

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

YENİ TIYOÜRE TÜREVİ LİGAND ve METAL  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZLENMESİ ve  
KARAKTERİZASYONU

Demet SEZGİN MANSUROĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN

Doç. Dr. Hakan ARSLAN

Tez No:.....

MERSİN-2007

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

YENİ TIYOÜRE TÜREVİ LİGAND ve METAL  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZLENMESİ ve  
KARAKTERİZASYONU

Demet SEZGİN MANSUROĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN

Doç. Dr. Hakan ARSLAN

Bu tez, Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından  
BAP.SBE.TB(DS) 2006-1YL no'lu proje olarak desteklenmiştir.

Tez No:.....

MERSİN-2007

**Mersin Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü**

Temel Eczacılık Bilimleri (Genel Kimya) Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı çerçevesinde yürütülmüş olan “Yeni tiyoüre türevi ligand ve metal komplekslerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu” başlıklı çalışma, jürimiz tarafından Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Savunma Tarihi: 25/06/2007

  
**Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ**  
Mersin Üniversitesi  
Jüri Başkanı

  
**Doç. Dr. Hakan ARSLAN**  
Mersin Üniversitesi  
Jüri Üyesi

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

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunun ...../...../2007 tarih ve ..... sayılı kararı ile kabul edilmiştir.

  
Enstitü Müdürü  
İmza mührü  


## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca bana her konuda destek olan, bilimsel deneyimlerini en iyi şekilde aktarmasıyla ondan çok şey öğrendiğim çok değerli hocam Sayın Doç.Dr. Hakan ARSLAN' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hem lisans hem de yüksek lisans çalışma sürecimde her zaman, hiç bir desteğini ve deneyimini esirgemeyen, çok değerli hocam Prof.Dr Nevzat KÜLCÜ'ye çok teşekkür ederim.

X-ışını tek kristal kırınım ölçümlerinin yapılmasındaki katkılarından dolayı Paderborn Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof.Dr. Ulrich FLÖRKE'ye, <sup>1</sup>H-NMR ölçümlerinin yapılmasındaki katkılarından dolayı Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi öğretim üyesi Prof.Dr. Süleyman PATIR'a, tez çalışmama maddi destek sağlayan Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ve tez çalışmam sürecinde her türlü deneyiminden faydalandığım, hiçbir desteğini esirgemeyen Arş.Gör. Gün BİNZET'e çok teşekkür ederim.

Ayrıca her zaman yanımda olan ve bana her konuda yardımcı olan değerli aileme ve sevgili eşime, üniversite öğrenim sürecimde benden maddi desteğini esirgemeyen Dr. Mehmet CİVAN'a çok teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
TABLolar DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ	3
2.1 Tiyöüre Türevi Bileşiklerin Genel Özellikleri	3
2.2 <i>N,N</i> -dialkil- <i>N'</i> -aril(açıl) Tiyöüre Bileşiklerinin Kullanım Alanları	8
2.3 Kaynakların Kronolojik Sıralaması	9
3. GEREÇ ve YÖNTEM	14
3.1 Kimyasal Maddeler	14
3.2 Cihazlar	15
3.3 Yöntem	15
3.3.1 Ligandların Sentezi	15
3.3.2 Metal Komplekslerinin Sentezi	16
3.3.3 X-ışınları Tek Kristal Kırınım Çalışmaları	17
4. BULGULAR	18
4.1 Sentez	18
4.1.1 <i>N</i> -(dietilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid (HL <sup>1</sup> )	18
4.1.2 <i>N</i> -(di- <i>n</i> -propilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid (HL <sup>2</sup> )	18
4.1.3 <i>N</i> -(di- <i>n</i> -bütilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid (HL <sup>3</sup> )	18
4.1.4 <i>N</i> -(di- <i>n</i> -heksilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid (HL <sup>4</sup> )	18
4.1.5 <i>N</i> -(difenilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid (HL <sup>5</sup> )	19

4.1.6 <i>N</i> -(morfolin-4-tiyoil)-2,2-difenilasetamid (HL <sup>6</sup> )	19
4.1.7 Bis( <i>N</i> -(dietilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) nikel(II) [Ni(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ]	19
4.1.8 Bis( <i>N</i> -(dietilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) bakır(II) [Cu(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ]	19
4.1.9 Bis( <i>N</i> -(di- <i>n</i> -propilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) nikel(II) [Ni(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> ]	19
4.1.10 Bis( <i>N</i> -(di- <i>n</i> -propilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) bakır(II) [Cu(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> ]	20
4.1.11 Bis( <i>N</i> -(di- <i>n</i> -bütilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) nikel(II) [Ni(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> ]	20
4.1.12 Bis( <i>N</i> -(di- <i>n</i> -bütilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) bakır(II) [Cu(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> ]	20
4.1.13 Bis( <i>N</i> -(di- <i>n</i> -hekzilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) nikel(II) [Ni(L <sup>4</sup> ) <sub>2</sub> ]	20
4.1.14 Bis( <i>N</i> -(di- <i>n</i> -hekzilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) bakır(II) [Cu(L <sup>4</sup> ) <sub>2</sub> ]	20
4.1.15 Bis( <i>N</i> -(difenilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) nikel(II) [Ni(L <sup>5</sup> ) <sub>2</sub> ]	21
4.1.16 Bis( <i>N</i> -(difenilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) bakır(II) [Cu(L <sup>5</sup> ) <sub>2</sub> ]	21
4.1.17 Bis( <i>N</i> -(morfolin-4-tiyoil)-2,2-difenilasetamid) nikel(II) [Ni(L <sup>6</sup> ) <sub>2</sub> ]	21
4.1.18 Bis( <i>N</i> -(morfolin-4-tiyoil)-2,2-difenilasetamid) bakır(II) [Cu(L <sup>6</sup> ) <sub>2</sub> ]	21
4.2 Kristallografik Bulgular	21
5. TARTIŞMA	35
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	40
KAYNAKLAR	42
ÖZGEÇMİŞ	51

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b>Şekil 1.1</b> Tiyöüre türevi ligandların genel formülü	1
<b>Şekil 2.1</b> <i>N</i> -karbamotiyoilasetamid	3
<b>Şekil 2.2</b> Monotiyo- $\beta$ -diketonlar	4
<b>Şekil 2.3</b> <i>N,N</i> -dialkil- <i>N'</i> -benzoilüre	4
<b>Şekil 2.4</b> Üre bileşikleri	5
<b>Şekil 2.5</b> $H_2L$ ve $HL$ ligandlarının yapıları	7
<b>Şekil 2.6</b> $ML_2$ tipinde karedüzlem $Ni^{2+}$ kompleksi kristal yapısı	7
<b>Şekil 2.7</b> $ML_3$ tipinde oktahedral $Co^{3+}$ kompleksi kristal yapısı	8
<b>Şekil 3.1</b> <i>N</i> -(dialkylkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid ligandlarının sentez tepkimeleri	16
<b>Şekil 3.2</b> Bis[ <i>N</i> -(dialkylkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid] $M(II)$ kompleks sentez tepkimesi	17
<b>Şekil 4.1</b> $HL^1$ ligandının kristal yapısı	22
<b>Şekil 4.2</b> $HL^2$ ligandının kristal yapısı	22
<b>Şekil 4.3</b> $Ni(L^1)_2$ kompleksinin kristal yapısı	23
<b>Şekil 4.4</b> $Cu(L^1)_2$ kompleksinin kristal yapısı	23
<b>Şekil 4.5</b> $Ni(L^2)_2$ kompleksinin kristal yapısı	24
<b>Şekil 4.6</b> $Cu(L^2)_2$ kompleksinin kristal yapısı	24
<b>Şekil 4.7</b> $Ni(L^3)_2$ kompleksinin kristal yapısı	25
<b>Şekil 4.8</b> $Cu(L^4)_2$ kompleksinin kristal yapısı	25
<b>Şekil 4.9</b> $Ni(L^6)_2$ kompleksinin kristal yapısı	26
<b>Şekil 5.1</b> $HL^2$ bileşiğinin FT-IR spektrumu	36
<b>Şekil 5.2</b> $Ni(L^2)_2$ kompleksinin FT-IR spektrumu	36
<b>Şekil 5.3</b> $Cu(L^2)_2$ kompleksinin FT-IR spektrumu	37
<b>Şekil 5.4</b> $HL^1$ ligandı $^1H$ -NMR spektrumu	38
<b>Şekil 5.5</b> $Ni(L^1)_2$ kompleksi $^1H$ -NMR spektrumu	38

## TABLULAR DİZİNİ

<b>Tablo 4.1.</b> Sentezlenen bazı ligand ve komplekslerin kristalografik verileri ve parametreleri	27
<b>Tablo 4.2.</b> Sentezlenen bazı ligand ve komplekslerin kristalografik verileri ve parametreleri	29
<b>Tablo 4.3.</b> Bazı geometrik parametreler	31



## SİMGELER VE KISALTMALAR

- DHBT** : *N,N*-di-*n*-hekzil-*N'*-benzoiltiyöüre  
**DPhBT** : *N,N*-di-fenil-*N'*-benzoiltiyöüre  
 **$E_a^*$**  : Aktivasyon enerjisi  
**FT-IR** : Fourier Transformation Infrared Spektroskopisi  
**H<sub>2</sub>L** : *N*-alkil-*N'*-açıl(aril)tiyöüre  
**HL** : *N,N*-di-alkil-*N'*-açıl(aril) tiyöüre  
**HL<sup>1</sup>** : *N*-(di-*n*-propilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid  
**HL<sup>2</sup>** : *N*-(di-*n*-propilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid  
**HL<sup>3</sup>** : *N*-(di-*n*-bütilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid  
**HL<sup>4</sup>** : *N*-(di-*n*-hekzilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid  
**HL<sup>5</sup>** : *N*-(difenilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid  
**HL<sup>6</sup>** : *N*-(morfolin-4-tiyoil)-2,2-difenilasetamid  
***n*** : Tepkime mertebesi  
**NMR** : Nükleer Manyetik Rezonans  
 **$\Delta S^*$**  : Entropi  
**XRD** : X-ışınları kırınımı

## ÖZET

### Yeni Tiyöüre Türevi Ligand ve Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu

Bu tez çalışmasın da, *N*-(dietilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid, *N*-(di-*n*-propilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid, *N*-(di-*n*-bütilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid, *N*-(di-*n*-hekzilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid, *N*-(difenilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid ve *N*-(morfolin-4-tiyoil)-2,2-difenilasetamid ligandları ile bunların bis(*N*-(dietilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) nikel(II), bis(*N*-(dietilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) bakır(II), bis(*N*-(di-*n*-propilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) nikel(II), bis(*N*-(di-*n*-propilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) bakır(II), bis(*N*-(di-*n*-bütilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) nikel(II), bis(*N*-(di-*n*-bütilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) bakır(II), bis(*N*-(di-*n*-hekzilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) nikel(II), bis(*N*-(di-*n*-hekzilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) bakır(II), bis(*N*-(difenilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) nikel(II), bis(*N*-(difenilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) bakır(II), bis(*N*-(morfolin-4-tiyoil)-2,2-difenilasetamid) nikel(II) ve bis(*N*-(morfolin-4-tiyoil)-2,2-difenilasetamid) bakır(II) kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonları, elementel analiz, FT-IR spektroskopisi ve <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi yöntemleri ile yapıldı. Sentezlenen *N*-(dietilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid, *N*-(di-*n*-propilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid, bis(*N*-(dietilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) nikel(II), bis(*N*-(dietilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) bakır(II), bis(*N*-(di-*n*-propilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) nikel(II), bis(*N*-(di-*n*-propilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) bakır(II), bis(*N*-(di-*n*-bütilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) nikel(II), bis(*N*-(di-*n*-hekzilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) bakır(II) ve bis(*N*-(morfolin-4-tiyoil)-2,2-difenilasetamid) nikel(II) bileşiklerinin kristal yapıları ise X-ışınları tek kristal kırınım tekniği ile aydınlatıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Tiyöüre, Difenilasetiltiyöüre, Difenilasetamid, Nikel Kompleksi, Bakır kompleksi, X-ışınları tek kristal kırınımı.

## ABSTRACT

### Synthesis and Characterization of The New Thiourea Derivative Ligands and Their Metal Complexes

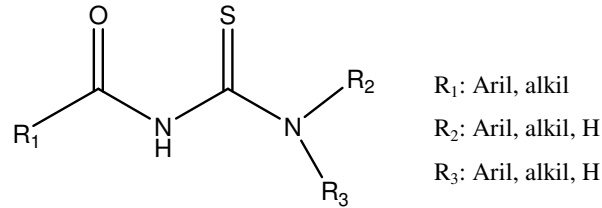
In this thesis study, *N*-(diethylcarbamothioyl)-2,2-diphenylacetamide, *N*-(di-*n*-propylcarbamothioyl)-2,2-diphenylacetamide, *N*-(di-*n*-buthylcarbamothioyl)-2,2-diphenylacetamide, *N*-(di-*n*-hexylcarbamothioyl)-2,2-diphenylacetamide, *N*-(diphenyl carbamothioyl)-2,2-diphenylacetamide, *N*-(morpholine-4-carbonothioyl)-2,2-diphenylacetamide ligands and their complexes which are *bis*-[*N*-(diethylcarbamothioyl)-2,2-diphenylacetamido] nickel(II), *bis*-[*N*-(diethylcarbamothioyl)-2,2-diphenylacetamido] copper(II), *bis*-[*N*-(di-*n*-propylcarbamothioyl)-2,2-diphenylacetamido] nickel(II), *bis*-[*N*-(di-*n*-propylcarbamothioyl)-2,2-diphenylacetamido] copper(II), *bis*-[*N*-(di-*n*-buthylcarbamothioyl)-2,2-diphenylacetamido] nickel(II), *bis*-[*N*-(di-*n*-buthylcarbamothioyl)-2,2-diphenylacetamido] copper(II), *bis*-[*N*-(di-*n*-hexylcarbamothioyl)-2,2-diphenylacetamido] nickel(II), *bis*-[*N*-(di-*n*-hexylcarbamothioyl)-2,2-diphenylacetamido] copper(II), *bis*-[*N*-(diphenylcarbamothioyl)-2,2-diphenylacetamido] nickel(II), *bis*-[*N*-(diphenylcarbamothioyl)-2,2-diphenylacetamido] copper(II), *bis*-[*N*-(morpholine-4-carbonothioyl)-2,2-diphenylacetamido] nickel(II), *bis*-[*N*-(morpholine-4-carbonothioyl)-2,2-diphenylacetamido] copper(II) complexes, were synthesized. Synthesized compounds characterized by using elemental analysis, FT-IR spectroscopy and <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy techniques. The crystal structure of *N*-(diethylcarbamothioyl)-2,2-diphenylacetamide, *N*-(di-*n*-propylcarbamothioyl)-2,2-diphenylacetamide, *bis*-[*N*-(diethylcarbamothioyl)-2,2-diphenylacetamido] nickel(II), *bis*-[*N*-(diethylcarbamothioyl)-2,2-diphenylacetamido] copper(II), *bis*-[*N*-(di-*n*-propylcarbamothioyl)-2,2-diphenylacetamido] nickel(II), *bis*-[*N*-(di-*n*-propylcarbamothioyl)-2,2-diphenylacetamido] copper(II), *bis*-[*N*-(di-*n*-buthylcarbamothioyl)-2,2-diphenylacetamido] nickel(II), *bis*-[*N*-(di-*n*-hexylcarbamothioyl)-2,2-diphenylacetamido] copper(II), and *bis*-[*N*-(morpholine-4-carbonothioyl)-2,2-diphenylacetamido] nickel(II) clarified by the X-ray single crystal diffraction technique.

**Key Words:** Thiourea, Diphenylacetylthiourea, Diphenylacetamide, Nickel complex, Copper complex, X-ray single crystal diffraction.

# 1. GİRİŞ

Yirminci yüzyılda yeni bir bilim dalı olarak ortaya çıkan koordinasyon kimyası o zamandan günümüze kadar oldukça hızlı bir gelişme göstermiştir. Bileşiği oluşturan organik kısım küçük moleküllerden karmaşık moleküllere geniş bir aralıkta değişebilmektedir. Metalin değişebileceği de dikkate alınırsa olası koordinasyon bileşiklerin sayısını tahmin etmek bile güçtür. Zaman içerisinde, ilgi ve koşulların belirlediği öncelikte kompleks bileşikler sentezlenmiş ve sentezlenmektedir. Sentezlenen ve sentezlenmekte olan tüm bu yapılar bir zincir olarak düşünülürse, bu zincirin bir halkası da tiyoüre türevi ligandlar ve bunların metal kompleksleridir.

Tiyoüre türevi ligand ve metal komplekslerinde, değişen eklenti gruplara ve metallere bağlı olarak çok sayıda yeni yapılar elde edilebilmektedir. Bu özelliğin getirdiği en büyük avantaj ise çeşitli çözünürlük ve kararlılıkta ligand ve komplekslerin elde edilebilir olmasıdır. Birçok araştırmacı tiyoüre türevi ligand ve kompleksler sentezlemiş, yapı analizlerini gerçekleştirerek çeşitli özelliklerini incelemişlerdir (1-102). Şekil 1.1’de tiyoüre türevi ligandlarının genel formülleri verilmiştir.  $R_1$ ,  $R_2$  ve  $R_3$  değişkenlerine bağlı olarak tiyoüre türevi ligandlar çeşitlendirilebilir.



Şekil 1.1 Tiyoüre türevi ligandlarının genel formülü.

Özellikle son zamanlarda hem metallerin zenginleştirilmesinde hem de biyolojik aktivitelerinden dolayı fazlaca kullanım alanı bulan tiyoüre türevi ligandı ve bunların bazı geçiş metalleriyle olan komplekslerinin yeni türevlerinin sentezlenmesiyle bu alan

daha da geliştirilmiş olacak ve ülkeye gelir sağlayabilecek nitelikte maddeler sentezlenmiş olacaktır.

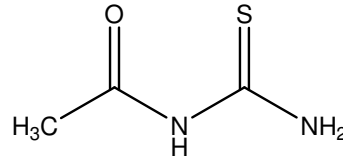
Yapılan bu tez çalışmasında, literatürde bulunmayan *N,N*-dialkil-*N'*-difenilasetil tiyoüre türevi ligandlar ve bu ligandların  $Ni^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  metalleriyle olan komplekslerinin sentezlenmesi ve sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılarak karakterize edilmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmada sentezlenen ve karakterize edilen ligandlar ise aşağıda belirtilmiştir.

- *N*-(dietilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid (*N,N*-dietil-*N'*-difenilasetil tiyoüre) (**HL<sup>1</sup>**)
- *N*-(di-*n*-propilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid (*N,N*-di-*n*-propil-*N'*-difenilasetil tiyoüre) (**HL<sup>2</sup>**)
- *N*-(di-*n*-bütilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid (*N,N*-di-*n*-bütil-*N'*-difenilasetil tiyoüre) (**HL<sup>3</sup>**)
- *N*-(di-*n*-heksilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid (*N,N*-di-*n*-heksil-*N'*-difenilasetil tiyoüre) (**HL<sup>4</sup>**)
- *N*-(difenilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid (*N,N*-difenil-*N'*-difenilasetil tiyoüre) (**HL<sup>5</sup>**)
- *N*-(morfolin-4-tiyoil)-2,2-difenilasetamid (**HL<sup>6</sup>**)

## 2. GENEL BİLGİ

### 2.1 Tiyöüre Türevi Bileşiklerin Genel Özellikleri

Tiyöüreler, yüzyıldan daha fazla geçmişe sahip bileşikler olup, Neucki (1) tarafından konu üzerinde ilk çalışmalar 1890'lı yıllarda başlamış ve bu sınıftan moleküllere ilk örnek olarak da *N*-karbamotiyoilasetamid verilmiştir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 *N*-karbamotiyoilasetamid.

