

**T.C.
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI AMİNOASİTLER VE BENZOİLTİYOÖRE
LİGANTLARI İLE KARIŞIK LİGANDLI GEÇİŞ METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**Tezi Hazırlayan
Tuğba TÜFEKYAPAN**

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Fatma KARİPCİN**

**Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Haziran 2019
NEVŞEHİR**

**T.C.
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI AMİNOASİTLER VE BENZOİLTİYOÖRE
LİGANTLARI İLE KARIŞIK LİGANDLI GEÇİŞ METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**Tezi Hazırlayan
Tuğba TÜFEKYAPAN**

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Fatma KARİPCİN**

**Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Haziran 2019
NEVŞEHİR**

Prof. Dr. Fatma KARİPCİN danışmanlığında **Tuğba TÜFEKYAPAN** tarafından hazırlanan "**Bazı aminoasitler ve benzoiltiyöüre ligantları ile karışık ligantlı geçiş metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu**" başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

18/06/2019

JÜRİ

Başkan : Prof. Dr. Ashlan KARATEPE



Üye : Prof. Dr. Fatma KARİPCİN



Üye : Doç. Dr. Nalan ÖZDEMİR



ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 24/07/2019 tarih ve 44-441 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

24/07/2019

Prof. Dr. Şahlan ÖZTÜRK
Enstitü Müdürü



TEZ BİLDİRİM SAYFASI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada yer alan bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu ve bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.



Tuğba TÜFEKYAPAN

TEŞEKKÜR

Bu alıŐma, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından Proje No: 16/2F19 olan Bilimsel Araştırma Projesi olarak desteklenmiŐtir. Proje için gerekli maddi desteği sağlayan Koordinatörlüğüne teŐekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalıŐmamın planlanmasında, yürütülmesinde ve sonuçlandırılmasında bilgilerimi benimle paylaşmaktan kaçınmayan, hem maddi hem manevi desteğini esirgemeyen, kendimi yetiŐtirmem ve ilerde yapabileceklerim konusunda bana çok Őey katan saygı değer hocam sayın Prof. Dr. Fatma KARİPCİN' e sonsuz saygı ve teŐekkürlerimi sunarım.

Beni bugünlere getiren, her zaman bana olan sevgileri ve inançlarıyla beni hayata hazırlayan çok değerli annem Tülay TÜFEKYAPAN ve babam Ali TÜFEKYAPAN'a sonsuz teşekkür ederim.

**BAZI AMİNOASİTLER VE BENZOİLTİYOÜRE LİGANTLARI İLE KARIŞIK
LİGANDLI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

(Yüksek Lisans Tezi)

Tuğba TÜFEKYAPAN

**NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Haziran 2019

ÖZET

Bu çalışmada ilk olarak, benzoil klorürün NH_4SCN ile reaksiyonundan benzoil izotiyosiyanat hazırlandı. 1-Benzoil-3-(pirolidil)tiyoüre (HL^1), 1-benzoil-3-(benzimidazol)tiyoüre (HL^2) ve 1-benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyoüre (HL^3) ligandları benzoil izotiyosiyanatın sırasıyla pirolidin, benzimidazol ve 2-amino-4-klorofenol ile reaksiyonu sonucu elde edildi.

Bu benzoiltiyoüre ligandları, karışık ligand kompleksleri elde etmek için L-fenilalanin, L-tirozin amino asitleri ve Mn(II) , Co(II) , Cu(II) , Ni(II) ve Zn(II) asetat tuzları ile reaksiyona sokuldu. Sentezlenen komplekslerin yapıları, termal analiz, FT-IR, ICP-MS, molar iletkenlik ve manyetik susseptibilite ölçümleri ile karakterize edildi. Ligandların karakterizasyonu için ^1H ve ^{13}C -NMR yöntemleri de kullanıldı. Bileşiklerin termal bozunmaları TG/DTA analizleri ile belirlendi.

Anahtar kelimeler: Karışık ligandlı kompleksler, Amino asitler, Benzoiltiyoüre, Geçiş metalleri

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Fatma KARİPCİN

Sayfa Adeti: 71

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MIXED-LIGAND TRANSITION
METAL COMPLEXES WITH SOME AMINO ACIDS AND
BENZOYLTHIOUREA LIGANDS**

(M. Sc. Thesis)

Tuğba TÜFEKYAPAN

**NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

June 2019

ABSTRACT

In this study, firstly, benzoyl isothiocyanate was prepared from the reaction of benzoyl chloride with NH_4SCN . 1-Benzoyl-3-(pirolidyl)thiourea (HL^1), 1-benzoyl-3-(benzimidazolyl)thiourea (HL^2) and 1-benzoyl-3-(5-chloro-2-hydroxyphenyl)thiourea (HL^3) ligands were obtained by reacting benzoyl isothiocyanate with pirolidine, benzimidazol and 2-amino-4-chlorophenol, respectively.

These benzoylthiourea ligands were reacted with L-phenylalanine, L-tyrosine amino acids and Mn(II), Co(II), Cu(II), Ni(II) and Zn(II) acetate salts to obtain mixed ligand complexes. The structures of the synthesized complexes were characterized by elemental analysis, FT-IR, ICP-MS, molar conductivity and magnetic susceptibility measurements. ^1H and ^{13}C -NMR methods were also used for the characterization of the ligands. Thermal decompositions of the compounds have been investigated with TG/DTA analyses.

KeyWords: Mixed-ligand complexes, Amino acids, Benzoylthiourea, Transition metals

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Fatma KARİPCİN

Page Number: 71

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI	i
TEZ BİLDİRİM SAYFASI	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	xii
1.BÖLÜM	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	2
KURAMSAL BİLGİLER VE LİTERATÜR TARAMASI.....	2
2.1 Tiyoüreler.....	2
2.1.1 Tiyoürelerin genel özellikleri.....	2
2.1.2 Benzoiltiyoüre türevi bileşikler.....	4
2.1.3 Tiyoüreler ve türevlerinin eldesi	5
2.1.4 Benzoiltiyoüre bileşiklerinin kullanım alanları.....	6
2.2 Amino asitler.....	6
2.2.1 Amino asitlerin genel yapıları.....	7
2.2.2. Amino asitlerin yapısal veya yan gruplarının (R) kimyasal yapısına göre sınıflandırılması	8
2.3. Literatür Taraması.....	11
BÖLÜM 3	15
MATERYAL-YÖNTEM VE BULGULAR.....	16

3.1. Kullanılan Maddeler.....	16
3.2. Kullanılan Cihazlar	16
3.4. Deneysel Bölüm.....	17
3.4.1. Ligand Sentezi.....	17
3.4.1.1. 1-Benzoil-3-(pirolidil) tiyoüre ligandının (HL ¹) sentezi.....	17
3.4.1.2 1-Benzoil-3-(benzimidazoil) tiyoüre ligandının (HL ²) sentezi.....	20
3.4.1.3. 1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil) tiyoüre ligandının (HL ³) sentezi.....	22
3.4.1. Metal komplekslerinin Sentezi	25
3.4.2.1. Fenilalanin (phe) tiyoüre komplekslerinin sentezleri.....	25
3.4.2.2. Tirozin (tyr) komplekslerinin sentezi.....	31
4. BÖLÜM	43
SONUÇLAR VE TARTIŞMA	43
4.2. ¹ H-NMR Spektrumları	44
4.3 ¹³ C-NMR Spektrumları	45
4.3. Manyetik Susseptibilite.....	61
4.4. İletkenlik Ölçümleri	61
4.5. Sonuç ve Öneriler.....	61
KAYNAKLAR	68
ÖZGEÇMİŞ	71

TABLULAR LISTESİ

Tablo 4.4 Komplekslerin termal analiz TG/DTA analiz sonuçları	46
---	----



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Tiyöüre'nin yapısı.....	2
Şekil 1.2. Hidrojen bağı yapmış tiyöüre bileşikleri.....	3
Şekil 1.3. Tiyöürenin su ile yaptığı hidrojen bağları.....	3
Şekil 1.4. Tiyöürelerin tautomer formları	3
Şekil 1.5. Benzoiliyöüre türevi ligandların genel formülü.....	4
Şekil 1.6. N,N-Dialkil-N'-benzoiltiyöüre ligandı ve kompleks oluşumu	5
Şekil 1.7. Tiyöüre oluşum mekanizması	5
Şekil 3.1 1-Benzoil-3-(pirolidil)tiyöüre FT-IR spektrumu	18
Şekil 3.2 1-Benzoil-3-(pirolidil)tiyöüre ¹ H-NMR spektrumu.....	19
Şekil 3.3 1-Benzoil-3-(pirolidil)tiyöüre ¹³ C-NMR spektrumu.....	19
Şekil 3.4 1-Benzoil-3-(benzimidazoil)tiyöüre FT-IR spektrumu.....	21
Şekil 3.5 1-Benzoil-3-(benzimidazoil)tiyöüre ¹ H-NMR spektrumu.....	21
Şekil 3.6 1-Benzoil-3-(benzimidazoil)tiyöüre ¹³ C-NMR spektrumu.....	22
Şekil 3.7 1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil) tiyöüre FT-IR spektrumu	23
Şekil 3.8 1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil) tiyöüre ¹ H-NMR spektrumu.....	24
Şekil 3.9 1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil) tiyöüre ¹³ C-NMR spektrumu	24
Şekil 3.10. [CoL ¹ (phe)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin yapısı	25
Şekil 3.11. [CoL ¹ (phe)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin FT-IR spektrumu	26
Şekil 3.12. [CuL ¹ (phe)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin yapısı	26
Şekil 3.13. [CuL ¹ (phe)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin FT-IR spektrumu	27
Şekil 3.14. [MnL ² (phe)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin yapısı.....	28
Şekil 3.15. [MnL ² (phe)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin FT-IR spektrumu	28
Şekil 3.16. [CuL ² (phe)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin yapısı	29
Şekil 3.17. [CuL ² (phe)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin FT-IR spektrumu	30
Şekil 3.18. [NiL ³ (phe)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin yapısı	30

Şekil 3.19. [NiL ³ (phe)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	31
Şekil 3.20. [CoL ¹ (tyr)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin yapısı.....	32
Şekil 3.21. [CoL ¹ (tyr)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin FT-IR spektrumu	32
Şekil 3.22. [NiL ¹ (tyr)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin yapısı	33
Şekil 3.23. [NiL ¹ (tyr)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin FT-IR spektrumu	34
Şekil 3.24. [CuL ¹ (tyr)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin yapısı.....	34
Şekil 3.25. [CuL ¹ (tyr)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin FT-IR spektrumu	35
Şekil 3.26. [MnL ² (tyr)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin yapısı.....	36
Şekil 3.27. [MnL ² (tyr)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin FT-IR spektrumu	36
Şekil 3.28. [CuL ² (tyr)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin yapısı.....	37
Şekil 3.29. [CuL ² (tyr)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin FT-IR spektrumu	38
Şekil 3.30. [CoL ³ (tyr)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin yapısı.....	38
Şekil 3.31. [CoL ³ (tyr)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin FT-IR spektrumu	39
Şekil 3.32. [NiL ³ (tyr)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin yapısı	40
Şekil 3.33. [NiL ³ (tyr)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin FT-IR spektrumu	40
Şekil 3.34. [ZnL ³ (tyr)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin yapısı	41
Şekil 3.35. [ZnL ³ (tyr)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	42
Şekil4.5.[CoL ¹ (phe)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin DTA/TG eğrisi	48
Şekil 4.6. [CuL ¹ (phe)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin DTA/TG eğrisi	49
Şekil4.7.[MnL ² (phe)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin DTA/TG eğrisi.....	50
Şekil 4.8. [CuL ² (phe)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin DTA/TG eğrisi	51
Şekil 4.9. [NiL ³ (phe)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin DTA/TG eğrisi	52
Şekil 4.10. [CoL ¹ (tyr)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin DTA/TG eğrisi.....	53
Şekil 4.11. [NiL ¹ (tyr) (H ₂ O) ₂] bileşiğinin DTA/TG eğrisi	54
Şekil 4.12. [CuL ¹ (tyr)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin DTA/TG eğrisi.....	55
Şekil 4.13. [MnL ² (tyr)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin DTA/TG eğrisi.....	56

Şekil 4.14. [CuL ² (tyr)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin DTA/TG eğrisi.....	57
Şekil 4.15. [CoL ³ (tyr)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin DTA/TG eğrisi.....	58
Şekil 4.16. [NiL ³ (tyr)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin DTA/TG eğrisi	59
Şekil 4.17. [ZnL ³ (tyr)(H ₂ O) ₂] bileşiğinin DTA/TG eğrisi	60



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

FT-IR	Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometresi
ICP-MS	İndüktif eşleşmiş plazma-Kütle spektrometresi
NMR	Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
TG/DTA	Termal gravimetri-Diferansiyel termal gravimetri
HL ¹	1-Benzoil-3-(pirolidil)tiyoüre
HL ²	1-Benzoil-3-(benzimidazol)tiyoüre
HL ³	1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyoüre
phe	Fenilalanin
tyr	Tirozin
MA	Molekül ağırlığı
EN	Erime noktası
XTT	Hücre üreme kiti
DMF	N,N-dimetilformamid
B.M.	Bohr manyetonu
mL	Mililitre
y (IR)	Yayvan
ş (IR)	Şiddetli
o (IR)	Orta
z (IR)	Zayıf
s(NMR)	Singlet (tekli pik)
d(NMR)	Dublet (ikili pik)
m(NMR)	Multiplet (çoklu pik)

1.BÖLÜM

GİRİŞ

Anorganik kimya, periyodik tablodaki yüzden fazla elementin ve onların bileşiklerinin özellik ve davranışlarının incelenmesini kapsar. Anorganik kimyanın önemli bir kısmını oluşturan koordinasyon kimyası özellikle 20. yüzyıldan itibaren gelişmeye başladı. Geçiş metali komplekslerinin formüllerinin belirlenmesindeki esasları ortaya koyan Werner' den beri bilim insanları koordinasyon bileşikleri ile ilgili çalışmalar yapmaktadır. Birçok alanda geniş kullanım alanına sahip olan ve çok farklı şekillerde sentezlenebilen metal komplekslerinin koordinasyon sayısı, geometrisi, metal ve ligandın özellikleri koordinasyon kimyasının çalışma alanları içinde yer almaktadır [1]. Benzoiltiyöureler ve amino asitler koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılabilen önemli bileşiklerdendir.

Tiyöüre komplekslerinin, çözünürlük, özütlenme gibi bazı özellikleri, amin ve açıl grupları ile türevleri hazırlanarak değiştirilebilmektedir. Bu şekilde elde edilen tiyöüre türevleri birçok metalin sıvı-sıvı özütlenme işlemlerinde kullanılabilir. Bunun pek çok sebebi vardır. Bunlardan bazıları aşağıda verilmiştir:

- Bu bileşiklerin hidroliz ve yükseltgenmeye karşı dayanıklılıkları yüksektir,
- Sulu asidik çözeltilerdeki çözünürlükleri çok azdır,
- Sentezleri kolaydır,
- İstenen özütlenme özelliklerini taşıyan tiyöüre türevlerinin çeşitlendirilmesi ve sentezi kolay ve ucuzdur,
- Tiyöüre komplekslerinin asidik çözeltilerde oluşması pH değerlerine bağlıdır [2].

Amino asitler, proteinlerin temel yapı taşıdır. Yapılarında hem amin hem de karboksil grubu bulundurmalarından dolayı geçiş metalleri ile kolayca kompleks oluştururlar. Tiyöüre türevi bileşikler de d bloğu elementleriyle kolay kompleks oluşturmalarından dolayı, bu çalışmada her iki ligand da kullanılarak karışık ligandlı kompleksler sentezlenmiştir.

BÖLÜM 2

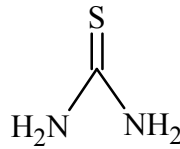
KURAMSAL BİLGİLER VE LİTERATÜR TARAMASI

2.1 Tiyoüreler

Koordinasyon bileşikleri, tek ya da daha fazla metal atomu veya iyonundan oluşan merkez atomu ve bu merkez atomuna bağlı ligandlardan oluşan yapıdır. Günümüzde anorganik kimya alanında yayınlanan makalelerin pek çoğunu da koordinasyon bileşikleri oluşturmaktadır. Bu tür bileşiklerde, metalle etkileşime giren ametalin cinsi, metalin türü, metal ve ligandın yükü, ligandların cinsi ve sayısı gibi değişkenler oluşan kompleksin özelliğini etkilemektedir. Tiyoüreler, koordinasyon kimyasında ligand karakteri taşıyan bileşiklerin önemli bir sınıfını oluşturmaktadır. Pek çok tiyoüre türevlerinin sentezlenmiş olması, bu ligandlar kullanılarak farklı özelliklerde yeni kompleks yapıların elde edilebilmesine ve bu komplekslerin biyolojik ve kimyasal açıdan araştırılmasına sebep olmuştur [3].

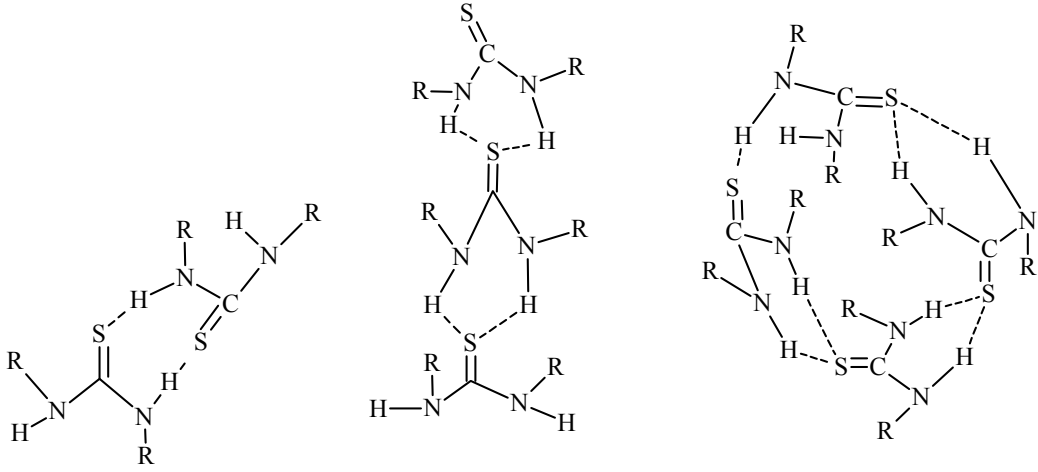
2.1.1 Tiyoürelerin genel özellikleri

Kimyasal formülü CSN_2H_4 olan ve yapısında C (karbon), N (azot), S (kükürt) elementlerini bulduran yapılara tiyoüre denir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Tiyoüre'nin yapısı

Tiyoüreler yapılarında elektronegatifliği yüksek kükürt ve azot atomları bulunmasından dolayı hidrojen bağı oluşturabilirler. Tiyoürelerin kendi aralarında halkalı, dimer ve doğrusal olmak üzere üç farklı şekilde hidrojen bağı oluşturabildiği tespit edilmiştir (Şekil 1.2) [4,5].

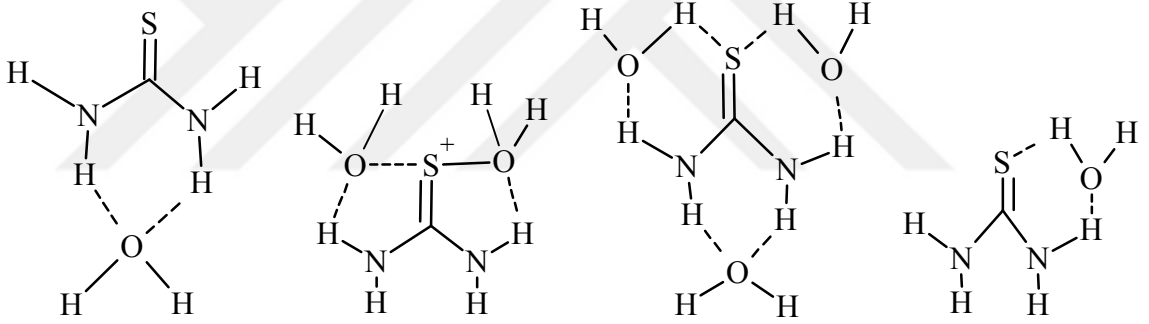


Dimer

Doğrusal

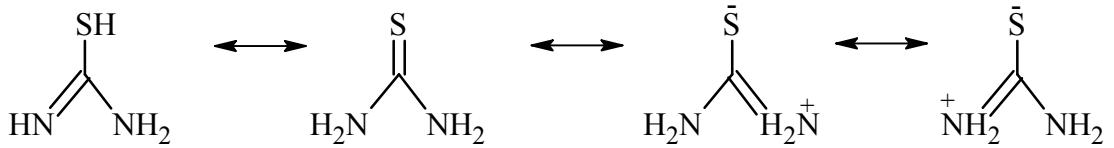
Halkalı

Şekil 1.2. Tiyüenin farklı hidrojen bağı şekilleri



Şekil 1.3. Tiyüre ile H₂O arasındaki hidrojen bağıları

Tiyüereler farklı tautomer şekillerinde gösterilebilirler [6,7]. (Şekil 1.4)



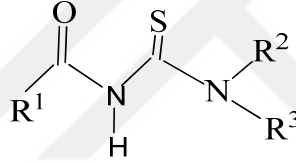
Şekil 1.4. Tiyüenin farklı tautomer formları

Tiyüerelerin karakteristik IR spektrumlarında C=S; 730, 1500-1350 cm⁻¹, C=N; 1600-1640 cm⁻¹, NH; 3200-3400 cm⁻¹, NH₂; 1068-1080 cm⁻¹ C-N titreşimleri; 1035,1330 cm⁻¹ civarında gözlemlenmektedir. ¹H NMR spektrumlarında NH'a ait olan pikler 8-11 ppm aralığında ortaya çıkmaktadır. ¹³C NMR spektrumlarında da C=S'de bulunan C atomunun kimyasal kayma değeri genellikle 180-200 ppm aralığında görülmektedir [8].

2.1.2 Benzoiltiyöüre türevi bileşikler

Benzoiltiyöüre türevleri metallere karşı seçici özellik göstermektedir. Ayrıca elektron vermeye yatkın olan üç atoma (N, O ve S) sahiptirler. Benzoiltiyöüre türevlerinin basit tekniklerle iki basamakta verimleri yüksek olarak elde edilmesi ve komplekslerinin de kolay bir şekilde sentezlenmesi, bu bileşiklerin çok kullanılan ligandlar arasında yer almasını sağlamıştır [9].

Benzoiltiyöüreler, genelde uygun bir amin bileşiğinin çeşitli izotiyosiyanatlarla alkol, aseton yada daha başka uygun bir çözücü ortamında nükleofilik katılma reaksiyonu ile elde edilmektedir [10-20]. Şekil 1.5'de benzoiltiyöüre türevi ligandların genel formülleri verilmiştir. R¹, R² ve R³ değişkenlerine bağlı olarak tiyöüre türevi ligandlar çeşitlendirilebilmektedir [1].



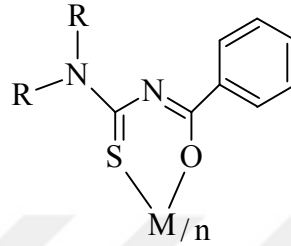
Şekil 1.5. Benzoiltiyöüre türevi ligandların genel formülü

Benzoiltiyöüre türevi ligandların komplekslerinin kararlılıklarını, yapılarında bulunan elektron yoğunluğunu artıran veya azaltan gruplar etkilemektedir. Elektron yoğunluğunu artıran gruplar komplekslerin kararlılık sabitini artırıcı yönde etki etmektedir [21-25].

Benzoiltiyöüre türevlerinde amin azotuna bağlı substituentlerin değişmesi bileşiğin özelliklerinde büyük bir farklılığa sebep olmazken, benzoil grubuna farklı bir substituentin bağlanması, ligandlardaki elektron dağılımını değiştirdiği için özellikle metal komplekslerinin yükseltgenme-indirgenmesin de önemli değişikliklere sebep olmaktadır [26]

İlk olarak 1896 yılında sentezlenen N,N-dialkil-N'-benzoiltiyöüre ligandları [28] (Şekil 1.6) d bloğu elementleriyle kararlı kompleksler oluşturmaktadır. N,N-Dialkil-N'-benzoiltiyöüreler kompleks oluşumunda iki dişli özellik gösterirler ve S ile O atomları

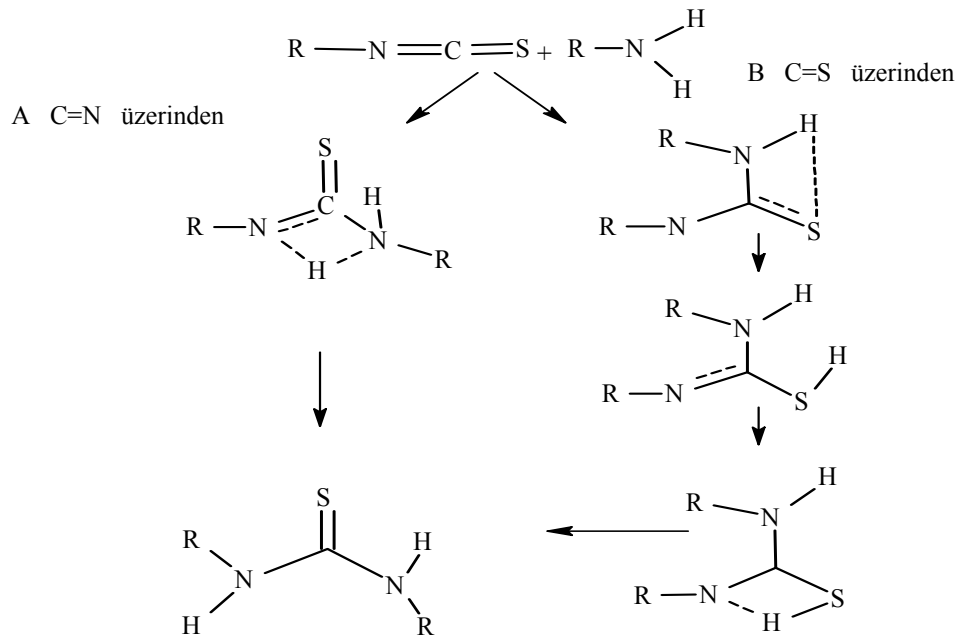
üzerinden altıgen bir şelat halkası oluşturarak metale bağlanırlar. Bu bileşiklerde kükürt, oksijen ve azot atomlarındaki eşleşmemiş elektron çiftlerinin delocalize olması yapının kararlı olmasına sebep olmaktadır. Benzoiltiyöüre türevleri, genellikle +2 yüklü metal iyonları ile kare düzlem (ML_2), +3 yüklü metal iyonlarıyla da oktahedral (ML_3) yapıda kompleksler meydana getirirler [27,28].



Şekil 1.6. N,N-Dialkil-N'-benzoiltiyöüre ligandı ve kompleks oluşumu, n: Metalin yükseltgenme sayısı ve ligand sayısı, M: Metal iyonu

2.1.3 Tiyöüreler ve türevlerinin eldesi

Tiyöüre eldesi $C=S$ veya $C=N$ üzerinden gerçekleşen reaksiyonlar üzerinden olmaktadır (Şekil 1.7) [29]. Reaksiyonun entalpi, entropi enerji değerlerinden yararlanılarak yapılan hesaplamalar B mekanizmasının A mekanizmasından daha yüksek olasılığa sahip olduğunu göstermiştir.



Şekil 1.7. Tiyöüre oluşum mekanizmaları

2.1.4 Benzoiltiyöüre bileşiklerinin kullanım alanları

Benzoiltiyöüre türevi ligandlarının d bloğu metalleri ile kompleksleri 1975 yılında Beyer ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarla başlamıştır [29,30]. Kolay ve yüksek verimle sentezlendikleri ve çok farklı alanlarda geniş kullanım alanlarına sahip oldukları için benzoiltiyöüre bileşikleri ve kompleksleri ile ilgili çalışmalar artarak devam etmektedir.

Tiyöüreler pek çok kanser türünün tedavisinde, bazı *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre türevleri Pt kompleksleri kemoterapik ilaçlarda aktif madde olarak kullanılmaktadır [31-33]. Fenil tiyöürenin HIV virüsüne [34], uçuk ve tüberküloza karşı etkili olduğu tespit edilmiştir [35-37]. Propiltiyourasil ve metimazol gibi benzoiltiyöüreler antitiroid ilaçlarında aktif madde olarak kullanılmaktadır [38]. Ayrıca bazı mantar ve mayalara karşı antifungal etki gösteren tiyöüre türevleride bulunmaktadır [39-41]. Maden sektöründe özellikle altın ve gümüşün eldesinde siyanür ve tiyöüre liçi uzun yıllardan beri kullanılan yöntemlerdir [42].

Benzoiltiyöürede bulunan hidrojenlerden bir veya hepsinin başka atom ya da gruplar ile yerdeğiştirmesi sonucunda pek çok yeni özellikte benzoiltiyöüre türevi bileşik elde edilebilmektedir [43].

2.2 Amino asitler

Proteinlerin yapı taşı olan amino asitler aynı zamanda vücudumuzdaki proteinlerin, hormonların, vitamin ve minerallerin sentezlenebilmesi için hayati öneme sahiptir. Proteinler peptid bağlarıyla birbirine bağlanmış amino asitlerin doğrusal dizinlerinden meydana gelen ve yapılarında fazla miktarda azot içeren biyomoleküllerdir [44]. Amino asitlerdeki peptid bağı bir amino asitin α - karboksil grubu ile diğer bir amino asidin α - amino grubunun H₂O molekülü çıkışı ile birbirine bağlanmasıyla oluşmaktadır [45].

