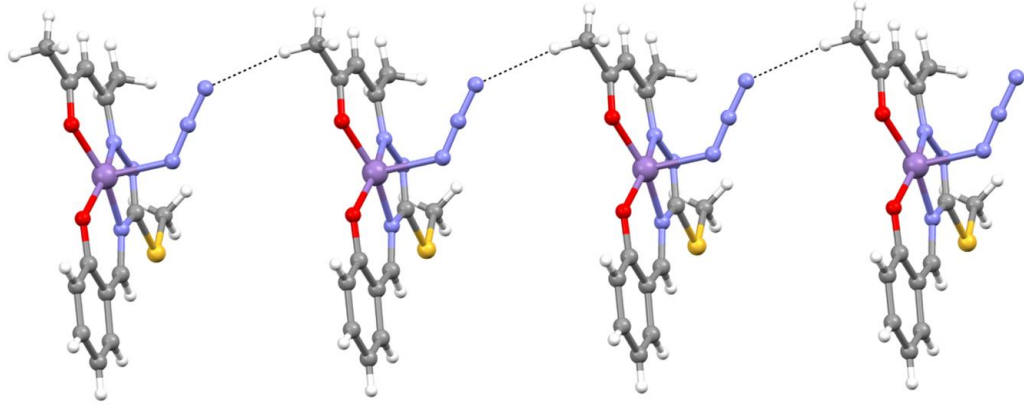
**Tablo 5.3:** Mn2 kristali için hidrojen bağı parametreleri (Å, °).

| D-H $\cdots$ A                      | D-H  | H $\cdots$ A | D $\cdots$ A | D-H $\cdots$ A |
|-------------------------------------|------|--------------|--------------|----------------|
| C9-H9B $\cdots$ O1 <sup>i</sup>     | 0.96 | 2.58         | 3.461 (8)    | 152            |
| C12-H12 $\cdots$ N6 <sup>ii</sup>   | 0.93 | 2.56         | 3.451 (11)   | 161            |
| C14-H14A $\cdots$ N6 <sup>iii</sup> | 0.96 | 2.51         | 3.427 (12)   | 161            |

Simetri kodları: (i) x+1, y+1, z; (ii) -x+1, -y+1, -z+2; (iii) x-1, y, z.



Şekil 5.27: Mn<sub>2</sub> kristalinde oluşan sonsuz bir 2D katmanı.



Şekil 5.28: Mn<sub>2</sub> kristalinde oluşan sonsuz bir 1D katmanı.

### 5.2.3. Kobalt(II)/(III) Kompleksleri

Başlangıç maddesi 3 ile salisilaldehitin kobalt(II) iyonları varlığında kalıp reaksiyonu ile yapılan sentez çalışmalarında hedeflenen kare piramit yapılar ele geçmedi. Deneylerde; dimerik yapı  $[\text{Co}(\text{L}^3)]_2$  genel formülüne sahip kare düzlem kobalt(II) kompleksi (Co1) ile oktahedral  $[\text{Co}(\text{L}^3)(\text{py})_2]\text{ClO}_4$  (Co2) elde edildi. Aynı reaksiyon koşullarında, piridin yerine 2-aminopiridin kullanıldığında reaksiyon oktahedral  $[\text{CoL}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  genel formülüne sahip Co3 kompleksinin oluşumu ile sonuçlandı. Formüldeki L bölüm 5.2.3.3' de açıklandığı gibi reaksiyonda oluşan yeni  $\text{N}_4\text{O}_2$  çelatlayıcı heksadentat bir ligandır. Başlangıç maddesi 3,

salisilaldehit, hidroksil amin hidroklorür ve kobalt(II) tuzunun reaksiyonu  $[\mu-(C_7H_5NO_2)Co_2(tsc)_2]_2 \cdot 2H_2O$  genel formülüne sahip dört çekirdekli kobalt(III) kompleksinin (Co<sub>4</sub>) oluşumu ile sonuçlandı. Co<sub>4</sub> yapısında kalıp reaksiyon gerçekleşmemiş karışık ligandlı dört çekirdekli bir kobalt(III) kompleksi oluşmuştur.

Kobalt komplekslerinin sentez şartları ve yapısal analizleri aşağıda verildi.

**5.2.3.1. *Bis[N<sup>1</sup>-benzoyilaseton-N<sup>4</sup>-salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-kobalt(II)] [Co(L<sup>3</sup>)]<sub>2</sub> (Co1)***

İnfrared spektrumunda başlangıç maddesinin NH<sub>2</sub> ve OH bandlarının ortadan kalkması kalıp kondensasyonun gerçekleştiğini gösterdi. Co1 kompleksinin infrared spektrumunda; tiyosemikarbazidato ligandına ait C=N<sup>1</sup>, N<sup>2</sup>=C ve N<sup>4</sup>=C gerilme bandları sırasıyla 1608, 1584 ve 1565 cm<sup>-1</sup> de kaydedildi.

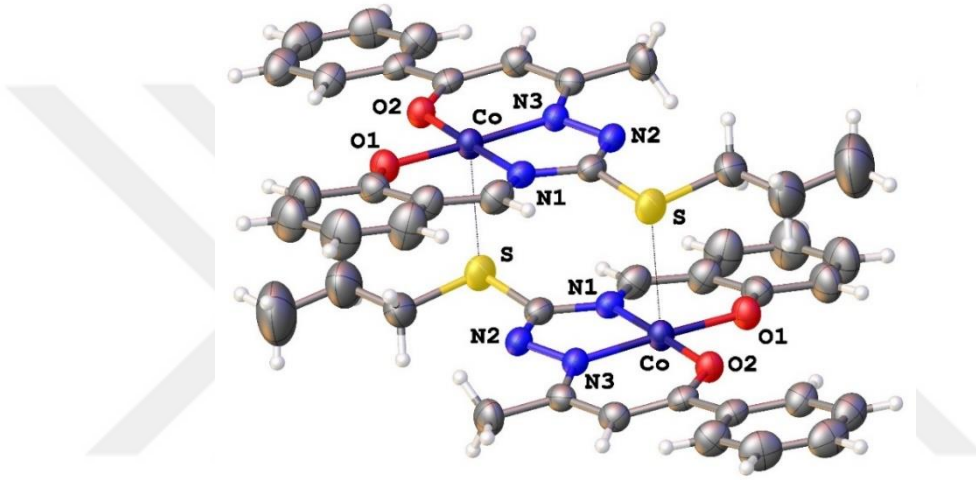
Kompleksin elektronik spektrumunda 240 ve 299 nm' de gözlenen bandlar tiyosemikarbazon omurgası ve aromatik halkadaki  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine, 342-399 nm aralığında kaydedilen üç bant imin gruplarına ait  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine, 455 ve 476 nm' de gözlenen bandlar yük transfer geçişlerine aittir. Kare düzlem geometriye özgü  $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2g}$  ve  $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$  geçişlerinin yük transfer bandları tarafından perdeleniği düşünüldü.  $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$  geçişine atfedilen 562 nm' deki band kare düzlem geometriye işaret etmektedir [47].

Co1 kompleksinin 3.38 BM olarak ölçülen manyetik moment değeri kobalt(II) merkezinin paramanyetik yapısını ortaya koydu. Ölçülen değer dört koordinasyonlu tetrahedral kobalt(II) kompleksleri için beklenen değerden (4.4–4.8 BM) daha düşüktür. Bu sonuç kompleksin X-ışını analizi ile doğrulanan kare düzlem geometrisini desteklemektedir [126].

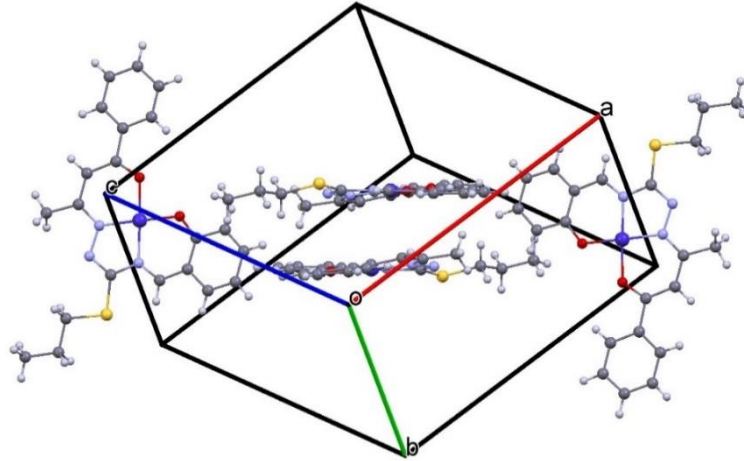
Co1 kompleksinin paramagnetik doğası nedeni ile <sup>1</sup>H NMR spektrumu alınmadı. Co1 kompleksinin kütle spektrumunda, [CoL]<sup>+</sup>, [CoL+H]<sup>+</sup> ve [CoL+2H]<sup>+</sup> yapılarının mol kütlelerine karşılık gelen pikler sırasıyla m/z: 438.1 (% 100), 439.2 (% 52.47) ve 440.1' de (% 13.02) kaydedildi. Bu kompleksin parçalanma spektrumunda ise, m/z: 396.0 (% 100), 438.0 (% 77.42) kaydedilen pikler sırasıyla [CoL-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup> ve [CoL]<sup>+</sup> yapılarının mol kütlelerine karşılık gelmektedir.

Elementel analiz ve infrared verileri ile doğrulanan kobalt(II) merkezli kare düzlem yapı tek kristal analizi ile doğrulandı. X-ışını kristalografik analiz sonuçları kobalt(II) kompleksinin monoklinik sistemde ve  $P 1 21/n 1$  uzay grubunda kristallendiğini gösterdi. (Şekil 5.29).

Tetradentat tiyosemikarbazon ligandı N, N, O, O, atomları üzerinden kobalt(II) merkezine koordine olmuştur. Co-N bağları [Co-N1= 1.868 Å ve Co-N3= 1.863 Å], Co-O [Co-O1= 1.875 Å ve Co-O2= 1.881 Å] bağlarına kıyasla daha kısadır. Şekil 5.30' da görüldüğü gibi birim hücrede iki molekül vardır.



Şekil 5.29: Co1 kompleksi ORTEP diyagramı.



Şekil 5.30: Co1 kompleksi birim hücre görüntüsü.

N1-Co-O2 ve N3-Co-O1 açılarının değerleri (sırasıyla 177.87° ve 176.19°) düzlemsele yakın değerler olduğundan kobalt(II) merkezinin bozulmuş kare düzlem geometriye sahip olduğu söylenebilir.

Co1 kristalinde; tiyosemikarbazonun kükürt atomu ile diğer kompleks molekülün kobalt(II) merkezi arasında bir etkileşim gözlenmektedir. Bu etkileşim (Co---S) 2.854 Å değerindedir ve  $\mu$ -fenokso oksijen köprülü kobalt(II) komplekslerinde kaydedilen Co---O mesafesinden (1.99 Å) daha uzundur [127]. Oksijen köprülü bu komplekste kobalt merkezleri beş koordinasyonlu bozulmuş kare piramit ve üçgen çift piramit geometriye sahipken [127],  $[\text{Co}(\text{L}^3)]_2$  kompleksinde kobalt(II) merkezleri kısmen bozulmuş kare düzlem geometridedir. Bu yapı, Co--S etkileşimi (short contact) ile bir arada duran bir dimer ünite olarak değerlendirilebilir.

#### 5.2.3.2. *Dipiridin N<sup>1</sup>-benzoyilaseton-N<sup>4</sup>-salisiliden-S-propiltiyosemikarbazidato-kobalt(III) perklorat $[\text{Co}(\text{L}^3)(\text{py})_2]\text{ClO}_4$ (Co2)*

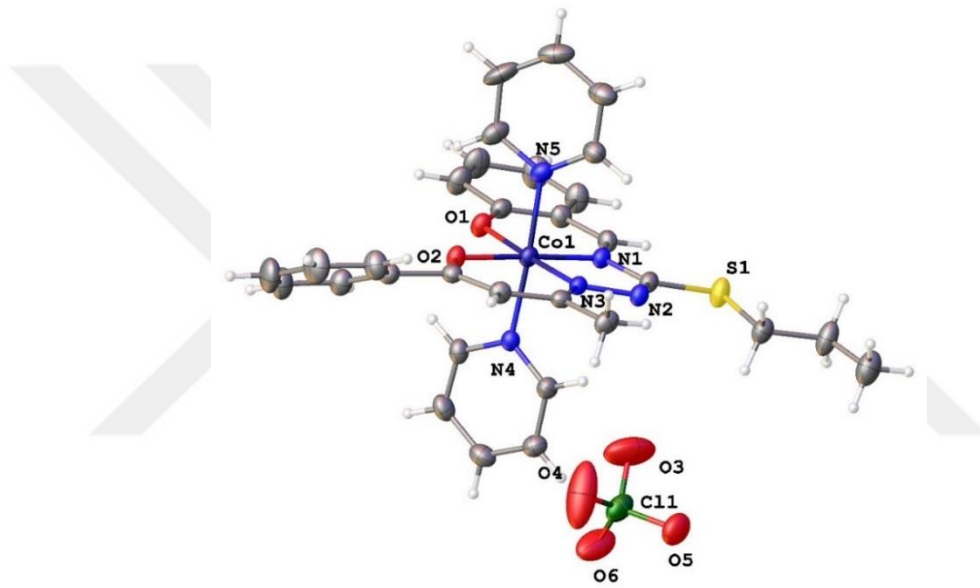
İnfrared spektrumu, başlangıç maddesinin NH<sub>2</sub> ve OH bandlarının ortadan kalkması tetradentat tiyosemikarbazidato ligandın oluştuğunu gösterdi. Spektrumda; C=N<sup>1</sup>, N<sup>2</sup>=C ve N<sup>4</sup>=C gerilme bandları sırasıyla 1606, 1573 ve 1559 cm<sup>-1</sup> de kaydedildi.  $[\text{Co}(\text{L}^3)(\text{py})_2]\text{ClO}_4$  genel formülüne sahip kompleksin spektrumunda 1080 cm<sup>-1</sup> de perklorat iyonuna ait keskin pikin varlığı iyonik yapının oluşumunu desteklemektedir.

Kompleksin elektronik spektrumunda 246 nm' de kaydedilen bant  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine, 365 ve 389 nm' de kaydedilen iki bant  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Oktahedral geometriye sahip kobalt(III) kompleksleri için  $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$ ,  $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{2g}$ ,  $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^3\text{T}_{1g}$  ve  $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^3\text{T}_{2g}$  olmak üzere dört adet d-d geçişi söz konusudur [128]. Spektrumda 478 ve 519 nm' de kaydedilen iki bant  $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$ ,  $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{2g}$  ve yük transfer geçişlerine aittir. 562 nm' deki düşük absorpsiyon spin yasaklı  $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^3\text{T}_{2g}$  geçişine atfedildi [129].

Elementel analiz ve infrared verileri kobalt(III) merkezli oktahedral bir kompleks yapısına işaret etmektedir. NMR spektroskopisinin kullanılabilmesi bu diyamanyetik kompleks yapısını destekledi. Co2 kompleksinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda; benzoyilaseton üzerindeki fenil (a-e), methin (-CH=), metil (CH<sub>3</sub>) ve protonları sırasıyla 7.90-7.37, 5.77 ve 2.75 ppm de kaydedildi. Salisilaldehit (f-i) ve piridin protonları (j-n, o-t) 7.83-6.62 ppm, S-propil grubu protonları 3.59-1.21 ppm aralığında gözlemlendi. Salisilaldehitin tiyosemikarbazona kondanase olması ile oluşan N=CH protonu ve C=CH grubuna ait singlet sırasıyla 8.04 ve 5.77 ppm' de kaydedildi.

Kobalt(III) kompleksi triklinik kristal sisteminde P-1 uzay grubu ile kristallendi. Moleküler yapı bir adet  $[\text{Co}(\text{L}^3)(\text{py})_2]^+$  katyonu ve koordinasyon küresinin dışındaki perklorat (ClO<sub>4</sub>) anyonundan oluşmaktadır. Kompleksin katyonik kısmında, kobalt(III) iyonu ekvatorial

pozisyonunda yer alan dianyonik tiyosemikarbazidato ligandının 2N ve 2O atomu ile aksiyel pozisyonlarda yer alan 2 piridin azotu ile altı koordinasyonludur (Şekil 5.31). Ekvatorial bağ uzunluklarının, Co-N [Co1-N1= 1.876 Å ve Co1-N3= 1.873 Å] ve Co-O [Co1-O1= 1.891 Å ve Co1-O2= 1.878 Å] birbirine yakın olması metal merkezinin oktahedron taban düzleminin (yaklaşık) ortasında yer aldığını gösterir. Piridin moleküllerinin bulunduğu aksiyel pozisyonda bağ uzunlukları (Co1-N5= 1.980 Å ve Co1-N4= 1.985 Å) ekvatorial konumdakilere göre daha uzundur. Bu durum ekvatorial pozisyonda var olan imin azotlarının (-C=N- ve -CH=N-) kobalt iyonuna koordine olmasında  $\pi$ -geri bağlanmasının varlığına işaret edebilir [130-131].



