



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**YENİ TİYOKARBOHİDRAZON LİGANDLARI VE GEÇİŞ
METALİ KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**Yeliz KAYA
Kimya Anabilim Dalı
Anorganik Kimya Programı**

**Danışman
Doç. Dr. Ayşe ERÇAĞ**

Haziran, 2012

İSTANBUL

Bu çalışma 12/06/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Ayşe ARÇAĞ (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Tez Jürisi

Prof. Dr. Bahri ÜLKÜSEVEN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. İrfan KIZILCIKLI
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

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

Doç. Dr. Yasemin KURT
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 11538 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımlarından dolayı danışman hocam Doç. Dr. Ayşe ERÇAĞ'a en derin saygılarımla şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında bilimsel ve manevi destek veren başta Prof. Dr. Bahri Ülküseven olmak üzere Anorganik Kimya Anabilim Dalı araştırma görevlileri ve hocalarıma ve aynı anda tez çalışmalarını yaptığımız arkadaşlarıma; UV-Vis spektrumları ve antioksidan tayinindeki yardımları için Analitik Kimya Anabilim Dalı'ndan bazı araştırma görevlisi ve hocalarıma; TGA ölçümleri için Kimya Mühendisliği Bölümü, Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalı'ndan Yrd. Doç. Dr. Faruk Öksüzömer'e ve asistanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

Projeme maddi destek sağlayan İ.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında maddi-manevi destekleri sürekli üzerimde olan bu konuma gelmemi sağlayan aileme sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Haziran, 2012

Yeliz Kaya

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	ix
ÖZET.....	xi
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. KONUNUN TANITIMI VE AMACI.....	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. TİYOKARBOHİDRAZİD	3
2.1.1. Giriş	3
2.1.2. Tiyokarbohidrazidin Sentezi	4
2.1.3. Tiyokarbohidrazidin Fiziksel Özellikleri	4
2.1.4. Tiyokarbohidrazidin Kimyasal Özellikleri	5
2.1.4.1. Termoliz	5
2.1.4.2. Asidik ve Bazik Özellikler	5
2.1.4.3. Karbonil Bileşikleri İle Kondenzasyonu	6
2.1.4.4. Metal Kompleksleri	6
2.1.5. Tiyokarbohidrazidin Biyolojik Özellikleri.....	6
2.2. TİYOKARBOHİDRAZONLAR	6
2.2.1. Tiyokarbohidrazon Sentezi	6
2.2.2. Mono ve Bis Tiyokarbohidrazonlar.....	7
2.2.3. Tiyokarbohidrazonların Metal Kompleksleri	14
2.2.4. Tiyokarbohidrazonların ve Metal Komplekslerinin Biyolojik Özellikleri.....	32
2.3. MOLİBDEN	42
2.3.1. Molibdenin Genel Özellikleri	42
2.3.2. Molibdenin Biyolojik Önemi	43

2.3.3. Molibdenil Tiyokarbohidrazon Kompleksleri	44
3. MALZEME VE YÖNTEM	46
3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER	46
3.2. KULLANILAN CİHAZLAR	46
3.3. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN ELDESİ	47
3.3.1. Tiyokarbohidrazid Sentezi	47
3.3.2. Bis (asetil asetonato) Diokso Molibden (VI) Sentezi	47
3.4. LİGANDLARIN SENTEZİ	47
3.4.1. H_3L^1 , H_3L^2 ve H_3L^3 Ligandlarının Sentezi	47
3.5. METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ	49
3.5.1. $[MoO_2(HL^{1,2,3})Metanol]$ Komplekslerinin Sentezi	49
3.5.2. $[MoO_2(HL^{1,2,3})Etanol]$ Komplekslerinin Sentezi	49
3.5.3. $[MoO_2(HL^1)Bütanol]$ Kompleksinin Sentezi	50
3.5.4. $[MoO_2(HL^{1,2,3})(Metanol)(DMF)]$ Komplekslerinin Sentezi	51
3.5.5. $[MoO_2(HL^{1,2,3})DMSO]$ Komplekslerinin Sentezi	52
3.5.6. $[MoO_2(HL^{1,2,3})Piridin]$ Komplekslerinin Sentezi	53
3.6. LİGANDLARIN VE KOMPLEKSLERİN İNCELENMESİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER	54
3.6.1. IR Spektrumlarının Alınması	54
3.6.2. 1H -NMR Spektrumlarının Alınması	54
3.6.3. UV-Vis Spektrumlarının Alınması	55
3.6.4. Termogravimetrik Analiz Değerlerinin Belirlenmesi	55
3.6.5. Kütle Spektrumunun Alınması	55
3.6.6. CUPRAC Yöntemi İle Antioksidan Özelliklerin Belirlenmesi	55
4. BULGULAR	56
4.1. LİGANDLARA AİT FİZİKSEL VERİLER	56
4.2. KOMPLEKSLERE AİT FİZİKSEL VERİLER	57
4.3. LİGANDLARIN VE KOMPLEKSLERİN IR VERİLERİ	63
4.3.1. Ligandların IR Spektrumları	63
4.3.2. Komplekslerin IR Spektrumları	65
4.4. LİGANDLARIN VE KOMPLEKSLERİN 1H -NMR VERİLERİ	76
4.5. LİGANDLARIN VE KOMPLEKSLERİN UV-VİS VERİLERİ	88
4.5.1. Ligandların UV-VIS Verileri	88
4.5.2. Komplekslerin UV-VIS Verileri	89

4.6. LİGANDLARIN VE KOMPLEKSLERİN TGA VERİLERİ.....	94
4.6.1. Ligandların TGA Verileri	94
4.6.2. Komplekslerin TGA Verileri.....	95
4.7. [MoO ₂ (HL ³)METANOL] KOMPLEKSİNİN KÜTLE SPEKTRUMU.....	101
4.8. LİGANDLARIN ANTİOKSİDAN ÖZELLİKLERİ.....	102
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	104
5.1. LİGANDLARIN SENTEZİ	104
5.2. METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ	104
5.3. LİGANDLARIN IR SPEKTRUMLARI	105
5.4. KOMPLEKSLERİN IR SPEKTRUMLARI.....	105
5.5. LİGANDLARIN ¹ H-NMR SPEKTRUMLARI.....	107
5.6. KOMPLEKSLERİN ¹ H-NMR SPEKTRUMLARI.....	107
5.7. LİGANDLARIN ELEKTRONİK SPEKTRUMLARI.....	109
5.8. KOMPLEKSLERİN ELEKTRONİK SPEKTRUMLARI.....	109
5.9. LİGANDLARIN TGA VERİLERİ	110
5.10. KOMPLEKSLERİN TGA VERİLERİ	110
5.11. [MoO ₂ (HL ³)METANOL] KOMPLEKSİNİN KÜTLE SPEKTRUMU.....	111
5.12. LİGANDLARIN ANTİOKSİDAN ÖZELLİKLERİ.....	111
KAYNAKLAR	115
ÖZGEÇMİŞ.....	121

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1:	Tiyokarbohidrazidin cis, trans yapıları.....	3
Şekil 2.2:	Tiyokarbohidrazid eldesi.....	4
Şekil 2.3:	Tiyokarbohidrazidin tautomer yapısı.....	5
Şekil 2.4:	Tiyokarbohidrazidin metal kompleksleri.....	6
Şekil 2.5:	Mono ve bis tiyokarbohidrazon eldesi.....	7
Şekil 2.6:	Salisilaldehid ve türevlerinden sentezlenen bis yapılı tiyokarbohidrazon ligandları (R= H, 5-CH ₃ , 5-Cl, 5-Br, 3-OCH ₃ , 3-OC ₂ H ₅ ve 5-NO ₂).	7
Şekil 2.7:	İsatin ve N-alkil isatinlerden sentezlenen tiyokarbohidrazon ligandları [H ₂ itc, R= H; H ₂ mtc, R= CH ₃ ; H ₂ btc, R= (CH ₂) ₃ CH ₃ ; H ₂ ptc, R= (CH ₂) ₄ CH ₃]......	8
Şekil 2.8:	Mannich bazlarının yapısı (R= H, NO ₂ veya Br).	8
Şekil 2.9:	Bis(4-hidroksikumarin-3-il)tiyokarbohidrazon ligandının yapısı.....	9
Şekil 2.10:	Bis(4-metoksibenzaldehid), bis(p-dimetilaminobenzaldehid) ve bis(2-furaldehid)tiyokarbohidrazon ligandları.....	9
Şekil 2.11:	Spiropirandan elde edilen hidrazonlar (X= O veya S).	9
Şekil 2.12:	Bis(di-2-piridil keton) tiyokarbohidrazon (H ₂ L ¹) ve bis(kinolin-2-karbaldehid) tiyokarbohidrazon (H ₂ L ²) ligandlarının yapısı.....	10
Şekil 2.13:	Bis(tiyofeniliden)tiyokarbohidrazon ligandı.....	10
Şekil 2.14:	Pirol-2-karbaldehid tiyokarbohidrazon ligandı.....	11
Şekil 2.15:	N ¹ -(7'-klorokinolinamino-il)-N ⁵ -(2-hidroksibenziliden) tiyokarbohidrazon ligandı.....	11
Şekil 2.16:	2,2'-bis[(6-hidroksi-4-oxo-4H-1-benzopiridin-3-il)metilen]karbonotiyodik dihidrazid.....	11
Şekil 2.17:	2,6-Diasetilpiridin bis(tiyokarbohidrazon) ligandı.....	12
Şekil 2.18:	Polimerik yapıda tiyokarbohidrazon ligandı.....	12
Şekil 2.19:	Bis(o-aminobenzaldehid)tiyokarbohidrazon (1) ve bis(piridin-2-metilen)tiyokarbohidrazon (2) ligandları.....	12
Şekil 2.20:	2,6-Diformil-p-kresoldan elde edilen tiyokarbohidrazon ligandları.....	13
Şekil 2.21:	Bis(1-1'diasetilferrosenil)tiyokarbohidrazon ligandı.....	13
Şekil 2.22:	Bis(diasetilmonoksim)tiyokarbohidrazon ligandı.....	13
Şekil 2.23:	Süstitüe salisilaldehidler ve 2-hidroksi-1-naftaldehid'den türetilen tiyokarbohidrazon ligandlarının niyobyum(V) kompleksleri.....	14
Şekil 2.24:	2,6-Diformil-p-kresoldan sentezlenen tiyokarbohidrazon ligandlarının Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri.....	14
Şekil 2.25:	(H ₄ L _a) ve (H ₄ L _b) ligandlarının Mn(II) ve Zn(II) kompleksleri.....	15
Şekil 2.26:	(H ₄ L _a) ve (H ₄ L _b) ligandlarının Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri.....	15
Şekil 2.27:	(H ₄ L _a) ve (H ₄ L _b) ligandlarının Fe(III) ve Cr(III) kompleksleri.....	15
Şekil 2.28:	Organokalay(IV) komplekslerinin genel sentezi.....	16
Şekil 2.29:	Bis(1-1'diasetilferrosenil)tiyokarbohidrazon ligandının Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) kompleksleri.....	17

Şekil 2.30: İsatın (H ₂ itc) veya N-alkilisatin (metil, H ₂ mtc; bütül, H ₂ btc; pentil, H ₂ ptc)'lerden sentezlenen ligandların diorganokalay(IV) bileşikleri.	17
Şekil 2.31: (C ₂ H ₅) ₂ Sn(Hmtc)Cl'nin moleküler yapısı.	18
Şekil 2.32: Bis(isatin)tiyokarbohidrazon ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) kompleksleri.	18
Şekil 2.33: Bis(diasetilmonoksim)tiyokarbohidrazon ligandının VO ²⁺ , Cu(II) ve Pt(IV) kompleksleri.	19
Şekil 2.34: Tiyokarbohidrazid ile spiropiranın kondenzasyundan elde edilen ligandın binükleer Cu(II) kompleksi.	20
Şekil 2.35: Bis(tiyofeniliden)tiyokarbohidrazon ligandının La(III) ve Th(IV) kompleksleri.	20
Şekil 2.36: Bis(tiyofeniliden)tiyokarbohidrazon ligandının Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri.	20
Şekil 2.37: Pirol-2-karbaldehid tiyokarbohidrazon ligandının Ni(II) ve Co(II) kompleksleri.	21
Şekil 2.38: Bis(3-asetilkumarin)tiyokarbohidrazon ligandının Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri.	21
Şekil 2.39: Bis(4-hidroksikumarin-3-il)tiyokarbohidrazon kompleksleri.	22
Şekil 2.40: Mono(4-hidroksikumarin-3-il)tiyokarbohidrazon ligandının Co(II) kompleksi.	22
Şekil 2.41: Mono(4-hidroksikumarin-3-il)tiyokarbohidrazon ligandının Cu(II), Ni(II), Co(III), Cr(III), Fe(III) kompleksleri.	23
Şekil 2.42: Bis(8-formil-7-hidroksi-4-metilkumarin)tiyokarbohidrazon ligandının Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri.	24
Şekil 2.43: [Cu ₂ (HL ^{Me})(HSO ₄)(MeOH) ₂].MeOH'ün X-ray yapısı.	24
Şekil 2.44: N ¹ -(7'-klorokinolinamino-il)-N ⁴ -(2-hidroksibenziliden) tiyokarbohidrazon ligandının metal kompleksleri.	25
Şekil 2.45: Polinükleer Cu kompleksleri (4 ve 5 için X=S, 9 ve 10 için X=O).	26
Şekil 2.46: 2,2'-bis[(6-hidroksi-4-oxo-4H-1-benzopiridin-3-il)metilen]karbonotiyodik dihidrazid ligandının bis yapıları Ni(II) ve Zn(II) kompleksleri.	27
Şekil 2.47: [M(L)X]X'in yapısı.	27
Şekil 2.48: H ₃ L ³ ligandının komplekslerinin önerilen yapıları.	28
Şekil 2.49: Tetranükleer kompleks [Cu ₂ (L)(NO ₃) ₃] ₂ .2H ₂ O'nun molekül yapısı.	28
Şekil 2.50: Bis(2-hidroksi-1-naftaldehid)tiyokarbohidrazon ligandının ikili kompleksleri ve karışık ligandlı uranil kompleksi.	29
Şekil 2.51: Bis(piridin-2-metiliden)tiyokarbohidrazon ligandından metal(II) kompleksleri.	30
Şekil 2.52: [M(TML)X ₂] tipindeki komplekslerin önerilen yapısı.	30
Şekil 2.53: [M(C ₃₀ H ₂₄ N ₈ S ₂)X] ²⁺ makrosiklik kompleksi.	31
Şekil 2.54: Makrosiklik kompleksler.	32
Şekil 2.55: Bis(tiyofeniliden)tiyokarbohidrazon ligandı ve La(III) ve Th(IV) komplekslerinin <i>in vitro</i> antibakteriyel (1) ve antifungal (2) aktivite grafikleri.	34
Şekil 2.56: Mo(V)-Sistein kompleksi.	43
Şekil 2.57: Bis(salisiliden)tiyokarbohidrazid ligandının cis-Dioxomolibdenyum (VI) kompleksi.	45
Şekil 2.58: Mo(VI) komplekslerinin sentezi.	45
Şekil 3.1: Bis (asetil asetonato) Diokso Molibden (VI) eldesi.	47
Şekil 3.2: Ligandların genel sentez şeması.	48

Şekil 3.3:	[MoO ₂ (HL ^{1,2,3})Metanol] komplekslerinin sentezi.	49
Şekil 3.4:	[MoO ₂ (HL ^{1,2,3})Etanol] komplekslerinin sentezi.	50
Şekil 3.5:	[MoO ₂ (HL ¹)Bütanol] kompleksinin Sentezi.	51
Şekil 3.6:	[MoO ₂ (HL ^{1,2,3})(Metanol)(DMF)] komplekslerinin sentezi.	52
Şekil 3.7:	[MoO ₂ (HL ^{1,2,3})DMSO] komplekslerinin sentezi.	53
Şekil 3.8:	[MoO ₂ (HL ^{1,2,3})Piridin] komplekslerinin sentezi.	54
Şekil 4.1:	Ligandların genel gösterimi[(H ₃ L ¹ ; R ¹ ve R ² = Br), (H ₃ L ² ; R ¹ = Br, R ² = Cl) ve (H ₃ L ³ ; R ¹ ve R ² = Cl)].	56
Şekil 4.2:	[MoO ₂ (HL ¹)D] komplekslerinin yapısı.[D=Metanol, Etanol veya Bütanol].	57
Şekil 4.3:	[MoO ₂ (HL ¹)(Metanol)(DMF)] kompleksinin yapısı.	57
Şekil 4.4:	[MoO ₂ (HL ¹)DMSO] kompleksinin yapısı.	58
Şekil 4.5:	[MoO ₂ (HL ¹)Piridin] kompleksinin yapısı.	58
Şekil 4.6:	[MoO ₂ (HL ²)D] komplekslerinin yapısı. [D= Metanol veya Etanol].	58
Şekil 4.7:	[MoO ₂ (HL ²)(Metanol)(DMF)] kompleksinin yapısı.	59
Şekil 4.8:	[MoO ₂ (HL ²)DMSO] kompleksinin yapısı.	59
Şekil 4.9:	[MoO ₂ (HL ²)Piridin] kompleksinin yapısı.	59
Şekil 4.10:	[MoO ₂ (HL ³)D] komplekslerinin yapısı. [D= Metanol veya Etanol].	59
Şekil 4.11:	[MoO ₂ (HL ³)(Metanol)(DMF)] kompleksinin yapısı.	60
Şekil 4.12:	[MoO ₂ (HL ³)DMSO] kompleksinin yapısı.	60
Şekil 4.13:	[MoO ₂ (HL ³)Piridin] kompleksinin yapısı.	60
Şekil 4.14:	H ₃ L ¹ ligandının IR spektrumu.	64
Şekil 4.15:	H ₃ L ² ligandının IR spektrumu.	64
Şekil 4.16:	H ₃ L ³ ligandının IR spektrumu.	65
Şekil 4.17:	[MoO ₂ (HL ¹)Metanol] kompleksinin IR spektrumu.	68
Şekil 4.18:	[MoO ₂ (HL ¹)Etanol] kompleksinin IR spektrumu.	68
Şekil 4.19:	[MoO ₂ (HL ¹)Bütanol] kompleksinin IR spektrumu.	69
Şekil 4.20:	[MoO ₂ (HL ¹)(Metanol)(DMF)] kompleksinin IR spektrumu.	69
Şekil 4.21:	[MoO ₂ (HL ¹)DMSO] kompleksinin IR spektrumu.	70
Şekil 4.22:	[MoO ₂ (HL ¹)Piridin] kompleksinin IR spektrumu.	70
Şekil 4.23:	[MoO ₂ (HL ²)Metanol] kompleksinin IR spektrumu.	71
Şekil 4.24:	[MoO ₂ (HL ²)Etanol] kompleksinin IR spektrumu.	71
Şekil 4.25:	[MoO ₂ (HL ²)(Metanol)(DMF)] kompleksinin IR spektrumu.	72
Şekil 4.26:	[MoO ₂ (HL ²)DMSO] kompleksinin IR spektrumu.	72
Şekil 4.27:	[MoO ₂ (HL ²)Piridin] kompleksinin IR spektrumu.	73
Şekil 4.28:	[MoO ₂ (HL ³)Metanol] kompleksinin IR spektrumu.	73
Şekil 4.29:	[MoO ₂ (HL ³)Etanol] kompleksinin IR spektrumu.	74
Şekil 4.30:	[MoO ₂ (HL ³)(Metanol)(DMF)] kompleksinin IR spektrumu.	74
Şekil 4.31:	[MoO ₂ (HL ³)DMSO] kompleksinin IR spektrumu.	75
Şekil 4.32:	[MoO ₂ (HL ³)Piridin] kompleksinin IR spektrumu.	75
Şekil 4.33:	H ₃ L ¹ ligandının ¹ H-NMR spektrumu.	80
Şekil 4.34:	H ₃ L ² ligandının ¹ H-NMR spektrumu.	80
Şekil 4.35:	H ₃ L ³ ligandının ¹ H-NMR spektrumu.	81
Şekil 4.36:	[MoO ₂ (HL ¹)Metanol] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.	81
Şekil 4.37:	[MoO ₂ (HL ¹)Etanol] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.	82
Şekil 4.38:	[MoO ₂ (HL ¹)Bütanol] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.	82
Şekil 4.39:	[MoO ₂ (HL ¹)(Metanol)(DMF)] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.	83
Şekil 4.40:	[MoO ₂ (HL ¹)Piridin] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.	83
Şekil 4.41:	[MoO ₂ (HL ²)Metanol] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.	84

Şekil 4.42: [MoO ₂ (HL ²)Etanol] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	84
Şekil 4.43: [MoO ₂ (HL ²)(Metanol)(DMF)] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.	85
Şekil 4.44: [MoO ₂ (HL ²)Piridin] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	85
Şekil 4.45: [MoO ₂ (HL ³)Metanol] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.	86
Şekil 4.46: [MoO ₂ (HL ³)Etanol] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.	86
Şekil 4.47: [MoO ₂ (HL ³)(Metanol)(DMF)] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.	87
Şekil 4.48: [MoO ₂ (HL ³)Piridin] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	87
Şekil 4.49: [MoO ₂ (HL ³)DMSO] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.	88
Şekil 4.50: Ligandların UV-VIS spektrumları.....	89
Şekil 4.51: H ₃ L ¹ ligandının komplekslerinin UV-VIS spektrumları.	91
Şekil 4.52: H ₃ L ² ligandının komplekslerinin UV-VIS spektrumları.	92
Şekil 4.53: H ₃ L ³ ligandının komplekslerinin UV-VIS spektrumları.	93
Şekil 4.54: Ligandların termogramları.	94
Şekil 4.55: [MoO ₂ (HL ^{1,2,3})Metanol] komplekslerinin termogramları.	98
Şekil 4.56: [MoO ₂ (HL ^{1,2,3})Etanol] komplekslerinin termogramları.....	99
Şekil 4.57: [MoO ₂ (HL ¹)Bütanol] kompleksinin termogramı.	99
Şekil 4.58: [MoO ₂ (HL ^{1,2,3})Piridin] komplekslerinin termogramları.	100
Şekil 4.59: [MoO ₂ (HL ^{1,2,3})(Metanol)(DMF)] komplekslerinin termogramları.	100
Şekil 4.60: [MoO ₂ (HL ³)DMSO] kompleksinin termogramı.	101
Şekil 4.61: [MoO ₂ (HL ³)Metanol] kompleksinin kütle spektrumu.	101

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1:	Bis(1-1'diasetilferrosenil)tiyokarbohidrazon ligandı ve Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin antibakteriyel aktivite değerleri.....	33
Tablo 2.2:	Bis(1-1'diasetilferrosenil)tiyokarbohidrazon ligandı ve Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin antifungal aktivite değerleri.	33
Tablo 2.3:	Diorganokalay(IV) bileşiklerinin Gram pozitif ve Gram negatif bakterilere karşı en aktif bileşikleri.	34
Tablo 2.4:	Bileşiklerin <i>in vitro</i> sitotoksosite değerleri.....	35
Tablo 2.5:	Bis(isatin)tiyokarbohidrazon ligandı ve bu ligandın Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin antitümör aktivite değerleri.	36
Tablo 2.6:	Bis(isatin)tiyokarbohidrazon ligandı ve bu ligandın Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin antimikrobiyal aktivite değerleri.	36
Tablo 2.7:	Bis(8-formil-7-hidroksi-4-metilkumarin)tiyokarbohidrazon ligandı ve Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin antibakteriyel aktivite değerleri.	37
Tablo 2.8:	Bis(8-formil-7-hidroksi-4-metilkumarin)tiyokarbohidrazon ligandı ve bu ligandın Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin antifungal aktivite değerleri.....	37
Tablo 2.9:	HL ligandı ve Co(III) kompleksinin antimikrobiyal ve antifungal aktivite değerleri.....	39
Tablo 2.10:	Bis(2-hidroksi-1-naftaldehid)tiyokarbohidrazon ligandı ve Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ce(III) ve UO ₂ (VI) komplekslerinin antimikrobiyal aktivite değerleri.	39
Tablo 2.11:	H ₃ L ³ ligandı ve VO(IV), Ce(III), Th(IV) ve UO ₂ (VI) komplekslerinin Rhizobium bakterisi ve Fusarium-Oxysporium mantarına karşı aktivite değerleri.....	41
Tablo 2.12:	[M(C ₁₈ H ₁₄ N ₁₀ S ₂)X ₂] tipinde makrosiklik komplekslerinin <i>in vitro</i> antimikrobiyal aktivite değerleri.	41
Tablo 4.1:	Ligandların bazı fiziksel özellikleri.	56
Tablo 4.2:	Ligandların elementel analiz verileri.	57
Tablo 4.3:	Komplekslerin bazı fiziksel özellikleri.	61
Tablo 4.4:	Komplekslerin elementel analiz verileri.	62
Tablo 4.5:	Ligandların bazı karakteristik IR değerleri.	63
Tablo 4.6:	Komplekslerin bazı karakteristik IR değerleri.....	66
Tablo 4.7:	H ₃ L ¹ ligandı ve komplekslerinin ¹ H-NMR verileri.	77
Tablo 4.8:	H ₃ L ² ligandı ve komplekslerinin ¹ H-NMR verileri.	78
Tablo 4.9:	H ₃ L ³ ligandı ve komplekslerinin ¹ H-NMR verileri.	79
Tablo 4.10:	Ligandların UV-VIS değerleri (λ(nm) / log ε (L mol ⁻¹ .cm ⁻¹)).	88
Tablo 4.11:	Komplekslerin UV-VIS değerleri (λ(nm) / log ε (L mol ⁻¹ .cm ⁻¹)).	90
Tablo 4.12:	Ligandların TGA verileri.	94
Tablo 4.13:	Komplekslerin TGA verileri.....	95

Tablo 4.14: Ligandların TEAC katsayıları.....**103**

ÖZET

YENİ TİYOKARBOHİDRAZON LİGANDLARI VE GEÇİŞ METALİ KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Çalışma kapsamında bis(3,5-dibromosalisiliden) tiyokarbohidrazon (H_3L^1), bis(3-bromo-5-klorosalisiliden) tiyokarbohidrazon (H_3L^2) ve bis(3,5-diklorosalisiliden) tiyokarbohidraon (H_3L^3) olmak üzere 3 adet yeni ligand sentezlendi.

Bu ligandların Bis(asetil asetonato) Diokso Molibden (VI) $[MoO_2(acac)_2]$ ile ikinci ligand olarak metanol, etanol, bütanol, DMF, DMSO ve piridin kullanılarak 16 adet yeni dioksomolibden(VI) kompleksi elde edilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları elementel analiz, IR, 1H -NMR, UV-Visible ve kütle spektroskopisi ve termogravimetrik analiz ile aydınlatıldı.

Aynı zamanda, ligandların CUPRAC metodu ile antioksidan özellikleri belirlendi.

SUMMARY

SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF NEW THIOCARBOHYDRAZONE LIGANDS AND THEIR TRANSITION METAL COMPLEXES

In this study three new ligands have been synthesized namely bis(3,5-dibromosalicylidene) thiocarbohydrazone (H_3L^1), bis(3-bromo-5-chlorosalicylidene) thiocarbohydrazone (H_3L^2) and bis(3,5-dichlorosalicylidene) thiocarbohydrazone (H_3L^3).

These ligands Bis(acetyl asetonato) Dioxo Molybdenum (VI) $[MoO_2(acac)_2]$ and using methanol, ethanol, butanol, DMF, DMSO and pyridine as a second ligand, 16 new dioxomolybdenum(VI) complexes have been obtained.

The structure of newly obtained compounds have been characterized by elemental analysis, IR, 1H -NMR, UV-VIS and MASS spectroscopic techniques and thermogravimetric analysis.

Also, antioxidant properties of ligands have been determined by CUPRAC method.

1. GİRİŞ

1.1. KONUNUN TANITIMI VE AMACI

Tiyokarbohidrazon olarak tanınan bileşikler, tiyokarbohidrazidin [$N^1H_2-N^2H-C(=S)-N^3H-N^4H_2$] aldehit veya ketonlarla kondenzasyonu ile oluşan türevleridir [1].

Tiyosemikarbazonlar ve bunların yapısal benzerleri olan tiyokarbohidrazonlar gibi potansiyel kükürt ve azot donör atomları içeren ligandlara karşı ilgi oldukça fazladır. Bu bileşiklere olan ilgi, onların sadece yapısal özelliklerinden değil, aynı zamanda tıbbi kimyasal özellikleri nedeniyle. Çünkü bu bileşikler, ilaç olarak da kullanılmaktadır. Bakteri, mantar ve tümörlerin bazı tiplerine karşı biyolojik aktiviteye sahip oldukları bildirilmiştir. Ayrıca birçok biyokimyasal ve farmakolojik özelliklere sahip olan bu maddeler biyoinorganik süreçler için yararlı birer model oluşturmaktadırlar. Bazı tiyosemikarbazon bileşiklerinin çiçek hastalığına karşı koruyucu ve vaccina virüs enfeksiyonlarına karşı tedavi edici aktiviteleri vardır [2].

Bazı tiyokarbohidrazon bileşikleri ise selülitik mikroorganizmaların büyümesini önlemekte veya yavaşlatmakta yüksek etki göstermektedir [3].

Tiyokarbohidrazid ve tiyokarbohidrazonlar; metal kompleksleri, farmakolojik aktiviteleri, kelat yapma yetenekleri ve analitik kimyada organik ve inorganik bileşiklerin tahmini ve tespitinde kullanılması nedeniyle de ilgi çekmiştir. Tiyokarbohidrazonların metal kompleksleri, komplekslerdeki NNS donör gruplarının varlığı nedeniyle antibakteriyel, antifungal ve antitümör aktivitelere sahiptirler. Tiyokarbohidrazidin her iki hidrazin grubu aldehit ve ketonlarla çoğunlukla bis türevlerini oluşturmak üzere aktiftir [4].

Yüksek oksidasyon basamağında Mo'e bağlı karışık sert-yumuşak azot-kükürt kelat ligandlarının kimyası güncel bir ilgi alanıdır. Bu tür çalışmalar; DMSO redüktaz,

ksantin oksidaz ve Mo(IV), Mo(V) ve Mo(VI) içeren diğer okso-transferazlar gibi birçok oksido-redüktazların ortaya çıkmasıyla daha fazla önem kazanmıştır. Karışık sert-yumuşak ligand sistemlerinde kükürt donör merkezlerinin kapasitesine; nadir oksidasyon basamaklarını stabilize etmesi, geçiş metali komplekslerindeki alışılmadık koordinasyon basamaklarını ortaya çıkarması ve çeşitli redoks reaksiyonlarında rol almasıyla farkına varılmıştır. Okso-transfer molibdoenzimlere benzeyen Mo(IV), Mo(V) ve Mo(VI) komplekslerinin; sentezi, karakterizasyonu, kimyasal ve elektrokimyasal aktivitelerinin tayini sonucunda bu alanda oldukça aktif oldukları bulunmuştur [5].

Süstitüe salisilaldehitlerden türeyen tiyokarbohidrazonlar (H_3L), Mo(VI) katyonu ile koordinasyona girdiğinde $[MoO_2(L)D]$ ile gösterilen yapılar ortaya çıkar ve ikinci yapıda molibdenin altıncı koordinasyonu bir başka ligand ile tamamlanır. D ligandı çoğunlukla metanol, etanol ve DMSO gibi donör solvent moleküllerinden seçilmiştir. Altıncı koordinasyon basamağında ki solvent molekülü zayıf koordine olduğu için kolaylıkla farklı nötral monodentat Lewis bazlarıyla (imidazol, piridin, vs.) yer değiştirebilir [5].

Redoks reaksiyonlarını katalizleyen birçok enzim ve birçok potansiyel katalizör molibdeni aktif metal iyonu olarak içerirler. Molibden içeren enzimlerin yapısı hakkındaki araştırmalar sülfite oksidaz enziminin aktif kısmında kelatlanmış bir cis- MoO_2 biriminin varlığını ortaya çıkarmıştır [6].

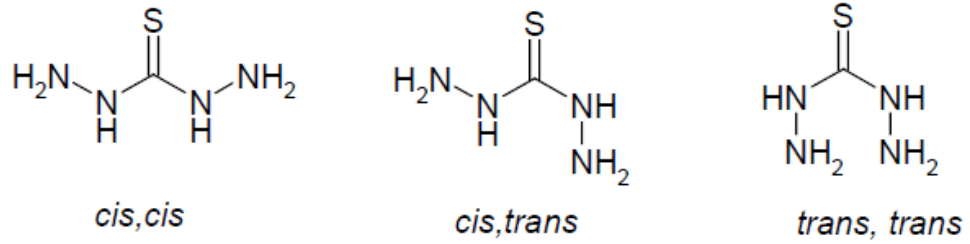
Çalışmamıza kaynak olan makalelerde salisilaldehid ve mono halojen süstitüe türevlerinden elde edilen tiyokarbohidrazonlar ve bunların dioksomolibden(VI) komplekslerinin sentezi konu edilmiştir. Salisilaldehidin di-süstitüe halojen türevlerinin kullanıldığı çalışmalara ise literatürde rastlanılmamıştır. Bu yüzden çalışmamızın ilk aşamasında, salisilaldehidin di-süstitüe halojen türevlerinden yeni tiyokarbohidrazon ligandlarının sentezlenmesi ve tanımlanması, ikinci aşamasında ise bu ligandların dioksomolibden(VI) komplekslerinin sentezlenmesi ve yapılarının açıklanması hedeflenmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

Bu bölümde; deneysel çalışmamızda konu edilen tiyokarbohidrazidler, tiyokarbohidrazonlar ve molibden bileşikleri hakkında genel bilgiler verilerek, sentezlerde kullanılan başlangıç maddeleri tanıtılmıştır.

2.1. TİYOKARBOHİDRAZİD

2.1.1. Giriş



Şekil 2.1: Tiyokarbohidrazidin cis, trans yapıları.

Tiyoüre ile yakın ilişkisi göz önünde bulundurulduğunda, tiyokarbohidrazide (TCH) kimyasal alanda şaşırtıcı bir şekilde geç varılmıştır. Bileşik organik kimyanın temelinin atılması ile doğrudan ilişkilidir. Yıllar süren araştırmalar sonucunda, T. Curtius (1857-1928), 1894'te ve tam olarak 1895'de tiyokarbonik asidin türevlerinin, hidrazinolinin sonuçları olduğunu keşfetti. Aynı zamanda hidrazin ile karbon disülfürün kondenzasyonu, ditiyokarbazik asidin hidrazin tuzunu oluşturduğu keşfedildi fakat bu son hidrazinolin basamağı kısa kesildi. Curtius'in yardımcısı R. Stolle, bu reaksiyon serilerini tamamladı ve böylece tiyokarbohidrazidi keşfettiğinde yıl daha 1908 değildi [7].

Tiyokarbohidrazidin işlevselleştirmesi ve onun organik kimya sentezinde kullanımı üzerine birçok ilginç yazılar son zamanlarda ortaya çıkmıştır. Özellikle, tiyokarbohidrazid çok sayıda reaktif merkeze sahiptir ve bu nedenle uygun bir yapı taşı olarak görev alabilir [7].

Tiyokarbonik asidin en basit hidrazin türevlerinden biri olan tiyokarbohidrazid, organik sentezinde önemli bir kimyasal ara üründür ve hem insektisitler, fungusitler ve çeşitli tarımsal kimyasalların endüstriyel üretiminde hem de bir kimyasal belirteç gibi kimya laboratuvarlarında kullanılır [8].

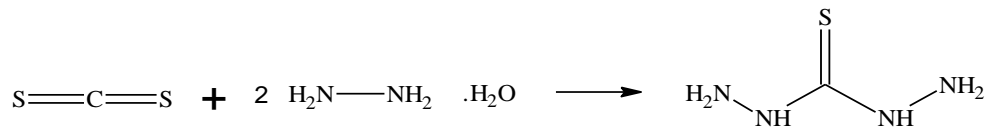
Bu tip bileşiklerin adlandırması zor değildir. Tiyokarbohidrazid terimi, tüm ilgili bileşikler için jenerik isim olarak yeterli bir şekilde uygun olmaktadır ve kimyasal özetlerde benimsenir. Tiyokarbohidrazid bazen tiyokarbazid veya tiyokarbonik asidin hidrazin türevi olarak tiyokarbonhidrazid olarak da adlandırılır [1].

2.1.2. Tiyokarbohidrazidin Sentezi

Tiyokarbohidrazidin sentezlenmesi için mümkün olan çeşitli etkili metodlar; tiyofosgenin hidrazinolizi, karbon disülfürün hidrazinolizi, dietil ksantat, dialkil tritiyokarbonat ve sodyum dietil ditiyokarbamatın hidrazinolizi ve metil ditiyokarbazinatın hidrazinolizidir [7].

Çalışmamızda da kullandığımız yöntem olan karbon disülfürün hidrazinolizi, kuşkusuz en ucuz ve en yaygın tiyokarbohidrazid eldesidir. Bu yöntemde tiyokarbohidrazid, aşağıdaki reaksiyona ve çalışma reçetesine göre elde edilir:

Hidrazin hidrat ($\text{NH}_2\text{-NH}_2\text{OH}$)'ın 50°C 'deki çözeltisine 1 saat içinde karbon disülfür damla damla ilave edilir. Karışım 90°C 'de 1 saat reflüks edilir. Oluşan renksiz kristaller süzildükten sonra sudan tekrar kristallendirilir ve tiyokarbohidrazid elde edilir [9].



Şekil 2.2: Tiyokarbohidrazid eldesi.

2.1.3. Tiyokarbohidrazidin Fiziksel Özellikleri

Tiyokarbohidrazid $169\text{-}171^\circ\text{C}$ 'de bozunmayla eriyen beyaz, kristal yapıda bir katıdır. Sudan tekrar kristallendirilebilir. En iyi çözüldüğü çözücüler karbontetraklorür, kloroform, etanol ve sudur [1].

Tiyokarbohidrazid neredeyse tamamen nonhigroskopikdir (nem çekmeyen). Bileşik, bağıl nemlilik (% 32-90) ürettiği bilinen CaCl_2 , KSCN , NH_4Cl , ZnSO_4 tuzlarının doymuş çözeltilerini içeren desikatörlerde 7 gün boyunca saklandığında, oluşan ağırlık artışı önemsenmeyebilir [1].

Tiyokarbohidrazidin karakteristik IR değerleri: νNH (3300 cm^{-1}), νNH_2 (3270 ve 3205 cm^{-1}), αNH_2 (1642 ve 1622 cm^{-1}), $\beta\text{NH} + \nu\text{CN}$ (1530 ve 1495 cm^{-1}), $\nu\text{CN} + \nu\text{CS}$ (1287 cm^{-1}), βNH_2 (1142 cm^{-1}) ve $\nu\text{CS} + \alpha\text{CNN} + \nu\text{CN}$ (930 cm^{-1}) [9].

Tiyokarbohidrazidin ^1H NMR (DMSO) değerleri: 4.48 (d, 4H, NH_2), 8.69 (t, 2H, NH).

Tiyokarbohidrazidin kütle spektrum verileri: m/z 106 (M^+ , 100%), 91 ($\text{NH}_2\text{NHCSNH}_2$), 75 (CSNHNH_2), 60 (CSNH_2) [7].

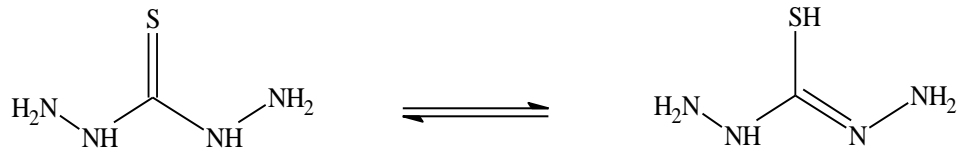
2.1.4. Tiyokarbohidrazidin Kimyasal Özellikleri

2.1.4.1. Termoliz

Tiyokarbohidrazid erime noktasında ($169\text{-}171^\circ\text{C}$ 'de), amonyak ve hidrojen sülfür kaybı ile bozunur. Tiyokarbohidrazid erime noktasının epeyce altında (örneğin 110°C) tutulduğunda 14 gün sonra ağırlığında % 24'lük bir kayıp oluşur [7].

2.1.4.2. Asidik ve Bazik Özellikler

Tiyokarbohidrazid amfoteriktir ve seyreltik asit ve bazlarda çözünür. Karbondisülfür-su içindeki tiyokarbohidrazidin doymuş çözeltisinin pH'ı 6.95'tir. Bu hafif asidik karakter, oynak hidrojen atomunun komşu tiyokarbonil gruba geçmesi ile oluşan tautomeriden meydana gelmektedir [1].



Şekil 2.3: Tiyokarbohidrazidin tautomer yapısı.

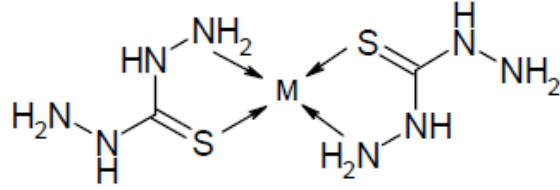
Tiyokarbohidrazid aynı zamanda bir dihidroklorür ve bir monosülfat oluşturarak bir diasid baz gibi davranır. Bu oluşumun sulu çözeltide titrasyonla olduğu tahmin edilmektedir [1].

2.1.4.3. Karbonil Bileşikleri İle Kondenzasyonu

Tiyokarbohidrazid, karbonil bileşikleri ile mono- ve bis- tiyokarbohidrazonları vermek üzere reaksiyona girebilir. Bu konu Bölüm 2.2.'de ayrıntılı olarak incelenmiştir.

2.1.4.4. Metal Kompleksleri

Tiyokarbohidrazid, çeşitli metallerle aşağıdaki gibi kompleksler oluşturabilir [9-19]:



M = Zn, Cd, Hg, Fe, Ag, Co, Ni, Pd, Mn, Pb

Şekil 2.4: Tiyokarbohidrazidin metal kompleksleri.

2.1.5. Tiyokarbohidrazidin Biyolojik Özellikleri

Tiyokarbohidrazid; antibakteriyel ajan olarak *turbercle bacilli*, *Micrococcus pyogenes var. cureus* ve *Escherichia coli*' ye karşı in vitro aktiftir. Ayrıca *Helminthosporium salioum* ve *Pythium* türlerine karşı fungusidel özellikler gösterir [7]. Ev uçucularına karşı DDT ile kıyaslanabilecek toksisite göstermektedir [20].

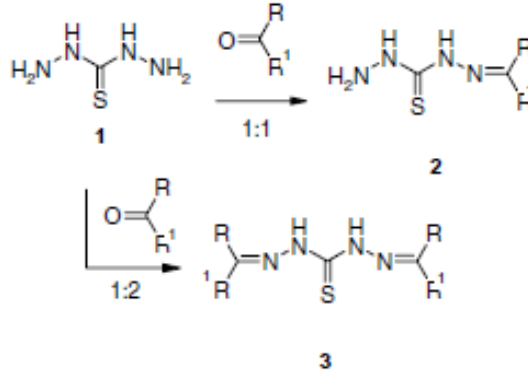
2.2. TİYOKARBOHİDRAZONLAR

2.2.1. Tiyokarbohidrazon Sentezi

Çok sayıda tiyokarbohidrazon ligandları alifatik, aromatik veya heterosiklik aldehit veya ketonlarla tiyokarbohidrazid bileşiklerinin kondensasyon reaksiyonuyla hazırlanmaktadır [1]. Tiyokarbohidrazonlar, yapıları itibari ile mono ve bis imin bileşikleri ve yine mono ve bis Schiff bazları olarak da öngörülebilirler.

Genellikle mono katılma ürünleri (2) özel kontrollü koşullar altında hızlıca oluşur. Monotiyokarbohidrazonların (2) hazırlanması için en etkili yöntem, su içindeki tiyokarbohidrazidin sıcak çözeltisine etanol içindeki aldehit veya ketonun ilavesi

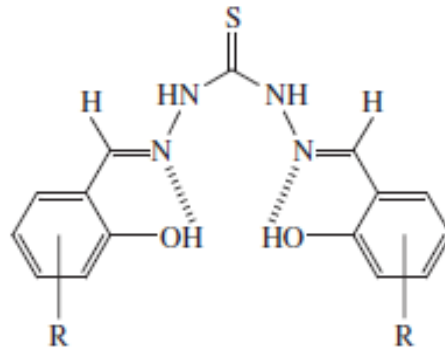
reaksiyonuna dayanmaktadır. Ürün soğutma ile ayrılır. Ditiyokarbhidrazonlar (3) aldehit veya ketonun aşırısı kullanılarak, uzun süre kaynatmayla elde edilir [1].



Şekil 2.5: Mono ve bis tiyokarbhidrazon eldesi.

2.2.2. Mono ve Bis Tiyokarbhidrazonlar

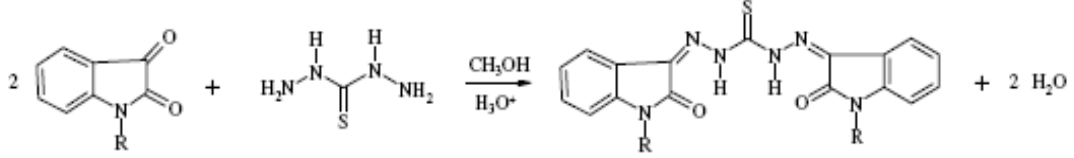
1990 ile 2008 yılları arasında yayınlanmış değişik amaçlı çalışmalarda salisilaldehid ve çeşitli salisilaldehid türevlerinden bis yapıli tiyokarbhidrazon ligandları sentezlenmiştir [5,21-25]. Aşağıda salisilaldehid ve türevlerinden sentezlenmiş tiyokarbhidrazon ligandlarının genel formülü verilmiştir.



Şekil 2.6: Salisilaldehid ve türevlerinden sentezlenen bis yapıli tiyokarbhidrazon ligandları (R= H, 5-CH₃, 5-Cl, 5-Br, 3-OCH₃, 3-OC₂H₅ ve 5-NO₂).

Bununla birlikte, bis(2-hidroksi-1-naftaldehid)tiyokarbhidrazon ve bis(2-hidroksiasetofenon)tiyokarbhidrazonlar çeşitli amaçlar için değişik yıllarda sentezlenmiştir [23,24,26,27].

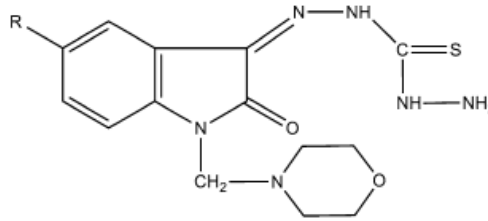
2005 yılında yayınlanmış makalede, Şekil 2.7’de gösterilen H₂itc, H₂mtc, H₂btc ve H₂ptc ligandları tiyokarbohidrazid ile karşılık gelen isatin ve N-alkil türevlerinin kondenzasyonu ile asit katalizörlüğünde metanol içinde sentezlenmiştir [28].



Şekil 2.7: İsatın ve N-alkil isatinlerden sentezlenen tiyokarbohidrazon ligandları [H₂itc, R= H; H₂mtc, R= CH₃; H₂btc, R= (CH₂)₃CH₃; H₂ptc, R= (CH₂)₄CH₃].

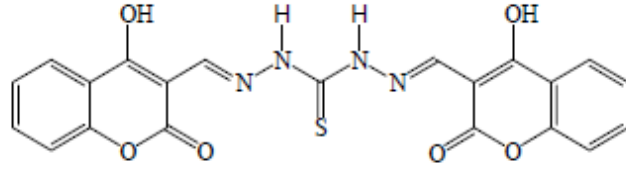
2008 yılında da Satisha ve diğerleri tarafından bis(isatin)tiyokarbohidrazon ligandı, ligandın ve metal komplekslerinin [(Co (II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)] antitümör aktivitesinin belirlenmesi için tekrar kullanılmıştır [29].

Aynı zamanda başka bir çalışmada; isatinin ve 5-sübstitüe isatinlerin C=O kısımlarından biri tiyokarbohidrazid, NH kısmı da formaldehid ve morfolinle kapatılarak aşağıda şekli verilen Mannich bazları sentezlenmiştir [30].



Şekil 2.8: Mannich bazlarının yapısı (R= H, NO₂ veya Br).

2008 yılında Abou-Melha ve Faruk tarafından yapılan çalışmada 4-hidroksikumarin-3-karbaldehid ile tiyokarbohidrazidin reaksiyonuyla aşağıda şekli verilen bis(4-hidroksikumarin-3-il)tiyokarbohidrazon ligandı hazırlanmıştır [31]. Başka çalışmalarda ise mono(4-hidroksikumarin-3-il)tiyokarbohidrazon ligandı ve bu ligandın Co(II) kompleksi bazı mikrobiyolojik, biyokimyasal ve histolojik (doku bilimi ile ilgili) araştırmalarda ve Cu(II), Ni(II), Co(III), Cr(III) ve Fe(III) kompleksleri de antimikrobiyal çalışmalarda kullanılmak üzere sentezlenmiştir [2,32].

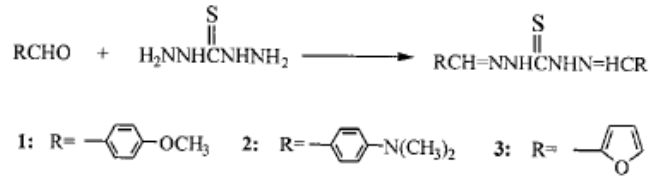


Şekil 2.9: Bis(4-hidroksikumarin-3-il)tiyokarbohidrazon ligandının yapısı.

Başka bir yayında ise, yine bir kumarin türevi olan 3-asetilkumarinden, bis(3-asetilkumarinden)tiyokarbohidrazon sentezlenmiştir [33].