Sağlıklı bir şekilde hayatımızı sürdürebilmemiz için vücudumuzun proteinlerin yapıtaşı olan amino asitlere ihtiyacı vardır. Amino asitlerin yapısal pek çok özelliği ve sayılarının fazla olması koordinasyon bileşiklerinde ligand olarak kullanılabilceği

fikrini akıllara getirmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda amino asitlerin ligand olarak kullanıldığında d bloğu elementleri ile kolay kompleks oluşturabildikleri görülmüştür.

Proteinlerin yapısında, büyüklük, şekil, iyon yükü, bağ yapabilirliği, kimyasal reaksiyona girme özellikleri açısından birbirinden ayrı R yan gruplarını kapsayan yirmi çeşit amino asit bulunmaktadır [46].

Amino asitler ile benzoiltiyörelerin d bloğu elementleriyle kolay reaksiyon vermeleri ve tepkime oluşturmalarından dolayı, bu çalışmada benzoiltiyöre ve amino asit ligandları kullanılarak karışık ligandlı kompleks sentezleri yapılmıştır.

Amino asitler biyolojik veya fizyolojik önemine göre, esansiyel amino asitler, yarı esansiyel amino asitler ve esansiyel olmayan amino asitler olmak üzere üç grupta incelenmektedir.

Esansiyel amino asitler, canlı organizmalarda bulunmamaktadır. Bu nedenle vücudumuzun ihtiyacı olan bu amino asitleri dışarıdan aldığımız besinler karşılamaktadır.

Vücudumuzda üretilmesine rağmen birtakım aminoasitler vücudumuz için gerekli amino asidi karşılayamamaktadır, buna yarı esansiyel amino asitler denir. Vücudun yarı esansiyel amino asitlere olan ihtiyacını yediğimiz içtiğimiz gıdalarla alınması gerekmektedir.

Esansiyel olmayan amino asitler, vücudumuzda bulunan ancak gerektiği durumlarda yani vücudun normal mekanizmasının bozulduğu ve proteinleri kullanmaya başladığında geçici amino asit takviyesi ile bunu da dışardan besin yolu ile alabileceğimiz amino asitlerdir.

2.2.1 Amino asitlerin genel yapıları

Aşağıda genel açık yapısı verilen bir amino asit , α -karbon atomuna bağlı olan amin grubu (-NH₂), karboksil grubu (-COOH), hidrojen atomu (-H) ile yan gruplardan (-R) oluşmaktadır.

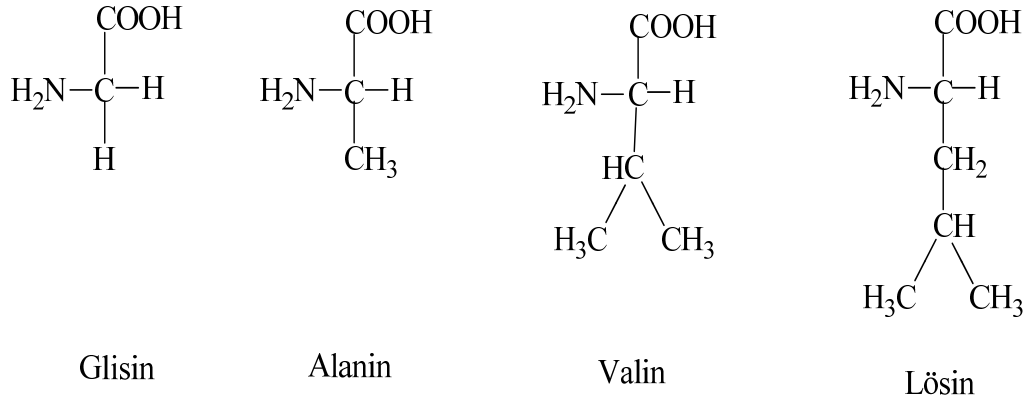


2.2.2. Amino asitlerin sınıflandırılması

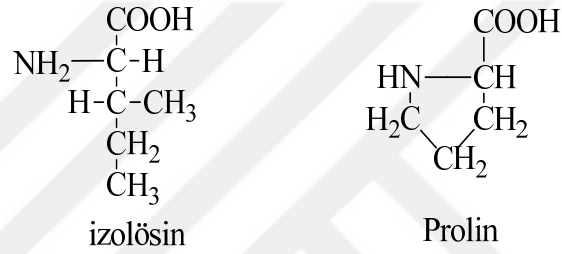
Amino asitler çok farklı şekillerde sınıflandırılabilir. Burada yapısal olarak sınıflandırması bulunmaktadır. Amino asitlerin en basiti glisindir. Glisinde R grubu yerine de -H atomu bulunur. Bu nedenle α -karbonu kiral değildir. Alanin de ise R grubu olarak -CH₃ bulunur [47].

Valin essansiyel amino asitlerden biri olup, ismini Valerian adlı bitkiden almıştır. Essansiyel amino asitlerden bir diğeri olan lösin, birçok metabolik faaliyette önemli rol oynar. Protein sentezinde translasyon için kritik bir düzenleyici, insülin sinyal dizilerinin bir modülatörü, kas üretimi sırasında alanin ve glutamin için azot kaynağıdır. İzölösin, lösinin izomeridir. Kiral yan zinciri olan en yaygın iki amino asitten biridir. İzölösin, dayanıklılığı artıran, iyileşmeye yardımcı olan, kas dokularını onaran ve yaralanmalarda pıhtılaşmayı hızlandıran bir aminoasittir.

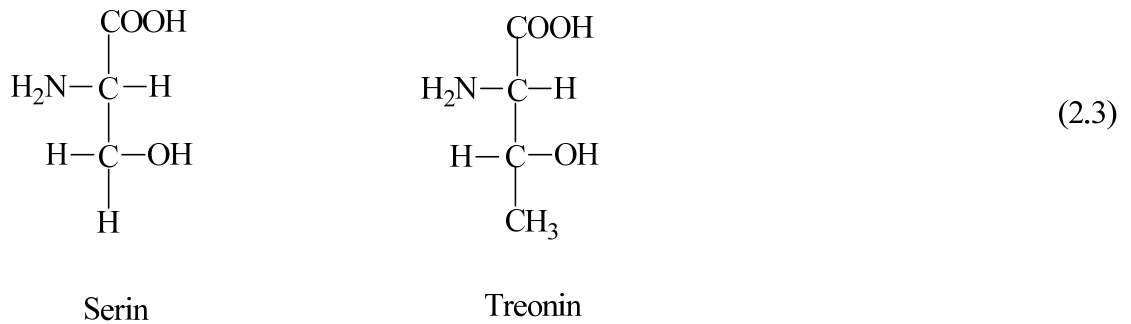
Prolin kolajen ve kıkırdak dokunun üretimi için gerekli olan bir amino asittir. Tüm aminoasitler primer amin grubu (-NH₂) taşımalarına rağmen, prolin, yan zincirindeki üç karbon atomu bir halka oluşturarak tekrar peptid bağındaki azot atomuna bağlandığı için primer amin grubu taşımayan tek amino asittir. Prolin, yapısındaki azot atomu aslında sekonder amin özelliği gösterdiği için iminoasit olarak da adlandırılmaktadır. Buraya kadar bahsedilen amino asitlerin yapısı aşağıda verilmiştir.



(2.2)

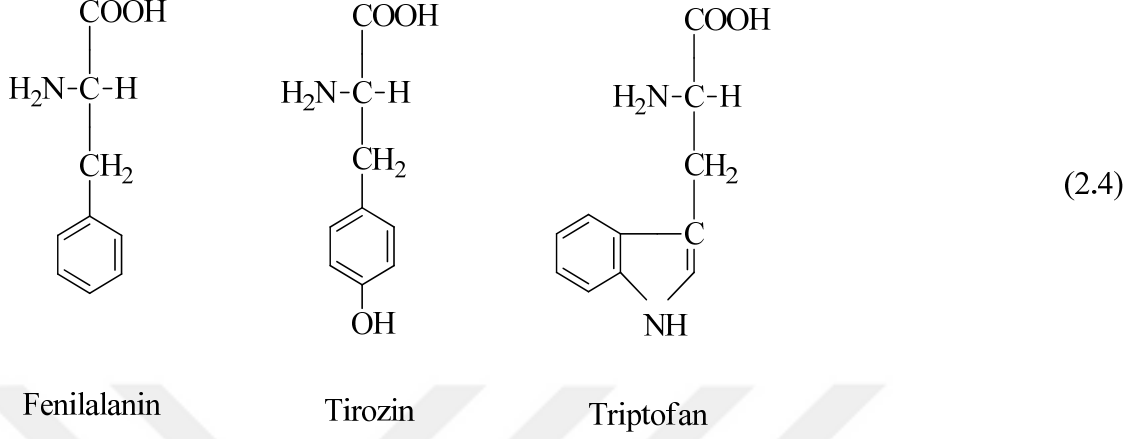


Treonin ve serin amino grup asitleri, alifatik -OH grubu içermektedir. Treonin insan vücudu tarafından sentezlenemediği için dışarıdan beslenme yoluyla alınması hayati öneme sahiptir. Treonin vücudun en önemli iki bağlayıcı maddesi olan kollajen ve elastinin oluşumunda kullanılır. Treonin karaciğerin çalışmasında, antikor üretimine olan yardımı, büyümeyi desteklediği için bağışıklık sistemi açısından önemlidir. Ayrıca besinlerin vücut tarafından daha iyi bir şekilde emilmesini sağlar. Serin insan vücudu tarafından glisin gibi diğer amino asitlerden sentezlenebildiği için dışarıdan alınması şart değildir [47].

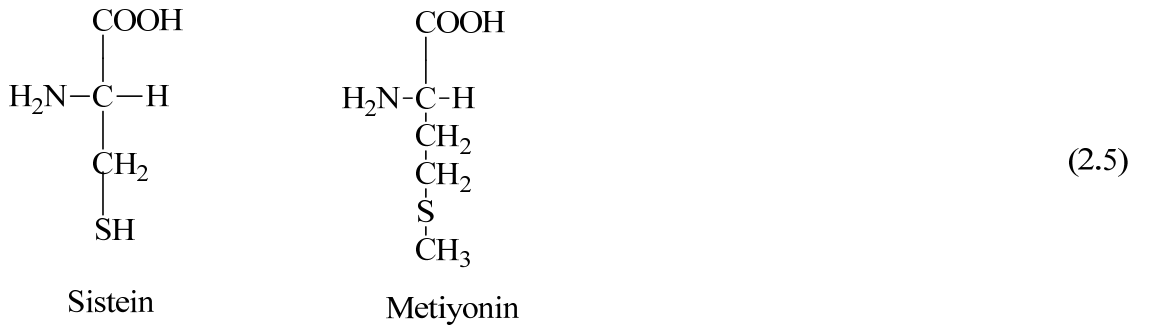


(2.3)

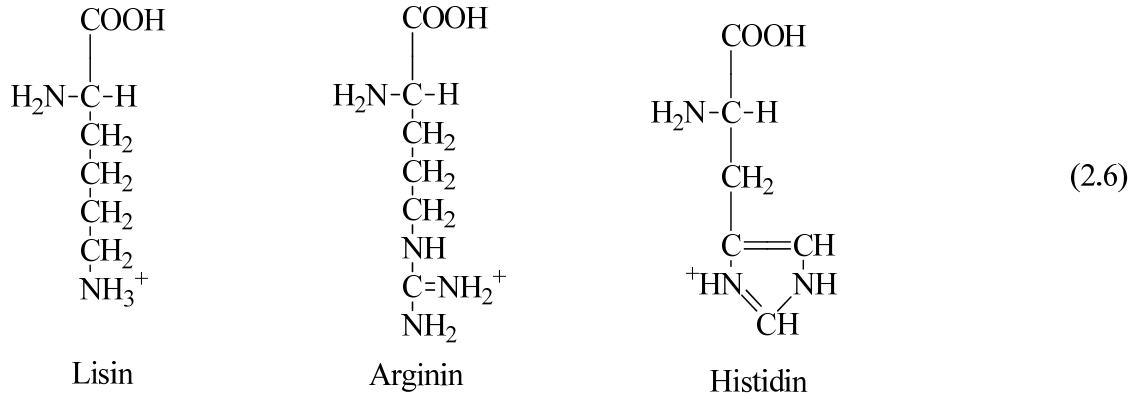
Aromatik grup bulunduran amino asitler aşağıda gösterilmiştir.



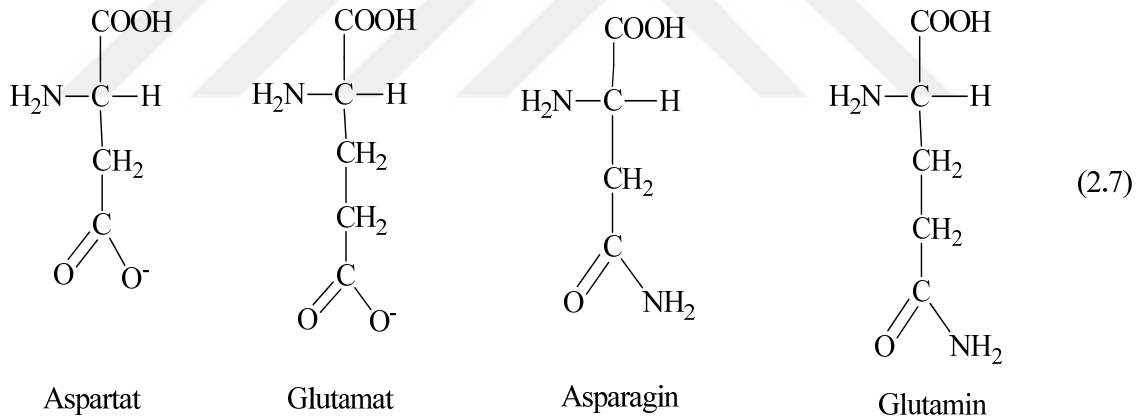
Proteinin yapısında bulunan sistein, disülfid çapraz kovalent bağlarından oluşmaktadır. Yan zincirinde kükürt atomu bulunduran iki amino asit vardır. Bunlarda sistein ve metiyonin'dir. Sistein disülfat bağı yapan tek amino asittir ve enzimlerin aktif merkezinde bulunur [48]. Metiyonin genel formülünde tiyoeter bulundurmaktadır. Metiyonin, yeni kan damarlarının üretiminde önemlidir, yağların parçalanmasını ve büyüme hormonunun salgılanmasını sağlar. Sistein ve metiyoninin yapıları aşağıda gösterildiği gibidir:



Yapısında birden fazla azot bulunduran grup içeren bazı amino asitler lizin, arginin ve histidindir. Lizin, büyüme, doku onarım ve antikokların, hormonların, enzimlerin üretimi için gereklidir. Arginin, en uzun yan zincire sahip amino asitlerdendir. Histidin yapısında imidazol grubu bulunduran amino asittir. İnsan vücudunda tampon olarak kullanılabilen tek amino asittir.



Yapısında birden fazla karbonil grubu bulunduran amino asitlere asidik amino asitler denir. Aspartat, α pozisyonunda ikinci bir karboksil grubu içeren amino asittir. Glutamat ise β pozisyonunda ikinci bir karboksil grubu içeren amino asittir. Asparagin aspartatın glutamin ise glutamatın amididir. Bu amino asit türleri ve şekilleri aşağıda verilmiştir [45].



2.3. Literatür taraması

Beyer ve arkadaşları (1975) tarafından tiyoüre türevi ligandların geçiş metalleri ile komplekslerinin ilk defa eldesinden sonra bu bileşiklerin kompleksleri ile ilgili çalışmalar artarak devam etmiştir [48,29]. Tiyoüre türevlerinin pek çok sektörde geniş bir kullanım alanı vardır. Bunun en önemli nedenlerinden biri sentez reaksiyonlarının kolay ve yüksek verimlerle iki basamakta gerçekleşiyor olmasıdır. Günümüzde teknolojinin gelişmesiyle de pek çok yeni tiyoüre bileşikleri sentezlenmekte ve literatüre eklenmektedir.

Inci ve arkadaşları [49] 4-metil-1,10-fenantrolin, 5-metil-1,10-fenantrolin, 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolin ile birlikte ikincil ligand olarak L-tirozin kullanarak üç yeni bakır(II) kompleksi sentezleyip, elementel analiz, FT-IR, ESI-MS, siklik voltametri ve tek kristal X-ışınları yöntemini kullanarak bileşiklerin karakterizasyonunu yapmışlardır. Ayrıca bileşiklerin calf thymus DNA ile etkileşimini UV-görünür bölge absorpsiyon spektrometrisinde ve bazı kanser hücrelerine karşı sitotoksik etkilerini XTT ile incelemişlerdir.

Shobana ve ark. [50] tarafından 5-florourasil/fenilalanin Ni(II), Cu(II), Zn(II) karışık ligandlı kompleksleri katı halde elde edilip, çeşitli fizikokimyasal ve spektral teknikler ile karakterizasyonları yapılmıştır. Termal çalışmalar başlangıçta koordine su molekülünün ayrıldığını daha sonra organik kısmın bozunduğunu göstermiştir. Serbest ligand ve karışık ligand kompleksleri in vitro olarak antimikrobiyal, antioksidant, nükleaz kırılma ve bağlama etkileşimleri incelenmiştir. Ayrıca 5-florourasil ile bazı biyoaktif amino asitlerin (glisin, L-alanin, L-valin ve L-fenilalanin) kompleks oluşum sabitleri sulu ortamda çalışılmıştır.

Raman ve ark. [51] tarafından $[MLA_2]$ ($M = Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)$, $L = furfuriliden-4-aminoantipiridin$) ve $A = amino\ asid$ (glisin/alanin/valin) genel yapısına sahip karışık ligand kompleksler sentezlenmiş ve karakterizasyonları yapılmıştır. Molar iletkenlik ölçümleri komplekslerin non-elektrolit olduğunu göstermiştir. Komplekslerin CT-DNA ile etkileşimleri sonucu alanin ve glisin karışık ligandlı komplekslerin daha yüksek bağlama sabitine sahip olduğu bulunmuştur.

Mohammadou ve arkadaşları [52], N,N-disubstitue-N'-benzoiltiyöüre ligandı ile kobalt(II), bakır(II), nikel(II) komplekslerini sentezmiş ve karakterizasyonunu yapmışlardır. NMR spektrumları ve manyetik ölçümler sonucu Nikel kompleksinin kare düzlem, kobalt kompleksi ise *fac*-oktahedral yapıya sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca bakır(II) komplekslerinin elektrokimyasal davranışını siklik voltametri ile incelemişlerdir.

Zayed ve arkadaşları [53], = Trisin ile $M(II) = Co(II), Cu(II)$ ve $Zn(II)$ kompleks oluşum sabitlerini sulu ortamda incelemişlerdir. Ayrıca $M(II)/Trisin/histidin$ katı komplekslerini sentezleyip element analizi, IR, manyetik ve iletkenlik ölçümleri ile

karakterizasyonlarını yapmışlardır. Sentezlenen komplekslerin *Serratia marcescens*, *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pyogenes*, *Escherichia coli* bakterilerine karşı aktiviteleri incelenmiş ve artan kompleks derişimi ile aktivitenin arttığı tespit edilmiştir.

Avşar ve ark. [54] *N,N*-dimetil-*N'*-benzoiltiyöüre ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Pd(II) iyonları ile verdiği kompleksleri sentezlemişler ve bunların termal davranışları ile bozunma kinetiklerini incelemişler, komplekslerin aktivasyon enerjilerini karşılaştırmış, merkez metal atomlarının iyon çapına bağlı olarak aktivasyon enerjilerinin arttığını ve komplekslerin kararlılıklarının Irving-Williams serisine uygun olarak değiştiğini belirlemişlerdir.

Arslan ve ark. [55], *N,N*-difenil-*N'*-(4-fenilbenzoil)tiyöüre, *N,N*-difenil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyöüre ve *N,N*-di-*n*-propil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyöüre ligandları ve bunların Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerini sentezlemişler ve IR, ¹H-NMR, kütle spektroskopisi, elementel analiz ve X-ışınları tek kristal kırınım metotlarıyla yapılarını aydınlatmışlardır. Ligandların metal iyonlarına çift dişli olarak bağlandığını ve *cis*-[ML₂] genel yapısındaki nötral komplekslerin bozulmuş tetrahedral geometride olduğunu göstermişlerdir.

Emen ve ark. [56], *cis-bis*(*N,N*-dimetil-*N'*-2-klorobenzoiltiyöüreato)nikel(II) kompleksini sentezlemişler ve bu kompleksin yapısını X-ışınları tek kristal kırınım yöntemi ile aydınlatmışlardır.

De Campo ve ark. [57], *N*-bütilmetilamin(3-benzoil-1-bütil-1-metil-tiyöüre), *N*-etilizopropilamin(3-benzoil-1-etil-1-izopropil-tiyöüre) atomları ve bunların Ni²⁺, Co³⁺ ve Pt²⁺ metal iyonlarıyla komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen maddelerin yapılarını kütle spektrometrisi, FT-IR, UV-Vis., ¹H-NMR ve elementel analiz ile aydınlatmışlardır. Ayrıca çalışmada sentezlenen bileşiklerin *Penicillium digitatum* ve *Saccharomyces cerevisiae*' a karşı antifungal aktiviteleri incelenmiştir.

Akyıl ve ark. [58], *N,N*-dietyl-*N'*-benzoiltiyöüre'nin Ni²⁺, Cu²⁺, Co²⁺ ve Fe³⁺ iyonları ile komplekslerini sentezlemişler ve bunların bozunma kinetiklerini TG ve DTA yöntemlerini kullanarak incelemişler ve hazırlanan komplekslerin bozunma kinetiklerini

DTG eğrilerinden yararlanılarak tespit etmişlerdir. Ni^{2+} , Co^{2+} ve Fe^{3+} komplekslerinin 2 aşamada parçalandığını, Cu^{2+} kompleksinin ise 3 aşamada parçalandığını rapor etmişlerdir.

Merdivan ve ark. [59], *N,N*-dietyl-*N'*-benzoiltiyöüre ligandı kullanarak Ni^{2+} , Cu^{2+} ve Co^{3+} komplekslerini sentezlemişler, yapılarını spektroskopik yöntemlerle aydınlatmışlar ve Ni^{2+} ve Cu^{2+} komplekslerinin kare düzlem yapıda, Co^{3+} kompleksinin ise oktahedral yapıda olduğunu tespit etmişlerdir.

Isab ve ark. [60], gümüş(I) metali ile trifenilfosfin ve tiyöüre ligandları ile karışık ligandlı kompleksler hazırlamışlardır. Kompleksleri elemental analiz, IR ve NMR (1H , ^{13}C ve ^{31}P) gibi spektroskopik yöntemler ile karakterize etmişlerdir. Komplekslerin bazı bakteri (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*), küf (*Aspergillus niger*, *Penicillium sitrinum*) ve mayalara karşı aktivitelerini incelemişlerdir.

Annaraj ve ark. [61] bazı amino asitler ve 2-aminobenzamid ligandları ile karışık ligandlı Ni(II) kompleksleri sentezlemiş, spektral, morfolojik, farmakolojik ve DNA üzerine etkilerini incelemişlerdir.

Özpozan ve ark. [62] *N,N*-dipropil-*N'*-benzoiltiyöüre ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II), and Pb(II) ile komplekslerini sentezlemişler ve termal davranışlarını incelemişlerdir. Ligandın tek basamakta, metal komplekslerinin üç basamakta bozunmaya uğradığını bulmuşlardır.

Wang ve ark. [63] tarafından geçiş metalleri ve doğada az bulunan toprak metalleri kullanılarak altı adet kompleks hazırlamışlardır. Hazırladıkları bütün kompleksleri ortam sıcaklığında hazırlamışlardır. Bu komplekslerin IR spektrumları, element analizleri, termal analizler, XRD ölçümlerini yapmışlardır. Yapdıkları ölçümler sonucunda bazı komplekslerin bazılarında ışıldama özelliği olduğunu görmüşlerdir.

Dharmaraja ve ark. [64] ligand olarak 5-florourasil ve L-tirozin kullanarak mangan(II), kobalt(II), nikel(II), bakır(II) ve çinko(II) elementleri ile karışık ligandlı kompleksler elde etmişlerdir. Elde edilen komplekslerin yapılarını çeşitli spektroskopik ve

fizikokimyasal yöntemler kullanılarak aydınlatmışlardır. Bileşiklerin termal analizlerine bakıldığında yapıdan birinci aşamada H₂O molekülünün ayrıldığı, diğer aşamada ise ligandların parçalandığı ve son olarak metal ve metal oksitlerin kaldığı gözlemlenmiştir.

Atış ve ark. [65] 2-amino-4-klorofenolün benzoil izotiyosiyanat ile reaksiyonundan yeni bir tiyoüre türevi olan 1-benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyoüreyi sentezlemişlerdir. Elde ettikleri maddeyi FT-IR, ¹³C NMR, ¹H NMR spektroskopisi ve X-ışınları tek kristal kırınım yöntemi kullanılarak karakterize etmişlerdir. Bağ parametreleri, titreşim frekansları ve nükleer manyetik rezonans teorik hesaplamalarının deneysel sonuçlar ile uyumlu olduğunu görmüşlerdir.

Yılmaz ve ark. [66] camı karbon elektrot hazırlamak için 1-benzoil-3-(pirolidil)tiyoüre maddesi kullanarak tannik asidin tayinini yapmışlardır. Britton Robinson tampon çözeltisi kullanarak diferansiyel puls voltametrisinde optimum şartları belirleyerek yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Kullandıkları bu yöntemi, çay, portakal suyu örneklerinde de kullanmışlardır ve sonuçların uyumlu olduğunu görmüşlerdir.

BÖLÜM 3

MATERYAL-YÖNTEM VE BULGULAR

3.1. Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler, Merck, Fluka ve Aldrich firmalarından temin edildi. Deneysel bölümde kloroform, hidroklorik asit, potasyum hidroksit, kalsiyum klorür, benzoiltiyöüre etil alkol, amonyum tiyosiyanat, pirolidin, benzimidazoil, 2-amino-4-klorofenol, L-fenilalanin, L-tirozin, kobalt(II) asetat tetrahidrat, nikel(II) asetat tetrahidrat, bakır(II) asetat monohidrat, mangan(II) asetat dihidrat, çinko(II) asetat dihidrat maddeleri kullanıldı.

3.2. Kullanılan Cihazlar

¹H-NMR Bruker AVANCE III 400 MHz FT-NMR spektrometresi

ODTÜ Fen Fakültesi Kimya Bölümü-ANKARA

IR Spektrofotometresi: Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR spektrometresi

Neşehir Hacıbektaş Veli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-NEVŞEHİR

Termal Analiz: Shimadzu TG/DTA 60 Termal Analiz Cihazı

Neşehir Hacıbektaş Veli Üniversitesi Bilim Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi -NEVŞEHİR

Elemental Analiz: LECO CHNS-932 Elemental Analiz Cihazı

Süleyman Demirel Üniversitesi Yenilikçi Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi - ISPARTA

Manyetik Susseptibilite: Alfa Manyetik Susseptibilite Cihazı

Neşehir Hacıbektaş Veli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-NEVŞEHİR

ICP-Mass Spektrometresi: AGILENT 8800 TRIPLE QUAD ICP

Nevşehir Hacıbekaş Veli Üniversitesi Bilim Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi-NEVŞEHİR

Erime Noktası Tayini: EZ-Melt Automated Melting Point Apparatus

Nevşehir Hacıbekaş Veli Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-NEVŞEHİR

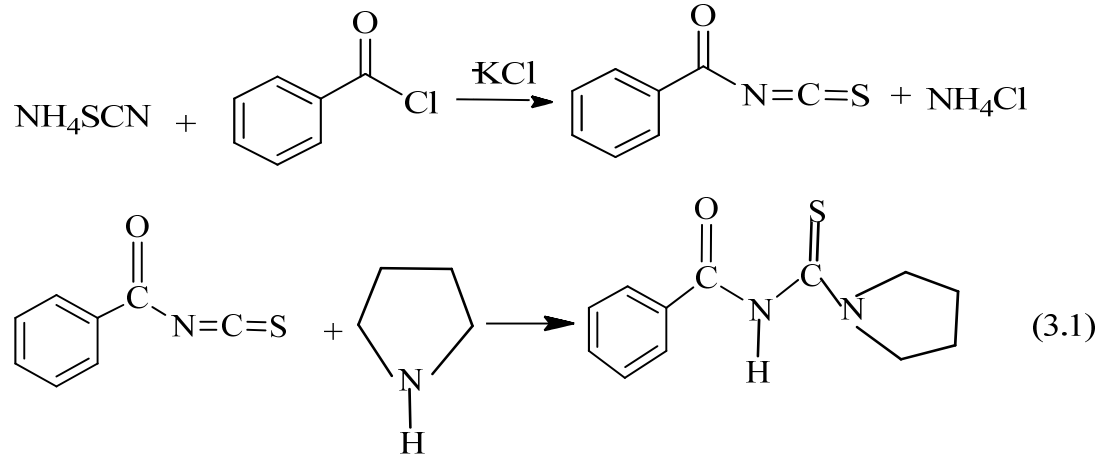
İletkenlik Ölçümleri: WTW COND 3110 SET1 İletkenlik ölçüm cihazı

Nevşehir Hacıbekaş Veli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-NEVŞEHİR

3.4. Deneysel Bölüm

3.4.1. Benzoiltiyöüre türevi ligandların sentezi

3.4.1.1. 1-Benzoil-3-(pirolidil)tiyöüre ligandının (HL¹) sentezi

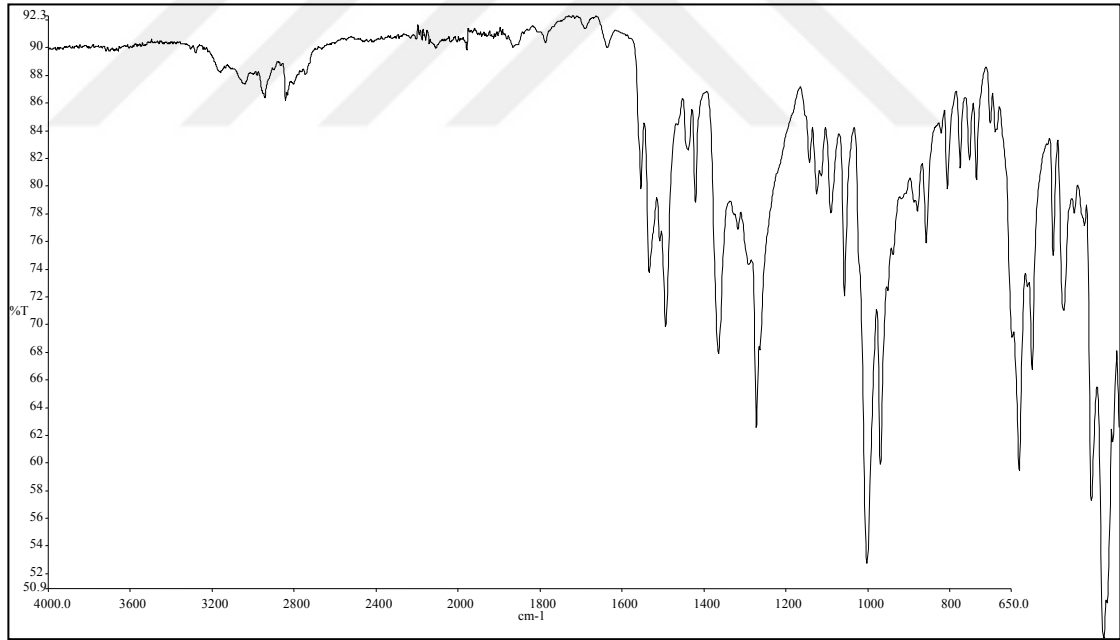


Literatürde belirtildiği şekilde sentezlenmiştir [55, 66].

