

**(1-(1H-BENZOİMİDAZOL-2-YL)-ETHANONE  
TİYOSEMİKARBAZON) LİGANTININ VE Co, Zn  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, YAPISAL  
KARAKTERİZASYONU VE BİYOLOJİK  
AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Ayşe GÜNEY**

**DANIŞMAN**

**Yrd. Doç. Dr. Mehmet POYRAZ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**OCAK 2008**

**AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**(1-(1H-BENZOİMİDAZOL-2-YL)-ETHANONE TİYOSEMİKARBAZON)**  
**LİGANTININ VE Co, Zn KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, YAPISAL**  
**KARAKTERİZASYONU VE BİYOLOJİK AKTİVİTELERİNİN**  
**İNCELENMESİ**

**Ayşe GÜNEY**

**DANIŞMAN**  
**Yrd. Doç. Dr. Mehmet POYRAZ**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Ocak 2008**

## ONAY SAYFASI

Yrd. Doç. Dr. Mehmet POYRAZ danışmanlığında,

Ayşe GÜNEY tarafından hazırlanan

(1-(1H-BENZOİMİDAZOL-2-YL)-ETHANONE TİYOSEMİKARBAZON)  
LİGANTININ VE Co, Zn KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, YAPISAL  
KARAKTERİZASYONU VE BİYOLOJİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ  
başlıklı bu çalışma, lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri

uyarınca

25/01/2008

tarihinde aşağıdaki jüri tarafından

Kimya Anabilim Dalında

Yüksek Lisans tezi olarak oybirliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

|        | Ünvanı, Adı, SOYADI         | İmza |
|--------|-----------------------------|------|
| Başkan | Yrd. Doç. Dr. Mehmet POYRAZ |      |
| Üye    | Doç. Dr. Musa SARI          |      |
| Üye    | Doç. Dr. İbrahim EROL       |      |
| Üye    | Doç. Dr. Mustafa CEMEK      |      |
| Üye    | Yrd. Doç. Dr. Sabri ÇEVİK   |      |

Afyon Kocatepe Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetin Kurulu'nun  
...../...../..... tarih ve  
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Zehra BOZKURT  
Enstitü Müdürü

## ÖZET

### Yüksek Lisans Tezi

# **(1-(1H-BENZOİMİDAZOL-2-YL)-ETHANONE TİYOSEMİKARBAZON) LİGANTININ VE Co, Zn KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, YAPISAL KARAKTERİZASYONU VE BİYOLOJİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

**Ayşe GÜNEY**

**Afyon Kocatepe Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Yrd. Doç.Dr.Mehmet POYRAZ**

Bu çalışmada, 1-(1H-Benzimidazol-2-yl)-ethanone tiyosemikarbazon'un Zn(II), Co(III), Fe(II), Mn(II) metal iyonları ile yeni metal kompleksleri sentezlenmiştir. Ligant, Co(III) ve Zn(II) metal komplekslerinin kristal yapıları elde edilmiştir.

Ligant ve metal komplekslerin yapıları elementel analiz, FT-IR, <sup>1</sup>H NMR spektroskopisi, termogravimetrik analiz (TGA) ile aydınlatılmıştır. Ligantın, Co(III) ve Zn(II) komplekslerinin moleküler ve kristal yapıları ise tek kristal X-ışını kırınımı analiziyle tanımlanmıştır.

Co(III) kompleksinin kristal yapı verilerinden, iki ligantın (H<sub>2</sub>L) Co atomuna N<sub>2</sub>S şeklinde tridentat olarak koordine olarak, bozulmuş oktahedral geometri oluşturduğu görülmüştür. Diğer yandan Zn(II) kompleksi beş koordinasyona sahip olup, molekülün eksen konumunda bir N (H<sub>2</sub>L) ve bir S (H<sub>2</sub>L) içerecek şekilde düzgün trigonal piramit ile kare piramit arasında bir geometri sergiler. Ligant, çinko atomuna N<sub>2</sub>S şeklinde tridentat olarak bağlanmıştır.

Ayrıca Co(III) kompleksinin ve ligantın antimikrobiyal özellikleri insanlarda patojenik olan farklı bakteriler ve C.tropicalis mantarına karşı mikrodilüsyon besiyeri methodu kullanılarak değerlendirilmiştir. 0.25-1 mg/ml deki inhibisyon konsantrasyonu

sonuçları, kullanılan standart antimikrobial maddelerle karşılaştırıldığında orta ölçüdedir. Zn(II) kompleksinin biyolojik aktivitesi de incelenmiştir. Zn(II) kompleksinin antimikrobiyal aktivitesi gram pozitif, gram negatif ve *Candida albicans* mantarlarına karşı mikrodilüsyon besiyeri kullanılarak değerlendirilmiştir. Zn(II) kompleksinin en iyi inhibisyon aktivitesi *Enterobacter aerogenes*'e karşı gösterdiği gözlenmiştir (MIC= 0.031 mg/ml). Ligant ve Co(III) kompleksinin serbest radikal uzaklaştırma aktivitesi 2,2-difenil-2-pikrilhidrazil hidrat (DPPH) kullanılarak incelenmiştir.

**2008, 74 sayfa**

**Anahtar kelimeler:** Tiyosemikarbazon, Metal Kompleks, Kristal Yapı, Biyolojik Aktivite

## **ABSTRACT**

**MSc Thesis**

### **SYNTHESIS, STRUCTURE CHARACTERISATIONS AND BIOLOGICAL ACTIVITIES OF 1-1[H-BENZOIMIDAZOL-2YL]-ETHANONE THIOSEMICARBAZONE LIGAND AND ITS Co AND Zn COMPLEXES**

**Ayşe GÜNEY**

**Afyon Kocatepe University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry**

**Supervisor: Asist. Prof. Dr. Mehmet POYRAZ**

In this study, new metal complexes of 1-1[H-Benzoimidazol-2yl]-Ethanol Thiosemicarbazone with Zn(II), Co(III), Fe(II), Mn(II) metal ions were synthesized. Crystal structures of free ligand, Co(III) and Zn(II) complexes are determined.

Ligand and metal complexes are characterized by elemental analyses, FT-IR, <sup>1</sup>H NMR spectroscopy, thermo gravimetric analysis (TGA). The crystal and molecular structures of Co (III) complex, Zn (II) complex and free ligand are also determined by single-crystal X-ray structure analysis.

The crystal structure data shows that in Co (III) complex, two ligands (H<sub>2</sub>L) coordinate to cobalt atom in a N<sub>2</sub>S tridentate fashion, giving a distorted octahedral geometry. On the other hand, the coordination geometry of the penta coordinated zinc is described as an intermediate between the ideal trigonal bipyramid and a square pyramid including one N (H<sub>2</sub>L) and one S (H<sub>2</sub>L) atom occupying the apical sites of the molecule. Ligand is bonded to a zinc atom as tridentant by N<sub>2</sub>S structure.

Furthermore, Co(III) complex and free ligand were evaluated for their antimicrobial properties using a broth microdilution method against various human pathogenic bacteria and the yeast *C. tropicalis* resulting in moderate minimum inhibitory concentrations of 0.25-1 mg/mL when compared with standard antimicrobial agents. The biological activity of Zn(II) complex was also investigated. The antimicrobial

activity of the Zn(II) complex was evaluated by using a broth micro-dilution method against a panel of human pathogenic Gram positive, Gram negative bacteria and the yeast *Candida albicans*. The best inhibitory effect of Zn(II) complex was observed against *Enterobacter aerogenes* (MIC= 0.031 mg/ml). The free radical scavenging activity of the ligand and Co(III) complex using 2,2-diphenyl-2-picrylhydrazyl hydrate (DPPH) was also investigated.

**2008, 74 pages**

**Keywords:** Thiosemicarbazone, Metal Complex, Crystal Structure, Biological Activity

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. Mehmet POYRAZ yönetiminde hazırlanarak Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve tecrübesini esirgemeyen ve bana çalışma imkanı veren değerli Danışman Hocam Yrd. Doç. Dr. Mehmet POYRAZ'a, teşekkür ederim.

Çalışmamda kullandığım liganın sentezini yapan Prof. Dr. Şeref DEMİRAYAK'a, biyolojik aktivite çalışmalarını yapan Doç. Dr. Fatih DEMİRCİ'ye, sentezlenen maddelerin kristal yapılarını çözen ve sonuçlarını yorumlayan Doç. Dr. Musa SARI'ya teşekkür ederim.

Akademik çalışma yapmamda bana öncülük eden Yrd. Doç. Dr. Rıdvan ÜNAL'a, Yüksek Lisans süresince manevi desteği sakınmayan Hocam Yrd. Doç. Dr. Sabri ÇEVİK'e teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemde en büyük emeğe sahip olan sevgili aileme bana verdikleri emek için teşekkür ederim.

.

Ayşe GÜNEY

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                                                             |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| <b>ONAY SAYFASI</b>                                                                                                         | ii   |
| <b>ÖZET</b>                                                                                                                 | iii  |
| <b>ABSTRACT</b>                                                                                                             | v    |
| <b>TEŞEKKÜR</b>                                                                                                             | vii  |
| <b>İÇİNDEKİLER DİZİNİ</b>                                                                                                   | viii |
| <b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b>                                                                                       | xi   |
| <b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b>                                                                                                      | xii  |
| <b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b>                                                                                                    | xiv  |
| <br>                                                                                                                        |      |
| <b>1. GİRİŞ</b>                                                                                                             | 1    |
| <b>1.1 Konunun Tanıtımı</b>                                                                                                 | 1    |
| <b>1.2 Kapsam ve Amaç</b>                                                                                                   | 3    |
| <br>                                                                                                                        |      |
| <b>2. GENEL BİLGİLER</b>                                                                                                    | 5    |
| <b>2.1 Tiyosemikarbazidler</b>                                                                                              | 5    |
| 2.1.1 Tiyosemikarbazidler Genel Özellikleri                                                                                 | 5    |
| <b>2.2 Tiyosemikarbazonlar</b>                                                                                              | 6    |
| 2.2.1 Tiyosemikarbazonların Genel Sentez Metodları                                                                          | 6    |
| 2.2.2 Tiyosemikarbazonların Genel Özellikleri                                                                               | 7    |
| 2.2.3 S-alkil Tiyosemikarbazonlar                                                                                           | 9    |
| 2.2.4 Tiyosemikarbazonların, S-alkil Tiyosemikarbazonların ve Metal Kompleks Bileşiklerinin IR Spektrumu                    | 11   |
| 2.2.5 Tiyosemikarbazonların, S-alkil Tiyosemikarbazonların ve Metal Kompleks Bileşiklerinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumları | 12   |
| 2.2.6 Tiyosemikarbazonların, S-alkil Tiyosemikarbazonların ve Metal Kompleks Bileşiklerinin Elektronik Spektrumları         | 14   |
| <b>2.3 Tiyosemikarbazonların ve S-alkil Tiyosemikarbazonların Metal Kompleks Bileşiklerinde Bağlanma</b>                    | 14   |
| <b>2.4 Tiyosemikarbazonların ve S-alkil Tiyosemikarbazonların Biyolojik Aktiviteleri</b>                                    | 17   |

|                                                                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>2.5 Tiyosemikarbazonların ve S-alkil Tiyosemikarbazonların<br/>Metal Komplekslerinin Biyolojik Aktiviteleri</b> | 19 |
| <b>3. MATERYAL ve METOD</b>                                                                                        | 20 |
| <b>3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler</b>                                                                            | 20 |
| <b>3.2 Kullanılan Cihazlar</b>                                                                                     | 20 |
| <b>3.3 Ligantın Sentezi</b>                                                                                        | 21 |
| 3.3.1 1-1[H-Benzoimidazol-2yl]-Ethanone Tiyosemikarbazonun<br>(H <sub>2</sub> L) Sentezi                           | 21 |
| <b>3.4 Metal Komplekslerin Sentezi</b>                                                                             | 21 |
| 3.4.1 [1-1(H-Benzoimidazol-2yl)-Ethanone Tiyosemikarbazon]'un<br>Co(III) Kompleksinin Sentezi                      | 21 |
| 3.4.2 [1-1(H-Benzoimidazol-2yl)-Ethanone Tiyosemikarbazon]'un<br>Zn(II) Kompleksinin Sentezi                       | 21 |
| 3.4.3 [1-1(H-Benzoimidazol-2yl)-Ethanone Tiyosemikarbazon]'un<br>Fe(II) ve Mn(II) Komplekslerinin Sentezi          | 22 |
| <b>3.5 Ligant ve Metal Komplekslerin İncelenmesinde<br/>Kullanılan Yöntemler</b>                                   | 22 |
| 3.5.1 Ligantın ve Metal Komplekslerinin Elementel Analizleri                                                       | 22 |
| 3.5.2 IR Spektrumlarının Alınması                                                                                  | 22 |
| 3.5.3 <sup>1</sup> H-NMR Spektrumlarının Alınması                                                                  | 23 |
| 3.5.4 Termogravimetrik Analiz                                                                                      | 23 |
| 3.5.5 Tek Kristal X-Işını Kırınımı Analizi                                                                         | 23 |
| 3.5.6 Ligantın ve Metal Komplekslerinin Biyolojik Aktivite Analizleri                                              | 24 |
| 3.5.6.1 Ligantın, Co(III) ve Zn(II) Komplekslerinin<br>Antimikrobiyal Aktivite Analizleri                          | 24 |
| 3.5.6.2 Ligantın ve Co(III) Kompleksinin Antioksidant<br>Aktivite Analizleri                                       | 25 |
| <b>4. BULGULAR</b>                                                                                                 | 26 |
| <b>4.1 Ligantın Elementel Analiz Verileri</b>                                                                      | 26 |
| <b>4.2 Metal Komplekslerin Elementel Analiz Verileri</b>                                                           | 26 |

|                                                                                                                                                                   |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>4.3 Ligantın ve Metal Komplekslerinin IR Verileri (KBr disk)</b>                                                                                               | 27  |
| <b>4.4 Ligantın ve Metal Komplekslerinin <sup>1</sup>H-NMR Verileri</b>                                                                                           | 29  |
| <b>4.5 Metal Komplekslerinin TGA Verileri</b>                                                                                                                     | 29  |
| <b>4.6 Ligantın ve Metal Komplekslerinin Tek Kristal</b>                                                                                                          | 30  |
| <b>X-Işını Kırınım Verileri</b>                                                                                                                                   |     |
| 4.6.1 Ligantın (C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S) Tek Kristal X-Işını Kırınım Verileri                                             | 31  |
| 4.6.2 CoL(HL).H <sub>2</sub> O Kompleksinin (C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> CoN <sub>10</sub> OS <sub>2</sub> )                                                  | 34  |
| Tek Kristal X-Işını Kırınım Verileri                                                                                                                              |     |
| 4.6.3 [Zn(NO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)(H <sub>2</sub> L)].NO <sub>3</sub> Kompleksinin (C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>7</sub> O <sub>7</sub> SZn) | 40  |
| Tek Kristal X-Işını Kırınım Verileri                                                                                                                              |     |
| <b>4.7 Ligantın ve Metal Komplekslerinin Biyolojik Aktivite Analiz Verileri</b>                                                                                   | 44  |
| <b>5. TARTIŞMA ve SONUÇ</b>                                                                                                                                       | 54  |
| <b>5.1 Ligant</b>                                                                                                                                                 | 54  |
| 5.1.1 Ligantın Sentezi, Elementel ve Termogravimetrik Analizleri                                                                                                  | 54  |
| 5.1.2 Ligantın Kristal Yapısı                                                                                                                                     | 54  |
| 5.1.3 Ligantın IR ve <sup>1</sup> H-NMR Spektrumları                                                                                                              | 55  |
| <b>5.2 CoL(HL).H<sub>2</sub>O Kompleksi</b>                                                                                                                       | 56  |
| 5.2.1 CoL(HL).H <sub>2</sub> O Kompleksinin Sentezi, Elementel ve                                                                                                 | 56  |
| Termogravimetrik Analizleri                                                                                                                                       |     |
| 5.2.2 CoL(HL).H <sub>2</sub> O Kompleksinin Kristal Yapısı                                                                                                        | 57  |
| 5.2.3 CoL(HL).H <sub>2</sub> O Kompleksinin IR ve <sup>1</sup> H-NMR Spektrumları                                                                                 | 58  |
| <b>5.3 [Zn(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)(H<sub>2</sub>L)].NO<sub>3</sub> Kompleksi</b>                                                                          | 60  |
| 5.3.1 [Zn(NO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)(H <sub>2</sub> L)].NO <sub>3</sub> Kompleksinin Sentezi,                                                            | 60  |
| Elementel ve Termogravimetrik Analizleri                                                                                                                          |     |
| 5.3.2 [Zn(NO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)(H <sub>2</sub> L)].NO <sub>3</sub> Kompleksinin Kristal Yapısı                                                      | 60  |
| 5.3.3 [Zn(NO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)(H <sub>2</sub> L)].NO <sub>3</sub> Kompleksinin IR ve                                                               | 62  |
| <sup>1</sup> H-NMR Spektrumları                                                                                                                                   |     |
| <b>5.4 Ligantın ve Metal Komplekslerinin Biyolojik Aktiviteleri</b>                                                                                               | 63  |
| <b>6. KAYNAKLAR</b>                                                                                                                                               | 65  |
| <b>7. ÖZGEÇMİŞ</b>                                                                                                                                                | xvi |

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### 1. Simgeler

|                                         |                                       |
|-----------------------------------------|---------------------------------------|
| g                                       | Gram                                  |
| mmol                                    | Milimol                               |
| mL                                      | Mililitre                             |
| K                                       | Kelvin                                |
| °C                                      | Santigrad                             |
| Å                                       | Angstrom                              |
| h, k, l                                 | Miller indisleri                      |
| $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , a, b, c | Birim hücre parametreleri             |
| F                                       | Yapı faktörü                          |
| I                                       | X-ışını şiddeti                       |
| $\rho$                                  | Elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu |
| R                                       | Güvenilirlik katsayısı                |
| R <sub>w</sub>                          | Ağırlıklı güvenilirlik katsayısı      |
| w                                       | Ağırlık fonksiyonu                    |

### 2. Kısaltmalar

|                     |                                   |
|---------------------|-----------------------------------|
| BHT                 | DMSO-d <sub>6</sub>               |
| DMSO-d <sub>6</sub> | Dimetilsülfoksit d <sub>6</sub>   |
| DNA                 | Deoksiribo Nükleik Asit           |
| DPPH                | 1,1-Difenil-2-pikrilhidrazil      |
| FT-IR               | Fourier Transform Infra Red       |
| <sup>1</sup> H-NMR  | Proton Nükleer Manyetik Rezonans  |
| IC <sub>50</sub>    | İnhibitör Yarı Konsantrasyonu     |
| İTK                 | İnce Tabaka Kromatografisi        |
| MİK                 | Minimum İnhibisyon Konsantrasyonu |
| TGA                 | Termogravimetrik Analiz           |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                                       | Sayfa No |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| <b>Şekil 1.1</b> Tiyosemikarbazonlar ve S-Alkil Tiyosemikarbazonlar                                                   | 2        |
| <b>Şekil 1.2</b> 1-1[H-Benzoimidazol-2yl]-Ethanone Tiyosemikarbazon (H <sub>2</sub> L)                                | 3        |
| <b>Şekil 1.3</b> Ni(II) Kompleksi                                                                                     | 4        |
| <b>Şekil 1.4</b> Co(III) Kompleksi                                                                                    | 4        |
| <b>Şekil 1.5</b> Zn(II) Kompleksi                                                                                     | 4        |
| <b>Şekil 2.1</b> Tiyosemikarbazidinlerin genel sentez mekanizması                                                     | 5        |
| <b>Şekil 2.2</b> Tiyosemikarbazidinlerin trans ve cis yapısı                                                          | 6        |
| <b>Şekil 2.3</b> Tiyosemikarbazonların genel eldesi                                                                   | 6        |
| <b>Şekil 2.4</b> Tiyosemikarbazonların oluşum mekanizması                                                             | 7        |
| <b>Şekil 2.5</b> Tiyosemikarbazonların tion ve tiol tautomerleri                                                      | 8        |
| <b>Şekil 2.6</b> C <sup>3</sup> -N <sup>2</sup> ve C <sup>3</sup> -N <sup>4</sup> bağları                             | 8        |
| <b>Şekil 2.7</b> Tiyosemikarbazonların syn ve anti izomer formları                                                    | 9        |
| <b>Şekil 2.8</b> S-alkil tiyosemikarbazonların amino ve imino yapısı                                                  | 10       |
| <b>Şekil 2.9</b> S-alkil tiyosemikarbazonların cis ve trans yapıları                                                  | 10       |
| <b>Şekil 2.10</b> İmin                                                                                                | 12       |
| <b>Şekil 2.11</b> α metil durumundan α-metin hidrojeni durumuna geçiş                                                 | 13       |
| <b>Şekil 2.12</b> Tiyosemikarbazonların metal iyonlarıyla koordinasyon türleri                                        | 15       |
| <b>Şekil 2.13</b> S-alkil tiyosemikarbazonların metal iyonlarıyla koordinasyon türleri                                | 16       |
| <b>Şekil 2.14</b> Tiyosemikarbozanlarda template etkisinin oluşumu                                                    | 17       |
| <b>Şekil 4.1</b> 1-1[H-Benzoimidazol-2yl]-Ethanone Tiyosemikarbazon'un <sup>1</sup> H-NMR için atom numaraları        | 29       |
| <b>Şekil 4.2</b> C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S (ligant) bileşiğinin kristal yapısı  | 33       |
| <b>Şekil 4.3</b> C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> CoN <sub>10</sub> OS <sub>2</sub> kompleksinin kristal yapısı        | 40       |
| <b>Şekil 4.4</b> C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>7</sub> O <sub>7</sub> SZn kompleksinin kristal yapısı        | 43       |
| <b>Şekil 4.5</b> 1-1(H-Benzoimidazol-2yl)-Ethanone Tiyosemikarbazon Ligantının IR Spektrumu                           | 46       |
| <b>Şekil 4.6</b> CoL(HL).H <sub>2</sub> O Kompleksinin IR Spektrumu                                                   | 47       |
| <b>Şekil 4.7</b> [Zn(NO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)(H <sub>2</sub> L)].NO <sub>3</sub> Kompleksinin IR Spektrumu | 48       |

### ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

|                   |                                                                                                                         |    |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 4.8</b>  | 1-1(H-Benzoimidazol-2yl)-Ethanone Tiyosemikarbazon<br>Ligantının $^1\text{H}$ NMR Spektrumu                             | 49 |
| <b>Şekil 4.9</b>  | $\text{CoL(HL).H}_2\text{O}$ Kompleksinin $^1\text{H}$ NMR Spektrumu                                                    | 50 |
| <b>Şekil 4.10</b> | $[\text{Zn}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{L})].\text{NO}_3$ Kompleksinin $^1\text{H}$ NMR Spektrumu  | 51 |
| <b>Şekil 4.11</b> | $\text{CoL(HL).H}_2\text{O}$ Kompleksinin Termogravimetrik Analizi                                                      | 52 |
| <b>Şekil 4.12</b> | $[\text{Zn}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{L})].\text{NO}_3$ Kompleksinin Termogravimetrik<br>Analizi | 53 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|                     |                                                                                                                                                                                        | Sayfa |
|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
|                     |                                                                                                                                                                                        | No    |
| <b>Çizelge 4.1</b>  | Ligantın deneysel verim değeri, rengi ve elementel analiz verileri                                                                                                                     | 26    |
| <b>Çizelge 4.2</b>  | Metal Komplekslerin deneysel verim değerleri, renkleri ve elementel analiz verileri                                                                                                    | 26    |
| <b>Çizelge 4.3</b>  | Ligant ve metal komplekslerinin karakteristik IR bandları                                                                                                                              | 28    |
| <b>Çizelge 4.4</b>  | Ligantın, Co(III) ve Zn(II) komplekslerinin <sup>1</sup> H-NMR verileri                                                                                                                | 29    |
| <b>Çizelge 4.5</b>  | Ligantın, Co(III) ve Zn(II) komplekslerinin tek kristal X-ışını kırınım verileri                                                                                                       | 30    |
| <b>Çizelge 4.6</b>  | C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S kristalinde hidrojen atomları haricindeki atomların kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri.  | 31    |
| <b>Çizelge 4.7</b>  | C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S kristalinde hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri                      | 31    |
| <b>Çizelge 4.8</b>  | C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S kristalinde hidrojen atomları haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri                           | 32    |
| <b>Çizelge 4.9</b>  | C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S kristalinin bağ uzunlukları.                                                                                           | 32    |
| <b>Çizelge 4.10</b> | C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S kristalinin bağ açıları                                                                                                | 33    |
| <b>Çizelge 4.11</b> | C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> CoN <sub>10</sub> OS <sub>2</sub> kristalinde hidrojen atomları haricindeki atomların kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri | 34    |
| <b>Çizelge 4.12</b> | C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> CoN <sub>10</sub> OS <sub>2</sub> kristalinde hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri                    | 35    |
| <b>Çizelge 4.13</b> | C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> CoN <sub>10</sub> OS <sub>2</sub> kristalinde hidrojen atomları haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri                         | 36    |
| <b>Çizelge 4.14</b> | C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> CoN <sub>10</sub> OS <sub>2</sub> kristalinin bağ uzunlukları                                                                                          | 37    |
| <b>Çizelge 4.15</b> | C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> CoN <sub>10</sub> OS <sub>2</sub> kristalinin bağ açıları                                                                                              | 38    |
| <b>Çizelge 4.16</b> | C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>7</sub> O <sub>7</sub> SZn kristalinde hidrojen atomları haricindeki atomların kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri | 40    |

## ÇİZELGELER DİZİNİ (DEVAM)

|                                                                                                                                               | Sayfa |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
|                                                                                                                                               | No    |
| <b>Çizelge 4.17</b> $C_{10}H_{13}N_7O_7SZn$ kristalinde hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri | 41    |
| <b>Çizelge 4.18</b> $C_{10}H_{13}N_7O_7SZn$ kristalinde hidrojen atomları haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri      | 41    |
| <b>Çizelge 4.19</b> $C_{10}H_{13}N_7O_7SZn$ kristalinin bağ uzunlukları                                                                       | 42    |
| <b>Çizelge 4.20</b> $C_{10}H_{13}N_7O_7SZn$ kristalinin bağ açıları                                                                           | 43    |
| <b>Çizelge 4.21</b> Ligantın ve Co(III) kompleksinin antimikrobiyal aktivite verileri                                                         | 44    |
| <b>Çizelge 4.22</b> Zn(II) kompleksinin antimikrobiyal aktivite verileri                                                                      | 45    |
| <b>Çizelge 4.23</b> Ligant ve Co(III) kompleksinin antioksidan verileri                                                                       | 45    |

# 1. GİRİŞ

## 1.1 Konunun Tanıtımı

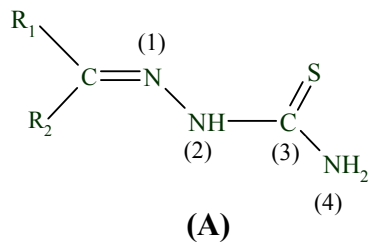
Geçiş metalleriyle farklı donör gruplara sahip tiyosemikarbazon türevlerinin oluşturdukları komplekslerin, ilaç sanayinde ve tıpta yeni kullanım alanları oluşturması ilgiyi bu komplekslerin üzerine yoğunlaştırmıştır. Özellikle tiyosemikarbazonların ve bunların geçiş metalleriyle verdikleri komplekslerin antikanserojen (Hu et al. 2006), antiviral (Quenelle et al. 2006), antimikrobiyal (Kızılcıklı et al. 2007), antitüberküloz (Cocco et al. 2002), antibakteriyel (Argüelles et al. 2005), antifungal (Rapheal et al. 2007), antilösemi (Quirogu et al. 1998), antimalaryal (Mishra et al. 2006), antiproliferatif (Demertezi et al. 2007), antiartritik (Missbach et al. 1996), antiamebik (Sing et al. 2004) ve antiinflamatuvar (Qu et al. 2006) gibi farmakolojik aktiviteler göstermesi, tiyosemikarbazonlar ve metal komplekslerinin üzerindeki çalışmaların sayısının hızla artmasına neden olmuştur.

Tiyosemikarbazon türevlerinin ilgi çekmesinin en önemli nedenlerinden biri de geçiş metalleri ve diğer metallerle verdiği bileşiklerde son derece değişken davranışlar sergilemesinden kaynaklanmaktadır (Bellito et al. 1976). Tiyosemikarbazon türevlerinin, geçiş metalleri ve diğer metallerle verdiği bileşiklerde değişik davranışlar sergilemesi, yapısında yer alan aldehit ve keton gruplarına bağlı olarak değişmektedir (Demertezi et al. 2005, Cardia et al. 2000).

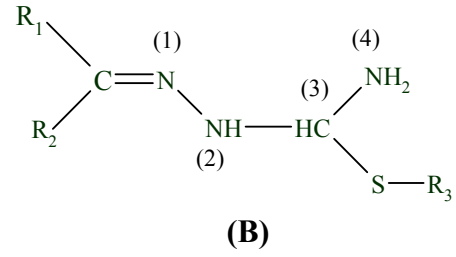
Diğer taraftan metal komplekslerinin, serbest ligantlara göre daha etkili biyolojik aktivite göstermesi metal komplekslerinin önemini iyice artırmıştır (Kasuga et al. 2003). Tiyosemikarbazonlar genelde (Şekil 1.1 A) metal iyonlarıyla kompleks oluştururken koordinasyona azometin azotu ve kükürt atomlarından katılarak bidentat ligant (Neto et al. 2006) olarak davranır. Fakat bazı çalışmalarda tiyosemikarbazonların sadece kükürt atomu ile koordinasyona katılarak monodentat olarak (Tian et al. 2002) davrandığı da görülmüştür.

Aynı zamanda N ve S atomlarına yakın, karbonil bileşiği ( $R^1$  veya  $R^2$ ) ile gelen ilave bir donör merkez sayesinde tiyosemikarbazonlar tridentat ligant olarak da hareket edebilir (West et al. 1993).

S-alkil tiyosemikarbazonlar (Şekil 1.1 B), tiyosemikarbazonların kükürt atomu alkilasyonu ile elde edilir (Kurt et al. 2005). S-alkil tiyosemikarbazonlarda metal iyonu donör özelliği azalan kükürt atomu yerine terminal azot atomu ( $N^4$ ) ile koordinasyona katılır (Kurt et al. 2007).



Tiyosemikarbazonlar



S-alkil Tiyosemikarbazonlar

**Şekil 1.1** Tiyosemikarbazonlar ve S-alkil Tiyosemikarbazonlar

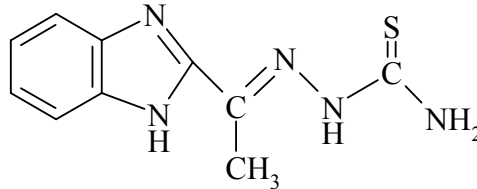
## 1.2 Kapsam ve Amaç

Literatürde, 1-1[H-Benzoimidazol-2yl]-Ethanone Tiyosemikarbazon ligantının ( $H_2L$ ) ve bu ligantın  $Ni(II)$  metal kompleksi (Şekil 1.3) (Sarı et al. 2005) bilgisine ulaşılırken diğer geçiş metalleri ile ilgili herhangi bir bilgiye ulaşılamamıştır.

1-1[H-Benzoimidazol-2yl]-Ethanone Tiyosemikarbazonun ( $H_2L$ ) bazı geçiş metalleri ile metal komplekslerinin sentezi tasarlanmıştır.

Yapılan ön denemeler sonucunda ligantın bazı geçiş metalleriyle izole edilebilir kompleksler verebileceği sonucuna varılmıştır.

Çalışmamızda ligant olarak kullanılan 1-1[H-Benzoimidazol-2yl]-Ethanone Tiyosemikarbazon ( $H_2L$ ), Anadolu Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Farmasötik Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Prof. Dr. Şeref Demirayak ve çalışma grubu tarafından sentezlenmiştir (Şekil 1.2).

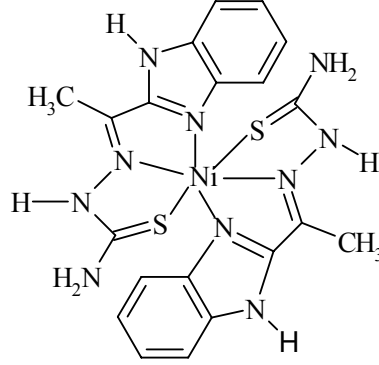


**Şekil 1.2** 1-1[H-Benzoimidazol-2yl]-Ethanone Tiyosemikarbazon ( $H_2L$ )

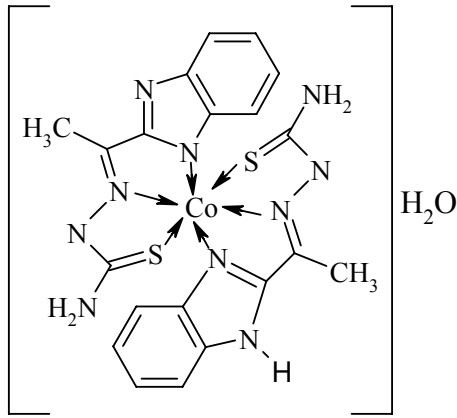
1-1[H-Benzoimidazol-2yl]-Ethanone Tiyosemikarbazon ligantının  $Co(III)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Fe(II)$  ve  $Mn(II)$  metal iyonları ile verdiği kompleks bileşikler için en uygun reaksiyon şartları belirlenerek, sentezler gerçekleştirilmiştir. 1-1[H-Benzoimidazol-2yl]-Ethanone Tiyosemikarbazon ligantının ve bu ligantın  $Zn(II)$  ve  $Co(III)$  metal komplekslerinin kristalleri uygun şartlar belirlenerek elde edilmiştir (Şekil 1.4, Şekil 1.5).

