



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ**

**BAZI SÜBSTİTÜE 2-HİDROKSİ-BENZOFENON  
TİYOSEMİKARBAZONLARIN OKSOMOLİBDEN(VI)  
KOMPLEKSLERİ**

**Berat İLHAN CEYLAN**  
**Anorganik Kimya Anabilim Dalı**  
**Kimya Programı**

**Danışman**  
**Prof.Dr. Bahri ÜLKÜSEVEN**  
**Aralık-2009**

**İSTANBUL**



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ**

**BAZI SÜBSTİTÜE 2-HİDROKSİ-BENZOFENON  
TİYOSEMİKARBAZONLARIN OKSOMOLİBDEN(VI)  
KOMPLEKSLERİ**

**Berat İLHAN CEYLAN  
Anorganik Kimya Anabilim Dalı  
Kimya Programı**

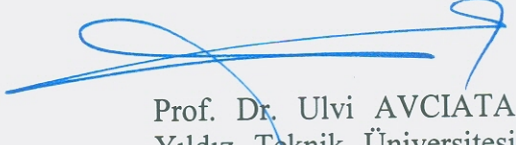
**Danışman  
Prof.Dr. Bahri ÜLKÜSEVEN  
Aralık-2009**

**İSTANBUL**

Bu çalışma 16/12/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

  
Prof. Dr. Bahri ÜLKÜSEVEN(Danışman)  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

  
Prof. Dr. Ulvi AVCIATA  
Yıldız Teknik Üniversitesi  
Fen-Edebiyat Fakültesi

  
Prof. Dr. Süleyman PANYOLAÇ  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

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

  
Prof. Dr. Sabiha Manav YALÇIN  
Yıldız Teknik Üniversitesi  
Fen-Edebiyat Fakültesi

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin T956/06102006 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

Doktora eğitimim esnasında bana önderlik eden, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen, düşünce ve önerileri ile destek olan danışman hocam, Sayın Prof.Dr. Bahri ÜLKÜSEVEN'e en derin saygılarımla teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince tecrübelerinden istifade ettiğim başta Sayın Yrd.Doç.Dr. Yasemin DAŞDEMİR KURT hocam olmak üzere, Anorganik kimya anabilim dalındaki hocalarıma ve değerli çalışma arkadaşlarıma hoşgörü ve yardımlarından ötürü teşekkürlerimi sunarım.

Anlayış ve destekleriyle her zaman yanımda olan annem İnci İLHAN, babam İhsan İLHAN, kardeşlerim Sema, Hacer ve Şebnem'e ve her zaman desteğini hissettiğim sevgili eşim Korkut Gökhan CEYLAN'a ve bana şans getiren oğluma şükranlarımı sunarım.

**2009**

**Berat İLHAN CEYLAN**

# İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ .....	I
İÇİNDEKİLER .....	II
ŞEKİL LİSTESİ.....	V
TABLO LİSTESİ .....	X
ÖZET .....	XIII
SUMMARY .....	XIV
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL KISIMLAR .....	5
2.1 TİYOSEMİKARBAZONLAR.....	5
2.1.1 Tiyosemikarbazonların Yapısal Özellikleri.....	5
2.1.2 Tiyosemikarbazonların Biyolojik Aktiviteleri.....	13
2.2 MOLİBDEN BİLEŞİKLERİ .....	16
2.2.1 MoO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> Kompleksleri.....	16
2.2.2 Kükürt ve Kükürt-Azot Ligandları .....	18
2.2.3 Oksijen Donör Ligandları.....	19
2.2.4 Azot Donör Ligandları.....	19
2.2.5 ONS Donör Ligandları .....	19
2.2.6 İki veya üç Farklı Donör Atomlu Ligandlar .....	21
2.3 MOLİBDEN TİYOSEMİKARBAZON KOMPLEKSLERİ .....	22
2.3.1 Molibden(VI) Komplekslerinin Yapısı.....	28
2.3.2 Molibden (VI) Komplekslerinin Katalitik Özellikleri .....	30
2.3.3 Molibden (V) Komplekslerinin Yapısı .....	30
2.3.4 Molibden (IV) Komplekslerinin Yapısı.....	32
2.4 OKSOTRANSFER REAKSİYONLARI.....	34
2.4.1 Katalitik çalışmalar .....	35
2.4.2 DMSO'in Oksotransferi .....	36

2.4.3	Süstrata Oksotransfer .....	37
2.4.4	Süstrattan Oksotransfer .....	37
2.4.5	Komplekslerin Reaktiflikleri .....	38
2.4.6	Oksotransferaz İçeren Molibden Kompleksleri .....	39
2.4.7	Oksomolibden Reaksiyonları .....	40
3.	MALZEME VE YÖNTEM .....	42
3.1	KULLANILAN KİMYASAL MADDELER .....	42
3.1.1	N-Fenil Tiyosemikarbazid Sentezi .....	42
3.1.2	Bis-asetil asetonato diokso molibden(VI) Sentezi .....	43
3.2	KULLANILAN CİHAZLAR .....	44
3.3	LİGANDLARIN SENTEZİ .....	45
3.3.1	2-Hidroksi-benzofenon S-metil 4-fenil-tiyosemikarbazon (L <sup>I</sup> ) .....	45
3.3.2	5-Kloro-2-hidroksi-benzofenon S-metil-4-fenil-tiyosemikarbazon (L <sup>II</sup> ) .....	46
3.3.3	5-Kloro-4-metil-2-hidroksi-benzofenon S-propil-4-fenil-tiyosemikarbazon (L <sup>III</sup> ) .....	47
3.4	KOMPLEKSLERİN SENTEZİ .....	48
3.4.1	MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Metanol] (Ia) .....	48
3.4.2	MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Etanol] (Ib) .....	48
3.4.3	MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Propanol] (Ic) .....	48
3.4.4	MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Butanol] (Id) .....	49
3.4.5	MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Pentanol] (Ie) .....	49
3.4.6	MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Alilalkol] (II f) .....	49
3.4.7	MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Piridin] (II g) .....	50
3.4.8	MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> ) γ-Pikolin] (II h) .....	50
3.4.9	MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )EGME] (II i) .....	50
3.4.10	MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Etil asetat] (II j) .....	50
3.4.11	MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> ) İsoamilalkol] (II k) .....	51
3.4.12	MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )DMF] (III f) .....	51
3.5	SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER .....	52
3.5.1	IR Spektrumları .....	52
3.5.2	UV-Görünür Alan Spektrumları .....	52
3.5.3	<sup>1</sup> H-NMR Spektrumları .....	52
3.5.4	<sup>13</sup> C-NMR Spektrumları .....	52

3.5.5	Kütle Spektrumları .....	52
3.5.6	X-Işını Kırınımı Analizi .....	53
4.	BULGULAR .....	54
4.1	BENZOFENON TİYOSEMİKARBAZONLAR ( $L^{I-III}$ ) .....	54
4.2	DİOKSOMOLİBDEN KOMPLEKSLERİ (IA-E) .....	56
4.3	BENZOFENON TİYOSEMİKARBAZONLARIN ( $L^{I-III}$ ) VE KOMPLEKSLERİN UV GÖRÜNÜR ALAN SPEKTRUMLARI .....	64
4.4	BENZOFENON TİYOSEMİKARBAZONLARIN ( $L^{I-III}$ ) VE KOMPLEKSLERİN IR SPEKTRUMLARI .....	68
4.5	BENZOFENON TİYOSEMİKARBAZONLARIN ( $L^{I-III}$ ) VE KOMPLEKSLERİN $^1H$ -NMR SPEKTRUMLARI .....	85
4.6	$^{13}C$ -NMR SPEKTROSKOPİSİ .....	128
4.7	KÜTLE SPEKTROSKOPİSİ .....	137
4.8	X-IŞINI KIRINIM ANALİZİ .....	142
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ .....	168
5.1	LİGANDLARIN SENTEZİ .....	168
5.2	KOMPLEKSLERİN SENTEZİ .....	169
5.3	BİLEŞİKLERİN BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ .....	169
5.4	UV-GÖRÜNÜR ALAN .....	170
5.5	IR SPEKTRUMLARI .....	171
5.6	$^1H$ -NMR SPEKTRUMU .....	173
5.7	$^{13}C$ -NMR SPEKTRUMU .....	175
5.8	KÜTLE SPEKTRUMU .....	176
5.9	X-IŞINI KIRINIMI ANALİZİ .....	177
5.10	SONUÇ .....	181
	KAYNAKLAR .....	184
	ÖZGEÇMİŞ .....	191

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1	[MoO <sub>2</sub> (L)H <sub>2</sub> O]	Kompleksinin	ORTEP	diyagramı	
	(L: N-(2-hidroksifenil)methylenditiyokarbazat S-metil).....				2
Şekil 1.2	[MoO <sub>2</sub> (L)Metanol]	Kompleksinin	ORTEP	diyagramı	
	(L: 5-Bromo-2-hidroksibenzofenon S-etil-4-fenil-tiyosemikarbazon).....				2
Şekil 1.3	Benzofenon tiyosemikarbazon ligandlarının genel gösterimi.....				3
Şekil 1.4	Dioksomolibden(VI) Komplekslerinin genel gösterimi.....				4
Şekil 2.1	Tiyosemikarbazon türevlerinin sentezi .....				15
Şekil 2.2	Molibdenin ONNO komplekslerine bir örnek .....				16
Şekil 2.3	Dioksomolibden komplekslerinin mümkün geometrik şekilleri.....				17
Şekil 2.4	Molibdenin ONN komplekslerine bir örnek .....				23
Şekil 2.5	[MoO <sub>2</sub> Lpy]	Kompleksinin yapısı		(L: 2-Hidroksiasetofenon 4-fenil-tiyosemikarbazon).....	24
Şekil 2.6	Salisaldehit N-metil-tiyosemikarbazon (1) ligandının ORTEP diyagramı .....				24
Şekil 2.7	3-Metoksisalisaldehit N-metil-tiyosemikarbazon (2) ligandının ORTEP diyagramı .				
	.....				24
Şekil 2.8	1a, 2a ve 2b moleküllerinin ORTEP diyagramları .....				26
Şekil 2.9	MoO <sub>2</sub> LH(R-OH) kompleksinin eldesi .....				27
Şekil 2.10	[Mo(VI)O <sub>2</sub> (L)D] Kompleks oluşumunun genel formülü .....				29
Şekil 2.11	[MoO <sub>2</sub> (L)py] kompleksinin ORTEP diyagramı ve Kristal yapısı.....				29
Şekil 2.12	MoO <sub>2</sub> L <sub>2</sub> Kompleksinin Eldesi .....				30
Şekil 2.13	Trans Mo(V) kompleksinin yapısı.....				31
Şekil 2.14	Mo <sup>IV</sup> O(o-phen)(L <sup>1</sup> H) kompleksinin ORTEP diyagramı .....				32
Şekil 2.15	[MoO <sub>2</sub> L(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)] kompleksinin ORTEP diyagramı (L: 2-hidroksibenzaldehit) ....				
	.....				34
Şekil 2.16	[(MoO <sub>2</sub> L) <sub>2</sub> ( μ-4,4'-bpy)]	kompleksinin ORTEP diyagramı		(L: 2-hidroksibenzaldehit).....	35
Şekil 3.1	N-Fenil tiyosemikarbazid eldesi .....				43
Şekil 3.2	Bis-asetil asetonato Diokso Molibden (VI) eldesi .....				43
Şekil 3.3	2-Hidroksi-benzofenon S-metil-4-fenil-tiyosemikarbazon (L <sup>1</sup> ) eldesi.....				45
Şekil 3.4	5-Kloro-2-hidroksi-benzofenon S-metil-4-fenil-tiyosemikarbazon (L <sup>II</sup> ) eldesi.....				46

<b>Şekil 3.5</b>	5-Kloro-4-metil-2-hidroksi-benzofenon S-propil-4-fenil-tiyosemikarbazon ( $L^{III}$ ) Eldesi.....	47
<b>Şekil 3.6</b>	$MoO_2(L)D]$ Komplekslerinin Sentez Şeması.....	48
<b>Şekil 4.1</b>	Benzofenon tiyosemikarbazon ligandları.....	54
<b>Şekil 4.2</b>	$L^I$ ligandının dioksomolibden kompleksleri ( <b>Ia-e</b> ) .....	56
<b>Şekil 4.3</b>	$L^{II}$ ligandının dioksomolibden kompleksleri ( <b>IIa-k</b> ) .....	58
<b>Şekil 4.4</b>	$L^{III}$ ligandının dioksomolibden kompleksleri ( <b>IIIa-h</b> ) .....	61
<b>Şekil 4.5</b>	$L^I$ Bileşiğinin İnfrared Spektrumu .....	69
<b>Şekil 4.6</b>	$L^{II}$ Bileşiğinin İnfrared Spektrumu.....	69
<b>Şekil 4.7</b>	$L^{III}$ Bileşiğinin İnfrared Spektrumu.....	70
<b>Şekil 4.8</b>	$[MoO_2(L^I)$ Metanol] ( <b>Ia</b> ) Kompleksinin İnfrared Spektrumu .....	72
<b>Şekil 4.9</b>	$[MoO_2(L^I)$ Etanol] ( <b>Ib</b> ) Kompleksinin İnfrared Spektrumu.....	72
<b>Şekil 4.10</b>	$[MoO_2(L^I)$ Propanol] ( <b>Ic</b> ) Kompleksinin İnfrared Spektrumu .....	73
<b>Şekil 4.11</b>	$[MoO_2(L^I)$ Butanol] ( <b>Id</b> ) Kompleksinin İnfrared Spektrumu .....	73
<b>Şekil 4.12</b>	$[MoO_2(L^I)$ Pentanol] ( <b>Ie</b> ) Kompleksinin İnfrared Spektrumu .....	74
<b>Şekil 4.13</b>	$[MoO_2(L^{II})$ Metanol] ( <b>IIa</b> ) Kompleksinin İnfrared Spektrumu .....	76
<b>Şekil 4.14</b>	$[MoO_2(L^{II})$ Etanol] ( <b>IIb</b> ) Kompleksinin İnfrared Spektrumu .....	76
<b>Şekil 4.15</b>	$[MoO_2(L^{II})$ Propanol] ( <b>IIc</b> ) Kompleksinin İnfrared Spektrumu.....	77
<b>Şekil 4.16</b>	$[MoO_2(L^{II})$ Butanol] ( <b>IId</b> ) Kompleksinin İnfrared Spektrumu .....	77
<b>Şekil 4.17</b>	$[MoO_2(L^{II})$ Pentanol] ( <b>IIe</b> ) Kompleksinin İnfrared Spektrumu .....	78
<b>Şekil 4.18</b>	$[MoO_2(L^{II})$ Alilalkol] ( <b>IIIf</b> ) Kompleksinin İnfrared Spektrumu .....	78
<b>Şekil 4.19</b>	$[MoO_2(L^{II})$ EGME] ( <b>IIi</b> ) Kompleksinin İnfrared Spektrumu .....	79
<b>Şekil 4.20</b>	$[MoO_2(L^{II})$ Etilasetat] ( <b>IIj</b> ) Kompleksinin İnfrared Spektrumu.....	79
<b>Şekil 4.21</b>	$[MoO_2(L^{II})$ İsoamilalkol] ( <b>IIk</b> ) Kompleksinin İnfrared Spektrumu.....	80
<b>Şekil 4.22</b>	$[MoO_2(L^{III})$ Metanol] ( <b>IIIa</b> ) Kompleksinin İnfrared Spektrumu .....	82
<b>Şekil 4.23</b>	$[MoO_2(L^{III})$ Etanol] ( <b>IIIb</b> ) Kompleksinin İnfrared Spektrumu.....	82
<b>Şekil 4.24</b>	$[MoO_2(L^{III})$ Propanol] ( <b>IIIc</b> ) Kompleksinin İnfrared Spektrumu .....	83
<b>Şekil 4.25</b>	$[MoO_2(L^{III})$ Butanol] ( <b>IIId</b> ) Kompleksinin İnfrared Spektrumu.....	83
<b>Şekil 4.26</b>	$[MoO_2(L^{III})$ Pentanol] ( <b>IIIe</b> ) Kompleksinin İnfrared Spektrumu.....	84
<b>Şekil 4.27</b>	$[MoO_2(L^{III})$ DMF] ( <b>IIIff</b> ) Kompleksinin İnfrared Spektrumu .....	84
<b>Şekil 4.28</b>	$L^I$ ligandına ait halka protonlarının harflerle gösterimi .....	85
<b>Şekil 4.29</b>	$L^{II}$ ligandına ait halka protonlarının harflerle gösterimi.....	89
<b>Şekil 4.30</b>	$L^{III}$ ligandına ait halka protonlarının harflerle gösterimi.....	95
<b>Şekil 4.31</b>	$L^I$ Ligandının $^1H$ -NMR Spektrumu (Çözücü: $DMSO-d_6$ , Referans:TMS) .....	101

<b>Şekil 4.32</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> ) Metanol] ( <b>Ia</b> ) Kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (Çözücü DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , Referans:TMS).....	102
<b>Şekil 4.33</b>	MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> ) Etanol] ( <b>Ib</b> ) Kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (Çözücü: DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , Referans:TMS).....	103
<b>Şekil 4.34</b>	MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> ) Propanol] ( <b>Ic</b> ) Kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (Çözücü: DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , Referans:TMS).....	104
<b>Şekil 4.35</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> ) Butanol] ( <b>Id</b> ) Kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (Çözücü: DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , Referans:TMS).....	105
<b>Şekil 4.36</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> ) Pentanol] ( <b>Ie</b> ) Kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (Çözücü: DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , Referans:TMS).....	106
<b>Şekil 4.37</b>	L <sup>II</sup> Ligandının <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (Çözücü: DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , Referans:TMS) ....	107
<b>Şekil 4.38</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Metanol] ( <b>IIa</b> ) Kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (Çözücü: DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , Referans:TMS) .....	108
<b>Şekil 4.39</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Etanol] ( <b>IIb</b> ) Kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (Çözücü: DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , Referans:TMS) .....	109
<b>Şekil 4.40</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Propanol] ( <b>IIc</b> ) Kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (Çözücü: DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , Referans:TMS).....	110
<b>Şekil 4.41</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Butanol] ( <b>IIId</b> ) Kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (Çözücü: DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , Referans:TMS).....	111
<b>Şekil 4.42</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Pentanol] ( <b>IIe</b> ) Kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (Çözücü: DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , Referans:TMS).....	112
<b>Şekil 4.43</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Alilalkol] ( <b>IIIf</b> ) Kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (Çözücü: DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , Referans:TMS).....	113
<b>Şekil 4.44</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Piridin] ( <b>IIg</b> ) Kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (Çözücü DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , Referans:TMS).....	114
<b>Şekil 4.45</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> ) γ-Pikolin] ( <b>IIh</b> ) Kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (Çözücü: DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , Referans:TMS).....	115
<b>Şekil 4.46</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )EGME] ( <b>IIi</b> ) Kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (Çözücü: DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , Referans:TMS).....	116
<b>Şekil 4.47</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Etilasetat] ( <b>IIj</b> ) Kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (Çözücü: DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , Referans:TMS).....	117
<b>Şekil 4.48</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )İsoamilalkol] ( <b>IIk</b> ) Kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (Çözücü DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , Referans:TMS).....	118
<b>Şekil 4.49</b>	L <sup>III</sup> Ligandının <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (Çözücü: DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , Referans:TMS)...	119

<b>Şekil 4.50</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Metanol] ( <b>IIIa</b> ) Kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (Çözücü: DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , Referans:TMS).....	120
<b>Şekil 4.51</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Etanol] ( <b>IIIb</b> ) Kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (Çözücü: DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , Referans:TMS).....	121
<b>Şekil 4.52</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Propanol] ( <b>IIIc</b> ) Kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (Çözücü DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , Referans:TMS).....	122
<b>Şekil 4.53</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Butanol] ( <b>III d</b> ) Kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (Çözücü: DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , Referans:TMS).....	123
<b>Şekil 4.54</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Pentanol] ( <b>IIIe</b> ) Kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (Çözücü: DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , Referans:TMS).....	124
<b>Şekil 4.55</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )DMF] ( <b>III f</b> ) Kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (Çözücü: DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , Referans:TMS).....	125
<b>Şekil 4.56</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Piridin] ( <b>III g</b> ) Kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (Çözücü: DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , Referans:TMS).....	126
<b>Şekil 4.57</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> ) $\gamma$ -Pikolin] ( <b>III h</b> ) Kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (Çözücü: DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , Referans:TMS).....	127
<b>Şekil 4.58</b>	L <sup>I</sup> ligandının <sup>13</sup> C-NMR Spekturumu (a) Ayrıntılı gösterimi (b) ..... (Çözücü:DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> ).....	130
<b>Şekil 4.59</b>	L <sup>II</sup> ligandının <sup>13</sup> C-NMR Spekturumu (a) Ayrıntılı gösterimi (b) ..... (Çözücü:DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> ).....	131
<b>Şekil 4.60</b>	L <sup>III</sup> ligandının <sup>13</sup> C-NMR Spekturumu (a) Ayrıntılı gösterimi (b) ..... (Çözücü:DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> ).....	132
<b>Şekil 4.61</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Pentanol] ( <b>IIe</b> ) kompleksinin <sup>13</sup> C-NMR Spekturumu (a) Ayrıntılı gösterimi (b) (Çözücü:DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> ).....	133
<b>Şekil 4.62</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Alilalkol] ( <b>II f</b> ) kompleksinin <sup>13</sup> C-NMR Spekturumu (a) Ayrıntılı gösterimi (b) (Çözücü:DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> ).....	134
<b>Şekil 4.63</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Metanol] ( <b>IIIa</b> ) kompleksinin <sup>13</sup> C-NMR Spekturumu (a) Ayrıntılı gösterimi (b) (Çözücü:DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> ).....	135
<b>Şekil 4.64</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Propanol] ( <b>IIIc</b> ) kompleksinin <sup>13</sup> C-NMR Spekturumu (a) Ayrıntılı gösterimi (b) (Çözücü:DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> ).....	136
<b>Şekil 4.65</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Pentanol] ( <b>IIe</b> ) kompleksinin ESI modundaki MS (a) ve MS/MS ..... (b) spektrumları.....	138
<b>Şekil 4.66</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Alilalkol] ( <b>II f</b> ) kompleksinin ESI modundaki MS (a) ve MS/MS ..... (b) spektrumları.....	139

<b>Şekil 4.67</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Metanol] ( <b>IIIa</b> ) kompleksinin ESI modundaki MS (a) ve MS/MS .... (b) spektrumları.....	140
<b>Şekil 4.68</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Propanol] ( <b>IIIc</b> ) kompleksinin ESI modundaki MS (a) ve MS/MS .... (b) spektrumları.....	141
<b>Şekil 4.69</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Propanol] ( <b>Ic</b> ) Kompleksinin Ortep Diyagramı .....	143
<b>Şekil 4.70</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Propanol] ( <b>Ic</b> ) Kompleksinin Packing Görüntüsü.....	143
<b>Şekil 4.71</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> ) Pentanol] ( <b>IIe</b> ) Kompleksinin Ortep Diyagramı .....	148
<b>Şekil 4.72</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> ) Pentanol] ( <b>IIe</b> ) Kompleksinin Packing Görüntüsü.....	148
<b>Şekil 4.73</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> ) Alilalkol] ( <b>IIf</b> ) Kompleksinin Ortep Diyagramı .....	153
<b>Şekil 4.74</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> ) Alilalkol] ( <b>IIf</b> ) Kompleksinin Packing Görüntüsü .....	153
<b>Şekil 4.75</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Metanol] ( <b>IIIa</b> ) Kompleksinin Ortep Diyagramı .....	158
<b>Şekil 4.76</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Metanol] ( <b>IIIa</b> ) Kompleksinin Packing Görüntüsü.....	158
<b>Şekil 4.77</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Propanol] ( <b>IIIc</b> ) Kompleksinin Ortep Diyagramı .....	163
<b>Şekil 4.78</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Propanol] ( <b>IIIc</b> ) Kompleksinin Packing Görüntüsü.....	163
<b>Şekil 5.1</b>	Benzofenon tiyosemikarbazon ligandları.....	173
<b>Şekil 5.2</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Propanol] ( <b>Ic</b> ) kompleksinin moleküller arası hidrojen bağı etkileşiminin gösterimi.....	180

## TABLO LİSTESİ

<b>Tablo 4.1</b>	Benzofenon Tiyosemikarbazonların ( $L^{I-III}$ ) Bazı Fiziksel Özellikleri.....	55
<b>Tablo 4.2</b>	Benzofenon Tiyosemikarbazonların ( $L^{I-III}$ ) Elementel Analiz Verileri.....	55
<b>Tablo 4.3</b>	$L^I$ Komplekslerinin ( <b>Ia-e</b> ) Bazı Fiziksel Özellikleri.....	57
<b>Tablo 4.4</b>	$L^I$ Komplekslerinin ( <b>Ia-e</b> ) Elementel Analiz Verileri .....	57
<b>Tablo 4.5</b>	$L^{II}$ Komplekslerinin ( <b>IIa-k</b> ) Bazı Fiziksel Özellikleri.....	59
<b>Tablo 4.6</b>	$L^{II}$ Komplekslerinin ( <b>IIa-k</b> ) Elementel Analiz Verileri.....	60
<b>Tablo 4.7</b>	$L^{III}$ Komplekslerinin ( <b>IIa-h</b> ) Bazı Fiziksel Özellikleri.....	62
<b>Tablo 4.8</b>	$L^{III}$ Komplekslerinin ( <b>IIa-h</b> ) Elementel Analiz Verileri.....	63
<b>Tablo 4.9</b>	Benzofenon tiyosemikarbazonların ( $L^{I-III}$ ) UV görünür alan spektrum verileri ..... [ $\lambda(\text{nm}) / \log \epsilon (\text{L mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ ].....	64
<b>Tablo 4.10</b>	$L^I$ Komplekslerinin UV görünür alan spektrum verileri ..... [ $\lambda(\text{nm}) / \log \epsilon (\text{L mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ ].....	65
<b>Tablo 4.11</b>	$L^{II}$ Komplekslerinin UV görünür alan spektrum verileri ..... [ $\lambda(\text{nm}) / \log \epsilon (\text{L mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ ].....	66
<b>Tablo 4.12</b>	$L^{III}$ Komplekslerinin UV görünür alan spektrum verileri ..... [ $\lambda(\text{nm}) / \log \epsilon (\text{L mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ ].....	67
<b>Tablo 4.13</b>	Benzofenon tiyosemikarbazonların ( $L^{I-III}$ ) Bazı Karakteristik İnfrared Bandları .....	68
<b>Tablo 4.14</b>	$L^I$ Komplekslerinin Bazı Karakteristik İnfrared Bandları.....	71
<b>Tablo 4.15</b>	$L^{II}$ Komplekslerinin Bazı Karakteristik İnfrared Bandları.....	75
<b>Tablo 4.16</b>	$L^{III}$ Komplekslerinin Bazı Karakteristik İnfrared Bandları .....	81
<b>Tablo 4.17</b>	$L^I$ komplekslerinin D grubu protonlarının harflerle gösterimi.....	85
<b>Tablo 4.18</b>	$L^I$ Ligandı ve Komplekslerinin $^1\text{H-NMR}$ Kimyasal Kayma Değerleri ..... ( $\delta$ :ppm, $d_6$ - DMSO, Referans:TMS).....	86
<b>Tablo 4.19</b>	$L^I$ Ligandı ve Komplekslerinin Aromatik Hidrojenlerinin $^1\text{H-NMR}$ Kimyasal Kayma Değerleri ( $\delta$ :ppm, $d_6$ - DMSO, Referans:TMS).....	87
<b>Tablo 4.20</b>	$L^I$ Ligandı ve Komplekslerinin Aromatik Hidrojenlerinin $^1\text{H-NMR}$ Kimyasal Kayma Değerleri ( $\delta$ :ppm, $d_6$ - DMSO, Referans:TMS).....	88
<b>Tablo 4.21</b>	$L^{II}$ komplekslerinin D grubu protonlarının harflerle gösterimi .....	90

<b>Tablo 4.22</b>	L <sup>II</sup> Ligandı ve Komplekslerinin <sup>1</sup> H-NMR Kimyasal Kayma Değerleri ..... ( $\delta$ :ppm, d <sub>6</sub> - DMSO, Referans:TMS).....	91
<b>Tablo 4.23</b>	L <sup>II</sup> Ligandı ve Komplekslerinin <sup>1</sup> H-NMR Kimyasal Kayma Değerleri ..... ( $\delta$ :ppm, d <sub>6</sub> - DMSO, Referans:TMS).....	92
<b>Tablo 4.24</b>	L <sup>II</sup> Ligandı ve Komplekslerinin Aromatik Hidrojenlerinin <sup>1</sup> H-NMR Kimyasal Kayma Değerleri ( $\delta$ :ppm, d <sub>6</sub> - DMSO, Referans:TMS) .....	93
<b>Tablo 4.25</b>	L <sup>II</sup> Ligandı ve Komplekslerinin Aromatik Hidrojenlerinin <sup>1</sup> H-NMR Kimyasal Kayma Değerleri ( $\delta$ :ppm, d <sub>6</sub> - DMSO, Referans:TMS) .....	94
<b>Tablo 4.26</b>	L <sup>III</sup> komplekslerinin D grubu protonlarının harflerle gösterimi .....	96
<b>Tablo 4.27</b>	L <sup>III</sup> Ligandı ve Komplekslerinin <sup>1</sup> H-NMR Kimyasal Kayma Değerleri ( $\delta$ :ppm, d <sub>6</sub> - DMSO, Referans:TMS).....	97
<b>Tablo 4.28</b>	L <sup>III</sup> Ligandı ve Komplekslerinin <sup>1</sup> H-NMR Kimyasal Kayma Değerleri ( $\delta$ :ppm, d <sub>6</sub> - DMSO, Referans:TMS).....	98
<b>Tablo 4.29</b>	L <sup>III</sup> Ligandı ve Komplekslerinin Aromatik Hidrojenlerinin <sup>1</sup> H-NMR Kimyasal Kayma Değerleri ( $\delta$ :ppm, d <sub>6</sub> - DMSO, Referans:TMS) .....	99
<b>Tablo 4.30</b>	L <sup>III</sup> Ligandı ve Komplekslerinin Aromatik Hidrojenlerinin <sup>1</sup> H-NMR Kimyasal Kayma Değerleri ( $\delta$ :ppm, d <sub>6</sub> - DMSO, Referans:TMS) .....	100
<b>Tablo 4.31</b>	Benzofenon tiyosemikarbazonların <sup>13</sup> C-NMR Kimyasal Kayma Değerleri ..... ( $\delta$ :ppm, d <sub>6</sub> - DMSO, Referans:TMS).....	128
<b>Tablo 4.32</b>	Komplekslerin <sup>13</sup> C-NMR Kimyasal Kayma Değerleri ( $\delta$ :ppm, d <sub>6</sub> - DMSO, Referans:TMS).....	129
<b>Tablo 4.33</b>	Kütle spektrumu alınmasındaki ESI koşulları.....	137
<b>Tablo 4.34</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Propanol] ( <b>Ic</b> ) Kompleksinin Atomik Koordinatları.....	145
<b>Tablo 4.35</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Propanol] ( <b>Ic</b> ) Kompleksinin Bağ Uzunlukları (Å).....	146
<b>Tablo 4.36</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Propanol] ( <b>Ic</b> ) Kompleksinin Bağ Açılı (°).....	147
<b>Tablo 4.37</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Pentanol] ( <b>IIe</b> ) Kompleksinin Atomik Koordinatları.....	150
<b>Tablo 4.38</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Pentanol] ( <b>IIe</b> ) Kompleksinin Bağ Uzunlukları (Å) .....	151
<b>Tablo 4.39</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Pentanol] ( <b>IIe</b> ) Kompleksinin Bağ Açılı (°).....	152
<b>Tablo 4.40</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Alilalkol] ( <b>IIIf</b> ) Kompleksinin Atomik Koordinatları.....	155
<b>Tablo 4.41</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Alilalkol] ( <b>IIIf</b> ) Kompleksinin Bağ Uzunlukları (Å).....	156
<b>Tablo 4.42</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Alilalkol] ( <b>IIIf</b> ) Kompleksinin Bağ Açılı (°).....	157
<b>Tablo 4.43</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Metanol] ( <b>IIIa</b> ) Kompleksinin Atomik Koordinatları.....	160
<b>Tablo 4.44</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Metanol] ( <b>IIIa</b> ) Kompleksinin Bağ Uzunlukları (Å).....	161
<b>Tablo 4.45</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Metanol] ( <b>IIIa</b> ) Kompleksinin Bağ Açılı (°).....	162
<b>Tablo 4.46</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Propanol] ( <b>IIIc</b> ) Kompleksinin Atomik Koordinatları.....	165

<b>Tablo 4.47</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Propanol] ( <b>IIIc</b> ) Kompleksinin Bağ Uzunlukları (Å).....	166
<b>Tablo 4.48</b>	[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Propaol] ( <b>IIIc</b> ) Kompleksinin Bağ Açıları (°).....	167
<b>Tablo 5.1</b>	Dioksomolibden(VI) komplekslerinin bazı bağ uzunlukları ve bağ açıları .....	182

## ÖZET

### BAZI SÜBSTİTÜE 2-HİDROKSİ-BENZOFENON TİYOSEMİKARBAZONLARIN OKSOMOLİBDEN(VI) KOMPLEKSLERİ

2-hidroksibenzofenon S-metil-4-fenil-tiyosemikarbazon ( $L^I$ ), 5-kloro-2-hidroksibenzofenon S-metil-4-fenil-tiyosemikarbazon ( $L^{II}$ ) ve 5-kloro-4-metil-2-hidroksibenzofenon S-propil-4-fenil-tiyosemikarbazon ( $L^{III}$ ) olmak üzere 3 yeni tiyosemikarbazon sentez edildi.

Tiyosemikarbazon ligandlarının bis-asetilasetonato dioksomolibden(VI)  $[MoO_2(acac)_2]$  kompleksi ile reaksiyonundan, ikinci ligandların metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, etilen glikol monometil eter, etil asetat, alilalkol, DMF,  $\gamma$ -pikolin, piridin ve isoamilalkol olduğu  $[MoO_2(L)D]$  genel formülü ile gösterilen 24 adet yeni *cis*-dioksomolibden(VI) çelat yapılı kompleks izole edildi.

Stabil kristal katı formundaki bu kompleksler elementel analiz ve iletkenlik ölçümleri yanısıra elektronik, infrared,  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR ve kütle spektroskopisi ile karakterize edildi. Uygun tek kristali elde edilebilen kompleksler,  $[MoO_2(L^I)Propanol]$ ,  $[MoO_2(L^{II})Pentanol]$ ,  $[MoO_2(L^{II})Alilalkol]$ ,  $[MoO_2(L^{III})Metanol]$  ve  $[MoO_2(L^{III})Propanol]$  tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile ayrıca incelenerek yapıları hakkında detaylı bilgi verildi.

## SUMMARY

### OXOMOLYBDENUM (VI) COMPLEXES OF SOME SUBSTITUTED 2-HYDROXY-BENZOPHENONE THIOSEMICARBAZONES

The three new ligands have been synthesized namely 2-hydroxybenzophenone S-methyl-4-phenyl-thiosemicarbazone ( $L^I$ ), 5-chloro-2-hydroxybenzophenone S-methyl-4-phenyl-thiosemicarbazone ( $L^{II}$ ) and 5-chloro-4-methyl-2-hydroxybenzophenone S-propyl-4-phenyl-thiosemicarbazone ( $L^{III}$ ).

By the reaction of thiosemicarbazone ligands with bis-acetylacetonato dioxomolybdenum(VI)  $[MoO_2(acac)_2]$  complex, 24 new cis-dioxomolybdenum(VI) chelate complexes in general formula  $[MoO_2(L)D]$  have been isolated containing methanol, ethanol, propanol, butanol, pentanol, ethylene glycol monomethyl ether, ethyl acetate, allyl alcohol, DMF,  $\gamma$ -picoline, pyridine and isoamyl alcohol as a second ligand.

These stable crystal solid formed complexes have been characterized by elemental analysis, conductivity measurements, electronic, infrared,  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR and mass spectroscopies. Structures of  $[MoO_2(L^I)Propanol]$ ,  $[MoO_2(L^{II})Pentanol]$ ,  $[MoO_2(L^{II})Alilalkol]$ ,  $[MoO_2(L^{III})Metanol]$  and  $[MoO_2(L^{III})Propanol]$  complexes, whose single crystals can be obtained properly, have been further analysed by X-ray single crystal diffraction method and detailed structure information is given about these complexes.

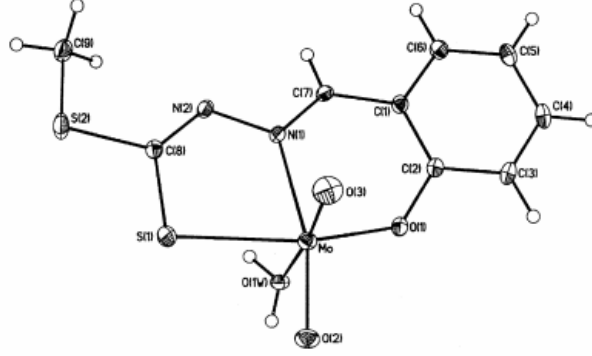
## 1. GİRİŞ

Tiyosemikarbazonların geçiş metalleri ile verdiği kompleks bileşikler, farmakolojik özellikleri nedeniyle çok sayıda araştırmaya konu teşkil etmektedir. Tiyosemikarbazon ligandları ile oluşturulan geçiş metal komplekslerinin antibakteriyal, antiviral ve antitümör aktivitelerinin keşfedilmesi, bu tür bileşiklerin sentezi, karakterizasyonu ve biyolojik ilgisini içeren çeşitli araştırmaları teşvik etmektedir. Bu kapsamda tiyosemikarbazon türevlerinin molibden ile oluşturdukları metal komplekslerinin, biyolojik aktivite ve yapısal özellikleri hakkındaki çalışmaların sayısı giderek artmaktadır.

Tiyosemikarbazonlar genellikle tiyon formunda veya mono negatif tiyolat formunda bidentat (*NS*), aldehit ve ketona bağlı olarak tridentat (*ONS*) donör ligandları olarak çelat oluşturabilirler. Tiyosemikarbazonlar geçiş metal iyonlarıyla koordine olduklarında kükürt atomu, ligandın metal ile bağlanma biçiminden bağımsız şekilde donör merkezlerinden biri olarak görev alır. Kükürt atomlarının alkilasyonu hem koordine olmamış moleküllerin geometrik yapısını hem de kompleks oluşturan iyonların bağ yapılarını önemli şekilde değiştirir. Bazı hallerde alkil gruplarının sterik engellemesi sebebiyle koordinasyon davranışında değişiklik olması beklenebilir(Bourush vd., 1987). Önceki çalışmalarda bildirildiği gibi, tiyosemikarbazonların N(4) pozisyonunda hacimli grupların bulunmasının yanında ilave donör grupların da olması biyolojik aktiviteyi büyük oranda artırmaktadır(Joseph vd., 2006). Bununla birlikte, tiyosemikarbazon kimyası çeşitli bağlanma yapıları, biyolojik etkileri ve iyon seçici özelliklerinden dolayı uzun yıllardan beri çalışılmaktadır(Lobana vd., 2006).

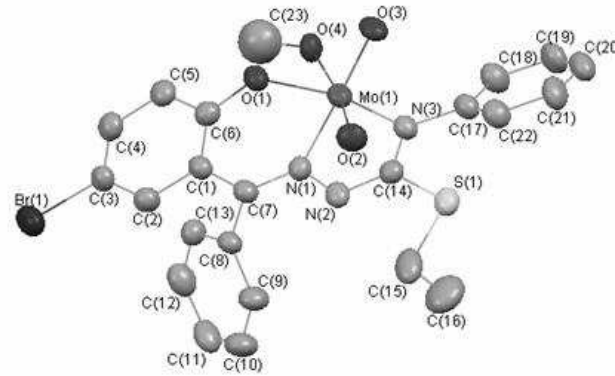
Oksijen, azot ve kükürt donör atomlarına sahip tiyosemikarbazonları içeren dioksomolibden(VI) kompleksleri önemli antifungal, antiprotozoal, antibakteriyel ve antikanser aktivite gösterirler(Vrdoljak vd., 2005a). Biyolojik olarak önemli bir eser element olan molibden; azot, kükürt ve karbon metabolizmalarında bulunan molibdoenzimlerin redoks aktif bölgelerinde bulunur(Lal vd., 2001). Bir oligo element olan molibden biyolojik sistemlerde çeşitli katalitik aktivite gösterir. Çok sayıda molibden kompleksi nitrogenaz, sülfid ve ksantin oksidaz gibi enzimlerde temel bileşiklerdir ve bu bileşiklerin bazıları oksijen atomu transfer mekanizmalarını katalizler. Molibden kimyasına gösterilen büyük ilginin nedenlerinden biri, molibdenin çok sayıda oksidasyon basamağına sahip olması sonucunda farklı koordinasyon

sayılarına ve sterokimyaya sahip kompleksler oluşturabilme potansiyelidir(Vrdoljak vd., 2007). Molibdenlerin okside olmuş halleri, örneğin aldehit ve sülfid oksidazları, protein yapısının kükürt, azot ve oksijen donör atomlarına koordine olmuş *cis*-MoX<sub>2</sub> birimleri (X = O, S) içerir. Çok sayıda bilinen dioksomolibden(VI) kompleksi (Şekil 1.1) bu molibdoenzimlere moleküler model olabileceği için incelenmiştir(Dinda vd., 2003-Pramanik vd., 2004)



**Şekil 1.1** [MoO<sub>2</sub>(L)H<sub>2</sub>O] Kompleksinin ORTEP diyagramı  
(L: N-(2-hidroksifenil)methylenditiyokarbazat S-metil)

Tiyosemikarbazon ligandları, molibden kimyasında kayda değer derecede ilgi çekmektedir. Bunun nedeni, bunların [MoO<sub>2</sub>L] komplekslerinin sübstrat bağlanmaya elverişli bir koordinasyon bölgesinin olmasıdır. Genel formülü [MoO<sub>2</sub>(L)D] olan tiyosemikarbazonların molibden komplekslerini (Şekil 1.2) ihtiva eden çok sayıda *cis*-MoO<sub>2</sub> birimi, koordine D molekülünün yerine aktive edilmiş enzim molekülünün konması durumunda potansiyel bir katalizör haline gelir(Ceylan vd., 2009b).

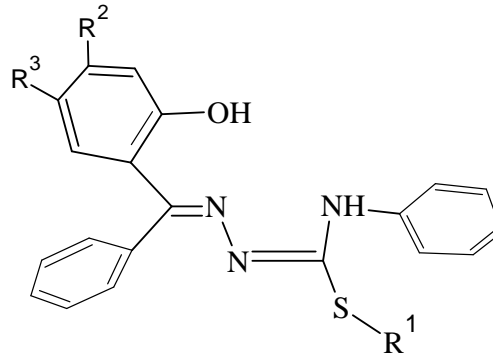


**Şekil 1.2** [MoO<sub>2</sub>(L)Metanol] Kompleksinin ORTEP diyagramı  
(L: 5-Bromo-2-hidroksibenzenon S-etil-4-fenil-tiyosemikarbazon)

Koordine olmuş R-OH kısmını zayıf bir şekilde bulunduran komplekslerin altıncı koordinasyon bölgesinin, çeşitli nötral tek dişli Lewis bazlarını bağladığı bulunmuştur(Rana vd., 2002).

Doğal ortamlarda da bulunabilen benzofenonlar, biyolojik aktivite (ksantin oksidaz inhibitörleri, güneş koruyucuları) ve fizikokimyasal özellik (kinetik, fotokimyasal ve elektrokimyasal) gösteren geniş bir uygulama alanına sahiptirler. Özellikle ilaç ve kozmetik sanayinde sübstitue benzofenonlar UV ışınlarını absorblayabildikleri için güneş koruyucuları olarak önemli bir kullanım alanı bulurlar(Blanco vd., 2003).

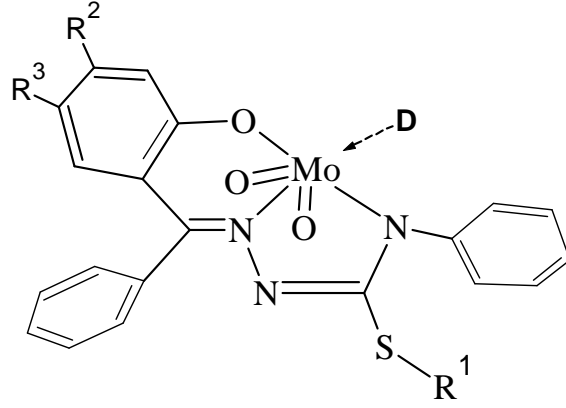
Tez kapsamında; 2-hidroksibenzofenon S-metil-4-fenil-tiyosemikarbazon ( $L^I$ ), 5-kloro-2-hidroksibenzofenon S-metil-4-fenil-tiyosemikarbazon ( $L^{II}$ ), 5-kloro-4-metil-2-hidroksibenzofenon S-propil-4-fenil-tiyosemikarbazon ( $L^{III}$ ) olmak üzere 3 adet yeni ligand sentezlendi.



$L^I$  :R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>,R<sup>3</sup> : CH<sub>3</sub>,H,H ,  $L^{II}$  :R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>,R<sup>3</sup> : CH<sub>3</sub>,H,Cl ,  $L^{III}$  :R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>,R<sup>3</sup> : C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>,CH<sub>3</sub>,Cl

**Şekil 1.3** Benzofenon tiyosemikarbazon ligandlarının genel gösterimi

Bu ligandların genel formülü [MoO<sub>2</sub>(L)D] olan kompleksleri sentez edildi. Metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, etilen glikol monometil eter, etil asetat, alilalkol, DMF,  $\gamma$ -pikolin, piridin ve İsoamilalkol ikinci ligand (D) olarak kullanıldı. Yeni bileşiklerin yapıları elementel analiz, UV-görünür alan, IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, kütle spektroskopisi ve iletkenlik ölçümleri ile aydınlatıldı.



**D** : CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH,  
C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OH, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH

**Şekil 1.4** Dioksomolibden(VI) Komplekslerinin genel gösterimi

Uygun tek kristali elde edilebilen [MoO<sub>2</sub>(L<sup>I</sup>)Propanol] (**Ic**), [MoO<sub>2</sub>(L<sup>II</sup>)Pentanol] (**Ile**), [MoO<sub>2</sub>(L<sup>II</sup>)Alilalkol] (**IIf**), [MoO<sub>2</sub>(L<sup>III</sup>)Metanol] (**IIIa**) ve [MoO<sub>2</sub>(L<sup>III</sup>)Propanol] (**IIIc**) komplekslerinin tek kristal X-ışını kırınım analizi yapıldı.

## 2. GENEL KISIMLAR

### 2.1 TİYOSEMİKARBAZONLAR

Tiyosemikarbazonlar hakkındaki genel bilgiler yapısal özellikleri ve biyolojik aktiviteleri olmak üzere iki bölümde özetlendi.

#### 2.1.1 Tiyosemikarbazonların Yapısal Özellikleri

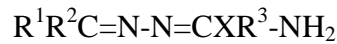
Organik bileşiklerin adlandırılmasında IUPAC'in önerdiği terminolojiye göre, genellikle semikarbazidlerin uygun aldehit ve ketonlarla geri soğutucu altında kaynatılması ile elde edilen,



türüne ait semikarbazid türevleri, aldehit RCHO veya keton RR'C=O isminin sonuna 'semikarbazon' sınıf isminin eklenmesi ile adlandırılabilir. Ayrıca bu sınıf türevlerinde amid ve tiyoamid azot üzerinde,



X atomu üzerinde ( X=O, S )



veya 'hidrazinik' azot üzerinde

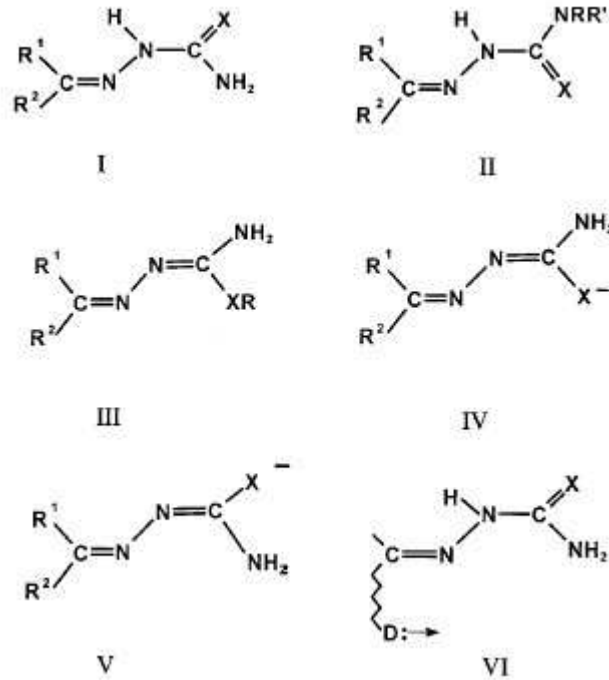


substituentlerinin dahil edilmesi de çokça gerçekleşir(Panico vd., 1993).

Bu bileşik sınıfları genellikle metalik katyonlarla reaksiyona girerek, çelat ligandlar olarak davranan semikarbazonlar (SC) ve tiyosemikarbazonlar (TSC) verir. Bu komplekslerin koordinasyon kimyası, analitik uygulamaları ve biyolojik aktiviteleri üzerine yapılan araştırmalar uzun yıllardan beri artarak sürmektedir(West ve Padhye, 1991- Pandeya ve Dimmock, 1993). Cambridge yapısal veri tabanında (CSD) yapılan

bir araştırma sonucuna göre bu başlık ile ilgili yapılmış çalışmaların sayısının bin adedin üzerinde olduğu görülmüştür(Allen vd., 1983).

Cambridge Yapısal Veri tabanında yer alan 70 SC ve 90 TSC yapıları ile ilgili bir incelemeye göre katı fazda serbest yer değiştirmemiş SC ve TSC türevlerinde, C=N-NH-CX-NH<sub>2</sub> yapısı çoğunlukla düzlemseldir ve X (O, S) atomu azometin azot atomuna *trans* durumdadır (*E*-konfigürasyonu; **2.1 I**). Az sayıda SC bu kurala istisnadır. Bu oluşumun kabulüne katkı yapan çeşitli elektronik ve sterik faktörler olmasına rağmen, bunlardan en önemlisi muhtemelen *trans* düzenlemesinin amin ve azometin azot atomlarını molekül-içi hidrojen bağlanmasına elverişli hale getiren uygun pozisyona yerleştirmesidir. Aslında amin grubunun tamamen substitüe olduğu TSC sınıfı bileşiklerde, kükürt atomu azometin azot atomuna *cis* olacak şekilde kristalize olur (*Z*-konfigürasyonu; **2.1 II**). Hidrazinik hidrojenin substitüsyonunun, çoğunlukla görülen substitüe olmamış TSC türevlerinin *E*-konfigürasyonunu değiştirmedeği görülür. Bununla birlikte. *S*-substitüe tiyosemikarbazonlar *Z* formunu benimser (**2.1 III**; X=S, R=alkil)(Brown ve Agrawal, 1978–Chattopadhyay vd., 1989).



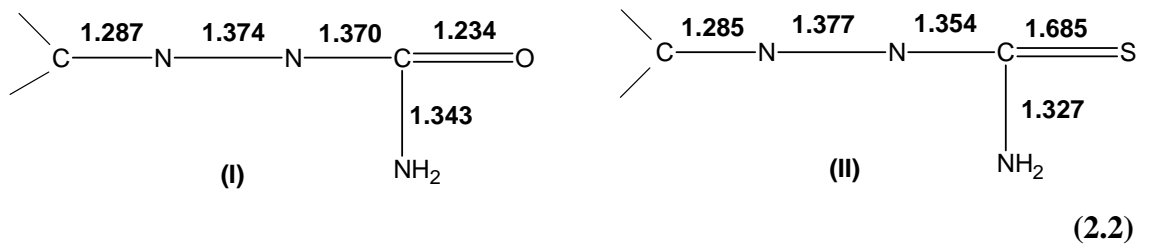
(2.1)

Geleneksel tek ve çift bağlar (2.1)'de gösterilmiştir. Ancak Palenik ve arkadaşları (1970) tarafından gösterildiği üzere yaptıkları öncü çalışmada, özellikle aromatik radikallerin azometin karbon atomuna bağlı olduğunda tiyosemikarbazonların fazlasıyla delokalize sistemler olduklarını göstermiştir.

SC ve TSC türevleri hem nötral hem de anyonik formlarda çok yönlü ligandlardır. Her ne kadar anyonlar tarafından kaybedilen proton resmi olarak hidrazinik –NH grubuna aitse de, anyon genellikle katyonik tiyol formunda (2.1 IV ve V) ve Z-konfigürasyonunda gösterilir.

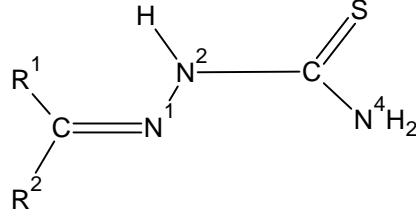
SC veya TSC yapılarındaki birçok potansiyel donör atomundan türeyen koordinasyon ihtimalleri, R<sup>1</sup> ve/veya R<sup>2</sup> substitüentleri, ek donör atomları içermekteyse artırılabilir (2.1 VI) ve ayrıca yapı donör atomları üzerine substitüentler yerleştirilerek değiştirilebilir (örneğin S-alkil türevlerinin oluşturulması ile; 2.1 III).

2.2'de bulunan SC bölümünün (I) ve S-substitüe olmamış TSC yapısının (II) ortalama bağ uzunluklarını göstermektedir. Amidler için C=O uzunluğu ortalamaya eşittir ve C=S mesafesi tiyoürez için olan ortalamaya yaklaşıktır. O yerine S koymak, N-N ve azometin bağlarının uzunluğuna çok az etki etmekte, ancak –NH-CS-NH<sub>2</sub> molekül bölümündeki bağ uzunluklarını dikkate değer ölçüde değiştirmektedir.



IUPAC semikarbazid numaralandırma tekniği SC ve TSC türevlerinin yapısal verilerini tanımlamak için yaygındır. Bunun nedeni SC veya TSC zincirindeki C ve N atomlarının numaralandırılması R<sup>1</sup> ve R<sup>2</sup> gruplarının numaralandırması ile uyumlu değildir. Literatürde birçok farklı numaralandırma tekniğinin olmasının nedeni büyük ihtimalle budur. Bu incelemede (2.3)'te gösterilen numaralandırma kullanılmıştır.

Bu numaralandırmada, SC veya TSC yapılarına öncelik verilmekte, R<sup>1</sup> ve R<sup>2</sup> gruplarına ise bunların ardından gelen daha büyük ardışık sayılar atanmaktadır(Casas vd., 2000).

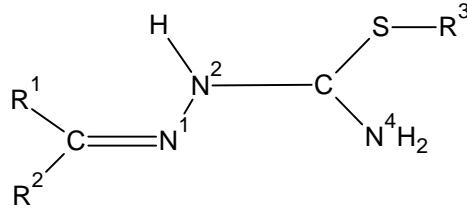


(2.3)

Tiyosemikarbazonların metal kompleks bileşikleri incelendiğinde, koordinasyona azometin (N<sup>1</sup>) azotu ve kükürt atomundan katıldığı bilinmektedir (2.3)(West vd., 1993).

Tiyosemikarbazonların kimyası, sert-yumuşak azot-kükürt çelatlayan ligandlarda karışık olarak, büyük oranda biyolojik aktivitelerinden dolayı oldukça fazla ilgi odağı olmuştur. Bu aktiviteler, metal-çelatlama yetenekleri ve indirgeme kapasitelerinden kaynaklanmaktadır(Seena ve Prathapachandra, 2007).

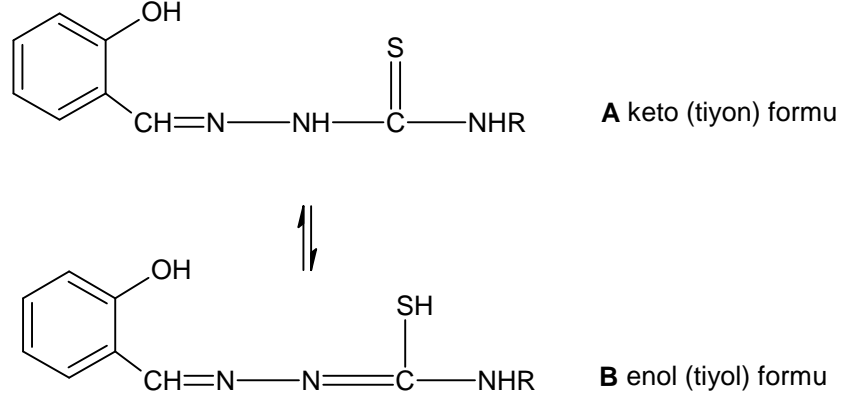
Tiyosemikarbazonların kükürt atomu alkilasyonu ile elde edilen S-Alkil türevlerinin metal komplekslerine ait yapılan çalışmalarda; S-Alkil tiyosemikarbazonların molekül geometrileri ile birlikte, koordinasyona katılan metal iyonu ile olan bağ türü de değişmekte olup, dönör özelliği oldukça azalan kükürt atomu yerine terminal azot (N<sup>4</sup>) atomu katılmaktadır (2.4 R<sup>3</sup>:Alkil grubu)(Bourosch vd., 1987- Ülküseven, 1995).



(2.4)

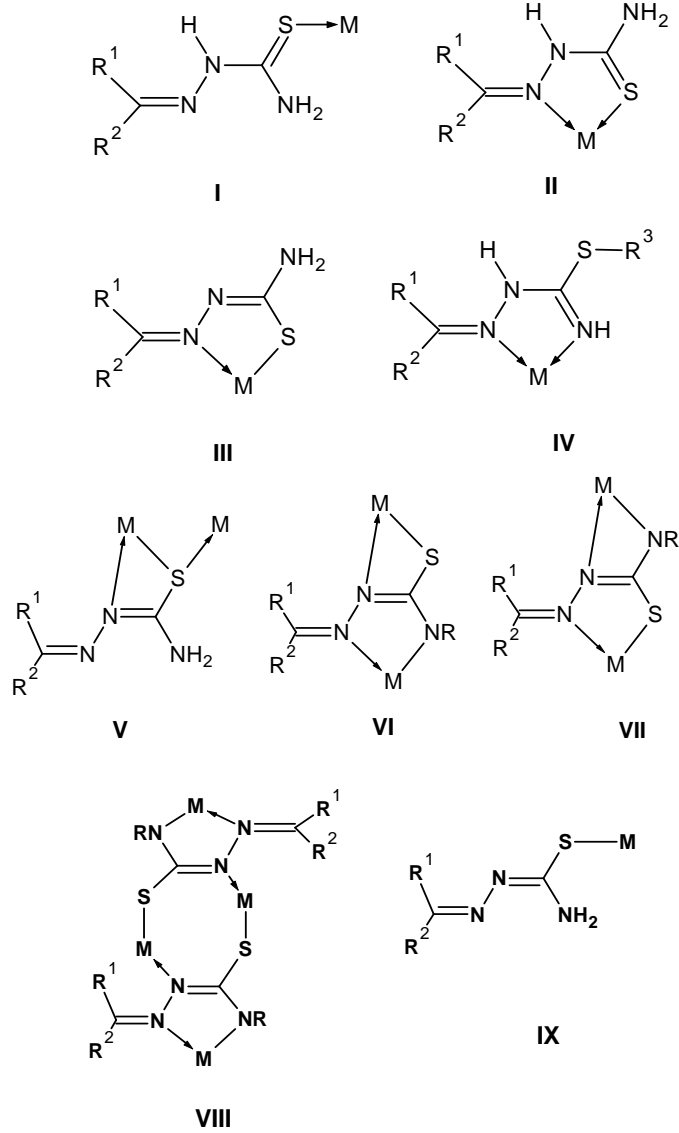
Tiyosemikarbazon ligandları deprotonize fenolik oksijen, imino azot ve tiyokarbonil kükürt'den üç dişli ligandlar olarak koordine olabilir (2.5 A form) ya da tautomerik

merkaptto grubundan bir proton daha kaybederek iki kere negatif yüklü üç dişli ligand olarak koordine olabilir(**2.5 B** form)(Vrdoljak vd., 2005a).



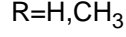
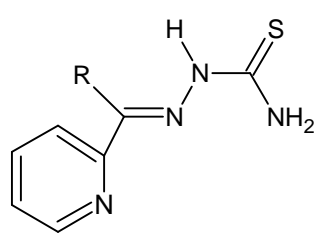
( 2.5)

Tanımlanan koordinasyon şekilleri, tiyosemikarbazid zincirini içeren ligand-metal bağlarına bakılarak **2.6**'da özetlenmiştir. Ligandın ek donör atomlarına sahip olması halinde meydana gelen diğer bağlanma ihtimalleri (**2.6 V**) ihmal edilmiştir. İlk iki yapı metal tuzlarına ek ürün olduğunda meydana gelirken,  $\text{N}^1-\text{N}^4$  koordinasyonu (**2.6 IV**) *S*-alkillenmiş ligandlarda oluşur. *Z*-konfigürasyonundaki tiyosemikarbazonat anyonunun  $\text{N}^1-\text{S}$  koordinasyonu (**2.6 III**) gösterilmiştir.

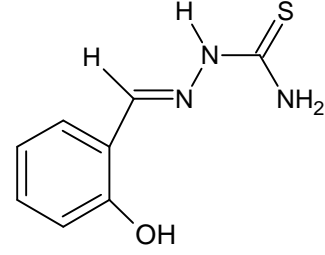


(2.6)

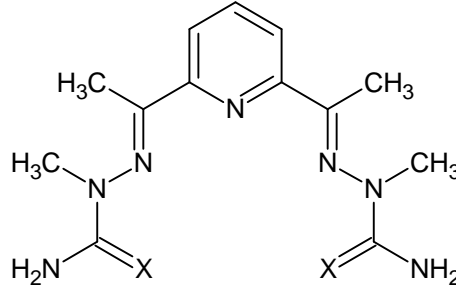
2.6'da TSC türevlerinin değişik koordinasyon yapıları ve bu grubun kompleksleri ile ilgili yapılar verilmiştir. **VI** ve **VII** ile gösterilen koordinasyon şekillerinde TSC zincirinin bütün donör atomlarını kullanırken, **VIII** yapısı *E*-konfigürasyonuna sahip bir ligandın üç metale yine tüm potansiyel donör atomlarını kullanacak biçimde tutunduğu ilginç bir köprüleme örneği teşkil etmektedir. Bir başka yapıda (**IX**) deproton edilmiş bir TSC türevinin tek-dişli koordinasyonu görülmektedir(Casas vd., 1993).



Formil ve asetilpiridin tiyosemikarbazon



Salisilaldehit tiyosemikarbazon

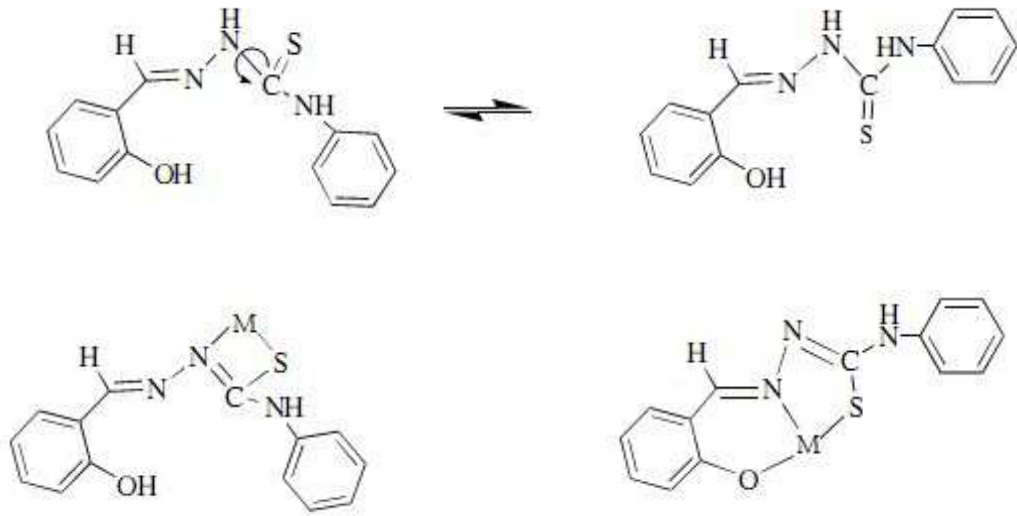


Dasetilpiridin semikarbazon ve tiyosemikarbazon

(2.7)

2.7'de üzerinde çok çalışılan ligand yapılarını göstermektedir. Hepsi, tiyosemikarbazid donörüne ek olarak bir tane daha tamamlayıcı donör atom içermektedir. Bunun sonucu olarak TSC yapısı genellikle üç-dişli ligand olarak davranırken, bis-SC ve bis-TSC iki X atomu, iki  $N^1$  atomu ve piridin N üzerinden metal merkezine normal olarak tutunmuştur(Casas vd., 2000).

Tiyosemikarbazonlar çoğunlukla metal iyonuna ya nötral tiyon formunda ya da mono negatif tiyolat formunda çift dişli N,S donör ligandları olarak  $N^2$  hidrazinik azot ile dört üyeli şelat halkası oluşturur. Tiyosemikarbazonlara bir donör bölge eklense bile koordinasyon davranışlarında bir değişme olmaz. Üçüncü donör kısım olarak fenolik oksijen olmasına rağmen ligand yalnızca N,S yapısıyla koordine olabilir(2.8). Günümüzde tiyosemikarbazonun geçiş metalleriyle ONS koordinasyonunda olduğu yapılarla ilgili çalışmalarda görülmektedir(Prabhakaran vd., 2007).



(2.8)

Tiyosemikarbazonların geçiş metal komplekslerinin kimyasına, çoğunlukla farmakolojik özelliklerinden dolayı büyük ilgi duyulmaktadır (Basuli vd., 1997- Beraldo ve Gambino, 2004). Antiparazitel, antibakteriyel, antiviral, antihipertansiyon, antimaleryal ve antitümör aktiviteler gibi farmakolojik özelliklere sahip olmaları nedeniyle tiyosemikarbazonlar koordinasyon kimyası için oldukça önemli moleküllerdir. Bunların biyolojik aktivitesi enzimlerdeki metal merkezleri ile koordine olabilmelerine bağlıdır (Seena vd., 2006). Bazı tiyosemikarbazonlar, belirli metalik iyonlarla çelat oluşturma özelliklerinden dolayı daha yüksek antitümör aktiviteye sahiptir. Bu ligandlar, bir tiyosemikarbazid ve bir aldehitin kondensasyonu ile oluşturulur ve her ikisi de başka bir koordinasyon bölgesi oluşturabilmektedir. Tiyosemikarbazon ligandı genellikle imin azot ve kükürt atomu üzerinden bir metal ile koordine olur. Ligandlar için en sık rastlanan koordinasyon şekli tiyol form üzerinden koordine olmak olsa da, iki kovalent bölgenin haricinde, sayısının aldehite ve tiyosemikarbazonun tautomerik dengesine bağlı olduğu değişik koordinasyon yapıları da görülmektedir. Bu ligandlarla ilgili geçiş metalleri kimyası alanında yayınlanmış ve bu konuyu doğrulayan birçok yayın mevcuttur (Quiroga ve Ranninger, 2000).

### 2.1.2 Tiyosemikarbazonların Biyolojik Aktiviteleri

Tiyosemikarbazonlar çeşitli biyolojik aktiviteler sergilediklerinden, ilaç araştırmalarında büyük ilgi görmektedirler. Tiyosemikarbazonlar bakteri ve viral enfeksiyonlara, verem ve cüzzama karşı potansiyel iyileştirici etkileri olmasından ötürü ilgi çekmektedir. Ribonükleotitlerin deoksiribonükleotide dönüşümünü sağlayan indirgenme işlemindeki bir değişikliğin sebep olduğu DNA sentezinin engellenmesine bağlı olarak ortaya çıkan antitümör aktivite ayrıca özel bir ilgi konusu olmuştur(Boon, 1997). Yapılan bir dizi inceleme sonucunda tiyosemikarbazonların geçiş metal komplekslerinin, kompleks oluşturmamış ligandlarına oranla daha iyi biyolojik aktivite gösterdiği gözlenmiştir(Pandeya ve Dimmock, 1993). Bu gözlemler, tiyosemikarbazonların koordinasyon kimyası üzerine daha ayrıntılı çalışmalar yapılmasına yol açmıştır(West ve Padhye, 1991-Casas vd., 2001).

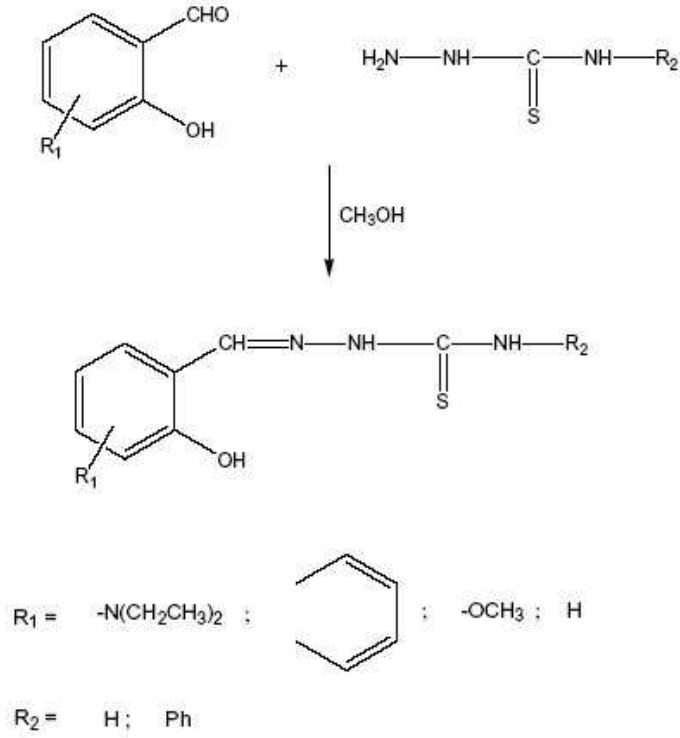
Tiyosemikarbazonların yapısal olarak benzeri olan semikarbazonların biyolojik özellikleri hakkında, tiyosemikarbazonların aksine daha az çalışma mevcuttur. Günümüzde aromatik ve doymamış karbonil bileşiklerinin semikarbazonlarının antikonvülzan (istemsiz kas kasılmalarını engelleme) özelliğine sahip olduğu ve tiyosemikarbazonlar ile karşılaştırıldığında daha düşük nörotoksik etkileri olma gibi büyük bir avantajları olduğu gösterilmiştir(Afrasiabi vd., 2005).

Son 50 yıl içinde antiviral, antibakteriyel ve antikanser tedavisinde kullanılmışlardır. Tiyosemikarbazonlar, biyolojik aktiviteleri aldehit veya keton kısmının bir fonksiyonu olan, büyük bir tiyoüre türevleri grubunun bir üyesidir. Tiyosemikarbazidin konjüge NNS üç-dişli ligand sisteminin ( $\text{NH}_2\text{-CS-NH-NH}_2$ ) antikanser aktivitesi için esas oluşturduğu düşünülmektedir(Liberta ve West, 1992). Bunun sebebi, bir tiyosemikarbazonun çelatlama vasıtası olarak fonksiyon göstermesini engelleyen yapısal değişimlerin, iyileştirici özelliğini azalttığı veya tümüyle ortadan kaldırdığı yönünde yapılan gözlemlerdir. Ayrıca tiyosemikarbazonların hidrojen bağı içeren ( $\text{O}^{\cdot\cdot}\text{HN}$ ) *trans* izomerleri en aktif olanlardır(Chen vd., 2004).