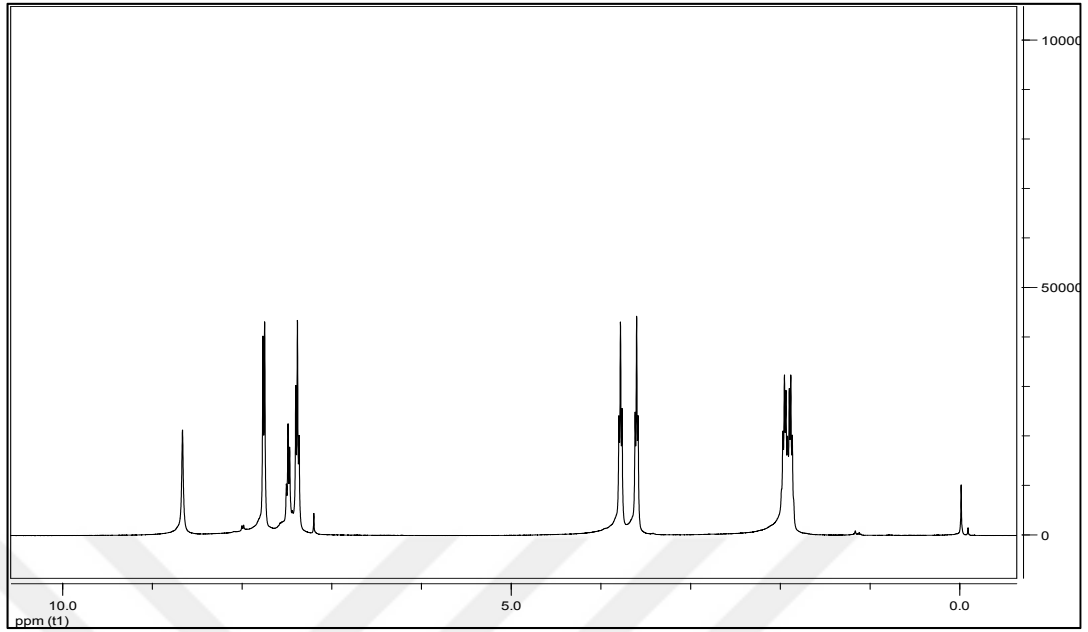
Amonyum tiyosiyonat (20 mmol; 1,52 g) , 10 mL kuru asetonda çözüldü. Oluşan karışım 2 mL kuru asetonda çözünen benzoil klorür (20 mmol; 2,32 mL) çözeltisine yavaş yavaş eklendi. Karışım 50°C de 60 dk karıştırıldı. Bu işlem sonucunda çöken amonyum klorür süzülerek ortamdaki ayrıldı. Ortam sıcaklığına gelen süzütünün

üzerine 10 mL kuru aseton da çözülmüş pirolidin çözeltisi (20 mmol; 1,67 mL) yavaş yavaş eklendi. Elde edilen karışım 6 saat ortam sıcaklığında karıştırıldı. Bu bileşiğin karakterizasyonu, FT-IR, ^1H ve ^{13}C -NMR spektroskopisi ve elementel analiz yöntemleri ile yapıldı. Sarı renkli toz madde elde edildi. Verim: %70,7, EN = 114,6 °C.

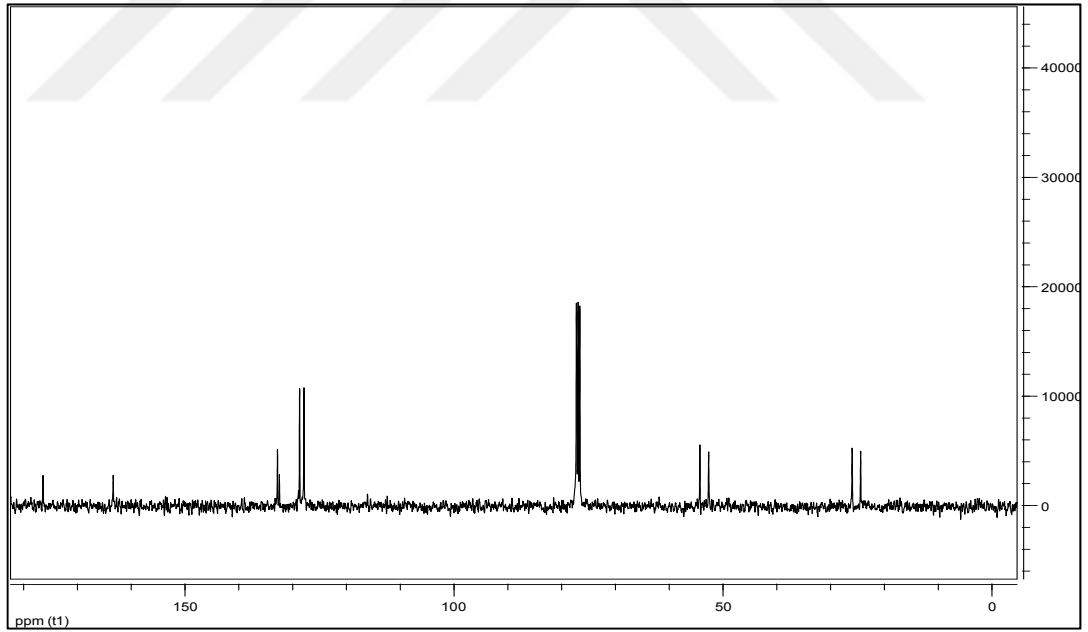
$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OS}$ (MA = 234,30 g/mol) için hesaplanan (bulunan) elementel analiz sonuçları: %C 61,51 (61,80); %H 6,02 (6,12); %N 11,96 (11,80); %S 13,69 (13,30). IR (cm^{-1}) (Şekil 3.1) O-H 3330z, 865ş; N-H 3100z; Ar(C-H) 3052-3028z; alifatik (C-H) 2896z; C=O 1667ş; Ar(C=C) 1603o; C=S 1260ş; C-C 1220o. ^1H -NMR(CDCl_3) (Şekil 3.2) N-H (s, 1H) 8,67 ppm, Ar (C-H) (m, 5H) 7,20-7,51 ppm; alifatik (C-H) (m, 8H) 2,45-4,30 ppm. ^{13}C -NMR (Şekil 3.3) (C=S) 176,4 ppm; (C=O) 163,4 ppm; Ar(C-H) 132,93-128,01 ppm; alifatik (C-H) 77,44 -76,80 ppm.



Şekil 3.1 1-Benzoyl-3-(pirolidil)tiyoüre ligandının FT-IR spektrumu

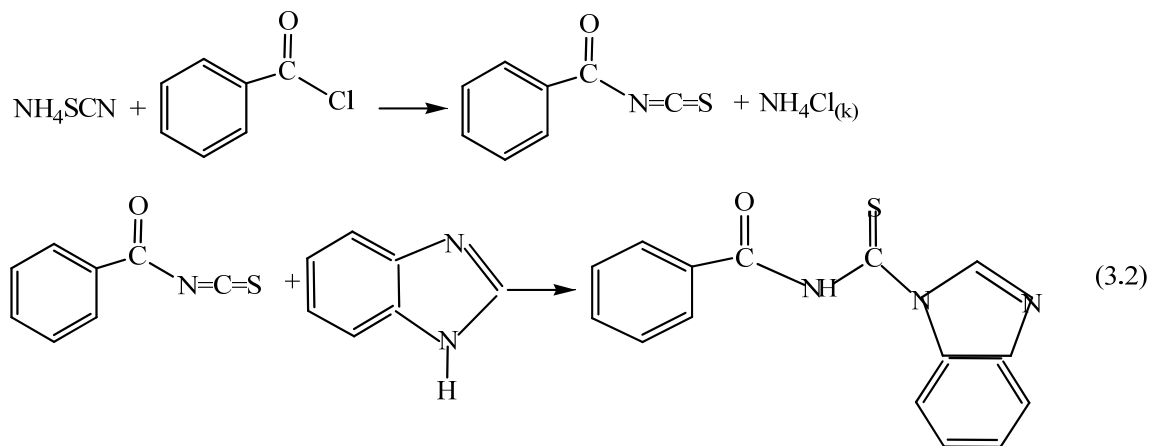


Şekil 3.2 1-Benzoyl-3-(pirolidil)tiyoüre ligandının ^1H -NMR spektrumu



Şekil 3.3. 1-Benzoyl-3-(pirolidil)tiyoüre ligandının ^{13}C -NMR spektrumu

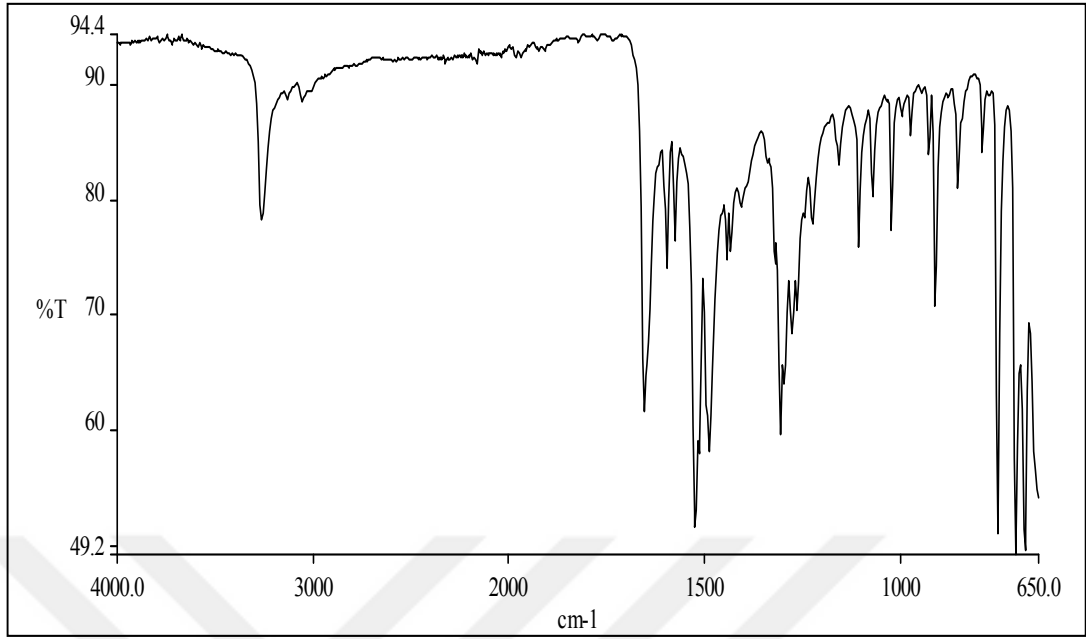
3.4.1.2 1-Benzoil-3-(benzimidazol)tiyoüre ligandının (HL²) sentezi



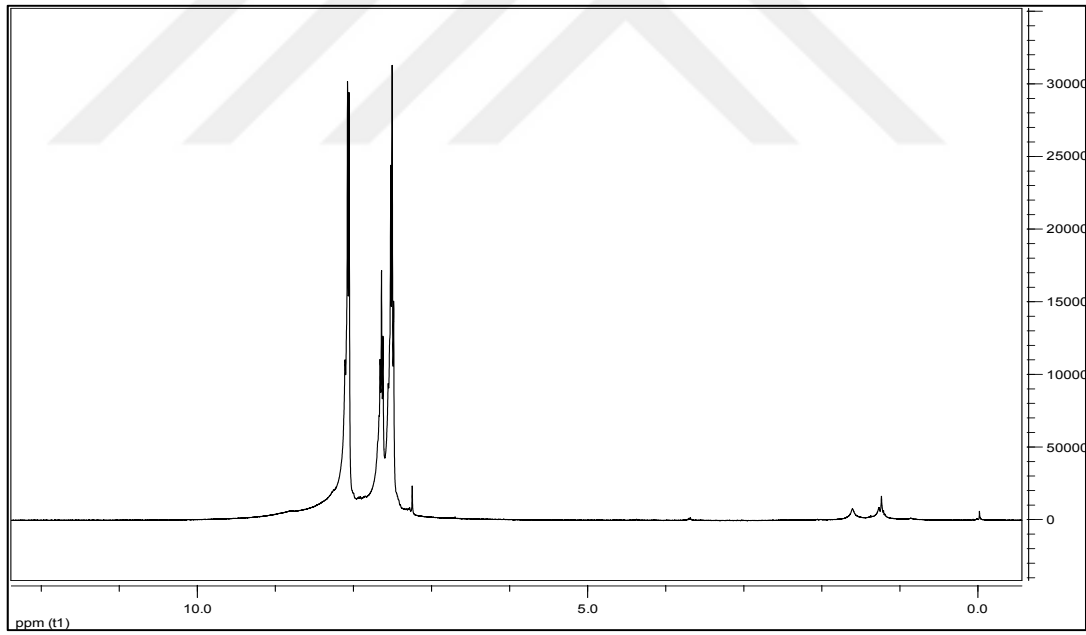
Literatürde belirtildiği şekilde sentezlenmiştir [55,59].

Amonyum tiyosiyonat (20 mmol; 1,52 g) , 10 mL kuru asetonda çözüldü. Oluşan karışım 2 mL kuru asetonda çözünen benzoil klorür (20 mmol; 2,32 mL) çözeltisine yavaş yavaş eklendi. Karışım 50°C de 60 dk karıştırıldı. Bu işlem sonucunda çöken amonyum klorür süzülerek ortamdan ayrıldı. Ortam sıcaklığına gelen süzüntünün üzerine 10 mL kuru aseton da çözülmüş benzimidazol çözeltisi (20 mmol; 2,36 g) yavaş yavaş eklendi. Elde edilen karışım 6 saat ortam sıcaklığında karıştırıldı. Bu bileşiğin karakterizasyonu, FT-IR, ¹H ve ¹³C-NMR spektroskopisi ve elementel analiz yöntemleri ile yapıldı. Açık sarı renkli toz madde elde edildi. Verim: %87,7, EN = 114,5°C .

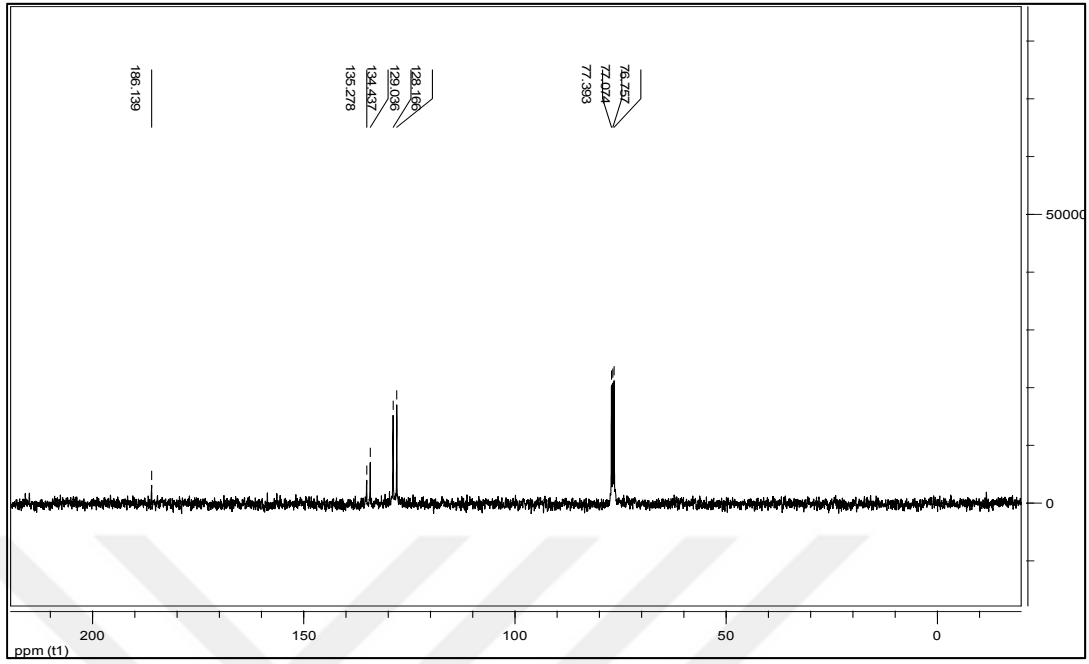
C₁₅H₁₁N₃OS (MA = 281,32 g/mol) için hesaplanan (bulunan) elementel analiz sonuçları: %C 64,04 (63,58); %H 3,94 (4,01); %N 14,94 (14,98); %S 11,40 (10,95). IR (cm⁻¹) (Şekil 3.4) O-H 3340ş, 840ş; N-H 3200o; Ar(C-H) 3052-3028z; (C=O) 1667ş; (C=N) 1600z; Ar(C=C) 1603o; C=S 1250o. ¹H-NMR(CDCl₃) (Şekil 3.5) N-H (s, 1H) 8,11 ppm, Ar (C-H) (m, 9H) 7,25-7,63 ppm; alifatik (C-H) (s,1H) 1,25 ppm. ¹³C-NMR (Şekil 3.6) (C=S) 186,13 ppm; (C=O) 154,8 ppm; Ar(C-H) 135,27-128,18 ppm; alifatik (C-H) 76,75 ppm.



Şekil 3.4. 1-Benzoyl-3-(benzimidazolyl)tiyoüre ligandının FT-IR spektrumu

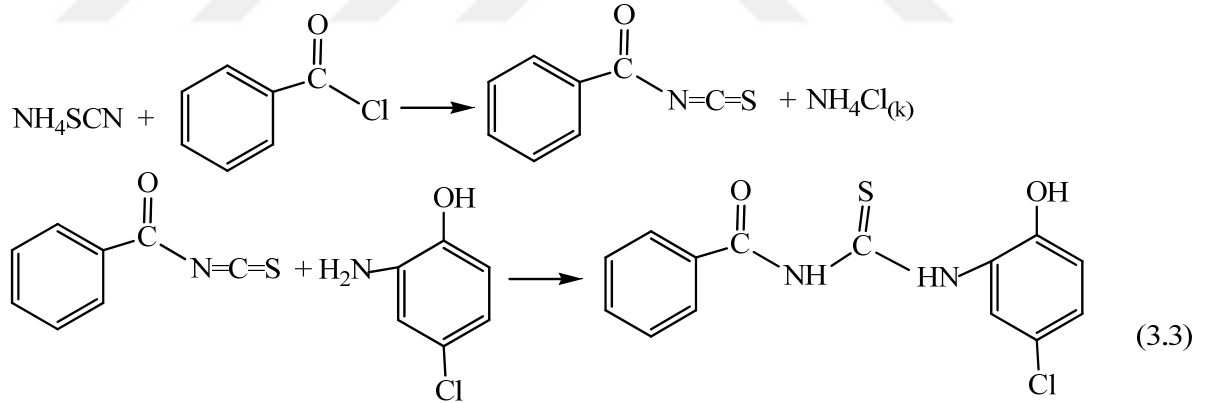


Şekil 3.5. 1-Benzoyl-3-(benzimidazolyl)tiyoüre ligandının ¹H-NMR spektrumu



Şekil 3.6. 1-Benzoyl-3-(benzimidazolyl)tiyoüre ligandının ^{13}C -NMR spektrumu

3.4.1.3. 1-Benzoyl-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyoüre ligandının (HL^3) sentezi

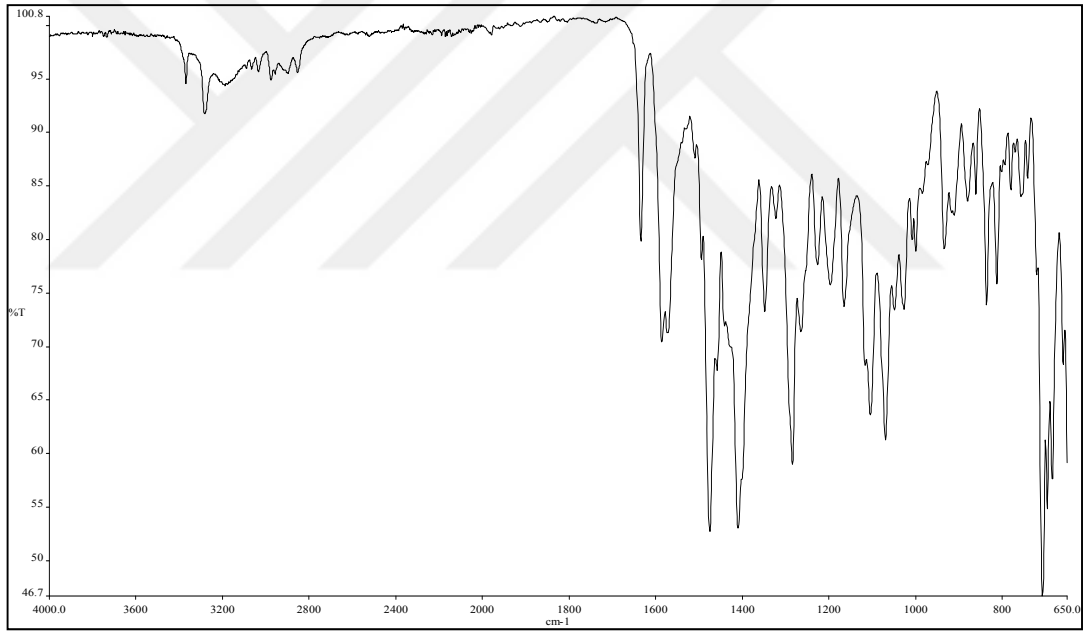


Literatürde belirtildiği şekilde sentezlenmiştir [55,65].

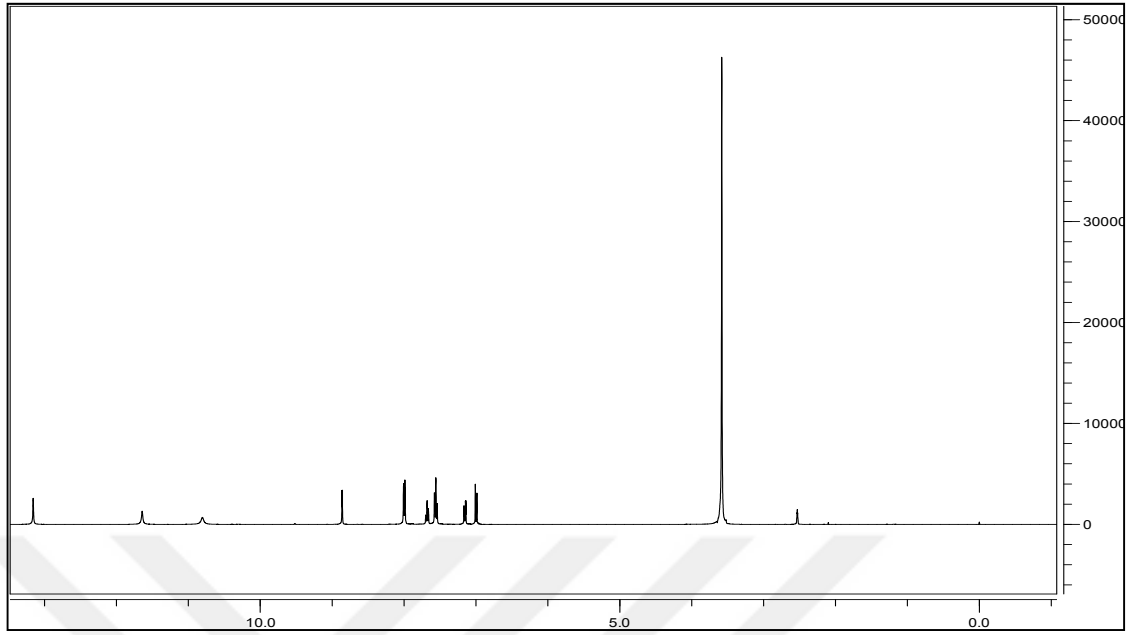
Amonyum tiyosiyonat (20 mmol; 1,52 g) , 10 mL kuru aseton da çözüldü. Oluşan karışım 2 mL kuru aseton da çözünen benzoil klorür (20 mmol; 2,32 mL) çözeltisine yavaş yavaş eklendi. Karışım 50°C de 60 dk karıştırıldı. Bu işlem sonucunda çöken amonyum klorür süzülerek ortamdaki ayrıldı. Ortam sıcaklığına gelen süzütünün üzerine 10 mL kuru aseton da çözülmüş 2-amino-4-klorofenol çözeltisi (20 mmol; 5,74 g) yavaş yavaş eklendi. Elde edilen karışım 6 saat ortam sıcaklığında karıştırıldı. Bu

bileşğin karakterizasyonu, FT-IR, ^1H ve ^{13}C -NMR spektroskopisi ve elementel analiz yöntemleri ile yapıldı. Açık sarı renkli toz madde elde edildi. Verim: %67,7, EN = 120,6°C

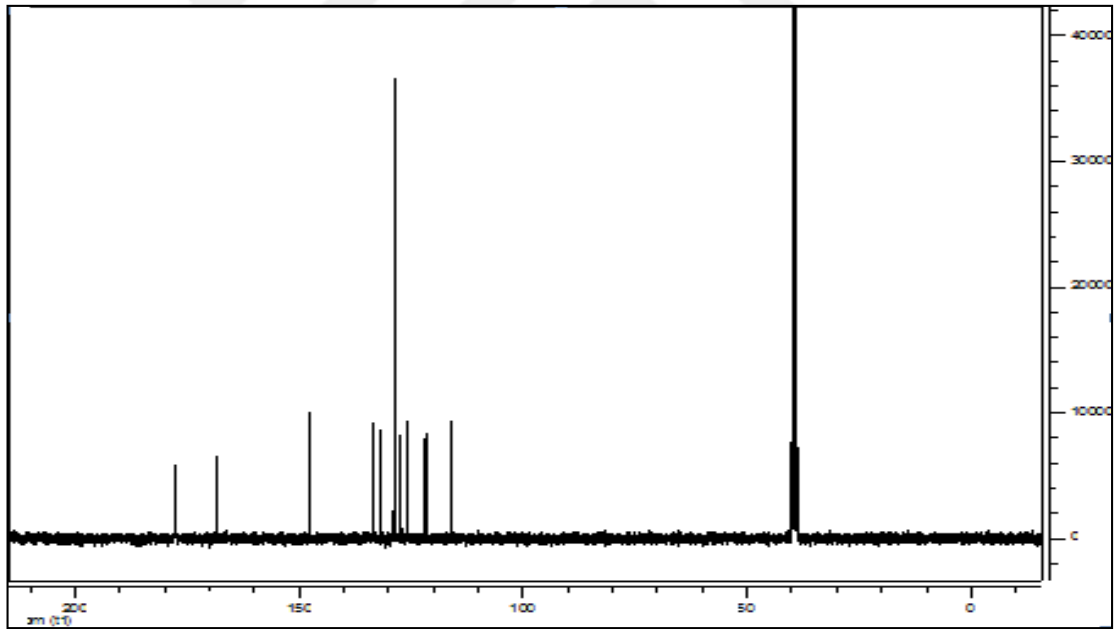
$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}$ (MA = 306,75 g/mol) için hesaplanan (bulunan) elementel analiz sonuçları: %C 54,82 (54,90); %H 3,61 (3,70); %N 9,13 (9,20); % S 10,45 (10,50); %Cl 11,56 (11,60). IR (cm^{-1}) (Şekil 3.7) (O-H) 3569y, 830ş; N-H 3100z; Ar(C-H) 3052-3028z; C=O 1667ş; Ar(C=C) 1504o; C=S 1270ş; C-Cl 750o. ^1H -NMR(CDCl_3) (Şekil 3.8) O-H (s, 1H) 13,66 ppm; N-H (s, 1H) 8,00 ppm, Ar (C-H) (m, 8H) 7,00-7,57 ppm. ^{13}C -NMR (Şekil 3.9) (C=S) 177,7 ppm; (C=O) 168,4 ppm; Ar(C-H) 147,7-116,2 ppm.