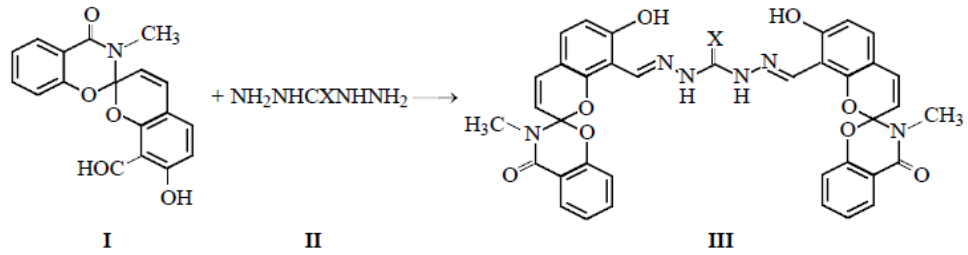
2008 yılında Journal of Coordination Chemistry’de yayınlanmış çalışmada ise 8-formil-7-hidroksi-4-metilkumarin ile tiyokarbohidrazdin kondenzasyonu ile bis(8-formil-7-hidroksi-4-metilkumarin)tiyokarbohidrazon ligandı sentezlenmiştir [34].

2002 yılında Zhang ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada bis(4-metoksibenzaldehid) (1), bis(p-dimetilaminobenzaldehid) (2) ve bis(2-furaldehid)tiyokarbohidrazon (3) ligandları elde edilmiştir [35].



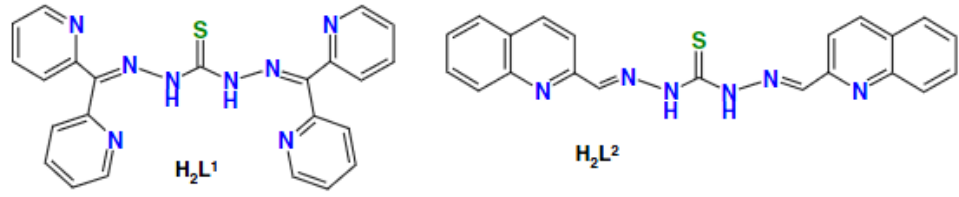
Şekil 2.10: Bis(4-metoksibenzaldehid), bis(p-dimetilaminobenzaldehid) ve bis(2-furaldehid)tiyokarbohidrazon ligandları.

2006 yılında Bulanov ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada (tiyo)karbohidrazid **II** ile spiropiranın **I** kondenzasyonu ile **III** tipinde hidrazonlar hazırlanmıştır [36].



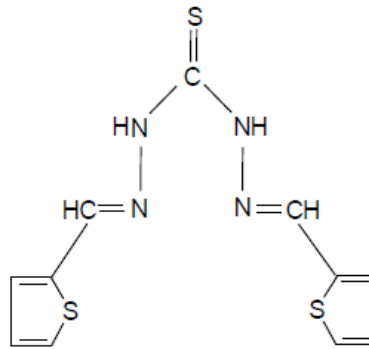
Şekil 2.11: Spiropirandan elde edilen hidrazonlar (X= O veya S).

2007 yılında Polyhedron'da yayınlanmış makalede bis(di-2-piridil keton)tiyokarbohidrazon (H_2L^1) ve bis(kinolin-2-karbaldehid)tiyokarbohidrazon (H_2L^2) ligandları elde edilmiştir [37]. Daha sonra başka bir çalışmada bis(kinolin-2-karbaldehid)tiyokarbohidrazon (H_2L^2) ligandının X-ray yapısı aydınlatılmıştır [38]. Başka bir çalışmada ise bu ligandlar ve beraberinde bis(2-benzoilpiridin)tiyokarbohidrazon ligandı Cu(II) komplekslerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu için yeniden elde edilmiştir [39].



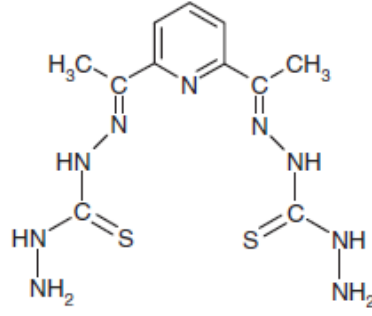
Şekil 2.12: Bis(di-2-piridil keton) tiyokarbohidrazon (H_2L^1) ve bis(kinolin-2-karbaldehid) tiyokarbohidrazon (H_2L^2) ligandlarının yapısı.

2007 yılında Avaji ve diğerleri tarafından yapılmış çalışmada bis(tiyofeniliden)tiyokarbohidrazon ligandı ve bu ligandın La(III) ve Th(IV) kompleksleri sentezlenmiştir [4]. Bu ligandlar aynı yıl başka bir çalışmada Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin elde edilmesi için kullanılmıştır [40].



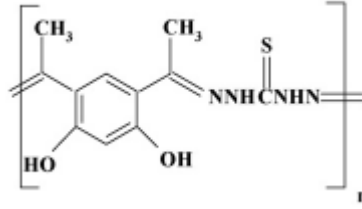
Şekil 2.13: Bis(tiyofeniliden)tiyokarbohidrazon ligandı.

2007 yılında Transition Metal Chemistry'de yayınlanmış makalede 1:1 mol oranında tiyokarbohidrazid ile 2-karboksaldehid pirol reaksiyona sokularak, Pirol-2-karbaldehid tiyokarbohidrazon hazırlanmıştır [41].



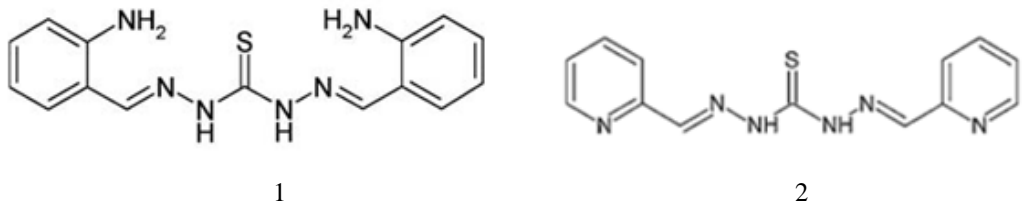
Şekil 2.17: 2,6-Diasetilpiridin bis(tiyokarbohidrazon) ligandı.

2010 yılında yapılan çalışmada 4,6-diasetilresorkinolden polimerik yapıda tiyokarbohidrazon ligandı sentezlenmiştir [45].



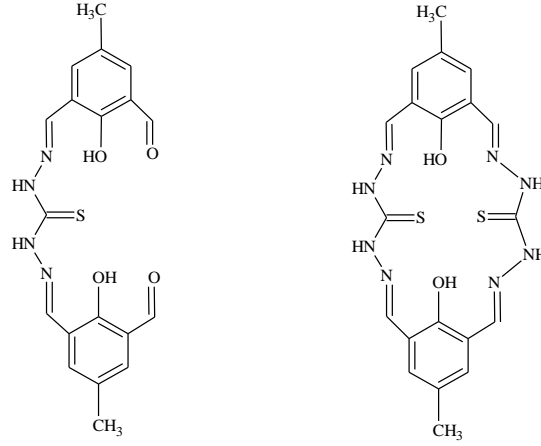
Şekil 2.18: Polimerik yapıda tiyokarbohidrazon ligandı.

2010 ve 2011 yıllarında aşağıda şekilleri gösterilmiş bis(o-aminobenzaldehid)tiyokarbohidrazon (1) ve bis(piridin-2-metilen)tiyokarbohidrazon (2) ligandları sentezlenmiştir [46,47].



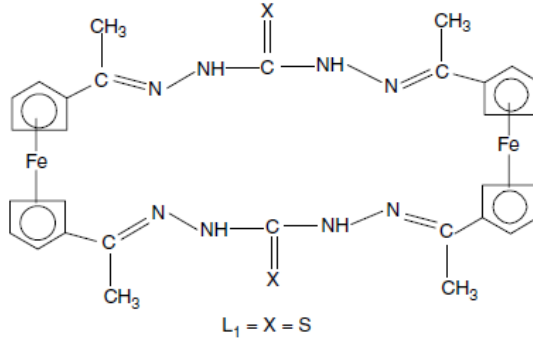
Şekil 2.19: Bis(o-aminobenzaldehid)tiyokarbohidrazon (1) ve bis(piridin-2-metilen)tiyokarbohidrazon (2) ligandları.

Şimdi ise makrosiklik ve heterosiklik tiyokarbohidrazon ligandlarından bahsedeceğiz. 2,6-Diformil-p-kresol ile tiyokarbohidrazidin 1:1 ve 1:2 mol oranlarında etanol içinde kondenzasyonu ile aşağıdaki yapıda ligandlar elde edilmiştir [48].



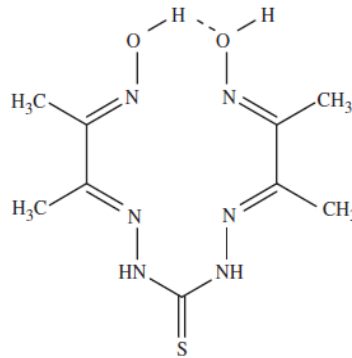
Şekil 2.20: 2,6-Diformil-p-kresoldan elde edilen tiyokarbohidrazon ligandları.

Bir diğer makrosiklik ligand olarak, 1-1'diasetilferrosenil ile tiyokarbohidrazidin reaksiyonuyla aşağıda şekli gösterilmiş bis(1-1'diasetilferrosenil)tiyokarbohidrazon ligandını verebiliriz [49].



Şekil 2.21: Bis(1-1'diasetilferrosenil)tiyokarbohidrazon ligandı.

2006 yılında yapılan çalışmada diasetilmonoksim ve tiyokarbohidrazid arasındaki reaksiyondan yeni bir kelat yapıcı olan bis(diasetilmonoksim)tiyokarbohidrazon sentezlenmiştir [50].

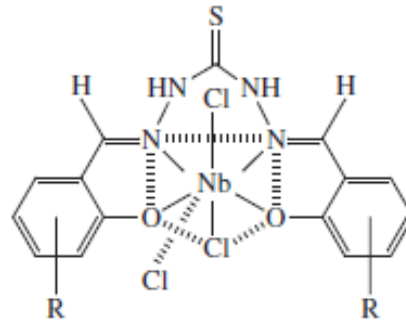


Şekil 2.22: Bis(diasetilmonoksim)tiyokarbohidrazon ligandı.

2.2.3. Tiyokarbohidrazonların Metal Kompleksleri

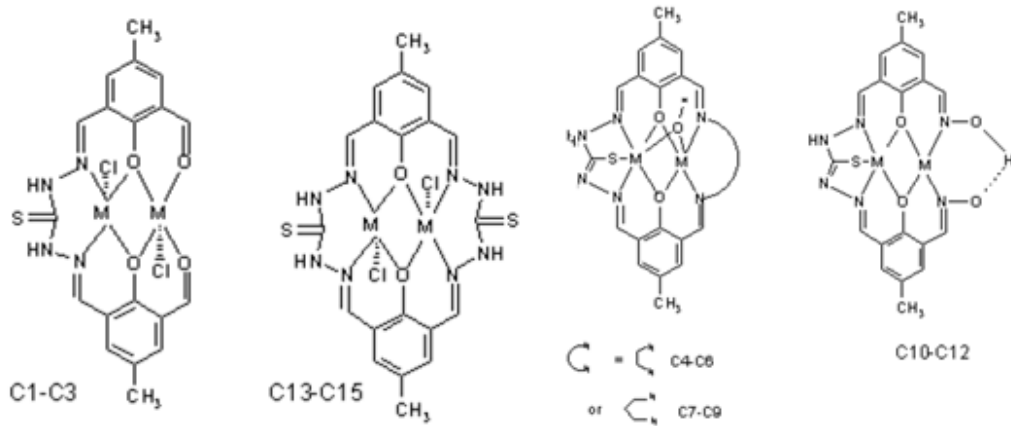
Bölüm 2.2.2.'de anlatılan tiyokarbohidrazon türevlerinin çeşitli metal iyonları ile kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları tayin edilmiştir. Bu bölümde, bu kompleks bileşiklerin sentezi ve karakterizasyonunu konu alan çalışmalara yer verilmektedir.

5-CH₃, 5-Cl, 5-Br, 3-OCH₃ süstitüe salisilaldehidler ve 2-hidroksi-1-naftaldehid'den türetilen tiyokarbohidrazonların Niyobyum(V) kompleksleri, [NbCl₃L], sentezlenip karakterize edilmiştir. Komplekslerin molekül yapıları Şekil 2.23'de verilmiştir [23].



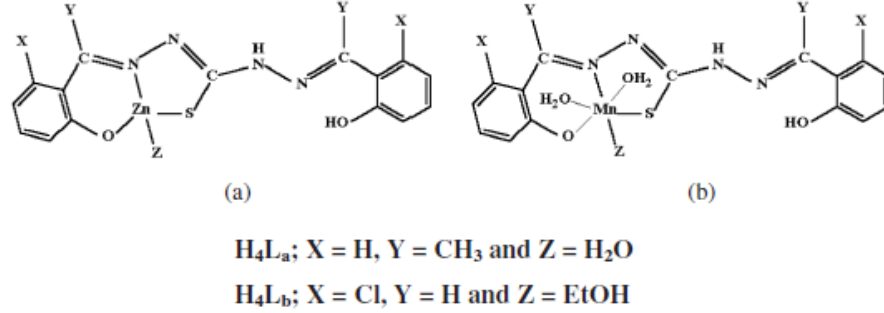
Şekil 2.23: Süstitüe salisilaldehidler ve 2-hidroksi-1-naftaldehid'den türetilen tiyokarbohidrazon ligandlarının niyobyum(V) kompleksleri.

2,6-Diformil-p-kresol ile tiyokarbohidrazidin 1:1 ve 1:2 mol oranlarında kondenzasyonu ile elde edilen ligandlardan hem 1:1 hem de 1:2 mol oranlarında çalışılarak Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Simetrik ve asimetrik makrosiklik komplekslerinin yapıları Şekil 2.24'de gösterilmiştir [48].

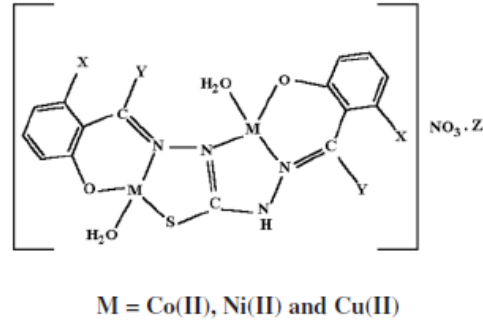


Şekil 2.24: 2,6-Diformil-p-kresoldan sentezlenen tiyokarbohidrazon ligandlarının Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri.

Bis(5-klorosalisiliden)tiyokarbohidrazon (H_4L_b) ve bis(2-hidroksiasetofenon) tiyokarbohidrazon (H_4L_a) ligandlarından çeşitli binükleer veya mononükleer kompleksleri; ligandların mono-, bi- veya tri-deprotonasyonu ile sentezlenmiştir. Tetrahedral veya oktahedral yapılar sergileyen metal kompleksleri Şekil 2.25, 2.26 ve 2.27’de gösterilmiştir [24].

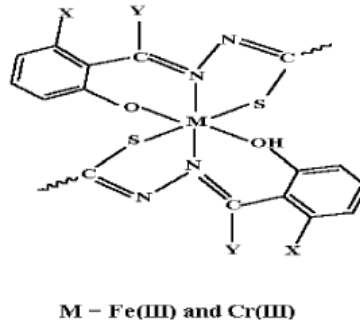


Şekil 2.25: (H_4L_a) ve (H_4L_b) ligandlarının Mn(II) ve Zn(II) kompleksleri.



H_4L_a ; X = H, Y = CH₃ and Z = EtOH (in Co(II) and Cu(II) only)
 H_4L_b ; X = Cl, Y = H and Z = none

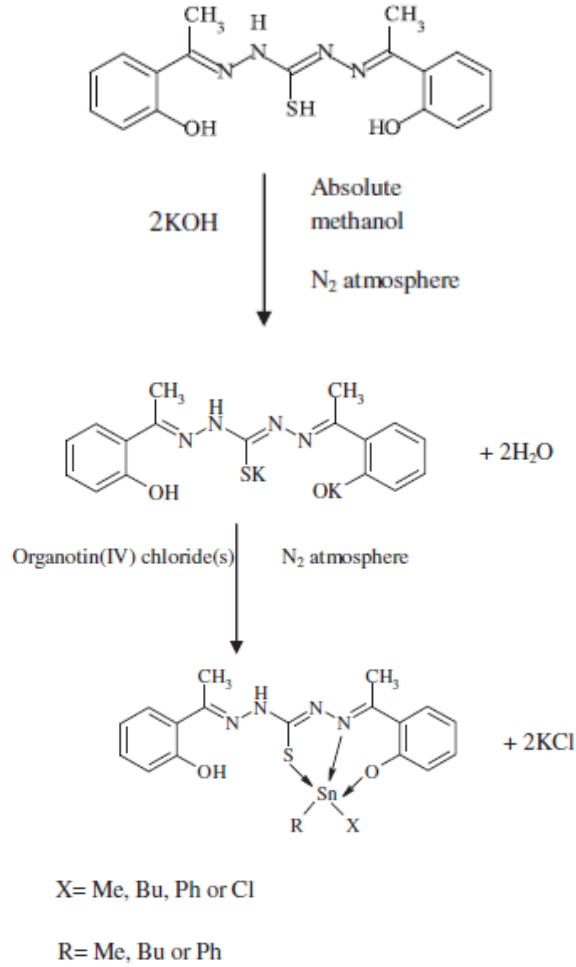
Şekil 2.26: (H_4L_a) ve (H_4L_b) ligandlarının Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri.



H_4L_a ; X = H and Y = CH₃ H_4L_b ; X = Cl and Y = H

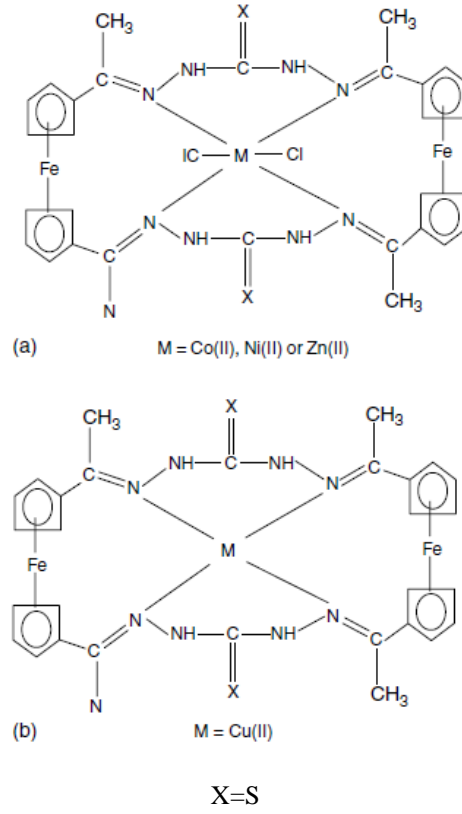
Şekil 2.27: (H_4L_a) ve (H_4L_b) ligandlarının Fe(III) ve Cr(III) kompleksleri.

Diğer bir çalışmada 1:2:1 mol oranında (metal:baz:ligand), baz varlığında, saf azot altında bis(2-hidroksiasetofenon)tiyokarbohidrazon [H_2APTC] ligandı ve R_2SnCl_2 ($R=Me, Bu$ ve Ph) veya R_2SnCl_2 ($R=Me, Bu$ ve Ph)'nin direkt reaksiyonuyla altı organokalay(IV) non-elektrolit kompleksi sentezlenmiştir. $[Me_2Sn(APTC)].(C_2H_5OH)$ kompleksinin X-ışını spektroskopisi ile yapısı aydınlatılmıştır. Komplekslerin genel yapısı Şekil 2.28'de gösterilmiştir [27].



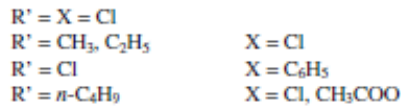
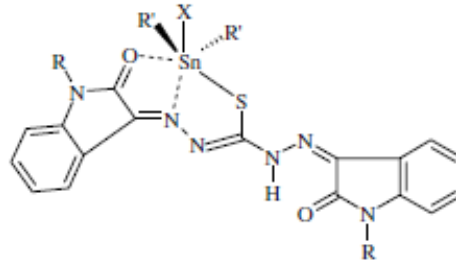
Şekil 2.28: Organokalay(IV) komplekslerinin genel sentezi.

Bis(1-1'-diasetilferrosenil)tiyokarbohidrazon ligandından $Co(II)$, $Cu(II)$, $Ni(II)$ ve $Zn(II)$ kompleksleri sentezlenmiştir. Elementel analiz ve çeşitli spektroskopik yöntemler $Co(II)$, $Ni(II)$ ve $Zn(II)$ komplekslerinin $[M(L)Cl_2]$ kompozisyonunda oktahedral çevreye sahip olduğunu, $Cu(II)$ komplekslerinin ise kare düzlem çevreye sahip olduğunu göstermiştir. Makrosiklik komplekslerin yapıları Şekil 2.29'da gösterilmiştir [49].

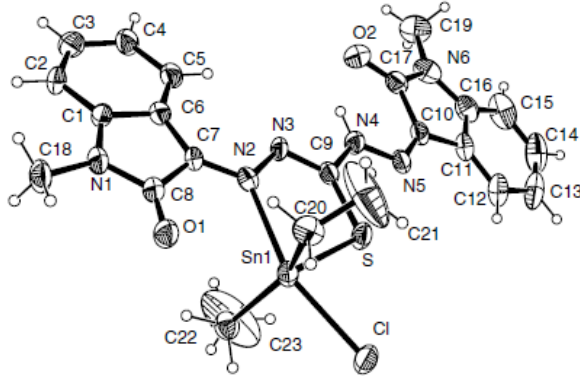


Şekil 2.29: Bis(1-1'-diasetilferrosenil)tiyokarbohidrazon ligandının Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) kompleksleri.

Tiyokarbohidrazid ve isatin (H_2itc) veya N-alkylisatin (metil, H_2mtc ; bütül, H_2btc ; pentil, H_2ptc)'lerden sentezlenen ligandlar, diorganokalay(IV) bileşikleri ile reaksiyona sokularak monometalik kompleksler elde edilmiştir. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{Hmtc})\text{Cl} \cdot \text{THF}$ (THF, tetrahidrofuran) ve $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Sn}(\text{Hptc})\text{Cl}_2$ komplekslerinin genel formülleri ve X-ışını spektrumu Şekil 2.30 ve 2.31'de gösterilmiştir [28].

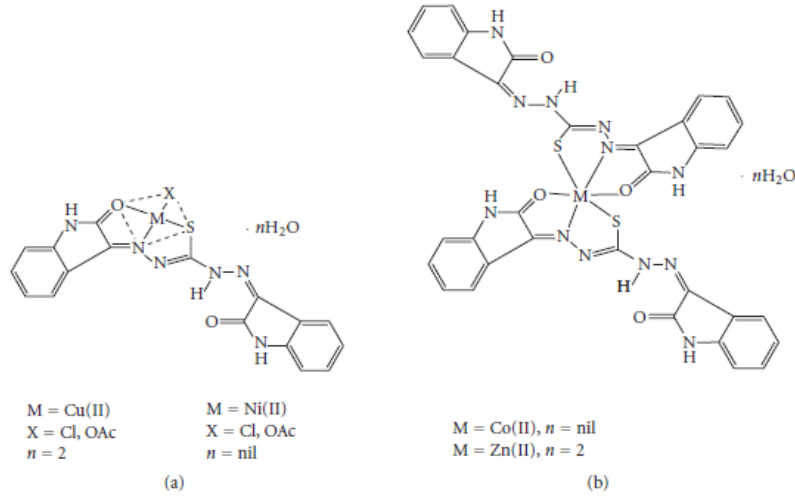


Şekil 2.30: İsatın (H_2itc) veya N-alkylisatin (metil, H_2mtc ; bütül, H_2btc ; pentil, H_2ptc)'lerden sentezlenen ligandların diorganokalay(IV) bileşikleri.



Şekil 2.31: $(C_2H_5)_2Sn(Hmtc)Cl$ 'nin moleküler yapısı.

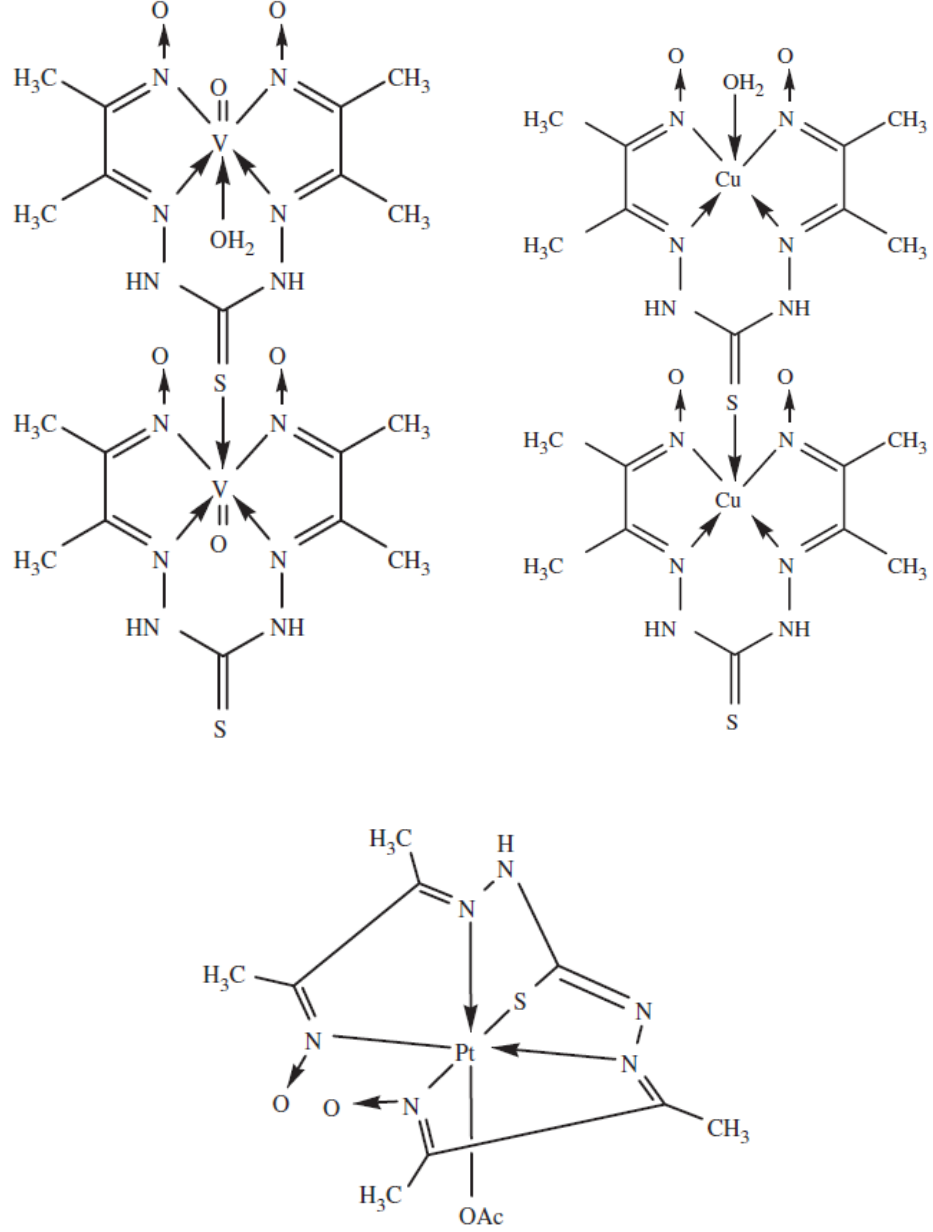
Yine isatinden türetilen bis(isatin)tiyokarbohidrazon ligandından Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Elementel analiz, fiziksel ve spektroskopik ölçümler komplekslerin, $[Cu(L)Cl].2H_2O$, $[Cu(L)(CH_3COO)].2H_2O$, $[Ni(L)Cl]$, $[Ni(L)(CH_3COO)]$, $[Co(L)_2]$ ve $[Zn(L)_2].2H_2O$ formül yapılarına sahip ve non-elektrolit yapıda olduğunu göstermiştir. Komplekslerin açık formülleri Şekil 2.32'de gösterilmiştir [29].



Şekil 2.32: Bis(isatin)tiyokarbohidrazon ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) kompleksleri.

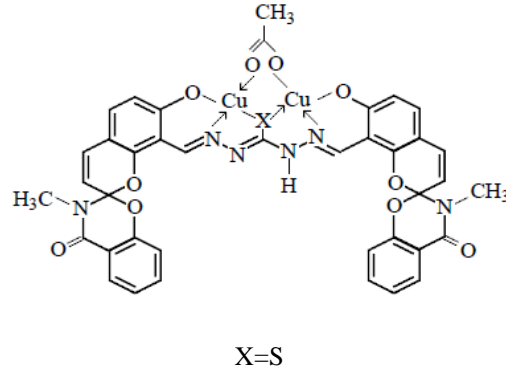
Tiyokarbohidrazid ile diasetilmonoksim arasındaki reaksiyondan elde edilen bis(diasetilmonoksim)tiyokarbohidrazon (H_3DMT) ligandından VO^{2+} , Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Pt(IV) kompleksleri elde edilmiştir. Elde edilen veriler, mononükleer Co(II) ve Pt(IV) kompleksleri ve dinükleer VO^{2+} , Ni(II), Cu(II) komplekslerinin sentezlendiğini göstermiştir. Kare-piramit yapı gösteren Cu(II) haricindeki tüm

kompleksler oktahedral yapı göstermektedir. Komplekslerin açık formülleri Şekil 2.33’ de gösterilmiştir [50].



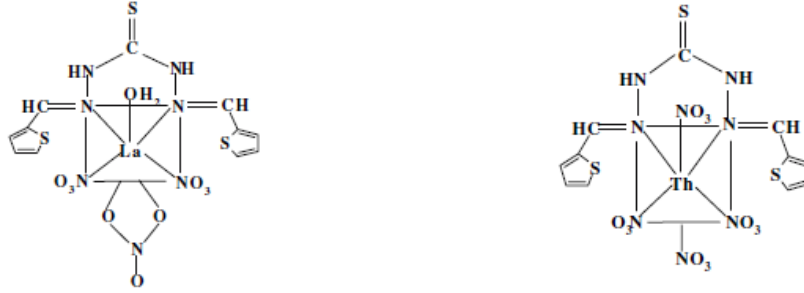
Şekil 2.33: Bis(diasetilmonoksim)tiyokarbohidrazon ligandının VO²⁺, Cu(II) ve Pt(IV) kompleksleri.

Tiyokarbohidrazid ile spiropiranın kondenzasyondan elde edilen ligandan binükleer Cu(II) kompleksi [Cu₂LX] (X=OAc L= Ligand) sentezlenmiştir. Kompleksin açık formülü Şekil 2.34’de gösterilmiştir [36].



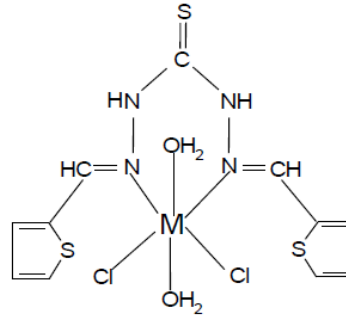
Şekil 2.34: Tiyokarbohidrazid ile spiropiranın kondenzasyondan elde edilen ligandın binükleer Cu(II) kompleksi.

Tiyofen-2-aldehid ile tiyokarbohidrazidin kondenzasyonundan elde edilen bis(tiyofeniliden)tiyokarbohidrazon ligandının La(III) ve Th(IV) kompleksleri sentezlenmiştir. Komplekslerin açık formülleri Şekil 2.35’de gösterilmiştir [4].



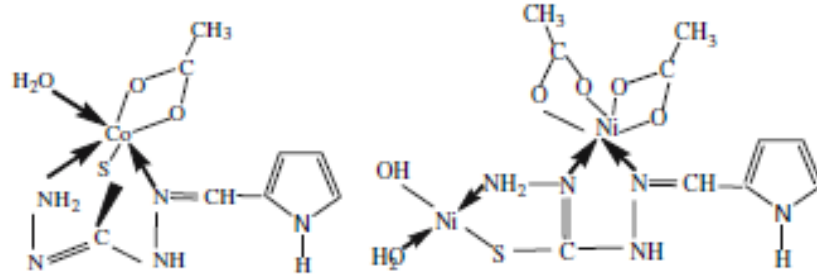
Şekil 2.35: Bis(tiyofeniliden)tiyokarbohidrazon ligandının La(III) ve Th(IV) kompleksleri.

Bir başka çalışmada yine tiyofen-2-aldehid ile tiyokarbohidrazidden türetilen ligandın Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Bir öncekine benzer kompleks yapıları $M.L.Cl_2.2H_2O$ elde edilmiştir. Komplekslerin açık formülleri Şekil 2.36’da gösterilmiştir [40].



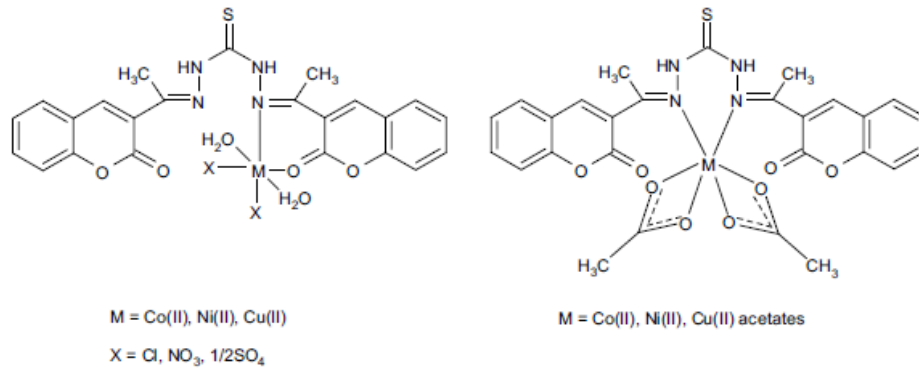
Şekil 2.36: Bis(tiyofeniliden)tiyokarbohidrazon ligandının Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri.

2-pirol karboksaldehid ile tiyokarbohidrazidin reaksiyonundan elde edilmiş pirol-2-karbaldehid tiyokarbohidrazon ligandından Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), VO²⁺ ve Pt(IV) kompleksleri elde edilmiştir. Komplekslerin [Pt(C₆H₉N₅S)(OAc)₂], [Cd(C₆H₈N₅S)(H₂O)₂Cl]0.5H₂O, [(VO)₂(C₆H₈N₅S)₂SO₄], Co(C₆H₈N₅S) (OAc) (H₂O)] H₂O, [Cu₂(C₆H₈N₅S)(OH)₃(H₂O)]H₂O ve Ni₂(C₆H₈N₅S) (OAc)₂(OH)(H₂O)]H₂O yapısında olduğu önerilmiştir. Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin yapıları Şekil 2.37’de gösterilmiştir [41].



Şekil 2.37: Pirol-2-karbaldehid tiyokarbohidrazon ligandının Ni(II) ve Co(II) kompleksleri.

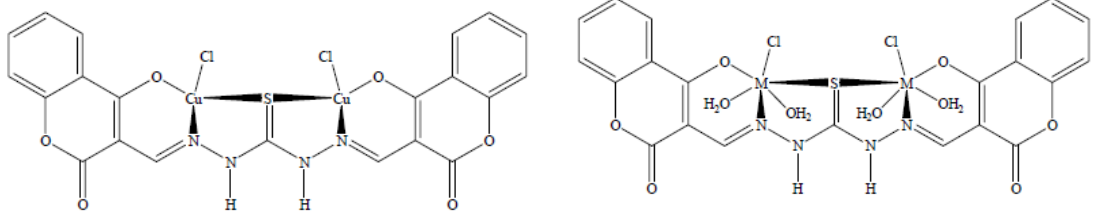
Bis(3-asetilkumarin)tiyokarbohidrazon ligandından oktahedral veya bozulmuş oktahedral geometri gösteren non-elektrolit Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri elde edilmiştir. Komplekslerin açık formülleri Şekil 2.38’de gösterilmiştir [33].



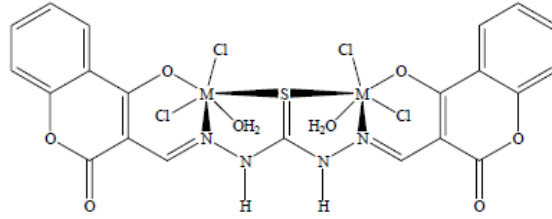
Şekil 2.38: Bis(3-asetilkumarin)tiyokarbohidrazon ligandının Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri.

4-hidroksikumarin-3-karbaldehid ile tiyokarbohidrazidin reaksiyonuyla elde edilen bis(4-hidroksikumarin-3-il)tiyokarbohidrazon ligandından binükleer Cu(II), Ni(II),

Zn(II), Co(II), Mn(II), Fe(III) ve Cr(III) kompleksleri elde edilmiştir. Açık formüller Şekil 2.39'da gösterilmiştir [31].



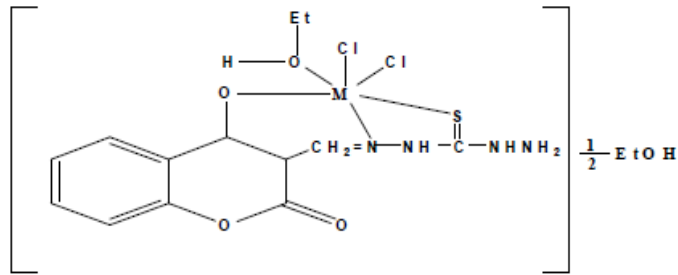
Kare düzlem Cu(II) kompleksi ve Oktahedral Ni(II), Zn(II), Mn(II) ve Co(II) kompleksleri.



Oktahedral Fe(III) ve Cr(III) kompleksleri.

Şekil 2.39: Bis(4-hidroksikumarin-3-il)tiyokarbohidrazon kompleksleri.

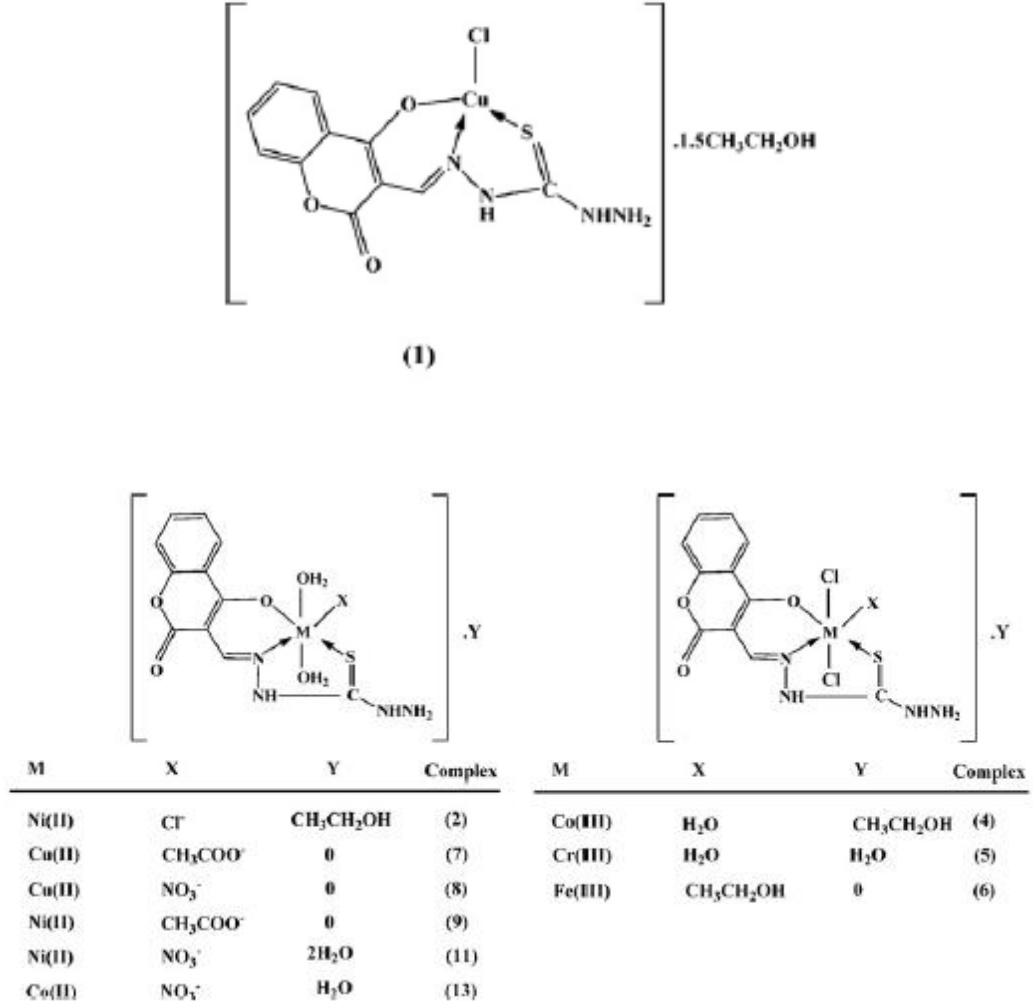
Diğer bir çalışmada mono(4-hidroksikumarin-3-il)tiyokarbohidrazon ligandından çıkılarak sentezlenen mononükleer Co(II) komplekslerin genel formülü $CoXS$, $X = Cl^-$, NO_3^- , CH_3COO^- , $S =$ etanol, H_2O şeklindedir. Açık formül Şekil 2.40'da gösterilmiştir [2].



Şekil 2.40: Mono(4-hidroksikumarin-3-il)tiyokarbohidrazon ligandının Co(II) kompleksi.

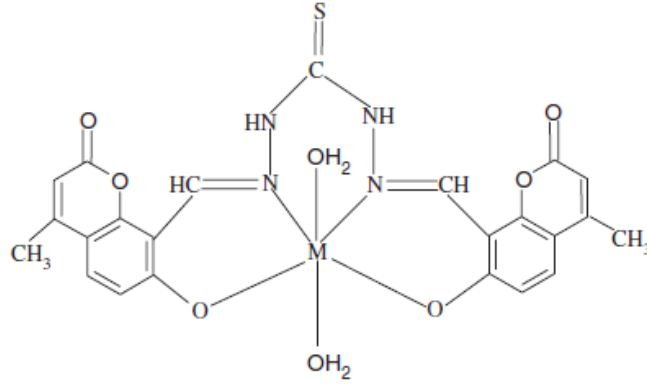
Bir diğer çalışmada yine mono(4-hidroksikumarin-3-il)tiyokarbohidrazon ligandından (L) genel formülü $M(L)X.S$ [$M = Cu(II)$, $Ni(II)$, $Co(III)$, $Cr(III)$, $Fe(III)$ ve $X = Cl^-$,

NO_3^- veya CH_3COO^- ve $\text{S} = \text{H}_2\text{O}$ ve/veya EtOH] olan kompleksler sentezlenmiştir. Komplekslerin açık formülleri Şekil 2.41’de gösterilmiştir [32].



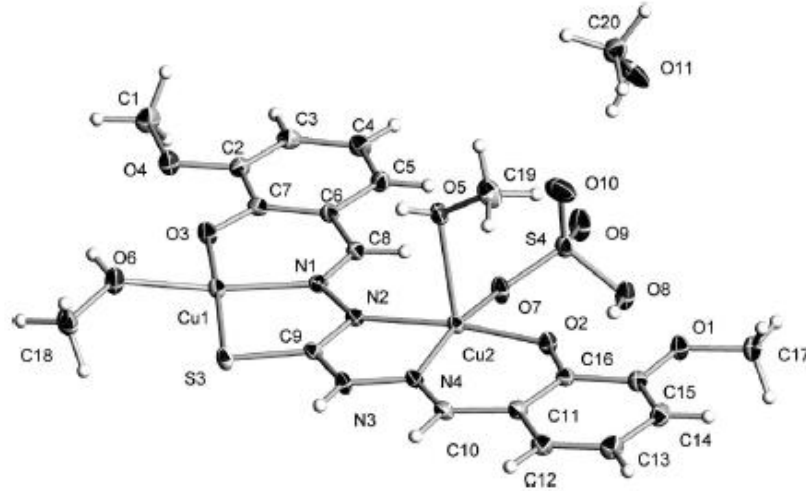
Şekil 2.41: Mono(4-hidroksikumarin-3-il)tiyokarbohidrazon ligandının Cu(II), Ni(II), Co(III), Cr(III), Fe(III) kompleksleri.

Tiyokarbohidrazid ile 8-formil-7-hidroksi-4-metilkumarinin reaksiyonuyla elde edilen bir başka kumarin türevi bis(8-formil-7-hidroksi-4-metilkumarin)tiyokarbohidrazon ligandından Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri sentezlenmiştir. $\text{ML} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ genel yapısına sahip komplekslerin açık formül yapısı Şekil 2.42’de gösterilmiştir [34].



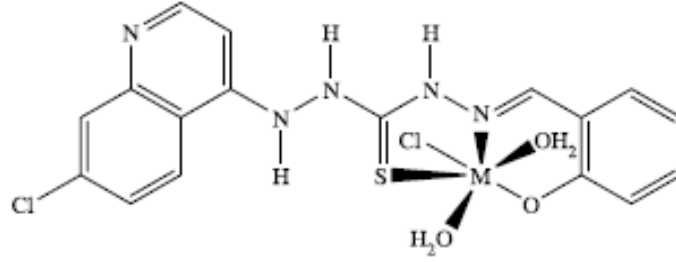
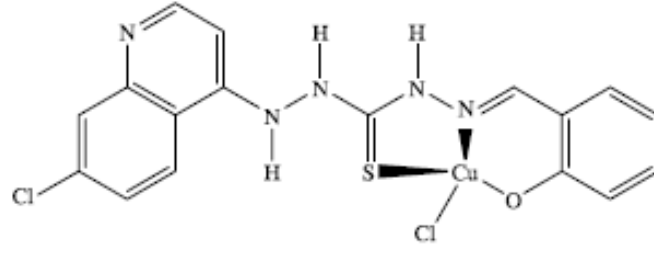
Şekil 2.42: Bis(8-formil-7-hidroksi-4-metilkumarin)tiyokarbohidrazon ligandının Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri.

Bis(3-metoksisalisiliden) ve bis(3-etoksisalisiliden)tiyokarbohidrazon ligandlarından dinükleer Cu(II) kompleksleri sentezlenmiştir. X-ışını çalışması sonucunda metoksi türevinin genel formülü $[\text{Cu}_2(\text{HL}^{\text{Mc}})(\text{HSO}_4)(\text{MeOH})_2] \cdot \text{MeOH}$ şeklinde verilen bakır(II) kompleksinin tek kristal yapısı Şekil 2.43’de gösterilmiştir [25].

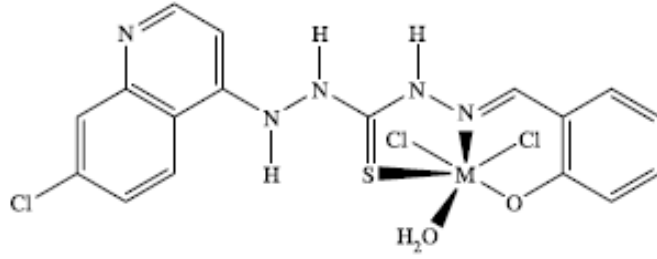


Şekil 2.43: $[\text{Cu}_2(\text{HL}^{\text{Mc}})(\text{HSO}_4)(\text{MeOH})_2] \cdot \text{MeOH}$ ’ün X-ray yapısı.

N^1 -(7'-klorokinolinamino-il)- N^4 -(2-hidroksibenziliden)tiyokarbohidrazon ligandından elde edilen Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II), Mn(II), Fe(III) ve Cr(III) komplekslerinin açık formülleri Şekil 2.44’de gösterilmiştir [42].



