

T.C.
MERSİN ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEMEL ECZACILIK BİLİMLERİ (GENEL KİMYA)
ANABİLİM DALI

**ÇEŞİTLİ TIYOÜRE TÜREVLERİNİN
GEÇİŞ GRUBU METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZLENMESİ ve KARAKTERİZASYONU**

Cemal Koray ÖZER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN

Doç. Dr. Hakan ARSLAN

Tez No:.....106.....

MERSİN-2008

T.C.
MERSİN ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEMEL ECZACILIK BİLİMLERİ (GENEL KİMYA)
ANABİLİM DALI

**ÇEŞİTLİ TIYOÜRE TÜREVLERİNİN
GEÇİŞ GRUBU METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZLENMESİ ve KARAKTERİZASYONU**

Cemal Koray ÖZER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN

Doç. Dr. Hakan ARSLAN

Bu tez, Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından
BAP-SBE TB (CKÖ) 2007-1 YL no'lu proje olarak desteklenmiştir.

Tez No:.....106.....

MERSİN-2008

Mersin Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü

Temel Eczacılık Bilimleri (Genel Kimya) Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı Çerçevesinde yürütülmüş olan “Çeşitli tiyoüre türevlerinin geçiş grubu metal komplekslerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu” başlıklı çalışma, jürimiz tarafından Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Savunma Tarihi: 16/01/2008



Prof.Dr. Nevzat KÜLCÜ
Mersin Üniversitesi
Jüri Başkanı



Doç.Dr. Hakan ARSLAN
Mersin Üniversitesi
Jüri Üyesi



Yrd.Doç.Dr. Nazlı Dinçer KAYA
Mersin Üniversitesi
Jüri Üyesi

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunun 23/01/2008 tarih ve ...2008/31...sayılı kararı ile kabul edilmiştir.


Doç.Dr. Ülkü ÇÖMLEKÇOĞLU
Enstitü Müdürü
İmza müdürü



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım süresince her türlü desteği gördüğüm danışmanım Doç. Dr. Hakan ARSLAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Lisans ve yüksek lisans eğitimimde hiçbir desteğini ve deneyimini esirgemeyen, değerli hocam Prof.Dr. Nevzat KÜLCÜ'ye çok teşekkür ederim.

X-ışını tek kristal kırınım ölçümlerinin yapılmasında; Clemson Üniversitesi-USA, Moleküler Yapı Merkezi Müdürü, Prof.Dr. Don VanDerveer'e ve ¹H-NMR spektroskopisi ölçümlerinin yapılmasında; İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof.Dr. İsmail Özdemir'e katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca her zaman, maddi ve manevi destek veren aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ	5
2.1 Tiyoüre Türevi Bileşiklerin Genel Özellikleri	5
2.2 Tiyoüre Bileşiklerinin Kullanım Alanları	7
2.3 Tiyoüre Türevlerinin Sentez Yöntemleri	8
2.4 Kaynakların Kronolojik Sıralaması	10
3. GEREÇ VE YÖNTEMLER	19
3.1 GEREÇLER	19
3.1.1 Kullanılan Kimyasallar Maddeler	19
3.1.2 Kullanılan Cihazlar	20
3.2 YÖNTEM	21
3.2.1 Ligand Sentezi	21
3.2.2 Metal Komplekslerinin Sentezi	23
3.2.3 Ligand ve Metal Komplekslerinin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler	23
4. BULGULAR	24
4.1 Sentez	24
4.1.1 <i>N</i> -(dietilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamid	24
4.1.2 <i>N</i> -(di- <i>n</i> -propilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamid	24

4.1.3 <i>N</i> -(di- <i>n</i> -bütülkarbamotiyoil)sikloheksankarboksamid	25
4.1.4 <i>N</i> -(difenilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksamid	25
4.1.5 <i>N</i> -(morfolin-4-karbonotiyoil)sikloheksankarboksamid	25
4.1.6 <i>Bis</i> [<i>N</i> -(dietilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksamido]nikel(II)	25
4.1.7 <i>Bis</i> [<i>N</i> -(di- <i>n</i> -propilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksamido]nikel(II)	26
4.1.8 <i>Bis</i> [<i>N</i> -(di- <i>n</i> -bütülkarbamotiyoil)sikloheksankarboksamido]nikel(II)	26
4.1.9 <i>Bis</i> [<i>N</i> -(difenilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksamido]nikel(II)	26
4.1.10 <i>Bis</i> [<i>N</i> -(morfolin-4-karbonotiyoil)sikloheksankarboksamido]nikel(II)	26
4.1.11 <i>Bis</i> [<i>N</i> -(dietilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksamido]bakır(II)	27
4.1.12 <i>Bis</i> [<i>N</i> -(di- <i>n</i> -propilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksamido]bakır(II)	27
4.1.13 <i>Bis</i> [<i>N</i> -(di- <i>n</i> -bütülkarbamotiyoil)sikloheksankarboksamido]bakır(II)	27
4.1.14 <i>Bis</i> [<i>N</i> -(difenilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksamido]bakır(II)	27
4.1.15 <i>Bis</i> [<i>N</i> -(morfolin-4-karbonotiyoil)sikloheksankarboksamido]bakır(II)	27
4.2 Kristallografik Bulgular	28
5. TARTIŞMA	33
6. SONUÇ ve ÖNERİLER	38
KAYNAKLAR	40
ÖZGEÇMİŞ	46

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Tiyöüre bileşiği	2
Şekil 2.1 <i>N,N</i> -dialkil- <i>N'</i> -benzoiltiyöüre türevleri	6
Şekil 2.2 <i>N,N</i> -dialkiltiyokarboniklorürün sentezi	8
Şekil 2.3 <i>N,N</i> -dialkil- <i>N'</i> -tiyobenzoiltiyöüre sentezi	8
Şekil 2.4 <i>N,N</i> -dialkil- <i>N'</i> -tiyobenzoiltiyöüre sentezi	9
Şekil 2.5 <i>N</i> -benzoiltiyöüre sentezi	9
Şekil 2.6 Miquel'in, <i>N,N</i> -dialkil- <i>N'</i> -benzoiltiyöüre türevleri sentezi	9
Şekil 2.7 Douglass ve Dains metodu ile <i>N,N</i> -dialkil- <i>N'</i> -benzoiltiyöüre sentezi	10
Şekil 3.1 Sikloheksankarbonilizotiyosiyanat sentezi	21
Şekil 3.2 HL ¹ , HL ² , HL ³ , HL ⁴ ve HL ⁵ ligandlarının sentezi	22
Şekil 3.3 Sentezlenen kompleksler	23
Şekil 4.1 <i>N</i> -(dietilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamid ligandının kristal yapısı	28
Şekil 4.2 <i>N</i> -(morfolin-4-karbonotiyoil)sikloheksankarboksoamid ligandının kristal yapısı	29
Şekil 4.3 <i>Bis</i> (<i>N</i> -(morfolin-4-karbonotiyoil)sikloheksankarboksoamido)nikel(II) kompleksinin kristal yapısı	29
Şekil 4.4 <i>Bis</i> (<i>N</i> -(di- <i>n</i> -propilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamido)bakır(II) kompleksinin kristal yapısı	30
Şekil 5.1 <i>N</i> -(dietilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamid ligandı ve bu ligandın Ni ²⁺ ve Cu ²⁺ komplekslerine ait FT-IR spektrumu.	34
Şekil 5.2 HL ⁴ ligandının ¹ H-NMR spektrumu.	35
Şekil 5.3 [Ni(L ⁴) ₂] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.	36

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 Sentezlenen bazı ligand ve komplekslerin kristalografik verileri ve parametreleri	31
Çizelge 4.2 İncelenen bileşiklere ait bazı bağ uzunluk değerleri	32
Çizelge 4.3 İncelenen bileşiklere ait bazı bağ açısı değerleri	32
Çizelge 6.1 Sentezlenen tiyoüre türevleri ligandlar ve metal kompleksleri	38

SİMGELER ve KISALTMALAR

[HL¹]	: <i>N</i> -(dietilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksamid
[HL²]	: <i>N</i> -(di- <i>n</i> -propilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksamid
[HL³]	: <i>N</i> -(di- <i>n</i> -bütilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksamid
[HL⁴]	: <i>N</i> -(difenilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksamid
[HL⁵]	: <i>N</i> -(morfolin-4-karbonotiyoil)sikloheksankarboksamid
[Ni(L¹)₂]	: <i>Bis</i> [<i>N</i> -(dietilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksamido]nikel(II)
[Ni(L²)₂]	: <i>Bis</i> [<i>N</i> -(di- <i>n</i> -propilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksamido]nikel(II)
[Ni(L³)₂]	: <i>Bis</i> [<i>N</i> -(di- <i>n</i> -bütilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksamido]nikel(II)
[Ni(L⁴)₂]	: <i>Bis</i> [<i>N</i> -(difenilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksamido]nikel(II)
[Ni(L⁵)₂]	: <i>Bis</i> [<i>N</i> -(morfolin-4-karbonotiyoil)sikloheksankarboksamido]nikel(II)
[Cu(L¹)₂]	: <i>Bis</i> [<i>N</i> -(dietilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksamido]bakır(II)
[Cu(L²)₂]	: <i>Bis</i> [<i>N</i> -(di- <i>n</i> -propilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksamido]bakır(II)
[Cu(L³)₂]	: <i>Bis</i> [<i>N</i> -(di- <i>n</i> -bütilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksamido]bakır(II)
[Cu(L⁴)₂]	: <i>Bis</i> [<i>N</i> -(difenilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksamido]bakır(II)
[Cu(L⁵)₂]	: <i>Bis</i> [<i>N</i> -(morfolin-4-karbonotiyoil)sikloheksankarboksamido]bakır(II)
ppb	: Milyarda bir kısım
MA	: Molekül Ağırlığı
MS	: Kütle Spektroskopisi
DTA/ TG	: Diferansiyel Termal Analiz/ Termogravimetri
FT-IR	: Fourier Transformation Infrared Spektroskopisi
IR	: Infrared Spektroskopisi
XRD	: X-ışınları kırınımı
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
GC-MS	: Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi

ÖZET

Çeşitli Tiyoüre Türevlerinin Geçiş Grubu Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu

Bu tez çalışmasında, *N*-(dietilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamid, *N*-(di-*n*-propilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamid, *N*-(di-*n*-bütilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamid, *N*-(difenilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamid ve *N*-(morfolin-4-karbonotiyoil)sikloheksankarboksoamid ligandları ile bunların *bis*(*N*-(dietilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamido)nikel(II), *bis*(*N*-(di-*n*-propilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamido)nikel(II), *bis*(*N*-(di-*n*-bütilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamido)nikel(II), *bis*(*N*-(difenilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamido)nikel(II), *bis*(*N*-(morfolin-4-karbonotiyoil)sikloheksankarboksoamido)nikel(II), *bis*(*N*-(dietilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamido)bakır(II), *bis*(*N*-(di-*n*-propilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamido)bakır(II), *bis*(*N*-(di-*n*-bütilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamido)bakır(II), *bis*(*N*-(difenilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamido)bakır(II) ve *bis*(*N*-(morfolin-4-karbonotiyoil)sikloheksankarboksoamido)bakır(II) kompleksleri sentezlendi.

Sentezi yapılan ligand ve komplekslerin karakterizasyonları FT-IR, Elemental Analiz, ¹H-NMR yöntemleri ile aydınlatıldı. Ayrıca *N*-(dietilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamid, *N*-(morfolin-4-karbonotiyoil)sikloheksankarboksoamid ligandlarının ve *bis*(*N*-(di-*n*-propilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamido)bakır(II) ve *bis*(*N*-(morfolin-4-karbonotiyoil)sikloheksankarboksoamido)nikel(II) komplekslerinin kristal yapıları ise X-ışınları tek kristal kırınım yöntemi ile aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Tiyoüre, Sikloheksankarboksoamid, Sikloheksan, Nikel kompleksi, Bakır kompleksi, X-ışınları tek kristal kırınımı.

ABSTRACT

Synthesis and Characterization of the Transition Group Metal Complexes of the Various Thiourea Derivatives

In this thesis study, *N*-(diethylcarbamothioyl)cyclohexanecarboxamide, *N*-(di-*n*-propylcarbamothioyl)cyclohexanecarboxamide, *N*-(di-*n*-buthylcarbamothioyl)cyclohexanecarboxamide and *N*-(diphenylcarbamothioyl)cyclohexanecarboxamide, *N*-(morpholine-4-carbonothioyl)cyclohexanecarboxamide ligands and their complexes which are *bis*(*N*-(diethylcarbamothioyl)cyclohexanecarboxamido)nickel(II), *bis*(*N*-(di-*n*-propylcarbamothioyl)cyclohexanecarboxamido)nickel(II), *bis*(*N*-(di-*n*-buthylcarbamothioyl)cyclohexanecarboxamido)nickel(II), *bis*(*N*-(diphenyl carbamothioyl)cyclohexanecarboxamido)nickel(II), *bis*(*N*-(morpholine-4-carbonothioyl)cyclohexanecarboxamido)nickel(II), *bis*(*N*-(diethylcarbamothioyl)cyclohexanecarboxamido)copper(II), *bis*(*N*-(di-*n*-propylcarbamothioyl)cyclohexanecarboxamido)copper(II), *bis*(*N*-(di-*n*-buthylcarbamothioyl)cyclohexanecarboxamido)copper(II), *bis*(*N*-(diphenylcarbamothioyl)cyclohexanecarboxamido)copper(II) and *bis*(*N*-(morpholine-4-carbonothioyl)cyclohexanecarboxamido)copper(II) complexes, were synthesized.

Synthesized compounds characterized by using elemental analysis, FT-IR spectroscopy and ¹H-NMR spectroscopy techniques. In addition, the crystal structure of *N*-(diethylcarbamothioyl)cyclohexanecarboxamide, *N*-(morpholine-4-carbonothioyl)cyclohexanecarboxamide, *bis*(*N*-(morpholine-4-carbonothioyl)cyclohexanecarboxamido)nickel(II), and *bis*(*N*-(di-*n*-propylcarbamothioyl)cyclohexanecarboxamido)copper(II) clarified by the X-ray single crystal diffraction technique.

Key Words: Thiourea, Cyclohexanecarboxamide, Cyclohexane, Nickel complex, Copper complex, X-ray single crystal diffraction.

1. GİRİŞ

Bir metal katyonunun, inorganik iyonlarla veya organik iyonlarla verdiği katılma reaksiyonlarının sonucu elde edilen ürünlere koordinasyon bileşiği, bu bileşiği inceleyen bilim dalına da koordinasyon kimyası denir. Koordinasyon bileşikleri, organik ve inorganik kimyanın kaynaşmasını sağlamış ve hem organik kimyada hem de inorganik kimyada bu bileşikler ile ilgili birçok araştırmalar yapılmıştır ve halen de yapılmaktadır. Koordinasyon bileşiğinde katyon ve merkez atomuna bağlı olan yüklü ve yüksüz gruplara ligand denilmektedir ve kimya bilimin de ligandların geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerin yapı ve özellikleri gün geçtikçe daha da önem kazanmaktadır (1, 2).

Elektron alıcı bir metal katyonu ile elektron verici bir grup veya molekülün koordinasyonu ile meydana gelen komplekslerin, fiziksel ve kimyasal özellikleri (renkleri, iletkenlikleri ve redoks özellikleri) kendini oluşturan metal katyonu ve ligandlardan tamamen farklıdır. Ayrıca, bir kompleksin oluşumu normal şartlar altında gerçekleşmeli ve hem merkez atomu hemde kompleksi sulu ortamda kararlı olmalıdır (3).

Koordinasyon bileşiklerinin yapı tayininde kullanılan başlıca yöntemler ise X-ışınları kristalografisi, NMR, Kütle, IR, Fotoelektron, UV spektroskopileri ve magnetik süsebtibilite ölçüm teknikleri olarak sıralanabilir (1).

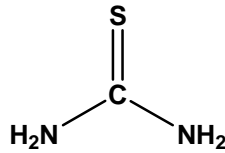
Komplekslerinin kullanım alanları ise şöyle sıralanabilir:

- ❖ Analitik kimyada, metal kompleksleri kalitatif ve kantitatif analizlerde kullanılmaktadır. Örneğin; dimetilglioksim +2 yüklü katyonlarının analizinde kullanılan bir bileşiktir (3).
- ❖ Biyolojik ve farmakolojik önemi, canlı yapısında yer alan bazı kompleks bileşiklerden kaynaklanmaktadır. Örneğin; insanda, kana kırmızı rengini

veren protein molekülü olan hemoglobin, insanlar için önemli olan B vitamini ve bitkilere yeşil rengini ve büyümesini sağlayan klorofil birer kompleks bileşiklerdir. Ayrıca insan vücudunda bulunan böbrek taşları çok kararlı bir kompleks olan kalsiyum oksalattır. Farmakoloji de ağır metal (Civa, arsenik, antimon, bizmut, krom ve nikel) zehirlenmelerinde 2,3-dimerkaptopropanol bileşiği kullanılır ve ağır metaller ile kompleks oluşturarak ağır metallerin vücuttan atılmasını hızlandırır (3).

- ❖ Son zamanlarda, bazı koordinasyon bileşiklerinin kanser araştırmalarında antitümör etkilerinin bulunduğu tespit edilmiştir (3).
- ❖ Koordinasyon bileşikleri endüstride suya sertlik veren metal katyonlarının (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} ve Mn^{2+}) uzaklaştırılmasında, bazı alaşım ve çeliklerdeki metallerin kantitatif ve kalitatif analizinde, ilaç kimyasında ve endüstride boyar madde olarak kullanılması nedeniyle yüksek üretim hacmine sahiptir. Endüstride koordinasyon bileşiklerinin geniş kullanıma sahip olması nedeniyle koordinasyon bileşikleri üzerine yapılan çalışmalar her geçen gün artmaktadır ve yeni yöntemler geliştirilerek veya var olan yöntemler ile yeni koordinasyon bileşikleri sentezleri yapılmaktadır (3-5).

Tiyöre 172 °C'de eriyen, rombik prizmalar oluşturan, suda kolaylıkla çözünen, tadı acı olan ve renksiz bir maddedir (Şekil 1.1) (6).



Şekil 1.1 Tiyöre bileşiği.

Tiyöre, üredeki oksijenin kükürt ile yer değiştirmesi ile elde edilir. Diğer bir yöntemde, ürenin amonyumun rodanür ile birlikte ısıtılması ile tiyöre elde edilmesidir (6).