Tiyosemikarbazonların antitümör aktiviteleri ile ilgili birçok mekanizma ortaya atılmıştır. Örneğin, topoizomeraz II (topoII) tarafından oluşturulan bölünebilir kompleksleri ve apoptose yol açan DNA'yı kararlı hale getirebilirler. Bu kararlı hale

getirme etkisi temel olarak topo II-DNA kompleksi üzerinde kalan tiyol artıklarının alkilasyonundan kaynaklanmaktadır. Tiyosemikarbazonlar ayrıca, ribonükleotit redüktaz (RR) aktivitesini de engelleyebilir. RR, DNA sentezi için gerekli olan deoksiribonükleotitlerinin sentezini katalizler. Deoksiribonükleotitler, memeli hücrelerinde oldukça düşük miktarda bulduklarından bu DNA biyosentezinin gerçekleştirilmesi yolunda büyük önem taşıyan bir adımdır. Memeli ribonükleotit redüktazı (RR) iki farklı proteinden meydana gelir. Bunlardan biri (R1) politiyolları ve diğeri (R2) non-heme demir ve serbest tirozil kökünü içermektedir. Hem R1 hem de R2 alt birimleri, enzimin aktif bölgesine katkı sağlar. Tiyosemikarbazonlar demir çelatlayıcısı olarak bilindiklerinden dolayı non-heme demir kararlı hale getirilmiş tirozil serbest kökünün kararlılığını bozabilir veya hasara uğratabilir ve böylece RR'nin katalitik fonksiyonunu engelleyebilirler(Zheng vd., 2001).

Çift-sarmallı DNA ile tiyosemikarbazonların kovalent-olmayan etkileşimleri üzerinde çok az sayıda çalışma yapılmış olmakla birlikte DNA hasarı çoğunlukla olası aksiyon mekanizması olarak düşünülmüştür. Örneğin yoğunlaştırılmış aromatik bölgelerle yerdeğiştirmiş bazı tiyosemikarbazonların biyolojik aktivitesi, DNA ile önceden oluşan iyonik komplekslere dayandırılmıştır(Thomas vd., 2004). Ayrıca 5-nitroimidazol-tiyosemikarbazon, hem pirimidin hem de purin bazlarını hasara uğratmış ancak aktif bileşiğin hangi etkileşim modunun DNA molekülüne yaklaştığı anlaşılamamıştır. Bununla birlikte yoğunlaştırılmış aromatik türevler gibi doğrudan DNA bağlama potansiyeline sahip büyük sayıda tiyosemikarbazon türevinin, şimdiye kadar hiç çift-sarmallı DNA ile etkileşimleri test edilmemiştir(Buchinin vd., 2007-Richardson vd., 2006).



**Şekil 2.1** Tiyosemikarbazon türevlerinin sentezi

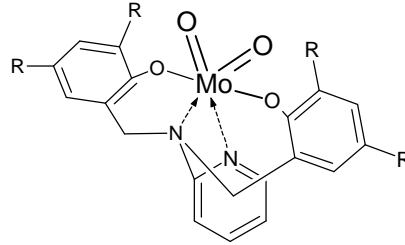
Biyolojik aktivite araştırmalarında, salisil- ve naftil- veya 3-metoksi-salisilaldehit gibi tiyosemikarbazonlar daha yaygın tercih edilmektedir(Şekil 2.1). Bu ligandların tiyosemikarbazid ile kondanse edilerek tiyosemikarbazon türevleri oluşturulması, yukarıda sayılan tüm nedenlerden dolayı yüksek biyolojik aktiviteye sahip bileşikler ile sonuçlanabilmektedir(DILOVIC vd., 2008).

## 2.2 MOLİBDEN BİLEŞİKLERİ

### 2.2.1 $\text{MoO}_2^{2+}$ Kompleksleri

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

*cis*- $\text{MoO}_2^{2+}$  birimlerini taşıyan yüksek değerlikte yükseltgenme basamaklarında bulunan molibden kompleksleri (Şekil 2.2), katalitik oksotransfer reaksiyonlarındaki uygulamalarından ötürü çok ilgi görmektedir. Özel olarak bu komplekslerin, asimetrik olefin epoksidasyonu ve alkol oksidasyonu gibi çeşitli endüstriyel değere sahip işlemleri katalizlediği bilinmektedir. Molibden ayrıca çeşitli biyolojik sistemler için gerekli olan bir elementtir, çünkü bu metal merkezleri sayısız redoks enziminde doğal olarak kullanılmaktadır. Yapay ve biyolojik katalizörlerin katalitik aktiviteleri her zaman substrat moleküllerinin reaktif metal türleri ile koordine olmasına imkan tanıyan, metal merkezinin koordine olabildiği doymamış bölümü ile ilişkilendirilmiştir(Lehtonen vd., 2006).



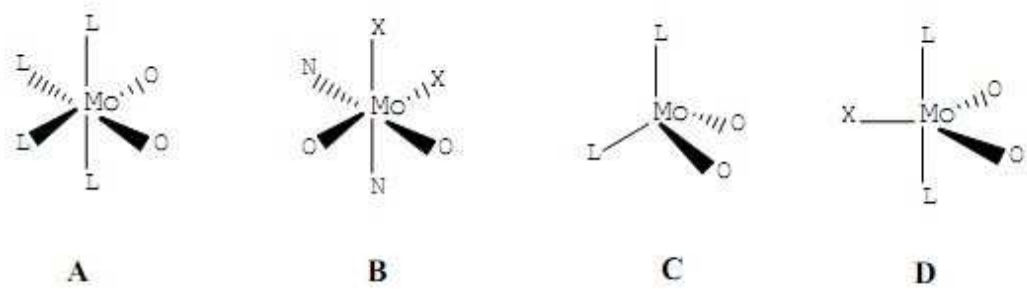
R: Me,tBu

**Şekil 2.2** Molibdenin ONNO komplekslerine bir örnek

Son 20 yıl içerisinde her ne kadar  $\text{S}^{2-}$  ve selenitler ( $\text{Se}^{2-}$ ), peroksit ( $\text{O}_2^{2-}$ ), imid ( $\text{NR}^{2-}$ ), nitrid ( $\text{NS}^{3-}$ ), alkilkarbit ( $\text{RC}^{3-}$ ), hidrazid ( $\text{R}_2\text{NN}^{2-}$ ) ve hidroksilamid ( $\text{R}_2\text{NO}^-$ ) gibi diğer ligandların okso ligand kimyasına ait olduğu anlaşılmış olsada Mo(VI) kimyası, molibden dioksokimyasının gölgesinde kalmıştır. Bu nedenle, son yıllarda tek çekirdekli dioksomolibden(VI) üzerinde yoğunlaşmış olan literatürlere sık rastlanmaktadır(Zhao, 2005).

### 2.2.1.1 Yapısal Esaslar

Dioksomolibden komplekslerinin büyük çoğunluğu altı-koordinasyonludur ve bozunmuş bir oktahedral yapıya sahiptir(Şekil 2.3 A). Oktahedral yapıda, iki Mo-O<sub>t</sub> (O<sub>t</sub>= terminal oksijen) bağı birbirlerine her zaman *cis* pozisyonundadır. Okso ligandların güçlü σ-akseptör π-donör doğaları bunların aynı *p* ve *d* orbitalleri için yarışmasının önüne geçerek metal ile olan π- bağıını güçlendirmektedir.



**Şekil 2.3** Dioksomolibden komplekslerinin mümkün geometrik şekilleri

Bir seçim yapma şansı verildiğinde, oktahedral yapılar için genel kural daha zayıf donör atomların, boş *p* ve *d* orbitalleri için yarış halinde olmamalarına rağmen Mo-O<sub>t</sub> 'ye *trans* duruma geçmesidir. Bu kompleksler, “tam-*cis*” denilen bir geometri sergiler(B). Bunlar alışılmadık yapılar çünkü az önce bahsedilen kurala uymazlar ve daha uzun bir Mo-Cl mesafesi ile diokso grubunun bir oksijenine *trans* olan bir klor donör atomuna sahiptir. Bu yerdeğiştirme, molekülü bu alışılmadık konfigürasyona zorlayan sterik problemlerden kaynaklanmış olabilir.

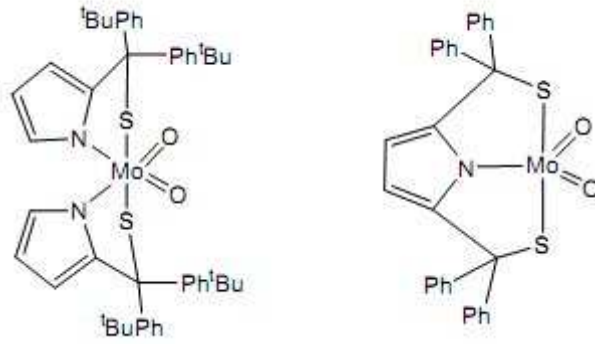
MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup> içeren kompleksler genellikle altı-koordinasyonlu olmasına rağmen bazı dört veya beş koordinasyonlu olanları da mevcuttur(C ve D yapıları). Tetra-koordinasyonlu bileşikler tetrahedral veya psüdo-tetrahedral olabilir ve MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ile ilişkilidir. Beş-koordinasyonlu komplekslerin örnekleri bilinmektedir. Bu kompleksler, okso ligandlar ekvatorial düzlemde konumlanmış halde trigonal bipiramidal bir yapıda bulunur. Bazı beş-koordinasyonlu kompleksler, bir moleküldeki oksijen atomu ve sonraki molekülün metal merkezi arasındaki moleküler etkileşim aracılığıyla polimerik bir zincir oluşturarak tercih edilen oktahedral yapıya ulaşır.

Yapısal sonuçlar göstermektedir ki hem Mo-O<sub>t</sub> mesafeleri ve hem de O<sub>t</sub>-Mo-O<sub>t</sub> açıları, ligandlar molibdenin en çok arzu edilen *cis* oktahedral yapıya ulaşmasına mani olmadığı sürece dar bir aralığa sıkışmaktadır. O<sub>t</sub>-Mo-O<sub>t</sub> açıları için yaklaşık değerler 109° iken, Mo-O<sub>t</sub> mesafeleri için en uygun değerler 1.69±0.03Å civarındır (Willis, 1986).

Oktahedral komplekslerde ortak olan başka özellikler de mevcuttur. Diokso grubuna *trans* olan bağlar, *trans* etkisi olarak bilinen olumsuz bir etkiye maruz kalırlar ve bu nedenle okso grubuna *cis* olan aynı donör tipindeki bağlardan çok daha uzun olurlar (Brower vd., 1987).

### 2.2.2 Kükürt ve Kükürt-Azot Ligandları

Molibden enzimlerinin aktif bölgesinde pterinik kofaktörün bulunması (pterin = 2 amino-4(1*H*)-pterininone) ve MoO<sub>2</sub>L<sub>2</sub> kompleksleri ile ditiyokarbametlerin ligand olarak oksijenin atom transfer reaksiyonları ile indirgenip yükseltgenebileceğinin erken keşfedilmesi, S donör atomlarına sahip ligandların önemini arttırmıştır.

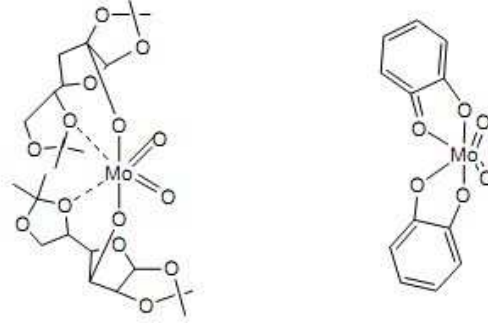


(2.9)

Bu kompleksler, MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> bileşiğinin ilgili tiyol veya metanol içindeki lityum tuzu ile reaksiyonu aracılığıyla hazırlanır. Difenil-2-piridilmetanol ve bis(4-tert-bütilfenil)-2-piridilmetanol gibi kükürt grubunun yerindeki hidroksil grubu ile ilişkili kompleksler de hazırlanmıştır.

### 2.2.3 Oksijen Donör Ligandları

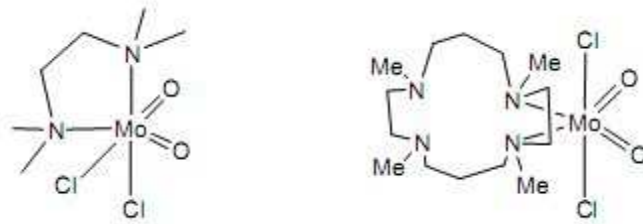
Bu ligandlar alkoller, karboksilik asitler, salisilik asit (bir karboksilik asit ile bir hidroksil grubunun bileşimi) gibi çeşitli fonksiyonelliklerde görünebilirler.



(2.10)

### 2.2.4 Azot Donör Ligandları

Dioksomolibden kimyasında ligand olarak aminler özellikle öteki fonksiyonel gruplardaki moleküller arasında geniş kullanıma sahiptir. N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  içinde asılı kalmış  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  ile reaksiyonundan sadece amin grubuna sahip bir kompleks elde edilmiştir. Bu yapı alışılmadık bir yapıdır, çünkü metal merkezinin etrafında ligandların tam *cis*-yerdeğışirmelerini sergiler.



(2.11)

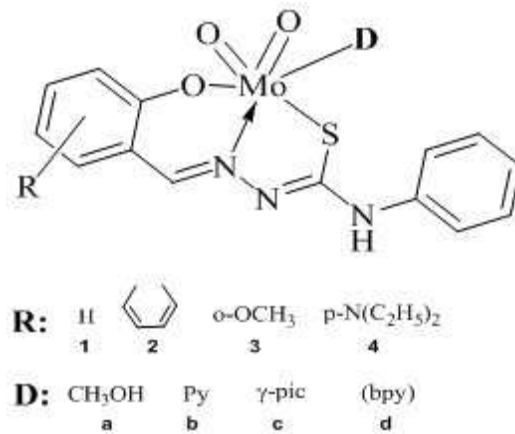
### 2.2.5 ONS Donör Ligandları

Dioksomolibden (VI) komplekslerinin ligandları Molibden ile fenolik oksijen, imin azotu ve tiyol kükürtü üzerinden tridentat ONS donör olarak koordine olmuştur. Her bir molibden atomunun oktahedral koordinasyonu ya bir nötral donör molekölü (D) ile ya da komşu molekülden alınan  $\text{Mo}=\text{O}$  birimin oksijen atomu ile tamamlanır.

Üç dişli ONS donör ligandlarının Dioksomolibden(VI) kompleksleri, ksantin oksidaz ve sülfite oksidaz molibdoenzimlerin aktif kısımları olarak önemli bir model oluşturur. İki veya daha fazla kükürt donör ligandı ile koordine olan molibden atomunu içeren oksomolibden çekirdeğinin bu tip enzimlerin yapısını oluşturduğu iyi bilinir. Bu tür enzimlerde molibden atomlarının bilinen oktehdral koordinasyonu genellikle azot donör ligandları tarafından tamamlanır.

Ayrıca tiyosemikarbazon ligandları ile oluşturulan geçiş metal komplekslerinin antibakteriyal, antiviral ve antitümör aktivitelerinin keşfedilmesi, bu tür bileşiklerin sentezi, karakterizasyonu ve biyolojik ilgisini içeren çeşitli araştırmaları teşvik etmektedir. Yapısal çalışmalar fenolik oksijen içeren tiyosemikarbazon türevlerinin üç dişli ONS veya iki dişli NS'e benzer şekilde davranmak gibi ilgi çekici kompleks oluşturma özelliklerinin olduğunu göstermiştir. Bütün bu çalışmalara rağmen, şimdiye kadar ONS donör tiyosemikarbazon ligandları içeren Molibden(VI) komplekslerinin çok azının kristal yapısı bilinmektedir.

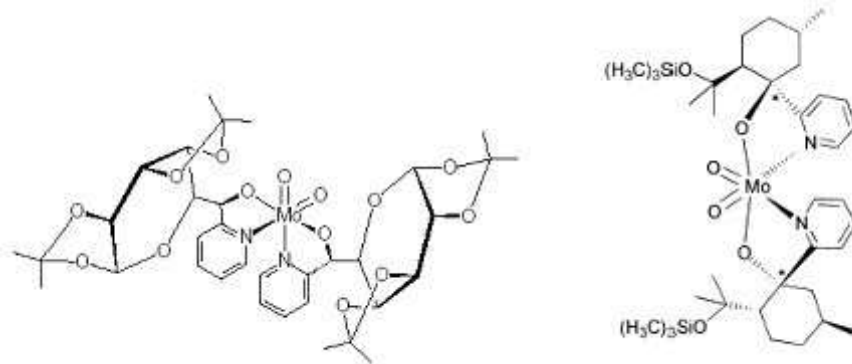
Salisilaldehit 4-feniltiyosemikarbazon (L) içeren Dioksomolibden(VI) kompleksleri  $[MoO_2L]$  ve  $[MoOL_2D]$  (D:  $\gamma$ -pikolin ya da imidazol) Purohit ve ekibi tarafından 1989'da elde edilmiş olmasına rağmen, bu bileşiklerin yapısı X-Işını Kırınım metotları ile tespit edilememiştir. Tiyosemikarbazonlar ve onların komplekslerinin biyolojik özelliklerinden dolayı yapısal ve spektral özellikleri ile olduğu kadar, koordinasyon yapısı ile de ilgilenilmiştir. **2.12**'de görüldüğü gibi 4-feniltiyosemikarbazon içeren cis-dioksomolibden(VI) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır.



Tüm komplekslerde ligandlar fenolik oksijen, imin azotu ve tiyol kükürtü üzerinden üç dişli ONS donörleri olarak molibdene koordine olurlar. Her bir molibden atomunun oktahedral koordinasyonu ya bir nötral donör molekülü (D) ya da komşu moleküldeki Mo=O biriminden bir oksijen atomu ile tamamlanır(Vrdoljak vd., 2005b).

### 2.2.6 İki veya üç Farklı Donör Atomlu Ligandlar

İmin grubunun, özellikle oksijen ve kükürt gibi başka donör atomlarına sahip diğer bazı fonksiyonel gruplarla birlikte bulunduğu ligandlarda literatürde mevcuttur. Farklı donör atomlarına sahip ligandların önemi, geliştirilmiş hassas yapı X-ışını sonuçlarından kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlar, molibden enzimlerinin koordinasyon küresinde kükürt, azot veya oksijen bulunabileceğini göstermiştir(Zhao, 2005).



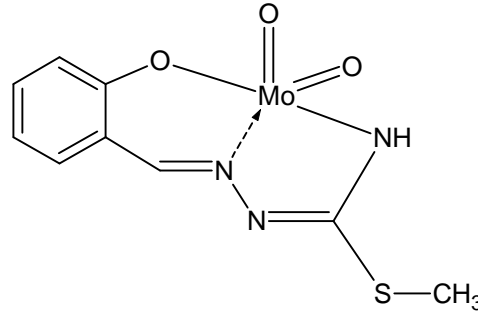
(2.13)

### 2.3 MOLİBDEN TİYOSEMİKARBAZON KOMPLEKSLERİ

Doğada yaygın şekilde molibdenit olarak bulunan ve değişik endüstri (döküm, boya, seramik) alanlarında kullanılan molibden canlılar için gerekli bir oligo-elementtir. Bitkilerde atmosferik azotun kullanımını sağlar; hayvanlarda kimi enzimlerin (ksantin oksidaz) kofaktörüdür. Bakır ve inorganik sülfat metabolizmasına da katkıda bulunur(Şener, 2000).

Molibden, büyük miktarda kararlı ve değişebilir yükseltgenme basamağına sahip olmasının yanında bir o kadar da koordinasyon sayısına sahip olması nedeniyle çok yönlü bir geçiş elementidir. Molibden-okso grubu içeren kompleksler, ağırlıklı olarak molibdenin daha yüksek yükseltgenme basamaklarında bulunurlar. En basit dioksomolibden(VI) koordinasyon kompleksleri *cis*-MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup> kationunu içerir(Seena ve Prathapachandra, 2007).

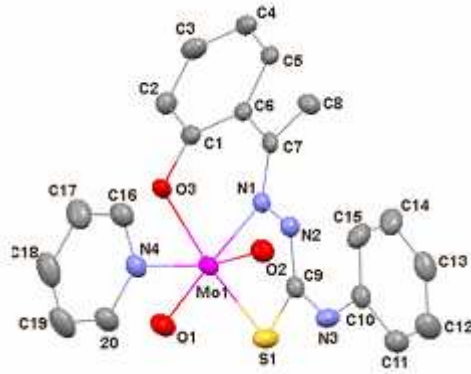
Canlı organizmalarda molibdenin öneminden dolayı, molibdenin kimyası ve canlılıktaki önemi ile ilgili sayısız çalışmalar yapılmıştır. Molibden, redoks tepkimelerini katalizleyen birçok enzimin önemli bir kofaktörüdür. Bu tepkimelerin mekanizmaları tümüyle çözülebilmemiş değildir. Bu çalışmalar için ileri sürülen modellerden genel formülü MoO<sub>2</sub>(L)D (D = çözücü molekül) olan üç-dişli ligandlar içeren MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup> kompleksleri bu amaca hizmet edebilir. Koordine edilmiş çözücü yerine, aktifleştirilmiş enzim molekülü konmasından dolayı bu kompleksler, potansiyel bir katalizör konumundadır. Bu nedenle desolvasyon ısısı, bu işlemle ilgili kullanışlı bilgi sağlayabilir. Bu komplekslerin model molekül olabilmesi için en az bir kükürt atomu içermesi gerektiği gösterilmiş, ancak reaksiyonun aynı zamanda NNN ligandları ile de meydana gelebildiği anlaşılmıştır. Bununla birlikte, salisaldehit S-metilisotiyosemikarbazon grubuna ait bir ONN ligandı içeren komplekslerin (Şekil 2.4) katalitik davranışları, bundan sonra gerçekleştirilecek enzim aktivite çalışmaları için potansiyel model molekül adaylarıdır(Szeccsenyi vd., 1997).



**Şekil 2.4** Molibdenin ONN komplekslerine bir örnek

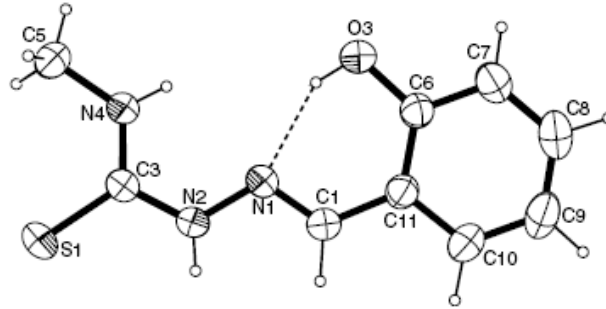
Biyolojik olarak önemli bir eser element olan molibden; azot, kükürt ve karbon metabolizmalarında bulunan molibdoenzimlerin redoks aktif bölgelerinde bulunur. Bilinen bir molibden kofaktöre sahip okso-tipinde molibdo enzimler, substrattaki oksijen atom sayısında değişiklik meydana gelen biyolojik olarak iki elektronlu reaksiyonları katalizlerler. Aynı anda birden fazla yerde bulunan bu kofaktörün mononükleer molibden merkezi, bu tür enzimlerin oksotransferaz aktiviteleri için gerekli olduğuna inanılan terminal okso-grup veya grupları içerir. Dönüşüm sırasında molibdenin oksidasyon basamağı +5 ortalama değerinden geçerek +6 ve +4 arasında değişir.  $\text{MoO}_2^{2+}$  biriminin oksotransfer yeteneği ligandlardaki fonksiyonel gruplara bağlıdır(Lal vd., 2001).

Tiyosemikarbazonlar daha yüksek oksidasyon basamağında bulunan molibdene bağlanan azot-kükürt çelatlayan ligandlar olarak günümüzde çok ilgi gören bileşik sınıfıdır. o-Hidroksiasetofenon gibi o-hidroksi karbonil bileşikleri ile halka substitüe aromatik tiyosemikarbazidlerin kondensasyon reaksiyonu ile elde edilen tiyosemikarbazonlar çok az sayıdadır. Bu ligandların  $\text{MoO}_2\text{L}$  veya  $\text{MoOL}$  tipindeki bileşiklerinin (Şekil 2.5), sübstrat bağlamak üzere kullanılabilen bir ya da iki “açık” koordinasyon bölgesi vardır(Seena ve Prathapachandra, 2007).

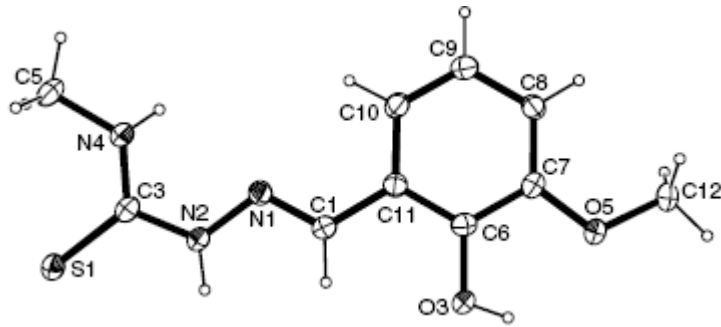


**Şekil 2.5** [MoO<sub>2</sub>Lpy] Kompleksinin yapısı  
(L: 2-Hidroksiasetofenon 4-fenil-tiyosemikarbazon)

Oksijen ile molibden kompleksleri üzerine olan çalışmaların bir bölümünde, kükürt ve/veya azot donör ligandları salisaldehit (Şekil 2.6 1) veya 3-metoksisalisaldehit (Şekil 2.7 2) N-metil-tiyosemikarbazon ligandı tarafından koordine edilmiş molibden (VI) komplekslerinin sentezleri ve yapıları ele alınmıştır.



**Şekil 2.6** Salisaldehit N-metil-tiyosemikarbazon (1) ligandının ORTEP diyagramı

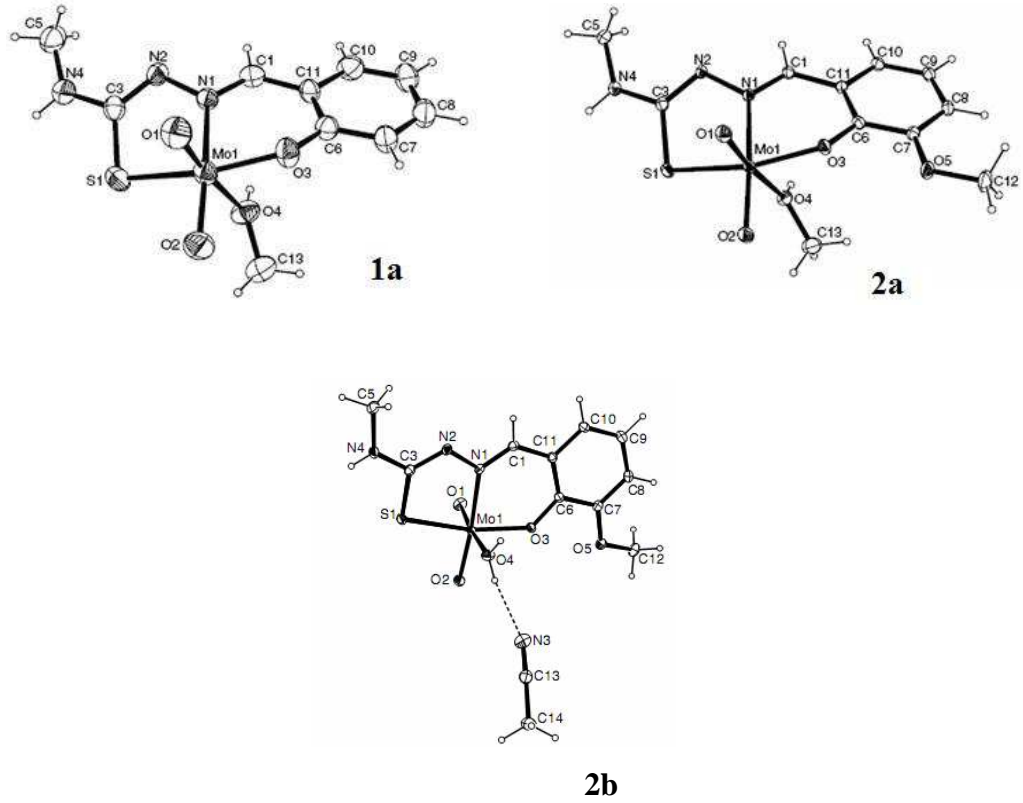


**Şekil 2.7** 3-Metoksisalisaldehit N-metil-tiyosemikarbazon (2) ligandının ORTEP diyagramı

Şekil 2.6 ve Şekil 2.7 **1** ve **2** serbest ligandlarının molekül yapılarının ORTEP çizimlerini göstermektedir. Her iki molekül de C3-S1 uzunlukları [**1** için 1.683 ve **2** için 1.695] olan tiyoketo tautomerik formda bulunmuştur. Bağ uzunlukları, tiyosemikarbazon zincirindeki elektronların yer değiştirmelerini önermektedir. Ligand molekülleri, düzlemsel iki parçanın tek bir N1-N2 bağı ile bağlanmasından meydana gelir: N2- C3- S1- N4 ve C5 içeren N-metilthiorid parçalanması ve N1- C1- C11-C6 ve O3 içeren salisilaldimin parçalanması. Geometrik olarak V şeklinde olan bu düzlemler arasındaki açı **1** ve **2** için sırasıyla 12.54(3)° ve 12.27(1)° dir. **2**'deki metoksi grubundaki O5 ve C12 atomları, salisilaldimin parçalanmasındaki diğerleri ile aynı düzlemde olmasına karşın, karşılaştırılmaları kolay olsun diye düzlemsel hesaplamaların dışında tutulmuştur. İki ligandın moleküler yapıları arasındaki en belirgin fark, fenil halkası parçasının yönüdür.

Kompleks moleküller, çifte deprotona edilmiş üç dişli ligandların (Şekil 2.8 **1a**'da **1**; **2a** ve **2b**'de **2**) S1, N1 ve O3 atomları üzerinden meridyonel olarak bağlı olduğu cis-MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup> çekirdeğinden oluşur. Molibden etrafındaki bozulmuş oktahedral koordinasyonun altıncı bölgesi ya metanol (**1a** ve **2a**) ya da su moleküllerince (**2b**) doldurulur.

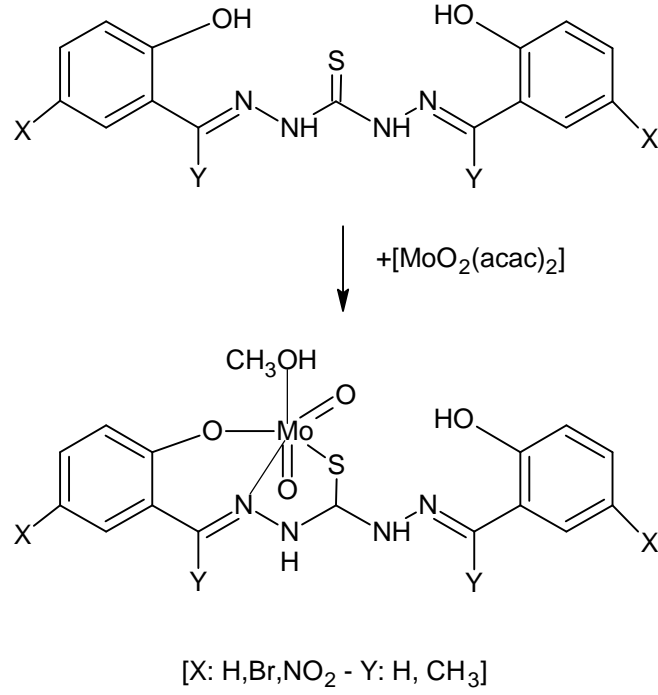
Bu kompleks bileşiklerin, Mo=O bağı uzunlukları **1a** ve **2a** için [1.686(3)–1.7206(16) Å] ve O=Mo=O bağı açıları [104.92(7)–105.7(2)] cis-dioksomolibden(VI) kompleksleri için sıklıkla görülen değerlere sahiptir. Ayrıca Mo1–S1 [2.4047(13)–2.4504(4) Å], Mo1–N1 [2.236(3)–2.2733(12) Å] ve Mo1–O3 [1.927(3)–1.9359(10) Å] bağı uzunlukları, diğer tiyosemikarbazon molibden(VI) komplekslerinde görülen bağı uzunluklarına benzer değerlerdedir. Mo1–O4 [2.359(2)–2.400(3) Å **1a** ve **2a**; 2.308(1) Å **2b**] bağı uzunlukları, Mo1–O3 ile karşılaştırıldığında oldukça büyüktür(Vrdoljak vd., 2005a).



**Şekil 2.8** 1a, 2a ve 2b moleküllerinin ORTEP diyagramları

Yüksek oksidasyon basamağına sahip molibdene bağlı karışık sert-yumuşak azot-kükürt çelat oluşturan ligandların kimyası günümüzde ilgi çekici bir çalışma alanı olmuştur. DMSO reduktaz, ksantin oksidaz ve diğer oksotransferaz gibi birçok oksido reduktazların makro moleküler ligand sistemde azot-kükürt donör noktalarına koordine olmuş yapay grup olarak Mo(IV), Mo(V) ve Mo(VI) içerdiğinin keşfinden sonra böyle çalışmalar daha büyük önem kazanmıştır. Ksantin oksidazın X-Işını kırınımı çalışmaları kompleksin aktif bölgesinde aynı zamanda azot, kükürt ve oksijen donörlerinin bulunduğunu doğrulamıştır. Az rastlanan oksidasyon basamaklarını kararlı hale getiren karışık sert-yumuşak ligand sistemlerindeki kükürt donör merkezlerinin, çeşitli redoks reaksiyonlarında yer alma ve elde edilen geçiş metal komplekslerinde bilinmeyen koordinasyon sayıları oluşturma (hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak) özelliği olduğunun farkına varılmıştır. Oksotransfer molibdoenzimlerine benzer özellik gösterdiği bulunan Mo(VI), Mo(V) ve Mo(IV) komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu, kimyasal ve elektrokimyasal özellikleri yıllardır çalışılmaktadır. Tiyokarbodihidrazid Schiff bazlarının, bazı diğer potansiyel donör bölgelerle ilginç

ONS çelat oluşturan ligand sistemlerini meydana getirdiği bilinmektedir. Yapılan çalışmalar bazı çok dişli tiyokarbodihidrazid temelli ONS çelat ligandlarının  $[\text{Mo(VI)O}_2]^{2+}$  komplekslerinin ONS donörüne göre stratejik pozisyonlarda yer alan substitüentlerin yapısına (Şekil 2.9) göre farklılıklarının olduğu görülmüştür(Rana vd., 2002).



**Şekil 2.9**  $\text{MoO}_2\text{LH(R-OH)}$  kompleksinin eldesi

### 2.3.1 Molibden(VI) Komplekslerinin Yapısı

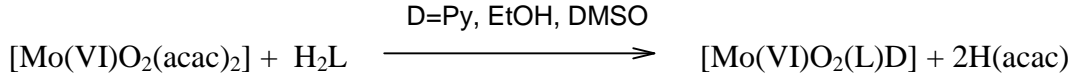
Oksijen, azot ve kükürt donör atomlarına sahip ligandları içeren Molibden(VI) kompleksleri önemli antifungal, antiprotozoal, antibakteriyel ve antikanser aktivite gösterirler. Benzer şekilde, kimyasal ve petrokimyasal işlemlerde katalizör olarak kullanılmasının yanı sıra biyoloji ve tıp alanında tiyosemikarbazonların ve ilgili metal komplekslerinin uygulamaları çok uzun zamandan beri denenmektedir. Tiyosemikarbazonlar ve oluşturdukları kompleksler, tiyosemikarbazidlerden daha düşük antibakteriyel aktivite gösterirler. Bu durum süstitüe hidrazinik N atomundaki negatif yükün azalması ile ilgili olabilir(Vrdoljak vd., 2005a).

Dioksomolibden(VI) ve oksomolibden(VI) kompleksleri katı fazda havada kararlılırlar. Dioksomolibden(VI) kompleksleri metanol ve asetonitrilde azda olsa çözünürken, kuvvetli koordinasyon oluşturabilen DMF ve DMSO gibi çözücülerde kolaylıkla çözünür(Lal vd., 2001).

Redoks reaksiyonlarını katalizleyen çoğu enzim ve bir çok potansiyel katalizör aktif bölgesinde metal iyonu olarak molibden içerir. Molibden içeren enzimlerin yapıları araştırıldığı zaman, sülfite-oksidad enzimlerinin aktif kısmında çelat *cis* MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup> biriminin varlığını ortaya çıkarmıştır. Yapılan bu gözlem, yapısal özellikleri molibden enzimlerinin aktif kısımları ile ilişkili olan ligandlar içeren molibden komplekslerinin araştırılmasına neden olmuştur. Oksomolibden enzimlerini modelleme için bir dizi Mo(VI) kompleksleri sentezlenmiştir. Bu kompleksler dört tek dişli ligandlardan, molibden merkezine bağlı tek dört dişli ligandlara kadar olabilir.

Redoks reaksiyonlarını katalizleyen molibdoenzim sistemlerine model olarak, genel formülü [MoO<sub>2</sub>(L)D] (L: üç dişli ligand) (D: tek dişli ligand) olan MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup> ile üç dişli ligandların oluşturduğu komplekslerin genel oluşum formülü Şekil 2.10'da gösterilmiştir. Oksotransfer reaksiyonları için önerilen model, bir oksijen atomunun molibden merkezinden içeri veya dışarıya doğru doğrudan transferini ve terminal oksijen atomlarının olduğunu öngörür. Molibden bileşiklerinin katalitik kapasitesini etkileyen çelat *cis* MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup> parçasının yapısal özelliklerinin belirlenmesi sorusunu gündeme getirir. Bileşiklerin katalitik aktivitelerini ve redoks potansiyellerini, bağlı

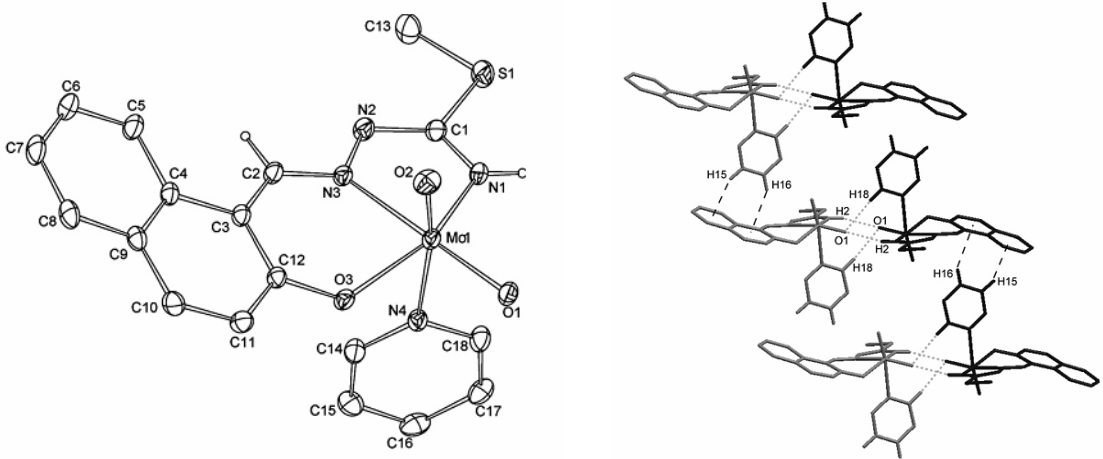
sübstitüentler ve çelat halkasının yapısındaki değişiklikler etkiler. Ancak çelat halkasının yapısal özelliklerinin bağ yapmamış etkileşiminin oluşturduğu etki hakkında ve buna bağlı olarak molekülün katalitik aktivitesi hakkında çok az şey bilinmektedir.



**Şekil 2.10**  $[\text{Mo(VI)O}_2(\text{L})\text{D}]$  Kompleks oluşumunun genel formülü

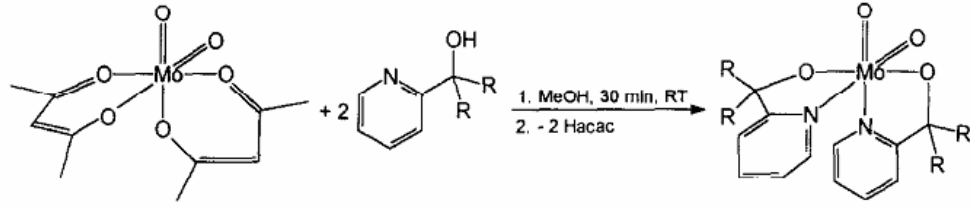
Kompleksin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ve kristal yapısı, farklı yapıdaki çelat halkalarının, çelat halka atomlarını bağlayıcı farklı hidrojen bağı şablonları ile ilişkili olduğunu ortaya koymaktadır.

2007 yılında Tomic ve grubu tarafından incelenen bir çalışmada S-alkilisotiyosemikarbazon ligandlarının (Şekil 2.11) oluşturduğu kompleksler özellikle çalışılmış, genel formülü  $[\text{MoO}_2(\text{L})\text{D}]$  (L : üç dişli ONN ligandının dianyonik yapısı olan salisil aldehit S-metiltiyosemikarbazon D: py, MeOH, EtOH, DMF ve DMSO) olan bileşikler sentezlenmiştir(Tomic vd., 2007).



**Şekil 2.11**  $[\text{MoO}_2(\text{L})\text{py}]$  kompleksinin ORTEP diyagramı ve Kristal yapısı

### 2.3.2 Molibden (VI) Komplekslerinin Katalitik Özellikleri



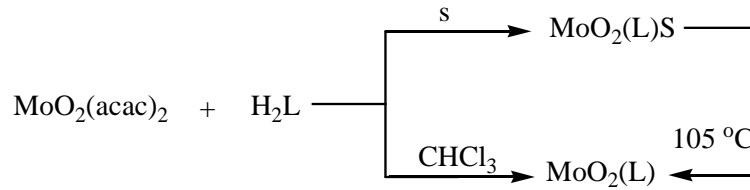
Şekil 2.12 MoO<sub>2</sub>L<sub>2</sub> Kompleksinin Eldesi

Ligand değişim reaksiyonlarının itici gücü farklı çelatlama etkileridir. İlk olarak NO ligandlarının çelatlama gücü OO ligandları ile karşılaştırıldığında farklı bağlanma enerjilerinden dolayı daha güçlüdür.

2'-pidil alkolat ligandının Dioksomolibden(VI) kompleksleri metal katalizörlü otoksidasyon prosesinin ürün dağılımını büyük oranda değiştirebilir. Seçici olmayan otoksidasyon reaksiyonunu, bir molibden(VI) katalizörü ekleyerek daha seçici bir hale getirmek istenmektedir(Hermann vd., 1997).

### 2.3.3 Molibden (V) Komplekslerinin Yapısı

Desolvate MoO<sub>2</sub>(L) kompleksi, MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>L'nin CHCl<sub>3</sub> içindeki reaksiyonu ile yapılmıştır. Ayrıca çözülmüş bir MoO<sub>2</sub>(L)S kompleksini 380 °K sürekli bir kütleye kadar ısıtarak da elde edilebilir.



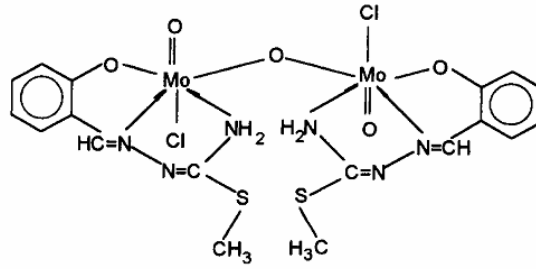
(2.14)

Beklenildiği gibi, Mo(V) kompleksleri paramanyetiktir. Komplekslerin molar iletkenliği, H<sub>2</sub>L'nin dianyonik formda koordinasyonundan kaynaklanan elektrolitik olmayan karakterlerini doğrulamaktadır.

Çözünmüş kompleksler,  $\text{MoO}_2(\text{L})\text{S}$  altıncı koordinasyon bölgesi çözücünün bir molekülü tarafından doldurulmuş oktahedral bir konfigürasyona sahiptir. Bu durum, MeOH ve Py içeren komplekslerin X-ışını kırınım analizi ile dolaylı olarak ispatlanmıştır.

$\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 'deki  $\text{Mo}=\text{O}\cdots\text{Mo}$  köprüsündeki absorpsiyon eksikliğinden ötürü desolvate  $\text{MoO}_2(\text{L})$  kompleksi için, daha az rastlanan beş koordinasyonlu bir yapıda önerilebilir.

Mo(V) komplekslerinin  $\mu$ -okso-oktahedral bir konfigürasyona sahip olmaları daha olasıdır. Bu komplekslerin çok düşük  $\lambda_{\text{M}}$  değeri, koordine edilmiş klor atomları ile ilgilidir(Şekil 2.13).  $\text{Mo}=\text{O}\cdots\text{Mo}$  köprüsünün asimetrik gerilme titreşimleri yaklaşık olarak  $760 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir(Szecsényi vd., 1997).

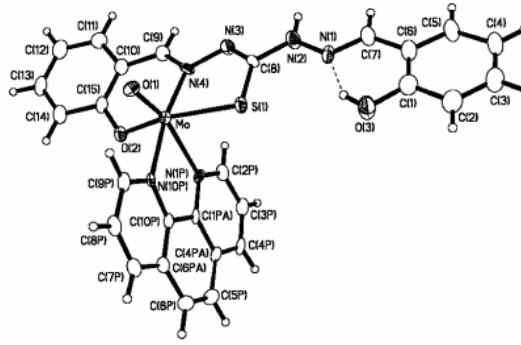


**Şekil 2.13** Trans Mo(V) kompleksinin yapısı

Binükleer ürünlerin oluşumunda eser miktarda su bulunması, molibden(V) komplekslerinin hazırlanmasına engel olmaktadır. Hacimli ligandlar kullanarak komplekslerin dimerizasyonunu engellemek için bazı çalışmalar yapılmıştır(Lal vd., 2001).

### 2.3.4 Molibden (IV) Komplekslerinin Yapısı

Spektroskopik çalışmalara göre bazı molibdoenzimlerin biyolojik fonksiyonlarında, substrat bağlanması ve yeniden aktivasyon sırasında molibdenin oksidasyon basamağı VI ve IV arasında değişmektedir. Tümüyle kararlı oksomolibden(VI) komplekslerine, bunlara karşılık gelen dioksomolibden(VI) kompleksleri ile karşılaştırıldığında sayıca daha az rastlanılır ve yapısal olarak karakterize edilmiş oksomolibden(IV) kompleksleri oldukça az bulunmaktadır(Rana vd., 2003).



Şekil 2.14 Mo<sup>IV</sup>O(o-phen)(L<sup>1</sup>H) kompleksinin ORTEP diyagramı

Mo(IV) merkezli kompleksler genellikle havada kararlı, diyamanyetik, kahverengi amorf katılardır. Suda çözünmezler. CH<sub>3</sub>CN, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub> ve alkolde ise oldukça düşük çözünürlüğe sahiptirler. DMF ve DMSO gibi aprotik koordinasyon çözücülerinde ise kolayca çözünür ve sonuçta kahverengi çözelti meydana getirirler.

Oksomolibden(IV) kompleksleri genel organik çözücülerde zayıf bir çözünürlüğe sahipken koordinasyon oluşturabilen DMF ve DMSO gibi çözücülerde kolaylıkla çözünür. Bu tür kompleksler havada yavaşça okside olurlar.

Bütün Mo(IV) kompleksleri, merkez atomun d<sup>0</sup> konfigürasyonuna uygun olarak diyamanyetikdir.

Reaksiyon koşullarına bağlı olarak monobazik üç dişli ligand olarak keto formunda ya da dibazik üç dişli ligand olarak enol formunda bir metalle reaksiyona girebilir.

Komplekslerin bütün fizikokimyasal özellikleri ligandların dianyonik üç dişli çelat yapılarını destekler.

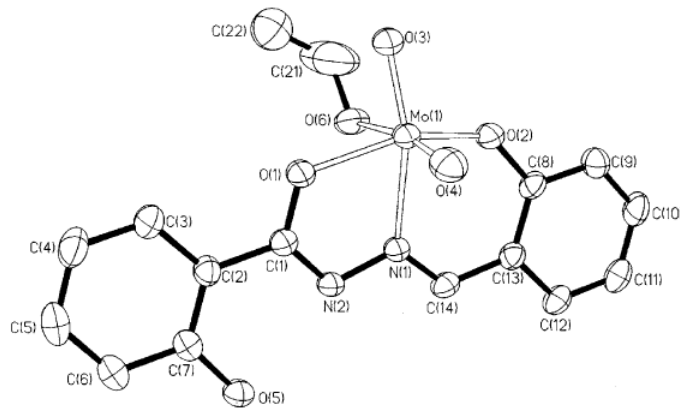
Okso grupları ve tüm bağlantı bölgeleri hesaba katılarak Mo(VI) için beklenmedik bir koordinasyon sayısı olan 5 değeri bulunur. Bu kompleks Infrared spektrumunda  $805\text{ cm}^{-1}$  bandında geniş güçlü bir band gösterir. Bu da Mo=O...Mo köprüsünün varlığını doğrular. Bununla birlikte bu kompleks, kompleksteki cis-MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup> grubunun karakteristik özellikleri olan  $925$  ve  $900\text{ cm}^{-1}$  değerlerinde kuvvetli iki band gösterir. Bundan dolayı zayıf polimerik etkileşim bulunabilir. Bu molibden komplekslerinin her biri asimetrik köprü ile komşu bir metale bağlı bir okso grubun yapısı bozulmuş bir oktahedral yapısına sahiptir(Lal vd., 2001).

## 2.4 OKSOTRANSFER REAKSİYONLARI

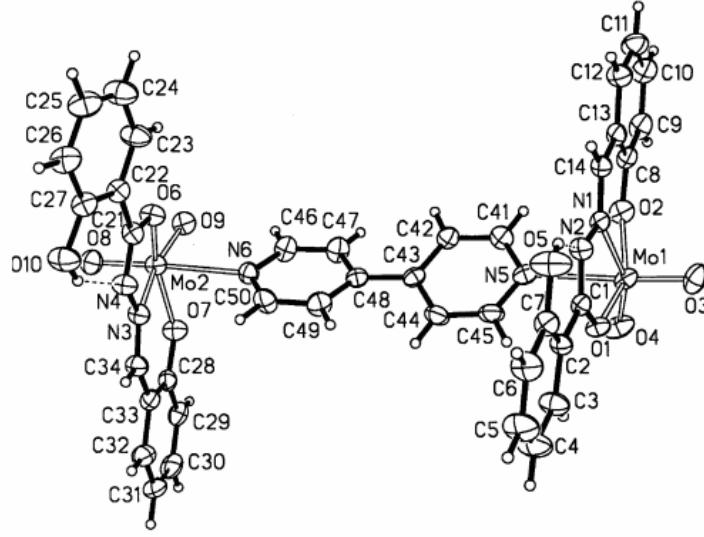
İki ve çok çekirdekli oksomolibden kompleksleri çoğunlukla okso-, sülfido- ve halojen-köprülü yapıdadır(Cotton vd., 1999- Gibson vd., 2004). Son yıllarda, çoğunlukla dimetil sülfoksitin, oksomolibden(IV) kompleksleri ile indirgenmesi ve fosfinlerin dioksomolibden(VI) kompleksleri ile yükseltgenmesi sonucunda tek çekirdekli dioksomolibden(VI) ve oksomolibden(IV) kompleksleri içeren bir dizi katalitik OAT (oksijen atomu transferi) sistemi geliştirilmiştir(Doonan vd., 1999).  $\text{MoO}_2^{2+}$  çekirdeklerinin OAT reaksiyonlarının çoğunun birden fazla adımdan oluşan bir süreç olduğu günümüzde bilinmektedir(Smith vd., 2000).

Molibden(VI) kompleksleri üzerine Purohit ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada (1989), molibden kofaktörünün molibden bağlayan bölgesinin modellenmesinde ilk kez tiyosemikarbazon türünden ONS donör ligandları kullanılmış ve yine ilk kez, (1-okso)Mo(V) dimer oluşumunu engellemek için sterik faktörün esas olmadığı gösterilmiştir.

Dinda ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada (2006),  $[(\text{MoO}_2\text{L})_2-(\mu\text{-N-N})]$  türünden bazı diamin/diimin-köprülü çift çekirdekli oksomolibden(IV) kompleksleri ve  $[\text{MoO}_2\text{L}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]$  (Şekil 2.15) kompleksinin sentezi ve yapısal karakterizasyonu yapılmıştır. Bunlardan başka,  $\text{PPh}_3$  kullanılarak dioksomolibden(VI,VI) kompleksinden (Şekil 2.16) okso çıkarımı başarıyla uygulanarak katı formda oldukça kararlı durumda bulunan ilgili dioksomolibden(IV,IV) türevleri elde edilmiştir.



Şekil 2.15  $[\text{MoO}_2\text{L}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]$  kompleksinin ORTEP diyagramı (L: 2-hidroksibenzaldehit)

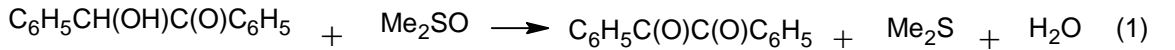


**Şekil 2.16** [(MoO<sub>2</sub>L)<sub>2</sub>(μ-4,4'-bpy)] kompleksinin ORTEP diyagramı  
(L: 2-hidroksibenzaldehit)

Diasidik üçdişli ONO donör ligandlarının Mo(VI) kompleksleri, oksotransfer molibdoenzimlerinin aktif bölgeleri gibi davranmaktadır(Lehtonen ve Kessler, 2004).

#### 2.4.1 Katalitik çalışmalar

Oksotransfer reaksiyonlarının modeli olarak DMSO içinde benzoin ve trifenil fosfin'in oksidasyon reaksiyonları incelenmiştir:



(2.15)

Benzoin, DMSO içinde çözüldükten sonra 1:25'lik katalizör:süstrat oranına sahip molibden katalizörü ile işleme sokulmuştur. Sarı renkli reaksiyon karışımı 120 °C'de azot atmosferde bekletilmiş, oda sıcaklığına soğutulmuş ve son olarak beyaz katı halinde benzil çöktürmek için su ile işleme tabi tutulmuştur(1). Trifenil fosfin oksidasyonu da benzer biçimde incelenmiştir(2). Deneylerde, katalizör kullanılmadığı zaman süstratlar ile DMSO arasında reaksiyon olmadığı görülmüştür. Maalesef katalizör komplekslerini geri kazanmak için yapılan tüm denemeler başarısızlıkla

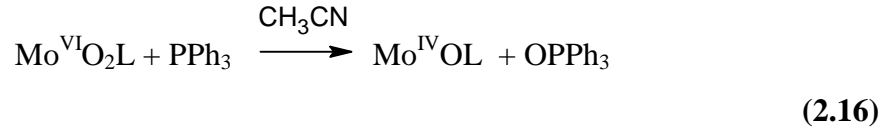
sonuçlanmıştır. Benzer katalizör sistemlerine bakılarak, dioksomolibden(VI) komplekslerinin benzoin veya  $\text{PPh}_3$  ile reaksiyona girerek oksomolibden(IV) kompleksleri ve oksitlenmiş organik sübstrat oluşturması beklenmektedir. Bunun ardından Mo(IV) kompleksleri, DMSO ile başlangıçtaki diokso bileşiklerine yükseltgenerek katalitik döngü tamamlanır(Lehtonen ve Sillanpa, 2005).

#### 2.4.2 DMSO'in Oksotransferi

Bu bileşiklerin DMSO içerisindeki elektronik spektrumları ölçülürken ilginç bir olay gözlenmiştir.  $[\text{MoOLH}]/[\text{MoO(LH)(N-N)}]$  kompleksi, DMSO içinde çözünür çözünmez bir renk değişikliği oluşmaya başlayarak en sonunda sarı-portakal bir renk almıştır. Bu hali ilgili olduğu  $\text{MoO}_2$  kompleksinin tüm karakteristik özelliklerini sergilemektedir.  $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O(N-N)(LH)}]$  komplekslerinde 650 nm'deki bandların kademeli olarak kaybolduğu ve 10 dakika kadar süren bu değişimin,  $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O(LH)}]$  kompleksleri için neredeyse bir anda gerçekleştiği söylenebilir. Bu değişikliklerin ardından belirgin bir  $\text{Me}_2\text{S}$  kokusu duyulur. Örneklerin DMF çözeltilerine DMSO,  $\text{H}_2\text{O}$  ve piridin-N-oksit eklenmesiyle de benzer değişimler gözlemlenmiştir.  $[\text{MoO(LH)}]$  türünden konsantre bir kompleks (koyu kahverengi), piridin N-oksit/DMSO ile işleme tabi tutularak oda sıcaklığında bekletildiğinde portakal rengine döndüğü görülmüştür. Bu çözeltiliye aşırı miktarda alkol eklendiğinde portakal renkli bir katı ayrışır. Bu katı, filtreden geçirilip alkol ile yıkandıktan sonra  $\text{CaCl}_2$  üzerinde kurutulunca  $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O(LH)}]$  elde edilen orijinal molibden(VI) bileşiği olarak tanımlanmıştır. IV ve VI'daki Mo merkezinin birbirini izleyen oksidasyona uygun olan bu okso-kabullenici davranışı, oksidoredüktaz enzimlerinin sübstrattan bir okso ligand çıkararak iki-elektronluk bir indirgenme gerçekleştiren oksotransfer davranışı ile bağlantılı olabilir(Rana vd., 2003).

### 2.4.3 Sübstrata Oksotransfer

Salisilaldehit tiyosemikarbazon dioksomolibden(VI) ve Salisilaldehit 4-fenil tiyosemikarbazon dioksomolibden(VI)  $[\text{MoO}_2\text{L}']$  komplekslerinin sübstrata bir oksijen atomu transfer etmesi eğilimi  $\text{PPh}_3$  içeren  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{CN}/\text{DMF}$  içinde incelenmiştir.  $[\text{MoO}_2\text{L}]$  kompleksi,  $\text{S}(\text{p}\pi) \rightarrow \text{Mo}(\text{d}\pi)$  LMCT geçişi sebebiyle 400 nm'de bir banda sahiptir. Kompleks,  $\text{PPh}_3$  ile reaksiyona girdiğinde bu band, daha düşük enerjiye 455 nm'ye kayar ve 650 nm'de yeni bir band oluşur. İzole edilmiş  $[\text{MoOL}]$  ve  $[\text{MoOL}']$  kompleksleri de aynı spektral özelliklere sahiptir. Oksotransfer reaksiyonu şu şekilde gösterilebilir:



Bu oksotransfer reaksiyonu aktive edilmiş kompleks içinde bir  $[\text{MoO}_2\text{L}]$  ve bir  $\text{PPh}_3$  molekülünün etkileşimini içeren, fosfor atomunun yalın çift elektronlarının bağa karşı  $\text{Mo}=\text{O} \pi^*$  yörüngesine verilmesi ile bir oksijen atomu transferine sebep olan basit bir bimoleküler reaksiyon olarak gösterilebilir. Bu da P-O bağının ve  $4\text{d}_{\text{xy}}^2$  konfigürasyonunda bir  $\text{Mo}(\text{IV})$  okso kompleksinin oluşmasına yol açar. Bu nedenle reaksiyon, iki elektronlu indirgenme/yükseltgenme atom transfer süreci olarak düşünülebilir.

### 2.4.4 Sübstrattan Oksotransfer

Sübstrattan (DMSO)  $[\text{MoOL}]$  ve  $[\text{MoOL}']$  komplekslerine oksijen atomu transferi DMF çözeltisinde spektrofotometrik olarak incelenmiştir.  $[\text{MoOL}]$  kompleksi, 650 nm'de düşük  $\epsilon$  değerine sahip düşük enerjili bir band ve 450 nm'de güçlü bir band sergiler.  $[\text{MoOL}]$  ve  $[\text{MoOL}']$  çözeltilerine bir damla DMSO eklendiğinde, bu bandların gücünün yavaşça azaldığı bulunmuştur. Bandlar 10 dakika sonunda kaybolur ve  $[\text{MoO}_2\text{L}]$  ve  $[\text{MoO}_2\text{L}']$  komplekslerin karakteristiklerini taşıyan yeni bir band, 400 nm'de belirir. Bu gözlem, bir oksijen atomunun DMSO'dan  $\text{MoO}^{2+}$  çekirdeğine transferinin,  $\text{MoO}_2^{2+}$  türlerinin ve  $\text{Me}_2\text{S}$  oluşumuna yol açtığını açıkça göstermektedir. Reaksiyon şu şekilde gösterilebilir(Purohit vd.,1989).

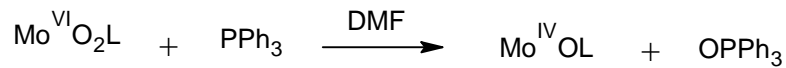


(2.17)

### 2.4.5 Komplekslerin Reaktivlikleri

Benzoin tiyosemikarbazon dioksomolibden(VI)  $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{L}]$  (L: Benzoin tiyosemikarbazon) (1) kompleksi koordine olmuş solventler olan DMF/DMSO içinde çözüldüğünde kompleks, altıncı pozisyonda bir çözücü molekülü olan monomerik yapıya döner. Bu kompleks piridin, 3-pikolin ve 4-pikolin gibi tek dişli heterosiklik bazlarla metanol içerisinde tepkimeye sokulursa, ilgili  $\text{MoO}_2\text{LD}$  bileşikleri elde edilir. Bu bileşikler de, koordine olmuş solventler olan DMF/DMSO gibi solventlerde çözüldüğünde, çözeltildeki renk değişiminden ve elektronik spektrumdan anlaşılacağı üzere tek dişli ligand D kolayca solvent molekülleri ile yer değiştirir. Oksomolibden(VI) kompleksleri asetonitril'den izole edilmiştir, ancak şaşırtıcı bir biçimde izole edilmiş kompleksler hiçbir solvent içermemektedir. Benzoin tiyosemikarbazon oksomolibden(IV)  $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{OL}]$  (2) kompleksi kolaylıkla py/3-pic/4-pic/2,2'-bipy/1,10-phen ile reaksiyona girerek tek dişli yapılar oluşturur.

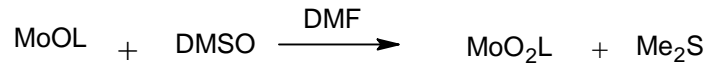
$\text{MoO}_2\text{L}$  kompleksinin (1), koordine olmuş küçük bir moleküle bir oksijen atomu transfer edebilme yeteneği  $\text{PPh}_3$  içeren DMF içinde incelenmiştir. (1) kompleksi,  $\text{S}(\text{p}\pi) \rightarrow \text{Mo}(d_{\pi}^*)$  LMCT geçişi nedeniyle 405 nm'de bir banda sahiptir. Kompleks  $\text{PPh}_3$  ile reaksiyona girdiğinde bu band, 425 nm'de düşük enerjili bir band ve 660 nm'de yeni bir band ortaya çıkarken eşzamanlı olarak yok olur. Oksotransfer reaksiyonu şu şekilde gösterilebilir:



(2.18)

DMSO'dan  $\text{MoOL}$  (2) kompleksine oksijen atom transferi DMF çözeltisinde spektrofotometrik olarak incelenmiştir. Ana kompleks olan  $\text{MoOL}$ , 660 nm'de düşük

enerjili bir band ve 425 nm'de güçlü bir band sergiler. Çözeltiye bir damla DMSO eklendiğinde, bu bandların gücü azalır bandlar 10 dakika sonunda kaybolur ve (1) türünden komplekslerin karakteristiklerini taşıyan yeni bir band, 405 nm'de belirir. Bu gözlem, bir oksijen atomunun DMSO'dan  $\text{MoO}_2^{2+}$  çekirdeğine transferinin,  $\text{MoO}_2^{2+}$  türlerinin ve  $\text{Me}_2\text{S}$  oluşumuna yol açtığını açıkça göstermektedir. Reaksiyon şu biçimde yazılabilir:



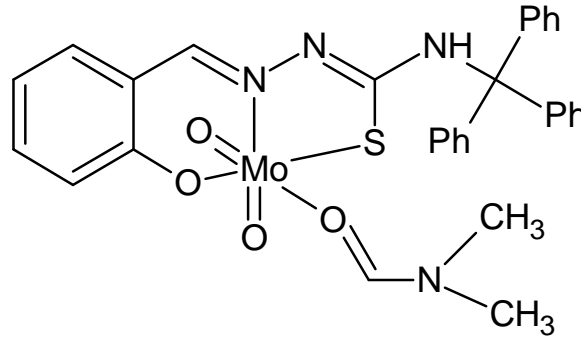
(2.19)

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

#### 2.4.6 Oksotransferaz İçeren Molibden Kompleksleri

Oksotransferaz ve hidroksilaz içeren molibdenler, tek-çekirdekli aktif bölgelere sahip molibdoenzimler sınıfına aittir. Bunların ortak özelliği, bu çeşit enzimlerde bir ligand gibi davranan ve aktiviteye hazır bir kofaktör olan molibdopterin içermeleridir. Hille tarafından yapılan sınıflandırmaya göre oksotransferaz ve hidroksilaz içeren bu molibdenler üç aileye ait olabilir: ksantin oksidaz, sülfid oksidaz ve DMSO redüktaz. Katalitik bölgenin molibden merkezi reaksiyon döngüsü boyunca +VI veya +IV oksidasyon basamağında bulunur. Genel bir kofaktör tarafından ve oksitlenmiş formda en azından bir adet terminal okso ligand tarafından koordine edilir. Molibdopterin kofaktörü, trisiklik piranopterin türevidir ve metal iyonu ile *cis*-ditiyol fonksiyonu aracılığıyla koordine edilmiştir. Son yıllarda ksantin oksidazlar, sülfid oksidazlar ve DMSO redüktazların birçok üyesinin kristal yapıları yayımlanmış ve bu sınıfa ait molibdopterin enzimlerinin yapıları ve fonksiyonları hakkındaki bilgilerin artmasında önemli katkı sağlanmıştır. Oksotransferazlar ve hidroksilazlar yükseltgen ve indirgen oksijen transfer reaksiyonlarında katalizör vazifesi görür ve azot, karbon, kükürt ve arsenik elementlerinin küresel metabolizmasında önemli bir rol oynar. Bu sınıftan olan molibden enzimleri ve bunların biyoorganik kimyaları hakkında oldukça fazla literatür

oluşmuştur. Araştırma konusunun günümüzdeki esasları hakkında bilgilendirici ve hatta açıklayıcı birçok yeni inceleme makalesi mevcuttur. Protein sistemleri üzerinde ve biyomimetik model bileşikler seviyesinde yapılan sayısız deneysel biyokimyasal ve teorik çalışmada, temel yapısal ve mekanistik özellikler ortaya çıkarılmıştır. Tekçekerdeki molibdo enzimler alanında yeni yapısal ve büyük olasılıkla fonksiyonel bioorganik model kompleks sınıflarının sentezi ile ilgili çalışmak isteyenler çok sayıda ve sürekli olarak mevcuttur. Bu yaygın biokatalizör grubunun katalitik ve yapısal özelliklerine daha çok vakıf olunması ve aydınlatılması, bunlar sayesinde mümkün olacaktır. Bu kompleksler, merkezi metal atomuna üç dişli bir ONS donör kümesi sağlayan tiyosemikarbazon ligandları (2.20) ile yapısal olarak bağlantılıdır(Eierhoff vd., 2008).



(2.20)

#### 2.4.7 Oksomolibden Reaksiyonları

Heterojen katalizörlerin yüzeyindeki ve molibdoenzimlerin aktif kısımlarına ait molibden kimyasının ele alındığı bir çalışmada; Doymamış hidrokarbonların seçici oksidasyonunu Oksomolibden(VI) bileşikler katalizler. Benzer şekilde, oksomolibden türleri ksantin oksidaz, sülfite oksidaz ve nitrat redüktaz gibi molibdoenzimlerce katalizlenmiş reaksiyonlarda yer alır. Bu reaksiyonlarda  $H^+$ ,  $O^{2-}$  ya da  $OH^-$  ve elektronlar substrat molekülleri ile aktif bölgedeki molibden atomları ve grupları arasında transfer olurlar. Bunlar, molibdenin asit-baz ve redoks kimyası ile ilgilidir. Molibden disülfite, asetilen gibi doymamış hidrokarbonların hidrojenasyonunu katalizler.

Aktif bölge, bir sülfür-ligand ortamında bulunan doymamış bir molibden atomunun koordinasyonu ile oluşur(Mitchell, 1986).

Çeşitli enzimlerin aktivitelerinin molibden merkezinin yer aldığı reaksiyonlara bağlı olmasından ötürü, molibden birçok biyolojik sistemde yer alan temel bir element olma özelliği taşır(Hille, 1996-Enemark vd., 2004). Ayrıca ilgili molibden bileşikleri, alil alkollerin izomerizasyonu, olefin metatezi, oksotransfer reaksiyonları ve propenin oksidasyon işlemide dahil, bazı endüstriyel süreçlerde katalizör olarak kullanılmaktadır(Sie vd., 2006). Yüksek oksidasyon durumlarında hem yapay hem de biyolojik katalizörler, molibden iyonları içerirler. Bu nedenle birçok aktif sistem, alkoksido ve ariloksido gibi katı donörler ile kararlı hale getirilmiş izole molibden-okso türleri ile modellenabilmektedir(Lehtonen ve Sillanpaa, 2007).

### 3. MALZEME VE YÖNTEM

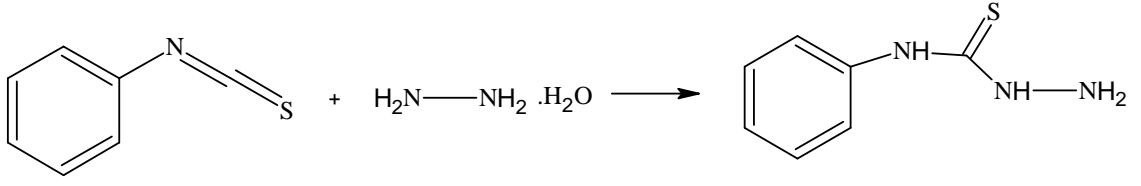
#### 3.1 KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Reaktif kimyasal maddelerin tamamı kimyasal saflıktadır. 2-Hidroksi benzofenon, 5-Kloro-2-hidroksi benzofenon, 5-Kloro-4-metil-2-hidroksi benzofenon, Fenilizotiyosiyanat, Hidrazinhidrat, Metilyodür ( $\text{CH}_3\text{I}$ ), Mutlak Etanol,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{P}_2\text{O}_5$  Merck, Fluka ve Aldrich firmalarının ürünleri olup kullanılmadan önce saflıkları TLC ile kontrol edildi.

Başlangıç maddesi olarak kullanılan N-Fenil tiyosemikarbazid ve bis-asetil asetonatodoksomolibden(VI) bilinen yönteme göre sentezlenip ürün saflığı ince tabaka kromatografisi ve erime noktası ile test edildi(Niu vd., 1998).

##### 3.1.1 N-Fenil Tiyosemikarbazid Sentezi

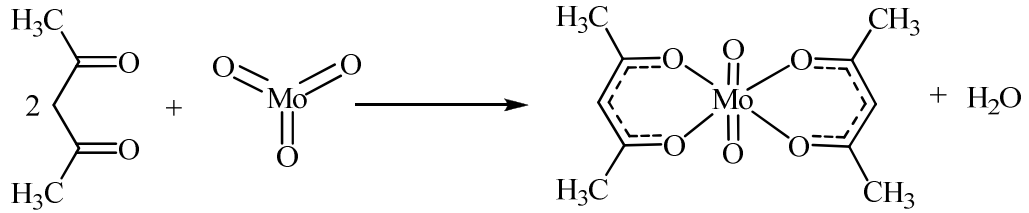
11.9 ml Fenilizotiyosiyanat uzun boyunlu bir balona konuldu. Balona 15 mL etanol ilave edildi ve balon buzdolabında soğumaya bırakıldı. Oluşan bulanıklığı gidermek için, aralıklı olarak iki defa 5 mL etanol ilave edildi. Diğer taraftan 5 mL hidrazinhidrat üzerine kapalı bir erlende 5 mL etanol ilave edilerek buzdolabında soğumaya bırakıldı. Fenilizotiyosiyanat balonu buz banyosuna alındı ve hidrazinhidrat çözeltisinden reaksiyon ortamına damla damla ilave edilip hızlı bir şekilde karıştırıldı. Hidrazinhidrat çözeltisinin ilavesi tamamlandıktan sonra, 15 dakika daha karıştırıldı ve reaksiyon ortamına 5 mL eter ilave edildi. Elde edilen beyaz-krem renge kristal ürün normal süzgeç kağıdından süzüldü, ikişer defa etanol ve eter ile yıkandı. Ürün vakumlu desikatörde  $\text{CaCl}_2$  altında kurumaya alındı. Elde edilen N-Fenil tiyosemikarbazid'in saflığı E.N. ve TLC ile test edildi. Verim %73.7, E.N. 139.9-140.6 °C (Lit. E.N. 140 °C). Reaksiyon denklemi Şekil 3.1'de verildi(Niu vd., 1998).