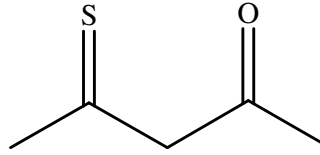
Alkil ya da aril grupların bağlı olduğu tiyöürelerin koordinasyon kimyasıyla, eklentisiz tiyöürelerin koordinasyon kimyası arasındaki bir benzerlik olacağı tahmin edilmiş ve bu ilk olarak Kurnakow (2, 3) tarafından 1898'de bildirilmiştir. Bu yapıların geçiş metalleriyle koordinasyon kimyasındaki ilk araştırmaları 1975'li yıllarda başlamıştır (4, 5). Günümüzde ise *N*-alkil-*N'*-açil(aril) tiyöüreler, *N,N*-dialkil-*N'*-açil(aril) tiyöüreler ve bunların kompleks bileşikler ya da kompleks bileşik yapıp yapamayacakları, ayrıca koordinasyon kimyaları arasında herhangi bir benzerliğin olup olmadığına dair çeşitli çalışmalar yapılmaktadır (6-18).

Tiyöüre türevi bileşiklerin en önemli özelliklerinden birisi iki basamakta sentezlenerek, kolay ve verimleri yüksek bir şekilde elde edilmeleridir. Ağır metaller için seçici özellikte olan bu kararlı moleküller en az elektron verici üç atoma sahiptir (N, O ve S) (11).

Bu tiyöüre türevleri, monotiyö- $\beta$ -diketonlara kompleks kimyası ve yapısı bakımından çok benzerler (Şekil 2.2) ve monotiyö- $\beta$ -diketonlar gibi

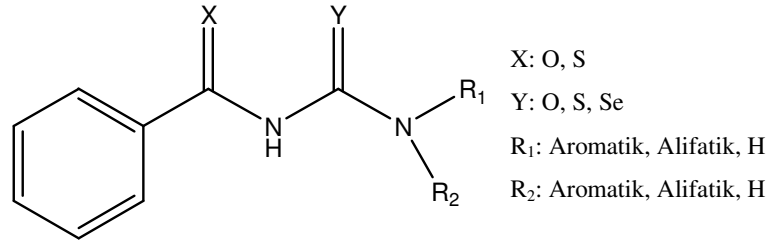
- dayanıklı,
- çoğu zaman renkli,

• kristalin olarak izole edilebilen nötral kompleksler meydana getirirler. Ancak tıyoüre türevleri monotiyo- $\beta$ -diketonlardan daha fazla ve çeşitli sayıda koordinasyon davranışı gösterir (11).



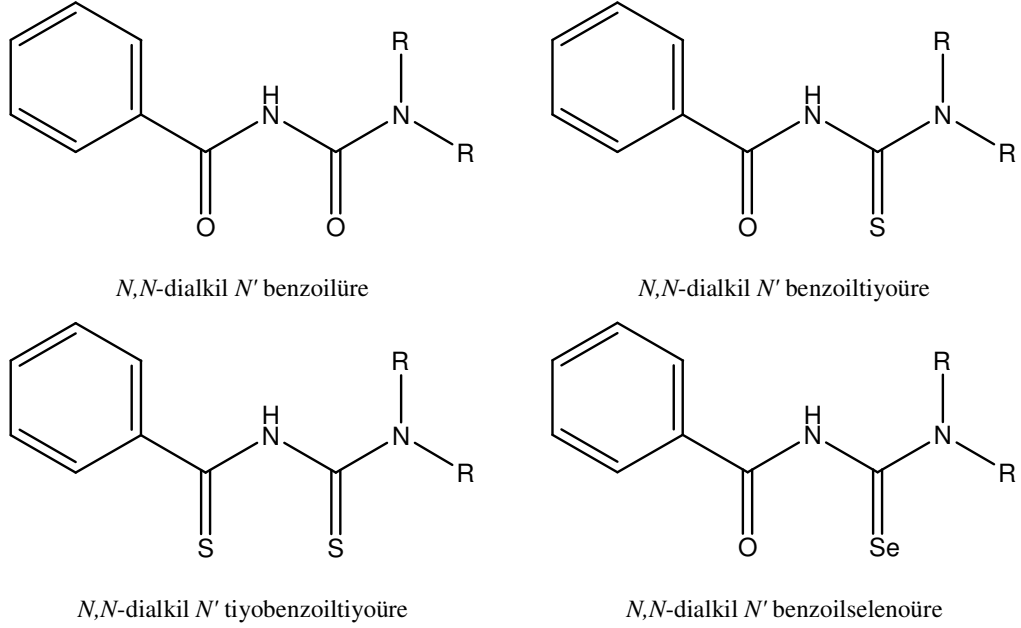
Şekil 2.2 Monotiyo- $\beta$ -diketonlar.

Yapısal benzerlikleri olan (S, S), (O, O), (O, S) ve (O, Se) uçlu üre türevi çeşitlemeleri yapılabilmektedir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 *N,N*-dialkil-*N'*-benzoilüre.

Bu üre türevlerinin metal iyonlarıyla yaptıkları koordinasyon bileşiklerinin sayı ve kararlılıkları koordinasyon konumlarının S-O, Se-O ve S-S olmasına göre değişiklik göstermektedir. *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltıyoüre ile *N,N*-dialkil-*N'*-benzoilselenoüreler çok iyi kompleks oluştururken, *N,N*-dialkil-*N'*-benzoilüreler ve *N,N*-dialkil-*N'*-tiyobenzoiltıyoüreler oluşturmazlar (Şekil 2.4).



**Şekil 2.4** Üre bileşikleri.

Sentez verimlerinin düşük ve sentezlerinin pahalı olması, (S, S) ve (O, O) uçlu bileşiklerin ligand olarak kullanılmalarını büyük oranda kısıtlamaktadır (15, 16). (S, O) ve (Se, O) uçlu *N,N*-dialkil-*N'*-benzoilüre komplekslerinin kararlılıkları;

(S-O) türevleri için  $Pb > Ni > Zn > Cd > Co$  şeklinde iken,

(Se-O) türevleri için  $Pb > Cd > Ni > Zn > Co$  şeklinde değişmektedir (4, 19, 20).

*N,N*-dialkil-*N'*-benzoilselenoüreler kompleks oluştururken artan ölçüde B sınıfı metalleri tercih ettiklerinden dolayı  $Zn^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  iyonları sıralamada yer değiştirirken,  $Pb^{2+}$  şelatları her iki sıralamada da yüksek kararlılık gösterir.

*N,N*-dialkil-*N'*-benzoilürelerin kromatografik özellikleri, koordinasyon bölgelerinin etkinliklerine, sabit faza ve komplekslerin polaritelerindeki değişimlerine bağlı olarak değişiklik gösterir. Bu nedenle *N,N*-dialkil-*N'*-benzoilselenoüre komplekslerinin  $R_f$  değerleri, *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre komplekslerinden kıyaslanabilir bir şekilde daha küçüktür (16).

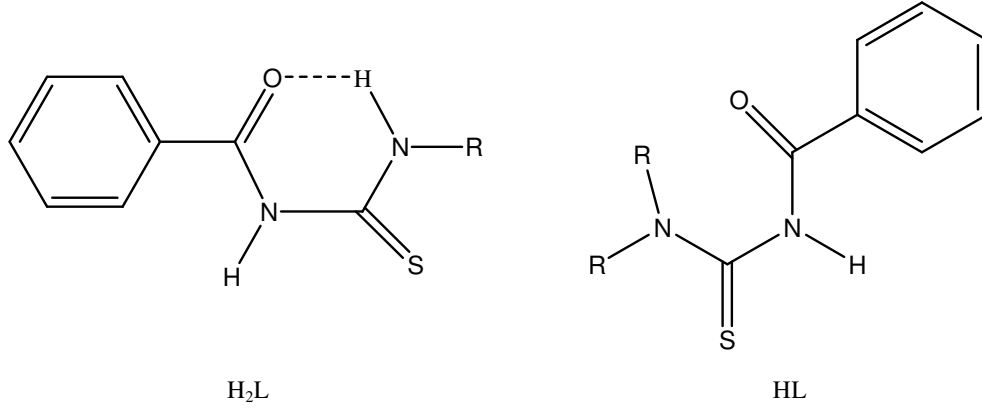


Tiyöüre türevi komplekslerin özütlenme, çözünlük gibi bazı özellikleri, amin ve açil grupları çeşitlendirilerek değıştirilebilmektedir. Uygun tiyöüre türevleri metallerin sıvı-sıvı özütlenme işlemlerinde kullanılabilir; çünkü:

- Bu bileşiklerin hidroliz ve yükseltgenmeye karşı dayanıklılıkları yüksektir,
- Sulu ve sulu asidik çözeltilerdeki çözünlükleri düşüktür,
- Sentezleri kolaydır,
- İstenen özütlenme özelliklerini taşıyan türevlerinin çeşitlendirilmesi ve sentezi kolay ve ucuzdur,
- Komplekslerin asidik çözeltilerde oluşması pH değerlerine bağlıdır (17).

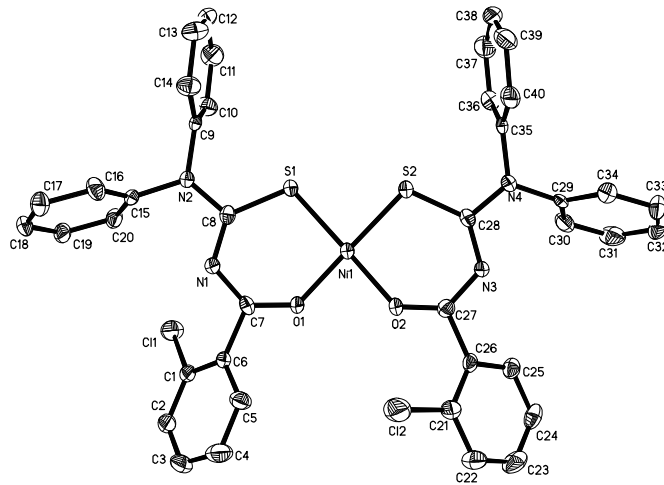
Hidroliz ve yükseltgenmeye karşı dayanıklılıklarıyla bilinen tiyöüre komplekslerinin kararlılıklarını etkileyen birkaç faktörden biri de elektron yoğunluğunu artırıcı yâda azaltıcı etki gösteren grupların (alkil yâda aril gruplar) bağlı olmasıdır. Örneğin alkil substituentlerin zincir uzunluğunun değışmesiyle indüktif etki de değışir. Moleküle bağlı alkil gruplarının sayısının artması ile molekül içindeki elektron yoğunluğu artar ve N-H bağının asidikliğı azalır ve böylece yapının metalle bağ yapma eğilimi artar. Ligand üzerindeki elektron yoğunluğunu artıran eklentiler kararlılık sabitini artırırken, kompleks oluşumunu daha düşük pH değerlerine kaydırır. Ligandın bağlanma noktalarındaki elektron yoğunluğunun artmasıyla verici atomların elektron verme eğilimlerini güçlendirir ve metal-ligand bağı güçlenir, sonuçta kompleksin kararlılığı da artırmış olur.

*N*-alkil-*N'*-açil(aril)tiyöüreler ( $H_2L$ ) ve özellikle *N,N*-alkil-*N'*-açil(aril) tiyöüreler (HL) çok farklı yapılar oluşturulabildiğinden koordinasyon kimyasında çok önemlidirler. Yapılan araştırmalar sonucunda  $H_2L$  için  $-C(O)NHC(S)NHR$  yapısındaki amidik grubun oksijen atomu ve  $-C(S)NHR$  arasında intramoleküler hidrojen bağları sayesinde düzlemsel bir altı halkalı yapı oluştuğı bulunmuştur. HL de ise tam zıt bir davranış belirlenmiştir. Bu tür ligandlar da bir bükülme söz konusudur. Oksijen ve kükürt atomu arasında bir birine zıt pozisyonda bir bükülme meydana gelmektedir (Şekil 2.5) (18, 21, 22, 23, 40).

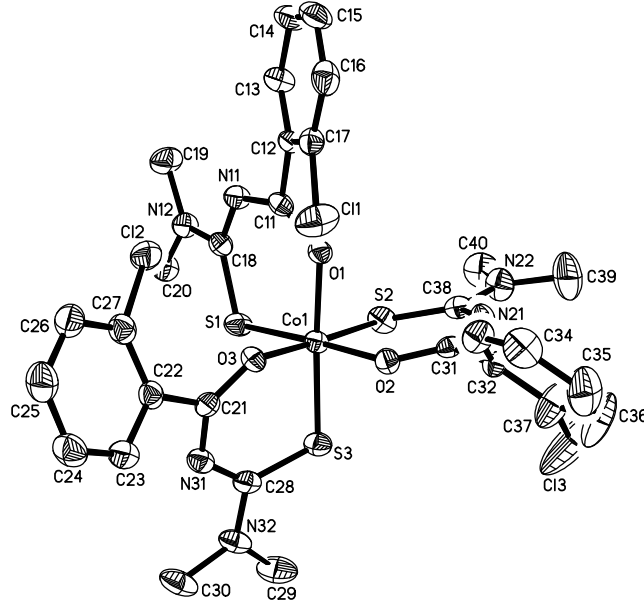


Şekil 2.5  $\text{H}_2\text{L}$  ve  $\text{HL}$  ligandlarının yapıları.

*N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyörelerin ( $\text{HL}$ ) oluşturduğu kompleksler, iki dişli olup metali S ve O uçları üzerinden altıgen bir şelat halkası ile çevrelerler (11). Burada S, O ve N üzerindeki serbest elektron çiftlerinin delokalizasyonundan dolayı oluşan altıgen halkada gerilim minimum olduğundan oluşan yapı oldukça kararlıdır. Değerliği +2 olan metaller, genellikle  $\text{ML}_2$  tipinde çarpık kare düzlem (Şekil 2.6) ve +3 olan metaller ise  $\text{ML}_3$  tipinde çarpık oktahedral (Şekil 2.7) yapıda kompleksler oluşturmaktadırlar (24-30).



Şekil 2.6  $\text{ML}_2$  tipinde karedüzlem  $\text{Ni}^{2+}$  kompleksi kristal yapısı (19).



Şekil 2.7  $ML_3$  tipinde oktahedral  $Co^{3+}$  kompleksi kristal yapısı (31).

## 2.2 *N,N*-dialkil-*N'*-aril(açıl) Tiyöüre Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Aşağıda maddeler halinde tiyöüre türevlerinin kullanım alanları verilmiştir.

- *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre türevi ligandlar geçiş metalleri ile suda çözünmeyen kararlı kompleks bileşikler oluştururlar. Bu özelliklerinden dolayı çevre kirliliğine sebep olan metallerin nitel ve nicel analizlerinin yapılmasında,
- Çeşitli matrikslerde bulunan çok az miktardaki geçiş metalleri bu ligandlar vasıtasıyla çöktürülmesi ve zenginleştirilmesi çalışmalarında (17),
- İyon seçici elektrotların üretiminde (96),
- Tıpta patolojik mantar ve mayalara karşı antifungal etkisi nedeniyle tedavi edici olarak (32, 33, 34),
- Madencilikte çeşitli metallerin elde edilmesinde kullanılmaktadır. Siyanür liçi ile cevherlerden altın ve gümüşün kazanılması, yüzyılı aşan bir süreden beri

uygulanmaktadır. Bunun nedeni siyanür prosesinin kimyasal mekanizmasının iyi bilinmesi, çok düşük tenörlü cevherlere bile yüksek verimle uygulanabilmesidir (103).

- *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöre ligandının platin kompleksi çeşitli hastalıklar için kemoterapötik ajanlar olarak kullanılmaktadır (35). Kemoterapötik ajanlar olarak inorganik komplekslerden *cis*-platin ve karboplatin en iyi örnektir. Özellikle *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöre platin komplekslerinin kemoterapötik çalışmalarda kullanılabildiği gösterilmiştir (35).

### 2.3 Kaynakların Kronolojik Sıralaması

König ve ark. (17), *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöre türevi ligandların, platin grubu metal ( $Ru^{3+}$ ,  $Os^{3+}$ ,  $Ir^{3+}$ ,  $Pd^{2+}$  ve  $Pt^{2+}$ ) komplekslerini sentezlemişlerdir. Platin grubu metallerini birbirinden ayırıştırılması ve zenginleştirilmesinde *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöre ligandlarının verimliliklerini değişen pH değerlerine göre incelemişlerdir. *N,N*-di-*n*-bütil-*N'*-benzoiltiyöre ve *N,N*-di-*n*-hekzil-*N'*-benzoiltiyörelere sıvı-sıvı ekstraksiyonu için en uygun reaktif olduğunu belirlemişlerdir.

Schuster ve König (15), koordinasyon bölgeleri S-O, Se-O, S-S olan *N,N*-dialkil-*N'*-benzoilüreleri sentezlemişler ve bunların B-karakterli metal iyonlarıyla yapılan komplekslerinin, kararlılıklarında ve sayılarında artış olduğunu belirlemişlerdir. *N,N*-dialkil-*N'*-benzoilüre ligandlarının kromatografik özelliklerini incelemişler ve bunların koordinasyon bölgelerine göre  $R_f$  değerlerinin de değiştiğini belirlemişlerdir. *N,N*-dialkil-*N'*-benzoilselenoüre komplekslerinin  $R_f$  değerleri, *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöre komplekslerinden kıyaslanabilir bir şekilde daha küçük olduğunu belirlemişlerdir.

Vest ve ark. (36, 37, 38), benzoiltiyörelere özütleme özellikleri üzerine farklı substituentlerin etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla bunların mono- ve di-substitue benzoiltiyöre ve bunların platin grubu metalleri ile yaptıkları kompleksleri sentezlemişler ve analitik uygulamaları bakımından özütleme davranışlarını incelemişlerdir. Uzun zincirli alkil eklentili komplekslerin sulu fazdan organik faza daha hızlı ve daha verimli özütlendiğini belirlemişler ve özütleme sırasını  $DHBT \geq HBT > PhBT > DPhBT$  olarak bulmuşlardır. Ayrıca platin grubu metallerinin, *N,N*-di-*n*-

hekzil-*N'*-benzoiltiyöüre ile özütlenme özelliklerini araştırmışlar, burada  $Rh^{3+}$  ve  $Pt^{4+}$ 'ün *N,N*-di-*n*-hekzil-*N'*-benzoiltiyöüre/toluen ile özütlenmesinin  $SnCl_2$ 'nin varlığı ile hızlandığını ve  $Pt^{2+}$ ,  $Rh^{3+}$  ve  $Ir^{3+}$ 'ün özütlenebilirlik derecelerinin  $SnCl_2$  varlığından etkilenmediğini belirlemişlerdir.

Koch ve ark. (23), *N,N*-di-(2-hidroksietil)-*N'*-benzoiltiyöüre'nin kristal ve moleküler yapısını belirlemişlerdir. Platin, paladyum ve nikel komplekslerini sentezlemişler ve karakterize etmişlerdir. Molekül içindeki hidrojenlerin davranışlarını  $^1H$ -NMR spektrumlarına göre incelemişlerdir.

Karıpcin ve ark. (98), *N,N*-dipropil-*N'*-benzoiltiyöüre ve *N,N*-dihekzil-*N'*-benzoiltiyöüre ligandları ve bunların Pt, Pd, Ru ve Re komplekslerini sentezlemiş, yapısını aydınlatmış ve bozunma kinetiklerini incelemiştir. X-ışınları toz kırınım yöntemi ile yapılan incelemeler sonucunda metal şelatlarının benzer kristal sistemlerine sahip olduğunu, diferansiyel termal analiz ve termal gravimetri çalışmaları sonucunda da bunların 50-200 °C arasında eridiklerini, 150-800 °C arasında bozduklarını, UV-visible spektrometrik çalışmaları da bütün şelatların benzer  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçiş bantlarına sahip olduklarını tespit etmiştir.

Akyıl ve ark. (99), *N,N*-dietyl-*N'*-benzoiltiyöüre'nin  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  ve  $Fe^{3+}$  iyonları ile yaptığı kompleksleri sentezlemiş ve bunların bozunma kinetiklerini TG ve DTA yöntemlerini kullanarak incelemiş ve hazırlanan komplekslerin bozunma kinetiklerini DTG eğrilerinden yararlanılarak tespit etmiştir;  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  ve  $Fe^{3+}$  komplekslerinin iki basamakta bozunduğunu,  $Cu^{2+}$  kompleksinin ise üç basamakta bozunduğunu rapor etmiştir.