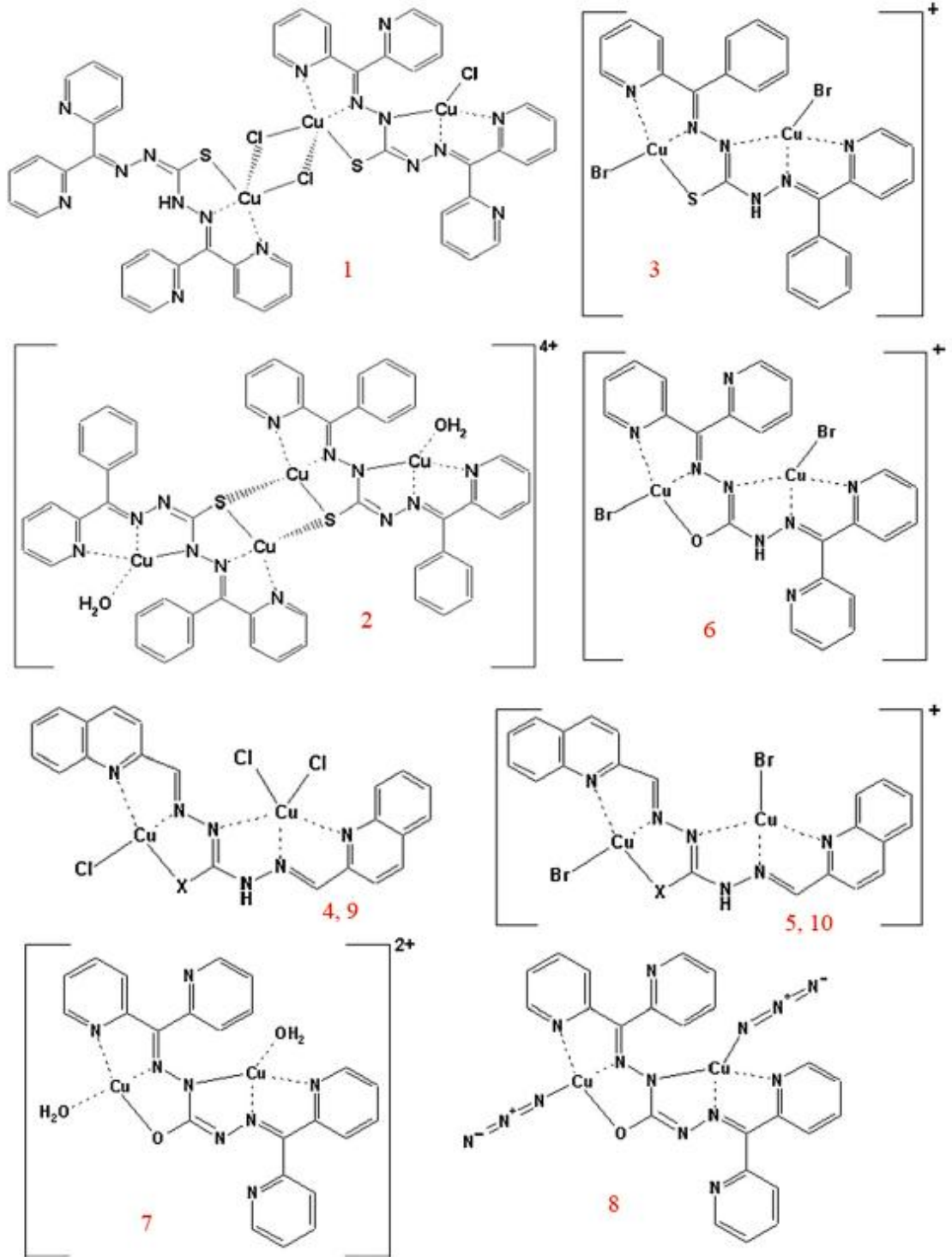
M= Ni(II), Zn(II), Mn(II) ve Co(II)



M= Fe(III) ve Cr(III)

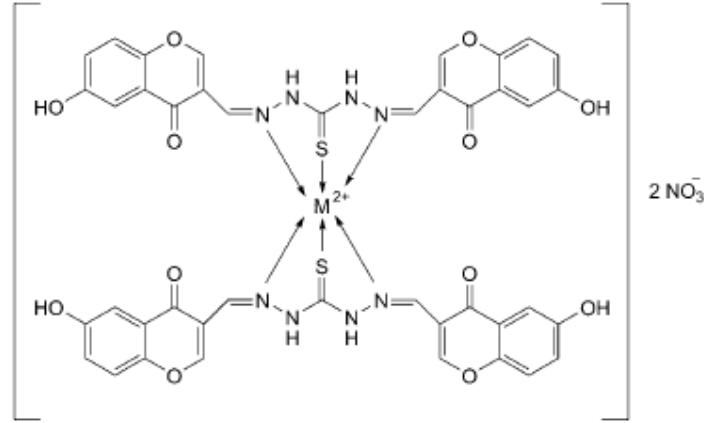
Şekil 2.44: N¹-(7'-klorokinolinamino-il)-N⁴-(2-hidroksibenziliden)tiyokarbohidrazon ligandının metal kompleksleri.

1,5-bis(di-2-piridilketon)tiyokarbohidrazon ($\mathbf{H}_2\mathbf{L}^1$), 1,5-bis(2-benzoilpiridin) tiyokarbohidrazon ($\mathbf{H}_2\mathbf{L}^2$), 1,5-bis(kinolin-2-arbaldehid)tiyokarbohidrazon ($\mathbf{H}_2\mathbf{L}^3$), 1,5-bis(di-2-piridilketon)karbohidrazon ($\mathbf{H}_2\mathbf{L}^4$) ve 1,5-bis(kinolin-2-karbaldehid) karbohidrazon ($\mathbf{H}_2\mathbf{L}^5$) ligandlarından genel formülleri; $[\text{Cu}_3(\text{HL}^1)\text{L}^1\text{Cl}_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Cu}_4(\text{L}^2)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_4$ (**2**), $[\text{Cu}_2(\text{HL}^2)\text{Br}_2]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**3**), $[\text{Cu}_2(\text{HL}^3)\text{Cl}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4**), $[\text{Cu}_2(\text{HL}^3)\text{Br}_2]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**5**), $[\text{Cu}_2(\text{HL}^4)\text{Br}_2]\text{Br}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**6**), $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**7**), $[\text{Cu}_2\text{L}^4(\text{N}_3)_2]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**8**), $[\text{Cu}_2(\text{HL}^5)\text{Cl}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**9**) ve $[\text{Cu}_2(\text{HL}^5)\text{Br}_2]\text{Br}$ (**10**) şeklinde olan antiferromanyetik etkileşimin bulunduğu polinükleer yapılar önerilmiştir. Önerilen kompleks yapılarının açık formülleri Şekil 2.45'de gösterilmiştir [39].



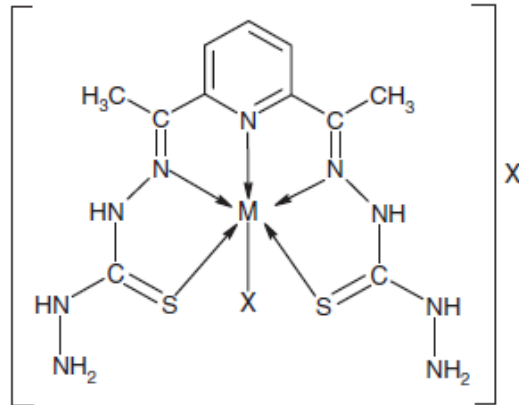
Şekil 2.45: Polinükleer Cu kompleksleri (4 ve 5 için X=S, 9 ve 10 için X=O).

2,2'-bis[(6-hidroksi-4-oxo-4H-1-benzopirran-3-il)metilen]karbonotiyoik dihidrazid ligandından (L^2), bis yapılı Ni(II) ve Zn(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Önerilen kompleks yapılarının açık formülleri Şekil 2.46'da gösterilmiştir [43].



Şekil 2.46: 2,2'-bis[(6-hidroksi-4-oxo-4H-1-benzopiran-3-il)metilen]karbonotiyoik dihidrazid ligandının bis yapılı Ni(II) ve Zn(II) kompleksleri.

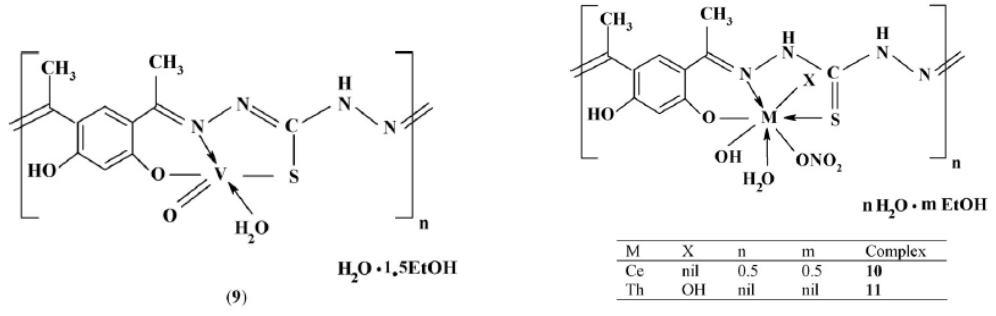
Beş dişli 2,6-diasetilpiridin bis(tiyokarbohidrazon) ligandından (L) $[M(L)X]X$ yapısında Mn(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Beş dişli ligandın, Cu(II) ve Co(II) kompleksleri için tetragonal, Mn(II) kompleksi için ise oktahedral geometri önerilmiş ve komplekslerin açık formülleri Şekil 2.47'de gösterilmiştir [44].



M= Mn(II), Co(II) ve Cu(II), X= NO_3^- veya Oac^-

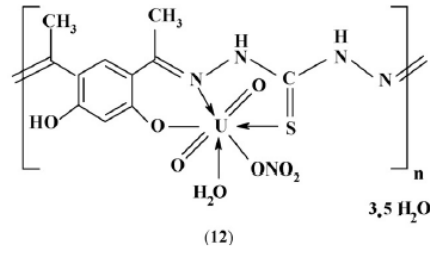
Şekil 2.47: $[M(L)X]X$ 'in yapısı.

4,6-diasetilresorkinolden türetilen tiyokarbohidrazon ligandının mono- ve binükleer VO(IV), Ce(III), Th(IV) and UO₂(VI) kompleksleri sentezlenmiştir. Tiyokarbohidrazon ligandı (H_3L^3), VO(IV) dışındaki tüm komplekslerde monobazik tridentat ligand olarak, VO(IV) kompleksinde ise dibazik tridentat ligand olarak davranmıştır. Önerilen yapılar Şekil 2.48'de gösterilmiştir [45].



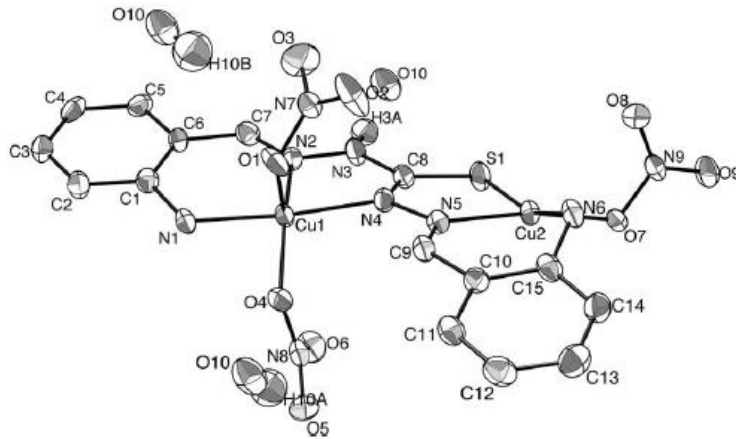
H_3L^3 ligandının VO(IV) kompleksi

H_3L^3 ligandının Ce(III) ve Th(IV) kompleksleri



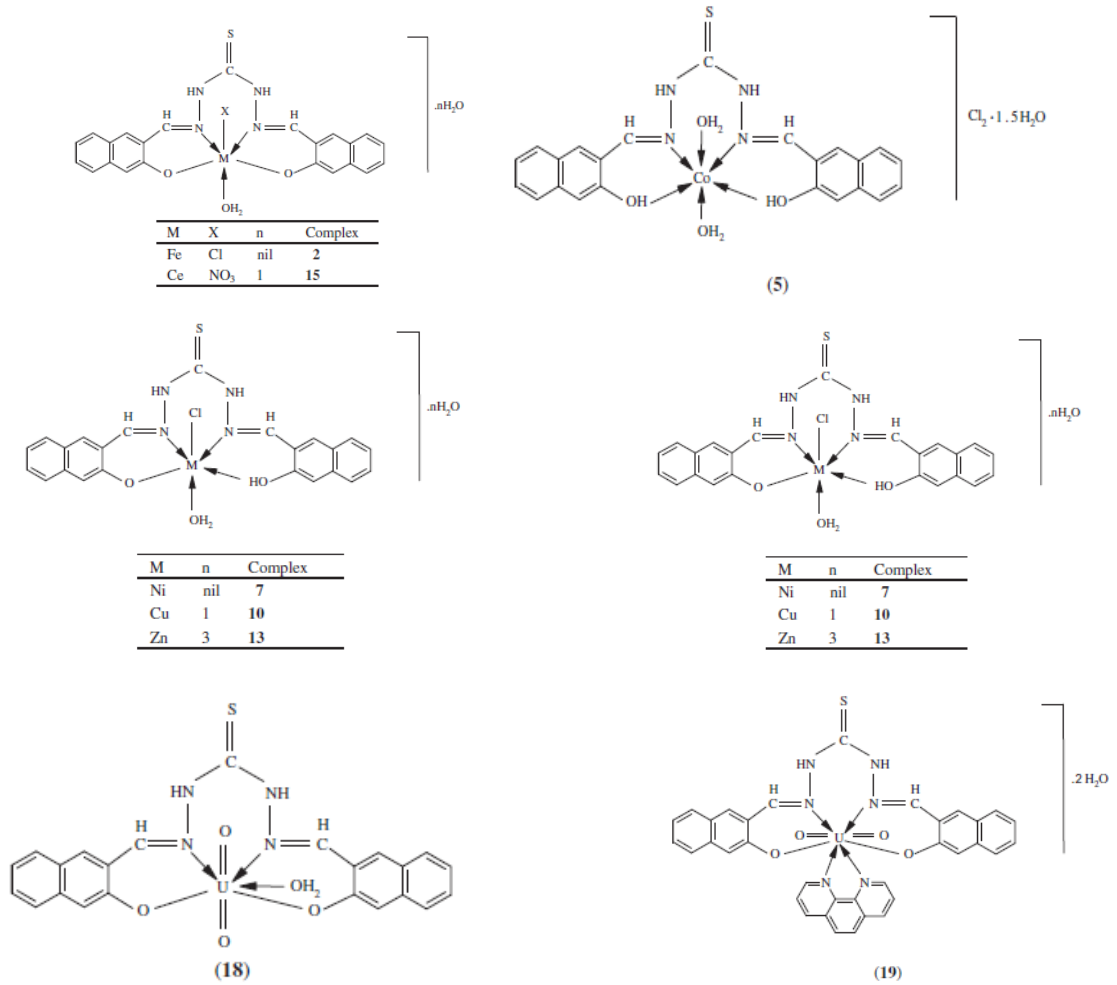
Şekil 2.48: H_3L^3 ligandının komplekslerinin önerilen yapıları.

Bis(o-aminobenzaldehid)tiyokarbohidrazon ile bakır(II)nitrat'ın oluşturduğu tetranükleer kompleks $[Cu_2(L)(NO_3)_3]_2 \cdot 2H_2O$, nitrat köprüleriyle iki dinükleer birimden oluşmuştur. Dihidrazon ligandı NNS ve NNN bağlanma mevkileri sağlayarak dört bakır atomuyla kare piramidal geometri oluşturmuştur. Kompleksin X-ışını spektrumu yapısı Şekil 2.49'da gösterilmiştir [46].



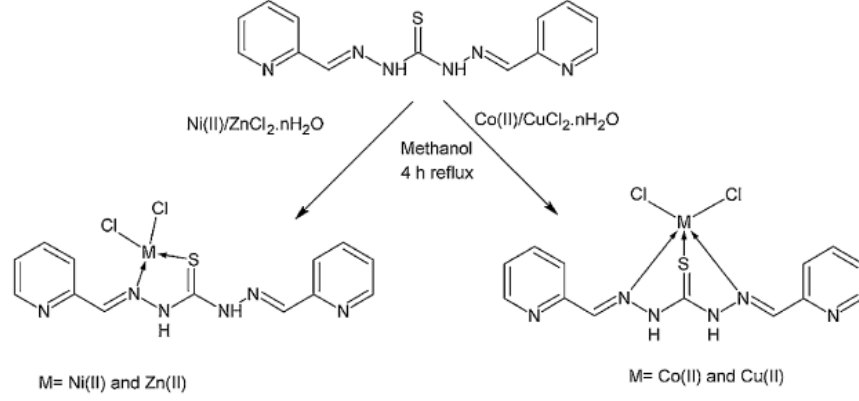
Şekil 2.49: Tetranükleer kompleks $[Cu_2(L)(NO_3)_3]_2 \cdot 2H_2O$ 'nun molekül yapısı.

Tiyokarbohidrazid ile 2-hidroksi-1-naftaldehidin kondenzasyonu ile elde edilen bis(2-hidroksi-1-naftaldehid)tiyokarbohidrazon ligandından bir seri ikili Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ce(III) ve UO₂(VI) kompleksleri sentezlenmiştir. Ayrıca, ikincil ligand olarak 1,10-fenantrolin veya oksalik asit kullanılarak üçlü kompleksler sentezlenmiştir. Spektroskopik veriler ligandın nötral, monobazik, veya dibazik olarak davrandığını göstermiştir. Ce(III) ve UO₂(VI) dışındaki kompleksler oktahedral geometri göstermişken, Ce(III) ve UO₂(VI) kompleksleri hepta- ve okta-koordinasyon göstermiştir. Reaksiyonlarda, ikili kompleksler (**2**, **5**, **7**, **10**, **13**, **15** ve **18**), karışık-phen kompleksleri (**3**, **6**, **8**, **11**, **16** ve **19**) ve karışık-oksalato kompleksleri ise (**4**, **9**, **12**, **14** ve **17**) numaralarıyla sunulmuştur. Bazı komplekslerin açık formülleri Şekil 2.50'de gösterilmiştir [26].



Şekil 2.50: Bis(2-hidroksi-1-naftaldehid)tiyokarbohidrazon ligandının ikili kompleksleri ve karışık ligandlı uranil kompleksi.

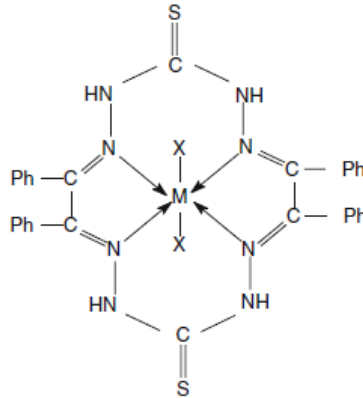
Bis(piridin-2-metiliden)tiyokarbohidrazon (H_2L) ligandından genel formülü $[MCl_2(H_2L)].nH_2O$ ($M= Ni, Co, Cu$ ve Zn) olan $Ni(II)$, $Co(II)$, $Cu(II)$ ve $Zn(II)$ kompleksleri sentezlenmiştir. Komplekslerin açık formülleri Şekil 2.51’de gösterilmiştir [47].



Şekil 2.51: Bis(piridin-2-metiliden)tiyokarbohidrazon ligandından metal(II) kompleksleri.

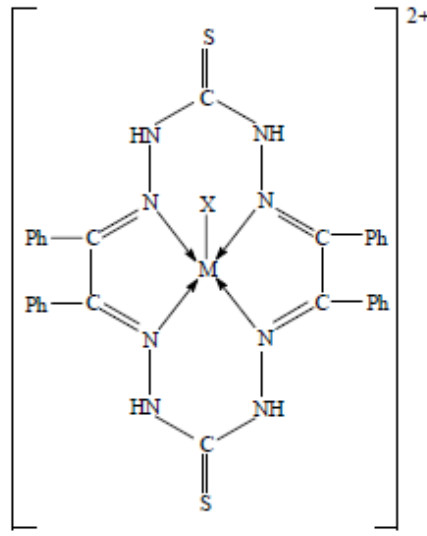
Tiyokarbohidrazidden çıkılarak template yöntemle bazı metal kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları incelenmiştir. Bu konudaki bazı örnek çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

2006 yılında yayınlanmış çalışmada, metanolik ortamda iki değerlikli metal tuzlarının varlığında tiyokarbohidrazid ile benzilin template olarak kondenzasyonu ile bir seri $[M(TML)X_2]$ tipinde [$TML=$ tetradentat makrosiklik ligand; $M = Co(II), Ni(II), Cu(II)$ veya $Zn(II)$; $X = Cl^-, CH_3COO^-$ veya NO_3^-] kompleksler elde edilmiştir. Non-elektrolit komplekslerin açık formülleri Şekil 2.52’de gösterilmiştir [51].



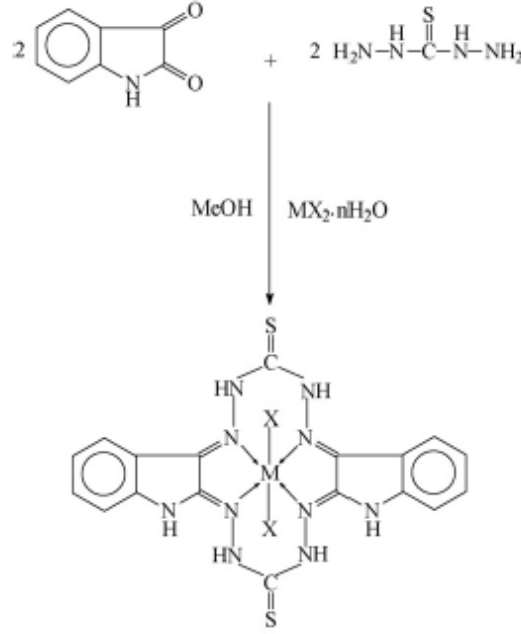
Şekil 2.52: $[M(TML)X_2]$ tipindeki komplekslerin önerilen yapısı.

2007 yılında J. Serb. Chem. Soc.'de yayınlanmış çalışmada, metanolik ortamda üç değerlikli metal tuzlarının varlığında tiyokarbhidrazid ile dibenzoilin template olarak kondenzasyonu ile bir seri $[M(TML)X]X_2$ tipinde [TML= tetradentat makrosiklik ligand; M = Cr(III), Mn(III) veya Fe(III); X = Cl^- , CH_3COO^- veya NO_3^-] kompleksler elde edilmiştir. Elektronik spektrum ile manyetik moment değerleri komplekslerin beş koordinasyonlu kare piramidal geometriye sahip olduklarını göstermiştir. 1:2 elektrolit komplekslerin açık formülleri Şekil 2.53'de gösterilmiştir [52].



Şekil 2.53: $[M(C_{30}H_{24}N_8S_2)X]^{2+}$ makrosiklik kompleksi.

2010 yılında Singh ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada metanolik ortamda iki değerlikli metal tuzlarının varlığında tiyokarbhidrazid ile isatinin template olarak kondenzasyonu ile [2+2] bir seri $[M(C_{18}H_{14}N_{10}S_2)X_2]$ tipinde [M= Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II); X= Cl^- , NO_3^- , CH_3COO^-] makrosiklik kompleksler elde edilmiştir. Düşük molar iletkenlik değerleri komplekslerin non-elektrolit olduğunu göstermiştir. Çeşitli çalışmalara bağlı olarak tüm komplekslerde bozulmuş oktahedral geometrinin olduğu önerilmiştir. Komplekslerin açık formülleri Şekil 2.54'de gösterilmiştir [53].



Şekil 2.54: Makrosiklik kompleksler.

2.2.4. Tiyokarbohidrazonların ve Metal Komplekslerinin Biyolojik Özellikleri

2,6-Diformil-p-kresol ile tiyokarbohidrazidin kondenzasyonu ile elde edilen ligandların (L^1H_2 ve L^2H_2) ve bu ligandların Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin antimikrobiyal çalışmaları sonucunda ligandlar ve kompleksler, birkaç çeşit bakteri (*Pseudomonas auregenosa* ve *Bacillus cirroflagellous*) ve mantara (*Aspergillus niger* ve *Candida albicana*) karşı inhibasyon aktivite göstermiştir. Sonuçlar, serbest ligandların ve bunların komplekslerinin mantarlar üzerinde belirgin inhibitör etkileri olduğunu göstermektedir [48].

Bis(2-hidroksiasetofenon)tiyokarbohidrazon ligandı (H_4L_a) (1), bis(5-klorosalisiliden)tiyokarbohidrazon ligandı (H_4L_b) (2), ve bu ligandların metal komplekslerinin $\{[Cr(HL_a)(H_2L_a)].3H_2O$ (3), $[Mn(HL_a)(H_2L_a)(H_2O)_3]$ (4), $[Fe(HL_a)(H_2L_a)] .3H_2O$ (5), $[Co_2(HL_a)(H_2O)_2]NO_3EtOH$ (6), $[Ni_2(HL_a)(H_2O)_2]NO_3$ (7), $[Cu_2(HL_a)(H_2O)_2]NO_3EtOH$ (8), $[Zn(H_2L_a)(H_2O)]$ (9), $[Cr(HL_b)(H_2L_b)].3H_2O$ (10), $[Mn(H_2L_b)(EtOH)(H_2O)_2]$ (11), $[Fe(HL_b)(H_2L_b)].3H_2O$ (12), $[Co_2(HL_b)(H_2O)_2]NO_3$ (13), $[Ni_2(HL_b)(H_2O)_2]NO_3$ (14), $[Cu_2(HL_b)(H_2O)_2]NO_3$ (15) ve $[Zn(H_2L_b)(EtOH)]$ (16)} antimikrobiyal çalışmaları sonucunda, ligandların *Azotobacter* ve *Rhizobium* bakterileri ve *Fusarium oxysporium* mantarına karşı düşük aktivite gösterdiği

bulunmuştur. **12** ve **13** numaralı kompleksler de *Azotobacter* ve *Rhizobium* bakterilerine karşı düşük aktivite göstermiştir. Ayrıca tüm komplekslerin genel olarak ligandlara oranla bakteri ve mantar gelişimine karşı inhibasyon yüzdesinin daha fazla olduğu bulunmuştur [24].

Bis(1-1'diasetilferrosenil)tiyokarbohidrazon ligandı (**L₁**) ve bu liganddan sentezlenen Co(II) (**1**), Cu(II) (**2**), Ni(II) (**3**) ve Zn(II) (**4**) komplekslerinin bakteri ve mantarların büyümesine karşı olan inhibasyon yüzdeleri Tablo 2.1 ve Tablo 2.2'de gösterilmiştir [49].

Tablo 2.1: Bis(1-1'diasetilferrosenil)tiyokarbohidrazon ligandı ve Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin antibakteriyel aktivite değerleri.

Compound	Zones diameter showing complete growth inhibition ^a (mm)				
	<i>P. aeru-</i>				
	<i>E. coli</i>	<i>ginosa</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>S. aureus</i>	<i>S. typhi</i>
L ¹	11	10	10	10	11
1	13	14	13	13	12
2	14	15	12	14	13
3	14	14	15	16	12
4	15	15	13	14	13
Imipenum ^b	20	18	18	20	18

Tablo 2.2: Bis(1-1'diasetilferrosenil)tiyokarbohidrazon ligandı ve Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin antifungal aktivite değerleri.

Compound	Zones diameter showing complete growth inhibition ^a (mm)					
	<i>T. longifusus</i>	<i>C. albicans</i>	<i>A. flavus</i>	<i>M. canis</i>	<i>F. solani</i>	<i>C. glabrata</i>
L ¹	20	13	19	20	20	20
1	22	15	22	23	22	22
2	23	14	24	22	21	20
3	22	17	22	24	24	22
4	24	18	24	24	22	21
Miconazole ^b	25	20	25	25	25	25
Amphotericin B ^b	28	25	25	30	25	30

Tablolardan da görüleceği gibi, bütün bileşikler iyi antibakteriyel aktivite göstermektedir, fakat daha anlamlı olarak antifungal aktivite gösterirler. Aynı zamanda kompleksleşmeyle antibakteriyel ve antifungal aktivitelerde artış olduğu görülmektedir.

Tiyokarbohidrazid ve isatin (H_2itc) veya N-alkylisatin (metil, H_2mtc ; bütül, H_2btc ; pentil, H_2ptc)'lerden sentezlenen ligandlar ve bu ligandların diorganokalay(IV) bileşiklerinin antimikrobiyal ve mutajenik özellikleri incelenmiştir. Genel olarak H_2itc ve H_2mtc ligandlarının, Gram pozitif bakterilerine karşı yeterli aktiviteye sahip oldukları gözlemlenmiştir. Gram pozitif ve Gram negatif bakterilere karşı en aktif bileşiklerin davranışları Tablo 2.3'de verilmiştir. Tabloyu incelediğimizde en aktif bileşiklerin ($n-C_4H_9$)₂Sn-(Hitc)Cl, ($n-C_4H_9$)₂Sn-(Hitc)(CH₃COO) ve (C_6H_5)₂Sn-(Hitc)Cl₂ olduğu görülmektedir [28].

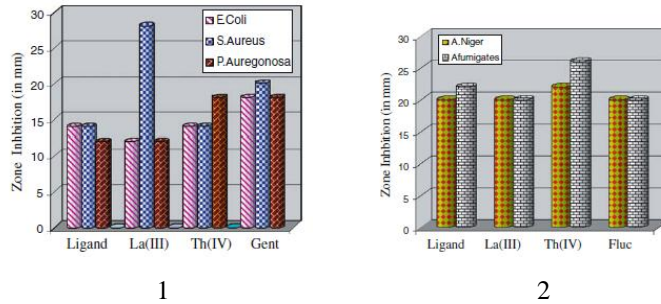
Tablo 2.3: Diorganokalay(IV) bileşiklerinin Gram pozitif ve Gram negatif bakterilere karşı en aktif bileşikleri.

Antibacterial activity (MIC, µg/ml) of the most active compounds						
Bacteria	Compounds					
	($n-C_4H_9$) ₂ Sn-(Hitc)Cl	($n-C_4H_9$) ₂ Sn-(Hitc)(CH ₃ COO)	(C_6H_5) ₂ Sn-(Hitc)Cl ₂	(CH ₃) ₂ Sn(Hmtc)Cl	(C ₂ H ₅) ₂ Sn-(Hmtc)Cl	($n-C_4H_9$) ₂ Sn-(Hmtc)(CH ₃ COO)
Gram positive						
<i>Bacillus cereus</i>	12	25	25	>100	50	25
<i>Bacillus circulans</i>	25	25	25	>100	50	50
<i>Bacillus megaterium</i>	25	50	25	>100	100	25
<i>Bacillus pumilus</i>	50	50	50	>100	100	25
<i>Bacillus subtilis</i> var. <i>natto</i>	25	50	50	>100	100	25
<i>Bacillus thuringiensis</i> var. <i>kurstaki</i>	6	12	25	>100	100	12
<i>Sarcina lutea</i>	3	1.5	3	>100	100	12
<i>Staphylococcus epidermidis</i>	6	12	12	>100	100	12
<i>Streptococcus faecalis</i>	12	12	100	>100	>100	12
Gram negative						
<i>Enterobacter cloacae</i>	>100	>100	- ^a	-	-	>100
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	>100	>100	-	-	-	>100
<i>Proteus vulgaris</i>	50	50	-	-	-	50
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	>100	>100	-	-	-	>100
<i>Salmonella typhimurium</i>	100	>100	-	-	-	100
<i>Serratia marcescens</i>	>100	>100	-	-	-	>100

^a Not tested.

Ayrıca tüm bileşikler, *Salmonella*-microsome içinde mutajenik aktivite için test edilmiştir. H_2mtc tek mutajenik bileşik olmuştur. Diğer ligandlar mutajenik aktivite göstermemiştir. Kompleksleşmeyle mutajenik aktivitenin düştüğü görülmüştür [28].

Bis(tiyofeniliden)tiyokarbohidrazon ligandı ile bu ligandların La(III) ve Th(IV) komplekslerinin *in vitro* antibakteriyel ve antifungal aktiviteleri aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2.55: Bis(tiyofeniliden)tiyokarbohidrazon ligandı ve La(III) ve Th(IV) komplekslerinin *in vitro* antibakteriyel (1) ve antifungal (2) aktivite grafikleri.

Şekil 2.55'den de görülebileceği gibi, La(III) ve Th(IV) kompleksleri *S. Aureus* ve *P. Auregonosa* bakterilerine karşı en aktif bileşiklerdir. Özellikle La(III) kompleksinin *S. Aureus* bakterisine karşı ticari antibiyotiklere kıyasla daha aktif olduğu bulunmuştur. Antifungal özelliklere baktığımızda ise, ligandların ve komplekslerin genel olarak standart antibiyotiklerle kıyaslandığında, antibiyotiklerle hemen hemen aynı derecede aktivite gösterdiği görülmektedir [4].

Bis(tiyofeniliden)tiyokarbohidrazon ligandı ile bu ligandan türetilen Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin biyolojik aktivite çalışmalarının sonuçlara göre; ligand *E. Coli* bakterisine karşı ortalama bir aktiviteye sahipken, *S. aureus* ve *P. Aeruginosa* bakterilerine karşı zayıf aktivite gösterir. Ayrıca ligand; *A. Niger* mantarına karşı orta aktivite gösterirken, *A. Fumigates* mantarına karşı hiç aktivite göstermemiştir. Komplekslerde ise; Co(II) kompleksi tüm bakterilere karşı yüksek aktivite gösterirken, mantarlara karşı ise zayıf aktivite göstermiştir. Diğer kompleksler de bakteri ve mantarlara karşı genel olarak orta derecede aktivite göstermiştir [40].

Bis(3-asetilkumarin)tiyokarbohidrazon ligandı ve bu ligandın $\text{CuLCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuL}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{CuL}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CuL}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin antitümör aktiviteleri, farelerde EAC (Ehrlich Ascites Carcinoma) yöntemine göre test edilmiştir. Bileşiklerin kısa vadede ki *in vitro* sitotoksiste değerleri Tablo 2.4'de verilmiştir. Bu ön deneyler, bileşiklerin beş farklı konsantrasyonları ile gerçekleştirilmiştir. Tüm bileşiklerin Hücre Yaşayabilirlik Test'inde önemli sitotoksiste sahip olduğu bulunmuştur [33].

Tablo 2.4: Bileşiklerin *in vitro* sitotoksiste değerleri.

Compounds	Percentage cell death at different concentrations after 3 h					LC ₅₀ µg/ml
	1 µg/ml	5 µg/ml	10 µg/ml	25 µg/ml	50 µg/ml	
Cisplatin	20	32	44	88	98	6.6377
$\text{CuLCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	19	39	49	64	81	9.0698
$\text{CuL}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	18	33	48	66	75	10.7010
$\text{CuL}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	17	31	45	64	79	11.1884
$\text{CuL}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	16	33	43	62	84	10.8357
Ligand	14	30	45	63	75	12.6277

Bis(4-hidroksikumarin-3-il)tiyokarbohidrazon ligandı (HL) ve bu ligandın binükleer Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II), Mn(II), Fe(III) ve Cr(III) komplekslerinin antimikrobiyal aktivite sonuçları, ligandın ve metal komplekslerinin biyolojik olarak aktif olduğunu göstermiştir. Dikkate değer bir sonuç; Co(II), Mn(II) ve Cr(III) komplekslerinin sırasıyla, *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans* ve *Fusarium solani*'ye karşı % 100 inhibasyon göstermesidir [31].

Bis(isatin)tiyokarbohidrazon ligandı ve bu ligandın Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin antitümör ve antimikrobiyal çalışmaları yapılmıştır. Farelerde uygulanan ve EAC yöntemine göre yapılan antitümör testlerinin sonuçları Tablo 2.5'de, antimikrobiyal testlerinin sonuçları da Tablo 2.6'de gösterilmiştir [29].

Tablo 2.5: Bis(isatin)tiyokarbohidrazon ligandı ve bu ligandın Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin antitümör aktivite değerleri.

Compounds	Percentage cell-death at different concentrations after 3 hours					LC ₅₀ µg/mL
	1 µg/mL	5 µg/mL	10 µg/mL	25 µg/mL	50 µg/mL	
Cisplatin	20	32	44	88	98	6.6377
[Cu(L)Cl]·2H ₂ O	19	37	46	67	79	11.1475
[Cu(L)OAc]·2H ₂ O	16	31	43	65	82	10.9732
Ligand	12	28	40	56	64	19.1815

Tablo 2.6: Bis(isatin)tiyokarbohidrazon ligandı ve bu ligandın Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin antimikrobiyal aktivite değerleri.

Compound	Representation zone of inhibition		
	Antibacterial	Antifungal	
	B.c	A.n	C.a
ligand	+	++	++
[Cu(L)Cl]·2H ₂ O	++	++	++
[Cu(L)OAc]·2H ₂ O	+	++	++
[Ni(L)Cl]	-	+++	++
[Ni(L)OAc]	++	++	++
[Co(L ₂)]	++	+++	+++
[Zn(L ₂)]·2H ₂ O	+	++	++

Bacillus Cirroflagellosus = B.c.

Aspergillus niger = A.n.

Candida albican = C.a.

10 mm = - (inactive).

10-20 mm = + (weakly active).

21-25 mm = ++ (moderatively active).

26-35 mm = +++ (highly active).

36-40 mm = ++++ (most active).

Norflaxacin = 29 Pa and 31 B.c;

Grisofulvin = 20 A.n and 23 C.a.

Tablo 2.5'de ki verilere göre, bileşiklerin standart ilaç cisplatin ile kıyaslandığında iyi etkilere sahip olduğunu söyleyebiliriz. Tablo 2.6'da ki verilere baktığımızda ise, özellikle Co(II) komplekslerinin antibakteriyel ve antifungal aktivitesinin diğer komplekslere göre biraz daha yüksek olduğunu söyleyebiliriz.

Bis(8-formil-7-hidroksi-4-metilkumarin)tiyokarbohidrazon ligandı ve bu ligandın Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin antibakteriyel (*Escherichia coli*, *Streptococcus aureus*, *Streptococcus pyogenes* ve *Pseudomonas aeruginosa*) ve antifungal aktiviteleri (*Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus* ve *cladosporium*) MIC methoduyla test edilmiştir. Veriler Tablo 2.7’de ve Tablo 2.8’de gösterilmiştir [34].

Tablo 2.7: Bis(8-formil-7-hidroksi-4-metilkumarin)tiyokarbohidrazon ligandı ve Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin antibakteriyel aktivite değerleri.

Compound	Conc ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Percentage of zone inhibition			
		<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>S. pyogenes</i>	<i>P. aeruginosa</i>
$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}$	100	24	52	45	18
	50	21	59	32	15
	25	23	58	30	10
$\text{Co}(\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100	15	45	49	53
	50	12	35	25	58
	25	16	28	23	55
$\text{Ni}(\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100	41	50	48	57
	50	25	40	50	48
	25	21	32	45	42
$\text{Cu}(\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100	72	58	68	69
	50	67	46	60	58
	25	51	33	53	55
Gentamycin	100	100	100	100	100
	50	100	100	100	100
	25	100	100	100	100

Tablo 2.8: Bis(8-formil-7-hidroksi-4-metilkumarin)tiyokarbohidrazon ligandı ve bu ligandın Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin antifungal aktivite değerleri.

Compound	Conc ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Percentage of inhibition		
		<i>A. flavus</i>	<i>Cladosporium</i>	<i>A. niger</i>
$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}$	100	70	59	78
	50	67	53	72
	25	54	50	68
$\text{Co}(\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100	68	57	50
	50	62	51	44
	25	60	50	41
$\text{Ni}(\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100	85	58	47
	50	89	42	–
	25	87	38	–
$\text{Cu}(\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100	87	68	82
	50	89	57	87
	25	80	51	85
Flucanazole	100	100	100	100
	50	100	100	100
	25	100	100	100

Tabloları incelediğimizde; Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri arasında Cu(II); *E. coli*, *S. pyogenes* ve *P. Aeruginosa*’e karşı yüksek aktivite gösterir ve de Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri düşük konsantrasyonda neredeyse standarda eşit olacak şekilde *A. flavus*’a

karşı yüksek aktivite göstermiştir. Cu(II) kompleksi aynı zamanda *A. niger*'e karşı da yüksek aktivite göstermiştir.

N^1 -(7'-klorokinolinamino-il)- N^4 -(2-hidroksibenziliden)tiyokarbohidrazon ligandı ve bu ligandın Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II), Mn(II), Fe(III) ve Cr(III) komplekslerinin Gram+ bakterisi (*Staphylococcus aureus*), Gram- bakterisi (*Escherichia coli*) ve mantarlara (*Candida albicans* ve *Fusarium solani*) karşı aktiviteleri test edilmiştir. Sonuçlara göre, ligand ve tüm kompleksler genel olarak iyi aktivite göstermektedir. Özellikle de diğer bileşiklere kıyasla Cr(III) kompleksinin yüksek aktivite gösterdiği tespit edilmiştir [42].

2,2'-bis[(6-hidroksi-4-oxo-4H-1-benzopiridin-3-il)metilen]karbonotiyodik dihidrazid ligandından (L^2) sentezlenen Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin calf-thymus DNA'larına bağlanmaları incelenmiştir. Deneysel sonuçlar göstermiştir ki; komplekslerin araya girme yoluyla calf-thymus DNA'larına bağlanma katsayıları (K), NiL^2 için $4,12 \cdot 10^4$ ve ZnL^2 için ise $3,75 \cdot 10^4 M^{-1}$ dir. Buradan Ni(II) komplekslerinin DNA ile daha kuvvetli etkileşime girdiğini söyleyebiliriz. Ne kadar çok DNA ile etkileşime girilirse, o kadar çok tümör hücreleri bloke olarak DNA ile etkileşimleri engellenmiş olur [43].

2,6-diasetilpiridin bis(tiyokarbohidrazon) ligandı (L) ve bu liganddan sentezlenen Mn(II), Co(II) ve Cu(II) komplekslerinin *Alternaria brassicae*, *Aspergillus niger*, *Fusarium oxysporum*, *Xanthomonas compestris*, ve *Pseudomonas aeruginosa*'ya karşı antipatojenik aktiviteleri incelenmiştir. İnceleme sonuçlarına göre, kompleksler serbest liganddan daha iyi aktiviteye sahiptir. Kompleksler arasında da en aktif olanlar genel olarak Cu(II) kompleksleridir [44].

Mono(4-hidroksikumarin-3-il)tiyokarbohidrazon ligandı (HL) ve bu liganddan sentezlenen genel formülü $CoLNO_3 \cdot 2H_2O$ olan Co(II) kompleksinin *Aspergillus niger* ve *Candida albicans* mantarlarının radyal büyümesi üzerine etkileri incelenmiştir. Mikrobiyolojik test sonuçlarına göre, ligand komplekse oranla *Candida albicans* ($100 \mu g/ml$)'a karşı daha iyi sonuçlar göstermiştir. *Aspergillus niger* mantarına karşı ise kompleksin daha duyarlı olduğu görülmüştür [2].

Başka bir çalışmada ise yine mono(4-hidroksikumarin-3-il)tiyokarbohidrazon ligandı (HL) ile bu ligandan sentezlenen genel formülü $[\text{CoL}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ olan Co(III) kompleksinin antimikrobiyal ve antifungal etkileri incelenmiştir. Çalışmaların sonuçları Tablo 2.9’da verilmiştir [32].

Tablo 2.9: HL ligandı ve Co(III) kompleksinin antimikrobiyal ve antifungal aktivite değerleri.

Treatment	Inhibition zone (mm)			Bacteria			
	Fungi						
	<i>A. niger</i>	<i>A. flavus</i>	<i>A. fumigatus</i>	<i>C. albicans</i>	<i>E. coli</i>	<i>K. pneumoniae</i>	<i>P. aeruginosa</i>
Control (DMF)	9	9	7	11	15	8	13
HL	21	21	11	28	26	13	14
$[\text{CoL}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\cdot\text{EtOH}$	16	17	8	20	23	18	13

Sonuçlara göre, kompleks ve ligand *C. albicans*, *E. Coli*’ye karşı yeterli derecede, *P. aeruginosa* and *P. Aeruginosa*’a karşı ise zayıf etki göstermiştir. Tüm sonuçlarda ligandın kompleksten daha iyi etki gösterdiğini söyleyebiliriz.

Bis(2-hidroksi-1-naftaldehid)tiyokarbohidrazon ligandı ve bu ligandtan elde edilen Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ce(III) ve $\text{UO}_2(\text{VI})$ komplekslerinin antimikrobiyal çalışmaları yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 2.10’da verilmiştir [26].

Tablo 2.10: Bis(2-hidroksi-1-naftaldehid)tiyokarbohidrazon ligandı ve Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ce(III) ve $\text{UO}_2(\text{VI})$ komplekslerinin antimikrobiyal aktivite değerleri.

Sample	Mean ^a of zone diameter, nearest whole mm.			
	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Candida albicans</i>	<i>Aspergillus flavus</i>
Control DMSO	0.0	0.0	0.0	0.0
Tetracycline (antibacterial agent)	32	34	-	-
Amphotricine B (antifungal agent)	-	-	21	17
H_3L (1)	15	14	16	0.0
$[(\text{HL})\text{FeCl}(\text{H}_2\text{O})]$ (2)	17	16	0.0	0.0
$[(\text{HL})\text{Fe}(\text{phen})\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3)	18	16	14	14
$[(\text{HL})\text{Fe}(\text{ox})\text{Cl}$ (4)	18	15	0.0	0.0
$[(\text{H}_3\text{L})\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (5)	18	16	13	0.0
$[(\text{H}_2\text{L})\text{Co}(\text{phen})\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (6)	28	23	22	32
$[(\text{H}_2\text{L})\text{NiCl}(\text{H}_2\text{O})]$ (7)	18	15	16	0.0
$[(\text{H}_2\text{L})\text{Ni}(\text{phen})\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (8)	17	16	14	0.0
$[(\text{H}_2\text{L})\text{Ni}(\text{ox})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (9)	17	16	17	0.0
$[(\text{H}_2\text{L})\text{CuCl}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10)	17	24	0.0	0.0
$[(\text{HL})\text{Cu}(\text{phen})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (11)	17	17	0.0	0.0
$[(\text{H}_2\text{L})\text{Cu}(\text{ox})\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (12)	17	24	0.0	0.0
$[(\text{H}_2\text{L})\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (13)	16	16	0.0	0.0
$[(\text{H}_2\text{L})\text{Zn}(\text{ox})\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (14)	16	16	0.0	0.0
$[(\text{HL})\text{Ce}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (15)	17	16	18	0.0
$[(\text{HL})\text{Ce}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (16)	20	17	18	0.0
$[(\text{H}_2\text{L})\text{Ce}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{ox})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (17)	22	20	18	0.0
$[(\text{HL})\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})]$ (18)	17	17	17	0.0
$[(\text{HL})\text{UO}_2(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (19)	25	20	24	0.0

^a Calculated from three values.

Veriler, Schiff bazı ve metal komplekslerinin *E. Coli* ve *S. Aureus*’a karşı dikkate değer sonuçlarının olduğunu göstermektedir. 6, 16, 17 ve 19 numaralı kompleksler yüksek

aktivite göstermektedir. Aynı zamanda kompleks 6, $[(H_2L)Co(phen)]Cl.4H_2O$, antifungal kontrol ilacı Amphotricine B'den daha yüksek aktivite göstermektedir.

Gram-negatif bakterilerin membranlarının, lipopolisakkarit içeren bir dış membran ile çevrelenmiş olduğu bilinmektedir. Bis(2-hidroksi-1-naftaldehid)tiyokarbohidrazon ligandı ve metal komplekslerinin, Gram-negatif bakterilerin membran geçirgenliğini artırmak için lipofilik tabaka ile birleşme kabiliyetine sahip olduğu görülmektedir. Hücre yüzeylerinin etrafında ki lipit membranları, sadece yağda çözünür maddelerin geçmesini sağlar. Bu yüzden lipofilik karakter, antimikrobiyal aktiviteyi kontrol eden önemli bir faktördür. Ayrıca, lipofilik karakterde ki artış Schiff bazı ve metal komplekslerinin lipit membranlarına penetrasyonunu artırır ve böylece organizmaların büyümelerini kısıtlar [26].

Bis(piridin-2-metiliden)tiyokarbohidrazon ligandı ve Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) metal komplekslerinin *E. coli* plazmid DNA'ları ile etkileşimi sulu ortam içinde UV-Vis spektroskopisi ve bağlama sabiti (K_b) hesaplanarak sulu ortam içinde araştırılmıştır. Ligand ile DNA arasında herhangi bir etkileşim yoktur. Çünkü ligand düzlemsel olsa bile yükü yoktur. Bu yüzden de DNA ile bağlanmasının mümkün bir yolu yoktur. Fakat metal kompleksleri ise, cis-pozisyonlarında ki ligand izomerlerinden daha trans-geometrik izomerleri nedeniyle gelişmiş bir etkileşime sahiptir. Kompleksler arasında ise, boş d-orbitallerinin uygunluğu nedeniyle Ni(II) ve Co(II) kompleksleri Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinden daha iyi etkileşime sahiptir. Kompleksler arasında ki bağlanma sabitlerinin sıralaması $Ni(II) \geq Co(II) > Zn(II) > Cu(II)$ şeklinde olduğu bulunmuştur [47].

4,6-diasetilresorkinolden sentezlenen tiyokarbohidrazon ligandı (H_3L^3) ve VO(IV), Ce(III), Th(IV) ve $UO_2(VI)$ komplekslerinin *Rhizobium* bakterisi ve *Fusarium-Oxysporium* mantarına karşı aktiviteleri incelenmiştir. Sonuçlar Tablo 2.11'de verilmiştir [45].

Tablo 2.11: H_3L^3 ligandı ve VO(IV), Ce(III), Th(IV) ve $UO_2(VI)$ komplekslerinin *Rhizobium* bakterisi ve *Fusarium-Oxysporium* mantarına karşı aktivite değerleri.

Complex	Zone of inhibition (cm)	
	<i>Rhizobium</i>	<i>Fusarium-Oxysporium</i>
H_3L^3	2.1	3.0
$\{[(HL^3)(VO)(H_2O)] \cdot H_2O \cdot 1.5EtOH\}_n$	1.7	2.5
$\{[(H_2L^3)Ce(NO_3)(OH)(H_2O)] \cdot 0.5H_2O \cdot 0.5EtOH\}_n$	1.8	2.4
$\{[(H_2L^3)Th(NO_3)(OH)_2(H_2O)]\}_n$	1.7	2.6
$\{[(H_2L^3)(UO_2)(NO_3)(H_2O)] \cdot 3.5H_2O\}_n$	1.5	2.7

Sonuçlara göre ligandın antifungal ve antibakteriyel özelliklerin komplekslerden daha iyi olduğunu söyleyebiliriz.

Tiyokarbohidrazid ile benzilin template olarak kondenzasyonu ile elde edilen bir seri $[M(TML)X_2]$ tipinde [TML= tetradentat makrosiklik ligand; M = Co(II), Ni(II), Cu(II) veya Zn(II); X = Cl^- , CH_3COO^- veya NO_3^-] komplekslerin biyolojik aktiviteleri incelenmiş ve tüm komplekslerin *S. aureus*, *S. epidermidis*, *B. pumilus*, *B. megaterium* ve *P. aeruginosa* bakterilerine karşı iyi aktivite gösterdikleri bulunmuştur [51].

