BİYOLOJİK ÖNEME SAHİP YENİ ANTİMON(III) TİYOSEMİKARBAZON TÜREVİ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMALARI

OKAN UÇAR

Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi
Danışman: Doç. Dr. İBRAHİM İSMET ÖZTÜRK
2023

T.C.
TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOLOJİK ÖNEME SAHİP YENİ ANTİMON(III) TİYOSEMİKARBAZON TÜREVİ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMALARI

OKAN UÇAR

ORCID: 0000-0001-5921-3324

KİMYA ANABİLİM DALI
DOKTORA TEZİ
Danışman: Doç. Dr. İBRAHİM İSMET ÖZTÜRK

2023

Her hakkı saklıdır.

ÖZET

BİYOLOJİK ÖNEME SAHİP YENİ ANTİMON(III) TİYOSEMİKARBAZON TÜREVİ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMALARI

Okan UÇAR

Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK

Tez çalışması kapsamında ilk olarak tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon (Httsc), tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon (Htmtsc), tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazon (Htetsc), 2-asetiltiyofen tiyosemikarbazon (Hattsc), 2-asetiltiyofen-N-metil tiyosemikarbazon (Hatmtsc) ve 2-asetiltiyofen-N-etil tiyosemikarbazon (Hatetsc) ligandları sentezlenmiştir. Bu tiyosemikarbazon türevi ligandların antimon(III) halojenürler (klor, brom ve iyot) ile oluşturdukları 18 adet yeni bileşik 1:1, 2:1 ve 3:2 molar stokiyometrik oranlarında uygun çözücü ve şartlarda elde edilmiştir. Sentezlenen yeni antimon(III) tiyosemikarbazon komplekslerinin kimyasal yapıları erime noktası, elementel analiz, molar iletkenlik, FT-IR spektroskopisi, FT-Raman spektroskopisi, ^{1}H ve ^{13}C-NMR spektroskopisi, ultraviyole spektroskopisi ve tek kristal X-ışını kırınımı analizi ile termogravimetrik differansiyel termal analiz (TG-DTA) yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Antimon(III) tiyosemikarbazon komplekslerden **1**, **4**, **10** ve **13** bileşikleri dimerik diğer bileşikler ise monomerik yapıda bulunmaktadır. Kompleks **1, 4, 10 ve 13**'de iki halojen köprüsü ile kompleks **16**'de ise iki halojen ve bir kükürt köprüsü ile monomerik birimler birbirine bağlanarak dimerleri oluşturmuştur. Kompleks **1**, **4, 10**, **13** ve **16** oktahedral, **2**, **3**, **5**, **7**, **8**, **9**, **14**, **15**, **17** ve **18** kare piramit, **6**, **11** ve **12** psödo üçgen çift piramit geometridedir. Kristal yapısı aydınlatılan komplekslerdeki moleküller arası etkileşimler Hirshfeld yüzey analizi yöntemi ile belirlenmiştir. Elde edilen tiyosemikarbazon türevi ligandların ve antimon(III) halojenür komplekslerinin sitotoksik etkileri kanser hücrelerine karşı, antibakteriyel etkileri de gram negatif ve pozitif bakterilere karşı test edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Koordinasyon Kimyası, Antimon(III) Halojenür, Tiyosemikarbazon, Spektroskopi, X-Işını Kırınımı Analizi, Biyolojik Aktivite.

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATIONS OF NEW ANTIMONY (III) THIOSEMICARBAZONE DERIVATIVE COMPOUNDS WITH BIOLOGICAL SIGNIFICICANCE

Okan UÇAR

Department of Chemistry

PhD Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK

In this thesis study, firstly thiophene-2-carbaldehyde thiosemicarbazone (Httsc), thiophene-2-carbaldehyde-N-methyl thiosemicarbazone (Htmtsc), thiophene-2-carbaldehyde-N-ethyl thiosemicarbazone (Htetsc), 2-acetylthiophene thiosemicarbazone (Hattsc), 2-acetylthiophene-N-methyl thiosemicarbazone (Hatmtsc) and 2-acetylthiophene thiosemicarbazone (Hatetsc) were synthesized. The 18 new antimony(III) halides (chlorine, bromine, iodine) with these thiosemicarbazone derived complexes have obtained in 1:1, 2:1 and 3:2 molar ratio at suitable solvent and conditions. The chemical structures of newly synthesized antimony(III) thiosemicarbazone complexes were determined by melting point, elemental analysis, molar conductance, FT-IR spectroscopy, FT-Raman spectroscopy, ^{1}H and ^{13}C-NMR spectroscopy, ultraviolet spectroscopy, single crsytal X-ray diffraction and thermogravimetric differential thermal analysis (TG-DTA). The complexes **1, 4, 10, 13** and **16** are dimeric, the other complexes are monomeric. In complex **1**, **4**, **10** and **13** two halide bridges and in complex **16** two halide and one sulfur bridges binding monomeric units to form dimers. The complexes **1**, **4, 10, 13** and **16** are octahedral, **2**, **3**, **5**, **7**, **8**, **9**, **14**, **15**, **17** and **18** are square pyramidal, **6**, **11** and **12** are pseudo trigonal bipyramidal geometry. Intermolecular interactions in complexes whose crystal structure was illuminated were determined by the Hirshfeld surface analysis method. The cytotoxic and antibacterial effects of the obtained thiosemicarbazone derivative ligands and antimony(III) halide complexes were tested against cancer cells and gram negative and gram positive.

Keywords: Coordination Chemistry, Antimony(III) Halide, Thiosemicarbazone, Spectroscopy, X-ray Diffiraction, Biological Activity.

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **i**
ABSTRACT ..... **ii**
İÇİNDEKİLER ..... **iii**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **vi**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **vii**
TEŞEKKÜR ..... **xviii**
1. GİRİŞ **1**
1.1 Literatür Özeti 3
1.1.1 Antimon ve Antimon Bileşiklerinin Genel Özellikleri 3
1.1.2 Antimon (III) Halojenürlerin Kükürt Donör Atomu İçeren Ligandlarla Oluşturdukları Bileşiklerinin Koordinasyon Kimyası 5
1.1.2.1 Üçgen Piramit Geometrideki Antimon (III) Bileşikleri *6*
1.1.2.2 ψ–Üçgen Çift Piramit Geometrideki Antimon (III) Bileşikleri *6*
1.1.2.3 Kare Piramit Geometrideki Antimon (III) Bileşikleri *9*
1.1.2.4 Oktahedral Geometrideki Antimon (III) Bileşikleri *13*
1.1.2.5 Beşgen Piramit Geometrideki Antimon (III) Bileşikleri *15*
1.1.3 Antimon Bileşiklerinin Tıpta Kullanım Alanları 15
1.2 Tiyosemikarbazonlar 17
1.2.1 Tiyosemikarbazon Bileşiklerinin Genel Özellikleri 17
1.2.1.1 Mono-Tiyosemikarbazon Bileşikleri *17*
1.2.1.2 Bis-Tiyosemikarbazon Bileşikleri *17*
1.2.1.3 Tiyosemikarbazon Bileşiklerinin Stereokimyasal Özellikleri *18*
1.2.2 Tiyosemikarbazon Türevi Ligandların Koordinasyon Kimyası 19
1.2.2.1 Tiyosemikarbazon Türevi Ligandların Antimon (III) Halojenür Bileşikleri *24*
1.2.2.2 Tiyofen Halkası İçeren Tiyosemikarbazon Türevi Ligandlar ve Metal Kompleksleri *26*
1.2.3 Tiyosemikarbazon Türevi Ligandlar ve Metal Bileşiklerinin Biyolojik Özellikleri 33
1.3 Biyolojik Aktivite 35
1.4 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı 36
2. MATERYAL VE YÖNTEM **38**
2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler 38
2.2 Kullanılan Cihazlar 38
2.3 Sentez Çalışmaları 39

2.3.1 Tiyosemikarbazon Türevi Ligandların Sentezi 39
2.3.1.1 Tiyofen-2-karbaldehit Tiyosemikarbazonun (Httsc) Sentezi: 39
2.3.1.2 Tiyofen-2-karbaldehit-N-Metil Tiyosemikarbazonun (Htmtsc) Sentezi: 40
2.3.1.3 Tiyofen-2-karbaldehit-N-Etil Tiyosemikarbazonun (Htetsc) Sentezi: 40
2.3.1.4 2-Asetiltiyofen Tiyosemikarbazonun (Hattsc) Sentezi: 40
2.3.1.5 2-Asetiltiyofen-N-Metil (Hatmtsc) Tiyosemikarbazonun Sentezi: 41
2.3.1.6 2-Asetiltiyofen-N-Etil (Hatetsc) Tiyosemikarbazonun Sentezi: 41
2.3.2 Antimon (III) Halojenür Bileşiklerin Sentezi 42
2.3.2.1 $\{[SbCl_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Httsc)_3(\mu\text{-}Cl)SbCl_3(\eta^1\text{-}S\text{-}(Httsc)]\}$ (1) Kompleksinin Sentezi: 42
2.3.2.2 $\{[SbCl_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Htmtsc))(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Htmtsc))]\}$ (2) Kompleksinin Sentezi: 42
2.3.2.3 $\{[SbCl_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Htetsc))(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Htetsc))]\}.(CH_3OH)$ (3) Kompleksinin Sentezi: 43
2.3.2.4 $\{[SbCl_2(\mu_2\text{-}Cl)(\eta^1\text{-}S\text{-}(Hattsc)_2]_2\}$ (4) Kompleksinin Sentezi: 43
2.3.2.5 $\{[SbCl_2(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatmtsc))]\}$ (5) Kompleksinin Sentezi: 44
2.3.2.6 $\{[SbCl_2(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatetsc))]\}$ (6) Kompleksinin Sentezi: 44
2.3.2.7 $\{[SbBr_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Httsc))(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Httsc))]\}$ (7) Kompleksinin Sentezi: 44
2.3.2.8 $\{[SbBr_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Htmtsc))(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Htmtsc))]\}$ (8) Kompleksinin Sentezi: 45
2.3.2.9 $\{[SbBr_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Htetsc))(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Htetsc))]\}$ (9) Kompleksinin Sentezi: 45
2.3.2.10 $\{[SbBr_2(\mu_2\text{-}Br)(\eta^1\text{-}S\text{-}(Hattsc)_2]_2\}$ (10) Kompleksinin Sentezi: 46
2.3.2.11 $\{[SbBr_2(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatmtsc))]\}$ (11) Kompleksinin Sentezi: 46
2.3.2.12 $\{[SbBr_2(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatetsc))]\}$ (12) Kompleksinin Sentezi: 47
2.3.2.13 $\{[SbI_2(\mu_2\text{-}I)(\eta^1\text{-}S\text{-}(Httsc)_2]_2\}$ (13) Kompleksinin Sentezi: 47
2.3.2.14 $\{[SbI_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Htmtsc)(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Htmtsc)]\}$ (14) Kompleksinin Sentezi: 48
2.3.2.15 $\{[SbI_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Htetsc)(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Htetsc)]\}$ (15) Kompleksinin Sentezi: 48
2.3.2.16 $\{[SbI_2(\eta^1\text{-}S\text{-}Hattsc)(\mu_2\text{-}I)_2(\mu_2\text{-}S\text{-}Hattsc)SbI_2(\eta^1\text{-}S\text{-}Hattsc)]\}$ (16) Kompleksinin Sentezi: 49
2.3.2.17 $\{[SbI_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Hatmtsc)(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatmtsc)]\}$ (17) Kompleksinin Sentezi: 50
2.3.2.18 $\{[SbI_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Hatetsc)(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatetsc)]\}$ (18) Kompleksinin Sentezi: 50
2.4 Tek Kristal X-Işını Analizi 50

2.5 Hirshfeld Yüzey Analizi 51
2.6 Sitotoksik Aktivite Çalışması 51
2.7 Antibakteriyel Aktivite Çalışması 52
3. ARAŞTIRMA BULGULARI 53
3.1 Sentezlenen Bileşiklerin Kalitatif Analizleri 53
3.2 Sentezlenen Bileşiklerin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi 53
3.3 Sentezlenen Bileşiklerin Infrared Spektrumları 56
3.4 Raman Spektroskopisi 72
3.5 TG-DTA Analizi 86
3.6 ^{1}H ve ^{13}C-NMR Spektroskopisi 98
3.7 UV-Vis Spektroskopisi 135
3.8 Kristal Yapı Analizi 140
3.8.1 $\{[SbCl_2(\eta^1\text{-S-(Httsc)}_3(\mu_2\text{-Cl})SbCl_3(\eta^1\text{-S-(Httsc)}]\}$ (1) Kompleksinin Kristal Yapısı 140
3.8.2 $\{[SbCl_2(\eta^1\text{-S-(Htmtsc))}(\kappa^2\text{-N}^3\text{,S-(Htmtsc))}]\}$ (2) Kompleksinin Kristal Yapısı... 140
3.8.3 $\{[SbCl_2(\eta^1\text{-S-(Htetsc))}(\kappa^2\text{-N}^3\text{,S-(Htetsc))}]\}.(CH_3OH)$ (3) Kompleksinin Kristal Yapısı 141
3.8.4 $\{[SbCl_2(\eta^1\text{-S-(Hatmtsc))}(\kappa^2\text{-N}^3\text{,S-(Hatmtsc))}]\}$ (5) Kompleksinin Kristal Yapısı 141
3.8.5 $\{[SbCl_2(\kappa^2\text{-N}^3\text{,S-(Hatetsc))}]\}$ (6) Kompleksinin Kristal Yapısı 141
3.8.6 $\{[SbBr_2(\eta^1\text{-S-(Htmtsc))}(\kappa^2\text{-N}^3\text{,S-(Htmtsc))}]\}$ (8) Kompleksinin Kristal Yapısı 142
3.8.7 $\{[SbBr_2(\eta^1\text{-S-(Htetsc))}(\kappa^2\text{-N}^3\text{,S-(Htetsc))}]\}$ (9) Kompleksinin Kristal Yapısı 142
3.8.8 $\{[SbBr_2(\kappa^2\text{-N}^3\text{,S-(Hatmtsc))}]\}$ (11) Kompleksinin Kristal Yapısı 142
3.8.9 $\{[SbBr_2(\kappa^2\text{-N}^3\text{,S-(Hatetsc))}]\}$ (12) Kompleksinin Kristal Yapısı 143
3.8.10 $\{[SbI_2(\mu_2\text{-I})(\eta^1\text{-S-(Httsc)}_2]_2\}$ (13) Kompleksinin Kristal Yapısı 143
3.8.11 $\{[SbI_2(\eta^1\text{-S-Hattsc})(\mu_2\text{-I})_2(\mu_2\text{-S-Hattsc})SbI_2(\eta^1\text{-S-Hattsc})]\}$ (16) Kompleksinin Kristal Yapısı 143
3.9 Hirshfeld Yüzey Analizi 157
3.10 Antibakteriyel ve Antikanser Aktivite Çalışmaları 172
4. SONUÇ VE ÖNERİLER 175
KAYNAKLAR 179
TEZDEN ÜRETİLMİŞ ESERLER 186
ÖZGEÇMİŞ 188

ÇİZELGELER DİZİNİ

Tablo 3.1. Sentezlenen ligand ve antimon (III) halojenür komplekslerinin fiziksel özellikleri 54

Tablo 3.2. Sentezlenen ligand ve antimon(III) halojenür komplekslerinin elementel analiz değerleri 55

Tablo 3.3. Sentezlenen ligand ve antimon(III) halojenür komplekslerinin karakteristik titreşim bandları (cm^{-1}) 59

Tablo 3.4. Sentezlenen komplekslerin raman spektrum değerleri (cm^{-1}) 76

Tablo 3.5. Sentezlenen tiyosemikarbazon ligandları ve antimon(III) halojenür komplekslerinin (**1-18**) ^{1}H ve ^{13}C-NMR spektrum değerleri 107

Tablo 3.6. Sentezlenen ligand ve komplekslerin elektronik geçiş değerleri 135

Tablo 3.7. Kompleks **1**, **2, 3** ve **5**'in kristal verileri 144

Tablo 3.8. Kompleks **6**, **8, 9** ve **11**'in kristal verileri 145

Tablo 3.9. Kompleks **12**, **13** ve **16**'ın kristal verileri 146

Tablo 3.10. Kompleks **1**, **2** ve **3**'ün bağ uzunlukları ve bağ açıları 147

Tablo 3.11. Kompleks **5**, **6, 8** ve **9**'un bağ uzunlukları ve bağ açıları 148

Tablo 3.12. Kompleks **11**, **12, 13** ve **14**'ün bağ uzunlukları ve bağ açıları 149

Tablo 3.13. Kompleks **1**, **2** ve **3**'ün hidrojen bağları 150

Tablo 3.14. Kompleks **5, 6, 8, 9** ve **11**'in hidrojen bağları 151

Tablo 3.15. Kompleks **12, 13** ve **16**'ın hidrojen bağları 152

Tablo 3.16. Antimon(III) halojenür komplekslerinde Hirshfeld yüzeyine temas katkıları (%) 170

Tablo 3.17. Sentezlenen ligand ve antimon(III) halojenür komplekslerinin MCF-7 hücresine karşı antikanser aktiviteleri 172

Tablo 3.18. Sentezlenen ligand ve antimon(III) halojenür komplekslerinin gram negatif ve gram pozitif bakterilere karşı antibakteriyel aktiviteleri 173

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Tiyosemikarbazonların genel yapısı 1

Şekil 1.2. p-asetaminobenzaldehit tiyosemikarbazonun (Tiasetazon) (a), 3-aminopiridin-2-karboksaldehit tiyosemikarbazonun (Triapine®) (b) ve 2-piridilketon-4-siklohekzil-4-metil-3-tiyosemikarbazon (DpC) (c) bileşiklerinin moleküler yapıları 2

Şekil 1.3. Metal merkezlere koordine olabilen donör atomlar 2

Şekil 1.4. Antimon (III) hidrür bileşiğinin çeşitli sentez reaksiyonları 4

Şekil 1.5. Antimon (III) ve antimon (V) halojenür bileşiklerinin kimyasal yapıları 5

Şekil 1.6. Antimon (III) halojenür bileşiklerinin bazı sentez reaksiyonları 5

Şekil 1.7. Antimon (III) halojenür bileşiklerinin sahip olduğu molekül geometrileri 6

Şekil 1.8. $[SbCl(O(C_6H_4S)_2)]$ bileşiğinin kristal yapısı 6

Şekil 1.9. ψ-üçgen çift piramit geometrideki antimon (III) halojenür bileşiklerinin olası izomerlikleri 7

Şekil 1.10. ψ-üçgen çift piramit geometrideki antimon (III) kompleksinin kristal yapısı ve dimerleşmesi 7

Şekil 1.11. $[SbI_3(MTZD)]_n$ bileşiğinin kristal yapısı ve polimerleşmesi 8

Şekil 1.12. $\{[SbBr_2(DETU)_2]^+.Br^-\}_n$ bileşiğinin kristal yapısı ve polimerleşmesi 8

Şekil 1.13. $\{[Sb(Imt)_2Cl_2]_2(\mu_2\text{-Imt})\}Cl_2$ bileşiğinin kristal yapısı 9

Şekil 1.14. Kare piramit geometridekilerin olası izomerleri (a), $\{[SbBr_2(\mu_2\text{-Br})(MMBZIM)_2]_2\}$ (b), $\{[SbBr_2(\mu_2\text{-Br})(MTZD)_2]_n\}$ (c) ve $\{[SbBr_3(\mu_2\text{-S-tHPMT})(tHPMT)]_n$ (d) bileşiklerinin kristal yapıları 10

Şekil 1.15. Dimerik türlerin farklı düzenlenmeleri 11

Şekil 1.16. $\{[SbBr_2(\mu_2\text{-Br})(MtMBZIM)_2]_2.H_2O\}$ bileşiğinin kristal yapısı 12

Şekil 1.17. $[SbCl_3(\mu_2\text{-S})(MtMBZIM)_2]_2$ bileşiğinin kristal yapısı 12

Şekil 1.18. $[SbCl_3(\mu_2\text{-S})(PYT)_2]_2$ bileşiğinin kristal yapısı 13

Şekil 1.19. 4:1 stokiyometrideki oktahedral geometriye sahip bileşiklerin olası izomerlikleri 13

Şekil 1.20. $\{[SbBr_2(MBZIM)_4]^+[Br]^-H_2O\}$ bileşiğinin kristal yapısı 14

Şekil 1.21. [fac-$SbCl_3(DIPTU)_3$] ve [mer-$SbBr_3(DMTU)_3$] (b) bileşiklerinin kristal yapıları. 14

Şekil 1.22. $[Sb(pmt)_3]$ bileşiğinin kristal yapısı 15

Şekil 1.23. Antimon bis(4,5-dihidroksibenzen-3,5-disülfonat) (a), meglumin antimonat (b), sodyum antimon (III) glukonat (c) 16

Şekil 1.24. Tiyosemikarbazonların genel sentez reaksiyonu 17

Şekil 1.25. Bis-tiyosemikarbazon bileşiklerinin genel yapıları 18

Şekil 1.26. Tiyon-tiyol tautomerleri ve anyonik yapı 18

Şekil 1.27. Tiyosemikarbazonların geometrik izomerleri 18

Şekil 1.28. Nötral ve anyonik tiyosemikarbazonların metallere bağlanma türleri 19

Şekil 1.29. [$BiBr_3(\eta^1$-S-Hbztsc$)_3$] kompleksinin kristal yapısı 20

Şekil 1.30. [$Cu_2Br_2(\mu_2$-S-Hptsc$)_2(Ph_3P)_2$] kompleksinin kristal yapısı 20

Şekil 1.31. [Pd(DMsal-mtsc)(PPh_3)] kompleksinin kristal yapısı 21

Şekil 1.32. [Cu_2Cl_2(tscac$)_2]_2$ kompleksinin kristal yapısı 21

Şekil 1.33. η^3-S,N,N bağlanma türüne örnek bileşiğin kristal yapısı 22

Şekil 1.34. η^3-S,N,N ve S-köprü bağlanma türüne örnek bileşik 22

Şekil 1.35. [Cu(5MAp4DM)]$_2$ kompleksinin kristal yapısı 23

Şekil 1.36. [$TlMe_2(\eta^2$-S,N^2-tsc)] kompleksinin kristal yapısı 23

Şekil 1.37. Piridin-2-karbaldehit tiyosemikarbazonun bakır (I) kompleksinin kristal yapısı 24

Şekil 1.38. [{Ru(bpy)$_2$(saltsc)}$_4$Ni$_4$]$^{4+}$ kompleksinin kristal yapısı 24

Şekil 1.39. 2-asetilpirazin-N-metil tiyosemikarbazonun antimon (III) kompleksinin kristal yapısı 25

Şekil 1.40. Literatürdeki tiyosemikarbazon-antimon bileşiklerinin kimyasal yapıları 25

Şekil 1.41. Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon bileşiğinin kristal yapısı 26

Şekil 1.42. Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon bileşiğinin kristal yapısı 26

Şekil 1.43. Tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazon (Htetsc) bileşiğinin kristal yapısı 27

Şekil 1.44. [$CuCl(\eta^1$-S-Httsc)($Ph_3P)_2$] kompleksinin kristal yapısı 27

Şekil 1.45. [$Ru(\eta^3$-C^4,N^3,S-Httsc)(η^2-P,P-dppm)(η^1-P-dppm)] (a) [$Ru(\eta^2$-N^2,S-Httsc$)_2(PPh_3)_2$] (b) komplekslerinin kristal yapıları 28

Şekil 1.46. [$Ag_2(\mu$-Cl$)_2(\eta^1$-S-Httsc$)_2(PPh_3)_2$] kompleksinin kristal yapısı 28

Şekil 1.47. [$Cu(\kappa^1N^3,\kappa^1$S-Htmtsc)$(PPh_3)_2$ (a) ve [$Cu_2(\kappa^1N^3,\kappa^2$S–Htmtsc$)_2(PPh_3)$].$CH_2Cl_2$ (b) komplekslerinin kristal yapıları 29

Şekil 1.48. $[Ag_2(\mu\text{-}Cl)_2(\eta^1\text{-}Htmtsc)_2(Ph_3P)_2]$ kompleksinin kristal yapısı 30

Şekil 1.49. $[Ag_2(\mu\text{-}Br)_2(\kappa^1\text{-}S\text{-}Htetsc)_2(PPh_3)_2]$ kompleksinin kristal yapısı 30

Şekil 1.50. $[Pt(\eta^3\text{-}C,N,S\text{-}Hattsc)(\eta^1\text{-}S\text{-}Hattsc)]Cl$ kompleksinin kristal yapısı 31

Şekil 1.51. $[Cu_2(\mu\text{-}S\text{–}Hattsc)_2(\eta^1\text{-}I)_2(Ph_3P)_2].2H_2O$ kompleksinin kristal yapısı 31

Şekil 1.52. $[Pd(\eta^3\text{-}C,N,S\text{-}Hatmtsc)(Ph_3P)]$ kompleksinin kristal yapısı 32

Şekil 1.53. $[CuCl(\eta^1\text{-}S\text{-}Hatmtsc)(Ph_3P)]$ kompleksinin kristal yapısı 32

Şekil 1.54. $[Ag_2(\mu_2\text{-}N,S\text{-}Hatetsc)_2(Ph_3P)_2]$ kompleksinin kristal yapısı 33

Şekil 1.55. Antikanser özellikli tiyosemikarbazon bileşikleri 34

Şekil 1.56. Cisplatinin etki mekanizması 36

Şekil 2.1. Kullanılan bazı kimyasalların molekül yapıları 38

Şekil 2.2. Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon bileşiğinin sentez reaksiyonu 39

Şekil 2.3. Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazonun sentez reaksiyonu 40

Şekil 2.4. Tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazonun sentez reaksiyonu 40

Şekil 2.5. 2-Asetiltiyofen tiyosemikarbazonun sentez reaksiyonu 41

Şekil 2.6. 2-Asetiltiyofen-N-metil tiyosemikarbazonun sentez reaksiyonu 41

Şekil 2.7. 2-Asetiltiyofen-N-etil tiyosemikarbazonun sentez reaksiyonu 41

Şekil 2.8. $\{[SbCl_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Httsc)_3(\mu_2\text{-}Cl)SbCl_3(\eta^1\text{-}S\text{-}(Httsc)]\}$ (1) kompleksinin sentez reaksiyonu 42

Şekil 2.9. $\{[SbCl_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Htmtsc))(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Htmtsc))]\}$ (2) kompleksinin sentez reaksiyonu 42

Şekil 2.10. $\{[SbCl_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Htetsc))(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Htetsc))]\}.(CH_3OH)$ (3) kompleksinin sentez reaksiyonu 43

Şekil 2.11. $\{[SbCl_2(\mu_2\text{-}Cl)(\eta^1\text{-}S\text{-}(Hattsc)_2]_2\}$ (4) kompleksinin sentez reaksiyonu 43

Şekil 2.12. $[SbCl_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Hatmtsc)(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatmtsc))]\}$ (5) kompleksinin sentez reaksiyonu 44

Şekil 2.13. $\{[SbCl_2(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatetsc))]\}$ (6) kompleksinin sentezi reaksiyonu 44

Şekil 2.14. $\{[SbBr_3(\eta^1\text{-}S\text{-}(Httsc))(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Httsc))]\}$ (7) kompleksinin sentez reaksiyonu 45

Şekil 2.15. $\{[SbBr_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Htmtsc))(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Htmtsc))]\}$ (8) kompleksinin sentez reaksiyonu 45

Şekil 2.16. $\{[SbBr_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Htetsc))(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Htetsc))]\}$ (9) kompleksinin sentez reaksiyonu. 46

Şekil 2.17. {[$SbBr_2(\mu_2\text{-}Br)(\eta^1\text{-}S\text{-}(Hattsc)_2]_2$} (10) kompleksinin sentez reaksiyonu.....46

Şekil 2.18.{[$SbBr_2(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatmtsc))]$} (11) kompleksinin sentez reaksiyonu.....47

Şekil 2.19. {[$SbBr_2(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatetsc))]$} (12) kompleksinin sentez reaksiyonu.....47

Şekil 2.20. {[$SbI_2(\mu_2\text{-}I)(\eta^1\text{-}S\text{-}(Httsc)_2]_2$} (13) kompleksinin sentez reaksiyonu.....48

Şekil 2.21. {[$SbI_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Htmtsc)(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Htmtsc)]$} (14) kompleksinin sentez reaksiyonu .48

Şekil 2.22. {[$SbI_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Htetsc)(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Htetsc)]$} (15) kompleksinin sentez reaksiyonu....49

Şekil 2.23. {[$SbI_2(\eta^1\text{-}S\text{-}Hattsc)(\mu_2\text{-}I)_2(\mu_2\text{-}S\text{-}Hattsc)SbI_2(\eta^1\text{-}S\text{-}Hattsc)]$} (16) kompleksinin sentez reaksiyonu.....49

Şekil 2.24. {[$SbI_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Hatmtsc)(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatmtsc)]$} (17) kompleksinin sentez reaksiyonu 50

Şekil 2.25.{[$SbI_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Hatetsc)(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatetsc)]$} (18) kompleksinin sentez reaksiyonu .50

Şekil 3.1. Antimon varlığını gösteren Sb_2S_3 çökeleği.....53

Şekil 3.2. Httsc ligandının infrared spektrumu.....60

Şekil 3.3. Htmtsc ligandının infrared spektrumu.....60

Şekil 3.4. Htetsc ligandının infrared spektrumu.....61

Şekil 3.5. Hattsc ligandının infrared spektrumu.....61

Şekil 3.6. Hatmtsc ligandının infrared spektrumu.....62

Şekil 3.7. Hatetsc ligandının infrared spektrumu.....62

Şekil 3.8. {[$SbCl_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Httsc)_3(\mu_2\text{-}Cl)SbCl_3(\eta^1\text{-}S\text{-}(Httsc)]$} (1) kompleksinin infrared spektrumu.....63

Şekil 3.9. {[$SbCl_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Htmtsc))(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Htmtsc))]$} (2) kompleksinin infrared spektrumu 63

Şekil 3.10. {[$SbCl_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Htetsc))(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Htetsc))]$}.($CH_3OH$) (3) kompleksinin infrared spektrumu.....64

Şekil 3.11. {[$SbCl_2(\mu_2\text{-}Cl)(\eta^1\text{-}S\text{-}(Hattsc)_2]_2$} (4) kompleksinin infrared spektrumu.....64

Şekil 3.12. [$SbCl_2(\square^1\text{-}S\text{-}(Hatmtsc)(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatmtsc))]$} (5) kompleksinin infrared spektrumu 65

Şekil 3.13. {[$SbCl_2(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatetsc))]$} (6) kompleksinin infrared spektrumu.....65

Şekil 3.14. {[$SbBr_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Httsc))(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Httsc))]$} (7) kompleksinin infrared spektrumu ..66

Şekil 3.15. {[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Htmtsc))(κ^2-N^3,S-(Htmtsc))]} (8) kompleksinin infrared spektrumu 66

Şekil 3.16. {[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Htetsc))(κ^2-N^3,S-(Htetsc))]} (9) kompleksinin infrared spektrumu 67

Şekil 3.17. {[$SbBr_2(\mu_2$-Br)(η^1-S-$(Hattsc)_2]_2$} (10) kompleksinin infrared spektrumu 67

Şekil 3.18. {[$SbBr_2(\kappa^2$-N^3,S-(Hatmtsc))]} (11) kompleksinin infrared spektrumu 68

Şekil 3.19. {[$SbBr_2(\kappa^2$-N^3,S-(Hatetsc))]} (12) kompleksinin infrared spektrumu 68

Şekil 3.20. {[$SbI_2(\mu_2$-I)(η^1-S-$(Httsc)_2]_2$} (13) kompleksinin infrared spektrumu 69

Şekil 3.21. {[$SbI_2(\eta^1$-S-(Htmtsc))(κ^2-N^3,S-(Htmtsc))]} (14) kompleksinin infrared spektrumu 69

Şekil 3.22. {[$SbI_2(\eta^1$-S-(Htetsc))(κ^2-N^3,S-(Htetsc))]} (15) bileşiğinin infrared spektrumu 70

Şekil 3.23. {[$SbI_2(\eta^1$-S-Hattsc)(μ_2-I)$_2$(μ_2-S-Hattsc)$SbI_2(\eta^1$-S-Hattsc)]} (16) bileşiğinin infrared spektrumu 70

Şekil 3.24. {[$SbI_2(\eta^1$-S-(Hatmtsc)(κ^2-N^3,S-(Hatmtsc)]} (17) bileşiğinin infrared spektrumu 71

Şekil 3.25. {[$SbI_2(\eta^1$-S-(Hatetsc)(κ^2-N^3,S-(Hatetsc)]} (18) bileşiğinin infrared spektrumu ... 71

Şekil 3.26. {[$SbCl_2(\eta^1$-S-$(Httsc)_3(\mu_2$-Cl)$SbCl_3(\eta^1$-S-(Httsc)]} (1) kompleksinin raman spektrumu 77

Şekil 3.27. {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Htmtsc)(κ^2-N^3,S-(Htmtsc)]} (2) kompleksinin raman spektrumu . 77

Şekil 3.28. {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Htetsc)(κ^2-N^3,S-(Htetsc)]}.(CH_3OH) (3) kompleksinin raman spektrumu 78

Şekil 3.29. {[$SbCl_2(\mu_2$-Cl)(η^1-S-$(Hattsc)_2]_2$} (4) kompleksinin raman spektrumu 78

Şekil 3.30. {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Hatmtsc)(κ^2-N^3,S-(Hatmtsc)]} (5) kompleksinin raman spektrumu 79

Şekil 3.31. {[$SbCl_2(\kappa^2$-N^3,S-(Hatetsc)]} (6) kompleksinin raman spektrumu 79

Şekil 3.32. {[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Httsc)(κ^2-N^3,S-(Httsc)]} (7) kompleksinin raman spektrumu 80

Şekil 3.33. {[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Htmtsc)(κ^2-N^3,S-(Htmtsc)]} (8) kompleksinin raman spektrumu . 80

Şekil 3.34. {[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Htetsc)(κ^2-N^3,S-(Htetsc)]} (9) kompleksinin raman spektrumu 81

Şekil 3.35. {[$SbBr_2(\mu_2$-Br)(η^1-S-$(Hattsc)_2]_2$} (10) kompleksinin raman spektrumu 81

Şekil 3.36. {[$SbBr_2(\kappa^2$-N^3,S-(Hatmtsc)]} (11) kompleksinin raman spektrumu..... 82

Şekil 3.37. {[$SbBr_2(\kappa^2$-N^3,S-(Hatetsc)]} (12) kompleksinin raman spektrumu 82

Şekil 3.38. {[$SbI_2(\mu_2\text{-}I)(\eta^1\text{-}S\text{-}(Httsc)_2]_2$} (13) kompleksinin raman spektrumu 83

Şekil 3.39. {[$SbI_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Htmtsc)(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Htmtsc)]$} (14) kompleksinin raman spektrumu..83

Şekil 3.40. {[$SbI_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Htetsc)(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Htetsc)]$} (15) kompleksinin raman spektrumu 84

Şekil 3.41. {[$SbI_2(\eta^1\text{-}S\text{-}Hattsc)(\mu_2\text{-}I)_2(\mu_2\text{-}S\text{-}Hattsc)SbI_2(\eta^1\text{-}S\text{-}Hattsc)]$} (16) kompleksinin raman spektrumu 84

Şekil 3.42. {[$SbI_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Hatmtsc)(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatmtsc)]$} (17) kompleksinin raman spektrumu 85

Şekil 3.43. {[$SbI_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Hatetsc)(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatetsc)]$} (18) kompleksinin raman spektrumu.85

Şekil 3.44. {[$SbCl_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Httsc)_3(\mu_2\text{-}Cl)SbCl_3(\eta^1\text{-}S\text{-}(Httsc)]$} (1) kompleksinin TG-DTA eğrisi 89

Şekil 3.45. {[$SbCl_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Htmtsc)(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Htmtsc)]$} (2) kompleksinin TG-DTA eğrisi 90

Şekil 3.46. {[$SbCl_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Htetsc)(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Htetsc)]$}.($CH_3OH$) (3) kompleksinin TG-DTA eğrisi 90

Şekil 3.47. {[$SbCl_2(\mu_2\text{-}Cl)(\eta^1\text{-}S\text{-}(Hattsc)_2]_2$} (4) kompleksinin TG-DTA eğrisi 91

Şekil 3.48. {[$SbCl_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Hatmtsc)(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatmtsc)]$} (5) kompleksinin TG-DTA eğrisi.91

Şekil 3.49. {[$SbCl_2(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatetsc)]$} (6) kompleksinin TG-DTA eğrisi 92

Şekil 3.50. {[$SbBr_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Httsc)(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Httsc)]$} (7) kompleksinin TG-DTA eğrisi.....92

Şekil 3.51. {[$SbBr_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Htmtsc)(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Htmtsc)]$} (8) kompleksinin TG-DTA eğrisi 93

Şekil 3.52. {[$SbBr_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Htetsc)(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Htetsc)]$} (9) kompleksinin TG-DTA eğrisi 93

Şekil 3.53. {[$SbBr_2(\mu_2\text{-}Br)(\eta^1\text{-}S\text{-}(Hattsc)_2]_2$} (10) kompleksinin TG-DTA eğrisi.....94

Şekil 3.54. {[$SbBr_2(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatmtsc)]$} (11) kompleksinin TG-DTA eğrisi.....94

Şekil 3.55. {[$SbBr_2(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatetsc)]$} (12) kompleksinin TG-DTA eğrisi 95

Şekil 3.56. {[$SbI_2(\mu_2\text{-}I)(\eta^1\text{-}S\text{-}(Httsc)_2]_2$} (13) kompleksinin TG-DTA eğrisi.....95

Şekil 3.57. {[$SbI_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Htmtsc)(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Htmtsc)]$} (14) kompleksinin TG-DTA eğrisi.....96

Şekil 3.58. {[$SbI_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Htetsc)(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Htetsc)]$} (15) kompleksinin TG-DTA eğrisi.....96

Şekil 3.59. {[$SbI_2(\eta^1\text{-}S\text{-}Hattsc)(\mu_2\text{-}I)_2(\mu_2\text{-}S\text{-}Hattsc)SbI_2(\eta^1\text{-}S\text{-}Hattsc)]$} (16) kompleksinin TG-DTA eğrisi 97

Şekil 3.60. {[$SbI_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Hatmtsc)(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatmtsc)]$} (17) kompleksinin TG-DTA eğrisi .97

Şekil 3.61. {[$SbI_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Hatetsc)(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatetsc)]$} (18) kompleksinin TG-DTA eğrisi 98

Şekil 3.62. Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon (Httsc) bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu 111

Şekil 3.63. Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon (Htmtsc) bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu 111

Şekil 3.64. Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon (Htetsc) bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu 112

Şekil 3.65. 2-asetiltiyofen tiyosemikarbazon (Hattsc) bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu 112

Şekil 3.66. 2-asetiltiyofen-N-metil tiyosemikarbazon (Hatmtsc) bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu 113

Şekil 3.67. 2-asetiltiyofen-N-etil tiyosemikarbazon (Hatetsc) bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu 113

Şekil 3.68. {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Httsc)$_3(\mu_2$-Cl)$SbCl_3(\eta^1$-S-(Httsc)]} (1) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu 114

Şekil 3.69. {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Htmtsc))(κ^2-N^3,S-(Htmtsc))]} (2) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu 114

Şekil 3.70. {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Htetsc)(κ^2-N^3,S-(Htetsc)]}.(CH_3OH) (3) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu 115

Şekil 3.71. {[$SbCl_2(\mu_2$-Cl)(η^1-S-(Hattsc)$_2$]$_2$} (4) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu 115

Şekil 3.72. {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Hatmtsc)(κ^2-N^3,S-(Hatmtsc)]} (5) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu 116

Şekil 3.73. {[$SbCl_2(\kappa^2$-N^3,S-(Hatetsc)]} (6) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu 116

Şekil 3.74.{[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Httsc)(κ^2-N^3,S-(Httsc)]} (7) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu..117

Şekil 3.75. {[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Htmtsc)(κ^2-N^3,S-(Htmtsc)]} (8) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu 117

Şekil 3.76. {[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Htetsc)(κ^2-N^3,S-(Htetsc)]} (9) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu 118

Şekil 3.77. [$SbBr_2(\mu_2$-Br)(η^1-S-Hattsc)$_2$]$_2$} (10) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu 118

Şekil 3.78. {[$SbBr_2(\kappa^2$-N^3,S-(Hatmtsc)]} (11) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu.....119

Şekil 3.79. {[$SbBr_2(\kappa^2$-N^3,S-(Hatetsc)]} (12) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu 119

Şekil 3.80. {[$SbI_2(\mu_2$-I)(η^1-S-(Httsc)$_2$]$_2$} (13) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu.....120

Şekil 3.81. {[$SbI_2(\eta^1$-S-(Htmtsc))(κ^2-N^3,S-(Htmtsc))]} (14) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu 120

Şekil 3.82. {[$SbI_2(\eta^1$-S-(Htetsc))(κ^2-N^3,S-(Htetsc))]} (15) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu 121

Şekil 3.83. {[$SbI_2(\eta^1$-S-Hattsc)(μ_2-I)$_2$(μ_2-S-Hattsc)$SbI_2(\eta^1$-S-Hattsc)]} (16) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu 121

Şekil 3.84. {[$SbI_2(\eta^1$-S-(Hatmtsc))(κ^2-N^3,S-(Hatmtsc))]} (17) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu 122

Şekil 3.85. {[$SbI_2(\eta^1$-S-(Hatetsc))(κ^2-N^3,S-(Hatetsc))]} (18) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu 122

Şekil 3.86. Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon (Httsc) bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu 123

Şekil 3.87. Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon (Htmtsc) bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu 123

Şekil 3.88. Tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazon (Htetsc) bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu 124

Şekil 3.89. 2-asetiltiyofen tiyosemikarbazon (Hattsc) bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu 124

Şekil 3.90. 2-asetiltiyofen-N-metil tiyosemikarbazon (Hatmtsc) bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu 125

Şekil 3.91. 2-asetiltiyofen-N-etil tiyosemikarbazon (Hatetsc) bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu 125

Şekil 3.92. {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Httsc)$_3$(μ_2-Cl)$SbCl_3(\eta^1$-S-(Httsc)]} (1) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu 126

Şekil 3.93. {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Htmtsc))(κ^2-N^3,S-(Htmtsc))]} (2) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu 126

Şekil 3.94. {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Htetsc))(κ^2-N^3,S-(Htetsc))]}.(CH_3OH) (3) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu 127

Şekil 3.95. {[$SbCl_2$(μ_2-Cl)(η^1-S-(Hattsc)$_2$]$_2$} (4) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu 127

Şekil 3.96. [$SbCl_2(\eta^1$-S-(Hatmtsc)(κ^2-N^3,S-(Hatmtsc))]} (5) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu 128

Şekil 3.97. {[$SbCl_2$(κ^2-N^3,S-(Hatetsc))]} (6) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu 128

Şekil 3.98. {[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Httsc))(κ^2-N^3,S-(Httsc))]} (7) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu 129

Şekil 3.99. {[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Htmtsc))(κ^2-N^3,S-(Htmtsc))]} (8) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu 129

Şekil 3.100. {[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Htetsc))(κ^2-N^3,S-(Htetsc))]} (9) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu 130

Şekil 3.101. {[$SbBr_2(\mu_2$-Br)(η^1-S-Hattsc)$_2$]$_2$} (10) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu 130

Şekil 3.102. {[$SbBr_2(\kappa^2$-N^3,S-(Hatmtsc))]} (11) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu 131

Şekil 3.103. {[$SbBr_2(\kappa^2$-N^3,S-(Hatetsc))]} (12) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu 131

Şekil 3.104. {[$SbI_2(\mu_2$-I)(η^1-S-(Httsc)$_2$]$_2$} (13) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu 132

Şekil 3.105. {[$SbI_2(\eta^1$-S-(Htmtsc)(κ^2-N^3,S-(Htmtsc)]} (14) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu 132

Şekil 3.106. {[$SbI_2(\eta^1$-S-(Htetsc)(κ^2-N^3,S-(Htetsc)]} (15) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu 133

Şekil 3.107. {[$SbI_2(\eta^1$-S-Hattsc)(μ_2-I)$_2$(μ_2-S-Hattsc)$SbI_2(\eta^1$-S-Hattsc)]} (16) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu 133

Şekil 3.108. {[$SbI_2(\eta^1$-S-(Hatmtsc)(κ^2-N^3,S-(Hatmtsc)]} (17) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu 134

Şekil 3.109. {[$SbI_2(\eta^1$-S-(Hatetsc)(κ^2-N^3,S-(Hatetsc)]} (18) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu 134

Şekil 3.110. Httsc ligandı ile kompleks **1**, **7** ve **13**'ün UV spektrumu 137

Şekil 3.111. Htmtsc ligandı ile kompleks **2**, **8** ve **14**'ün UV spektrumu 138

Şekil 3.112. Htetsc ligandı ile kompleks **3**, **9** ve **15**'in UV spektrumu 138

Şekil 3.113. Hattsc ligandı ile kompleks **4**, **10** ve **16**'ın UV spektrumu 139

Şekil 3.114. Hatmtsc ligandı ile kompleks **5**, **11** ve **17**'in UV spektrumu 139

Şekil 3.115. Hatetsc ligandı ile kompleks **6**, **12** ve **18**'ün UV spektrumu 140

Şekil 3.116. {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Httsc)$_3$(μ_2-Cl)$SbCl_3(\eta^1$-S-(Httsc)]} (1) kompleksinin kristal yapısı 152

Şekil 3.117. {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Htmtsc))(κ^2-N^3,S-(Htmtsc))]} (2) kompleksinin kristal yapısı .. 153

Şekil 3.118. {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Htetsc))(κ^2-N^3,S-(Htetsc))]}.(CH_3OH) (3) kompleksinin kristal yapısı 153

Şekil 3.119. [$SbCl_2(\eta^1$-S-(Hatmtsc)(κ^2-N^3,S-(Hatmtsc))]} (5) kompleksinin kristal yapısı .. 153

Şekil 3.120. {[$SbCl_2(\kappa^2$-N^3,S-(Hatetsc))]} (6) kompleksinin kristal yapısı 154

Şekil 3.121. {[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Htmtsc))(κ^2-N^3,S-(Htmtsc))]} (8) kompleksinin kristal yapısı .. 154

Şekil 3.122. {[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Htetsc))(κ^2-N^3,S-(Htetsc))]} (9) kompleksinin kristal yapısı.....155

Şekil 3.123. {[$SbBr_2(\kappa^2$-N^3,S-(Hatmtsc))]} (11) kompleksinin kristal yapısı.....155

Şekil 3.124. {[$SbBr_2(\kappa^2$-N^3,S-(Hatetsc))]} (12) kompleksinin kristal yapısı.....155

Şekil 3.125. {[$SbI_2(\mu_2$-I)(η^1-S-$(Httsc)_2]_2$} (13) kompleksinin asimetrik birimi (a) dimerleşmesi (b) 156

Şekil 3.126. {[$SbI_2(\eta^1$-S-Hattsc)(μ_2-I)$_2$(μ_2-S-Hattsc)$SbI_2(\eta^1$-S-Hattsc)]} (16) kompleksinin kristal yapısı.....157

Şekil 3.127. Kompleks **1**'in molekül yapısı, dnorm, şekil indeksi ve eğrilik indeksi.....159

Şekil 3.128. Kompleks **1**'in hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimlerin 2 boyutlu parmak izi grafikleri 159

Şekil 3.129. Kompleks **2**'in molekül yapısı, dnorm, şekil indeksi ve eğrilik indeksi.....160

Şekil 3.130. Kompleks **2**'in hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimlerin 2 boyutlu parmak izi grafikleri 160

Şekil 3.131. Kompleks **3**'ün molekül yapısı, dnorm, şekil indeksi ve eğrilik indeksi.....161

Şekil 3.132. Kompleks **3**'ün hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimlerin 2 boyutlu parmak izi grafikleri 161

Şekil 3.133. Kompleks **5**'in molekül yapısı, dnorm, şekil indeksi ve eğrilik indeksi.....162

Şekil 3.134. Kompleks **5**'in hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimlerin 2 boyutlu parmak izi grafikleri 162

Şekil 3.135. Kompleks **6**'ın molekül yapısı, dnorm, şekil indeksi ve eğrilik indeksi.....163

Şekil 3.136. Kompleks **6**'ın hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimlerin 2 boyutlu parmak izi grafikleri 163

Şekil 3.137. Kompleks **8**'in molekül yapısı, dnorm, şekil indeksi ve eğrilik indeksi.....164

Şekil 3.138. Kompleks **8**'in hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimlerin 2 boyutlu parmak izi grafikleri 164

Şekil 3.139. Kompleks **9**'un molekül yapısı, dnorm, şekil indeksi ve eğrilik indeksi.....165

Şekil 3.140. Kompleks **9**'un hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimlerin 2 boyutlu parmak izi grafikleri 165

Şekil 3.141. Kompleks **11**'in molekül yapısı, dnorm, şekil indeksi ve eğrilik indeksi.....166

Şekil 3.142. Kompleks **11**'in hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimlerin 2 boyutlu parmak izi grafikleri 166

Şekil 3.143. Kompleks **12**'in molekül yapısı, dnorm, şekil indeksi ve eğrilik indeksi.....167

Şekil 3.144. Kompleks **12**'in hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimlerin 2 boyutlu parmak izi grafikleri 167

Şekil 3.145. Kompleks **13**'ün molekül yapısı, dnorm, şekil indeksi ve eğrilik indeksi.....168

Şekil 3.146. Kompleks **13**'ün hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimlerin 2 boyutlu parmak izi grafikleri 168

Şekil 3.147. Kompleks **16**'ın molekül yapısı, dnorm, şekil indeksi ve eğrilik indeksi.....169

Şekil 3.148. Kompleks **16**'ın hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimlerin 2 boyutlu parmak izi grafikleri 169

Şekil 3.149. Moleküller arası temasların komplekslerde Hirshfeld yüzey alanına katkıları..171

Şekil 3.150. **1**, **7**, **10** ve Httsc (a), **2**, **8**, **14** ve Htmtsc (b), **3**, **9**, **15** ve Htetsc (c), **4**, **10**, **16** ve Hattsc (d), **5**, **11**, **17** ve Hatmtsc (e) ve **6**, **12**, **18** ve Hatetsc (f) 'nin 1 mM'de P. aeruginosa, E. coli, S. epidermidis ve S. aureus'a karşı inhibisyon bölgeleri (mm) 174

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince, deneyim ve bilgi birikimleriyle yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK'e, çalışma grubumuz Biyoinorganik Kimya grubu üyesi arkadaşlarıma, sevgili eşim Tuğçe Nur USLU UÇAR'a, anneme, babama ve tüm aileme teşekkür ederim.

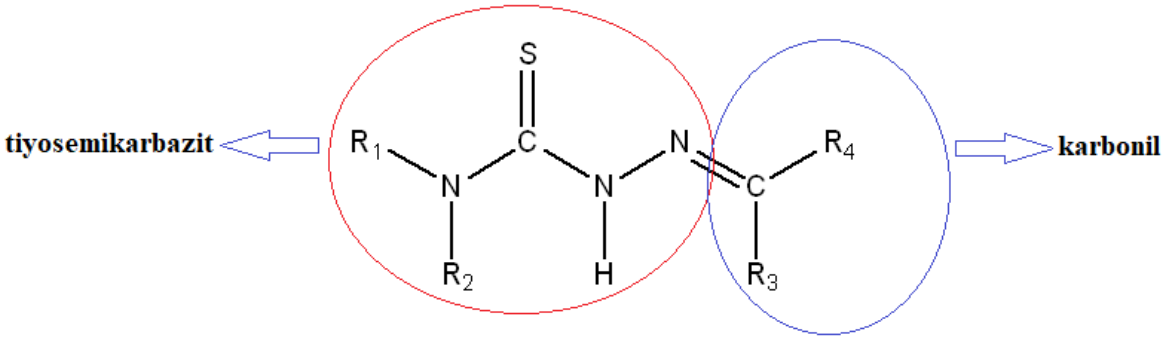
Ayrıca doktora süresince maddi desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a (2211 a yurtiçi doktora bursu), proje desteklerinden ötürü Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine de teşekkürlerimi iletirim.

Okan UÇAR

Öğretim Görevlisi

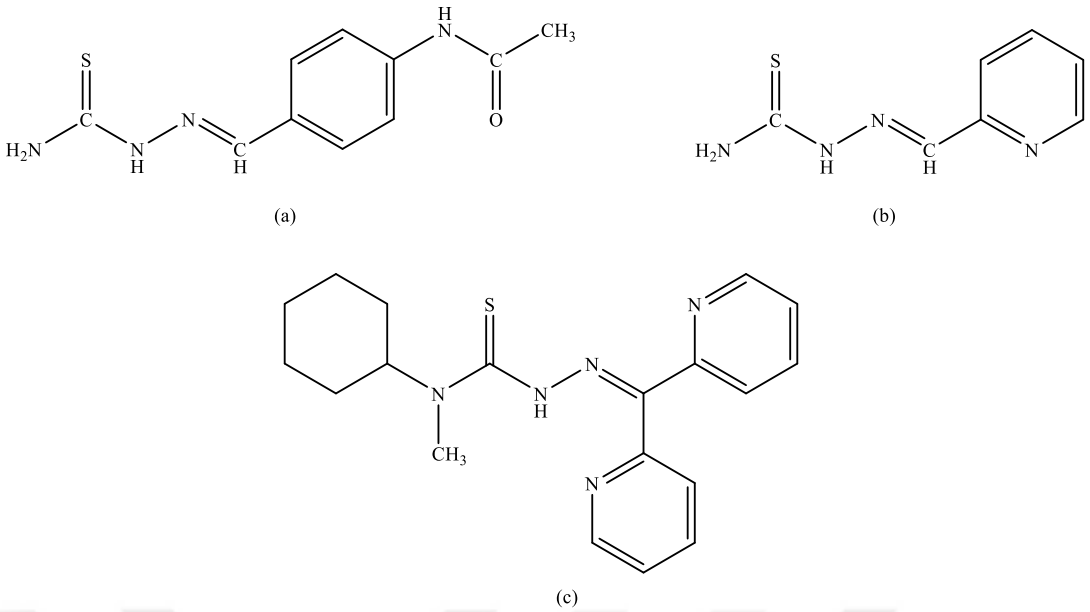
1. GİRİŞ

Tiyosemikarbazonlar, "{$R^1R^2C^2=N^3\text{-}N^2(H)\text{-}C^1(=S)N^1R^3R^4$}" genel formülüne sahip, yapısında azot, kükürt ve çeşitli donör atomları içerebilen bileşiklerdir [1]. Tiyosemikarbazonlar, bir aldehit veya keton ile tiyosemikarbazitin schiff bazı reaksiyonu sonucunda sentezlenmektedirler. Sentezlendiği karbonil ve tiyosemikarbazitlere bağlı farklı sübstitüe gruplara göre alifatik, aromatik ve heterosiklik tiyosemikarbazonlar olarak çeşitlenmektedir (Şekil 1.1).



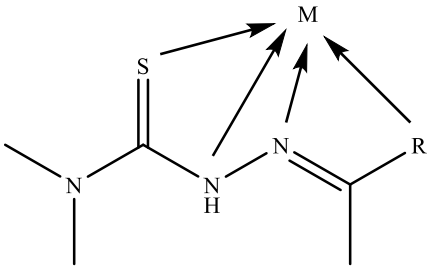
Şekil 1.1. Tiyosemikarbazonların genel yapısı

1950'li yıllarda p-asetaminobenzaldehit tiyosemikarbazonun (Tiasetazon) cüzzam ve tüberküloza karşı etkili olduğunun keşfedilmesiyle tiyosemikarbazonlara olan ilgi giderek artmıştır [2]. İlerleyen yıllarda sentezlenen 3-aminopiridin-2-karboksaldehit tiyosemikarbazonun (Triapine®) çok düşük konsantrasyonlarda kanser hücrelerinin büyümesini engellediği ortaya çıkarılmıştır. Bu bileşik rahim ağzı kanseri tedavisinde Faz 1 ve 2 klinik denemelerinden geçmiştir [3]. Bir başka tiyosemikarbazon bileşiği olan 2-piridilketon-4-siklohekzil-4-metil-3-tiyosemikarbazon (DpC) pankreas kanser hücrelerine karşı bir antikanser ajan olan gemsitabinden daha etkili olduğu ortaya konulmuştur. DpC bileşiğinin seçici aktivitesi nedeniyle ileri düzeyde ve agresif insan tümörlerinin tedavisinde klinik testlere tabi tutulmuştur [4]. Tiasetazon, triapin ve DpC bileşiklerinin moleküler yapıları Şekil 1.2'de gösterilmektedir .



Şekil 1.2. p-asetaminobenzaldehit tiyosemikarbazonun (Tiasetazon) (a), 3-aminopiridin-2-karboksaldehit tiyosemikarbazonun (Triapine®) (b) ve 2-piridilketon-4-siklohekzil-4-metil-3-tiyosemikarbazon (DpC) (c) bileşiklerinin moleküler yapıları

Tiyosemikarbazon türevi ligandlar, ana iskeletlerinde bulunan tiyon kükürt atomu, hidrazin ve amino gruplarındaki azot atomları ile oluşturduğu farklı bağlanma türlerindeki metal bileşikleri ile de göze çarpmaktadır. Bu bağlanma türlerine ek olarak farklı donör atomlara sahip sübstitue gruplar içeren tiyosemikarbazonlar bu atomların da koordinasyona katılmasıyla şelatlayıcı şekilde metal merkezlere bağlanabilmektedirler (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Metal merkezlere koordine olabilen donör atomlar

p-asetaminobenzaldehit tiyosemikarbazonun bakır (II) kompleksinin verem hastalığına karşı ligandın tek başına olan etkisinden daha iyi sonuçlar vermesi üzerine tiyosemikarbazonların metal bileşiklerinin biyolojik aktiviteleri üzerine yapılan çalışmalar giderek artmıştır. 2-asetil-3-etilpirazin-3-pirol tiyosemikarbazonun bizmut (III) klorür kompleksinin insan mesane kanseri hücrelerine karşı etkili olduğu ve cisplatin ile karşılaştırıldığında 10 kat daha iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir [5].

Antimon (III) halojenür komplekslerinde ligand olarak kükürt, azot donör atomları içeren bileşiklerin kullanılmasının biyolojik aktiviteye etkisi literatürde açık bir şekilde görülmektedir. 2-asetilpirazin tiyosemikarbazonun antimon (III) klorür bileşiğinin insan karaciğer kanser hücresine etkinliği rapor edilmiştir. 2-asetilpiridin-N-klorofenil tiyosemikarbazonun antimon (III) klorür bileşiği de antitrypanosomal aktivitesiyle parazitik hastalıklara karşı etkili olduğu belirtilmiştir [6]. Antimon bileşiklerinin ve tiyosemikarbazonların biyolojik aktivite açısından geniş bir spektruma sahip olduğundan yola çıkılarak antikanser aktivite de gösterebileceği düşünülmüş ve bu konuda çalışma gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır.

Antimon (III) halojenürlerin kükürt donör atomu içeren ligandlarla oluşturdukları bileşiklerin insan rahim ağzı kanseri (HeLa) ve insan göğüs kanseri hücresine (MCF-7) karşı etkili sonuçlar verdikleri gözlenmiştir [7-8]. Bu nedenle bu çalışmasında ligand olarak kükürt donör atomuna sahip 6 adet tiyosemikarbazon türevi bileşikler seçilmiştir. Seçilen bu ligandların antimon (III) halojenürlerle (klor, brom ve iyot) oluşturdukları 18 adet yeni bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen bu ligand ve antimon (III) halojenür bileşiklerin kimyasal yapıları erime noktası, elementel analiz, molar iletkenlik analizi, FT-IR spektroskopisi, FT-Raman spektroskopisi, termogravimetri-differansiyel termal analiz, ^{1}H ve ^{13}C-NMR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi ve tek kristal X-ışını kırınımı analizi yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin insan göğüs kanseri hücresine (MCF-7) karşı sitotoksik aktiviteleri in vitro ortamda test edilmiştir. Ayrıca hem ligandların hem antimon(III) halojenür komplekslerinin antibakteriyel etkileri gram negatif ve gram pozitif bakterilere karşı incelenmiştir.

1.1 Literatür Özeti

1.1.1 Antimon ve Antimon Bileşiklerinin Genel Özellikleri

Yunanca anti ve monos kelimelerinden türetilen antimon, yalnız bulunmayan metal anlamına gelmektedir. Antimonun M.Ö. 4000'de Keldaniler tarafından bilindiği ve M.Ö. 2500'lü yıllarda da Eski Mısır'da kozmetik alanında kullanıldığı rapor edilmiştir [9]. Eski bir ahitte Kraliçe Jezebel'in doğal olarak oluşan antimon sülfürü gözlerini güzelleştirmek için kullandığı söylenmektedir. Plini, MS 1.yüzyılda antimon kullanarak yedi farklı tıbbi ilaç yazmıştır. Dioscorides'in yaklaşık olarak aynı zamanlardaki yazılarında metalik antimondan bahsettiği belirlenmiştir. 15.yüzyılda antimonun alaşımlar, çan ve aynalar için kullanıldığı

görülmektedir. Fransız kimyager Nicolas Lemery antimon ve bileşiklerini bilimsel olarak inceleyen ilk bilim insanıdır. Lemery 1675'te yayınlanan bir kimya ders kitabında antimon ve bileşikleri hakkında bilgiler vermiştir [10].

Antimon, Sb, 121.75 atomik kütle ve 51 atom numarasına sahip periyodik cetvelin 15.grup elementlerinden biridir. Kütle numarası 121 ve 125 olan iki doğal izotopu bulunmaktadır [11]. En dış kabuğundaki elektron konfigürasyonu $5s^2 5p^3$ şeklinde olan antimon -3, 0, +3 ve +5 olmak üzere çeşitli yükseltgenme basamaklarına sahiptir. Biyolojik sistemlerde ve doğada genellikle +3 ve +5 yükseltgenme basamaklarında bulunmaktadır [12].

Metalik antimon tek başına kullanılamayacak kadar kırılgan olduğundan çoğu durumda bir alaşım veya bileşiğe dahil edilmektedir. Antimon, düşük ısı ve elektrik iletkenliğine sahip, kırılgan gümüşi beyaz renkli bir katıdır. Element haldeki antimonun erime noktası sıcaklığı 630°C ve kaynama noktası sıcaklığı ise 1380°C'dir [11].

Antimon üç ve beş değerlikli iki temel yükseltgenme basamağına sahip bir yarı metal elementtir [13]. Antimon trisülfür (Sb_2S_3, Stibnit) endüstriyel olarak önemli olan bir antimon bileşiğidir. Stibnit minerali genellikle kuvars damarlarında bulunmaktadır [11]. Ayrıca antimon trisülfür televizyon kameralarının yanı sıra mikrodalga ve bazı elektronik cihazlarda kullanılmaktadır. Antimonun doğada yaygın olarak görülen bileşiklerinden biri de antimonittir (Sb_2O_3, antimon (III) oksit, valentinit). Antimon (III) oksit beyaz, kokusuz ve kristal haldedir. Ticari olarak antimon trioksit için en yaygın şekilde, tekstil, kağıt, kauçuk, yapıştırıcılar ve plastiklerde kullanılmaktadır [14].

Antimonun hidrür bileşiği SbH_3, renksiz, termal olarak kararsız ve aşırı derecede zehirli gaz halinde bir bileşiktir. Kokusu hidrojen sülfüre benzeyen bu bileşiğin kaynama noktası sıcaklığı -18.4°C ve yoğunluğu (-18°C'de) 2.204 g/cm^3'tür. Antimon hidrür çeşitli kimyasal reaksiyonlarla sentezlenebilmektedir. (Şekil 1.4)

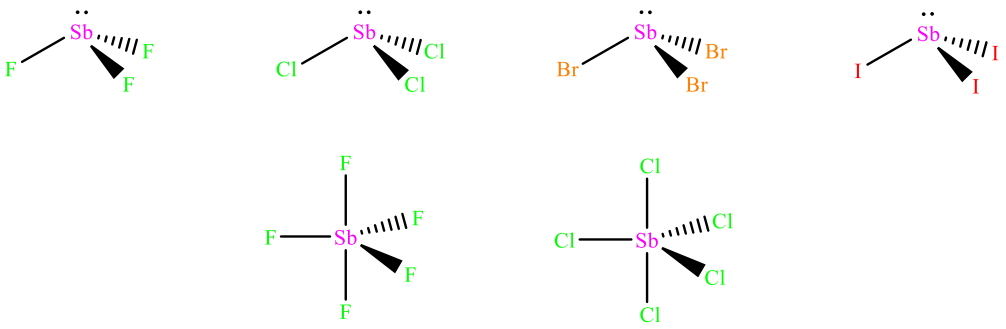
$$Zn_3Sb_2 + 6H_3O^+ \xrightarrow{HCl} 2SbH_3 + 3Zn^{2+} + 6H_2O$$

$$SbO_3^{3-} + 3Zn + 9H_3O^+ \longrightarrow SbH_3 + 3Zn^{2+} + 12H_2O$$

Şekil 1.4. Antimon (III) hidrür bileşiğinin çeşitli sentez reaksiyonları

Antimonun halojen atomlarıyla oluşturduğu bileşikler SbX_3 (X: halojen atomu) ve SbX_5 şeklinde iki türdedir. Antimon (III) halojenür (F, Cl, Br ve I) bileşikleri oda sıcaklığında katı

haldedir. Antimon (III) halojenürler üçgen piramit geometride ike antimon (V) halojenürler ise üçgen çift piramit geometridedirler (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Antimon (III) ve antimon (V) halojenür bileşiklerinin kimyasal yapıları

Antimon triflorür (SbF_3), hidrojen florürün (HF) antimon(III) oksit ile reaksiyonu sonucu hızlıca sentezlenebilmektedir. Antimonun diğer halojen bileşikleri ise X_2'nin (X: Cl, Br veya I) Sb veya Sb_2O_3 ile direk reaksiyonuyla elde edilebilmektedir (Şekil 1.6) .

$$Sb_2O_3 + 6HF \longrightarrow 2SbF_3 + 3H_2O$$

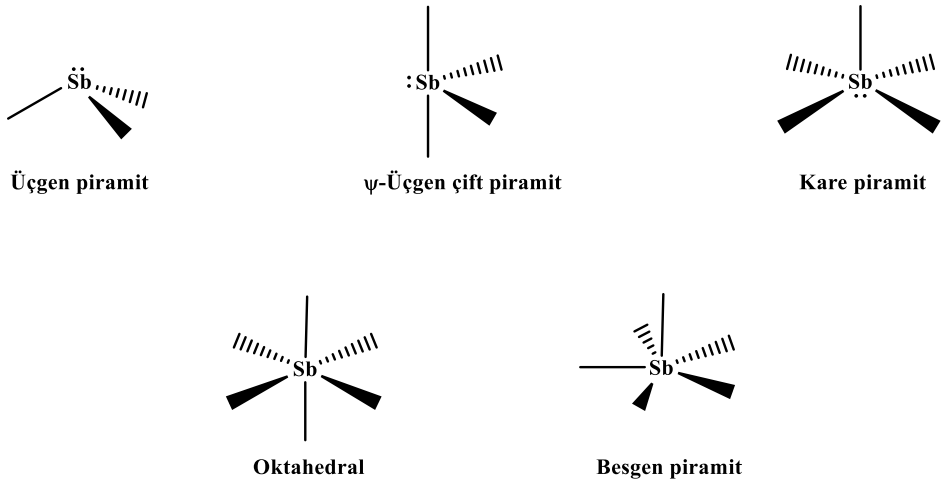
$$2Sb + 3X_2 \longrightarrow 2SbX_3$$

$$Sb_2O_3 + 3X_2 \longrightarrow 2SbX_3 + 3/_2O_2$$

Şekil 1.6. Antimon (III) halojenür bileşiklerinin bazı sentez reaksiyonları

1.1.2 Antimon (III) Halojenürlerin Kükürt Donör Atomu İçeren Ligandlarla Oluşturdukları Bileşiklerinin Koordinasyon Kimyası

Koordinasyon kimyası, bir lewis asidi merkez ile bir veya daha fazla lewis bazı arasındaki bağları içeren ve kompleks olarak adlandırılan bileşikleri tanımlamaktadır. Periyodik cetvelin 15.grubunda bulunan elementler kompleks bileşiklerinde lewis asidi olarak davranırlar [15]. Bu grup elementlerinden olan antimon üzerinde bulunan eşleşmemiş elektron çiftlerinin varlığı nedeniyle de birçok farklı bileşikler oluşturma özelliğine sahiptir [16]. Literatürde antimon (III) halojenürlerin kükürt donör atomu içeren birçok ligand ile oluşturduğu bileşikleri sentezlenmiş ve kimyasal yapıları aydınlatılmıştır. Yapıları aydınlatılan bu bileşiklerde üçgen piramit, ψ-üçgen çift piramit, kare piramit, düzgün sekizyüzlü (oktahedral) ve beşgen piramit geometrilerde ve bu geometrilerin çeşitli izomerliklerinde bulunabilmektedirler (Şekil 1.7)



Şekil 1.7. Antimon (III) halojenür bileşiklerinin sahip olduğu molekül geometrileri

1.1.2.1 Üçgen Piramit Geometrideki Antimon (III) Bileşikleri

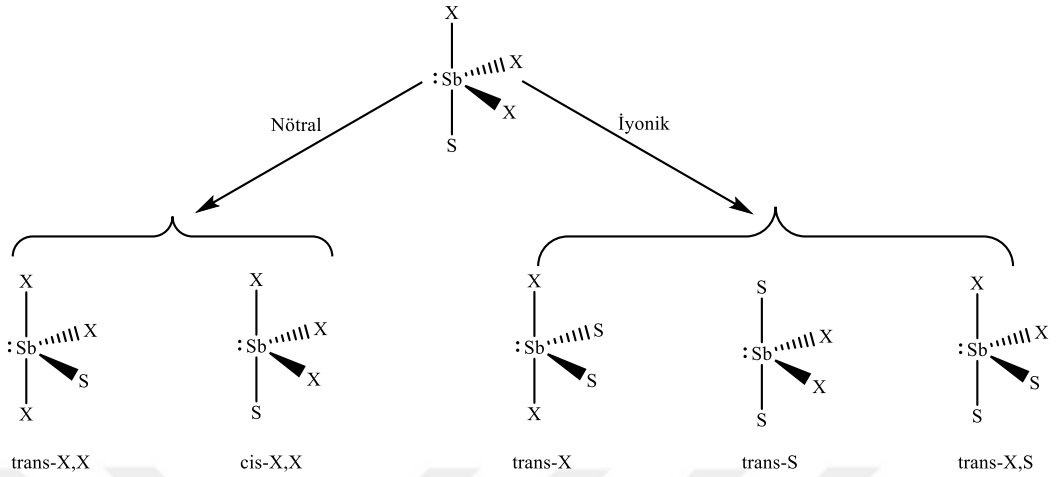
Oksidibenzentiyol ligandı iki adet kükürt donör atomu içeren antimon (III) klorür ile 1:1 molar stokiyometrik oranlardan oluşturduğu [SbCl(O($C_6H_4S)_2$)] bileşiğinin kristal yapısı Şekil 1.8'de gösterilmektedir. Üçgen piramit geometriye sahip olan bileşikte antimon merkezine liganddan gelen iki kükürt donör atomu çift dişli ve bir klorür atomu bağlanmıştır [17].

Şekil 1.8. [SbCl(O($C_6H_4S)_2$)] bileşiğinin kristal yapısı

1.1.2.2 ψ–Üçgen Çift Piramit Geometrideki Antimon (III) Bileşikleri

ψ-üçgen çift piramit geometriye sahip olan antimon (III) halojenür bileşikleri nötral veya iyonik olarak bulunabilmektedirler. Bu bileşiklerden molar stokiyometrik oranı 1:1 olanlar nötral, 2:1 olanlar ise iyonik haldedir. Nötral bileşiklerin iki farklı izomerliği bulunmaktadır. Bunlardan biri halojen atomlarının birbirlerine trans diğeri ise halojen atomlarının birbirlerine cis pozisyonda konumlandıklarıdır. İyonik bileşiklerde ise halojen atomlarının birbirlerine trans, ligantlardan gelen kükürt donör atomlarının birbirlerine trans ve bir halojen ile bir kükürt

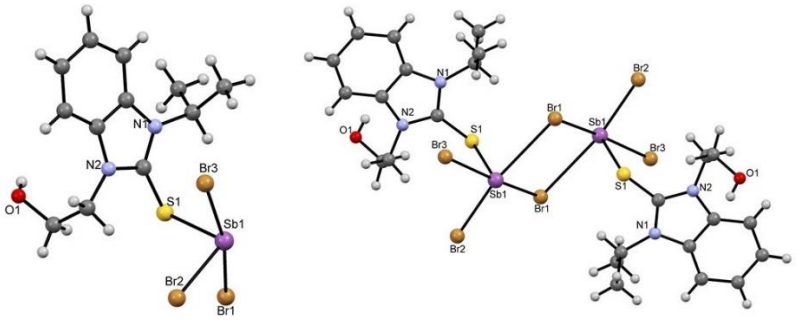
donör atomunun birbirlerine trans konumda yer aldığı üç farklı izomerlik türü bulunmaktadır (Şekil 1.9) [18].



Şekil 1.9. ψ-üçgen çift piramit geometrideki antimon (III) halojenür bileşiklerinin olası izomerlikleri

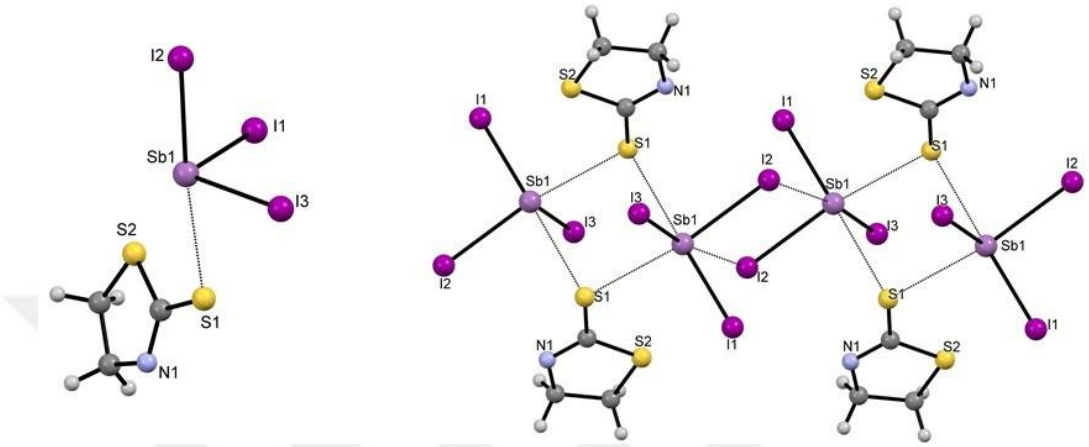
ψ-üçgen çift piramit geometrideki antimon (III) halojenür bileşiklerinin monomerik birimlerindeki antimon merkezleri birbirlerine halojen veya kükürt köprüleri ile bağlanarak kare piramit veya oktahedral geometrideki dimerleri veya polimerleri oluşturabilmektedir.

1-(2-hidroksietil)-3-isopropil-benzimidazol-2-tiyon ligandının antimon (III) bromür ile 1:1 molar stokiyometrik oranlarda oluşturduğu bileşikte ligand molekülü tek dişli olarak kükürt donör atomu ile antimon (III) iyonuna bağlanmıştır. Antimon (III) merkez atomu çevresinde ψ-üçgen çift piramit geometri bulunmaktadır. Nötral haldeki bileşikte halojen atomları birbirlerine trans konumda yer almaktadır. ψ-üçgen çift piramit geometrideki monomerik birimler birbirlerine μ_2-Br köprüleriyle bağlanarak kare piramit geometrideki dimerleri oluşturmaktadır (Şekil 1.10) [19].



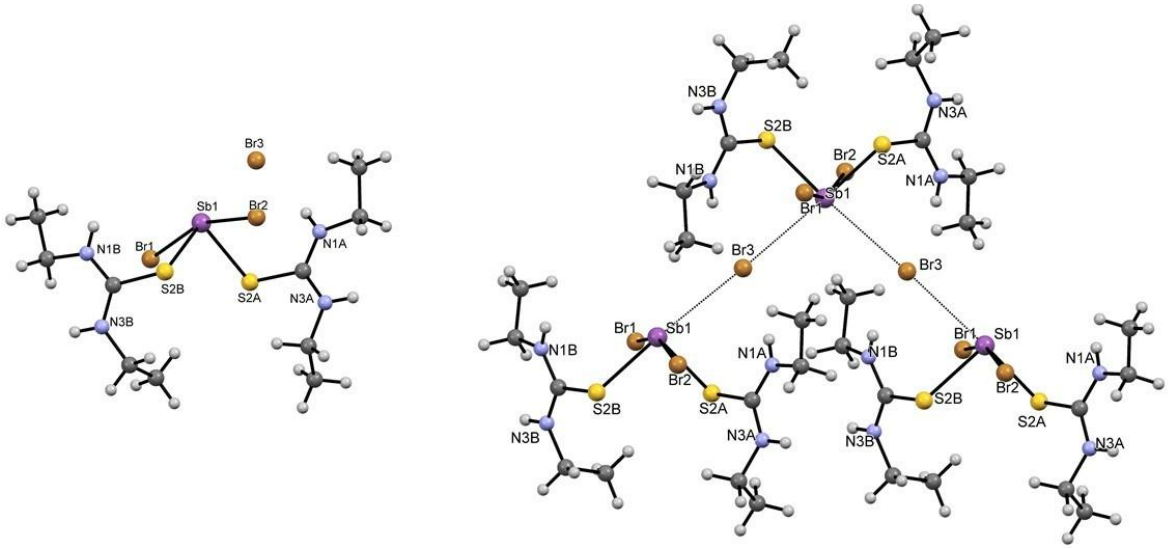
Şekil 1.10. ψ-üçgen çift piramit geometrideki antimon (III) kompleksinin kristal yapısı ve dimerleşmesi

2-merkaptotiyazolidinin antimon (III) iyodür ile 1:1 stokiyometrik oranlarda oluşturduğu ψ-üçgen çift piramit geometrideki kompleks nötral haldedir. Liganttan gelen bir kükürt atomu ile bir iyot atomu birbirlerine trans konumda yer almaktadır. ψ-üçgen çift piramit geometrideki monomerik birimler μ_2-S ve μ_2-I köprüleriyle birbirlerine bağlanarak oktahedral geometrideki polimerik yapıları oluşturmaktadır (Şekil 1.11) [20].



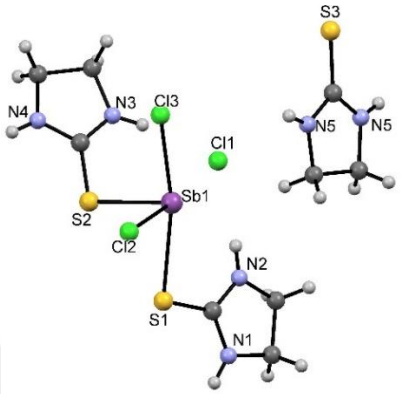
Şekil 1.11. $[SbI_3(MTZD)]_n$ bileşiğinin kristal yapısı ve polimerleşmesi

Dietiltiyoürenin antimon (III) bromür ile oluşturduğu 2:1 stokiyometrik oranlardaki komplekste antimon merkezi çevresindeki molekül geometrisi ψ-üçgen çift piramittir. Katyonik haldeki koordinasyon küresinin dışında bir mol brom anyonu bulunmaktadır. ψ-üçgen çift piramit geometride $\{[SbBr_2(DETU)_2]^+.Br^-\}_n$ bileşiğindeki antimon merkezleri μ_1-Br köprüleri ile birbirine bağlanarak kare piramit polimerik yapıları oluşturmaktadır (Şekil 1.12) [18].



Şekil 1.12. $\{[SbBr_2(DETU)_2]^+.Br^-\}_n$ bileşiğinin kristal yapısı ve polimerleşmesi

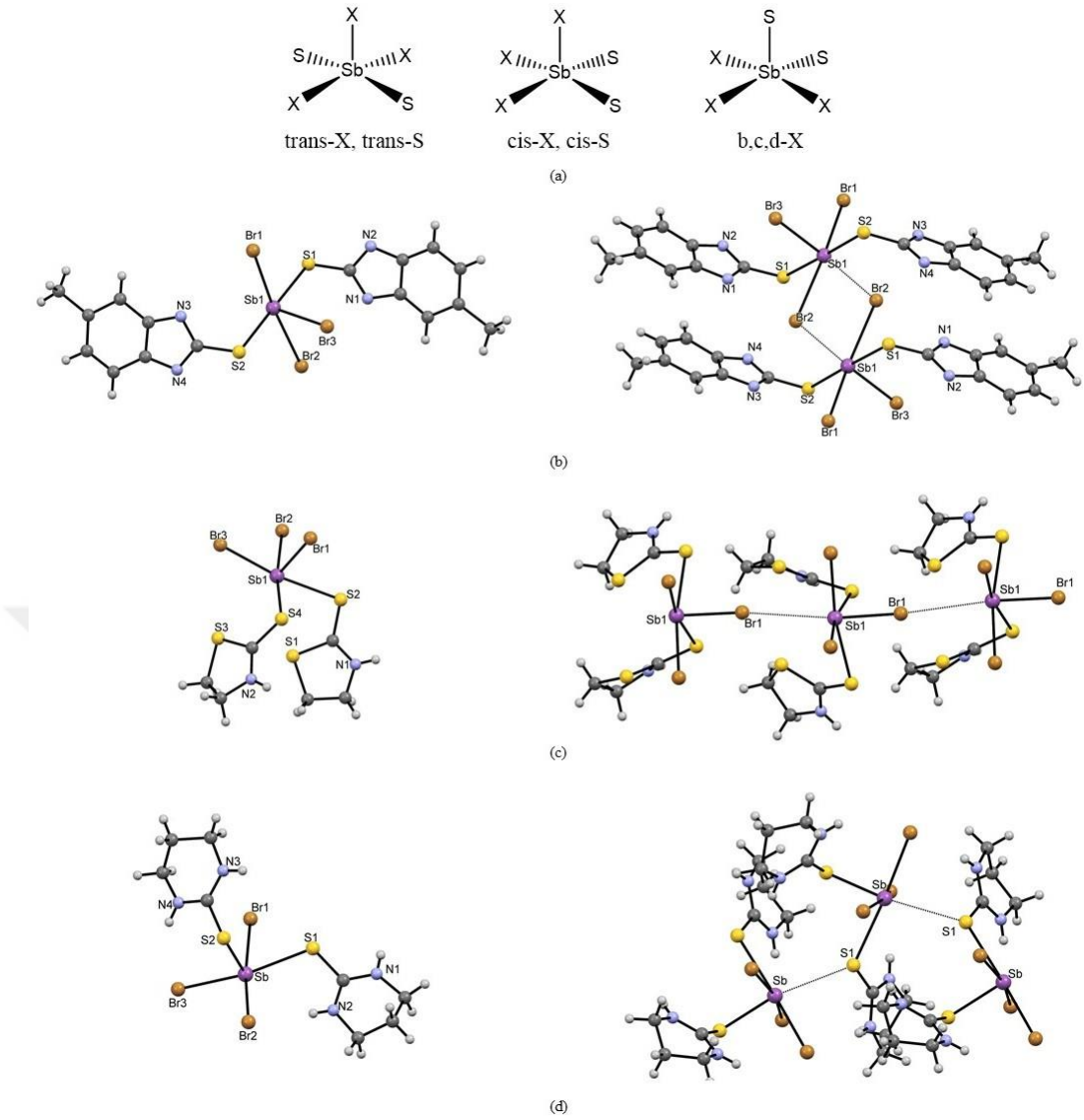
İmidazolidin-2-tiyon (Imt) ligandının antimon (III) klorür ile oluşturduğu 2:1 stokiyometrik oranlardaki $\{[Sb(Imt)_2Cl_2]_2(\mu_2\text{-}Imt)\}Cl_2$ bileşiğinde ligand molekülü tek dişli olarak kükürt atomu üzerinden antimona bağlanmıştır [21]. İki klor atomunun da bağlanmasıyla meydana gelen iyonik bileşikte antimon çevresinde ψ-üçgen çift piramit molekül geometrisi bulunmaktadır. ψ-üçgen çift piramitte bir kükürt ve bir klor atomu birbirlerine trans konumda bulunmaktadır (Şekil 1.13).



Şekil 1.13. $\{[Sb(Imt)_2Cl_2]_2(\mu_2\text{-}Imt)\}Cl_2$ bileşiğinin kristal yapısı

1.1.2.3 Kare Piramit Geometrideki Antimon (III) Bileşikleri

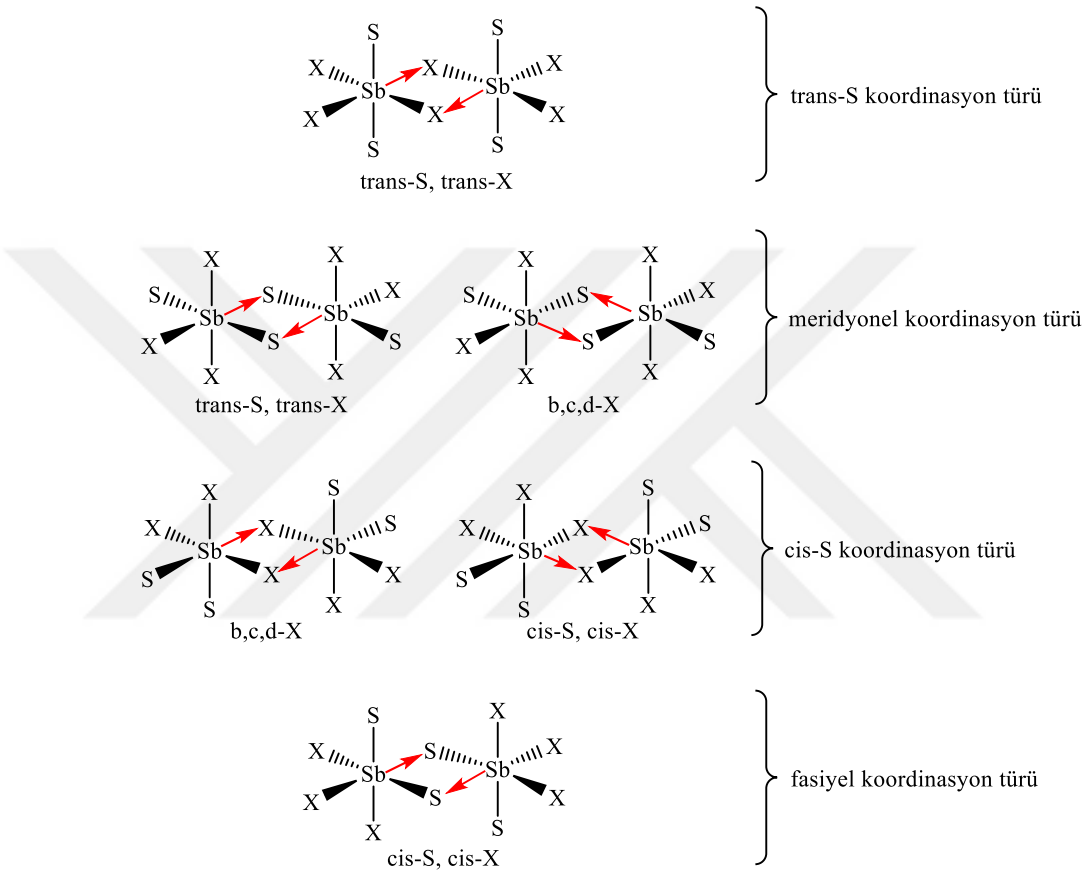
Kare piramit geometriye antimon (III) halojenür bileşiklerinden 2:1 stokiyometride meydana gelenler üç farklı izomer türü göstermektedir. İlk izomerlik türünde ekvatoriyal konumdaki kükürt ve halojen atomları birbirlerine trans, ikinci izomerlik türünde ise cis pozisyonda yer almaktadır (Şekil 1.12). Üçüncü izomerlik türünde ise kare piramit geometrinin tepe noktası bir kükürt atomu yer alırken, ekvatoriyal konumda halojen ve bir kükürt atomu bulunmaktadır. Kare piramit geometrinin ilk izomerlik türüne $\{[SbBr_2(\mu_2\text{-}Br)(MMBZIM)_2]_2\}$, ikinci izomerliğe $\{[SbBr_2(\mu_2\text{-}Br)(MTZD)_2]_n\}$ ve üçüncü izomerliğe de $\{[SbBr_3(\mu_2\text{-}S\text{-}tHPMT)(tHPMT)]_n\}$ bileşiği örnek olarak verilebilir (Şekil 1.14) [22].



Şekil 1.14. Kare piramit geometridekilerin olası izomerleri (a), $\{[SbBr_2(\mu_2\text{-}Br)(MMBZIM)_2]_2\}$ (b), $\{[SbBr_2(\mu_2\text{-}Br)(MTZD)_2]_n\}$ (c) ve $\{[SbBr_3(\mu_2\text{-}S\text{-}tHPMT)(tHPMT)]_n$ (d) bileşiklerinin kristal yapıları

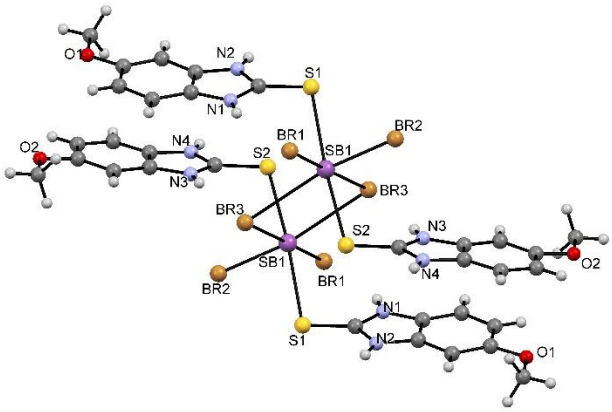
Antimon (III) halojenürler kükürt donör atomu içeren ligandlarla 2:1 stokiyometrik oranlarda oluşturduğu kare piramit geometrideki bileşikler, ikincil Sb-X ve Sb-S etkileşimleri ile dimerleri veya polimerleri oluşturmaktadır. Kare piramit geometrideki antimon (III) halojenür bileşikleri köşe paylaşımlı (tek köprülü) veya kenar paylaşımlı (çift köprülü) şekilde bağlanırlar. Köşe paylaşımlı antimon (III) halojenür bileşikleri polimerik zincirleri oluştururken, kenar paylaşımlı kompleksler dört farklı koordinasyon türü ile dimerleri meydana getirirler (Şekil 1.15). Bunlar: a) trans-S, trans-X düzenindeki iki kare piramit birim çift halojen köprüleri ile birbirine bağlanır. Kükürt atomlarının birbirlerine trans konumda yer aldığı oktahedral geometrideki polimerler meydana gelir. b)trans-S, trans-X düzenindeki iki kare piramit birimi veya b,c,d-X düzenindeki iki kare piramit birimi birbirlerine çift kükürt köprüleri

ile bağlanır. Oktahedral geometrinin meridyonel izomerliğinde polimerler oluşur. c) cis-S, cis-X düzenindeki iki kare piramit birimi veya b,c,d-X düzenindeki iki kare piramit birimi birbirlerine çift halojen köprüleri ile bağlanır. Kükürt atomlarının cis konformasyonunda yerleştiği oktahedral polimerler meydana gelir. d) cis-S, cis-X düzenindeki iki kare piramit birim birbirine çift halojen köpüleri ile bağlanır. Oktahedral geometrinin fasiyel izomerliğinde polimerler meydana gelmektedir.



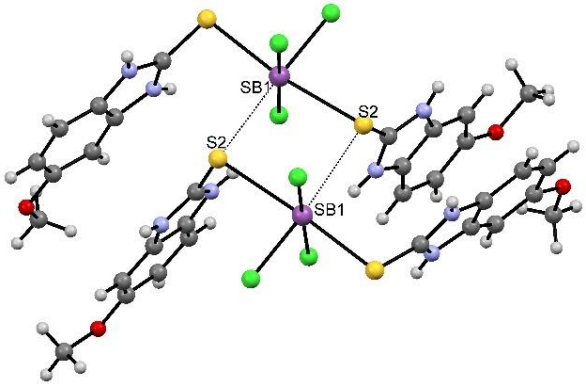
Şekil 1.15. Dimerik türlerin farklı düzenlenmeleri

Kristal yapısı Şekil 1.16'da gösterilen dimerik $\{[SbBr_2(\mu_2\text{-}Br)(MtMBZIM)_2]_2.H_2O\}$ bileşiği, kare piramit geometrideki iki $[Sb(L)_2X_3]$ biriminin birleşimi ile meydana gelmiştir. Bileşik çift köprü oluşturan halojen atomları içermektedir. Bileşiğin yapısı kare piramidal birimlerin kenar paylaşımlı bioktahedralden oluşmakta ve bileşikte trans-S koordinasyon türü gözlenmektedir. Kare piramit birimlerin ekvatoriyel yüzeyi trans-S ve trans-X düzenlenmesindeki iki kükürt ve iki halojen atomundan oluşmaktadır [23].



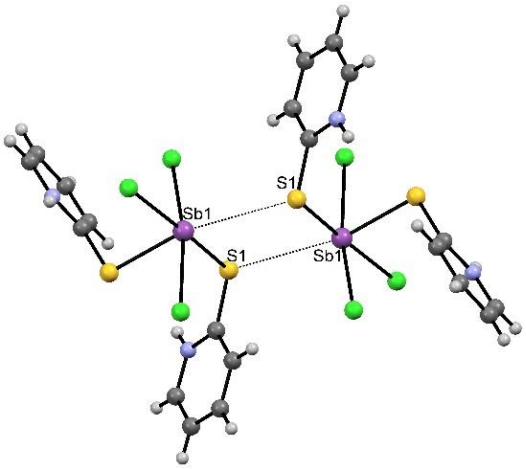
Şekil 1.16. {[$SbBr_2(\mu_2\text{-}Br)(MtMBZIM)_2]_2.H_2O$} bileşiğinin kristal yapısı

[$SbCl_3(\mu_2\text{-}S)(MtMBZIM)_2]_2$ bileşiği iki kare piramit [$Sb(L)_3Cl_2$] birimi içermektedir. Trans-Cl, trans-S düzenindeki kare piramit birimler kükürt köprüleri ile meridyonel koordinasyon türünde dimerleri oluşturmaktadır. Her ligand molekülü antimon (III) iyonuna kükürt donör atomları üzerinden tek dişli olarak bağlanmıştır. Kare piramit birimin ekvatoriyel yüzeyinde iki kükürt ve iki klor atomu (trans-S, trans-X) aksiyel konumunda ise bir klor atomu bulunmaktadır. Köprü oluşturan kükürt atomları ve antimon (III) iyonu arasındaki güçlü molekül içi etkileşimler antimon (III) iyonu çevresinde oktahedral geometrideki dimerlerin oluşumuna öncülük etmektedir (Şekil 1.17) [23].



Şekil 1.17. [$SbCl_3(\mu_2\text{-}S)(MtMBZIM)_2]_2$ bileşiğinin kristal yapısı

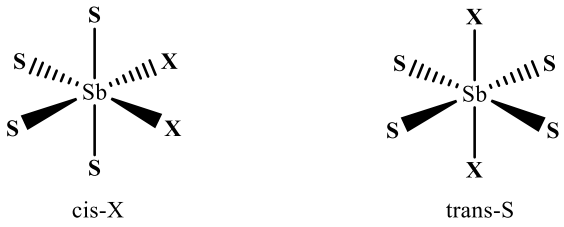
[$SbCl_3(\mu_2\text{-}S)(PYT)_2]_2$ kare piramit birimlerden oluşan dimerik yapıda bir bileşiktir. Kare piramit geometrinin b,c,d-X izomerliğinde bulunan kare piramit birimler kükürt köprüleri ile dimerleri oluşturmuştur. Meridyonel koordinasyon türündeki kenar paylaşımlı dimerik bileşikte antimon (III) iyonu çevresinde oktahedral geometri meydana gelmiştir (Şekil 1.18) [24].



Şekil 1.18. $[SbCl_3(\mu_2\text{-}S)(PYT)_2]_2$ bileşiğinin kristal yapısı

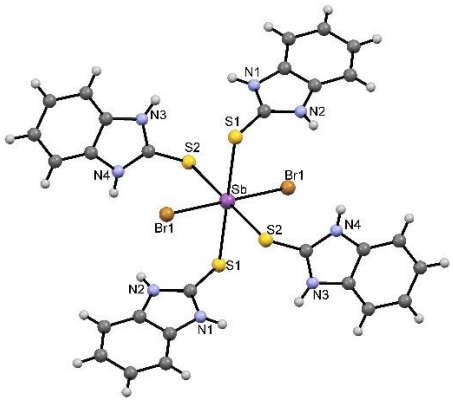
1.1.2.4 Oktahedral Geometrideki Antimon (III) Bileşikleri

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde antimon (III) halojenürlerin kükürt donör atomu içeren ligandlarla oluşturdukları bileşiklerin oktahedral geometride bulunabildikleri görülmüştür. Oktahedral geometrideki monomerik antimon (III) halojenür bileşiklerinden şu zamana kadar 4:1 ve 3:1 molar stokiyometrik oranlardakiler sentezlenmiştir. 4:1 molar stokiyometriye sahip olan bileşiklerin olası iki izomeri bulunmaktadır. İlk izomerlik türünde iki kükürt atomu birbirine cis, ikinci izomerlikte ise trans pozisyonda bulunmaktadır (Şekil 1.19).



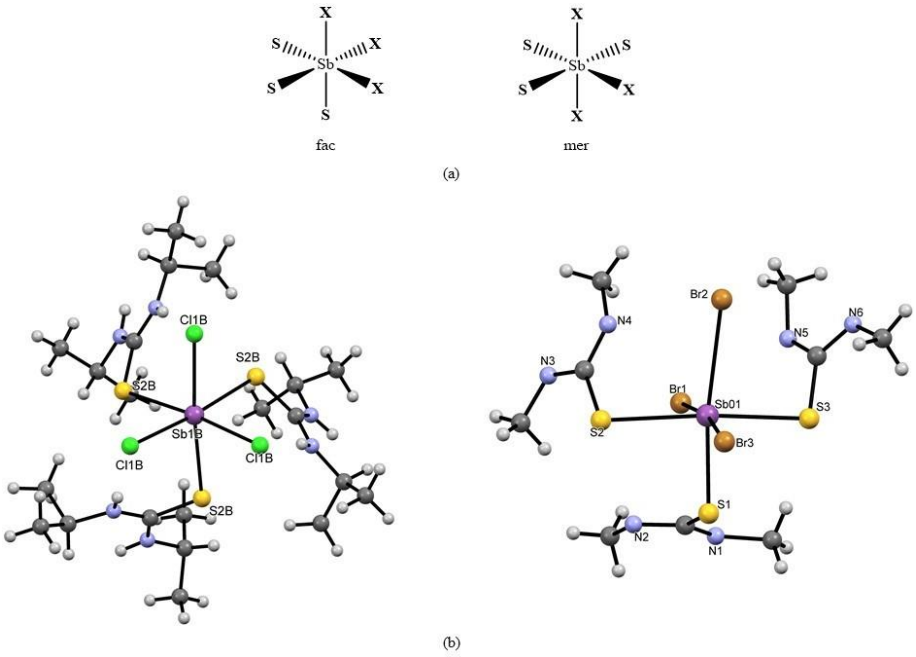
Şekil 1.19. 4:1 stokiyometrideki oktahedral geometriye sahip bileşiklerin olası izomerlikleri

2-merkaptobenzimidazolün antimon (III) bromür ile 4:1 stokiyometrik oranlarda oluşturduğu bileşiğin kristal yapısı Şekil 1.20'de gösterilmektedir. Antimon (III) iyonuna her bir ligand molekülü kükürt atomu ile tek dişli olarak bağlanmıştır. Birbirlerine trans pozisyonda iki halojen atomu da antimon (III) iyonuna bağlanarak oktahedral geometriyi meydana getirmiştir. Katyonik koordinasyon küresinin dışında bir bromür anyonu bulunmaktadır [22].



Şekil 1.20. {[$SbBr_2(MBZIM)_4$]$^+$[Br]$^-$$H_2O$} bileşiğinin kristal yapısı

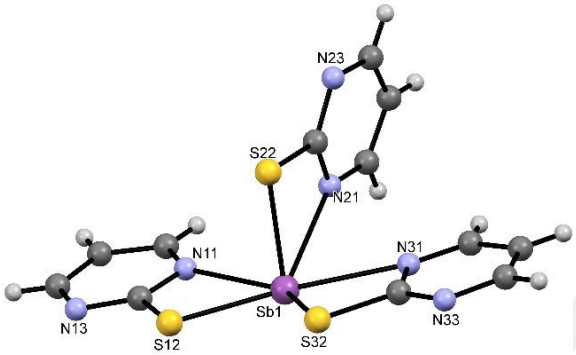
3:1 stokiyometrik oranlardaki antimon (III) halojenür bileşikleri oktahedral geometrinin fasiyel ve meridyonel konformasyonlarında bulunmaktadır (Şekil 1.21a). 1,3-diisopropil-2-tiyoüre ligandının antimon (III) bromür ile oluşturduğu bileşiğin kristal yapısı Şekil 1.22b'de gösterilmiştir. Üç ligand molekülü kükürt donör atomları ile antimon (III) iyonuna bağlanmıştır. Klorür anyonlarının bağlanmasıyla oktahedral geometri meydana gelmiştir. Klorür ve kükürt atomları oktahedral geometrinin fasiyel konformasyonunda antimon (III) iyonu çevresinde koordinasyon oluşturmuştur [18]. N,N-dimetiltiyoürenin antimon (III) bromür bileşiğinde de ligand molekülleri kükürt donör atomu ile antimon (III) iyonuna bağlanmıştır. Oktahedral geometrideki bileşikte kükürt atomları ve bromür anyonları meridyonel konformasyonda bulunmaktadır (Şekil 1.21b) [25].



Şekil 1.21. [fac-$SbCl_3(DIPTU)_3$] ve [mer-$SbBr_3(DMTU)_3$] (b) bileşiklerinin kristal yapıları

1.1.2.5 Beşgen Piramit Geometrideki Antimon (III) Bileşikleri

2-merkapto-pirimidinin (pmt) antimon (III) klorür ile oluşturduğu 3:1 stokiyometrik oranlardaki bileşikte ligand molekülleri deprotonlanarak NH bağındaki hidrojenler klor atomlarını koparmıştır (Şekil 1.22). Kükürt ve azot atomlarıyla çift dişli şelatlayıcı olarak bağlanarak antimon çevresinde beşgen piramit geometriyi meydana getirmiştir [26].

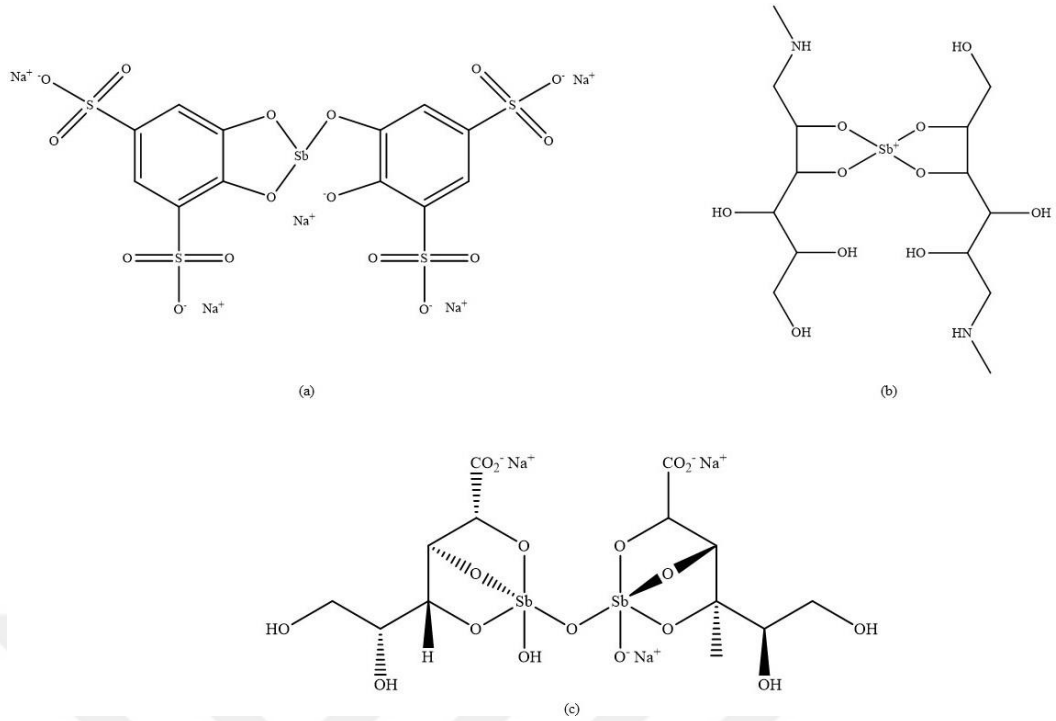


Şekil 1.22. $[Sb(pmt)_3]$ bileşiğinin kristal yapısı

1.1.3 Antimon Bileşiklerinin Tıpta Kullanım Alanları

Antimon uzun yıllardır tıbbi uygulamalarda kullanılmaktadır. Antimonun en eski kullanımı Eski Mısır tarafından olduğu belgelenmiştir. Bu dönemde ateş ve cilt hastalıklarının tedavisinde antimon ilaç olarak alınmıştır. Daha sonra ilerleyen yıllarda parazitik hastalıkların tedavisinde antimonun kullanıldığı görülmektedir.