Tiyöüre bileşiklerinin sentezi Neucki'nin (7), 1873 yılında *N*-karbamotiyöoilasetamid'i sentezi ile başlamıştır. Günümüze kadar, birçok tiyöüre türevleri ve tiyöüre türevlerine ait metal kompleksleri sentezlenmiş ve bu bileşiklerle ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Günümüzde de yeni tiyöüre türevleri sentezlenmekte ve literatüre kazandırılmaktadır.

Koordinasyon kimyasının gelişimi ile birlikte, tiyöüre bileşiklerinin koordinasyon kimyası üzerine çeşitli araştırmalar yapılmaya başlamıştır ve bu konudaki ilk araştırmayı, Kurnakow (8, 9), 1898 yılında yapmıştır. Bu araştırmayı, tiyöüre ve substitute grupların bağlı olduğu tiyöürelerin koordinasyon kimyalarının benzer olabileceği fikrinden yola çıkarak gerçekleştirmiştir. Günümüzde de tiyöüre kimyası gelişimine devam etmektedir ve inorganik kimya da önemli bir yere sahiptir.

Tiyöüre türevi ligandlarının geçiş metalleri ile koordinasyonu ise ilk kez 1975 yılında Beyler ve arkadaşları tarafından yapılan araştırmalar ile başlatılmıştır (10, 11). Tiyöüre ve türevleri, özellikle de açıl-tiyöüre bileşikleri özütleme, ayırma, ziraat, tıp ve analitik kimyada yaygın olarak kullanılmaktadır (12). Tiyöüre türevlerinin geniş bir kullanım alanına sahip olmasının yanında, kolay ve yüksek verimlerle iki basamakta sentezlenebilmesi en önemli özelliklerinden birisidir (13). Bu özelliklerinden ve geniş kullanım alanlarından dolayı her geçen gün yeni tiyöüre bileşikleri sentezlenmekte ve literatürdeki yerlerini almaktadır.

Bu tez çalışmasının amacı, literatürde yer almayan çeşitli tiyöüre türevi ligandları ile bu ligandların Ni^{2+} ve Cu^{2+} iyonları ile komplekslerini sentezlemek ve bileşiklerin yapılarının karakterize etmektir.

Bu amaca uygun olarak;

- *N*-(dietilkarbamotiyöoil)sikloheksankarboksamid, [HL¹],
- *N*-(di-*n*-propilkarbamotiyöoil)sikloheksankarboksamid, [HL²],
- *N*-(di-*n*-bütilkarbamotiyöoil)sikloheksankarboksamid, [HL³],
- *N*-(difenilkarbamotiyöoil)sikloheksankarboksamid, [HL⁴],
- *N*-(morfolin-4-karbonotiyöoil)sikloheksankarboksamid, [HL⁵],

ligandları ve bu ligandlara ait Ni²⁺ ve Cu²⁺ metal kompleksleri;

- *bis*(*N*-(dietilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamido)nikel(II) kompleksi, [Ni(L¹)₂],
 - *bis*(*N*-(di-*n*-propilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamido)nikel(II) kompleksi, [Ni(L²)₂],
 - *bis*(*N*-(di-*n*-bütilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamido)nikel(II) kompleksi, [Ni(L³)₂],
 - *bis*(*N*-(difenilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamido)nikel(II) kompleksi, [Ni(L⁴)₂],
 - *bis*(*N*-(morfolin-4-karbonotiyoil)sikloheksankarboksoamido)nikel(II) kompleksi, [Ni(L⁵)₂],
 - *bis*(*N*-(dietilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamido)bakır(II) kompleksi, [Cu(L¹)₂],
 - *bis*(*N*-(di-*n*-propilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamido)bakır(II) kompleksi, [Cu(L²)₂],
 - *bis*(*N*-(di-*n*-bütilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamido)bakır(II) kompleksi, [Cu(L³)₂],
 - *bis*(*N*-(difenilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamido)bakır(II) kompleksi, [Cu(L⁴)₂],
 - *bis*(*N*-(morfolin-4-karbonotiyoil)sikloheksankarboksoamido)bakır(II) kompleksi, [Cu(L⁵)₂],
- sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.

2. GENEL BİLGİ

2.1. Tiyöüre Türevi Bileşiklerin Genel Özellikleri

Tiyöüre türevi komplekslerinin, özütlenme ve çözünürlük gibi özellikleri, fonksiyonel gruplara (amin veya açıl/aril) bağlı olarak değiştirilebilmektedir. Metallerin, sıvı-sıvı özütlenme işlemlerinde bazı tiyöüre türevleri kullanılabilir. Çünkü, istenen özütlenme özelliğine sahip tiyöüre türevlerinin sentezi kolay ve maliyeti düşüktür. Tiyöüre türevleri, hidroliz ve yükseltgenmeye karşı dayanıklıdır, sulu ya da sulu asidik çözeltilerdeki çözünürlükleri düşüktür, kompleksleri pH değerine bağlı olarak asidik çözeltilerde oluşur (14).

Tiyöüre türevleri, kolay ve yüksek verimlerde iki basamakta sentezlenebilmesi en önemli özelliklerinden birisidir. Tiyöüre türevleri ağır metaller için seçici özellik gösterirler ve elektron verme özelliği yüksek üç atoma (N, O ve S) sahiptir (13).

Tiyöüre türevleri, monotiyo- β -diketonlar gibi dayanıklı, genellikle renkli, kristalin olarak elde edilebilen nötral kompleksler meydana getirirler ve kompleks kimyası ile yapısı monotiyo- β -diketonlara çok benzemektedir. Ancak tiyöüre türevleri, çeşitli sayıda ve daha fazla koordinasyon davranışı göstermektedir (13).

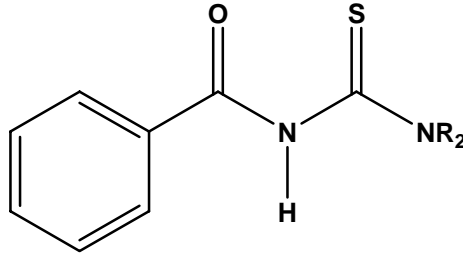
N,N-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre ligandı; potasyum tiyosiyanat, benzoilklorür ve ikincil aminler ya da alkil klorürler gibi kolay temin edilebilen bileşiklerle sentezlenebilmektedir (15). *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre ligandları, aromatik yapıdan ve şelat halkasındaki konjugasyondan dolayı metallerle oldukça kararlı kompleksler oluşturmaktadırlar (16).

Tiyöüre türevi komplekslerinin kararlılıklarını, elektron yoğunluğunu artırıcı yada azaltıcı etki gösteren grupların (alkil yada aril) bağlı olması etkilemektedir. Örneğin, moleküle bağlı alkil gruplarının sayısının artmasına bağlı olarak molekül

içindeki elektron yoğunluğu artar, N-H bağının asidikliği azalır ve ligandla metal arasında bağ yapma eğilimi artar. Elektron yoğunluğunu artıran etkiler kararlılık sabitini artırır ve kompleks oluşumunu daha düşük pH değerlerine kaydırır.

N-alkil-*N'*-açil(aril)tiyoüre ve *N,N*-alkil-*N'*-açil(aril)tiyoüre türevi ligandlar ile yapılan araştırmalar sonucunda: *N*-alkil-*N'*-açil(aril)tiyoüreler için C(O)NHC(S)NHR yapısındaki amidik grubun oksijen atomu ve C(S)NHR arasında intramoleküler hidrojen bağları sayesinde düzlemsel altı halkalı bir yapı olduğu bulunmuştur. *N,N*-alkil-*N'*-açil(aril)tiyoürelerde ise zıt bir davranış belirlenmiş ve oksijen ile kükürt atomu arasında birine zıt yönlerde bir bükülme gözlenmiştir (17-22).

N,N-dialkil-*N'*-benzoiltiyoüreler (Şekil 2.1) yükseltgenme kararlılıkları yüksektir ve organik çözücülerdeki çözeltileri de havanın yükseltgeyici etkisine karşı dayanıklıdır. Komplekslerin, alkil zincirlerinin artmasına bağlı olarak kararlılıkları artmaktadır (16).



Şekil 2.1 *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyoüre türevleri (R = Alkil).

N,N-dialkil-*N'*-benzoiltiyoüre ligandları geçiş metalleriyle kararlı ve nötral şelatlar oluşturmaktadır. Tiyoüre türevlerinin ligandları iki dişlidir ve oksijen ile kükürt atomları üzerinden metal atomunu koordine etmektedir. Tiyoüre türevleri; genellikle +2 yüklü metallerle kare düzlem (ML₂), +3 yüklü metallerle ise oktahedral (ML₃) yapıda kompleksler oluştururlar (13, 23).

N,N-dialkil-*N'*-benzoiltiyoüre türevlerinde, yapıda azota bağlı substituentlerin bileşiklerin doğası, geometrisi ve redoks davranışları üzerinde küçükte olsa bir etkiye

sahiptir. *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre türevlerinde, benzoil grubunun *meta*-, *orto*- ve *para*- konumundaki bir substituent, ligandın elektron dağılımını etkiler ve redoks davranışlarında büyük bir değişikliğe neden olur (24).

2.2. Tiyöüre Bileşiklerinin Kullanım Alanları

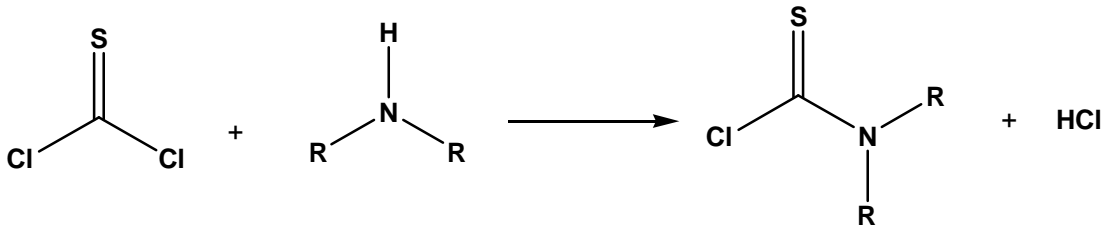
Tiyöüre türevlerinin kullanım alanları aşağıda verilmiştir.

- Bazı kanser türlerinin tedavisinde anti-tümör ajanları olarak kullanılmaktadırlar. *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre türevlerinin platin kompleksleri, kemoterapötik ilaç olarak kullanılan bir anti-tümör ajanıdır (25).
- Tiyöüre türevleri, antitiroid ilaçların içinde önemli bir yere sahiptir ve hipertiroidizm tedavisinde kullanılmaktadırlar. Antitiroid ilaçlarında kullanılan tiyöüre türevlerinden, başlıca iki tanesi propiltiourasil ve metimazoldur (26).
- Tıpta patolojik mantar ve mayalara karşı antifungal etkisi nedeniyle tedavi edici olarak kullanılmaktadır (27-29).
- Madencilikte çeşitli metallerin kazanılmasında siyanür ve tiyöüre liçi yüzyıllardır kullanılmaktadır. Bu yöntemler, cevherlerden altın ve gümüşün geri kazanılmasında uygulanmaktadır. Tiyöüre liçi, asidik ortamda altını çözmektedir ve tiyöüre liçinin bakır, arsenik veya antimona karşı duyarlı olmadığından dolayı bu mineralleri içeren cevherler de siyanürlemeyle altın kazanılmasında kullanılmaktadır (30, 31).
- *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre türevi ligandlar, çevre kirliliğine sebep olan metallerin nitel ve nicel analizlerinin yapılmasında kullanılmaktadır (14, 16).
- Çeşitli matrikslerde bulunan çok az miktardaki geçiş metallerinin, bu ligandlar vasıtasıyla çöktürülmesi ve zenginleştirilmesi çalışmalarında kullanılmaktadır. Özütleme yöntemi ile metaller zenginleştirildikten sonra ppb düzeyindeki

metaller dahi belirlenebilmektedir. Özütlenen metal komplekslerinin, uygun pH değerlerinde kromatografik yöntemlerle birbirlerinden ayrıştırılabilmektedir (14, 16, 32).

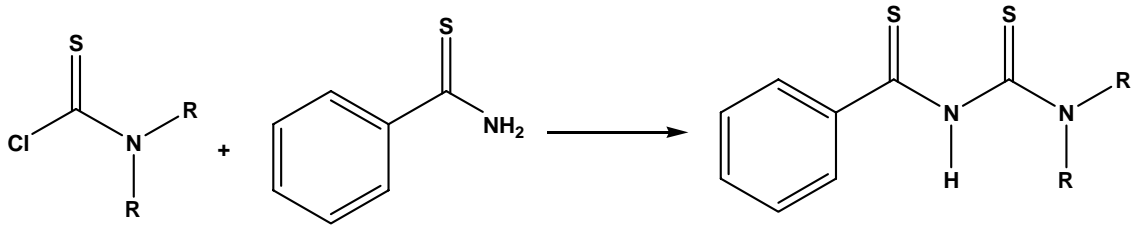
2.3. Tiyöre Türevlerinin Sentez Yöntemleri

a. N,N-dialkiltiyokarbonilklorür Sentezi: Tiyofosgen üzerine ikincil alifatik amin ilave edilmesiyle elde edilir (Şekil 2.2) (24).



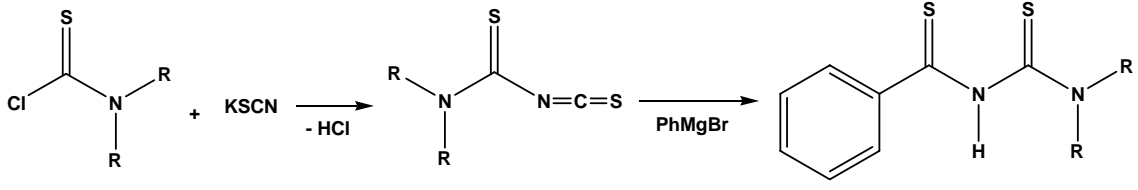
Şekil 2.2 *N,N*-dialkiltiyokarbonilklorürün sentezi (R = Alkil).

b. N,N-dialkil-N'-tiyobenzoiltiyöre Sentezi: *N,N*-dialkiltiyokarbonilklorür üzerine tiyobenzamid eklenmesi ile elde edilir (Şekil 2.3) (24).



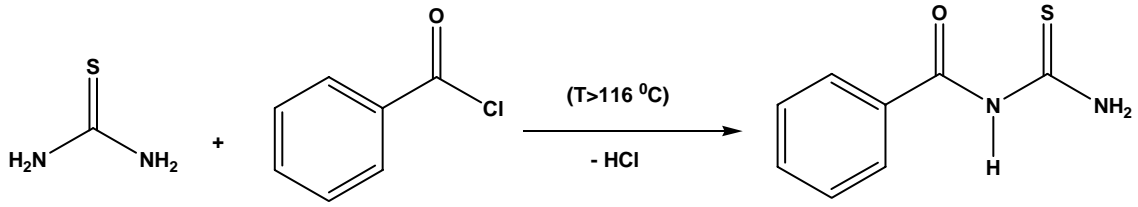
Şekil 2.3 *N,N*-dialkil-*N'*-tiyobenzoiltiyöre sentezi (R = Alkil).

c. N,N-dialkil-N'-tiyobenzoiltiyöre Sentezi: *N,N*-dialkiltiyokarbonilklorür üzerine potasyum tiyosiyanür eklenmesi ile elde edilen *N,N*-dialkiltiyokarbonilizotiyosiyanat'a, fenil magnezyum bromür eklenmesiyle elde edilir (Şekil 2.4) (24).



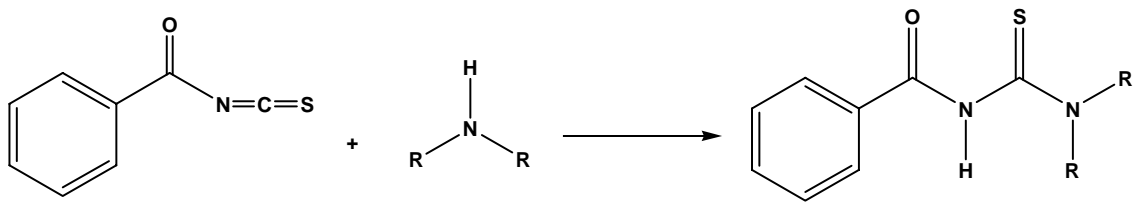
Şekil 2.4 *N,N*-dialkil-*N'*-tiyobenzoiltiyöüre sentezi (R = Alkil).

d. *N*-benzoiltiyöüre Sentezi: Pike, *N*-benzoiltiyöüreyi, tiyöüre ile benzoilklorürü 116 °C nin üzerinde bir sıcaklıkta ısıtarak sentezlemiştir (Şekil 2.5) (24).



Şekil 2.5 *N*-benzoiltiyöüre sentezi.

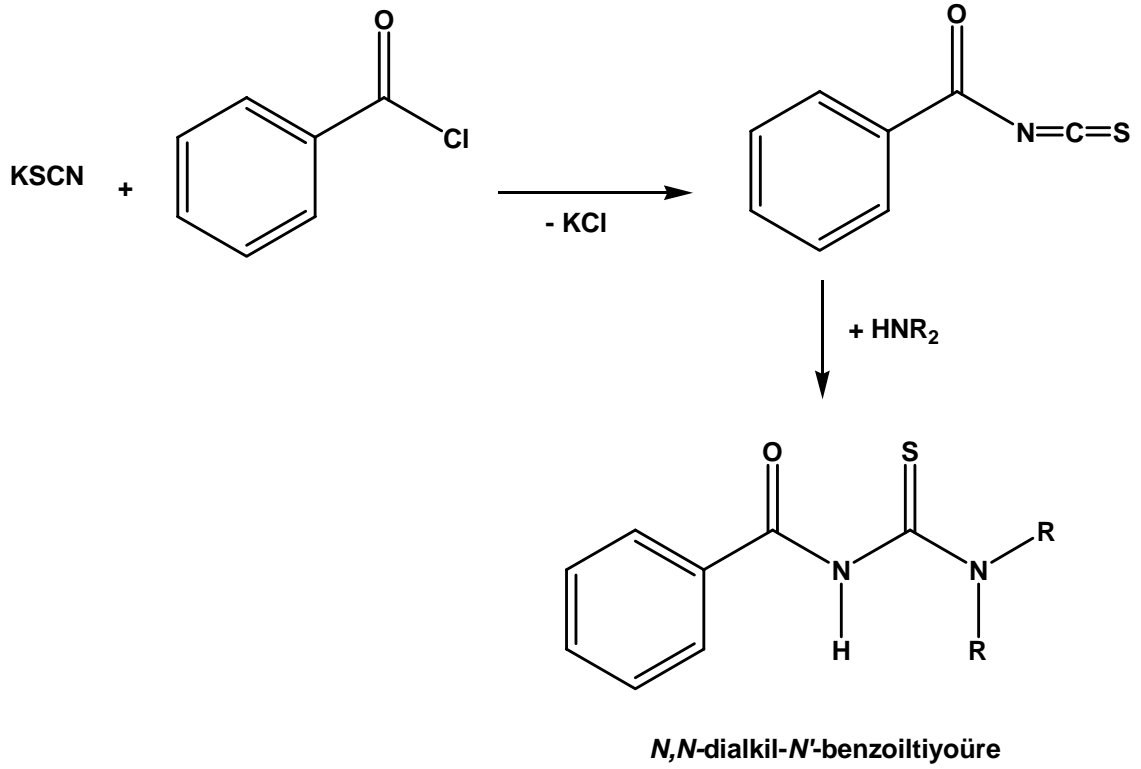
e. *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre Sentezi: Miquel, *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre türevlerini ikincil alifatik aminlere benzoilizotiyosiyanat ilave etmek suretiyle ilk kez sentezlemiştir (Şekil 2.6) (24).