Merdivan ve ark. (100), *N,N*-dietyl-*N'*-benzoiltiyöüre ligandı ve bunun  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ve  $Co^{3+}$  metal iyonları ile olan komplekslerini sentezlemişler, yapılarını spektroskopik yöntemlerle aydınlatmışlar ve  $Ni^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  komplekslerinin kare düzlem yapıda,  $Co^{3+}$  kompleksinin ise oktahedral yapıda olduğunu tespit etmişlerdir.

Merdivan ve ark. (101), DEBT'nin kromatografik özelliklerini tespit etmek için; bazı metal komplekslerini HPTLC yöntemi ile ayırtırmayı denemişler, HPTLC'de durgun faz olarak silikagel plakalarını ve hareketli faz olarak da benzen, toluen, kloroform, ksilen ve karbontetraklorür kullanıldığı durumlarda incelemişlerdir.

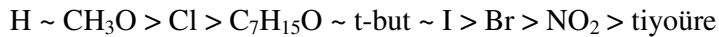
Merdivan ve ark. (102), *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre ligandının  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ru^{2+}$  ve  $Fe^{3+}$  metal iyonları ile oluşturdukları komplekslerin termal bozunma

tepkimelerini incelemiş ve oluşan ara ürünleri tanımlamışlardır. Karedüzlem yapıda olan Ni<sup>2+</sup> ve Cu<sup>2+</sup> komplekslerinin iki basamakta, oktahedral yapıda olan Fe<sup>3+</sup> kompleksinin üç basamakta bozunduğunu tespit etmişlerdir.

Özpozan ve ark. (39), *N,N*-di-*n*-propil-*N'*-benzoiltiyöüre ligandının Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> ve Pb<sup>2+</sup> komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu bileşiklerin termogravimetrik yöntemlerle tepkime mertebesi (*n*), aktivasyon enerjilerini ( $E_a^*$ ), entropilerini ( $\Delta S^*$ ) ve termal bozunma reaksiyonlarının kinetik parametrelerini hesaplamışlardır. Termogravimetrik verilerin kinetik analizlerini Horowitz-Metzger (104) ve Coats-Redfern (105) metotlarıyla gerçekleştirmişlerdir. Bu metal komplekslerinin erime noktalarının Cu<sup>2+</sup> < Pb<sup>2+</sup> < Co<sup>2+</sup> < Ni<sup>2+</sup> sırasında olduğunu belirlemişlerdir.

Sacht ve Datt (35), kemoterapötik ajanlar olarak kullanılan platin(II) sülfoksid komplekslerini, [PtCl(DMSO)(L)], sentezlemişlerdir. *N,N*-di-(2-hidroksietil)-*N'*-(3-*R*-benzoil)tiyöüre, *N*-morfolino-*N'*-(3-*R*-benzoil)tiyöüre (*R*=H, Cl, NO<sub>2</sub> ve CH<sub>3</sub>O) ligandlarını sentezleyerek yapılarını IR spektroskopisi ve <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>195</sup>Pt-NMR spektroskopileriyle karakterize etmişlerdir. Yaptıkları çalışmalar sonucunda sentezledikleri ligandların, hücreleri olumsuz etkileyecek hiçbir davranışına rastlamamışlardır. Çalışmaları sonucunda, açıl tiyöüre ligandlarıyla oluşturulan komplekslerin biyolojik aktivitelerde önemli rol oynadıklarını belirlemişlerdir.

Koch ve ark. (11), *N*-(*n*-propil)-*N'*-(*para*-*R*-benzoil)tiyöürelerini (*R*=H, CH<sub>3</sub>O, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C, Br, Cl, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O, I ve NO<sub>2</sub>) Dauglass ve Dains (100) metoduna göre azot atmosferinde sentezlemişlerdir. Bu serilerin nükleofilik reaksiyon sabitlerini  $n_{pt}$ , substrat *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(pridin)<sub>2</sub>] için belirlenmiştir (metanol:su; 75:25; v/v; 30 °C). Elde edilen sonuçları substitue olmayan tiyöürelerle karşılaştırmışlardır. Bimoleküler reaksiyon sabitlerini,  $k_2$ , 6,0 ± 0,4 ile 12,1 ± 1,3, nükleofilik reaksiyon sabitlerini 4,08-3,78 olarak bulmuşlardır. Bulunan  $n_{pt}$  değerlerini azalan sıraya göre aşağıdaki gibi belirlemişlerdir;



Avşar ve ark. (27), *N,N*-dimetil-*N'*-benzoiltiyöüre ligandının Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> ve Pd<sup>2+</sup> komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu metal komplekslerinin termal bozunmalarını TG ve DTA ile incelemişlerdir. Ayrıca Pd<sup>2+</sup> kompleksinin P2(1)/c monoklinik uzay grubuna sahip olduğunu ve hücre parametrelerini ise,  $a=11,943(1) \text{ \AA}$ ,  $b=11,713(1) \text{ \AA}$ ,  $c=15,345(11) \text{ \AA}$  ve  $Z=4$  olarak tespit etmişler ve iki ligand molekülünün bir merkezi metal katyonuna S ve O atomları üzerinden bağlandığını tespit etmişlerdir.

Arslan ve ark. (40), 1-(4-kloro-benzoil)-3-naftalin-1-yl-tiyöüre ligandını sentezleyerek, kütle spektrometrisi, IR spektroskopisi ve elementel analizleri ile yapıyı karakterize etmişlerdir. Bileşiğin kristal ve moleküler yapısını X-ışınları tek kristal kırınım yöntemi ile belirlemişlerdir. Yapının uzay grubu P-1, Z=2 ve hücre sabitleri;  $a=6,962(1) \text{ \AA}$ ,  $b=10,770(3) \text{ \AA}$ ,  $c=11,738(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha=65,76(2)^\circ$ ,  $\beta=80,03(1)^\circ$ ,  $\gamma=84,86(2)^\circ$  olarak rapor etmişlerdir. Bu bileşiklerin antibakteriyel aktiviteleri üç gram (+) ve iki gram (-) bakterisi için incelenmiş ve bazı mantar ve mayalara karşı engelleyici aktiflikleri olduğunu belirlemişlerdir.

Arslan ve ark. (24), *N*-difenil-*N'*-(4-fenilbenzoil)tiyöüre, *N,N*-difenil-*N'*-(4-kloro-benzoil)tiyöüre ve *N,N*-di-*n*-propil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyöüre ligandları ve bunların metal komplekslerini sentezlemişler ve IR, <sup>1</sup>H-NMR, kütle spektroskopisi, elementel analiz ve X-ışınları tek kristal kırınım metotlarıyla yapılarını aydınlatmışlardır. Nötral komplekslerin *cis*-[ML<sub>2</sub>] tipinde ve bozulmuş tetrahedral geometride olduğunu bildirmişlerdir.

Emen ve ark. (41), *cis-Bis*(*N,N*-dimetil-*N'*-2-klorobenzoil)tiyöüreato)nikel(II) kompleksini sentezlemişler ve bu kompleksin yapısının X-ışınları tek kristal kırınım yöntemi ile aydınlatmışlardır. Kompleksin ortorombik yapıda ve uzay grubunun P<sub>bc</sub>a, Z=8 ve hücre sabitlerinin  $a=7,3679(14) \text{ \AA}$ ,  $b=22,280(4) \text{ \AA}$ ,  $c=27,448(14) \text{ \AA}$  olduğunu rapor etmişlerdir.

Rafael ve ark. (42), *N*-bütilmetilamin(3-benzoil-1-bütil-1-metil-tiyöüre) (1), *N*-etilizopropilamin(3-benzoil-1-etil-1-izopropil-tiyöüre) (2) ligandlarını ve bunların Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup> ve Pt<sup>2+</sup> metal iyonlarıyla komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen maddelerin yapılarını kütle spektrometrisi, FT-IR, UV-VIS, <sup>1</sup>H-NMR ve elementel analiz ile aydınlatmışlardır. (1) ve (2) ligandları ve bunların komplekslerinin, *Penicillium digitatum* mantarı ve *Saccharomyces cerevisiae* mayasına karşı antifungal aktivitelerini incelenmişlerdir. (2) ligandının Co<sup>3+</sup> kompleksi hariç (1). ligandın fungal büyümesini engellemesi (2). ligandınkinden daha fazla olduğunu belirlemişlerdir.

Rodriguez ve ark. (33), antifungal ajanlar olarak tiyöüre ligandları ve bunların metal komplekslerini incelemişlerdir. *N*-benzoil-*N'*-alkiltiyöüreler ve substitue tiyöüreler arasında pridintiyöüre, feniltiyöüre ve trikloroetiltiyöürenin antifungal etki gösterdiğini ve bunların arasında en aktif olanları ise *p*-kloro ve *p*-nitro fenil tiyöüreler olduğunu belirlemişlerdir. *N*-benzoil-*N'*-alkiltiyöüreler ve *N*-benzoil-*N',N'*-dialkil

tiyoüerelerin, metal katyonlarının ayrılmasında yüksek derecede seçici reaktifler olmaları nedeniyle antifungal özelliklerini incelemişlerdir. Bu maddeler zararlı elementleri koordine ettiklerinden dolayı, uygun yapıdaki bir yâda birkaç ligandın organizmada da bunu yapabileceklerini belirlemişlerdir. *N*-benzoil-*N',N'*-diethyltiyoüre ve bunun Ni<sup>2+</sup> kompleksini sentezleyerek karakterize etmişlerdir. Ligandların inhibe edici özelliklerinin komplekslerden daha fazla olduğunu belirlemişler ve sentezlenen bu ligandın *botrytis cinerea* fungusine karşı antifungal etkisi olduğunu belirlemişlerdir.

Uğur ve ark. (43), 1,1-dietil-3-(4-(3,3-dietiltiyoüroidokabonil)-benzoil)tiyoüre, 1,1-dipropil-3-(4-(3,3-di-*n*-propiltiyoüroidokabonil)-benzoil)tiyoüre, 1,1-di-*n*-bütil-3-(4-(3,3-di-*n*-bütiltiyoüroidokabonil)-benzoil)tiyoüre ve bunların Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> ve Co<sup>2+</sup> komplekslerini sentezlemişler ve karakterize etmişlerdir. Sentezlenen ligandların M<sub>3</sub>L<sub>3</sub> tipinde kompleksler oluşturduğunu belirlemişlerdir.

Haile ve ark. (44), *N,N*-diethyl-*N'*-kamfaniltiyoüre ligandını sentezleyerek yapısını aydınlatmışlardır. Değişen pH değerlerine bağlı olarak, mevcut ortamda Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> ve Ag<sup>+</sup> iyonunun *N,N*-diethyl-*N'*-kamfaniltiyoüre ile yüksek seçicilikte ekstraksiyonunu gerçekleştirmişlerdir.

Binzet ve ark. (32), *N,N*-di-*n*-propil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre, *N,N*-difenil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre ve bunların Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> ve Pd<sup>2+</sup> komplekslerini sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. ML<sub>2</sub> tipinde nötral kompleks oluşturan bu ligandların *in-vitro* antibakteriyel ve antifungal aktifliklerini incelemişler ve tüm bileşiklerin antibakteriyel aktivite gösterdiklerini ancak antibakteriyel etkilerinin antifungal aktivitelerinden daha büyük olduğunu belirlemişlerdir.

Bi-Quan Su (22), *N-p*-nitrobenzoil-*N'-p*-klorofeniltiyoüre bileşiğini sentezleyerek yapısını elementel analiz, IR ve <sup>1</sup>H-NMR ile karakterize etmiştir. Bileşiğin kristal yapısını ise X-ışınları tek kristal kırınım tekniği ile belirlemiştir. Yapının uzay grubu P2(1)/c, Z=4, hücre sabitleri *a*=8,5985(14) Å, *b*=12,1537(19) Å, *c*=14,972(2) Å, β=105,886(2) ° olduğunu rapor etmiştir.



### 3. GEREÇ ve YÖNTEM

#### 3.1 Kimyasal Maddeler

- **Difenilasetil klorür:** Merck (8,14804) %98. saflıkta. Ligand sentezinde kullanılmıştır.
- **Potasyum tiyosiyanat:** Merck (1,05124) %99 saflıkta. Ligand sentezinde kullanılmıştır.
- **Dietilamin:** Merck (8.03010) %99 saflıkta. Ligand sentezinde kullanılmıştır.
- **Di-n-propilamin:** Merck (8,03646) %99 saflıkta. Ligand sentezinde kullanılmıştır.
- **Di-n-bütüilamin:** Merck (8,03222) %99 saflıkta. Ligand sentezinde kullanılmıştır.
- **Di-n-hekzilamin:** Merck (8,20465) %98 saflıkta. Ligand sentezinde kullanılmıştır.
- **Difenilamin:** Merck (1,03086) %98 saflıkta. Ligand sentezinde kullanılmıştır.
- **Morfolin:** Merck (1,36303) %98 saflıkta. Ligand sentezinde kullanılmıştır.
- **CuCl<sub>2</sub>:** Merck (8,18247) %99 saflıkta. Kompleks sentezinde kullanılmıştır.
- **NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O:** Merck (1,06717) %99 saflıkta. Kompleks sentezinde kullanılmıştır.
- **Etanol:** Merck (1,00983) %99,8 saflıkta. Çözücü olarak kullanılmıştır.
- **Diklormetan:** Merck (1,06050) %98 saflıkta. Çözücü olarak kullanılmıştır.
- **Hidroklorik asit:** Merck (1,00314) %37 saflıkta. Ligand sentezinde ve pH ayarlaması için kullanılmıştır.
- **Sodyum hidroksit:** Merck (1,06482) %98 saflıkta. Madde pH ayarlaması için kullanılmıştır.

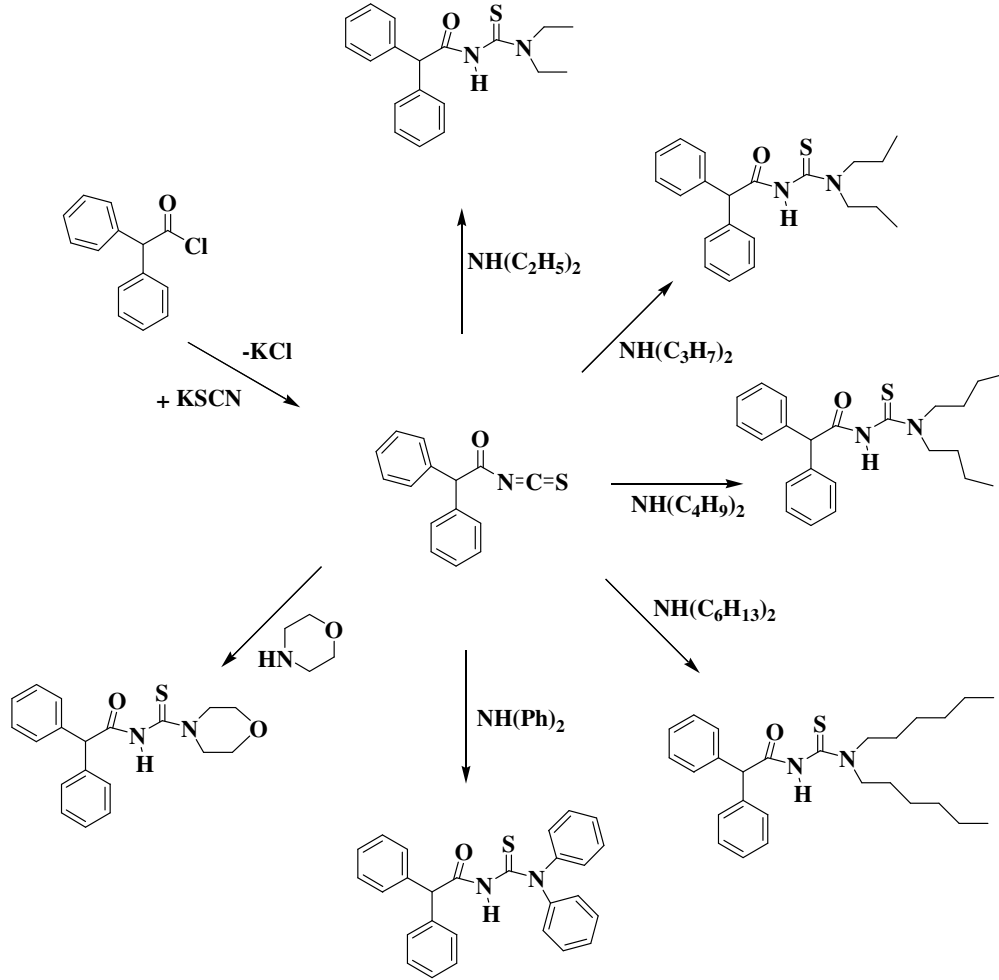
## 3.2 Cihazlar

- **Erime noktası tayin cihazı:** Erime noktaları, Electrothermal Dijital marka LA9100 model cihazı kullanılarak tayin edildi.
- **FT-IR:** Ligand ve metal komplekslerinin ölçümleri, Win First marka Satellite model FT-IR cihazı ve Varian FTS1000 FT-IR cihazı ile 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında yapıldı.
- **Elementel Analiz:** Ligand ve komplekslerin elementel analiz ölçümleri LECO CHNS 932 cihazı ile yapıldı.
- **$^1\text{H-NMR}$ :** Bileşiklerin  $^1\text{H-NMR}$  ölçümleri; Bruker Marka AMX-200 MHz ve Bruker Avance DPX-400 MHz model spektroskopi cihazları ile yapıldı.
- **XRD Analizleri:** Ligantların ve metal komplekslerinin yapısı, Bruker marka AXS P4 model XRD cihazı ile yapıldı.

## 3.3 Yöntem

### 3.3.1 Ligandların sentezi

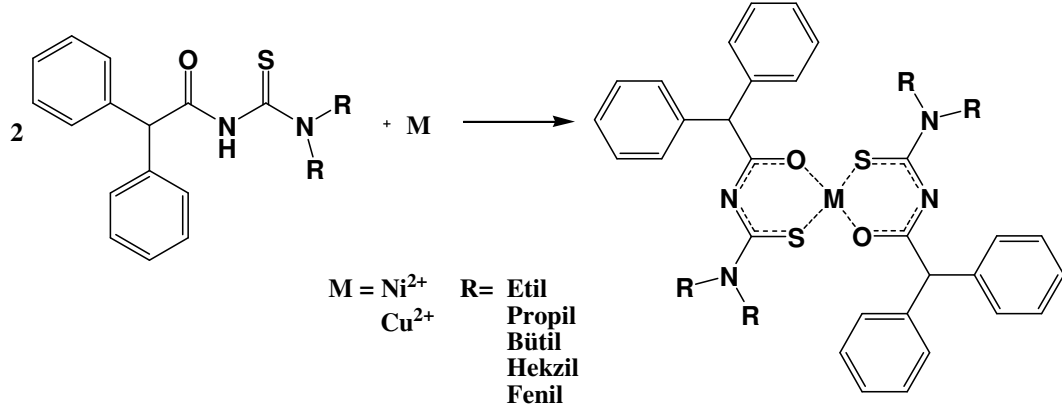
0,005 mol potasyum tiyosiyanat, asetonda çözüldü. Bu çözelti içerisine 0,005 mol difenil asetil klorür damlatılarak geri soğutucu altında 50 °C'de 30 dakika ısıtıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışım üzerine 30 mL asetonda çözülmüş 0,005 mol dialkil amin (dietil amin; HL<sup>1</sup>, di-*n*-propil amin; HL<sup>2</sup>, di-*n*-bütil amin; HL<sup>3</sup>, di-*n*-hegzil amin; HL<sup>4</sup>, difenil amin; HL<sup>5</sup> ve morfolin; HL<sup>6</sup>) damlatılarak ilave edildi. İki saat süresince oda sıcaklığında karıştırılan bu karışım, iyice soğutulmuş (15 °C) olan 500 mL 0,1 N HCl çözeltisine boşaltılarak karıştırıldı. Karıştırma işlemi sonunda oluşan katı madde süzülerek ayrıldı. Sentezlenen tüm ligandlar etanol ve diklorometan karışımında kristallendirildi. Sentezlenen ligandların karakterizasyonu, FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopisi ve elementel analiz yöntemleri ile yapıldı. Toplu sentez şeması Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1 *N*-(dialkylkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid ligandlarının sentez tepkimeleri.