Şekil 5.31: Co2 kompleksi ORTEP diyagramı.

Ekvatorial düzlemdeki O1-Co1-O2 (85.37°) ve N3-Co1-N1 (83.02°) açılarının 90°' den küçük olmasının yanı sıra eksen açılarındaki, O1-Co1-N3 (177.75°), O2-Co1-N1 (178.41°) ve N5-Co1-N4 (176.72°), 180°' den sapmalar ideal oktahedronun üç ekseninde bir miktar bozulmasını göstermektedir.

Co2 kristalinde molekül içi hidrojen bağlarının yanı sıra moleküller arası C25-H25...O4<sup>i</sup> hidrojen bağı etkileşimi bulunmaktadır (Tablo 5.4). Bu etkileşimler ile istiflenme supramolekül benzeri sınırsız bir yapı meydana getirmektedir (Şekil 5.32).

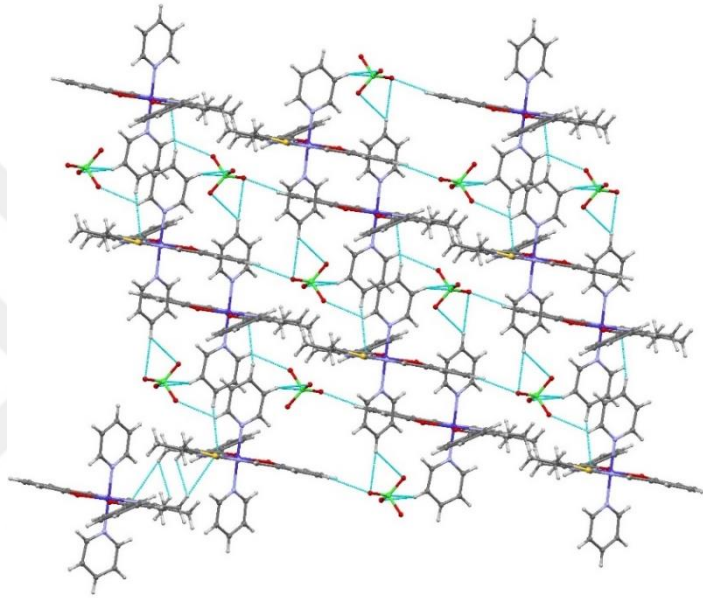
Tablo 5.4: Co2 kristali için hidrojen bağı parametreleri (Å, °).

| D-H...A       | D-H  | H...A | D...A     | D-H...A |
|---------------|------|-------|-----------|---------|
| C10-H10A...N2 | 0.96 | 2.24  | 2.722 (5) | 110     |

Tablo 5.4 (devam):

|                           |      |      |           |     |
|---------------------------|------|------|-----------|-----|
| C22-H22...N2              | 0.93 | 2.45 | 3.198(5)  | 138 |
| C22-H22...N3              | 0.93 | 2.46 | 2.929 (5) | 111 |
| C25-H25...O4 <sup>i</sup> | 0.93 | 2.37 | 3.265 (7) | 163 |
| C26-H26...O1              | 0.93 | 2.34 | 2.831 (5) | 113 |
| C27-H27...N2              | 0.93 | 2.58 | 3.306 (5) | 136 |

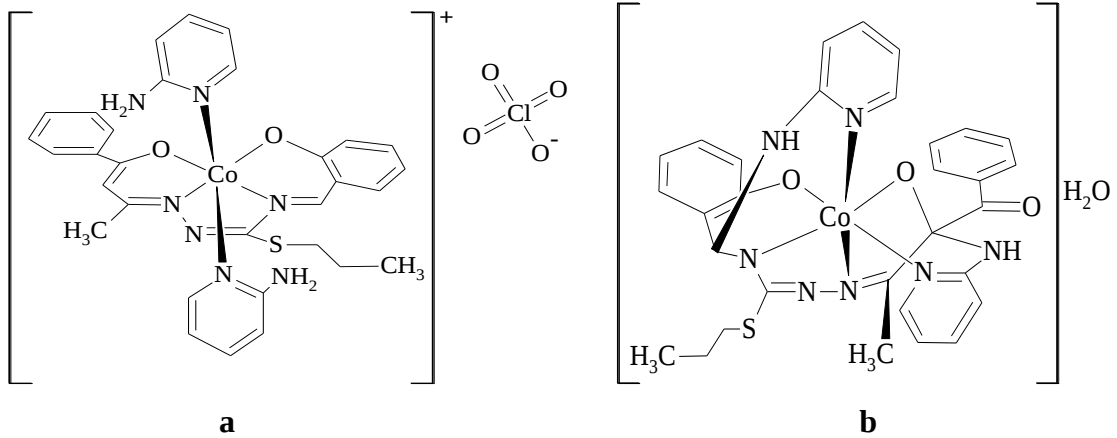
Simetri kodları: (i)  $-x+1, -y+1, -z+1$ .



Şekil 5.32: Co2 kompleksi moleküller arası etkileşimler.

#### 5.2.3.3. Di-2-aminopiridin $N^1$ -benzoyilaseton- $N^4$ -salisiliden- $S$ -propiltiyosemikarbazidato-kobalt(III) Hidrat [CoL].H<sub>2</sub>O (Co3)

Co3 kompleksinin sentezinde, Bölüm 5.2.3.2' de moleküler yapısı verilen Co2 kompleksine benzer yapıda aksiyel konumda 2-aminopiridin molekülünün yer aldığı oktehdral bir yapı planlanmıştı (Şekil 5.33 (a)). Ancak tekrarlanan reaksiyonlar 2-aminopiridin molekülündeki amino gruplarının bir proton vererek yapıdaki karbon atomlarına katıldığını ayrıca yapıya bir oksijen atomu katılması ile açık formülü Şekil 5.33 (b)' de verilen kompleksin oluştuğunu gösterdi.

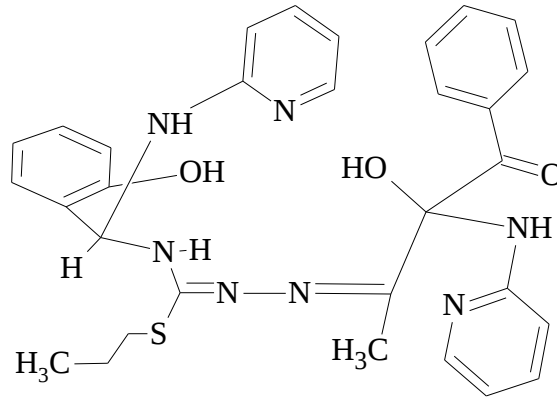


**Şekil 5.33: a)** Oluşması beklenen kobalt(III) kompleksi, **b)** Sentez edilen kobalt(III) kompleksi.

Co3 kompleksinin infrared spektrumunda  $1630-1587\text{ cm}^{-1}$  aralığında  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ,  $\delta(\text{NH})$  ve  $\nu(\text{C}=\text{N})$  gerilme ve bükülmelerine atfedilebilecek bandlar gözlemlendi. Ayrıca  $3322-3100\text{ cm}^{-1}$  aralığında NH gerilme titreşim bandı bulunmaktadır.  $\delta(\text{NH})$  bandlarının varlığı beklenen kalıp kondensasyonun gerçekleşmediğini gösterdi.

Diyamanyetik olduğu anlaşılan Co3 kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda; bir N-CH ve iki NH protonu sırasıyla 8.80, 8.74 ve 8.47 ppm' de kaydedildi. Aminopiridin gruplarına ait iki aromatik proton 8.99 ppm de dublet şeklinde gözlenirken, 7.71-6.17 ppm aralığında 15 aromatik protona eşdeğer pik kaydedildi. Spektrumda benzoyilaseton üzerindeki metil protonları 1.98 ppm' de, S-propil protonları 3.12-0.82 ppm aralığında gözlemlendi.

Co3 kompleksinin yapısının tam olarak aydınlatılması için tek kristal analizi yaptırıldı. Şekil 5.36' de ortep diyagramı verilen yapıda,  $\text{NH}_2$  grupları ile asetilasetonun 3 numaralı karbonundaki protonun yükseltgendiği ve 2-amino gruplarının birer proton kaybederek karbon atomlarına (C8 ve C15) katıldığı görüldü. Ayrıca moleküle bir oksijen atomunun (O2 atomu Şekil 5.36) katıldığı görüldü.



**Şekil 5.34:** Co3 kompleksindeki tribazik hekzadentat (N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) tiyosemikarbazon ligandının serbest formu.

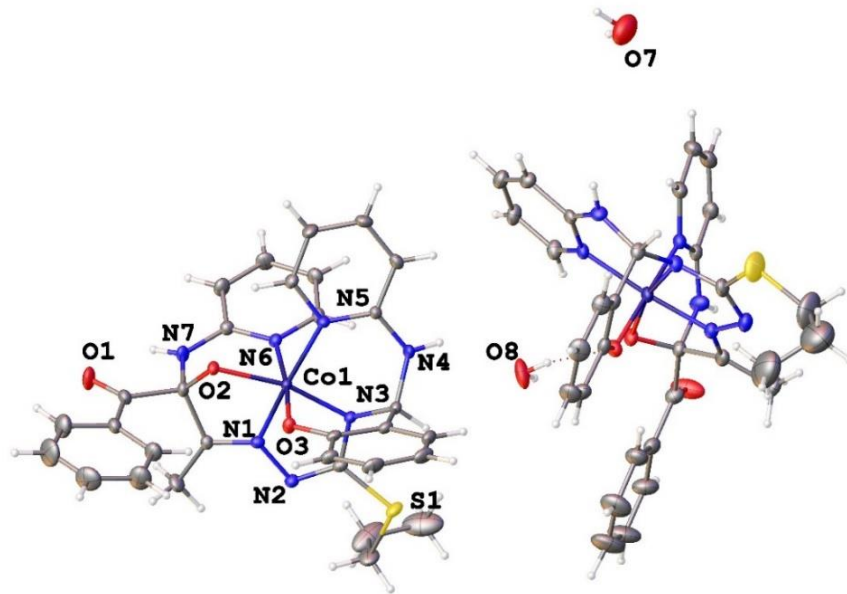
Beklenen tiyosemikarbazidato ligand sistemi yerine 6 donörlü (N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) yeni bir ligand sisteminin meydana gelmesi  $\text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+}$  dengesi sayesinde olduğu değerlendirildi. Hava oksijeni ile başlangıçtaki  $\text{Co}^{2+}$  iyonunun  $\text{Co}^{3+}$  ya yükseltgenmesi ve bu katyonun molekülü okside ettiği düşünülmektedir. Mevcut moleküllerden 2 adet H atomu ayrılırken 1 adet O atomu katılmıştır. Sonuçta; 2-aminopiridin molekülleri tiyosemikarbazon omurgasına oksidatif bir katılma ile bağlanmıştır (Şekil 5.34).

Yeni N7-C8 ve N4-C15 bağları 1.461 Å ve 1.455 Å uzunlukları ile kovalent karakterdedir. Kobalt merkezi etrafında Tablo 5.5’ de listelenen 5 ve 6 üyeli çelat halkalarının oluştuğu görüldü.

Yeni ligand 6 donör atomu ile oktahedral bir çevre oluşturarak kobalt(III) merkezine koordine olmuştur. Şekil 5.35’ de kompleksin çelat halkaları ayrıca şematize edildi.

**Tablo 5.5:** Co3 kristalinde oluşan çelat halkaları.

| No | Çelat halkası    | Üye sayısı |
|----|------------------|------------|
| 2  | Co1N6C31N7C8O2   | 6          |
| 3  | Co1N3C15N4C22N5  | 6          |
| 4  | Co1O3C21C16C15N3 | 6          |
| 5  | Co1N1N2C11N3     | 5          |
| 6  | Co1O2C8C9N1      | 5          |



**Şekil 5.36:** Co3 kompleksi ORTEP diyagramı.

Co3 kompleksi triklinik kristal sisteminde P-1 uzay grubundadır. Benzoyilasetonun oksijeni (O1) kompleks oluşumuna katılmamasına rağmen 6 koordinasyonlu bir kobalt(III) kompleksi oluşmuştur. Ortamdaki  $\text{Co}^{3+}$  iyonunun 2-amino grubunu yükseltgemesi ile oluşan yeni C-N bağları sayesinde şekillenen asimetrik koordinasyonda N5-Co1-N1 eksen aksiyel eksen olarak seçildiğinde, ekvatorial pozisyonda tiyosemikarbazon ve amino grubunun azotları (N6 ve N3) ile salisilaldehit oksijeni (O3) ve C8 atomuna katılan ve oksijen (O2) atomları yer alır. Ekvatorial bağ uzunlukları, 1.877 Å (Co1-N3), 1.998 Å (Co1-N6), 1.945 Å (Co1-O2) ve 1.884

Å (Co1-O3) iken, aksiyel konumda yer alan Co-N1 ve Co-N5 bağ uzunlukları sırasıyla 1.854 Å ve 1.996 Å dur.

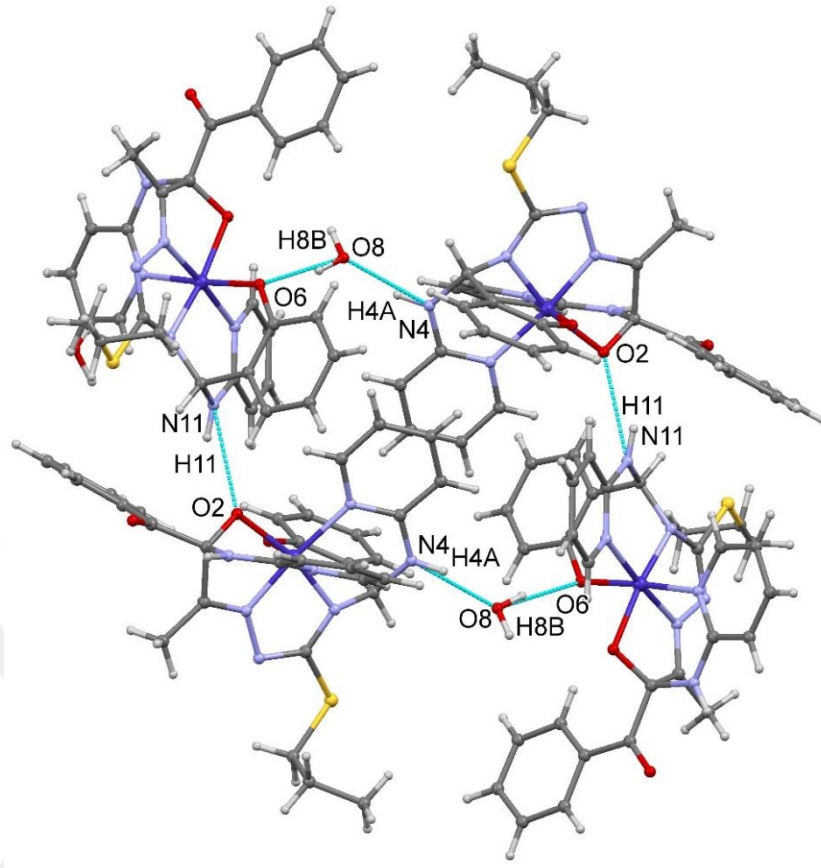
Eksen açıları, 173.6° (N1-Co1-N5), 165.94° (N3-Co1-O2) ve 173.75° (N6-Co1-O3), dikkate alındığında kobalt(III) merkezi etrafındaki koordinasyon geometrisi bozulmuş kare tabanlı oktahedral olarak tanımlanabilir.

Kristal yapıda, su molekülünün O8 atomu, kompleksdeki O6 ve N4 atomları ile etkileşim halindedir (Şekil 5.37). Hidrojen bağı parametrelerinin listesi Tablo 5.6’ da verildi.