Şekil 2.6 Miquel'in, *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre türevleri sentezi (R = Alkil).

f. *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre Sentezi: *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre türevleri, Douglass ve Dains metodu ile % 80-90 verimle sentezlenmektedir. Bu metoda “*Tek Damla Tekniği*” olarak da adlandırılmaktadır. Bu metoda göre; susuz asetondaki potasyumtiyosiyanat çözeltisine benzoilklorür eklenmesiyle oluşan benzoilizotiyosiyanat üzerine ikincil aminin damlatılarak ilave edilmesi sonucunda

N,N-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre türevleri sentezlenir (Şekil 2.7). Farklı amin ve alkil klorürlerin kullanılmasıyla çeşitli alkiltiyöüre türevleri sentezlenebilmektedir (24).



Şekil 2.7 Douglass ve Dains metodu ile *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre sentezi (R = Alkil).

2.4. Kaynakların Kronolojik Sıralaması

Beyer ve arkadaşları (10), *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre türevi ligandları ve bu ligandlara ait Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{3+} ve Pd^{2+} metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonunu yapmışlar ve sonra da spektroskopik ve magnetik davranışlarını incelemişlerdir.

Fitzl ve arkadaşları (33), *bis*(1,1-dietil-3-benzoil-tiyöüreato)paladyum(II) kompleksinin kristal yapısını X-ışınları tek kristal yöntemi ile belirlemişlerdir. Kristal yapı parametreleri: monoklinik, uzay grubu $\text{P2}_1/\text{n}$, hücre parametreleri: $a = 13.63 \text{ \AA}$, $b = 19.88 \text{ \AA}$, $c = 10.48 \text{ \AA}$, $\beta = 101.4^\circ$ ve $Z = 4$ olarak bulunmuştur.

König ve arkadaşları (16), *N,N*-dialkil-*N*-benzoiltiyöüre ligand türevlerini ve bu türevlere ait Ru³⁺, Rh³⁺, Pd²⁺, Os³⁺, Ir³⁺, Pt²⁺, Co³⁺, Cu²⁺ ve Hg²⁺ metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu bileşiklerin, ince tabaka kromatografisindeki davranışlarını incelemişler ve metal komplekslerinin ayrışması için en uygun ligandların *N,N*-dimetil-*N*-benzoiltiyöüre, *N,N*-dietyl-*N*-benzoiltiyöüre, *N,N*-dipropil-*N*-benzoiltiyöüre ve *N*-fenil-*N*-benzoiltiyöüre olduğunu belirtmişlerdir.

Braun ve arkadaşları (34), *tris*(1,1-dietil-3-benzoiltiyöüre)gümüş(I) hidrojen-sülfid'in kristallerinin yapısını X-ışınları kristal yapı analizi yöntemi ile tespit etmişlerdir. Kristallerin monoklinik, uzay grubunun P2₁/c, hücre parametrelerinin; *a* = 8.181 Å, *b* = 20.216 Å, *c* = 25.035 Å, *β* = 98.21 ° ve *Z* = 4 şeklinde olduğunu belirlemişlerdir.

Brindley ve arkadaşları (35), 2-asetil-2-bromofenon ve *N*-metil-*N*-feniltiyöüre tepkimesi sonucunda 5-benzoil-4-metil-tiazol ve 5-asetil-4-fenil-tiazol ara ürünlerinin oluştuğunu belirlemişlerdir.

Schuster ve König (36), *N,N*-dialkil-*N'*-benzoilselenoürelerin Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Ru³⁺, Pd²⁺, Os³⁺, Ir³⁺, Pt²⁺, Cu²⁺, Ag⁺, Au³⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, In³⁺, Tl⁺, Pb²⁺, Sb³⁺, Bi³⁺, Se⁴⁺, Te⁴⁺ ve U⁶⁺ iyonları ile yaptığı metal komplekslerini kromatografik yöntemlerle birbirinden ayırabilmişlerdir.

Vest ve arkadaşları (37), mono- ve di-substitue benzoiltiyöüre türevlerini ve bu ligandların platin grubu metalleri ile yaptıkları metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Benzoiltiyöüre türevlerinde ve metal komplekslerinde, farklı substituentlerin özütleme özellikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir.

Vest ve arkadaşları (38), mono ve di-substide benzoiltiyöüre türevlerini farklı aril ve alkil substituentleri ile hazırlanan bileşiklerin altını özütleme özelliklerini incelemişlerdir. Uzun alkil zinciri bulunduran komplekslerde özütlemenin daha hızlı ve daha verimli gerçekleştiğini belirtmişlerdir.

Mohammadou ve arkadaşları (39), *N,N*-disubstitue-*N'*-benzoiltiyöüre ligandını ve bu liganda ait Co^{2+} , Cu^{2+} ve Ni^{2+} metal komplekslerini sentezlenmişlerdir. Cu^{2+} metal kompleksinin elektrokimyasal davranışlarını siklik voltametri ile incelemişler; $\alpha = 0.32-0.47$; $k_0 = 1.8-31.8 \text{ m.s}^{-1}$; $D = 2.9-5.3.10^{10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ olarak hesaplamışlardır.

Koch ve arkadaşları (21), *N,N*-di-(2-hidroksietil)-*N'*-benzoiltiyöüre ligandının kristal ve moleküler yapısını tespit etmişlerdir. Bu ligandın Pt^{2+} , Pd^{2+} ve Ni^{2+} metal komplekslerini sentezlemişler ve karakterize etmişlerdir. $^1\text{H-NMR}$ yöntemi sonucu elde edilen spektrumlardan hidrojenlerin davranışlarına göre molekülleri incelemişlerdir.

Karipcin ve arkadaşları (40), *N,N*-di-*n*-propil-*N'*-benzoiltiyöüre ve *N,N*-diheksil-*N'*-benzoiltiyöüre ligandlarını ve bu ligandlara ait Pt^{2+} , Pd^{2+} , Ru^{3+} ve Re^{3+} metal komplekslerini sentezlemiştir. Bu bileşiklerin yapısını X-ışınları toz kırınım yöntemi ile aydınlatmış ve metal komplekslerinin benzer kristal sistemlerine sahip olduğunu bildirmiştir. Bozunma kinetiklerini DTA ve TG yöntemi ile incelemiş ve bu bileşiklerin 50-200 °C arasında eridiklerini, 150-800 °C arasında bozduklarını bildirmiştir. Metal komplekslerinin benzer $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş bantlarına sahip olduklarını UV-visible spektrometresi ile tespit etmişlerdir.

Guillon ve arkadaşları (41), *N,N*-disubstitue-*N'*-etoksikarboniltiyöüre ligandını ve bu liganda ait Co^{2+} , Cu^{2+} ve Ni^{2+} metal komplekslerini sentezlemişler ve karakterizasyonunu yapmışlardır.

Akyil ve arkadaşları (42), *N,N*-dietil-*N'*-benzoiltiyöüre ligandının Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} ve Fe^{3+} metal komplekslerini sentezlemişler ve DTA/TG yöntemleri ile bu komplekslerin bozunma kinetiklerini tespit etmişlerdir. DTG eğrisinden yararlanarak Ni^{2+} , Co^{2+} ve Fe^{3+} komplekslerinin iki basamakta bozunduğunu, Cu^{2+} kompleksinin ise üç basamakta bozunduğunu bildirmişlerdir.

Merdivan ve arkadaşları (43), *N,N*-dietil-*N'*-benzoiltiyöüre ligandını ve bu liganda ait Ni^{2+} , Cu^{2+} ve Co^{3+} metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Spektroskopik

yöntemleri kullanarak, Ni^{2+} ve Cu^{2+} komplekslerinin yapılarının kare düzlem, Co^{3+} kompleksinin yapısının ise oktahedral yapıda olduğunu belirlemişlerdir.

Merdivan ve arkadaşları (44), *N,N*-dietyl-*N'*-benzoiltiyöre ligandını ve bu ligandın Pd^{2+} , Pt^{2+} , Cu^{2+} ve Ru^{3+} metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Bileşiklerin kromatografik yöntemlerle birbirinden ayrıştırılmasını incelemişler ve kromatografik ayrıştırmada en iyi sonuçları 80 °C sıcaklıkta ve 2 M HCl derişiminde elde etmişlerdir.

Özpozan ve arkadaşları (45), *N,N*-dipropil-*N'*-benzoiltiyöre ligandına ait Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ve Pb^{2+} metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Termal davranışlarını incelemişler ve ligandın tek basamakta, metal komplekslerinin ise üç basamakta bozunmaya uğradığını tespit etmişlerdir.

Merdivan ve arkadaşları (46), *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöre ligandı türevlerini ve bu liganda ait Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Cd^{2+} , Ru^{3+} ve Fe^{3+} metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin termal bozunma tepkimelerini ve termal bozunma sırasında oluşan ara ürünlerini incelemişlerdir. İnceleme sonucunda ligandların tek basamakta, metal komplekslerinin ise üç basamakta bozunmaya uğradığını tespit etmişlerdir.

Losada ve Peso (47), pirol grubu içeren dört adet *N'*-benzoiltiyöre türevini ve bunlara ait Cu^{2+} ve Ni^{2+} metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen Cu^{2+} ve Ni^{2+} metal komplekslerinin elektrokimyasal davranışlarını (aprotik çözücüde) kulometrik ve siklik voltametri ile araştırmışlardır.

Özpozan ve arkadaşları (48), *N,N*-dihekzil-*N'*-benzoiltiyöre ligandını ve bu ligandın Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} ve Ru^{3+} metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Termal davranışlarını incelemişler ve ligandın tek basamakta, metal komplekslerinin üç basamakta bozunmaya uğradığını tespit etmişlerdir. Termal analiz sonucunda, ortamda metal oksitlerinin veya metallerin kaldığını belirlemişlerdir.

Sacht ve arkadaşları (49), *N,N*-di(2-hidroksietil)-*N'*-benzoiltiyöüre, *N,N*-dietyl-*N'*-benzoiltiyöüre ve *N,N*-adipoilbis(*N',N'*-dietyl)tiyöüre ligandlarını ve Pt⁺² iyonunun [Pt(açiltiyöüreato)Cl(RR'SO)] tipindeki metal komplekslerini sentezlemişlerdir.

Özpozan ve arkadaşları (50), *N,N*-dietyl-*N'*-benzoiltiyöüre ligandının Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ ve Ru³⁺ metal komplekslerini, termogravimetri ve diferansiyel termal analiz yöntemleri ile incelemişlerdir. Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ ve Ru³⁺ metal komplekslerinin iki veya üç basamakta bozunduğunu bildirmişlerdir. Termogravimetri ve Derivatif Termogravimetri verilerinden, termal bozunma tepkimelerinin kinetik parametrelerini tespit etmişlerdir.

Yuan ve arkadaşları (51), *N*-ferrosenoil-*N'*-aril(alkil)tiyöüre türevlerine (R = C₆H₅, C₆H₄-*p*-OMe, C₆H₄-*p*-C(O)Me, C₆H₄-*o*-Me, C₆H₄-*o*-Cl, C₆H₄-*o*-NO₂ ve *i*-Pr) ait Cu⁺¹ metal komplekslerini sentezlemişler ve sentezlenen kompleksleri spektroskopik metotlar (FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, elementel analiz ve kütle spektroskopisi) ve X-ray difraksiyonu yöntemi ile karakterize etmişlerdir. Ayrıca bu bileşiklerin elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir.

Avşar ve arkadaşları (52), *N,N*-dimetil-*N'*-benzoiltiyöüre ligandına ait Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ ve Pd²⁺ metal kompleksleri sentezlemişlerdir. Bu komplekslerin bozunma kinetiklerini incelemişler ve komplekslerin aktivasyon enerjilerinin metallerinin iyon çapına bağlı olarak arttığını bildirmişlerdir.

Polat (53), *N,N*-dipropil-*N'*-2-kloro-benzoiltiyöüre ve *N,N*-difenil-*N'*-2-kloro-benzoiltiyöüre ligandlarını ve bu ligandlara ait Co²⁺, Ni²⁺ ve Cu²⁺ metal komplekslerini sentezlemiştir. Sentezlenen bileşiklerin molekül yapılarını FT-IR, ¹H-NMR, UV-vis, kütle spektroskopileri, elementel analiz, magnetik süseptibilite ve X-ışınları tek kristal kırınımı yöntemleri ile aydınlatmıştır. X-ışınları tek kristal kırınımı yöntemi ile Ni²⁺ ve Cu²⁺ metal komplekslerinin bozulmuş tetrahedral, Co³⁺ metal komplekslerinin ise bozulmuş oktahedral yapıda olduğunu tespit etmiştir. Ayrıca bileşiklerin termal bozunma kinetiklerini incelemiştir.

Emen (54), *N,N*-dimetil-*N'*-2-kloro-benzoiltiyöüre ve *N*-dipirolidin-*N'*-2-kloro-benzoiltiyöüre ligandlarını ve bu ligandlara ait Ni²⁺, Cu²⁺ ve Co³⁺ metal komplekslerini sentezlemiştir. Sentezlenen bileşiklerin termal bozunma kinetiklerini incelemiş ve aktivasyon enerjisi (ΔE^*), entropisi (ΔS^*), tepkime mertebesi (n) ve korelasyon katsayısı (r) Horowitz-Metzger ve Coats-Redfern metoduna göre hesaplamıştır.

Avşar ve arkadaşları (55), *cis-bis*(*N,N*-dimetil-*N'*-benzoiltiyöüreato)paladyum(II) metal kompleksini sentezlemişler ve bileşiğin kristal yapısını X-ışını difraksiyon metodu ile aydınlatmışlardır. Kristalin uzay grubunu P₂1/c ve hücre sabitleri; $a = 11.943 \text{ \AA}$, $b = 11.713 \text{ \AA}$, $c = 15.345 \text{ \AA}$, $\beta = 93.90^\circ$, $Z = 4$ olduğu belirtilmiştir.

Emen ve ark. (56), *cis-bis*(*N,N*-dimetil-*N'*-2-klorobenzoiltiyöüreato)nikel(II) metal kompleksini sentezlemişler ve bu bileşiğin yapısını X-ışınları tek kristal kırınım metodu ile aydınlatmışlardır. Bileşiğin yapısının; ortorombik ve uzay grubunun; Pbc_a, $Z = 8$ ve hücre sabitlerinin; $a = 7.3679(14) \text{ \AA}$, $b = 22.280(4) \text{ \AA}$, $c = 27.448(14) \text{ \AA}$ olduğunu belirtmişlerdir.

Kayhan (57), *N*-pirolidin-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyöüre, *N,N*-dibütil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyöüre, *N,N*-dimetil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyöüre ligandlarını ve bu ligandlara ait Ni²⁺ metal komplekslerini sentezlemiştir. Sentezlenen bileşiklerin, X-ışınları tek kristal kırınım yöntemi ile yapılarını aydınlatmıştır. Bozunma mekanizmalarını ve kinetiği DTA/TG, GC-MS ve XRD yöntemlerini kullanarak incelenmiş; sonuçta *N*-pirolidin-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyöüre ve *N,N*-dimetil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyöüre komplekslerinin üç, ligandların ve *N,N*-dibütil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyöüre kompleksinin ise iki basamakta bozunmaya uğradığı; ayrıca komplekslerin bozunmasıyla geriye kalan ürünün Ni₂S₃ olduğu belirlenmiştir.

Arslan ve arkadaşları (58), *N*-difenil-*N'*-(4-fenilbenzoil)tiyöüre, *N,N*-difenil-*N'*-(4-kloro-benzoil)tiyöüre ve *N,N*-di-*n*-propil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyöüre ligandlarını ve bu ligandlara ait Cu²⁺, Ni²⁺ ve Co²⁺ metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Bileşiklerin yapılarını; FT-IR, ¹H-NMR, kütle spektroskopisi, elementel analiz ve X-ışınları tek

kristal kırınım metotları ile aydınlatmışlardır. Nötral komplekslerin *cis*-[ML₂] tipinde ve bozulmuş tetrahedral geometride olduğunu tespit etmişlerdir.

Arslan ve arkadaşları (22), 1-(4-kloro-benzoil)-3-naftalin-1-yl-tiyöüre ligandını sentezlemişler ve bu bileşiğin yapısını kütle spektrometrisi, FT-IR spektroskopisi ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize etmişlerdir. X-ışınları tek kristal kırınım yöntemi ile bileşiğin kristal ve moleküler yapısını belirlemişlerdir. Yapının uzay grubu; P-1, Z = 2 ve hücre sabitleri; $a = 6.962(1) \text{ \AA}$, $b = 10.770(3) \text{ \AA}$, $c = 11.738(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 65.76(2)^\circ$, $\beta = 80.03(1)^\circ$ ve $\gamma = 84.86(2)^\circ$ olarak tespit edilmiştir. Bileşiğin antimikrobiyal aktivitelerini incelenmişler; bazı mantar ve mayalara karşı engelleyici aktiviteye sahip olduğunu belirlemişlerdir.

Rafael ve arkadaşları (59), *N*-bütilmetilamin(3-benzoil-1-bütil-1-metiltiyöüre), *N*-etilizopropilamin(3-benzoil-1-etil-1-izopropiltiyöüre) ligandlarını ve bu ligandların Ni²⁺, Co³⁺ ve Pt²⁺ metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu maddelerin yapılarını kütle spektrometrisi, UV-VIS, FT-IR, ¹H-NMR ve elementel analiz yöntemleri ile aydınlatmışlardır. Ligandların ve metal komplekslerinin antifungal aktivitelerini incelenmişlerdir. *N*-bütilmetilamin(3-benzoil-1-bütil-1-metil-tiyöüre ligandının fungal büyüme engellemesi, *N*-etilizopropilamin(3-benzoil-1-etil-1-izopropiltiyöüre ligandından (Co³⁺ metal kompleksi hariç) daha fazla olduğunu rapor etmişlerdir.