Şekil 3.7 1-Benzoyl-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyüre ligandının FT-IR spektrumu



Şekil 3.8 1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyoüre ligandının ^1H -NMR spektrumu

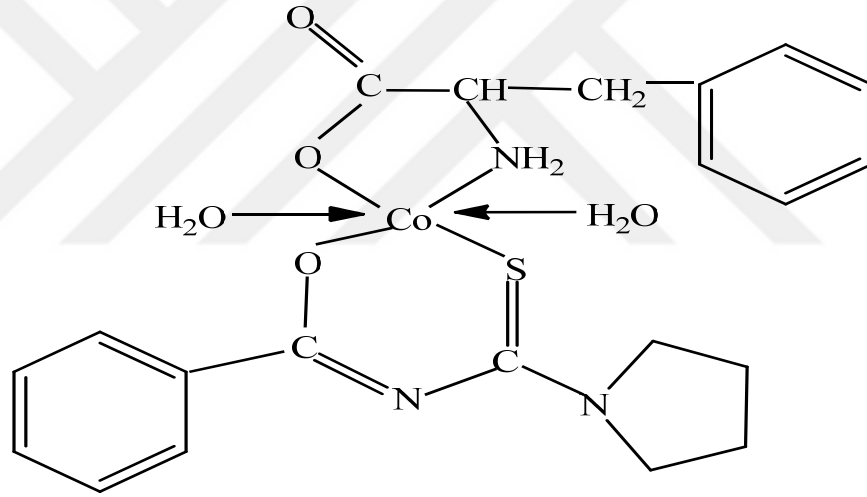


Şekil 3.9 1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyoüre ligandının ^{13}C -NMR spektrumu

3.4.1. Karışık ligandlı komplekslerin sentezi

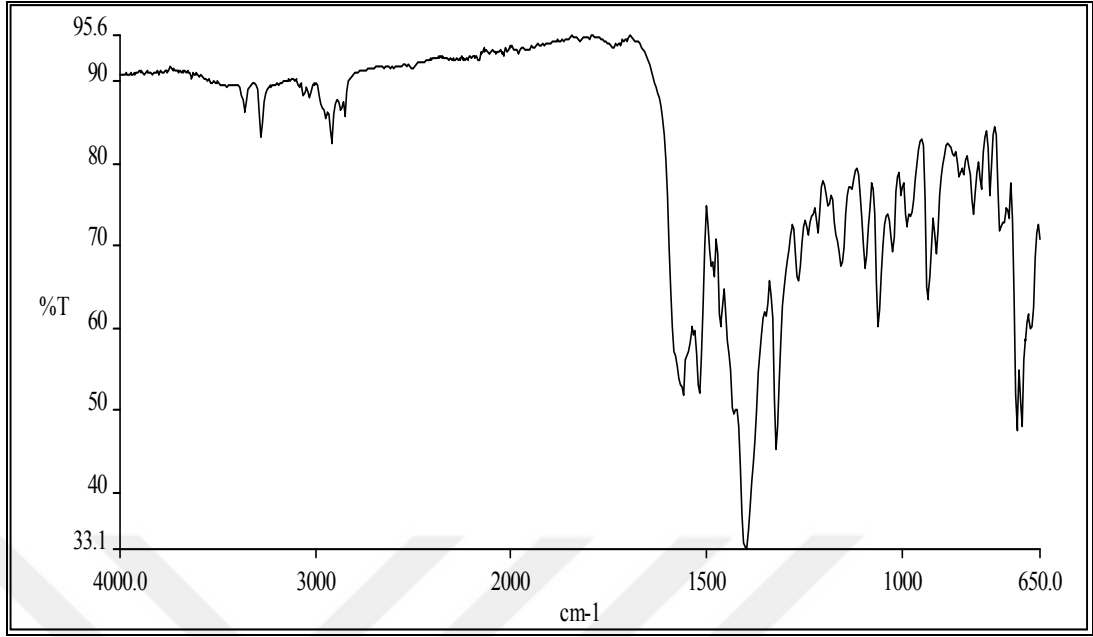
3.4.2.1. Fenilalanin (phe)/benzoiltiyöre kompleksleri

[CoL¹(phe)(H₂O)₂] : Kobalt(II) asetat (1,5 mmol; 0,37 gram) 30 mL ve HL¹ (1,5 mmol; 0,35 g) 30 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. Bir balon içerisinde karıştırılan bu iki çözelti yarım saat boyunca karıştırıldı. Fenilalanin (1,5 mmol; 0,24 g) 10 mL etanol içine ilave edilip üzerine 1,5 mL 1 M etanollü KOH çözeltisi eklenerek çözünmesi sağlandı ve başlangıçtaki çözelti karışımları üzerine eklendi. Oluşan karışım 5 saat karıştırıldı ve oluşan çökelek siyah bant süzgeç kağıdından süzülüp soğuk saf su ve etanol ile yıkandı, P₄O₁₀ üzerinde kurutuldu. Koyu yeşil toz madde elde edildi. Verim: %73, EN = 228,3 °C.



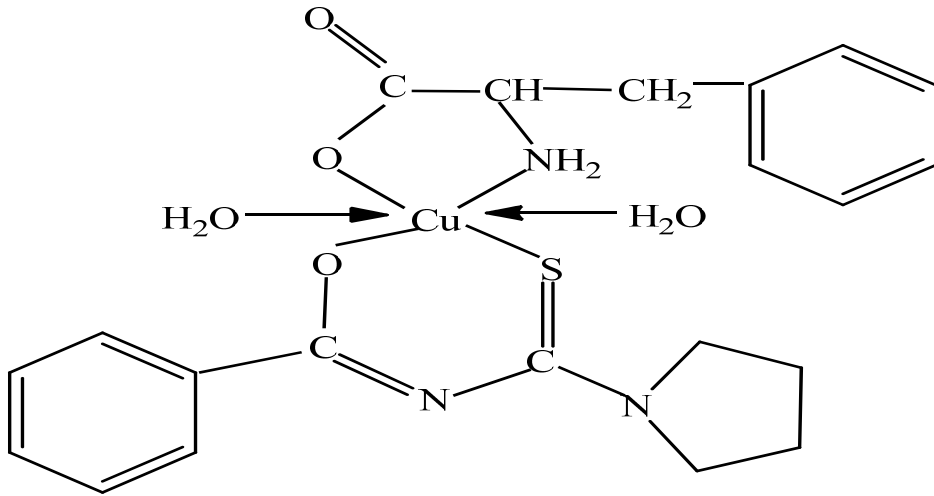
Şekil 3.10. [CoL¹(phe)(H₂O)₂] bileşiğinin yapısı

C₂₁H₂₃N₃O₃SCo (MA = 455,99 g/mol) için hesaplanan (bulunan) elementel analiz sonuçları: % C: 48,51 (48,70), H: 3,52 (3,70), N: 8,30 (8,71), Co: 8,54 (9,60); B.M(μ_{eff}) = 1,54; Molar iletkenlik (Ω⁻¹cm²mol⁻¹) = 17,4; IR (cm⁻¹) (Şekil 3.11) O-H 3332y, 838ş; N-H 3248ş; Ar(C-H) 3032ş; alifatik (C-H) 2961z; C=O 1663ş; C=N 1615ş; Ar(C=C) 1383ş; C-O 1273o; C=S 1270o; C-N 1217o; C-C 1160o.



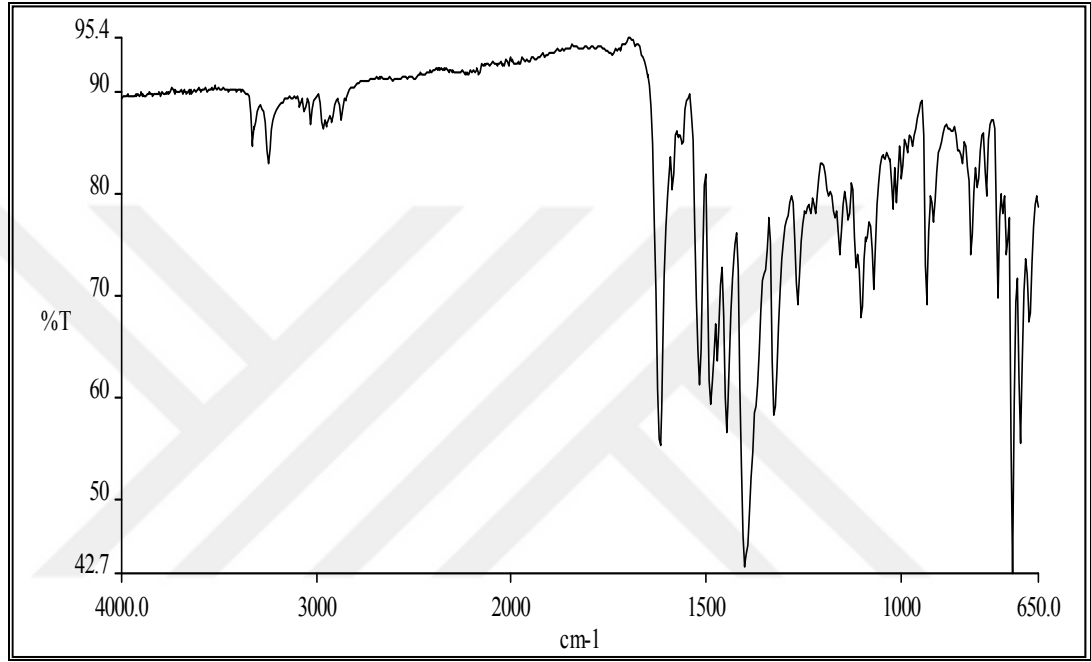
Şekil 3.11. $[\text{CoL}^1(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin FT-IR spektrumu

$[\text{CuL}^1(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$: Bakır(II) asetat (1,5 mmol; 0,29 gram) 30 mL ve HL^1 (1,5 mmol; 0,35 g) 30 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. Bir balon içerisinde karıştırılarak bu iki çözelti yarım saat boyunca karıştırıldı. Fenilalanin (1,5 mmol; 0,24 g) 10 mL etanol içine ilave edilip üzerine 1,5 mL 1 M etanollü KOH çözeltisi eklenerek çözünmesi sağlandı ve başlangıçtaki çözelti karışımları üzerine eklendi. Oluşan karışım 5 saat karıştırıldı ve oluşan çökelek siyah bant süzgeç kâğıdından süzülüp soğuk saf su ve etanol ile yıkandı, P_4O_{10} üzerinde kurutuldu. Koyu yeşil toz madde elde edildi. Verim: %84, EN = 210 °C.



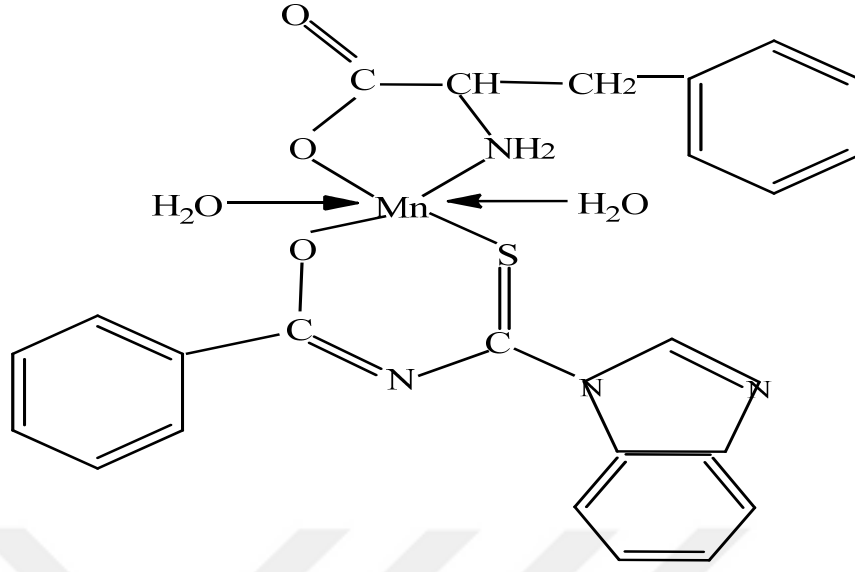
Şekil 3.12. $[\text{CuL}^1(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin yapısı

$C_{21}H_{23}N_3O_3SCu$ (MA = 461,01 g/mol) için hesaplanan (bulunan) elementel analiz sonuçları: %C: 55,74 (55,26), H: 5,39 (5,07), N: 10,65 (10,21), S: 8,51 (8,03), Cu: 8,66 (9,40); B.M(μ_{eff}) = 1,65; Molar iletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$) = 16,7, IR (cm^{-1}) (Şekil 3.13) (O-H) 3340o, 850ş; Ar(C-H) 3032ş; alifatik (C-H) 2980z; C=O 1665z; C=N 1615ş; Ar(C=C) 1383ş; C-O 1273o; C=S 1250ş; C-N 1217o; C-C 1160o.



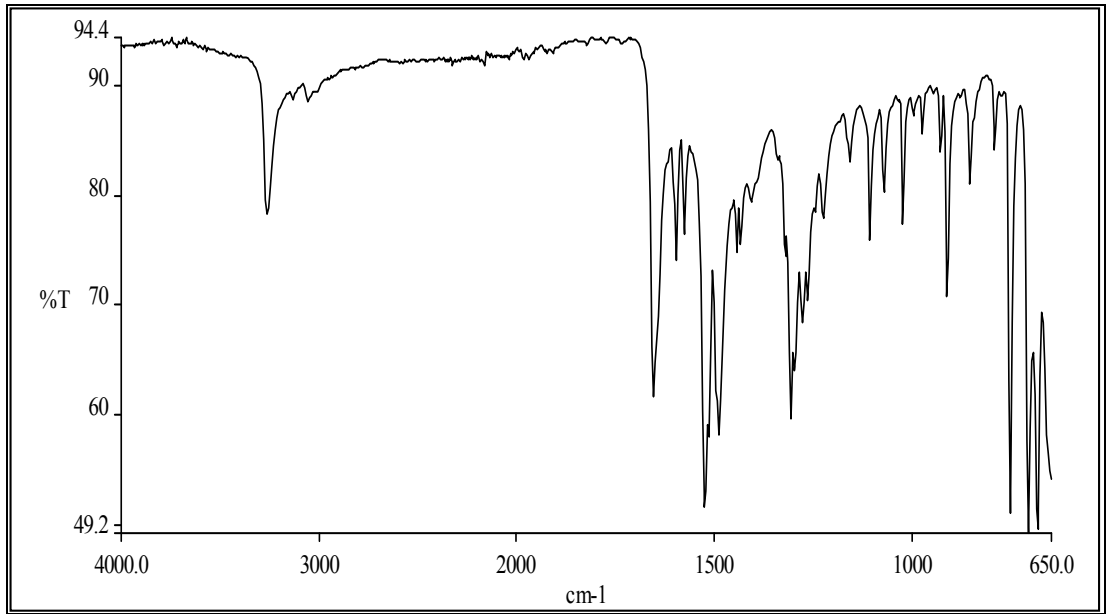
Şekil 3.13. $[CuL^1(phe)(H_2O)_2]$ bileşiğinin FT-IR spektrumu

$[MnL^2(phe) \cdot (H_2O)_2]$: Mangan(II) asetat (1,5 mmol; 0,40 gram) 30 mL ve HL^2 (1,5 mmol; 0,39 g) 50 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. Bir balon içerisinde karıştırılarak bu iki çözelti yarım saat boyunca karıştırıldı. Fenilalanin (1,5 mmol; 0,24 g) 10 mL etanol içine ilave edilip üzerine 1,5 mL 1 M etanollü KOH çözeltisi eklenerek çözünmesi sağlandı ve başlangıçtaki çözelti karışımları üzerine eklendi. Oluşan karışım 5 saat karıştırıldı ve oluşan çökelek siyah bant süzgeç kâğıdından süzülüp soğuk saf su ve etanol ile yıkandı, P_4O_{10} üzerinde kurutuldu. Koyu kahverengi toz madde elde edildi. Verim: %66, EN = 293 °C.



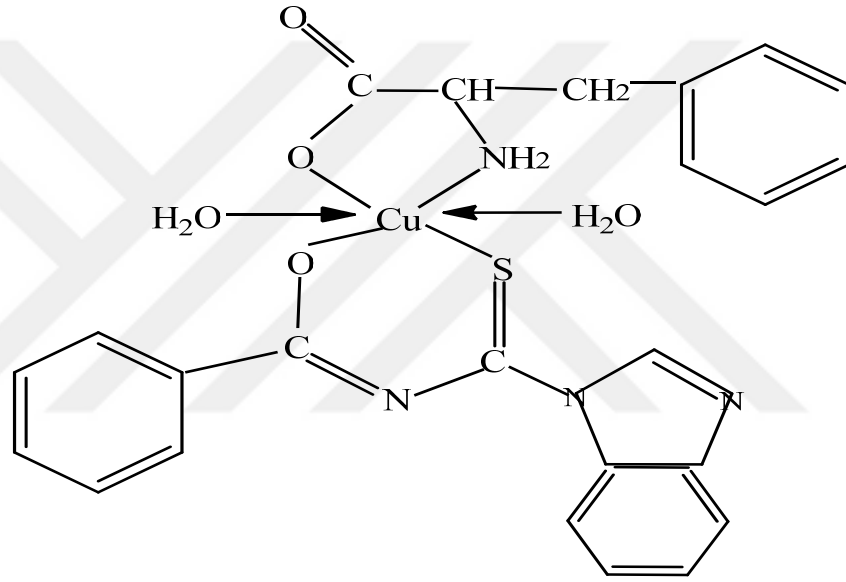
Şekil 3.14. $[MnL^2(phe)(H_2O)_2]$ bileşiğinin yapısı

$C_{23}H_{19}N_4O_3SMn$ (MA= 485,95 g/mol) için hesaplanan (bulunan) elementel analiz sonuçları: %C: 56,73 (56,71), H: 5,60 (6,02), N: 10,46 (10,11), S: 7,71 (7,95), Mn: 9,66 (9,75), $B.M(\mu_{eff}) = 3,47$; Molar iletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$) = 14,7; IR (cm^{-1}) (Şekil 3.15) O-H 3330ş, 885ş; Ar(C-H) 3032ş; alifatik (C-H) 2986z; C=O 1663z; C=N 1615ş; Ar(C=C) 1383ş; C=S 1275o; C-O 1273o; C-N 1217o; C-C 1160o.



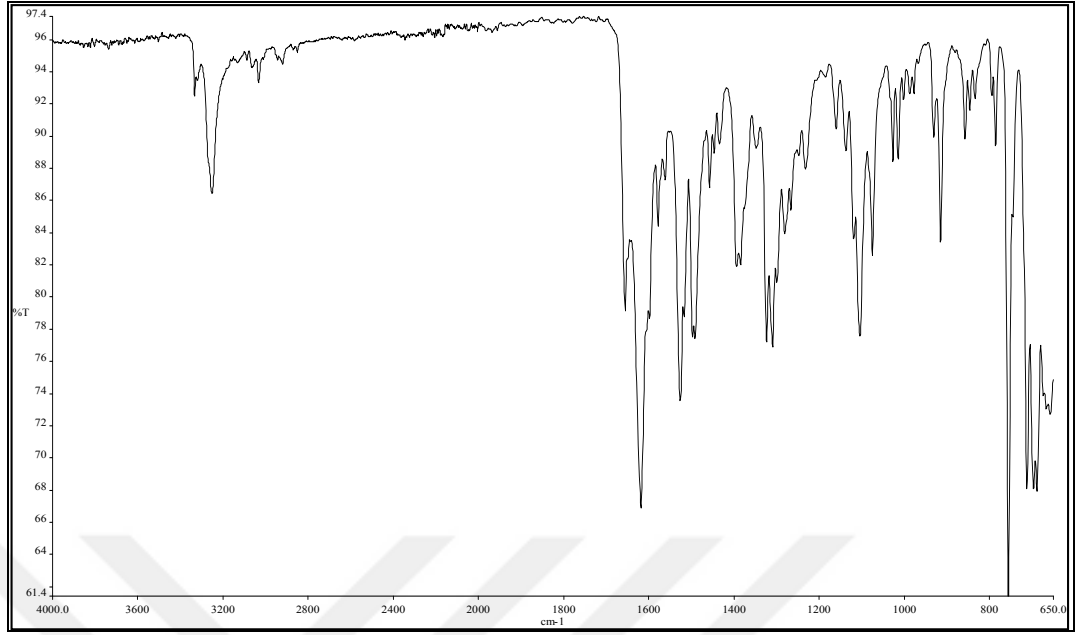
Şekil 3.15. $[MnL^2(phe)\cdot(H_2O)_2]$ bileşiğinin FT-IR spektrumu

[CuL²(phe)(H₂O)₂]: Bakır(II) asetat (1,5 mmol; 029 gram) 30 mL ve HL² (1,5 mmol; 0,39 g) 50 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. Bir balon içerisinde karıştırılarak bu iki çözelti yarım saat boyunca karıştırıldı. Fenilalanin (1,5 mmol; 0,24 g) 10 mL etanol içine ilave edilip üzerine 1,5 mL 1 M etanollü KOH çözeltisi eklenerek çözünmesi sağlandı ve başlangıçtaki çözelti karışımları üzerine eklendi. Oluşan karışım 5 saat karıştırıldı ve oluşan çökelek siyah bant süzgeç kâğıdından süzülüp soğuk saf su ve etanol ile yıkandı, P₄O₁₀ üzerinde kurutuldu. Mavi toz madde elde edildi. Verim: %85, EN = 340 °C.



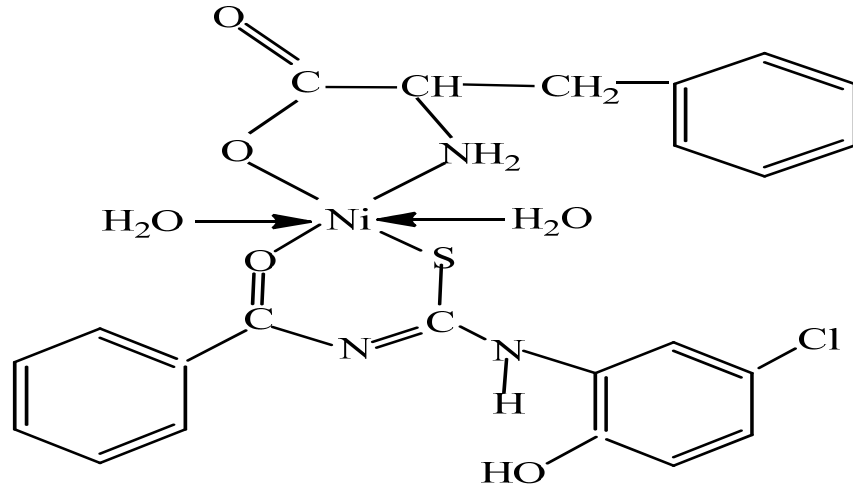
Şekil 3.16. [CuL²(phe)(H₂O)₂] bileşiğinin yapısı

C₂₃H₁₉N₄O₃SCu (MA= 495,01 g/mol) için hesaplanan (bulunan) elementel analiz sonuçları: %C: 66,75 (67,22), H: 5,21 (5,10), N: 8,97 (9,40), S: 7,65 (8,60), Cu:10,10 (10,48), B.M(μ_{eff}) = 1,29; Molar iletkenlik ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) = 10,7; IR (cm⁻¹) (Şekil 3.17) O-H 3345ş, 860ş; Ar(C-H) 3032ş; alifatik (C-H) 2960z; C=O 1660z; C=N 1615ş; Ar(C=C) 1383ş; C-N 1217o; C=S 1255z; C-O 1273o; C-C 1160o.



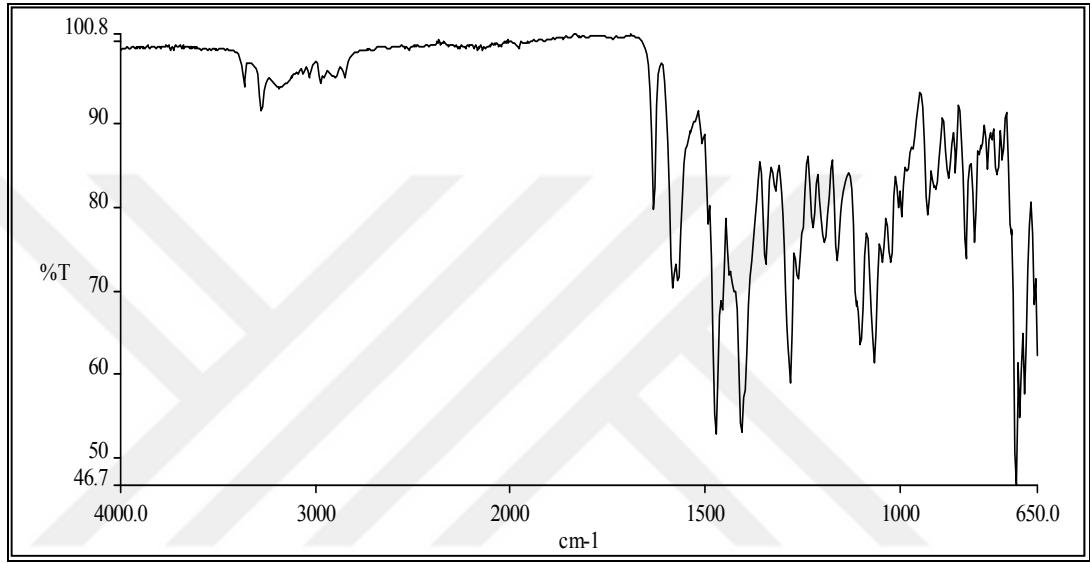
Şekil 3.17. $[\text{CuL}^2(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin FT-IR spektrumu

$[\text{NiL}^3(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$: Nikel(II) asetat (1,5 mmol; 0,29 gram) 30 mL ve HL^3 (1,5 mmol; 0,45 g) 55 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. Bir balon içerisinde karıştırılarak bu iki çözelti yarım saat boyunca karıştırıldı. Fenilalanin (1,5 mmol; 0,24 g) 10 mL etanol içine ilave edilip üzerine 1,5 mL 1 M etanollü KOH çözeltisi eklenerek çözünmesi sağlandı ve başlangıçtaki çözelti karışımları üzerine eklendi. Oluşan karışım 5 saat karıştırıldı ve oluşan çökelek siyah bant süzgeç kâğıdından süzülüp soğuk saf su ve etanol ile yıkandı, P_{4010} üzerinde kurutuldu. Hardal sarısı madde elde edildi. Verim: %71,5, EN = 251,8 °C.



Şekil 3.18. $[\text{NiL}^3(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin yapısı

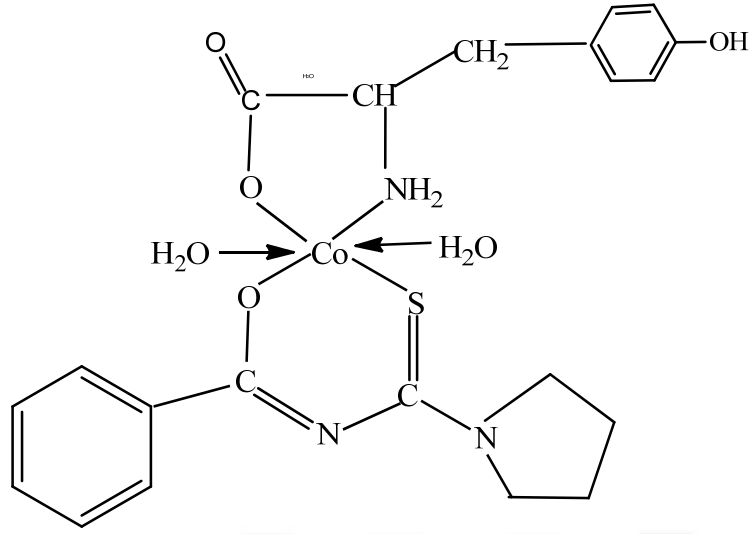
$C_{23}H_{20}ClN_3O_4SNi$ (MA= 600,61 g/mol) için hesaplanan (bulunan) elementel analiz sonuçları: %C: 49,64 (49,16), H: 4,08 (3,99), N: 8,05 (7,93), Ni: 9,68 (9,67), S: 7,56 (7,86), B.M(μ_{eff}) = 2,82; Molar iletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$) = 13,1; IR (cm^{-1}) (Şekil 3.19) O-H 3350y, 835o; N-H 3248ş; Ar(C-H) 3032ş; alifatik (C-H) 2963z; C=O 1680z; C=N 1615ş; Ar(C=C) 1383ş; C=S 1280ş C-O 1273o; C-N 1217o; C-C 1160o; C-Cl 1050o.