Antimon içeren ilaçların en önemli kullanımı *Leishmania* enfeksiyonundadır. Bu hastalığında tedavisinde antimon içeren ilaçlar %90 oranının üzerinde hastanın hayatta kalmasını sağlamaktadır. İlk anti-leismanial ilaç olan PAT (tartar emetik) 1910 yılında geliştirilmiştir. Tartar emetik hayatta kalma oranını artırmasına rağmen insanlar için oldukça toksikti. Bu nedenle leishmania hastalığının farklı türlerinde de kullanılabilecek antimon bileşikleri elde edilmiştir. Bu bileşikler, antimon bis(4,5-dihidroksibenzen-3,5-disülfonat) (Stibophen®), meglumin antimonat (Glucantime®), sodyum antimon (III) glukonattır (Triostam®) (Şekil 1.23) [27].



Şekil 1.23. antimon bis(4,5-dihidroksibenzen-3,5-disülfonat) (a), meglumin antimonat (b), sodyum antimon (III) glukonat (c)

Hepatit C virüsü (HCV) kan yoluyla bulaşan bir hastalıktır. Sodyum stiboglukonatın HCV virüsünün replikasyonunu baskılamada etkili olduğu bildirilmiştir. Antimonitungstat ($(NH_4)_{17}Na(NaSb_9W_{21}O_{86}).14H_2O$] bileşiğinin de HIV virüsüne karşı etkisi yapılan çalışmalarda belirtilmiştir.

Antimon ajanlarının antikanser aktiviteleri çeşitli çalışmalarda rapor edilmiştir. Antimon tartratın düşük konsantrasyonlarda çeşitli akciğer kanser hücrelerini inhibe ettiği tespit edilmiştir. Bu bileşiğin antikanser ilaçlar olan cisplatin ve doksorubisin kadar etkili olduğu bulunmuştur [28].

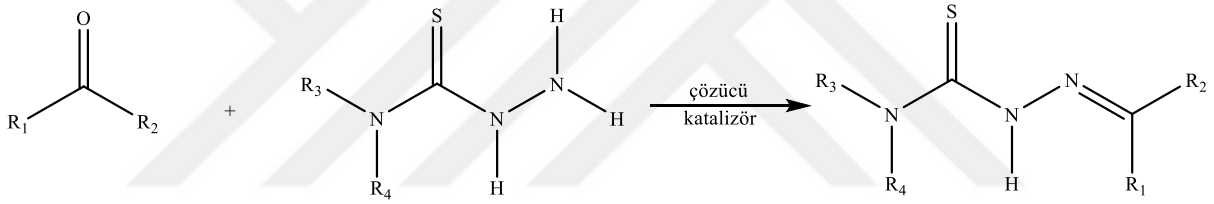
Literatürde yapılan çalışmalarda antikanser özellikte antimon (III) halojenür bileşikleri sentezlenmiştir. Dietilditiyokarbamat ligandının antimon (III) iyodür bileşiğinin $\{[(SbI(Et_2DTC)_2)(I_2)]_n\}$ insan rahim ağzı kanser hücrelerine (HeLa) karşı oldukça etkin olduğu rapor edilmiştir [8]. Bir diğer çalışmada ise 1,2-azasikloheptan-2-tiyonun (Hthcl) antimon (III) bromür ve antimon (III) iyodür bileşikleri leiomyosarkom (LMS) ve insan meme kanseri (MCF-7) hücrelerine karşı oldukça düşük IC_{50} değerlerinde (0.41 ve 0.12 μM) sitotoksik etkilere sahip olduğunu göstermiştir [29].

Antimon bileşikleri antibakteriyel aktivite göstermektedir. Bir çalışmada elde edilen Sb_2Se_3 nano malzemelerin gram negatif *Escherichia coli*, gram pozitif *Staphylococcus aureus* bakterilerine karşı yüksek inhibisyon göstermiştir. Antimonun ditiyokarbamat bileşiği de *B.Subtilis* (gram pozitif) ve *E.Coli* (gram negatif) bakterileri üzerine etkili sonuçlar verdiği belirtilmiştir [30].

1.2 Tiyosemikarbazonlar

1.2.1 Tiyosemikarbazon Bileşiklerinin Genel Özellikleri

Tiyosemikarbazonlar, genel kimyasal yapılarında azot ve kükürt donör atomlarını içeren önemli bir ligand sınıfıdır [31]. $R^1R^2C^2{=}N^3{-}N^2(H){-}C^1(=S)N^1R^3R^4$ genel formülüne sahip olan tiyosemikarbazonlar, bir aldehit veya ketonun bir tiyosemikarbazit bileşiği ile kondenzasyon reaksiyonu sonucunda sentezlenmektedir (Şekil 1.24) [32]. Tiyosemikarbazonlar, mono ve bis-tiyosemikarbazonlar olarak iki gruba ayrılmaktadır.



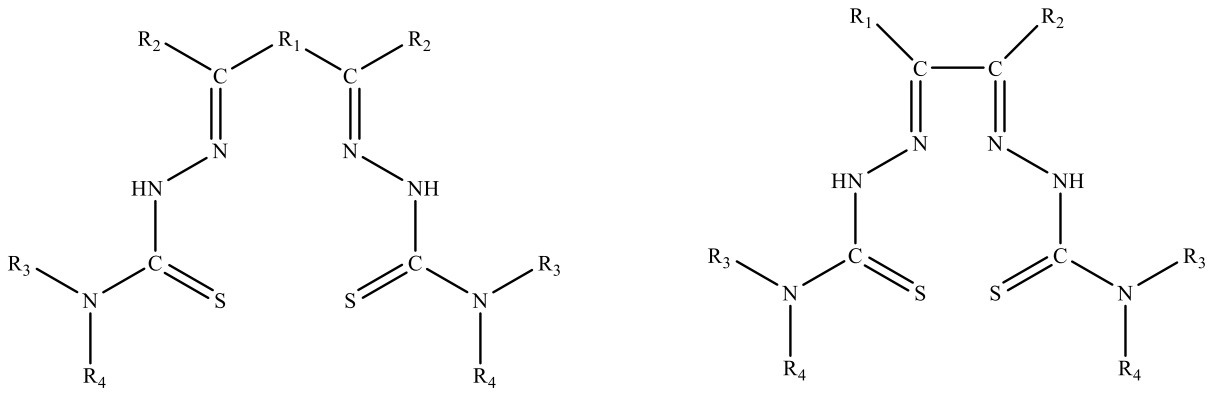
Şekil 1.24. Tiyosemikarbazonların genel sentez reaksiyonu

1.2.1.1 Mono-Tiyosemikarbazon Bileşikleri

Mono-tiyosemikarbazonlar Şekil 1.24'de gösterilen genel gösterimdeki R gruplarına bağlı olarak çeşitli ligand alt sınıfları oluşturulur. Sentez aşamasında aldehit kullanılan tiyosemikarbazonlar C^2 konumunda (R^1) hidrojen atomu, keton kullanılanlarda ise aril veya alkil grubu bulunmaktadır. R^2 sübstitüe grubu ise bir alkil, aril veya heterosiklik grup olabilmektedir. Benzer şekilde, N^1 azot atomundaki sübstitüe gruplar hem hidrojen atomları, hemde alkil, aril veya heterosiklik yapılardan oluşabilmektedir.

1.2.1.2 Bis-Tiyosemikarbazon Bileşikleri

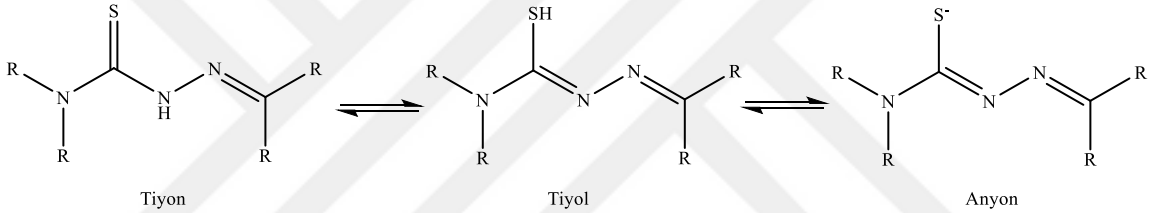
Bis-tiyosemikarbazonlar, aşağıdaki yapılarda gösterildiği gibi bir halka veya bir C-C bağı yoluyla bağlanan iki kolu bulunan bileşiklerdir (Şekil 1.25).



Şekil 1.25. Bis-tiyosemikarbazon bileşiklerinin genel yapıları

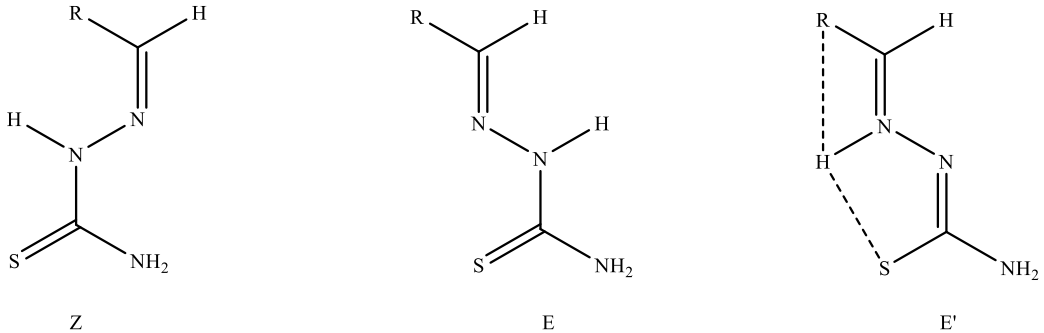
1.2.1.3 Tiyosemikarbazon Bileşiklerinin Stereokimyasal Özellikleri

Tiyosemikarbazonlar, NH-C=S grubunun varlığından dolayı tiyon ve tiyol tautomerleri olarak nötral veya anyonik formlarda bulunabilirler (Şekil 1.26) [33].



Şekil 1.26. Tiyon-tiyol tautomerleri ve anyonik yapı

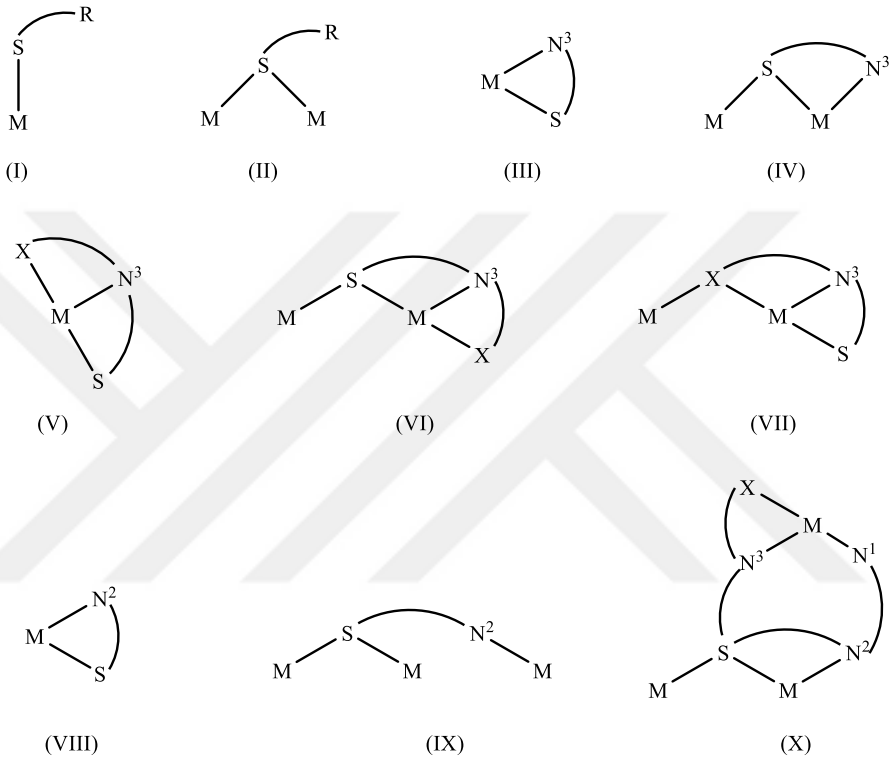
Tiyosemikarbazonlar bileşiklerinde yapılarında bulunan C-N bağı etrafındaki dönme hareketi sonucu E ve Z geometrik izomerliğine sahip bileşiklerdir. Ayrıca tiyosemikarbazonlar molekül içi hidrojen bağı oluşturarak E' izomerliğinde de bulunabilirler (Şekil 1.27) [34].



Şekil 1.27. Tiyosemikarbazonların geometrik izomerleri

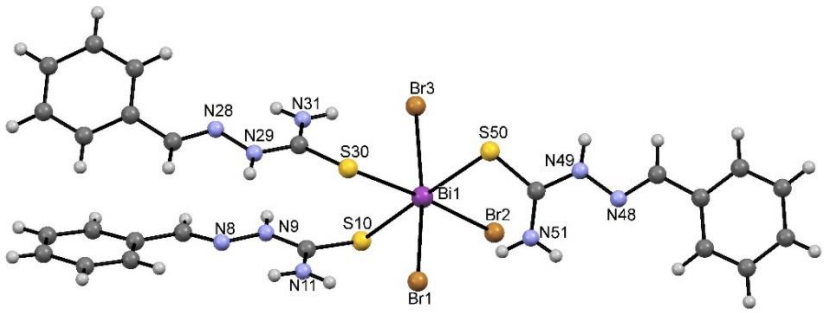
1.2.2 Tiyosemikarbazon Türevi Ligandların Koordinasyon Kimyası

Tiyosemikarbazon türevi ligandların ana grup ve geçiş metali elementleriyle oluşturdukları çok sayıda bileşik sentezlenmiş, yapıları aydınlatılmıştır. Bu bileşiklerde tiyosemikarbazon ligandları yapılarında bulunan donör atomlarla nötral veya anyonik olarak farklı koordinasyon çeşitlerini meydana getirmişlerdir. Bu bağlanma türleri Şekil 1.28'de listelenmiştir [32].



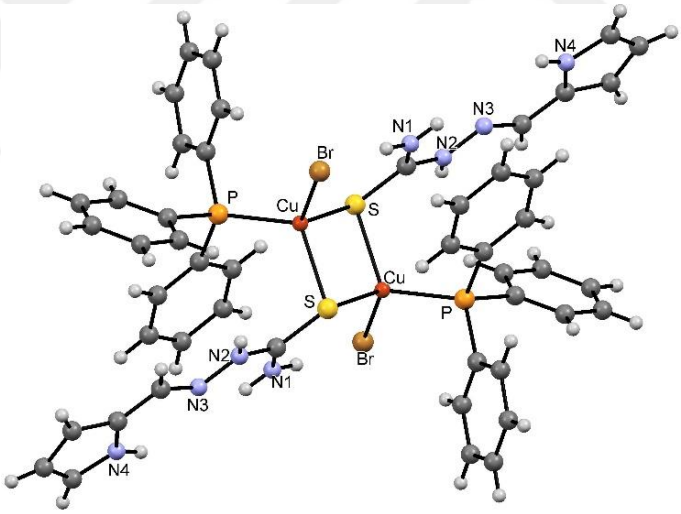
Şekil 1.28. Nötral ve anyonik tiyosemikarbazonların metallere bağlanma türleri

Benzaldehit tiyosemikarbazon (Hbztsc) ligandının bizmut (III) bromür ile oluşturduğu [$BiBr_3(\eta^1$-S-Hbztsc$)_3$] kompleksinde tiyosemikarbazon ligand molekülleri kükürt donör atomuyla tek dişli ve nötral olarak bizmut(III) iyonuna bağlanmışlardır. Benzaldehit tiyosemikarbazon ligand moleküllerinin her biri kompleks içerisinde E konformasyonunda ve tiyon formunda bulunmaktadır (Şekil 1.29) [33].



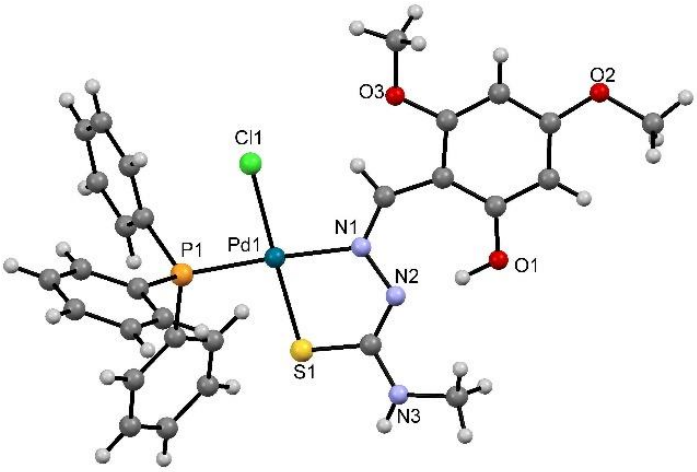
Şekil 1.29. $[BiBr_3(\eta^1\text{-S-Hbztsc})_3]$ kompleksinin kristal yapısı

Yapılan bir çalışmada pirol-2-karbaldehit tiyosemikarbazonun (Hptsc) bakır (I) bromür ile trifenilfosfin varlığındaki reaksiyonundan $[Cu_2Br_2(\mu_2\text{-S-Hptsc})_2(Ph_3P)_2]$ kompleksi sentezlenmiştir. Kristal yapısı Şekil 1.30'da gösterilen bileşikte pirol-2-karbaldehit tiyosemikarbazon ligandı kükürt atomu üzerinden tek dişli ve nötral olarak bakır (I) iyonuna bağlanmıştır. Monomerik birimlerde yer alan bakır (I) iyonları birbirlerine ligand molekülünden gelen kükürt atomlarının oluşturduğu μ_2-S köprüsü ile bağlanarak dimerik kompleksi meydana getirmiştir [35].



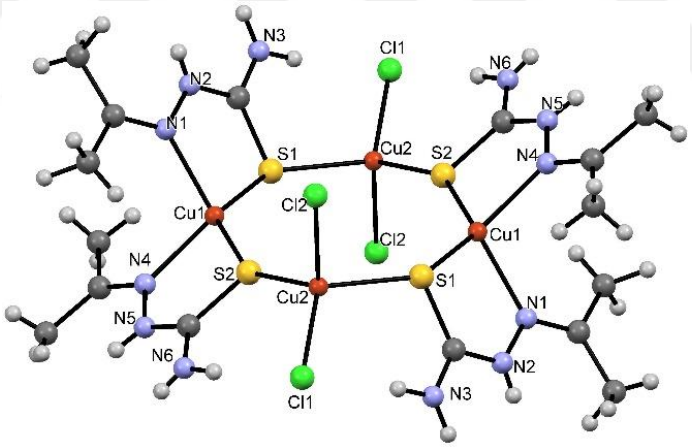
Şekil 1.30. $[Cu_2Br_2(\mu_2\text{-S-Hptsc})_2(Ph_3P)_2]$ kompleksinin kristal yapısı

4,6-dimetoksisalisilaldehit-N-metil tiyosemikarbazon ligandının (DMsal-mtsc) diklorobis(trifenilfosfin) paladyum (II) ile 1:1 stokiyometrik oranında reaksiyonu ile $[Pd(DMsal\text{-}mtsc)(PPh_3)]$ kompleksi sentezlenmiştir (Şekil 1.31). Bu bileşikte ligand molekülü deprotonlanarak N2 azotundaki bir mol hidrojen atomu yapıdan ayrılmış ve ligand molekülü anyonik olarak hem azometin azot hem de tiyon kükürt atomu ile çift dişli olarak metal merkeze bağlanmıştır. Ligand molekülü koordinasyon bileşiğinde Z konformasyonunda bulunmaktadır [36].



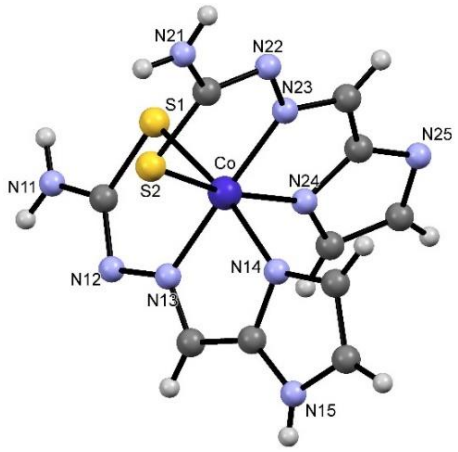
Şekil 1.31. [Pd(DMsal-mtsc)(PPh_3)] kompleksinin kristal yapısı

Aseton tiyosemikarbazonun (tscac) bakır (I) klorür ile 1:1 molar stokiyometrik oranlarda oluşturduğu $[Cu_2Cl_2(tscac)_2]_2$ kompleksi sentezlenmiş, kristal yapısı aydınlatılmıştır (Şekil 1.32). Bu komplekste ligand molekülü nötral olarak hem tiyon kükürt hem de azometin azot atomuyla bakır (I) merkez iyonuna bağlanmıştır. Tiyon kükürt atomu bakır iyonları arasında μ-S köprüsü oluşturarak dimerik kompleksi meydana getirmiştir [37].



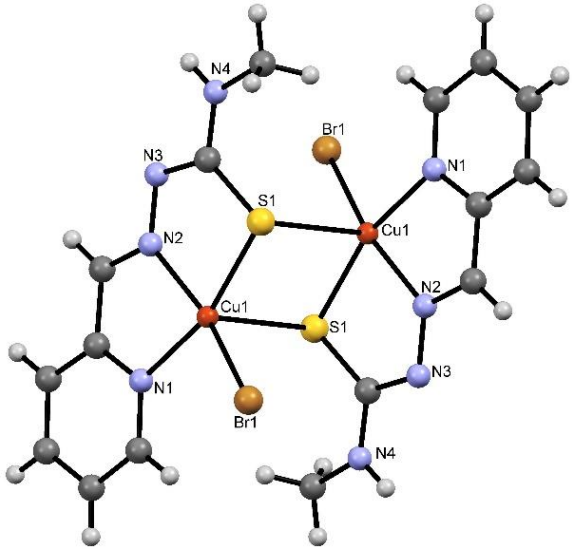
Şekil 1.32. $[Cu_2Cl_2(tscac)_2]_2$ kompleksinin kristal yapısı

İmidazol-2-karbaldehit tiyosemikarbazon ile kobalt (II) klorürün 2:1 stokiyometrik oranlarda gerçekleştirilen reaksiyonu sonucu Şekil 1.33'de gösterilen kompleks elde edilmiştir. Tiyosemikarbazon ligandlarındaki azometin azotuna bağlı hidrojen atomu sentez ortamında yapıdan ayrılmıştır. Deprotonlanan tiyosemikarbazon ligandları tiyon kükürt, azometin azot ve imidazol halkasındaki azot atomuyla üç dişli şekilde merkez metal iyonuna bağlanmıştır [38].



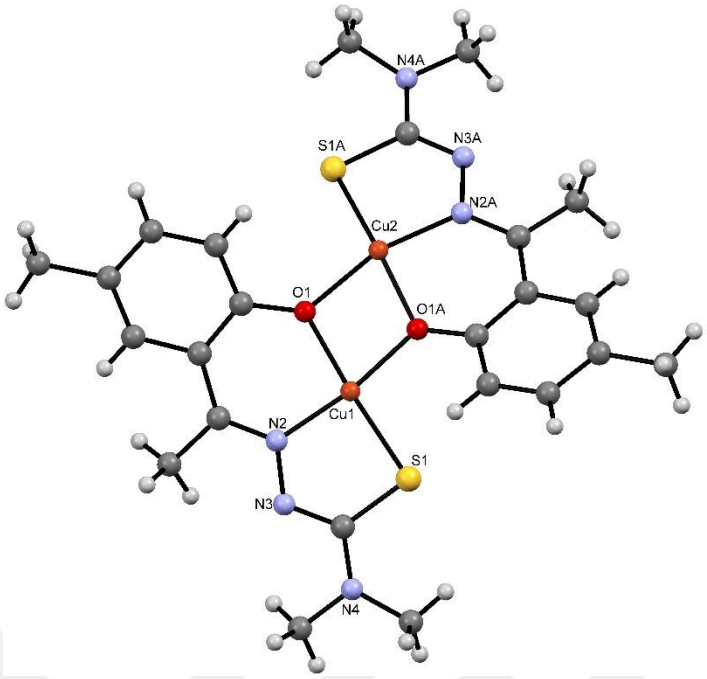
Şekil 1.33. η^3-S,N,N bağlanma türüne örnek bileşiğin kristal yapısı

Piridin-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazonun bakır (II) bromür bileşiğinin kristal yapısı Şekil 1.34'de gösterilmektedir. Ligand molekülleri deprotonlanarak tiyon kükürt, azometin azot ve piridin halkasındaki azot donör atomlarıyla bakır (II) iyonuna bağlanmıştır. Bakır (II) iyonları birbirlerine μ_2-S köprüleriyle bağlanarak dimerik kompleksi meydana getirmektedir [39].



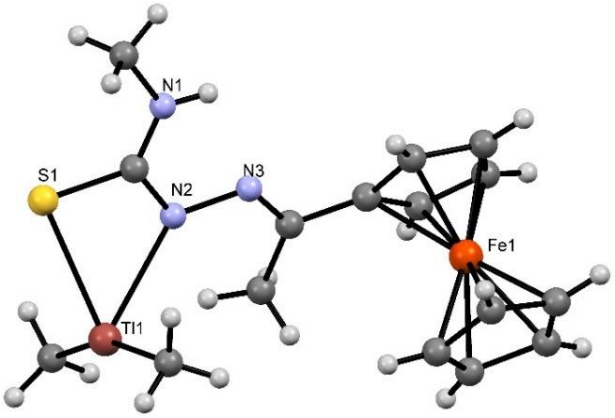
Şekil 1.34. η^3-S,N,N ve S-köprü bağlanma türüne örnek bileşik

1:1 molar stokiyometrik oranlardaki 5-metil-2-hidroksiasetofenon-N,N-dimetil tiyosemikarbazonun (5MAp4DM) bakır kompleksinde ligand molekülü deprotonlanarak tiyon kükürt, azometin azot ve hidroksi grubundaki oksijen donör atomlarıyla üç dişli olarak bakır iyonuna bağlanmıştır. Bakır (II) iyonları μ_2-O köprüleriyle birbirlerine bağlanarak dimerleri oluşturmuşlardır (Şekil 1.35) [40].



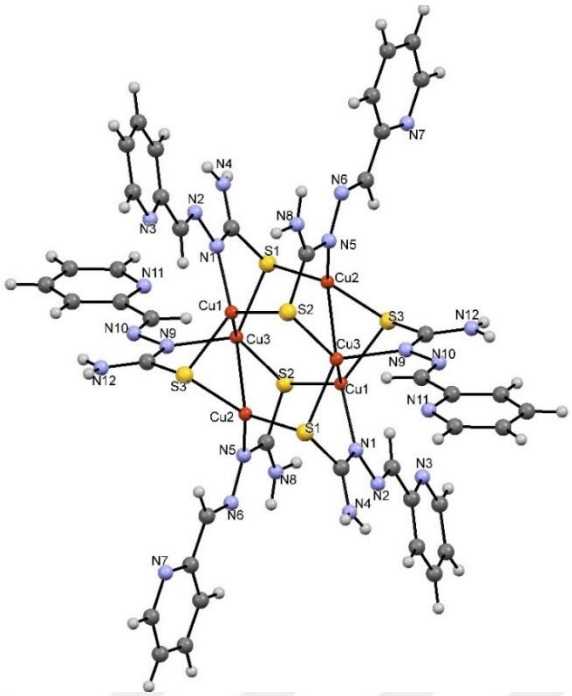
Şekil 1.35. $[Cu(5MAp4DM)]_2$ kompleksinin kristal yapısı

Asetilferrosen-N-metil tiyosemikarbazon ile dimetiltalyumun 1:1 oranlardaki reaksiyonu ile Şekil 1.36'daki kompleks sentezlenmiştir. Tiyosemikarbazon ligandı anyonik olarak azometin grubundaki N^2 azotu ve tiyon kükürt atomlarıyla çift dişli şelat olarak koordinasyon oluşturmuştur [41].



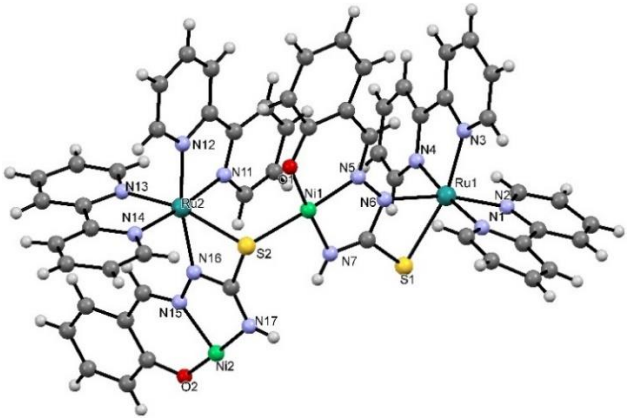
Şekil 1.36. $[TlMe_2(\eta^2\text{-}S,N^2\text{-}tsc)]$ kompleksinin kristal yapısı

Piridin-2-karbaldehit tiyosemikarbazonun bakır (I) klorür ile gerçekleştirilen reaksiyonu sonucu elde edilen kompleksin kristal yapısı Şekil 1.37'de verilmiştir. Komplekste ligand molekülleri deprotonlanarak anyonik olarak bağlanma göstermektedir. Tiyon kükürt atomu iki bakır (I) iyonunu birbirine bağlarken, azometin azot atomu başka bir bakır (I) iyonu ile bağ oluşturmaktadır. Bu şekilde polimerik kompleks meydana gelmektedir [42].



Şekil 1.37. Piridin-2-karbaldehit tiyosemikarbazonun bakır (I) kompleksinin kristal yapısı

Salisilaldehit tiyosemikarbazon (saltsc) ligandın rutenyum ve nikel içeren heterometallik kompleksinde ligand molekülündeki tiyon kükürt, azometin azot atomları ve hidroksi grubundaki oksijen atomu koordinasyona katılmıştır (Şekil 1.38). Tiyon kükürt atomu rutenyum ve nikel atomları arasında köprü oluşturarak heterometallik kompleksi meydana getirmektedir [43].

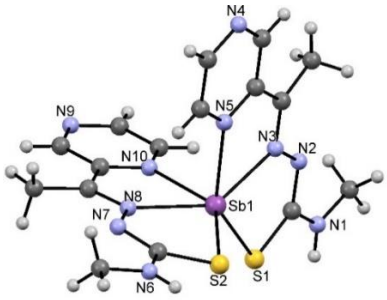


Şekil 1.38. $[\{Ru(bpy)_2(saltsc)\}_4Ni_4]^{4+}$ kompleksinin kristal yapısı

1.2.2.1 Tiyosemikarbazon Türevi Ligandların Antimon (III) Halojenür Bileşikleri

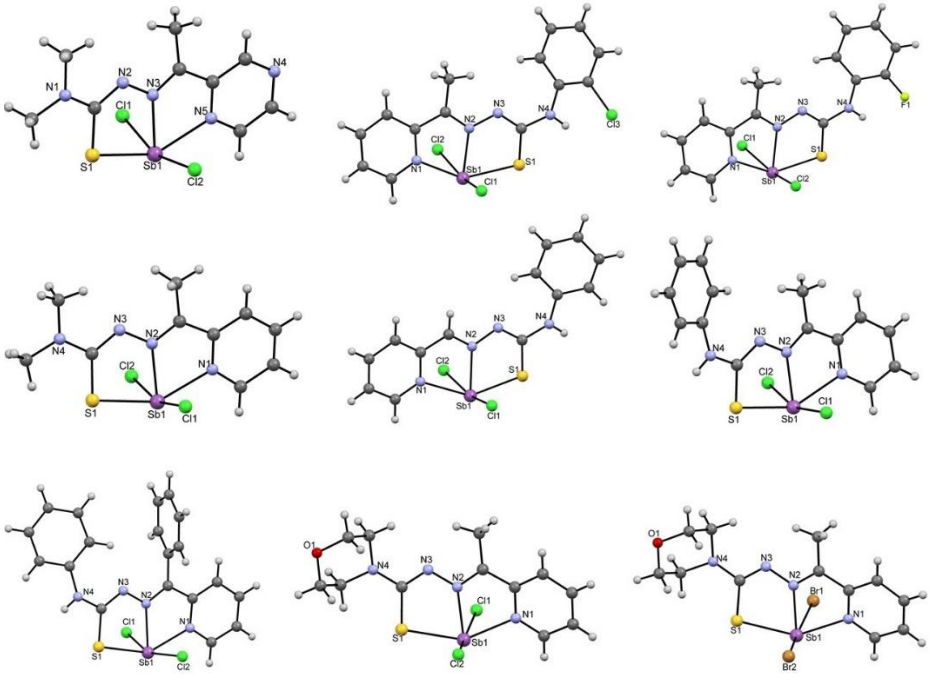
Tiyosemikarbazon türevi ligandların antimon (III) halojenürler ile oluşturdukları bileşikler literatürde az sayıda sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin birinde 2:1 diğerlerinde ise 1:1 molar stokiyometrik oran bulunmaktadır. 2-asetilpirazin-N-metil tiyosemikarbazon ile antimon

(III) klorürün oluşturduğu 2:1 oranlardaki bileşikte ligand molekülleri deprotonlanarak anyonik olarak hem azometin azot hem de tiyon kükürt atomu ve pirazin halkasından gelen azot donör atomu ile bağlanma göstermişlerdir (Şekil 1.39). Ligand molekülleri kristalde E konformasyonunda bulunmaktadır [44].



Şekil 1.39. 2-asetilpirazin-N-metil tiyosemikarbazonun antimon (III) kompleksinin kristal yapısı

Sentezlenen diğer antimon (III)-tiyosemikarbazon bileşiklerinin tamamında 1:1 ligand/metal molar stokiyometrik oranda bağlanma gözlenmiştir. Ligand molekülleri antimon (III) iyonuna tiyon sülfür atomu, azometin azot atomu ve sübstitue grubunda bulunan donör atomu ile üç dişli şekilde bağlanmıştır. Bu bileşiklerin tamamında antimon (III) iyonu çevresinde kare piramit geometri bulunmaktadır. [37-41]. Tüm bu bileşiklerin kristal yapıları Şekil 1.40'da verilmiştir.

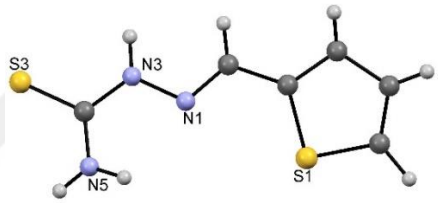


Şekil 1.40. Literatürdeki tiyosemikarbazon-antimon bileşiklerinin kimyasal yapıları

1.2.2.2 Tiyofen Halkası İçeren Tiyosemikarbazon Türevi Ligandlar ve Metal Kompleksleri

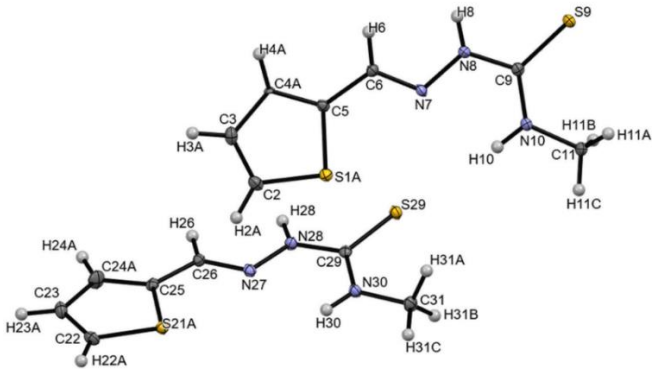
Bu çalışmada tiyofen halkası içeren tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon, tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon, tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazon, 2-asetiltiyofen tiyosemikarbazon, 2-asetiltiyofen-N-metil tiyosemikarbazon ve 2-asetiltiyofen-N-etil tiyosemikarbazon bileşikleri ligant olarak kullanılmıştır. Bu ligandların literatürde çeşitli metal kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır.

Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon (Httsc) bileşiğinin kristal yapısı 1971 yılında Mathew ve ark.'larının yaptığı çalışma sonucunda aydınlatılmıştır [48]. Tiyon formunda bulunan nötral Httsc bileşiğinde tiyon kükürt ve azpmetin azot atomları birbirlerine trans konumda yer almaktadır ve bileşik E konformasyonunda bulunmaktadır (Şekil 1.41).



Şekil 1.41. Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon bileşiğinin kristal yapısı

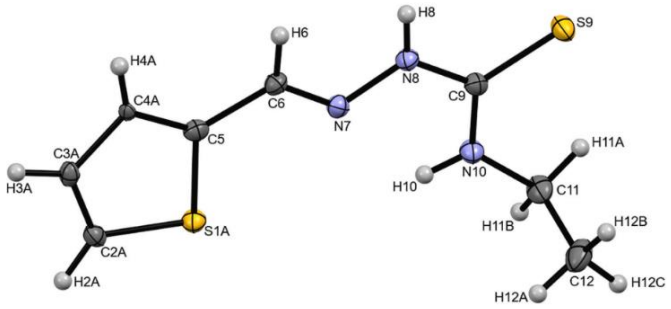
Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon (Htmtsc) bileşiğinin yapılan çalışmada kristal yapısı aydınlatılmıştır (Şekil 1.42). Htmtsc bileşiği kristal yapısında nötral tiyon formunda bulunmaktadır. Moleküler yapıda tiyon kükürt atomu ve azometin azot atomu birbirlerine trans konumdadır. N-C bağının çevresinde ligand molekülü E konformasyonundadır [49].



Şekil 1.42. Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon bileşiğinin kristal yapısı

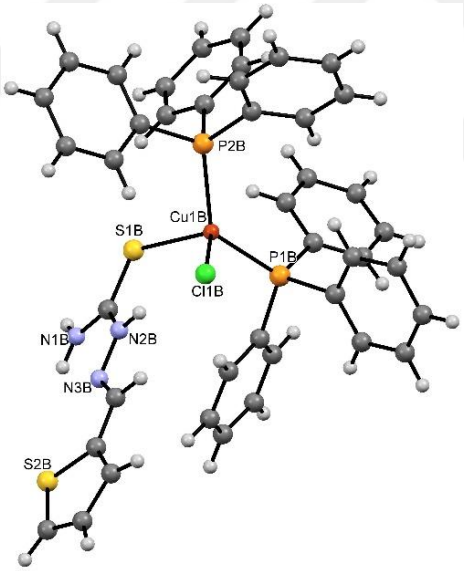
Tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazon (Htetsc) bileşiğinin kristal yapısı literatürde daha önceden aydınlatılmıştır [49]. Bu nötral tiyon formunda bulunan bu bileşikte

tiyon kükürt atomu ve azometin azot atomları birbirlerine trans pozisyonda yer alarak E konformasyonunu oluşturmaktadır (Şekil 1.43).



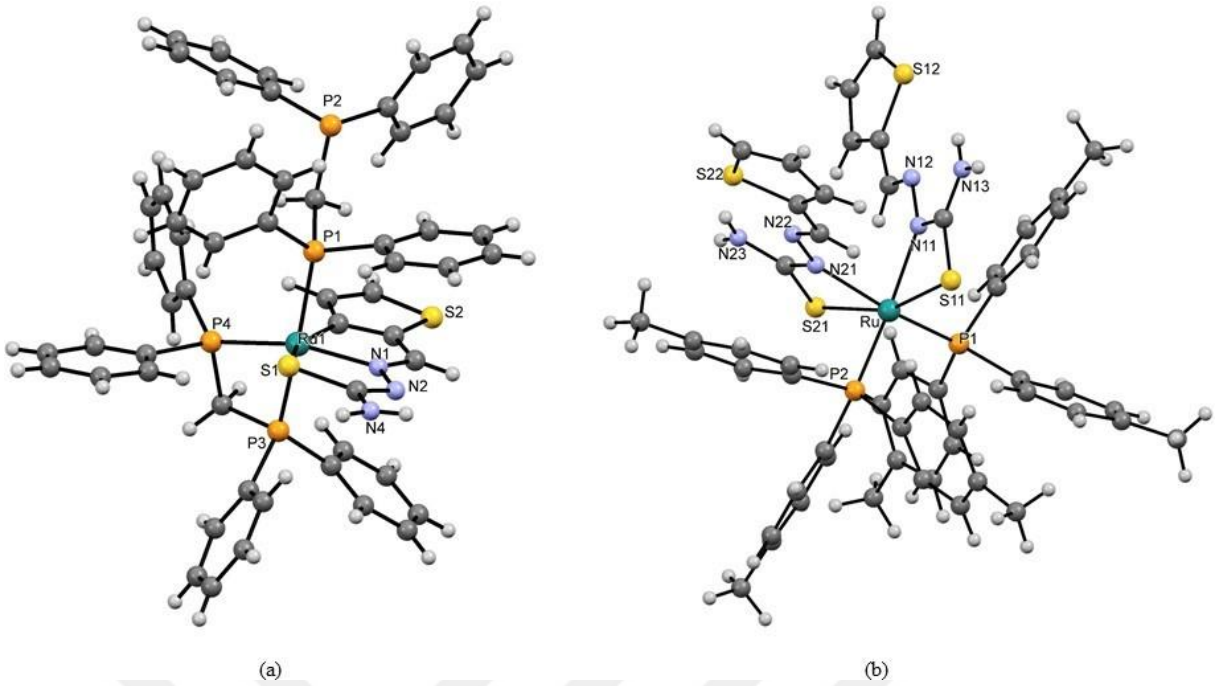
Şekil 1.43. Tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazon (Htetsc) bileşiğinin kristal yapısı

Yapılan çalışmalarda Httsc ligandının bakır (I) klorür ile 1:1 stokiyometrik oranlarda oluşturduğu bileşiğin kristal yapısı Şekil 1.44'de gösterilmektedir. Ligand molekülü tiyon grubu kükürt atomu ile metal merkeze tek dişli olarak bağlanmıştır. Nötral haldeki ligand molekülü E konformasyonunda bulunmaktadır [50].



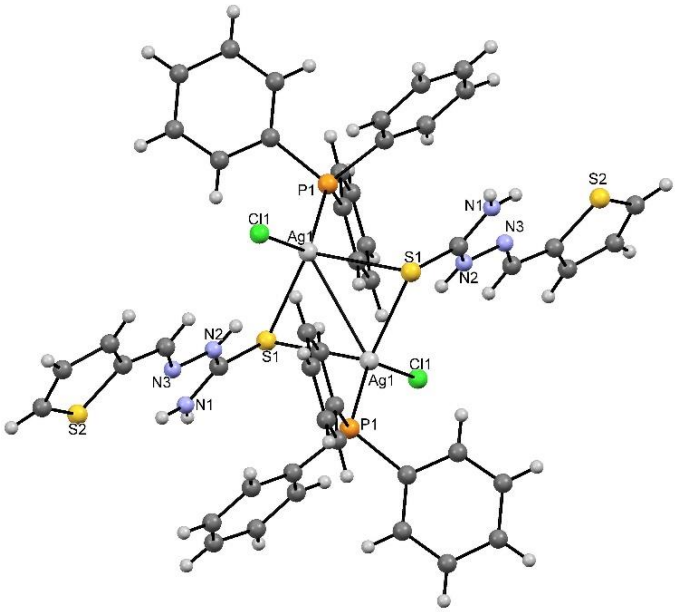
Şekil 1.44. [CuCl(η^1-S-Httsc)($Ph_3P)_2$] kompleksinin kristal yapısı

Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazonun rutenyum (II) iyonuyla oluşturduğu bir dizi bileşik sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin ilkinde ligand molekülü deprotonlanarak hem azometin azot hem tiyon kükürt atomu hem de tiyofen halkasındaki karbon atomu ile üç dişli şekilde bağlanmıştır (Şekil 1.45a). 2:1 ligand/metal stokiyometrik oranlarında rutenyum (II) kompleksinde ise ligand molekülleri deprotonlanarak anyonik olarak hem azometin azot hem de tiyon kükürt donör atomlarıyla metal merkeze bağlanmıştır (Şekil 1.45b) [51].



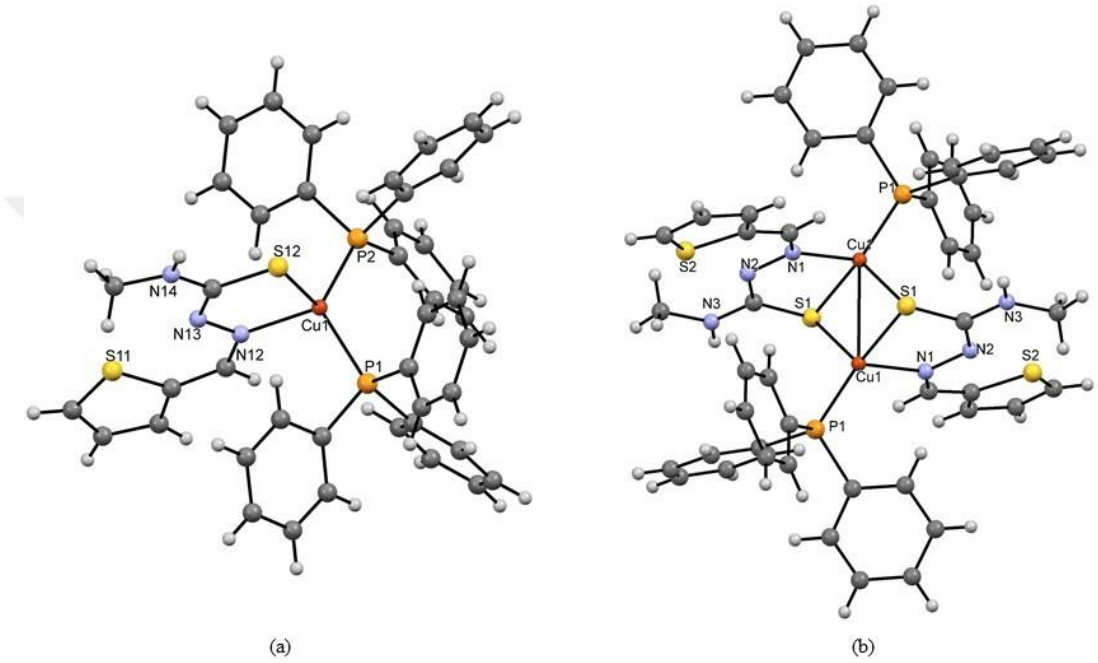
Şekil 1.45. [Ru(η^3-C^4,N^3,S-Httsc)(η^2-P,P-dppm)(η^1-P-dppm)] (a) [Ru(η^2-N^2,S-Httsc)$_2$(PPh_3)$_2$] (b) komplekslerinin kristal yapıları

Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazonun gümüş (I) klorür ile 1:1 stokiyometrik oranlarda oluşturduğu dimerik komplekste ligand molekülleri tiyon kükürt atomu ile nötral olarak tek dişli şekilde metal merkeze bağlanmıştır (Şekil 1.46). Tiyon kükürt atomları m2-S köprüsü oluşturarak dimerik kompleksi meydana getirmiştir. Nötral haldeki ligand molekülleri E konformasyonunda bulunmaktadır [52].



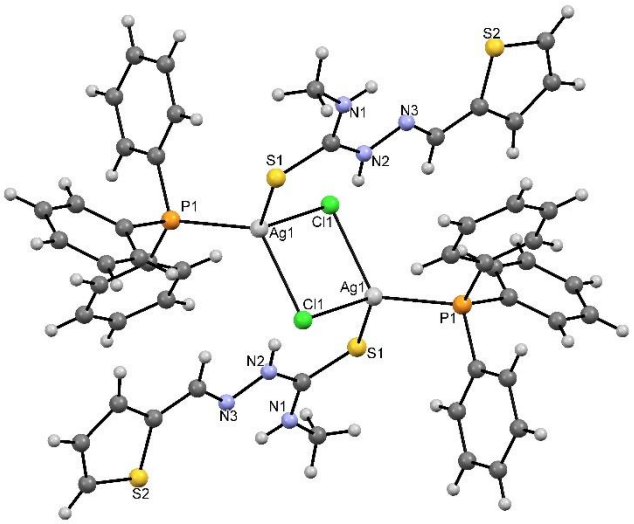
Şekil 1.46. [Ag_2(μ-Cl)$_2$(η^1-S-Httsc)$_2$(PPh_3)$_2$] kompleksinin kristal yapısı

Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazonun bakır (I) ile oluşturduğu 1:1 stokiyometrik oranlardaki komplekste ligand molekülü deprotonlanarak anyonik olarak hem azometin azot atomu hem de tiyon kükürt atomu ile çift dişli şelat oluşturarak metal merkezine koordine olmuştur (Şekil 1.47a). Ligand molekülü yapı içerisinde Z konformasyonunda bulunmaktadır. Aynı ligandın bakır (I) iyonu ile oluşturduğu 2:1 stokiyometrik oranlardaki kompleksinde ligand molekülleri çift dişli bağlanmanın dışında tiyon kükürt atomu ile bakır (I) iyonları arasında köprü oluşturmaktadır (Şekil 1.47b) [1].



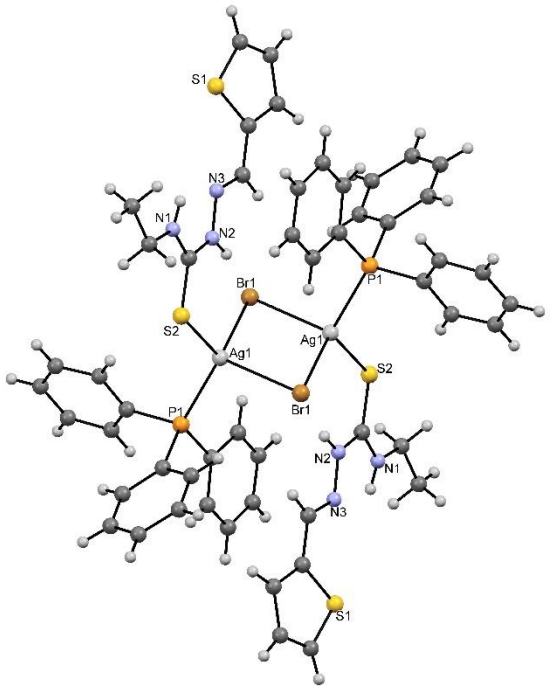
Şekil 1.47. [Cu(κ^1N^3,κ^1S-Htmtsc)(PPh_3)$_2$ (a) ve [Cu_2(κ^1N^3,κ^2S–Htmtsc)$_2$(PPh_3)].CH_2Cl_2 (b) komplekslerinin kristal yapıları

Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazonun gümüş (I) klorür ile oluşturduğu komplekste ise ligand molekülü nötral formda tiyon grubu kükürt atomu üzerinden metale bağlanmıştır (Şekil 1.48). Ligand molekülü yapı içerisinde E konformasyonunda bulunmaktadır [53]. Bu şekilde bağlanma türü farklı çalışmalarda da görülmektedir [55-56].



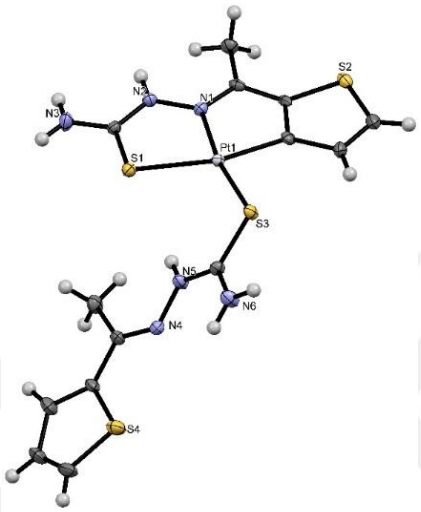
Şekil 1.48. $[Ag_2(\mu\text{-}Cl)_2(\eta^1\text{-}Htmtsc)_2(Ph_3P)_2]$ kompleksinin kristal yapısı

Tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazon ligandının gümüş (I) bromür ile oluşturduğu komplekste ligand molekülleri tiyon formunda nötral olarak kükürt atomu üzerinden tek dişli şekilde koordinasyon bileşiğinin oluşturmuştur (Şekil 1.49). Ligand molekülü E konformasyonunda bulunmaktadır [56]. Literatürde sentezlenen $[Cu_2(\mu\text{-}Cl)_2(\kappa^1\text{-}S\text{-}Htetsc)_2(Ph_3P)_2]$ [54] ve $\{[BiCl_3(\eta^1\text{-}S\text{-}Htetsc)_3].CH_3OH\}$ [49] komplekslerinde de aynı koordinasyon türü görülmüştür.



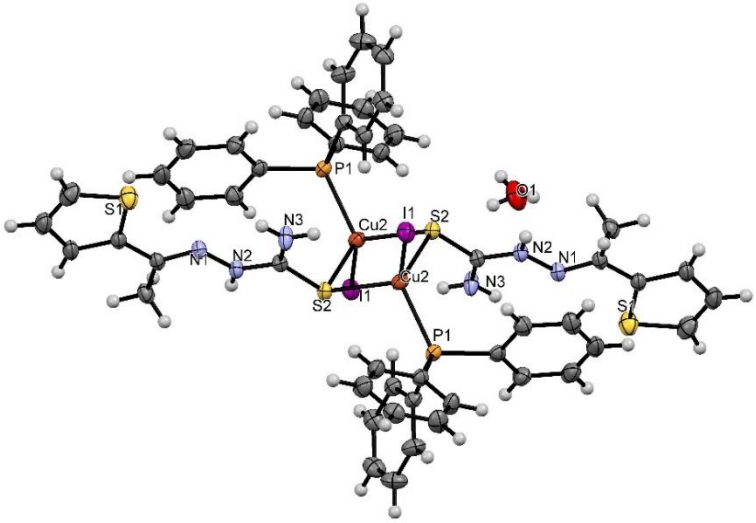
Şekil 1.49. $[Ag_2(\mu\text{-}Br)_2(\kappa^1\text{-}S\text{-}Htetsc)_2(PPh_3)_2]$ kompleksinin kristal yapısı

2-asetiltiyofen tiyosemikarbazon (Hattsc) ligandının platin (II) ile oluşturduğu 2:1 molar stokiyometrik oranlardaki komplekste ligand moleküllerinden biri azometin azot, tiyon kükürt ve tiyofen halkasındaki karbon atomu ile bağlanmıştır [57]. Diğer bir ligand molekülü ise sadece tiyon kükürt atomu ile koordine olmuştur. Yapıda üç dişli olarak bağlanan ligand molekülü Z konformasyonunda iken diğer ligand molekülü ise E konformasyonunda bulunmaktadır (Şekil 1.50).



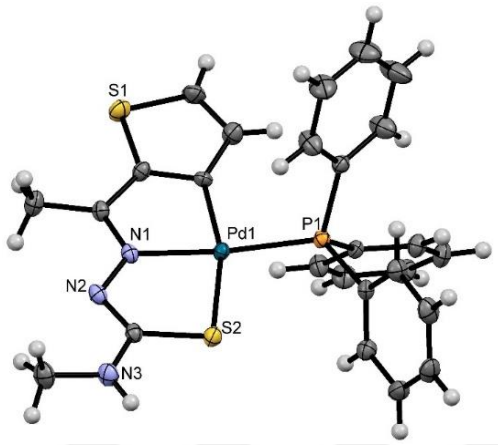
Şekil 1.50. [Pt(η^3-C,N,S-Hattsc)(η^1-S-Hattsc)]Cl kompleksinin kristal yapısı

Bakır (I) iyodür ile 2-asetiltiyofen tiyosemikarbazon ligandın 1:1 stokiyometrik oranlarda oluşturduğu komplekste ligand molekülünde yer alan tiyon kükürt donör atomu iki bakır (I) merkezi arasında köprü oluşturarak dimerik bileşiği meydana getirmiştir [58]. Ligand molekülleri kristal yapıda nötral halde ve E konformasyonundadır (Şekil 1.51).



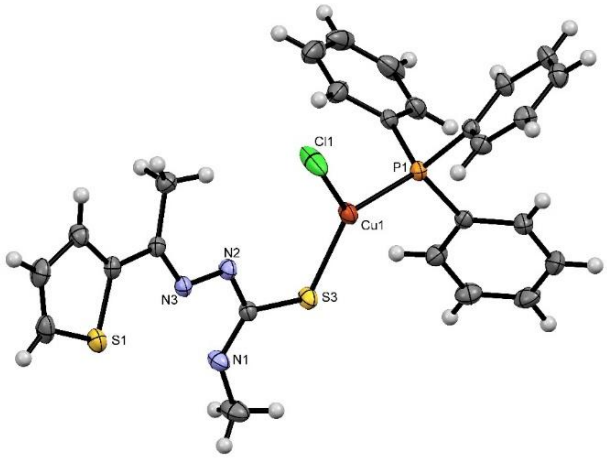
Şekil 1.51. [Cu_2(μ-S–Hattsc)$_2$(η^1-I)$_2$(Ph_3P)$_2$].2H_2O kompleksinin kristal yapısı

2-asetiltiyofen-N-metil tiyosemikarbazon (Hatmtsc) ligandının paladyum (II) iyonu oluşturduğu komplekste ligand molekülü deprotonlanarak anyonik olarak azometin azot, tiyon kükürt ve tiyofen halkasındaki karbon donör atomları ile üç dişli şelat olarak koordine olmuştur [59]. Ligand molekülü kristal yapıda Z konformasyonundadır (Şekil 1.52).



Şekil 1.52. [Pd(η^3-C,N,S-Hatmtsc)(Ph_3P)] kompleksinin kristal yapısı

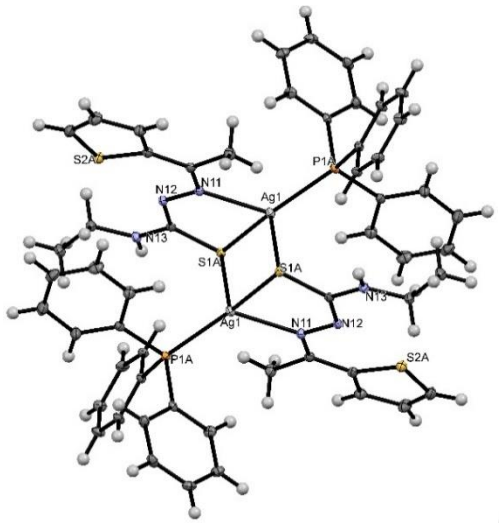
[CuCl(η^1-S-Hatmtsc)(Ph_3P)] kompleksinde 2-asetiltiyofen-N-metil tiyosemikarbazon ligandı bakır (I) merkezine nötral olarak tiyon formunda kükürt atomu ile tek dişli olarak bağlanmıştır [60]. Ligand molekülü E konformasyonundadır (Şekil 1.53).



Şekil 1.53. [CuCl(η^1-S-Hatmtsc)(Ph_3P)] kompleksinin kristal yapısı

[Ag_2(μ_2-N,S-Hatetsc)$_2$(Ph_3P)$_2$] kompleksinde 2-asetiltiyofen-N-etil tiyosemikarbazon (Hatetsc) ligandı gümüş (I) iyonuna anyonik olarak azometin azot ve tiyon kükürt atomlarıyla bağlanmıştır [56]. Kükürt donör atomu gümüş (I) iyonları arasında köprü oluşturarak dimerik yapıyı meydana getirmiştir. Ayrıca ligand molekülleri Z konformasyonunda bulunmaktadır

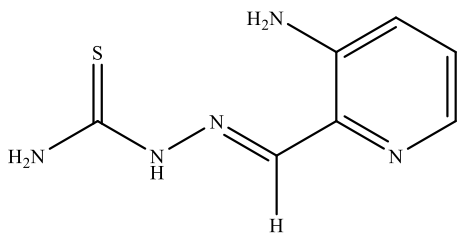
(Şekil 1.54). Literatürde yer alan [Ni(μ_2-N,S-Hatetsc)$_2$] [60] ve [Cu$_2$(κ^1N^3,κ^2S–Hatetsc)$_2$(Ph$_3$P)$_2$] [61] bileşiklerinde de aynı bağlanma türü bulunmaktadır.



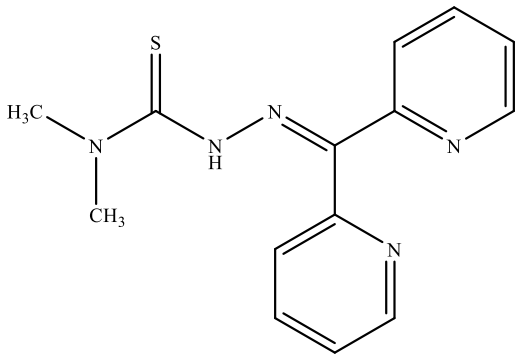
Şekil 1.54. [Ag$_2$(μ_2-N,S-Hatetsc)$_2$(Ph$_3$P)$_2$] kompleksinin kristal yapısı

1.2.3 Tiyosemikarbazon Türevi Ligandlar ve Metal Bileşiklerinin Biyolojik Özellikleri

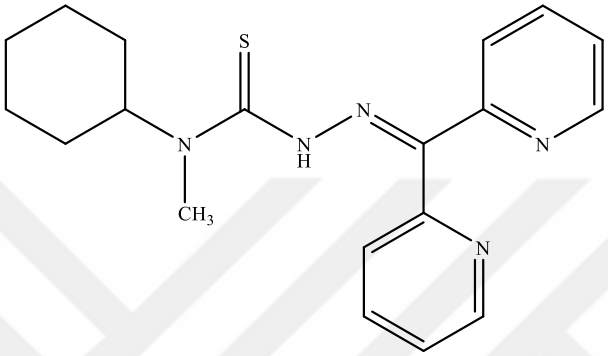
Tiyosemikarbazonlar, çeşitli biyolojik özelliklere sahip olan bileşiklerdir [62]. Uzun yıllardır araştırmacıların ilgisini çeken tiyosemikarbazonlar, 1960'larda çiçek hastalığının tedavisi için kullanılmıştır. 1-N-metilisatin-ß-tiyosemikarbazon bileşiği antiviral özellikleri ile bu hastalığa karşı kullanılan tiyosemikarbazon türevi bileşiktir [63]. Tiyosemikarbazon türevi bileşikler kanser kemoterapisinde de etkili sonuçlar vermiştir. 3-amino-2-karbaldehit tiyosemikarbazon (Triapin) ribonükleotid redüktaz enzimi inhibe eden ve kanser araştırmalarında faz II klinik testlere geçilmiş bir bileşiktir [64]. Benzer şekilde di-2-piridilketon-4,4-metil-3-tiyosemikarbazon ve di-2-piridilketon-4-siklohegzil-4-metil-3-tiyosemikarbazon bileşikleri de antikanser aktivite göstermiş ve faz I çalışmalarına geçilmiştir (Şekil 1.55) [65].



3-amino-2-karbaldehit tiyosemikarbazon



di-2-piridilketon-4,4-metil-3-tiyosemikarbazon



di-2-piridilketon-4-siklohekzil-4-metil-3-tiyosemikarbazon

Şekil 1.55. Antikanser özellikli tiyosemikarbazon bileşikleri

Gerçekleştirilen bir çalışmada N^4-sübstitüe-isatin-3-tiyosemikarbazon bileşiklerinin üreaz enzimini inhibe edici özellik gösterdiği rapor edilmiştir. Üreaz enzimi, mantar, alg ve çeşitli mikroorganizmalarda ürenin hidrolizini kataliz ederek amonyak ve karbamat oluşumunu sağlamaktadır. Bu da gastrointestinal sistemde hastalıklarına yol açabilen bir durumdur [66].

Tiyosemikarbazonların ana grup ve geçiş metali elementleriyle oluşturduğu bileşiklerin biyolojik olarak aktiflik gösterdikleri rapor edilmiştir. Bu bileşiklerin antikanser [5], antiviral [67], antibakteriyel [68], antifungal [69], antitüberküloz [70] ve antiinflamatuar [71] aktiviteye sahip oldukları belirlenmiştir.

Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon türevi ligandların bizmut (III) klorür ve bromür ile oluşturduğu bir dizi bileşiğin P. aeruginosa, E. coli, S. epidermidis and S. aureus bakterilerine karşı antibakteriyel özellik gösterdiği belirtilmiştir. Ayrıca bu bileşiklerin insan meme kanseri hücresine (MCF-7) karşı düşük konsantrasyonlarda (IC_{50} = 5.4-8.0 μM) sitotoksik özellikte olduğu belirtilmiştir [49].

Bir diğer çalışmada ise asetilaseton-S-metil tiyosemikarbazonun çinko ile oluşturduğu kompleksler sentezlenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Bu bileşiklerin antikanser aktiviteleri MTT tekniği ile tespit edilmiş ve sonuçlar cisplatinden daha etkili olduğunu göstermiştir. Ayrıca bu bileşiklerin normal hücrelere olan etkisi HUVEC hücre hattında araştırılmış ve normal hücrelerin canlılığına olumsuz bir etki yapmadığı belirlenmiştir [72].

Sıtma, insanları etkileyen en önemli hastalıklarından biri olmaya devam etmektedir. İnsanların ölümüne neden olan bu hastalığa karşı yapılan çalışmalarda antiparazitik bileşikler sentezleme çalışmaları günümüzde sürdürülmektedir. Yapılan bir çalışmada tiyosemikarbazonların altın komplekslerinin *Plasmodium falciparum* malarya (sıtma) parazitine karşı etkileri incelenmiş ve iyi sonuçlar verdiği görülmüştür [73].

Diasetil-bis(N-metiltiyosemikarbazon) ligandının altın (III) kompleksi toksik olmayan 12.5μM konsantrasyonda TZM-bl hücrelerinin viral enfeksiyonunu %98 oranında inhibe ettiği rapor edilerek antiviral özelliği ortaya konmuştur.

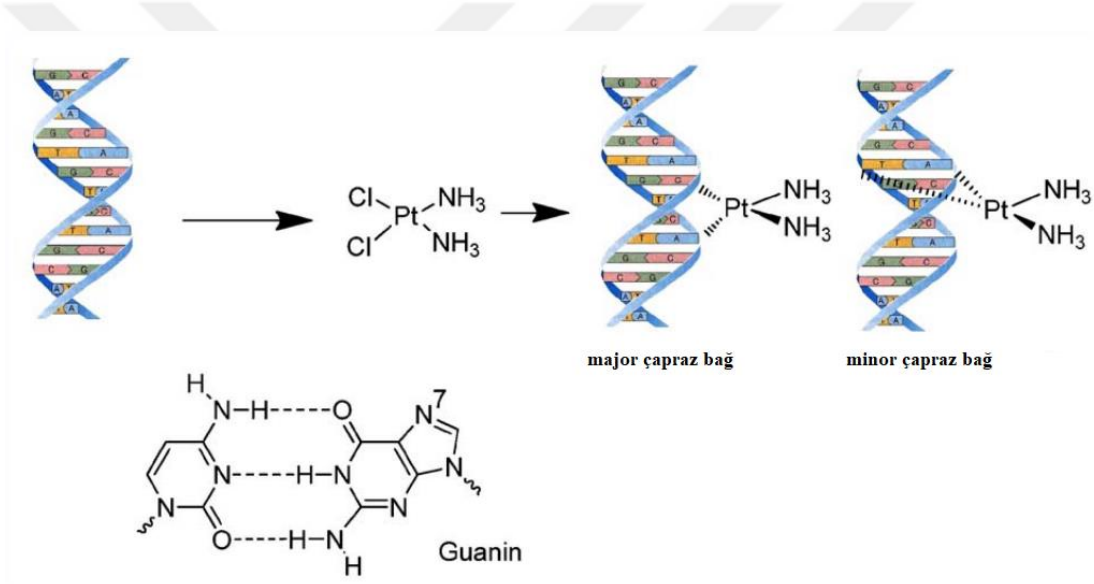
1.3 Biyolojik Aktivite

Kanser, her yıl dünya genelinde milyonlarca insanın ölümüne neden olan bir hastalıktır. Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ) verilerine göre her altı ölümden birinin kanserle ilişkili olduğu belirtilmiştir. Kanser vücuttaki anormal hücrelerin kontrolsüz bir şekilde büyümesi olarak tanımlanmaktadır [74]. Vücutta kanser geliştiğinde, eski hücreler ölmez ve bunun yerine kontrolden çıkarak yeni anormal hücreleri oluştururlar. Bu anormal hücreler hızlı DNA replikasyonuna neden olarak normal hücrelerin protein salgılamasını inhibe ederler. Bu şekilde kanserli hücreler vücutta yayılarak hastalık seviyesine gelmektedir.

Kanser, bulunduğu doku ve organlara göre isimler almaktadır. Akciğer kanseri, meme kanseri, rahim ağzı kanseri ve prostat kanseri en yaygın olarak görülen türlerindendir. Bu kanser türleri arasında meme kanseri kadınlarda ölümlere en fazla sebep olan hastalıktır ve her dört kadından biri bundan etkilenmektedir [74].

Kanser tedavilerinde cerrahi, kemoterapi ve radyoterapi gibi yöntemler mevcuttur. Ancak bu tedavi yöntemlerinde normal hücrelere de zarar verilebilmektedir. Kemoterapi yöntemindeki ilaçlar kanserli hücrelerin gelişimini ve çoğalmasını önlemek için kullanılmaktadır [75].

Eski zamanlarda çeşitli yaralar ve hastalıklar için kullanılan metaller, ilerleyen yıllarda özellikle cisplatinin keşfedilmesiyle kanser için de kullanılmaya başlanmıştır. Bir kemoterapi ajanı olan cisplatin, kare düzlem yapıya ve merkezinde bir platin metali iyonuna sahip bir bileşiktir [76]. Cisplatin, platin bazlı ilaçların ilk üyesidir. İlerleyen yıllarda karboplatin ve oksaplatin bileşikleri keşfedilmiştir. Platin içeren bu ilaçlar meme kanseri, mide kanseri, kolon kanseri, prostat kanseri ve akciğer kanseri tedavilerinde kullanılmaktadır. Cisplatinin etki mekanizması tam anlaşılamamasına rağmen hücre ve çekirdek içerisine sonra DNA ile etkileşime giren $[(Pt(NH_3)_2Cl(OH_2)]^+$ ve $[(Pt(NH_3)_2(OH_2)_2]^+$ türlerine dönüştüğü bilinmektedir. Platin iyonu çapraz bağlar oluşturmak için pürinlerin N^7 konumuna kovalent olarak bağlanmaktadır (Şekil 1.48). Platinin DNA'ya bağlanmasıyla ilacın sitotoksisitesinden sorumlu olan bir dizi hücresel süreç aktifleşmektedir [77].



Şekil 1.56. Cisplatinin etki mekanizması

1.4 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

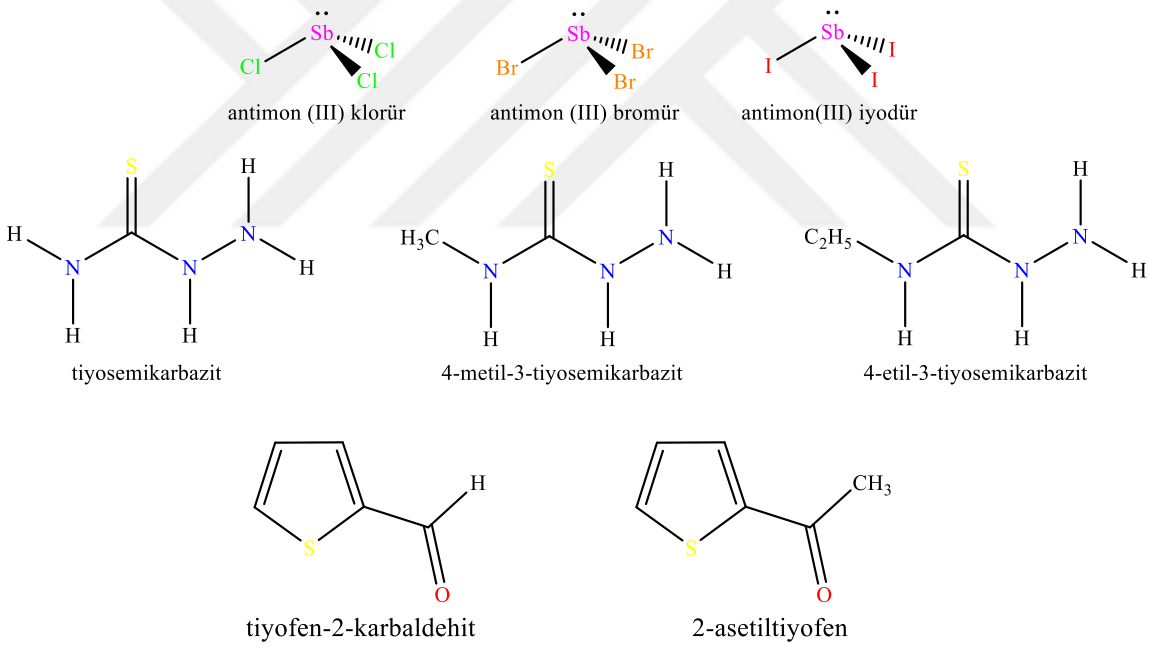
Bu çalışmanın amacı biyolojik olarak etkili yeni antimon (III) halojenür-tiyosemikarbazon bileşiklerinin sentezlenmesidir. Bu kapsamda altı adet tiyosemikarbazon bileşiği ligand olarak sentezlenmiştir. Bu bileşikler: tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon, tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon, tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazon, 2-asetiltiyofen tiyosemikarbazon, 2-asetiltiyofen-N-metil tiyosemikarbazon, 2-asetiltiyofen-N-etil tiyosemikarbazondur. Bu ligandların antimon (III) klorür, antimon (III) bromür ve antimon (III) iyodür ile oluşturduğu 18 adet yeni bileşik sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin kimyasal yapıları çeşitli analizler ve spektroskopik yöntemler

(erime noktası, elementel analiz, FT-IR spektroskopisi, FT-Raman spektroskopisi, ^{1}H ve ^{13}C-NMR spektroskopisi, TG-DTA, UV) kullanılarak aydınlatılmıştır. Tek kristal X-ışınımı kırınımı analizine uygun olan bileşiklerin kimyasal yapıları bu yöntemle belirlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin insan göğüs kanseri hücresine (MCF-7) karşı sitotoksik aktiviteleri in vitro ortamda ortaya konmuştur. Ayrıca elde edilen antimon(III) tiyosemikarbazon komplekslerinin ve serbest haldeki tiyosemikarbazon ligandlarının gram negatif (*Pseudomonas Aeruginosa, Escherichia Coli*) ve gram pozitif (*Staphylococcus Epidermidis, Staphylococcus Aureus*) bakterilere karşı etkinliği test edilmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu tez çalışmasının deneysel kısımda kullanılan kimyasallar şu şekildedir: Tiyosemikarbazit (CH_5N_3S) (Aldrich, %99), 4-metil-3-tiyosemikarbazit ($C_2H_7N_3S$) (Aldrich, %99), 4-etil-3-tiyosemikarbazit ($C_3H_9N_3S$) (Aldrich, %99), tiyofen-2-karbaldehit (C_5H_4OS) (Aldrich, %99), 2-asetiltiyofen (C_6H_6OS) (Aldrich, %98), antimon (III) klorür ($SbCl_3$) (Aldrich, %99), antimon (III) bromür ($SbBr_3$) (Aldrich, %99), antimon (III) iyodür (SbI_3) (Aldrich, %99), distile su (H_2O), asetik asit (CH_3CO_2H), aseton (CH_3COCH_3), asetonitril (CH_3CN), benzen (C_6H_6), dimetilsülfoksit (C_2H_6SO), diklorometan (CH_2Cl_2), etil asetat ($C_4H_8O_2$), etanol (C_2H_5OH), metanol (CH_3OH), toluen (C_7H_8). Kullanılan tüm katı ve sıvı kimyasal maddelere ek bir saflaştırma işlemi uygulanmamış ve ticari olarak satın alınmıştır. Sentez aşamalarında kullanılan kimyasallardan bazılarının kimyasal yapıları Şekil 2.1'de gösterilmiştir



Şekil 2.1. Kullanılan bazı kimyasalların molekül yapıları

2.2 Kullanılan Cihazlar

Sentez ve karakterizasyon çalışmalarında Kern PLS ve Kern ACJ-ACS marka hassas terazi, Velp AM4 marka ısıtıcılı magnetik karıştırıcı, Motic BA 310POL polarize mikroskop, VWR Phenemenal pH 1000L pH metre, VWR USC-T300 ultrasonik banyo, GFL 2001/2 saf su cihazı, Binder ED53 etüv, VWR marka vorteks, BUCHI marka R-3 Basic Rotary cihazları

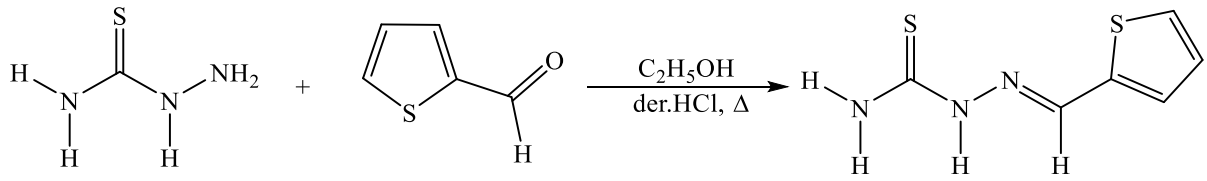
kullanılmıştır. Sentezlenen tüm ligandların ve antimon (III) bileşiklerinin erime noktası aralığı tayinleri Stuart SMP30 marka erime noktası cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bileşiklerin molar iletkenlik değerleri VWR marka Phenemenal CO 3000L model kondüktometre cihazı ile belirlenmiştir. Elementel analizler, Carlo Erba EA MODEL 1108 element analizörü ile alınmıştır. 4000-400 cm-1 frekans değeri aralığında ATR tekniği ile Bruker Optics, Vertex 70 FT-IR spektrometresi ile FT-IR spektrumları kaydedilmiştir. FT-Raman spektrumları, 2.0 çözünürlükteki Renishaw In Viaspectrometer cihazı ile oda sıcaklığında düşük güçlü (~30mW) yeşil (780) mm lazer kullanılarak alınmıştır. Termal Gravimetri-Differansiyel Termal Analizleri (TG-DTA), dakikada 10°C ısıtma hızı ile azot gazı (N_2) altında (50 cm^3/dk) Seiko SII TG/DTA 7200 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. ^1H ve ^{13}C-NMR spektrumları dimetilsülfoksit çözeltisinde Varian Unity Inova 600 MHz model NMR spektroskopisi cihazı ile elde edilmiştir. UV spektrumları çalışmalarında Shimadzu UV-2600 UV–Vis-spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Kristal yapı analizleri Rigaku Xcalibur diffractometer ile belirlenmiştir.

2.3 Sentez Çalışmaları

2.3.1 Tiyosemikarbazon Türevi Ligandların Sentezi

2.3.1.1 Tiyofen-2-karbaldehit Tiyosemikarbazonun (Httsc) Sentezi:

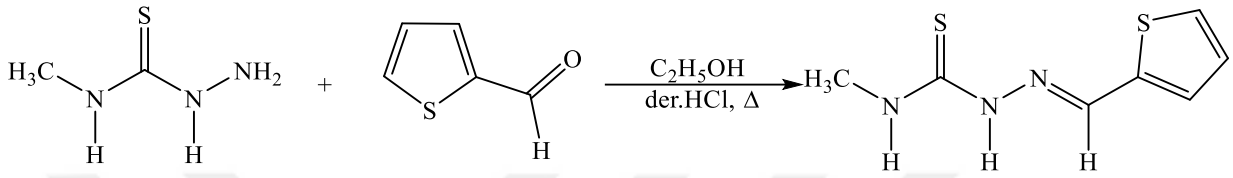
5.0 mmol 0,455 gram tiyosemikarbazit 20 ml etanolde tamamen çözündükten sonra üzerine 5.0 mmol 0,477 ml tiyofen-2-karbaldehit ilave edildi. Ardından bu karışıma 8 damla derişik hidroklorik asit damlatıldı. Reaksiyon 250°C'de, 5 saat geri soğutucu altında karıştırıldı (Şekil 2.2). Daha sonra süzme işlemi gerçekleştirildi. 1 gün sonra kristaller toplandı. Sıcak etanol ile tekrardan kristallendirilerek saflaştırma işlemi gerçekleştirildi. 1 gün sonra sarı kristaller elde edildi.



Şekil 2.2. Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.3.1.2 Tiyofen-2-karbaldehit-N-Metil Tiyosemikarbazonun (Htmtsc) Sentezi:

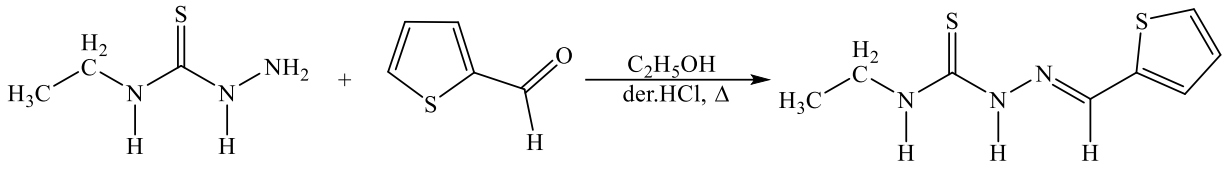
5.0 mmol 0,526 gram 4-metil-3-tiyosemikarbazit 20 ml etanolde tamamen çözündükten sonra üzerine 5.0 mmol 0,477 ml tiyofen-2-karbaldehit ilave edildi. Ardından bu karışıma 8 damla derişik hidroklorik asit damlatıldı. Reaksiyon 250°C'de, 5 saat geri soğutucu altında karıştırıldı (Şekil 2.3). Daha sonra süzme işlemi gerçekleştirildi. 1 gün sonra kristaller toplandı. Sıcak etanol ile tekrardan kristallendirilerek saflaştırma işlemi gerçekleştirildi. 1 gün sonra sarı kristaller elde edildi.



Şekil 2.3. Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazonun sentez reaksiyonu

2.3.1.3 Tiyofen-2-karbaldehit-N-Etil Tiyosemikarbazonun (Htetsc) Sentezi:

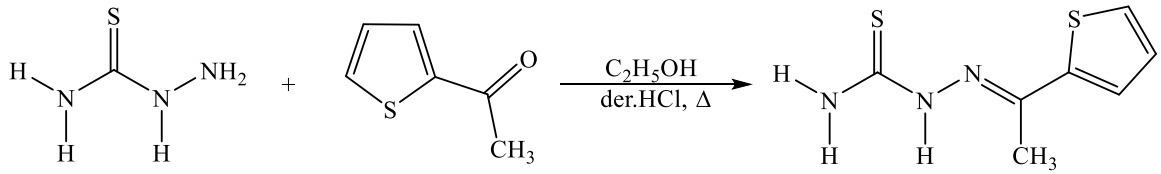
5.0 mmol 0,596 gram 4-etil-3-tiyosemikarbazit 20 ml etanolde tamamen çözündükten sonra üzerine 5.0 mmol 0,477 ml tiyofen-2-karbaldehit ilave edildi. Ardından bu karışıma 8 damla derişik hidroklorik asit damlatıldı. Reaksiyon 250°C'de, 5 saat geri soğutucu altında karıştırıldı (Şekil 2.4). Daha sonra süzme işlemi gerçekleştirildi. 1 gün sonra kristaller toplandı. Sıcak etanol ile tekrardan kristallendirilerek saflaştırma işlemi gerçekleştirildi. 1 gün sonra sarı kristaller elde edildi.



Şekil 2.4. Tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazonun sentez reaksiyonu

2.3.1.4 2-Asetiltiyofen Tiyosemikarbazonun (Hattsc) Sentezi:

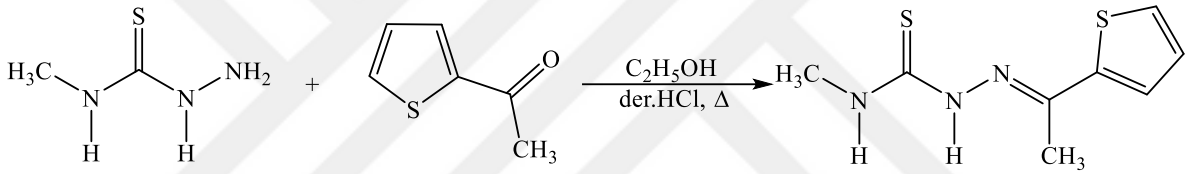
5 mmol 0,456 gram tiyosemikarbazit 20 ml etanol içerisinde tamamen çözündü. Bu çözeltiye eş molar 551 µl tiyofen-2-karbaldehit damla damla ilave edildi. Ardından karışıma 8 damla der. HCl eklendi. Sarı renkli çözelti 4-5 saat 250°C sıcaklıkta geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon çözeltisi süzülerek oda sıcaklığında bekletildi. Sarı renkli kristaller toplandı (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. 2-Asetiltiyofen tiyosemikarbazonun sentez reaksiyonu

2.3.1.5 2-Asetiltiyofen-N-Metil (Hatmtsc) Tiyosemikarbazonun Sentezi:

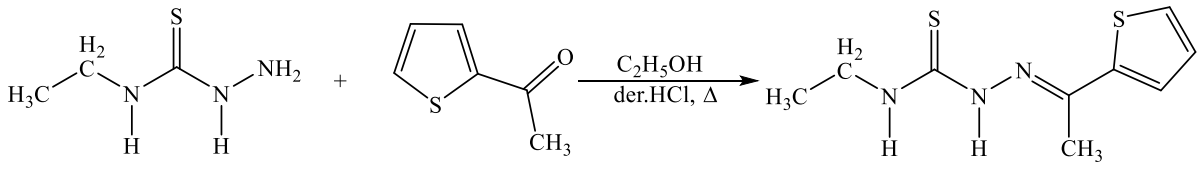
5.0 mmol 0,526 gram 4-metil-3-tiyosemikarbazit 20 ml etanolde tamamen çözündükten sonra üzerine 5.0 mmol 0.551 ml 2-asetiltiyofen ilave edildi. Ardından bu karışıma 8 damla derişik hidroklorik asit damlatıldı. Reaksiyon 250°C'de, 5 saat geri soğutucu altında karıştırıldı (Şekil 2.6). Daha sonra süzme işlemi gerçekleştirildi. 1 gün sonra kristaller toplandı. Sıcak etanol ile tekrardan kristallendirilerek saflaştırma işlemi gerçekleştirildi. 1 gün sonra sarı kristaller elde edildi.



Şekil 2.6. 2-Asetiltiyofen-N-metil tiyosemikarbazonun sentez reaksiyonu

2.3.1.6 2-Asetiltiyofen-N-Etil (Hatetsc) Tiyosemikarbazonun Sentezi:

5.0 mmol 0,596 gram 4-etil-3-tiyosemikarbazit 20 ml etanolde tamamen çözündükten sonra üzerine 5.0 mmol 0.551 ml 2-asetiltiyofen ilave edildi. Ardından bu karışıma 8 damla derişik hidroklorik asit damlatıldı. Reaksiyon 250°C'de, 5 saat geri soğutucu altında karıştırıldı (Şekil 2.7). Daha sonra süzme işlemi gerçekleştirildi. 1 gün sonra kristaller toplandı. Sıcak etanol ile tekrardan kristallendirilerek saflaştırma işlemi gerçekleştirildi. 1 gün sonra sarı kristaller elde edildi.

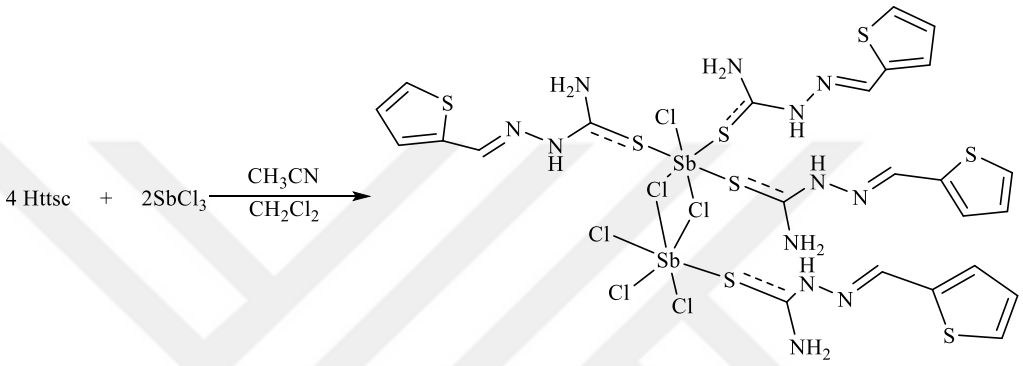


Şekil 2.7. 2-Asetiltiyofen-N-etil tiyosemikarbazonun sentez reaksiyonu

2.3.2 Antimon (III) Halojenür Bileşiklerin Sentezi

2.3.2.1 {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Httsc)$_3(\mu$-Cl)$SbCl_3(\eta^1$-S-(Httsc)]} (1) Kompleksinin Sentezi:

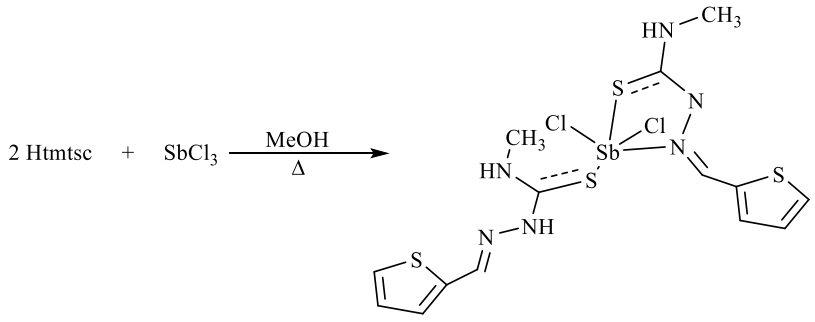
1.0 mmol tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon (0,185 gram) 10 ml asetonitril çözücüsü içerisinde kısmen çözündü. Bu karışıma 0,50 mmol antimon(III) klorürün (0,114 gram) 10 ml diklorometanda hazırlanan çözeltisi ilave edildi (Şekil 2.8). Oluşan sarı berrak reaksiyon çözeltisi 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Ardından filtre edilerek, oda sıcaklığında kristallendirilmeye bırakıldı. Turuncu renkli kristaller toplandı.



Şekil 2.8. {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Httsc)$_3(\mu_2$-Cl)$SbCl_3(\eta^1$-S-(Httsc)]} (1) kompleksinin sentez reaksiyonu

2.3.2.2 {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Htmtsc))$(\kappa^2$-N^3,S-(Htmtsc))]} (2) Kompleksinin Sentezi:

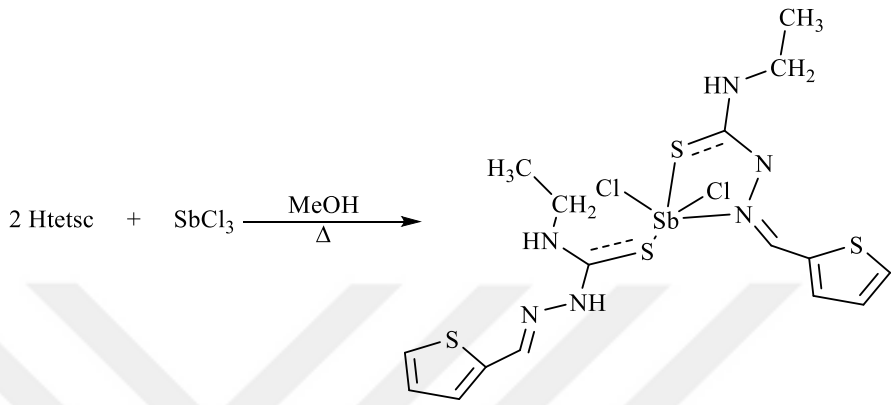
0,50 mmol antimon(III) klorür (0,114 gram) 10 ml metanolde tamamen çözündü. Bu çözeltiye 1.0 mmol tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazonun (0,199 gram) 10 ml metanoldeki çözeltisi eklendi. Açık sarı renkli berrak çözelti 50°C'de, 3 saat, geri soğutucu altında karıştırıldı, süzüldü (Şekil 2.9). Oda sıcaklığında kristallendirilmeye bırakıldı. Birkaç gün sonra sarı kristaller toplandı.



Şekil 2.9. {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Htmtsc))$(\kappa^2$-N^3,S-(Htmtsc))]} (2) kompleksinin sentez reaksiyonu

2.3.2.3 {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Htetsc))(κ^2-N^3,S-(Htetsc))]}.(CH_3OH) (3) Kompleksinin Sentezi:

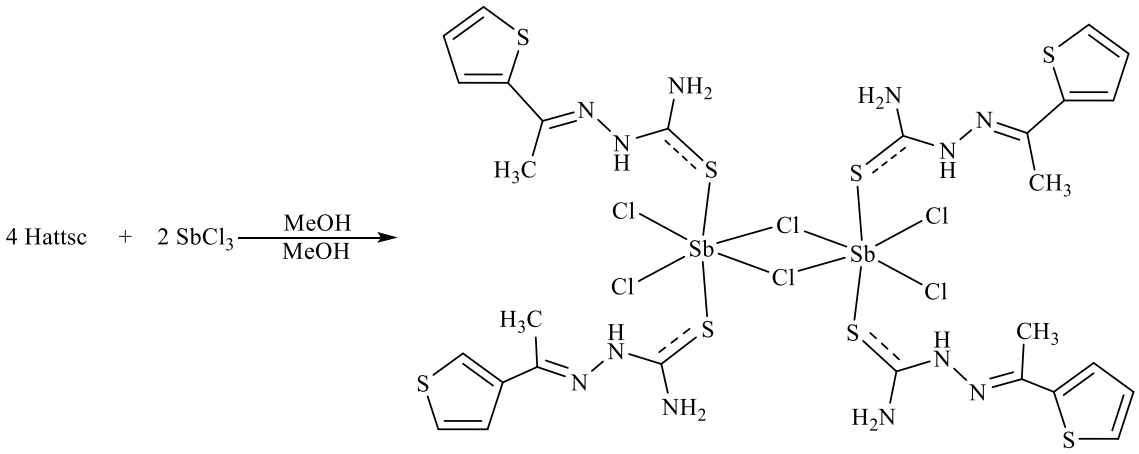
1.0 mmol tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazonun (0,213 gram) 10 ml metanoldeki çözeltisi, 0,50 mmol antimon(III) klorürün (0,114 gram) aynı çözücüdeki çözeltisine ilave edildi. 3 saat, 50°C'de karıştırıldıktan sonra süzülerek oda sıcaklığında kristallendirilmeye bırakıldı (Şekil 2.10). Sarı kristaller toplandı.



Şekil 2.10. {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Htetsc))(κ^2-N^3,S-(Htetsc))]}.(CH_3OH) (3) kompleksinin sentez reaksiyonu

2.3.2.4 {[$SbCl_2(\mu_2$-Cl)(η^1-S-$(Hattsc)_2]_2$} (4) Kompleksinin Sentezi:

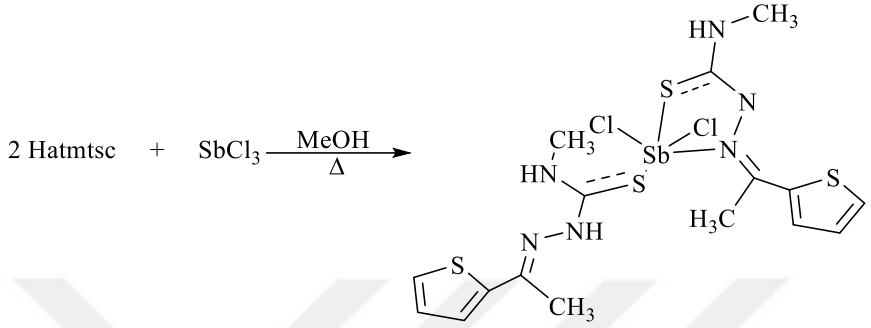
1.0 mmol 2-asetiltiyofen tiyosemikarbazonun (0,199 gram) 10 ml metanoldeki çözeltisi, 0,50 mmol antimon(III) klorürün (0,114 gram) aynı çözücüdeki çözeltisine ilave edildi. 3 saat, 50°C'de karıştırıldıktan sonra süzülerek oda sıcaklığında kristallendirilmeye bırakıldı (Şekil 2.11). Sarı renkli tozlar toplandı.



Şekil 2.11. {[$SbCl_2(\mu_2$-Cl)(η^1-S-$(Hattsc)_2]_2$} (4) kompleksinin sentez reaksiyonu

2.3.2.5 {[$SbCl_2(\kappa^2$-N^3,S-(Hatmtsc))]} (5) Kompleksinin Sentezi:

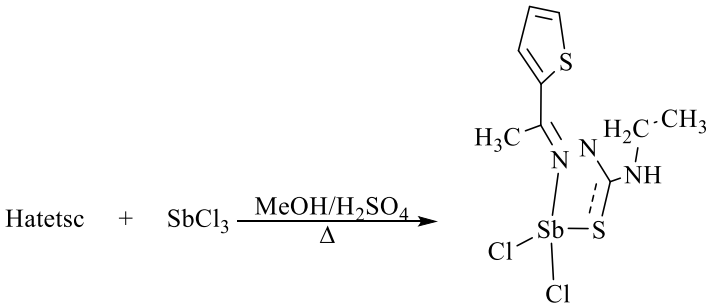
0.5 mmol 0.107 gram ligand 10 ml metanolde tamamen çözündü ve 0.5 mmol 0.114 gram $SbCl_3$'ün 10 ml metanoldeki çözeltisine ilave edildi. Elde edilen sarı renkli çözelti 3 saat 100°C sıcaklıkta karıştırıldı. Ardında süzülerek oda sıcaklığında kristallendirilmeye bırakıldı. Sarı kristaller toplandı (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. [$SbCl_2(\eta^1$-S-(Hatmtsc)(κ^2-N^3,S-(Hatmtsc))]} (5) kompleksinin sentez reaksiyonu

2.3.2.6 {[$SbCl_2(\kappa^2$-N^3,S-(Hatetsc))]} (6) Kompleksinin Sentezi:

0.50 mmol 2-asetiltiyofen-N-metil tiyosemikarbazonun (0.113) gram ligandın 10 ml metanoldeki çözeltisi, 0.50 mmol antimon(III) klorürün (0,114 gram) 10 ml metanol ve 5 damla der. H_2SO_4'deki çözeltisine ilave edildi. Reaksiyon 3 saat boyunca 100°C'de karıştırıldıktan sonra süzülerek oda sıcaklığına bırakıldı (Şekil 2.13). Sarı renkli kristaller toplandı.

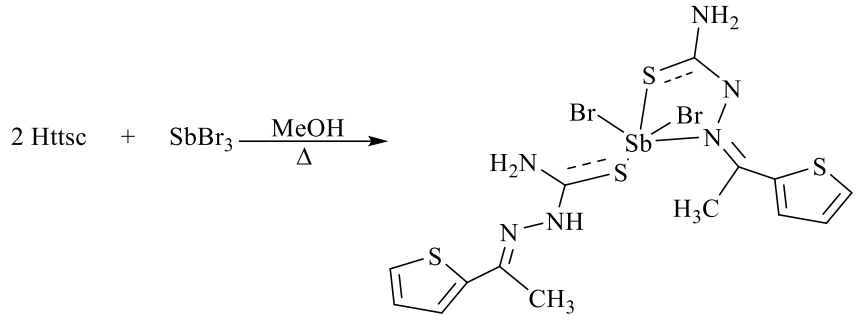


Şekil 2.13. {[$SbCl_2(\kappa^2$-N^3,S-(Hatetsc))]} (6) kompleksinin sentezi reaksiyonu

2.3.2.7 {[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Httsc))(κ^2-N^3,S-(Httsc))]} (7) Kompleksinin Sentezi:

1.0 mmol tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazonun (0.185 gram) 10 ml metanoldeki çözeltisi, 0.50 mmol antimon(III) bromürün (0.180 gram) 10 ml metanoldeki çözeltisine

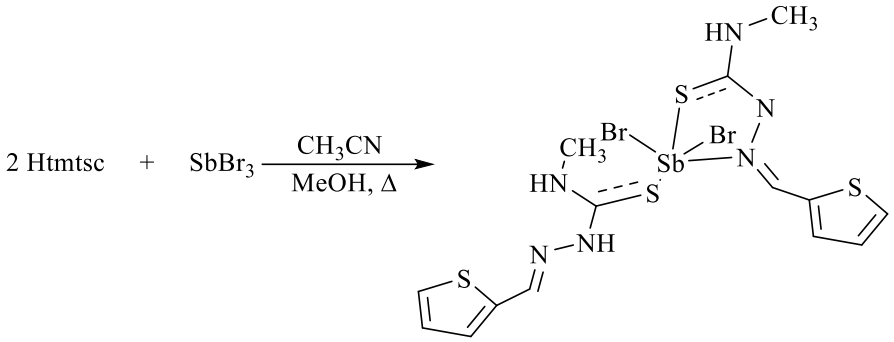
eklendi. Reaksiyon 3 saat 100°C'de karıştırıldı (Şekil 2.14). Ardından süzülerek oda sıcaklığına bırakıldı, sarı renkli tozlar toplandı.



Şekil 2.14. {[$SbBr_3$(η^1-S-(Httsc))(κ^2-N^3,S-(Httsc))]} (7) kompleksinin sentez reaksiyonu

2.3.2.8 {[$SbBr_2$(η^1-S-(Htmtsc))(κ^2-N^3,S-(Htmtsc))]} (8) Kompleksinin Sentezi:

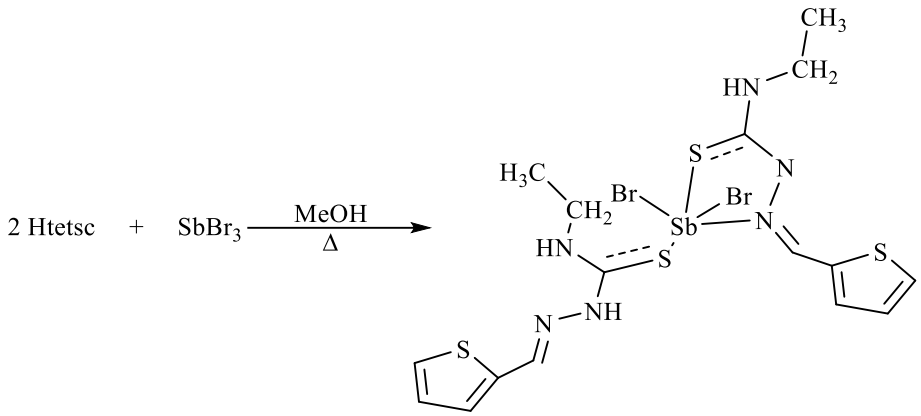
0,50 mmol antimon(III) bromür (0.180 gram) 10 ml metanolde tamamen çözündü. Bu çözeltiye 1.0 mmol tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazonun (0,199 gram) 10 ml asetonitrildeki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon çözeltisi 3 saat, 50°C'de, geri soğutucu altında karıştırıldıktan sonra (Şekil 2.15) süzülerek oda sıcaklığında kristallendirilmeye bırakıldı. Sarı kristaller toplandı.



Şekil 2.15. {[$SbBr_2$(η^1-S-(Htmtsc))(κ^2-N^3,S-(Htmtsc))]} (8) kompleksinin sentez reaksiyonu

2.3.2.9 {[$SbBr_2$(η^1-S-(Htetsc))(κ^2-N^3,S-(Htetsc))]} (9) Kompleksinin Sentezi:

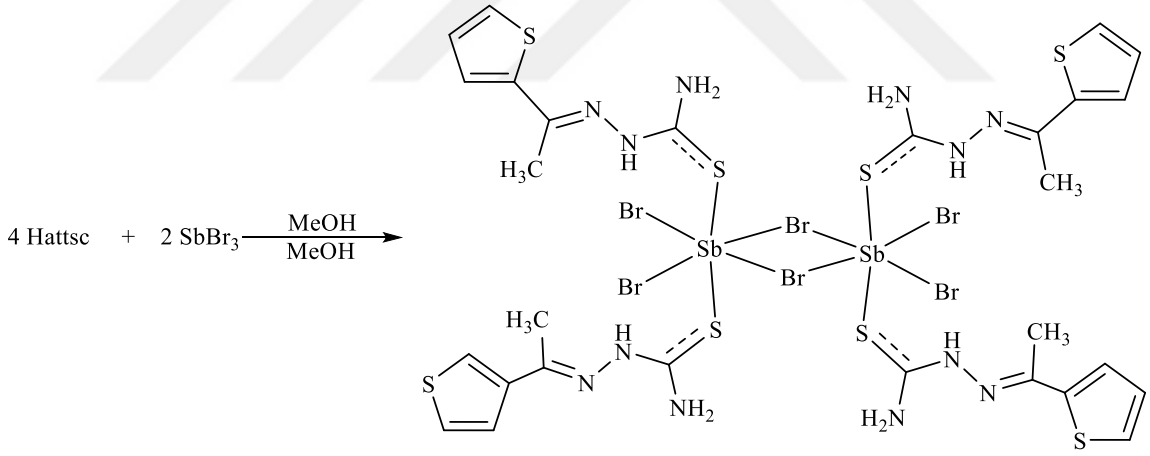
1.0 mmol tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazonun (0,213 gram) 10 ml metanoldeki çözeltisi, 0,5 mmol antimon(III) bromürün (0,180 gram) aynı çözücüdeki çözeltisi üzerine yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon 3 saat, 50°C'de, geri soğutucu altında karıştırıldı (Şekil 2.16). Sarı kristaller 3 gün sonunda toplandı.



