

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

**ÇOK DIŞLI TIYOÜRE TÜREVİ LİGANDLARIN VE
BUNLARIN METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**Tezi Hazırlayan
Hasan ÇELİK**

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

**Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Ağustos 2014
NEVŞEHİR**

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

**ÇOK DIŞLI TIYOÜRE TÜREVİ LİGANDLARIN VE
BUNLARIN METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**Tezi Hazırlayan
Hasan ÇELİK**

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

**Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Ağustos 2014
NEVŞEHİR**

Prof. Dr. Fatma KARİPCİN danışmanlığında **Hasan ÇELİK** tarafından hazırlanan "**Çok Dişli Tiyoüre Türevi Ligandların ve Bunların 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.

26/08/2014

JÜRİ

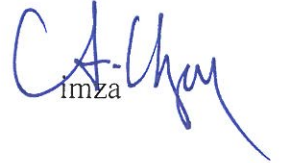
Başkan : Doç. Dr. Tacettin YILDIRIM


imza

Üye : Prof. Dr. Fatma KARİPCİN


imza

Üye : Doç. Dr. Aslıhan KARATEPE


imza

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun... 27/08/2014... tarih ve... 2014.30.04 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

27/08.../2014

Doç. Dr. Şahin 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.



Hasan ÇELİK

TEŞEKKÜR

Tez danışmanlığımı üstlenen ve çalışmalarım sırasında bana destek ve emeğini esirgemeyen, üstün bilgi ve deneyimleriyle beni yönlendiren değerli hocam sayın Prof. Dr. Fatma KARİPCİN'e sonsuz saygı ve içten teőekkürlerimi sunarım.

Maddi ve manevi desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen, her zaman yanımda olan aileme sonsuz teşekkür ederim.

**ÇOK DIŞLI TIYOÜRE TÜREVİ LİGANGLARIN VE BUNLARIN METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU
(Yüksek Lisans Tezi)**

Hasan ÇELİK

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

Ağustos 2014

ÖZET

Bu çalışmada, ilk olarak benzoil klorür ile amonyum tiyosiyonatin reaksiyonundan benzoil isotiyosiyonat elde edilmiştir. Benzoil isotiyosiyonatin, 2-amino-4-klorofenol, furfuril amin ve pikolin amin ile reaksiyonundan 1-benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyoüre, 1-benzoil-3-furan-2-ilmetil-tiyoüre ve N-pikolil-N'-benzoiltiyoüre ligandları sentezlenmiştir. Bu ligandların Mn(II), Co(II), Cu(II) ve Zn(II) tuzları ile reaksiyonundan ise metal kompleksleri elde edilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonları, elemental analiz, FT-IR spektroskopisi ve manyetik susseptibilite ölçümleri ile yapılmıştır. Ligantların karakterizasyonunda ¹H ve ¹³C-NMR yöntemlerinden de yararlanılmıştır. Sentezlenen 1-benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyoüre ve 1-benzoil-3-furan-2-ilmetil-tiyoüre ligantlarının kristal yapıları ise X-ışınları tek kristal kırınım tekniği ile aydınlatılmıştır.

Anahtar kelimeler: Tiyöüre, Metal kompleksi, X-ışınları

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Fatma KARİPCİN

Sayfa Adeti: 52

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MULTIDENTATE THIOUREA
DERIVATIVE LIGANDS AND THEIR METAL COMPLEXES
(M. Sc. Thesis)**

Hasan ÇELİK

**NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
August 2014**

ABSTRACT

In this study, firstly, benzoyl isothiocyanate was prepared from the reaction of benzoyl chloride with ammonium thiocyanate. 1-Benzoyl-3-(5-chloro-2-hydroxyphenyl)-thiourea, 1-benzoyl-3-furan-2-ylmethyl-thiourea and N-picolyl-N'-benzoylthiourea ligands were obtained by reacting benzoyl isothiocyanate with 2-amino-4-chlorophenol, furfurylamine and picolylamine, respectively. Metal complexes were obtained from the reaction of ligands with Mn(II), Co(II), Cu(II) and Zn(II) salts.

Structures of complexes synthesized were identified with elemental analysis, FT-IR spectral data and magnetic susceptibility measurements. ¹H and ¹³C-NMR methods were also used for the characterization of the ligands. The crystal structures of 1-benzoyl-3-(5-chloro-2-hydroxyphenyl)thiourea and 1-benzoyl-3-furan-2-ylmethyl-thiourea were clarified by the X-ray single crystal diffraction technique.

Keywords: Thiourea, Metal complexes, X-ray

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Fatma KARİPCİN

Page Number: 52

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI	i
TEZ BİLDİRİM SAYFASI.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
SİMGE VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	xi
1. BÖLÜM	
GİRİŞ.....	1
1.1. Tiyoüreler.....	1
1.1.1. Tiyoürelerin genel özellikleri.....	1
1.1.2. Tiyoüre türevi bileşikler.....	3
1.1.3. Tiyoürelerin ve türevlerinin eldesi.....	6
1.1.3.1. Tiyofosgeninden tiyoüre türevlerinin eldesi.....	7
1.1.3.2. Benzoiltiyoürelerin hidrazinlerle reaksiyonundan tiyoüre eldesi.....	8
1.1.3.3. N,N-Dialkiltiyokarboniklorür sentezi.....	8
1.1.3.4. N,N-Dialkil-N'-tiyobenzoiltiyoüre sentezi.....	8
1.1.3.5. N,N-Dialkil-N'-tiyobenzoiltiyoüre sentezi (2. yöntem).....	8
1.1.3.6. N-Benzoiltiyoüre sentezi.....	9
1.1.3.7. N,N-Dialkil-N'-benzoiltiyoüre sentezi.....	9
1.1.4. Tiyoüre bileşiklerinin kullanım alanları.....	9
2. BÖLÜM	
MATERYAL ve YÖNTEM.....	12
2.1. Kullanılan Maddeler.....	12
2.2. Kullanılan Cihazlar.....	12
2.3. Yöntem.....	12
2.3.1. Ligand sentezi.....	12

2.3.1.1.	1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyoüre sentezi.....	12
2.3.1.2.	1-Benzoil-3-furan-2-ilmetil-tiyoüre sentezi.....	13
2.3.1.3.	N-Pikolil-N'-benzoiltiyoüre sentezi.....	14
2.3.2.	Metal komplekslerinin sentezi.....	14
2.3.3.	X-Işınları tek kristal kırınım çalışmaları.....	15
3. BÖLÜM		
BULGULAR.....		
3.1	Sentez.....	16
3.1.1.	1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyoüre, HL ¹	16
3.1.2.	1-Benzoil-3-furan-2-ilmetil-tiyoüre, HL ²	16
3.1.3.	N-Pikolil-N'-benzoiltiyoüre; HL ³	17
3.1.4.	[{1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyoüreato}asetatomangan(II)]..	17
3.1.5.	[{1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyoüreato}asetatokobalt(II)] ...	17
3.1.6.	[{1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyoüreato}asetatobakır(II)]....	18
3.1.7.	[{1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyoüreato}asetatoçinko(II)]....	18
3.1.8.	[{1-Benzoil-3-furan-2-ilmetil-tiyoüreato}asetatodiakuabakır(II)].....	18
3.1.9.	[{N-Pikolil-N'-benzoiltiyoüreato}asetatodiakuabakır(II)].....	18
3.2.	Kristallografik Bulgular.....	19
4. BÖLÜM		
TARTIŞMA.....		
5. BÖLÜM		
SONUÇ VE ÖNERİLER.....		
KAYNAKLAR.....		
EKLER.....		
EK-1	IR Spektrumları.....	40
EK.1.1.	1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyoüre, HL ¹ 'nin FT-IR spektrumu.....	40
EK.1.2.	1-Benzoil-3-furan-2-ilmetil-tiyoüre, HL ² 'nin FT-IR spektrumu.....	40
EK.1.3.	N-Pikolil-N'-benzoiltiyoüre, HL ³ 'nin FT-IR spektrumu.....	41
EK.1.4.	[{1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyoüreato}asetatomangan(II)]'nin	

	FT-IR spektrumu.....	41
EK.1.5.	[[1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyoüreato]asetatokobalt(II)]'nin FT-IR spektrumu.....	42
EK.1.6.	[[1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyoüreato]asetatobakır(II)]'nin FT-IR spektrumu.....	42
EK.1.7.	[[1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyoüreato]asetatoçinko(II)]'nin FT-IR spektrumu.....	43
EK.1.8.	[[1-Benzoil-3-furan-2-ilmetil-tiyoüreato]asetatodiakuabakır(II)]'nin FT-IR spektrumu.....	43
EK.1.9.	[[N-Pikolil-N'-benzoiltiyoüreato]asetatodiakuabakır(II)]'nin FT-IR spektrumu.....	44
EK-2	NMR spektrumları.....	44
EK.2.1.	HL ¹ , 1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyoüre ¹ H-NMR spektrumu(a).....	44
EK.2.2.	HL ¹ , 1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyoüre ¹ H-NMR spektrumu(b).....	45
EK.2.3.	HL ¹ , 1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyoüre ¹ H-NMR spektrumu(c).....	45
EK.2.4.	HL ¹ , 1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyoüre ¹³ C-NMR spektrumu(a).....	46
EK.2.5.	HL ¹ , 1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyoüre ¹³ C-NMR spektrumu(b).....	46
EK.2.6.	HL ² , 1-Benzoil-3-furan-2-ilmetil-tiyoüre'nin ¹ H-NMR spektrumu(a).....	47
EK.2.7.	HL ² , 1-Benzoil-3-furan-2-ilmetil-tiyoüre'nin ¹ H-NMR spektrumu(b).....	47
EK.2.8.	HL ² , 1-Benzoil-3-furan-2-ilmetil-tiyoüre'nin ¹³ C-NMR spektrumu(a).....	48
EK.2.9.	HL ² , 1-Benzoil-3-furan-2-ilmetil-tiyoüre'nin ¹³ C-NMR spektrumu(b).....	48
EK.2.10.	HL ³ , N-Pikolil-N'-benzoiltiyoüre'nin ¹ H-NMR	

	spektrumu(a).....	49
EK.2.11.	HL ³ , N-Pikolil-N'-benzoiltiyöüre'nin ¹ H-NMR spektrumu(b).....	49
EK.2.12.	HL ³ , N-Pikolil-N'-benzoiltiyöüre'nin ¹ H -NMR spektrumu(c).....	50
EK.2.13.	HL ³ , N-Pikolil-N'-benzoiltiyöüre'nin ¹³ C-NMR spektrumu(a).....	50
EK.2.14.	HL ³ , N-Pikolil-N'-benzoiltiyöüre'nin ¹³ C-NMR spektrumu(b).....	51
ÖZGEÇMİŞ	52

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1	HL ¹ ve HL ² ligantlarının kristalografik verileri ve parametreleri.....	21
Tablo 3.2.	HL ¹ için bazı geometrik parametreler (Bağ uzunlukları (Å), Açılar, Torsiyon açıları ve etkileşimler.....	22
Tablo 3.3.	HL ² için bazı geometrik parametreler (Bağ uzunlukları (Å), Açılar, Torsiyon açıları ve etkileşimler.....	23

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Tiyöüre'nin yapısı.....	2
Şekil 1.2.	Hidrojen bağı yapmış tiyöüre bileşikleri.....	2
Şekil 1.3.	Tiyöürenin su ile yaptığı hidrojen bağları.....	3
Şekil 1.4.	Tiyöürelerin tautomer formları.....	3
Şekil 1.5.	Tiyöüre türevi ligandlarının genel formülü.....	4
Şekil 1.6.	N,N-dialkil-N'-benzoiltiyöüre.....	5
Şekil 1.7.	N,N-dialkil-N'-benzoiltiyöüre ligandı ve kompleks oluşumu.....	5
Şekil 1.8.	Tiyöürelerin <i>cis</i> - ve <i>trans</i> - durumları.....	6
Şekil 1.9.	Tiyöüre oluşum mekanizması.....	7
Şekil 3.1.	HL ¹ ligandının kristal yapısı.....	19
Şekil 3.2.	HL ² ligandının kristal yapısı.....	20
Şekil 3.3.	HL ³ ligandının kristal yapısı.....	20
Şekil 4.1.	Komplekslerin genel yapısı.....	24
Şekil 4.2.	HL ² ligandının FT-IR spektrumu.....	25
Şekil 4.3.	HL ² ligandının Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumu.....	25

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

FT-IR	Fourier Infrared Spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
XRD	X-ışınları kırınımı
HL ¹	1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyoüre
HL ²	1-Benzoil-3-furan-2-ilmetil-tiyoüre
HL ³	N-Pikolil-N'-benzoiltiyoüre
MA	Molekül Ağırlığı
B.M	Bohr Manyetonu
m	Medium, orta (IR)
Vs	Very sharp, çok şiddetli
S	Sharp, şiddetli
w	Weak, zayıf
CDCl ₃	Dötero kloroform
d	Dublet
t	Triplet
dd	Dublet dublet
m	Multiplet (NMR)

1.BÖLÜM

GİRİŞ

Temelleri A. Werner (1866-1919) tarafından ortaya atılan koordinasyon kimyası, o zamandan günümüze kadar oldukça hızlı bir gelişme göstermiştir. Koordinasyon bileşikleri; Lewis bazı özelliği gösteren ve ligand ismi verilen maddeler ile merkezde bulunan metal atomundan meydana gelir. Bileşiği oluşturan ligantlar küçük moleküllerden karmaşık moleküllere geniş bir aralıkta değişebilmektedir. Metalin de değişebileceği dikkate alınırsa olası koordinasyon bileşiklerinin sayısını tahmin etmek bile güçtür. Koordinasyon bileşiklerini meydana getiren sistemlerdeki metalin cinsi ve yükü, metalle etkileşime giren ligandların karakteri ve sayısı oluşan bileşiğin özelliklerini etkilemektedir. Bu tür bileşiklerde, yukardaki parametrelerden biri veya birkaçı değiştirilerek istenilen özelliklere sahip maddelerin elde edilebilmesi mümkün olmaktadır.

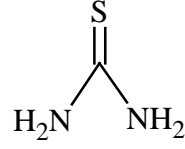
Koordinasyon bileşikleri günümüzde birçok alanda özellikle katalizör olarak ve biyokimyasal aktivitelerinin önemi açısından araştırılmaya devam etmektedir [1-4].

1.1 Tiyöürelere

Koordinasyon bileşikleri; Lewis bazı özelliği gösteren ligand ismi verilen maddeler ile merkezde bulunan metal atomundan meydana gelir. Koordinasyon bileşiklerini meydana getiren sistemlerdeki, metalin cinsi ve yükü, metalle etkileşime giren ligandların karakteri ve sayısı oluşan bileşiğin özelliklerini etkiler. Koordinasyon kimyasındaki ligand karakterli moleküllerin bir grubunu da tiyöürelere meydana getirmektedir. Tiyöürelere türevi ligand ve metal komplekslerinde, değişen substitue gruplara ve metallere bağlı olarak çok sayıda yeni yapı elde edilebilmektedir. Bu özelliğin getirdiği en büyük avantaj ise çeşitli çözünürlük ve kararlılıkta ligand ve komplekslerin elde edilebilir olmasıdır [5].

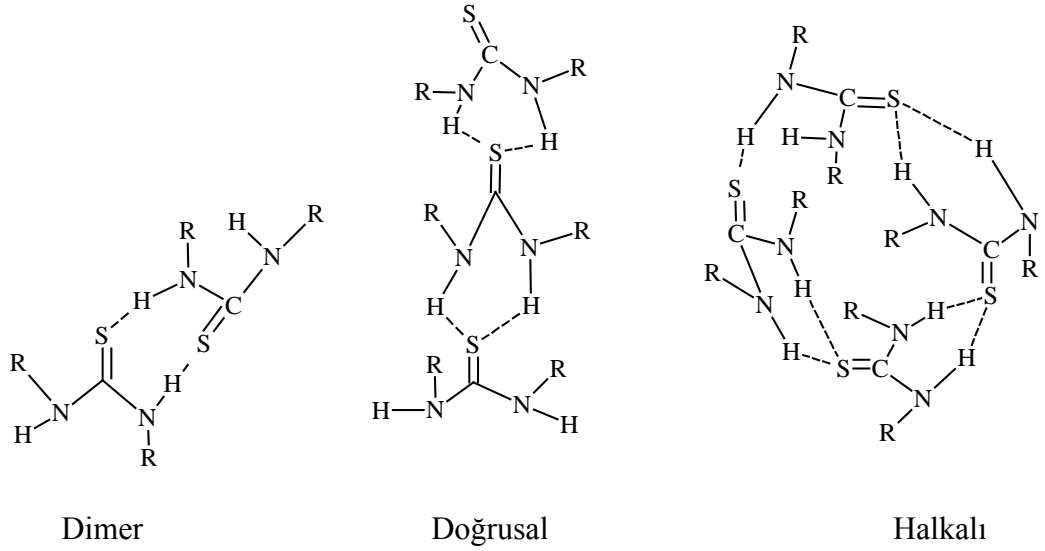
1.1.1. Tiyöürelere genel özellikleri

Yapılarında C, N, S atomları bulunduran ve CSN_2H_4 genel formülüyle gösterilen yapılara tiyöürelere denmektedir (Şekil 1.1).



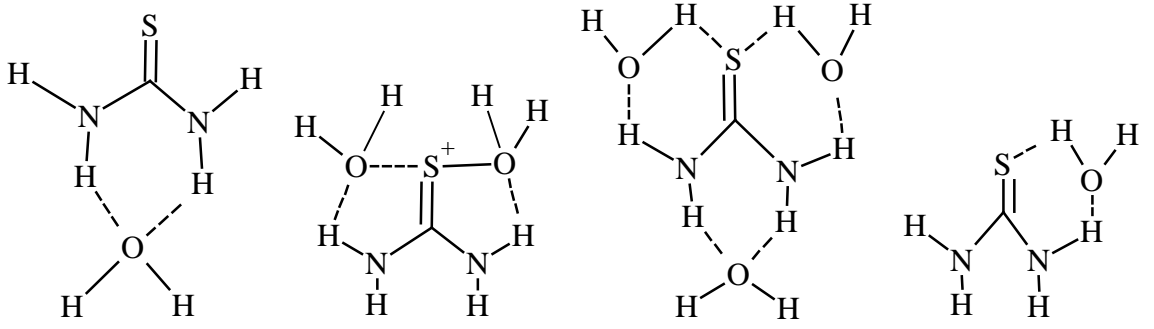
Şekil 1.1. Tiyöüre'nin yapısı

Tiyöüreler yapılarındaki aktif S ve N atomundan dolayı H bağı yapabilme özelliğine sahip moleküllerdir. Hidrojen bağı yapmış haliyle, halkalı, dimer ve doğrusal olmak üzere çeşitli şekillerde bulunabilmektedirler (Şekil 1.2)[6,7].



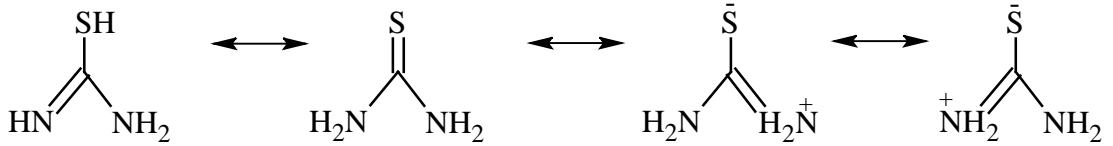
Şekil 1.2. Hidrojen bağı yapmış tiyöüre bileşikleri

Hidrojen bağı yapabilme özelliği tiyöürenin çözücüler içerisinde ve özellikle de su içerisindeki davranışlarını etkilemektedir (Şekil 1.3)[8]. Tiyöüreler kendi aralarında oluşturduğu hidrojen bağlarının yanı sıra, su ve karboksil grubu gibi yapısında elektronegatif atomlar bulunduran moleküller ile de hidrojen bağı yapabilmektedir. Bu etkileşimler protonlanma ve deprotonasyon gibi reaksiyonlar üzerinde etkili olmaktadır.



Şekil 1.3. Tiyüenin su ile yaptığı hidrojen bağları

Tiyüelerin yapılarında bulunan N ve S atomları arasındaki elektron delokalizasyonu sonucu çeşitli tautomer halleri ortaya çıkmaktadır (Şekil 1.4) [8]. Bu farklı tautomer yapılar onların analitik ölçümlerinin de farklılaşmasını sağlamaktadır [9].



Şekil 1.4. Tiyüelerin tautomer formları

Tiyüelerin 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} de görülmektedir. UV spektrumları, bağlı bulunan organik gruplara göre değişiklik göstermesine rağmen, 308-375 nm arasındaki $n-\pi^*$ ve $\pi-\pi^*$ elektronik geçişlerden kaynaklanmaktadır. ¹H NMR spektrumları NH 'a bağlı olan spektrumlar 8-11 ppm de ortaya çıkmaktadır. ¹³C'de ise C=S'de bulunan C atomunun spesifik bölgesi 180-200 ppm'dedir. Bunun dışında tiyüere bileşiklerinde bulunan -NH'nin ¹H NMR'da 8-11 ppm arasında çıkan pikleri üç farklı şekilde, tek keskin, tek oval, üçlü oval olarak görülebilmektedir. Piklerin bu şekilde görülmeleri yapıya bağlı gruplardan kaynaklanan cis-cis, trans-cis ve trans-trans düzenlenmelerindedir [10].