**Tablo 5.6:** Co3 kristali için hidrojen bağı parametreleri (Å, °).

| D-H...A                   | D-H  | H...A | D...A      | D-H...A |
|---------------------------|------|-------|------------|---------|
| C26-H26...O2              | 0.93 | 2.43  | 3.030 (7)  | 122     |
| C43-H43A...N9             | 0.97 | 2.34  | 2.914 (14) | 117     |
| C54-H54...O3i             | 0.93 | 2.51  | 3.427 (8)  | 170     |
| C57-H57...O5              | 0.93 | 2.35  | 2.943 (8)  | 122     |
| C58-H58...N8              | 0.93 | 2.54  | 3.019 (9)  | 112     |
| N4-H4A...O8               | 0.86 | 2.23  | 2.903 (7)  | 135     |
| N11-H11...O2 <sup>i</sup> | 0.86 | 2.19  | 2.907 (6)  | 141     |
| O8-H8B...O6               | 0.82 | 1.92  | 2.724 (7)  | 168.0   |

Simetri kodları: (i)  $-x+2, -y+1, -z+1$ .

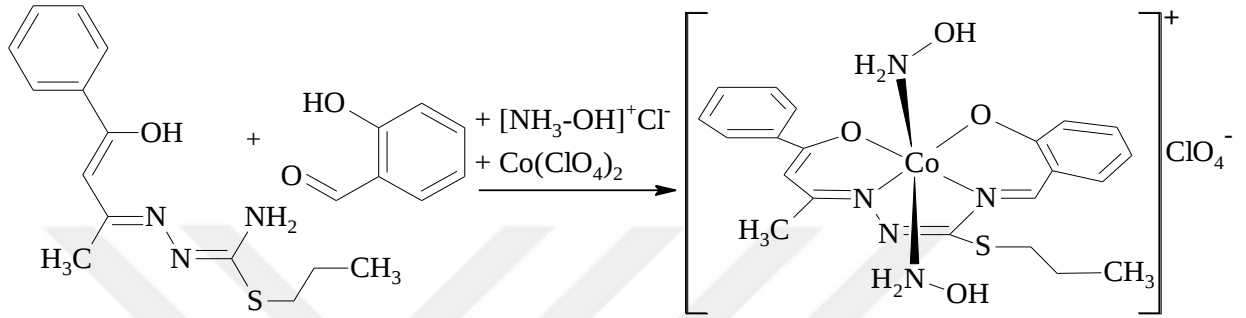


**Şekil 5.37:** Co3 kompleksinde N11-H11...O2, N4-H4A...O8 ve O8-H8B...O6 hidrojen bağlarının gösterimi.

Co3 kompleksinin kütle spektrumu alınarak yapıdaki bazı fragmentlere ulaşıldı. a (-c ESI) m/z: 638.2 (% 100) ve 639.2 (% 16.95) iki pik  $[(M-H_2O)-H]^+$  ve  $[M-H_2O]^+$  yapılarının mol kütlelerine karşılık gelmektedir.  $[(M-H_2O)+C_3H_7+H]^+$  (% 16.15) ve  $[(M-H_2O)-(SC_3H_7)-2(aminopy)-O+4H]^+$  (% 91.51) yapılarının mol kütlelerine karşılık gelen pikler sırasıyla m/z: 683.9 ve 366.3' de kaydedildi. Co3 kompleksinin (+c ESI) spektrumunda m/z: 640.0 (% 100) ve 641.0 (% 31.73) iki pik  $[(M-H_2O)+H]^+$  ve  $[(M-H_2O)+2H]^+$  yapılarının mol kütlelerine karşılık gelmektedir. Spektrumda m/z: 662.0 (% 85.54), 663.1 (% 27.24), 413.2 (% 17.22) ve 441.2' de (% 11.83) gözlenen diğer pikler sırasıyla  $[(M-H_2O)+Na]^+$ ,  $[(M-H_2O)+Na+H]^+$ ,  $[(M-H_2O)-(C_3H_7)-2(aminopy)+3H]^+$  ve  $[(M-H_2O)-2(aminopy)-O+4H]^+$  yapılarının mol kütlelerine karşılık gelmektedir.

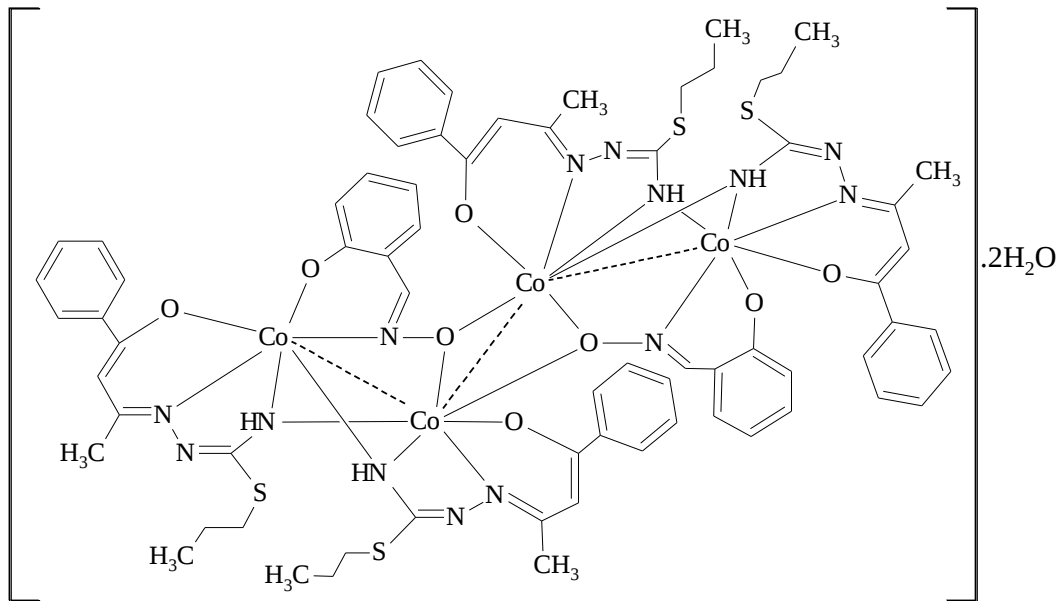
**5.2.3.4. *Di-μ-{2-[(oksidoimino)metil]fenolat}-bis-{di[benzoyilaseton-S-propiltiyosemikarbazidato-kobalt(III)]} Dihidrat, [μ-(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>)Co<sub>2</sub>(tsc)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (Co<sub>4</sub>)***

Bölüm 5.2.3.2’ de moleküler yapısı verilen Co<sub>2</sub> kompleksine benzer yapıda altı koordinasyonlu bir kobalt(III) kompleksinin sentezi tasarlandı (Şekil 5.38).



**Şekil 5.38:** Öngörülen kobalt(III) kompleksinin sentez şeması.

Ancak tekrarlanan reaksiyonlar sonucunda elde edilen yapıya ait spektroskopik veriler ve X-ışını analiz sonuçları, dört çekirdekli bir kobalt(III) kompleksinin oluştuğunu ortaya koydu (Şekil 5.39). Bu yapılanmanın hidroksilamin ile salisilaldehit arasında bir kondenzasyon reaksiyonu (Salisilaldehit hidroksilamin, HO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH=N-OH) vermesi ve bu molekülün iki proton vererek köprü ligandı işlevi göstermesi ile gerçekleştiği görüldü.

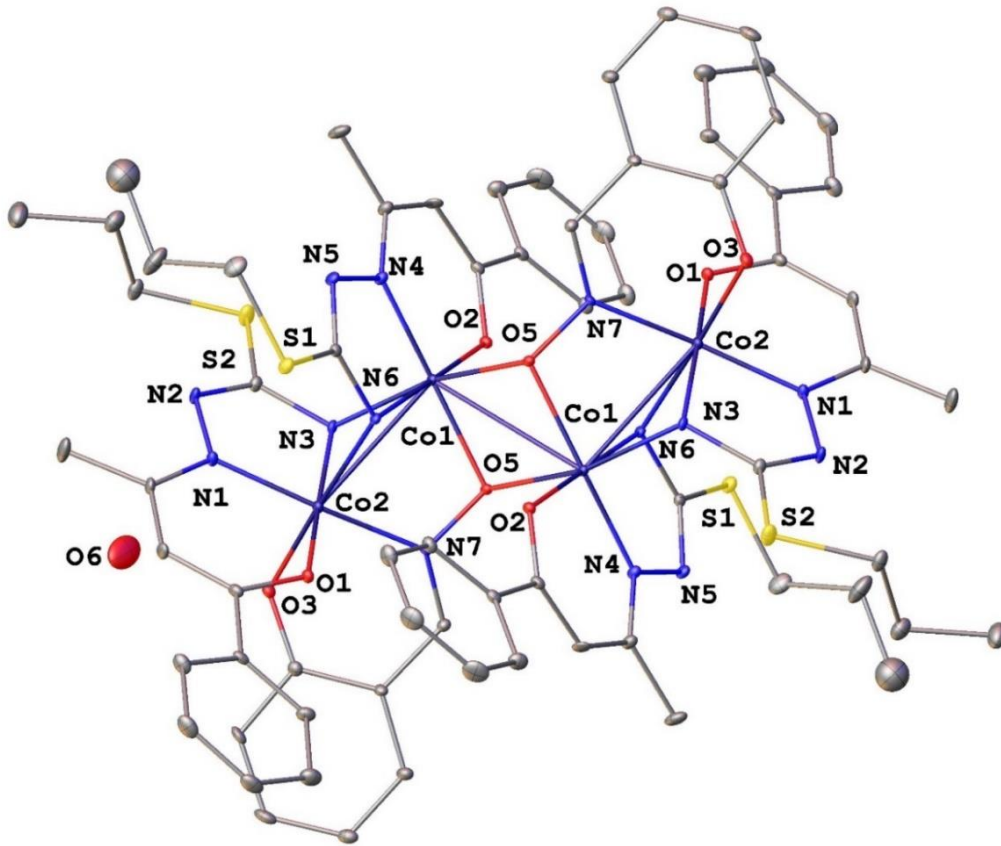


**Şekil 5.39:** Sentez edilen kobalt(III) kompleksinin (Co<sub>4</sub>) açık formülü.

Co4 kompleksinin infrared spektrumunda NH ve OH gerilme bandları sırasıyla 3214-3187 ve 3338  $\text{cm}^{-1}$  de,  $\delta(\text{N}^4\text{H})$  ve  $\nu(\text{C}=\text{N})$  bandları 1599-1560  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlemlendi.

Co4 kompleksinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda; 7.8 ppm' de  $\text{N}=\text{CH}$ , 7.66-6.2 ppm aralığında aromatik protonlar kaydedildi. Yapıdaki NH ve  $=\text{CH}$  protonları sırasıyla 5.34 ve 4.34 ppm' de kaydedilirken, benzoyilaseton metil protonları ve S-propil protonları 3.19-0.91 ppm aralığında gözlemlendi.

Co4 kompleksinin kütle spektrumunda;  $[\text{M}-2\text{H}_2\text{O}]^+$ ,  $[\text{M}-2\text{H}_2\text{O}-\text{H}]^+$ ,  $[\text{M}-2\text{H}_2\text{O}+\text{H}]^+$ ,  $[\text{M}-2\text{H}_2\text{O}-2\text{H}]^+$ ,  $[\text{M}-2\text{H}_2\text{O}+2\text{H}]^+$  yapılarının mol kütlelerine karşılık gelen pikler sırasıyla m/z: 1607.8 (% 85.29), 1606.9 (% 100), 1608.8 (% 51.93), 1605.9 (% 29.70), 1609.8' de (% 22.34) kaydedildi. Spektrumda m/z: 804.0 (% 10.13), 1628.8 (% 18.18) ve 1629.8' de (% 14.79) kaydedilen diğer pikler sırasıyla  $[(\text{M}-\text{H}_2\text{O})/2]^+$ ,  $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}+3\text{H}]^+$  ve  $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}+4\text{H}]^+$  yapılarının mol kütlelerine karşılık gelmektedir.



Şekil 5.40: Co4 kompleksi ORTEP diyagramı (sadelik için hidrojen atomları gösterilmedi).

Co4 kompleksi triklinik kristal sisteminde P-1 uzay grubu ile kristallendi (Şekil 5.40). Dört metal merkezli kompleks  $[\mu-(C_7H_5NO_2^{2-})Co_2(tsc^{2-})_2]_2 \cdot 2H_2O$  genel formülüne sahiptir. Moleküler yapı; 2 adet Co1 ve 2 adet Co2 olmak üzere üç değerlikli dört metal merkezi, dört adet dianyonik tiyosemikarbazon ligandı, iki adet köprü  $(C_7H_5NO_2)^{2-}$  ligandı ile koordinasyon küresinin dışında bulunan iki  $H_2O$  molekülünden oluşmaktadır. 1 numaralı kobalt merkezi koordine  $N_3O_3$  atomları ile Co2 merkezi koordine  $N_4O_2$  atomları ile altı koordinasyonludur. Co2 merkezi için,  $\mu-(C_7H_5NO_2)$  ligandının N7 atomu ve tiyosemikarbazonun N1 atomunun yer aldığı eksen aksiyel seçildiğinde, tiyosemikarbazonun O1, N3 atomları; köprü ligandın O3 atomu ve Co1 merkezine bağlı tiyosemikarbazon ligandının N6 atomu ekvatorel pozisyonda yer alır. Ekvator düzlemindeki Co-O bağları (Co2-O1= 1.886 Å, Co2-O3= 1.893 Å), Co-N bağlarından (Co2-N6= 1.970 Å, Co2-N3= 1.927 Å) daha kısadır. Trans (171.3-175.8°) ve cis (84.4-95.1°) bağ açıları dikkate alındığında, 2 numaralı kobalt merkezi için bozulmuş oktahedral geometri önerilebilir.

1 numaralı kobalt merkezi için;  $\mu-(C_7H_5NO_2)$  ligandının O5 atomu ve 2 numaralı kobalt merkezine bağlı tiyosemikarbazonun N3 atomunun yer aldığı eksen aksiyel olarak seçildiğinde, tiyosemikarbazonun O2, N4, N6 atomları ve  $\mu-(C_7H_5NO_2)$  ligandının O5 atomu ekvatorial pozisyonda yer alır. Ekvatorial Co-N bağları (Co1-N4= 1.856 Å, Co1-N6= 1.894 Å), aksiyel Co1-N3 (1.986 Å) bağından daha kısadır. Trans (164.6-177.7°) ve cis (84.8-95.3°) bağ açıları dikkate alındığında, 1 numaralı kobalt merkezi etrafındaki koordinasyon geometrisi bozulmuş oktahedral olarak tanımlanabilir.

Yapıdaki Co1-Co1 (2.982 Å) ve Co1-Co2 (2.775 Å) etkileşim mesafeleri, literatürde verilen Co-Co tekli bağından (2.47-2.52 Å) önemli ölçüde uzundur [132]. Bu sebeple kobalt merkezleri arasındaki etkileşimler, metal bağı olmayan etkileşimler olarak tanımlanabilir [133].

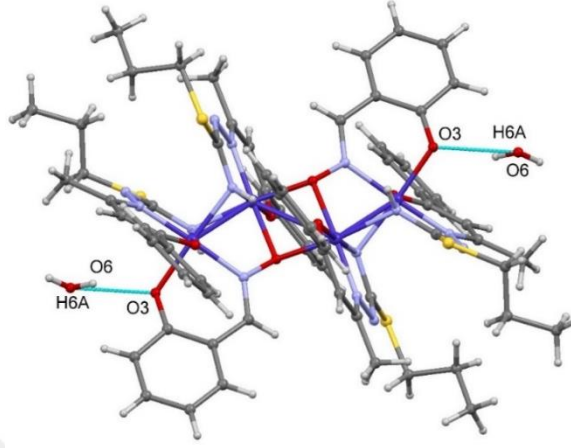
Molekül içi ve moleküller arası etkileşimler Tablo 5.7' de listelendi. Kristal yapıdaki su molekülüne ait O6 atomu ile kompleks molekülün O3 atomları arasında hidrojen bağı etkileşimleri söz konusudur (Şekil 5.41).