### 3.3.2 Metal Komplekslerinin Sentezi

Asetiltiyoüre ligandları (HL<sup>1</sup>, HL<sup>2</sup>, HL<sup>3</sup>, HL<sup>4</sup>, HL<sup>5</sup> ve HL<sup>6</sup>) ve metal klorürlerinin (CuCl<sub>2</sub> ve NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) etanol içerisindeki çözeltileri hazırlandı. Metal:Ligand mol oranı 1:2 olacak şekilde, metal ve ligand çözeltileri oda sıcaklığında karıştırıldı (Şekil 3.2). Çözeltilerin pH değerleri, 1 M NaOH ve 1 M HCl çözeltileriyle uygun değerlere ayarlandı. Karışım 2 saat süresince oda sıcaklığında karıştırıldı. Böylece metal komplekslerinin çökmesi sağlandı. Çöken metal kompleksleri diklormetan ve etanol (1:3) karışımında kristallendirildi. Komplekslerin karakterizasyonu, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi, elementel analiz yöntemleri ve X-ışınları tek kristal kırınım tekniği ile yapıldı.



**Şekil 3.2** Bis[*N*-(dialkylkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid]M(II) kompleks sentez tepkimesi.

### 3.3.3. X-ışınları Tek Kristal Kırınım Çalışmaları

Sentezlenen ligand ve komplekslerden tek kristal difraksiyonu tekniği ile kristal yapısı aydınlatılabilecek kalitedeki kristallerin, tek kristal X-ışınları kırınım verileri, Bruker AXS P4 diffraktometre ile  $MoK_{\alpha}$  ışınları kullanılarak toplanmıştır. Ölçüm metotlarına ve sonuçlarına ait bilgiler, bulgular ve tartışma bölümünde detaylı olarak verilmiştir.

## 4. BULGULAR

### 4.1 Sentez

Bu çalışmada sentez edilen toplam altı ligand ve bu ligandların Ni<sup>2+</sup> ve Cu<sup>2+</sup> komplekslerine ait karakterizasyon bilgileri aşağıda her bileşik için ayrı ayrı verilmiştir.

**4.1.1 *N*-(dietilkarbamotiyol)-2,2-difenilasetamid (HL<sup>1</sup>):** Renksiz. Verim % 85. Erime noktası: 120-121 °C. C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>OS için hesaplanan elementel analiz (%): C, 69,9; H, 6,8; N, 8,6. Bulunan: C, 69,2; H, 6,7; N, 8,5. FT-IR (KBr pellet, cm<sup>-1</sup>): ν(N-H) 3190 (br), ν(Ph<sub>2</sub>CH-) 3064-3027 (v), ν(C=O) 1712 (s). <sup>1</sup>H-NMR: δ 10,65 (s, 1H, NH), 7,36-7,25 (m, 10H, Ar-H), 5,21 (s, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH), 3,84 (q, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 3,28 (q, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 1,16 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 0,98 (t, 3H, CH<sub>3</sub>).

**4.1.2 *N*-(di-*n*-propilkarbamotiyol)-2,2-difenilasetamid (HL<sup>2</sup>):** Renksiz. Verim % 95. Erime noktası: 107-108 °C. C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>OS için hesaplanan elementel analiz (%): C, 71,1; H, 7,4; N, 7,9. Bulunan: C, 70,6; H, 7,3; N, 7,9. FT-IR (KBr pellet, cm<sup>-1</sup>): ν(N-H) 3195 (br), ν(Ph<sub>2</sub>CH-) 3059-3026 (v), ν(C=O) 1709 (s). <sup>1</sup>H-NMR: δ 10,72 (s, 1H, NH), 7,35-7,26 (m, 10H, Ar-H), 5,21 (s, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH), 3,79 (t, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 3,15 (t, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 1,65 (h, 2H, CH<sub>2</sub>), 1,39 (h, 2H, CH<sub>2</sub>), 0,88 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 0,53 (t, 3H, CH<sub>3</sub>).

**4.1.3 *N*-(di-*n*-bütilkarbamotiyol)-2,2-difenilasetamid (HL<sup>3</sup>):** Renksiz. Verim % 89. Erime noktası: 82-83 °C. C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>OS için hesaplanan elementel analiz (%): C, 72,2; H, 7,9; N, 7,3. Bulunan: C, 71,8; H, 7,8; N, 7,3. FT-IR (KBr pellet, cm<sup>-1</sup>): ν(N-H) 3191 (br), ν(Ph<sub>2</sub>CH-) 3060-3029 (v), ν(C=O) 1703 (s). <sup>1</sup>H-NMR: δ 10,71 (s, 1H, NH), 7,34-7,25 (m, 10H, Ar-H), 5,20 (s, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH), 3,83 (t, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 3,19 (t, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 1,57-1,63 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1,38-1,28 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0,89 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 0,67 (t, 3H, CH<sub>3</sub>).

**4.1.4 *N*-(di-*n*-heksilkarbamotiyol)-2,2-difenilasetamid (HL<sup>4</sup>):** Renksiz. Verim % 87. Erime noktası: 80-81 °C. C<sub>27</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>OS için hesaplanan elementel analiz (%): C, 73,9; H, 8,7; N, 6,4. Bulunan: C, 73,0; H, 8,6; N, 6,3. FT-IR (KBr pellet, cm<sup>-1</sup>): ν(N-H) 3123 (br), ν(Ph<sub>2</sub>CH-) 3063-3026 (v), ν(C=O) 1703 (s). <sup>1</sup>H-NMR: δ 10,70 (s, 1H, NH), 7,34-

7,24 (m, 10H, Ar-*H*), 5,20 (s, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH), 3,80 (t, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 3,17 (t, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 1,62 (p, 4H, CH<sub>2</sub>), 1,37 (p, 4H, CH<sub>2</sub>), 1,14 (p, 4H, CH<sub>2</sub>), 1,02 (h, 4H, CH<sub>2</sub>), 0,86 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 0,80 (t, 3H, CH<sub>3</sub>).

**4.1.5 *N*-(difenilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid (HL<sup>5</sup>):** Açık sarı. Verim % 91. Erime noktası: 154-155 °C. C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>OS için hesaplanan elementel analiz (%): C, 76,7; H, 5,2; N, 6,6. Bulunan: C, 76,5; H, 5,2; N, 6,6. FT-IR (KBr pellet, cm<sup>-1</sup>): ν(N-H) 3153 (br), ν(Ph<sub>2</sub>CH-) 3058-3034 (v), ν(C=O) 1714 (s). <sup>1</sup>H-NMR: δ 11,28 (s, 1H, NH), 7,33-7,16 (m, 20H, Ar-*H*), 5,05 (s, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH).

**4.1.6 *N*-(morfolin-4-tiyoil)-2,2-difenilasetamid (HL<sup>6</sup>):** Açık sarı. Verim % 83. Erime noktası: 150-151 °C. C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S için hesaplanan elementel analiz (%): C, 67,0; H, 5,9; N, 8,2. Bulunan: C, 66,6; H, 5,9; N, 8,1. FT-IR (KBr pellet, cm<sup>-1</sup>): ν(N-H) 3265 (br), ν(Ph<sub>2</sub>CH-) 3055-3028 (v), ν(C=O) 1688 (s). <sup>1</sup>H-NMR: δ 10,96 (s, 1H, NH), 7,36-7,22 (m, 10H, Ar-*H*), 5,28 (s, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH), 4,05-3,65 (m, 4H, O-CH<sub>2</sub>), 3,57-3,36 (m, 4H, N-CH<sub>2</sub>).

**4.1.7 Bis(*N*-(dietilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) nikel(II) [Ni(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>]:** Mor. Verim % 75. Erime noktası: 171-172 °C. C<sub>38</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Ni için hesaplanan elementel analiz (%): C, 64,3; H, 6,0; N, 7,9. Bulunan: C, 64,0; H, 5,9; N, 7,8. FT-IR (KBr pellet, cm<sup>-1</sup>): ν(Ph<sub>2</sub>CH-) 3058-3021 (v), ν(C-N) 1529 (s). <sup>1</sup>H-NMR: δ 7,19-7,35 (m, 20H, Ar-*H*), 5,19 (s, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH), 3,83 (q, 4H, N-CH<sub>2</sub>), 3,28 (q, 4H, N-CH<sub>2</sub>), 1,22 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,15 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 0,97 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 0,84 (t, 12H, CH<sub>3</sub>).

**4.1.8 Bis(*N*-(dietilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) bakır(II) [Cu(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>].** Yeşil. Verim % 77. Erime noktası: 140-141 °C. C<sub>38</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Cu için hesaplanan elementel analiz (%): C, 63,9; H, 5,9; N, 7,8. Bulunan: C, 63,2; H, 5,9; N, 7,7. FT-IR (KBr pellet, cm<sup>-1</sup>): ν(Ph<sub>2</sub>CH-) 3058-3019 (v), ν(C-N) 1529 (s).

**4.1.9 Bis(*N*-(di-*n*-propilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) nikel(II) [Ni(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>].** Mor. Verim % 76. Erime noktası: 136-137 °C. C<sub>42</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Ni için hesaplanan elementel analiz (%): C, 65,9; H, 6,6; N, 7,3. Bulunan: C, 64,7; H, 6,5; N, 7,3. FT-IR (KBr pellet,

cm<sup>-1</sup>):  $\nu(\text{Ph}_2\text{CH-})$  3058-3028 (v),  $\nu(\text{C-N})$  1519 (s). <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  7,34-7,26 (m, 20H, Ar-H), 5,18, (s, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH), 3,77 (t, 4H, N-CH<sub>2</sub>), 3,14 (t, 4H, N-CH<sub>2</sub>), 1,63 (h, 4H, CH<sub>2</sub>), 1,38 (h, 4H, CH<sub>2</sub>), 0,86 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 0,51(t, 6H, CH<sub>3</sub>).

**4.1.10 Bis(*N*-(di-*n*-propilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) bakır(II) [Cu(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>].** Yeşil. Verim % 72. Erime noktası: 129-130 °C. C<sub>42</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Cu için hesaplanan elementel analiz (%): C, 65,5; H, 6,5; N, 7,3. Bulunan: C, 65,1; H, 6,5; N, 7,1. FT-IR (KBr pellet, cm<sup>-1</sup>):  $\nu(\text{Ph}_2\text{CH-})$  3057-3026 (v),  $\nu(\text{C-N})$  1519 (s).

**4.1.11 Bis(*N*-(di-*n*-bütilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) nikel(II) [Ni(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>].** Mor. Verim % 70. Erime noktası: 73-74 °C. C<sub>46</sub>H<sub>58</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Ni için hesaplanan elementel analiz (%): C, 67,2; H, 7,1; N, 6,8. Bulunan: C, 67,1; H, 7,0; N, 6,8. FT-IR (KBr pellet, cm<sup>-1</sup>):  $\nu(\text{Ph}_2\text{CH-})$  3058-3024 (v),  $\nu(\text{C-N})$  1519 (s). <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  7,20-7,36 (m, 20H, Ar-H), 5,18 (s, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH), 3,80 (t, 4H, N-CH<sub>2</sub>), 3,18 (t, 4H, N-CH<sub>2</sub>) 1,61-1,58 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1,34-1,23 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 0,88 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 0,67 (t, 6H, CH<sub>3</sub>).

**4.1.12 Bis(*N*-(di-*n*-bütilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) bakır(II) [Cu(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>].** Yeşil. Verim % 73. Erime noktası: 70-71 °C. C<sub>46</sub>H<sub>58</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Cu için hesaplanan elementel analiz (%): C, 66,8; H, 7,1; N, 6,8. Bulunan: C, 66,5; H, 7,0; N, 6,7. FT-IR (KBr pellet, cm<sup>-1</sup>):  $\nu(\text{Ph}_2\text{CH-})$  3058-3025 (v),  $\nu(\text{C-N})$  1519 (s).

**4.1.13 Bis(*N*-(di-*n*-heksilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) nikel(II) [Ni(L<sup>4</sup>)<sub>2</sub>].** Mor. Verim % 76. Erime noktası: 90-91 °C. C<sub>54</sub>H<sub>74</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Ni için hesaplanan elementel analiz (%): C, 69,4; H, 8,0; N, 6,0. Bulunan: C, 69,2; H, 7,8; N, 5,9. FT-IR (KBr pellet, cm<sup>-1</sup>):  $\nu(\text{Ph}_2\text{CH-})$  3059-3024 (v),  $\nu(\text{C-N})$  1525 (s). <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  7,33-7,24 (m, 20H, Ar-H), 5,18 (s, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH), 3,79 (t, 4H, N-CH<sub>2</sub>), 3,16 (t, 4H, N-CH<sub>2</sub>), 1,60-1,55 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1,35-1,25 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1,15-1,10 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1,03-0,99 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 0,84-0,77 (m, 12H, CH<sub>3</sub>).

**4.1.14 Bis(*N*-(di-*n*-heksilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) bakır(II) [Cu(L<sup>4</sup>)<sub>2</sub>].** Yeşil. Verim % 72. Erime noktası: 63-64 °C. C<sub>54</sub>H<sub>74</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Cu için hesaplanan

elementel analiz (%): C, 69,1; H, 7,9; N, 6,0. Bulunan: C, 68,9; H, 7,9; N, 5,9. FT-IR (KBr pellet,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{Ph}_2\text{CH-})$  3060-3023 (v),  $\nu(\text{C-N})$  1525 (s).

**4.1.15 Bis(*N*-(difenilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) nikel(II) [ $\text{Ni}(\text{L}^5)_2$ ]:** Mor. Verim % 80. Erime noktası: 240-241 °C.  $\text{C}_{54}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2\text{Ni}$  için hesaplanan elementel analiz (%): C, 71,9; H, 4,7; N, 6,2. Bulunan: C, 71,7; H, 4,6; N, 6,1. FT-IR (KBr pellet,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{Ph}_2\text{CH-})$  3058-3029 (v),  $\nu(\text{C-N})$  1514 (s).  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  7,37-7,06 (m, 40H, Ar-H), 5,02 (s, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}$ ).

**4.1.16 Bis(*N*-(difenilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) bakır(II) [ $\text{Cu}(\text{L}^5)_2$ ].** Yeşil. Verim % 78. Erime noktası: 179-180 °C.  $\text{C}_{54}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2\text{Cu}$  için hesaplanan elementel analiz (%): C, 71,5; H, 4,7; N, 6,2. Bulunan: C, 71,5; H, 4,6; N, 6,1. FT-IR (KBr pellet,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{Ph}_2\text{CH-})$  3057-3029 (v),  $\nu(\text{C-N})$  1515 (s).

**4.1.17 Bis(*N*-(morfolin-4-tiyoil)-2,2-difenilasetamid) nikel(II) [ $\text{Ni}(\text{L}^6)_2$ ]:** Mor. Verim % 74. Erime noktası: 231-232 °C.  $\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$  Ni için hesaplanan elementel analiz (%): C, 61,9; H, 5,2; N, 7,6. Bulunan: C, 61,6; H, 5,1; N, 7,5. FT-IR (KBr pellet,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{Ph}_2\text{CH-})$  3054-3023 (v),  $\nu(\text{C-N})$  1523 (s).  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  7,32-7,17 (m, 20H, Ar-H), 5,25 (s, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}$ ), 4,03-3,77 (m, 8H, O- $\text{CH}_2$ ), 3,58-3,30 (m, 8H, N- $\text{CH}_2$ ).

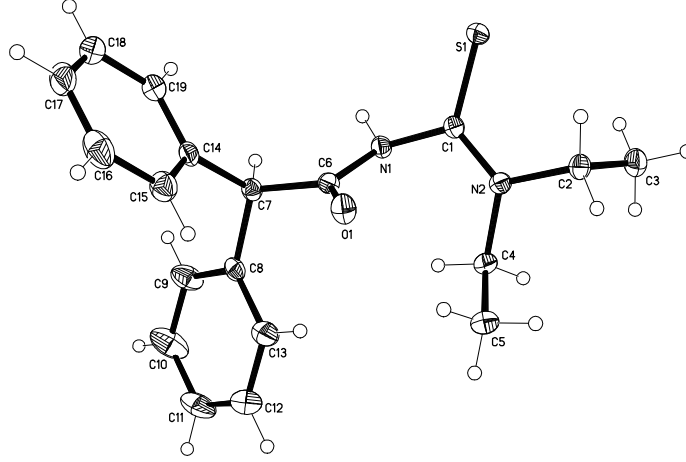
**4.1.18 Bis(*N*-(morfolin-4-tiyoil)-2,2-difenilasetamid) bakır(II) [ $\text{Cu}(\text{L}^6)_2$ ].** Yeşil. Verim % 72. Erime noktası: 168-169 °C.  $\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2\text{Cu}$  için hesaplanan elementel analiz (%): C, 61,5; H, 5,2; N, 7,5. Bulunan: C, 61,3; H, 5,1; N, 7,5. FT-IR (KBr pellet,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{Ph}_2\text{CH-})$  3057-3021 (v),  $\nu(\text{C-N})$  1518 (s).

## 4.2 Kristallografik Bulgular

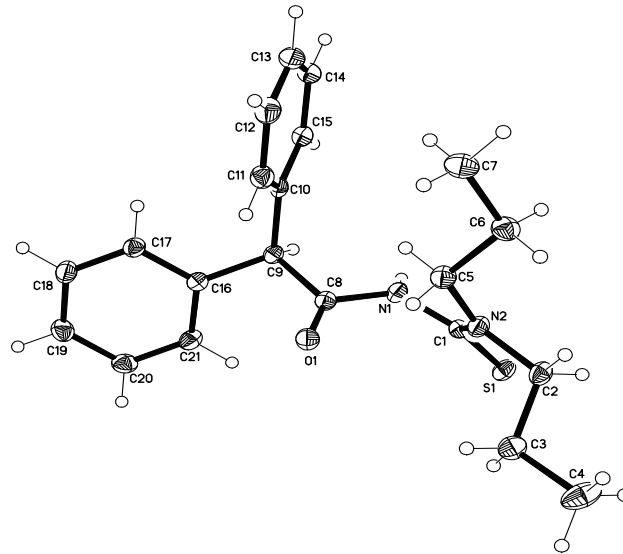
Yapılan kristallendirme çalışmaları sonucunda,  $\text{HL}^1$ ,  $\text{HL}^2$ ,  $\text{Ni}(\text{L}^1)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{L}^1)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{L}^2)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{L}^2)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{L}^3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{L}^4)_2$  ve  $\text{Ni}(\text{L}^6)_2$  bileşiklerinin X-ışınları tek kristal difraksiyonu analizine uygun kristalleri elde edilmiştir. Bu bileşiklerin kristal yapıları, X-ışınları tek kristal difraksiyonu tekniği ile aydınlatılmıştır. Bileşiklerin kristal yapıları



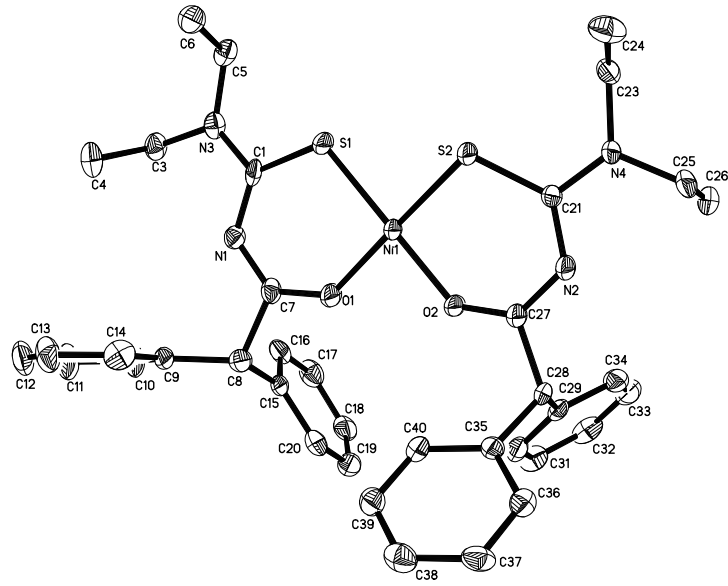
Şekil 4.1-9’da, bazı kristalografik veriler Tablo 4.1-2’de ve seçilmiş bağ uzunluk ve açı verileri ise Tablo 4.3’de verilmiştir.