Şekil 3.1 N-Fenil tiyosemikarbazid eldesi

### 3.1.2 Bis-asetil asetonato diokso molibden(VI) Sentezi

10 g  $\text{MoO}_3$  üzerine 50 ml asetil aseton ilave edilerek 20 saat reflüks edildi. Reaksiyona girmeyen  $\text{MoO}_3$  hızlıca filtre edildi. Sonra ılık çözelti 150 ml soğuk petrol eteri içine karıştırılarak ilave edildi. Portakal sarısı çökelti süzüldü ve iki defa petrol eteri ile yıkandı. Havada kurutuldu. Ürün saflığı e.n. ile test edildi. Verim % 70.16, E.N. 184.3–185.8 °C (Lit. 180 °C ). Reaksiyon denklemi Şekil 3.2’de verildi(Fernelius vd., 1960).



Şekil 3.2 Bis-asetil asetonato Diokso Molibden (VI) eldesi

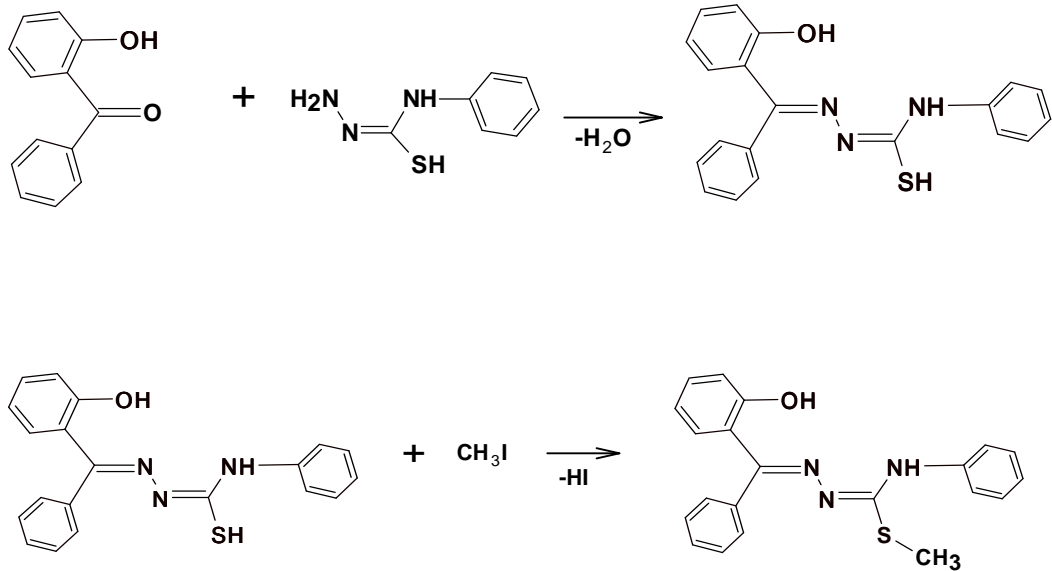
### 3.2 KULLANILAN CİHAZLAR

Çalışmada yararlanılan ve İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü'nde mevcut cihazlar; Infrared spektrofotometresi (FT-IR Mattson 1000), UV-görünür spektrometre (ATI-Unicam UV/Visible Spektrometer. UV2 Series), Erime noktası cihazı (Gallenkamp MPD350 BM2.5), Terazi (Gec Avari VA/WA Analytical Balances) şeklinde sıralanabilir. Tek kristal yapı aydlatılması ve molekül modelleme için Rigaku R-Axis Rapid-S X-Ray single crystal diffractometer cihazı. <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarının alınmasında Varian <sup>UNITY</sup>INOVA 500 MHz NMR cihazı, elementel analizler ise Carlo-Erba 1106 Elemental Analyser cihazı kullanılarak İleri analizler laboratuvarı'nda yapılmıştır.

### 3.3 LİGANDLARIN SENTEZİ

#### 3.3.1 2-Hidroksi-benzofenon S-metil 4-fenil-tiyosemikarbazon ( $L^1$ )

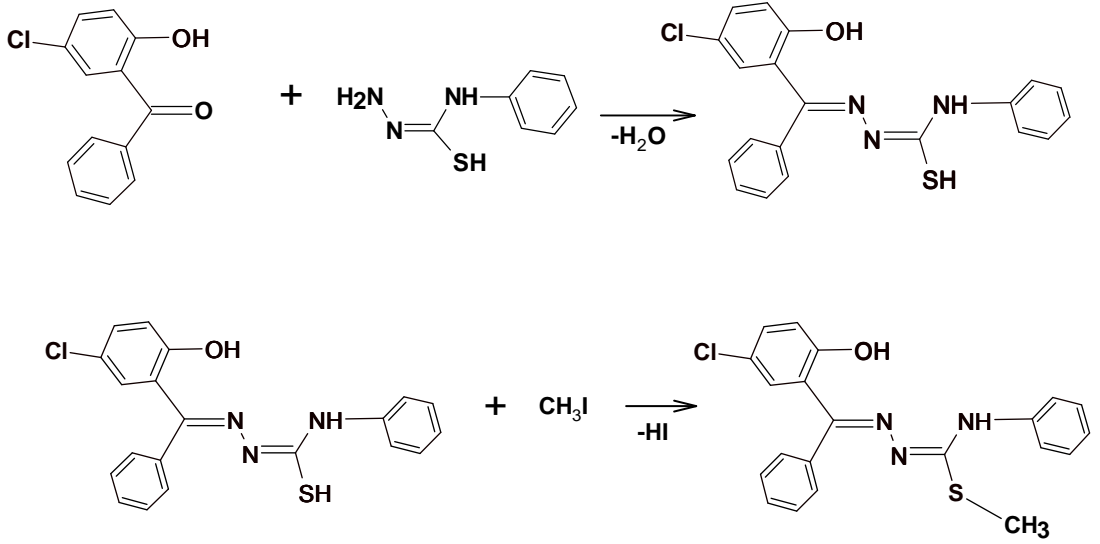
1 g (5.9 mmol) N-fenil tiyosemikarbazid 10 ml mutlak etanolde 60 °C'lik su banyosunda geri soğutucu altında ısıtılarak çözüldü. 1 g (4.92 mmol) 2-Hidroksi-benzofenon ve 2-3 damla  $H_2SO_4$  ilave edilerek 6 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Elde edilen çökelti süzüldü ve 5 ml soğuk etanolle yıkandı.  $P_2O_5$  üzerinde kurutuldu. Oluşan 800 mg (2.3 mmol) 2-Hidroksi-benzofenon 4-fenil-tiyosemikarbazon 5 ml THF'da çözüldü. 0.14 ml (2.76 mmol)  $CH_3I$  ilave edildi. Karanlıkta 24 saat bekletildi. Eterle dekante edildi. Etanolde çözülüp %5'lik  $NaHCO_3$  çözeltisi ile nötrleştirildi. Süzüldü ve bol su ile yıkandı.  $P_2O_5$  üzerinde kurutuldu.



Şekil 3.3 2-Hidroksi-benzofenon S-metil-4-fenil-tiyosemikarbazon ( $L^1$ ) eldesi

### 3.3.2 5-Kloro-2-hidroksi-benzofenon S-metil-4-fenil-tiyosemikarbazon (L<sup>II</sup>)

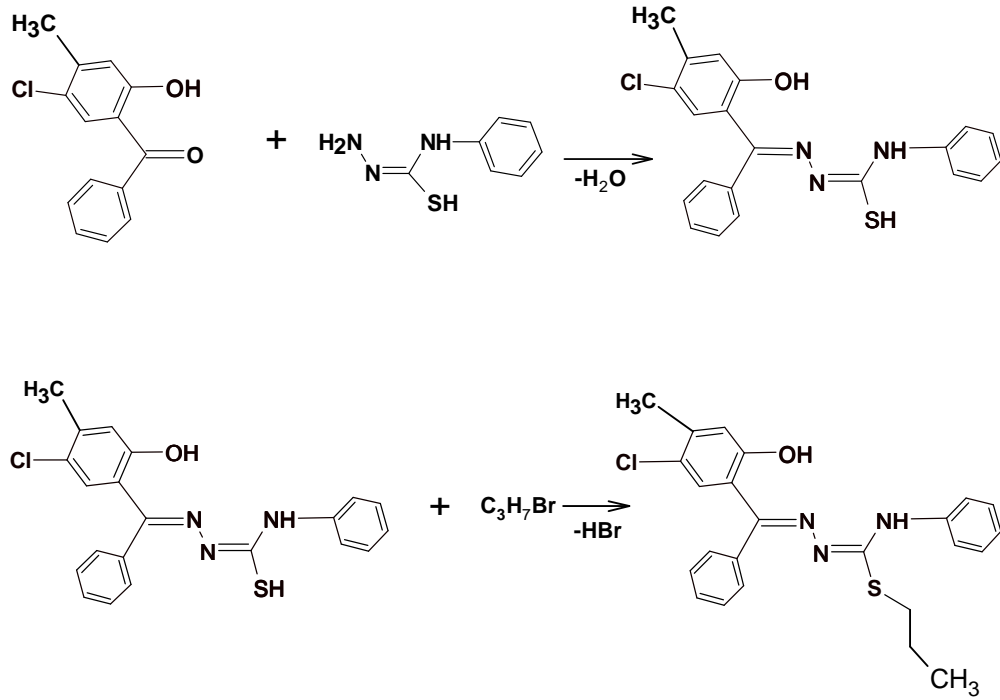
1 g (5.9 mmol) 4-fenil tiyosemikarbazid 10 ml mutlak etonolde 60 °C'lik su banyosunda geri soğutucu altında ısıtılarak çözüldü. 1.1 g (4.92 mmol) 5-kloro-2-hidroksi-benzofenon ve 2-3 damla H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edilerek 6 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Elde edilen çökelti süzüldü ve 5 ml soğuk etanolle yıkandı. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde kurutuldu. Oluşan 800 mg (2.1 mmol) 5-kloro-2-hidroksi-benzofenon 4-fenil tiyosemikarbazon 5 ml THF'da çözüldü. 0.14 ml (2.52 mmol) CH<sub>3</sub>I ilave edildi. Karanlıkta 24 saat bekletildi. Eterle dekante edildi. Etanolde çözülüp %5'lik NaHCO<sub>3</sub> çözeltisi ile nötrleştirildi. Süzüldü ve bol su ile yıkandı. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde kurutuldu.



Şekil 3.4 5-Kloro-2-hidroksi-benzofenon S-metil-4-fenil-tiyosemikarbazon (L<sup>II</sup>) eldesi

### 3.3.3 5-Kloro-4-metil-2-hidroksi-benzofenon S-propil-4-fenil-tiyosemikarbazon (L<sup>III</sup>)

1 g (5.9 mmol) N-fenil tiyosemikarbazid 10 ml mutlak etanolde 60 °C'lik su banyosunda geri soğutucu altında ısıtılarak çözüldü. 1.2 g (4.92 mmol) 5-kloro-4-metil-2-hidroksi-benzofenon ve 2-3 damla H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edilerek 6 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Elde edilen çökelti süzüldü ve 5 ml soğuk etanolle yıkandı. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde kurutuldu. Oluşan 800 mg (2.02 mmol) 5-kloro-4-metil-2-hidroksi-benzofenon N-fenil-tiyosemikarbazon 5 ml THF'da çözüldü. 0.14 ml (2.4 mmol) C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br ilave edildi. Karanlıkta 24 saat bekletildi. Eterle dekante edildi. Etanolde çözülüp %5'lik NaHCO<sub>3</sub> çözeltisi ile nötrleştirildi. Süzüldü ve bol su ile yıkandı. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde kurutuldu.

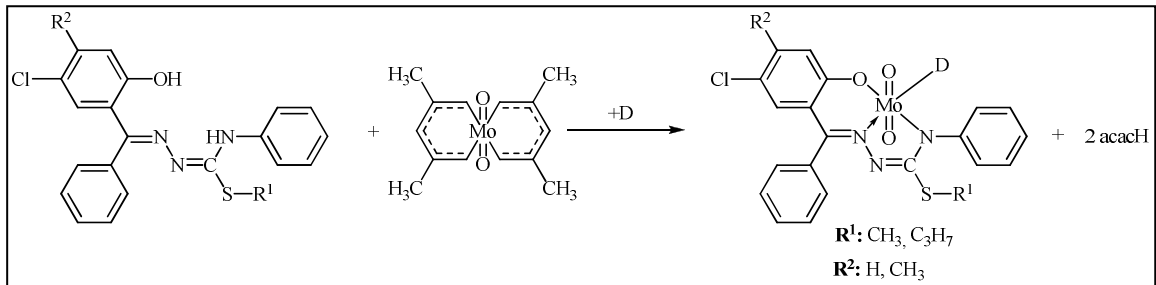


Şekil 3.5 5-Kloro-4-metil-2-hidroksi-benzofenon S-propil-4-fenil-tiyosemikarbazon (L<sup>III</sup>) Eldesi

### 3.4 KOMPLEKSLERİN SENTEZİ

#### 3.4.1 [MoO<sub>2</sub>(L<sup>I</sup>)Metanol] (Ia)

2-Hidroksi-benzofenon S-metil-4-fenil-tiyosemikarbazon (L<sup>I</sup>) ligandı (0.345 g, 1 mmol) metanol (2 ml) içerisinde su banyosunda ısıtılarak çözüldü. MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> (0.325 g, 1 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı su banyosunda 5 saat 60 °C de karıştırıldı. Karışım bir gece oda sıcaklığında bekletildi. Oluşan turuncu çökelti süzülür ve metanolla yıkandı. Ürün 12 saat havada kurutuldu. Diğer metanol içeren molibden kompleksleri [MoO<sub>2</sub>(L<sup>II</sup>)Metanol] (IIa) ve [MoO<sub>2</sub>(L<sup>III</sup>)Metanol] (IIIa) benzer şekilde elde edildi.



Şekil 3.6 [MoO<sub>2</sub>(L)D] Komplekslerinin Sentez Şeması

#### 3.4.2 [MoO<sub>2</sub>(L<sup>I</sup>)Etanol] (Ib)

2-Hidroksi-benzofenon S-metil-4-fenil-tiyosemikarbazon (L<sup>I</sup>) ligandı (0.345 g, 1 mmol) mutlak etanol (2 ml) içerisinde su banyosunda ısıtılarak çözüldü. MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> (0.325 g, 1 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı su banyosunda 5 saat 60 °C de karıştırıldı. Karışım bir gece oda sıcaklığında bekletildi. Oluşan turuncu çökelti süzülür ve mutlak etanolla yıkandı. Ürün 12 saat havada kurutuldu. Diğer etanol içeren molibden kompleksleri [MoO<sub>2</sub>(L<sup>II</sup>)Etanol] (IIb) ve [MoO<sub>2</sub>(L<sup>III</sup>)Etanol] (IIIb) benzer şekilde elde edildi.

#### 3.4.3 [MoO<sub>2</sub>(L<sup>I</sup>)Propanol] (Ic)

2-Hidroksi-benzofenon S-metil-4-fenil-tiyosemikarbazon (L<sup>I</sup>) ligandı (0.345 g, 1 mmol) propanol (2 ml) içerisinde su banyosunda ısıtılarak çözüldü. MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> (0.325 g, 1 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı su banyosunda 5 saat 60 °C de

karıştırıldı. Karışım bir gece oda sıcaklığında bekletildi. Oluşan turuncu çökelti süzüldü ve propanolle yıkandı. Ürün 12 saat havada kurutuldu. Diğer propanol içeren molibden kompleksleri  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})\text{Propanol}]$  (**IIc**) ve  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{III}})\text{Propanol}]$  (**IIIc**) benzer şekilde elde edildi.

#### 3.4.4 $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{I}})\text{Butanol}]$ (**Id**)

2-Hidroksi-benzofenon S-metil-4-fenil-tiyosemikarbazon ( $\text{L}^{\text{I}}$ ) ligandı (0.345 g, 1 mmol) butanol (2 ml) içerisinde su banyosunda ısıtılarak çözüldü.  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  (0.325 g, 1 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı su banyosunda 5 saat 60 °C de karıştırıldı. Karışım bir gece oda sıcaklığında bekletildi. Oluşan turuncu çökelti süzüldü ve butanolle yıkandı. Ürün 12 saat havada kurutuldu. Diğer butanol içeren molibden kompleksleri  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})\text{Butanol}]$  (**IIId**) ve  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{III}})\text{Butanol}]$  (**IIIId**) benzer şekilde elde edildi.

#### 3.4.5 $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{I}})\text{Pentanol}]$ (**Ie**)

2-Hidroksi-benzofenon S-metil-4-fenil-tiyosemikarbazon ( $\text{L}^{\text{I}}$ ) ligandı (0.345 g, 1 mmol) pentanol (2 ml) içerisinde su banyosunda ısıtılarak çözüldü.  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  (0.325 g, 1 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı su banyosunda 5 saat 60 °C de karıştırıldı. Karışım bir gece oda sıcaklığında bekletildi. Oluşan turuncu çökelti süzüldü ve pentanolle yıkandı. Ürün 12 saat havada kurutuldu. Diğer pentanol içeren molibden kompleksleri  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})\text{Pentanol}]$  (**IIe**) ve  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{III}})\text{Pentanol}]$  (**IIIe**) benzer şekilde elde edildi.

#### 3.4.6 $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})\text{Alilalkol}]$ (**IIf**)

5-Kloro-2-hidroksi-benzofenon S-metil-4-fenil-tiyosemikarbazon (0.345 g, 1 mmol) propanol (2 ml) içerisinde su banyosunda ısıtılarak çözüldü.  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  (0.325 g, 1 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı su banyosunda 5 saat 60 °C de karıştırıldı. Karışım bir gece oda sıcaklığında bekletildi. Oluşan turuncu çökelti süzüldü ve propanolle yıkandı. Ürün 12 saat havada kurutuldu. Elde edilen 300 mg (0.05 mmol)  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})\text{Propanol}]$  kompleksi kloroformda çözüldü. 0.007 ml (0.1 mmol) Alilalkol

ilave edildi. Oda sıcaklığında 24 saat bekletildi. Ürün 12 saat havada kurutuldu. Verim (%37.7)

#### 3.4.7 [MoO<sub>2</sub>(L<sup>II</sup>)Piridin] (IIg)

MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> (300 mg, 0.1 mmol) 3 ml mutlak metanol içerisinde su banyosunda 60 °C de karıştırılarak çözüldü. L<sup>II</sup> ve L<sup>III</sup> ligandları (305 mg, 0.07 mmol) ve 0.04 ml piridin (0.1 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı su banyosunda 5 saat 60 °C de karıştırıldı. Karışım bir gece oda sıcaklığında bekletildi. Oluşan turuncu çökelti süzüldü. Ürün 12 saat havada kurutuldu. Diğer piridin içeren molibden kompleksi [MoO<sub>2</sub>(L<sup>III</sup>)Piridin] (IIIg) benzer şekilde elde edildi.

#### 3.4.8 [MoO<sub>2</sub>(L<sup>II</sup>) $\gamma$ -Pikolin](IIIh)

MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> (320 mg, 0.1 mmol) 3 ml mutlak metanol içerisinde su banyosunda 60 °C de karıştırılarak çözüldü. L<sup>I</sup> ve L<sup>II</sup> ligandları (305 mg, 0.07 mmol) ve 0.04 ml.  $\gamma$ -Pikolin (0.1 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı su banyosunda 5 saat 60 °C de karıştırıldı. Karışım bir gece oda sıcaklığında bekletildi. Oluşan turuncu çökelti süzüldü. Ürün 12 saat havada kurutuldu. Verim (% 46.4). Diğer  $\gamma$ -Pikolin içeren molibden kompleksi [MoO<sub>2</sub>(L<sup>III</sup>) $\gamma$ -Pikolin] (IIIh) benzer şekilde elde edildi.

#### 3.4.9 [MoO<sub>2</sub>(L<sup>II</sup>)EGME] (IIIi)

5-Kloro-2-hidroksi-benzofenon S-metil-4-fenil-tiyosemikarbazon (0.345 g, 1 mmol) etilen glikol mono metil eter (2 ml) içerisinde su banyosunda ısıtılarak çözüldü. MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> (0.325 g, 1 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı su banyosunda 5 saat 60 °C de karıştırıldı. Karışım bir gece oda sıcaklığında bekletildi. Oluşan turuncu çökelti süzüldü. Ürün 12 saat havada kurutuldu. Verim (% 24.6).

#### 3.4.10 [MoO<sub>2</sub>(L<sup>II</sup>)Etil asetat] (IIIj)

5-Kloro-2-hidroksi-benzofenon S-metil-4-fenil-tiyosemikarbazon (725 mg, 0.18 mmol) metanol (2 ml) içerisinde su banyosunda ısıtılarak çözüldü. MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> (712 mg, 0.21 mmol) ve etil asetat (0.4 ml) ilave edildi. Reaksiyon karışımı su banyosunda 5 saat 60

°C de karıştırıldı. Karışım bir gece oda sıcaklığında bekletildi. Oluşan turuncu çökelti süzüldü. Ürün 12 saat havada kurutuldu. Verim ( % 17.9).

#### **3.4.11 [MoO<sub>2</sub>(L<sup>II</sup>) isoamilalkol] (IIIk)**

5-Kloro-2-hidroksi-benzofenon S-metil-4-fenil-tiyosemikarbazon (584 mg, 0.15 mmol) 2 ml isoamilalkol içerisinde su banyosunda 60 °C de karıştırılarak çözüldü. MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> (575 mg, 0.18 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı su banyosunda 5 saat 60 °C de karıştırıldı. Karışım bir gece oda sıcaklığında bekletildi. Oluşan turuncu çökelti süzüldü. Ürün 12 saat havada kurutuldu. Verim (% 61.31)

#### **3.4.12 [MoO<sub>2</sub>(L<sup>III</sup>)DMF] (IIIf)**

5-Kloro-4-metil-2-hidroksi-benzofenon S-metil-4-fenil-tiyosemikarbazon (625 mg, 0.14 mmol) mutlak metanol (2 ml) içerisinde su banyosunda ısıtılarak çözüldü. MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> (555 mg, 0.17 mmol) ve DMF (1 ml ) ilave edildi. Reaksiyon karışımı su banyosunda 5 saat 60 °C de karıştırıldı. Karışım bir gece oda sıcaklığında bekletildi. Oluşan turuncu çökelti süzüldü. DMF içeren kompleks havada kurumaya bırakıldı. Verim (% 31.64).

### 3.5 SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER

#### 3.5.1 IR Spektrumları

Çalışmalar sonucu elde edilen ligand ve komplekslerin hepsi kristal katılar olup, KBr tableti hazırlanarak IR spektrumları alındı. 1 mg kadar bileşik için taze kurutulmuş yaklaşık 100 mg KBr kullanılarak hazırlanan tabletlerin 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  bölgesindeki kırmızı ötesi spektrumları incelendi. Ligandlar için başlıca OH, N<sup>4</sup>H-Ph, C=N, C-O gruplarına ait bandlar tespit edildi. Kompleks sentezi sonrası OH, N<sup>4</sup>H-Ph bandlarının kaybolup kaybolmadığı, C=N, C-O grubuna ait bandlardaki değişim ve MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> molekülüne ait piklerin varlığı incelendi.

#### 3.5.2 UV-Görünür Alan Spektrumları

Ligandların kloroform, DMF komplekslerin ise kloroform, metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol çözücüleri içerisinde  $1.10^{-4}$  M'lık çözeltileri hazırlanarak kuvars hücrelerde UV-Vis spektrumları alındı. Tespit edilen herbir  $\lambda_{\text{max}}$  değeri için konsantrasyonlara bağlı olarak çözeltilerin okunan absorbans değerleri ile konsantrasyonlar kullanılarak  $\epsilon$  değerleri hesaplandı.

#### 3.5.3 <sup>1</sup>H-NMR Spektrumları

Ligandların ve komplekslerin spektrumları DMSO-d<sub>6</sub> içinde alındı. Elde edilen değerler tablolarda verildi.

#### 3.5.4 <sup>13</sup>C-NMR Spektrumları

Ligandların ve komplekslerin spektrumları DMSO-d<sub>6</sub> içinde alındı. Elde edilen değerler tablolarda verildi.

#### 3.5.5 Kütle Spektrumları

Ligandların ve komplekslerin spektrumları kloroform içinde alındı. Elde edilen değerler tablolarda verildi.

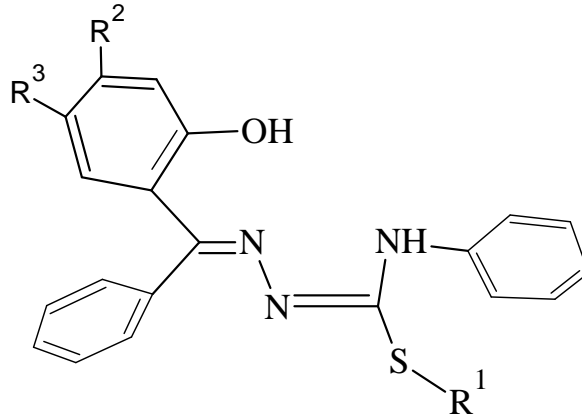
### 3.5.6 X-Işını Kırınımı Analizi

[MoO<sub>2</sub>(L<sup>I</sup>)Propanol] (**Ic**), [MoO<sub>2</sub>(L<sup>II</sup>)Pentanol] (**Ile**), [MoO<sub>2</sub>(L<sup>II</sup>)Alilalkol] (**IIf**) [MoO<sub>2</sub>(L<sup>III</sup>)Metanol] (**IIIa**) ve [MoO<sub>2</sub>(L<sup>III</sup>)Propanol] (**IIIc**) kompleksleri uygun tek kristal numunesi elde etmek amacıyla koordinasyona giren alkolden oda sıcaklığında kristallendirildi. Elde edilen kristallerin yapı aydınlatılması Rigaku R-Axis Rapid-S X-Ray Single Crystal Diffractometer cihazında yapıldı.

## 4. BULGULAR

### 4.1 BENZOFENON TİYOSEMİKARBAZONLAR ( $L^{I-III}$ )

Elde edilen benzofenon tiyosemikarbazonlar Şekil 4.1 de gösterildi. Bu ligandların sentez verileri ve bazı özelliklerine ait analitik ve spektroskopik veriler Tablo 4.1- 4.2 de verildi.



$L^I$ :  $R^1, R^2, R^3$ :  $CH_3, H, H$   $L^{II}$ :  $R^1, R^2, R^3$ :  $CH_3, H, Cl$

$L^{III}$ :  $R^1, R^2, R^3$ :  $C_3H_5, CH_3, Cl$

Şekil 4.1 Benzofenon tiyosemikarbazon ligandları

**Tablo 4.1** Benzofenon Tiyosemikarbazonların (L<sup>I-III</sup>) Bazı Fiziksel Özellikleri

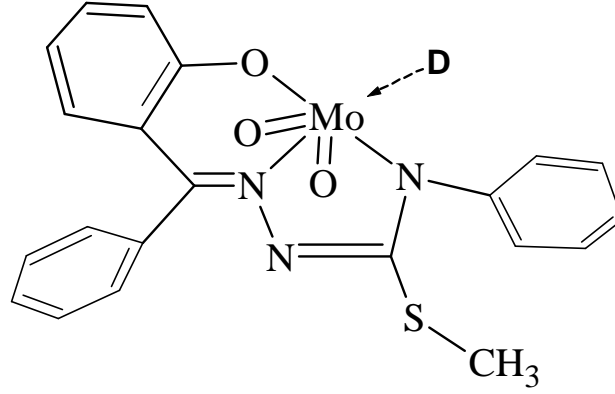
Bileşik	Renk	E.N.(°C)	Verim (%)	$\Lambda$ ( $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ )
L <sup>I</sup>	Açık Sarı	92.0 - 93.8	62	0.010
L <sup>II</sup>	Sarı	170.1 - 171.3	33.25	0.006
L <sup>III</sup>	Sarı	160.1 – 161.5	32.2	0.012

**Tablo 4.2** Benzofenon Tiyosemikarbazonların (L<sup>I-III</sup>) Elementel Analiz Verileri

Bileşik	Elementel Analiz			
	% Bulunan ( % Hesaplanan )			
	%C	% H	%N	%S
L <sup>I</sup>	69.58 (69.78)	5.18 (5.30)	11.55 (11.63)	8.52 (8.87)
L <sup>II</sup>	63.81 (63.71)	4.71 (4.58)	10.38 (10.61)	5.19 (6.10)
L <sup>III</sup>	52.47 (51.12)	4.19 (3.93)	7.50 (7.45)	5.61 (5.69)

#### 4.2 DİOKSOMOLİBDEN KOMPLEKSLERİ (IA-E)

Elde edilen  $L^1$  ligandına ait dioksomolibden kompleksleri Şekil 4.2 de gösterildi. Bu komplekslerin sentez verileri ve bazı özelliklerine ait analitik ve spektroskopik veriler Tablo 4.3-4.4 de verildi.



**D** : CH<sub>3</sub>OH (**Ia**), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (**Ib**), C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH (**Ic**), C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH (**Id**), C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH (**Ie**)

**Şekil 4.2**  $L^1$  ligandının dioksomolibden kompleksleri (**Ia-e**)

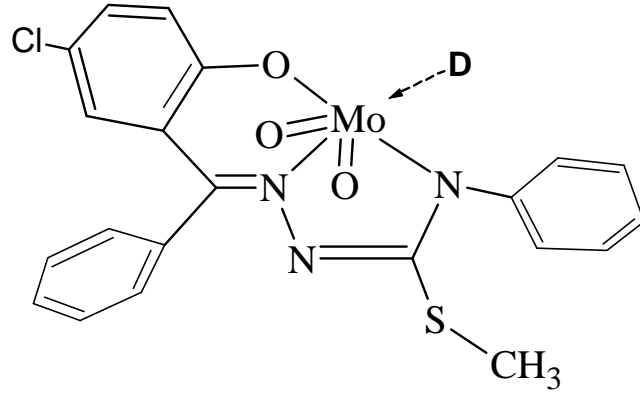
**Tablo 4.3** L<sup>I</sup> Komplekslerinin (Ia-e) Bazı Fiziksel Özellikleri

Bileşik	Renk	E.N.(°C)	Verim (%)	$\Lambda$ ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ )
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Metanol] (Ia)	Turuncu	232.4 – 233.6	42	4.44
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Etanol] (Ib)	Turuncu	229.6 – 230.7	25	0.12
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Propanol] (Ic)	Turuncu	233.8 – 234.0	50	0.09
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Butanol] (Id)	Turuncu	232	35	0.55
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Pentanol] (Ie)	Turuncu	233.5	25	0.12

**Tablo 4.4** L<sup>I</sup> Komplekslerinin (Ia-e) Elementel Analiz Verileri

Bileşik	Elementel Analiz			
	% Bulunan ( % Hesaplanan )			
	%C	% H	%N	%S
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Metanol] (Ia)	50.58 (50.87)	4.15 (4.07)	8.05 (8.09)	5.92 (6.17)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Etanol] (Ib)	51.58 (51.78)	4.26 (4.35)	8.12 (7.88)	5.72 (6.01)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Propanol] (Ic)	52.85 (52.65)	4.82 (4.60)	7.45 (7.68)	5.68 (5.86)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Butanol] (Id)	53.35 (53.48)	4.78 (4.85)	7.45 (7.48)	5.42 (5.71)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Pentanol] (Ie)	54.09 (54.26)	5.20 (5.08)	7.15 (7.30)	5.42 (5.57)

Elde edilen  $L^{II}$  ligandına ait dioksomolibden kompleksleri Şekil 4.3 de gösterildi. Bu komplekslerin sentez verileri ve bazı özelliklerine ait analitik ve spektroskopik veriler Tablo 4.5-4.6 da verildi.



**D** :  $CH_3OH$  (**IIa**),  $C_2H_5OH$  (**IIb**),  $C_3H_7OH$  (**IIc**),  $C_4H_9OH$  (**IIId**),  $C_5H_{11}OH$  (**IIe**),  
 $C_3H_5OH$  (**IIIf**),  $C_5H_5N$  (**IIg**),  $C_6H_7N$  (**IIh**),  $C_3H_7OH$  (**IIi**),  $C_4H_8O_2$  (**IIj**),  $C_5H_{11}OH$  (**IIk**)

**Şekil 4.3**  $L^{II}$  ligandının dioksomolibden kompleksleri (**IIa-k**)

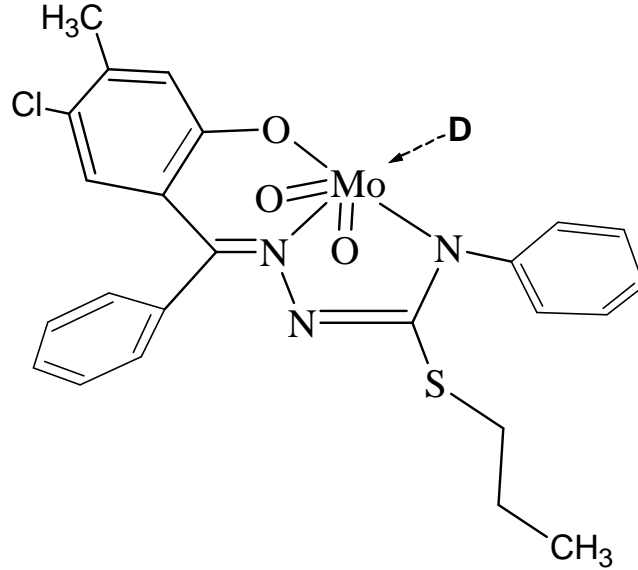
**Tablo 4.5** L<sup>II</sup> Komplekslerinin (**IIa-k**) Bazı Fiziksel Özellikleri

Bileşik	Renk	E.N.(°C)	Verim (%)	$\Lambda$ ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ )
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Metanol] ( <b>IIa</b> )	Turuncu	263.9 – 265.6	51.1	0.020
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Etanol] ( <b>IIb</b> )	Turuncu	260.5 – 261.3	70	2.14
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Propanol] ( <b>IIc</b> )	Turuncu	258.7- 259.0	25	0.018
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Butanol] ( <b>IId</b> )	Turuncu	259.3- 260.3	64	0.446
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Pentanol] ( <b>IIe</b> )	Turuncu	258.6 – 259.6	37	0.013
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Alilalkol] ( <b>IIf</b> )	Turuncu	268.3-268.7	37.7	0.009
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Piridin] ( <b>IIg</b> )	Turuncu	266.6 – 267.0	46.4	0.008
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> ) $\gamma$ -Pikolin] ( <b>IIh</b> )	Turuncu	267.3-267.9	38.6	0.007
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )EGME] ( <b>IIi</b> )	Turuncu	264.6- 265.9	24.6	0.005
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Etil asetat] ( <b>IIj</b> )	Turuncu	284.3–285.5	17.9	0.010
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> ) İsoamilalkol] ( <b>IIk</b> )	Turuncu	264.6- 265.3	61.31	0.012

**Tablo 4.6** L<sup>II</sup> Komplekslerinin (**IIa-k**) Elementel Analiz Verileri

<b>Bileşik</b>	<b>Elementel Analiz</b>			
	% Bulunan ( % Hesaplanan )			
	<b>%C</b>	<b>% H</b>	<b>%N</b>	<b>%S</b>
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Metanol] ( <b>IIa</b> )	47.46 (47.71)	4.27 (3.64)	7.53 (7.59)	6.38 (5.79)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Etanol] ( <b>IIb</b> )	49.19 (48.64)	4.33 (3.90)	7.53 (7.40)	5.05 (5.65)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Propanol] ( <b>IIc</b> )	49.95 (49.54)	4.26 (4.16)	7.40 (7.22)	5.27 (5.51)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Butanol] ( <b>IId</b> )	50.59 (50.38)	4.83 (4.40)	7.00 (7.05)	4.98 (5.38)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Pentanol] ( <b>IIe</b> )	51.17 (51.20)	4.40 (4.63)	6.78 (6.89)	5.57 (5.26)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Alilalkol] ( <b>IIf</b> )	50.67 (49.71)	4.30 (3.82)	7.11 (7.25)	5.80 (5.53)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Piridin] ( <b>IIg</b> )	52.99 (51.97)	3.23 (3.52)	10.15 (9.32)	4.78 (5.34)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> ) $\gamma$ -Pikolin] ( <b>IIh</b> )	52.84 (52.73)	3.74 (3.77)	9.09 (9.11)	4.98 (5.21)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )EGME] ( <b>IIi</b> )	48.16 (48.21)	4.52 (4.05)	6.98 (7.03)	5.19 (5.36)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Etil asetat] ( <b>IIj</b> )	48.59 (49.23)	3.98 (3.97)	7.16 (6.89)	5.00 (5.26)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )İsoamilalkol] ( <b>IIk</b> )	50.73 (51.20)	5.45 (4.63)	6.35 (6.89)	4.64 (5.26)

Elde edilen  $L^{III}$  ligandına ait dioksomolibden kompleksleri Şekil 4.4 de gösterildi. Bu komplekslerin sentez verileri ve bazı özelliklerine ait analitik ve spektroskopik veriler Tablo 4.7-4.8 de verildi.



**D** :  $CH_3OH$  (**IIIa**),  $C_2H_5OH$  (**IIIb**),  $C_3H_7OH$  (**IIIc**),  $C_4H_9OH$  (**III d**),  $C_5H_{11}OH$  (**IIIe**),  
 $C_3H_7NO$ (**III f**),  $C_5H_5N$  (**IIIg**),  $C_6H_7N$ (**IIIh**)

**Şekil 4.4**  $L^{III}$  ligandının dioksomolibden kompleksleri (**IIIa-h**)

**Tablo 4.7** L<sup>III</sup> Komplekslerinin (**IIa-h**) Bazı Fiziksel Özellikleri

Bileşik	Renk	E.N.(°C)	Verim (%)	$\Lambda$ ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ )
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Metanol] ( <b>IIIa</b> )	Turuncu	252.7 – 253.9	35	0.004
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Etanol] ( <b>IIIb</b> )	Turuncu	244.3 - 244.9	55.5	0.007
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Propanol] ( <b>IIIc</b> )	Turuncu	258.9 - 259.4	30	0.011
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> ) Butanol] ( <b>III d</b> )	Turuncu	250.0 - 250.3	20.8	0.008
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Pentanol] ( <b>IIIe</b> )	Turuncu	226.6 – 228.0	20.5	0.010
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )DMF] ( <b>III f</b> )	Turuncu	247.7 – 248.2	31.64	0.012
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Piridin] ( <b>IIIg</b> )	Turuncu	258.6 - 259.4	23.5	0.004
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> ) $\gamma$ -Pikolin] ( <b>IIIh</b> )	Turuncu	256.7 - 257.8	17.9	0.003

**Tablo 4.8** L<sup>III</sup> Komplekslerinin (**IIa-h**) Elementel Analiz Verileri

Bileşik	Elementel Analiz			
	% Bulunan ( % Hesaplanan )			
	%C	% H	%N	%S
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Metanol] ( <b>IIIa</b> )	50.17 (50.38)	4.29 (4.40)	7.20 (7.05)	6.11 (5.38)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Etanol] ( <b>IIIb</b> )	51.20 (51.39)	4.63 (4.17)	6.89 (6.96)	5.26 (5.43)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Propanol] ( <b>IIIc</b> )	52.16 (51.97)	4.39 (4.85)	6.45 (6.73)	5.14 (5.14)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> ) Butanol] ( <b>III d</b> )	52.71 (52.48)	5.06 (5.30)	6.59 (6.93)	5.03 (5.49)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Pentanol] ( <b>IIIe</b> )	54.85 (53.42)	5.03 (5.26)	5.56 (6.44)	3.43 (4.92)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )DMF] ( <b>III f</b> )	51.38 (50.91)	3.94 (4.59)	8.97 (8.80)	5.36 (5.03)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Piridin] ( <b>IIIg</b> )	53.62 (54.17)	3.80 (4.23)	7.88 (8.71)	3.93 (4.99)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> ) $\gamma$ -Pikolin] ( <b>IIIh</b> )	54.93 (54.84)	3.79 (4.45)	8.58 (8.53)	4.18 (4.88)

### 4.3 BENZOFENON TİYOSEMİKARBAZONLARIN ( $L^{I-III}$ ) VE KOMPLEKSLERİN UV GÖRÜNÜR ALAN SPEKTRUMLARI

Benzofenon tiyosemikarbazonların ( $L^{I-III}$ ) UV görünür alan spektrumları kloroform içerisinde alındı. Komplekslerin UV görünür alan spektrumları metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol ve kloroform çözücülerinde alındı. Spektrumlardan okunan maksimum absorpsiyonlar ve molar absorpsiyon katsayılarını içeren değerler tablo 4.9-4.10-4.11-4.12 de verildi.

**Tablo 4.9** Benzofenon tiyosemikarbazonların ( $L^{I-III}$ ) UV görünür alan spektrum verileri [  $\lambda(\text{nm}) / \log \epsilon (\text{L mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$  ]

Bileşik	$\pi \rightarrow \pi^*$		$n \rightarrow \pi^*$		LMCT	$d-d$	
$L^I$	242 (4.47)	262 (4.32)	324 (4.38)	358 (4.49)	-	-	-
$L^{II}$	241 (4.98)	252 (4.43)	320 (4.82)	356 (4.87)	-	-	-
$L^{III}$	238 (4.91)	262 (4.34)	313 (4.26)	342 (4.39)	-	-	-

**Tablo 4.10** L<sup>I</sup> Komplekslerinin UV görünür alan spektrum verileri  
[ $\lambda(\text{nm}) / \log \varepsilon (\text{L mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$  ]

Bileşik	$\pi \rightarrow \pi^*$		$n \rightarrow \pi^*$		LMCT	$d-d$	
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Metanol] ( <b>Ia</b> )	238 (4.26)	267 (4.34)	312 (4.05)	352 (4.28)	439 (3.65)	582 (3.05)	633 (2.80)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Etanol] ( <b>Ib</b> )	238 (4.52)	268 (4.26)	317 (4.27)	337 (4.25)	440 (3.40)	581 (3.10)	610 (2.74)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Propanol] ( <b>Ic</b> )	238 (4.18)	268 (4.24)	316 (4.44)	350 (4.27)	439 (3.61)	592 (3.00)	625 (2.66)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Butanol] ( <b>Id</b> )	246 (4.21)	267 (4.24)	318 (4.25)	338 (4.23)	421 (3.44)	598 (3.06)	616 (2.82)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Pentanol] ( <b>Ie</b> )	236 (4.90)	267 (4.37)	313 (4.33)	344 (4.26)	440 (3.59)	597 (3.15)	614 (2.95)

**Tablo 4.11**  $L^{II}$  Komplekslerinin UV görünür alan spektrum verileri  
 $[\lambda(\text{nm})/\log \epsilon (\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1})]$

Bileşik	$\pi \rightarrow \pi^*$		$n \rightarrow \pi^*$		LMCT	$d-d$	
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Metanol] ( <b>IIa</b> )	226 (4.55)	258 (4.36)	320 (4.25)	348 (4.18)	450 (3.45)	580 (2.45)	622 (2.52)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Etanol] ( <b>IIb</b> )	222 (4.70)	268 (4.02)	318 (4.05)	348 (3.99)	462 (3.17)	580 (2.28)	622 (2.46)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Propanol] ( <b>IIc</b> )	224 (4.56)	258 (4.31)	320 (4.25)	350 (4.26)	458 (3.13)	582 (2.17)	624 (2.23)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Butanol] ( <b>II d</b> )	228 (4.38)	256 (4.22)	320 (4.12)	352 (4.04)	458 (3.31)	582 (2.17)	622 (2.17)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Pentanol] ( <b>IIe</b> )	230 (4.72)	256 (4.57)	318 (4.46)	348 (4.36)	452 (3.79)	582 (3.12)	622 (3.11)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Alilalkol] ( <b>II f</b> )	242 (4.41)	256 (4.38)	316 (4.19)	358 (3.92)	444 (3.68)	584 (2.08)	622 (2.23)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Piridin] ( <b>II g</b> )	242 (4.36)	264 (4.26)	322 (4.13)	356 (3.91)	456 (3.58)	582 (2.23)	622 (2.29)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> ) $\gamma$ -Pikolin] ( <b>II h</b> )	242 (4.18)	260 (4.18)	316 (4.05)	352 (3.95)	452 (3.40)	582 (2.14)	620 (2.20)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )EGME] ( <b>II i</b> )	242 (4.52)	256 (4.40)	320 (4.19)	368 (3.96)	462 (3.54)	582 (2.17)	624 (2.23)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Etil asetat] ( <b>II j</b> )	242 (4.42)	256 (4.40)	320 (4.19)	368 (3.96)	462 (3.54)	582 (2.17)	624 (2.23)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )İsoamilalkol] ( <b>II k</b> )	226 (4.64)	260 (4.25)	320 (4.18)	354 (3.98)	454 (3.60)	582 (2.50)	620 (2.18)

**Tablo 4.12**  $L^{III}$  Komplekslerinin UV görünür alan spektrum verileri  
 $[\lambda(\text{nm})/\log \epsilon (\text{L mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})]$

Bileşik	$\pi \rightarrow \pi^*$		$n \rightarrow \pi^*$		LMCT	$d-d$	
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Metanol] ( <b>IIIa</b> )	242 (4.48)	256 (4.53)	318 (4.47)	340 (4.34)	440 (3.68)	581 (3.26)	622 (2.30)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Etanol] ( <b>IIIb</b> )	232 (4.52)	258 (4.41)	320 (4.39)	360 (4.09)	445 (3.63)	593 (2.35)	620 (2.35)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Propanol] ( <b>IIIc</b> )	238 (4.38)	255 (4.33)	319 (4.21)	340 (4.14)	446 (3.45)	581 (1.70)	631 (2.00)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Butanol] ( <b>III d</b> )	240 (4.16)	260 (4.10)	321 (4.02)	360 (3.98)	446 (3.22)	582 (1.59)	620 (1.77)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Pentanol] ( <b>IIIe</b> )	232 (4.78)	260 (4.62)	314 (4.56)	346 (4.38)	440 (3.76)	584 (2.85)	620 (2.85)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )DMF] ( <b>III f</b> )	240 (4.41)	262 (4.47)	321 (4.45)	361 (4.51)	445 (3.43)	587 (1.81)	623 (1.51)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Piridin] ( <b>III g</b> )	242 (4.70)	257 (4.72)	312 (4.54)	342 (4.41)	432 (4.06)	599 (3.00)	622 (2.98)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> ) $\gamma$ -Pikolin] ( <b>III h</b> )	242 (5.19)	256 (5.22)	314 (5.04)	340 (4.94)	431 (4.52)	581 (3.30)	618 (3.28)

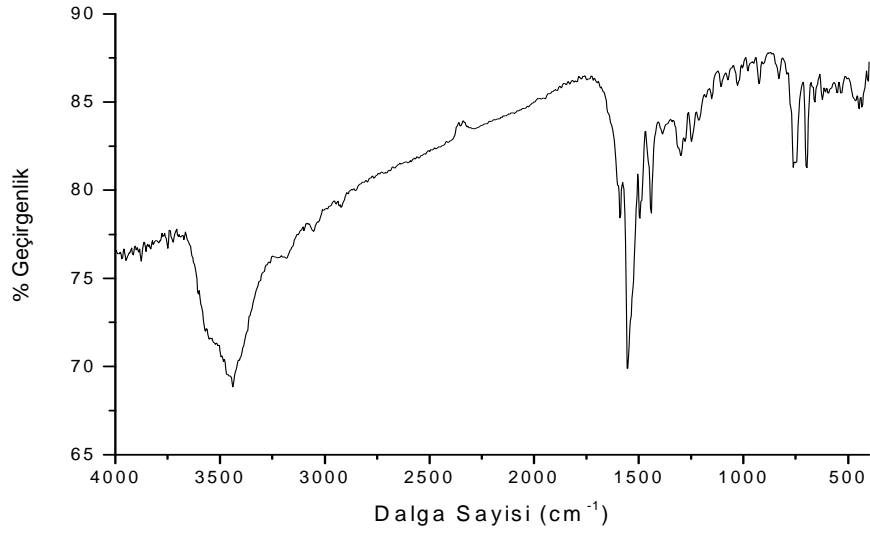
#### 4.4 BENZOFENON TİYOSEMİKARBAZONLARIN ( $L^{I-III}$ ) VE KOMPLEKSLERİN IR SPEKTRUMLARI

Benzofenon tiyosemikarbazonların ( $L^{I-III}$ ) ve komplekslerin IR spektrumları, 400-4000  $cm^{-1}$  dalga sayısı arasında KBr ile seyreltme yapılarak yüksek basınçta hazırlandı. Kristal katı formda elde edilen ligand ve komplekslerin IR spektrumları 1 mg kadar bileşik yaklaşık 100 mg KBr ile tablet haline getirilerek alındı.

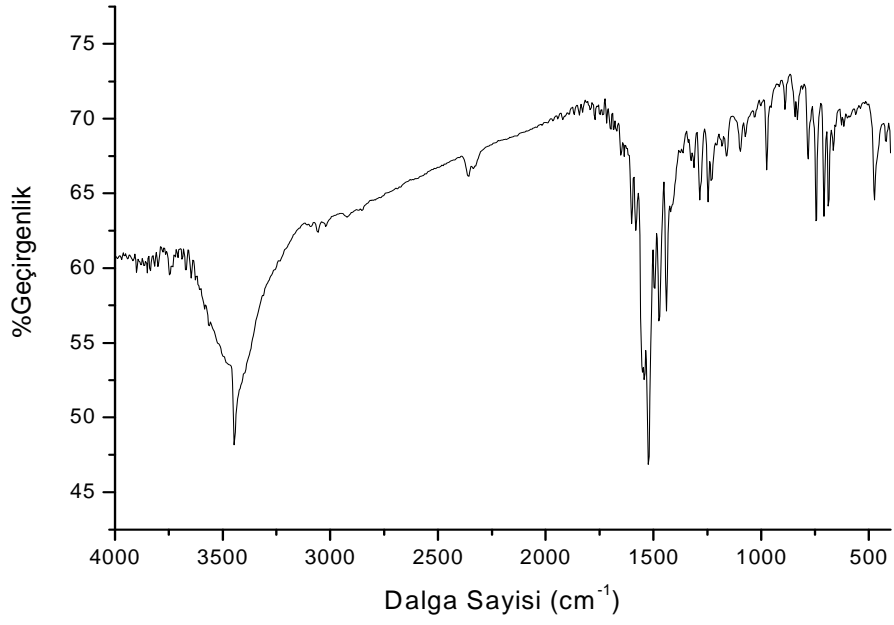
Benzofenon tiyosemikarbazonların ( $L^{I-III}$ ) infrared spektrumları Şekil 4.1-4.3 de bazı karakteristik bandlar ise Tablo 4.13 de verildi. Komplekslerin infrared spektrumları Şekil 4.4-4.27 de bazı karakteristik bandlar ise Tablo 4.14-4.16 da verildi.

**Tablo 4.13** Benzofenon tiyosemikarbazonların ( $L^{I-III}$ ) Bazı Karakteristik İnfrared Bandları

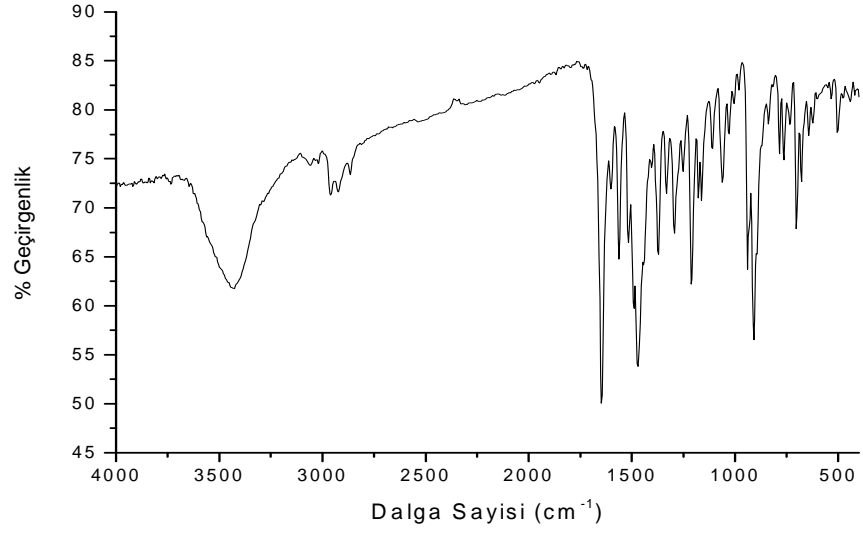
Bileşik	$\nu(OH)$	$\nu(NH)$	$\nu(CH)$	$\nu(C=N^1)$	$\nu(C=N^2)$
$L^I$	3553	3179	-	1605	1589
$L^{II}$	3449	3183	-	1601	1582
$L^{III}$	3441	3179	-	1632	1601



Şekil 4.5 L<sup>I</sup> Bileşiğinin İnfrared Spektrumu



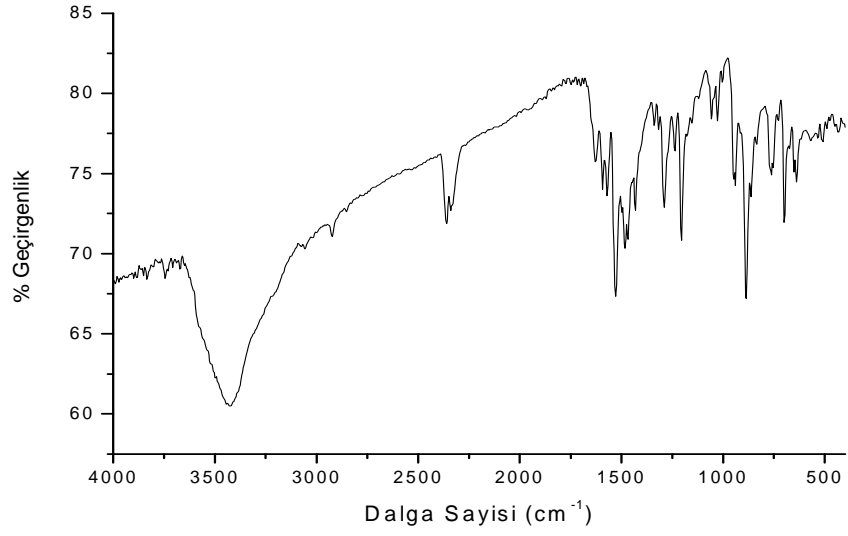
Şekil 4.6 L<sup>II</sup> Bileşiğinin İnfrared Spektrumu



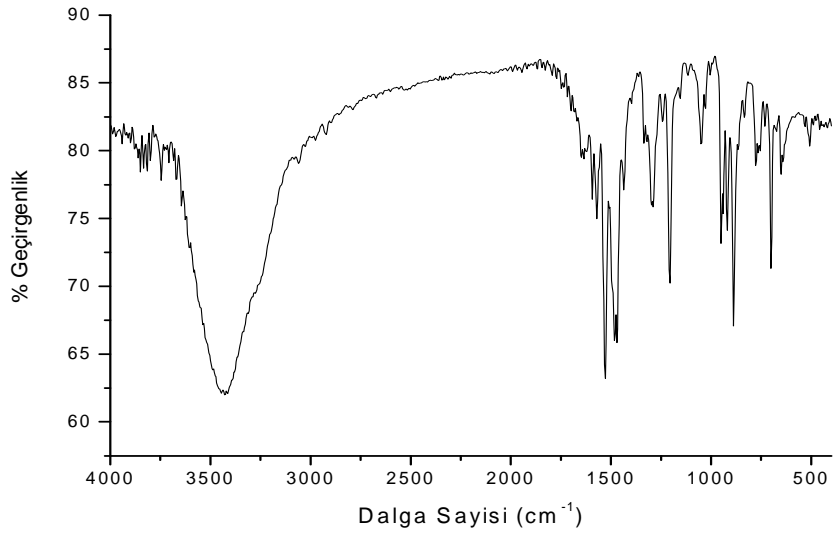
**Şekil 4.7** L<sup>III</sup> Bileşiğinin İnfrared Spektrumu

**Tablo 4.14** L<sup>I</sup> Komplekslerinin Bazı Karakteristik İnfrared Bandları

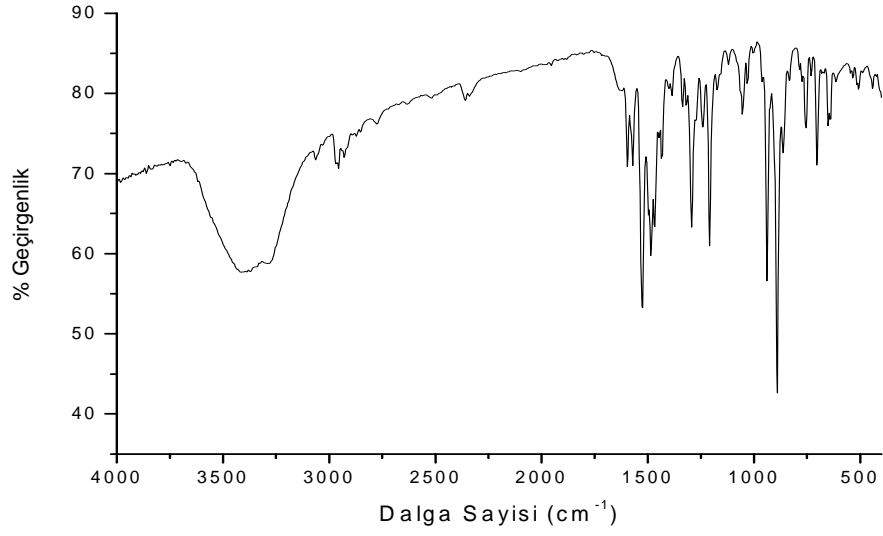
Bileşik	v(OH)	v (NH)	v <sub>alifatik</sub> (CH)	v(C=N <sup>1</sup> )	v (C=N <sup>2</sup> )	v (MoO <sub>2</sub> ) Asym/Sym
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Metanol] ( <b>Ia</b> )	3422	-	2923	1628	1593	889/862
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Etanol] ( <b>Ib</b> )	3480	-	2925	1620	1593	888/865
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Propanol] ( <b>Ic</b> )	3395	-	2929	1620	1593	888/862
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Butanol] ( <b>Id</b> )	3410	-	2952/ 2929	1624	1597	896/865
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Pentanol] ( <b>Ie</b> )	3403	-	2952 2929	1620	1597	885/862



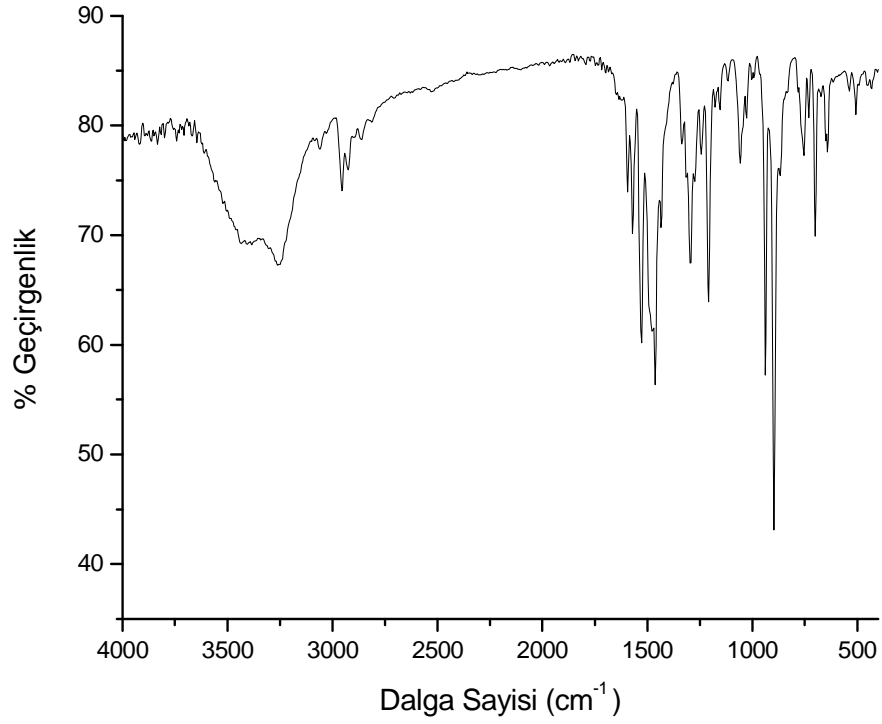
**Şekil 4.8**  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)\text{Metanol}]$  (**Ia**) Kompleksinin İnfared Spektrumu



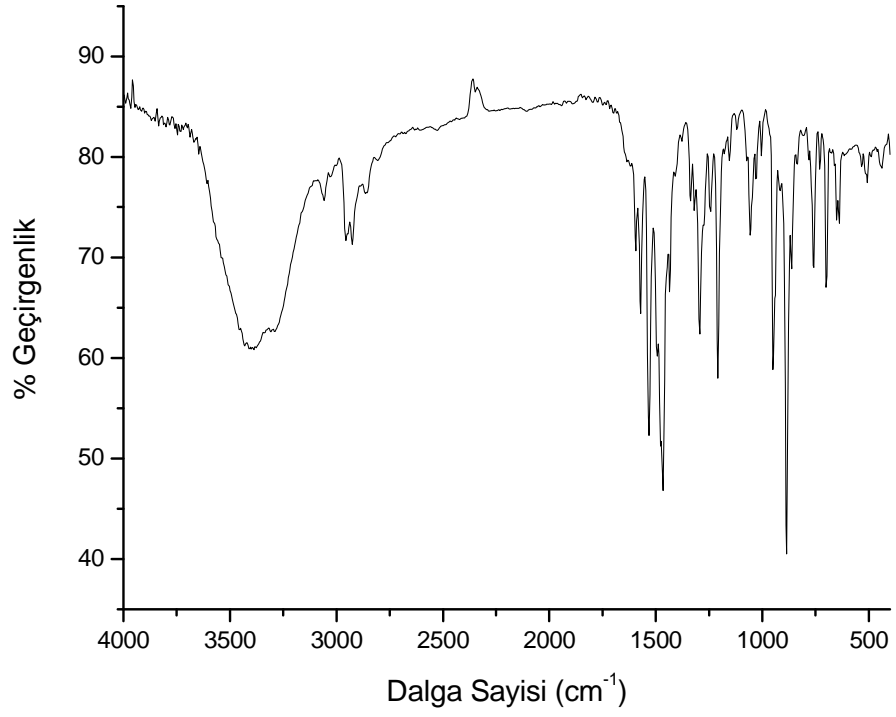
**Şekil 4.9**  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)\text{Etanol}]$  (**Ib**) Kompleksinin İnfared Spektrumu



**Şekil 4.10**  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)\text{Propanol}]$  (**Ic**) Kompleksinin İnfrared Spektrumu



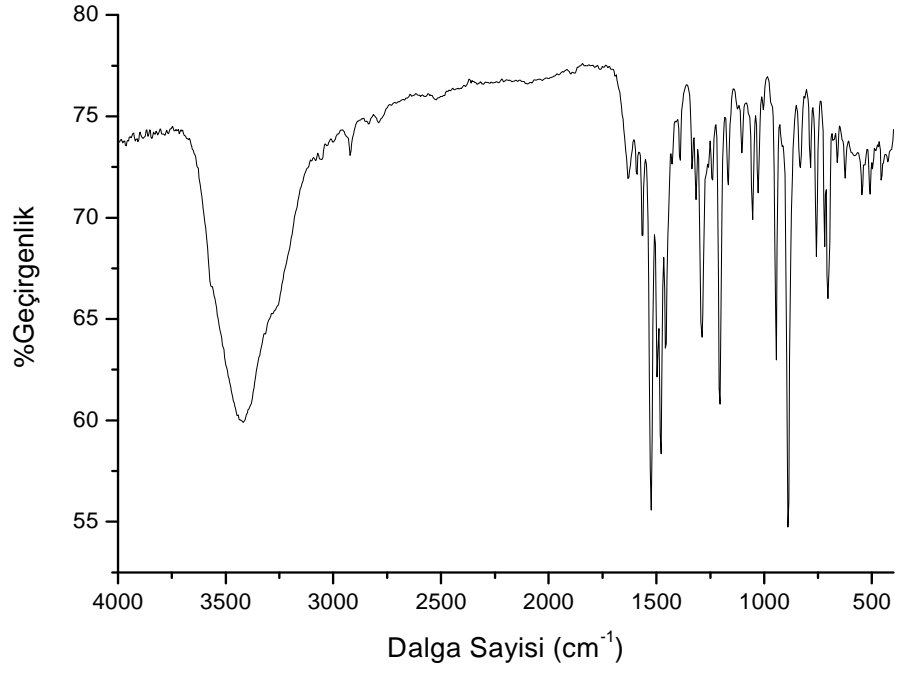
**Şekil 4.11**  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)\text{Butanol}]$  (**Id**) Kompleksinin İnfrared Spektrumu



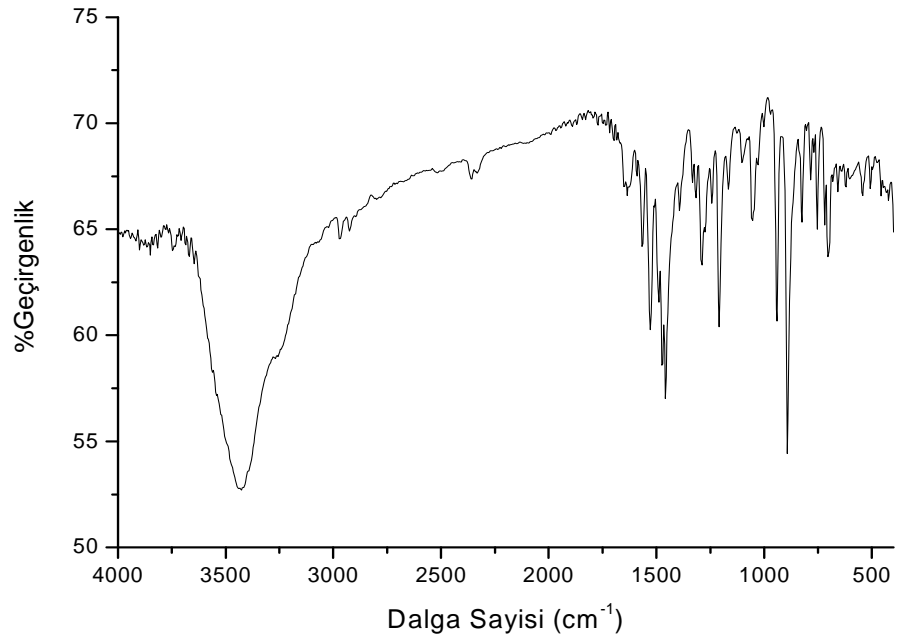
**Şekil 4.12** [MoO<sub>2</sub>(L<sup>I</sup>)Pentanol] (**Ie**) Kompleksinin İnfrared Spektrumu

**Tablo 4.15** L<sup>II</sup> Komplekslerinin Bazı Karakteristik İnfrared Bandları

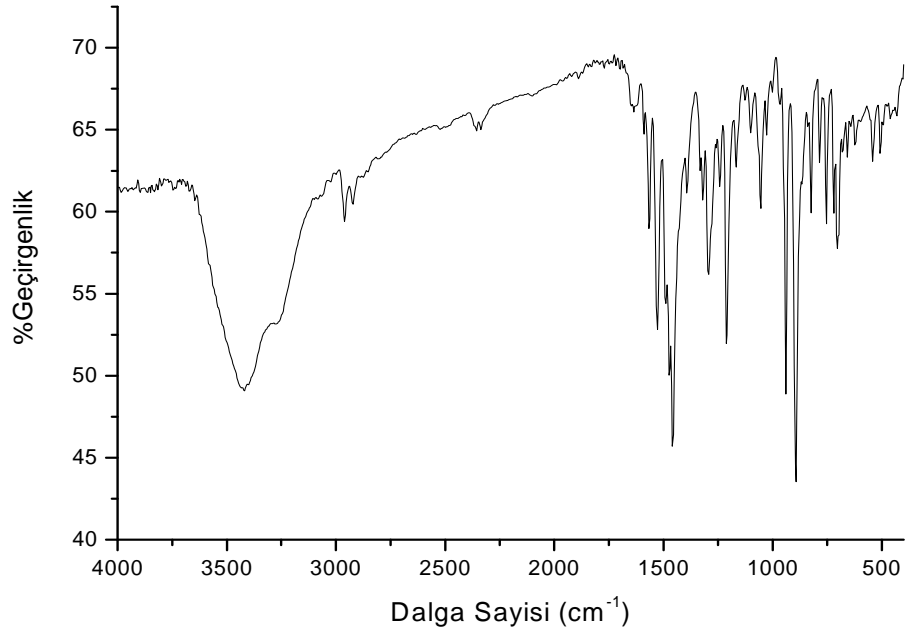
Bileşik	v(OH)	v (NH)	V <sub>alifatik</sub> (CH)	v(C=N <sup>1</sup> )	v (C=N <sup>2</sup> )	v (MoO <sub>2</sub> ) asym. sym
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Metanol] ( <b>IIa</b> )	3422	-	2929	1632	1566	946/ 892
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Etanol] ( <b>IIb</b> )	3434	-	2971/ 2925	1639	1566	942/ 896
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Propanol]( <b>IIc</b> )	3422	-	2964/ 2921	1632	1562	939/ 896
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Butanol] ( <b>II d</b> )	3434	-	2956/ 2925	1639	1566	939/ 896
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Pentanol]( <b>IIe</b> )	3441	-	2960/ 2921	1635	1566	939/ 896
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Alilalkol] ( <b>II f</b> )	3241	-	2925	1624	1589	942/ 892
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Piridin] ( <b>II g</b> )	-	-	2921	1635	1593	942/ 900
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> ) $\gamma$ -Pikolin]( <b>II h</b> )	-	-	2925	1628	1558	942/877
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )e.g.m.e] ( <b>II i</b> )	3241	-	2921	1632	1589	942/ 885
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Etilasetat] ( <b>II j</b> )	3435	-	2918	1620	1589	927/ 904
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )İsoamilalkol]( <b>II k</b> )	3377	-	2952/ 2921	1635	1566	939/892



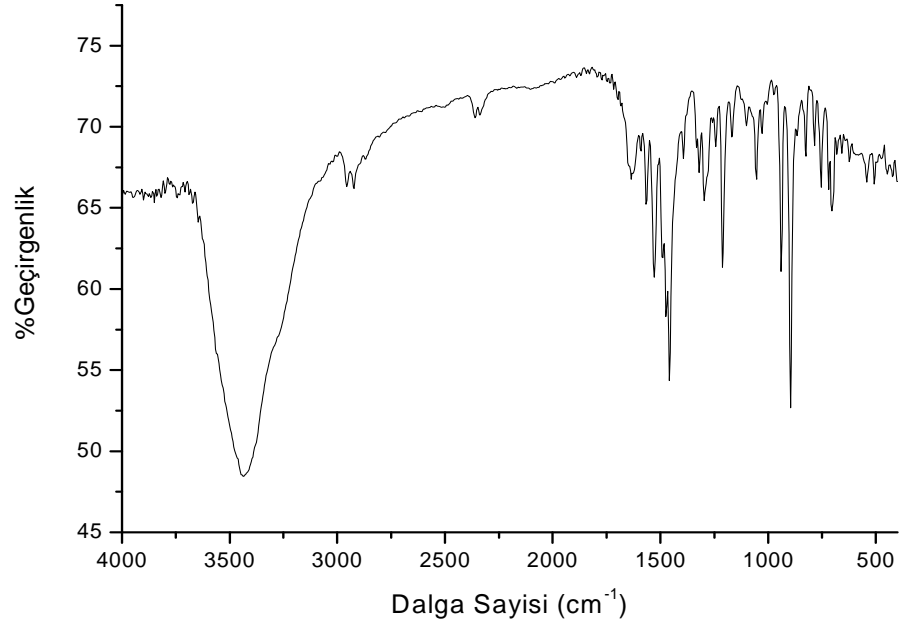
**Şekil 4.13** [MoO<sub>2</sub>(L<sup>II</sup>)Metanol] (**IIa**) Kompleksinin İnfared Spektrumu