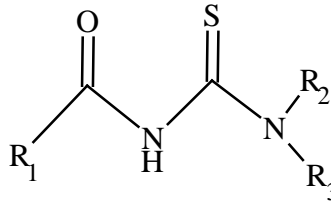
1.1.2. Tiyüere türevi bileşikler

Tiyüere bileşiğindeki hidrojenlerin birinin ya da hepsinin başka gruplarla yer değiştirmesi ile çok sayıda farklı özelliklere sahip tiyüere türevi bileşik elde

edilebilmektedir. Organik grupların yapıya girmesi tiyoürelerin reaksiyonlardaki davranışlarını değiştirebilmekte ve analitik ölçümlerde farklılık yaratabilmektedir.

Tiyoüre türevlerinin kolay ve yüksek verimlerde iki basamakta sentezlenebilmesi en önemli özelliklerinden birisidir. Tiyoüre türevleri ağır metaller için seçici özellik gösterirler ve elektron verme özelliği yüksek üç atoma (N, O ve S) sahiptirler [11].

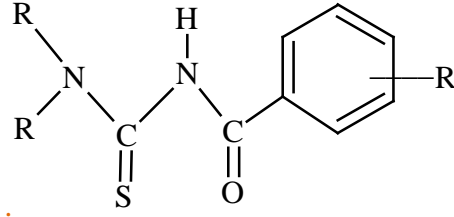
Tiyoürelerin sentezleri genel olarak uygun bir amin bileşiğinin çeşitli izotiyosiyanatlara bir çözücü varlığında katılması ile yapılmaktadır. Çözücü olarak; etanol [12-14], benzen [15], dimetilformamid [16], aseton [17,18], dioksan [19], dioksan:metanol [20] ve tetrahidrofuran [21] kullanılmaktadır. Reaksiyonun mekanizması amin bileşikleri ile izotiyosiyanatlar arasında doymamış bir karbona nükleofilik katılım esasına göre yürümektedir [22]. (Şekil 1.5)'de Tiyoüre türevi ligandlarının genel formülleri verilmiştir. R₁, R₂ ve R₃ değişkenlerine bağlı olarak tiyoüre türevi ligandlar çeşitlendirilebilmektedir [1].



Şekil 1.5. Tiyoüre türevi ligandlarının genel formülü

Tiyoüre türevi komplekslerinin kararlılıklarını, elektron yoğunluğunu artırıcı yada azaltıcı etki gösteren grupların (alkil yada aril) bağlı olması etkilemektedir. Örneğin, moleküle bağlı alkil gruplarının sayısının artmasına bağlı olarak molekül içindeki elektron yoğunluğu artar, N-H bağının asidikliği azalır ve ligandla metal arasında bağ yapma eğilimi artar. Elektron yoğunluğunu artıran etkiler kararlılık sabitini de artırır ve kompleks oluşumunu daha düşük pH değerlerine kaydırır [23-27].

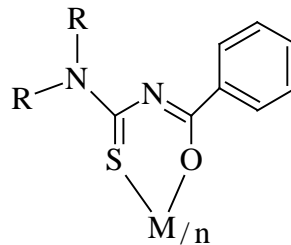
Amin azotuna bağlı substituentlerdeki farklılık, bu bileşiklerin doğası, geometrisi ve redoks davranışları üzerine çok küçük bir etkiye sahiptir. Diğer yandan benzoil grubu üzerinde bir substituentin varlığı ligantlardaki elektron dağılımını etkiler ve metal komplekslerinin, özellikle redoks davranışlarında büyük bir değişikliğe neden olur (Şekil 1.6) [28].



Şekil 1.6. N,N-Dialkil-N'-benzoiltiyöre

Amin grubuna bağlı substituentler gibi, açıl substituentleri, N,N-disubstitue-N'-açiltiyörelere metal iyonları ile kompleks oluşturma kararlılığı ve N-H bağının protosuzlaşma eğilimi üzerine önemli derecede etkiye sahiptir.

Analitik ve teknik uygulamalarda önemli ve ilginç bir grup olan N,N-dialkil-N'-benzoiltiyöre (Şekil 1.6) ligandlarıdır. Bunlar ilk kez 1896 yılında sentezlenmiştir [29]. N,N-dialkil-N'-benzoiltiyöre ligandları geçiş metalleriyle kararlı ve nötral şelatlar oluşturmaktadır. Bu şelatlar da apolar organik çözücülerle çok iyi şekilde özütlenmektedir. N,N-dialkil-N'-benzoiltiyörelere (HL) oluşturduğu komplekslerde, iki dişli özellik göstererek S ve O uçları üzerinden altıgen bir şelat halkası ile çevrelerler. Burada S, O ve N üzerindeki serbest elektron çiftlerinin delokalizasyonundan dolayı oluşan altıgen halkada gerilim minimum olduğundan oluşan yapı oldukça kararlıdır. Tiyöre türevleri; genellikle +2 yüklü metallerle kare düzlem (ML_2), +3 yüklü metallerle ise oktahedral (ML_3) yapıda kompleksler oluştururlar [29,30]. Ligandın yapısı ve metali hangi ucu ile koordine ettiği (Şekil 1.7) 'de gözükmemektedir.

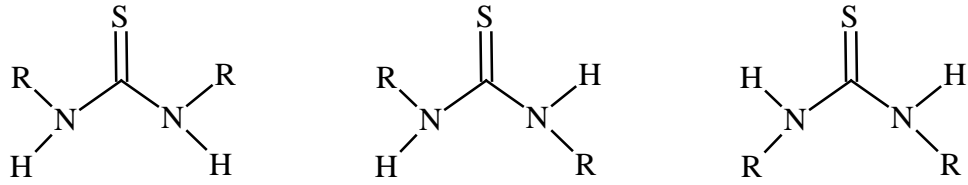


Şekil 1.7. N,N-dialkil-N'-benzoiltiyöre ligandı ve kompleks oluşumu, n: Metalin yükseltgenme sayısı ve ligand sayısı, M: Metalin iyonu

N-alkil-N'-açil(aril)tiyöre ve N,N-dialkil-N'-açil(aril)tiyöre türevi ligandlar ile yapılan araştırmalar sonucunda: N-alkil-N'-açil(aril)tiyörelere için $C(O)NHC(S)NHR$

yapısındaki amidik grubun oksijen atomu ve C(S)NHR arasında intramoleküler hidrojen bağları sayesinde düzlemsel altı halkalı bir yapı olduğu bulunmuştur. *N,N*-dialkil-*N'*-açil(aril)tiyoürelerde ise zıt bir davranış belirlenmiş ve oksijen ile kükürt atomu arasında birine zıt yönlerde bir bükülme gözlenmiştir [23-27].

Moleküler yapılarının analog tiyoürelerle birbirlerine benzer olmalarına karşın, *N,N'*-disübstitüe ile analog tiyoüreler birbirinden oldukça farklılık göstermektedir. *N,N'*-disübstitüe tiyoüreler genellikle *trans-trans* halde düzenlenirken, analog tiyoüreler üç farklı şekilde rotasyona uğramış olarak bulunurlar (Şekil1.8)[1].



Şekil 1.8. Tiyoürelerin *cis*- ve *trans*- durumları

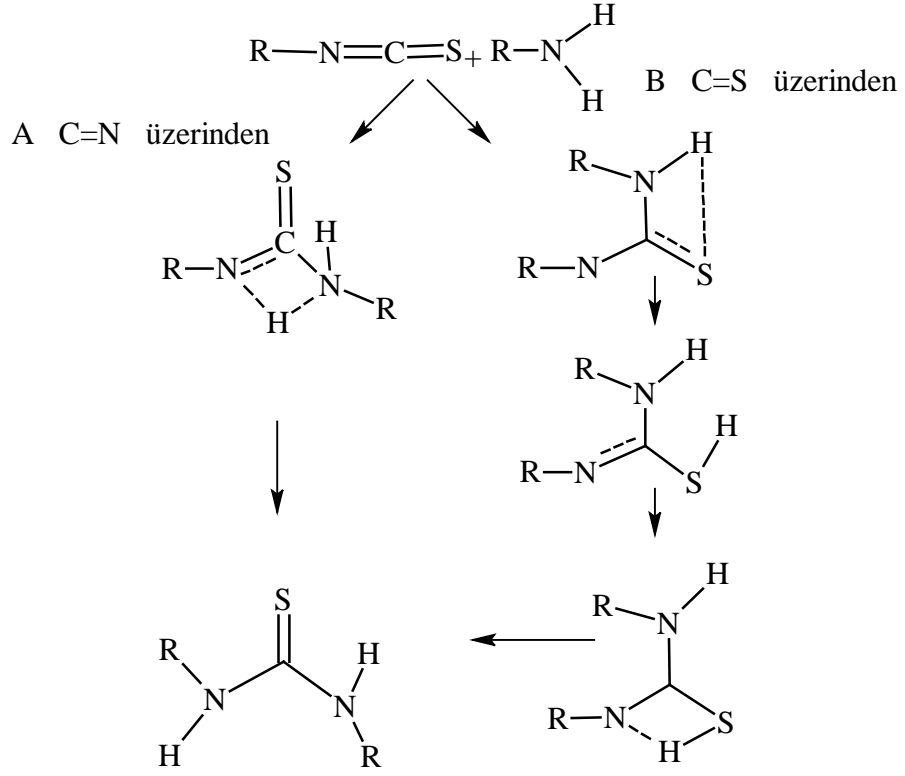
Analog tiyoürelerin aksine, *N,N'*-dialkil tiyoürelerde *trans-cis* ile *trans-trans* yönelmeleri arasında küçük enerji farklılıkları katı haldeki davranışlarına yansımaktadır. Katı fazdaki *N,N'*-disübstitüe tiyoüreler bağlı bulunan alkil gruplarına göre iki hidrojen bağı yaparak düzenlenir, *trans-cis* formları dimer yapılarda görülürken *trans-trans* rotasyonları lineer ya da halkalı yapılarda görülmektedir.

Metallerin, sıvı-sıvı özütlenme işlemlerinde bazı tiyoüre türevleri kullanılabilir. Çünkü, istenen özütlenme özelliğine sahip tiyoüre türevlerinin sentezi kolay ve maliyeti düşüktür. Ayrıca tiyoüre türevlerinin, özütlenme ve çözünürlük gibi özellikleri, fonksiyonel gruplara (amin veya açil/aril) bağlı olarak değiştirilebilmektedir. Tiyoüre türevleri, hidroliz ve yükseltgenmeye karşı dayanıklıdır, sulu ya da sulu asidik çözeltilerdeki çözünürlükleri düşüktür, kompleksleri pH değerine bağlı olarak asidik çözeltilerde oluşur [31].

1.1.3. Tiyoürelerin ve türevlerinin eldesi

Tiyoüre oluşum reaksiyonları C=N yada C=S üzerinden gerçekleşmektedir (Şekil 1.9) [32]. Yapılan çalışmalarda B mekanizması A mekanizmasına göre daha uygun

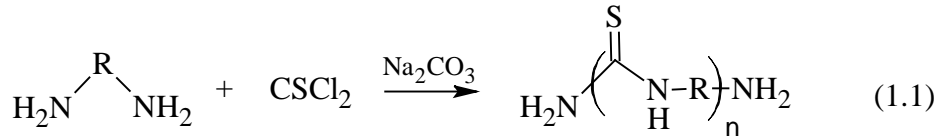
görülmektedir. Mekanizmalar reaksiyon ortamının entalpi ve entropi değerleri Gibbs enerjileri araştırılarak hesaplanmıştır [32].



Şekil 1.9. Tiyöre oluşum mekanizması

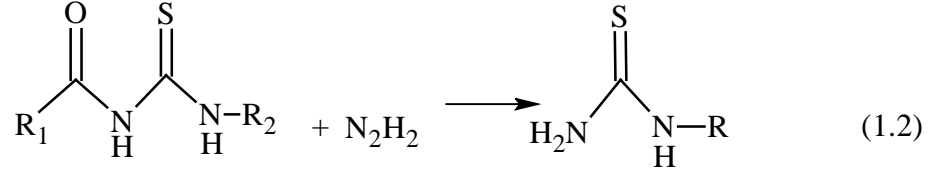
1.1.3.1. Tiyofosgenen tiyoüre türevlerinin eldesi

Tiyofosgenin diaminlerle olan reaksiyonundan polimerik tiyoüre bileşikleri oluşmaktadır [33].



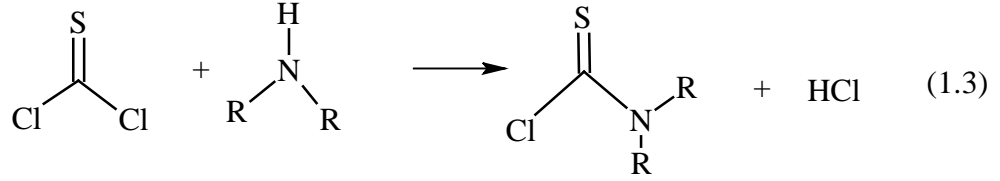
1.1.3.2. Benzoiltiyörelerin hidrazinlerle reaksiyonundan tiyöüre eldesi

Benzoil tiyöürelere, hidrazinlerle tiyöürelere oluşturmaktadırlar [34].



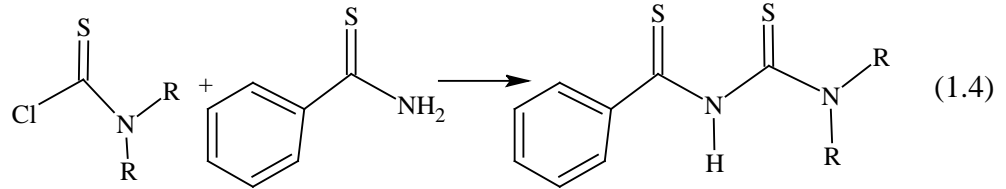
1.1.3.3. N,N-Dialkiltiyokarbonil klorür sentezi

Tiyofosgen üzerine ikincil alifatik amin ilave edilmesiyle elde edilir [29].



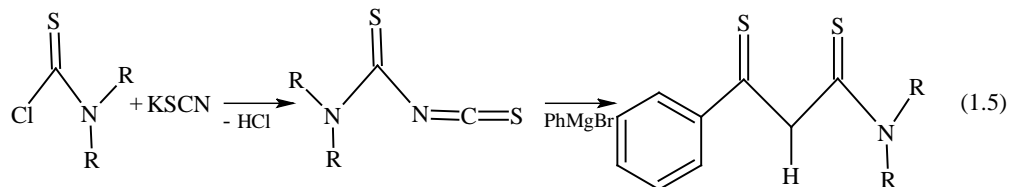
1.1.3.4. N,N-Dialkil-N'-tiyobenzoiltiyöüre sentezi

N,N-Dialkiltiyokarbonil klorür üzerine tiyobenzamid eklenmesi ile elde edilir [29].



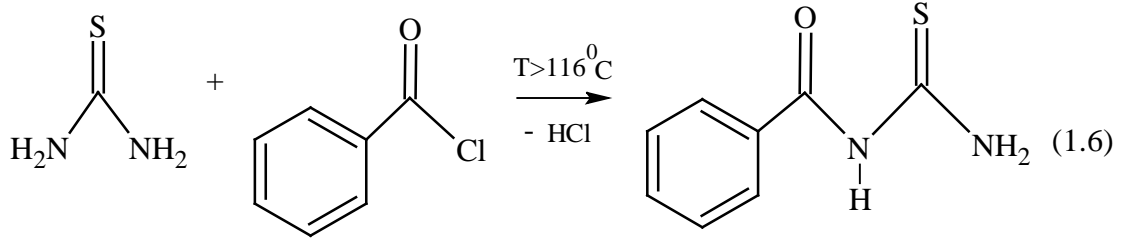
1.1.3.5. N,N-Dialkil-N'-tiyobenzoiltiyöüre sentezi (2.yöntem)

N,N-Dialkiltiyokarbonil klorür üzerine potasyum tiyosiyanür eklenmesi ile elde edilen N,N-dialkiltiyokarbonil izotiyosiyanat'a, fenil magnezyum bromür eklenmesiyle elde edilir [29].



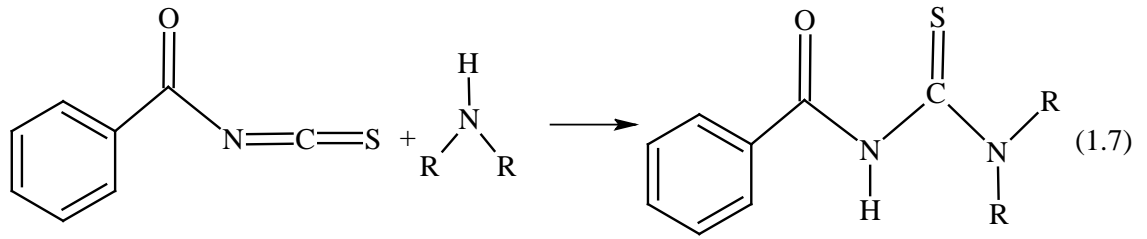
1.1.3.6. N-Benzoiltiyöüre sentezi

Tiyöüre ile benzoil klorürü 116°C nin üzerinde ısıtılmasıyla sentezlemiştir [29].



1.1.3.7. N,N-Dialkil-N'-benzoiltiyöüre sentezi

N,N-dialkil-N'-benzoiltiyöüre türevleri ikincil alifatik aminlere benzoil izotiyosiyanat ilave etmek suretiyle ilk kez sentezlemiştir [29].



1.1.4. Tiyöüre bileşiklerinin kullanım alanları

Tiyöüre türevleri birçok alanda kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları aşağıda verilmiştir.

Bazı kanser türlerinin tedavisinde anti-tümör ajanları olarak kullanılmaktadırlar. N,N-dialkil-N'-benzoiltiyöüre türevlerinin bazı platin kompleksleri, kemoterapötik ilaç olarak kullanılan anti-tümör ajanlarıdır [35-37]. Fenil tiyöüre ve türevleri HIV virüsüne karşı etkili maddelerdir [38]. Anti HIV virüsüne ek olarak tiyöüre bileşikleri özellikle fenil tiyöüre ve türevleri herpes (uçuk) hastalığını ve tüberküloz virüslerini inhibe etmektedirler [39-41]. Tiyöüre türevleri, antitiroid ilaçları içinde önemli bir yere sahiptir ve hipertiroidizm tedavisinde kullanılmaktadırlar. Antitiroid ilaçlarında kullanılan tiyöüre türevlerinden, başlıca iki tanesi propiltiourasil ve metimazoldur [42]. Tıpta patolojik mantar ve mayalara karşı antifungal etkisi nedeniyle tedavi edici olarak kullanılmaktadır [43-45].

Madencilikte çeşitli metallerin kazanılmasında siyanür ve tiyoüre liçi yüzyıllardır kullanılmaktadır. Bu yöntemler, cevherlerden altın ve gümüşün geri kazanılmasında uygulanmaktadır. Tiyoüre liçi, asidik ortamda altını çözmektedir ve tiyoüre liçi bakır, arsenik veya antimona karşı duyarlı olmadığından, bu mineralleri içeren cevherlerden de siyanürlemeyle altın kazanılmasında kullanılmaktadır [46]. Çeşitli matrislerde bulunan çok az miktardaki geçiş metallerinin, N,N-dialkil-N'-benzoiltiyoüre türevi ligandlar vasıtasıyla çöktürülmesi ve zenginleştirilmesi çalışmalarında kullanılmaktadır. Özütleme yöntemi ile metaller zenginleştirildikten sonra ppb düzeyindeki metaller dahi belirlenebilmektedir. Özütlenen metal kompleksleri, uygun pH değerlerinde kromotografik yöntemlerle birbirlerinden ayrılabilir [47,48].

Tiyoüre türevleri, Michael Addition, Aza-Henry, Baylis-Hillman, Acyl-Pictet-Spengler, Nitro-Mannich gibi reaksiyonlarda stirenin hidroformulasyonunda ve enantioselektif reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalarda Mannich reaksiyonları için tiyoürelerin ürelerden daha etkili olduğu bulunmuştur [49-53].

Tiyoüre türevi ligandlarının geçiş metalleri ile koordinasyonu ise ilk kez 1975 yılında Beyer ve arkadaşları tarafından yapılan araştırmalar ile başlatılmıştır [54,55]. Tiyoüre türevlerinin geniş bir kullanım alanına sahip olmasının yanında, kolay ve yüksek verimlerle iki basamakta sentezlenebilmesi en önemli özelliklerinden birisidir. Bu özelliklerinden ve geniş kullanım alanlarından dolayı her geçen gün yeni tiyoüre bileşikleri sentezlenmekte ve literatürdeki yerlerini almaktadır.