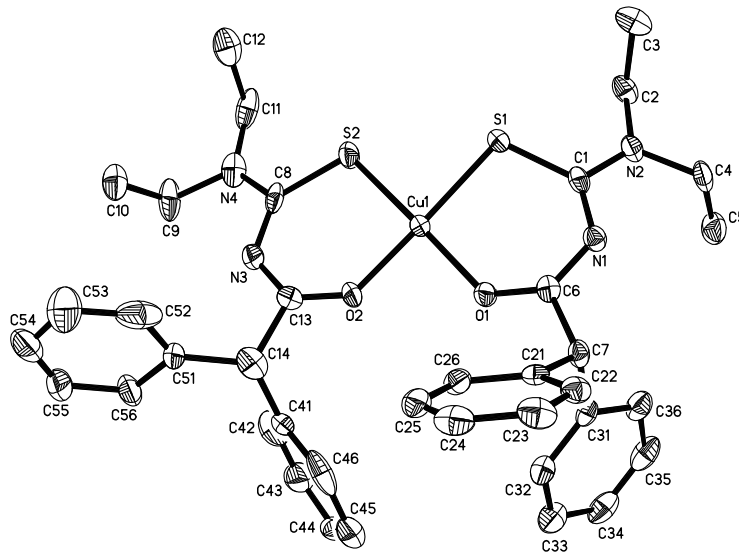
Şekil 4.1 HL<sup>1</sup> ligandının kristal yapısı.



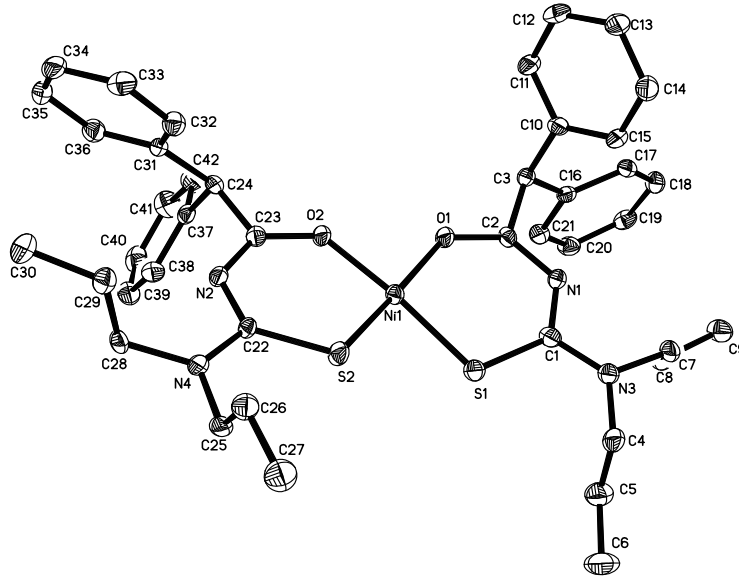
Şekil 4.2. HL<sup>2</sup> ligandının kristal yapısı.



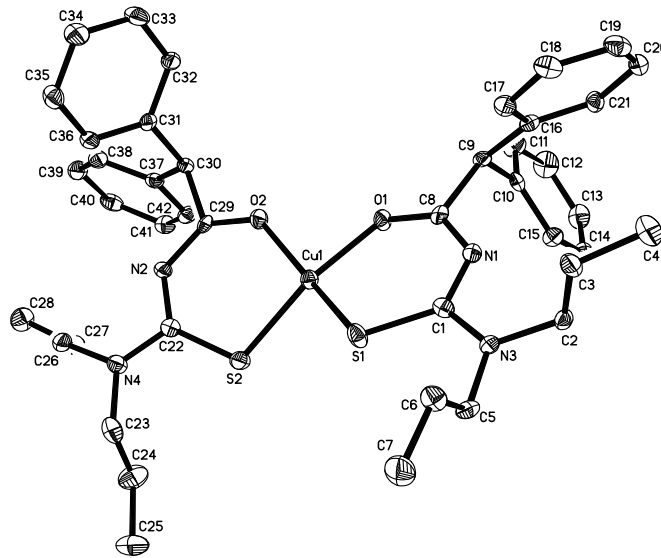
Şekil 4.3 Ni(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub> kompleksinin kristal yapısı.



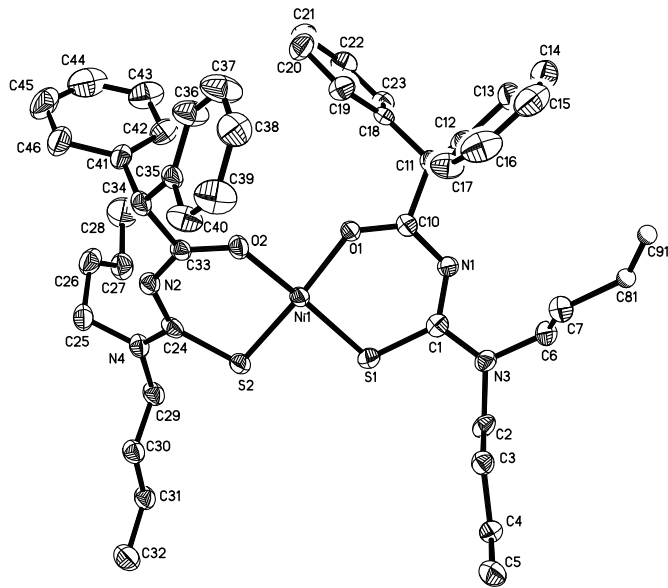
Şekil 4.4 Cu(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub> kompleksinin kristal yapısı.



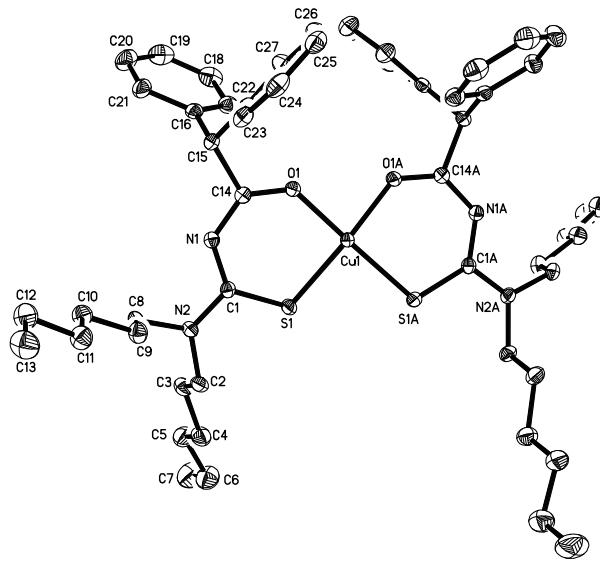
Şekil 4.5 Ni(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub> kompleksinin kristal yapısı.



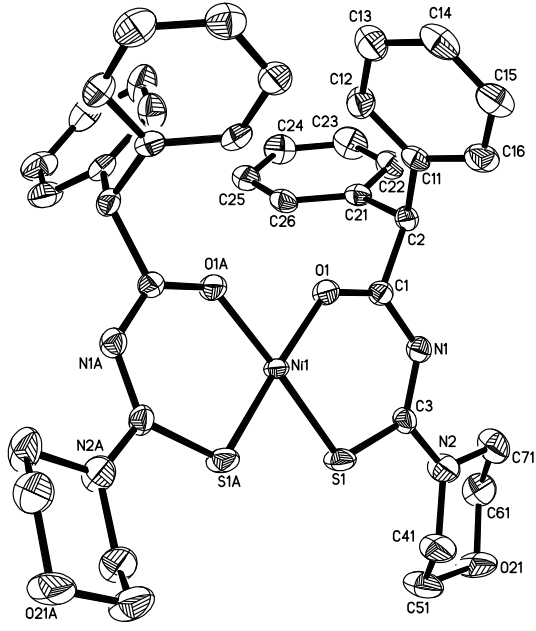
Şekil 4.6 Cu(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub> kompleksinin kristal yapısı.



Şekil 4.7 Ni(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub> kompleksinin kristal yapısı.



Şekil 4.8 Cu(L<sup>4</sup>)<sub>2</sub> kompleksinin kristal yapısı.



Şekil 4.9 Ni(L)<sub>2</sub> kompleksinin kristal yapısı.

**Tablo 4.1** Sentezlenen bazı ligand ve komplekslerin kristalografik verileri ve parametreleri.

Bileşik	HL <sup>1</sup>	HL <sup>2</sup>	Ni(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>	Ni(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub>	Ni(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>
Formülü	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	C <sub>38</sub> H <sub>42</sub> N <sub>4</sub> NiO <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>50</sub> N <sub>4</sub> NiO <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>46</sub> H <sub>58</sub> N <sub>4</sub> NiO <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Molekül Ağırlığı	326,45	354,50	709,59	765,69	821,79
Sıcaklık	293(2) K	120(2) K	120(2) K	120(2) K	120(2) K
Dalga boyu	0,71073 Å	0,71073 Å	0,71073 Å	0,71073 Å	0,71073 Å
Kristal Sistemi	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic
Uzay Grubu	P2(1)/c	P-1	P2(1)/c	P-1	P2(1)/n
Hücre parametreleri					
<i>a</i>	14,964(2) Å	9,2989(14) Å	15,434(6) Å	13,065(9) Å	11,2989(17) Å
<i>b</i>	13,026(2) Å	9,8626(15) Å	13,464(5) Å	13,094(8) Å	11,1197(16) Å
<i>c</i>	9,0123(15) Å	1,5033(17) Å	17,679(7) Å	13,256(9) Å	34,828(5) Å
<i>α</i>	90°	85,069(3)°	90°	68,146(16)°	90°
<i>β</i>	96,314(4)°	70,896(3)°	108,477(11)°	66,020(14)°	93,070(4)°
<i>γ</i>	90°	74,420(3)°	90°	84,316(16)°	90°
Hacim	1746,0(5) Å <sup>3</sup>	960,3(2) Å <sup>3</sup>	3484(2) Å <sup>3</sup>	1919(2) Å <sup>3</sup>	4369,5(11) Å <sup>3</sup>
Z	4	2	4	2	4
Yoğunluk (Hesaplanan)	1,242 Mg/m <sup>3</sup>	1,226 Mg/m <sup>3</sup>	1,353 Mg/m <sup>3</sup>	1,325 Mg/m <sup>3</sup>	1,249 Mg/m <sup>3</sup>
Absorpsiyon Sabiti	0,192 mm <sup>-1</sup>	0,179 mm <sup>-1</sup>	0,716 mm <sup>-1</sup>	0,656 mm <sup>-1</sup>	0,581 mm <sup>-1</sup>
F(000)	696	380	1496	812	1752
Kristal Boyutu	0,22 x 0,21 x 0,03	0,35 x 0,30 x 0,12 m	0,38 x 0,35 x 0,04 mm <sup>3</sup>	0,49 x 0,07 x 0,06 mm <sup>3</sup>	0,41 x 0,40 x 0,05 mm <sup>3</sup>

**Tablo 4.1** Devam. Sentezlenen bazı ligand ve komplekslerin kristalografik verileri ve parametreleri.

Bileşik	HL <sup>1</sup>	HL <sup>2</sup>	Ni(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>	Ni(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub>	Ni(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>
Veri Toplama Teta Aralığı	1,37 to 27,88°	1,87 to 27,48°	1,94 to 23,79°	1,68 to 27,48°	1,87 to 27,88°
İndeks Aralığı	-19≤h≤19 -16≤k≤17 -11≤l≤11	-12≤h≤11 -12≤k≤12 -14≤l≤14	-16≤h≤17 -14≤k≤14 -19≤l≤19	-16≤h≤16 -15≤k≤16 -17≤l≤17	-14≤h≤14 -14≤k≤14 -45≤l≤45
Toplam Yansıma	16140	8244	18454	15139	38313
Yansıma	4163 [R(int) = 0,0897]	4358 [R(int) = 0,0213]	4964 [R(int) = 0,0877]	8667 [R(int) = 0,0697]	10406 [R(int) = 0,1519]
Absorpsiyon Düzenleme	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Maks. ve Min. Geçirgenlik	0,9943 ve 0,9591	0,9788 ve 0,9399	0,9719 ve 0,7725	0,9617 ve 0,7395	0,9715 ve 0,7967
Refinement method	Full-matrix least- squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least- squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least- squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least- squares on F <sup>2</sup>
Veriler/ restraints / parametreler	4163 / 1 / 212	4358 / 0 / 230	4964 / 0 / 424	8667 / 0 / 460	10406 / 2 / 494
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0,976	1,047	1,046	0,964	0,900
Final R Değerleri [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0516 wR2 = 0,1011	R1 = 0,0422 wR2 = 0,1141	R1 = 0,0654 wR2 = 0,1725	R1 = 0,0688 wR2 = 0,1507	R1 = 0,0668 wR2 = 0,1209
R Değerleri (Bütün Değerler)	R1 = 0,0824 wR2 = 0,1108	R1 = 0,0499 wR2 = 0,1197	R1 = 0,0940 wR2 = 0,2004	R1 = 0,1328 wR2 = 0,1911	R1 = 0,1347, wR2 = 0,1419
Largest diff. peak and hole	0,304 ve -0,290 e.Å <sup>-3</sup>	0,320 ve -0,237 e.Å <sup>-3</sup>	0,761 ve -0,582 e.Å <sup>-3</sup>	0,902 ve -0,931 e.Å <sup>-3</sup>	0,611 ve -0,675 e.Å <sup>-3</sup>

**Tablo 4.2** Sentezlenen bazı ligand ve komplekslerin kristalografik verileri ve parametreleri.

Bileşik	Ni(L <sup>6</sup> ) <sub>2</sub>	Cu(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>	Cu(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub>	Cu(L <sup>4</sup> ) <sub>2</sub>
Bileşiğin formülü	C <sub>38</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> Ni O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>38</sub> H <sub>42</sub> Cu N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>50</sub> Cu N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>54</sub> H <sub>74</sub> Cu N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Molekül Ağırlığı	737,55	714,42	770,52	938,83
Sıcaklık	120(2) K	120(2) K	120(2) K	120(2) K
Dalgaboyu	0,71073 Å	0,71073 Å	0,71073 Å	0,71073 Å
Kristal Sistemi	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic
Uzay Grubu	C2/c	P2(1)/c	P-1	C2/c
Hücre açıları				
<i>a</i>	14,1171(15) Å	15,511(2) Å	13,046(2) Å	20,381(3) Å
<i>b</i>	23,175(2) Å	13,4613(17) Å	13,135(2) Å	17,532(3) Å
<i>c</i>	11,5830(12) Å	17,630(2) Å	13,179(2) Å	14,602(3) Å
<i>α</i>	90°	90°	67,083(4)°	90°
<i>β</i>	110,760(2)°	108,140(3)°	67,968(4)°	90,303(3)°
<i>γ</i>	90°	90°	84,756(4)°	90°
Hacim	3543,5(6) Å <sup>3</sup>	3498,1(8) Å <sup>3</sup>	1924,2(5) Å <sup>3</sup>	5217,4(15) Å <sup>3</sup>
Z	4	4	2	4
Yoğunluk (Hesaplanan)	1,383 Mg/m <sup>3</sup>	1,357 Mg/m <sup>3</sup>	1,330 Mg/m <sup>3</sup>	1,195 Mg/m <sup>3</sup>
Absorpsiyon Sabiti	0,712 mm <sup>-1</sup>	0,783 mm <sup>-1</sup>	0,717 mm <sup>-1</sup>	0,541 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1544	1500	814	2012
Kristal Boyutu	0,30 x 0,14 x 0,06 mm <sup>3</sup>	0,41 x 0,28 x 0,10 mm <sup>3</sup>	0,51 x 0,07 x 0,02 mm <sup>3</sup>	0,48 x 0,20 x 0,19 mm <sup>3</sup>



**Tablo 4.2** Devam. Sentezlenen bazı ligand ve komplekslerin kristalografik verileri ve parametreleri.

Bileşik	Ni(L <sup>6</sup> ) <sub>2</sub>	Cu(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>	Cu(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub>	Cu(L <sup>4</sup> ) <sub>2</sub>
Veri Toplama				
Teta Aralığı	1,78 to 27,88°	1,38 to 23,28°	1,69 to 23,31°	1,53 to 27,88°
İndeks Aralığı	-18≤h≤18 -30≤k≤30 -15≤l≤14	-17≤h≤17 -14≤k≤14 -19≤l≤19	-13≤h≤14 -14≤k≤14 -14≤l≤14	-26≤h≤26 -20≤k≤23 -19≤l≤18
Toplam Yansıma	14269	20828	9879	22692
Yansıma	4223 [R(int) = 0,0665]	5035 [R(int) = 0,0670]	5539 [R(int) = 0,0472]	6213 [R(int) = 0,0320]
Absorpsiyon Düzenleme	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Maks. ve Min. Geçirgenlik	0,9586 ve 0,8149	0,9258 ve 0,7395	0,9858 ve 0,7111	0,9042 ve 0,7813
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Veriler/ restraints / parametreler	4223 / 0 / 249	5035 / 0 / 424	5539 / 0 / 461	6213 / 0 / 285
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1,174	1,070	1,037	1,019
Final R Değerleri				
[I>2sigma(I)]	R1 = 0,0812 wR2 = 0,1791	R1 = 0,0546 wR2 = 0,1343	R1 = 0,0485 wR2 = 0,0956	R1 = 0,0387 wR2 = 0,0993
R Değerleri (Bütün Değerler)	R1 = 0,0982 wR2 = 0,1848	R1 = 0,0704 wR2 = 0,1419	R1 = 0,0734 wR2 = 0,1070	R1 = 0,0463 wR2 = 0,1034
Largest diff. peak and hole	0,574 ve -0,547 e.Å <sup>-3</sup>	0,911 ve -0,553 e.Å <sup>-3</sup>	0,418 ve -0,437 e.Å <sup>-3</sup>	0,791 and -0,299 e.Å <sup>-3</sup>

**Tablo 4.3** Bazı geometrik parametreler.

Bağ uzunlukları [Å]	HL <sup>1</sup>	HL <sup>2</sup>	Ni(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>		Ni(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub>		Ni(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	
C=O	1,207(2)	1,2132(18)	O(1)-C(7), O(2)-C(27),	1,261(6) 1,265(6)	O(1)-C(2), O(2)-C(23),	1,273(5) 1,270(5)	O(1)-C(10), O(2)-C(33),	1,277(4) 1,267(4)
C=S	1,6877(17)	1,6846(15)	S(1)-C(1), S(2)-C(21),	1,742(6) 1,738(5)	S(1)-C(1), S(2)-C(22),	1,730(4) 1,737(4)	S(1)-C(1), S(2)-C(24),	1,735(4) 1,745(4)
N-C=O (C-N)	1,391(2)	1,3861(18)	N(1)-C(7), N(2)-C(27),	1,320(7) 1,320(7)	N(1)-C(2), N(2)-C(23),	1,311(5) 1,325(5)	N(1)-C(10), N(2)-C(33),	1,311(4) 1,306(4)
N-C=S (C-N)	N(2)-C(1), 1,323(2) N(1)-C(1), 1,411(2)	N(1)-C(1), 1,4072(18) N(2)-C(1), 1,324(2)	N(3)-C(1), N(1)-C(1), N(2)-C(21), N(4)-C(21),	1,332(7) 1,351(7) 1,342(7) 1,345(7)	N(1)-C(1), N(3)-C(1), N(2)-C(22), N(4)-C(22),	1,344(6) 1,338(6) 1,343(6) 1,348(5)	N(1)-C(1), N(3)-C(1), N(2)-C(24), N(4)-C(24),	1,331(4) 1,332(4) 1,338(4) 1,329(4)
N-C-NR <sub>1</sub> (C-N)	1,478(2)	1,4730(19)	N(3)-C(1),	1,332(7)	N(3)-C(1),	1,338(6)	N(3)-C(1),	1,332(4)
N-C-NR <sub>2</sub> (C-N)	1,483(2)	1,4814(19)	N(4)-C(21),	1,345(7)	N(4)-C(22),	1,348(5)	N(4)-C(24),	1,329(4)
M-O	-	-	Ni(1)-O(1), Ni(1)-O(2),	1,852(4) 1,862(4)	Ni(1)-O(1), Ni(1)-O(2),	1,865(3) 1,861(3)	Ni(1)-O(2), Ni(1)-O(1),	1,864(2) 1,867(2)
M-S	-	-	S(1)-C(1), S(2)-C(21),	1,742(6) 1,738(5)	Ni(1)-S(1), Ni(1)-S(2),	2,1434(17) 2,1433(16)	Ni(1)-S(1), Ni(1)-S(2),	2,1431(11) 2,1552(10)