Şekil 3.19. $[NiL^3(phe)(H_2O)_2]$ bileşiğinin FT-IR spektrumu

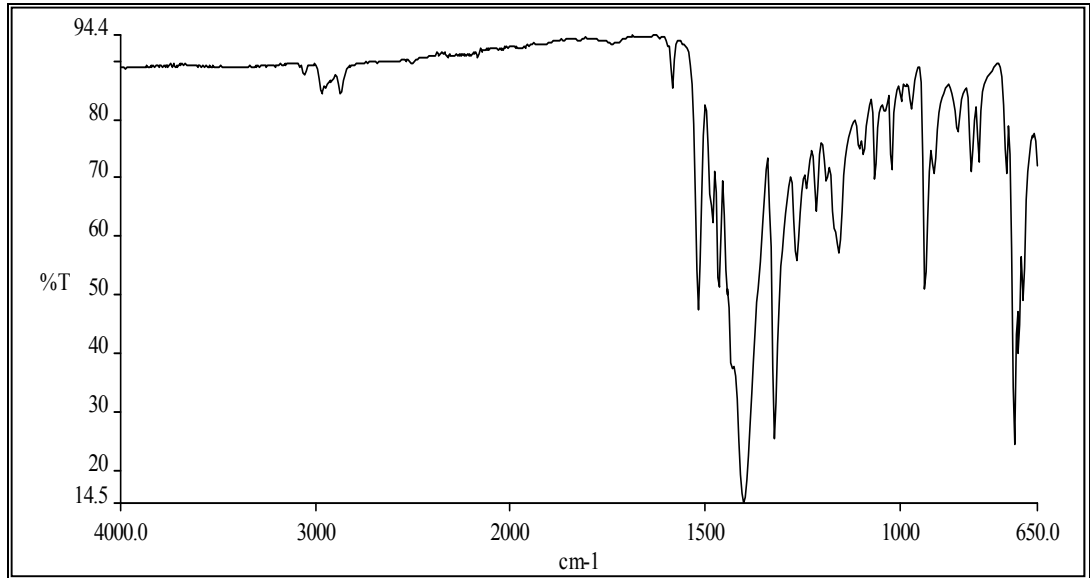
3.4.2.2. Tirozin (tyr) komplekslerinin sentezi

$[CoL^1(tyr)(H_2O)_2]$: Kobalt(II) asetat (1,5 mmol; 0,37 gram) 30 mL ve HL^1 (1,5 mmol; 0,35 g) 30 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. Bir balon içerisinde karıştırılan bu iki çözelti yarım saat boyunca karıştırıldı. Tirozin (1,5 mmol; 0,27 g) 10 mL etanol içine ilave edilip üzerine 1,5 mL 1 M etanollü KOH çözeltisi eklenerek çözünmesi sağlandı ve başlangıçtaki çözelti karışımları üzerine eklendi. Oluşan karışım 5 saat karıştırıldı ve oluşan çökelek siyah bant süzgeç kâğıdından süzülüp soğuk saf su ve etanol ile yıkandı, P_4O_{10} üzerinde kurutuldu. Koyu yeşil toz madde elde edildi. Verim: %70,1, EN = 228,3 °C.



Şekil 3.20. $[\text{CoL}^1(\text{tyr})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin yapısı

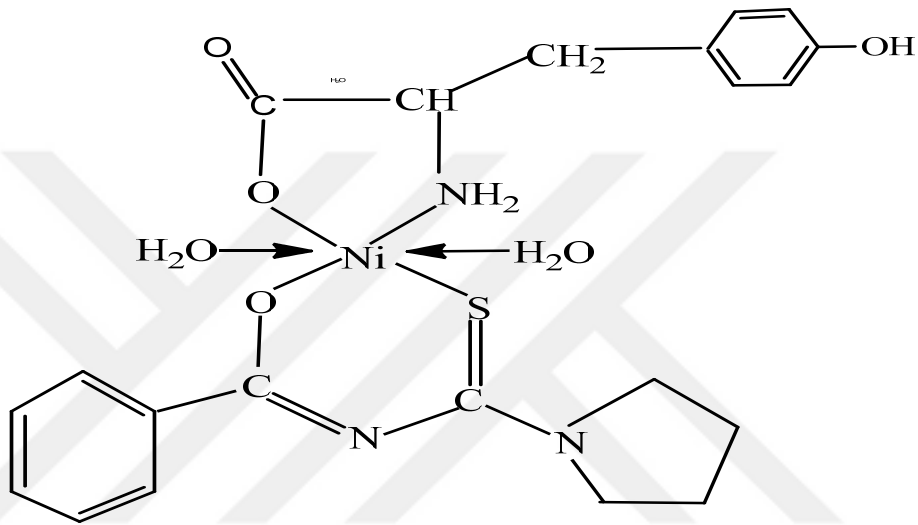
$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4\text{SCo}$ (MA= 472,40 g/mol) için hesaplanan (bulunan) elementel analiz sonuçları : %C: 59,09 (59,40), H: 5,13 (5,39), N: 9,50 (9,18), S: 7,45 (7,92), Co: 9,91 (9,92), $B.M(\mu_{\text{eff}}) = 0,70$; Molar iletkenlik ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) = 16,7; IR (cm^{-1}) (Şekil 3.21) O-H 3210y, 823ş; Ar(C-H) 3042z; alifatik (C-H) 2990z; C=O 1684w; C=N 1625o,1606o; Ar(C=C) 1421ş; C=S 1253ş; C-O 1197ş; C-N 1157o; C-C 1126o.



Şekil 3.21. $[\text{CoL}^1(\text{tyr})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin FT-IR spektrumu

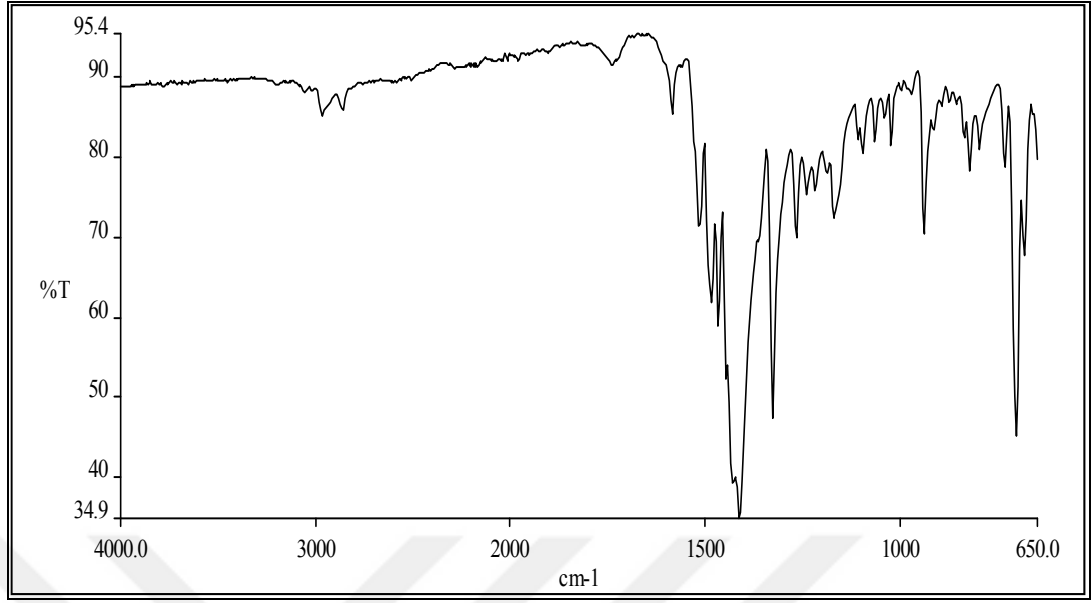
$[\text{NiL}^1(\text{tyr})(\text{H}_2\text{O})_2]$: Nikel(II) asetat (1,5 mmol; 0,40 gram) 30 mL ve HL¹ (1,5 mmol; 0,35 g) 30 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. Bir balon içerisinde karıştırılan bu iki çözelti

yarım saat boyunca karıştırıldı. Tirozin (1,5 mmol; 0,27 g) 10 mL etanol içine ilave edilip üzerine 1,5 mL 1 M etanollü KOH çözeltisi eklenerek çözünmesi sağlandı ve başlangıçtaki çözelti karışımları üzerine eklendi. Oluşan karışım 5 saat karıştırıldı ve oluşan çökelek siyah bant süzgeç kâğıdından süzülüp soğuk saf su ve etanol ile yıkandı, P₄O₁₀ üzerinde kurutuldu. Koyu kırmızı toz madde elde edildi. Verim: %63,1, EN = 223,4 °C.



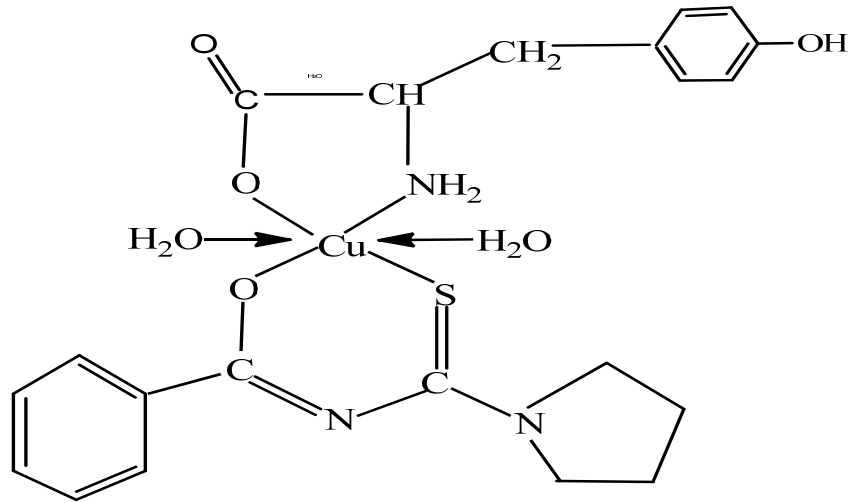
Şekil 3.22. [NiL¹(tyr)(H₂O)₂] bileşiğinin yapısı

C₂₁H₂₃N₃O₄SNi (MA= 468,16 g/mol) için hesaplanan (bulunan) elementel analiz sonuçları: %C: 59.11 (59,44), H: 5.13 (5,22), N: 9.51 (9,97), Ni: 8,99 (9,30), S: 7,57 (7,80), B.M(μ_{eff}) = 2,80; Molar iletkenlik ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) = 15,3; IR (cm⁻¹) (Şekil 3.23) C=N 3356z; O-H 3220y, 850ş; Ar(C-H) 3034z; alifatik (C-H) 2980z; C=O 1660z; C=N 1629o, 1602o; Ar(C=C) 1423ş; C=S 1265ş; C-O 1201ş; C-N 1157o; C-C 1132o;



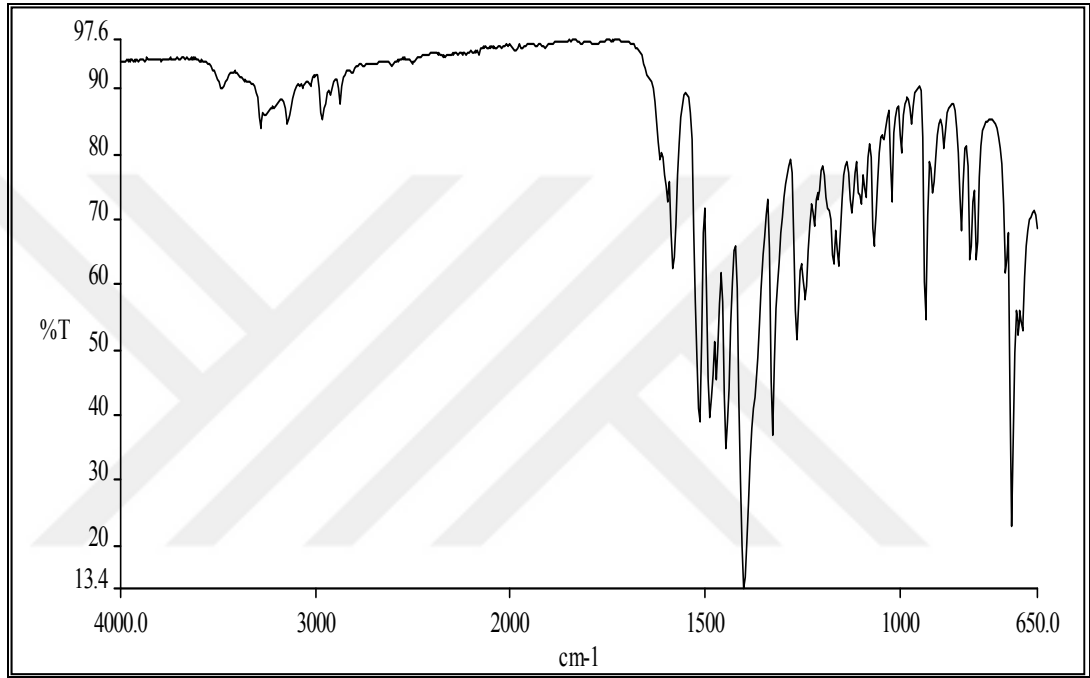
Şekil 3.23. $[\text{NiL}^1(\text{tyr})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin FT-IR spektrumu

$[\text{CuL}^1(\text{tyr})(\text{H}_2\text{O})_2]$: Bakır(II) asetat (1,5 mmol; 0,29 gram) 30 mL ve HL¹ (1,5 mmol; 0,35 g) 30 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. Bir balon içerisinde karıştırılan bu iki çözelti yarım saat boyunca karıştırıldı. Tirozin (1,5 mmol; 0,27 g) 10 mL etanol içine ilave edilip üzerine 1,5 mL 1 M etanollü KOH çözeltisi eklenerek çözünmesi sağlandı ve başlangıçtaki çözelti karışımları üzerine eklendi. Oluşan karışım 5 saat karıştırıldı ve oluşan çökelek siyah bant süzgeç kâğıdından süzülüp soğuk saf su ve etanol ile yıkandı, P_4O_{10} üzerinde kurutuldu. Açık yeşil toz madde elde edildi. Verim: %72,6, EN = 210,2 °C.



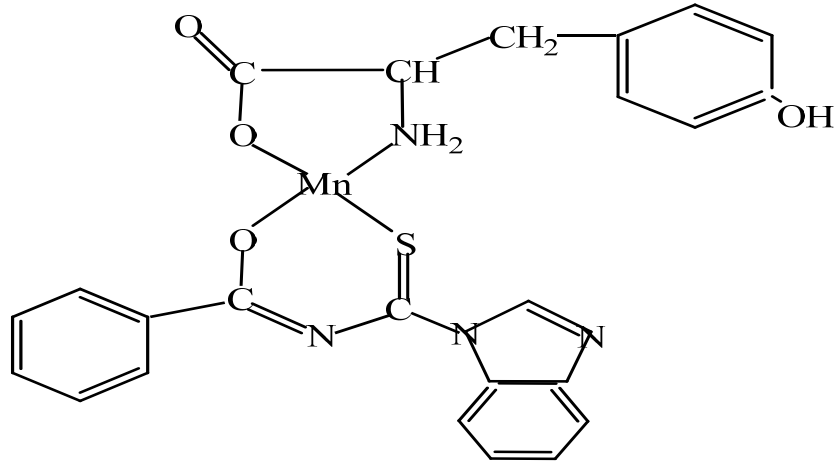
Şekil 3.24. $[\text{CuL}^1(\text{tyr})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin yapısı

$C_{21}H_{23}N_3O_4SCu$ (MA= 477,01 g/mol) için hesaplanan (bulunan) elementel analiz sonuçları: %C: 51.03 (51,50), H: 4.13 (4,13), N: 8.50 (8,37), S: 7,49 (7,90), Cu: 9,66 (9,85), $B.M_{(\mu_{eff})} = 1,61$; Molar iletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$) = 12,6, IR (cm^{-1}); (Şekil 3.25) O-H 3330y, 830ş C=N 3329z; Ar(C-H) 3034z; alifatik (C-H) 2945z; C=O 1670z; C=N 1620ş; Ar(C=C) 1417o; C=S 1275o; C-O 1192ş; C-N 1161z; C-C 1109ş;



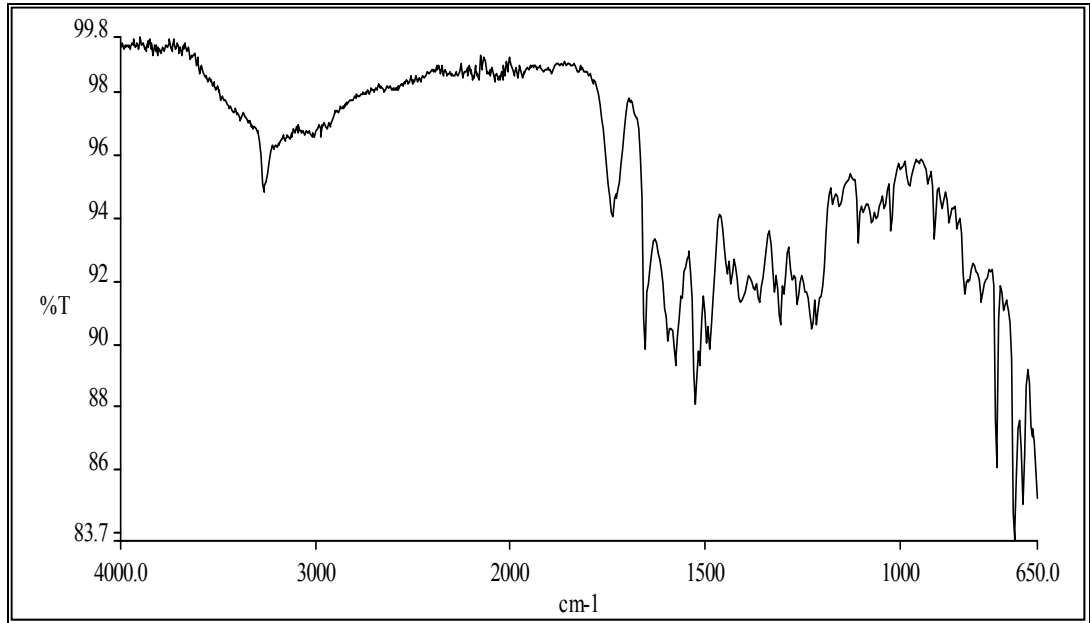
Şekil 3.25. $[CuL^1(tyr)(H_2O)_2]$ bileşiğinin FT-IR spektrumu

$[MnL^2(tyr)(H_2O)_2]$: Mangan(II) asetat (1,5 mmol; 0,40 gram) 30 mL ve HL^2 (1,5 mmol; 0,39 g) 30 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. Bir balon içerisinde karıştırılan bu iki çözelti yarım saat boyunca karıştırıldı. Tirozin (1,5 mmol; 0,27 g) 10 mL etanol içine ilave edilip üzerine 1,5 mL 1 M etanollü KOH çözeltisi eklenerek çözünmesi sağlandı ve başlangıçtaki çözelti karışımları üzerine eklendi. Oluşan karışım 5 saat karıştırıldı ve oluşan çökelek siyah bant süzgeç kâğıdından süzülüp soğuk saf su ve etanol ile yıkandı, P_4O_{10} üzerinde kurutuldu. Kahverengi toz madde elde edildi. Verim: %84, EN = 318 °C.



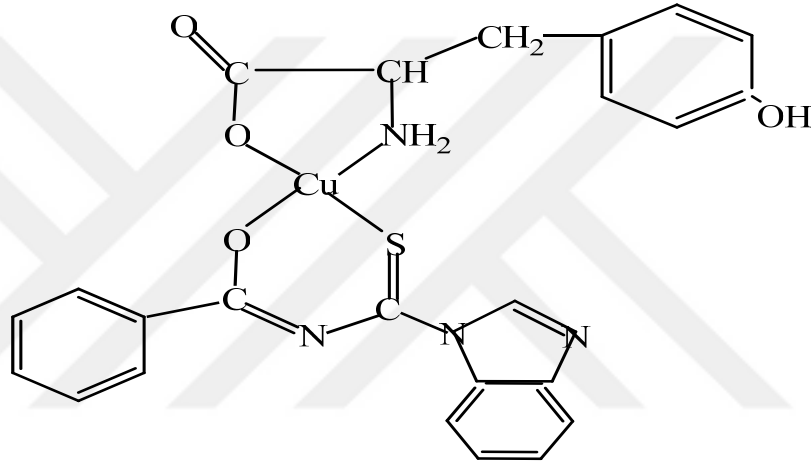
Şekil 3.26. $[\text{MnL}^2(\text{tyr})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin yapısı

$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_4\text{SMn}$ (MA= 501,95 g/mol) için hesaplanan (bulunan) elementel analiz sonuçları: %C: 54,48 (54,67), H: 5,22 (4,84), N: 11,22 (10,78), S: 11,46 (11,70) Mn: 9,66 (9,84), $B.M(\mu_{\text{eff}}) = 5,17$; Molar iletkenlik ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) = 22,4, IR (cm^{-1}) (Şekil 3.27) O-H 3340ş, 880ş Ar(C-H) 3032ş; alifatik (C-H) 2995z; C=O 1663z; C=N 1615ş; Ar(C=C) 1383ş; C-O 1273o; C=S 1270o; C-N 1217o; C-C 1160o;



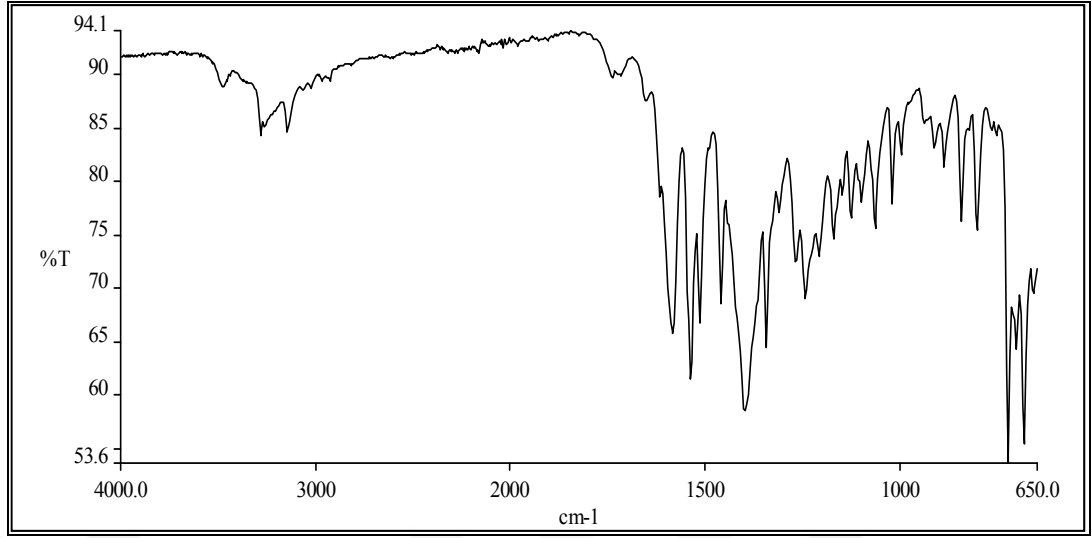
Şekil 3.27. $[\text{MnL}^2(\text{tyr})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin FT-IR spektrumu

[CuL²(tyr)(H₂O)₂]: Bakır(II) asetat (1,5 mmol; 0,29 gram) 30 mL ve HL² (1,5 mmol; 0,39 g) 30 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. Bir balon içerisinde karıştırılan bu iki çözelti yarım saat boyunca karıştırıldı. Tirozin (1,5 mmol; 0,27 g) 10 mL etanol içine ilave edilip üzerine 1,5 mL 1 M etanollü KOH çözeltisi eklenerek çözünmesi sağlandı ve başlangıçtaki çözelti karışımları üzerine eklendi. Oluşan karışım 5 saat karıştırıldı ve oluşan çökelek siyah bant süzgeç kâğıdından süzülüp soğuk saf su ve etanol ile yıkandı, P₄O₁₀ üzerinde kurutuldu. Koyu kahverengi toz madde elde edildi. Verim: %74, EN = 183 °C.



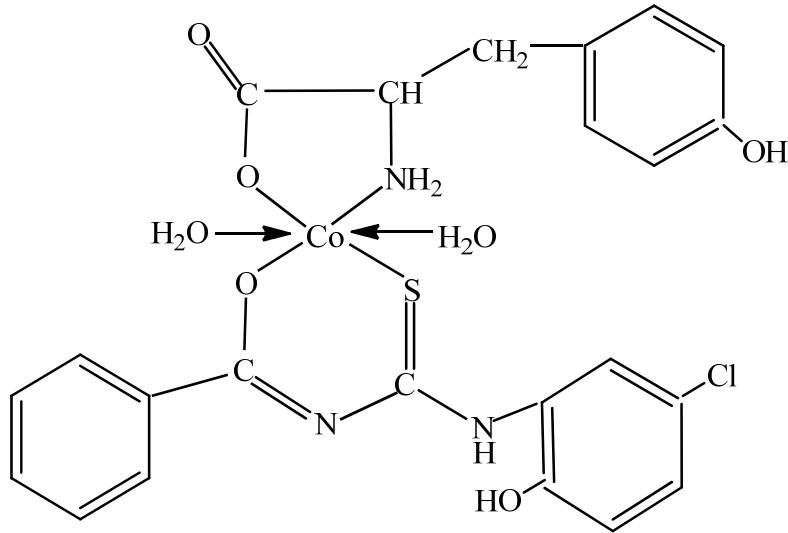
Şekil 3.28. [CuL²(tyr)(H₂O)₂] bileşiğinin yapısı

C₂₃H₁₉N₄O₄SCu (MA= 511,01 g/mol) için hesaplanan (bulunan) elementel analiz sonuçları: %C: 66,02 (66,24), H: 5,25 (5,10), N: 9,12 (9,41), S: 6,14 (6,53) Co: 10,66 (10,80), B.M(μ_{eff}) = 1,07; Molar iletkenlik ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) =18,7, IR (cm⁻¹) (Şekil 3.29) O-H 3350y, 840ş; Ar(C-H) 3032ş; alifatik (C-H) 2960z; C=O 1643z; C=N 1615ş; Ar(C=C) 1383ş; C-O 1273o; C=S 1269o; C-N 1217o; C-C 1160o.



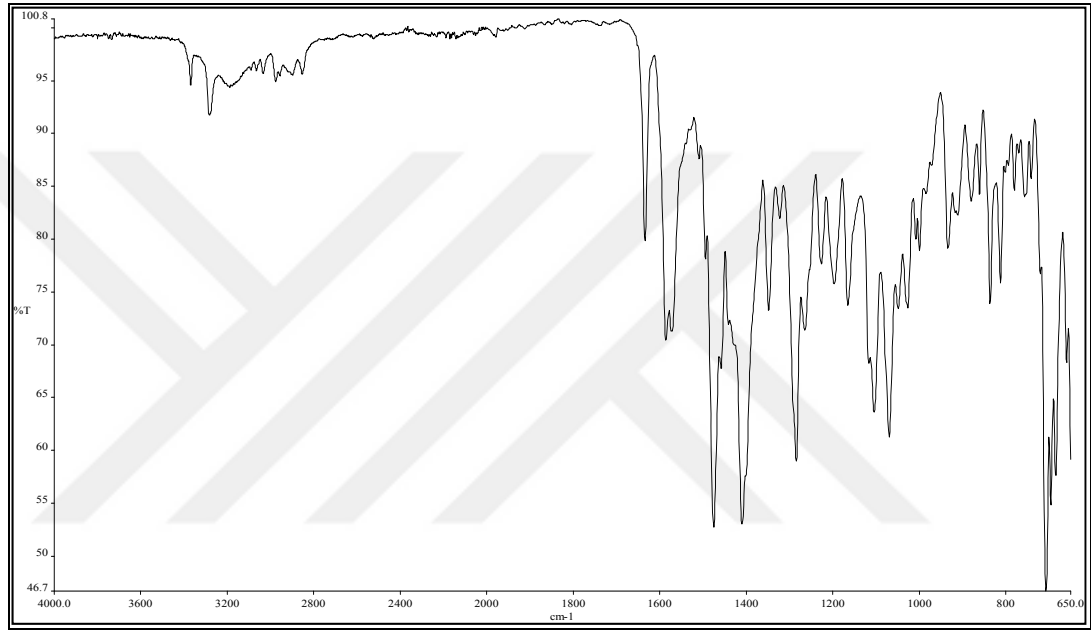
Şekil 3.29 $[\text{CuL}^2(\text{tyr})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin FT-IR spektrumu

$[\text{CoL}^3(\text{tyr})(\text{H}_2\text{O})_2]$: Kobalt(II) asetat (1,5 mmol; 0,37 gram) 30 mL ve HL^3 (1,5 mmol; 0,45 g) 30 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. Bir balon içerisinde karıştırılan bu iki çözelti yarım saat boyunca karıştırıldı. Tirozin (1,5 mmol; 0,27 g) 10 mL etanol içine ilave edilip üzerine 1,5 mL 1 M etanollü KOH çözeltisi eklenerek çözünmesi sağlandı ve başlangıçtaki çözelti karışımları üzerine eklendi. Oluşan karışım 5 saat karıştırıldı ve oluşan çökelek siyah bant süzgeç kâğıdından süzülüp soğuk saf su ve etanol ile yıkandı, P_4O_{10} üzerinde kurutuldu. Koyu yeşil toz madde elde edildi. Verim: %80, EN = 214 °C.