**Tablo 5.7:** Co4 kristali için hidrojen bağı parametreleri (Å, °).

| D-H...A                    | D-H  | H...A | D...A      | D-H...A |
|----------------------------|------|-------|------------|---------|
| C24-H24C...O6 <sup>i</sup> | 0.96 | 2.50  | 3.41 (2)   | 158     |
| O6-H6A...O3                | 0.83 | 2.01  | 2.798 (15) | 157     |

Tablo 5.7 (devam):

|                                                        |          |          |           |         |
|--------------------------------------------------------|----------|----------|-----------|---------|
| N6-H6C...O2 <sup>ii</sup>                              | 0.85 (2) | 2.21 (3) | 3.031 (9) | 162 (8) |
| Simetri kodları: (i) x-1, y, z; (ii) -x+1, -y+1, -z+1. |          |          |           |         |



Şekil 5.41: Co4 kompleksinde O6-H6A...O3 etkileşiminin gösterimi.

### 5.3. ANTİOKSİDANLIK SONUÇLARI

#### 5.3.1. Antioksidan Kapasite

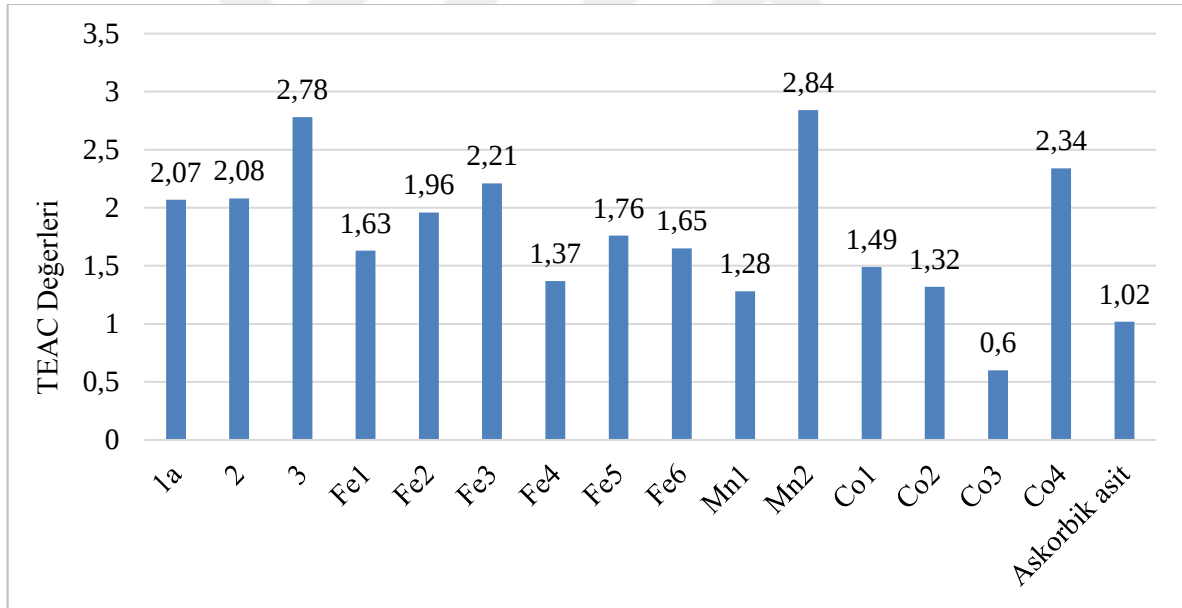
Başlangıç maddeleri ve metal komplekslerinin toplam antioksidan kapasite (TEAC) değerleri CUPRAC yöntemi ile tayin edildi. Başlangıç maddeleri 1a ve 2' nin TEAC değerleri (1a= 2.07, 2= 2.08) askorbik asidin TEAC değerinden (1.02) yaklaşık olarak iki kat fazla bulundu. Başlangıç maddeleri arasında benzoyilaseton-S-propiltiyosemikarbazonun (3) antioksidan kapasitesi (TEAC= 2.78) en yüksek bulundu.

Demir(III) komplekslerinin TEAC değerleri 1.37-2.21 arasında olup askorbik asidin TEAC değerinden yüksek bulundu. Demir(III) kompleksleri arasında beşinci koordinasyonda iyot atomu içeren Fe3 kompleksinin antioksidan kapasitesi (TEAC= 2.21) diğer demir komplekslerinden daha yüksek bulundu.

Mangan(III) komplekslerinden Mn1' in TEAC değeri (1.28) yaklaşık olarak demir(III) komplekslerinin TEAC değerlerine yakinken, Mn2' nin (TEAC= 2.84) yüksek antioksidan kapasitesi beklenmedik bir sonuç olarak değerlendirilebilir.  $[Mn(L^1)N_3]$  genel formülüne sahip ve beşinci koordinasyonda azit anyonu ( $N_3^-$ ) içeren mangan(III) kompleksinin (Mn2) TEAC değeri; test edilen başlangıç maddeleri ve diğer metal komplekslerinin TEAC değerlerinden daha yüksektir (Şekil 5.42).

Co1, Co2 ve Co3 komplekslerinin TEAC değerleri (0.6-1.49) başlangıç maddelerinin TEAC (2.07-2.78) değerlerinden daha düşüktür. Bu durumun, S-alkiltiyosemikarbazonlarda bulunan hidroksil grubunun kompleks oluşurken metal merkezine koordine olması ile kaybolmasından kaynakladığı düşünülmektedir. Hidroksil grupları elektron vericidir ve hidroksil gruplarının sayısı, bir moleküldeki elektron transferine dayalı antioksidan özellikleri artırmaktadır [134]. Dört çekirdekli kobalt(III) kompleksinin (Co4, TEAC= 2.34) diğer kobalt komplekslerine ve askorbik aside kıyasla oldukça yüksek bir antioksidan kapasiteye sahip olduğu kaydedildi.

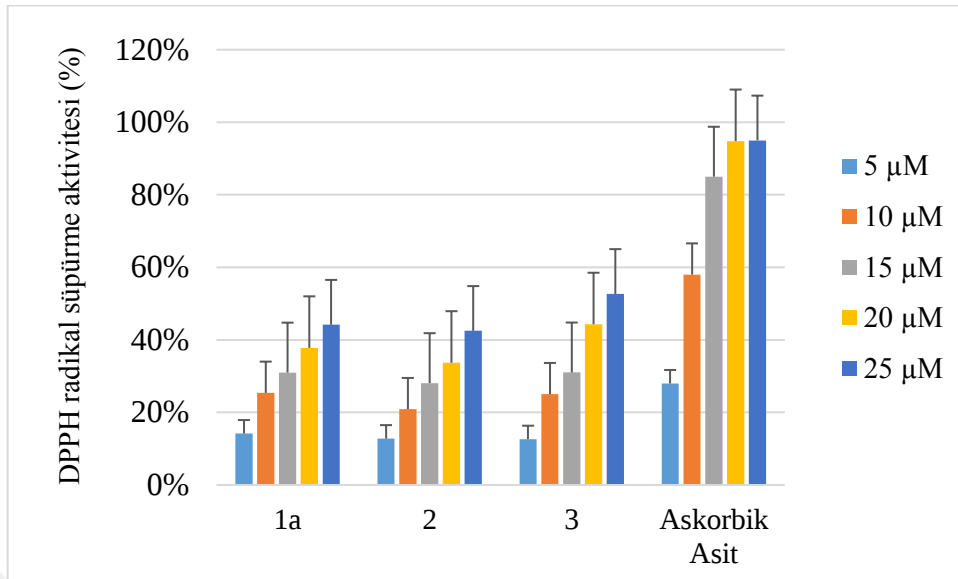
Metal kompleksleri bazında; Mn2 (TEAC= 2.84) ve Co4 (TEAC= 2.34) en yüksek antioksidan kapasiteye sahipken, Co3 kompleksinin antioksidan kapasite (TEAC= 0.6) değeri en düşüktür ve Co3 kompleksi dışında test edilen tüm metal komplekslerinin TEAC değerleri askorbik asidin TEAC (1.02) değerinden yüksektir. Tiyosemikarbazon omurgasındaki elektron zengini azot atomlarının toplam antioksidan kapasite değerine pozitif katkı yaptığı söylenebilir [40].



Şekil 5.42: Bileşiklerin TEAC değerleri.

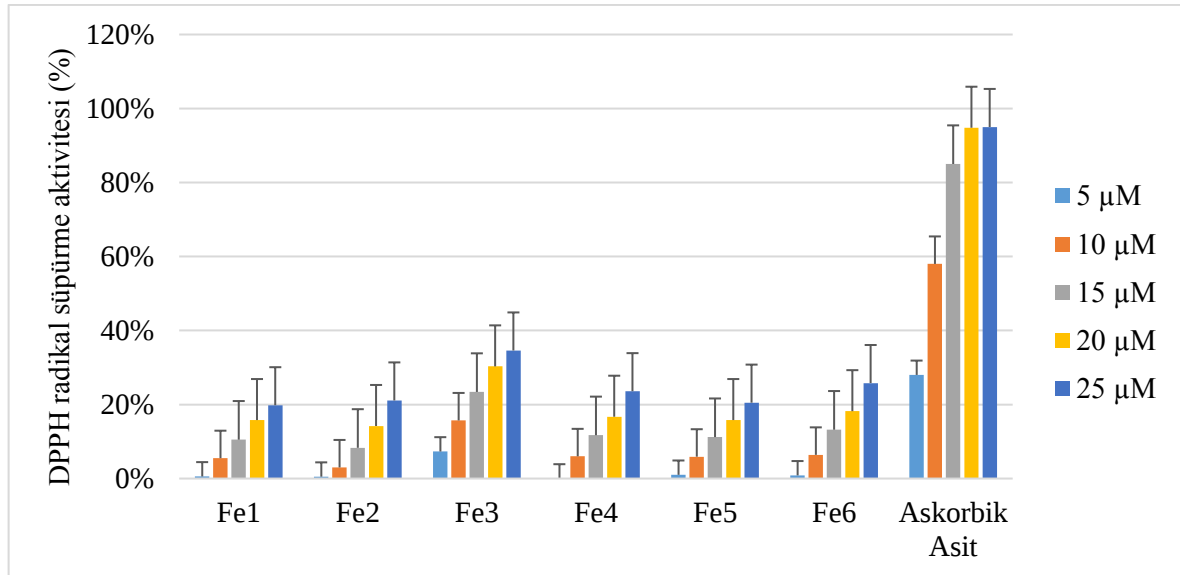
### 5.3.2. DPPH Radikal Süpürme Aktivitesi

Başlangıç maddeleri arasında en düşük  $IC_{50}$  değeri ( $IC_{50}$ = 23.5  $\mu$ M) ile DPPH radikalini en iyi süpüren benzoyilaseton-S-propil tiyosemikarbazon (3) bileşiğidir (Şekil 5.43). Bu bileşiğin TEAC katsayısının da diğer iki başlangıç maddesinden yüksek bulunması, antioksidan kapasite ve aktivite sonuçlarının uyumlu olduğunu gösterir.



**Şekil 5.43:** Başlangıç maddelerinin DPPH radikal süpürme aktivitesi.

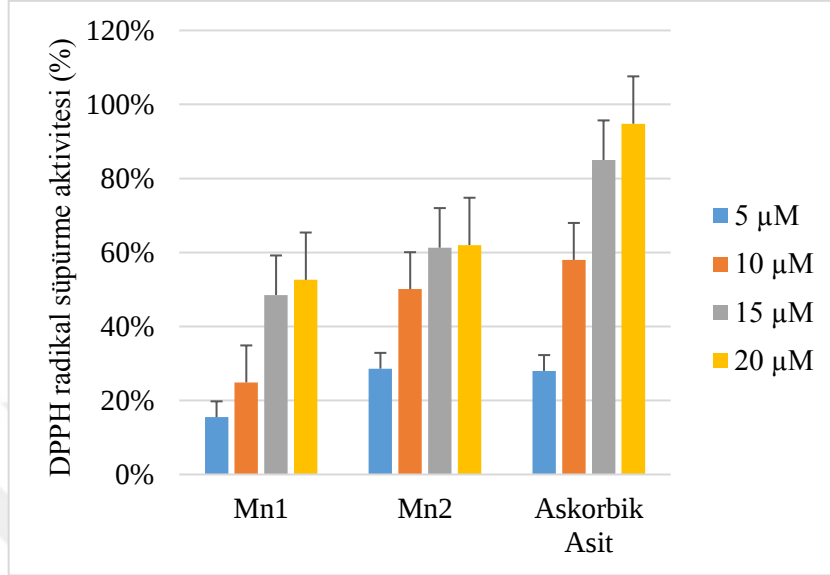
Demir(III) kompleksleri arasında TEAC değeri en yüksek bulunan Fe3 kompleksinin, DPPH radikal süpürme aktivitesi de ( $IC_{50} = 35 \mu M$ ) en yüksektir (Şekil 5.44). TEAC katsayıları ve  $IC_{50}$  değerlerine göre; antioksidan özellikler  $Fe1 < Fe2 < Fe3$  sırasında artar. Yapısal açıdan kıyaslama yapılırsa, beşinci koordinasyonda yer alan halojen atomu büyüdükçe antioksidan özelliklerin arttığı sonucuna ulaşılabılır.



**Şekil 5.44:** Demir(III) komplekslerinin DPPH radikal süpürme aktivitesi.

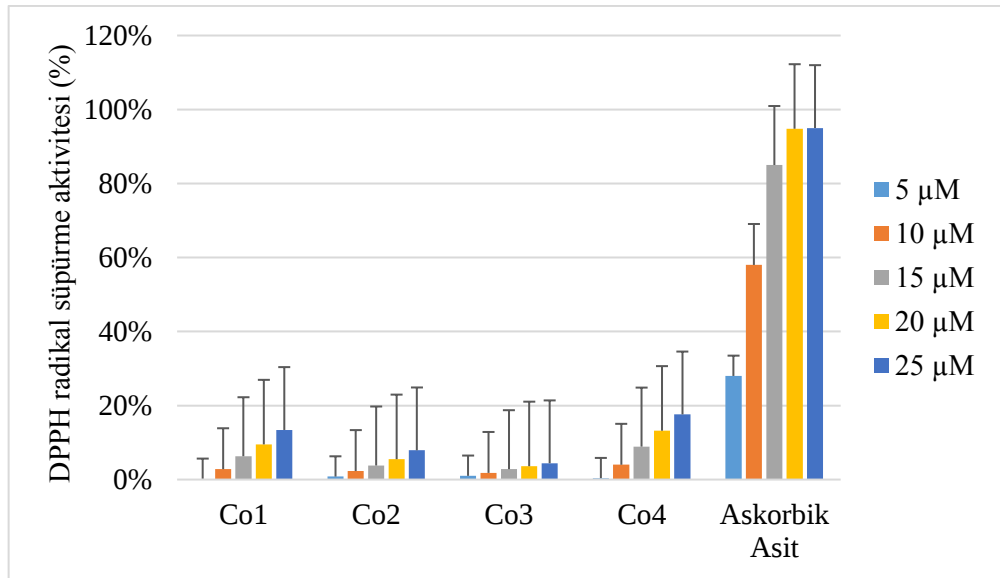
Test edilen bileşikler arasında, Mn1 ve Mn2 komplekslerinin antioksidan aktiviteleri ( $IC_{50} = 17.9 \mu M$  ve  $12.3 \mu M$ ) askorbik asidin antioksidan aktivitesine ( $IC_{50} = 8.8 \mu M$ ) en yakın bulundu.

(Şekil 5.45). TEAC= 2.84 ve  $IC_{50}$ = 12.8  $\mu$ M değerleri ile  $[Mn(L^1)N_3]$  genel formülüne sahip mangan(III) kompleksi (Mn2) yüksek antioksidan potansiyeli dikkat çekmektedir.



Şekil 5.45: Mangan(III) komplekslerinin DPPH radikal süpürme aktivitesi.

Kobalt komplekslerinin antioksidan aktiviteleri ( $IC_{50}$ = 62.1-289  $\mu$ M) diğer metal kompleksleri ( $IC_{50}$ = 12.3-55.6  $\mu$ M) ve askorbik aside ( $IC_{50}$ = 8.8  $\mu$ M) kıyasla oldukça düşük bulundu (Şekil 5.46).

