

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

**BENZOİLTİYOÜRE VE AZİD İLE KARIŞIK LİGANDLI
GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**Tezi Hazırlayan
Canan AVŞAR**

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

**Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Temmuz 2019
NEVŞEHİR**

Prof. Dr. Fatma KARİPCİN danışmanlığında **Canan AVŞAR** tarafından hazırlanan “**Benzoiltiyöüre ve azid ile karışık ligandlı 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.

25.07/2019

JÜRİ

Başkan :Prof. Dr. Aydan YILMAZ



Üye :Prof. Dr. Aslıhan KARATEPE



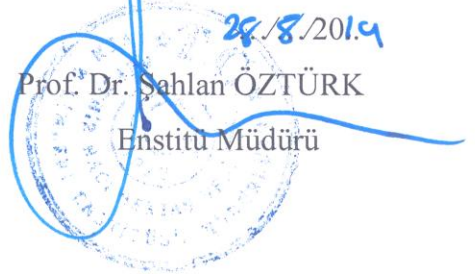
Üye : Prof. Dr. Fatma KARİPCİN



ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun **28/08/2019** tarih ve **53-50**.... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

28/8/2019
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 atf yapıldığını bildiririm.

Canan AVŞAR



TEŞEKKÜR

Tez çalıőmamın planlanmasında, yürütülmesinde ve sonuçlandırılmasında hoşgörüsünü, ilgisini, hem maddi hem manevi desteğini esirgemeyen, her zaman engin bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, saygı değer hocam sayın Prof. Dr. Fatma KARİPCİN' e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Her daim yanımda hissettiğim, öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen hiçbir fedakârlıktan kaçınmayarak beni bu günlere getiren, arkamda duran çok değerli aileme sonsuz teşekkür ederim. Çalıőmalarımnda bana yardımcı olan arkadaşlarım Ufuk Türkay ÖZTOPRAK ve Ünal KORKMAZ'a teşekkür ederim.

**BENZOİLTİYOÜRE VE AZİD İLE KARIŞIK LİGANDLI GEÇİŞ METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

(Yüksek Lisans Tezi)

Canan AVŞAR

NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2019

ÖZET

Çalışmanın ilk aşamasında, benzoil klorür ile amonyum tiosiyanatın reaksiyonundan benzoil izotiosiyanat hazırlandı. N-Furfuril-N'-benzoiltiyöüre ve N-morfolin-N'-benzoiltiyöüre ligandları sırasıyla benzoil izotiosiyanatın furfurilamin ve morfolin ile reaksiyona sokulmasıyla elde edildi. Bu ligandlar, azid/SCN⁻ ve mangan(II), kobalt(II), bakır(II), nikel(II) tuzlarının reaksiyonundan karışık ligandlı kompleksler elde edildi. Sentezlenen komplekslerin yapıları, element analizi, FT-IR, ICP-MS, molar iletkenlik ve manyetik duyarlılık ölçümleri ile aydınlatıldı. Ligandların karakterizasyonu için ¹H ve ¹³C-NMR yöntemleri de kullanıldı. Bileşiklerin termal özellikleri TG/DTA analizleri ile incelendi.

Anahtar kelimeler: Benzoiltiyöüre, Metal kompleksi, furfuril amin, morfolin

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Fatma KARİPCİN

Sayfa Adeti: 53

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BENZOILTIOURE AND
LIGAND TRANSITION METAL COMPLEXES MIXED WITH AZIDE**

(M. Sc. Thesis)

Canan AVŞAR

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

July 2019

ABSTRACT

Benzoyl isothiocyanate was prepared from the reaction of benzoyl chloride with ammonium thiocyanate. The first stage of this study N-furfuryl-N'-benzoylthiourea and N-morpholine-N'-benzoylthiourea ligands were obtained by reacting benzoyl isothiocyanate with furfurylamine and morpholine, respectively. Mixed ligand complexes were obtained from the reaction of these ligands, azide/SCN⁻ and manganese(II), cobalt(II), copper(II) and nickel(II) salts. The structures of the synthesized complexes were identified by elemental analysis, FT-IR, ICP-MS, molar conductivity and magnetic susceptibility measurements. ¹H and ¹³C-NMR methods were used for the characterization of the ligands. Thermal properties of the compounds were examined by TG/DTA analysis.

Key words: Benzoylthiourea, metal complex, furfuryl amine, morpholine

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Fatma KARİPCİN

Page Number: 53

İÇİNDEKİLER

TEZ BİLDİRİM SAYFASI	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
TABLOLAR LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	xi
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	12
BÖLÜM 2	
KURAMSAL BİLGİLER VE LİTERATÜR TARAMASI.....	13
2.1. Tiyoüreler.....	13
2.1.1 Tiyoürelerin genel özelliği	14
2.1.2 Tiyoüre türevi bileşikler	14
2.1.3. Tiyoüreler ve türevlerinin eldesi	15
2.1.3.1. N,N-Dialkil-N'-benzoiltiyoüre sentezi.....	17
2.1.3.2. N,N-Dialkil-N'-tiyobenzoiltiyoüre sentezi.....	18
2.1.3.3. N,N-Dialkil-N'-tiyobenzoiltiyoüre sentezi (2.yöntem).....	18
2.1.3.4 N-Benzoiltiyoüre sentezi.....	19
2.1.4. Benzoiltiyoüre bileşiklerinin kullanım alanları.....	19
2.2 Morfolin	20
2.3. Literatür taraması	21
3. BÖLÜM	
MATERYAL VE YÖNTEM.....	24
3.1. Kullanılan cihazlar	24

3.2. Yöntem.....	25
3.2.1. Ligand sentezi	25
3.2.1.1. N-Furfuril-N'-benzoiltiyöüre ligandları (HL ¹)	25
3.2.1.2. N-Morfolin-N'-benzoiltiyöüre ligandları (HL ²)	28
3.2.2. Metal komplekslerinin sentezi	30
3.2.2.1. N-Furfuril-N'-benzoiltiyöüre (HL ¹) komplekslerinin sentezleri	30
3.2.2.2. N-Furfuril-N'-benzoiltiyöüre tiyosiyanat komplekslerinin sentezleri	34
3.2.2.3. N-Morfolin-N'-benzoiltiyöüre azit komplekslerinin sentezleri	37
BÖLÜM 4	
SONUÇLAR VE TARTIŞMA	42
4.1. FT-IR Spektrumları.....	42
4.2. ¹ H-NMR Spektrumları	43
4.3. ¹³ C-NMR Spektrumları	44
4.4. Manyetik Suseptibilite	45
4.5. İletkenlik Ölçümleri	45
4.6. Termogravimetrik (TG/DTG) Analiz	45
4.7. Sonuç ve Öneriler.....	56
KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİŞ	64

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 4.1. Komplekslerin termal analiz (TG/DTA) sonuçları.....	34
--	----



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Tiyöüre.....	13
Şekil 2.2. Hidrojen bağı yapmış tiyöüre bileşikleri.....	14
Şekil 2.3. Tiyöüre türevi ligandlarının genel formülü	15
Şekil 2.4. Benzoiltiyöüre oluşum mekanizması.....	16
Şekil 2.5. Benzoiltiyöüre türevi metal şelatlarının açık formülü	17
Şekil 2.6. <i>N,N</i> -Dialkil- <i>N'</i> -benzoiltiyöüre türevleri (R = Alkil veya açıl).....	17
Şekil 2.7. <i>N,N</i> -Dialkil- <i>N'</i> -benzoiltiyöüre türevlerinin sentezi (R = Alkil	18
Şekil 2.8. <i>N,N</i> -Dialkil- <i>N'</i> -tiyobenzoiltiyöüre sentezi (R = Alkil)	18
Şekil 2.9. <i>N,N</i> -Dialkil- <i>N'</i> -tiyobenzoiltiyöüre sentezi (R = Alkil)	18
Şekil 2.10. <i>N</i> -Benzoiltiyöüre sentezi.....	19
Şekil 2.11. Morfolin	20
Şekil 3.1. <i>N</i> -Furfuril- <i>N'</i> -benzoiltiyöüre ligandı (HL ¹)	25
Şekil 3.2. <i>N</i> -Furfuril- <i>N'</i> -benzoiltiyöüre (HL ¹) bileşiğinin FTIR spektrumu	26
Şekil 3.3. <i>N</i> -Furfuril- <i>N'</i> -benzoiltiyöüre (HL ¹) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	27
Şekil 3.4. <i>N</i> -Furfuril- <i>N'</i> -benzoiltiyöüre (HL ¹) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	27
Şekil 3.5. <i>N</i> -Morfolin- <i>N'</i> -benzoiltiyöüre ligandı (HL ²)	28
Şekil 3.6. <i>N</i> -Morfolin- <i>N'</i> -benzoiltiyöüre (HL ²) bileşiğinin FTIR spektrumu	29
Şekil 3.7. <i>N</i> -Morfolin- <i>N'</i> -benzoiltiyöüre (HL ²) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	29
Şekil 3.8. <i>N</i> -Morfolin- <i>N'</i> -benzoiltiyöüre (HL ²) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	30
Şekil 3.9. Na[Co(L ¹) ₂ (N ₃)(H ₂ O)] kompleksinin yapısı.....	31
Şekil 3.10. Na[Co(L ¹) ₂ (N ₃)(H ₂ O)] kompleksinin FTIR spektrumu.....	31
Şekil 3.11. Na[Ni(L ¹) ₂ (N ₃)(H ₂ O)] kompleksinin yapısı	32
Şekil 3.12. Na[Ni(L ¹) ₂ (N ₃)(H ₂ O)] kompleksinin FTIR spektrumu	33
Şekil 3.13. Na[Cu(L ¹) ₂ (N ₃)] kompleksinin yapısı.....	33
Şekil 3.14. Na[Cu(L ¹) ₂ (N ₃)] kompleksinin FTIR spektrumu.....	34
Şekil 3.15. K[Ni(L ¹) ₂ (SCN)] kompleksinin yapısı	35
Şekil 3.16. K[Ni(L ¹) ₂ (SCN)] kompleksinin FTIR spektrumu	35
Şekil 3.17. K[Cu(L ¹) ₂ (SCN)] kompleksinin yapısı.....	36
Şekil 3.18. K[Cu(L ¹) ₂ (SCN)] kompleksinin FTIR spektrumu.....	37
Şekil 3.19. Na[Mn(L ²) ₂ (N ₃)(H ₂ O)] kompleksinin yapısı.....	37
Şekil 3.20. Na[Mn(L ²) ₂ (N ₃)(H ₂ O)] kompleksinin FTIR spektrumu.....	38

Şekil 3.21. Na[Co(L ²) ₂ (N ₃)(H ₂ O)] kompleksinin yapısı.....	39
Şekil 3.22. Na[Co(L ²) ₂ (N ₃)(H ₂ O)] kompleksinin FTIR spektrumu.....	39
Şekil 3.23. Na[Cu(L ²) ₂ (N ₃)] kompleksinin yapısı.....	40
Şekil 3.24. Na[Cu(L ²) ₂ (N ₃)] kompleksinin FTIR spektrumu.....	41
Şekil 4.1. Na[Co(L ¹) ₂ (N ₃)(H ₂ O)] kompleksinin termal analiz eğrisi.....	49
Şekil 4.2. Na[Ni(L ¹) ₂ (N ₃)(H ₂ O)] kompleksinin termal analiz eğrisi	50
Şekil 4.3. Na[Cu(L ¹) ₂ N ₃] kompleksinin termal analiz eğrisi	51
Şekil 4.4. K[Ni(L ¹) ₂ (SCN)] kompleksinin termal analiz eğrisi	52
Şekil 4.5. K[Cu(L ¹) ₂ (SCN)] kompleksinin termal analiz eğrisi.....	53
Şekil 4.6. Na[Mn(L ²) ₂ (N ₃)(H ₂ O)] kompleksinin termal analiz eğrisi.....	54
Şekil 4.7. Na[Co(L ²) ₂ (N ₃)(H ₂ O)] kompleksinin termal analiz eğrisi.....	55
Şekil 4.8. Na[Cu(L ²) ₂ (N ₃)] kompleksinin termal analiz eğrisi	56

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

FT-IR	Fourier dönüşümlü kırmızıötesi spektrofotometresi
ICP-MS	İndüktif eşleşmiş plazma-Kütle spektrometresi
NMR	Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
DTA	Diferansiyel termal analiz
TG	Termal gravimetri
DMF	N,N-Dimetilformamid
B.M.	Bohr manyetonu
HL¹	N-Furfuril-N'-benzoiltiyöre
HL²	N-Morfolin-N'-benzoiltiyöre
mL	Mililitre
y (IR)	Yayvan
ş (IR)	Şiddetli
o (IR)	Orta
z (IR)	Zayıf
s (¹H NMR)	Single
d (¹H NMR)	Dublet
m (¹H NMR)	Multiplet

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Bir merkez atomuna, Lewis bazı özelliği gösterip ligand adı verilen belli sayıda atom veya atom gruplarının elektron çifti vererek koordine kovalent bağ ile bağlanması sonucu oluşan bileşiğe koordinasyon bileşiği denir [1]. Merkez atom ise elektron çifti alıcısı olarak davrandığı için Lewis asidi özelliği gösterir. Bu yüzden koordinasyon bileşikleri asit-baz katılma bileşikleri olarak da düşünülebilir [2-4].

Koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan bileşiklerin büyük bir kısmını organik moleküller oluşturmaktadır. Son yıllarda birçok çalışma ve araştırma da ligand, katalizör, absorban olarak kullanılabilen bileşiklerden bir grubunu da tiyoüreler oluşturmaktadır. Tiyoüre ve türevlerinin bu kadar ilgi görmesinin en önemli sebepleri arasında, bu bileşiklerin düşük maliyet ve basit teknikler ile yüksek verimle sentezlenebilmeleri ile özellikle geçiş metalleri ile kolay ve kararlı koordinasyon bileşikleri oluşturmaları yer almaktadır. Tiyoüre türevleri arasında yer alan benzoiltiyoüre ligandları ve kompleksleri kimyanın birçok dalında kullanılan ve araştırılan bileşikler arasındadır.

Bu çalışmada iki farklı benzoiltiyoüre ligandı sentezlenip çeşitli geçiş elementleri ve azid ya da tiyosiyonat ligandları ile kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin çeşitli spektroskopik ve fizikokimyasal yöntemler ile karakterizasyonu yapılmıştır. Benzoiltiyoüre ligandları ve geçiş metal kompleksleri ile ilgili birçok çalışma olmasına rağmen azid ve tiyosiyonat ligandları içeren kompleksler üzerine çok çalışma bulunmadığı için bu şekilde bir çalışma yapılmıştır.

BÖLÜM 2

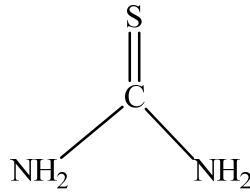
KURUMSAL BİLGİLER VE LİTERATÜR TARAMASI

Anorganik kimyanın alt dallarından biri olarak düşünebileceğimiz koordinasyon kimyası son zamanlarda araştırmaların yoğunlaştığı alanlardan biridir. Koordinasyon bileşikleri metal atomu/atomlarına bir veya daha çok ligandın koordine kovalent bağ ile bağlanması ile oluşan bileşiklerdir [2]. Koordinasyon bileşikleri, organik ve anorganik kimya ile yakından bağlantılı olmasının yanında analitik kimya, biyokimya, farmakoloji, tıbbi kimya ve kimya sanayinde de çok geniş bir uygulama alanına sahiptir. Cevherlerden metal ayrılması, eser elementlerin geri kazanılması, kompleks oluşumu ile arıtma işlemleri, birçok reaksiyonda katalizör olarak, birçok analiz işlemlerinde kompleks oluşumu ile renk değişimi, çökelek oluşumu, maskeleyme yapma vb. amaçlar için, biyokimya da enzim benzeri bileşik olarak, ilaç teknolojisinde de kanser, zehirlenme, bakteri ve mikroorganizmalara dayalı birçok hastalığın tedavisinde koordinasyon bileşikleri kullanılmakta ve araştırmalarda artarak devam etmektedir.

Tiyöüre türevleri, koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan önemli bir bileşik sınıfı olup, türevlerinin kolay hazırlanabilmesi ve sentez maliyetinin düşük olmasından dolayı geniş kullanım alanına sahip bileşiklerdir.

2.1. Tiyöüreler

Genel formülü CSN_2H_4 olup yapısında C, N, S atomları bulunduran bileşiğe tiyöüre adı verilmektedir. (Şekil 2.1.) [5,6].



Şekil 2.1.Tiyöüre

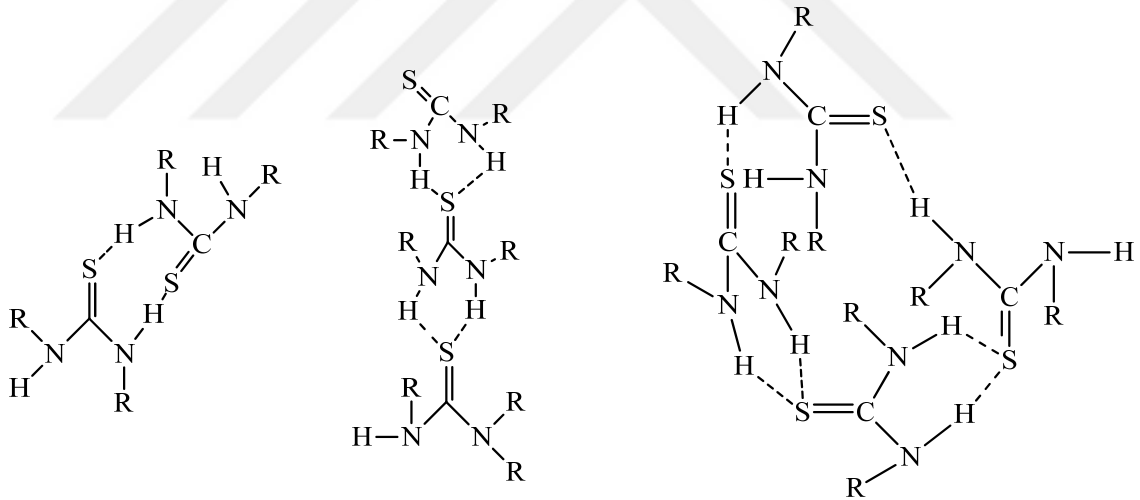
Tiyöüre türevi ligand ve metal komplekslerinde, merkez metal atomu veya ligandlardaki azot atomuna bağlı hidrojenler farklı grup/gruplarla yer değiştirilerek farklı özelliklere sahip yeni bileşikler sentezlenebilmektedir. Tiyöüre ligandlarının en önemli avantajı, belirtildiği gibi azota bağlı hidrojen atomunun farklı atom ya da organik gruplarla yer

değiştirilmesiyle çözünürlük ve kararlılıkları farklı ligandlar oluşturulabilmesi ve bu ligandlardan faydalanarak yeni kompleksler sentezlenebilmesidir [7].

2.1.1 Tiyörelerin genel özelliği

Tiyöre, organik bir bileşik olan ürenin oksijen atomunun kükürt atomu ile yer değiştirmesi sonucu oluşmuş üreye benzeyen bir bileşiktir. Beyaz ve parlak kristaller halinde bulunur. Sülfokarbamit, sülföre veya tiyokarbamit olarak da isimlendirilir. Erime noktası 172 °C'dir. Suda ve sıcak alkolde çözünür. Reçine üretiminde, böcek öldürücülerde, tekstil ve boya sanayinde, ilaç sektöründe kullanılır. Acı bir tada sahip zehirli bir maddedir.

Tiyöre ve türevleri, elektronegatifliği yüksek atomlar buldukları için (N ve S, türevlerinde O) genelde H bağı yaparlar [8]. Şekil 2.2'de halkalı, dimer ve doğrusal şekilde hidrojen bağı oluşturmuş tiyöreler yer almaktadır [5,6].



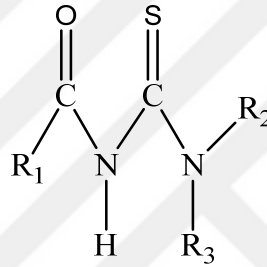
Şekil 2.2. Hidrojen bağı yapmış tiyöre bileşikleri

2.1.2 Tiyöre türevi bileşikler

Koordinasyon kimyasında tiyöre bileşiklerinin ligand olarak kullanımı Kurnakow'un tiyöre platin komplekslerini sentezlemesiyle başlamış ve günümüze kadar artarak devam etmiştir [9]. Benzoiltiyöreler de ligand olarak uzun süredir bilinen ve kullanılan bileşiklerdir. Bu bileşiklerin ilk sentezi 1873 yılında Neucki tarafından yapılmıştır [10]. *N,N*-dialkil-*N'*-aroyltiyörelerin Neucki tarafından sentezlenmesinin ardından Hoyer ve

Beyer [11,12,13] bu bileşikleri ligand olarak kullanarak geçiş metal komplekslerini hazırlamışlar, daha sonra aynı tür ligandların platin grubu metallerle komplekslerini ve ekstraksiyon çalışmalarını König, Schuster ve arkadaşları incelemişlerdir [14,15]. Birçok kullanım alanına sahip olan tiyoürelerin kolay ve yüksek verimle sentezlenebilme özelliklerinden dolayı günümüze kadar birçok tiyoüre bileşiği sentezlenmiş ve sentezlenmeye de devam etmektedir [10-17].