İki değerlikli metal tuzlarının varlığında tiyokarbohidrazid ile isatinin template olarak kondenzasyonu ile $[M(C_{18}H_{14}N_{10}S_2)X_2]$ tipinde [M= Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II); X= Cl^- , NO_3^- , CH_3COO^-] sentezlenen makrosiklik komplekslerinin *in vitro* antimikrobiyal çalışmalarının sonuçları Tablo 2.12’de verilmiştir [53].

Tablo 2.12: $[M(C_{18}H_{14}N_{10}S_2)X_2]$ tipinde makrosiklik komplekslerinin *in vitro* antimikrobiyal aktivite değerleri.

Sr. no.	Complexes	Diameter of growth of inhibition zone (mm) ^a					
		a	b	c	d	e	f
(1)	$[Co(C_{18}H_{14}N_{10}S_2)Cl_2]$	12.6	13.6	-	-	-	-
(2)	$[Co(C_{18}H_{14}N_{10}S_2)(NO_3)_2]$	-	-	12.1	11.0	-	-
(3)	$[Co(C_{18}H_{14}N_{10}S_2)(OAc)_2]$	11.3	13.6	-	-	-	11.0
(4)	$[Ni(C_{18}H_{14}N_{10}S_2)Cl_2]$	-	12.6	-	-	-	11.3
(5)	$[Ni(C_{18}H_{14}N_{10}S_2)(NO_3)_2]$	-	13.3	-	11.3	13.6	-
(6)	$[Ni(C_{18}H_{14}N_{10}S_2)(OAc)_2]$	-	13.6	11.3	-	-	-
(7)	$[Cu(C_{18}H_{14}N_{10}S_2)Cl_2]$	20.6	18.6	-	-	12.3	11.1
(8)	$[Cu(C_{18}H_{14}N_{10}S_2)(NO_3)_2]$	17.6	14.6	-	-	-	-
(9)	$[Cu(C_{18}H_{14}N_{10}S_2)(OAc)_2]$	-	-	11.7	12.3	11.3	-
(10)	$[Zn(C_{18}H_{14}N_{10}S_2)(OAc)_2]$	-	11.3	-	-	-	-
(11)	$[Cd(C_{18}H_{14}N_{10}S_2)(OAc)_2]$	-	-	-	-	-	-
	Ciprofloxacin	34.3	25.6	25.0	32.3	-	-
	Amphotericin-B	-	-	-	-	12.3	13.6

(-) no activity.

a - *Staphylococcus aureus*; b - *Bacillus subtilis*; c - *Escherichia coli*; d - *Pseudomonas aeruginosa*; e - *Saccharomyces cerevisiae*; f - *Candida albicans*.

Ciprofloxacin - standard antibiotic.

Amphotericin-B - standard drug.

^a Values, including diameter of the well (8 mm), are means of three replicates.

Test edilen tüm komplekslerin Gram-pozitif bakteri (*B. subtilis*) ve *A. niger* ve *A. Flavus* mantarlarına karşı iyi aktivite gösterdiklerini söyleyebiliriz.

2.3. MOLİBDEN

2.3.1. Molibdenin Genel Özellikleri

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

Molibden kızıl dereceye kadar ısıtılınca trioksidine (MoO_3) dönüşür. MoO_3 700^0 K den sonra ki sıcaklıklarda süblime olur. Oda sıcaklığında F_2 ile reaksiyona girer. Cl_2 ve Br_2 ile ise 325 °C'nin üzerinde reaksiyona girebilen Molibden I_2 ile reaksiyon vermez. $KClO_3$ gibi yükseltgen maddeler bulundurmayan alkalilerle reaksiyonu gözlenmemiştir. HCl , H_2SO_4 ve HF molibdene etki etmezler. HNO_3 ile reaksiyon başlar fakat kısa bir sürede pasif duruma düşer. HF , HNO_3 ve altın suyu (3 hacim derişik HCl + 1 hacim derişik HNO_3 karışımı) içinde çözünebilir. Erimiş haldeki yükseltgen Na_2O_2 , $KClO_3$ ve KNO_3 ile de hızlı bir reaksiyona girer.

Kalitatif ve kantitatif molibden analizinde; numune nitrat asidi gibi yükseltgen bir asitle ya da alkalilerle çözümlenerek molibdat haline getirilir. Sonra çözeltilinin hegzavalent molibden (Mo^6) içerip içermediğini tayin edebilmek için aşağıdaki karakteristik reaksiyonlar uygulanır.

- Uygun koşullarda asitli çözeltilerin, indirgeme araçlarıyla muamele edilmesi organik çözücülerle ekstrakte edilebilen mavi bir renk verir.
- Amonyum fosfat çözeltilisine, nitrat asidi içeren çözeltilinin ilave edilmesi alkalilerde çözünen sarı renkli amonyum fosfomolibdat çökeltisi verir.
- Hidrojen peroksit, peroksimolibdatların oluşmasıyla yeşil-kahverengi madde verir.

- İndirgenmiş molibden bileşiklerinin çözeltilerine ilave edilen tiyosiyanatlar, organik çözücülerle ekstrakte edilebilen kırmızı bir renk verir.

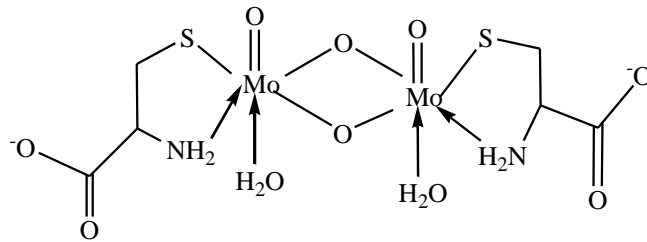
Metalik molibden genel olarak çeliğin yüksek sıcaklıklarda dayanımını arttırmada, hava taşıtları ve uzay araçlarının yapımında, nükleer enerji uygulamalarında, elektrik uygulamalarındaki tellerin yapımında, katalizör olarak, boya endüstrisinde renk verici (pigment) olarak kullanılır [54].

2.3.2. Molibdenin Biyolojik Önemi

Doğada yaygın şekilde bulunan ve döküm, boya, seramik gibi değişik endüstri kollarında kullanılan molibden canlılar için gerekli bir oligo-elementtir [55].

Biyolojik sistemlerde molibden enzimlerin temel yapılarını oluşturur. Molibden ksantin oksidaz ve aldehit redüktaz gibi birçok enzim için esaslı bir kofaktör olmakla birlikte demir proteininin içinde yer almasıyla biyolojik aktivitede almış olduğu roller onun organizma için ne kadar önemli olduğunu göstermektedir. Molibden ayrıca aldehitlerin ksantin ve diğer purinlerin oksidasyonu ve nitrat ve moleküler azotun indirgenmesi gibi redoks reaksiyonlarını katalize eder.

Kay ve Mitchell yaptıkları bir çalışmada 1:1 mol oranında Mo(V)-Sistein kompleksinin sentezini gerçekleştirmişlerdir. Kompleksin analitik verileri Şekil 2.56'da gösterilen yapıya işaret etmektedir [54].



Şekil 2.56: Mo(V)-Sistein kompleksi

Bitkilerde atmosferik azotun kullanımını sağlar. Bakır ve inorganik sülfat metabolizmasına da katkıda bulunur. Son zamanlarda molibdenin kanatlılarda büyümeyi hızlandırıcı etkisi olduğuna ilişkin bulgular elde edilmiştir [55].

Molibdenin biyokimyasal önemi onun aşağıda tanımlanan bazı yeteneklerinden kaynaklanır.

Farklı oksidasyon basamaklarının kolayca dönüşebilmesi sonucu kolay elektron transferini sağlayabilmesidir. Azot (N), oksijen (O), kükürt (S) gibi donör atomlar ile kararlı komplekslerin oluşumuna izin verecek kadar güçlü ve aynı zamanda ligand değişimi reaksiyonlarına veya molibdenin koordinasyon sayılarının değişmesine olanak verecek şekilde bağlar oluşturabilmesidir.

Molibdenin aşırı ortamda kendi toksisitesine ilaveten bakır yetmezliğine neden olabilmektedir. Yani molibden miktarının artması aynı ortamda bulunan bakır miktarını ciddi derecede azaltmaktadır. Molibden toprakta ve suda bulunduğundan bir kat daha konsantre hale bitki tarafından getirilmekte olup yapraklı sebzelerin ve mahsulün sağlıklı gelişimi için önemlidir [54].

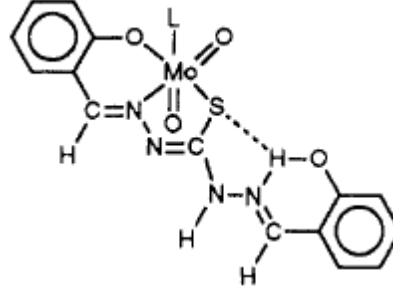
Molibden düzeyi yüksek olan yörelerde yetişen kimi bitkiler topraktan yüksek düzeyde molibden absorplayabilirler. Bitkilerde molibden düzeyi bitki türü ve mevsime göre değişkenlik gösterir. Baklagiller, buğdaygillere oranla molibden içeriği yönünden zengindir. Yine, anılan yörelerde yetişen bitkilerde molibden düzeyi ilk ve sonbaharda maksimuma ulaşır. Öte yandan, endüstriyel etkinliklerden kaynaklanan atmosferik kirlilik de, yöredeki bitkilere yansımaktadır.

Molibden zehirlenmeleri bu elementi absorplayan bitkilerden (tellürik molibdenoz) ya da endüstriyel etkinlikler sonucu kontamine olan bitkilerden (endüstriyel molibdenoz) kaynaklanır. Türkiye’de molibdenle zehirlenmeye ilişkin bir veri yoktur [55].

2.3.3. Molibdenil Tiyokarbohidrazon Kompleksleri

1990 yılında salisilaldehid ile tiyokarbohidrazidin kondenzasyonu ile elde edilmiş Bis(salisiliden)tiyokarbohidrazid ligandının cis-Dioxomolibdenyum(VI) kompleksleri sentezlenmiştir. Ligandın metanol ortamında 1:1 mol oranında $[MoO_2(acac)_2]$ ile reflüks edilmesiyle altıncı koordinasyonda metanol olan kompleks, kompleksin DMSO’da

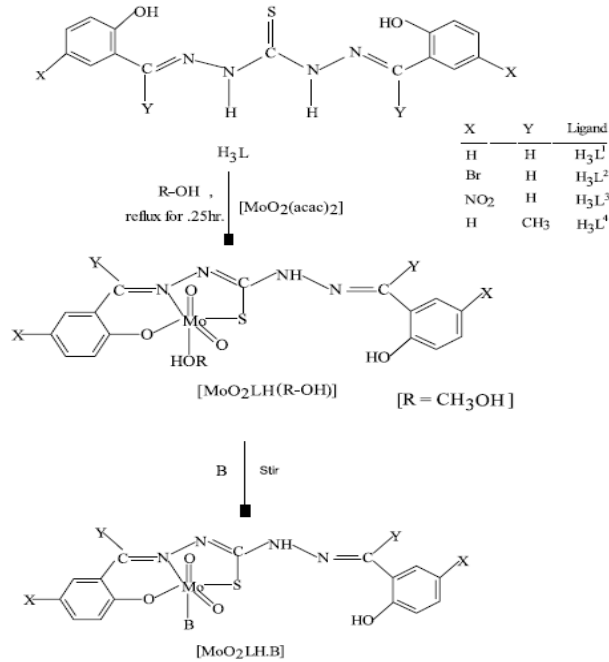
tekrar kristallendirilmesiyle de altıncı koordinasyonda DMSO olan kompleks sentezlenmiştir. Komplekslerin yapısı Şekil 2.57’de gösterilmiştir [21].



L= MeOH veya DMSO

Şekil 2.57: Bis(salisiliden)tiyokarbohidrazid ligandının cis-Dioxomolibdenyum(VI) kompleksi.

2002 yılında yayınlanmış bir diğer çalışmada ise salisilaldehid (H_3L^1), 5-bromo (H_3L^2), 5-nitro salisilaldehid (H_3L^3) ve 2-hidroksiasetofenon (H_3L^4) çıkılarak elde edilen bis yapılı tiyokarbohidrazonların cis-Dioksomolibdenyum(VI) kompleksleri sentezlenmiştir. Ligandlar ile $[MoO_2(acac)_2]$ ’ın alkol ortamında reaksiyonu ile elde edilen komplekslerin genel sentez yöntemi Şekil 2.58’de gösterilmiştir. Zayıf koordine olmuş R-OH, kompleksin kuru CH_2Cl_2 veya etanolik süspansiyonunun imidazol, piridin, vb. gibi eşdeğer baz **B** ile karıştırılmasıyla kolaylıkla yer değiştirebilir [5].



Şekil 2.58: Mo(VI) komplekslerinin sentezi.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Reaktif kimyasal maddelerin tamamı kimyasal saflıktadır. Karbon Disülfür (J. T. Baker), Hidrazinhidrat, Molibden (VI) Oksit, Asetil Aseton, 3,5-Dibromosalisilaldehit, 3-Bromo-5-Klorosalisilaldehit, 3,5-Diklorosalisilaldehit, bakır(II)klorür dihidrat ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), neokuproin (2,9-dimetil 1,10-fenantrolin), amonyum asetat, mutlak metil alkol, mutlak etil alkol, bütanol (Riedel-de Haën), DMF, DMSO, piridin, eter ve petrol eteri Merck ve Alfa Aesar ürünleridir.

Başlangıç maddesi olarak kullanılan Tiyokarbohidrazid ve Bis (asetil asetonato) Diokso Molibden (VI) bilinen yöntemle göre sentezlenip ürün saflığı ince tabaka kromatografisi ve erime noktası ile test edildi [9, 56].

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 (Varian Cary 100 Bio UV/Visible Spektrometer), Erime Noktası Cihazı (Gallenkamp MPD350 BM2.5) ve Terazî (Gec Avari VA/WA Analytical Balances) şeklinde sıralanabilir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumları Varian Unity INOVA 500 MHz NMR cihazı, elementel analizler Thermo Finnigan Flash EA 1112 Series cihazı, Mass spektrumu ise Thermo Finnigan LCQ Advantage Max LC/MS/MS cihazı kullanılarak İleri Analizler Laboratuvarı'nda yaptırılmıştır. TGA grafikleri ise Seiko EXSTAR 6000 TG/DTA 6300 cihazı kullanılarak Kimya Mühendisliği bölümünde aldırılmıştır.

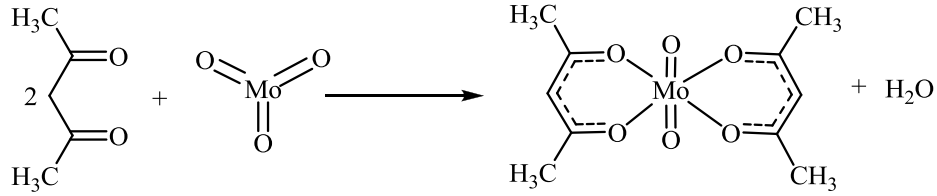
3.3. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN ELDESİ

3.3.1. Tiyokarbohidrazid Sentezi

20 ml hidrazinhidrat'a 1 saat içinde 6 ml CS₂ yaklaşık 50⁰C'de yavaş yavaş ilave edildi. Sonra sıcaklık 90⁰C'ye çıkarılarak karışım 1-1,5 saat ısıtıldı. Oluşan sarı renkli çökeltiler süzülerek etanol ve eterle yıkandıktan sonra saf sudan tekrar kristallendirildi. Oluşan renksiz kristallerin saflığı EN ve İTK ile test edildi. Verim % 76.6; E.N. 172-173⁰C (bozunma) (Lit. 169-171⁰C). Reaksiyon denklemi Şekil 2.2'de gösterilmiştir [9].

3.3.2. Bis (asetil asetonato) Diokso Molibden (VI) Sentezi

10 g MoO₃ (molibden (VI) oksit) üzerine 50 ml asetil aseton ilave edilerek 20 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyona girmeyen MoO₃ hızlıca filtre edildi. Sonra ılık çözelti 150 ml soğuk petrol eteri içerisine karıştırılarak konuldu. Daha sonra karışım 1 saat su banyosunda soğutuldu. 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. 182-183⁰C (boz.) (Lit. 180⁰C). Reaksiyon denklemi aşağıda verilmiştir [56].



Şekil 3.1: Bis (asetil asetonato) Diokso Molibden (VI) eldesi.

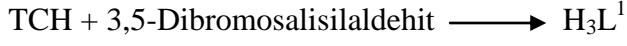
3.4. LİGANDLARIN SENTEZİ

3.4.1. H₃L¹, H₃L² ve H₃L³ Ligandlarının Sentezi

1 mmol (0.106 g) Tiyokarbohidrazid (TCH) sıcakta geri soğutucu altında metanolde (30 mL) çözüldü, üzerine yine metanolde (10 mL) çözülen 2 mmol 3,5-Dibromosalisilaldehit, yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon karışımı 1 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak geri soğutucu altında ısıtıldı. Oluşan açık sarı renkli çökelti süzüldü, metanol ve eterle yıkandı. Daha sonra asetonla tekrar kristallendirildi. Vakumda P₂O₅ altında kurutuldu.

Diğer iki ligand, 3-Bromo-5-Klorosalisilaldehit ve 3,5-Diklorosalisilaldehit kullanılarak aynı yöntemle elde edildi.

Sentezlenen ligandların kullanılan aldehide göre kod adları ve isimlendirilmeleri;



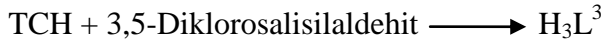
Bis(3,5-Dibromosalisiliden)tiyokarbohidrazon

Bis(3,5-Dibromo-2-hidroksibenziliden)1,3-diamino-2-tiyöre (IUPAC adlandırma)



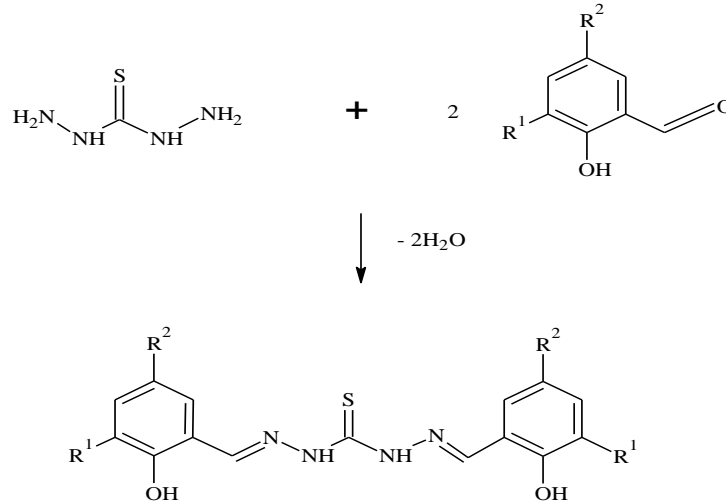
Bis(3-Bromo-5-lorosalisiliden)tiyokarbohidrazon

Bis(3-Bromo-5-kloro-2-hidroksibenziliden)1,3-diamino-2-tiyöre (IUPAC adlandırma)



Bis(3,5-Diklorosalisiliden)tiyokarbohidrazon

Bis(3,5-Dikloro-2-hidroksibenziliden)1,3-diamino-2-tiyöre (IUPAC adlandırma)



H_3L^1 ; $\text{R}^1 = \text{Br}$, $\text{R}^2 = \text{Br}$

H_3L^2 ; $\text{R}^1 = \text{Br}$, $\text{R}^2 = \text{Cl}$

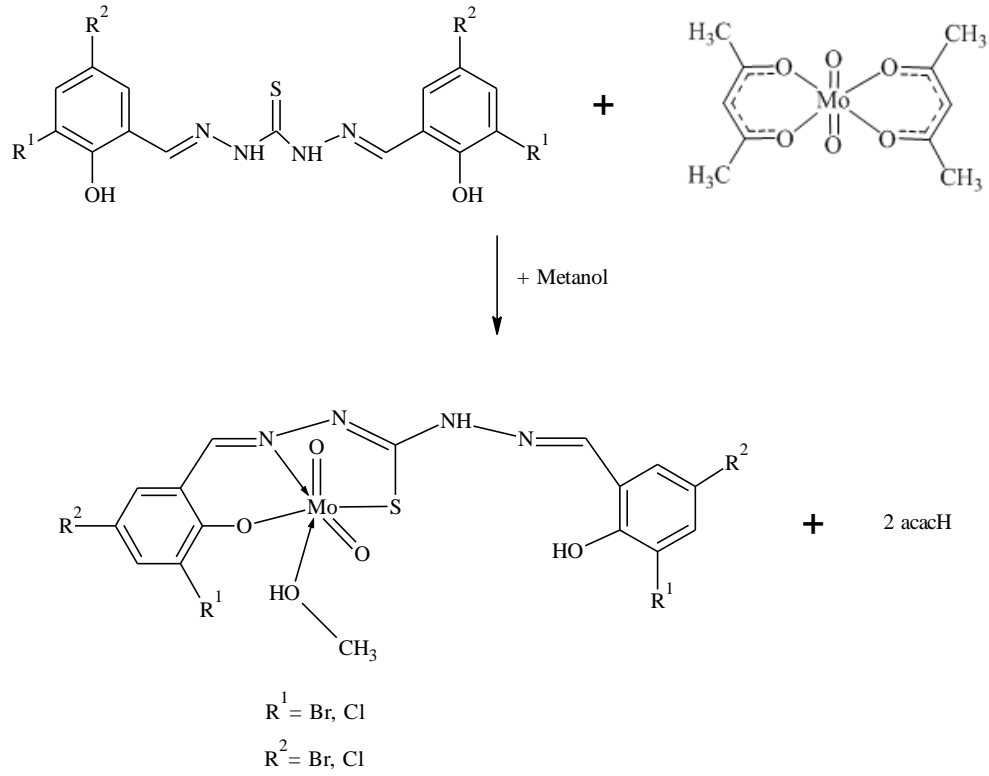
H_3L^3 ; $\text{R}^1 = \text{Cl}$, $\text{R}^2 = \text{Cl}$

Şekil 3.2: Ligandların genel sentez şeması.

3.5. METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

3.5.1. $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{1,2,3})\text{Metanol}]$ Komplekslerinin Sentezi

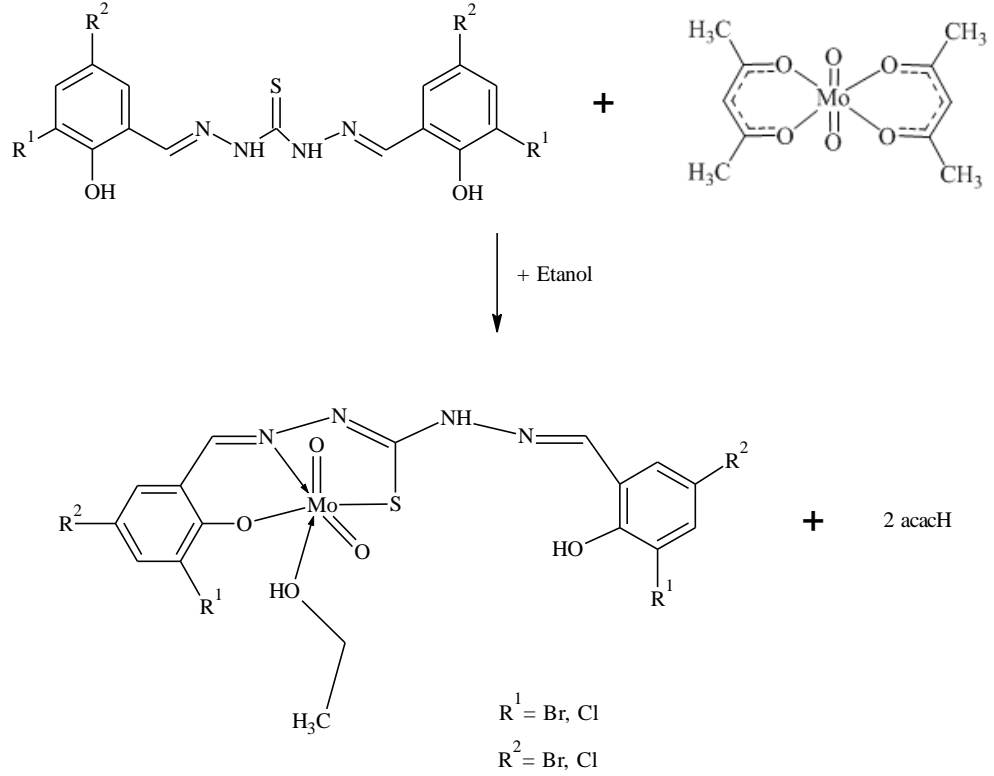
H_3L^1 , H_3L^2 ve H_3L^3 ligandları (1 mmol) 80 mL mutlak metanolde geri soğutucu altında ısıtılarak çözüldü. $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ (0.325 g. 1 mmol) ilave edildi. Karışım 4 saat su banyosunda geri soğutucu altında ısıtıldı. Turuncu renkli karışım 1 gece oda sıcaklığında bekletildi. Oluşan turuncu renkli çökelti reaksiyon karışımından süzülerek ayrıldı ve mutlak metanolla yıkandı. Ürün 12 saat havada kurutuldu.



Şekil 3.3: $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{1,2,3})\text{Metanol}]$ komplekslerinin sentezi.

3.5.2. $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{1,2,3})\text{Etanol}]$ Komplekslerinin Sentezi

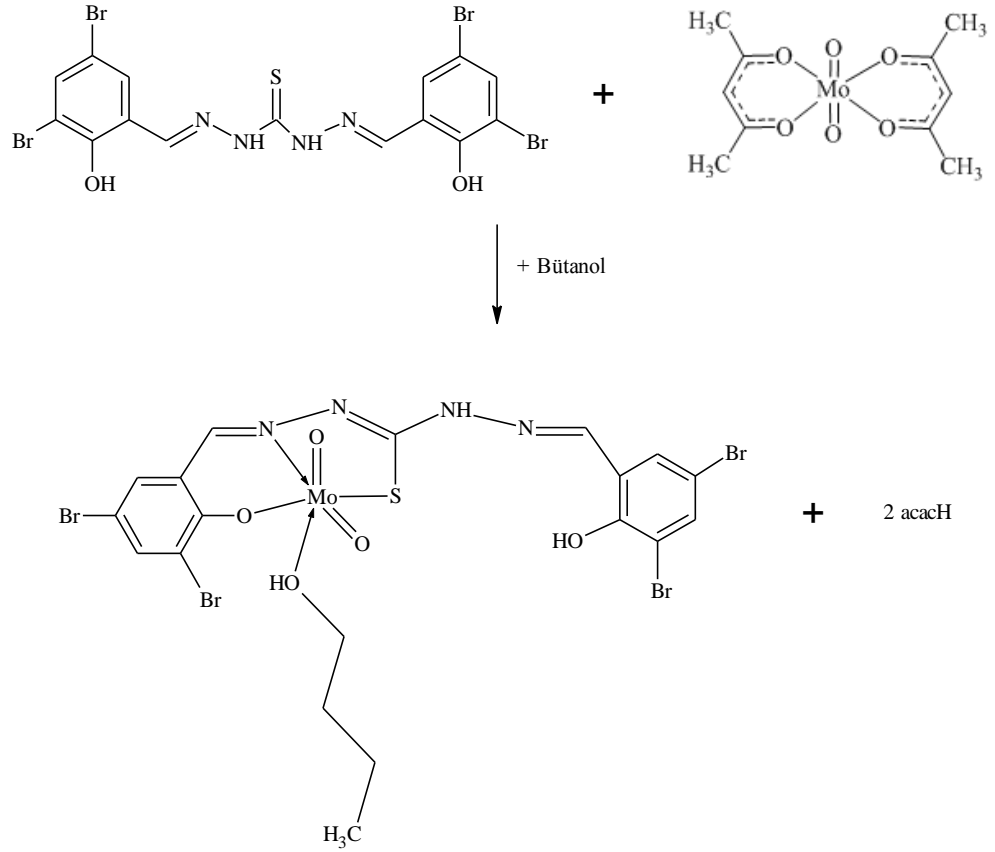
H_3L^1 , H_3L^2 ve H_3L^3 ligandları (1 mmol) 70 mL mutlak etanolde geri soğutucu altında ısıtılarak çözüldü. $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ (0.325 g. 1 mmol) ilave edildi. Karışım 4 saat su banyosunda geri soğutucu altında ısıtıldı. Turuncu renkli karışım 1 gece oda sıcaklığında bekletildi. Oluşan turuncu renkli çökelti reaksiyon karışımından süzülerek ayrıldı ve mutlak etanolla yıkandı. Ürün 12 saat havada kurutuldu.



Şekil 3.4: [MoO₂(HL^{1,2,3})Etanol] komplekslerinin sentezi.

3.5.3. [MoO₂(HL¹)Bütanol] Kompleksinin Sentezi

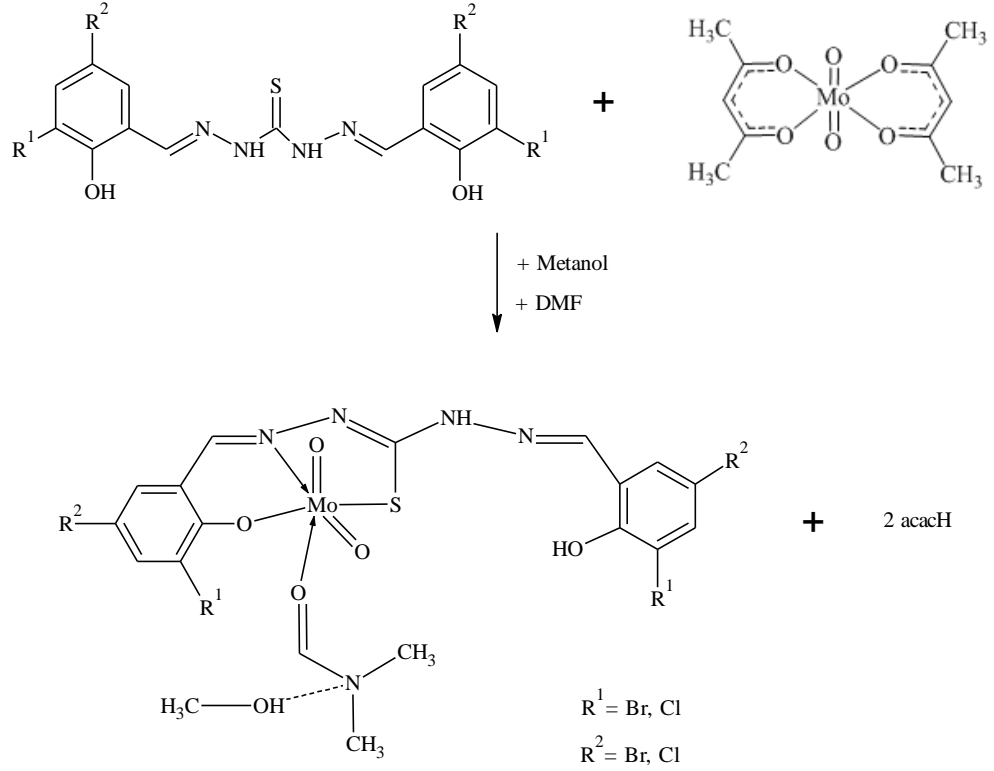
H₃L¹ ligandı (0.63 g. 1 mmol) 70 mL bütanolde geri soğutucu altında ısıtılarak çözüldü. MoO₂(acac)₂ (0.325 g. 1 mmol) ilave edildi. Karışım 4 saat su banyosunda geri soğutucu altında ısıtıldı. Koyu kırmızı renkli karışım 1 gece oda sıcaklığında bekletildi. Oluşan koyu kırmızı renkli çökelti reaksiyon karışımından süzülerek ayrıldı ve bütanolle yıkandı. Ürün 12 saat havada kurutuldu.



Şekil 3.5: $[\text{MoO}_2(\text{HL}^1)\text{Bütanol}]$ kompleksinin Sentezi.

3.5.4. $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{1,2,3})(\text{Metanol})(\text{DMF})]$ Komplekslerinin Sentezi

H_3L^1 , H_3L^2 ve H_3L^3 ligandları (1 mmol) 50 mL mutlak metanol ve 10 mL DMF içinde geri soğutucu altında hafif ısıtılarak çözüldü. $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ (0.325 g, 1 mmol) ilave edildi. 5-10 dakika sonra hafif bulanıklaşmayla birlikte çökme başladı, 2 saat sonra oluşan turuncu renkli çökelti reaksiyon karışımından süzülerek ayrıldı. Mutlak metanolla yıkandı. Ürün 12 saat havada kurutuldu.



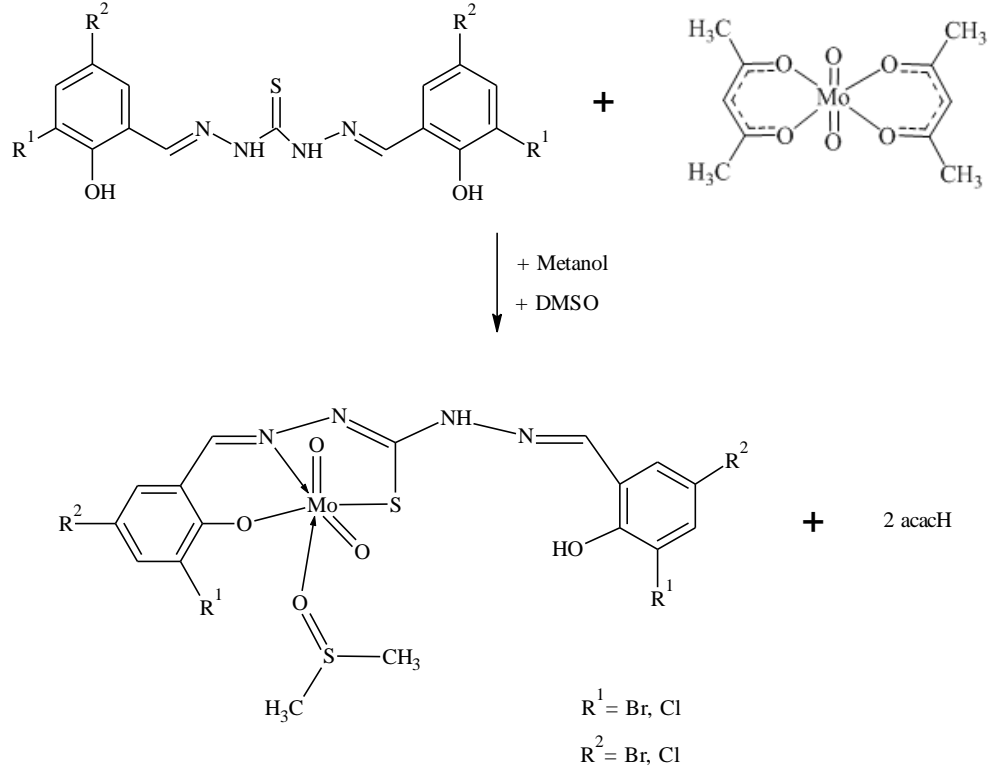
Şekil 3.6: $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{1,2,3})(\text{Metanol})(\text{DMF})]$ komplekslerinin sentezi.

3.5.5. $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{1,2,3})\text{DMSO}]$ Komplekslerinin Sentezi

1. Yöntem: H_3L^1 , H_3L^2 ve H_3L^3 ligandları (1 mmol) 50 mL mutlak metanol ve 10 mL DMSO içinde geri soğutucu altında hafif ısıtılarak çözüldü. $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ (0.325 g, 1 mmol) ilave edildi. Karışım 4 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Kırmızı renkli karışım 1 gece oda sıcaklığında bekletildi. Oluşan kırmızı renkli çökelti reaksiyon karışımından süzülerek ayrıldı ve mutlak metanolle yıkandı. Ürün 12 saat havada kurutuldu. Reaksiyon denklemi Şekil 3.7’de gösterilmiştir.

2. Yöntem: Metanol solvate kompleksler; $[\text{MoO}_2(\text{HL}^1)\text{Metanol}]$, $[\text{MoO}_2(\text{HL}^2)\text{Metanol}]$ ve $[\text{MoO}_2(\text{HL}^3)\text{Metanol}]$ DMSO’da çözümlü bekletildi, metanolle DMSO’nun yer değiştirmesi sağlanarak da DMSO’nun koordine olduğu kompleksler elde edildi.

Her iki yöntem de uygulandı ve aynı kompleksler elde edildi.



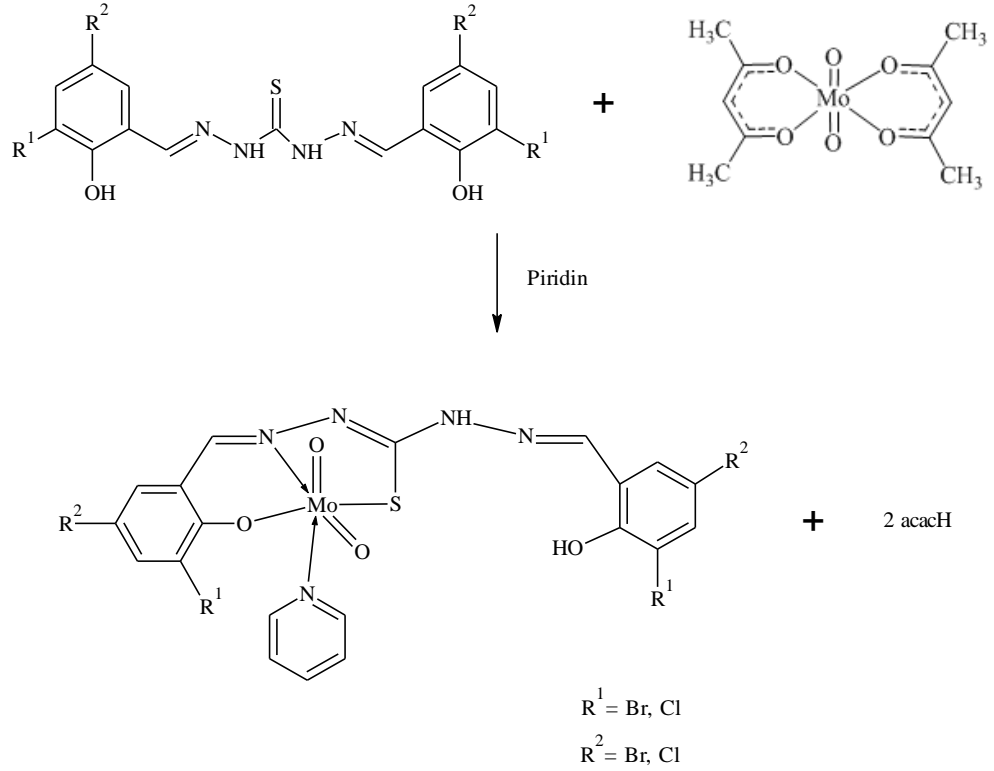
Şekil 3.7: $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{1,2,3})\text{DMSO}]$ komplekslerinin sentezi.

3.5.6. $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{1,2,3})\text{Piridin}]$ Komplekslerinin Sentezi

1. Yöntem: $[\text{MoO}_2(\text{HL}^1)\text{Metanol}]$, $[\text{MoO}_2(\text{HL}^2)\text{Metanol}]$ ve $[\text{MoO}_2(\text{HL}^3)\text{Metanol}]$ komplekslerinin (1 mmol) 20 mL mutlak etanoldeki süspansiyonlarına aşırı miktarda piridin ilave edilir. Karışım koyu kırmızı renk alarak çözüldü. 30 dakika sonra koyu kırmızı renkli çökelti oluştu. 1 saat sonra çökelti reaksiyon karışımından süzülerek ayrıldı ve mutlak etanolle yıkandı. Ürün 12 saat havada kurutuldu.

2. Yöntem: H_3L^1 , H_3L^2 ve H_3L^3 ligandları (1 mmol) 30 mL piridin içinde geri soğutucu altında hafif ısıtılarak çözüldü. $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ (0.325 g, 1 mmol) ilave edildi. Karışım 1 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan koyu kırmızı renkli çökelti reaksiyon karışımından süzülerek ayrıldı ve piridinle yıkandı. Reaksiyon denklemi Şekil 3.8'de gösterilmiştir.

Her iki yöntem de uygulandı ve aynı kompleksler elde edildi.



Şekil 3.8: [MoO₂(HL)^{1,2,3}Pyridin] komplekslerinin sentezi.

3.6. LİGANDLARIN VE KOMPLEKSLERİN İNCELENMESİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER

3.6.1. IR Spektrumlarının Alınması

Çalışmalar sonucu elde edilen ligand ve komplekslerin hepsi katı formda olup, KBr tableti hazırlanarak IR spektrumları alındı. 1 mg kadar bileşik için iyice kurutulmuş yaklaşık 100 mg KBr kullanılarak hazırlanan tabletlerin 4000-400 cm⁻¹ bölgesindeki kırmızı ötesi spektrumları incelendi. Ligandlar için başlıca OH, NH, C=N ve NH-C=S gruplarına ait bandlar tespit edildi. Kompleks sentezi sonrası NH-C=S bandının kaybolup kaybolmadığı, C=N grubuna ait bandlardaki değişim ile C-S ve MoO₂(acac)₂'a ait piklerin varlığı incelendi. Ayrıca koordine olan DMF'in C=O ve DMSO'nun S=O grubuna ait piklerin varlığı da incelendi.

3.6.2. ¹H-NMR Spektrumlarının Alınması

Ligandların ve dioksomolibden (VI) komplekslerinin spektrumları DMSO-d₆ içinde alındı. Elde edilen değerler tablolarda verildi.

3.6.3. UV-Vis Spektrumlarının Alınması

Ligandların ve komplekslerin DMSO çözücüsü içerisinde 5.10^{-5} M. lık çözeltileri hazırlanarak kuvars hücrelerde UV-Vis spektrumları alındı. Tespit edilen herbir λ_{max} değeri için konsantrasyonlara bağlı olarak çözeltilerin okunan absorbans değerleri ile konsantrasyonlar kullanılarak ϵ değerleri hesaplandı.

3.6.4. Termogravimetrik Analiz Değerlerinin Belirlenmesi

Ligandlar ile komplekslerin kuru hava ortamında, dakikada 10°C sıcaklık artışıyla 25-900 $^{\circ}\text{C}$ arasındaki ağırlık kayıpları yüzde olarak hesaplandı.

3.6.5. Kütle Spektrumunun Alınması

[MoO₂(HL¹)Metanol] kompleksinin kütle spektrumu metanolde alındı.

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

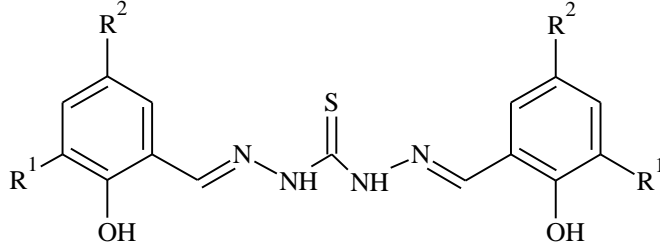
3.6.6. CUPRAC Yöntemi İle Antioksidan Özelliklerin Belirlenmesi

"Bakır(II) iyonu indirgeme antioksidan kapasite tayini" (CUPRAC) yöntemi olarak ifade edilen spektrofotometrik yöntem, antioksidan bileşikler varlığında Cu(II)-Nc kompleksinin renkli Cu(I)-Nc kelatına indirgenmesi ve bu kelatın maksimum ışığı soğurduğu 450 nm'de absorbans değerlerinin ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Bir cam tüp içerisine bakır(II) çözeltisi, neokuproin çözeltisi ve amonyum asetat tamponundan sırasıyla 1'er mL eklendi. Üzerine (x) mL örnek çözeltisi ve (1.1-x) mL H₂O ilave edilip iyice çalkalandı. Toplam hacim 4.1 mL olacak şekilde çözeltiler hazırlandı. Tüpler oda koşullarında ağzı kapalı olarak 30 dakika boyunca bekletildi. Bu süre sonunda içinde örnek bulunmayan referans çözeltiliye karşı 450 nm'de absorbans değerleri ölçüldü. Bu yöntemle tiyol ve hidroksil grupları içeren ligandların antioksidan özellikleri belirlendi [57].

4. BULGULAR

4.1. LİGANDLARA AİT FİZİKSEL VERİLER

Bis(3,5-Dibromosalisiliden)tiyokarbohidrazon (H_3L^1), Bis(3-Bromo-5-Klorosalisiliden) tiyokarbohidrazon (H_3L^2) ve Bis(3,5-Diklorosalisiliden) tiyokarbohidrazon (H_3L^3) ligandlarına ait bazı fiziksel ve enstrümental analiz verileri tablo ve grafikler halinde verildi. Ligandlara ait öngörülen yapılar Şekil 4.1’de verilmiştir.

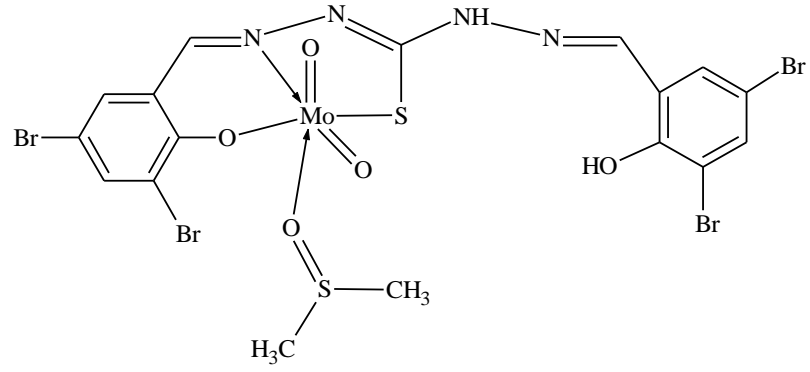


Şekil 4.1: Ligandların genel gösterimi[(H_3L^1 ; R^1 ve $R^2 = Br$), (H_3L^2 ; $R^1 = Br$, $R^2 = Cl$) ve (H_3L^3 ; R^1 ve $R^2 = Cl$)].

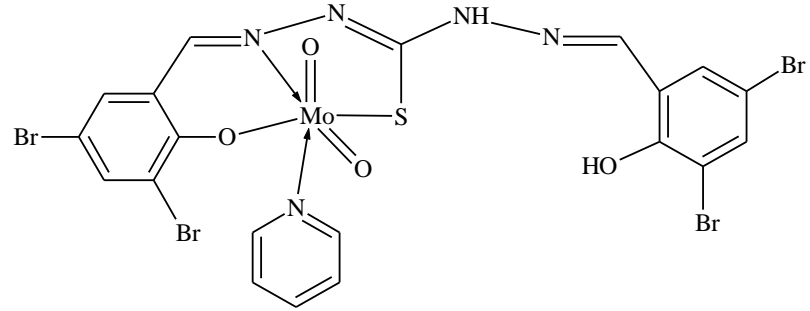
Ligandlara ait bazı fiziksel özellikler ve elementel analiz verileri Tablo 4.1 ve Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.1: Ligandların bazı fiziksel özellikleri.

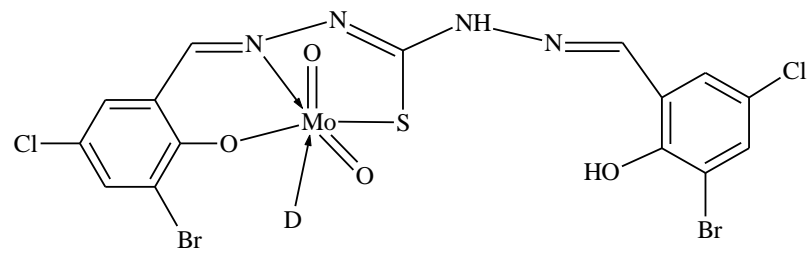
Bileşik	Renk	E.N. (°C)	Verim
H_3L^1	Açık sarı	273-275	% 73
H_3L^2	Açık sarı	259-261	% 71
H_3L^3	Açık sarı	246-248	% 85



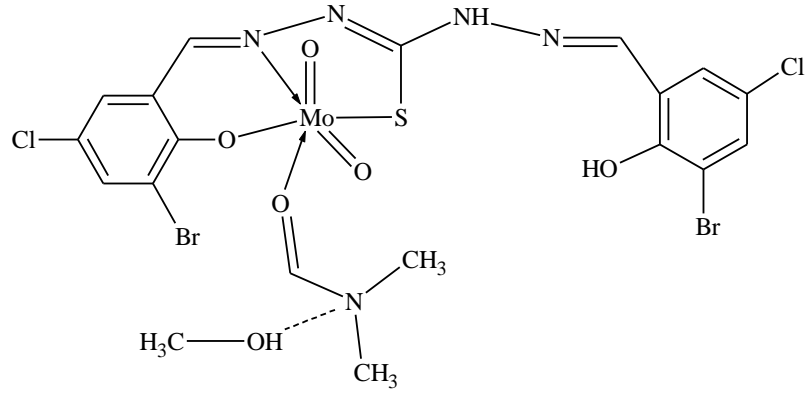
Şekil 4.4: $[\text{MoO}_2(\text{HL}^1)\text{DMSO}]$ kompleksinin yapısı.



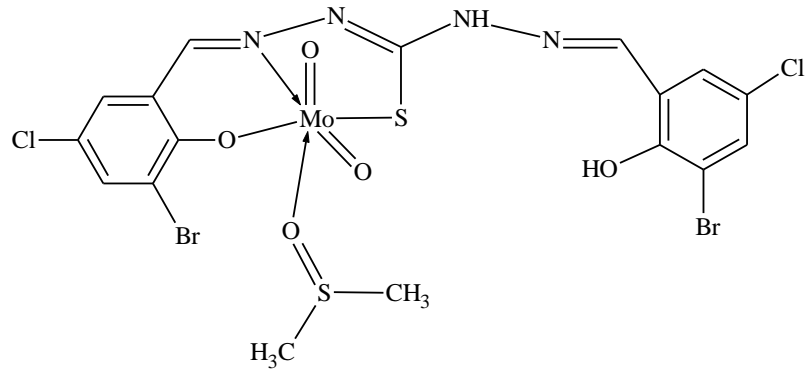
Şekil 4.5: $[\text{MoO}_2(\text{HL}^1)\text{Piridin}]$ kompleksinin yapısı.