Komplekslerin yapısal analizleri elementel analiz, IR,  $^1H$ -NMR, TGA ve tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi verileri ile aydınlatılmıştır.

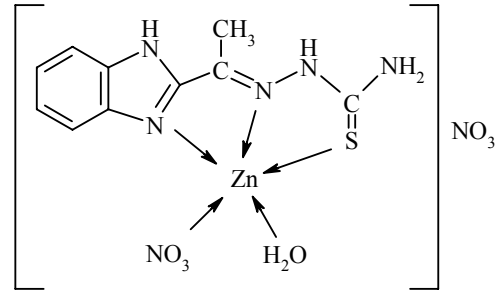
Sentezleri için uygun yöntemler belirlenen Fe(II) ve Mn(II) komplekslerinin kristal yapıları aydınlatılmadığı için bu kompleksler hakkında detaylı çalışma yapılmamıştır.



**Şekil 1.3** Ni(II) Kompleksi ( Sarı et al. 2005)



**Şekil 1.4** Co(III) Kompleksi



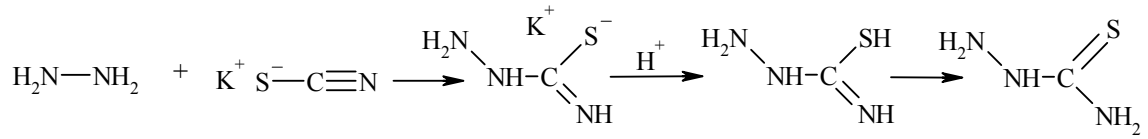
**Şekil 1.5** Zn(II) Kompleksi

Ayrıca ligantın, Co(III) ve Zn(II) komplekslerinin biyolojik aktiviteleri Anadolu Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Farmakognozi Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Doç. Dr. Fatih Demirci ve çalışma grubu tarafından araştırılmıştır. Ligantın, Co(III) ve Zn(II) komplekslerinin antimikrobiyal aktivitesi bazı Candida türleri ve bazı patojenik bakterilere karşı in vitro mikrodilüsyon yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Ligantın ve Co(III) kompleksinin antioksidan özelliği ise DPPH kullanılarak serbest radikallerden uzaklaştırma etkisi ile ölçülmüştür.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Tiyosemikarbazidler

Tiyosemikarbazonların bileşenlerinden biri olan tiyosemikarbazidler, potasyumtiyosiyanat ile hidrazinin susuz alkoldeki reaksiyonu ile elde edilir (Peterson and Westfield 1953). Genel sentez mekanizması Şekil 2.1’de ki gibidir.



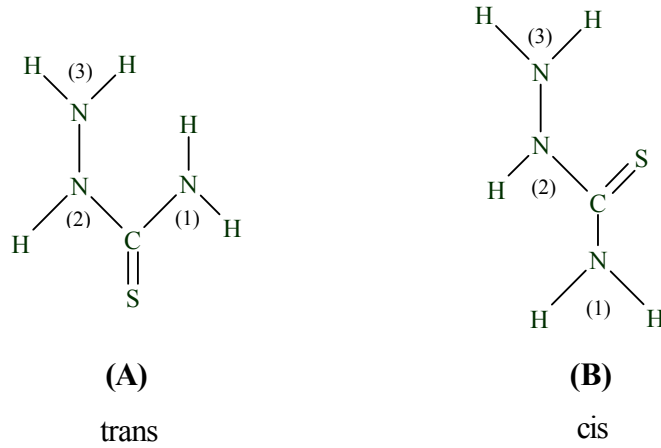
Şekil 2.1 Tiyosemikarbazidlerin genel sentez mekanizması (Kurt 2003)

#### 2.1.1 Tiyosemikarbazidlerin Genel Özellikleri

Tiyosemikarbazidler, serbest halde su ve etanolde çözülebilen renksiz, uzun, ince ya da plaklar halinde kristallerdir ve erime sıcaklığı 180-181 °C’dir (Genel 1999).

Tiyosemikarbazidlerin molekülünün üç boyutlu tam kristal yapısı incelenmiş ve serbest halde trans konfigürasyonunda olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.2 A). Fakat tiyosemikarbazidlerin bidentat ligant olarak davrandığı şelat bileşiklerinde ve terminal hidrazin amino grubunun protonlandığı durumlarda molekül yapısı cis konfigürasyonunu tercih etmektedir (Şekil 2.2 B) (Mesut 2002).

Tiyosemikarbazidlerin antimikrobiyal aktivitesi gözlenmekle birlikte bu aktivitelerin, bileşiklerinde ve metal komplekslerinde arttığı bilinmektedir. Ayrıca toksit etkilerine de rastlanmıştır (Yıldız et al. 2004, Genel 1999).

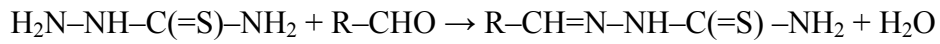


**Şekil 2.2** Tiyosemikarbazidlerin trans ve cis yapısı

## 2.2 Tiyosemikarbazonlar

### 2.2.1 Tiyosemikarbazonların Genel Sentez Metodları

Bir çok tiyosemikarbazon ligantı, aldehitlerle veya ketonlarla tiyosemikarbazid bileşiklerinin kondenzasyonu sonucu meydana gelir (Şekil 2.3) (Aguirre et al. 2006). Tiyosemikarbazonlar, karbonil bileşiği ve tiyosemikarbazidin etanol/su karışımında 1:1 oranında 1 saat geri soğutucu altında refluks edilmesiyle elde edilmektedir. Reaksiyon kondenzasyon reaksiyonudur ve su çıkışı gerçekleşir (Bellito et al. 1976).

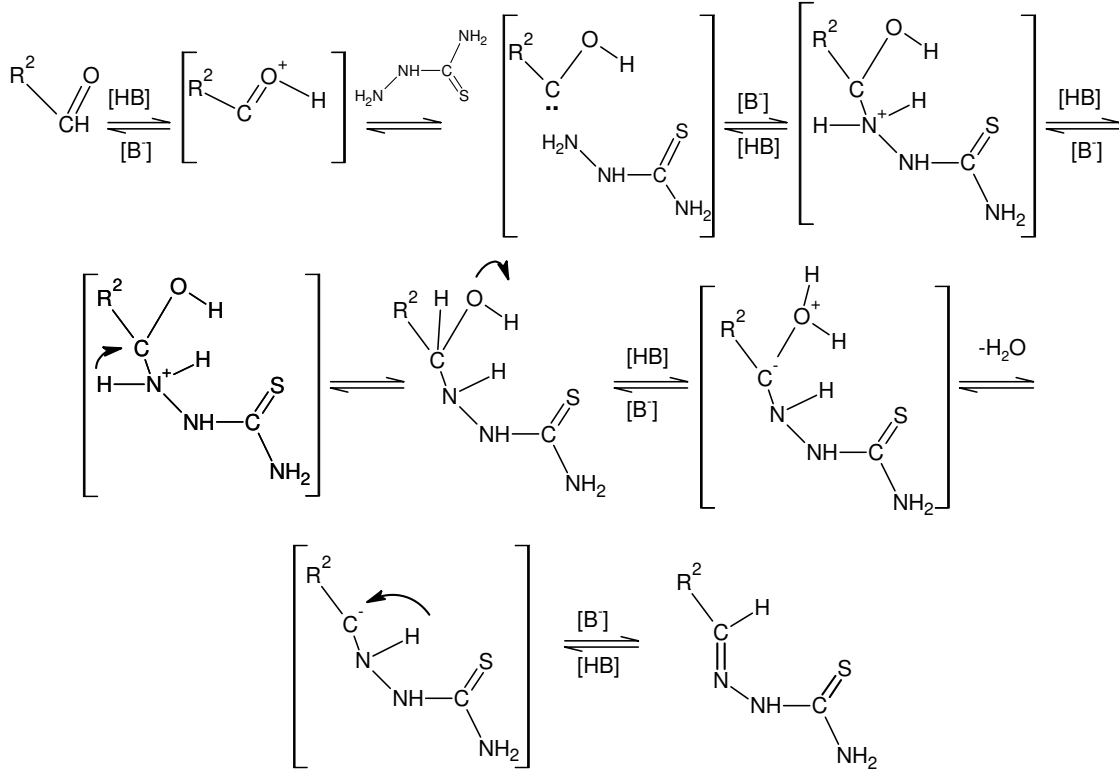


**Şekil 2.3** Tiyosemikarbazonların genel eldesi

Tiyosemikarbazonların oluşum mekanizması Şekil 2.4'deki gibidir ve bu oluşum mekanizması şöyle açıklanabilir:

Reaksiyon, karbonil bileşiğinin bir kısmının tuz halinde olduğu ve  $\text{H}^+$  iyonu konsantrasyonunun yüksek olduğu ortamda daha kolay gerçekleşir. Karbonil bileşiğindeki oksijen atomunun elektronegativitesi karbon atomundan çok daha yüksektir ve bundan dolayı  $\text{C}=\text{O}$  polardır. Bu polarlık  $\text{C}^{\delta+}=\text{O}^{\delta-}$ , elektronca zayıf bir merkez olan karbonil karbonunu nükleofilik saldırılara karşı açık bir pozitif merkez

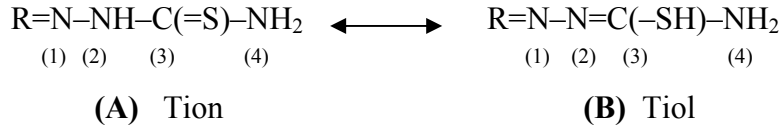
haline getirir. Düzlemsel yapıları nedeni ile nükleofiller karbon atomuna altından ve üstünden rahatlıkla saldırır. Katılma reaksiyonu başında trigonal yapıda olan bileşik, geçiş aşamasında tetragonal olmaya başlar ve oksijen atomu negatifleşir. Geçiş halinin ve ürünün oluşmasına negatif oksijen atomu neden olur. Ancak bu reaksiyona indüktif ve elektronik etkilerde etki etmektedir (Şekil 2.4) (Kurt 2003).



**Şekil 2.4** Tiyosemikarbazonların oluşum mekanizması (Kurt 2003)

### 2.2.2 Tiyosemikarbazonların Genel Özellikleri

Tiyosemikarbazonlar çözeltide tion ve tiol tautomerlerinin bir denge karışımı halinde bulunurlar (Şekil 2.5) (Pal et al. 2002).

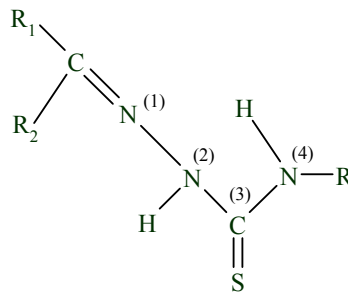


**Şekil 2.5** Tiyosemikarbazonların tion ve tiol tautomerleri

Bu sebeple hazırlanma koşullarına göre (özellikle pH) kompleks, katyonik, anyonik ve nötral olabilir. Metal kompleksi oluştururken tion yapıdaki molekül (Şekil 2.5 A) nötral bidentat ligant olarak davranır. Tiol yapıdaki molekül (Şekil 2.5 B) ise negatif yüklü bidentat ligant olarak hareket eder (Wilson et al. 2005). Bununla birlikte tiyosemikarbazonların birçok tion grubu metal kompleksleri tanımlanırken, tiol yapıdaki metal kompleksleri yeterince tanımlanmamıştır (Padhye and Kauffman 1985).

Tiyokarbonil C=S bağında karbon atomu asidik bir merkezdir ve terminal N<sup>4</sup> (Şekil 2.6) atomu önemli bir bazlık göstermez. Böylece C=S bağının aktifliği azot atomları tarafından azaltılmış olur (Kurt 2003).

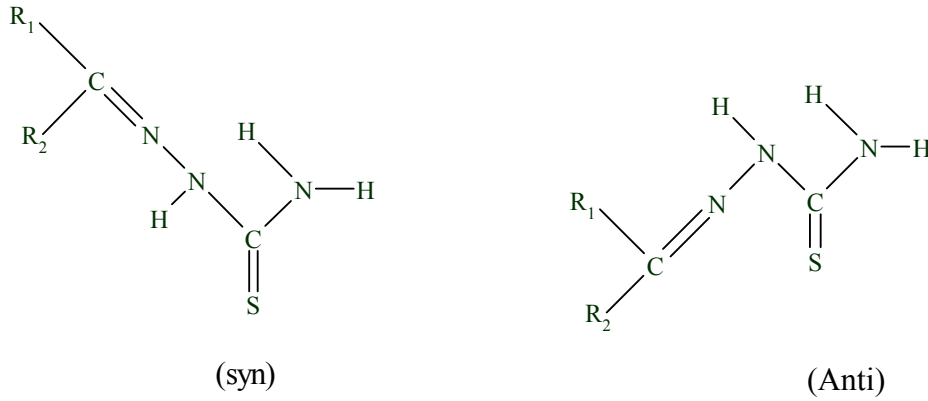
Bazı tiyosemikarbazonların kristal yapı verileri incelendiğinde C<sup>3</sup>-N<sup>2</sup> ve C<sup>3</sup>-N<sup>4</sup> bağlarının tek bağlardan kısa olduğu görülmüştür. Bu bağlar daha çok çift bağ karakterine sahiptir. Bu iki bağ arasındaki sınırlı dönmeden dolayı birkaç farklı yapı görülebilir (Şekil 2.6) (Genel 1999).



**Şekil 2.6** C<sup>3</sup>-N<sup>2</sup> ve C<sup>3</sup>-N<sup>4</sup> bağları

Burada R<sup>1</sup> (veya R<sup>2</sup>) ve NH gruplarının bağlanma pozisyonuna göre her konformer için syn ve anti olmak üzere iki izomer yapı söz konusudur (Bal ve Ülküseven 2004).

Alifatik  $R^1$  ve  $R^2$  içeren tiyosemikarbazonlar çözücü ortamında syn ve anti izomer formlarının denge halinde bulunurlar (Şekil 2.7). Bu izomerlerin bulunma oranları  $R^1$  ve  $R^2$ 'nin boyutlarına bağlıdır. Eğer  $R^2 \gg R^1$  ise tiyosemikarbazonlar anti formu tercih eder. Burada sıcaklık, azot hidrojen bağ konsantrasyonu, çözücü ile oluşabilecek hidrojen bağları, hidrojen bağlı dimer ligantların oluşumu ve dipol dipol etkileşimleri gibi rekabet eden faktörlerin, izomerliğe kalitatif olarak etki ettiği bilinmesine rağmen etkilerin kantitatif olarak tespit edilmesi zordur.  $R^2$  aromatik ve  $R^1$  hidrojen olduğu durumlarda yapı anti formunu tercih ederken aromatik ve tiyosemikarbazid kısımlar düzlemsel konumda bulunur (Karabatsos 1964, Dvorkin et al. 1987).



**ŞEKİL 2.7** Tiyosemikarbazonların syn ve anti izomer formları

Katı haldeki tiyosemikarbazonların teorik X-ışını çalışmaları  $N^2$  protonu (Şekil 2.6) ile kükürt atomunun cis pozisyonundaki düzlemsel yapıyı tercih etmelerine rağmen deneysel olarak düzlemsel yapıdan sapmalar tespit edilmesi sistemin delokalize bir sisteme dönmemesinden kaynaklanmıştır (Mesut 2002).

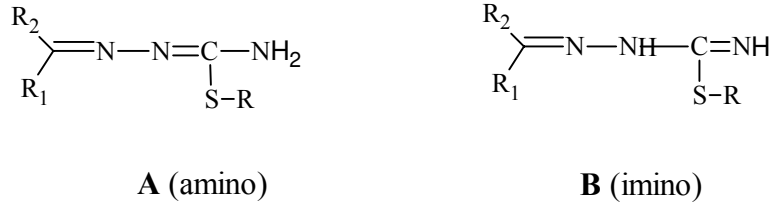
### 2.2.3 S-alkil Tiyosemikarbazonlar

Tiyosemikarbazonların kükürt atomunun alkilasyonu ile elde edilen S-alkil tiyosemikarbazonlar üzerindeki ilgi son zamanlardaki biyolojik aktivitelerinin tespiti (Amlacher 1985, Waisser et al. 2005) ve özellikle canlı organizmalardaki redoks

tepkimelerinde katalizör etkisi yaptığı düşünülen Mo bileşiklerinin sentezi (Szecsenyi et al. 1997) ile oldukça artmıştır.

S-alkil tiyosemikarbazonlar belirgin erime noktalarına sahiptirler. Bunların organik çözücülerde çözünürlükleri yüksek olmasına karşın eterde nispeten daha az, suda ise hiç çözünmezler. Karbonil bileşiğine göre farklı renklerde olabilirler (Mesut 2002).

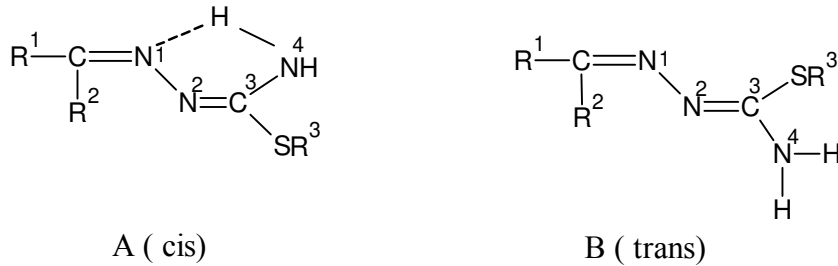
Tautomerik sistemler olan S-alkil tiyosemikarbazonlar amino (Şekil 2.8 A) ve imino (Şekil 2.8 B) halinde yaygın olarak tanınırlar (Genel 1999).



**Şekil 2.8** S-alkil tiyosemikarbazonların amino ve imino yapısı (Genel 1999)

IR ve NMR spektroskopi verilerine bakıldığında N<sup>2</sup>-süstitüe olanlar haricinde, S-alkil tiyosemikarbazon türevlerinin amino yapısında oldukları gözlenmiştir (Yamazaki 1975).

N<sup>4</sup>-monosüstitüe ve bazı N<sup>4</sup>-süstitüe olmayan S-alkil türevler için N<sup>2</sup>=C bağına göre N<sup>1</sup> ve N<sup>4</sup> azot atomlarının hem cis (Şekil 2.9 A) hem trans (Şekil 2.9 B) konumda bulunabildikleri belirtilmiştir. Cis ve trans yapı oranları kullanılan çözücüye göre değişmiştir (Yamazaki 1975, Kızılcıklı et al. 2007).



**Şekil 2.9** S-alkil tiyosemikarbazonların cis ve trans yapıları (Genel 1999)

#### 2.2.4 Tiyosemikarbazonların, S-alkil Tiyosemikarbazonların ve Metal Kompleks Bileşiklerinin IR Spektrumları

KBr disk tekniği kullanılarak alınan aldehit ve keton tiyosemikarbazonların IR spektrumları kaydedilmiş ve  $3460\text{ cm}^{-1}$  ile  $3370\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  de sırasıyla bağ yapmış ve bağ yapmamış tiyosemikarbazonların karakteristik absorpsiyonları tayin edilmiştir.  $1695\text{ cm}^{-1}$  ve  $1585\text{ cm}^{-1}$  deki güçlü absorpsiyonlar Amid-1 ve Amid-2 olarak gösterilmiştir (Genel 1999).  $1660\text{-}1535\text{ cm}^{-1}$  de görülen çeşitli absorpsiyonların yapılan çalışmalar sonucunda C=N gerilme bandlarına ait olduğu yorumu yapılmıştır (Kızılcıklı et al. 2007).

Tiyosemikarbazonlarda, C=S gerilme titreşimleri IR spektrumunda  $1112\text{-}1098\text{ cm}^{-1}$  dolaylarında görülürken (Sharma et al. 2005) S-metil benzalaldehit tiyosemikarbazonlarda  $715\text{-}688\text{ cm}^{-1}$  arasında görülen band ise S-CH<sub>3</sub> bağına karşılık geldiği belirtilmiştir (Bal ve Ülküseven 2004). Asetaldehit tiyosemikarbazon türevlerinin  $1595\text{ cm}^{-1}$  de verdiği güçlü band C=N iken,  $1280\text{-}1230\text{ cm}^{-1}$  arasında merkezleşmiş iki band C-N gerilmelerinden kaynaklandığı ortaya konulmuştur (Agarwala and Reddy 1988).

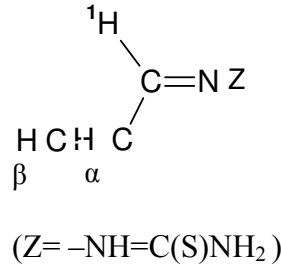
NH gerilmelerine ait bandlar genelde  $3400\text{-}3360\text{ cm}^{-1}$ ,  $3250\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  ve  $3140\text{-}3040\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmaktadır. Çoğu zaman CH gerilmeleri NH gerilme frekanslarına karışarak kaybolur. N<sup>2</sup> veya N<sup>4</sup> imino hidrojen atomları 4, 4-dimetil-tiyosemikarbazon ve S-metiltiyosemikarbazonunda benzer N-H gerilmeleri gözlenmiştir (Sadler 1961). p-kloro ve p-metoksi-benziliden-4-feniltiyosemikarbazon N<sup>4</sup>H ve N<sup>2</sup>H titreşimleri  $3340\text{-}3320\text{ cm}^{-1}$  ve  $3250\text{-}3140\text{ cm}^{-1}$  de iki güçlü band göstermiştir. Ayrıca  $1010\text{ cm}^{-1}$ 'de çıkan pikin N-N grubuna ait olduğu görülmüştür (El-shafei et al. 1987).

Tiyosemikarbazon türevlerinin metaller ile kompleksleşmeleri sonucunda bazı bandların kaydığı gözlenmiştir. 2-piridin formamid N(4)-metil tiyosemikarbazonunun C=N ait  $1589\text{ cm}^{-1}$ 'de sergilediği gerilme bandının Fe(II), Co(III) ve Ni(II) komplekslerinde sırasıyla  $1574\text{ cm}^{-1}$ ,  $1577\text{ cm}^{-1}$  ve  $1567\text{ cm}^{-1}$ 'ye kaydığı saptanmıştır (West et al. 1999).

Bununla birlikte kompleksleşme sonucunda bazı bandların da kaybolduğu görülmüştür. Anisaldehit tiyosemikarbazonun IR spektrumunda (Agarwala and Reddy 1988) 1600-1590  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda görülen güçlü  $\nu(\text{C}=\text{N})$  bandının kompleksleşme sırasında kaybolduğu gözlenmiştir. Bu durum kompleks reaksiyonun  $\text{C}=\text{N}$  bağından olduğunu gösterir. 4[N-(benzalidine)amino]antipirin tiyosemikarbazon bileşiğinin  $\text{Cu(II)}$  kompleksinde, ligansta 1600  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen  $\text{C}=\text{N}$  bandında 25  $\text{cm}^{-1}$ 'lik negatif bir kayma gözlenirken, 1050  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen  $\text{N}-\text{N}$  bandında ise 10  $\text{cm}^{-1}$ 'lik bir kayma gözlenmiştir.  $\text{Cu}-\text{S}$  ile  $\text{Cu}-\text{N}$  bandına ait değerler ise sırasıyla 310  $\text{cm}^{-1}$  ve 420  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmüştür (Agarwal et al. 2006).

### 2.2.5 Tiyosemikarbazonların, S-alkil Tiyosemikarbazonların ve Metal Kompleks Bileşiklerinin $^1\text{H}$ -NMR Spektrumları

Hidrazonların, tiyosemikarbazonların ve semikarbazonların NMR spektrumlarının  $\text{C}=\text{N}$  bağ eksenini etrafında benzer absorpsiyonlar sergiledikleri gözlenmiştir. (Gerasimos et al. 1964).

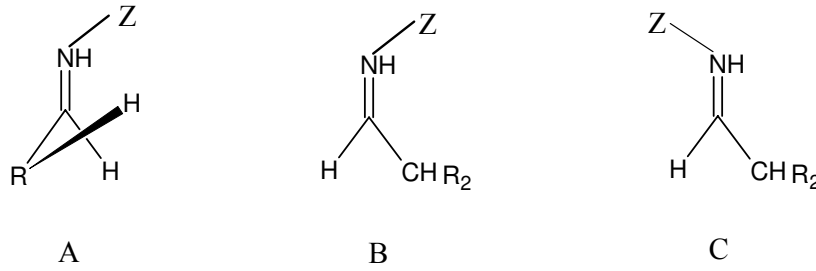


**Şekil 2.10 İmin**

Çözücülerin, tiyosemikarbazonların konformasyon tautomerizmi üzerinde önemli etkileri vardır (Karabatsos et al. 1964). İmin yapıdaki  $^1\text{H}$  hidrojeni (Şekil 2.10) çözücü özellikleri göz önüne alınmaksızın Z grubuna göre cis pozisyonunda trans pozisyonuna göre 30-40 cycle/ saniye daha düşük magnetik alanda rezonans gösterir. Genel olarak ise  $\text{H}_\alpha$  ( $\text{CH}_3$ ), Z'ye göre cis pozisyonunda trans'dan daha yüksek alanda rezonans olur ve  $\Delta\nu$  ( $\nu_{\text{cis}}-\nu_{\text{trans}}$ ) 2-3 cps civarındadır. Dimetilsülfoksit (DMSO), asetik asit,

dimetilformamit (DMF), tetrametil üre ve nitrobenzen çözeltilerinde daha küçük değer alır (Gerasimos et al. 1964).

CH<sub>2</sub> grubunun H<sub>α</sub> protonları, CH<sub>3</sub> grubunun H<sub>α</sub> protonları gibi davranır. Yalnızca Δν değerleri daha küçük ve sıfıra çok yakındır. CH grubu H<sub>α</sub> protonu ise Z'ye göre daima cis durumunda trans durumundan düşük alanda rezonansa geçer ve Δν~20 civarındadır. H<sub>α</sub> protonlarının kararsız davranışlar sergilemesi ise konformasyonel çalışmalar için yol gösterici niteliktedir (Gerasimos et al. 1964). Şekil 2.11 (A)'da perdelenmiş α metil durumundan Şekil 2.11 (B) 'deki α-metin hidrojeni durumuna geçiş ve Şekil 2.11 (B) yapısının J<sub>H-H</sub>= 7,5 cps ve Şekil 2.11 (C) yapısının J<sub>H-H</sub>= 5 cps olması bu görüşü desteklemiştir (Mesut 2002).



**Şekil 2.11** α metil durumundan α-metin hidrojeni durumuna geçiş

Aseton ve benzaldehit tiyosemikarbazonlarda NH<sub>2</sub> amid protonları için iki rezonans tespit edilmiştir. Bu durum C(=S)NH<sub>2</sub> grubunun çift bağ özelliğinden dolayı dönmenin engellendiğini göstermektedir. Buradaki iki rezonanstan biri molekül içi hidrojen bağlarından dolayı sıcaklıktan bağımsızdır. Benzaldehit tiyosemikarbazon ve asetofenon tiyosemikarbazonda NH<sub>2</sub> proton rezonansları aromatik proton rezonansları ile çakışmaktadır (Kurt 2003).

Çözücü ile oluşturulan moleküller arası hidrojen bağları sonucunda dimerleşme veya polimerleşme meydana gelmesi NH ve NH<sub>2</sub> protonları rezonansını etkiler. Geniş alana yayılabilen NH rezonansı düşük sıcaklıkta keskin ve aşağı alanda görülürken bu durum NH protonunun molekül içi hidrojen bağları oluşturmadığını gösterir. Aynı rezonans

asetonda kloroforma göre daha düşük alanda meydana gelir. Bu da çözücü ile oluşturulan moleküller arası hidrojen bağlarının etkisinden kaynaklanır (Genel 1999).

Tiyosemikarbazonların metal komplekslerinde NH'a karşılık gelen rezonans pikinin kaybolması, bağlanmanın azot atomundan olduğunu açıklar. 2-piridiniformamid-3-hekzametilenimin tiyosemikarbazon ligantının <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 12,75 ppm'de görülen NH'a karşılık gelen rezonans pikinin Hg(II) metal kompleksinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda kaybolması NH grubunun deprotonize olduğunu gösterir. Bu durum Azot atomunun serbest elektron çiftiyle kordinasyona katıldığını açıklar (Bermejo et al. 2004).

#### **2.2.6 Tiyosemikarbazonların, S-alkil Tiyosemikarbazonların ve Metal Kompleks Bileşiklerinin Elektronik Spektrumları**

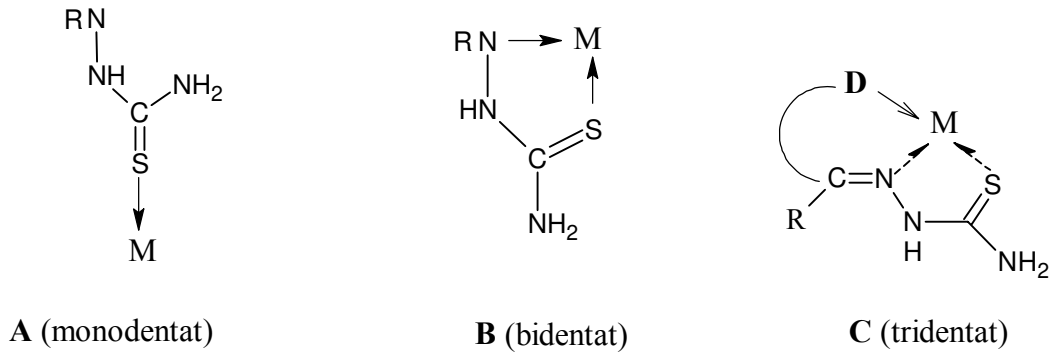
Bütün tiyosemikarbazon kompleksleri 30 000 cm<sup>-1</sup>'de n→π\* geçişlerini gösteren güçlü bandlara sahiptir. Bazen 25 000 cm<sup>-1</sup>'de çıkan ikinci bir band n→π\* göstermektedir. Tion ve tiol grubuna koordine olmuş kompleks bileşiklerinde 22 000 cm<sup>-1</sup> kadar düşük enerjide yük transferleri meydana gelir. Böylece d-d bandlarının tayininde çok şiddetli yüksek enerjili bandlar üzerindeki omuzların çözümü temel alınır (Genel 1999).

#### **2.3 Tiyosemikarbazonların ve S-alkil Tiyosemikarbazonların Metal Kompleks Bileşiklerinde Bağlanma**

Çözeltide tion (Şekil 2.5 A) ve tiol (Şekil 2.5 B) dengesinde bulunan tiyosemikarbazonlar, metal kompleks oluşturmada, tion molekül yapısı nötral bidentat ligant olarak hareket ederken, tiol molekül yapısı bir proton kaybederek tek yüklü bidentat ligant olarak hareket eder (Wilson et al. 2005). Bundan dolayı hazırlanma koşullarına göre özellikle pH etkisi ile kompleks birim katyonik, nötral veya anyonik olabilir. Fakat tiyosemikarbazonların birçok tion grubu metal kompleksi tanımlanırken tiol yapısında ki metal kompleksleri yeterince tanımlanmamıştır (Kurt 2003).

Tiyosemikarbazon komplekslerinde ligantın üç şekilde hareket ederek metale koordine olduğu görülmüştür.

- 1- Monodentat olarak: Tiyosemikarbazid molekülü trans yapısında iken komplekse giren ligant monodentat olarak davranır ve S atomu üzerinden koordinasyon gerçekleşir (Şekil 2.12 A) (Tian et al. 2002).
- 2- Bidentat olarak: Tiyosemikarbazid molekülü cis yapıda ise koordinasyon kükürt atomu ve hidrazin azot atomu üzerinden gerçekleşir (Şekil 2.12 B) (Tian et al.2002). Bu durum nötral moleküllerde olduğu gibi  $N^2$  protonunu kaybetmiş monobazik özelliği taşıyan tiyosemikarbazonlar içinde geçerlidir .
- 3- Tridentat olarak: Tiyosemikarbazonlar, karbonil bileşiği ile gelen bir donör merkeze sahip olması durumunda tridentat ligant olarak (Şekil 2.11 C) hareket ederler (West et al. 1993, Pal et al. 2002). İlave koordinasyon, donör atomunun C=N atomlarına yakınlığı ile mümkündür (Kurt 2003).



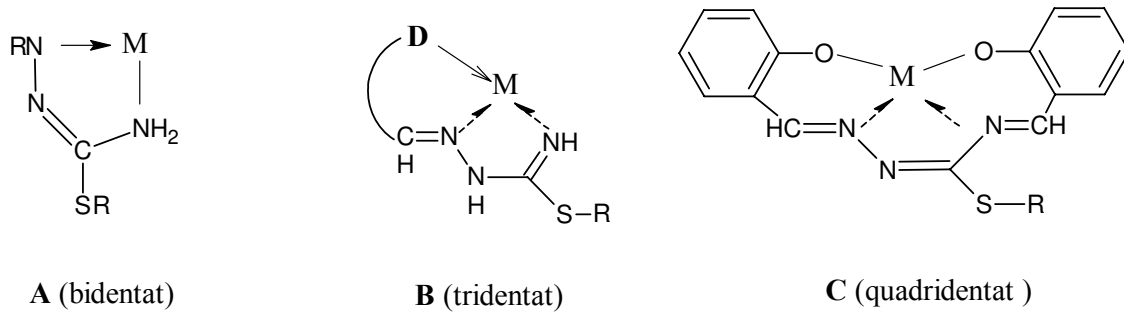
**Şekil 2.12** Tiyosemikarbazonların metal iyonlarıyla koordinasyon türleri

S-alkil tiyosemikarbazonlarda, kükürt atomunun alkillenmesi, molekül geometrisini değiştirir ve metal kompleks oluşumunda, ligant metal iyonu ile koordinasyona kükürt atomu yerine terminal azot atomunun girer (Kurt et al. 2007).