Tiyoüre bileşiğinde bulunan hidrojenlerin başka gruplarla yer değiştirmesi sonucunda birçok farklı özellikte tiyoüre bileşiği ve bunların metal kompleksleri sentezlenebilmektedir [17].



Şekil 2.3. Tiyoüre türevi ligandlarının genel formülü

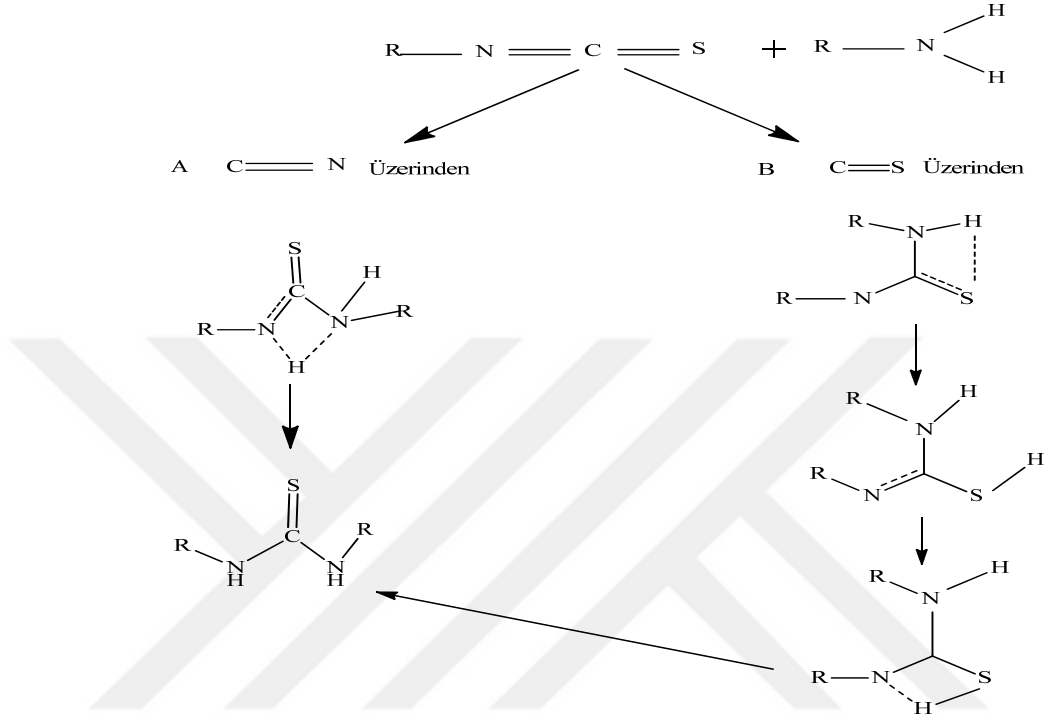
Azot atomunda bulunan hidrojenlerin elektron yoğunluğunu artırıcı yada azaltıcı etki gösteren gruplar (alkil yada aril) ile yer değiştirmesi tiyoüre türevi komplekslerin kararlılıklarını etkilemektedir. Örneğin, alkil grubu gibi elektron verici gruplar azot atomu üzerindeki elektron yoğunluğunu artırır. Bu artış N-H bağının asitliğini azaltarak ligandla metal arasında daha kolay bağ oluşmasını sağlar. Azot atomuna elektron verici gruplar bağlı olduğunda kompleks oluşumunu daha düşük pH değerlerinde gerçekleştirir ve kararlılık sabitine de artar. Elektron çekici gruplar ise tersi yönde etki eder [18-21].

2.1.3. Tiyoüre türevlerinin eldesi

Yüksek verimlerde iki basamakta sentezlenebilme özelliğine sahip tiyoüre türevleri, elektronegatifliği yüksek üç atoma (N, O ve S) sahiptir .

Benzoiltiyoüre türevleri monotiyo- β -diketonlar olarak elde edilebilen bileşiklerdir, genellikle nötral kompleksler oluştururlar. Farklı koordinasyon sayısı ve şekli ile çok sayıda farklı özelliklere sahip koordinasyon bileşiği oluşturabilirler [17].

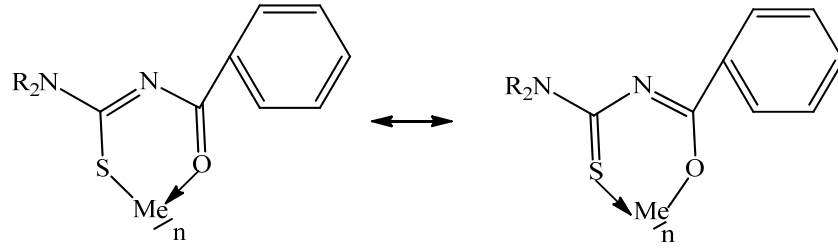
Benzoiltiyöre eldesi reaksiyonları C=S veya C=N üzerinden gerçekleşmektedir (Şekil 2.5). Önerilen iki mekanizma A ve B olarak belirtildiğinde, A mekanizmasının B mekanizmasına göre daha uygun olduğu ortaya konulmuştur [22].



Şekil 2.4. Benzoiltiyöre oluşum mekanizması

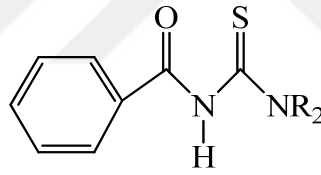
Benzoiltiyöre türevi bileşikler, genellikle katı, renksiz, organik çözücülerde çözünen polar yapıdır [23]. Benzoiltiyöre yapısında bulunan azot, oksijen ve kükürt atomları sayesinde ağır metallerle karşı seçici özellik gösterir. Benzoiltiyöre bileşiklerinin metal kompleksleri, kararlı, renkli, nötral ve polar yapıya sahiptir.

İki dişli ligand olarak davranan benzoiltiyöre bileşikleri merkez metal atomuna kükürt ve oksijen atomları üzerinden bağlanarak altılı bir şelat halkası oluşturur. Benzoiltiyöre türevi ligandlardaki kükürt, oksijen ve azot atomları üzerindeki serbest elektron çiftlerinin belli bir atomun yörüngesinde durmayıp diğer atomların etrafına dağılarak altılı halkanın molekül içi gerilimini en aza indirmesinden dolayı oluşan koordinasyon bileşikleri çok kararlıdır. Benzoiltiyöre türevi ligandlar, yükseltgenme basamağı +2 olan metallerle, ML₂ tipinde bozunmuş tetrahedral ya da kare düzlem, yükseltgenme basamağı +3 olan metallerle ise ML₃ tipinde oktahedral ya da bozunmuş oktahedral yapıda kompleks bileşikler yapabilmektedirler [24-27].



Şekil 2.5. Benzoiltiyöre türevi metal şelatlarının açık formülü

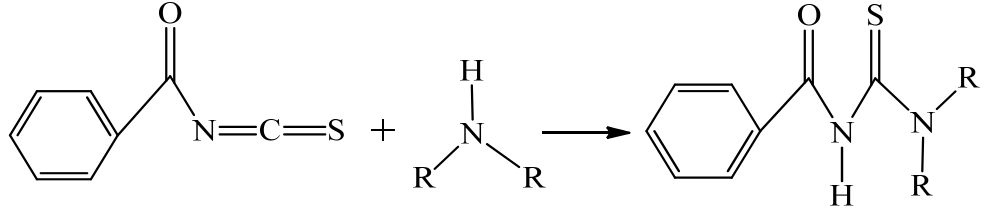
N-Alkil-*N'*-açil(aril)tiyöre ve *N,N*-dialkil-*N'*-açil(aril)tiyöre yapısındaki ligandlarla yapılan çalışmalarda *N*-alkil-*N'*-açil(aril)tiyörelere için C(O)NHC(S)NHR yapısındaki amidik grubun oksijen atomu ve C(S)NHR arasında molekül içi hidrojen bağları oluşarak düzlemsel altı halkalı bir yapı meydana geldiği görülmüştür. *N,N*-Dialkil-*N'*-açil(aril)tiyörelere de ise zıt bir yapı oluşmuş, yani oksijen ve kükürt atomu arasında birine zıt yönlerde bir bükülme olmuştur [19,28-29]. Benzoiltiyöre türevi ligandlarda benzoil grubuna bağlı grupların *meta*-, *orto*- veya *para*- pozisyonunda olması da farklı elektron dağılımına sebep olur [30].



Şekil 2.6. *N,N*-Dialkil-*N'*-benzoiltiyöre türevleri (R = Alkil veya açil)

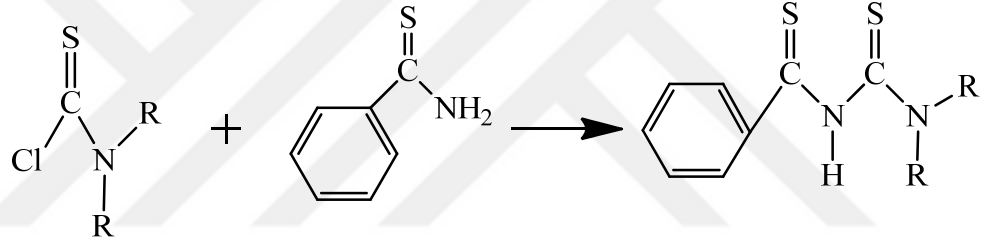
N,N-Dialkil-*N'*-benzoiltiyöre ligandları kendi aralarında molekül içi hidrojen bağı oluşturmadıkları için metal atomları ile daha kolay altılı şelat halkası oluşturmaları sebebiyle daha kolay ve daha kararlı kompleksler oluşturmaktadırlar [23].

2.1.3.1. *N,N*-Dialkil-*N'*-benzoiltiyöre sentezi: Sekonder alifatik aminlere benzoilizotiyosiyanat eklenmesiyle elde edilirler [30] (Şekil 2.7).



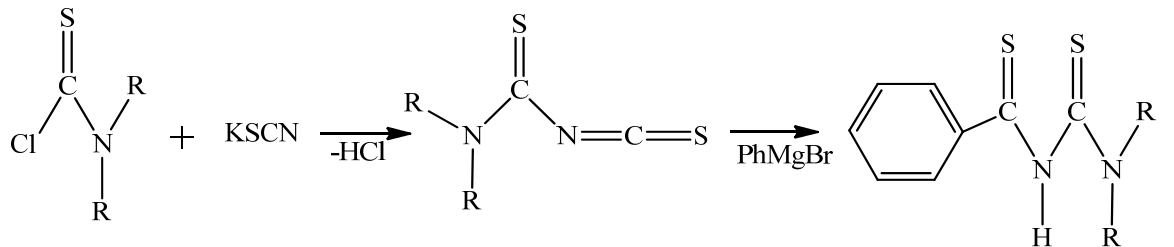
Şekil 2.7. *N,N*-Dialkil-*N'*-benzoiltiyöre türevlerinin sentezi (R = Alkil)

2.1.3.2. *N,N*-Dialkil-*N'*-tiyobenzoiltiyöre sentezi: *N,N*-Dialkil-*N'*-tiyobenzoiltiyöre bileşikleri birkaç yolla sentezlenebilir. Bunlardan biri *N,N*-dialkiltiyokarbonilklorür ile tiyobenzamidin tepkimesi sonucudur [30] (Şekil 2.8).



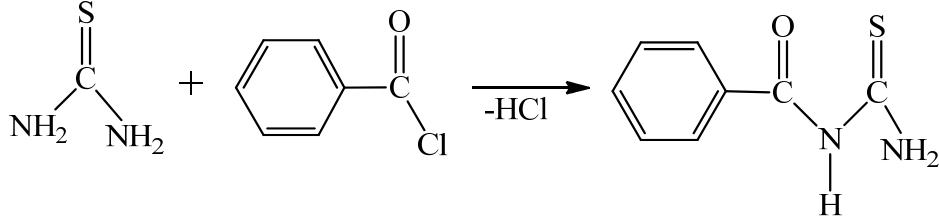
Şekil 2.8. *N,N*-Dialkil-*N'*-tiyobenzoiltiyöre sentezi (R = Alkil)

2.1.3.3. *N,N*-Dialkil-*N'*-tiyobenzoiltiyöre sentezi (2. yöntem): *N,N*-Dialkiltiyokarbonilklorür üzerine potasyum tiyosiyonat ilave edilmesi sonucu oluşan *N,N*-dialkiltiyokarbonilizotiyosiyanat'a, fenil magnezyum bromür ilavesiyle elde edilir [30] (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. *N,N*-Dialkil-*N'*-tiyobenzoiltiyöre sentezi (R = Alkil)

2.1.3.4 N-Benzoiltiyöüre sentezi: Tiyöüre ve benzoil klorürün 116°C den yüksek sıcaklıkta ısıtılmasıyla elde edilir (Şekil 2.10) [30].



Şekil 2.10. N-Benzoiltiyöüre sentezi

2.1.4. Benzoiltiyöüre bileşiklerinin kullanım alanları

Benzoiltiyöüre türevi ligandların yapısındaki tiyokarbonil grubu, protein ve proteine benzeyen yapıdaki bileşiklerle reaksiyona girerek virüs ve bakterilerin üremesini önlemektedir [31]. Yapısında kükürt ve azot atomu bulunduran halkalı bileşiklerin özellikle *Escherichia coli* bakterisine karşı etkili maddeler olduğu bulunmuştur. Aynı zamanda benzoiltiyöüre türevi bileşiklerin mantar ve mayalara karşı antimikrobiyal etkisi sebebiyle de farmakoloji alanında kullanılabileceği bulunmuştur [26,27,32].

Benzoiltiyöüre türevleri, yapılarında bulunan tiyokarbamit grubu sebebiyle anti-tiroid ilaçlarında kullanılan bileşiklerdendir. Bu ilaçlar, üç basamaktan oluşan hormon sentezi basamaklarından birini veya birkaçını bozmak suretiyle etki oluşturan ilaçlardır ve hipertiroidizmin tedavisinde kullanılırlar. Tiyöüre türevi bileşikler, Tiroksin ve T₃ sentezini inhibe etmekte ve böylece Tiroit Stimülön Hormonunu (TSH) ve dolayısı ile tiroidin vaskülaritesini artırmaktadır [33].

Benzoiltiyöüre türevi ligandların *cis*-platin bileşikleri, farklı kanser çeşitleri için kemoterapotik ajan olarak kullanılmaktadır [34].

Tiyöüre liçi, maden endüstrisinde gümüş ve altın cevherlerinin geri kazanılmasında uzun yıllardır kullanılmaktadır [35].

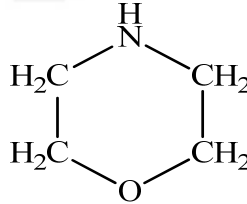
Benzoiltiyöüre türevi ligandlar, geçiş metalleri ile suda çözünmeyen kompleksler oluşturdukları için, çevre kirliliğine neden olan metallerin nitel ve nicel analizinde kullanılmaktadırlar [19].

Tiyöüre türevi ligandlar, farklı matrikslere sahip olan eser miktardaki geçiş metallerinin çöktürülmesi ve zenginleştirilmesi çalışmalarında da kullanılmaktadır [23,36-39].

Tiyöüre türevi bileşikler polivinil klorür (PVC) membranlı iyon-seçici elektrotların hazırlanmasında iyonofor olarak tercih edilmektedir. Benzoiltiyöürelere, koordinasyon kimyasında özellikle geçiş metalleri için iyi bir şelat oluşturucu ligand olduğu bilinmektedir. Bu özelliklerinden dolayı da katyon seçici membranların hazırlanmasında kullanılmaktadırlar. Benzoiltiyöüre türevi ligandlar, kararlılıkları, kolay sentezlenebilmeleri ve kükürt atomunun bağlama kabiliyetinin kontrol edilebilmesi nedeniyle iyonofor olarak da kullanılmaktadır [40-46].

2.2 Morfolin

Morfolin, renksiz, karakteristik amin kokulu nem çekici bir sıvıdır. Amin ve eter grubu bulunduran bir organik bileşiktir. Yapısındaki amin grubundan dolayı bazik özellik gösterir [47] (Şekil 2.11). Amino eter özelliği gösteren morfolin inert olması ve sekonder amin içermesi nedeniyle reaksiyonlarda yer alabilmektedir.



Şekil 2.11. Morfolin

Su ve birçok çözücü ile tamamen çözünebilmesi özelliğinden dolayı iyi bir çözücüdür. Ayrıca düşük maliyetinden dolayı birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadır. Morfolin yapısında bulunan halka sistemi nedeniyle birçok farmakolojik uygulamaların önde gelen gruplarından biridir. Morfolin meme kanseri, mide kanserinde, akciğer kanseri, prostat kanseri gibi birçok kanser hücrelerine karşı antikanser özelliği göstermektedir [48]. Morfolin özellikle tıbbi kimya için çok önemlidir. Morfolin iskeletini içeren birçok yapı ilaç sektöründe kullanılmaktadır. Bazı morfolin türevleri antifungal özellik gösteren ilaçlarda kullanılmaktadır [49]. Bazı deri hastalıklarında kullanılan kremlerin içeriğinde bulunmaktadır. Birçok morfolin türevi analjezik ve anestezi olarak tanımlanmış, solunum ve alerjik olmayan, enfeksiyona bağlı olmayan burun iltihabı (vazomotor)

uyarıcıları olarak kullanım alanı bulmuştur. Morfolinin yağ asidi türevleri balmumu ve parlaticıların üretiminde, emülgatör olarak kullanılır. Bazı türevleri de kayganlaştırıcı yağlarda antioksidan olarak kullanılır.

2.3. Literatür taraması

Mansuroğlu ve arkadaşları, 2008 yılında yaptıkları çalışmada 2,2-difenil-N-(R-karbamotiol)asetamid (R= dietil, dipropil, dibütil, dihekzil, difenil ve 4-morfolin) ligandları ile Ni²⁺ ve Cu²⁺ geçiş metal komplekslerini sentezlediler. Sentezledikleri komplekslerin yapılarını elementel analiz, FT-IR ve ¹H-NMR spektroskopileri yöntemlerini kullanılarak incelemişlerdir [56].

Perez ve arkadaşları, tiyoüre üzerine yaptıkları çalışmada N-furoil-N,N'-difeniltiyoüre ligandını ve bu bileşiğin Co(III) kompleksini sentezlemişlerdir. Bileşiğin kristal yapısını X-ışınları tek kristal kırınım yöntemini kullanarak aydınlatmışlardır [54].

Saeed ve arkadaşları, 2010 yılında benzotiyazol grubu taşıyan 20 farklı antimikrobiyal ve antikanser özellik gösteren tiyoüre türevi sentezlediler. Tüm bileşiklerin antimikrobiyal ve antikanser aktivitelerini tespit edip karşılaştırmışlardır [51].

Çelik, 2014 yılında yüksek lisans tez çalışmasında çok dişli tiyoüre türevi ligandlarını ve bunların metal komplekslerini sentezledi. Sentezlenen komplekslerin yapılarını spektroskopik yöntemleri kullanılarak karakterize etmiştir [53].

Cornejo ve arkadaşları, yaptıkları çalışmalarda 1,1-bis(2-hidroksietil)-3-benzoiltiyoüre ligandını ve bu ligandın Ni(II) ve Cu(II) nötral komplekslerini sentezlemişlerdir [54].

Kampf ve çalışma arkadaşları, N,N-dietil-N'-3,5-di(triflorometil)benzoiltiyoüre ligandı ve bu ligandın Ni(II) ve Pd(II) komplekslerini sentezlemiş ve kristal yapılarını incelemiştir. Ligandların iki dişli olarak ML₂ tipinde koordine olduğunu tespit etmişler ve Ni(II) ile Pd(II) komplekslerinin benzer yapıda olduğunu belirlemişlerdir [55].

Reinel ve çalışma arkadaşları, N,N-di-iso-butil-N'-benzoiltiyoürenin Zn(II) ve Cu(II) komplekslerini sentezlemiş ve kristal yapılarını aydınlatmışlardır. Zn(II) kompleksinin tetrahedral koordinasyon düzeninde, Cd(II) kompleksinin ise trigonalbipiramidal koordinasyon düzeninde olduğunu tespit etmişlerdir [56].

Merdivan ve arkadaşları, yaptıkları çalışmalarında *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre ligandının çeşitli metal iyonları [Ni(II), Cu(II), Pd(II), Pt(II), Cd(II), Ru(II) ve Fe(III)] ile oluşturdukları komplekslerin termal bozunma tepkimelerini DTA/TG yöntemleri ile incelemişler, karedüzlem yapıda olan komplekslerin 2 basamakda, oktahedral yapıda olan komplekslerin ise 3 basamakda bozunduğunu tespit etmişlerdir [57].

König ve arkadaşları, yaptıkları çalışmalarda *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre türevlerinin, platin grubu metallerinin (Ru(III), Os(III), Ir(III), Pd(II) ve Pt(II)) birbirinden ayrıştırılması ve zenginleştirilmesindeki verimliliklerini incelemişlerdir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonları için en uygun reaktiflerin *N,N*-di-*n*-bütil-*N'*-benzoiltiyöüre ve *N,N*-*n*-diheksil-*N'*-benzoiltiyöüre bileşikleri olduğunu tespit etmişlerdir [14].