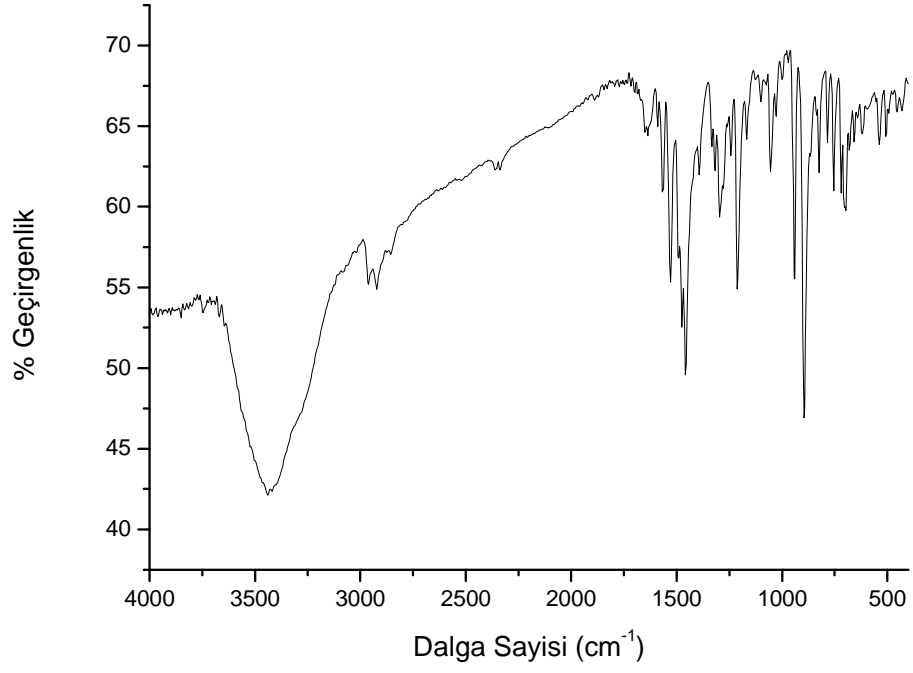
**Şekil 4.14** [MoO<sub>2</sub>(L<sup>II</sup>)Etanol] (**IIb**) Kompleksinin İnfared Spektrumu



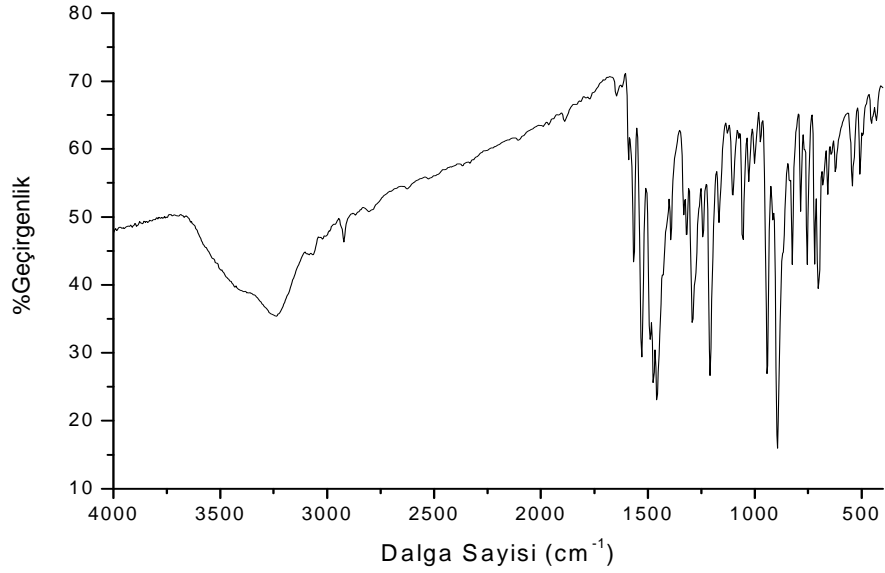
**Şekil 4.15**  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})\text{Propanol}]$  (**IIc**) Kompleksinin İnfrared Spektrumu



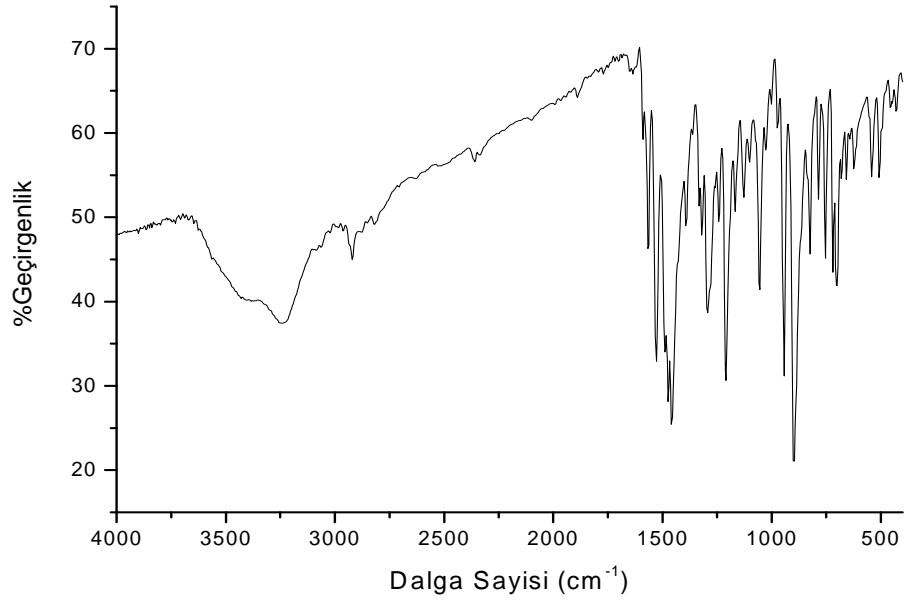
**Şekil 4.16**  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})\text{Butanol}]$  (**IIId**) Kompleksinin İnfrared Spektrumu



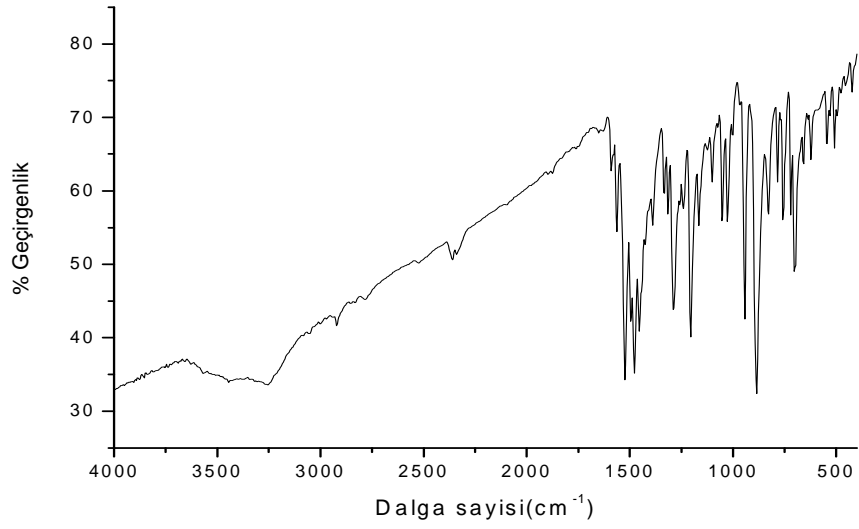
Şekil 4.17  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})\text{Pentanol}]$  (IIe) Kompleksinin İnfared Spektrumu



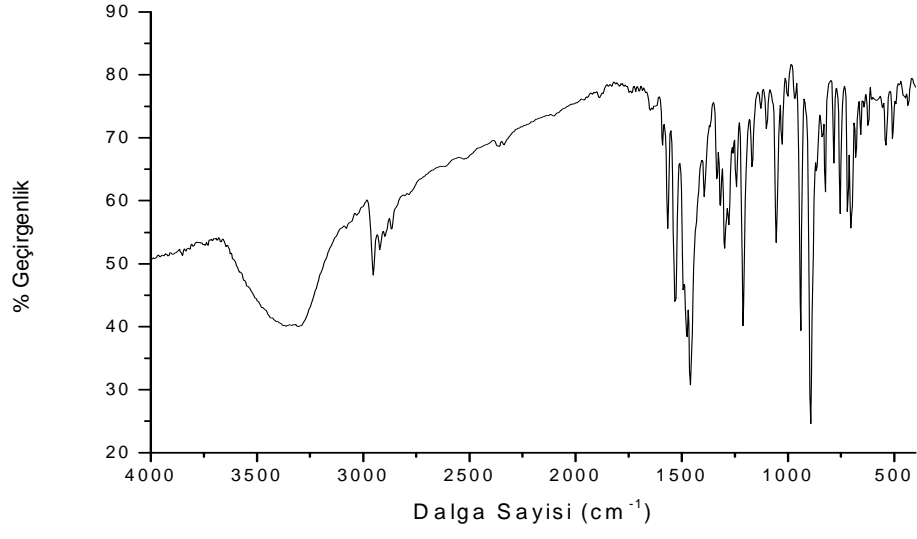
Şekil 4.18  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})\text{Alilalkol}]$  (IIIf) Kompleksinin İnfared Spektrumu



**Şekil 4.19**  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})\text{EGME}]$  (**IIi**) Kompleksinin İnfared Spektrumu



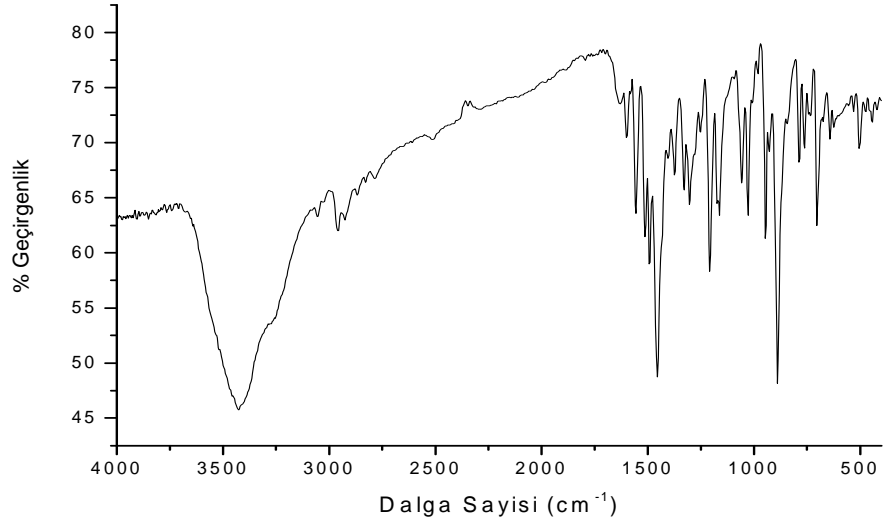
**Şekil 4.20**  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})\text{Etilasetat}]$  (**IIj**) Kompleksinin İnfared Spektrumu



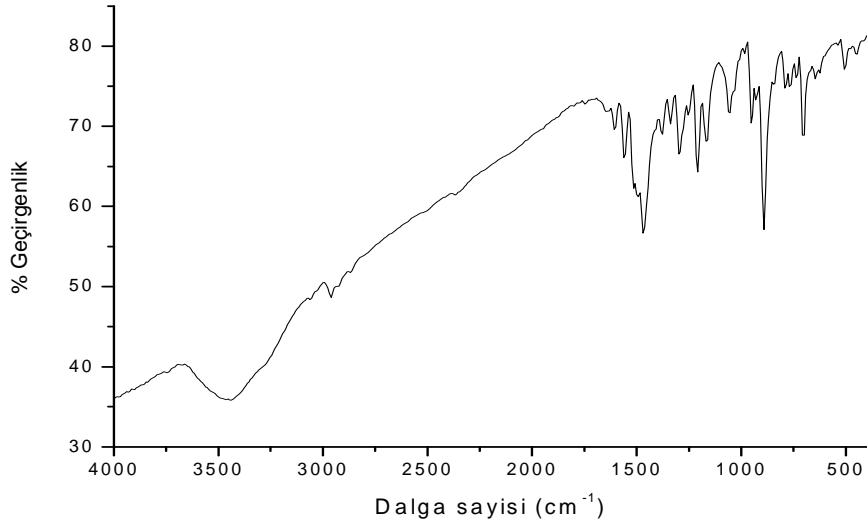
**Şekil 4.21** [MoO<sub>2</sub>(L<sup>II</sup>)İsoamilalkol] (**IIIk**) Kompleksinin İnfrared Spektrumu

**Tablo 4.16** L<sup>III</sup> Komplekslerinin Bazı Karakteristik İnfrared Bandları

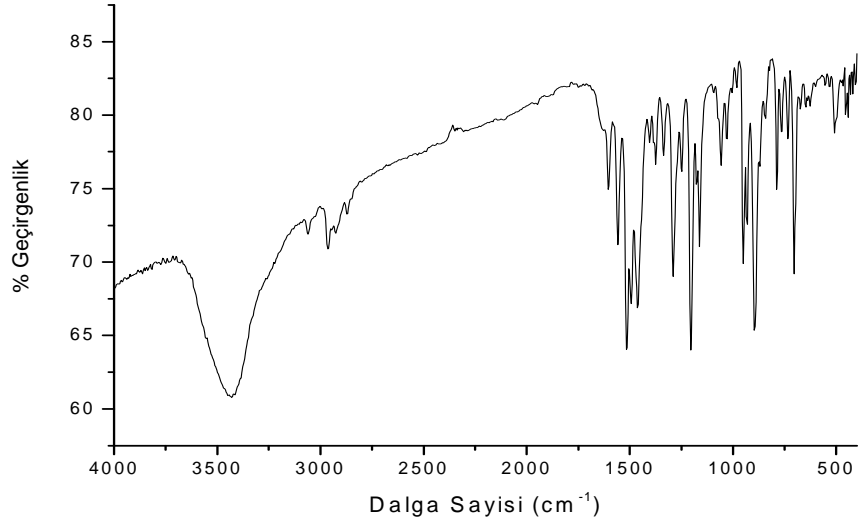
Bileşik	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu_{\text{alifatik}}(\text{CH})$	$\nu(\text{C}=\text{N}^1)$	$\nu(\text{C}=\text{N}^2)$	$\nu(\text{MoO}_2)$ asym. sym
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Metanol]( <b>IIIa</b> )	3430	-	2960 / 2929	1632	1601	946/ 888
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Etanol] ( <b>IIIb</b> )	3434	-	2960/ 2927	1632	1600	940. 890
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Propanol] ( <b>IIIc</b> )	3434	-	2964/ 2933	1624	1601	942/ 888
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> ) Butanol] ( <b>III d</b> )	3376	-	2960/ 2929	1632	1601	939. 892
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Pentanol] ( <b>IIIe</b> )	3422	-	2952 / 2925	1624	1601	939/ 888
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )DMF] ( <b>III f</b> )	3422	-	2960/ 2929	1647	1601	946/892
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Piridin] ( <b>III g</b> )	-	-	2960 / 2925	1632	1592	927/ 888
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> ) $\gamma$ -Pikolin] ( <b>III h</b> )	-	-	2968 / 2925	1620	1592	927/ 908



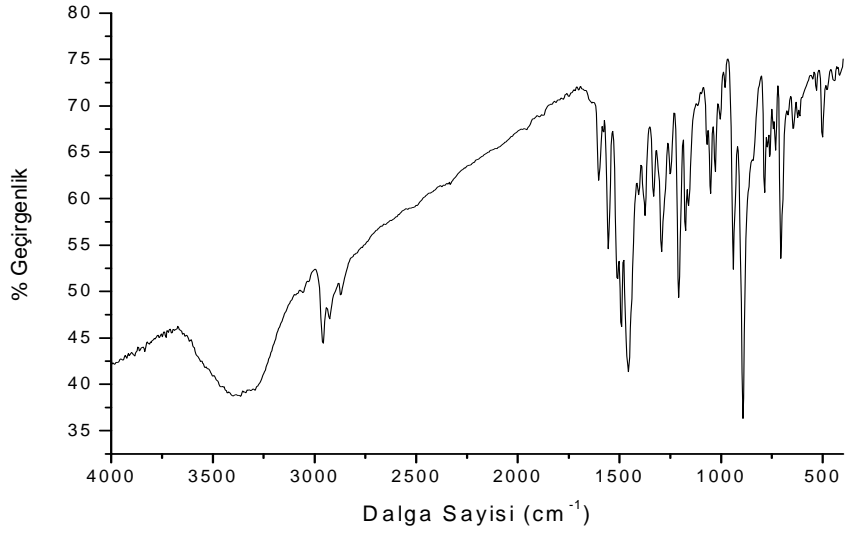
**Şekil 4.22**  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{III}})\text{Metanol}]$  (**IIIa**) Kompleksinin İnfared Spektrumu



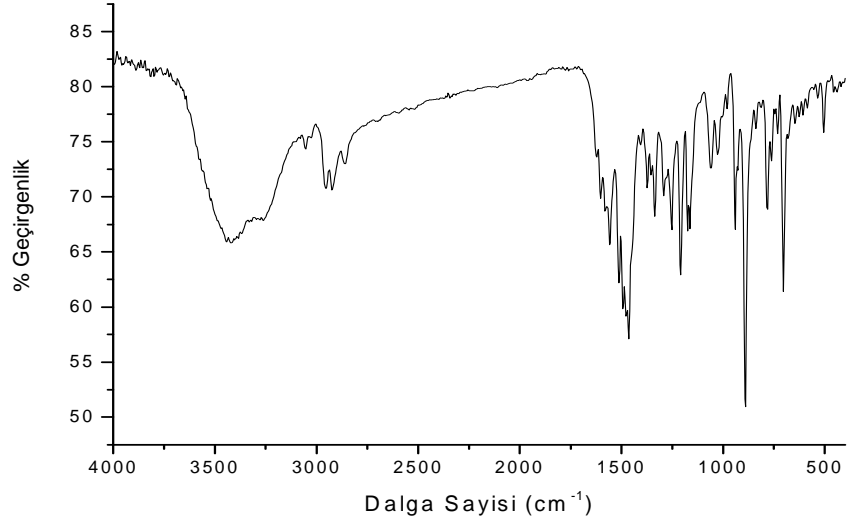
**Şekil 4.23**  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{III}})\text{Etanol}]$  (**IIIb**) Kompleksinin İnfared Spektrumu



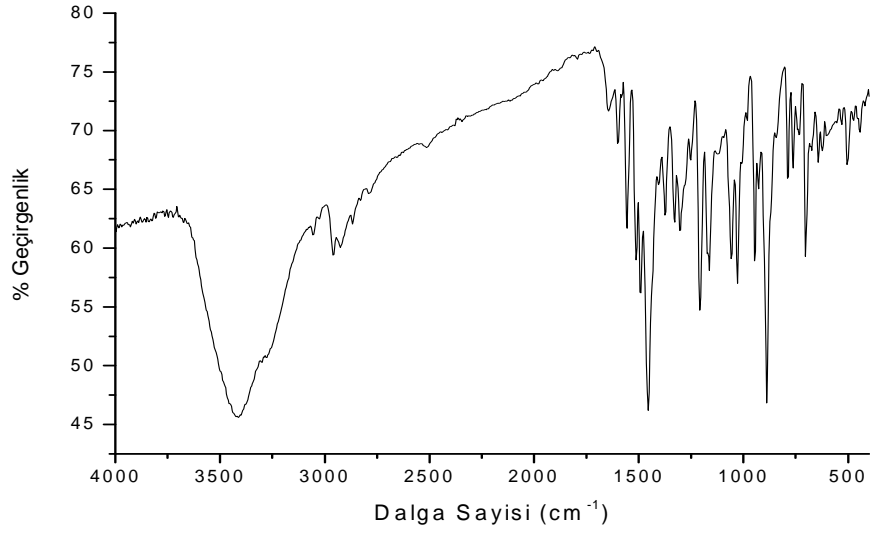
Şekil 4.24 [MoO<sub>2</sub>(L<sup>III</sup>)Propanol] (IIIc) Kompleksinin İnfrared Spektrumu



Şekil 4.25 [MoO<sub>2</sub>(L<sup>III</sup>)Butanol] (IIIId) Kompleksinin İnfrared Spektrumu



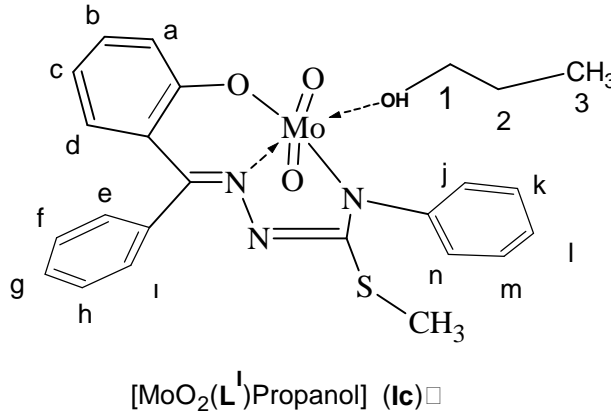
Şekil 4.26 [MoO<sub>2</sub>(L<sup>III</sup>)Pentanol] (IIIe) Kompleksinin İnfrared Spektrumu



Şekil 4.27 [MoO<sub>2</sub>(L<sup>III</sup>)DMF] (III f) Kompleksinin İnfrared Spektrumu

#### 4.5 BENZOFENON TİYOSEMİKARBAZONLARIN ( $L^{I-III}$ ) VE KOMPLEKSLERİN $^1H$ -NMR SPEKTRUMLARI

Benzofenon tiyosemikarbazonların ve komplekslerin  $^1H$ -NMR spektrumları DMSO-  $d_6$  ile  $30^\circ C$  de TMS referansa göre alındı. Spektrum verileri Tablo 4.17-4.26 ve Şekil 4.26-4.50 de verildi. Halkaya ait protonları açıklayabilmek için halka protonları harflerle etiketlendi.



Şekil 4.28  $L^I$  ligandına ait halka protonlarının harflerle gösterimi

Tablo 4.17  $L^I$  komplekslerinin D grubu protonlarının harflerle gösterimi

Bileşik	D	Formüller
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Metanol] (Ia)	Metanol	
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Etanol] (Ib)	Etanol	
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Propanol] (Ic)	Propanol	
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Butanol] (Id)	Butanol	
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Pentanol] (Ie)	Pentanol	

**Tablo 4.18** L<sup>1</sup> Ligandı ve Komplekslerinin <sup>1</sup>H-NMR Kimyasal Kayma Değerleri ( $\delta$ :ppm, d<sub>6</sub>-DMSO, Referans:TMS)

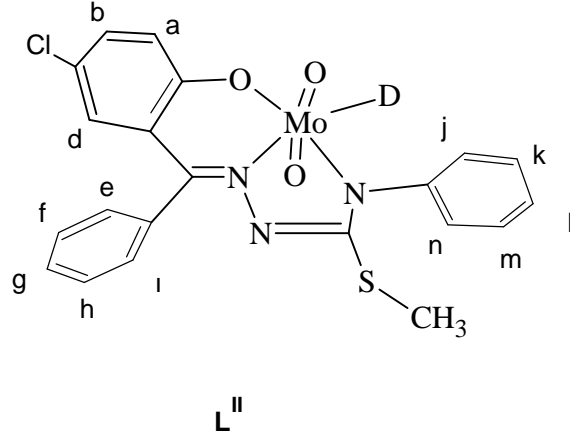
Bileşik	2-OH	NH-Ph	Alkol-OH	S-CH <sub>3</sub>	1	2	3	4	5
L <sup>1</sup>	9.27 (s) (1H)	8.48/8.14 (s) (Cis/Trans) (2/3) (1H)	-	2.56/2.64 (s) (Cis/Trans) (1/1) (3H)	-	-	-	-	-
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> )Metanol] ( <b>Ia</b> )	-	-	4.45 (t) (1H)	1.96 (s) (3H)	3.45 (s) (3H)	-	-	-	-
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> )Etanol] ( <b>Ib</b> )	-	-	4.32 (t) (J=5.37-4.88) (1H)	1.96 (s) (3H)	3.44 (m) (2H)	1.05 (t) (J=7.32-6.83) (3H)	-	-	-
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> )Propanol] ( <b>Ic</b> )	-	-	4.32 (t) (J=5.37-4.88) (1H)	1.96 (s) (3H)	3.34 (m) (2H)	1.39-1.43 (m) (2H)	0.83 (t) (J=7.32-7.81) (3H)	-	-
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> )Butanol] ( <b>Id</b> )	-	-	4.28 (t) (J=5.37-4.88) (1H)	1.96 (s) (3H)	3.37 (m) (2H)	1.37-1.39 (m) (2H)	1.28-1.30 (m) (2H)	0.86 (t) (J=7.32-7.81) (3H)	-
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> )Pentanol] ( <b>Ie</b> )	-	-	4.29 (t) (J=5.37-4.88) (1H)	1.96 (s) (3H)	3.36 (m) (2H)	1.39-1.42 (m) (2H)	1.23-1.26 (m) (2H)	1.23-1.26 (m) (2H)	0.86 (t) (J=7.32-7.81) (3H)

**Tablo 4.19** L<sup>I</sup> Ligandı ve Komplekslerinin Aromatik Hidrojenlerinin <sup>1</sup>H-NMR Kimyasal Kayma Değerleri ( $\delta$ :ppm, d<sub>6</sub>- DMSO, Referans:TMS)

Bileşik	a	B	c	d	e	f	g	h	ı	j	k	l	m	n
L <sup>I</sup>	6.87	6.84	6.90	6.96	7.34-7.39	7.34-7.39	7.30	7.34-7.39	7.34-7.39	7.00	7.48-7.60	7.48-7.60	7.48-7.60	7.00
	(d)	(t)	(d)	(t)	(m)	(m)	(t)	(m)	(m)	(t)	(m)	(m)	(m)	(t)
	(J=7.80) (1H)	(J=7.81- 7.32) (1H)	(J=8.78) (1H)	(J=7.32) (1H)	(4H)	(4H)	(1H)	(4H)	(4H)	(J=6.84- 7.32) (1H)	(3H)	(3H)	(3H)	(J=6.84- 7.32) (1H)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Metanol] (Ia)	6.95	6.87	6.91	7.42	7.38	7.49-7.55	7.49-7.55	7.49-7.55	7.38	7.33	7.18-7.21	7.18-7.21	7.18-7.21	7.33
	(d)	(t)	(d)	(t)	(d)	(m)	(m)	(m)	(d)	(t)	(m)	(m)	(m)	(t)
	(J=8.3) (1H)	(J=6.83) (1H)	(J=6.34) (1H)	(J=6.34- 6.84) (1H)	(J=6.83) (2H)	(3H)	(3H)	(3H)	(J=6.83) (2H)	(J=7.32- 8.3) (2H)	(3H)	(3H)	(3H)	(J=7.32- 8.3) (2H)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Etanol] (Ib)	6.95	6.87	6.91	7.42	7.38	7.49-7.55	7.49-7.55	7.49-7.55	7.38	7.33	7.18-7.21	7.18-7.21	7.18-7.21	7.33
	(d)	(t)	(d)	(t)	(d)	(m)	(m)	(m)	(d)	(t)	(m)	(m)	(m)	(t)
	(J=8.3) (1H)	(J=6.83) (1H)	(J=5.85) (1H)	(J=6.35- 6.83) (1H)	(J=6.35) (2H)	(3H)	(3H)	(3H)	(J=6.35) (2H)	(J=7.81- 7.80) (2H)	(3H)	(3H)	(3H)	(J=7.81- 7.80) (2H)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Propanol] (Ic)	6.95	6.87	6.91	7.42	7.38	7.49-7.56	7.49-7.56	7.49-7.56	7.38	7.33	7.18-7.21	7.18-7.21	7.18-7.21	7.33
	(d)	(t)	(d)	(t)	(d)	(m)	(m)	(m)	(d)	(t)	(m)	(m)	(m)	(t)
	(J=7.81) (1H)	(J=6.83- 8.3) (1H)	(J=6.34) (1H)	(J=-6.83- 6.84) (1H)	(J=6.83) (2H)	(3H)	(3H)	(3H)	(J=6.35) (2H)	(J=7.81- 7.80) (2H)	(3H)	(3H)	(3H)	(J=7.81- 7.80) (2H)

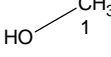
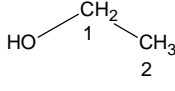
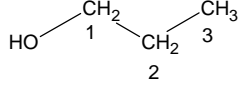
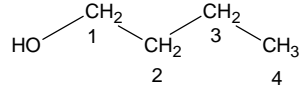
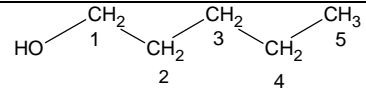
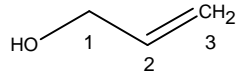
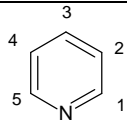
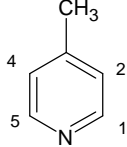
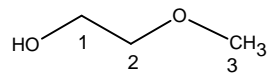
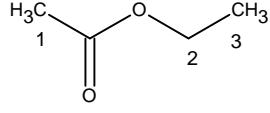
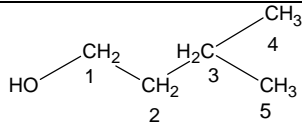
**Tablo 4.20** L<sup>I</sup> Ligandı ve Komplekslerinin Aromatik Hidrojenlerinin <sup>1</sup>H-NMR Kimyasal Kayma Değerleri ( $\delta$ :ppm, d<sub>6</sub>- DMSO, Referans:TMS)

Bileşik	a	B	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Butanol] ( <b>Id</b> )	6.95	6.87	6.90	7.42	7.38	7.49-7.56	7.49-7.56	7.49-7.56	7.38	7.33	7.18-7.21	7.18-7.21	7.18-7.21	7.33
	(d)	(t)	(d)	(t)	(d)	(m)	(m)	(m)	(d)	(t)	(m)	(m)	(m)	(t)
	(J=7.81)	(J=6.83-	(J=6.34)	(J=-6.83-	(J=6.83)	(3H)	(3H)	(3H)	(J=6.35)	(J=7.81)	(3H)	(3H)	(3H)	(J=7.81)
	(1H)	8.3)	(1H)	6.84)	(2H)				(2H)	(2H)				(2H)
		(1H)	(1H)											
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>I</sup> )Pentanol] ( <b>Ie</b> )	6.95	6.87	6.90	7.42	7.38	7.49-7.56	7.49-7.56	7.49-7.56	7.38	7.33	7.18-7.21	7.18-7.21	7.18-7.21	7.33
	(d)	(t)	(d)	(t)	(d)	(m)	(m)	(m)	(d)	(t)	(m)	(m)	(m)	(t)
	(J=8.3)	(J=6.83-	(J=5.85)	(J=-6.83-	(J=6.83)	(3H)	(3H)	(3H)	(J=6.83)	(J=7.32-	(3H)	(3H)	(3H)	(J=7.32-
	(1H)	8.3)	(1H)	6.84)	(2H)				(2H)	7.80)				7.80)
		(1H)	(1H)							(2H)				(2H)



**Şekil 4.29**  $L^{II}$  ligandına ait halka protonlarının harflerle gösterimi

**Tablo 4.21** L<sup>II</sup> komplekslerinin D grubu protonlarının harflerle gösterimi

Bileşik	D	Formüller
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Metanol] (IIa)	Metanol	
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Etanol] (IIb)	Etanol	
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Propanol] (IIc)	Propanol	
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> ) Butanol] (II d)	Butanol	
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Pentanol] (IIe)	Pentanol	
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Alilalkol] (II f)	Alilalkol	
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Piridin] (II g)	Piridin	
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )γ-Pikolin] (II h)	γ- Pikolin	
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )EGME] (II i)	Etilen Glikol Monometil Eter	
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Etil asetat] (II j)	Etil Asetat	
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )İsoamilalkol] (II k)	İsoamilalkol	

**Tablo 4.22** L<sup>II</sup> Ligandı ve Komplekslerinin <sup>1</sup>H-NMR Kimyasal Kayma Değerleri ( $\delta$ :ppm, d<sub>6</sub>-DMSO, Referans:TMS)

Bileşik	2-OH	NH-Ph	Alkol-OH	S- CH <sub>3</sub>	1	2	3	4	5
L <sup>II</sup>	13.02 (s) (1H)	8.6 (s) (1H)	-	2.65 (s) (3H)	-	-	-	-	-
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Metanol] (IIa)	-	-	4.12 (s) (1H)	1.95 (s) (3H)	3.16 (s) (3H)	-	-	-	-
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Etanol] (IIb)	-	-	4.32 (s) (1H)	1.95 (s) (3H)	3.41-3.45 (m) (2H)	1.05 (t) (J=6.83) (2H)	-	-	-
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Propanol] (IIc)	-	-	4.32 (s) (1H)	1.95 (s) (3H)	3.32-3.34 (m) (2H)	1.38- 1.42 (m) (2H)	0.82 (t) (J=7.32) (3H)	-	-
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> ) Butanol] (II d)	-	-	4.29 (s) (1H)	1.95 (s) (3H)	3.34-3.38 (m) (2H)	1.36- 1.39 (m) (2H)	1.27- 1.30 (m) (2H)	0.85 (t) (J=7.32) (3H)	-
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Pentanol] (IIe)	-	-	4.29 (s) (1H)	1.95 (s) (3H)	3.34-3.38 (m) (2H)	1.38- 1.41 (m) (2H)	1.23- 1.27 (m) (2H)	1.23- 1.27 (m) (2H)	0.85 (t) (J=6.83-7.32) (3H)

**Tablo 4.23** L<sup>II</sup> Ligandı ve Komplekslerinin <sup>1</sup>H-NMR Kimyasal Kayma Değerleri ( $\delta$ :ppm, d<sub>6</sub>-DMSO, Referans:TMS)

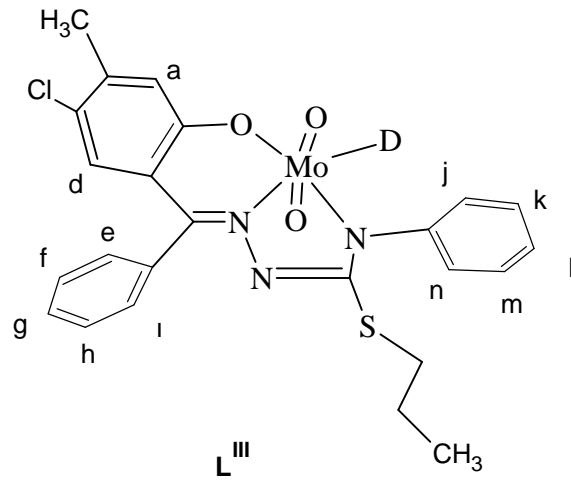
Bileşik	2-OH	NH-Ph	Alkol-OH	S- CH <sub>3</sub>	1	2	3	4	5
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Alilalkol] ( <b>II</b> f)	-	-	4.69	1.96	3.92	5.87-5.97	5.01		
			(t)	(s)	(t)	(m)	(d-d)		
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Alilalkol] ( <b>II</b> f)	-	-	(J=5.37-	(3H)	(J=4.88-	(1H)	(J=1.96-	-	-
			5.85)	(1H)	5.37)	(2H)	2.44)	(2H)	
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Piridin] ( <b>II</b> g)	-	-	-	1.96	8.56	7.35-7.36	7.77	7.35-7.36	8.56
			(s)	(3H)	(d)	(m)	(t)	(m)	(d)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Piridin] ( <b>II</b> g)	-	-	-	(J=7.33)	(2H)	(J=7.32-7.81)	(2H)	(J=7.33)	(2H)
			(2H)	(1H)	(2H)	(2H)			
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> ) $\gamma$ -Pikolin] ( <b>II</b> h)	-	-	-	1.96	8.41	7.20	2.30	7.20	8.41
			(s)	(3H)	(d)	(d)	(s)	(d)	(d)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> ) $\gamma$ -Pikolin] ( <b>II</b> h)	-	-	-	(J=5.86)	(2H)	(J=5.86)	(3H)	(J=5.86)	(J=5.86)
			(2H)	(2H)	(2H)	(2H)	(2H)		
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )EGME] ( <b>II</b> h)	-	-	4.55	1.96	3.47	3.47	3.23		
			(s)	(1H)	(s)	(3H)	(t)	(t)	(s)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )EGME] ( <b>II</b> h)	-	-	(J=4.89-5.36)	(2H)	(J=4.89-5.36)	(2H)	(3H)		
			(2H)	(2H)	(2H)	(2H)			
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Etil asetat] ( <b>II</b> j)	-	-	-	1.96	2.65	4.06	3.17		
			(s)	(3H)	(s)	(2H)	(q)	(d)	-
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Etil asetat] ( <b>II</b> j)	-	-	-	(3H)	(2H)	(2H)	(3H)		
			(2H)	(2H)	(2H)	(3H)			
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )İsoamilalkol] ( <b>II</b> k)	-	-	4.29	1.96	2.48-2.50	1.31	1.62-1.65	0.84	0.84
			(s)	(1H)	(s)	(3H)	(m)	(q)	(m)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )İsoamilalkol] ( <b>II</b> k)	-	-	(J=6.34)	(6H)	(J=6.34)	(6H)	(6H)	(J=6.34)	(J=6.34)
			(6H)	(6H)	(6H)	(6H)			

**Tablo 4.24** L<sup>II</sup> Ligandı ve Komplekslerinin Aromatik Hidrojenlerinin <sup>1</sup>H-NMR Kimyasal Kayma Değerleri ( $\delta$ :ppm, d<sub>6</sub>- DMSO, Referans:TMS)

Bileşik	a	b	d	e	f	g	h	ı	j	k	l	m	n
<b>L<sup>II</sup></b>	6.76	7.33	6.88	7.31	7.51-7.56	7.51-7.56	7.51-7.56	7.31	7.31	7.02	7.02	7.02	7.31
	(d)	(d)	(t)	(d)	(m)	(m)	(m)	(d)	(d)	(t)	(t)	(t)	(d)
	(J=2.92)	(J=2.44)	(J=7.32)	(4H)	(3H)	(3H)	(3H)	(4H)	(4H)	(J=7.32)	(J=7.32)	(J=7.32)	(4H)
	(1H)	(1H)	(1H)							(3H)	(3H)	(3H)	
<b>[MoO<sub>2</sub>(L<sup>II</sup>)Metanol]</b> <b>(IIa)</b>	6.79	7.45	6.99	7.40	7.51- 7.56	7.51- 7.56	7.51- 7.56	7.40	7.33	7.21	7.21	7.21	7.33
	(d)	(d-d)	(d)	(d)	(m)	(m)	(m)	(d)	(t)	(t)	(t)	(t)	(t)
	(J=2.44)	(J=2.44)	(J=8.79)	(J=6.83)	(3H)	(3H)	(3H)	(J=6.83)	(J=7.32-8.3)	(J=7.32)	(J=7.32)	(J=7.32)	(J=7.32-8.3)
	(1H)	(1H)	(1H)	(2H)				(2H)	(2H)	(3H)	(3H)	(3H)	(2H)
<b>[MoO<sub>2</sub>(L<sup>II</sup>)Etanol]</b> <b>(IIb)</b>	6.80	7.45	6.99	7.40	7.51- 7.57	7.51- 7.57	7.51- 7.57	7.40	7.33	7.21	7.21	7.21	7.33
	(d)	(d-d)	(d)	(d)	(m)	(m)	(m)	(d)	(t)	(t)	(t)	(t)	(t)
	(J=2.93)	(J=2.93)	(J=8.79)	(J=6.83)	(3H)	(3H)	(3H)	(J=6.83)	(J=7.81)	(J=7.32)	(J=7.32)	(J=7.32)	(J=7.81)
	(1H)	(1H)	(1H)	(2H)				(2H)	(2H)	(3H)	(3H)	(3H)	(2H)
<b>[MoO<sub>2</sub>(L<sup>II</sup>)Propanol]</b> <b>(IIc)</b>	6.79	7.45	6.99	7.40	7.51- 7.57	7.51- 7.57	7.51- 7.57	7.40	7.33	7.21	7.21	7.21	7.33
	(d)	(d-d)	(d)	(d)	(m)	(m)	(m)	(d)	(t)	(t)	(t)	(t)	(t)
	(J=2.44)	(J=2.93)	(J=8.79)	(J=6.83)	(3H)	(3H)	(3H)	(J=6.83)	(J=7.81)	(J=7.32)	(J=7.32)	(J=7.32)	(J=7.81)
	(1H)	(1H)	(1H)	(2H)				(2H)	(2H)	(3H)	(3H)	(3H)	(2H)
<b>[MoO<sub>2</sub>(L<sup>II</sup>)Butanol]</b> <b>(IIId)</b>	6.79	7.45	6.99	7.40	7.51- 7.57	7.51- 7.57	7.51- 7.57	7.40	7.33	7.21	7.21	7.21	7.33
	(d)	(d-d)	(d)	(d)	(m)	(m)	(m)	(d)	(t)	(t)	(t)	(t)	(t)
	(J=2.93)	(J=2.44)	(J=8.79)	(J=6.83)	(3H)	(3H)	(3H)	(J=6.83)	(J=7.32-8.3)	(J=7.32)	(J=7.32)	(J=7.32)	(J=7.32-8.3)
	(1H)	(1H)	(1H)	(2H)				(2H)	(2H)	(3H)	(3H)	(3H)	(2H)
<b>[MoO<sub>2</sub>(L<sup>II</sup>)Pentanol]</b> <b>(IIe)</b>	6.79	7.45	6.99	7.40	7.51- 7.57	7.51- 7.57	7.51- 7.57	7.40	7.33	7.21	7.21	7.21	7.33
	(d)	(d-d)	(d)	(d)	(m)	(m)	(m)	(d)	(t)	(t)	(t)	(t)	(t)
	(J=2.93)	(J=2.44)	(J=8.79)	(J=6.83)	(3H)	(3H)	(3H)	(J=6.83)	(J=7.32-8.3)	(J=7.32)	(J=7.32)	(J=7.32)	(J=7.32-8.3)
	(1H)	(1H)	(1H)	(2H)				(2H)	(2H)	(3H)	(3H)	(3H)	(2H)

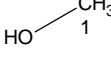
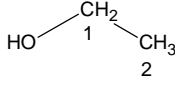
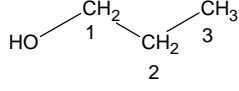
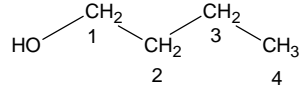
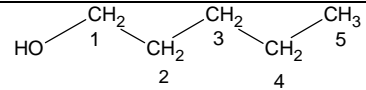
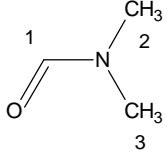
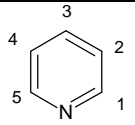
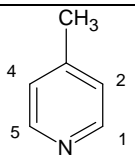
**Tablo 4.25** L<sup>II</sup> Ligandı ve Komplekslerinin Aromatik Hidrojenlerinin <sup>1</sup>H-NMR Kimyasal Kayma Değerleri (δ:ppm, d<sub>6</sub>-DMSO, Referans:TMS)

Bileşik	a	b	d	e	f	g	h	ı	j	k	l	m	n
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Alilalkol] (II f)	6.79	7.45	6.99	7.40	7.50- 7.57	7.50- 7.57	7.50- 7.57	7.40	7.33	7.20	7.20	7.20	7.33
	(d)	(d-d)	(d)	(d)	(m)	(m)	(m)	(d)	(t)	(t)	(t)	(t)	(t)
	(J=2.92)	(J=2.93)	(J=8.79)	(J=6.83)	(3H)	(3H)	(3H)	(J=6.83)	(J=7.32- 8.30)	(J=7.81)	(J=7.81)	(J=7.81)	(J=7.32- 8.30)
	(1H)	(1H)	(1H)	(2H)				(2H)	(2H)	(3H)	(3H)	(3H)	(2H)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Piridin] (II g)	6.79	7.45	6.99	7.40	7.50- 7.56	7.50- 7.56	7.50- 7.56	7.40	7.33	7.20	7.20	7.20	7.33
	(d)	(d-d)	(d)	(d)	(m)	(m)	(m)	(d)	(t)	(t)	(t)	(t)	(t)
	(J=2.44)	(J=2.44)	(J=8.78)	(J=6.34)	(3H)	(3H)	(3H)	(J=6.34)	(J=7.32- 8.30)	(J=8.3)	(J=8.3)	(J=8.3)	(J=7.32- 8.30)
	(1H)	(1H)	(1H)	(2H)				(2H)	(2H)	(3H)	(3H)	(3H)	(2H)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )γ-Pikolin] (II h)	6.79	7.45	6.99	7.40	7.50- 7.57	7.50- 7.57	7.50- 7.57	7.40	7.33	7.20	7.20	7.20	7.33
	(d)	(d-d)	(d)	(d)	(m)	(m)	(m)	(d)	(t)	(t)	(t)	(t)	(t)
	(J=2.44)	(J=2.93)	(J=8.79)	(J=6.83)	(3H)	(3H)	(3H)	(J=6.83)	(J=7.32- 8.30)(2H)	(J=8.3)	(J=8.3)	(J=8.3)	(J=7.32- 8.30)(2H)
	(1H)	(1H)	(1H)	(2H)				(2H)	(2H)	(3H)	(3H)	(3H)	(2H)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )EGME] (II i)	6.79	7.45	6.99	7.40	7.50- 7.57	7.50- 7.57	7.50- 7.57	7.40	7.33	7.20	7.20	7.20	7.33
	(d)	(d-d)	(d)	(d)	(m)	(m)	(m)	(d)	(t)	(t)	(t)	(t)	(t)
	(J=2.44)	(J=2.44)	(J=8.79)	(J=6.83)	(3H)	(3H)	(3H)	(J=6.83)	(J=7.32- 8.30)	(J=8.3)	(J=8.3)	(J=8.3)	(J=7.32- 8.30)
	(1H)	(1H)	(1H)	(2H)				(2H)	(2H)	(3H)	(3H)	(3H)	(2H)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Etil asetat] (II j)	6.80	7.45	6.99	7.40	7.51- 7.57	7.51- 7.57	7.51- 7.57	7.40	7.33	7.20	7.20	7.20	7.33
	(s)	(d-d)	(s)	(d)	(m)	(m)	(m)	(d)	(t)	(t)	(t)	(t)	(t)
	(J=2.93)	(J=2.93)	(J=8.78)	(J=6.83)	(3H)	(3H)	(3H)	(J=6.83)	(J=7.81)	(J=8.3)	(J=8.3)	(J=8.3)	(J=7.81)
	(1H)	(1H)	(1H)	(2H)				(2H)	(2H)	(3H)	(3H)	(3H)	(2H)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )İsoamilalkol] (II k)	6.79	7.44	6.99	7.40	7.51- 7.57	7.51- 7.57	7.51- 7.57	7.40	7.33	7.20	7.20	7.20	7.33
	(d)	(d-d)	(d)	(d)	(m)	(m)	(m)	(d)	(t)	(t)	(t)	(t)	(t)
	(J=2.44)	(J=2.44)	(J=8.79)	(J=6.83)	(3H)	(3H)	(3H)	(J=6.83)	(J=7.81)	(J=8.3)	(J=8.3)	(J=8.3)	(J=7.81)
	(1H)	(1H)	(1H)	(2H)				(2H)	(2H)	(3H)	(3H)	(3H)	(2H)



Şekil 4.30  $L^{III}$  ligandına ait halka protonlarının harflerle gösterimi

**Tablo 4.26** L<sup>III</sup> komplekslerinin D grubu protonlarının harflerle gösterimi

Bileşik	D	Formüller
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Metanol](IIIa)	Metanol	
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Etanol] (IIIb)	Etanol	
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Propanol] (IIIc)	Propanol	
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> ) Butanol] (III d)	Butanol	
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Pentanol] (IIIe)	Pentanol	
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )DMF] (III f)	DMF	
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Piridin] (III g)	Piridin	
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> ) γ-Pikolin] (III h)	γ- Pikolin	

**Tablo 4.27** L<sup>III</sup> Ligandı ve Komplekslerinin <sup>1</sup>H-NMR Kimyasal Kayma Değerleri ( $\delta$ :ppm, d<sub>6</sub>-DMSO, Referans:TMS)

Bileşik	2-OH	NH-Ph	Alkol-OH	4-CH <sub>3</sub>	S-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	S-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	S-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	1	2	3	4	5
L <sup>III</sup>	13.11 (s) (1H)	8.84 (s) (1H)	-	2.29 (s) (3H)	3.17 (t) (J=7.32-6.84) (2H)	1.59-1.63 (m) (2H)	0.97 (t) (J=7.32) (3H)	-	-	-	-	-
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Metanol](IIIa)	-	-	4.07 (s) (1H)	2.28 (s) (3H)	1.22-1.26 (m) (2H)	1.22-1.26 (m) (2H)	0.56 (t) (J=7.32) (3H)	3.17 (d) (J=4.88) (3H)	-	-	-	-
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Etanol] (IIIb)	-	-	4.32 (s) (1H)	2.28 (s) (3H)	1.22-1.26 (m) (2H)	1.22-1.26 (m) (2H)	0.56 (t) (J=7.32) (3H)	3.44 (q) (2H)	1.05 (t) (J=7.32-6.83) (3H)	-	-	-
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Propanol](IIIc)	-	-	4.40 (t) (J=5.37-4.88) (1H)	2.35 (s) (3H)	1.29-1.33 (m) (2H)	1.29-1.33 (m) (2H)	0.63 (t) (J=6.84-7.8) (3H)	3.40-3.42 (m) (2H)	1.46-1.50 (m) (2H)	0.90 (t) (J=7.32-7.8) (3H)	-	-

**Tablo 4.28** L<sup>III</sup> Ligandı ve Komplekslerinin <sup>1</sup>H-NMR Kimyasal Kayma Değerleri ( $\delta$ :ppm, d<sub>6</sub>-DMSO, Referans:TMS)

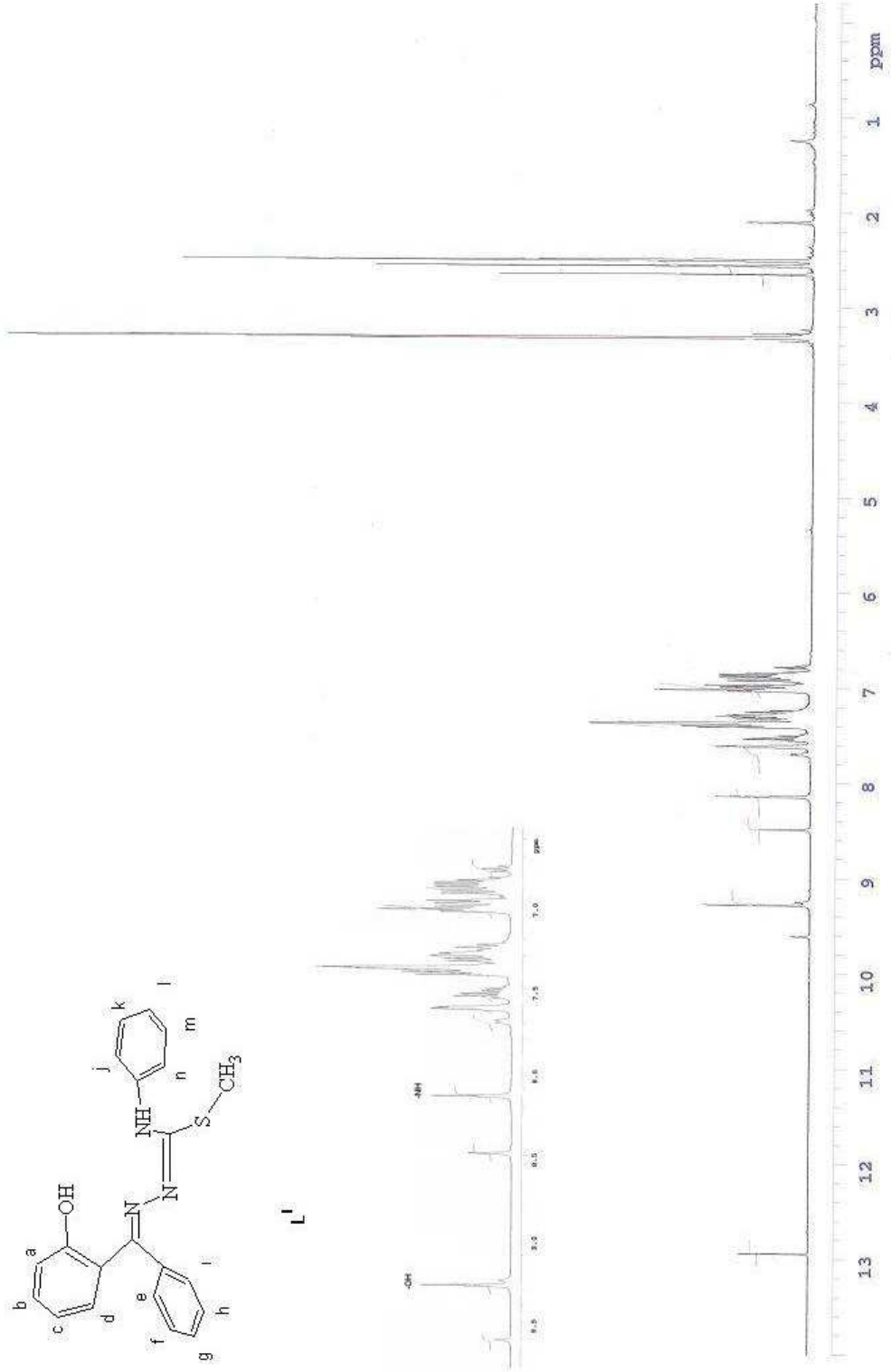
Bileşik	2-OH	NH- Ph	Alkol-OH	4-CH <sub>3</sub>	S-CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub>	S-CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub>	S-CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub>	1	2	3	4	5
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> ) Butanol] ( <b>III</b> d)	-	-	4.36 (t) (J=5.36-4.88) (1H)	2.35 (s) (3H)	1.29-1.38 (m) (2H)	1.29-1.38 (m) (2H)	0.63 (t) (J=7.32) (3H)	3.45 (q) (2H)	1.44-1.47 (m) (2H)	1.44-1.47 (m) (2H)	0.93 (t) (J=7.32) (3H)	-
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Pentanol] ( <b>III</b> e)	-	-	4.28 (t) (J=5.37-4.88) (1H)	2.28 (s) (3H)	1.40 (t) (J=7.32-6.34) (2H)	1.21-1.26 (m) (2H)	0.56 (t) (J=7.32) (3H)	3.37 (q) (2H)	1.21-1.26 (m) (2H)	1.21-1.26 (m) (2H)	1.21-1.26 (m) (2H)	0.85 (t) (J=6.35-6.83) (3H)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )DMF] ( <b>III</b> f)	-	-	-	2.28 (s) (3H)	1.21-1.26 (m) (2H)	1.21-1.26 (m) (2H)	0.56 (t) (J=6.83-7.81) (3H)	7.94 (s) (1H)	2.88 (s) (3H)	2.72 (s) (3H)	-	-
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Piridin] ( <b>III</b> g)	-	-	-	2.35 (s) (3H)	1.29-1.33 (m) (2H)	1.29-1.33 (m) (2H)	0.63 (t) (J=7.32) (3H)	8.64 (d) (J=3.90) (1H)	7.58-7.64 (m) (1H)	7.85 (t) (J=7.32- 7.81) (1H)	7.58-7.64 (m) (1H)	8.64 (d) (J=3.90) (1H)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> ) $\gamma$ -Pikolin] ( <b>III</b> h)	-	-	-	2.35 (s) (3H)	1.29-1.33 (m) (2H)	1.29-1.33 (m) (2H)	0.63 (t) (J=7.32) (3H)	8.48 (d) (J=5.37) (1H)	7.28 (d) (J=3.91) (1H)	2.38 (s) (3H)	7.28 (d) (J=3.91) (1H)	8.48 (d) (J=5.37) (1H)

**Tablo 4.29** L<sup>III</sup> Ligandı ve Komplekslerinin Aromatik Hidrojenlerinin <sup>1</sup>H-NMR Kimyasal Kayma Değerleri ( $\delta$ :ppm, d<sub>6</sub>- DMSO, Referans:TMS)

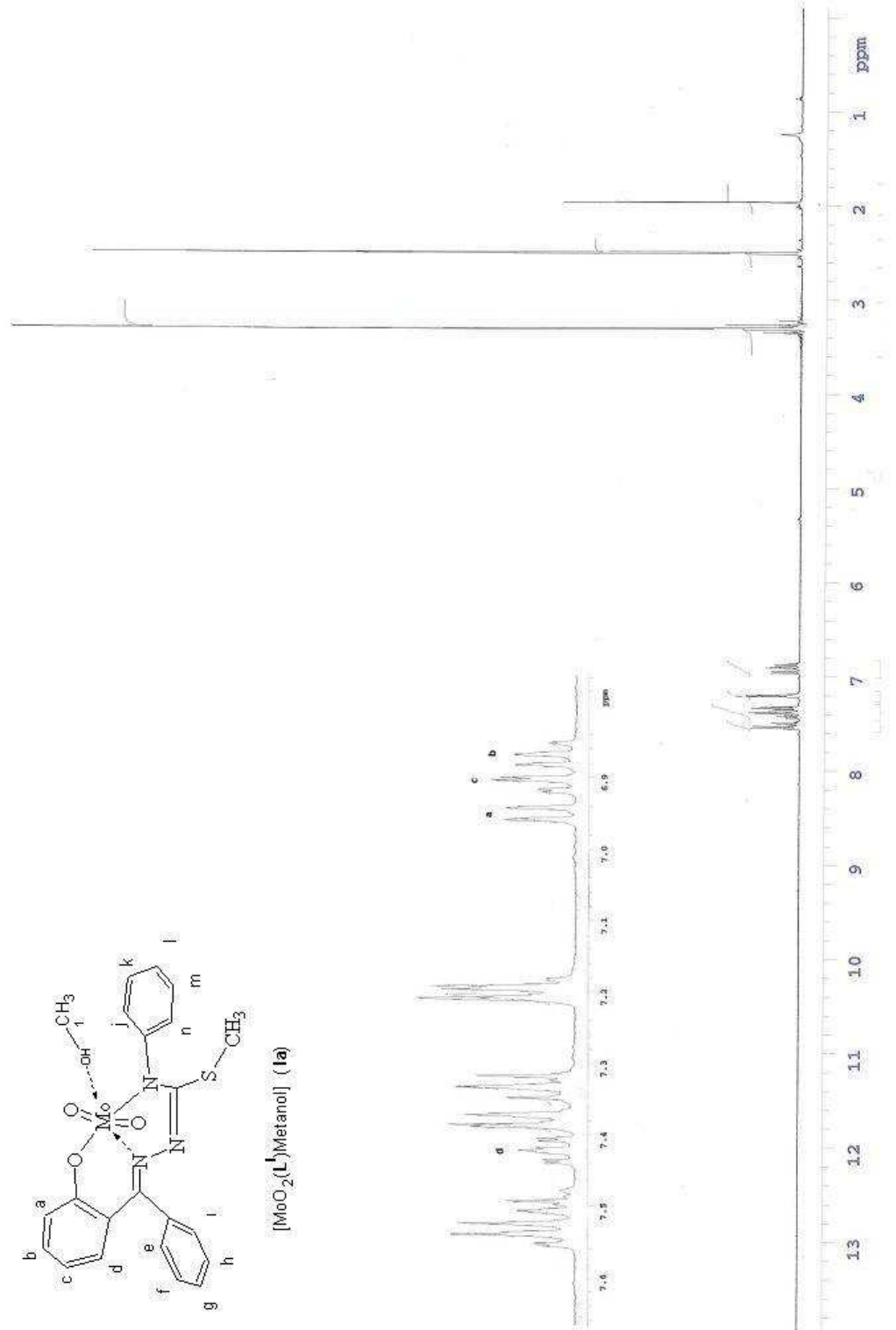
Bileşik	a	d	e	f	g	h	ı	j	k	l	m	n
L <sup>III</sup>	6.74	7.02	7.30	7.50-7.56	7.50-7.56	7.50-7.56	7.30	7.30	6.99	6.84	6.99	7.30
	(s)	(s)	(d)	(m)	(m)	(m)	(d)	(d)	(t)	(t)	(t)	(d)
	(1H)	(1H)	(4H)	(3H)	(3H)	(3H)	(4H)	(4H)	(J=7.32-8.3) (2H)	(J=7.32) (1H)	(J=7.32-8.3) (2H)	(4H)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Metanol](IIIa)	6.77	6.99	7.36	7.51-7.57	7.51-7.57	7.51-7.57	7.36	7.32	7.18	7.18	7.18	7.32
	(s)	(s)	(d)	(m)	(m)	(m)	(d)	(t)	(t)	(t)	(t)	(t)
	(1H)	(1H)	(J=6.84) (2H)	(3H)	(3H)	(3H)	(J=6.84) (2H)	(J=7.32- 8.3) (2H)	(J=8.3) (3H)	(J=8.3) (3H)	(J=8.3) (3H)	(J=7.32- 8.3) (2H)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Etanol] (IIIb)	6.77	6.99	7.36	7.51-7.57	7.51-7.57	7.51-7.57	7.36	7.32	7.18	7.18	7.18	7.32
	(s)	(s)	(d)	(m)	(m)	(m)	(d)	(t)	(t)	(t)	(t)	(t)
	(1H)	(1H)	(J=6.84) (2H)	(3H)	(3H)	(3H)	(J=6.84) (2H)	(J=7.32- 8.3) (2H)	(J=7.32) (3H)	(J=7.32) (3H)	(J=7.32) (3H)	(J=7.32- 8.3) (2H)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Propanol] (IIIc)	6.84	7.07	7.43	7.58-7.64	7.58-7.64	7.58-7.64	7.43	7.39	7.25	7.25	7.25	7.39
	(s)	(s)	(d)	(m)	(m)	(m)	(d)	(t)	(t)	(t)	(t)	(t)
	(1H)	(1H)	(J=6.84) (2H)	(3H)	(3H)	(3H)	(J=6.84) (2H)	(J=7.32- 8.3) (2H)	(J=8.3) (3H)	(J=8.3) (3H)	(J=8.3) (3H)	(J=7.32- 8.3) (2H)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> ) Butanol] (III d)	6.84	7.07	7.44	7.58-7.64	7.58-7.64	7.58-7.64	7.44	7.39	7.25	7.25	7.25	7.39
	(s)	(s)	(d)	(m)	(m)	(m)	(d)	(t)	(t)	(t)	(t)	(t)
	(1H)	(1H)	(J=6.83) (2H)	(3H)	(3H)	(3H)	(J=6.83) (2H)	(J=7.81) (2H)	(J=8.3) (3H)	(J=8.3) (3H)	(J=8.3) (3H)	(J=7.81) (2H)

**Tablo 4.30** L<sup>III</sup> Ligandı ve Komplekslerinin Aromatik Hidrojenlerinin <sup>1</sup>H-NMR Kimyasal Kayma Değerleri ( $\delta$ :ppm, d<sub>6</sub>-DMSO, Referans:TMS)

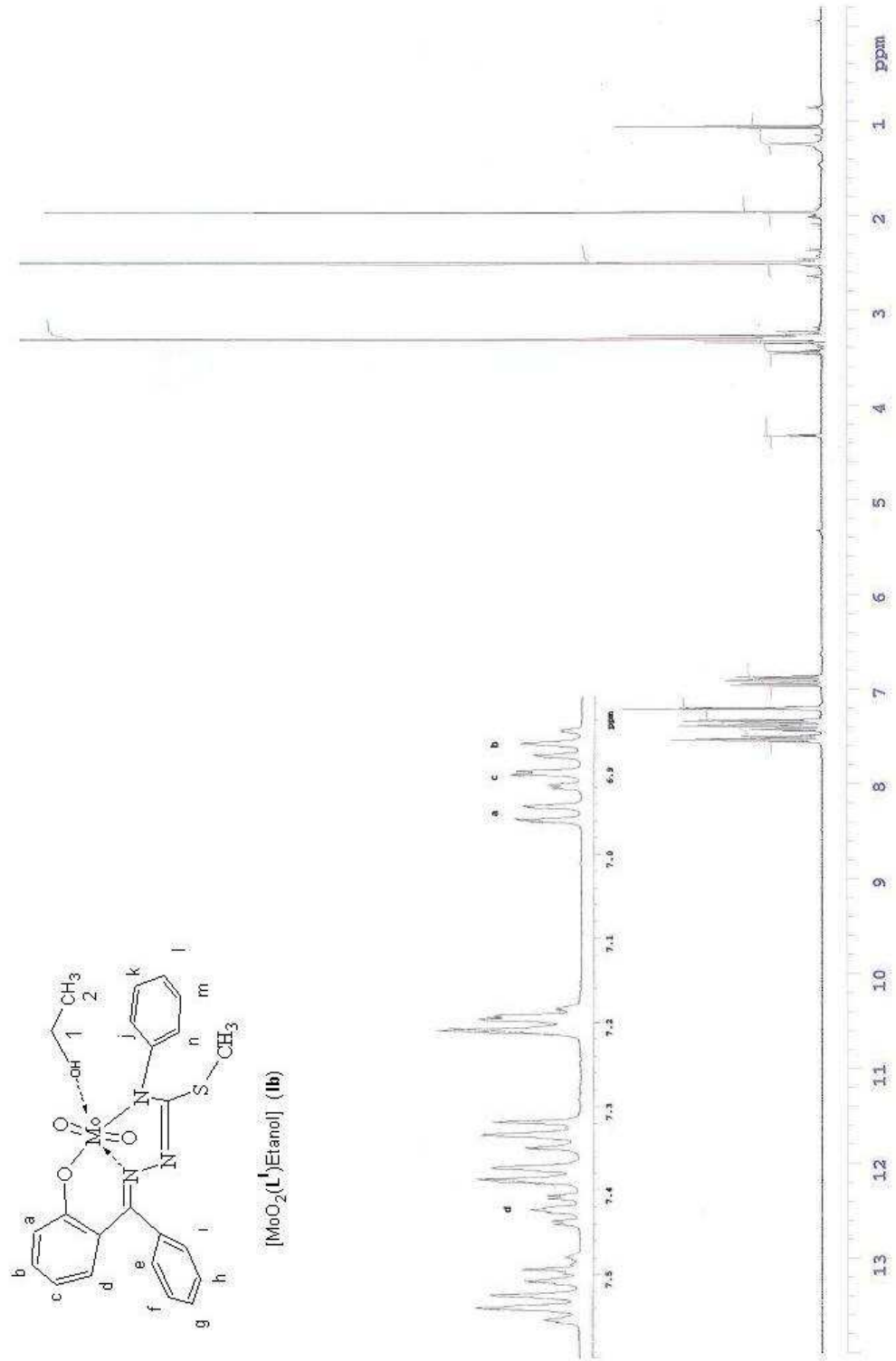
Bileşik	a	d	e	f	g	h	ı	j	k	l	m	n
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Pentanol] ( <b>IIIe</b> )	6.76	6.99	7.36	7.51-7.55	7.51-7.55	7.51-7.55	7.36	7.31	7.18	7.18	7.18	7.31
	(s)	(s)	(d)	(m)	(m)	(m)	(d)	(t)	(t)	(t)	(t)	(t)
	(1H)	(1H)	(J=6.84) (2H)	(3H)	(3H)	(3H)	(J=6.84) (2H)	(J=7.32- 8.3) (2H)	(J=8.3) (3H)	(J=8.3) (3H)	(J=8.3) (3H)	(J=7.32- 8.3) (2H)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )DMF] ( <b>IIIf</b> )	6.76	6.99	7.36	7.51-7.57	7.51-7.57	7.51-7.57	7.36	7.32	7.18	7.18	7.18	7.32
	(s)	(s)	(d)	(m)	(m)	(m)	(d)	(t)	(t)	(t)	(t)	(t)
	(1H)	(1H)	(J=6.84) (2H)	(3H)	(3H)	(3H)	(J=6.84) (2H)	(J=7.32- 8.3) (2H)	(J=7.32-8.3) (3H)	(J=7.32-8.3) (3H)	(J=7.32-8.3) (3H)	(J=7.32- 8.3) (2H)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Piridin] ( <b>IIIg</b> )	6.84	7.07	7.43	7.58-7.64	7.58-7.64	7.58-7.64	7.43	7.39	7.25	7.25	7.25	7.39
	(s)	(s)	(d)	(m)	(m)	(m)	(d)	(t)	(t)	(t)	(t)	(t)
	(1H)	(1H)	(J=6.84) (2H)	(3H)	(3H)	(3H)	(J=6.84) (2H)	(J=7.32- 8.3) (2H)	(J=8.3) (3H)	(J=8.3) (3H)	(J=8.3) (3H)	(J=7.32- 8.3) (2H)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> ) $\gamma$ -Pikolin] ( <b>IIIh</b> )	6.84	7.07	7.43	7.57-7.64	7.57-7.64	7.57-7.64	7.43	7.39	7.25	7.25	7.25	7.39
	(s)	(s)	(d)	(m)	(m)	(m)	(d)	(t)	(t)	(t)	(t)	(t)
	(1H)	(1H)	(J=6.84) (2H)	(3H)	(3H)	(3H)	(J=6.84) (2H)	(J=7.32- 8.3) (2H)	(J=8.3) (3H)	(J=8.3) (3H)	(J=8.3) (3H)	(J=7.32- 8.3) (2H)



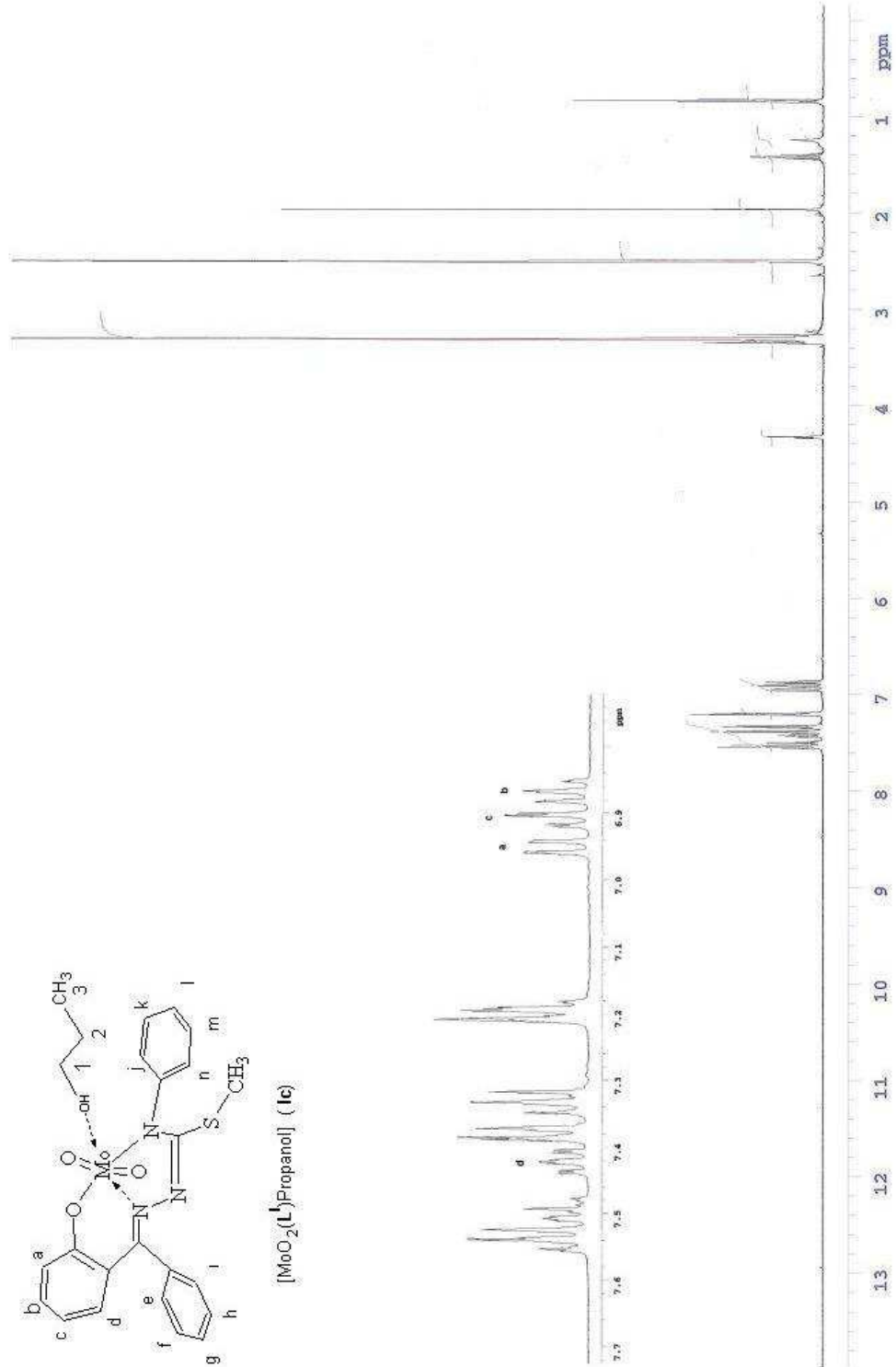
**Şekil 4.31**  $L^1$  Ligandının  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu (Çözücü:  $\text{DMSO-}d_6$ , Referans:TMS)