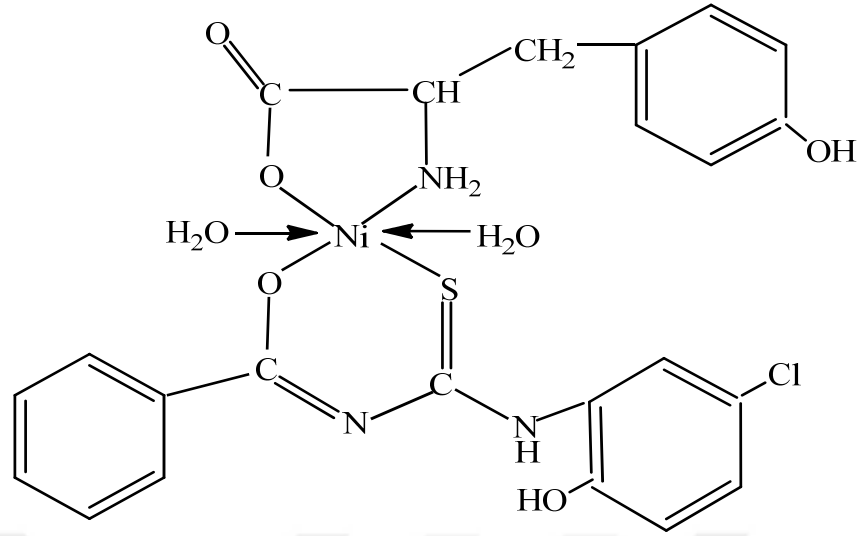
Şekil 3.30. $[\text{CoL}^3(\text{tyr})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin yapısı

$C_{23}H_{20}N_3O_5SClCo$ (MA= 544,85 g/mol) için hesaplanan (bulunan) elementel analiz sonuçları: %C: 54,48 (54,67), H: 5,22 (4,84), N: 11,22 (10,78), S: 11,46 (11,70) Co: 9,80 (10,54), B.M(μ_{eff}) = 3,61; Molar iletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$) = 13,4, IR (cm^{-1}) (Şekil 3.31) O-H 3332y, 838ş; N-H 3248ş; Ar(C-H) 3032ş; alifatik (C-H) 2962z; C=O 1673z; C=N 1615ş; Ar(C=C) 1383ş; C=S 1271ş; C-O 1273o; C-N 1217o; C-C 1160o; C-Cl 1050z.



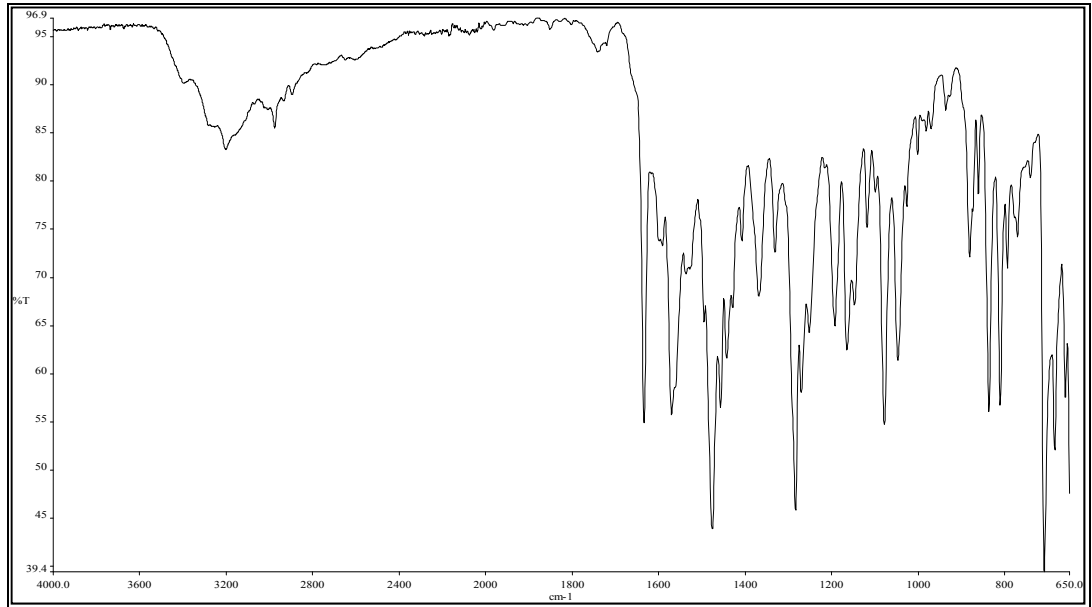
Şekil 3.31. $[CoL^3(tyr)(H_2O)_2]$ bileşiğinin FT-IR spektrumu

$[NiL^3(tyr)(H_2O)_2]$: Nikel(II) asetat (1,5 mmol; 0,37 gram) 30 mL ve HL^3 (1,5 mmol; 0,45 g) 55 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. Bir balon içerisinde karıştırılan bu iki çözelti yarım saat boyunca karıştırıldı. Tirozin (1,5 mmol; 0,27 g) 10 mL etanol içine ilave edilip üzerine 1,5 mL 1 M etanollü KOH çözeltisi eklenerek çözünmesi sağlandı ve başlangıçtaki çözelti karışımları üzerine eklendi. Oluşan karışım 5 saat karıştırıldı ve oluşan çökelek siyah bant süzgeç kâğıdından süzülüp soğuk saf su ve etanol ile yıkandı, P_4O_{10} üzerinde kurutuldu. Koyu sarı toz madde elde edildi. Verim: %63,1, EN = 350 °C.



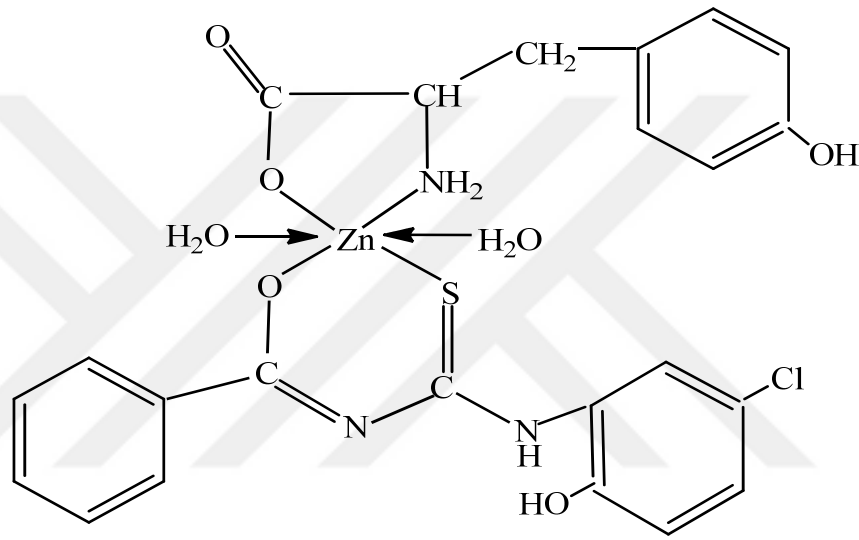
Şekil 3.32. $[\text{NiL}^3(\text{tyr})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin yapısı

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_5\text{ClSNi}$ (MA= 544,61 g/mol) için hesaplanan (bulunan) elementel analiz sonuçları: %C: 59.11 (59,44), H: 5.13 (5,22), N: 9.51 (9,97), S: 7,59 (7,90), Ni: 8,99 (9,00), $B.M_{(\mu\text{eff})} = 2,46$; Molar iletkenlik ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) = 12,4, IR (cm^{-1}) (Şekil 3.33) O-H 3404y, 832o; N-H 3356z3294z; Ar(C-H) 3034z; alifatik (C-H) 2966z; C=O 1653z; C=N 1629o, 1602o; Ar(C=C) 1423ş; C-O 1201ş; C=S 1275o; C-N 1157o; C-C 1132o; C-Cl 810o.



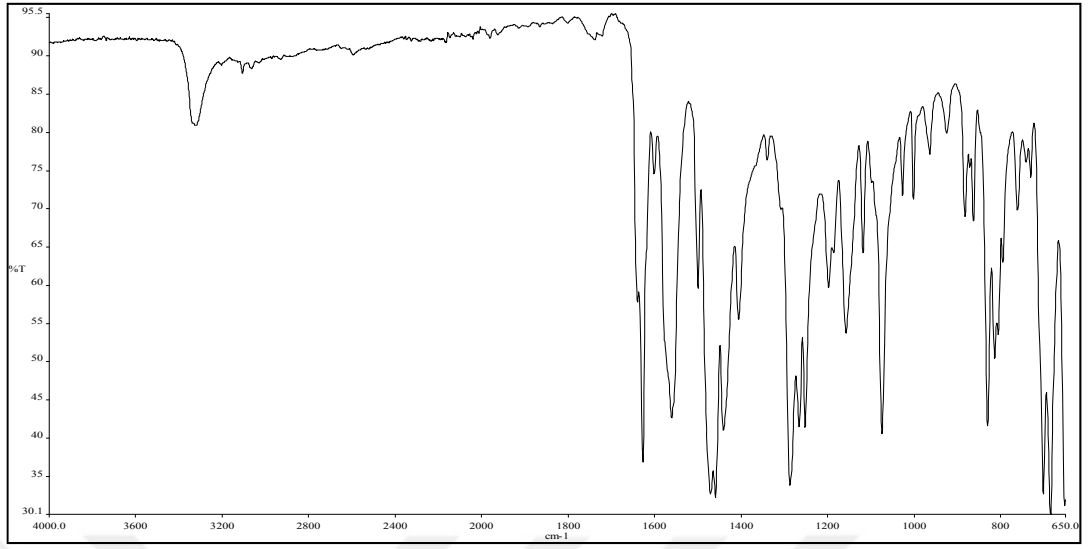
Şekil 3.33. $[\text{NiL}^3(\text{tyr})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin FT-IR spektrumu

[ZnL³(tyr)(H₂O)₂]: Çinko(II) asetat (1,5 mmol; 0,37 gram) 30 mL ve HL³ (1,5 mmol; 0,45g) 55 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. Bir balon içerisinde karıştırılan bu iki çözelti yarım saat boyunca karıştırıldı. Tirozin (1,5 mmol; 0,27 g) 10 mL etanol içine ilave edilip üzerine 1,5 mL 1 M etanollü KOH çözeltisi eklenerek çözünmesi sağlandı ve başlangıçtaki çözelti karışımları üzerine eklendi. Oluşan karışım 5 saat karıştırıldı ve oluşan çökelek siyah bant süzgeç kâğıdından süzülüp soğuk saf su ve etanol ile yıkandı, P₄O₁₀ üzerinde kurutuldu. Açık sarı toz madde elde edildi. Verim: %82,3, EN = 249 °C.



Şekil 3.34. [ZnL³(tyr)(H₂O)₂] bileşiğinin yapısı

C₂₃H₂₀N₃O₅ClSZn (MA= 551,31 g/mol) için hesaplanan (bulunan) elementel analiz sonuçları: %C: 51,54 (51,97), H: 4,17 (4,32), N: 6,22 (6,57), S: 7,69 (7,90), Zn: 9,33 (9,63), B.M(μ_{eff}) = Dia.; Molar iletkenlik ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) = 10,1, IR (cm^{-1}) (Şekil 3.35) O-H 3276y, 832ş; N-H 3060z; Ar(C-H) 3052z; alifatik (C-H) 2979z; C=O 1672ş; C=N 1598o; Ar(C=C) 1409ş; C-O 1264o; C=S 1260z; C-N 1220ş; C-C 1179o; C-Cl 1007ş.



Şekil 3.35. $[\text{ZnL}^3(\text{tyr})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin FT-IR spektrumu

4. BÖLÜM

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada ilk olarak amonyum tiyosiyanat ve benzoil klorürün reaksiyonu sonucu benziltiyosiyonat elde edildi. Daha sonra benzoiltiyosiyonat ile aminler (pirolidin, benzimidazol ve 2-amino-4-klorofenol) reaksiyona sokularak 1-benzoil-3-(pirolidil)tiyoüre, 1-benzoil-3-(benzimidazoil)tiyoüre ve 1-benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyoüre ligandları sentezlendi. Sentezlenen benzoiltiyoüre türevi ligandlar ile birlikte L-fenilalanin ve L-tirozin amino asitleri ikincil ligand olarak kullanılarak Co(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II) ve Zn(II) geçiş metalleri ile karışık ligandlı kompleksler elde edildi.

Sentezlenen benzoiltiyoüre ligandları ve karışık ligandlı komplekslerinin yapıları, element analiz cihazı ile C, N, S ve H tayini, ICP-MS ile metal tayini, FT-IR spektroskopisi, manyetik susseptibilite ve iletkenlik ölçümleri ve TG/DTA analizleri ile aydınlatıldı. Ligandların yapı tayininde ^1H ve ^{13}C NMR yöntemlerinden de yararlanıldı.

Sentezlenen tüm bileşiklerin önerilen yapı formüllerinden hesaplanan C, H, N, S ve komplekslerde metal yüzdelerinin, element analizi ve ICP-MS sonuçlarına göre bulunan değerler ile uyumlu olduğu görüldü.

4.1 FT-IR Spektrumları

Bu çalışmada sentezlenen benzoiltiyoüre ligandları (HL^{1-3}) ve benzoiltiyoüre/amino asitler (tirozin ve fenilalanin) kullanılarak sentezlenen karışık ligandlı metal komplekslerinin FT-IR spektrumları alındı ve ortaya çıkan temel titreşimler ve spektrumlar Bölüm 3.4'de verildi. Benzoiltiyoüre ligandlarının ve metal komplekslerinin FT-IR spektrumları literatürde bulunan benzer bileşiklerin spektrumlarıyla karşılaştırılıp yapıları açıklandı. Ligandların FT-IR spektrumu incelendiğinde sadece HL^3 de 3569 cm^{-1} de $\nu(\text{O-H})$ piki çıkarken, komplekslerin spektrumunda $3210\text{-}3404\text{ cm}^{-1}$ arasında OH grubuna ait titreşimler olduğu gözlemlendi. Ayrıca metal komplekslerinde $823\text{-}885$ arasında oluşan yeni bantlar koordine suyun gerilme titreşim değerlerini göstermektedir [67]. Komplekslerin yapısında koordine su

moleküllerinin varlığı termogravimetrik analiz yönteminde suyun molekül kütlesine karşılık gelen kütle kayıpları ile de desteklenmektedir.

Benzoiltiyöüre ligandlarının $\nu(\text{C}=\text{O})$ gerilme titreşimleri 1667 cm^{-1} aralığında şiddetli pikler olarak gözlenmiştir. Karbonil gerilme titreşimlerinin aslında $1715\text{--}1680 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde ortaya çıkması beklenmektedir [68, 69]. Bu titreşimlerin daha düşük frekansta çıkması, karbonil grubunun N-H ile molekül içi hidrojen bağı yapması ve fenil halkası ile rezonans oluşturması şeklinde yorumlanabilir. Benzoiltiyöüre ligandlarında gözlenen NH ve C=O titreşimleri komplekslerde de gözlenmiştir. Kompleks oluşumu ile ligandlarda bu grupların yok olmasına karşın, yapıya bağlanan amino asit ligandlarında NH ve C=O gruplarının bulunması bu titreşimlerin komplekslerde de gözlenmesine sebep olmaktadır. Ayrıca komplekslerde $2910\text{--}2963 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenen alifatik CH titreşimleri amino asitlerin yapıya bağlandığını göstermektedir.

Karakteristik olarak 1667 cm^{-1} civarında ortaya çıkan C=O piki metal komplekslerinde $1643\text{--}1684 \text{ cm}^{-1}$ aralığında çıkmıştır. C=O bandının genelde ligandlarda gözlenenden daha düşük bölgeye kayması karbonil grubunda bulunan oksijenin koordinasyona dahil olduğunu göstermektedir [4, 50, 67]. Teorik olarak 1593 cm^{-1} civarında çıkan C=N pikleri ligandda 1586 cm^{-1} de, komplekslerde ise $1581\text{--}1672 \text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmüştür. Ligandın tiyöüre grubu merkez metal atomuna oksijen atomundan bağlanmaktadır. Tiyöüre grubunun metal ile kompleks oluşturması azot atomu üzerinden değil de, oksijen atomu üzerinden olduğu için C=N gerilme titreşimlerinde kompleks oluşumu ile belirgin bir değişim gözlenmemektedir [29].

$\nu(\text{C}=\text{S})$ gerilme titreşimlerinin $1250\text{--}1280 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmesi daha önceki tiyöüre türevleri ile uyum içindedir [70-72].

4.2. $^1\text{H-NMR}$ Spektrumları

Benzoiltiyöüre ligandlarının (HL^{1-3}) $^1\text{H-NMR}$ spektrumları CDCl_3 da alındı. HL^1 ligandının $^1\text{H NMR}$ spektrumunda NH protonlarına ait singlet pik $8,67 \text{ ppm}$ de benzoil grubunun aromatik halkasındaki protonların multipler pikleri $7,20\text{--}7,51 \text{ ppm}$ aralığında ortaya çıkmıştır. Prolidin halkasındaki alifatik protonlara ait kimyasal kayma ise multipler olarak $2,45\text{--}4,30 \text{ ppm}$ aralığında gözlenmiştir.

HL² ligandının ¹H NMR spektrumunda ise NH protonlarına ait singlet pik 8,11 ppm de benzen ve benzimidazol grubunun aromatik protonlarına ait multipler pikler 7,25–7,63 ppm aralığında ortaya çıkmıştır. Benzimidazol halkasındaki alifatik tek protona ait singlet pik ise 1,25 ppm de gözlenmiştir.

HL³ ligandının ¹H-NMR spektrumunda OH ve NH protonlarının 13,66 ve 8,00 ppm de ortaya çıkan pikleri singlet olarak gözlenmiştir. Aromatik halkaların protonları ise multipler olarak 7,00-7,57 ppm aralığında ortaya çıkmıştır. Benzoiltiyöüre ligandlarının bu kimyasal kayma değerleri benzer bileşiklerin değerleri ile uyum içindedir.

4.3 ¹³C-NMR Spektrumları

HL¹ ligandının ¹³C NMR spektrumunda tiyokarbonil (C=S) ve karbonil (C=O) gruplarına ait karbon sinyalleri sırasıyla δ 176,4 ve δ 163,4 ppm de gözlendi. Benzoil grubundaki aromatik halka karbonlarına ait sinyaller δ 132,93-128,01 ppm aralığında, piroolidin halkasındaki alifatik karbonlara ait sinyaller ise δ 77,44-76,80 ppm aralığında ortaya çıktı.

HL² ligandının ¹³C NMR spektrumunda en fazla kimyasal kayma C=S ve C=O gruplarında gözlendi. En yüksek kimyasal kayma değeri C=S grubunun karbon sinyali olup δ 186,13 ppm de ortaya çıktı. Karbonil grubunun karbon atomuna karşılık gelen ¹³C NMR sinyalleri karbonil oksijen atomlarının molekül içi hidrojen bağı yapmasından dolayı ikinci en yüksek kimyasal kayma değerine sahip ve δ 154,8 ppm de gözlendi. Bileşikte benzoil ve benzimidazol gruplarının aromatic halka karbonlarının kimyasal kayma değeri δ 135,27-128,18 ppm aralığında, benzimidazol halkasındaki alifatik karbon sinyali ise δ 76,75 ppm' de ortaya çıktı.

HL³ ligandının ¹³C NMR spektrumunda tiyokarbonil grubunun karbon atomu n- π^* uyarılma enerjisinin en düşük olmasından dolayı en yüksek kimyasal kayma değerinde, δ 177,7 ppm de gözlendi [74]. Karbonil (C=O) gruplarına ait karbon sinyali ise ikinci en yüksek sinyal olarak δ 168,4 ppm de gözlendi. Benzen gruplarındaki aromatik halka karbonlarına ait sinyaller ise δ 147,7-116,2 aralığında rezonansa geldi. Bu kimyasal kayma değerleri benzer bileşiklerle uyum içindedir [72-74].

4.4. Termogravimetrik (TG/DTA) Analiz

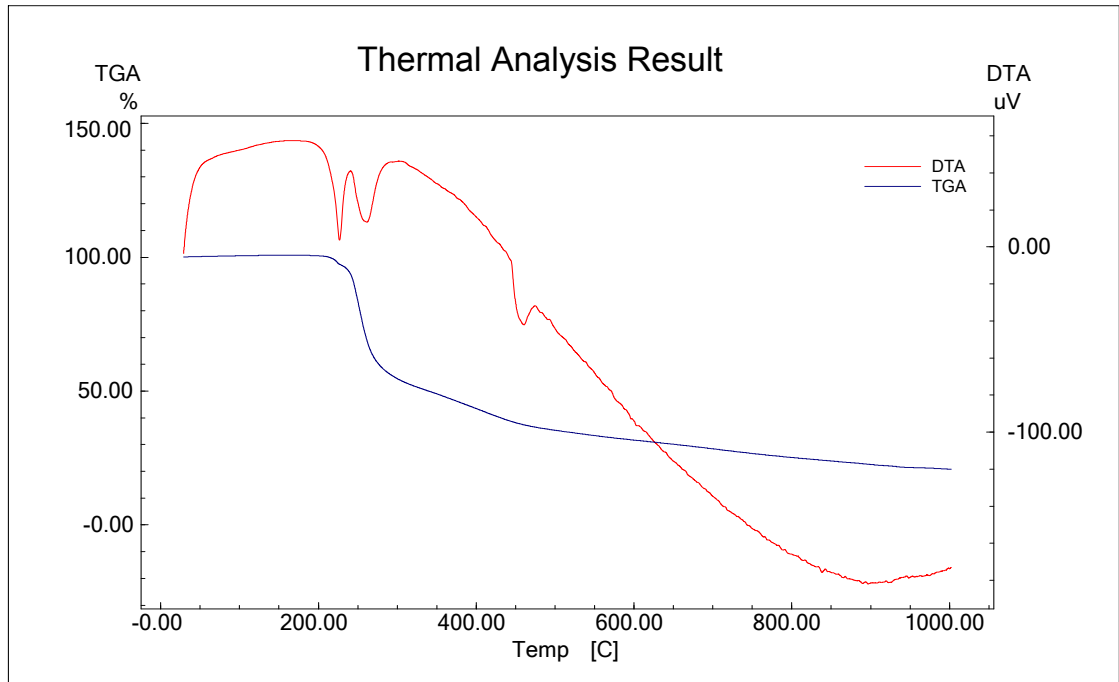
Çalışmada sentezlenen benzoiltiyoyüre ligandları ile L-fenilalanin ve L-tirozin amino asitleri kullanılarak elde edilen karışık ligandlı komplekslerin azot atmosferi altında ortam sıcaklığı ile 1000 °C arasında DTA/TG analizleri gerçekleştirildi. Bileşiklerin bozunma basamakları Tablo 4.4 de verimiştir.

Tablo 4.4. Komplekslerin Termal Analiz (TG/DTA) Sonuçları

Kompleks	TG aralığı (°C)	DT G max (°C)	Hesaplanan (Bulunan, %)		Değişim	Metalik kalıntı Hesaplanan (Bulunan, %)
			Kütle kaybı	Toplam kütle kaybı		
[CoL ¹ (phe)(H ₂ O) ₂]	25-240	175	7,89 (7,80)	83,57 (85,00)	2 H ₂ O ayrılması	
	240-1000	460	75,68 (77,20)		Bileşiğin bozunması	CoO 16,43 (14,00)
[CuL ¹ (phe)(H ₂ O) ₂]	25 - 190	120	7,81 (7,10)	86,21 (88,50)	2 H ₂ O ayrılması	
	190-1000	250	82,30 (81,40)		Bileşiğin bozunması	Cu 13,78 (11,50)
[MnL ² (phe)(H ₂ O) ₂]	25-270	220	6,50 (7,40)	90,06 (88,50)	2H ₂ O ayrılması	
	270 - 1000	350	85,00 (81,10)		Bileşiğin bozunması	Mn 9,93 (11,50)
[CuL ² (phe)(H ₂ O) ₂]	25-250	150	7,30 (7,90)	87,16 (86,00)	2H ₂ O ayrılması	
	250-450	400	78,60 (78,20)		Bileşiğin bozunması	Cu 12,83 (14,00)
[NiL ³ (phe)(H ₂ O) ₂]	25-150	110	6,81 (6,80)	85,8 (88,0)	2H ₂ O ayrılması	
	150-1000	220	84,3 (81,2)		Bileşiğin bozunması	NiO 14,12 (12,00)
[CoL ¹ (tyr)(H ₂ O) ₂]	25-230	120	7,54		2H ₂ O	

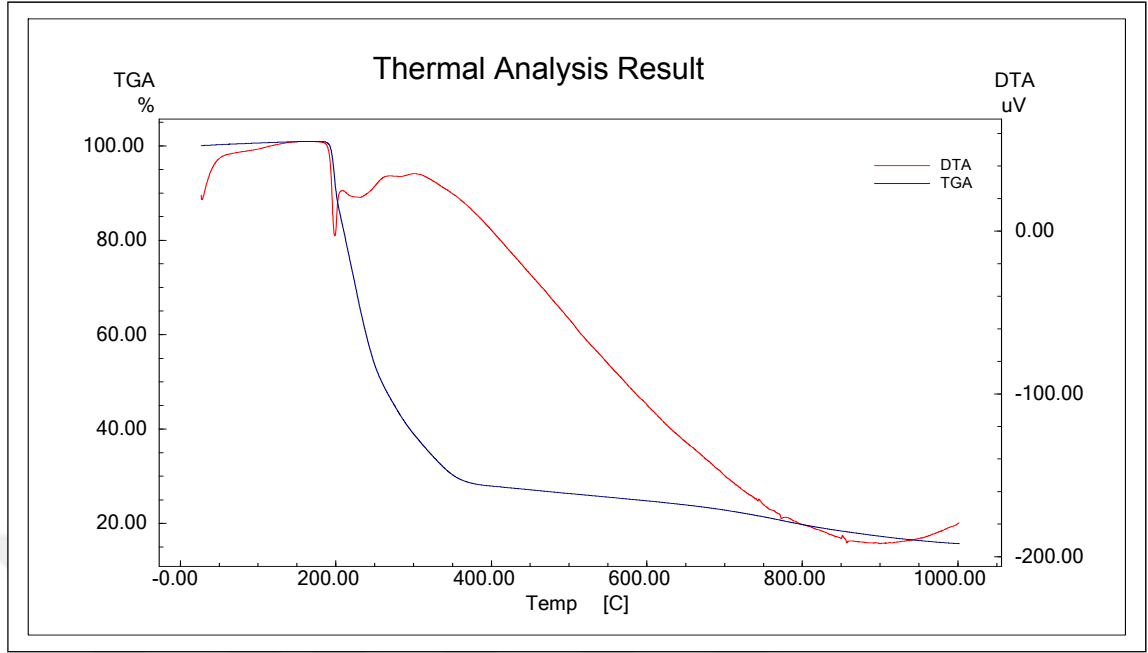
			(6,30)		ayrılması	
	230-900	310	83,60 (81,80)	84,10 (87,99)	Bileşğin bozunması	CoO 15,80 (12,00)
[NiL ¹ (tyr)(H ₂ O) ₂]	25-250	250	7,60 (7,80)	87,61 (89,00)	2H ₂ O ayrılması	
	250-1000	300	80,00 (81,10)		Bileşğin bozunması	Ni 12,40 (11,00)
[CuL ¹ (tyr)(H ₂ O) ₂]	25-200	200	7,54 (5,90)	86,67 (90,00)	2H ₂ O ayrılması	
	200-1000	300	85,30 (84,10)		Bileşğin bozunması	Cu 13,30 (10,00)
[MnL ² (try)(H ₂ O) ₂]	25-120	100	7,17 (7,50)	85,86 (86,00)	2H ₂ O ayrılması	
	120-900	400	78,70 (78,50)		Bileşğin bozunması	MnO 14,10 (14,00)
[CuL ² (try)(H ₂ O) ₂]	25-200	200	7,04 (12,00)	81,2 (70,00)	2H ₂ O ayrılması	
	200-700	250	71,40 (58,00)		Bileşğin bozunması	CuS 18,71 (30,00)
[CoL ³ (tyr)(H ₂ O) ₂]	25-350	250	6,61 (6,90)	83,30 (85,20)	2H ₂ O ayrılması	
	350-1000	300	82,20 (78,30)		Bileşğin bozunması	CoS 16,60 (15,00)
[NiL ³ (tyr)(H ₂ O) ₂]	25-150	110	6,61 (4,80)	89,20 (93,42)	2H ₂ O ayrılması	
	150-1000	300	88,00 (88,60)		Bileşğin bozunması	Ni 10,70 (6,60)
[ZnL ³ (tyr)·(H ₂ O) ₂]	25-240	250	6,52 (4,50)	82,30 (81,90)	2H ₂ O ayrılması	
	240-1000	300	81,40 (77,30)		Bileşğin bozunması	ZnS 17,60 (18,10)

[C₂₁H₂₃O₃N₃SCo] genel formülüne sahip [CoL¹(phe)(H₂O)₂] bileşiğinin DTA/TG diyagramında (Şekil 4.5) ilk bozunma basamağı 25-240°C aralığında % 7,89 'lik kütle kaybı ile 2 H₂O molekülünün yapıdan ayrılmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan = %7,80). Sonraki aşamada ise 240-1000°C arasında %77,20 'lik kütle kaybı ile (hesaplanan = % 83,10), bileşik tamamen bozunmaktadır. Bozunma sonucu kalan madde (% 14,00) CoO'e karşılık gelmektedir (hesaplanan = %16,43).



