

**TİYOÖRE TÜREVİ PALADYUM
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZLENMESİ ve
KARAKTERİZASYONU**

ÜMMÜHAN KURT

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MERSİN
ARALIK - 2014**

**TİYOÖRE TÜREVİ PALADYUM
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZLENMESİ ve
KARAKTERİZASYONU**

ÜMMÜHAN KURT

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Danışman
Prof. Dr. Hakan Arslan**

**MERSİN
ARALIK - 2014**

Ümmühan KURT tarafından Prof.Dr. Hakan ARSLAN danışmanlığında hazırlanan “Tiyöüre Türevi Paladyum Komplekslerinin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ

Prof. Dr. Hakan ARSLAN

Yrd. Doç. Dr. Gün BİNİZET



Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 07./01./2015 tarih ve 2015.01./29 sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Doç. Dr. Mehmet KUÇUKASLAN
Enstitü Müdürü


Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

TİYOÜRE TÜREVİ PALADYUM KOMPLEKSLERİNİN SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Ümmühan KURT

ÖZ

Bu tez çalışmasında; *N,N*-dietil-*N'*-4-florobenzoiltiyöüre (HL¹), *N,N*-di-*n*-propil-*N'*-4-florobenzoiltiyöüre (HL²), *N,N*-di-*n*-bütil-*N'*-4-florobenzoil tiyöüre (HL³), *N,N*-dietil-*N'*-4-klorobenzoiltiyöüre (HL⁴), *N,N*-di-*n*-propil-*N'*-4-klorobenzoil tiyöüre (HL⁵), *N,N*-di-*n*-bütil-*N'*-4-klorobenzoiltiyöüre (HL⁶), *N,N*-dietil-*N'*-4-bromo benzoiltiyöüre (HL⁷), *N,N*-di-*n*-propil-*N'*-4-bromobenzoiltiyöüre (HL⁸), *N,N*-di-*n*-bütil-*N'*-4-bromobenzoiltiyöüre (HL⁹) ligandları ile bunların dikloro *bis*[4-floro-*N*-(dietilkarbamotiyonil)benzamido-κS] palladyum(II) (PdL¹), dikloro *bis*[4-floro-*N*-(dipropilkarbamotiyonil)benzamido-κS] palladyum(II) (PdL²), dikloro *bis*[4-floro-*N*-(dibutylkarbamotiyonil)benzamido-κS] palladyum(II) (PdL³), dikloro *bis*[4-kloro-*N*-(dietilkarbamotiyonil)benzamido-κS] palladyum(II) (PdL⁴), dikloro *bis*[4-kloro-*N*-(dipropilkarbamotiyonil)benzamido-κS] palladyum(II) (PdL⁵), dikloro *bis*[4-kloro-*N*-(dibutylkarbamotiyonil)benzamido-κS] palladyum(II) (PdL⁶), dikloro *bis*[4-bromo-*N*-(dietilkarbamotiyonil)benzamido-κS] palladyum(II) (PdL⁷), dikloro *bis*[4-bromo-*N*-(dipropilkarbamotiyonil)benzamido-κS] palladyum(II) (PdL⁸) ve dikloro *bis*[4-bromo-*N*-(dibutylkarbamotiyonil)benzamido-κS] palladyum(II) (PdL⁹) kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonları, elementel analiz, FT-IR spektroskopisi ve ¹H NMR spektroskopisi yöntemleri ile yapıldı. Sentezlenen PdL¹, PdL⁶ ve PdL⁹ bileşiklerinin kristal yapıları ise X-ışınları tek kristal kırınım tekniği ile aydınlatıldı. Ayrıca bileşiklerin anti mikrobiyal aktiviteleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Benzoiltiyöüre, Palladyum, Palladyum kompleksi, X-ışınları tek kristal kırınımı, antimikrobiyal aktivite