Mansuroğlu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada 2,2-difenil-N-(R-karbamotiol)asetamid (R= dietil, dipropil, dibütil, diheksil, difenil ve 4-morfolin) ligantları ve bunların Ni²⁺ ve Cu²⁺ kompleksleri sentezlenmiş, bileşikler IR, ¹H-NMR spektroskopileri ile elementel analiz yöntemi kullanılarak karakterize edilmiştir. Spektroskopik veriler ligandın metal iyonlarıyla S ve O atomlarından şelat oluşturduğunu göstermektedir. Ayrıca çalışmada bis{2,2-difenil-N-(dietilkarbamotiol)asetamido}nikel(II) kompleksinin kristal yapısı da aydınlatılmıştır [56].

Perez ve arkadaşları N-furoil-N',N'-difeniltiyoüre ligandının Co(III) kompleksini sentezlemişler, metal-ligant oranı 1:3 olan bileşiğin kristal yapısını aydınlatmışlardır.

Ligandın S ve O atomlarından kobalt atomuna koordine olduğunu ve bozunmuş oktahedral geometri oluşturduğunu tespit etmişlerdir [57].

Benzoil klorür yanında daha farklı alkil ve ariloiller ile primer aminler kullanılarak sentezlenmiş tiyoüre türevi bileşikler de bulunmaktadır, çalışmaların çoğunda bu bileşiklerin kristal yapıları aydınlatılmıştır. Bu çalışmalarda 3-aminofenol [58], furfural amin [59], anilin [60] vb. primer aminler kullanılmıştır. Primer aminler kullanılarak sentezlenmiş ve kristal yapısı aydınlatılmış birçok bileşik olmasına rağmen bunların kompleksleri ile ilgili çalışmalar çok azdır. Çünkü primer aminlerle sentezlenen tiyoüre türevleri sekonder aminler ile sentezlenen bileşiklere göre daha zor kompleks oluşturmaktadır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda verilmiştir.

Saeed ve arkadaşları primer amin olarak 2-amino-benzotiazol ve 4-nitrofenil, benzil, 2-tiyofen, n-bütül, 4-morfolin gibi gruplar içeren alkil ve aril klorürler kullanarak 20 farklı tiyoüre türevi sentezlemişler ve tüm bileşiklerin antimikrobiyal ve antikanser aktivitelerini incelemişlerdir. Bu bileşiklerden bazılarının oldukça iyi aktivite gösterdiği ve bileşiklerin mantarlara karşı bakterilerden daha fazla aktif olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca yapı-aktivite arasında bağlantı kurulmaya çalışılmış ve benzoil halkarındaki elektronik etkenlerin bu bileşiklerin mikroplara karşı aktifliği üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğunu ortaya çıkarılmıştır [61].

Bu çalışmada, önce yeni benzoiltiyoüre türevi ligandlar ile bunların metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu, sonra da bunların biyolojik aktivitelerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla; ilk olarak 1-benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyoüre, 1-benzoil-3-furan-2-ilmetil-tiyoüre ve N-pikolil-N'-benzoiltiyoüre ligandları ve daha sonra da bunların litaretürde bulunmayan geçiş metal kompleksleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.

2. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

2.2. Kullanılan Cihazlar

^1H - ve ^{13}C -NMR Spektrometresi: Bruker DPX-400, 400 MHz High Performance Digital FT-NMR Spectrometer: ODTÜ Merkezi laboratuvarı, Ankara.

IR Spektrofotometresi: Shimadzu a Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR spectrometer (4000–650 cm^{-1}), Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Fen-Ed. Fakültesi, Kimya Bölümü, Nevşehir.

X Işınları: Agilent SuperNova difraktometre, Giresun Üniversitesi, Giresun.

Elementel Analiz: LECO CHNS-932, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.

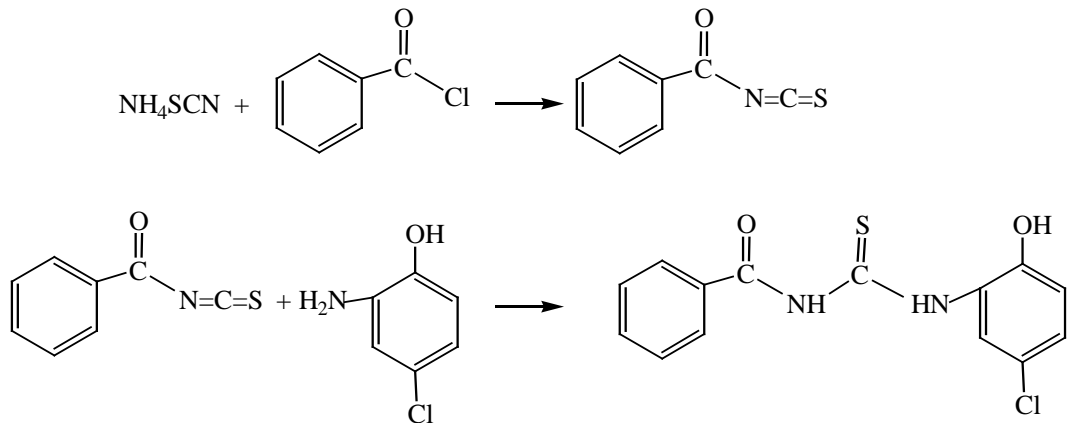
Manyetik Susseptibilite (Alınganlık): Sherwood Scientific MX1 Model Gouy Terazisi, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Fen-Ed. Fakültesi, Kimya Bölümü, Nevşehir.

Erime Noktası Tayini: EZ-Melt Dijital Erime Noktası Cihazı, Nevşehir Hacı Bektaş Üniversitesi, Fen-Ed. Fakültesi, Kimya Bölümü, Nevşehir.

2.3. Yöntem

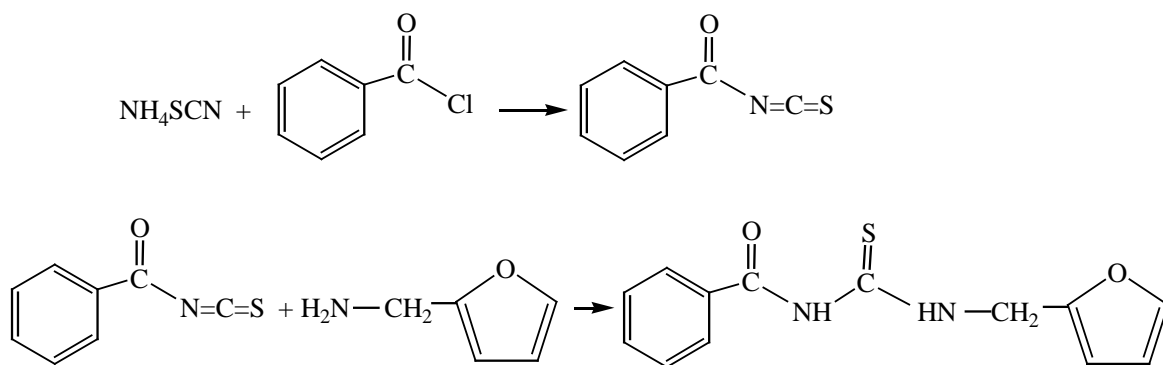
2.3.1. Ligand sentezi

2.3.1.1. 1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyoüre sentezi



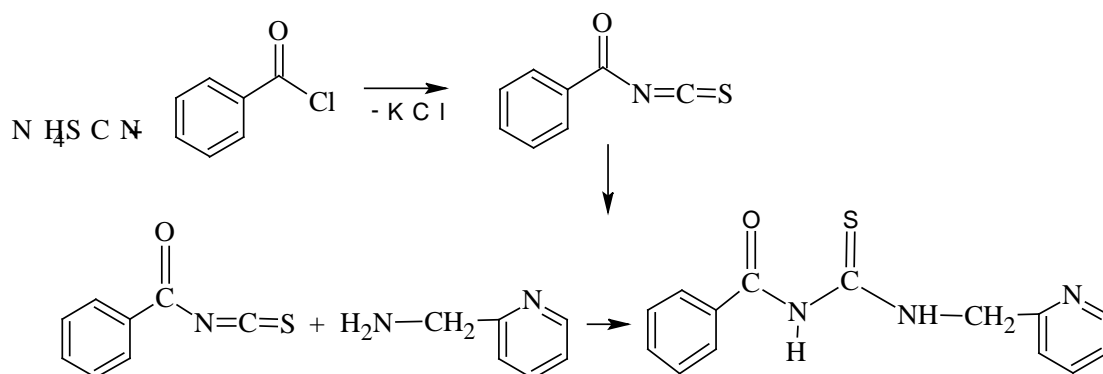
1mmol (1,52 g) amonyum tiyosiyanat (NH_4SCN) 10 mL kuru asetonda çözülmüş ve oluşan çözeltiliye geri soğutucu altında 2 mL kuru aseton da çözülmüş 1mmol (2,32 mL) benzoil klorür çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Çözelti 40 °C de 1 saat karıştırılmıştır. Çöken katı NH_4Cl süzülerek ortamdan ayrılmıştır. Süzüntü oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve üzerine 8 mL kuru aseton da çözülmüş 1 mmol (2,87 g) 2-amino-4-klorofenol çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Oluşan çözelti 3 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonunda çözelti süzülerek çöken ligand ayrılmıştır. Elde edilen ligand metanol ile kristallendirilmiştir. Bu bileşiğin karakterizasyonu, X-ışınları tek kristal kırınım tekniği, FT-IR, ^1H ve ^{13}C -NMR spektroskopisi ve elementel analiz yöntemleri ile yapılmıştır.

2.3.1.2. 1-Benzoil-3-furan-2-ilmetil-tiyöüre sentezi



1mmol (1,52 g) amonyum tiyosiyanat (NH_4SCN) 10 mL kuru asetonda çözülmüş ve oluşan çözeltiliye geri soğutucu altında 2 mL kuru asetonda çözülmüş 1mmol (2,32 mL) benzoil klorür çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Çözelti 40 °C de 1 saat karıştırılmıştır. Çöken katı NH_4Cl süzülerek ortamdan ayrılmıştır. Süzüntü oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve üzerine 3 mL kuru asetonda çözülmüş 1 mmol (1,80 mL) furfurilamin çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Oluşan çözelti 3 saat oda sıcaklığında karıştırılmış ve buz bulunan beherin içine yavaş yavaş aktarılarak ligandın çökmesi sağlanmıştır. Karıştırma işlemi sonunda çözelti süzülerek çöken ligand ayrılmıştır. Sentezlenen ligand metanol ile kristallendirilmiştir. Bu bileşiğin karakterizasyonu, X-ışınları tek kristal kırınım tekniği, FT-IR, ^1H ve ^{13}C -NMR spektroskopisi ve elementel analiz yöntemleri ile yapılmıştır.

2.3.1.3. N-Pikolil-N'-benzoiltiyöüre sentezi



Literatürde belirtildiği şekilde sentezlenmiştir [62]. 1mmol (1,52 g) amonyum tiyosiyanat (NH_4SCN) 10 mL kuru asetonunda çözülmüş ve oluşan çözeltiye geri soğutucu altında 2 mL kuru asetonunda çözülmüş 1mmol (2,32 mL) benzoil klorür çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Çözelti 40 °C de 1 saat karıştırılmıştır. Çöken katı NH_4Cl süzülerek ortamdaki ayrılmıştır. Süzüntü oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve üzerine 3 mL kuru asetonunda çözülmüş 1 mmol (2,03 mL) pikolinamin çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Oluşan çözelti 3 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonunda çözelti süzülerek katı kısmı ayrılmıştır. Elde edilen ligand metanol ile kristallendirilmiştir. Bu bileşiğin karakterizasyonu, FT-IR, ^1H ve ^{13}C -NMR spektroskopisi ve elementel analiz yöntemleri ile yapılmıştır.

2.3.2. Metal komplekslerinin sentezi

Benzoiltiyöüre ligandları (1-benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyöüre; HL^1 , 1-benzoil-3-furan-2-ilmetil-tiyöüre; HL^2 ve N-pikolil-N'-benzoiltiyöüre; HL^3) ile metal tuzlarının ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) metanol içerisindeki çözeltileri hazırlanmıştır. Metal : ligand mol oranı 1:1 ve 1:2 olacak şekilde, metal ve ligand çözeltileri karıştırılmıştır. Çözeltilerin pH değerleri, 1 M NaOH ve 1 M HCl çözeltileriyle uygun değerlere ayarlanmıştır. Karışım 40 °C de 2 saat karıştırıldıktan sonra süzülüş ve çökelek su ve metanol ile yıkanarak, etüvde kurutulmuştur. Komplekslerin karakterizasyonu, FT-IR spektroskopisi, elementel analiz yöntemleri ve manyetik susseptibilite ölçümleri ile yapılmıştır.

2.3.3. X-Işınları tek kristal kırınım çalışmaları

Sentezlenen ligandların kristal yapısı aydınlatılabilecek kalitedeki kristallerinin, tek kristal X-ışınları kırınım verileri, Agilent SuperNova difraktometre ile MoK α ışınları kullanılarak toplanmıştır.

3.BÖLÜM

BULGULAR

3.1 Sentez

Bu kısımda sentez edilen toplam üç ligand ve bu ligandların Mn(II), Co(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerine ait karakterizasyon bilgileri aşağıda her bileşik için ayrı ayrı verilmiştir.

3.1.1. 1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyoüre, HL¹

Uçuk sarı kristal. Verim: % 75. Erime noktası: 213°C. C₁₄H₁₁ClN₂O₂S için hesaplanan elementel analiz sonuçları (%): C, 54,82; H, 3,61; N, 9,13; S, 10,45. Bulunan: C, 55,23; H, 3,65; N, 8,80; S, 10,61. MA = 306,75 g/mol. FT-IR (cm⁻¹): ν (O-H) 3394 (m, br), ν (N-H) 3274 (m, br), ν (C-H) 3000 (m, br), ν (C=O) 1655 (s), 1598 (vs), 1524 (vs), 1486 (vs), 1426 (s), 1366 (vs), 1331 (s), 1290 (m), 1253 (vs), 1185 (vs), 1142 (vs), 1079 (s), 1025 (w), 1000 (w) 980 (w), 935 (m), 871 (vs), 833 (m), 808 (vs), 707 (s), 690 (m). ¹H NMR (CDCl₃; δ , ppm): 7,00 (d, J = 8,66 Hz, 1H, Ph), 7,16 (dd, J₁ = 8,65, J₂ = 2,60 Hz, 1H, Ph), 7,57 (t, J = 7,88 Hz, 2H, Ph), 7,69 (t, J = 7,41 Hz, 1H, Ph), 8,00 (d, J = 7,28 Hz, 2H, Ph), 8,86 (d, J = 2,56, 1H, Ph), 10,80 (s, 1H, OH), 11,64 (s, 1H, CONH), 13,16 (s, 1H, CSNH); ¹³C NMR (CDCl₃; δ , ppm): 116,2; 121,6; 122,0; 125,8; 127,2; 128,5; 128,8; 132,0; 133,3; 147,7 (Ph); 168,4 (C=O); 177,7 (C=S).

3.1.2. 1-Benzoil-3-furan-2-ilmetil-tiyoüre, HL²

Renksiz kristal. Verim: % 65. Erime noktası: 117°C. C₁₃H₁₂N₂O₂S için hesaplanan elementel analiz sonuçları (%): C, 59,98; H, 4,64; N, 10,76; S, 12,32. Bulunan: C, 60,19; H, 4,71; N, 10,46; S, 12,24. MA = 260,30 g/mol. FT-IR (cm⁻¹): ν (N-H) 3223 (m, br), 3161 (w), 3118 (w), ν (C-H) 3035 (w), ν (C=O) 1663 (vs), 1600 (w), 1505 (vs), 1449 (m), 1323 (m), 1259 (s), 1166 (s), 1107 (m), 1084 (w), 1070 (m), 1019 (s), 1000 (w), 974 (w), 918 (m), 901 (w), 884 (m), 818 (m), 791 (m), 730 (m), 688 (s). ¹H NMR (d-aseton; δ , ppm): 4,94 (d, J = 5,29 Hz, 2H, CH₂), 6,45–6,41 (m, 2H, furan halkası), 7,52 (t, J = 8,02 Hz, 2H, Ph), 7,54 (d, J = 1,02 Hz, 1H, furan halkası), 7,64 (t, J = 7,45 Hz, 1H, Ph), 7,98 (d, J = 7,21 Hz, 2H, Ph), 10,17 (s, 1H, CONH), 11,18 (s, 1H, CSNH).

^{13}C NMR (d-aseton; δ , ppm): 43,6 (CH_2); 110,0; 112,2; 129,8; 130,4; 133,9; 134,9; 144,3; 151,8; 169,4 (Ph ve furan halkaları); 182,4 ($\text{C}=\text{O}$); 207,3 ($\text{C}=\text{S}$).

3.1.3. N-Pikolil-N'-benzoiltiyöüre; HL³

Beyaz kristal. Verim: % 60. Erime noktası: 155°C. $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{OS}$ için hesaplanan elementel analiz sonuçları (%): C, 61,97; H, 4,82; N, 15,49; S, 11,82. Bulunan: C, 61,91; H, 4,93; N, 15,67; S, 11,41. MA = 271,33 g/mol. FT-IR (cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$ 3183 (m, br), $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1665 (vs), 1551 (vs), 1492 (vs), 1431 (s), 1365 (s), 1313 (m), 1244 (s), 1205 (m), 1169 (vs), 1123 (m), 1088 (w), 1050 (w), 1024 (w), 998 (m), 790 (s), 748 (vs), 702 (vs), 688 (s), 671 (vs). ^1H NMR (DMSO- d_6 ; δ , ppm): 4,97 (d, J = 4,8 Hz, 2H, py- CH_2), 7,32 (t, J = 6,92 Hz, 1H, py), 7,44 (d, J = 7,83 Hz, 1H, py), 7,51 (t, J = 7,61 Hz, 2H, Ph), 7,63 (t, J = 7,29 Hz, 1H, Ph), 7,79 (dt, J₁ = 7,76, J₂ = 1,45 Hz, 1H, py), 7,98 (d, J = 7,54 Hz, 2H, Ph), 8,59 (d, J = 4,40 Hz, 1H, py), 11,50 (s, 1H, CONH), 11,69 (t, J = 4,47 Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{-NH}$); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 ; δ , ppm): 67,32 (CH_2); 126,1; 128,4; 128,5; 128,7; 130,2; 132,0; 130,0; 133,1; 136,9 (Ph + py); 168,2 ($\text{C}=\text{O}$); 179,3 ($\text{C}=\text{S}$).

3.1.4. [{1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyöüreato}asetatomangan(II)], (1), $[\text{Mn}(\text{L}^1)\text{CH}_3\text{COO}]$

Sarı. Verim % 80. Erime noktası: 192°C. $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{SMn}$ için hesaplanan elementel analiz (%): C, 42,73; H, 2,92; N, 6,23; S, 7,13. Bulunan: C, 43,05; H, 3,30; N, 6,22; S, 6,59. MA = 449,73 g/mol, $\mu = 5,37$ B.M. FT-IR (cm^{-1}): 3252 (m), 1632 (vs), 1570 (vs), 1473 (s), 1444 (m) 1297 (s), 1274 (vs), 1148 (m), 1197 (s), 1074 (s), 828 (s), 812 (m), 716 (s), 688 (m), 653 (s).

3.1.5. [{1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyöüreato}asetatokobalt(II)], (2), $[\text{Co}(\text{L}^1)\text{CH}_3\text{COO}]$

Kahve. Verim % 83. Erime noktası: 275°C. $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{SCo}$ için hesaplanan elementel analiz (%): C, 45,35; H, 3,09; N, 6,61; S, 7,57. Bulunan: C, 46,07; H, 2,63; N, 6,90; S, 6,77. MA = 423,72 g/mol, $\mu = 3,57$ B.M. FT-IR (cm^{-1}): 3259 (m), 1633 (vs), 1568 (vs), 1466 (m), 1473 (vs), 1456 (vs) 1295 (s), 1277 (vs), 1167 (s), 1080 (s), 830 (s), 769 (m), 708 (s), 681 (m), 657 (s).

**3.1.6. [1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyoüreato]asetatobakır(II), (3),
[Cu(L¹)CH₃COO]**

Koyu yeşil-Kahve. Verim % 85. Erime noktası: 170°C. C₁₆H₁₃ClN₂O₄SCu için hesaplanan elementel analiz (%): C, 44,86; H, 3,06; N, 6,54; S, 7,49. Bulunan: C, 43,91; H, 2,67; N, 6,42; S, 7,37. MA = 428,34 g/mol, $\mu = 1,58$ B.M. FT-IR (cm⁻¹): 3273 (m), 1583 (w), 1544 (m), 1498 (vs), 1471 (vs), 1445 (m), 1422 (s), 1381 (s), 1266 (s), 1247 (vs), 1207 (w), 1136 (w), 1073 (s), 837 (s), 804 (vs), 711 (s), 699 (s), 685 (s), 665 (s).