Bidentat ligant olarak bağlanma (Şekil 2.13 A) hidrazin ve terminal azot atomları üzerinden gerçekleşir. Bu duruma alkil grubunun sterik etkisi ve kükürt atomunun yük

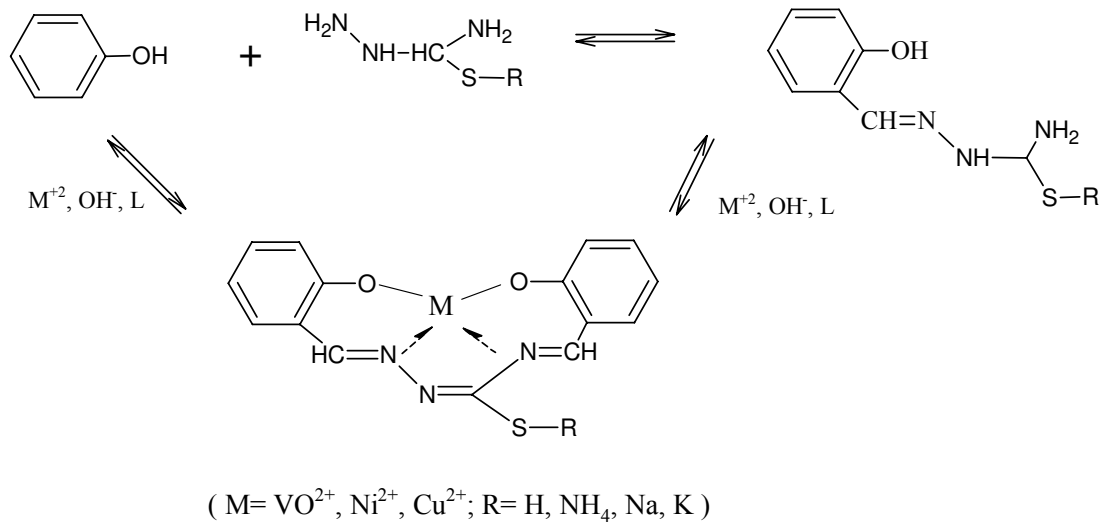
yoğunluğunun azalması neden olarak gösterilmektedir. S-alkil tiyosemikarbazonlarında karbonil bileşiği ile gelen ilave donör merkez ile tridentat ligant olarak hareket ettiği de görülmektedir (Şekil 2.13 B) (Mesut 2002).

Yapılan araştırmalarda S-alkil tiyosemikarbazonlarda kükürt atomunun alkilizasyonun sadece terminal amino grubu azotunu kompleksleşmeye teşvik etmekle kalmayıp, ayrıca tiyosemikarbozonun monoasidik özelliğini de etkilemiştir. Bu ligantlar Fe(III), Cu(II), Ni(II), VO(IV) gibi metal tuzlarının varlığında, terminal azot atomuna bir diğer aldehit veya keton bağlandığında quadridentat (dört dişli) (Şekil 2.13 C) olarak hareket ederler. Kompleks oluşumuna S atomu ile katılmayan makroligant ürünler ele geçirilmiştir (Khariton et al. 1974, Gerbelev et al. 1992, Gradinaru et al. 2004, Bal ve Ülküseven 2004).



**Şekil 2.13** S-alkil tiyosemikarbazonların metal iyonlarıyla koordinasyon türleri

“Template etki” olarak adlandırılan bu işlemde katyon kısmen oluşan ligantı sabit konumda tutmaya çalışırken, halkanın geri kalan kısmı sentezlenir (Şekil 2.13). Klorofil, hemoglobin ve sitokrom, porfirin halkalarına bağlı metal atomlar içerir. Bu moleküllerin sentezinde template sentezinin bazı çeşitlerini kapsamaktadır. Bu nedenle bu komplekslerin sentezi ve araştırılması biyokimya için oldukça önemlidir (Kurt 2003).



**Şekil 2.14** Tiyosemikarbozanlarda template etkisinin oluşumu

Bileşiklerin stereokimyalarının, ligantların ilave koordinasyon merkezinin varlığına bağlı olarak geçiş metalleri ile tiyosemikarbazonların etkileşmelerine ve ligant yükü ile tion-tiol dengesine etki ettiği kabul edilir. Örnek olarak benzaldehit tiyosemikarbazonun genelde ortamın pH'ına bağlı olarak nötral ligant olarak hareket ederken (Pal et al. 2002, Tian et al 2002), salisilaldehit tiyosemikarbazonun metal komplekslerinde tridentat ve anyonik ligant olarak hareket ettiği bulunmuştur (Dutta et al. 2002, Pal et al. 2002).

## 2.4 Tiyosemikarbazonların ve S-alkil Tiyosemikarbazonların Biyolojik Aktiviteleri

Tiyosemikarbazon türevlerinin özellikleri, 1946 yılında Domagk ve çalışma grubunun tüberküloza karşı aktif olduğunu bulmalarından bu yana incelenmektedir (Argüelles et al. 2005).

Tiyosemikarbazonlar, aldehit ya da keton kaynağına bağlı olarak değişik biyolojik aktiviteler gösterir (Demertezi et al. 2006).

Yapılan çalışmalarda tiyosemikarbazonların; antibakteriyel (Arguelles et al. 2005), antifungal (Rapheal et al. 2007), antiviral (Quenelle et al. 2006), antimikrobiyal (Mendes et al. 2007), antitümör (Hu et al. 2006), antimalaryal (Mishra et al. 2006), antiartritlik (Missbach et al. 1996), antiamibik (Abid and Azam 2005), antiinflamatuvar (Qu et al. 2006) gibi biyolojik aktivitelere sahip oldukları rapor edilmiştir.

$\alpha$ -N heterosiklik tiyosemikarbazonlar memeli hücrelerinde antitümör özelliği göstermiştir. Antitümör etkisi, DNA sentezini engelleyiciliğinden dolayı ribonükleotidlerin deoksiribonükleotidlere dönmesinde indirgeyici değişiklikler meydana getirir (Borges et al. 1997, Hu et al. 2006).

Ayrıca 3-aminopiridin-2-karbaldehit tiyosemikarbazon lösemiye karşı (antileukaemia) aktivite (Giles 2002) gösterirken, isatin  $\beta$ -tiyosemikarbazonun anti-HIV aktivitesi (Bal et al. 2005) gösterdiği rapor edilmiştir.

S-alkil tiyosemikarbazonlarla sınırlı sayıda çalışma yapılmasına rağmen seçici biyolojik aktivitelere sahiptir (Kızılcıklı et al. 2007). S-alkil tiyosemikarbazonların antiviral (Amlacher 1985) ve antimikobakteriyel (De Logu et al. 2005, Waisser et al. 2005) özellikleri incelenmiştir. Bununla birlikte S-alkil-pikolinaldehit tiyosemikarbazon, tüberküloza karşı iyi bir inhibitör özellik göstermiştir (Cocco et al. 2002).

Aynı zamanda, N-heterosiklik tiyosemikarbazonlar demir yüklü farelerden fazla demiri uzaklaştırmada başarı göstermiştir (Sreekanth et al. 2005). Bu durumun özellikle anemi hastalarında fazla demirin uzaklaştırılmasında etkin olabileceği düşünülmektedir (Kurt 2003).

## **2.5 Tiyosemikarbazonların ve S-alkil Tiyosemikarbazonların Metal Komplekslerinin Biyolojik Aktiviteleri**

Tiyosemikarbazon türevlerinin biyolojik aktivitesi genellikle metal iyonuyla yapmış olduğu koordinasyona bağlıdır. Metal komplekslerinin biyolojik aktiviteleri liganttan ve metal iyonundan farklıdır. Ayrıca metal kompleksler serbest ligantlardan daha aktif olabilirler ve liganttan farklı biyolojik aktiviteler gösterebilirler (Demertezi et al. 2006, Kasuga et al. 2003). Örneğin pikolinaldehid-S-metil tiyosemikarbazon ligantı antimikrobiyal özellik göstermezken aynı ligantın Zn(II) kompleksi antimikrobiyal aktivite göstermektedir (Kızılcıklı et al. 2007). Bununla beraber p-asetamidobenzaldehit tiyosemikarbazonun Cu(II) iyonu ile oluşturduğu kompleksin tüberküloza karşı aktivitesinin liganttan daha fazla olduğu gözlenmiştir (Genel 1999).

Tiyosemikarbazon türevlerinin metal komplekslerinin, ligantlarda olduğu gibi antiviral (Genova et al. 2004), antitümör (Matesanz and Souza 2007), antimikrobiyal (Mendes et al. 2007, Kızılcıklı et al. 2007), antibakteriyel (Sau et al. 2003), antiamibik (Sing et al. 2004), antiproliferatif (Demertezi et al. 2007), antifungal (Rebolledo et al. 2003), antileukemik (Quiroga et al. 1998) gibi bazı biyolojik aktivitelere sahip olduğu gözlenmiştir.

### **3. MATERYAL ve METOD**

#### **3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler**

Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıkta olup Sigma-Aldrich, Alfa Easer, Carlo Erba ve Riedel-de Haen firmalarından sağlanmıştır. Bu kimyasallar herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır.

#### **3.2 Kullanılan Cihazlar**

- FT-IR spektrometre: Perkin Elmer BX-II, Afyon Kocatepe Üniversitesi Araştırma laboratuvarı
- Elementel Analiz: Elementar Vario III EL, Afyon Kocatepe Üniversitesi Araştırma laboratuvarı
- Termogravimetrik Analiz: Shimadzu DTGGOH, Afyon Kocatepe Üniversitesi Araştırma laboratuvarı
- <sup>1</sup>H-NMR: Bruker AC 500 MHz, Anadolu Üniversitesi Bitki, İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi (AÜBİBAM) (Co(III) ve Zn(II) kompleksleri) ve Bruker DPX-400, 400 MHz High Performance Digital FT-NMR, TÜBİTAK Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı (ligant)
- Tek Kristal X-Işını Kırınımı Analizi: Stoe IPDS II CCD X-ışını difraktometresi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi (Ligant ve Co(III) kompleksi) ve Crystal Clear X-ışını difraktometresi, Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi (Zn(II) kompleksi)

### 3.3 Ligantın Sentezi

#### 3.3.1 1-1[H-Benzoimidazol-2yl]-Ethanone Tiyosemikarbazonun (H<sub>2</sub>L) Sentezi

Deneylerde kullanılan ligant Anadolu Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Farmasötik Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Prof. Dr. Şeref Demirayak ve çalışma grubu tarafından sentezlenmiştir. Ligantın sentezi daha önce literatürde belirtilen metotlarda küçük değişiklikler yapılarak gerçekleştirilmiştir (Furniss et al. 1989). 5 mmol tiyosemikarbazid, 5 mmol 2-asetilbenzimidazol ve 1 ml asetik asit karışımı alkol içinde 6 saat refluks edilerek soğutulmuştur. Oluşan çökelek süzildükten sonra etanolde kristallendirilmiştir. Verim: % 70-80.

### 3.4 Metal Komplekslerin Sentezi

#### 3.4.1 [1-1(H-Benzoimidazol-2yl)-Ethanone Tiyosemikarbazon]'un Co(III) Kompleksinin Sentezi

20 ml etanolde çözünen 0.635 g (0.267 mmol) CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O'nun çözeltisi, 40 ml sıcak etanolde çözünen 0.125 g (0.538 mmol) ligantın çözeltisine damla damla ilave edildi. Oluşan çözelti, yağ banyosunda geri soğutucu altında 60-70 °C'de 40 saat karıştırılarak refluks edildi. Elde edilen siyah-kırmızı renkteki çözelti oda sıcaklığında ağzı delikli tıpa ile kapatılıp buharlaşmaya bırakıldı. 2 gün sonra çözeltiden bordo renkte kristaller toplandı. Verim: % 30.

#### 3.4.2 [1-1(H-Benzoimidazol-2yl)-Ethanone Tiyosemikarbazon]'un Zn(II) Kompleksinin Sentezi

20 ml etanolde çözünen 0.125 g (0.442 mmol) Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O'nun çözeltisi 15 ml sıcak etanolde çözünen 0.098 g (0.422 mmol) ligantın çözeltisine damla damla ilave edildi. Oluşan çözelti yağ banyosunda geri soğutucu altında 60-70 °C'de 48 saat karıştırılarak

refluks edildi. Elde edilen sarı renkteki çözelti oda sıcaklığında ağzı delikli tıpa ile kapatılıp buharlaşmaya bırakıldı. 3 gün sonra açık sarı renkte çökelek elde edildi. Bu madde mutlak etanolde çözünüp, kristallendirilmeye bırakıldı. 5 gün sonra sarı renkte kristaller toplandı. Verim: % 59.

### **3.4.3 [1-1(H-Benzoimidazol-2yl)-Ethanone Tiyosemikarbazon]'un Fe(II) ve Mn(II) Komplekslerinin Sentezi**

Aynı yöntem kullanılarak Fe(II) ve Mn(II) kompleksleri sentezlendi. Kristal yapıları aydınlatılmadığı için bu kompleksler hakkında detaylı çalışma yapılmamıştır.

## **3.5 Ligant ve Metal Komplekslerin İncelenmesinde Kullanılan Yöntemler**

### **3.5.1 Ligantın ve Metal Komplekslerinin Elementel Analizleri**

Ligantın, Co(III), Zn(II), Fe(II) ve Mn(II) komplekslerinin C, H, N ve S analizleri Afyon Kocatepe Üniversitesi Araştırma Laboratuvarında *Elementar Vario III EL* cihazında yapılmıştır. C, H, N ve S analizleri Bulgular bölümünde Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2 de verilmiştir.

### **3.5.2 IR Spektrumlarının Alınması**

Ligantın, Co(III) ve Zn(II) komplekslerinin IR spektrumları, Afyon Kocatepe Üniversitesi Araştırma Laboratuvarında Perkin Elmer BX-II cihazı kullanılarak yaklaşık 1 mg örnek / 100 mg KBr konsantrasyonunda hazırlanan KBr diskinden 4000-400 cm<sup>-1</sup> arasında alınmıştır. Kimyasal yapıları karakterize eden önemli bandlar, Bulgular bölümünde Çizelge 4.3'de, IR Spektrumları ise Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7'de verilmiştir.

### 3.5.3 <sup>1</sup>H-NMR Spektrumlarının Alınması

Ligantın, <sup>1</sup>H-NMR spektrumu TÜBİTAK Ankara Test ve Analiz Laboratuvarında Bruker DPX-400, 400 MHz cihazı kullanılarak, Co(III) ve Zn(II) komplekslerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumları ise Anadolu Üniversitesi Bitki, İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezinde (AÜBİBAM) Bruker AC 500 MHz cihazı kullanılarak yapılmıştır. Çözücü olarak DMSO-d<sub>6</sub> kullanılmıştır. Spektrumdan elde edilen veriler Bulgular bölümünde Çizelge 4.4’de, spektrumlar ise Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10’de verilmiştir.

### 3.5.4 Termogravimetrik Analiz

Co(III) ve Zn(II) komplekslerinin Termogravimetrik Analizleri Afyon Kocatepe Üniversitesi Araştırma Laboratuvarında Shimadzu DTGGOH cihazı kullanılarak inert gaz ortamında Co(III) ve Zn(II) kompleksleri için 20°C/dakika sıcaklık artış hızıyla 25-800 °C aralığında yapılmıştır. Termogramlar, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de verilmiştir.

### 3.5.5 Tek Kristal X-Işını Kırınımı Analizi

Ligant ve Co(III) kompleksinin Tek Kristal X-Işını Kırınımı dataları Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, Zn(II) Kompleksi Tek Kristal X-Işını Kırınımı dataları ise Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde toplanmıştır. Ligantın ve metal komplekslerin kristal yapılarının çözümü ve yorumlanması Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fizik Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Doç. Dr. Musa Sarı tarafından yapılmıştır.

Ligantın, Co(III) ve Zn(II) komplekslerinin kristallerinin Tek Kristal X-Işını Kırınımı verileri Bulgular bölümünde Çizelge 4.4-Çizelge 4.20’de, kristal yapıları ise Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’de verilmiştir.

### **3.5.6 Ligantın ve Metal Komplekslerinin Biyolojik Aktivite Analizleri**

Ligantın, Co(III) ve Zn(II) komplekslerinin biyolojik aktivite analizleri Anadolu Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Farmakognozi Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Doç. Dr. Fatih Demirci ve çalışma grubu tarafından araştırılmıştır.

#### **3.5.6.1 Ligantın, Co(III) ve Zn(II) Komplekslerinin Antimikrobiyal Aktivite Analizleri**

Çizelge 4.21 ve Çizelge 4.22’de belirtilen değişik mikrobik soy ve klinik izolatlardan elde edilen mikroorganizmalar kullanılıncaya kadar % 10’luk ve % 50’lik gliserol içindeki tüplerde -85 °C’de muhaza edilmiştir. Deneylerden önce mikroorganizmaları canlandırmak ve saflık kontrolü için Candida türleri 37 °C’de petrilerdeki Sabouraud Dextrose Agar (SDA), diğer Gram pozitif (G+) ve Gram negatif (G-) mikroorganizmalar ise 37 °C’de Müller Hinton Agar (MHA) katı besiyerlerine konulmuştur. Daha sonra bütün mikroorganizmalar kullanmadan önce Müller Hinton Agar (MHA) sıvı besiyerlerine aktarılıp tekrar 37 °C’de 24 saat kuluçkaya bırakılmıştır.

Antimikrobiyal aktivite, in vitro mikrodilüsyon yöntemi kullanılarak belirlenmiştir (Iscan et al. 2002). Ligant, Co(III) ve Zn(II) kompleksleri ile standartlar seyreltilmiş dimetil sülfoksit (% 25, DMSO) kullanılarak 2000 µg/ml olacak şekilde çözünmüştür. Müller Hinton Broth (MHB) besi yeri, 96’lık mikrolakalara tüm kuyuculara 100 µl olmak üzere aktarılmıştır. Daha sonra ligant, Zn(II) ve Co(III) kompleksi ile standartlar (100 µl) stoklardan ilk kuyucuklara konularak seri olarak seyreltilmiştir. 96 kuyucuklu mikrolakların son sırası mikroorganizma gelişimini görmek üzere sadece distile su ile doldurulmuştur. Bu işlemden sonra yukarıda belirtildiği üzere 24 saat önce 37 °C’de sıvı besi ortamında çoğaltılmış mikroorganizmalar aynı sıvı besi yerinde MacFarland No:0.5 standardı ile karşılaştırılarak seyreltilmiştir. Son olarak mikroorganizmalar 100 µl olmak üzere tüm kuyucuklara ilave edilip 24 saat 37 °C’de kuluçkaya bırakılmışlardır.

Bu deneyler serisinde standart antibakteriyal madde olarak kloramfenikol, *Candida* türleri için ise antifungal standart madde olarak ketokonazol kullanılmıştır. Bulanıklığın çok az olduğu ve üremenin olmadığı ilk kuyucuktaki konsantrasyon, minimum inhibe edici konsantrasyon (MİK) olarak µg/ml cinsinden belirlenmiştir. Sonuçlar ayrı zamanlarda gerçekleştirilmiş üç deneyin ortalaması olarak Çizelge 4.21 ve Çizelge 4.22’de verilmiştir.

### **3.5.6.2 Ligantın ve Co(III) Kompleksinin Antioksidan Aktivite Analizleri**

Ligantın ve Co(III) kompleksinin antioksidan etkisi incelenirken DPPH (1,1-difenil-2-pikrilhidrazil) kullanılarak serbest radikal uzaklaştırma etkisi kullanılmıştır (Burits and Bucar 2000). Ligant ve Co(III) kompleksi ile pozitif standart olarak kullanılan Askorbik asit (C vitamini) ve BHT (bütil hidroksi toluen) Silika Jel F<sub>254</sub> kaplı alüminyum plaklara (Merck, Darmstadt, Germany) uygulanarak *n*-hekzan-etil asetat (5:2 h/h) çözücü sistemi ile devolope edildikten sonra % 0,2’lik DPPH metanol çözeltisi plağa püskürtülmüştür. 30 dakika sonra İTK plağı üzerindeki mor tabandaki sarı lekeler standartlarla karşılaştırılmıştır. Sonuçlar ortalama standart sapma (n=8) ile gösterilmiştir. İstatiksel hesaplamalar için Gen 5 veri analiz programı kullanılmıştır. İnhibitör yarı konsantrasyon (IC<sub>50</sub>) değerleri hesaplanarak, sonuçlar Çizelge 4.23’de verilmiştir.

## 4. BULGULAR

### 4.1 Ligantın Elementel Analiz Verileri

1-1(H-Benzoimidazol-2yl)-Ethanone Tiyosemikarbazon ( $H_2L$ ) ligantının elementel analiz verileri (C, H, N, S ), deneysel verim değeri ve rengi Çizelge 4.1’de verilmiştir.

**Çizelge 4.1** Ligantın deneysel verim değeri, rengi ve elementel analiz verileri

| Madde             | Molekül<br>Tartısı<br><br>Verim | Renk             | Elementel Analiz |                |                  |                  |
|-------------------|---------------------------------|------------------|------------------|----------------|------------------|------------------|
|                   |                                 |                  | % Bulunan        |                | (% Teorik)       |                  |
|                   |                                 |                  | C                | H              | N                | S                |
| Ligant ( $H_2L$ ) | 233.587<br>% 70-80              | Açık sarı –beyaz | 47.82<br>(48.47) | 5.81<br>(6.38) | 23.82<br>(23.58) | 10.38<br>(10.76) |

### 4.2 Metal Komplekslerin Elementel Analiz Verileri

Metal komplekslerin elementel analiz verileri (C, H, N, S), deneysel verim değerleri ve renkleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

**Çizelge 4.2** Metal Komplekslerin deneysel verim değerleri, renkleri ve elementel analiz verileri

| Madde                               | Formül<br>Tartısı<br><br>Verim | Renk      | Elementel Analiz |                |                  |                  |
|-------------------------------------|--------------------------------|-----------|------------------|----------------|------------------|------------------|
|                                     |                                |           | % Bulunan        |                | (% Teorik)       |                  |
|                                     |                                |           | C                | H              | N                | S                |
| $CoL(HL) \cdot H_2O$                | 540.54<br>% 30                 | Bordo     | 44.29<br>(44.33) | 4.15<br>(4.06) | 24.58<br>(25.96) | 11.08<br>(11.81) |
| $[Zn(NO_3)(H_2O)(H_2L)] \cdot NO_3$ | 440.73<br>% 59                 | Açık sarı | 27.24<br>(27.27) | 2.86<br>(2.72) | 21.98<br>(22.38) | 7.36<br>(7.29)   |
| Fe-Ligant                           |                                | Kırmızı   | 23.28            | 43.85          | 10.63            | 4.45             |
| Mn- Ligant                          |                                | Turuncu   | 45.91            | 4.014          | 25.51            | 4.014            |

### **4.3 Ligantın ve Metal Komplekslerinin IR Verileri (KBr disk)**

Ligantın ve metal komplekslerinin KBr disk tekniği kullanılarak alınan IR spektrumlarındaki kimyasal yapıları karakterize eden önemli bandlar Çizelge 4.3’de verilirken, IR spektrumları ise Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de verilmiştir.

**Çizelge 4.3** Ligantın ve metal komplekslerinin karakteristik IR bandları

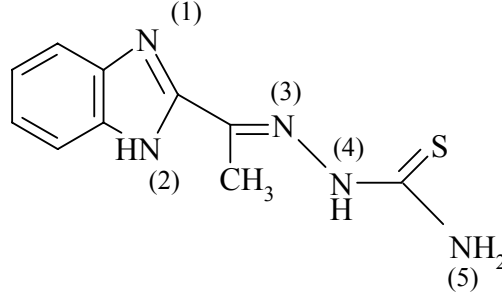
|                                                                             | $\nu(\text{NH})$<br>+<br>$\nu(\text{NH}_2)$<br>+<br>$\nu(\text{OH})$ | $\nu(\text{C-H})_{\text{aro}}$ | $\nu(\text{C-H})_{\text{alifa}}$ | $\delta(\text{C-H})$ | $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$<br>+<br>$\delta(\text{NH}_2)$ | $\nu(\text{N-C}\equiv\text{S})$ | $\nu(\text{C}=\text{S})$<br>+<br>$\gamma(\text{CH})$ | $\nu(\text{C-N})_{\text{aro}}$ | $\nu(\text{C-N})_{\text{alifa}}$ | $\gamma(\text{C-H})$ | $\delta(\text{NH})$ | $\delta$ halka |
|-----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------|---------------------|----------------|
| <b>Ligant</b>                                                               | 3429<br>-<br>3227                                                    | 3187 o                         | 2969 s<br>2918 s<br>2857 s       | 1370 o               | 1617 k                                                      | 1499 o<br>1468 k<br>1447 o      | 846 o                                                | 1321 o<br>1278 k               | 1055 k                           | 766 o                | 1543 o              | 656 k          |
| <b>CoL(HL).H<sub>2</sub>O</b>                                               | 3422 o<br>3305 z<br>3170 o                                           | 3070 z<br>3036 z               | 2924 o<br>2879 z<br>2851 z       | 1339 z               | 1612 o                                                      | 1496 z<br>1464 k                | 839 z                                                | 1236 o                         | 1060 o                           | 744 o                | 1541 o              | 695 z          |
| <b>[Zn(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)(H<sub>2</sub>L)].NO<sub>3</sub>*</b> | 3300 o<br>3246 o<br>3145 o                                           | 3058 z<br>3030 z               | 2985 z<br>2918 z                 | 1320 o               | 1615 o<br>1547 o                                            | 1490 z<br>1458 k                | 832 o                                                | 1236 o                         | 1046 z                           | 753 o                | 1522 o              | 630 z          |

k: kuvvetli, o: orta, z: zayıf

\* $\nu(\text{N-O})$  805 (z),  $\nu(\text{N-O})$  660 (omuz),  $\nu(\text{N-O})$  1319 (o);  $\nu(\text{N-O})$  1046 (z)

#### 4.4 Ligantın ve Metal Komplekslerinin <sup>1</sup>H-NMR Verileri

Ligantın, Co(III) ve Zn(II) komplekslerinin DMSO-d<sub>6</sub> çözücü ortamında alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarından elde edilen veriler Çizelge 4.4’de, spektrumlar ise Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10’da verilmiştir.



**Şekil 4.1** 1-[H-Benzoimidazol-2-yl]-Ethanone Tiyosemikarbazon’un <sup>1</sup>H-NMR için atom numaraları

**Çizelge 4.4** Ligantın, Co(III) ve Zn(II) komplekslerinin <sup>1</sup>H-NMR verileri

|                                                                            | $\delta$ [N(2)H] | $\delta$ [N(4)H] | $\delta$ [N(5)H <sub>2</sub> ] | $\delta$ [Ar-H]                                        | $\delta$ [CH <sub>3</sub> ] |
|----------------------------------------------------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------------------------|
| <b>Ligant (H<sub>2</sub>L)</b>                                             | 12.75s           | 10.72s           | 8.58s (2H)                     | 7.68d(1H)<br>7.50d(1H)<br>7.19m(2H)                    | 2.45s (3H)                  |
| <b>CoL(HL).H<sub>2</sub>O</b>                                              | 8.70s            | -                | 8.25s (2H)<br>8.11s (2H)       | 7.50 d (1H)<br>7.47 d (1H)<br>7.18t (1H)<br>7.10t (1H) | 2.85s (3H)                  |
| <b>[Zn(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)(H<sub>2</sub>L)].NO<sub>3</sub></b> | 12.60s           | 11.80s           | 8.50s (2H)                     | 7.70d (1H)<br>7.45d (1H)<br>7.20t (1H)<br>7.12t (1H)   | 2.5s (3H)                   |

s: tek pik (singlet), d: ikili pik (dublet), t: üçlü pik (triplet), m: pik çokluğu (multiplet)

#### 4.5 Metal Komplekslerinin TGA Verileri

Termogravimetrik Analiz verilerine bakıldığında Co(III) kompleksi iki aşamada dekompoze olmuştur. Sıcaklık 360 K’e yükseltildiği zaman % 3.3’lük bir kütle kaybı gözlenirken, 373 K civarındaki sıcaklıkta % 18’lik, 590 K ise % 60’lık bir kütle kaybı görülmüştür. Zn(II) kompleksi ise tek aşamada dekompoze olmuştur. 450 K sıcaklıkta % 4’lük bir kütle kaybı gözlenirken, sıcaklık 473 K’e yükseltildiğinde % 80’lik bir kütle kaybı görülmektedir.

#### 4.6 Ligantın ve Metal Komplekslerinin Tek Kristal X-Işını Kırınım Verileri

**Çizelge 4.5** Ligantın, Co(III) ve Zn(II) komplekslerinin tek kristal x-ışını kırınım verileri

| KOMPLEKSLER                                                    | LİGANT(H <sub>2</sub> L)                                                 | CoL(HL).H <sub>2</sub> O                                                   | [Zn(NO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)(H <sub>2</sub> L)]NO <sub>3</sub>  |
|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| Kimyasal Formül                                                | C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S          | C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> Co N <sub>10</sub> O S <sub>2</sub>        | C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>7</sub> O <sub>7</sub> S Zn         |
| Formül Ağırlığı                                                | 297.39                                                                   | 540.54                                                                     | 440.73                                                                     |
| Sıcaklık (°K)                                                  | 293(2)                                                                   | 293(2)                                                                     | 296(2)                                                                     |
| Kullanılan Radyasyon<br>Ve Dalgaboyu (Å)                       | MoK $\alpha$<br>0.71073                                                  | MoK $\alpha$<br>0.71073                                                    | MoK $\alpha$<br>0.71073                                                    |
| Kristal Sistem, Uzay Grubu                                     | Triklinik                                                                | Triklinik<br>P-1                                                           | Triklinik<br>P-1                                                           |
| Birim Hücre Boyutları (Å, °)                                   |                                                                          |                                                                            |                                                                            |
| a (Å)                                                          | 5.7106(8)                                                                | 13.6655(12)                                                                | 8.482(2)                                                                   |
| b (Å)                                                          | 8.7700(13)                                                               | 13.8831(13)                                                                | 9.170(2)                                                                   |
| c (Å)                                                          | 15.493(2)                                                                | 16.9323(15)                                                                | 10.947(2)                                                                  |
| $\alpha$ (°)                                                   | 88.359(12)                                                               | 89.965(7)                                                                  | 100.726(12)                                                                |
| $\beta$ (°)                                                    | 83.052(12)                                                               | 101.724(7)                                                                 | 98.708(12)                                                                 |
| $\gamma$ (°)                                                   | 85.327(12)                                                               | 118.844(7)                                                                 | 95.447(12)                                                                 |
| V(Birim Hücresinin Hacmi, Å <sup>3</sup> )                     | 767.52(19)                                                               | 2733.4(5)                                                                  | 820.3(3)                                                                   |
| Z (Birim Hücredeki Molekül Sayısı)                             | 2                                                                        | 4                                                                          | 2                                                                          |
| D (Hesaplanan Yoğunluk, gr/cm <sup>3</sup> )                   | 1.287                                                                    | 1.314                                                                      | 1.784                                                                      |
| Çizgisel Soğurma Katsayısı (mm <sup>-1</sup> )                 | 0.220                                                                    | 0.812                                                                      | 1.677                                                                      |
| F(000)                                                         | 316                                                                      | 1112                                                                       | 448                                                                        |
| Kristal Boyutları                                              | 0.240x0.140x0.100                                                        | 0.350x0.250x0.140                                                          | 0.240x0.140x0.100                                                          |
| Ömin -Ömax. (°)                                                | 2.33-25.00                                                               | 1.69-25.25                                                                 | 2.45-30.54                                                                 |
| İndis Limitleri                                                | -6 $\geq$ h $\geq$ 6<br>-10 $\geq$ k $\geq$ 10<br>-18 $\geq$ l $\geq$ 18 | -16 $\geq$ h $\geq$ 16<br>-16 $\geq$ k $\geq$ 16<br>-20 $\geq$ l $\geq$ 20 | -12 $\geq$ h $\geq$ 11<br>-13 $\geq$ k $\geq$ 13<br>-15 $\geq$ l $\geq$ 15 |
| Kullanılan Yanıma Sayısı                                       | 1403                                                                     | 6792                                                                       | 4973                                                                       |
| Parametre Sayısı                                               | 192                                                                      | 630                                                                        | 253                                                                        |
| Güvenilirlik Sabiti [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]                    | R <sub>1</sub> = 0.0612<br>wR <sub>2</sub> = 0.1246                      | R <sub>1</sub> = 0.0628<br>wR <sub>2</sub> = 0.1398                        | R <sub>1</sub> = 0.0437<br>wR <sub>2</sub> = 0.1063                        |
| Yapının Uygunluk Sabiti                                        | 0.968                                                                    | 1.035                                                                      | 1.050                                                                      |
| $\Delta\rho_{\min}$ , $\Delta\rho_{\max}$ (e Å <sup>-3</sup> ) | -0.343, 0.383                                                            | -0.372, 0.595                                                              | -0.465, 0.364                                                              |

#### 4.6.1 Ligantın (C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S) Tek Kristal X-Işını Kırınım Verileri

**Çizelge 4.6** C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S kristalinde hidrojen atomları haricindeki atomların kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri (Å<sup>2</sup>).

| Atom | X          | Y           | Z          | U(eq) [ Å <sup>2</sup> ] |
|------|------------|-------------|------------|--------------------------|
| C1   | -0.2891(7) | 0.2311(5)   | 0.4534(3)  | 0.0449(11)               |
| C2   | 0.1247(7)  | 0.4495(5)   | 0.3320(3)  | 0.0432(10)               |
| C3   | 0.0335(8)  | 0.6134(5)   | 0.3391(3)  | 0.0613(14)               |
| C4   | 0.3529(7)  | 0.4078(5)   | 0.2798(3)  | 0.0450(11)               |
| C5   | 0.6772(7)  | 0.4168(5)   | 0.1946(3)  | 0.0463(11)               |
| C6   | 0.8754(8)  | 0.4586(6)   | 0.1392(3)  | 0.0610(14)               |
| C7   | 1.0436(9)  | 0.3447(7)   | 0.1123(4)  | 0.0743(16)               |
| C8   | 1.0220(8)  | 0.1922(6)   | 0.1382(3)  | 0.0703(15)               |
| C9   | 0.8299(8)  | 0.1488(6)   | 0.191883   | 0.0611(13)               |
| C10  | 0.6586(7)  | 0.2640(5)   | 0.2194(3)  | 0.0467(11)               |
| C11  | 0.5041(12) | 0.8363(7)   | 0.0991(5)  | 0.097(2)                 |
| C12  | 0.3421(16) | 0.7688(11)  | 0.0515(5)  | 0.147(4)                 |
| N1   | -0.1839(6) | 0.0961(4)   | 0.4326(3)  | 0.0553(11)               |
| N2   | -0.1848(6) | 0.3557(4)   | 0.4193(2)  | 0.0475(9)                |
| N3   | 0.0255(5)  | 0.3329(4)   | 0.3673(2)  | 0.0450(9)                |
| N4   | 0.4851(6)  | 0.5043(4)   | 0.2336(2)  | 0.0502(10)               |
| N5   | 0.4483(6)  | 0.2608(4)   | 0.2742(2)  | 0.0458(9)                |
| O1W  | 0.2850(7)  | -0.0229(4)  | 0.3337(3)  | 0.0607(10)               |
| O2   | 0.4506(12) | 0.8137(4)   | 0.1893(3)  | 0.120(2)                 |
| S    | -0.5456(2) | 0.25531(13) | 0.52108(8) | 0.0534(4)                |

**Çizelge 4.7** C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S kristalinde hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri (Å<sup>2</sup>).

| Atom | X         | Y         | Z        | U(izo) [ Å <sup>2</sup> ] |
|------|-----------|-----------|----------|---------------------------|
| H1A  | -0.0533   | 0.0894    | 0.3984   | 0.066                     |
| H1B  | -0.2456   | 0.0145    | 0.4532   | 0.066                     |
| H2   | 0.5169    | 0.7325    | 0.2042   | 0.180                     |
| H2'  | -0.2486   | 0.4464    | 0.4300   | 0.0507                    |
| H3A  | -0.1302   | 0.6235    | 0.3297   | 0.092                     |
| H3B  | 0.1228    | 0.6733    | 0.2961   | 0.092                     |
| H3C  | 0.0490    | 0.6488    | 0.3960   | 0.092                     |
| H4   | 0.4568    | 0.6018    | 0.2289   | 0.060                     |
| H6   | 0.8917    | 0.5598    | 0.1215   | 0.073                     |
| H7   | 1.1768    | 0.3694    | 0.0755   | 0.089                     |
| H8   | 1.1411    | 0.1184    | 0.1185   | 0.084                     |
| H9   | 0.8148    | 0.0472    | 0.2089   | 0.073                     |
| H11  | 0.348(9)  | -0.074(6) | 0.283(4) | 0.075(17)                 |
| H11A | 0.6631    | 0.7921    | 0.0809   | 0.116                     |
| H11B | 0.5000    | 0.9452    | 0.0858   | 0.116                     |
| H12  | 0.355(10) | -0.067(6) | 0.368(4) | 0.07(2)                   |
| H12A | 0.3799    | 0.6602    | 0.0493   | 0.221                     |
| H12B | 0.3533    | 0.8112    | -0.0065  | 0.221                     |
| H12C | 0.1840    | 0.7896    | 0.0797   | 0.221                     |

**Çizelge 4.8** C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S kristalinde hidrojen atomları haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri (Å<sup>2</sup>).