**Tablo 4.3** Devam. Bazı geometrik parametreler.

Bağ Açları [°]	HL <sup>1</sup>	HL <sup>2</sup>	Ni(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>	Ni(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub>	Ni(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>
N-C=O	122,37(16)	123,57(13)	O(1)-C(7)-N(1), 130,2(5) O(2)-C(27)-N(2), 129,2(5)	O(1)-C(2)-N(1), 131,3(4) O(2)-C(23)-N(2), 129,6(4)	O(1)-C(10)-N(1), 129,7(3) O(2)-C(33)-N(2), 129,7(3)
N(1)-C=S	118,02(13)	118,02(11)	N(1)-C(1)-S(1), 127,2(4)	N(1)-C(1)-S(1), 127,4(4)	N(1)-C(1)-S(1), 125,9(3)
N(2)-C=S	124,63(13)	124,77(11)	N(3)-C(1)-S(1), 116,6(4) N(2)-C(21)-S(2), 127,9(4) N(4)-C(21)-S(2), 116,6(4)	N(3)-C(1)-S(1), 117,9(3) N(2)-C(22)-S(2), 128,2(3) N(4)-C(22)-S(2), 116,5(3)	N(3)-C(1)-S(1), 117,9(3) N(2)-C(24)-S(2), 125,6(3) N(4)-C(24)-S(2), 118,0(3)
(O)C-N-C(S)	121,74(15)	123,92(13)	C(7)-N(1)-C(1), 123,5(4) C(27)-N(2)-C(21), 122,8(4)	C(2)-N(1)-C(1), 124,4(4) C(23)-N(2)-C(22), 124,4(4)	C(10)-N(1)-C(1), 124,8(3) C(33)-N(2)-C(24), 124,8(3)
N-C-NR <sub>1</sub>	117,35(15)	117,19(13)	N(3)-C(1)-N(1), 116,1(5)	N(3)-C(1)-N(1), 114,7(4)	N(1)-C(1)-N(3), 116,0(3)
N-C-NR <sub>2</sub>	-	-	N(2)-C(21)-N(4), 115,4(5)	N(2)-C(22)-N(4), 115,2(4)	N(4)-C(24)-N(2), 116,2(3)
O-M-O	-	-	O(1)-Ni(1)-O(2), 83,75(16)	O(2)-Ni(1)-O(1), 83,84(13)	O(2)-Ni(1)-O(1), 84,41(10)
S-M-S	-	-	S(1)-Ni(1)-S(2), 86,34(6)	S(2)-Ni(1)-S(1), 86,60(7)	S(1)-Ni(1)-S(2), 85,21(4)
O-M-S	-	-	O(1)-Ni(1)-S(1), 95,41(12) O(2)-Ni(1)-S(2), 94,72(12)	O(1)-Ni(1)-S(1), 95,50(11) O(2)-Ni(1)-S(1), 170,26(11)	O(1)-Ni(1)-S(1), 96,40(8) S(1)-Ni(1)-S(2), 85,21(4)

**Tablo 4.3** Devam. Bazı geometrik parametreler.

Bağ uzunlukları [Å]	Ni(L <sup>6</sup> ) <sub>2</sub>	Cu(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>	Cu(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub>	Cu(L <sup>4</sup> ) <sub>2</sub>
C=O	O(1)-C(1), 1,245(6)	O(1)-C(6), 1,269(5) O(2)-C(13), 1,235(6)	O(1)-C(8), 1,245(5) O(2)-C(29), 1,265(5)	O(1)-C(14), 1,2642(19)
C=S	S(1)-C(3), 1,738(5)	S(1)-C(1), 1,738(4) S(2)-C(8), 1,746(5)	S(1)-C(1), 1,733(4) S(2)-C(22), 1,730(4)	S(1)-C(1), 1,7401(16)
N-C=O (C-N)	N(1)-C(1), 1,334(6)	N(1)-C(6), 1,317(5) N(3)-C(13), 1,335(7)	N(1)-C(8), 1,335(5) N(2)-C(29), 1,316(5)	N(1)-C(14), 1,326(2)
N-C=S (C-N)	N(1)-C(3), 1,336(7) N(2)-C(3), 1,339(7)	N(1)-C(1), 1,343(6) N(2)-C(1), 1,330(5) N(4)-C(8), 1,316(6) N(3)-C(8), 1,360(7)	N(1)-C(1), 1,350(5) N(3)-C(1), 1,344(5) N(2)-C(22), 1,348(5) N(4)-C(22), 1,348(5)	N(1)-C(1), 1,350(2) N(2)-C(1), 1,340(2)
N-C-NR <sub>1</sub> (C-N)	N(2)-C(3), 1,339(7)	N(2)-C(1), 1,330(5)	N(3)-C(1), 1,344(5)	N(2)-C(1), 1,340(2)
N-C-NR <sub>2</sub> (C-N)	N(2)-C(3), 1,339(7)	N(4)-C(8), 1,316(6)	N(4)-C(22), 1,348(5)	N(2)-C(1), 1,340(2)
M-O	Ni(1)-O(1), 1,861(3)	Cu(1)-O(2), 1,902(3) Cu(1)-O(1), 1,931(3)	Cu(1)-O(1), 1,923(3) Cu(1)-O(2), 1,926(3)	Cu(1)-O(1), 1,9199(12)
M-S	Ni(1)-S(1), 2,1409(14)	Cu(1)-S(2), 2,2092(13) Cu(1)-S(1), 2,2459(12)	Cu(1)-S(1), 2,2247(12) Cu(1)-S(2), 2,2350(12)	Cu(1)-S(1), 2,2279(5)

**Tablo 4.3** Devam. Bazı geometrik parametreler.

Bağ Açları [°]	Ni(L <sup>6</sup> ) <sub>2</sub>	Cu(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>	Cu(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub>	Cu(L <sup>4</sup> ) <sub>2</sub>
N-C=O	O(1)-C(1)-N(1), 130,6(5)	O(1)-C(6)-N(1), 129,4(4) O(2)-C(13)-N(3), 129,7(5)	O(1)-C(8)-N(1), 130,3(4) O(2)-C(29)-N(2), 131,0(4)	O(1)-C(14)-N(1), 130,84(15)
N-C=S	N(1)-C(3)-S(1), 128,2(4) N(2)-C(3)-S(1), 115,9(4)	N(2)-C(1)-S(1), 117,5(3) N(1)-C(1)-S(1), 126,7(3) N(3)-C(8)-S(2), 127,2(4) N(4)-C(8)-S(2), 116,7(4)	N(1)-C(1)-S(1), 128,6(3) N(3)-C(1)-S(1), 117,2(3) N(2)-C(22)-S(2), 128,3(3) N(4)-C(22)-S(2), 118,1(3)	N(1)-C(1)-S(1), 128,32(12) N(2)-C(1)-S(1), 116,70(12)
(O)C-N-C(S)	C(1)-N(1)-C(3), 123,2(4)	C(6)-N(1)-C(1), 124,3(4) C(13)-N(3)-C(8), 125,3(4)	C(8)-N(1)-C(1), 124,8(4) C(29)-N(2)-C(22), 125,4(4)	C(14)-N(1)-C(1), 125,01(14)
N-C-NR <sub>1</sub>	N(1)-C(3)-N(2), 115,9(5)	N(2)-C(1)-N(1), 115,6(4)	N(3)-C(1)-N(1), 114,2(4)	N(2)-C(1)-N(1), 114,97(14)
N-C-NR <sub>2</sub>	N(1)-C(3)-N(2), 115,9(5)	N(4)-C(8)-N(3), 116,0(4)	N(4)-C(22)-N(2), 113,6(4)	N(2)-C(1)-N(1), 114,97(14)
O-M-O	O(1)-Ni(1)-O(1), 85,3(2)	O(2)-Cu(1)-O(1), 84,77(13)	O(1)-Cu(1)-O(2), 86,48(11)	O(1)-Cu(1)-O(1), 86,62(7)
S-M-S	S(1)-Ni(1)-S(1), 85,24(8)	S(2)-Cu(1)-S(1), 88,09(5)	S(1)-Cu(1)-S(2), 91,21(4)	S(1)-Cu(1)-S(1), 88,91(3)
O-M-S	O(1)-Ni(1)-S(1), 175,33(13)	O(1)-Cu(1)-S(1), 93,46(9) O(2)-Cu(1)-S(2), 94,63(11)	O(1)-Cu(1)-S(1), 93,85(9) O(2)-Cu(1)-S(2), 94,20(9)	O(1)-Cu(1)-S(1), 93,95(4)

## 5. TARTIŞMA

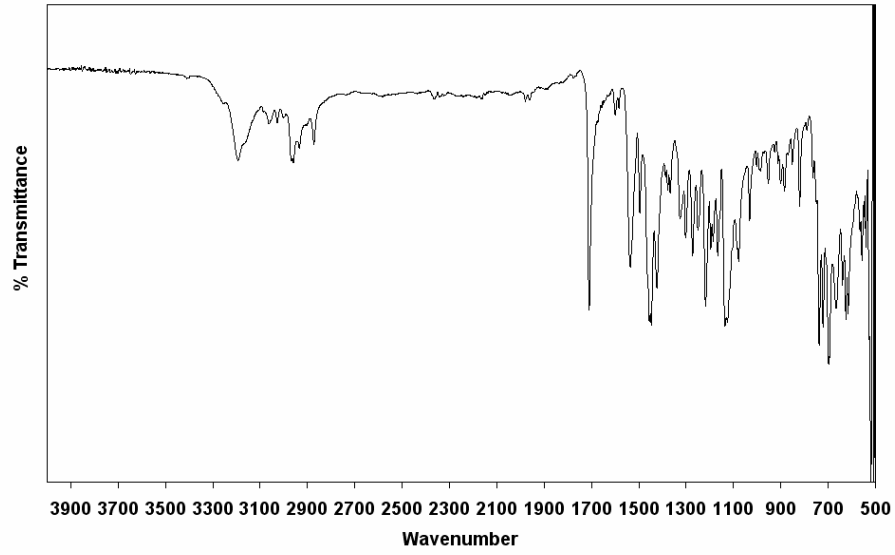
Bu tez çalışmasında, HL<sup>1</sup>, HL<sup>2</sup>, HL<sup>3</sup>, HL<sup>4</sup>, HL<sup>5</sup> ve HL<sup>6</sup> ligandları ve bunların Cu<sup>2+</sup> ve Ni<sup>2+</sup> metal iyonları ile kompleksleri yüksek bir verimle (%70 - %90) sentezlenmiştir.

Sentezlenen tüm ligand ve komplekslerin molekül ağırlıklarındaki, hesaplanan ve deneysel olarak bulunan % C, % H ve % N değerleri karşılaştırıldığında hata paylarının  $\pm$  %0,2-2,4 arasında olduğu belirlenmiştir. Buna göre, sentezlenen bu bileşiklerin, saf ve önerilen molekül formüllerine sahip olduğu diğer analizlerin yanında elementel analiz sonuçlarıyla da doğrulanmıştır.

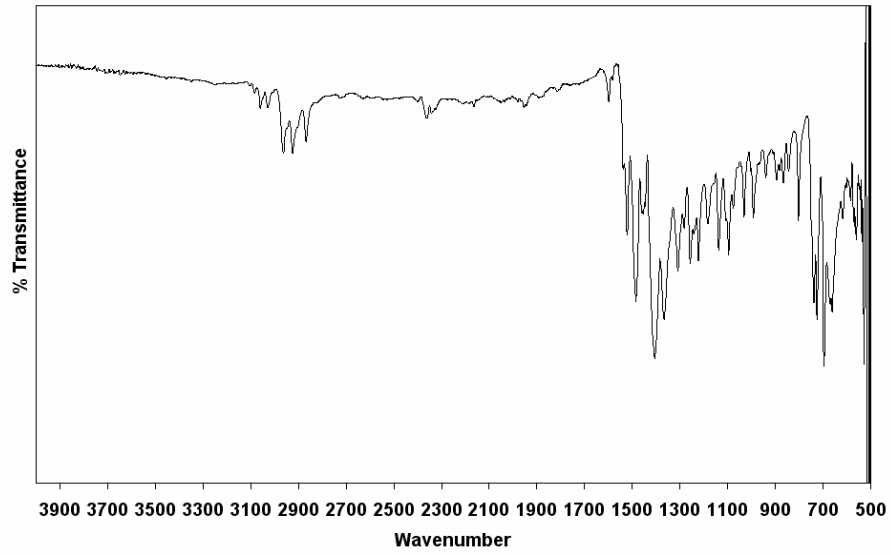
Sentezlenen ligand ve komplekslerin FT-IR spektrumları alınarak molekül içerisindeki fonksiyonel grupların yerleri, infrared spektrumlarındaki soğurma bandlarına göre saptanmıştır. HL<sup>1</sup>, HL<sup>2</sup>, HL<sup>3</sup>, HL<sup>4</sup>, HL<sup>5</sup> ve HL<sup>6</sup> ligandlarının  $\nu_{\text{NH}}$  gerilme frekansları sırasıyla, 3190, 3195, 3191, 3130, 3153, 3265 cm<sup>-1</sup> olarak ölçülmüştür. Komplekslerin IR spektrumları incelendiğinde ise ligandlarda gözlenen keskin  $\nu_{\text{NH}}$  gerilme bandlarının kayıp olduğu gözlenmiştir. Kompleks oluşum reaksiyonlarına göre ligandın metal ile koordinasyonu sırasında azot atomuna bağlı hidrojen atomu yapıdan ayrılmakta ve kompleks oluşmaktadır. Çünkü molekül daha kararlı bir kompleks oluşumuna yönelik eğilim göstereceğinden, azot mevcut hidrojen atomunu verir ve O, N ve S atomları arasında bir elektron delokalizasyonu gerçekleşir. Gerçekleşen bu delokalizasyon, yapıya karakteristik bir özellik katmaktadır. Elde edilen bu sonuçlar literatürler ile uyum içersindedir (19, 20, 24, 25, 26, 30, 31, 32 ). Şekil 5.1-3'de HL<sup>2</sup> ligandı ve bu ligandın Ni<sup>2+</sup> ve Cu<sup>2+</sup> komplekslerine ait FT-IR spektrumları örnek olarak verilmiştir.

Benzer davranışlar karbonil gerilme bandlarında da gözlemlenmiştir. HL<sup>1</sup>, HL<sup>2</sup>, HL<sup>3</sup>, HL<sup>4</sup>, HL<sup>5</sup> ve HL<sup>6</sup> ligandlarının  $\nu_{\text{C=O}}$  gerilme frekansları sırasıyla, 1712, 1709, 1703, 1703, 1714, 1688 cm<sup>-1</sup> olarak ölçülmüştür. Bu verilere göre ligandların moleküler yapıları içerisindeki bulunan karbonil grubunun varlığı IR spektrumlarıyla doğrulanmaktadır. Ancak sentezlenen komplekslerin IR spektrumlarında  $\nu_{\text{NH}}$  gerilme bandlarının kaybolmasına benzer şekilde,  $\nu_{\text{C=O}}$  gerilme bandlarında komplekslerin IR spektrumlarında gözlenmemektedir. Bu durum karbon oksijen bağının metal ile

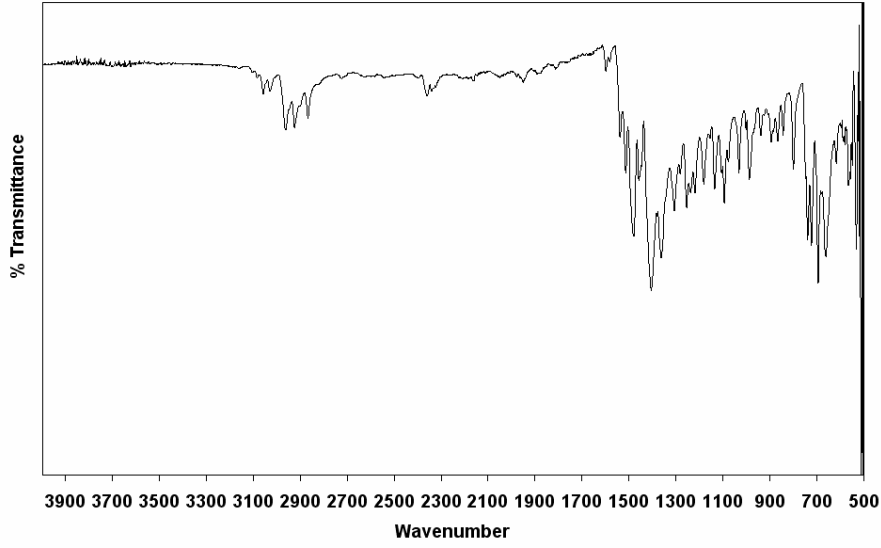
koordinasyonu sırasında bağ derecesinin düşmesi ve böylece zayıflayan bağın karbonil grubu gerilme bandının daha düşük frekanslara kayması ile izah edilebilir (25, 26, 30, 32).



Şekil 5.1 HL<sup>2</sup> bileşiğinin FT-IR spektrumu.



Şekil 5.2 Ni(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub> kompleksinin FT-IR spektrumu.

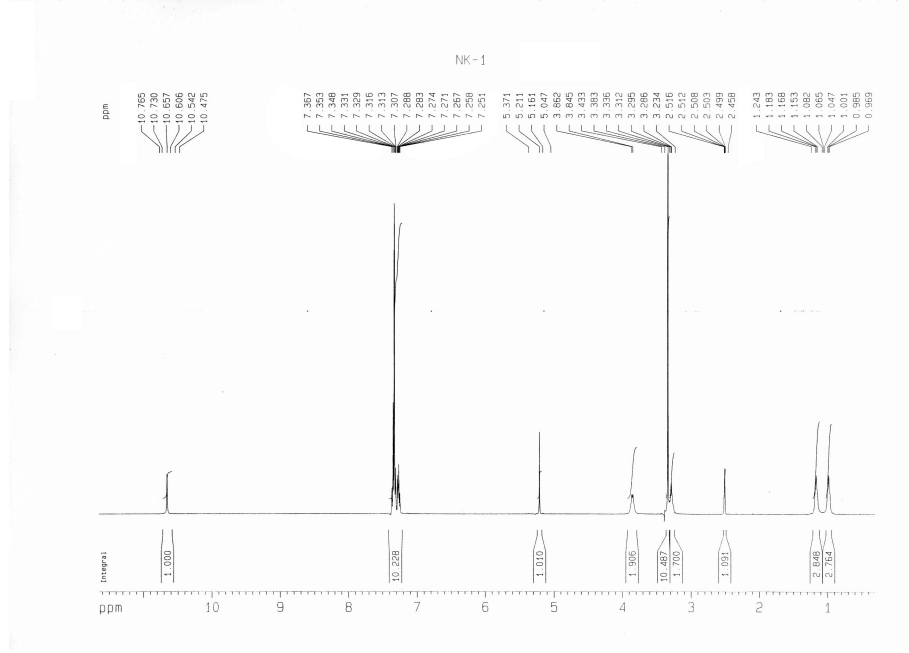


Şekil 5.3 Cu(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub> kompleksinin FT-IR spektrumu.