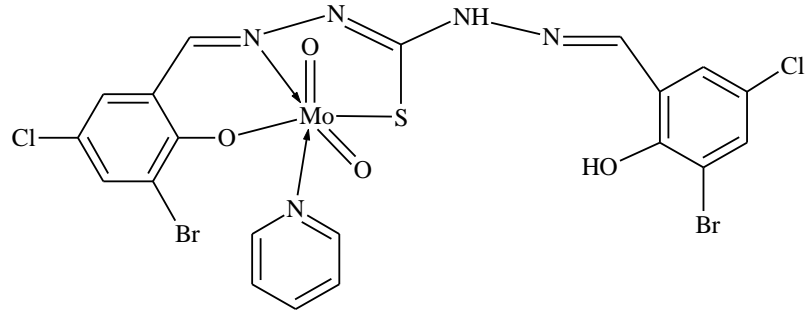
Şekil 4.6: $[\text{MoO}_2(\text{HL}^2)\text{D}]$ komplekslerinin yapısı. [D= Metanol veya Etanol].



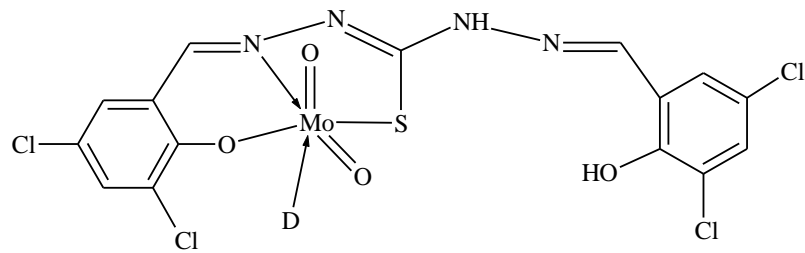
Şekil 4.7: $[\text{MoO}_2(\text{HL}^2)(\text{Metanol})(\text{DMF})]$ kompleksinin yapısı.



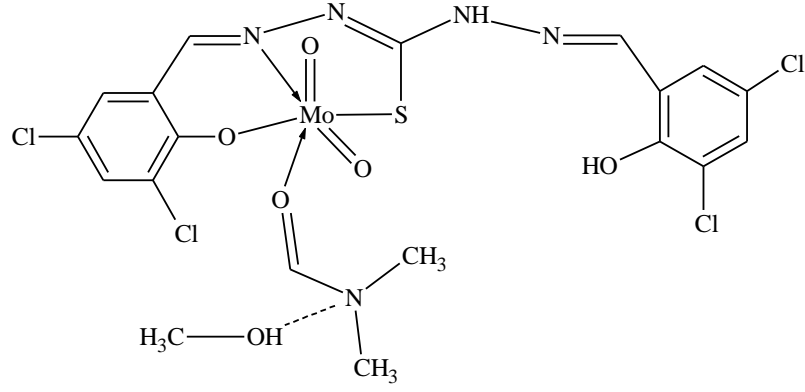
Şekil 4.8: $[\text{MoO}_2(\text{HL}^2)\text{DMSO}]$ kompleksinin yapısı.



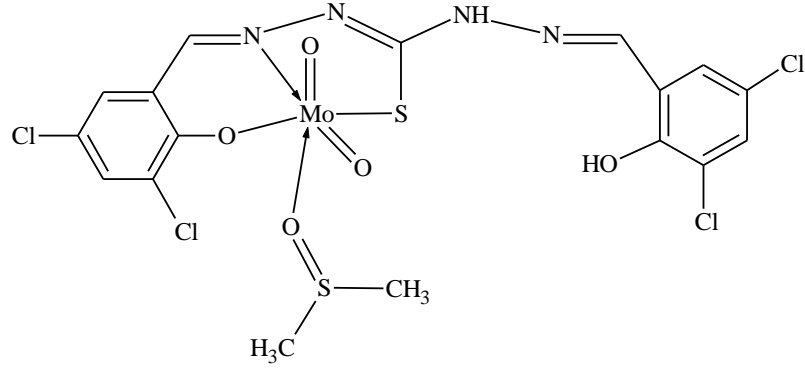
Şekil 4.9: $[\text{MoO}_2(\text{HL}^2)\text{Piridin}]$ kompleksinin yapısı.



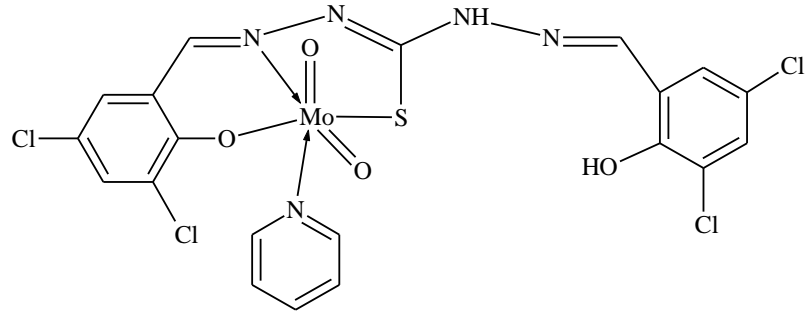
Şekil 4.10: $[\text{MoO}_2(\text{HL}^3)\text{D}]$ komplekslerinin yapısı. [D= Metanol veya Etanol].



Şekil 4.11: $[\text{MoO}_2(\text{HL}^3)(\text{Metanol})(\text{DMF})]$ kompleksinin yapısı.



Şekil 4.12: $[\text{MoO}_2(\text{HL}^3)\text{DMSO}]$ kompleksinin yapısı.



Şekil 4.13: $[\text{MoO}_2(\text{HL}^3)\text{Piridin}]$ kompleksinin yapısı.

Dioksomolibden (VI) komplekslerine ait bazı fiziksel özellikler ve elementel analiz verileri Tablo 4.3 ve Tablo 4.4’de verilmiştir.

Tablo 4.3: Komplekslerin bazı fiziksel özellikleri.

Bileşik	Renk	E.N. (°C)	Verim
[MoO ₂ (HL ¹)Metanol]	Turuncu	242.2-244.1	% 62
[MoO ₂ (HL ¹)Etanol]	Turuncu	240.5-242.3	% 51
[MoO ₂ (HL ¹)Bütanol]	Koyu Kırmızı	242.8-243.5	% 52
[MoO ₂ (HL ¹)Piridin]	Koyu Kırmızı	201.1-202.4	% 45
[MoO ₂ (HL ¹)DMSO]	Kırmızı	163.8-164.7	% 83
[MoO ₂ (HL ¹)(Metanol)(DMF)]	Turuncu	218.6-220.1	% 68
[MoO ₂ (HL ²)Metanol]	Turuncu	233.3-234.9	% 50
[MoO ₂ (HL ²)Etanol]	Turuncu	237.2-238.8	% 55
[MoO ₂ (HL ²)Piridin]	Koyu Kırmızı	204.2-205.4	% 38
[MoO ₂ (HL ²)DMSO]	Kırmızı	234.6-236.1	% 90
[MoO ₂ (HL ²)(Metanol)(DMF)]	Turuncu	208.3-210.1	% 60
[MoO ₂ (HL ³)Metanol]	Turuncu	226.4-227.6	% 52
[MoO ₂ (HL ³)Etanol]	Turuncu	230.2-232.1	% 59
[MoO ₂ (HL ³)Piridin]	Koyu Kırmızı	205.8-206.6	% 37
[MoO ₂ (HL ³)DMSO]	Kırmızı	236.5-239.7	% 87
[MoO ₂ (HL ³)(Metanol)(DMF)]	Turuncu	229.3-230.8	% 65

Tablo 4.4: Komplekslerin elementel analiz verileri.

Bileşik	Elementel Analiz			
	% Bulunan (% Hesaplanan)			
	% C	% H	% N	% S
[MoO ₂ (HL ¹)Metanol]	24,10	1,44	7,15	3,86
(C ₁₆ H ₁₂ Br ₄ MoN ₄ O ₅ S)	(24,39)	(1,54)	(7,11)	(4,07)
[MoO ₂ (HL ¹)Etanol]	25,30	1,64	6,95	4,14
(C ₁₇ H ₁₄ Br ₄ MoN ₄ O ₅ S)	(25,46)	(1,76)	(6,99)	(4,00)
[MoO ₂ (HL ¹)Bütanol]	27,36	2,10	6,55	3,74
(C ₁₉ H ₁₈ Br ₄ MoN ₄ O ₅ S)	(27,49)	(2,19)	(6,75)	(3,86)
[MoO ₂ (HL ¹)Piridin]	28,14	1,60	8,51	3,52
(C ₂₀ H ₁₃ Br ₄ MoN ₅ O ₄ S)	(28,77)	(1,57)	(8,39)	(3,84)
[MoO ₂ (HL ¹)DMSO]	24,06	1,58	6,61	7,24
(C ₁₇ H ₁₄ Br ₄ MoN ₄ O ₅ S ₂)	(24,48)	(1,69)	(6,72)	(7,69)
[MoO ₂ (HL ¹)(Metanol)(DMF)]	26,65	2,09	8,02	3,12
(C ₁₉ H ₁₉ Br ₄ MoN ₅ O ₆ S)	(26,50)	(2,22)	(8,13)	(3,72)
[MoO ₂ (HL ²)Metanol]	27,18	1,74	7,63	4,12
(C ₁₆ H ₁₂ Br ₂ Cl ₂ MoN ₄ O ₅ S)	(27,49)	(1,73)	(8,02)	(4,59)
[MoO ₂ (HL ²)Etanol]	28,25	1,79	7,67	4,03
(C ₁₇ H ₁₄ Br ₂ Cl ₂ MoN ₄ O ₅ S)	(28,64)	(1,98)	(7,86)	(4,50)
[MoO ₂ (HL ²)Piridin]	32,01	1,68	9,24	4,22
(C ₂₀ H ₁₃ Br ₂ Cl ₂ MoN ₅ O ₄ S)	(32,20)	(1,76)	(9,39)	(4,30)
[MoO ₂ (HL ²)DMSO]	27,48	1,76	6,93	8,36
(C ₁₇ H ₁₄ Br ₂ Cl ₂ MoN ₄ O ₅ S ₂)	(27,40)	(1,89)	(7,52)	(8,61)
[MoO ₂ (HL ²)(Metanol)(DMF)]	29,44	2,32	8,96	3,87
(C ₁₉ H ₁₉ Br ₂ Cl ₂ MoN ₅ O ₆ S)	(29,56)	(2,48)	(9,07)	(4,15)
[MoO ₂ (HL ³)Metanol]	30,59	1,66	9,08	4,94
(C ₁₆ H ₁₂ Cl ₄ MoN ₄ O ₅ S)	(31,50)	(1,98)	(9,18)	(5,26)
[MoO ₂ (HL ³)Etanol]	32,02	2,17	8,49	5,01
(C ₁₇ H ₁₄ Cl ₄ MoN ₄ O ₅ S)	(32,71)	(2,26)	(8,98)	(5,14)
[MoO ₂ (HL ³)Piridin]	36,21	1,79	10,37	4,51
(C ₂₀ H ₁₃ Cl ₄ MoN ₅ O ₄ S)	(36,55)	(1,99)	(10,66)	(4,88)
[MoO ₂ (HL ³)DMSO]	31,06	2,16	8,29	9,35
(C ₁₇ H ₁₄ Cl ₄ MoN ₄ O ₅ S ₂)	(31,12)	(2,15)	(8,54)	(9,77)
[MoO ₂ (HL ³)(Metanol)(DMF)]	33,48	2,70	11,33	4,88
(C ₁₉ H ₁₉ Cl ₄ MoN ₅ O ₆ S)	(33,40)	(2,80)	(10,25)	(4,69)

4.3. LİGANDLARIN VE KOMPLEKSLERİN IR VERİLERİ

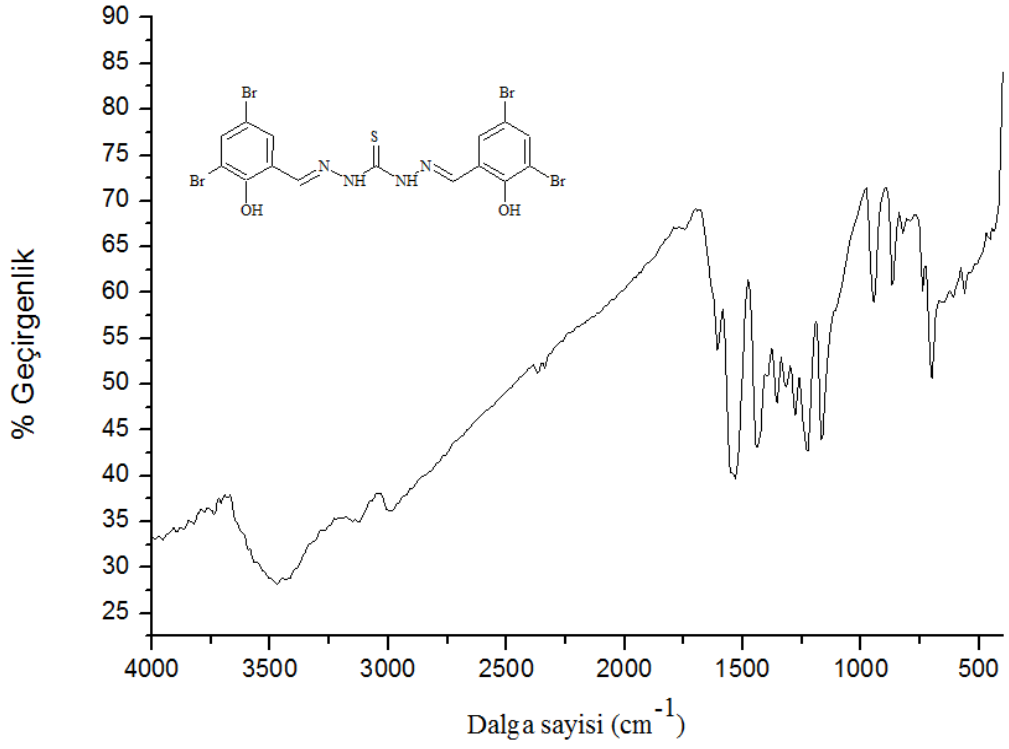
Ligandların ve komplekslerin IR spektrumları, 400-4000 cm^{-1} dalga sayısı arasında KBr ile seyreltme yapılarak yüksek basınçta hazırlandı. Katı formda elde edilen ligandlar ve komplekslerin IR spektrumları 1 mg kadar bileşik, kurutulmuş yaklaşık 100 mg KBr ile tablet haline getirilerek alındı.

4.3.1. Ligandların IR Spektrumları

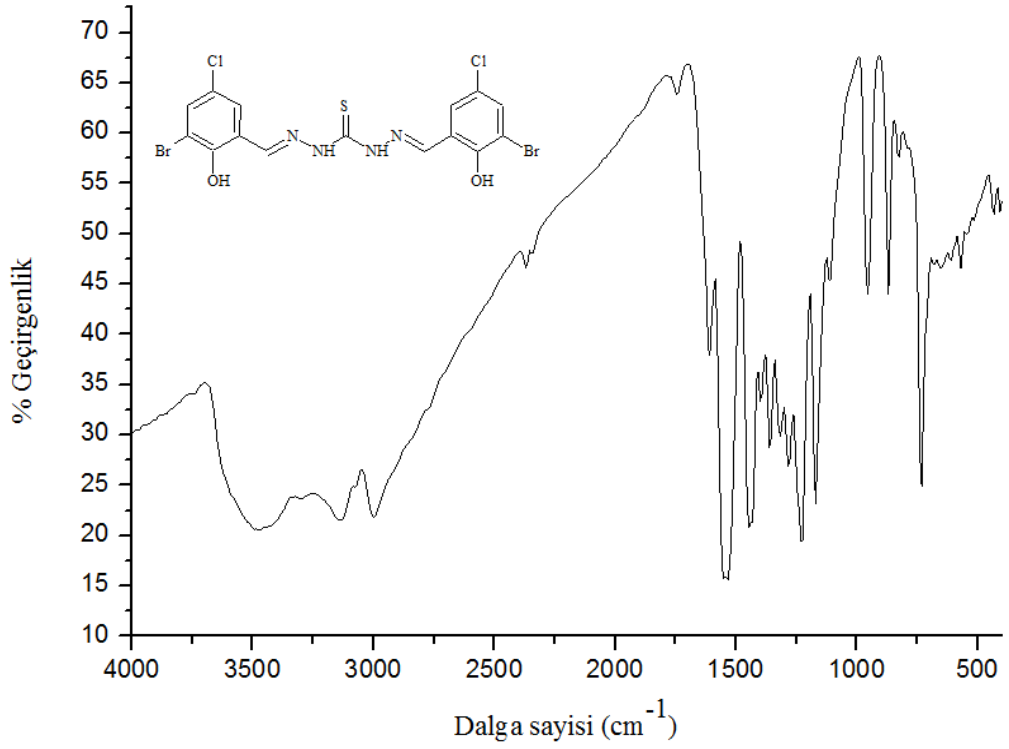
Ligandların KBr kullanılarak elde edilen infrared spektrumları Şekil 4.14-4.16'da, bazı karakteristik bandlar ise Tablo 4.5 de verildi.

Tablo 4.5: Ligandların bazı karakteristik IR değerleri.

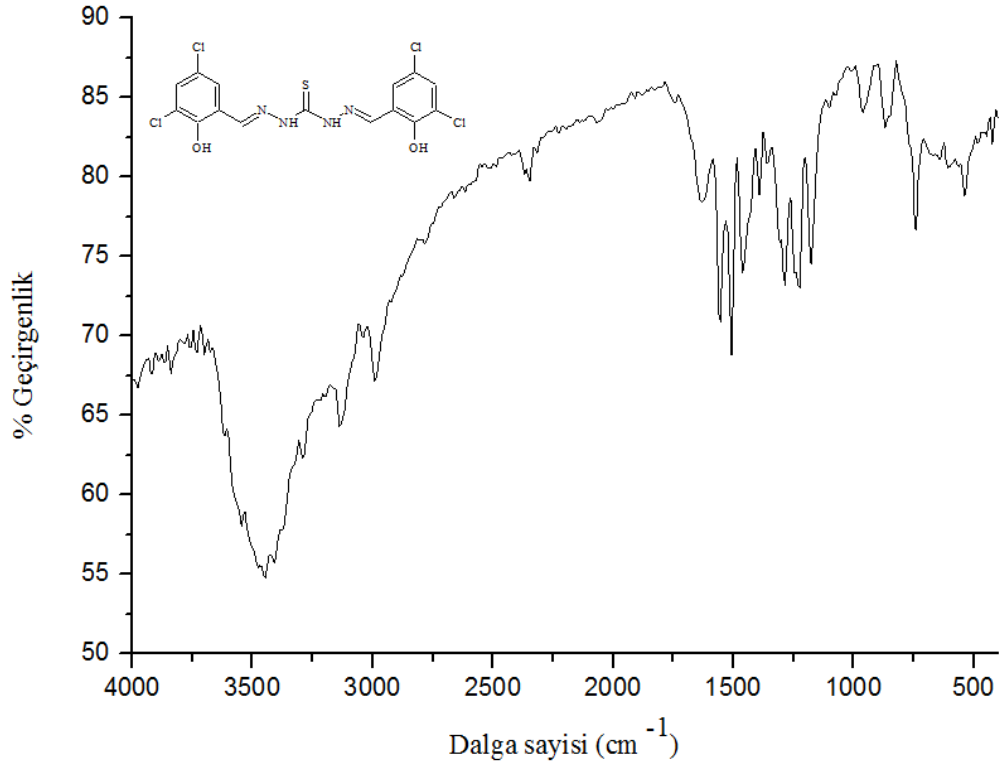
Bileşik	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{NH-C=S})$
H_3L^1	3461	3138	1607	1361
H_3L^2	3476	3146	1607	1392
H_3L^3	3446	3130	1630	1353



Şekil 4.14: H_3L^1 ligandının IR spektrumu.



Şekil 4.15: H_3L^2 ligandının IR spektrumu.



Şekil 4.16: H₃L³ ligandının IR spektrumu.

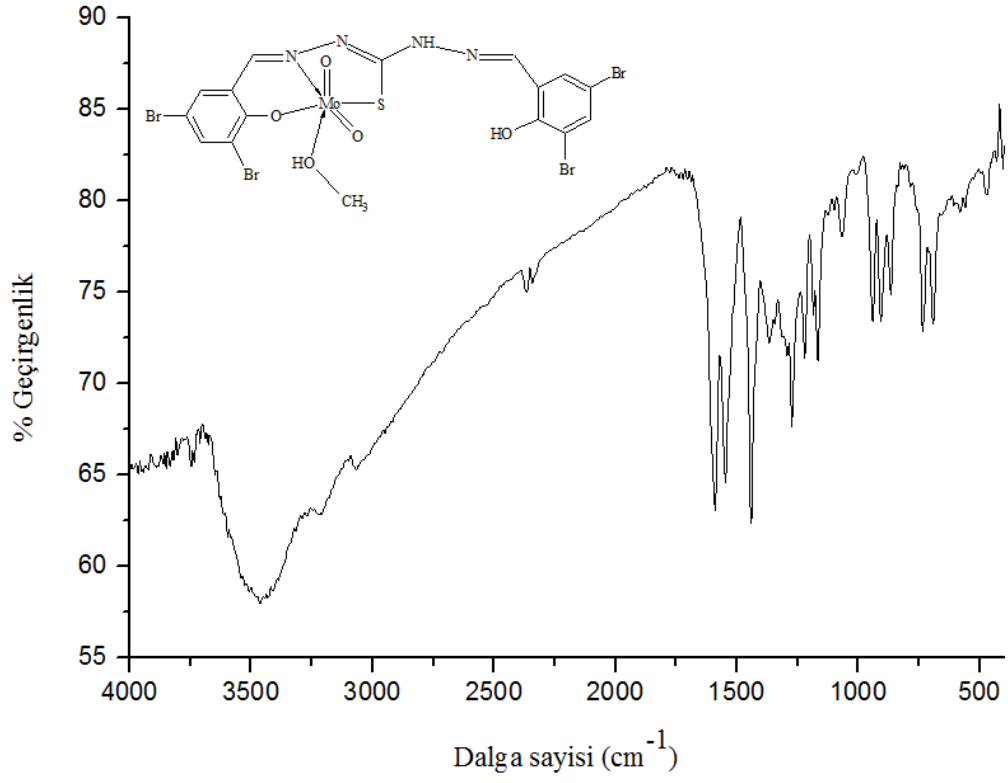
4.3.2. Komplekslerin IR Spektrumları

Mo(VI) komplekslerinin KBr kullanılarak elde edilen infrared spektrumları Şekil 4.17-4.32’de, bazı karakteristik bandlar ise Tablo 4.6’da verildi.

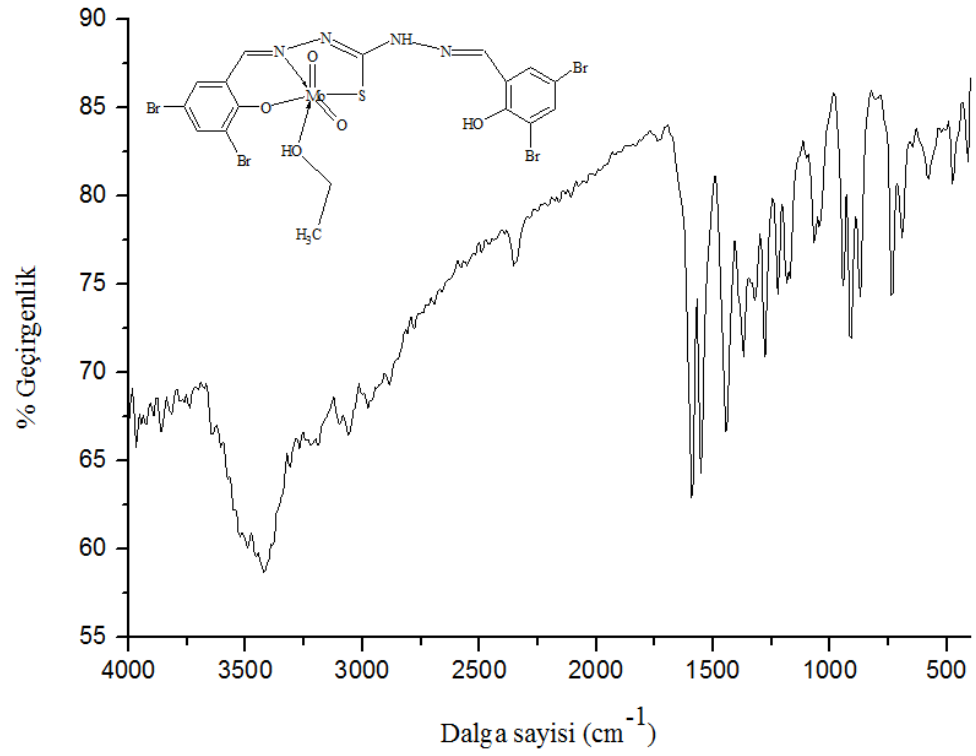
Tablo 4.6: Komplekslerin bazı karakteristik IR değerleri.

Bileşik	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{NH-C=S})$	$\nu(\text{C-S})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=O}_{\text{DMF}})$	$\nu(\text{S=O}_{\text{DMSO}})$	$\nu(\text{MoO}_2)$ asym, sym
[MoO ₂ (HL ¹)Metanol]	3464	3218	3068	-	1066	1589	-	-	942, 908
[MoO ₂ (HL ¹)Etanol]	3423	3192	3061/2976	-	1061	1592	-	-	946, 907
[MoO ₂ (HL ¹)Bütanol]	3484	3207	3076/2953	-	1069	1592	-	-	938, 907
[MoO ₂ (HL ¹)Piridin]	3430	3269	3076	-	1061	1592	-	-	930, 900
[MoO ₂ (HL ¹)DMSO]	3438	3215	2992	-	DMSO ile örtüşme	1592	-	1030	953, 900
[MoO ₂ (HL ¹)(Metanol)(DMF)]	3449	3172	3068/ 2971	-	1069	1608	1643	-	939, 908
[MoO ₂ (HL ²)Metanol]	3469	3207	3069	-	1069	1592	-	-	946, 907

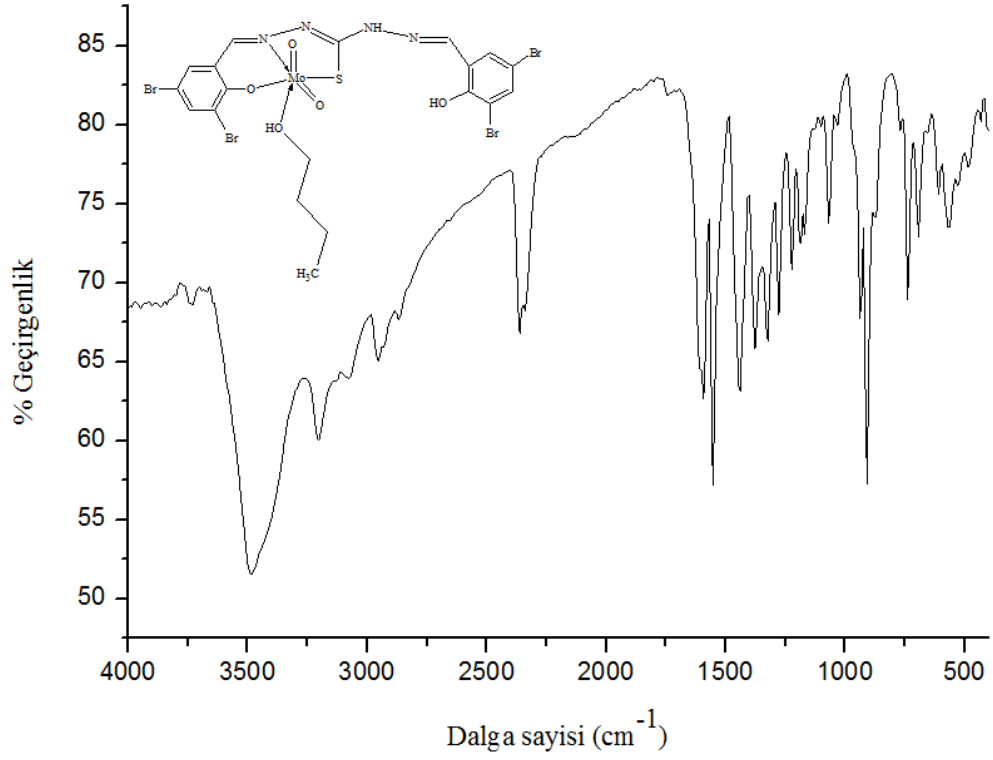
[MoO₂(HL²)Etanol]	3438	3207	3069/ 2984	-	1069	1592	-	-	946, 907
[MoO₂(HL²)Piridin]	3446	3261	3076	-	1069	1592	-	-	930, 900
[MoO₂(HL²)DMSO]	3438	3238	2992	-	DMSO ile örtüşme	1592	-	1053	938, 907
[MoO₂(HL²)(Metanol)(DMF)]	3430	3261	3076/ 2930	-	1069	1615	1646	-	946, 907
[MoO₂(HL³)Metanol]	3438	3223	3069	-	1069	1600	-	-	946, 907
[MoO₂(HL³)Etanol]	3446	3207	3076/ 2969	-	1069	1600	-	-	946, 907
[MoO₂(HL³)Piridin]	3469	3223	3069	-	1061	1600	-	-	930, 900
[MoO₂(HL³)DMSO]	3430	3225	3000	-	DMSO ile örtüşme	1600	-	1053	938, 907
[MoO₂(HL³)(Metanol)(DMF)]	3468	3206	3068/ 2929	-	1069	1605	1643	-	939, 908



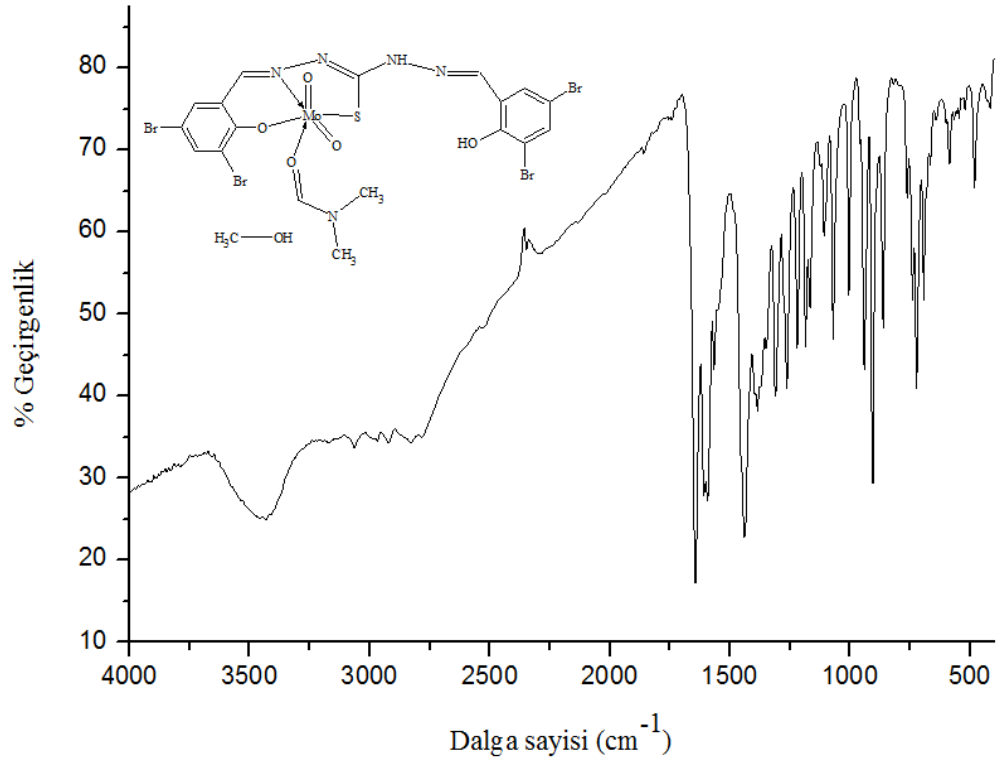
Şekil 4.17: [MoO₂(HL)¹Metanol] kompleksinin IR spektrumu.



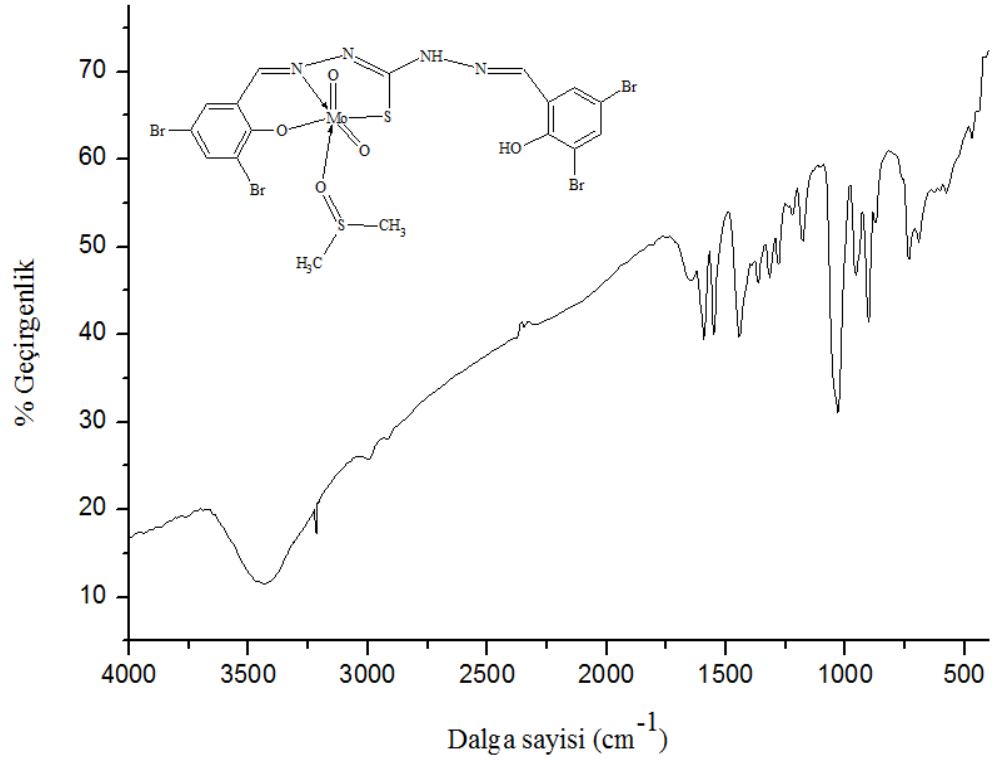
Şekil 4.18: [MoO₂(HL)¹Etanol] kompleksinin IR spektrumu.



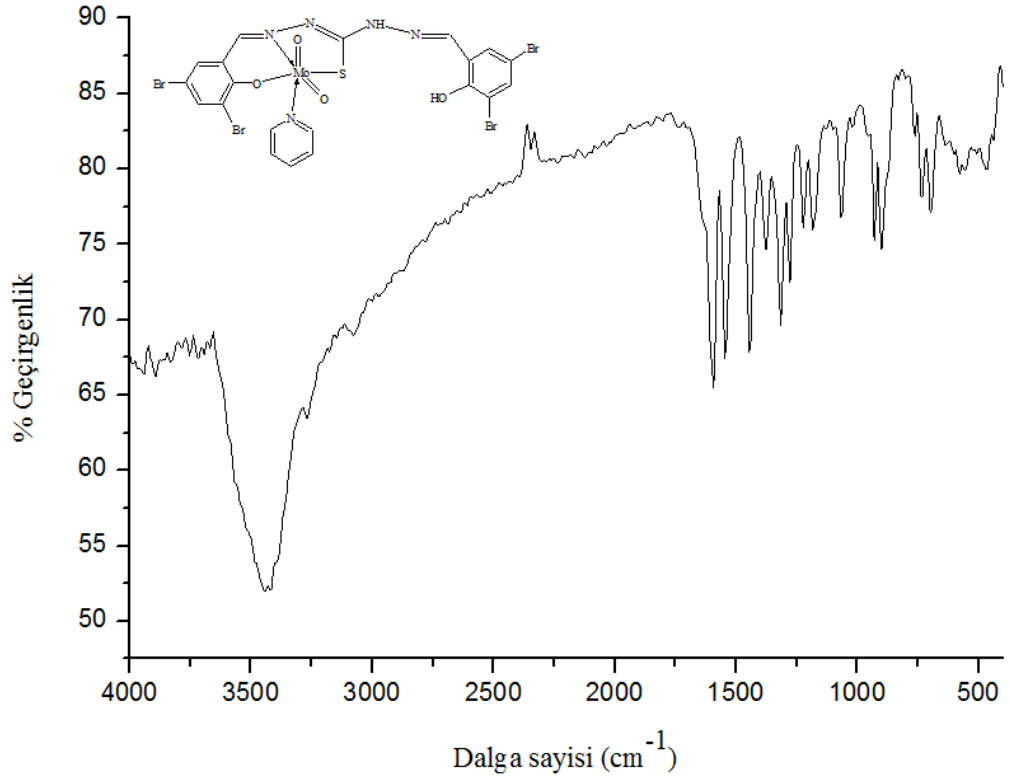
Şekil 4.19: [MoO₂(HL¹)Bütanol] kompleksinin IR spektrumu.



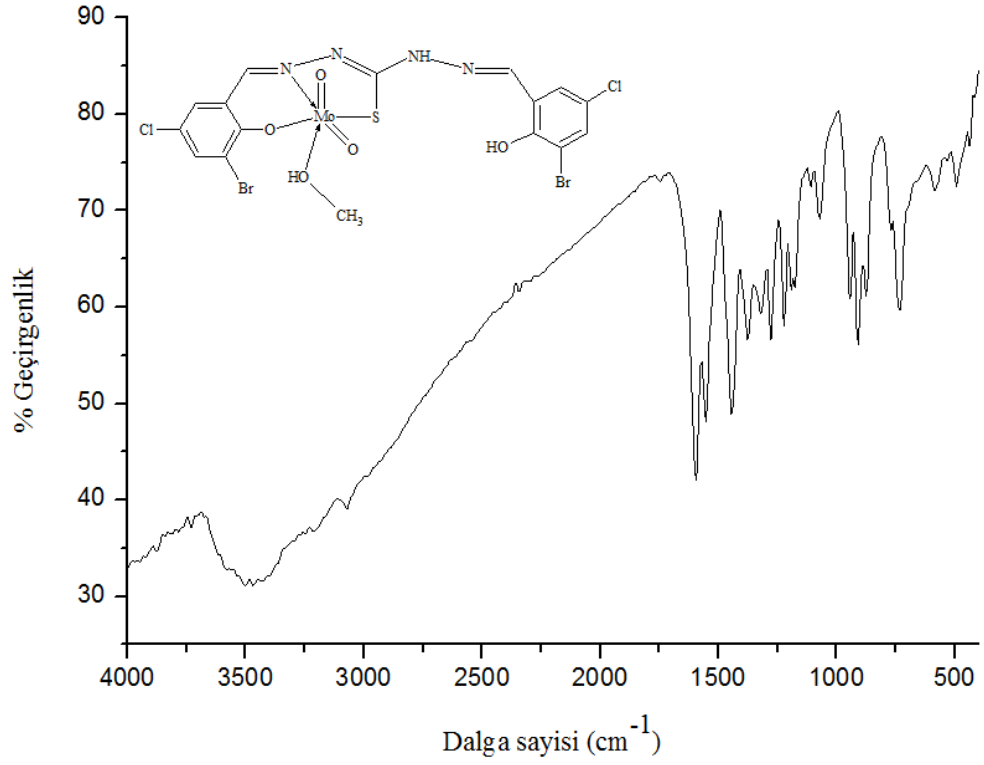
Şekil 4.20: [MoO₂(HL¹)(Metanol)(DMF)] kompleksinin IR spektrumu.



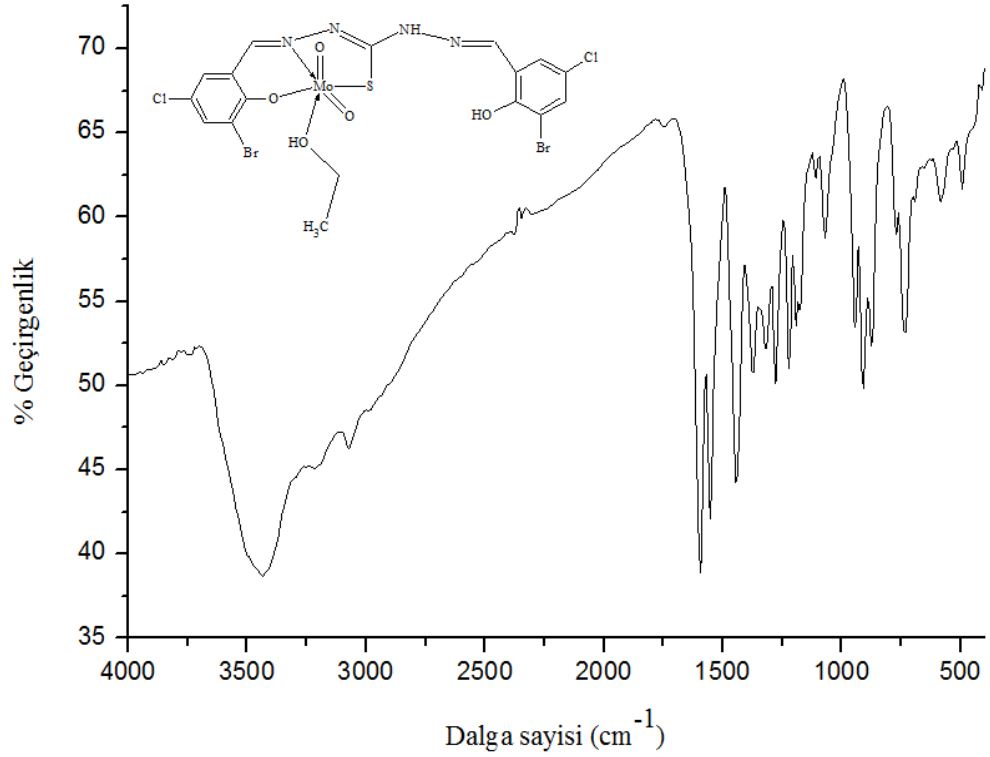
Şekil 4.21: $[\text{MoO}_2(\text{HL}^1)\text{DMSO}]$ kompleksinin IR spektrumu.



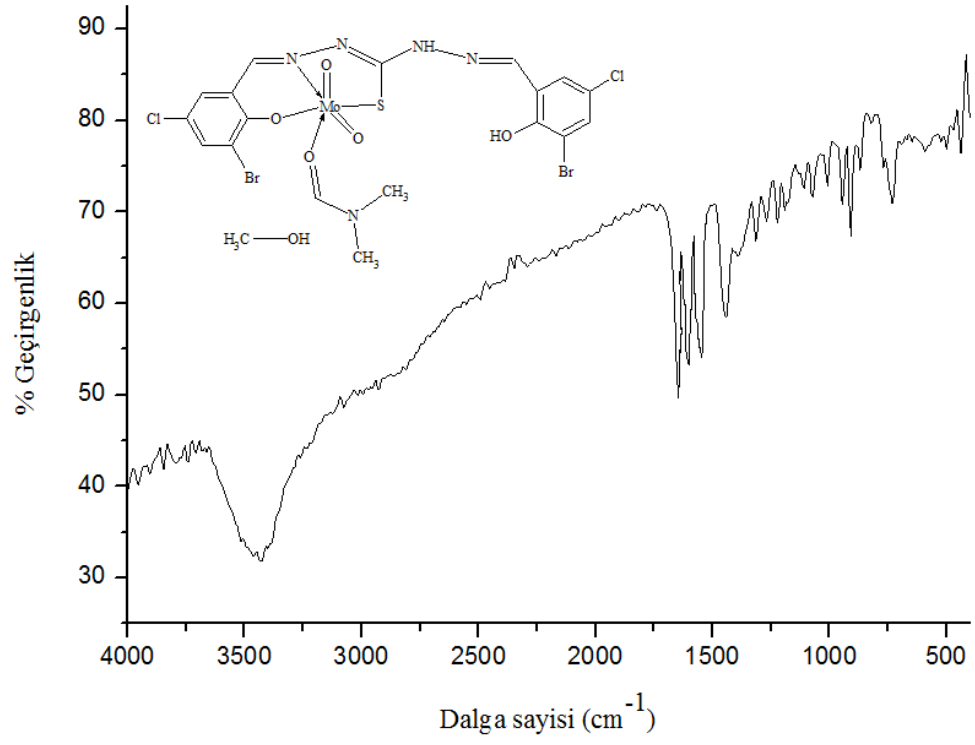
Şekil 4.22: $[\text{MoO}_2(\text{HL}^1)\text{Piridin}]$ kompleksinin IR spektrumu.



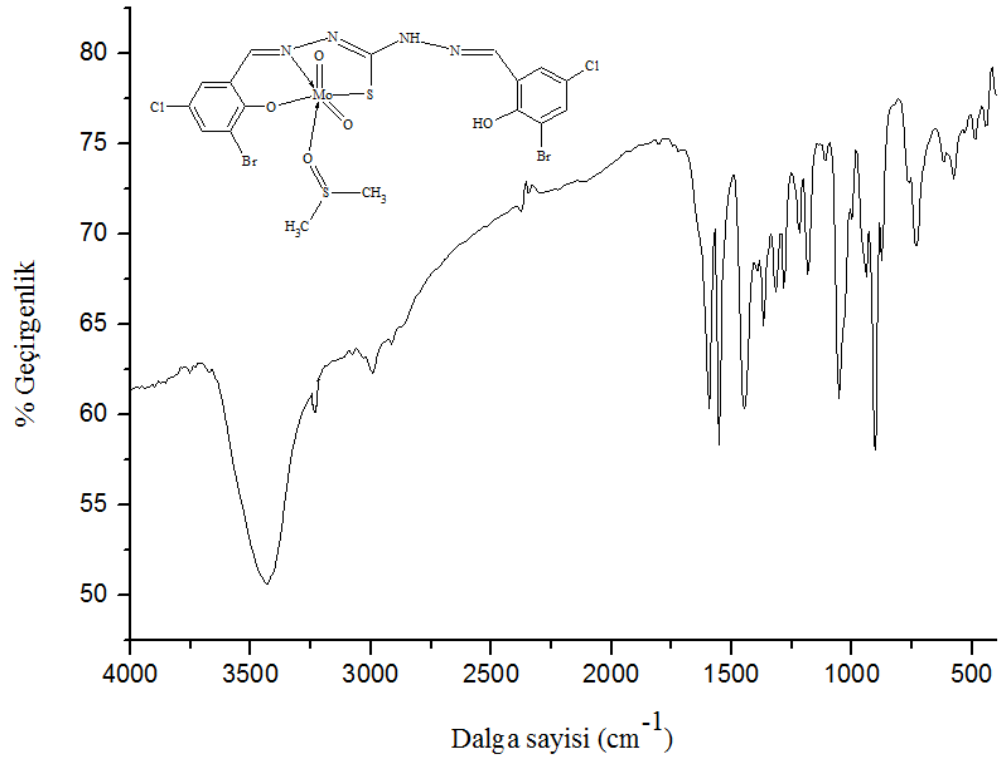
Şekil 4.23: [MoO₂(HL²)Metanol] kompleksinin IR spektrumu.



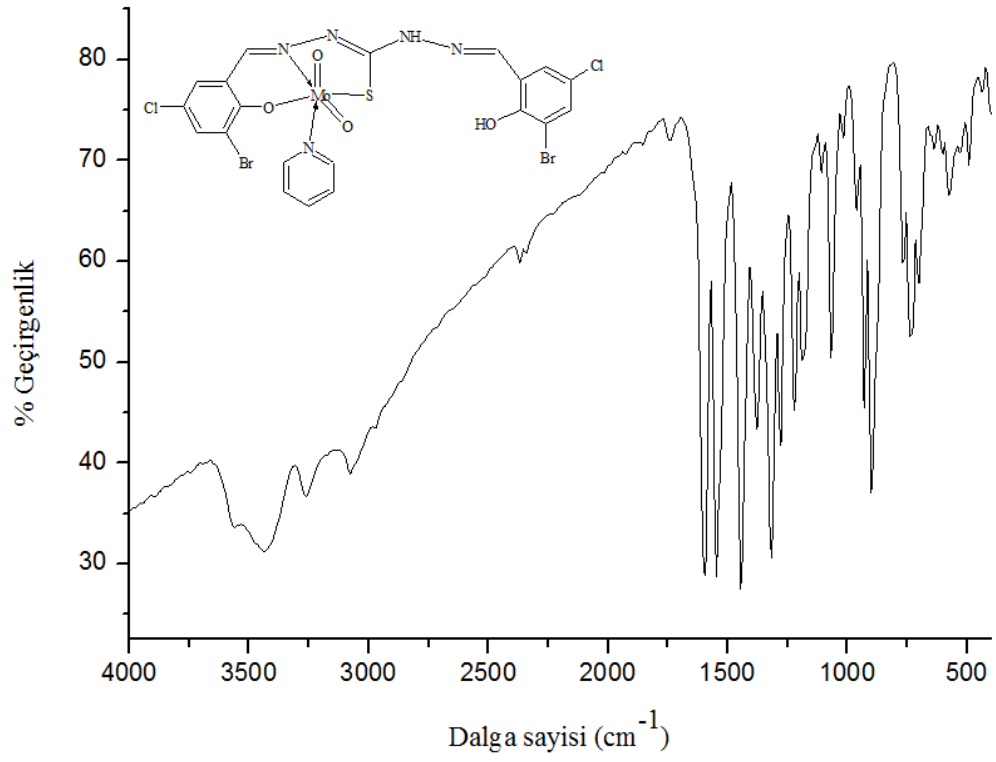
Şekil 4.24: [MoO₂(HL²)Etanol] kompleksinin IR spektrumu.