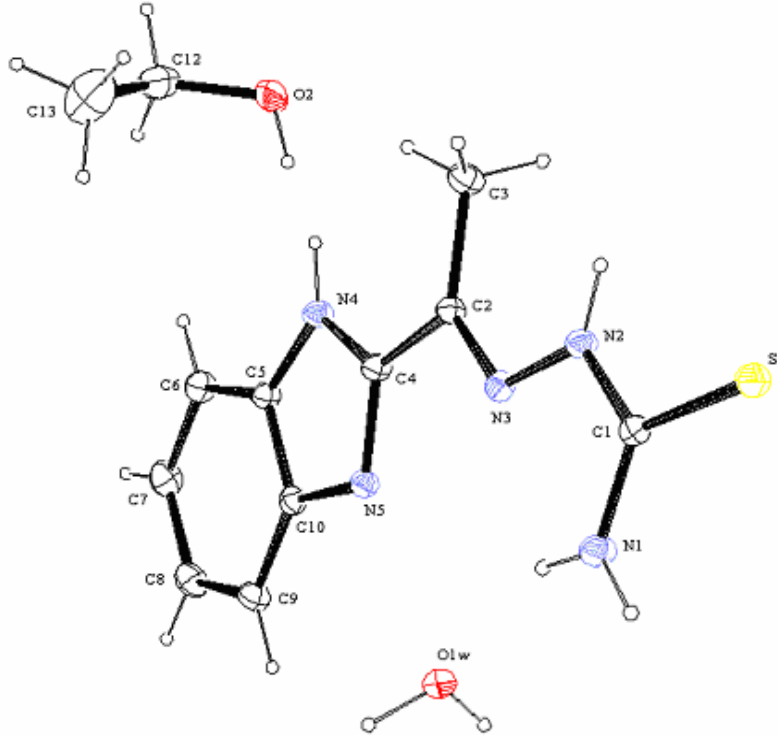
| Atom | U(11)      | U(22)      | U(33)     | U(23)       | U(13)       | U(12)       |
|------|------------|------------|-----------|-------------|-------------|-------------|
| C1   | 0.046(2)   | 0.044(3)   | 0.045(2)  | 0.002(2)    | -0.007(2)   | -0.003(2)   |
| C2   | 0.042(2)   | 0.038(2)   | 0.049(3)  | -0.0008(19) | -0.003(2)   | -0.0031(19) |
| C3   | 0.058(3)   | 0.045(2)   | 0.077(3)  | -0.004(2)   | 0.013(3)    | -0.008(2)   |
| C4   | 0.041(2)   | 0.039(2)   | 0.054(3)  | 0.001(2)    | 0.002(2)    | -0.0074(19) |
| C5   | 0.044(2)   | 0.043(2)   | 0.051(3)  | 0.000(2)    | -0.002(2)   | -0.0040(19) |
| C6   | 0.053(3)   | 0.059(3)   | 0.067(3)  | 0.004(2)    | 0.009(3)    | -0.012(2)   |
| C7   | 0.055(3)   | 0.091(4)   | 0.072(4)  | -0.005(3)   | 0.015(3)    | -0.009(3)   |
| C8   | 0.053(3)   | 0.080(4)   | 0.074(4)  | -0.016(3)   | 0.007(3)    | 0.005(3)    |
| C9   | 0.058(3)   | 0.054(3)   | 0.069(3)  | -0.008(2)   | -0.001(3)   | 0.003(2)    |
| C10  | 0.044(2)   | 0.051(2)   | 0.044(3)  | -0.003(2)   | -0.007(2)   | -0.001(2)   |
| C11  | 0.097(4)   | 0.070(4)   | 0.117(6)  | 0.016(4)    | 0.004(4)    | 0.007(3)    |
| C12  | 0.160(8)   | 0.138(7)   | 0.165(9)  | 0.034(6)    | -0.077(7)   | -0.068(7)   |
| N1   | 0.052(2)   | 0.041(2)   | 0.069(3)  | 0.0046(18)  | 0.011(29)   | -0.0085(17) |
| N2   | 0.048(2)   | 0.0384(18) | 0.053(2)  | 0.0031(16)  | 0.0040(18)  | -0.0040(16) |
| N3   | 0.0373(18) | 0.051(2)   | 0.046(2)  | 0.0012(17)  | -0.0018(17) | -0.0036(16) |
| N4   | 0.051(2)   | 0.0379(19) | 0.060(2)  | 0.0032(17)  | 0.0020(19)  | -0.0070(17) |
| N5   | 0.0454(19) | 0.0432(19) | 0.048(2)  | -0.0010(16) | -0.0021(17) | -0.0027(16) |
| O1W  | 0.076(2)   | 0.0448(19) | 0.059(2)  | 0.0025(19)  | -0.004(2)   | 0.0010(18)  |
| O2   | 0.229(6)   | 0.053(2)   | 0.064(3)  | -0.0008(19) | 0.026(3)    | 0.011(3)    |
| S    | 0.0475(7)  | 0.0485(6)  | 0.0599(2) | 0.0052(5)   | 0.0094(6)   | -0.0034(5)  |

**Çizelge 4.9** C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S kristalinin bağ uzunlukları(Å).

|          |          |           |           |            |          |
|----------|----------|-----------|-----------|------------|----------|
| C1 – N1  | 1.314(5) | C5 – C6   | 1.403(5)  | C11 – H11A | 0.9700   |
| C1 – N2  | 1.351(5) | C6 – C7   | 1.366(7)  | C11 – H11B | 0.9700   |
| C1 – S   | 1.697(4) | C6 – H6   | 0.9300    | C12 – H12A | 0.9600   |
| C2 – N3  | 1.286(5) | C7 – C8   | 1.395(7)  | C12 – H12B | 0.9600   |
| C2 – C4  | 1.473(5) | C7 – H7   | 0.9300    | C12 – H12C | 0.9600   |
| C2 – C3  | 1.491(6) | C8 – C9   | 1.367(6)  | N1 – H1A   | 0.8600   |
| C3 – H3A | 0.9600   | C8 – H8   | 0.9300    | N1 – H1B   | 0.8600   |
| C3 – H3B | 0.9600   | C9 – C10  | 1.387(6)  | N2 – N3    | 1.367(4) |
| C3 – H3C | 0.9600   | C9 – H9   | 0.9300    | N2 – H2'   | 0.8600   |
| C4 – N4  | 1.318(5) | C10 – N5  | 1.386(5)  | N4 – H4    | 0.8600   |
| C4 – N5  | 1.359(5) | O2 – C11  | 1.406(7)  | O1W – H11  | 0.93(6)  |
| C5 – N4  | 1.373(5) | O2 – H2   | 0.8200    | O1W – H12  | 0.78(6)  |
| C5 – C10 | 1.392(6) | C11 – C12 | 1.424(10) |            |          |

**Çizelge 4.10** C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S kristalinin bağ açıları(°).

|             |          |              |          |                 |          |
|-------------|----------|--------------|----------|-----------------|----------|
| N1 –C1 –N2  | 117.6(4) | C8 –C7 –H7   | 119.0    | O2 –C11 –H11A   | 109.2    |
| N1 –C1 –S   | 123.2(3) | C9 –C8 –C7   | 121.6(5) | C12 –C11 –H11A  | 109.2    |
| N2 –C1 –S   | 119.1(3) | C9 –C8 –H8   | 119.2    | O2 –C11 –H11B   | 109.2    |
| N3 –C2 –C4  | 112.9(4) | C7 –C8 –H8   | 119.2    | C12 –C11 –H11B  | 109.2    |
| N3 –C2 –C3  | 127.3(4) | C8 –C9 –C10  | 116.6(4) | H11A –C11 –H11B | 107.9    |
| N5 –C4 –C2  | 122.1(3) | C8 –C9 –H9   | 121.7    | C11 –C12 –H12A  | 109.5    |
| N4 –C5 –C10 | 109.6(3) | C10 –C9 –H9  | 121.7    | C11 –C12 –H12B  | 109.5    |
| N4 –C5 –C6  | 130.7(4) | N5 –C10 –C9  | 131.6(4) | H12A –C12 –H12B | 109.5    |
| C10 –C5 –C6 | 119.7(4) | N5 –C10 –C5  | 105.7(4) | C11 –C12 –H12C  | 109.5    |
| C4 –C2 –C3  | 119.8(3) | C9 –C10 –C5  | 122.7(4) | H12A –C12 –H12C | 109.5    |
| C2 –C3 –H3A | 109.5    | C11 –O2 –H2  | 109.5    | H12B –C12 –H12C | 109.5    |
| C2 –C3 –H3B | 109.5    | O2 –C11 –C12 | 112.0(6) | C4 –N4 –H4      | 127.1    |
| C2 –C3 –H3C | 109.5    | C1 –N1 –H1A  | 120.0    | C5 –N4 –H4      | 127.1    |
| N4 –C4 –N5  | 112.6(3) | C1 –N1 –H1B  | 120.0    | C4 –N5 –C10     | 106.4(3) |
| N4 –C4 –C2  | 125.3(4) | H1A –N1 –H1B | 120.0    | H11 –O1W –H12   | 101(5)   |
| C7 –C6 –C5  | 117.3(4) | C1 –N2 –N3   | 117.9(4) | H3A –C3 –H3B    | 109.5    |
| C7 –C6 –H6  | 121.3    | C1 –N2 –H2'  | 121.1    | H3A –C3 –H3C    | 109.5    |
| C5 –C6 –H6  | 121.3    | N3 –N2 –H2'  | 121.1    | H3B –C3 –H3C    | 109.5    |
| C6 –C7 –C8  | 122.1(4) | C2 –N3 –N2   | 119.0(4) |                 |          |
| C6 –C7 –H7  | 119.0    | C4 –N4 –C5   | 105.7(3) |                 |          |



**Şekil 4.2** C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S (ligant) bileşiğinin kristal yapısı. Hidrojen atomları içi boş ve küresel olarak gösterilirken, diğer atomlar % 40 olasılıklı elipsoidlerle gösterilmiştir.

#### 4.6.2 CoL(HL).H<sub>2</sub>O (C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>CoN<sub>10</sub>OS<sub>2</sub>) Tek Kristal X-Işını Kırınım Verileri

**Çizelge 4.11** C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>CoN<sub>10</sub>OS<sub>2</sub> kristalinde hidrojen atomları haricindeki atomların kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri (Å<sup>2</sup>).

| Atom  | X          | Y          | Z          | U(eq)[ Å <sup>2</sup> ] |
|-------|------------|------------|------------|-------------------------|
| Co 1a | 0.33933(5) | 0.62292(5) | 0.88164(3) | 0.05628(18)             |
| Co 2b | 0.71276(5) | 0.85969(5) | 0.41654(3) | 0.05699(19)             |
| C1    | 0.0919(4)  | 0.4706(4)  | 0.9132(3)  | 0.0592(10)              |
| C2    | 0.0096(4)  | 0.4658(4)  | 0.8474(3)  | 0.0711(12)              |
| C3    | -0.1029(5) | 0.39868(5) | 0.8502(3)  | 0.0887(17)              |
| C4    | -0.1340(4) | 0.3357(5)  | 0.9140(4)  | 0.0894(17)              |
| C5    | -0.0543(5) | 0.3406(5)  | 0.9797(3)  | 0.08348(15)             |
| C6    | 0.0597(4)  | 0.4098(4)  | 0.9789(3)  | 0.0647(11)              |
| C7    | 0.2477(4)  | 0.5042(4)  | 1.0010(3)  | 0.0590(10)              |
| C8    | 0.3699(4)  | 0.5512(4)  | 1.0331(3)  | 0.0610(10)              |
| C9    | 0.4213(5)  | 0.5356(5)  | 1.1143(3)  | 0.0747(13)              |
| C10   | 0.5890(4)  | 0.7172(4)  | 0.9415(3)  | 0.0723(13)              |
| C11   | 0.3787(4)  | 0.8281(4)  | 0.9933(3)  | 0.0619(11)              |
| C12   | 0.4548(4)  | 0.8440(4)  | 1.0672(3)  | 0.0684(12)              |
| C13   | 0.4748(5)  | 0.9254 (4) | 1.1247(3)  | 0.0797(14)              |
| C14   | 0.4225(6)  | 0.9903(5)  | 1.1104(3)  | 0.0875(16)              |
| C15   | 0.3474(5)  | 0.9765(4)  | 1.03848(4) | 0.0840(15)              |
| C16   | 0.3270(5)  | 0.8948(4)  | 0.9790(3)  | 0.0701(12)              |
| C17   | 0.2731(4)  | 0.7801(4)  | 0.8707(3)  | 0.0638(11)              |
| C18   | 0.2224(4)  | 0.7175(4)  | 0.7914(3)  | 0.0665(11)              |
| C19   | 0.1473(6)  | 0.7387(5)  | 0.7255(4)  | 0.0935(18)              |
| C20   | 0.2309(4)  | 0.4911(4)  | 0.7214(3)  | 0.0692(12)              |
| C21   | 0.5962(4)  | 0.5978(4)  | 0.4111(3)  | 0.0609(10)              |
| C22   | 0.5082(5)  | 0.5465(4)  | 0.3402(3)  | 0.0713(12)              |
| C23   | 0.4546(5)  | 0.4330(5)  | 0.3261(4)  | 0.0842(15)              |
| C24   | 0.4854(6)  | 0.3709(5)  | 0.3798(4)  | 0.0911(17)              |
| C25   | 0.5694(5)  | 0.4198(5)  | 0.4508(4)  | 0.0830(15)              |
| C26   | 0.6233(4)  | 0.5335(4)  | 0.4654(3)  | 0.0682(12)              |
| C27   | 0.7373(4)  | 0.7105(4)  | 0.5100(3)  | 0.0625(11)              |
| C28   | 0.8248(4)  | 0.8152(4)  | 0.5536(3)  | 0.0680(12)              |
| C29   | 0.9024(5)  | 0.8286(5)  | 0.6329(3)  | 0.0859(16)              |
| C30   | 0.8927(4)  | 1.0753(4)  | 0.5024(3)  | 0.0764(13)              |
| C31   | 0.5831(4)  | 0.8903(4)  | 0.5417(3)  | 0.0643(11)              |
| C32   | 0.6570(5)  | 0.9355(5)  | 0.6172(3)  | 0.0770(13)              |
| C33   | 0.6120(6)  | 0.9499(6)  | 0.6796(4)  | 0.0949(17)              |
| C34   | 0.4964(6)  | 0.9211(6)  | 0.6654(4)  | 0.105(2)                |
| C35   | 0.4248(6)  | 0.8793(6)  | 0.5929(4)  | 0.0930(17)              |
| C36   | 0.4674(59) | 0.8634(4)  | 0.5300(3)  | 0.0707(12)              |
| C37   | 0.4995(4)  | 0.8256(4)  | 0.4154(3)  | 0.0621(11)              |
| C38   | 0.4911(4)  | 0.7965(4)  | 0.3315(3)  | 0.0634(11)              |
| C39   | 0.3824(4)  | 0.7472(5)  | 0.2693(3)  | 0.0800(15)              |
| C40   | 0.7015(4)  | 0.8049(4)  | 0.2448(3)  | 0.0650(11)              |
| N1    | 0.2107(3)  | 0.5298(3)  | 0.9295(2)  | 0.0587(8)               |
| N2    | 0.1607(3)  | 0.4326(3)  | 1.0334(2)  | 0.0649(9)               |
| N3    | 0.4263(3)  | 0.6095(3)  | 0.9803(2)  | 0.0591(8)               |
| N4    | 0.5445(3)  | 0.6626(3)  | 1.0025(2)  | 0.0667(9)               |
| N5    | 0.7029(4)  | 0.7700(4)  | 0.9546(3)  | 0.0918(14)              |
| N6    | 0.3422(3)  | 0.7562(3)  | 0.9243(2)  | 0.0617(9)               |
| N7    | 0.2613(4)  | 0.8621(3)  | 0.9012(3)  | 0.0716(10)              |
| N8    | 0.2492(3)  | 0.6396(3)  | 0.7860(2)  | 0.0610(9)               |
| N9    | 0.2078(4)  | 0.5735(4)  | 0.7151(2)  | 0.0697(10)              |
| N10   | 0.1925(4)  | 0.4176(4)  | 0.6557(3)  | 0.0828(12)              |
| N11   | 0.6674(3)  | 0.7076(3)  | 0.4408(2)  | 0.0624(9)               |

**Çizelge 4.11 (Devam)** C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>CoN<sub>10</sub>OS<sub>2</sub> kristalinde hidrojen atomları haricindeki atomların kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri (Å<sup>2</sup>).

| Atom | X           | Y           | Z          | U(eq) [Å <sup>2</sup> ] |
|------|-------------|-------------|------------|-------------------------|
| N12  | 0.7132(4)   | 0.6067(4)   | 0.5271(2)  | 0.0711(10)              |
| N13  | 0.8261(3)   | 0.8968(3)   | 0.5140(2)  | 0.0627(9)               |
| N14  | 0.9637(5)   | 1.1824(4)   | 0.5300(4)  | 0.1027(16)              |
| N15  | 0.9026(4)   | 1.0021(4)   | 0.5484(3)  | 0.0739(11)              |
| N16  | 0.5986(3)   | 0.8638(3)   | 0.4684(2)  | 0.0600(9)               |
| N17  | 0.4178(3)   | 0.8230(3)   | 0.4492(2)  | 0.0694(10)              |
| N18  | 0.5915(3)   | 0.8154(3)   | 0.3213(2)  | 0.0606(9)               |
| N19  | 0.5986(3)   | 0.7914(3)   | 0.2446(2)  | 0.0662(10)              |
| N20  | 0.7205(4)   | 0.7868(4)   | 0.1733(2)  | 0.0819(12)              |
| O1W  | 0.1607(8)   | 0.3484(7)   | 1.1821(4)  | 0.141(2)                |
| O2W  | 0.8788(9)   | 0.8931(8)   | 0.8411(6)  | 0.127(3)                |
| S1   | 0.30730(11) | 0.47213(10) | 0.80932(8) | 0.0689(3)               |
| S2   | 0.50893(11) | 0.72120(11) | 0.84991(8) | 0.0709(3)               |
| S3   | 0.81291(10) | 0.84688(11) | 0.33093(7) | 0.0684(3)               |
| S4   | 0.79506(11) | 1.04155(11) | 0.40995(8) | 0.0720(3)               |

**Çizelge 4.12** C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>CoN<sub>10</sub>OS<sub>2</sub> kristalinde hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri (Å<sup>2</sup>).

| Atom | X        | Y        | Z        | U(izo) [Å <sup>2</sup> ] |
|------|----------|----------|----------|--------------------------|
| H1A  | 0.141(4) | 0.284(3) | 1.173(2) | 0.15(8)                  |
| H1B  | 0.100(4) | 0.307(5) | 1.175(3) | 0.16(15)                 |
| H2   | 0.0296   | 0.5059   | 0.8038   | 0.085                    |
| H2A  | 0.853(8) | 0.959(7) | 0.832(4) | 0.13(3)                  |
| H2B  | 0.815(5) | 0.881(5) | 0.826(4) | 0.14(19)                 |
| H3   | -0.1604  | 0.3949   | 0.8079   | 0.106                    |
| H4   | -0.2114  | 0.2888   | 0.9119   | 0.107                    |
| H5   | -0.0755  | 0.2996   | 1.0228   | 0.100                    |
| H5A  | 0.7436   | 0.7680   | 0.9999   | 0.110                    |
| H5B  | 0.7359   | 0.8062   | 0.9177   | 0.110                    |
| H7   | 0.2202   | 0.8892   | 0.8765   | 0.086                    |
| H9A  | 0.5034   | 0.5739   | 1.1228   | 0.112                    |
| H9B  | 0.3940   | 0.4580   | 1.1179   | 0.112                    |
| H9C  | 0.4000   | 0.5648   | 1.1551   | 0.112                    |
| H10A | 0.1541   | 0.4250   | 0.6114   | 0.099                    |
| H10B | 0.2061   | 0.3632   | 0.6580   | 0.099                    |
| H12  | 0.4906   | 0.8013   | 1.0772   | 0.082                    |
| H13  | 0.5248   | 0.9373   | 1.1746   | 0.096                    |
| H14  | 0.4388   | 1.0447   | 1.1510   | 0.105                    |
| H14A | 1.0128   | 1.2008   | 0.5758   | 0.123                    |
| H14B | 0.9602   | 1.2329   | 0.5020   | 0.123                    |
| H15  | 0.3118   | 1.0196   | 1.0294   | 0.101                    |
| H17  | 0.3475   | 0.8004   | 0.4249   | 0.083                    |
| H19A | 0.1242   | 0.6881   | 0.6780   | 0.140                    |
| H19B | 0.1888   | 0.8134   | 0.7130   | 0.140                    |
| H19C | 0.0806   | 0.7282   | 0.7429   | 0.140                    |
| H20A | 0.6670   | 0.7672   | 0.1298   | 0.098                    |
| H20B | 0.7861   | 0.7947   | 0.1708   | 0.098                    |
| H22  | 0.4874   | 0.5878   | 0.3043   | 0.086                    |
| H23  | 0.3965   | 0.3968   | 0.2795   | 0.101                    |
| H24  | 0.4484   | 0.2943   | 0.3675   | 0.109                    |
| H25  | 0.5886   | 0.3778   | 0.4870   | 0.100                    |
| H29A | 0.9539   | 0.9060   | 0.6503   | 0.129                    |

**Çizelge 4.12 (Devam)** C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>CoN<sub>10</sub>OS<sub>2</sub> kristalinde hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri (Å<sup>2</sup>)

| Atom | X      | Y      | Z      | U(izo) [ Å <sup>2</sup> ] |
|------|--------|--------|--------|---------------------------|
| H29B | 0.9458 | 0.7923 | 0.6275 | 0.129                     |
| H29C | 0.8577 | 0.7960 | 0.6724 | 0.129                     |
| H32  | 0.7341 | 0.9555 | 0.6258 | 0.092                     |
| H33  | 0.6590 | 0.9789 | 0.7313 | 0.114                     |
| H34  | 0.4684 | 0.9316 | 0.7084 | 0.126                     |
| H35  | 0.3483 | 0.8613 | 0.5849 | 0.112                     |
| H39A | 0.3961 | 0.7339 | 0.2180 | 0.120                     |
| H39B | 0.3521 | 0.7971 | 0.2647 | 0.120                     |
| H39C | 0.3283 | 0.6784 | 0.2846 | 0.120                     |

**Çizelge 4.13** C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>CoN<sub>10</sub>OS<sub>2</sub> kristalinde hidrojen atomları haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri (Å<sup>2</sup>).

| Atom | U(11)     | U(22)     | U(33)     | U(23)      | U(13)      | U(12)     |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|-----------|
| Co1a | 0.0552(3) | 0.0621(4) | 0.0515(3) | 0.0074(3)  | 0.0125(2)  | 0.0288(3) |
| Co2b | 0.0545(3) | 0.0647(4) | 0.0507(3) | 0.0089(3)  | 0.0078(2)  | 0.0302(3) |
| C1   | 0.050(2)  | 0.063(2)  | 0.056(2)  | 0.010(2)   | 0.0118(19) | 0.022(2)  |
| C2   | 0.056(3)  | 0.084(3)  | 0.065(3)  | 0.018(2)   | 0.011(2)   | 0.029(2)  |
| C3   | 0.060(3)  | 0.115(4)  | 0.073(3)  | 0.023(3)   | 0.005(2)   | 0.033(3)  |
| C4   | 0.050(3)  | 0.107(4)  | 0.084(4)  | 0.017(3)   | 0.014(3)   | 0.019(3)  |
| C5   | 0.066(3)  | 0.095(4)  | 0.073(3)  | 0.027(3)   | 0.023(3)   | 0.025(3)  |
| C6   | 0.058(3)  | 0.070(3)  | 0.060(3)  | 0.011(2)   | 0.013(2)   | 0.027(2)  |
| C7   | 0.056(2)  | 0.066(3)  | 0.052(2)  | 0.0096(19) | 0.0084(19) | 0.029(2)  |
| C8   | 0.059(2)  | 0.067(3)  | 0.056(2)  | 0.002(2)   | 0.007(2)   | 0.033(2)  |
| C9   | 0.076(3)  | 0.090(3)  | 0.058(3)  | 0.011(2)   | 0.002(2)   | 0.047(3)  |
| C10  | 0.056(3)  | 0.071(3)  | 0.086(3)  | -0.008(3)  | 0.017(2)   | 0.028(2)  |
| C11  | 0.065(3)  | 0.063(3)  | 0.064(3)  | 0.015(2)   | 0.029(2)   | 0.031(2)  |
| C12  | 0.071(3)  | 0.070(3)  | 0.063(3)  | 0.005(2)   | 0.020(2)   | 0.032(2)  |
| C13  | 0.091(4)  | 0.077(3)  | 0.065(3)  | 0.004(3)   | 0.025(3)   | 0.034(3)  |
| C14  | 0.118(5)  | 0.074(3)  | 0.068(3)  | 0.005(3)   | 0.038(3)   | 0.040(3)  |
| C15  | 0.104(4)  | 0.068(3)  | 0.098(4)  | 0.017(3)   | 0.048(4)   | 0.047(3)  |
| C16  | 0.080(3)  | 0.060(3)  | 0.072(3)  | 0.014(2)   | 0.034(3)   | 0.031(2)  |
| C17  | 0.064(3)  | 0.068(3)  | 0.066(3)  | 0.017(2)   | 0.022(2)   | 0.034(2)  |
| C18  | 0.074(3)  | 0.067(3)  | 0.059(3)  | 0.017(2)   | 0.017(2)   | 0.035(2)  |
| C19  | 0.109(4)  | 0.095(4)  | 0.078(4)  | 0.023(3)   | 0.000(3)   | 0.059(4)  |
| C20  | 0.061(3)  | 0.079(3)  | 0.059(3)  | 0.004(2)   | 0.017(2)   | 0.026(2)  |
| C21  | 0.068(3)  | 0.065(3)  | 0.053(2)  | 0.011(2)   | 0.018(2)   | 0.034(2)  |
| C22  | 0.080(3)  | 0.073(3)  | 0.058(3)  | 0.009(2)   | 0.014(2)   | 0.037(3)  |
| C23  | 0.094(4)  | 0.072(3)  | 0.076(3)  | 0.007(3)   | 0.019(3)   | 0.034(3)  |
| C24  | 0.112(5)  | 0.069(3)  | 0.093(4)  | 0.020(3)   | 0.038(4)   | 0.040(3)  |
| C25  | 0.101(4)  | 0.078(3)  | 0.084(4)  | 0.025(3)   | 0.030(3)   | 0.051(3)  |
| C26  | 0.077(3)  | 0.074(3)  | 0.064(3)  | 0.020(2)   | 0.026(2)   | 0.041(3)  |
| C27  | 0.059(2)  | 0.076(3)  | 0.054(2)  | 0.014(2)   | 0.011(2)   | 0.036(2)  |
| C28  | 0.061(3)  | 0.088(3)  | 0.057(2)  | 0.013(2)   | 0.013(2)   | 0.038(3)  |
| C29  | 0.076(3)  | 0.099(4)  | 0.064(3)  | 0.015(3)   | -0.003(3)  | 0.037(3)  |
| C30  | 0.058(3)  | 0.071(3)  | 0.084(3)  | -0.008(3)  | 0.013(3)   | 0.021(3)  |
| C31  | 0.070(3)  | 0.067(3)  | 0.062(3)  | 0.010(2)   | 0.014(2)   | 0.038(2)  |
| C32  | 0.082(3)  | 0.090(3)  | 0.060(3)  | -0.001(2)  | 0.011(2)   | 0.045(3)  |
| C33  | 0.103(5)  | 0.113(5)  | 0.068(3)  | -0.010(3)  | 0.018(3)   | 0.053(4)  |

**Çizelge 4.13 (Devam)** C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>CoN<sub>10</sub>OS<sub>2</sub> kristalinde hidrojen atomları haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri (Å<sup>2</sup>).