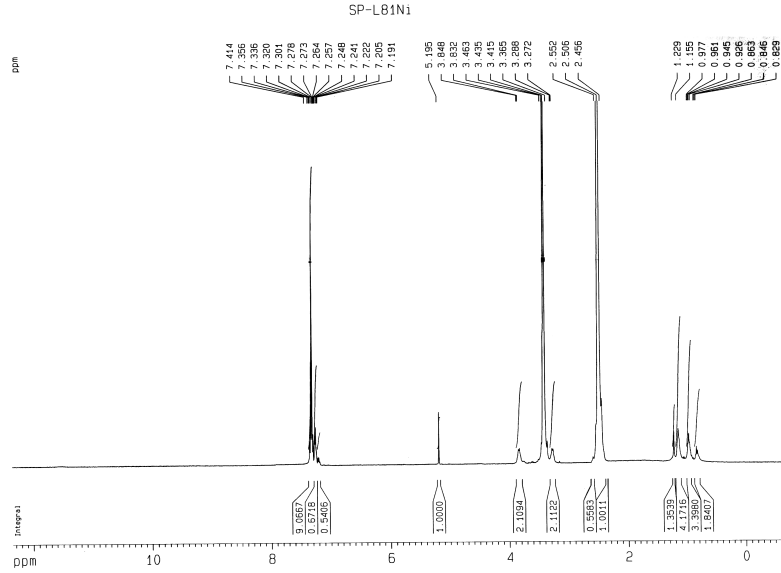
Ayrıca komplekslerin yapılan IR incelemelerinde ligandlarda bulunan  $\nu_{\text{NH}}$  gerilme pikinin kayıp olması ve oluşan delokalizasyon sebebi ile tek bağdan daha kuvvetli hale gelen karbon-azot bağı gerilme bandı kompleks bileşiklerinde 1514-1529  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde komplekslerin IR spektrumlarında  $\nu_{\text{CN}}$  gerilme bandları oluşmasıyla kendini göstermiştir.

Sentezlenen kompleks ve ligandların <sup>1</sup>H-NMR spektrumları ile moleküler yapılar aydınlatılmıştır. Spektrumlardaki piklerin sayısına göre, moleküldeki değişik türdeki çekirdeklerin sayısı, piklerin kayma değerlerine göre de çekirdeğin türü ve kimyasal çevresi belirlenmiştir. Sentezlenen HL<sup>1</sup>, HL<sup>2</sup>, HL<sup>3</sup>, HL<sup>4</sup>, HL<sup>5</sup> ve HL<sup>6</sup> ligandlarının <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarına bakıldığında, yapılarındaki N-H protonları sırasıyla 10,65; 10,72; 10,71; 10,70; 11,28; 10,96 ppm kayma değerlerinesahip olduğu belirlenmiştir. Komplekslerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumları incelendiğinde beklendiği gibi bu azot atomuna bağlı protona ait bir rezonans görülmemiş ve kompleks oluşumu sırasında bu protonun beklendiği gibi yapıdan ayrıldığı doğrulanmıştır. Örnek olarak N-(dietilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid (HL<sup>1</sup>) ve bu ligandın nikel kompleksine (Ni(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>) ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumları Şekil 5.4 ve 5.5’de verilmiştir. Bu sonuç maddelerin FT-IR ölçümleriyle de desteklenmiştir.





Şekil 5.4 HL<sup>1</sup> ligandı <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.



Şekil 5.5 Ni(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub> kompleksi <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

Bileşiklerden HL<sup>1</sup>, HL<sup>2</sup>, HL<sup>3</sup>, HL<sup>4</sup> ve HL<sup>6</sup> yapılarında bulunan ve toplam 10 proton içeren difenil grupları, <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında sırasıyla 7,36-7,25; 7,35-7,26;

7,34-7,25; 7,34-7,24; 7,36-7,22 ppm aralıklarında multipler olarak ölçülmüştür. Ancak HL<sup>5</sup> ligandında toplam dört fenil yapısı olduğundan ve 20 proton içerdiğinden diğer ligandlara göre bu aralığın daha geniş bir bölgeye yayılmış ve 7,33-7,16 ppm arasında multipler olarak rezonans olduğu belirlenmiştir. Yine tüm ligandlarda ortak olan Ph<sub>2</sub>CH-CO grubuna ait proton, HL<sup>1</sup>, HL<sup>2</sup>, HL<sup>3</sup>, HL<sup>4</sup>, HL<sup>5</sup> ve HL<sup>6</sup> ligandlarında sırasıyla 5,21; 5,21; 5,20; 5,20; 5,05; 5,28 ppm'de singlet olarak ölçülmüştür. HL<sup>6</sup> bileşiğinde iki tane -CH<sub>2</sub>- grubu bulunmaktadır ancak her ikisinin de protonlarının farklı bölgelerde rezonans olduğu görülmektedir. Azota bağlı olan -CH<sub>2</sub> protonu daha yukarı alanda rezonans olurken, oksijene bağlı -CH<sub>2</sub>- protonları daha aşağı alanda rezonans olmuştur. Çünkü oksijen, azota göre daha elektronegatif olduğundan proton çevresinde elektron yoğunluğunu azaltarak -OCH<sub>2</sub>- protonlarının rezonans frekansı, N-CH<sub>2</sub>- protonuna göre daha aşağı alanda rezonans olmasına neden olmuştur.

X-ışınları tek kristal kırınım analizine uygun olan kristal yapıları X-ışınları tek kristal kırınım tekniği kullanılarak aydınlatılmıştır. Elde edilen kristal yapılar ile sentezlenen bileşiklerin önerilen molekül formülleri uyum içersindedir (Bölüm 4.1.2, Şekil 3.1 ve Şekil 3.2). HL<sup>1</sup> ve HL<sup>2</sup> ligandlarının kristal yapıları incelendiğinde yapı içinde bir bükülme olduğu ve beklendiği gibi oksijen ve kükürt atomları arasında birbirine zıt bir pozisyonda yönelme meydana geldiği görülmektedir. Sentezlenen ligandların tiyoüre grupları için elde edilen bağ uzunluk ve açı verileri diğer tiyoüre türevleri ile uyum içersindedir (19-21, 25, 26, 30-32, 40, 45, 48, 50-55, 58, 59). Özellikle C=S ve C=O bağ uzunlukları tiyoüre türevleri için tipik çift bağ karakteri göstermektedir. Ancak, N-C=O, N-C=S ve N-C-NR<sub>2</sub> bölgelerindeki C-N bağ uzunluğu, normal C-N bağ uzunluğu olan 1,48 Å'dan daha kısadır. Bu da, önceki tartışmalarla uyum içinde olup molekülde bir delokalizasyonun varlığını göstermektedir. Diğer tüm bağ uzunluk ve açı değerleri beklenen sınırlar içersindedir (19-21, 25, 26, 30-32, 40, 45, 48, 50-55, 58, 59).

X-ışınları tek kristal kırınım sonuçlarına göre metal komplekslerinin ML<sub>2</sub> tipinde olduğu görülmektedir. Ligandlar metale kükürt ve oksijen atomları üzerinden koordine olmakta ve altıgen bir şelat halkası oluşturmaktadır. Metal atomları bozulmuş karedüzlem yapıya sahip olup tüm metal kompleksleri *cis* konfigürasyona sahiptir. M-S ve M-O bağ uzunlukları beklenen uzunluklarda olup literatür verileri ile uyum içersindedir (19, 20, 21, 24-26, 30-32, 41, 43, 45, 49, 56).

## 6. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada,

- 1- *N*-(dietilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid, *N*-(di-*n*-propilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid, *N*-(di-*n*-bütilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid, *N*-(di-*n*-hekzilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid, *N*-(difenilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid ve *N*-(morfolin-4-tiyoil)-2,2-difenilasetamid ligandları ve bis(*N*-(dietilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) nikel(II), bis(*N*-(dietilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid)bakır(II), bis(*N*-(di-*n*-propilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) nikel(II), bis(*N*-(di-*n*-propilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) bakır(II), bis(*N*-(di-*n*-bütilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) nikel(II), bis(*N*-(di-*n*-bütilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) bakır(II), bis(*N*-(di-*n*-hekzilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) nikel(II), bis(*N*-(di-*n*-hekzilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) bakır(II), bis(*N*-(difenilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) nikel(II), bis(*N*-(difenilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) bakır(II), bis(*N*-(morfolin-4-tiyoil)-2,2-difenilasetamid) nikel(II), bis(*N*-(morfolin-4-tiyoil)-2,2-difenilasetamid) bakır(II) kompleksleri sentezlenmiştir.
- 2- Sentezlenen bileşiklerin yapıları elementel analiz, FT-IR spektroskopisi ve <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.
- 3- X-ışınları tek kristal kırınım tekniği kullanılarak, *N*-(dietilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid, *N*-(di-*n*-propilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid ligandları ve bis(*N*-(dietilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) nikel(II), bis(*N*-(dietilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid)bakır(II), bis(*N*-(di-*n*-propilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) nikel(II), bis(*N*-(di-*n*-propilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) bakır(II), bis(*N*-(di-*n*-bütilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid)nikel(II), bis(*N*-(di-*n*-hekzilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid) bakır(II), bis(*N*-(morfolin-4-tiyoil)-2,2-difenilasetamid) nikel(II) komplekslerinin kristal ve moleküler yapıları aydınlatılmıştır.
- 4- *N*-(dietilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid ve *N*-(di-*n*-propilkarbamotiyoil)-2,2-difenilasetamid ligandlarının tek kristal yapıları incelendiğinde yapı

içinde bir bükülme olduğu ve beklendiği gibi oksijen ve kükürt atomu arasında birbirine zıt bir pozisyonda yönelme meydana geldiği görülmektedir.

- 5- X-ışınları tek kristal kırınım tekniği ile yapılan analiz sonuçlarına göre, ligandların, metale kükürt ve oksijen atomları üzerinden bağlandığı ve altıgen bir kompleks halkası oluşturduğu tespit edilmiştir. Ayrıca metal komplekslerinin *cis*-[ML<sub>2</sub>] tipinde, bozuk karedüzlem bir yapıya sahip olduğu bulunmuştur.
- 6- Ayrıca yapılan tüm çalışmalar sonucunda, sentezlenen kompleks bileşiklerin aşağıdaki özelliklere sahip olduğu gözlemlenmiştir.
  - Sentezleri kolay,
  - Dayanıklı,
  - Kristalin olarak izole edilebilen,
  - Renkli,
  - Komplekslerin oluşmasının pH değerlerine bağlı olduğu belirlenmiştir.

## KAYNAKLAR

1. **Nencki M.** Zur Kenntniss des Sulfoharnstoffs. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **1873**; 6(1):598-600.
2. **Kurnakow N.** Ueber complex Metallbasen. *Erste Abhandlung, Journal für Praktische Chemie*, **1895**; 51(1):234-256.
3. **Kurnakow N.** Ueber complexe Metallbasen. *Erste Abhandlung, Journal für Praktische Chemie*, **1894**; 50(1):481-507.
4. **Beyer L, Hoyer H, Hennig H, Kirmse R, Hartmann J, Liebscher J.** Synthese und Charakterisierung neuartiger Übergangsmetall-chelate von 1,1- Dialkyl-3-benzoyl-thioharnstoff. *Journal. F. Prakt. Chemie*, **1975**;317: 829-839.
5. **Szargan R, Scheibe R.** Esca Studies of Charge-Distribution in Alkylated Thiourea Derivatives and Related Thiocarbonyl Compounds. *Tetrahedron*, **1979**;35(1): 59-62.
6. **Beyer L, Widera R.** Reactions of Metal-Coordinated N-Acylthioureas with Acid-Chlorides - a Simple Path to New Thiourea Derivatives. *Zeitschrift Fur Chemie*, **1982**; 22(9):345-346.
7. **Beyer L, Hartung J.** Reactions of Nickel(Ii)-Coordinated N-Acylthioureas with Acid-Chlorides - a Simple Access to New Thiourea Derivatives. *Tetrahedron*, **1984**; 40(2):405-412.
8. **Dietze F, Schmidt S.** Hydrophilic Substituted N-Acyl-Thioureas - Acidity and Stability of Complexes in Dioxane Water Mixtures. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, **1991**; 595(4):35-43.
9. **Sieler J, Richter R.** Cis-Trans Isomerism in N-Thioacyl Thiourea Chelates - the Structure of Cis-Bis(1,1-Diethyl-3-Thiobenzoyl-Thioureato)Nickel(II). *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*,**1991**;603(12): 25-32.
10. **Kauffman GB,** Aleksandr Abramovich Grinberg (1898-1966), *Russian Coordination Chemist: A Centennial Retrospect. Chem. Educator*, **1999**; 4:147-156.
11. **Koch KR, Miller J, Sieldemann O.** Determination of the nucleophilic reactivity constants for a series of N-(n-propyl)-N'-(para-R-benzoyl)thioureas towards *trans*-[Pt(pyridine)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. *Inorg. Chim. Acta*, **2002**; 331:136-142.
- 12 **Koch KR, du Toit J, Cairra MR, Sacht C.** Synthesis and crystal structure of *trans*-bis(N,N-di(n-butyl)-N'-naphthoylthioureato)platinum(II). First example of *trans* chelation of N-acyl-N',N'-dialkylthiourea ligands. *J.Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**;785 -786.

13. **Banerjee L B, Sukthankar AC**, Ag complexes. *J. Ind. Chem. Soc.*, **1962**;39:197.
14. **Armstrong SK, Quelever G, Marry IL, Ritchie AL**. Cross-referenced combinatorial libraries for the discovery of metal-complexing ligands. Library deconvolution by LC-MS. *Analyst*, **1999**;4:147-156.
15. **Schuster M**, *N,N*-dialkyl- *N'*-Benzoylthioharnstoffe und Strukturanaloge (Se,O)-, (O,O) und (S,S)-1,3 Dichalkogenliganden für die extraktion und chromatographie von Metallen, *İnauğural-Dissertation zur Erlangung des doktorgrades der Naturwissenschaften vorgelegt beim Fachbereich Chemie der Johann Wolfgang Gothe-Universiteat zu Frankfurt am Main, Frankfurt*, **1986**; 207.
16. **Schuster M., König KH**. Zur chromatographie von metallchelaten. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. **1988**;331(3-4):383-386.
17. **König K H, Schuster M, Steinbrech B, Schneeweis G, Und Schlodder R**. *N,N*-dialkyl-*N'* benzoylthioharnstoffe als selektive Extraktionsmittel zur Abtrennung und Anreicherung von Platinmetallen, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1985**; 321: 457-460.
18. **Westra AN, Esterhuysen C, Koch KR**. Intramolecular hydrogen-bond-directed coordination: trans-bis-(*N*-benzoyl-*N'*-propylthiourea- $\kappa$ S)-diiodoplatinum(II) and trans-bis-(*N*-benzoyl-*N'*-propylthiourea- $\kappa$ S)-dibromoplatinum(II). *Acta crystallogr.*, **2004**; 60(8): 395-398.
19. **Polat G**. Ni(II), Co(II) ve Cu(II) İyonlarının Yeni Tiyöüre Türevleri ile Şelat Bileşiklerinin Sentezi ve İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Mersin, **2002**.
20. **Uğur D**. Tereftalikasid-Tiyöüre Türevi Ligandları ve Bu Ligandların Bazı Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi ve İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Mersin, **2004**.
21. **Saeed A, Flörke U**. 1-(3-Methylbenzoyl)-3-(2-methylphenyl)thiourea. *Acta Cryst.* **2007**; 63:o1390-o1392.
22. **Bi-Quan S**. Synthesis, characterization, and crystal structure of *N-p*-nitrobenzoyl-*N'*-*p*-chlorophenylthiourea. *Journal of Chemical Crystallogr.*,**2007**;37(2):87-90.
23. **Koch KR, Sacht C, Bourne S**. Hydrophilic platinum complexes of *N*-2-hydroxyethyl and *N,N*-di(2-hydroxyethyl)- *N'*-benzoylthiourea ligands. Crystal and molecular structure of *N,N*-di(2-hydroxyethyl)- *N'*-benzoylthiourea. *Inorg. Chim. Acta*, **1995**;232:109-115.
24. **Arslan H, Külcü N, Flörke U**. Synthesis and characterization of copper(II), nickel(II) and cobalt(II) complexes with novel thiourea derivatives. *Transition Metal Chemistry*, **2003**; 28(7):816-819
25. **Arslan H, Flörke U, Külcü N, Emen FM**. Crystal structure and thermal behaviour of copper(II) and zinc(II) complexes with *N*-pyrrolidine-*N'*-(2-chlorobenzoyl)thiourea. *Journal of Coordination Chemistry*, **2006**; 59(2):223-228.

26. **Arslan H, Flörke U, Külçü N, Kayhan E.** Synthesis, characterization, crystal structure and thermal behaviour of *N'*-(4-chlorobenzoyl)-*N,N*-di-*n*-butylthiourea and its nickel complex. *Turkish Journal of Chemistry*, **2006**; 30:429 – 440.
27. **Avşar G, Külçü N, Arslan H.** Thermal behaviour of copper(II), nickel(II), cobalt(II) and palladium(II) complexes of *N,N*-dimethyl-*N'*-benzoylthiourea. *Turkish Journal of Chemistry*, **2002**; 26:607-615.
28. **Arslan H, Vanderveer D, Emen F, Külçü N.** Crystal structure of cis-bis(*N,N*-dimethyl-*N'*-4-chlorobenzoylthioureato) palladium(II), Pd(C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>ClN<sub>2</sub>OS)<sub>2</sub>. *Zeitschrift für Kristallographie NCS*, **2003**; 218:479–480.
29. **Külçü N, Flörke U, Arslan H.** Crystal structure of cis-bis[4-chloro-*N*-(pyrrolidine-1-carbothioyl)-benzamid] copper(II) complex. *Turkish Journal of Chemistry*, **2005**; 29:1-6.
30. **Emen FM, 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-[CoL<sub>3</sub>] and cis-[PdL<sub>2</sub>]. *Polish Journal of Chemistry*, **2005**; 79:1615-1626.
31. **Emen FM.** 3-d geçiş metallerinin yeni tiyöüre türevleri ile şelat bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Mersin, **2002**.
32. **Binzet G, Arslan H, Flörke U, Külçü N, Duran N.** Synthesis, characterization and antimicrobial activities of transition metal complexes of *N,N*-dialkyl-*N'*-(2-chloro-benzoyl)thiourea derivatives. *Journal of Coordination Chemistry*, **2006**;59(12):1395–1406.
33. **Fernandez ER, Manzano JL, Benito JJ, Hermosa R, Monte E, Criado JJ.** Thiourea, triazole and thiadiazine compounds and their metal complexes as antifungal agents, *J. Inorg. Biochem.*, **2005**; 99:1558-1572.
34. **Arslan H, Duran N, Sahin NO, Külçü N.** Thermal behaviour and antimicrobial activity of novel series of benzoylthiourea derivative. *Asian Journal of Chemistry*, **2006**;18(3):1710-1718.
35. **Sach C, Datt MS.** Synthesis and characterisation of mixed-ligand platinum(II)- sulfokside complexes, [PtCl(DMSO)(L)], for potential use as chemotherapeutic agents. *Polyhedron*, **2000**;19:1347-1354.
36. **Vest P, Schuster M, König KH.** Solventextraktion von Platinmetallen mit N-mono- und -di-substituierten Benzoylthioharnstoffen. *Fresenius Z. Anal Chem.*, **1989**;335:759-763.
37. **Vest P, Schuster M, König KH** Solvent extraction of gold with N-substituted benzoylthioureas. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1991**;341:566-568.
38. **Vest P, Schuster M, König KH.** Influence of tin(II) Chloride on the solvent extraction of platinum group metals with *N,N*-di-*n*-heksil- *N'*-2-benzoylthiourea. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1991**;339:142-144.