Polat, *N,N*-alkil-*N'*-(2-kloro-benzoil)tiyöüre (alkil = *n*-propil, fenil) ligandları ve bunların Ni(II), Cu(II) Co(II) metal iyonlarıyla komplekslerini sentezlemiş ve yapılarını çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatmış ve bileşiklerin bozunma tepkimelerini DTA/TG/DTG ve kütle spektroskopisi yöntemleriyle incelemiştir. Bu bileşiklerin *in-vitro* antibakteriyel ve antifungal özelliklerini incelemiş ve antibakteriyel etkilerinin daha büyük olduğunu gözlemlemiştir [25,27].

Avşar, *N,N*-dimetil-*N'*-benzoiltiyöüre bileşiğini ve bu ligandın Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Pd(II) metal iyonlarıyla olan ML₂ tipindeki metal komplekslerini sentezlemiş ve yapılarını aydınlatmıştır. Uygun kristali elde edilen *cis-bis*(*N,N*-dimetil-*N'*-benzoiltiyöüreato)palladyum(II) metal kompleksinin yapısını X-ışınları tek kristal kırınım yöntemi ile aydınlatmıştır [58].

Karipcin, *N,N*-dipropil-*N'*-benzoiltiyöüre ve *N,N*-diheksil-*N'*-benzoiltiyöüre bileşiklerini ve bunların platin grubu metal iyonlarından Pt(II), Pd(II), Ru(II) ve Re(II) iyonları ile oluşturdukları kompleksleri sentezlemiş ve yapılarını aydınlatmıştır. UV-visible spektrometrik çalışmaları sonucunda bütün komplekslerin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş bantlarına sahip olduklarını belirlemiştir. Bileşiklerin termal çalışmaları DTA/TG yöntemleri ile incelenmiş, elde edilen termal diyagramlarından bu bileşiklerin 50-200°C arasında eridiğini tespit etmişlerdir [59].

Chakrabarty ve arkadaşları, iki farklı Schiff bazı ligandı kullanarak çift azido köprülü ve karışık köprülü çift çekirdekli karışık ligand Cu(II) ve Ni(II) bileşiklerini sentezlemişlerdir.

Sentezlenen bileşiklerin elemental analiz, IR, elektronik spektroskopi, X-ray kristal analiz, DFT ve farklı sıcaklıklar altındaki manyetik çalışmalar sonucu yapılarını aydınlatmışlardır. Farklı sıcaklıklar altında yapılan manyetik çalışmalar her iki kompleks için de (4,5 ve 300 K arasında) merkez metal atomları arasında çok zayıf ve orta bir ferromanyetik intramoleküler etkileşimin olduğunu göstermiştir[60].

Hassan Hosseini-Monfared ve arkadaşları, azid köprülü çift çekirdekli kompleks $[\text{Cu}(\text{L})(\mu\text{-N}_3)]_2$, iki boyutlu koordinasyon polimer kompleksi $[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{NCS})_2]_n$ ve tiyosiyonat bulunduran monomerik kompleks $[\text{Cu}(\text{L-H})(\text{NCS})_2]$, olmak üzere üç yeni bakır kompleksi sentezlemişlerdir. Elemental analiz ve spektroskopik yöntemler kullanarak komplekslerin yapılarını aydınlatmışlardır. Ayrıca manyetik susseptibilite ölçümü, EPR ve X-ray difraksiyon yöntemlerini de kullanarak yapıyı kesin olarak doğrulamışlardır [61].

3. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan cihazlar

Sentezlerde kullanılan çözücü ve kimyasal maddeler Aldrich, Fluka ve Merck firmalarından temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan başlıca çözücü ve reaktifler: Amonyum tiyosiyanat, benzoil klorür, furfurilamin, morfolin, sodyum azit, potasyum tiyosiyonat, kobalt(II) perklorat ($\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nikel(II) perklorat ($\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), bakır(II) perklorat ($\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), mangan (II) perklorat ($\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), P_4O_{10} , susuz CaCl_2 , hidroklorik asit, metanol, kuru aseton, kloroform. Sentezde kullanılan aseton dışındaki maddelere herhangi saflaştırma işlemi uygulanmamış, alındığı şekilde kullanılmıştır. Çözücü olarak kullanılan aseton ise saflaştırma ve kurutma işlemleri yapılarak kullanılmıştır. Aseton, CaCl_2 ile kurutulduktan sonra distilasyon işlemi yapılmıştır. Kuru aseton taze olarak kullanılmıştır.

Sentezlenen maddelerin elementel analizleri LECO CHNS-932 model elementel analizi cihazı ile Süleyman Demirel Üniversitesi Yenilikçi Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde yaptırılmıştır.

Bileşiklerin FT-IR spektrumları, Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR spectrometer ($4000-650 \text{ cm}^{-1}$) cihazı ile alınmış, sentezlenen maddelerin erime noktası EZ-Melt Dijital Erime Noktası Cihazıyla tayin edilmiş, manyetik susseptibilite ölçümleri, Alfa Manyetik Susseptibilite Cihazı, iletkenlik Ölçümleri ise WTW COND 3110 SET1 İletkenlik ölçüm cihazı kullanılarak Nevşehir Hacıbekaş Veli Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü laboratuvarlarında yapılmıştır.

^1H ve ^{13}C NMR analizleri, ODTÜ Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Bruker AVANCE III 400 MHz FT-NMR spektrometresinde yaptırılmıştır.

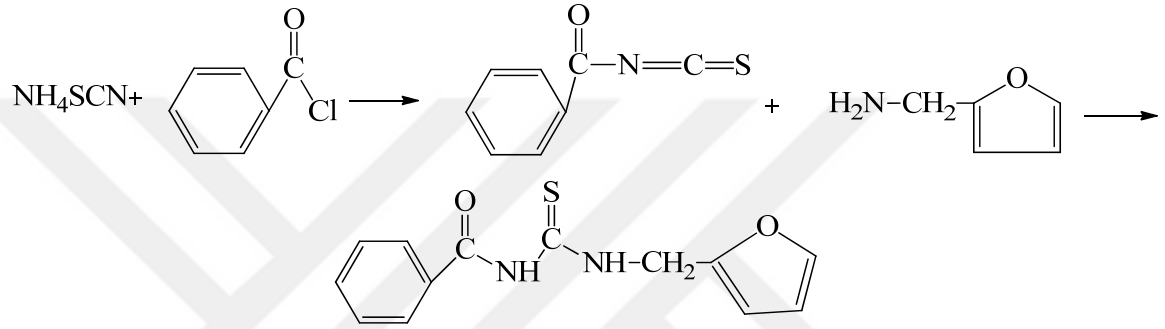
Nevşehir Hacıbekaş Veli Üniversitesi Bilim Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan Shimadzu TG DTA 60 Termal Analiz Cihazı ile bileşiklerin termal

analizleri, AGILENT 8800 TRIPLE QUAD ICP-Mass Spektrometresi ile komplekslerin metal içerikleri tespit edilmiştir.

3.2. Yöntem

3.2.1. Ligand sentezi

3.2.1.1. N-Furfuril-N'-benzoiltiyöre sentezi (HL¹)



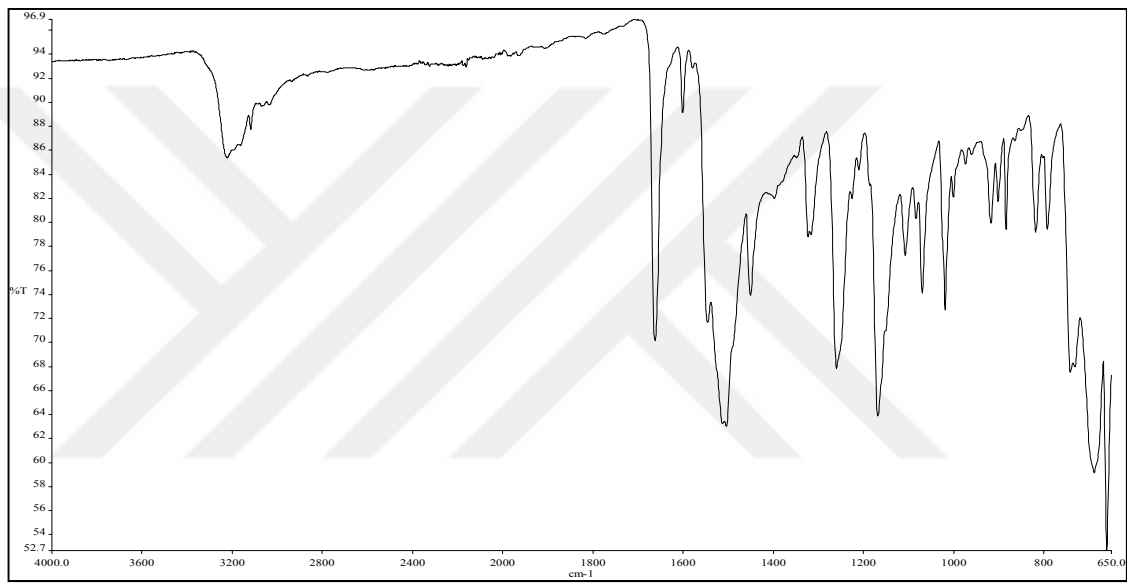
Şekil 3.1. N-Furfuril-N'-benzoiltiyöre ligandı (HL¹)

Bu madde literatürde belirtildiği gibi sentezlendi [53].

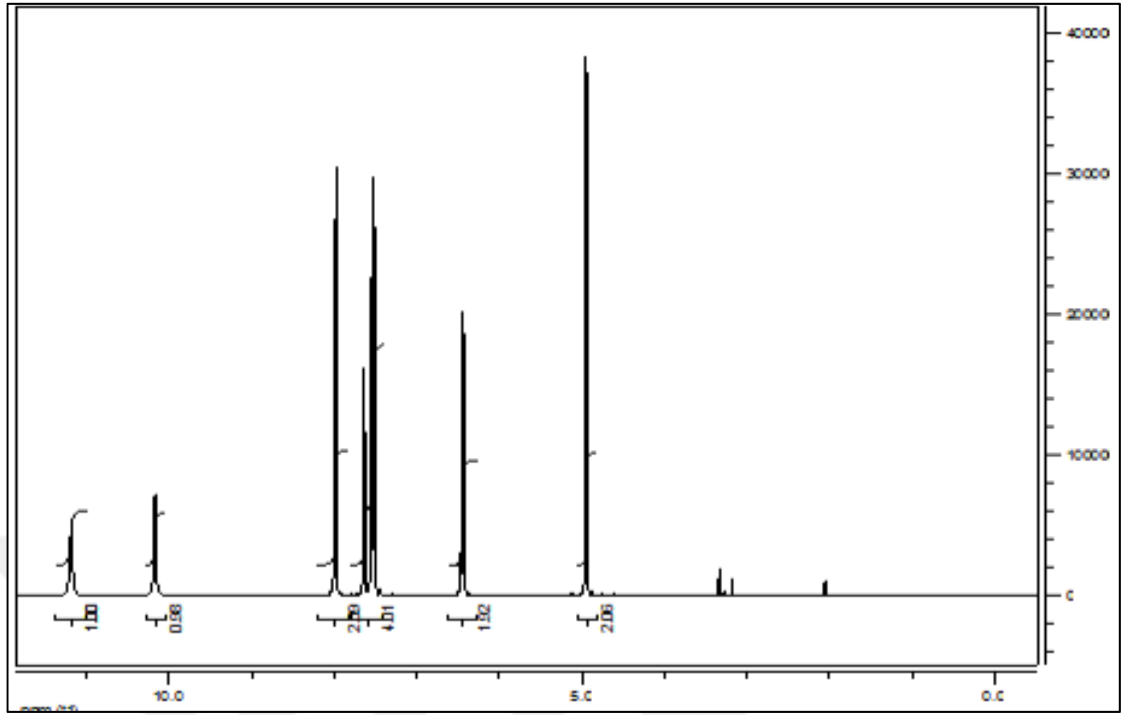
Kuru asetonunda (20 mL) çözülmüş amonyum tiyosiyanat (NH₄SCN) (40 mmol; 3,04 g) çözeltisi üzerine 4 mL aynı çözücüde çözülmüş benzoil klorür (40 mmol; 4,64 mL) karıştırarak yavaş yavaş eklendi. Bu karışım geri soğutucu altında 40 °C de 1 saat reaksiyona sokuldu. Reaksiyon sonucu oluşan katı NH₄Cl süzülerek ayrıldı. Kalan süzüntü ortam sıcaklığına gelinceye kadar soğutulup üzerine furfurylaminin (40 mmol; 2,60 mL) 6 mL kuru asetondaki çözeltisi damla damla eklendi. Sonuç karışım 3 saat daha ortam sıcaklığında karıştırılıp buz ve 2 mL d. HCl bulunan beherin içine yavaş yavaş ve karıştırarak boşaltılıp sentezlenen maddenin çökmesi sağlandı. Bir süre bekletilerek çökmenin tamamlanması sağlandı ve çöken ligand süzülerek ayrıldı. Sentezlenen ligand metanol ile kristallendirilerek saflaştırıldı [53].

Saflaştırmadan sonra elde edilen renksiz kristal maddenin verimi: % 68; EN: 118 °C; Molekül formülü: C₁₃H₁₂N₂O₂S; MA = 260,30 g/mol; Elementel analiz sonuçları (%), teorik: C, 59,98; H, 4,64; N, 10,76; S, 12,32; Deneysel: C, 60,18; H, 4,80; N, 11,12; S, 12,10. FTIR (cm⁻¹) (Şekil 3.1) (N-H) 3224ş; Ar (C-H) 3059o; alifatik (C-H) 2850o; (C=O) 1664ş; (C-O) 1285o; (C=S) 1266o. ¹H NMR (d-aseton; δ, ppm): CSNH (s, 1H)

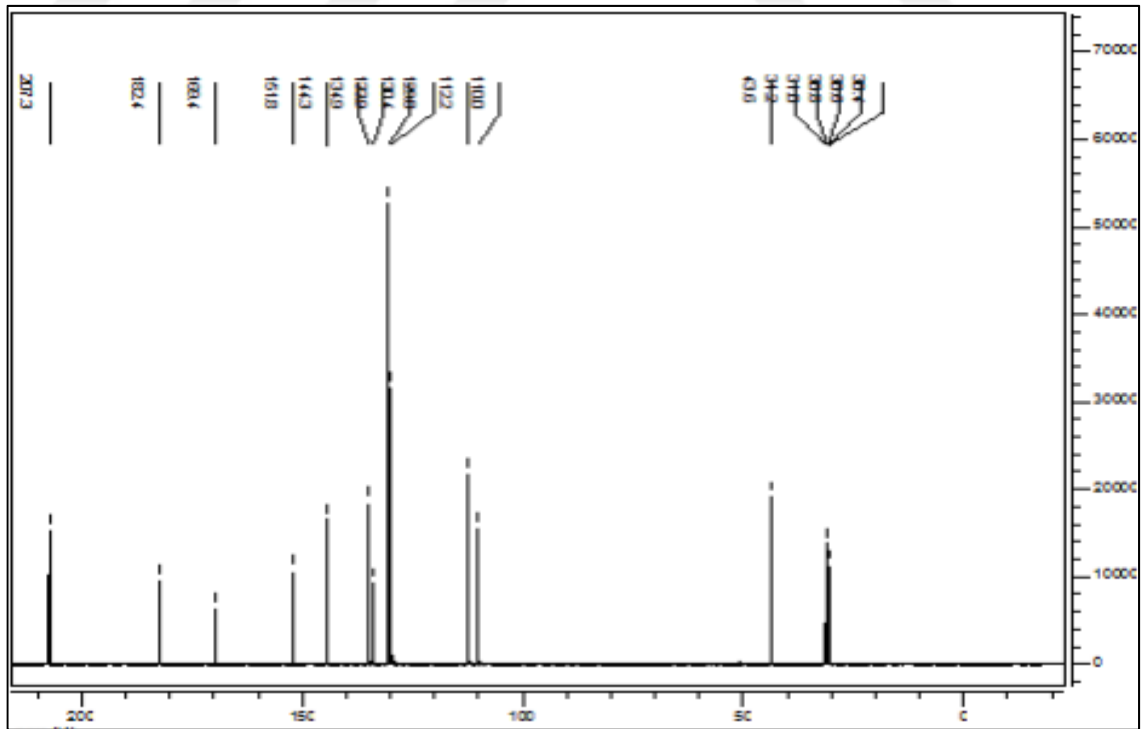
11,18 ppm; CONH (s, 1H) 10,17 ppm; (d, 2H, Ph) 7,98 ppm ; (t, 1H, Ph) 7,64 ppm; (d, 1H, furan halkası) 7,54 ppm; (t, 2H, Ph) 7,52 ppm; (m, 2H, furan halkası) 6,45–6,41 ppm; (d, 2H, CH₂) 4,94 ppm. ¹³C NMR (d-aseton; δ, ppm): 207,3 (C=S); 182,4 (C=O); 110,0; 112,2; 129,8; 130,4; 133,9; 134,9; 144,3; 151,8; 169,4 (Ph ve furan halkaları); 43,6 (CH₂) [53].



Şekil 3.2. N-Furfuryl-N'-benzoylthiourea (HL¹) bileşiğinin FTIR spektrumu

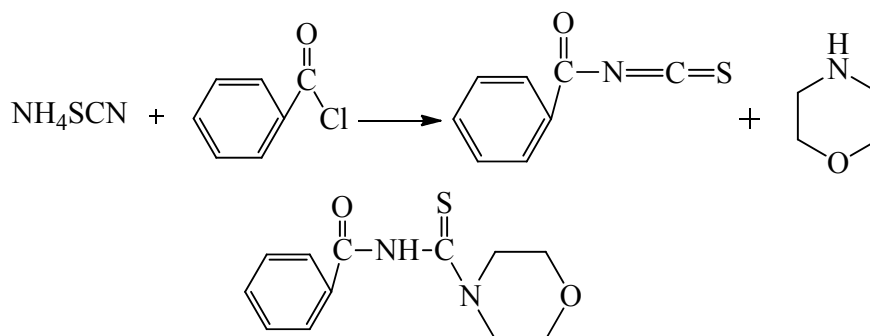


Şekil 3.3. N-Furfuryl-N'-benzoylthiourea (HL¹) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu [53]



Şekil 3.4. N-Furfuryl-N'-benzoylthiourea (HL¹) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu [53]

3.2.1.2. N-Morfolin-N'-benzoiltiyöüre (HL²)

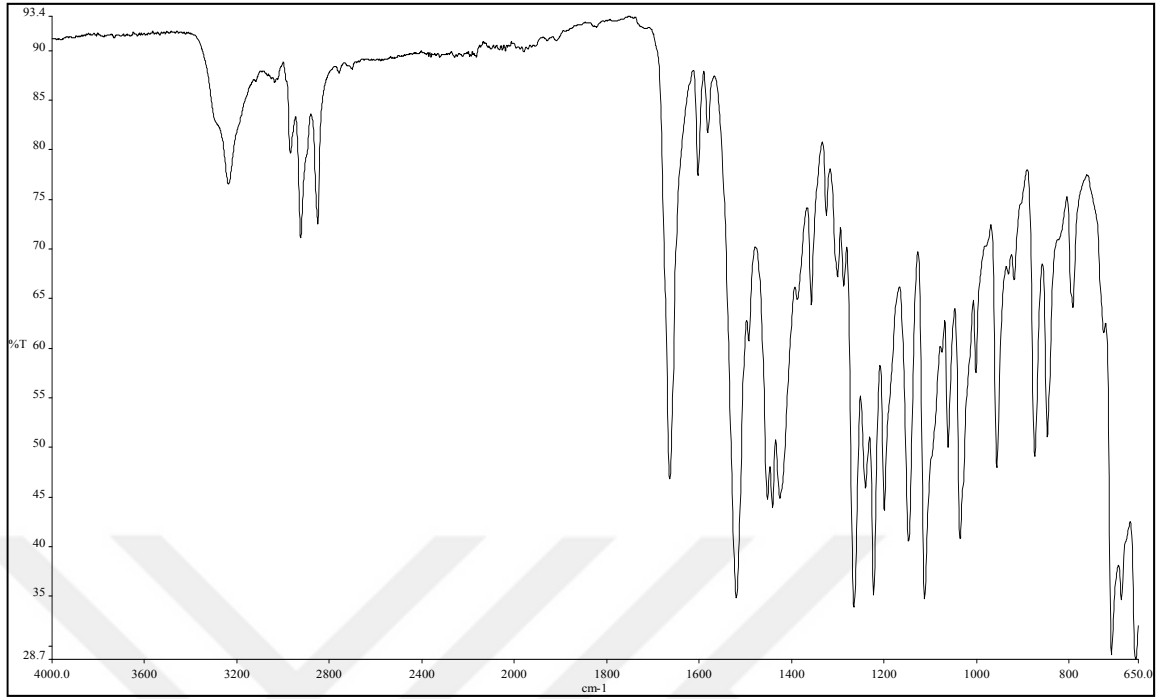


Şekil 3.5. N-Morfolin-N'-benzoiltiyöüre ligandı (HL²)