Danışman: Prof. Dr. Hakan ARSLAN, Mersin Üniversitesi, Kimya Ana Bilim Dalı

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE THIOUREA DERIVATIVE PALLADIUM COMPLEXES

Ümmühan KURT

ABSTRACT

In this thesis study, *N,N*-diethyl-*N'*-4-florobenzoylthiourea (HL¹), *N,N*-di-*n*-propyl-*N'*-4-flourobenzoylthiourea (HL²), *N,N*-di-*n*-butyl-*N'*-4-flourobenzoylthiourea (HL³), *N,N*-diethyl-*N'*-4-chlorobenzoylthiourea (HL⁴), *N,N*-di-*n*-propyl-*N'*-4-chlorobenzoylthiourea (HL⁵), *N,N*-di-*n*-butyl-*N'*-4-chlorobenzoylthiourea (HL⁶), *N,N*-diethyl-*N'*-4-bromobenzoylthiourea (HL⁷), *N,N*-di-*n*-propyl-*N'*-4-bromobenzoylthiourea (HL⁸), *N,N*-di-*n*-butyl-*N'*-4-bromo benzoylthiourea (HL⁹) ligands and their palladium complexes which are dichloro *bis*[4-flouro-*N*-(diethylcarbamo-thioyl) benzamido-κS] palladium(II) (PdL¹), dichloro *bis*[4-flouro-*N*-(dipropylcarbamo-thioyl)benzamido-κS] palladium(II) (PdL²), dichloro *bis*[4-flouro-*N*-(dibutylcarbamo-thioyl)benzamido-κS] palladium(II) (PdL³), dichloro *bis*[4-chloro-*N*-(diethylcarbamo-thioyl)benzamido-κS] palladium(II) (PdL⁴), dichloro *bis*[4-chloro-*N*-(dipropyl-carbamothioyl)benzamido-κS] palladium(II) (PdL⁵), dichloro *bis*[4-chloro-*N*-(dibutylcarbamo-thioyl)benzamido-κS] palladium(II) (PdL⁶), dichloro *bis*[4-bromo-*N*-(diethylcarbamo-thioyl)benzamido-κS] palladium(II) (PdL⁷), dichloro *bis*[4-bromo-*N*-(dipropylcarbamo-thioyl)benzamido-κS] palladium(II) (PdL⁸) and dichloro *bis*[4-bromo-*N*-(dibutylcarbamo-thioyl)benzamido-κS] palladium(II) (PdL⁹) complexes were synthesized. Synthesized compounds characterized by using elemental analysis, FT-IR spectroscopy and ¹H NMR spectroscopy techniques. The crystal structure of PdL¹, PdL⁶ and PdL⁹ identified by the X-ray single crystal diffraction technique. In addition, antimicrobial activity of the synthesized palladium metal complexes were investigated.

Key Words: Benzoylthiourea, Palladium, Palladium complex, X-ray single crystal diffraction, Antibacterial and Anti-fungal activity

Advisor: Prof. Dr. Hakan ARSLAN, Department of Chemistry, Mersin University

TEŞEKKÜR

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

Deneysel çalışmalarımda desteğini gördüğüm Yrd. Doç. Dr. Gün BİNZET'e, biyolojik aktivite testlerinin yapılmasındaki desteği ve katkılarından dolayı Doç. Dr. Aylin DÖĞEN'e, X-ışını tek kristal kırınımı ölçümlerinin yapılmasındaki katkılarından dolayı Diyarbakır Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. Gülten KAVAK'a, ¹H ve ¹³CNMR spektrumlarının alınmasında yardımlarından dolayı Uzman Tuncay İNCE'ye, tez çalışmama maddi destek sağlayan Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim.

Tez çalışmam sürecinde her türlü deneyiminden faydalandığım, hiçbir desteğini esirgemeyen sevgili arkadaşım İlkay GÜMÜŞ'e çok teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve bana her konuda yardımcı olan değerli aileme ve sevgili eşim Ayhan SOLMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ	3
2.1. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNDE KİMYASAL BAĞ OLUŞUMU	3
2.2. SERT-YUMUŞAK ASİT-BAZ PRENSİBİ	3
2.3. PALADYUM	6
2.3.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	6
2.3.2. Kullanım Alanları.....	7
2.4. <i>N,N</i> -DİALKİL- <i>N'</i> -BENZOİLTİYOÜRE (DABT) BİLEŞİKLERİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ	9
2.5. <i>N,N</i> -DİALKİL- <i>N'</i> -BENZOİLTİYOÜRE (DABT) BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ	10
2.6. <i>N,N</i> -DİALKİL- <i>N'</i> -ARİL(AÇİL) TİYOÜRE BİLEŞİKLERİNİN KULLANIM ALANLARI	11
2.7. KAYNAKLARIN KRONOLOJİK SIRALAMASI	12
3. MATERYAL ve YÖNTEM	16
3.1. KULLANILAN CİHAZLAR.....	16
3.2. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER	16
3.3. SENTEZ.....	17
3.3.1. Benzoiltiyöüre Türevi Bileşiklerin Sentezi	17
3.3.2. Benzoiltiyöüre Türevi Bileşiklerin Paladyum Komplekslerinin Sentezi	18