39. **Ozpozan N, Ozpozan T, Arslan H, Karipcin F, Külcü N.** Thermal behaviours of Co(II), Ni(II), Cu(II), and Pb(II) complexes of *N,N*-dipropyl-*N'*-benzoylthiourea. *Thermochimica Acta*, **1999**; 336:97-103.
40. **Arslan H, Flörke U, Külcü N.** Synthesis, characterization and crystal structure of 1-(4-chlorobenzoyl)-3-naphthalen-1-yl-thiourea. *Journal of Chemical Crystallography*, **2003**; 33:919-924.
41. **Emen FM, Flörke U, Külcü N, Arslan H.** cis-Bis(*N,N*-dimethyl-*N'*-2-chlorobenzoylthioureaato)nickel(II). *Acta Crystallographica*, **2003**; E59:m582-m583.
42. **Rafael C, Julio JC, Ruxandra G, Francisco JG, Hermosa MR, Francisca S, Juan LM, Enrique M, Rodríguez FE.** *N*-benzoyl-*N'*-alkylthioureas and their complexes with Ni(II), Co(III) and Pt(II) – crystal structure of 3-benzoyl-1-butyl-1-methyl-thiourea: activity against fungi and yeast. *J. inorg. biochem.*, **2004**; 98(8):1307-1314.
43. **Ugur D, Arslan H, Külcü N.** Synthesis, characterization and thermal behaviour of 1,1-dialkyl-3-(4-(3,3-dialkylthioureidocarbonyl)-benzoyl)thiourea and its Cu(II), Ni(II), and Co(II) complexes. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, **2006**; 32(9):669–675.
44. **Haile G, Berhe SA, Bourne MW, Bredenkamp CE, Michael MH, Klaus RK, Robert CL.** High and selective Ag(I) bulk liquid membrane transport with *N,N*-diethyl-*N'*-camphanyl thiourea and structure of the complex. *Inorganic Chemistry Communication*, **2006**; 9(1):99-102.
45. **Avşar G.** Bazı 3d- Geçiş Metallerinin *N,N*-dimetil-*N'*-benzoil tiyüre ligandı ile yaptığı komplekslerin Termal Bozunma Kinetiğinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, **1999**.
46. **Ozpozan N, Arslan H, Ozpozan T, Ozdes N, Külcü N.** Thermal studies of Ni(II), Pd(II), Pt(II) and Ru(III) complexes of *N,N*-dihexyl-*N'*-benzoylthiourea. *Thermochimica Acta*, **2000**; 343:127-133.
47. **Ozpozan N, Arslan H, Ozpozan T, Merdivan M, Külcü N.** Thermal decomposition kinetics of some metal complexes of *N,N*-diethyl-*N'*-benzoylthiourea. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2000**; 61:955-965.
48. **Arslan H, Flörke U, Külcü N.** *N'*-(4-Chlorobenzoyl)-*N,N*-diphenyl thiourea. *Acta Crystallographica*, **2003**; E59:o641-o642.
49. **Avşar G, Arslan H, Haupt HJ, Külcü N,** Crystal structure of cis-bis(*N,N*-dimethyl-*N'*-benzoylthioureaato)palladium(II). *Turkish Journal of Chemistry*, **2003**; 27:281-285.
50. **Emen FM, Flörke U, Külcü N, Arslan H.** *N'*-(2-Chlorobenzoyl)-*N*-(pyrrolidin-1-yl)thiourea. *Acta Crystallographica*, **2003**; E59:o1159-o1160.
51. **Kayhan E, Flörke U, Külcü N, Arslan H.** *N'*-(4-Chlorobenzoyl)-*N*-(pyrrolidin-1-yl)thiourea. *Acta Crystallographica*, **2003**; E59:o1237-o1238.



52. **Uğur D, Flörke U, Külcü N, Arslan H.** 3-[4-(3,3-Diethylthioureido carbonyl)benzoyl]-1,1-diethylthiourea. *Acta Crystallographica*, **2003**; E59:o1345-o1346.
53. **Arslan H, Flörke U, Külcü N.** The crystal and molecular structure of 1-(2-chloro-benzoyl)-3-p-tolyl-thiourea. *Turkish Journal of Chemistry*, **2004**; 28:673-678.
54. **Arslan H, Flörke U, Külcü N.** The crystal and molecular structure of 1-(biphenyl-4-carbonyl)-3-p-tolyl-thiourea. *Acta Chimica Slovenica*, **2004**; 51:787-792.
55. **Binzet G, Flörke U, Külcü N, Arslan H.** Crystal structure of 3-(2-chloro-benzoyl)-1,1-diphenylthiourea, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N(CS)(NH)(CO)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl). *Zeitschrift für Kristallographie NCS*, **2004**; 219:395-397.
56. **Arslan H, Flörke U, Külcü N.** Crystal structure of cis-bis[1,1-dibutyl-3(4-chloro-benzoyl)-thioureato]palladium(II), Pd(C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>ClN<sub>2</sub>OS)<sub>2</sub>. *Zeitschrift für Kristallographie NCS*, **2004**; 219:409-410.
57. **Arslan H, Külcü N, Flörke U.** Normal coordinate analysis and crystal structure of *N,N*-dimethyl-*N'*-(2-chloro-benzoyl)thiourea. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2006**; 64:1065-1071.
58. **Emen FM, Flörke U, Külcü, Arslan H.** *N'*-(3,5-Dinitrobenzoyl)-*N,N*-diethylthiourea. *Acta Crystallographica*, **2006**; E62:o3814–o3815.
59. **Yesilkaynak T, Flörke U, Külcü N, Arslan H.** 1-Benzoyl-3-(4-methylpyridin-2-yl)thiourea. *Acta Crystallographica*, **2006**; E62:o3934–o3935.
60. **Arslan H, Emen FM, Külcü N.** Structure and vibrational spectra of *N,N*-dimethyl-*N'*-(2-chloro-benzoyl)thiourea: Hartree-Fock and Density Functional Theory Studies. *Asian Journal of Chemistry*, **2007**; 19(3):1888-1896.
61. **Arslan H, Flörke U, Külcü N.** Theoretical studies of molecular structure and vibrational spectra of *O*-ethyl benzoylthiocarbamate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *INPRESS*, **2007**; doi:10.1016/j.saa.2006.09.011.
62. **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. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *INPRESS*, **2007**, doi.:10.1016/j.saa.2007.02.015.
63. **Binzet G, Arslan H, Külcü N.** Thermal behaviour of Co(II), Ni(II), and Cu(II) complexes of *N,N*-di-n-propyl-*N'*-(2-chlorobenzoyl)thiourea. *Asian Journal of Chemistry*, *IN PRESS*, **2007**.
64. **Ozpozan T, Cavus S, Ozpozan N, Arslan H, Merdivan M, Aydınlı A.** Vibrational investigation and thermal decomposition kinetics of *N,N*-diethyl-*N'*-benzoylthiourea and its Pt(II), Pd(II) and Cd(II) complexes,. Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXI. Ankara, Turkey, 1999 September 5-10: 317.

65. **Polat G, Arslan H, Dondas HA, Külcü N.** Preparations and structure determination of some novel *N,N*-dialkyl-*N'*-(*m*-chlorobenzoyl) thiourea ligands and their Ni(II), Co(II) and Cu(II) complexes. Mustafa Kemal University International Organic Chemistry Meeting. Antakya, Hatay-Turkey, 2002 March 25-28: PP-10.
66. **Emen FM, Dondas HA, Arslan H, Külcü N.** Synthesis, structure determination and thermal behaviour of some thiourea ligands and their metal complexes. Mustafa Kemal University International Organic Chemistry Meeting. Antakya, Hatay-Turkey, 2002 March 25-28: PP-27.
67. **Duran N, Arslan H, Sahin NO, Aslan G.** Antimicrobial activity of benzoylthiourea derivatives. American Association of Pharmaceutical Scientists, 2002 Annual Meeting of AAPS, APSPHarmSci, 2002 November 10-14; 4(4): Abstract M1198.
68. **Külcü N, Avşar G, Arslan H.** *N,N*-Dimetil-*N'*-benzoiltiyöüre ligandı ve bazı 3d geçiş metal komplekslerinin kristal yapılarının aydınlatılması. XIII. Ulusal Kimya Kongresi. Samsun, 31 Ağustos-4 Eylül 1999: 125 / S-0233.
69. **Arslan H, Ozpozan N, Ozpozan T, Tarkan N, Pekacar AI.** *p*-Toluidino-*p*-klorofenilglioksim ligandı ve bazı metal komplekslerinin termal davranışlarının ve bozunma kinetiğinin incelenmesi. XIII. Ulusal Kimya Kongresi. Samsun, 31 Ağustos-4 Eylül 1999: 126 / S-0234.
70. **Avşar G, Arslan H, Külcü N.** *N,N*-Dimetil-*N'*-benzoiltiyöüre ligandı ve bazı 3d geçiş metal komplekslerinin termal bozunma kinetiğinin incelenmesi. XIII. Ulusal Kimya Kongresi. Samsun, 31 Ağustos-4 Eylül 1999: 167 / P-0229.
71. **Ozpozan N, Arslan H, Ozpozan T.** *N,N*-Dipropil-*N'*-benzoiltiyöürenin bazı metal komplekslerinin termal davranışlarının incelenmesi., XIV. Ulusal Kimya Kongresi. Diyarbakır, 10-15 Eylül 2000: 58/AN-S27.
72. **Ozpozan N, Ozpozan T, Arslan H.** Fe(III), Co(II), Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)-*N,N*-dihekzil-*N'*-benzoiltiyöüre komplekslerinin termik özelliklerinin ve bozunma kinetiklerinin incelenmesi. XV. Ulusal Kimya Kongresi. İstanbul, 4-7 Eylül 2001: AN-S28.
73. **Arslan H, Polat G, Emen FM, Avşar G, Börekçi G.** İçel ili içme ve kullanma su kalitesinin incelenmesi. XVI. Ulusal Kimya Kongresi. Konya, 10-13 Eylül 2002: 72 / AK-P13.
74. **Polat G, Arslan H, Avşar G, Külcü N.** *N,N*-Dipropil-*N'*-(*m*-klorobenzoil) tiyöüre ligandı ve bazı metal komplekslerinin kristal yapılarının aydınlatılması. XVI. Ulusal Kimya Kongresi. Konya, 10-13 Eylül 2002: 204 / AN-S10.
75. **Arslan H, Külcü N.** Tiyo türevi bazı 3d geçiş metal komplekslerinin termal davranışlarının ve bozunma kinetiğinin incelenmesi. XVI. Ulusal Kimya Kongresi. Konya, 10-13 Eylül 2002: 205 / AN-S11.
76. **Emen MF, Arslan H, Külcü N.** *N,N*-Disubstüue-*N'*-(*m*-klorobenzoil)tiyöüre türevi ligand ve metal komplekslerinin kristal yapılarının aydınlatılması. XVI. Ulusal Kimya Kongresi. Konya, 10-13 Eylül 2002: 211 / AN-S17.

77. **Külcü N, Arslan H, Flörke U.** Yeni tiyoüre ligandları ve bazı metal komplekslerinin sentezi, spektroskopik özellikleri ve kristal yapılarının tayini. XVI. Ulusal Kimya Kongresi. Konya, 10-13 Eylül 2002: 226 / AN-S32.
78. **Emen FM, Polat G, Döndaş HA, Arslan H, Külcü N.** Alkil-*N*-(2-Hidroksibenzilidin) triptofanat türevi schiff bazlarının Ni(II), Cu(II) ve Co(II) metalleri ile komplekslerinin hazırlanması. XVI. Ulusal Kimya Kongresi. Konya, 1-13 Eylül 2002: 330 / AN-P89.
79. **Uğur D, Arslan H, Külcü N.** Yeni tereftanoil dialkil tiyoüre türevlerinin sentezlenmesi ve yapılarının aydınlatılması. XVI. Ulusal Kimya Kongresi. Konya, 10-13 Eylül 2002: 632 / OK-S32.
80. **Binzet GP, Uğur D, Arslan H, Külcü N.** Tereftalikasit-tiyoüre türevlerinin sentezlenmesi ve yapılarının aydınlatılması. XVII. Ulusal Kimya Kongresi. İstanbul, 6-9 Eylül 2003: AN-P15.
81. **Binzet GP, Avşar G, Arslan H, Külcü N.** *N,N*-dipropil-*N'*-(2-klorobenzoil) tiyoüre ligandı ve Co(III) kompleksinin termal davranışlarının ve bozunma kinetiğinin incelenmesi. XVII. Ulusal Kimya Kongresi. İstanbul, 6-9 Eylül 2003: AN-P16.
82. **Binzet GP, Flörke U, Arslan H, Külcü N.** *N,N*-difenil-*N'*-(2-klorobenzoil) tiyoüre ligandı ve Ni(II) kompleksinin yapılarının aydınlatılması. XVII. Ulusal Kimya Kongresi. İstanbul, 6-9 Eylül 2003: AN-P17.
83. **Emen FM, Flörke U, Arslan H, Külcü N.** *N*-pirolidin-*N'*-(2-klorobenzoil) tiyoüre ligandı ve Cu(II) kompleks bileşiğinin kristal yapısının aydınlatılması. XVII. Ulusal Kimya Kongresi. İstanbul, 6-9 Eylül 2003: 173 / AN-P32.
84. **Emen FM, Avşar G, Kayhan E, Arslan H, Külcü N.** *N,N*-Dimetil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre ligandı ve Co(III) kompleksinin termik özelliklerinin incelenmesi. XVII. Ulusal Kimya Kongresi. İstanbul, 6-9 Eylül 2003: 445 / FK-P19.
85. **Yeşilkaynak T, Emen FM, Binzet G, Sezgin D, Arslan H, Külcü N.** 1-(4-fenil-benzoil)-3-(6-metilpiridin)-2-yl-tiyoüre. XIX. Ulusal Kimya Kongresi. Kuşadası, 30 Eylül-4 Ekim 2005: 396/ANP162.
86. **Yeşilkaynak T, Binzet G, Emen FM, Acil B, Arslan H, Külcü N.** 1-benzoil-3-(4-metilpiridin)-2-yl-tiyoüre. XIX. Ulusal Kimya Kongresi. Kuşadası, 30 Eylül-4 Ekim 2005: 397 / ANP163.
87. **Binzet G, Yeşilkaynak T, Emen FM, Aykaç D, Arslan H, Külcü N.** Benzoiltiyoüre türevi bileşiklerinin titreşim spektrumlarının normal koordinat analizi yardımı ile aydınlatılması. XIX. Ulusal Kimya Kongresi. Kuşadası, 30 Eylül-4 Ekim 2005: 290 / ANP56.
88. **Binzet G, Emen FM, Yeşilkaynak T, Uğur D, Külcü N, Arslan H.** Tiyoüre türevi kompleks stokiyoetrilerinin belirlenmesi. XIX. Ulusal Kimya Kongresi. 30 Eylül-4 Ekim 2005: 289 / ANP55.

89. **Emen FM, Binzet G, Yeşilkaynak T, Yıldırım E, Arslan H, Külcü N.** cis-bis[*N*-pirolidin-*N'*-2-klorobenzoiltiyüreato]çinko(II). XIX. Ulusal Kimya Kongresi. Kuşadası, 30 Eylül-4 Ekim 2005: 275 / ANP41.
90. **Emen FM, Yeşilkaynak T, Binzet G, İnce T, Arslan H, Külcü N.** *N,N*-dietyl-*N'*-2,4 dinitrobenzoiltiyüre Ligandının Sentezi ve Kristal Yapısının Aydınlatılması., XIX. Ulusal Kimya Kongresi. Kuşadası, 30 Eylül-4 Ekim 2005: 276 / ANP42.
91. **Acil B, Kayhan E, İnce T, Yıldırım E, Sezgin D, Arslan H, Külcü N.** 3-(4-kloro-benzoil)-1,1-dimetiltiyüre. XIX. Ulusal Kimya Kongresi. Kuşadası, 30 Eylül-4 Ekim 2005: 253 / ANP19.
92. **Binzet G, Emen FM, Yeşilkaynak T, Flörke U, Arslan H, Külcü N.** Crystal structure of 3-(2-chlorobenzoyl)-1,1-diphenylthiourea, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N(CS)(NH)(CO) (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl). 2nd Turkish Crystallographic Meeting. Kayseri - Turkey, May 17-19 2006: 81 / p\_051.
93. **Emen FM, Binzet G, Yeşilkaynak T, Flörke U, Arslan H, Külcü N.** *N,N*-dimetyl-*N'*-(2-klorobenzoyl)thiourea., 2nd Turkish Crystallographic Meeting. Kayseri – Turkey, May 17-19 2006, 82 / p\_052.
94. **Sezgin D, Arslan H, Külcü N.** 1,1-Dialkil-3-(2,2-difenilasetil)tiyüre türevi ligand ve metal komplekslerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu. XX. Ulusal Kimya Kongresi. Kayseri, 4-8 Eylül 2006: ANP122.
95. **Emen FM, Binzet G, Yeşilkaynak T, Flörke U, Külcü N, Arslan H.** *N,N*-dimetil-*N'*-(2-klorobenzoyl)tiyürenin Cu(II), Ni(II) ve Co(III) komplekslerinin Bozunma Kinetiğinin Ozawa yöntemi ile incelenmesi. XX. Ulusal Kimya Kongresi. Kayseri, 4-8 Eylül 2006: ANP183.
96. **Lazo AR, Bustamante M, Jimenez J, Arada MA, Yazdani-Pedram M.** Preparation and study of a1-furoyl-3,3-diethylthiourea electrode. *Journal of the Chilean Chemical Society*, **2006**; 51(3):p.975-978.
97. **Irwin B. Douglass and F. B. Dains.** Some Derivatives of Benzoyl and Furoyl Isothiocyanates and their Use in Synthesizing Heterocyclic Compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, **1934**: 56, 719-721.
98. **Karipcin, F.** Bazı soy metallerinin *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyüre türevleri ile şelatlarının sentezlenmesi”, *Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, Türkiye, **1995**.
99. **Akyıl, N.** *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyüre'nin Bazı Geçiş Metalleri ile yaptıkları komplekslerin Bozunma Kinetiklerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, Türkiye, **1997**.
100. **Merdivan, M., Aygün, R. S., and Külcü, N.** Thermal behaviours of some complexes of *N,N*-dietyl-*N'*-benzoiltiyürea, *Journal of Thermal Analysis*, **1997**, 48: 1423-1429.

101. **Merdivan, M., Aygün, R. S., and Külcü, N.** Determination of compositions of some metal-ligand complexes by HPTLC-Densitometry, *Spectroscopy Letters.*, **1998**, 31(1): 99-109.
  
102. **Merdivan, M., Kapircin, F. M., Külcü, N., and 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), *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* **1999**, 58: 551-557.
  
103. Türkiye maden sözlüğü <http://www.madensozlugu.com>
  
104. **Horowitz HH, Metzger G.** A new Analysis of Thermogravimetric Traces. *Anal. Chem.*, **1963**; 5:1464.
  
105. **Coats AW, Redfern JP.** Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data. *Nature (London)*, **1964**; 201: 68.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kimlik Bilgileri

Adı, Soyadı : Demet SEZGİN

Doğum Yeri : Gaziantep

Doğum Tarihi : 01.06.1982

Bildiği Yabancı Dil : İngilizce

### Eğitim Durumu

Lise : Gaziantep Cumhuriyet Lisesi (1996-1999)

Lisans : Mersin Üniversitesi, Kimya Bölümü (2000-2004)

Yüksek Lisans : Mersin Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Temel Eczacılık Bilimleri Bölümü (2004- )

### Bilimsel Çalışmaları:

- 1- Acil B, **Sezgin D**, İnce T, Yıldırım E, Kayhan E, Arslan H, Külcü N. “3-(4-kloro-Benzoil)-1,1-dimetiltiyöüre sentezi”, XIX Ulusal Kimya Kongresi 30 Eylül-4 Ekim, ANP20, Kuşadası, 2005
- 2- Yeşilkaynak T, Emen F, Binzet G, **Sezgin D**, Arslan H, Külcü N. “1-(4-Fenil-Benzoil)-3-6-metilpridin)tiyöüre sentezi”, XIX-Ulusal Kimya Kongresi, 30 Eylül-4 Ekim, ANP190, Kuşadası, 2005
- 3- **Sezgin D**, Arslan H, Külcü N., “1,1-Dialkil-3-(2,2-difenilasetil)tiyöüre türevi ligand ve metal komplekslerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu”. XX. Ulusal Kimya Kongresi, 4-8 Eylül, ANP122, Kayseri, 2006.
- 4- **Sezgin D**, Arslan H, Külcü N, Flörke U. “*cis*-bis[N-(morfolin-4-karbonotiyoil)-2,2-difenilasetamido] Nikel (II) kompleksinin kristal yapısının aydınlatılması”. I. Ulusal Kimya İnorganik Günleri, Adana, 20-23 Nisan 2007; P152:174.