Şekil 2.16. {[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Htetsc))(κ^2-N^3,S-(Htetsc))]} (9) kompleksinin sentez reaksiyonu

2.3.2.10 {[$SbBr_2(\mu_2$-Br)(η^1-S-(Hattsc)$_2$]$_2$} (10) Kompleksinin Sentezi:

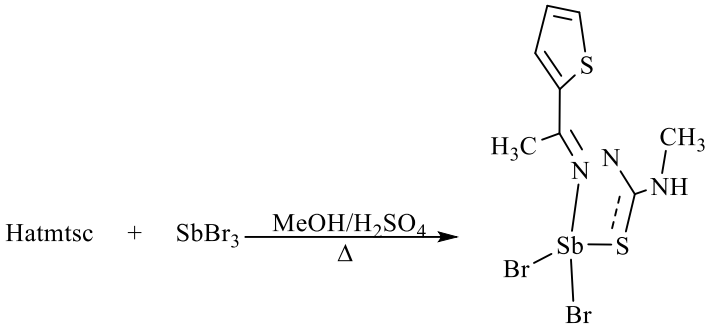
1.0 mmol 2-asetiltiyofen tiyosemikarbazonun (0,199 gram) 10 ml metanoldeki çözeltisi, 0,50 mmol antimon(III) bromürün (0,180 gram) aynı çözücüdeki çözeltisine ilave edildi. 3 saat, 50°C'de karıştırıldıktan sonra süzülerek oda sıcaklığında kristallendirilmeye bırakıldı (Şekil 2.17). Sarı renkli tozlar toplandı.



Şekil 2.17. {[$SbBr_2(\mu_2$-Br)(η^1-S-(Hattsc)$_2$]$_2$} (10) kompleksinin sentez reaksiyonu

2.3.2.11 {[$SbBr_2(\kappa^2$-N^3,S-(Hatmtsc))]} (11) Kompleksinin Sentezi:

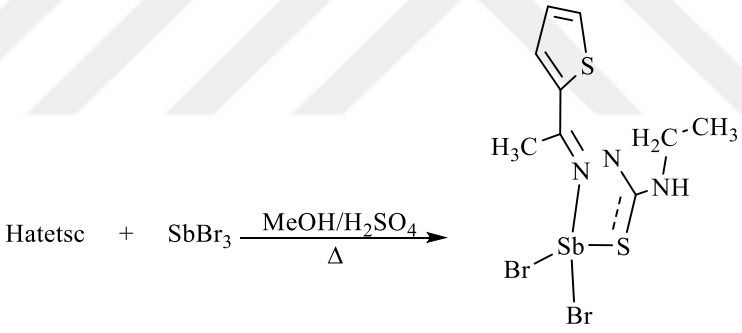
0.50 mmol 2-asetiltiyofen-N-metil tiyosemikarbazon (0,107 gram) 10 ml metanolde çözündükten sonra 0.50 mmol antimon(III) bromürün (0,180 gram) 10 ml metanol ve 5 damla H_2SO_4'deki çözeltisine ilave edildi. Karışım 3 saat boyunca 100°C'de karıştırıldı (Şekil 2.18). Turuncu renkli reaksiyon çözeltisi süzülerek 5°C'lik ortama konuldu ve 2 gün sonra sarı renkli kristaller toplandı.



Şekil 2.18.{[$SbBr_2(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatmtsc))$]} (11) kompleksinin sentez reaksiyonu

2.3.2.12 {[$SbBr_2(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatetsc))$]} (12) Kompleksinin Sentezi:

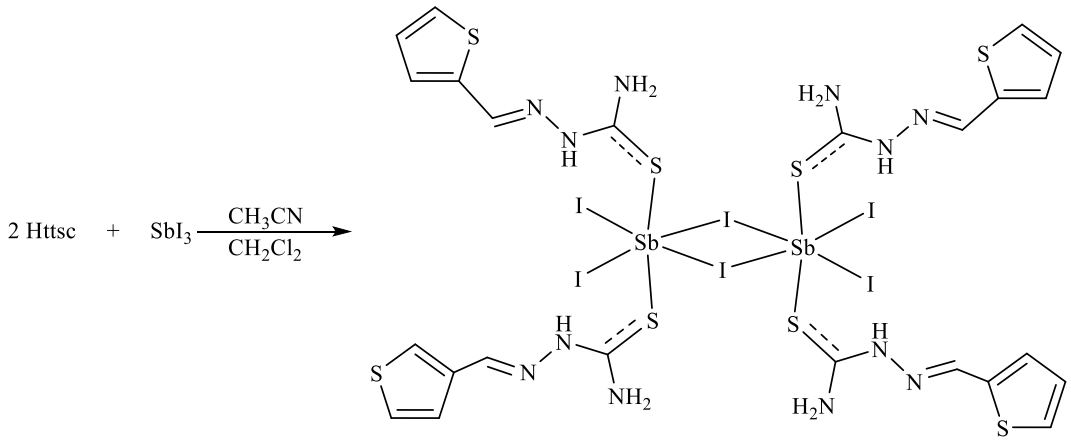
0.50 mmol 2-asetiltiyofen-N-etil tiyosemikarbazon (0,113 gram) 10 ml metanolde tamamen çözündü. 0.50 mmol antimon(III) bromür (0,180 gram) 10 ml metanol ve 5 damla H_2SO_4 içerisinde tamamen çözündü ve bu çözeltiye ligand çözeltisi yavaş yavaş eklendi. Oluşan sarı reaksiyon 3 saat, 100°C'de geri soğutucu altında karıştırılıp süzüldü (Şekil 2.19). Sarı renkli kristaller çözücünün oda sıcaklığında buharlaşması ile 2 gün sonunda elde edildi.



Şekil 2.19. {[$SbBr_2(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatetsc))$]} (12) kompleksinin sentez reaksiyonu

2.3.2.13 {[$SbI_2(\mu_2\text{-}I)(\eta^1\text{-}S\text{-}(Httsc)_2]_2$} (13) Kompleksinin Sentezi:

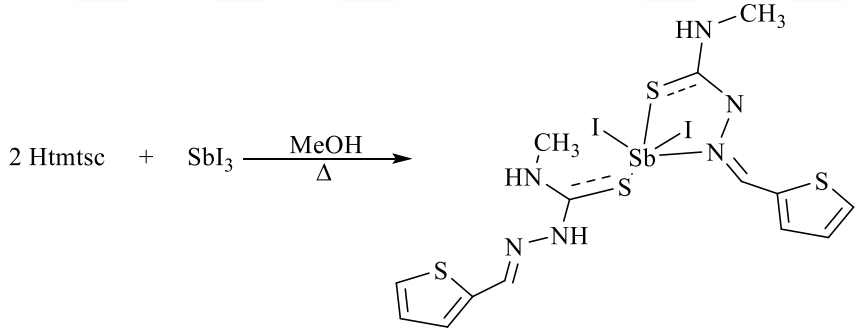
1.0 mmol tiyofen-2-karbadehit tiyosemikarbazon (0,185 gram) 10 ml asetonitril çözücüsünde ısıtılarak tamamen çözündü. 0,50 mmol antimon(III) iyodürün (0,251 gram) 10 ml diklorometan içerisindeki karışımına ligand çözeltisi ilave edildi. 3 saat, oda sıcaklığında karıştırılan reaksiyon çözeltisi süzülerek oda sıcaklığında kristallendirilmeye bırakıldı (Şekil 2.20). Turuncu renkli kristaller toplandı.



Şekil 2.20. {[$SbI_2(\mu_2\text{-}I)(\eta^1\text{-}S\text{-}(Httsc)_2]_2$} (13) kompleksinin sentez reaksiyonu

2.3.2.14 {[$SbI_2(\eta^1$-S-(Htmtsc)(κ^2-N^3,S-(Htmtsc)]} (14) Kompleksinin Sentezi:

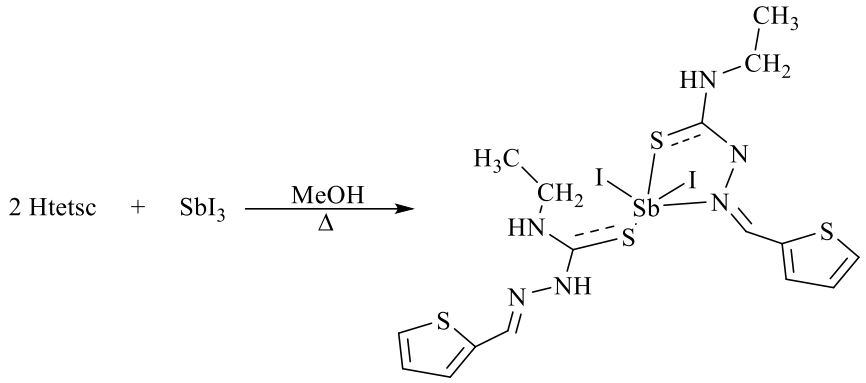
0.50 mmol tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon (0.099 gram) 10 ml metanolde tamamen çözündü. 0.25 mmol antimon(III) iyodürün (0,125 gram) 10 ml metanolde karışımı hazırlandı ve ligand çözeltisi bu karışıma ilave edildi. Koyu sarı renkli toz içeren karışım 3 saat 100°C sıcaklıkta geri soğutucu altında karıştırıldı (Şekil 2.21). Ardından süzülerek koyu sarı renkli tozlar toplandı.



Şekil 2.21. {[$SbI_2(\eta^1$-S-(Htmtsc)(κ^2-N^3,S-(Htmtsc)]} (14) kompleksinin sentez reaksiyonu

2.3.2.15 {[$SbI_2(\eta^1$-S-(Htetsc)(κ^2-N^3,S-(Htetsc)]} (15) Kompleksinin Sentezi:

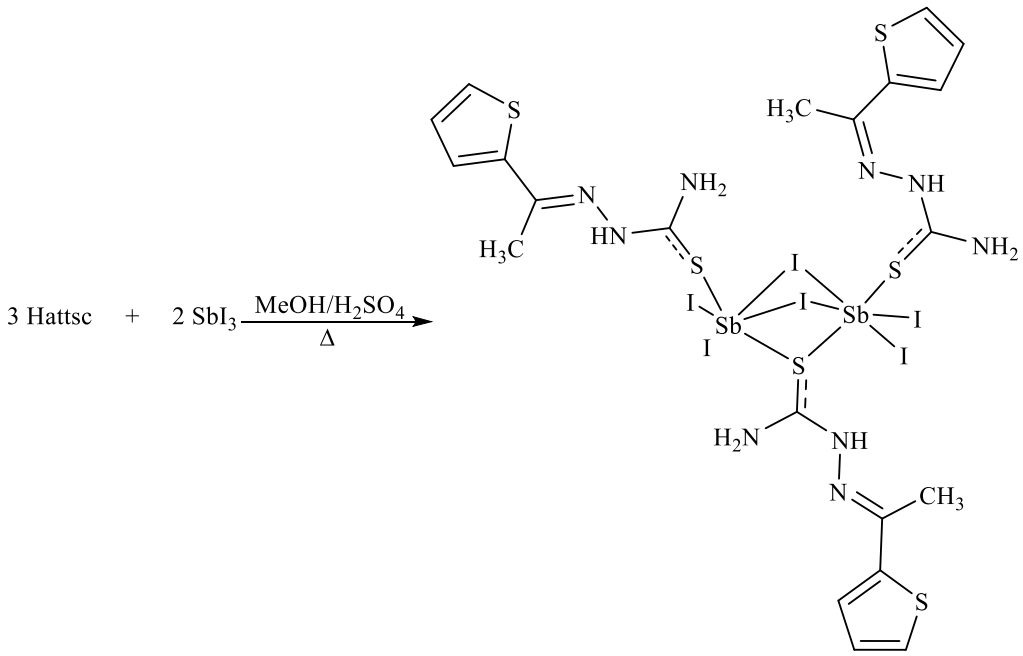
0.50 mmol tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazon (0,106 gram) 10 ml metanol içerisinde çözündü. 0.25 mmol antimon(III) iyodür (0,125 gram) 10 ml metanolde bir süre karıştırıldıktan sonra üzerine ligand çözeltisi ilave edildi. Karışım 3 saat boyunca 100°C sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra süzüldü. Koyu sarı renkli tozlar toplandı (Şekil 2.22).



Şekil 2.22. {[SbI_2(η^1-S-(Htetsc)(κ^2-N^3,S-(Htetsc)]} (15) kompleksinin sentez reaksiyonu

2.3.2.16 {[SbI_2(η^1-S-Hattsc)(μ_2-I)$_2$(μ_2-S-Hattsc)SbI_2(η^1-S-Hattsc)]} (16) Kompleksinin Sentezi:

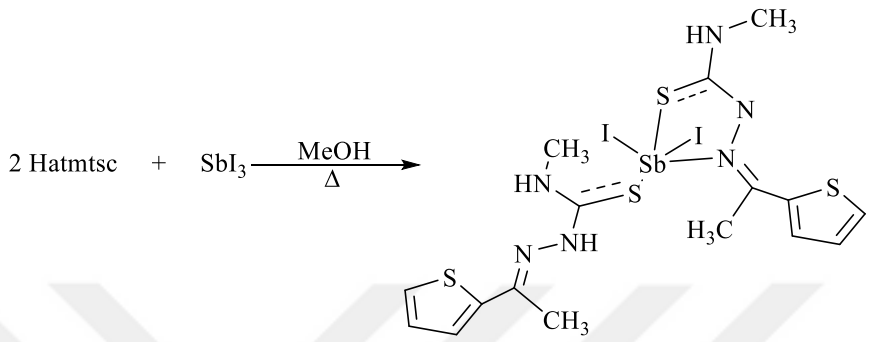
0.75 mmol 2-asetiltiyofen tiyosemikarbazon (0.147 gram) 10 ml metanolde çözünerek 0,50 mmol antimon(III) iyodürün (0.251 gram) 10 ml metanol ve 5 damla H_2SO_4'deki çözeltisine ilave edildi. Elde edilen karışım 3 saat, 100°C'de geri soğutucu altında karıştırıldıktan sonra süzme işlemi gerçekleştirildi (Şekil 2.23). Birkaç gün sonra turuncu renkli kristaller elde edildi.



Şekil 2.23. {[SbI_2(η^1-S-Hattsc)(μ_2-I)$_2$(μ_2-S-Hattsc)SbI_2(η^1-S-Hattsc)]} (16) kompleksinin sentez reaksiyonu

2.3.2.17 {[SbI_2(η^1-S-(Hatmtsc)(κ^2-N^3,S-(Hatmtsc)]} (17) Kompleksinin Sentezi:

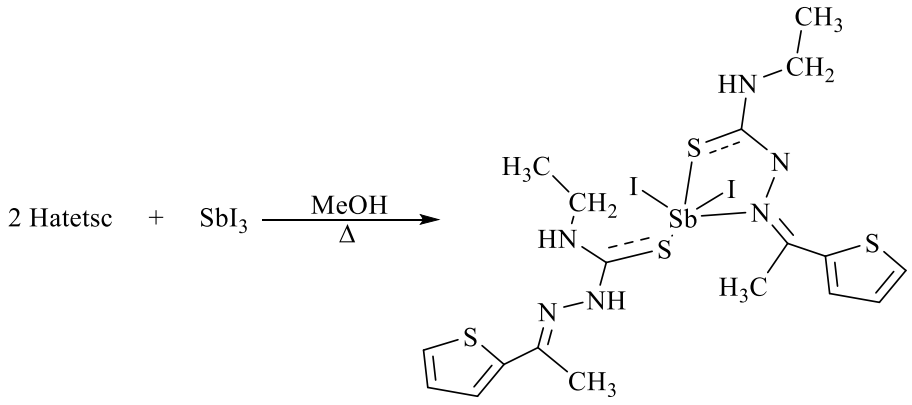
1.0 mmol 2-asetiltiyofen-N-metil tiyosemikarbazon (0.214 gram) 10 ml metanolde çözündü. 0.50 mmol antimon(III) iyodür (0.251 gram) 10 ml metanol ve 5 damla H_2SO_4 içerisinde karıştırıldı ve bu karışıma ligand çözeltisi eklenerek 3 saat 100°C'de geri soğutucu altında döndürüldü (Şekil 2.24). Daha sonra süzülerek turuncu renkli tozlar toplandı.



Şekil 2.24. {[SbI_2(η^1-S-(Hatmtsc)(κ^2-N^3,S-(Hatmtsc)]} (17) kompleksinin sentez reaksiyonu

2.3.2.18 {[SbI_2(η^1-S-(Hatetsc)(κ^2-N^3,S-(Hatetsc)]} (18) Kompleksinin Sentezi:

1.0 mmol 2-asetiltiyofen-N-etil tiyosemikarbazon (0.216 gram) 10 ml metanolde tamamen çözündü. 10 ml metanol ve 5 damla H_2SO_4'deki 0.50 mmol antimon(III) iyodür (0.251 gram) karışımına ligand çözeltisi eklendi. Oluşan karışım 3 saat 100°C sıcaklıkta geri soğutucu altında karıştırıldı (Şekil 2.25). Süzülerek turuncu renkli tozlar toplandı.



Şekil 2.25. {[SbI_2(η^1-S-(Hatetsc)(κ^2-N^3,S-(Hatetsc)]} (18) kompleksinin sentez reaksiyonu

2.4 Tek Kristal X-Işını Analizi

Antimon(III) halojenür kompleksleri için kırınım verileri 100K'de EoS detektörü ve grafit monokroma Mo Ka radyasyonu ile Rigaku Xcalibur difraktometre üzerinde ω-tarama

tekniğiyle toplanmıştır. Veriler, Lorentz polarizasyonu ve absorpsiyon etkileri için doğrulanmıştır. Kristal yapılar Shelxt ile çözüldü ve Olex2 yazılımı kullanılarak SHELXL-2015 tarafından F2'de tam matris en küçük kareler prosedürü ile işlenmiştir. Hidrojen olmayan tüm atomlar anizotropik olarak düzeltilmiş, komplekslerdeki hidrojen atomları idealleştirilmiş konumlara yerleştirilmiş ve uygun taşıyıcı atomların Ueq'sinin 1,2/1,5 katına ayarlanan izotropik yer değiştirme parametreleriyle "sürülen model" olarak rafine edilmiştir.

2.5 Hirshfeld Yüzey Analizi

Hirshfeld yüzey analizi, bir kristal yapı içerisinde bulunan moleküller arası etkileşimlerin belirlenmesi, bu etkileşimlerin görselleştirilmesi ve karşılaştırılmasını sağlayan bir yöntemdir. Bu tez çalışmasında hirshfeld yüzey analizleri Crystal Explorer 17.5 programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen antimon(III) halojenür komplekslerinin normalleştirilmiş temas mesafesini gösteren dnorm haritası ve parmak izi grafikleri elde edilmiştir. Yakın temasların tanımlanması, yüzeyden yüzeyin içindeki ve dışındaki en yakın çekirdeğe olan mesafelere (sırasıyla d_i ve d_e) ve atomun van der Waals (vdW) yarıçapına göre normalleştirilmiş temas mesafesi (d_{norm}) aracılığıyla mümkündür. dnorm haritasının görselleştirilmesinde kırmızı-mavi ve beyaz renkler kullanılmıştır. 2 boyutlu parmak izi grafikleri Hirshfeld yüzeyinden elde edilmiştir. Grafik üzerinde yüzeye katkısı bulunmayan alanlar renksiz, katkı yapan alanlar ise mavi olarak gösterilmiştir.

2.6 Sitotoksik Aktivite Çalışması

Sentezlenen 6 adet tiyosemikarbazon türevi ligandın ve 18 adet antimon(III) halojenür komplekslerinin 0.01 M konsantrasyonlarındaki stok çözeltileri dimetilsülfoksit çözücüsü içerisinde hazırlanmış ve istenilen konsantrasyonlara (0.5-30 μM) hücre kültürü ortamı ile seyreltilmiştir. Hücreler, çeşitli hücre aşılama yoğunluklarında (6000 hücre/oyukta MCF-7) 96 oyuklu düztabanlı mikroplakalara kaplanmıştır (oyuk başına 100 uL). Hücreler, üstel büyüme ve stabilizasyona devam etmek için 37°C sıcaklıkta 24 saat boyunca bırakılmış ve daha sonra eşit hacimde (100 μL) tam kültür ortamı (kontrol kuyuları) veya tam kültür ortamında seyreltilmiş son ilaç konsantrasyonlarının iki katı (test kuyuları) eklenerek 48 saat boyunca test edilen ajanlara maruz edilmiştir. İlaç sitotoksisitesi, canlı hücrelerin yüzdesini kontrol (işlenmemiş hücreler) emilimine doğru veren bir sülforhodamin B (SRB) kolorimetrik deneyi aracılığıyla ölçülmüştür. Kültür ortamı, fiksasyondan önce aspire edildi ve kuyucuklara 50 μL %10 soğuk trikloroasetik asit (TCA) yavaşça ilave edilmiştir. Mikroplakalar 4°C sıcaklıkta 30

dakika kadar bekletilerek, beş kez saf su ile yıkanmış ve oda sıcaklığında en az 24 saat kurumaya bırakılmıştır. Ardından her kuyucuğa %1 asetik asit solüsyonunda 70 μL, %0,4 (a/h) sülforhodamin B ilave edilmiş ve 20 dakika oda sıcaklığında bırakıldı. SRB çıkarıldı ve plakalar, havayla kurutmadan önce beş kez %1 asetik asitle yıkandı. Bağlı SRB, 200 uL 10 mM tamponlanmamış Tris bazlı çözelti ile çözündürüldü. Absorbans, 96 oyuklu bir plaka okuyucusunda 540 nm'de okundu.

2.7 Antibakteriyel Aktivite Çalışması

Serbest haldeki ligandların ve bu ligandların antimon(III) halojenür komplekslerinin gram negatif (*Pseudomonas Aeruginosa, Escherichia Coli*) ve gram pozitif (*Staphylococcus Epidermidis, Staphylococcus Aureus*) bakterilere karşı antibakteriyel aktiviteleri ayrı ayrı test edilmiştir. Bakteriler ilk olarak kanlı agar ile çoğaltılmıştır. Ardından bakteri hücre konsantrasyonu 0.5 McFarland'a ayarlanarak bakteriler aseptik koşullar altında steril pamuklu çubuklar kullanılarak agar plakalarına inoküle edilmiştir. Bundan sonra steril pipet uçları yardımıyla agar kuyu difüzyon yöntemi 6 mm'lik kuyucuklar oluşturularak uygulanmıştır. Tiyosemikarbazon ligandları ve antimon(III) halojenür komplekslerinin farklı konsantrasyonları, aynı zamanda negatif kontrol olarak da kullanılan DMSO içinde iki kat seri dilüsyonlarla hazırlanmıştır. Kuyucuklara her bir konsantrasyondan 50 μL eklenmiş ve standart antibiyotik kullanılmıştır. Bu şekilde plakalar 24 saat boyunca 37°C'de tutulmuştur. Her kuyunun etrafındaki temiz bölgenin çapı, her bileşiğin antibakteriyel aktivitesinin bir göstergesi olarak mm olarak ölçülmüştür.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

3.1 Sentezlenen Bileşiklerin Kalitatif Analizleri

Sentezlenen tüm bileşiklerin yapısında antimon elementinin varlığını tespit etmek için bir kalitatif yöntem kullanıldı. Bu yöntem gereğince bir deney tüpüne analizi yapılacak bileşikten bir miktar konuldu. Ardından bu bileşiğin derişik hidroklorik asit içerisinde çözülmesi sağlandı. Elde edilen bu çözeltiye sırasıyla birkaç damla saf su ve 1M'lık tiyoasetamid çözeltisi damlatıldı. Bir süre sonra deney tüpünün dibinde oluşan sarı renkli çökelek analizi yapılan bileşik içerisinde antimon elementinin var olduğunu göstermektedir (Şekil 3.1).

Şekil 3.1. Antimon varlığını gösteren Sb_2S_3 çökeleği

3.2 Sentezlenen Bileşiklerin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

Tiyofen-2-karbaldehit ve 2-asetiltiyofenin, tiyosemikarbazit, 4-metil-3-tiyosemikarbazit ve 4-etil-3-tiyosemikarbazit ile reaksiyonu sonucunda sentezlenen 6 adet ligandın tamamı sarı renkte ve kristal haldedir. Sentezlenen tiyosemikarbazon türevi ligandlar %79-%94, antimon (III) halojenür bileşikleri ise %65-87 gibi yüksek verimlerle elde edilmiştir. Sentezlenen antimon (III) halojenür bileşiklerinin erime noktası sıcaklıkları incelendiğinde aynı seride yer alan bileşiklerde genellikle antimon (III) klorür>antimon (III) bromür>antimon (III) iyodür sıralaması görülmektedir. Molekül ağırlığı ve moleküller arası etkileşimlerin artmasıyla erime noktası bileşiklerde yükselmektedir. Sentezlenen antimon (III) halojenür bileşiklerinin molar iletkenlik değerleri 10^{-3}M dimetilsülfoksit çözeltisi içerisinde 25°C sıcaklıkta ölçülmüştür. Molar iletkenlik değerleri ile bileşiklerin elektrolit özellikleri belirlenmektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda bir bileşiğin 10^{-3}M konsantrasyonda ve dimetilsülfoksit içerisindeki çözeltisindeki molar iletkenlik değerlerinin 200-240 $\Omega^{-1}.cm^2.mol^{-1}$ aralığında olması durumunda 1:3 elektrolit, 110-200 $\Omega^{-1}.cm^2.mol^{-1}$ aralığında olması durumunda 1:2

elektrolit, 50-110 $\Omega^{-1}.cm^2.mol^{-1}$ aralığında olması durumunda 1:1 elektrolit ve <50 $\Omega^{-1}.cm^2.mol^{-1}$ aralığında ise nötral haldedir [78]. Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda antimon (III) halojenür bileşiklerinin molar iletkenlik değerlerinin 12.6 ile 46.2 $\Omega^{-1}.cm^2.mol^{-1}$ aralığında olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar sentezlenen tüm antimon (III) halojenür bileşiklerinin nötral yapıda olduklarını göstermektedir (Tablo 3.1).

Tablo 3.1. Sentezlenen ligand ve antimon (III) halojenür komplekslerinin fiziksel özellikleri

Bileşikler	Renk	Erime Noktası (°C)	% Verim	Molar İletkenlik (Ω^{-1} cm^2 mol^{-1})
Httsc	Sarı	187-188	%75.01 (0.695 g)	-
Htmtsc	Sarı	155-156	%84.12 (0.838 g)	-
Htetsc	Sarı	188-189	%94.64 (1.009 g)	-
Hattsc	Sarı	149-150	%82.61 (0.823 g)	-
Hatmtsc	Sarı	118-119	%79.54 (0.847 g)	-
Hatetsc	Sarı	114-115	%77.07 (0.874 g)	-
1	Turuncu	157-159	%73.50 (0.186 g)	6.55 ± 0.93
2	Sarı	185-187	%73.22 (0.216 g)	9.32 ± 1.64
3	Sarı	169-173	%85.08 (0.276 g)	9.63 ± 0.32
4	Sarı	164-166	%79.22 (0.236 g)	9.89 ± 0.41
5	Sarı	177-180	%82.45 (0.255 g)	8.45 ± 0.32
6	Sarı	213-214	%87.01 (0.182 g)	7.23 ± 1.01
7	Sarı	182-185	%72.14 (0.263 g)	17.76 ± 0.52
8	Sarı	239-241	%81.01 (0.275 g)	18.35 ± 0.31
9	Sarı	201-202	%78.13 (0.275 g)	14.75 ± 1.32
10	Sarı	184-186	%83.05 (0.285 g)	19.15 ± 0.21
11	Sarı	199-201	%65.26 (0.162 g)	15.41 ± 0.34
12	Sarı	215-216	%84.96 (0.216 g)	16.28 ± 0.23
13	Turuncu	157-161	%58.65 (0.256 g)	22.35 ± 0.20
14	Turuncu	243-245	%68.34 (0.154 g)	21.76 ± 0.41
15	Turuncu	215-217	&74.02 (0.172 g)	22.27 ± 0.22
16	Turuncu	190-191	%56.98 (0.228 g)	27.72 ± 0.21
17	Turuncu	184-186	%55.51 (0.258 g)	21.15 ± 0.70
18	Turuncu	220-222	%51.80 (0.248 g)	32.01 ± 0.30

Sentezlenen tiyosemikarbazon türevi ligandlar, aseton, asetonitril, benzen, diklorometan, dimetilsülfoksit, etanol, kloroform, metanol, tetrahidrofuran ve toluen gibi birçok organik çözücüde çözündükleri belirlenmiştir. Antimon (III) halojenür bileşikleri ise genel olarak aseton, asetonitril, diklorometan, dimetilsülfoksit, etanol, metanol ve tetrahidroduran gibi polar organik çözücülerde iyi çözünmektedir. Hem ligandlar hem de antimon (III) halojenür bileşiklerinin su ve n-hegzanda çözünmedikleri görülmüştür.

Bileşiklerdeki elementlerin yüzdesinin hesaplanması için elementel analiz yöntemi kullanılmaktadır. Elementel analiz cihazları, katı, sıvı veya gaz halindeki maddelerin yapısında bulunan karbon, hidrojen, azot ve kükürdün aynı anda tayinine yöneliklerdir. Bu analiz yöntemi ile elde edilen değerlerden bileşiklerin kaba ve molekül formülleri ortaya çıkarılmaktadır. Elementel analiz değerleri Tablo 3.2'de verilmiştir. Bu değerlere göre sentezlenen bileşiklerin molar stokiyometrik oranlar 1:1, 2:1 veya 3:2'dir.

Tablo 3.2. Sentezlenen ligand ve antimon(III) halojenür komplekslerinin elementel analiz değerleri

Bileşikler	**Bulunan (Hesaplanan) (%)**			
	C	**H**	**N**	**S**
Httsc	38.90 (38.86)	3.81 (3.80)	22.68 (22.72)	34.61 (34.63)
Htmtsc	42.19 (42.20)	4.55 (4.51)	21.09 (21.04)	32.17 (32.20)
Htetsc	45.04 (45.08)	5.20 (5.27)	19.70 (19.67)	30.06 (30.05)
Hattsc	42.19 (42.17)	4.55 (4.58)	21.09 (21.16)	32.17 (32.14)
Hatmtsc	45.04 (45.07)	5.20 (5.24)	19.70 (19.65)	30.06 (30.01)
Hatetsc	47.55 (47.52)	5.76 (5.72)	18.48 (18.45)	28.20 (28.14)
1	24.04 (24.08)	2.31 (2.36)	14.10 (14.04)	21.45 (21.42)
2	28.44 (28.49)	2.95 (2.90)	14.27 (14.24)	21.68 (21.73)
3	31.34 (31.40)	3.86 (3.87)	12.95 (12.92)	19.77 (19.72)
4	26.81 (26.83)	2.96 (2.90)	13.43 (13.41)	20.41 (20.46)
5	31.11 (31.08)	3.40 (3.42)	13.62 (13.59)	20.71 (20.74)
6	25.85 (25.80)	2.94 (2.89)	10.01 (10.03)	15.26 (15.30)
7	22.11 (22.14)	2.03 (2.01)	12.88 (12.91)	19.72 (19.70)
8	24.72 (24.76)	2.55 (2.52)	12.33 (12.37)	18.83 (18.88)
9	27.19 (27.17)	3.02 (2.99)	11.82 (11.88)	18.11 (18.13)
10	22.19 (22.12)	2.36 (2.39)	11.11 (11.06)	16.80 (16.87)
11	19.49 (19.46)	2.05 (2.04)	8.46 (8.51)	12.91 (12.98)
12	21.31 (21.28)	2.45 (2.38)	8.23 (8.27)	12.57 (12.62)
13	16.53 (16.51)	1.60 (1.62)	9.68 (9.63)	14.61 (14.69)
14	21.66 (21.75)	2.21 (2.22)	10.91 (10.87)	16.65 (16.59)
15	23.95 (23.99)	2.59 (2.64)	10.45 (10.49)	16.03 (16.01)
16	15.77 (15.74)	1.72 (1.70)	7.81 (7.87)	11.97 (11.99)
17	23.94 (23.99)	2.68 (2.64)	10.55 (10.49)	15.97 (16.01)
18	26.12 (26.07)	3.01 (3.04)	10.18 (10.13)	15.40 (15.46)

3.3 Sentezlenen Bileşiklerin Infrared Spektrumları

Molekül içindeki bağların titreşimini baz alan spektroskopilerden en önemli teknik infrared spektroskopisidir. 1930'lı yılların başından itibaren deneysel olarak kullanılmaya başlanılan infrared spektroskopisi ilk olarak endüstride geliştirilmeye başlanmıştır. Ardından ilerleyen zamanlarda hidrokarbonları incelemek için sodyum klorür prizma tabanlı ve tek ışınlı bir infrared spektroskopisi cihazı geliştirmiştir [79].

Infrared spektroskopisi, kızılötesi ışımanın madde ile absorpsiyon, emisyon veya yansıma yoluyla etkileşimini ifade etmektedir. Elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesi yakın infrared (NIR, 13333-4000 cm^{-1}), orta infrared (MIR, 4000-400 cm^{-1}) ve uzak infrared (FIR, 400-10 cm^{-1}) olarak üç bölgeye ayrılabilir [80]. Bu çalışmada sentezlenen maddelerin infrared spektrumları 4000-400 cm^{-1} frekans aralığında çalışılarak, karakteristik bağlara ait pikler belirlenmiştir. Ayrıca infrared spektroskopisinin ATR tekniği kullanılarak spektrumlar elde edilmiştir.

Sentezlenen ligandların ve antimon(III) halojenür komplekslerine ait karakteristik bandlar Tablo 3.3'de verilmiş, spektrumlar Şekil 3.2-3.25'de gösterilmiştir.

Tiyosemikarbazon türevi bileşiklerde $\nu(N^1\text{-}H)$, $\nu(N^2\text{-}H)$, $\nu(C{=}N)$ ve $\nu(C{=}S)$ bandları yapı analizinde büyük rol oynamaktadır. Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon ligandının infrared spektrumunda $\nu(N^1\text{-}H)$ 3412, 3230 cm^{-1}, $\nu(N^2\text{-}H)$ 3132 cm^{-1}, $\nu(C{=}N)$ 1596 cm^{-1} ve $\nu(C{=}S)$ 835 cm^{-1} frekans değerlerinde tespit edilmiştir. Bu ligandın antimon(III) klorür kompleksinin $\{[SbCl_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Httsc)_3(\mu_2\text{-}Cl)SbCl_3(\eta^1\text{-}S\text{-}(Httsc)]\}$ (**1**) infrared spektrumunda $\nu(N^1\text{-}H)$ 3422, 3282 cm^{-1}, $\nu(N^2\text{-}H)$ 3177 cm^{-1}, $\nu(C{=}N)$ 1587 cm^{-1} ve $\nu(C{=}S)$ 823 cm^{-1} frekans değerlerinde belirlenmiştir. Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazonun antimon(III) bromür ile oluşturduğu kompleksin $\{[SbBr_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Httsc))(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Httsc))]\}$ (**7**) infrared spektrumunda $\nu(N^1\text{-}H)$ 3413, 3272 cm^{-1}, $\nu(N^2\text{-}H)$ 3151 cm^{-1}, $\nu(C{=}N)$ 1583 cm^{-1} ve $\nu(C{=}S)$ 825 cm^{-1} frekans değerlerinde antimon(III) iyodür kompleksinin $\{[SbI_2(\mu_2\text{-}I)(\eta^1\text{-}S\text{-}(Httsc)_2]_2\}$ (**13**) infrared spektrumunda ise $\nu(N^1\text{-}H)$ 3415, 3288 cm^{-1}, $\nu(N^2\text{-}H)$ 3172 cm^{-1}, $\nu(C{=}N)$ 1581 cm^{-1} ve $\nu(C{=}S)$ 810 cm^{-1} frekans değerlerinde görülmüştür. Ligand ile antimon(III) halojenür komplekslerinin infrared spektrumları karşılaştırıldığında $\nu(C{=}S)$ bandının frekans değerinde görülen değişimler tiyon kükürt atomu üzerinden koordinasyonu desteklemektedir.

Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazonun infrared spektrumunda $\nu(N^1\text{-H})$ 3325 cm^{-1}, $\nu(N^2\text{-H})$ 3168 cm^{-1}, ν(C=N) 1594 cm^{-1} ve ν(C=S) 816 cm^{-1} frekans değerlerinde, bu ligandın antimon(III) klorür ile oluşturduğu {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Htmtsc))(κ^2-N^3,S-(Htmtsc))]} (**2**) kompleksinin infrared spektrumunda $\nu(N^1\text{-H})$ 3281 cm^{-1}, $\nu(N^2\text{-H})$ 3102 cm^{-1}, ν(C=N) 1584 cm^{-1} ve ν(C=S) 826 cm^{-1} frekans değerlerinde, antimon(III) bromür ile oluşturduğu {[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Htmtsc))(κ^2-N^3,S-(Htmtsc))]} (**8**) kompleksinin infrared spektrumunda $\nu(N^1\text{-H})$ 3392 cm^{-1}, $\nu(N^2\text{-H})$ 3098 cm^{-1}, ν(C=N) 1575 cm^{-1} ve ν(C=S) 823 cm^{-1} frekans değerlerinde, antimon(III) iyodür ile oluşturduğu {[$SbI_2(\eta^1$-S-(Htmtsc))(κ^2-N^3,S-(Htmtsc))]} (**14**) kompleksinin infrared spektrumunda $\nu(N^1\text{-H})$ 3375 cm^{-1}, $\nu(N^2\text{-H})$ 3133 cm^{-1}, ν(C=N) 1569cm^{-1} ve ν(C=S) 819 cm^{-1} frekans değerlerinde görülmüştür. Serbest haldeki Htmtsc ligandı ile antimon(III) halojenür komplekslerinin (**2**, **8** ve **14**) infrared spektrum değerleri kıyaslandığında ν(C=S) bandında görülen frekans değişimleri ligandların antimon(III) merkez atomuna tiyon kükürt atomu üzerinden koordinasyonunu desteklemektedir.

Tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazonun infrared spektrumu incelendiğinde $\nu(N^1\text{-H})$ 3323 cm^{-1}, $\nu(N^2\text{-H})$ 3155 cm^{-1}, ν(C=N) 1594 cm^{-1} ve ν(C=S) 815 cm^{-1}'de tespit edilmiştir. Bu ligandın antimon(III) klorür ile oluşturduğu {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Htetsc))(κ^2-N^3,S-(Htetsc))]}.(CH_3OH) (**3**) kompleksinin infrared spektrumunda ise bu bandlar sırasıyla 3292, 3157, 1593 ve 831 cm^{-1}'de görülmüştür. Kimyasal yapı içerisinde bulunan bir mol metanol molekülüne ait ν(O-H) piki 3415 cm^{-1}'de tespit edilmiştir. Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazonun antimon(III) bromür ile meydana getirdiği {[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Htetsc))(κ^2-N^3,S-(Htetsc))]} (**9**) kompleksinin ve antimon(III) iyodür ile oluşturduğu {[$SbI_2(\eta^1$-S-(Htetsc))(κ^2-N^3,S-(Htetsc))]} (**15**) kompleksinin infrared spektrumlarında sırasıyla $\nu(N^1\text{-H})$ 3294-3392 cm^{-1}, $\nu(N^2\text{-H})$ 3160-3085 cm^{-1}, ν(C=N) 1593-1571 cm^{-1} ve ν(C=S) 831-821 cm^{-1} frekans değerlerinde gözlenmiştir. Serbest halde bulunan tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazon ligandı ile bu ligandın antimon(III) halojenür komplekslerinin infrared spektrumları karşılaştırıldığı zaman ν(C=S) bandında görülen frekans değişimleri ligand moleküllerinin kompleks içerisinde tiyon kükürt atomu üzerinden koordinasyon oluşturduğunu desteklemektedir.

2-asetiltiyofen tiyosemikarbazonun infrared spektrumunda karakteristik olan bandlar sırasıyla $\nu(N^1\text{-H})$ 3407, 3234 cm^{-1}, $\nu(N^2\text{-H})$ 3144 cm^{-1}, ν(C=N) 1582 cm^{-1} ve ν(C=S) 833 cm^{-1}'de belirlenmiştir. Bu ligandın antimon(III) klorür ile oluşturduğu {[$SbCl_2(\mu_2$-Cl)(η^1-S-

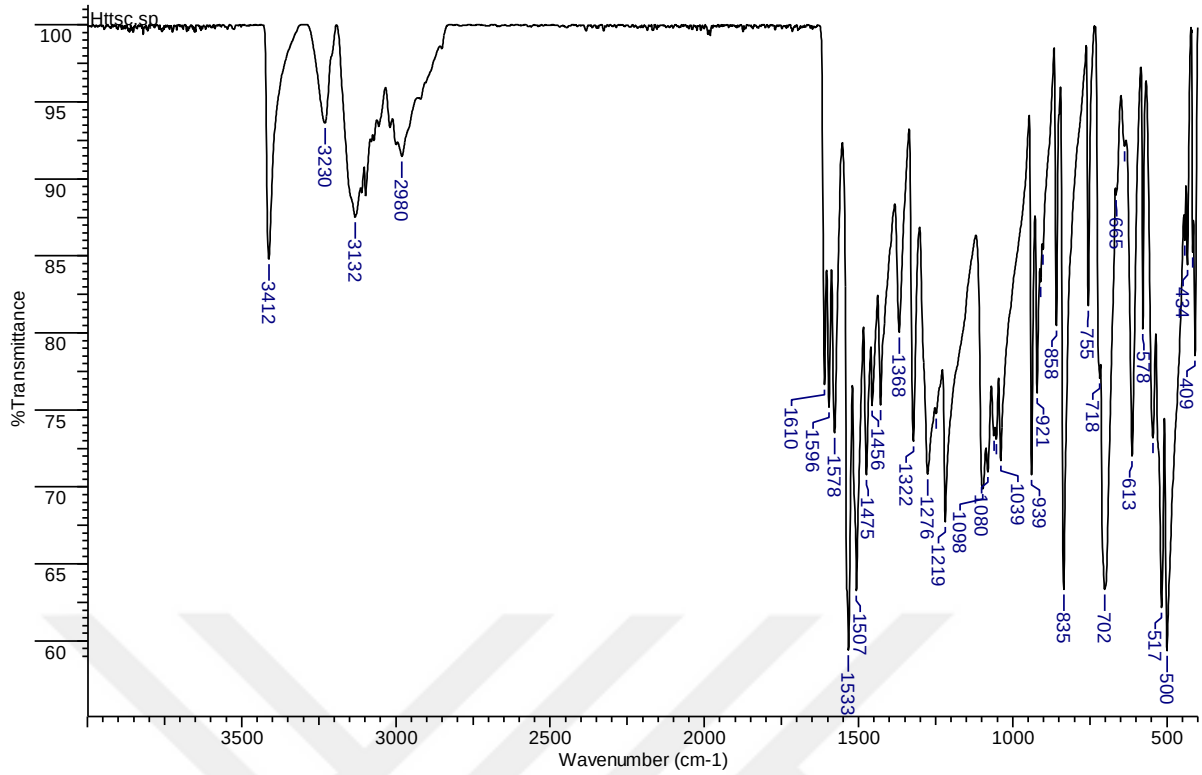
(Hattsc)$_2$]$_2$} (**4**), antimon(III) bromür ile oluşturduğu {[$SbBr_2$(μ_2-Br)(η^1-S-(Hattsc)$_2$]$_2$} (**10**) ve antimon(III) iyodür ile oluşturduğu {[SbI_2(η^1-S-Hattsc)(μ_2-I)$_2$(μ_2-S-Hattsc)SbI_2(η^1-S-Hattsc)]} (**16**) komplekslerine ait infrared spektrumlarında sırasıyla $\nu(N^1\text{-H})$ 3391, 3273 (**4**), 3403, 3349 (**10**) ve 3406, 3291 cm^{-1} (**16**) $\nu(N^2\text{-H})$ 3173 (**4**), 3266 (**10**), 3209 (**16**) cm^{-1}, ν(C=N) 1590 (**4**), 1583 (**10**), 1569 (**16**) cm^{-1} ve ν(C=S) 816 (**4**), 809 (**10**), 804 (**16**) cm^{-1} frekans değerlerinde tespit edilmiştir. Hattsc ligandı ile kompleks **4**, **10** ve **16**'nın infrared spektrumları kıyaslandığında ν(C=S) bandının frekansında görülen kaymalar ligandın tiyon kükürt donör atomu ile koordinasyonunu desteklemektedir.

2-asetiltiyofen-N-metil tiyosemikarbazonun infrared spektrumu incelendiğinde 3321 cm^{-1}'de $\nu(N^1\text{-H})$, 3232 cm^{-1}'de $\nu(N^2\text{-H})$, 1558 cm^{-1}'de ν(C=N) ve 819 cm^{-1}'de ν(C=S) bandlarına ait pikler görülmektedir. Bu ligandın antimon(III) klorür ve antimon(III) iyodür ile oluşturduğu {[$SbCl_2$(η^1-S-(Hatmtsc))(κ^2-N^3,S-(Hatmtsc))]} (**5**) ve {[SbI_2(η^1-S-(Hatmtsc))(κ^2-N^3,S-(Hatmtsc))]} (**17**) komplekslerinde bu bandlar sırasıyla 3297-3336, 3228-3257, 1554-1575, 844-844 cm-1'de belirlenmiştir. Antimon(III) bromür {[$SbBr_2$(κ^2-N^3,S-(Hatmtsc))]} (**11**) kompleksinde ise $\nu(N^1\text{-H})$ 3390 cm^{-1}, ν(C=N) 1548 cm^{-1} ve ν(C=S) 835 cm^{-1}'de tespit edilmiştir. Kompleks **5**, **11** ve **17**'nin infrared spektrumlarında ν(C=S) bandının frekans değerlerinde liganda kıyasla kaymalar gözlenmiş ve tiyon kükürt atomu üzerinden bağlanma desteklenmiştir. Ayrıca kompleks **11**'de $\nu(N^2\text{-H})$ pikinin bulunmaması azometin azot atomu üzerinden ligandın anyonik olarak antimon(III) iyonuna bağlandığının bir kanıtıdır.

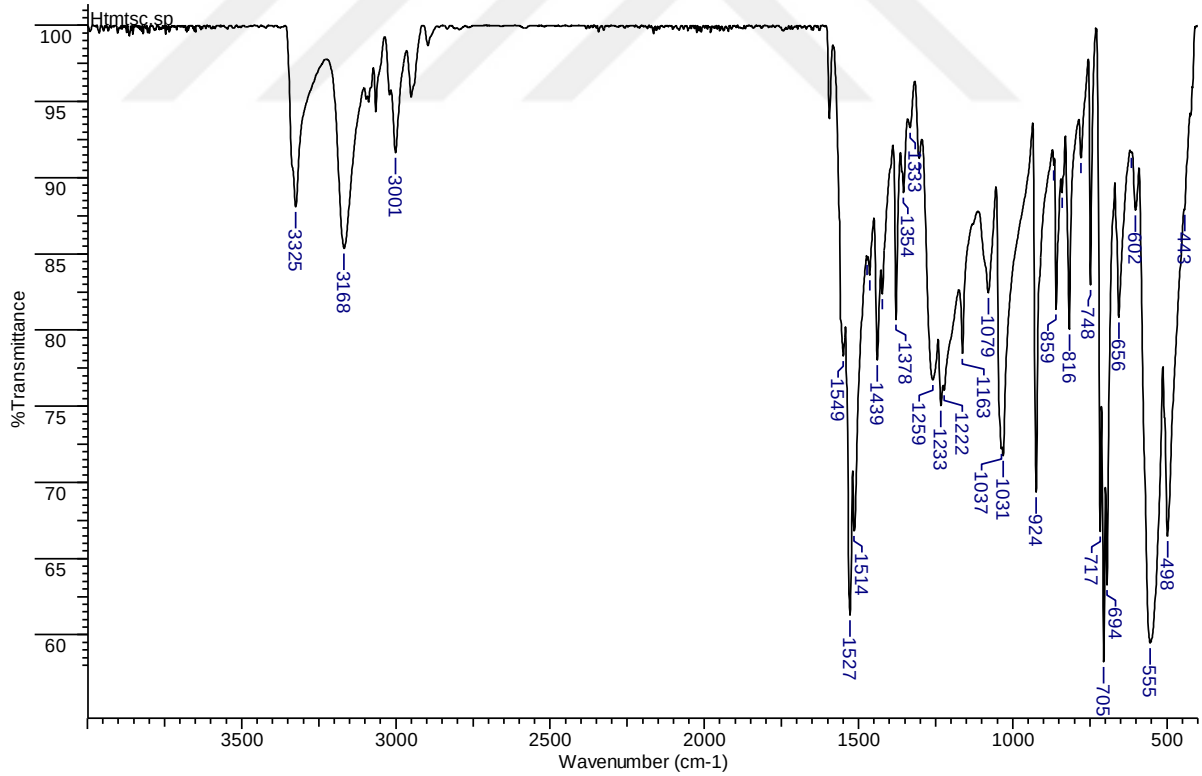
2-asetiltiyofen-N-etil tiyosemikarbazonun infrared spektrumunda 3355 cm^{-1}'de $\nu(N^1\text{-H})$, 3191 cm^{-1}'de $\nu(N^2\text{-H})$, 1521 cm^{-1}'de ν(C=N) ve 813 cm^{-1}'de ν(C=S) bandlarına ait pikler görülmektedir. Hatetsc ligandının antimon(III) klorür kompleksi {[$SbCl_2$(κ^2-N^3,S-(Hatetsc))]} (**6**) ve antimon(III) bromür kompleksi {[$SbBr_2$(κ^2-N^3,S-(Hatetsc))]} (**12**)'nin infrared spektrumların $\nu(N^1\text{-H})$, ν(C=N) ve ν(C=S) bağlarına ait titreşimler sırasıyla 3324-3309, 1552-1552, 804-796 cm^{-1}'de tespit edilmiştir. Antimon(III) iyodür bileşiğinde ise 3319 cm^{-1}'de $\nu(N^1\text{-H})$, 3216 cm^{-1}'de $\nu(N^2\text{-H})$, 1554 cm^{-1}'de ν(C=N) ve 800 cm^{-1}'de ν(C=S) pikleri belirlenmiştir. Buna göre ν(C=S) titreşiminde görülen değişimler ligandın tiyon kükürt atomu üzerinden bağlandığını gösterirken, kompleks **6** ve **12**'de $\nu(N^2\text{-H})$ titreşiminin bulunmaması bu komplekslerde ligand molekülünün antimon(III) iyonuna anyonik olarak azometin azot atomuyla da bağlandığını göstermektedir.

Tablo 3.3. Sentezlenen ligand ve antimon(III) halojenür komplekslerinin karakteristik titreşim bandları (cm^{-1})

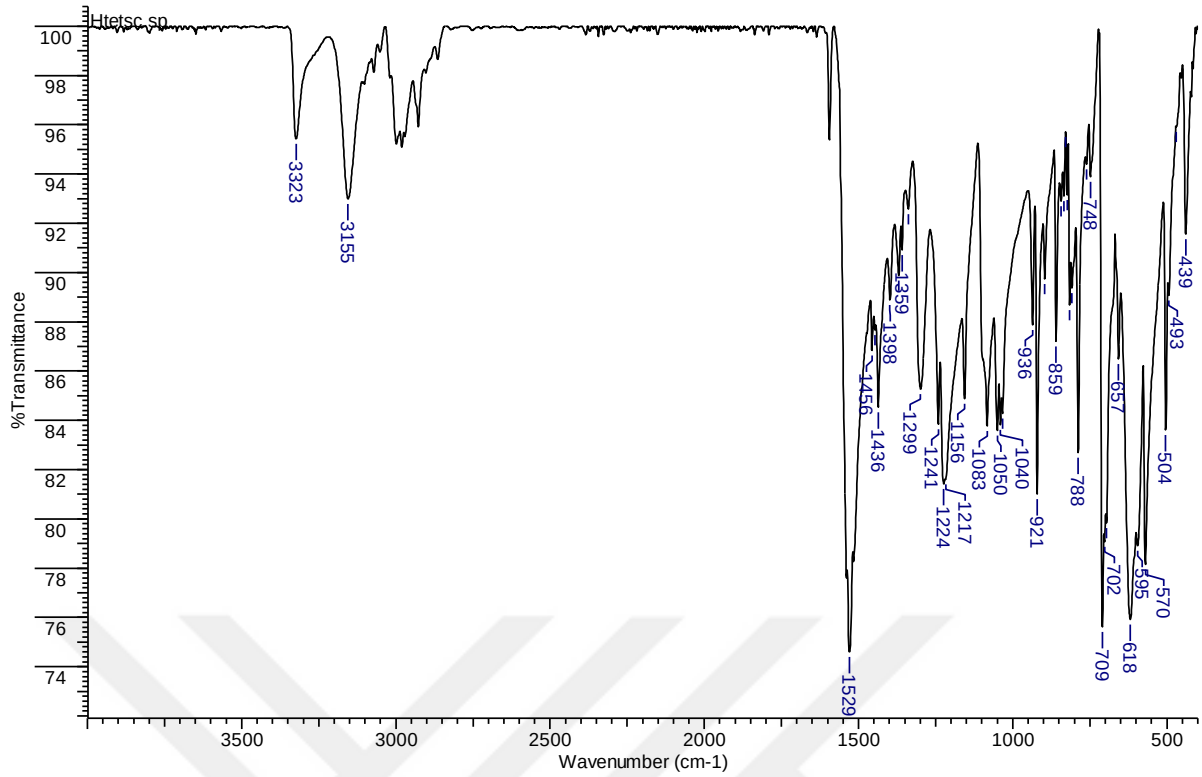
Bileşikler	$\nu(N^1\text{-}H)$	$\nu(N^2H)$	$\nu(C=N)$	$\nu(C=S)$
Httsc	3412, 3230	3132	1596	835
Htmtsc	3325	3168	1594	816
Htetsc	3323	3155	1594	815
Hattsc	3407, 3234	3144	1582	833
Hatmtsc	3321	3232	1558	819
Hatetsc	3355	3191	1521	813
1	3422, 3282	3177	1587	823
2	3281	3102	1584	826
3	3292	3157	1593	831
4	3391, 3273	3173	1590	816
5	3297	3228	1554	844
6	3324	-	1552	804
7	3413, 3272	3151	1583	825
8	3392	3098	1575	823
9	3294	3160	1593	831
10	3403, 3349	3266	1583	809
11	3390	-	1548	835
12	3309	-	1552	796
13	3415, 3288	3172	1581	810
14	3307	3245	1592	808
15	3354	3184	1568	806
16	3440, 3292	3211	1569	804
17	3336	3257	1575	844
18	3319	3216	1554	800



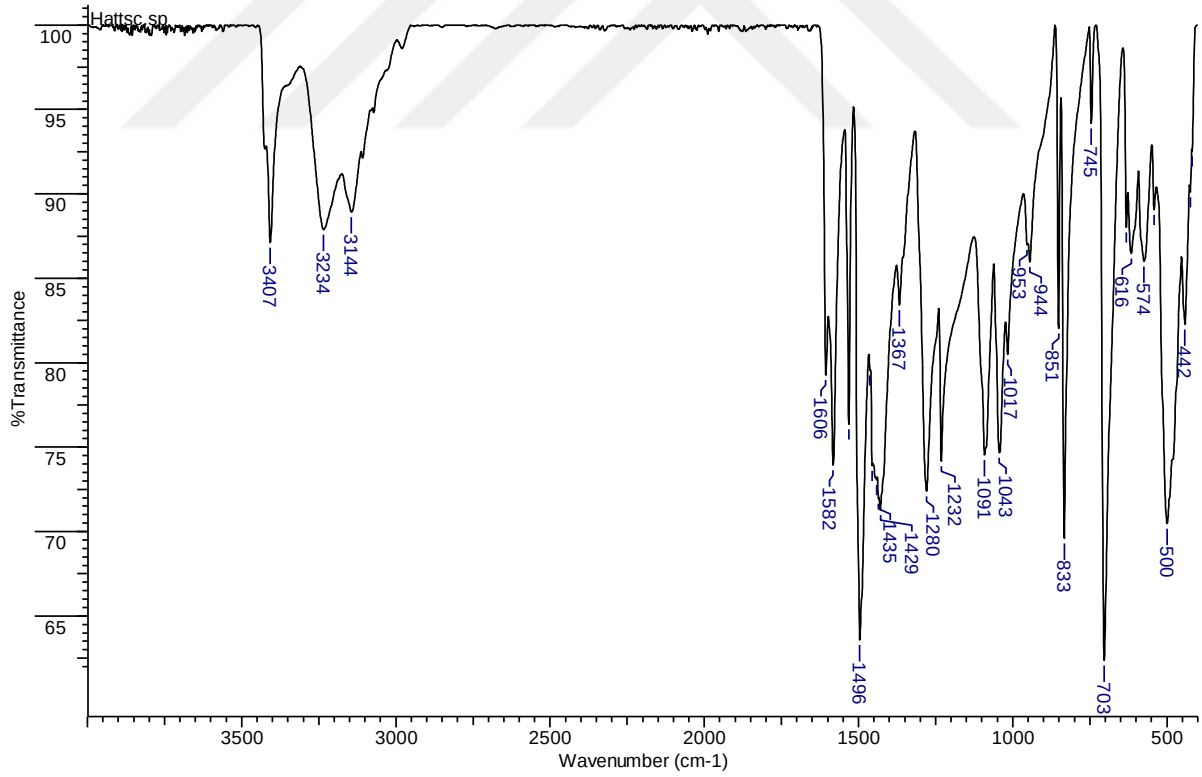
Şekil 3.2. Httsc ligandının infrared spektrumu



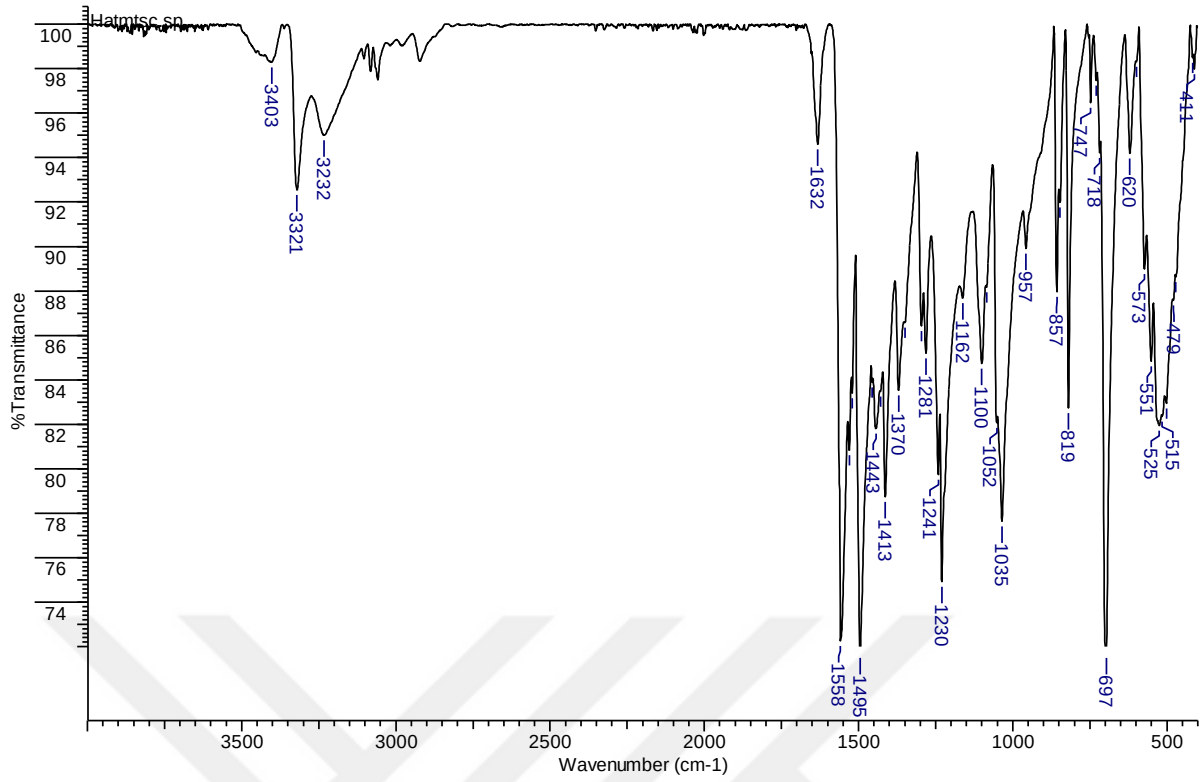
Şekil 3.3. Htmtsc ligandının infrared spektrumu



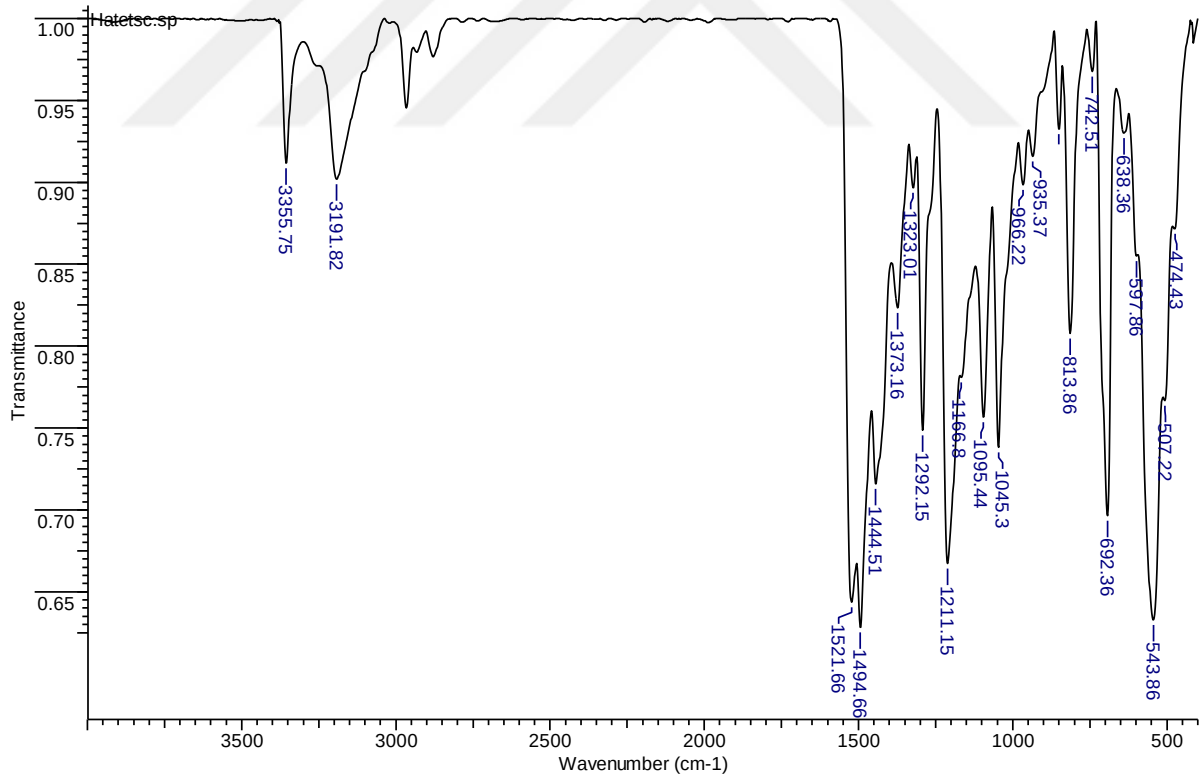
Şekil 3.4. Htetsc ligandının infrared spektrumu



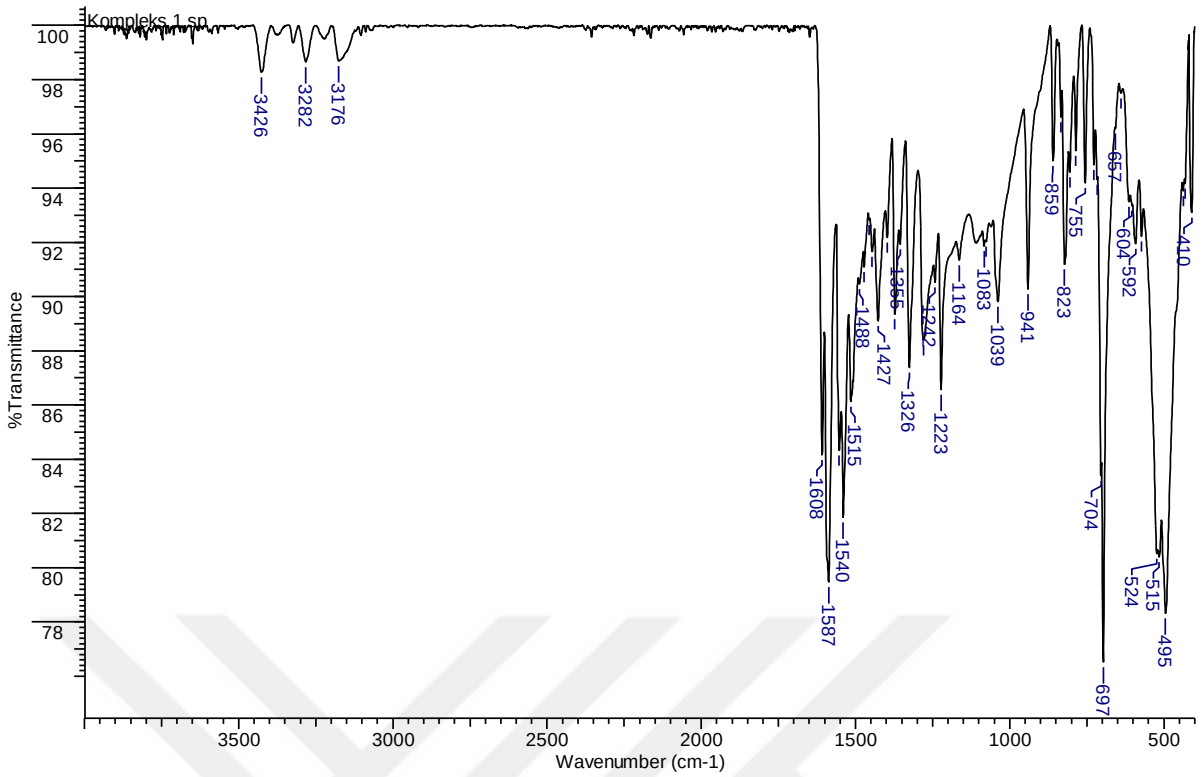
Şekil 3.5. Hattsc ligandının infrared spektrumu



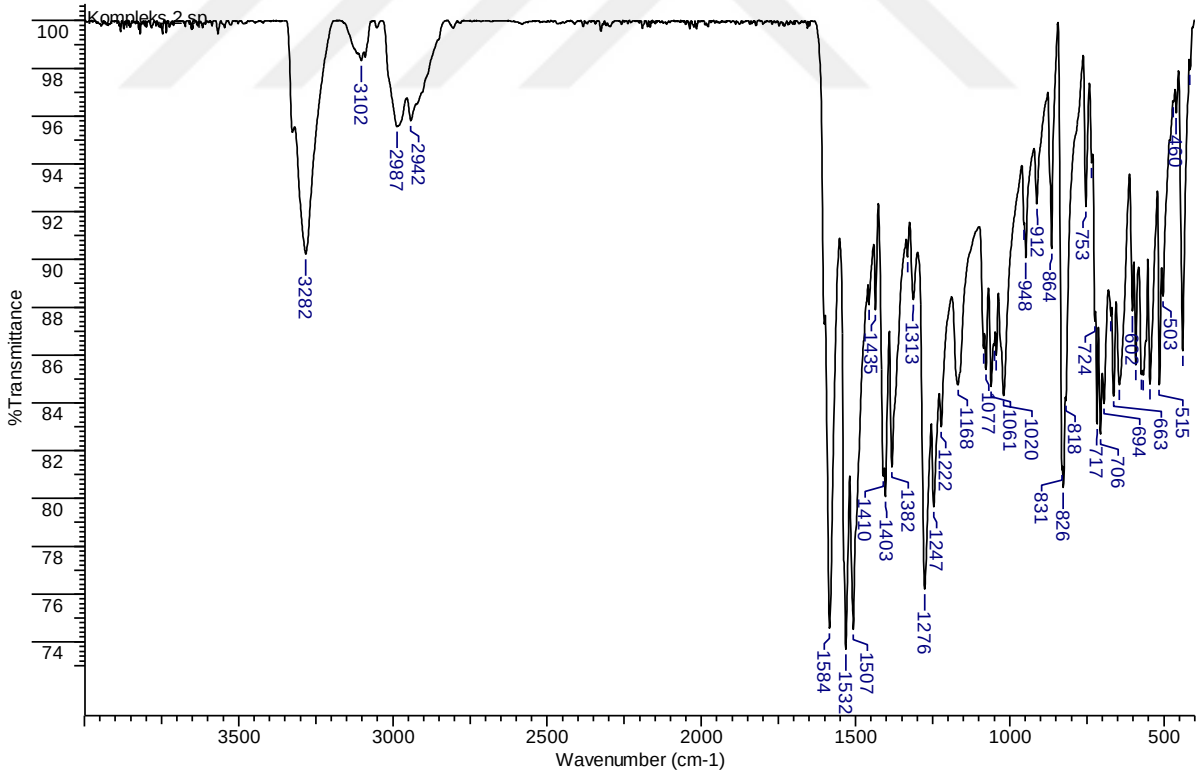
Şekil 3.6. Hatmtsc ligandının infrared spektrumu



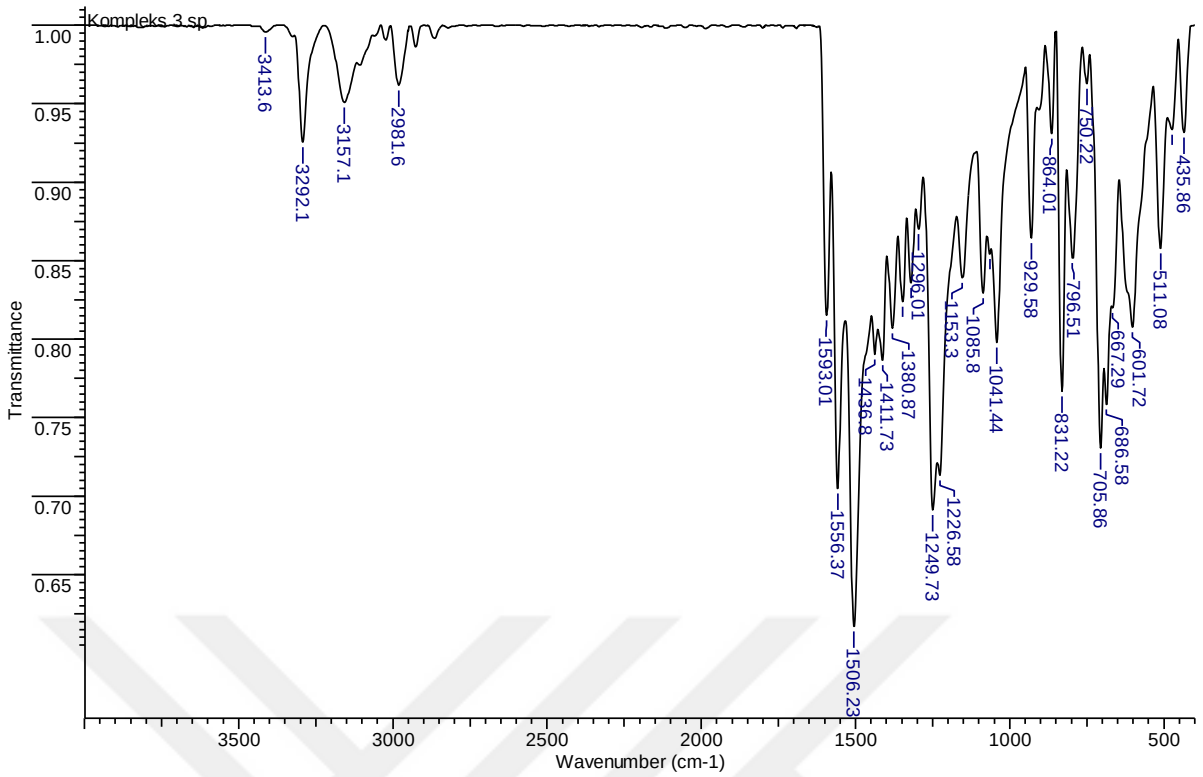
Şekil 3.7. Hatetsc ligandının infrared spektrumu



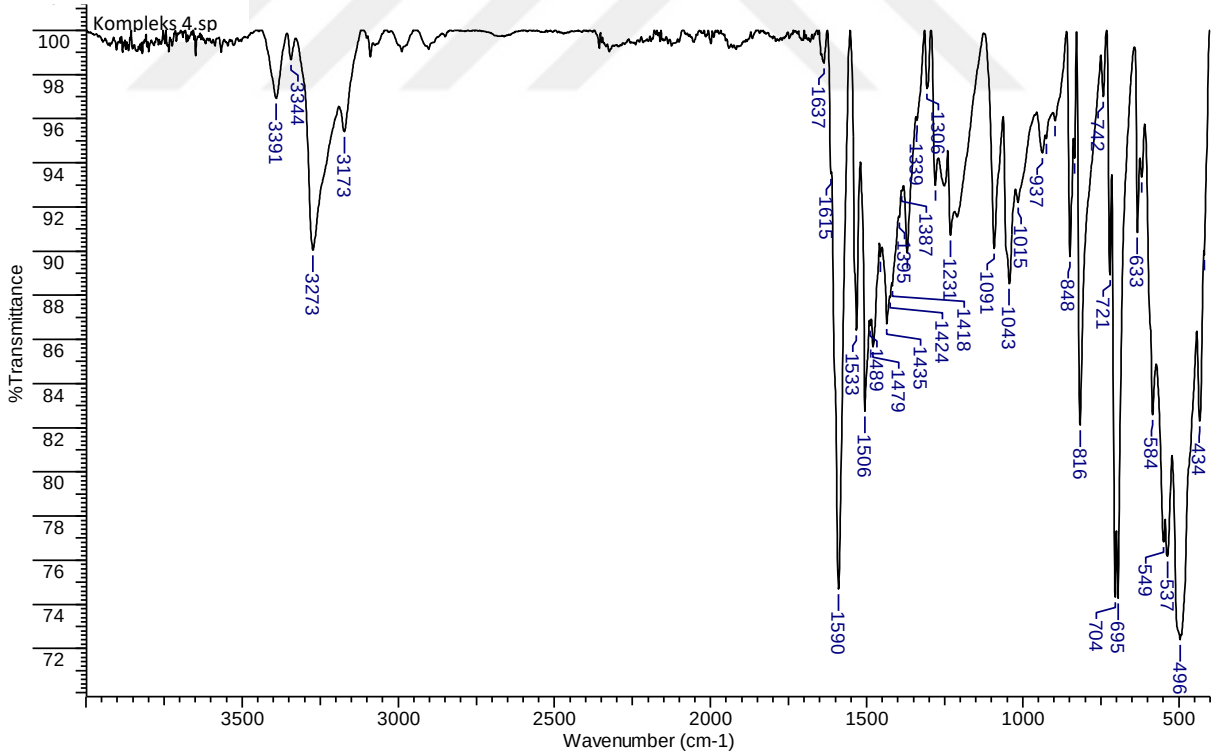
Şekil 3.8. {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Httsc)$_3(\mu_2$-Cl)$SbCl_3(\eta^1$-S-(Httsc)]} (1) kompleksinin infrared spektrumu



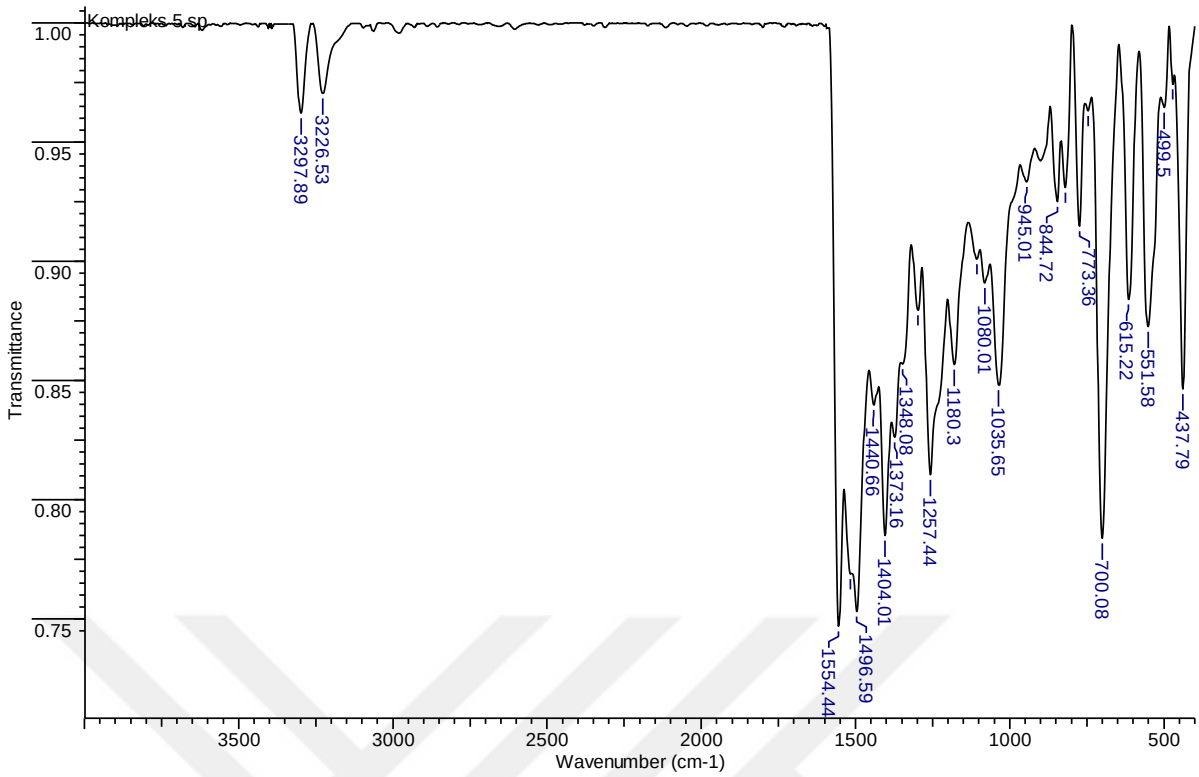
Şekil 3.9. {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Htmtsc))(κ^2-N^3,S-(Htmtsc))]} (2) kompleksinin infrared spektrumu



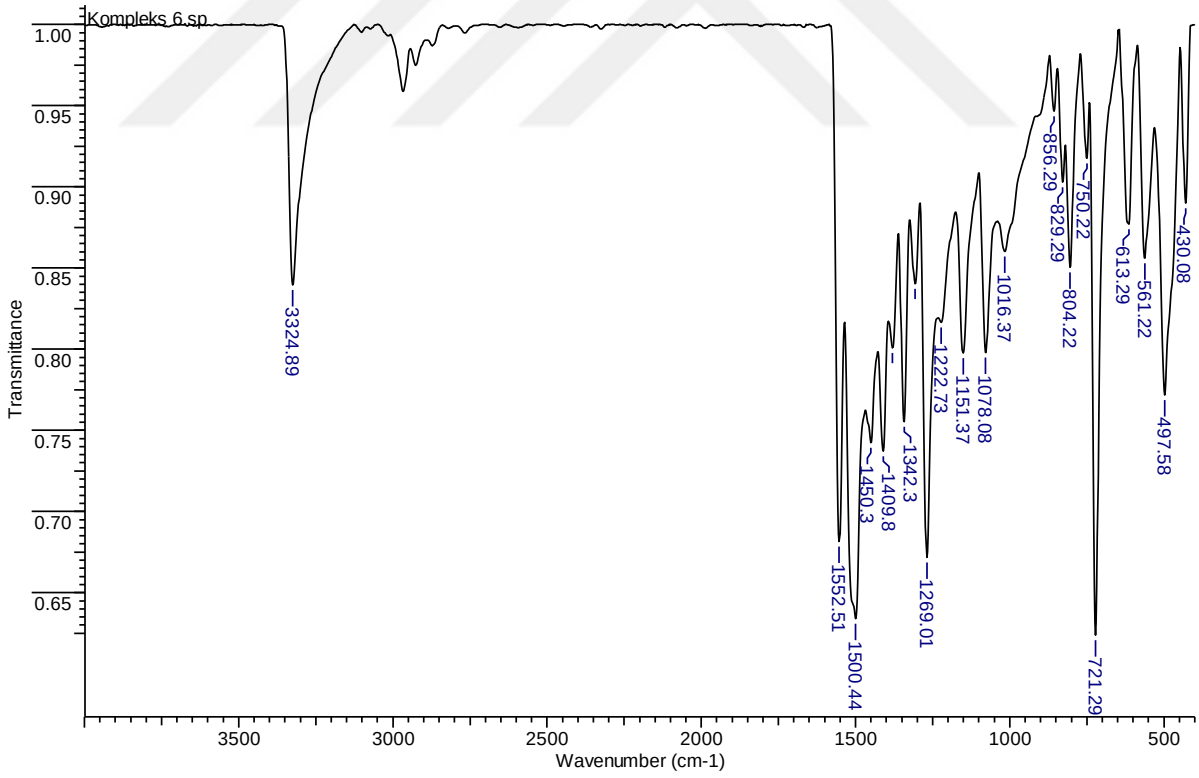
Şekil 3.10. {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Htetsc))(κ^2-N^3,S-(Htetsc))]}.(CH_3OH) (3) kompleksinin infrared spektrumu



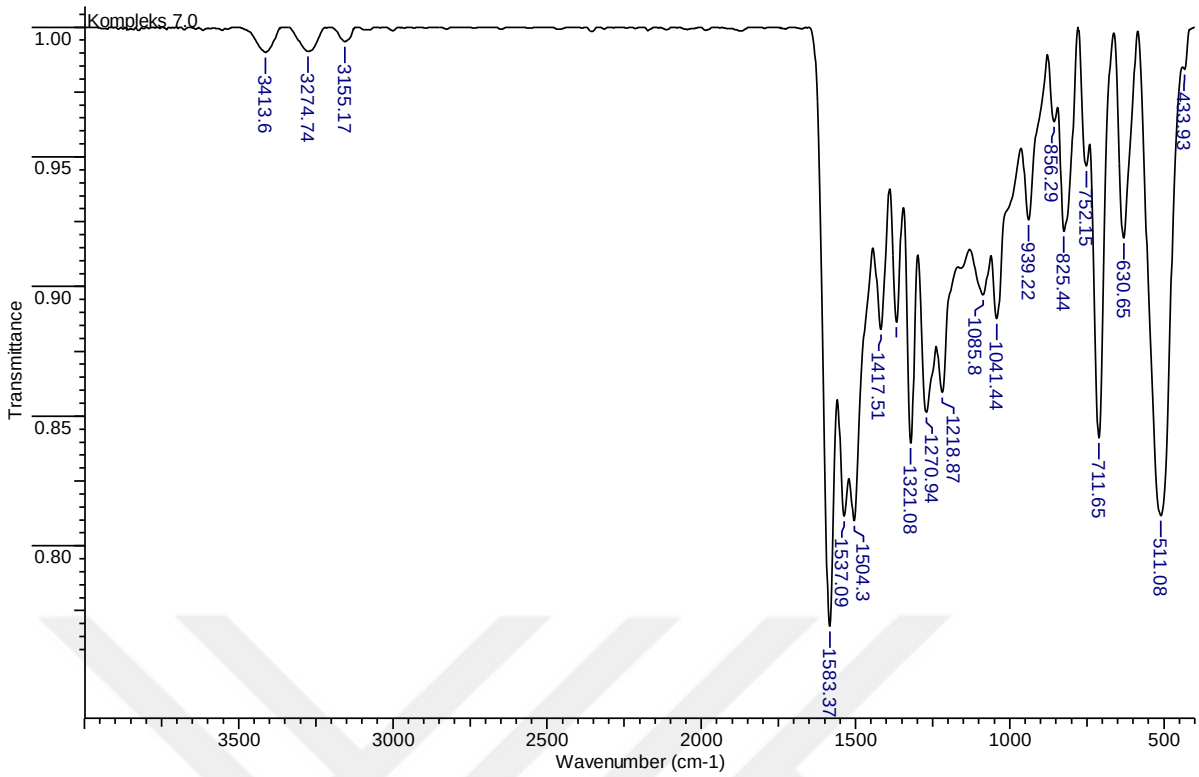
Şekil 3.11. {[$SbCl_2(\mu_2$-Cl)(η^1-S-(Hattsc)$_2$]$_2$} (4) kompleksinin infrared spektrumu



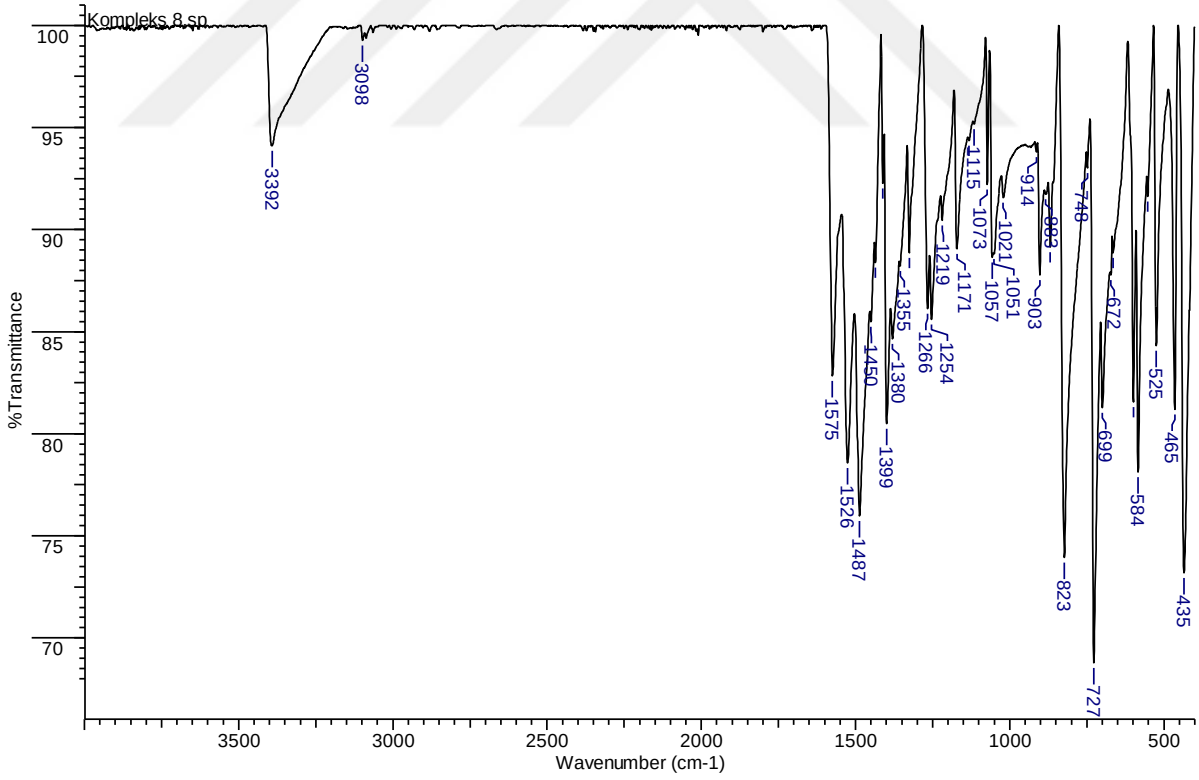
Şekil 3.12. [$SbCl_2(\eta^1$-S-(Hatmtsc)(κ^2-N^3,S-(Hatmtsc))]} (5) kompleksinin infrared spektrumu



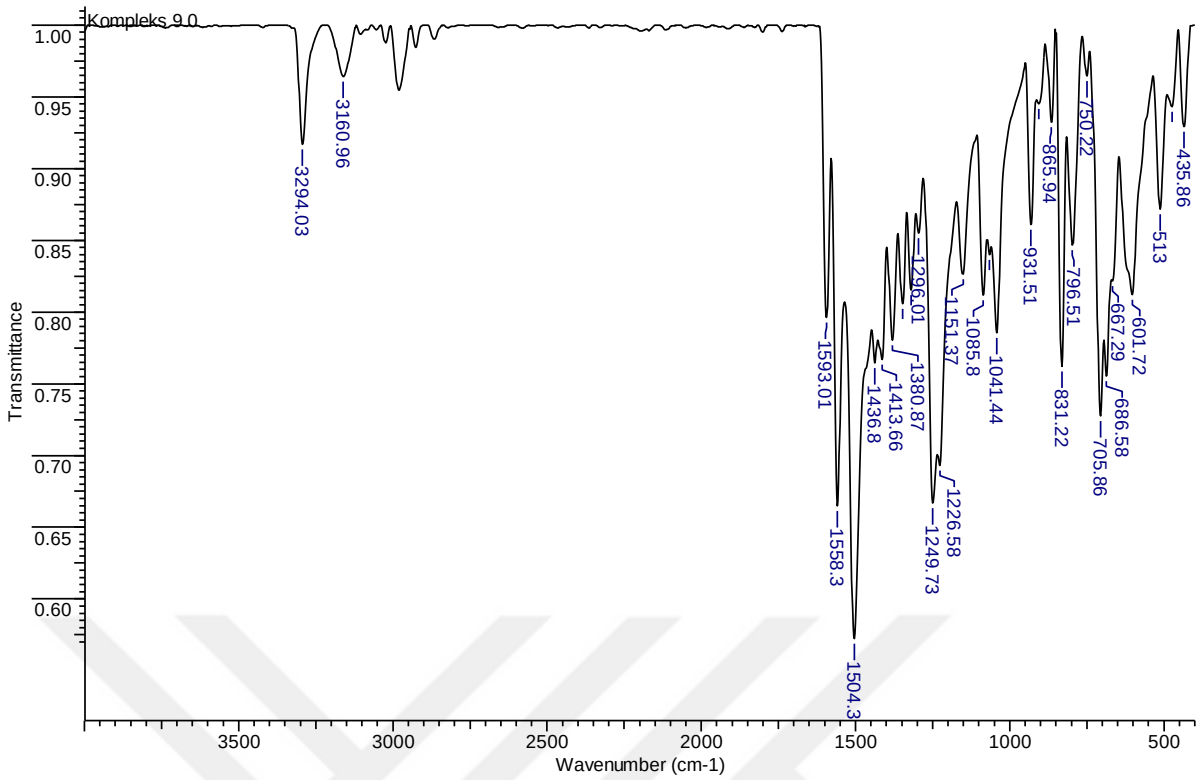
Şekil 3.13. {[$SbCl_2(\kappa^2$-N^3,S-(Hatetsc))]} (6) kompleksinin infrared spektrumu



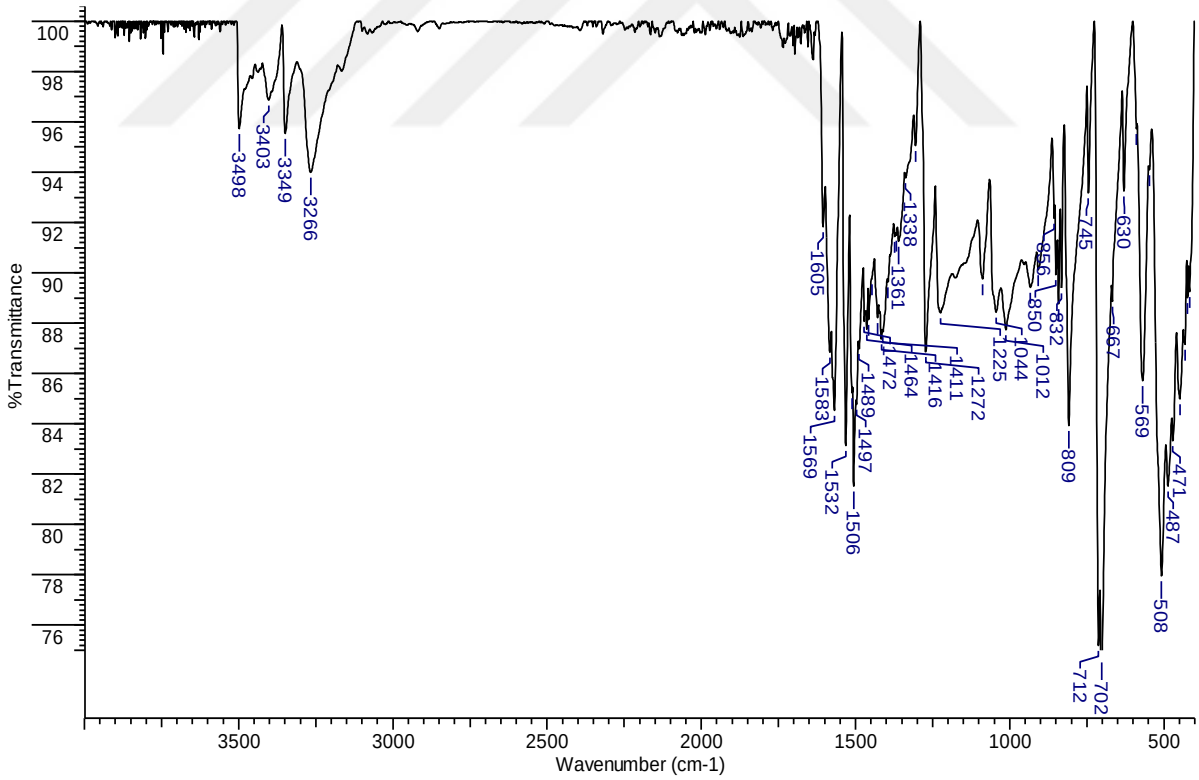
Şekil 3.14. {[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Httsc))(κ^2-N^3,S-(Httsc))]} (7) kompleksinin infrared spektrumu



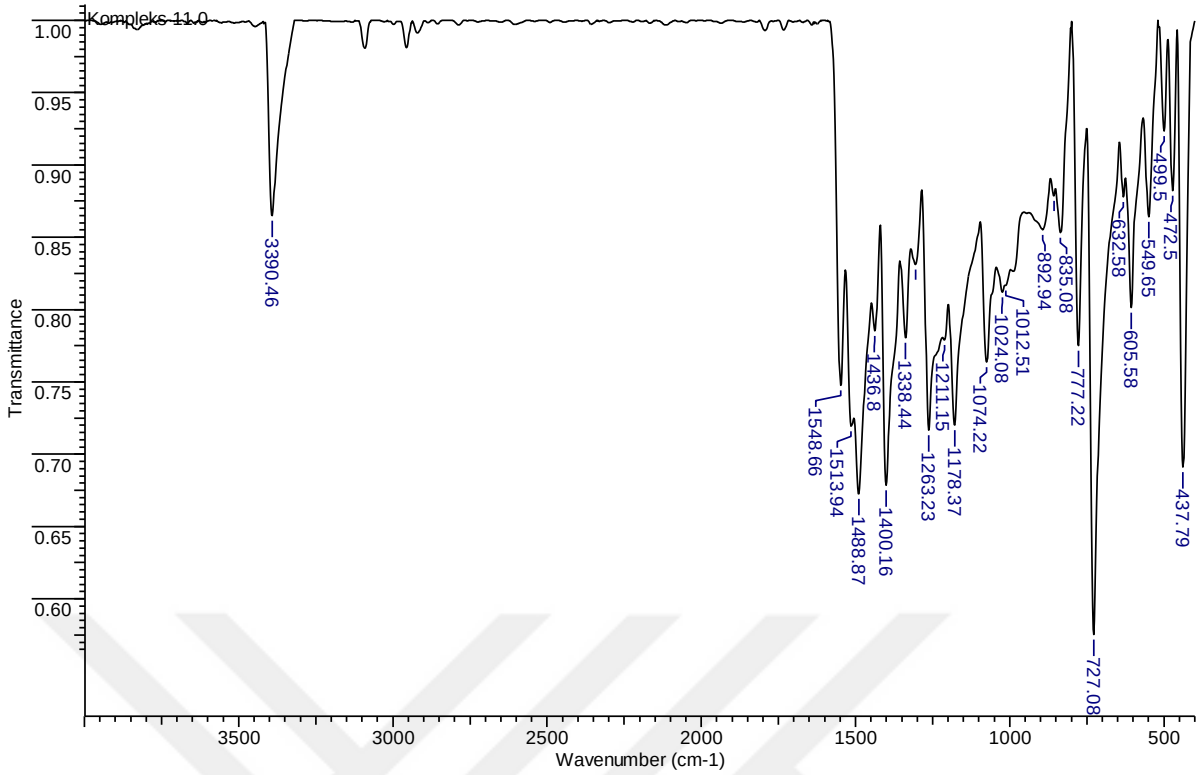
Şekil 3.15. {[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Htmtsc))(κ^2-N^3,S-(Htmtsc))]} (8) kompleksinin infrared spektrumu



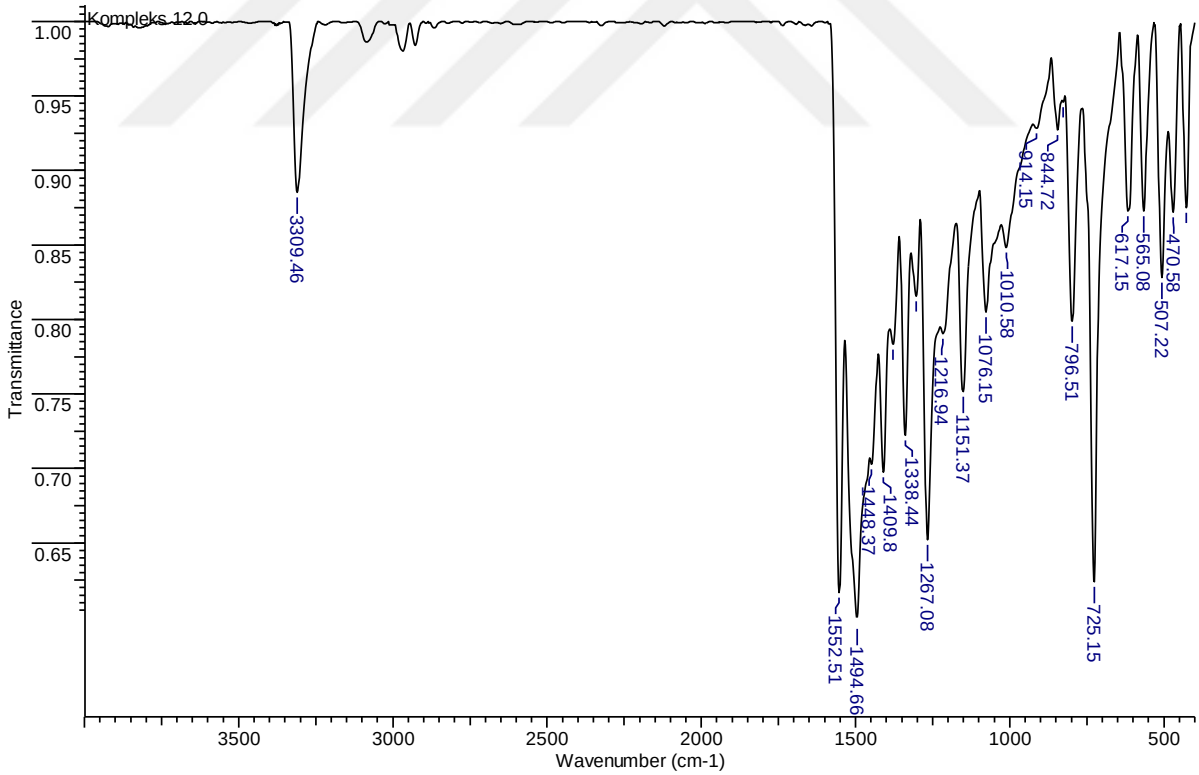
Şekil 3.16. {[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Htetsc))(κ^2-N^3,S-(Htetsc))]} (9) kompleksinin infrared spektrumu



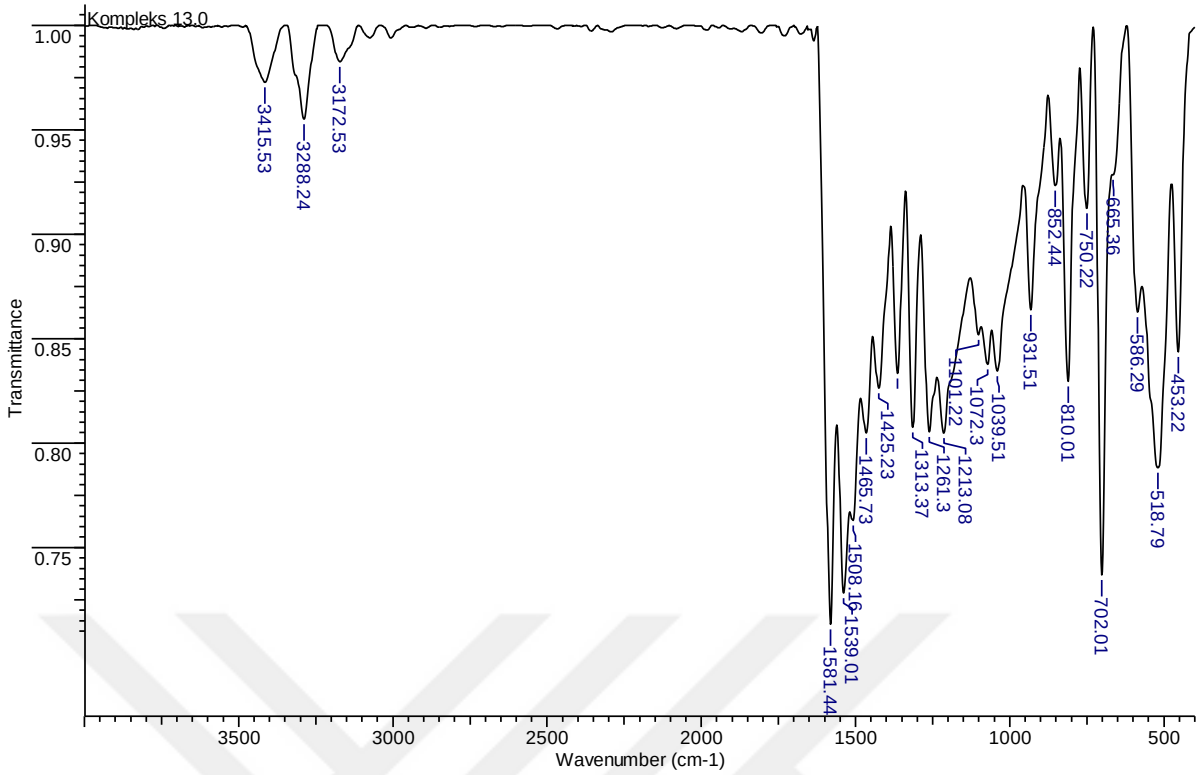
Şekil 3.17. {[$SbBr_2(\mu_2$-Br)(η^1-S-(Hattsc)$_2$]$_2$} (10) kompleksinin infrared spektrumu



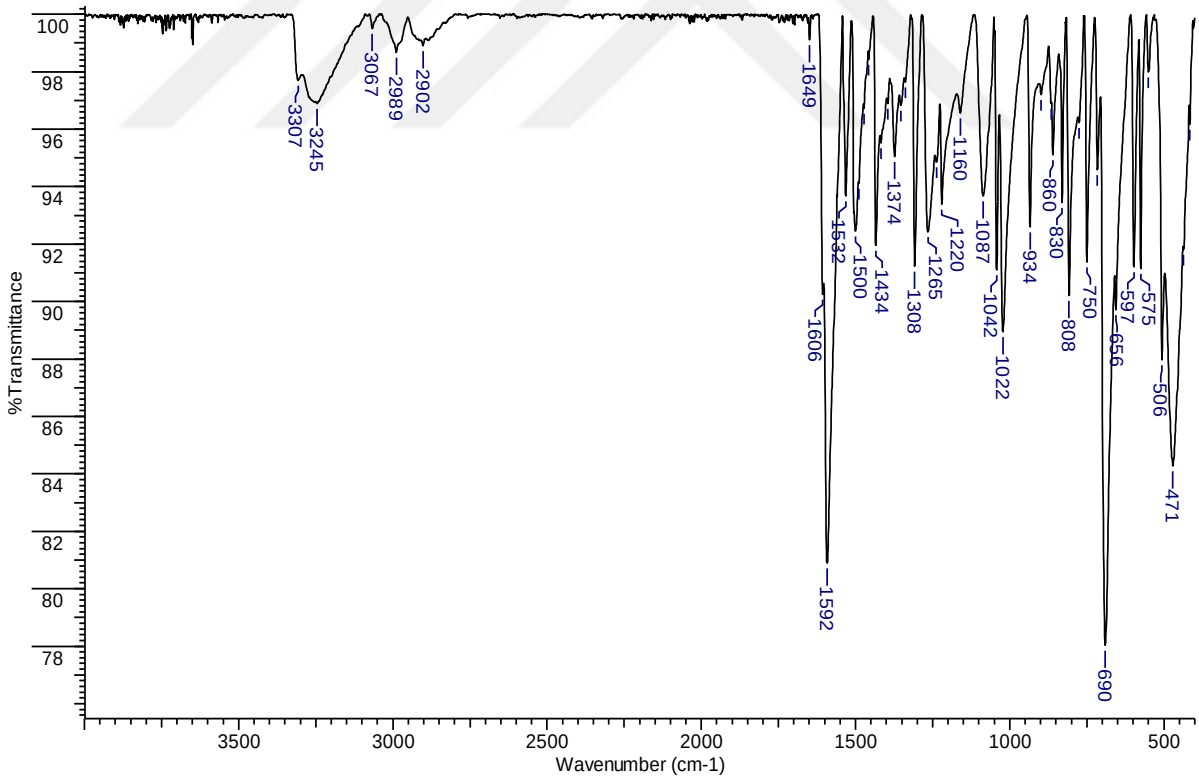
Şekil 3.18. {[$SbBr_2(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatmtsc))$]} (11) kompleksinin infrared spektrumu



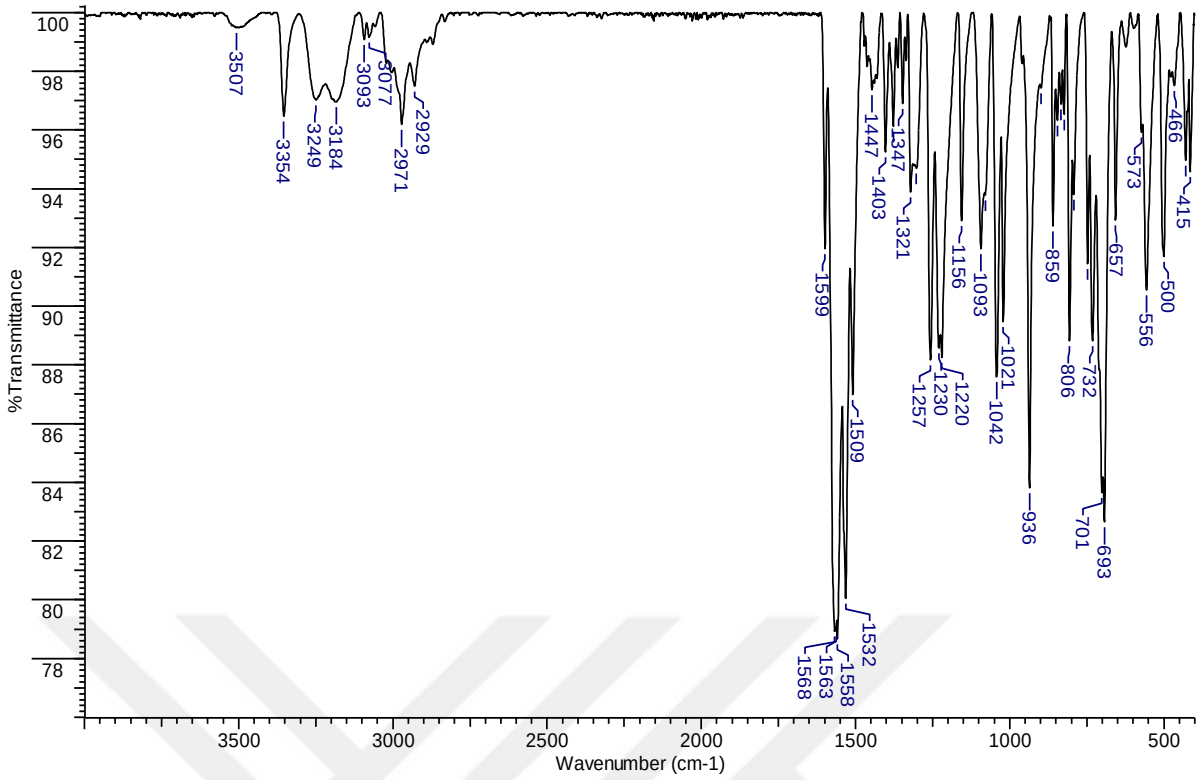
Şekil 3.19. {[$SbBr_2(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatetsc))$]} (12) kompleksinin infrared spektrumu



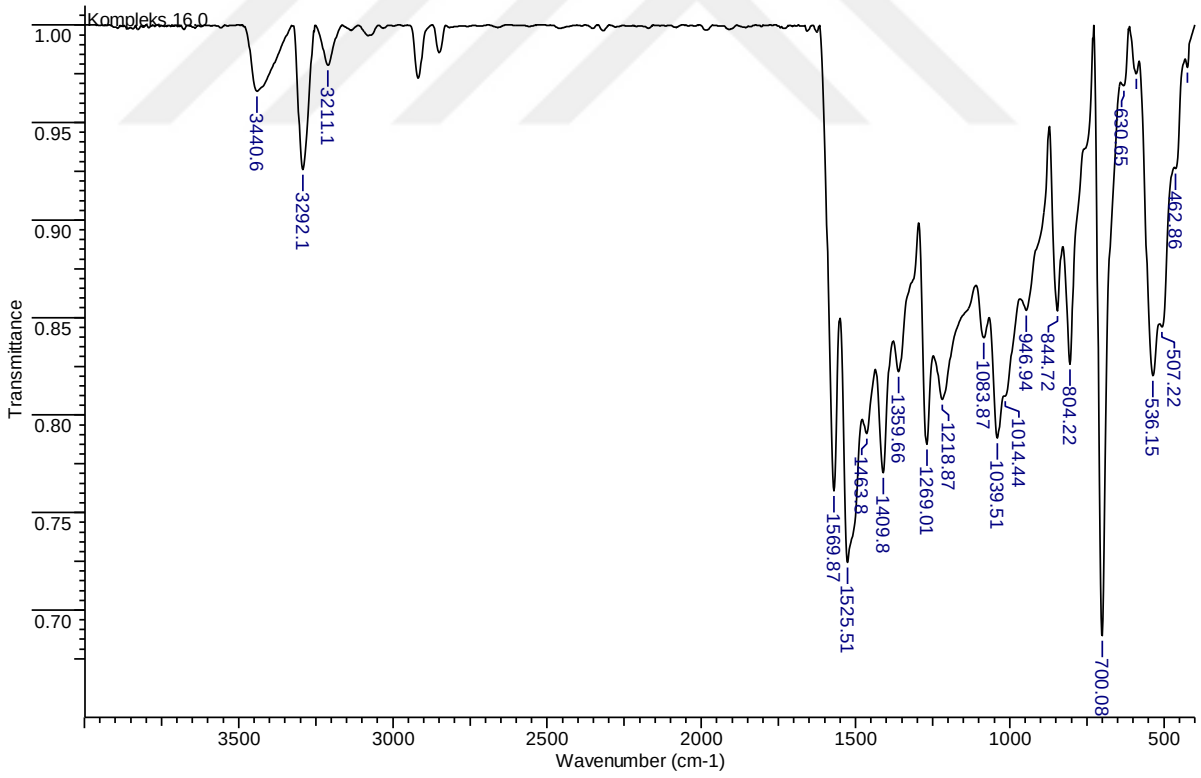
Şekil 3.20. {[$SbI_2(\mu_2\text{-}I)(\eta^1\text{-}S\text{-}(Httsc)_2]_2$} (13) kompleksinin infrared spektrumu



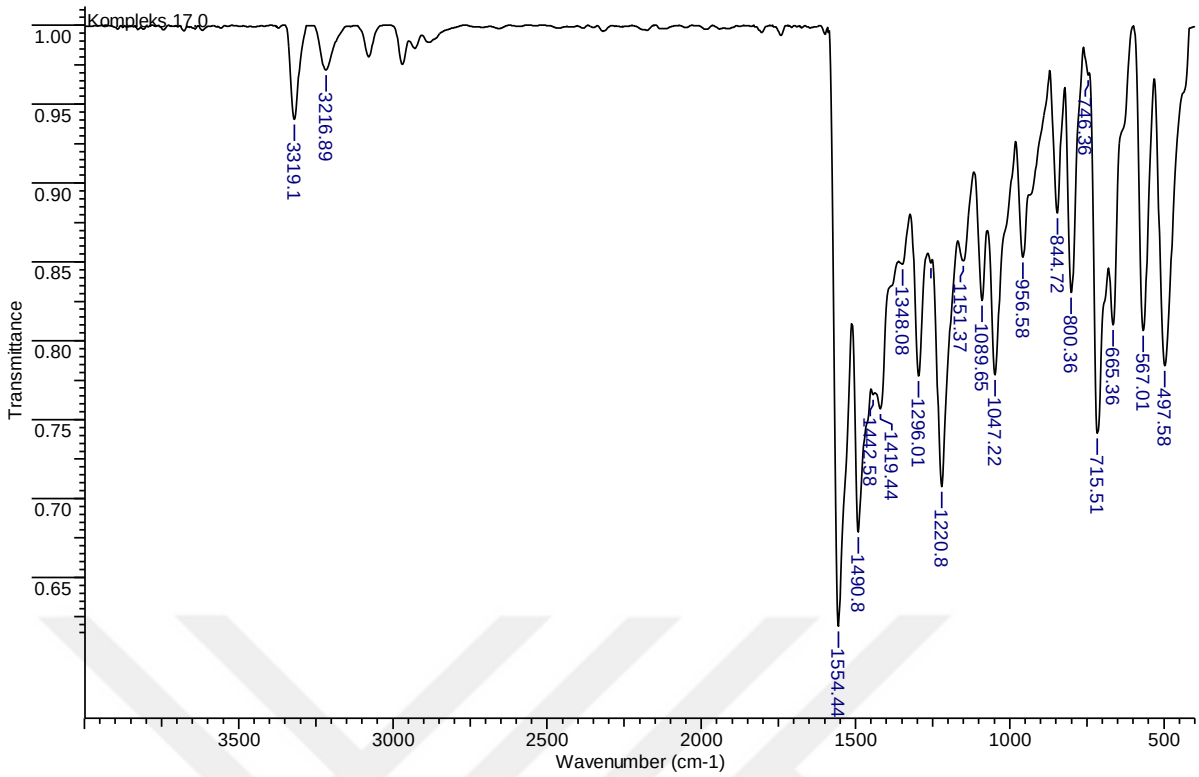
Şekil 3.21. {[$SbI_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Htmtsc))(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Htmtsc))$]} (14) kompleksinin infrared spektrumu



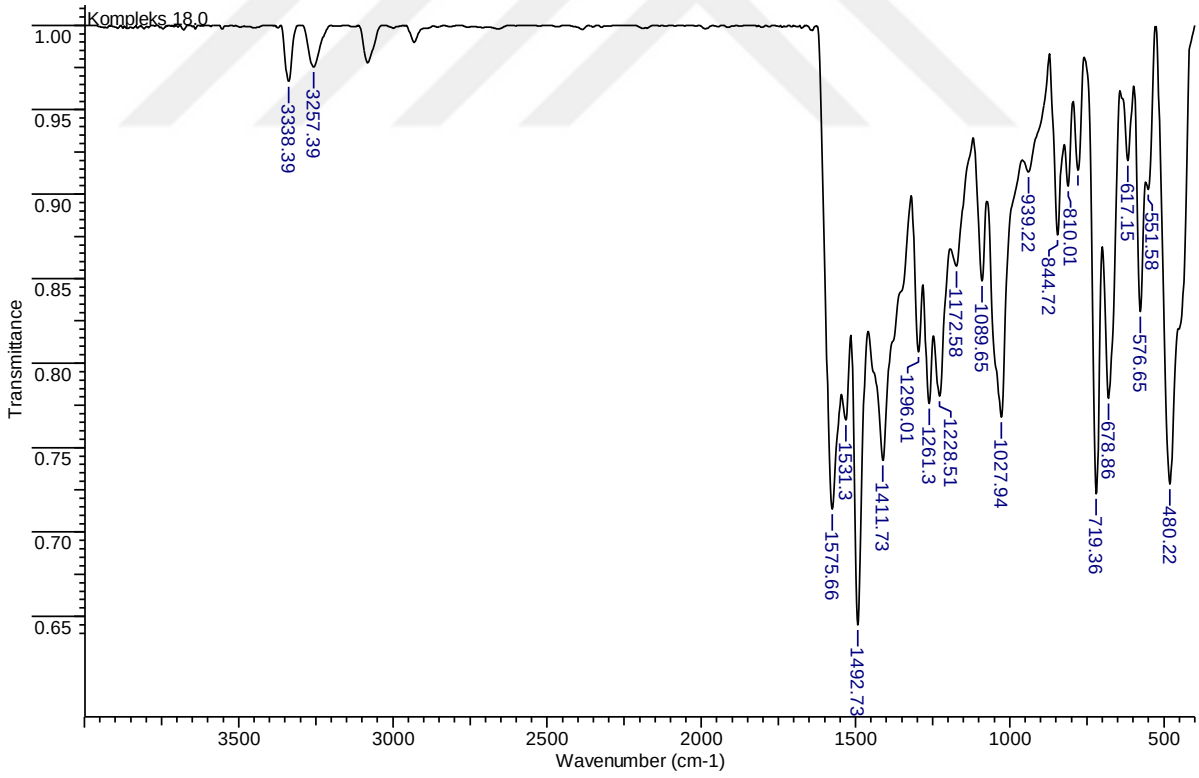
Şekil 3.22. {[$SbI_2(\eta^1$-S-(Htetsc))(κ^2-N^3,S-(Htetsc))]} (15) bileşiğinin infrared spektrumu



Şekil 3.23. {[$SbI_2(\eta^1$-S-Hattsc)(μ_2-I)$_2$(μ_2-S-Hattsc)$SbI_2(\eta^1$-S-Hattsc)]} (16) bileşiğinin infrared spektrumu



Şekil 3.24. {[SbI_2(η^1-S-(Hatmtsc)(κ^2-N^3,S-(Hatmtsc)]} (17) bileşiğinin infrared spektrumu



Şekil 3.25. {[SbI_2(η^1-S-(Hatetsc)(κ^2-N^3,S-(Hatetsc)]} (18) bileşiğinin infrared spektrumu

3.4 Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi, moleküler yapının aydınlatılması için kullanılan karakteristik titreşimler temeline dayanan bir yöntemdir. Raman spektroskopisi, infrared spektroskopisinin bir tamamlayıcısı olarak kabul edilebilir ve genellikle bir molekülün tanımlanmasında molekülde meydana gelen titreşim türlerini yorumlamada her ikisi de birlikte kullanılır. Raman spektroskopisi, infrared spektroskopisinden farklı olarak polar olmayan simetrik titreşimlerde daha etkilidir.