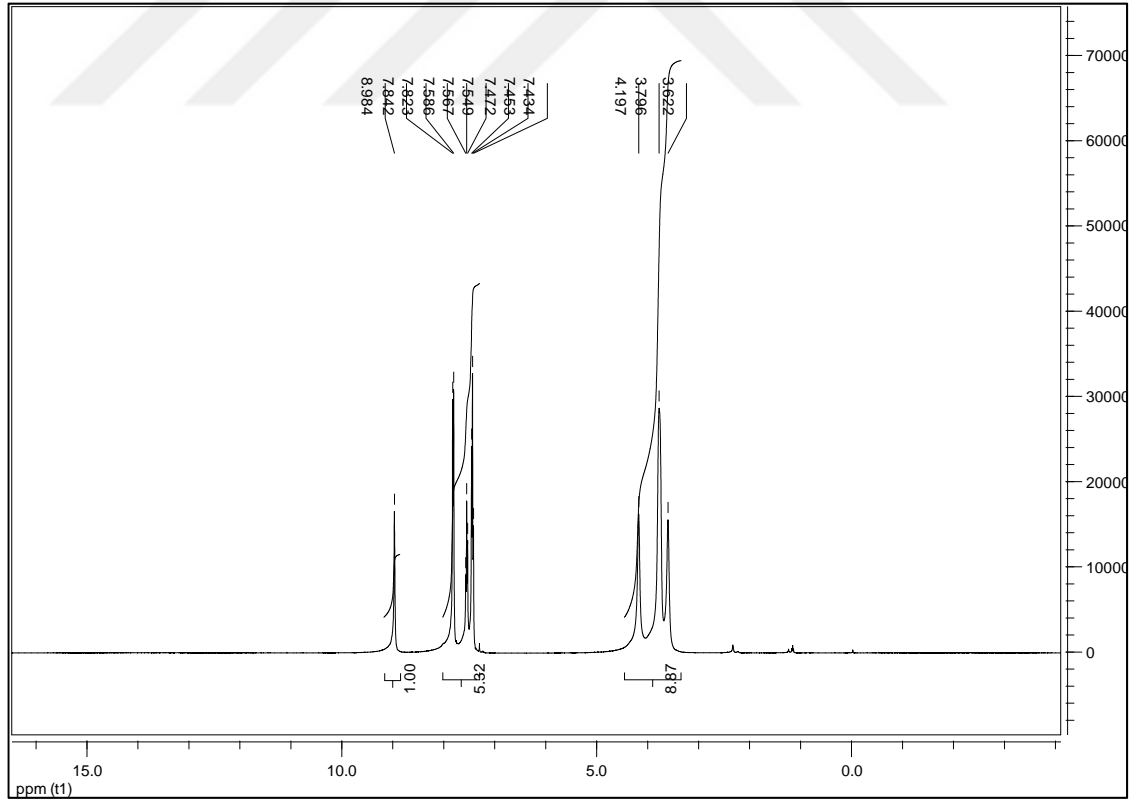
Bu madde literatürde belirtildiği şekilde sentezlendi [62]

Kuru asetonda (20 mL) çözülmüş amonyum tiyosiyanat (NH₄SCN) (40 mmol; 3,04 g) çözeltisi üzerine 4 mL aynı çözücüde çözülmüş benzoil klorür (40 mmol; 4,64 mL) karıştırarak yavaş yavaş eklendi. Bu karışım geri soğutucu altında 40 °C de 1 saat reaksiyona sokuldu. Reaksiyon sonucu oluşan katı NH₄Cl süzülerek ayrıldı. Kalan süzüntü ortam sıcaklığına gelinceye kadar soğutulup üzerine morfolin (40 mmol; 3,44 mL) 6 mL kuru asetondaki çözeltisi damla damla eklendi. Sonuç karışım 3 saat daha ortam sıcaklığında karıştırılıp buz ve 2 mL d. HCl bulunan beherin içine yavaş yavaş ve karıştırarak boşaltılıp sentezlenen maddenin çökmesi sağlandı. Bir süre bekletilerek çökmenin tamamlanması sağlandı ve çöken ligand süzülerek ayrıldı. Sentezlenen ligand metanol ile kristallendirilerek saflaştırıldı [62].

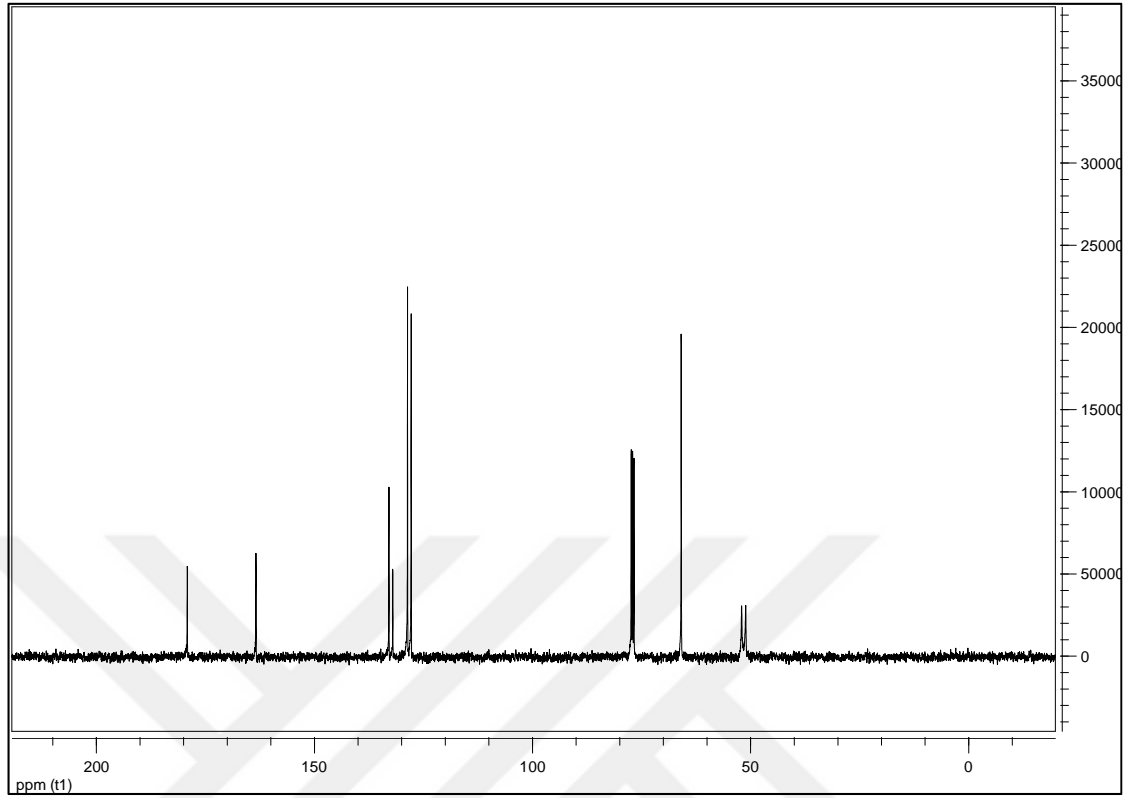
Saflaştırmadan sonra elde edilen renksiz kristal maddenin verimi: % 69; EN: 121 °C. Molekül formülü: C₁₂H₁₄OSN₂; MA= 234,30 g/mol; Elementel analiz sonuçları (%), teorik: C, 61,51; H, 6,02; N, 11,96; S, 13,69; Deneysel: C, 61,21; H, 5,65; N, 11,41; S, 13,43. FTIR (cm⁻¹) (Şekil 3.2) (N-H) 3200ş; Ar (C-H) 3025o, alifatik (C-H) 2896ş; (C=O) 1667o; (C-O) 1286z; (C=S) 1265z. ¹H NMR (d-aseton; δ, ppm); N-H (s, 1H) 8.98 ppm; Ar C-H (m, 5H) 7,43-7,84 ppm; morfolin halkasındaki C-H (m, 8H) 3,62-4,20 ppm. ¹³C NMR (d-aseton; δ, ppm); 179,28 (C=S); 163,55 (C=O); 128,01-133,10 (Ph halkası); 51,39-66,17 (Morfolin halkası).



Şekil 3.6. N-Morfolin-N'-benzoiltiyöre (HL²) bileşiğinin FTIR spektrumu



Şekil 3.7. N-Morfolin-N'-benzoiltiyöre (HL²) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

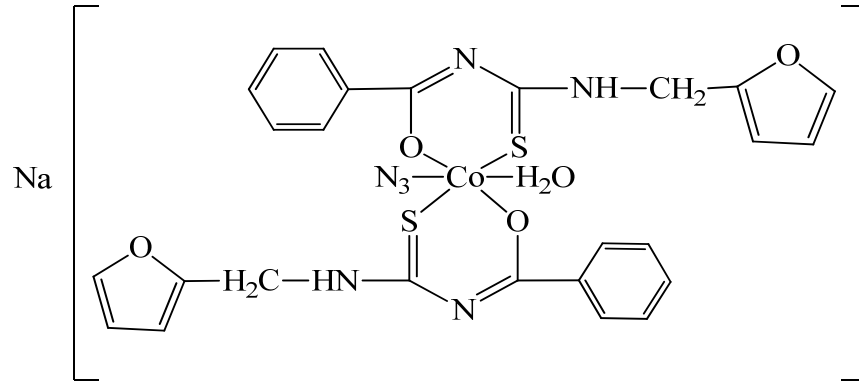


Şekil 3.8. N-Morfolin-N'-benzoiltiyöre (HL²) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

3.2.2. Metal komplekslerinin sentezi

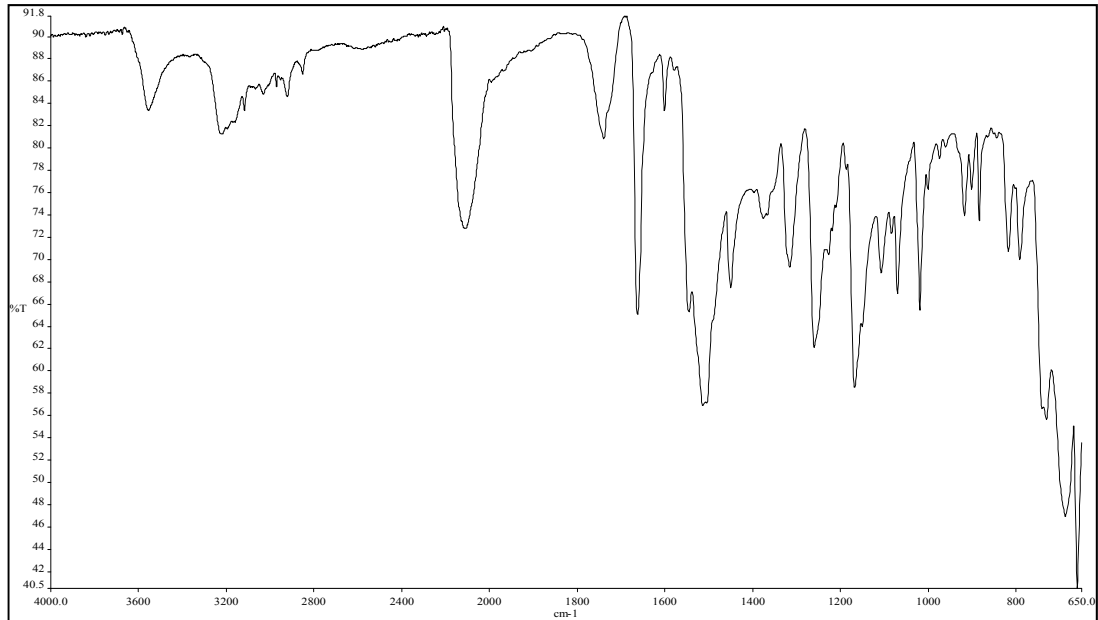
3.2.2.1. N-Furfuril-N'-benzoiltiyöre (HL¹) azit komplekslerinin sentezleri

Na[Co(L¹)₂(N₃)(H₂O)]: HL¹ (4 mmol; 1,04g) 20 mL metanolde 50°C de çözüldü. Üzerine 10 mL metanolde çözülen Co(ClO₄)₂·6H₂O (4 mmol; 1,46g) eklendi. Hazırlanan çözelti 3 saat boyunca 60 °C de karıştırıldı. Daha sonra sodyum azit (NaN₃) (16 mmol; 1,04 g) 2 mL suda çözülerek çözeltinin içine ilave edildi ve 3 saat daha karıştırıldı. Buzdolabında 2 gün bekletme sonucu çöken madde süzülde. Petrol yeşili renkte olan madde ılık metanol ile kristallendirilerek saflaştırıldı. P₄O₁₀ üzerinde kurutuldu.



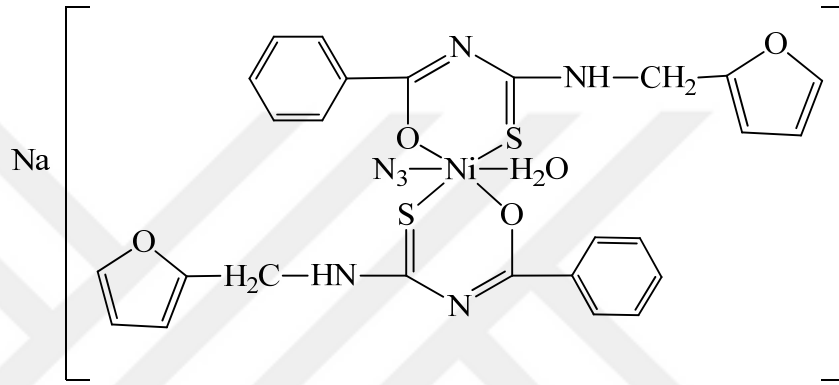
Şekil 3.9. $\text{Na}[\text{Co}(\text{L})_2(\text{N}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin yapısı

Metal kompleksin rengi koyu petrol yeşili, verim = % 61,56; EN = 115,1 °C; Molekül formülü = $\text{NaC}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{N}_7\text{S}_2\text{Co}$; MA = 660,54g/mol, Elementel analiz sonuçları (%), Teorik: C, 47,28; H, 3,36; N, 14,84; S, 9,71 Co, 8,92. Deneysel: C, 47,69; H, 3,02; N, 15,24; S, 9,97. Co, 9,12. $B.M(\mu_{\text{eff}}) = 3,56$; Molar iletkenlik ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) = 49,4; FTIR (cm^{-1}) (Şekil 3.4) O-H 3559ş; N-H 3226ş; Ar (C-H) 3021o; C-H 2921o; $\text{N}\equiv\text{N}$ 2109o; $\text{C}=\text{N}$ 1662ş; Ar(C=C)1540ş; C-O 1314o; C=S 1259ş; C-C 1166o; C-N 1107o.



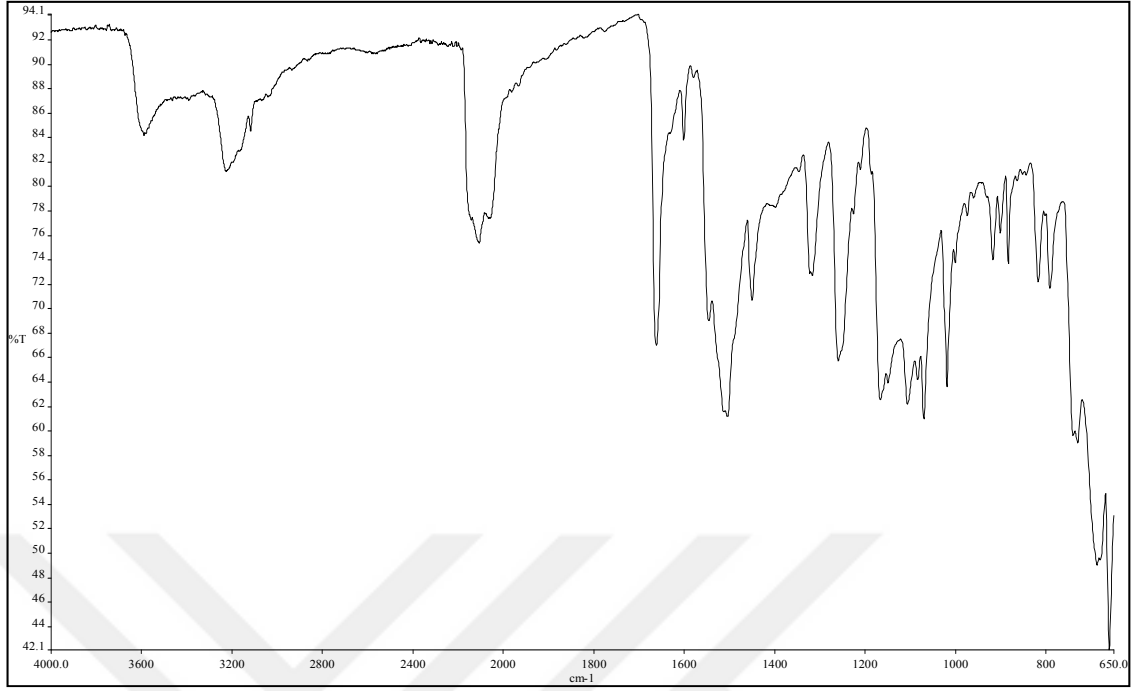
Şekil 3.10. $\text{Na}[\text{Co}(\text{L})_2(\text{N}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin FTIR spektrumu

Na[Ni(L¹)₂(N₃)(H₂O)]: HL¹ (4 mmol; 1,04g) 20 mL metanolde 50°C de çözüldü. Üzerine 10 mL metanolde çözülen Ni(ClO₄)₂·6H₂O (4 mmol; 1,46g) eklendi. Hazırlanan çözelti 3 saat boyunca 60 °C de karıştırıldı. Daha sonra sodyum azit (NaN₃) (16 mmol; 1,04g) 2 mL suda çözülerek çözeltinin içine ilave edildi ve 3 saat daha karıştırıldı. Buzdolabında 2 gün bekletme sonucu çöken madde süzüldü. Açık yeşil renkli olan madde ılık metanol ile kristallendirilerek saflaştırıldı. P₄O₁₀ üzerinde kurutuldu.



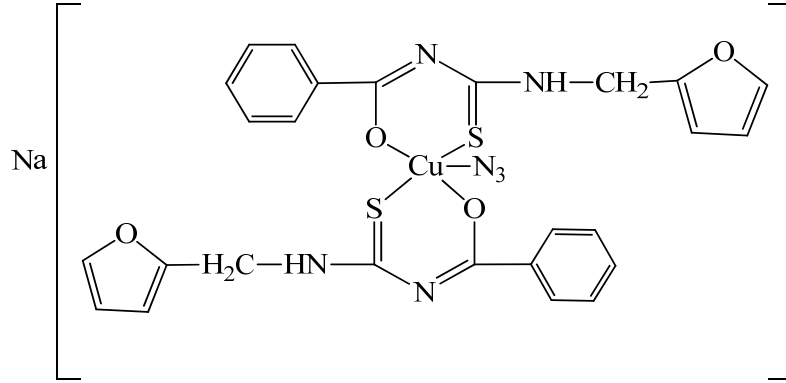
Şekil 3.11. Na[Ni(L¹)₂(N₃)(H₂O)] kompleksinin yapısı

Metal kompleksin rengi açık yeşil, verim = %78; EN = 114,6 °C; Molekül Formülü = NaC₂₆H₂₄O₅N₇S₂Ni; MA = 660,30 g/mol; Elementel analiz sonuçları (%), teorik: C, 47,29; H, 3,66; N, 14,85; S, 9,71, Ni, 8,89. Deneysel: C, 47,89; H, 4,05; N, 14,57; S, 9,62; Ni, 9,07. B.M_(μ_{eff}) = 2,43; Molar iletkenlik ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) = 25,8; FTIR (cm^{-1}) (Şekil 3.6) O-H 3583ş; N-H 3285ş; Ar (C-H) 3029o; alifatik (C-H) 2701o; N≡N 2101o; C=N 1600z; C-N 1504o; Ar(C=C) 1449ş; C-N 1259Oo; C-C 1196o; C=S 1166o; C-O 1105o.



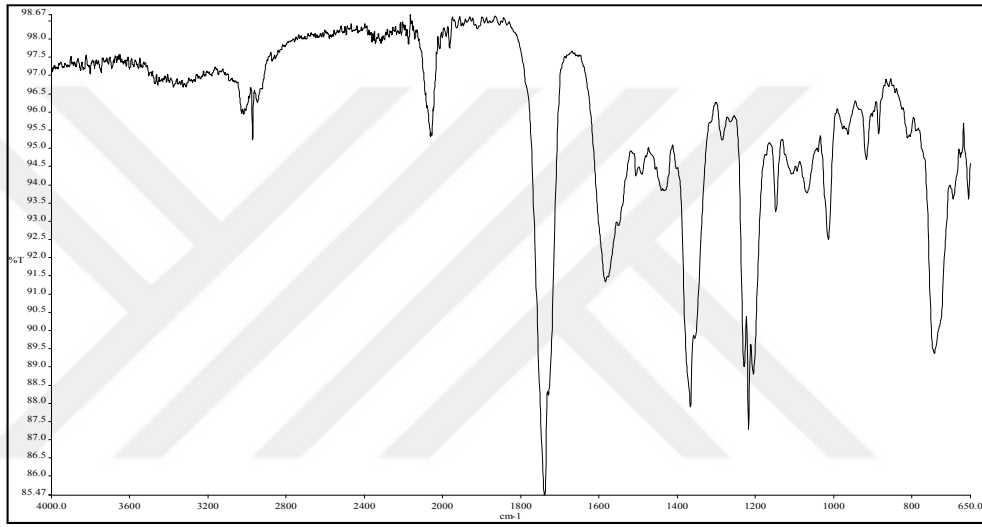
Şekil 3.12. Na[Ni(L¹)₂(N₃)(H₂O)] kompleksinin FTIR spektrumu

Na[Cu(L¹)₂(N₃)]: HL¹ (4 mmol; 1,04g) 20 mL metanolde 50°C de çözüldü. Üzerine 10 mL metanolde çözülen Cu(ClO₄)₂·6H₂O (4 mmol; 1,48g) eklendi. Hazırlanan çözelti 3 saat boyunca 60 °C de karıştırıldı. Daha sonra sodyum azit (NaN₃) (16 mmol; 1,04 g) 2 mL suda çözülerek çözeltinin içine ilave edildi ve 3 saat daha karıştırıldı. Buzdolabında 2 gün bekletme sonucu çöken madde süzüldü. Koyu yeşil renkte olan madde ılık metanol ile kristallendirilerek saflaştırıldı. P₄O₁₀ üzerinde kurutuldu.