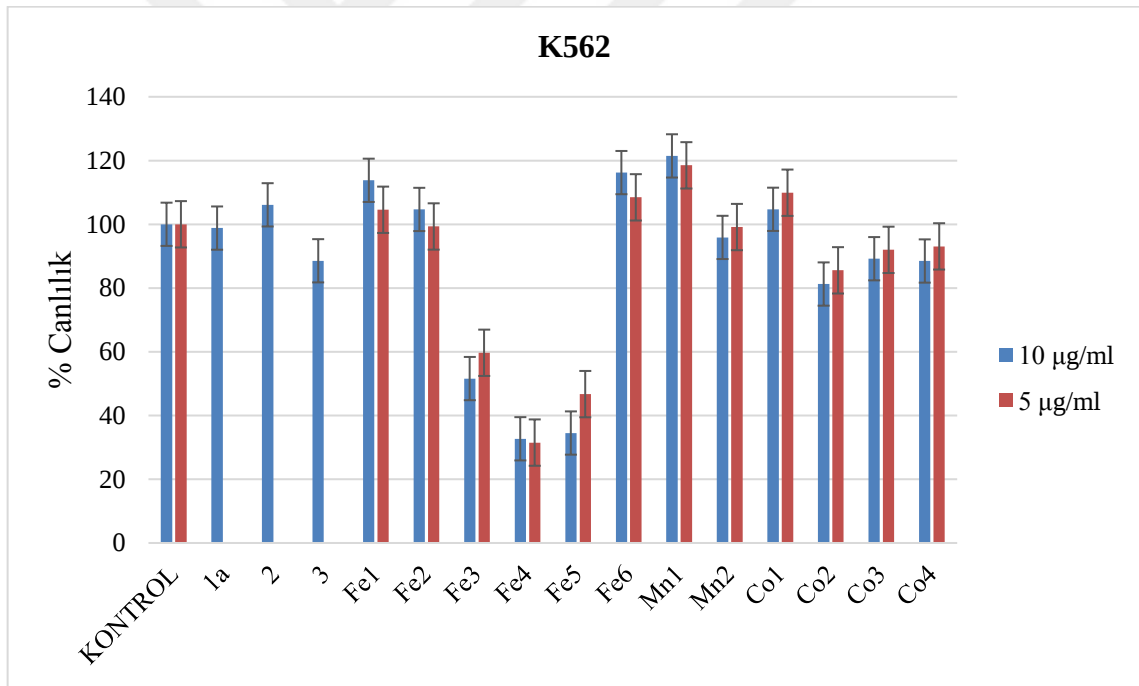


Şekil 5.46: Kobalt(II)/(III) komplekslerinin DPPH radikal süpürme aktivitesi.

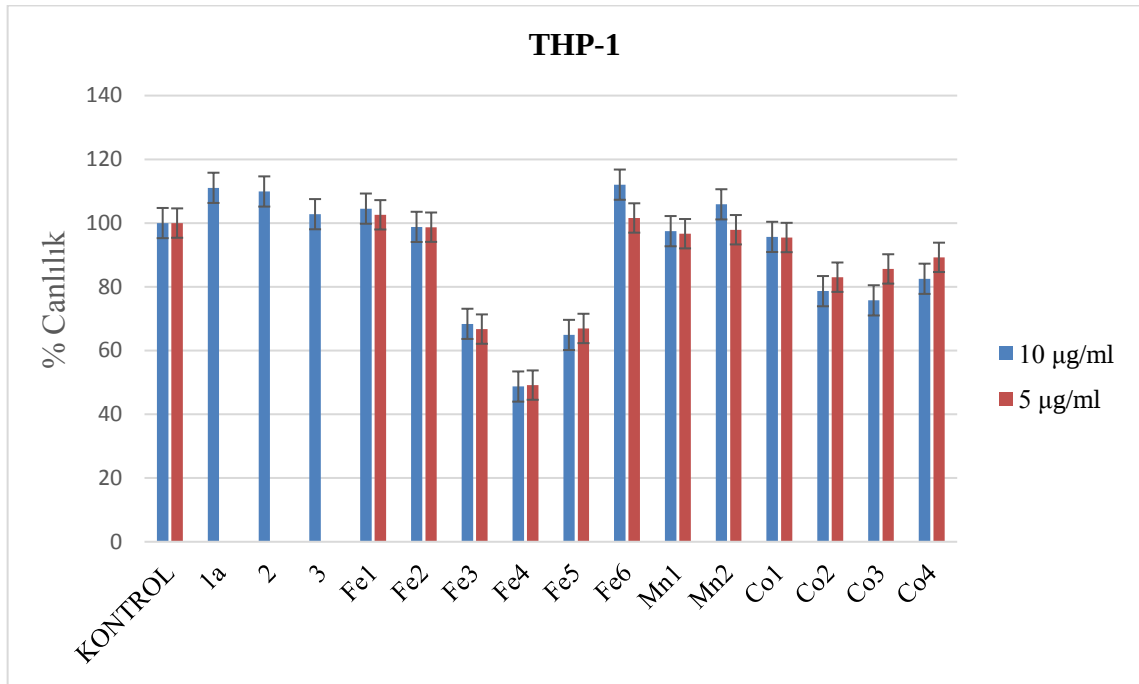
Test edilen bileşiklerin tamamı askorbik aside kıyasla düşük radikal süpürme aktivitesi sergiledi. Bileşiklerin; redoks potansiyeli [135] ve hidroksil grubu sayısının [136] antioksidan aktivite ile ilişkilendiren çalışmaların yanı sıra DPPH radikali ile bileşiklerin reaksiyonunu sınırlandıran sterik engelin de düşük antioksidan aktivite ile ilgili olabileceği düşünülmektedir [137].

#### 5.4. SİTOTOKSİSİTE SONUÇLARI

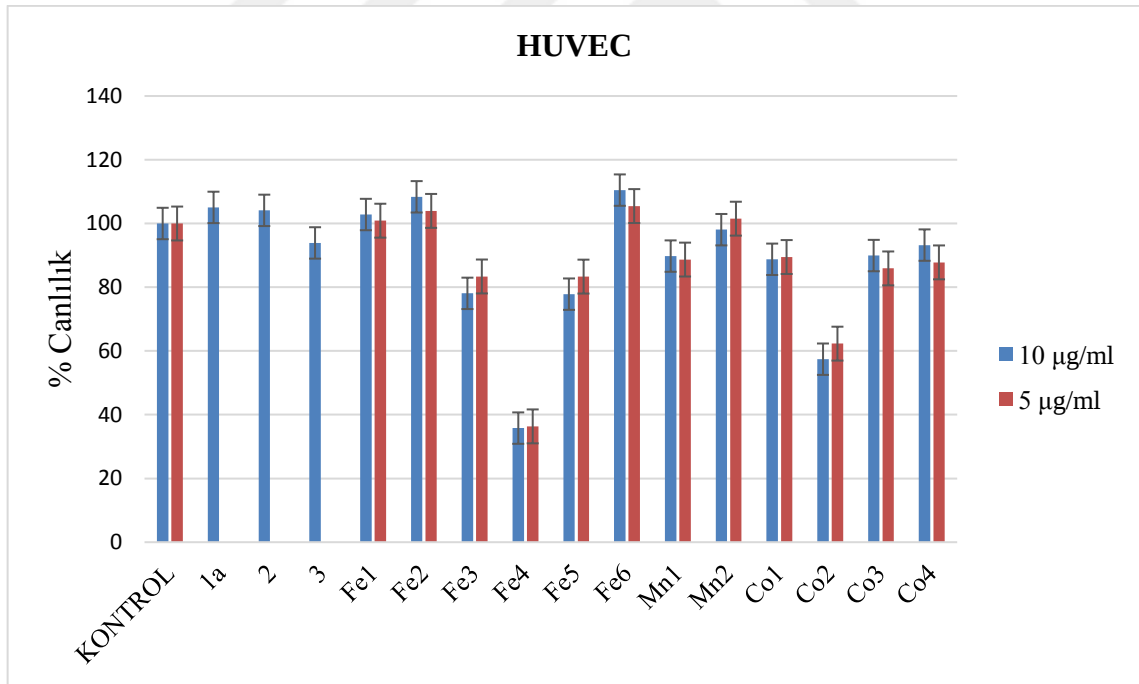
Başlangıç maddeleri ve metal komplekslerinin antilösemik aktiviteleri K562 (Kronik miyeloid lösemi), THP-1 (Akut monositik lösemi) hücre hatları kullanılarak belirlendi. Sağlıklı hücreler ile kıyaslama yapabilmek için HUVEC (insan damar endotel) hücre hattı kullanıldı. Sonuçlar Şekil 5.47-5.49’ da verildi.



Şekil 5.47: Bileşikler ile muamele edilen K562 hücrelerinde kontrole göre canlı hücrelerin oranı.



**Şekil 5.48:** Bileşikler ile muamele edilen THP-1 hücrelerinde kontrole göre canlı hücrelerin oranı.



**Şekil 5.49:** Bileşikler ile muamele edilen HUVEC hücrelerinde kontrole göre canlı hücrelerin oranı.

Başlangıç maddesi olan S-alkiltiyosemikarbazonlar ile kobalt ve mangan merkezli kompleksler çalışılan hücre hatları üzerinde sitotoksik etkinlik göstermedi. İncelenen bileşikler arasında sitotoksik aktivite gösteren üç bileşiğin de demir(III) merkezli olması (Fe3, Fe4, Fe5) demir(III) merkezinin antilösemik aktiviteye pozitif katkı yaptığını gösterdi. Demir(III) kompleksleri

arasında beşinci koordinasyonda azit molekülü ( $N_3^-$ ) ve  $N^4$  aromatik halkasında metoksi ( $OCH_3$ ) grubu içeren Fe4 kompleksi en yüksek antilösemik aktiviteyi (K562 ve THP-1 için sırasıyla  $IC_{50} = 3.2$  ve  $5 \mu g/mL$ ) gösterdi. Fe4 kompleksinin HUVEC hücre hattı için  $IC_{50}$  değerinin  $3.6 \mu g/mL$  olması bileşiğin seçici bir aktiviteye sahip olmadığını göstermektedir.

Halojen atomu (X: Cl, Br, I) içeren demir(III) komplekslerinden (Fe1-Fe3) yalnızca beşinci koordinasyonda iyot atomu yer alan Fe3 kompleksi K562 hücre hattı üzerinde ( $IC_{50} = 10 \mu g/mL$ ) orta derecede bir sitotoksik aktivite sergiledi.

K562 ve HUVEC hücre hatları için  $IC_{50}$  değerleri sırasıyla 5 ve  $>10 \mu g/mL$  olan Fe5 kompleksi lösemi ve sağlıklı hücreler arasında bir seçicilik gösterdi. Fe5 kompleksinde beşinci koordinasyonda yer alan izotiyosiyonat molekülünün ( $NCS^-$ ) seçiciliğe pozitif katkı yaptığı söylenebilir.

#### SONUÇ:

Çalışmamızda, 6 adet demir(III), iki adet mangan(III), bir adet kobalt(II) ve üç adet kobalt(III) olmak üzere toplam 12 adet metal kompleksinin sentezi ve tam yapı analizi gerçekleştirildi. Metal komplekslerinin biyolojik aktivite potansiyellerini ortaya koymak ve sonraki çalışmalara hazırlık olmak üzere toplam antioksidan kapasite ve serbest radikal süpürme aktiviteleri ölçüldü, K562, THP-1, HUVEC hücre hatları üzerindeki sitotoksik etkileri hakkında ön bulgular edinildi.

Bulguların değerlendirilmesi ile aşağıda sıralanan genel sonuçlara ulaşıldı.

- Başlangıç maddelerinden asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazon hidrojen iyodür ve asetilaseton-S-propiltiyosemikarbazon hidrojen bromürün halkalaşmış yapılarında, benzoyilaseton-S-propiltiyosemikarbazonun ise açık zincir yapısında kararlı olduğu gösterildi.
- HI formunda halkalı bir yapı olan asetilaseton-S-metiltiyosemikarbazonun çıkılarak sentez edilen demir(III) kompleksi için,  $[Fe(L^1)N_3]$ , bir sentez mekanizması önerildi. Mekanizmada yer alan ara ürünler deneysel ve teorik yöntemler ile karakterize edildi [117].
- Demir ve mangan kompleksleri beklenen yapılarında ele geçerken kobalt komplekslerinde beklenenler yanında yeni ligandlara sahip kompleksler de elde edildi.

- Mangan kompleksleri (% 20-25), demir (% 25-35) ve kobalt (% 30-35) komplekslerine kıyasla daha düşük verimle sentez edildi. Bütün kompleksler kristal formda olup etil alkol, metil alkolde az; klorlu hidrokarbonlar, DMSO, DMF gibi çözücülerde oldukça iyi çözünmektedir.
- Kare piramidal geometriye sahip demir(III) komplekslerinde,  $\text{Cl}^-$  dışında  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{N}_3^-$  ve  $\text{NCS}^-$  anyonlarının da ikinci ligand olarak beşinci koordinasyonda koordine olabileceği ilk defa gösterildi.
- 5 adet monomerik kare piramidal demir(III) kompleksine ek olarak literatürde az rastlanan bir adet okso köprülü dimerik demir(III) kompleksinin sentezi ve karakterizasyonu başarıldı.
- Tiyosemikarbazidato ligand sisteminin ( $\text{L}^{2-}$ ) demir(III) komplekslerinde düşük alan ligandı olarak işlev göstermesine rağmen beşinci koordinasyonda yer alan ligandın merkez atomu düşük spin almaya zorlayabildiği görüldü.  $[\text{Fe}(\text{L}^1)\text{N}_3]$  kompleksinde merkez atom yükünün  $0,73+$  olarak hesaplanması [117] güçlü donörlerin bu etkisini doğrulamaktadır.
- Demir(III) komplekslerinde, merkez atom ve ikinci ligand arasındaki bağ uzunluğunun BM cinsinden magnetik moment değerleri ile yaklaşık olarak ilişkili olduğu belirlendi.
- S-alkil-asetil/benzoyilaseton tiyosemikarbazon çıkışlı kare piramit mangan(III) komplekslerinin,  $[\text{Mn}(\text{L}^3)\text{Cl}]$  ve  $[\text{Mn}(\text{L}^1)\text{N}_3]$ , sentezi ilk defa gerçekleştirildi.
- Kobalt kompleksleri için hedeflenen kare piramit geometriye ulaşılamadı. Demir ve mangan komplekslerinde uygulanan sentez prosedürleri ile kare düzlem geometride dimer kompleks (Co1) elde edildi. İkinci ligand olarak piridin kullanıldığında oktahedral bir komplekse (Co2) ulaşıldı.
- 2-amino piridin ikinci ligand olarak kullanılması ile kalıp kondenzasyonda elde edilen dibazik tetradentat ( $\text{N}_2\text{O}_2$ ) tiyosemikarbazidato yerine tiyosemikarbazon temelli tribazik heksadentat ( $\text{N}_4\text{O}_2$ ) ligand yapısına sahip oktahedral kobalt(III) merkezli bir kompleks (Co3) elde edildi.
- İkinci ligand olarak hidroksilamin denendiğinde, kalıp kondenzasyon reaktanlarından salisilaldehidin hidroksilamin ile katılma ürünü verdiği ve oluşan yapının köprü işlevi göstermesi ile tiyosemikarbazon omurgasına sahip 4 çekirdekli kobalt(III) kompleksi (Co4) ele geçtiği görüldü.

- Tekrarlanan Co3 ve Co4 sentezleri aynı sonuçları verdi. Kobalt(III) iyonunun oktahedral geometri eğiliminin etkili olduğu ve  $\text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+}$  dengesindeki  $\text{Co}^{3+}$  iyonlarının yükseltgen etkilerinin beklenmeyen ligand yapılarını ortaya çıkardığı değerlendirildi.
- Toplam antioksidan kapasite ölçümlerinde Co3 kompleksi dışındaki bütün kompleksler referans olarak kullanılan askorbik asitten daha yüksek değerler verdi. Buna karşılık komplekslerin tamamı askorbik aside kıyasla daha düşük radikal süpürme aktivitesi sergiledi.
- MTT yöntemi ile yapılan sitotoksikite belirleme deneyleri sonucunda; sırasıyla  $[\text{Fe}(\text{L}^3)\text{I}]$ ,  $[\text{Fe}(\text{L}^1)\text{N}_3]$  ve  $[\text{Fe}(\text{L}^3)\text{NCS}]$  genel formülüne sahip Fe3, Fe4 ve Fe5 komplekslerinin antilösemik aktiviteye sahip olduğu bulundu. N<sup>4</sup> aromatik halkasında metoksi grubu ( $\text{OCH}_3$ ) yer alan  $[\text{Fe}(\text{L}^1)\text{N}_3]$ , lösemi hücre hatları üzerinde en yüksek sitotoksik etkiye sahip kompleks bileşik olarak kaydedildi.
- Yapı-sitotoksik aktivite ilişkisi bağlamında ulaşılan sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:
  - i. Mangan(III) ve kobalt(II)/(III) komplekslerine kıyasla demir(III) komplekslerinin antilösemik aktivitesi daha yüksek bulundu. Kobalt kompleksleri kayda değer bir etkinlik göstermedi.
  - ii. Beşinci koordinasyonda yer alan azit ( $\text{N}_3^-$ ) ve izotiyosiyonat ( $\text{NCS}^-$ ) ligandlarının antilösemik aktiviteyi artırdığının görülmesi, artan azot oranının demir komplekslerinin biyolojik aktivitesine pozitif katkı yaptığı şeklinde yorumlandı.
  - iii. K562 lösemi hücre hattı üzerinde sitotoksik etkiye sahip Fe5 kompleksinin aynı dozda sağlıklı hücrelere (HUVEC) zarar vermemesi bu tür bileşiklerin seçici etki gösterebilen moleküller olabileceğini ortaya koydu.