**3.1.7. [1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyoüreato]asetatoçinko(II), (4),
[Zn(L¹)CH₃COO]**

Sarı. Verim % 71. Erime noktası: 150°C. C₁₆H₁₃ClN₂O₄SZn için hesaplanan elementel analiz (%): C, 44,67; H, 3,04; N, 6,51; S, 7,45. Bulunan: C, 45,05; H, 2,77; N, 6,04; S, 7,84. MA = 430,18 g/mol, Diamanyetik. FT-IR (cm⁻¹): 3325 (m), 1627 (vs), 1555 (vs), 1499 (m), 1470 (vs), 1459 (s), 1444 (s), 1404 (m), 1285 (vs), 1265 (s), 1252 (s), 1196 (m), 1117 (m), 1073 (vs), 883 (m), 862 (m), 831 (vs), 805 (s), 701 (s), 684 (vs).

**3.1.8. [1-Benzoil-3-furan-2-ilmetil-tiyoüreato]asetatodiakuabakır(II), (5),
[Cu(L²)CH₃COO(H₂O)₂]**

Yeşil. Verim % 73. Erime noktası: 128°C. C₁₅H₁₈N₂O₆SCu için hesaplanan elementel analiz (%): C, 43,11; H, 4,34; N, 6,70; S, 7,67. Bulunan: C, 43,07; H, 4,08; N, 6,68; S, 8,10. MA = 417,91 g/mol, $\mu = 1,63$ B.M. FT-IR (cm⁻¹): 3147 (w), 1601 (s), 1535 (vs), 1441 (m), 1333 (vs), 1287 (s), 1191 (s), 1067 (s), 1010 (s), 882 (m), 812 (m), 730 (vs), 694 (s), 650 (vs).

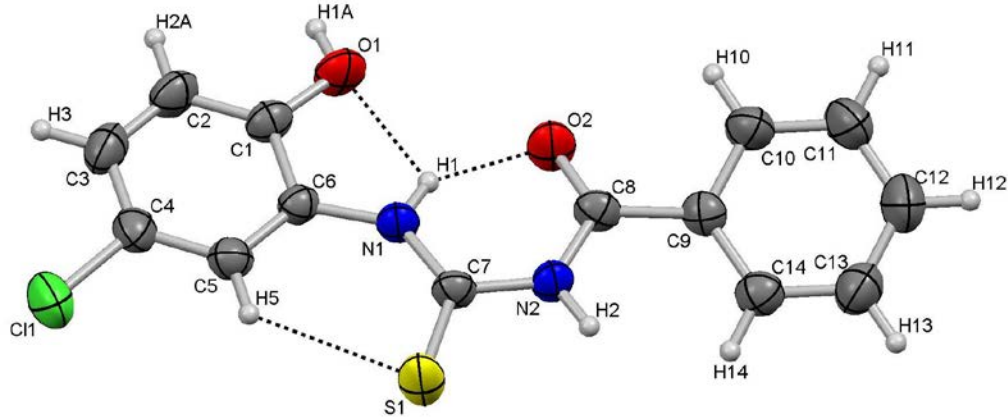
**3.1.9. [N-Pikolil-N'-benzoiltiyoüreato]asetatodiakuabakır(II), (6),
[Cu(L³)CH₃COO(H₂O)₂]**

Koyu yeşil. Verim % 75. Erime noktası: 307 °C. C₁₆H₁₉N₃O₅SCu için hesaplanan elementel analiz (%): C, 44,80; H, 4,46; N, 9,80; S, 7,48. Bulunan: C, 44,64; H, 4,07; N, 9,35; S, 7,12. MA = 428,34 g/mol, $\mu = 1,55$ B.M. FT-IR (cm⁻¹): 3155 (w), 3067 (w), 1635 (m), 1587 (m), 1528 (m), 1498 (vs), 1486 (s), 1438 (s), 1363 (vs), 1333 (s), 1240

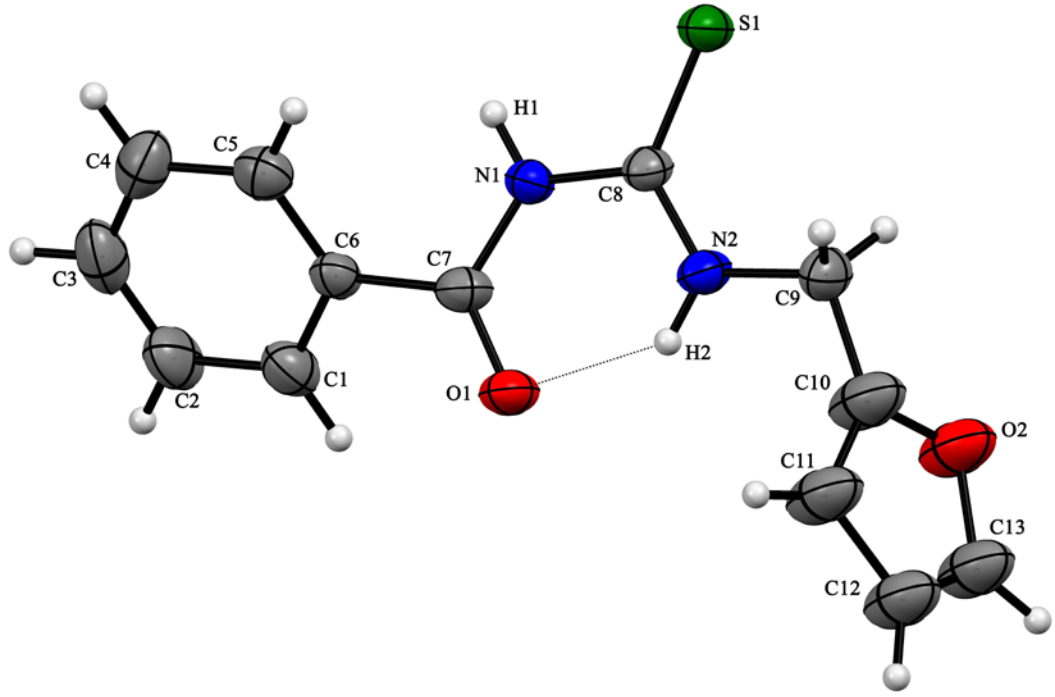
(w), 1177 (w), 1074 (s), 1024 (m), 989 (m), 924 (s), 893 (s), 764 (vs), 725 (vs), 702 (vs), 683 (s), 673 (s).

3.2. Kristallografik Bulgular

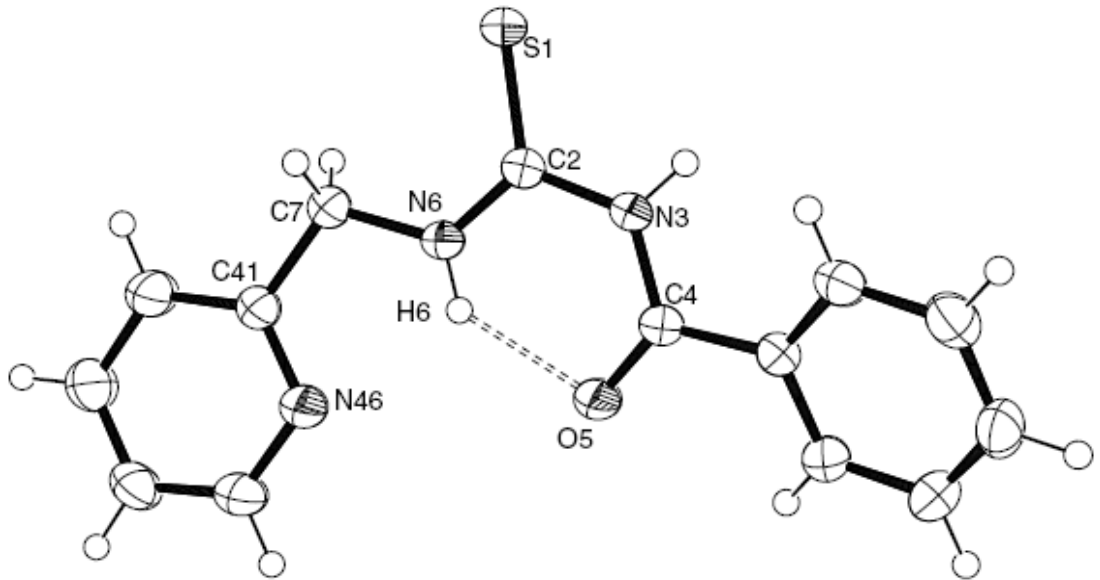
Yapılan kristallendirme çalışmaları sonucunda, HL^1 ve HL^2 ligandlarının X-ışınları tek kristal difraksiyonu analizine uygun kristalleri elde edilmiştir. Bu bileşiklerin kristal yapıları, X-ışınları tek kristal difraksiyonu tekniği ile aydınlatılmıştır. Bileşiklerin kristal yapıları Şekil 3.1-3'de, bazı kristallografik veriler Tablo 3.1'de ve seçilmiş bağ uzunluk ve açı verileri ise Tablo 3.2,3'de verilmiştir.



Şekil 3.1 HL^1 ligandının kristal yapısı



Şekil 3.2 HL^2 ligandının kristal yapısı



Şekil 3.3 HL^3 ligandının kristal yapısı [63]

Tablo 3.1 HL¹ ve HL² ligandlarının kristalografik verileri ve parametreleri [64, 65]

Bileşik	HL ¹	HL ²
Deneysel formül	C ₁₄ H ₁₁ ClN ₂ O ₂ S	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S
Formül ağırlığı	306,76	260,31
Sıcaklık /K	293(2)	293
Kristal sistemi	Monoklinik	Monoklinik
Uzay grubu	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
a/Å	11,1594(6)	9,434(5)
b/Å	4,7461(3)	11,822(5)
c/Å	25,8628(13)	12,378(5)
α/°	90	90,000(5)
β/°	98,484(5)	109,010(5)
γ/°	90	90,000(5)
Hacim /Å ³	1354,80(13)	1305,2(10)
Z	4	4
ρ _{calc} /mg/mm ³	1,5	1,33
m/mm ⁻¹	0,44	0,24
F(000)	632	544
Kristal boyutu /mm ³	0,128 × 0,143 × 0,218	0,078 × 0,095 × 0,208
2θ veri toplama aralığı	6,46 to 74,84°	6,9 to 61°
Endeks aralığı	-17 ≤ h ≤ 18, -3 ≤ k ≤ 8, -43 ≤ l ≤ 27	-12 ≤ h ≤ 13, -11 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 16
Toplanan yansımalar	11552	6985
Bağımsız yansımalar	6738[R(int) = 0,0467]	3897[R(int) = 0,0535]
Veri/sınırlamalar/parametreler	6738/0/182	3897/0/139
Goodness-of-fit on F ² ₈₉₈₀	1,02	1,01
Sonuç R indeksleri [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0,0662, wR ₂ = 0,1184	R ₁ = 0,1040, wR ₂ = 0,2686
Sonuç R indeksleri [tüm verilerin]	R ₁ = 0,1736, wR ₂ = 0,1661	R ₁ = 0,2413, wR ₂ = 0,3939
Pik ve boşluk aras. en büyük fark. e Å ⁻³	0,27/-0,35	1,05/-0,48

Tablo 3.2. HL¹ için bazı geometrik parametreler (Bağ uzunlukları (Å), Açılar, Torsiyon açıları ve etkileşimler

Bağ uzunlukları	XRD	Bağ açıları	XRD	Dihedral açıları	XRD
C7	1,660(2)	C10–C9–C8	116,78(19)	N1–C6–C1–C2	- 179,48(19)
C11–C4	1,736(2)	C14–C9–C8	124,10(19)	N1–C6–C1–O1	0,7(3)
N2–C7	1,403(2)	O2–C8–C9	120,48(18)	N1–C6–C5–C4	- 179,83(19)
N2–C8	1,368(2)	N2–C8–C9	118,18(17)	N2–C8–C9–C10	-160,9(2)
O2–C8	1,230(2)	O2–C8–N2	121,33(19)	N2–C8–C9–C14	17,7(3)
N1–C6	1,402(2)	C8–N2–C7	128,52(17)	O2–C8–C9–C10	17,8(3)
N1–C7	1,327(2)	N1–C7–S1	127,53(16)	O2–C8–C9–C14	-163,6(2)
O1–C1	1,355(2)	N1–C7–N2	114,86(16)	C6–N1–C7–N2	- 178,58(19)
C6–C5	1,378(3)	N1–C6–C1	113,45(18)	C6–N1–C7–S1	0,6(3)
C6–C1	1,405(3)	N2–C7–S1	117,60(14)	C7–N1–C6–C1	176,9(2)
C5–C4	1,383(3)	C5–C6–N1	127,08(17)	C7–N1–C6–C5	-3,0(4)
C8–C9	1,481(3)	C7–N1–C6	132,58(17)	C7–N2–C8–C9	174,61(18)
C1–C2	1,374(3)	O1–C1–C6	115,87(18)	C7–N2–C8–O2	-4,1(3)
C9–C14	1,385(3)	O1–C1–C2	124,23(19)	C8–N2–C7–N1	3,5(3)
C9–C10	1,391(3)	C5–C6–C1	119,47(19)	C8–N2–C7–S1	- 175,80(17)
Hidrojen bağı geometrileri					
D–H…A	D–H	H…A	D…A	D–H…A	
N1–H1…O2	0,86	1,86	2,600(2)	142,9	
N1–H1…O1	0,86	2,09	2,555(2)	113,2	
C5–H5…S1	0,93	2,58	3,225(2)	127,1	
N2–H2…S1 ⁱ	0,86	2,83	3,6027(17)	150,4	
C14–H14…S1 ⁱ	0,93	2,78	3,368(2)	122,4	
O1–H1A…O2 ⁱⁱ	0,82	1,95	2,762(2)	171,1	
C2–H2A…O2 ⁱⁱ	0,93	2,92	3,543(3)	125,5	
C13–H13…S1 ⁱⁱⁱ	0,93	3,07	3,857(3)	143,1	
C11–H11…C11 ^{iv}	0,93	3,04	3,675(3)	127,2	
C11–H11…C11 ^v	0,93	3,05	3,642(3)	123,1	
C–O…π etkileşim geometrileri					
C8–O2…Cg1 ^{vi}	1,230(2)	3,8924(18)	4,096(2)	90,67(12)	
C8–O2…Cg2 ^{vii}	1,230(2)	3,8309(18)	3,721(2)	75,59(11)	
i=-x,1-y,-z ii=1/2-x,-1/2+y,1/2-z iii=-x,2-y,-z iv=1+x,1+y,z iv=1x,2+y,z vi=x,1+y,z vii=x,-1+y,z	Cg halkasının merkezini göstermektedir Cg1, C1–C2–C3–C4–C5–C6 için Cg2, C9–C10–C11–C12–C13–C14 için				

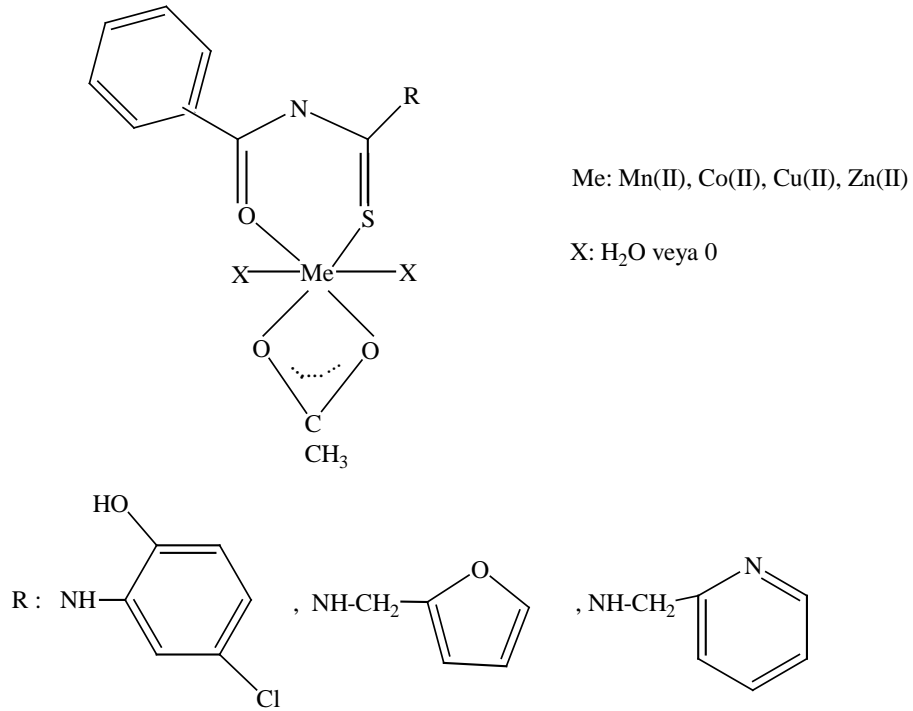
Tablo 3.3. HL² için bazı geometrik parametreler (Bağ uzunlukları (Å), Açılar, Torsiyon açıları ve etkileşimler)

Bağ uzunluğu	XRD	Bağ açısı	XRD	Dihedral Açısı	XRD
S1-C8	1,656(5)	C7-N1-C8	128,4(4)	N1-C7-C6-C5	-30,1(7)
N1-C8	1,402(6)	C8-N2-C9	122,8(5)	N1-C7-C6-C1	150,3(5)
N1-C7	1,383(6)	N1-C8-S1	119,6(3)	O1-C7-C6-C5	150,7(5)
O1-C7	1,235(6)	N2-C8-S1	124,3(4)	O1-C7-C6-C1	-28,9(8)
N2-C8	1,319(6)	N2-C8-N1	116,1(4)	C8-N1-C7-O1	-4,6(9)
N2-C9	1,445(6)	N1-C7-C6	117,0(4)	C8-N1-C7-C6	176,3(4)
C7-C6	1,494(7)	O1-C7-N1	121,6(5)	C8-N2-C9-C10	-176,6(5)
C6-C5	1,384(8)	O1-C7-C6	121,4(5)	C7-N1-C8-S1	-177,8(4)
C6-C1	1,372(8)	C5-C6-C7	121,5(5)	C7-N1-C8-N2	1,4(7)
C10-C9	1,455(8)	C1-C6-C7	118,2(5)	C7-C6-C1-C2	-179,8(6)
C10-O2	1,336(8)	O2-C10-C9	120,6(6)	C10-O2-C13-C12	4,3(12)
C10-C11	1,314(9)	C11-C10-C9	133,6(7)	C10-C11-C12-C13	-4,5(12)
C5-C4	1,404(9)	C11-C10-O2	105,2(6)	C9-N2-C8-S1	-0,1(7)
O2-C13	1,373(8)	N2-C9-C10	110,3(6)	C9-N2-C8-N1	-179,3(4)
C1-C2	1,367(8)	C6-C5-C4	119,4(6)	C9-C10-O2-C13	-179,0(8)
C4-C3	1,347(9)	C10-O2-C13	108,0(5)	C9-C10-C11-C12	177,5(9)
C2-C3	1,366(10)	C10-C11-C12	108,3(7)	O2-C10-C9-N2	107,3(9)
C11-C12	1,421(9)	C13-C12-C11	107,2(7)	C11-C10-C9-N2	-62,3(13)
C12-C13	1,196(10)	C12-C13-O2	110,9(7)	C11-C10-O2-C13	-6,8(10)
Hidrojen bağı etkileşimleri					
D-H...A	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H-A^o	
N1-H1-S1 ¹	0,86	2,71	3,511(4)	155,5	
N2-H2-O1	0,86	1,96	2,642(6)	135,8	
C1-H1A-O1 ²	0,93	2,65	3,451(8)	145,4	
C12-H12-O1 ³	0,93	2,54	3,460(8)	171	
¹ 1-X,2-Y,1-Z; ² 1-X,1-Y,1-Z; ³ 2-X,1-Y,1-Z					

4. BÖLÜM

TARTIŞMA

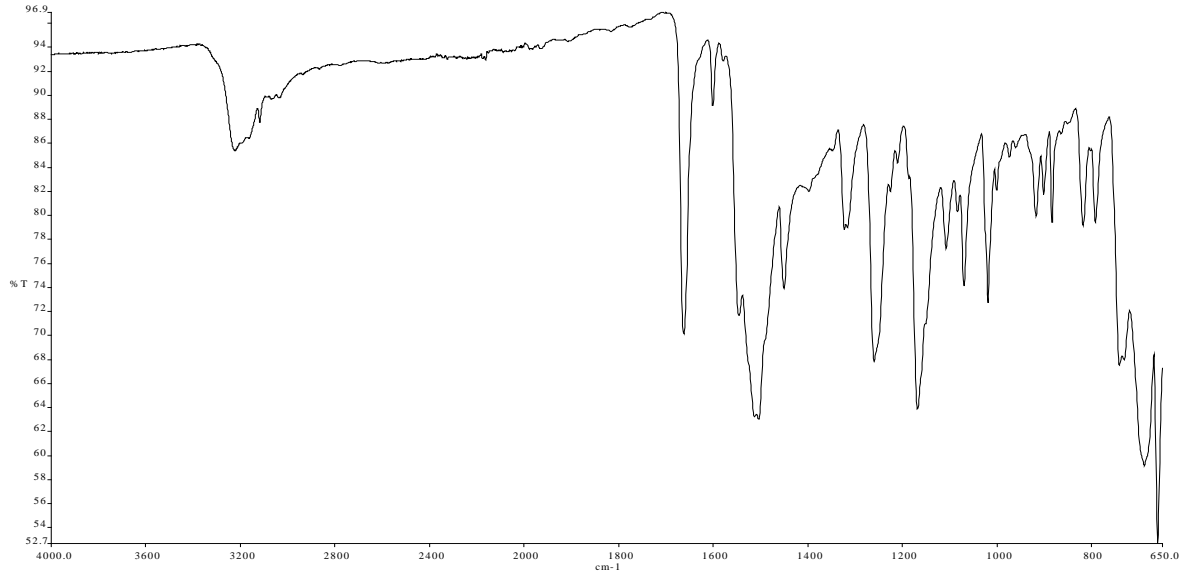
Bu çalışmada, HL^1 , HL^2 ve HL^3 benzoiltiyöre ligandları benzoil klorür ile amonyum tiyosiyonatın asetonadaki reaksiyonu sonucu oluşan benzoil izotiyosiyonatın aminlerle kondenzasyonu sonucu elde edilmiştir. Tüm ligandlar metanol ile kristallendirilerek saflaştırılmıştır. Ligandların metal tuzları ile 1:1 oranındaki reaksiyonları sonucu metal kompleksleri elde edilmiştir. Sentezlenen ligand ve komplekslerin karakterizasyonunda elementel analiz, 1H , ^{13}C -NMR, IR spektroskopileri, X-ışınları tek kristal difraksiyon analizi gibi yöntemler kullanılmıştır. Analitik ve spektroskopik veriler Şekil 3.1-3 deki ligandların ve Şekil 4.1 de önerilen komplekslerin yapılarını desteklemektedir.