Şekil 3.13. Na[Cu(L¹)₂(N₃)] kompleksinin yapısı

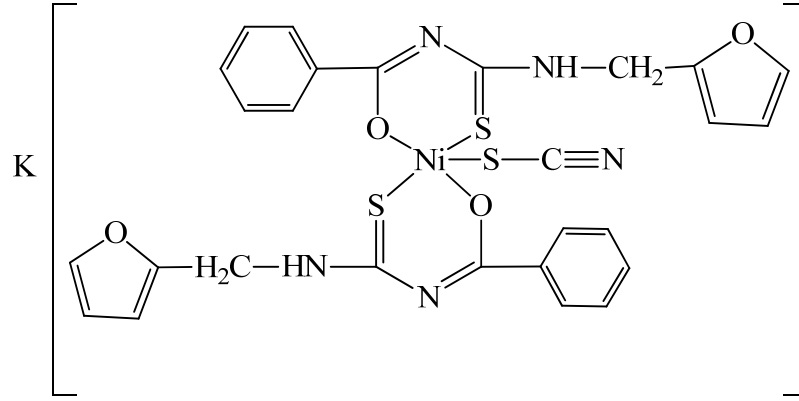
Metal kompleksin rengi koyu yeşili, verim = %52, EN = 251,2 °C; Molekül formülü: $\text{NaC}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_7\text{S}_2\text{Cu}$; MA = 647,14 g/mol; Elementel analiz sonuçları (%), teorik: C, 48,25; H, 3,42; N, 15,15; S, 9,91, Cu, 9,82; Deneysel: C, 48,46; H, 2,98; N, 15,91; S, 10,28, Cu, 8,67. $B.M_{(\mu_{\text{eff}})} = 1,73$; Molar İletkenlik ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) = 30,8; FTIR (cm^{-1}) (Şekil 3.8) N-H 3247o; Ar (C-H) 3040z; alifatik C-H 2970ş; $\text{N}\equiv\text{N}$ 2105ş; C=O 1738ş; C=N 1595o; C-C 1365o; C-O 1212o; C-N 1013o.



Şekil 3.14. $\text{Na}[\text{Cu}(\text{L}^1)_2(\text{N}_3)]$ kompleksinin FTIR spektrumu

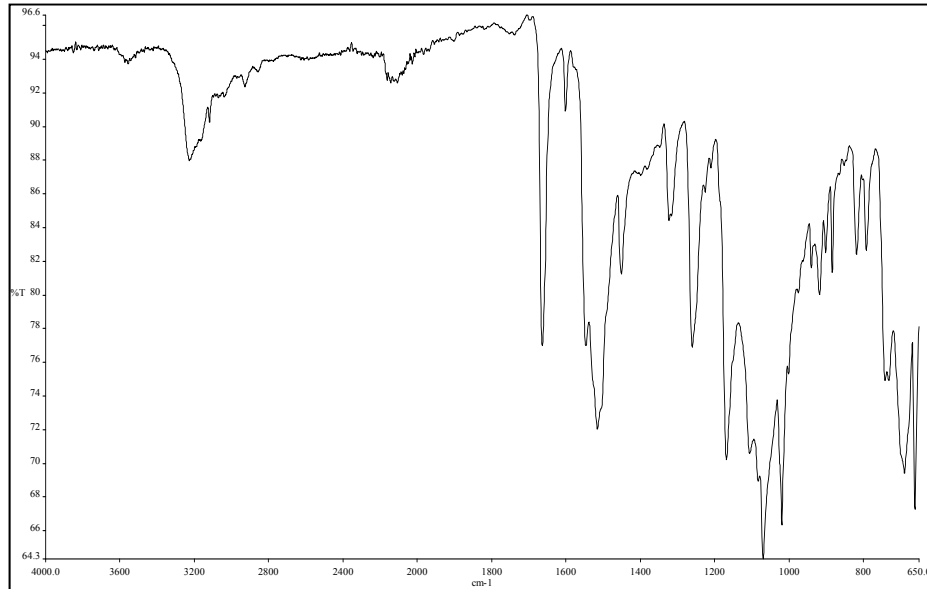
3.2.2.2. N-Furfuril-N'-benzoiltiyöüre tiyosiyonanat komplekslerinin sentezleri

$\text{K}[\text{Ni}(\text{L}^1)_2(\text{SCN})]$: HL^1 (4 mmol; 1,04g) 20 mL metanolde 50°C de çözüldü. Üzerine 10 mL metanolde çözülen $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4 mmol; 1,46g) eklendi. Hazırlanan çözelti 3 saat boyunca 60 °C de karıştırıldı. Daha sonra potasyum tiyosiyonat (KSCN) (16 mmol; 1,55 g) 2 mL suda çözülerek çözeltinin içine ilave edildi ve 3 saat daha karıştırıldı. Buzdolabında 2 gün bekletme sonucu çöken madde süzüldü. Açık kahverengi olan madde ılık metanol ile kristallendirilerek saflaştırıldı. P_4O_{10} üzerinde kurutuldu.



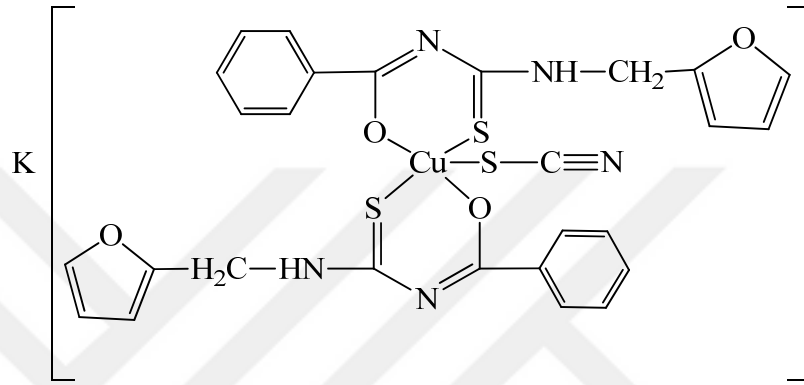
Şekil 3.15. $K[Ni(L^1)_2(SCN)]$ kompleksinin yapısı

Metal kompleksin rengi açık kahverengi, verim = %53; EN = 122,3 °C; Molekül formülü = $KC_{27}H_{22}O_4N_5S_3Ni$; MA = 674,4607 g/mol; Elementel analiz sonuçları (%), teorik: C, 48,08; H, 3,28; N, 10,38; S, 14,26, Ni, 8,70. Deneysel: C, 47,91; H, 3,48; N, 10,75; S, 14,36, Ni, 8,47. $B.M_{(\mu_{eff})} = 2,32$; Molar İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$) = 52; FTIR (cm^{-1}) (Şekil 3.10) N-H 3271ş; Ar (C-H) 3025o; alifatik (C-H) 2805o; $C\equiv N$ 2109o; Ar (C=C) 1600ş; C=N 1504o; C=S 1316o; C-S 1259ş; C-N 1116z; C-C 1105o; C-O 1212o.



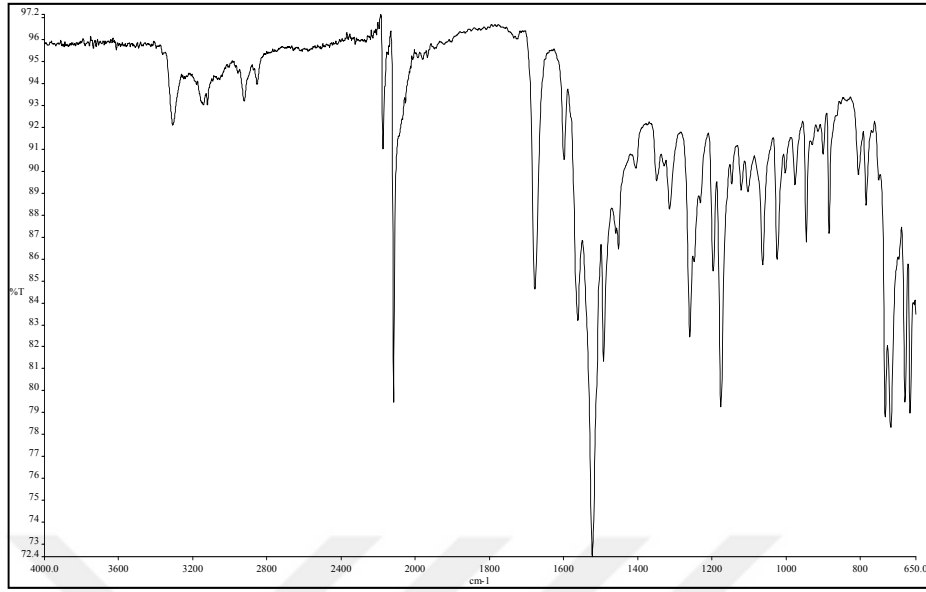
Şekil 3.16. $K[Ni(L^1)_2(SCN)]$ kompleksinin FTIR spektrumu

K[Cu(L¹)₂(SCN)]: HL¹ (4 mmol; 1,04g) 20 mL metanolde 50°C de çözüldü. Üzerine 10 mL metanolde çözülen Cu(ClO₄)₂·6H₂O (4 mmol; 1,48g) eklendi. Hazırlanan çözelti 3 saat boyunca 60 °C de karıştırıldı. Daha sonra potasyum tiyosiyonat (KSCN) (16 mmol; 1,55 g) 2 mL suda çözümlenerek çözeltinin içine ilave edildi ve 3 saat daha karıştırıldı. Buzdolabında 2 gün bekletme sonucu çöken madde süzüldü. Açık kahverengi olan madde ılık metanol ile kristallendirilerek saflaştırıldı. P₄O₁₀ üzerinde kurutuldu.



Şekil 3.17. K[Cu(L¹)₂(SCN)] kompleksinin yapısı

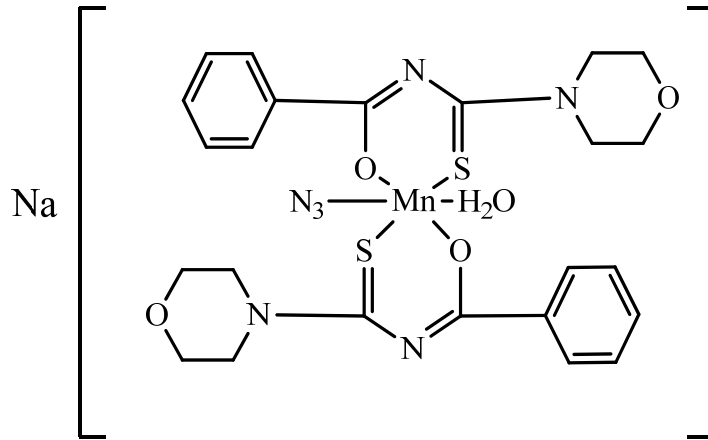
Metal kompleksin rengi açık kahverengi, verim = %43; EN = 156,1 °C; Molekül formülü = KC₂₇H₂₂O₄N₅S₃Cu; MA = 679,31 g/mol; Elementel analiz sonuçları (%), teorik: C, 47,74; H, 3,26; N, 10,31; S, 14,16, Cu, 9,35. Deneysel: C, 48,10; H, 3,59; N, 10,47; S, 13,95, Cu, 9,15. B.M_(eff) = 1,36; Molar İletkenlik (Ω⁻¹cm²mol⁻¹) = 42,7; FTIR (cm⁻¹) (Şekil 3.11) N-H 3307ş; Ar (C-H) 3088ş; alifatik (C-H) 2173o; C≡N 2116o; C=N 1677o; Ar (C=C) 1491o; C=S 1316o; C-O 1258z; C-Cl196o; C-N 1175; C-S 1062o.



Şekil 3.18. $K[Cu(L^1)_2(SCN)]$ kompleksinin FTIR spektrumu

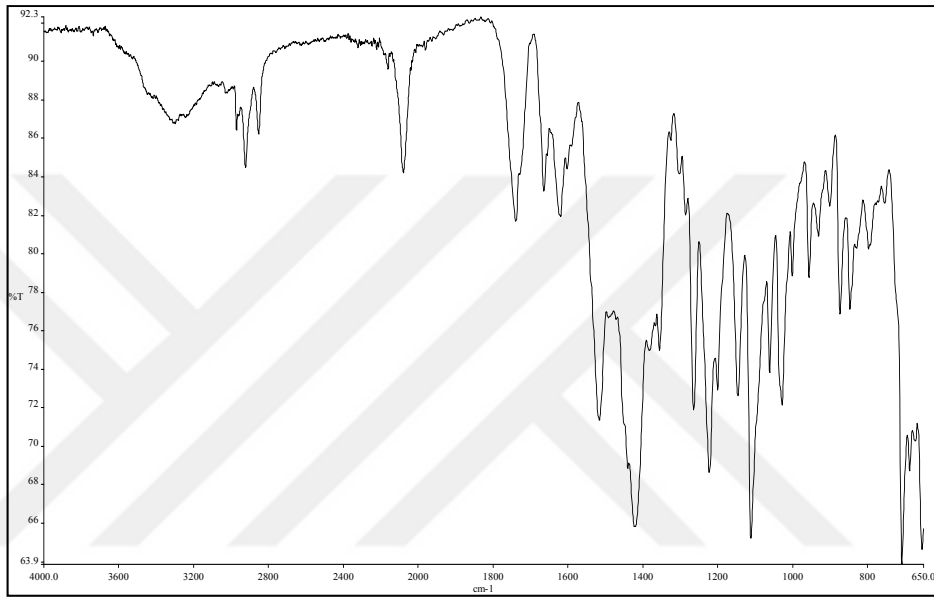
3.2.2.3. N-Morfolin-N²-benzoiltiyöre azit komplekslerinin sentezleri

$Na[Mn(L^2)_2(N_3)(H_2O)]$: HL^2 (4 mmol; 1,00g) 20 mL metanolde $50^\circ C$ de çözüldü. Üzerine 10 mL metanolde çözülen $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (4 mmol; 1,48g) eklendi. Hazırlanan çözelti 3 saat boyunca $60^\circ C$ de karıştırıldı. Daha sonra sodyum azit (NaN_3) (16 mmol; 1,04 g) 2 mL suda çözülerek çözeltinin içine ilave edildi ve 3 saat daha karıştırıldı. Buzdolabında 2 gün bekletme sonucu çöken madde süzüldü. Rengi koyu petrol yeşili olan madde ılık metanol ile kristallendirilerek saflaştırıldı. P_4O_{10} üzerinde kurutuldu.



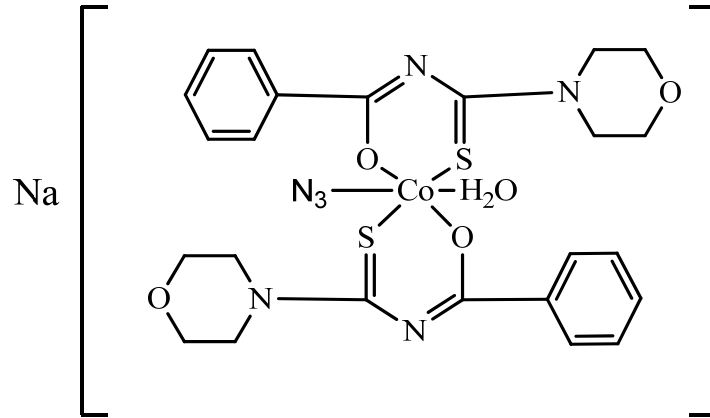
Şekil 3.19. $Na[Mn(L^2)_2(N_3)(H_2O)]$ kompleksinin yapısı

Metal kompleksin rengi koyu petrol yeşili, verim = %43, EN = 152,3°C; Molekül formülü: $\text{NaC}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{N}_7\text{S}_2\text{Mn}$; MA= 636,54g/mol; Elementel analiz sonuçları (%): C,45,24; H, 3,14; N, 15,39; S, 10,05, Mn, 9,65. Deneysel: C, 45,42; H, 3,48; N, 15,21; S, 10,09, Mn, 9,82. $B.M_{(\mu_{\text{eff}})} = 5,37$; Molar iletkenlik ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) = 45,5; FTIR (cm^{-1}) (Şekil 3.13) O-H 3395ş; Ar (C-H) 3036o; alifatik (C-H) 2923o; $\text{N}\equiv\text{N}$ 2097; C=O 1664o; C=N 1602; Ar (C=C) 1424; C=S 1325o; C-O 1269; C-N 1264; C-C 1111ş



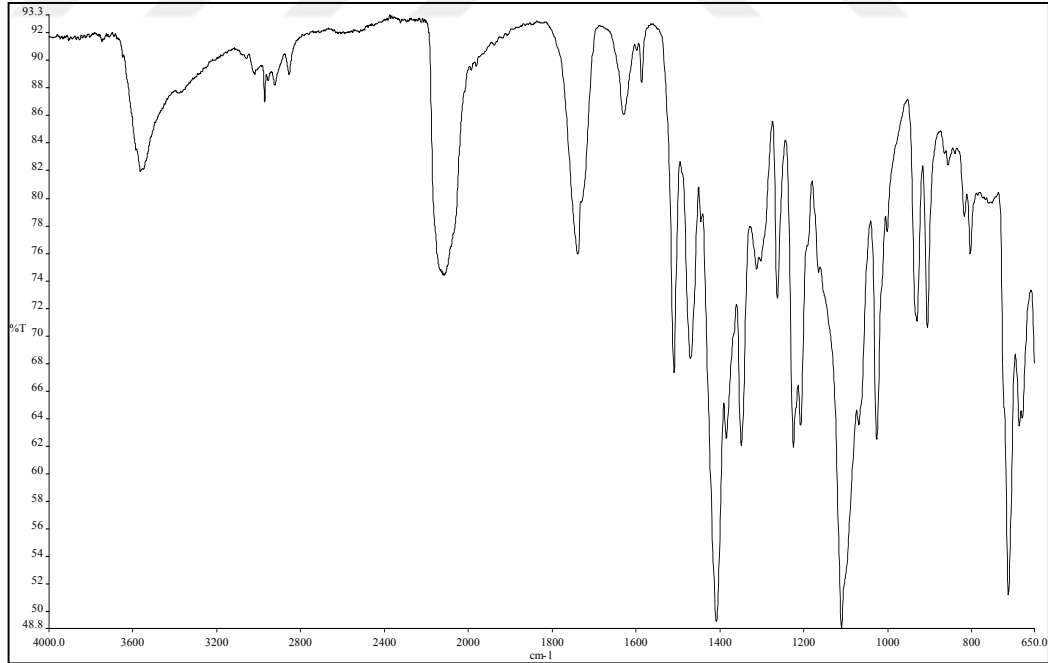
Şekil 3.20. $\text{Na}[\text{Mn}(\text{L}^2)_2(\text{N}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin FTIR spektrumu

$\text{Na}[\text{Co}(\text{L}^2)_2(\text{N}_3)(\text{H}_2\text{O})]$: HL^2 (4 mmol; 1,00g) 20 mL metanolde 50°C de çözüldü. Üzerine 10 mL metanolde çözülen $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4 mmol; 1,46g) eklendi. Hazırlanan çözelti 3 saat boyunca 60 °C de karıştırıldı. Daha sonra sodyum azit (NaN_3) (16 mmol; 1,04 g) 2 mL suda çözülerek çözeltinin içine ilave edildi ve 3 saat daha karıştırıldı. Buzdolabında 2 gün bekletme sonucu çöken madde süzülde. Koyu yeşil renkte olan madde ılık metanol ile kristallendirilerek saflaştırıldı. P_4O_{10} üzerinde kurutuldu.