## KAYNAKLAR

- [1]. Casas, J.S., Garcia-Tasende, M.S., Sordo, J., 2000, Main group metal complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones. A structural review, *Coordination Chemistry Reviews*, 209, 197-261.
- [2]. Domagk, G., Behenisch, R., Mietzsch, F., and Schmidt, H., 1946, On a new class of compounds effective in vitro against tubercle bacilli, *Naturwissenschaften* 33, 315.
- [3]. Mrozek-Wilczkiewicz, A., Malarz, K., Rejmund, M., Polanski, J., Musiol, R., 2019, Anticancer activity of the thiosemicarbazones that are based on di-2-pyridine ketone and quinoline moiety, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 171, 180-194.
- [4]. Holley, A.K., Bakthavatchalu, V., J.M. Velez-Roman, J.M., St Clair, D.K., 2011, Manganese superoxide dismutase: guardian of the powerhouse, *International Journal of Molecular Sciences*, 12, 7114-7162.
- [5]. Candas, D., Li, J.J., 2014, MnSOD in oxidative stress response-potential regulation via mitochondrial protein influx, *Antioxidants & Redox Signaling*, 20, 1599-1617.
- [6]. Renfrew, A.K., Oneil, E.S., Hambley, T.W., New E.J., 2018, Harnessing the properties of cobalt coordination complexes for biological application, *Coordination Chemistry Reviews*, 375, 221-233.
- [7]. Gerbeleu, N., Arion, V., Burgess, J., 1999, *Template Synthesis of Macrocyclic Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim-New York-Chichester.
- [8]. Gradinaru, J.I., Simonov, Y.A., Arion, V.B., Bourosh, P.N., Popovici, M.A., Bel'skii, V.K., Gerbeleu, N.V., 2001, Synthesis, structure and spectroscopic properties of nickel(II) macrocyclic and open-chain complexes resulted from 1-phenyl-butane-1,3-dione mono-S-methylisothiosemicarbazone template self-condensation, *Inorganica Chimica Acta*, 313, 30-36.
- [9]. Luo, H., Fanwick, P.E., Green, M.A., 1988, Synthesis and structure of a novel Cu(II) complex with a monoprotic tetradentate Schiff base ligand, *Inorganic Chemistry*, 37, 1127-1130.
- [10]. Cowley, A.R., Davis, J., Dilworth, J.R., Donnelly, P.S., Dobson, R., Nightingale, A., Peach, J.M., Shore, B., Kerr, D., Seymour, L., 2005, Fluorescence studies of the intracellular distribution of zinc bis(thiosemicarbazone) complexes in human cancer cells, *Chemical Communications*, 7, 845-847.
- [11]. González-García, C., Mata, A., Zani, F., Mendiola, M.A., López-Torres, E., 2016, Synthesis and antimicrobial activity of tetradentate ligands bearing hydrazone and/or thiosemicarbazone motifs and their diorganotin(IV) complexes, *Journal of inorganic biochemistry*, 163, 118-130.
- [12]. Bal-Demirci, T., Atasever, B., Solakoğlu, Z., Erdem-Kuruca, S., Ülküseven, B., 2007, Synthesis, characterisation and cytotoxic properties of the N1,N4-diarylidene-S-methyl-

thiosemicarbazone chelates with Fe(III) and Ni(II), *European journal of medicinal chemistry*, 42, 161-167.

- [13]. Atasever, B., Ülküseven, B., Bal-Demirci, T., Erdem-Kuruca, S., Solakoğlu, Z., 2010, Cytotoxic activities of new iron(III) and nickel(II) chelates of some S-methyl-thiosemicarbazones on K562 and ECV304 cells, *Investigational new drugs*, 28, 421-432.
- [14]. Bal-Demirci, T., Şahin, M., Özyürek, M., Kondakçı, E., Ülküseven, B., 2014, Synthesis, antioxidant activities of the nickel(II), iron(III) and oxovanadium(IV) complexes with N2O2 chelating thiosemicarbazones, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 126, 317-323.
- [15]. Ahmadi, M., Mague, J.T., Akbari, A. Takjoo, R., 2012, Dianion N1,N4-bis(salicylidene)-S-allyl-thiosemicarbazide complexes: Synthesis, structure, spectroscopy and thermal behavior, *Polyhedron*, 42, 128-134.
- [16]. Gerbeleu, N.V., Revenko, M.D., Rusu, V.G., Shames, A.T., 1987, EPR-study of reversible oxygenation process of coordination compounds of cobalt(II) with S-substituted N1,N4-di(salicylidene)-isothiosemicarbazides, *Theoretical and Experimental Chemistry*, 23, 216-219.
- [17]. Lobana, T.S., Sharma, R., Gagandeep, B., Khanna, S., 2009, Bonding and structure trends of thiosemicarbazone derivatives of metals-an overview, *Coordination Chemistry Reviews*, 253, 977–1055.
- [18]. Basuli, F., Peng, S.M., Bhattacharya, S., 1997, Steric control of the coordination mode of the salicylaldehyde thiosemicarbazone ligand. Syntheses, structures, and redox properties of ruthenium and osmium complexes, *Inorganic Chemistry*, 36, 5645-5647.
- [19]. West, D.X., Liberta, A.E., Padhye, S.B., Chikate, R.C., Sonawane, P.B., Kumbhar, A.S., Yerande, R.G., 1993, Thiosemicarbazone complexes of copper(II): structural and biological studies, *Coordination Chemistry Reviews*, 123, 49-71.
- [20]. Yamazaki, C., 1975, The structure of isothiosemicarbazones, *Can. J. Chem.*, 53, 610-615.
- [21]. Domiano, P., Gasparri, G.F., Nardelli, M., Sgarabotto, P., 1969, The crystal and molecular structure of thiosemicarbazide, *Acta Crystallogr.*, 25B, 343-349.
- [22]. Gerbeleu, N.V., Revenko, M.D., Leovac, V.M., 1977, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 22, 1009.
- [23]. Coghi, L., Lanfredi, A.M.M., Tiripicchio, A., 1976, Crystal and molecular structure of thiosemicarbazide hydrochloride, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, 2, 1808-1810.
- [24]. Leovac, V.M., Gerbeleu N.V., Canic, V.D., 1982, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 27, 514-517.
- [25]. Gerbeleu, N.V., Zhovmir, F.K., 1982, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 27, 309.
- [26]. Padhye, S., Kauffman, G.B., 1985, Transition metal complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones, *Coord. Chem. Rew.*, 63, 127-160.

- [27]. Kurt Y., İlhan-Ceylan, B., Açıkgoz M., Tüzün, E., Atun, G., Ülküseven, B., 2013, N2O2-complexes of oxovanadium(IV) with 2,2'-dihydroxybenzophenone thiosemicarbazones: Synthesis, EPR and electrochemical studies, *Polyhedron*, 65, 67-72.
- [28]. Adao, S.P., Majumder, S., Dash, S.P., Roy, S., Kuznetsov, M.L., Pesseo, J.S., Gomes, C.S.B., Hardikar, M.R., Tiekink, E.R.T., Dinda, R., 2018, Synthesis, structure, solution behavior, reactivity and biological evaluation of oxidovanadium(IV/V) thiosemicarbazone complexes, *Dalton Trans.*, 47, 11358-11374.
- [29]. Cindric, M., Rubcic, M., Dilovic, I., Giester, G., Kamenara, B., 2007, Oxovanadium(V) complexes of salicylaldehyde and 3-methoxysalicylaldehyde 4-phenylthiosemicarbazones. Formation of two new thiazoline compounds, *Croat. Chem. Acta*, 80, 583-590.
- [30]. Vojinovic-Jesic, L.S., Jovanovic L.S., Leovac, V.M., Radanovic, M.M., Rodic, M.V., Hollo, B.B., Szecsenyi, K.M., Ivkovic, S.A., 2015, Transition metal complexes with thiosemicarbazide-based ligands. Part 63. Syntheses, structures and physicochemical characterization of the first chromium(III) complexes with pyridoxal semi- and thiosemicarbazones, *Polyhedron*, 101, 196-205.
- [31]. 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.
- [32]. Roy, S.S., Dash, S.P., Acharyya, R., Keminski, W., Ugone, V., Garibba, E., Harris, C., Lowe, J.M., Dinda, R., 2018, Chemistry of oxidomolybdenum(IV) and -(VI) complexes with ONS donor ligands: Synthesis, computational evaluation and oxo-transfer reactions, *Polyhedron*, 141, 322-336.
- [33]. Valdes-Martinez, J., Enriquez, A., Cabrera, E., Espinosa-Perez, G., 1996, C-H...O hydrogen-bonding interactions as packing tools. Crystal structure of [W(CO)5(acetone-4-methylthiosemicarbazone)], *Polyhedron*, 15, 897-901.
- [34]. Oliveira, C.G., Maia, P.I.S., Souza, P.C., Pavan, F.R., Leite, C.Q.F., Viana, R.B., Batista, A.A., Nascimento, O.R., Deflon, V.M., 2014, Manganese(II) complexes with thiosemicarbazones as potential anti-Myco**a**cterium tuberculosis agents, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 132, 21-29.
- [35]. John, R.P., Sreekanth, A., Kurup, M.R.P., Fun, H.K., 2005, Chelating behavior of 2-hydroxyacetophenone N(4)-disubstituted thiosemicarbazones: Facile formation of Mn(IV) complexes - X-ray structure, EPR and cyclic voltammetric studies, *Polyhedron*, 24, 601-610.
- [36]. Pereiras-Gabian, G., Vazquez-Lopez, E.M., Braband, H., Abram, U., 2005, Mono- and dinuclear tricarbonyltechnetium(I) complexes with thiosemicarbazones, *Inorganic Chemistry*, 44, 834-836.

- [37]. Maia, P.I.S., Nguyen, H.H., Hagenbach, A., Bergemann, S., Gust, R. Deflon, V.M., Abram, U., 2013, Rhenium mixed-ligand complexes with S,N,S-tridentate thiosemicarbazone/thiosemicarbazide ligands, *Dalton Trans.*, 42, 5111-5121.
- [38]. Leovac, V.M., Herak, R., Prelesnik, B., Niketic, S.R., 1991, Transition metal complexes with thiosemicarbazide-based ligands. Part 13. Synthesis and structure of  $\mu$ -oxo-bis- $\{[\text{pentane-2,4-dione bis}(\text{S-methylisothiosemicarbazonato-}\kappa^2\text{N,N'')}(3-)]\text{iron(IV)}\}$ , *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 9, 2295-2299.
- [39]. Panja, A., Campana, C., Leavitt, C., Stipdonk, M.J.V., Eichhorn, D.M., 2009, Iron and cobalt complexes of 2,6-diacetylpyridine-bis(R-thiosemicarbazone) (R = H, phenyl) showing unprecedented ligand deviation from planarity, *Inorganica Chimica Acta*, 362, 348-354.
- [40]. Kaya, B., Şahin, O., Bener, M., Ülküseven, B., 2018, Iron(III) and nickel(II) complexes with S-alkyl (n-C1-6)- thiosemicarbazidato ligands: Synthesis, structural characterization, and antioxidant features, *Journal of Molecular Structure*, 1167, 16-22.
- [41]. Ülküseven, B., Bal-Demirci, T., Akkurt, M., Yalçın, Ş.P., Büyükgüngör, O., 2008, Chelate structures of 5-(H/Br)-2-hydroxybenzaldehyde-4-allyl-thiosemicarbazones (H2L): Synthesis and structural characterizations of  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{PPh}_3)]$  and  $[\text{Ru}(\text{HL})_2(\text{PPh}_3)_2]$ , *Polyhedron*, 27, 3646-3652.
- [42]. Ghosh, B., Adak, P., Naskar, S., Pakhira, B., Mitra, P., Chattopadhyay, S.K., 2017, Ruthenium(II/III) complexes of redox non-innocent bis(thiosemicarbazone) ligands: Synthesis, X-ray crystal structures, electrochemical, DNA binding and DFT studies, *Polyhedron*, 13, 74-85.
- [43]. Novakovic, S.B., Bogdanovic, G.A., Leovac, V.M., 2006, Transition metal complexes with thiosemicarbazide-based ligands. Part L. Synthesis, physicochemical properties and crystal structures of Co(II) complexes with acetone S-methylisothiosemicarbazone, *Polyhedron*, 25, 1096-1104.
- [44]. Manikandan, R., Viswanathamurthi, P., Velmurugan, K., Nandhakumar, R., Hashimoto, T., Endo, A., 2014, Synthesis, characterization and crystal structure of cobalt(III) complexes containing 2-acetylpyridine thiosemicarbazones: DNA/protein interaction, radical scavenging and cytotoxic activities, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 130, 205-216.
- [45]. Dutta, S., Basuli, F., Peng, S.M., Lee, G.H., Bhattacharya, S., 2002, Synthesis, structure and redox properties of some thiosemicarbazone complexes of rhodium, *New J. Chem.*, 26, 1607-1612.
- [46]. Anitha, P., Manikandan, R., Vijayan, P., Anbuselvi, S., Viswanathamurthia, P., 2015, Rhodium(I) complexes containing 9,10-phenanthrenequinone-N-substituted thiosemicarbazone ligands: Synthesis, structure, DFT study and catalytic diastereoselective nitroaldol reaction studies, *Journal of Organometallic Chemistry*, 791, 244-251.

- [47]. Kaya, B., Koca, A., Ülküseven, B., 2015, Asymmetric N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> complexes of iron(III) and nickel(II) obtained from acetylacetone-S-methyl-thiosemicarbazone: synthesis, characterization and electrochemistry, *Journal of Coordination Chemistry*, 68, 586-598.
- [48]. Kumari, P., Lobana, T.S., Butcher, R.J., Castineiras, A., Zeller, M., 2018, The effect of substituents at C2/N1 atoms of salicylaldehyde and 2-hydroxyacetophenone based thiosemicarbazones on the nature of nickel(II) complexes with 1,10-phenanthroline and terpyridine as co-ligands, *Inorganica Chimica Acta*, 482, 268-274.
- [49]. Matesanz, A.I., Tapia, S., Souza, P., 2016, First 3,5-diacetyl-1,2,4-triazol derived mono(thiosemicarbazone) and its palladium and platinum complexes: Synthesis, structure and biological properties, *Inorganica Chimica Acta*, 445, 62-69.
- [50]. Matesanz, A.I., Hernandez, C., Souza, P., 2014, New bioactive 2,6-diacetylpyridine bis(p-chlorophenylthiosemicarbazone) ligand and its Pd(II) and Pt(II) complexes: Synthesis, characterization, cytotoxic activity and DNA binding ability, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 138, 16-23.
- [51]. Liu, Y.H., Ang, L.A., Shao, J., Xie, C.Z., Song, X.Q., Bao, W.G., Xu, J.Y., 2016, Four Cu(II) complexes based on antitumor chelators: synthesis, structure, DNA binding/damage, HSA interaction and enhanced cytotoxicity, *Dalton Trans.*, 45, 8036-8049.
- [52]. Lobana, T.S., Kaushal, M., Virk, R.K., Garcia-Santos, I., Jasinski, J.P., 2018, Thiosemicarbazones of copper: Crystal structures of [(furan-2-acetaldehyde-N-phenyl-thiosemicarbazono)][bis(triphenylphosphine)]copper(I) and [bis(furan-2-formaldehyde-N-phenyl-thiosemicarbazono)]copper(II), *Polyhedron*, 152, 49-54.
- [53]. Li, M.X., Zhang, D., Zhang, L.Z., Niu, J.Y., 2010, Synthesis, crystal structures, and biological activities of 2-thiophene N(4)-methylthiosemicarbazone and its unusual hexanuclear silver(I) cluster, *Inorganic Chemistry Communications*, 13, 1268-1271.
- [54]. Lobana, T.S., Sharma, R., Butcher, R.J., 2009, Synthesis, spectroscopy and structures of halogen and sulfur-bridged dinuclear silver(I) complexes with N1-substituted thiophene-2-carbaldehyde thiosemicarbazone, *Polyhedron*, 28, 1103-1110.
- [55]. Rodríguez-Fanjul, V., Lopez-Torres, E., Mendiola, M.A., Pizarro, A.M., 2018, Gold(III) bis(thiosemicarbazone) compounds in breast cancer cells: Cytotoxicity and thioredoxin reductase targeting, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 148, 372-383.
- [56]. Almeida, C.M., Nascimento, G.P., Magalhaes, K.G., Iglesias, B.A., Gatto, C.A., 2018, Crystal structures, DNA-binding ability and influence on cellular viability of gold(I) complexes of thiosemicarbazones, *Journal of Coordination Chemistry*, 71, 502-519.
- [57]. Stacy, A.E., Palanimuthu, D., Bernhardt, P.V., Kalinowski, D.S., Jansson, P.J., Richardson, D.R., 2016, Zinc(II)-Thiosemicarbazone complexes are localized to the lysosomal compartment where they transmetallate with copper ions to induce cytotoxicity, *J. Med. Chem.*, 59, 4965-4984.