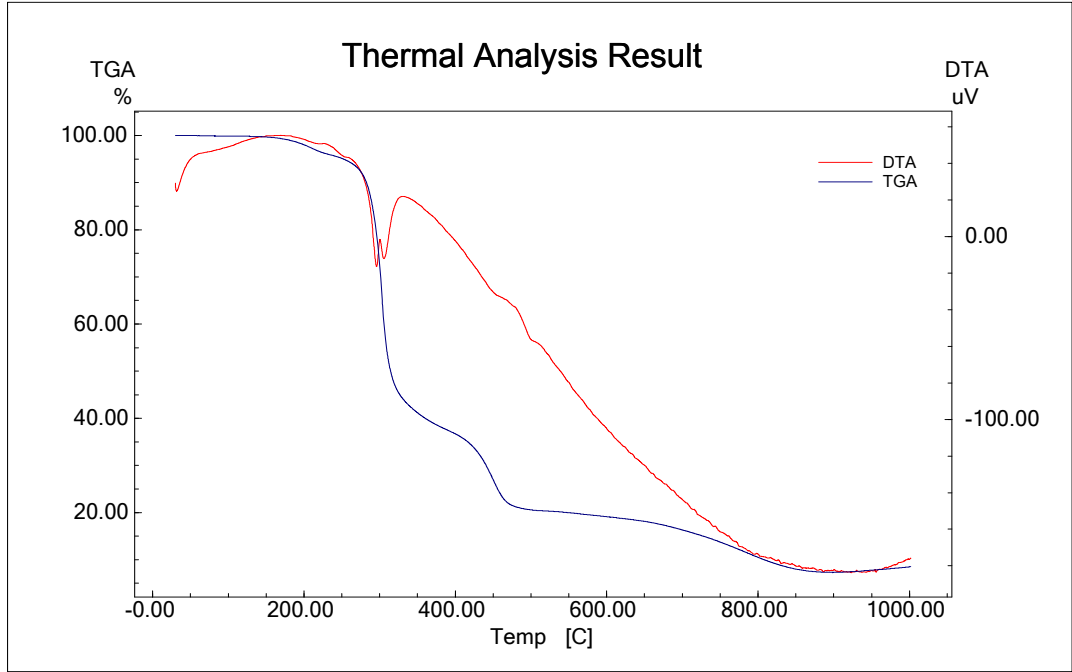
Şekil 4.5. [CoL¹(phe)(H₂O)₂] bileşiğinin DTA/TG eğrisi

[C₂₁H₂₃O₃N₃SCu] genel formülüne sahip [CuL¹(phe)(H₂O)₂] bileşiğinin DTA/TG diyagramında (Şekil 4.6) ilk bozunma 25-190°C sıcaklık aralığında tahmini %7,81 'luk kütle kaybı ile 2 H₂O molekülünün yapıdan ayrılmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan = %7,10). Sonraki aşamada ise 190-1000 °C arasında % 81,40' lık madde kaybı ile (hesaplanan= %82,30) bileşik tamamen bozunmaktadır. Bozunma sonucu kalan madde %11,50 metalik Cu' a karşılık gelmektedir (hesaplanan=% 13,78).



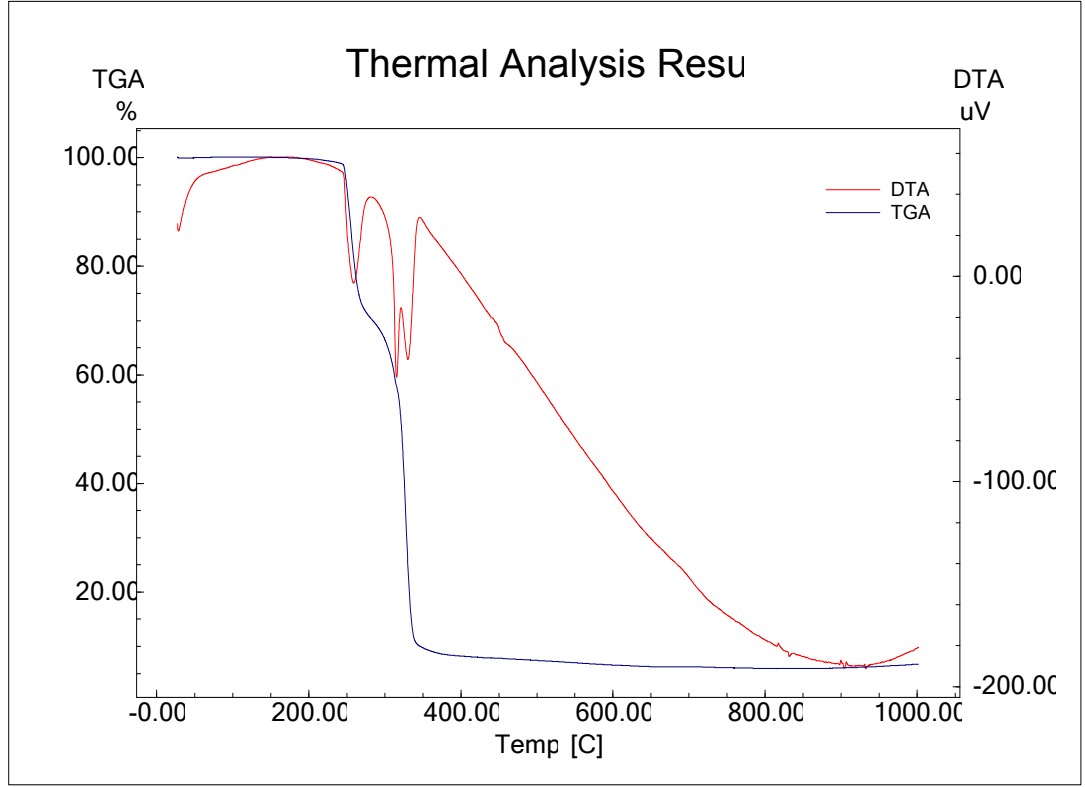
Şekil 4.6. $[\text{CuL}^1(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin DTA/TG eğrisi

$[\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_4\text{SMn}]$ genel formülüne sahip $[\text{MnL}^2(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin DTA/TG analiz diyagramında (Şekil 4.7) ilk bozunma basamağı 25-270°C aralığında % 6,50'lik kütle kaybı ile 2 H_2O molekülünün yapıdan ayrılmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan= %7,40). Sonraki aşamada ise 270-1000°C arasında % 81,10'luk kütle kaybı ile (hesaplanan=% 85,00) bileşik tamamen bozunmaktadır. Bozunma sonucu kalan madde (%11,50) Mn'a karşılık gelmektedir (hesaplanan=%9,93).



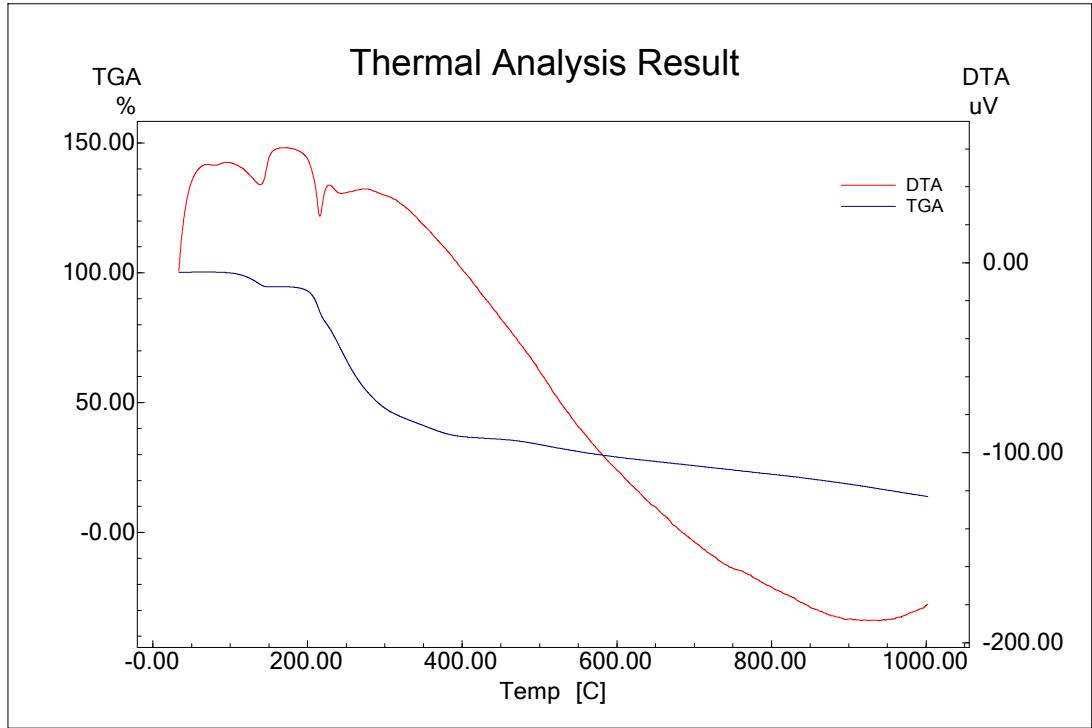
Şekil 4.7. $[\text{MnL}^2(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin DTA/TG eğrisi

$[\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_4\text{SCu}]$ genel formülüne sahip $[\text{CuL}^2(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin DTA/TG analiz diyagramında (Şekil 4.8) ilk bozunma basamağı 25-250°C aralığında % 7,30'lik kütle kaybı ile 2 H_2O molekülünün yapıdan ayrılmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan = %7,90). Sonraki aşamada ise 250-450°C arasında % 78,20' lik kütle kaybı ile (hesaplanan = %78,60) bileşik tamamen bozunmaktadır. Bozunma sonucu kalan madde (%14,00) metalik bakıra karşılık gelmektedir (hesaplanan=%12,83).



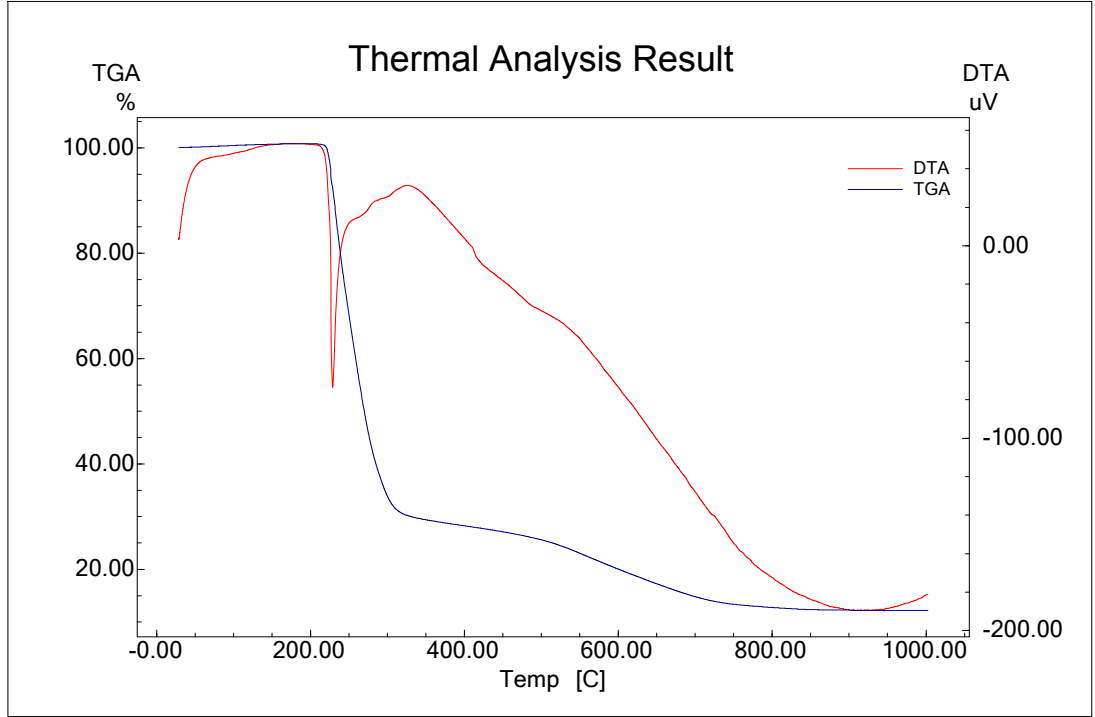
Şekil 4.8 $[\text{CuL}^2(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin DTA/TG eğrisi

$[\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_3\text{SClNi}]$ genel formülüne sahip $[\text{NiL}^3(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin DTA/TG analiz diyagramında (Şekil 4.9) ilk bozunma basamağı 25-150°C aralığında % 6,81 'lik kütle kaybı ile 2 H_2O molekülünün yapıdan ayrılmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan = %6,80). Sonraki aşamada ise 150-1000 °C arasında % 81,20' lik kütle kaybı ile (hesaplanan = %84,30) bileşik tamamen bozunmaktadır. Bozunma sonucu kalan madde (%12,00) NiO 'e karşılık gelmektedir (hesaplanan = %14,12).



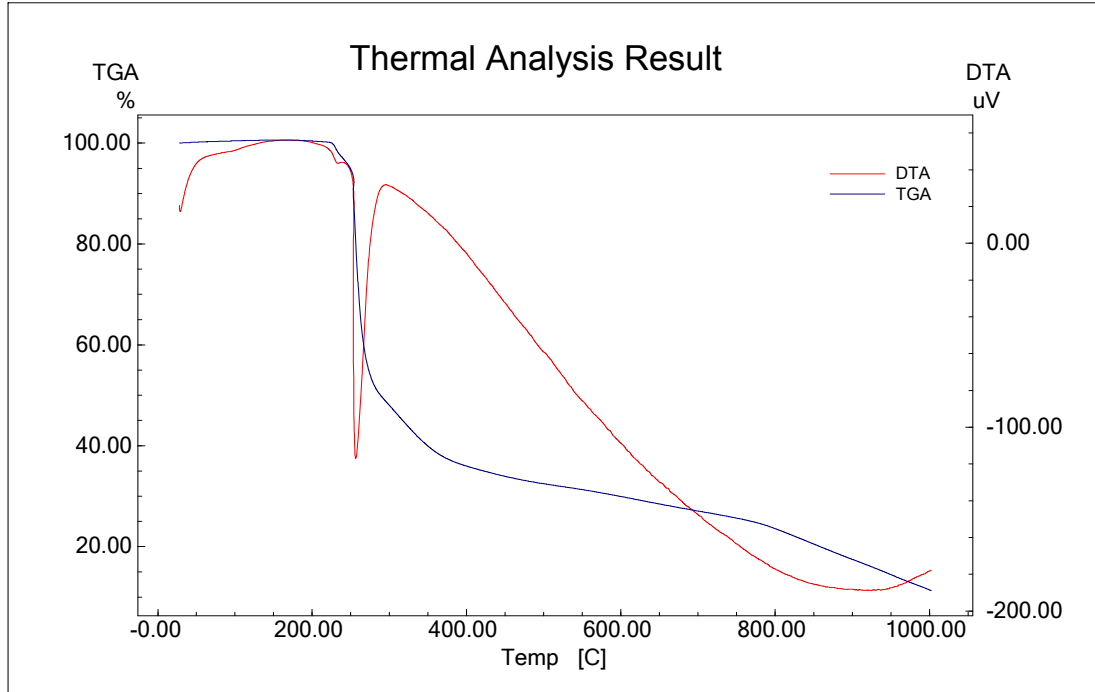
Şekil 4.9. $[\text{NiL}^3(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin DTA/TG eğrisi

$[\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_3\text{SCo}]$ genel formülüne sahip $[\text{CoL}^1(\text{tyr})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin DTA/TG diyagramında (Şekil 4.10) ilk bozunma basamağı 25-230°C aralığında % 7,54'lik kütle kaybı ile 2 H_2O molekülünün yapıdan ayrılmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan = %6,3). Sonraki aşamada ise 230-900°C arasında % 81,80' lik kütle kaybı ile (hesaplanan=%83,60) bileşik tamamen bozunmaktadır. Bozunma sonucu kalan madde (%12,00) CoO 'e karşılık gelmektedir (hesaplanan = %15,8).



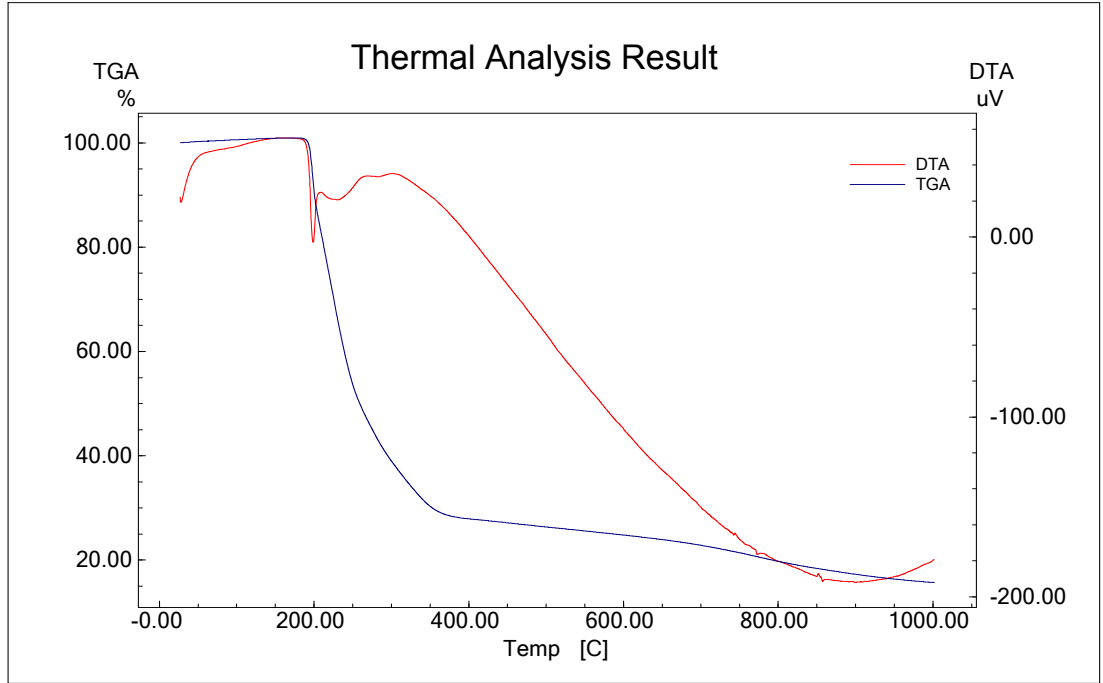
Şekil 4.10. [CoL¹(tyr)(H₂O)₂] bileşiğinin DTA/TG eğrisi

[C₂₁H₂₃O₄N₃SNi] genel formülüne sahip [NiL¹(tyr)(H₂O)₂] bileşiğinin DTA/TG diyagramında (Şekil 4.11) ilk bozunma basamağı 25-250°C aralığında % 7,60 'lık kütle kaybı ile 2 H₂O molekülünün yapıdan ayrılmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan = %7,8). Sonraki aşamada ise 250-1000°C arasında % 81,10' luk kütle kaybı ile (hesaplanan = %80,00), bileşik tamamen bozunmaktadır. Bozunma sonucu kalan madde (%11,00) metalik nikel karşılık gelmektedir (hesaplanan = %12,40).



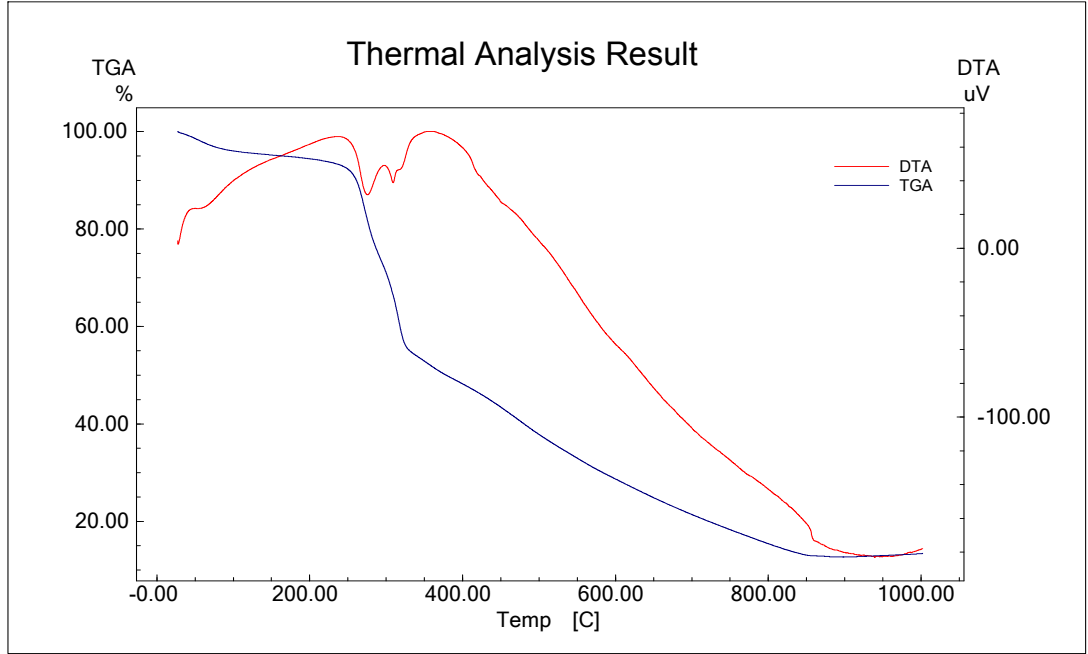
Şekil 4.11. $[\text{NiL}^1(\text{tyr})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin DTA/TG eğrisi

$[\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_3\text{SCu}]$ genel formülüne sahip $[\text{CoL}^1(\text{tyr})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin DTA/TG diyagramında (Şekil 4.12) ilk bozunma basamağı 25-200°C aralığında % 7,54'lik kütle kaybı ile 2 H₂O molekülünün yapıdan ayrılmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan = %5,90). Sonraki aşamada ise 200-1000°C arasında % 84,10'luk kütle kaybı ile (hesaplanan = %85,30) bileşik tamamen bozunmaktadır. Bozunma sonucu kalan madde (%10,00) metalik bakıra karşılık gelmektedir (hesaplanan = %13,30).



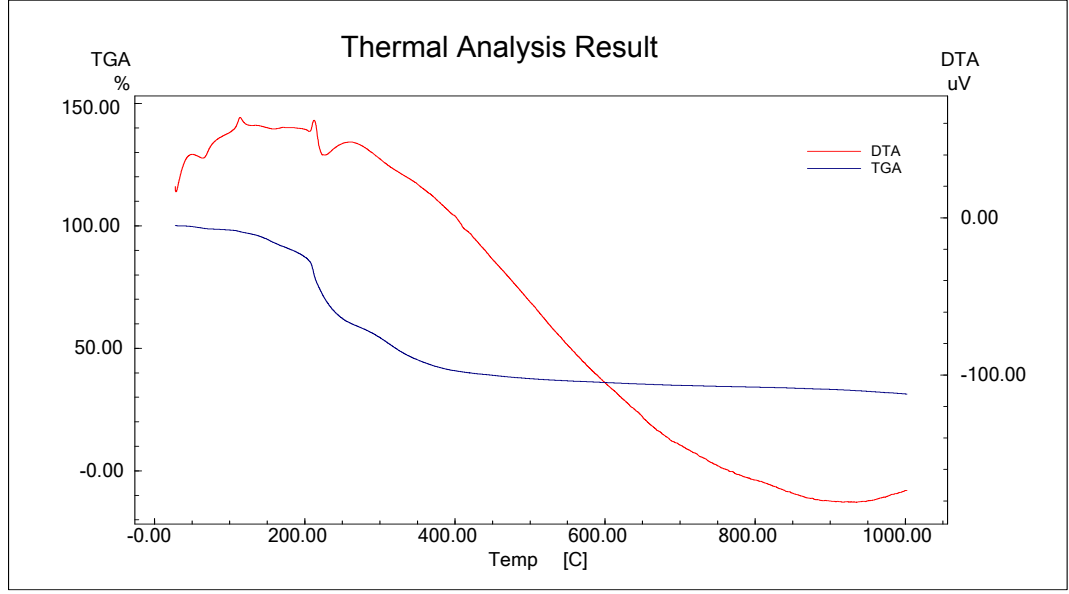
Şekil 4.12. $[\text{CoL}^1(\text{tyr})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin DTA/TG eğrisi

$[\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_4\text{SMn}]$ genel formülüne sahip $[\text{MnL}^2(\text{tyr})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin DTA/TG diyagramında (Şekil 4.13) ilk bozunma basamağı 25-120°C aralığında % 7,17'lik kütle kaybı ile 2 H₂O molekülünün yapıdan ayrılmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan = %78,50). Sonraki aşamada ise 120-900°C arasında % 82,28' luk kütle kaybı ile (hesaplanan=%78,7) bileşik tamamen bozunmaktadır. Bozunma sonucu kalan madde (%14,00) MnO'e karşılık gelmektedir (hesaplanan = %14,10).



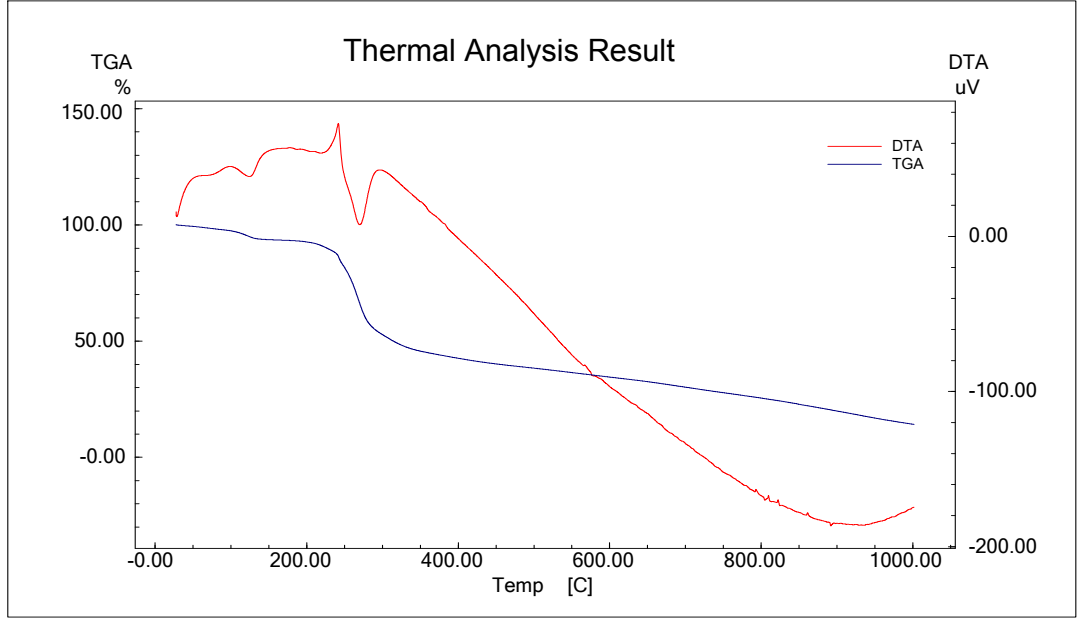
Şekil 4.13. $[\text{MnL}^2(\text{tyr})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin DTA/TG eğrisi

$[\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_4\text{SCu}]$ genel formülüne sahip $[\text{CuL}^2(\text{tyr})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin DTA/TG diyagramında (Şekil 4.14) ilk bozunma basamağı 25-200°C aralığında % 7,04 'lik kütle kaybı ile 2 H_2O molekülünün yapıdan ayrılmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan = %12,00). Sonraki aşamada ise 200-700°C arasında % 58,00' lik kütle kaybı ile (hesaplanan = %71,40) bileşik tamamen bozunmaktadır. Bozunma sonucu kalan madde (%30,00) CuS 'e karşılık gelmektedir (hesaplanan = %18,71).