Şekil 3.21. Na[Co(L²)₂(N₃)(H₂O)] kompleksinin yapısı

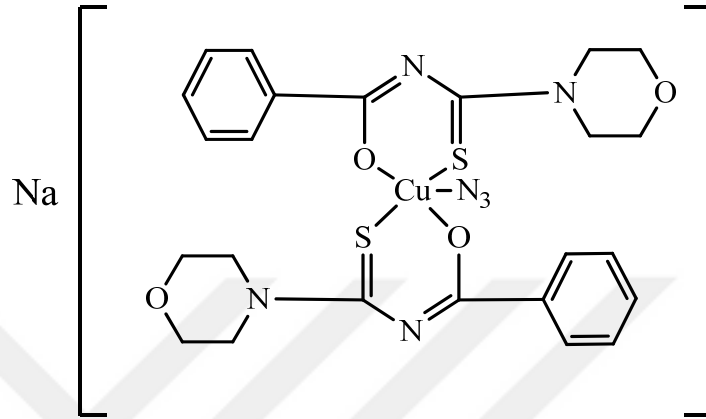
Metal kompleksin rengi açık kahverengi, verim = %41; EN = 210,5 °C; Molekül formülü = NaC₂₄H₂₈O₅N₇S₂Co; MA = 640,54 g/mol, Elementel analiz sonuçları (%), teorik: C, 45,00; H, 4,40; N, 15,31; S, 10,01, Co, 9,20. Deneysel: C, 45,39; H, 4,36; N, 15,19; S, 9,85, Co, 9,37. B.M_(µeff) = 1,34; Molar İletkenlik (Ω⁻¹cm²mol⁻¹) = 39,9; FTIR (cm⁻¹) (Şekil 3.15) O-H 3553ş; Ar (C-H) 3026o; alifatik (C-H) 2870z; N≡N 2099o; C=N 1670ş; Ar (C=C) 1550ş; C=S 1312o; C-O 1224o; C-N 1221o; C-C 1109ş.



Şekil 3.22. Na[Co(L²)₂(N₃)(H₂O)] kompleksinin FTIR spektrumu

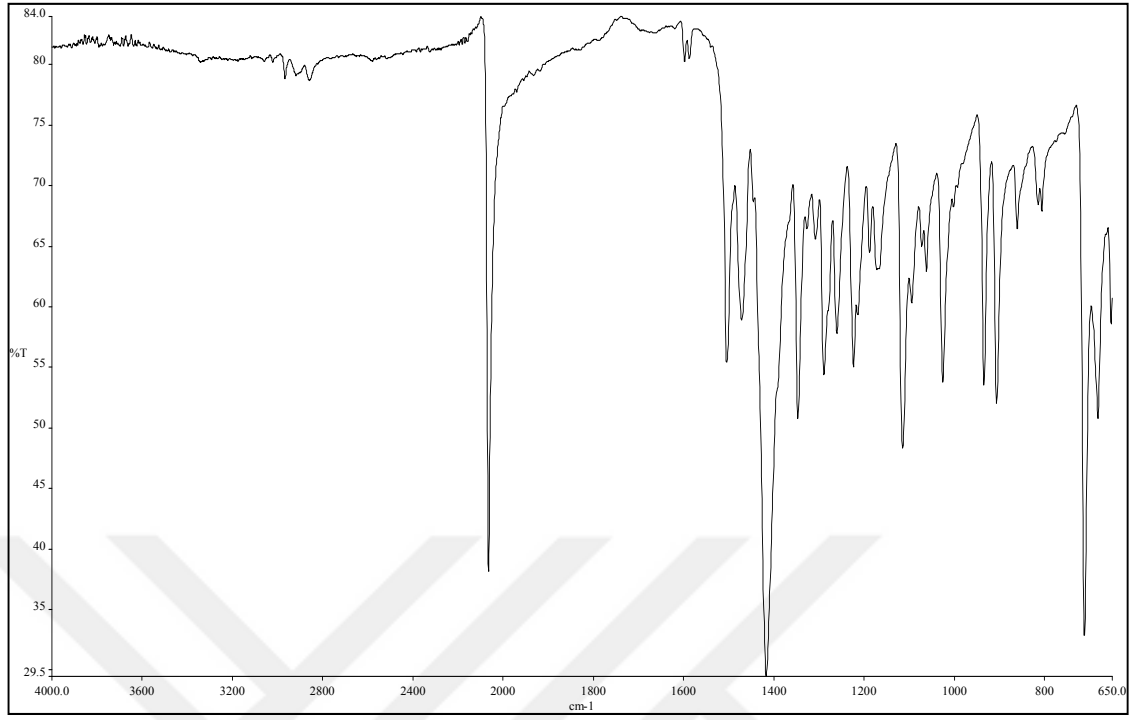
Na[Cu(L²)₂(N₃)]: HL² (4 mmol; 1,00g) 20 mL metanolde 50°C de çözüldü. Üzerine 10 mL metanolde çözülen Cu(ClO₄)₂.6H₂O (4 mmol; 1,48g) eklendi. Hazırlanan çözelti 3

saat boyunca 60 °C de karıştırıldı. Daha sonra sodyum azit (NaN_3) (16 mmol; 1,04 g) 2 mL suda çözülerek çözeltinin içine ilave edildi ve 3 saat daha karıştırıldı. Buzdolabında 2 gün bekletme sonucu çöken madde süzüldü. Siyah rengi olan maddemiz ılık metanol ile kristallendirilerek saflaştırıldı. P_4O_{10} üzerinde kurutuldu.



Şekil 3.23. $\text{Na}[\text{Cu}(\text{L}^2)_2(\text{N}_3)]$ kompleksinin yapısı

Metal kompleksin rengi siyah, verim = %39; EN = 204,5 °C; Molekül formülü: $\text{NaC}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_7\text{S}_2\text{Cu}$; MA = 627,1483 g/mol; Elementel analiz sonuçları (%), teorik: C, 45,96; H, 3,41; N, 15,63; S, 10,23, Cu, 10,13. Deneysel: C, 45,71; H, 3,49; N, 16,11; S, 10,52, Cu, 10,04. $B.M_{(\mu\text{eff})} = 1,61$; Molar iletkenlik ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) = 29,2; FTIR (cm^{-1}) (Şekil 3.17) Ar C-H 3045z; alifatik C-H 2857ş; $\text{N}\equiv\text{N}$ 2150o; C=N 1504o; Ar(C=C) 1416o; C=S 1307o; C-N 1171o; C-C 1094ş.



Şekil 3.24. Na[Cu(L²)₂(N₃)] kompleksinin FTIR spektrumu

BÖLÜM 4

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada başlangıç maddesi olarak kullanılan amonyum tiosiyanat ve benzoil klorür reaksiyona girerek benziltiosiyonat elde edildi. N-Furfuril-N'-benzoiltiyöüre ve N-morfolin-N'-benzoiltiyöüre ligandları sırasıyla benzoil izotiosiyanatın furfurilamin ve morfolin ile reaksiyona sokulmasıyla sentezlendi. Bu ligandlar ile beraber tiosiyonat ve, azid kullanılarak karışık ligandlı Mn(II), Co(II), Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri sentezlendi.

Metal komplekslerinin, element analiz cihazı ile C, N, S ve H tayini, ICP-MS ile metal tayini yapılarak önerilen yapıların teorik değerleriyle, bulunan deneysel sonuçların uyum içinde olduğu tespit edildi. FTIR spektroskopisi, manyetik susseptibilite ve iletkenlik ölçümleri bileşiklerin yapı aydınlatmasına yardımcı oldu. Sentezlenen komplekslerin TG/DTA analizlerinden bileşiklerin yapılarında koordine su bulunup bulunmadığı ve termal bozunma basamakları tespit edildi. Ligandların yapı tayininde ^1H ve ^{13}C NMR spektrumlarından da yararlandı.

4.1. FT-IR Spektrumları

Benzoiltiyöüre ligandlarının ve bunların azid/tiosiyonat içeren Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Mn(II) karışık ligandlı komplekslerinin FTIR spektrumları alındı , bileşiklerin spektrumları ve önemli titreşim değerleri Bölüm 3.2' de verildi. Ligandların ve metal komplekslerinin titreşim değerleri literatürde bulunan benzer bileşiklerin değerleri ile karşılaştırılarak hedeflenen bileşiklerde olması gereken bağlara karşılık gelen titreşimler gözlemlendi. HL^1 , HL^2 ligandlarının $\nu(\text{N-H})$ gerilme frekanslarının 3224 cm^{-1} ve 3200 cm^{-1} de ortaya çıktığı tespit edildi. Komplekslerin FTIR spektrumları incelendiğinde ise ligandlarda gözlenen keskin $\nu(\text{N-H})$ gerilme bantlarının neredeyse kaybolduğu gözlemlendi. Çünkü kompleks oluşum reaksiyonlarında ligandın metal ile koordinasyonu sırasında tiyöüre azot atomuna bağlı hidrojen atomu yapıdan ayrılmakta, amin grubundaki N-H ların yaptığı molekül içi hidrojen bağı da kompleks oluşumu sırasında bozulmaktadır [53]. Fakat furfuril amin türevi ligand da furfuril amindeki N-H grubundan dolayı $3226\text{--}3307\text{ cm}^{-1}$ aralığında NH bandları gözlenmiştir.

Ligandların FTIR spektrumunda O-H pikleri gözlenmemesine rağmen bazı komplekslerde 3395-3583 cm^{-1} aralığında gözlenen titreşimler kompleks yapılarında bulunan koordine su moleküllerinden kaynaklanmaktadır [63]. Kompleks bileşiklerin yapısında koordinasyon suyu bulunduğu termal analiz verileri ile de doğrulanmıştır.

HL¹, HL² ligandlarında 1664 cm^{-1} ve 1667 cm^{-1} de ortaya çıkan şiddetli piklerin $\nu(\text{C}=\text{O})$ gerilme frekanslarına ait olduğu gözlenmiştir. Karbonil gerilme titreşimlerinin beklenenden daha düşük frekanslarda gözlenmesi, karbonil grubunun N-H ile molekül içi hidrojen bağı yapması ve fenil halkası ile rezonans oluşturması şeklinde yorumlanabilir [64-66].

Komplekslerin FTIR spektrumlarındaki $\nu(\text{C}=\text{O})$ gerilme bantları ise ya tamamen kaybolmakta ya da daha düşük frekanslarda ve düşük şiddette ortaya çıkmaktadır. Bu durum karbon oksijen bağının metal ile koordinasyonu sırasında bağ derecesinin düşmesi ve tek bağ ile çift bağ arasında bir bağ oluşumu ile zayıflayarak daha düşük frekanslara kayması şeklinde açıklanabilir [34,36,67].

Komplekslerin FTIR spektrumlarının incelenmesi sonucu ligandlarda bulunan $\nu\text{N-H}$ gerilme pikinin kayıp olması ve oluşan delokalizasyon sebebi ile tek bağdan daha kuvvetli hale gelen karbon-azot bağı gerilme bandı kompleks bileşiklerinde 1504-1677 cm^{-1} bölgesinde komplekslerin IR spektrumlarında $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilme bandları oluşmasıyla kendini göstermiştir [50].

$\nu(\text{C}=\text{S})$ gerilme titreşimlerinin 1166–1325 cm^{-1} aralığında gözlenmesi daha önceki tiyoüre türevleri ile uyum içindedir [64-66]. Bu frekansların $\nu(\text{C}=\text{S})$ yüksek frekanslarda gözlenmesi çift bağ karakterinin daha fazla olması ve kükürt atomunun nükleofilik karakterinin daha düşük olduğunu göstermektedir [65].

Metal komplekslerinde 2097-2150 aralığında çıkan titreşimler azid grubunun 2109-2116 aralığında ortaya çıkan titreşimler ise tiyosiyonat grubunun yapıya bağlandığını göstermektedir [61].

4.2. ¹H-NMR Spektrumları

Ligandların ¹H-NMR spektrumu d-aseton da alındı.

HL¹ ligandının ¹H-NMR spektrumu (Şekil 3.3.) incelendiğinde; 11,18 ppm'de singlet olarak ortaya çıkan pik tiyokarbonil grubu ile karbonil grubu arasında kalan -NH bağına aittir. 10,17 ppm'de tek protona karşılık gelen sinyal ise tiyokarbonil grubuna bağlı -NH bağına ait pik olarak gözlemlenmektedir. İki elektronegatif bağı arasında kalan proton, yüksek alana doğru daha fazla kimyasal kayma değeri göstermiştir. 7,98-7,52 ppm aralığında multiplet olarak ortaya çıkan sinyaller ise benzen ve furfural halkalı yapısındaki protonlara ait olduğu belirlenmiştir.

HL² ligandının ¹H-NMR spektrumu (Şekil 3.7) incelendiğinde 8,98 ppm (1H) aralığında N-H protonuna ait singlet bir pik gözlenmektedir. Morfolin halkasına ait pikler 3,62-4,19 ppm (8H) aralığında multiplet olarak ortaya çıkmıştır. Benzen grubunun aromatik C-H protonlarına ait multiplet pikler ise 7,43 -7,84 ppm (5H) aralığında gözlemlenmiştir.

4.3. ¹³C-NMR Spektrumları

Liganların ¹³C-NMR spektrumu d-aseton çözücüsü kullanılarak alınmıştır.

HL¹ ligandının ¹³C-NMR spektrumu (Şekil 3.4) incelendiğinde tiyokarbonil karbonuna ait pik ise 207,3 ppm'de, karbonil karbonuna ait pik 182,4 ppm'de gözlemlenmiştir. Oksijen ve kükürt atomlarının elektronegatifliklerinin yüksek olması sebebi ile bunlara bağlı karbon atomları yüksek kimyasal kayma değerleri göstermişlerdir. Benzen ve furan halkası karbon atomlarına ait sinyaller 110,0-169,4 ppm'de görülmektedir. 43,6 ppm'de ortaya çıkan sinyaller ise furfural grubu metilen karbonlarına aittir.

HL² ligandının ¹³C-NMR spektrumu (Şekil 3.8.) incelendiğinde tiyokarbonil karbonuna ait pik ise 179,28 ppm'de, karbonil karbonuna ait pik 163,55 ppm'de gözlemlenmiştir. Benzen halkasındaki aromatik karbon atomlarına ait pikler 128,01-133,10 ppm aralığında görülmüştür. Morfolin halkasındaki karbon atomlarına ait pikler ise 51,39-66,17 ppm aralığında ortaya çıkmıştır.

4.4. Manyetik Susseptibilite Ölçümleri

Sentezlenen komplekslerin ortam sıcaklığında manyetik suseptibilite ölçümleri yapılmış ve tüm komplekslerin paramanyetik olduğu tespit edilmiştir.

Co(II) komplekslerinin manyetik susseptibilite değerleri 1,34 ve 3,56 B.M. olarak hesaplanmıştır. Bu değerler düşük spin d^7 oktahedral (1,73 B.M.) ve yüksek spin d^7 oktahedral (3,87 B.M.) Co(II) komplekslerinin teorik değerlerine uymaktadır. Ni(II) komplekslerinin manyetik susseptibilite değerleri 2,32 ve 2,43 B.M. olarak tespit edilmiştir. Bulunan bu değerler yüksek spin oktahedral Ni(II) kompleksleri için hesaplanan 2,83 BM değerine uymaktadır. Cu(II) komplekslerinin manyetik susseptibilite değerleri ise 1,36-1,73 B.M. arasında değişmektedir, bu değerlerde oktahedral bakır(II) kompleksleri için hesaplanan ve tek çiftleşmemiş elektronun teorik manyetik susseptibilite değerine karşılık gelen 1,73 BM değerine uymaktadır. Mn(II) komplekslerinin 5,37 BM olarak bulunan deneysel değeri, teorik olarak beş tek elektrona karşılık gelen 5,93 BM değerleri değerine uymaktadır. Komplekslerin ölçülen manyetik susseptibilite değerlerinin beklenen değerlere yakın çıktığı gözlenmiştir [72].

4.5. İletkenlik Ölçümleri

Sentezlenen komplekslerin çözücü olarak DMF kullanılarak $1 \times 10^{-3} M$ 'lık çözeltileri hazırlanmış ve ortam sıcaklığında molar iletkenlikleri ölçüldü. İletkenlik değerlerinin 25-45 $\Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$ arasında değiştiği tespit edildiği için komplekslerin (1:1) elektrolit olduğu sonucuna varıldı [71].

4.6. Termal Analiz (TG/DTA) Ölçümleri

Sentezlenen tüm karışık ligandlı benzoiltiyüüre-azid/SCN komplekslerinin TG/DTA termal diyagramları ortam sıcaklığı ile 1000°C arasında ve azot atmosferi altında gerçekleştirilen analizler sonucu elde edildi.

Metal komplekslerinin TG eğrileri incelendiğinde (Tablo 4.1) genelde 1000°C'ye kadar gerçekleşen bozunma iki veya üç basamakta meydana gelmekte, son kalıntı olarak da çoğunlukla metal oksit ya da metal sülfürler kalmaktadır.

Tablo 4.1. Komplekslerin termal analiz (TG/DTA) sonuçları

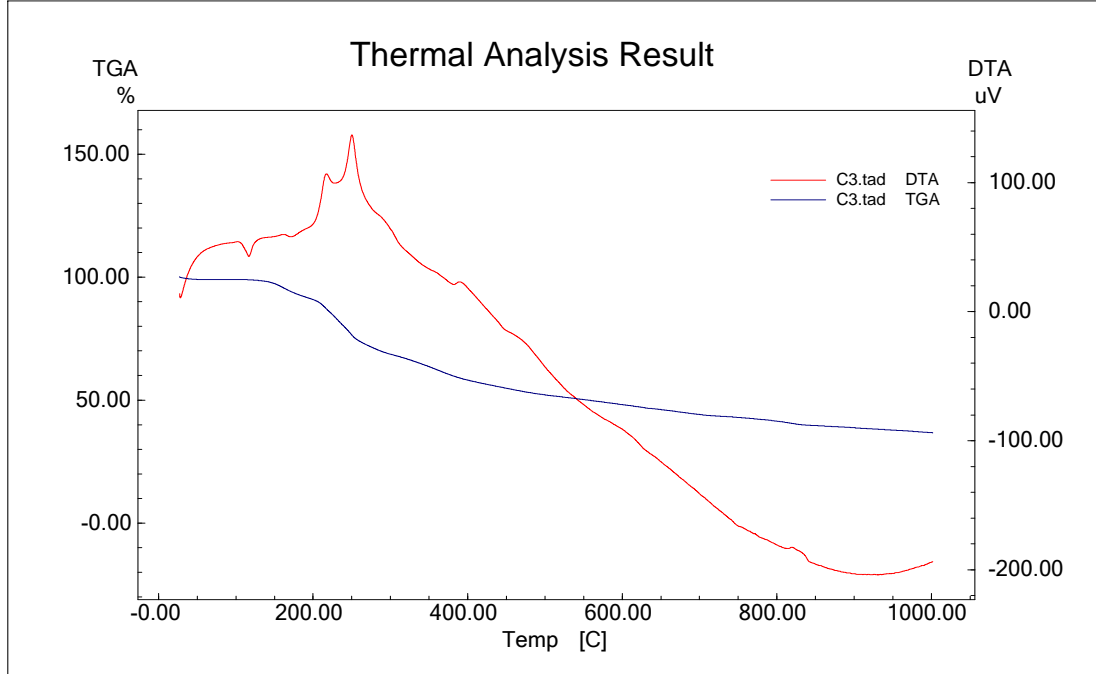
Kompleks	TG aralığı (°C)	DTA max (°C)	Teorik (Deneysel, %)		Değişim	Metalik kalıntı, Teorik (Deneysel, %)
			Kütle kaybı	Toplam kütle kaybı		
Na[Co(L ¹) ₂ (N ₃)(H ₂ O)]	25-117	256	2,7 (2,7)		H ₂ O molekülünün yapıdan ayrılması	
	117-198		6,5 (7,1)		N ₃ molekülünün yapıdan ayrılması	
	198-375		24,0 (23,7)		2 benzen halkasının yapıdan ayrılması	
	375-1000					Bozunma devam ediyor
Na[Ni(L ¹) ₂ (N ₃)(H ₂ O)]	25-124	204	2,7 (2,6)	91,8 (91,2)	H ₂ O molekülünün yapıdan ayrılması	
	124-186		7,0 (8,2)		N ₃ molekülünün yapıdan ayrılması	
	186-333		50,9 (52,4)		2 benzen ve 2 furfural halkasının yapıdan ayrılması	
	333-1000		31,1 (27,9)		Diğer grupların yapıdan ayrılması	NiO 8,2 (8,8)

Na[Cu(L ¹) ₂ (N ₃)]	25-207	145	6,5 (7,8)		N ₃ molekülünün yapıdan ayrılması	
	207-400		23,5 (24,1)		2 benzen halkasının yapıdan ayrılması	
	400-1000					Bozunma devam ediyor
K[Ni(L ¹) ₂ (SCN)]	25- 201	188	8,6 (10,4)	82,9 (85,5)	SCN molekülünün yapıdan ayrılması	
	201-254		23,9 (25,3)		2 benzen halkasının yapıdan ayrılması	
	254-545	387	28,4 (27,6)		2 furfural halkasının yapıdan ayrılması	
	545-1000		22,0 (22,2)		Diğer grupların yapıdan ayrılması	NiO 17,1 (14,5)
K[Cu(L ¹) ₂ (SCN)]	25-258	414	29,7 (32,5)	86,7 (87,3)	SCN molekülü ve 2 benzen halkasının yapıdan ayrılması	
	258-1000		57,0 (54,8)		Diğer grupların yapıdan ayrılması	CuO 13,3 (12,7)
Na[Mn(L ²) ₂ (N ₃)(H ₂ O)]	25-113	141	2,4(2,3)	90,5 (89,6)	H ₂ O molekülünün yapıdan ayrılması	