- [58]. Kaushal, M., Indoria, S., Lobana, T.S., Sood, H., Arora, D.S., Hundal, G., Smolinski, V.A., Kaur, M., Jasinski, J.P., 2018, Synthesis, structures and antimicrobial activity of 5-nitro-salicylaldehyde-thiosemicarbazones of zinc(II) coordinated to substituted bipyridines/phenanthrolines, *Polyhedron*, 148, 9-21.
- [59]. Sangeetha, K.G., Aravindakshan, K.K., 2018, Synthesis, structural and spectroscopic studies of 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone N(4)-methyl-N(4)-phenyl thiosemicarbazone and its cadmium(II) complex, *Inorganica Chimica Acta*, 469, 25-31.
- [60]. Lopez-Torres, E., Mendiola, M.A., 2010, Mercury complexes with the ligand benzaldehyde-N(4),N(4)-dimethylthiosemicarbazone, *Inorganica Chimica Acta*, 363, 1275-1283.
- [61]. Şahin, M., Koca, A., Özdemir, N., Dinçer, M., Büyükgüngör, O., Bal-Demirci, T., Ülküseven, B., 2010, Synthesis, X-ray crystal structures, thermal and electrochemical properties of thiosemicarbazidatodioxouranium(VI) complexes, *Dalton Trans.*, 39, 10228-10237.
- [62]. Mahjoobizadeh, M., Takjoo, R., Farhadipour, A., Mague, J.T., 2018, Fe(III), Cu(II) and U(VI) binuclear complexes with a new isothiosemicarbazone ligand: Syntheses, characterization, crystal structures, thermal behavior and theoretical investigations, *Inorganica Chimica Acta*, 482, 643-653.
- [63]. Whitnall, M., Howard, J., Ponka, P., Richardson, D.R., 2006, A class of iron chelators with a wide spectrum of potent antitumor activity that overcomes resistance to chemotherapeutics, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 103, 14901-14906.
- [64]. Stacy, A.E., Palanimuthu, D., Bernhardt, P.V., Kalinowski, D.S., Jansson, P.J., Richardson, D.R., 2016, Structure-activity relationships of di-2-pyridylketone, 2-benzoylpyridine, and 2-acetylpyridine thiosemicarbazones for overcoming pgp-mediated drug resistance, *J. Med. Chem.*, 59, 8601-8620.
- [65]. Kovacevic, Z., Kalinowski, D.S., Lovejoy, D.B., Yu, Y., Rahmanto, Y.S., Sharpe, P.C., Bernhardt, P.V., Richardson, D.R., 2011, The medicinal chemistry of novel iron chelators for the treatment of cancer, *Curr. Top. Med. Chem.*, 11, 483-499.
- [66]. Yu, Y., Kalinowski, D.S., Kovacevic, Z., Siafakas, A.R., Jansson, P.J., Stefani, C., Lovejoy, D.B., Sharpe, P.C., Bernhardt, P.V., Richardson, D.R., 2009, Thiosemicarbazones from the old to new: iron chelators that are more than just ribonucleotide reductase inhibitors, *J. Med. Chem.*, 52, 5271-5294.
- [67]. Yuan, J., Lovejoy, D.B., Richardson, D.R., 2004, Novel di-2-pyridyl-derived iron chelators with marked and selective antitumor activity: in vitro and in vivo assessment, *Blood*, 104, 1450-1458.
- [68]. Lovejoy, D.B., Richardson, D.R., 2002, Novel "hybrid" iron chelators derived from aroylhydrazones and thiosemicarbazones demonstrate selective antiproliferative activity against tumor cells, *Blood*, 100, 666-676.

- [69]. Kepp, K.P., 2012, Bioinorganic chemistry of Alzheimer's disease, *Chem. Rev.*, 112, 5193-5239.
- [70]. Gomes, L.M., Vieira, R.P., Jones, M.R., Wang, M.C., Dyrager, C., Souza-Fagundes, E.M., Da Silva, J.G., Storr, T., Beraldo, H., 2014, 8-Hydroxyquinoline Schiff-base compounds as antioxidants and modulators of copper-mediated Ab peptide aggregation, *J. Inorg. Biochem.*, 139, 106-116.
- [71]. Wang, Z.M., Cai, P., Liu, Q.H., Xu, D.Q., Yang, X.L., Wu, J.J., Kong, L.Y., Wang, X.B., 2016, Rational modification of donepezil as multifunctional acetylcholinesterase inhibitors for the treatment of Alzheimer's disease, *Eur. J. Med. Chem.*, 123, 28-297.
- [72]. Kryger, G., Silman, I., Sussman, J.L., 1999, Structure of acetylcholinesterase complexed with E2020 (Aricept): implications for the design of new anti-Alzheimer drugs, *Structure*, 7, 297-307.
- [73]. Cheung, J., Rudolph, M.J., Burshteyn, F., Cassidy, M.S., Gary, E.N., Love, J., Franklin, M.C., Height, J.J., 2012, Structures of human acetylcholinesterase in complex with pharmacologically important ligands, *J. Med. Chem.*, 55, 10282-10286.
- [74]. Palanimuthu, D., Poon, R., Sahni, S., Anjuma, R., Hibbs, D., Lin, H.Y., Bernhardt, P.V., Kalinowski, D.S., Richardson, D.R., 2017, A novel class of thiosemicarbazones show multi-functional activity for the treatment of Alzheimer's disease, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 139, 612-632.
- [75]. Palanimuthu, D., Shinde, S.V., Somasundaram, K., Samuelson, A.G., 2013, In vitro and in vivo anticancer activity of copper bis(thiosemicarbazone) complexes, *J. Med. Chem.*, 56, 722-734.
- [76]. Sahni, S., Bae, D.H., Lane, D.J.R., Kovacevic, Z., Kalinowski, D.S., Jansson, P.J., Richardson, D.R., 2014, The metastasis suppressor, n-myc downstream-regulated gene 1 (NDRG1), inhibits stress-induced autophagy in cancer cells, *J. Biol.Chem.*, 289, 9692-9709.
- [77]. Mishra, V., Pandeya, S.N., Pannecouque, C., Witvrouw, M., De-Clercq, E., 2002, Anti-HIV activity of thiosemicarbazone and semicarbazone derivatives of ( $\pm$ )-3-menthone, *Arch. Pharm.*, 335, 183-186.
- [78]. Varadinova, T., Kovala-Demertzi, D., Rupelieva, M., Demertzis, M., Genova, P., 2001, Antiviral activity of platinum(II) and palladium(II) complexes of pyridine-2-carbaldehyde thiosemicarbazone, *Acta Virol.*, 45, 87-94.
- [79]. Khan, A.S., Yusuf, M., 2009, Synthesis, spectral studies and in vitro antibacterial activity of steroidal thiosemicarbazone and their palladium (Pd(II)) complexes, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44, 2270-2274.
- [80]. Karatepe, M., Karatas, F., 2006, Antioxidant, pro-oxidant effect of the thiosemicarbazone derivative Schiff base (4-(1-phenylmethylcyclobutane-3-yl)-2-(2-hydroxybenzylidenehydrazino) thiazole) and its metal complexes on rats, *Cell Biochem. Funct.*, 24, 547-554.

- [81]. Bal-Demirci, T., Şahin, M., Kondakçı, E., Özyürek, M., Ülküseven, B., Apak, R., 2015, Synthesis and antioxidant activities of transition metal complexes based 3-hydroxysalicylaldehyde-S-methylthiosemicarbazone, *Spectrochim. Acta, Part A*, 138, 866-872.
- [82]. Yanardağ, R., Bal-Demirci, T., Ülküseven, B., Bolkent, S., Tunalı, S., Bolkent, Ş., 2009, Synthesis, characterization and antidiabetic properties of N1-2,4-dihydroxybenzylidene-N4-2-hydroxybenzylidene-S-methyl-thiosemicarbazidato-oxovanadium(IV), *Eur. J. Med. Chem.*, 44, 818-826.
- [83]. Padhye, S., Afrasiabi, Z., Sinn, E., Fok, J., Mehta, K., Rath, N., 2005, Antitumor metallothiosemicarbazones: structure and antitumor activity of palladium complex of phenanthrenequinone thiosemicarbazone, *Inorg. Chem.*, 44, 1154-1156.
- [84]. Rebolledo, A.P., Vieites, M., Gambino, D., Piro, O.E., Castellano, E.E., Zani, C.L., Souza-Fagundes, E.M, Teixeira, L.R., Batista, A.A., Beraldo, H., 2005, Palladium(II) complexes of 2-benzoylpyridine-derived thiosemicarbazones: spectral characterization, structural studies and cytotoxic activity, *J. Inorg. Biochem.*, 99, 698-706.
- [85]. Ainscough, E.W., Brodie, A.M., Denny, W.A., Finlay, G.J., Ranford, J.D., 1998, Nitrogen, sulfur and oxygen donor adducts with copper(II) complexes of antitumor 2-formylpyridinethiosemicarbazone analogs: Physicochemical and cytotoxic studies, *J. Inorg. Biochem.*, 70, 175-185.
- [86]. Hall, I.H., Lackey, C.B., Kistler, T.D., Durham, R.W.Jr., Jouad, E.M., Khan, M., Thanh, X.D., Djebbar-Sid, S., Benali-Baitich, O., Bouet, G.M., 2000, Cytotoxicity of copper and cobalt complexes of furfural semicarbazone and thiosemicarbazone derivatives in murine and human tumor cell lines, *Pharmazie*, 55, 937-941.
- [87]. Vavere, A.L., Lewis, J.S., 2007, Cu-ATSM: a radiopharmaceutical for the PET imaging of hypoxia, *Dalton Trans.*, 43, 4893-4902.
- [88]. Crouch, P.J., Hung, L.W., Adlard, P.A., Cortes, M., Lal, V., Filiz, G., Perez, K.A., Nurjono, M., Caragounis, A., Du, T., Laughton, K., Volitakis, I., Bush, A.I., Li, Q.X., Masters, C.L., Cappai, R., Cherny, R.A, Donnelly, P.S., White, A.R., Barnham, K.J., 2009, Increasing Cu bioavailability inhibits oligomers and tau phosphorylation, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. A.*, 106, 381-386.
- [89]. Bhuyan, B.K., Betz, T., 1968, Studies on the mode of action of the copper(II) chelate of 2-keto-3-ethoxybutyraldehydebis(thiosemicarbazone), *Cancer Res.*, 28, 758-763.
- [90]. Chan-Stier, C.H., Minkel, D., Petering, D.H., 1976, Reactions of bis(thiosemicarbazonato) copper(II) complexes with tumor cells and mitochondria, *Bioinorg. Chem.*, 6, 203-217.
- [91]. Cater, M.A., Pearson, H.B., Wolyniec, K., Klaver, P., Bilandzic, M., Paterson, B.M., Bush, A.I., Humbert, P.O., La Fontaine, S., Donnelly, P.S., Haupt, Y., 2013, Increasing intracellular bioavailable copper selectively targets prostate cancer cells, *ACS Chem. Biol.*, 8, 1621-1631.

- [92]. Hung, L.W., Villemagne, V.L., Cheng, L., Sherratt, N.A., Ayton, S., White, A.R., Crouch, P.J., Lim, S., Leong, S.L., Wilkins, S., George, J., Roberts, B.R., Pham, C.L., Liu, X., Chiu, F.C., Shackleford, D.M., Powell, A.K., Masters, C.L., Bush, A.I., O'Keefe, G., Culvenor, J.G., Cappai, R., Cherny, R.A., Donnelly, P.S., Hill, A.F., Finkelstein, D.I., Barnham, K.J., 2012, The hypoxia imaging agent CuII (ATSM) is neuroprotective and improves motor and cognitive functions in multiple animal models of Parkinson's disease, *J. Exp. Med.*, 209, 837-854.
- [93]. Zeglis, B.M., Divilov, V., Lewis, J.S., 2011, Role of metalation in the topoisomerase IIa inhibition and antiproliferation activity of a series of  $\alpha$ -heterocyclic-N4-substituted thiosemicarbazones and their Cu(II) complexes, *J. Med.Chem.*, 54, 2391-2398.
- [94]. Kate, A.N., Kumbhar, A.A., Khan, A.A., Joshi, P.V., Puranik, V.G., 2014, Monitoring cellular uptake and cytotoxicity of copper(II) complex using a fluorescent anthracene thiosemicarbazone ligand, *Bioconjugate Chem.*, 25, 102-114.
- [95]. Zaltariov, M.F., Hammerstad, M., Arabshahi, H.J., Jovanovic, K., Richter, K.W., Cazacu, M., Shova, S., Balan, M., Andersen, N.H., Radulovic, S., Reynisson, J., Andersson, K.K., Arion, V.B., 2017, New iminodiacetatethiosemicarbazone hybrids and their copper(II) complexes are potential ribonucleotide reductase R2 inhibitors with high antiproliferative activity, *Inorg. Chem.*, 56, 3532-3549.
- [96]. Mahendiran, D., Amuthakala, S., Bhuvanesh, N.S.P, Kumar, R.S., Rahiman A.K., 2018, Copper complexes as prospective anticancer agents: in vitro and in vivo evaluation, selective targeting of cancer cells by DNA damage and S phase arrest, *RSC Adv.*, 8, 16973-16990.
- [97]. Bal-Demirci, T., Congur, G., Erdem, A., Erdem-Kuruca, S., Özdemir, N., Akgün-Dar, K., Varol, B., Ülküseven, B., 2015, Iron(III) and nickel(II) complexes as potential anticancer agents: synthesis, physicochemical and structural properties, cytotoxic activity and DNA interactions, *New J. Chem.*, 39, 5643-5653.
- [98]. King, A.P., Gellineau, H.A., Ahn, J.E., MacMillan, S.N., Wilson, J.J., 2017, Bis(thiosemicarbazone) complexes of cobalt(III). synthesis, characterization, and anticancer potential, *Inorg. Chem.*, 56, 6609-6623.
- [99]. Straistari, T., Hardre, R., Fize, J., Shova, S., Giorgi, M., Reglier, M., Artero, V., Orio, M., 2018, Hydrogen evolution reactions catalyzed by a bis(thiosemicarbazone) cobalt complex: an experimental and theoretical study, *Chem. Eur. J.*, 24, 8779-8786.
- [100]. Haddad, A.Z., Garabato, B.D., Kozlowski, P.M., Buchanan, R.M., Grapperhaus, C.A., 2016, Beyond metal-hydrides: non-transition-metal and metal-free ligand-centered electrocatalytic hydrogen evolution and hydrogen oxidation, *J. Am. Chem. Soc.*, 138, 7844-7847.
- [101]. Straistari, T., Fize, J., Shova, S., Reglier, M., Artero, V., Orio, M., 2017, A thiosemicarbazone-nickel(II) complex as efficient electrocatalyst for hydrogen evolution, *ChemCatChem*, 9, 2262-2268.