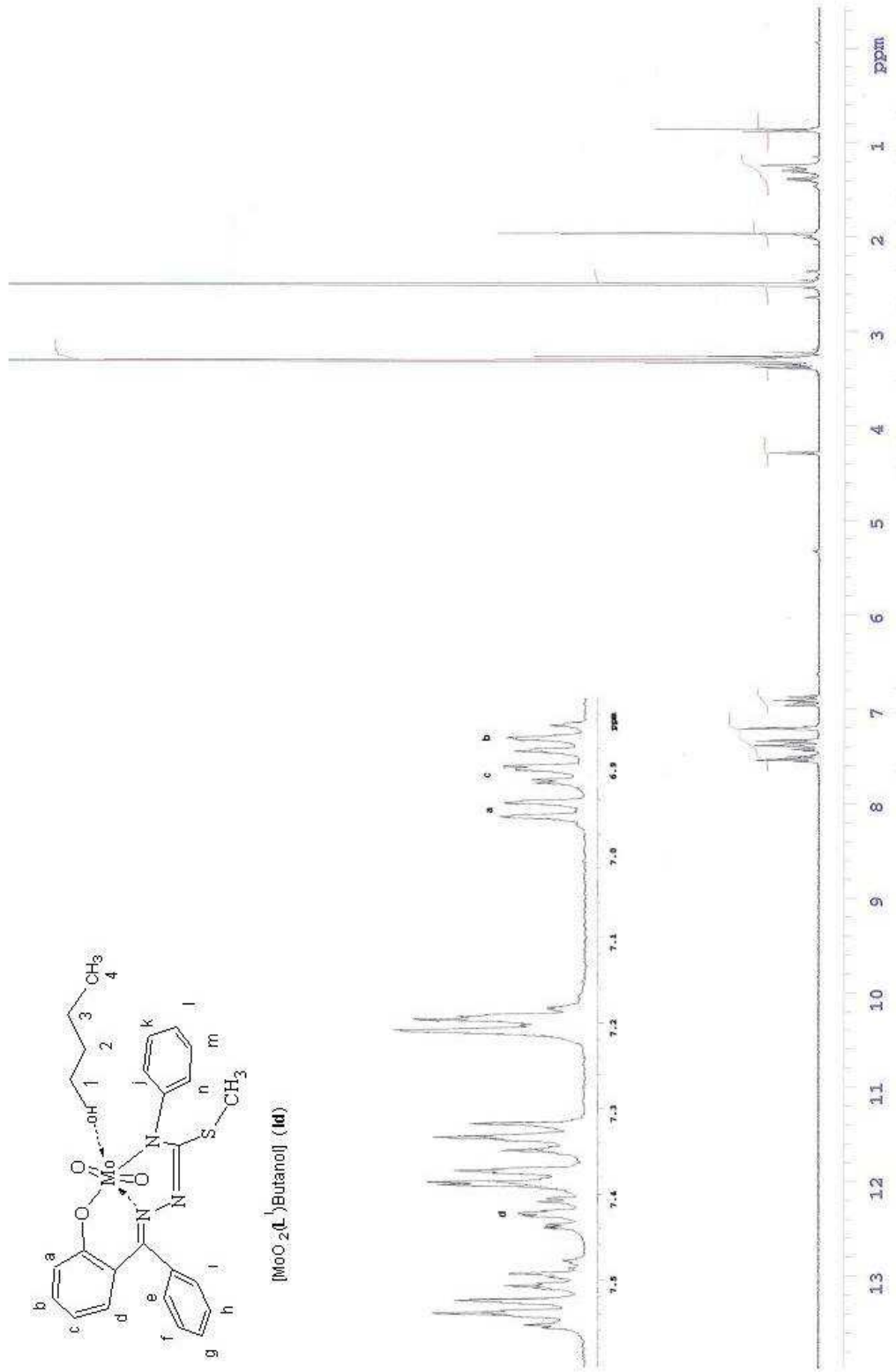
**Şekil 4.32**  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)\text{Metanol}]$  (**1a**) Kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu (Çözücü  $\text{DMSO-}d_6$ , Referans:TMS)



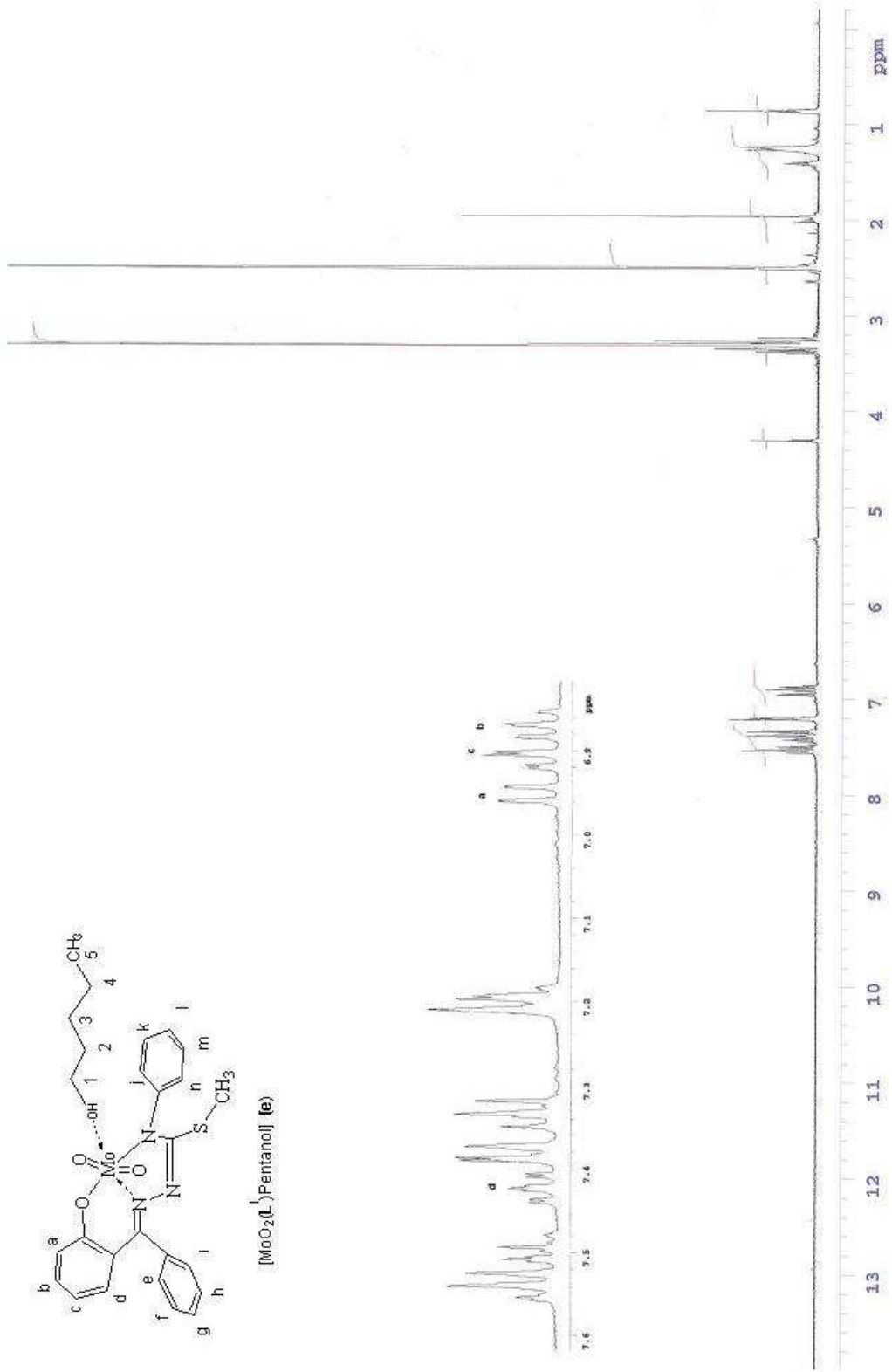
**Şekil 4.33**  $\text{MoO}_2(\text{L})\text{Etanol}$  (**Ib**) Kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu (Çözücü:  $\text{DMSO-}d_6$ , Referans: TMS)



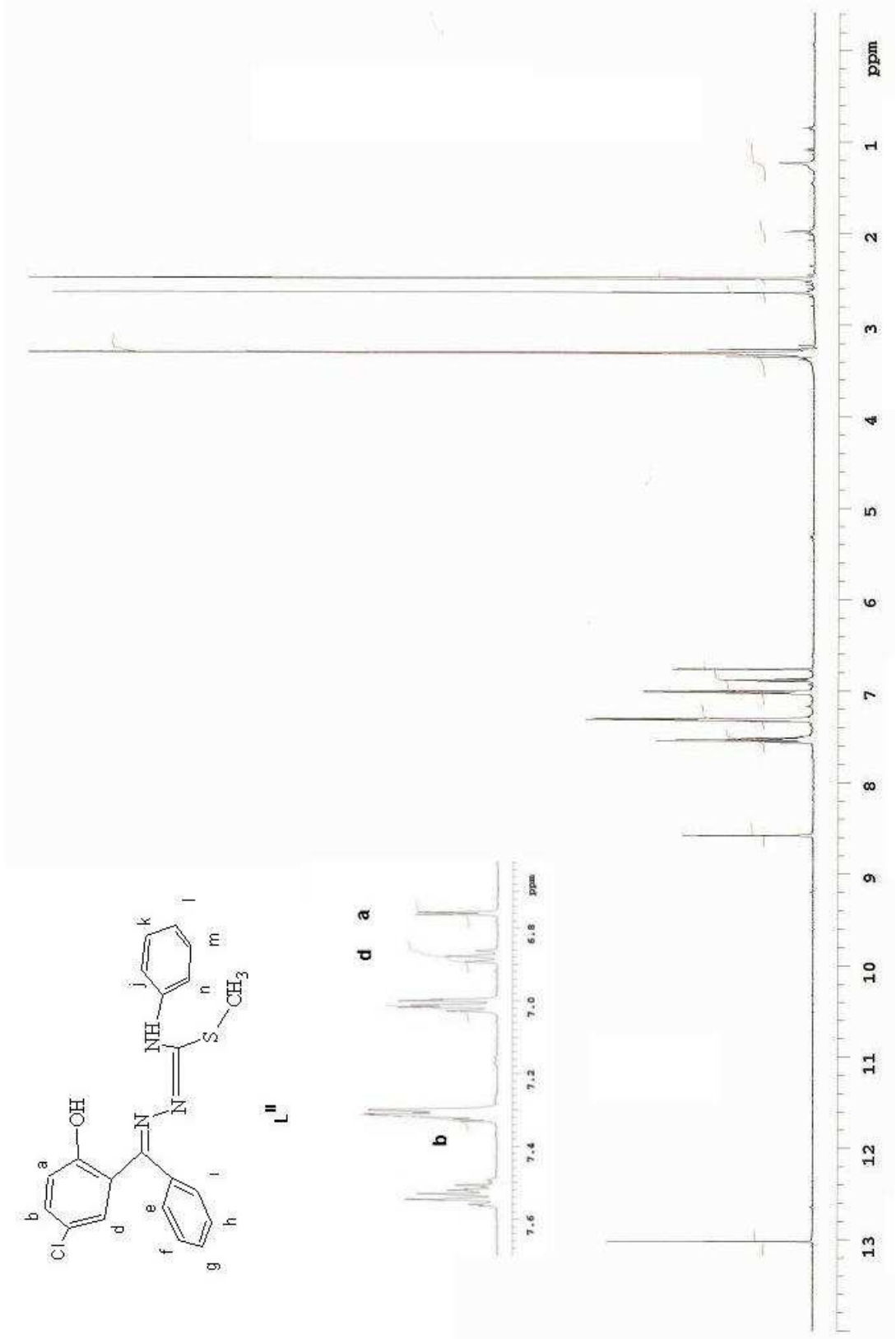
**Şekil 4.34**  $\text{MoO}_2(\text{L})\text{Propanol}$  (**Ic**) Kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu (Çözücü:  $\text{DMSO-}d_6$ , Referans: TMS)



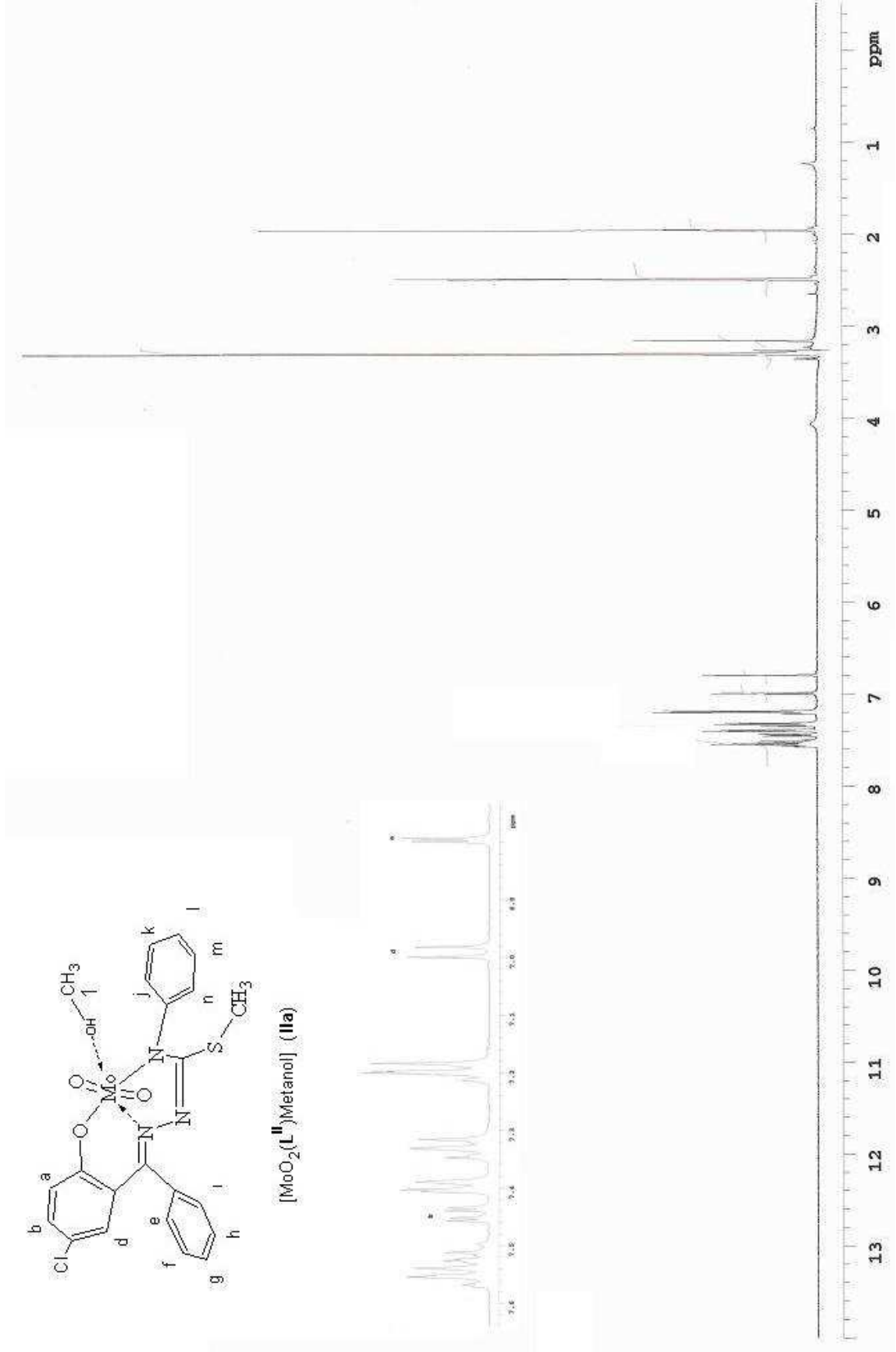
**Şekil 4.35**  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)\text{Butanol}]$  (**Id**) Kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu  
(Çözücü:  $\text{DMSO-}d_6$ , Referans:TMS)



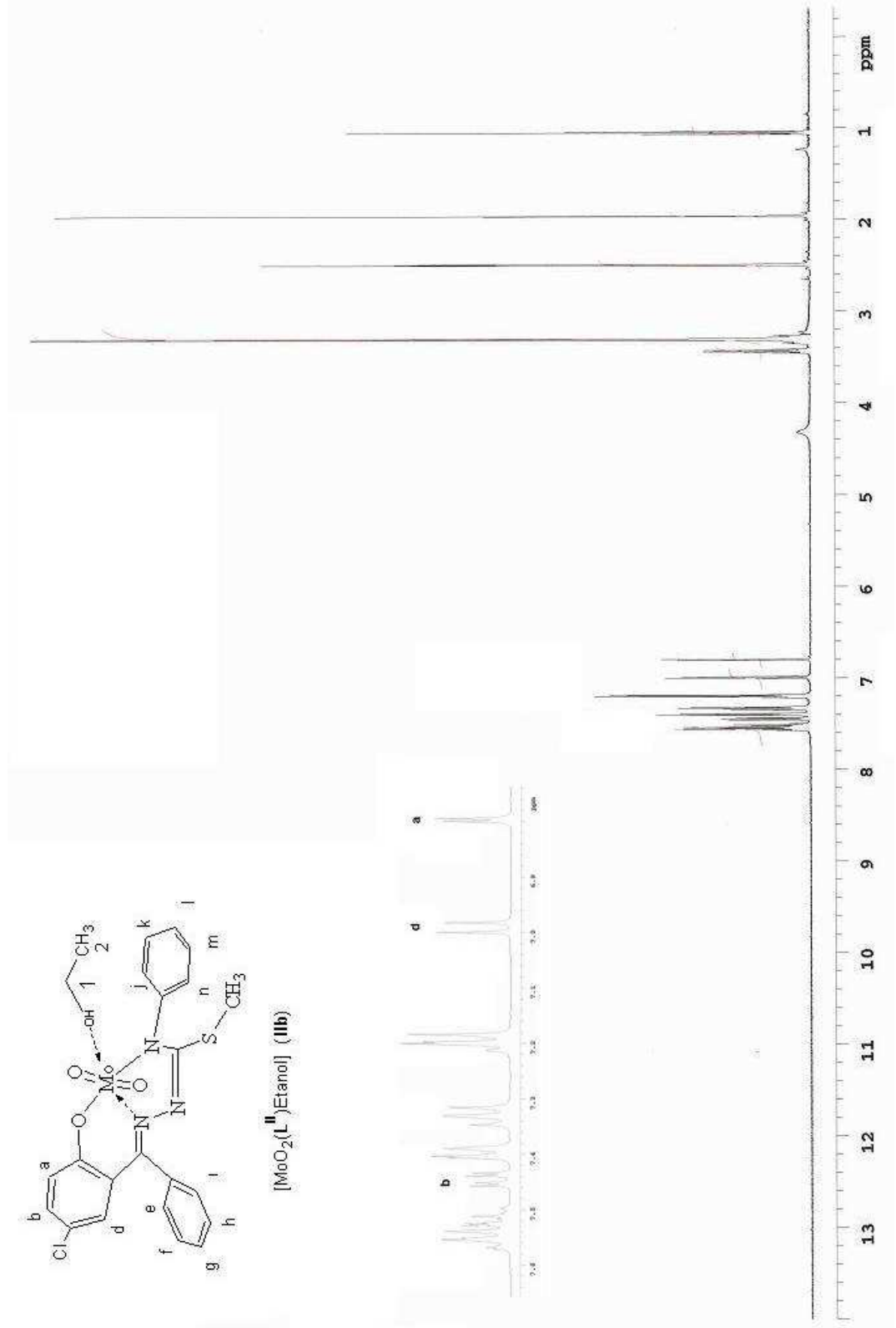
**Şekil 4.36**  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)\text{Pentanol}]$  (**Ie**) Kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu (Çözücü:  $\text{DMSO-}d_6$ , Referans: TMS)



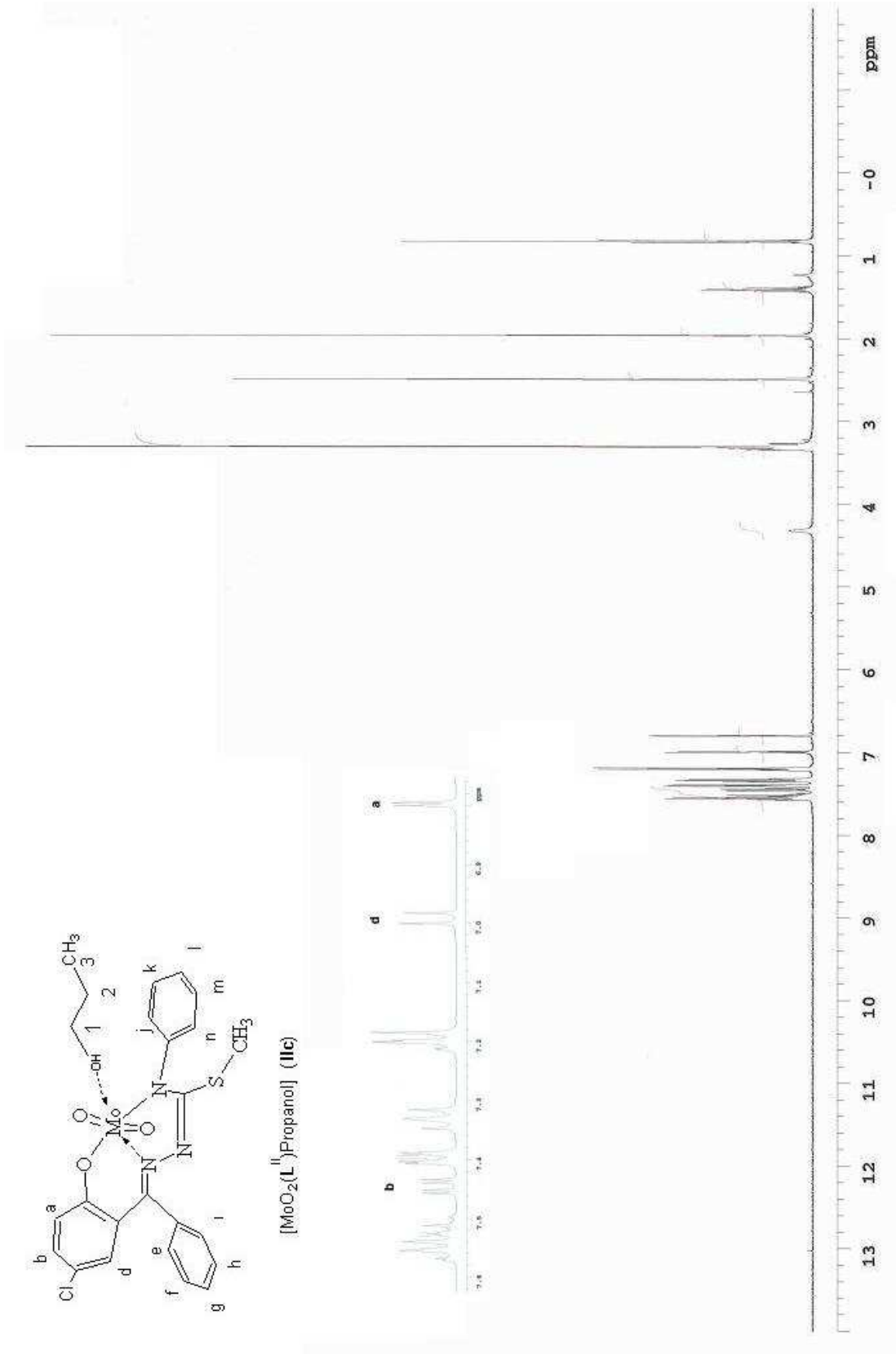
Şekil 4.37  $L^{II}$  Ligandının  $^1H$ -NMR Spektrumu (Çözücü: DMSO- $d_6$ , Referans:TMS)



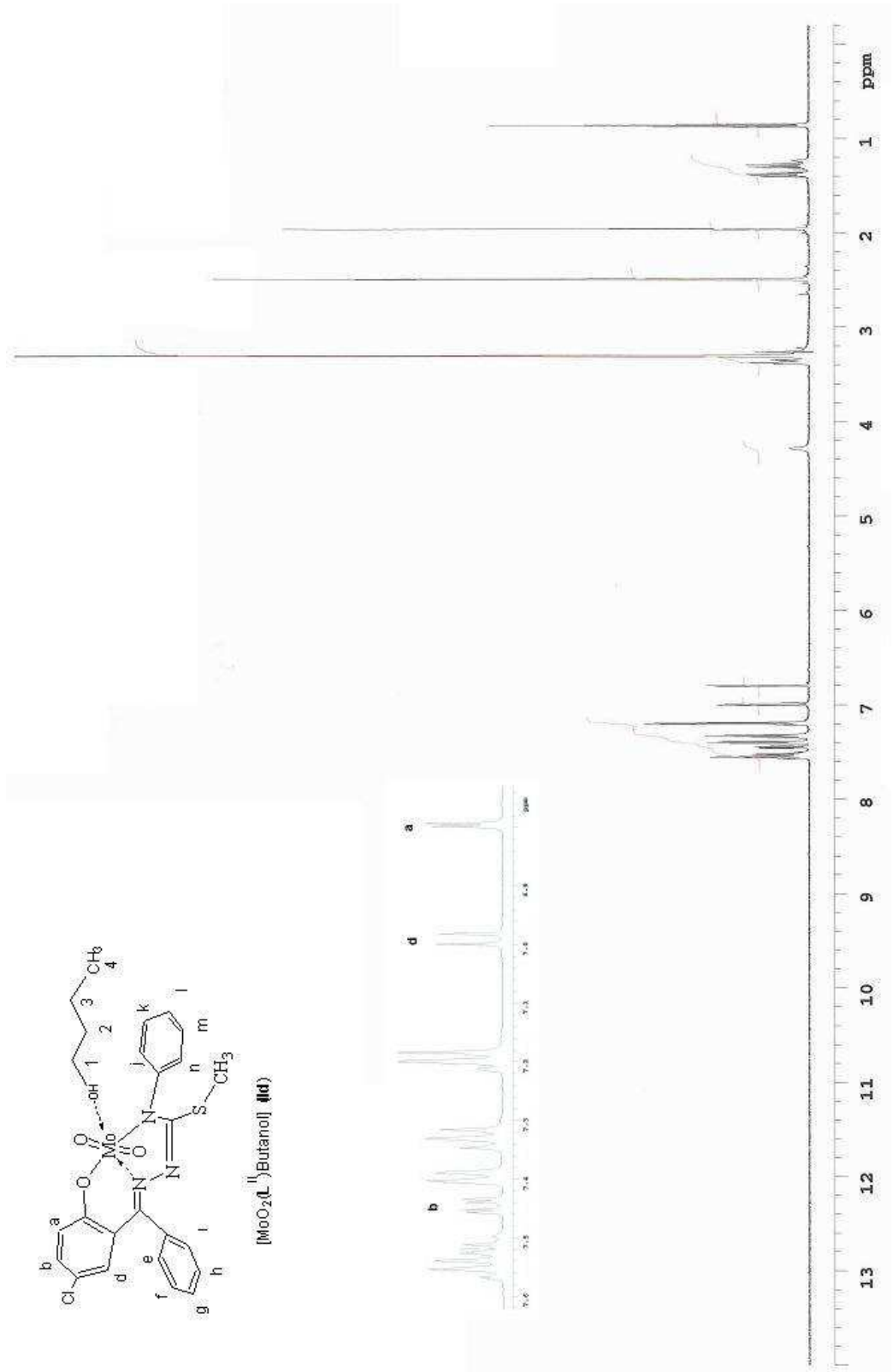
**Şekil 4.38**  $[\text{MoO}_2(\text{L})\text{Metanol}]$  (**IIa**) Kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu (Çözücü:  $\text{DMSO-}d_6$ , Referans:TMS)



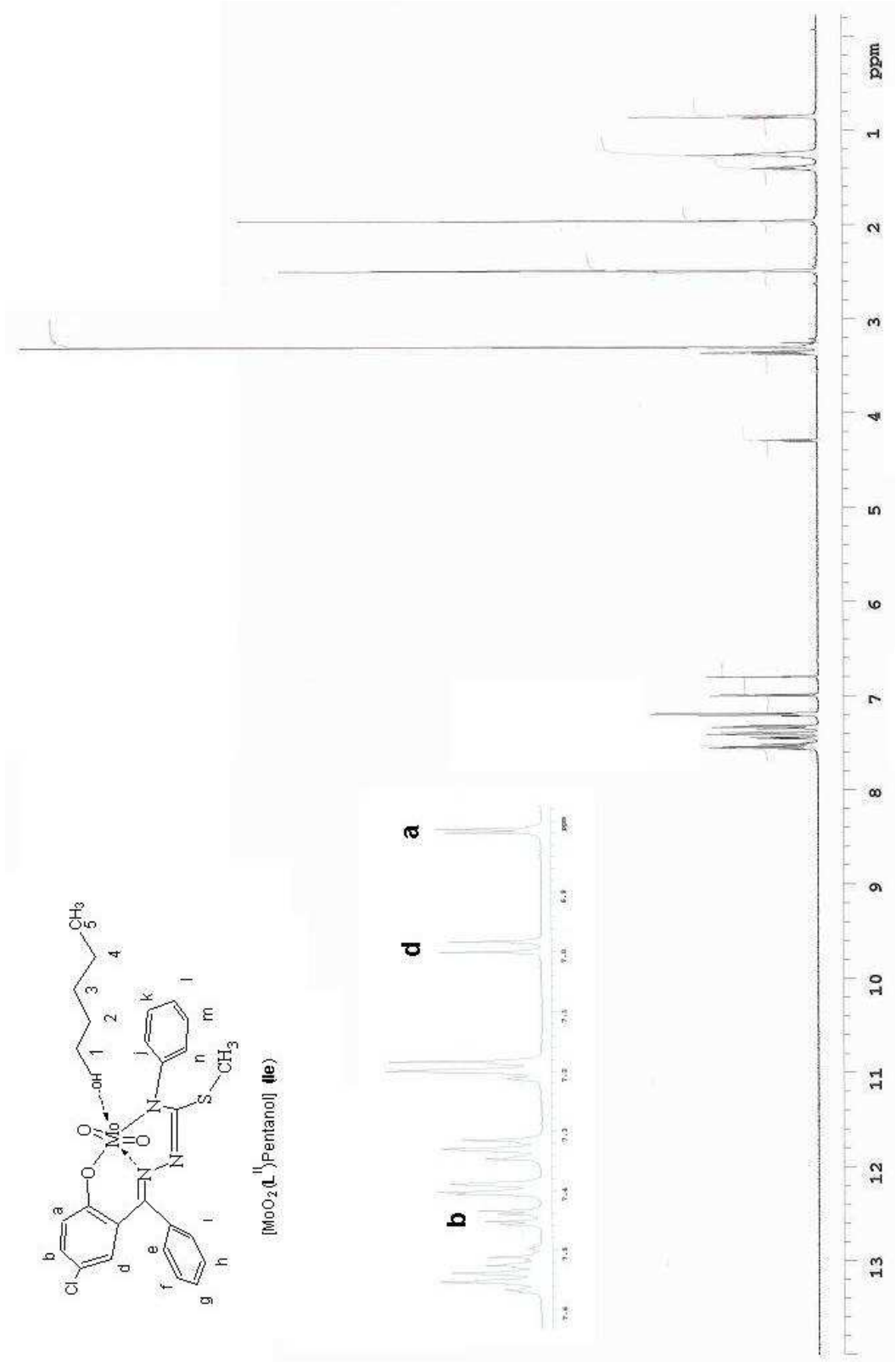
**Şekil 4.39**  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})\text{Etanol}]$  (**IIb**) Kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu  
(Çözücü:  $\text{DMSO-}d_6$ , Referans:TMS)



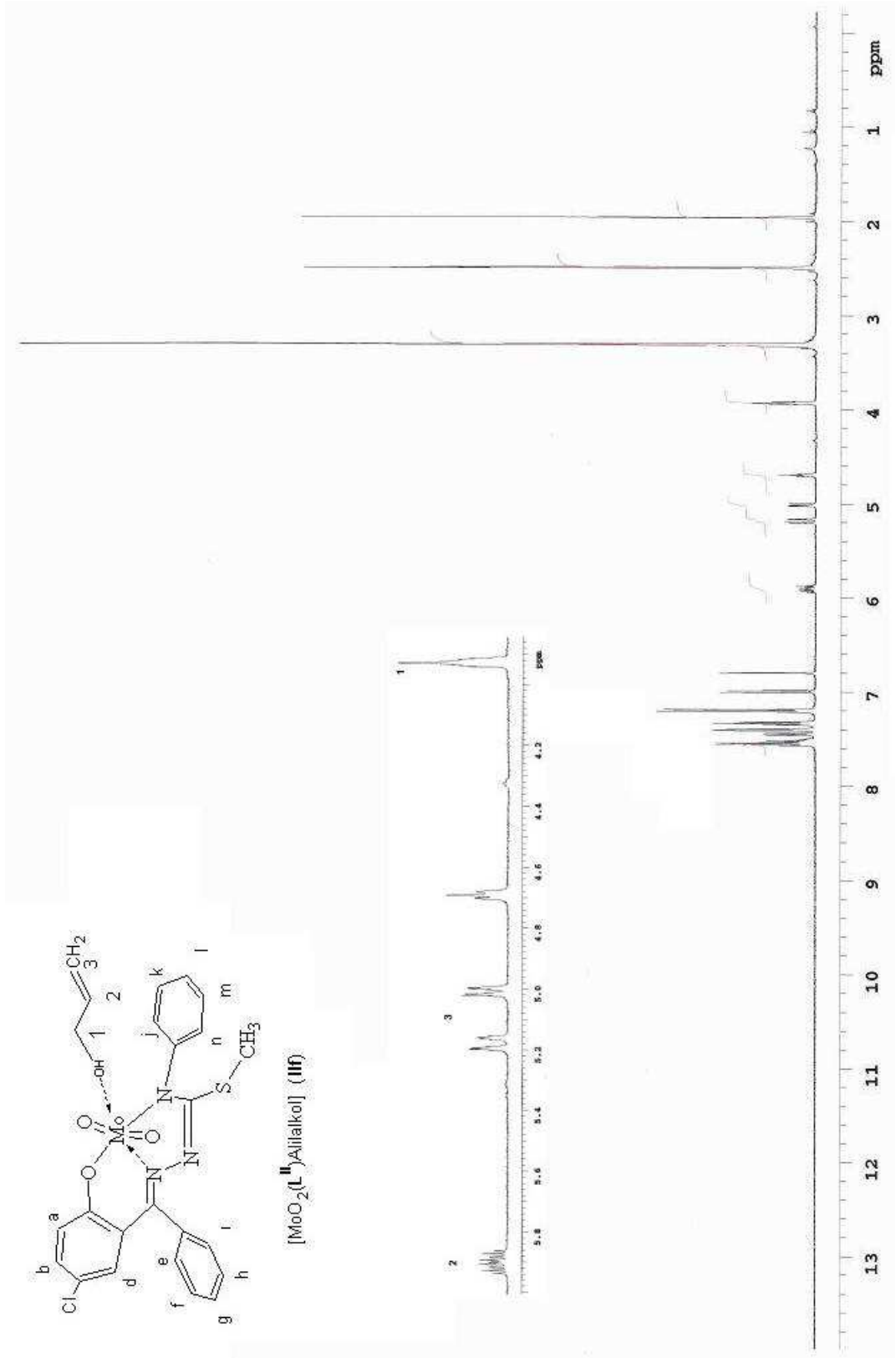
**Şekil 4.40**  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})\text{Propanol}]$  (**IIc**) Kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu (Çözücü:  $\text{DMSO-}d_6$ , Referans:TMS)



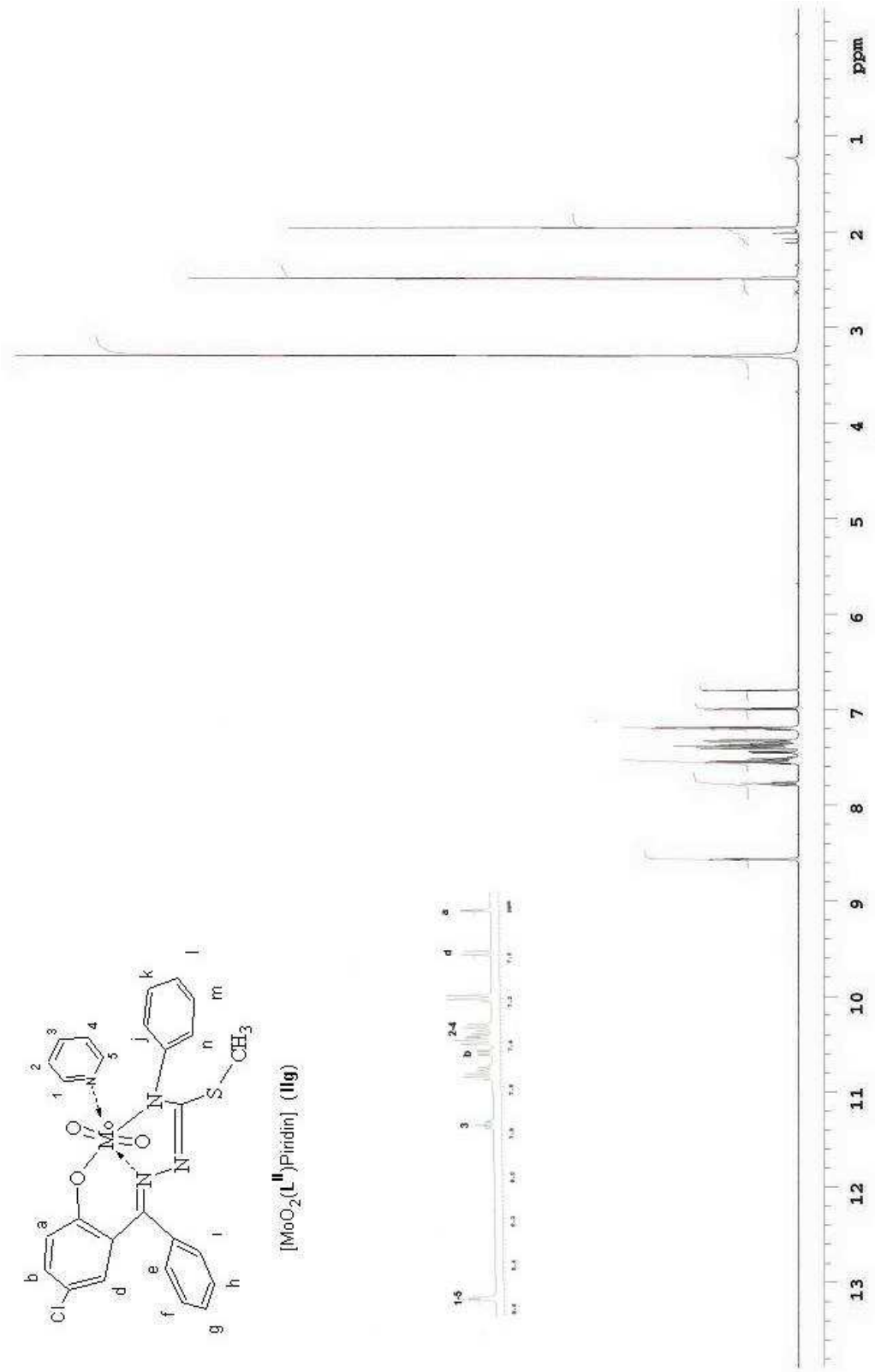
**Şekil 4.41**  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})\text{Butanol}]$  (IIId) Kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu (Çözücü:  $\text{DMSO-}d_6$ , Referans:TMS)



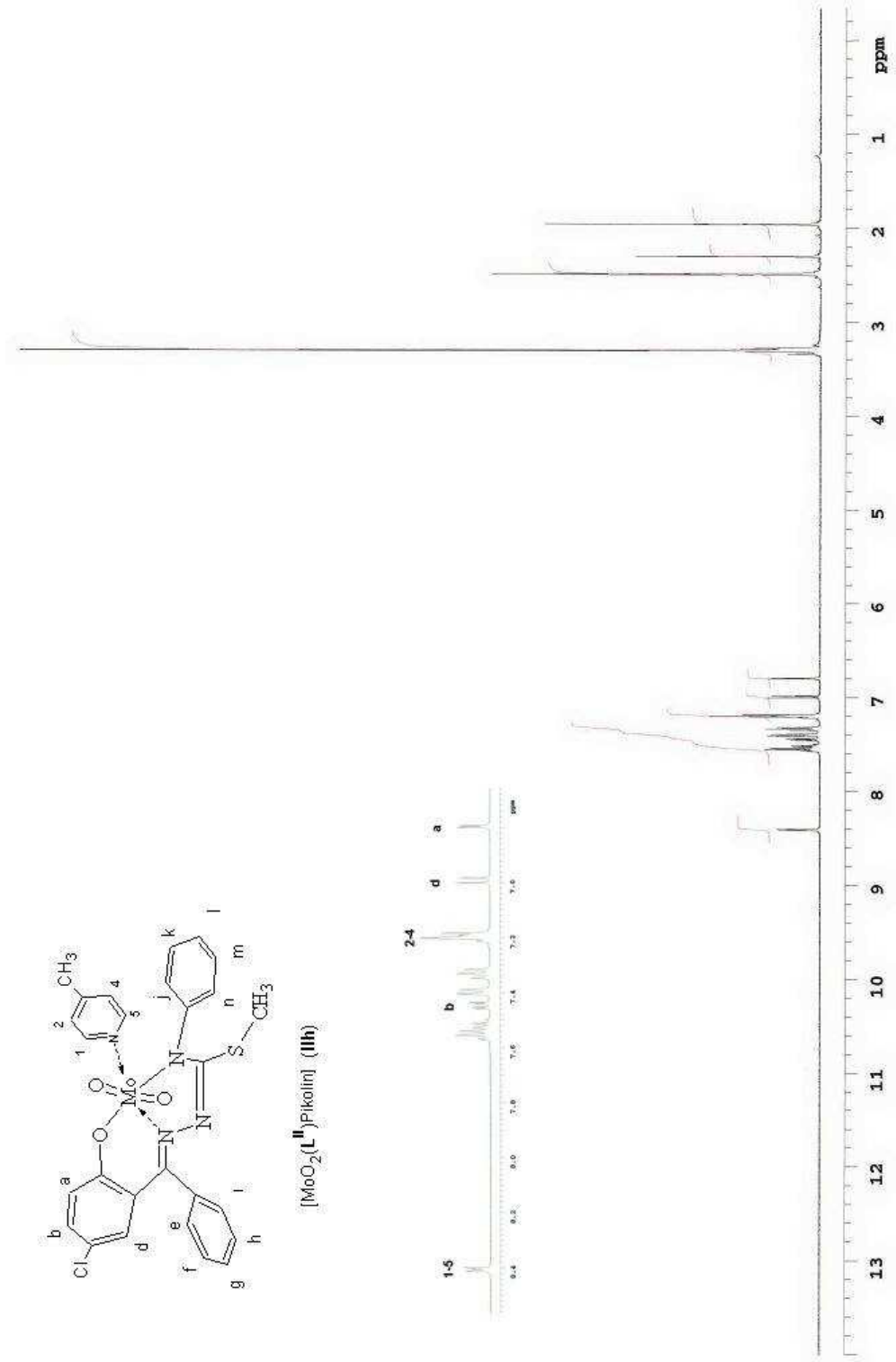
**Şekil 4.42**  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})\text{Pentanol}]$  (**IIe**) Kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu  
(Çözücü:  $\text{DMSO-}d_6$ , Referans:TMS)



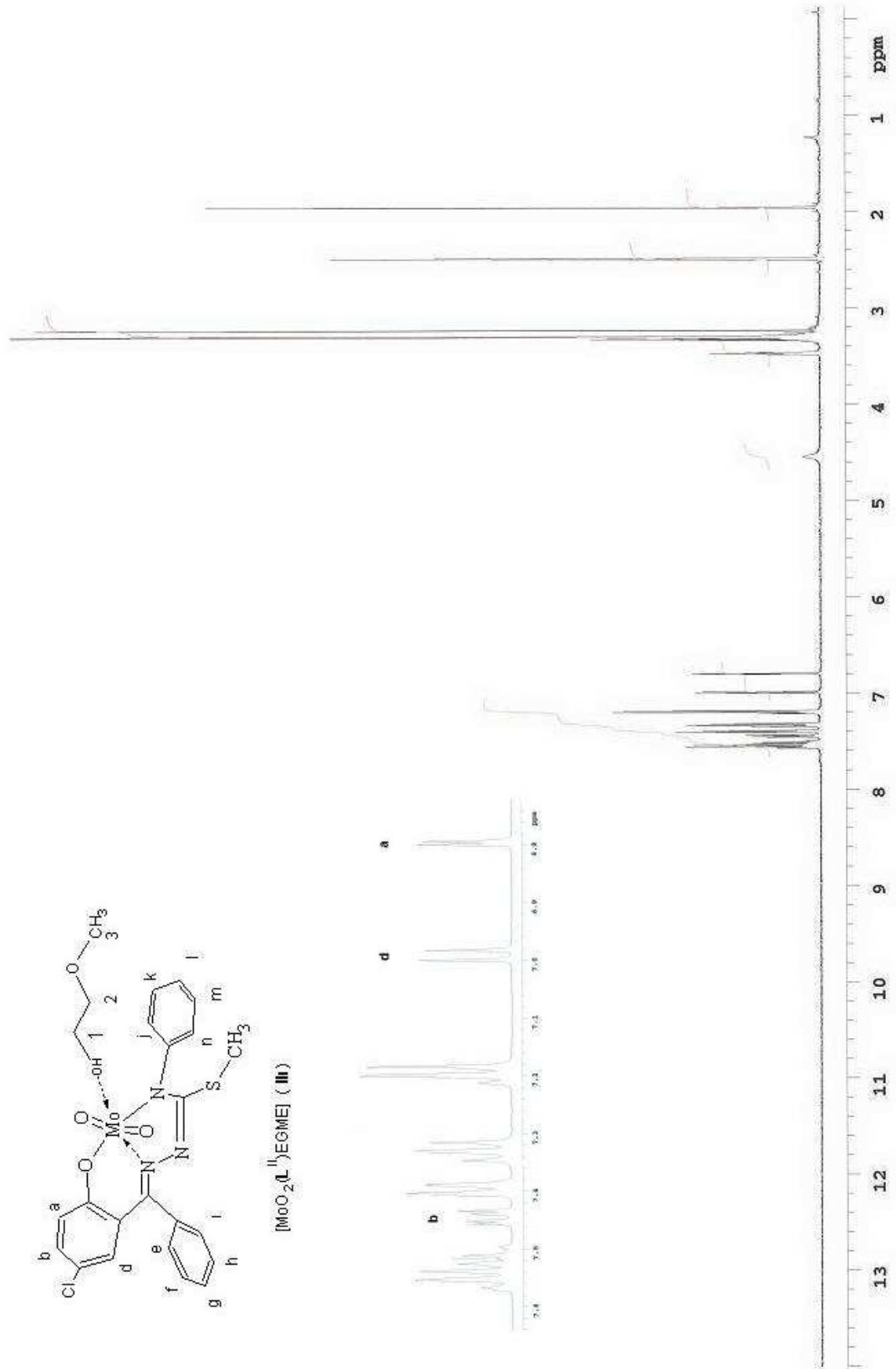
**Şekil 4.43**  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})\text{Alilalkol}]$  (**IIf**) Kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu (Çözücü:  $\text{DMSO-}d_6$ , Referans:TMS)



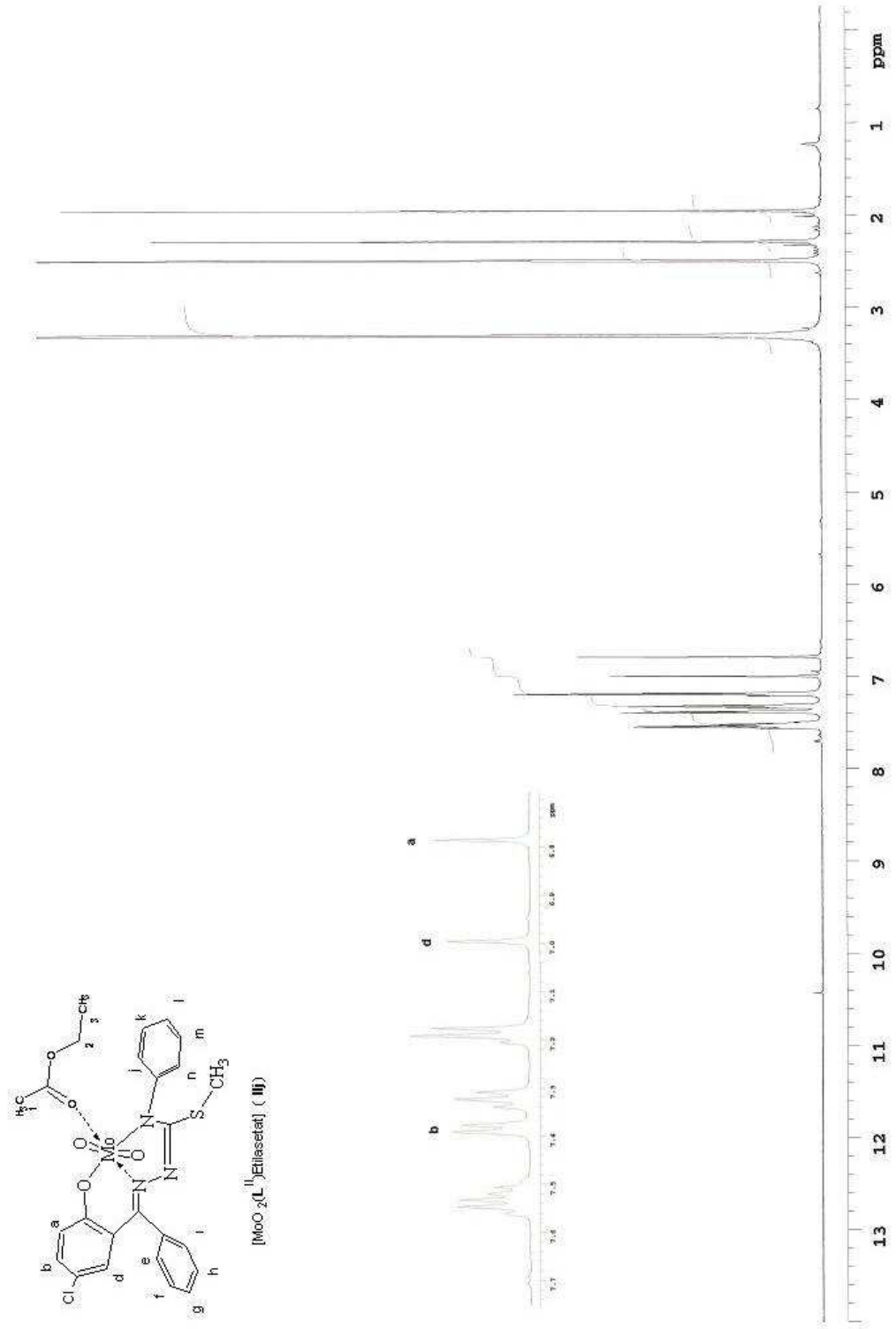
**Şekil 4.44**  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})\text{Piridin}]$  (IIg) Kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu (Çözücü  $\text{DMSO-}d_6$ , Referans:TMS)



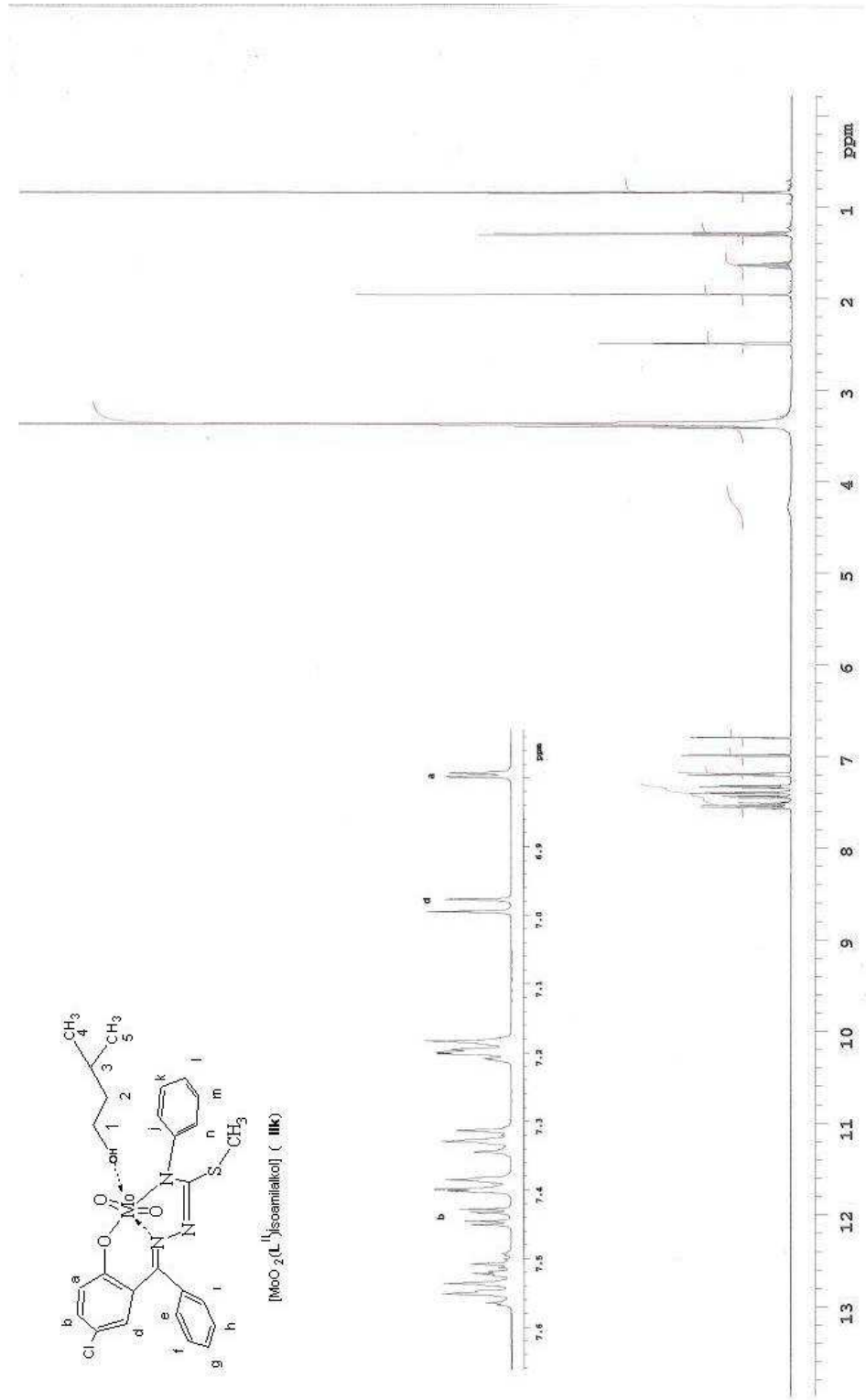
**Şekil 4.45**  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})\gamma\text{-Pikolin}]$  (IIIh) Kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu (Çözücü:  $\text{DMSO-}d_6$ , Referans:TMS)



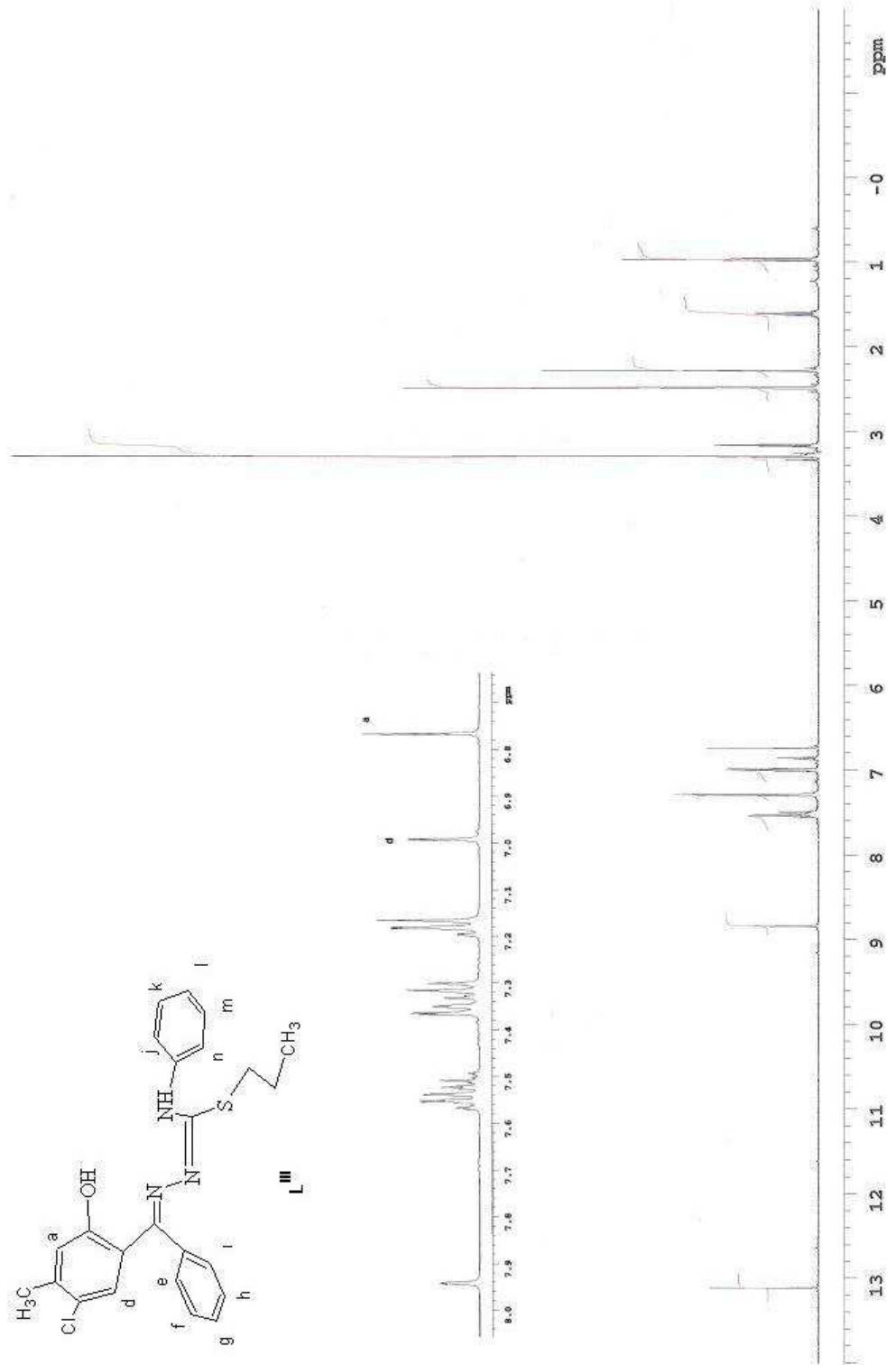
**Şekil 4.46**  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})\text{EGME}]$  (III) Kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu  
(Çözücü:  $\text{DMSO-}d_6$ , Referans:TMS)



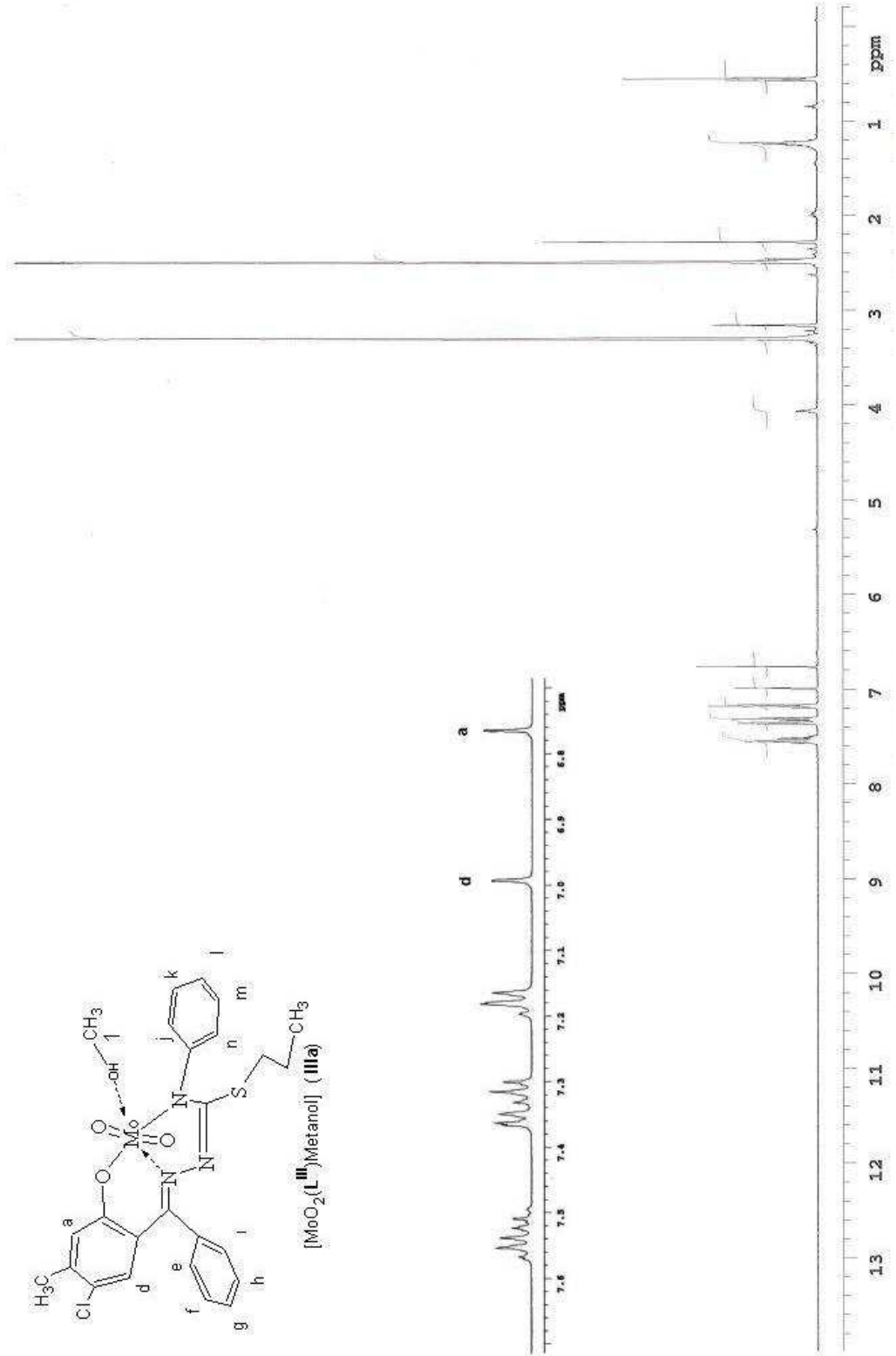
**Şekil 4.47**  $[\text{MoO}_2(\text{L})\text{Etilasetat}]$  (IIj) Kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu (Çözücü: DMSO- $d_6$ , Referans:TMS)



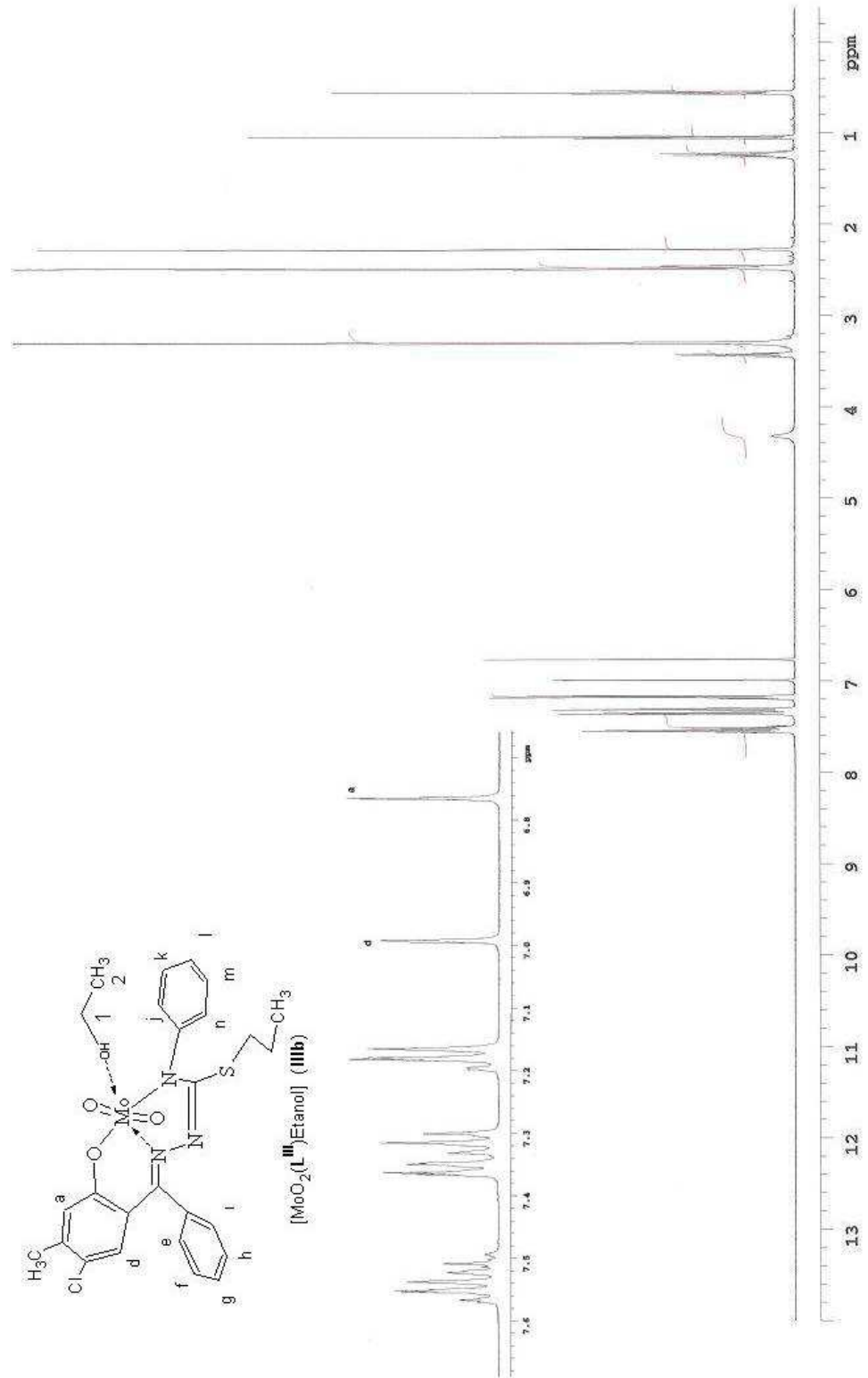
**Şekil 4.48**  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})\text{İsoamilalkol}]$  (IIIk) Kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu (Çözücü  $\text{DMSO-}d_6$ , Referans:TMS)



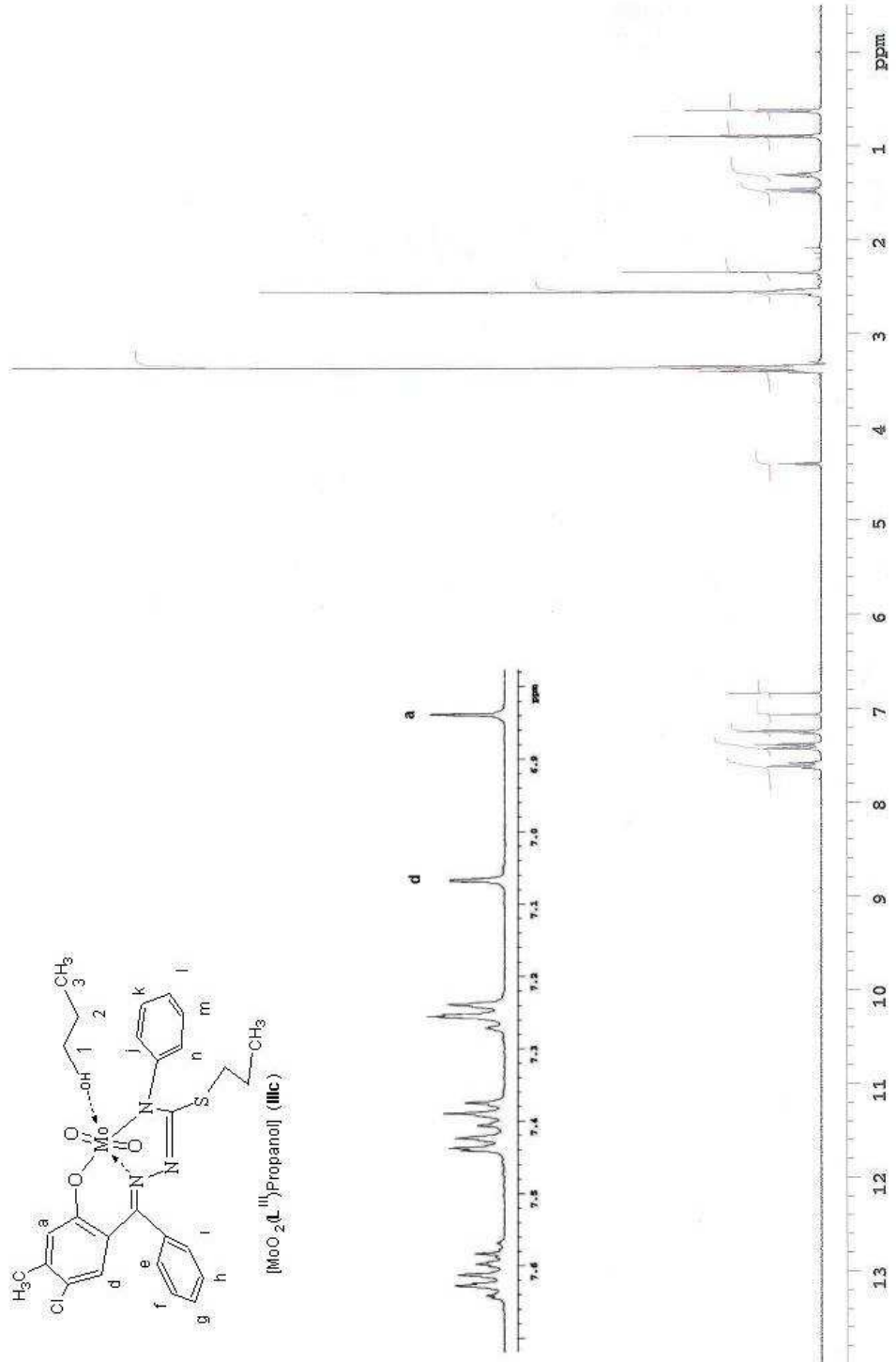
Şekil 4.49  $L^{III}$  Ligandının  $^1H$ -NMR Spektrumu (Çözücü:  $DMSO-d_6$ , Referans:TMS)