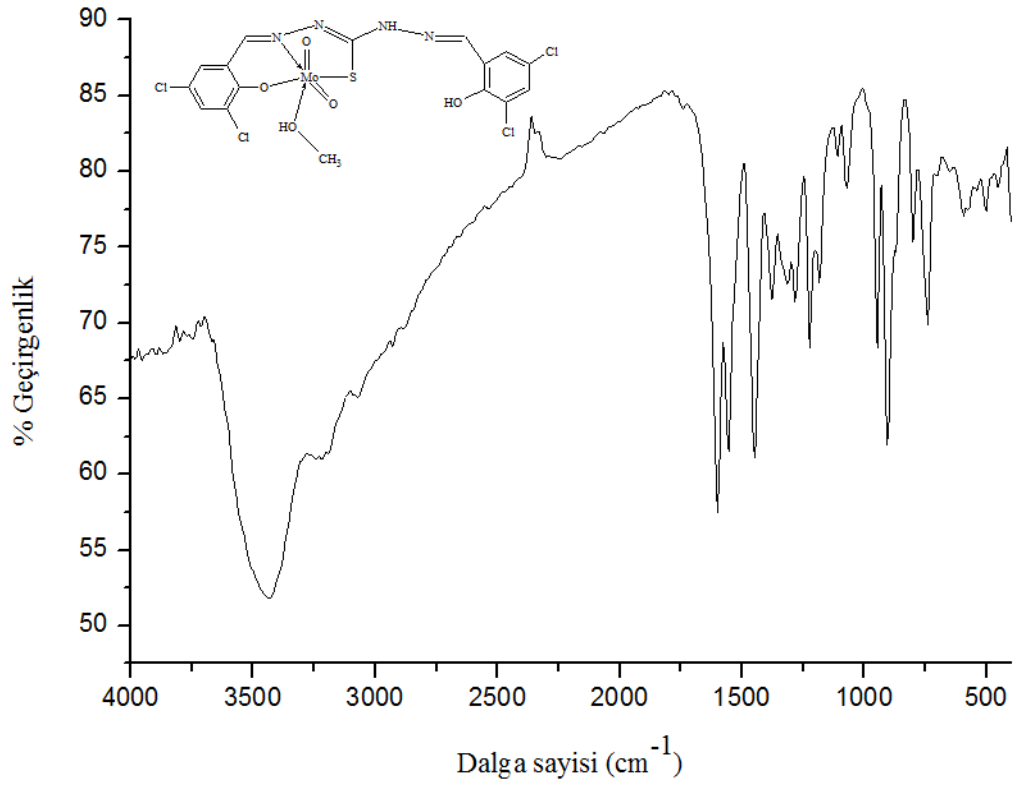
Şekil 4.25: $[\text{MoO}_2(\text{HL}^2)(\text{Metanol})(\text{DMF})]$ kompleksinin IR spektrumu.



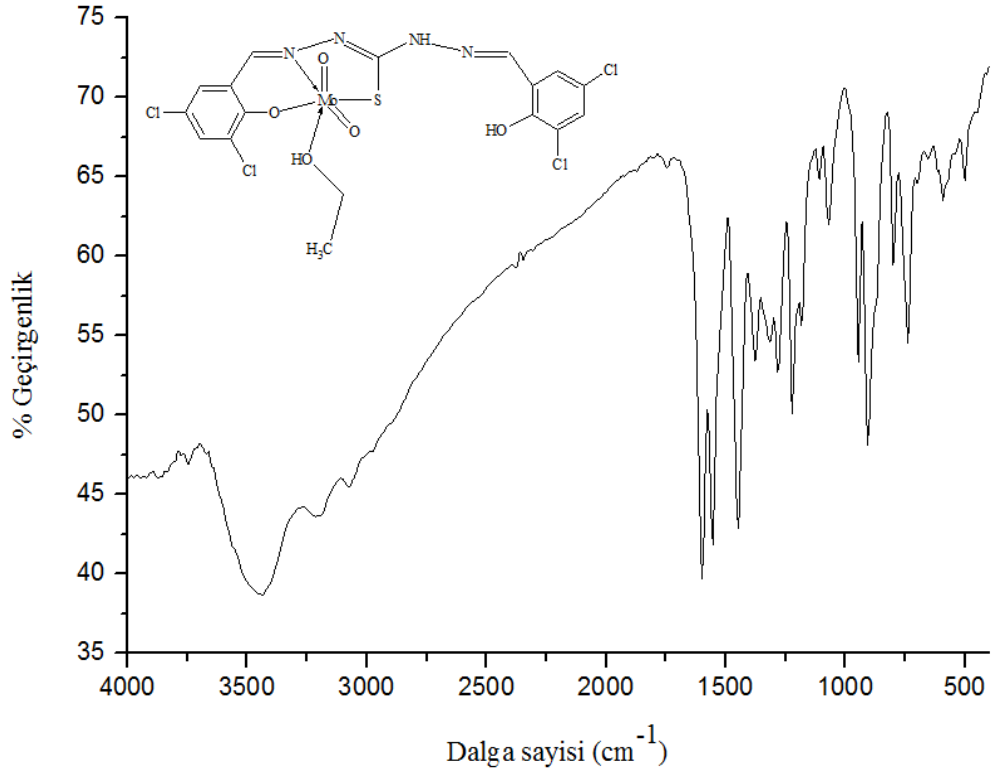
Şekil 4.26: $[\text{MoO}_2(\text{HL}^2)\text{DMSO}]$ kompleksinin IR spektrumu.



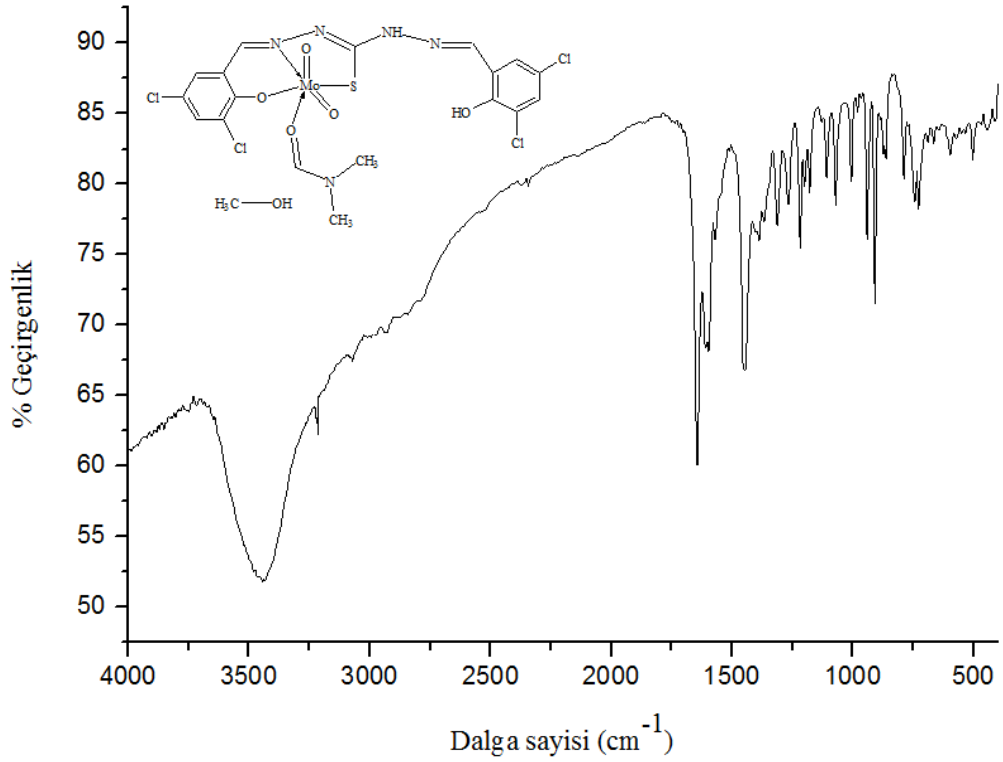
Şekil 4.27: [MoO₂(HL²)Piridin] kompleksinin IR spektrumu.



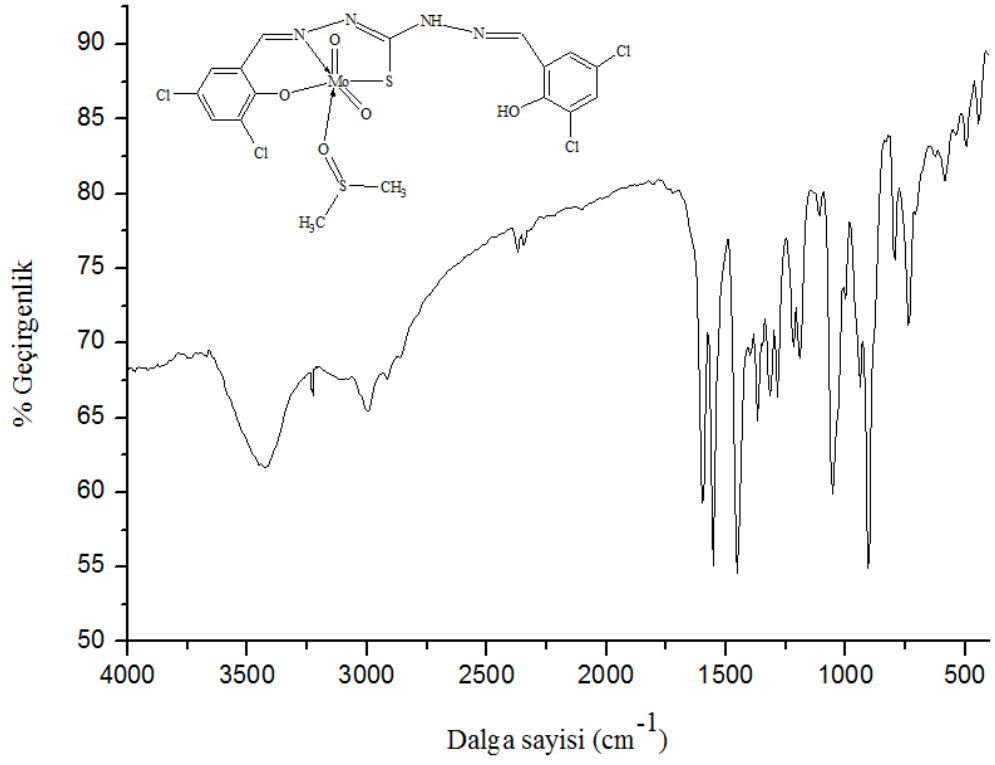
Şekil 4.28: [MoO₂(HL³)Metanol] kompleksinin IR spektrumu.



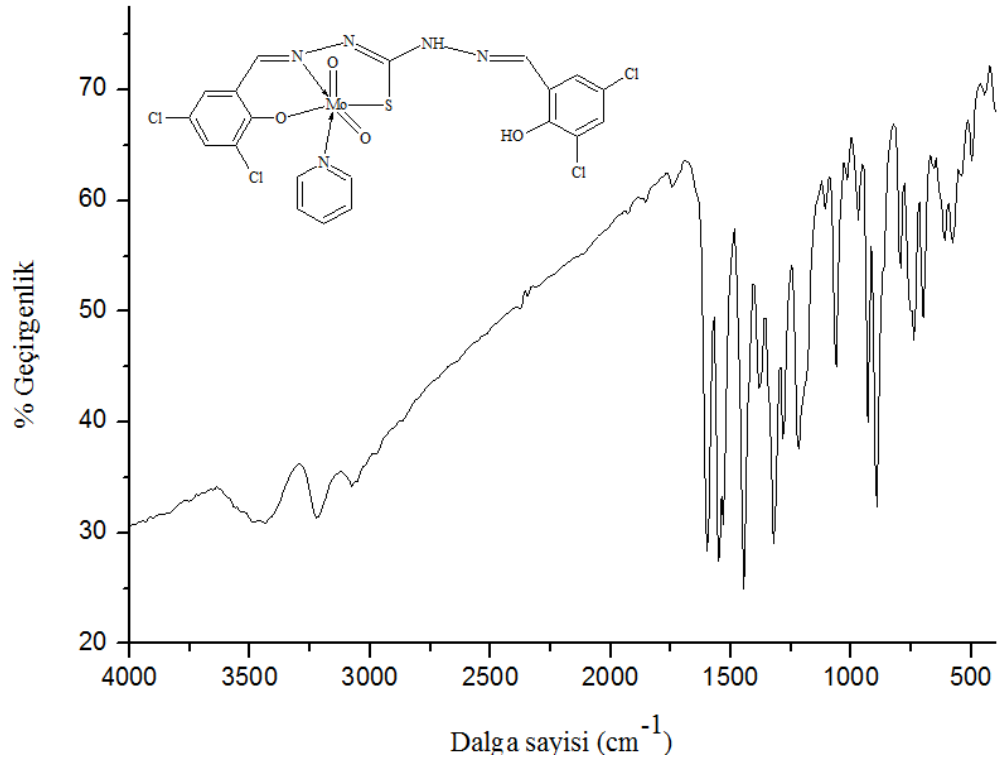
Şekil 4.29: [MoO₂(HL)³Etanol] kompleksinin IR spektrumu.



Şekil 4.30: [MoO₂(HL)³(Metanol)(DMF)] kompleksinin IR spektrumu.



Şekil 4.31: $[\text{MoO}_2(\text{HL}^3)\text{DMSO}]$ kompleksinin IR spektrumu.

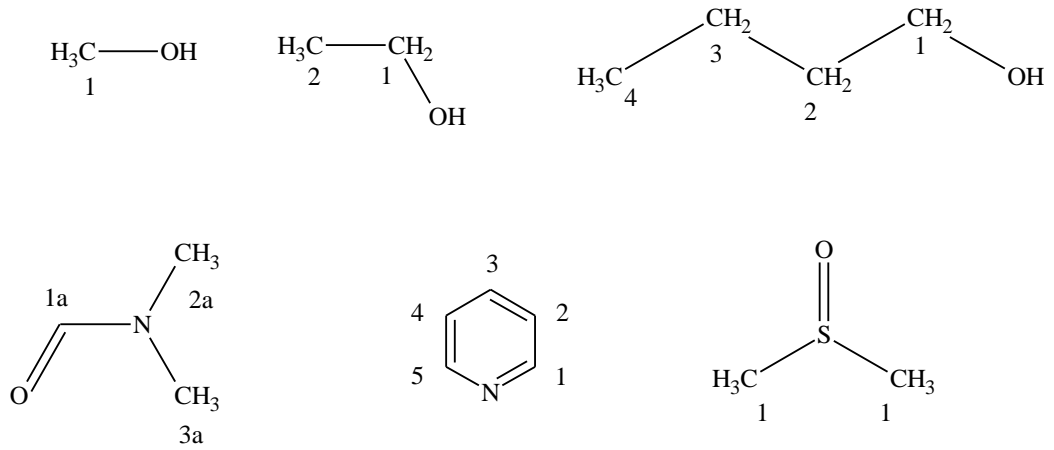


Şekil 4.32: $[\text{MoO}_2(\text{HL}^3)\text{Piridin}]$ kompleksinin IR spektrumu.

4.4. LİGANDLARIN VE KOMPLEKSLERİN ¹H-NMR VERİLERİ

Ligandlar ve komplekslerin ¹H-NMR spektrumları DMSO-d₆ içinde alındı. Spektrum verileri Tablo 4.7-4.9 ve Şekil 4.33-4.49’da verildi.

Molibdene bağlanan çözücülerin numaralandırılmış protonları aşağıda gösterilmiştir.



Tablo 4.7: H₃L¹ ligandı ve komplekslerinin ¹H-NMR verileri.

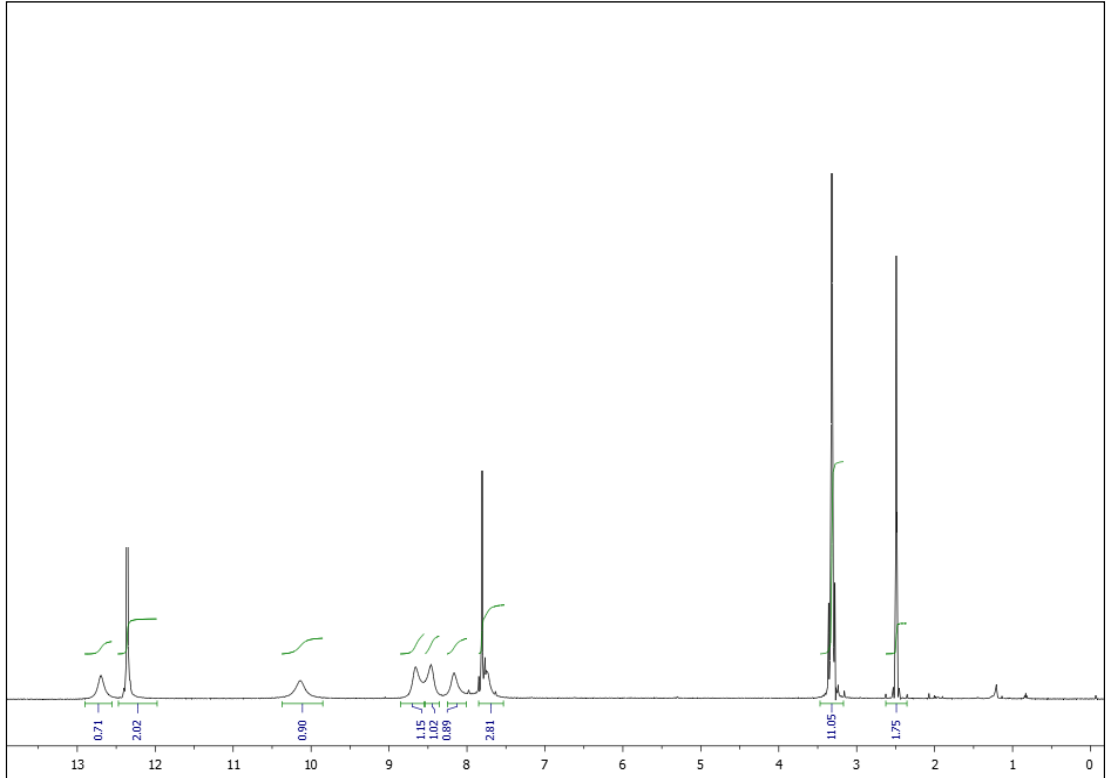
Bileşik	-OH	-NH-	-CH=N-	Aromatik H	Alkol OH	1	2	3	4	5	1a	2a	3a
H ₃ L ¹	12.35 s (2H)	12.70 s (1H) 10.13 s (1H)	8.66 s (1H) 8.46 s (1H)	8.16-7.80 m (4H)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
[MoO ₂ (HL ¹)Metanol]	12.36 s (1H)	11.70 s (1H)	8.69 s (1H) 8.24 s (1H)	8.02-7.71 m (4H)	4.06 s (1H)	3.16 d (3H)	-	-	-	-	-	-	-
[MoO ₂ (HL ¹)Etanol]	12.43 s (1H)	11.70 s (1H)	8.69 s (1H) 8.25 s (1H)	8.02-7.72 m (4H)	4.31 t (1H)	3.43 q (2H)	1.06 t (3H)	-	-	-	-	-	-
[MoO ₂ (HL ¹)Butanol]	12.42 s (1H)	11.69 s (1H)	8.69 s (1H) 8.24 s (1H)	8.01-7.72 m (4H)	4.27 t (1H)	3.38 m (2H)	1.38 m (2H)	1.27 m (2H)	0.85 t (3H)	-	-	-	-
[MoO ₂ (HL ¹)Piridin]	12.44 s (1H)	11.86 s (1H)	8.66 s (1H) 8.24 s (1H)	8.00-7.70 m (4H)	-	8.56 d (1H)	7.77 m (1H)	7.38 m (1H)	7.77 m (1H)	8.56 d (1H)	-	-	-
[MoO ₂ (HL ¹)(Metanol)(DMF)]	12.45 s (1H)	11.70 s (1H)	8.70 s (1H) 8.24 s (1H)	8.02-7.72 m (4H)	4.06 s (1H)	3.16 d (3H)	-	-	-	-	7.94 s (1H)	2.88 s (3H)	2.72 s (3H)

Tablo 4.8: H₃L² ligandı ve komplekslerinin ¹H-NMR verileri.

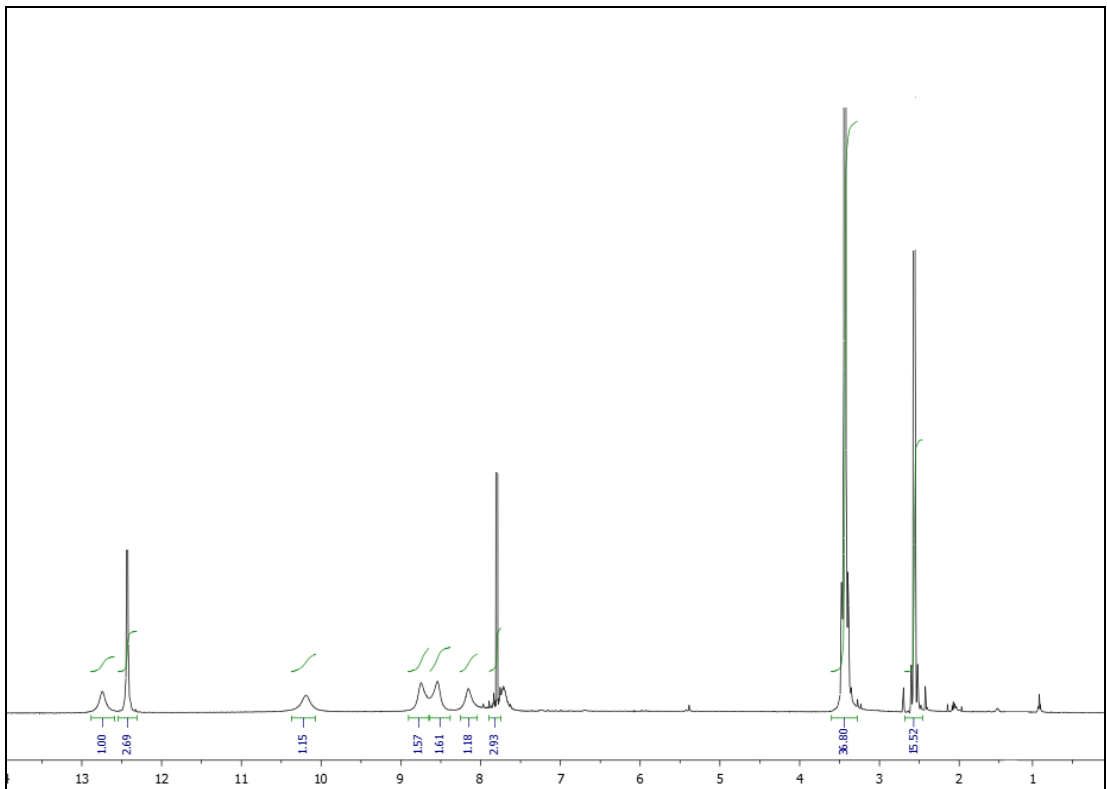
Bileşik	-OH	-NH-	-CH=N-	Aromatik H	Alkol OH	1	2	3	4	5	1a	2a	3a
H ₃ L ²	12.43 s (2H)	12.74 s (1H) 10.19 s (1H)	8.75 s (1H) 8.54 s (1H)	8.15-7.80 m (4H)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
[MoO ₂ (HL ²)Metanol]	12.43 s (1H)	11.74 s (1H)	8.77 s (1H) 8.32 s (1H)	7.96- 7.68 m (4H)	4.12 q (1H)	3.20 d (3H)	-	-	-	-	-	-	-
[MoO ₂ (HL ²)Etanol]	12.42 s (1H)	11.67 s (1H)	8.70 s (1H) 8.25 s (1H)	7.90-7.61 m (4H)	4.31 t (1H)	3.43 q (2H)	1.05 t (3H)	-	-	-	-	-	-
[MoO ₂ (HL ²)Piridin]	12.42 s (1H)	11.69 s (1H)	8.69 s (1H) 8.25 s (1H)	7.90-7.60 m (4H)	-	8.56 d (1H)	7.77 m (1H)	7.37 m (1H)	7.77 m (1H)	8.56 d (1H)	-	-	-
[MoO ₂ (HL ²)(Metanol)(DMF)]	12.43 s (1H)	11.68 s (1H)	8.70 s (1H) 8.25 s (1H)	7.90-7.61 m (4H)	4.06 q (1H)	3.16 d (3H)	-	-	-	-	7.94 s (1H)	2.88 s (3H)	2.72 s (3H)

Tablo 4.9: H₃L³ ligandı ve komplekslerinin ¹H-NMR verileri.

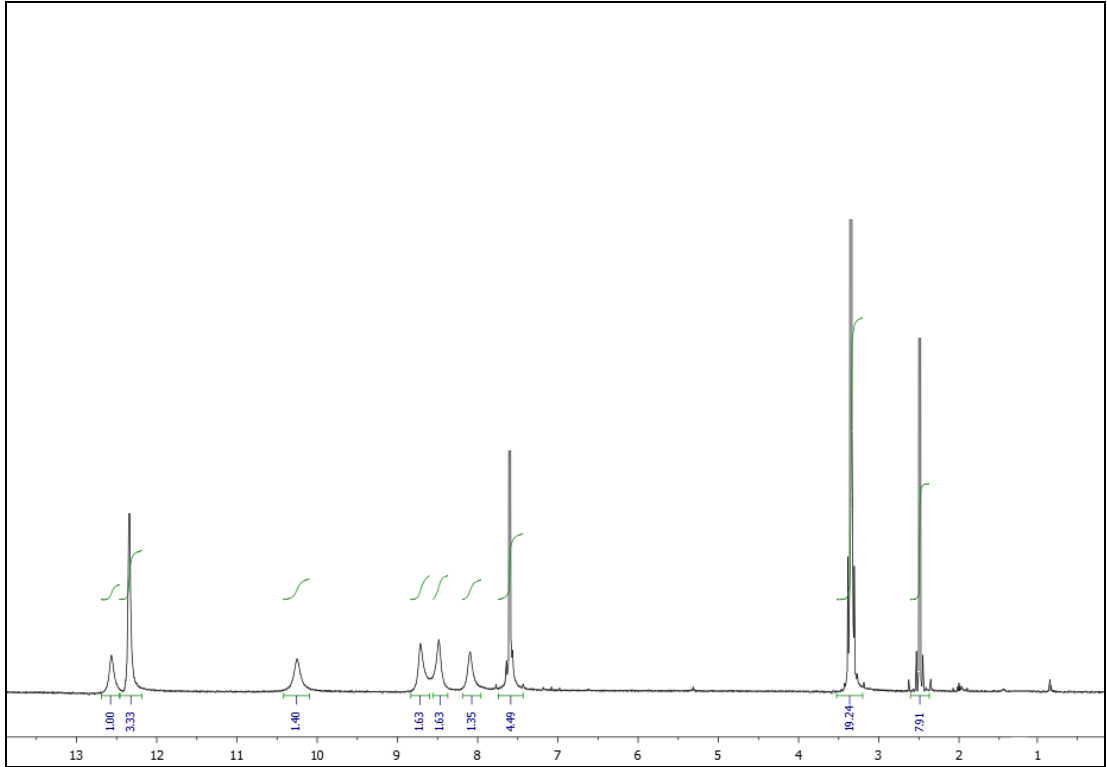
Bileşik	-OH	-NH-	-CH=N-	Aromatik H	Alkol OH	1	2	3	4	5	1a	2a	3a
H ₃ L ³	12.34 s (2H)	12.56 s (1H) 10.25 s (1H)	8.71 s (1H) 8.48 s (1H)	8.09-7.60 m (4H)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
[MoO ₂ (HL ³)Metanol]	12.42 s (1H)	11.50 s (1H)	8.69 s (1H) 8.27 s (1H)	7.86-7.57 m (4H)	4.10 s (1H)	3.17 d (3H)	-	-	-	-	-	-	-
[MoO ₂ (HL ³)Etanol]	12.41 s (1H)	11.52 s (1H)	8.70 s (1H) 8.28 s (1H)	7.86-7.58 m (4H)	4.31 t (1H)	3.44 q (2H)	1.04 t (3H)	-	-	-	-	-	-
[MoO ₂ (HL ³)Piridin]	12.42 s (1H)	11.53 s (1H)	8.69 s (1H) 8.28 s (1H)	7.86-7.57 m (4H)	-	8.57 d (1H)	7.78 m (1H)	7.37 m (1H)	7.78 m (1H)	8.57 d (1H)	-	-	-
[MoO ₂ (HL ³)(Metanol)(DMF)]	12.41 s (1H)	11.51 s (1H)	8.70 s (1H) 8.28 s (1H)	7.86-7.58 m (4H)	4.05 q (1H)	3.16 d (3H)	-	-	-	-	7.94 s (1H)	2.88 s (3H)	2.72 s (3H)
[MoO ₂ (HL ³)DMSO]	12.43 s (1H)	11.49 s (1H)	8.70 s (1H) 8.27 s (1H)	7.86-7.58 m (4H)	-	3.31 m	-	-	-	-	-	-	-



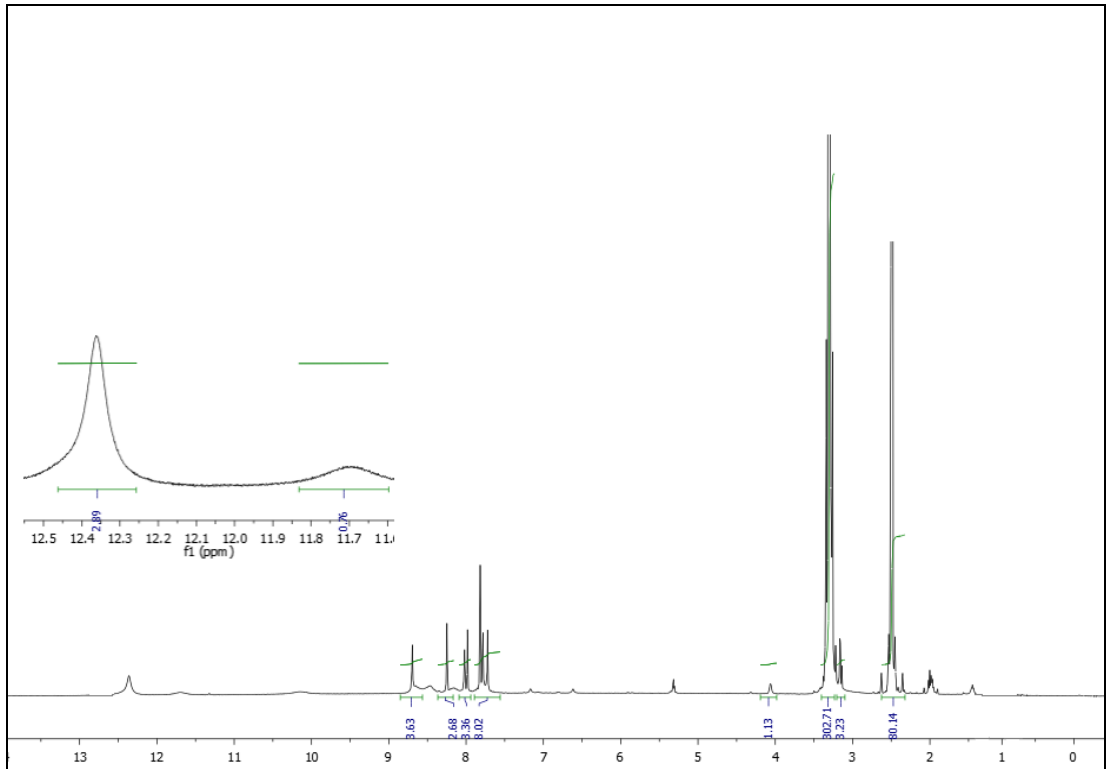
Şekil 4.33: H_3L^1 ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



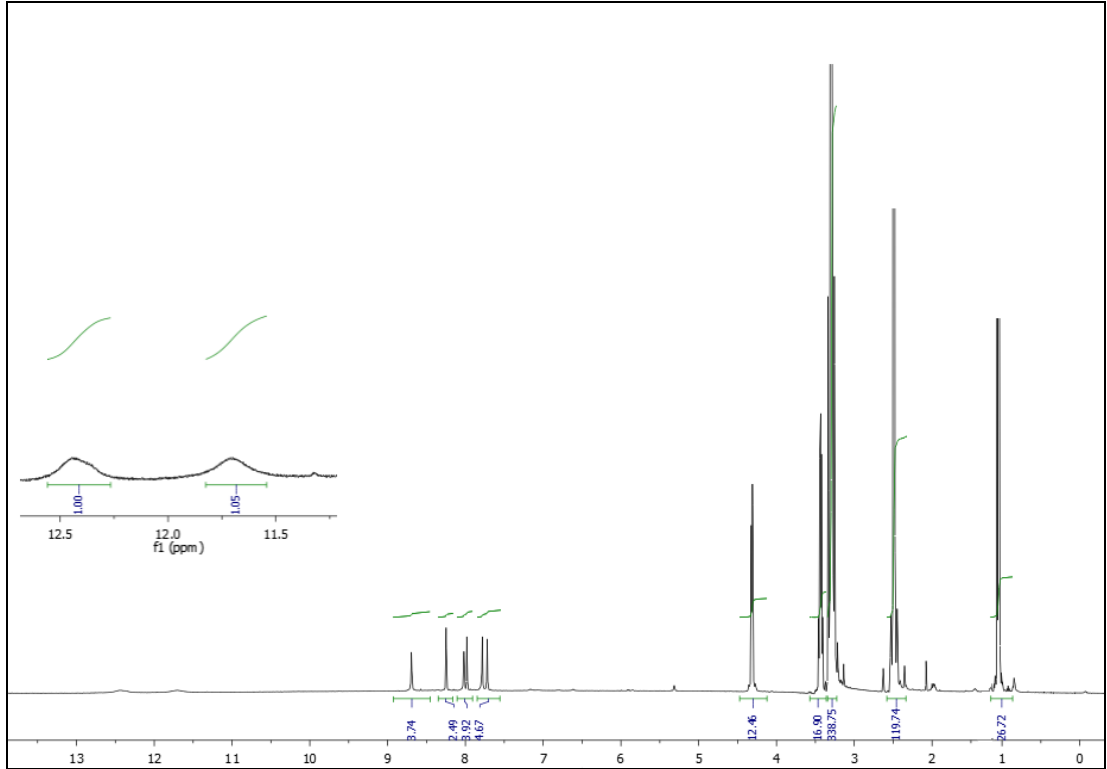
Şekil 4.34: H_3L^2 ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



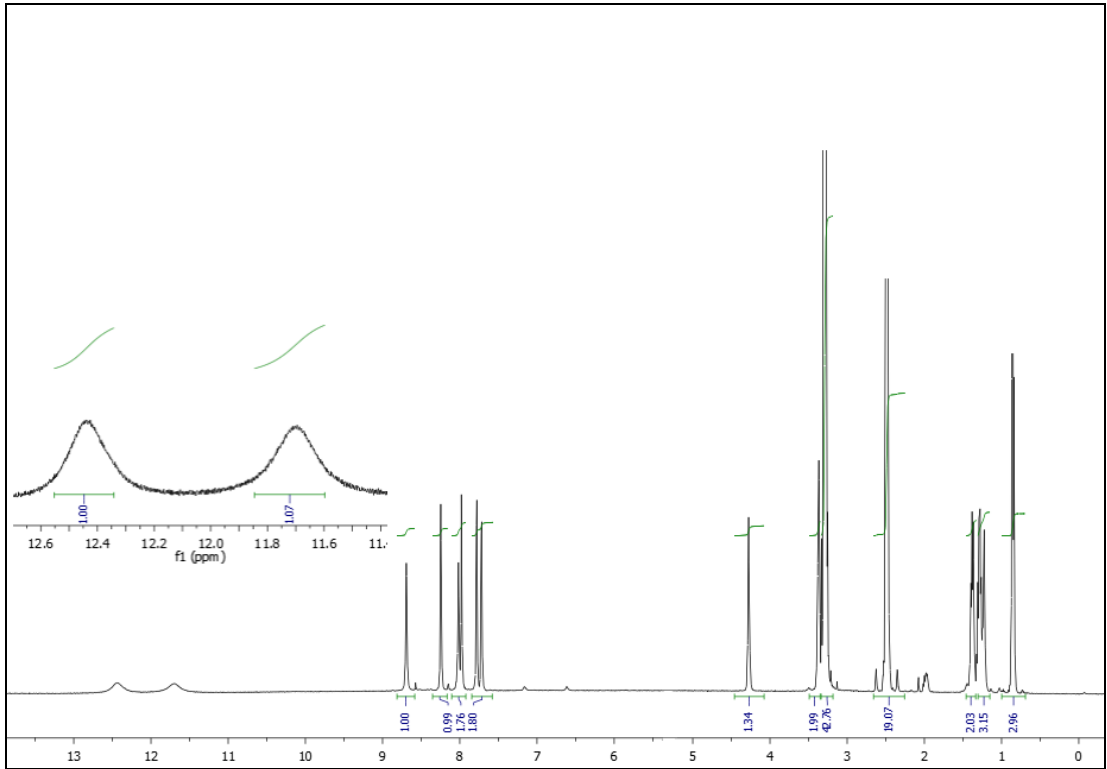
Şekil 4.35: H_3L^3 ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



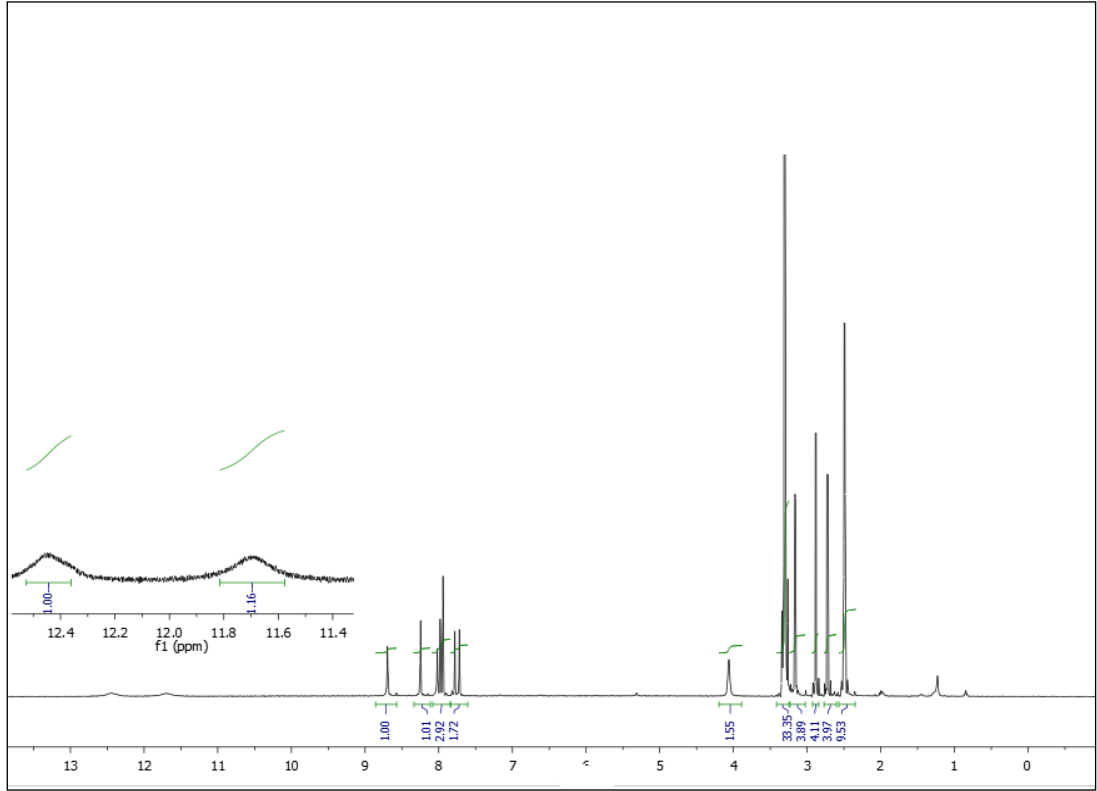
Şekil 4.36: $[\text{MoO}_2(\text{HL}^1)\text{Metanol}]$ kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



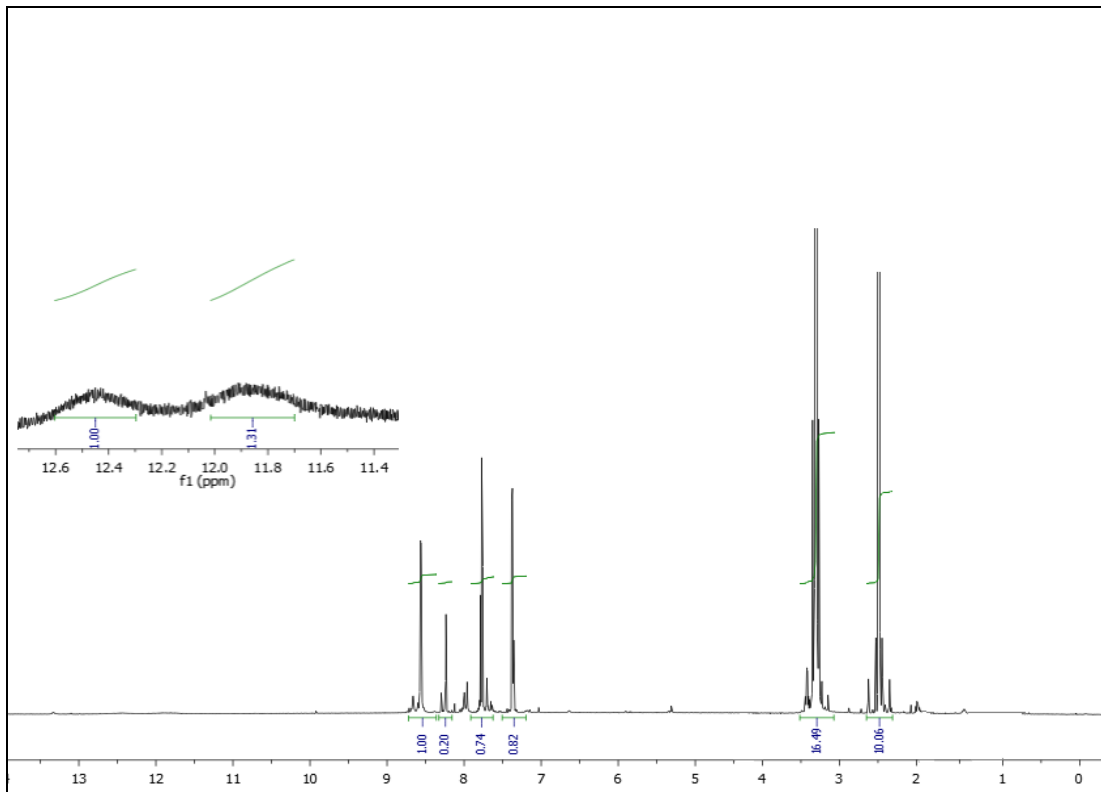
Şekil 4.37: $[\text{MoO}_2(\text{HL}^1)\text{Etanol}]$ kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



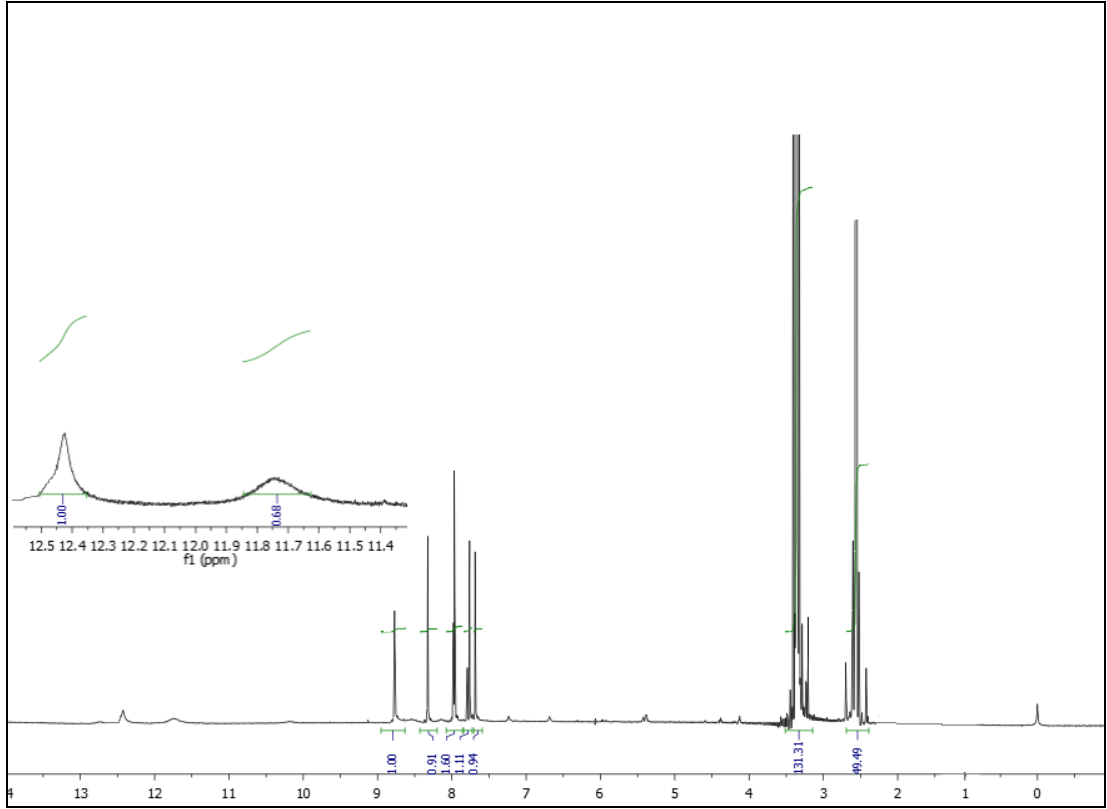
Şekil 4.38: $[\text{MoO}_2(\text{HL}^1)\text{Bütanol}]$ kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



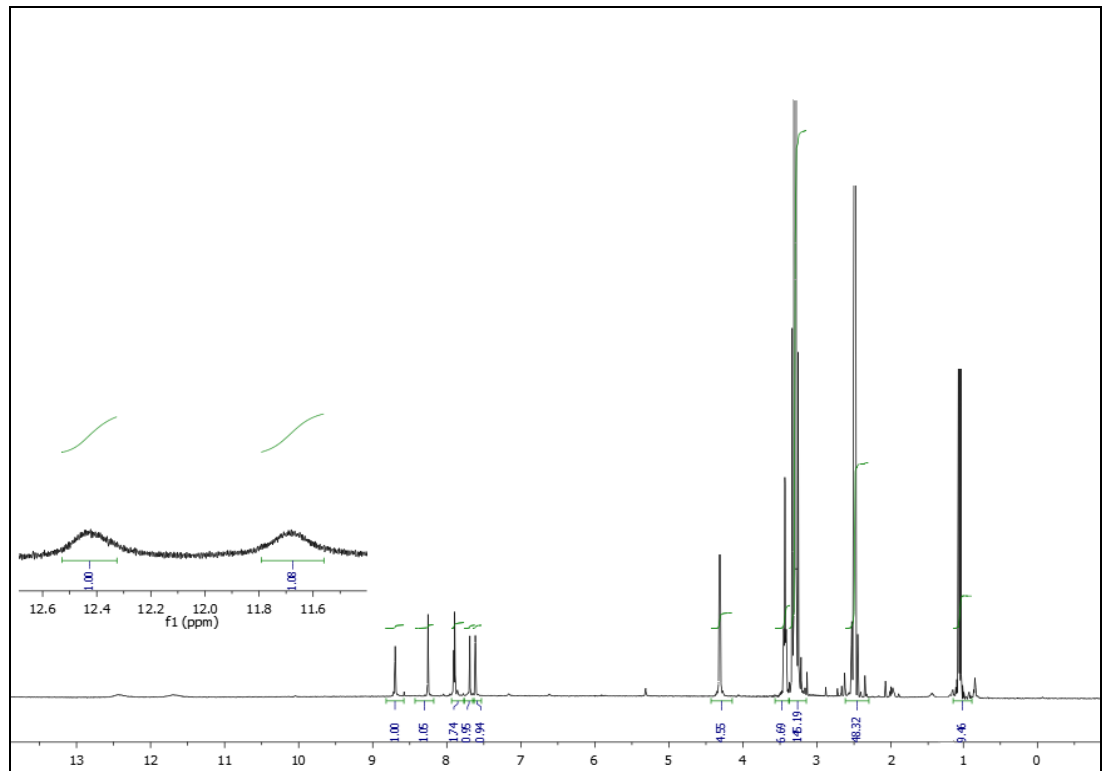
Şekil 4.39: [MoO₂(HL¹)(Metanol)(DMF)] kompleksinin ¹H-NMR spektrumu.