Arslan ve arkadaşları (60), 1-(bifenil-4-karbonil)-3-p-tolil-tiyöüre ligandını sentezlemişler ve karakterizasyonunu elementel analiz ve IR spektroskopisi ile gerçekleştirmişlerdir. Bileşiğin, kristal ve molekül yapısını X-ışını tek kristal kırınım yöntemi ile aydınlatmışlardır. Kristalin uzay grubunu P-1 ve hücre sabitlerini de with $a = 9.6482 \text{ \AA}$, $b = 13.271 \text{ \AA}$, $c = 14.109 \text{ \AA}$, $\alpha = 92.793^\circ$, $\beta = 96.140^\circ$, $\gamma = 107.999^\circ$, $V = 1701.9 \text{ \AA}^3$, $D_{\text{calc}} = 1.352 \text{ Mg/m}^3$ ve $Z = 4$ olduğu belirtilmiştir.

Emen ve arkadaşları (61), *N,N*-dimetil-*N'*-(2-kloro-benzoil)tiyöüre ile *N*-pirolidin-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyöüre ligandlarını ve bu ligandlara ait Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Pt²⁺, Pd²⁺ ve Co³⁺ komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarının karakterizasyonu; elementel analiz, IR, ¹H-NMR, UV-Vis, MS ve magnetik süseptibilite

ölçümleri ile gerçekleştirmişlerdir. *N,N*-dimetil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre ligandının Pd²⁺ ve Co³⁺ metal komplekslerinin molekül yapıları X-ışınları tek kristal kırınım yöntemi ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin tümünün antimikrobiyal aktivite gösterdiklerini ve antibakteriyel aktivitelerinin antifungal aktivitelerinden daha iyi olduğunu bildirmişlerdir.

Uğur ve arkadaşları (62), 1,1-dietil-3-(4-(3,3-dietiltiyoüroidokabonil)-benzoil)tiyoüre, 1,1-di-*n*-propil-3-(4-(3,3-di-*n*-propiltiyoüroidokabonil)-benzoil)tiyoüre, 1,1-di-*n*-bütil-3-(4-(3,3-di-*n*-bütiltiyoüroidokabonil)-benzoil)tiyoüre ve bunların Ni²⁺, Cu²⁺ ve Co²⁺ metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu ligandların komplekslerinin, M₃L₃ şeklinde kompleksler oluşturduğunu tespit etmişlerdir.

Binzet ve arkadaşları (28), *N,N*-di-*n*-propil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre, *N,N*-difenil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre liganlarını ve bu ligandların Ni²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Pt²⁺, Cd²⁺ ve Pd²⁺ metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Ligandları ve bu ligandların metal komplekslerini karakterize etmişlerdir. Bu bileşiklerin, *in-vitro* antibakteriyel ve antifungal aktivitelerini incelemişler ve bu bileşiklerin tümünün antibakteriyel aktivite gösterdiklerini belirlemişlerdir. Ancak, antibakteriyel etkilerinin antifungal aktivitelerinden daha büyük olduğunu tespit etmişlerdir.

Hu ve arkadaşları (12), *N*-aril-*N'*-(4-etoksibenzoil)tiyoüre türevlerini faz-transfer katalizörü altında sentezlemişler ve bileşiklerin yapılarını IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR yöntemleri ile aydınlatmışlardır. Bütün bileşiklerin biyolojik aktivitelerini, bitkilerin kökündeki uzamayı esas alarak incelemişlerdir.

Bi-Quan Su (20), *N-p*-nitrobenzoil-*N'*-*p*-klorofeniltiyoüre ligandını sentezlemiş ve yapısını aydınlatma da elementel analiz, IR ve ¹H-NMR metotları kullanmıştır. X-ışınları tek kristal kırınım metodu ile ligandın kristal yapısı tespit etmiş ve yapının uzay grubu P2(1)/c, hücre sabitleri; *a* = 8.5985(14) Å, *b* = 12.1537(19) Å, *c* = 14.972(2) Å, *β* = 105.886(2)° ve *Z* = 4 olduğunu belirtmiştir.

Binzet ve arkadaşları (63), *N,N*-di-*n*-propil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre ligandının Co^{2+} , Ni^{2+} ve Cu^{2+} metal kompleksleri sentezlemişlerdir. Metal komplekslerinin termal bozunmalarını DTA ve TG metotlarıyla incelemişlerdir. Ni^{2+} ve Cu^{2+} komplekslerinin üç basamakta, Co^{2+} kompleksinin ise iki basamakta bozunduğunu bildirmişlerdir. Bozunma sonucu kalan ürünü, X-ışınları toz kırınım metodu ile karakterize etmişler ve kalan ürünlerin Ni_3S_2 , Co_4S_3 ve $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ olduğunu bildirmişlerdir.

3. GEREÇ VE YÖNTEMLER

3.1 GEREÇLER

3.1.1 Kullanılan Kimyasallar Maddeler

1. **Sikloheksankarboksilik asit klorür:** Ligand sentezinde kullanılmıştır ve Merck firmasından temin edilmiştir (% 97 saflıkta). (M 8.18256)
2. **Potasyumtiyosiyanat:** Ligand sentezinde kullanılmıştır ve Merck firmasından temin edilmiştir (% 99 saflıkta) (Merck 1.05124).
3. **Dietilamin:** Ligand sentezinde kullanılmıştır ve Merck firmasından temin edilmiştir (% 99 saflıkta) (Merck 8.03010).
4. **Di-*n*-propilamin:** Ligand sentezinde kullanılmıştır ve Merck firmasından temin edilmiştir (% 99 saflıkta) (Merck 8.03548).
5. **Di-*n*-bütilamin:** Ligand sentezinde kullanılmıştır ve Merck firmasından temin edilmiştir (% 99 saflıkta) (Merck 8.03222).
6. **Difenilamin:** Ligand sentezinde kullanılmıştır ve Merck firmasından temin edilmiştir (% 99 saflıkta) (Merck 8.20528).
7. **Morfolin:** Ligand sentezinde kullanılmıştır ve Merck firmasından temin edilmiştir (% 99 saflıkta) (Merck 8.06127)
8. **NiCl₂.6H₂O:** Kompleks sentezinde kullanılmıştır ve Merck firmasından temin edilmiştir (% 99 saflıkta). (M 1.06717).
9. **CuCl₂:** Kompleks sentezinde kullanılmıştır ve Merck firmasından temin edilmiştir (% 99 saflıkta) (Merck 8.18247).
10. **Aseton:** Çözücü olarak kullanılmıştır ve Merck firmasından temin edilmiştir (% 99.8 saflıkta) (Merck 1.00020).
11. **Diklormetan:** Çözücü olarak kullanılmıştır ve Merck firmasından temin edilmiştir (% 98 saflıkta) (Merck 1.06049).
12. **Etanol:** Çözücü olarak kullanılmıştır ve Aklar Kimya firmasından temin edilmiş olup tekniktir (% 96 saflıkta).

13. Hidroklorik asit: Ligand sentezinde ve ortamın pH'sının ayarlanmasında kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir (% 37 saflıkta) (Merck 1.00314).

14. Sodyum hidroksit: Ortamın pH'sının ayarlanmasında kullanılmıştır ve Merck firmasından temin edilmiştir (% 98 saflıkta) (Merck 1.06482).

3.1.2 Kullanılan Cihazlar

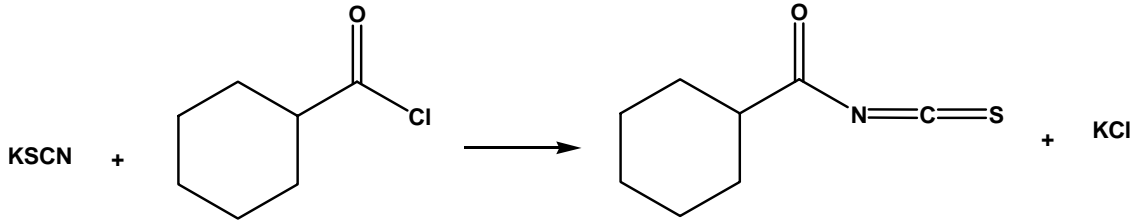
Sentezlenen bileşiklerin karakterize edilmesinde kullanılan cihazların; markaları, modelleri, hangi ölçümler için kullanıldıkları aşağıda verilmiştir:

- 1. Erime noktası tayin cihazı:** Electrothermal Dijital marka LA9100 model cihazı ile ligandlar ve metal komplekslerinin erime noktaları tayin edildi.
- 2. FT-IR:** Varian FTS1000 model FT-IR cihazı ile ligand ve metal komplekslerin FT-IR spektrum ölçümleri yapıldı.
- 3. Elementel Analiz:** Carlo Erba 1106 model elementel analiz cihazı ile ligand ve metal komplekslerinin elementel analiz ölçümleri yapıldı.
- 4. ¹H-NMR:** Bruker Marka DPX-400 model spektroskopi cihazları ile ligand ve metal komplekslerinin ¹H-NMR spektrumları ölçüldü.
- 5. XRD Tek Kristal Kırınım Analizleri:** Rigaku Mercury AFC8S model XRD cihazı ile ligandların ve metal komplekslerinin tek kristal yapı aydınlatma çalışmalarında kullanıldı.

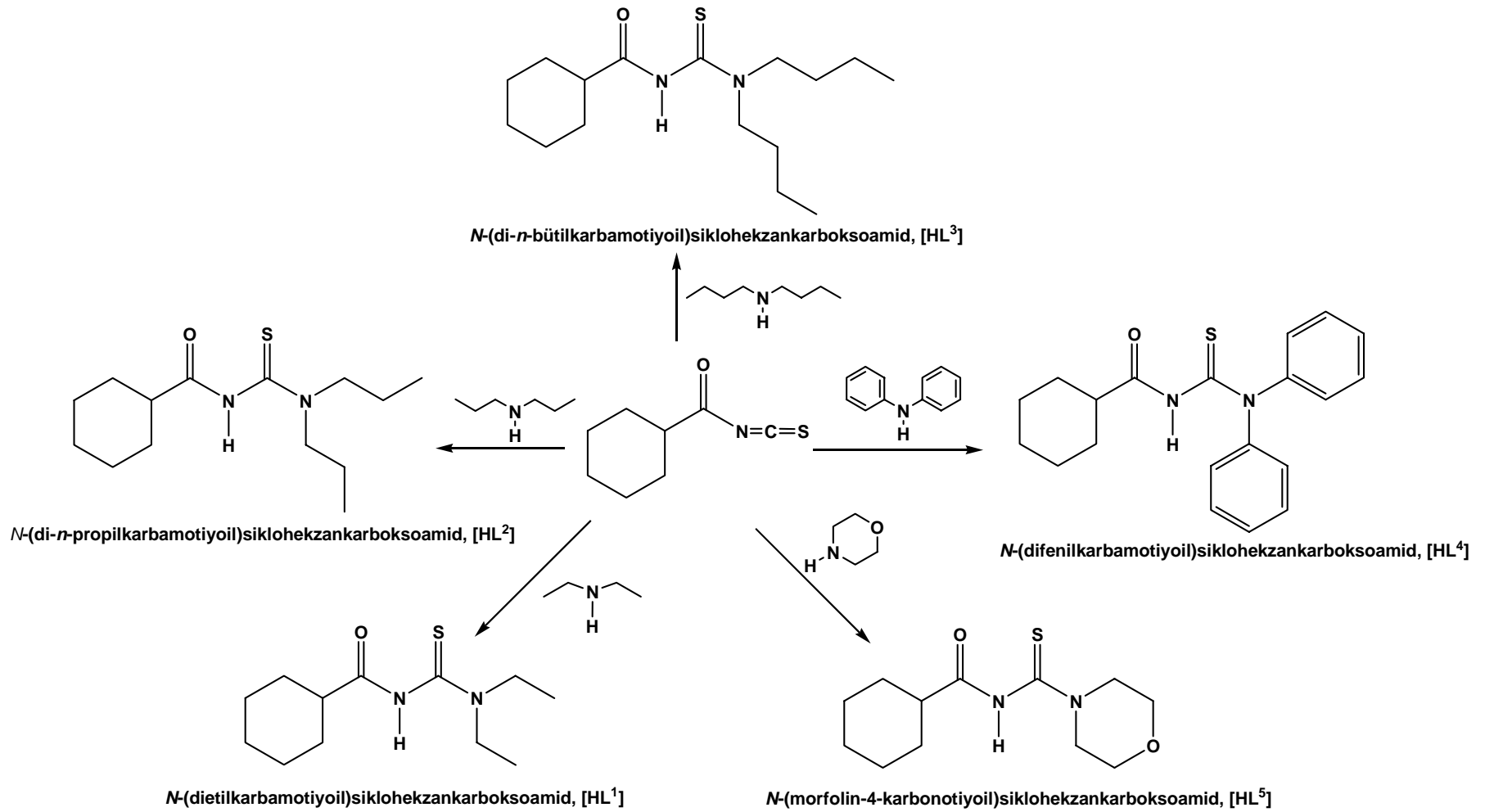
3.2 YÖNTEM

3.2.1 Ligandların Sentezi

5 mmol (0.4908 g) potasyumtiyosiyanat, 30 mL aseton da çözüldü ve geri soğutucu altında, 5 mmol (0.70 mL) sikloheksankarboksilik asit klorür 50 °C’de 30 dakika süresince damla damla ilave edildi. Süre sonunda sikloheksankarbonil-izotiyosiyanat ara ürünü elde edildi (Şekil 3.1). Karışımın, sıcaklığı oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve karışıma 5 mmol (0.52 mL) sekonder aminin (dietilamin, (0.69 mL) di-*n*-propilamin, (0.87 mL) di-*n*-bütilamin, (0.8547 g) difenilamin ve morfolin (0.45 mL)) 30 mL aseton içerisindeki çözeltisi 30 dakika süresince damla damla ilave edildi. Karışım, 3 saat süresince karıştırıldı. Karışım, soğutulmuş 100 mL 0.1 M HCl çözeltisi üzerine döküldü ve hızlı bir şekilde karıştırıldı. Oluşan katı ürün süzülerek ayrıldı ve kurutuldu. Bu işlemler sonucunda, HL¹, HL², HL³, HL⁴ ve HL⁵ ligandları elde edildi (Şekil 3.2). Elde edilen tüm ligandlar, diklormetan:etanol (2:1) karışımından yeniden kristallendirildi.



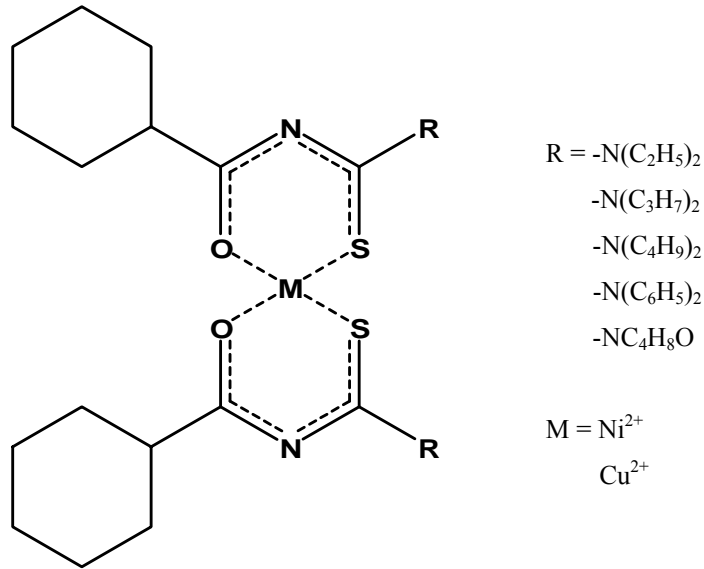
Şekil 3.1 Sikloheksankarbonilizotiyosiyanat sentezi.



Şekil 3.2 HL¹, HL², HL³, HL⁴ ve HL⁵ ligandlarının sentezi.

3.2.2 Metal Komplekslerinin Sentezi

Diklormetan:etanol (2:1) karışımında çözülmüş ligandın (HL¹, HL², HL³, HL⁴ ve HL⁵) çözeltisi üzerine etanolde çözülmüş metal iyonu (CuCl₂ ve NiCl₂.6H₂O) çözeltisi, metal:ligand mol oranı 1:2 olacak şekilde damla damla ilave edildi. Karışımın pH'sı, 0.1 M NaOH ve 0.1 M HCl çözeltileriyle ayarlandı. Karışım oda sıcaklığında bir saat süreyle karıştırıldı ve metal komplekslerinin çökmesi sağlandı. Çöken metal kompleksleri süzüldü ve diklormetan:etanol (2:1) karışımında yeniden kristallendirildi (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 Sentezlenen kompleksler.

3.2.3. Ligand ve Metal Komplekslerinin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler

Sentezlenen ligandların ve metal komplekslerinin karakterizasyonu, FT-IR, ¹H-NMR spektroskopisi, elementel analiz ve X-ışınları tek kristal kırınım yöntemleri ile yapıldı.

4. BULGULAR

4.1 Sentez

Bu çalışmada sentezlenen HL¹, HL², HL³, HL⁴ ve HL⁵ ligandları ve bu ligandlara ait Ni²⁺ ve Cu²⁺ metal komplekslerinin karakterizasyon bilgileri aşağıda maddeler halinde verilmiştir. Bileşiklerin adlandırılmasında IUPAC'nın (International Union of Pure and Applied Chemistry) son kurallarını dikkate alan ChemOffice 2008 programı kullanılmıştır. Bu nedenle bileşikler tiyoüre bileşiği olarak değilde amid bileşikleri olarak adlandırılmıştır.

4.1.1 N-(dietilkarbamotiyol)sikloheksankarboksoamid, [HL¹]: Renksiz. Verim: % 76. Erime Noktası: 97-99 °C. MA.: 242.38 g. C₁₂H₂₂N₂OS için elementel analiz (%): Hesaplanan: C 59.5; H 9.1; N 11.6: Bulunan: C 59.2; H 9.1; N 11.7 %. FT-IR (cm⁻¹): ν (NH) 3240 (w), ν (CH) 2976, 2926, 2853 (s), ν (C=O) 1661(s), ν (C=S) 1312(s). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.00 (s, 1H, NH), 3.93 (t, 2H, NCH₂), 3.43 (t, 2H, NCH₂), 2.24 (tt, 1H, CH, sh), 1.89 (d, 1H, CH, sh), 1.84 (d, 1H, CH, sh), 1.78 (m, 1H, CH, sh), 1.74 (m, 1H, CH, sh), 1.67 (m, 1H, CH, sh), 1.64 (m, 1H, CH, sh), 1.41 (m, 4H, CH, sh), 1.32 (t, 3H, CH₃), 1.23 (t, 3H, CH₃).