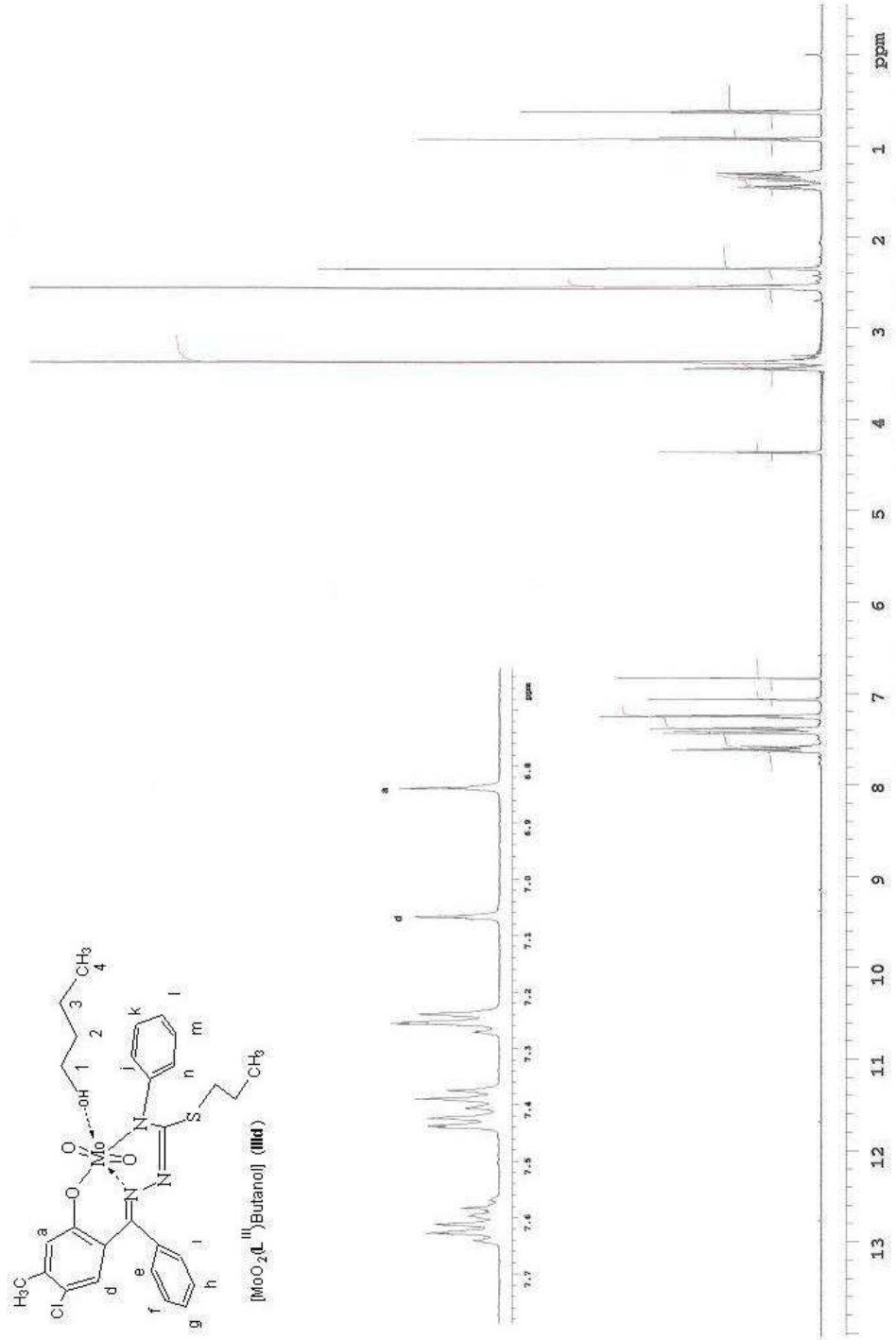
**Şekil 4.50**  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{III}})\text{Metanol}]$  (**IIIa**) Kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu (Çözücü:  $\text{DMSO-}d_6$ , Referans:TMS)



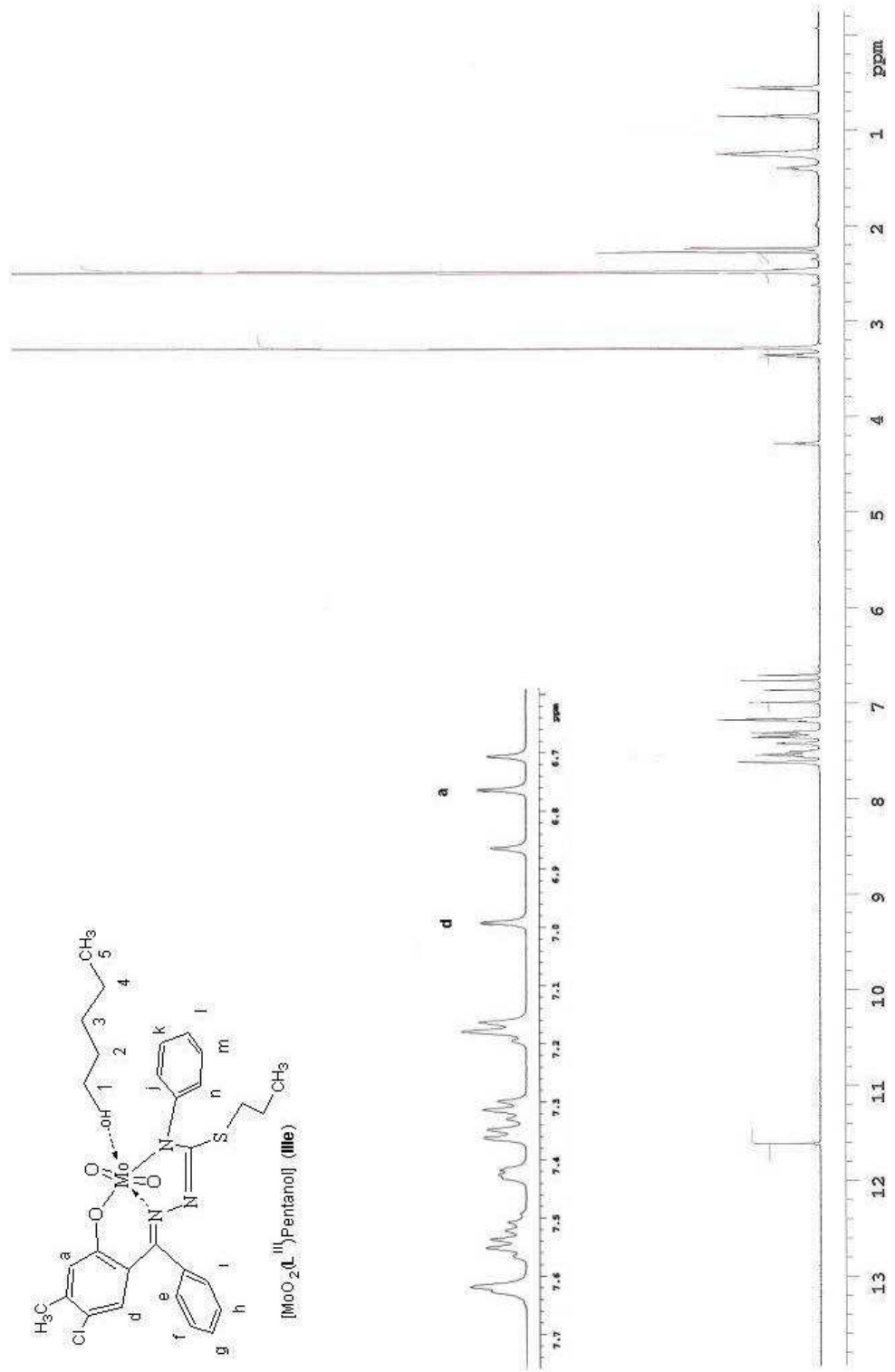
**Şekil 4.51**  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{III}})\text{Etanol}]$  (IIIb) Kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu (Çözücü:  $\text{DMSO-}d_6$ , Referans:TMS)



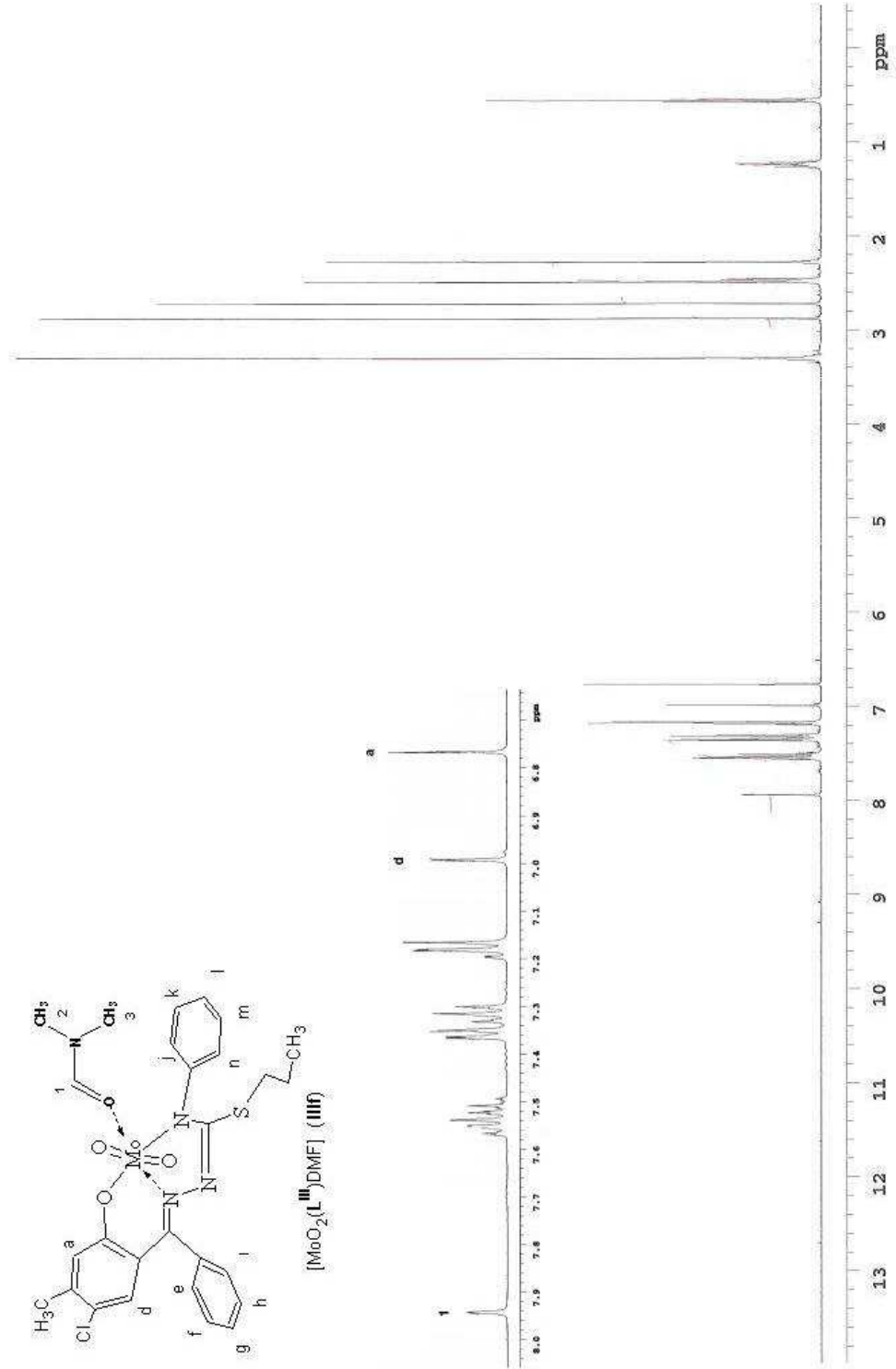
**Şekil 4.52**  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{III}})\text{Propanol}]$  (**IIIc**) Kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu (Çözücü  $\text{DMSO-}d_6$ , Referans: TMS)



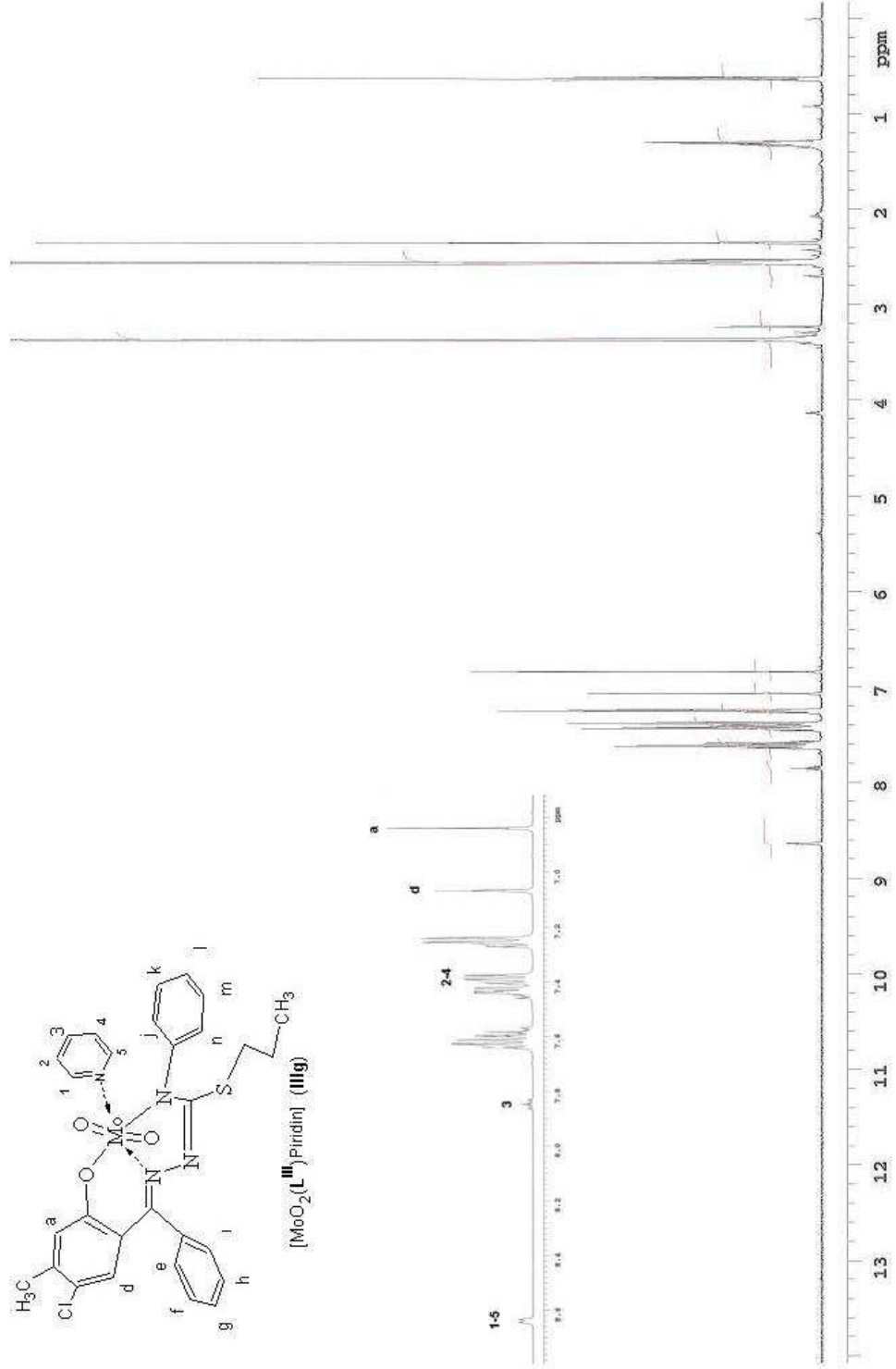
**Şekil 4.53**  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{III}})\text{Butanol}]$  (III d) Kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu  
(Çözücü:  $\text{DMSO-}d_6$ , Referans:TMS)



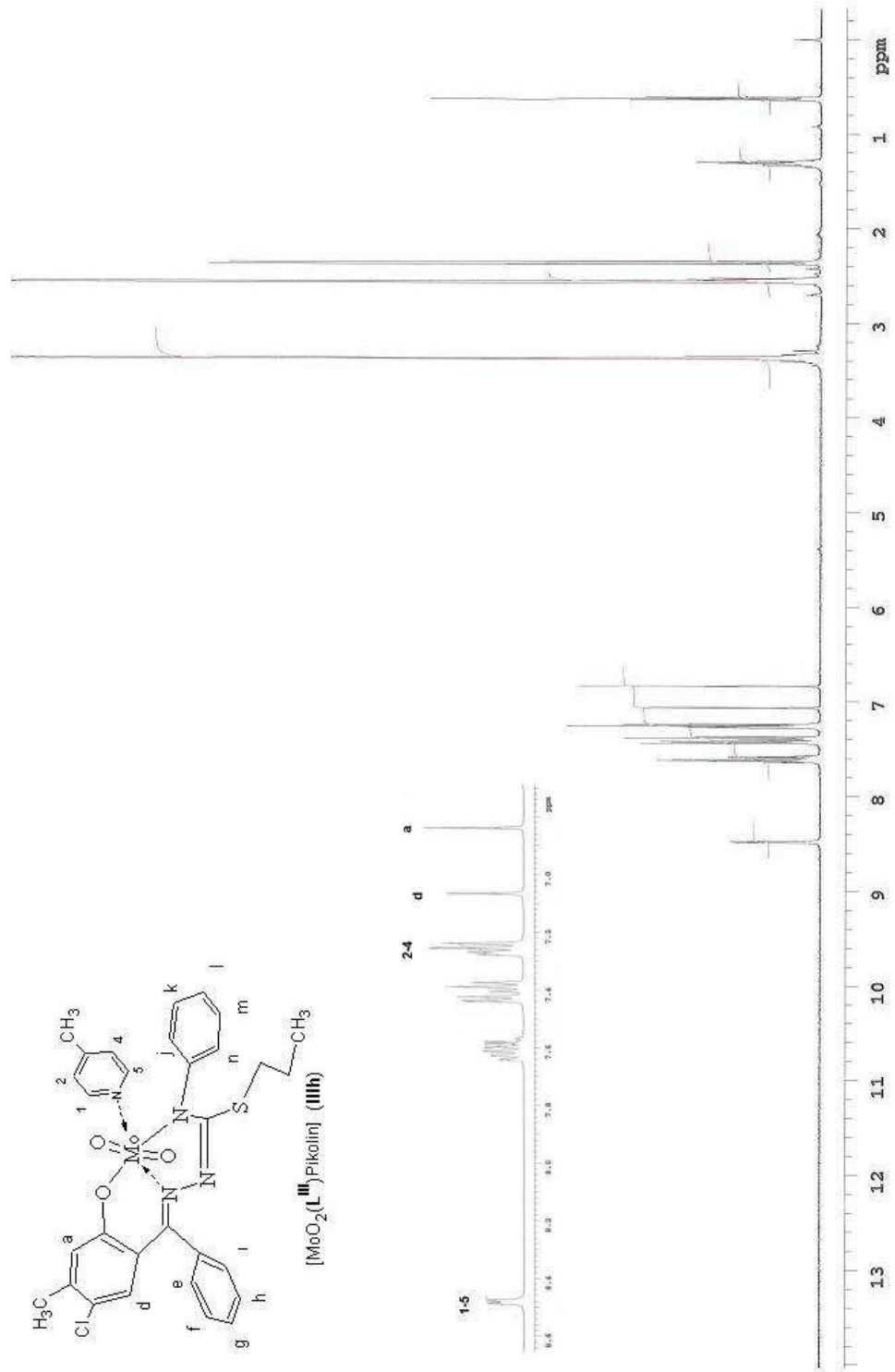
**Şekil 4.54**  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{III}})\text{Pentanol}]$  (IIIe) Kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu (Çözücü:  $\text{DMSO-}d_6$ , Referans:TMS)



**Şekil 4.55**  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{III}})\text{DMF}]$  (III f) Kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu (Çözücü:  $\text{DMSO-}d_6$ , Referans:TMS)



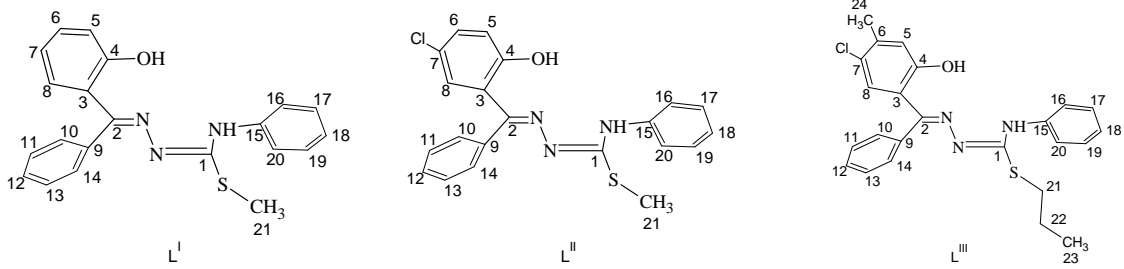
**Şekil 4.56**  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{III}})\text{Piridin}]$  (IIIg) Kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu (Çözücü:  $\text{DMSO-}d_6$ , Referans:TMS)



**Şekil 4.57**  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{III}})\gamma\text{-Picolin}]$  (**IIIh**) Kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu (Çözücü:  $\text{DMSO-}d_6$ , Referans:TMS)

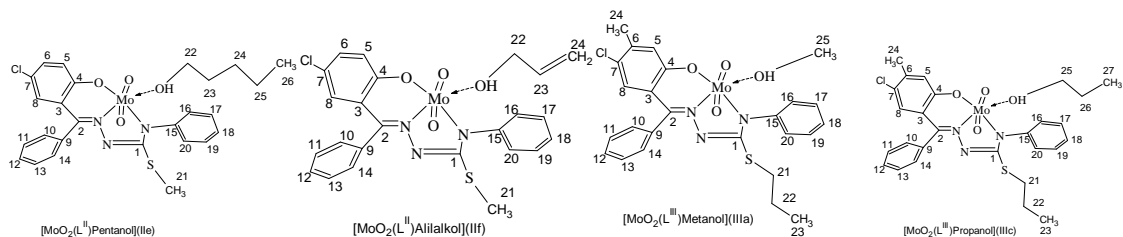
#### 4.6 $^{13}\text{C}$ -NMR SPEKTROSKOPİSİ

Benzofenon tiyosemikarbazonların ve komplekslerin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları  $\text{DMSO}-d_6$  ile  $30^\circ\text{C}$  de TMS referansa göre alındı. Spektrum verileri Tablo 4.17-4.26 ve Şekil 4.26-4.50 de verildi. Karbonları açıklayabilmek için karbonlar sayılarla etiketlendi.



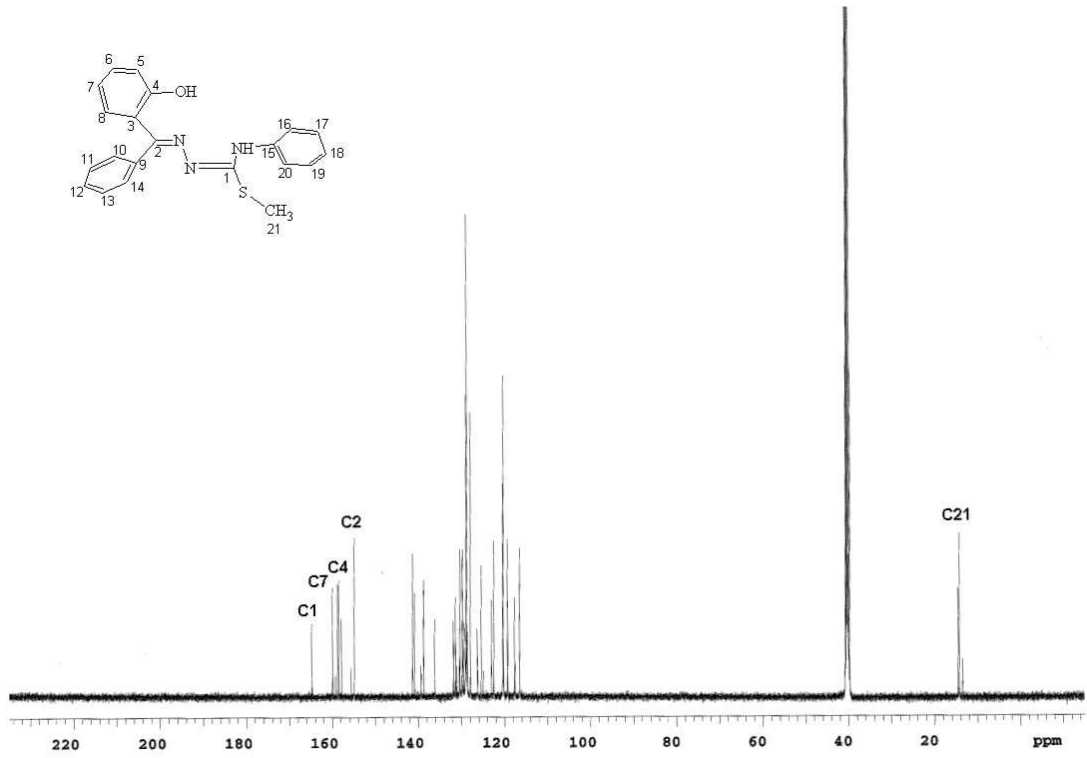
**Tablo 4.31** Benzofenon tiyosemikarbazonların  $^{13}\text{C}$ -NMR Kimyasal Kayma Değerleri ( $\delta$ :ppm,  $d_6$ - DMSO, Referans:TMS)

$^{13}\text{C}$ -NMR	L <sup>I</sup>	L <sup>II</sup>	L <sup>III</sup>
C1	164.70	171.24	163.33
C2	158.38	158.63	140.80
C3	116.46	119.60	119.73
C4	159.24	159.41	156.80
C5	119.27	120.56	120.16
C6	120.20	121.66	120.35
C7	159.93	163.14	158.58
C8	138.71	135.36	135.50
C9	131.32	129.88	129.15
C10-14	127.88	128.72	128.76
C11-13	125.35	123.22	123.15
C12	136.14	131.24	130.26
C15	141.31	140.61	139.34
C16-20	128.70	128.92	128.88
C17-19	129.71	129.07	129.05
C18	122.44	122.62	123.06
C21	14.24	14.57	39.93
C22	-	-	23.57
C23	-	-	13.65
C24	-	-	20.34

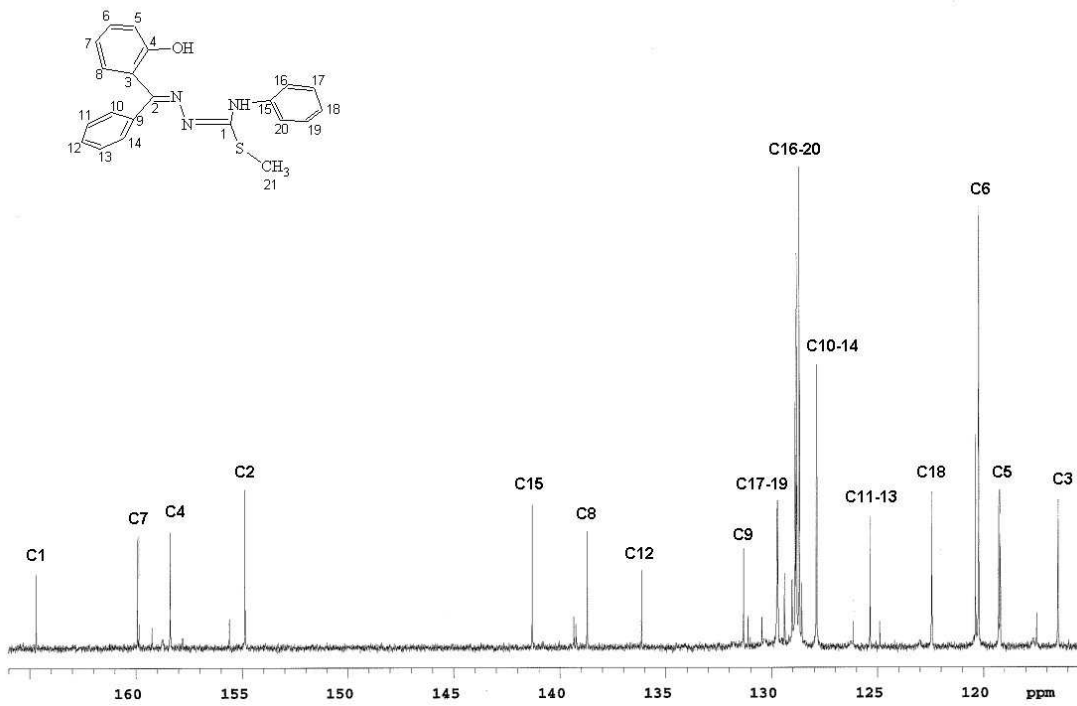


**Tablo 4.32** Komplekslerin  $^{13}\text{C}$ -NMR Kimyasal Kayma Değerleri ( $\delta$ :ppm,  $d_6$ - DMSO, Referans:TMS)

$^{13}\text{C}$ -NMR	$[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})\text{Pentanol}]$ (Ile)	$[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})\text{Alilalkol}]$ (IIf)	$[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{III}})\text{Metanol}]$ (IIIa)	$[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})\text{Propanol}]$ (IIIc)
C1	170.66	170.65	169.84	160.62
C2	151.35	151.34	151.47	141.51
C3	121.15	121.16	121.61	119.70
C4	158.45	158.45	158.38	151.46
C5	124.49	124.49	123.18	120.13
C6	125.38	125.37	125.16	120.46
C7	160.88	160.87	160.48	158.40
C8	133.02	133.02	139.95	135.50
C9	129.68	129.69	129.41	130.27
C10-14	128.89	128.89	128.94	128.71
C11-13	127.43	127.43	127.49	127.47
C12	131.87	131.87	132.10	135.50
C15	135.54	133.53	141.50	140.69
C16-20	129.18	129.18	129.10	129.13
C17-19	129.32	129.32	129.21	129.32
C18	127.06	127.07	126.94	123.19
C21	14.68	15.02	34.14	-
C22	61.41	62.48	23.52	-
C23	32.90	139.75	13.77	-
C24	28.42	114.02	20.28	20.30
C25	22.70	-	49.29	14.54
C26	15.21	-	-	15.18
C27	-	-	-	15.18

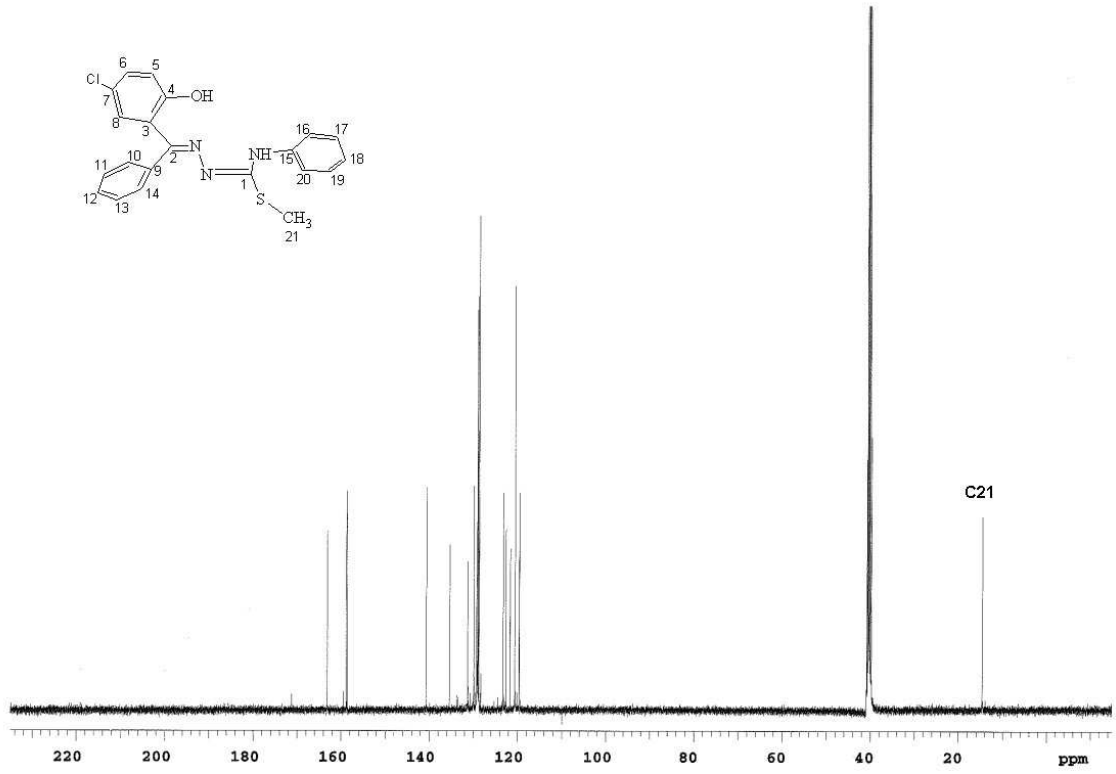


(a)

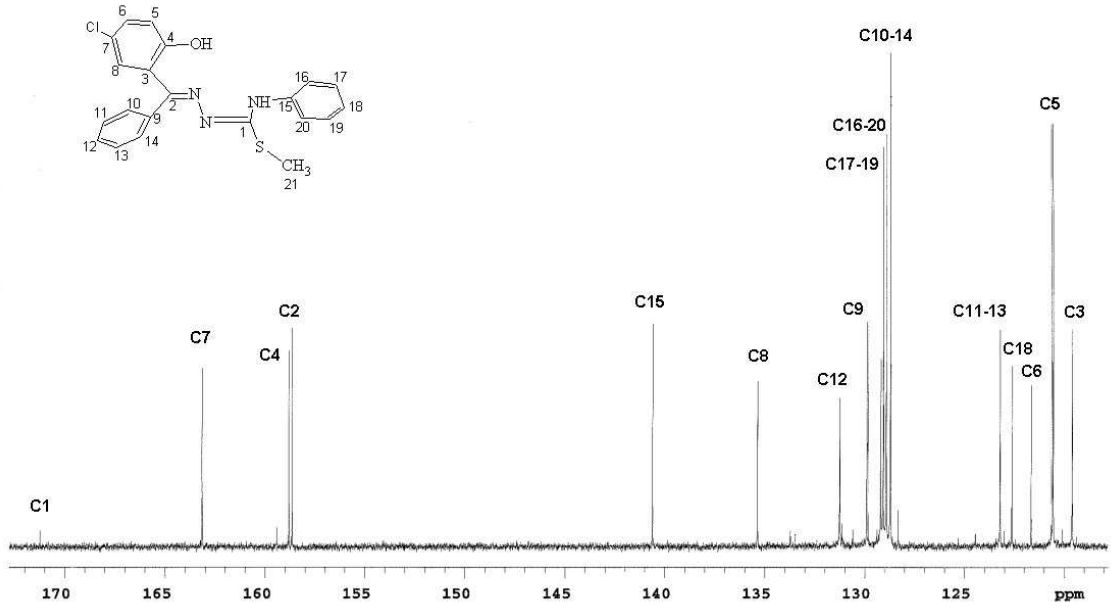


(b)

**Şekil 4.58**  $L^1$  ligandının  $^{13}\text{C}$ -NMR Spekturumu (a) Ayrıntılı gösterimi (b) (Çözücü:DMSO- $d_6$ )

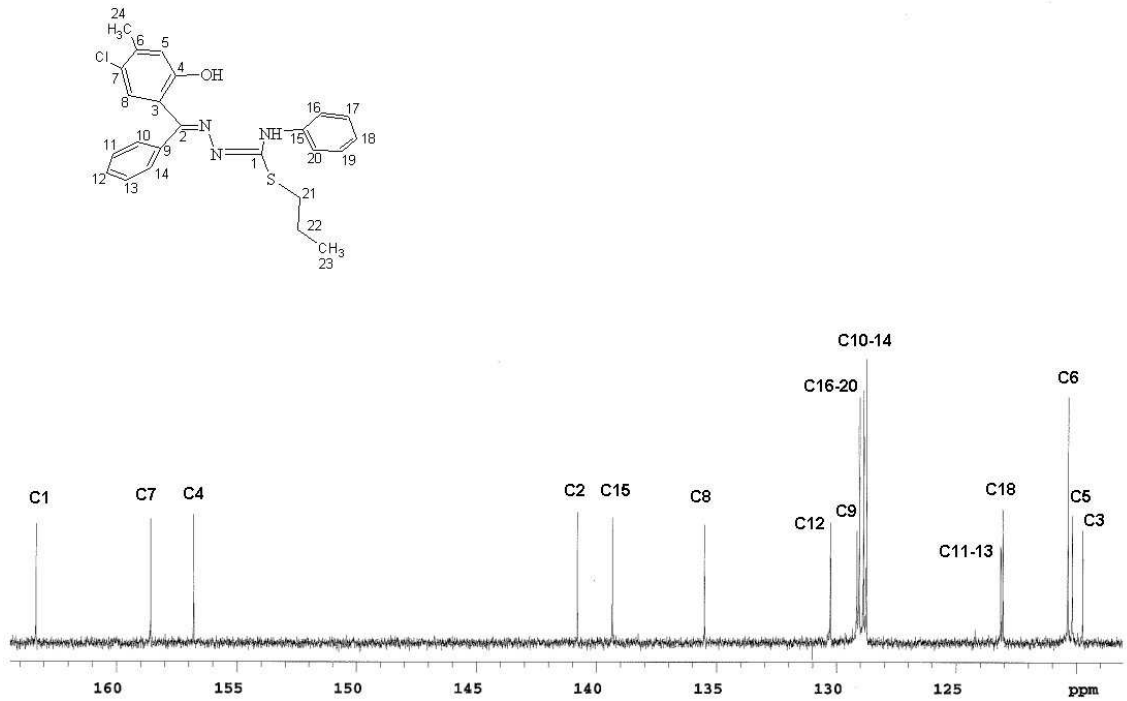
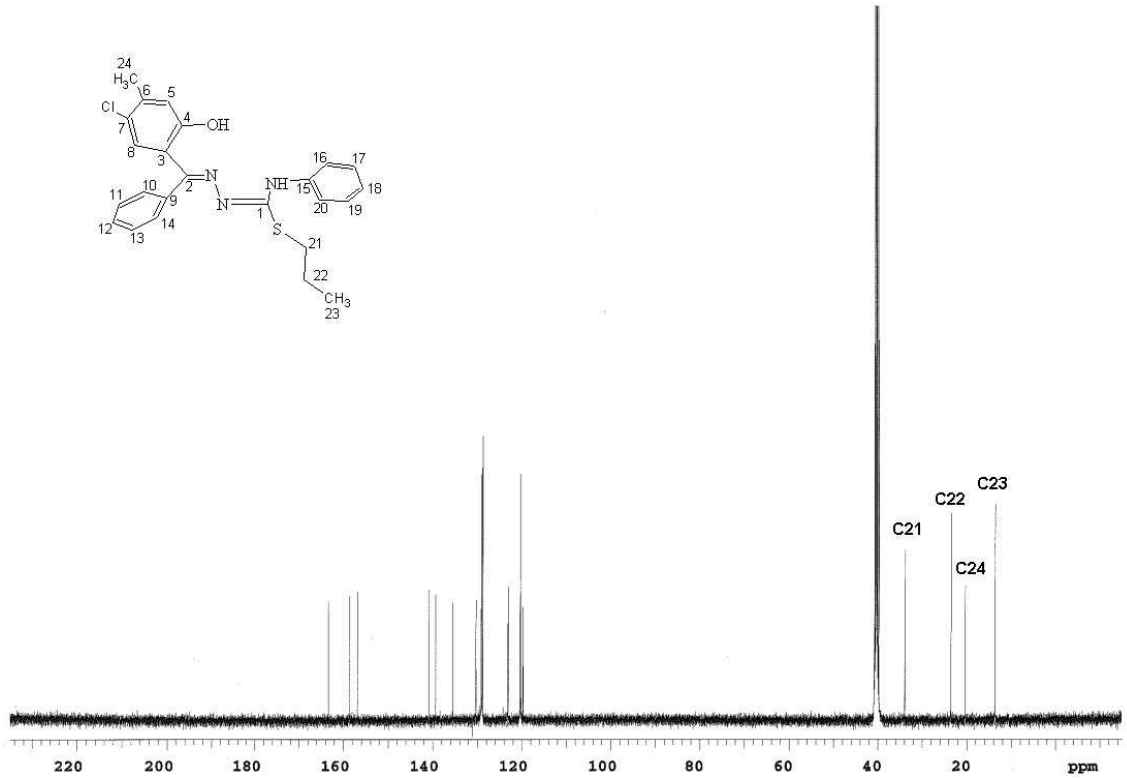


(a)

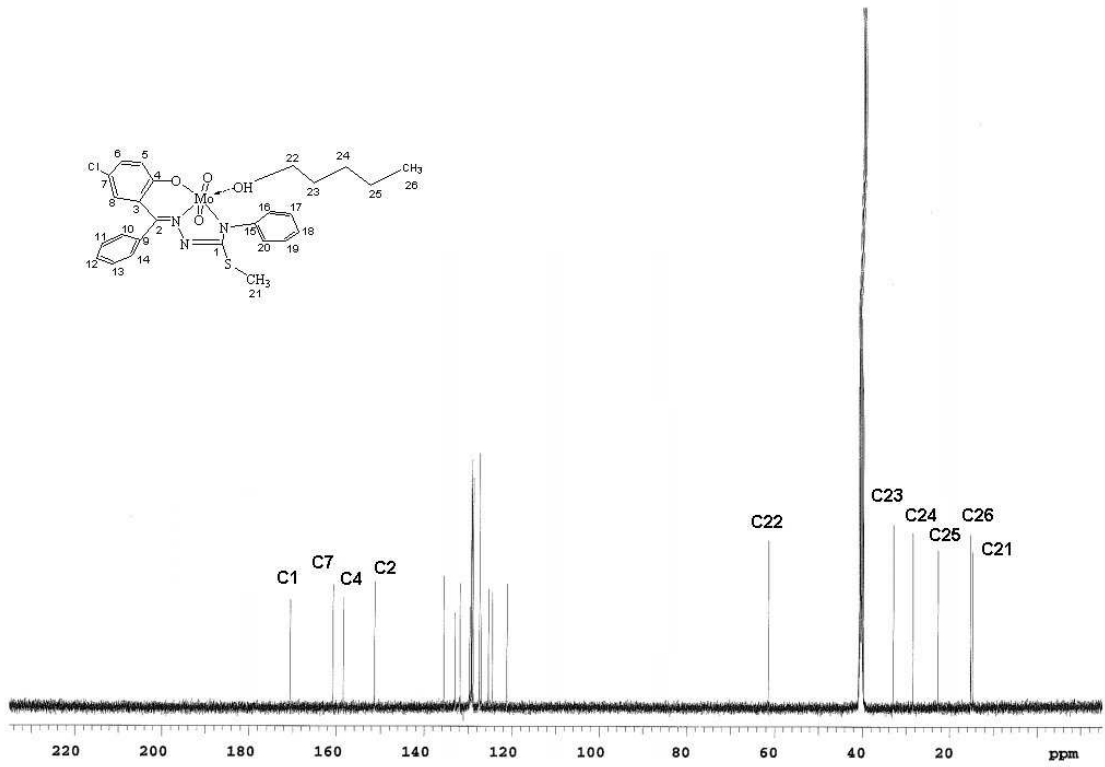


(b)

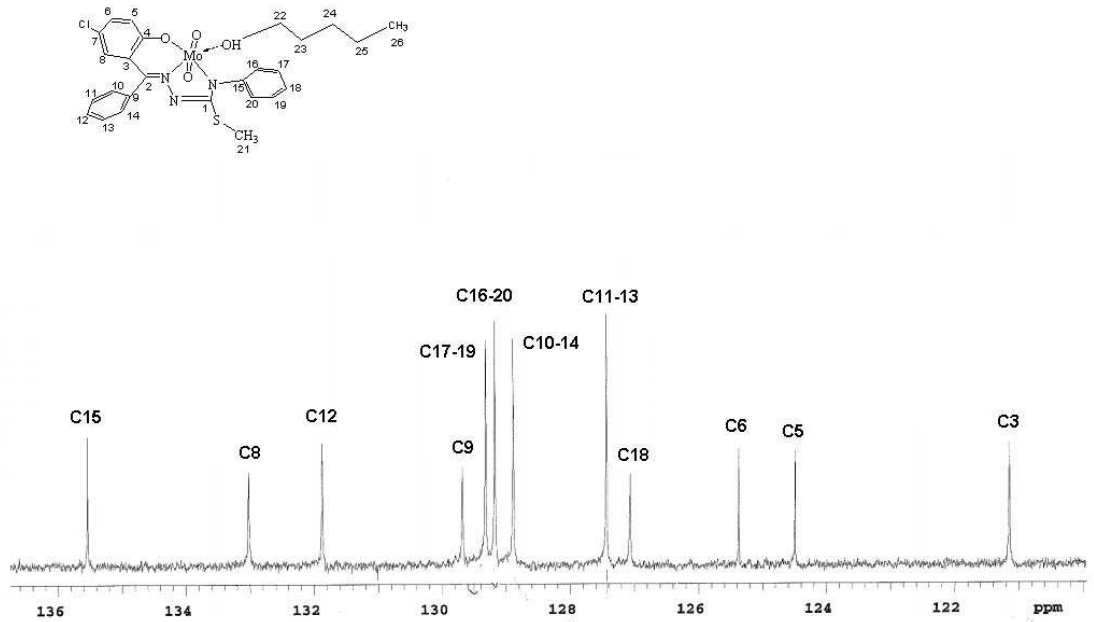
**Şekil 4.59**  $L^{II}$  ligandının  $^{13}\text{C}$ -NMR Spekturumu (a) Ayrıntılı gösterimi (b) (Çözücü:DMSO- $d_6$ )



**Şekil 4.60**  $L^{III}$  ligandının  $^{13}C$ -NMR Spekturumu (a) Ayrıntılı gösterimi (b) (Çözücü:  $DMSO-d_6$ )

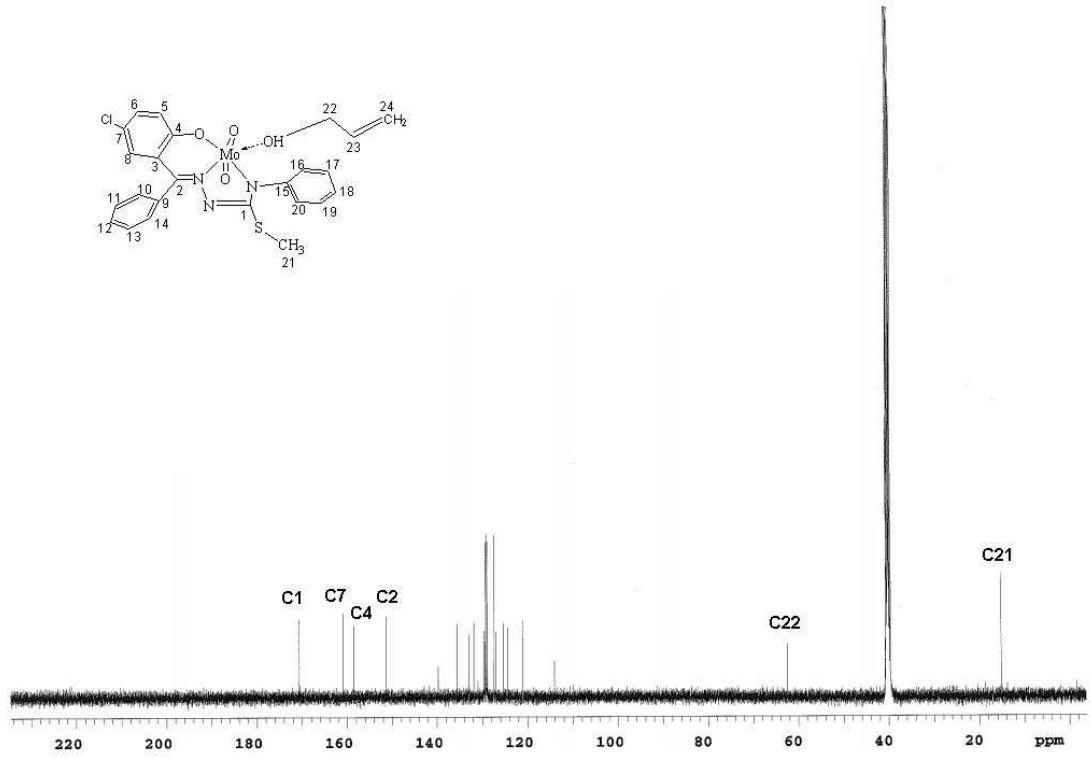


(a)

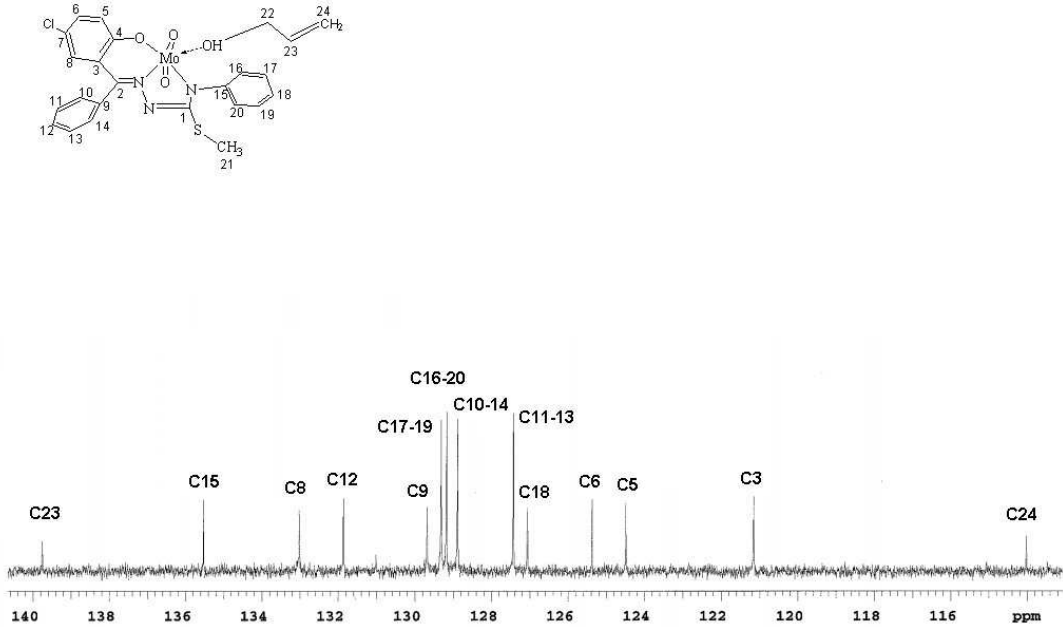


(b)

**Şekil 4.61**  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})\text{Pentanol}]$  (IIe) kompleksinin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spekturumu (a) Ayrıntılı gösterimi (b) (Çözücü:DMSO- $d_6$ )

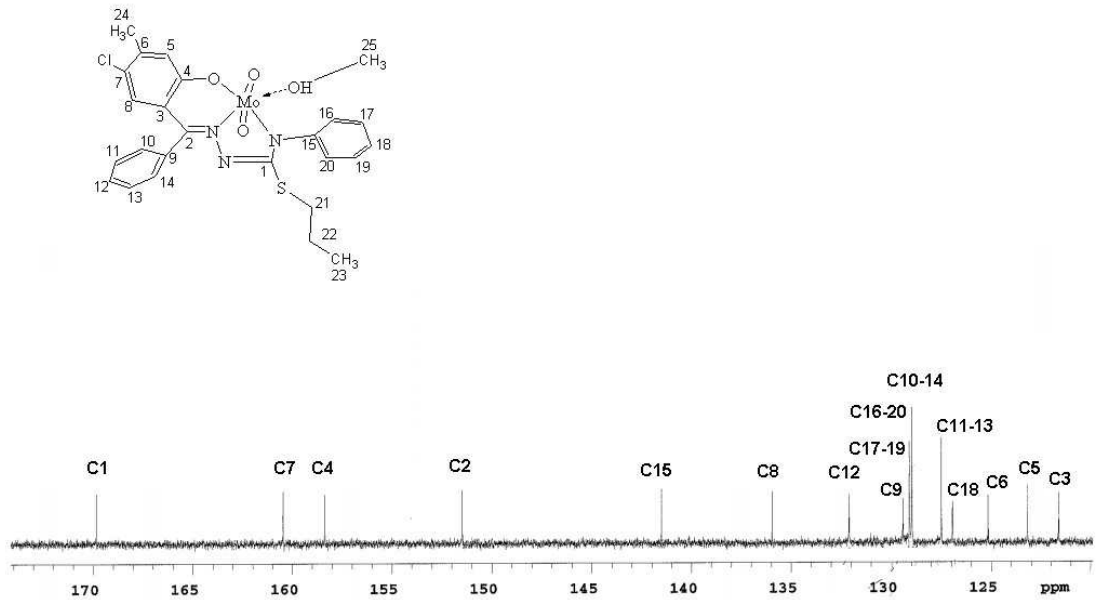
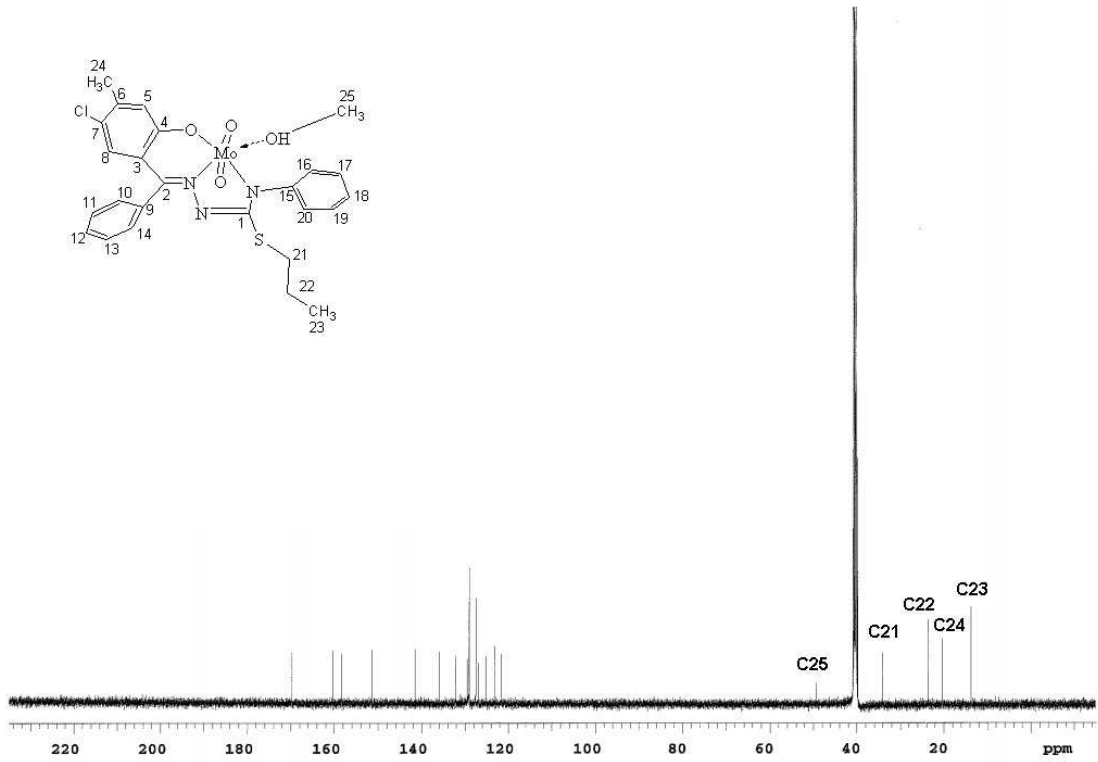


(a)

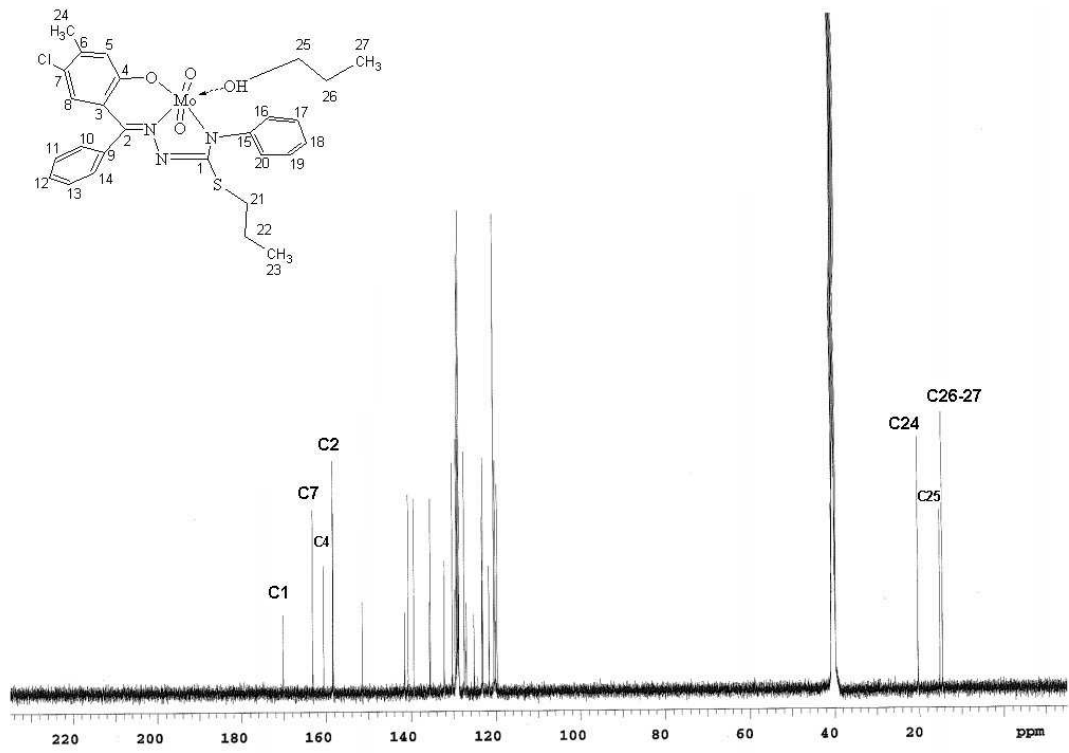


(b)

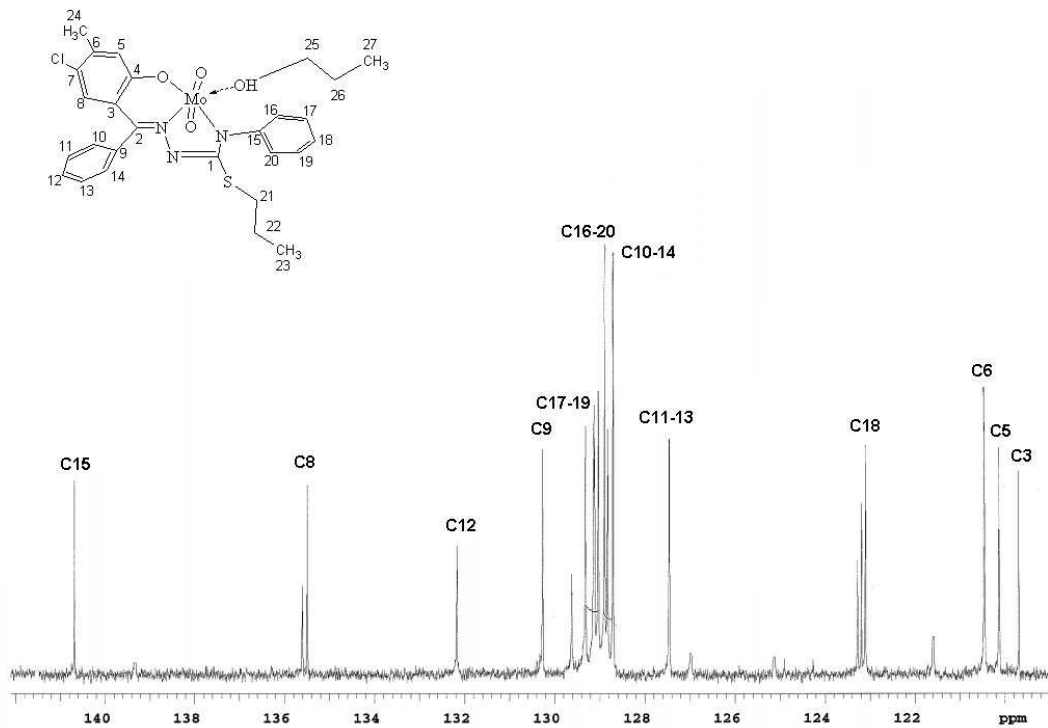
**Şekil 4.62**  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})]$  Alilalkol (**II**f) kompleksinin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spekturumu (a) Ayrıntılı gösterimi (b) (Çözücü:  $\text{DMSO-}d_6$ )



**Şekil 4.63**  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{III}})\text{Metanol}]$  (**IIIa**) kompleksinin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spekturumu (a) Ayrıntılı gösterimi (b) (Çözücü:DMSO- $d_6$ )



(a)



(b)

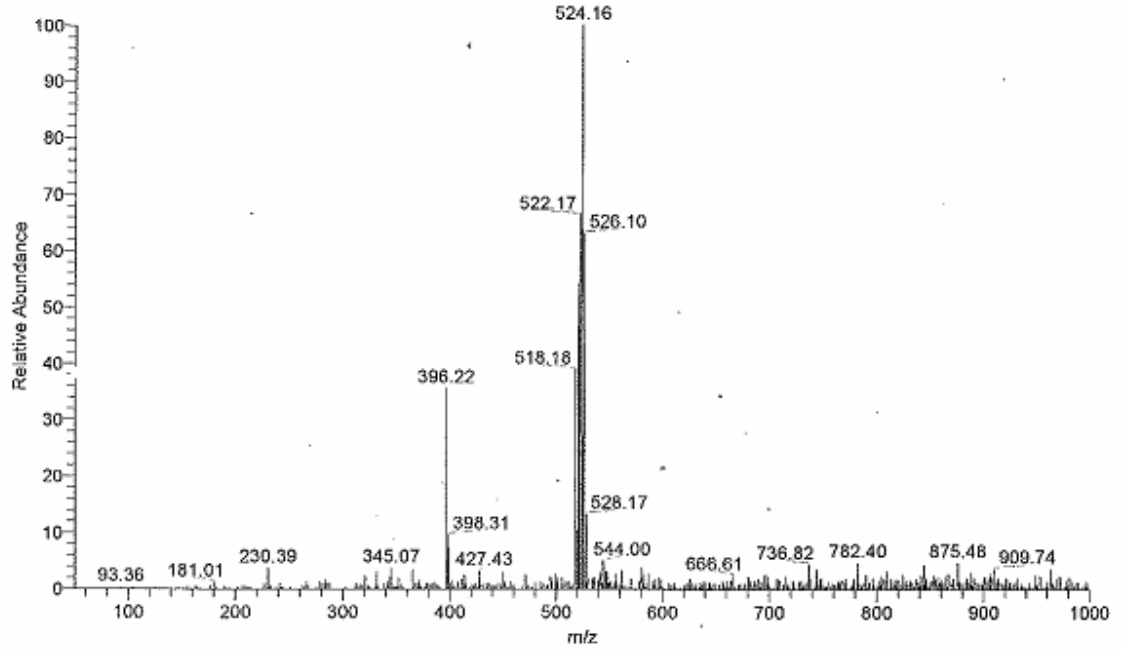
**Şekil 4.64**  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{III}})\text{Propanol}]$  (IIIc) kompleksinin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spekturumu (a) Ayrıntılı gösterimi (b) (Çözücü:  $\text{DMSO}-d_6$ )

#### 4.7 KÜTLE SPEKTROSKOPİSİ

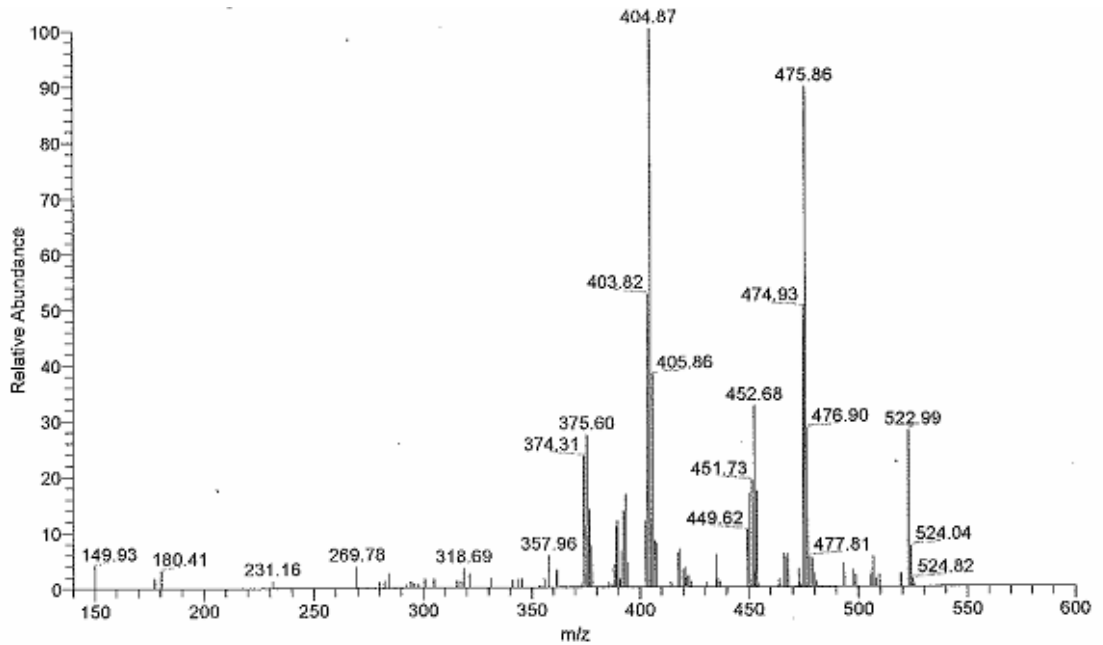
Kütle (MS) spektrumları 70 eV'luk 'Thermo Finnigen' markalı cihazda alındı. Analiz ve cihazla ilgili ayrıntılı bilgiler tabloda verildi.