3.4. BİYOLOJİK AKTİVİTE (MİKRODİLÜSYON TESTİ).....	19
4. BULGULAR.....	20
4.1. SENTEZ ÇALIŞMALARINA AİT BULGULAR.....	20
4.2. KRİSTALLOGRAFİK BULGULAR.....	29
4.3. BİYOLOJİK AKTİVİTE BULGULARI.....	35
5. TARTIŞMA.....	36
6. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	45
KAYNAKLAR.....	46
ÖZGEÇMİŞ.....	51

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Sert-Yumuşak Asit-Bazların Genel Özellikleri	5
Çizelge 2.2. Asit ve Bazların Sınıflandırılması.....	5
Çizelge 2.3. Paladyum metalinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	7
Çizelge 4.1. Sentezlenen Bazı Komplekslerin Kristalografik Verileri ve Parametreleri	33
Çizelge 4.2. İncelenen Bileşiklere Ait Bazı Bağ Uzunluk Değerleri.....	34
Çizelge 4.3. İncelenen Bileşiklere Ait Bazı Bağ Açısı Değerleri.....	34
Çizelge 4.4. Sentezlenen Bileşiklerin Test Edilen Mikroorganizmalara Karşı MİK (µg/mL) Değerleri	35
Çizelge 6.1. Sentezlenen Tiyöire Türevleri Ligandlar ve Metal Kompleksleri	45

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. <i>N,N</i> -dialkil- <i>N'</i> -benzoiltiyöire.....	9
Şekil 2.2. Douglass ve Dains metodu ile <i>N,N</i> -dialkil- <i>N'</i> -benzoiltiyöire sentezi (R = Alkil).....	11
Şekil 3.1. Benzoiltiyöire türevi bileşiklerinin sentez şeması	18
Şekil 3.2. Benzoiltiyöire türevi bileşiklerin Pd ²⁺ komplekslerinin genel sentez tepkimesi	19
Şekil 4.1. Diklorobis[4-floro- <i>N</i> -(dietilkarbamotiyonil)benzamido-κS] palladyum(II) (PdL ¹)kompleksinin kristal yapısı.....	29
Şekil 4.2. Dikloro-bis[4-kloro- <i>N</i> -(dibutylkarbamotiyonil)benzamido-κS] palladyum(II) (PdL ⁶)kompleksinin kristal yapısı.....	30
Şekil 4.3. Dikloro-bis[4-bromo- <i>N</i> -(dibutylkarbamotiyonil)benzamido- κS]palladyum(II) (PdL ⁹)kompleksinin kristal yapısı	31
Şekil 4.4. Diklorobis[4-floro- <i>N</i> -(dietilkarbamotiyonil)benzamido-κS] palladyum(II) (PdL ¹) kompleksinin birim hücre içerisindeki yerleşim düzeni ve hidrojen bağları	32
Şekil 4.5. Dikloro-bis[4-kloro- <i>N</i> -(dibutylkarbamotiyonil)benzamido-κS] palladyum(II) (PdL ⁶)kompleksinin birim hücre içerisindeki yerleşim düzeni ve hidrojen bağları	32
Şekil 4.6. Dikloro-bis[4-bromo- <i>N</i> -(dibutylkarbamotiyonil)benzamido-κS] palladyum(II) (PdL ⁹) kompleksinin birim hücre içerisindeki yerleşim düzeni ve hidrojen bağları	33
Şekil.5.1. <i>N,N</i> -Di- <i>n</i> -bütil- <i>N'</i> -4-bromobenzoiltiyöire (HL ⁹) ligantına ait Ft-Ir spektrumu.....	37
Şekil.5.2. Dikloro-bis[4-bromo- <i>N</i> -(dibutylkarbamotiyonil)benzamido-κS] palladyum(II) (PdL ⁹) kompleksine ait Ft-Ir spektrumu	37
Şekil.5.3. <i>N,N</i> -Dietil- <i>N'</i> -4-florobenzoiltiyöire (HL ¹) ligantına ait ¹ H NMR spektrumu.....	39
Şekil.5.4. Diklorobis[4- floro- <i>N</i> -(dietilkarbamotiyonil)benzamido-κS] palladyum(II) (PdL ¹) kompleksine ait ¹ H NMR spektrumu	39
Şekil.5.5. <i>N,N</i> -Dietil- <i>N'</i> -4-florobenzoiltiyöire (HL ¹) ligantına ait ¹³ C NMR spektrumu.....	40
Şekil.5.6. Diklorobis[4- floro- <i>N</i> -(dietilkarbamotiyonil)benzamido-κS] palladyum(II) (PdL ¹) kompleksine ait ¹³ C NMR spektrumu	40
Şekil 5.7. PdL ¹ kompleksinde Pd(1)-S(1)-Cl(1)-S(1)-Cl(1) düzlemine olan maksimum uzaklık	41
Şekil 5.8. PdL ⁶ kompleksinde Pd(1)-S(1)-Cl(1)-Cl(1)-S(1) düzlemine olan maksimum uzaklık	42
Şekil.5.9. PdL ⁶ kompleksinde S(1)-Pd(1)-Cl(1) ve S(1) -Pd(1)-Cl(1) düzlemler arası açısı.....	43