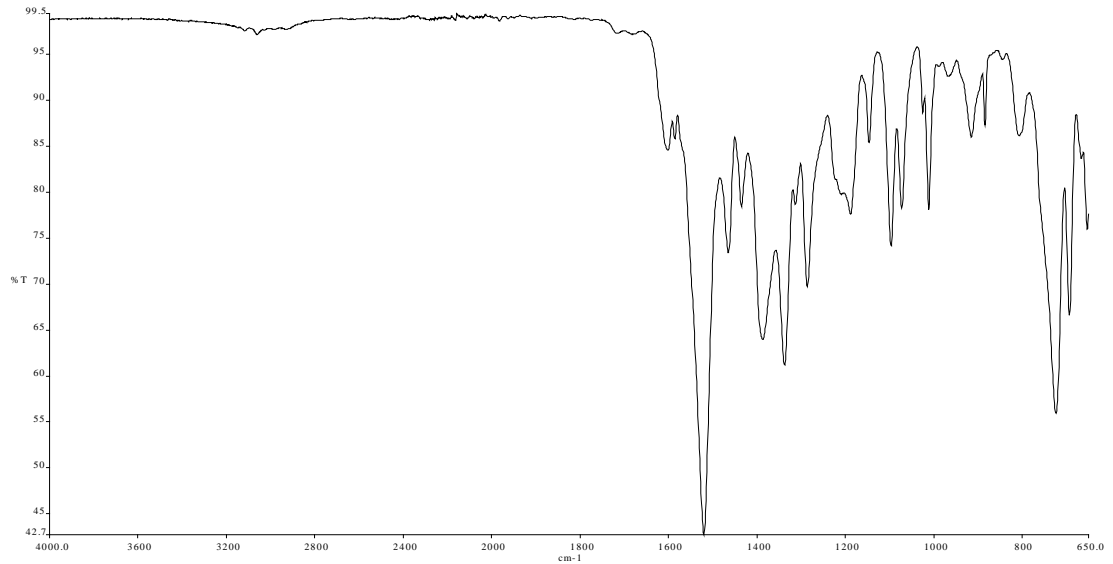
Şekil 4.1 Komplekslerin genel yapısı

Sentezlenen ligand ve komplekslerin FT-IR spektrumları alınarak molekül içerisindeki fonksiyonel grupların yerleri, infrared spektrumlarındaki bantlardan faydalanılarak saptanmıştır. HL^1 , HL^2 ve HL^3 ligandlarının $\nu(NH)$ gerilme frekansları sırasıyla, 3274, 3223, 3183 cm^{-1} olarak ölçülmüştür. Komplekslerin IR spektrumları incelendiğinde ise ligandlarda gözlenen keskin $\nu(NH)$ gerilme bantlarının neredeyse kaybolduğu gözlenmiştir. Çünkü kompleks oluşum reaksiyonlarında ligandın metal ile

koordinasyonu sırasında tiyöüre azot atomuna bağılı hidrojen atomu yapıdan ayrılmakta, amin grubundaki NH ların yaptığı molekül içi hidrojen bağıda kompleks oluşumu sırasında bozulmaktadır. Şekil 4.2-3de HL^2 ligandı ve bu ligandın Cu(II) komplekslerine ait FT-IR spektrumları örnek olarak verilmiştir.



Şekil 4.2 HL^2 ligandının FT-IR spektrumu



Şekil 4.3 HL^2 ligandının Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumu

Bileşiklerin IR spektrumlarında 2600 cm^{-1} civarında S-H bantlarının görülmemesi, bu bileşiklerin katı durumda tiyoketo-amin formunda bulunduğunu göstermektedir [66-68].

HL¹, HL² ve HL³ ligandlarının $\nu(\text{C}=\text{O})$ gerilme frekansları sırasıyla, 1655, 1663, 1665 cm^{-1} de kuvvetli bir bant olarak gözlenmiştir. Karbonil gerilme titreşimlerinin aslında 1715–1680 cm^{-1} bölgesinde ortaya çıkması beklenmektedir [69-71]. Bu titreşimlerin daha düşük frekansta çıkması, karbonil grubunun N-H ile molekül içi hidrojen bağı yapması ve fenil halkası ile rezonans oluşturması şeklinde yorumlanabilir. Bu verilere göre ligandların moleküler yapıları içerisinde bulunan karbonil grubunun varlığı IR spektrumlarıyla doğrulanmıştır. Komplekslerin IR spektrumlarında $\nu(\text{C}=\text{O})$ gerilme bantları ya tamamen kaybolmakta ya da daha düşük frekanslara kaymaktadır. Bu durum karbon oksijen bağının metal ile koordinasyonu sırasında bağ derecesinin düşmesi ve böylece zayıflayan bağın karbonil grubu gerilme bandının daha düşük frekanslara kayması ile izah edilebilir [42,72,73].

Ayrıca komplekslerin yapılan IR incelemelerinde 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 1518-1608 cm^{-1} bölgesinde komplekslerin IR spektrumlarında $\nu(\text{CN})$ gerilme bandları oluşmasıyla kendini göstermiştir [56].

$\nu(\text{C}=\text{S})$ gerilme titreşimlerinin 688–702 cm^{-1} aralığında gözlenmesi daha önceki tiyoüre türevleri ile uyum içindedir [74-76]. 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. Bu çalışmada elde edilen ligandların $\nu(\text{C}=\text{S})$ frekanslarının benzer örneklerden daha düşük olması bu bağdaki çift bağ karakterinin daha düşük olduğunu göstermiştir. Ayrıca bu bölgedeki titreşim frekansları hacimli kükürt atomları ve amin gruplarının ve benzoil grubunun aromatik merkezinin birbirlerine yaptıkları sterik itmenin artışından etkilenmiş olması muhtemeldir [74].

Komplekslerin IR spektrumlarında 1535-1587 ve 1422-1456 cm^{-1} aralığında ortaya çıkan ve asimetrik ve simetrik asetato gruplarına karşılık gelen bantlar arasında $\Delta\nu = 94-149 \text{ cm}^{-1}$ lik fark asetato grubunun iki dişli olarak bağlandığını göstermektedir [77,78]. Ayrıca HL² ve HL³ ligandlarının Cu(II) komplekslerinde 3300 cm^{-1} civarında ortaya çıkan OH bantları yapıda koordine su bulunduğunu doğrulamaktadır.

Sentezlenen ligandların moleküler yapılarının tespit edilmesinde ^1H - ve ^{13}C NMR spektrumlarından da yararlanılmıştır. Komplekslerin NMR spektrumları hem çözünürlüklerinin iyi olmamasından hem de, sentezlenen komplekslerin çoğunun paramanyetik olmasından dolayı alınamamıştır. Spektrumlardaki piklerin sayısına göre, moleküldeki farklı türdeki çekirdeklerin sayısı, piklerin kayma değerlerine göre de çekirdeğin türü ve kimyasal çevresi belirlenmiştir.

HL^1 ligandının CDCl_3 da alınan ^1H NMR spektrumunda NH rezonansları 13,16 ve 11,64 ppm de ortaya çıkmıştır, kaynaklara göre bu rezonanslar halkadaki grupların yerleri, elektron verme veya çekme özellikleri, molekül içi veya moleküller arası bağlar gibi birçok parametreye bağlı olarak değişmektedir [68,79,80]. N1 e bağlı aromatik substituent bulunması ve N1-H1 protonunun hidrojen bağı yapması δ ^1H değerinin daha yüksek 12 ve 13 ppm arasında ortaya çıkmasına sebep olmaktadır. N2-H2 asidik protonun δ ^1H değeri ise 11 ve 12 ppm arasında gözlenmiştir. HL^1 ligandının ^1H NMR spektrumunda N1-H1 protonunun kimyasal kayması hidrojen bağı yaptığı için δ 13,16 ppm de, N2-H2 asidik protonunun kimyasal kayması ise δ 11,64 ppm de ortaya çıkmıştır. O1-H1A protonunun kimyasal kayması δ 10,80 ppm de gözlenmiştir. Benzen halkasının protonları δ 7,0–8,86 ppm aralığında rezonansa gelmiştir. Benzen halkalarının protonlarını ayrı ayrı açıklayacak olursak: H14-H10 protonları O2...H14 ve H10 arasındaki molekül içi hidrojen bağından dolayı daha aşağı alanda $\delta = 8,00$ ppm (d, 2H, J = 7,28 Hz) ortaya çıkmıştır. H13 and H11 protonları $\delta = 7,57$ ppm (t, 2H, J = 7,88 Hz), H12 protonları $\delta = 7,69$ ppm (t, 1H, J = 7,41 Hz), H5, H3, H2A protonları ise substitue grupların etkisi ile sırasıyla 8,86 (d, 1H, J = 2,56 Hz), 7,16 (dd, 1H, J = 2,60, 8,65 Hz) ve 7,00 (d, 1H, J = 8,66 Hz) ppm de gözlenmiştir.

HL^1 ligandının ^{13}C NMR spektrumunda en fazla kimyasal kayma C=O ve C=S gruplarına karşılık gelmektedir. Tiyokarbonil grubunun karbon atomu n- π^* uyarılma enerjisinin en düşük olmasından dolayı en yüksek kimyasal kayma değerinde, δ 177,7 ppm de gözlenmiştir [81]. Karbonil grubunun ^{13}C NMR sinyalleri karbonil oksijen atomlarının molekül içi hidrojen bağı yapmasından dolayı ikinci en yüksek kimyasal kayma değerine sahiptir ve δ 168,4 ppm de gözlenmiştir. Bileşikteki fenil ve benzoil gruplarına ait aromatik karbonlar δ_{C} 116,2–147,7 ppm aralığında rezonansa gelmiştir. Bu kimyasal kayma değerleri benzer bileşiklerle uyum içindedir [68,74,82].

HL² ligandının ¹H-NMR spektrumu da önerilen yapıyı desteklemektedir. Singlet olarak ortaya çıkan iki sinyalden tek protona karşılık gelen ve $\delta = 10,17$ ppm de ortaya çıkan karbonil grubuna bağlı olan N1H1 protonuna, $\delta = 11,18$ ppm de ortaya çıkan ise tiyo karbonil grubuna bağlı ve karbonil oksijeni ile hidrojen bağı yapan N2H2 protonuna aittir. Aromatik substituent içeren çoğu bileşikte, hidrojen bağı proton N2H2, asidik protondan N1H1 daha yüksek kimyasal kayma değerine sahiptir [44, 58, 67]. HL² ligandının ¹H-NMR spektrumunda 7,98–7,52 ppm aralığında duplet ve tripletler olarak ortaya çıkan sinyaller aromatik halka ve furfural protonlarına aittir. Bu protonları şu şekilde açıklayabiliriz: H1-H5 protonları en düşük alanda $\delta = 7,98$ ppm (d, 2H, J = 7,21 Hz) ortaya çıkar. H3 protonu $\delta = 7,64$ ppm (t, 1H, J = 7,45 Hz), H2 ve H4 protonları $\delta = 7,52$ ppm (t, 2H, J = 8,02 Hz), H13 protonu $\delta = 7,54$ ppm (d, 1H, J = 1,02 Hz) ve H11 ve H12 protonları $\delta = 6,45-6,41$ ppm (m, 2H) de gözlenmiştir. Furfural grubunun metilen protonlarına H9 ait sinyal ise $\delta = 4,94$ ppm (d, 2H, J = 5,29 Hz) de ortaya çıkmıştır.

HL² ligandının ¹³C NMR spektrumunda, kimyasal kayması en yüksek olan bölgede karbonil ve tiyokarbonil karbon atomları sırasıyla $\delta = 207,3$ ve $182,4$ ppm de gözlenmiştir. Kimyasal kayma değerlerinin yüksek olmasının sebebi molekül içi hidrojen bağı ve oksijen ve kükürt atomlarının elektronegatifliklerinin yüksek olması sebebiyledir [73,74,83]. Aromatik halka karbon atomları $\delta = 129,8-144,3$ ppm de, furfural grubu metilen karbonu ise $\delta = 20$ ppm de incelenmiştir.

1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyoüre ve 1-benzoil-3-furan-2-ilmetil-tiyoürenin moleküler yapıları, tek kristal X-ışınları yapı tayini sonuçları ile tespit edilmiştir. Şekil 3.1 ve 3.2 HL¹ ve HL²'nin moleküler yapılarını göstermektedir. Yapı tayininde toplanan veriler ve deneysel detaylar Tablo 3.1' de özetlenmiştir. Bazı bağ uzunlukları ve açılar (molekül içi ve moleküller arası etkileşimler de dahil) Tablo 4.2 ve 4.3 de verilmiştir.

HL¹ ligandında, bağ uzunlukları ve açıları genellikle *N*-alkil-*N'*-benzoiltiyoüre bileşikleriyle uyum içindedir [74,79,84,85]. Karbonil (C8-O2 = 1,230(2) Å) ve tiyokarbonil (C7-S1 = 1,660(2) Å) grupları tipik çift bağ karakterine sahiptir [74,79,84,85]. Bununla birlikte, incelenen bileşiklerin C-N bağ uzunlukları, ortalama tek bağ uzunluğundan (1,472(5) Å) biraz kısadır, C7-N2 = 1,403(2) Å, C8-N2 = 1,368(2) Å, C6-N1 = 1,402(2) Å, C7-N1 = 1,327(2) Å, bu da tek bağ derecesinin

değiştiğini [74,79,84,85], yapıdaki bağ karakterlerini, molekül içi hidrojen bağı sonucu oluşan altılı düzlemsel halka yapısının etkilediği tahmin edilmektedir. Bu sonuçlar HL¹ için beklenen delokalizasyon ile uyum içindedir ve N1 ve N2 atomlarının *sp*² hibritleşmesi gösterdiğini C8-N2-C7 = 128,52(17)^o ve C7-N1-C6 = 132,58(17)^o açıları doğrulamaktadır. Molekülün konformasyonu tiyokarbonil ve karbonil kısımlarının büküldüğünü gösterir, torsiyon açıları da bunu desteklemektedir; C7-N2-C8-O2, C8-N2-C7-N1 ve C8-N2-C7-S1 için sırasıyla -4,1(3), 3,5(3) ve -175,80(17) dir.

Fenil halkaları neredeyse düzlemseldir ve iki fenil halka düzlemi arasındaki açı 18,25^o olarak bulunmuştur. C8-N2-C7-N1-S1-O2 atomlarının oluşturduğu düzlemler arasındaki açı 2-hidroksi-4-klorofenil halka düzlemi için 2,92^o, diğer fenil halka düzlemi için 20,04^o olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar fenil halkalarının bileşiğin aromatik olmayan kısmı etrafında büküldüğünü gösterir ve bu da 2-hidroksi-4-klorofenil kısmının H5 atomu ve tiyoketon kısmı arasındaki molekül içi hidrojen bağına bağlanabilir.

Tablo 3.2 ve Şekil 3.1 de görüldüğü gibi, H1 atomu karbonil oksijeni (O2) ve hidroksil oksijeni (O1) ile çift taraflı molekül içi hidrojen bağı oluşturmaktadır. Fenil grubunun H5 atomu da bileşiğin kükürt atomu ile molekül içi hidrojen bağı oluşturmaktadır.

HL¹ ligandında, C8-S1 (1,656(5) Å) ve C7-O1 (1,235(6) Å) bağ uzunluklarının her ikisinde tipik çift bağ karakterindedir [66,74,85]. Bununla birlikte, C-N bağ uzunluğu C7-N1 (1,383(6) Å), C8-N1 (1,402(6) Å) ve C8-N2 (1,319(6) Å), normal C-N tek bağ uzunluğundan (1,472(5) Å) biraz kısadır [66,74,85]. C-N bağındaki bu kısalma molekülün bu bölümündeki rezonans etkisi sebebiyledir. N1-C8 = 1,402(6) Å ve N2-C8 = 1,319(6) Å bağ uzunlukları birbirinden oldukça farklıdır. N2-C8 bağ uzunluğu, N1-C8 bağ uzunluğundan daha kısadır. Bu keto (C=O) ve amin (-NH-) grubu arasındaki güçlü molekül içi hidrojen bağı [O...H-N] nedeniyle olabilir. C8-S1 = 1,656(5) Å bağı, C-S çift bağ uzunluğu 1,56 Å da oldukça uzun fakat C-S tekli bağ mesafesi 1,82 Å dan daha kısadır. Yani, C-S bağı bu tür bileşiklerdeki gibi kısmi çift bağ karakteri göstermektedir [83,86,87]. Bütün diğer bağ uzunlukları *N*-alkil-*N'*-benzoiltiyoüre bileşikleri için beklenen değerler ile uyum içindedir [66,74,85]. Bu sonuçlar HL² için beklenen delokalizasyon ile uyum içindedir ve N1 ve N2 atomlarının *sp*² hibritleşmesi gösterdiğini C7-N1-C8 = 128,4(4)^o and C8-N2-C9 = 122,8(5)^o açıları

doğrulamaktadır. Molekülün konformasyonu tiyokarbonil ve karbonil kısımlarının büküldüğünü göstermektedir, torsiyon açılarıda bunu desteklemektedir; C8-N1-C7-O1, C7-N1-C8-N2 ve C7-N1-C8-S1 için sırasıyla -4,6(9), 1,4(7) and -177,8(4) dir. Fenil ve furan halkaları neredeyse düzlemseldir ve iki halka düzlemi arasındaki açı 77,9(4)° bulunmuştur. Furan halkasının C12 atomu, molekülün O1 atomu ile hidrojen bağı oluşturur.

Manyetik susseptibilite ölçümleri, komplekslerin geometrik yapılarının aydınlatılmasında yardımcı olmaktadır. Sentezlenen komplekslerin manyetik momentleri oda sıcaklığında ölçülmüş ve çinko hariç diğer komplekslerin paramanyetik özellik gösterdikleri tespit edilmiştir.

Mn(II) kompleksi 5,37 BM manyetik susseptibilite değerlerine sahiptir, bu değer beş çiftleşmemiş elektrona karşılık gelen 5,92 BM değerine yakındır. Bu sonuçlar Mn(II) kompleksinin (yüksek spin d^5 , $S=1/2$) manyetik susseptibilite değerlerine uymaktadır. Co(II) kompleksinin manyetik susseptibilite değeri ise 3,57 BM olarak hesaplanmıştır. Bu değerde Co(II) kompleksinin (yüksek spin, d^7 , $S=1/2$) manyetik susseptibilite değerlerine uymaktadır. Cu(II) komplekslerinin manyetik susseptibilite değerleri 1,55-1,63 BM arasında değişmektedir. Bu değerler de d^9 elektron düzenine sahip bakır iyonunun 1,73 BM olan değerine yakındır [88].

5. BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında yeni tiyoüre ligandları ve bunların kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları karakterize edilmiştir. Sentezlenen bileşikler, endüstride kullanım alanına sahip birçok maddenin sentezinde katalizör olarak kullanılabilirlerdir. Özellikle tiyoüre ve türevleri enantiyo selektif maddelerin sentezinde katalizör olarak aktif kullanılabilir. Ayrıca sentezlenen bileşik grubunun tıp sektöründe ilgili konularda kullanılan örnekleri bulunmaktadır, bu sebeple bu konuda ileride yapılabilecek çalışmalara da katkı sağlanacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Sarıbyık, O.Y., “Oksim içeren tiyöüre bileşiklerinin ve metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu”, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana, 2008.
2. Ban, S.R., Zhu, X.X., Zhang, Z.P., Li, Q.S., “A chiral benzoylthiourea-pyrrolidine catalyst fort he highly enantioselektive Michael addition of ketones to chalcones”, *Bioorganic & Med. Chem. Lett.*, 24(11), 2517-2520, 2014.
3. Amimejat, S., Movahedi, F., Masrouri, H., Mohadesi, M., Kassae, M.Z., “Silica nanoparticles immobilized benzoylthiourea ferrous complex as an efficient and reusable catalyst for one-pot synthesis of benzopyranopyrimidines”, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 378, 135-141, 2013.
4. Yang, W., Liu, H.H., Li, M.Y., Wang, F., Zhou, W.Q., Fan, J.F., “Synthesis, structures and antibacterial activities of benzoylthiourea derivatives and their complexes with cobalt”, *J. Inorg. Biochem.*, 116, 97-105, 2012.
5. Mansuroglu, D.S., “Yeni tiyöüre türevi ligand ve metal komplekslerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu”, Mersin Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Mersin, 2007.
6. 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.
7. Smith, J., Liras, J., Stephen, E., Ansly, V., “Solid and solution synthesis of oligomeric thioureas”, *J. Am. Chem. Soc.*, 61(25), 8811-8818, 1996.
8. Weiqun, Z., Wen, Y., Lihua, Q., “Structure and stability of thiourea with water, DFT and MP2 calculations”, *J. Mol. Struct.*, 730, 131–139, 2005.
9. 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.
10. 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.

11. Koch, K.R., Miller, J., Siel demann, 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.
12. Buu-Hoi, P.H., Xuong, D., Nam, H., "N,N'-Diarylthioureas and related compounds of potential biological interest", *J. Chem. Soc.*, 1573-1581, 1955.
13. 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.
14. 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 acethylthiosemicarbazides and products of their condensation with monochloroacetic acid", *Pharmazie*, 41(7), 475-478, 1986.
15. 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.
16. 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.
17. Kubata, S., Horie, K., Mısrı, 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.
18. 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.
19. 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.
20. Küçükgüzel, 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.

21. 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. Med. Chem.*, 330(7), 207-210, 1997.
22. 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.
23. 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, M395-M398, 2004.
24. Saeed, A., Flörke, U., "1-(3-Methylbenzoyl)-3-(2-methylphenyl)thiourea", *Acta Crystallogr. Sect. E* 63, o1390-o1392, 2007.
25. Su, B.Q., "Synthesis, characterization and crystal structure of N-p-nitrobenzoyl-N'-p-chlorophenylthiourea", *J. Chem. Crystallogr.*, 37(2), 87-90, 2007.
26. 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.
27. 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.
28. Dechamps-Oliver, I., Guillon, E., Mohamadou, A., Jean-Pierre, B., "Coordination of nickel and cobalt with N-morpholine or N,N-diethyl-N'-monosubstituted benzoyl thioureas", *Polyhedron*, 15(5-6), 947-952, 1996.
29. Schuster, M., "N,N-dialkyl-N'-benzoylthioharnstoffe 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 Naturwissenschaften Vorgelegt Beim Fachbereich Chemie De Johann Wolfgang Goethe-Universität Zu Frankfurt Am Main, 1986.
30. Emen, F.M., "3d-Geçiş metallerinin yeni tiyoüre türevleri ile şelat bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu", Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Mersin, 2002.

31. König, K.H., Steinbrech, B., Schneeweis, G., Schlodder, R., “N,N-dialkyl-N'-benzoylthioharnstoffe als selektive extraktionsmittel zur abtrennung und anreicherung von platinmetallen”, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 321(5), 457-460, 1985.
32. Van, S., “Elucidation of chemical phenomena by means of computational chemistry”, Phd Thesis, Basel, 2005.
33. Mullins, J.M., “Pharmaceutical formulations comprising polythiourea and methods of use thereof”, United State Patent, Patent Number US006086864A, 2000.
34. Kodomari, M., Suzuki, M., Tanigawaa, K., Aoyamab, T., “A convenient and efficient method for the synthesis of mono and N,N-disubstituted thioureas”, *Tetrahedron Lett.*, 46(35), 5841–5843, 2005.
35. 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.
36. 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.
37. 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.
38. Uckum, F. M., Ventatachalam, T. K., “Phenethyl thiourea compounds and use”, United State Patent, Patent Number US6207688 B1, 2001.
39. Bloom, J., “Heterocyclic carboxamide containing thiourea inhibitor of herpes viruses containing phenylenediamine group”, United State Patent, Patent Number, US6197803 B1, 2001.
40. 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.
41. 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.

42. 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.
43. 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.
44. 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.
45. 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.
46. Oygür, V., “Altın Madencilğinde Siyanür Kullanımı”, *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, 24, 111-127, 2000.
47. 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 J. Anal. Chem.*, 321(5), 457-460, 1985.
48. König, K.H., Schuster, M., Schneeweis, G. Steinbrech, B., “On the chromatography of metal–chelates. 14. Thin-layer-chromatography of N,N-dialkyl-N’-benzoylthiourea-chelates”, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 319(1), 66-69, 1984.
49. Abdallah, R. Breuzard, M.A.J., Bonnet, M.C., Lemaire, M., “Phosphite and thiourea ligand synergy for rhodium catalyzed enantioselective hydroformylation of styrene”, *J. Mol. Catal. A*, 249, 218-222, 2006.
50. Tsogoeva, S.B., Hateley, M.J., Yalalov, D.A., Meindl, K., Weckbecker, C., Huthmacher, K., “Thiourea-based non-nucleoside inhibitors of HIV reverse transcriptase as bifunctional organocatalysts in the asymmetric strecker synthesis”, *Bioorg. Med. Chem.*, 13(19), 5680–5685, 2005.
51. Dove, A.P., Pratt, R.C., Lohmeijer, B.G.G., Waymouth, R.M., Hedrick, J.L., “Thiourea-based bifunctional organocatalysis: Supramolecular recognition for living polymerization”, *J. Am. Chem. Soc.*, 127(40), 13798-13799, 2005.
52. Zheng, W.R. Fu, Y., Shen, K., Liu, L., Guo, Q.X., “Theoretical study on hydrogen bonding interaction of ureas and thioureas with imines”, *J. Mol. Struct.-Teochem.*, 822(1-3), 103-110, 2007.

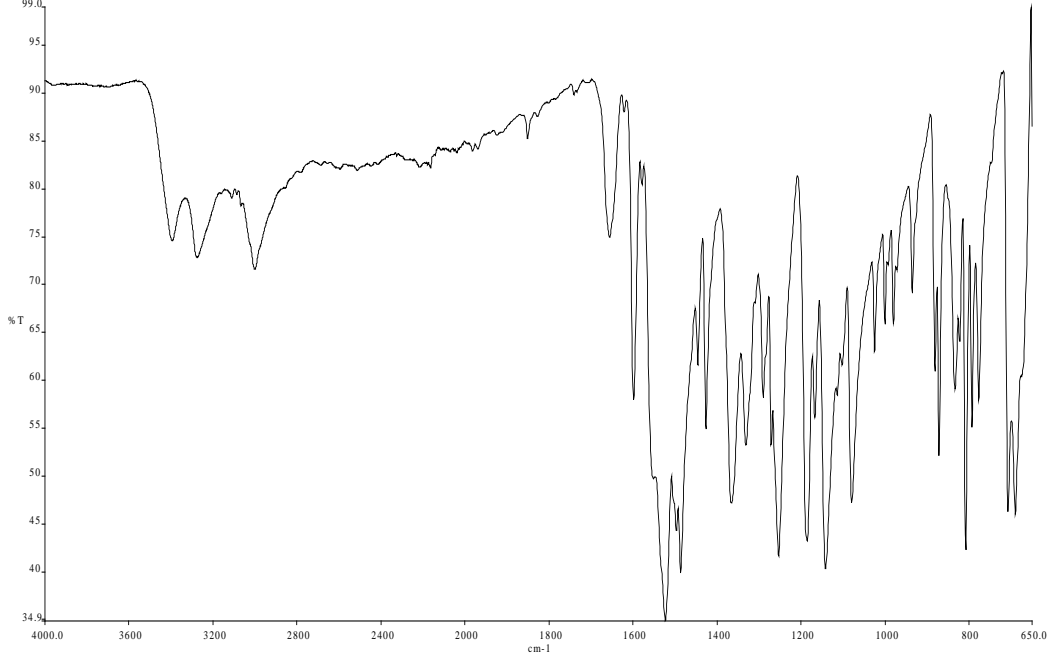
53. Wenzel, A.G., "Asymmetric Mannich reactions catalyzed by urea derivatives for the enantioselective preparation of β -aryl- β -amino acid derivatives", Harvard University, Phd Thesis, Cambridge, Massachusetts, 2003.
54. Beyer, L. Hoyer, E., Hennig, H., Kirmse, R., Hartmann, H., Liepscher, J. "Synthese und charakterisierung neuartiger Übergangsmetallchelate von 1,1-dialkyl-3-benzoylthioharnstoffen", *J. Prakt. Chem.*, 317(5), 829-839, 1975.
55. Szargan, R., Scheibe R., "Esca-untersuchungen zur Ladungsverteilung in alkylierten thioharnstoffderivaten und verwandten thiocarbonylverbindungen", *Tetrahedron*, 35(1), 59-62, 1979.
56. Mansuroglu, D.S., Arslan, H., Flörke, U., Külçü, 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(L(1))(2)]", *J. Coord. Chem.*, 61(19), 3134-3146, 2008.
57. Perez, H., Correa, R.S., Plutin, A.M., Beatriz O., Duque, J., "Tris[N-(2-furoyl)-N,N'-diphenylthioureato- κ O-2,S]cobalt(III)", *Acta Cryst.*, E64, M733-U1039, 2008.
58. Adosadiya, H.M., Yamin, B.M., Ngah, N., "N-Benzoyl-N'-(3-hydroxyphenyl)thiourea", *Acta Cryst.*, E63, O2403-02404, 2007.
59. Estevez-Hernandez, O., Duque, J., Ellena, J., Correa, R.S., "1-Furfuryl-3-furoylthiourea", *Acta Cryst.*, E64, O1157-U2885, 2008.
60. Osman, E.A., Soh, S.K.C., Yamin, B.M., N-(3-Chloropropionyl)-N'-phenylthiourea, *Acta Cryst.*, E66, O628-U5121, 2010.
61. 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.
62. Nguyen, H.H., Abram, U., "N-Picolyl-N'-benzoylthiourea, H₂picbtu – A new ligand with a remarkable coordination mode. Synthesis and structures of H₂picbtu and its tetrameric oxorhenium(V) complex", *Inorg. Chem. Comm.*, 11(12), 1478-1480, 2008.
63. Farrugia, L. J., "ORTEP-3 for windows - A version of ORTEP-III with a graphical user interface(GUI)", *J. Appl. Cryst.*, 30(1), 565, 1997.
64. Atiş, M., Karıpcin, F., Sarıboğa, B., Taş, M., Çelik, H., "Structural, antimicrobial and computational characterization of 1-benzoyl-3-(5-chloro-2-hydroxyphenyl)thiourea", *Spectrochim. Acta A*, 98, 290-301, 2012.

65. Karipcin, F., Atiş, M., Sarıboğa, B., Çelik, H., Taş, M., “Structural, spectral, optical and antimicrobial properties of synthesized 1-benzoyl-3-furan-2-ylmethyl-thiourea”, *J. Mol. Struc.*, 1048, 69-77, 2013.
66. Arslan, H., Flörke, U., Külcü, N., Binzet, G., “The molecular structure and vibrational spectra of 2-chloro-N-(diethylcarbamothioyl)benzamide by Hartree-Fock and density functional methods”, *Spectrochim. Acta A*, 68(5), 1347-1355, 2007.
67. Hosny, N.M., Mostafa, M.M., “Synthesis, spectral and thermal studies of N,N'-pyridine-2,6-diyl bis[N'-phenyl(thiourea)] and its metal complexes”, *J. Inc. Phenom. Macro.*, 67(1-2), 85-90, 2010.
68. 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.
69. 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.
70. Roeges, N.P.G., “A guide to the complete interpretation of infrared spectra of organic structures”, Wiley, New York, 1994.
71. 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.
72. Özer, C.K., “Çeşitli tiyüre türevlerinin geçiş grubu metal komplekslerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu”, Mersin Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Mersin, 2008.
73. Sach, 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.
74. 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. Struc.*, 975(1-3), 280-284, 2010.
75. 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.
76. Dillen, J., Woldu, M.G., Koch, K.R., “N,N-Di-N-butyl-N'-pivaloylthiourea”, *Acta Crystallogr. E*, 62(11), O5228-O5229, 2006.

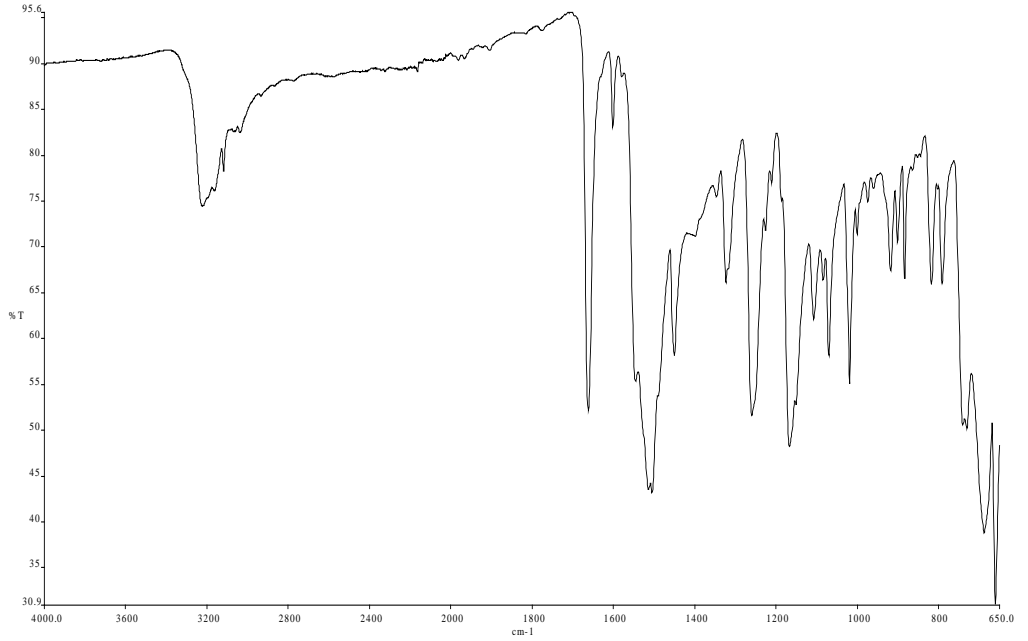
77. Shauib, N.M., Elassar, A.Z.A., El-Dissouky, A., "Synthesis and spectroscopic characterization of copper(II) complexes with the polydentate chelating ligand 4,4'-[1,4-phenylenedi(nitrilo)dipente-2-one]", *Spectrochim. Acta A*, 63(3), 714-722, 2006.
78. Nakamoto, K., "Infrared spectra of inorganic and coordination compounds", 2nd ed., John Wiley and Sons Inc., 1970.
79. Yang, W., Zhou, W.Q., Zhang, Z.J., "Structural and spectroscopic study on N-2-fluorobenzoyl-N'-4-methoxyphenylthiourea", *J. Mol. Struct.*, 828(1-3), 46-53, 2007.
80. Kelman, D.R. Claborn, K.A., Kaminsky, W., Goldberg, K.I., Batı, D.X., "Structural, spectral and thermal studies of N-2-(pyridyl)- and N-2-(picolyl)-N'-(3-chlorophenyl)thioureas", *J. Mol. Struct.*, 642(1-3), 119-127, 2002.
81. C. Reichardt, "Solvent and solvent effects in organic chemistry", 2nd ed., VCH, Weinheim, 1988.
82. 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.
83. Morakot, N., Rakrai, W., Keawwangchai, S., Kaewtong, C., Wannoo, B., "Design and synthesis of thiourea based receptor containing naphthalene as oxalate selective sensor", *J. Mol. Model.*, 16(1), 129-136, 2010.
84. Rauf, M.K., Ebihara, M., Badshah, A., Imtiaz-ud-Din, "1-Benzoyl-3-(2,4,5-trichlorophenyl)thiourea", *Acta Crystallogr. E*, 68 o119, 2012.
85. Yamin, B.M., Osman, U.M., "1,2-Bis(N'-benzoylthioureido)-4-chlorobenzene", *Acta Crystallogr. E*, 67, O1286-U1684, 2011.
86. Szczepura, L.F., Eilts, K.K., Hermetet, A.K., Ackerman, L.J., Swearingen J.K., Batı, D.X., "Structural and spectral studies of N-(2-pyridyl)-N'-(4-substituted phenyl)thioureas", *J. Mol. Struct.*, 607(2-3), 101-110, 2002.
87. Smiechowska, A., Przychodzen, W., Chojnacki, J., Bruzdziak, P., Namiesnik. J., Bartoszek, A., "Synthesis and structural characterization of novel 2-benzimidazolylthioureas: Adducts of natural isothiocyanates and 2-amino-1-methylbenzimidazole", *Struct. Chem.*, 21(5), 955-964, 2010.
88. Cotton, F.A., Wilkinson, G., "Advanced inorganic chemistry", Wiley, New York, 1986.

EKLER

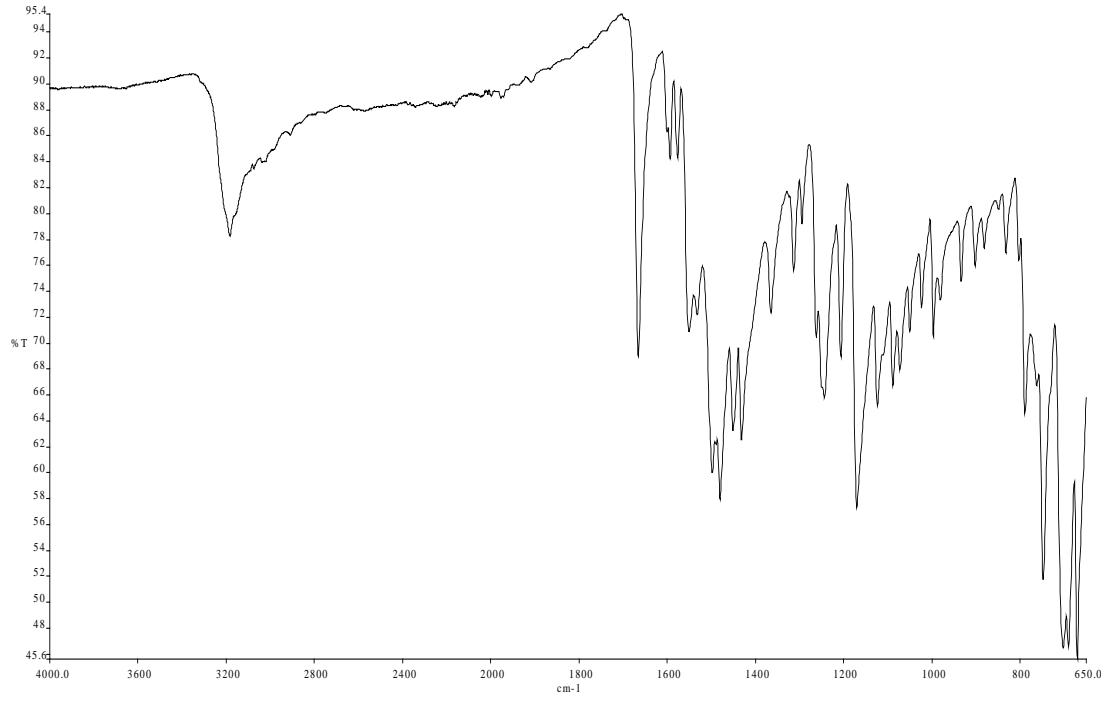
EK-1 FT-IR spektrumu



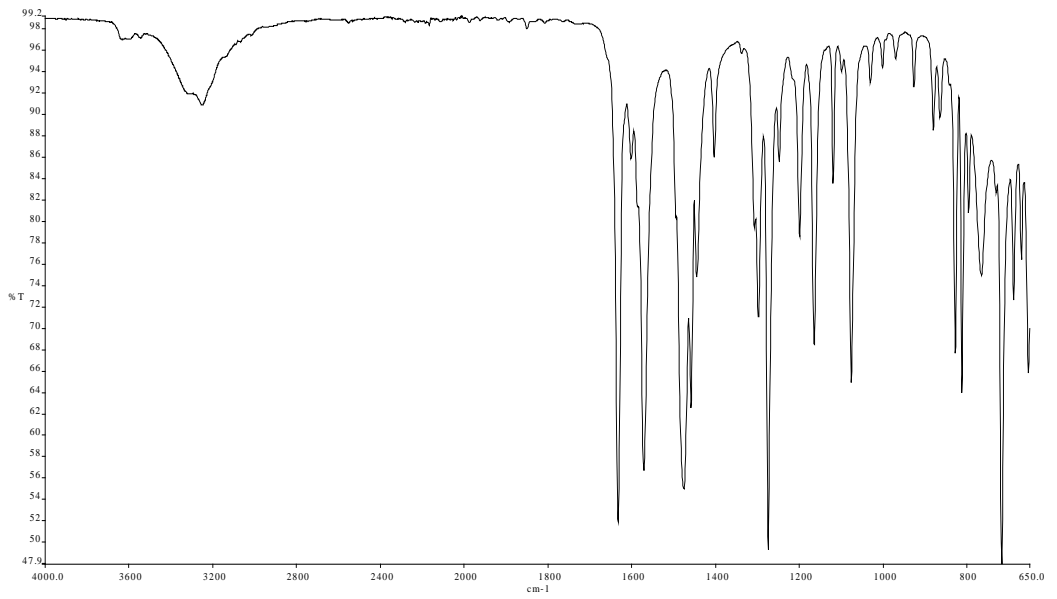
EK.1.1 1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyoüre, HL¹'nin FT-IR spektrumu