| Atom | U(11)     | U(22)     | U(33)      | U(23)      | U(13)      | U(12)      |
|------|-----------|-----------|------------|------------|------------|------------|
| C34  | 0.106(5)  | 0.136(6)  | 0.083(4)   | -0.012(4)  | 0.032(4)   | 0.064(5)   |
| C35  | 0.096(4)  | 0.124(5)  | 0.086(4)   | 0.016(4)   | 0.037(3)   | 0.068(4)   |
| C36  | 0.076(3)  | 0.075(3)  | 0.071(3)   | 0.010(2)   | 0.020(2)   | 0.044(3)   |
| C37  | 0.058(2)  | 0.073(3)  | 0.060(2)   | 0.015(2)   | 0.012(2)   | 0.035(2)   |
| C38  | 0.059(3)  | 0.073(3)  | 0.057(2)   | 0.013(2)   | 0.010(2)   | 0.032(2)   |
| C39  | 0.057(3)  | 0.104(4)  | 0.064(3)   | 0.017(3)   | 0.005(2)   | 0.032(3)   |
| C40  | 0.067(3)  | 0.069(3)  | 0.055(2)   | 0.010(2)   | 0.014(2)   | 0.030(2)   |
| N1   | 0.059(2)  | 0.067(2)  | 0.0503(19) | 0.0107(16) | 0.0085(16) | 0.0325(18) |
| N2   | 0.058(2)  | 0.077(2)  | 0.054(2)   | 0.0133(18) | 0.0098(17) | 0.0302(19) |
| N3   | 0.053(2)  | 0.065(2)  | 0.060(2)   | 0.0046(17) | 0.0131(16) | 0.0296(18) |
| N4   | 0.052(2)  | 0.078(2)  | 0.067(2)   | 0.0016(19) | 0.0091(18) | 0.0311(19) |
| N4   | 0.057(2)  | 0.110(4)  | 0.094(3)   | 0.002(3)   | 0.022(2)   | 0.028(2)   |
| N6   | 0.060(2)  | 0.068(2)  | 0.059(2)   | 0.0107(18) | 0.0159(17) | 0.0318(19) |
| N7   | 0.081(3)  | 0.067(2)  | 0.080(3)   | 0.019(2)   | 0.025(2)   | 0.044(2)   |
| N8   | 0.059(2)  | 0.066(2)  | 0.055(2)   | 0.0088(17) | 0.0156(17) | 0.0280(18) |
| N9   | 0.078(3)  | 0.076(2)  | 0.054(2)   | 0.0059(19) | 0.0120(19) | 0.039(2)   |
| N10  | 0.093(3)  | 0.094(3)  | 0.058(2)   | -0.008(2)  | 0.009(2)   | 0.047(3)   |
| N11  | 0.067(2)  | 0.075(2)  | 0.0480(18) | 0.0135(17) | 0.0116(17) | 0.038(2)   |
| N12  | 0.078(3)  | 0.082(3)  | 0.066(2)   | 0.024(2)   | 0.022(2)   | 0.047(2)   |
| N13  | 0.056(2)  | 0.073(2)  | 0.057(2)   | 0.0089(19) | 0.0113(17) | 0.0311(19) |
| N14  | 0.092(4)  | 0.084(3)  | 0.103(4)   | -0.008(3)  | 0.004(3)   | 0.028(3)   |
| N15  | 0.070(3)  | 0.079(3)  | 0.065(2)   | 0.003(2)   | 0.007(2)   | 0.034(2)   |
| N16  | 0.063(2)  | 0.067(2)  | 0.0535(19) | 0.0115(17) | 0.0130(17) | 0.0346(19) |
| N17  | 0.061(2)  | 0.080(3)  | 0.069(2)   | 0.011(2)   | 0.0138(19) | 0.037(2)   |
| N18  | 0.063(2)  | 0.065(2)  | 0.054(2)   | 0.0120(17) | 0.0127(17) | 0.0320(19) |
| N19  | 0.067(2)  | 0.082(3)  | 0.0469(19) | 0.0117(18) | 0.0116(17) | 0.036(2)   |
| N20  | 0.078(3)  | 0.113(3)  | 0.057(2)   | 0.008(2)   | 0.020(2)   | 0.047(3)   |
| O1W  | 0.178(8)  | 0.151(7)  | 0.091(4)   | 0.042(4)   | 0.038(5)   | 0.075(6)   |
| O2W  | 0.135(6)  | 0.142(7)  | 0.127(5)   | 0.036(5)   | 0.098(5)   | 0.061(6)   |
| S1   | 0.0707(7) | 0.0715(7) | 0.0648(7)  | 0.0004(6)  | 0.0102(6)  | 0.0374(6)  |
| S2   | 0.0649(7) | 0.0752(7) | 0.0691(7)  | 0.0084(6)  | 0.0238(6)  | 0.0287(6)  |
| S3   | 0.0604(7) | 0.0866(8) | 0.0593(6)  | 0.0082(6)  | 0.0114(5)  | 0.0380(6)  |
| S4   | 0.0690(7) | 0.0683(7) | 0.0752(8)  | 0.0125(6)  | 0.0127(6)  | 0.0328(6)  |

**Çizelge 4.14** C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>CoN<sub>10</sub>OS<sub>2</sub> kristalinin bağ uzunlukları (Å).

|           |            |           |          |            |          |
|-----------|------------|-----------|----------|------------|----------|
| Co1a – N3 | 1.909(4)   | C9 – H9A  | 0.9600   | N13 – N15  | 1.359(6) |
| Co1a – N8 | 1.913(4)   | C9 – H9B  | 0.9600   | N14 – C30  | 1.339(7) |
| Co1a – N1 | 1.950(4)   | C9 – H9C  | 0.9600   | N14 – H14A | 0.8600   |
| Co1a – N6 | 1.964(4)   | C11 – C12 | 1.394(7) | N14 – H14B | 0.8600   |
| Co1a – S1 | 2.2278(14) | C11 – C16 | 1.405(7) | N15 – C30  | 1.320(7) |
| Co1a – S2 | 2.2305(14) | C12 – C13 | 1.375(7) | N16 – C37  | 1.317(6) |
| S1 – C20  | 1.735(5)   | C12 – H12 | 0.9300   | N16 – C31  | 1.379(6) |
| S2 – C10  | 1.725(6)   | C13 – C14 | 1.389(8) | N17 – C37  | 1.340(6) |
| N1 – C7   | 1.331(5)   | C13 – H13 | 0.9300   | N17 – C36  | 1.380(6) |
| N1 – C1   | 1.384(6)   | C14 – C15 | 1.371(8) | N17 – H17' | 0.8600   |
| N2 – C7   | 1.351(6)   | C14 – H14 | 0.9300   | N18 – C38  | 1.316(6) |
| N2 – C6   | 1.384(6)   | C15 – C16 | 1.398(7) | N18 – N19  | 1.375(5) |

**Çizelge 4.14 (Devam)** C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>CoN<sub>10</sub>OS<sub>2</sub> kristalinin bağ uzunlukları (Å).

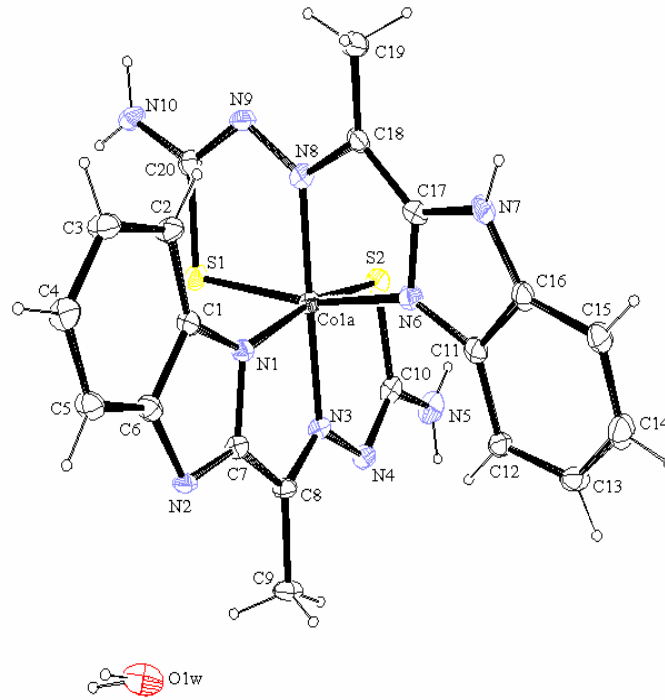
|            |          |            |            |            |          |
|------------|----------|------------|------------|------------|----------|
| N3 – C8    | 1.313(6) | C15 – H15  | 0.9300     | N19 – C40  | 1.324(6) |
| N3 – N4    | 1.378(5) | C17 – C18  | 1.442(7)   | N20 – C40  | 1.338(6) |
| N4 – C10   | 1.348(7) | C18 – C19  | 1.487(6)   | N20 – H20A | 0.8600   |
| N5 – C10   | 1.331(6) | C19–H19A   | 0.9600     | N20 – H20B | 0.8600   |
| N5 – H5A   | 0.8600   | C19 – –19B | 0.9600     | C21 – C26  | 1.399(6) |
| N5 – H5B   | 0.8600   | C19 –H19C  | 0.9600     | C21 – C22  | 1.408(7) |
| N6 – C17   | 1.334(6) | Co2b – N18 | 1.902(4)   | C22 – C23  | 1.374(7) |
| N6 – C11   | 1.375(6) | Co2b – N13 | 1.903(4)   | C22 – H22  | 0.9300   |
| N7 – C17   | 1.340(6) | Co2b – N11 | 1.963(4)   | C23 – C24  | 1.392(8) |
| N7 – C16   | 1.369(7) | Co2b – N16 | 1.971(4)   | C23 – H23  | 0.9300   |
| N7 – H7    | 0.8600   | Co2b – S4  | 2.2222(14) | C24 – C25  | 1.384(9) |
| N8 – C18   | 1.305(6) | Co2b – S3  | 2.2347(14) | C24 – H24  | 0.9300   |
| N8 – N9    | 1.351(5) | S3 – C40   | 1.740(5)   | C32 – H32  | 0.9300   |
| N9 – C20   | 1.323(6) | S4 – C30   | 1.732(6)   | C33 – C34  | 1.396(9) |
| N10 – C20  | 1.340(6) | N11 – C27  | 1.340(5)   | C33 – H33  | 0.9300   |
| N10 – H10A | 0.8600   | N11 – C21  | 1.375(6)   | C34 – C35  | 1.329(9) |
| N10 – H10B | 0.8600   | N12 – C27  | 1.357(6)   | C34 – H34  | 0.9300   |
| C1 – C2    | 1.389(6) | N12 – C26  | 1.381(7)   | C35 – C36  | 1.377(8) |
| C1 – C6    | 1.409(6) | N13 – C28  | 1.308(6)   | C35 – H35  | 0.9300   |
| C2 – C3    | 1.371(7) | C25 – C26  | 1.377(8)   | C37 – C38  | 1.444(6) |
| C2 – H2    | 0.9300   | C25 – H25  | 0.9300     | C38 – C39  | 1.472(6) |
| C3 – C4    | 1.392(8) | C27 – C28  | 1.432(7)   | C39 – H39A | 0.9600   |
| C3 – H3    | 0.9300   | C28 – C29  | 1.482(6)   | C39 – H39B | 0.9600   |
| C4 – C5    | 1.365(8) | C29 –H29A  | 0.9600     | C39 – H39C | 0.9600   |
| C4 – H4    | 0.9300   | C29 –H29B  | 0.9600     | O2W – H2A  | 1.13(8)  |
| C5 – C6    | 1.383(7) | C29 –H29C  | 0.9600     | O2W – H2B  | 0.78(6)  |
| C5 – H5    | 0.9300   | C31 – C32  | 1.384(7)   | O1W – H1A  | 0.81(3)  |
| C7 – C8    | 1.446(6) | C31 – C36  | 1.408(7)   | O1W – H1B  | 0.73(5)  |
| C8 – C9    | 1.479(6) | C32 – C33  | 1.384(8)   |            |          |

**Çizelge 4.15** C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>CoN<sub>10</sub>OS<sub>2</sub> kristalinin bağ açıları (°).

|                 |            |                 |          |                 |          |
|-----------------|------------|-----------------|----------|-----------------|----------|
| N3– Co1a – N8   | 177.11(16) | N5 – C10 S2     | 119.3(4) | N9 – C20 – S1   | 124.0(4) |
| N3 – Co1a – N1  | 82.49(15)  | N4 – C10 S2     | 124.7(4) | C40 –N20 –H20A  | 120.0    |
| N8– Co1a – N1   | 96.02(15)  | N6 –C11 –C12    | 131.6(4) | C40– N20– H20B  | 120.0    |
| N3– Co1a – N6   | 95.05(15)  | N6 – C11 C16    | 107.9(4) | H20A–N20–H20B   | 120.0    |
| N8 – Co1a – N6  | 82.47(16)  | C12 – C11 C16   | 120.4(5) | N11 – C2 –I C26 | 108.4(4) |
| N1 – Co1a – N6  | 90.36(15)  | C13 – C12 C11   | 117.3(5) | N11 – C21 – C22 | 131.4(4) |
| N3 – Co1a – S1  | 97.79(12)  | C13 – C12 H12   | 121.3    | C26 – C21 – C22 | 120.2(4) |
| N8 – Co1a – S1  | 84.63(12)  | C11 – C12 H12   | 121.3    | C23 – C22 – C21 | 117.3(5) |
| N1 – Co1a – S1  | 89.17(12)  | C12 – C13 C14   | 122.0(5) | C23 – C22 – H22 | 121.4    |
| N6 – Co1a – S1  | 166.97(11) | C12 – C13 H13   | 119.0    | C21 – C22 – H22 | 121.4    |
| N3 – Co1a – S2  | 84.95(12)  | C14 – C13 H13   | 119.0    | C22 – C23 – C24 | 121.5(6) |
| N8 – Co1a – S2  | 96.61(12)  | C15 – C14 C13   | 121.9(5) | C22 – C23 – H23 | 119.2    |
| N1 – Co1a – S2  | 167.28(10) | C15 – C14 H14   | 119.1    | C24 – C23 – H23 | 119.2    |
| N6 – Co1a – S2  | 92.72(12)  | C13 – C14 H14   | 119.1    | C25 – C24 – C23 | 121.9(5) |
| S1 – Co1a – S2  | 90.59(5)   | C14 – C15 C16   | 116.8(5) | C25 – C24 – H24 | 119.1    |
| C20 – S1 – Co1a | 95.11(18)  | C14 – C15 H15   | 121.6    | C23 – C24 – H24 | 119.1    |
| C10 – S2 – Co1a | 95.36(18)  | C16 – C15 H15   | 121.6    | C26 – C25 – C24 | 116.9(5) |
| C7 – N1 – C1    | 106.3(4)   | N7 – C16 C15    | 132.0(5) | C26 – C25 – H25 | 121.6    |
| C7 – N1 – Co1a  | 110.6(3)   | N7 – C16 – C11  | 106.5(4) | C24 – C25 – H25 | 121.6    |
| C1 – N1 – Co1a  | 142.8(3)   | C15 – C16 – C11 | 121.5(5) | C25 – C26 – N12 | 131.2(5) |
| C7 – N2 – C6    | 106.7(3)   | N6 – C17 – N7   | 112.1(4) | C25 – C26 – C21 | 122.2(5) |

**Çizelge 4.15 (Devam)** C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>CoN<sub>10</sub>OS<sub>2</sub> kristalinin bağ açıları (°).

|                   |          |                   |            |                   |          |
|-------------------|----------|-------------------|------------|-------------------|----------|
| C8 – N3 – N4      | 117.5(4) | N6 – C17 C18      | 118.4(4)   | N12 – C26 – C21   | 106.5(4) |
| C8 – N3 – Co1a    | 117.8(3) | N7 – C17 – C18    | 129.5(4)   | N11 – C27 – N12   | 111.2(4) |
| N4 – N3 – Co1a    | 124.6(3) | N8 – C18 – C17    | 111.5(4)   | N11 – C27 – C28   | 119.5(4) |
| C10 – N4 – N3     | 110.1(4) | N8 – C18 – C19    | 124.9(5)   | N12 – C27 – C28   | 129.2(4) |
| C10 – N5 – H5A    | 120.0    | C17 – C18 – C19   | 123.6(5)   | C27 – C28 – C29   | 124.3(5) |
| C10 – N5 – H5B    | 120.0    | C18 – C19 – H19A  | 109.5      | C28 – C29 – H29A  | 109.5    |
| H5A – N5 – H5B    | 120.0    | C18 – C19 – H19B  | 109.5      | C28 – C29 – H29B  | 109.5    |
| C17 – N6 – C11    | 106.2(4) | H19A – C19 – H19B | 109.5      | H29A – C29 – H29B | 109.5    |
| C17 – N6 – Co1a   | 110.1(3) | C18 – C19 – H19C  | 109.5      | C28 C29 H29C      | 109.5    |
| C11 – N6 – Co1a   | 143.1(3) | H19A – C19 – H19C | 109.5      | H29A – C29 – H29C | 109.5    |
| C17 – N7 – C16    | 107.2(4) | H19B – C19 – H19C | 109.5      | H29B – C29 – H29C | 109.5    |
| C17 – N7 – H7     | 126.4    | N9 – C20 – N10    | 117.8(5)   | N15 – C30 – N14   | 116.9(5) |
| C16 – N7 – H7     | 126.4    | N10 – C20 – S1    | 118.1(4)   | N15 – C30 – S4    | 124.5(4) |
| C18 – N8 – N9     | 118.4(4) | N18 – Co2b – N13  | 175.83(16) | N14 – C30 – S4    | 118.7(5) |
| C18 – N8 – Co1a   | 117.0(3) | N18 – Co2b – N11  | 94.33(15)  | N16 – C31 – C32   | 132.6(5) |
| N9 – N8 – Co1a    | 124.5(3) | N13 – Co2b – N11  | 82.81(16)  | N16 – C31 – C36   | 107.5(4) |
| C20 – N9 – N8     | 111.6(4) | N18 – Co2b – N16  | 82.32(15)  | C32 – C31 – C36   | 119.9(5) |
| C20 – N10 – H10A  | 120.0    | N13 – Co2b – N16  | 94.69(15)  | C31 – C32 – C33   | 117.6(5) |
| C20 – N10 – H10B  | 120.0    | N11 – Co2b – N16  | 91.43(15)  | C31 – C32 – H32   | 121.2    |
| H10A – N10 – H10B | 120.0    | N18 – Co2b – S4   | 97.88(11)  | C33 – C32 – H32   | 121.2    |
| N1 – C1 – C2      | 131.0(4) | N13 – Co2b – S4   | 85.03(13)  | C32 – C33 – C34   | 120.5(6) |
| N1 – C1 – C6      | 108.1(4) | N11 – Co2b – S4   | 167.77(12) | C32 – C33 – H33   | 119.7    |
| C2 – C1 – C6      | 120.9(4) | N16 – Co2b – S4   | 90.83(11)  | C34 – C33 – H33   | 119.7    |
| C3 – C2 – C1      | 116.4(4) | N18 – Co2b – S3   | 85.17(12)  | C35 – C34 – C33   | 122.6(6) |
| C3 – C2 – H2      | 121.8    | N13 – Co2b – S3   | 97.86(12)  | C35 – C34 – H34   | 118.7    |
| C1 – C2 – H2      | 121.8    | N11 – Co2b – S3   | 90.56(12)  | C33 – C34 – H34   | 118.7    |
| C2 – C3 – C4      | 122.3(5) | N16 – Co2b – S3   | 167.44(11) | C34 – C35 – C36   | 117.9(6) |
| C2 – C3 – H3      | 118.9    | S4 – Co2b – S3    | 89.84(5)   | C34 – C35 – H35   | 121.0    |
| C4 – C3 – H3      | 118.9    | C40 – S3 – Co2b   | 94.82(17)  | C36 – C35 – H35   | 121.0    |
| C5 – C4 – C3      | 122.1(5) | C30 – S4 – Co2b   | 94.82(19)  | C35 – C36 – N17   | 132.6(5) |
| C5 – C4 – H4      | 119.0    | C27 – N11 – C21   | 106.7(4)   | C35 – C36 – C31   | 121.0    |
| C3 – C4 – H4      | 119.0    | C27 – N11 – Co2b  | 109.3(3)   | N17 – C36 – C31   | 106.0(4) |
| C4 – C5 – C6      | 116.5(5) | C21 – N11 – Co2b  | 143.7(3)   | N16 – C37 – N17   | 112.1(4) |
| C4 – C5 – H5      | 121.7    | C27 – N12 – C26   | 107.1(4)   | N16 – C37 – C38   | 119.6(4) |
| C6 – C5 – H5      | 121.7    | C28 – N13 – N15   | 118.1(4)   | N17 – C37 – C38   | 128.3(4) |
| C5 – C6 – N2      | 131.8(4) | C28 – N13 – Co2b  | 117.5(3)   | N18 – C38 – C37   | 110.2(4) |
| C5 – C6 – C1      | 121.7(4) | N15 – N13 – Co2b  | 124.2(3)   | N18 – C38 – C39   | 126.6(4) |
| N2 – C6 – C1      | 106.4(4) | C30 – N14 – H14A  | 120.0      | C37 – C38 – C39   | 123.2(4) |
| N1 – C7 – N2      | 112.5(4) | C30 – N14 – H14B  | 120.0      | C38 – C39 – H39A  | 109.5    |
| N1 – C7 – C8      | 119.0(4) | H14A – N14 – H14B | 120.0      | C38 – C39 – H39B  | 109.5    |
| N2 – C7 – C8      | 128.5(4) | C30 – N15 – N13   | 111.3(4)   | H39A – C39 – H39B | 109.5    |
| N3 – C8 – C7      | 110.1(4) | C37 – N16 – C31   | 107.1(4)   | C38 – C39 – H39C  | 109.5    |
| N3 – C8 – C9      | 126.1(4) | C37 – N16 – Co2b  | 109.9(3)   | H39A – C39 – H39C | 109.5    |
| C7 – C8 – C9      | 123.8(4) | C31 – N16 – Co2b  | 143.1(3)   | H39B – C39 – H39C | 109.5    |
| C8 – C9 – H9A     | 109.5    | C37 – N17 – C36   | 107.3(4)   | N19 – C40 – N20   | 117.1(4) |
| C8 – C9 – H9B     | 109.5    | C37 – N17 – H17'  | 126.3      | N19 – C40 – S3    | 124.5(4) |
| H9A – C9 – H9B    | 109.5    | C36 – N17 – H17'  | 126.3      | N20 – C40 – S3    | 118.4(4) |
| C8 – C9 – H9C     | 109.5    | C38 – N18 – N19   | 117.8(4)   | H2A – O2W – H2B   | 56(5)    |
| H9A – C9 – H9C    | 109.5    | C38 – N18 – Co2b  | 117.5(3)   | H1A – O1W – H1B   | 60(4)    |
| H9B – C9 – H9C    | 109.5    | N19 – N18 – Co2b  | 124.3(3)   | N13 – C28 – C27   | 110.8(4) |
| N5 – C10 – N4     | 116.1(5) | C40 – N19 – N18   | 111.2(4)   | N13 – C28 – C29   | 125.0(5) |



**Şekil 4.3**  $C_{20}H_{21}CoN_{10}OS_2$  kompleksinin kristal yapısı.  $C_{20}H_{21}CoN_{10}OS_2$  kompleksi birbirine benzer iki farklı molekülden oluşmuştur ve şekilde yalnızca birinin kristal yapısı gösterilmiştir. Hidrojen atomları içi boş ve küresel olarak gösterilirken, diğer atomlar % 40 olasılıklı elipsoidlerle gösterilmiştir.

#### 4.6.3 $[Zn(NO_3)(H_2O)(H_2L)].NO_3$ Kompleksinin ( $C_{10}H_{13}N_7O_7SZn$ ) Tek Kristal X-Işını Kırınım Verileri

**Çizelge 4.16**  $C_{10}H_{13}N_7O_7SZn$  kristalinde hidrojen atomları haricindeki atomların kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri ( $\text{\AA}^2$ ).

| Atom | X          | Y          | Z          | U(eq) [ $\text{\AA}^2$ ] |
|------|------------|------------|------------|--------------------------|
| Zn   | 0.22390(3) | 0.34390(3) | 0.11526(3) | 0.04062(11)              |
| C1   | -0.0371(3) | 0.3729(3)  | 0.3046(2)  | 0.0403(5)                |
| C2   | -0.1474(3) | 0.4621(3)  | 0.2592(3)  | 0.0506(6)                |
| C3   | -0.2711(3) | 0.4892(3)  | 0.3246(3)  | 0.0554(7)                |
| C4   | -0.2870(3) | 0.4297(3)  | 0.4324(3)  | 0.0552(7)                |
| C5   | -0.1794(3) | 0.3422(3)  | 0.4779(3)  | 0.0508(7)                |
| C6   | -0.0541(3) | 0.3144(3)  | 0.4122(2)  | 0.0399(5)                |
| C7   | 0.1620(3)  | 0.2459(3)  | 0.3404(2)  | 0.0367(5)                |
| C8   | 0.3098(3)  | 0.1795(3)  | 0.3246(2)  | 0.0379(5)                |
| C9   | 0.3869(4)  | 0.0984(3)  | 0.4182(3)  | 0.0522(7)                |

**Çizelge 4.16 (Devam)** C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>7</sub>O<sub>7</sub>SZn kristalinde hidrojen atomları haricindeki atomların kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri (Å<sup>2</sup>).

| Atom | X          | Y          | Z           | U(eq)[ Å <sup>2</sup> ] |
|------|------------|------------|-------------|-------------------------|
| C10  | 0.5386(3)  | 0.1932(3)  | 0.0829(2)   | 0.0386(5)               |
| N1   | 0.0994(2)  | 0.3274(2)  | 0.26142(18) | 0.0390(4)               |
| N2   | 0.0745(3)  | 0.2351(2)  | 0.43228(19) | 0.0398(4)               |
| N3   | 0.3584(2)  | 0.2040(2)  | 0.22384(19) | 0.0386(4)               |
| N4   | 0.4935(2)  | 0.1546(2)  | 0.18766(19) | 0.0409(5)               |
| N5   | 0.6688(3)  | 0.1407(3)  | 0.0505(2)   | 0.0453(5)               |
| N6   | 0.2849(3)  | 0.6479(3)  | 0.1951(2)   | 0.0470(5)               |
| N7   | 0.1614(3)  | 0.0571(3)  | 0.7163(2)   | 0.0470(5)               |
| O1   | 0.1881(2)  | 0.5633(2)  | 0.10064(18) | 0.0480(4)               |
| O2   | 0.3684(2)  | 0.5864(3)  | 0.2666(2)   | 0.0628(6)               |
| O3   | 0.2872(3)  | 0.7839(2)  | 0.2073(2)   | 0.0646(6)               |
| O4W  | 0.0342(3)  | 0.2476(3)  | -0.0230(2)  | 0.0558(5)               |
| O5   | 0.2823(3)  | 0.0131(3)  | 0.6786(2)   | 0.0642(6)               |
| O6   | 0.1198(3)  | 0.0200(2)  | 0.81265(18) | 0.0524(5)               |
| O7   | 0.0782(3)  | 0.1346(3)  | 0.6598(2)   | 0.0769(7)               |
| S    | 0.43623(9) | 0.30125(9) | -0.00215(7) | 0.04976(18)             |

**Çizelge 4.17** C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>7</sub>O<sub>7</sub>SZn kompleksinin kristalinde hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri (Å<sup>2</sup>).

| Atom | X         | Y        | Z         | U(izo)[ Å <sup>2</sup> ] |
|------|-----------|----------|-----------|--------------------------|
| H2   | -0.1375   | 0.5014   | 0.1879    | 0.061                    |
| H2'  | 0.0951    | 0.1876   | 0.4924    | 0.048                    |
| H3   | -0.3465   | 0.5485   | 0.2969    | 0.067                    |
| H4   | -0.3729   | 0.4503   | 0.4738    | 0.066                    |
| H4A  | -0.025(5) | 0.298(5) | -0.051(4) | 0.101(16)                |
| H4B  | 0.048(5)  | 0.178(5) | -0.075(4) | 0.080(13)                |
| H4'  | 0.5488    | 0.1006   | 0.2297    | 0.049                    |
| H5   | -0.1897   | 0.3034   | 0.5493    | 0.061                    |
| H5'  | 0.700(3)  | 0.168(3) | -0.011(3) | 0.044(8)                 |
| H6'  | 0.727(4)  | 0.087(4) | 0.096(3)  | 0.063(10)                |
| H9A  | 0.3089    | 0.0651   | 0.4653    | 0.078                    |
| H9B  | 0.4732    | 0.1640   | 0.4747    | 0.078                    |
| H9C  | 0.4287    | 0.0134   | 0.3750    | 0.078                    |

**Çizelge 4.18** C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>7</sub>O<sub>7</sub>SZn kompleksinin kristalinde hidrojen atomları haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri (Å<sup>2</sup>).

| Atom | U(11)       | U(22)       | U(33)       | U(23)       | U(13)       | U(12)       |
|------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|      | 0.04051(18) | 0.04978(19) | 0.03731(16) | 0.01638(12) | 0.00943(12) | 0.01545(13) |
| C1   | 0.0358(12)  | 0.0455(13)  | 0.0455(13)  | 0.0032(10)  | 0.0058(10)  | 0.0069(10)  |
| C2   | 0.0418(14)  | 0.0590(17)  | 0.0513(15)  | 0.0111(13)  | 0.0043(12)  | 0.0147(12)□ |
| C3   | 0.0387(14)  | 0.0619(18)  | 0.0633(18)  | 0.0036(15)  | 0.0053(13)  | 0.0173(13)□ |
| C4   | 0.0353(14)  | 0.0639(18)  | 0.0619(18)  | -0.0054(15) | 0.0168(13)  | 0.0060(12)□ |

**Çizelge 4.18 (Devam)**  $C_{10}H_{13}N_7O_7SZn$  kompleksinin kristalinde hidrojen atomları haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri ( $\text{\AA}^2$ ).