SİMGELER VE KISALTMALAR

- DABT:** *N,N*-Dialkil-*N'*-Benzoiltiyöire
- FT-IR:** Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
- NMR:** Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
- XRD:** X-ışınları Tek Kristal Kırınımı
- HL¹:** *N,N*-dietil-*N'*-4-florobenzoiltiyöire
- HL²:** *N,N*-di-*n*-propil-*N'*-4-florobenzoiltiyöire
- HL³:** *N,N*-di-*n*-bütil-*N'*-4-floro benzoiltiyöire
- HL⁴:** *N,N*-dietil-*N'*-4-klorobenzoiltiyöire
- HL⁵:** *N,N*-di-*n*-bütil-*N'*-4-klorobenzoiltiyöire
- HL⁶:** *N,N*-di-*n*-bütil-*N'*-4-klorobenzoiltiyöire
- HL⁷:** *N,N*-dietil-*N'*-4-bromobenzoiltiyöire
- HL⁸:** *N,N*-di-*n*-propil-*N'*-4-bromobenzoiltiyöire
- HL⁹:** *N,N*-di-*n*-bütil-*N'*-4-bromobenzoiltiyöire
- PdL¹:** Dikloro-*bis*[4-floro-*N*-(dietilkarbamotiyonil)benzamido-κS]palladyum(II)
- PdL²:** Dikloro-*bis*[4-floro-*N*-(dipropilkarbamotiyonil)benzamido-κS]palladyum(II)
- PdL³:** Dikloro-*bis*[4-floro-*N*-(dibutylkarbamotiyonil)benzamido-κS]palladyum(II)
- PdL⁴:** Dikloro-*bis*[4-kloro-*N*-(dietilkarbamotiyonil)benzamido-κS]palladyum(II)
- PdL⁵:** Dikloro-*bis*[4-kloro-*N*-(dipropilkarbamotiyonil)benzamido-κS]palladyum(II)
- PdL⁶:** Dikloro-*bis*[4-kloro-*N*-(dibutylkarbamotiyonil)benzamido-κS]palladyum(II)
- PdL⁷:** Dikloro-*bis*[4-bromo-*N*-(dietilkarbamotiyonil)benzamido-κS]palladyum(II)
- PdL⁸:** Dikloro-*bis*[4-bromo-*N*-(dipropilkarbamotiyonil)benzamido-κS]palladyum(II)
- PdL⁹:** Dikloro-*bis*[4-bromo-*N*-(dibutylkarbamotiyonil)benzamido-κS]palladyum(II)

1. GİRİŞ

Anorganik kimyanın önemli bir bölümü olan koordinasyon kimyası hızla gelişen, araştırma ve uygulaması çok sayıda olan bir bilim dalıdır. Bir geçiş grubu metal iyonu ile elektron verici bir grup olan ligandan meydana gelen koordinasyon bileşikleri, özellikle biyolojik sistemlerin mekanizmalarının öğrenilmesi bakımından çok önem arz etmektedir [1]. Bunun yanı sıra, endüstriyel ve çevre uygulamalarında geçiş metallerinin nitel ve nicel analizleri gün geçtikçe daha da önemli hale gelmekte ve özellikle eser miktardaki serbest metal iyonlarının zenginleştirilmesi ve daha sonra bunların kromatografik veya özütleme yöntemleri ile ayrıştırılmasında kompleks yapıcılarının kullanımı her geçen gün daha da yaygınlaşmaktadır [2].