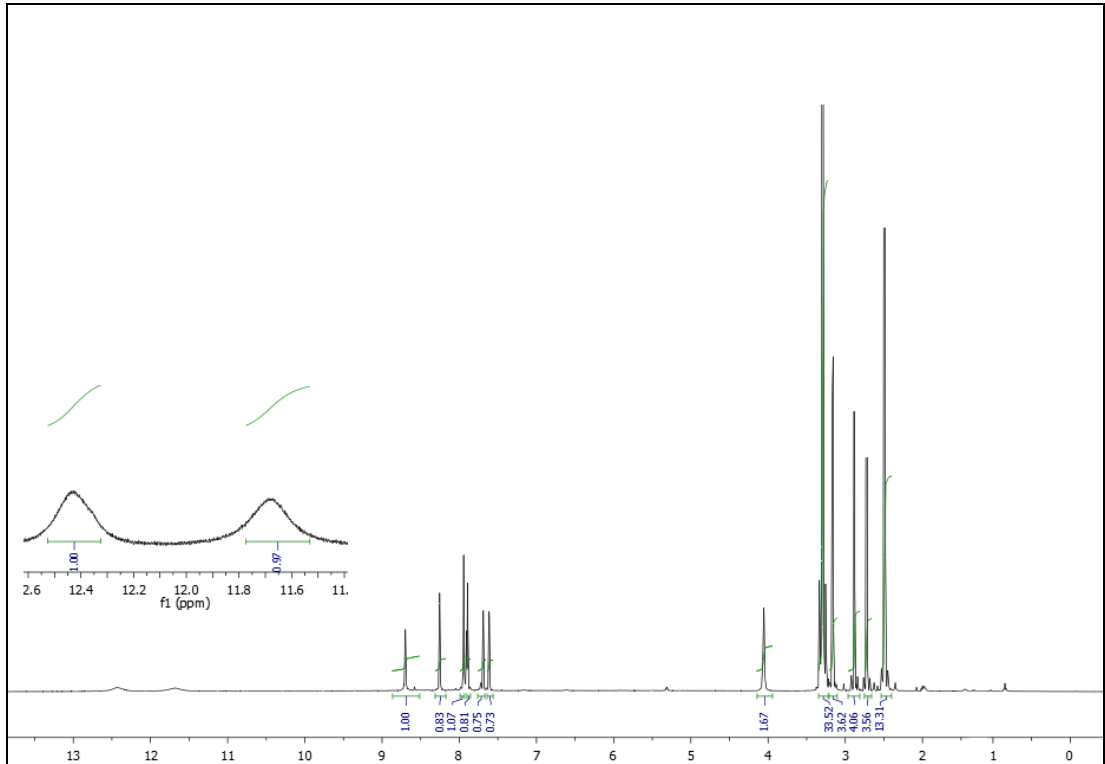
Şekil 4.40: [MoO₂(HL¹)Piridin] kompleksinin ¹H-NMR spektrumu.



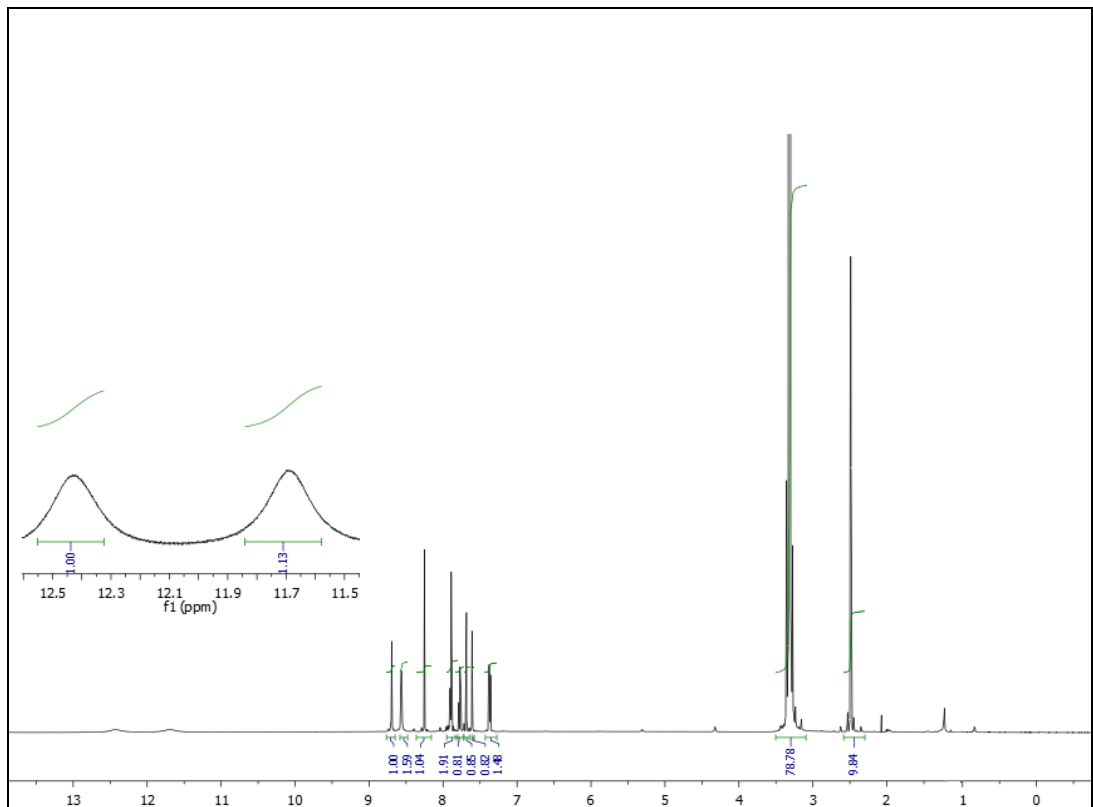
Şekil 4.41: $[\text{MoO}_2(\text{HL}^2)\text{Metanol}]$ kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



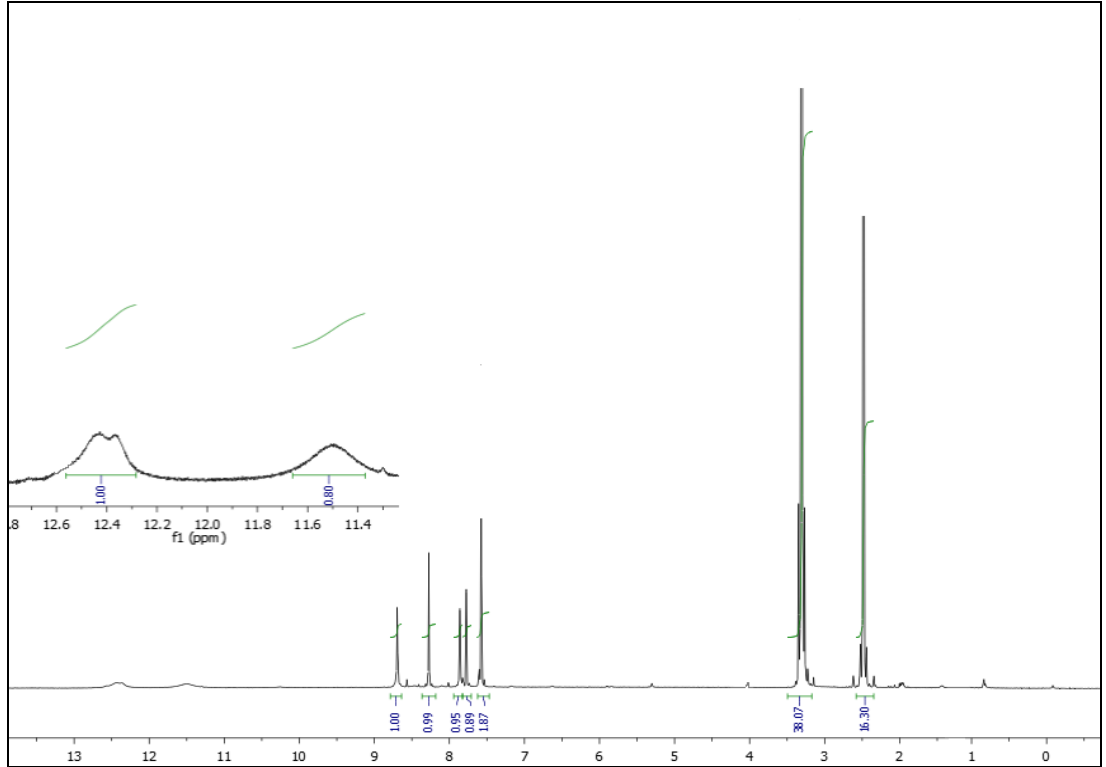
Şekil 4.42: $[\text{MoO}_2(\text{HL}^2)\text{Etanol}]$ kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



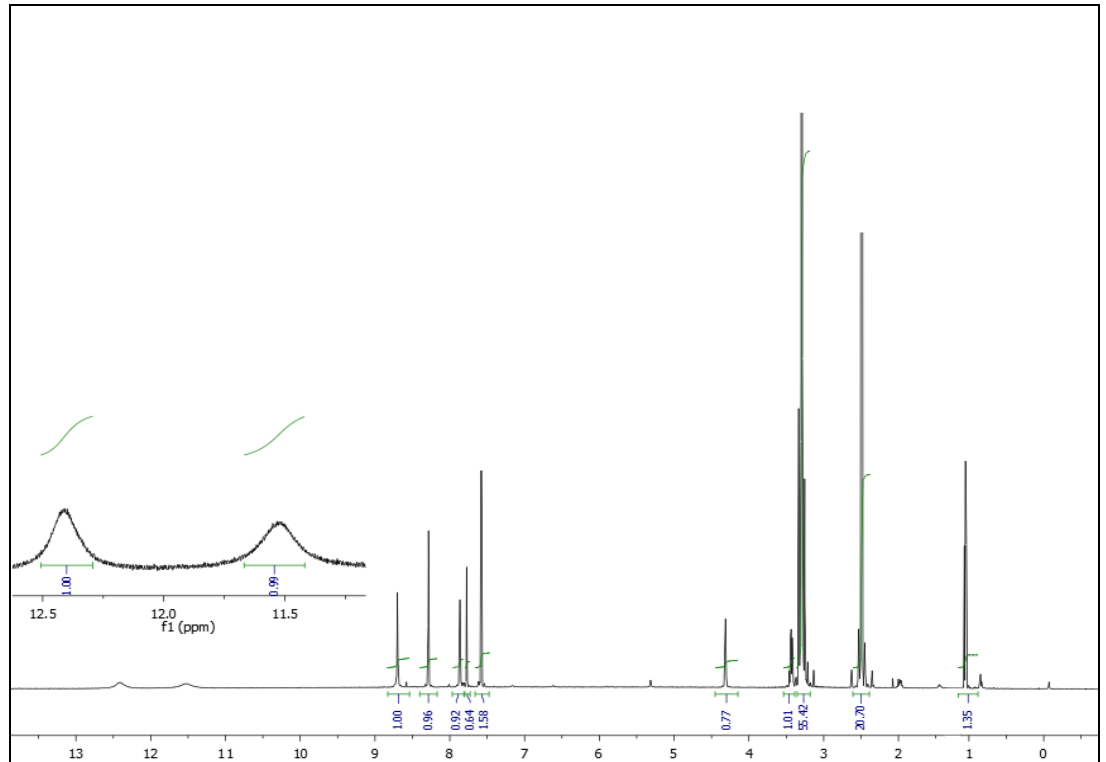
Şekil 4.43: $[\text{MoO}_2(\text{HL}^2)(\text{Metanol})(\text{DMF})]$ kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



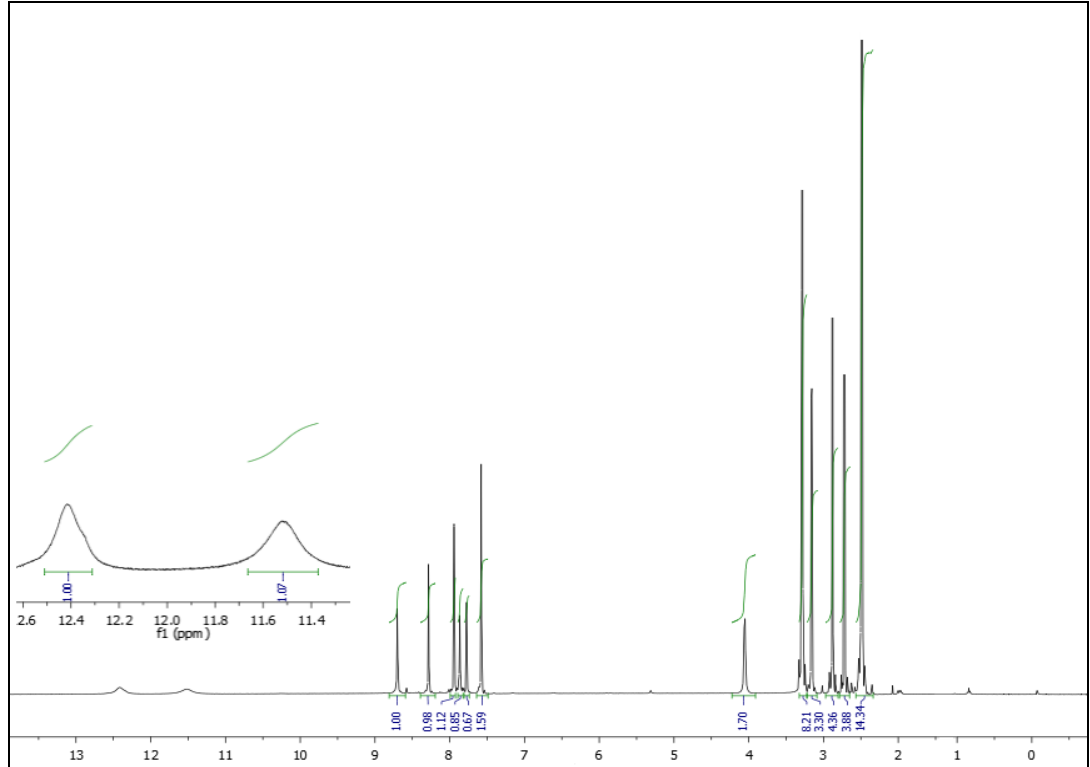
Şekil 4.44: $[\text{MoO}_2(\text{HL}^2)\text{Piridin}]$ kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



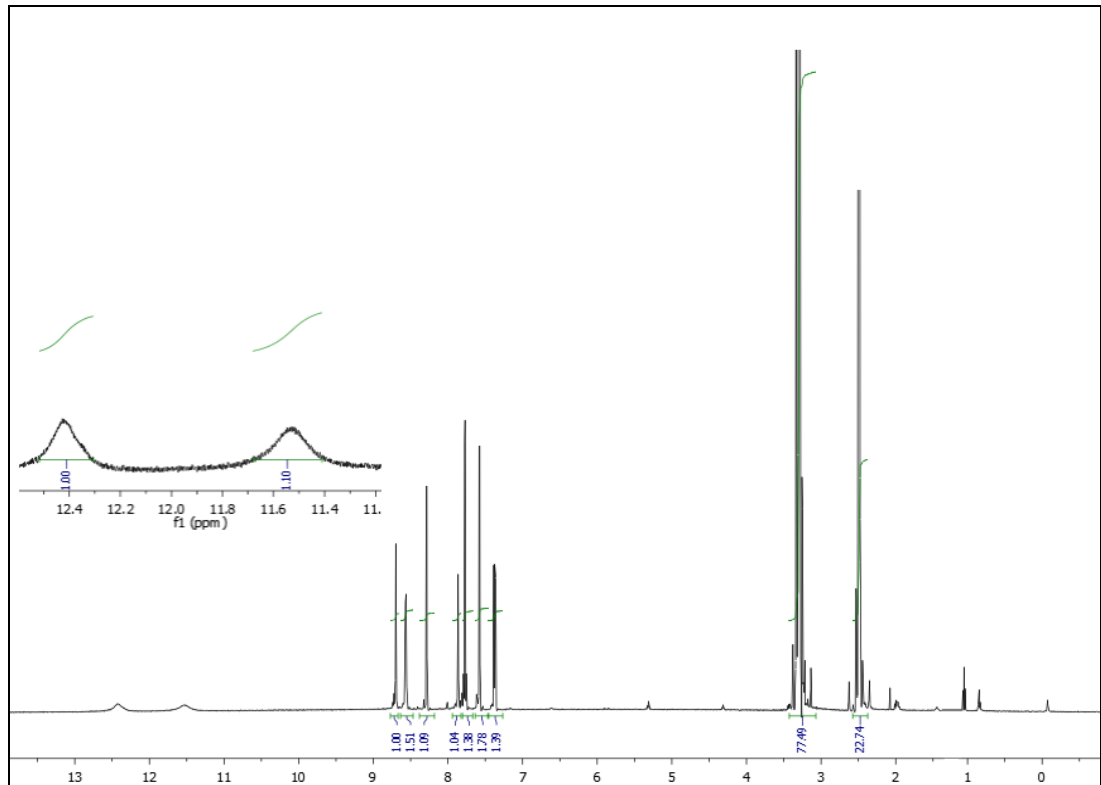
Şekil 4.45: $[\text{MoO}_2(\text{HL}^3)\text{Metanol}]$ kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



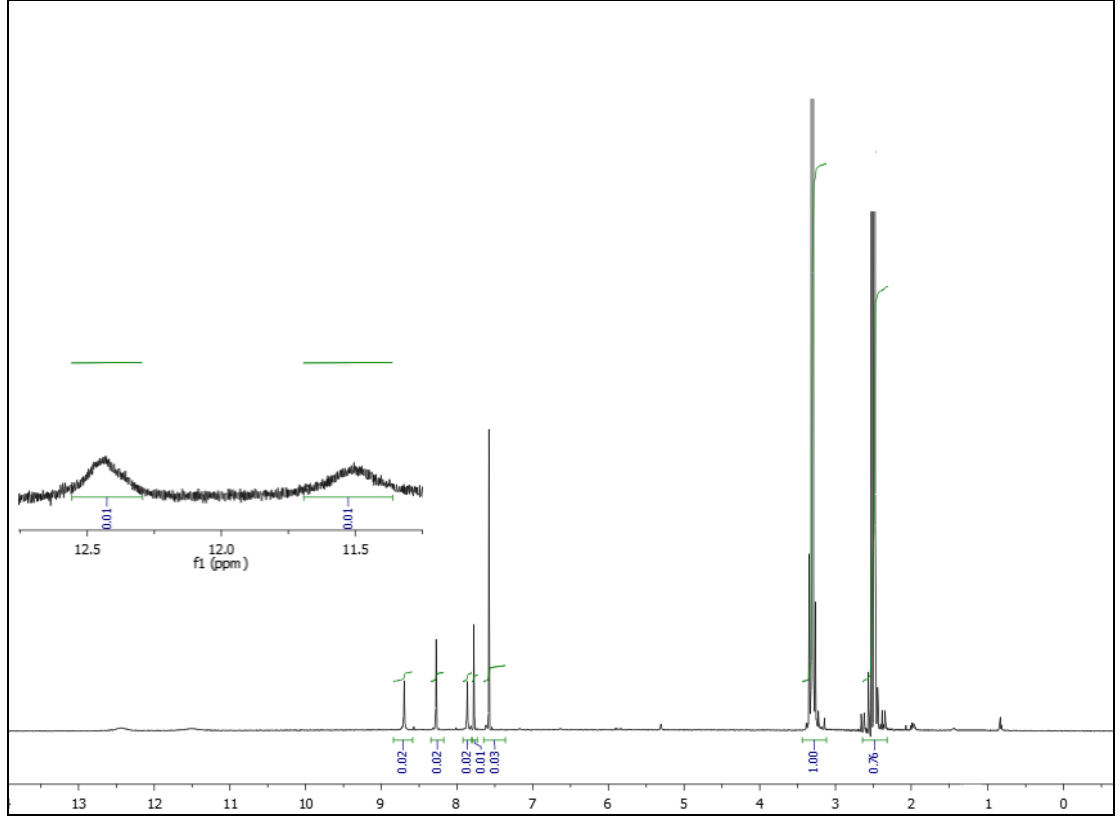
Şekil 4.46: $[\text{MoO}_2(\text{HL}^3)\text{Etanol}]$ kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



Şekil 4.47: $[\text{MoO}_2(\text{HL}^3)(\text{Metanol})(\text{DMF})]$ kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



Şekil 4.48: $[\text{MoO}_2(\text{HL}^3)\text{Piridin}]$ kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



Şekil 4.49: $[\text{MoO}_2(\text{HL}^3)]\text{DMSO}$ kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

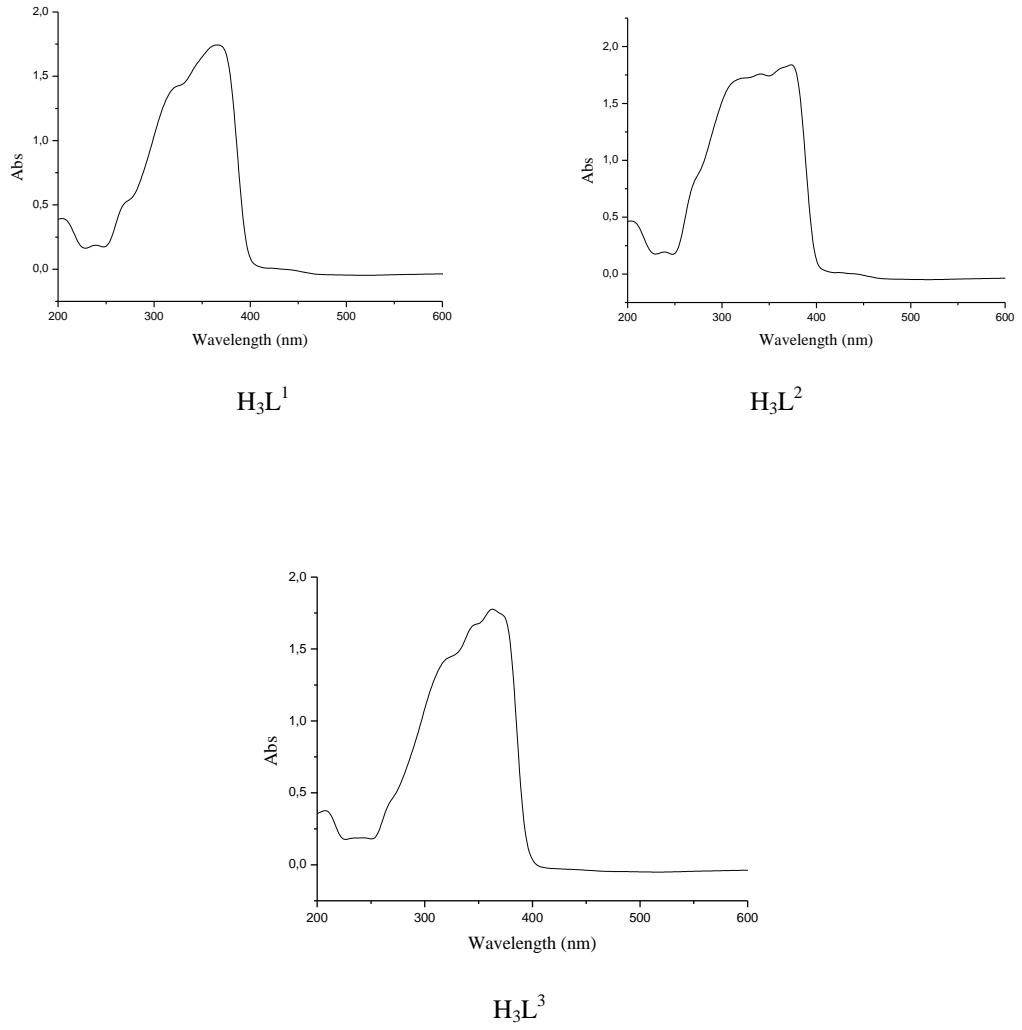
4.5. LİGANDLARIN VE KOMPLEKSLERİN UV-VİS VERİLERİ

4.5.1. Ligandların UV-VIS Verileri

Ligandların DMSO içinde $5 \times 10^{-5} \text{M}$ 'lık çözeltileri hazırlanarak UV-Vis spektrumları alındı. Spektrumlar ve karakteristik geçişlere ait değerleri içeren Tablo 4.10'da verildi.

Tablo 4.10: Ligandların UV-VIS değerleri ($\lambda(\text{nm}) / \log \epsilon (\text{L mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$).

Bileşik	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$
	C=S	C=N	
H_3L^1	271 (4.01)	324 (4.46)	366 (4.55)
H_3L^2	272 (4.21)	321 (4.54)	367 (4.57)
H_3L^3	267 (3.94)	323 (4.46)	363 (4.55)



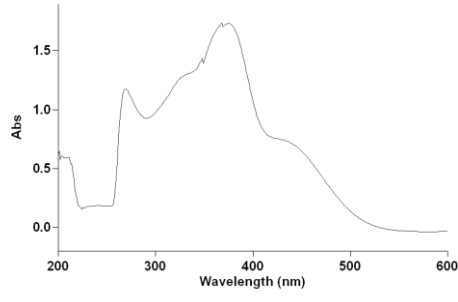
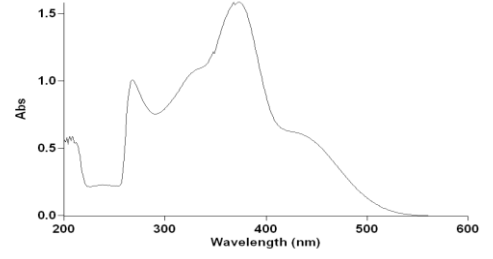
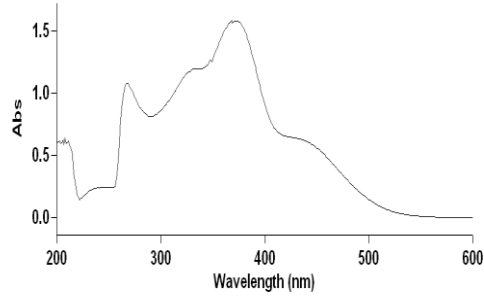
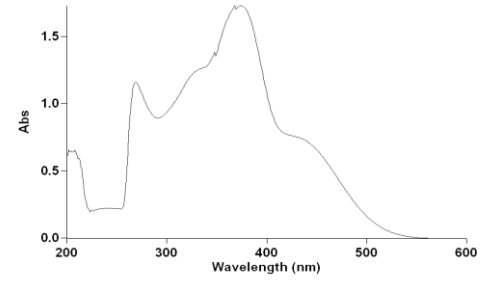
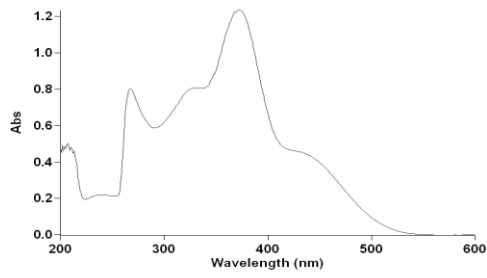
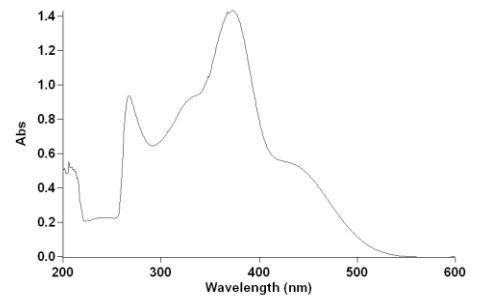
Şekil 4.50: Ligandların UV-VIS spektrumları.

4.5.2. Komplekslerin UV-VIS Verileri

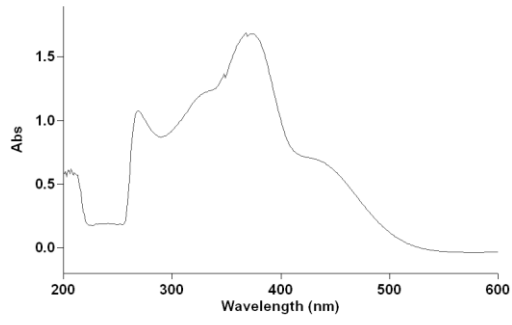
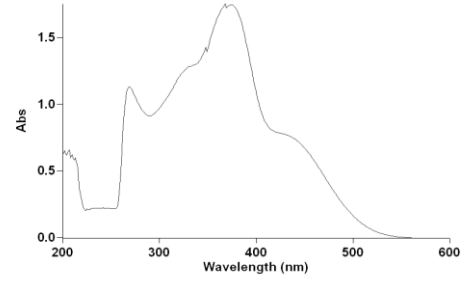
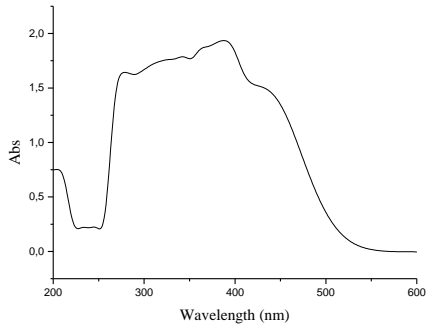
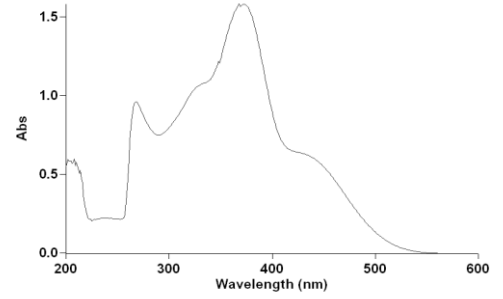
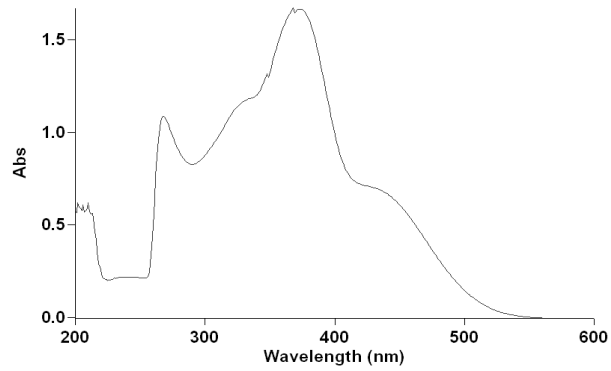
Komplekslerin DMSO içinde $5 \times 10^{-5} M$ 'lık çözeltileri hazırlanarak UV-Vis spektrumları alındı. Spektrumlar ve karakteristik geçişlere ait değerler Tablo 4.11'de verildi.

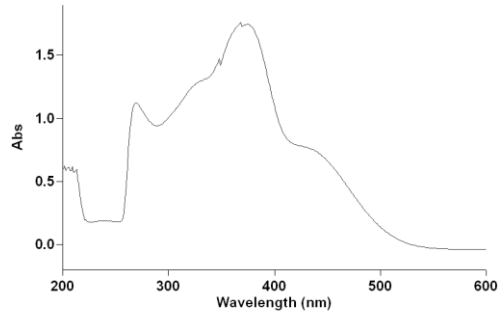
Tablo 4.11: Komplekslerin UV-VIS değerleri ($\lambda(\text{nm}) / \log \epsilon (\text{L mol}^{-1}\text{.cm}^{-1})$).

Bileşik	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	(LMCT)
	C=S	C=N		
[MoO ₂ (HL ¹)Metanol]	269 (4.37)	328 (4.41)	375 (4.54)	430 (4.17)
[MoO ₂ (HL ¹)Etanol]	268 (4.30)	332 (4.34)	373 (4.50)	427 (4.09)
[MoO ₂ (HL ¹)Bütanol]	267 (4.33)	334 (4.38)	373 (4.50)	429 (4.11)
[MoO ₂ (HL ¹)Piridin]	267 (4.27)	332 (4.27)	372 (4.46)	430 (4.04)
[MoO ₂ (HL ¹)DMSO]	267 (4.21)	332 (4.21)	372 (4.39)	429 (3.96)
[MoO ₂ (HL ¹)(Metanol)(DMF)]	269 (4.37)	330 (4.40)	374 (4.54)	429 (4.18)
[MoO ₂ (HL ²)Metanol]	269 (4.33)	330 (4.39)	374 (4.53)	430 (4.15)
[MoO ₂ (HL ²)Etanol]	269 (4.35)	330 (4.41)	374 (4.54)	428 (4.19)
[MoO ₂ (HL ²)Piridin]	268 (4.34)	331 (4.37)	373 (4.52)	431 (4.15)
[MoO ₂ (HL ²)DMSO]	268 (4.28)	332 (4.33)	373 (4.50)	428 (4.10)
[MoO ₂ (HL ²)(Metanol)(DMF)]	278 (4.52)	340 (4.55)	387 (4.59)	431 (4.48)
[MoO ₂ (HL ³)Metanol]	269 (4.35)	332 (4.42)	374 (4.54)	430 (4.19)
[MoO ₂ (HL ³)Etanol]	275 (4.45)	326 (4.50)	377 (4.58)	434 (4.33)
[MoO ₂ (HL ³)Piridin]	272 (4.45)	328 (4.50)	376 (4.57)	432 (4.32)
[MoO ₂ (HL ³)DMSO]	268 (4.23)	330 (4.28)	372 (4.47)	430 (4.05)
[MoO ₂ (HL ³)(Metanol)(DMF)]	268 (4.31)	330 (4.36)	373 (4.52)	428 (4.14)

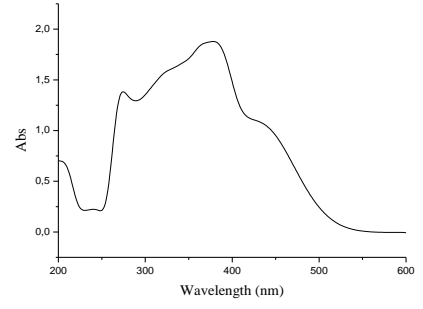
[MoO₂(HL¹)Metanol][MoO₂(HL¹)Etanol][MoO₂(HL¹)Bütanol][MoO₂(HL¹)(Metanol)(DMF)][MoO₂(HL¹)DMSO][MoO₂(HL¹)Piridin]

Şekil 4.51: H₃L¹ ligandının komplekslerinin UV-VIS spektrumları.

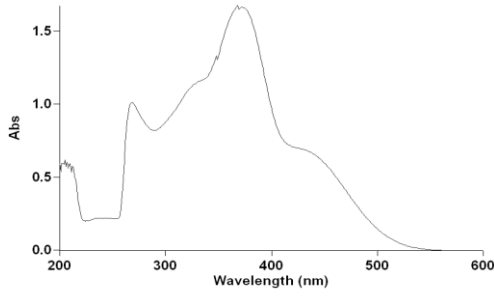
[MoO₂(HL²)Metanol][MoO₂(HL²)Etanol][MoO₂(HL²)(Metanol)(DMF)][MoO₂(HL²)DMSO][MoO₂(HL²)Piridin]Şekil 4.52: H₃L² ligandının komplekslerinin UV-VIS spektrumları.



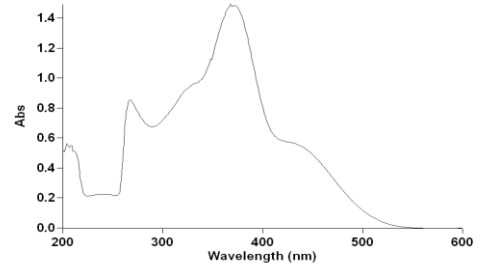
$[\text{MoO}_2(\text{HL}^3)\text{Metanol}]$



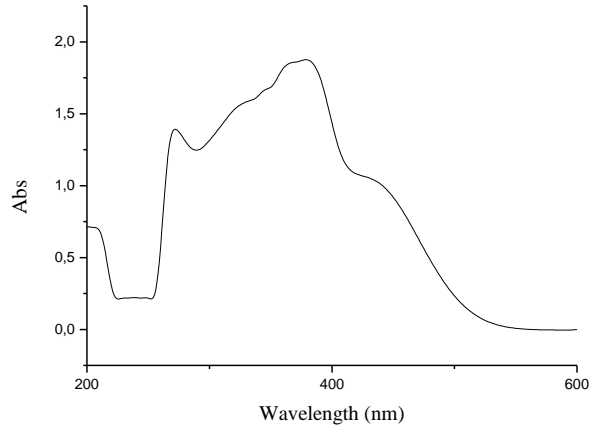
$[\text{MoO}_2(\text{HL}^3)\text{Etanol}]$



$[\text{MoO}_2(\text{HL}^3)(\text{Metanol})(\text{DMF})]$



$[\text{MoO}_2(\text{HL}^3)\text{DMSO}]$



$[\text{MoO}_2(\text{HL}^3)\text{Piridin}]$

Şekil 4.53: H_3L^3 ligandının komplekslerinin UV-VIS spektrumları.

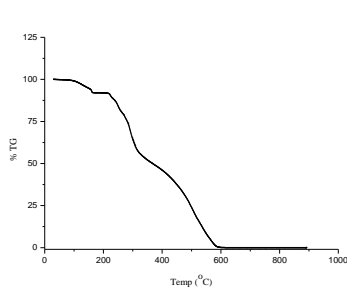
4.6. LİGANDLARIN VE KOMPLEKSLERİN TGA VERİLERİ

4.6.1. Ligandların TGA Verileri

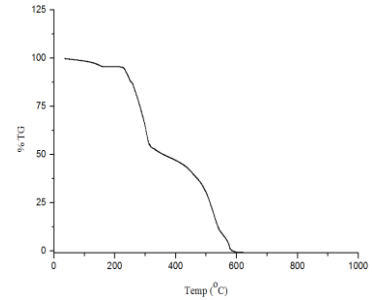
Bis(3,5-Dibromosalisiliden) tiyokarbohidrazon (H_3L^1), Bis(3-Bromo-5-lorosalisiliden) tiyokarbohidrazon (H_3L^2) ve Bis(3,5-Diklorosalisiliden) tiyokarbohidrazon (H_3L^3) ligandlarına ait TGA grafikleri ve tabloları Şekil 4.54’de ve Tablo 4.12’de verilmiştir.

Tablo 4.12: Ligandların TGA verileri.

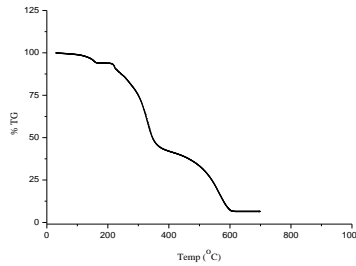
Bileşik	Bozunma Sıcaklığı (°C)	Kütle Kaybı % Bulunan (% Hesaplanan)	Bozunan Kısım
H_3L^1	90-165	7.93 (8.09)	NH_3+H_2S
	218-315	34.07 (33.53)	$2HBr+NHCNH_2$
	420-613	58.00 (57.46)	$C_{13}Br_2NO_2$
H_3L^2	85-160	4.07 (3.14)	NH_3
	227-330	42.91 (43.44)	$2HCl+2HBr$
	440-600	53.02 (53.42)	$C_{15}H_3N_3O_2S$
H_3L^3	80-170	6.1 (7.52)	H_2S
	233-350	44.33 (44.91)	$4HCl+N_3H_3C$
	470-620	49.57 (47.56)	$C_{14}HNO_2$



H_3L^1



H_3L^2



H_3L^3

Şekil 4.54: Ligandların termogramları.

4.6.2. Komplekslerin TGA Verileri

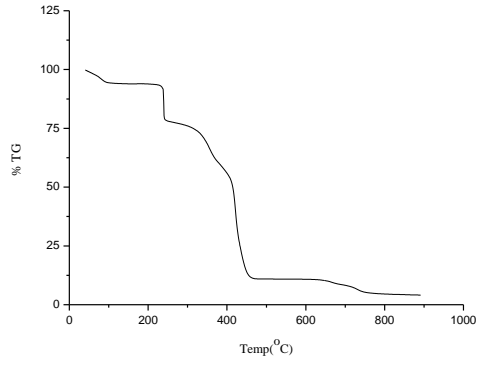
Komplekslerin TGA grafikleri Şekil 4.55-4.60'da ve tabloları da Tablo 4.13'de verilmiştir.

Tablo 4.13: Komplekslerin TGA verileri.

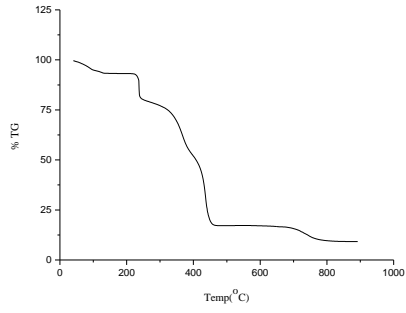
Bileşik	Bozunma Sıcaklığı (°C)	Kütle Kaybı % Bulunan (% Hesaplanan)	Bozunan Kısım
[MoO ₂ (HL ¹)Metanol]	60-100	5.65 (4.06)	Metanol
	235-245	16.14 (15.73)	Tiyokarbohidrazid
	325-775	73.48 (73.88)	Ligandın diğer kısmı ve MoO ₃ ün bir kısmı (süblime olan)
	775>		Kalıntı(MoO ₃ süblime olmayan kısım)
[MoO ₂ (HL ¹)Etanol]	60-120	6.23 (5.74)	Etanol
	232-248	15.45 (16.70)	Tiyokarbohidrazid
	324-820	76.67 (76.58)	Ligandın diğer kısmı ve MoO ₃ ün bir kısmı (süblime olan)
	820>		Kalıntı(MoO ₃ süblime olmayan kısım)
[MoO ₂ (HL ¹)Bütanol]	120-147	8.94 (8.91)	Bütanol
	225-235	15.16 (15.66)	Tiyokarbohidrazid
	325-750	71.62 (70.08)	Ligandın diğer kısmı ve MoO ₃ ün bir kısmı (süblime olan)
	750>		Kalıntı(MoO ₃ süblime olmayan kısım)
[MoO ₂ (HL ¹)(Metanol)(DMF)]	135-205	11.01 (12.19)	Metanol+DMF
	238-250	13.69 (13.47)	Tiyokarbohidrazid
	320-755	65.59 (64.63)	Ligandın diğer kısmı ve MoO ₃ ün bir kısmı (süblime olan)
	755>		Kalıntı(MoO ₃ süblime olmayan kısım)

	195-220	13.76 (13.54)	Piridin
[MoO ₂ (HL ¹)Piridin]	315-777	83.94 (84.16)	Ligand ve MoO ₃ ün bir kısmı (süblime olan)
	777>		Kalıntı(MoO ₃ süblime olmayan kısım)
	65-120	6.00 (4.58)	Metanol
	225-245	14.00 (15.16)	Tiyokarbohidrazid
[MoO ₂ (HL ²)Metanol]	310-780	70.60 (70.86)	Ligandın diğer kısmı ve MoO ₃ ün bir kısmı (süblime olan)
	780>		Kalıntı(MoO ₃ süblime olmayan kısım)
	55-120	6.8 (6.45)	Etanol
	227-243	14.41 (14.86)	Tiyokarbohidrazid
[MoO ₂ (HL ²)Etanol]	340-790	75.89 (75.79)	Ligandın diğer kısmı ve MoO ₃ ün bir kısmı (süblime olan)
	790>		Kalıntı(MoO ₃ süblime olmayan kısım)
	135-195	13.21 (13.61)	Metanol+DMF
	226-232	13.31 (13.73)	Tiyokarbohidrazid
[MoO ₂ (HL ²)(Metanol)(DMF)]	330-780	70.82 (70.00)	Ligandın diğer kısmı ve MoO ₃ ün bir kısmı (süblime olan)
	780>		Kalıntı(MoO ₃ süblime olmayan kısım)
	190-220	17.78 (18.24)	Piridin
[MoO ₂ (HL ²)Piridin]	340-765	69.17 (68.71)	Ligand ve MoO ₃ ün bir kısmı (süblime olan)
	765>		Kalıntı(MoO ₃ süblime olmayan kısım)
	75-150	4.58 (5.24)	Metanol
	225-238	13.47 (14.09)	Tiyokarbohidrazid
[MoO ₂ (HL ³)Metanol]	350-780	69.15 (67.87)	Ligandın diğer kısmı ve MoO ₃ ün bir kısmı (süblime olan)

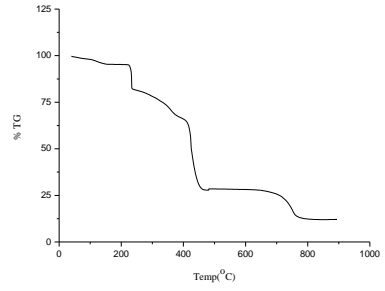
	780>		Kalıntı(MoO ₃ süblime olmayan kısım)
	70-175	5.32 (6.37)	Etanol
	235-262	13.58 (13.78)	Tiyokarbohidrazid
[MoO ₂ (HL ³)Etanol]	338-780	61.99 (60.74)	Ligandın diğer kısmı ve MoO ₃ ün bir kısmı (süblime olan)
	780>		Kalıntı(MoO ₃ süblime olmayan kısım)
	130-190	15.38 (15.38)	Metanol+DMF
	232-246	15.08 (15.52)	Tiyokarbohidrazid
[MoO ₂ (HL ³)(Metanol)(DMF)]	330-790	65.44 (65.00)	Ligandın diğer kısmı ve MoO ₃ ün bir kısmı (süblime olan)
	790>		Kalıntı(MoO ₃ süblime olmayan kısım)
	180-225	18.87 (18.58)	Piridin
[MoO ₂ (HL ³)Piridin]	245-770	78.13 (78.42)	Ligand ve MoO ₃ ün bir kısmı (süblime olan)
	770>		Kalıntı(MoO ₃ süblime olmayan kısım)
	95-150	18.06 (18.43)	DMSO
	200-223	10.76 (9.60)	Tiyokarbohidrazid
[MoO ₂ (HL ³)DMSO]	250-790	63.36 (64.15)	Ligandın diğer kısmı ve MoO ₃ ün bir kısmı (süblime olan)
	790>		Kalıntı(MoO ₃ süblime olmayan kısım)



$[\text{MoO}_2(\text{HL}^1)\text{Metanol}]$

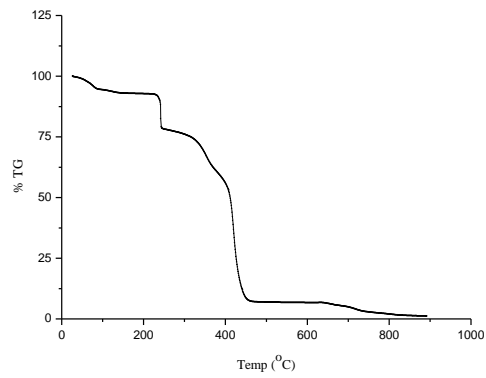


$[\text{MoO}_2(\text{HL}^2)\text{Metanol}]$

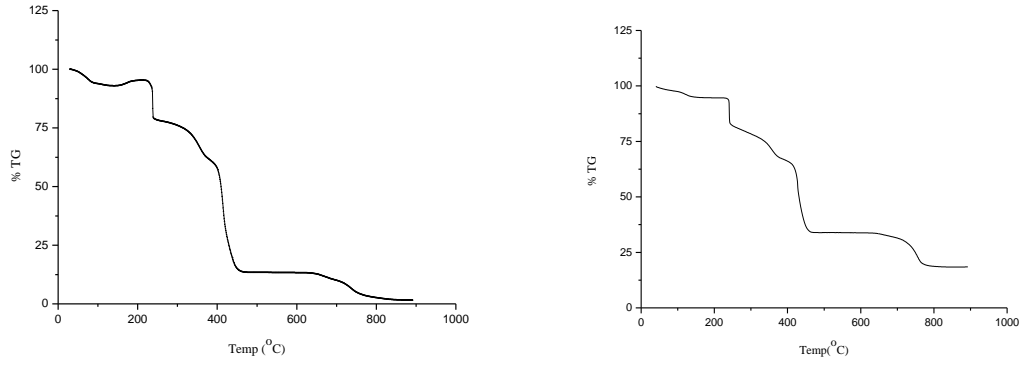
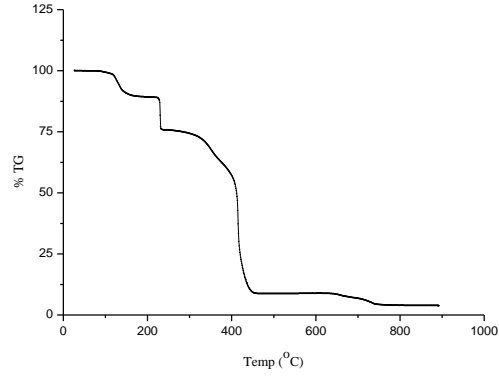
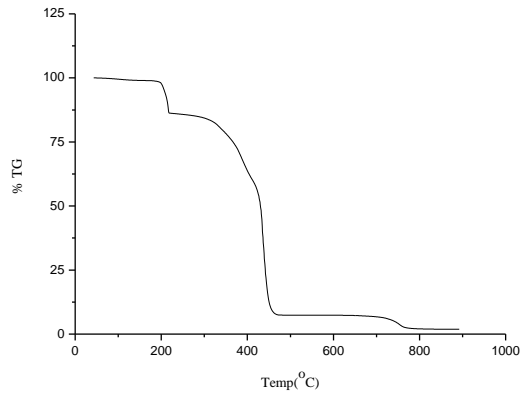


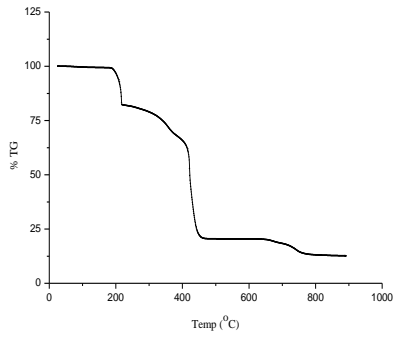
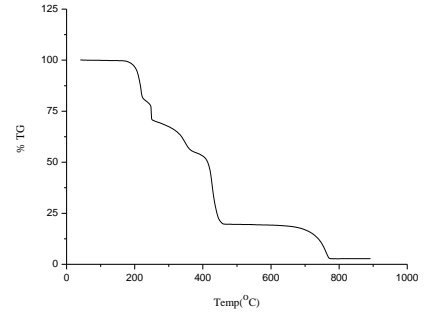
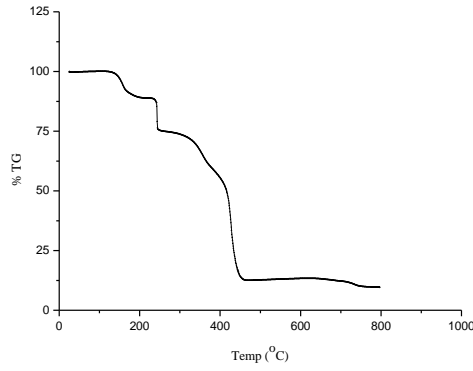
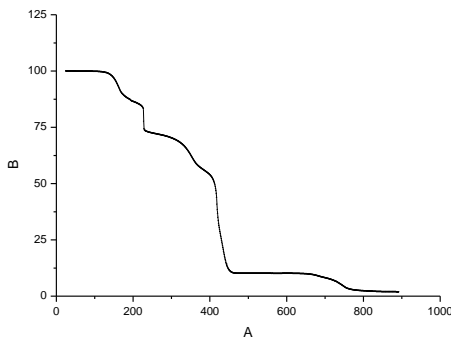
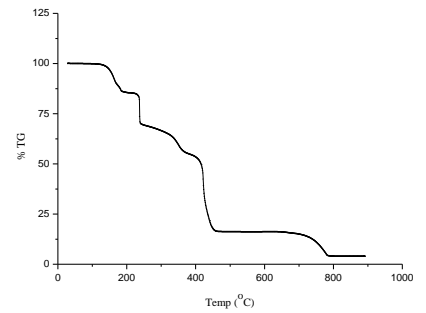
$[\text{MoO}_2(\text{HL}^3)\text{Metanol}]$

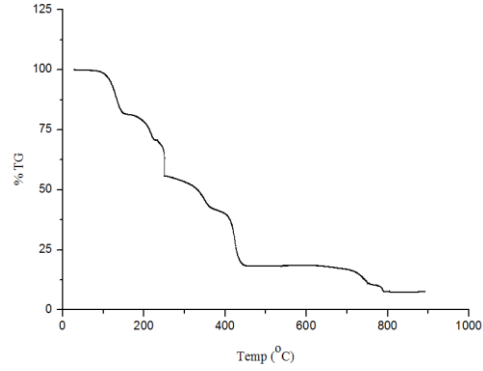
Şekil 4.55: $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{1,2,3})\text{Metanol}]$ komplekslerinin termogramları.