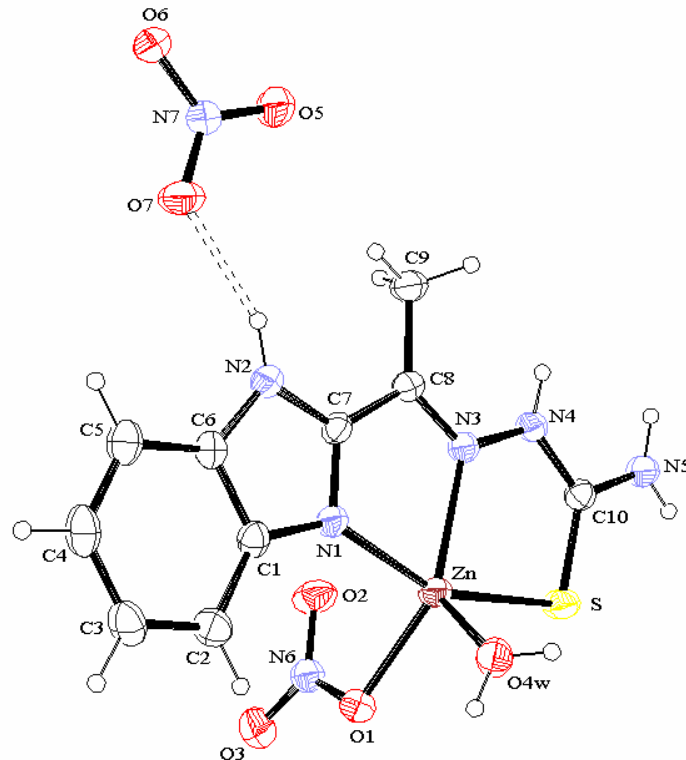
| Atom | U(11)      | U(22)      | U(33)      | U(23)      | U(13)      | U(12)       |
|------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| C5   | 0.0430(15) | 0.0549(16) | 0.0528(16) | 0.0025(13) | 0.0158(12) | 0.0021(12)  |
| C6   | 0.0387(13) | 0.0406(13) | 0.0399(12) | 0.0034(10) | 0.0105(10) | 0.0056(10)  |
| C7   | 0.0370(12) | 0.0431(13) | 0.0323(11) | 0.0089(9)  | 0.0107(9)  | 0.0071(10)  |
| C8   | 0.0409(13) | 0.0387(12) | 0.0366(11) | 0.0111(10) | 0.0091(10) | 0.0069(10)□ |
| C9   | 0.0558(17) | 0.0640(18) | 0.0490(15) | 0.0266(14) | 0.0181(13) | 0.0239(14)□ |
| C10  | 0.0386(12) | 0.0394(12) | 0.0387(12) | 0.0083(10) | 0.0094(10) | 0.0050(10)□ |
| N1   | 0.0389(11) | 0.0473(11) | 0.0348(10) | 0.0116(9)  | 0.0099(8)  | 0.0141(9)   |
| N2   | 0.0425(11) | 0.0436(11) | 0.0368(10) | 0.0113(9)  | 0.0119(9)  | 0.0084(9)   |
| N3   | 0.0372(11) | 0.0453(11) | 0.0380(10) | 0.0124(9)  | 0.0118(8)  | 0.0126(9)   |
| N4   | 0.0400(11) | 0.0493(12) | 0.0408(11) | 0.0162(9)  | 0.0136(9)  | 0.0188(9)   |
| N5   | 0.0426(12) | 0.0561(14) | 0.0465(12) | 0.0193(11) | 0.0184(10) | 0.0180(10)  |
| N6   | 0.0441(12) | 0.0568(14) | 0.0451(12) | 0.0142(11) | 0.0136(10) | 0.0143(10)  |
| N7   | 0.0569(14) | 0.0447(12) | 0.0443(12) | 0.0137(10) | 0.0143(10) | 0.0127(10)  |
| O1   | 0.0496(11) | 0.0496(10) | 0.0472(10) | 0.0128(8)  | 0.0066(8)  | 0.0143(8)   |
| O2   | 0.0487(12) | 0.0915(16) | 0.0557(12) | 0.0323(12) | 0.0046(9)  | 0.0188(11)  |
| O3   | 0.0732(15) | 0.0521(12) | 0.0677(14) | 0.0062(11) | 0.0146(11) | 0.0127(11)  |
| O4W  | 0.0514(12) | 0.0695(15) | 0.0446(11) | 0.0040(11) | 0.0009(9)  | 0.0248(11)  |
| O5   | 0.0655(14) | 0.0804(15) | 0.0621(13) | 0.0258(12) | 0.0310(11) | 0.0324(12)  |
| O6   | 0.0637(13) | 0.0568(12) | 0.0458(10) | 0.0197(9)  | 0.0193(9)  | 0.0189(10)  |
| O7   | 0.0906(18) | 0.0955(18) | 0.0736(15) | 0.0534(14) | 0.0362(13) | 0.0504(15)  |
| S    | 0.0472(4)  | 0.0660(4)  | 0.0492(4)  | 0.0289(3)  | 0.0187(3)  | 0.0225(3)   |

**Çizelge 4.19**  $C_{10}H_{13}N_7O_7SZn$  kompleksinin kristalinin bağ uzunlukları ( $\text{\AA}$ ).

|           |            |          |          |          |          |
|-----------|------------|----------|----------|----------|----------|
| Zn – O4W  | 2.038(2)   | N1 – C7  | 1.329(3) | C2 – C3  | 1.374(4) |
| Zn – N1   | 2.067(2)   | N1 – C1  | 1.386(3) | C2 – H2  | 0.9300   |
| Zn – O1   | 2.0942(19) | N2 – C7  | 1.349(3) | C3 – C4  | 1.409(4) |
| Zn – N3   | 2.190(2)   | N2 – C6  | 1.380(3) | C3 – H3  | 0.9300   |
| Zn – S    | 2.3865(9)  | N2 – H2' | 0.8600   | C4 – C5  | 1.369(4) |
| S – C10   | 1.692(3)   | N3 – C8  | 1.285(3) | C4 – H4  | 0.9300   |
| O1 – N6   | 1.291(3)   | N3 – N4  | 1.358(3) | C5 – C6  | 1.388(4) |
| O2 – N6   | 1.227(3)   | N4 – C10 | 1.358(3) | C5 – H5  | 0.9300   |
| O3 – N6   | 1.227(3)   | N4 – H4' | 0.8600   | C7 – C8  | 1.464(3) |
| O4W – H4A | 0.78(5)    | N5 – C10 | 1.317(3) | C8 – C9  | 1.485(3) |
| O4W – H4B | 0.80(4)    | N5 – H5' | 0.83(3)  | C9 – H9A | 0.9600   |
| O5 – N7   | 1.237(3)   | N5 – H6' | 0.89(3)  | C9 – H9B | 0.9600   |
| O6 – N7   | 1.256(3)   | C1 – C2  | 1.395(4) | C9 – H9C | 0.9600   |
| O7 – N7   | 1.229(3)   | C1 – C6  | 1.402(4) |          |          |

**Çizelge 4.20**  $C_{10}H_{13}N_7O_7SZn$  kompleksinin kristalinin bağ açıları (°).

|                       |            |                       |            |                      |            |
|-----------------------|------------|-----------------------|------------|----------------------|------------|
| <b>O4W – Zn – N1</b>  | 94.52(9)   | <b>N4 – N3 – Zn</b>   | 119.71(15) | <b>C5 – C4 – H4</b>  | 119.2      |
| <b>O4W – Zn – O1</b>  | 94.46(9)   | <b>C10 – N4 – N3</b>  | 117.8(2)   | <b>C3 – C4 – H4</b>  | 119.2      |
| <b>N1 – Zn – O1</b>   | 97.94(8)   | <b>C10 – N4 – H4'</b> | 121.1      | <b>C4 – C5 – C6</b>  | 116.8(3)   |
| <b>O4W – Zn – N3</b>  | 119.79(10) | <b>N3 – N4 – H4'</b>  | 121.1      | <b>C4 – C5 – H5</b>  | 121.6      |
| <b>N1 – Zn – N3</b>   | 75.83(8)   | <b>C10 – N5 – H5'</b> | 116(2)     | <b>C6 – C5 – H5</b>  | 121.6      |
| <b>O1 – Zn – N3</b>   | 145.36(8)  | <b>C10 – N5 – H6'</b> | 122(2)     | <b>N2 – C6 – C5</b>  | 132.0(3)   |
| <b>O4W – Zn – S</b>   | 98.72(7)   | <b>H5' – N5 – H6'</b> | 121(3)     | <b>N2 – C6 – C1</b>  | 105.9(2)   |
| <b>N1 – Zn – S</b>    | 155.13(6)  | <b>O2 – N6 – O3</b>   | 124.4(3)   | <b>C5 – C6 – C1</b>  | 122.1(3)   |
| <b>O1 – Zn – S</b>    | 101.88(6)  | <b>O2 – N6 – O1</b>   | 117.6(2)   | <b>N1 – C7 – N2</b>  | 112.1(2)   |
| <b>N3 – Zn – S</b>    | 79.33(6)   | <b>O3 – N6 – O1</b>   | 118.0(2)   | <b>N1 – C7 – C8</b>  | 121.4(2)   |
| <b>C10 – S – Zn</b>   | 99.99(9)   | <b>O7 – N7 – O5</b>   | 121.3(2)   | <b>N2 – C7 – C8</b>  | 126.5(2)   |
| <b>N6 – O1 – Zn</b>   | 105.33(15) | <b>O7 – N7 – O6</b>   | 118.8(2)   | <b>N3 – C8 – C7</b>  | 110.9(2)   |
| <b>Zn – O4W – H4A</b> | 119(3)     | <b>O5 – N7 – O6</b>   | 119.9(2)   | <b>N3 – C8 – C9</b>  | 127.5(2)   |
| <b>Zn – O4W – H4B</b> | 118(3)     | <b>N1 – C1 – C2</b>   | 130.7(2)   | <b>C7 – C8 – C9</b>  | 121.6(2)   |
| <b>H4A–O4W–H4B</b>    | 113(4)     | <b>N1 – C1 – C6</b>   | 108.6(2)   | <b>C8 – C9 – H9A</b> | 109.5 .    |
| <b>C7 – N1 – C1</b>   | 106.0(2)   | <b>C2 – C1 – C6</b>   | 120.7(2)   | <b>C8 – C9 – H9B</b> | 109.5 .    |
| <b>C7 – N1 – Zn</b>   | 114.20(16) | <b>C3 – C2 – C1</b>   | 117.0(3)   | <b>H9A– C9–H9B</b>   | 109.5 .    |
| <b>C1 – N1 – Zn</b>   | 139.76(17) | <b>C3 – C2 – H2</b>   | 121.5      | <b>C8 – C9 – H9C</b> | 109.5      |
| <b>C7 – N2 – C6</b>   | 107.5(2)   | <b>C1 – C2 – H2</b>   | 121.5      | <b>H9A– C9–H9C</b>   | 109.5      |
| <b>C7 – N2 – H2'</b>  | 126.3      | <b>C2 – C3 – C4</b>   | 121.8(3)   | <b>H9B– C9–H9C</b>   | 109.5      |
| <b>C6 – N2 – H2'</b>  | 126.3      | <b>C2 – C3 – H3</b>   | 119.1      | <b>N5 – C10 – N4</b> | 115.6(2)   |
| <b>C8 – N3 – N4</b>   | 122.6(2)   | <b>C4 – C3 – H3</b>   | 119.1      | <b>N5 – C10 – S</b>  | 121.3(2)   |
| <b>C8 – N3 – Zn</b>   | 117.52(16) | <b>C5 – C4 – C3</b>   | 121.7(3)   | <b>N4 – C10 – S</b>  | 123.16(19) |



**Şekil 4.4**  $C_{10}H_{13}N_7O_7SZn$  kompleksinin kristalinin yapısı. Hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmektedir. Hidrojen atomları içi boş ve küresel olarak gösterilirken, diğer atomlar % 40 olasılıklı elipsoidlerle gösterilmiştir.

#### 4.7 Ligantın ve Metal Komplekslerinin Biyolojik Aktivite Analiz Verileri

Ligant ve Co(III) kompleksinin gram negatif (G-), gram pozitif (G+) bakterileri ile *Candida Tropicalis* mantarına karşı göstermiş olduğu antimikrobiyal aktivite verileri Çizelge 4.21’de, Zn(II) kompleksinin gram negatif (G-), gram pozitif (G+) bakterileri ile *Candida Albicans* mantarına karşı göstermiş olduğu antimikrobiyal aktivite verileri Çizelge 4.22’de, Ligantın ve Co(III) kompleksinin göstermiş olduğu antioksidan aktivite verileri ise Çizelge 4.23’da verilmiştir.

**Çizelge 4.21** Ligantın ve Co(III) kompleksinin antimikrobiyal aktivite verileri

| Mikroorganizmalar             | Soy Kökenleri | Ligant (H <sub>2</sub> L) | CoL(HL).H <sub>2</sub> O | klor   | keto |
|-------------------------------|---------------|---------------------------|--------------------------|--------|------|
|                               |               |                           |                          |        | –    |
| <i>Escherichia coli</i>       | NRRL B-3008   | 0.25                      | 0.5                      | 0.0078 | –    |
| <i>Staphylococcus aureus</i>  | ATCC 6538     | 0.25                      | 0.5                      | 0.0019 | –    |
| <i>Pseudomonas aeruginosa</i> | ATCC 27853    | 1                         | 0.5                      | 0.125  | –    |
| <i>Enterobacter aerogenes</i> | NRRL 3567     | 0.5                       | 0.5                      | 0.0039 | –    |
| <i>Proteus vulgaris</i>       | NRRL B-123    | 1                         | 0.5                      | 0.0156 | –    |
| <i>Salmonella typhimurium</i> | ATCC 13311    | 0.5                       | 0.5                      | 0.0039 | –    |
| <i>Bacillus cereus</i>        | NRRL B-3711   | 0.5                       | 0.5                      | 0.031  | –    |
| <i>Candida tropicalis</i>     | NRRL Y-12968  | 0.25                      | 0.25                     | –      | 0.25 |

**klor:** Kloramfenikol, antibakteriyel standart madde

**keto:** Ketokonazol, antifungal standart madde

**Çizelge 4.22** Zn(II) kompleksinin antimikrobiyal aktivite verileri

| Mikroorganizmalar                         | Soy Kökenleri | [Zn(NO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)(H <sub>2</sub> L)].NO <sub>3</sub> | Standart |
|-------------------------------------------|---------------|----------------------------------------------------------------------------|----------|
| <i>Bacillus cereus</i> , G(+)             | NRRL B-3711   | 0.125                                                                      | 0.0039   |
| <i>Enterobacter aerogenes</i> , G(-)      | NRRL 3567     | 0.031                                                                      | 0.0039   |
| <i>Escherichia coli</i> , G(-)            | NRRL B-3008   | 0.25                                                                       | 0.0078   |
| <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , G(-)      | ATCC 27853    | 0.5                                                                        | 0.125    |
| <i>Salmonella typhimurium</i> , G(-)      | ATCC 13311    | 0.062                                                                      | 0.0156   |
| <i>Staphylococcus aureus</i> , G(+)       | ATCC 6538     | 0.062                                                                      | 0.0019   |
| <i>Staphylococcus aureus</i> (MRSA), G(+) | Klin. İzol.   | 0.062                                                                      | 0.031    |
| <i>Candida albicans</i> maya              | ATCC 90028    | 2>                                                                         | 0.125*   |

Standart: Kloramfenikol, antibakteriyel standart madde

\*Ketokonazol, antifungal standart madde

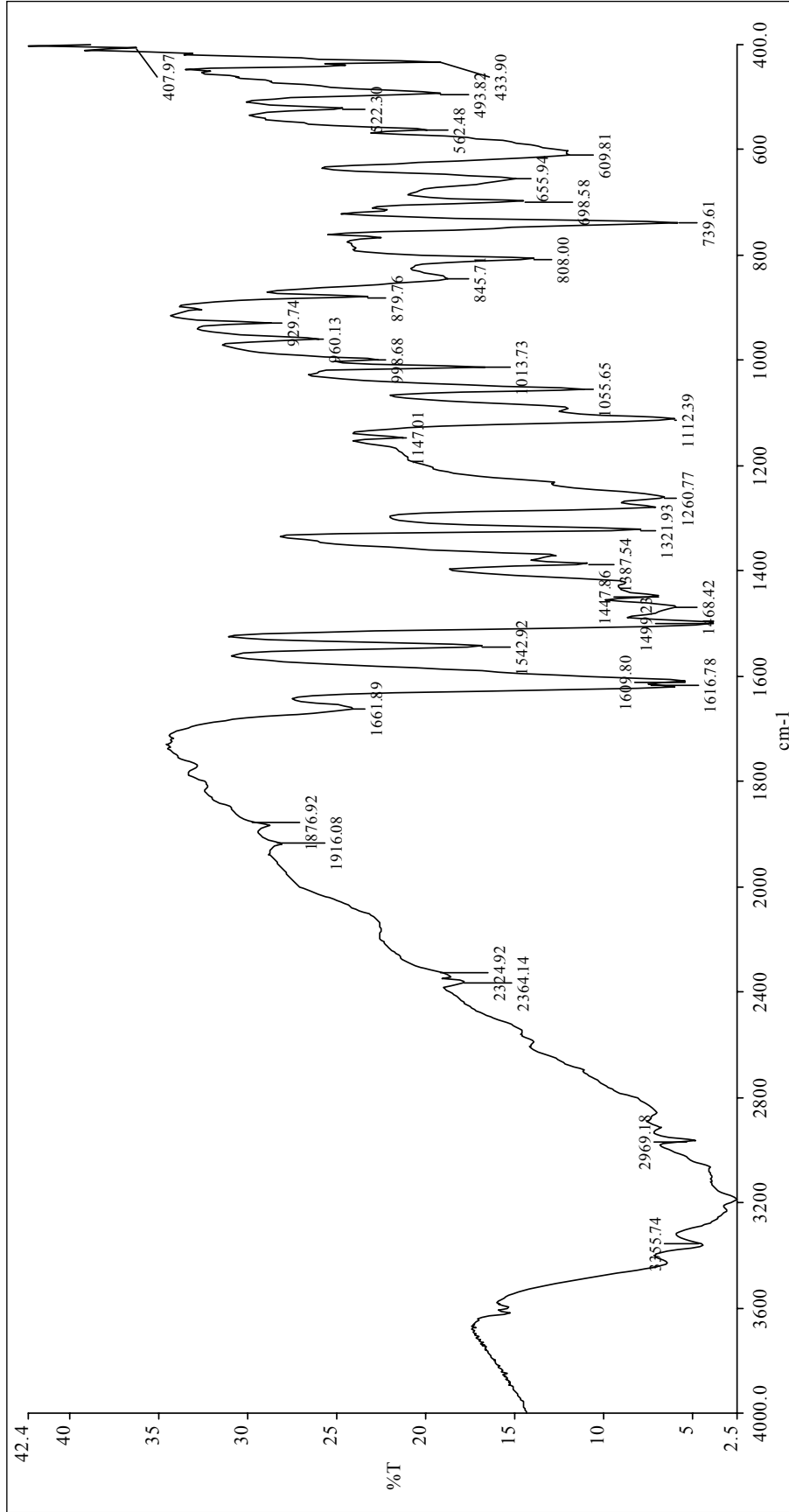
MRSA: metisilin dirençli *S. aureus*

Klin. İzol.: klinik izolat (Eskişehir Osmangazi Üniversitesi)

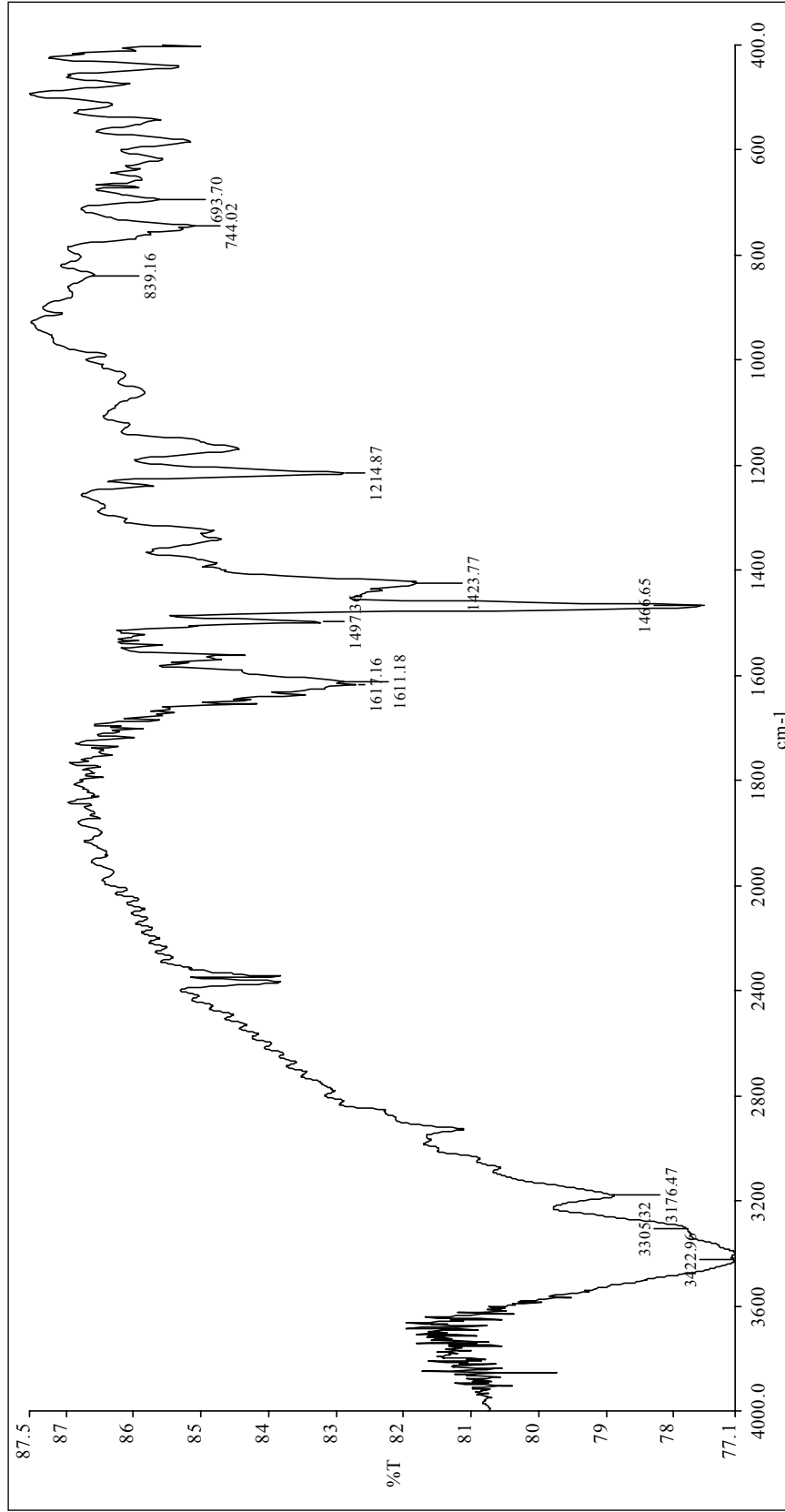
**Çizelge 4.23** Ligantın ve Co(III) kompleksinin antioksidan verileri

| Test maddeleri                | IC <sub>50</sub> : mg/mL |
|-------------------------------|--------------------------|
| <b>Ligant</b>                 | > 0.500                  |
| <b>CoL(HL).H<sub>2</sub>O</b> | > 0.500                  |
| Vitamin C                     | 0.008 ± 0.002            |
| BHT                           | 0.024 ± 0.002            |

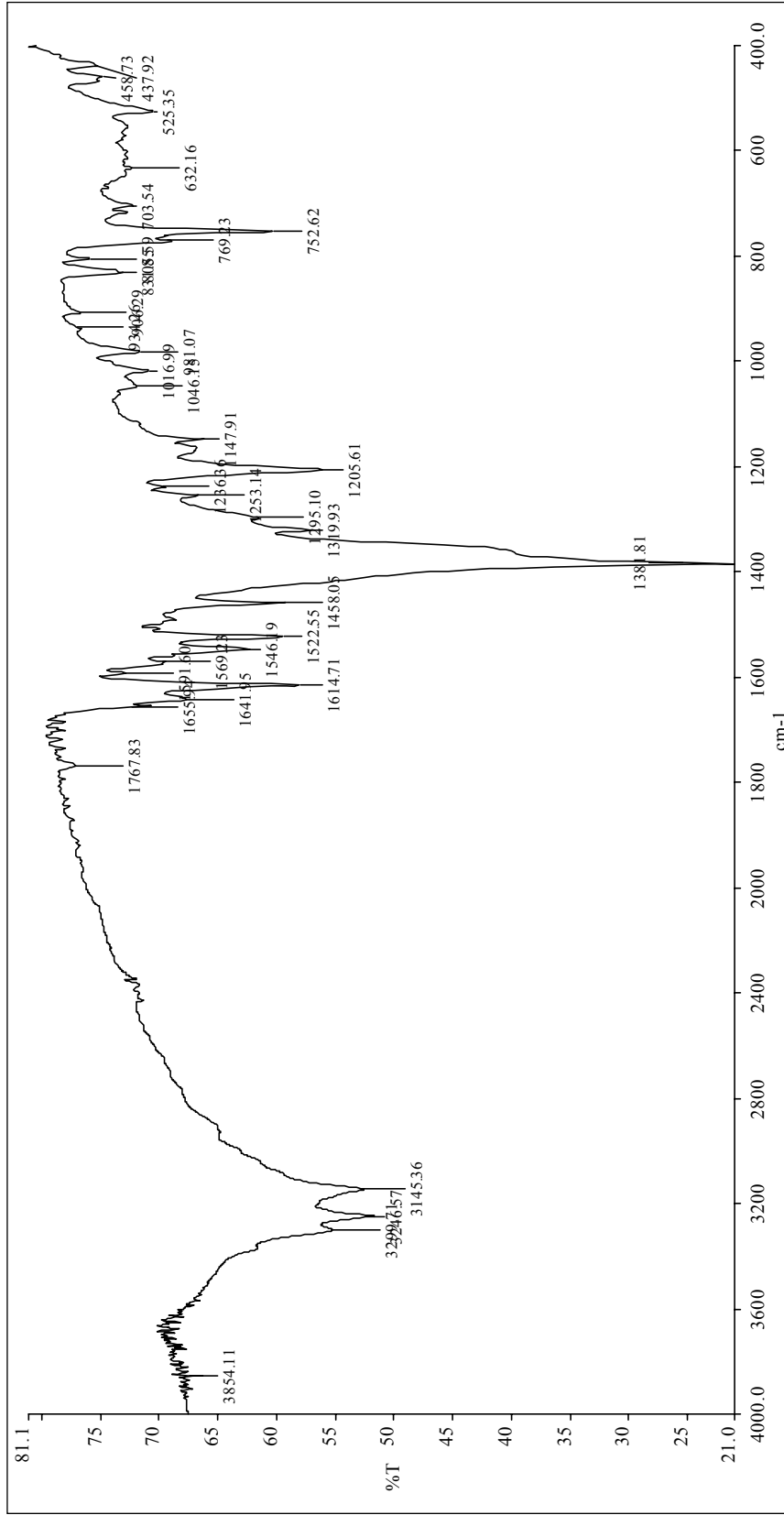
± Standard sapma (n=8)



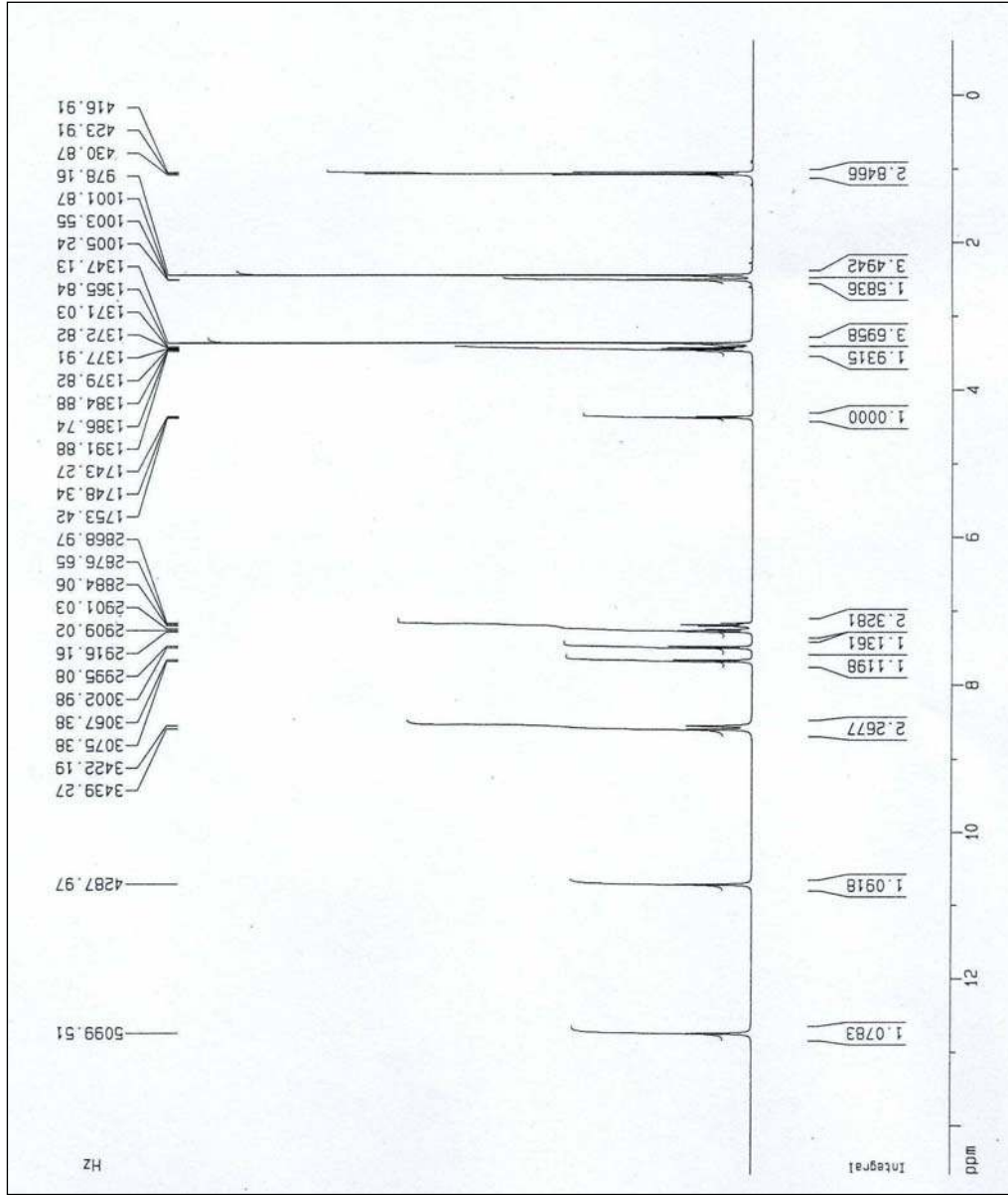
**Şekil 4.5** 1-1(H-Benzoimidazol-2-yl)-Ethanone Tiyosemikarbazon Ligantının IR Spektrumu



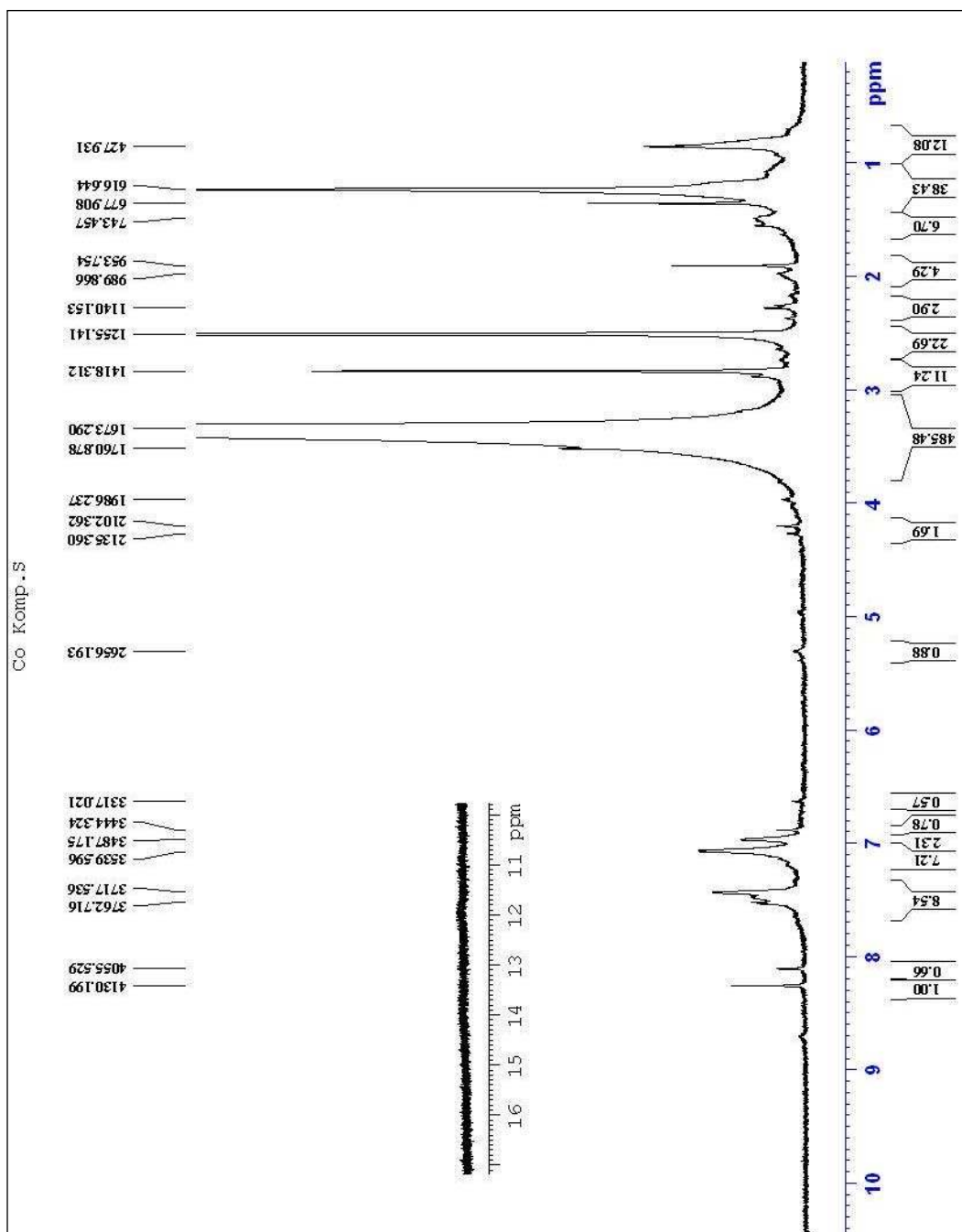
Şekil 4.6 CoL(HL).H<sub>2</sub>O Kompleksinin IR Spektrumu



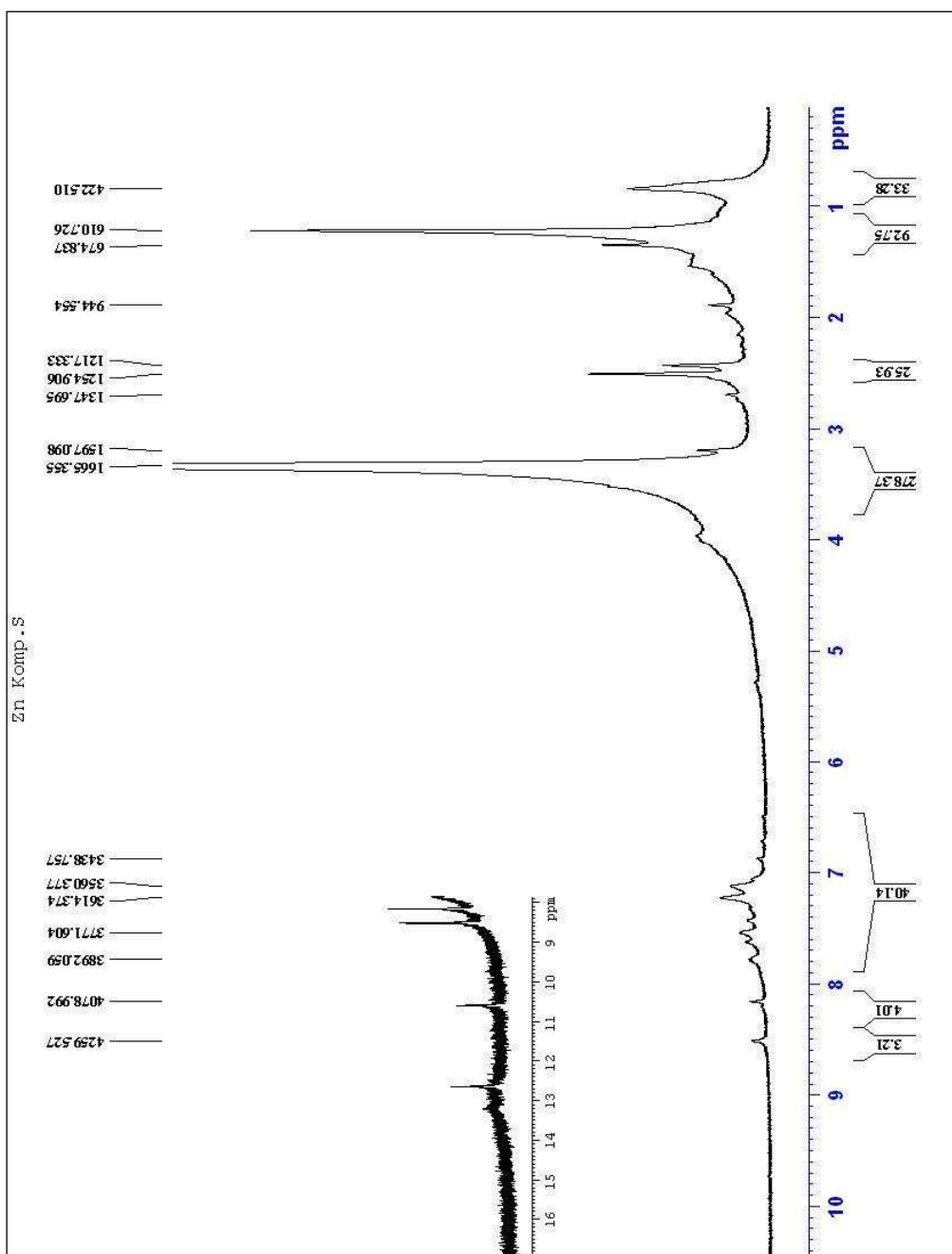
**Şekil 4.7**  $[Zn(NO_3)(H_2O)(H_2L)].NO_3$  Kompleksinin IR Spektrumu