4.1.2 N-(di-n-propilkarbamotiyol)sikloheksankarboksoamid, [HL²]: Renksiz. Verim: % 85. Erime Noktası: 121-122 °C. MA.: 270.43 g. C₁₄H₂₆N₂OS için elementel analiz (%): Hesaplanan: C 62.2; H 9.7; N 10.4: Bulunan: C 62.7; H 9.6; N 10.4 %. FT-IR (cm⁻¹): ν (NH) 3231 (w), ν (CH) 2959, 2924, 2856 (w), ν (C=O) 1655 (s), ν (C=S) 1313 (s). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.89 (s, 1H, NH), 3.85 (t, 2H, NCH₂), 3.38 (t, 2H, NCH₂), 2.22 (tt, 1H, CH, sh), 1.89 (d, 1H, CH, sh), 1.79 (d, 1H, CH, sh), 1.78 (m, 1H, CH, sh), 1.75 (m, 1H, CH, sh), 1.66 (m, 1H, CH, sh), 1.62 (m, 1H, CH, sh), 1.42 (m, 4H, CH, sh), 1.32-1.12 (m, 4H, NCH₂CH₂), 0.94 (t, 3H, CH₃), 0.84 (t, 3H, CH₃).

4.1.3 *N*-(di-*n*-bütilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamid, [HL³]: Renksiz. Verim: % 89. Erime Noktası: 88-90 °C. MA.: 298.49 g. C₁₆H₃₀N₂OS için elementel analiz (%): Hesaplanan: C 64.4; H 10.1; N 9.4: Bulunan: C 65.4; H 10.2; N 9.2 %. FT-IR (cm⁻¹): ν (NH) 3175 (w), ν (CH) 2961, 2930, 2872, 2859 (s), ν (C=O) 1655(vs), ν (C=S) 1314 (s). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.74 (s, 1H, NH), 3.93 (t, 2H, NCH₂), 3.44 (t, 2H, NCH₂), 2.23 (tt, 1H, CH, sh), 1.94 (d, 1H, CH, sh), 1.89 (d, 1H, CH, sh), 1.83 (m, 1H, CH, sh), 1.80 (m, 1H, CH, sh), 1.72 (m, 1H, CH, sh), 1.62 (m, 1H, CH, sh), 1.52-1.37 (m, 4H, NCH₂CH₂), 1.44 (m, 4H, CH, sh), 1.35-1.17 (m, 4H, NCH₂CH₂CH₂), 0.96 (t, 3H, CH₃), 0.93 (t, 3H, CH₃).

4.1.4 *N*-(difenilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamid, [HL⁴]: Sarı. Verim: % 87. Erime Noktası: 152-154 °C. MA.: 338.47 g. C₂₀H₂₂N₂OS için elementel analiz (%): Hesaplanan: C 71.0; H 6.6; N 8.3: Bulunan: C 71.1; H 6.5; N 8.2 %. FT-IR (cm⁻¹): ν (NH) 3242 (w), ν (aromatik CH) 3070, 3049 (vw), ν (alifatik CH) 2988, 2938, 2926, 2855 (w), ν (C=O) 1717 (s), ν (C=C) 1589 (w), ν (C=S) 1288 (s). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.14 (s, 1H, NH), 7.40-7.25 (m, 10H, Ar-H), 2.16 (tt, 1H, CH, sh), 1.68 (d, 2H, CH, sh), 1.65 (d, 2H, CH, sh), 1.61 (s, 2H, CH, sh), 1.14 (m, 4H, CH, sh).

4.1.5 *N*-(morfolin-4-karbonotiyoil)sikloheksankarboksoamid, [HL⁵]: Renksiz. Verim: % 92. Erime Noktası: 164-166 °C. MA.: 256.36 g. C₁₂H₂₀N₂O₂S için elementel analiz (%): Hesaplanan: C 56.2; H 7.9; N 10.9: Bulunan: C 55.6; H 8.0; N 11.1 %. FT-IR (cm⁻¹): ν (NH) 3269 (w), ν (CH) 2972, 2955, 2926, 2851 (s), ν (C=O) 1676 (vs), ν (C=S) 1294 (vs). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.43 (s, 1H, NH), 4.16 (m, 2H, CH₂O), 3.80 (m, 4H, CH₂O, NCH₂), 3.54 (m, 2H, NCH₂), 2.28 (tt, 1H, CH, sh), 1.91 (d, 1H, CH, sh), 1.87 (d, 1H, CH, sh), 1.81 (m, 1H, CH, sh), 1.78 (m, 1H, CH, sh), 1.70 (m, 1H, CH, sh), 1.68 (m, 1H, CH, sh), 1.44 (m, 4H, CH, sh).

4.1.6 *Bis*(*N*-(dietilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamido)nikel(II) [Ni(L¹)₂]: Mor. Verim: % 83. Erime Noktası: 84-86 °C. MA.: 541.44 g. C₂₄H₄₂N₄O₂S₂Ni için elementel analiz (%): Hesaplanan: C 53.2; H 7.8; N 10.3: Bulunan: C 53.2; H 7.8; N 10.1 %. FT-IR (cm⁻¹): ν (CH) 2974, 2926, 2854 (s), ν (CN) 1522 (w), ν (CO) 1487 (s). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 3.62 (m, 8H, NCH₂), 2.16 (m, 2H, CH, sh), 1.83 (s, 2H,

CH, sh), 1.79 (s, 2H, CH, sh), 1.68 (s, 2H, CH, sh), 1.65 (s, 2H, CH, sh), 1.55 (m, 2H, CH, sh), 1.52 (m, 2H, CH, sh), 1.29 (m, 8H, CH, sh), 1.18 (t, 6H, CH₃), 1.09 (t, 6H, CH₃).

4.1.7 Bis(*N*-(di-*n*-propilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamido)nikel(II) [Ni(L²)₂]: Mor. Verim: % 85. Erime Noktası: 111-113 °C MA.: 597.55 g. C₂₈H₅₀N₄O₂S₂Ni için elementel analiz (%): Hesaplanan: C 56.3; H 8.4; N 9.4: Bulunan: C 56.9; H 8.3; N 9.3 %. FT-IR (cm⁻¹): ν(CH) 2972, 2926, 2860 (vs), ν(CN) 1516 (s), ν(CO) 1481 (vs). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 3.56 (m, 8H, NCH₂), 2.20 (m, 2H, CH, sh), 1.87 (s, 2H, CH, sh), 1.83 (s, 2H, CH, sh), 1.70 (m, 4H, CH, sh), 1.59 (m, 4H, CH, sh), 1.33 (m, 8H, CH, sh), 1.24-1.21 (m, 8H, NCH₂CH₂), 0.90 (m, 12H, CH₃).

4.1.8 Bis(*N*-(di-*n*-bütilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamido)nikel(II) [Ni(L³)₂]: Mor. Verim: % 87. Erime Noktası: 89-91 °C MA.: 653.65 g. C₃₂H₅₈N₄O₂S₂Ni için elementel analiz (%): Hesaplanan: C 58.8; H 8.9; N 8.6: Bulunan: C 57.9; H 9.0; N 8.6 %. FT-IR (cm⁻¹): ν(CH) 2963, 2924, 2876, 2853 (s), ν(CN) 1516 (s), ν(CO) 1485 (s). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 3.58 (m, 8H, NCH₂), 2.20 (tt, 2H, CH, sh), 1.87 (s, 2H, CH, sh), 1.83 (s, 2H, CH, sh), 1.73 (m, 2H, CH, sh), 1.69 (m, 2H, CH, sh), 1.63 (m, 2H, CH, sh), 1.58 (m, 2H, CH, sh), 1.51 (m, 8H, NCH₂CH₂), 1.32 (m, 8H, CH, sh), 1.24 (m, 8H, NCH₂CH₂CH₂), 0.93 (m, 12H, CH₃).

4.1.9 Bis(*N*-(difenilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamido)nikel(II) [Ni(L⁴)₂]: Mor. Verim: % 82. Erime Noktası: 252-254 °C. MA.: 733.61 g. C₄₀H₄₂N₄O₂S₂Ni için elementel analiz (%): Hesaplanan: C 65.5; H 5.8; N 7.6: Bulunan: C 65.2; H 5.8; N 7.7 %. FT-IR (cm⁻¹): ν(aromatik CH) 3064, 3045 (vw), ν(alifatik CH) 2990, 2930, 2916, 2847 (s), ν(C=C) 1587 (w), ν(CN) 1508 (s), ν(CO) 1489 (s). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.30-7.22 (m, 20H, Ar-H), 2.09 (s, 2H, CH, sh), 1.63 (s, 4H, CH, sh), 1.59 (s, 4H, CH, sh), 1.53 (s, 4H, CH, sh), 1.15 (d, 8H, CH, sh).

4.1.10 Bis(*N*-(morfolin-4-karbonotiyoil)sikloheksankarboksoamido)nikel(II) [Ni(L⁵)₂]: Mor. Verim: % 78. Erime Noktası: 195-197 °C. MA.: 569.41 g. C₂₄H₃₈N₄O₄S₂Ni için elementel analiz (%): Hesaplanan: C 50.6; H 6.7; N 9.8: Bulunan:

C 50.9; H 6.8; N 9.9 %. FT-IR (cm^{-1}): $\nu(\text{CH})$ 2989, 2968, 2927, 2853 (s), $\nu(\text{CN})$ 1514 (s), $\nu(\text{CO})$ 1471 (vs). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 3.97 (s, 4H, CH_2O), 3.92 (s, 4H, CH_2O), 3.66 (s, 4H, NCH_2), 3.64 (s, 4H, NCH_2), 2.17 (m, 2H, CH, sh), 1.81 (s, 2H, CH, sh), 1.77 (s, 2H, CH, sh), 1.66 (s, 4H, CH, sh), 1.57 (s, 4H, CH, sh), 1.25 (m, 8H, CH, sh).

4.1.11 *Bis(N-(dietilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamido)bakır(II) [Cu(L¹)₂]:* Yeşil. Verim: % 81. Erime Noktası: 71-73 °C. MA.: 546.29 g. $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2\text{Cu}$ için elementel analiz (%): Hesaplanan: C 52.8; H 7.7; N 10.3: Bulunan: C 51.7; H 7.8; N 10.2 %. FT-IR (cm^{-1}): $\nu(\text{CH})$ 2972, 2924, 2854 (s), $\nu(\text{CN})$ 1522 (w), $\nu(\text{CO})$ 1489 (vs).

4.1.12 *Bis(N-(di-n-propilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamido)bakır(II) [Cu(L²)₂]:* Yeşil. Verim: % 86. Erime Noktası: 78-80 °C. MA.: 602.40 g. $\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2\text{Cu}$ için elementel analiz (%): Hesaplanan: C 55.8; H 8.4; N 9.3: Bulunan: C 56.8; H 8.5; N 9.2 %. FT-IR (cm^{-1}): $\nu(\text{CH})$ 2963, 2932, 2852 (s), $\nu(\text{CN})$ 1514 (s), $\nu(\text{CO})$ 1481 (vs).

4.1.13 *Bis(N-(di-n-bütilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamido)bakır(II) [Cu(L³)₂]:* Yeşil. Verim: % 88. Erime Noktası: 80-82 °C. MA.: 658.5 g. $\text{C}_{32}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2\text{Cu}$ için elementel analiz (%): Hesaplanan: C 58.4; H 8.9; N 8.5: Bulunan: C 58.1; H 8.9; N 8.3 %. FT-IR (cm^{-1}): $\nu(\text{CH})$ 2955, 2930, 2872, 2851 (s), $\nu(\text{CN})$ 1516 (w), $\nu(\text{CO})$ 1487 (vs).

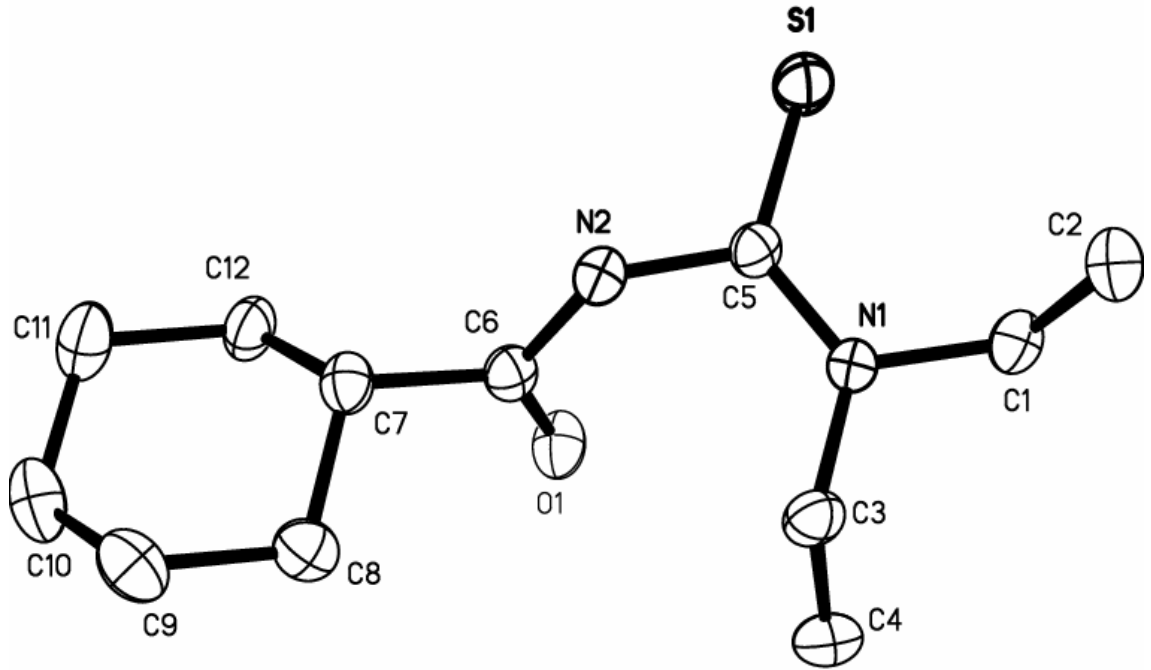
4.1.14 *Bis(N-(difenilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamido)bakır(II) [Cu(L⁴)₂]:* Yeşil. Verim: % 79. Erime Noktası: 196-198 °C. MA.: 738.46 g. $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2\text{Cu}$ için elementel analiz (%): Hesaplanan: C 65.1; H 5.7; N 7.6: Bulunan: C 63.5; H 5.8; N 7.5 %. FT-IR (cm^{-1}): $\nu(\text{aromatik CH})$ 3066, 3047 (vw), $\nu(\text{alifatik CH})$ 2957, 2939, 2920, 2855 (w), $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1595 (w), $\nu(\text{CN})$ 1504 (s), $\nu(\text{CO})$ 1489 (vs).

4.1.15 *Bis(N-(morfolin-4-karbonotiyoil)sikloheksankarboksoamido)bakır(II), [Cu(L⁵)₂]:* Yeşil. Verim: % 83. Erime Noktası: 147-149 °C. MA.: 574.26 g. $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2\text{Cu}$ için elementel analiz (%): Hesaplanan: C 50.2; H 6.7; N 9.8: Bulunan:

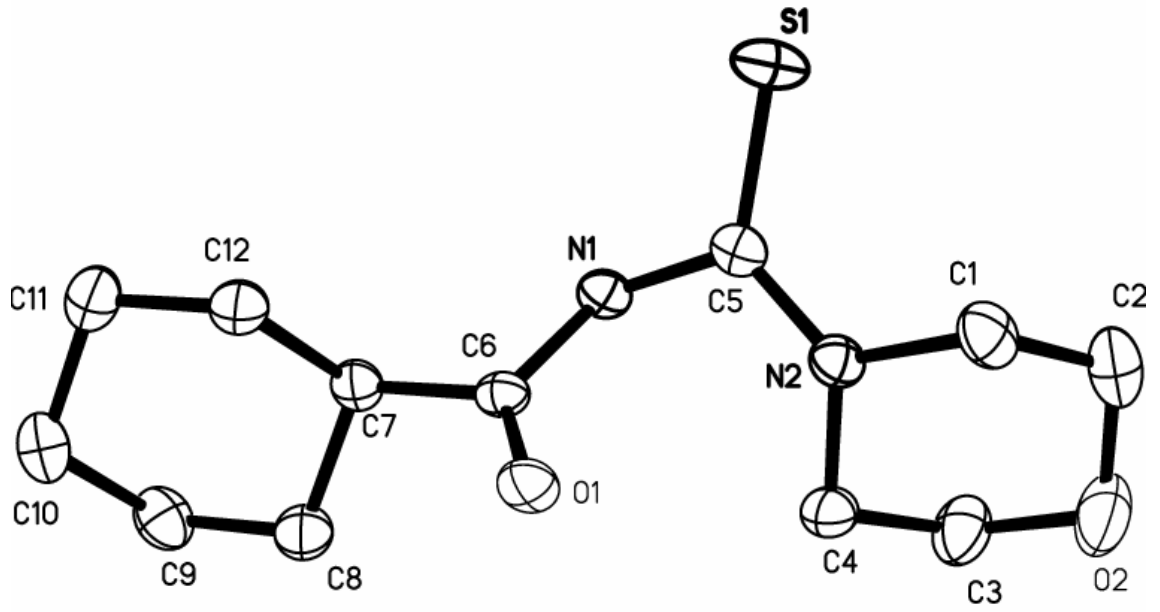
C 49.7; H 6.7; N 9.9 %. FT-IR (cm^{-1}): $\nu(\text{CH})$ 2987, 2966, 2926, 2848 (s), $\nu(\text{CN})$ 1510 (vs), $\nu(\text{CO})$ 1471 (vs).