**Tablo 4.33** Kütle spektrumu alınmasındaki ESI koşulları

Bileşik	Kaynak Püskürtme Potansiyeli (kV)	Kapiler Sıcaklığı (°C)	Kapiler Potansiyeli (V)	Tüp Lens Potansiyeli (V)	Tarama Aralığı (m/z)
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Pentanol] <b>(IIe)</b>	8.04	300.10	40.40	-	0-1000
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>II</sup> )Alilalkol] <b>(II f)</b>	5.03	251.50	-35.86	-15.00	0-1000
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Metanol] <b>(IIIa)</b>	5.03	200.00	-3.73	0.00	0-1000
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>III</sup> )Propanol] <b>(IIIc)</b>	5.03	251.50	-33.96	5.00	0-1000

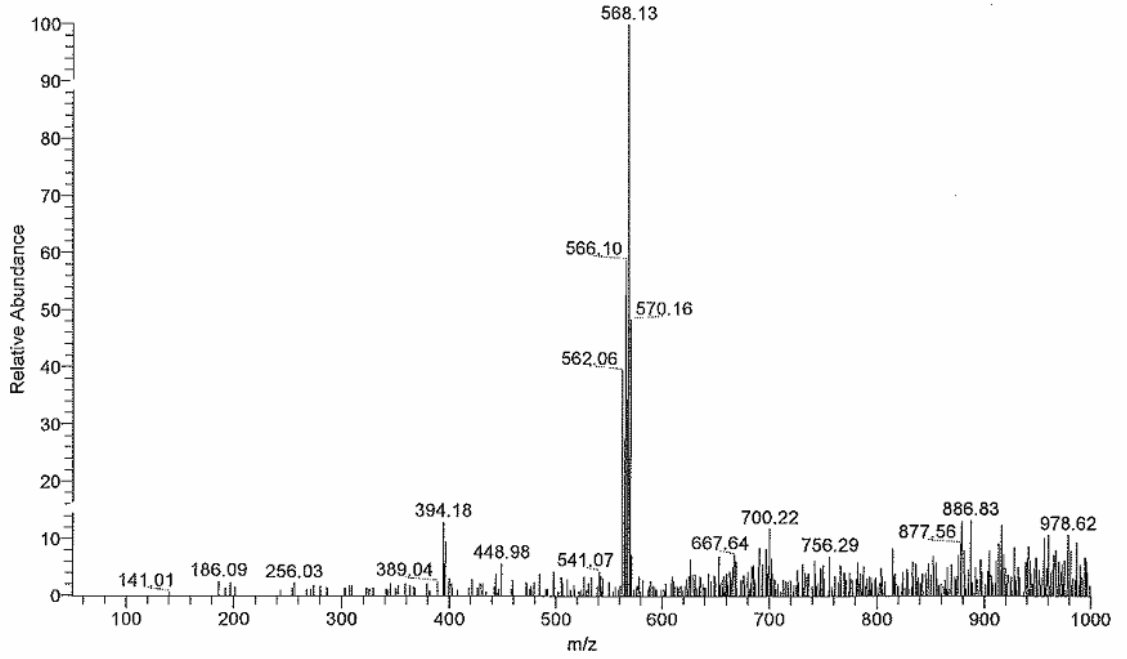


(a)

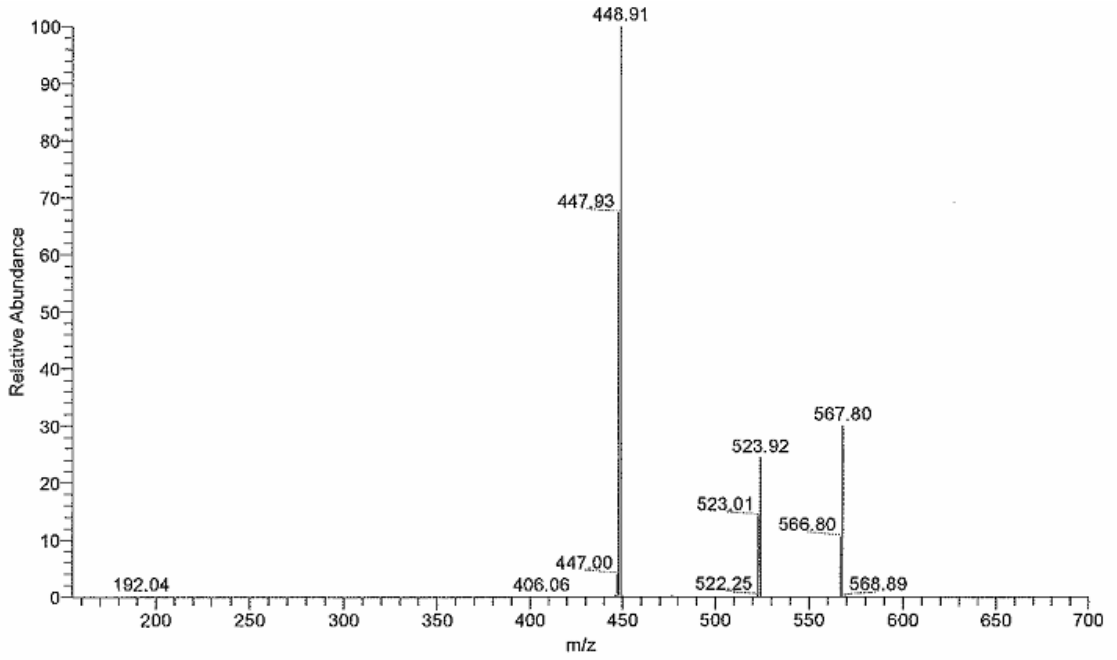


(b)

**Şekil 4.65**  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})\text{Pentanol}]$  (**IIe**) kompleksinin ESI modundaki MS (a) ve MS/MS (b) spektrumları

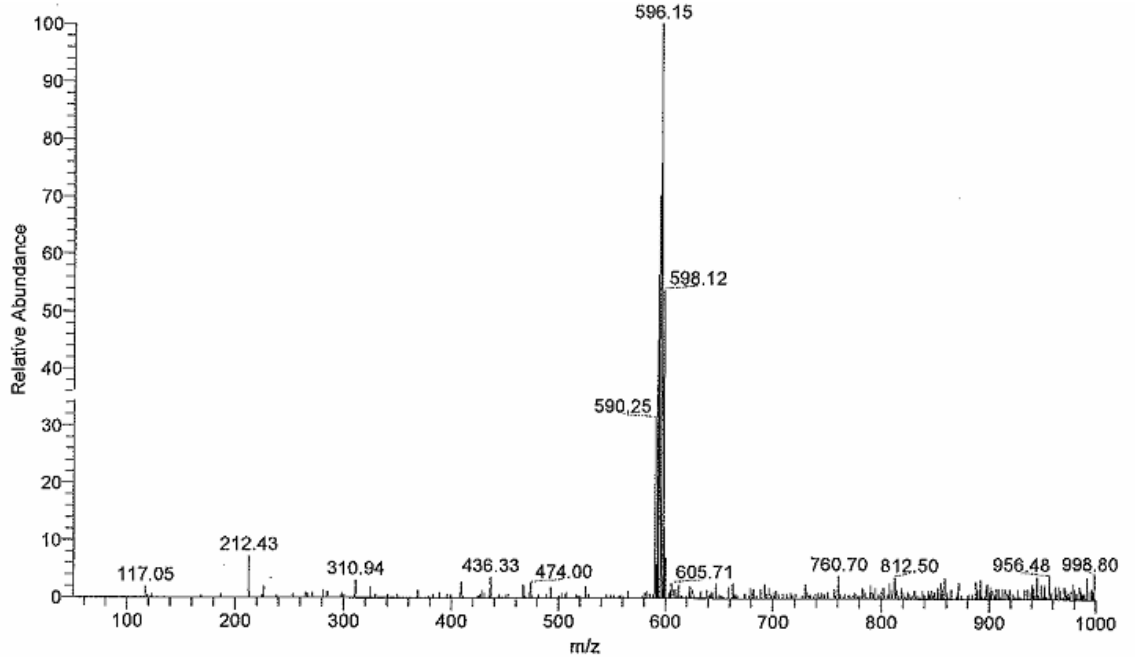


(a)

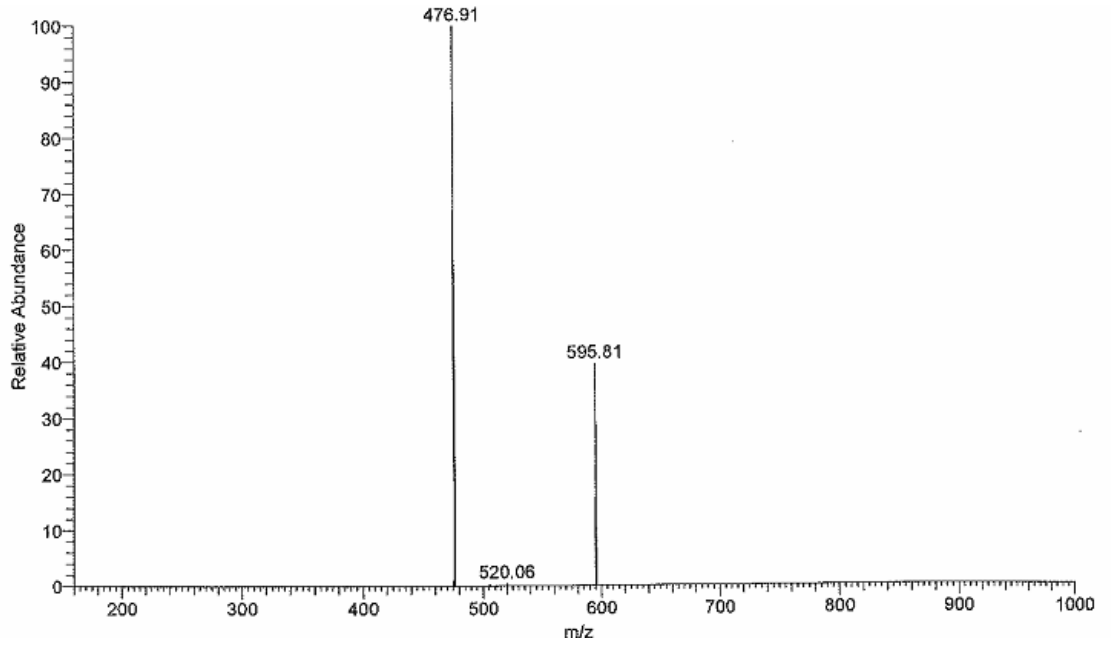


(b)

**Şekil 4.66** [MoO<sub>2</sub>(L<sup>II</sup>)Alilalkol] (III) kompleksinin ESI modundaki MS (a) ve MS/MS (b) spektrumları

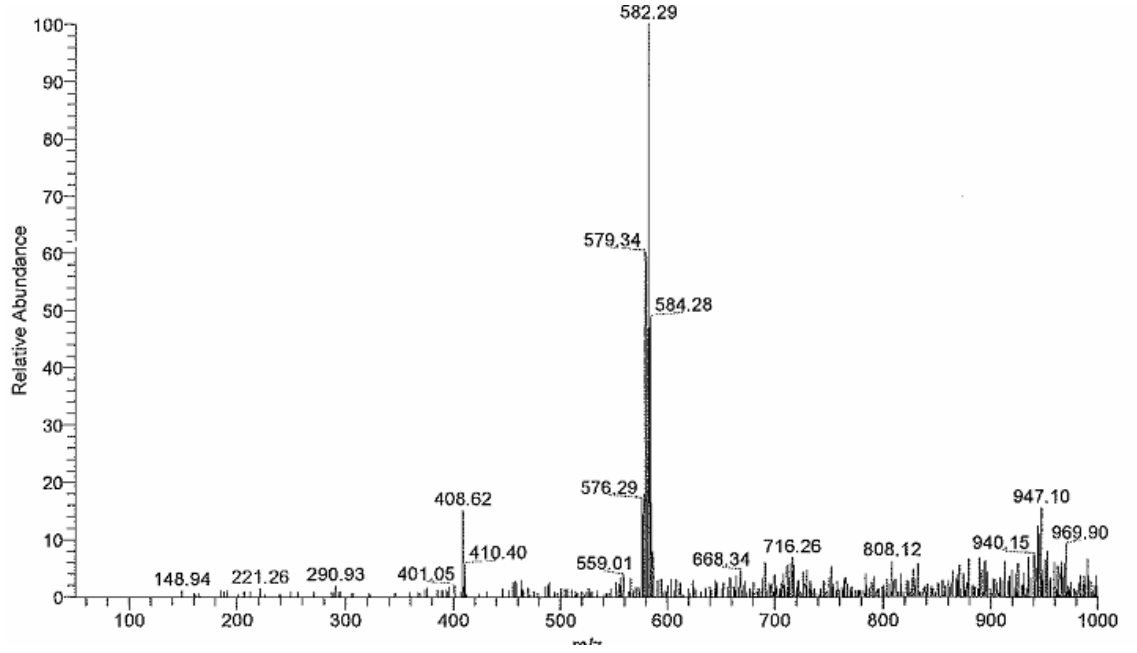


(a)

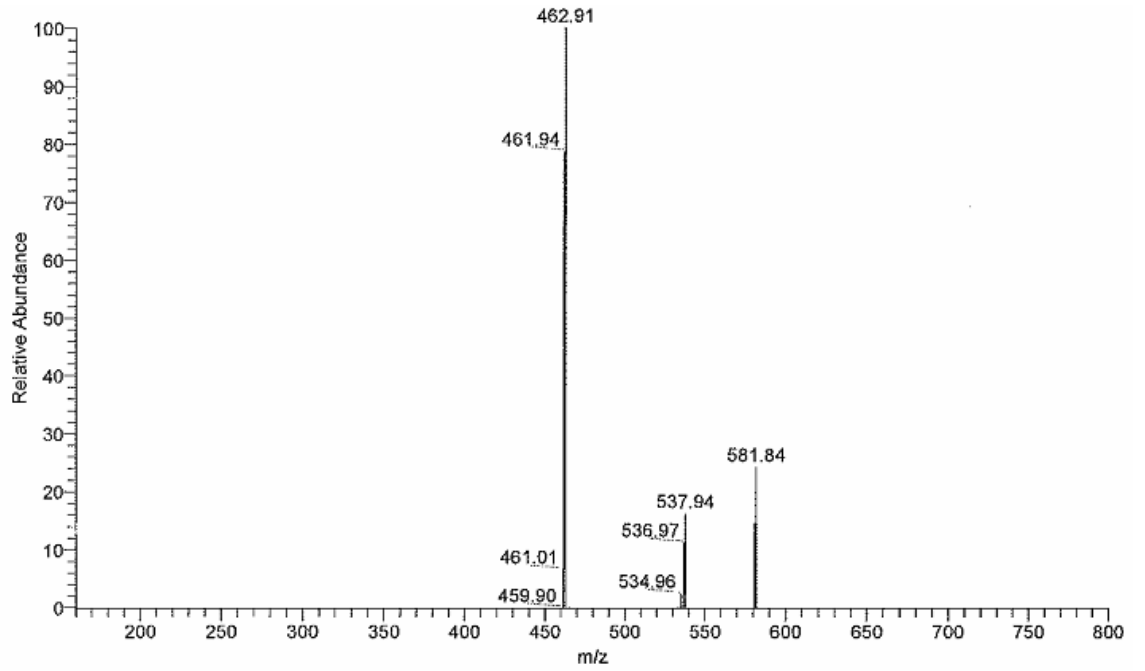


(b)

**Şekil 4.67**  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{III}})\text{Metanol}]$  (**IIIa**) kompleksinin ESI modundaki MS (a) ve MS/MS (b) spektrumları



(a)

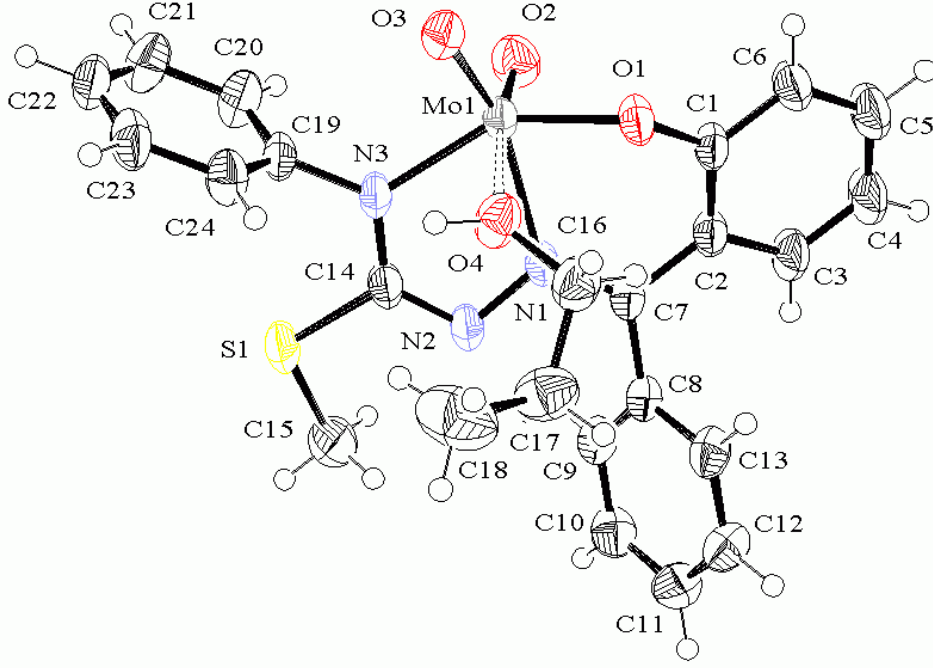


(b)

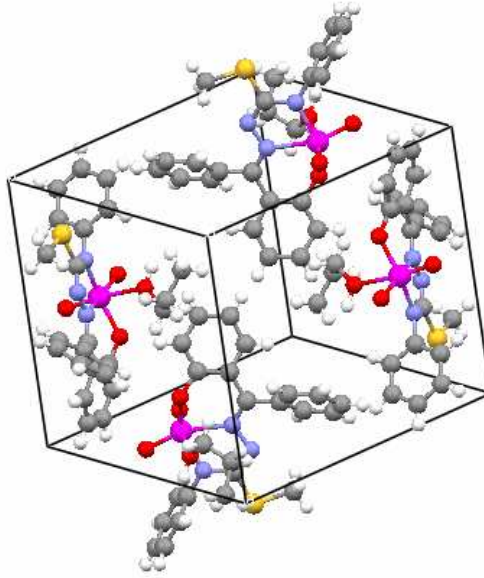
**Şekil 4.68**  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{III}})\text{Propanol}]$  (**IIIc**) kompleksinin ESI modundaki MS (a) ve MS/MS (b) spektrumları

#### 4.8 X-IŞINI KIRINIM ANALİZİ

5 adet dioksomolibden kompleksinin, X-ışını kırınım analizine elverişli tek kristal elde etme çalışmalarının sonucunda,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{I}})\text{Propanol}]$  (Ic),  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})\text{Pentanol}]$  (Iie),  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})\text{Alilalkol}]$  (Iif),  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{III}})\text{Metanol}]$  (IIIa),  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{III}})\text{Propanol}]$ (IIIc) komplekslerinin kristalleri uygun bulundu. Tek kristal elde çalışmaları, molibden merkezinin 6. Koordinasyon yerine bağlanan alkol ligandı kullanılarak yapılabildi. Bu nedenle piridin,  $\gamma$ -pikolin, EGME, etilasetat bileşiklerini 2. ligand olarak içeren komplekslerin tek kristal elde etmek için çeşitli çözücülerde yapılan tekrar kristallendirme çabaları sonuç vermedi. Kırmızı prizma kristal  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{I}})\text{Propanol}]$ , kırmızı prizma kristal  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})\text{Pentanol}]$ , kırmızı prizma blok  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})\text{Alilalkol}]$ , kırmızı prizma kristal  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{III}})\text{Metanol}]$ , kırmızı prizma blok  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{III}})\text{Propanol}]$  öncelikle mikroskopik incelemeden geçirildi ve analize elverişli bir kristal örneği seçildi. 0.50 x 0.20 x 0.20 mm  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{I}})\text{Propanol}]$ , 0.40 x 0.20 x 0.10 mm  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})\text{Pentanol}]$ , 0.60 x 0.40 x 0.20 mm  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})\text{Alilalkol}]$ , 0.75 x 0.20 x 0.10 mm  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{III}})\text{Metanol}]$ , 0.40 x 0.30 x 0.20 mm  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{III}})\text{Propanol}]$  büyüklüğündeki tek kristal örnekleri bir glassfiber üzerine takılarak Rigaku R-Axis Rapid-S X-Ray Single Crystal Diffractometer cihazına yerleştirildi. Crystal Clear 1.3.5, Crystal Structure 3.5.1 ve Direct Method (SIR 92) programları kullanılarak data toplama, değerlendirme ve gerekli iyileştirme işlemleri yapıldı ve kristalin yapısı, birim hücre parametreleri (bağ açısı, bağ uzunluğu, vb.) saptandı. Tek kristal örneğinin molekül modelleme işleminde ORTEP programları kullanıldı. Analiz sonuçları Tablo 4.34-4.48 de, ortep diyagramları Şekil 4.73-4.82 de gösterildi.



Şekil 4.69  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)\text{Propanol}]$  (Ic) Kompleksinin Ortep Diyagramı



Şekil 4.70  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)\text{Propanol}]$  (Ic) Kompleksinin Packing Görüntüsü

4.8.1.1 [MoO<sub>2</sub>(L<sup>I</sup>) Propanol] (Ic) Kompleksine Ait Kristallografik Veriler

Kimyasal Formülü	C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> MoS
Molekül Ağırlığı	547.48
Kristal Rengi, Yapı	Red, prism
Kristal Boyutu	0.50 X 0.20 X 0.20 mm
Kristal Sistemi	Monoclinic
Örgü Tipi	Primitive
Dedektör pozisyonu	127.40 mm
Piksel Büyüklüğü	0.100 mm
Birim Hücre Parametreler	a = 12.2027(4) Å b = 15.1188(4) Å c = 13.3379(4) Å β = 94.883(2) ° V = 2451.78(13) Å <sup>3</sup>
Uzay Grubu	P2 <sub>1</sub> /n (#14)
Z değeri	4
D <sub>calc</sub>	1.483 g/cm <sup>3</sup>
F <sub>000</sub>	1120.00
μ(MoKα)	6.54 cm <sup>-1</sup>
Radyasyon	λ = 0.71070 Å
Yansım Oran	21.54
Toplanan yansım sayısı [I > 2σ(I)]	141012
Kullanılan yansım sayısı [I > 2σ(I)]	7466 (R <sub>int</sub> = 0.028)
R (I > 3.00σ(I))	0.058
R <sub>w</sub> (I > 3.00σ(I))	0.008
G.O.F	1.153
(Δ/σ) <sub>maks</sub>	0.000
(Δ ρ) <sub>maks</sub>	0.62 e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup>
(Δ ρ) <sub>min</sub>	-0.74 e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup>

**Tablo 4.34** [MoO<sub>2</sub>(L<sup>I</sup>)Propanol] (**Ic**) Kompleksinin Atomik Koordinatları

Atom	x	y	z	B <sub>eq</sub>
Mo(1)	0.578050(10)	0.041610(10)	0.313280(10)	2.690(1)
S(1)	0.25349(2)	-0.04726(3)	0.14100(3)	4.755(7)
O(3)	0.54918(5)	0.08338(6)	0.42753(6)	3.67(2)
O(1)	0.72460(5)	-0.00742(5)	0.33435(6)	3.16(2)
O(4)	0.54784(6)	-0.09538(5)	0.39322(6)	3.68(2)
O(2)	0.61081(6)	0.12955(5)	0.24348(7)	4.13(2)
N(1)	0.56999(5)	-0.05449(6)	0.18364(7)	2.81(2)
N(3)	0.41496(5)	0.02187(6)	0.26521(7)	3.01(2)
N(2)	0.46507(6)	-0.08038(6)	0.14473(8)	3.30(2)
C(7)	0.65183(7)	-0.09474(7)	0.14487(8)	2.81(2)
C(8)	0.63397(7)	-0.16921(7)	0.07205(8)	2.83(2)
C(19)	0.32642(7)	0.06576(7)	0.31022(9)	3.01(2)
C(1)	0.79627(7)	-0.02174(7)	0.26475(8)	2.97(2)
C(2)	0.76526(7)	-0.06678(7)	0.17457(8)	3.01(2)
C(10)	0.54867(8)	-0.23550(8)	-0.07868(9)	3.91(3)
C(24)	0.27314(8)	0.02335(8)	0.38354(10)	3.73(3)
C(22)	0.15461(8)	0.14917(9)	0.39588(11)	4.40(3)
C(14)	0.39170(6)	-0.03479(8)	0.18829(8)	3.13(2)
C(3)	0.84679(8)	-0.08182(9)	0.10798(9)	3.96(3)
C(13)	0.68897(7)	-0.24836(7)	0.09361(10)	3.55(2)
C(6)	0.90452(8)	0.00643(9)	0.28667(10)	4.00(3)
C(12)	0.67358(10)	-0.32009(7)	0.02959(11)	4.01(3)
C(4)	0.95315(8)	-0.05335(10)	0.12969(10)	4.85(3)
C(23)	0.18684(8)	0.06539(9)	0.42592(10)	4.36(3)
C(21)	0.20940(10)	0.19148(10)	0.32371(12)	4.94(3)
C(9)	0.56419(8)	-0.16319(8)	-0.01579(9)	3.22(2)
C(20)	0.29575(9)	0.15019(8)	0.28111(10)	4.24(3)
C(11)	0.60319(10)	-0.31360(8)	-0.05649(10)	4.15(3)
C(15)	0.26750(10)	-0.10770(10)	0.02695(12)	5.05(3)
C(5)	0.98241(9)	-0.00956(10)	0.21946(11)	4.79(3)
C(16)	0.61026(10)	-0.17643(7)	0.39578(12)	4.02(3)
C(17)	0.54357(11)	-0.25227(9)	0.35185(13)	4.96(3)
C(18)	0.4495(1)	-0.27606(13)	0.4129(2)	7.31(5)

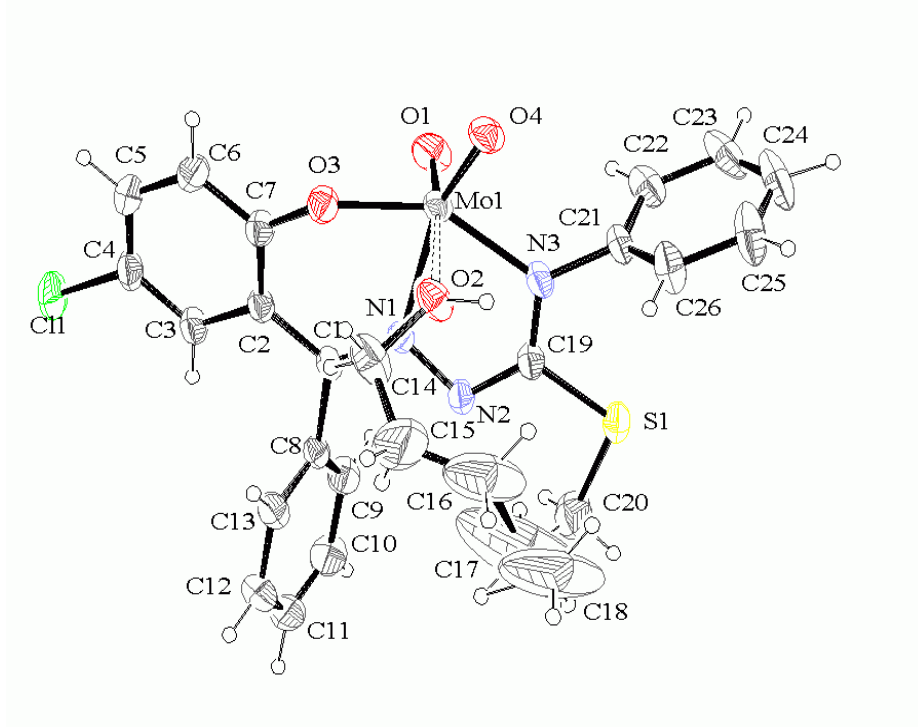
$$B_{eq} = 8/3 \pi^2 (U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}(aa^*bb^*)\cos \gamma + 2U_{13}(aa^*cc^*)\cos \beta + 2U_{23}(bb^*cc^*)\cos \alpha)$$

**Tablo 4.35** [MoO<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)Propanol] (**Ic**) Kompleksinin Bağ Uzunlukları (Å)

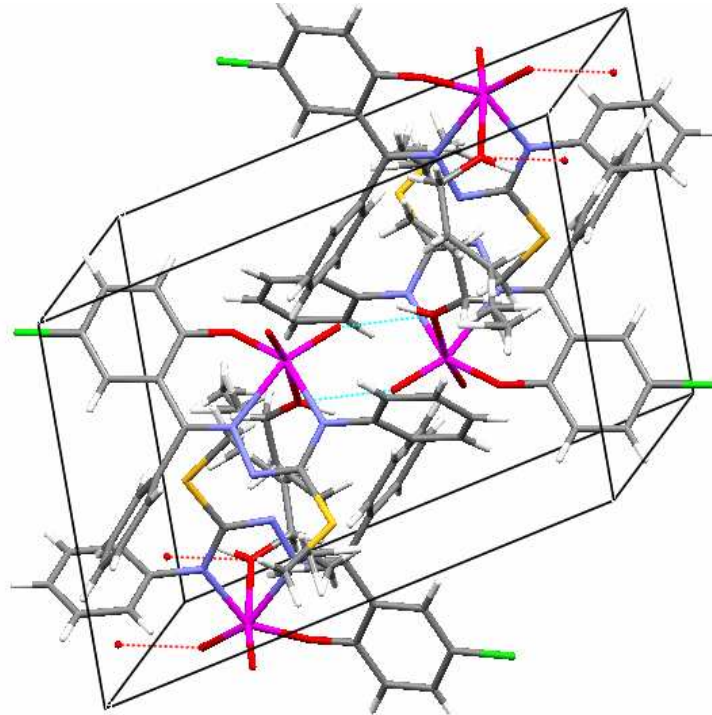
Atom	Atom	Uzunluk	Atom	Atom	Uzunluk
Mo(1)	O(3)	1.7136(8)	Mo(1)	O(1)	1.9342(6)
Mo(1)	O(4)	2.3726(8)	Mo(1)	O(2)	1.6904(8)
Mo(1)	N(1)	2.2542(9)	Mo(1)	N(3)	2.0600(6)
S(1)	C(14)	1.7597(8)	S(1)	C(15)	1.795(2)
O(1)	C(1)	1.346(1)	O(4)	C(16)	1.442(1)
N(1)	N(2)	1.396(1)	N(1)	C(7)	1.313(1)
N(3)	C(19)	1.442(1)	N(3)	C(14)	1.348(1)
N(2)	C(14)	1.305(1)	C(7)	C(8)	1.491(1)
C(7)	C(2)	1.469(1)	C(8)	C(13)	1.390(1)
C(8)	C(9)	1.391(1)	C(19)	C(24)	1.378(2)
C(19)	C(20)	1.377(2)	C(1)	C(2)	1.406(1)
C(1)	C(6)	1.395(1)	C(2)	C(3)	1.407(2)
C(10)	C(9)	1.381(2)	C(10)	C(11)	1.375(2)
C(24)	C(23)	1.391(2)	C(22)	C(23)	1.376(2)
C(22)	C(21)	1.376(2)	C(3)	C(4)	1.375(1)
C(13)	C(12)	1.383(2)	C(6)	C(5)	1.382(2)
C(12)	C(11)	1.378(2)	C(4)	C(5)	1.388(2)
C(21)	C(20)	1.387(2)	C(16)	C(17)	1.496(2)
C(17)	C(18)	1.507(2)			

**Tablo 4.36** [MoO<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)Propanol] (**1c**) Kompleksinin Bağ Açılıarı (°)

Atom	Atom	Atom	Açı	Atom	Atom	Atom	Açı
O(3)	Mo(1)	O(1)	105.64(3)	O(3)	Mo(1)	O(4)	82.56(4)
O(3)	Mo(1)	O(2)	106.03(4)	O(3)	Mo(1)	N(1)	157.04(4)
O(3)	Mo(1)	N(3)	93.66(3)	O(1)	Mo(1)	O(4)	77.13(3)
O(1)	Mo(1)	O(2)	97.03(3)	O(1)	Mo(1)	N(1)	81.02(3)
O(1)	Mo(1)	N(3)	147.83(3)	O(4)	Mo(1)	O(2)	170.80(4)
O(4)	Mo(1)	N(1)	77.51(3)	O(4)	Mo(1)	N(3)	80.24(3)
O(2)	Mo(1)	N(1)	94.67(4)	O(2)	Mo(1)	N(3)	102.12(4)
N(1)	Mo(1)	N(3)	71.94(3)	C(14)	S(1)	C(15)	101.58(5)
C(1)	O(1)	Mo(1)	127.48(6)	C(16)	O(4)	Mo(1)	130.59(7)
N(2)	N(1)	C(7)	115.34(9)	N(2)	N(1)	Mo(1)	116.40(6)
C(7)	N(1)	Mo(1)	128.03(6)	C(19)	N(3)	C(14)	119.52(7)
C(19)	N(3)	Mo(1)	122.83(7)	C(14)	N(3)	Mo(1)	117.66(6)
C(14)	N(2)	N(1)	109.19(9)	C(8)	C(7)	C(2)	118.37(8)
C(8)	C(7)	N(1)	122.20(8)	C(2)	C(7)	N(1)	119.43(9)
C(13)	C(8)	C(9)	118.7(1)	C(13)	C(8)	C(7)	118.30(9)
C(9)	C(8)	C(7)	122.97(9)	C(24)	C(19)	C(20)	119.9(1)
C(24)	C(19)	N(3)	119.80(9)	C(20)	C(19)	N(3)	120.3(1)
C(2)	C(1)	C(6)	120.6(1)	C(2)	C(1)	O(1)	121.64(8)
C(6)	C(1)	O(1)	117.7(1)	C(3)	C(2)	C(7)	118.93(9)
C(3)	C(2)	C(1)	117.71(8)	C(7)	C(2)	C(1)	123.29(9)
C(9)	C(10)	C(11)	120.7(1)	C(23)	C(24)	C(19)	119.7(1)
C(23)	C(22)	C(21)	119.2(1)	S(1)	C(14)	N(3)	118.30(7)
S(1)	C(14)	N(2)	117.18(8)	N(3)	C(14)	N(2)	124.51(7)
C(4)	C(3)	C(2)	121.5(1)	C(12)	C(13)	C(8)	120.6(1)
C(5)	C(6)	C(1)	120.1(1)	C(11)	C(12)	C(13)	120.1(1)
C(5)	C(4)	C(3)	120.0(1)	C(24)	C(23)	C(22)	120.7(1)
C(20)	C(21)	C(22)	120.6(1)	C(8)	C(9)	C(10)	120.1(1)
C(19)	C(20)	C(21)	120.0(1)	C(10)	C(11)	C(12)	119.8(1)
C(6)	C(5)	C(4)	120.2(1)	C(17)	C(16)	O(4)	111.9(1)
C(18)	C(17)	C(16)	112.7(1)				



Şekil 4.71  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}}) \text{Pentanol}]$  (**IIe**) Kompleksinin Ortep Diyagramı



Şekil 4.72  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}}) \text{Pentanol}]$  (**IIe**) Kompleksinin Packing Görüntüsü

4.8.1.2 [ $MoO_2(L^{II})$  Pentanol]/(**IIe**) Kompleksine Ait Kristallografik Veriler

Kimyasal Formülü	$C_{26}H_{28}N_3O_4ClMoS$
Molekül Ağırlığı	609.98
Kristal Rengi, Yapı	Red, Prism
Kristal Boyutu	0.40 X 0.20 X 0.10 mm
Kristal Sistemi	Monoclinic
Örgü Tipi	Primitive
Dedektör pozisyonu	127.40 mm
Piksel Büyüklüğü	0.100 mm
Birim Hücre Parametreleri	a = 10.1810(4) Å b = 18.5101(6) Å c = 14.9540(6) Å $\beta = 102.098(2)^\circ$ V = 2755.5(2) Å <sup>3</sup>
Uzay Grubu	P2 <sub>1</sub> /n (#14)
Z değeri	4
D <sub>calc</sub>	1.470 g/cm <sup>3</sup>
F <sub>000</sub>	1248.00
$\mu(MoK\alpha)$	6.83 cm <sup>-1</sup>
Radyasyon	0.71070 Å
Yansım Oranı	10.63
Toplanan yansım sayısı [ $I > 2\sigma(I)$ ]	151838
Kullanılan yansım sayısı [ $I > 2\sigma(I)$ ]	8330 ( $R_{int} = 0.070$ )
R ( $I > 3.00\sigma(I)$ )	0.036
R <sub>w</sub> ( $I > 3.00\sigma(I)$ )	0.043
G.O.F	1.012
$(\Delta/\sigma)_{maks}$	0.092
$(\Delta\rho)_{maks}$	0.44 e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup>
$(\Delta\rho)_{min}$	-0.46 e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup>

**Tablo 4.37** [MoO<sub>2</sub>(L<sup>II</sup>)Pentanol] (**IIe**) Kompleksinin Atomik Koordinatları

atom	x	y	z	B <sub>eq</sub>
Mo(1)	0.90254(3)	0.10766(2)	0.87158(2)	3.445(5)
Cl(1)	0.56684(12)	0.13067(8)	0.39250(7)	6.74(3)
S(1)	1.33115(10)	0.20147(7)	0.92353(6)	5.40(2)
O(1)	0.8080(3)	0.1830(2)	0.8630(2)	5.29(6)
O(2)	1.0378(3)	0.00444(13)	0.8638(2)	4.62(6)
O(3)	0.7936(2)	0.0526(1)	0.7728(2)	4.32(5)
O(4)	0.8845(3)	0.0666(1)	0.9703(2)	4.48(6)
N(1)	1.0096(3)	0.1358(2)	0.7581(2)	3.35(5)
N(3)	1.0884(3)	0.1490(2)	0.9291(2)	3.91(6)
N(2)	1.1415(3)	0.1591(2)	0.7849(2)	3.93(6)
C(1)	0.9645(3)	0.1291(2)	0.6705(2)	3.29(6)
C(17)	1.415(3)	0.0127(9)	0.836(2)	33.2(12)
C(8)	1.0536(3)	0.1449(2)	0.6050(2)	3.55(6)
C(21)	1.1293(4)	0.1619(2)	1.0259(2)	4.06(7)
C(19)	1.1719(3)	0.1668(2)	0.8740(2)	3.91(7)
C(7)	0.7451(3)	0.0732(2)	0.6854(2)	3.82(7)
C(3)	0.7690(4)	0.1237(2)	0.5410(2)	4.09(7)
C(2)	0.8258(3)	0.1077(2)	0.6333(2)	3.46(6)
C(6)	0.6118(4)	0.0567(2)	0.6471(3)	4.90(9)
C(4)	0.6362(4)	0.1071(2)	0.5058(2)	4.63(7)
C(11)	1.2129(4)	0.1707(3)	0.4796(3)	5.98(11)
C(9)	1.0958(4)	0.2139(2)	0.5919(3)	4.73(8)
C(10)	1.1754(5)	0.2261(3)	0.5283(3)	5.87(11)
C(13)	1.0909(4)	0.0883(2)	0.5552(3)	4.83(9)
C(5)	0.5573(4)	0.0742(2)	0.5574(3)	5.17(9)
C(22)	1.0759(5)	0.2190(2)	1.0642(3)	5.32(10)
C(14)	1.0518(6)	-0.0420(3)	0.7898(3)	6.31(11)
C(25)	1.2600(7)	0.1315(3)	1.1729(3)	8.0(2)
C(26)	1.2184(5)	0.1167(2)	1.0798(3)	6.07(11)
C(24)	1.2130(7)	0.1896(3)	1.2096(3)	8.0(2)
C(23)	1.1193(7)	0.2338(3)	1.1578(3)	7.3(1)
C(20)	1.3944(6)	0.2234(4)	0.8236(4)	8.4(2)
C(15)	1.1822(8)	-0.0641(8)	0.7904(8)	17.4(4)
C(12)	1.1721(5)	0.1013(3)	0.4926(3)	6.14(11)
C(18)	1.471(2)	-0.011(2)	0.8641(11)	41.5(12)
C(16)	1.3039(10)	-0.0638(6)	0.8600(6)	14.2(3)

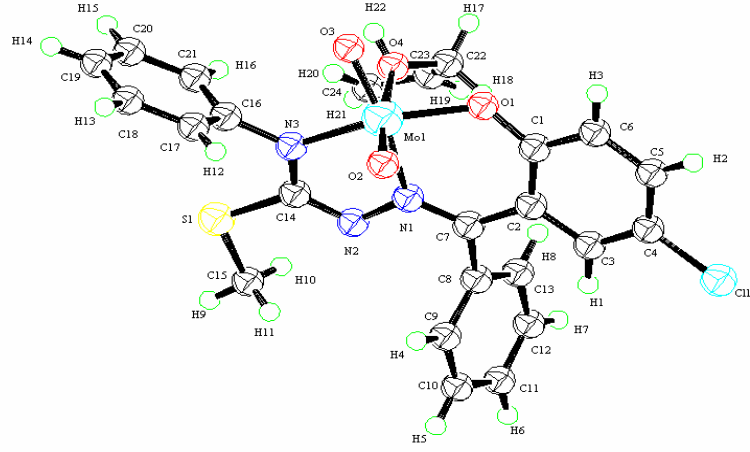
$$B_{eq} = 8/3 \pi^2 (U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}(aa^*bb^*)\cos \gamma + 2U_{13}(aa^*cc^*)\cos \beta + 2U_{23}(bb^*cc^*)\cos \alpha)$$

**Tablo 4.38** [MoO<sub>2</sub>(L<sup>II</sup>)Pentanol] (**IIe**) Kompleksinin Bağ Uzunlukları (Å)

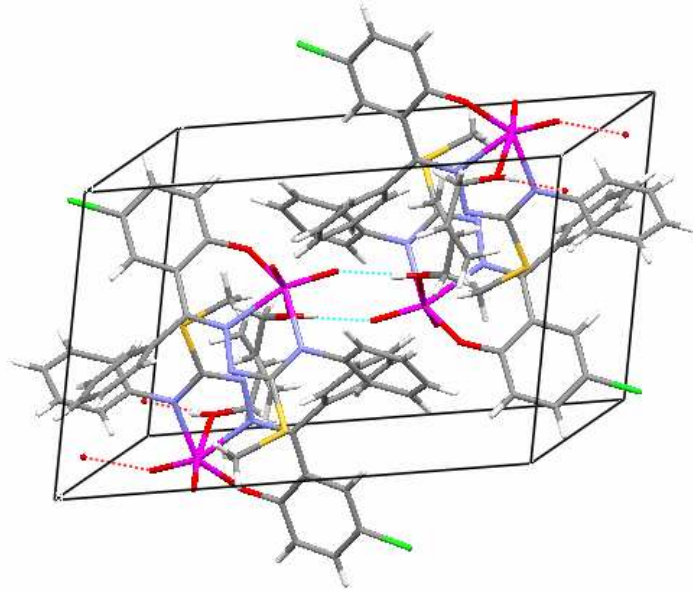
Atom-atom uzaklık		Atom-atom uzaklık	
Mo(1)-O(1)	1.685(3)	Mo(1)-O(2)	2.372(3)
Mo(1)-O(3)	1.940(2)	Mo(1)-O(4)	1.704(2)
Mo(1)-N(1)	2.262(3)	Mo(1)-N(3)	2.055(3)
Cl(1)-C(4)	1.748(3)	S(1)-C(19)	1.756(3)
S(1)-C(20)	1.793(6)	O(2)-C(14)	1.432(5)
O(3)-C(7)	1.352(4)	N(1)-N(2)	1.387(4)
N(1)-C(1)	1.299(4)	N(3)-C(21)	1.441(4)
N(3)-C(19)	1.342(5)	N(2)-C(19)	1.312(4)
C(1)-C(8)	1.498(5)	C(1)-C(2)	1.459(4)
C(17)-C(18)	0.780(3)	C(8)-C(9)	1.374(5)
C(8)-C(13)	1.384(5)	C(21)-C(22)	1.369(6)
C(21)-C(26)	1.366(5)	C(7)-C(2)	1.399(5)
C(7)-C(6)	1.393(5)	C(3)-C(2)	1.412(4)
C(3)-C(4)	1.379(5)	C(6)-C(5)	1.379(5)
C(4)-C(5)	1.367(6)	C(11)-C(10)	1.359(7)
C(11)-C(12)	1.377(8)	C(9)-C(10)	1.390(6)
C(13)-C(12)	1.394(7)	C(22)-C(23)	1.404(6)
C(14)-C(15)	1.390(1)	C(25)-C(26)	1.396(6)
C(25)-C(24)	1.340(9)	C(24)-C(23)	1.367(8)
C(15)-C(16)	1.440(1)		

**Tablo 4.39** [MoO<sub>2</sub>(L<sup>II</sup>)Pentanol] (**IIe**) Kompleksinin Bağ Açılıarı (°)

Atom-atom-atom	Açı	atom-atom-atom	Açı
O(1)-Mo(1)-O(2)	172.6(1)	O(1)-Mo(1)-O(3)	98.7(1)
O(1)-Mo(1)-O(4)	105.8(1)	O(1)-Mo(1)-N(1)	96.3(1)
O(1)-Mo(1)-N(3)	100.6(1)	O(2)-Mo(1)-O(3)	77.54(9)
O(2)-Mo(1)-O(4)	81.5(1)	O(2)-Mo(1)-N(1)	76.87(9)
O(2)-Mo(1)-N(3)	80.0(1)	O(3)-Mo(1)-O(4)	106.1(1)
O(3)-Mo(1)-N(1)	80.7(1)	O(3)-Mo(1)-N(3)	147.5(1)
O(4)-Mo(1)-N(1)	155.4(1)	O(4)-Mo(1)-N(3)	93.5(1)
N(1)-Mo(1)-N(3)	71.43(9)	C(19)-S(1)-C(20)	101.1(2)
C(14)-O(2)-Mo(1)	132.4(2)	C(7)-O(3)-Mo(1)	128.4(2)
N(2)-N(1)-C(1)	115.9(3)	N(2)-N(1)-Mo(1)	116.4(2)
C(1)-N(1)-Mo(1)	127.6(2)	C(21)-N(3)-C(19)	119.3(3)
C(21)-N(3)-Mo(1)	121.9(2)	C(19)-N(3)-Mo(1)	118.8(2)
C(19)-N(2)-N(1)	109.6(3)	C(8)-C(1)-C(2)	118.3(2)
C(8)-C(1)-N(1)	120.4(3)	C(2)-C(1)-N(1)	121.3(3)
C(9)-C(8)-C(13)	119.9(3)	C(9)-C(8)-C(1)	121.7(3)
C(13)-C(8)-C(1)	118.4(3)	C(22)-C(21)-C(26)	120.0(3)
(22)-C(21)-N(3)	119.5(3)	C(26)-C(21)-N(3)	120.5(3)
S(1)-C(19)-N(3)	118.6(2)	S(1)-C(19)-N(2)	117.9(3)
N(3)-C(19)-N(2)	123.5(3)	C(2)-C(7)-C(6)	120.5(3)
C(2)-C(7)-O(3)	121.9(3)	C(6)-C(7)-O(3)	117.5(3)



Şekil 4.73  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})]$  Alilalkol (IIIf) Kompleksinin Ortep Diyagramı



Şekil 4.74  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})]$  Alilalkol (IIIf) Kompleksinin Packing Görüntüsü

4.8.1.3 [ $MoO_2(L^{II})$  Alilalkol] (**II**f) Kompleksine Ait Kristallografik Veriler

Kimyasal Formülü	$C_{24}H_{22}N_3O_4ClMoS$
Molekül Ağırlığı	579.91
Kristal Rengi, Yapı	Red, block
Kristal Boyutu	0.60 X 0.40 X 0.20 mm
Kristal Sistemi	Monoclinic
Örgü Tipi	Primitive
Dedektör pozisyonu	127.40 mm
Piksel Büyüklüğü	0.100 mm
Birim Hücre Parametreler	a = 9.7723(3) Å b = 17.8540(4) Å c = 15.1974(5) Å β = 101.084(2) ° V = 2602.10(13) Å <sup>3</sup>
Uzay Grubu	P2 <sub>1</sub> /n (#14)
Z değeri	4
D <sub>calc</sub>	1.480 g/cm <sup>3</sup>
F <sub>000</sub>	1176.00
μ(MoKα)	7.20 cm <sup>-1</sup>
Radyasyon	λ = 0.71070 Å
Yansım Oranı	19.93
Toplanan yansım sayısı [I > 2σ(I)]	147206
Kullanılan yansım sayısı [I > 2σ(I)]	7836 (R <sub>int</sub> = 0.028)
R (I > 3.00σ(I))	0.046
R <sub>w</sub> (I > 3.00σ(I))	0.062
G.O.F	1.026
(Δ/σ) <sub>maks</sub>	0.000
(Δρ) <sub>maks</sub>	1.43 e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup>
(Δρ) <sub>min</sub>	-0.68 e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup>

**Tablo 4.40** [MoO<sub>2</sub>(L<sup>II</sup>)Alilalkol] (**III**) Kompleksinin Atomik Koordinatları

atom	x	y	z	Beq
Mo(1)	0.93163(2)	0.111230(10)	0.870890(10)	3.426(5)
Cl(1)	0.59161(9)	0.12485(7)	0.40076(5)	6.54(2)
S(1)	1.39062(8)	0.18701(6)	0.91641(5)	5.99(2)
O(1)	0.8113(2)	0.05585(11)	0.77723(11)	4.29(3)
O(2)	0.8490(2)	0.19437(13)	0.8560(1)	5.14(4)
O(3)	0.8997(2)	0.07666(12)	0.96996(12)	4.55(4)
O(4)	1.0522(2)	-0.00438(12)	0.86889(13)	4.91(4)
N(1)	1.0477(2)	0.12954(12)	0.75879(12)	3.50(3)
N(2)	1.1874(2)	0.1501(1)	0.78260(13)	4.29(4)
N(3)	1.1324(2)	0.14323(13)	0.92579(12)	3.99(4)
C(1)	0.7651(2)	0.07402(13)	0.6912(2)	3.63(4)
C(2)	0.8531(2)	0.10579(12)	0.6377(1)	3.41(4)
C(3)	0.7964(3)	0.1202(1)	0.5470(2)	3.90(4)
C(4)	0.6595(3)	0.1044(2)	0.5124(2)	4.28(5)
C(5)	0.5726(3)	0.0741(2)	0.5649(2)	4.73(5)
C(6)	0.6265(2)	0.0586(2)	0.6543(2)	4.36(5)
C(7)	0.9994(2)	0.12487(12)	0.6724(1)	3.37(4)
C(8)	1.0894(2)	0.1413(1)	0.6063(1)	3.62(4)
C(9)	1.1373(3)	0.2137(2)	0.5963(2)	4.57(5)
C(10)	1.2130(3)	0.2281(2)	0.5297(2)	5.53(7)
C(11)	1.2421(3)	0.1718(2)	0.4746(2)	5.43(6)
C(12)	1.1975(3)	0.1003(2)	0.4852(2)	5.22(6)
C(13)	1.1207(3)	0.0846(2)	0.5513(2)	4.39(5)
C(14)	1.2208(2)	0.1567(2)	0.8698(2)	4.10(4)
C(15)	1.4629(4)	0.1990(4)	0.8178(3)	8.36(12)
C(16)	1.1793(3)	0.1507(2)	1.0210(2)	4.20(5)
C(17)	1.1317(4)	0.2097(2)	1.0652(2)	5.35(6)
C(18)	1.1812(5)	0.2193(3)	1.1564(3)	7.27(10)
C(19)	1.2747(5)	0.1691(3)	1.2028(2)	7.83(11)
C(20)	1.3168(5)	0.1101(3)	1.1601(3)	7.51(11)
C(21)	1.2696(4)	0.0989(2)	1.0680(2)	5.81(7)
C(22)	1.0562(5)	-0.0578(2)	0.8008(3)	6.83(9)
C(23)	1.1868(9)	-0.0811(5)	0.7885(7)	13.3(3)
C(24)	1.2981(13)	-0.0564(9)	0.8346(12)	24.4(7)

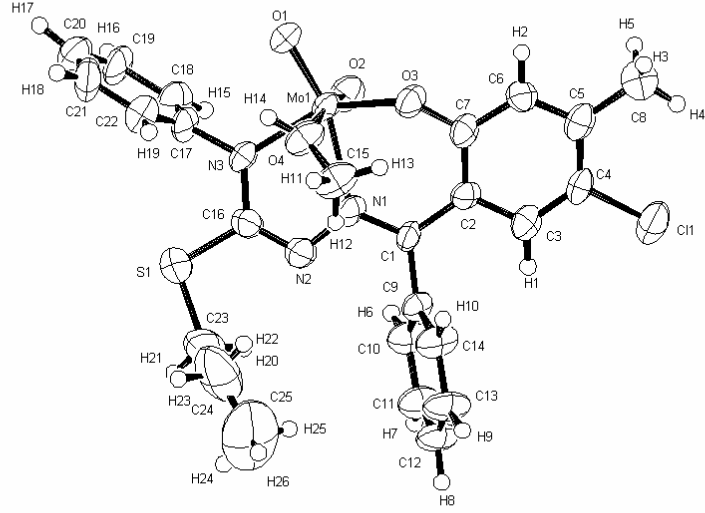
$$B_{eq} = 8/3 \pi^2 (U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}(aa^*bb^*)\cos \gamma + 2U_{13}(aa^*cc^*)\cos \beta + 2U_{23}(bb^*cc^*)\cos \alpha)$$

**Tablo 4.41** [MoO<sub>2</sub>(L<sup>II</sup>)Alilalkol] (**III**) Kompleksinin Bağ Uzunlukları (Å)

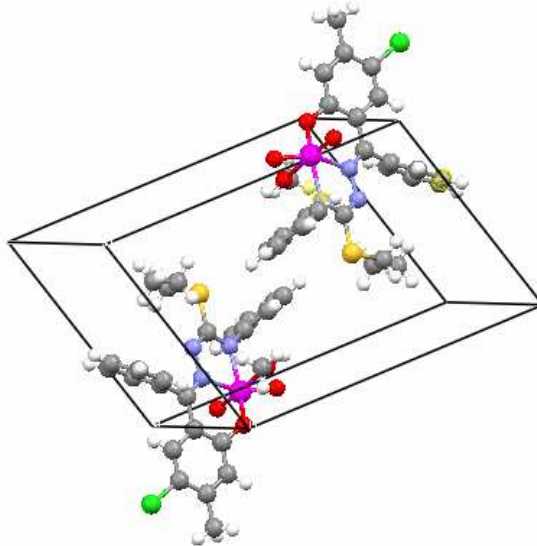
Atom	Atom	Uzunluk	Atom	Atom	Uzunluk
Mo(1)	O(1)	1.934(2)	Mo(1)	O(2)	1.684(2)
Mo(1)	O(3)	1.711(2)	Mo(1)	O(4)	2.380(2)
Mo(1)	N(1)	2.245(2)	Mo(1)	N(3)	2.059(2)
Cl(1)	C(4)	1.737(3)	S(1)	C(14)	1.760(2)
S(1)	C(15)	1.788(4)	O(1)	C(1)	1.338(3)
O(4)	C(22)	1.413(5)	N(1)	N(2)	1.393(3)
N(1)	C(7)	1.309(3)	N(2)	C(14)	1.308(3)
N(3)	C(14)	1.346(3)	N(3)	C(16)	1.437(3)
C(1)	C(2)	1.412(3)	C(1)	C(6)	1.390(3)
C(2)	C(3)	1.407(3)	C(2)	C(7)	1.466(3)
C(3)	C(4)	1.370(3)	C(4)	C(5)	1.382(4)
C(5)	C(6)	1.388(4)	C(7)	C(8)	1.486(3)
C(8)	C(9)	1.393(4)	C(8)	C(13)	1.385(4)
C(9)	C(10)	1.388(5)	C(10)	C(11)	1.372(5)
C(11)	C(12)	1.368(5)	C(12)	C(13)	1.393(5)
C(16)	C(17)	1.378(4)	C(16)	C(21)	1.379(4)
C(17)	C(18)	1.388(5)	C(18)	C(19)	1.374(6)
C(19)	C(20)	1.342(7)	C(20)	C(21)	1.401(5)
C(22)	C(23)	1.39(1)	C(23)	C(24)	1.25(2)

**Tablo 4.42** [MoO<sub>2</sub>(L<sup>II</sup>)Alilalkol] (**IIIf**) Kompleksinin Bağ Açılı (°)

Atom	Atom	Atom	Açı	Atom-Atom	Atom	Açı
O(1)	Mo(1)	O(2)	98.28(9)	O(1) Mo(1)	O(3)	105.98(8)
O(1)	Mo(1)	O(4)	77.26(7)	O(1) Mo(1)	N(1)	80.80(7)
O(1)	Mo(1)	N(3)	146.79(8)	O(2) Mo(1)	O(3)	105.8(1)
O(2)	Mo(1)	O(4)	171.31(9)	O(2) Mo(1)	N(1)	93.9(1)
O(2)	Mo(1)	N(3)	101.8(1)	O(3) Mo(1)	O(4)	82.69(9)
O(3)	Mo(1)	N(1)	157.66(8)	O(3) Mo(1)	N(3)	93.69(8)
O(4)	Mo(1)	N(1)	78.06(8)	O(4) Mo(1)	N(3)	79.08(8)
N(1)	Mo(1)	N(3)	71.71(7)	C(14)S(1)	C(15)	101.2(1)
C(1)	O(1)	Mo(1)	129.7(2)	C(22)O(4)	Mo(1)	132.7(2)
N(2)	N(1)	C(7)	115.1(2)	N(2) N(1)	Mo(1)	117.0(1)
C(7)	N(1)	Mo(1)	127.9(2)	C(14)N(2)	N(1)	109.1(2)
C(14)	N(3)	C(16)	120.0(2)	C(14)N(3)	Mo(1)	118.1(1)
C(16)	N(3)	Mo(1)	121.9(2)	C(2) C(1)	C(6)	120.1(2)
C(2)	C(1)	O(1)	122.1(2)	C(6) C(1)	O(1)	117.8(2)
C(3)	C(2)	C(7)	118.9(2)	C(3) C(2)	C(1)	118.0(2)
C(7)	C(2)	C(1)	123.1(2)	C(4) C(3)	C(2)	120.7(2)
C(5)	C(4)	Cl(1)	119.0(2)	C(5) C(4)	C(3)	121.5(2)
Cl(1)	C(4)	C(3)	119.5(2)	C(6) C(5)	C(4)	118.9(2)
C(1)	C(6)	C(5)	120.8(2)	C(8) C(7)	N(1)	121.3(2)
C(8)	C(7)	C(2)	117.7(2)	N(1) C(7)	C(2)	121.0(2)
C(9)	C(8)	C(13)	119.6(2)	C(9) C(8)	C(7)	120.8(2)
C(13)	C(8)	C(7)	119.5(2)	C(10)C(9)	C(8)	119.3(3)
C(11)	C(10)	C(9)	120.7(3)	C(12)C(11)	C(10)	120.3(3)
C(13)	C(12)	C(11)	120.0(3)	C(8) C(13)	C(12)	120.0(3)
S(1)	C(14)	N(2)	117.9(2)	S(1) C(14)	N(3)	118.1(2)
N(2)	C(14)	N(3)	124.0(2)	C(17)C(16)	C(21)	120.1(3)
C(17)	C(16)	N(3)	119.3(2)	C(21)C(16)	N(3)	120.6(3)
C(18)	C(17)	C(16)	119.8(3)	C(19)C(18)	C(17)	120.1(4)
C(20)	C(19)	C(18)	119.9(3)	C(21)C(20)	C(19)	121.5(4)
C(16)	C(21)	C(20)	118.5(4)	C(23)C(22)	O(4)	117.2(5)
C(24)	C(23)	C(22)	122(1)			



Şekil 4.75  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{III}})\text{Metanol}]$  (**IIIa**) Kompleksinin Ortep Diyagramı



Şekil 4.76  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{III}})\text{Metanol}]$  (**IIIa**) Kompleksinin Packing Görüntüsü

4.8.1.4 [ $\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{III}})$  Metanol] (**IIIa**) Kompleksine Ait Kristallografik Veriler

Kimyasal Formülü	$\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_4\text{ClMoS}$
Molekül Ağırlığı	595.95
Kristal Rengi, Yapı	Red, prism
Kristal Boyutu	0.75 X 0.20 X 0.10 mm
Kristal Sistemi	Triclinic
Örgü Tipi	Primitive
Dedektör pozisyonu	127.40 mm
Piksel Büyüklüğü	0.100 mm
Birim Hücre Parametreler	a = 9.6598(5) Å b = 11.5094(7) Å c = 13.8650(10) Å $\alpha = 105.403(2)^\circ$ $\beta = 109.125(2)^\circ$ $\gamma = 100.8196(12)^\circ$ V = 1338.7(1) Å <sup>3</sup>
Uzay Grubu	P-1 (#2)
Z değeri	2
D <sub>calc</sub>	1.478 g/cm <sup>3</sup>
F <sub>000</sub>	608.00
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	7.02 cm <sup>-1</sup>
Radyasyon	$\lambda = 0.71070 \text{ Å}$
Yansım Oranı	16.80
Toplanan yansım sayısı [ $I > 2\sigma(I)$ ]	72034
Kullanılan yansım sayısı [ $I > 2\sigma(I)$ ]	6906 (R <sub>int</sub> = 0.039)
R ( $I > 3.00\sigma(I)$ )	0.228
R <sub>w</sub> ( $I > 3.00\sigma(I)$ )	0.020
G.O.F	0.621
$(\Delta/\sigma)_{\text{maks}}$	0.013
$(\Delta\rho)_{\text{maks}}$	5.82 e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup>
$(\Delta\rho)_{\text{min}}$	-4.62 e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup>

**Tablo 4.43** [MoO<sub>2</sub>(L<sup>III</sup>)Metanol] (**IIIa**) Kompleksinin Atomik Koordinatları

atom	x	y	z	Beq
Mo(1)	0.90254(3)	0.10766(2)	0.87158(2)	3.445(5)
Cl(1)	0.56684(12)	0.13067(8)	0.39250(7)	6.74(3)
S(1)	1.33115(10)	0.20147(7)	0.92353(6)	5.40(2)
O(1)	0.8080(3)	0.1830(2)	0.8630(2)	5.29(6)
O(2)	1.0378(3)	0.00444(13)	0.8638(2)	4.62(6)
O(3)	0.7936(2)	0.0526(1)	0.7728(2)	4.32(5)
O(4)	0.8845(3)	0.0666(1)	0.9703(2)	4.48(6)
N(1)	1.0096(3)	0.1358(2)	0.7581(2)	3.35(5)
N(3)	1.0884(3)	0.1490(2)	0.9291(2)	3.91(6)
N(2)	1.1415(3)	0.1591(2)	0.7849(2)	3.93(6)
C(1)	0.9645(3)	0.1291(2)	0.6705(2)	3.29(6)
C(17)	1.415(3)	0.0127(9)	0.836(2)	33.2(12)
C(8)	1.0536(3)	0.1449(2)	0.6050(2)	3.55(6)
C(21)	1.1293(4)	0.1619(2)	1.0259(2)	4.06(7)
C(19)	1.1719(3)	0.1668(2)	0.8740(2)	3.91(7)
C(7)	0.7451(3)	0.0732(2)	0.6854(2)	3.82(7)
C(3)	0.7690(4)	0.1237(2)	0.5410(2)	4.09(7)
C(2)	0.8258(3)	0.1077(2)	0.6333(2)	3.46(6)
C(6)	0.6118(4)	0.0567(2)	0.6471(3)	4.90(9)
C(4)	0.6362(4)	0.1071(2)	0.5058(2)	4.63(7)
C(11)	1.2129(4)	0.1707(3)	0.4796(3)	5.98(11)
C(9)	1.0958(4)	0.2139(2)	0.5919(3)	4.73(8)
C(10)	1.1754(5)	0.2261(3)	0.5283(3)	5.87(11)
C(13)	1.0909(4)	0.0883(2)	0.5552(3)	4.83(9)
C(5)	0.5573(4)	0.0742(2)	0.5574(3)	5.17(9)
C(22)	1.0759(5)	0.2190(2)	1.0642(3)	5.32(10)
C(14)	1.0518(6)	-0.0420(3)	0.7898(3)	6.31(11)
C(25)	1.2600(7)	0.1315(3)	1.1729(3)	8.0(2)
C(26)	1.2184(5)	0.1167(2)	1.0798(3)	6.07(11)
C(24)	1.2130(7)	0.1896(3)	1.2096(3)	8.0(2)
C(23)	1.1193(7)	0.2338(3)	1.1578(3)	7.3(1)
C(20)	1.3944(6)	0.2234(4)	0.8236(4)	8.4(2)
C(15)	1.1822(8)	-0.0641(8)	0.7904(8)	17.4(4)
C(12)	1.1721(5)	0.1013(3)	0.4926(3)	6.14(11)
C(18)	1.471(2)	-0.011(2)	0.8641(11)	41.5(12)
C(16)	1.3039(10)	-0.0638(6)	0.8600(6)	14.2(3)

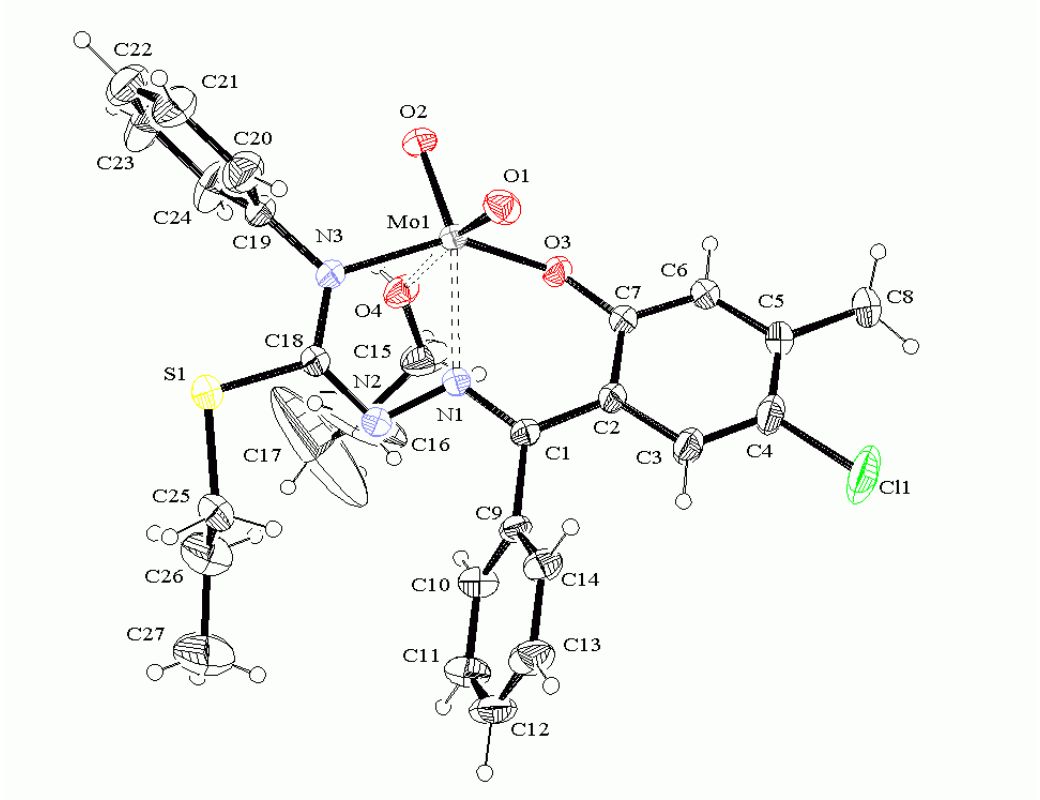
$$B_{eq} = 8/3 \pi^2 (U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}(aa^*bb^*)\cos \gamma + 2U_{13}(aa^*cc^*)\cos \beta + 2U_{23}(bb^*cc^*)\cos \alpha)$$

**Tablo 4.44** [MoO<sub>2</sub>(L<sup>III</sup>)Metanol] (**IIIa**) Kompleksinin Bağ Uzunlukları (Å)

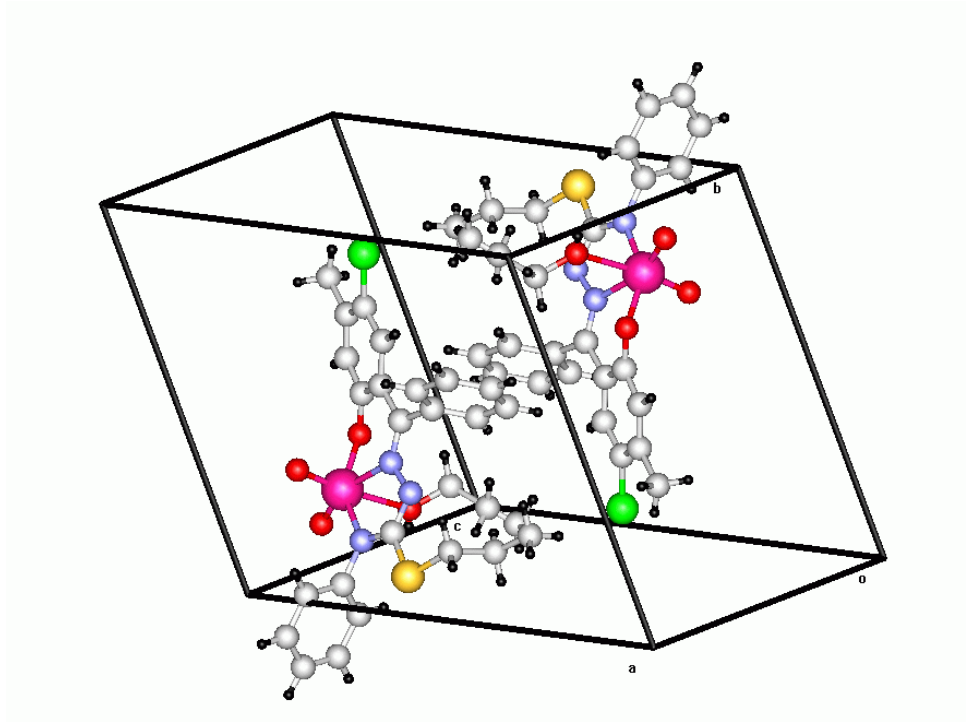
Atom-atom	Uzunluk	Atom-atom	Uzunluk
Mo(1)-O(2)	1.673(3)	Mo(1)-O(3)	1.943(2)
Mo(1)-O(4)	2.382(4)	Mo(1)-N(1)	2.252(3)
Mo(1)-O(1)	1.750(3)	Mo(1)-N(3)	2.049(2)
Cl(1)-C(4)	1.760(3)	O(3)-C(7)	1.333(4)
O(4)-C(15)	1.417(6)	C(11)-C(12)	1.381(6)
C(11)-C(10)	1.367(7)	N(1)-N(2)	1.379(3)
N(1)-C(1)	1.309(4)	N(2)-C(16)	1.287(4)
C(2)-C(7)	1.397(5)	C(2)-C(1)	1.474(3)
C(2)-C(3)	1.421(4)	C(7)-C(6)	1.404(3)
C(1)-C(9)	1.484(5)	C(6)-C(5)	1.358(5)
N(3)-C(16)	1.394(5)	N(3)-C(17)	1.432(4)
C(16)-S(1)	1.736(3)	C(18)-C(19)	1.428(5)
C(18)-C(17)	1.391(5)	C(9)-C(10)	1.347(6)
C(9)-C(14)	1.390(5)	C(3)-C(4)	1.357(4)
C(12)-C(13)	1.367(8)	C(5)-C(4)	1.391(6)
C(5)-C(8)	1.517(5)	C(22)-C(21)	1.370(6)
C(22)-C(17)	1.356(6)	C(19)-C(20)	1.395(7)
C(14)-C(13)	1.378(8)	C(21)-C(20)	1.396(8)
C(23)-C(24)	1.52(1)	C(23)-S(1)	1.801(7)
C(24)-C(25)	1.44(2)		

**Tablo 4.45** [MoO<sub>2</sub>(L<sup>III</sup>)Metanol] (**IIIa**) Kompleksinin Bağ Açılı (°)

Atom-atom-atom	Açı	Atom-atom-atom	Açı
O(2)-Mo(1)-O(3)	99.7(1)	O(2)-Mo(1)-O(4)	172.1(2)
O(2)-Mo(1)-N(1)	95.3(1)	O(2)-Mo(1)-O(1)	106.3(2)
O(2)-Mo(1)-N(3)	100.5(1)	O(3)-Mo(1)-O(4)	77.7(1)
O(3)-Mo(1)-N(1)	80.9(1)	O(3)-Mo(1)-O(1)	105.7(1)
O(3)-Mo(1)-N(3)	147.5(1)	O(4)-Mo(1)-N(1)	77.0(1)
O(4)-Mo(1)-O(1)	81.6(1)	O(4)-Mo(1)-N(3)	78.8(1)
N(1)-Mo(1)-O(1)	155.7(1)	N(1)-Mo(1)-N(3)	72.1(1)
O(1)-Mo(1)-N(3)	92.7(1)	C(7)-O(3)-Mo(1)	129.1(2)
C(15)-O(4)-Mo(1)	132.4(3)	C(12)-C(11)-C(10)	120.9(5)
N(2)-N(1)-C(1)	116.6(3)	N(2)-N(1)-Mo(1)	116.1(2)
C(1)-N(1)-Mo(1)	127.2(2)	C(16)-N(2)-N(1)	111.7(3)
C(7)-C(2)-C(1)	123.6(3)	C(7)-C(2)-C(3)	117.9(2)
C(1)-C(2)-C(3)	118.5(3)	C(6)-C(7)-O(3)	118.4(3)
C(6)-C(7)-C(2)	119.1(3)	O(3)-C(7)-C(2)	122.5(2)
C(9)-C(1)-N(1)	120.4(2)	C(9)-C(1)-C(2)	118.9(2)
N(1)-C(1)-C(2)	120.6(3)	C(5)-C(6)-C(7)	123.4(3)
C(16)-N(3)-C(17)	121.6(2)	C(16)-N(3)-Mo(1)	117.8(2)
C(17)-N(3)-Mo(1)	120.5(2)	S(1)-C(16)-N(2)	121.3(3)
S(1)-C(16)-N(3)	116.8(2)	N(2)-C(16)-N(3)	121.9(2)
C(19)-C(18)-C(17)	117.4(4)	C(10)-C(9)-C(14)	118.5(4)
C(10)-C(9)-C(1)	120.9(3)	C(14)-C(9)-C(1)	120.6(3)
C(4)-C(3)-C(2)	119.7(3)	C(13)-C(12)-C(11)	118.6(5)
C(4)-C(5)-C(8)	123.9(4)	C(4)-C(5)-C(6)	116.2(3)
C(8)-C(5)-C(6)	119.9(4)	C(11)-C(10)-C(9)	121.1(4)
C(21)-C(22)-C(17)	121.1(5)	C(20)-C(19)-C(18)	120.9(4)
Cl(1)-C(4)-C(3)	117.3(3)	Cl(1)-C(4)-C(5)	119.0(2)
C(3)-C(4)-C(5)	123.7(3)	C(13)-C(14)-C(9)	120.7(4)
C(20)-C(21)-C(22)	120.8(5)	N(3)-C(17)-C(18)	118.2(3)
N(3)-C(17)-C(22)	120.2(3)	C(18)-C(17)-C(22)	121.5(3)
C(12)-C(13)-C(14)	120.0(4)	C(19)-C(20)-C(21)	118.3(4)
C(24)-C(23)-S(1)	114.2(6)	C(25)-C(24)-C(23)	116(1)
C(16)-S(1)-C(23)	101.0(2)		



Şekil 4.77  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{III}})\text{Propanol}]$  (IIIc) Kompleksinin Ortep Diyagramı



Şekil 4.78  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{III}})\text{Propanol}]$  (IIIc) Kompleksinin Packing Görüntüsü

4.8.1.5 [MoO<sub>2</sub>(L<sup>III</sup>) Propanol] (**IIIc**) Kompleksine Ait Kristallografik Veriler

Kimyasal Formülü	C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ClMoS
Molekül Ağırlığı	624.00
Kristal Rengi, Yapı	red, block
Kristal Boyutu	0.40 X 0.30 X 0.20 mm
Kristal Sistemi	triclinic
Örgü Tipi	Primitive
Dedektör pozisyonu	127.40 mm
Piksel Büyüklüğü	0.100 mm
Birim Hücre Parametreler	a = 9.87520(10) Å b = 12.5188(2) Å c = 13.9165 Å α = 66.446(4) ° β = 74.157(5) ° γ = 89.427(6) ° V = 1507.58(3) Å <sup>3</sup>
Uzay Grubu	P-1 (#2)
Z değeri	2
D <sub>calc</sub>	1.375 g/cm <sup>3</sup>
F <sub>000</sub>	640.00
μ(MoKα)	6.26 cm <sup>-1</sup>
Radyasyon	λ = 0.71070 Å
Yansım Oranı	25.97
Toplanan yansım sayısı [I > 2σ(I)]	131138
Kullanılan yansım sayısı [I > 2σ(I)]	10408 (R <sub>int</sub> = 0.023)
R (I>3.00σ(I))	0.052
R <sub>w</sub> (I>3.00σ(I))	0.068
G.O.F	0.845
(Δ/σ) <sub>maks</sub>	0.038
(Δρ) <sub>maks</sub>	1.57 e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup>
(Δρ) <sub>min</sub>	-1.03 e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup>

**Tablo 4.46** [MoO<sub>2</sub>(L<sup>III</sup>)Propanol] (**IIIc**) Kompleksinin Atomik Koordinatları

atom	x	y	z	B <sub>eq</sub>
Mo(1)	0.680630(10)	0.213590(10)	0.871880(10)	2.790(3)
Cl(1)	0.6096(2)	0.83267(6)	0.63731(11)	9.47(3)
S(1)	0.93022(11)	0.08279(7)	0.61562(6)	5.83(2)
O(1)	0.8120(2)	0.2923(2)	0.8802(1)	4.04(3)
O(2)	0.6251(2)	0.09570(13)	0.99760(12)	3.70(3)
O(3)	0.5393(2)	0.32295(12)	0.87054(11)	3.36(2)
O(4)	0.4934(2)	0.1253(2)	0.8439(2)	4.01(3)
N(1)	0.7256(2)	0.31748(13)	0.68969(12)	3.00(3)
N(2)	0.7939(2)	0.2642(2)	0.62188(13)	3.62(3)
N(3)	0.7961(2)	0.1195(1)	0.79242(13)	3.28(3)
C(1)	0.7035(2)	0.4264(2)	0.6393(1)	2.98(3)
C(2)	0.6368(2)	0.4935(2)	0.7016(2)	3.18(3)
C(3)	0.6453(3)	0.6162(2)	0.6489(2)	4.41(4)
C(4)	0.5826(4)	0.6812(2)	0.7058(3)	4.95(5)
C(5)	0.5003(3)	0.6288(2)	0.8143(2)	4.21(5)
C(6)	0.4874(2)	0.5072(2)	0.8661(2)	3.59(4)
C(7)	0.5571(2)	0.4396(2)	0.8129(2)	3.04(3)
C(8)	0.4271(5)	0.6991(3)	0.8754(3)	5.87(7)
C(9)	0.7463(2)	0.4834(2)	0.5168(1)	3.02(3)
C(10)	0.6678(2)	0.4516(2)	0.4616(2)	4.06(4)
C(11)	0.7079(3)	0.5031(3)	0.3473(2)	5.10(6)
C(12)	0.8255(4)	0.5842(3)	0.2894(2)	5.47(6)
C(13)	0.9035(3)	0.6168(3)	0.3435(2)	4.99(5)
C(14)	0.8649(2)	0.5664(2)	0.4574(2)	3.82(4)
C(15)	0.3968(4)	0.1700(3)	0.7824(3)	6.38(8)
C(16)	0.4149(10)	0.131(2)	0.6945(8)	18.2(5)
C(17)	0.376(2)	0.084(2)	0.663(2)	34.9(11)
C(18)	0.8297(2)	0.1633(2)	0.6818(2)	3.52(3)
C(19)	0.8450(2)	0.0108(2)	0.8512(2)	3.66(4)
C(20)	0.9792(4)	0.0130(3)	0.8639(3)	5.43(7)
C(21)	1.0274(5)	-0.0911(4)	0.9225(3)	6.68(9)
C(22)	0.9416(5)	-0.1941(4)	0.9672(3)	7.04(8)
C(23)	0.8102(5)	-0.1959(3)	0.9568(5)	8.46(10)
C(24)	0.7593(4)	-0.0925(3)	0.8970(4)	6.26(7)
C(25)	0.9420(4)	0.1688(3)	0.4739(2)	5.94(7)
C(26)	0.8171(7)	0.1427(6)	0.4445(4)	8.3(1)
C(27)	0.8400(13)	0.2069(10)	0.3212(6)	14.5(3)

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

**Tablo 4.47** [MoO<sub>2</sub>(L<sup>III</sup>)Propanol] (**IIIc**) Kompleksinin Bağ Uzunlukları (Å)

Atom	Atom	Uzunluk	Atom	Atom	Uzunluk
Mo(1)	O(1)	1.693(2)	Mo(1)	O(2)	1.723(1)
Mo(1)	O(3)	1.944(2)	Mo(1)	O(4)	2.360(2)
Mo(1)	N(1)	2.254(1)	Mo(1)	N(3)	2.058(2)
Cl(1)	C(4)	1.733(2)	S(1)	C(18)	1.753(3)
S(1)	C(25)	1.800(3)	O(3)	C(7)	1.341(2)
O(4)	C(15)	1.417(5)	N(1)	N(2)	1.392(3)
N(1)	C(1)	1.308(2)	N(2)	C(18)	1.314(3)
N(3)	C(18)	1.352(3)	N(3)	C(19)	1.438(3)
C(1)	C(2)	1.466(3)	C(1)	C(9)	1.495(2)
C(2)	C(3)	1.404(3)	C(2)	C(7)	1.409(2)
C(3)	C(4)	1.382(4)	C(4)	C(5)	1.385(4)
C(5)	C(6)	1.390(3)	C(5)	C(8)	1.507(5)
C(6)	C(7)	1.396(3)	C(9)	C(10)	1.387(4)
C(9)	C(14)	1.393(3)	C(10)	C(11)	1.395(3)
C(11)	C(12)	1.374(4)	C(12)	C(13)	1.376(5)
C(13)	C(14)	1.391(3)	C(15)	C(16)	1.46(2)
C(16)	C(17)	1.00(4)	C(19)	C(20)	1.385(5)
C(19)	C(24)	1.365(4)	C(20)	C(21)	1.393(6)
C(21)	C(22)	1.365(6)	C(22)	C(23)	1.346(8)
C(23)	C(24)	1.406(5)	C(25)	C(26)	1.479(9)
C(26)	C(27)	1.527(9)			

**Tablo 4.48** [MoO<sub>2</sub>(L<sup>III</sup>)Propaol] (**IIIc**) Kompleksinin Bağ Açılı (°)

Atom	Atom	Atom	Açı	Atom	Atom	Atom	Açı
O(1)	Mo(1)	O(2)	105.18(9)	O(1)	Mo(1)	O(3)	97.94(8)
O(1)	Mo(1)	O(4)	173.06(7)	O(1)	Mo(1)	N(1)	93.57(7)
O(1)	Mo(1)	N(3)	100.92(9)	O(2)	Mo(1)	O(3)	106.84(7)
O(2)	Mo(1)	O(4)	81.10(8)	O(2)	Mo(1)	N(1)	158.65(8)
O(2)	Mo(1)	N(3)	94.74(7)	O(3)	Mo(1)	O(4)	77.17(7)
O(3)	Mo(1)	N(1)	79.97(6)	O(3)	Mo(1)	N(3)	146.39(7)
O(4)	Mo(1)	N(1)	80.80(6)	O(4)	Mo(1)	N(3)	81.21(8)
N(1)	Mo(1)	N(3)	71.35(6)	C(18)	S(1)	C(25)	102.7(2)
C(7)	O(3)	Mo(1)	128.0(1)	C(15)	O(4)	Mo(1)	133.6(2)
N(2)	N(1)	C(1)	115.6(1)	N(2)	N(1)	Mo(1)	117.2(1)
C(1)	N(1)	Mo(1)	127.1(1)	C(18)	N(2)	N(1)	109.1(2)
C(18)	N(3)	C(19)	119.6(2)	C(18)	N(3)	Mo(1)	118.8(1)
C(19)	N(3)	Mo(1)	121.6(1)	C(2)	C(1)	C(9)	119.4(1)
C(2)	C(1)	N(1)	120.8(2)	C(9)	C(1)	N(1)	119.8(2)
C(3)	C(2)	C(7)	117.3(2)	C(3)	C(2)	C(1)	120.0(2)
C(7)	C(2)	C(1)	122.6(2)	C(4)	C(3)	C(2)	121.0(2)
C(5)	C(4)	Cl(1)	120.0(2)	C(5)	C(4)	C(3)	122.0(2)
Cl(1)	C(4)	C(3)	118.0(2)	C(6)	C(5)	C(8)	120.4(2)
C(6)	C(5)	C(4)	117.3(3)	C(8)	C(5)	C(4)	122.3(2)
C(7)	C(6)	C(5)	121.9(2)	O(3)	C(7)	C(2)	122.4(2)
O(3)	C(7)	C(6)	117.3(2)	C(2)	C(7)	C(6)	120.2(2)
C(10)	C(9)	C(14)	119.7(2)	C(10)	C(9)	C(1)	119.3(2)
C(14)	C(9)	C(1)	121.0(2)	C(11)	C(10)	C(9)	119.8(2)
C(12)	C(11)	C(10)	120.1(3)	C(13)	C(12)	C(11)	120.5(2)
C(14)	C(13)	C(12)	120.1(2)	C(9)	C(14)	C(13)	119.8(3)
C(16)	C(15)	O(4)	112.1(6)	C(17)	C(16)	C(15)	148(1)
S(1)	C(18)	N(2)	118.7(2)	S(1)	C(18)	N(3)	118.0(2)
N(2)	C(18)	N(3)	123.3(2)	C(20)	C(19)	C(24)	120.4(3)
C(20)	C(19)	N(3)	118.9(2)	C(24)	C(19)	N(3)	120.7(3)
C(21)	C(20)	C(19)	119.7(3)	C(22)	C(21)	C(20)	119.6(4)
C(23)	C(22)	C(21)	120.7(4)	C(24)	C(23)	C(22)	121.0(4)
C(19)	C(24)	C(23)	118.6(4)	C(26)	C(25)	S(1)	112.8(3)
C(27)	C(26)	C(25)	110.7(6)				

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tez kapsamını oluşturan 2-hidroksi-benzofenon-S-metil-4-fenil-tiyosemikarbazon ( $L^I$ ), 5-kloro-2-hidroksi-benzofenon-S-metil-4-fenil-tiyosemikarbazon ( $L^{II}$ ) ve 5-kloro-4-metil-2-hidroksi-benzofenon-S-propil-4-fenil-tiyosemikarbazon ( $L^{III}$ ) ligandları ile genel formülü  $[MoO_2(L)D]$  olan Dioksomolibden(VI) çelat komplekslerinin eldesi ve karakterizasyonu gerçekleştirildi. Bu bileşiklerin sentezi için yapılan çeşitli ön denemeler ışığında, optimum sentez şartları belirlendi.