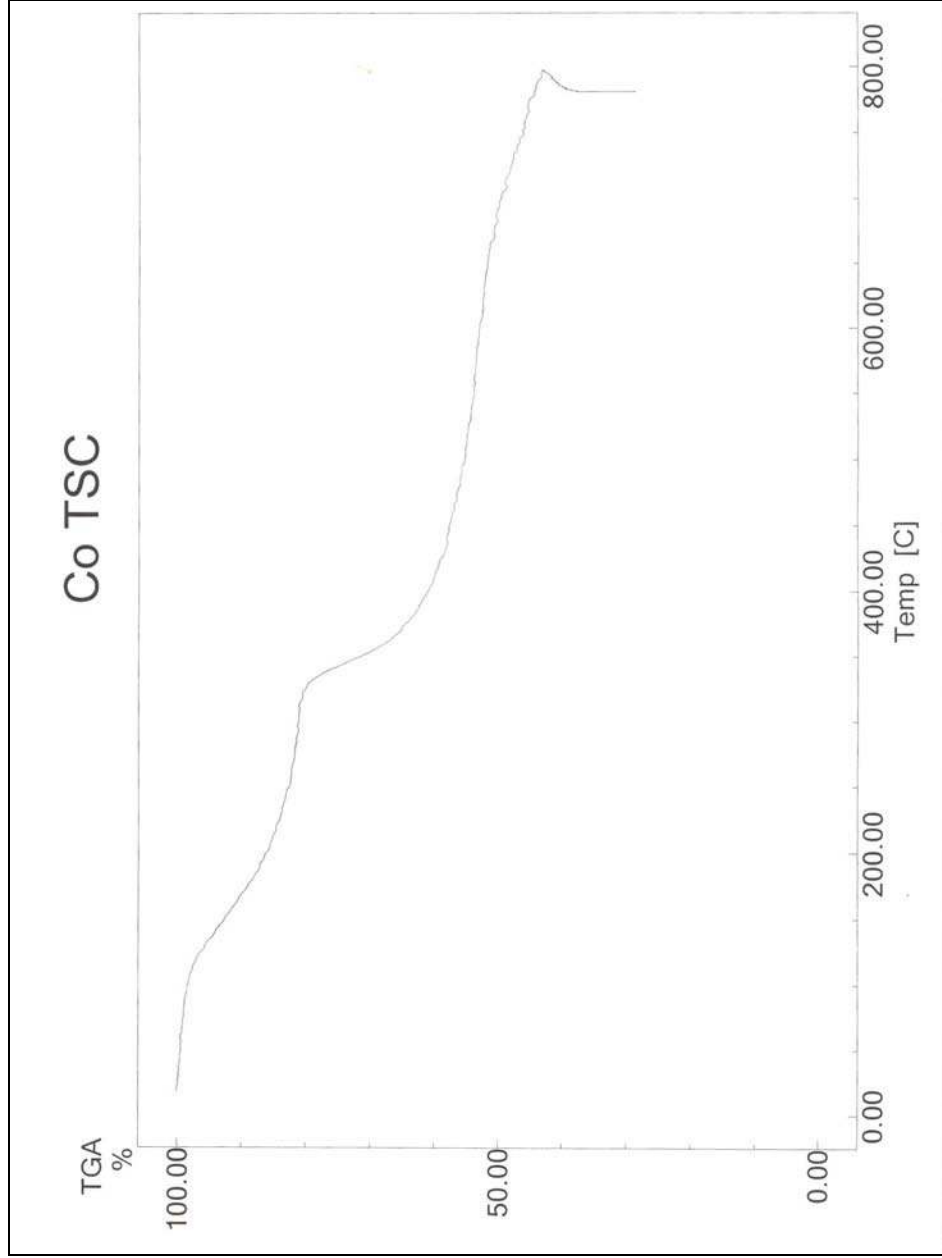
Şekil 4.8 1-(H-Benzoimidazol-2-yl)-Ethanone Tiyosemikarbazon Ligantının <sup>1</sup>H NMR Spektrumu



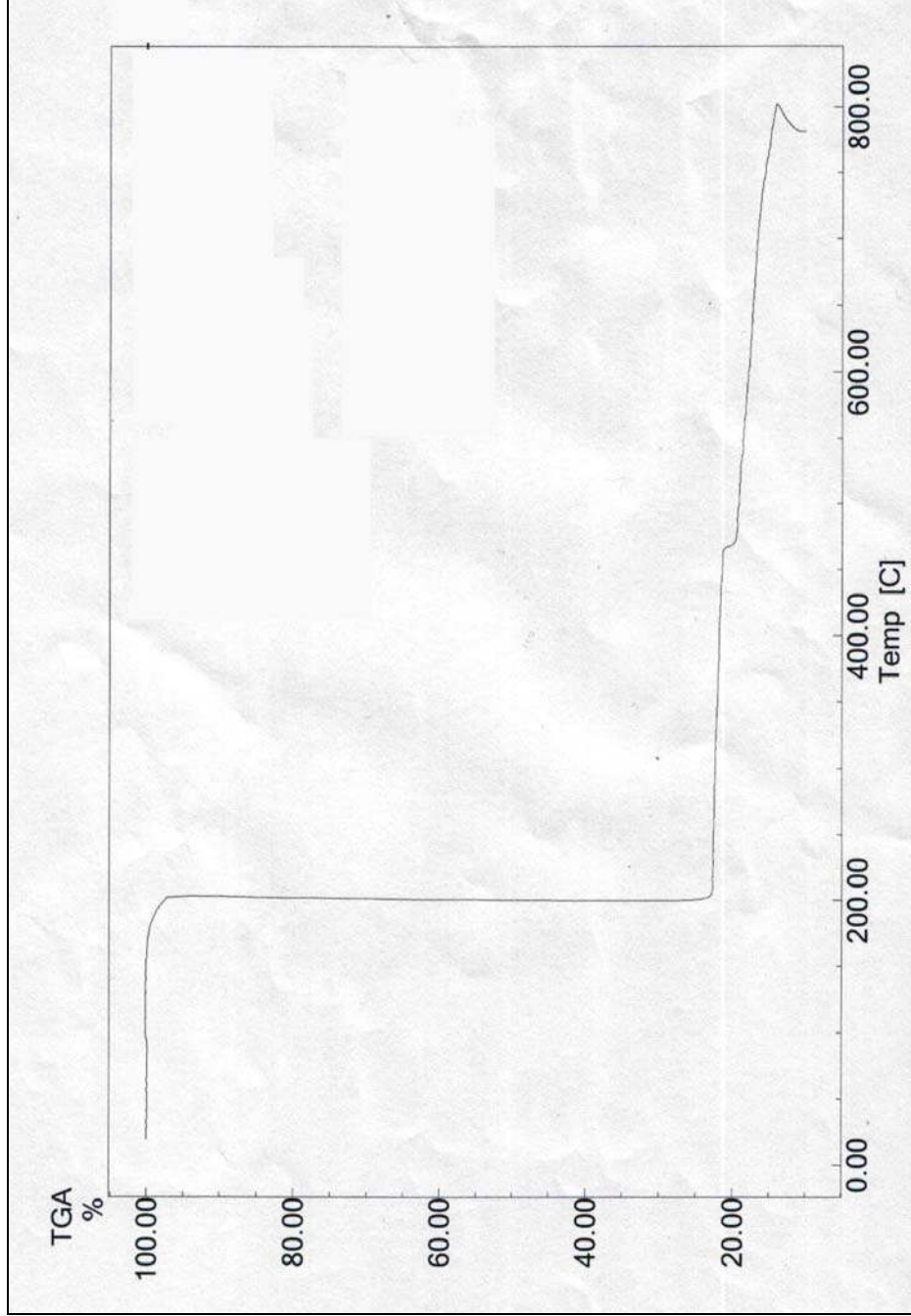
Şekil 4.9 CoL(HL).H<sub>2</sub>O Kompleksinin <sup>1</sup>H NMR Spektrumu



**Şekil 4.10**  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{L})].\text{NO}_3$  Kompleksinin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu



**Şekil 4.11** CoL(HL).H<sub>2</sub>O Kompleksinin Termogravimetrik Analizi



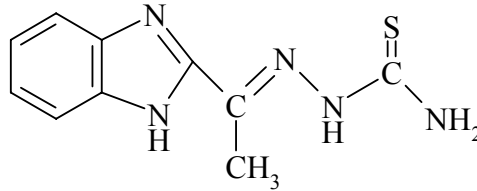
Şekil 4.12  $[Zn(NO_3)(H_2O)(H_2L)].NO_3$  Kompleksinin Termogravimetrik Analizi

## 5. TARTIŞMA ve SONUÇ

### 5.1 Ligant

#### 5.1.1 Ligantın Sentezi, Elementel ve Termogravimetrik Analizleri

5 mmol tiyosemikarbazid, 5 mmol 2-asetilbenzimidazol ve 1 ml asetik asit karışımının reaksiyonu sonucu 1-(1H-Benzoimidazol-2-yl)-Ethanone tiyosemikarbazon ligantı elde edilmiştir. Ligantın deneysel ve teorik elementel analiz verileri birbiriyle uyumludur.



Şekil 1.2 1-[H-Benzoimidazol-2yl]-Ethanone Tiyosemikarbazon (H<sub>2</sub>L)

#### 5.1.2 Ligantın Kristal Yapısı

1-(1H-Benzoimidazol-2-yl)-Ethanone tiyosemikarbazon serbest ligantı P-1 uzay grubunda bulunan triklinik kristal sistemine sahiptir. Ligantın moleküler yapısı ve atom numaraları Şekil 4.2’de, bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 4.9 ile Çizelge 4.10’da verilmiştir. Her iki azometin azotu ile C1-N2 ve C4-N4 bağları için ligant, E konfigürasyonunda bulunmaktadır. Şekil 4.2’de gösterildiği gibi serbest ligantın asimetrik kısmı bir etanol ve bir su molekülünden oluşmaktadır. C1-S1 [1.697(4) Å], C1-N2 [1.351(5) Å], N2-N3 [1.367(4) Å] ve C2-N3 [1.286(5) Å] bağ uzunlukları ilgili ligantlar (Ali et al. 2006, Sousa et al. 2000) ile birbirine yakındır. Yukarıda verilmiş olan bağ uzunlukları tiyosemikarbazid yan zincirinde çeşitli elektron delokalizasyonu olduğunu göstermektedir. Tiyosemikarbazon iskeleti temel düzlemden en fazla 0.010(2) Å sapma yapan N3, N4, C1, S1 ve N1 atomlarından oluşmaktadır. C2-N3 bağ uzunluğu [1.286(5) Å], C=N çifte bağ uzunluğuna [1.28 Å] (West et al. 1999) oldukça yakındır ve bu durum azometin bağ düzenlemesini doğrulamaktadır. Molekül içi N—H...O ve

N—H...S hidrojen bağı molekülleri birbirine bağlayarak, kristal yapıyı kararlı hale getirmeye yardım etmektedir.

Ligant için hidrojen bağı etkileşim parametreleri şu şekildedir: H(4)...O(2) 1.94 Å, N(4)...O(2) 2.778(5) Å, N(4)—H(4)...O(2) 164°, H(2)...N(4) 2.06 Å, O(2)...N(4) 2.777(5) Å, O(2)-H(2)...N(4) 146°.

### 5.1.3 Ligantın IR ve <sup>1</sup>H-NMR Spektrumları

Ligantın KBr disk tekniği ile alınan IR spektrumunda 3429-3227 cm<sup>-1</sup>'deki pikler (NH<sub>2</sub>), (NH) ve (OH) gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Heteroaromatik bileşikler için C-H gerilme titreşimleri 3200-3000 cm<sup>-1</sup> bölgesinde gözlenir (Krishnakumar et al. 2007). Ligantın IR spektrumunda 3187 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pik C-H gerilme bandına aittir. C-H düzlem dışı eğilme bandı ise literatürde verilen değerde olduğu gibi 766 cm<sup>-1</sup>'de (Sundaraganesan et al. 2007) gözlenmiştir.

CH<sub>3</sub> grubuna ait ν(C-H) gerilmeleri benzimidazolle yapılan çalışmalara benzer şekilde 2969 cm<sup>-1</sup>, 2918 cm<sup>-1</sup>, 2857 cm<sup>-1</sup> gözlenmiştir (Krishnakumar ve Ramasamy 2005). Literatüre (Erdik 1999) uygun olarak 1370 cm<sup>-1</sup>'de görülen orta şiddetteki pik metil grubu için (C-H) düzlem içi eğilme bandı olarak işaretlenmiştir.

Benzimidazol türevlerinin karakteristik bandları spektrumun 1650-1500 cm<sup>-1</sup> bölgesinde bulunmaktadır. Bütün substitüe benzimidazol türevleri için titreşim frekansları ve şiddeti, substitüentlerin yerleşim formlarından dolayı bu bölgede farklılaşır. Genel olarak benzimidazol türevleri için bu bölgede 1620 cm<sup>-1</sup> ve 1590 cm<sup>-1</sup> çevresinde iki band gözlenir. Gözlenen titreşim frekansları benzen ile imidazol arasındaki konjugasyondan dolayı genellikle şiddetlidir. Ek olarak bu bölgedeki titreşim frekansları, substitüentlerin elektronegativitesiyle değişmektedir (Arslan ve Algül 2007, Rabiger and Joullie 1964).

Aromatik C-N gerilme piki 1340-1250  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde iken, aromatik C-N gerilme pikleri 1200-1020  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde gözlenmiştir (Gündüz 2002). Ligantın IR spektrumunda ise imidazole ait (C-N)<sub>aromatik</sub> gerilme piki 1321  $\text{cm}^{-1}$  ve 1278  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenirken, 1055  $\text{cm}^{-1}$ 'deki orta şiddeteki pik tiyosemikarbazid kısma ait (C-N)<sub>alifatik</sub> gerilme bandı olarak işaretlenmiştir.

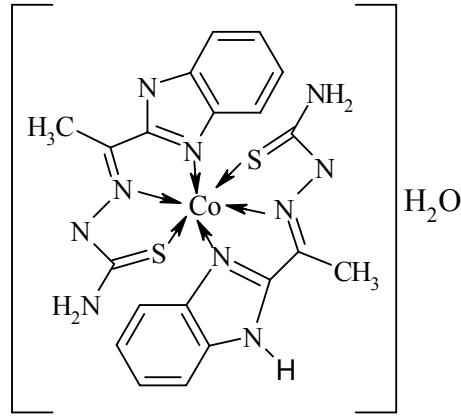
1617  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikin literatürdeki gibi üst üste çakışan (C=N) gerilme ve (NH<sub>2</sub>) düzlem içi eğilme bandına karşılık geldiği kanısına varılırken, yine literatüre uygun şekilde (N-C=S) gerilme bandı 1499  $\text{cm}^{-1}$ , 1469  $\text{cm}^{-1}$ , 1447  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir ve 846  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikin üst üste çakışmış  $\nu(\text{C}=\text{S})$  ve  $\gamma(\text{C}-\text{H})$  bandları olarak işaretlenmiştir (Casas et al.2000).

Ligantın <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda benzimidazole ait N(2)-H proton piki 12.75 ppm'de, tiyosemikarbazide ait N(4)-H proton piki ise 10.72 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Benzen halkasına ait C-H protonları ise 7.68 ppm ve 7.50 ppm'de dublet, 7.19 ppm'de multiplet olarak pik vermiştir. Terminal azot atomua ait N(5)-H<sub>2</sub> protonu 8.58 ppm'de dublet olarak işaretlenmiştir. 2.45 ppm'de singlet olarak gözlenen pik ise metil grubuna aittir.

## **5.2 CoL(HL).H<sub>2</sub>O Kompleksi**

### **5.2.1 CoL(HL).H<sub>2</sub>O Kompleksinin Sentezi, Elementel ve Termogravimetrik Analizleri**

CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O ile 1-(1H-Benzoimidazol-2-yl)-ethanone tiyosemikarbazonun 1:2 metal/ligant mol oranındaki reaksiyonu sonucunda CoL(HL).H<sub>2</sub>O kompleksi elde edilmiştir. Bu kompleksin deneysel ve teorik elementel analiz verileri birbiriyle uyumludur.



**Şekil 1.4 Co(III) Kompleksi**

Co(III) kompleksinin TGA verilerine bakıldığında kompleksin iki aşamada dekompoze olduğu görülmüştür. 360 K sıcaklıkta % 3.3'lük kütle kaybı yapıdaki bir mol kristal H<sub>2</sub>O molekülünün ayrıldığını gösterir. 373 K civarında % 18'lik kütle kaybı gözlenirken, 590 K civarında ise % 60'luk bir kütle kaybı olmuştur. Bu durum ligantın tamamen bozunduğu anlamına gelir. Geriye kalan % 40'luk kalıntının ise Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olduğu kanısına varılmıştır.

### 5.2.2 CoL(HL).H<sub>2</sub>O Kompleksinin Kristal Yapısı

[C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>CoN<sub>10</sub>OS<sub>2</sub>] kristali birbirine benzer iki farklı molekül (A ve B) den oluşan triklinik kristal sistemine sahiptir.

Ligant, dört azometin azotu ve iki tiyoamid kükürdü ile kobalt iyonuna tridentat N<sub>2</sub>S olarak koordine olmuştur. Yapı geometrisi bozulmuş oktahedral olarak düşünülebilir. Yapısal olarak [Co(L)(HL)] kompleksi ile ligant (H<sub>2</sub>L) arasında belirgin bazı farklar vardır.

C1-S1 bağ uzunluğunun, Co kompleksinde 1.734(5)-1.727(6) Å, ligantta ise 1.697(4) Å'dur. Bu daha önceleri belirtilen, koordinasyonun C-S için tek bağ karakterini artırdığı yorumlarını doğrular. C-S bağ uzunluğu genelde tek bağ uzunluğu (1.82 Å) ile C=S çift

bağ uzunluğu (1.56 Å) arasında ortada bir değer alır (Ali et al. 2006). Bu durum koordinasyondan bağımsız olarak tiyosemikarbazid zincirinde bazı elektron delokalizasyonunun olduğunu gösterir. Bağ uzunlukları Çizelge 4.16’da verilmiştir.

Kobalt atomu, azometin azotu N3 ve tiyoamid kükürt S1 atomuna bağlıdır. Azometin azotları [N3 ve N8] trans pozisyonda yerleşmişlerdir. Azometin azotlarının trans açıları 177.02(16)°’dir ve 180°’ye çok yakındır. Ligantın her iki molekülündeki (A ve B) kükürt ve imin azot atomları, C20-N19 atomlarına göre cis pozisyonadadır. A ve B deki her iki donör azot atomu N1 ve N3 de birbirlerine göre cis konumdadır. Mevcut olan Co-S ve Co-N<sub>azometin</sub> bağ uzunluklarındaki benzerlikler ve aynı metalin bazı oksidasyon basamaklarındaki diğer tiyosemikarbazon komplekslerine dayanarak kobalt atomunun oksidasyon halinin (III) olduğunu göstermektedir (West et al. 1999). Kobalt atomunun koordinasyonu tam olarak düzenli değildir ve Co1A bağ açıları 82.55(15)° ile 97.84(12)° aralığında değişmektedir. Ligantın iki molekülünün düzlemsel olduğu söylenebilir [en yüksek sapmalar sırasıyla 0.037(2) ve -0.022(2)]. Şelat donör noktalarda (N ve S) bağlanmış iki ligant nedeniyle kobalt merkezinde az miktarda açılal fark oluşmuştur. Kobalt merkezdeki şelat halkalarındaki açılar bir noktaya kadar ligant geometrisi tarafından kontrol edilmektedir. Kobalt atomu etrafındaki uzaklıklar ve bağ açıları literatürdeki değerlerle (Moore et al. 1970, Saha et al. 2003) uyusmaktadır.

### 5.2.3 CoL(HL).H<sub>2</sub>O Kompleksinin IR ve <sup>1</sup>H-NMR Spektrumları

İmidazol ve tiyosemikarbazonlarla yapılan daha önceki çalışmalarda, komplekslerde  $\nu(\text{C}=\text{S})$  ve  $\nu(\text{C}=\text{N})$  bandlarının daha düşük frekans değerine kayması, kükürt ve azometin azot atomlarıyla koordinasyonu işaret eder (Rodriguez-Argüelles et al. 2004, 2005). Co(III) kompleksinin IR spektrumunda, serbest ligantta 1629 cm<sup>-1</sup>’de görülen  $\nu(\text{C}=\text{N})$  bandının daha düşük frekans bölgesine kayarak 1621 cm<sup>-1</sup>’de gözlenmesi, azometin azot atomu ile metal koordinasyonunu doğrular. Diğer taraftan serbest ligantta 846 cm<sup>-1</sup>’de görülen  $\nu(\text{C}=\text{S})$  bandının, düşük frekansa bölgesine kayarak 839 cm<sup>-1</sup>’de görülmesi kükürt atomu ile metal atomunun koordinasyonunu işaret eder.

Deprotonize imidazol atomu ile metal atomunun koordinasyonu,  $\gamma(\text{CH})$  ve halka düzlem içi eğilme bandlarının yüksek dalga sayısına kaymasıyla gözlenir (Casas et al 2000). Co(III) kompleksinin IR spektrumunda, imidazol azot atomu ile metal iyonunun koordinasyonundan dolayı, ligantta  $656 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen düzlem içi halka eğilme bandı  $695 \text{ cm}^{-1}$ 'ye yüksek frekans bölgesine kaymıştır.

$3422 \text{ cm}^{-1}$  (o),  $3305 \text{ cm}^{-1}$  (z),  $3170 \text{ cm}^{-1}$  (o) gözlenen pikler (NH), (NH<sub>2</sub>) ve (OH) gerilme bandları olarak işaretlenmiştir. Benzen halkasına ait (CH) gerilme bandları  $3070 \text{ cm}^{-1}$  ve  $3030 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenirken, metil grubuna ait (CH) gerilme bandları  $2924 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2879 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2851 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.  $1339 \text{ cm}^{-1}$ 'deki görülen orta şiddeteki pik, metil pikine ait olan (CH) düzlem içi eğilme bandı olarak,  $744 \text{ cm}^{-1}$  orta şiddete ki pik ise (CH) düzlem dışı eğilme bandı olarak işaretlenmiştir.

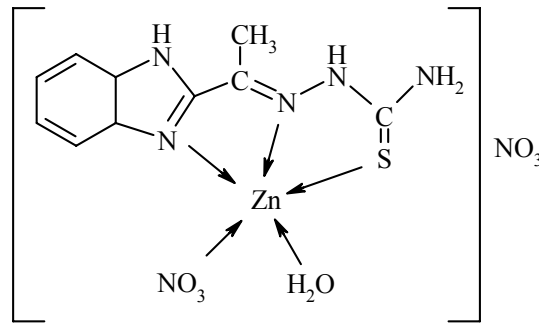
Bununla birlikte  $1496 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1464 \text{ cm}^{-1}$ 'deki piklerin literatüre (Arguelles et al. 2004) benzer şekilde  $\nu(\text{N-C=S})$  pikine ait olduğu düşünülmüştür. İmidazole ait  $\nu(\text{C-N})$  bandı  $1236 \text{ cm}^{-1}$ 'de, tiyosemikarbazid kısma ait  $\nu(\text{C-N}) \text{ cm}^{-1}$  bandı ise  $1060 \text{ cm}^{-1}$ 'de işaretlenmiştir.

Co(III) kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda serbest ligantta  $10.72 \text{ ppm}$ 'de görülen N(4)-H protonuna ait pik kaybolmuş ve N(2)-H protonuna ait yalnızca  $8.70 \text{ ppm}$ 'de tek pik gözlenmiştir. Bu durum Co(III) kompleksindeki her iki ligantın kompleksleşme sırasında tiyosemikarbazid kısımdaki N(4)-H protonunu kaybederken, ligantlardan sadece birinin N(2)-H protonunu kaybettiğini gösterir. Sonuçta kompleksleşme sırasında ligantlardan biri tek protonunu kaybederken, diğeri iki protonunu kaybetmiştir. Terminal azot atomuna ait N(5)H<sub>2</sub> protonları  $8.25 \text{ ppm}$  (2H, s) ve  $8.11 \text{ ppm}$  (2H, s) olarak gözlenmiştir.

### 5.3 [Zn(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)(H<sub>2</sub>L)].NO<sub>3</sub> Kompleksi

#### 5.3.1 [Zn(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)(H<sub>2</sub>L)].NO<sub>3</sub> Kompleksinin Sentezi, Elementel ve Termogravimetrik Analizleri

Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O ile 1-(1H-Benzoimidazol-2-yl)-ethanone tiyosemikarbazonun 1:1 metal/ligant mol orandaki reaksiyonu sonucunda [Zn(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)(H<sub>2</sub>L)].NO<sub>3</sub> kompleksi elde edilmiştir. Bu kompleksin deneysel ve teorik elementel analiz verileri birbiriyle uyumludur.



Şekil 1.5 Zn(II) Kompleksi

Zn(II) kompleksinin TGA verilerine bakıldığında 443 K civarındaki sıcaklığa kadar komplekste kütle kaybı görülmemiştir. Bu sıcaklıktan sonra kompleksin tek aşamada dekompoze olduğu gözlenmiştir. Bozunma sırasında sıcaklığın 448 K yükseltildiği zaman kütledeki % 4'lük azalma, kompleksteki 1 mol H<sub>2</sub>O'nun ayrıldığını gösterirken 473 K civarındaki % 80'lik kütle kaybı ise liganın tamamen kaybolduğunu ve kalıntının çinko oksit olduğunu gösterir.

#### 5.3.2 [Zn(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O) (H<sub>2</sub>L)].NO<sub>3</sub> Kompleksinin Kristal Yapısı

[Zn(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)(C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>S)].NO<sub>3</sub> kompleksinin yapısı Şekil 4.3'de, bağ uzunlukları ve açıları ise Çizelge 4.19 ve Çizelge 4.20'de verilmiştir. Çinko atomunun çevresel koordinasyon geometrisi trigonal bipiramit ile kare piramit arasında bir geçiş

geometrisindedir ve apikal mevkilerde bir N<sub>(H2L)</sub> atomu ve bir S<sub>(H2L)</sub> atomu bulunacak şekildedir.

Zn(II) etrafındaki beşli koordinasyon, bozulmuş trigonal bipiramit ya da kare piramit olarak tanımlanabilir. Beşli koordinasyona sahip yapıların yapısal özellikleri indeks  $\tau$  ile hesaplanabilir [kare piramit,  $\tau = 0$ ; trigonal bipiramit,  $\tau = 1$ ;  $\tau = (\beta - \alpha) / 60$   $\alpha$  ve  $\beta$  merkez atom etrafındaki en geniş iki açı] (Uhlenbrock et al. 1996). Yapımızda N(1)-Zn-S  $\beta$  [ $\beta = 155.13(6)^\circ$ ] olarak ve N(3)-Zn-O(1)  $\alpha$  [ $\alpha = 145.36(8)^\circ$ ] olarak tanımlanmış, Zn<sup>II</sup> atomu için  $\tau = 0.16$  olarak hesaplanmıştır. Bu değer bozulmuş kare piramittir

[Zn(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)(C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>S)].NO<sub>3</sub> kompleksinde Zn-O<sub>nitro</sub> ve Zn-OH<sub>2</sub> bağ uzunlukları birbirinden az miktarda farklı olmasına rağmen koordinasyondaki beş bağın ortalama uzunlukları birbirine yakındır (Pons et al. 2004). Zn-N and Zn-S'in atomlar arası bağ uzunluğu [2.067(2) Å, 2.190(3) Å ve 2.3865(9) Å] literatürde verilmiş olan diğer Zn-N and Zn-S bağ uzunluklarına uymaktadır (Goher et al. 1996, Gonzalez-Duarte et al. 1996). Koordinasyon geometrisi N(1)<sub>axial</sub>-Zn-S<sub>axial</sub> bağ açısı 155.13(6)° ve 119.79(10)°-145.36(8)° aralığında değişen N(3)<sub>ekvatoryal</sub>-Zn-O(4w)<sub>ekvatoryal</sub> ile N(3)<sub>ekvatoryal</sub>-Zn-O(1)<sub>ekvatoryal</sub> bağ açıları ile karakterize edilir.

Aksiyal bağ uzunlukları Zn-S için 2.3865(9) Å ve Zn-N(1) için 2.067(2) Å olarak bulunmuştur. Ekvotoral bağ uzunlukları ise kare piramit yapıyla uyumlu olarak Zn-O(1) için 2.0942(19) Å, Zn-O4w için 2.067(2) Å ve Zn-N(3) için 2.190(2) Å bulunmuştur ve bu değerler literatür ile uyumludur (Garcia et al. 2002).

Yapıda bulunan iki halkadan birisi (Zn, N1, C7, C8, N3) ve diğeri (Zn, S, C10, N4, N3)'den oluşur. İki halkayı oluşturan atomların düzlemleri arasındaki burulma açısı 1.14(14)° olarak bulunmuştur. Bu değer bu iki halkanın düzlemsel olduğunu gösterir. Çinko atomu (Zn, N1, C7, C8, N3) düzleminde 0.007(8) Å ve (Zn, S, C10, N4, N3) düzleminde 0.0011(18) Å uzaklıktadır.

N2 ve O7 nitrat atomları arasında N–H...O hidrojen bağı bulunmaktadır. Şekil 4.4’de de gösterilen moleküldeki hidrojen bağı etkileşim parametreleri H(2)...O(2) 2.003 Å, N(2)...O(7) 2.809(3) Å, N(2)–H(2’)...O(7) 155.55° şeklindedir.

### 5.3.3 [Zn(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)(H<sub>2</sub>L)]NO<sub>3</sub> Kompleksinin IR ve <sup>1</sup>H-NMR Spektrumları

Daha önceki çalışmalara (Argüelles et al 2004) uygun olarak, 1615cm<sup>-1</sup>’deki  $\nu$ (C=N) bandının aşağı dalga boyuna kaymış olması azometin azotunun metal iyonuyla koordinasyonundan kaynaklanmaktadır.  $\nu$ (C=S) pikinin ligantta görülen 846 cm<sup>-1</sup> değerinden 832 cm<sup>-1</sup>’ye kayması metal iyonunun kükürt atomundan bağlandığını göstermektedir.

Literatüre (Gamez et al. 2003) uygun olarak nitrat iyonunun monodentat olarak koordine olmasından dolayı spektrumda orta şiddetteki 1319 cm<sup>-1</sup> ve 660 cm<sup>-1</sup> de bandlar gözlenmiş, 1046 cm<sup>-1</sup> ve 805 cm<sup>-1</sup>’deki bandlar ise koordine olmayan nitrat iyonunun varlığına yorumlanmıştır.

3305 cm<sup>-1</sup>, 3246 cm<sup>-1</sup>, 3145 cm<sup>-1</sup>’de gözlenen orta şiddette ki pikler (NH), (NH<sub>2</sub>) ve (OH) gerilmelerinden sorumlu tutulurken, benzen halkasına ait (CH) gerilme bandları 3058 cm<sup>-1</sup> ve 3030 cm<sup>-1</sup>’de, metil grubuna ait (CH) gerilme bandları ise 2958 cm<sup>-1</sup>, 2918 cm<sup>-1</sup>, 2851 cm<sup>-1</sup>’de gözlenmiştir. 1339 cm<sup>-1</sup>’deki orta şiddetteki pik, metil pikine ait olan (CH) düzlem içi eğilme, 752 cm<sup>-1</sup>’deki orta şiddetteki pik ise (CH) düzlem dışı eğilme bandlarıdır.

Bununla birlikte 1490 cm<sup>-1</sup> ve 1458 cm<sup>-1</sup>’deki gözlenen  $\nu$ (N-C=S) pikinin ligantta göre daha düşük frekans bölgesine kaydığı görülmüştür. İmidazole ait  $\nu$ (C-N) bandı 1236 cm<sup>-1</sup>, tiyosemikarbazid kısma ait  $\nu$ (C-N) cm<sup>-1</sup> bandı ise 1060cm<sup>-1</sup> de gözlenmiştir.

Serbest ligantın <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda N(2)–H ve N(4)–H proton pikleri sırasıyla 12.75 ppm ve 10.72 ppm’de gözlenirken Zn(II) kompleksinde ise kayma göstererek sırasıyla 12.60 ppm ve 11.80 ppm’de gözlenmiştir. Bu durum ligantın, kompleksleşme

sırasında nötral ligant olarak koordine olduğunu gösterir. Metal iyonuyla koordinasyondan dolayı bu bölgelerdeki elektron yükü yeniden düzenlenmiştir. Ayrıca IR spektrumundaki imidazole ait  $\nu(\text{C-N})$  ve tiyosemikarbazid kısma ait  $\nu(\text{C-N})$  bandlarındaki kaymalar bu durumu destekler. Benzen halkasına ait protonlar Zn(II) kompleksinde 7.70 ppm (1H, d), 7.45 ppm (2H, d), 7.20 ppm (1H, t), 7.12 ppm (1H, t) olarak saptanmıştır. Terminal azot atomuna ait  $\text{N(5)H}_2$  protonları ise 8.50 ppm’de (2H, s) pik vermiştir. Metil grubuna ait  $\text{CH}_3$  protonları ise 2.5 ppm’de (3H, s) gözlenmiştir.