4.2 Kristallografik Bulgular

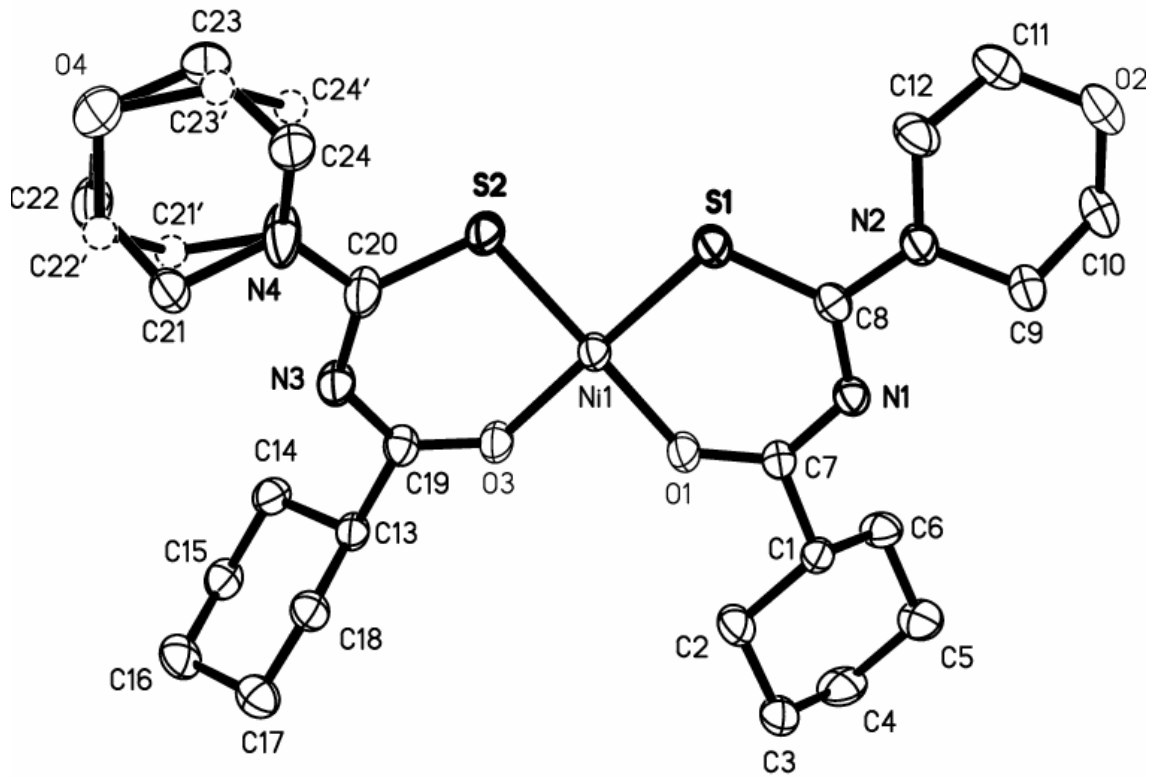
Sentezi yapılan bileşiklerden, uygun kristallere sahip olan; *N*-(dietilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksamid, *N*-(morfolin-4-karbonotiyoil)sikloheksankarboksamid, *bis*(*N*-(di-*n*-propilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksamido)bakır(II) kompleksi ve *bis*(*N*-(morfolin-4-karbonotiyoil)sikloheksankarboksamido)nikel(II) kompleksinin X-ışınları tek kristal kırınımı analizi sonucu elde edilen kristal yapıları Şekil 4.1-4.4'de verilmiştir. Bu kristallere ait kristallografik veriler Çizelge 4.1'de, seçilmiş bağ uzunluk ve açı verileri ise Çizelge 4.2 ve 4.3'de verilmiştir.



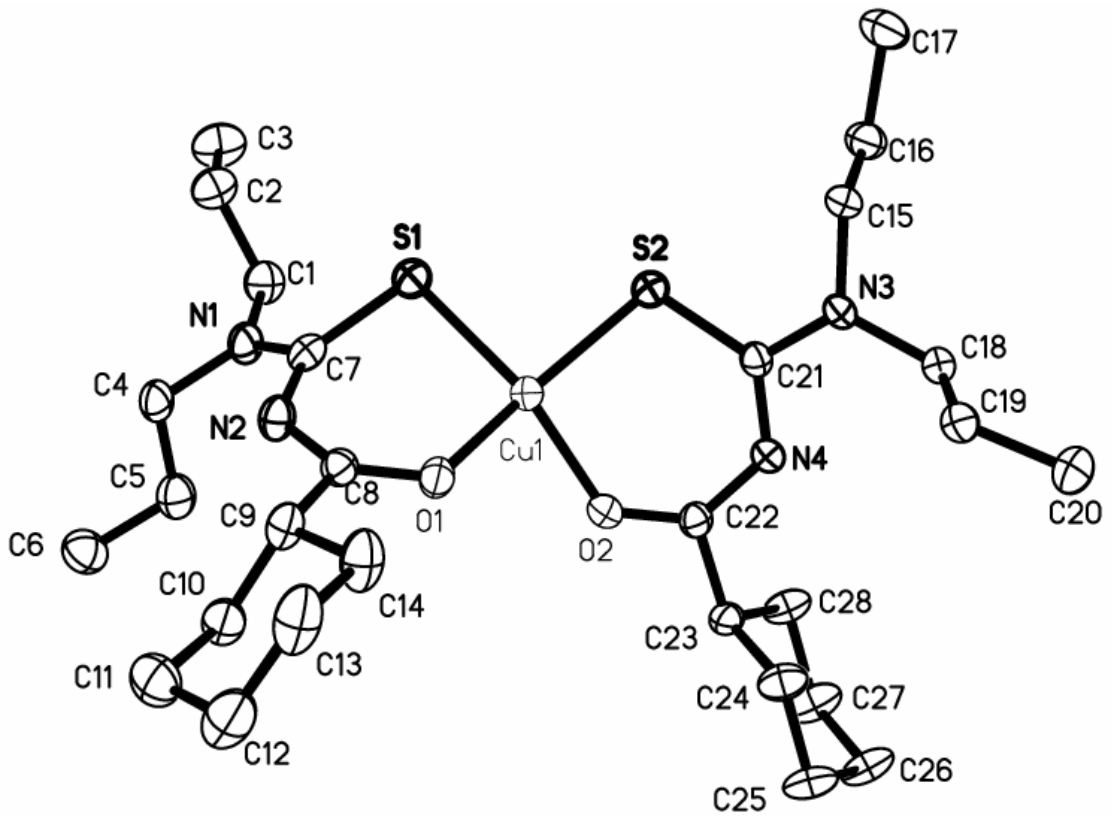
Şekil 4.1 *N*-(dietilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksamid ligandının kristal yapısı.



Şekil 4.2 *N*-(morfolin-4-karbonotiyoi)sikloheksankarboksamid ligandının kristal yapısı.



Şekil 4.3 *Bis*(*N*-(morfolin-4-karbonotiyoi)sikloheksankarboksamido)nikel(II) kompleksinin kristal yapısı.



Şekil 4.4 *Bis(N-(di-n-propilkarbamotiyol)sikloheksankarboksamido)bakır(II)* kompleksinin kristal yapısı.

Çizelge 4.1 Sentezlenen bazı ligand ve komplekslerin kristalografik verileri ve parametreleri.

Bileşik	HL¹	HL⁵	Cu(L²)₂	Ni(L⁵)₂
Formülü	C ₁₂ H ₂₂ N ₂ O ₂ S	C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₂ S	C ₂₈ H ₅₀ N ₄ O ₂ S ₂ Cu	C ₂₄ H ₃₈ N ₄ O ₄ S ₂ Ni
Molekül Ağırlığı	242.38	256.36	602.38	569.41
Sıcaklık	153(2) K	153(2) K	153(2) K	153(2) K
Dalga boyu	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristal Sistemi	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Uzay Grubu	P2(1)2(1)2(1)	P2(1)/c	P2(1)/n	P2(1)/c
Hücre parametreleri				
<i>a</i>	6.6925(13) Å	11.709(2) Å	10.025(2) Å	16.919(3) Å
<i>b</i>	9.0457(18) Å	12.010(2) Å	21.724(4) Å	8.3659(17) Å
<i>c</i>	22.728(5) Å	9.6184(19) Å	14.848(3) Å	19.654(4) Å
α	90°	90°	90°	90°
β	90°	95.80(3)°	100.60(3)°	107.43(3)°
γ	90°	90°	90°	90°
Hacim	1375.9(5) Å ³	1345.7(5) Å ³	3178.5(11) Å ³	2654.2(9) Å ³
Z	4	4	4	4
Yoğunluk (Hesaplanan)	1.170 Mg/m ³	1.265 Mg/m ³	1.259 Mg/m ³	1.425 Mg/m ³
Absorpsiyon Sabiti	0.220 mm ⁻¹	0.234 mm ⁻¹	0.848 mm ⁻¹	0.926 mm ⁻¹
F(000)	528	552	1292	1208
Kristal Boyutu	0.48x0.36x0.29 mm	0.60x0.43x0.19 mm	0.41x0.24x0.10 mm	0.67x0.38x0.12 mm
Veri Toplama Teta Aralığı	3.51 to 25.16°	3.82 to 25.05°	2.94 to 25.10°	3.26 to 25.05°
İndeks Aralığı	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 20 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Toplam Yansıma	7862	9227	22069	17990
Yansıma	2421 [R(int) = 0.0383]	2349 [R(int) = 0.0218]	5639 [R(int) = 0.0630]	4662 [R(int) = 0.0369]
Absorpsiyon Düzenleme	Multi-scan	Semi-empirical	Multi-scan	Multi-scan
Maks. ve Min. Geçirgenlik	0.9390 ve 0.9019	0.9569 ve 0.8724	0.9200 and 0.7224	0.8970 ve 0.5759
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Veriler/ restraints/ parametreler	2421 / 0 / 147	2349 / 0 / 154	5639 / 0 / 338	4662 / 0 / 353
Goodness-of-fit on F ²	1.073	1.038	1.054	1.085
Final R Değerleri [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0385 wR2 = 0.0934	R1 = 0.0360 wR2 = 0.0945	R1 = 0.0488 wR2 = 0.1104	R1 = 0.0399 wR2 = 0.0929
R Değerleri (Bütün Değerler)	R1 = 0.0430 wR2 = 0.0979	R1 = 0.0444 wR2 = 0.1007	R1 = 0.0779 wR2 = 0.1277	R1 = 0.0509 wR2 = 0.1013
Largest diff. peak and hole	0.233 ve -0.215 e.Å ⁻³	0.343 ve -0.415 e.Å ⁻³	0.556 ve -0.377 e.Å ⁻³	0.597 ve -0.341 e.Å ⁻³

Çizelge 4.2 İncelenen bileşiklere ait bazı bağ uzunluk değerleri, Å.

Bağ Uzunluğu	HL ¹	HL ⁵	Cu(L ²) ₂	Ni(L ⁵) ₂
C=O	1.228(3)	1.227(18)	O(1)-C(8), 1.273(4) O(2)-C(22), 1.270(4)	O(1)-C(7), 1.265(3) O(3)-C(19), 1.262(3)
C=S	1.664(2)	1.668(15)	S(1)-C(7), 1.739(4) S(2)-C(21), 1.740(4)	S(1)-C(8), 1.730(3) S(2)-C(20), 1.732(3)
N-C=O (C-N)	1.363(3)	1.375(2)	N(2)-C(8), 1.325(5) N(4)-C(22), 1.315(5)	N(1)-C(7), 1.335(3) N(3)-C(19), 1.329(3)
N-C=S (C-N)	N(2)-C(5), 1.428(3)	N(1)-C(5), 1.407(2)	N(2)-C(7), 1.341(5) N(4)-C(21), 1.340(5)	N(3)-C(20), 1.334(4) N(1)-C(8), 1.343(3)
N-C-NR (C-N)	N(1)-C(5), 1.337(3)	N(2)-C(5), 1.332(2)	N(1)-C(7), 1.339(5) N(3)-C(21), 1.342(4)	N(4)-C(20), 1.341(4) N(2)-C(8), 1.347(3)
M-O	-	-	Cu(1)-O(1), 1.938(3) Cu(1)-O(2), 1.930(2)	Ni(1)-O(1), 1.8579(19) Ni(1)-O(3), 1.869(2)
M-S	-	-	Cu(1)-S(1), 2.2511(11) Cu(1)-S(2), 2.2372(12)	Ni(1)-S(1), 2.1405(9) Ni(1)-S(2), 2.1468(9)

Çizelge 4.3 İncelenen bileşiklere ait bazı bağ açısı değerleri, °.

Bağ Açısı	HL ¹	HL ⁵	Cu(L ²) ₂	Ni(L ⁵) ₂
N-C=O	121.74(19)	122.38(14)	O(1)-C(8)-N(2), 127.5(3) O(2)-C(22)-N(4), 128.4(3)	O(1)-C(7)-N(1), 129.8(2) O(3)-C(19)-N(3), 128.9(3)
N(1)-C=S	125.04(16)	118.00(11)	N(1)-C(7)-S(1), 119.3(3) N(2)-C(7)-S(1), 125.7(3)	N(1)-C(8)-S(1), 128.0(2) N(3)-C(20)-S(2), 128.0(2)
N(2)-C=S	118.74(15)	125.54(12)	N(3)-C(21)-S(2), 117.9(3) N(4)-C(21)-S(2), 126.7(3)	N(2)-C(8)-S(1), 116.39(19) N(4)-C(20)-S(2), 116.6(2)
(O)C-N-C(S)	125.27(17)	125.52(12)	C(22)-N(4)-C(21), 124.9(3) C(8)-N(2)-C(7), 124.8(3)	C(7)-N(1)-C(8), 123.9(2) C(19)-N(3)-C(20), 124.4(2)
N-C-NR	116.16(18)	116.45(13)	N(1)-C(7)-N(2), 114.9(3) N(4)-C(21)-N(3), 115.1(3)	N(1)-C(8)-N(2), 115.6(2) N(3)-C(20)-N(4), 115.3(3)
O-M-O	-	-	O(2)-Cu(1)-O(1), 87.61(11)	O(1)-Ni(1)-O(3), 84.14(8)
S-M-S	-	-	S(2)-Cu(1)-S(1), 92.14(4)	S(1)-Ni(1)-S(2), 85.83(3)
O-M-S	-	-	O(1)-Cu(1)-S(1), 95.08(8) O(2)-Cu(1)-S(2), 94.42(8) O(1)-Cu(1)-S(2), 157.47(8) O(2)-Cu(1)-S(1), 155.91(8)	O(1)-Ni(1)-S(1), 95.19(6) O(3)-Ni(1)-S(2), 94.85(6) O(3)-Ni(1)-S(1), 179.19(6) O(1)-Ni(1)-S(2), 178.90(6)

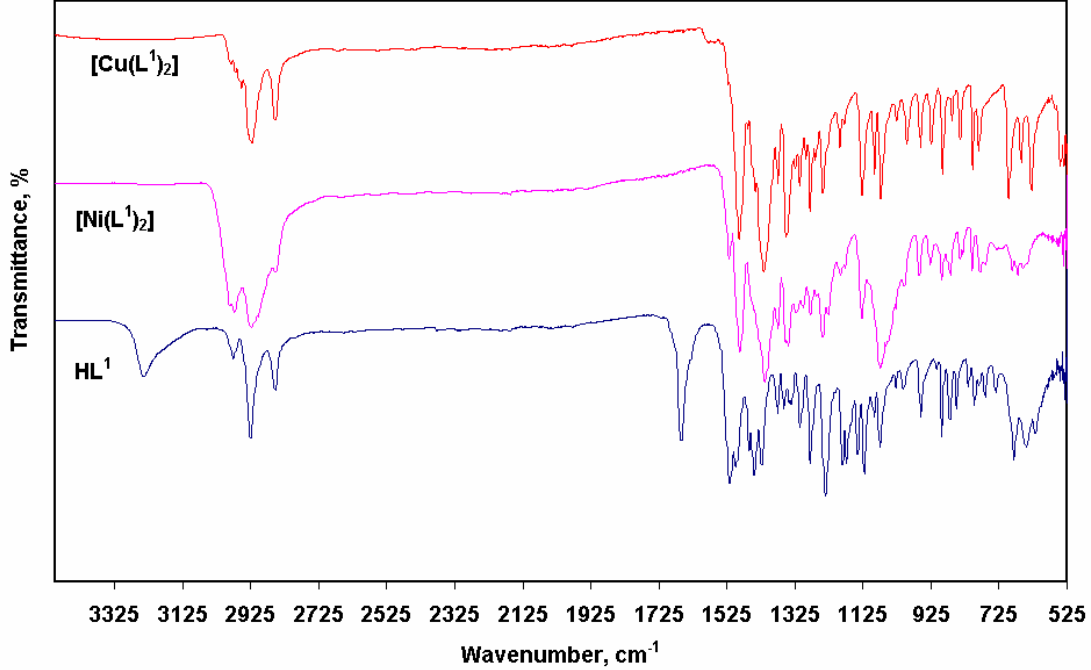
5. TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında elde edilen tüm ligandlar, Douglass and Dains (24) metoduna göre yüksek sentez verimleri (% 76-92) ile sentezlenmiştir. Ligandlar, asetondaki potasyumtiyosiyanat ve sikloheksankarboksilik asit klorürün reaksiyonunun ardından oluşan sikloheksankarbonilizotiyosiyanat ürününe sekonder aminlerin ilavesi ile gerçekleşen katılma reaksiyonunun sonunda elde edilmiştir. Tüm ligandlar etanol:diklormetan (1:2) karışımından yeniden kristallendirilerek saflaştırılmıştır. Daha sonra elde edilen saf ürünler elementel analiz, ¹H-NMR ve IR spektroskopisi yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Elde edilen tüm karakterizasyon verileri ise önerilen yapılar ile uyum içerisindedir.

Sentezlenen ligandların ve metal komplekslerin moleküllerinin kapalı formüllerinden ve molekül ağırlıklarından teorik olarak hesaplanan % C, % H ve % N değerleri ile elementel analiz sonucu elde edilen değerler karşılaştırıldığında da her bir atom için yüzde değerleri arasında \pm % 0.0-1.6 hata payının olduğu belirlenmiştir. Elementel analiz çalışmaları ile sentezlenen bileşiklerin, saf ve önerilen molekül formüllerine sahip olduğu ve istenilen bileşikler olduğu doğrulanmıştır.