	113-166		6,7 (7,5)		N ₃ molekülünün yapıdan ayrılması		
	166-1000		81,4 (79,8)		Diğer grupların yapıdan ayrılması		Mn 9,5 (10,4)
Na[Co(L ²) ₂ (N ₃)(H ₂ O)]	25-118	250	2,8 (2,6)	79,9 (76,6)	H ₂ O molekülünün yapıdan ayrılması		
	118-275		29,6 (30,2)		N ₃ molekülü ve 2 benzen halkasının yapıdan ayrılması		CoS 20,8 (23,4)
	275-1000		47,5 (43,8)		Diğer grupların yapıdan ayrılması		
Na[Cu(L ²) ₂ (N ₃)]	25-188	201	29,6 (32,7)	78,4 (77,6)	N ₃ molekülü ve 2 benzen halkasının yapıdan ayrılması		
	188-1000		48,8 (44,9)		Diğer grupların yapıdan ayrılması		CuS 21,6 (22,4)

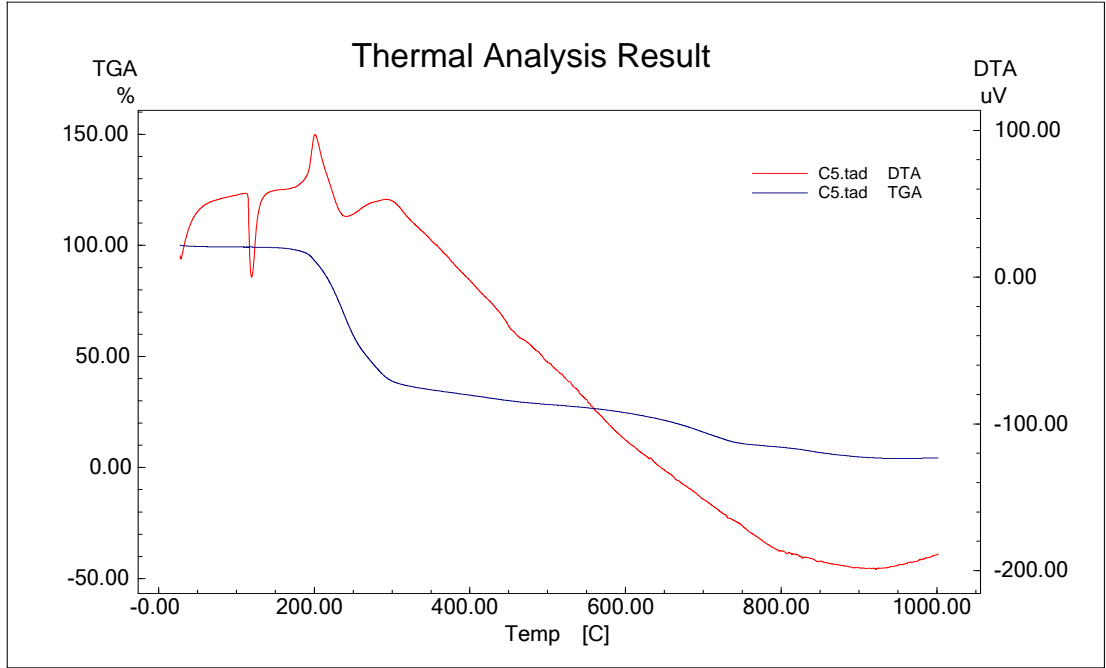
[C₂₆H₂₄O₅N₇S₂CoNa] molekül formülüne sahip Na[Co(L¹)₂(N₃)(H₂O)] bileşiğinin termal gravimetri eğrisinde (Şekil 4.1) ilk kütle kaybı 25-117°C aralığında tahmini % 2,8 ile H₂O molekülünün bileşikten uzaklaşmasına karşılık gelmektedir (teorik kütle kaybı = % 2,7). İkinci basamaktaki 117-198 °C sıcaklık aralığındaki %6,5'lik kütle kaybı N₃ grubunun yapıdan ayrılmasına karşılık gelmektedir (teorik kütle kaybı = % 7,1). Sonraki kütle kaybının ise 198-375°C aralığında % 24,0'lük kayıp ile iki benzen halkasının ayrılmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir (teorik kütle kaybı = 23,7). Sonraki

aşamada bozunma devam etmektedir ve termal analiz eğrisinden 1000 °C de bozunmanın tamamlanmamış olduğu anlaşılmaktadır.



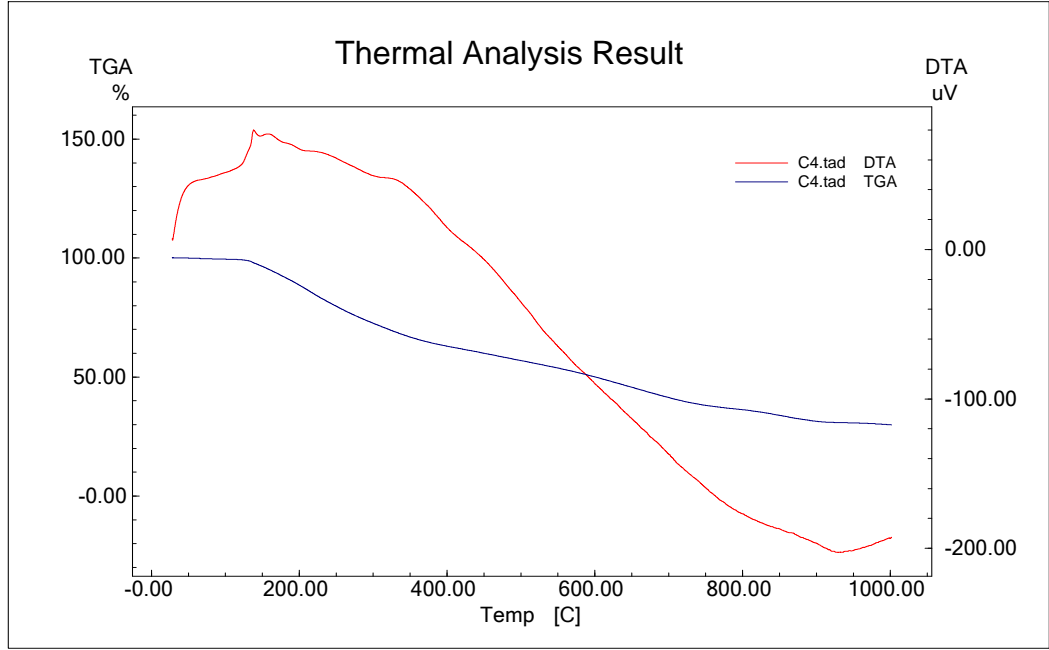
Şekil 4.1. Na[Co(L¹)₂(N₃)(H₂O)] kompleksinin termal analiz eğrisi

[C₂₆H₂₄O₅N₇S₂NiNa] molekül formülüne sahip Na[Ni(L¹)₂(N₃)(H₂O)] bileşiğinin termal gravimetri eğrisinde (Şekil 4.2) ilk kütle kaybı 25-124°C aralığında tahmini % 2,7 ile H₂O molekülünün yapıdan ayrılmasına karşılık gelmektedir (teorik kütle kaybı = % 2,6). İkinci basamakta, 124-186°C aralığında tahmini % 7,0 ile N₃ grubunun bileşikten uzaklaşmasına karşılık gelmektedir (teorik kütle kaybı = % 8,2). İkinci basamakta, kütle kaybının ise 186-333°C aralığında % 50,9'luk kayıp iki benzen ve iki furfural halkasının ayrılmasından kaynaklandığını tahmin edilmektedir. (teorik kütle kaybı= % 52,4). Üçüncü basamakta kütle kaybının ise 333-1000°C aralığında % 31,1'lik kayıp yapıda bulunan diğer organik grupların ayrılmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir (teorik kütle kaybı= % 27,9). Son olarak molekülde % 8,2'lik kütle, NiO kalmıştır (teorik kalan kütle = %8,8).



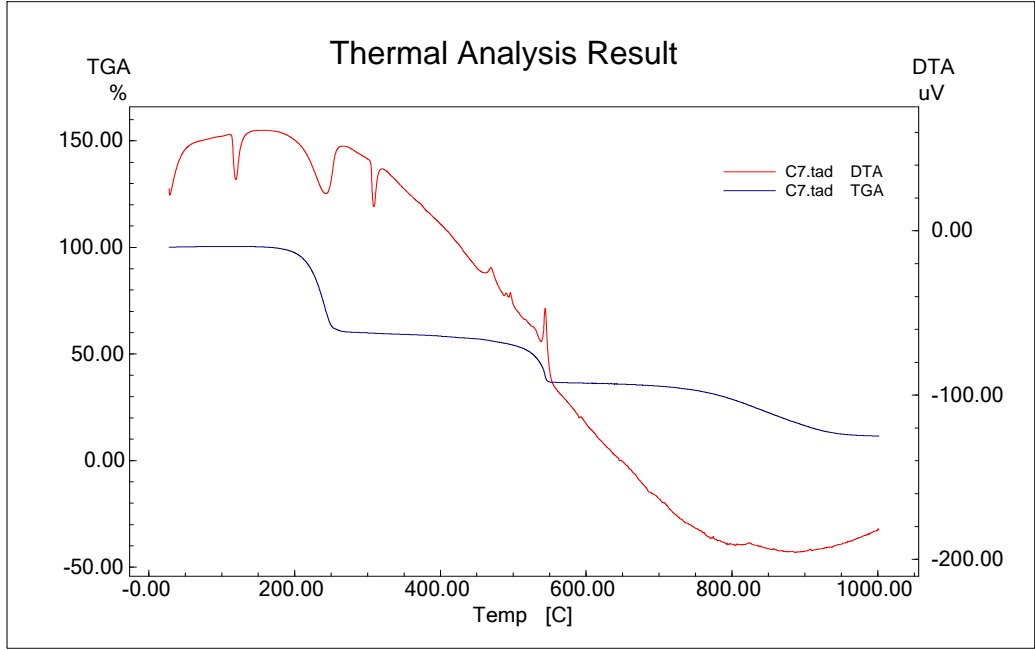
Şekil 4.2. Na[Ni(L¹)₂(N₃)(H₂O)] kompleksinin termal analiz eğrisi

[C₂₆H₂₂O₄N₇S₂CuNa] molekül formülüne sahip Na[Cu(L¹)₂N₃] bileşiğinin termal gravimetri eğrisinde (Şekil 4.3) ilk kütle kaybı 25-207°C aralığında tahmini % 6,5 ile N₃ grubunun bileşikten uzaklaşmasına karşılık gelmektedir (teorik kütle kaybı= % 7,8). Sonraki kütle kaybının ise 207-400°C aralığında 23,5'lik kayıp ile iki benzen halkasının ayrılmasından tahmin edilmektedir (hesaplanan kütle kaybı= % 24,1). Sonraki aşamada bozunma devam etmektedir ve termal analiz eğrisinde 400-1000°C de bozunmanın tamamlanmamış olduğu anlaşılmaktadır.



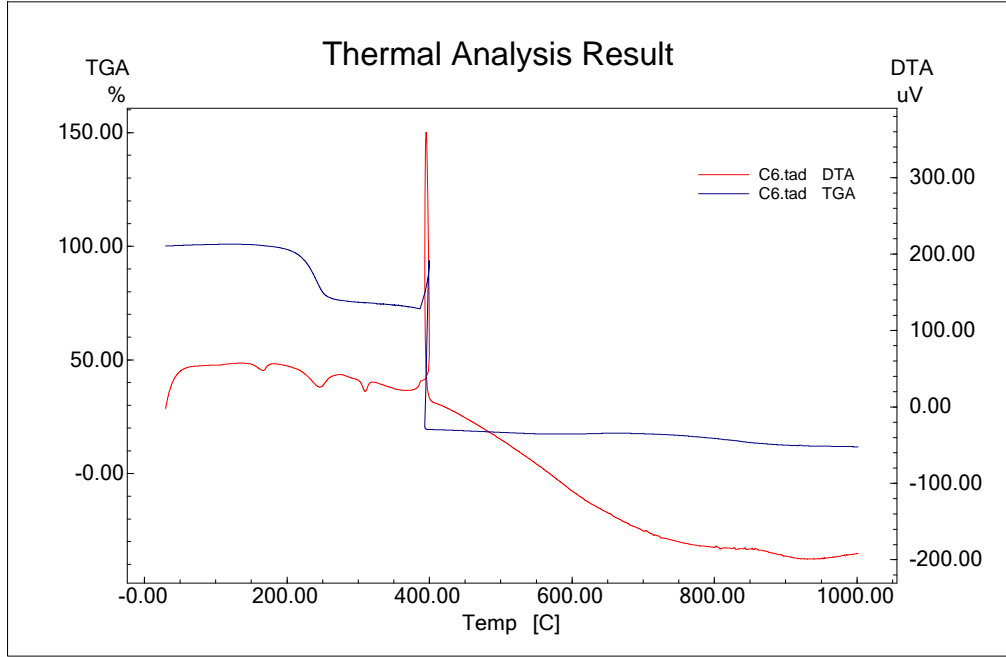
Şekil 4.3. Na[Cu(L¹)₂N₃] kompleksinin termal analiz eğrisi

[C₂₇H₂₂O₄N₅S₃NiNa] molekül formülüne sahip K[Ni(L¹)₂SCN] bileşiğinin termal gravimetri eğrisinde (Şekil 4.4) ilk kütle kaybı 25-201°C aralığında tahmini % 8,6 ile SCN grubunun bileşikten uzaklaşmasına karşılık gelmektedir (teorik kütle kaybı= % 10,4). İkinci basamakta kütle kaybının ise 201-254°C aralığında % 23,9'lük kayıp ile iki benzen halkasının ayrılmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir (teorik kütle kaybı= %25,3). Üçüncü basamakta kütle kaybının ise 245-545°C aralığında %28,4'lük kayıp, iki furfural halkasının yapıdan ayrılmasından kaynaklandığı tahmin etmektedir (teorik kütle kaybı = %27,6). Dördüncü basamaktaki tahmini 22,0'lük kütle değişimi ise organik grupların yapıdan ayrılmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan kütle kaybı % 22,2). Son olarak molekülde kalan tahmini % 17,1'lik kütle NiO olduğu görülmüştür (teorik kalan kütle = %14,5).



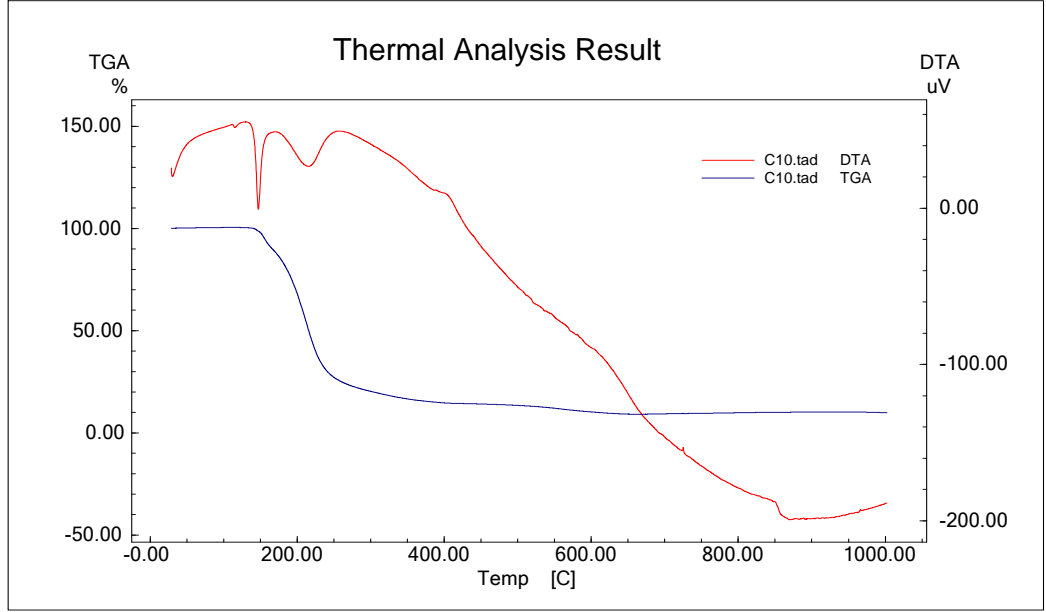
Şekil 4.4. K[Ni(L¹)₂(SCN)] kompleksinin termal analiz eğrisi

[C₂₇H₂₂O₄N₅S₃CuK] molekül formülüne sahip K[Cu(L¹)₂(SCN)] bileşiğinin termal gravimetri eğrisinde (Şekil 4.5) ilk kütle kaybı 25-258°C aralığında tahmini % 29,7 ile SCN grubunun bileşikten uzaklaşmasına karşılık gelmektedir (teorik kütle kaybı= % 32,5). Sonraki kütle kaybının ise 258-1000°C aralığında % 57,0'lık kayıp ile organik ligand moleküllerinin yapıdan ayrılmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan kütle kaybı = %54,8). Son olarak molekülde % 13,3'lük kalıntı olarak CuO kaldığı gözlemlenmiştir (teorik kalan kütle = %12,7).



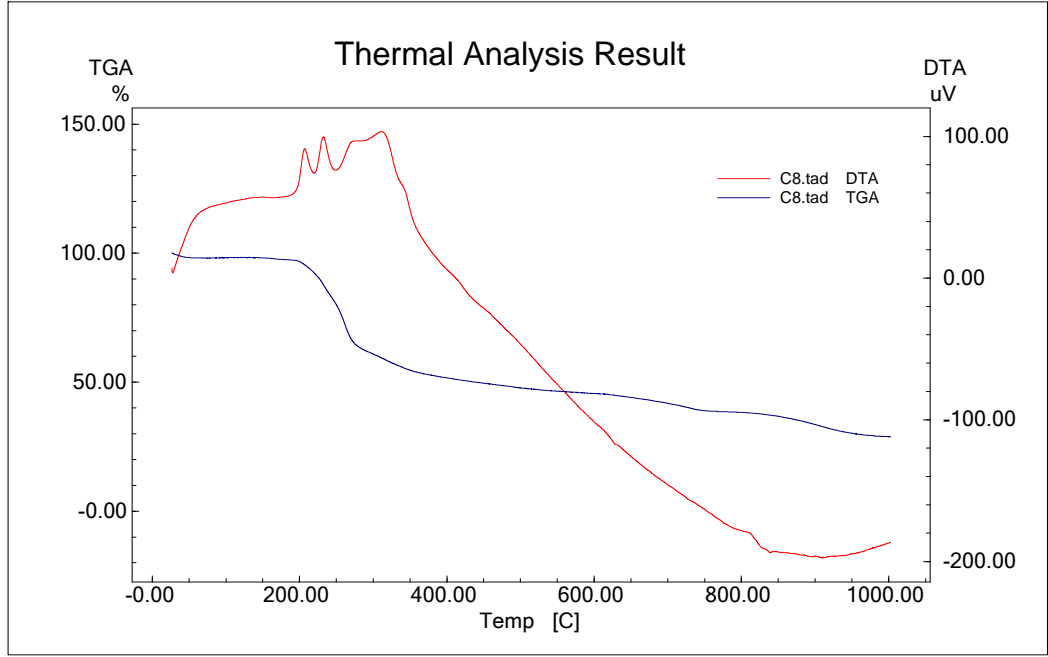
Şekil 4.5. K[Cu(L¹)₂(SCN)] kompleksinin termal analiz eğrisi

[C₂₄H₂₆O₄N₇S₂MnNa] molekül formülüne sahip Na[Mn(L²)₂(N₃)(H₂O)] bileşiğinin termal gravimetri eğrisinde (Şekil 4.6) ilk kütle kaybı 25-113°C aralığında tahmini % 2,4 ile H₂O molekülünün yapıdan ayrılmasına karşılık gelmektedir (teorik kütle kaybı = % 2,3). İkinci basamakta, 113-166°C aralığında tahmini % 6,7 ile N₃ grubunun bileşikten uzaklaşmasına karşılık gelmektedir (teorik kütle kaybı= % 7,5). Sonraki kütle kaybının ise 166-1000°C aralığında % 81,4'lük kayıp ile organik grupların yapıdan ayrılmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir (teorik kütle kaybı = %79,8). Son olarak molekülde % 9,5'lik kalıntı olarak Mn kaldığı gözlemlenmiştir (teorik kalan kütle = %10,4).