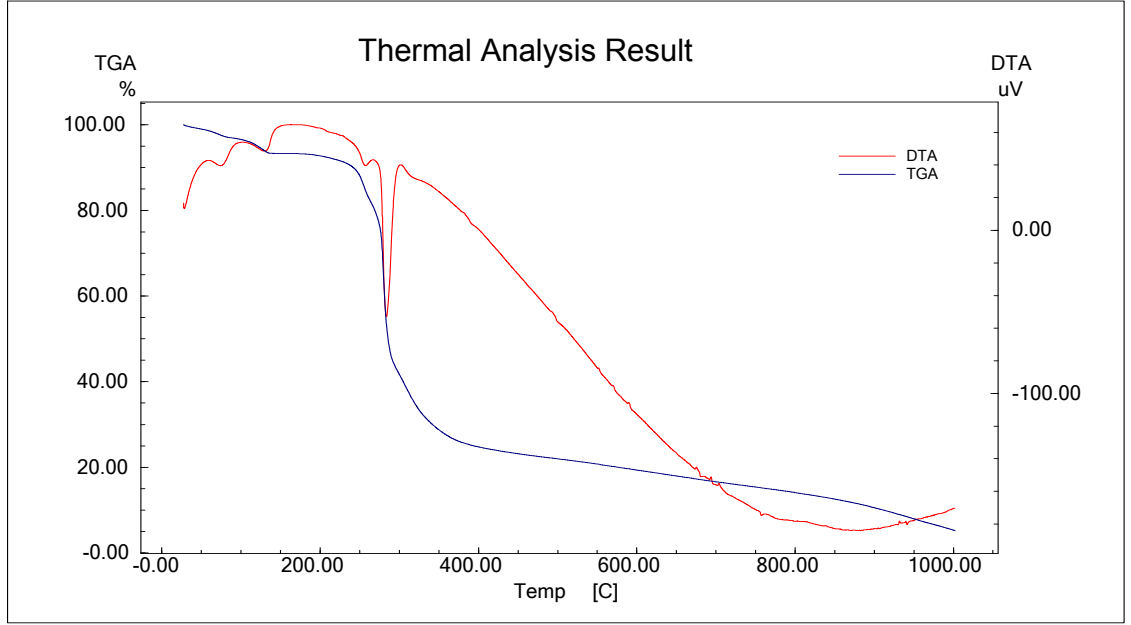
Şekil 4.14. $[\text{CuL}^2(\text{tyr})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin DTA/TG eğrisi

$[\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_3\text{ClSCo}]$ genel formülüne sahip $[\text{CoL}^3(\text{tyr})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin DTA/TG diyagramında (Şekil 4.15) ilk bozunma basamağı 25-350°C aralığında % 6,61 'lik kütle kaybı ile 2 H_2O molekülünün yapıdan ayrılmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan kütle kaybı = %6,90). Sonraki aşamada ise 350-1000°C arasında % 78,30 luk kütle kaybı ile (hesaplanan = %82,20) bileşik tamamen bozunmaktadır. Bozunma sonucu kalan madde (%15,00) CoS 'e karşılık gelmektedir (hesaplanan= %16,60).



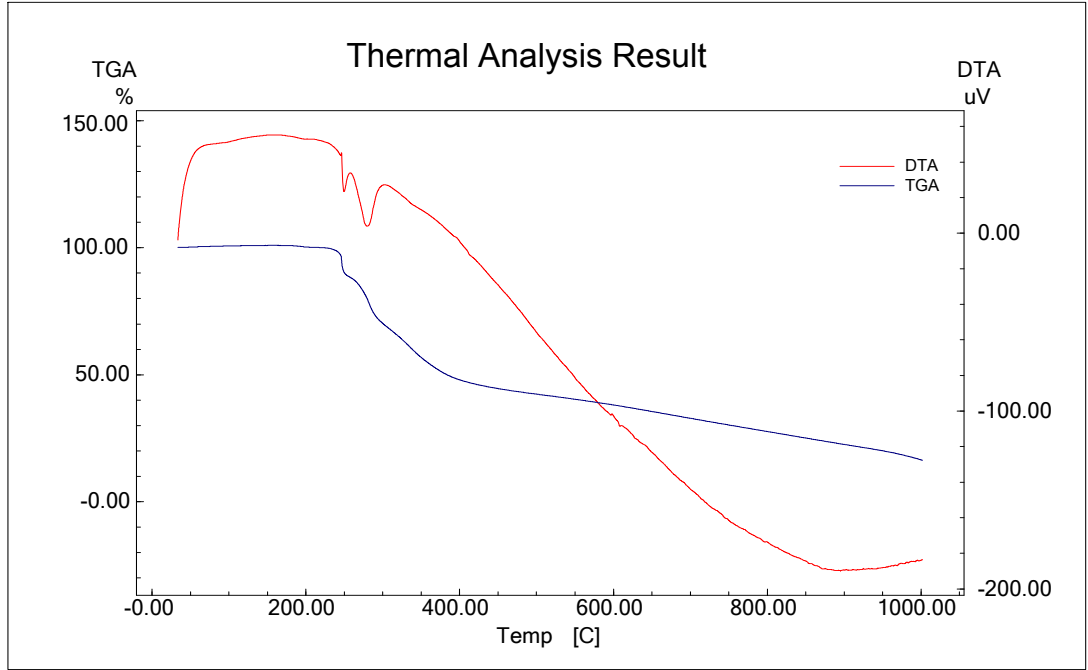
Şekil 4.15. $[\text{CoL}^3(\text{tyr})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin DTA/TG eğrisi

$[\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_3\text{ClSNi}]$ genel formülüne sahip $[\text{NiL}^3(\text{tyr})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin DTA/TG diyagramında (Şekil 4.16) ilk bozunma basamağı 25-150°C aralığında %6,61'lik kütle kaybı ile 2 H_2O molekülün yapıdan ayrılmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan = %4,80). Sonraki aşamada ise 150-1000°C arasında % 88,60 lık kütle kaybı ile (hesaplanan = %88,00) bileşik tamamen bozunmaktadır. Bozunma sonucu kalan madde (%6,60) metalik nikel karşılık gelmektedir (hesaplanan = %10,70).



Şekil 4.16. $[\text{NiL}^3(\text{tyr})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin DTA/TG eğrisi

$[\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_3\text{ClSZn}]$ genel formülüne sahip $[\text{ZnL}^3(\text{tyr})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin DTA/TG diyagramında (Şekil 4.17) ilk bozunma basamağı 25-240°C aralığında % 6,52'lik kütle kaybı ile 2 H_2O molekülünün yapıdan ayrılmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan = %4,50). Sonraki aşamada ise 240-1000°C arasında % 77,30 luk kütle kaybı ile (hesaplanan = % 81,40) bileşik tamamen bozunmaktadır. Bozunma sonucu kalan madde (%18,10) ZnS 'e karşılık gelmektedir (hesaplanan = %17,60).



Şekil 4.17. $[\text{ZnL}^3(\text{tyr})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin DTA/TG eğrisi

4.3. Manyetik Susseptibilite

Sentezlenen komplekslerin manyetik susseptibilite değerleri ortam sıcaklığında ölçüldü ve Zn(II) dışında tüm komplekslerin paramanyetik olduğu tespit edildi. Zn(II) komplekslerinin ise diamanyetik olduğu gösterildi.

Cu(II) komplekslerinin manyetik susseptibilite değerleri 1,29-1,65 B.M. aralığında gözlenmektedir. Bu değerler, oktahedral d^9 Cu(II) komplekslerinin tek elektrona karşılık gelen teorik manyetik susseptibilite değeri 1,73 BM ile uyumludur. Co(II) komplekslerinin manyetik susseptibilite değerleri 0,70-1,96 B.M. aralığında görülmektedir. Bu değerler düşük spin d^7 oktahedral kobalt(II) komplekslerinin teorik değerine (1,73 BM) uymaktadır. Ni(II) komplekslerinin manyetik susseptibilite değerleri 0,53-2,82 B.M. aralığında ölçüldü. Ölçülen değerler yüksek spin d^8 oktahedral Ni(II) kompleksleri için beklenen 2,83 BM değeriyle uyumludur. Mn(II) kompleksi 5,37 BM manyetik susseptibilite değerlerine sahiptir, bu değer yüksek spin d^5 oktahedral mangan(II) komplekslerindeki beş çiftleşmemiş elektrona karşılık gelen 5,17 BM değerine uymaktadır [74].

4.4. İletkenlik Ölçümleri

Elde edilen bütün komplekslerin molar iletkenlikleri dimetilformamid ile $1 \times 10^{-3} M$ 'lık çözeltileri hazırlanarak ortam sıcaklığında tayin edildi. Ölçülen değerlerin düşük çıkması ($10,1-22,4 \Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$) tüm komplekslerin nonelektrolit olduğunu göstermektedir [75].

4.5. Sonuç ve Öneriler

- 1-Benzoil-3-(pirolidil)tiyoüre (HL^1), 1-benzoil-3-(benzimidazoil)tiyoüre (HL^2) ve 1-benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyoüre (HL^3) ligandları sentezlendi ve elementel analiz, 1H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR teknikleri ile karakterize edildi.
- Bu çalışmada sentezlenen ligandlar ve amino asitler kullanılarak benzoiltiyoüre (HL^{1-3})/amino asit (L-fenilalanin, L-tirozin) karışık ligandlı metal (Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), ve Zn(II) kompleksleri sentezlendi. Elementel analiz, ICP-MS, FT-IR, DTA/TG analizleri, molar iletkenlik ve manyetik susseptibilite ölçümleri ile yapıları tespit edildi.

- DTA/TG diyagramları alınan bileşiklerin gözlenen kütle kayıplarının önerilen yapıyla uyum içinde olduğu ve 1000°C’de maddelerin parçalanarak geriye metal oksit, metal sülfür veya metalik kalıntı kaldığı tespit edildi.
- Metal komplekslerinin DMF de hazırlanan çözeltileri ile yapılan molar iletkenlik ölçümleri komplekslerin elektrolit olmadığını gösterdi.
- Komplekslerin yapılarının aydınlatılmasına yönelik yöntemlerden elde edilen sonuçlar komplekslerin oktahedral yapıda olduğunu destekledi.
- Bu çalışmada elde edilen komplekslerin biyolojik aktiviteleri, katalitik özellikleri, elektrokimyasal davranışları incelenerek, bileşiklerin daha başka projelerde kullanılarak uygulamaya yönelik çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

1. Tunalı, N. K., Özkar, S., “Anorganik Kimya”, s. 1-234, Ankara, 2009
2. Mansuroğlu, D. S., “Yeni Tiyoüre Ligand ve Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu”, *Mersin Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi*, s. 3-6, Mersin, 2007.
3. Güngör, Ö., Gürkan, P., “Synthesis and characterization of higher amino acid Schiff bases, as monosodium salts and neutral forms. Investigation of the intramolecular hydrogen bonding in all Schiff bases, antibacterial and antifungal activities of neutral forms”, *J. Mol. Struct.*, 1074, 62-70, 2014.
4. Dharmaraja, J., Balamurugan, J., Shobana, S., “Synthesis, structural elucidation, microbial, antioxidant and nuclease activities of some novel divalent M(II) complexes derived from 5-fluorouracil and L-tyrosine”, *J. Saud. Chem. Soc.*, 21, 67–76, 2017.
5. Gonul, I., Kose, M., Ceyhan, G., Serin, S., “Methoxy group containing bidentate Schiff base ligands and their transition metal complexes: Synthesis, structural characterisation, photoluminescence, antioxidant capacity and superoxide dismutase activity studies”, *Inorg. Chim.*, 453, 522–530, 2016.
6. Weiqun, Z., Wen, Y., Lihua, Q., “Structure and stability of thiourea with water, DFT and MP2 calculations”, *J. Mol. Struct.*, 730, 131–139, 2005.
7. Sallam, M.M., El-Sayed, B.A., “Temperature and frequency dependent electrical transport in thiourea and tris thiourea copper sulphate”, *J. Mater. Sci.:Mater. Electron*, 10(1), 63-66, 1999.
8. Costero, A.M., Gavin, P., Rodriguez, G.M., Gila, M.S., “Relationship between ligand conformations and complexation properties in ditopic biphenyl thioureas”, *Tetrahedron*, 63(33), 7899–7905, 2007.
9. Koch, K.R., 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.*, 331,136-142, 2002.
10. Buu-Hoi, P.H., Xuong, D., Nam, H., “N,N’-Diarylthioureas and related compounds of potential biological interest”, *J. Chem. Soc.*, 1573-1581, 1955.

11. Ganellin, C.R., Hosseini, S.K., Khalof, Y.S., Tertiuk, W., Arrang, J.M., Garbarg, M., Ligneau, X., Schwartz, J.C., "Design of potent non-thioureas H3-receptor histamine antagonists", *J. Med. Chem.*, 38(17), 3342-3350, 1995.
12. Rida, S.M., Labouta, I.M., Saloma, H.M., Ghany, Y.S.A., El Ghazzaui, E., Kader, O., "Synthesis and in vitro antimicrobial evaluation of some benzimidazol-2-yl methylthioureas, benzimidazol-2-yl acethylthiosemi-carbazides and products of their condensation with monochloroacetic acid", *Pharmazie*, 41(7), 475-478, 1986.
13. Salman, H.M.A., "Spectral and thermal characterization of divalent transition metal complexes with some triazolylthiourea derivatives", *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 173, 193-209, 2001.
14. Bell, F.W., Contrell, A.S., Högberg, M., Jaskinas, S.R., Johanssen, N.G., Jordan, C.L., Kinnick, M.D., Morin, J.M., Noreen, R., Öberg, B., Palkowitz, J.A., Parrish, C.A., Pranc P., Sahlberg C., Ternansky, R.J., Vasileff, R.T., Vrong, L., West, S.J., Zhang, H., Zhou, X.X., "Phenethylthiazolethiourea (PETT) compounds, a new class of HIV-1 reverse transcriptase inhibitors. 1. Synthesis and basic structure-activity relationship studies of PETT analogs", *J. Med. Chem.*, 38(25), 4929-4936, 1995.
15. Kubata, S., Horie, K., Misra, K.H., Toyooka, K., Uda, M., Shibuya, M., Tereda, H., "Synthesis and uncoupling activities of hydrophobic thioureas", *Chem. Pharm. Bull.*, 33(2), 662-666, 1985.
16. Todoulou, O.G., Papadakivaliraki, A.E., Flilippatos, E.C., Ikeda, S. Declercq, E., "Synthesis and anti-myxovirus activity of some novel N,N'-disubstituted thioureas", *Eur. J. Med. Chem.*, 29(2), 127-131, 1994.
17. Rollas, S., Büyüktimkin, S., Çevikbas, A., "N-[4-(3H-1,3,4-Oxadiazoline-2-thion-5-yl)phenyl]-N'-substituted thioureas synthesis and antimicrobiological activities", *Arch. Pharm.*, 324(3), 189-190, 1991.
18. Küçükgülzel, İ., Rollas, S., Ülgen, M., "Synthesis and characterization of some thiourea derivatives from 1,2,4-triazoline-3-thioureas", *J. Pharm. Univ. Mar.*, 10, 17-25, 1994.
19. Heinisch, G., Matuszczak, B., Ralkowitz, D., Tantisina, B., "Synthesis of N-aryl-N'-heteroaryl-substituted urea and thiourea derivatives and evaluation of their anticonvulsant activity", *Arch. Pharm.*, 330(7), 207-210, 1997.

20. Yılmaz, U., “4-Amino-3,5-dimetilpirazol’den türeyen bazı tiyoüre bileşiklerinin in vivo metabolizması”, *Marmara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul, 2007.
21. Westra, A.N., Esterhuysen, C., Koch, K.R., “Intramolecular hydrogen-bond-directed coordination: trans-bis-(N-benzoyl-N'-propylthiourea- κ S)-diiodoplatinum(II) and trans-bis-(N-benzoyl-N'- propylthiourea- κ S)-dibromoplatinum(II)”, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 60, 395-398, 2004.
22. Saeed, A., Flörke, U., “1-(3-Methylbenzoyl)-3-(2-methylphenyl)thiourea”, *Acta Crystallogr., Sect. E*, o1390-o1392, 2007.
23. Su, B.Q., “Synthesis, characterization and crystal structure of N-p-nitrobenzoyl-N'-p-chlorophenylthiourea”, *J. Chem. Crystallogr.*, 37(2), 87-90, 2007.
24. Koch, K.R., 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*, 232(1-2), 109-115, 1995.
25. Arslan, H., Flörke, U., Külçü, N., “Synthesis, characterization and crystal structure of 1-(4-chlorobenzoyl)-3-naphthalen-1-yl-thiourea”, *J. Chem. Crystallogr.*, 33(12), 919-924, 2003.
26. Dechamps-Oliver, I., Guillon, E., Mohamadou, A., Barbier, J.P., “Coordination of nickel and cobalt with N-morpholine or N,N-diethyl-N'-monosubstituted benzoyl thioureas”, *Polyhedron*, 15(5-6), 947-952, 1996.
27. Schuster, M., “N,N-dialkyl-N'-benzoilthioharnstoffe und strukturanaloga [Se,O]-, [O,O]-, und [S,S]- 1,3-dicalkogenliganden für die extraktion und chromatographie von metallen”, *Inaugural-Dissertation Zu Erlangung Des Doktorgrades Der Naturwissens-Chaften Vorgelegt Beim Fachbereich Chemie De Johann Wolfgang Goethe-Universität Zu Frankfurt Am Main*, 1986.
28. Emen, F.M., “3d-Geçiş metalllerinin yeni tiyoüre türevleri ile şelat bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu”, *Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Mersin, 2002.

29. Beyer, L., Hoyer, E., Hennig, H., Kirmse, R., Hartmann, H., Liebscher, J., “Synthese und charakterisierung neuartiger übergangsmetallchelate von 1,1-dialkyl-3-benzoyl-thioharnstoffen” *J. Prakt. Chem.*, 317(5), 829-839, 1975.
30. Van, S., “Elucidation of chemical phenomena by means of computational chemistry”, *Phd Thesis*, 2005.
31. Bierbach, U., Hambley, T.W., Farrell, N., “Modification of platinum(II) antitumor complexes with sulfur ligands. 1. Synthesis, structure and spectroscopic properties of cationic complexes of the types $[\text{PtCl}(\text{diamine})(\text{L})]\text{NO}_3$ and $[\text{PtCl}(\text{diamine})_2(\text{L-L})](\text{NO}_3)_2$ (L = monofunctional thiourea derivative; L-L=bifunctional thiourea derivative)”, *Inorg. Chem.*, 37(4), 708-716, 1998.
32. Augustus, T.M., Anderson, J., Hess, S.M., Bierbach, U., “Bis(acridinylthiourea) platinum(II) complexes: Synthesis, DNA affinity, and biological activity in glioblastoma cells”, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 13(5), 855-858, 2003.
33. Vantova, Z., Paulikova, H., Sabolova, D., Kozurkova, M., Suchanova, M., Janovec, L., Kristian, P., Imrich, J., “Cytotoxic activity of acridin-3,6-diyl dithiourea hydrochlorides in human leukemia line HL-60 and resistant subline HL-60/ADR”, *Int. J. Biol. Macromol.*, 45(2), 174-180, 2009.
34. Uckum, F. M., Ventatachalam, T. K., “Phenethyl thiourea compounds and use”, United State Patent, Patent Number US6207688 B1, 2001.
35. Bloom, J., “Heterocyclic carboxamide containing thiourea inhibitor of herpes viruses containing phenylenediamine group”, *United State Patent, Patent Number, US6197803 B1*, 2001.
36. Sriram, D., Yogeewari, P., Madhu, K., “Synthesis and in vitro antitubercular activity of some 1-[(4-sub)phenyl]-3-(4-{1-[(pyridine-4-carbonyl)hydrazono]-ethyl}phenyl)thiourea.”, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2, 456-463, 2005.
37. Liav, A., Angala, S.K., Brennan, P.J., Jackson, M., “N-D-Aldopentofuranosyl-N’-[p-(isoamyloxy)phenyl]-thiourea derivatives: Potential anti-TB therapeutic agents”, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 18(8), 2649-2651, 2008.

38. Üzüm, A.K., Özbey, N., “Perioperative preparation for endocrine disorders and management of patients in intensive care units: Medical education”, *Türkiye Klinikleri Tıp Bilimleri Dergisi*, 27(3), 419-425, 2007.
39. Fernandez, E.R. Manzano, J.L., Benito, J.J., Hermosa, R., Monte, E., Criado, J.J., “Thiourea, triazole and thiadiazine compounds and their metal complexes as antifungal agents”, *J. Inorg. Biochem.*, 99(8), 1558–1572, 2005.
40. 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”, *J. Coord. Chem.*, 59(12), 1395–1406, 2006.
41. Arslan, H., Duran, N., Şahin, N.O., Külçü, N., “Thermal behaviour and antimicrobial activity of novel series of benzoylthiourea derivative”, *Asian J. Chem.*, 18(3), 1710 -1718, 2006.
42. Oygür, V., “Altın Madenciliğinde Siyanür Kullanımı”, *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, 24, 111-127, 2000.
43. Ganellin, C.R., Hosseini, S.K., Khalof, Y.S., Tertiuk, W., Arrang, J.M., Garbarg, M., Ligneau, X., Schwartz, J.C., “Design of potent non-thioureas H3-receptor histamine antagonists”, *J. Med. Chem.*, 38(17), 3342-3350, 1995.
44. Mansuroglu, D.S., “Yeni tiyoüre türevi ligand ve metal komplekslerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu”, *Mersin Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Mersin, 2007
45. Keha, E. E., Küfrevioğlu, Ö. İ., “Biyokimya, 8. Baskı” *Aktif Yayınevi*, s. 35-36, 54-55, Ankara, 2011.
46. İbaoğlu, K., Önal, A., “Amino Asitler”, *Uygulamalı Biyokimya*, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları No:2, Ders Notları Serisi No:03, Tokat, s. 42-354, 2004.
47. Tüzün, C., “Organik Reaksiyon Mekanizmaları, 3. Baskı”, *Palme Yayıncılık*, s. 331, Ankara, 1999.
48. Van, S., “Elucidation of chemical phenomena by means of computational chemistry”, *Phd Thesis*, Basel, 2005.

49. İnci, D., Aydın, R., Yılmaz, D., Genckal, H. M., Vatan, Ö., Çinkılıç, N., Zorlu, Y., “New water-soluble copper(II) complexes including 4,7-dimethyl-1,10-phenanthroline and L-tyrosine: Synthesis, characterization, DNA interactions and cytotoxicities”, *Spectrochim. Acta, Part A*, 136, 761-770, 2015.
50. Shobana, S., Subramaniam, P., Mitu, L., Dharmaraja, J., “ Synthesis, structural elucidation, biological, antioxidant and nuclease activities of some 5-fluorouracil-amino acid mixed ligand complexes” *Spectrochim. Acta, Part A*, 134, 333-344, 2015.
51. Raman, N., Sakthivel, A., Selvaganapathy, M., Mitu, L., “Effect of DNA interaction involving antioxidative 4-aminoantipyrine incorporating mixed ligand complexes having alpha-amino acid as co-ligand” *J. Mol. Struct.*, 1060, 63-74, 2014.
52. Mohammadou, A., Olivier, D. I., Barbier, J. P., “Copper, Nickel and Cobalt Complexes with N,N-disubstituted-N'-benzoylthiourea” *Polyhedron.*, 13(9) 1363-1370, 1994.
53. Zayed, M. E., Ammar, R.A., “Some transition metal ions complexes of tricine and amino acids: pH-titration, synthesis and antimicrobial activity” *J. Saudi. Chem. Soc.* 18(6), 774-782, 2014.
54. 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*, 26, 607-615, 2002.
55. Arslan, H., Külcü, N., Flörke, U., “ Synthesis and characterization of copper(II), nickel(II) and cobalt(II) complexes with novel thiourea derivatives” *Transition Met. Chem.*, 28(7), 816-819, 2003.
56. Emen, M.F., Flörke, U., Külcü, N., Arslan, H., “ cis-Bis(N,N-dimethyl-N'-2-chlorobenzoylthioureaato)nickel(II)” *Acta Crystallogr., Sect. A*, 582-583, 2003.
57. del Campo, R., Criado, J.J., Gheorghe, R., Gonzalez, F.J., Hermosa, M.R., Sanz, F., Manzano, J.L., Monte, E., Rodriguez-Fernandez, F., “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.*, 98(8), 1307-1314. 2004.

58. Akyıl, N. N,N-dialkil-N'-benzoyltiyüre'nin Bazı Geçiş Metalleri ile yaptıkları komplekslerin Bozunma Kinetiklerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, Türkiye, 1997.
59. Merdivan, M., Karıpcin, F. M., Külcü, N., Aygün, R.S. "Study of the thermal decomposition on N,N-dialkyl-N'-benzoylthiourea complexes of Cu(II), Ni(II), Pd(II), Cd(II), Ru(II) and Fe(III)" *J. Therm. Anal. Calorim.*, 58, 551-557, 1999.
60. Isab, A. A., Nawaz, S., Saleem, M., Altaf, M., Monim-ul-Mehboob, M. A. S., Evans, H. S., "Synthesis, characterization and antimicrobial studies of mixed ligand silver(I) complexes of thioureas and triphenylphosphine; crystal structure of {[Ag(PPh₃)(thiourea)(NO₃)]₂·[Ag(PPh₃)(thiourea)]₂(NO₃)₂}" *Polyhedron*, 29(4), 1251-1256, 2010.
61. Annaraj, B., Balakrishnan, C., Neelakantan, M.A., "Synthesis, structure information DNA/BSA binding affinity and in vitro cytotoxic studies of mixed ligand copper(II) complexes containing a phenylalanine derivative and dimine co-ligands" *J. Photochem. Photobiol., A*, 160, 278-291, 2016.
62. Özpozan, N., Özpozan, T., Arslan, H., Karıpcin, F., Külcü, N., "Thermal Behaviours Co(II), Ni(II), Cu(II) and Pb(II) Complexes of N,N-dipropyl-N'-benzoylthiourea", *Thermochim. Acta.*, 336(1-2), 97-103, 1999.
63. Wang, Q., Mu, B., Lv, L., Yang, D. D., Huang, R. D., "Syntheses, structures and properties of a series of hetero-nuclear clusters between transition metals and rare-earth metals based on amino-acid", *Inorg. Chim. Acta*, 437, 74-80, 2015.
64. Dharmaraja, J., Subbaraj, P., Esakkidurai, T., Shobana, S., "Coordination behavior and bio-potent aspects of Ni(II) with 2-aminobenzamide and some amino acid mixed ligands-part II: Synthesis, spectral, morphological, pharmacological and DNA interaction studies" *Spectrochim. Acta A*, 132, 604-614, 2014.
65. Atış, M., Karıpcin, F., Sarıboğa, B., Çelik, H., "Structural, antimicrobial and computational characterization of 1-benzoyl-3-(5-chloro-2-hydroxyphenyl)-thiourea", *Spectrochim. Acta A*, 98, 290-301, 2012.
66. Yılmaz, Ü. T., Çalık, E., Karıpcin, F., Yılmaz, H., "Selective and sensitive determination of tannic acid using a 1-benzoyl-3-(pyrrolidine)thiourea film modified glassy carbon electrode" *J. Electroanal. Chem.*, 776, 1-8, 2016.

67. Cülü, B., “Siyano köprülü polinükleer oksim komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu”, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s.62, Isparta, 2010.
68. Subashchandrabose, S., Saleem, H., Erdoğan, Y., Rajarajan, G., Thanikachalam, V., “FT-Raman, FT-IR spectra and total energy distribution of 3-pentyl-2,6-diphenylpiperidin-4-one: DFT method”, *Spectrochim. Acta A*, 82(1), 260-269, 2011.
69. Vijay, A., Sathyanarayana, D.N., “A theoretical-study of the vibrational-spectra, geometry and force-field of thiourea”, *Spectrochim. Acta A*, 49(11), 1565-1574, 1993.
70. Aydın, F., Ünver, H., Aykaç, D., İskeleli, N.O., “Spectroscopic studies and structure of 4-(3-benzoylthioureido)benzoic acid”, *J. Chem. Crystallogr.*, 40(12), 1082-1086, 2010.
71. Yusof, M.S.M., Jusoh, R.H., Khairul, W.M., Yamin, B.M., “Synthesis and characterisation a series of N-(3,4-dichlorophenyl)-N'-(2,3 and 4-methylbenzoyl)-thiourea derivatives”, *J. Mol. Struct.*, 975(1-3), 280-284, 2010.
72. Tadjarodi, A., Adhami, F., Hanifehpour, Y., Yazdi, M., Moghaddamfard, Z., Kickelbick, G., “Structural characterization of a copper(II) complex containing oxidative cyclization of N-2-(4-picolyl)-N'-(4-methoxyphenyl)thiourea, new ligands of 4-picolylthiourea derivatives and the precursor molecular structure of oxidative cyclization of N-(2-pyridyl)-N'-(4-methoxyphenyl)thiourea”, *Polyhedron*, 26(15), 4609-4618, 2007.
73. Rauf, M.K., Ebihara, M., Badshah, A., Imtiaz-ud-Din, “1-Benzoyl-3-(2,4,5-trichlorophenyl)thiourea”, *Acta Crystallogr. E*, 68 o119, 2012.
74. Karipcin, F., Karataş, I., Uçan, H. İ., “Some Polyamidoxime Derivatives and Their Metal Complexes”, *Turk. J. Chem.*, 27(4), 453-460, 2003.
75. Mandal, S., Karmakar, T. K., Ghosh, A., Fleck, M., Bandyopadhyay, D., “Synthesis, crystal structure and antibacterial activity of a group of mononuclear manganese(II) Schiff base complexes”, *Polym. J.*, 30(5), 790–795, 2011.

ÖZGEÇMİŞ

Nevşehir doğumlu Tuğba TÜFEKYAPAN, ilk ve orta eğitimini Ankara da, lise eğitimini ise Mersin de yabancı dil ağırlıklı lisede tamamladı. 2009 yılında başladığı Mersin Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden 2013 yılında mezun oldu, aynı yıl Mersin Mahmut Arslan Anadolu Lisesinde stajını tamamlayarak çalışma hayatına başladı. 2015 yılında Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalında Yüksek Lisansa başladı.

Adres: 2000 evler mah.6.yol 293 C/Blok No:5
Nevşehir/Merkez

Telefon: 0535 258 62 85

e-posta: tugbatufekyapan@gmail.com