Sentezlenen ligandların ve komplekslerin molekül içerisinde bulunan fonksiyonel grupları, FT-IR spektrumlarındaki soğurma bandlarına göre belirlenmiştir. HL¹, HL², HL³, HL⁴ ve HL⁵ ligandlarının ν_{N-H} gerilme frekansları sırasıyla; 3240, 3231, 3175, 3242 ve 3269 cm⁻¹ olarak ölçülmüştür. Gözlenen bu frekans değeri ile ligand moleküllerinde N-H grubunun mevcut olduğu kanıtlanmıştır. Komplekslerin, FT-IR spektrumlarında ise ν_{N-H} gerilme bandlarının kaybolduğu gözlenmiştir. Çünkü, kompleks oluşumu sırasında ligandın metal iyonu ile koordinasyonu sırasında azot atomuna bağlı hidrojen atomu yapıdan ayrılmakta ve kompleks oluşmaktadır. Molekül daha kararlı bir kompleks oluşumuna yöneleceğinden, azot mevcut hidrojen atomunu verecektir. Böylece O, N ve S atomları arasında bir elektron delokalizasyonu oluşacak ve bu da kompleksin daha çabuk ve kararlı olarak oluşmasını sağlayacaktır (28, 53, 54,

56, 61, 64-66). Örnek olarak *N*-(dietilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamid ligandı ve bu ligandın nikel ve bakır kompleksine ait FT-IR spektrumları Şekil 5.1’de verilmiştir.



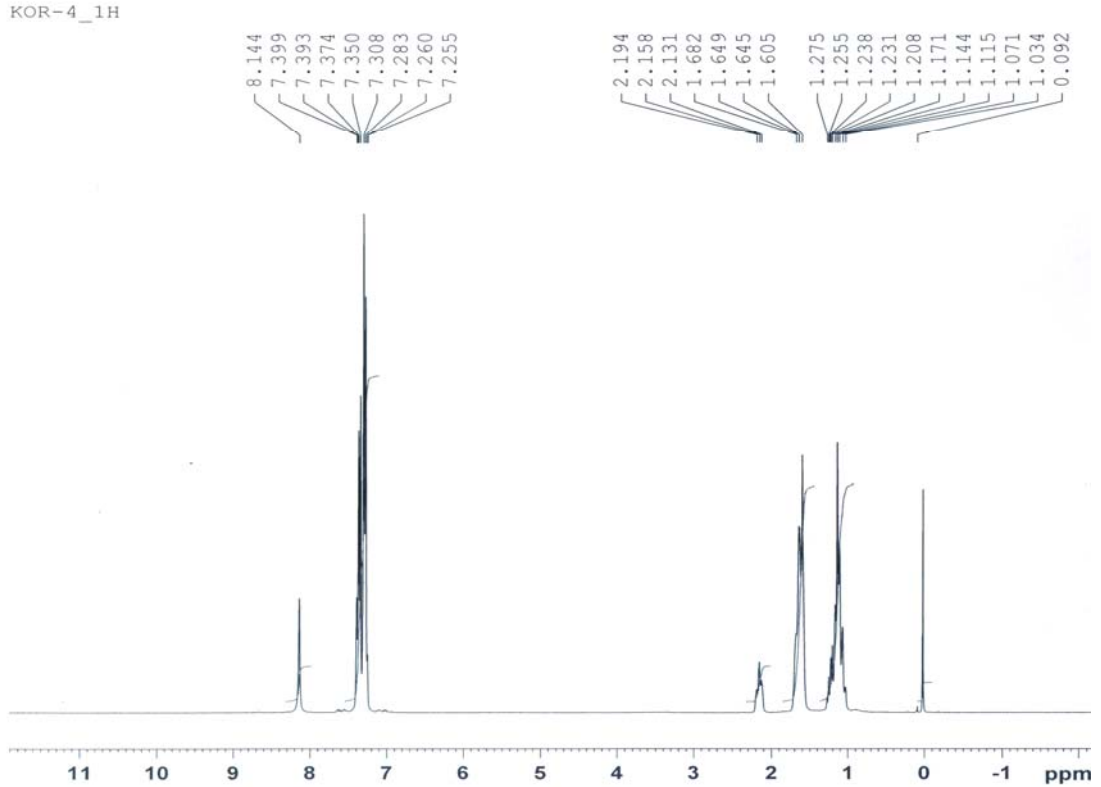
Şekil 5.1 *N*-(dietilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamid ligandı ve bu ligandın Ni²⁺ ve Cu²⁺ komplekslerine ait FT-IR spektrumu.

Komplekslerin oluşumu esnasında ν_{N-H} gerilme bandlarının kaybolması ve oluşan delokalizasyon ile komplekslerdeki karbon-azot bağı tek bağdan daha kuvvetli hale gelmiştir. Komplekslerin FT-IR spektrumlarında ν_{CN} gerilme bandı; HL¹, HL², HL³, HL⁴ ve HL⁵ ligandlarının Ni²⁺ kompleksleri için sırasıyla; 1522, 1516, 1516, 1508 ve 1514 cm⁻¹ ve Cu²⁺ metal kompleksleri için ise sırasıyla; 1522, 1514, 1516, 1504 ve 1510 cm⁻¹ olduğu gözlenmiştir.

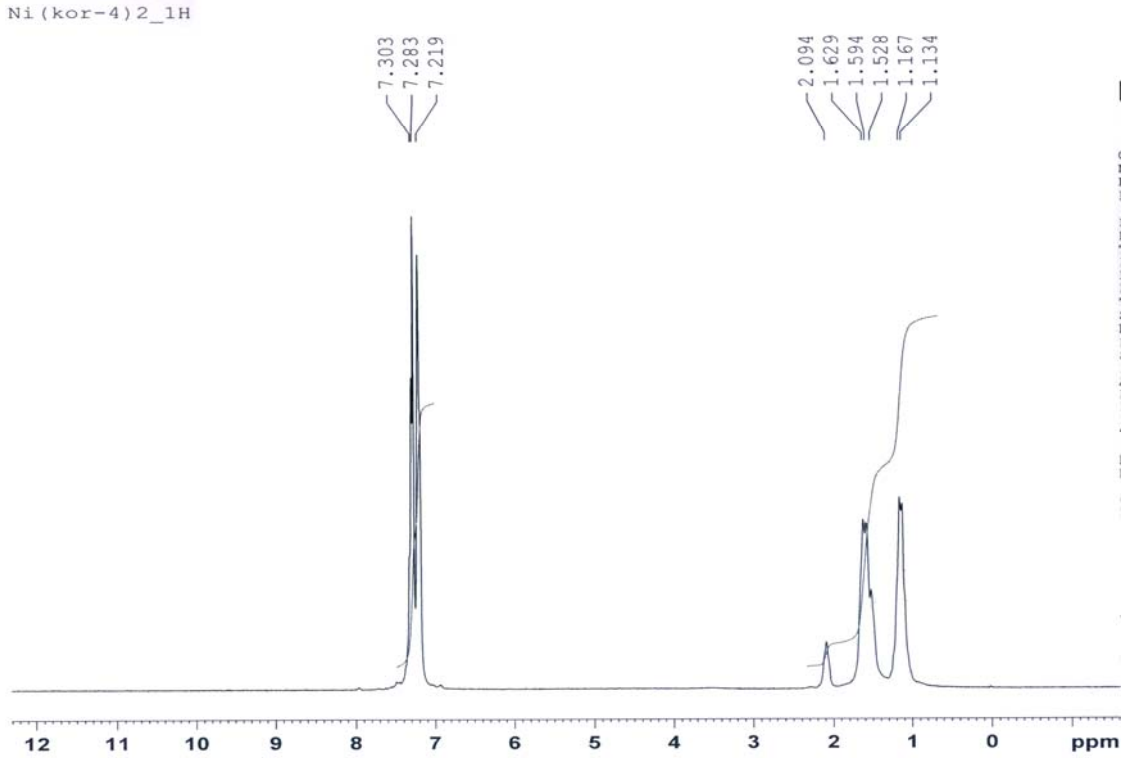
HL¹, HL², HL³, HL⁴ ve HL⁵ ligandlarına ait keskin $\nu_{C=O}$ gerilme frekansları sırasıyla; 1661, 1655, 1655, 1717 ve 1676 cm⁻¹ olarak ölçülmüştür. Literatür verileri ile uyum içinde olan bu frekans değerlerinin elde edilmesiyle C=O fonksiyonel grubunun ligandların yapısında olduğu ve önerilen ligand yapısı ile uyum içinde olduğu gözlemlenmiştir (28, 61, 65, 66). Kompleks oluşumu reaksiyonu sonucu görülen ν_{N-H} gerilme bandının kaybolmasına benzer bir davranış, $\nu_{C=O}$ gerilme bandlarında da gözlemlenmiştir. Komplekslere ait FT-IR spektrumlarında, $\nu_{C=O}$ gerilme bandlarının

kaybolduğu gözlenmiştir. Gözlenen bu durum, karbon oksijen bağının metal ile koordinasyonu esnasında bağ derecesinin düşmesi sonucu zayıflayan bağın karbonil grubu gerilme bandının daha düşük frekanslara kayması ile izah edilebilir. HL¹, HL², HL³, HL⁴ ve HL⁵ ligandlarının Ni²⁺ metal kompleksleri için ν_{CO} gerilme bandına ait frekanslar sırasıyla; 1487, 1481, 1485, 1489 ve 1471 cm⁻¹ ve Cu²⁺ metal kompleksleri için ise sırasıyla; 1489, 1481, 1487, 1489 ve 1471 cm⁻¹ olarak bulunmuştur. Elde edilen bu sonuçlar literatür verileri ile uyum içerisinde olup önerilen kompleks yapısı ve komplekste var olan delokalizasyon ile uyum içerisindedir (28, 61, 65, 66).

Sentezlenen ligandların ve komplekslerin moleköl yapıları, ¹H-NMR spektroskopisi sonucu elde edilen spektrumlardan yararlanılarak aydınlatılmıştır. Örnek olarak *N*-(difenilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamid ve bu ligandın nikel kompleksine ait ¹H-NMR spektrumları Şekil 5.2 ve 5.3’de verilmiştir.



Şekil 5.2 HL⁴ ligandının ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 5.3 [Ni(L⁴)₂] kompleksinin ¹H-NMR spektrumu.

İncelenen tüm bileşikler için ¹H-NMR spektroskopisi ile elde edilen hidrojen atomu sayıları sentezlenen bileşikler için önerilen hidrojen atomu sayıları ile bire bir uyum içerisindedir. ¹H-NMR spektrumlarında N-H protonuna ait piklerin kayma değerleri HL¹, HL², HL³, HL⁴ ve HL⁵ ligandları için sırasıyla; 8.00, 7.89, 7.74, 8.14, 8.43 ppm olarak belirlenmiştir. Bu pikler ilgili ligandların Ni²⁺ iyonu komplekslerinin ¹H-NMR spektrumlarında gözlemlenmemiştir. Bu durum hem FT-IR hem elementel analiz hemde önerilen kimyasal yapılar ile uyum içerisindedir. İncelenen moleküllerdeki NH protonu haricindeki diğer tüm protonlar beklenen kimyasal kayma değerlerine sahip olup bu tezin “Bulgular” bölümünde detaylı açıklama ve kayma değerleri ile verilmiştir.

Sentezlenen ligandlar ve komplekslerden, X-ışınları tek kristal kırınım analizine uygun olan HL¹, HL⁵, [Cu(L²)₂] ve [Ni(L⁵)₂] bileşiklerinin kristal yapıları X-ışınları tek kristal kırınım tekniği kullanılarak aydınlatılmıştır. X-ışınları tek kristal kırınım tekniği sonucunda sentezlenen bileşiklerin beklenen molekül formülleri ile uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir. HL¹ ve HL⁵ ligandlarının kristal yapıları incelendiğinde yapı

içinde beklendiği gibi oksijen ve kükürt atomları arasında birbirine zıt yönlerde bir bükülme meydana geldiği belirlenmiştir. Literatürlerde bulunan diğer tiyoüre türevlerinin, bağ uzunluk ve açılarının verileri ile sentezlenen tiyoüre türevi ligandlarının verileri ile uyum içerisinde olduğu tespit edilmiştir (22, 28, 53, 54, 60, 61, 64-75).

N-(dietilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksamid ve *N*-(morfolin-4-karbonotiyoil)sikloheksankarboksamid bileşiklerinin karbonil ve tiyokarbonil gruplarının bağ uzunlukları tipik çift bağ karakterindedir (HL¹: C6-O1 = 1.228(3) Å, C5-S1 = 1.664(2) Å. HL⁵: C6-O1 = 1.227(18) Å, C5-S1 = 1.668(15) Å). Tüm C-N bağlarının bağ uzunlukları normal C-N tek bağ uzunluğundan kısa ve normal C=N çift bağ uzunluğundan uzundur. Bu sonuçlar, ligand içinde mevcut olan delokalizasyon ile uyum içerisinde olup N1 ve N2 atomlarının *sp*² hibriti yaptığını göstermektedir (22, 28, 53, 54, 60, 61, 64-75).

Bis[*N*-(morfolin-4-karbonotiyoil)sikloheksankarboksamido]nikel(II) ve *bis*(*N*-(di-*n*-propilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksamido)bakır(II) komplekslerinin kristal yapıları incelendiğinde komplekslerin karedüzlem yapıdan tetradedral yapıya doğru hafif bir çarpılmaya sahip oldukları gözlemlenmiştir ((Ni(L⁵)₂: O(3)-Ni(1)-S(1) = 179.19(6)°, O(1)-Ni(1)-S(2) = 178.90(6)°, O(1)-Ni(1)-S(1) = 95.19(6)° ve O(3)-Ni(1)-S(2) = 94.85(6)°, Cu(L²)₂: O(2)-Cu(1)-S(1) = 155.91(8)°, O(1)-Cu(1)-S(2) = 157.47(8)°, O(1)-Cu(1)-S(1) = 95.08(8)° ve O(2)-Cu(1)-S(2) = 94.42(8)°).

Literatürlerle uyumlu bir şekilde metal iyonları ile ligandlara *cis* pozisyonundan yaklaşmakta ve nötral *cis* yapıda kompleksler oluşturmaktadır. Karbonil ve tiyokarbonil bağ uzunlukları (Ni(L⁵)₂: O(1)-C(7) 1.265(3) Å; O(3)-C(19) 1.262(3) Å; S(1)-C(8) 1.730(3) Å; S(2)-C(20) 1.732(3) Å. Cu(L²)₂: O(1)-C(8) 1.273(4) Å; O(2)-C(22) 1.270(4) Å; S(1)-C(7) 1.739(4) Å; S(2)-C(21) 1.740(4) Å) çift ve tek bağ uzunlukları arasında olup, elde edilen bağ uzunlukları literatür verileri ile uyum içerisinde. Ayrıca benzer şekilde kompleks yapılarda CN bağ uzunlukları da incelendiğinde koordinasyon halkası içerisinde bir delokalizasyonun olduğu görülmektedir. Diğer tüm bağ uzunlukları beklenen sınırlar içerisinde (28, 53-56, 58, 63-76).

6. SONUÇ ve ÖNERİLER

- ❖ Bu tez çalışmasında, sentezlenen tiyöüre türevi ligandlar ve bu ligandlara ait Ni^{2+} ve Cu^{2+} metal komplekslerinin listesi Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1 Sentezlenen tiyöüre türevleri ligandlar ve metal kompleksleri.

Ligandlar
<i>N</i> -(dietilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksamid
<i>N</i> -(di- <i>n</i> -propilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksamid
<i>N</i> -(di- <i>n</i> -bütilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksamid
<i>N</i> -(difenilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksamid
<i>N</i> -(morfolin-4-karbonotiyoil)sikloheksankarboksamid

Ni^{2+} kompleksleri
<i>Bis</i> [<i>N</i> -(dietilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksamido]nikel(II) kompleksi
<i>Bis</i> [<i>N</i> -(di- <i>n</i> -propilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksamido]nikel(II) kompleksi
<i>Bis</i> [<i>N</i> -(di- <i>n</i> -bütilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksamido]nikel(II) kompleksi
<i>Bis</i> [<i>N</i> -(difenilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksamido]nikel(II) kompleksi
<i>Bis</i> [<i>N</i> -(morfolin-4-karbonotiyoil)sikloheksankarboksamido]nikel(II) kompleksi

Cu^{2+} kompleksleri
<i>Bis</i> [<i>N</i> -(dietilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksamido]bakır(II) kompleksi
<i>Bis</i> [<i>N</i> -(di- <i>n</i> -propilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksamido]bakır(II) kompleksi
<i>Bis</i> [<i>N</i> -(di- <i>n</i> -bütilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksamido]bakır(II) kompleksi
<i>Bis</i> [<i>N</i> -(difenilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksamido]bakır(II) kompleksi
<i>Bis</i> [<i>N</i> -(morfolin-4-karbonotiyoil)sikloheksankarboksamido]bakır(II) kompleksi

- ❖ Ligandların ve metal komplekslerinin sentezlerinin, literatürlerde de belirtildiği gibi yüksek verimlerle ve bileşiklerin kristalin olarak izole edilebildikleri gözlenmiştir. Ayrıca, metal komplekslerinin yalnızca belirli pH aralıklarında sentezlenebildiği ve bileşiklerin renkli kristaller oluşturduğu tespit edilmiştir.

- ❖ Sentezlenen ligandların ve metal komplekslerinin molekül yapıları elementel analiz, FT-IR spektroskopisi ve ¹H-NMR spektroskopisi yöntemleri ile aydınlatılmıştır.
- ❖ Sentezlenen bileşiklerden X-ışınları tek kristal kırınım tekniğine uygun kristallere sahip olan; *N*-(dietilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamid, *N*-(morfolin-4-karbonotiyoil)sikloheksankarboksoamid ligandları ile *bis*[*N*-(morfolin-4-karbonotiyoil)sikloheksankarboksoamido]nikel(II) ve *bis*(*N*-(di-*n*-propilkarbamotiyoil)sikloheksan-karboksoamido)bakır(II) komplekslerinin kristal ve molekül yapıları X-ışınları tek kristal kırınım tekniği ile aydınlatılmıştır.
- ❖ Komplekslerde, ligandların oksijen ve kükürt atomları üzerinden metal katyonuna bağlandığı gözlenmiş ve *bis*[*N*-(morfolin-4-karbonotiyoil)sikloheksan karboksoamido]nikel(II) ve *bis*(*N*-(di-*n*-propilkarbamotiyoil)sikloheksan karboksoamido)bakır(II) komplekslerinin *cis*-[ML₂] tipinde bozuk karedüzlem bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir.