#### 5.4 Ligantın ve Metal Komplekslerinin Biyolojik Aktiviteleri

Ligantın, Co(III) ve Zn(II) komplekslerinin antimikrobiyal ve ligant ile Co(III) kompleksinin antioksidan analizleri Anadolu Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Farmakognozi Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Doç. Dr. Fatih Demirci ve çalışma grubu tarafından araştırılmıştır.

Antimikrobiyal özellikler modifiye edilmiş mikro düzeyde seyreltilmiş besiyeri kullanılarak değerlendirilmiştir. Standart madde olarak antibakteriyel Kloramfenikol ve antifungal Ketokonazol kullanılmıştır. Antimikrobiyal aktivite verileri Ligant ve Co(III) kompleksi için Çizelge 4.21’de, Zn kompleksi için Çizelge 4.22’de verilmiştir.

Sentezlenen ligant ve metal komplekslerin antimikrobiyal aktiviteleri incelenirken, ligant ve Co(III) kompleksi insanda hastalık yapan Gram(+), Gram(-) bakterileri ve *Candida Tropicalis* mantarıyla etkileştirilmiştir. Ligant, test edilen bakteriler ve *Candida.Tropicalis* mantarı arasında Co(III) kompleksine göre Koli basili olarak bilinen *Escherichia Coli* ve insanlarda gıda zehirlenmelerine yol açan *Staphhylococcus aureous* bakterilerine karşı daha fazla aktivite göstermiştir. Bununla birlikte Co(III) kompleksi, en iyi inhibitör aktivitesini ligantın da aynı değerinde inhibitör aktvite gösterdiği *Candida tropicalis* mantarına karşı göstermektedir. Bu durum standart antifungal olarak kullanılan ketokonazolun, *Candida tropicalis*’e gösterdiği inhibitör aktivitesi ile aynıdır.

Genel olarak ligantın ve Co(III) kompleksinin antimikrobiyal verileri standart olarak kullanılan kloramfenikol'un verileri ile karşılaştırıldığında ligant ve Co(III) kompleksinin inhibisyon özelliğinin daha sınırlı olduğu görülmektedir.

Zn(II) kompleksinin antimikrobiyal aktivitesi incelenirken, insanlarda hastalık yapan Gram(+), Gram(-) bakterileri ve *Candida albicans* mantarı ile etkileşimi incelenmiştir. Sonuçlara bakıldığında 0,031 mg/ml inhibitör konsantrasyonu ile *Enterobacter aerogenes*, Zn(II) kompleksinden en fazla etkilenen bakteridir. Zn(II) kompleksi hem *Staphylococcus aureus* hem de metisiline karşı dirençli *Staphylococcus aureus* bakterilerine karşı diğer mikroorganizmalara göre daha iyi bir inhibitör etki göstermektedir. Bununla birlikte yiyecek patojeni *Salmonella typhimurium*'a karşıda belli bir oranda inhibisyon özelliği gözlenmektedir. *Candida Albicans* mantarı ise standart olarak kullanılan antifungal ketokonazol ile karşılaştırıldığında Zn(II) kompleksine daha fazla direnç göstermiştir.

Kasuga ve çalışma grubunun çalışmasında (Kasuga et al 2003) farklı çinko komplekslerinin anti mikrobiyal aktiviteleri incelendiğinde, *E. coli*, *Bacillus subtilis*, *S. aureus*, *P. aeruginosa*, *C. albicans*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Aspergillus niger* ve *Penicillium citrinum* gibi geniş bir spektrum sergileyen mikroorganizmalara karşı inhibitör aktiviteleri görülmüştür. Çinko komplekslerin de tek kristal X-ışını kırınımı analizi tarafından tanımlanan moleküler yapılar arasında ilişkiye bakıldığında, karşı anyonlarla molekül içi hidrojen bağları veya su molekülü çıkışının antimikrobiyal özelliği etkilediği düşünülmüştür (Kasuga et al. 2003).

Ligantın ve Co(III) kompleksinin antioksidan etkisi incelenirken DPPH kullanılarak serbest radikallerden uzaklaştırma etkisi incelenmiştir. Standart madde olarak Askorbik asit (vitamin C) ve BHT (bütil hidroksi-toluen) kullanılmıştır. Antioksidan analiz verileri Çizelge 4.23'de verilmiştir.

Ligant ve Co(III) kompleksinin antioksidan verileri standartlarla karşılaştırıldığı zaman Vitamin C ve BHT sırasıyla 0.008 ve 0.024 IC<sub>50</sub> değeri gösterirken, ligant ve Co(III) kompleksi 0,5 mg/ml'den daha fazla ve etkin olmayan IC<sub>50</sub> değeri göstermiştir.

## 6. KAYNAKLAR

- Abid, M., Azam, A., 2005, "Synthesis and Antiamoebic Activities of 1-N-Substituted Cyclised Pyrazoline Analogues of Thiosemicarbazones", *Biorganic&Medicinal Chemistry*, Vol.13, pp.2212-2230.
- Agarwal, R.K., Singh, L., Sharma, D.K., 2006, "Synthesis, Spectral and Biological Properties of Copper(II) Complexes of Thiosemicarbazones Of Schiff Bases Derived From 4-Aminoantipyrine and Aromatic Aldhyedes", *Biorganic Chemistry and Applications*, ID. 59509, pp.1-10.
- Agarwala, B.V., Reddy, P.S.N., 1988, "Hydrogen Bonding in Some Thiosemicarbazones and Thioamides", *Trans. Met. Chem.*, Vol.3, pp.187-189.
- Aguirre, M.C., Borrás, J., Castineiras, A., Monteagudo, J.M.G., Santos, I.G., Niclos, J., West, D.X., 2006, "Synthesis, Characterization and Properties of Some Copper(II) Complexes of 2-Pyridineformamide Thiosemicarbazone (Ham4DH)", *Eur. J. Inorg. Chem.*, pp.1231-1244.
- Ali, M.A., Mirza, A.H., Ejau, W.B., Bernhardt, P.V., 2006, "Preparation and Characterization of Pentagonal-Bipyramidal Zinc(II) and Cadmium(II) Complexes of a Neutral N<sub>3</sub>S<sub>2</sub> Thiosemicarbazone Derived from 2-N-methylthiosemicarbazide and X-ray Crystal and Molecular Structures of the Free Ligand and Its Cadmium(II) Complexes, Cd(dap-2Nmetsc)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>", *Polyhedron*, Vol.25, pp.3337-3342.
- Amlacher, R., 1985, "Route-Dependent Different Relations Between a Acute and Subacute Toxicity of The Potential Antiviral Agent Benzoxazolyl-2-Formyl-S-Ethyl-Isouthiosemicarbazone In Mice", *Pharmazie*, Vol.40(2), pp.132-133.
- Arslan, H., Algül, Ö., 2007, "Synthesis and Ab Initio/DFT Studies on 2-(4-methoxyphenyl)benzo[d]thiazole", *International Journal of Molecular Sciences*, Vol.8, pp.760-776.
- Bal, T., Ülküseven, B., 2004, "Hydroxy and Methoxy Substitued N1, N4-diarylidene-S-Methylthiosemicarbazone Iron(III) and Nickel(II) Complexes", *Transition Chemistry*, Vol.29, pp.880-884.

- Bal, T.R., Anand, B., Yogeeswari, P., Sriram, D., 2005, "Synthesis and Evaluation of Anti-HIV Activity of Isatin  $\beta$ -Thiosemicarbazone Derivatives", *Biorganic & Medicinal Chemistry Letters*, Vol.15, Issue 20, pp.4451-4455.
- Bellito, C., Gattegno, D., Bossa, M., Giuliani, A.M., 1976, "Conformational Studies of Some Potentially Bidantate Thiosemicarbazones and Related Complexes of Zinc(II)", *J.Chem. Soc., Dalton Trans*, pp.758-762.
- Bermejo, E., Castiñeiras, A., Garcia-Santoz, I., West, D.X., 2004, "Structural and Coordinative Variability in Zinc(II), Cadmium(II) and Mercury(II) Complexes of 2-Pyridineformamide 3-Hexamethyleneiminylthiosemicarbazone", *Z.Anorg. Allg. Chem.*, Vol.630, pp.1096-1109.
- Borges, R.H.U., Paniago, E., Beraldo, H., 1997, "Equilibrium and Kinetic Studies of Iron(II) and Iron(III) Complexes of Some  $\alpha$ (N)-heterocyclic Thiosemicarbazones Reduction of the Iron(III) Complexes of 2-formylpyridine Thiosemicarbazone and 2-acetylpyridine Thiosemicarbazone by Cellular Thiol-like Reducing Agents", *Journal of Inorganic Biochemistry*, Vol.65, Issue 4, pp.267-275.
- Burits, M., Bucar, F., 2000, "Antioksidant Activity of Nigella Sativa Essential Oil" *Phytother Res.*, Vol.14, pp.323-328.
- Cardia, M.C., Begola, M., Deloglu, A., Maccioni, E., Plumitallo, A., 2000, "Synthesis and Antimicrobial Activity of Novel Arylideneiso-thiosemicarbazones", *II Farmaco*, Vol.55, pp.93-98.
- Casas, J.S., Castiñeiras, A., Rodríguez-Argüelles, M.C., Sánchez, A., Sordo J., Vázquez-López, A., Vázquez-López, E.M., 2000, "Diorganotin(IV) Complexes of Imidazole-2-carbaldehyde thiosemicarbazone ( $H_2ImTSC$ ). The Crystal and Molecular Structures of the "Free" Ligand and of  $[SnMe_2(ImTSC)]$ ", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, pp.2267-2272.
- Cocco, M.T., Congiu, C., Onnis, V., Pellerano, M.L., De Logu, A., 2002, "Synthesis and Antimycobacterial Activity of New S-Alkylisothiosemicarbazone Derivatives", *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, Vol.10, 501-506.
- De Logu, A., Saddi, M., Onnis, V., Sanna, C., Congiu, C., Borgna, R., Cocco, M.T., 2005, "In Vitro Antimycobacterial Activity of Newly Synthesised S-Alkylisothiosemicarbazone Derivatives and Synergistic Interactions in Combination

- With Rifamycins Against Mycobacterium Avium”, International Journal of Antimicrobial Agents Vol.26, pp.28-32.
- Demertzi, D.K., Gangadharmath, U., Demertzis, M.A., Sanakis, Y., 2005 “Crystal Structure and Spectral Studies of a Novel Manganese(II) Complexes of 4-phenyl-2-acetyl Pyridine Thiosemicarbazone: Extended Network of [Mn(Ac4Ph)] via Hydrogen Bond Linkages and  $\pi$ - $\pi$  Interaction”, Inorganic Chemistry Communication, Vol.8, pp.619-622.
- Demertzi, D.K., Yadav, P.,N., Wiecek, J., Skoulia, S., Varadinova, T., Demertzi, M.A., 2006, “Zinc(II) Complexes Derived from Pyridine-2-carbaldehyde Thiosemicarbazone and (1E)-1-pyridin-2-ylethan-1-one Thiosemicarbazone. Synthesis, Crystal Structure and Antiproliferative Activity of Zinc(II) Complexes”, Journal of Inorganic Biochemistry, Vol.100, pp.2558-1567.
- Demertzi, D.K., Galani, A., Kourkoumelis, N., Miller, J.R., Demertzi, M.A., 2007, “Synthesis, Characterization, Crystal Structure and Antiproliferative Activity of Platinum(II) Complexes With 2-acetylpyridine-4-cyclohexyl-thiosemicarbazone”, Polyhedron, Vol.26(12), pp.2871-2879.
- Dutta, S., Basuli, F., Lee, G., Bhattacharya, S., 2002, “Synthesis, Structure and Redox Properties of Some Thiosemicarbazone Complexes of Rhodium, New. J. Chem., Vol.26, pp.1607-1612.
- Dvorkin, A.A., Gifeysmann, T.S., Simanov, Y.A., Andronati, S.A., Pavlovskiy, V.I., Yavorskiy, A.S., 1987, “Prostranstvennoe stroenie 4-Feniltiosemikarbazanov 5-Zamestennlyh-2-aminobenzofenov”, Geol.Xim&Biol.Nauka., Vol.11, pp.35-38.
- El-shafei, A., Mors, M.A., El-asmy, A.A., 1987, “Studies of Bivalent Metal Complexes of p-Chloro-&p-Methoxy-benzylidene-4-Phenyl thiosemicarbazone ”, Indian J. Chem., Vol.26A, pp.766-769.
- Erdik, E., 1993, “Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler”, Gazi Büro Kitapevi, Ankara.
- Funnis, B.S., Hannaford, A.J., Smith, P.W.G., Tatchell, A.R., 1989, Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, 5th Ed., John Wiley and Sons Inc., New York, p.1258.
- Gamez, P., de Hoog, P., Lutz, M., Driessen, W.L., Spek, A.L., Reedijk, J., 2003, “The New Multi-Directional Polydentate Ligand 2,4,6-(di-pyridin-2-yl-amino)-

- [1,3,5]Triazine (dpyatriz) Can Discriminate Between Zn(II) and Co(II) Nitrate”, *Polyhedron*, Vol. 22, pp.205-210.
- Genel, A.Y., 1999, “Bazı S-Alkil ve S-Aril Isotiyosemikarbazonların  $d^{5-10}$  Metal İyonları ile Verdiği Komplekslerin Spektroskopik Yöntemle İncelenmesi”, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Genova, P., Varadinova, T., Matesanz, A.L., Marinova, D., Souza, P., 2004, “Toxic Effect of Bis (Thiosemicarbazone) Compound and Its Palladium(II) Complexes on Herpes Simplex Virus Growth”, *Toxicology and Applied Pharmacology*, Vol.197(2), pp.107-112.
- Gerbeleu, N.V., Arion, V.B., Leovac, V.M., Simonov, Yu.A., Dvorkin, A.A., Bourosh, P.N., 1992, “Transition Metal Complexes With the Thiosemicarbazide-based Ligands. Part XV. Template Synthesis and Structure of Nickel(II) and Copper(II) Complexes With Quadridentate N1, N4-asymmetric Isothiosemicarbazide”, *J. Serb. Chem. Soc.*, Vol. 57, pp.761-768.
- Giles, F.J.M.D., 2002, “Novel Agents for Therapy of Acute Leukaemia”, *Current Opinion in Oncology*, Vol.14(1), pp.3-9.
- Goher, M.A.S, Abu-Youssef, M.A.M., Mautner, F.A., 1996, "Synthesis, Spectral and Structural Characterization of a Monomeric Chloro Complex of Zinc(II) with Picolinic Acid;  $[Zn(C_5H_4NCO_2H)(C_5H_4NCO_2)Cl]$ ." *Polyhedron*, Vol.15, pp.453-457.
- González-Duarte, P., March, R., Pons, J., Clegg, W., Cucurull-Sánchez, L., Alvarez-Larena, A., Piniella, J.F., 1996, “Synthesis and X-ray Structure of Zinc(II) Derivatives of Esters of 2-pyridinecarboxylic Acid”, *Polyhedron*, Vol.15, pp.2747-2754.
- Gradinaru, J., Forni, A., Druta, V., Quici, S., Britchi, A., Deleanu, C., Gerbeleu, N., 2002, “Ni(II) Complexes with  $[N_3O]$  Schiff Base Ligands Bearing S-Methylisothiosemicarbazide Unit: Design, Synthesis and Structure”, *Inorganica Chimica Acta*, Vol.00, pp.1-13.
- Gündüz, T., 2002, “İnstrümental Analiz”, Gazi Kitabevi, 6.Baskı, Ankara.
- Hu, W-X, Zhou, W., Xia, C., wen, X., 2006, “Synthesis and Anticancer Activity of Thiosemicarbazones”, *Biorganic&Medicinal Chemistry Letters*, Vol.16, pp.2213-2218.

- Iscan, G., Demirci, F., Krimer, N., Kürkçüoğlu, M., Baser, K.H.C., 2002, "Antimicrobial Screening Mentha Piperita Essential Oil", J. Agric. Food Chem., Vol.50, pp. 3943-3946.
- Karabatsos, G.J., Vane, F.M., Taller, R.A., His, N., 1964, "Structural Studies by Nuclear Magnetic Resonance Ring-Substituted Phenylhydrazones, Semicarbazones and Tiyosemicarbazones", J. A. Chem., Vol.86, pp.3351-3357.
- Kasuga, N.C., Sekino, K., Ishikawa, M., Honda, A., 2003, "Synthesis, Structural Characterization and Antimicrobial Activities of 12 Zinc (II) Complexes With Four Thiosemicarbazone and Semicarbazone Ligands", Journal of Inorganic Biochemistry, Vol.96, pp.298-310.
- Khariton, K.S., Ablov, A.V., Gerbelev, N.V., Revenko, M.D., 1974, "Mass-spectra of Oxovanadium(IV), Nickel and Copper(II) Coordination Compounds With Tetradental Ligands", Neorganicheskoı KHIMII, Vol.19(10), pp.2761-2768.
- Kızılcıklı, İ, Kurt, Y.D., Akkurt, B., Genel, A.Y., Birteksöz, S., Ülküseven, B., 2007, "Antimicrobial Activity of a Series of thiosemicarbazones and Their Zn<sup>II</sup> and Pd<sup>II</sup> Complexes", Folia Microbial, Vol.52(1), pp.15-25.
- Krishnakumar V., Seshadri, S., Muthunatsen, S., 2007, "Analysis Of Vibrational Spectra Of 5,6-dimethyl Benzimidazole Based On Density Functional Theory Calculations", Spectrochimica Acta Part A, Vol.68, pp. 811–816.
- Krishnakumar V., Ramasamy, R., 2005, "Scaled Quantum Chemical Studies Of The Structure and Vibrational Spectra of 2-(methylthio)benzimidazole", Spectrochimica Acta Part A, Vol.62, pp.570-577.
- Kurt, Y.D., 2003, "2-Amino-5-Klorobenzofenon Tiyosemikarbazon Türevlerinin Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kurt, Y., İlhan B., Ülküseven, B., 2005, "Benzofenon-S-Metil-İzotiyosemikarbazon Cu(II), Ni(II), Pd(II) Kompleksleri", II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, İstanbul, 17-19 Kasım, 632.
- Kurt, Y.D., Ülküseven, B., Güner, S., Köseoğlu, Y., 2007, "Copper(II) and Palladium(II) Complexes of 2-amino-5-chlorobenzophenone-S-methylthiosemicarbazones", Transition Metal Chemistry, Vol.32, pp.494-500.

- Matedsanz, A.I., Souza, P., 2007, "Palladium and Platinum 3,5-diacetyl-1,2,4-triazol bis(thiosemicarbazones): Chemistry, Cytotoxic Activity and Structure-Activity Relationships", *Journal of Inorganic Biochemistry*, Vol.101(2), pp.245-253.
- Mendes, I., C., Moreira, J.P., Mangrich, A.S., Balena, S.P., Rodrigues, B.L., Beraldo, H., 2007, "Coordination to Copper(II) Strongly Enhances the in vitro Antimicrobial activity of Pyridine-derived N(4)-tolyl Thiosemicarbazones", *Polyhedron*, Vol.26, pp.3263-3270.
- Mesut, Y., 2002, 2-Hidroksi-1-Naftaldehit Tiyosemikarbazon ve Bazı S-Alkil Esterlerinin Geçiş Metal Komplekslerinin Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Missbach, M., Jagher, B., Sigg, I., Nayeri, S., Carlberg, C., Wiesenberg, I., 1996, "Thiazolidine Diones, Specific Ligands of the Nuclear Receptor Retinoid Z Receptor Retinoid Acid Reseptor-Related Orphan Receptor alpha with Potent Antiarthritic Activity", *Journal of Biological Chemistry*, Vol.271(23), pp.13515-13522.
- Mishra, D., Naskar, S., Drew, M.G.B., Chattopadhyay, S.K., 2006, " Synthesis, Spectroscopic and Redox Properties of Some Ruthenium(II) Thiosemicarbazone Complexes: Structural Description of four These Complexes", *Inorganic Chimica Acta*, Vol.359, pp.585-592.
- Moore, E. C., Zedeck, M.S., Agrawal K.C., Sartorelli, A.C., 1970, "Inhibition of Ribonucleoside Reductase by 1-formylisoquinoline Thiosemicarbazone and Related Compounds", *Biochemistry*, vol.9, pp.4992-4998.
- Neto, J.L., Lima,G.M., Beraldo, H., 2006, "Platinum and Palladium Complexes of Thiosemicarbazones Derived of 2-acetylthiophene: Synthesis and Spectral Studies", *Spectrochimica Acta, Part A*, pp.669-672.
- Padhye, S., Kauffman, G.B., 1985, "Transition Metal Complexes of Semicarbazones and Thiosemicarbazones", *Coord. Chem. Reviews*, Vol.63, pp.127-160.
- Pal, I., Basuli, F., Bhattacharya, S., 2002, "Thiosemicarbazone Complexes of the Platinum Metals. A Story of Variable Coordination Modes", *Prc. Indian Acad. Sci.(Chem Sci.)*, Vol.114, pp.255-268.

- Pal, S., barik, A.K., Aich, P., Peng, S.M, Lee, G.H., Kar,S.K., 2007, "X-Ray Structure of Iron(III) and Co(III) Complexes Containing 2-S-Methyl-6-Methyl-4-Formyl Pyrimidine-N(4)-Ethylthiosemicarbazone", *Struct. Chem.*, Vol.18, pp.149-155.
- Peterson, J.C., Westfield, N.J., 1953, "Preparation of Thiosemicarbazide", United States Patent Office, 2,646,447.
- Pons, J., March, R., Rius, J., Ros, J., 2004, "Zinc Complexes of 6-Methyl-2 Pyridinecarboxylic Acid. Crystal Structure of  $[\text{Zn}(\text{MeC}_5\text{H}_3\text{NCOO})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ", *Inorganica Chimica Acta*, Vol.357, pp.3789-3792.
- Qu, J.Q., Sun, G.C., Wang, L.F., Qu, L., 2006, "Synthesis, Characterization and Biological Activities of Some Transition Metal(II) Complexes With The Thiosemicarbazone Derived from 4-[-1-(4-methylphenylsulfonyl)-1H-indol-3-yl]but-3-en-2-one", *Chemical Papers-Chemicle Zvesti*, Vol.60(3), pp.214-219.
- Quenelle, D.C., Keith, K.A., Kern, E.R., 2006, "In Vitro and in Vivo Evaluation of Isatin- $\beta$ -Thiosemicarbazone and Marboran Against Vaccina and Cowpox Virus Infections", *Antiviral Research*, Vol.71, pp.24-30.
- Quiroga, A.G., Perez, J.M., Alonso, C., Navarro-Ranninger, C., 1998, "DNA Binding and In Vitro Antileukemic Activity of Dimeric and Tetrameric Platinated Complexes Derived From p-isopropylbenzaldehyde Thiosemicarbazone", *Applied Organometallic Chemistry*, Vol.12(12), pp.809-813.
- Rabiger, D.J., Joullie, M.M., 1964, "The Ionization Constans, Ultraviolet and Infrared Spectra of Some Substituted Benzimidazoles", *The Journal of Organic Chemistry*, Vol.29, p.476.
- Rapheal, P.F., Monaj, E., Kurup, M.R.P., 2007, "Copper (II) Complexes of N(4)-Substitued Thiosemicarbazone Derived From Pyridine-2-carbaldehyde: Crystal Structure of a Binuclear Complexes", *Polyhedron*, Vol.26, pp.818-828.
- Rebolledo, A.P., de Lima, G.M., Gmbi, L.N., Speziali, N.L., Maia, D.F., Pinheiro, C.B., Ardisson, J.D., Cortes, M.E., Beraldo, H., 2003, "Tin(IV) Complexes of 2-benzoylpyridineN(4)-phenyl-thiosemicarbazone: Spectral Characterization, Structural Studies and Antifungal Activity", *Applied Organometallic Chemistry*, Vol.17, pp.945-951.
- Rodriguez-Arguelles, M.R., Lopez-Silva, E., Sanmartin J., Bacchi, A., Pelizzi, C., Zani, F., 2004, "Cobalt and Nickel Complexes of Versalite Imidazole-2 and Pyrrole-2-

- carbaldehyde Thiosemicarbazones. Synthesis, Characterisation and Antimicrobial Activity”, *Inorganica Chimica Acta*, Vol.357, pp.2543-2552.
- Rodriguez-Argüelles, M.R., Silva, E.C.L., Sanmartin, J., Pelagatti, P., Zani, F., 2005, “Copper Complexes of Imidazole-2-, Pyrole-2- and Indol-3-carbaldehyde Thiosemicarbazones: Inhibitory Activity Against Fungi and Bacteria”, *Journal of Inorganic Biochemistry*, Vol.99, pp.2231-2239.
- Sadler, P.W., 1961, “Hydrogen Bonding in Some Thiosemikarbazones and Thioamides, *J. Chem. Soc.*, Vol.1, pp.958-961.
- Saha, N.C., Butcher, R.J., Chaudhuri, S., Saha, Nityananda, 2003, “Synthesis and Spectroscopic Characterization of Cobalt (III) and Nickel (II) Complexes With 5-methyl-3-formylpyrazole-N(4)-dibutyl Thiosemicarbazone (HMPzNBu<sub>2</sub>): X-ray Crystallography of Co(MPzNBu<sub>2</sub>) NO<sub>3</sub>. H<sub>2</sub>O (I) and [Ni (HMPzNBu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (II)”, *Polyhedron*, Vol.22, pp.383-390.
- Sarı, M., Poyraz, M., Demirayak, Ş., Büyükgüngör, O., 2005, “Crystal Structure of [1-(1H-Benzimidazol-2-yl)-ethanonethiosemicarbazones]<sub>2</sub>Nickel, [C<sub>20</sub>N<sub>22</sub>N<sub>10</sub>S<sub>2</sub>Ni]”, *The Japan Society for Analytical Science, X-ray, Structure Analysis Online*, Vol.21, pp.183-184.
- Sau, D.K., Butcher, R.J., Chaudhuri, S., Saha, N., 2003, “Spectroscopic, Structural and Antibacterial Properties of Copper(II) Complexes with Biorelevant 5-methyl-3-formylpyrazole N(4)-benzyl-N(4)-methylthiosemicarbazone”, *Molecular and Cellular Biochemistry*, Vol.253, pp.21-29.
- Sharma, S., Athar, F., Maurya, M.R., Azam, A., 2005, “Copper(II) Complexes With Substituted Thiosemicarbazones of Thiophene-2-carboxaldehyde: Synthesis, Characterization and Antiamoebic Activity Against *E. Histolytica*”, *European Journal of Medicinal Chemistry*, Vol.40, pp. 1414-1419.
- Singh, S., Bharti, N., Naqvi, F., Azam, A., 2004, “Synthesis, Characterization and in vitro Antiamoebic Activity of 5-nitrothiophene-2carboxaldehyde Thiosemicarbazones and their Palladium(II) and Ruthenium(II) Complexes”, *Medical Chemistry*, Vol.39, pp.459-465.
- Souza, P., Sanchez-Kaiser, F. Ve Masaguer, R.J. ve Arquero, A., 1987, “Complexes of Chromium(III), Cobalt(II) and Copper(II) with Sulphur or Oxygen and Nitrogen Donors”, *Transition Met. Chem.*, Vol.12, pp.128-130.

- Souza, G.F., West, D.X., Brown, C.A., Swearing, J.K., Martinez, J.V., Tascano, R.A., Ortega, S.H., Homer, M., Bortoluzzi, A.J., 2000, "Structural and Spectral Studies Of A Heterocyclic N(4)-Substitued Bis(thiosemicarbazone), H<sub>2</sub>2,6AcheximPH<sub>2</sub>O, Its Heptacoordinated Tin(IV) Complexes [Bu<sub>2</sub>Sn(2,6Achexim)], And Its Binuclear Zinc(II) Complexes [Zn(2,6 Achexim)]<sub>2</sub>, Polyhedron, Vol.19, p. 841.
- Sreekanth, A., Fun, H.K., Kurup, M.R.P., 2005, "Structural and Spectral Studies of an Iron(III) complexes [Fe(Pranthas)<sub>2</sub>][FeCl<sub>4</sub>] Derived From 2-Acetylpyridine-N(4)-(butane-1,4-diyl) Thiosemicarbazone (HPranthas)", Journal of Molecular Structure, Vol.737, pp.61-67.
- Sundaraganesan, N., Ilakiamani, S., Subramani, P., Joshua, B.D., 2007, "Comparison of Experimental and ab initio HF and DFT Vibrational Spectra of Benzimidazole", Spectrochimica Acta Part A, vol.67, pp. 628–635.
- Szecsényi, K.M., Leovac, V.M., Ivegés E.Z., Arman, L., Kovacs A., Pokol, G., Gal, S., 1997, "Transation Metal Complexes With Thiosemicarbazide-Based Ligands. Part 30 Synthesis, Characterization and Thermal Decomposition of Mo(V, VI) Complexes With Salicylaldehyde S-Metthylisothiosemicarbazone", Thermochimica Acta, Vol.291, pp.101-108.
- Tian, Y., Yu, W.T., Zhao, C.Y., Jiang, M.H., Cai, Z.G., Fun, H.K., 2002, "Structural Characterization and Second-Order Optical Properties of Zinc Halide Thiosemicarbazone Complexes", Polyhedron, Vol.21, pp.1217-1222.
- Uhlenbrock, S., Wegner, R., Krebs, B., 1996, "Syntheses and Characterisation of Novel Tri- and Hexanuclear Zinc Complexes With Biomimetic Chelate Ligands", J. Chem. Soc. Dalton Trans.,3731.
- Waisser, K., Heinisch, L., Slosarek, M., Janota, J., 2005, " New Antimicrobial S-Alkylisothiosemicarbazone", Folia Microbiologica, Vol.50(6), pp.479-481.
- West, D.X., Liberta, A.E., Padhye, S.B., Chikate, R.C., Sonawane, P.B., Kumbhar, A.S., Yerande, R.G., 1993, "Thiosemicarbazone Complexes of Copper(II): Structural and Biological Studies", Coord. Chem. Rev., Vol:123, pp.49-71.
- West, D.X., Swearingen, J.K., Martinez, J.V., Ortega S.H., El-Sawaf, A.K., Van Meurs, F., Castinerias, A., Garcia, I., Bermejo, E., 1999, " Spectral and Structural Studies of 2-Pyridinrformamide-N(4)-Methyltihosemicarbazone, Polyhedron, Vol.18, pp.2919-2929.

- Wilson, B.A., Ventkatraman, R., Whitakeri, C., Tillison, Q., 2005, "Synthesis and Structure-Activity Correlation Studies of Metal Complexes of  $\alpha$ -N-heterocyclic Carboxaldehyde Thiosemicarbazone in *Shewanella Oneidensis*", Int. J. Environ. Res. Public Health, Vol.2(1), pp.170-174.
- Yamazaki, C., 1975, "The Structure of Isothiosemicarbazones", Can. J. Chem./Rev. Can Chim., Vol.53(4), pp.610-615.
- Yıldız, M., Dulger, B., Koyuncu, S.Y., Yapici, B.M., 2004, "Synthesis and Antimicrobial Activity of Bis(imido) Schiff bases Derived From Thiosemicarbazide With Some 2-hydroxyaldehydes and Metal Complexes", Journal of the Indian Chemical Society, Vol.81(1).

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

|              |                |
|--------------|----------------|
| Adı Soyadı   | Ayşe GÜNEY     |
| Doğum Yeri   | Afyonkarahisar |
| Doğum Tarihi | 25.09.1980     |
| Medeni Hali  | Bekar          |
| Yabancı Dili | İngilizce      |

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

|        |                                                                                         |
|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| Lise   | Karşıyaka Anadolu Lisesi / İzmir (1996-1999)                                            |
| Lisans | Dokuz Eylül Üniversitesi, Buca Eğitim Fakültesi, Kimya Öğretmenliği / İzmir (1999-2004) |

### Tez Süresince Yapılan Çalışmalarla İlgili Yayınlar

#### Poster ve Bildiriler

1. Mehmet POYRAZ, Sabri ÇEVİK, İbrahim KOPAN, Ayşe GÜNEY, Musa SARI  
[1-(H-Benzoimidazol-2-yl)-Ethanone Tiyosemikarbazone] Ligantının Metal Komplekslerinin Eldesi, Karakterizasyonu”, XX.Ulusal Kimya Kongresi, 4-8 Eylül 2006, Kayseri / Türkiye

#### Uluslar arası Dergilerde Basılan Makaleler

1. Mehmet POYRAZ, Musa SARI, Ayşe GÜNEY, Fatih DEMİRCİ, Seref DEMİRCİ, Ertan ŞAHİN, 2008, “Synthesis, Characterisation and Antimicrobial activity of New Zn(II) complex with 1-(1H-Benzoimidazol-2-yl)-ethanone thiosemicarbazone”, J. Coordination Chem. (Kabul edildi)

#### Diğer Konularla İlgili Yayınlar (Poster)

1. Mehmet POYRAZ, Ayşe GÜNEY  
“Altı Çekirdekli Mangan Oksit Komplekslerinin Sentezi ve Kristal Yapılarının Açıklanması”, 1. Anorganik Günleri, 20-23 Nisan 2007, Adana / Türkiye