Raman spektrum bandları frekansları (enerjileri), yoğunlukları ve band şekilleri ile karakterize edilmektedir. Titreşimsel enerji seviyeleri her moleküle özgü olduğundan raman spektrumu belirli bir molekülün parmak izini sağlamaktadır. Bu moleküler titreşimlerin frekansları, atomların kütlelerine, geometrik düzenlerine ve kimyasal bağlarının gücüne bağlıdır [81].

Sentezlenen tüm antimon(III) halojenür-tiyosemikarbazon bileşiklerinin raman spektrumları elde edilmiştir. Bu spektrumlarda antimon-azot, antimon-kükürt ve antimon-halojen bağlarına ilişkin pikler gözlenmiş ve yorumlanmıştır (Şekil 3.26-3.43).

{[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Httsc)$_3(\mu_2$-Cl)$SbCl_3(\eta^1$-S-(Httsc)]} (**1**) kompleksinin raman spektrumunda 315 cm^{-1}'de görülen pik antimon-kükürt etkileşimini göstermektedir. Kompleksin raman spektrumunda yer alan 263 cm^{-1} frekansındaki pik terminal antimon-klor etkileşimini, 142 cm^{-1}'deki pik ise köprü oluşturan antimon-klor bağına ait piki göstermektedir. Köprü oluşturan antimon-klor titreşim bandlarının varlığı kompleksteki iki antimon (III) iyonunun birbirlerine klor köprüsü ile bağlandığını ve dimerik yapıyı meydana getirdiğini belirtmektedir.

{[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Htmtsc))(κ^2-N^3,S-(Htmtsc))]} (**2**) kompleksinin raman spektrumunda 597 cm^{-1}'de görülen pik antimon-azot bağını gösteren ν(Sb-N) titreşim bandına aittir. 358 cm^{-1}'deki pik ν(Sb-S) ve 202 cm^{-1}'de görülen pik ise ν(Sb-Cl) titreşimsel bandına aittir. Hem ν(Sb-N) hem de ν(Sb-S) bandlarının varlığı ligandın azot ve kükürt atomlarıyla koordinasyon oluşturduğunu göstermektedir. Ayrıca kompleksin raman spektrumunda köprü oluşturan antimon-kükürt veya antimon-klor titreşim bandının bulunmaması kompleksin monomerik yapıda bulunduğunu belirtmektedir.

{[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Htetsc))(κ^2-N^3,S-(Htetsc))]}.(CH_3OH) (**3**) kompleksinin raman spektrumunda görülen 607 cm^{-1}'deki pik ν(Sb-N) bandına 341 cm^{-1}'deki pik ν(Sb-S) bandına ve 227 cm^{-1}'deki pik ν(Sb-Cl) bandına aittir. Antimon-azot ve antimon-kükürt bandlarının varlığı ligandın kompleks içerisinde antimon(III) iyonuna hem azometin azot hem de kükürt atomlarıyla bağlandığını göstermektedir. Kompleksin raman spektrumunda köprü oluşturan antimon-kükürt veya antimon-klor bağına ait pikin bulunmaması kompleksin monomerik yapıda olduğunun bir göstergesidir.

{[$SbCl_2(\mu_2$-Cl)(η^1-S-$(Hattsc)_2]_2$} (**4**) kompleksinin raman spektrumunda 247 cm^{-1}'deki pik ν(Sb-S) bandına ve 217 cm^{-1}'deki pik ν(Sb-Cl) bandına aittir. Antimon-kükürt bandının varlığı ligandın kompleks içerisinde antimon(III) iyonuna kükürt atomuyla bağlandığını göstermektedir. 182 cm^{-1}'deki pik ise köprü oluşturan antimon-klor bağına ait piki göstermektedir. Köprü oluşturan antimon-klor titreşim bandlarının varlığı komplekseteki iki antimon (III) iyonunun birbirlerine klor köprüsü ile bağlandığını ve dimerik yapıyı meydana getirdiğini belirtmektedir.

[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Hatmtsc)(κ^2-N^3,S-(Hatmtsc))]} (**5**) kompleksinin raman spektrumunda 619 cm^{-1}'deki pik ν(Sb-N) bandına 261 cm^{-1}'deki pik ν(Sb-S) bandına ve 141 cm^{-1}'deki pik ν(Sb-Cl) bandına aittir. Antimon-azot ve antimon-kükürt bandlarının varlığı ligandın kompleks içerisinde antimon(III) iyonuna hem azometin azot hem de kükürt atomlarıyla bağlandığını göstermektedir. Kompleksin raman spektrumunda köprü oluşturan antimon-kükürt veya antimon-klor bağına ait pikin bulunmaması kompleksin monomerik yapıda olduğunun bir göstergesidir.

{[$SbCl_2(\kappa^2$-N^3,S-(Hatetsc))]} (**6**) kompleksinin raman spektrumunda 621 cm^{-1}'deki pik ν(Sb-N) bandına 306 cm^{-1}'deki pik ν(Sb-S) bandına ve 237 cm^{-1}'deki pik ν(Sb-Cl) bandına aittir. Antimon-azot ve antimon-kükürt bandlarının varlığı ligandın kompleks içerisinde antimon(III) iyonuna hem azometin azot hem de kükürt atomlarıyla bağlandığını göstermektedir. Kompleksin raman spektrumunda köprü oluşturan antimon-kükürt veya antimon-klor bağına ait pikin bulunmaması kompleksin monomerik yapıda olduğuna işaret etmektedir.

[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Httsc)(κ^2-N^3,S-(Httsc))]} (**7**) kompleksinin raman spektrumu incelendiğinde 663 cm^{-1}'de ν(Sb-N), 324 cm^{-1}'de ν(Sb-S) ve 220 cm^{-1}'de ν(Sb-Br) etkileşimini gösteren pikler görülmektedir. Antimon-azot bağına ilişkin titreşimsel bandın varlığı ligandın

azometin azot atomu ile ν(Sb-S) bandının bulunması da ligandın tiyon kükürt atomu antimon(III) iyonuna bağlandığını göstermektedir.

{[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Htmtsc))(κ^2-N^3,S-(Htmtsc))]} (**8**) kompleksinin raman spektrumunda 601 cm^{-1}'de görülen pik antimon-azot bağını gösteren ν(Sb-N) titreşim bandına aittir. 367 cm^{-1}'deki pik ν(Sb-S) ve 189 cm^{-1}'de görülen pik ise ν(Sb-Br) titreşimsel bandına aittir. Hem ν(Sb-N) hem de ν(Sb-S) bandlarının varlığı ligandın azot ve kükürt atomlarıyla koordinasyon oluşturduğunu göstermektedir. Ayrıca kompleksin raman spektrumunda köprü oluşturan antimon-brom veya antimon-kükürt titreşim bandının bulunmaması kompleksin monomerik yapıda bulunduğunu belirtmektedir.

{[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Htetsc))(κ^2-N^3,S-(Htetsc))]} (**9**) kompleksinin raman spektrumunda görülen 605 cm-1'deki pik ν(Sb-N) bandına 336 cm^{-1}'deki pik ν(Sb-S) bandına ve 161 cm^{-1}'deki pik ν(Sb-Br) bandına aittir. Antimon-azot ve antimon-kükürt bandlarının varlığı ligandın kompleks içerisinde antimon(III) iyonuna hem azometin azot hem de kükürt atomlarıyla bağlandığını göstermektedir. Kompleksin raman spektrumunda köprü oluşturan antimon-kükürt veya antimon-brom bağına ait pikin bulunmaması kompleksin monomerik yapıda olduğunun bir göstergesidir.

{[$SbBr_2(\mu_2$-Br)(η^1-S-(Hattsc)$_2$]$_2$} (**10**) kompleksinin raman spektrumunda görülen 286 cm^{-1}'deki pik ν(Sb-S) bandına ve 185 cm^{-1}'deki pik ν(Sb-Br) bandına aittir. Antimon-kükürt bandının varlığı ligandın kompleks içerisinde antimon(III) iyonuna kükürt atomuyla bağlandığını göstermektedir. 169 cm^{-1}'deki pik ise köprü oluşturan antimon-brom bağına ait piki göstermektedir. Köprü oluşturan antimon-brom titreşim bandlarının varlığı kompleksteki iki antimon (III) iyonunun birbirlerine brom köprüsü ile bağlandığını ve dimerik yapıyı meydana getirdiğini belirtmektedir.

[$SbBr_2(\kappa^2$-N^3,S-(Hatmtsc))]} (**11**) kompleksinin raman spektrumunda 613 cm^{-1}'deki pik ν(Sb-N) bandına 217 cm^{-1}'deki pik ν(Sb-S) bandına ve 144 cm^{-1}'deki pik ν(Sb-Br) bandına aittir. Antimon-azot ve antimon-kükürt bandlarının varlığı ligandın kompleks içerisinde antimon(III) iyonuna hem azometin azot hem de kükürt atomlarıyla bağlandığını göstermektedir. Kompleksin raman spektrumunda köprü oluşturan antimon-kükürt veya antimon-brom bağına ait pikin bulunmaması kompleksin monomerik yapıda olduğunun bir göstergesidir.

{[$SbBr_2(\kappa^2$-N^3,S-(Hatetsc))]} (**12**) kompleksinin raman spektrumunda 619 cm^{-1}'deki pik ν(Sb-N) bandına 323 cm^{-1}'deki pik ν(Sb-S) bandına ve 215 cm^{-1}'deki pik ν(Sb-Br) bandına aittir. Antimon-azot ve antimon-kükürt bandlarının varlığı ligandın kompleks içerisinde antimon(III) iyonuna hem azometin azot hem de kükürt atomlarıyla bağlandığını göstermektedir. Kompleksin raman spektrumunda köprü oluşturan antimon-kükürt veya antimon-brom bağına ait pikin bulunmaması kompleksin monomerik yapıda olduğuna işaret etmektedir.

{[$SbI_2(\mu_2$-I)(η^1-S-$(Httsc)_2]_2$} (**13**) kompleksinin raman spektrumunda 227 cm^{-1}'de ν(Sb-S) titreşimsel bandı görülmektedir. 193 cm^{-1}'deki pik terminal ν(Sb-I), 156 cm^{-1}'deki pik ise köprü oluşturan ν(Sb-I) bandına işaret etmektedir. Buna göre kompleks **13** iyot köprüleriyle (μ_2-I) monomerik birimlerin birbirine bağlandığı dimerik yapıdadır.

{[$SbI_2(\eta^1$-S-(Htmtsc))(κ^2-N^3,S-(Htmtsc))]} (**14**) kompleksinin raman spektrumunda 606 cm^{-1}'de görülen pik antimon-azot bağını gösteren ν(Sb-N) titreşim bandına aittir. 368 cm^{-1}'deki pik ν(Sb-S) ve 162 cm^{-1}'de görülen pik ise ν(Sb-I) titreşimsel bandına aittir. Hem ν(Sb-N) hem de ν(Sb-S) bandlarının varlığı ligandın azot ve kükürt atomlarıyla koordinasyon oluşturduğunu göstermektedir. Ayrıca kompleksin raman spektrumunda köprü oluşturan antimon-kükürt veya antimon-iyot titreşim bandının bulunmaması kompleksin monomerik yapıda bulunduğunu belirtmektedir.

{[$SbI_2(\eta^1$-S-(Htetsc))(κ^2-N^3,S-(Htetsc))]} (**15**) kompleksinin raman spektrumunda görülen 604 cm-1'deki pik ν(Sb-N) bandına 308 cm^{-1}'deki pik ν(Sb-S) bandına ve 166 cm^{-1}'deki pik ν(Sb-I) bandına aittir. Antimon-azot ve antimon-kükürt bandlarının varlığı ligandın kompleks içerisinde antimon(III) iyonuna hem azometin azot hem de kükürt atomlarıyla bağlandığını göstermektedir. Kompleksin raman spektrumunda köprü oluşturan antimon-kükürt veya antimon-iyot bağına ait pikin bulunmaması kompleksin monomerik yapıda olduğunun bir göstergesidir.

{[$SbI_2(\eta^1$-S-Hattsc)(μ_2-I)$_2$(μ_2-S-Hattsc)$SbI_2(\eta^1$-S-Hattsc)]} (**16**) kompleksinin raman spektrumunda 250 cm^{-1}'deki pik terminal ν(Sb-S) bandına 195 cm^{-1}'deki pik köprü oluşturan ν(Sb-S) bandına, 163 cm^{-1}'deki pik terminal ν(Sb-I) bandına ve 145 cm^{-1}'deki pik köprü oluşturan ν(Sb-I) bandına aittir. Buna göre ligand molekülü antimon(III) iyonuna tiyon kükürt atomu üzerinden bağlanmıştır. Köprü oluşturan antimon-kükürt ve antimon-iyot titreşimlerinin

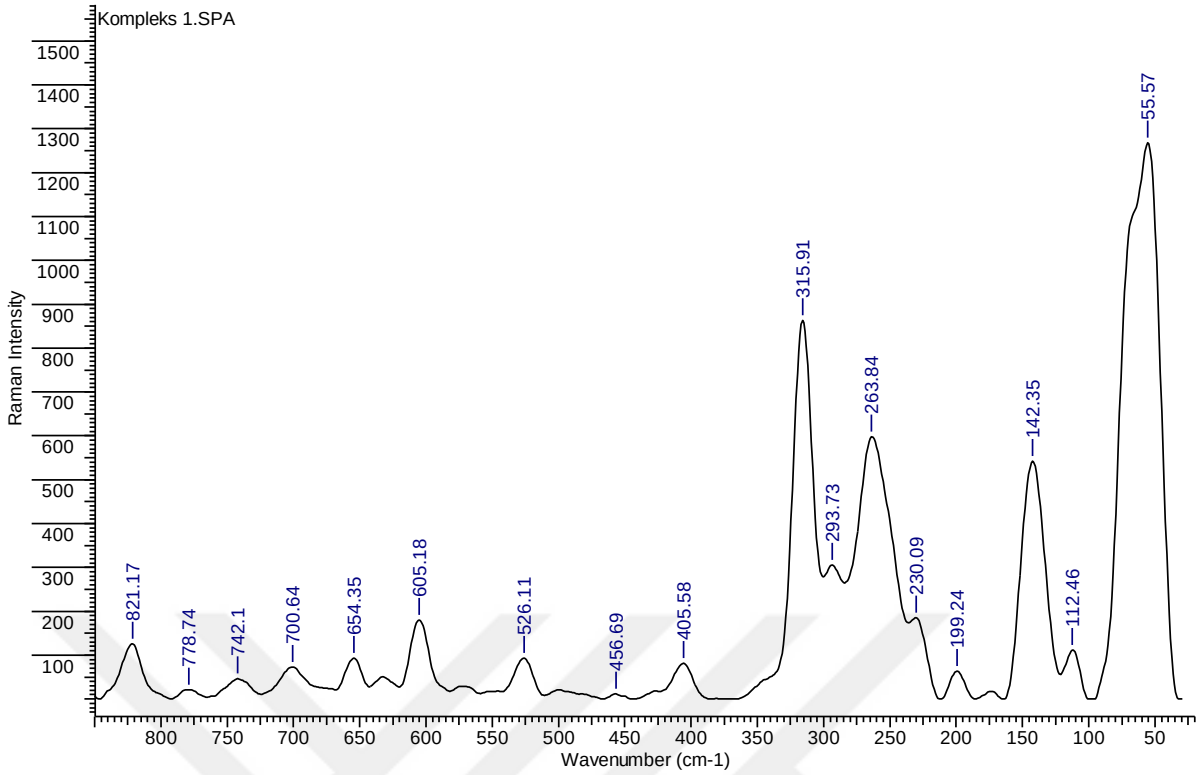
varlığı ise monomerik birimlerin kükürt ve iyot köprüleriyle birbirine bağlanarak dimerik yapıyı oluşturduğunu göstermektedir.

{[$SbI_2(\eta^1$-S-(Hatmtsc))(κ^2-N^3,S-(Hatmtsc))]} (**17**) kompleksinin raman spektrumunda görülen 619 cm^{-1}'deki pik ν(Sb-N) bandına 270 cm^{-1}'deki pik ν(Sb-S) bandına ve 157 cm^{-1}'deki pik ν(Sb-I) bandına aittir. Antimon-azot ve antimon-kükürt bandlarının varlığı ligandın kompleks içerisinde antimon(III) iyonuna hem azometin azot hem de kükürt atomlarıyla bağlandığını göstermektedir. Kompleksin raman spektrumunda köprü oluşturan antimon-kükürt veya antimon-iyot bağına ait pikin bulunmaması kompleksin monomerik yapıda olduğunun bir göstergesidir.

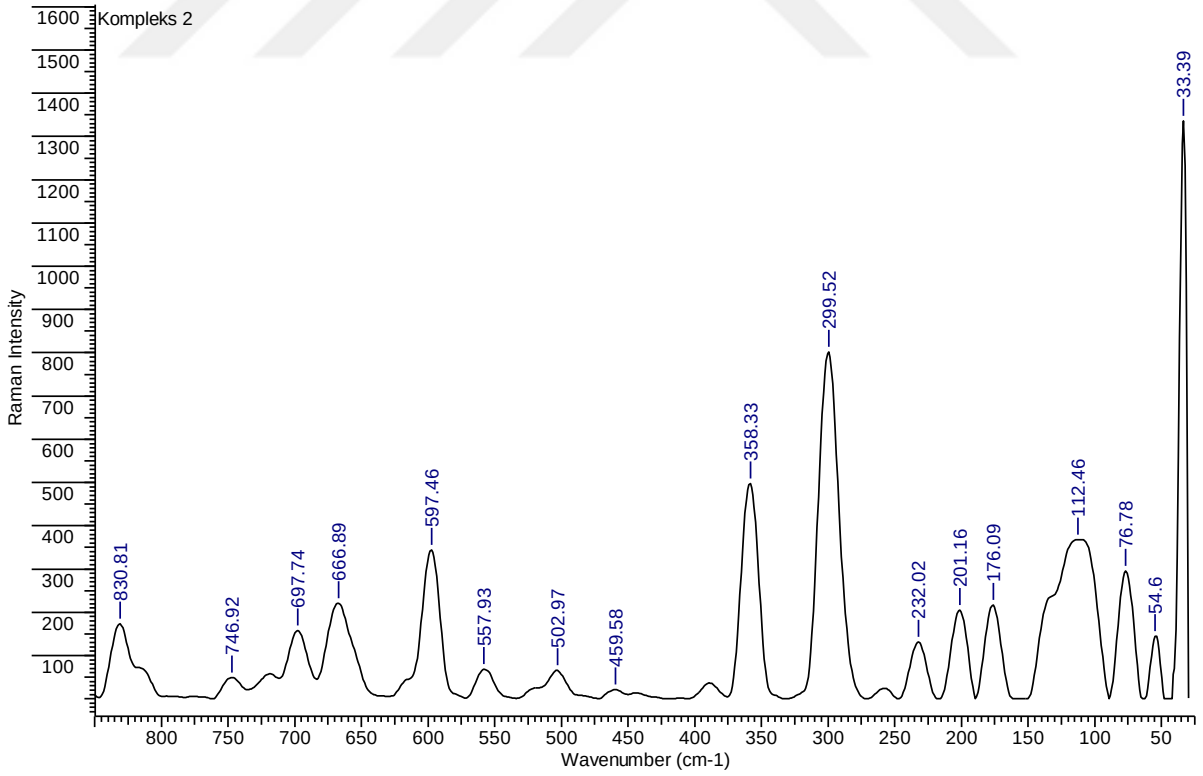
{[$SbI_2(\eta^1$-S-(Hatetsc))(κ^2-N^3,S-(Hatetsc))]} (**18**) kompleksinin raman spektrumunda 623 cm^{-1}'deki pik ν(Sb-N) bandına 267 cm^{-1}'deki pik ν(Sb-S) bandına ve 175 cm^{-1}'deki pik ν(Sb-I) bandına aittir. Antimon-azot ve antimon-kükürt bandlarının varlığı ligandın kompleks içerisinde antimon(III) iyonuna hem azometin azot hem de kükürt atomlarıyla bağlandığını göstermektedir. Kompleksin raman spektrumunda köprü oluşturan antimon-kükürt veya antimon-iyot bağına ait pikin bulunmaması kompleksin monomerik yapıda olduğunun bir göstergesidir.

Tablo 3.4. Sentezlenen komplekslerin raman spektrum değerleri (cm^{-1})

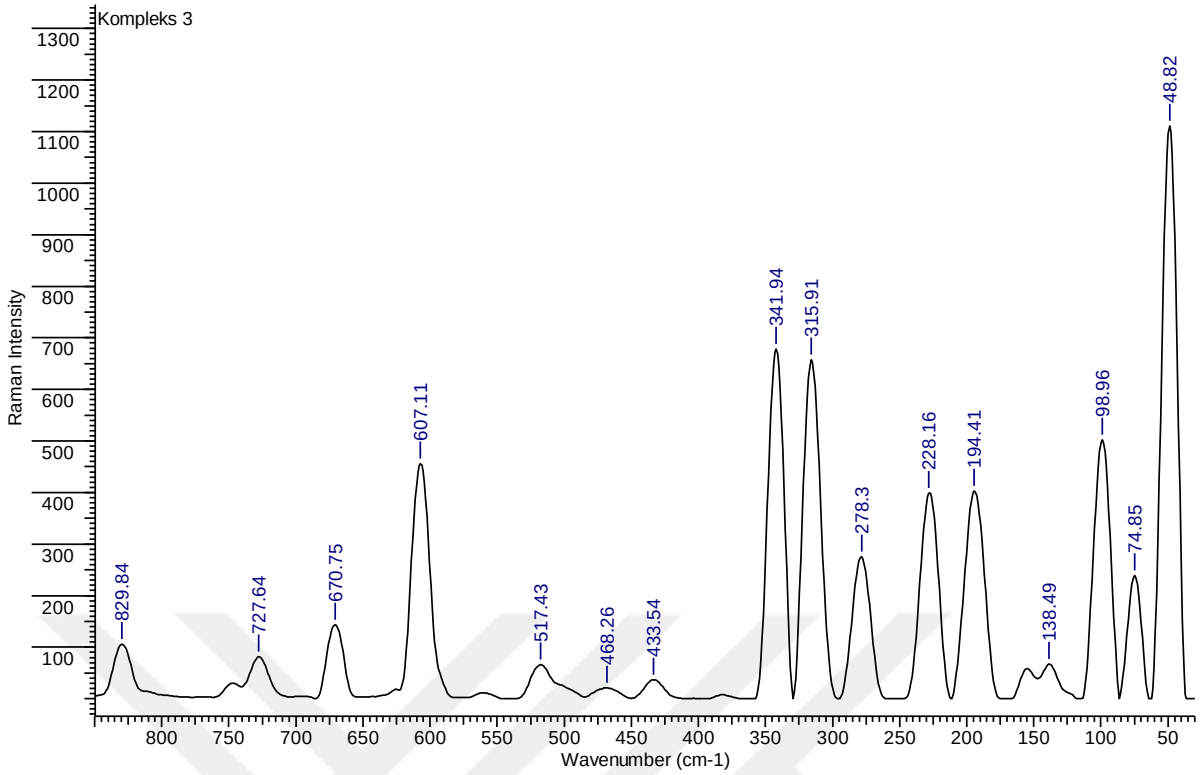
Kompleksler	**Raman Spektrum Değerleri**		
	ν(Sb-N)	**ν(Sb-S)**	**ν(Sb-X) (X: Cl, Br veya I)**
1	-	315	263, 142
2	597	358	202
3	607	341	227
4	-	247	217, 182
5	619	261	141
6	621	306	237
7	663	324	220
8	601	367	189
9	605	336	161
10	-	286	185, 169
11	613	217	144
12	619	323	215
13	-	227	193, 156
14	606	368	162
15	604	308	166
16	-	250, 195	163, 145
17	619	270	157
18	623	267	175



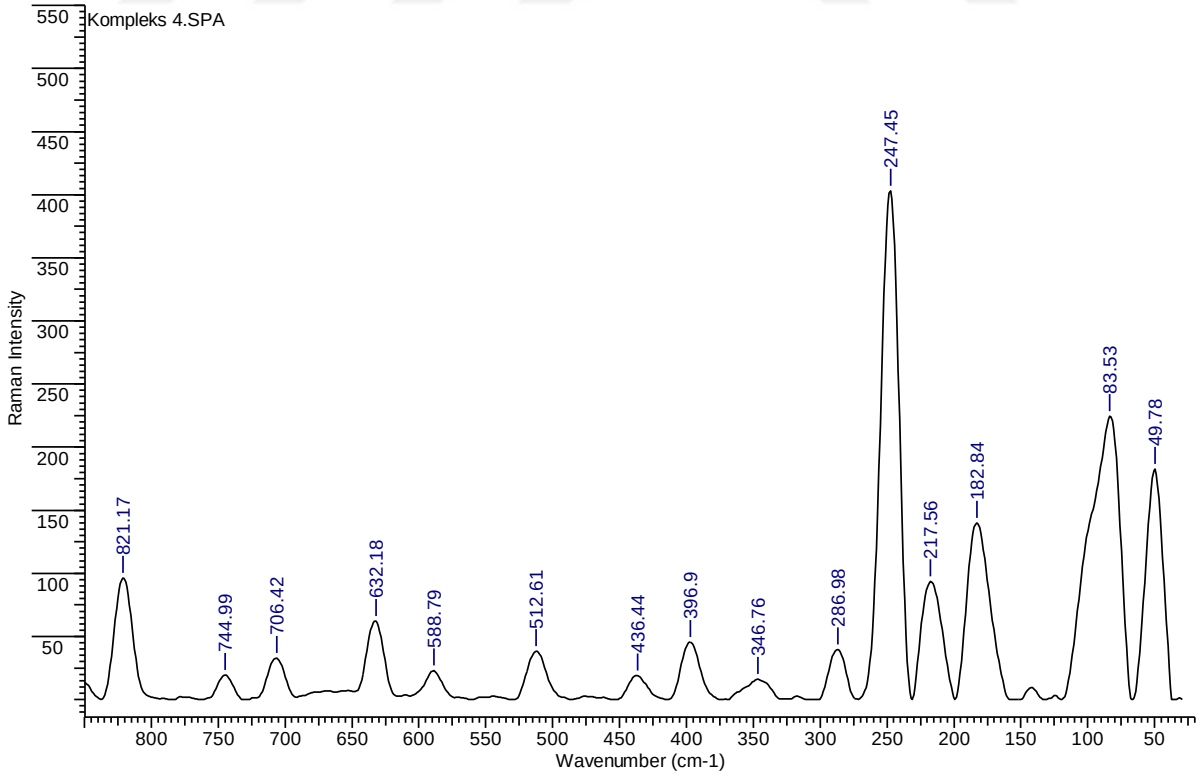
Şekil 3.26. {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Httsc)$_3(\mu_2$-Cl)$SbCl_3(\eta^1$-S-(Httsc)]} (1) kompleksinin raman spektrumu



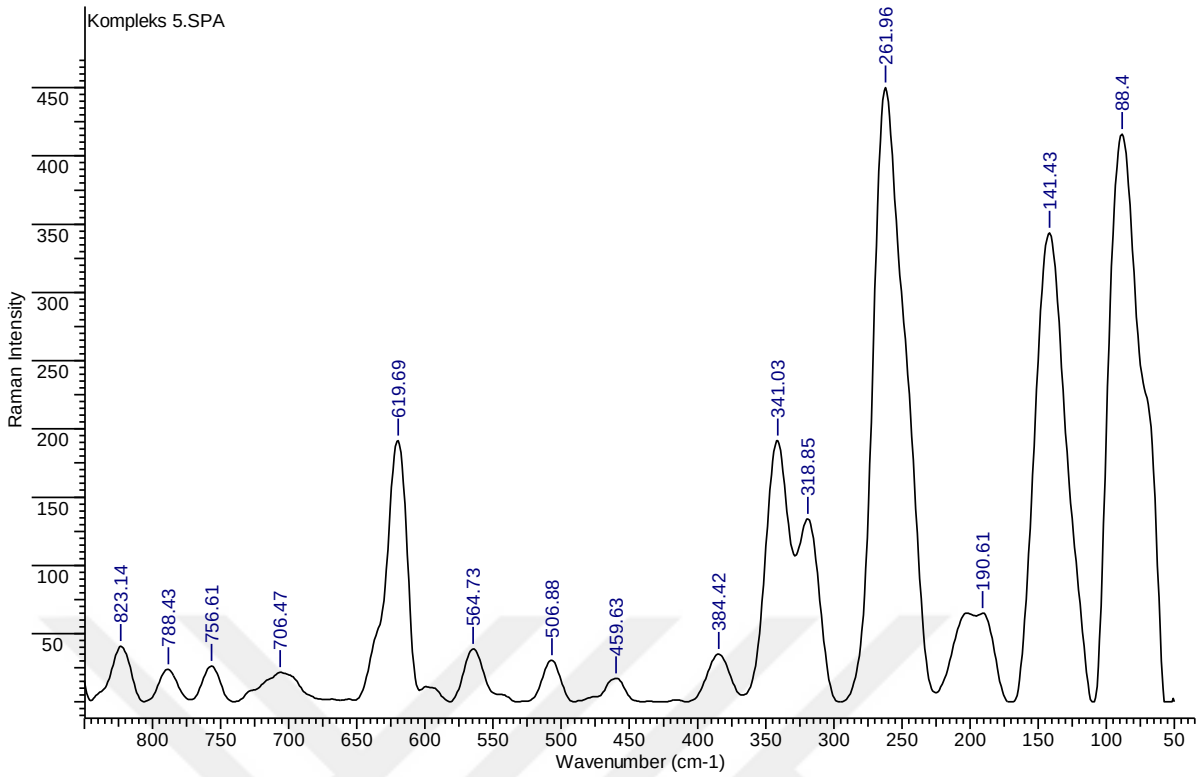
Şekil 3.27. {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Htmtsc)(κ^2-N^3,S-(Htmtsc)]} (2) kompleksinin raman spektrumu



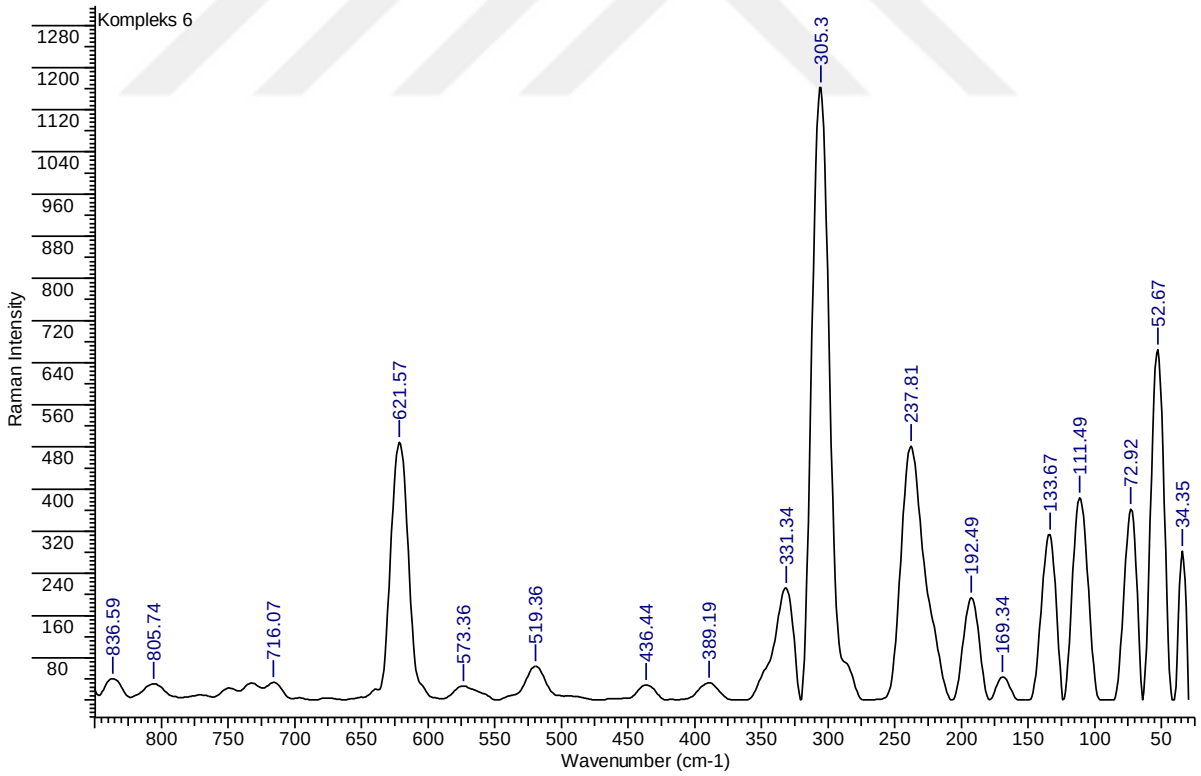
Şekil 3.28. {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Htetsc)(κ^2-N^3,S-(Htetsc)]}.(CH_3OH) (3) kompleksinin raman spektrumu



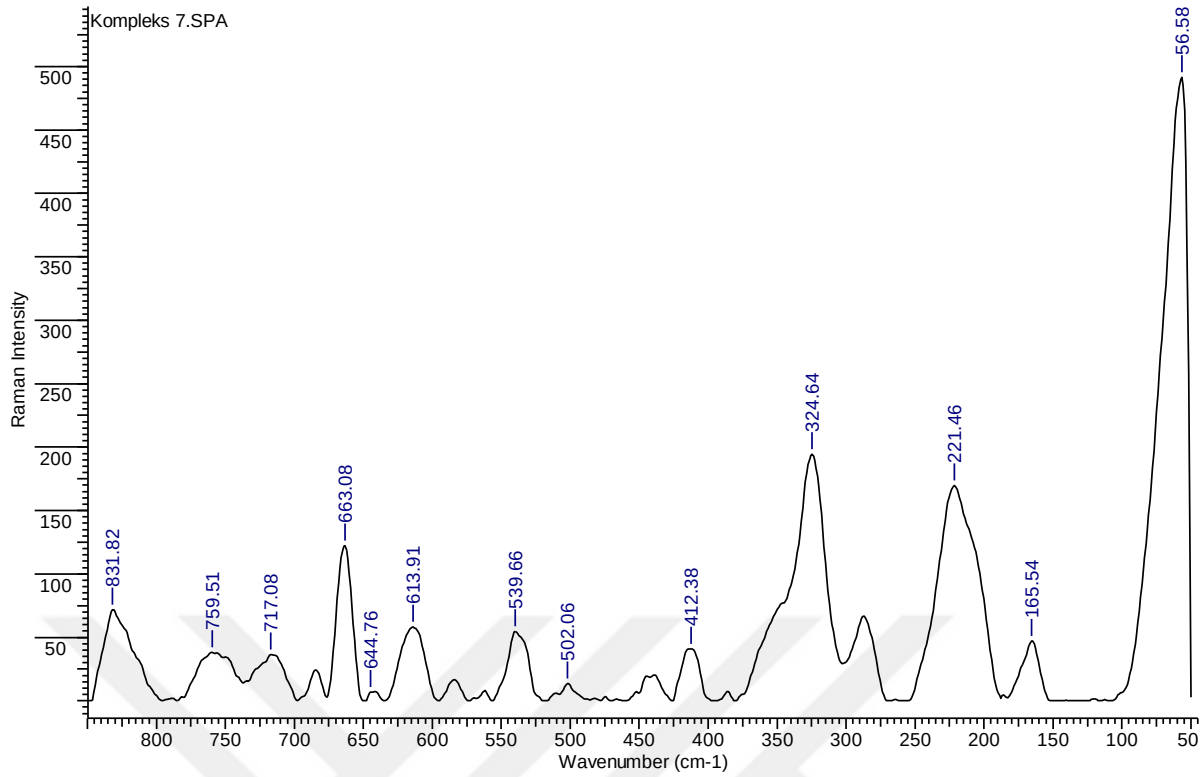
Şekil 3.29. {[$SbCl_2(\mu_2$-Cl)(η^1-S-(Hattsc)$_2$]$_2$} (4) kompleksinin raman spektrumu



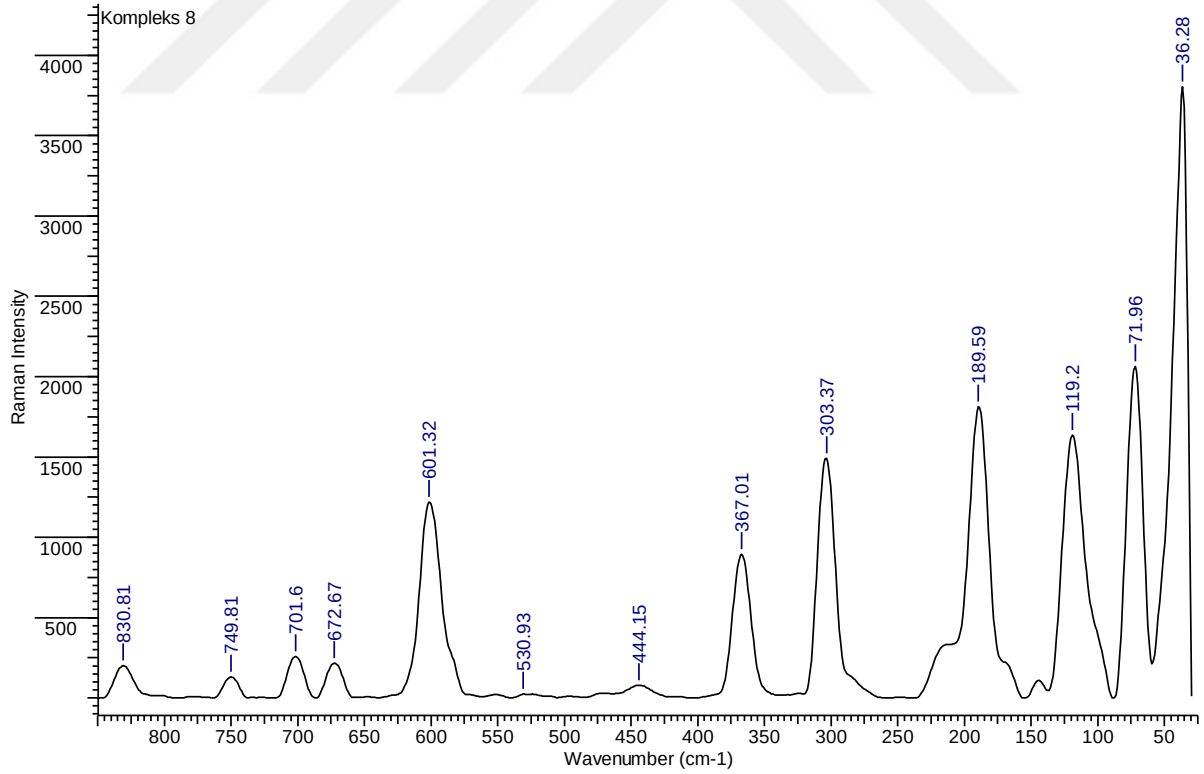
Şekil 3.30. {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Hatmtsc)(κ^2-N^3,S-(Hatmtsc)]} (5) kompleksinin raman spektrumu



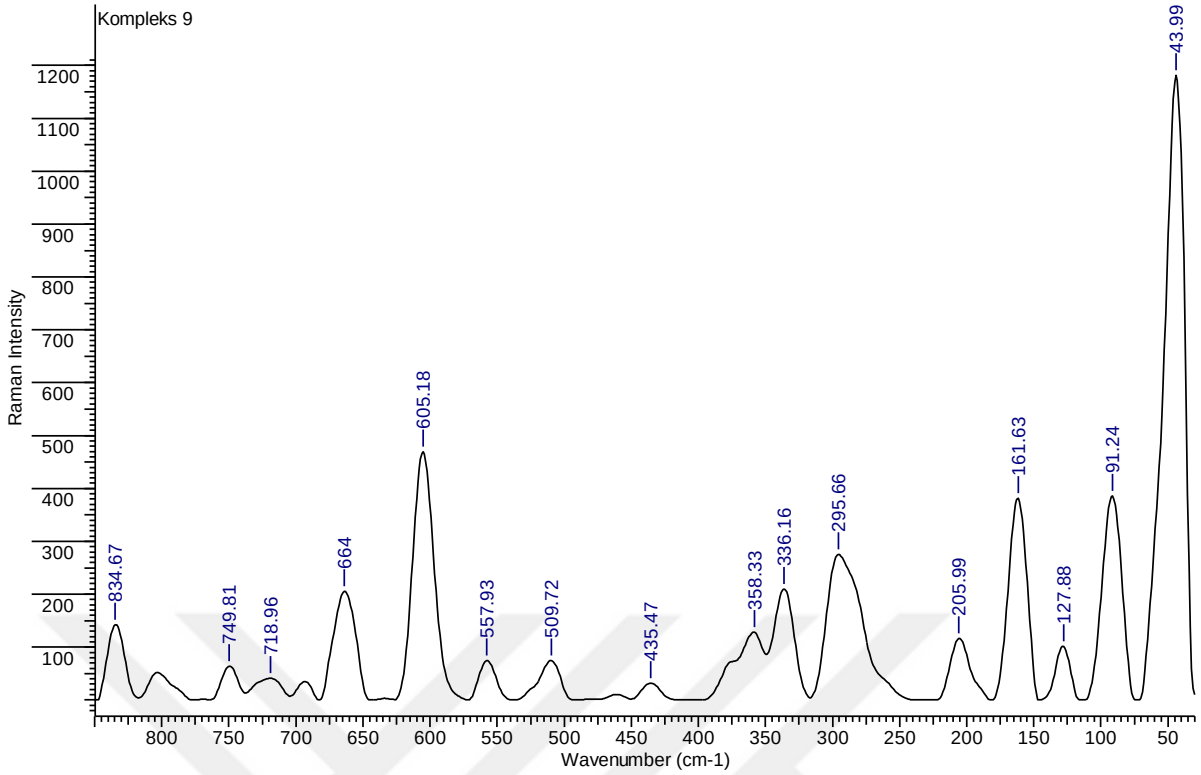
Şekil 3.31. {[$SbCl_2(\kappa^2$-N^3,S-(Hatetsc)]} (6) kompleksinin raman spektrumu



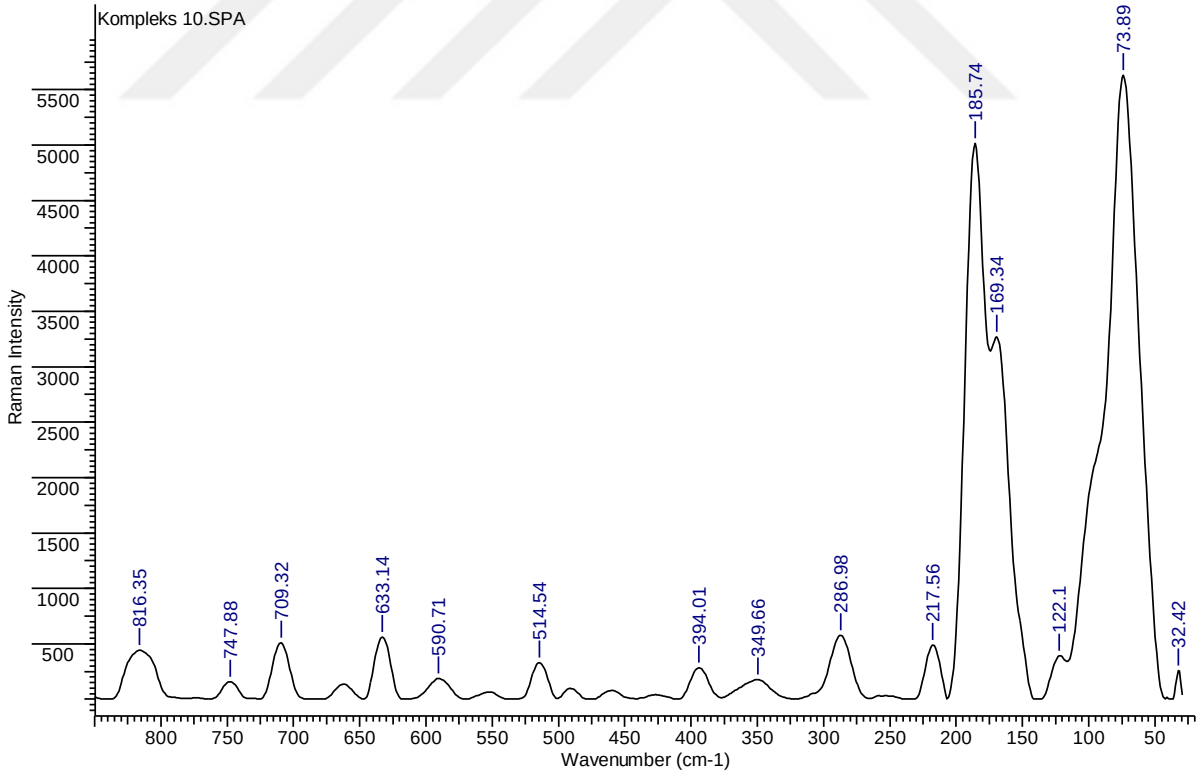
Şekil 3.32. {[$SbBr_2$(η^1-S-(Httsc)(κ^2-N^3,S-(Httsc)]} (7) kompleksinin raman spektrumu



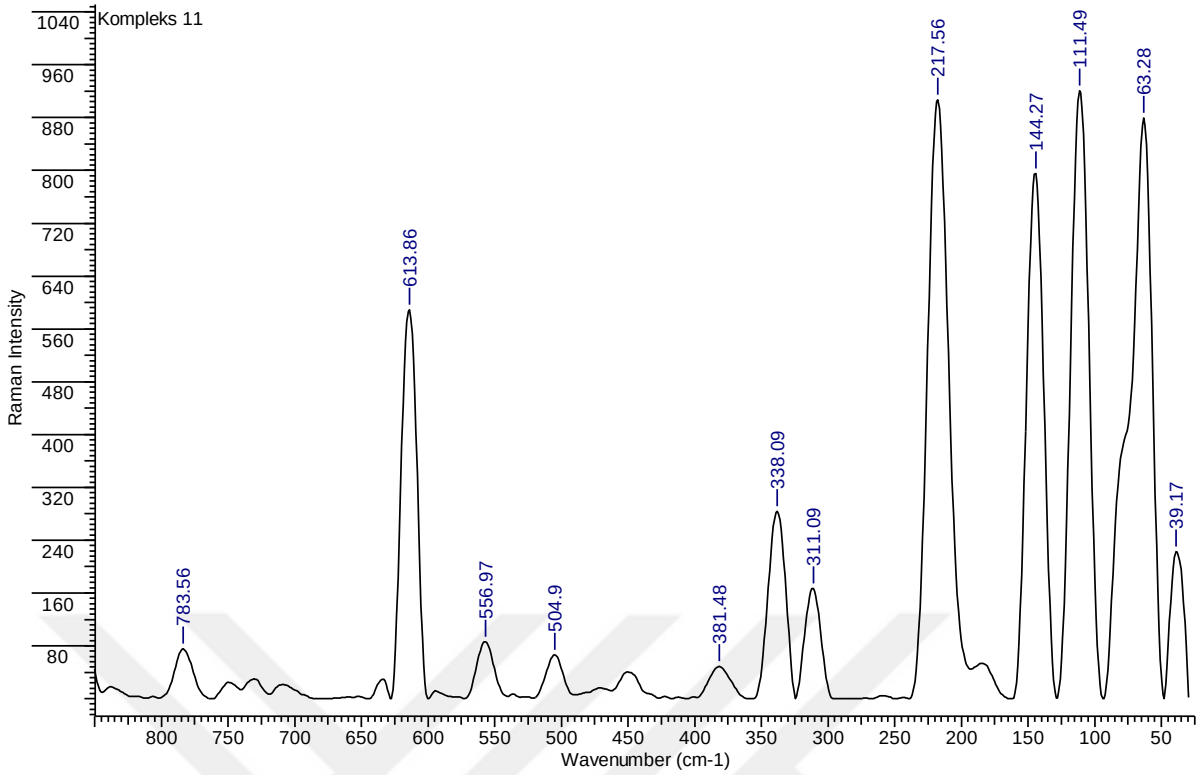
Şekil 3.33. {[$SbBr_2$(η^1-S-(Htmtsc)(κ^2-N^3,S-(Htmtsc)]} (8) kompleksinin raman spektrumu



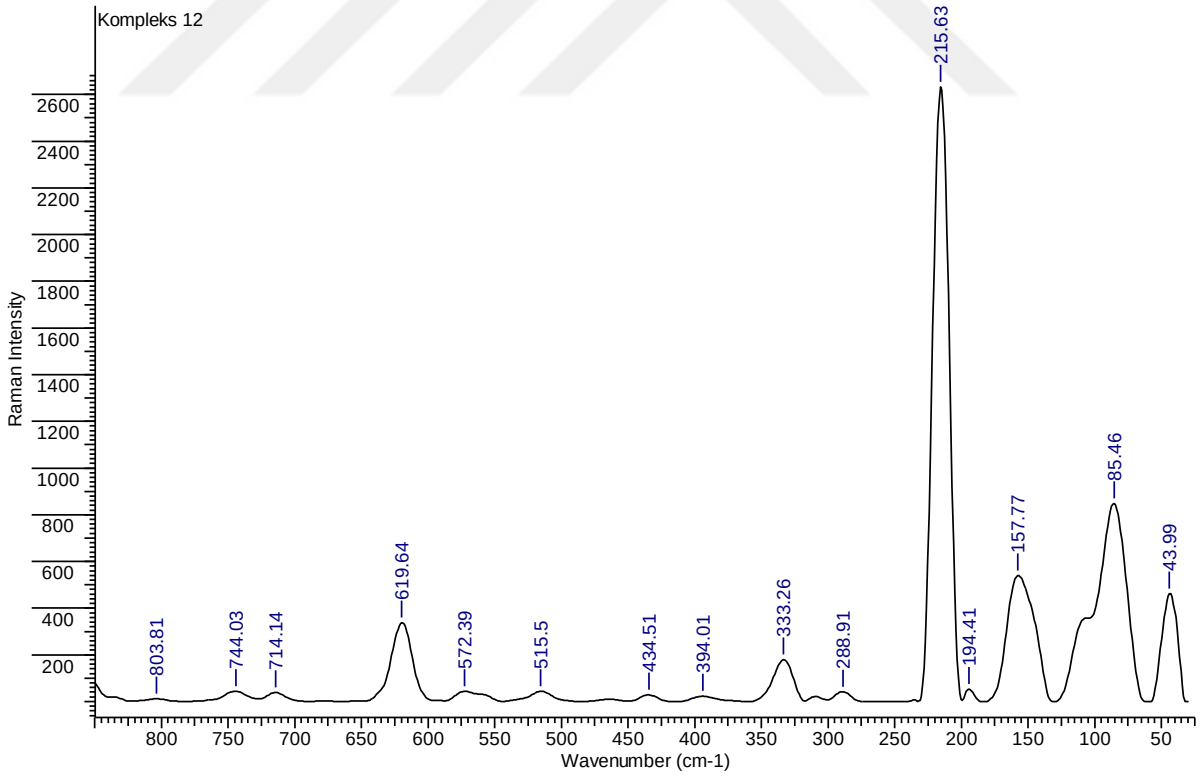
Şekil 3.34. {[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Htetsc)(κ^2-N^3,S-(Htetsc)]} (9) kompleksinin raman spektrumu



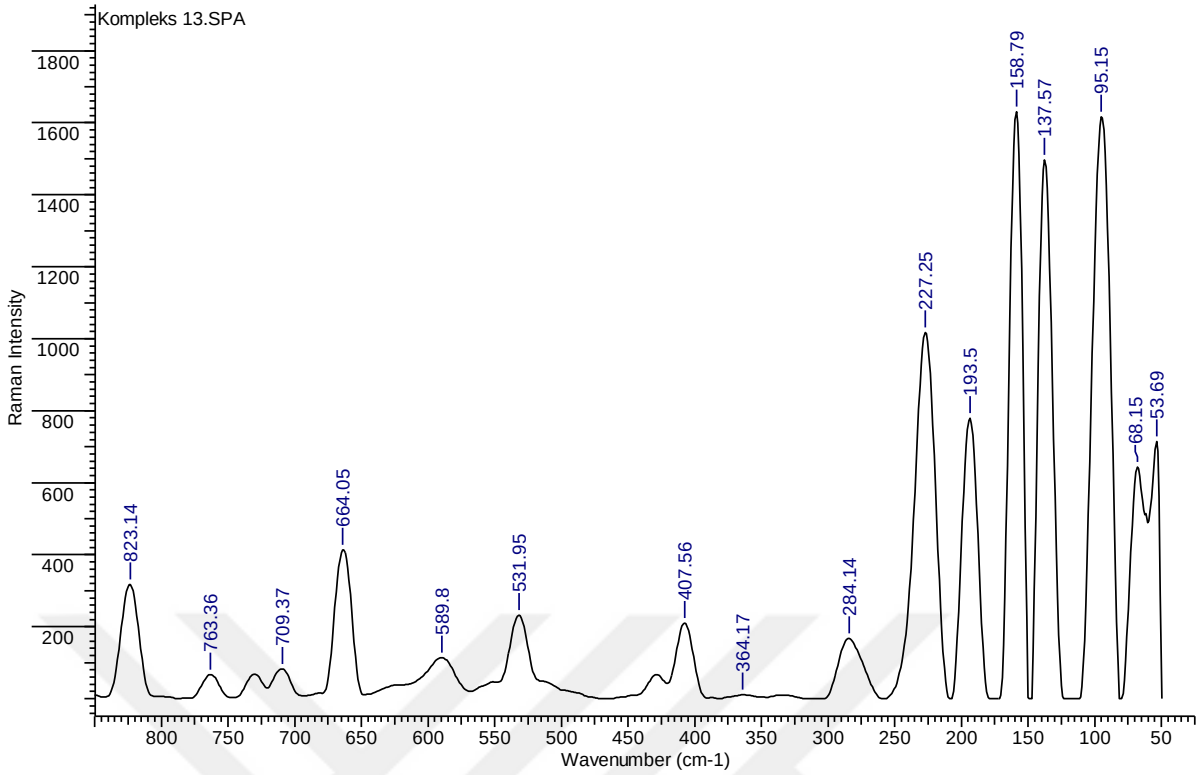
Şekil 3.35. {[$SbBr_2(\mu_2$-Br)(η^1-S-$(Hattsc)_2]_2$} (10) kompleksinin raman spektrumu



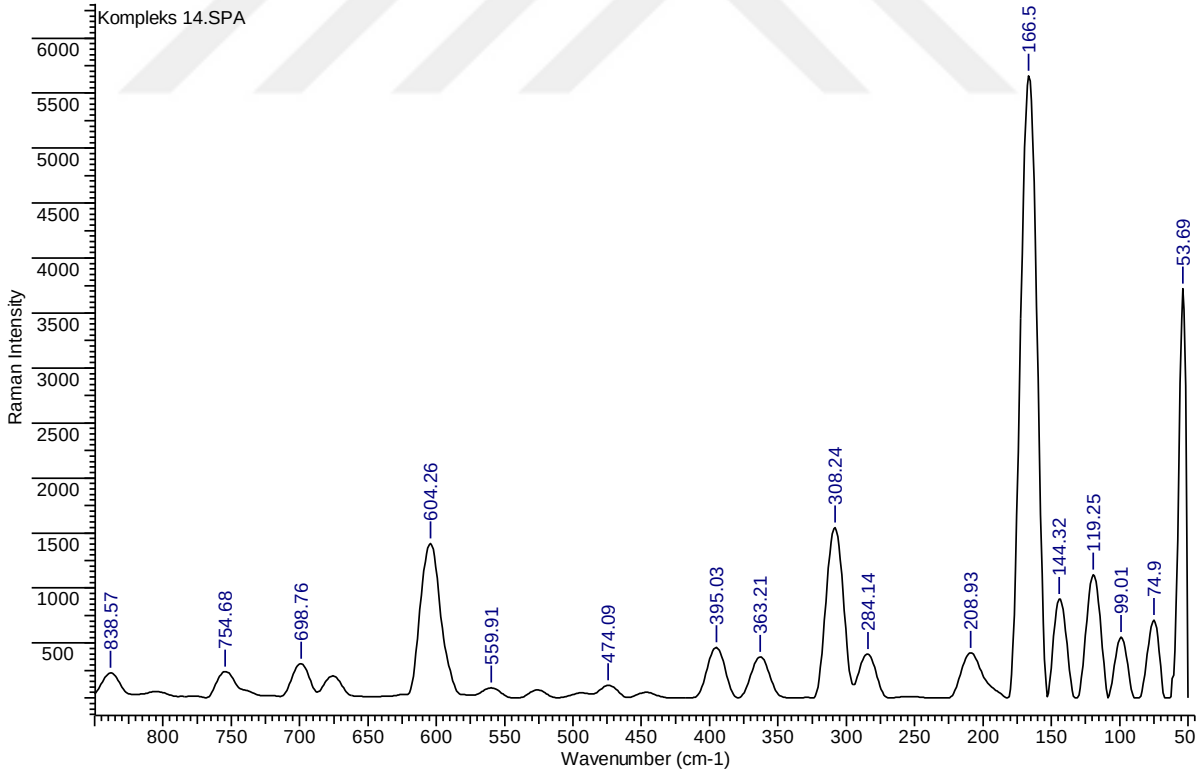
Şekil 3.36. {[$SbBr_2(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatmtsc)]$} (11) kompleksinin raman spektrumu



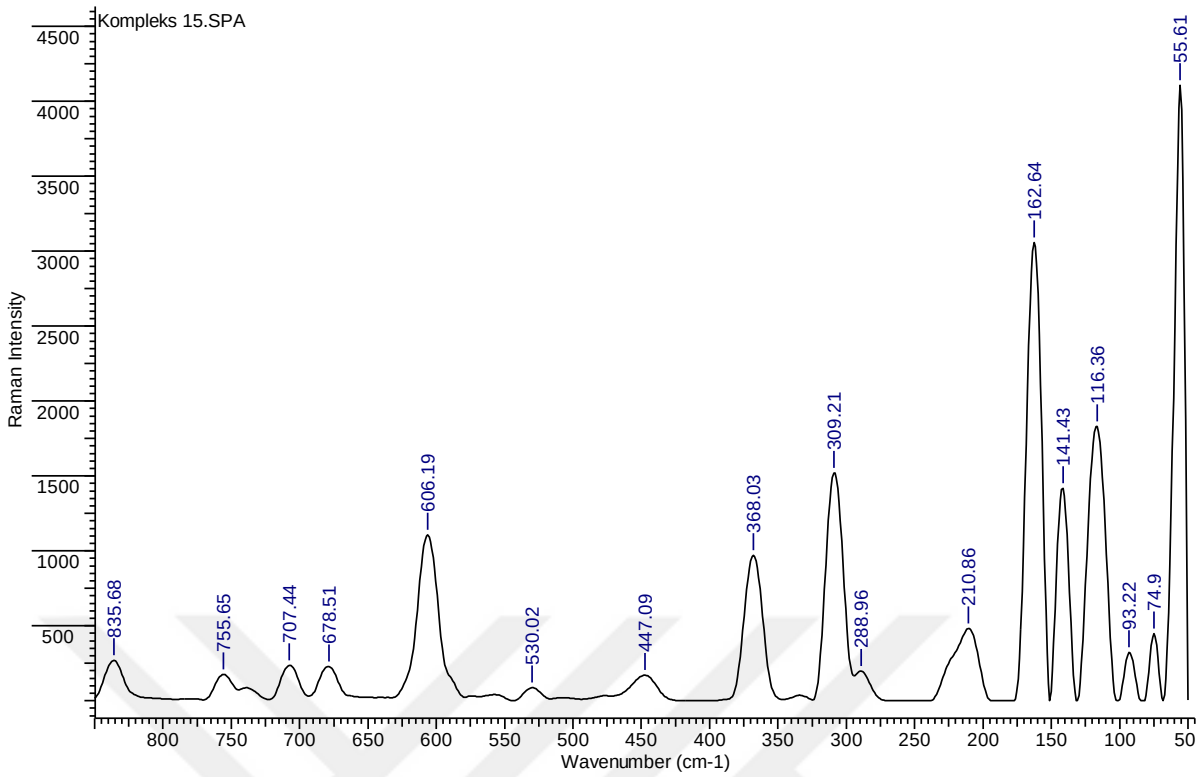
Şekil 3.37. {[$SbBr_2(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatetsc)]$} (12) kompleksinin raman spektrumu



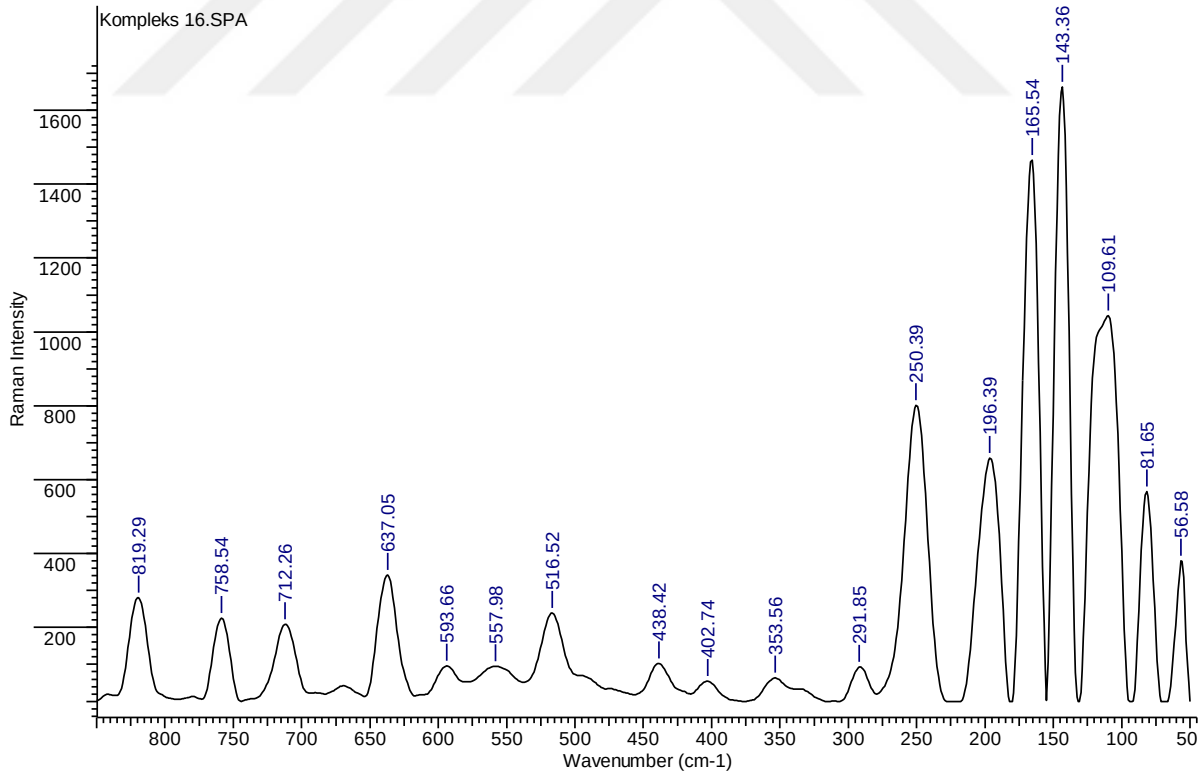
Şekil 3.38. {[$SbI_2(\mu_2\text{-}I)(\eta^1\text{-}S\text{-}(Httsc)_2]_2$} (13) kompleksinin raman spektrumu



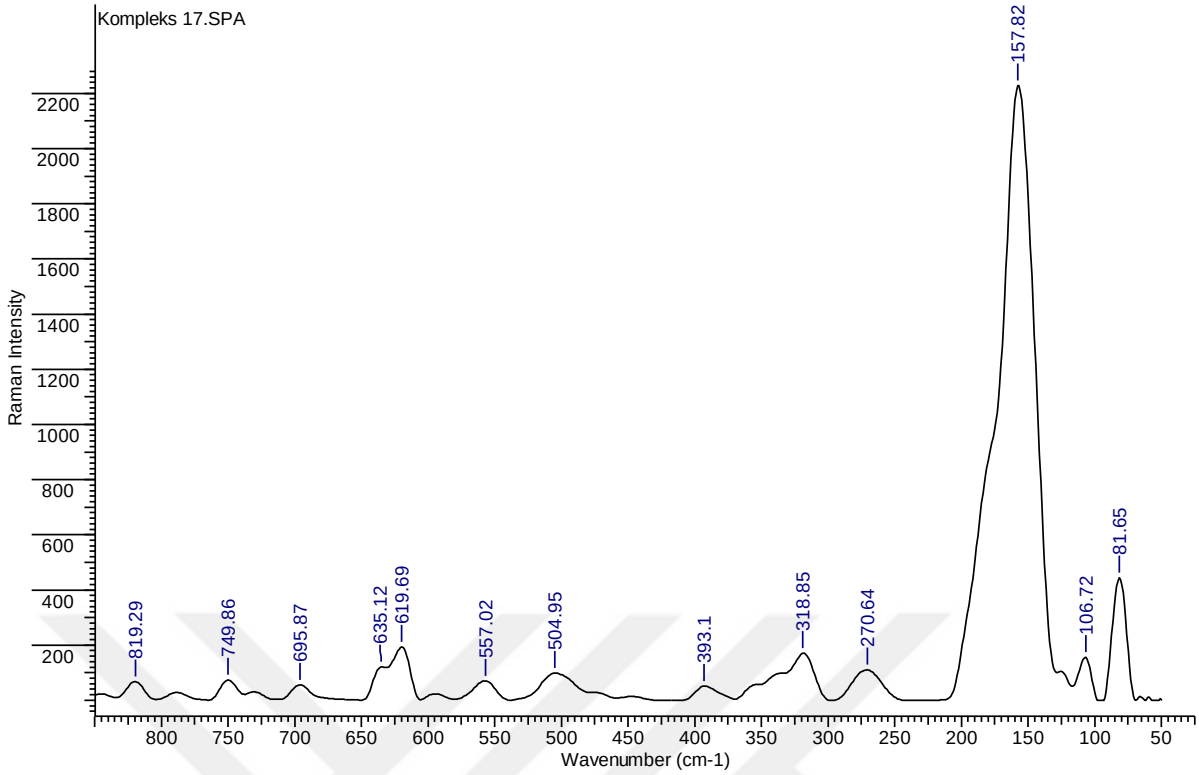
Şekil 3.39. {[$SbI_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Htmtsc)(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Htmtsc)]$} (14) kompleksinin raman spektrumu



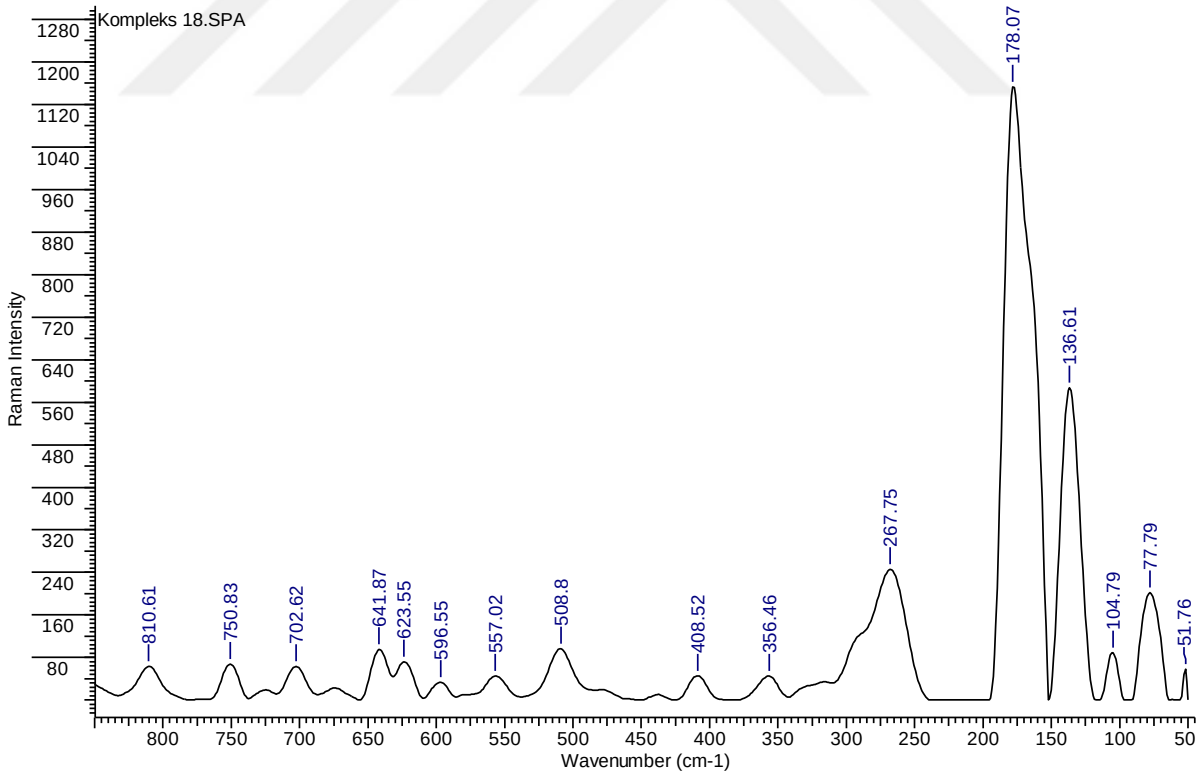
Şekil 3.40. {[$SbI_2(\eta^1$-S-(Htetsc)(κ^2-N^3,S-(Htetsc)]} (15) kompleksinin raman spektrumu



Şekil 3.41. {[$SbI_2(\eta^1$-S-Hattsc)(μ_2-I)$_2$(μ_2-S-Hattsc)$SbI_2(\eta^1$-S-Hattsc)]} (16) kompleksinin raman spektrumu



Şekil 3.42. {[SbI_2(η^1-S-(Hatmtsc)(κ^2-N^3,S-(Hatmtsc)]} (17) kompleksinin raman spektrumu



Şekil 3.43. {[SbI_2(η^1-S-(Hatetsc)(κ^2-N^3,S-(Hatetsc)]} (18) kompleksinin raman spektrumu

3.5 TG-DTA Analizi

Kompleks **1** termal olarak 186°C'ye kadar kararlıdır ve toplam kütle kaybı %85.30 olan iki bozunma basamağı içermektedir. İlk bozunma basamağı (186-380°C) dört ligand ve altı klor atomunun molekülden ayrılmasını içerir ve %72.72'lik bir kütle kaybına karşılık gelmektedir (hesaplanan %79.66). Son olarak %5.57'lik kütle kaybı (380-940°C) antimon kalıntılarına karşılık gelmektedir.

Kompleks **2** termal olarak 192°C'ye kadar kararlıdır ve üç basamakta parçalanmaktadır. İlk parçalanma basamağında (165-575°C) molekülden iki ligand molekülünün ayrılmasıyla kütlede %67,51'lik bir kayıp gerçekleşmektedir (hesaplanan %67,35). İkinci parçalanma basamağında (575-633°C) iki klor atomu molekülden ayrılarak %12,49'luk bir kütle kaybına yol açmaktadır (hesaplanan %12,01). Son parçalanma basamağındaki %12,49'luk kütle kaybı antimon kalıntılarına göstermektedir (hesaplanan %20,62).

Kompleks **3** termal olarak 152°C'ye kadar kararlıdır ve dört basamakta parçalanmaktadır. İlk parçalanma basamağında (152-160°C) molekülden bir metanol çözücüsü ayrılmakta ve kütlede %4,88'lik bir kayıp meydana gelmektedir (hesaplanan %4,93). İkinci parçalanma basamağında (160-373°C) iki ligand molekülünün yapıdan ayrılmasıyla %64,93 oranında kütle kaybı yaşanmaktadır (hesaplanan %65,44). 2 klor atomunun yapıdan ayrıldığı üçüncü bozunma basamağında (373-580°C) %10,26 kütle kaybı gerçekleşmektedir (hesaplanan %10,90). Son parçalanma basamağında da meydana gelen %19,43'lük kütle kaybı antimon kalıntılarına karşılık gelmektedir (hesaplanan %18,72).

Kompleks **4** 199°C'ye kadar termal olarak kararlıdır ve tek bozunma basamağında parçalanmaktadır. Bu bozunma basamağında (199-938°C) molekülden dört ligand, altı klor ve antimon metalinin bir kısmı uzaklaşarak kütlede 88,98'lik bir kayıp meydana gelmektedir (hesaplanan %100). Geriye kalan %11.02'lik kısım antimon kalıntılarına karşılık gelmektedir.

Kompleks **5** termal olarak 170°C'ye kadar kararlıdır ve toplam kütle kaybı %99.76 olan üç bozunma basamağı içermektedir. İlk bozunma basamağı (170-561°C) iki ligand molekünün ayrılmasını içerir ve %67.90'lık bir kütle kaybına karşılık gelmektedir (hesaplanan 68.84). İkinci bozunma basamağı (561-619°C) iki klor atomunun molekülden ayrılmasını içerir ve %12.70'lik bir kütle kaybına karşılık gelmektedir (hesaplanan %11.47). Son olarak %19.16'lık kütle kaybı (619-923°C) antimon kalıntılarına karşılık gelmektedir.

Kompleks **6** 186°C'ye kadar termal olarak kararlıdır ve üç basamakta parçalanmaktadır. İlk parçalanma basamağında (186-275°C) molekülden bir ligand molekülü uzaklaşmakta ve kütlede %55.19'luk bir kayıp meydana gelmektedir (hesaplanan %54.01). İkinci parçalanma basamağında (275-601°C) molekülden iki klor atomunun uzaklaşması ile %17.68'lik bir kayıp meydana gelmektedir (hesaplanan %16.92). Son parçalanma basamağında da meydana gelen %18.71'lik kütle kaybı antimon kalıntılarına karşılık gelmektedir (hesaplanan %29.05).

Kompleks **7** 161°C'ye kadar termal olarak kararlıdır ve tek bozunma basamağında parçalanmaktadır. Bu bozunma basamağında (161-987°C) molekülden iki ligand, iki brom ve antimon metalinin bir kısmı uzaklaşarak kütlede 97,16'lık bir kayıp meydana gelmektedir (hesaplanan %100). Geriye kalan %2.84'lük kısım antimon kalıntılarına karşılık gelmektedir.

Kompleks **8** 165°C'ye kadar termal olarak kararlıdır ve üç basamakta parçalanmaktadır. İlk parçalanma basamağında (165-280°C) molekülden iki ligand molekülü uzaklaşmakta ve kütlede %59,07'lik bir kayıp meydana gelmektedir (hesaplanan %58,54). İkinci parçalanma basamağında (280-602°C) molekülden iki brom atomunun uzaklaşması ile %23,06'lık bir kayıp meydana gelmektedir (hesaplanan %23,53). Son parçalanma basamağında da meydana gelen %7,11'lik kütle kaybı antimon kalıntılarına karşılık gelmektedir (hesaplanan %17,93).

Kompleks **9** 179°C'ye kadar termal olarak kararlıdır ve üç basamakta parçalanmaktadır. İlk parçalanma basamağında (179-301°C) molekülden iki ligand molekülü uzaklaşmakta ve kütlede %60,08'lik bir kayıp meydana gelmektedir (hesaplanan %60,18). İkinci parçalanma basamağında (301-635°C) molekülden iki brom atomunun uzaklaşması ile %22,37'lik bir kayıp meydana gelmektedir (hesaplanan %22,60). Son parçalanma basamağında da meydana gelen %6,69'luk kütle kaybı antimon kalıntılarına karşılık gelmektedir (hesaplanan %17,21).

Kompleks **10** 205°C'ye kadar termal olarak kararlıdır ve tek bozunma basamağında parçalanmaktadır. Bu bozunma basamağında (205-935°C) molekülden dört ligand, altı brom ve antimon metalinin bir kısmı uzaklaşarak kütlede 88,96'lık bir kayıp meydana gelmektedir (hesaplanan %100). Geriye kalan %11.04'lük kısım antimon kalıntılarına karşılık gelmektedir.

Kompleks **11** 176°C'ye kadar termal olarak kararlıdır ve üç basamakta parçalanmaktadır. İlk parçalanma basamağında (176-270°C) molekülden bir ligand molekülü uzaklaşmakta ve kütlede %43.26'lık bir kayıp meydana gelmektedir (hesaplanan %42.98). İkinci parçalanma basamağında (270-420°C) molekülden iki brom atomunun uzaklaşması ile %31.67'lik bir kayıp meydana gelmektedir (hesaplanan %32.35). Son parçalanma basamağında

da meydana gelen %18.25'lik kütle kaybı antimon kalıntılarına karşılık gelmektedir (hesaplanan %24.65).

Kompleks **12** 192°C'ye kadar termal olarak kararlıdır ve üç basamakta parçalanmaktadır. İlk parçalanma basamağında (192-278°C) molekülden bir ligand molekülü uzaklaşmakta ve kütlede %44.84'lük bir kayıp meydana gelmektedir (hesaplanan %44.56). İkinci parçalanma basamağında (278-453°C) molekülden iki brom atomunun uzaklaşması ile %30.88'lik bir kayıp meydana gelmektedir (hesaplanan %31.46). Son parçalanma basamağında da meydana gelen %17.64'lük kütle kaybı antimon kalıntılarına karşılık gelmektedir (hesaplanan %23.97).

Kompleks **13** termal olarak 177°C'ye kadar kararlıdır ve toplam kütle kaybı %87.46 olan iki bozunma basamağı içermektedir. İlk bozunma basamağı (177-900°C) dört ligand ve altı iyot atomunun molekülden ayrılmasını içerir ve %85.45'lik bir kütle kaybına karşılık gelmektedir (hesaplanan %86.05). Son olarak %2.01'lik kütle kaybı (900-986°C) antimon kalıntılarına karşılık gelmektedir.

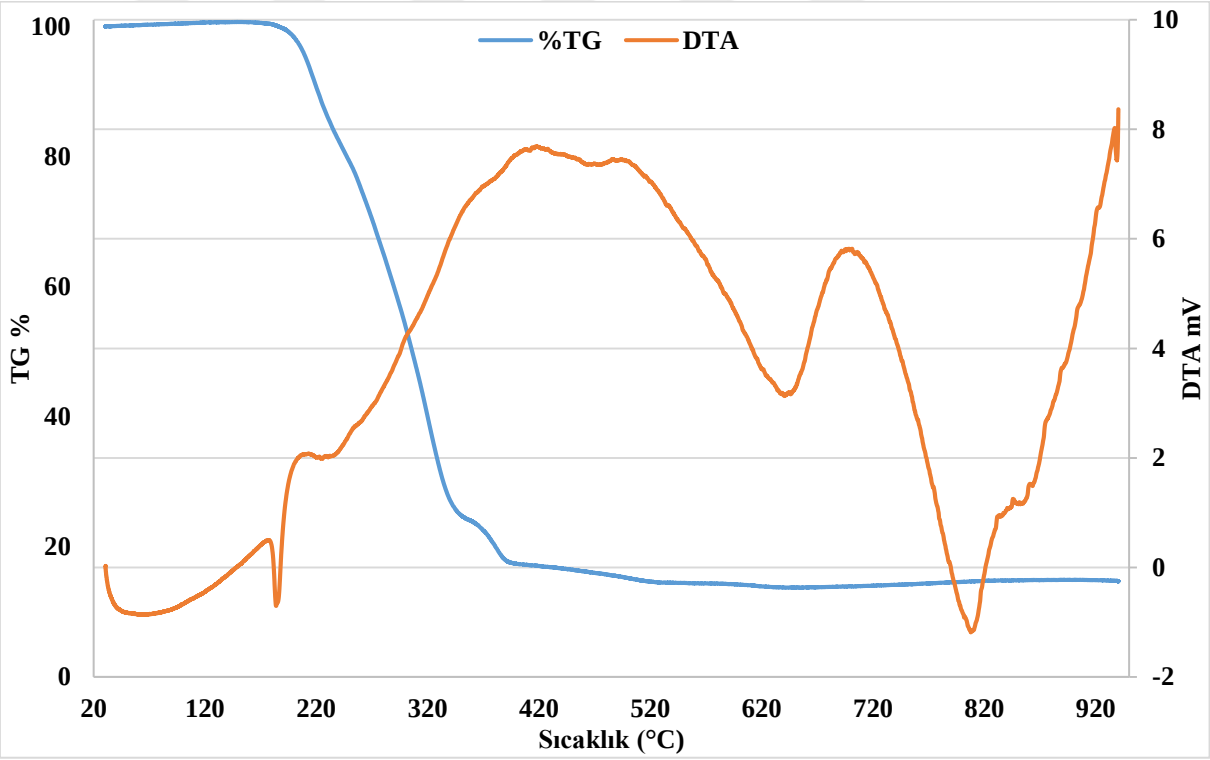
Kompleks **14** termal olarak 197°C'ye kadar kararlıdır ve toplam kütle kaybı %97.49 olan iki bozunma basamağı içermektedir. İlk bozunma basamağı (197-569°C) iki ligand molekülü ve iki iyot atomunun molekülden ayrılmasını içerir ve %84.11'lik bir kütle kaybına karşılık gelmektedir (hesaplanan %84.25). Son olarak %11.74'lük kütle kaybı (569-986°C) antimon kalıntılarına karşılık gelmektedir.

Kompleks **15** termal olarak 201°C'ye kadar kararlıdır ve toplam kütle kaybı %87.10 olan iki bozunma basamağı içermektedir. İlk bozunma basamağı (201-598°C) iki ligand molekülü ve iki iyot atomunun molekülden ayrılmasını içerir ve %84.93'lük bir kütle kaybına karşılık gelmektedir (hesaplanan %84.80). Son olarak %2.17'lik kütle kaybı (598-990°C) antimon kalıntılarına karşılık gelmektedir.

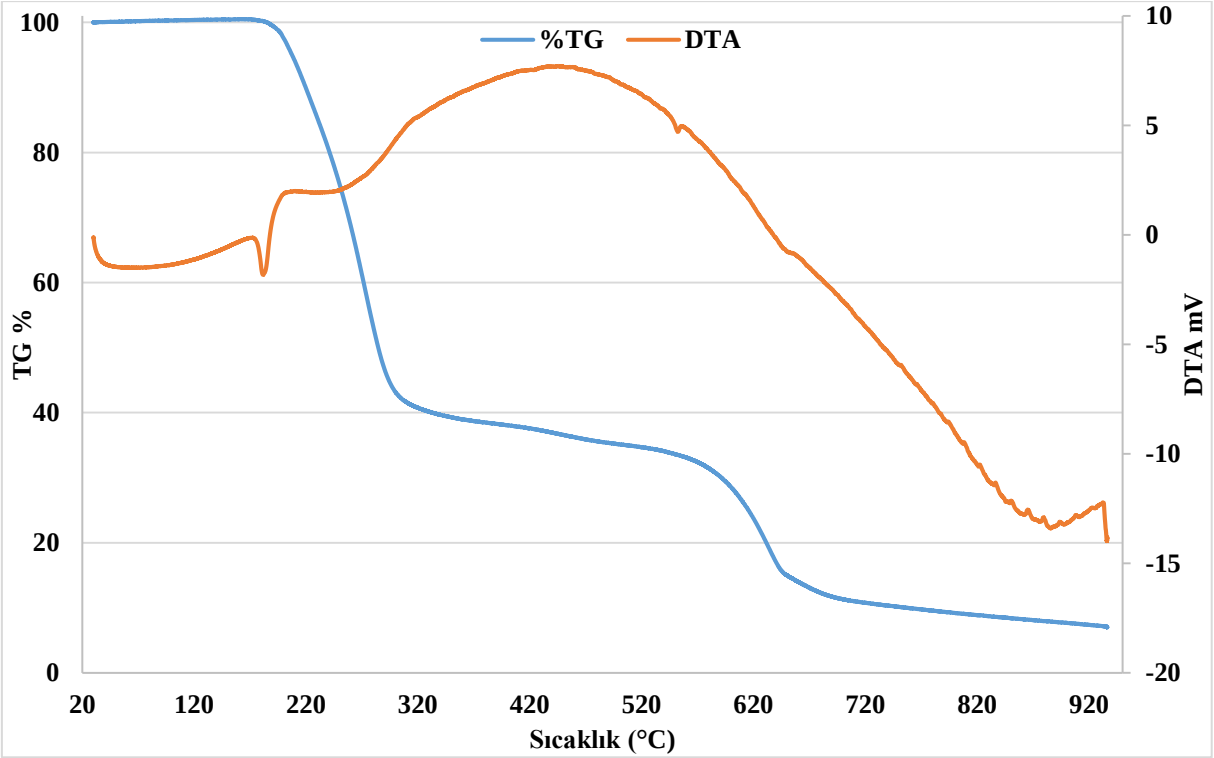
Kompleks **16** termal olarak 162°C'ye kadar kararlıdır ve toplam kütle kaybı %90.99 olan iki bozunma basamağı içermektedir. İlk bozunma basamağı (162-650°C) üç ligand ve altı iyot atomunun molekülden ayrılmasını içerir ve %84.07'lik bir kütle kaybına karşılık gelmektedir (hesaplanan %84.81). Son olarak %6.92'lik kütle kaybı (650-989°C) antimon kalıntılarına karşılık gelmektedir.

Kompleks **17** termal olarak 185°C'ye kadar kararlıdır ve toplam kütle kaybı %89.98 olan iki bozunma basamağı içermektedir. İlk bozunma basamağı (185-566°C) iki ligand molekülü ve iki iyot atomunun molekülden ayrılmasını içerir ve %84.59'lük bir kütle kaybına karşılık gelmektedir (hesaplanan %84.80). Son olarak %5.38'lik kütle kaybı (566-989°C) antimon kalıntılarına karşılık gelmektedir.

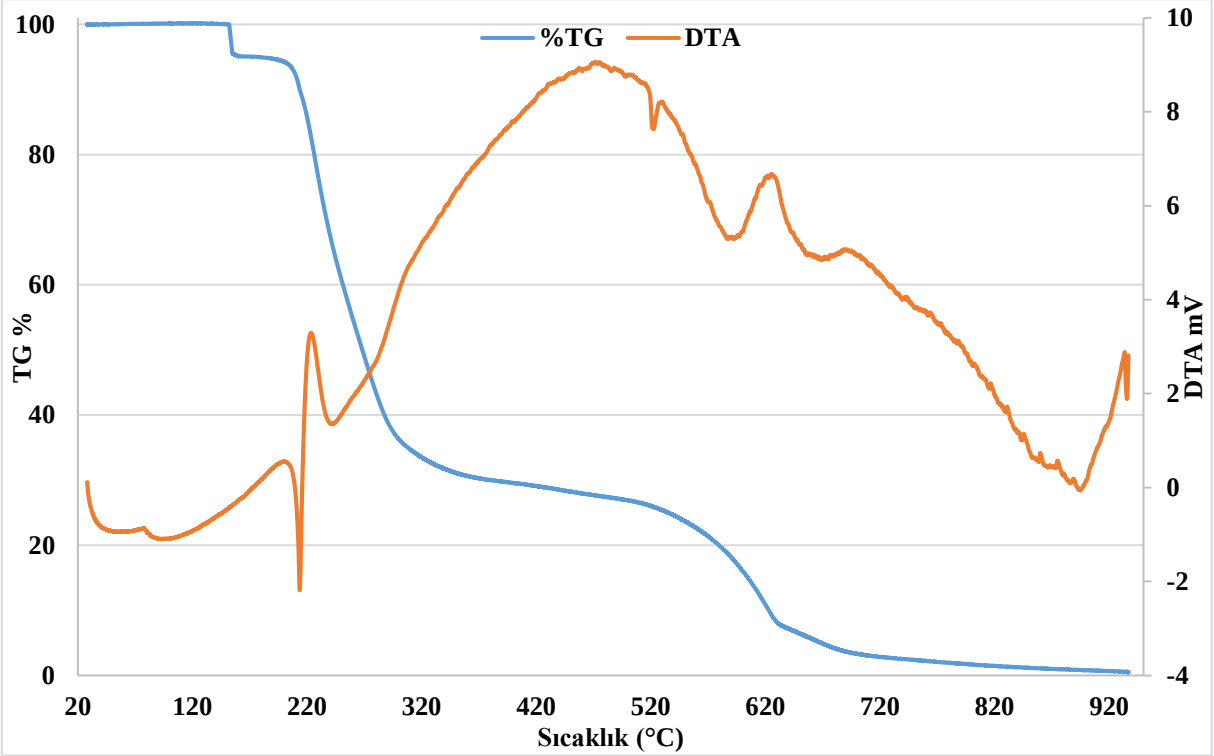
Kompleks **18** termal olarak 173°C'ye kadar kararlıdır ve toplam kütle kaybı %90.89 olan iki bozunma basamağı içermektedir. İlk bozunma basamağı (173-580°C) iki ligand molekülü ve iki iyot atomunun molekülden ayrılmasını içerir ve %85.62'lik bir kütle kaybına karşılık gelmektedir (hesaplanan %85.31). Son olarak %5.27'lik kütle kaybı (580-988°C) antimon kalıntılarına karşılık gelmektedir.