$[\text{MoO}_2(\text{HL}^1)\text{Etanol}]$

[MoO₂(HL²)Etanol][MoO₂(HL³)Etanol]Şekil 4.56: [MoO₂(HL^{1,2,3})Etanol] komplekslerinin termogramları.[MoO₂(HL¹)Bütanol]Şekil 4.57: [MoO₂(HL¹)Bütanol] kompleksinin termogramı.[MoO₂(HL¹)Piridin]

[MoO₂(HL²)Piridin][MoO₂(HL³)Piridin]Şekil 4.58: [MoO₂(HL^{1,2,3})Piridin] komplekslerinin termogramları.[MoO₂(HL¹)(Metanol)(DMF)][MoO₂(HL²)(Metanol)(DMF)][MoO₂(HL³)(Metanol)(DMF)]Şekil 4.59: [MoO₂(HL^{1,2,3})(Metanol)(DMF)] komplekslerinin termogramları.

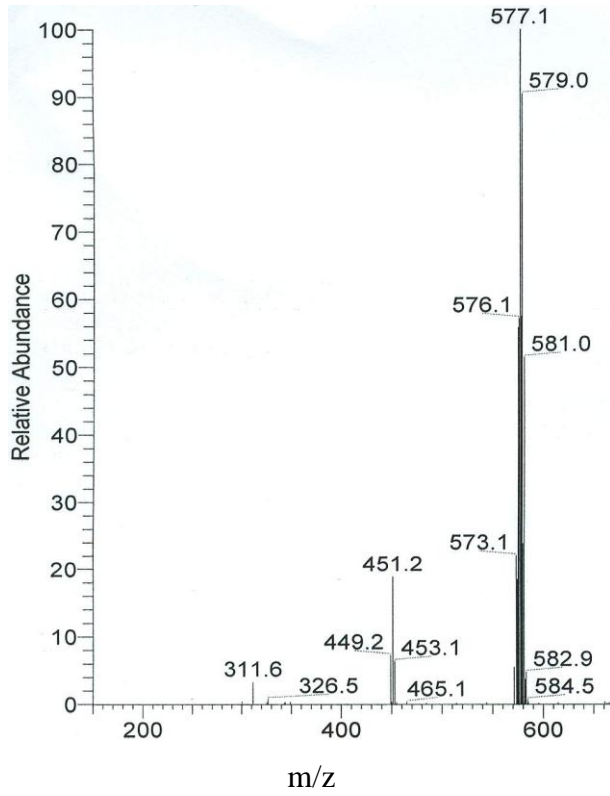


[MoO₂(HL³)DMSO]

Şekil 4.60: [MoO₂(HL³)DMSO] kompleksinin termogramı.

4.7. [MoO₂(HL³)METANOL] KOMPLEKSİNİN KÜTLE SPEKTRUMU

[MoO₂(HL³)Metanol] kompleksinin kütle spektrumu metanol içinde alındı ve Şekil 4.61'de verildi.



Şekil 4.61: [MoO₂(HL³)Metanol] kompleksinin kütle spektrumu.

4.8. LİGANDLARIN ANTIOKSİDAN ÖZELLİKLERİ

Yapısında tiyol ve OH grubu bulunduran bis(3,5-dibromosalisiliden)tiyokarbohidrazon (H_3L^1), bis(3-bromo-5-klorosalisiliden)tiyokarbohidrazon (H_3L^2) ve bis(3,5-diklorosalisiliden)tiyokarbohidrazon (H_3L^3) ligandlarının CUPRAC (bakır(II) iyonu indirgeme antioksidan kapasite tayini) ile konsantrasyonlarına karşılık elde edilen absorbans değerlerine bağlı olarak elde edilen doğru denklemleri ve TEAC (Troloks Eşdeğeri Antioksidan Kapasitesi) katsayıları hesaplanmıştır. Referans bileşik olarak kullanılan troloksun kalibrasyon doğru denklemleri ve molar absorptiviteyi aşağıda verilmiştir. Bu molar absorplama katsayıları kullanılarak antioksidan bileşiklerin TEAC katsayıları hesaplanmış ve Tablo 4.14'de verilmiştir.

- Troloks için;

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

$$r = 0.9997$$

$$\epsilon_{TR} = 1.67 \times 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

- Bis(3,5-dibromosalisiliden)tiyokarbohidrazon (H_3L^1) için;

$$A_{450} = 3.2 \times 10^4 C_{H_3L^1} - 0.0789$$

$$r = 0.9998$$

$$\epsilon_{H_3L^1} = 3.2 \times 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

- Bis(3-bromo-5-klorosalisiliden)tiyokarbohidrazon (H_3L^2) için;

$$A_{450} = 2.08 \times 10^4 C_{H_3L^2} + 0.098$$

$$r = 0.9997$$

$$\epsilon_{H_3L^2} = 2.08 \times 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

- Bis(3,5-diklorosalisiliden)tiyokarbohidrazon (H_3L^3) için;

$$A_{450} = 1.98 \times 10^4 C_{H_3L^3} + 0.1367$$

$$r = 0.9979$$

$$\epsilon_{H_3L^3} = 2.6 \times 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

CUPRAC yöntemine göre ligandların TEAC katsayısı, ligandların molar absorptivitesi troloksun molar absorptivitesine oranlanarak bulunmaktadır.

Tablo 4.14: Ligandların TEAC katsayıları.

Bileşik	Molar Absorptivite ($\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\text{TEAC}_{\text{CUPRAC}}$
H_3L^1	3.2×10^4	1.91
H_3L^2	2.08×10^4	1.24
H_3L^3	1.98×10^4	1.18

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Çalışmamızda; bis(3,5-dibromosalisiliden) tiyokarbohidrazon (H_3L^1), bis(3-bromo-5-klorosalisiliden) tiyokarbohidrazon (H_3L^2) ve bis(3,5-diklorosalisiliden) tiyokarbohidrazon (H_3L^3) ligandları ve bunların dioksomolibden (VI) komplekslerinin eldesi ve karakterizasyonu gerçekleştirildi. Bileşiklerin sentezinde kullanılan malzemeler ve yöntem Bölüm 3’de, elde edilen veriler ise Bölüm 4’de ayrıntılı olarak verildi. Elde edilen ligandlara ve komplekslere ait yapı özellikleri ve spektroskopik veriler literatür bilgileri ile karşılaştırılarak aşağıda bölümler halinde değerlendirildi.

5.1. LİGANDLARIN SENTEZİ

Tiyokarbohidrazon ile 3,5-dibromosalisilaldehid, 3-bromo-5-klorosalisilaldehid ve 3,5-diklorosalisilaldehidlerin metanol ortamında 1:2 mol oranında kondenzasyonu sonucu açık sarı renkli bistiyokarbohidrazon ligandları sırasıyla %73, %71 ve %85 verimlerle sentezlendi. Tarafımızdan ilk kez sentezlenen ligandlar; metanol, etanol ve kloroformda az, asetonda iyi, DMF ve DMSO gibi koordine olabilen çözücülerde kolay çözünmektedir.

5.2. METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

Elde edilen ligandların 1:1 mol oranlarında bis(asetil asetonato)diokso molibden(VI) ile reaksiyonundan turuncudan koyu kırmızıya renklerde olan, genel formülleri $[MoO_2(HL^1)Metanol]$, $[MoO_2(HL^2)Metanol]$, $[MoO_2(HL^3)Metanol]$, $[MoO_2(HL^1)Etanol]$, $[MoO_2(HL^2)Etanol]$, $[MoO_2(HL^3)Etanol]$, $[MoO_2(HL^1)Bütanol]$, $[MoO_2(HL^1)DMSO]$, $[MoO_2(HL^2)DMSO]$, $[MoO_2(HL^1)Piridin]$, $[MoO_2(HL^2)Piridin]$, $[MoO_2(HL^3)Piridin]$, $[MoO_2(HL^3)DMSO]$, $[MoO_2(HL^1)(Metanol)(DMF)]$, $[MoO_2(HL^2)(Metanol)(DMF)]$ ve $[MoO_2(HL^3)(Metanol)(DMF)]$ olan kompleksler sentezlendi. Kompleksler genel organik çözücülerde düşük çözünürlüğe sahiptir. DMF

ve DMSO gibi polar aprotik koordine olabilen çözücülerde oldukça iyi çözünmektedir. Fakat DMSO bağlı kompleksler ise koordine olabilen bu çözücülerde az çözünür.

5.3. LİGANDLARIN IR SPEKTRUMLARI

H_3L^1 , H_3L^2 ve H_3L^3 ligandlarının salisilaldehyden ileri gelen hidroksil grubuna ait $\nu(OH)$ gerilme titreşimleri sırasıyla 3461 cm^{-1} , 3476 cm^{-1} ve 3446 cm^{-1} de geniş bir band olarak görülmektedir. $\nu(NH)$ gerilmesi ise sırasıyla 3138 cm^{-1} , 3146 cm^{-1} ve 3130 cm^{-1} de görülmektedir. $\nu(C=N)$ gerilmeleri ise sırasıyla 1607 , 1607 ve 1630 cm^{-1} de, bir diğer karakteristik gerilme olan tiyoamid gerilmesi $\nu(NH-C=S)$ H_3L^1 , H_3L^2 ve H_3L^3 ligandlarında sırasıyla 1361 cm^{-1} , 1392 cm^{-1} ve 1353 cm^{-1} de zayıf bir band olarak görülmüştür [23].

5.4. KOMPLEKSLERİN IR SPEKTRUMLARI

Bis(3,5-dibromosalisiliden)tiyokarbohidrazon (H_3L^1) ligandının 1607 cm^{-1} de gözlenen $\nu(C=N)$ gerilmesi $[MoO_2(HL^1)Metanol]$ kompleksinde 1589 cm^{-1} ; $[MoO_2(HL^1)Etanol]$, $[MoO_2(HL^1)Bütanol]$, $[MoO_2(HL^1)Piridin]$ ve $[MoO_2(HL^1)DMSO]$ komplekslerinde 1592 cm^{-1} ve de $[MoO_2(HL^1)(Metanol)(DMF)]$ kompleksinde ise 1608 cm^{-1} bandına kaymıştır. Bis(3-bromo-5-klorosalisiliden)tiyokarbohidrazon (H_3L^2) ligandının 1607 cm^{-1} de gözlenen $\nu(C=N)$ gerilmesi $[MoO_2(HL^2)Metanol]$, $[MoO_2(HL^2)Etanol]$, $[MoO_2(HL^2)Piridin]$ ve $[MoO_2(HL^2)DMSO]$ komplekslerinde 1592 cm^{-1} ve de $[MoO_2(HL^2)(Metanol)(DMF)]$ kompleksinde ise 1615 cm^{-1} bandına kaymıştır. Bis(3,5-diklorosalisiliden)tiyokarbohidrazon (H_3L^3) ligandının ise 1630 de gözlenen $\nu(C=N)$ gerilmesi $[MoO_2(HL^3)Metanol]$, $[MoO_2(HL^3)Etanol]$, $[MoO_2(HL^3)Piridin]$ ve $[MoO_2(HL^3)DMSO]$ komplekslerinde 1600 cm^{-1} ve de $[MoO_2(HL^3)(Metanol)(DMF)]$ kompleksinde ise 1605 cm^{-1} bandına kaymıştır. Ligandlarda gözlenen $\nu(C=N)$ bandlarının kompleksleşme ile kaydığı gözlenmiştir. Bütün komplekslerde C=N bandının kayma göstermesi kompleksleşme sırasında bir azometin grubundan koordinasyonun oluştuğunu göstermektedir [5].

H_3L^1 , H_3L^2 ve H_3L^3 ligandlarında sırasıyla 1361 cm^{-1} , 1392 cm^{-1} ve 1353 cm^{-1} de gözükken $\nu(\text{NH-C=S})$ gerilmesine ait bantların tüm komplekslerde gözükmemesi ve tüm komplekslerde ($[\text{MoO}_2(\text{HL}^1)\text{DMSO}]$, $[\text{MoO}_2(\text{HL}^2)\text{DMSO}]$ ve $[\text{MoO}_2(\text{HL}^3)\text{DMSO}]$ kompleksleri hariç) 1061 , 1066 ve 1069 cm^{-1} de yeni zayıf bir $\nu(\text{C-S})$ gerilmesi bandının oluşması, deprotonasyonla kükürt atomu üzerinden koordinasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. $[\text{MoO}_2(\text{HL}^1)\text{DMSO}]$, $[\text{MoO}_2(\text{HL}^2)\text{DMSO}]$ ve $[\text{MoO}_2(\text{HL}^3)\text{DMSO}]$ komplekslerinde bu band DMSO'ya ait $1030\text{-}1053\text{ cm}^{-1}$ aralığında ki karakteristik $\nu(\text{S=O})$ bandının örtmesi nedeniyle ayırt edilememektedir [37].

Ligandların spektrumlarında $3441\text{-}3476\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen $\nu(\text{OH})$ ve $3130\text{-}3146\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen $\nu(\text{NH})$ bandları; komplekslerin spektrumlarında bir adet OH ve bir adet NH deproton olmaları fakat komplekste yine bir adet OH ve NH bandının kalması nedeniyle küçük değişimlerle gözlenmekte, dolayısıyla ayrıntılı bir yorum yapılamamaktadır.

Metanol, etanol veya bütanol solvate komplekslerde alkole ait OH grubunun gerilme titreşimleri de yine ligandın OH ve NH gruplarının bulunduğu bölgeye rastgeldiğinden bu konuda ayrıntılı yorum $^1\text{H-NMR}$ ile sağlanmıştır.

Komplekslerin spektrumlarında $946\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenen yeni bandlar, cis- MoO_2 ye ait asimetrik ve simetrik Mo=O gerilme titreşimlerine ithaf edilebilir [5].

Diğer solvate komplekslerin çözücü moleküllerine ait olan IR bandları ise aşağıda ayrı ayrı belirtilmektedir.

DMF ve metanolü birlikte içeren komplekslerin IR spektrumlarında DMF'e ait karakteristik $\nu(\text{C=O})$ bandı $1643\text{-}1646\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenmektedir [58].

DMSO içeren komplekslerde ise DMSO'ya ait karakteristik $\nu(\text{S=O})$ bandı $1030\text{-}1053\text{ cm}^{-1}$ aralığında belirgin ve kuvvetli bir band olarak gözlenmektedir [58].

5.5. LİGANDLARIN ¹H-NMR SPEKTRUMLARI

Ligandların ¹H-NMR verileri incelendiğinde; bis(3,5-dibromosalisiliden) tiyokarbohidrazon (**H₃L¹**), bis(3-bromo-5-klorosalisiliden) tiyokarbohidrazon (**H₃L²**) ve bis(3,5-diklorosalisiliden) tiyokarbohidrazon (**H₃L³**) ligandları için sırasıyla 12.35 ppm, 12.43 ppm ve 12.34 ppm de OH grubuna ait 2 protona eşdeğer integral değerinde olan pikler görülmüştür. NH protonlarını incelediğimizde **H₃L¹** ligandında 12.70 ppm ve 10.13 ppm de, **H₃L²** ligandında 12.74 ppm ve 10.19 ppm de ve **H₃L³** ligandında da 12.56 ppm ve 10.25 ppm de olmak üzere iki ayrı yerde singlet olarak pik verdiğini görürüz. Her bir ligantta ki bu iki farklı yerde gözükten NH pikinin, azot atomlarından birinin molekül içi hidrojen bağına karışmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Azometin (CH=N) grubuna ait pikler ise **H₃L¹** ligandında 8.66 ppm ve 8.46 ppm de iki adet singlet, **H₃L²** ligandında 8.75 ppm ve 8.54 ppm de iki adet singlet ve **H₃L³** ligandında ise de 8.71 ppm ve 8.48 ppm de iki adet singlet olarak gözlenmiştir. Aromatik protonlar sırasıyla, **H₃L¹**, **H₃L²** ve **H₃L³** ligandları için 7.80-8.16 (m), 7.80-8.15 (m) ve 7.60-8.09 (m) arasında 4H'a karşılık gelecek integral değerlerinde gözlenmiştir [5].

5.6. KOMPLEKSLERİN ¹H-NMR SPEKTRUMLARI

Komplekslerin ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde; bütün ligandlarda salisilaldehidlerin hidroksil grubuna ait 2 protona denk gelen integral değerli pikler, bazı komplekslerde çok az bazılarında 8-10 ppm e varan kaymalarla 1 protona denk düşen integral değerli pikler olarak gözlenmektedir. Bu durum, ligandda bulunan iki fenolik OH grubundan birinin kompleksleşmeye katılarak deprotone olduğunu göstermektedir.

Ligandlarda 10.13-10.25 ppm aralığında ve 12.7-12.56 ppm aralığında gözlenen iki ayrı NH protonuna ait bandlardan 12 ppm civarında gözlenenler komplekslerde bulunmamaktadır. Diğer NH bandları ise hemen hemen aynı yerlerinde tek protona denk gelen integral değerleri ile gözlenmektedir. Bu durum, ligandın bir NH protonunun kompleksleşme ile deprotone olduğunu gösterir. IR verileri ile birleştirildiğinde protonun kükürt atomu üzerinden koptuğunu söyleyebiliriz [5].

Ligandların spektrumunda 8.46-8.54 ppm (birinci) ve 8.66-8.75 ppm (ikinci) aralığında gözlenen iki ayrı -CH=N- grubuna ait singlet piklerden birinci protonlara ait olanlar komplekslerin spektrumunda yaklaşık 20 ppm lik kaymalar ile, ikinci pikler ise çok küçük kaymalarla genelde aynı yerlerde gözlenmektedir. Bu durum ligandların bir imin grubundan koordinasyona girdiğini doğrulamaktadır [5].

Ligandlardaki aromatik protonlar kompleksleşme ile ihmal edilebilir kayma değerleri göstermektedirler.

Komplekslerde ayırt edici özellik olan solvate grupların varlığı, çözücü moleküllerine ait kayma değerleri ile aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir.

[MoO₂(HL¹)Metanol], [MoO₂(HL²)Metanol], [MoO₂(HL³)Metanol] komplekslerinde metanoldeki OH protonları sırasıyla; 4.06 ppm, 4.12 ppm ve 4.10 ppm olarak gözlenmektedir. Ayrıca CH₃ protonları ise sırasıyla 3.16 ppm, 3.20 ppm ve 3.17 ppm de gözlenmektedir [58].

[MoO₂(HL¹)Etanol], [MoO₂(HL²)Etanol], [MoO₂(HL³)Etanol] komplekslerinin tamamında etanolde ki OH protonları 4.31 ppm de gözlenmektedir. -CH₂- molekülünde ki protonlara ait pikler ise ilk iki kompleks için 3.43 ppm, [MoO₂(HL³)Etanol] kompleksi için ise 3.44 ppm de gözlenmektedir. CH₃ molekülünde ki protonlar ise komplekslerde sırasıyla 1.06 ppm, 1.05 ppm ve 1.04 ppm de gözlenmektedir.

[MoO₂(HL¹)Bütanol] kompleksinde OH protonu 4.27 ppm de; -CH₂- protonları ise sırasıyla 3.38 ppm, 1.38 ppm ve 1.27 ppm de ve CH₃ protonları ise 0.85 ppm de gözlenmektedir.

[MoO₂(HL¹)Piridin], [MoO₂(HL²)Piridin] ve [MoO₂(HL³)Piridin] komplekslerinde piridinde ki 1 ve 5 numaralı protonlara ait olan pikler sırasıyla 8.56 ppm, 8.56 ppm ve 8.57 ppm; 2 ve 4 numaralı protonlara ait olan pikler 7.77 ppm, 7.77 ppm ve 7.78 ppm; 3

numaralı protonlara ait olan pikler ise 7.38 ppm, 7.37 ppm ve 7.37 ppm de gözlenmektedir.

[MoO₂(HL¹)(Metanol)(DMF)], [MoO₂(HL²)(Metanol)(DMF)] ve [MoO₂(HL³)(Metanol)(DMF)] komplekslerinin ¹H-NMR spektrumlarını incelediğimizde ise; tüm komplekslerde DMF'in CH₃ protonları 2.88 ppm ve 2.72 ppm de, CH protonu ise 7.94 ppm de gözlenmektedir. Metanole ait OH pikleri ise 4.06-4.05 ppm de, CH₃ pikleri ise tüm komplekslerde 3.16 ppm de gözlenmektedir [58].

DMSO solvate komplekslerin spektrumlarında çözücüye ait bandlar NMR çözücüsünün DMSO olması nedeniyle yorum yapmayı engellemiştir. Ayrıca yine aynı komplekslerin DMSO'da ki çözünürlüğünün de oldukça az olması nedeniyle H₃L³ ligandına ait kompleksin dışındaki komplekslerin ¹H-NMR spektrumları da yorumlanabilir değildir.

5.7. LİGANDLARIN ELEKTRONİK SPEKTRUMLARI

Ligandların elektronik absorpsiyon bantları 5x10⁻⁵M DMSO çözeltisi içinde ölçülmüştür. (H₃L¹), (H₃L²) ve (H₃L³) ligandlarına ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri sırasıyla 271-324, 272-321 ve 267-323 nm'lerde gözükmektedir. Bu geçişlerden 271, 272 ve 267 nm'de ki geçişler C=S'de ki π bağlarından; 324, 321, ve 323 nm de ki geçişler de C=N'de ki π bağlarından kaynaklanan geçişlere karşılık gelmektedir. Ayrıca, n \rightarrow π^* geçişlerine ait bantlar ise ligandlarda sırasıyla 366, 367 ve 363 nm lerde görülmektedir [24].

5.8. KOMPLEKSLERİN ELEKTRONİK SPEKTRUMLARI

Komplekslerin elektronik absorpsiyon bantları 5x10⁻⁵M DMSO çözeltisi içinde ölçülmüştür. Komplekslerde liganlarda ki $\pi \rightarrow \pi^*$ ve n \rightarrow π^* geçişlerine ait absorpsiyon bandlarının kaymalar göstermesi, kompleksleşme sırasında liganın kükürt ve azometin grubundan koordinasyona girdiğini göstermektedir. Komplekslerde ligandlardan farklı olarak yaklaşık 430 nm dalga boyunda birer omuz gözükmektedir. Bu band, liganın en yüksek dolu orbitalinden (HOMO), molibden atomunun en düşük boş orbitaline (LUMO) olan yük transfer geçişine karşılık gelen (LMCT) absorpsiyon bandıdır.

Komplekslerde $d \rightarrow d$ geçişine ait absorpsiyon bandı gözükmemektedir. Görünür bölgede ki bu $d \rightarrow d$ geçişine ait absorpsiyon bandının gözükmemesi Mo(VI)'nın $4d^0$ elektronik konfigürasyonunu doğrulamaktadır [58].

5.9. LİGANDLARIN TGA VERİLERİ

Termogravimetrik analiz ölçümleri, 25-900°C aralığında 10°C/dakika ısıtma hızı ile elde edildi.

Ligandların TGA verileri incelendiğinde, 80-90°C aralığında başlayan ve üç kademede gerçekleşen bir termal bozunma sergilediği görülmektedir. Her adımın sıcaklık aralıkları, kütle kaybı ve ayrılan moleküller Tablo 4.12'de verilmiştir.

5.10. KOMPLEKSLERİN TGA VERİLERİ

Komplekslerin TGA grafikleri incelendiğinde genel olarak dört kademede gerçekleşen bir termal bozunma sergilediği görülmektedir. Molibdenin altıncı koordinasyonunu doyuran solvate türlerin bağlanma derecelerine göre hemen hemen tüm kompleksler benzer bozunma sıcaklıkları ve bozunma molekülleri oluşturmaktadırlar. Her adımdaki sıcaklık aralıkları, kütle kaybı ve ayrılan moleküller Tablo 4.13'de verilmiştir. Buna göre genel olarak solvate türlerin ayrılışından sonraki ikinci kademede 225-250°C aralıkta ligandın tiyokarbohidrazid kısmından bozunmalar görülmektedir. Üçüncü kademede de ligandın geri kalan kısmı tamamen bozularak ortamdaki ayrılmaktadır. Geriye kalan molibden oksit veya molibden sülfür türleri ise havanın oksijeni ile molibden trioksida (MoO_3) dönüşerek ligandın son kısmı ile birlikte 427°C nin üzerinde kısmen süblimasyona uğramaktadır. Tüm kompleks grafiklerinden de görüldüğü üzere 900°C de MoO_3 ' ün büyük bir kısmının da süblime olarak ortamdaki uzaklaştığı kalıntı miktarına bakılarak söylenebilir [59].

Solvate grupların bozunmaları ayrıntılı olarak incelendiğinde:

Metanol ve etanol bağlı komplekslerin TG eğrileri incelendiğinde; metanol molekülünün genel olarak 60-160⁰C aralığında, etanol molekülünün ise 60-175⁰C aralığında bozunduğu görülmektedir.

Metanol ve DMF karışımında sentezlenen komplekslerde her iki zcnn de birlikte koordinasyonkresi içinde bulunduğu TGA sonuçlarından görülmektedir.

Çok stabil olan piridin komplekslerinde piridin, ligandın ayrılma sıcaklığına kadar bağlı kalmaktadır. Ligandın tiyokarbohidrazon kısmının bir bölümüyle birlikte ayrılmaktadır.

DMSO bağlı kompleks incelendiğinde ise DMSO molekülü, 95-150⁰C aralığında piridin bağlı komplekslerde olduğu gibi ligandın tiyokarbohidrazon kısmının bir bölümüyle birlikte ayrılmaktadır.

5.11. [MoO₂(HL³)METANOL] KOMPLEKSİNİN KÜTLE SPEKTRUMU

[MoO₂(HL³)Metanol] kompleksinin kütle spektrumu metanol içinde alınmıştır. Kütle spektrumlarında en yüksek pike sahip olan temel pik genellikle kütlesi en büyük parçacık olan moleküler iyonu temsil eder. Kütle spektrumlarında elementlerin izotoplarının bulunması nedeniyle (M+1) ve (M+2) ile (M-1) ve (M-2) piklerinin mevcudiyeti mümkün olmaktadır.

Spektrum incelendiğinde şiddeti en yüksek olan pik (M-1)'e denk gelen 577.1 m/z dir. şiddeti yüksek olan diğer pik ise (M+1)'e denk gelen 579.0 m/z dir. Alkol molekülünün dayanıklılığının az olması ve ana moleküle zayıf bağlanması nedeniyle ana molekülden ayrıldığı ve moleküler iyon piki içerisinde yer almadığı tahmin edilmektedir. Sonuç olarak şiddeti yüksek olan moleküler iyon piki desolvate kompleksin (M-1)'ne tekabül etmektedir. ([MoO₂(HL³)]⁺ = 578.06 g/mol).

5.12. LİGANDLARIN ANTİOKSİDAN ÖZELLİKLERİ

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

Kontrol maddesine yakın antioksidan özellik sergiledikleri belirlendi. Sayısal değerler Tablo 4.14’de verildi.

Kompleksin antioksidan özellikleri incelendiğinde ise SH ve OH protonlarının deprote olmaları nedeniyle antioksidan özellikte düşme gözlemlendi. O nedenle kompleksler için ayrıntılı inceleme yapılmadı.

SONUÇ:

Çalışmamızda halojen di-sübstitüe salisilaldehidlerden ve tiyokarbohidrazidden çıkılarak üç adet yeni tiyokarbohidrazon ligandları ve bu ligandlardan da 16 adet dioksomolibden(VI) kompleksleri sentezlenmiştir. Komplekslerde molibdenin altıncı koordinasyonu metanol, etanol, bütanol, DMF, DMSO ve piridin molekülleri tarafından doyurulmuştur.

Ligand ve komplekslerin yapıları mikro analiz, termogravimetrik analiz ve spektroskopik yöntemlerle (IR, ¹H-NMR, UV-Vis, Kütle) aydınlatılmıştır.

Bütün komplekslerin IR spektrumlarında karakteristik cis-MoO₂ bandları belirgin olarak gözlenmektedir. Bu da MoO₂ yapısının bozulmadan kompleks içinde yer aldığını gösterir.

¹H-NMR spektrumlarında ligandın metale bağlanma yerlerinin belirlenmesinin dışında çözücü molekül piklerinin de varlığı solvate kompleks oluşumunu desteklemektedir.

DMF ve metanol ortamında sentezlenen komplekslerde diğer bütün komplekslerdeki yapının dışında DMF ve metanol moleküle birlikte bağlanmışlardır. Gerek elementel analiz verileri, gerekse ¹H-NMR sonuçları bu yapıyı desteklemektedir. Ancak bu moleküllerden biri koordinasyon küresi içinde, diğeri dışında bulunabilirdi. Bunu ayırt etmek için yapılan termogravimetrik çalışmada, TG grafiklerine bakıldığında hidrate haldeki bir çözücünün çıkabileceği sıcaklıklarda herhangi bir bozunma görülmemesi, koordine çözücülerin çıktığı sıcaklıkta 1 DMF ve 1 metanol molekülüne denk gelen bir

kütle kaybı gözlenmesi her iki çözücünün de koordinasyon küresi içinde olacağı sonucunu daha mesnetli kılmaktadır. DMF+metanol solvate komplekslerde DMF'in altıncı koordinasyona girdiği ve metanolü de hidrojen bağı ile yanında tuttuğu şeklindedir. Daha önce kristal yapısı çözümlenen benzer bir örnek önerilen yapıyı desteklemektedir [58].

Etanol ve metanol solvate komplekslerin TG grafikleri incelendiğinde koordine etanol veya metanol ayrılma sıcaklıklarından daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başladıkları gözlenmiştir. Bütanol durumunda ise literatürel verilere daha yakın sonuçlar elde edilmiştir. Bu durumda etanol ve metanol solvate komplekslerin stabilitelerinin düşük ve daha zayıf koordine olduklarını söyleyebiliriz.

DMSO solvate kompleksler DMSO'de az çözüldükleri için alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarından sadece H_3L^3 ligandından elde edilen kompleks yorumlanabildi. Ayrıca bu grafikte de $^1\text{H-NMR}$ çözücüsü de DMSO olduğu için çözücü pikleri için yorum yapılamadı. IR spektrumlarında DMSO'nun $\nu(\text{S=O})$ bandı $1030\text{-}1053\text{ cm}^{-1}$ de belirgin bir şekilde gözlenmektedir. Analitik veriler ve TG eğrileri de DMSO varlığını desteklemektedir. Kompleksler içerisinde yapısı zamanla en kolay bozulan DMSO kompleksleridir.

Komplekslerin oluşum reaksiyonları Bölüm 3'te ayrıntılı olarak anlatıldı ve önerilen yapıları Şekil 4.2-4.13'te verildi.

Analitik ve spektroskopik veriler ışığında kompleksler için nötral, $\text{MoO}_2(\text{NOS})\text{D}$ ve altılı koordinasyona bağlı olarak oktahedral yapı önerilmektedir.

Çeşitli çözücülerde yapılan tek kristal elde çalışmalarından sadece DMF içeren bir kompleksin tek kristali elde edilebildi. Ancak veri toplama aşamasında kısmen bozunduğu veya yeteri kadar kaliteli bir kristal olmadığı için ortep diyagramı elde edilemedi.

Değişik solvate grupların bağlandığı yapılarda, solvate olan ligand türüne bağlı olarak biyokatalitik etkiler değişiklik gösterebilmektedir. Sentezlenen komplekslerin bu tür biyokatalitik özelliklerin incelenmesi çalışmalarına konu oluşturacağını ve yeni çalışmalara yön vereceğini öngörmekteyiz.

KAYNAKLAR

1. KURZER, F. and WILKINSON, M., 1970, The chemistry of carbonylhydrazide and thiocarbonylhydrazide, *Chem. Rev.*, 70 (1), 111-149.
2. YOUSEF, J. M. and SADDIQ, A. A., 2010, Some microbiological, biochemical and histological investigations on pendant coumarin thiocarbonylhydrazone and its cobalt (II) complex in rats, *International Journal of Microbiological Research*, 1 (1), 1-13.
3. WILES, D. M. and SUPRUNCHUK, T., 1973, Thiocarbonylhydrazone Fungicides, *United States Patent*, Patent no: 3,737,757.
4. AVAJI, P. G., PATIL, S. A., BADAMI, P. S., 2007, Synthesis, spectral, thermal, solid state d.c. electrical conductivity and biological studies of lanthanum(III) and thorium(IV) complexes with thiocarbonylhydrazone, *Transition Metal Chemistry*, 32, 379-386.
5. RANA, A., DINDA, R., SENGUPTA, P., GHOSH, S., FALVELLO, L. R., 2002, Synthesis, characterisation and crystal structure of cis-dioxomolybdenum(VI) complexes of some potentially pentadentate but functionally tridentate (ONS) donor ligands, *Polyhedron*, 21, 1023-1030.
6. TOMIC, Z.D., KAPOR, A., ZMIRIC, A., LEOVAC, V.M., ZOBEL, D., ZARIC, 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-MoO₂ unit, *Inorganica Chimica Acta*, 360, 2197-2206.
7. ALI, T. E., 2009, Utility of thiocarbonylhydrazide in heterocyclic synthesis, *Journal of Sulfur Chemistry*, 30 (6), 611-647.
8. ZHOU, J., WU, D., GUO, D., 2010, Optimization of the production of thiocarbonylhydrazide using the Taguchi method, *J. Chem. Technol Biotechnol*, 85, 1402-1406.
9. BURNS, G. R., 1968, Metal complexes of thiocarbonylhydrazide, *Inorganic Chemistry*, 7 (2), 277-283.
10. САВЕЛЬЕВА, ЗА., ЛАРИОНОВ, СВ., НИКОЛАЕВ, АВ., 1973, Комплексные соединения никеля, меди и кобальта с тиосемикарбазидом и тиокарбогидразидом, *Изв. Сиб. Отд. АН СССР. Сер. хим. наук*, 5 (2), 69-74.

11. DWARAKANATH, K., SATHYANARAYANA, D., VOLKA, K., 1978, Vibrational spectra of dichlorobis(thiocarbohydrazide)cadmium(II) and dichlorobis(thiocarbohydrazide-d₆)cadmium(II), *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 87 (9), 677-683.
12. BIGOLI, F., BRAIBANTI, A., LANFREDI, M., 1971, et al. The crystal and molecular structure of bis(thiocarbohydrazide-N,S)cadmium dichloride, *Inorg. Chim. Acta*, 5 (4), 392-396.
13. BIGOLI, F., LEPORATTI, E., PELINGHELLI, M., 1976, Tris(thiocarbohydrazide-N,S)cadmium(II) perchlorate, *Cryst. Struct. Commun.*, 5 (3), 593-596.
14. BIGOLI, F., LEPORATTI, E., PELINGHELLI, M., 1976, Diperchloratobis(thiocarbohydrazide-N,S)-cadmium(II), *Cryst. Struct. Commun.*, 5 (3), 597-600.
15. BIGOLI, F., LEPORATTI, E., PELINGHELLI, M., 1975, Diaquabis(thiocarbohydrazide-N,S)copper(II) oxalate dihydrate, *Cryst. Struct. Commun.*, 4 (1), 119-122.
16. BIGOLI, F., PELINGHELLI, M., TIRIPICCHIO, A., 1975, Diperchloratobis(thiocarbohydrazide-N,S)copper(II), *Cryst. Struct. Commun.*, 4 (1), 123-126.
17. BIGOLI, F., PELINGHELLI, M., TIRIPICCHIO, A., 1975, The crystal and molecular structure of sulphatobis(thiocarbohydrazide-N,S)copper(II) tetrahydrate, *Acta Cryst.*, 31 (1), 55-59.
18. BIGOLI, F., LEPORATTI, E., PELINGHELLI, M., 1975, Bis(thiocarbohydrazide-N,S)silver(I) nitrate, *Cryst. Struct. Commun.*, 4 (1), 127-129.
19. XIANG, G-Q., WANG, W-D., HU, M-L., 2005, Bis(thiocarbohydrazide)dithiocyanatoiron(II), *Cryst. Struct. Commun.*, 61, 311-312.
20. MAMATHA, G. P., SHERIGARA, B. S., MAHADEVAN, K. M., 2007, Electrooxidation of carbo/thiocarbohydrazide and their hydrazone derivatives at a glassy carbon electrode, *J. Chem. Sci.*, 119 (3), 267-274.
21. BUSTOS, C., BURCKHARDT, O., SCHREBLER, R., CARRILLO, D., ARIF, A. M., COWLEY, A. H., NUNN, C. M., 1990, Synthesis, characterization, and electrochemistry of cis-dioxomolybdenum(VI) complexes of schiff bases derived from carbohydrazide, thiocarbohydrazide, and salicylaldehyde, *Inorg. Chem.*, 29, 3996-4001.

22. YANPING, R., RONGBINA, D., LIUFANG, W., JIGUI, W., 1999, Synthesis, characterization and crystal structure of 1,5-bis(2-hydroxybenzaldehyde)-dithiocarbohydrazone, *Synthetic Communications*, 29 (4), 613-617.
23. CHABANUR, H. S., REVANKAR, V. K., MAHALE, V. B., 2001, Synthesis and characterization of seven-coordinate niobium(V) complexes with thiocarbohydrazones, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 31 (2), 339-345.
24. ABU-HUSSEN, A. A. A., EMARA, A. A. A., 2004, Metal complexes of some thiocarbohydrazone ligands: synthesis and structure, *J. Coord. Chem.*, 57 (11), 973-987.
25. DRAGANCEA, D., ADDISON, A. W., ZELLER, M., THOMPSON, L. K., HOOLE, D., REVENCO, M. D., HUNTER, A. D., 2008, Dinuclear copper(II) complexes with bis-thiocarbohydrazone ligands, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2530-2536.
26. SHEBL, M., KHALIL, S. M. E., AL-GOHANI, F. S., 2010, Preparation, spectral characterization and antimicrobial activity of binary and ternary Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ce(III) and UO₂(VI) complexes of a thiocarbohydrazone ligand, *Journal of Molecular Structure*, 980, 78-87.
27. CHEE, D. N. A., AFFAN, M. A., AHMAD, F. B., ASARUDDIN, M. R., SAM, N., SALAM, M. A., ISMAIL, A., TAN, S. H., 2011, Synthesis, characterization, and antibacterial activity of organotin(IV) complexes with 2-hydroxyacetophenone thiocarbohydrazone, *Journal of Coordination Chemistry*, 64 (23), 4191-4200.
28. BACCHI, A., CARCELLI, M., PELAGATTI, P., PELIZZI G., RODRIGUEZ-ARGUELLES, M. C., ROGOLINO, D., SOLINAS, C., ZANI, F., 2005, Antimicrobial and mutagenic properties of organotin(IV) complexes with isatin and N-alkylisatin bithiocarbonohydrazones, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99, 397-408.
29. SATHISHA, M. P., REVANKAR, V. K., PAI, K. S. R., 2008, Synthesis, structure, electrochemistry, and spectral characterization of bis-isatin thiocarbohydrazone metal complexes and their antitumor activity against ehrlich ascites carcinoma in Swiss albino mice, *Metal-Based Drugs*, 1-11.
30. SINGH, A. K., QURAIISHI, M. A., 2010, Inhibiting effects of 5-substituted isatin-based Mannich bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution, *J. Appl. Electrochem.*, 40, 1293-1306.
31. ABOU-MELHA, K. S. and FARUK, H., 2008, Bimetallic complexes of schiff base bis-[4-hydroxycoumarin-3-yl]-¹N,⁵N-thiocarbohydrazone as a potentially dibasic

- pentadentate ligand. synthesis, spectral, and antimicrobial properties, *J. Iran. Chem. Soc.*, 5 (1), 122-134.
32. MOSA, A. I., EMARA, A. A. A., YOUSEF, J. M., SADDIQ, A. A., 2011, Novel transition metal complexes of 4-hydroxy-coumarin-3-thiocarbohydrazone: Pharmacodynamic of Co(III) on rats and antimicrobial activity, *Spectrochimica Acta Part A*, 81, 35-43.
33. SATHISHA, M. P., SHETTI, U. N., REVANKAR, V. K., PAI, K. S. R., 2008, Synthesis and antitumor studies on novel Co(II), Ni(II) and Cu(II) metal complexes of bis(3-acetylcoumarin)thiocarbohydrazone, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 43, 2338-2346.
34. BAGIHALLIY, G. B., AVAJI, P. G., BADAMI, P. S., PATIL, S. A., 2008, Synthesis, spectral characterization, electrochemical and biological studies of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with thiocarbohydrazone, *Journal of Coordination Chemistry*, 61 (17), 2793-2806.
35. ZHANG, A., HOU, Y., ZHANG, L., XIONG, Y., 2002, Synthesis and characterization of some dithiocarbohydrazones, *Synthetic Communications*, 32 (24), 3865-3869.
36. BULANOV, A. O., POPOV, L. D., BONDARENKO, G. I., KOGAN, V. A., 2005, New binuclear copper(II) complexes with bishydrazones derived from spiropyran of the benzoxazinonium series, *Russian Journal of General Chemistry*, 76 (8), 1272-1274.
37. MANOJ, E., KURUP, M. R. P., FUN, H. K., PUNNOOSE, A., 2007, Self-assembled macrocyclic molecular squares of Ni(II) derived from carbohydrazones and thiocarbohydrazones: Structural and magnetic studies, *Polyhedron*, 26, 4451-4462.
38. MANOJ, E., KURUP, M. R. P., SURESH, E., 2008, Synthesis and spectral studies of bithiocarbohydrazone and biscarbohydrazone of quinoline-2-carbaldehyde: Crystal structure of bis(quinoline-2-aldehyde) thiocarbohydrazone, *J. Chem. Crystallogr.*, 38, 157-161.
39. MANOJ, E., KURUP, M. R. P., PUNNOOSE, A., 2009, Preparation, magnetic and EPR spectral studies of copper(II) complexes of an anticancer drug analogue, *Spectrochimica Acta Part A*, 72, 474-483.
40. REDDY, B. N., AVAJI, P. G., BADAMI, P. S., PATIL, S. A., 2007, Synthesis, spectral and biological studies of cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes with 1,5-bis (thiophenylidene) thiocarbohydrazone, *J. Saudi Chem. Soc.*, 11 (2), 253-268.

41. ABU-MELHA, K. S. and EL-METWALLY, N. M., 2007, Synthesis and spectral characterization of some investigated thiocarbohydrazone binuclear complexes with an illustrated EPR study for d^1 complexes, *Transition Metal Chemistry*, 32, 828-834.
42. ABU-MELHA, K. S., 2008, In-vitro antibacterial, antifungal activity of some transition metal complexes of thiosemicarbazone Schiff base (HL) derived from N^4 -(7'-chloroquinolin-4'-ylamino)thiosemicarbazide, *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 23 (4), 493-503.
43. QIN, D.-D., YANG, Z.-Y., LI, T.-R., QI, G.-F., 2009, Dna-binding study of nickel(II) and zinc(II) complexes with two novel chromenone-based schiff-base ligands, *Helvetica Chimica Acta*, 92, 525-535.
44. CHANDRA, S. and SHARMA, A. K., 2009, Biological and spectral studies of transition metal complexes with a quinquedentate Schiff base, 2,6-diacetylpyridine bis(thiocarbohydrazone), *Journal of Coordination Chemistry*, 62 (22), 3688-3700.
45. SHEBL, M., SELEEM, H. S., EL-SHETARY, B. A., 2010, Ligational behavior of thiosemicarbazone, semicarbazone and thiocarbohydrazone ligands towards VO(IV), Ce(III), Th(IV) and UO₂(VI) ions: Synthesis, structural characterization and biological studies, *Spectrochimica Acta Part A*, 75, 428-436.
46. DRAGANCEA, D., ADDISON, A. W., ZELLER, M., FOSTER, M. E., PRUSHAN, M. J., THOMPSON, L. K., REVENCO, M. D., HUNTER, A. D., 2010, A tetranuclear copper(II) complex with bis(o-aminobenzaldehyde)thiocarbohydrazone, *Inorganica Chimica Acta*, 363, 2065-2070.
47. TIWARI, A. D., MISHRA, A. K., MISHRA, S. B., MAMBA, B. B., MAJI, B., BHATTACHARYA, S., 2011, Synthesis and DNA binding studies of Ni(II), Co(II), Cu(II) and Zn(II) metal complexes of N^1, N^5 -bis[pyridine-2-methylene]-thiocarbohydrazone Schiff-base ligand, *Spectrochimica Acta Part A*, 79, 1050-1056.
48. NAIK, A. D., ANNIGERI, S. M., GANGADHARMATH, U. B., REVANKAR, VK., MAHALE, V. B., 2002, Thiocarbohydrazide as "diamine" to construct macrocyclic and side-off compartmental ligands, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 43, 291-297.
49. CHOHAN, Z. H., KHAN, K. M., SUPURAN, C. T., 2004, Synthesis of antibacterial and antifungal cobalt(II), copper(II), nickel(II) and zinc(II) complexes with bis-(1,1'-disubstituted ferrocenyl)thiocarbohydrazone and bis-(1,1'-disubstituted ferrocenyl)carbohydrazone, *Appl. Organometal. Chem.*, 18, 305-310.

50. EL-METWALLY, N. M. and EL-ASMY, A. A., 2006, Chelating activity of bis(diacetylmonoxime)thiocarbohydrazone towards VO^{2+} , Co(II), Ni(II), Cu(II) and Pt(IV) ions, *Journal of Coordination Chemistry*, 59 (14), 1591-1601.
51. SINGH, D. P., KUMAR, R., TYAGI, P., 2006, Template synthesis, spectroscopic studies and biological screening of macrocyclic complexes derived from thiocarbohydrazone and benzil, *Transition Metal Chemistry*, 31, 970-973.
52. SINGH, D. P. and KUMAR, R., 2007, Trivalent metal ion directed synthesis and characterization of macrocyclic complexes, *J. Serb. Chem. Soc.*, 72 (11), 1069-1074.
53. SINGH, D. P., KUMAR, R., SHARMA, C., 2010, New 14-membered octaazamacrocyclic complexes of divalent transition metal ions with their antimicrobial and spectral studies, *Spectrochimica Acta Part A*, 75, 98-105.
54. BAILAR, J.C. and at all., 1973, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, 3, 701-740.
55. ŞENER, S., YILDIRIM, M., 2000, *Toksikoloji*, Teknik Yayıncılık, 140-141.
56. FERNELIUS, W.C., TERADA, K., BRYANT, B.E., 1960, *Inorganic Synthesis*, McGraw-Hill Company, Inc, VI, 147.
57. APAK, R., GÜÇLÜ, K., ÖZYÜREK, M., KARADEMİR, E. S., 2004, Novel total antioxidant capacity index for dietary polyphenols and vitamins C and E, using their cupric ion reducing capability in the presence of neocuproine: CUPRAC method, *J. Agric. Food Chem.*, 52, 7970-7981.
58. NGAN, N. K., LO, K. M., WONG, C. S. R., 2011, Synthesis, structure studies and electrochemistry of molybdenum(VI) Schiff base complexes in the presence of different donor solvent molecules, *Polyhedron*, 30, 2922-2932.
59. ZHAO, L., WANG, X., WU, N., HUANG, Y., HE, W., XIE, Y., 2003, Study of monolayer dispersion of MoO_3 on muscovite powder and diffusing behavior of MoO_3 on muscovite wafer by SR-TXRF, *J. Mater. Chem.*, 13, 102-105.

ÖZGEÇMİŞ

Yeliz KAYA 31.01.1983 tarihinde İstanbul'da doğdu. İlkokulu ve ortaokulu Melekhatun İlköğretim Okulu'nda bitirdi. 2001 yılının haziran ayında Şehremini Lisesi'nden mezun oldu. 2002 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı. 2006 yılında bu bölümden mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tezsiz yüksek lisans eğitimine başladı. 2008 yılının şubat ayında bu bölümü bitirip aynı yıl içinde İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında yüksek lisans eğitimine başladı.