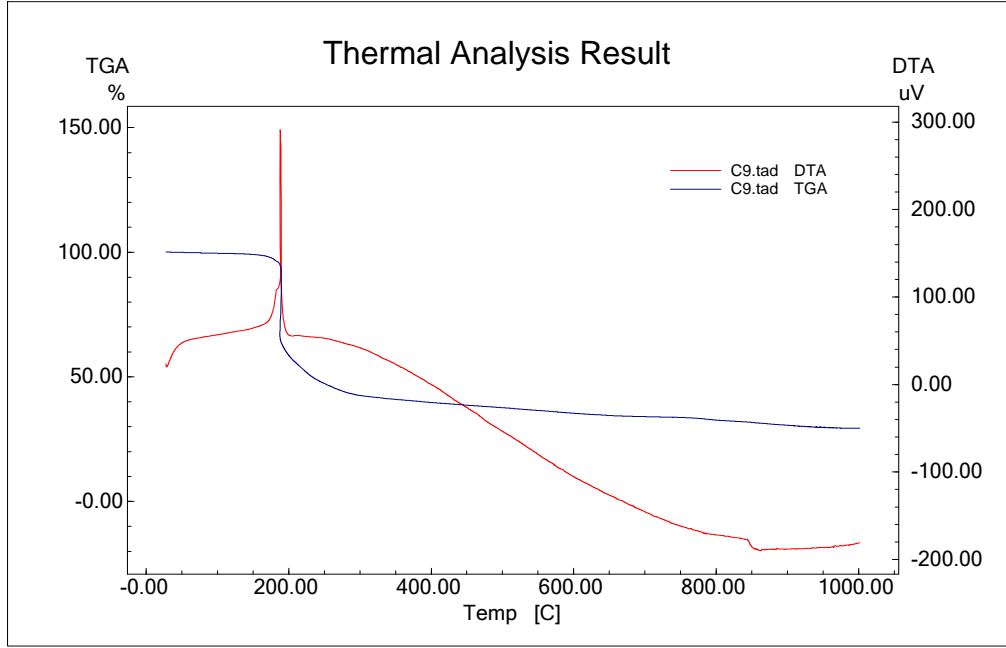
Şekil 4.6. Na[Mn(L²)₂(N₃)(H₂O)] kompleksinin termal analiz eğrisi

[C₂₄H₂₈O₅N₇S₂CoNa] molekül formülüne sahip Na[Co(L²)₂(N₃)(H₂O)] bileşiğinin termal gravimetri eğrisinde (Şekil 4.7) ilk kütle kaybı 25-118°C aralığında tahmini % 2,8 ile H₂O molekülünün yapıdan ayrılmasına karşılık gelmektedir (teorik kütle kaybı = % 2,6). İkinci basamakta, 118-275°C aralığında tahmini % 29,6 ile N₃ grubunun bileşikten uzaklaşmasına karşılık gelmektedir (teorik kütle kaybı= % 30,2). Sonraki kütle kaybının ise 275-1000°C aralığında % 47,5'lik kayıp ile ligand organik gruplarının yapıdan ayrılmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir. (teorik kütle kaybı = %43,8). Son olarak molekülde kalan tahmini % 20,8'lik kütle CoS olduğu görülmüştür (teorik kalan kütle = % 23,4).



Şekil 4.7. Na[Co(L²)₂(N₃)(H₂O)] kompleksinin termal analiz eğrisi

[C₂₄H₂₆O₄N₇S₂CuNa] molekül formülüne sahip Na[Cu(L²)₂(N₃)] bileşiğinin termal gravimetri eğrisinde (Şekil 4.8) ilk kütle kaybı 25-188°C aralığında tahmini % 29,6 ile N₃ grubununve iki benzen halkasının yapıdan uzaklaşmasına karşılık gelmektedir (teorik kütle kaybı= % 32,7). Sonraki kütle kaybının ise 275-1000°C aralığında % 48,8'lik kütle kayıp ise, organik gruplarının yapıdan ayrılmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir (teorik kütle kaybı = %44,9). Son olarak molekülde % 21,6'lık kalıntı olarak CuS kaldığı gözlemlenmiştir (teorik kalan kütle = % 22,4).



Şekil 4.8. Na[Cu(L²)₂(N₃)] kompleksinin termal analiz eğrisi

4.7. Sonuç ve Öneriler

- Bu çalışma da N-furfuril-N'-benzoiltiyöre ve N-morfolin-N'-benzoiltiyöre ligandları literatürlerden faydalanılarak sentezlenmiş, bu iki ligand ve ikincil ligand olarak azid veya tiyosiyonat kullanılarak sekiz yeni karışık ligandlı geçiş metal kompleksi sentezlenmiştir. Bileşiklerin stokiyometrilere ICP-MS ile metal tayini ve elementel analiz ile C, H, N, S tayini yapılarak tespit edilmiştir. Açık yapıları ve geometrilerini belirlemek için FT-IR, manyetik susseptibilite, molar iletkenlik ölçümlerinden faydalanılmıştır.
- Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrumları incelenerek, bantların kaybolması, yeni bantların oluşması, bantların yüksek veya düşük alana kayması ve ligand ile komplekslerin spektrumlarının farklı olması gibi bilgilerden faydalanılarak metal iyonlarının ligand ile koordinasyon bağı oluşturduğuna ve komplekslerin önerilen yapısına karar verilmiştir.
- Komplekslerin TG diyagramlarında görülen kütle kayıplarının önerilen yapıyla uyum içinde olduğu ve 1000°C'de maddelerin parçalanarak geriye metal oksit ve metal sülfürlerinin kaldığı belirlenmiştir.
- Komplekslerin molar iletkenlik değerlerinin yüksek çıkması, anyonik kompleks oluştuğunu göstermiştir.

KAYNAKLAR

1. Taşkın, O. K., “Yeni bir Schiff bazı ve geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerin sentezi ve karakterizasyonu”, *Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s.1-4, Çanakkale, 2011.
2. Petrucci, R., Harwood, W., Herring, F., “Koordinasyon Bileşikleri” İlkeler ve Modern Uygulamalı Genel Kimya Kitabı, *Palme Yayınları*, İstanbul, s 234-245, 2003.
3. Gündüz, T., “Koordinasyon Kimyası”, *Bilge Yayıncılık*, Ankara, s. 6, 1994.
4. Tunalı, N. K., Özkar, S., “Anorganik Kimya”, Gazi kitabevi, 4.baskı, Ankara, s. 270, 1999.
5. Custelcean, R., Gorbunova, M. G., Bonnesen, P. V., “Steric control over hydrogen bonding in crystalline organic solids, a structural study of N,N-dialkylthioureas”, *Chem. Eur. J.*, 11(5), 1459-1466, 2005.
6. Smith, J., Liras, J., Stephen, E., Ansly, V., “Solid and solution synthesis of oligomeric thioureas”, *J. Am. Chem. Soc.*, 61(25), 8811-8818, 1996.
7. Mansuroğlu, D. S., “Yeni tiyöüre türevi ligand ve metal komplekslerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu”, *Mersin Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Mersin, 2007.
8. Zhoua, W., Lua, J., Zhanga, Z., Zhanga, Y., Caoa, Y., Lub, L., Yang, X., “Structure and vibration spectra of N-4-chlorobenzoyl-N0-4- methoxylphenylthiourea”, *Vib. Spectrosc.*, 34, 199–204, 2004.
9. Kurnakow, N., “Ueber complex metallbasen. Erste abhandlung”, *J. Prakt. Chem.*, 51, 234, 1895.
10. Neucki, M., “Zur Kenntniss des Sulfoharnstoffs”, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 6(1), 598-600, 1873.
11. Beyer, L., Hoyer, H., Hennig, H., Kirmse, R., Hartmann, J., Liebscher, J., “Synthese und Charakterisierung Neuartiger Übergangsmetall-chelate von 1,1-dialkyl-3-benzoyl-thioharnstoffen”, *J. Prakt. Chem.*, 317(5), 829-839, 1975.
12. Beyer, L., Hoyer, E., Liebscher, J., Hartmann, H., “Formation of complexes with N-acylthioureas”, *Z. Chem.*, 21(3), 81-91, 1981.
13. Mühl, P., Gloe, K., Dietze, F., Hoyer, E., Beyer, L., “N-Acyl-thioharnstoffe – effektive Extraktionsmittel für die Flüssig-Flüssig-Extraktion von Metallionen”, *Z. Chem.*, 26(3), 81-94, 1986.

14. König, K. H., Schuster, M., Steinbrech, B., Schneeweis, G., Schlodder, R., “N,N-Dialkyl-N'-benzoylthioharnstoffe als selektive Extraktionsmittel zur Abtrennung und Anreicherung von Platinmetallen”, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 321(5), 457-460, 1985.
15. Vest, P., Schuster, M., König, K. H., “Solvent extraction of gold with N-substituted benzoylthioureas”, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 341(9), 566-568, 1991.
16. Ganjali, M. R., Norouzi, P., Alizadeh, T., Tadjarodi, A., Hanifehpour, Y., “Construction of a Highly Selective and Sensitive La(III) Sensör Based on N-(2-pyridyl)-N'-(4-methoxyphenyl)-thiourea for Nano Level Monitoring of La(III) Ions”, *Electroanalysis*, 18(11), 1091-1096, 2006.
17. 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. Acta*, 331, 136-142, 2002.
18. Westra, A. N., Esterhuysen, C., Koch, K. R., “Intramolecular hydrogen-bond-directed coordination: trans-bis-(N-benzoyl-N'-propylthiourea-κS)-diiodoplatinum(II) and trans-bis-(N-benzoyl-N'-propylthiourea-κS)-dibromoplatinum(II)”, *Acta Crystallogr. Sect. C.*, 60, 395-398, 2004.
19. Saeed, A., Flörke, U., “1-(3-Methylbenzoyl)-3-(2-methylphenyl)thiourea”, *Acta Crystallogr. Sect. E*, 63, 1390-1392, 2007.
20. Su, B. Q., “Synthesis, characterization and crystal structure of N-p-nitrobenzoyl-N'-p-chlorophenylthiourea”, *J. Chem. Crystallogr.*, 37(2), 87-90, 2007.
21. 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.
22. Van, S., “Elucidation of chemical phenomena by means of computational chemistry”, *Phd Thesis*, Basel, 2005.
23. König, K. H., Schuster, M., Schneeweis, G., Steinbrech, B., “Zur chromatographie von metallchelaten”, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 319(1), 66-69, 1984.
24. Emen, F. M., “3d-Geçiş Metallerinin Yeni Tiyoüre Türevleri ile Şelat Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu”, *Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, İçel, 2002.

25. Polat, G., “Ni(II), Co(II) ve Cu(II) İyonlarının Yeni Tiyoüre Türevleri ile Şelat Bileşiklerinin Sentezi ve İncelenmesi”, *Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, İçel, 2002.
26. Emen, F. M., Arslan, H., Külçü, N., Flörke, U., Duran, N., “Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activities of Some Metal Complexes With N'-(2-Chloro-Benzoyl)Thiourea Ligands: The Crystal Structure of *fac*-[Co₃] and *cis*-[Pd₂]”, *Polish J. Chem.*, 79, 1615-1626, 2005.
27. Binzet, G., Arslan, H., Flörke, U., Külçü, N., Duran, N., “Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activities of Transition Metal Complexes of *N,N*-dialkyl-*N'*-(2-chlorobenzoyl)thiourea Derivatives”, *J. Coord. Chem.*, 59(12), 1395–1406, 2006.
28. Beyer, L., Widera, R., “Reactions of metal-coordinated N-acylthioureas with acid-chlorides - a simple path to new thiourea derivatives”, *Z. Chem.*, 22(9), 345-346, 1982.
29. Arslan, H., Flörke, U., Külçü, N., “Synthesis, characterization and crystal structure of 1-(4-chloro-benzoyl)-3-naphthalen-1-yl-thiourea”, *J. Chem. Crystallogr.*, 33, 919-924, 2003.
30. Dechamps-Olivier, 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(20), 3617-3622, 1996.
31. Holla, B. S., Mahalinga, M., Karthikeyan, M. S., Akberalib, P. M., Shetty, N. S., “Synthesis of some novel pyrazolo[3,4-d]pyrimidine derivatives as potential antimicrobial agents”, *Bioorg. Med. Chem.*, 14(6), 2040-2047, 2006.
32. Rodriguez-Fernandez, E., 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.
33. Maraşlı, N., “Antitriodal Bileşikler”, *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi*, 3(1-2), s. 185-195, 1992.
34. Sacht, C., Datt, M. S., “Synthesis and characterisation of mixed-ligand platinum(II)-sulfokside complexes, [PtCl(DMSO)(L)], for potential use as chemotherapeutic agents”, *Polyhedron*, 19(11), 1347-1354, 2000.
35. Oygür, V., “Altın Madencilğinde Siyanür Kullanımı”, *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, 24, s. 111-127, 2000.

36. Özer, C. K., “Çeşitli Tiyoüre Türevlerinin ve Geçiş Grubu Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu”, *Mersin Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Mersin, 2008.
37. Braun, U., Richter, R., Sieler, J., Yanovsky, A. I., Struchkov, Y. T., “Kristall und Molekül von *tris*(1,1-diethyl-3-benzoylthioharnstoff)silber(I)-hydrogensulfid”, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 529(10), 201-208, 1985.
38. König, K. H., Pletsch, H. J., Schuster, M., “*N,N*-dialkyl-*N'*-benzoylharnstoffe als Fallungs- und Extraktionsreagentien”, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 325(7), 621-624, 1986.
39. Brindley, J. C., Caldwell, J. M., Meakings, G. D., Plackett, S. J., Price, S.J., “*N*-substituted *N*-acyl- and *N*-imidoyl-thioureas: Preparation and Conversion of *N,N*-disubstituted Compounds Into 2-(*N,N*-disubstituted amino)thiazol-5-yl ketones”, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1153-1158, 1987.
40. Nishizawa, S., Buhlmann, Philippe, X., Kang, P., Umezawa Y., “Application of A Bis-Thiourea Ionophore For An Anion Selective Electrode With A Remarkable Sulfate Selectivity”, *Anal. Chim. Acta*, 358 (1), 35-44, 1998.
41. Fatima, Z., Aamrani, E., Sastre, A., Beyer, L., Florido, A., “PVC Membranes Based Silver(I)-Thiourea Complexes”, *Anal. Chim. Acta*, 402, 129-135, 1999.
42. Otazo-Sanchez, E., Perez-Marin, L., Estevez-Hernandez, O., Rojas-Lima, S., Alonso-Chamarro, J., “Aroylthiourea: New Organic Ionophores for Heavy-Metal Ion Selective Electrodes”, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2211-2218, 2001.
43. Lazo, A. R., Bustamante, M., Arada, M. A., Jimenez, M., Yazdani-Pedram, M., “Construction and Characterization of a Lead(II) Ion Selective Electrode With 1-furoil-3,3-diethylthiourea as Neutral Carrier”, *Afinidad*, 62(520), 605-610, 2005.
44. Lazo, A. R., Bustamante, M., Jimenez, J., Arada, M. A., Yazdani-Pedram, M., “Preparation and study of a 1-furoyl-3,3-diethylthiourea electrode”, *J. Chil. Chem. Soc.*, 51(3), 975-978, 2006.
45. Ganjali, M. R., Rasoolipour, S., Rezapour, M., Norouzi, P., Tajarodi, A., Hanifehpour, Y., “Novel Ytterbium(III) Selective Membrane Sensor Based on *N*-(2-pyridyl)-*N'*-(2-methoxyphenyl)-thiourea as an Excellent Carrier and Its Application to Determination of Fluoride in Mouth Wash Preparation Samples”, *Electroanalysis*, 17(17), 1534-1539, 2005.

46. Ganjali, M. R., Norouzi, P., Alizadeh, T., Tadjarodi, A., Hanifehpour, Y., “Construction of a Highly Selective and Sensitive La(III) Sensör Based on *N*-(2-pyridyl)-*N'*-(4-methoxyphenyl)-thiourea for Nano Level Monitoring of La(III) Ions”, *Electroanalysis*, 18(11), 1091-1096, 2006.
47. Bala, D. D., Chidambaram, D., “Enhancing kinetics of biodiesel production using morpholine”, *Catal. Commun.*, 83, 48-52, 2016.
48. Al-Ghorbani, M., Thirusangu, P., Gurupadaswamy, H., Vigneshwaran, V., Mohammed, Y. H., Prabhakar, B., Khanum, S., “Synthesis of novel morpholine conjugated benzophenone analogues and evaluation of antagonistic role against neoplastic development”, *Bioorg. Chem.*, 71, 55-66, 2017.
49. Taha, M., Shah, S. A. A., Afifi, M., Zulkeflee, M., Sultan, S., Wadood, A., Rahim, F., Ismail, N. H., “Morpholine hydrazone scaffold: Synthesis, anticancer activity and docking studies”, *Chin. Chem. Lett.*, 28(3), 607-611, 2017.
50. Mansuroğlu, D. S., Arslan, H., Flörke, U., Külcü, N., “Synthesis and characterization of nickel and copper complexes with 2,2-diphenyl-*N*-(alkyl(aryl)carbamothioyl)-acetamide: The crystal structures of HL(1) and cis-[Ni(L¹)₂]", *J. Coord. Chem.*, 61(19), 3134-3146, 2008.
51. Perez, H., Correa, R.S., Plutn, A. M., Beatriz O., Duque, J., “Tris[*N*-(2-furoyl)-*N,N'*-diphenylthiourea-κO-2,S]cobalt(III)”, *Acta Cryst.*, E64, m503, 2008.
52. Saeed, S., Rashid, N., Jones, P., Ali, M., Hussain, R., “Synthesis, characterization and biological evaluation of some thiourea derivatives bearing benzothiazole moiety as potential antimicrobial and anticancer agents”, *Eur. J. Med. Chem.*, 45(4), 1323-1331, 2010.
53. Çelik, H., “Çok dişli tiyoüre türevi ligandların ve bunların metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu”, *Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Nevşehir, 2014.
54. Cornejo, J. A., Ayala, K., Richter, R., Böbling, H., Hennig, L., Beyer, L., “Hydrogen Bonds in 1,1-Bis(2-hydroxyethyl)-3-benzoylthiourea and its Nickel(II)- and Coppe(II) Complexes”, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 631, 3040-3045, 2005.
55. Kampf, M., Richter, R., Gerber, S., Kirmse, R. “Synthesis, Structures and X-/Q-band EPR-Investigations of Di(triflouromethyl)benzoylthiourea Complexes of Cu^{II}, Ni^{II} and Pd^{II}. EPR spectroscopic Evidence of a Cu^{II}-Cu^{II} Dimer”, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630, 1437-1443, 2004.

56. 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”, *Turkish J. Chem.*, 26, 607-615, 2002.
57. Merdivan, M., Karipcin, F., Külcü, N., Aygün, R. S. “Study of the Thermal Decompositions 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.
58. Avşar, G., “Bazı 3d-geçiş Metallerinin *N,N*-dimetil-*N'*-benzoil tiyoüre Ligandı ile Yaptığı Komplekslerin Termal Bozunma Kinetiğinin İncelenmesi”, *Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Mersin, 1999.
59. Karipcin, F., “Bazı Soy Metallerinin *N,N*-dialkil-*N'*-benzoylthioüre Türevleri ile Şelatlarının Sentezlenmesi”, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Kayseri, 1995.
60. Chakrabarty, P. P., Giri, S., Schollmeyer, D., Sakiyama, H., Mikuriya, M., Sarkar A., Saha S., “Double azido-bridged and mixed-bridged binuclear copper(II) and nickel(II) compounds with N,N,O-donor Schiff bases: Synthesis, structure, magnetic and DFT study”, *Polyhedron*, 89, 49–54, 2015.
61. Hosseini-Monfared H., Bikas R., Szymczak R., Aleshkevych P., Owczarzak A. M., Kubicki M., “Syntheses, crystal structures and magnetic studies of new copper(II) complexes of (E)-N0-(phenyl(pyridin-2-yl)methylene)isonicotinohydrazide containing azide and SCN anions”, *Polyhedron*, 63, 74-82, 2013.
62. Yang W., Liu H., Li M., Wang F., Zhou W., Fan J., “Synthesis, structures and antibacterial activities of benzoylthiourea derivatives and their complexes with cobalt”, *J. Inorg. Biochem.*, 116, 97–105, 2012.
63. Cülü, B., “Siyano köprülü polinükleer oksim komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu”, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s.62, Isparta, 2010.
64. 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.
65. Roeges, N.P.G., “A guide to the complete interpretation of infrared spectra of organic structures”, Wiley, New York, 1994.
66. 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.

67. 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.
68. 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.
69. Zhou, W. Q., Li, B. L., Zhu, L. M., Ding, J. G., Yong, Z., Lu, L., Yang, X. J., “Structural and spectral studies on N-(4-chloro)benzoyl-N'-(4-tolyl)thiourea”, *J. Mol. Struct.*, 690(1-3), 145-150, 2004.
70. Dillen, J., Woldu, M. G., Koch, K. R., “N,N-Di-N-butyl-N'-pivaloylthiourea”, *Acta Crystallogr. E.*, 62(11), 5228-5229, 2006.
71. 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”, *Polyhedron*, 30 (5), 790–795, 2011.
72. Karipcin, F., Karataş, I., Uçan, H. İ., “Some Polyamidoxime Derivatives and Their Metal Complexes”, *Turk. J. Chem.*, 27(4), 453-460, 2003.

ÖZGEÇMİŞ

Canan AVŞAR 1990 yılında Kalecik'te doğdu. İlk ve orta öğrenimini Nevşehir'de tamamladı. 2009 yılında kazandığı Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2013 yılında mezun oldu. Aynı sene Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Eğitim Fakültesinde Pedagojik Formasyon eğitimi aldı. 2013 yılında lisans eğitimini tamamladığı Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesinin Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisansa başladı.

Adres: Cevher Dudayev Mah. Seçkin Sok. Sevgi Park Apt.
Nevşehir/Merkez

Telefon: 05548415098
e-posta: cananirmak_50@hotmail.com