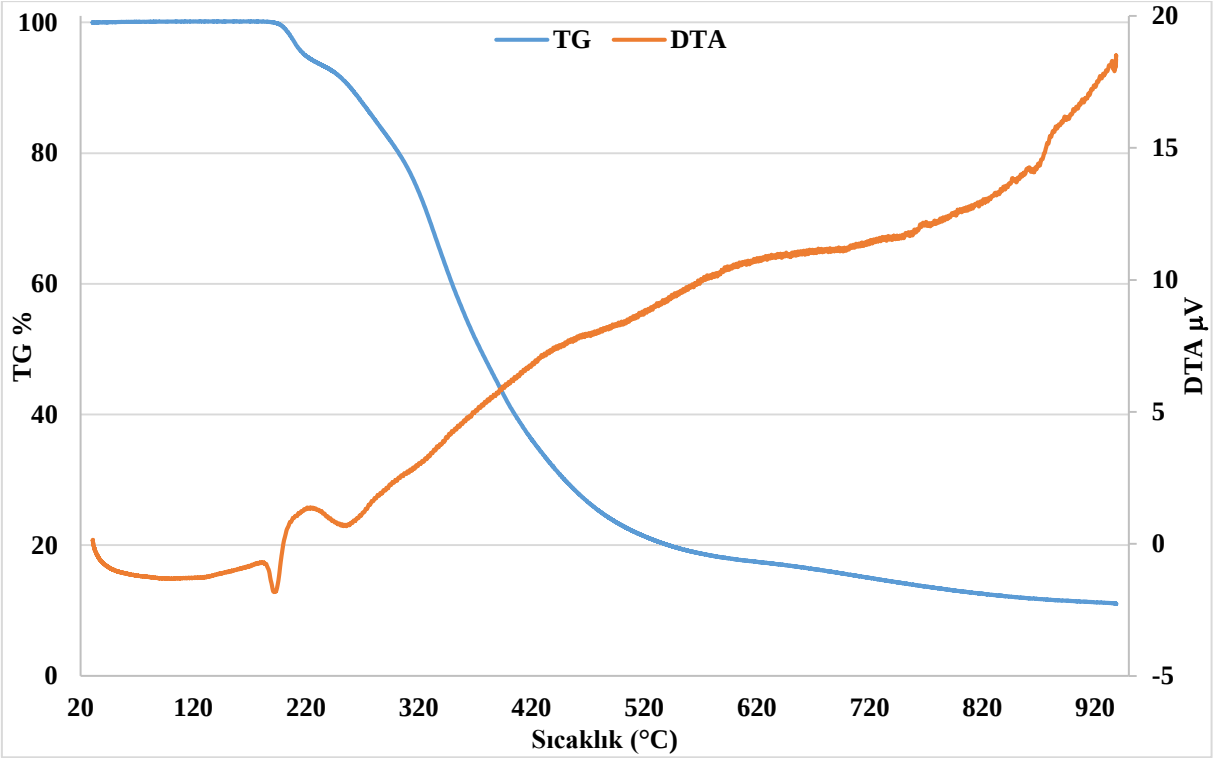
Şekil 3.44. {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Httsc)$_3(\mu_2$-Cl)$SbCl_3(\eta^1$-S-(Httsc)]} (1) kompleksinin TG-DTA eğrisi



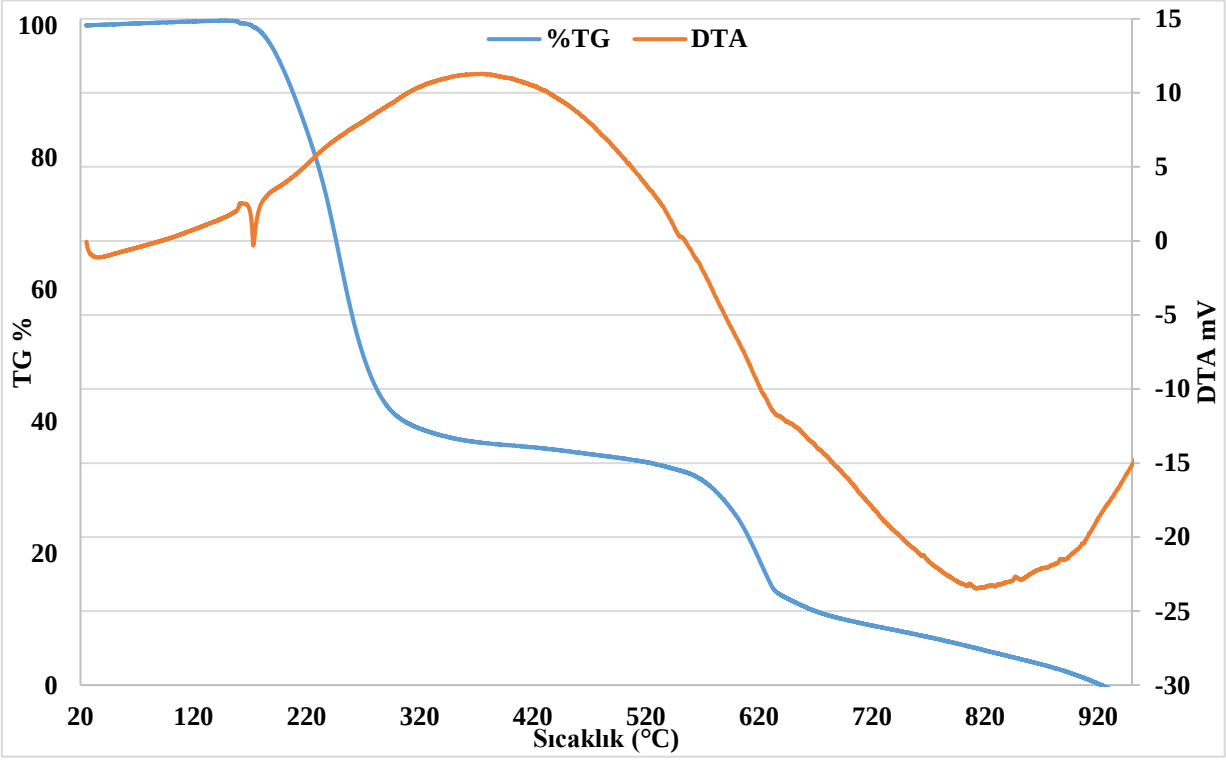
Şekil 3.45. {[$SbCl_2$(η^1-S-(Htmtsc)(κ^2-N^3,S-(Htmtsc)]} (2) kompleksinin TG-DTA eğrisi



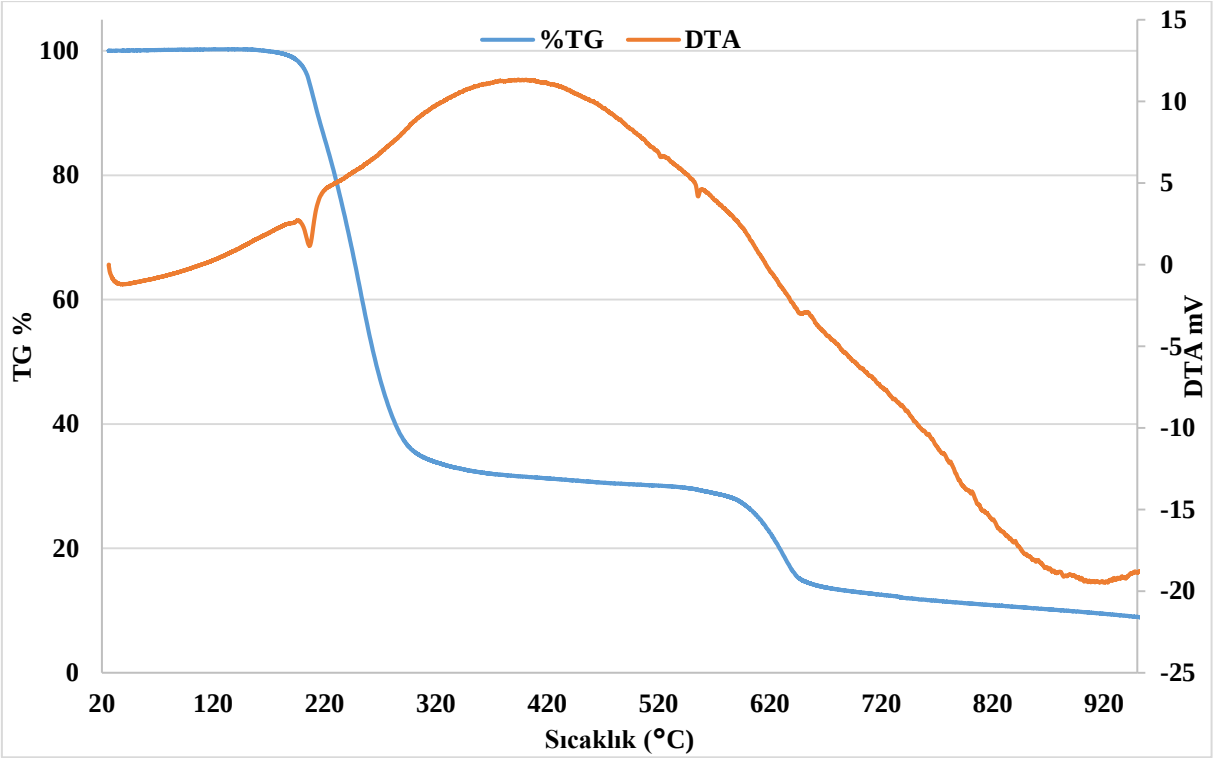
Şekil 3.46. {[$SbCl_2$(η^1-S-(Htetsc)(κ^2-N^3,S-(Htetsc)]}.(CH_3OH) (3) kompleksinin TG-DTA eğrisi



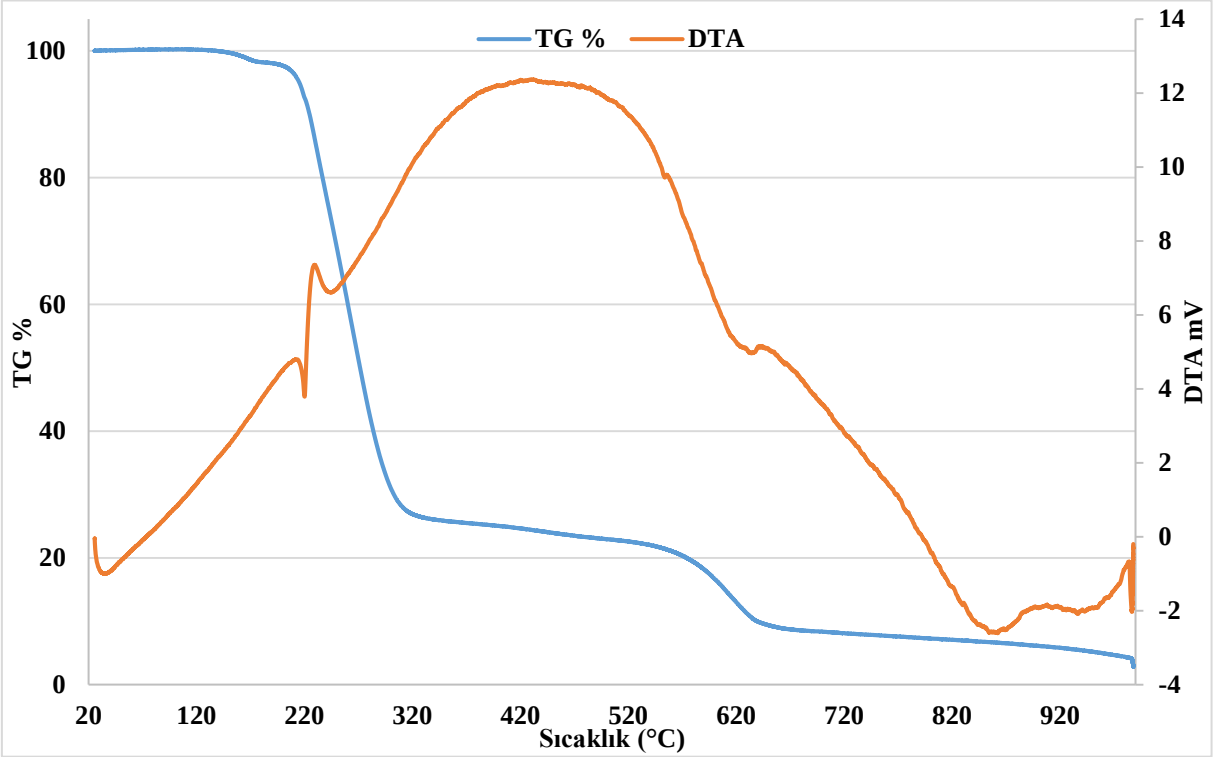
Şekil 3.47. {[$SbCl_2(\mu_2\text{-}Cl)(\eta^1\text{-}S\text{-}(Hattsc)_2]_2$} (4) kompleksinin TG-DTA eğrisi



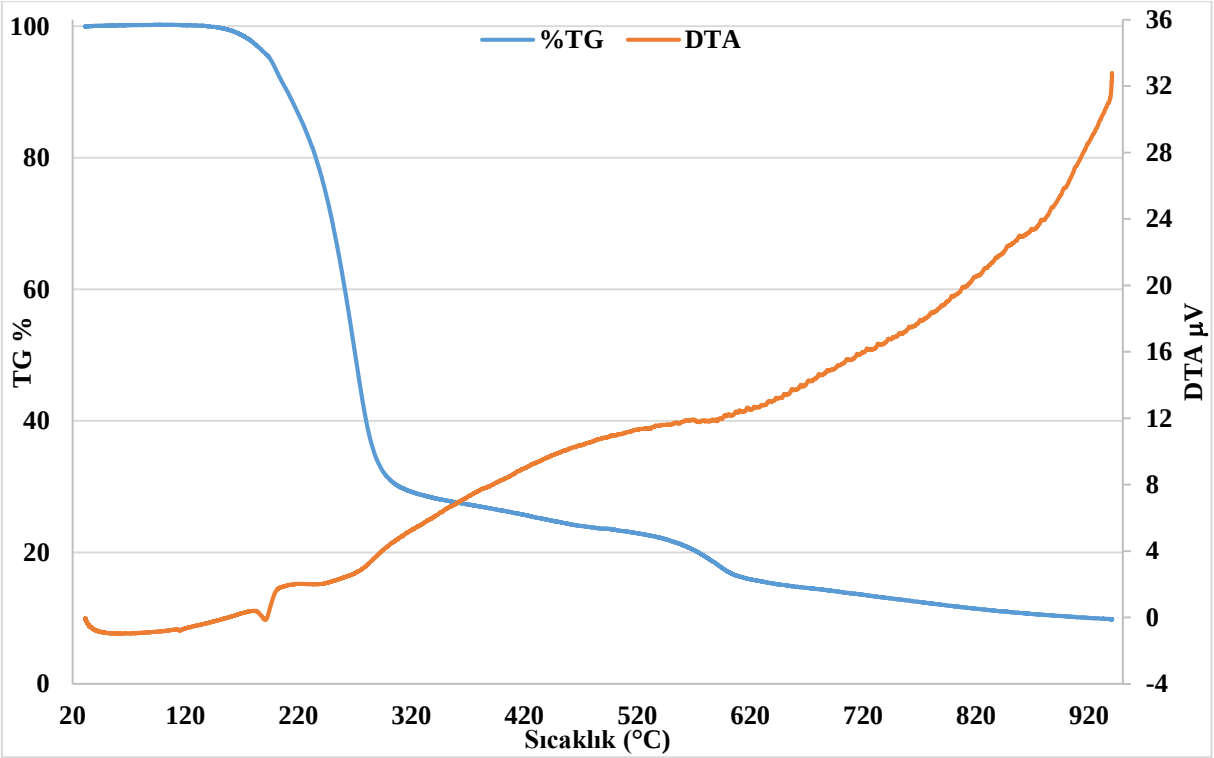
Şekil 3.48. {[$SbCl_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Hatmtsc)(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatmtsc)]$} (5) kompleksinin TG-DTA eğrisi



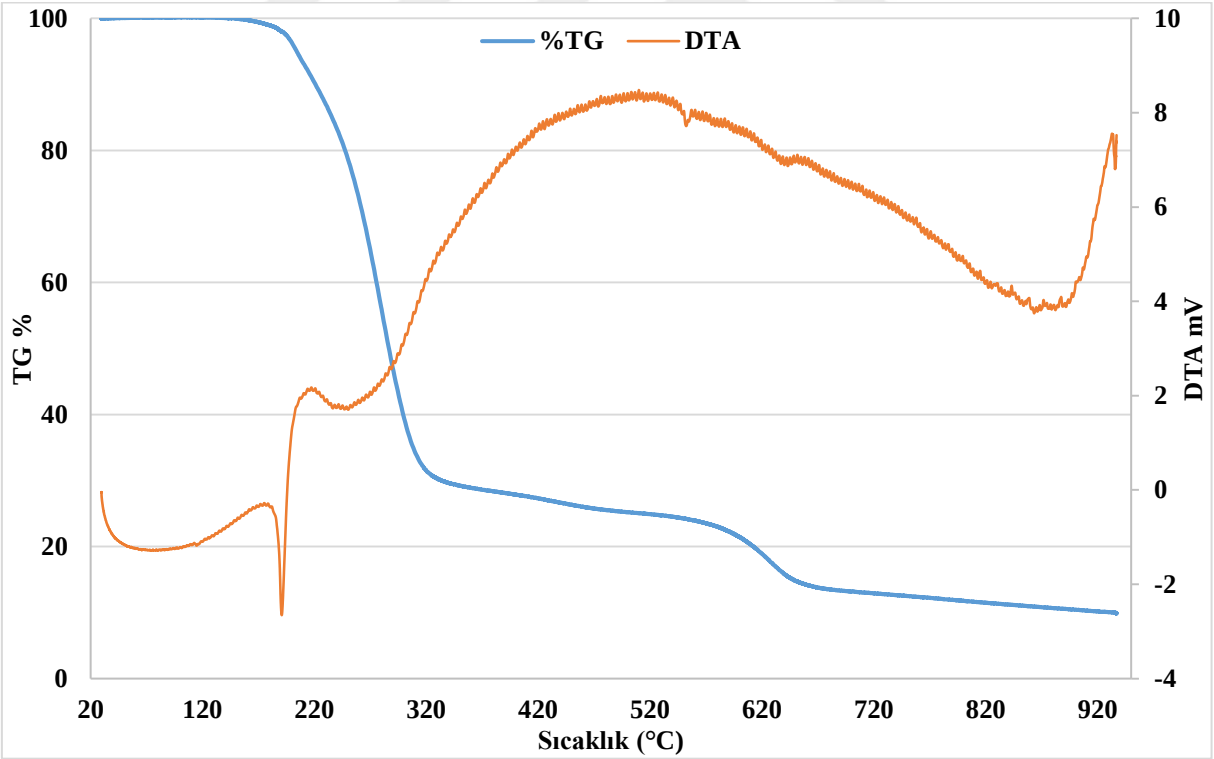
Şekil 3.49. {[$SbCl_2(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatetsc)]$} (6) kompleksinin TG-DTA eğrisi



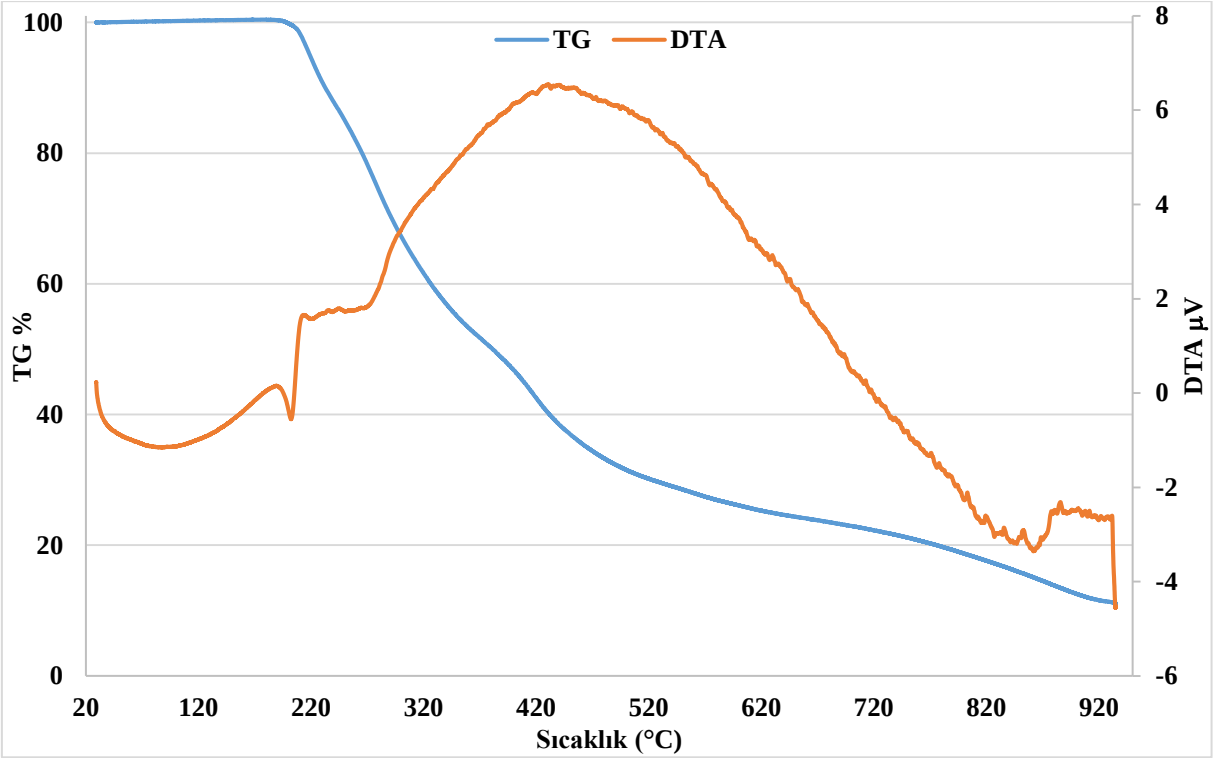
Şekil 3.50. {[$SbBr_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Httsc)(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Httsc)]$} (7) kompleksinin TG-DTA eğrisi



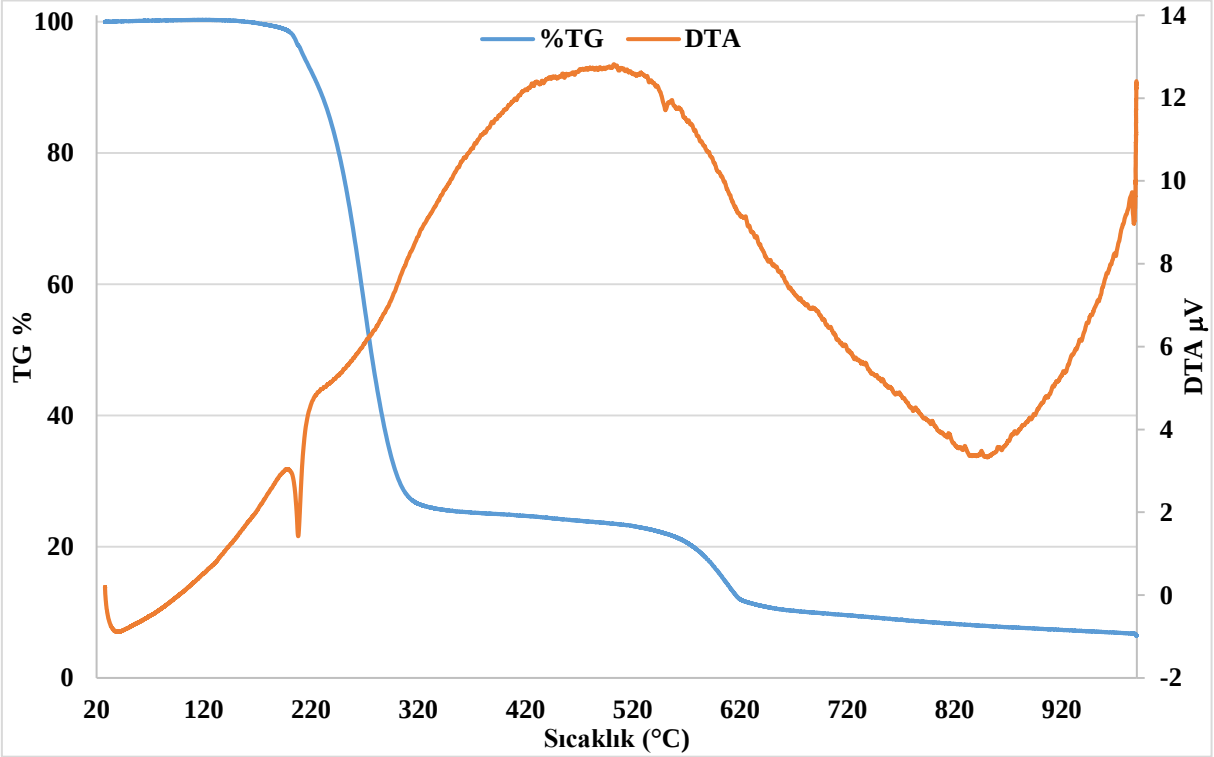
Şekil 3.51. {[$SbBr_2$(η^1-S-(Htmtsc)(κ^2-N^3,S-(Htmtsc)]} (8) kompleksinin TG-DTA eğrisi



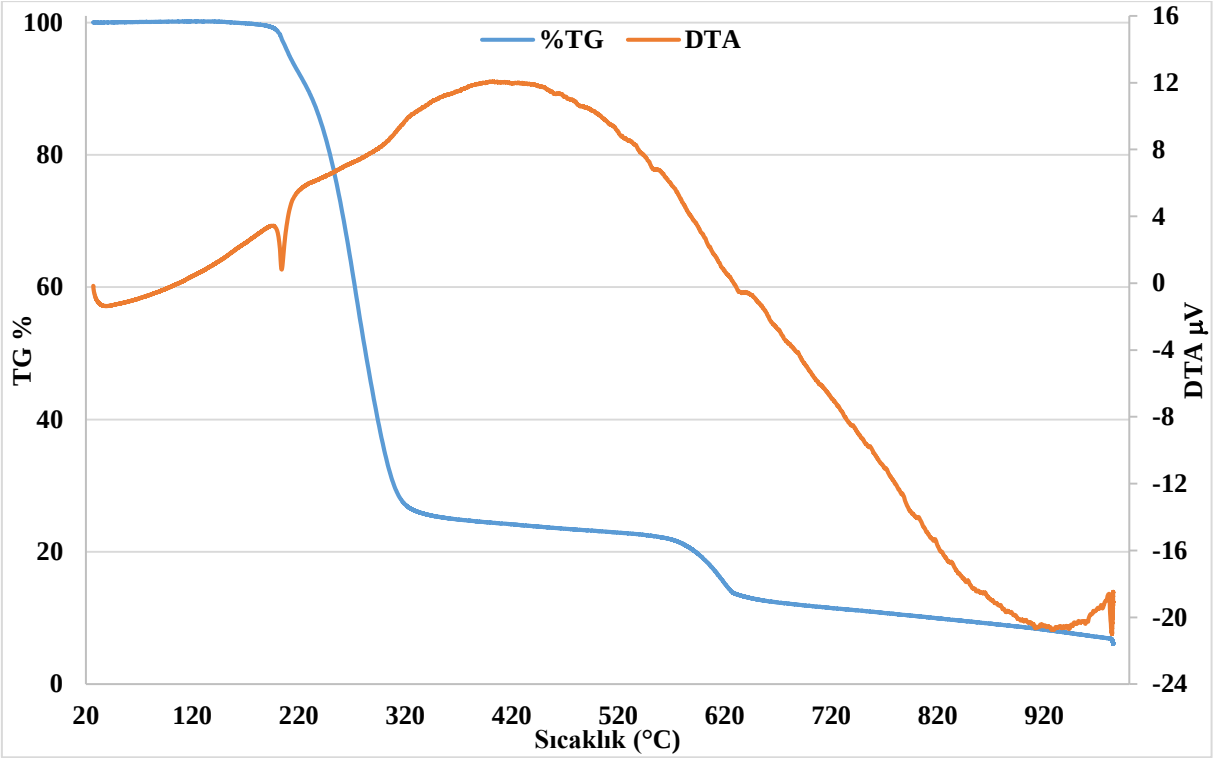
Şekil 3.52. {[$SbBr_2$(η^1-S-(Htetsc)(κ^2-N^3,S-(Htetsc)]} (9) kompleksinin TG-DTA eğrisi



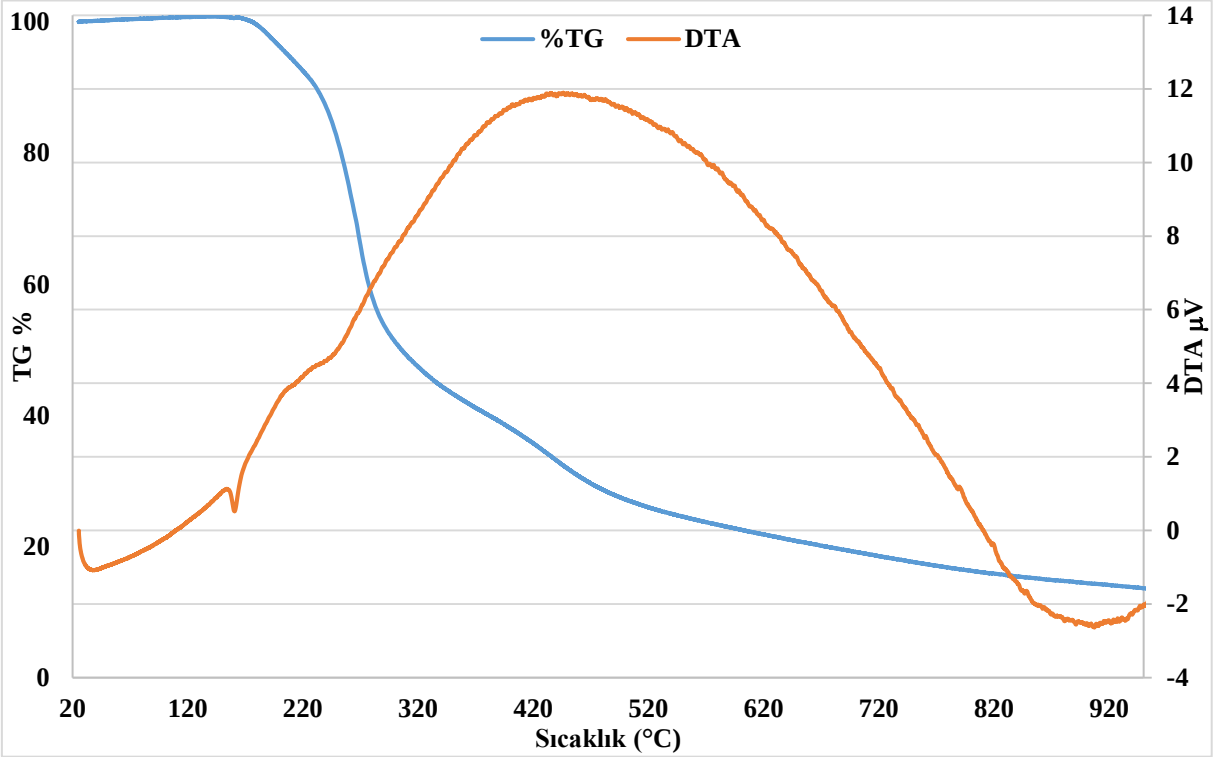
Şekil 3.53. {[$SbBr_2(\mu_2\text{-}Br)(\eta^1\text{-}S\text{-}(Hattsc)_2]_2$} (10) kompleksinin TG-DTA eğrisi



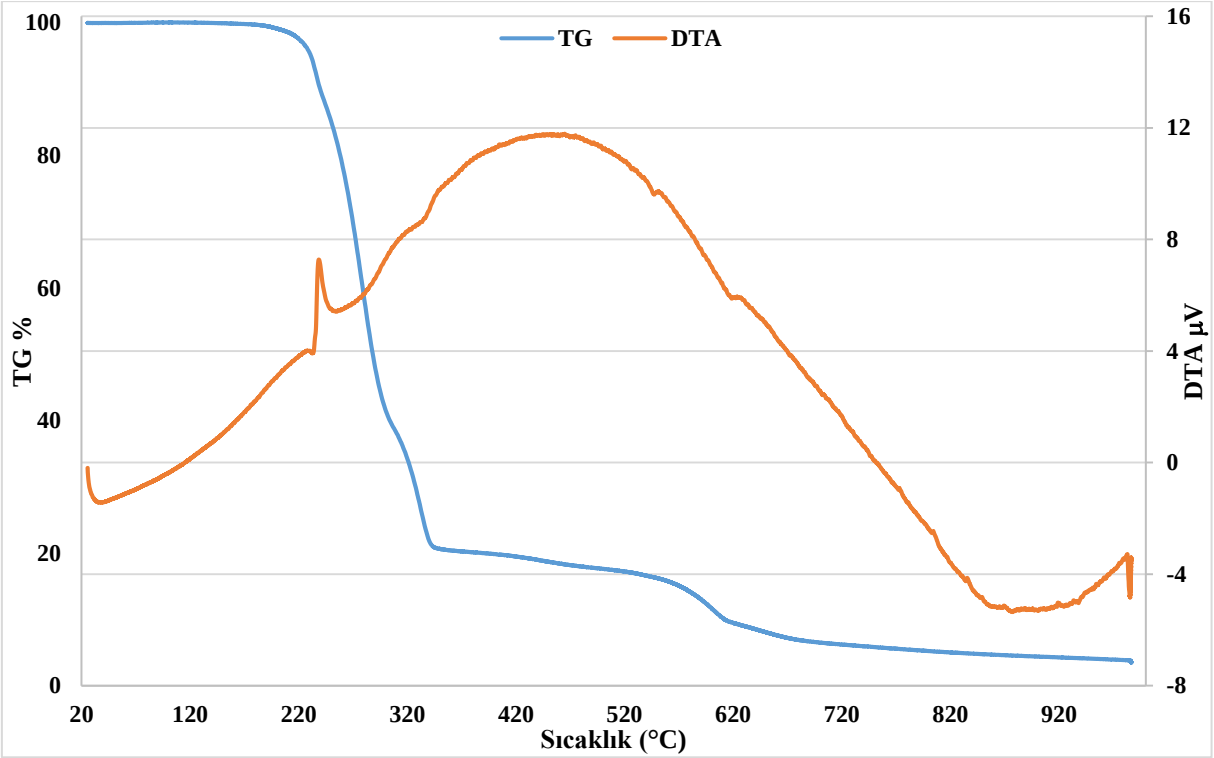
Şekil 3.54. {[$SbBr_2(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatmtsc)]$} (11) kompleksinin TG-DTA eğrisi



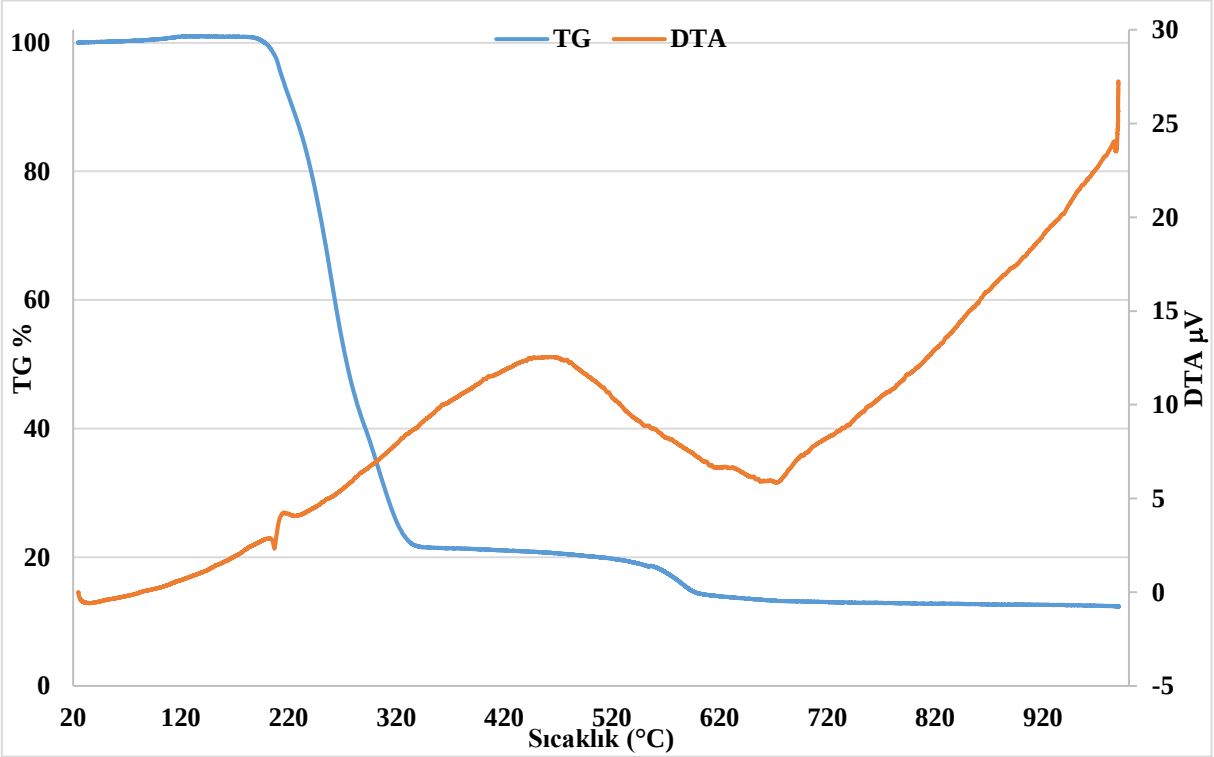
Şekil 3.55. {[$SbBr_2(\kappa^2$-N^3,S-(Hatetsc)]} (12) kompleksinin TG-DTA eğrisi



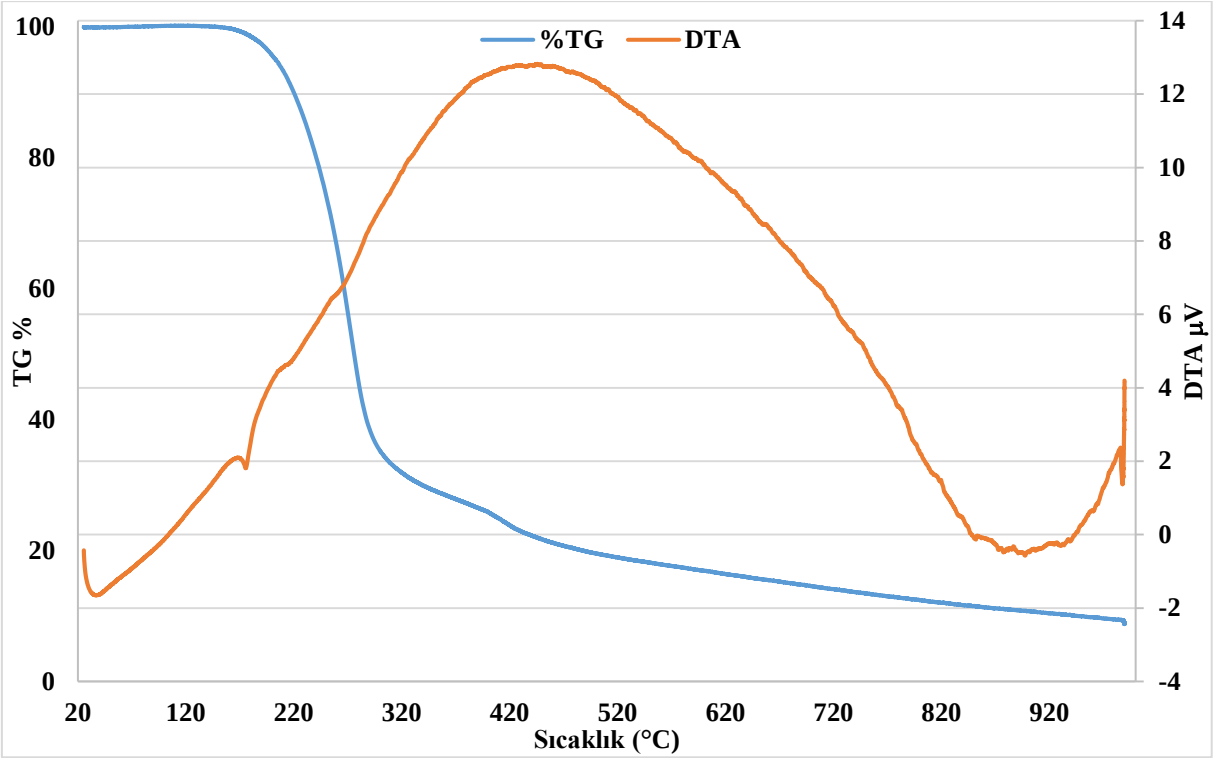
Şekil 3.56. {[$SbI_2(\mu_2$-I)(η^1-S-$(Httsc)_2]_2$} (13) kompleksinin TG-DTA eğrisi



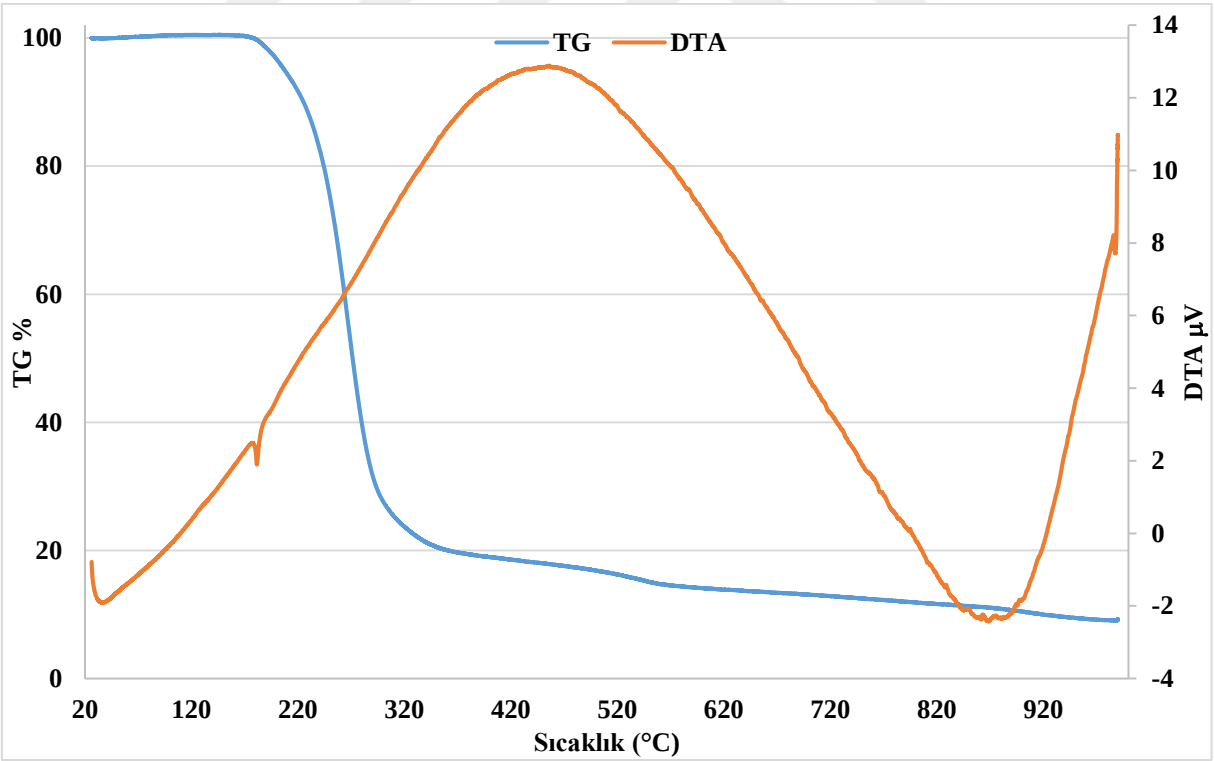
Şekil 3.57. {[SbI_2(η^1-S-(Htmtsc)(κ^2-N^3,S-(Htmtsc)]} (14) kompleksinin TG-DTA eğrisi



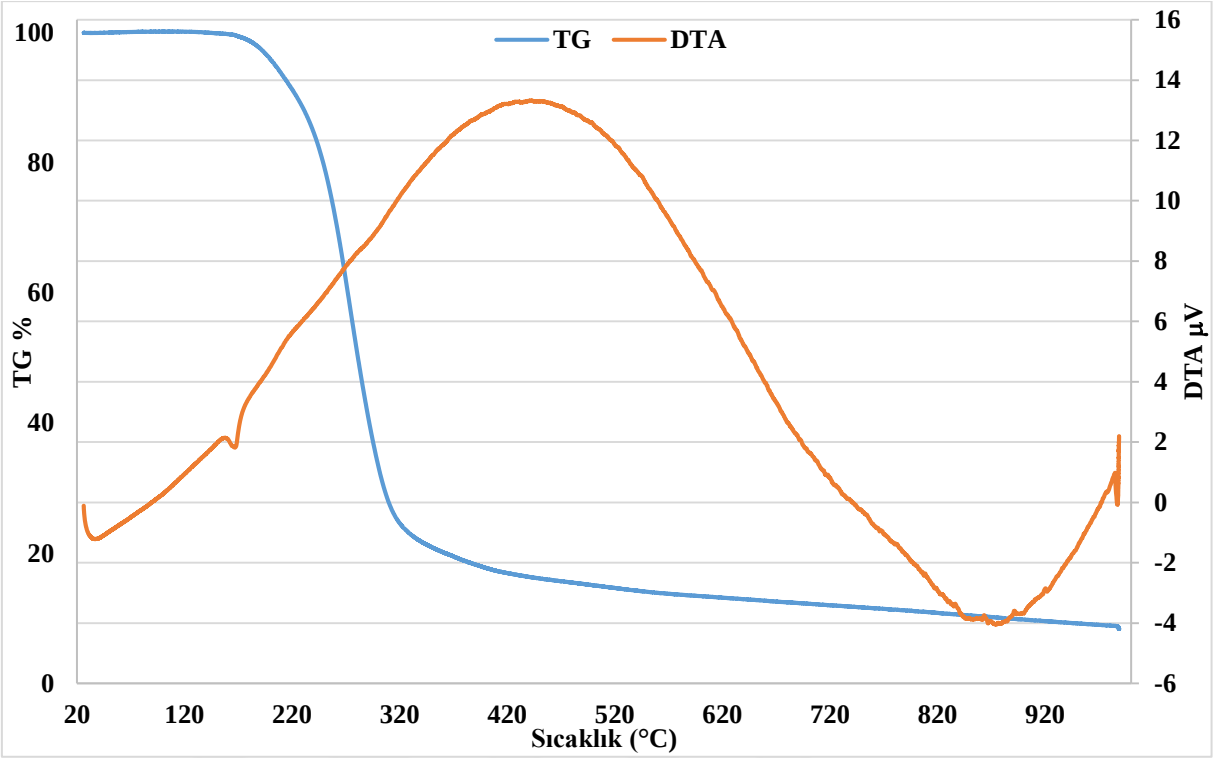
Şekil 3.58. {[SbI_2(η^1-S-(Htetsc)(κ^2-N^3,S-(Htetsc)]} (15) kompleksinin TG-DTA eğrisi



Şekil 3.59. {[$SbI_2(\eta^1$-S-Hattsc)(μ_2-I)$_2$(μ_2-S-Hattsc)$SbI_2(\eta^1$-S-Hattsc)]} (16) kompleksinin TG-DTA eğrisi



Şekil 3.60. {[$SbI_2(\eta^1$-S-(Hatmtsc)(κ^2-N^3,S-(Hatmtsc)]} (17) kompleksinin TG-DTA eğrisi



Şekil 3.61. {[SbI_2(η^1-S-(Hatetsc)(κ^2-N^3,S-(Hatetsc)]} (18) kompleksinin TG-DTA eğrisi

3.6 ^{1}H ve ^{13}C-NMR Spektroskopisi

Sentezlenen tiyosemikarbazon türevi ligandların ve bu ligandların antimon(III) halojenür komplekslerinin (**1-18**) ^{1}H ve ^{13}C-NMR spektrumları DMSO-d_6 çözücüsü içerisinde elde edilmiştir. DMSO-d_6 çözücüsü ^{1}H-NMR spektrumlarında 2.54 ppm'de, ^{13}C-NMR spektrumlarında ise 40.45 ppm'de pik vermiştir.

Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon ligandının ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde N^2H protonuna ait pik 11.50 ppm'de singlet, N^1H_2 protonlarına ait pikler ise 8.26 ve 7.61 ppm'de singlet olarak tespit edilmiştir. C^2 karbonuna bağlı bulunan proton 8.28 ppm'de singlet bir pik olarak bulunmaktadır. Tiyofen halkası içerisinde bulunan C^6-H ve C^4-H 7.67-7.47 ppm'de dublet C^5-H protonu ise 7.13 ppm'de triplet pik olarak görülmektedir.

Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon ligandının ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde N^2H protonuna ait pik 11.52 ppm'de singlet, N^1H protonuna ait pik ise 8.19 ppm'de dublet olarak tespit edilmiştir. C^2 karbonuna bağlı bulunan proton 8.29 ppm'de singlet bir pik olarak bulunmaktadır. Tiyofen halkası içerisinde bulunan C^6-H ve C^4-H 7.67-7.46 ppm'de dublet C^5-H protonu ise 7.14 ppm'de triplet pik olarak görülmektedir. N^1 azot atomuna bağlı olan metil grubunun ise 3.05 ppm'de dublet pik verdiği belirlenmiştir.

Tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazon ligandının ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde $N^{2}H$ protonuna ait pik 11.48 ppm'de singlet, $N^{1}H$ protonuna ait pik ise 8.20 ppm'de triplet olarak tespit edilmiştir. C^{2} karbonuna bağlı bulunan proton 8.29 ppm'de singlet bir pik olarak bulunmaktadır. Tiyofen halkası içerisinde bulunan C^{6}-H ve C^{4}-H 7.67-7.46 ppm'de dublet C^{5}-H protonu ise 7.14 ppm'de triplet pik olarak görülmektedir. N^{1} azot atomuna bağlı olan metil grubunun $-CH_2$ protonları 3.62 ppm'de multiplet, $-CH_3$ protonları ise 1.17 ppm'de triplet pik verdikleri belirlenmiştir.

2-asetiltiyofen tiyosemikarbazon ligandının ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde $N^{2}H$ protonuna ait pik 10.42 ppm'de singlet, $N^{1}H_2$ protonlarına ait pikler ise 8.38 ve 7.48 ppm'de singlet olarak tespit edilmiştir. Tiyofen halkası içerisinde bulunan C^{6}-H ve C^{4}-H 7.60-7.54 ppm'de dublet C^{5}-H protonu ise 7.10 ppm'de triplet pik olarak görülmektedir. C^{2} karbonuna bağlı bulunan metil grubunun protonları 2.36 ppm'de singlet bir pik olarak bulunmaktadır.

2-asetiltiyofen-N-metil tiyosemikarbazon ligandının ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde $N^{2}H$ protonuna ait pik 10.37 ppm'de singlet, $N^{1}H$ protonuna ait pik ise 8.11 ppm'de dublet olarak tespit edilmiştir. Tiyofen halkası içerisinde bulunan C^{6}-H ve C^{4}-H 7.62-7.55 ppm'de dublet C^{5}-H protonu ise 7.12 ppm'de triplet pik olarak görülmektedir. N^{1} azot atomuna bağlı metil grubunun protonları 3.08 ppm'de dublet, C^{2} karbonuna bağlı bulunan metil grubunun protonları 2.36 ppm'de singlet bir pik olarak bulunmaktadır.

2-asetiltiyofen-N-etil tiyosemikarbazon ligandının ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde $N^{2}H$ protonuna ait pik 10.37 ppm'de singlet, $N^{1}H$ protonuna ait pik ise 8.07 ppm'de triplet olarak tespit edilmiştir. Tiyofen halkası içerisinde bulunan C^{6}-H ve C^{4}-H 7.61-7.55 ppm'de dublet C^{5}-H protonu ise 7.12 ppm'de triplet pik olarak görülmektedir. N^{1} azot atomuna bağlı metil grubunun $-CH_2$ ve $-CH_3$ protonları sırasıyla 3.64 ppm'de multiplet ve 1.19 ppm'de triplet, C^{2} karbonuna bağlı bulunan metil grubunun protonları 2.37 ppm'de singlet bir pik olarak bulunmaktadır.

Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon ligandının antimon(III) klorür ile oluşturduğu $\{[SbCl_2(\eta^{1}\text{-S-(Httsc)}_3(\mu_2\text{-Cl})SbCl_3(\eta^{1}\text{-S-(Httsc)}]\}$ (1) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde $N^{2}H$ protonuna ait pik 11.50 ppm'de singlet, $N^{1}H_2$ protonlarına ait pikler ise 8.27 ve 7.60 ppm'de singlet olarak tespit edilmiştir. C^{2} karbonuna bağlı bulunan proton 8.25 ppm'de singlet bir pik olarak bulunmaktadır. Tiyofen halkası içerisinde bulunan C^{6}-H ve C^{4}-H 7.68-7.47 ppm'de dublet C^{5}-H protonu ise 7.14 ppm'de triplet pik olarak görülmektedir. Httsc

ligandının antimon(III) bromür {[$SbBr_2$(η^1-S-(Httsc))(κ^2-N^3,S-(Httsc))]} (7) kompleksinde iki farklı kimyasal çevreye sahip ligand bulunduğu için hem anyonik hem de nötral bağlı ligandlar ayrı ayrı pikler vermiştir. Buna göre kompleks 7'nin ^{1}H-NMR spektrumunda N^2H protonuna ait pik sadece 11.46 ppm'de gözükürken, N^1H_2 protonlarına ait pikler ise 8.58-8.28 ve 7.57 ppm'de singlet olarak tespit edilmiştir. C^2 karbonuna bağlı bulunan proton 8.48 ve 8.20 ppm'de singlet pikler olarak bulunmaktadır. Tiyofen halkası içerisinde bulunan C^6-H ve C^4-H 8.09-7.68 ve 7.82-7.47 ppm'de dublet C^5-H protonu ise 7.29 ve 7.14 ppm'de triplet pikler olarak görülmektedir. Aynı ligandın antimon(III) iyodür kompleksi olan {[SbI_2(μ_2-I)(η^1-S-(Httsc)$_2$)$_2$} (13)'ün ^{1}H-NMR spektrumunda N^2H protonuna ait pik 11.46 ppm'de singlet, N^1H_2 protonlarına ait pikler ise 8.27 ve 7.58 ppm'de singlet olarak tespit edilmiştir. C^2 karbonuna bağlı bulunan proton 8.20 ppm'de singlet bir pik olarak bulunmaktadır. Tiyofen halkası içerisinde bulunan C^6-H ve C^4-H 7.67-7.47 ppm'de dublet C^5-H protonu ise 7.14 ppm'de triplet pik olarak görülmektedir.

Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon ligandının antimon(III) klorür kompleksi olan {[$SbCl_2$(η^1-S-(Htmtsc))(κ^2-N^3,S-(Htmtsc))]} (2)'nin ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde N^2H protonuna ait pik 11.51 ppm'de singlet, N^1H protonuna ait pik ise 8.19 ppm'de quartet olarak tespit edilmiştir. C^2 karbonuna bağlı bulunan proton anyonik bağlı ligand için 8.52 ve nötral bağlı ligand için ise 8.28 ppm'de singlet bir pikler olarak bulunmaktadır. Tiyofen halkası içerisinde bulunan C^6-H ve C^4-H 8.10-7.67 ve 7.84-7.46 ppm'de dublet C^5-H protonu ise 7.32-7.14 ppm'de triplet pik olarak görülmektedir. N^1 azot atomuna bağlı olan metil grubunun ise 3.04 ppm'de dublet pik verdiği belirlenmiştir. Htmtsc ligandının antimon(III) bromür kompleksi olan {[$SbBr_2$(η^1-S-(Htmtsc))(κ^2-N^3,S-(Htmtsc))]} (8)'in ^{1}H-NMR spektrumunda N^2H protonuna ait pik 11.51 ppm'de singlet, N^1H protonuna ait pik 8.19 ppm'de quartet olarak belirlenmiştir. C^2 karbonuna bağlı bulunan proton anyonik bağlı ligand için 8.62 ve nötral bağlı ligand için ise 8.28 ppm'de singlet bir pikler olarak bulunmaktadır. Tiyofen halkası içerisinde bulunan C^6-H ve C^4-H 8.13-7.68 ve 7.86-7.46 ppm'de dublet C^5-H protonu ise 7.32-7.14 ppm'de triplet pik olarak görülmektedir. N^1 azot atomuna bağlı olan metil grubunun ise 3.14-3.03 ppm'de dublet pik verdiği belirlenmiştir. Htmtsc ligandının antimon(III) iyodür kompleksi olan {[SbI_2(η^1-S-(Htmtsc))(κ^2-N^3,S-(Htmtsc))]} (14)'in ^{1}H-NMR spektrumunda N^2H protonuna ait pik 11.46 ppm'de singlet, N^1H protonuna ait pik 8.24 ppm'de dublet olarak belirlenmiştir. C^2 karbonuna bağlı bulunan proton anyonik bağlı ligand için 8.72 ve nötral bağlı ligand için ise 8.27 ppm'de singlet bir pikler olarak bulunmaktadır. Tiyofen halkası içerisinde bulunan C^6-H ve C^4-H 8.14-7.67 ve 7.86-7.45 ppm'de dublet C^5-H

protonu ise 7.33-7.14 ppm'de dublet dublet pik olarak görülmektedir. N^1 azot atomuna bağlı olan metil grubunun ise 3.03 ppm'de dublet pik verdiği belirlenmiştir.

Tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazon ligandının antimon(III) klorür kompleksinin {[$SbCl_2$(η^1-S-(Htetsc)(κ^2-N^3,S-(Htetsc)]}.(CH_3OH) (3) ^{1}H-NMR spektrumunda N^2H protonuna ait pik 11.43 ppm'de singlet, anyonik bağlı ligandın N^1H protonuna ait pik 8.23 ppm'de triplet ve nötral bağlı ligandın N^1H protonuna ait pik 8.15 ppm'de triplet olarak belirlenmiştir. C^2 karbonuna bağlı olan hidrojen anyonik ligandda 8.47, nötral ligandda ise 8.29 ppm'de singlet pik olarak görülmektedir. Sırasıyla anyonik ve nötral bağlı ligandların tiyofen halkası içerisindeki C^6-H ve C^4-H protonları 8.06-7.65 ve 7.81-7.45 ppm'de dublet C^5-H protonu ise 7.30-7.13 ppm'de dublet dublet pik olarak görülmektedir. Anyonik ve nötral bağlı olan ligandların etil grubu içerisindeki –CH_2- protonları 3.62 ve 3.53 ppm'de multiplet, -CH_3 protonları ise 1.26 ve 1.17 ppm'de triplet pikler olarak görülmektedir. Ayrıca kristal yapı içerisinde bulunan metanol molekülünün -OH piki 3.20 ppm'de belirlenmiştir. Tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazon ligandının antimon(III) bromür kompleksinin {[$SbBr_2$(η^1-S-(Htetsc)(κ^2-N^3,S-(Htetsc)]} (9) ^{1}H-NMR spektrumunda N^2H protonuna ait pik 11.46 ppm'de singlet, anyonik bağlı ligandın N^1H protonuna ait pik 8.31 ppm'de triplet ve nötral bağlı ligandın N^1H protonuna ait pik 8.21 ppm'de triplet olarak belirlenmiştir. C^2 karbonuna bağlı olan hidrojen anyonik ligandda 8.59, nötral ligandda ise 8.28 ppm'de singlet pik olarak görülmektedir. Sırasıyla anyonik ve nötral bağlı ligandların tiyofen halkası içerisindeki C^6-H ve C^4-H protonları 8.13-7.69 ve 7.85-7.47 ppm'de dublet C^5-H protonu ise 7.33-7.15 ppm'de dublet dublet pik olarak görülmektedir. Anyonik ve nötral bağlı olan ligandların etil grubu içerisindeki –CH_2- protonları 3.61 ve 3.52 ppm'de multiplet, -CH_3 protonları ise 1.27 ve 1.17 ppm'de triplet pikler olarak görülmektedir. Tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazon ligandının antimon(III) iyodür kompleksinin {[SbI_2(η^1-S-(Htetsc)(κ^2-N^3,S-(Htetsc)]} (15) ^{1}H-NMR spektrumunda N^2H protonuna ait pik 11.41 ppm'de singlet, N^1H protonuna ait pik 8.17 ppm'de triplet olarak belirlenmiştir. C^2 karbonuna bağlı olan hidrojen anyonik ligandda 8.70, nötral ligandda ise 8.28 ppm'de singlet pik olarak görülmektedir. Sırasıyla anyonik ve nötral bağlı ligandların tiyofen halkası içerisindeki C^6-H ve C^4-H protonları 8.14-7.68 ve 7.86-7.47 ppm'de dublet C^5-H protonu ise 7.30-7.13 ppm'de dublet dublet pik olarak görülmektedir. Anyonik ve nötral bağlı olan ligandların etil grubu içerisindeki –CH_2- protonları 3.61 ve 3.50 ppm'de multiplet, -CH_3 protonları ise 1.26 ve 1.16 ppm'de triplet pikler olarak görülmektedir.

2-asetiltiyofen tiyosemikarbazon ligandının antimon(III) klorür ve antimon(III) bromür ile oluşturduğu {[$SbCl_2(\mu_2\text{-}Cl)(\eta^1\text{-}S\text{-}(Hattsc)_2]_2$} (4) ve {[$SbBr_2(\mu_2\text{-}Br)(\eta^1\text{-}S\text{-}(Hattsc)_2]_2$} (10) komplekslerinin ^{1}H-NMR spektrumları incelendiğinde N^2H protonuna ait pikler 10.41 (4) ve 10.41 (10) ppm'de singlet, N^1H_2 protonlarına ait pikler ise 8.37-7.50 (4) ve 8.38-7.48 (10) ppm'de singlet olarak tespit edilmiştir. Tiyofen halkası içerisinde bulunan C^6-H ve C^4-H 7.61 (4), 7.62 (10) ve 7.55 (4), 7.56 (10) ppm'de dublet C^5-H protonu ise 7.10 (4) ve 7.11 (10) ppm'de triplet pik olarak görülmektedir. C^2 karbonuna bağlı bulunan metil grubunun protonları 2.36 (4) ve 2.36 (10) ppm'de singlet bir pik olarak bulunmaktadır. Aynı ligandın antimon(III) iyodür {[$SbI_2(\eta^1\text{-}S\text{-}Hattsc)(\mu_2\text{-}I)_2(\mu_2\text{-}S\text{-}Hattsc)SbI_2(\eta^1\text{-}S\text{-}Hattsc)]$} (16) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumunda N^2H protonuna ait pik 10.37 ppm'de singlet, N^1H_2 protonlarına ait pikler ise 8.33 ve 7.48 ppm'de singlet olarak tespit edilmiştir. Tiyofen halkası içerisinde bulunan C^6-H ve C^4-H 7.62-7.56 ppm'de dublet C^5-H protonu ise 7.11 ppm'de triplet pik olarak görülmektedir. C^2 karbonuna bağlı bulunan metil grubunun protonları 2.36 ppm'de singlet bir pik olarak bulunmaktadır.

2-asetiltiyofen-N-metil tiyosemikarbazon ligandının antimon(III) klorür {[$SbCl_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Hatmtsc)(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatmtsc)]$} (5) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumunda N^2H protonuna ait pik 10.30 ppm'de singlet, N^1H protonuna ait pikler anyonik ligandda 8.09, nötral ligandda ise 8.02 ppm'de quartet olarak tespit edilmiştir. Tiyofen halkası içerisinde bulunan C^6-H ve C^4-H 8.00-7.62 ve 7.88-7.55 ppm'de dublet C^5-H protonu ise 7.28-7.12 ppm'de triplet pik olarak görülmektedir. N^1 azot atomuna bağlı metil grubunun protonları 3.07-3.03 ppm'de dublet, C^2 karbonuna bağlı bulunan metil grubunun protonları 2.79-2.36 ppm'de singlet bir pik olarak bulunmaktadır. 2-asetiltiyofen-N-metil tiyosemikarbazon ligandının antimon(III) bromür {[$SbBr_2(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatmtsc)]$} (11) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumunda N^1H protonuna ait pik 8.05 ppm'de quartet olarak tespit edilmiştir. Tiyofen halkası içerisinde bulunan C^6-H ve C^4-H 7.62 ve 7.55 ppm'de dublet C^5-H protonu ise 7.12 ppm'de triplet pik olarak görülmektedir. N^1 azot atomuna bağlı metil grubunun protonları 3.07 ppm'de dublet, C^2 karbonuna bağlı bulunan metil grubunun protonları 2.36 ppm'de singlet bir pik olarak bulunmaktadır. 2-asetiltiyofen-N-metil tiyosemikarbazon ligandının antimon(III) klorür {[$SbI_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Hatmtsc)(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatmtsc)]$} (17) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumunda N^2H protonuna ait pik 10.29 ppm'de singlet, N^1H protonuna pik 8.07 ppm'de quartet olarak tespit edilmiştir. Tiyofen halkası içerisinde bulunan C^6-H ve C^4-H 8.00-7.62 ve 7.92-7.55 ppm'de dublet C^5-H protonu ise 7.28-7.11 ppm'de triplet pik olarak görülmektedir. N^1 azot atomuna bağlı metil

grubunun protonları 3.06 ppm'de dublet, C^2 karbonuna bağlı bulunan metil grubunun protonları 2.74-2.35 ppm'de singlet bir pik olarak bulunmaktadır.

2-asetiltiyofen-N-etil tiyosemikarbazon ligandının antimon(III) bromür {[$SbCl_2$(κ^2-N^3,S-(Hatetsc)]} (6) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumunda N^1H protonuna ait pik 8.08 ppm'de triplet olarak tespit edilmiştir. Tiyofen halkası içerisinde bulunan C^6-H ve C^4-H 7.62 ve 7.55 ppm'de dublet C^5-H protonu ise 7.12 ppm'de dublet dublet pik olarak görülmektedir. N^1 azot atomuna bağlı etil grubunun –CH_2- protonları 3.64 ppm'de multiplet, -CH_3 protonları ise 1.19 ppm'de triplet pik vermiştir. C^2 karbonuna bağlı bulunan metil grubunun protonları 2.37 ppm'de singlet bir pik olarak bulunmaktadır. 2-asetiltiyofen-N-etil tiyosemikarbazon ligandının antimon(III) bromür {[$SbBr_2$(κ^2-N^3,S-(Hatetsc)]} (12) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumunda N^1H protonuna ait pik 8.05 ppm'de triplet olarak belirlenmiştir. Tiyofen halkası içerisinde bulunan C^6-H ve C^4-H 7.62 ve 7.56 ppm'de dublet C^5-H protonu ise 7.12 ppm'de triplet pik olarak görülmektedir. N^1 azot atomuna bağlı etil grubunun –CH_2- protonları 3.64 ppm'de multiplet, -CH_3 protonları ise 1.19 ppm'de triplet pik vermiştir. C^2 karbonuna bağlı bulunan metil grubunun protonları 2.37 ppm'de singlet bir pik olarak bulunmaktadır. 2-asetiltiyofen-N-etil tiyosemikarbazon ligandının antimon(III) iyodür {[SbI_2(η^1-S-(Hatetsc)(κ^2-N^3,S-(Hatetsc)]} (18) kompleksinin N^2H protonuna ait pik 10.25 ppm'de singlet, N^1H protonuna ait pik 8.05 ppm'de triplet olarak tespit edilmiştir. Tiyofen halkası içerisinde bulunan C^6-H ve C^4-H 8.02-7.62 ve 7.89-7.55 ppm'de dublet C^5-H protonu ise 7.26-7.11 ppm'de triplet pik olarak görülmektedir. N^1 azot atomuna bağlı metil grubunun –CH_2- protonları 3.62-3.49 ppm'de multiplet, -CH_3 protonları 1.24-1.17 ppm'de triplet pikler olarak belirlenmiştir. C^2 karbonuna bağlı bulunan metil grubunun protonları 2.73-2.35 ppm'de singlet bir pik olarak bulunmaktadır.

Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazonun ^{13}C-NMR spektrumunda C=S bağındaki karbon atomu 178.47 ppm, C^2 karbonu 139.60 ppm, tiyofen halkasındaki C^3, C^4, C^5 ve C^6 karbonları sırasıyla 138.62, 129.87, 128.93 ve 131.61 ppm'de pik verdiği belirlenmiştir.

Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazonun ^{13}C-NMR spektrumunda C=S bağındaki karbon atomu 178.30 ppm, C^2 karbonu 139.69 ppm, tiyofen halkasındaki C^3, C^4, C^5 ve C^6 karbonları sırasıyla 138.12, 129.66, 128.87 ve 131.42 ppm, N^1 azot atomuna bağlı metil grubunun karbonu 31.93 ppm'de pik verdiği belirlenmiştir.

Tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazonun ^{13}C-NMR spektrumunda C=S bağındaki karbon atomu 177.26 ppm, C^2 karbonu 139.61 ppm, tiyofen halkasındaki C^3, C^4, C^5 ve C^6 karbonları sırasıyla 138.17, 129.65, 128.88 ve 131.44 ppm, N^1 azot atomuna bağlı etil grubunun $-CH_2-$ karbonu 39.31 ppm'de, $-CH_3$ karbonu 15.56 ppm'de pik verdiği belirlenmiştir.

2-asetiltiyofen tiyosemikarbazonun ^{13}C-NMR spektrumunda C=S bağındaki karbon atomu 179.50 ppm, C^2 karbonu 145.91 ppm, tiyofen halkasındaki C^3, C^4, C^5 ve C^6 karbonları sırasıyla 143.84, 129.07, 128.75 ve 129.66 ppm'de pik verdiği belirlenmiştir. C^2 karbonuna bağlı metil grubunun karbonuna ait pik 15.78 ppm'de tespit edilmiştir.

2-asetiltiyofen-N-metil tiyosemikarbazonun ^{13}C-NMR spektrumunda C=S bağındaki karbon atomu 179.33 ppm, C^2 karbonu 145.71 ppm, tiyofen halkasındaki C^3, C^4, C^5 ve C^6 karbonları sırasıyla 143.83, 128.88, 128.69 ve 129.47 ppm, N^1 azot atomuna bağlı metil grubunun karbonu 32.12 ppm'de pik verdiği belirlenmiştir. C^2 karbonuna bağlı metil grubunun karbonuna ait pik 15.84 ppm'de tespit edilmiştir.

2-asetiltiyofen-N-etil tiyosemikarbazonun ^{13}C-NMR spektrumunda C=S bağındaki karbon atomu 178.31 ppm, C^2 karbonu 145.57 ppm, tiyofen halkasındaki C^3, C^4, C^5 ve C^6 karbonları sırasıyla 143.76, 128.76, 128.63 ve 129.34 ppm, N^1 azot atomuna bağlı etil grubunun $-CH_2-$ karbonu 39.37 ppm, $-CH_3$ karbonu 15.73 ppm'de pik verdiği belirlenmiştir. C^2 karbonuna bağlı metil grubunun karbonuna ait pik 15.34 ppm'de tespit edilmiştir.

Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazonun antimon(III) klorür (1) ve antimon(III) iyodür (13) komplekslerinde ^{13}C-NMR spektrumları incelendiğinde sırasıyla C=S bağındaki karbon atomu 178.41-178.32 ppm, C^2 karbonu 139.58-139.48 ppm, tiyofen halkasındaki C^3, C^4, C^5 ve C^6 karbonları 138.65-138.69, 129.90-129.84, 128.95-128.88 ve 131.64-131.55 ppm'de pik verdikleri belirlenmiştir. Bu ligandın antimon(III) bromür (7) kompleksinde ise nötral ve anyonik olarak bağlanan ligandların varlığı nedeniyle her bir karbon atomu için ayrı ikişer pik gözlenmiştir. Anyonik olarak bağlanan ligandın karbon atomlarında nötral bağlı olana göre daha büyük kimyasal kayma değerleri görülmektedir. Bu kompleksin C=S bağındaki karbon atomu 178.42-166.47 ppm, C^2 karbonu 139.51-142.63 ppm, tiyofen halkasındaki C^3, C^4, C^5 ve C^6 karbonları 137.81-138.61, 129.80-133.78, 128.86-128.51 ve 136.52-131.51 ppm'de pik verdikleri belirlenmiştir.

Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazonun antimon(III) halojenürlerle oluşturulan kompleks **2**, **8** ve **14**'ün ^{13}C-NMR spektrumlarında sırasıyla C=S bağındaki karbon

atomu 178.27-166.45 (**2**), 178.22-165.14 (**8**) ve 178.21-162.96 (**14**), C^2 karbonu 142.82-139.66 (**2**), 143.43-139.64 (**8**) ve 144.36-139.57 (**14**), C^3 karbonu 138.12-137.78 (**2**), 138.21-138.14 (**8**) ve 138.41-138.15 (**14**), C^4 karbonu 133.47-129.68 (**2**), 133.41-129.70 (**8**) ve 133.36-129.64 (**14**), C^5 karbonu 128.88-128.54 (**2**), 128.89-128.64 (**8**) ve 128.83-128.64 (**14**), C^6 karbonu 136.36-131.44 (**2**), 136.71-131.46 (**8**) ve 136.81-131.35 (**14**) ppm'de bulunmuştur. N^1 azot atomuna bağlı metil grubunun karbonu ise sırasıyla 32.19-31.92 (**2**), 32.27-31.93 (**8**), 32.24-31.89 (**14**) ppm'de belirlenmiştir.

Tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazonun antimon(III) halojenürlerle oluşturulan komplekslerinde (**3**, **9** ve **15**) ^{13}C-NMR spektrumlarında sırasıyla C=S bağındaki karbon atomu 177.25-165.69 (**3**), 177.20-164.36 (**9**) ve 177.22-162.25 (**15**), C^2 karbonu 142.58-139.55 (**3**), 143.29-139.58 (**9**) ve 144.18-139.51 (**15**), C^3 karbonu 138.22-137.54 (**3**), 138.20-138.13 (**9**) ve 138.35-138.18 (**15**), C^4 karbonu 133.45-129.59 (**3**), 133.39-129.69 (**9**) ve 133.34-129.63 (**15**), C^5 karbonu 128.85-128.50 (**3**), 128.90-128.69 (**9**) ve 128.84-128.70 (15), C^6 karbonu 136.27-131.36 (**3**), 136.76-131.48 (**9**) ve 136.87-131.37 (**15**), etil grubundaki $–CH_2$-karbonu 40.16-39.31 (**3**), 40.31-39.30 (**9**) ve 40.27-39.26 (**15**), $-CH_3$ karbonu 15.51-14.88 (**3**), 15.56-14.86 (**9**) ve 15.48-14.84 (**15**) ppm'de tespit edilmiştir. Kompleks **3**'ün kristal yapısı içerisinde bulunan metanol molekülünün $–CH_3$ karbonuna ait pik 49.65 ppm'de görülmektedir.

2-asetiltiyofen tiyosemikarbazonun antimon(III) halojenürlerle oluşturulan komplekslerinde (**4**, **10** ve **16**) ^{13}C-NMR spektrumlarında sırasıyla C=S bağındaki karbon atomu 179.29 (**4**), 179.14 (**10**) ve 179.18 (**16**), C^2 karbonu 146.07 (**4**), 146.12 (**10**) ve 146.07 (**16**), C^3 karbonu 143.80 (**4**), 143.76 (**10**) ve 143.71 (**16**), C^4 karbonu 129.14 (**4**), 129.15 (**10**) ve 129.07 (**16**), C^5 karbonu 128.77 (**4**), 128.75 (**10**) ve 128.70 (**16**), C^6 karbonu 129.73 (**4**), 129.74 (**10**) ve 129.68 (**16**) ppm'de gözlemlenirken C^2 karbonuna bağlı metil grubu 15.81 (**4**), 15.82 (**10**) ve 15.81 (**16**) ppm'de belirlenmiştir.

2-asetiltiyofen-N-metil tiyosemikarbazonun antimon(III) halojenürlerle oluşturulan kompleks **5**, **11** ve **17**'nin ^{13}C-NMR spektrumlarında sırasıyla C=S bağına ait karbon atomu 179.29-163.43 (**5**), 179.26 (**11**) ve 179.22-159.86 (**17**), C^2 karbonu 151.36-145.64 (**5**), 145.67 (**11)** ve 151.79-145.73 (**17**), C^3 karbonu 143.75-137.17 (**5**), 143.74 (11) ve 143.72-137.70 (**17**), C^4 karbonu 133.71-128.77 (**5**), 128.79 (**11**) ve 133.85-128.84 (**17**), C^5 karbonu 128.62-127.50 (**5**), 128.63 (**11**) ve 128.65-127.63 (**17**), C^6 karbonu 133.94-129.37 (**5**), 129.40 (**11**) ve 134.22-129.44 (**17**), N^1 azot atomuna bağlı metil grubu karbonu 32.74-32.05 (**5**), 32.05 (**11**) ve 32.68-

32.08 (**17**), C^2 karbonuna bağlı olan metil grubu 21.86-15.77 (**5**), 15.78 (**11**) ve 21.99-15.82 (**17**) ppm'de belirlenmiştir.

2-asetiltiyofen-N-etil tiyosemikarbazonun antimon(III) halojenürlerle oluşturulan kompleks **6**, **12** ve **18**'in ^{13}C-NMR spektrumlarında sırasıyla C=S bağına ait karbon atomu 178.26 (**6**), 178.36 (**12**) ve 178.11-159.01 (**18**), C^2 karbonu 145.64 (**6**), 145.63 (**12**) ve 151.52-145.79 (**18**), C^3 karbonu 143.75 (**6**), 143.73 (**12**) ve 143.70-137.62 (**18**), C^4 karbonu 128.81 (**6**), 128.73 (**12**) ve 133.86-128.90 (**18**), C^5 karbonu 128.66 (**6**), 128.54 (**12**) ve 128.70-127.67 (**18**), C^6 karbonu 129.39 (**6**), 129.36 (**12**) ve 134.20-129.48 (1**8**), etil grubundaki $-CH_2-$ karbon atomu 39.39 (**6**), 39.42 (**12**) ve 40.53-39.44 (**18**), $-CH_3$ karbon atomu 15.76 (**6**), 15.78(**12**) ve 22.07-15.87 (**18**) ve C^2 karbonuna bağlı metil grubunun karbon atomu 15.36 (**6**), 15.38 (**12**) ve 15.42-15.00 (**18**) ppm'de belirlenmiştir.

Tablo 3.5. Sentezlenen tiyosemikarbazon ligandları ve antimon(III) halojenür komplekslerinin (**1-18**) ^{1}H ve ^{13}C-NMR spektrum değerleri

Bileşikler	^{1}H NMR Kimyasal Kayma Değerleri (ppm)	^{13}C NMR Kimyasal Kayma Değerleri (ppm)
Httsc	11.50 (s, 1H, N^2H), 8.28 (s, 1H, C^2-H), 8.26 (s, 2H, N^1H), 7.67 (d, 1H, C^6H), 7.61 (s, 2H, N^1H), 7.47 (d, J= 4.9 Hz, 1H, C^4H), 7.13 (t, J= 3.9 Hz, 1H, C^5H)	178.47 (C^1), 139.60 (C^2), 138.62 (C^3), 131.61 (C^6), 129.87 (C^4), 128.93 (C^5)
Htmtsc	11.52 (s, 1H, N^2H), 8.29 (s, 1H, C^2-H), 8.19 (s, 1H, N^1H), 7.67 (d, 1H, J= 4.9 Hz, C^6H), 7.46 (d, J= 4.3 Hz, 1H, C^4H), 7.14 (t, J= 5.3 Hz, 1H, C^5H), 3.05 (d, J= 2.8 Hz, 3H, CH_3-metil grubu)	178.30 (C^1), 139.69 (C^2), 138.12 (C^3), 131.42 (C^6), 129.66 (C^4), 128.87 (C^5), 31.93 (CH_3-metil grubu)
Htetsc	11.48 (s, 1H, N^2H), 8.29 (s, 1H, C^2-H), 8.20 (s, 1H, N^1H), 7.67 (d, 1H, J= 4.9 Hz, C^6H), 7.46 (d, J= 4.3 Hz, 1H, C^4H), 7.14 (t, J= 3.5 Hz, 1H, C^5H), 3.62 (m, 2H, -CH_2-etil grubu), 1.17 (t, 3H, J= 7.2 Hz, CH_3-etil grubu).	177.26 (C^1), 139.61 (C^2), 138.17 (C^3), 131.44 (C^6), 129.65 (C^4), 128.88 (C^5), 39.31 (-CH_2-etil grubu), 15.78 (CH_3-etil grubu)
Hattsc	10.42 (s, 1H, N^2H), 8.38 (s, 2H, N^1H), 7.60 (d, J = 4.9 Hz, 1H, C^6H), 7.48 (s, 2H, N^1H), 7.48 (d, J= 4.3 Hz, 1H, C^4H), 7.10 (t, 1H, J = 2.5 Hz, C^5H), 2.36 (s, 3H, CH_3-asetil grubu)	179.50 (C^1), 145.91 (C^2), 143.84 (C^3), 129.66 (C^6), 129.07 (C^4), 128.75 (C^5), 15.78 (CH_3-asetil grubu)
Hatmtsc	10.37 (s, 1H, N^2H), 8.11 (d, J = 5.6 Hz, 1H, N^1H), 7.62 (d, J = 4.9 Hz, 1H, C^6H), 7.55 (d, J = 2.8 Hz, 1H, C^4H), 7.12 (t, J = 7.8 Hz, 1H, C^5H), 3.08 (d, J = 4.3 Hz, 3H, CH_3-metil grubu), 2.36 (s, 3H, CH_3-asetil grubu)	179.33 (C^1), 145.71 (C^2), 143.83 (C^3), 129.47 (C^6), 128.88 (C^4), 128.69 (C^5), 32.12 (CH_3-metil grubu), 15.84 (CH_3-asetil grubu)
Hatetsc	10.37 (s, 1H, N^2H), 8.07 (t, J = 5.9 Hz, 1H, N^1H), 7.61 (d, J = 4.0 Hz, 1H, C^6H), 7.55 (d, J = 2.7 Hz, 1H, C^4H), 7.12 (t, J = 3.7, 1H, C^5H), 3.64 (m, 2H, -CH_2-etil grubu), 2.37 (s, 3H, CH_3-asetil grubu), 1.19 (t, J = 7.1 Hz, 3H, CH_3-etil grubu)	178.31 (C^1), 145.57 (C^2), 143.76 (C^3), 129.34 (C^6), 128.76 (C^4), 128.63 (C^5), 39.37 (-CH_2-etil grubu), 15.73 (CH_3-etil grubu), 15.34 (CH_3-asetil grubu)
1	11.50 (s, 4H, N^2H), 8.27 (s, 4H, C^2-H), 8.25 (s, 8H, N^1H), 7.68 (d, J = 4.9 Hz, 4H, C^6H), 7.60 (s, 8H, N^1H), 7.47 (d, J = 2.9 Hz, 4H, C^4H), 7.14 (t, J = 3.4 Hz, 4H, C^5H)	178.41 (C^1), 139.58 (C^2), 138.65 (C^3), 131.64 (C^6), 129.90 (C^4), 128.95 (C^5)

Tablo 3.5. Sentezlenen tiyosemikarbazon ligandları ve antimon(III) halojenür komplekslerinin (**1-18**) ^{1}H ve ^{13}C-NMR spektrum değerleri (devam)

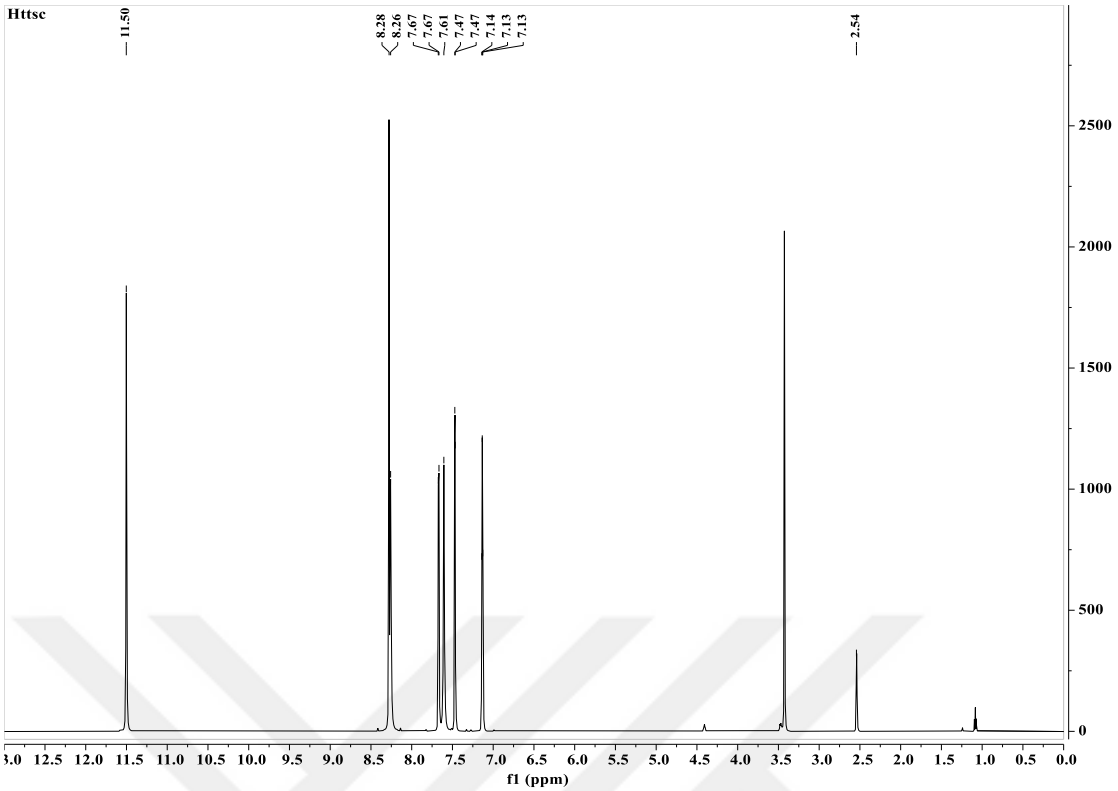
2	11.51 (s, 2H, N^2H), 8.52-8.28 (s, 2H, C^2-H), 8.19 (q, J = 9.3 Hz, 2H, N^1H), 8.10-7.67 (d, J=4.9 Hz, J=4.9Hz, 2H, C^6H), 7.84-7.46 (d, J(4.7 Hz, 4.9 Hz, 2H, C^4H), 7.32-7.14 (t, J= 3.8 Hz, J=3.5 Hz, 2H, C^5H), 3.04 (d, J= 4.1 Hz, 6H, CH_3-metil grubu)	178.27-166.45 (C^1), 142.82-139.66 (C^2), 138.12-137.78 (C^3), 136.36-131.44 (C^6), 133.47-129.68 (C^4), 128.88-128.54 (C^5), 32.19-31.92 (CH_3-metil grubu)
3	11.43 (s, 2H, N^2H), 8.47-8.29 (s, 2H, C^2-H), 8.23-8.15 (t, J= 4.4 Hz, J=5.6 Hz, 2H, N^1H), 8.06-7.65 (d, J= 5.0 Hz, J= 5.0 Hz, 2H, C^6H), 7.81-7.45 (d, J= 3.7 Hz, J= 3.6 Hz, 2H, C^4H), 7.30-7.13 (t, J= 3.9 Hz, J= 3.6 Hz, 2H, C^5H), 3.62-3.53 (m, 4H, -CH_2-etil grubu), 3.20 (s, 1H, OH-metanol), 1.26-1.17 (t, J= 7.2 Hz, J= 7.1 Hz, 6H, CH_3-etil grubu).	177.25-165.69 (C^1), 142.58-139.55 (C^2), 138.22-137.54 (C^3), 136.27-131.36 (C^6), 133.45-129.59 (C^4), 128.85-128.50 (C^5), 49.65 (CH_3-metanol), 40.16-39.31 (-CH_2-etil grubu), 15.51-14.88 (CH_3-etil grubu)
4	10.41 (s, 4H, N^2H), 8.37 (s, 8H, N^1H), 7.61 (d, J= 4.9 Hz, 4H, C^6H), 7.50 (s, 8H, N^1H), 7.55 (d, J= 4.3 Hz, 4H, C^4H), 7.10 (t, J= 2.5 Hz, 4H, C^5H), 2.36 (s, 12H, CH_3-asetil grubu).	179.29 (C^1), 146.07 (C^2), 143.80 (C^3), 129.73 (C^6), 129.14 (C^4), 128.77 (C^5), 15.81 (CH_3-asetil grubu)
5	10.30 (s, 2H, N^2H), 8.09-8.02 (d, J= 4.6 Hz, J= 4.0 Hz, 2H, N^1H), 8.00-7.62 (d, J= 4.9 Hz, J= 4.9 Hz, 2H, C^6H), 7.88-7.55 (d, J= 3.2 Hz, J= 3.2 Hz, 2H, C^4H), 7.28-7.12 (t, J= 5.0 Hz, J= 4.9 Hz, 2H, C^5H), 3.07-3.03 (d, J= 4.4 Hz, J= 2.1 Hz, 6H, CH_3-metil grubu), 2.79-2.36 (s, 6H, CH_3-asetil grubu)	179.29-163.43 (C^1), 151.36-145.64 (C^2), 143.75-137.17 (C^3), 133.94-129.37 (C^6), 133.71-128.77 (C^4), 128.62-127.50 (C^5), 32.74-32.05 (CH_3-metil grubu), 21.86-15.84 (CH_3-asetil grubu)
6	8.08 (t, 1H, N^1H), 7.62 (d, J= 4.0 Hz, 1H, C^6H), 7.55 (d, J= 2.7 Hz, 1H, C^4H), 7.12 (t, J= 3.7 Hz, 1H, C^5H), 3.64 (m, 2H, -CH_2-etil grubu), 2.37 (s, 3H, CH_3-asetil grubu), 1.19 (t, J= 7.1 Hz, 3H, CH_3-etil grubu),	178.26 (C^1), 145.64 (C^2), 143.75 (C^3), 129.39 (C^6), 128.81 (C^4), 128.66 (C^5), 39.39 (-CH_2-etil grubu), 15.76 (CH_3-etil grubu), 15.36 (CH_3-asetil grubu)
7	11.50 (s, 1H, N^2H), 8.48-8.20 (s, 2H, C^2-H), 8.58-8.28 (s, 4H, N^1H), 8.09-7.68 (d, J= 5.0 Hz, J= 5.0 Hz, 2H, C^6H), 7.57 (s, 4H, N^1H), 7.82-7.47 (d, J= 4.2 Hz, 3.5 Hz, 2H, C^4H), 7.29-7.14 (t, J= 5.0 Hz, J= 3.7 Hz, 2H, C^5H)	178.42-166.47 (C^1), 142.63-139.51 (C^2), 138.61-137.81 (C^3), 136.52-131.51 (C^6), 133.78-129.80 (C^4), 128.86-128.51 (C^5)
8	11.51 (s, 2H, N^2H), 8.62-8.28 (s, 2H, C^2-H), 8.19 (q, J= 5.8 Hz, 2H, N^1H), 8.13-7.68 (d, J= 4.8 Hz, J= 4.8 Hz, 2H, C^6H), 7.86-7.46 (d, J= 5.0 Hz, J= 5.0 Hz, 2H, C^4H), 7.32-7.14 (t, J= 5.6 Hz, J= 5.6 Hz, 2H, C^5H), 3.14-3.04 (d, J= 4.3 Hz, J= 4.4 Hz, 6H, CH_3-metil grubu)	178.22-1665.14 (C^1), 143.43-139.64 (C^2), 138.21-138.14 (C^3), 136.71-131.46 (C^6), 133.41-129.70 (C^4), 128.89-128.64 (C^5), 32.27-31.93 (CH_3-metil grubu)

Tablo 3.5. Sentezlenen tiyosemikarbazon ligandları ve antimon(III) halojenür komplekslerinin (**1-18**) ^{1}H ve ^{13}C-NMR spektrum değerleri (devam)

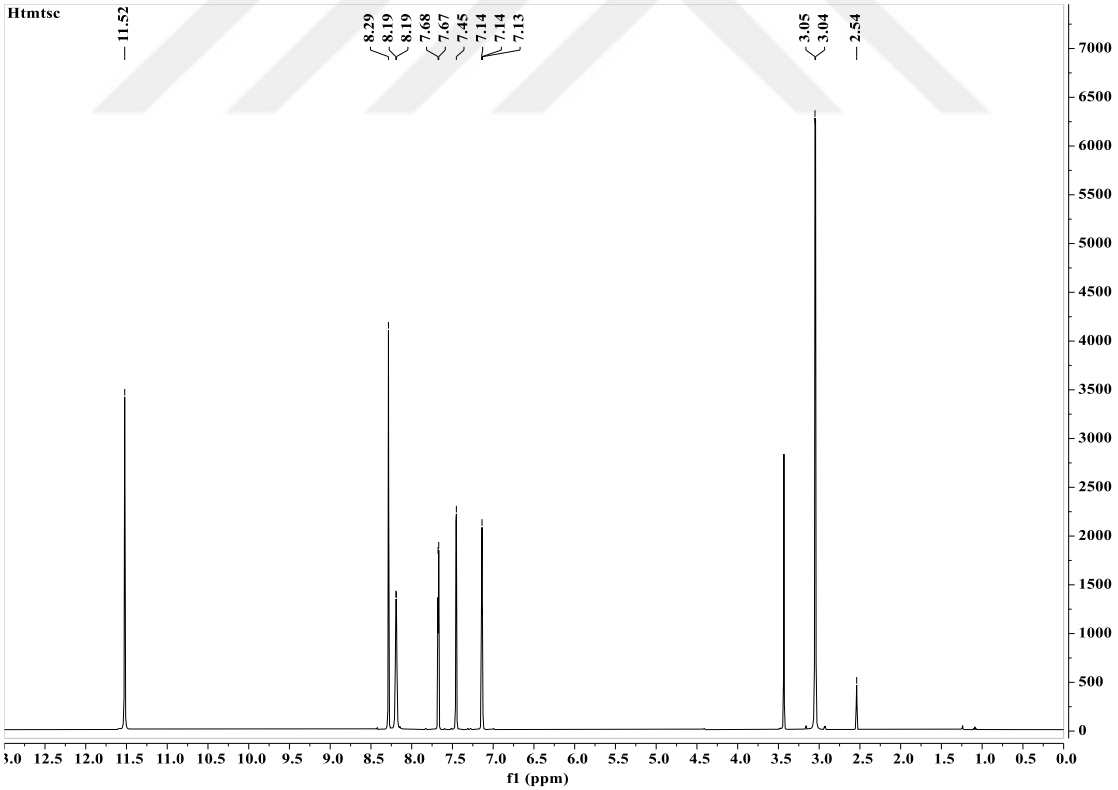
9	11.46 (s, 2H, N^2H), 8.59-8.28 (s, 2H, C^2-H), 8.31-8.21 (t, J= 5.4 Hz, J= 4.8 Hz, 2H, N^1H), 8.13-7.69 (d, J= 4.9 Hz, J= 4.8 Hz, 2H, C^6H), 7.85-7.47 (d, J= 3.4 Hz, J= 4.7 Hz, 2H, C^4H), 7.33-7.15 (t, J= 3.8 Hz, J= 3.5 Hz, 2H, C^5H), 3.61-3.52 (m, 4H, -CH_2-etil grubu), 1.27-1.17 (t, J= 7.1 Hz, J= 7.0 Hz, 6H, CH_3-etil grubu)	177.20-164.36 (C^1), 143.29-139.58 (C^2), 138.20-138.13 (C^3), 136.76-131.48 (C^6), 133.39-129.69 (C^4), 128.90-128.69 (C^5), 40.31-39.30 (-CH_2-etil grubu), 15.56-14.86 (CH_3-etil grubu)
10	10.41 (s, 4H, N^2H), 8.38 (s, 8H, N^1H), 7.62 (d, J= 4.9 Hz, 4H, C^6H), 7.48 (s, 8H, N^1H), 7.56 (d, J= 4.3 Hz, 4H, C^4H), 7.11 (t, J= 2.5 Hz, 4H, C^5H), 2.36 (s, 12H, CH_3-asetil grubu).	179.14 (C^1), 146.12 (C^2), 143.76 (C^3), 129.74 (C^6), 129.15 (C^4), 128.75 (C^5), 15.82 (CH_3-asetil grubu)
11	8.05 (d, J= 5.6 Hz, 1H, N^1H), 7.62 (d, J= 4.9 Hz, 1H, C^6H), 7.55 (d, J= 3.0 Hz, 1H, C^4H), 7.12 (t, J= 7.1 Hz,1H, C^5H), 3.07 (d, J= 4.5 Hz, 3H, CH_3-metil grubu), 2.36 (s, 3H, CH_3-asetil grubu).	179.26 (C^1), 145.67 (C^2), 143.74 (C^3), 129.40 (C^6), 128.79 (C^4), 128.63 (C^5), 32.05 (CH_3-metil grubu), 15.78 (CH_3-asetil grubu)
12	8.05 (t, J= 5.9 Hz, 1H, N^1H), 7.63 (d, J= 4.1 Hz, 1H, C^6H), 7.56 (d, J= 3.0 Hz, 1H, C^4H), 7.12 (t, J= 3.8 Hz, 1H, C^5H), 3.64 (m, 2H, -CH_2-etil grubu), 2.37 (s, 3H, CH_3-asetil grubu), 1.19 (t, J= 7.2 Hz, 3H, CH_3-etil grubu),	178.36 (C^1), 145.63 (C^2), 143.73 (C^3), 129.36 (C^6), 128.73 (C^4), 128.54 (C^5), 39.42 (-CH_2-etil grubu), 15.78 (CH_3-etil grubu), 15.38 (CH_3-asetil grubu)
13	11.46 (s, 4H, N^2H), 8.20 (s, 4H, C^2-H), 8.27 (s, 8H, N^1H), 7.67 (d, J= 5.0 Hz, 4H, C^6H), 7.58 (s, 8H, N^1H), 7.47 (d, J= 3.5 Hz, 4H, C^4H), 7.14 (t, J= 5.0 Hz, 4H, C^5H)	178.32 (C^1), 139.48 (C^2), 138.69 (C^3), 131.55 (C^6), 129.84 (C^4), 128.88 (C^5)
14	11.46 (s, 2H, N^2H), 8.72-8.27 (s, 2H, C^2-H), 8.14 (d, J= 5.0 Hz, 2H, N^1H), 8.14-7.67 (d, J= 5.0 Hz, J= 5.0 Hz, 2H, C^6H), 7.86-7.45 (d, J= 3.3 Hz, J= 3.1 Hz, 2H, C^4H), 7.33-7.14 (t, J= 4.9 Hz, J= 5.0 Hz, 2H, C^5H), 3.03 (d, J= 4.4 Hz, 6H, CH_3-metil grubu)	178.21-162.96 (C^1), 144.36-139.57 (C^2), 138.41-138.15 (C^3), 136.81-131.35 (C^6), 133.36-129.64 (C^4), 128.83-128.64 (C^5), 32.24-31.89 (CH_3-metil grubu)
15	11.41 (s, 2H, N^2H), 8.70-8.28 (s, 2H, C^2-H), 8.17 (t, J= 5.4 Hz, 2H, N^1H), 8.14-7.68 (d, J= 5.1 Hz, J= 5.0 Hz, 2H, C^6H), 7.86-7.47 (d, J= 3.5 Hz, J= 3.5 Hz, 2H, C^4H), 7.30-7.13 (t, J= 3.9 Hz, 3.6 Hz, 2H, C^5H), 3.61-3.50 (m, 4H, -CH_2-etil grubu), 1.26-1.16 (t, J= 7.2 Hz, J= 7.1 Hz, 6H, CH_3-etil grubu).	177.22-162.25 (C^1), 144.18-139.51 (C^2), 138.35-138.18 (C^3), 136.87-131.37 (C^6), 133.34-129.63 (C^4), 128.84-128.70 (C^5), 40.27-39.26 (-CH_2-etil grubu), 15.48-14.84 (CH_3-etil grubu)
16	10.37 (s, 3H, N^2H), 8.33 (s, 6H, N^1H), 7.62 (d, J= 5.0Hz, 3H, C^6H), 7.56 (s, 6H, N^1H), 7.48 (d, J= 3.4 Hz, 3H, C^4H), 7.11 (t, J= 4.3 Hz, 3H, C^5H), 2.36 (s, 6H, CH_3-asetil grubu).	179.18 (C^1), 146.07 (C^2), 143.71 (C^3), 129.68 (C^6), 129.07 (C^4), 128.70 (C^5), 15.81 (CH_3-asetil grubu)

Tablo 3.5. Sentezlenen tiyosemikarbazon ligandları ve antimon(III) halojenür komplekslerinin (**1-18**) ^{1}H ve ^{13}C-NMR spektrum değerleri (devam)

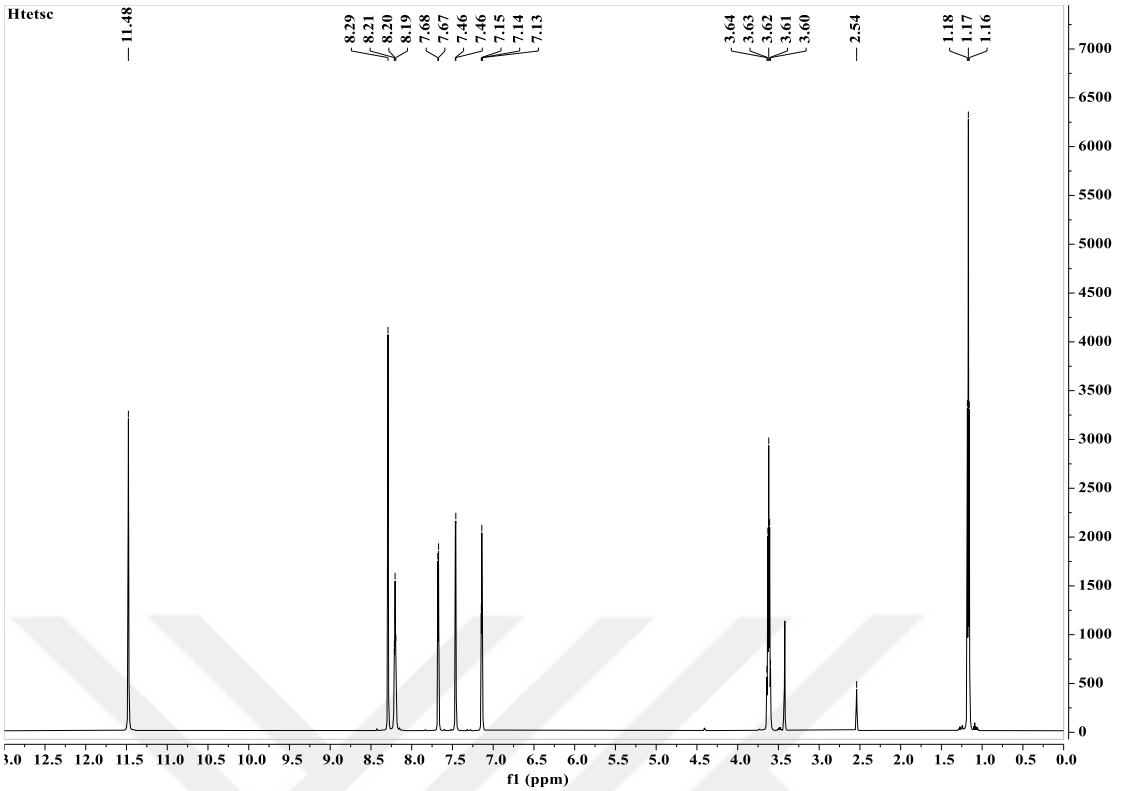
17	10.29 (s, 2H, $N^{2}H$), 8.07 (d, J= 4.8 Hz, 2H, $N^{1}H$), 8.00-7.62 (d, J= 4.0 Hz, 4.9 Hz, 2H, $C^{6}H$), 7.92-7.55 (d, J= 3.6 Hz, J= 3.2 Hz, 2H, $C^{4}H$), 7.28-7.11 (t, J= 4.7 Hz, J= 4.6 Hz, 2H, $C^{5}H$), 3.06 (d, J= 3.8 Hz, 6H, CH_3-metil grubu), 2.74-2.35 (s, 6H, CH_3-asetil grubu).	179.22-169.86 (C^{1}), 151.79-145.73 (C^{2}), 143.72-137.70 (C^{3}), 134.22-129.44 (C^{6}), 133.85-128.84 (C^{4}), 128.65-127.63 (C^{5}), 32.68-32.08 (CH_3-metil grubu), 21.99-15.82 (CH_3-asetil grubu)
18	10.25 (s, 1H, $N^{2}H$), 8.05 (t, J= 6.1 Hz, 2H, $N^{1}H$), 8.02-7.62 (d, J= 4.7 Hz, J= 4.8 Hz, 2H, $C^{6}H$), 7.89-7.55 (d, J= 3.7 Hz, J= 3.1 Hz, 2H, $C^{4}H$), 7.26-7.12 (t, J= 4.5 Hz, J= 4.4 Hz, 2H, $C^{5}H$), 3.62-3.49 (m, 4H, -CH_2-etil grubu), 2.37-2.35 (s, 6H, CH_3-asetil grubu), 1.24-1.17 (t, J= 7.2 Hz, J= 7.1 Hz, 6H, CH_3-etil grubu),	178.11-159.01 (C^{1}), 151.52-145.79 (C^{2}), 143.70-137.62 (C^{3}), 134.20-129.48 (C^{6}), 133.86-128.90 (C^{4}), 128.70-127.67 (C^{5}), 40.53-39.44 (-CH_2-etil grubu), 22.07-15.87 (CH_3-etil grubu), 15.42-15.00 (CH_3-asetil grubu)



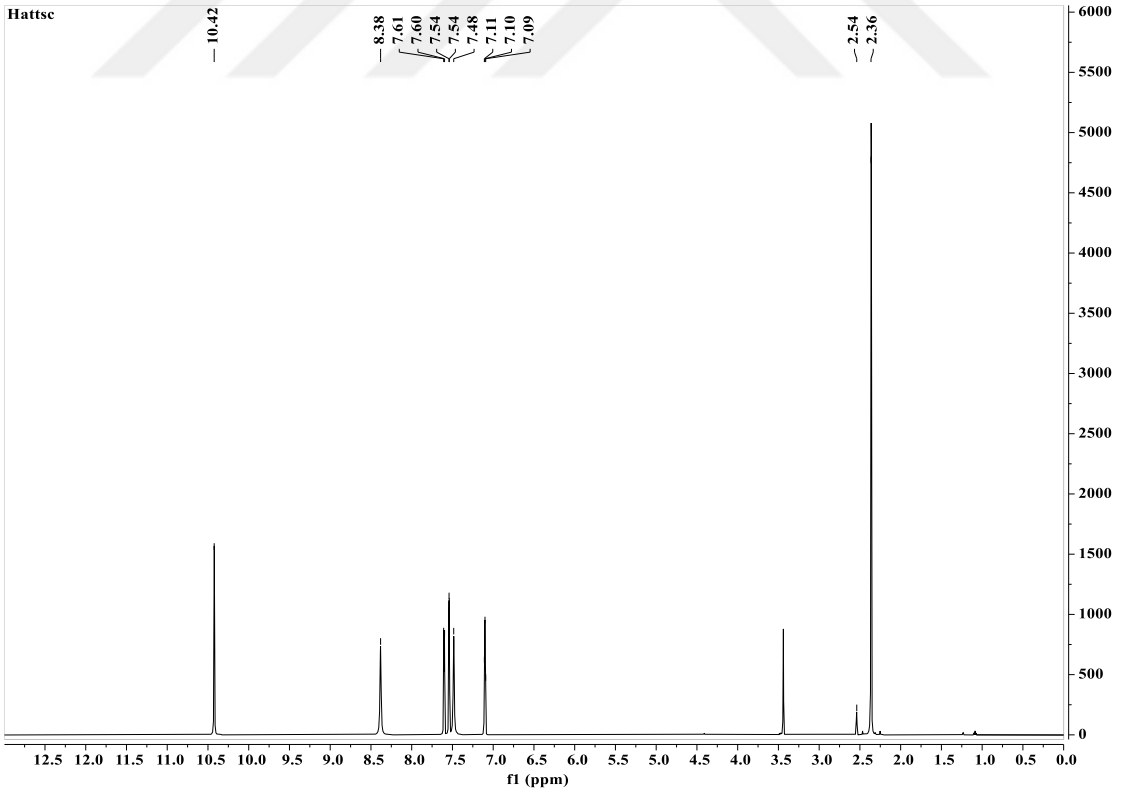
Şekil 3.62. Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon (Httsc) bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