- [102]. Kamel, A.H., 2015, New potentiometric transducer based on a Mn(II) [2-formylquinoline thiosemicarbazone] complex for static and hydrodynamic assessment of azides, *Talanta*, 144, 1085-1090.
- [103]. Ghosh, B., Adak, P., Naskar, S., Pakhira, B., Mitra, P., Dinda, R., Chattopadhyay, S.C., 2017, Ruthenium(II) complexes of thiosemicarbazones: Synthesis, X-ray crystal structures, spectroscopy, electrochemistry, DFT studies and fluoride sensing properties, *Inorganica Chimica Acta*, 459, 1-14.
- [104]. Thompson, M.C., Busch, D.H., 1964, Reactions of coordinated ligands. IX. utilization of the template hypothesis to synthesize macrocyclic ligands in situ, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 3651-3656.
- [105]. Dietrich, B., Viout, P., Lehn, J.M., 1993, *Macrocyclic chemistry: Aspects of organic and inorganic supramolecular chemistry*, VCH Publishers, Weinheim, Almany.
- [106]. 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.
- [107]. Sanchez-Moreno, C., Larrauri, J.A., Saura-Calixto, F., 1999, A procedure to measure the antiradical efficiency of polyphenols, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 76, 270-276.
- [108]. Mosmann, T., 1983, Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: Application to proliferation and cytotoxicity assay, *Journal of immunological methods*, 65, 55-63.
- [109]. Bruker, A.X.S., 2013, *APEX2 Software*, Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA.
- [110]. Sheldrick, G.M., 2008, A short history of SHELX, *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 64, 112-122.
- [111]. Sheldrick, G.M., 2015, SHELXT-Integrated space-group and crystal-structure determination, *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, 71, 3-8.
- [112]. Macrae, C.F., Bruno, I.J., Chisholm, J.A., Edgington, P.R., McCabe, P., Pidcock, E., Rodriguez-Monge, L., Taylor, R., Streek, J.V.D., Wood, P.A., 2008, Mercury CSD 2.0- new features for the visualization and investigation of crystal structures, *Journal of Applied Crystallography*, 41, 466-470.
- [113]. Farrugia, L.J., 2012, WinGX and ORTEP for Windows: an update, *Journal of Applied Crystallography*, 45, 849-854.
- [114]. Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., Howard, J.A.K., Puschmann, H., 2009, OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program, *Journal of Applied Crystallography*, 42, 339-341.

- [115]. Farrugia, L.J., 1997, ORTEP-3 for Windows-a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI), *Journal of Applied Crystallography*, 30, 565-565.
- [116]. Markovic, S., Joksovic, M.D., Bombicz, P., Leovac, V.M., Markovic, V., Joksovic, L., 2010, Theoretical study on structural and mechanistic aspects of synthesis of a 3-aminopyrazole derivative, *Tetrahedron*, 66, 6205-6211.
- [117]. Kaya, B., Ülküseven, B., Şahin, O., Şahin, Z.S., 2019, Iron(III) complex with N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-thiosemicarbazidato and azide ligands. Synthesis mechanism, experimental and theoretical studies, *Journal of Molecular Structure*, 1191, 337-344.
- [118]. Shaabani, B., Khandar, A.A., Ramazani, N., Fleck, M., Mobaiyen, H., Cunha-Silva, L., 2017, Chromium(III), manganese(II) and iron(III) complexes based on hydrazone Schiff-base and azide ligands: synthesis, crystal structure and antimicrobial activity, *Journal of Coordination Chemistry*, 70, 696-708.
- [119]. Nath, M., Yadav, R., 1995, Synthesis, spectral and thermal studies of Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of schiff bases derived from o-aminobenzyl alcohol, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 25, 1529-1547.
- [120]. Yahsi, Y., Kara, H., Sorace, L., Büyükgüngör, O., 2011, Mono- and dinuclear Fe(III) complexes with the N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> donor 5-chlorosalicylideneimine ligands; synthesis, X-ray structural characterization and magnetic properties, *Inorganica Chimica Acta*, 366, 191-197.
- [121]. Addison, A.W., Rao, T.N., Reedijk, J., Rijn, J.V., Verschoor, G.C., 1984, Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen-sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 7, 1349-1356.
- [122]. Tobón-Trujillo, L.M., Villanueva-Sánchez, L.F., Martínez-Otero, D., Dorazco-González, A., 2015, Crystal structure of bis-(μ<sup>2</sup>-tetrabromophthalato-k<sup>2</sup>O<sup>1</sup>:O<sup>2</sup>)bis[aqua(N,N,N',N'-tetramethylethane-1,2-diamine-k<sup>2</sup>-N,N')copper(II)], *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 71, 171-172.
- [123]. Shin, J.W., Rowthu, S.R., Lee, J.E., Lee, H.I., Min, K.S., 2012, Syntheses, structures and magnetic properties of dinuclear oxo-bridged iron(III) complexes, *Polyhedron*, 33, 25-32.
- [124]. Oyaizu, K., Dewi, E.L., Tsuchida, E., 2001, A μ-oxo diiron(III) complex with a short Fe-Fe distance: crystal structure of (μ-oxo)bis[N,N'-o-phenylenebis(salicylideneiminato)iron(III)], *Inorganica Chimica Acta*, 321, 205-208.
- [125]. Leovac, V.M., Herak, S.R., Prelesnik B., Niketic, S.R., 1991, Transition metal complexes with thiosemicarbazide-based ligands. Part 13. Synthesis and structure of μ-oxo-bis-{[pentane-2,4-dione bis(S-methylisothiosemicarbazonato-k<sup>2</sup>N,N'')(3-)]iron(IV)}, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 9, 2295-2299.

- [126]. Suni, V., Kurup, M.R.P., Nethaji M., 2007, Studies on Co(II) and Co(III) complexes of di-2-pyridyl ketone N(4)-cyclohexyl and N(4)-phenyl thiosemicarbazones, *Polyhedron*, 26, 5203-5209.
- [127]. Dong, W.K., Zhu, L.C., Dong, Y.J., Ma, J.C., Zhang, Y., 2016, Mono, di and heptanuclear metal(II) complexes based on symmetric and asymmetric tetradentate Salamo-type ligands: Syntheses, structures and spectroscopic properties, *Polyhedron*, 117, 148-154.
- [128]. West, D.X., Swearingen, J.K., Valdes-Martinez, J., Hernandez-Ortega, S., El-Sawaf, A.K., Meurs, F.V., Castineiras, A., Garcia, I., Bermejo, E., 1999, Spectral and structural studies of iron(III), cobalt(II,III) and nickel(II) complexes of 2-pyridineformamide N(4)-methylthiosemicarbazone, *Polyhedron*, 18, 2919–2929.
- [129]. John, R.P., Sreekanth, A., Maliyeckal, R. Kurup, P., Mobin, S.M., 2002, Synthesis and structural studies of novel Co(III) ternary complexes containing N(4)-substituted thiosemicarbazones of 2-hydroxyacetophenone and heterocyclic bases, *Polyhedron*, 21, 2515-2521.
- [130]. Salehi, M., Amirnasr, M., Meghdadi, S., Mereiter, K., Bijanzadeh, H.R., Khaleghian, A., 2014, Synthesis, characterization, and X-ray crystal structure of cobalt(III) complexes with a N2O2-donor Schiff base and ancillary ligands. Spectral, antibacterial activity, and electrochemical studies, *Polyhedron*, 81, 90-97.
- [131]. Masoudi, M., Behzad, M., Arab, A., Tarahhomi, A., Rudbari, H.A., Bruno, G., 2016, Crystal structures, DFT calculations and Hirshfeld surface analyses of three new cobalt(III) Schiff base complexes derived from meso-1,2-diphenyl-1,2-ethylenediamine, *Journal of Molecular Structure*, 1122, 123-133.
- [132]. Pauling, L., 1976, Metal-metal bond lengths in complexes of transition metals, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 73, 4290-4293.
- [133]. Harley, A.D., Whittle, R.R., Geoffroy, G.L., 1983, Crystal and molecular structures of bent and planar forms of binuclear  $\text{Co}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_6$  (1). Comments on the relative energies of the two forms of 1 and related molecules, *Organometallics*, 2, 383-387.
- [134]. Nguyen, D.T., Le, T.H., Bui, T.T.T., 2013, Antioxidant activities of thiosemicarbazones from substituted benzaldehydes and N-(tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)thiosemicarbazide, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 60, 199-207.
- [135]. Butkovic, V., Klasinc, L., Bors, W., 2004, Kinetic study of flavonoid reactions with stable radicals, *Journal of agricultural and food chemistry*, 52, 2816-2820.
- [136]. Villano, D., Fernandez-Pachon, M., Moya, M., Troncoso, A., Garcia-Parrilla, M., 2007, Radical scavenging ability of polyphenolic compounds towards DPPH free radical, *Talanta*, 71, 230-235.

- [137]. Xie, J., Schaich, K.M., 2014, Re-evaluation of the 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl free radical (DPPH) assay for antioxidant activity, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62, 4251-4260.



## ÖZGEÇMİŞ

| Kişisel Bilgiler |                                                                          |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Adı Soyadı       | Büşra KAYA                                                               |
| Doğum Yeri       | İstanbul                                                                 |
| Doğum Tarihi     | 17.07.1990                                                               |
| Uyruğu           | <input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer: |
| Telefon          |                                                                          |
| E-Posta Adresi   | busra.kaya@istanbul.edu.tr                                               |
| Web Adresi       |                                                                          |

| Eğitim Bilgileri |                        |
|------------------|------------------------|
| Lisans           |                        |
| Üniversite       | Pamukkale Üniversitesi |
| Fakülte          | Fen Edebiyat Fakültesi |
| Bölümü           | Kimya Bölümü           |
| Mezuniyet Yılı   | 2011                   |

| Yüksek Lisans  |                          |
|----------------|--------------------------|
| Üniversite     | İstanbul Üniversitesi    |
| Enstitü Adı    | Fen Bilimleri Enstitüsü  |
| Anabilim Dalı  | Kimya Anabilim Dalı      |
| Programı       | Anorganik Kimya Programı |
| Mezuniyet Yılı | 2014                     |

| Doktora       |                                  |
|---------------|----------------------------------|
| Üniversite    | İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa |
| Enstitü Adı   | Lisansüstü Eğitim Enstitüsü      |
| Anabilim Dalı | Kimya Anabilim Dalı              |
| Programı      | Anorganik Kimya Programı         |

| Makale ve Bildiriler                                                                                                                                                                                                                                                                     |  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| Kaya, B., Ülküseven, B., Şahin, O., Şahin, Z.S., 2019, Iron(III) complex with N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -thiosemicarbazidato and azide ligands. Synthesis mechanism, experimental and theoretical studies, <i>Journal of Molecular Structure</i> , 1191, 337-344.                    |  |
| Özerkan, D., Ertik, O., Kaya, B., Erdem Kuruca, S., Yanardağ, R., Ülküseven, B., 2019, Novel palladium (II) complexes with tetradentate thiosemicarbazones. Synthesis, characterization, in vitro cytotoxicity and xanthine oxidase inhibition, <i>Investigational New Drugs</i> , 1-11. |  |
| Kaya, B., Yılmaz, Z.K., Şahin, O., Aslim, B., Tükenmez, Ü., Ülküseven, B., 2019, Structural analysis and biological functionalities of iron(III)- and manganese(III)-thiosemicarbazone complexes: in vitro anti-proliferative activity                                                   |  |

- on human cancer cells, DNA binding and cleavage studies, *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 1-12.
- Kaya, B., Şahin, O., Bener, M., Ülküseven, B., 2018, Iron(III) and nickel(II) complexes with S-alkyl (n-C1-6)- thiosemicarbazidato ligands: Synthesis, structural characterization, and antioxidant features, *Journal of Molecular Structure*, 1167, 16-22.
- Kaya, B., Atasever-Arslan, B., Kalkan, Z., Gür, H., Ülküseven, B., 2016, Apoptotic mechanisms of nickel(II) complex with N1-acetylacetone-N4-4-methoxy-salicylidene-S-allyl-thiosemicarbazone on HL60 leukemia cells, *General Physiology and Biophysics*, 35, 451-458.
- 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, *Journal of Coordination Chemistry*, 68, 586-598.
- Kaya, B., Şahin, O., Ülküseven, B., 2018, A five coordinated iron(III) complex with tetradentate thiosemicarbazone and thiocyanate ligands, *1st International Symposium on Graduate Research in Science Focus on Entrepreneurship and Innovation*, 4-6 Ekim 2018, İstanbul, Türkiye, 196.
- Kaya, B., Şahin, O., Ülküseven, B., 2018, Experimental characterization of manganese(III) complex with a tetradentate thiosemicarbazone and azide ligands, *1st International Symposium on Graduate Research in Science Focus on Entrepreneurship and Innovation*, 4-6 Ekim 2018, İstanbul, Türkiye, 197.
- Özerkan, D., Ertik, O., Kaya, B., Yanardağ, R., Kuruca, D.S., Ülküseven, B., 2018, Cytotoxic effect of hydrazinecarbothioamide-based compounds on hepatocellular carcinoma cells and activity of xanthine oxidase enzyme inhibition, *International Congress on Engineering and Life Sciences*, 26-28 Nisan 2018, Kastamonu, Türkiye, 418.
- Danişman-Kalindemirtaş, F., Kuruca, D.S., Kaya, B., Yanardağ, R., Ertik, O., Ülküseven, B., 2018, Cytotoxic effect of vanadium complexes that has elastase enzyme inhibitor activity on breast cancer cells, *1st International Symposium on Graduate Research in Science Focus on Entrepreneurship and Innovation (ISGRS 2018)*, 4-6 Ekim 2018, İstanbul, Türkiye, 159.
- Kaya, B., Süleymanoğlu, M., Kuruca, D.S., Ülküseven, B., 2017, Effective new iron complexes on K562 and HL-60 cell lines, *5th International Bau Drug Design Congress*, 19-21 Ekim 2017, İstanbul, Türkiye, 32.
- Süleymanoğlu, M., Kuruca, D.S., Kaya, B., Ülküseven, B., 2017, Nickel(II) complexes based on tetradentate thiosemicarbazone: synthesis, structural analysis and cytotoxic efficiency on leukemia cells, *IVEK 3rd International Convention Pharmaceutics and Pharmacies*, 26-29 Nisan 2017, İstanbul, Türkiye, 309.

- Kaya, B., Özen, G., Süleymanoğlu, M., Kuruca, D.S., Ülküseven, B., 2017, Iron(III) complexes as potential anticancer agents: synthesis, characterisation and cytotoxic activity, *IVEK 3rd International Convention Pharmaticeuticals and Pharmacies*, 26-29 Nisan 2017, İstanbul, Türkiye, 311.
- Kaya, B., Süleymanoğlu, M., Kuruca, D.S., Ülküseven, B., 2017, Iron(III) complexes based on thiosemicarbazone: synthesis and cytotoxicity on leukemia cells with overcome drug resistance, *5th International Bau Drug Design Congress*, 19-21 Ekim 2017, İstanbul, Türkiye, 31.
- Kaya, B., Şahin, Z.S., Şahin, O. , Ülküseven, B., 2017, Square pyramdial iron(III) complex of an N2O2-chelating thiosemicarbazone with azide co-ligands, *International Symposium on Chemistry Via Computation Applications on Molecular Nanoscience*, 30 Ekim 2017, İstanbul, Türkiye, 81.
- Kaya, B., Süleymanoğlu, M., Kuruca, D.S., Ülküseven, B., 2016, Nickel(II) complexes based S-metylthiosemicarbazone: synthesis, structural analysis and cytotoxic activity on K562 cell, *6th EuCheMS Chemistry Congress*, 11-15 Eylül 2016, Sevilla, İspanya, 818.
- Süleymanoğlu, M., Kaya, B., Kuruca, D.S., Ülküseven, B., 2016, Inhibition efficiency on K562 leukemia cell of iron(III) complexes derived from S-methyl thiosemicarbazones, *6th EuCheMS Chemistry Congress*, 11-15 Eylül 2016, Sevilla, İspanya, 823.
- Kaya, B., Ülküseven, B., 2015, N1-asetilaseton-N4-R-salisiliden-S-metil tiyosemikarbazidato demir(III): sentez ve yapı analizi, *27. Ulusal Kimya Kongresi*, 23-28 Ağustos 2015, Çanakkale, Türkiye, 381.
- Kaya, B., Ülküseven, B., 2013, Nickel(II) chelates derived from acetylacetone S-methyl-thiosemicarbazone, *IUPAC 44th World Chemistry Congress*, 11-16 Ağustos 2013, İstanbul, Türkiye, 772.