Kaynaklar

1. **Gündüz T**, *Koordinasyon Kimyası*. Ankara: Bilge Yayıncılık, **1994**.
2. **Tunalı NK, Özkar S**, *Anorganik Kimya*, 4. Baskı, Ankara: Gazi Kitabevi , **1999**.
3. **Kök TR**. *Koordinasyon Kimyası*, Erciyes Üniversitesi Yayınları, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, **1990**.
4. **Özcan E**. Yeni vic-dioksim türevlerinin sentezi ve bunların Ni(II), Cu(II), Co(II), Pd(II) klorür tuzları ile verdikleri komplekslerin incelenmesi. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, **1985**.
5. **Pekacar Aİ**. Değişik substitue amin grupları bulunduran farklı fenilglioksimlerin sentezi ve metal komplekslerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, **1994**.
6. **Okay M**. *Organik Kimya Dersler*, 3. Baskı, Ankara: Ünimat Basımevi, **1965**.
7. **Neucki M**. Zur kenntniss des sulfharnstoffs. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **1873**; 6(1); 598-600.
8. **Kurnakow N**. Ueber complex metallbasen erste abhandlung. *Journal für Praktische Chemie*, **1895**; 51(1): 234-256.
9. **Kurnakow N**. Ueber complexe metallbasen erste abhandlung. *Journal für Praktische Chemie*, **1894**; 50(1): 481-507
10. **Beyer L, Hoyer H, Hennig H, Kirmse R, Hartmann J, Liebscher J**. Synthese und charakterisierung neuartiger übergangsmetall-chelate von 1,1-dialkyl-3-benzoyl-thioharnstofften. *Journal. F. Prakt. Chemie*, **1975**; 317: 829-839.
11. **Szargan R, Scheibe R**. Esca studies of charge-distribution in alkylated thiourea derivatives and related thiocarbonyl compounds. *Tetrahedron*, **1979**; 35(1): 59-62.
12. **Hu JH, Wang LC, Hong L, Wei TB**. Biological activities studies and phase transfer catalysts promoting the one-pot synthesis of N-aryl-N-(4-ethoxybenzoyl)-thiourea derivatives. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **2006**; 181: 2691-2698.
13. **Koch KR, Miller J, Sieldemann O**. Determination of the nucleophilic reactivity constants for a series of N-(n-propyl)-N'(para-R-benzoyl)thioureas towards trans-Pt(pyridine)₂Cl₂. *Inorg. Chim. Acta*, **2002**; 331:136-142.

14. **König KH, Schuster M, Steinbrech B, Schneeweis G, Und Schlodder R.** *N,N*-dialkyl-*N'*-benzoylthioharnstoffe als selektive extraktionsmittel zur abtrennung und anreicherung von platinmetallen. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1985**; 321: 457-460.
15. **Özdeş N.** Bazı geçiş metallerrinin *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyoüre türevleri ile şelatlarının sentezlenmesi. Yüksek lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, **1995**.
16. **König KH, Schuster M, Schneeweis und Steinbrech B.** Zur chromatographie von metallchelaten. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **1984**; 319: 66-69.
17. **Beyer L, Widera R.** Reactions of metal-coordinated *N*-acylthioureas with acid-chlorides - a simple path to new thiourea derivatives. *Zeitschrift Fur Chemie*, **1982**; 22(9):345-346.
18. **Westra AN, Esterhuysen C, Koch KR.** Intramolecular hydrogen-bond-directed coordination: *trans*-bis-(*N*-benzoyl-*N'*-propylthiourea-κS)-diiodoplatinum(II) and *trans*-bis-(*N*-benzoyl-*N'*-propylthiourea-κS)-dibromoplatinum(II). *Acta crystallogr.*, **2004**; 60(8): 395-398.
19. **Saeed A, Flörke U.** 1-(3-methylbenzoyl)-3-(2-methylphenyl)thiourea. *Acta Cryst.*, **2007**; 63:o1390-o1392.
20. **Bi-Quan S.** Synthesis, characterization and crystal structure of *N-p*-nitrobenzoyl-*N'*-*p*-chlorophenylthiourea. *Journal of Chemical Crystallogr.* **2007**; 37(2): 87-90.
21. **Koch KR, Sacht C, Bourne S.** Hydrophilic platinum complexes of *N*-2-hydroxyethyl and *N,N*-di(2-hydroxyethyl)-*N'*-benzoylthiourea ligands. Crystal and molecular structure of *N,N*-di(2-hydroxyethyl)-*N'*-benzoylthiourea. *Inorg. Chim. Acta*, **1995**; 232: 109-115.
22. **Arslan H, Flörke U, Külçü N.** Synthesis, characterization and crystal structure of 1-(4-chloro-benzoyl)-3-naphthalen-1-yl-thiourea. *Journal of Chemical Crystallography*, **2003**; 33: 919-924.
23. **Schuster M.** *N,N*-dialkyl-*N'*-benzoiltioharnstoffe und strukturanaloge [Se,O]-, [O,O]- und [S,S]-1,3-dicalkogenliganden für die extraktion und chromatographie von metallen. Inauguraldissertation Zu Erlangung des Doktorgrades der Naturwissens-Chaften Vorgelegt beim Fachbereich Chemie de Johann Wolfrang Goethe-Universitat zu Frankfurt am Main, **1986**.
24. **Dechamps OI, Guillon E, Mohamadou A and Jean-Pierre B.** Coordination of nickel and cobalt with *N*-morpholine or *N,N*-diethyl-*N'*-monosubstituted benzoyl thioureas. *Polyhedron* , **1996**; Vol 15 (No.3-6): 947-952.
25. **Sach C, Datt MS.** Synthesis and characterisation of mixed-ligand platinum(II)- sulfokside complexes, [PtCl(DMSO)(L)], for potential use as chemotherapeutic agents. *Polyhedron*, **2000**; 19: 1347-1354.
26. **Kubat Üzüm A, Özbey N.** Perioperative preparation for endocrine disorders and management of patients in intensive care units. *J. Med. Sci.* **2007**; 27: 419-425.

27. **Binzet G, Arslan H, Flörke U, Külçü N, Duran N.** Synthesis, characterization and antimicrobial activities of transition metal complexes of *N,N*-dialkyl-*N'*-(2-chloro-benzoyl)thiourea derivatives. *Journal of Coordination Chemistry*, **2006**; 59(12): 1395–1406.
28. **Fernandez ER, Manzano JL, Benito JJ, Hermosa R, Monte E, Criado JJ.** Thiourea, triazole and thiadiazine compounds and their metal complexes as antifungal agents. *J. Inorg. Biochem.*, **2005**; 99: 1558-1572.
29. **Arslan H, Duran N, Şahin NO, Külçü N.** Thermal behaviour and antimicrobial activity of novel series of benzoylthiourea derivative. *Asian Journal of Chemistry*, **2006**; 18(3): 1710-1718.
30. **Maden Sözlüğü**; <http://www.migem.gov.tr/links/kaynakca/sozluk/sozluk-s.htm>
31. **Oygür V.** Altın madenciliğinde siyanür kullanımı. *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, **2000**; 24: 111-127.
32. **König KH, Pletsch HJ und Schuster M.** *N,N*-dialkyl-*N'*-benzoylharnstoffe als fallungs- und extraktionsreagentien. *Fresenius Z. Anal Chem*, **1986**; 325: 621-624.
33. **Fitzl VG, Beyer L, Sieler J, Richter R, Kaiser J and Hoyer E.** Kristall und molekül structur von bis(1,1-diethyl-3-benzoyl-thioureato)paladyum(II). *Z.Anorg.Allg. Chem.*, **1977**; 433: 237-241.
34. **Braun U, Richter R, Sieler J.** Kristall und molekül von *Tris*(1,1-diethyl-3-benzoylthioharnstoff) Silber(I)-hydrogensülfid. *Z. Anorg. Allg. Chem*, **1985**; 529: 201-208.
35. **Brindley JC, Caldwell J V, Meakings GD, Plackett SC and Price SC.** *N*-substituted *N*-acyl- and *N*-imidoyl-thioureas: preparation and conversion of *N,N*-disubstituted compounds into 2-(*N,N*-disubstituted amino)thiazol-5-yl ketones. *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*. **1987**; 1153-1158.
36. **Schuster M and König KH.** The chromatography of metal chelates part XVII. TLC Of *N,N*-dialkyl-*N'*-benzoylselenothiourea-chelates. *Fresenius Z. Anal. Chem* **1987**; 327: 102-104.
37. **Vest P, Schuster M und König KH.** Solventextraktion von platinmetallen mit *N*-mono- und *di*-substituierten benzoylthioharnstoffen. *Fresenius Z. Anal Chem.*, **1989**; 335: 759-763.
38. **Vest P, Schuster M, und König KH.** Solvent extraction of gold with *N*-substituted benzoylthioureas. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1991**; 341: 566-568.
39. **Mohammadou A, Oliver DI, and Barbier JP.** Copper, Nickel and Cobalt Complexes with *N,N*-disubstituted-*N'*-benzoylthiourea. *Polyhedron*, **1994**; Vol.13: 1363-1370.
40. **Karipcin F.** Bazı soy metalllerinin *N,N*-dialkil-*N'*-benzoylthiyüre türevleri ile şelatlarının sentezlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, Türkiye, **1995**.

41. **Guillon E, Mohammadou A, Dechamps Olivier I and Barbier J P.** Synthesis and characterisation of copper, nickel and cobalt complexes with *N*-disubstituted-*N'*-ethoxycarbonylthioureas. *Polyhedron*, **1996**; 15(No.5-6): 947-952.
42. **Akyıl N.** *N,N*-dialkil-*N'*-benzoylthioüre'nin bazı geçiş metalleri ile yaptıkları komplekslerin bozunma kinetiklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, Türkiye, **1997**.
43. **Merdivan M, Aygün RS, and Külcü N.** Thermal behaviours of some complexes of *N,N*-diethyl-*N'*-benzoylthiourea. *Journal of Thermal Analysis*, **1997**; 48: 1423-1429.
44. **Merdivan M, Aygün RS, Külcü N.** Determination of compositions of metal-ligand complexes by HPTLC densitometry. *Spectroscopy Letters*, **1998**; 31(1): 87 - 98.
45. **Özpozan N, Özpozan T, Arslan H, Karipçin F, and Külcü N.** Thermal behaviours Co(II), Ni(II), Cu(II) and Pb(II) complexes of *N,N*-dipropyl-*N'*-benzoylthiourea. *Thermochimica Acta*. **1999**; 336: 97-103.
46. **Merdivan M, Kapircin FM, Külcü N, and Aygün RS.** Study of the thermal decompositions on *N,N*-dialkil-*N'*-benzoylthiourea complexes of Cu(II), Ni(II), Pd(II), Cd(II), Ru(II) and Fe(III). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*., **1999**; 58: 551-557.
47. **Losado J and Peso ID.** Synthesis, electrochemical properties and elektro-oxidative polymerization of copper (II) and nickel (II) complexes with *N'*-benzoylthiourea ligands containing pyrrole groups. *Transition Metal Chemistry*, **2000**; 25: 112-117.
48. **Özpozan N, Arslan H, Özpozan T, Özdeş N, and Külcü N.** Thermal studies of Ni(II), Pd(II), Pt(II) and Ru(III) complexes of *N,N*-dihexyl-*N'*-benzoylthiourea. *Thermochimica Acta*, **2000**; 343: 127-133.
49. **Sacht C, Datt MS, Otto S and Roddt A.** Synthesis and characterisation of mixed-ligand platinum(II)-sulfoxide complexes, [PtCl(DMSO)(L)], for potential use as chemotherapeutic agents (HL=*N,N*-dialkil-*N'*-(3-R-benzoylthiourea)). *J. Chem. Soc.* **2000**; 727-783.
50. **Özpozan N, Arslan H, Özpozan T, Merdivan M and Külcü N.** Thermal decomposition kinetics of some metal complexes of *N,N*-diethyl-*N'*-benzoylthiourea. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2000**; 61/3: 955-965.
51. **Yuan YF, Wang JT, Gimeno MC, Laguna A, Jones PG.** Synthesis and characterisation of copper complexes with *N*-ferrocenoyl-*N'*-aryl(alkyl)thioureas. *Inorganica Chimica Acta*, **2001**; 324, 309: 317.
52. **Avşar G, Külcü N, Arslan H.** Thermal behaviour of copper(II), nickel(II), cobalt(II) and palladium(II) complexes of *N,N*-dimethyl-*N'*-benzoylthiourea. *Turk. J. Chem.* **2002**; 26: 607-615.

53. **Polat G.** Ni(II), Co(II) ve Cu(II) iyonlarının yeni tiyoüre türevleri ile şelat bileşiklerinin sentezi ve incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı , **2002**.
54. **Emen FM.** 3d-Geçiş metallerinin yeni tiyoüre türevleri ile şelat bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, **2002**.
55. **Avşar G, Arslan H, Haupt HJ, Külcü N.** Crystal structure of cis-bis(*N,N*-dimethyl-*N'*-benzoylthiourea) palladium(II). *Turk J. Chem.*, , **2003**; 27: 281-285.
56. **Arslan H, Külcü N, Flörke U.** Synthesis and characterization of copper(II), nickel(II) and cobalt(II) complexes with novel thiourea derivatives. *Transition Metal Chemistry*, **2003**; 28(7): 816-819.
57. **Kayhan E.** Katı faz tepkime verilerinden kinetik parametrelerin hesaplanmasına uygun yazılım programlarının geliştirilmesi, sentezlenecek tiyoüre türevleri ve bunların komplekslerine uygulanması. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, **2003**.
58. **Emen FM, Flörke U, Külcü N, Arslan H.** *cis-bis(N,N*-dimethyl-*N'*-2-chlorobenzoylthiourea)nickel(II). *Acta Crystallographica*, **2003**; E59: m582-m583.
59. **Rafael C, Julio JC, Ruxandra G, Francisco JG, Hermosa MR, Francisca S, Juan LM, Enrique M, Rodríguez FE.** *N*-benzoyl-*N'*-alkylthioureas and their complexes with Ni(II), Co(III) and Pt(II) crystal structure of 3-benzoyl-1-butyl-1-methyl-thiourea: activity against fungi and yeast. *J. inorg. biochem.*, **2004**; 98(8): 1307-1314.
60. **Arslan H, Flörke U, Külcü N.** The crystal and molecular structure of 1-(biphenyl-4-carbonyl-3-*p*-tolyl-thiourea. *Acta Chim. Slov.*, **2004**; 51: 787-792.
61. **Emen MF, Arslan H, Külcü N, Flörke U, Duran N.** Synthesis, characterization and antimicrobial activities of some metal complexes with *N*-(2-Chloro-benzoyl)thiourea ligands: the crystal structure of *fac*-[CoL₃] and *cis*-[PdL₂]. *Polish J. Chem.*, **2005**; 79: 1615–1626.
62. **Uğur D, Arslan H, Külcü N.** Synthesis, characterization and thermal behaviour of 1,1-dialkyl-3-(4-(3,3-dialkylthioureidocarbonyl)-benzoyl)thiourea and its Cu(II), Ni(II), and Co(II) complexes. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, **2006**; 32(9): 669–675.
63. **Binzet G, Arslan H, Külcü N.** Synthesis and thermal behaviour of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes of *N,N*-di-*n*-propyl-*N'*-(2-chlorobenzoyl)thiourea. *Asian Journal of Chemistry*, **2007**; Vol. 19, No. 7: 5711-5717.
64. **Uğur D.** Tereftalikasid-tiyoüre türevi ligandları ve bu ligandların bazı metal komplekslerini sentezlenmesi ve incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Mersin, **2004**.

65. **Arslan H, Flörke U, Külcü N, Emen FM.** Crystal structure and thermal behaviour of copper(II) and zinc(II) complexes with N-pyrrolidine-N'-(2-chlorobenzoyl)thiourea. *Journal of Coordination Chemistry*, **2006**; 59(2): 223-228.
66. **Arslan H, Flörke U, Külcü N, Kayhan E.** Synthesis, characterization, crystal structure and thermal behaviour of N'-(4-chlorobenzoyl)-N,N-di-n-butylthiourea and its nickel complex. *Turkish Journal of Chemistry*, **2006**; 30: 429-440.
67. **Avşar G.** Bazı 3d-geçiş metallerinin N,N-dimetil-N'-benzoil tiyüere ligandı ile yaptığı komplekslerin termal bozunma kinetiğinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, **1999**.
68. **Arslan H, Flörke U, Külcü N.** N'-(4-Chlorobenzoyl)-N,N-diphenylthiourea. *Acta Crystallographica*, **2003**; E59: o641-o642.
69. **Emen FM, Flörke U, Külcü N, Arslan H.** N'-(2-Chlorobenzoyl)-N-(pyrrolidin-1-yl)thiourea. *Acta Crystallographica*, **2003**; E59: o1159-o1160.
70. **Kayhan E, Flörke U, Külcü N, Arslan H.** N'-(4-Chlorobenzoyl)-N-(pyrrolidin-1-yl)thiourea. *Acta Crystallographica*, **2003**; E59: o1237-o1238.
71. **Uğur D, Flörke U, Külcü N, Arslan H.** 3-[4-(3,3-diethylthioureidocarbonyl)benzoyl]-1,1-diethylthiourea. *Acta Crystallographica*, **2003**; E59: o1345-o1346.
72. **Arslan H, Flörke U, Külcü N.** The crystal and molecular structure of 1-(2-chloro-benzoyl)-3-p-tolylthiourea. *Turkish Journal of Chemistry*, **2004**; 28: 673-678.
73. **Binzet G, Flörke U, Külcü N, Arslan H.** Crystal structure of 3-(2-chloro-benzoyl)-1,1-diphenylthiourea, (C₆H₅)₂N(CS)(NH)(CO)(C₆H₄Cl). *Zeitschrift für Kristallographie NCS*, **2004**; 219: 395-397.
74. **Emen FM, Flörke U, Külcü, Arslan H.** N'-(3,5-Dinitrobenzoyl)-N,N-diethylthiourea. *Acta Crystallographica*, **2006**; E62: o3814-o3815.
75. **Yeşilkaynak T, Flörke U, Külcü N, Arslan H.** 1-Benzoyl-3-(4-methylpyridin-2-yl)thiourea. *Acta Crystallographica*, **2006**; E62: o3934-o3935.
76. **Arslan H, Flörke U, Külcü N.** Crystal structure of cis-bis[1,1-dibutyl-3(4-chloro-benzoyl)-thioureato]palladium(II), Pd(C₁₆H₂₂ClN₂OS)₂. *Zeitschrift für Kristallographie NCS*, **2004**; 219: 409-410.

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı ve Soyadı : Cemal Koray Özer
Doğum Yeri : İzmit
Doğum Tarihi : 13.08.1982
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Kahramanmaraş Fatih (YDA) Lisesi (1996-2000)
Lisans : Mersin Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü (2001-2005)
Yüksek Lisans : Mersin Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü,
Temel Eczacılık Bilimleri Bölümü (2005-2008)