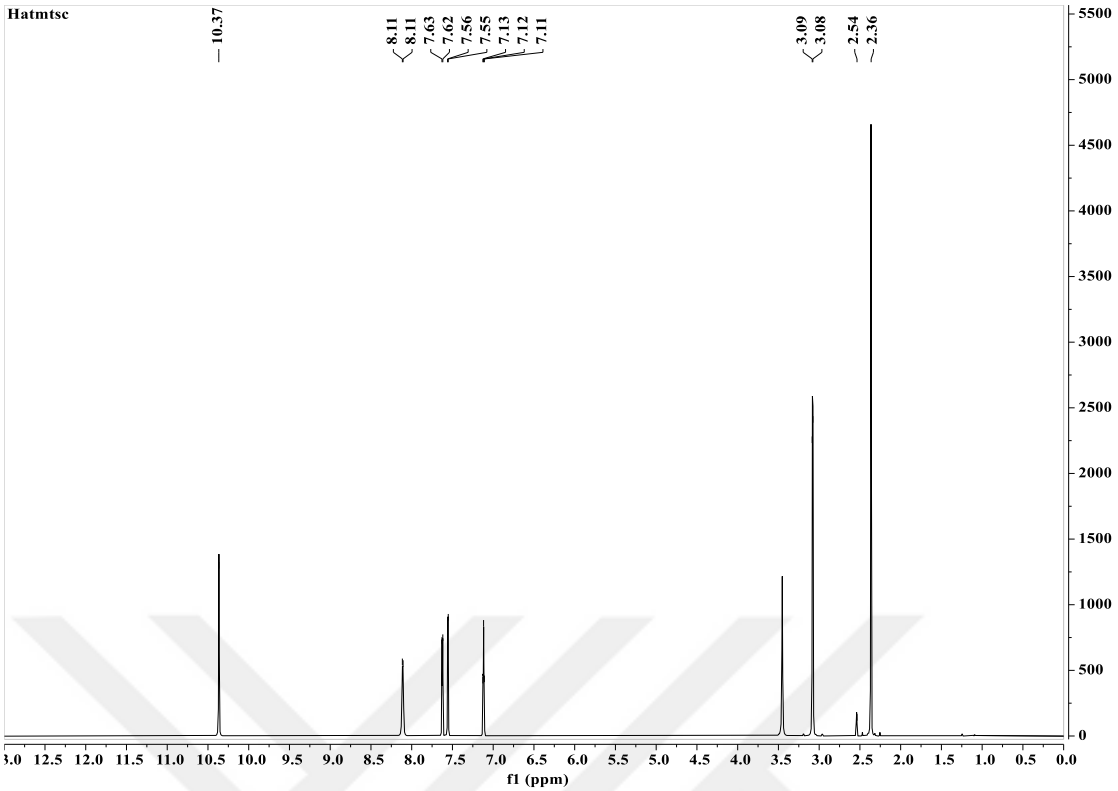
Şekil 3.63. Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon (Htmtsc) bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



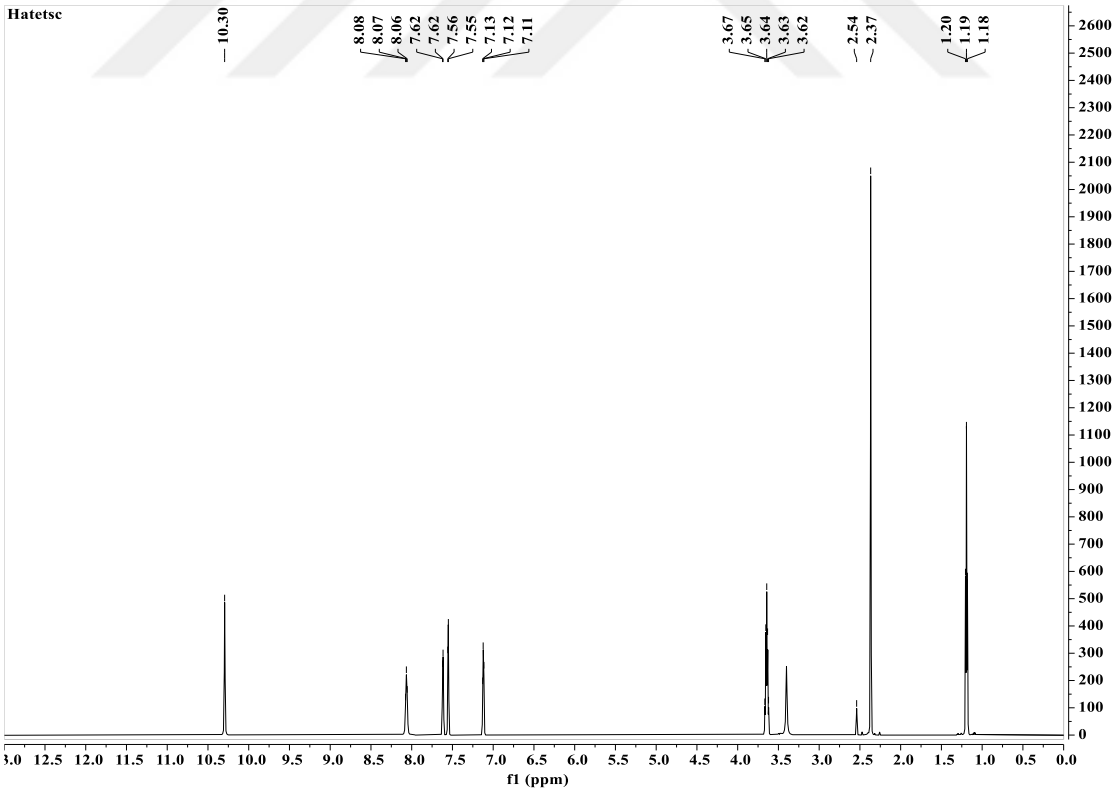
Şekil 3.64. Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon (Htetsc) bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



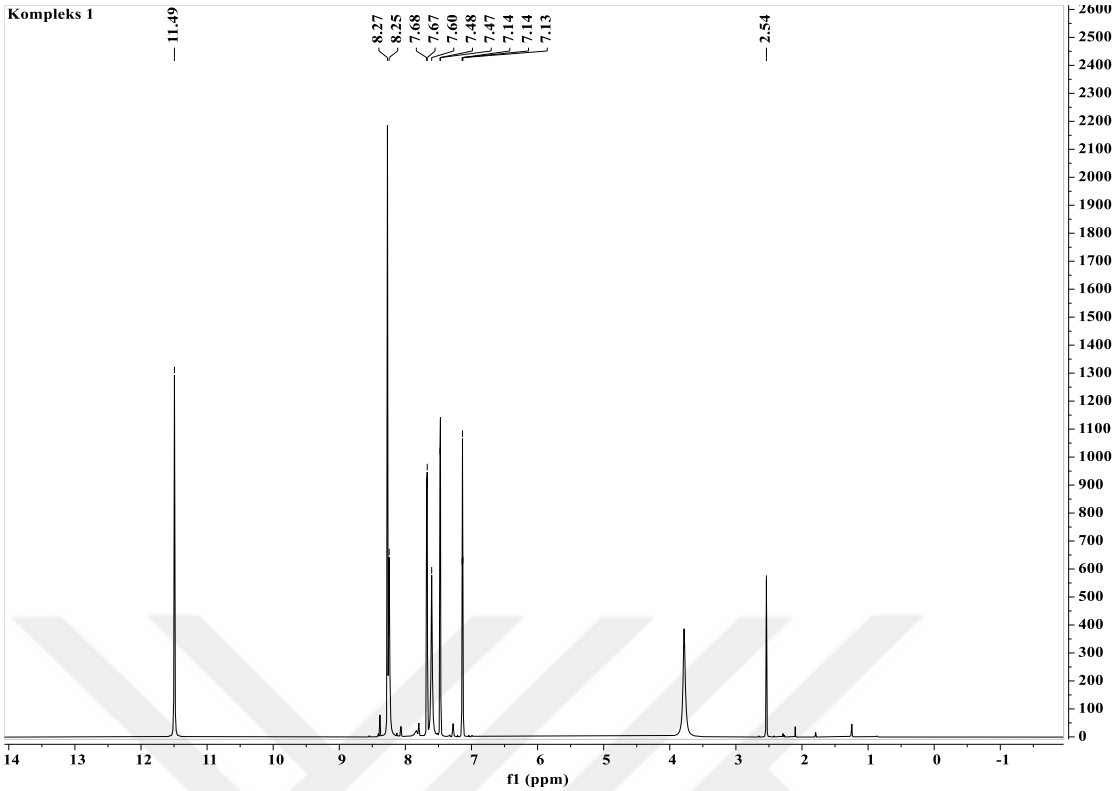
Şekil 3.65. 2-asetiltiyofen tiyosemikarbazon (Hattsc) bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



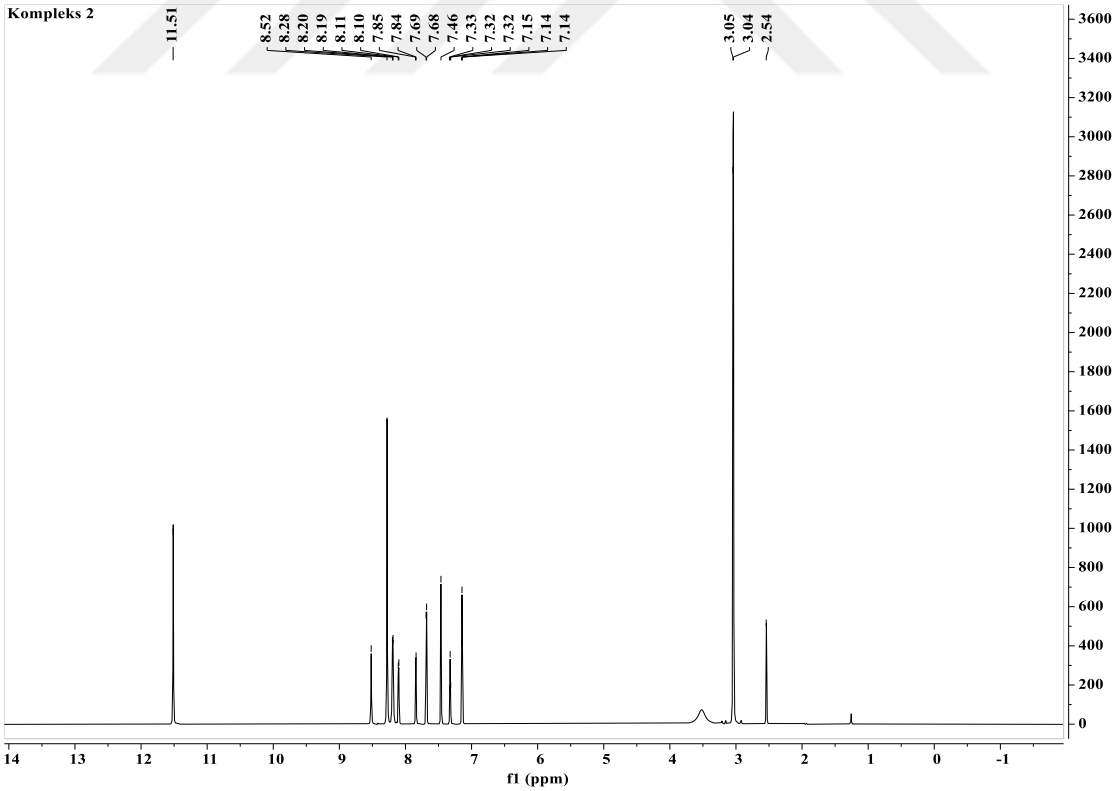
Şekil 3.66. 2-asetiltiyofen-N-metil tiyosemikarbazon (Hatmtsc) bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



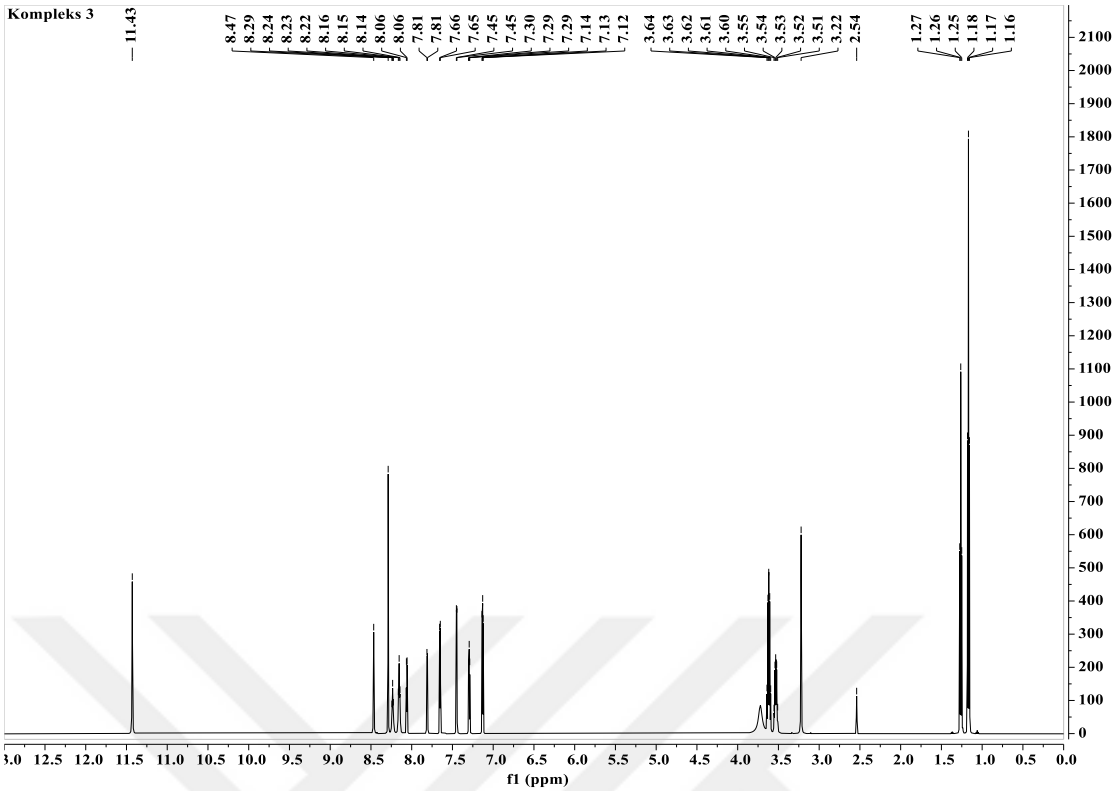
Şekil 3.67. 2-asetiltiyofen-N-etil tiyosemikarbazon (Hatetsc) bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



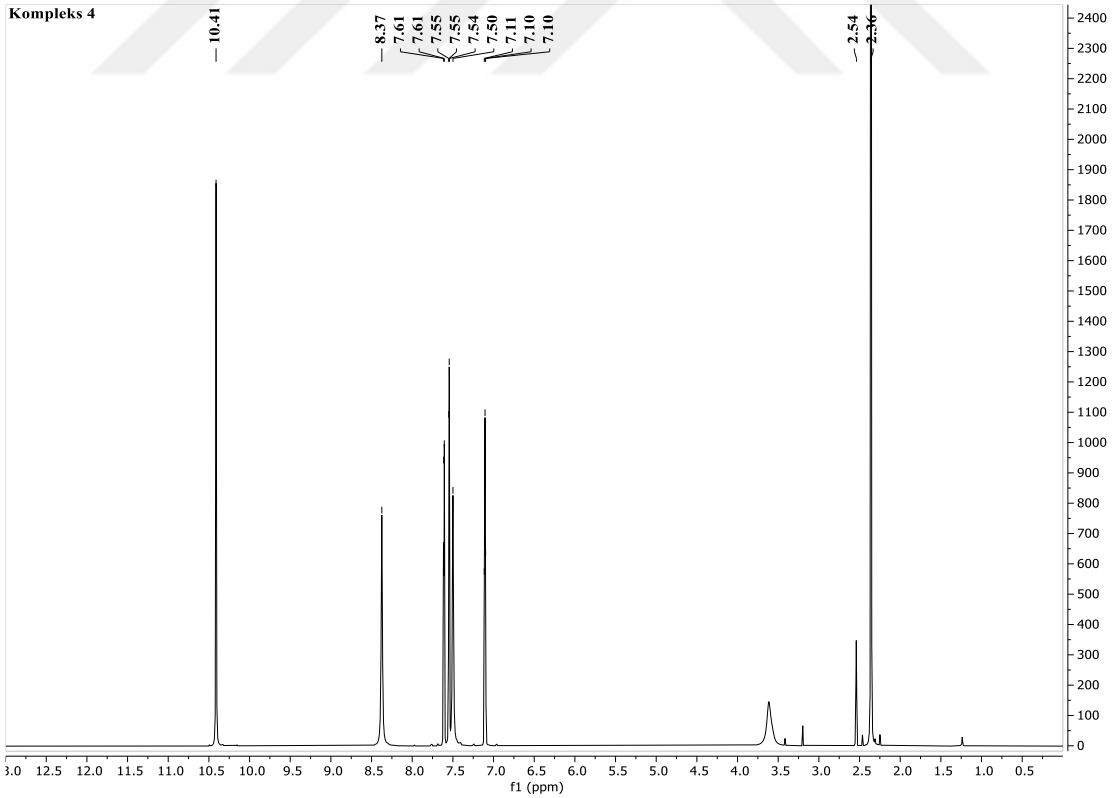
Şekil 3.68. {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Httsc)$_3(\mu_2$-Cl)$SbCl_3(\eta^1$-S-(Httsc)]} (1) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu



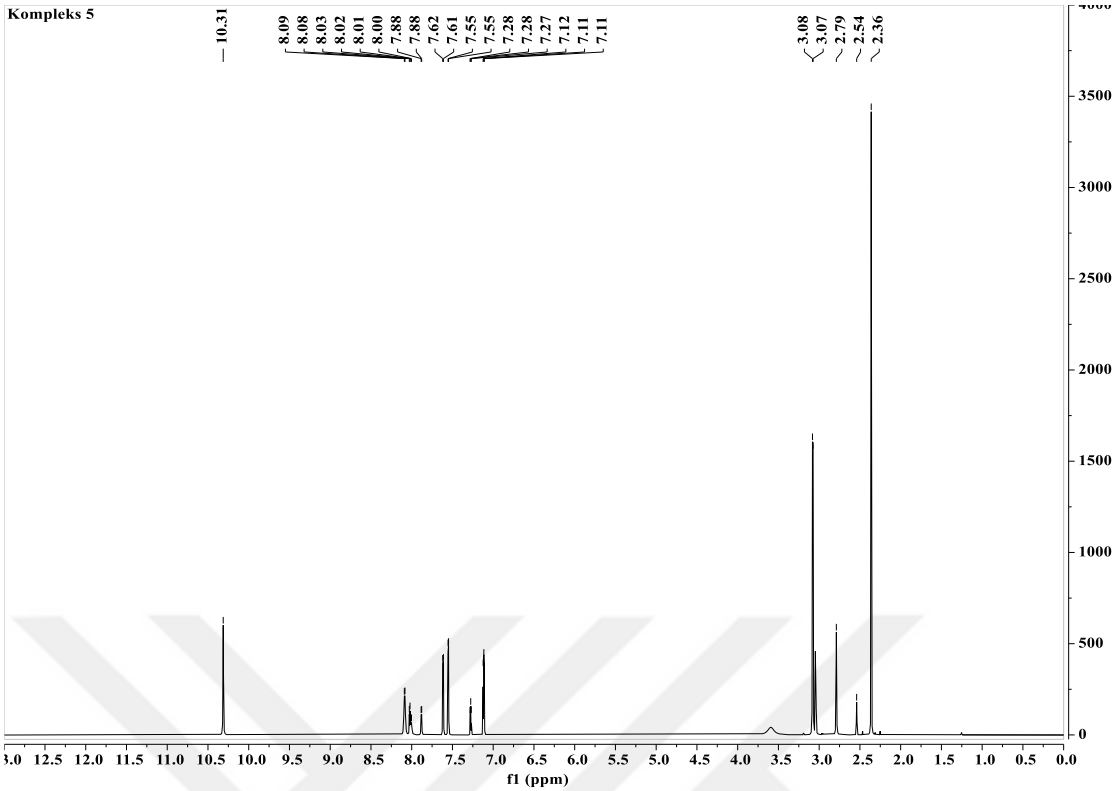
Şekil 3.69. {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Htmtsc))$(\kappa^2$-N^3,S-(Htmtsc))]} (2) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu



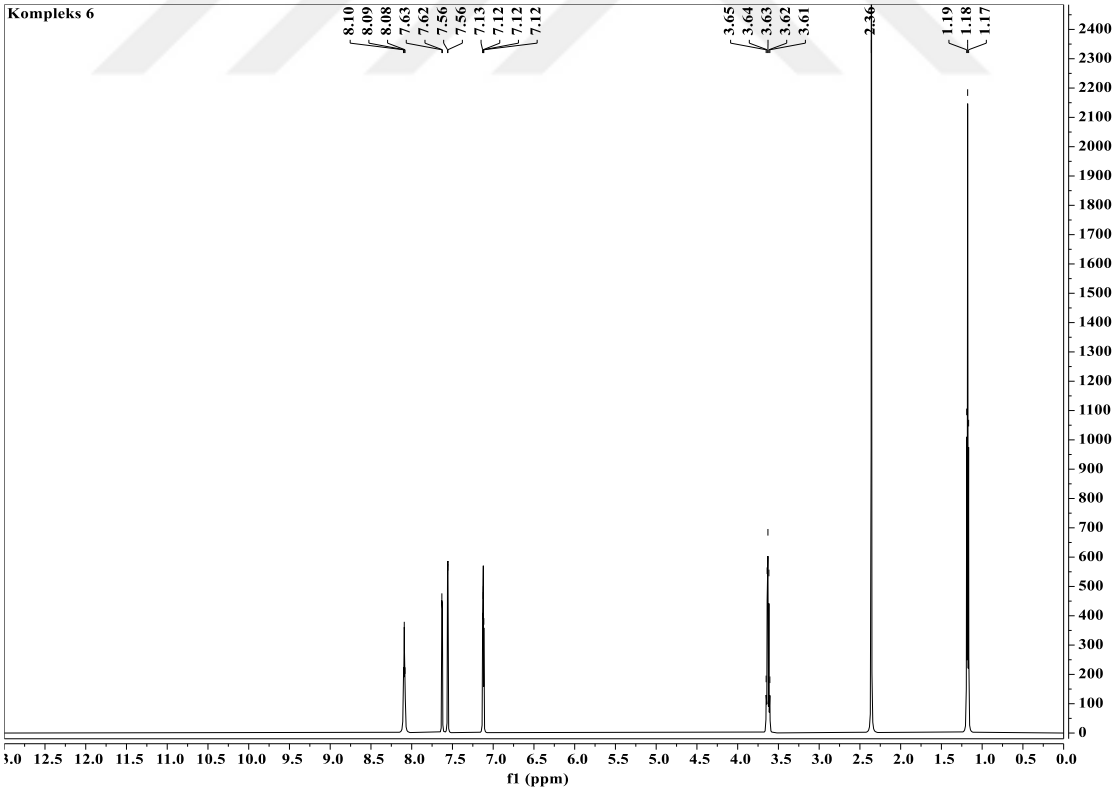
Şekil 3.70. {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Htetsc)(κ^2-N^3,S-(Htetsc)]}.(CH_3OH) (3) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu



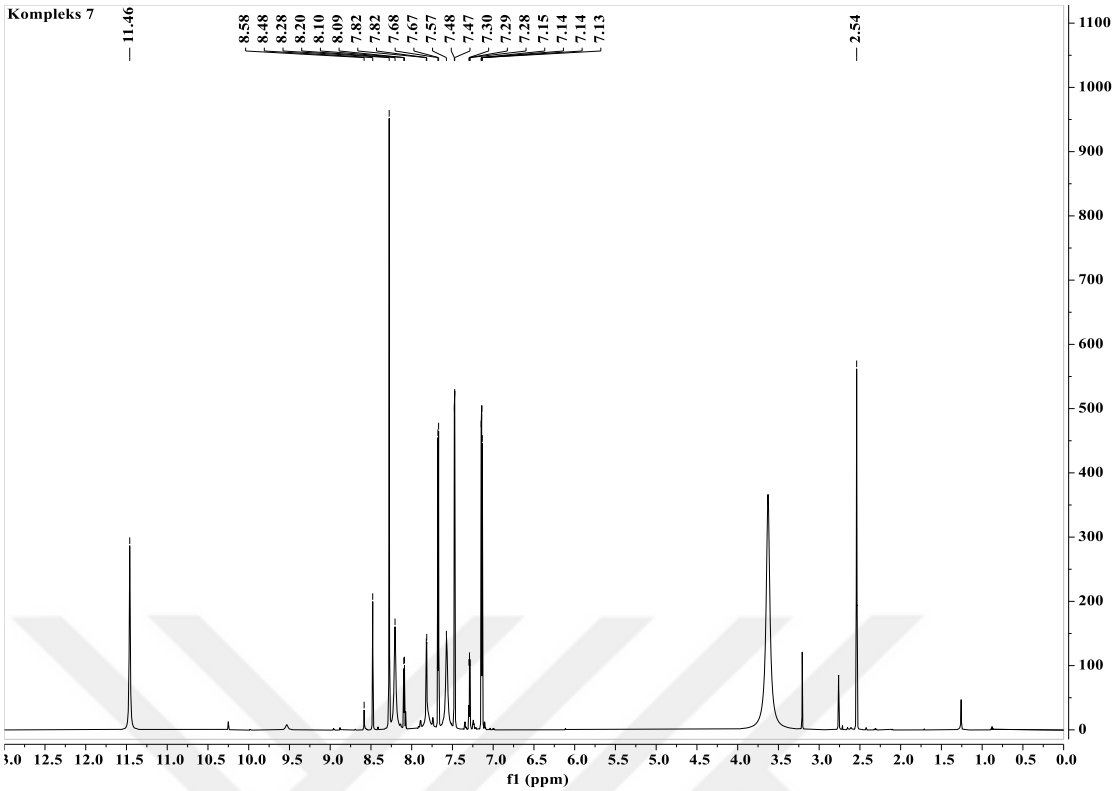
Şekil 3.71. {[$SbCl_2(\mu_2$-Cl)(η^1-S-(Hattsc)$_2$]$_2$} (4) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu



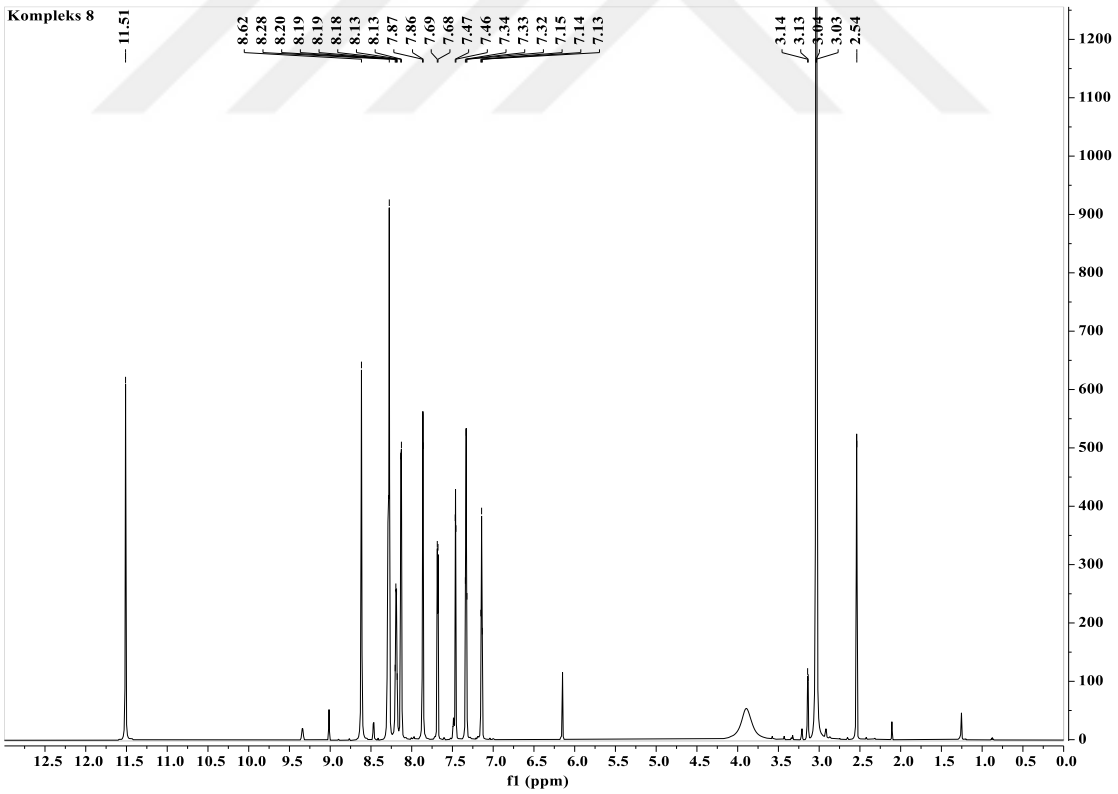
Şekil 3.72. {[$SbCl_2$(η^1-S-(Hatmtsc)(κ^2-N^3,S-(Hatmtsc)]} (5) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu



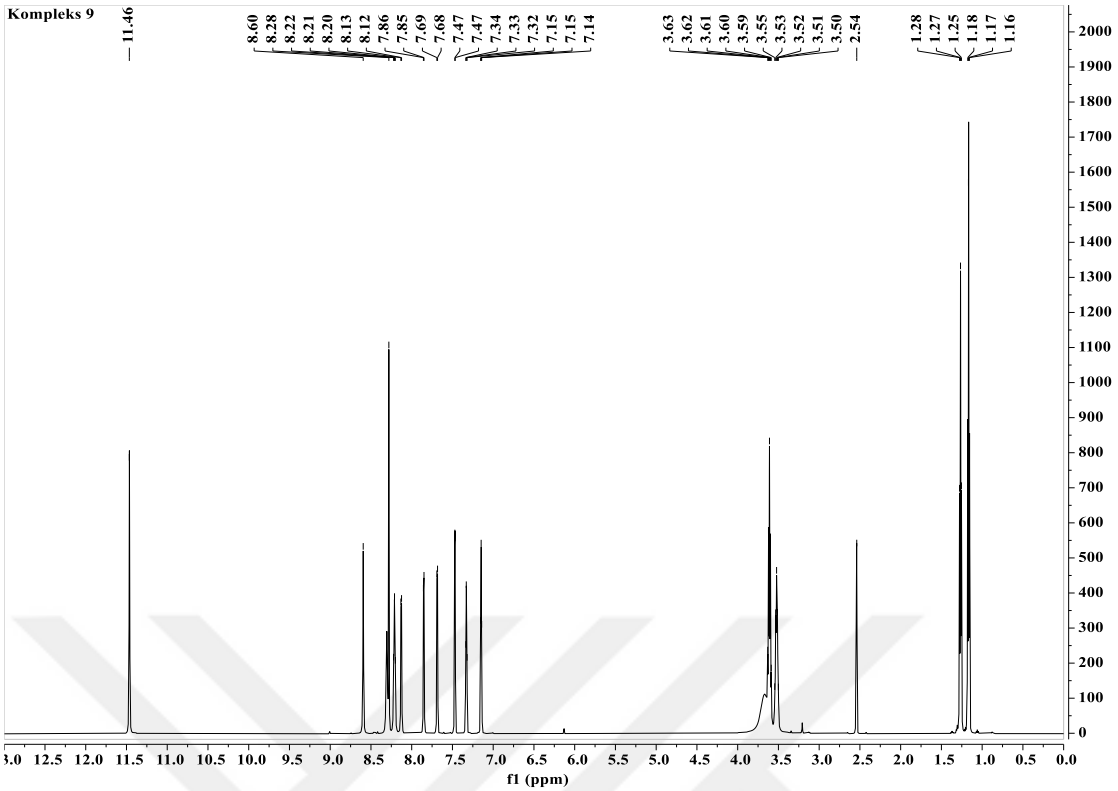
Şekil 3.73. {[$SbCl_2$(κ^2-N^3,S-(Hatetsc)]} (6) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu



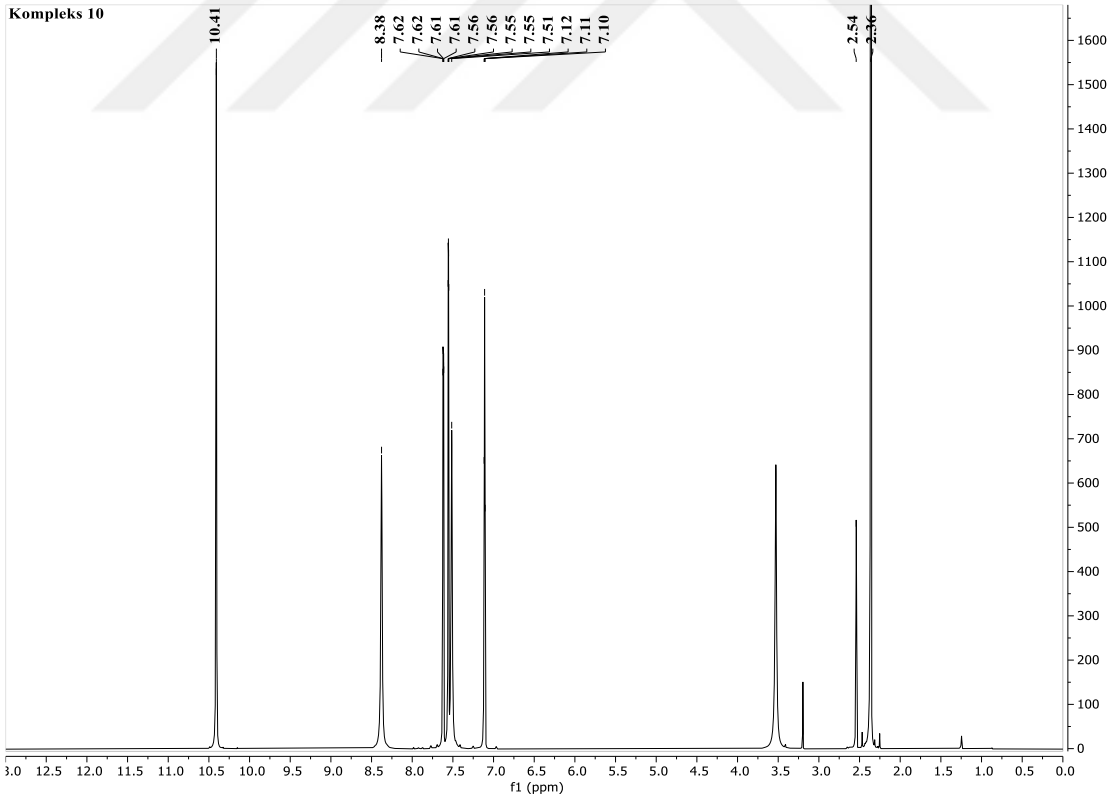
Şekil 3.74.{[$SbBr_2$(η^1-S-(Httsc)(κ^2-N^3,S-(Httsc)]} (7) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu



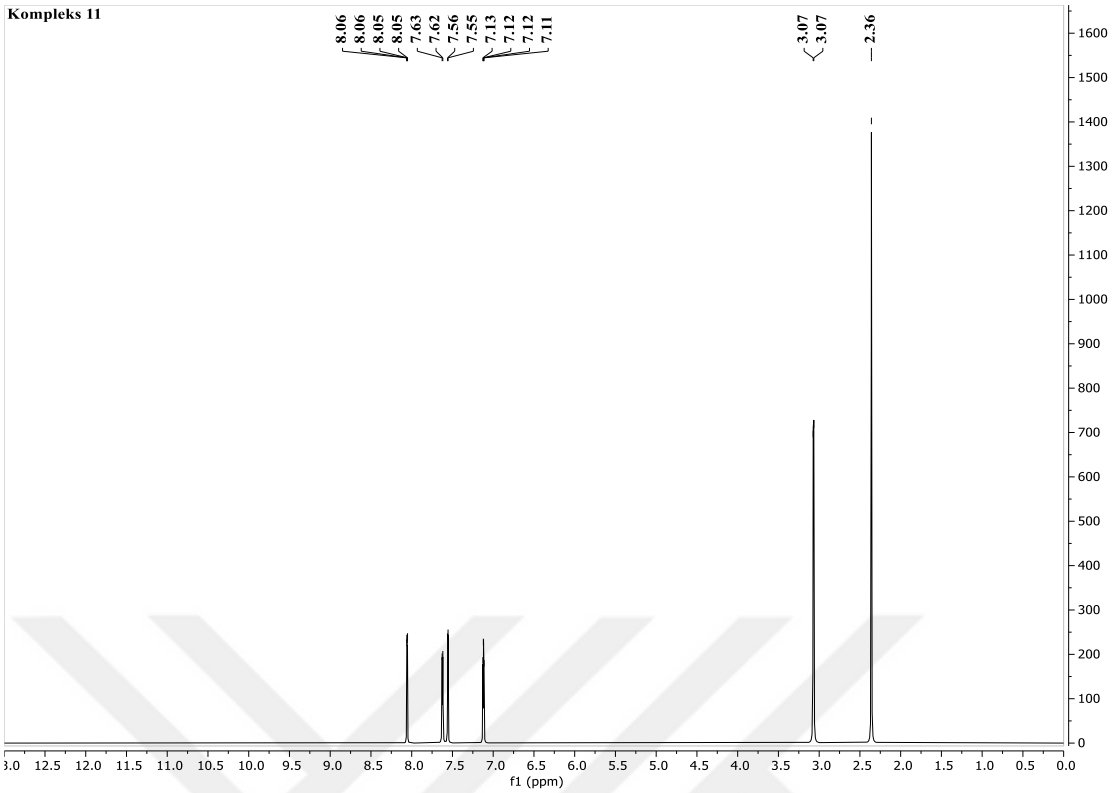
Şekil 3.75. {[$SbBr_2$(η^1-S-(Htmtsc)(κ^2-N^3,S-(Htmtsc)]} (8) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu



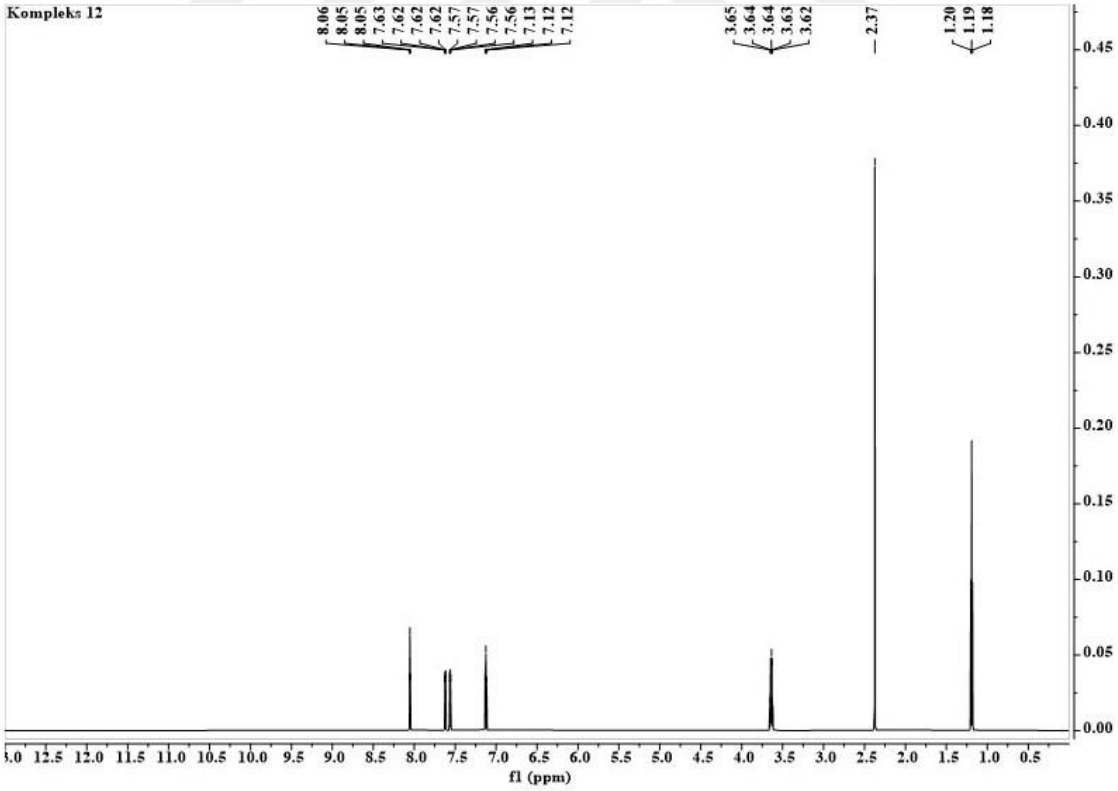
Şekil 3.76. {[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Htetsc)(κ^2-N^3,S-(Htetsc)]} (9) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu



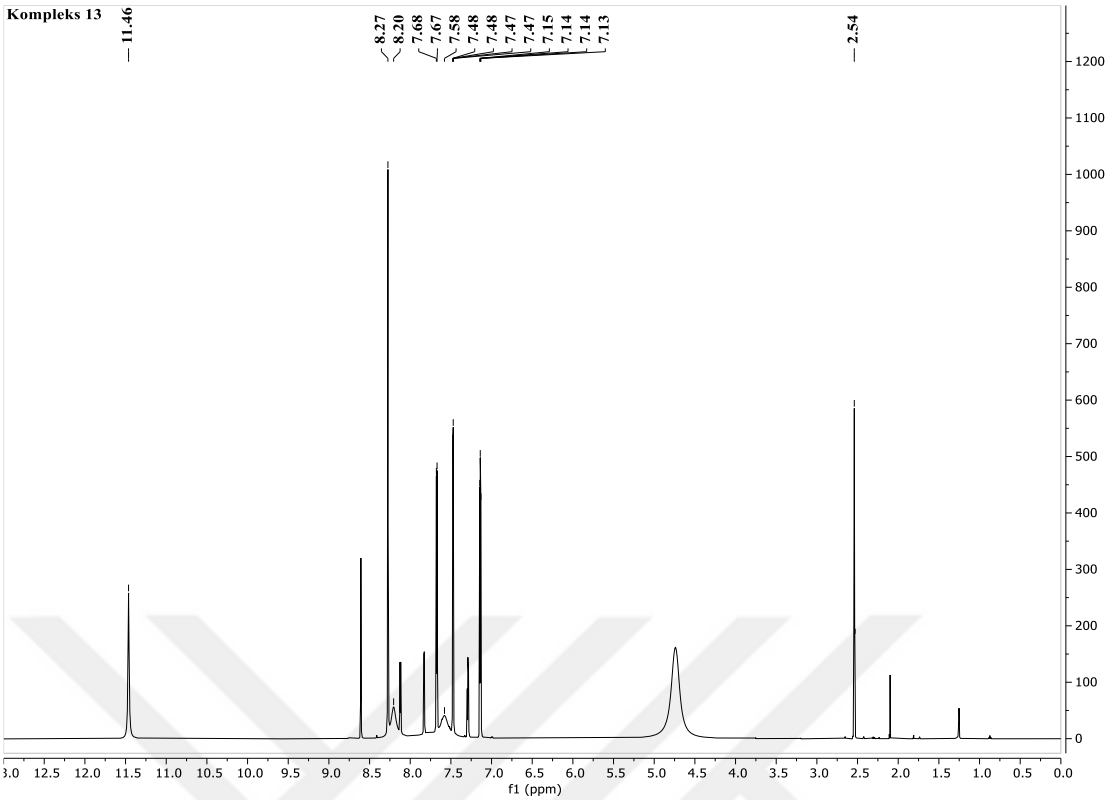
Şekil 3.77. [$SbBr_2(\mu_2$-Br)(η^1-S-Hattsc)$_2$]$_2$} (10) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu



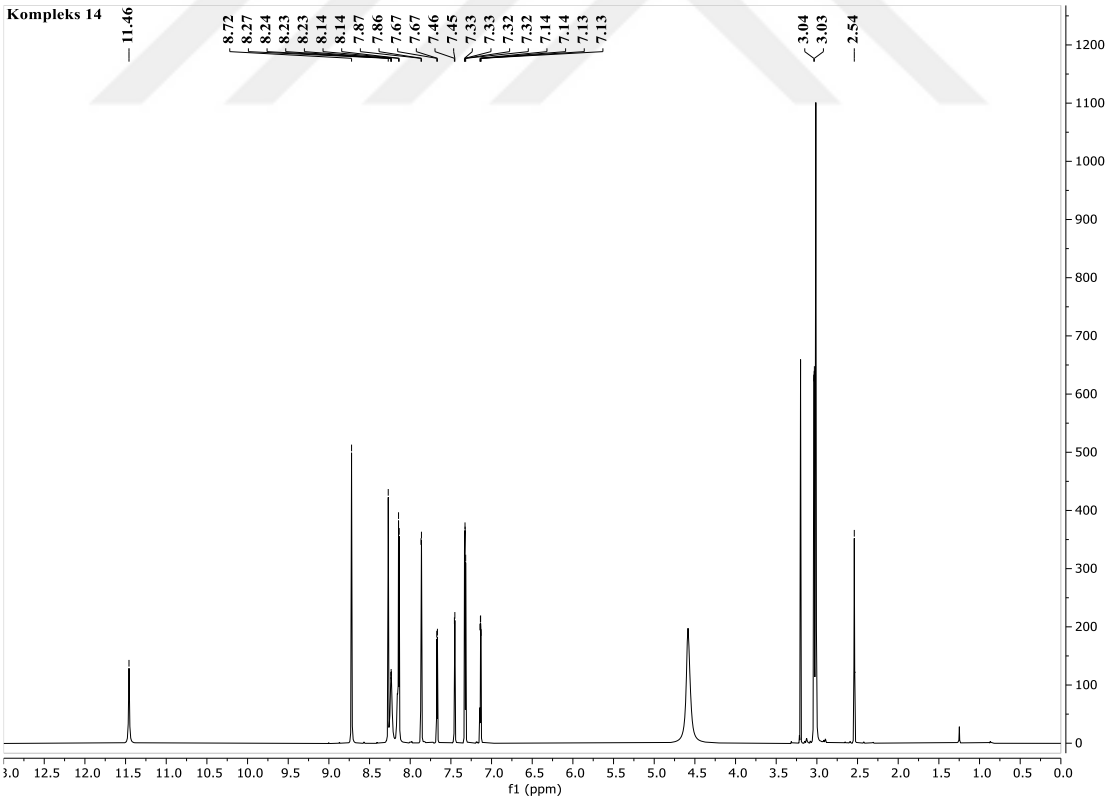
Şekil 3.78. {[$SbBr_2$(κ^2-N^3,S-(Hatmtsc)]} (11) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu



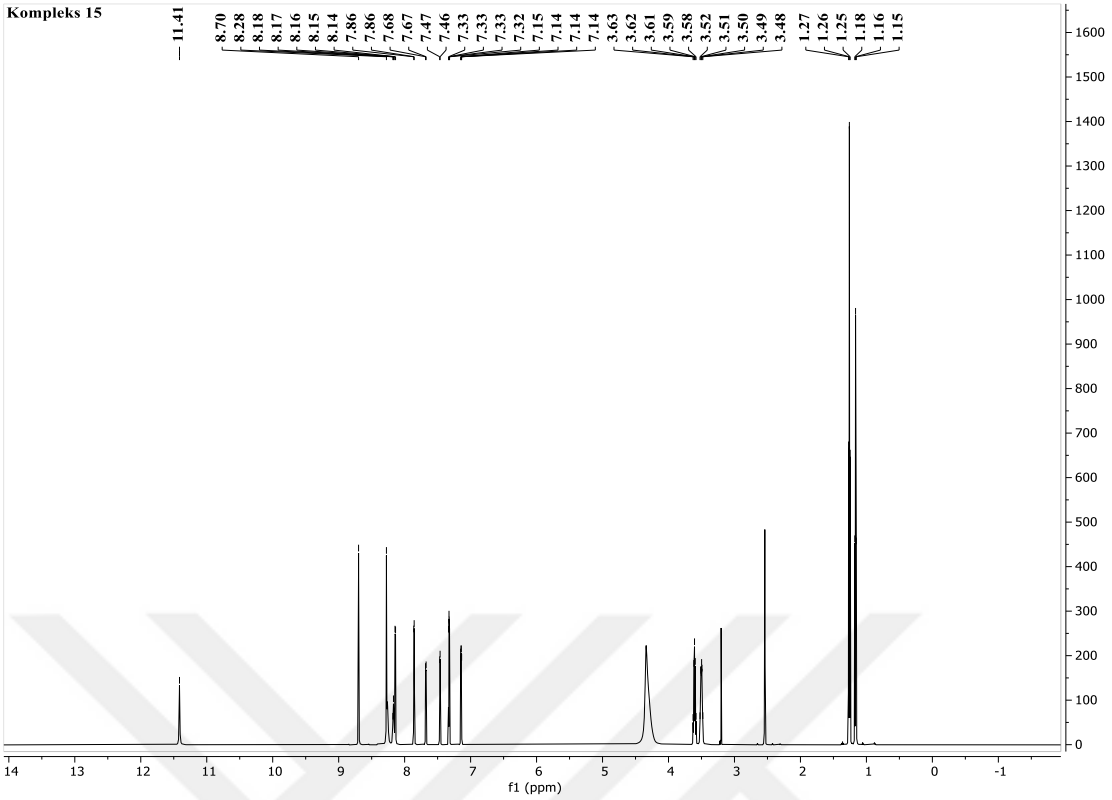
Şekil 3.79. {[$SbBr_2$(κ^2-N^3,S-(Hatetsc)]} (12) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu



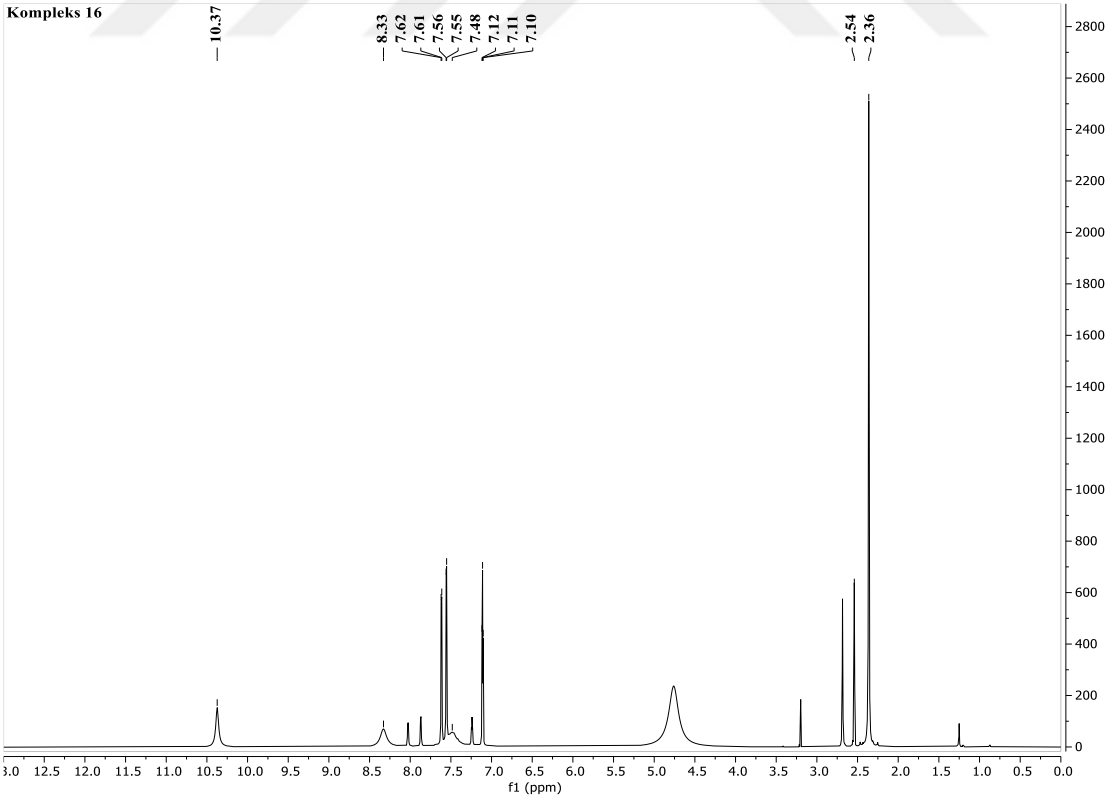
Şekil 3.80. {[$SbI_2(\mu_2\text{-}I)(\eta^1\text{-}S\text{-}(Httsc)_2]_2$} (13) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu



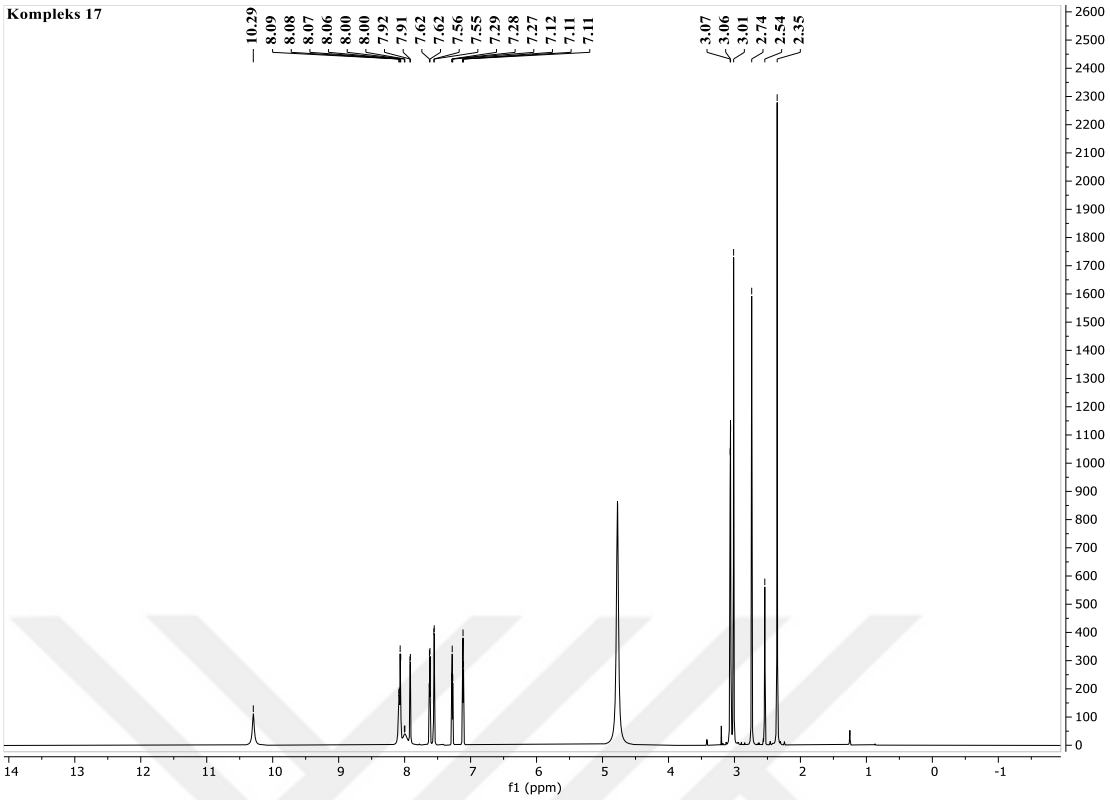
Şekil 3.81. {[$SbI_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Htmtsc))(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Htmtsc))]$} (14) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu



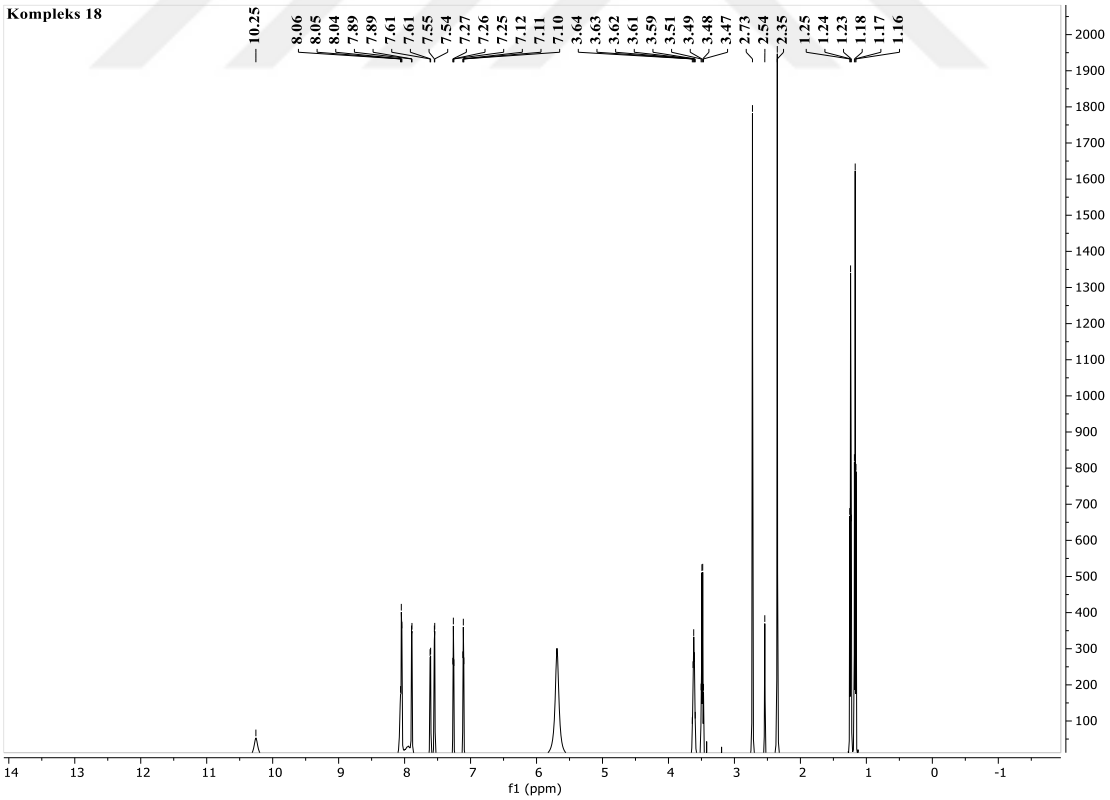
Şekil 3.82. {[$SbI_2(\eta^1$-S-(Htetsc))(κ^2-N^3,S-(Htetsc))]} (15) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu



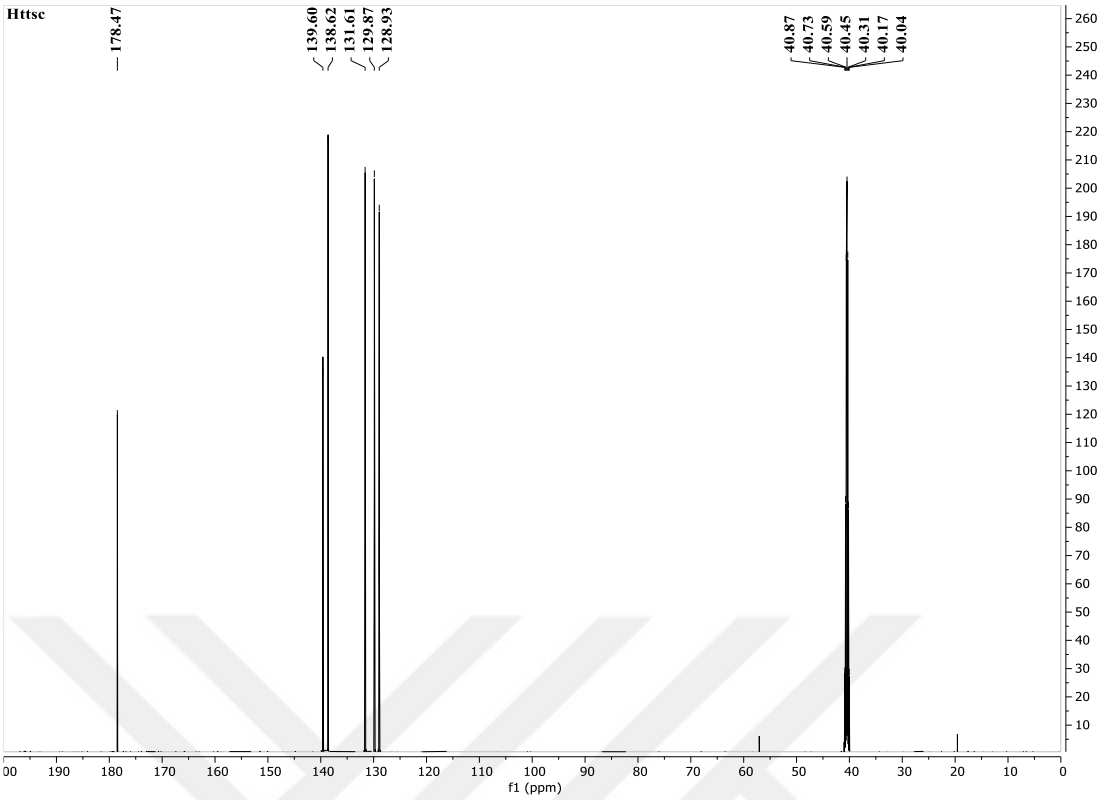
Şekil 3.83. {[$SbI_2(\eta^1$-S-Hattsc)(μ_2-I)$_2$(μ_2-S-Hattsc)$SbI_2(\eta^1$-S-Hattsc)]} (16) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu



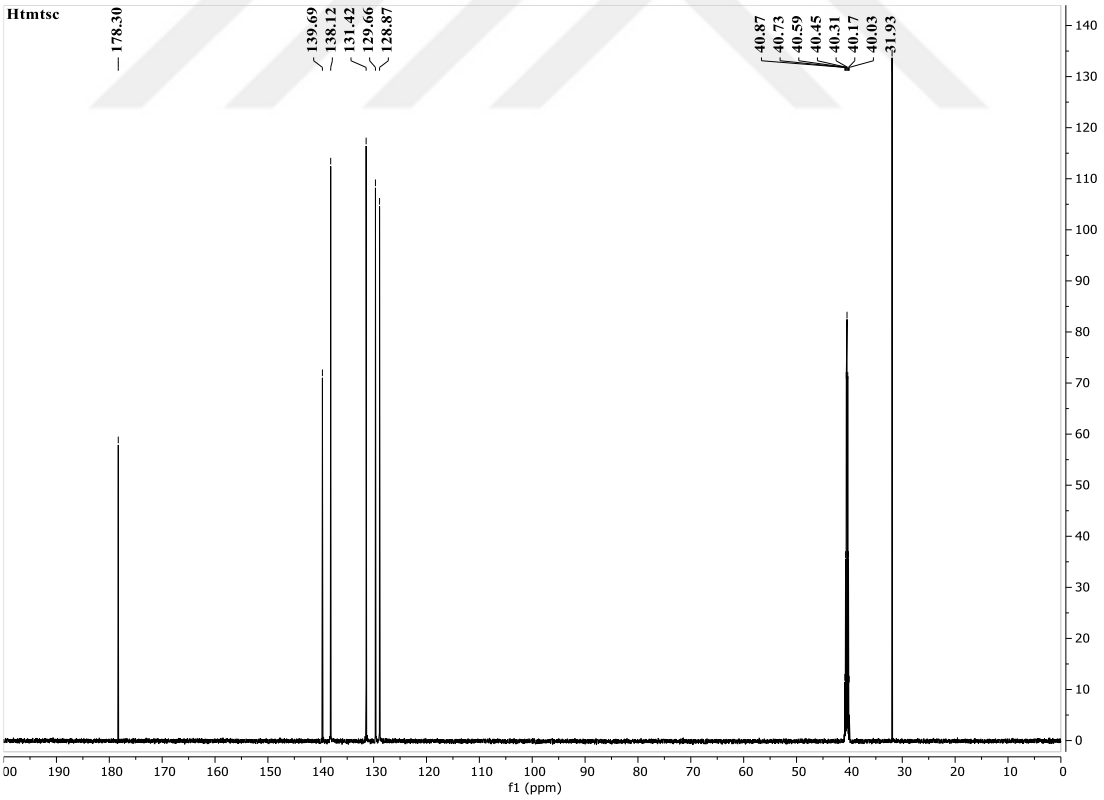
Şekil 3.84. {[$SbI_2(\eta^1$-S-(Hatmtsc))(κ^2-N^3,S-(Hatmtsc))]} (17) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu



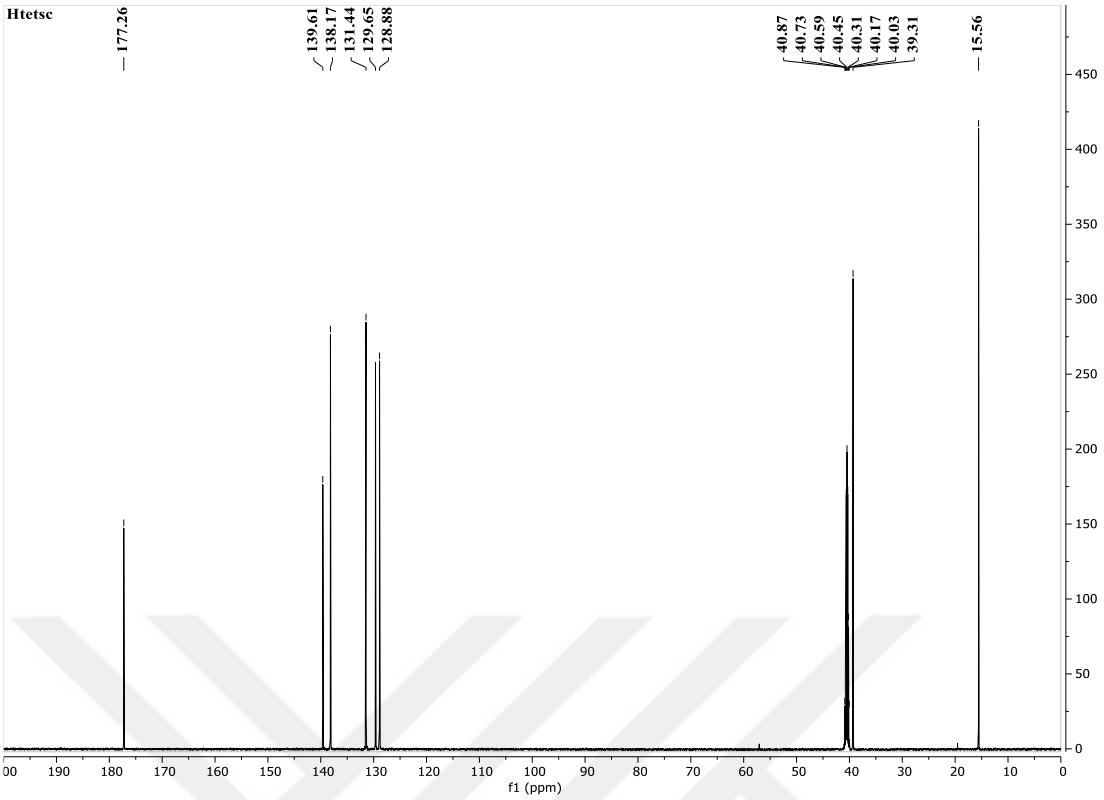
Şekil 3.85. {[$SbI_2(\eta^1$-S-(Hatetsc))(κ^2-N^3,S-(Hatetsc))]} (18) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu



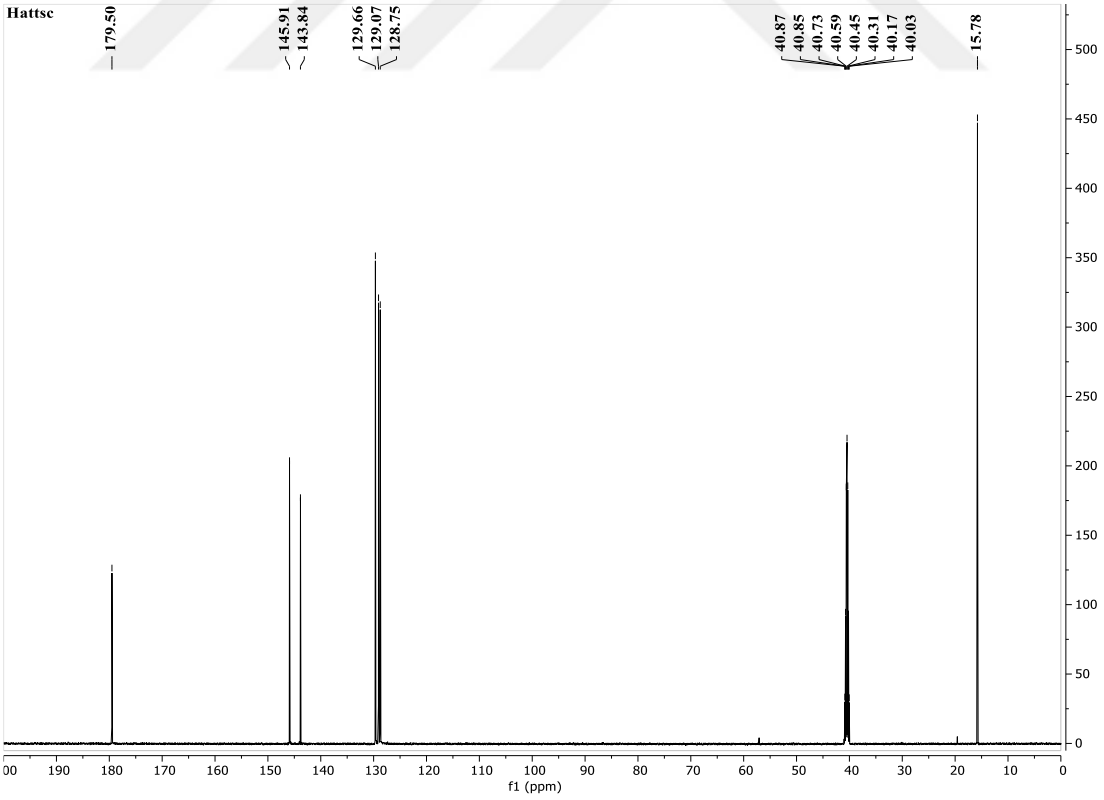
Şekil 3.86. Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon (Httsc) bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu



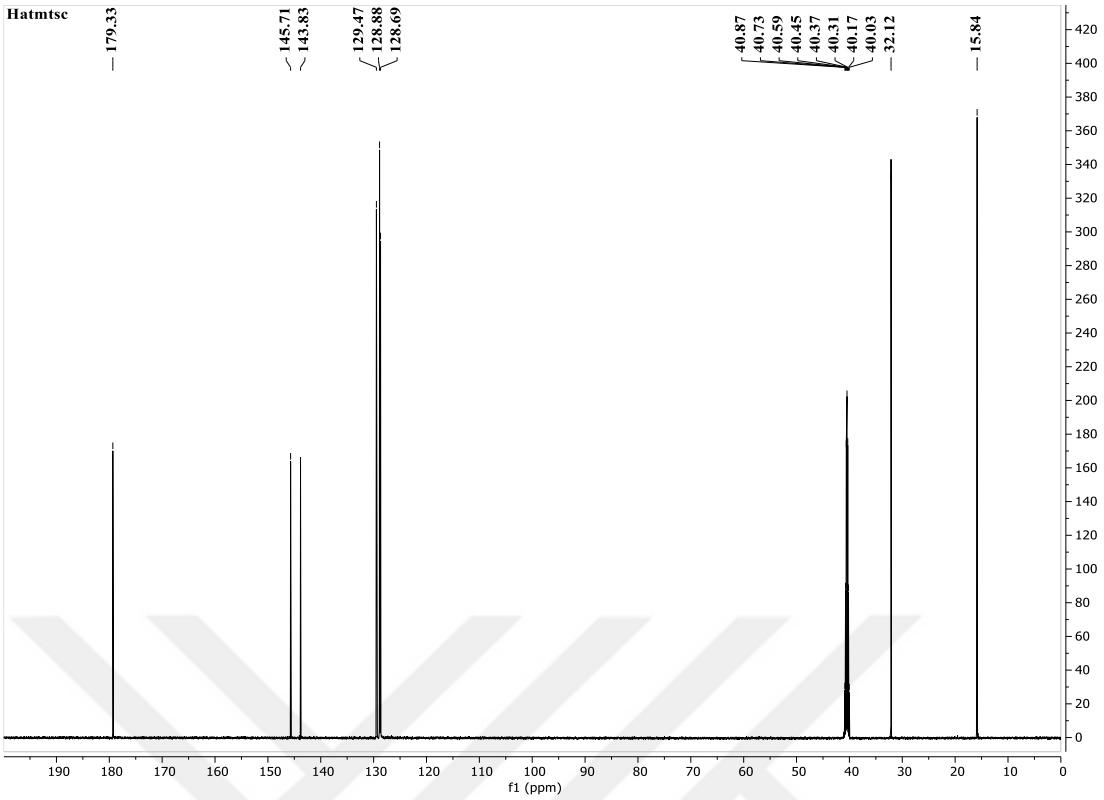
Şekil 3.87. Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon (Htmtsc) bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu



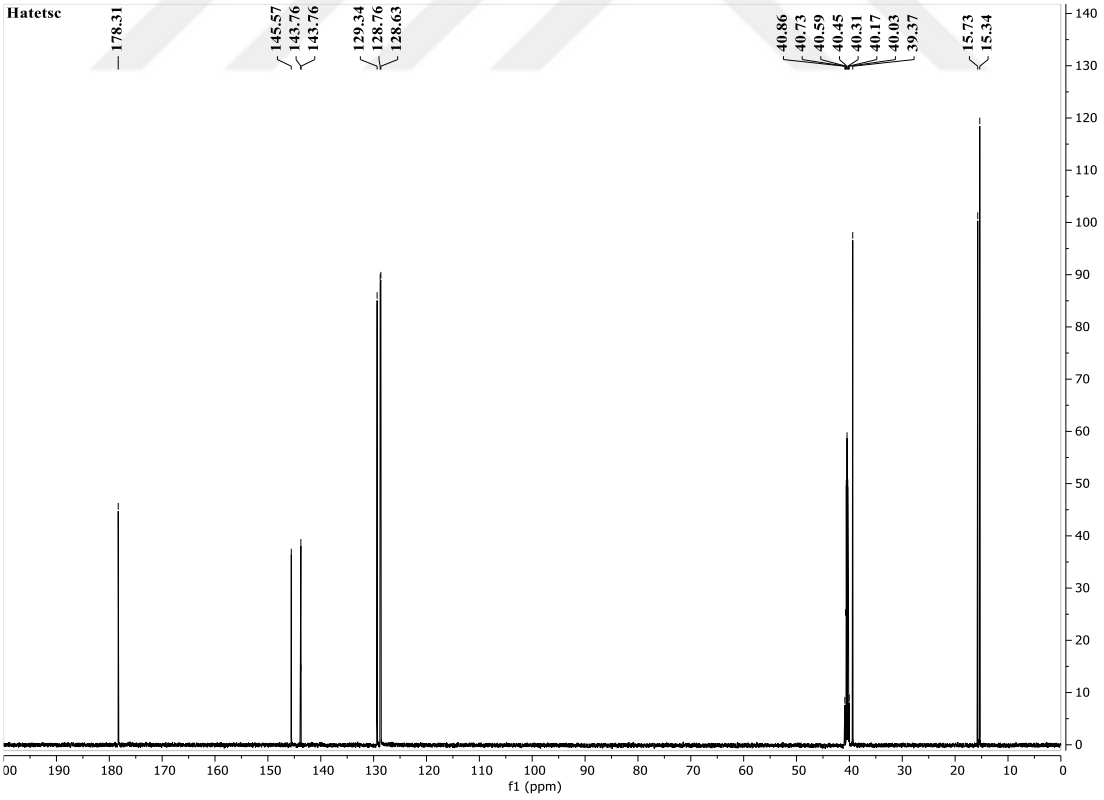
Şekil 3.88. Tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazon (Htetsc) bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu



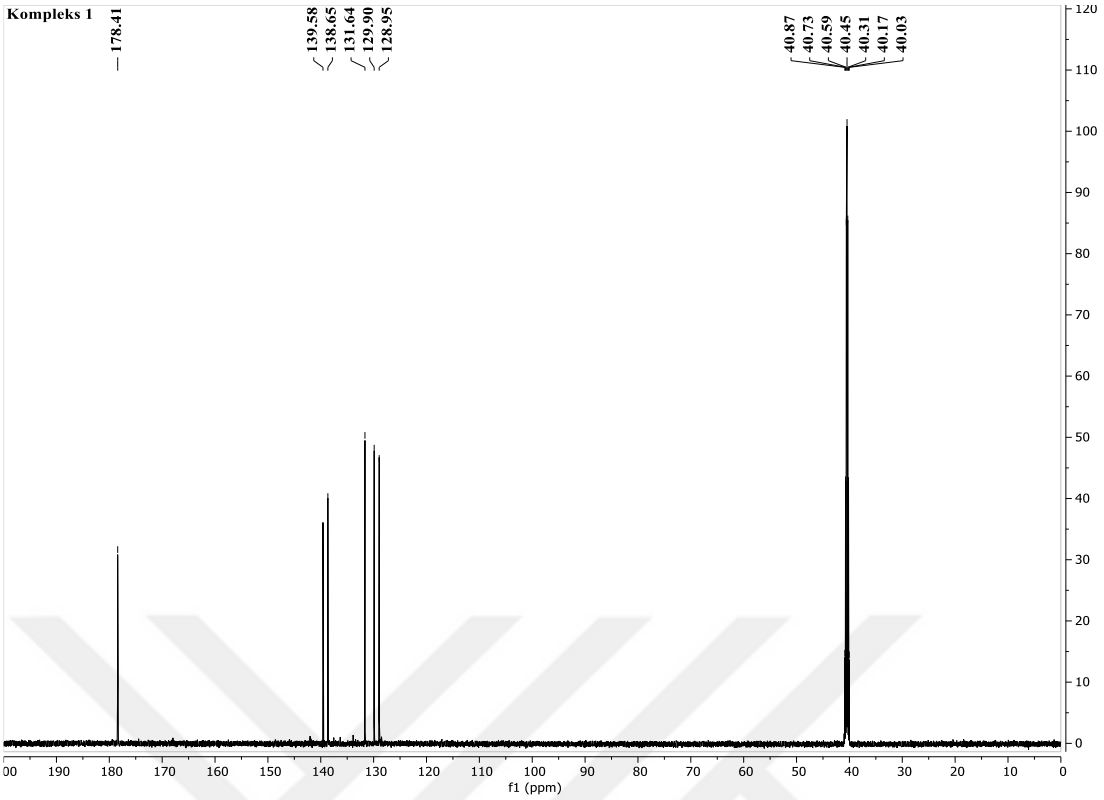
Şekil 3.89. 2-asetiltiyofen tiyosemikarbazon (Hattsc) bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu



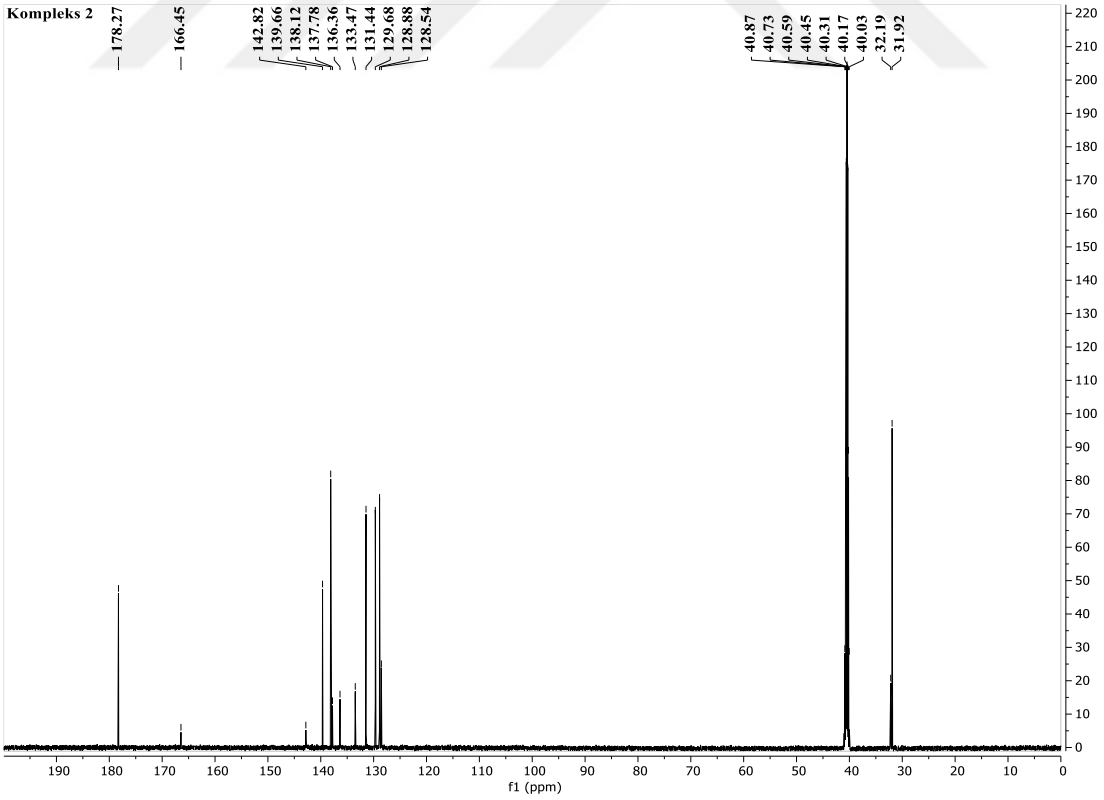
Şekil 3.90. 2-asetiltiyofen-N-metil tiyosemikarbazon (Hatmtsc) bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu



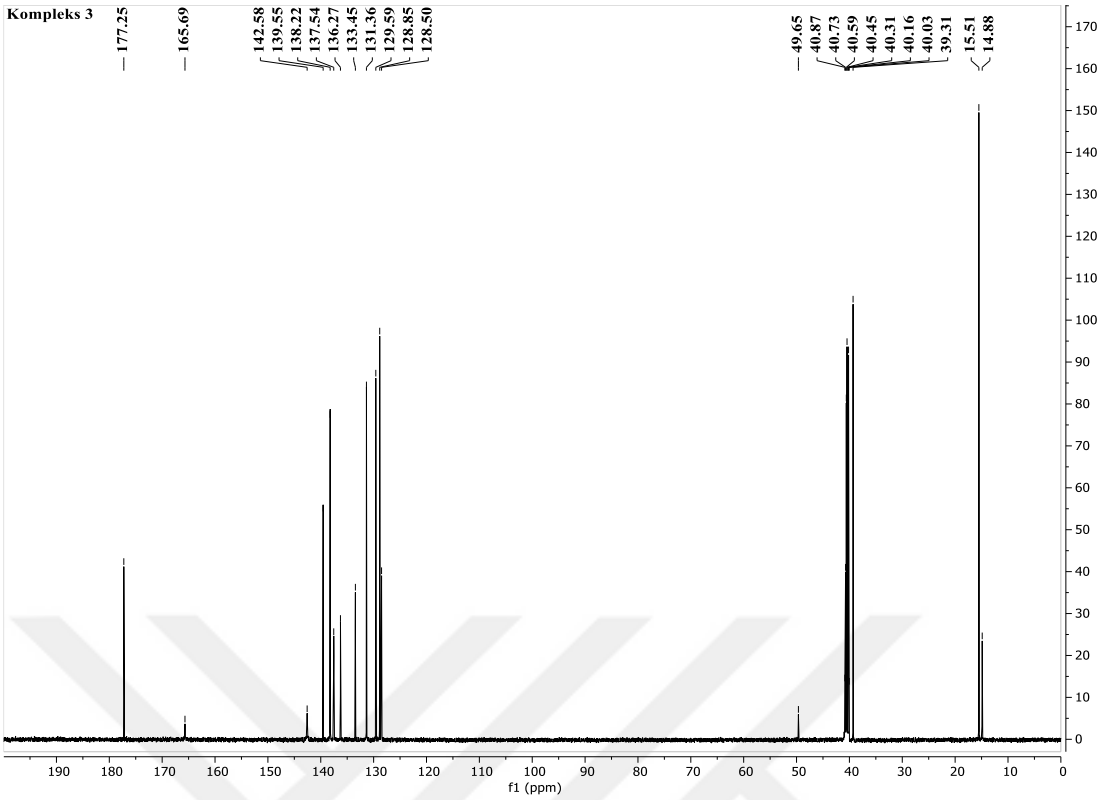
Şekil 3.91. 2-asetiltiyofen-N-etil tiyosemikarbazon (Hatetsc) bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu



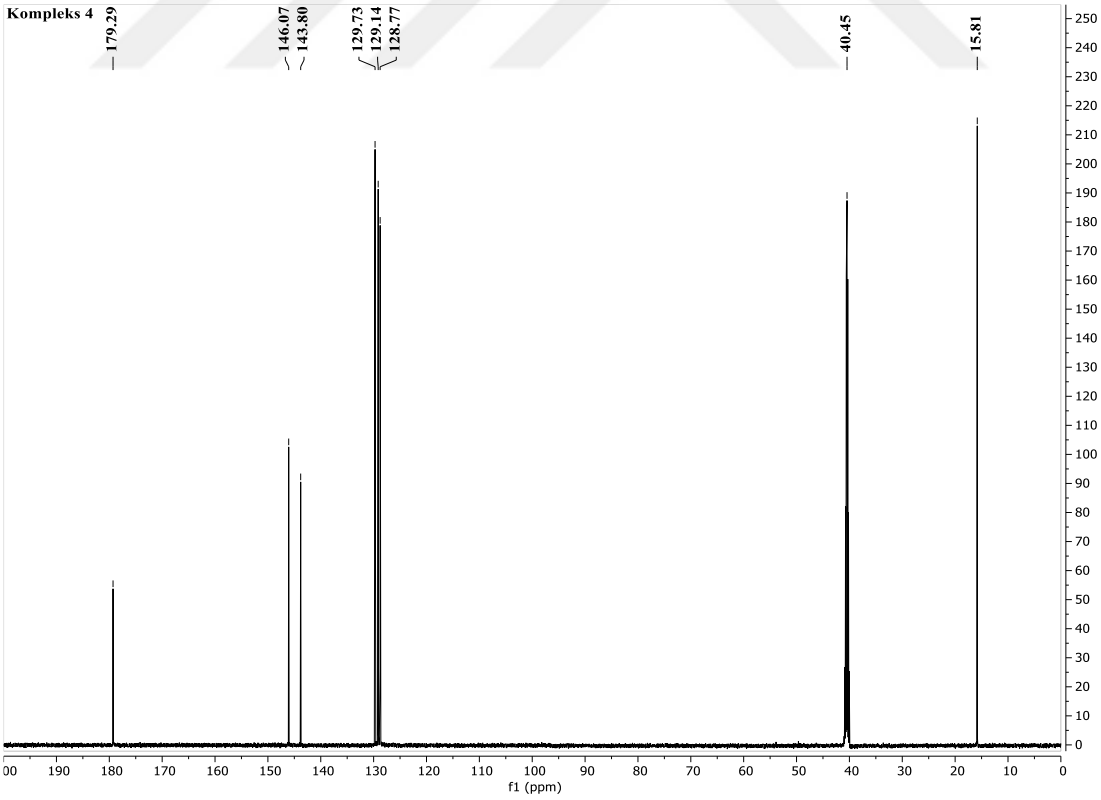
Şekil 3.92. {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Httsc)$_3(\mu_2$-Cl)$SbCl_3(\eta^1$-S-(Httsc)]} (1) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu



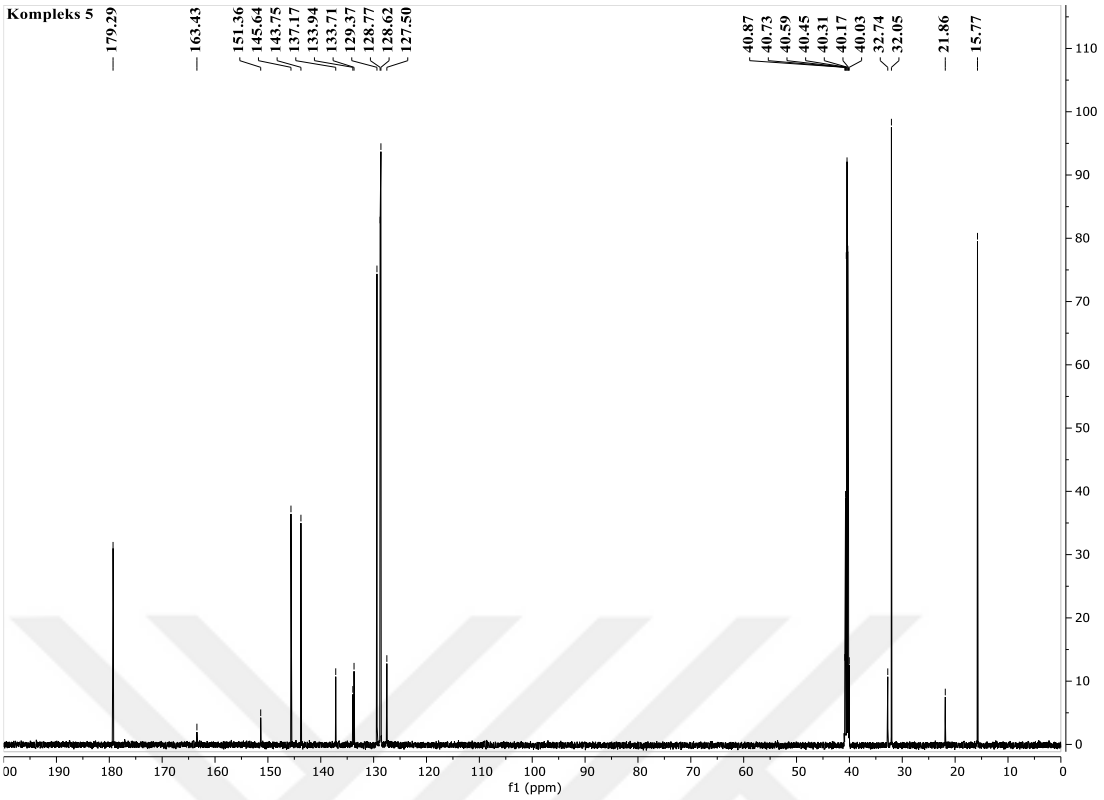
Şekil 3.93. {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Htmtsc))$(\kappa^2$-N^3,S-(Htmtsc))]} (2) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu



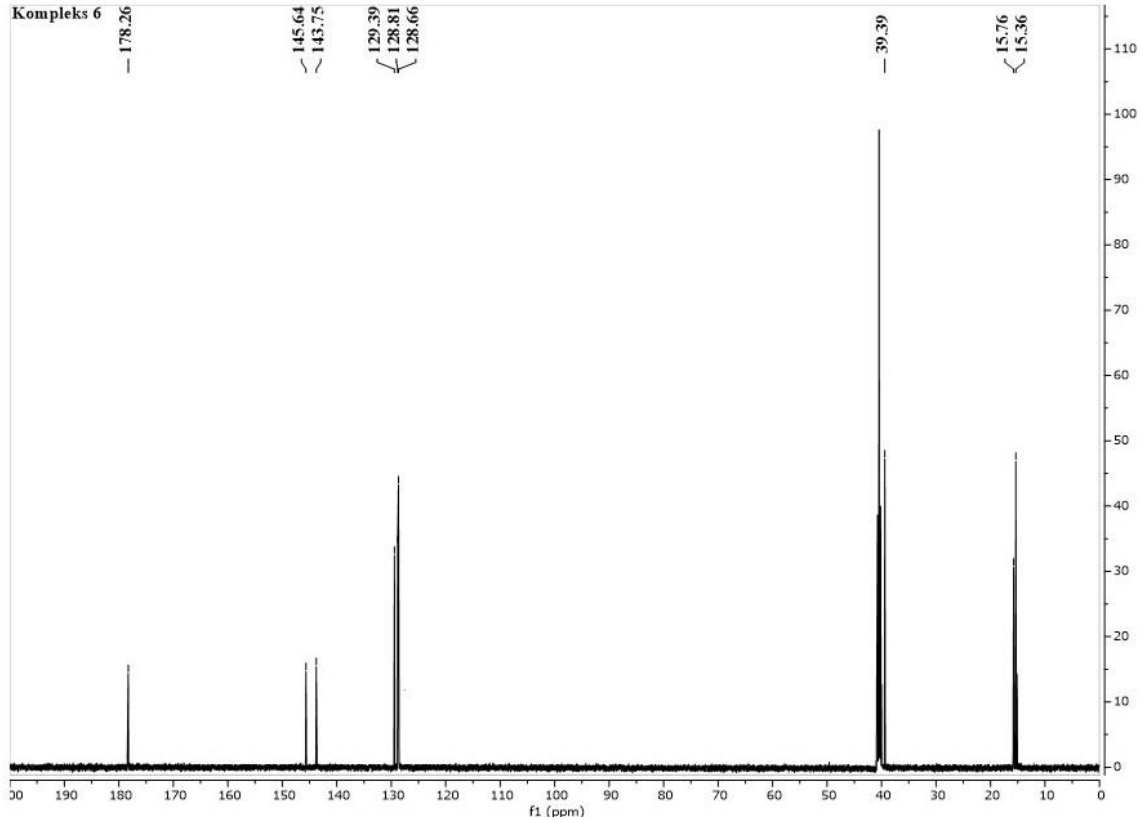
Şekil 3.94. {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Htetsc))(κ^2-N^3,S-(Htetsc))]}.(CH_3OH) (3) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu



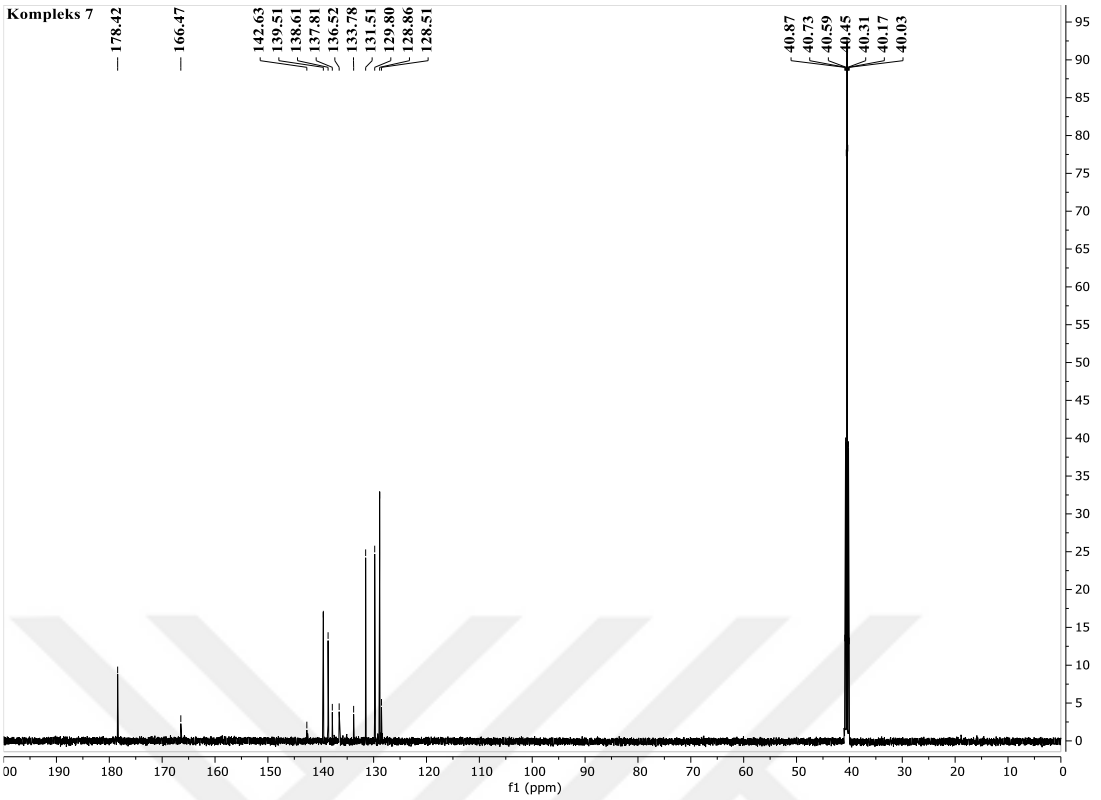
Şekil 3.95. {[$SbCl_2(\mu_2$-Cl)(η^1-S-(Hattsc)$_2$]$_2$} (4) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu



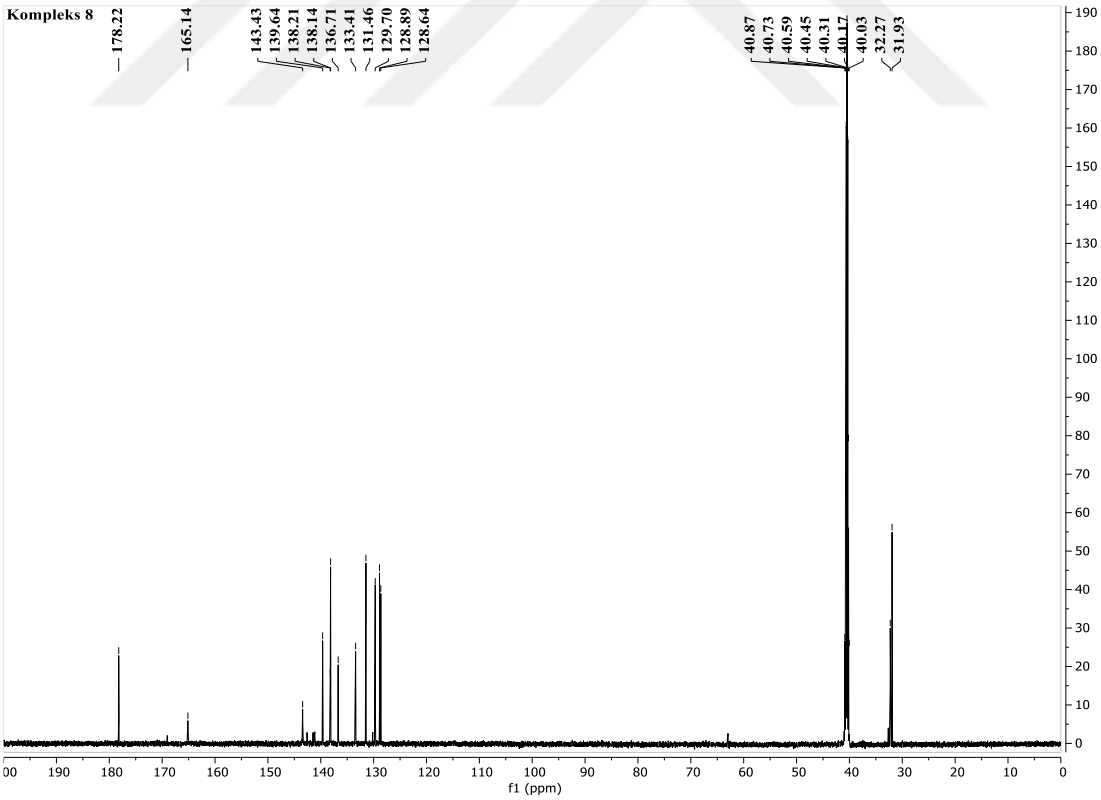
Şekil 3.96. $[SbCl_2(\eta^1\text{-S-(Hatmtsc)}(\kappa^2\text{-N}^3,\text{S-(Hatmtsc)})]\}$ (5) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu



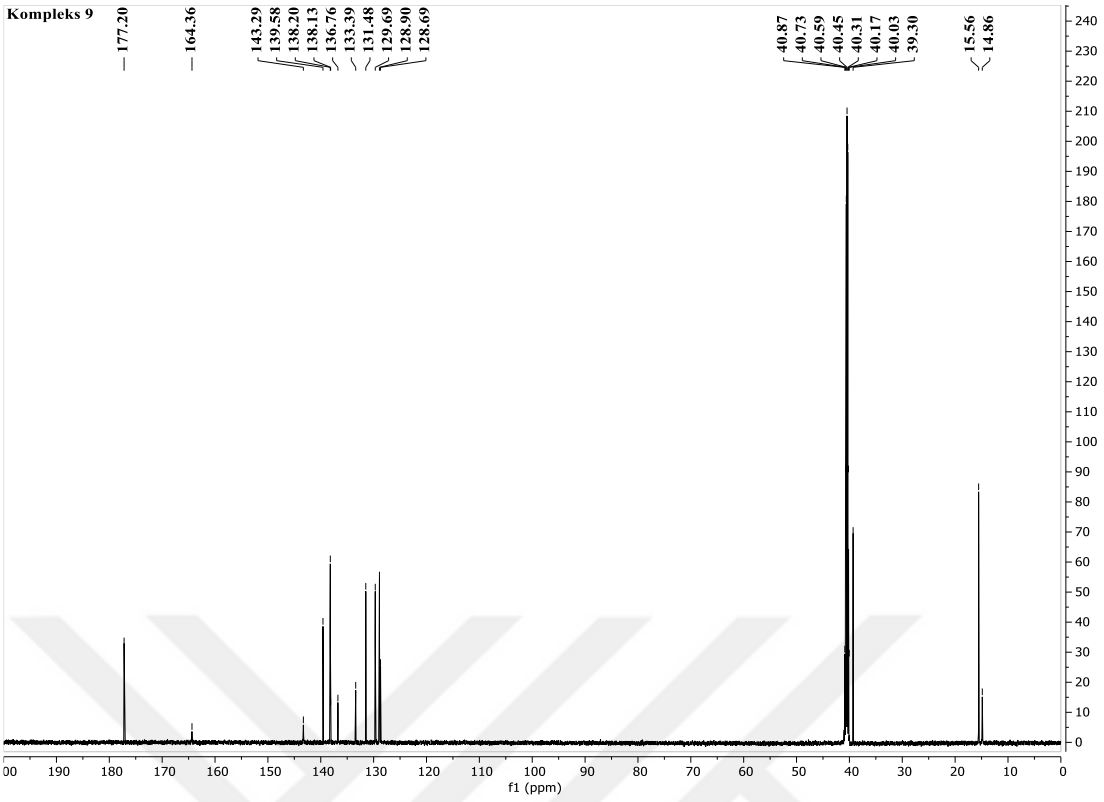
Şekil 3.97. $\{[SbCl_2(\kappa^2\text{-N}^3,\text{S-(Hatetsc)})]\}$ (6) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu



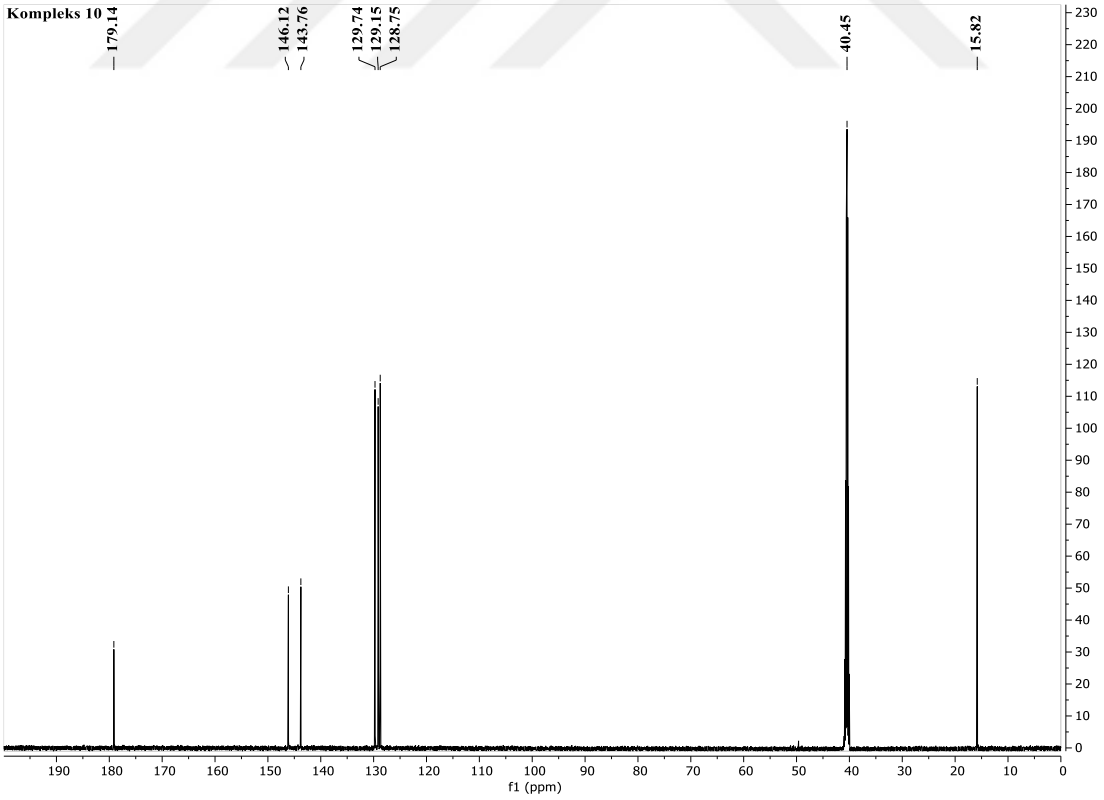
Şekil 3.98. {[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Httsc))(κ^2-N^3,S-(Httsc))]} (7) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu



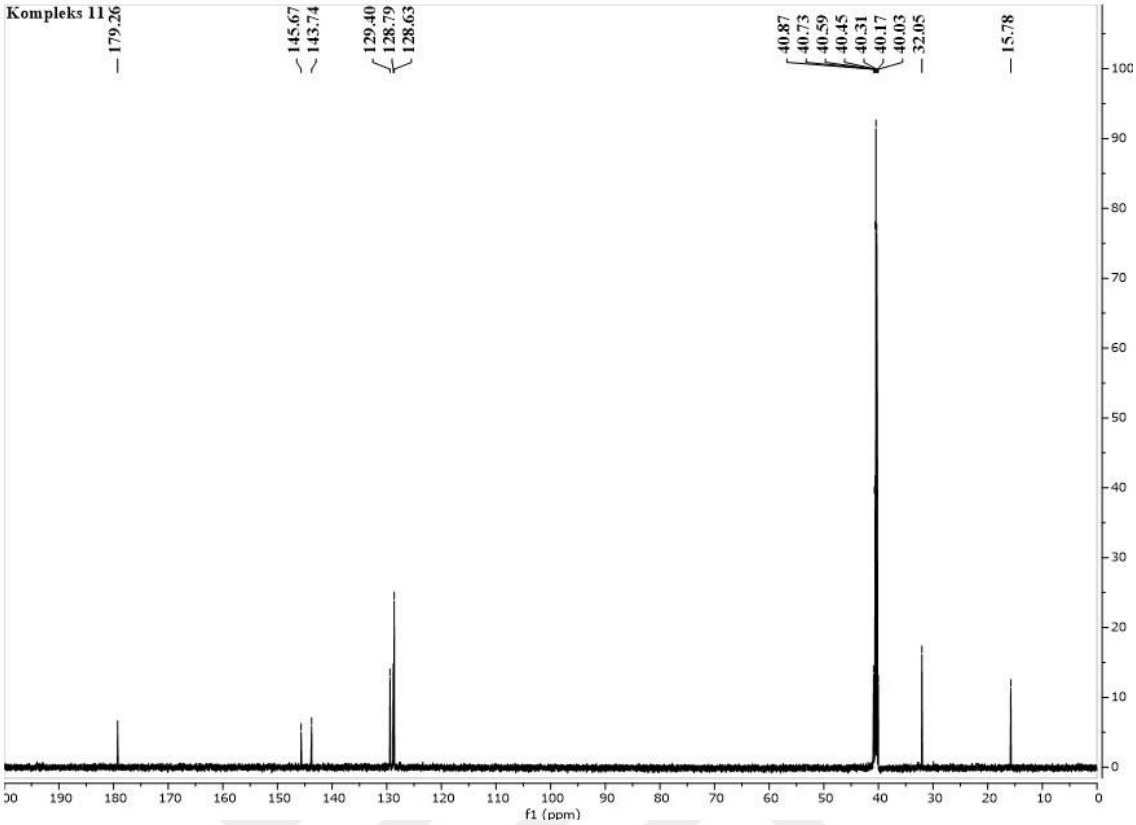
Şekil 3.99. {[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Htmtsc))(κ^2-N^3,S-(Htmtsc))]} (8) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu



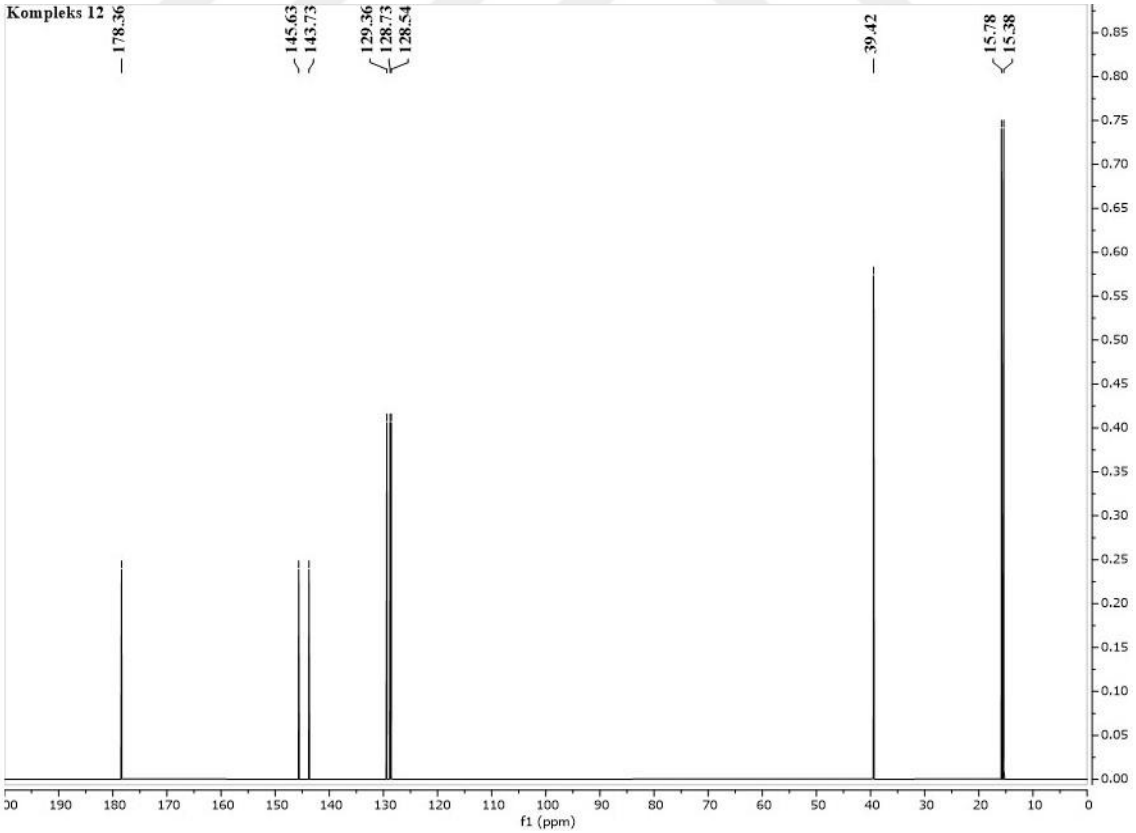
Şekil 3.100. {[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Htetsc))(κ^2-N^3,S-(Htetsc))]} (9) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu



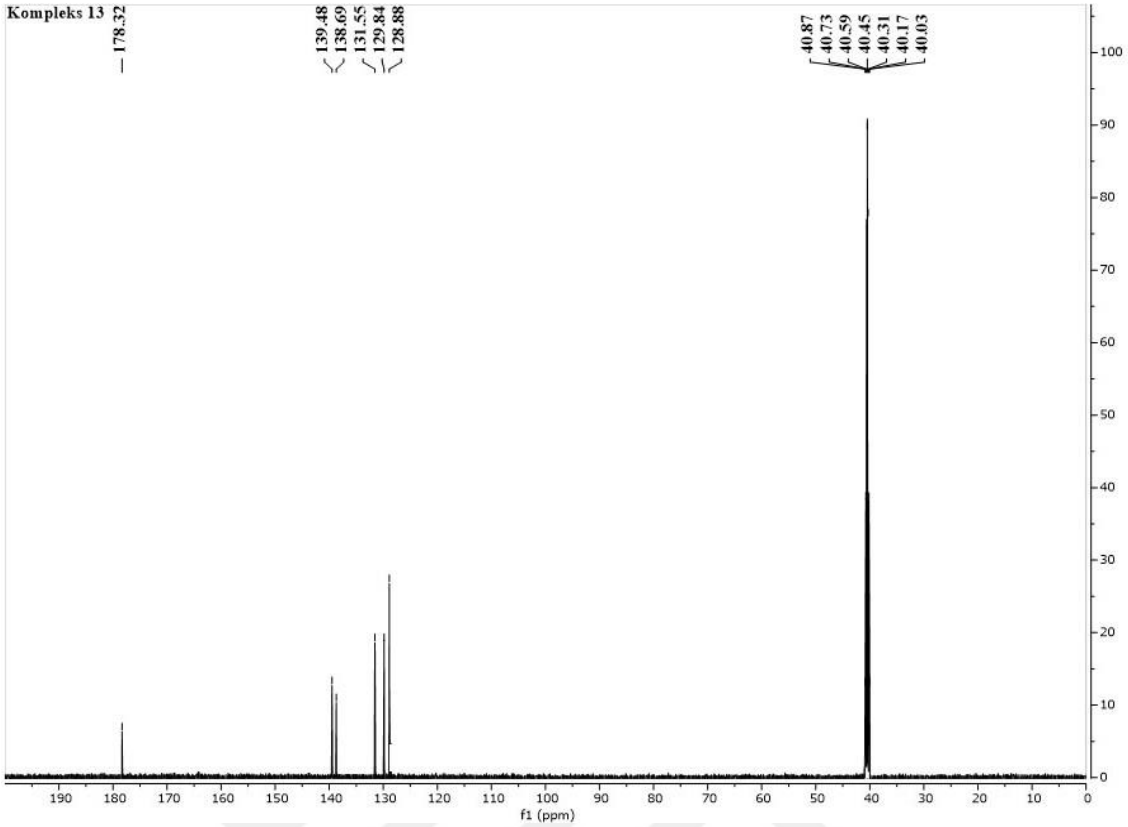
Şekil 3.101. {[$SbBr_2(\mu_2$-Br)(η^1-S-Hattsc)$_2$]$_2$} (10) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu



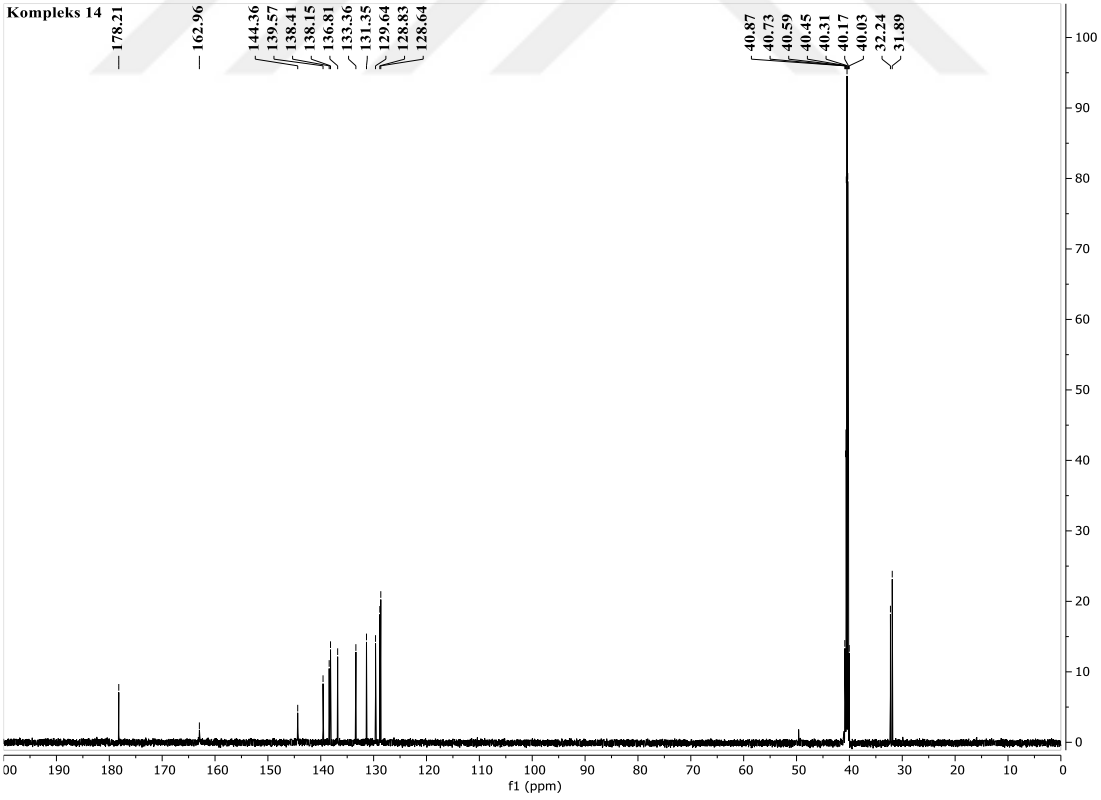
Şekil 3.102.{[$SbBr_2(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatmtsc))$]} (11) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu



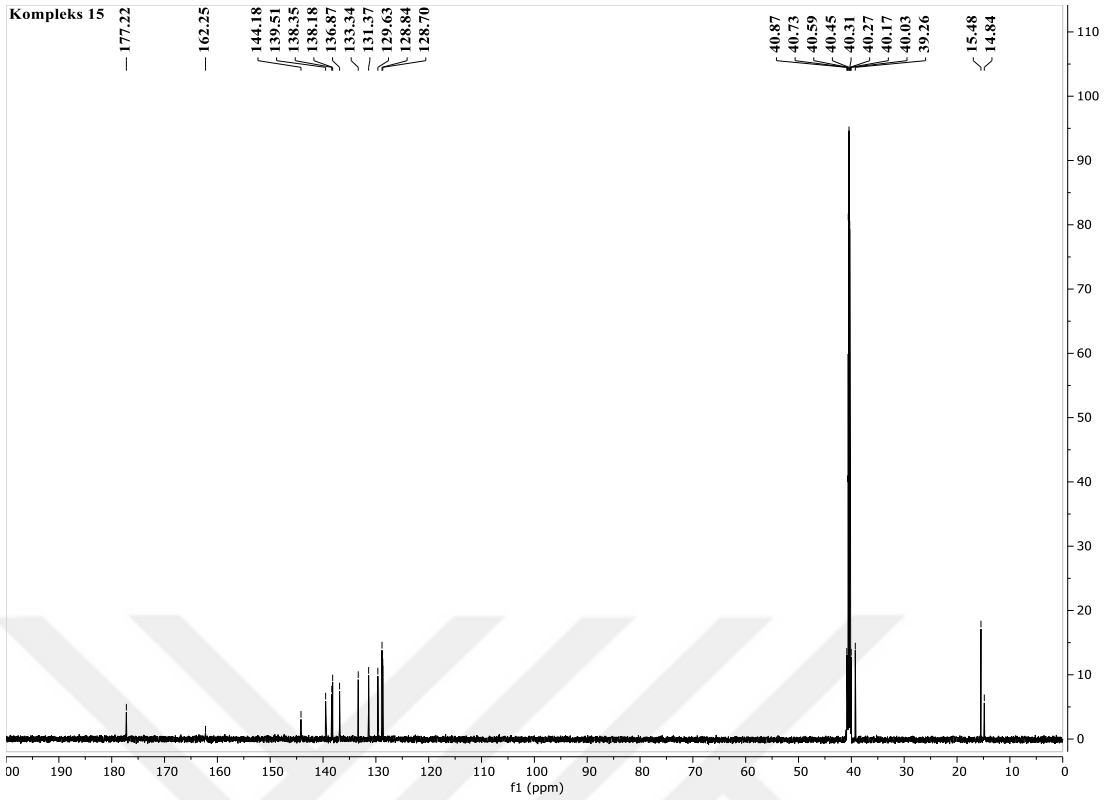
Şekil 3.103. {[$SbBr_2(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatetsc))$]} (12) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu



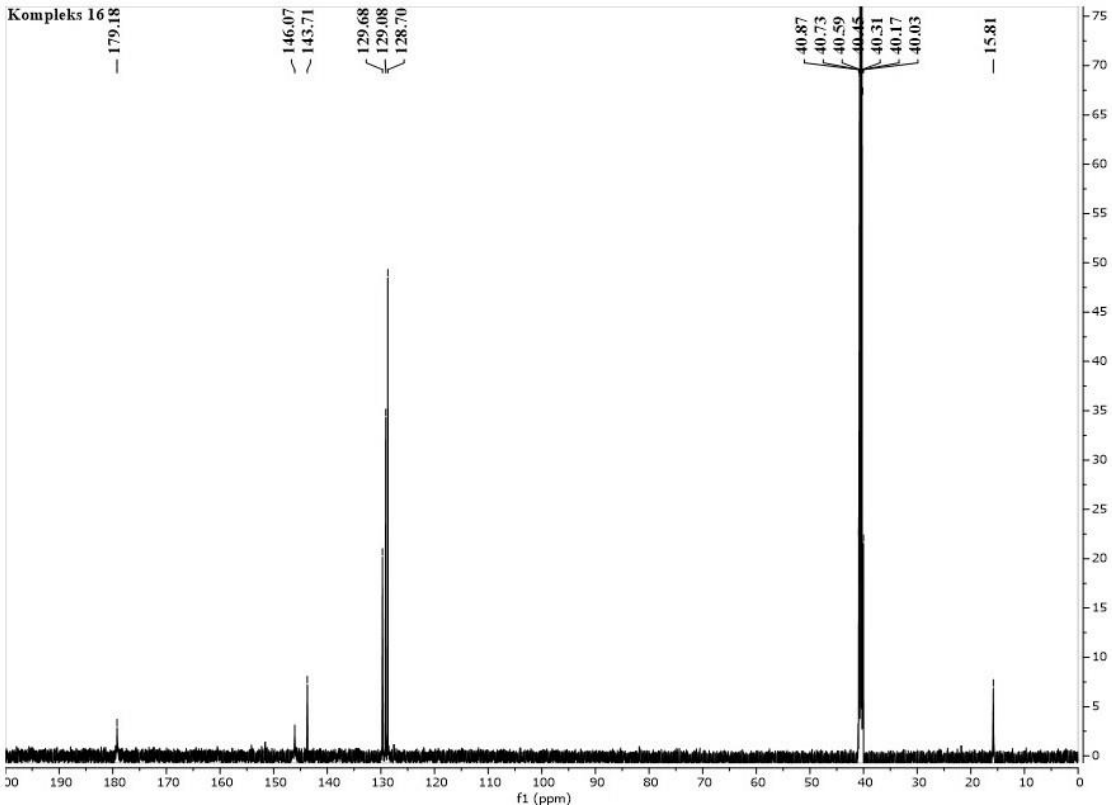
Şekil 3.104. {[$SbI_2(\mu_2\text{-}I)(\eta^1\text{-}S\text{-}(Httsc)_2]_2$} (13) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu



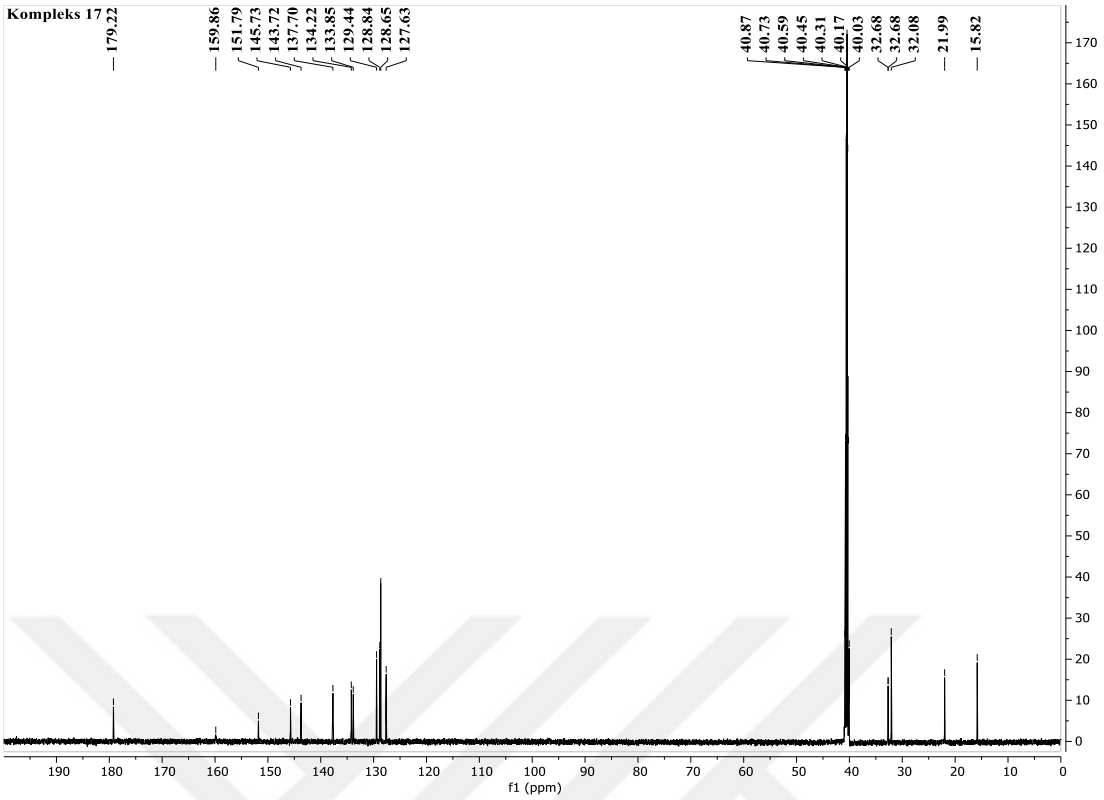
Şekil 3.105. {[$SbI_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Htmtsc)(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Htmtsc)]$} (14) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu



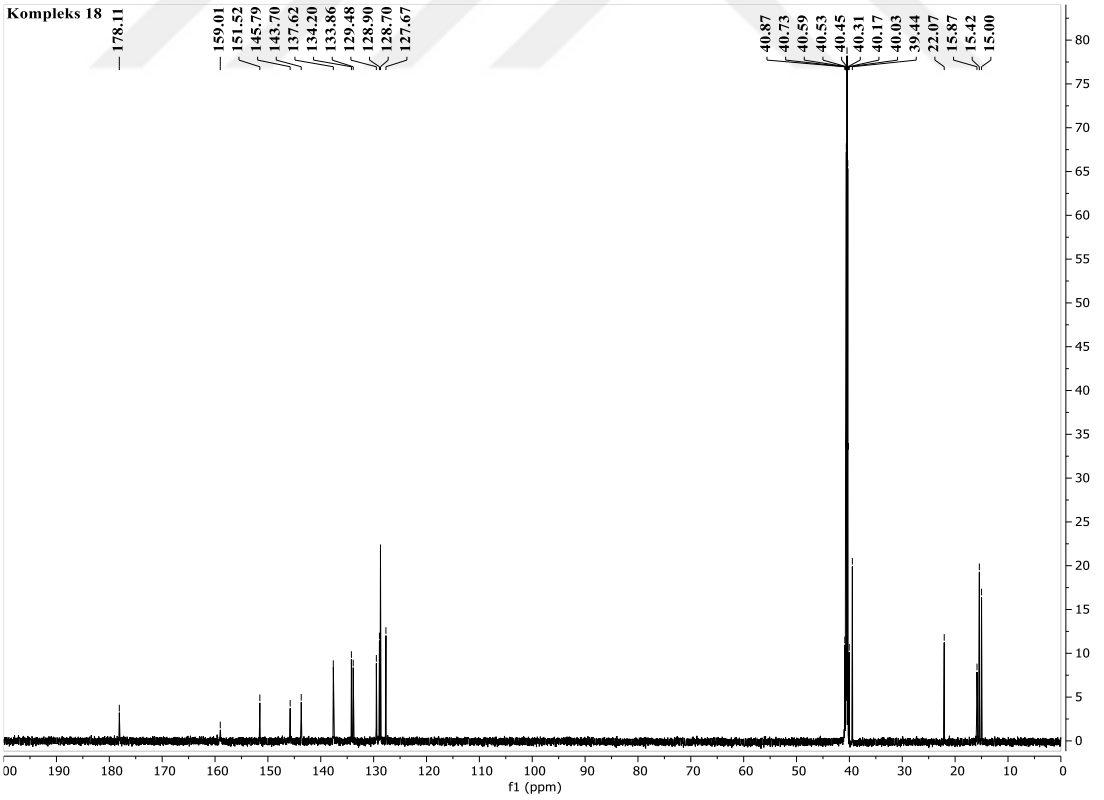
Şekil 3.106. {[SbI_2(η^1-S-(Htetsc)(κ^2-N^3,S-(Htetsc)]} (15) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu



Şekil 3.107. {[SbI_2(η^1-S-Hattsc)(μ_2-I)$_2$(μ_2-S-Hattsc)SbI_2(η^1-S-Hattsc)]} (16) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu



Şekil 3.108. {[SbI_2(η^1-S-(Hatmtsc)(κ^2-N^3,S-(Hatmtsc)]} (17) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu



Şekil 3.109. {[SbI_2(η^1-S-(Hatetsc)(κ^2-N^3,S-(Hatetsc)]} (18) kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu

3.7 UV-Vis Spektroskopisi

Ultraviyole spektroskopisi, görünür bölgedeki fotonları içerir ve bu bölgedeki elektromanyetik radyasyonun atom ve moleküllerin elektronik durumlarındaki değişimleri ile ilgilidir. Atom ve moleküllerdeki elektronların sırasıyla atomik ve moleküler orbitallerde bulundukları bilinmektedir. Bu orbitaller elektronik enerjiler ile ilişkilidir. Sistem tarafından soğurulan ışık miktarı absorbans olarak tanımlanmaktadır ve absorbans soğuran türlerin konsantrasyonuna bağlıdır. Absorbans ve konsantrasyon arasındaki bağıntıyı veren Lambert-Beer eşitliği vermiştir [82].

Sentezlenen tiyosemikarbazon ligandları ve antimon(III) halojenür **1-18** komplekslerinin DMSO çözücüsü içerisinde hazırlanan çözeltilerinden UV ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen UV spektrumlarından her bileşiğe özgü molar absorptivite katsayısı, e, ve bunun logaritmik değeri bulunmuştur. Ligand ve komplekslerde π-π* (>C=C<) ve n-π* (>C=S) geçişlerini gösteren absorbans bandları tespit edilmiştir. Ligand ve komplekslere ait elektronik geçiş değerleri Tablo 3.6.'da, UV spektrumları da Şekil 3.110-3.115'de verilmiştir.

Tablo 3.6. Sentezlenen ligand ve komplekslerin elektronik geçiş değerleri

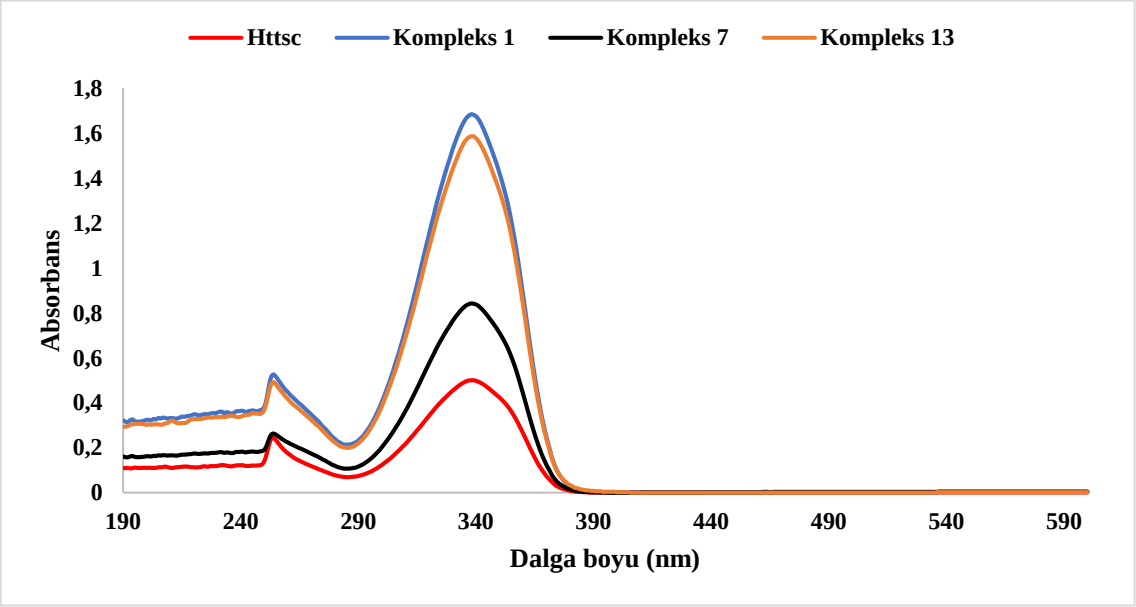
Kompleks	**Geçiş Türü**	**Absorbans**	**Dalga Boyu (nm)**	**Ɛ**	**log Ɛ**
Httsc	n-π*	0.499	338	29940	4.48
	π-π*	0.244	253	14640	4.16
Htmtsc	n-π*	0.489	339	29340	4.47
	π-π*	0.161	254	9960	3.98
Htetsc	n-π*	0.481	339	28860	4.46
	π-π*	0.134	254	8040	3.90
Hattsc	n-π*	0.427	335	25620	4.41
	π-π*	0.230	254	13800	4.14
Hatmtsc	n-π*	0,351	334	10350	4.02
	π-π*	0,156	255	5280	3.72

Tablo 3.6. Sentezlenen ligand ve komplekslerin elektronik geçiş değerleri (devam)

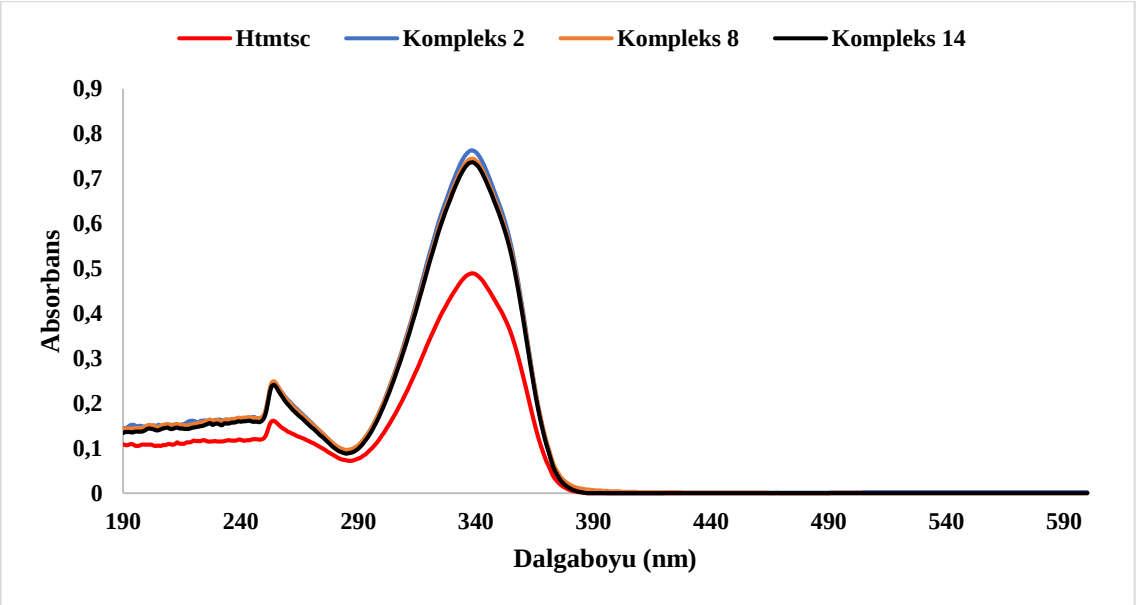
Hatetsc	n-π*	0.365	334	21900	4.34
	π-π*	0.209	254	12540	4.10
1	n-π*	0.842	338	126300	5.10
	π-π*	0.263	254	39450	4.60
2	n-π*	0.763	338	57225	4.76
	π-π*	0.246	254	18450	4.26
3	n-π*	0.764	339	45840	4.66
	π-π*	0.222	254	13320	4.12
4	n-π*	0.854	334	51240	4.71
	π-π*	0.460	254	27600	4.44
5	n-π*	0.783	334	46980	4.67
	π-π*	0.365	255	21900	4.34
6	n-π*	0.486	334	29160	4.46
	π-π*	0.231	254	13860	4.14
7	n-π*	0.671	338	50325	4.70
	π-π*	0.253	254	18975	4.28
8	n-π*	0.744	338	44640	4.26
	π-π*	0.249	254	14940	4.17
9	n-π*	0.816	339	61200	4.79
	π-π*	0.255	254	19125	4.28
10	n-π*	0.939	334	56340	4.75
	π-π*	0.506	254	30360	4.48
11	n-π*	0.373	334	22380	4.35
	π-π*	0.192	255	11520	4.06
12	n-π*	0.411	334	24660	4.39
	π-π*	0.187	254	11220	4.05

Tablo 3.6. Sentezlenen ligand ve komplekslerin elektronik geçiş değerleri (devam)

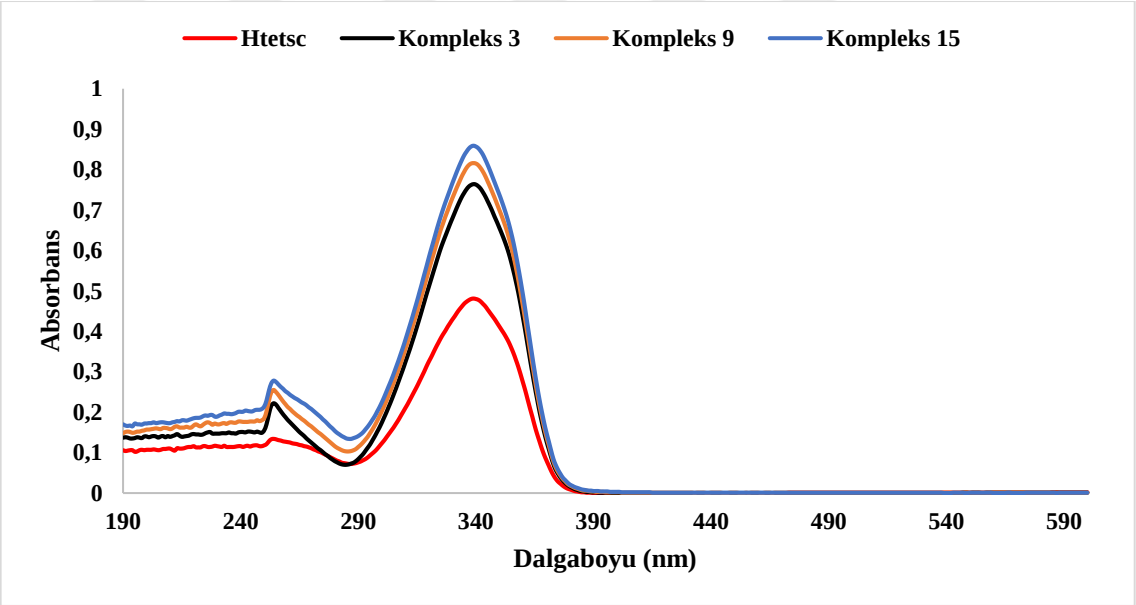
13	n-π*	0.793	338	118950	5.07
	π-π*	0.246	254	36900	4.56
14	n-π*	0.736	338	44160	4.64
	π-π*	0.241	254	14460	4.16
15	n-π*	0.859	339	64425	4.81
	π-π*	0.278	254	20850	4.32
16	n-π*	0.726	334	72600	4.86
	π-π*	0.332	254	33200	4.52
17	n-π*	0.794	334	47640	4.68
	π-π*	0.385	255	23100	4.36
18	n-π*	0.980	334	58800	4.77
	π-π*	0.438	254	26280	4.42



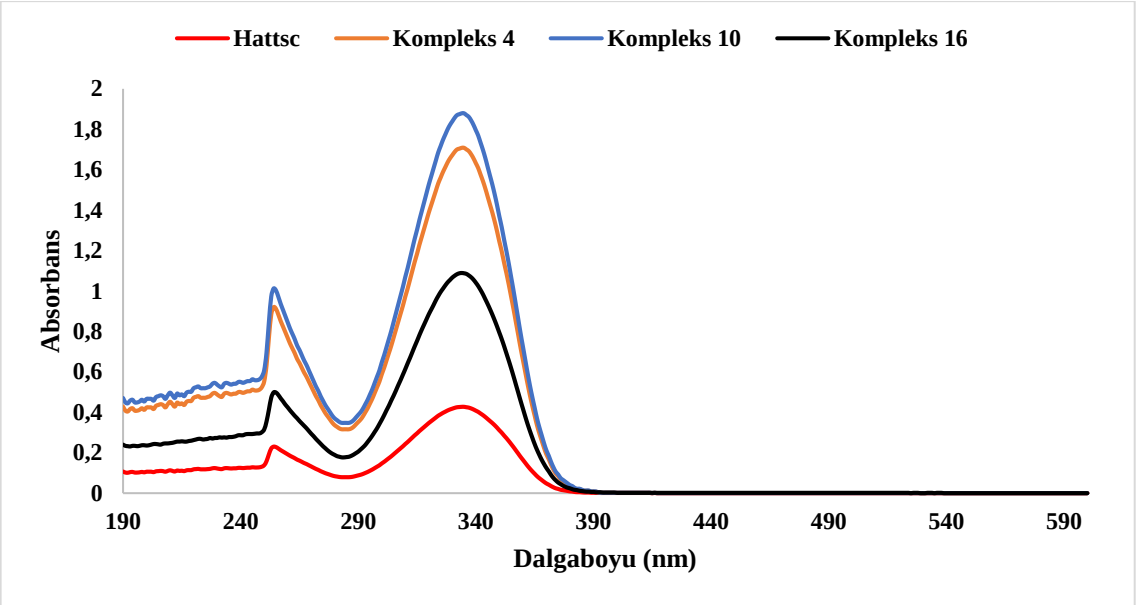
Şekil 3.110. Httsc ligandı ile kompleks **1**, **7** ve **13**'ün UV spektrumu



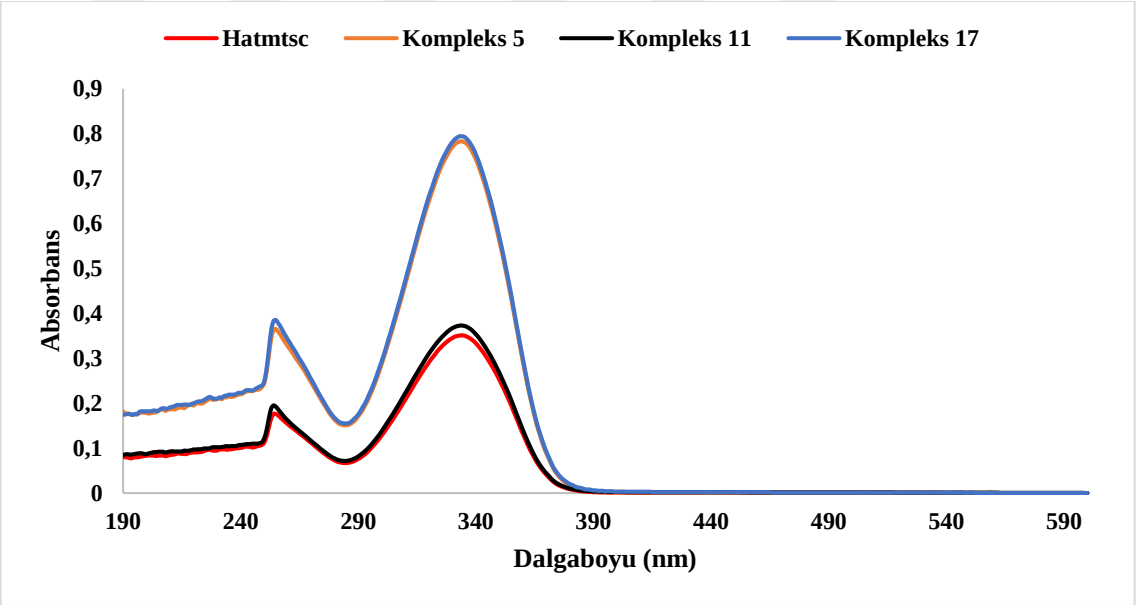
Şekil 3.111. Htmtsc ligandı ile kompleks **2**, **8** ve **14**'ün UV spektrumu



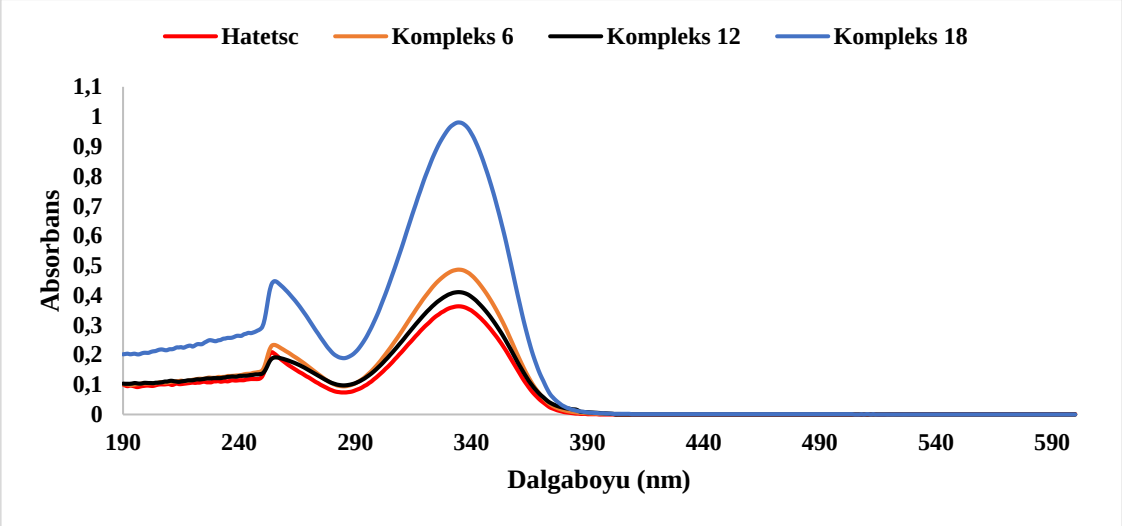
Şekil 3.112. Htetsc ligandı ile kompleks **3**, **9** ve **15**'in UV spektrumu



Şekil 3.113. Hattsc ligandı ile kompleks **4**, **10** ve **16**'ın UV spektrumu



Şekil 3.114. Hatmtsc ligandı ile kompleks **5**, **11** ve **17**'in UV spektrumu



Şekil 3.115. Hatetsc ligandı ile kompleks **6**, **12** ve **18**'ün UV spektrumu

3.8 Kristal Yapı Analizi

3.8.1 {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Httsc)$_3(\mu_2$-Cl)$SbCl_3(\eta^1$-S-(Httsc)]} (1) Kompleksinin Kristal Yapısı

{[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Httsc)$_3(\mu_2$-Cl)$SbCl_3(\eta^1$-S-(Httsc)]} (1) kompleksinin kristal yapısının uzay grubu P-1, a=10.4661(4) Å, b= 11.4899(4) Å, c= 18.4310(8) Å, olduğu tespit edilmiştir. Komplekste iki farklı kimyasal çevreye sahip antimon(III) merkezleri bulunmaktadır. Bir antimon(III) merkezine üç ligand molekülü tiyon kükürt atomu üzerinden tek dişli ve üç klor atomu bağlanmış, ligand molekülleri oktahedral geometrinin meridyonel izomerliğinde yer almışlardır. Diğer antimon(III) merkezine bir ligand molekülü tiyon kükürt atomu üzerinden tek dişli ve üç klor atomu koordine olmuştur. Antimon(III) merkezleri birbirlerine iki klor atomunun oluşturduğu çift köprü ile bağlanarak oktahedral dimerik yapıyı oluşturmuştur. Kompleks içerisinde bulunan tüm ligand molekülleri nötral halde ve E-konformasyonunda bulunmaktadır.

3.8.2 {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Htmtsc))(κ^2-N^3,S-(Htmtsc))]} (2) Kompleksinin Kristal Yapısı

{[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Htmtsc))(κ^2-N^3,S-(Htmtsc))]} (2) kompleksinin kristal yapısının uzay grubu P 2_1/c, a=15.7338(5) Å, b= 14.0879(5) Å, c= 9.8844(3) Å, olduğu tespit edilmiştir. Kare piramit geometrideki komplekste iki ligand ve iki klor atomu antimon(III) iyonuna bağlanmıştır. Ligand moleküllerinden biri nötral olarak sadece tiyon kükürt atomu üzerinden tek dişli, diğeri ise azometin azot atomuna bağlı hidrojenin kopmasıyla anyonik olarak azometin azot ve tiyon kükürt atomuyla çift dişli olarak koordine olmuştur. Anyonik olarak bağlanan ligand molekülünün kükürt donör atomu kare piramit geometrinin tepesinde konumlanmıştır.

Klor atomları birbirlerine göre cis konumda yer almaktadır. Nötral bağlı ligand molekülü E, anyonik bağlı ligand molekülü ise Z konformasyonunda bulunmaktadır.

3.8.3 {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Htetsc))(κ^2-N^3,S-(Htetsc))]}.(CH_3OH) (3) Kompleksinin Kristal Yapısı

{[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Htetsc))(κ^2-N^3,S-(Htetsc))]}.(CH_3OH) (3) kompleksinin kristal yapısı yapısının uzay grubu P 2_1/c, a= 10.72770(10) Å, b= 11.2930(2) Å, c= 21.0757(2) Å, olduğu tespit edilmiştir. Kare piramit geometrideki komplekste iki ligand ve iki klor atomu antimon(III) iyonuna bağlanmıştır. Ligand moleküllerinden biri nötral olarak sadece tiyon kükürt atomu üzerinden tek dişli, diğeri ise azometin azot atomuna bağlı hidrojenin kopmasıyla anyonik olarak azometin azot ve tiyon kükürt atomuyla çift dişli olarak koordine olmuştur. Anyonik olarak bağlanan ligand molekülünün kükürt donör atomu kare piramit geometrinin tepesinde konumlanmıştır. Klor atomları birbirlerine göre cis konumda yer almaktadır. Nötral bağlı ligand molekülü E, anyonik bağlı ligand molekülü ise Z konformasyonunda bulunmaktadır. Ayrıca koordinasyon küresi dışında bir mol metanol molekülü yer almaktadır.

3.8.4 {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Hatmtsc))(κ^2-N^3,S-(Hatmtsc))]} (5) Kompleksinin Kristal Yapısı

{[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Hatmtsc))(κ^2-N^3,S-(Hatmtsc))]} (5) kompleksinin kristal yapısı yapısının uzay grubu P -1, a= 8.3891(4) Å, b= 12.2103(7) Å, c= 12.2339(6) Å, olduğu tespit edilmiştir. Kare piramit geometrideki komplekste iki ligand ve iki klor atomu antimon(III) iyonuna bağlanmıştır. Ligand moleküllerinden biri nötral olarak sadece tiyon kükürt atomu üzerinden tek dişli, diğeri ise azometin azot atomuna bağlı hidrojenin kopmasıyla anyonik olarak azometin azot ve tiyon kükürt atomuyla çift dişli olarak koordine olmuştur. Anyonik olarak bağlanan ligand molekülünün kükürt donör atomu kare piramit geometrinin tepesinde konumlanmıştır. Klor atomları birbirlerine göre cis konumda yer almaktadır. Nötral bağlı ligand molekülü E, anyonik bağlı ligand molekülü ise Z konformasyonunda bulunmaktadır.

3.8.5 {[$SbCl_2(\kappa^2$-N^3,S-(Hatetsc))]} (6) Kompleksinin Kristal Yapısı

{[$SbCl_2(\kappa^2$-N^3,S-(Hatetsc))]} (6) kompleksinin kristal yapısı yapısının uzay grubu P -1, a= 8.0246(5) Å, b= 9.1996(8) Å, c= 10.9678(9) Å, olduğu tespit edilmiştir. Ψ-üçgen çift piramit geometrideki komplekste bir ligand molekülü ve iki klor atomu antimon(III) iyonuna bağlanmıştır. Ligand molekülü azometin azot atomuna bağlı olan hidrojenin kopmasıyla anyonik olarak hem azometin azot hem de tiyon kükürt atomlarıyla çift dişli olarak

koordinasyona katılmıştır. Ligand molekülü kristal yapıda Z konformasyonunda bulunmaktadır. Ψ-üçgen çift piramit geometrideki komplekste azot atomu ve bir klor atomu birbirlerine trans konumda yer almaktadır.

3.8.6 {[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Htmtsc))(κ^2-N^3,S-(Htmtsc))]} (8) Kompleksinin Kristal Yapısı

{[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Htmtsc))(κ^2-N^3,S-(Htmtsc))]} (8) kompleksinin kristal yapısının uzay grubu P 2_1/c, a=15.8633(7) Å, b= 14.1898(7) Å, c= 10.0446(4) Å, olduğu tespit edilmiştir. Kare piramit geometrideki komplekste iki ligand ve iki brom atomu antimon(III) iyonuna bağlanmıştır. Ligand moleküllerinden biri nötral olarak sadece tiyon kükürt atomu üzerinden tek dişli, diğeri ise azometin azot atomuna bağlı hidrojenin kopmasıyla anyonik olarak azometin azot ve tiyon kükürt atomuyla çift dişli olarak koordine olmuştur. Anyonik olarak bağlanan ligand molekülünün kükürt donör atomu kare piramit geometrinin tepesinde konumlanmıştır. Brom atomları birbirlerine göre cis konumda yer almaktadır. Nötral bağlı ligand molekülü E, anyonik bağlı ligand molekülü ise Z konformasyonunda bulunmaktadır.

3.8.7 {[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Htetsc))(κ^2-N^3,S-(Htetsc))]} (9) Kompleksinin Kristal Yapısı

{[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Htetsc))(κ^2-N^3,S-(Htetsc))]} (9) kompleksinin kristal yapısının uzay grubu P 2_1/c, a=15.5292(5) Å, b= 15.8487(5) Å, c= 9.9935(3) Å, olduğu tespit edilmiştir. Kare piramit geometrideki komplekste iki ligand ve iki brom atomu antimon(III) iyonuna bağlanmıştır. Ligand moleküllerinden biri nötral olarak sadece tiyon kükürt atomu üzerinden tek dişli, diğeri ise azometin azot atomuna bağlı hidrojenin kopmasıyla anyonik olarak azometin azot ve tiyon kükürt atomuyla çift dişli olarak koordine olmuştur. Anyonik olarak bağlanan ligand molekülünün kükürt donör atomu kare piramit geometrinin tepesinde konumlanmıştır. Brom atomları birbirlerine göre cis konumda yer almaktadır. Nötral bağlı ligand molekülü E, anyonik bağlı ligand molekülü ise Z konformasyonunda bulunmaktadır.

3.8.8 {[$SbBr_2(\kappa^2$-N^3,S-(Hatmtsc))]} (11) Kompleksinin Kristal Yapısı

{[$SbBr_2(\kappa^2$-N^3,S-(Hatmtsc))]} (11) kompleksinin kristal yapısı yapısının uzay grubu P -1, a= 8.1494(7) Å, b= 8.7345(7) Å, c= 10.1522(7) Å, olduğu tespit edilmiştir. Ψ-üçgen çift piramit geometrideki komplekste bir ligand molekülü ve iki brom atomu antimon(III) iyonuna bağlanmıştır. Ligand molekülü azometin azot atomuna bağlı olan hidrojenin kopmasıyla anyonik olarak hem azometin azot hem de tiyon kükürt atomlarıyla çift dişli olarak koordinasyona katılmıştır. Ligand molekülü kristal yapıda Z konformasyonunda

bulunmaktadır. Ψ-üçgen çift piramit geometrideki komplekste azot atomu ve bir brom atomu birbirlerine trans konumda yer almaktadır.

3.8.9 {[$SbBr_2(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatetsc))$]} (12) Kompleksinin Kristal Yapısı

{[$SbBr_2(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatetsc))$]} (12) kompleksinin kristal yapısı yapısının uzay grubu P -1, a= 8.4275(5) Å, b= 12.7069(9) Å, c= 13.8342(7) Å, olduğu tespit edilmiştir. Ψ-üçgen çift piramit geometrideki komplekste bir ligand molekülü ve iki brom atomu antimon(III) iyonuna bağlanmıştır. Ligand molekülü azometin azot atomuna bağlı olan hidrojenin kopmasıyla anyonik olarak hem azometin azot hem de tiyon kükürt atomlarıyla çift dişli olarak koordinasyona katılmıştır. Ligand molekülü kristal yapıda Z konformasyonunda bulunmaktadır. Ψ-üçgen çift piramit geometrideki komplekste azot atomu ve bir brom atomu birbirlerine trans konumda yer almaktadır.

3.8.10 {[$SbI_2(\mu_2\text{-}I)(\eta^1\text{-}S\text{-}(Httsc)_2]_2$} (13) Kompleksinin Kristal Yapısı

{[$SbI_2(\mu_2\text{-}I)(\eta^1\text{-}S\text{-}(Httsc)_2]_2$} (13) kompleksinin kristal yapısı yapısının uzay grubu P -1, a= 10.277(1) Å, b= 11.3043(13) Å, c= 11.6753(11) Å, olduğu tespit edilmiştir. Kare piramit geometrideki monomerik birimlerde iki ligand molekülü ve üç iyot atomu bulunmaktadır. Ligand molekülleri nötral olarak tiyon kükürt atomu üzerinden antimon(III) iyonuna bağlanmaktadır. Kare piramit geometrinin ekvatoriyel konumunda bulunan kükürt atomları birbirlerine göre trans konumda yer almaktadır. Ligand molekülleri kristal yapı içerisinde E-konformasyonunda bulunmaktadır. Bu monomerik birimler çift iyot köprüsü ile birbirlerine bağlanarak kenar paylaşımlı oktahedral geometrideki dimerleri oluşturmaktadır.

3.8.11 {[$SbI_2(\eta^1\text{-}S\text{-}Hattsc)(\mu_2\text{-}I)_2(\mu_2\text{-}S\text{-}Hattsc)SbI_2(\eta^1\text{-}S\text{-}Hattsc)$]} (16) Kompleksinin Kristal Yapısı

{[$SbI_2(\eta^1\text{-}S\text{-}Hattsc)(\mu_2\text{-}I)_2(\mu_2\text{-}S\text{-}Hattsc)SbI_2(\eta^1\text{-}S\text{-}Hattsc)$]} (16) kompleksinin kristal yapısı yapısının uzay grubu P 2_1/m, a= 8.8722(4) Å, b= 20.3750(9) Å, c= 11.5534(5) Å, olduğu tespit edilmiştir. Kompleks 16'nın kristal yapısı yüzey paylaşımlı bioktahedralden oluşur ve yapıdaki iki antimon(III) iyonu da bozulmuş oktahedral geometridedir. Kompleks 16, iki iyot ve bir kükürt köprüsü içeren üçlü köprülü dimer olarak bulunmaktadır. Terminal ligand molekülleri, köprü oluşturan ligand molekülüne göre trans konumda yer almaktadır. Her bir ligand molekülü nötral olarak tiyon kükürt atomu üzerinden koordinasyona katılmış ve E-konformasyonunda bulunmaktadır.

Tablo 3.7. Kompleks **1**, **2, 3** ve **5**'in kristal verileri

	1	**2**	**3**	**5**
Kaba formül	$C_{24}H_{28}Sb_2Cl_6N_{12}S_8$	$C_{14}H_{17}SbCl_2N_6S_4$	$C_{17}H_{25}SbCl_2N_6S_4$	$C_{16}H_{21}SbCl_2N_6S_4$
Molekül ağırlığı ($g.mol^{-1}$)	1197.27	590.23	650.33	618.29
Dalgaboyu (λ)	0.7107	0.71073	0.71073	0.71073
Kristal sistem	Triklinik	Monoklinik	Monoklinik	Triklinik
Uzay grubu	P -1	P 2_1/c	P 2_1/c	P -1
Sıcaklık (K)	100	100	199	100
a (Å), b (Å), c (Å)	10.4661(4), 11.4899(4), 18.4310(8)	15.7338(5), 14.0879(5), 9.8844(3)	10.72770(10), 11.2930(2), 21.0757(2)	8.3891(4), 12.2103(7), 12.2339(6)
α (°), β (°), γ(°)	96.041(3), 96.333(4), 101.075(3)	90, 92.830(3), 90	90, 89.9310(10), 90	83.983(4), 85.062(4), 70.229(5)
V ($Å^3$)	2143.62	2188.27	2553.28	1171.08
Z	4	4	4	2
ρ (hesaplanan) (gcm^{-3})	2.543	2.444	1.692	1.756
F (000)	2671	1168	1304	618
μ (mm^{-1})	15.921	27.182	1.639	1.779
T_{min}/T_{max}	0.511/1.000	0.669/1.000	0.599/1.000	0.612/1.000
2θ veri toplama aralığı (°)	2.93 - 29.03	4.31 - 66.70	3.25-27.07	2.94-27.12
Toplanan yansımalar	8403	11721	21520	15264
Bağımsız yansımalar	4296	3245	5258	6784
Gözlemlenen yansımalar [I > 2σ (I)]	3528	3241	2574	3210
Parametre sayısı	191	198	199	215
Final R dizinleri [I > 2σ (I)]	R_1= 0.0438 wR_2= 0.1067	R_1= 0.0261 wR_2= 0.0710	R_1= 0.0438 wR_2= 0.0596	R_1= 0.0598 wR_2= 0.0757
Final R dizinleri (tüm veriler)	R_1= 0.0595 wR_2= 0.1147	R_1= 0.0263 wR_2= 0.0712	R_1= 0.0188 wR_2= 0.0455	R_1= 0.0214 wR_2= 0.0624
F^2'de uyum iyiliği	0.978	1.055	1.051	1.052
$\Delta\rho_{max}$ ve $\Delta\rho_{min}$	2.122 ve -1.973	1.415 ve -1.681	1.956 ve -1.427	2.051 ve -1.135

Tablo 3.8. Kompleks **6**, **8, 9** ve **11**'in kristal verileri

	6	**8**	**9**	**11**
Kaba formül	$C_9H_{12}SbCl_2N_3S_2$	$C_{14}H_{17}SbBr_2N_6S_4$	$C_{16}H_{21}SbBr_2N_6S_4$	$C_8H_{10}SbBr_2N_3S_2$
Molekül ağırlığı (g/mol)	419.00	679.14	707.19	493.87
Dalgaboyu (λ)	0.71073	0.71073	0.71073	1.54184
Kristal sistem	Triklinik	Monoklinik	Monoklinik	Triklinik
Uzay grubu	P -1	P 2_1/c	P 2_1/c	P -1
Sıcaklık (K)	100	100	100	100
a (Å), b (Å), c (Å)	8.0246(5), 9.1996(8), 10.9678(9)	15.8633(7), 14.1898(7), 10.0446(4)	15.5292(5), 15.8487(5), 9.9935(3)	8.1494(7), 8.7345(7), 10.1522(7)
α (°), β (°), γ (°)	114.418(8) 102.969(6) 96.543(6)	90, 92.224(7), 90	90, 95.060(3), 90	72.693(7), 81.628(6), 82.635(7)
V (Å^3)	698.68	2259.31	2449.99	2547.11
Z	2	4	4	2
ρ (hesaplanan) (gcm^{-3})	1.992	1.997	1.917	2.413
F (000)	408	1312	1376	464
μ (mm^{-1})	2.64	5.14	4.74	25.68
T_{min}/T_{max}	0.662/0.805	0.932/1.000	0.484/1.000	0.340/0.696
2θ veri toplama aralığı (°)	2.88-28.01	3.15-27.13	3.29-26.99	4.59-77.41
Toplanan yansımalar	2974	5761	9839	10267
Bağımsız yansımalar	2884	4520	4875	2797
Gözlemlenen yansımalar [I > 2σ (I)]	3241	3243	3529	2678
Parametre sayısı	198	191	449	154
Final R dizinleri [I > 2σ (I)]	R_1= 0.0261 wR_2= 0.0710	R_1= 0.0458 wR_2= 0.0980	R_1= 0.0215 wR_2= 0.0685	R_1= 0.0378 wR_2= 0.0876
Final R dizinleri (tüm veriler)	R_1= 0.0242 wR_2= 0.0724	R_1= 0.0240 wR_2= 0.0629	R_1= 0.0289 wR_2= 0.0746	R_1= 0.0509 wR_2= 0.1564
F^2'de uyum iyiliği	1.071	1.067	1.050	1.134
$\Delta\rho_{max}$ ve $\Delta\rho_{min}$	1.212 ve -1.784	2.778 ve -1.497	1.234 ve -1.451	2.472 ve -1.215

Tablo 3.9. Kompleks **12**, **13** ve **16**'ın kristal verileri

	12	**13**	**16**
Kaba formül	$2(C_9H_{12}SbBr_2N_3S_2)$	$C_{24}H_{28}Sb_2I_6N_{12}S_8$	$C_{21}H_{27}Sb_2I_6N_9S_6$
Molekül ağırlığı ($g.mol^{-1}$)	507.90	1746.00	1602.82
Dalgaboyu (λ)	0.71073	0.71073	0.71073
Kristal sistem	Triklinik	Triklinik	Monoklinik
Uzay grubu	P -1	P -1	P 2_1/m
Sıcaklık (K)	100	100	100
a (Å), b (Å), c (Å)	8.4275(5), 12.7069(9), 13.8342(7)	10.277(1), 11.3043(13), 11.6753(11)	8.8722(4), 20.3750(9), 11.5534(5)
α (°), β (°), γ (°)	92.302(5), 95.082(4), 93.617(5)	74.889(9), 74.360(9), 67.09(1)	90, 98.581(4), 90
V ($Å^3$)	1471.14	1184.43	2065.14
Z	2	0	2
ρ (hesaplanan) (gcm^{-3})	2.293	2.321	2.585
F (000)	960	1168	1469
μ (mm^{-1})	7.573	27.182	6.126
T_{min}/T_{max}	0.501/0.663	0.662/0.805	0.894/1.000
2θ veri toplama aralığı (°)	2.82 – 2928.35	4.306 - 66.990	3.29-28.26
Toplanan yansımalar	23592	11721	7064
Bağımsız yansımalar	6589	3245	4550
Gözlemlenen yansımalar [I > 2σ (I)]	3528	3241	2437
Parametre sayısı	226	361	250
Final R dizinleri [I > 2σ (I)]	R_1= 0.0323 wR_2= 0.0793	R_1= 0.0261 wR_2= 0.0710	R_1= 0.0409 wR_2= 0.1048
Final R dizinleri (tüm veriler)	R_1= 0.0595 wR_2= 0.1147	R_1= 0.0263 wR_2= 0.0712	R_1= 0.0312 wR_2= 0.1011
F^2'de uyum iyiliği	1.058	1.055	1.062
$\Delta\rho_{max}$ ve $\Delta\rho_{min}$	2.122 ve -1.973	1.269 ve -1.112	2.287 ve -1.470

Tablo 3.10. Kompleks **1**, **2** ve **3**'ün bağ uzunlukları ve bağ açıları

(1)					
Bağ uzunlukları (Å)					
Sb01-Cl03	2.6372	Sb01-S0C	2.7738	Sb02-S08	2.9524
Sb01-Cl04	2.4649	Sb02-Cl03	2.9814	S06-C00Y	1.7284
Sb01-Cl05	2.9805	Sb02-Cl07	2.4178	S08-C00W	1.7140
Sb01-S06	2.7278	Sb02-Cl09	2.4829	S0B-C00U	1.7180
Sb01-S0B	2.7662	Sb02-Cl0A	2.4022	S0C-C012	1.7219
Bağ açıları (°)					
Cl3-Sb01-S04	85.74	S04-Sb01-S0B	89.62	S0B-Sb01-S0C	94.66
Cl3-Sb01-Cl05	95.84	S04-Sb01-S0C	90.51	Cl03-Sb02-Cl07	176.29
Cl3-Sb01-S06	76.84	Cl05-Sb01-S06	86.19	Cl03-Sb02-Cl09	89.78
Cl3-Sb01-S0B	89.95	Cl05-Sb01-S0B	94.73	Cl03-Sb02-Cl0A	89.03
Cl3-Sb01-S0C	174.04	Cl05-Sb01-S0C	87.55	Cl07-Sb02-Cl09	89.96
S04-Sb01-Cl05	175.37	S06-Sb01-S0B	166.77	Cl07-Sb02-Cl0A	94.66
S04-Sb01-S06	89.94	S06-Sb01-S0C	98.56	Cl09-Sb02-Cl0A	87.95
(2)					
Bağ uzunlukları (Å)					
Sb1-Cl1	2.781(1)	Sb1-S9	2.641(1)	N27-N28	1.380(4)
Sb1-Cl2	2.623(1)	Sb1-S29	2.433(9)	S29-C29	1.767(3)
Sb1-N27	2.277(3)	N27-C29	1.292(5)	S9-C9	1.729(3)
Bağ açıları (°)					
Cl1-Sb1-Cl2	102.65(3)	Cl2-Sb1-N27	153.07(8)	N27-Sb1-S9	81.94(8)
Cl1-Sb1-N27	84.17(8)	Cl2-Sb1-S9	90.51(3)	N27-Sb1-S29	76.47(8)
Cl1-Sb1-S9	166.02(3)	Cl2-Sb1-S29	77.94(3)	S9-Sb1-S29	91.53(3)
Cl1-Sb1-S29	86.71(3)				
(3)					
Bağ uzunlukları (Å)					
Sb1-Cl1	2.588(3)	Sb1-S9	2.442(5)	N7-N8	1.373(2)
Sb1-Cl2	2.627(6)	Sb1-S29	2.761(6)	S29-C29	1.771(2)
Sb1-N7	2.308(1)	N7-C6	1.298(2)	S9-C9	1.712(2)
Bağ açıları (°)					
Cl1-Sb1-Cl2	92.62(2)	Cl2-Sb1-N7	84.43(4)	N7-Sb1-S9	75.78(4)
Cl1-Sb1-N7	158.51(4)	Cl2-Sb1-S9	89.59(2)	N7-Sb1-S29	88.54(4)
Cl1-Sb1-S9	82.93(2)	Cl2-Sb1-S29	171.49(2)	S9-Sb1-S29	84.04(2)
Cl1-Sb1-S29	92.18(2)				

Tablo 3.11. Kompleks **5**, **6, 8** ve **9**'un bağ uzunlukları ve bağ açıları

(5)					
Bağ uzunlukları (Å)					
Sb1-Cl1	2.511(1)	Sb1-N27	2.463(5)	N27-N28	1.385(8)
Sb1-Cl2	2.491(1)	Sb1-S29	2.426(2)	S9-C9	1.721(6)
Sb1-S9	2.995(1)	N27-C26	1.318(8)	S29-C29	1.771(6)
Bağ açıları (°)					
Cl1-Sb1-Cl2	91.80 (5)	Cl2-Sb1-S9:	175.23(5)	S9-Sb1-S29:	87.40(5)
Cl1-Sb1-S9	84.25(5)	Cl2-Sb1-S29:	92.77(5)	S9-Sb1-N27:	97.10(1)
Cl1-Sb1-S29	80.37(5)	Cl2-Sb1-N27:	87.60(1)	S29-Sb1-N27:	74.30(1)
Cl1-Sb1-N27:	154.5(1)				
(6)					
Bağ uzunlukları (Å)					
Sb1-Cl1	2.540(1)	Sb1-S9	2.420(7)	N7-N8	1.381(3)
Sb1-Cl2	2.403(9)	N7-C6	1.309(4)	S9-C9	1.767(4)
Sb1-N7	2.382(4)				
Bağ açıları (°)					
Cl1-Sb1-Cl2	89.01(3)	Cl1-Sb1-S9	80.09(3)	Cl2-Sb1-S9	102.42(3)
Cl1-Sb1-N7	153.66(7)	Cl2-Sb1-N7	85.73(3)	N7-Sb1-S9	75.90(7)
(8)					
Bağ uzunlukları (Å)					
Sb1-Br1	2.925(5)	Sb1-S9	2.643(1)	N27-C26	1.301(5)
Sb1-Br2	2.780(6)	Sb1-S29	2.428(1)	S9-C9	1.724(3)
Sb1-N27	2.276(3)	N27-N28	1.376(4)	S29-C29	1.773(3)
Bağ açıları (°)					
Br1-Sb1-Br2	100.22(1)	Br2-Sb1-N27	153.30(8)	N27-Sb1-S9	83.46(8)
Br1-Sb1-N27	84.86(8)	Br2-Sb1-S9	90.50(2)	N27-Sb1-S29	76.69(8)
Br1-Sb1-S9	168.31(3)	Br2-Sb1-S29	77.38(3)	S9-Sb1-S29	90.44(3)
Br1-Sb1-S29	87.39(3)				
(9)					
Bağ uzunlukları (Å)					
Sb1-Br1	2.883(4)	Sb1-S9	2.664(9)	N27-C26	1.289(5)
Sb1-Br2	2.767(4)	Sb1-S29	2.444(9)	S9-C9	1.731(3)
Sb1-N27	2.285(3)	N27-N28	1.380(4)	S29-C29	1.766(3)
Bağ açıları (°)					
Br1-Sb1-Br2	98.81(1)	Br2-Sb1-N27	156.04(7)	N27-Sb1-S9	80.16(7)
Br1-Sb1-N27	84.01(7)	Br2-Sb1-S9	93.76(2)	N27-Sb1-S29	76.47(7)
Br1-Sb1-S9	163.45(2)	Br2-Sb1-S29	80.01(2)	S9-Sb1-S29	85.88(3)
Br1-Sb1-S29	85.73(2)				

Tablo 3.12. Kompleks **11**, **12, 13** ve **14**'ün bağ uzunlukları ve bağ açıları

(11)					
Bağ uzunlukları (Å)					
Sb1-Br1	2.556(1)	Sb1-S9	2.423(2)	N7-C6	1.319(9)
Sb1-Br2	2.736(8)	N7-N8	1.388(8)	S9-C9	1.765(6)
Sb1-N7	2.391(5)				
Bağ açıları (°)					
Br1-Sb1-Br2	93.92(3)	Br1-Sb1-S9	98.55(5)	Br2-Sb1-S9	78.16(4)
Br1-Sb1-N7	87.30(1)	Br2-Sb1-N7	154.10(1)	N7-Sb1-S9	76.10(1)
(12)					
Bağ uzunlukları (Å)					
Sb1-Br1	2.740(5)	Sb1-S9	2.365(3)	N7-C6	1.309(5)
Sb1-Br2	2.545(5)	N7-N8	1.374(5)	S9-C9	1.766(4)
Sb1-N7	2.415(1)				
Bağ açıları (°)					
Sb21-Br21	2.552(5)	Br1-Sb1-Br2	88.64(2)	Br21-Sb21-Br22	89.27(1)
Sb21-Br22	2.739(5)	Br1-Sb1-N7	156.21(8)	Br21-Sb21-N27	85.02(8)
Sb21-N27	2.357(4)	Br1-Sb1-S9	80.71(3)	Br21-Sb21-S29	97.19(3)
Sb21-S29	2.424(1)	Br2-Sb1-N7	88.04(8)	Br22-Sb21-N27	159.25(8)
N27-N28	1.380(5)	Br2-Sb1-S9	97.66(3)	Br22-Sb21-S29	83.87(3)
N27-C26	1.315(3)	N7-Sb1-S9	76.41(8)	N27-Sb21-S29	77.10(8)
S29-C29	1.761(4)				
(13)					
Bağ uzunlukları (Å)					
Sb1-I1	2.880(8)	Sb1-I3'	3.229(4)	S9-C9	1.730(4)
Sb1-I2	2.863(1)	Sb1-S9	2.651(4)	S29-C29	1.712(1)
Sb1-I3	3.217(1)	Sb1-S29	2.943(5)	Sb1-I1	2.880(8)
Bağ açıları (°)					
I1-Sb1-I2	92.85(1)	I2-Sb1-I3	170.20(4)	I3-Sb1-S29	101.32(8)
I1-Sb1-I3	174.26(4)	I2-Sb1-I3'	92.30(1)	I3-Sb1-I3'	87.54(8)
I1-Sb1-I3'	86.95(4)	I2-Sb1-S9	91.94(5)	I3-Sb1-S9	88.51(4)
I1-Sb1-S9	88.79(5)	I2-Sb1-S29	88.47(4)	I3-Sb1-S29	89.26(1)
I1-Sb1-S29	93.40(4)	I3-Sb1-S9	78.26(4)	S9-Sb1-S29	177.75(5)
(16)					
Bağ uzunlukları (Å)					
Sb1-I1	2.866(8)	Sb1-I4:	3.228(9)	S9-C9	1.650(3)
Sb1-I2:	2.835(9)	Sb1-S9	3.043(1)	S29-C29	1.720(1)
Sb1-I3:	3.171(8)	Sb1-S29	2.601(3)		
Bağ açıları (°)					
I1-Sb1-I2	92.52(2)	I2-Sb1-I3	87.56(2)	I3-Sb1-S9	84.00(2)
I1-Sb1-I3	177.13(2)	I2-Sb1-I4	171.27(1)	I3-Sb1-S29	89.45(1)
I1-Sb1-I4	96.08(9)	I2-Sb1-S9	93.72(2)	I4-Sb1-S9	84.33(1)
I1-Sb1-S9	93.13(2)	I2-Sb1-S29	87.92(6)	I4-Sb1-S29	93.05(2)
I1-Sb1-S29	93.42(6)	I3-Sb1-I4	83.77(3)	S9-Sb1-S29	173.16(6)

Tablo 3.13. Kompleks **1**, **2** ve **3**'ün hidrojen bağları

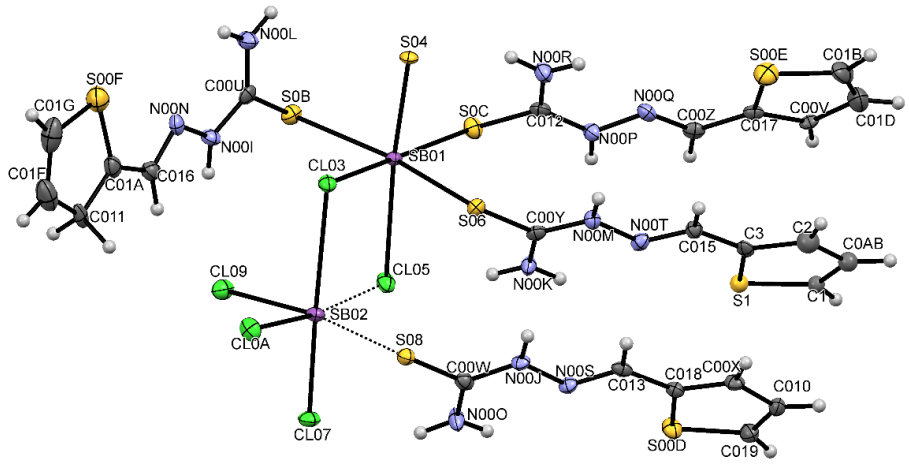
D-H···A	D-H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D-H···A (°)	Simetri Kodu
(1)					
C01F-H01F···Cl07	0.930	2.685	3.532	151.74	1-x, 1-y, 1-z
C011-H01A···S1A	0.970	2.927	3.522	120.71	1-x, 1-y, 1-z
N00L-H00C···S00E	0.860	2.812	3.531	142.21	-x, 1-y, 1-z
N00L-H00D···S08	0.860	2.590	3.432	166.26	-1+x, y, z
N00M-H00M···S08	0.860	2.657	3.459	155.69	1-x, 1-y, 1-z
N00J-H00J···S06	0.860	2.627	3.482	172.82	1-x, 1-y, 1-z
C013-H013···S04	0.930	2.903	3.437	117.80	1-x, 1-y, 1-z
C013-H013···Cl03	0.930	2.800	3.615	147.03	1-x, 1-y, 1-z
C00X-H00X···Cl03	0.930	2.814	3.585	141.09	1-x, 1-y, 1-z
N00K-H00A···Cl05	0.860	2.886	3.522	132.29	1-x, 2-y, 1-z
N00P-H00P···Cl05	0.860	2.473	3.284	157.48	1-x, 2-y, 1-z
C00Z-H00Z···Cl07	0.930	2.807	3.462	128.38	2-x, 2-y, 1-z
C019-H019···Cl07	0.930	2.746	3.378	126.03	2-x, 2-y, 1-z
C0AB-H0AB···C01F	0.930	2.818	3.604	142.89	1-x, 1-y, 1-z
(2)					
C23-H23···C2	0.951	2.813	3.551	135.15	-1+x, y, z
C31-H31B···C24	0.980	2.751	3.671	147.54	x, 1.5-y, 1/2+z
N30-H30···Cl1	0.880	2.617	3.436	155.34	x, 1.5-y, 1/2+z
C26-H26···Cl1	0.950	2.666	3.553	155.68	x, 1.5-y, 1/2+z
N8-H8···Cl1	0.880	2.456	3.273	154.61	x, 1.5-y, 1/2+z
N10-H10···Cl2	0.880	2.676	3.341	133.22	1-x, 1-y, 1-z
C11-H11C···Cl2	0.980	2.852	3.507	125.00	1-x, 1-y, 1-z
C11-H11···C4	0.980	2.874	3.328	109.23	1-x, -1/2+y, 1/2-z
C6-H6···Cl2	0.950	2.893	3.374	136.05	x, 1.5-y, 1/2+z
C4-H4···Cl2	0.950	2.897	3.642	136.05	x, y, -1+z
(3)					
C3-H3···S29	0.950	2.989	3.848	150.99	2-x, -1/2+y, 1/2-z
C2-H2···Cl2	0.950	2.926	3.849	164.42	1+x, y, z
N30-H30···O29	0.880	2.539	3.183	130.62	1-x, 1-y, 1-z
C32-H32B···H24	0.980	2.377	3.130	133.12	x, 1+y, z
C6-H6···Cl1	0.950	2.886	3.790	159.37	1-x, -1/2+y, 1/2-z
N10-H10···Cl1	0.880	2.648	3.516	169.20	1-x, 1/2+y, 1/2-z
C12-H12C···S1	0.980	2.927	3.725	139.25	2-x, 1/2+y, 1/2-z
C12-H12B···H1RC	0.980	2.296	3.097	138.34	2-x, 1/2+y, 1/2-z
C11-H11A···S21	0.990	2.990	3.745	133.89	1-x, 1/2+y, 1/2-z
C11-H11B···C4	0.990	2.790	3.664	147.44	2-x, 1/2+y, 1/2-z
C11-H11B···C5	0.990	2.756	3.549	137.49	2-x, 1/2+y, 1/2-z
C1R-H1RC···H12B	0.980	2.296	3.101	138.80	2-x, -1/2+y, 1/2-z
C24-H24···H32B	0.950	2.377	2.998	122.63	x, -1+y, z
O2R-H2R···Cl2	0.864	2.273	3.128	169.87	1-x, -1/2+y, 1/2-z

Tablo 3.14. Kompleks **5, 6, 8, 9** ve **11**'in hidrojen bağları

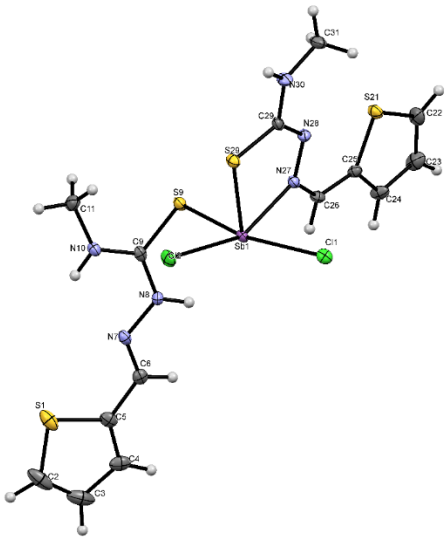
D-H···A	D-H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D-H···A (°)	Simetri Kodu
(5)					
N30-H30···S29	0.860	2.684	3.521	164.72	2-x, 1-y, 1-z
C31-H31A···Cl1	0.960	2.948	3.739	140.46	2-x, 1-y, 1-z
C4-H4···C31	0.926	2.866	3.609	138.21	1-x, 1-y, 2-z
C3-H3A···Cl1	0.930	2.692	3.615	171.75	-1+x, y, 1+z
N10-H10···Cl2	0.860	2.698	3.413	141.39	-1+x, y, z
C11-H11C···Cl2	0.960	2.925	3.709	139.65	2-x, -y, 1-z
N8-H8···S9	0.860	2.700	3.557	174.52	1-x, 1-y, 1-z
C12-H12A···S9	0.960	2.925	3.384	110.59	1-x, 1-y, 1-z
C12-H12C···S9	0.960	2.949	3.384	108.95	1-x, 1-y, 1-z
(6)					
N10-H10···Cl1	0.880	2.631	3.423	150.23	1-x, 1-y, -z
C6'-H6'C···Cl1	0.980	2.865	3.411	116.12	2-x, 2-y, 1-z
C6'-H6'C···N8	0.980	2.748	3.361	121.18	2-x, 1-y, 1-z
(8)					
N8-H8···Br1	0.880	2.615	3.425	153.38	x, 1.5-y, -1/2+z
C26-H26···Br1	0.950	2.795	3.636	148.03	x, 1.5-y, -1/2+z
N10-H10···Br2	0.880	2.758	3.441	135.47	1-x, 1-y, 1-z
C11-H11C···Br2	0.980	2.998	3.646	124.70	1-x, 1-y, 1-z
N30-H30···Br1	0.880	2.753	3.575	155.82	x, 1.5-y, 1/2+z
C4-H4···Br2	0.951	2.995	3.749	137.19	x, y, -1+z
C6-H6···Br2	0.950	2.962	3.428	111.63	x, 1.5-y, -1/2+z
C31-H31B···C24	0.980	2.781	3.623	144.36	x, 1.5-y, 1/2+z
C23-H23···C2	0.949	2.849	3.587	135.40	-1+x, y, z
(9)					
N8-H8···Br1	0.880	2.662	3.422	145.24	x, 1.5-y, 1/2+z
N10-H10···Br2	0.880	2.830	3.498	133.84	1-x, 1-y, 1-z
N30-H30···Br1	0.880	2.942	3.729	149.69	x, 1.5-y, -1/2+z
C2-H2···Br1	0.950	3.005	3.669	128.17	1-x, -1/2+y, 1.5-z
C4-H4···Br2	0.950	3.045	3.816	139.29	x, y, 1+z
C6-H6···Br2	0.951	3.027	3.660	125.36	x, 1.5-y, 1/2+z
C26-H26···Br1	0.950	2.853	3.611	137.54	x, 1.5-y, 1/2+z
C12-H12A···C3	0.979	2.818	3.595	136.75	1-x, -1/2+y, 1.5-z
C11-H11A···S1	0.990	2.969	3.858	149.97	1-x, 1-y, 1-z
C22-H22···S1	0.950	2.965	3.747	140.47	1+x, y, z
C32A-H32C···C24	0.980	2.683	3.603	156.52	x, 1.5-y, -1/2+z
(11)					
N10-H10···Br2	0.880	2.981	3.638	132.88	1-x, 1-y, -z
N10-H10···S9	0.880	2.976	3.807	158.27	1-x, 1-y, -z
C2-H2···Br1	0.950	3.049	3.897	149.54	x, -1+y, 1+z
C11-H11A···Br2	0.980	2.987	3.737	134.24	1-x, 1-y, -z
C6'-H6'B···N8	0.980	2.680	3.531	145.40	-x, 1-y, 1-z
C11-H11C···C6	0.980	2.875	3.665	138.35	1-x, 1-y, 1-z

Tablo 3.15. Kompleks **12, 13** ve **16**'ın hidrojen bağları

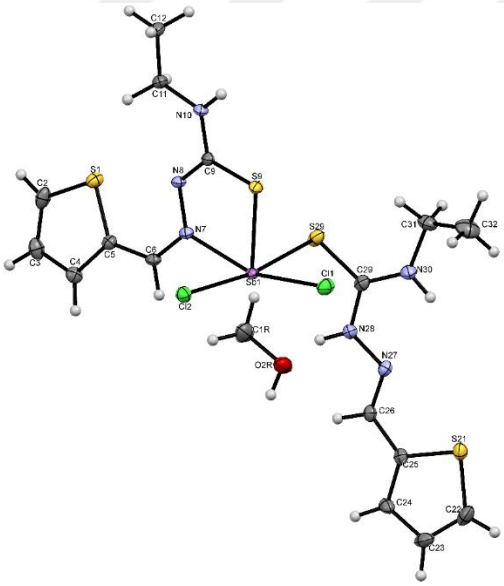
D-H···A	D-H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D-H···A (°)	Simetri Kodu
(12)					
N10-H10···Br1	0.745	2.750	3.437	154.37	1-x, 1-y, 2-z
N30-H30···Br22	0.809	2.806	3.603	168.92	-x, -y, 1-z
C26'-H26'A···Br1	0.986	2.864	3.777	154.28	1-x, -y, 1-z
C22-H22···Br22	0.986	3.045	3.680	123.26	2-x, 1-y, 1-z
C32-H32A···C6'	1.102	2.661	3.386	122.70	-1+x, y, z
C6'-H6'A···C22	0.980	2.750	3.543	138.36	2-x, 1-y, 1-z
C6'-H6'A···C32	0.980	2.874	3.386	113.47	1+x, y, z
C11-H11B···Sb1	0.981	3.154	3.696	133.62	2-x, 1-y, 2-z
(13)					
C24-H24···S9	0.930	2.770	3.551	142.19	1-x, -1-y, -z
N28-H28···S29	0.860	2.901	3.730	162.33	1+x, -1+y, z
N30-H30B···I1	0.860	2.955	3.716	148.50	2-x, -y, -z
N10-H10B···I2	0.860	3.143	3.862	142.51	1-x, -y, 1-z
N10-H10A···I1	0.860	2.972	3.665	139.05	1-x, -y, 1-z
C2-H2···S29	0.930	2.944	3.607	129.41	x, y, 1+z
(16)					
C23-H23···S29	0.930	2.925	3.678	139.01	x, 1.5-y, -1+z
C31-H31A···C24	0.959	2.882	3.689	142.49	1-x, 1/2+y, -z
N30-H30A···I1	0.860	3.013	3.686	136.65	1+x, 1.5-y, z
N10-H10A···I3	0.860	2.873	3.565	138.87	-1+x, y, z
C3-H3···I4	1.073	2.995	3.843	136.31	-1+x, y, 1+z
C2-H2···S9	0.930	2.937	3.618	131.17	-1+x, y, 2+z



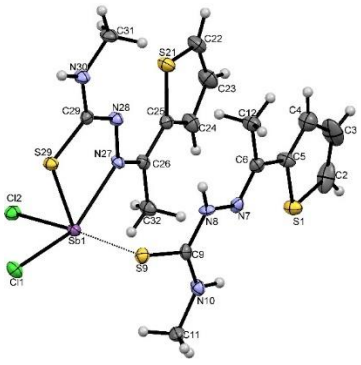
Şekil 3.116. {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Httsc)$_3(\mu_2$-Cl)$SbCl_3(\eta^1$-S-(Httsc)]} (1) kompleksinin kristal yapısı



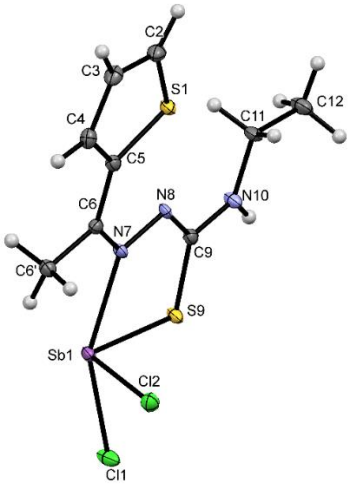
Şekil 3.117. {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Htmtsc))(κ^2-N^3,S-(Htmtsc))]} (2) kompleksinin kristal yapısı



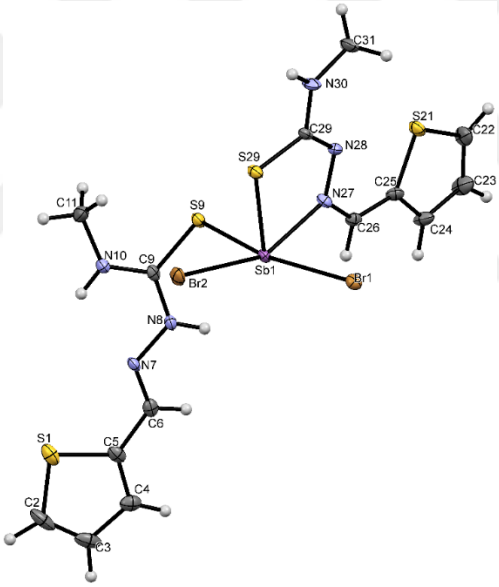
Şekil 3.118. {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Htetsc))(κ^2-N^3,S-(Htetsc))]}.(CH_3OH) (3) kompleksinin kristal yapısı



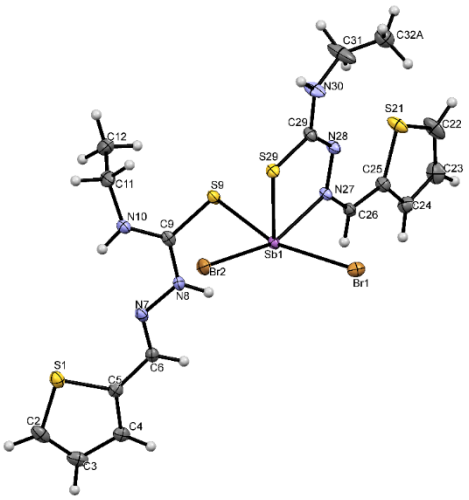
Şekil 3.119. [$SbCl_2(\eta^1$-S-(Hatmtsc)(κ^2-N^3,S-(Hatmtsc))]} (5) kompleksinin kristal yapısı



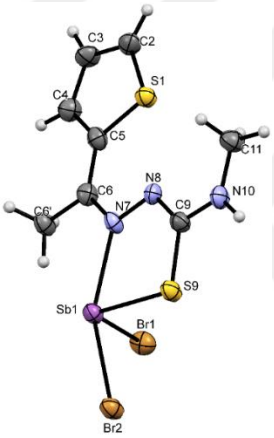
Şekil 3.120. {[$SbCl_2(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Hatetsc))$]} (6) kompleksinin kristal yapısı



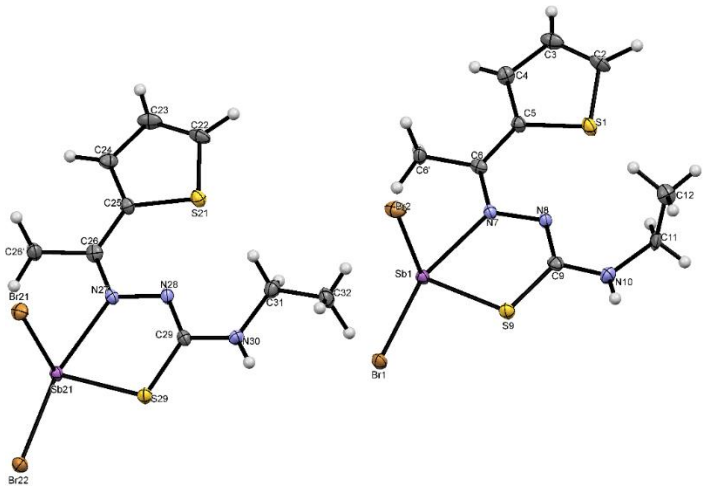
Şekil 3.121. {[$SbBr_2(\eta^1\text{-}S\text{-}(Htmtsc))(\kappa^2\text{-}N^3,S\text{-}(Htmtsc))$]} (8) kompleksinin kristal yapısı



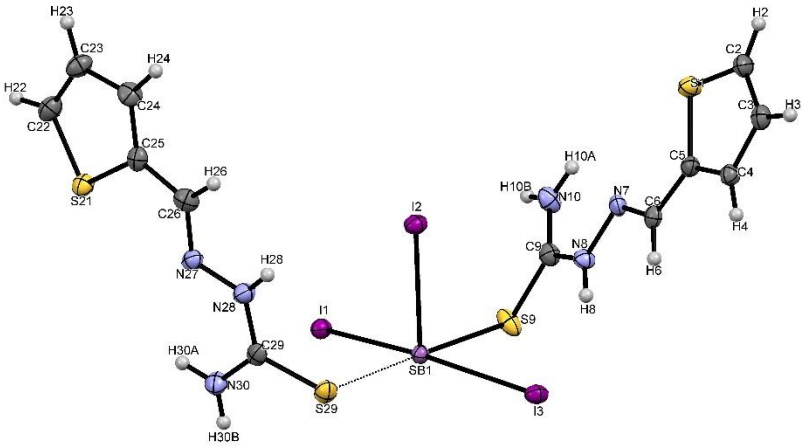
Şekil 3.122. {[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Htetsc))(κ^2-N^3,S-(Htetsc))]} (9) kompleksinin kristal yapısı



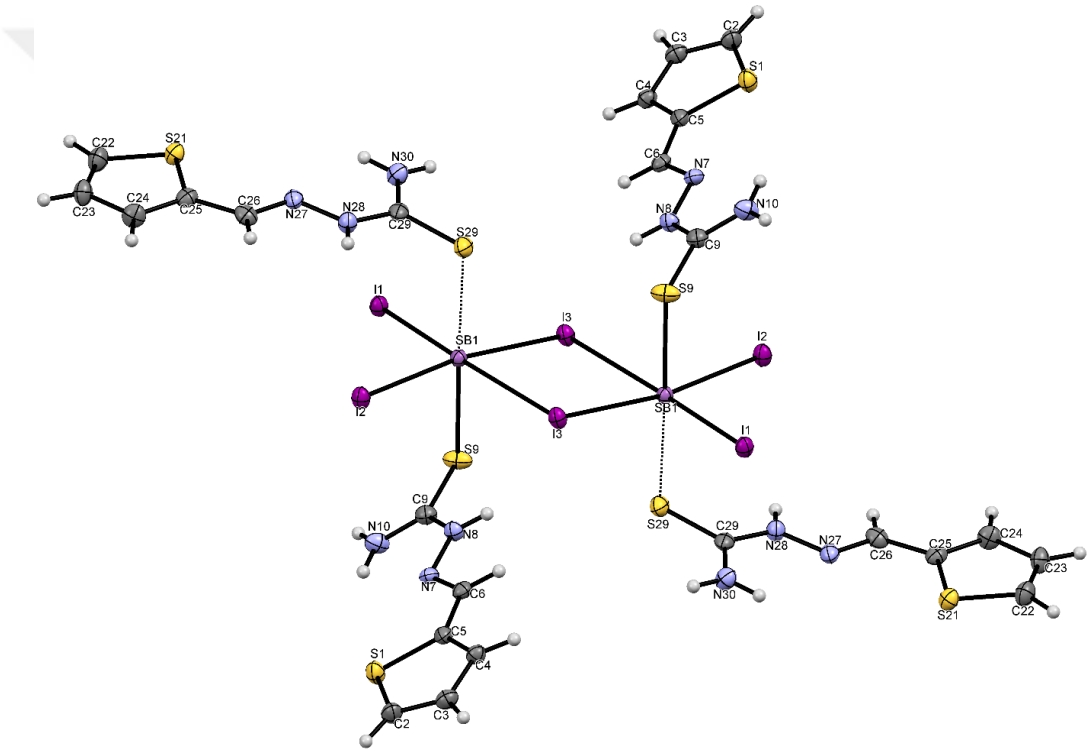
Şekil 3.123. {[$SbBr_2(\kappa^2$-N^3,S-(Hatmtsc))]} (11) kompleksinin kristal yapısı



Şekil 3.124. {[$SbBr_2(\kappa^2$-N^3,S-(Hatetsc))]} (12) kompleksinin kristal yapısı

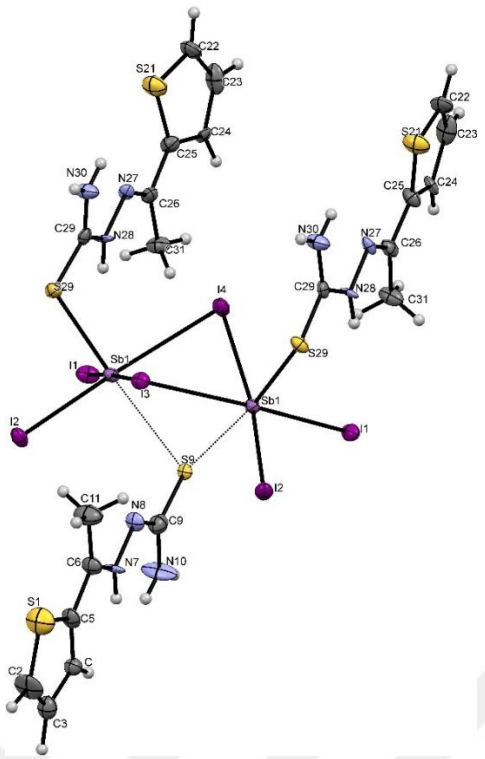


(a)



(b)

Şekil 3.125. {[$SbI_2(\mu_2\text{-}I)(\eta^1\text{-}S\text{-}(Httsc)_2]_2$} (13) kompleksinin asimetrik birimi (a) dimerleşmesi (b)



Şekil 3.126. {[$SbI_2(\eta^1$-S-Hattsc)(μ_2-I)$_2$(μ_2-S-Hattsc)$SbI_2(\eta^1$-S-Hattsc)]} (16) kompleksinin kristal yapısı

3.9 Hirshfeld Yüzey Analizi

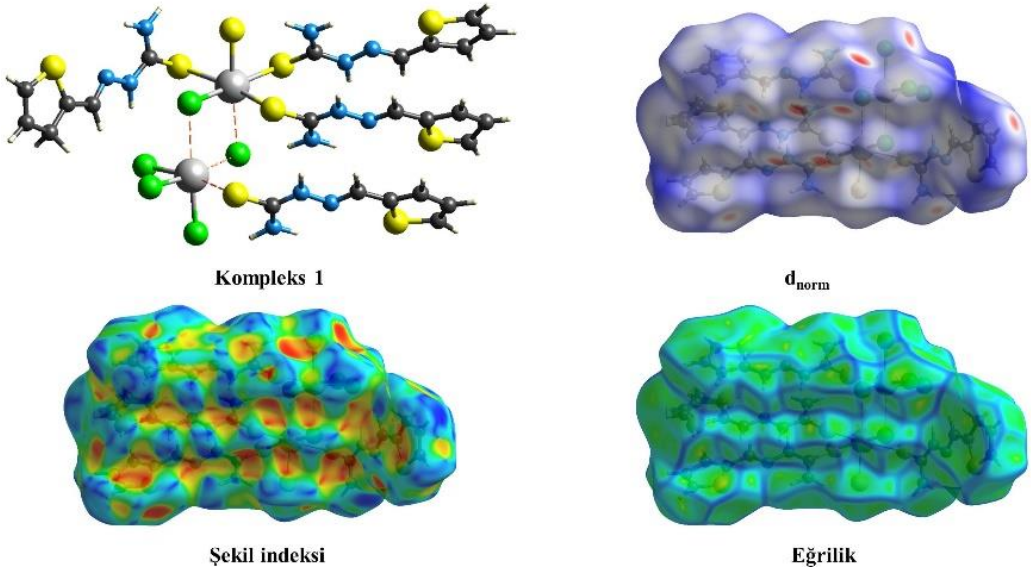
Hirshfeld yüzey analizi, kristal içerisindeki elektron yoğunluğunu ayırarak moleküller arası temasları incelemeyi sağlamaktadır. Kristalin paketlenmesine katkı sağlayan moleküller arası etkileşimler kalitatif ve kantitatif olarak gözlemlenebilmektedir. Sentezlenen antimon(III) tiyosemikarbazon komplekslerinden kristal yapıları aydınlatılanların hirshfeld yüzey analizleri Crystal Explorer 21.5 programı kullanılarak gerçekleştirildi. Hirshfeld yüzey analizinde tanımlanan iki parametre olan d_i ve d_e, yüzeyden içteki ve dıştaki atomlara en yakın uzaklıklar olarak ifade edilmektedir. d_{norm} yüzeyindeki mavi noktalar van der waals yarıçapından daha uzun, beyaz noktalar eşit, kırmızı noktalar ise daha kısa mesafeleri göstermektedir.

Komplekslerin d_{norm} oranları sırasıyla -0.3643, 1.5273 (**1**), -0.3601, 1.2696 (**2**), 0.8843, 1.3501 (**3**), -0.2468, 1.4851 (**5**), -0.2319, 1.1464 (**6**), -0.3079, 1.3279 (**8**), -0.4754, 1.4991 (**9**), -0.1924, 1.1439 (**11**), -0.3351, 1.5114 (**12**), -0.1667, 1.1610 (**13**), -1.6726, 1.1352 (**16**)'dir. D_{norm} haritasındaki kırmızı noktalar temasların mesafesi hakkında bilgi vermektedir. Kompleks **1**'de en şiddetli kırmızı noktalar N-H···Cl ve N-H···S moleküller arası hidrojen bağlarına ait etkileşimlerdir. Kompleks **2**'de N-H···Cl moleküller arası hidrojen bağı, kompleks **3**'de O···H/H···O etkileşimi, kompleks **5**'de N-H···Cl ve N-H···S moleküller arası hidrojen bağları,

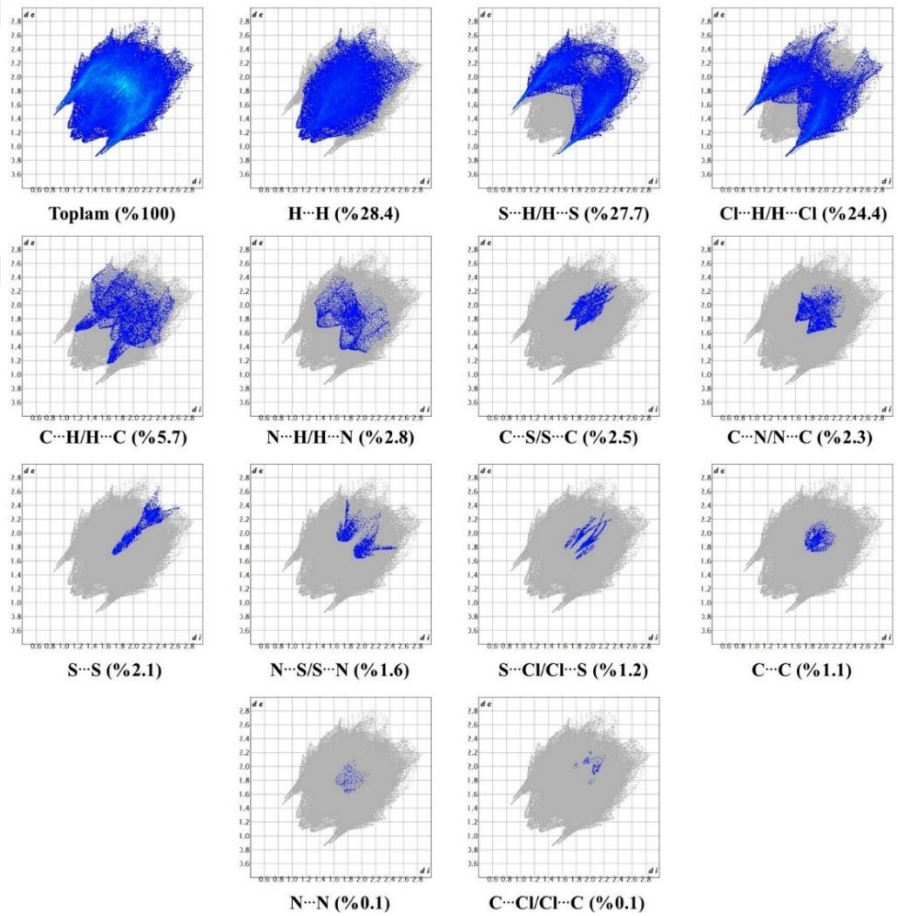
kompleks **6**'da H…H, Sb···C/C···Sb (tiyofen halkası) etkileşimleri ile N-H···Cl moleküller arası hidrojen bağı, kompleks **8**'de N-H···Br moleküller arası hidrojen bağı, kompleks **9**'da H···H etkileşimi, kompleks **11**'de Sb···C/C···Sb (tiyofen halkası) ve Sb···Br/Br···Sb etkileşimleri, kompleks **12**'de N-H···Br moleküller arası hidrojen bağı, kompleks **13**'de N-H···I ve S-H···I moleküller arası hidrojen bağları, kompleks **16**'da H···H etkileşimi en şiddetli kırmızı noktaları temsil etmektedir.

Hirshfeld yüzey analizi çalışması yapılan komplekslerin molekül yapıları, d_{norm}, şekil indeksi ve eğrilik haritaları ile iki boyutlu parmak izi grafikleri Şekil 127-148 'de verilmiştir. Şekil indeksi ve eğrilik, sırasıyla -1,0 ila 1,0 Å ve -4,0 ila 0,4 Å aralığında haritalanmıştır. Şekil indeksindeki kırmızı bölgeler kristaldeki oyukları temsil ederken, mavi bölgeler tümseklere karşılık gelmektedir. Kristal yapılarda π-π etkileşiminden kaynaklanan istifleme, şekil indeksi haritalarında kırmızı ve mavi üçgenler olarak görünmektedir. Ancak komplekslerin şekil indekslerinde kırmızı ve mavi üçgenlerin bulunmaması, π-π etkileşiminin olmadığının kanıtıdır. Eğrilik haritalarındaki sarı ve kırmızı noktalar, güçlü hidrojen bağlarını gösterir (Şekil 1.129, Şekil 1.130).