Bazı fizikokimyasal özelliklerini ve yapısını aydınlatmak amacıyla Bölüm IV’de açıklanan analitik yöntemler ile UV-görünür alan, IR,  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR, kütle spektroskopisi ve X ışını kırınım yöntemlerinden yararlanıldı.

Elde edilen analitik ve spektroskopik veriler literatür bilgileri ile karşılaştırılarak değerlendirildi. X-ışını kırınım analizi ile ikinci ligand olarak metanol, propanol, pentanol, alil alkol içeren 5 kompleksin tam yapı analizi gerçekleştirildi.

### 5.1 LİGANGLARIN SENTEZİ

$L^I$ ,  $L^{II}$  ve  $L^{III}$  ligandlarının sentez yöntemi literatür bilgileri değerlendirilerek belirlendi. Ligandlar etil alkol ve  $H_2SO_4$  içeren ortamda N-fenil tiyosemikarbazidin geri soğurucu altında kaynatılması ile elde edilen N-fenil-tiyosemikarbazon bileşiklerinin metil iyodür ve propil bromür ile THF içinde 24 saat oda temperaturünde bekletilmesinden sonra elde edilen hidroiyodür ve hidrobromür formlarının %10’luk  $NaHCO_3$  ile nötrleştirilmesi ile izole edildi.

Her ligand için reaksiyon aşaması ince tabaka kromatografisi ile takip edilip uygun reaksiyon süresi ve sıcaklık tespit edildi. Ligandlar etil alkolden kristalizasyonla saflaştırıldı.  $L^I$  ligandı % 60 verimle elde edilirken,  $L^{II}$  ve  $L^{III}$  ligandları yaklaşık % 30 verimle elde edildi.

## 5.2 KOMPLEKSLERİN SENTEZİ

Metal kompleksleri literatürde bilinen metodların modifiye edilmesi ile sentez edildi.  $L^I$ ,  $L^{II}$  ve  $L^{III}$  ligandlarının metal kompleksleri genel olarak  $50^\circ\text{C}$ 'de su banyosu içerisinde ikinci ligand (D) olarak bağlanacak metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, etilen glikol monometil eter, etilasetat, DMF ve İsoamilalkolde çözülen ligand üzerine bis (asetil asetonato) diokso molibden (VI)'nin 1:1 mol oranında ilave edilmesi ile elde edildi. Kompleks bileşiklerin verimi %15-70 arasında değişmektedir.

$[\text{MoO}_2(\text{L}^{II})\text{Piridin}]$  (**IIg**),  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{III})\text{Piridin}]$  (**IIIg**) ve  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{II}) \gamma\text{-Pikolin}]$  (**IIh**),  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{III}) \gamma\text{-Pikolin}]$  (**IIIh**) komplekslerinde ise dioksomolibden(VI)'nin metanol içerisindeki çözeltisine 1:1 mol oranında piridin,  $\gamma$ - pikolin,  $L^{II}$  ve  $L^{III}$  ligandlarının ilavesi ile 5 saat  $50^\circ\text{C}$ 'de su banyosu içerisinde karıştırılması ile elde edildi.

$[\text{MoO}_2(\text{L}^{II})\text{Alilalkol}]$  (**IIf**) kompleksi,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{II})\text{Propanol}]$  kompleksinin kloroformdaki çözeltisine 1:2 mol oranında alilalkol ilave edilip 24 saat oda sıcaklığında bekletilmesi ile gerçekleşen konsantrasyona bağlı yer değiştirme reaksiyonu sonucunda elde edildi.

## 5.3 BİLEŞİKLERİN BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Benzofenon tiyosemikarbazonlar ( $L^I$ - $L^{III}$ ) sarı tonlarında toz kristal formunda stabil katılardır.  $L^I$ - $L^{III}$  ligandları alkollerde, kloroformda ve DMSO'de kolay çözünürken, heksanda az çözünür ve suda çözünmez. Ligandların 1:1 molar oranda seçilmiş alkoller içerisinde  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  ile etkileşmesi sonucu genel formülü  $[\text{MoO}_2(\text{L})\text{D}]$  olan katı kararlı kompleksler elde edildi. Diyamanyetik çelatlar, parlak-portakal toz kristal biçimindedir. Üzerinde çalışılan molibden çelatları alkoller ile çözünebilir olmakla birlikte, dimetilformamid ve dimetilsulfoksit gibi donör çözücüler içerisinde çok daha iyi çözünebilmektedir.

## 5.4 UV-GÖRÜNÜR ALAN

Ligandların elektronik absorpsiyon bandları  $10^{-3}$  M kloroform çözeltisinde, molibden kompleksleri ise ikinci bir ligand olarak koordine olan *n*-alkoller ve kloroform içinde kaydedildi. Spektrumlarında  $L^I$  ligandının molibden kompleksleri için 222-242 ve 256-268 nm aralığında,  $L^{II}$  ligandının molibden kompleksleri için 232-242 ve 255-262 nm aralığında,  $L^{III}$  ligandının molibden kompleksleri için 238 ve 267-268 nm aralığında, aromatik halkaların  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçiş bandlarından ikisi gözlemlendi. Gözlenen  $n \rightarrow \pi^*$  geçişleri, tiyosemikarbazonların azometin ve tiyoamitlerinden kaynaklanmaktadır (Fostiak vd., 2003).  $L^I$ 'nin  $n \rightarrow \pi^*$  bandları 324 ve 358 nm'de ölçülürken,  $L^{II}$  için 324 ve 358 nm'de,  $L^{III}$  için 313 ve 342 nm'de gözlemlenmektedir. Benzer biçimde  $L^I$  ligandının dioksomolibden kompleksleri için de iki tane  $n \rightarrow \pi^*$  bandı 316-320 nm ve 348-368 nm aralığında,  $L^{II}$  için 312-321 nm ve 340-361 nm aralığında,  $L^{III}$  için 312-317 nm ve 337-352 nm aralığında iki band kaydedilmiştir. Ligand spektrumlarında gözlenen  $n \rightarrow \pi^*$  geçişleri çelat oluşumu ile birlikte 1-10 nm aralığında değişmektedir.

Komplekslerin spektrumları LMCT ve *d-d* bandlarını içermektedir. Dioksomolibden komplekslerinin 431-462 nm değerindeki geniş bandları LMCT bandlarıdır ve molibdenin *d* orbitaline geçişini göstermektedir. 580-633 nm aralığındaki molibden kompleksleri *d-d* bandları ortak kare düzlemsel yapıya karşılık gelen  $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_z^2$  geçişlerine bağlanabilir.

MoO<sub>2</sub> ünitesindeki okso-grupları ligand olarak değerlendirildiğinde kompleksler oktahedral geometriye sahip olmalıdır. Ancak, Elektronik spektrumlar bunu destekleyen bandları içermemektedir. Bunun nedeni; çift bağla molibdene bağlanmış okso oksijenlerinin merkez atoma diğer donör atomlara göre oldukça yakın olması ve bunun sonucunda oktahedral yapının önemli ölçüde bozulmuş olmasıdır.

X-ışını kristal analizleri (Bölüm 4.8) merkez atom molibden çevresindeki üç yönde bozulmuş oktahedral yapıyı ortaya koymaktadır.

## 5.5 IR SPEKTRUMLARI

$L^I$ ,  $L^{II}$  ve  $L^{III}$  ligandlarının KBr disk ile alınan IR spektrumlarında sırasıyla 3553, 3449 ve 3441  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde  $\nu(\text{OH})$  gerilim titreşimlerine karşılık gelen absorpsiyon bandları görülmektedir. Ligandların IR spektrumunda 3179, 3183 ve 3179  $\text{cm}^{-1}$ 'deki orta şiddetteki band fenolik halkaya bağlı  $\nu(\text{NH})$  gerilmelerine aittir.

$L^I$ ,  $L^{II}$  ve  $L^{III}$  ligandlarının komplekslerinin IR spektrumlarında, sırasıyla 3395-3480 3241-3435, 3376-3434  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde  $\nu(\text{OH})$  gerilim titreşimlerine karşılık gelen absorpsiyon bandları görülmektedir. Ligandların IR spektrumunda fenolik halkaya bağlı  $\nu(\text{NH})$  gerilmelerine ait orta şiddetteki band komplekslerde görülmemektedir.

Azometin  $\nu(\text{C}=\text{N}^1)$  gerilim titreşim bandları  $L^I$ ,  $L^{II}$  ve  $L^{III}$  ligandlarının spektrumlarında, sırasıyla 1605, 1601, 1632  $\text{cm}^{-1}$  bölgesindedir. Azometin  $\nu(\text{C}=\text{N}^2)$  gerilim titreşim bandları  $L^I$ ,  $L^{II}$  ve  $L^{III}$  ligandlarının spektrumlarında sırasıyla 1589, 1582, 1601  $\text{cm}^{-1}$  değerlerinde tespit edildi.

3079-3029  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki zayıf bandlar aromatik  $\nu(\text{C}-\text{H})$  gerilim titreşim bandlarına aittir. Ayrıca 1081-1031  $\text{cm}^{-1}$  aralığında düzlem içi ve 827-646  $\text{cm}^{-1}$  aralığında da düzlem dışı aromatik (C-H) bandları gözlenmektedir.

Ligandların spektrumlarında, 1470-1454  $\text{cm}^{-1}$ 'deki  $\delta(-\text{CH}_3)$  asimetric deformasyonuna atfedilebilen orta şiddetli bandlar benzen halkası bandları ile çakışmakta olduklarından ayırt edilmeleri güçleşmektedir.  $L^{III}$  için karakteristik  $\delta(-\text{CH}_3)$  simetric bandı ise  $1397\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ 'de görünmektedir.

$L^I$ ,  $L^{II}$  ve  $L^{III}$  tridentat ligandlardır. Kompleksleşmede  $\text{N}^1$ ,  $\text{N}^4$  ve fenolik oksijen atomları ile 5 ve 6 halkalı çelat yapı meydana gelir. Dibazik tiyosemikarbazon ligandlarının,  $\text{cis-MoO}_2^{2+}$  birimine koordine olması, 2-OH ve  $\text{N}^4\text{H}$  gruplarının deprotonizasyonları ile eş zamanlı olarak meydana gelmektedir. Bu sayede reaksiyon, infrared spektrumu ile izlenebilmektedir. Molibden komplekslerinin spektrumunda  $\nu(\text{OH})$  ve  $\nu(\text{N}^4\text{H})$  bandları artık gözlenmez ve ligandların  $\nu(\text{C}=\text{N}^1)$  bandları 19 - 46

$\text{cm}^{-1}$  kadar daha yüksek frekanslara kayar,  $\nu(\text{N}^2=\text{C})$  bandları da kompleksleşme sonucunda  $16\text{-}24 \text{ cm}^{-1}$  kadar daha düşük değerlere kayar.

$\nu(\text{C}=\text{N}^1)$  gerilim titreşimi ligandlarda  $1601\text{-}1632 \text{ cm}^{-1}$  aralığında görülürken, komplekslerde  $1620\text{-}1647 \text{ cm}^{-1}$  aralığında,  $\nu(\text{C}=\text{N}^2)$  gerilim titreşimi ligandlarda  $1582\text{-}1601 \text{ cm}^{-1}$  aralığında, komplekslerde ise  $1566\text{-}1593 \text{ cm}^{-1}$  aralığındadır.

Kompleks spektrumları, alkol moleküllerinin karakteristik bandları olan  $\nu(\text{OH})$  ve alifatik  $\nu(\text{CH})$  titreşimlerini içerir. *n*-alkollerin oldukça geniş olan  $\nu(\text{OH})$  bandları  $3480$  ve  $3376 \text{ cm}^{-1}$  arasında kaydedildi. Molibden komplekslerinin tümü için *cis*- $\text{MoO}_2^{2+}$  grubunun karakteristik  $\nu_s$  ve  $\nu_{as}$  bandları sırasıyla  $865$  ve  $946 \text{ cm}^{-1}$  civarında gözlendi. Metal-oksijen molekül arası etkileşimi gösteren  $\text{Mo}=\text{O}\cdots\text{Mo}$  köprüsünün IR spektrumunda,  $799\text{-}834 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde görülen kuvvetli bandının yokluğu, monomer dioksomolibden(VI) komplekslerinin spektrumunun bir karakteristiğidir.

Ligandlardan farklı olarak komplekslerde alifatik  $\nu(\text{CH})$  gruplarına ait gerilim titreşimleri,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{I}})\text{D}]$  için  $2918\text{-}2971 \text{ cm}^{-1}$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})\text{D}]$  için  $2925\text{-}2968 \text{ cm}^{-1}$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{III}})\text{D}]$  için  $2923\text{-}2929 \text{ cm}^{-1}$  de gözlendi.

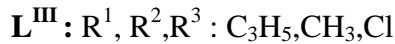
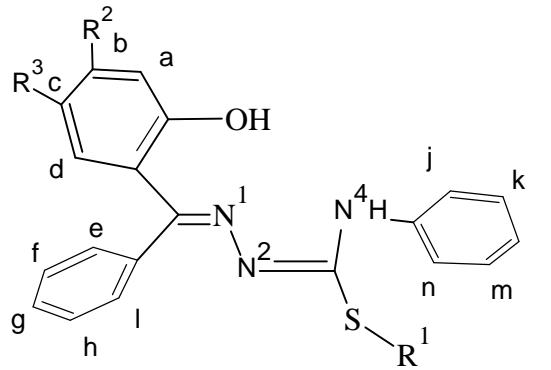
## 5.6 <sup>1</sup>H-NMR SPEKTRUMU

Ligandların ve komplekslerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu d<sub>6</sub>-DMSO çözeltisinde alındı. Spektrumların analizi ligand protonlarının, kimyasal kayma değerlerini net olarak gösterdi.

Benzofenon tiyosemikarbazon; fenolik oksijen, N<sup>1</sup> ve N<sup>4</sup> üzerinden koordine olan üç dişli bir ligand olarak davranır. Fenolik oksijen ve tiyoamit azotun koordinasyonu, çelatlanma ile OH ve N<sup>4</sup>H sinyallerinin gözlenmemesi nedeniyle reaksiyon kolaylıkla izlenebildi.

L<sup>I</sup> ligandı, S-metil ve N<sup>4</sup>H protonları için, sırasıyla 2.56/2.64 ve 8.48/8.14 ppm'de beklenen sistematik *cis* ve *trans* izomer düzenlerini gösterdi(Yamazaki, 1975- Kurt vd., 2005) .

Hem ligand hem de kompleks moleküllerdeki protonların kimyasal kayma değerleri, ilgili benzer yapılarda olduğu gibi beklenen değerlere sahiptir(Vrdoljak vd., 2005b).



Şekil 5.1 Benzofenon tiyosemikarbazon ligandları

L<sup>I</sup> ligand komplekslerinin aromatik hidrojenlerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumları kimyasal kayma değerleri: 9.27 (s, 1H, OH), 8.48, 8.14 (*cis/trans* ratio: 2/3, s, 1H, N<sup>4</sup>H), 7.60–7.48 (m, 3H, k, l, m), 7.39–7.34 (m, 4H, e, f, h, i), 7.30 (t, 1H, g), 7.00 (t, 2H, j, n), 6.96 (t, 1H, d), 6.90 (d, 1H, c), 6.87 (d, 1H, a), 6.84 (t, 1H, b) 2.64–2.56 (*cis/trans* ratio: 1/1, s, 3H, S–CH<sub>3</sub>) ppm. aralığında gözlemlendi

L<sup>II</sup> ligand komplekslerinin aromatik hidrojenlerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumları kimyasal kayma değerleri ortalama olarak : 13.02 (s, 1H,OH), 8.6 (s, 1H,N<sup>4</sup>H), 7.56-7.51 (m, 3H, f, g, h), 7.31 (d, 4H, e, i, j, n), 7.02 (t, 3H, k, l, m), 6.76 (d, 1H, a), 7.33 (d, 1H, b), 6.88 (t, 1H, d), 2.65 (s, 3H, S-CH<sub>3</sub>) ppm. aralıklarında kaydedildi.

L<sup>III</sup> ligand komplekslerinin aromatik hidrojenlerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumları kimyasal kayma değerleri ortalama olarak : 13.11 (s, 1H,OH), 8.84 (s, 1H,N<sup>4</sup>H), 7.56-7.50 (m, 3H, f, g, h), 7.30 (d, 4H, e, i, j, n), 6.99 (t, 2H, k, m), 6.84 (t,1H, l), 6.74 (s, 1H, a), 7.02 (s, 1H, d), 2.29(s, 3H, 4-CH<sub>3</sub>), 3.17 (t, 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.63-1.59 (m, 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.97 (t, 3H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), ppm. aralıklarında kaydedildi.

Komplekslerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda protonların, tiyosemikarbazonlar üzerindeki kimyasal kayma değerleri yaklaşık olarak aynı değerdedir. Molibden kompleksleri oluştuğu zaman, fenolik OH ve -N<sup>4</sup>H protonlarının <sup>1</sup>H-NMR da pikleri gözlenmez. Diğer taraftan, molibden ile kompleks oluşturmanın ardından elektron dağılımının değişmesinin bir sonucu olarak <sup>1</sup>H-NMR pikleri düşük alana kayar.

Bazı aromatik protonlarda ligandlardan farklı olarak düşük alanda 03- 0.5 ppm aralığında kaymalar gözlemlendi. Tiyosemikarbazonun konjuge omurgasına daha yakın olan *d* protonu, çelatlamının ardından 0.46 ppm kadar daha düşük alana kaymaktadır.

N<sup>4</sup>H-Ph ve S-CH<sub>3</sub> protonlarının izomer sinyalleri, çelatlama sonrasında gözlenmemektedir. S-CH<sub>3</sub> protonları 0.6 ppm kadar kayarak 2.65 ppm'den 1.96 ppm'de gözlenmiştir. Bu değişimler, aromatik protonların yeni kompleks molekülden konjuge sisteminde meydana gelen değişiklikleri göstermektedir.

Koordine olan alkollerin proton sinyalleri ve OH protonları da oldukça net bir biçimde gözlenebilmektedir.

## 5.7 <sup>13</sup>C-NMR SPEKTRUMU

L<sup>I</sup>, L<sup>II</sup>, L<sup>III</sup> ligandlarının ve [MoO<sub>2</sub>(L<sup>II</sup>)Pentanol] (**IIe**), [MoO<sub>2</sub>(L<sup>II</sup>)Alilalkol] (**IIf**), [MoO<sub>2</sub>(L<sup>III</sup>)Metanol] (**IIIa**), [MoO<sub>2</sub>(L<sup>III</sup>)Propanol] (**IIIc**) komplekslerinin kütle spektrumları DMSO içinde alındı.

L<sup>I</sup> ligandının <sup>13</sup>C-NMR spectrum değerleri: C1(164.70), C2(158.38), C3(116.46), C4(159.24), C5(119.27), C6(120,20), C7(159.93), C8(138.71), C9(131.32), C10-14(127.88), C11-13(125.35), C12(136.14), C15(141.31), C16-20(128.70), C17-19(129.71), C18(122.44), C21(14.24) bulundu.

L<sup>II</sup> ligandının <sup>13</sup>C-NMR spectrum değerleri: C1(171.24), C2(158.63), C3(119.60), C4(159.41), C5(120.56), C7(163.14), C8(135.36), C9(129.88), C10-14(128.72), C11-13(123.22), C12(131.24), C15(140.61), C16-20(128.92), C17-19(129.07), C18(122.62), C21(14.57) bulundu.

L<sup>III</sup> ligandının <sup>13</sup>C-NMR spectrum değerleri: C1(163.33), C2(140.80), C3(119.73), C4(156.80), C5(120.16), C7(158.58), C8(135.50), C9(129.15), C10-14(128.76), C11-13(123.15), C12(130.26), C15(139.34), C16-20(128.88), C17-19(129.05), C18(123.06), C21(39.93), C22(23.57), C23(13.65) bulundu.

## 5.8 KÜTLE SPEKTRUMU

[MoO<sub>2</sub>(L<sup>II</sup>)Pentanol] (**IIe**), [MoO<sub>2</sub>(L<sup>II</sup>)Alilalkol] (**IIIf**), [MoO<sub>2</sub>(L<sup>III</sup>)Metanol] (**IIIa**), [MoO<sub>2</sub>(L<sup>III</sup>)Propanol] (**IIIc**) komplekslerinin kütle spektrumları ESI yöntemi ile kloroform içinde alındı. [MoO<sub>2</sub>(L<sup>III</sup>)Metanol] (**IIIa**) kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde en yüksek pike sahip olan temel pik genellikle kütlesi en büyük parçacık olan moleküler iyonunun değeri 596.15 (m/z) dir. Şiddeti yüksek olan moleküler iyon piki kompleksin molekül tartısına tekabül etmektedir (M=595.95g/mol). Kütle spektrumunda moleküler iyon pikinin yanında (M+2)<sup>+</sup>: 598.12(%53.69); (M-2)<sup>+</sup>: 594.17 (%75.50) pikleri de gözlemlendi.

[MoO<sub>2</sub>(L<sup>II</sup>)Alilalkol] (**IIIf**) ve [MoO<sub>2</sub>(L<sup>III</sup>)Propanol] (**IIIc**) komplekslerinin kütle spektrumlarında en yüksek pike sahip olan temel pikler S-alkil grubunun metil ve propil grublarının ayrıldığı göstermektedir. [MoO<sub>2</sub>(L<sup>II</sup>)Alilalkol] (**IIIf**) kompleksi için 568.13 (m/z), [MoO<sub>2</sub>(L<sup>III</sup>)Propanol] (**IIIc**) kompleksi içinde 582.29 (m/z) değerindedir. S-alkil grubunun dayanıklılığının az olması ve ana moleküle zayıf bağlı olması nedeniyle ana molekülden ayrıldığı ve moleküler iyon piki içerisinde yer almadığı tahmin edilmektedir.

[MoO<sub>2</sub>(L<sup>II</sup>)Pentanol] (**IIe**) komplekslerinin kütle spektrumu incelendiğinde komplekse zayıf bağlı olan alkol molekülünün moleküler iyon piki içerisinde yer almadığı ve moleküler iyon pikinin 524.16 (m/z) olduğu görüldü.

## 5.9 X-IŞINI KIRINIMI ANALİZİ

Oluşan katı ürünlerin tekrar kristalendirilmesi, ikinci ligand olarak seçilen alkollerde yapıldı. Tek kristal kırınım tekniğine uygun olan  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{I}})\text{Propanol}]$  (**Ic**),  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})\text{Pentanol}]$  (**Iie**),  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})\text{Alilalkol}]$  (**IIf**),  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{III}})\text{Metanol}]$  (**IIIa**),  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{III}})\text{Propanol}]$  (**IIIc**) komplekslerinin kristal verileri sunuldu. Seçilen kristallerden  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{I}})\text{Propanol}]$  (**Ic**) 0.50 x 0.20 x 0.20 mm boyutlarında kırmızı renkli prizma,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})\text{Pentanol}]$  (**Iie**) kompleksi 0.40 x 0.20 x 0.10 mm boyutlarında kırmızı renkli prizma,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})\text{Alilalkol}]$  (**IIf**) 0.60 x 0.40 x 0.20 mm boyutlarında kırmızı renkli blok,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{III}})\text{Metanol}]$  (**IIIa**) 0.75 x 0.20 x 0.10 mm boyutlarında kırmızı renkli prizma ve  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{III}})\text{Propanol}]$  (**IIIc**) 0.40 x 0.30 x 0.20 mm boyutlarında kırmızı renkli blok şeklindedir. Komplekslerin kristalografik verileri, bağ uzunlukları ve açıları Tablo 4.34- 4.48'de verildi. ORTEP diyagramları ise Şekil 4.73- 4.82'de gösterildi

O=Mo=O yapısının bağ açıları sırasıyla 106.03(4) (**Ic**), 105.8(1) (**Iie**), 105.8(1) (**IIf**), 106.3(2) (**IIIa**), 105.18(9) (**IIIc**) şeklinde benzer değerlere sahiptir ve bu bağ açıları,  $\text{MoO}_2$  birimlerinin *cis*-dioksomolibden yapıda olduklarını gösterir. Ligandların dianyonik formları, *cis*- $\text{MoO}_2$  birimine fenolik oksijen üzerinden bağlıdır.  $\text{N}^1$  ve  $\text{N}^4$  atomları, IR ve  $^1\text{H-NMR}$  verisi ile uyumludur. Donör atom ve  $\text{MoO}_2$  biriminin okso-oksijen atomu karesel bir düzlemin köşelerine dağılmış durumdadır. Molibden atomunun oktahedral koordinasyonu iki oksijen atomu ve oktahedronun üzerinde eksensel olarak konumlandırılmış diğer okso- ve bir alkol ile tamamlanmıştır. Komplekslerde ekvatorial Mo=O bağı, eksensel Mo=O bağından daha uzundur. (**Ic**) için 1.7136(8) ve 1.6904(8) Å, (**Iie**) için 1.711(2) ve 1.684(2) Å, (**IIf**) için 1.704(2) ve 1.685(3) Å, (**IIIa**) için 1.750(3) ve 1.673(3) Å, (**IIIc**) için 1.723(1) ve 1.693(2) Å. Metanol, propanol, pentanol ve alil alkolün oksijen atomları zayıfça koordine olmuştur ve sırasıyla 2.3726(8) (**Ic**), 2.372(3) (**Iie**), 2.380(2) (**IIf**), 2.382(4) (**IIIa**) ve 2.360(2) Å (**IIIc**) uzunluğundadır.

Komplekslerin bağ uzunlukları ve açıları, molibden atomunun üç ekseninde bozulmuş oktahedral yapı içinde kaldığını gösterir. Bozulma en iyi, molibden (Mo1) ve alkoldeki oksijen atomu (z eksenindeki) arasındaki bağ boyunca belli olur. Benzofenonun 4-fenil

ve 2'-fenil halkaları, oktahedronun yatay düzlemindeki çelat halkalarının bulunduğu düzlemden farklı düzlemlerde yer alır. Komplekslerin S-alkil grupları, çelat halkalarının düzlemine uzanmaktadır(Ceylan vd., 2009b).

5- ve 6- üyeli çelat halkalarının ortak sınırında gözlenen Mo-N<sup>1</sup> bağı benzer uzunluklara sahiptir. Bu değer, S-metil-4-fenil-tiyosemikarbazonun benzer molibden komplekslerinin Mo1-N<sup>1</sup> bağ uzunluğu ile uyumludur(Kurt vd., 2007). Ancak, N<sup>1</sup>-N<sup>2</sup> bağında çift bağı lokalize olduğu sadece S-sübstitüye molibden kompleksindeki eşdeğer bağ ile karşılaştırıldığında farklı değerde olduğu görülür(Tomic vd., 2007). Komplekslerin çelat halkalarındaki bağ uzunlukları, yerel  $\pi$  elektronlarının N1-C7/ N2-C14 (**Ic**), N1-C1/N2-C19 (**Ile**), N1-C7/ N2-C14 (**Ilf**), N1-C1/N2-C16 (**IIIa**), N1-C1/N2-C18 (**IIIc**) bağları arasında olduğunu göstermektedir. Tiyoamit azot üzerinde bir sübstitüent olması, tiyosemikarbazon omurga üzerinde  $\pi$  elektronlarının pozisyonlarını belirlediğinden, değişik konjugasyon olasılıkları için Mo1-N<sup>1</sup> bağ uzunlukları farklıdır.

Ayrıca, fenolik oksijen ile N<sup>1</sup>-N<sup>4</sup> molibden merkezlerinin bağ uzunlukları arasında dikkate değer bir fark vardır. Mo-O/Mo-N<sup>1</sup>/Mo-N<sup>4</sup>-fenil bağ uzunlukları 1.943(6)/ 2.2542(9)/ 2.0600(6) (**Ic**), 1.940(2)/ 2.262(3)/ 2.055(3) (**Ile**), 1.934(2)/ 2.255(2)/ 2.059(2) (**Ilf**), 1.943(2)/ 2.252(3)/ 2.049(2) (**IIIa**), 1.944(2)/ 2.254(1)/ 2.058(2) (**IIIc**) olarak bulunmuştur.

[MoO<sub>2</sub>(L<sup>III</sup>)Propanol] (**Ic**) için temel kristalografik değerler ve seçilen bağ uzunlukları ile açıları ise Tablo 4.34-4.36'da gösterilmektedir. [MoO<sub>2</sub>(L<sup>III</sup>)Propanol] (**Ic**) kompleksinde MoO<sub>2</sub> birimi 106.03(4)A° lik bir açı ile *cis*- MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup> yapısına sahiptir; Mo=O bağ uzunlukları beklenen değerlerdedir (Tablo 4.35) (Vrdoljak vd., 2005a-Tomic vd., 2007). Çifte deprotone edilmiş benzofenon tiyosemikarbazonun *cis*-MoO<sub>2</sub>'ye çelatlanması O1, N<sup>1</sup> ve N<sup>4</sup> üzerinden koordine olacak şekilde neredeyse düzlemsel bir biçime sahiptir. Molibdenin dördüncü ve beşinci koordinasyon bölgeleri, iki okso grubu tarafından doldurulmuştur. Oktahedral koordinasyonu, 2.37 A° lık mesafedeki bir Mo-O ile zayıf koordine olan bir Propanol tarafından tamamlanmıştır.

[MoO<sub>2</sub>(L<sup>III</sup>)Propanol] (**Ic**) kompleksinin O4-Mo1-O2 yapısı bir oktahedronun z eksenini olarak düşünüldüğünde, molibdenin koordinasyon geometrisi için bozulmuş veya

bükülmüş bir oktahedral denilebilir. Eksende yer alan Mo1–O2 bağı, 1.6904(6)Å° uzunluğuna sahiptir ve ekvator da yer alan Mo1–O3 bağı ise 1.7136(8)Å° uzunluğuna sahip olarak daha uzundur. [MoO<sub>2</sub>(L<sup>III</sup>)Propanol] kompleksinin çelat halkalarındaki bağ uzunlukları, yerel π elektronlarının sırasıyla 1.313(1) ve 1.305(1)Å° uzunluklar ile N<sup>1</sup>–C7 ve N<sup>2</sup>–C14 bağlarında bulduklarını gösterir. Çift bağların yerleri, eşdeğer molibden kompleksi olan S-metil-4-fenil-tiyosemikarbazonunki ile aynıdır (Kurt vd., 2007). Ancak N<sup>4</sup>-azotu üzerinde süstitüenti bulunmayan S-metil-tiyosemikarbazondan elde edilen molibden kompleksinde [MoO<sub>2</sub>(L)CH<sub>3</sub>OH] (Tomic vd., 2007) çift bağ, beş-elemanlı çelat halkasının N<sup>1</sup> ve N<sup>2</sup>'si arasındadır. [MoO<sub>2</sub>(L<sup>III</sup>)Propanol] (**Ic**) kompleksinin tiyosemikarbazonunun elektron delokalizasyonu N<sup>4</sup> ve bir de C7 üzerindeki fenil süstitüentlerinden etkilenmiştir.

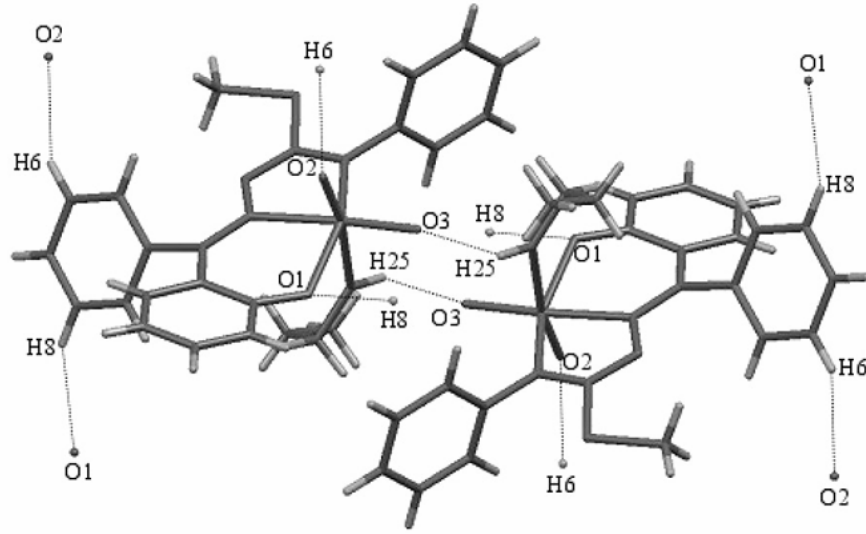
Fenil halkasının N<sup>4</sup> üzerindeki δ+ etkisi, N<sup>4</sup> ve molibden arasında daha uzun bağlar oluşmasına neden olabilir. [MoO<sub>2</sub>(L)CH<sub>3</sub>OH] (Tomic vd., 2007) deki Mo–N<sup>4</sup> bağının uzunluğu 1.9418(11)Å° iken, aynı bağ [MoO<sub>2</sub>(L<sup>III</sup>)Propanol]'de 2.0600(6)Å° uzunluğuna sahiptir. Tiyoamid grubunun diğer bağ uzunlukları, çift bağın N<sup>1</sup>–N<sup>2</sup> arasında lokalize olduğu durumda, kompleksinki ile karşılaştırıldığında farklıdır (Cindric vd., 2005- Szecsenyi vd., 1997).

[MoO<sub>2</sub>(L<sup>III</sup>)Propanol]/[MoO<sub>2</sub>(L)CH<sub>3</sub>OH] (Tomic vd., 2007) bağ uzunlukları N<sup>3</sup>–C14, C14–S1 ve S1–C15 için sırasıyla 1.34/1.37, 1.76/1.64 ve 1.79/1.90Å° dir (Ceylan vd., 2009a).

Mo1 merkezli açılar, beş ve altı-elemanlı çelat halkalarının, Propanol'un oksijenine yaklaştığını göstermektedir. Mo1–N3–C19–C20/C24 ve N1–C7–C8–C9/C13 bükülme açıları sırasıyla 83.8/96.2 ve 53.7/53.5 °C'dir. Bu açı değerleri, 4-fenil ve süstitüe olmayan benzofenon fenil halkalarının, çelat halkaları ile düzlemsel olmadığını göstermektedir.

[MoO<sub>2</sub>(L<sup>III</sup>)Propanol] (**Ic**) kompleksinin kristal yapısı, proton donör olarak O4'ü ve proton alıcısı olarak da komşu molekülün O3'ü arasında moleküller arası hidrojen bağı teşkil etmektedir (Şekil 5.1). Buna ait parametre ise: O4–H25 0.95, H25 ⋯ O3<sup>i</sup> 1996, O4 ⋯ O3 2.763Å° ve <O4–H25 ⋯ O3 136.40°, (i) 1 - x, -y, 1 - z dir. Bu hidrojen bağı çiftleri

iki molekülü bir dimer olarak birleştirir ve iki molekülün çelat halkası düzlemleri neredeyse paralel konuma gelir. O1 ve O2 tarafından başka etkileşimler de oluşturularak daha uzun hidrojen bağları meydana gelir. Bu hidrojen bağlarının parametreleri şöyledir: C10-H6 0.95, H6  $\cdots$  O2<sup>ii</sup> 2.419, C10  $\cdots$  O2 3.234,  $\angle$ O2-H6-C10 143.60°, (ii)  $x$ ,  $y$ ,  $1 + z$  ve C12-H8 0.95, H8  $\cdots$  O1<sup>iii</sup> 2.658, C12  $\cdots$  O1 3.532,  $\angle$ O1-H8-C12 133.18°, (iii)  $3/2 - x$ ,  $-1/2 + y$ ,  $1/2 - z$ . Bu dimer yapı, iki kola ayrılmış olarak kendisini H-bağları boyunca tekrarlar.



**Şekil 5.2** [MoO<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)Propanol] (**1c**) kompleksinin moleküller arası hidrojen bağı etkileşiminin gösterimi

## 5.10 SONUÇ

4-fenil tiyosemikarbazid ile elde edilen üç ligand ( $L^{I-III}$ ) ile bunların 24 tiyosemikarbazon kompleksinin yapı analizi gerçekleştirildi.

Literatürde sıkça rastlanan tiyosemikarbazon molibden kompleksleri kükürt ya da  $N^4$  atomu üzerinden mono substitüe ligandlar ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmamızda hem kükürt hemde tiyoamid azotu ( $N^4$ ) üzerinden disubstitüe tiyosemikarbazonlar kullanıldı. Bu şekilde  $N^4$  üzerinde fenil halkasının bulunmasına rağmen  $N^4H-Ph \rightarrow N^4-Ph$  deprotonizasyonunun gerçekleşebildiği gösterildi.  $[MoO_2(L)D]$  sentezi,  $[-C(SR)-N^4HPh]$  substitüe tiyosemikarbazon türevlerinin  $N^4$ -azotunu kullanarak gerçekleştirildi.

İkinci ligand olarak (D) metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, alil alkol, piridin,  $\gamma$ -pikolin, DMF kullanıldı. Bu türden komplekslerde ilk defa etilen glikol mono metil eter, etil asetat ve isoamil alkolün ikinci ligand olarak koordinasyonu sağlandı.

Ligandlar %30-60 verim aralığında elde edilirken, kompleksler %15-70 verim aralığında elde edildi.

Ligandlar metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, DMF, etilen glikol mono metil eter, etil asetat, isoamil alkol, DMSO, THF ve kloroformda tamamen, petrol eteri ve heksanda kısmen çözünürken, suda ve eterde çözünmemektedir.

Kütle Spektrumunda bazı komplekslerde S-alkil grubunun dayanıklılığının az olması ve ana moleküle zayıf bağlı olması nedeniyle ana molekülden ayrıldığı ve moleküler iyon piki içerisinde yer almadığı görüldü.

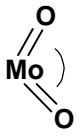
$cis-MoO_2^{2+}$  merkezi, oksotransfer reaksiyonlarında biyokatalitik fonksiyon gösterir. ONO (Liimatainen vd., 2000- Dinda vd., 2002- Sebultz vd., 1993), ONS (Cornman vd., 1998), ONNO (Purohit vd., 1998) veya SNNS (Holm vd., 1987- Kusthardt vd., 1993) donör kümelerini içeren çeşitli ligandların  $cis-MoO_2^{2+}$  komplekslerinin büyük çoğunluğu ve ONN ligandı olarak bazı tiyosemikarbazonlar sentezlenerek bunların oksijen atomu transferi (OAT) üzerindeki kayda değer katalitik etkileri bildirilmiştir.

İzole edilen *cis*-MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup> komplekslerinin metal katalizörlü OAT reaksiyonları için uygun yapılar olduğu söylenebilir. Oksotransfer reaksiyonlarında kullanılmak üzere N<sup>4</sup> ve S disüstitüe molibden kompleksleri sentez edildi.

Oksijen atomu transferi (OAT) için önemli olduğu düşünülen *cis*-MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup> yapısının bağ açısının I. ve II. liganda bağlı olarak değişmesi incelendiğinde (Tablo 5.1), benzer değerlere sahip oldukları ve bu bağ açılarının, MoO<sub>2</sub> birimlerinin *cis*-dioksomolibden(VI) yapıda olduklarını gösterir.

II. Ligand olarak kullanılan alkol zincirinin uzaması ile Mo-O bağ uzunluğunun çok fazla değişmediği görüldü. Mo- N<sup>1</sup>/Mo-N<sup>4</sup> bağ uzunlukları arasında dikkate değer bir fark olduğu görüldü.

**Tablo 5.1** Dioksomolibden(VI) komplekslerinin bazı bağ uzunlukları ve bağ açıları

I. Ligand	II. Ligand (D)	Bağ uzunlukları (Å)					Bağ Açıları(°)
		Mo-O	Ekvatorial Mo=O	Eksensel Mo=O	Mo-N <sup>1</sup>	Mo-N <sup>4</sup>	
L <sup>I</sup>	Propanol	2.3726(8)	1.7136(8)	1.6904(8)	2.2542(9)	2.060(6)	106.03(4)
L <sup>II</sup>	Pentanol	2.372(3)	1.711(2)	1.684(2)	2.262(3)	2.055(3)	105.8(1)
L <sup>II</sup>	Alilalkol	2.380(2)	1.704(2)	1.685(3)	2.245(2)	2.059(2)	105.8(1)
L <sup>III</sup>	Metanol	2.382(4)	1.750(3)	1.673(3)	2.252(3)	2.049(2)	106.3(2)
L <sup>III</sup>	Propanol	2.360(2)	1.723(1)	1.693(2)	2.254(1)	2.058(2)	105.18(9)

Tiyoamit azotun üstünde bir süstitüentın olması, π elektronlarının tiyosemikarbazon omurgasındaki yerlerini belirler, Mo1-N<sup>1</sup> bağ uzunlukları çeşitli konjugasyon olasıkları için farklıdır. Ayrıca, tiyoamit azot ile fenolik oksijen arasında bağ uzunlukları bakımından ve N<sup>4</sup>-süstitüe komplekslerinin molibden merkezleri arasında kayda değer farklar vardır. Mo-O/Mo-N uzunlukları, N<sup>4</sup>-fenil süstitüe komplekslerinde daha uzundur(Ceylan vd., 2009b).

Spektral ve kristallografik veriyi dikkate aldığımızda, incelenen komplekslerin belirtilen bağ uzunlukları, MoO<sub>2</sub> birimindeki Mo=O bağı ve çelat halkalarındaki bazı koordinasyon bağları farkları haricinde benzer yapısal karakteristikler gösterdiği açıktır. Ancak dioksomolibden komplekslerinde bulunan küçük yapısal farklılıkların, biyolojik reaksiyonları katalizleyen ortak molibden kofaktörü üzerinde önemli bir rol oynadığı bilinmektedir.

Bu nedenle enzimatik reaksiyonların katalitik döngüsünde potansiyel başlangıç bileşikleri olabilecek bir dizi dioksomolibden(VI) çelatinin sentezi ve karakterizasyonu yapıldı.

## KAYNAKLAR

AFRASİABİ, Z., SİNN, E., LİN, W., MA, Y., CAMPANA, C., PADHYE, S., 2005, Nickel (II) complexes of naphthaquinone thiosemicarbazone and semicarbazone: Synthesis, structure, spectroscopy, and biological activity, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99, 1526–1531.

ALLEN, F.H., KENNARD, O., TAYLOR, R., 1983, Systematic analysis of structural data as a research technique in organic chemistry, *Chemical Research*, 16(5), 146-153.

BASULİ, F., PENG, S.M., BHATTACHARYA, S., 1997, Steric Control of the Coordination Mode of the Salicylaldehyde Thiosemicarbazone Ligand Syntheses Structures and Redox Properties of Ruthenium and Osmium Complexes, *Inorg. Chem.*, 36, 5645-5647.

BERALDO, H., GAMBİNO, D., 2004, The wide pharmacological versatility of semicarbazones, thiosemicarbazones and their metal complexes, *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*, 4(1), 31-39.

BLANCO, S.E., GASULL, E.I., FERRETİ, F.H., 2003, UV solvatochromic shifts of 4-hydroxy-benzophenone and 2,4-dihydroxy-benzophenone in ethanol acetonitrile mixtures, *Spectrochimica Acta Part A*, 59, 2985-2995.

BOON,R., 1997, Antiviral treatment from concept to reality, *Antiviral Chemistry Chemotherapy.*, 8(1), 5-10.

BOUROSH, P.N., GERBELEU, N.V., REVENKO, M.D., SIMONOV, Y.A., BELSKI, V.K., BYRTOSU, N.I., 1987, Preparation and crystal structures of salicylaldehyde S-methyl-4-phenylisothiosemicarbazone (H<sub>2</sub>L) and its copper complex [Cu(HL)H<sub>2</sub>O]NO<sub>3</sub>, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 31(10), 1446- 1450.

BRAY, R.C., 1975, 6 Molybdenum Iron-Sulfur Flavin Hydroxylases and Related Enzymes, *Enzymes*, 12, 299-419.

BROWER, D.C., TEMPLETON, J.L., MİNGOS, D.M.P., 1987, Metal dπ-Ligand π Conflicts in Octahedral Oxo Carbyne and Carbonyl Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 5203-5208.

BROWN, J.N., AGRAWAL, K.C., 1978, 2-Formyl-5-benzylpyridine thiosemicarbazone, *Acta Crystallographica Section. B*, 34(6), 2038-2040.

BUSCHİNİ, A., GIORDANİ, F., DE ALBUQUERQUE, C.N., PELLACANİ, C., PELOSÌ, G., ROSSÌ, C., DOMİNGUES, T.M. A.Z., POLİ, P., 2007, Trypanocidal

nitroimidazole derivatives: Relationships among chemical structure and genotoxic activity, *Biochemical Pharmacology*, 73(10), 1537-1547.

CASAS, J.S., CASTELLANO, E.E., MACÍAS, A., RODRÍGUEZ-ARGÜELLES, M.C., SANCHEZ, A., SORDO, J., 1993, (p-Anisaldehyde thiosemicarbazonato)dimethylthallium(III): an unusual structure for a coordinated thiosemicarbazone, *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, 2, 353-354.

CASAS, J.S., GARCIA-TASENDE, M.S., SORDO, J., 2000, Main group metal complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones A structural review, *Coordination Chemistry Reviews*, 209, 197-261.

CASAS, J.S., GARCIA-TASENDE, M.S., SORDO, J., 2001, Main group metal complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones. A structural review, *Coordination Chemistry Reviews*, 213, 331.

CEYLAN, B.I., KURT, Y.D., and ULKUSEVEN, B., 2009a, Synthesis and characterization of new dioxomolybdenum (VI) complexes derived from benzophenone-thiosemicarbazone (H<sub>2</sub>L) Crystal structure of [MoO<sub>2</sub>L(PrOH)], *Journal of Coordination Chemistry*, 62(5), 757-766.

CEYLAN, B.I., KURT, Y.D., and ULKUSEVEN, B., 2009b, Synthesis and characterization of dioksomolybdenum(VI) chelates with dibasic form of 5- Bromo-2-Hydroxybenzophenone S-methyl/ethyl-4-phenyl-thiosemicarbazones, *Reviews in Inorganic Chemistry*, 29(1), 49-67.

CHATTOPADHYAY, S.K., MAZUMDER, S.K., BANERJEE, T., SHELDRIK, W.S., 1989, Structure of 1-(3,4-dichlorophenyl)-4-methylthiosemicarbazide, *Acta Crystallogr. Sect. C*, 45, 314.

CHEN, J., HUANAG, Y.W., LIU, G., AFRTASIABI, Z., SINN, E., PADHYE, S., MA, Y., 2004, The cytotoxicity and mechanisms of 1,2-naphthoquinone thiosemicarbazone and its metal derivatives against MCF-7 human breast cancer cells, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 197(1), 40-48.

ČINDRIĆ, M., VRDOLJAK, V., STRUKAN, N., KAMENAR, B., 2005, Synthesis and characterization of some mono- and dinuclear molybdenum(VI) thiosemicarbazonato complexes, *Polyhedron*, 24, 369-376.

CORNMAN, C.R., JANTZI, K.L., WIRGAU, J.I., STAUFFER, T.C., KAMPF, J.W., BOYLE, P.D., 1998, Coordination Chemistry of a Tripodal S<sub>2</sub>ON Ligand: Syntheses, Structures, and Reactivity of the Molybdenum(VI) and Nickel(II) Complexes of Bis(2-mercaptoethyl)-2-amino-4-methylphenol (H<sub>3</sub>btap) and Comparison to VVO(btap), *Inorganic Chemistry*, 37(22), 5851-5855.

COTTON, F.A., WILKINSON, G., MURILLO, C.A., BOCHMANN, M., 1999, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed., John Wiley & Sons, Inc., 725.

DILOVIC, I., RUBC, M., VRDOLJAK, V., PAVELIC, S.K., KRALJ, M., PIANTANIDA, I., and CINDRIC, M., 2008, Novel thiosemicarbazone derivatives as potential antitumor agents: Synthesis, physicochemical and structural properties. DNA interactions and antiproliferative activity. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 16, 5189–5198.

DINDA, R., SENGUPTA, P., GHOSH, S., MAYER-FIGGE, H., SHELDRIK, W.S., 2002, A family of mononuclear molybdenum-(VI), and -(IV) oxo complexes with a tridentate (ONO) ligand, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transaction*, 23, 4434-4439.

DINDA, R., SENGUPTA, P., GHOSH, S., SHELDRIK, W.S., 2003, Synthesis, structure, and reactivity of a new mononuclear molybdenum(VI) complex resembling the active center of molybdenum oxotransferases, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2, 363-369.

DINDA, R., GHOSH, S., FALVELLO, L.R., TOMAS, M., MAK, T.C.W., 2006, Synthesis, structure, and reactivity of some new dipyriddy and diamine-bridged dinuclear oxomolybdenum (VI) complexes, *Polyhedron*, 25, 2375–2382.

DOONAN, C.J., SLIZYS, D.A., YOUNG, C.J., 1999, New Insights into the Berg-Holm Oxomolybdoenzyme Model, *Journal of the American Chemical Society*, 121(27), 6430-6436.

EIERHOFF, D., TUNG, W.C., HAMMERSCHMIDT, A., KREBS, B., 2008, Molybdenum complexes with O,N,S donor ligands as models for active sites in oxotransferases and hydroxylases, *Inorganica Chimica Acta*, 362, 915-928.

ENEMARK, J.H., COONEY, J.J.A., WANG, J.J., HOLM, R.H., 2004, Synthetic Analogues and Reaction Systems Relevant to the Molybdenum and Tungsten Oxotransferases, *Chemical Reviews*, 104(2), 1175-1200.

FERNELIUS, W.C., TERADA, K., BRYANT, B.E., 1960, Molybdenum(VI) dioxoacetylacetonate, *Inorganic Synthesis*, 6, 147-148.

FOSTIAK, L.M., GARCIA, I., SWEARINGEN, J.K., BERMEJO, E., CASTINEIRAS, A., WEST, D.X., 2003, Structural and spectral characterization of transition metal complexes of 2-pyridineformamide N(4)-dimethylthiosemicarbazone, *Polyhedron*, 22, 83-92.

GIBSON, V.C., REDSHAW, C., WALKER, G.L.P., CLEGG, W., ELSEGOOD, M.R.J., 2004, Synthesis, characterization and reactivity of the molybdenum(VI) complex  $[\text{MoCl}(\text{NAr})_2(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})]$  ( $\text{Ar}=\text{2,6-Pri}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ), *Journal of the Organometallic Chemistry*, 689(2), 332-344.

HERMANN, W.A., LOBMAIER, G.M., PRIERMEIER, T., MATTNER, M.R., SCHARBERT, B., 1997, New dioxomolybdenum (VI) catalysts for the selective

oxidation of terminal n-alkenes with molecular oxygen, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 117, 455-469.

HILLE, R., 1996, The Mononuclear Molybdenum Enzymes, *Chemical Reviews*, 96(7), 2757-2816.

HOLM, R.H., 1987, Metal-centered oxygen atom transfer reactions, *Chemical Reviews*, 87(6), 1401-1449.

JOSEPH, M., KURIAKOSE, M., KURUP, M.R.P., SURESH, E., KISHORE, A., BHAT, S.G., 2006, Structural, antimicrobial and spectral studies of copper (II) complexes of 2-benzoylpyridine N(4)-phenyl thiosemicarbazone, *Polyhedron*, 25, 61-70.

KURT, Y.D., POZAN, G.S., KIZILCIKLI, I., ULKUSEVEN, B., 2007, Dioxomolybdenum (VI) Complexes of 2-Hydroxybenzaldehyde 4-Phenyl-S-methylthiosemicarbazone, *Russ. J. Coord. Chem.*, 33, 844-849.

KUSTHARDT, U., ALBACH, R.W., KIPROF, P., 1993, New insights into the electrochemistry of molybdenum(VI) dioxo complexes containing a tetradentate S<sub>2</sub>(NH)<sub>2</sub>-type ligand, *Inorganic Chemistry*, 32(9), 1838-1843.

LAL, R.A., KUMAR, A., CHAKRABORTY, J., and BHAUMIK, S., 2001, Molybdenum (VI), (V) and (IV) complexes with chiral benzoin thiosemicarbazone, *Transition Metal Chemistry*, 26, 557-562.

LEHTONEN, A., KESSLER, V.G., 2004, Synthesis and structure of dioxomolybdenum(VI) complex of amine triphenolato ligand, *Inorganic Chemistry Communications*, 7, 691-693.

LEHTONEN, A., SILLANPAA, R., 2005, Dioxomolybdenum(VI) complexes with tri- and tetra aminobis(phenolate)s, *Polyhedron*, 24, 257-265.

LEHTONEN, A., WASBERG, M., SILLANPAA, R., 2006, Dioxomolybdenum (VI) and -tungsten(VI) complexes with tetradentate aminobis(phenol)s, *Polyhedron*, 25, 767-775.

LEHTONEN, A., SILLANPAA, R., 2007, Alkoxo, chlorido, and methyl derivatives of oxidomolybdenum (VI) complexes with tetradentate [O<sub>3</sub>N]-type ligands, *Polyhedron*, 26, 5293-5300.

LİBERTA, A.E., WEST, D.X., 1992, Antifungal and antitumor activity of heterocyclic thiosemicarbazones and their metal complexes: Current status, *Biometals*, 5(2), 121-126.

LİIMATAİNEN, J., LEHTONEN, A., SILLANPAA, R., 2000, cis-Dioxomolybdenum(VI) complexes with tridentate and tetradentate Schiff base ligands. Preparation, structures and inhibition of aerial oxidation of aldehydes, *Polyhedron*, 19, 1133-1138.

LOBANA, T.S., KHANNA, S., BUTCHER, R.J., HUNTER, A.D., ZELLER, M., 2006, Synthesis, crystal structures and multinuclear NMR spectroscopy of copper(I) complexes with benzophenone thiosemicarbazone, *Polyhedron*, 25, 2755-2763.

MITCHELL, P.C.H., 1986, Molybdenum in enzymatic and heterogeneous catalysis, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 28, 107-123.

NIU, C., LI, J., DOYLE, T.W., CHEN, S.H., 1998, Synthesis of 3-aminopyridine-2-carboxaldehyde thiosemicarbazone (3-AP), *Tetrahedron*, 54, 6311-6318.

PALENÍK, G.J., RENDLE, D.F., CARTER, W.S., 1970, The crystal and molecular structures of thiosemicarbazones; an antitumor agent 5-hydroxy-2-formylpyridine thiosemicarbazone sesquihydrate and the inactive acetone thiosemicarbazone, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 30, 2390-2395.

PANDEYA, S.N., DÍMMOCK, J.R., 1993, Recent evaluations of thiosemicarbazones and semicarbazones and related compounds for antineoplastic and anticonvulsant activities, *Pharmazie*, 48(9), 659-666.

PANÍCO, R., POWELL, W.H., RÍCHER, J.C., 1993, *IUPAC Nomenclature of Organic Compounds*, Blackwell, London, 105.

PRABHAKARAN, R., HUANG, R., KARVEMBU, R., JAYABALAKRÍSHNAN, C., NATARAJAN, K., 2007, Formation of unusual ruthenium(III) carbonyl complex through ONS tricoordination of salicylaldehyde-N-phenylthiosemicarbazone, *Inorganica Chimica Acta*, 360, 691-694.

PRAMANÍK, N.R., GHOSH, S., RAYCHAUDRÍ, T.K., RAY, S., BUTCHER, R.J., MANDAL, S.S., 2004, Synthesis, characterization and crystal structure of oxomolybdenum (VI) and (IV) complexes of some tridentate ONS donor ligands, *Polyhedron*, 23(9), 1595-1603.

PUROHÍT, S., KOLEY, A.P., PRASAD, L.S., MANOHARAN, P.T., GHOSH, S., 1989, Chemistry of Molybdenum with Hard-Soft Donor Ligands. 2. Molybdenum(VI), -(V), and -(IV) Oxo Complexes with Tridentate Schiff Base Ligands, *Inorganic Chemistry*, 28, 3735-3742.

QUIROGA, A.G., RANNINGER, C.N., 2004, Contribution to the SAR field of metallated and coordination complexes Studies of the palladium and platinum derivatives with selected thiosemicarbazones as antitumoral drugs, *Coordination Chemistry Reviews*, 248, 119-133.

RANA, A., DÍNDA, R., SENGUPTA, P., GHOSH, S., FALVELLO, L.R., 2002, Synthesis, characterisation and crystal structure of cis-dioxomolybdenum (VI) complexes of some potentially pentadentate but functionally tridentate (ONS) donor ligands, *Polyhedron*, 21, 1023-1030.

RANA, A., DÍNDA, R., GHOSH, S., BLAKE, A.J., 2003, A series of new oxomolybdenum (IV) complexes involving some NSO donors as the main ligand frame;

the first use of diacetyldihydrazones to stabilize the  $\text{MoO}_2^{+2}$  acceptor centre, *Polyhedron*, 22, 3075–3082.

RICHARDSON, D.R., SHARPE, P.C., LOVEJOY, D.B., SENARATNE, D., KALINOWSKI, D.S., ISLAM, M., BERNHARDT, P.V., 2006, Dipyriddy Thiosemicarbazone Chelators with Potent and Selective Antitumor Activity Form Iron Complexes with Redox Activity, *Journal of Medicinal Chemistry*, 49(22), 6510-6521.

SCHULTZ, B.E., GHELLER, S.F., MUETTERTIES, M.C., SCOTT, M.J., HOLM, R.H., 1993, Molybdenum-mediated oxygen-atom transfer: an improved analog reaction system of the molybdenum oxotransferases, *Journal of the American Chemical Society*, 115(7), 2714-2722.

SEENA, E.B., BESSY-RAJ, B.N., PRATHAPACHANDRA-KURUP, M.R., and SURESH, E., 2006, A crystallographic study of 2-hydroxyacetophenone N(4)-cyclohexyl thiosemicarbazone, *Journal of Chemical Crystallography*, 36(3), 189-193.

SEENA, E.B., PRATHAPACHANDRA-KURUP, M.R., 2007, Synthesis of mono- and binuclear dioxomolybdenum (VI) complexes derived from N(4)-substituted thiosemicarbazones: X-ray crystal structures of  $[(\text{MoO}_2\text{L1})_2].[\text{MoO}_2\text{L1py}]$  and  $[\text{MoO}_2\text{L2py}]$ , *Polyhedron*, 26, 3595-3601.

ŞENER, S., YILDIRIM, M., 2000, Toksikoloji, *Teknik Yayıncılık*, 140-141.

SIE, I., LIMBERG, B., ZIEMER, Z., 2006, High-valent molybdenum imido complexes with tethered olefins, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 632(6), 1078- 1082.

SMITH, P.D., MILLAR, A.J., YOUNG, C.G., GHOSH, A., BASU, P., 2000, Detection, Isolation, and Characterization of Intermediates in Oxygen Atom Transfer Reactions in Molybdoenzyme Model Systems, *Journal of the American Chemical Society*, 122(38), 9298-9299.

SZECSENYI, K.M., LEOVAC, V.M., IVEGES, E.Z., ARMAN, L., KOVACS, A., POKOL, G., GAL, S., 1997, Transition metal complexes with thiosemicarbazide-based ligands. Part 30. Synthesis, characterization and thermal decomposition of Mo(V,VI) complexes with salicylaldehyde S-methylisothiosemicarbazone, *Thermochimica Acta*, 291, 101-108.

THOMAS, A.M., NAİK, A.D., NETHAJI, M., CHAKRAVARTY, A.R., 2004, Synthesis, crystal structure and photo-induced DNA cleavage activity of ternary copper(II)-thiosemicarbazone complexes having heterocyclic bases, *Inorganica Chimica Acta*, 357(8), 2315-2323.

TOMIĆ, Z.D., KAPOR, A., ZMIŘIĆ, A., LEOVAC, V.M., ZOBEL, D., ZAĆIĆ, S.D., 2007, Comparison of structural features of three new cis-dioxomolybdenum(VI) complexes with 2-hydroxy-1-naphthaldehyde-S-methylisothiosemicarbazone: Possible role of intermolecular interactions on the geometry of the cis- $\text{MoO}_2$  unit, *Inorganica Chimica Acta*, 360, 2197–2206.

ÜLKÜSEVEN, B., 1995, Studies of the S-ethylthiosemicarbazones Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) chlorides salts. synth. and react. *Inorg. Met- Org. Chem.*, 25(9), 1549-1560.

VRDOLJAK, V., ČINDRIĆ, M., MILIĆ, D., CALAGOVIC, M.D., NOVAK, P., 2005a, Synthesis of five new molybdenum (VI) thiosemicarbazonato complexes. Crystal structures of salicylaldehyde and 3-methoxy-salicylaldehyde 4-methylthiosemicarbazones and their molybdenum (VI) complexes, *Polyhedron*, 24, 1717-1726.

VRDOLJAK, V., ČINDRIĆ, M., MATKOVIC-CALOGOVIC, D., PRUGOVECKI, B., NOVAK, P., and KAMENAR, B., 2005b, A Series of New Molybdenum(VI) Complexes with the ONS Donor Thiosemicarbazone Ligands, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 631, 928-936.

VRDOLJAK, V., MILIĆ, D., ČINDRIĆ, M., MATKOVIC-CALOGOVIC, D., ČINCIC, D., 2007, Synthesis of novel molybdenum (V) complexes: Structural characterization of two thiosemicarbazonato complexes  $[\text{MoOCl}_2\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{O})\text{CH}:\text{NNHC}:\text{SNHC}_6\text{H}_5\}]$  and  $[\text{MoOCl}_2\{\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{O})\text{CH}:\text{NNHC}:\text{SNHC}_6\text{H}_5\}]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  and two oxohalomolybdates  $\text{NH}_4[\text{MoOCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})]$  and  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]_2[\text{MoOCl}_5]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , *Polyhedron*, 26, 3363-3372.

YAMAZAKI, C., 1975, The Structure of Isothiosemicarbazones, *Can. J. Chem.*, 53, 610-615.

ZHAO, J., 2005, Synthesis and Catalytic Application of Monomeric Organomolybdenum Complexes, *Lehrstuhl für Anorganische Chemie Technischen Universität München.*, 6-21.

ZHENG, L.M., LI, J., KING, I., DOYLE, T.W., CHEN, S.H., 2001, Syntheses and antitumor activities of potent inhibitors of ribonucleotide reductase: 3-amino-4-methylpyridine-2-carboxaldehyde-thiosemicarbazone (3-Amp), 3-amino-pyridine-2-carboxaldehyde-thiosemicarbazone (3-Ap) and its water-soluble prodrugs, *Current Medicinal Chemistry*, 8(2), 121-123.

WEST, D.X., PADHYE, S.B., 1991, *Sonawane, Struct. Bond. (Berlin)*, 76, 1.

WEST, D.X., LIBERTA, A.E., PADHYE, S.B., CHIKATE, R.C., SONAWANE, P.B., KUMBHAR, A.S., YERANDE, R.G., 1993, Thiosemicarbazone complexes of copper (II) : structural and biological studies, *Coord. Chem. Rev.*, 123, 49-71.

WILLIS, L.J., LOEHR, T.M., MILLER, K.F., BRUCE, A.E., STIEFEL, E.I., 1986, Raman and Infrared Spectroscopic Studies of Dioxomolybdenum(VI) Complexes with Cysteamine Chelates, *Inorg. Chem.*, 25, 4289-4293.

## ÖZGEÇMİŞ

18.12.1978 yılında Elazığ'da doğdum. 1995 yılında İstanbul Kocasinan Lisesinden mezun oldum. Aynı yıl İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümünü kazandım. 2004 yılında İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı , Organik Kimya Programında Yüksek Lisans eğitimimi Sayın Prof.Dr. Süleyman TANYOLAÇ danışmanlığında tamamladım. 2004 yılında İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı , Anorganik Kimya Programında Doktora eğitimime Sayın Prof.Dr. Bahri ÜLKÜSEVEN danışmanlığında başladım. 2002 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalına Araştırma Görevlisi olarak atandım. Halen görevime devam etmekteyim.