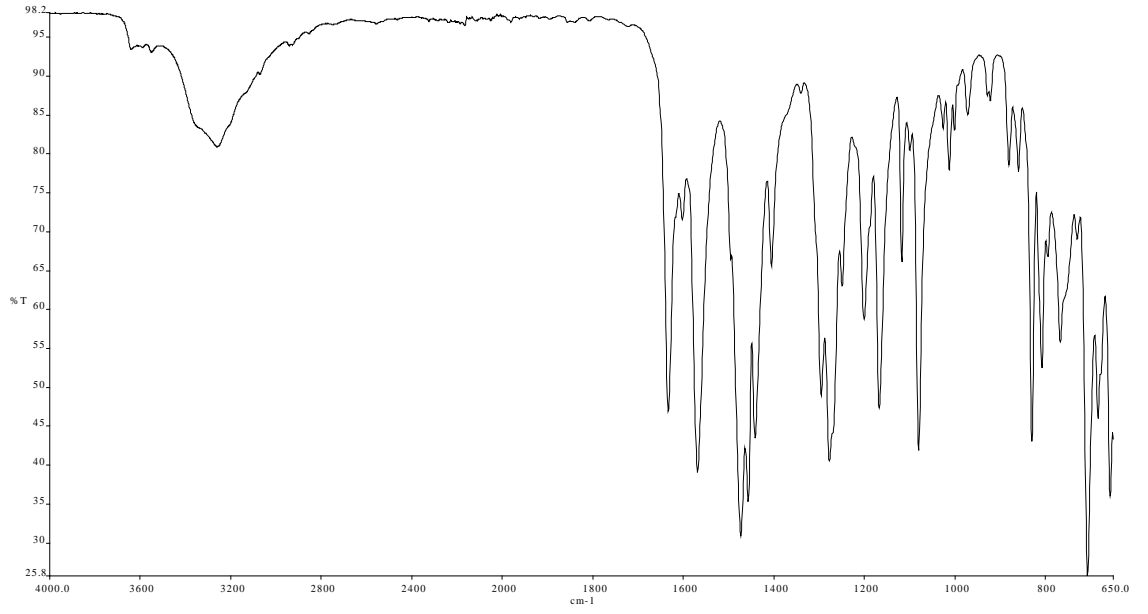
EK.1.2 1-Benzoil-3-furan-2-ilmetil-tiyoüre, HL²'nin FT-IR spektrumu



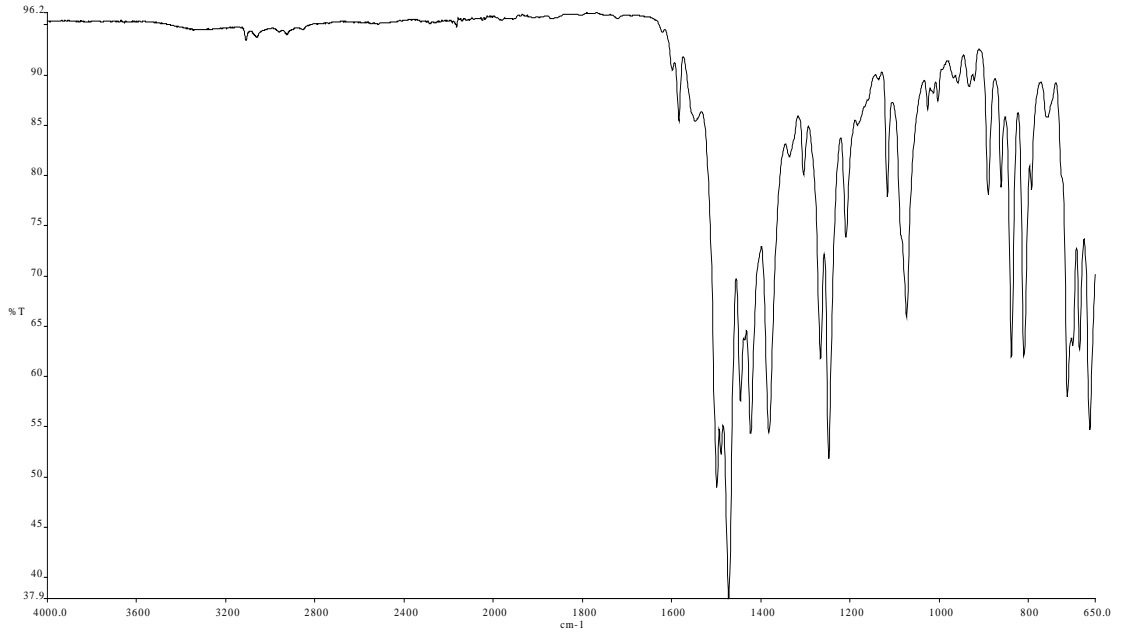
EK.1.3 N-Pikolil-N'-benzoiltiyöre, HL³'nin FT-IR spektrumu



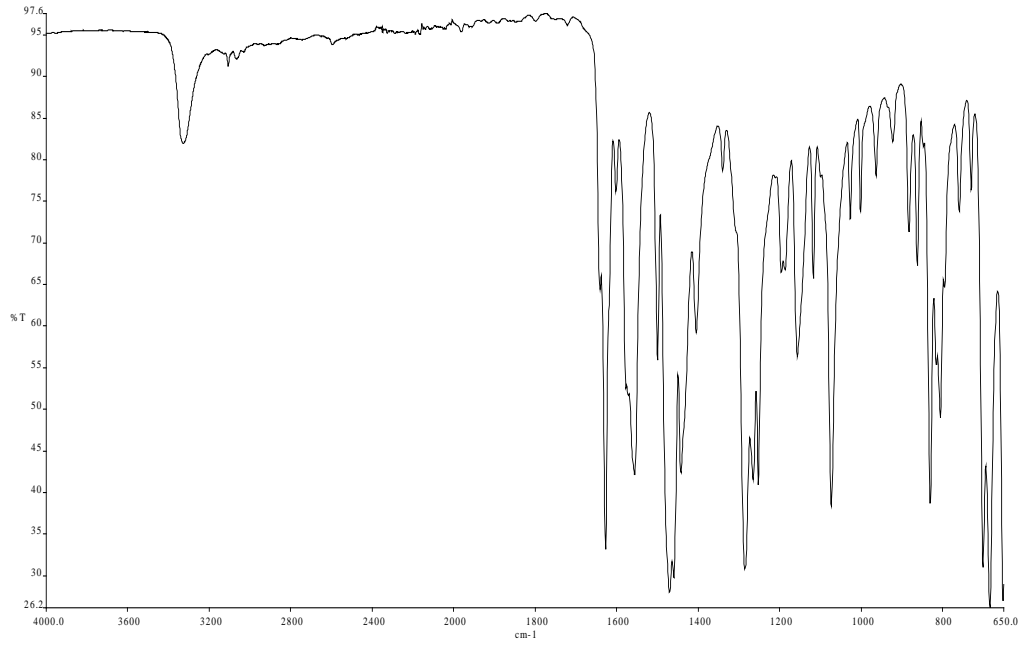
EK.1.4 [1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyöreato]asetatomangan(II)'nin FT-IR spektrumu



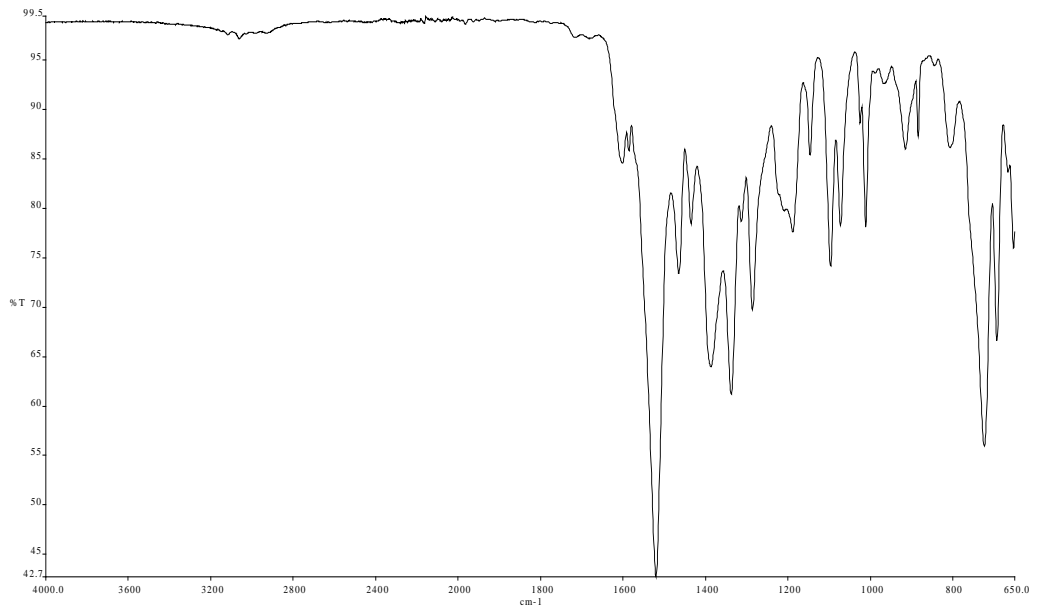
EK.1.5 [{"1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyüreato}asetatokobalt(II)]'nin FT-IR spektrumu



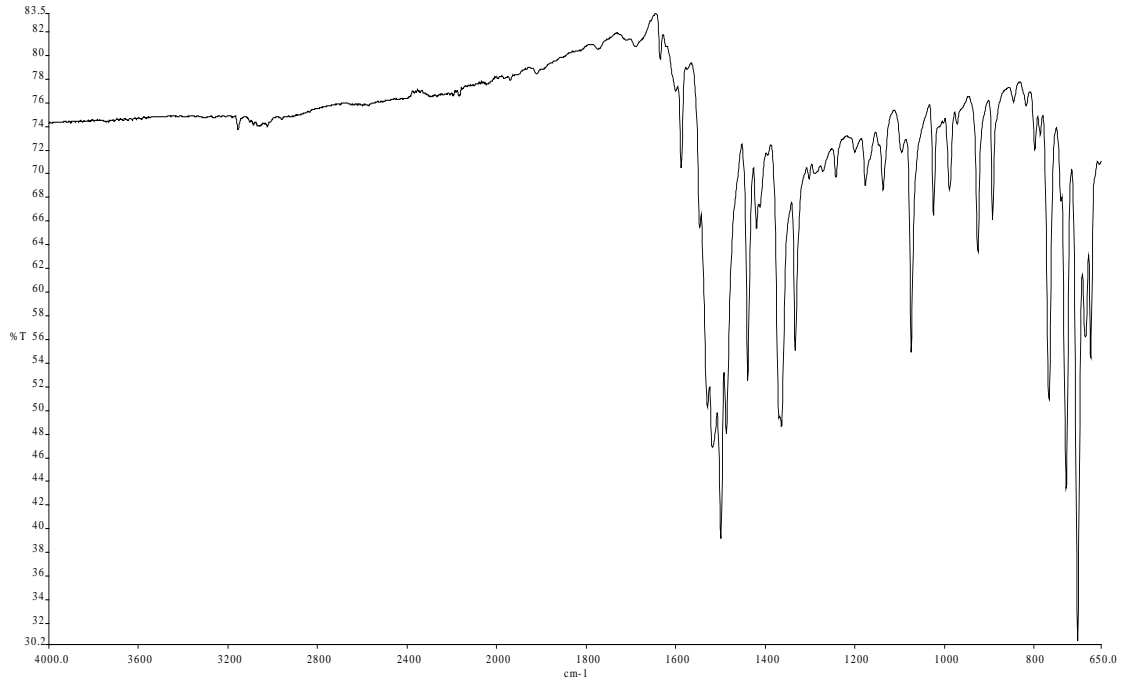
EK.1.6 [{"1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyüreato}asetatobakır(II)]'nin FT-IR spektrumu



EK.1.7 [{"1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyöureato}asetatoçinko(II)]'nin FT-IR spektrumu

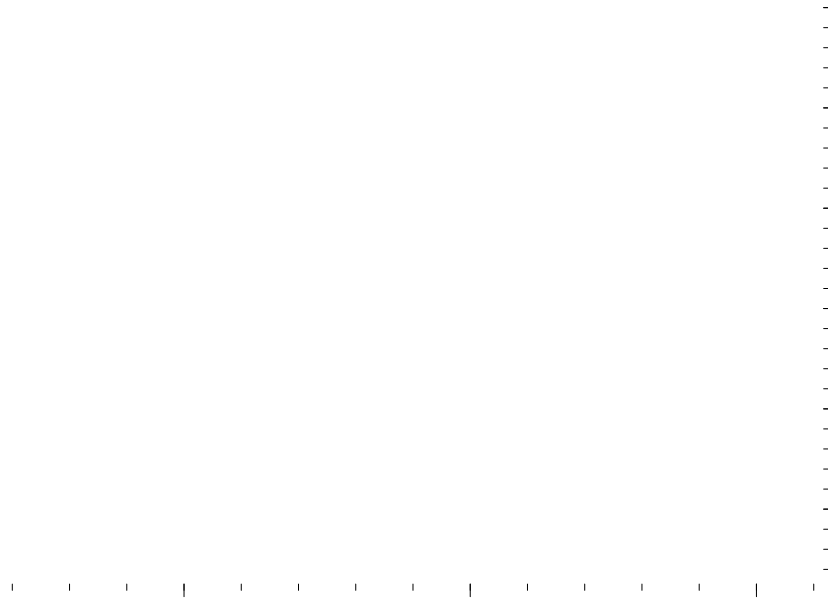


EK.1.8 [{"1-Benzoil-3-furan-2-ilmetil-tiyöureato}asetatodiakuabakır(II)]'nin FT-IR spektrumu

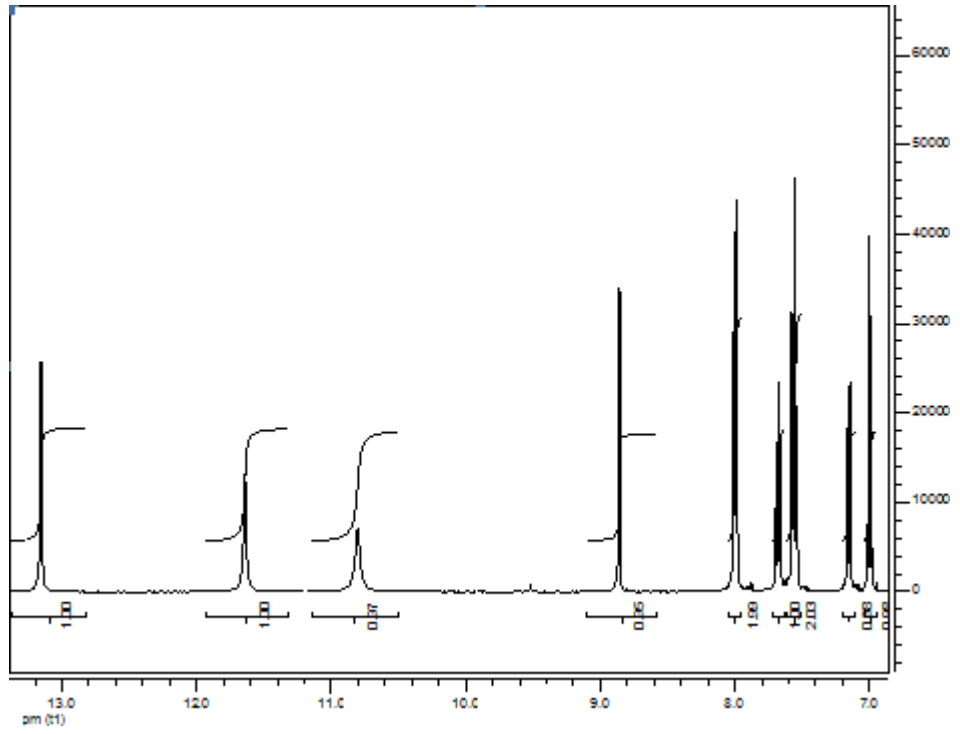


EK.1.9 [{N-Pikolil-N'-benzoiltiyüreato}asetatodiakuabakır(II)]'nin FT-IR spektrumu

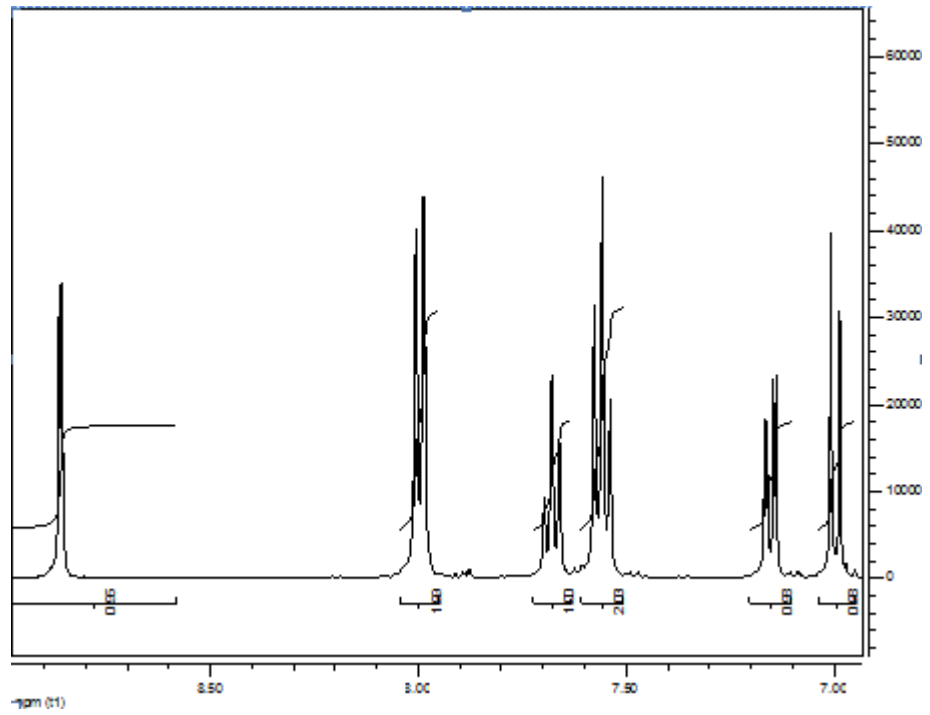
EK-2 NMR spektrumu



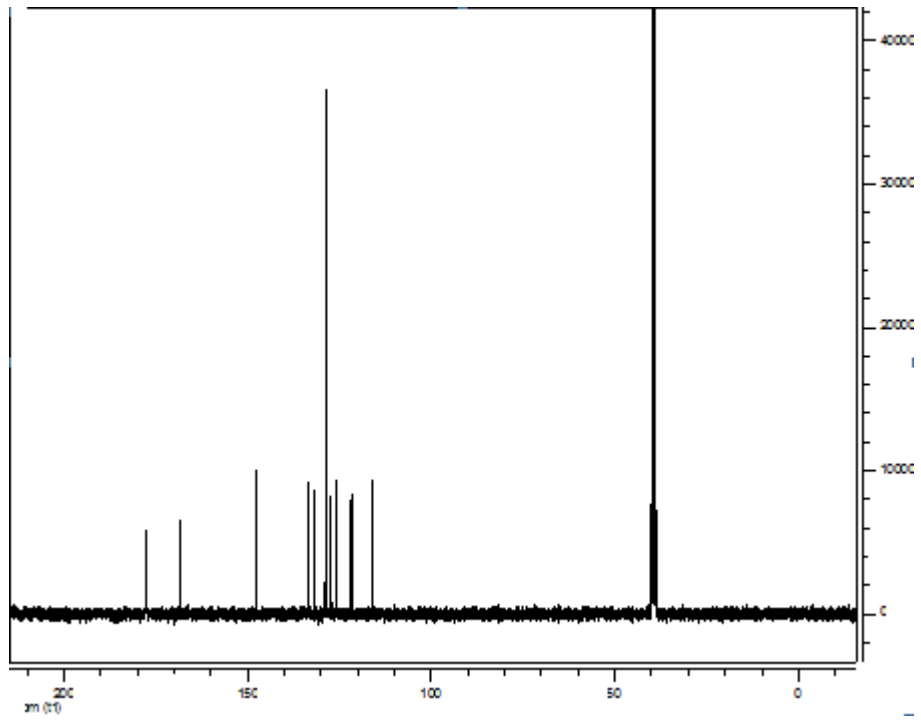
EK.2.1 HL¹, 1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyoüre'nin ¹H-NMR spektrumu (a)