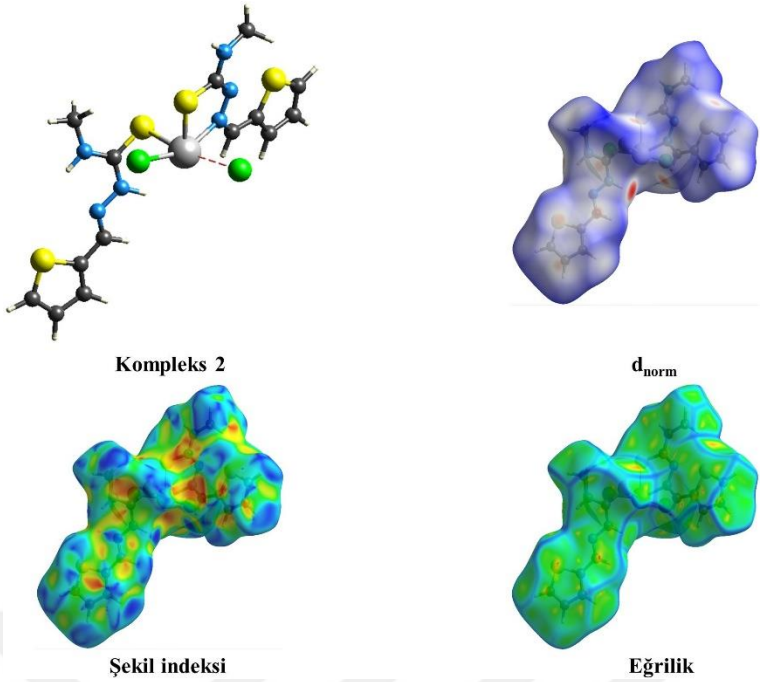
Parmak izi grafikleri çeşitli atomların arasındaki etkileşimlerin Hirshfeld yüzeyinin oluşumuna katkılarını göstermektedir. Bu grafiklerde etkileşimlerin yüzde katkısı verilmektedir. Parmak izi grafiklerinin x ekseni d_i, y ekseni ise d_e'den oluşmaktadır. Grafiklerde etkileşimler mavi alanla, toplam katkı ise gri alanla temsil edilmektedir. En güçlü etkileşimler sırasıyla H···H (%28.4) (**1**), H···H (%31.0) (**2**), H···H (%38.5) (**3**), H···H (%43.3) (**5**), H···H (%32.5) (**6**), H···H (%29.4) (**8**), H···H (%33.0) (**9**), Br···H/H···Br (%33.7) (**11**), H···H (%32.4) (**12**), I···H/H···I (%26.0) (**13**), H···H (%25.9) (**16**)'dır (Şekil 1.131, Şekil 1.132). Kristal paketlenmesine katkıda bulunan diğer tüm etkileşimler Tablo 3.16'da verilmiştir.



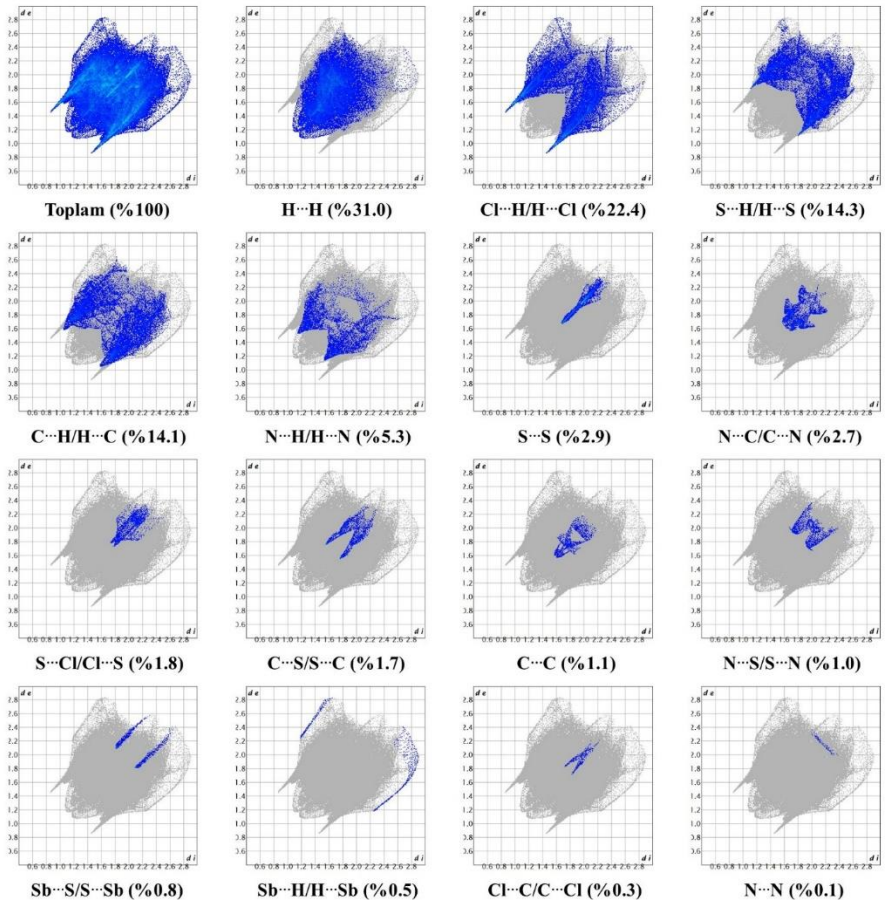
Şekil 3.127. Kompleks **1**'in molekül yapısı, dnorm, şekil indeksi ve eğrilik indeksi



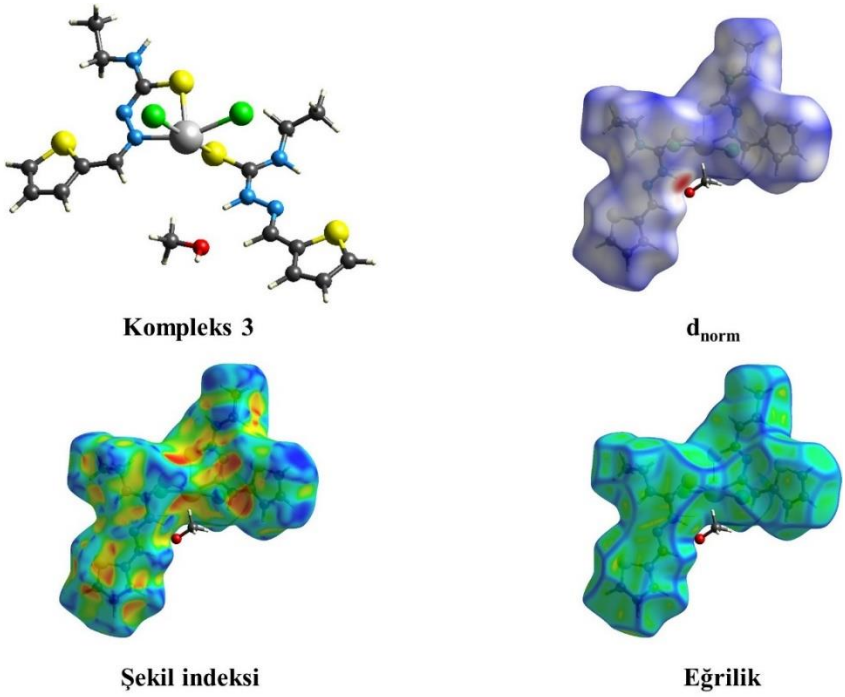
Şekil 3.128. Kompleks **1**'in hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimlerin 2 boyutlu parmak izi grafikleri



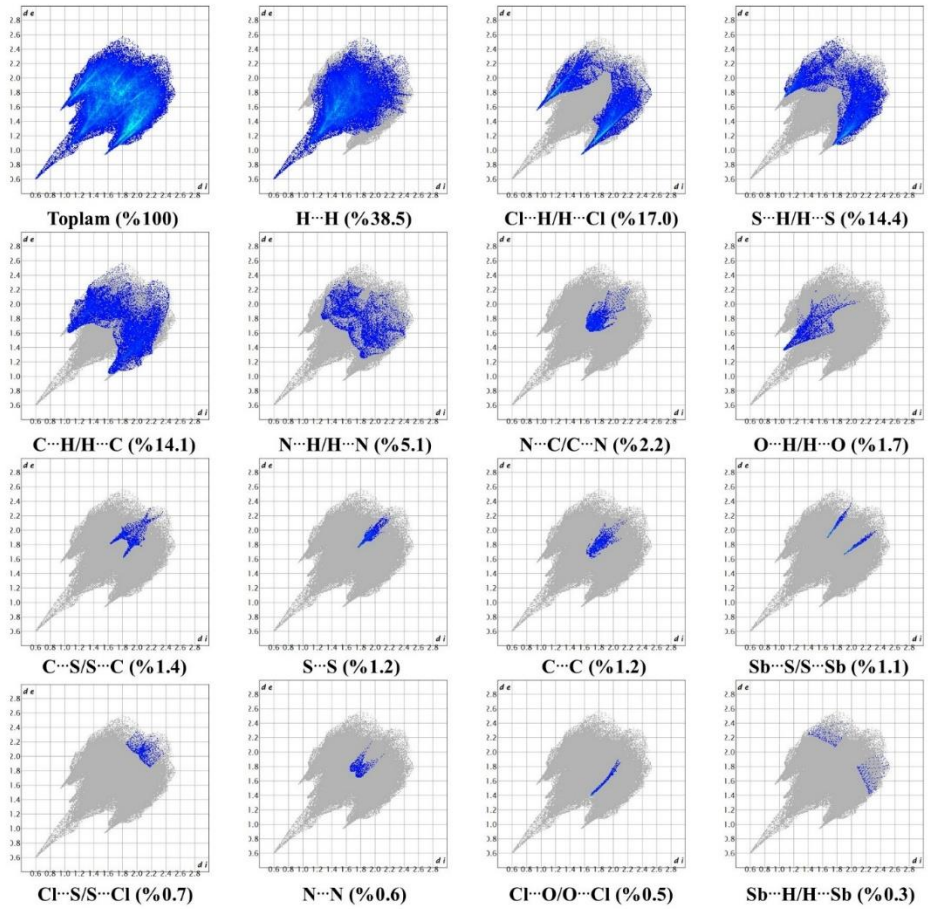
Şekil 3.129. Kompleks **2**'in molekül yapısı, dnorm, şekil indeksi ve eğrilik indeksi



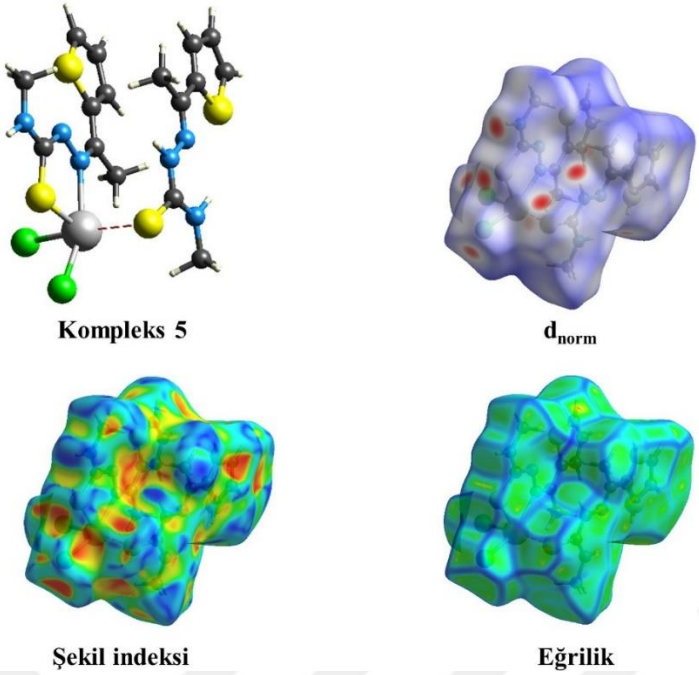
Şekil 3.130. Kompleks **2**'in hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimlerin 2 boyutlu parmak izi grafikleri



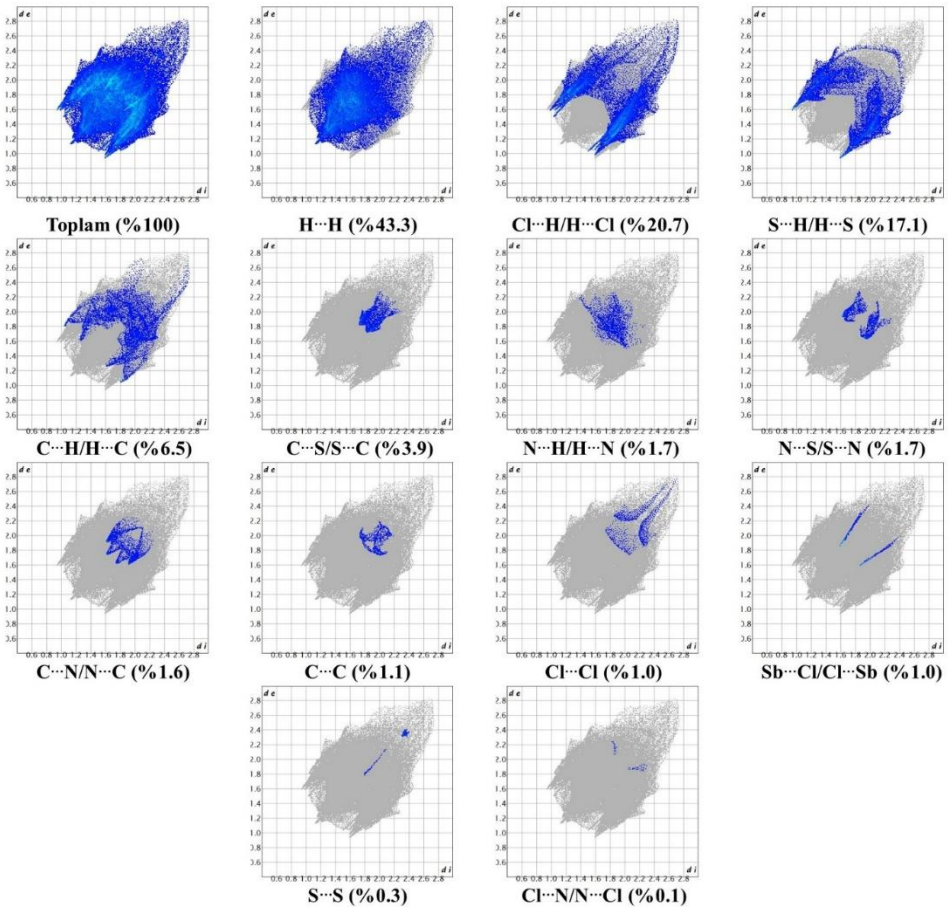
Şekil 3.131. Kompleks **3**'ün molekül yapısı, dnorm, şekil indeksi ve eğrilik indeksi



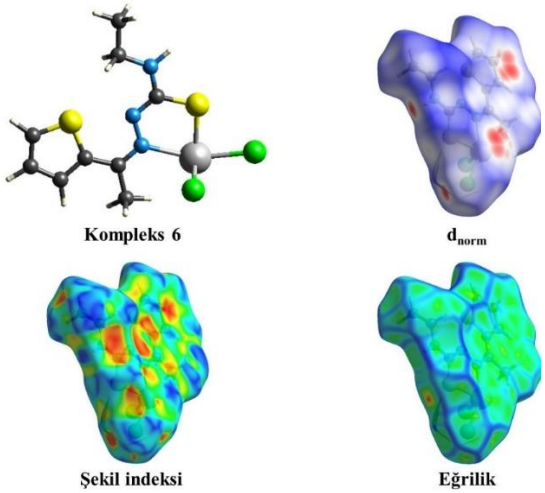
Şekil 3.132. Kompleks **3**'ün hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimlerin 2 boyutlu parmak izi grafikleri



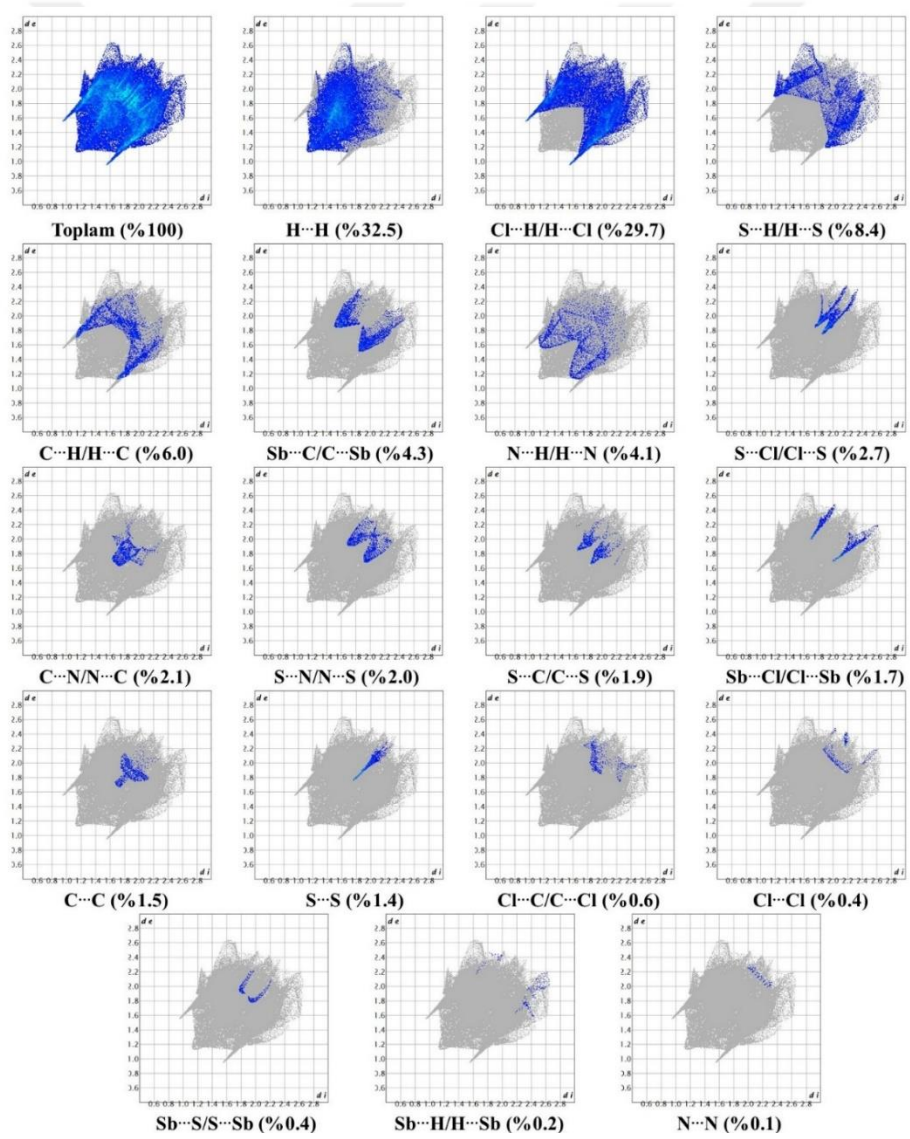
Şekil 3.133. Kompleks **5**'in molekül yapısı, dnorm, şekil indeksi ve eğrilik indeksi



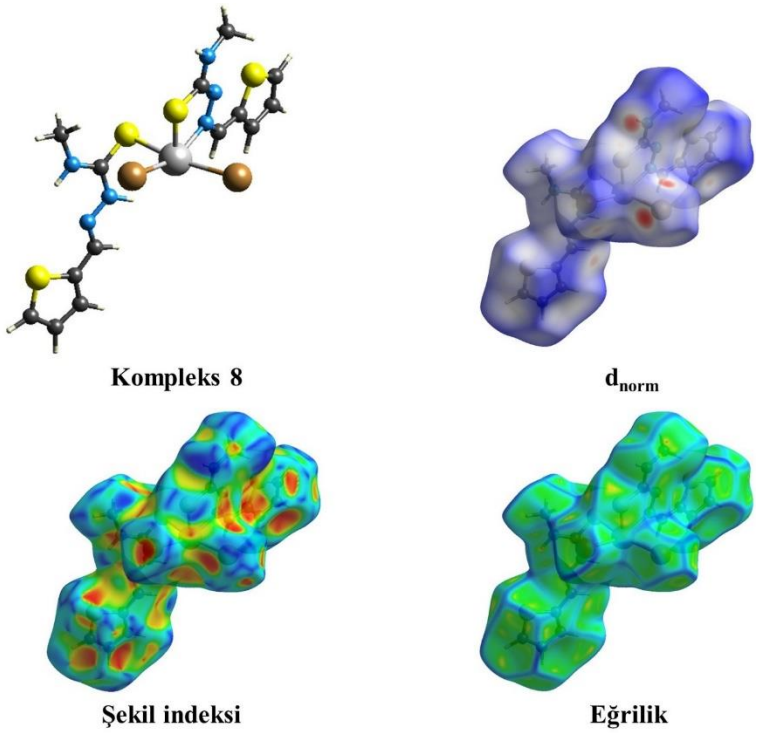
Şekil 3.134. Kompleks **5**'in hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimlerin 2 boyutlu parmak izi grafikleri



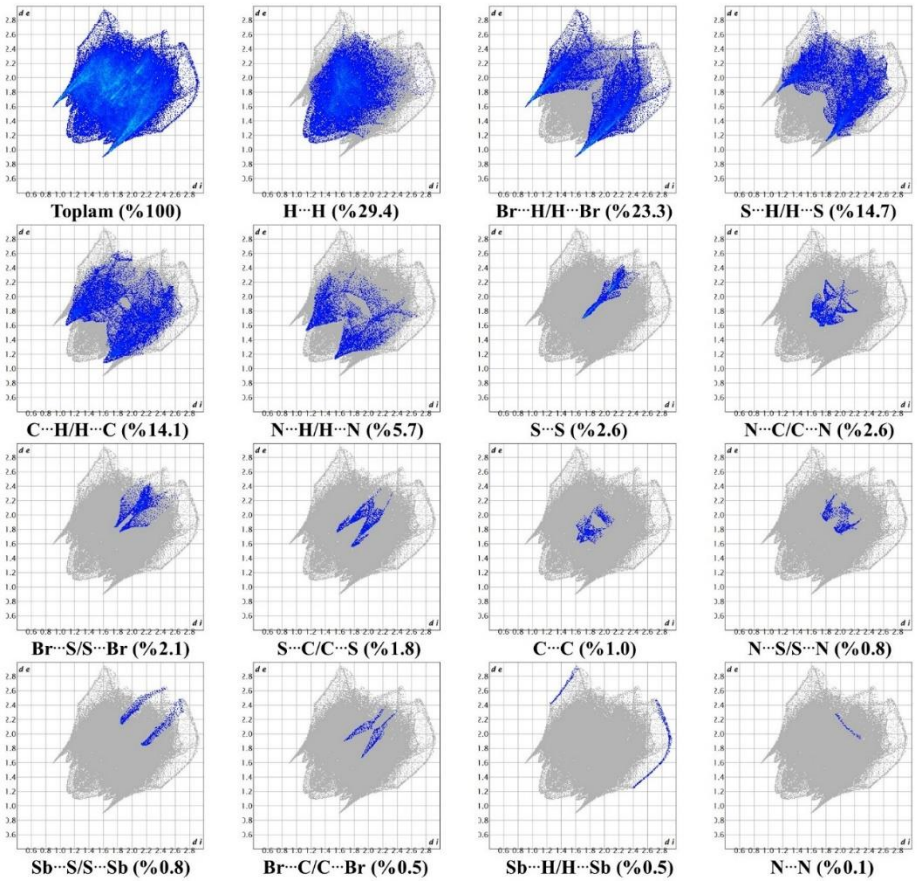
Şekil 3.135. Kompleks **6**'ın molekül yapısı, dnorm, şekil indeksi ve eğrilik indeksi



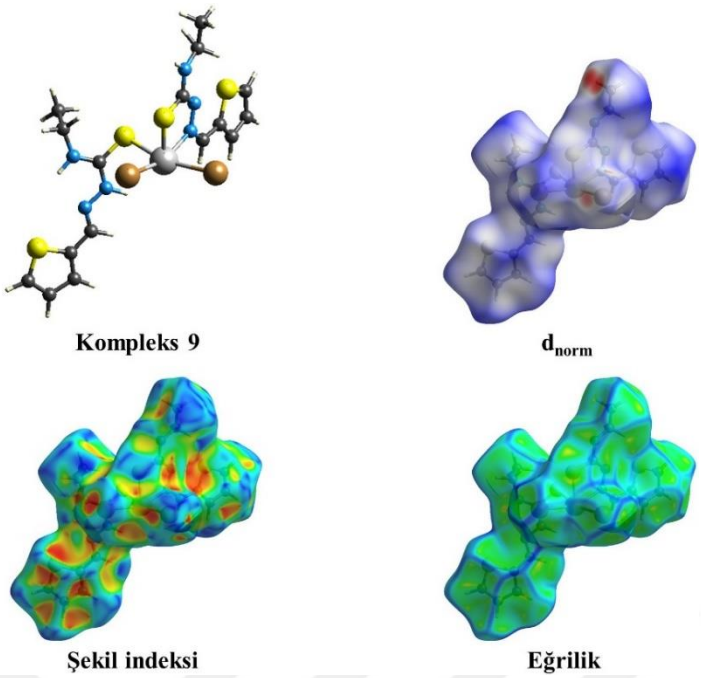
Şekil 3.136. Kompleks **6**'ın hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimlerin 2 boyutlu parmak izi grafikleri



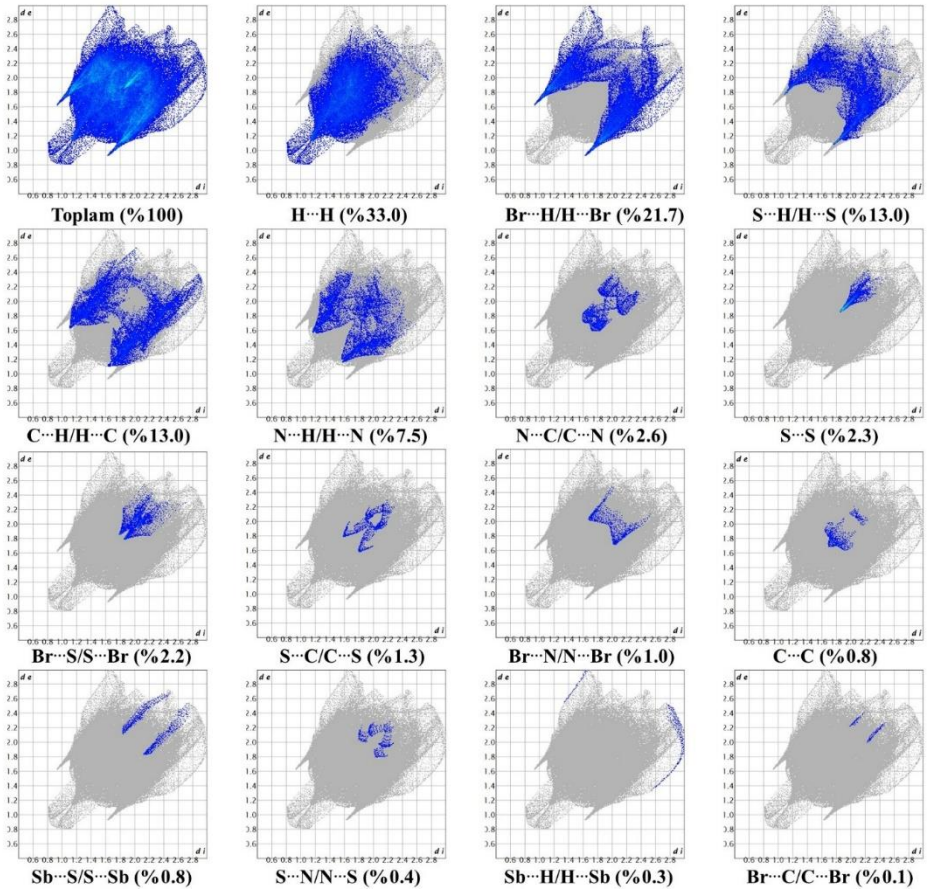
Şekil 3.137. Kompleks **8**'in molekül yapısı, dnorm, şekil indeksi ve eğrilik indeksi



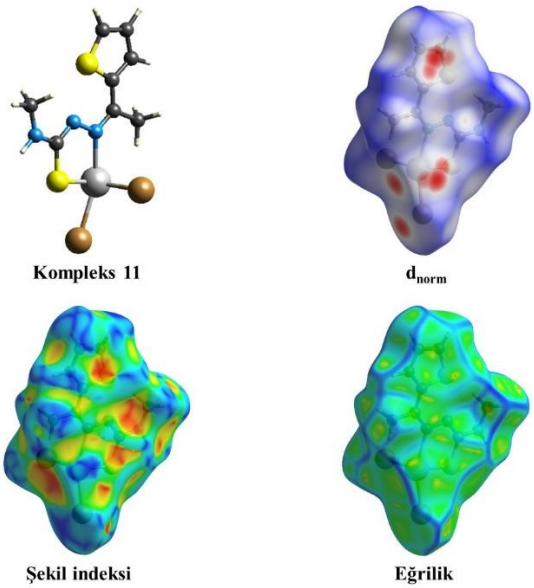
Şekil 3.138. Kompleks **8**'in hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimlerin 2 boyutlu parmak izi grafikleri



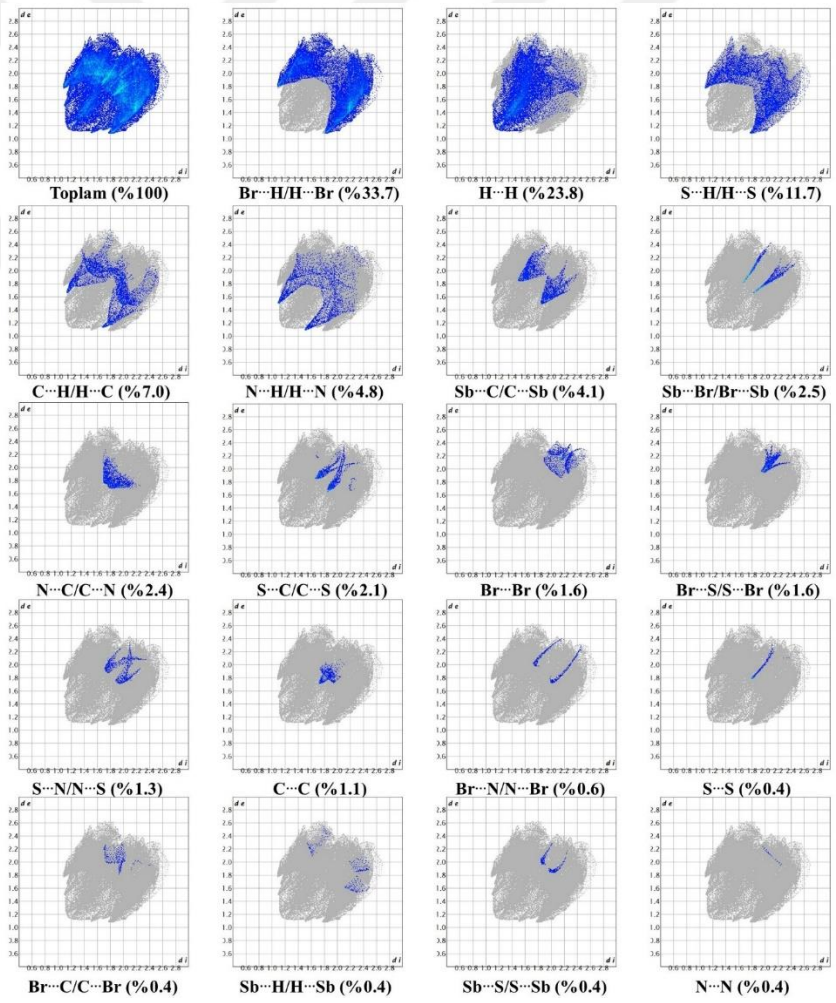
Şekil 3.139. Kompleks **9**'un molekül yapısı, dnorm, şekil indeksi ve eğrilik indeksi



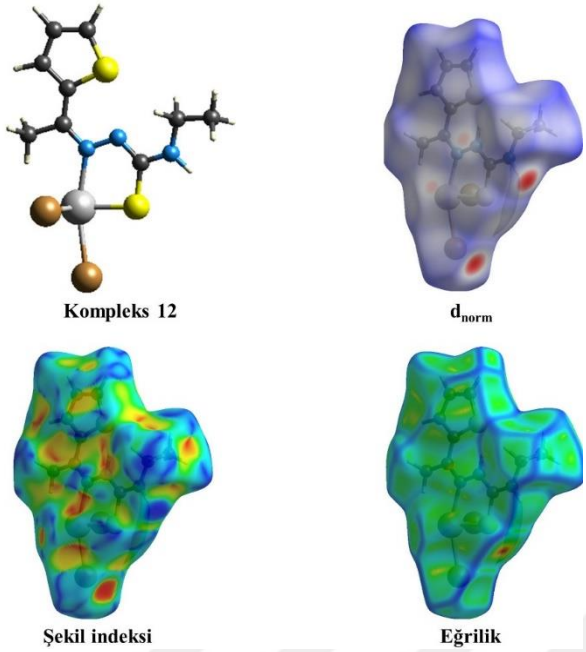
Şekil 3.140. Kompleks **9**'un hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimlerin 2 boyutlu parmak izi grafikleri



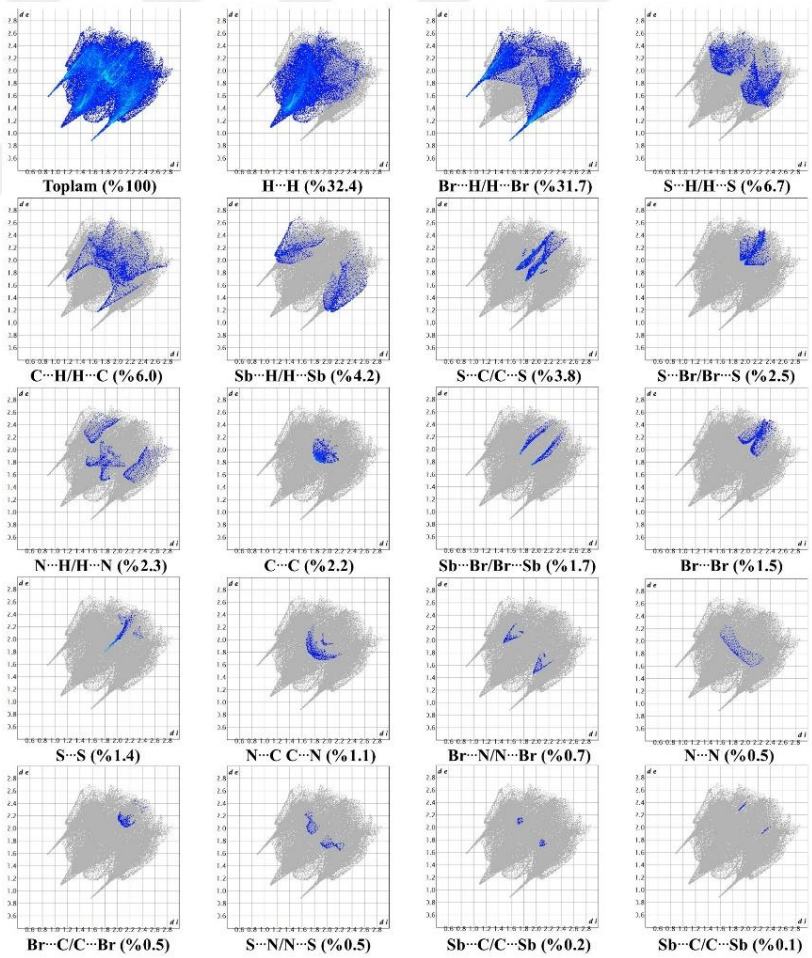
Şekil 3.141. Kompleks **11**'in molekül yapısı, dnorm, şekil indeksi ve eğrilik indeksi



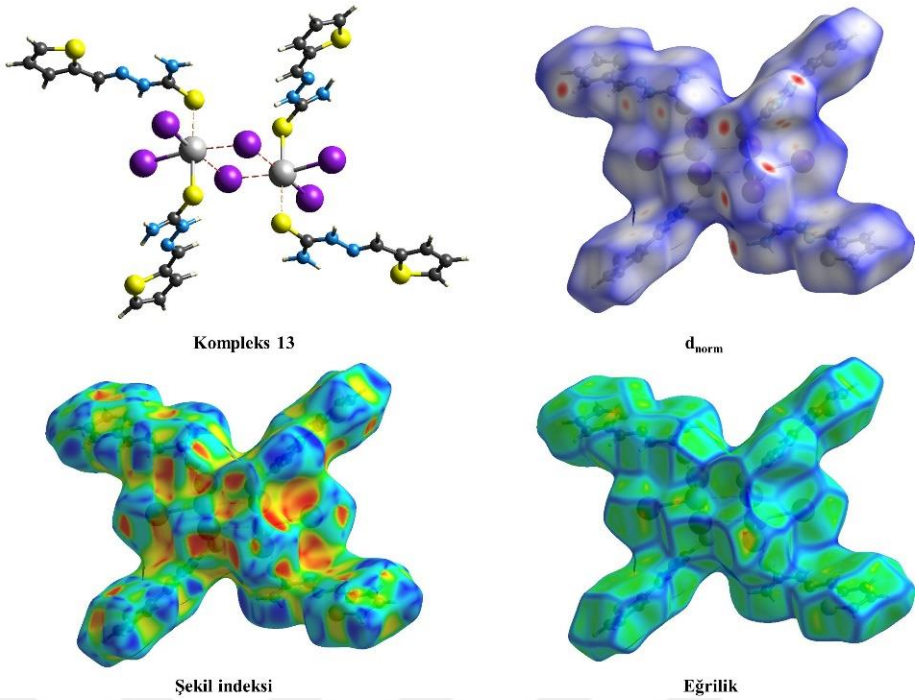
Şekil 3.142. Kompleks **11**'in hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimlerin 2 boyutlu parmak izi grafikleri



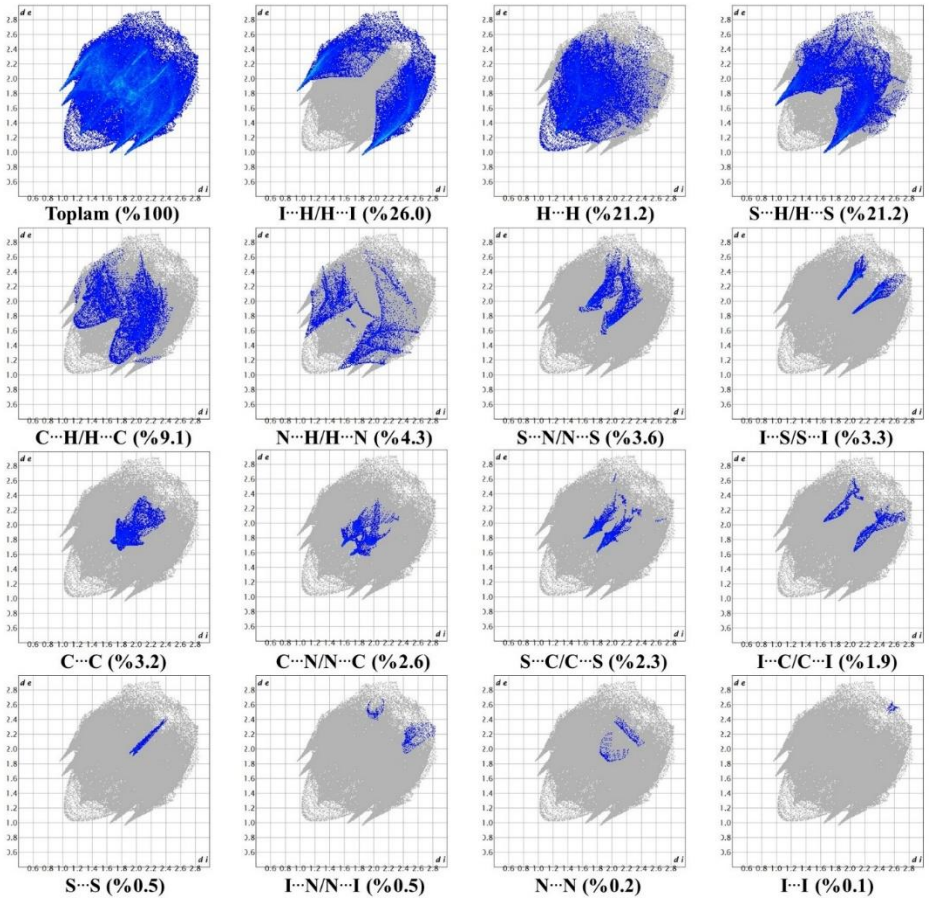
Şekil 3.143. Kompleks **12**'in molekül yapısı, dnorm, şekil indeksi ve eğrilik indeksi



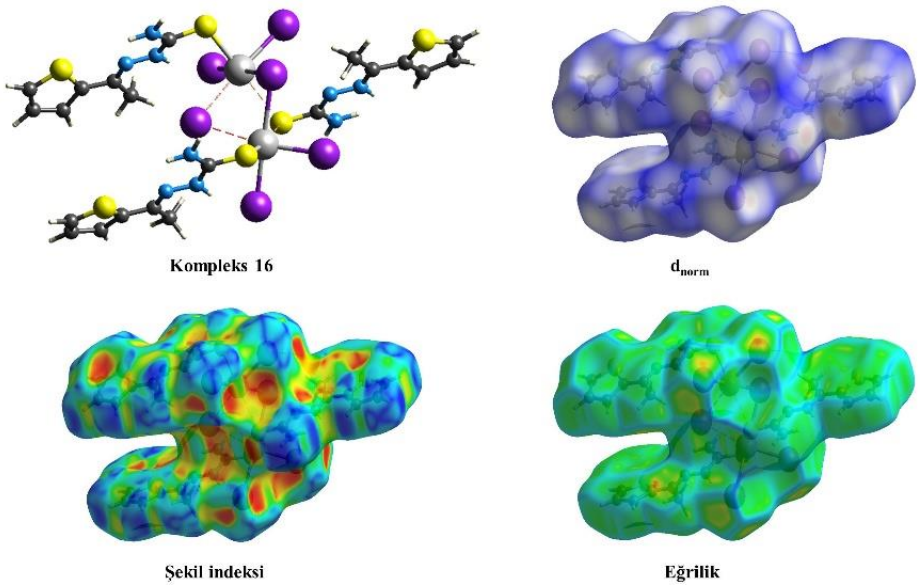
Şekil 3.144. Kompleks **12**'in hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimlerin 2 boyutlu parmak izi grafikleri



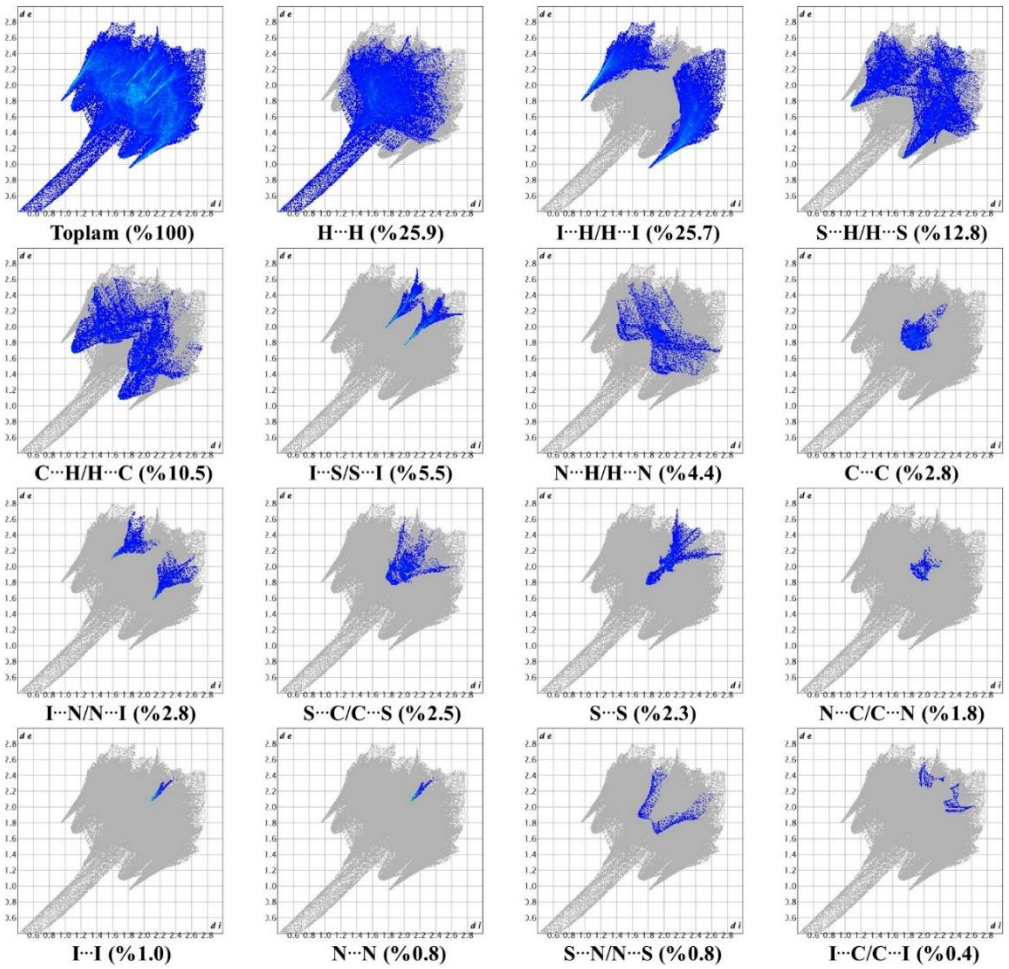
Şekil 3.145. Kompleks **13**'ün molekül yapısı, dnorm, şekil indeksi ve eğrilik indeksi



Şekil 3.146. Kompleks **13**'ün hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimlerin 2 boyutlu parmak izi grafikleri



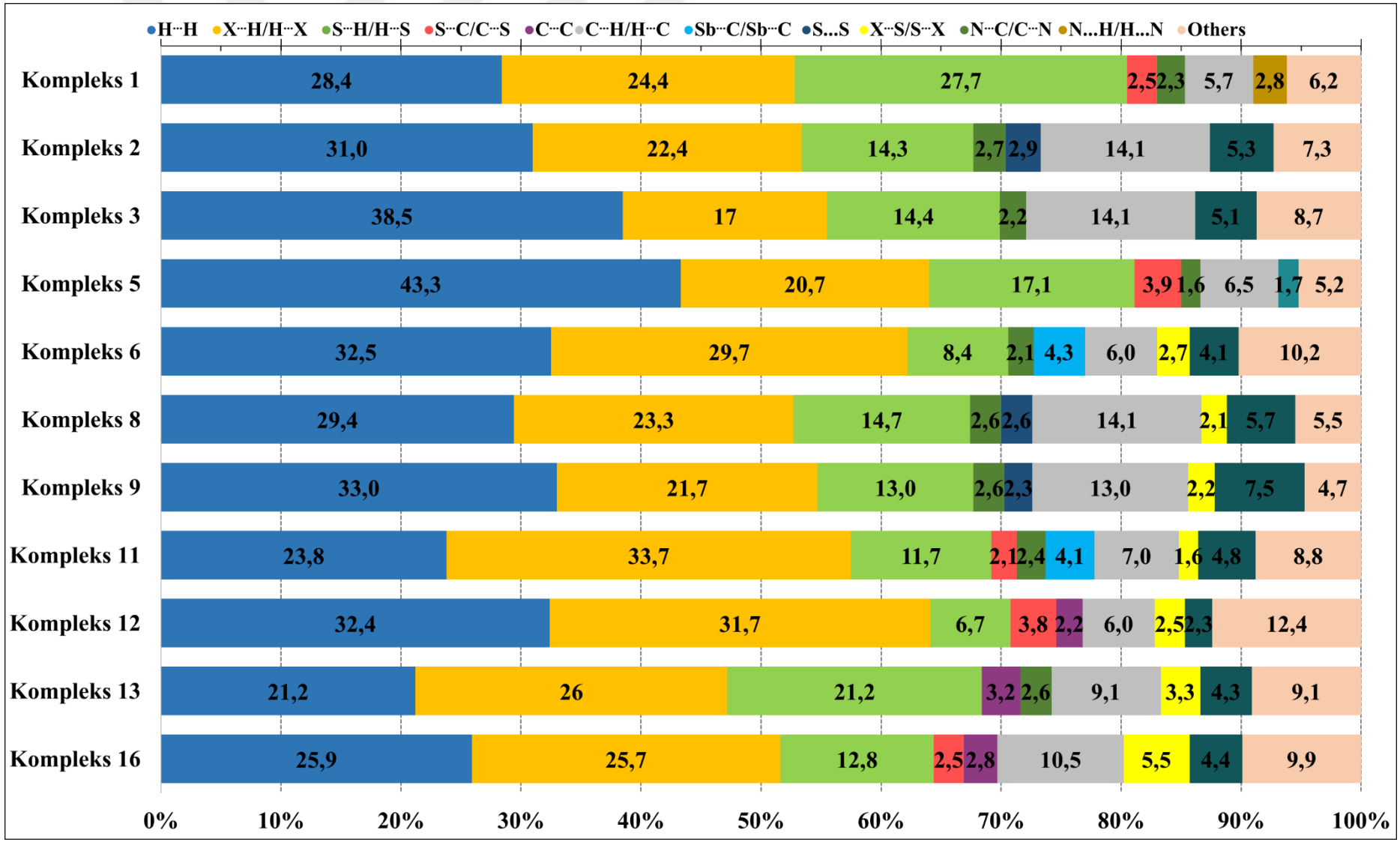
Şekil 3.147. Kompleks **16**'ın molekül yapısı, dnorm, şekil indeksi ve eğrilik indeksi



Şekil 3.148. Kompleks **16**'ın hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimlerin 2 boyutlu parmak izi grafikleri

Tablo 3.16. Antimon(III) halojenür komplekslerinde Hirshfeld yüzeyine temas katkıları (%)

Etkileşimler	1	2	3	5	6	8	9	11	12	13	16
H···H	28.4	31.0	38.5	43.3	32.5	29.4	33.0	23.8	32.4	21.2	25.9
X···H/H···X	24.4	22.4	17.0	20.7	29.7	23.3	21.7	33.7	31.7	26.0	25.7
S···H/H···S	27.7	14.3	14.4	17.1	8.4	14.7	13.0	11.7	6.7	21.2	12.8
C···H/H···C	5.7	14.1	14.1	6.5	6.0	14.1	13.0	7.0	6.0	9.1	10.5
N···H/H···N	2.8	5.3	5.1	1.7	4.1	5.7	7.5	4.8	2.3	4.3	4.4
X···X	-	-	-	1.0	0.4	-	-	1.6	1.5	0.1	1.0
S···S	2.1	2.9	1.2	0.3	1.4	2.6	2.3	0.4	1.4	0.5	2.3
N···N	0.1	0.1	0.6	-	0.1	0.1	-	0.1	0.5	0.2	0.8
X···O/O···X	-	-	0.5		-	-	-	-	-	-	-
X···S/S···X	1.2	1.8	0.7	-	2.7	2.1	2.2	1.6	2.5	3.3	5.5
X···C/C···X	0.1	0.3	-	-	0.6	0.5	0.1	0.4	0.5	1.9	0.4
S···C/C···S	2.5	1.7	1.4	3.9	1.9	1.8	1.3	2.1	3.8	2.3	2.5
S···N/N···S	1.6	1.0	-	1.7	2.0	0.8	0.4	1.3	0.5	3.6	0.8
C···C	1.1	1.1	1.2	1.1	1.5	1.0	0.8	1.1	2.2	3.2	2.8
N···C/C···N	2.3	2.7	2.2	1.6	2.1	2.6	2.6	2.4	1.1	2.6	1.8
H···O/O···H	-		1.7	-	-	-	-	-	-	-	-
Sb···X/X···Sb	-	-	-	1.0	1.7	-	-	2.5	1.7	-	-
Sb···H/H···Sb	-	0.5	0.3	-	0.2	0.5	0.3	0.4	4.2	-	-
Sb···S/S···Sb	-	0.8	1.1	-	0.4	0.8	0.8	0.4	0.1	-	-
Sb···C/C···Sb	-	-	-	-	4.3	-	-	4.1	0.2	-	-
X···N/N···X	-	-	-	0.1	-	-	1.0	0.6	0.7	0.5	2.8



Şekil 3.149. Moleküller arası temasların komplekslerde Hirshfeld yüzey alanına katkıları

3.10 Antibakteriyel ve Antikanser Aktivite Çalışmaları

Sentezlenen antimon(III) halojenür komplekslerinin ve bunların tiyosemikarbazon türevi ligandlarının insan meme kanseri hücre hattına (MCF-7) karşı çoğalmayı önleyici aktiviteleri değerlendirilmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda IC_{50} değerleri 8.5 ile >30 μM aralığında tespit edilmiştir. Kullanılan tüm ligandların IC_{50} değerleri >30 μM olarak bulunmuş ve herhangi bir aktivite göstermedikleri belirlenmiştir. Sentezlenen kompleklerin içerisinden kompleks 2 ve kompleks 8'in IC_{50} değeri 8.5 μM ve 9.2 μM olarak bulunmuş ve en aktif maddeler olarak belirlenmiştir. Ayrıca antimon(III) klorür komplekslerinin antimon(III) bromür komplekslerinden, antimon(III) bromür komplekslerinin ise antimon(III) iyodür komplekslerinden daha aktif oldukları belirlenmiştir. Tüm ligand ve antimon(III) halojenür komplekslerinin IC_{50} değerleri cisplatin ile birlikte Tablo 3.17'de verilmiştir.

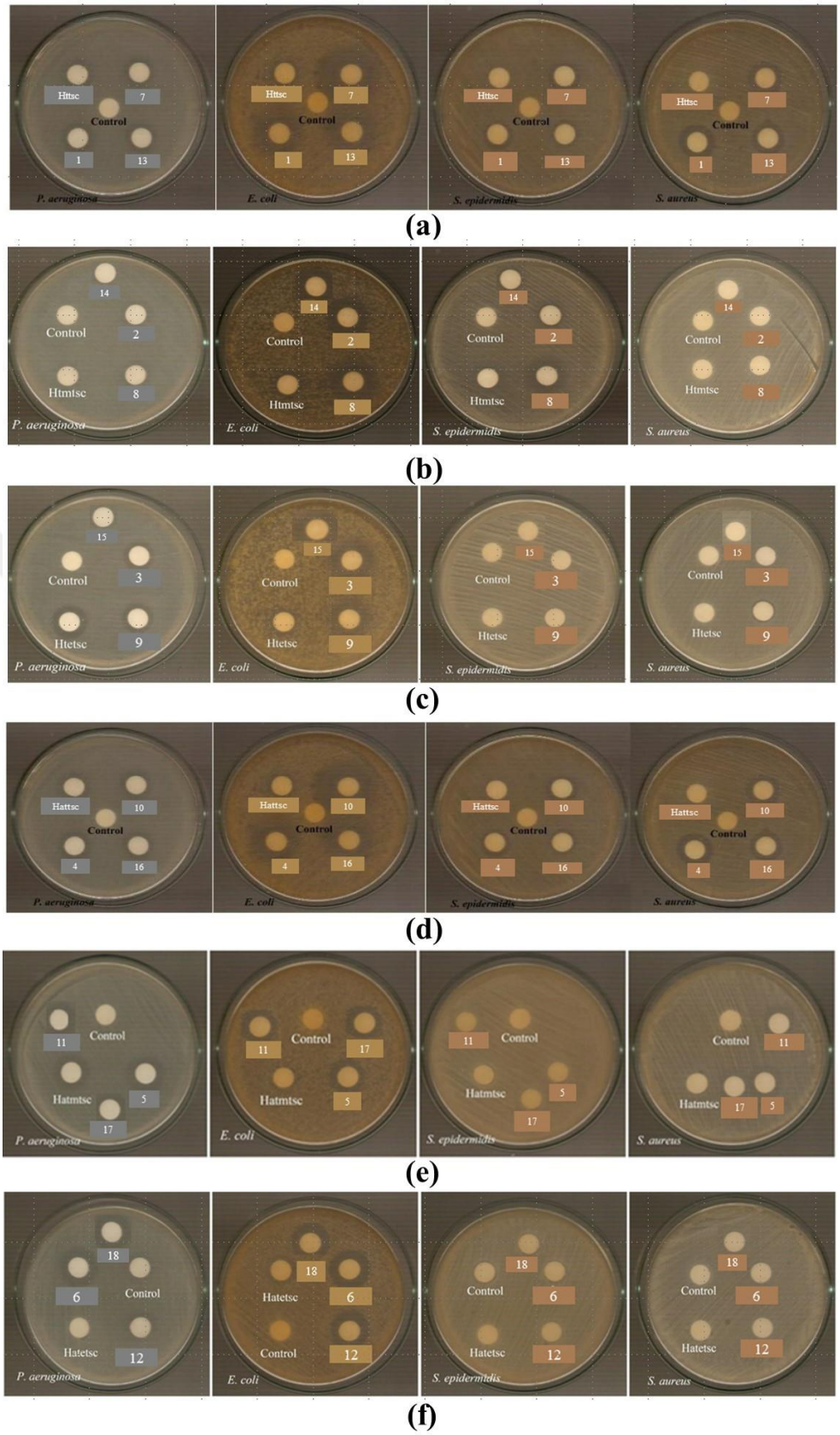
Tablo 3.17. Sentezlenen ligand ve antimon(III) halojenür komplekslerinin MCF-7 hücresine karşı antikanser aktiviteleri

Bileşikler	IC_{50} (μM)	Ref.
Httsc	>30	*
Htmtsc	>30	*
Htetsc	>30	*
Hattsc	>30	*
Hatmtsc	>30	*
Hatetsc	>30	*
1	>30	*
2	8.5±0.5	*
3	15.5±0.6	*
4	>30	*
5	>30	*
6	>30	*
7	>30	*
8	9.2±0.5	*
9	19.1±1.0	*
10	>30	*
11	>30	*
12	>30	*
13	>30	*
14	>30	*
15	>30	*
16	>30	*
17	>30	*
18	>30	*
cisplatin	5.5±0.4	[83]

Sentezlenen tiyosemikarbazon türevi ligandların ve antimon(III) halojenür komplekslerinin antibakteriyel aktivitesi, agar difüzyon tahlili ile gram negatif (*P. aeruginosa, E. coli*) ve gram pozitif (*S. epidermidis ve S. aureus*) bakterilere karşı test edilmiştir. 10 mm çapındaki kağıt diskler maddelerin solüsyonuna (1 mM) batırıldı. Diskler agar plaklarına yerleştirildi ve 37°C'de 20 saat inkübe edildi. Komplekslerin IZ aralığı gram negatif bakterilere karşı 11,2-17,4 mm aralığında iken gram pozitif bakterilere karşı 9,0-10,1 mm olarak bulunmuştur (Tablo 3.18). Kompleksler gram pozitif bakterilerin aksine gram negatif bakterilere karşı seçicilik göstermiştir. Ayrıca ligand bileşikleri gram pozitif bakterilere karşı aktivite göstermezken gram negatiflere karşı aktivite sergilemektedir. Özellikler antiproliferatif aktivite gösteren bileşiklerin antibakteriyel etkiye de sahip oldukları belirlenmiştir.

Tablo 3.18. Sentezlenen ligand ve antimon(III) halojenür komplekslerinin gram negatif ve gram pozitif bakterilere karşı antibakteriyel aktiviteleri

	IZ (mm)				**Ref.**
Bileşikler	***P. aeruginosa***	***E. coli***	***S. epidermidis***	***S. aureus***	
Httsc	9.1±0.5	11.5±0.8	9.0±0.0	9.0±0.0	*
Htmtsc	9.2±0.4	12.0±1.1	9.0±0.0	9.0±0.0	*
Htetsc	14.8±1.2	11.0±0.0	9.0±0.0	9.0±0.0	*
Hattsc	9.4±0.7	10.5±0.3	9.0±0.0	9.0±0.0	*
Hatmtsc	11.2±0.5	11.5±0.9	9.0±0.0	9.0±0.0	*
Hatetsc	12.2±0.5	11.4±0.5	9.0±0.0	9.0±0.0	*
1	13.8±1.0	14.2±0.2	9.0±0.0	9.0±0.0	*
2	11.3±1.3	17.2±1.1	10.1±0.8	9.0±0.0	*
3	13.5±1.3	17.3±1.3	9.1±0.2	10.1±1.3	*
4	10.4±0.1	11.5±0.5	9.0±0.0	9.0±0.0	*
5	13.9±0.5	14.4±0.9	9.0±0.0	9.0±0.0	*
6	14.8±1.1	16.2±0.7	9.0±0.0	9.0±0.0	*
7	14.2±1.1	14.6±0.4	9.0±0.0	9.0±0.0	*
8	11.2±1.2	17.4±1.7	9.8±0.9	9.0±0.0	*
9	12.8±0.9	15.0±0.2	9.4±0.5	9.9±1.0	*
10	9.7±0.4	10.9±1.1	9.2±0.0	9.0±0.0	*
11	13.5±1.1	14.3±0.8	9.0±0.0	9.0±0.0	*
12	13.5±0.9	15.5±0.9	9.0±0.0	9.0±0.0	*
13	14.8±1.3	14.9±0.2	9.0±0.0	9.0±0.0	*
14	10.2±0.4	15.3±1.1	9.2±0.4	9.0±0.0	*
15	11.2±1.1	13.0±0.5	9.1±0.2	9.6±1.1	*
16	9.6±0.3	10.4±0.7	9.1±0.0	9.0±0.0	*
17	11.7±1.2	13.2±0.4	9.0±0.0	9.0±0.0	*
18	12.5±0.7	15.1±0.6	9.0±0.0	9.0±0.0	*



Şekil 3.150. **1**, **7**, **10** ve Httsc (a), **2**, **8**, **14** ve Htmtsc (b), **3**, **9**, **15** ve Htetsc (c), **4**, **10**, **16** ve Hattsc (d), **5**, **11**, **17** ve Hatmtsc (e) ve **6**, **12**, **18** ve Hatetsc (f) 'nin 1 mM'de P. aeruginosa, E. coli, S. epidermidis ve S. aureus'a karşı inhibisyon bölgeleri (mm)

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Gerçekleştirilen tez çalışması kapsamında altı adet tiyosemikarbazon türevi olan tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon, tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon, tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazon, 2-asetiltiyofen tiyosemikarbazon, 2-asetiltiyofen-N-metil tiyosemikarbazon, 2-asetiltiyofen-N-etil tiyosemikarbazon ligandları sentezlenmiştir. Sentezlenen bu ligandların antimon(III) klorür, antimon(III) bromür ve antimon(III) iyodür ile oluşturduğu {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Httsc)$_3(\mu_2$-Cl)$SbCl_3(\eta^1$-S-(Httsc)]} (**1**), {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Htmtsc))(κ^2-N^3,S-(Htmtsc))]} (**2**), {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Htetsc))(κ^2-N^3,S-(Htetsc))]}.(CH_3OH) (**3**), {[$SbCl_2(\mu_2$-Cl)(η^1-S-(Hattsc)$_2]_2$} (**4**), [$SbCl_2(\eta^1$-S-(Hatmtsc)(κ^2-N^3,S-(Hatmtsc))]} (**5**), {[$SbCl_2(\kappa^2$-N^3,S-(Hatetsc))]} (**6**), {[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Httsc))(κ^2-N^3,S-(Httsc))]} (**7**), {[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Htmtsc))(κ^2-N^3,S-(Htmtsc))]} (**8**), {[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Htetsc))(κ^2-N^3,S-(Htetsc))]} (**9**), {[$SbBr_2(\mu_2$-Br)(η^1-S-(Hattsc)$_2]_2$} (**10**), {[$SbBr_2(\kappa^2$-N^3,S-(Hatmtsc))]} (**11**), {[$SbBr_2(\kappa^2$-N^3,S-(Hatetsc))]} (**12**), {[$SbI_2(\mu_2$-I)(η^1-S-(Httsc)$_2]_2$} (**13**), {[$SbI_2(\eta^1$-S-(Htmtsc))(κ^2-N^3,S-(Htmtsc))]} (**14**), {[$SbI_2(\eta^1$-S-(Htetsc))(κ^2-N^3,S-(Htetsc))]} (**15**), {[$SbI_2(\eta^1$-S-Hattsc)$(\mu_2$-I)$_2(\mu_2$-S-Hattsc)$SbI_2(\eta^1$-S-Hattsc)]} (**16**), {[$SbI_2(\eta^1$-S-(Hatmtsc))(κ^2-N^3,S-(Hatmtsc))]} (**17**) ve {[$SbI_2(\eta^1$-S-(Hatetsc))(κ^2-N^3,S-(Hatetsc))]} (**18**) kompleksleri çeşitli çözücü ve molar stokiyometrik oranlardaki reaksiyonlar sonucu elde edilmiştir. Elde edilen ligand ve antimon(III) halojenür komplekslerinin kimyasal yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

Tiyofen-2-karbaldehit ve 2-asetiltiyofenin, tiyosemikarbazitler ile 1:1 stokiyometrik oranlardaki Schiff bazı reaksiyonu sonucunda tiyosemikarbazon türevi ligandlar sentezlenmiştir. Httsc ligandının antimon(III) klorür ve antimon(III) iyodür ile 2:1 stokiyometrik oranlardaki asetonitril/diklorometan ortamındaki reaksiyonu sonucu {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Httsc)$_3(\mu_2$-Cl)$SbCl_3(\eta^1$-S-(Httsc)]} (**1**) ve {[$SbI_2(\mu_2$-I)(η^1-S-(Httsc)$_2]_2$} (**13**), antimon(III) bromür ile 2:1 stokiyometrik oranlardaki metanol ortamındaki reaksiyonu sonucu {[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Httsc))(κ^2-N^3,S-(Httsc))]} (**7**) elde edilmiştir. Htmtsc, Htetsc ve Hattsc ligandlarının antimon(III) halojenürler ile metanol (kompleks **8** için: asetonitril/metanol) içerisindeki 2:1 molar stokiyometrik oranlardaki (kompleks **16** için 3:2) reaksiyonu ile {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Htmtsc))(κ^2-N^3,S-(Htmtsc))]} (**2**), {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Htetsc))(κ^2-N^3,S-(Htetsc))]}.(CH_3OH) (**3**), {[$SbCl_2(\mu_2$-Cl)(η^1-S-(Hattsc)$_2]_2$} (**4**), {[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Htmtsc))(κ^2-N^3,S-(Htmtsc))]} (**8**), {[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Htetsc))(κ^2-N^3,S-(Htetsc))]} (**9**), {[$SbBr_2(\mu_2$-Br)(η^1-S-

(Hattsc)$_2$]$_2$} (**10**), {[SbI$_2$(η^1-S-(Htmtsc))(κ^2-N^3,S-(Htmtsc))]} (**14**), {[SbI$_2$(η^1-S-(Htetsc))(κ^2-N^3,S-(Htetsc))]} (**15**), {[SbI$_2$(η^1-S-Hattsc)(μ_2-I)$_2$(μ_2-S-Hattsc)SbI$_2$(η^1-S-Hattsc)]} (**16**) kompleksleri sentezlenmiştir. Hatmtsc ligandının antimon(III) klorür ve antimon(III) iyodür ile 2:1 molar stokiyometrik oranlardaki metanol içerisindeki reaksiyonu ile [SbCl$_2$(η^1-S-(Hatmtsc)(κ^2-N^3,S-(Hatmtsc))]} (**5**) ve {[SbI$_2$(η^1-S-(Hatmtsc))(κ^2-N^3,S-(Hatmtsc))]} (**17**), antimon(III) bromür ile 1:1 stokiyometrik oranlardaki reaksiyonundan {[SbBr$_2$(κ^2-N^3,S-(Hatmtsc))]} (**11**) kompleksi sentezlenmiştir. Hatetsc ligandının antimon(III) halojenürlerle metanol içerisindeki 1:1 stokiyometrik oranlardaki reaksiyonları ile {[SbCl$_2$(κ^2-N^3,S-(Hatetsc))]} (**6**) ve {[SbBr$_2$(κ^2-N^3,S-(Hatetsc))]} (**12**), 2:1 stokiyometrik oranlardaki reaksiyonundan ise {[SbI$_2$(η^1-S-(Hatetsc))(κ^2-N^3,S-(Hatetsc))]} (**18**) kompleksi sentezlenmiştir. Sentezlenen ligand bileşikleri ile antimon(III) klorür ve antimon(III) bromür kompleksleri sarı, antimon(III) iyodür kompleksleri ise turuncu renktedir. Sentezlenen ligand ve antimon(III) halojenür kompleksleri yüksek verimlerde elde edilmiş, dar erime noktası aralıkları da komplekslerin saf olduklarını göstermektedir. Elde edilen antimon(III) halojenür komplekslerinin molar iletkenlik değerleri 50 $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$'dan az olması komplekslerin nötral halde oldukları göstermektedir.

Sentezlenen ligand ve antimon(III) halojenür komplekslerinin IR spektrumlarındaki karakteristik ν(N^1-H), ν(N^2-H), ν(C=N) ve ν(C=S) bandlarına ait titreşim bandları tespit edilmiştir. Ligandlar ile komplekslerin IR spektrumları kıyaslandığında frekans değerlerinde kaymalar görülmüştür. Özellikle ν(C=S) bandında görülen kaymalar tiyon kükürt atomu üzerinden bağlanmanın gerçekleştiği göstermektedir. Ayrıca 1:1 stokiyometrik oranlardaki komplekslerde ν(N^2-H) bandının gözlenmemesi bu bileşiklerde azometin azot atomu üzerinden bağlanmaya da işaret etmektedir.

Raman spektrumları ile komplekslerdeki antimon-azot, antimon-kükürt ve antimon-halojen bağlarına ilişkin bilgiler edinilmiştir. Tüm komplekslerde antimon-kükürt bağına ait band görülürken, kompleks **2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 14, 15, 17** ve **18**'de antimon-azot bağına ait titreşim frekansları belirlenmiştir. {[SbCl$_2$(η^1-S-(Httsc)$_3$(μ_2-Cl)SbCl$_3$(η^1-S-(Httsc)]} (**1**), {[SbCl$_2$(μ_2-Cl)(η^1-S-(Hattsc)$_2$]$_2$} (**4**), {[SbBr$_2$(μ_2-Br)(η^1-S-(Hattsc)$_2$]$_2$} (**10**)'de μ_2-Cl ve {[SbI$_2$(μ_2-I)(η^1-S-(Httsc)$_2$]$_2$} (**13**)de μ_2-I, {[SbI$_2$(η^1-S-Hattsc)(μ_2-I)$_2$(μ_2-S-Hattsc)SbI$_2$(η^1-S-Hattsc)]} (**16**)'da μ_2-I ve μ_2-S köprüleri ile bağlanması sonucu dimerik yapıdadırlar.

TG-DTA analizleri azot gazı altında 25-1000°C arasında gerçekleştirilerek komplekslerin termal kararlılıkları belirlenmiştir. Buna göre en kararlı kompleks **10** iken (205°C), en az kararlılığa sahip olan ise kompleks **3**'dür (152°C).

Sentezlenen ligand ve komplekslerin ^{1}H ve ^{13}C-NMR spektrumları DMSO çözeltisi içerisinde alınmıştır. 1:1 molar stokiyometride bağlanan komplekslerde (**6**, **11** ve **12**) $N^{2}H$ bağına ait pik gözlemlenmemiştir. Bu da kompleks içerisinde yer alan bir mol ligand molekülünün azometin azot üzerinden bağlanma gösterdiğini belirtmektedir. Ayrıca kompleks **2, 3, 5, 7, 8, 9, 14, 15, 17** ve **18**'de kristal yapı içerisinde nötral ve anyonik bağlı birer ligand bulunduğundan hem ^{1}H-NMR hem de ^{13}C-NMR spektrumlarında her bir pikten ikişer adet görülmüştür. Ligandlara kıyasla komplekslerin ^{13}C-NMR spektrumlarında C=S değerinde görülen kimyasal kayma da tiyon kükürt atomu üzerinden bağlanmayı göstermektedir.

Elde edilen ligand ve antimon(III) halojenür komplekslerinin UV spektrumları dimetilsülfoksit çözücüsü içerisinde hazırlanan $3.33x10^{-6}$M konsantrasyonundaki çözeltilerde ölçülmüştür. UV spektrumlarından elde edilen absorbans değerleriyle Lambert-Beer eşitliği kullanılarak molar absorptivite katsayısı ε hesaplanmıştır. Ligand ve komplekslerde görülen π-π* (>C=C<) ile n-π* (C=S) geçişleri tespit edilmiştir.

Sentezlenen komplekslerden tek kristal X-ışını kırınımı analizine uygun olanların kristal yapıları aydınlatılmıştır. Kristal yapıları aydınlatılan komplekslerin molekül formülleri şu şekildedir: {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Httsc)$_3(\mu_2$-Cl)$SbCl_3(\eta^1$-S-(Httsc)]} (**1**), {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Htmtsc))$(\kappa^2$-N^3,S-(Htmtsc))]} (**2**), {[$SbCl_2(\eta^1$-S-(Htetsc))$(\kappa^2$-N^3,S-(Htetsc))]}.(CH_3OH) (**3**), [$SbCl_2(\eta^1$-S-(Hatmtsc))$(\kappa^2$-N^3,S-(Hatmtsc))]} (**5**), {[$SbCl_2(\kappa^2$-N^3,S-(Hatetsc))]} (**6**), {[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Htmtsc))$(\kappa^2$-N^3,S-(Htmtsc))]} (**8**), {[$SbBr_2(\eta^1$-S-(Htetsc))$(\kappa^2$-N^3,S-(Htetsc))]} (**9**), {[$SbBr_2(\kappa^2$-N^3,S-(Hatmtsc))]} (**11**), {[$SbBr_2(\kappa^2$-N^3,S-(Hatetsc))]} (**12**), {[$SbI_2(\mu_2$-I)$(\eta^1$-S-(Httsc)$_2]_2$} (**13**), {[$SbI_2(\eta^1$-S-Hattsc)$(\mu_2$-I)$_2(\mu_2$-S-Hattsc)$SbI_2(\eta^1$-S-Hattsc)]} (**16**). Bu komplekslerden **1**, **13** ve **16** kompleksleri oktahedral, kompleks **2**, **3**, **5**, **8**, **9** kare piramit, kompleks **6**, **11** ve **12** psödo üçgen çift piramit geometridedir. Kompleks **1**'de iki farklı kimyasal çevreye sahip antimon(III) merkezi bulunmaktadır. Üç ligand molekülü kükürt donör atomlarıyla tiyon formunda nötral olarak birinci antimon(III) iyonuna bağlanmaktadır. Bu antimon(III) iyonuna iki adet klor atomu da koordine olmuştur. İkinci antimon(III) iyonuna ise bir ligand molekülü kükürt donör atomuyla ve üç klor atomu bağlanmıştır. İki antimon(III) iyonunu birbirine μ_2-Cl köprüsü bağlayarak dimerik yapıyı meydana getirmiştir. {[$SbCl_2(\eta^1$-S-

(Htmtsc))(κ^2-N^3,S-(Htmtsc))]} (**2**), {[$SbCl_2$(η^1-S-(Htetsc))(κ^2-N^3,S-(Htetsc))]}.(CH_3OH) (**3**), [$SbCl_2$(η^1-S-(Hatmtsc)(κ^2-N^3,S-(Hatmtsc))]} (**5**),[$SbBr_2$(η^1-S-(Hatmtsc))(κ^2-N^3,S-(Htmtsc))]} (**8**) ve {[$SbBr_2$(η^1-S-(Htetsc))(κ^2-N^3,S-(Htetsc))]} (**9**)'da benzer bağlanma türü görülmektedir. Bu komplekslerde bir ligand molekülü deprotonlanarak anyonik olarak hem azometin azot hem de tiyon kükürt atomu, diğer ligand molekülü ise nötral olarak tiyon kükürt atomu ile bağlanmaktadır. İki halojen atomu ile de antimon(III) çevresinde kare piramit geometri meydana gelmektedir. Kare piramit geometrinin tepe noktasında anyonik bağlı liganddan gelen kükürt atomu bulunurken, ekvatoriyel konumda yer alan iki halojen atomu birbirlerine cis pozisyonda bulunmaktadır. {[$SbCl_2$(κ^2-N^3,S-(Hatetsc))]} (**6**), {[$SbBr_2$(κ^2-N^3,S-(Hatmtsc))]} (**11**) ve {[$SbBr_2$(κ^2-N^3,S-(Hatetsc))]} (**12**)'de ligand molekülü deprotonlanarak azometin azot atomu ve tiyon kükürt atomuyla çift dişli olarak bağlanmıştır. İki halojen atomunun bağlanmasıyla psödo çift piramit geometri meydana gelmiştir. {[SbI_2(μ_2-I)(η^1-S-(Httsc)$_2$]$_2$} (**13**) kompleksinde antimon(III) iyonuna iki ligand molekülünden gelen iki tiyon kükürt atomu ve üç iyot atomu bağlanarak kare piramit geometriyi meydana getirmiştir. Kare piramit geometrinin tepe noktasında iyot atomu yer alırken, ekvatoriyel konumda yer alan kükürt atomları birbirlerine trans pozisyonda bulunmaktadır. Monomerik birimler birbirlerine μ_2-I köprüsü ile bağlanarak oktahedral geometrideki dimerik yapıyı oluşturmuştur. {[SbI_2(η^1-S-Hattsc)(μ_2-I)$_2$(μ_2-S-Hattsc)SbI_2(η^1-S-Hattsc)]} (**16**)'da antimon(III) iyonu çevresinde oktahedral geometri bulunmaktadır. Antimon(III) iyonları birbirlerine iki iyot ve bir kükürt köprüsü içeren üçlü bir köprü ile bağlanarak dimerik yapıyı meydana getirmiştir.

Sentezlenen ligand ve antimon(III) halojenür komplekslerinin antikanser aktiviteleri insan göğüs kanseri hücre hattına karşı test edilmiştir. Kompleks **2** (IC_{50}= 8.5±0.5 mM) ve kompleks **8** (IC_{50}= 9.2±0.5 mM) MCF-7 hücresine karşı önemli aktiviteye sahiptir. Ayrıca yapılan antibakteriyel testlerde kompleks **2** (IZ= 17.2±1.1), **3** (IZ= 17.3±1.3) ve **8**'in (IZ= 17.4±1.7) gram negatif bakteri *E.Coli*'ye göre önemli derecede aktifliğe sahip olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

[1]T. S. Lobana, Shikha Indoria, Manvi Sharma, Jyoti Nandi, Amanpreet K. Jassal, Maninder S. Hundal ve Alfonso Castineiras, "Synthesis, structure and spectroscopy of mono- and di-nuclear copper(I) complexes incorporating anionic thiophene based thiosemicarbazones-first examples," *Polyhedron*, vol. 80, pp. 34–40, 2014.

[2]D. L. Klayman, J. F. Bartosevich, T. S. Griffin, C. J. Mason ve J. P. Scovill, "2-Acetylpyridine Thiosemicarbazones. 1. A New Class of Potential Antimalarial Agents," *J. Med. Chem.*, vol. 22, pp. 855–862, 1979.

[3]M. Mathuber, S. Hager, B. K. Keppler, P. Heffeter ve C. R. Kowol, "Liposomal formulations of anticancer copper(II) thiosemicarbazone complexes," *Dalt. Trans.*, vol. 50, pp. 16053–16066, 2021.

[4]M. Dharmasivam, M. G. Azad, R. Afroz, V. Richardson, P. J. Jansson ve D. R. Richardson, "The thiosemicarbazone, DpC, broadly synergizes with multiple anti-cancer therapeutics and demonstrates temperature- and energy-dependent uptake by tumor cells," *Biochim. Biophys. Acta - Gen. Subj.*, vol. 1866, p. 130152, 2022.

[5]M. H. Khan, Meiling Cai, Shanhe Li, Zhenlei Zhang, Juzheng Zhang, Xiaoan Wen Hongbin Sun, Hong Liang ve Feng Yang, "Developing a binuclear multi-target Bi(III) complex by optimizing 2-acetyl-3-ethylpyrazine thiosemicarbazides," *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 182, p. 111616, 2019.

[6]G. L. Parrilha, Roberta P. Dias, Willian R. Rocha, Isolda C. Mendes, Diego Benítez, Javier Varela, Hugo Cerecetto, Mercedes González, Cristiane M.L. Melo, Juliana K.A.L. Neves, Valéria R.A. Pereira ve Heloisa Beraldo, "2-Acetylpyridine- and 2-benzoylpyridine-derived thiosemicarbazones and their antimony(III) complexes exhibit high anti-trypanosomal activity," *Polyhedron*, vol. 31, pp. 614–621, 2012.

[7]O. S. Urgut, I.I. Ozturk, C.N. Banti, N. Kourkoumelis, M.Manoli, A.J. Tasiopoulos ve K. Hadjikakou, "New antimony (III) halide complexes with dithiocarbamate ligands derived from thiuram degradation : The effect of the molecule's close contacts on in vitro cytotoxic activity," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 58, pp. 396–408, 2016.

[8]O. S. Urgut, I.I. Ozturk, C.N. Banti, N. Kourkoumelis, M. Manoli, A.J. Tasiopoulos ve S.K. Hadjikakou, "Addition of tetraethylthiuram disulfide to antimony(III) iodide; Synthesis, characterization and biological activity," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 443, pp. 141–150, 2016.

[9]A. F. Holleman, E. Wiberg ve N. Wiberg, *Inorganic Chemistry*. 2001.

[10] S. C. Grund, K. Hanusch, H. J. Breunig ve H. U. Wolf, "Antimony and Antimony Compounds," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006

[11] C. G. Anderson, "The metallurgy of antimony," *Chemie der Erde*, vol. 72, pp. 3–8, 2012.

[12] M. Filella, N. Belzile ve Y.-W. Chen, "Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. Occurrence," *Earth-Science Rev.*, vol. 57, pp. 125–176, 2002.

[13] C. Shan, Z. Ma ve M. Tong, “Efficient removal of trace antimony (III) through adsorption by hematite modified magnetic nanoparticles,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 268, pp. 229–236, 2014.

[14] S. C. Gad ve G. C. Services, *Antimony Trioxide*, Third Edit., vol. 1. Elsevier, 2014.

[15] P. A. Gray ve N. Burford, “Coordination complexes of pnictogen (V) cations,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 324, pp. 1–16, 2016.

[16] S. Maheshwari, J. E. Drake, K. Kori, M. E. Light ve R. Ratnani, “Synthesis and spectroscopic characterization of tris (O,O'-ditolyl dithiophosphato) arsenic/antimony/ bismuth (III) compounds : Crystal structures of $[As\{S_2P(OC_6H_4Me\text{-}m)_2\}_3].0.5C_6H_{14}$, $[Sb\{S_2P(OC_6H_4Me\text{-}m)_2\}_3]$ and $[Bi\{S_2P(OC_6H_4Me\text{-}m)_2\}_3]$,” *Polyhedron*, vol. 28, pp. 689–694, 2009.

[17] J. G. Alvarado-Rodríguez, N. Andrade-López, S. González-Montiel, G. Merino, ve A. Vela, “Study of the DSb (D = O, S) Transannular Interaction in Sb-Monohalogenated Dibenzostibocines− An Experimental and Theoretical Study,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2003, pp. 3554–3562, 2003.

[18] A. Han, I.I. Ozturk, C.N. Banti, N. Kourkoumelis, M. Manoli, A.J. Tasiopoulos, A.M. Owczarzak, M. Kubicki ve S.K. Hadjikakou, “Antimony(III) halide compounds of thioureas: Structures and biological activity,” *Polyhedron*, vol. 79, pp. 151–160, 2014.

[19] M. Mannarsamy ve G. Prabusankar, “Remote hydroxyl group induced structural diversities in antimony (III) chalcogenones,” *Polyhedron*, vol. 219, pp. 115795, 2022.

[20] I. Ozturk, S. Filimonova, O S. K. Hadjikakou, N. Kourkoumelis, V. Dokorou, M. J. Manos, A. J. Tasiopoulos, M. M. Barsan, I. S. Butler, E. R. Milaeva, O Jan Balzarini, ve N. Hadjiliadis, “Structural motifs and biological studies of new antimony(III) iodide complexes with thiones,” *Inorg. Chem.*, vol. 49, pp. 488–501, 2010.

[21] H. Ajaz, H. Sajjada, A. Muhammad, S. Helen, I. Anvarhusein, M. Rashidd, A. Shahnila ve A. Saeed, “Synthesis and Characterization of Antimony(III) Complexes of Thioamides, and Crystal Structure of $\{[Sb(Imt)_2Cl_2]_2(\mu_2\text{-}Imt)\}Cl_2$ (Imt＝Imidazolidine-2-thione),” *Chinese J.Chem.*, vol. 29, pp. 254–258, 2011.

[22] I. I. Ozturk, Sotiris K. Hadjikakou, Nick Hadjiliadis, Nikolaos Kourkoumelis, Maciej Kubicki, Anastasios J. Tasiopoulos, Hanadi Scleiman, Mirela M. Barsan, Ian S. Butler, ve Jan Balzarini, “New antimony(III) bromide complexes with thioamides: Synthesis, characterization, and cytostatic properties,” *Inorg. Chem.*, vol. 48, no. 5, pp. 2233–2245, 2009.

[23] I. I. Ozturk, S. Yarar, M. Gürgan, D. Ceyhan, N. Panagiotou, A. J. Tasiopoulos, S. Demirkesen ve C. Aral, “Novel binuclear antimony (III) halide complexes of 5-methoxy-2-mercaptobenzimidazole : synthesis , structural characterization , and biological studies,” *J. Coord. Chem.*, vol.73, pp.485–505, 2020.

[24] I. I. Ozturk, N. Kourkoumelis, S.K. Hadjikakou, M.J. Manos, A.J. Tasiopoulos, I.S. Butler, J. Balzarini ve N. Hadjiliadis, “Interaction of antimony(III) chloride with thiourea, 2-mercapto-5-methyl- benzimidazole, 3-methyl-2-mercaptobenzothiazole, 2-mercaptopyrimidine, and 2-mercaptopyridine,” *J. Coord. Chem.*, vol. 64, pp. 3859–

3871, 2011.

[25] I. I. Ozturk, S. Yarar, C.N. Banti, N. Kourkoumelis, M.P. Chrysouli, M. Manoli, A.J. Tasiopoulos ve S.K. Hadjikakou, "QSAR studies on antimony(III) halide complexes with N-substituted thiourea derivatives," *Polyhedron*, vol. 123, pp. 152–161, 2017.

[26] S. K. Hadjikakou, Constantinos D. Antoniadis, Nick Hadjiliadis, Maciej Kubicki, Jayne Binolis, Spyros Karkabounas ve Konstantinos Charalabopoulos, "Synthesis and characterization of new water stable antimony(III) complex with pyrimidine-2-thione and in vitro biological study," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 358, pp. 2861–2866, 2005.

[27] R. Ge ve H. Sun, "Bioinorganic chemistry of bismuth and antimony: Target sites of metallodrugs," *Acc. Chem. Res.*, vol. 40, pp. 267–274, 2007.

[28] S. Yan, L. Jin, ve H. Sun, *51Sb Antimony in Medicine*. 2005.

[29] I. I. Ozturk, Christina N. Banti, Manos J. Manos, Anastasios J. Tasiopoulos, Nikolaos Kourkoumelis, Konstantinos Charalabopoulos ve Sotiris K. Hadjikakou, "Synthesis, characterization and biological studies of new antimony(III) halide complexes with ω-thiocaprolactam," *J. Inorg. Biochem.*, vol. 109, pp. 57–65, 2012.

[30] S. Beniwal, Ashok Kumar, Sunil Chhimpa, Jaya Rai, P. J. John, Yashpal Singh ve Jyoti Sharma, "Synthesis and characterization of antimony (III) heteroleptic derivatives having oxygen, nitrogen and sulfur containing organic moieties with their antibacterial and antioxidant activities," *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, vol. 0, pp. 1–8, 2019.

[31] M. Akbar Ali ve S. E. Livingstone, "Metal complexes of sulphur-nitrogen chelating agents," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 13, pp. 101–132, 1974.

[32] T. S. Lobana, R. Sharma, G. Bawa ve S. Khanna, "Bonding and structure trends of thiosemicarbazone derivatives of metals-An overview," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 253, pp. 977–1055, 2009.

[33] O. Aygun, A. M. Grześkiewicz, C. N. Banti, S. K. Hadjikakou, M. Kubicki ve I. I. Ozturk, "Monomeric octahedral bismuth(III) benzaldehyde-N^1-alkyl thiosemicarbazones: Synthesis, characterization and biological properties," *Polyhedron*, vol. 215, pp. 22–25, 2022.

[34] A. V. Afonin, D. V. Pavlov, A. V. Albanov ve A. G. Malkina, "Solvent-induced E/Z isomerization of 2-(furylmethylidene)-1-hydrazinecarbothioamide: The N–H···O intramolecular hydrogen bond as promoting factor," *J. Mol. Struct.*, vol. 1207, p. 127782, 2020.

[35] T. S. Lobana, Rekha, R. J. Butcher, A. Castineiras, E. Bermejo ve P. V. Bharatam, "Bonding trends of thiosemicarbazones in mononuclear and dinuclear copper(I) complexes: Syntheses, structures, and theoretical aspects," *Inorg. Chem.*, vol. 45, pp. 1535–1542, 2006.

[36] D. Anu, P. Naveen, Tamiloli Devendhiran, S. Shyamsivappan, Keerthika Kumarasamy, Mei Ching Lin, Christopher S. Frampton ve M. V. Kaveri "Synthesis, spectral characterization, X-ray crystallography and biological evaluations of Pd(II)

complexes containing 4(N)-substituted thiosemicarbazone," *J. Coord. Chem.*, vol. 0, pp. 1–17, 2022.

[37] S. Lhuachan, S. Siripaisarnpipat ve N. Chaichit, "Synthesis, spectra and crystal structure of two copper(I) complexes of acetonethiosemicarbazone," *Eur. J. Inorg. Chem.*, pp. 263–267, 2003.

[38] M. C. Rodríguez-Argüelles, E. C. López-Silva, J. Sanmartín, A. Bacchi, C. Pelizzi, ve F. Zani, "Cobalt and nickel complexes of versatile imidazole- and pyrrole-2-carbaldehyde thiosemicarbazones. Synthesis, characterisation and antimicrobial activity," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 357, pp. 2543–2552, 2004.

[39] P. Gómez-Saiz, Javier Garcı´a-Tojal, Miguel A. Maestro, Jose´ Mahıa, Francisco J. Arnaiz, Luis Lezama ve Teofilo Rojo, "New 1,3,4-oxadiazolecopper(II) derivatives obtained from thiosemicarbazone complexes," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2, pp. 2639–2650, 2003.

[40] E. Labisbal, K. D. Haslow, A. Sousa-Pedrares, J. Valdés-Martínez, S. Hernández-Ortega ve D. X. West, "Copper(II) and nickel(II) complexes of 5-methyl-2-hydroxyacetophenone N(4)-substituted thiosemicarbazones," *Polyhedron*, vol. 22, pp. 2831–2837, 2003.

[41] S. Casas ve C. Cifuentes, "Synthesis and structures of acetylferrocene thiosemicarbazones and their dimethylthallium (III) complexes, which have four or fivee- membered chelate rings," *Polyhedron*, vol. 21, pp. 1651–1660, 2002.

[42] L. J. Ashfield, A. R. Cowley, J. R. Dilworth, ve P. S. Donnelly, "Functionalized thiosemicarbazone clusters of copper(I) and silver(I)," *Inorg. Chem.*, vol. 43, pp. 4121–4123, 2004.

[43] I. Pal, F. Basuli, T. C. W. Mak ve S. Bhattacharya, "Synthesis, Structure, and Properties of a Novel Heterooctametallic Complex Containing a Cyclic Ru_4Ni_4 Core," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 40, pp. 2923–2925, 2001.

[44] J. Wang, Z. Zhang ve M. Li, "Synthesis, characterization, and biological activity of cadmium (II) and antimony (III) complexes based on 2-acetylpyrazine thiosemicarbazones," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 530, p. 120671, 2022.

[45] J. A. Lessa, Débora C. Reis, Isolda C. Mendes, Nivaldo L. Speziali, Lucas F. Rocha, Valéria R.A. Pereira, Cristiane M.L. Melo ve Heloisa Beraldo, "Antimony(III) complexes with pyridine-derived thiosemicarbazones: Structural studies and investigation on the antitrypanosomal activity," *Polyhedron*, vol. 30, pp. 372–380, 2011.

[46] N. C. Kasuga, K. Onodera, S. Nakano, K. Hayashi ve K. Nomiya, "Syntheses, crystal structures and antimicrobial activities of 6-coordinate antimony(III) complexes with tridentate 2-acetylpyridine thiosemicarbazone, bis(thiosemicarbazone) and semicarbazone ligands," *J. Inorg. Biochem.*, vol. 100, pp. 1176–1186, 2006.

[47] D. C. Reis, M. C. X. Pinto, E. M. Souza-Fagundes, S. M. S. V. Wardell, J. L. Wardell, ve H. Beraldo, "Antimony(III) complexes with 2-benzoylpyridine-derived thiosemicarbazones: Cytotoxicity against human leukemia cell lines," *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 45, pp. 3904–3910, 2010.

[48] M. Mathew ve G. J. Palenik, "The crystal and molecular structure of 2-formylthiophene thiosemicarbazone," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 27, pp. 59–66, 1971.

[49] K. Turk, A. M. Grześkiewicz, C. N. Banti, S. K. Hadjikakou, M. Kubicki, ve I. I. Ozturk, "Synthesis, characterization, and biological properties of mono-, di- and poly-nuclear bismuth(III) halide complexes containing thiophene-2-carbaldehyde thiosemicarbazones," *J. Inorg. Biochem.*, vol. 237, p. 111987, 2022.

[50] T. S. Lobana, R. Sharma, ve R. Sharma, "Metal derivatives of thiosemicarbazones: Crystal structure of [chloro bis(triphenylphosphino) (thiophene-2-carbaldehyde thiosemicarbazone) copper(I)] complex," *J. Coord. Chem.*, vol. 62, pp. 1468–1475, 2009.

[51] T. S. Lobana, G. Bawa, A. Castineiras, R. J. Butcher ve M. Zeller, "Bis(diphenylphosphino)methane Induces Unusual Cyclometalation of Thiophene and Phenyl Rings (R) at the C^2 Carbon of Thiosemicarbazones {R-C2(H)=N3-N2H-C(═S)-N1H2} in Ruthenium(II) Complexes," *Organometallics*, vol. 27, pp. 175–180, 2008.

[52] T. S. Lobana, Sonia Khanna, Rekha Sharma, Geeta Hundal, Razia Sultana, Manisha Chaudhary, R. J. Butcher, ve A. Castineiras, "Versatility of thiosemicarbazones in the construction of monomers, dimers and hydrogen-bonded networks of silver(I) complexes," *Cryst. Growth Des.*, vol. 8, pp. 1203–1212, 2008.

[53] T. S. Lobana, R. Sharma, ve R. J. Butcher, "Synthesis, spectroscopy and structures of halogen and sulfur-bridged dinuclear silver(I) complexes with N^1-substituted thiophene-2-carbaldehyde thiosemicarbazone," *Polyhedron*, vol. 28, pp. 1103–1110, 2009.

[54] T. S. Lobana, R. Sharma, A. Castineiras, G. Hundal, ve R. J. Butcher, "The influence of substituents (R) at N^1 atom of thiophene-2-carbaldehyde thiosemicarbazones {$(C_4H_3S)HC^2${double bond, long}N^3-N(H)-C^1({double bond, long}S)N^1HR} on bonding, nuclearity and H-bonded networks of copper(I) complexes," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 362, pp. 3547–3554, 2009.

[55] M. X. Li, D. Zhang, L. Z. Zhang, ve J. Y. Niu, "Synthesis, crystal structures, and biological activities of 2-thiophene N(^{4})-methylthiosemicarbazone and its unusual hexanuclear silver(I) cluster," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 13, pp. 1268–1271, 2010.

[56] R. Sharma, Tarlok S Lobanaa, Manvır Kaur, Neeraj Thathaı, Geeta Hundal, Jerry P Jasınskı And Ray J Butcher, "Variable coordinating activity of sulfur in silver(I) complexes with thiophene based N^1-substituted thiosemicarbazones: First case of thiopheneyl-thione sulfur bridging in a dinuclear complex," *J. Chem. Sci.*, vol. 128, pp. 1103–1112, 2016.

[57] A. A. Ali, Hassan Nimir, Cenk Aktas, Volker Huch, Ulrich Rauch, Karl-Herbert Schäfer, ve Michael Veith, "Organoplatinum(II) complexes with 2-acetylthiophene thiosemicarbazone: Synthesis, characterization, crystal structures, and in vitro antitumor activity," *Organometallics*, vol. 31, pp. 2256–2262, 2012.

[58] T. S. Lobana ve R. Sharma, "The methyl group at C^2 carbon in ((2-C_4H_3S)-C^2CMe)=N-NH-C^1C=SNH_2 alters iodide-bridging to sulfur-bridging in copper(I) iodide complexes," *Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 635, pp. 2150–2152, 2009.

[59] T. S. Lobana, Poonam Kumari, Ray J. Butcher, Takashiro Akitsu, Yoshikazu Aritake, Josefina Perles, Francisco J. Fernandez, M. Cristina Vega, "Thiosemicarbazonates of palladium(II): The presence of methyl/phenyl substituents (R^2) at C^2 carbon atom induces C-H activation of R^1 rings of thiosemicarbazones {$R^1R^2C^2N^3$-N^2H-C^1(S)-N^1HR^3}," *J. Organomet. Chem.*, vol. 701, pp. 17–26, 2012.

[60] T. Singh Lobana, Poonam Kumari, Rekha Sharma, Alfonso Castineiras, Ray Jay Butcher, Takashiro Akitsu ve Yoshikazu Aritake, "Thiosemicarbazone derivatives of nickel and copper: The unprecedented coordination of furan ring in octahedral nickel(ii) and of triphenylphosphine in three-coordinate copper(i) complexes," *Dalt. Trans.*, vol. 40, pp. 3219–3228, 2011.

[61] T. S. Lobana, Shikha Indoria, Manvi Sharma, Jyoti Nandi, Amanpreet K. Jassal, Maninder S. Hundal, Alfonso Castineiras, "Synthesis, structure and spectroscopy of mono- and di-nuclear copper(I) complexes incorporating anionic thiophene based thiosemicarbazones-first examples," *Polyhedron*, vol. 80, pp. 34–40, 2014..

[62] G. Pelosi, Franco Bisceglie, Fabio Bignami, Paola Ronzi, Pasqualina Schiavone, Maria Carla Re, Claudio Casoli ve Elisabetta Pilotti, "Antiretroviral activity of thiosemicarbazone metal complexes," *J. Med. Chem.*, vol. 53, pp. 8765–8769, 2010.

[63] D. C. Quenelle, K. A. Keith, ve E. R. Kern, "In vitro and in vivo evaluation of isatin-β-thiosemicarbazone and marboran against vaccinia and cowpox virus infections," *Antiviral Res.*, vol. 71, pp. 24–30, 2006.

[64] Y.-T. Wang, Y. Fang, M. Zhao, M.-X. Li, Y.-M. Ji, ve Q.-X. Han, "Cu(II), Ga(III) and In(III) Complexes of 2-Acetylpyridine N(4)- phenylthiosemicarbazone: Synthesis, Spectral Characterization and Biological Activities," *Medchemcomm*, vol. 8, pp. 2125–2132, 2017.

[65] M. Whitnall, J. Howard, P. Ponka, ve D. R. Richardson, "A class of iron chelators with a wide spectrum of potent antitumor activity that overcomes resistance to chemotherapeutics," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 103, pp. 14901–14906, Oct. 2006.

[66] H. Pervez, Z. H. Chohan, M. Ramzan, F. U. H. Nasim, ve K. M. Khan, "Synthesis and biological evaluation of some new N4-substituted isatin-3-thiosemicarbazones," *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.*, vol. 24, pp. 437–446, 2009.

[67] B. Atasever Arslan, B. Kaya, O. Şahin, S. Baday, C. C. Saylan, ve B. Ülküseven, "The iron(III) and nickel(II) complexes with tetradentate thiosemicarbazones. Synthesis, experimental, theoretical characterization, and antiviral effect against SARS-CoV-2," *J. Mol. Struct.*, vol. 1246, p. 131166, 2021.

[68] T. Plech, M. Wujec, A. Siwek, U. Kosikowska, ve A. Malm, "Synthesis and antimicrobial activity of thiosemicarbazides, s-triazoles and their Mannich bases bearing 3-chlorophenyl moiety," *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 46, pp. 241–248, 2011.

[69] S. N. Pandeya, D. Sriram, G. Nath, ve E. Declercq, "Synthesis, antibacterial, antifungal and anti-HIV activities of Schiff and Mannich bases derived from isatin derivatives and N-[4-(4'-chlorophenyl)thiazol-2-yl] thiosemicarbazide," *Eur. J. Pharm. Sci.*, vol. 9, pp. 25–31, 1999.

[70] G. Küçükgüzel, A. Kocatepe, E. De Clercq, F. Şahin, ve M. Güllüce, "Synthesis and biological activity of 4-thiazolidinones, thiosemicarbazides derived from diflunisal hydrazide," *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 41, pp. 353–359, 2006.

[71] E. Palaska, G. Şahin, P. Kelicen, N. T. Durlu, ve G. Altinok, "Synthesis and anti-inflammatory activity of 1-acylthiosemicarbazides, 1,3,4-oxadiazoles, 1,3,4-thiadiazoles and 1,2,4-triazole-3-thiones," *Farmaco*, vol. 57, pp. 101–107, 2002.

[72] B. Kaya, F. D. Kalındemirtaş, O. Ertik, R. Yanardag, S. E. Kuruca, ve B. Ülküseven, "New thiosemicarbazone-based Zinc(II) complexes. In vitro cytotoxicity competing with cisplatin on malignant melanoma A375 cells and its relation to neuraminidase inhibition," *Chem. Biol. Interact.*, vol. 351, p. 109757, 2022.

[73] S. D. Khanye, Gregory S. Smith, Carmen Lategan, Peter J. Smith, Jiri Gut, Philip J. Rosenthal, Kelly Chibale, "Synthesis and in vitro evaluation of gold(I) thiosemicarbazone complexes for antimalarial activity," *J. Inorg. Biochem.*, vol. 104, pp. 1079–1083, 2010.

[74] A. Rawat ve A. Vijaya Bhaskar Reddy, "Recent advances on anticancer activity of coumarin derivatives," *Eur. J. Med. Chem. Reports*, vol. 5, p. 100038, 2022.

[75] M. Ilakiyalakshmi ve A. Arumugam Napoleon, "Review on recent development of quinoline for anticancer activities," *Arab. J. Chem.*, vol. 15, p. 104168, 2022.

[76] M. M. González-Ballesteros, C. Mejía, ve L. Ruiz-Azuara, "Metallodrugs: an approach against invasion and metastasis in cancer treatment," *FEBS Open Bio*, vol. 12, pp. 880–899, 2022..

[77] C. Monneret, "Platinum anticancer drugs. From serendipity to rational design," *Ann. Pharm. Françaises*, vol. 69, pp. 286–295, Nov. 2011.

[78] I. Ali, W. A. Wani, ve K. Saleem, "Empirical formulae to molecular structures of metal complexes by molar conductance," *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem.*, vol. 43, pp. 1162–1170, 2013.

[79] P. J. Larkin, Infrared and Raman Spectroscopy, Elsevier, pp. 1–5, 2018.

[80] A. Borba ve A. Gómez-Zavaglia, "Infrared spectroscopy: an underexploited analytical tool for assessing physicochemical properties of food products and processing," *Curr. Opin. Food Sci.*, vol. 49, p. 100953, 2023.

[81] P. Larkin, Introduction: Infrared and Raman Spectroscopy, Elsevier, 2011.

[82] S. W. Lewis, "Spectroscopic Techniques," *Encyclopedia of Forensic Sciences*, vol. 4, pp. 573–582, 2023.

[83] M. Arda, I. I. Ozturk, C. N. Banti, N. Kourkoumelis, M. Manoli, A. J. Tasiopoulosd ve S. K. Hadjikakou, "Novel bismuth compounds: synthesis, characterization and biological activity against human adenocarcinoma cells," *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 29026–29044, 2016.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ ESERLER

A. Uluslararası Hakemli Makaleler

B. Uluslararası Makaleler

C. Ulusal Hakemli Makaleler

D. Ulusal Makaleler

E. Uluslararası Konferans Bildirileri

Novel Antimony Complexes From Thiophene-2-Carboxaldehyde Thiosemicarbazone, Uçar O., Öztürk İ. İ., Grzeskiewicz, A., 4th EastWest Chemistry Conference 2021 (EWCC2021), sayfa: 136, (07 Ekim 2021), (Poster Sunumu).

Synthesis, characterization, and biological properties of antimony(III) halide complexes with 2-acetylthiophenethiosemicarbazones, O. Uçar , I. I. Öztürk, A. Grzeskiewicz, M. Kubicki, C. Banti, S. Hadjikakou, 19th Asian Chemical Congress, (9-14 Temmuz 2023), (Poster Sunumu).

Novel antimony(III) halide complexes of thiophene-2-carbaldehyde thiosemicarbazones: synthesis, structural characterization, and biological studies, Okan Uçar, İbrahim İ. Öztürk, Anita M. Grzeskiewicz, Maciej Kubicki, Christina N. Banti ve Sotiris K. Hadjikakou, 16th International Symposia on Applied Bioinorganic Chemistry (ISABC), sayfa:321, (11-14 Haziran 2023), (Poster Sunumu).

F. Ulusal Konferans Bildirileri

Tiyofen Grubu İçeren Tiyosemikarbazon Temelli Antimon(III) Halojenür Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Uçar O., Öztürk İ. İ., Grzeskiewicz , VIII. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, sayfa: 37, (02 Eylül 2021), (Poster Sunumu).

G. Projeler

NKUBAP NKUBAP.01.DR.21.293 Biyolojik Öneme Sahip Yeni Antimon (III) Tiyosemikarbazon Türevi Bileşiklerin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Uygulamaları, 2021

H. Ödüller

Travel Award, 16th International Symposia on Applied Bioinorganic Chemistry (ISABC), 11-14 Haziran 2023.