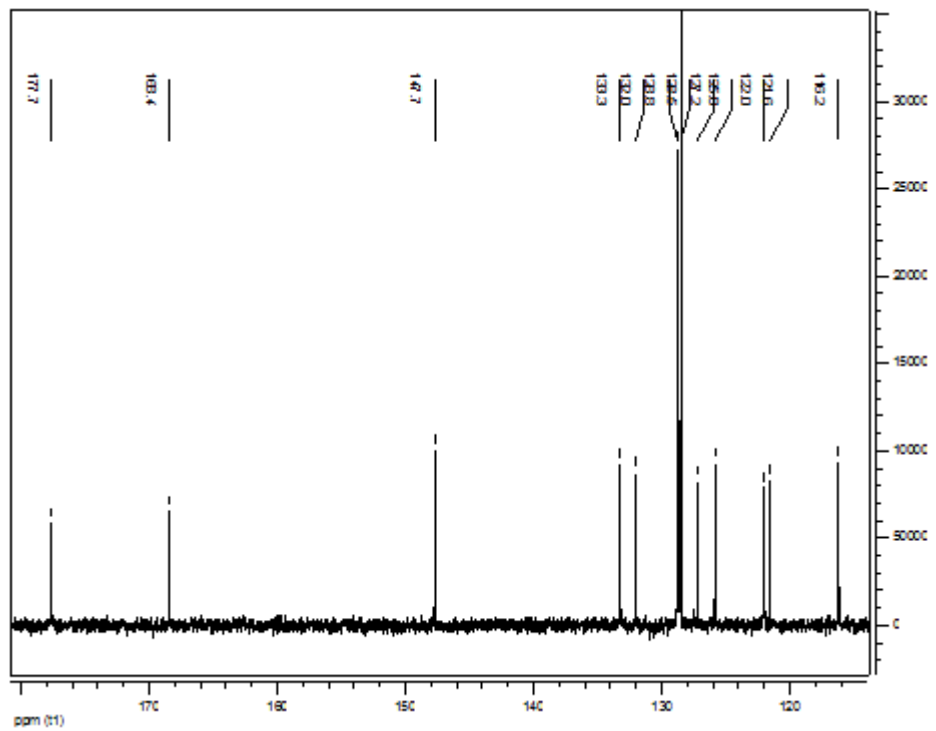
EK.2.2 HL¹, 1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyoüre'nin ¹H-NMR spektrumu (b)



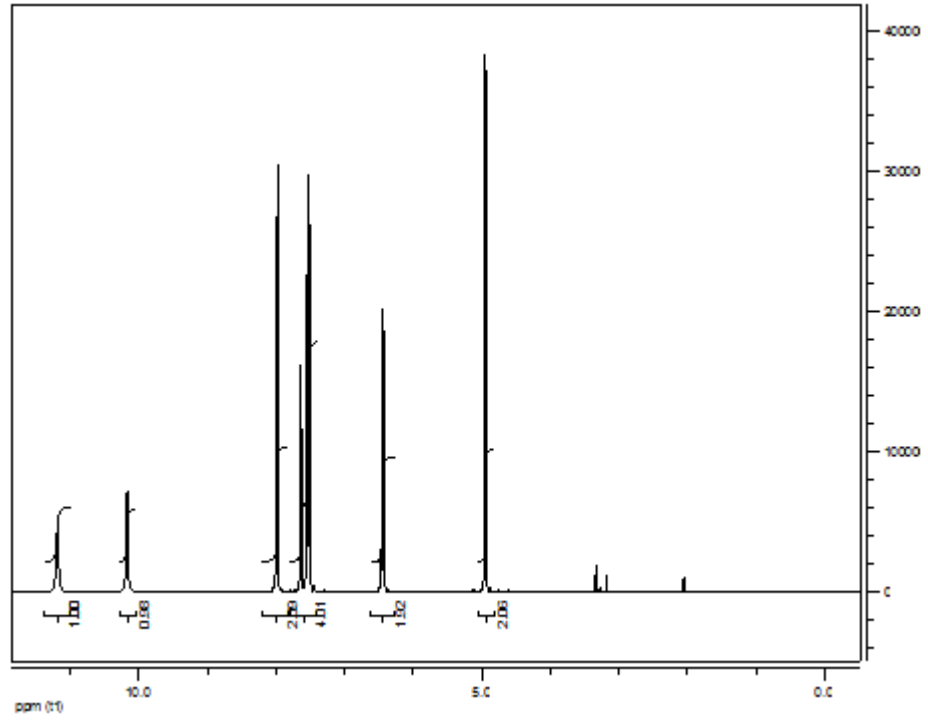
EK.2.3 HL¹, 1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyoüre'nin ¹H-NMR spektrumu (c)



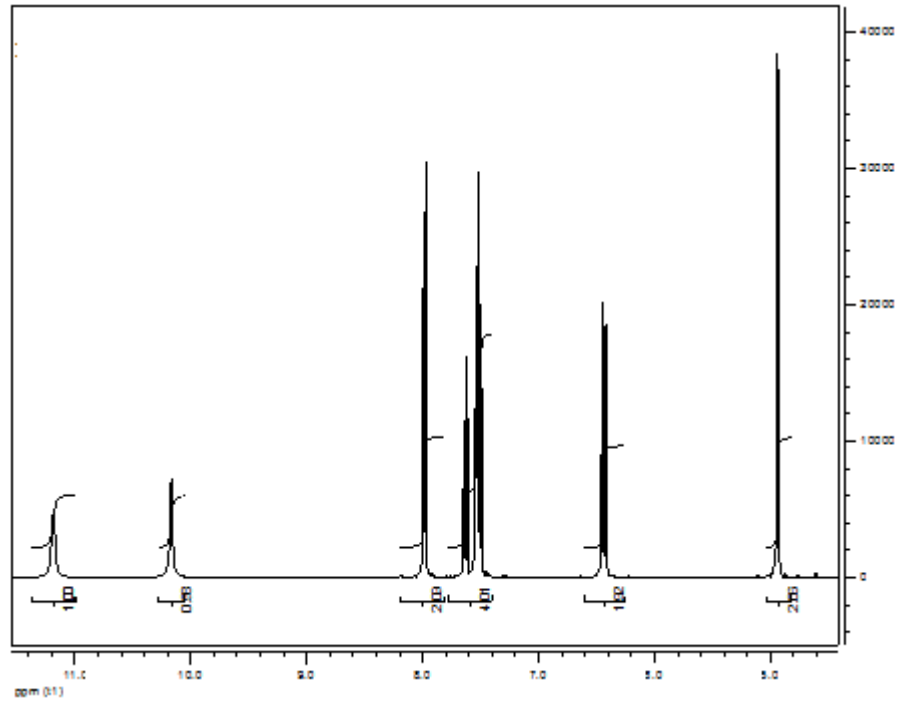
EK.2.4 HL¹, 1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyoüre'nin ¹³C-NMR spektrumu (a)



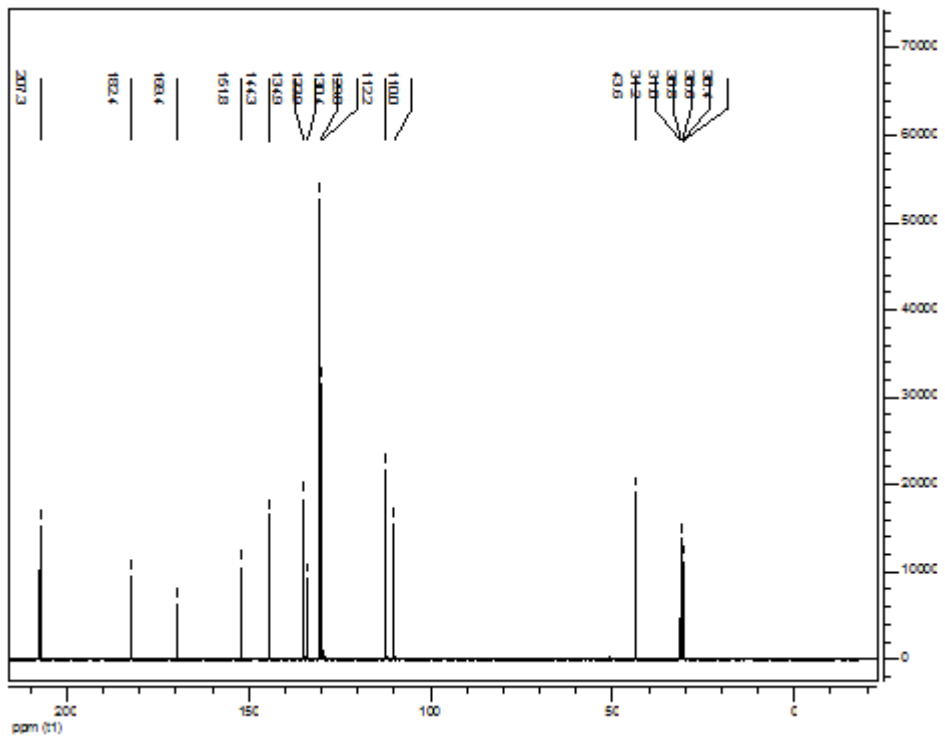
EK.2.5 HL¹, 1-Benzoil-3-(5-kloro-2-hidroksifenil)tiyoüre'nin ¹³C-NMR spektrumu (b)



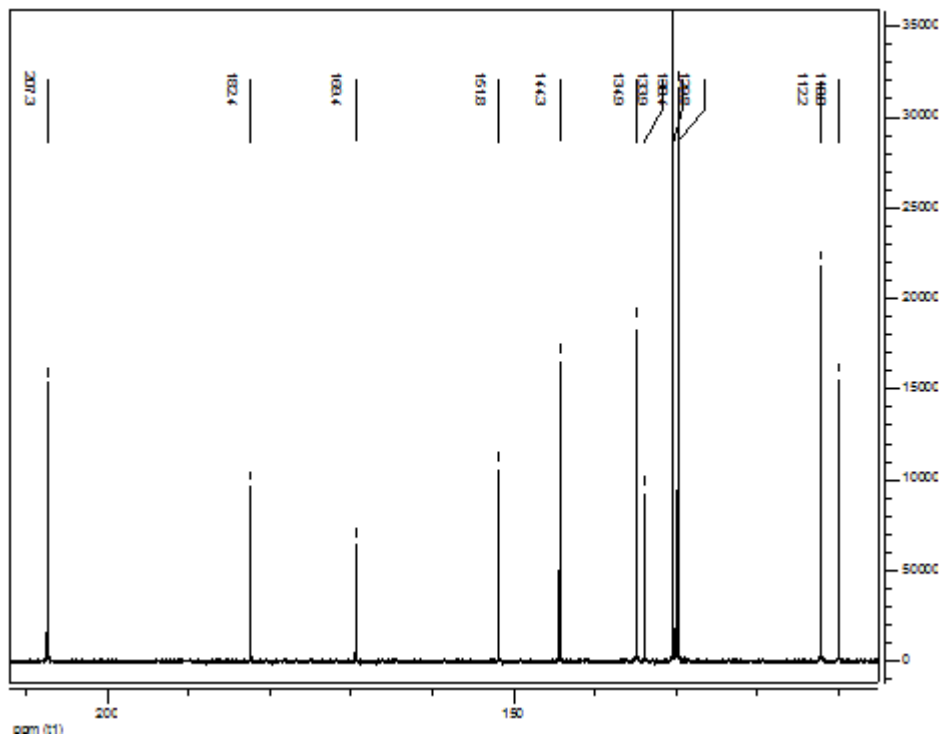
EK.2.6 HL², 1-Benzoil-3-furan-2-ilmetil-tiyöüre'nin ¹H-NMR spektrumu (a)



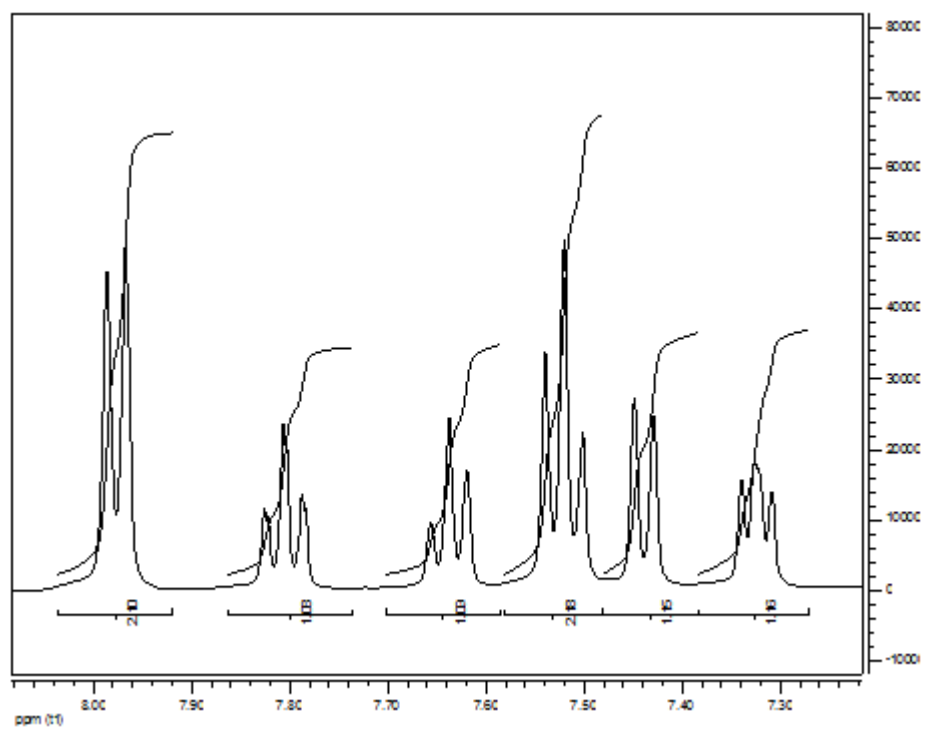
EK.2.7 HL², 1-Benzoil-3-furan-2-ilmetil-tiyöüre'nin ¹H-NMR spektrumu (b)



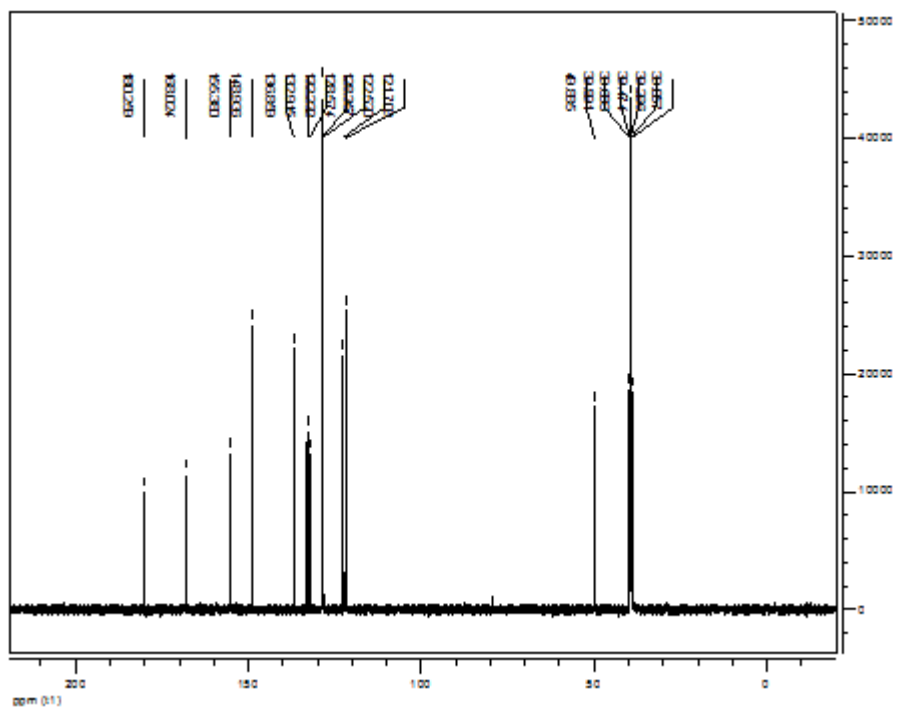
EK.2.8 HL², 1-Benzoil-3-furan-2-ilmetil-tiyöüre'nin ¹³C-NMR spektrumu (a)



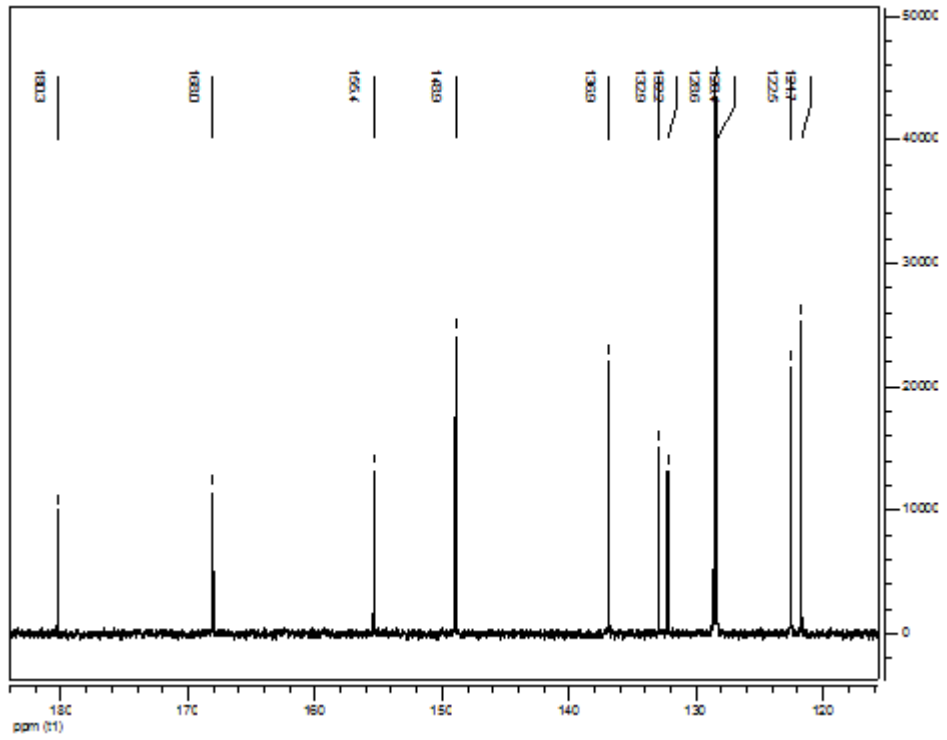
EK.2.9 HL², 1-Benzoil-3-furan-2-ilmetil-tiyöüre'nin ¹³C-NMR spektrumu (b)



EK.2.12 HL³, N-Pikolil-N'-benzoiltiyöüre'nin ¹H-NMR spektrumu (c)



EK.2.13 HL³, N-Pikolil-N'-benzoiltiyöüre'nin ¹³C-NMR spektrumu (a)



EK.2.14 HL³, N-Pikolil-N'-benzoiltiyöre'nin ^{13}C -NMR spektrumu (b)



ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

- Adı, Soyadı : Hasan ÇELİK
-Doğum Tarihi : 01.06.1981
-Doğum Yeri : Ordu
-Bildiği Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu

- Lise : Atatürk Lisesi/ Ordu-1998
-Lisans : Sakarya Üniversitesi Hendek Eğitim Fakültesi Fen ve Teknoloji Öğretmenliği/ Sakarya-2003

Çalıştığı kurumlar

1. Kurtuluş İlköğretim Okulu Fen ve Teknoloji Öğretmeni/ Sakarya(2003-2004)
2. Ordu Final dersanesi/ Ordu(2005)
3. Seviye Dersanesi/ Nevşehir(2010)
4. Eyyübiye Ortaokulu/ Şanlıurfa(2013)

Bilimsel çalışmalar

1. Atış, M., Karipcin, F., Sarıboğa, B., Taş, M., Çelik, H., “Structural, antimicrobial and computational characterization of 1-benzoyl-3-(5-chloro-2-hydroxyphenyl)thiourea”, *Spectrochim. Acta A*, 98, 290-301, 2012.
2. Karipcin, F., Atış, M., Sarıboğa, B., Çelik, H., Taş, M., “Structural, spectral, optical and antimicrobial properties of synthesized 1-benzoyl-3-furan-2-ylmethyl-thiourea”, *J. Mol. Struc.*, 1048, 69-77, 2013.
3. N-Alkil-N'-benzoiltiyöüre Kompleksleri: Sentezi, Karakterizasyonu, Antimikrobiyal Özelliklerinin İncelenmesi, Nevşehir Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi, Proje No: 2012/6, *Yardımcı Araştırmacı*, Kesin Rapor, Ağustos 2013.

Su anki konumu

Milli Eğitim Bakanlığında Fen ve Teknoloji Öğretmeni/ Şanlıurfa-2013

İletişim

E Mail: hsnclikk@gmail.com