Eser miktardaki metallerden olan paladyum metali, periyodik cetvelde geçiş metalleri grubunda yer almakta ve değerli metaller arasında bulunmaktadır. Paladyum metali, rutenyum, rodyum, osmiyum, iridyum ve platin ile beraber adına kısaca "*platin grubu metalleri*" denilen grupta yer almaktadır. Bu elementlerin tümü, geçiş metallerinden olup periyodik cetvelin *d* bloğunda (8., 9. ve 10. grup, 5. ve 6. periyot) yer alırlar. Bu metallerin hemen hemen hepsi aynı fiziksel ve kimyasal özellikler sahip olup, genellikle aynı mineral yataklarda birlikte bulunurlar [3].

Paladyum metalinin bileşikleri ve alaşımları, katalizör olarak ve kuyumculuk, dişçilik, elektrik-elektronik sanayi ve fotoğrafçılık gibi alanlarda geniş bir kullanım alanı bulabilmektedirler. Değerli metaller arasında bulunan paladyum metalinin geri kazanılması ve diğer metallerden ayrılabilmesi çok önemlidir [3]. Paladyum metal iyonları, yumuşak Lewis asidi olarak bilinmektedir. Bundan dolayı yumuşak Lewis bazlarına karşı affinite göstermektedirler. Böylece kükürt ve azot atomlarını içeren ligandlarla daha kuvvetli kompleksler oluşturabilmektedirler.

Tiyöüre bileşikleri hem kükürt hemde azot atomu içermektedir. Kükürt atomu yumuşak Lewis bazı olarak bilinmekte ve yumuşak Lewis asitlerine karşı affinite göstermektedir [4,5]. Tiyöüre türevleri, antibakteriyel, antiviral yada antifungal ajanlar olarak biyolojik uygulamalarda ve reaktif olarak metal iyonlarının ayrılmasındaki kullanımlarından dolayı oldukça dikkat çekicidir. Tiyöüre türevleri ligandlar, C=S grubundaki sülfür atomu ve :NH, :NHR yada :NRR' (R=R' = Alkilyada aril grubu) gruplarındaki azot atomu gibi kuvvetli donör atomlarına sahiptirler. *N*-Alkil substitüe tiyöürelerin, N₂C=S iskelet atomlarından dolayı *cis* ve

trans olmak üzere iki konformasyonel ve *N,N'*-dialkil substitüe tiyöürelerin *cis-cis*, *trans-trans* ve *cis-trans* olmak üzere üç farklı konformasyonel şekli mümkündür. Tiyöüre türevi bileşiklerin, azot atomu üzerinden metale bağlı kompleksleri bulunmasına rağmen, çoğu metal komplekslerinde sülfür atomu üzerinden metale bağlanmaktadır [6].

Tiyöüre türevi bileşiklerden ilgi çeken kompleks yapıcı gruplardan biri de, *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre türevi bileşikleridir. *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüreler, çok sayıda geçiş grubu metal iyonu ile apolar organik çözücülerde kolay bir şekilde özütlenabilen kararlı nötr kompleks bileşikler oluşturabilmektedir. Benzoiltiyöürelerplatin grubu metalleri için seçicilikleri oldukça yüksektir. Tiyöüre türevi bileşiklerin ligand yapısının çeşitliliği ve özütleme parametrelerinin kontrol edilebilir olması, platin grubu metallerinin çok etkili bir şekilde ayrılmalarını mümkün kılmaktadır.

Paladyum metalinin, ucuz başlangıç maddelerinden yüksek bir verimle kolayca hazırlanabilen *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüreler ile suda çözünmeyen kararlı kompleksler oluşturdukları yapılan literatür incelemelerinden anlaşılmıştır [7,8]. Ancak yapılan literatür araştırmaları sonucunda, *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre türevi ligantların paladyum metal kompleksleri konusunda yapılan çalışmaların kısıtlı olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışma bünyesinde, literatüre yeni paladyum-tiyöüre kompleks bileşiklerinin kazandırılması, yapısal parametrelerin incelenmesi ve bir uygulama alanı olarak antimikrobial aktivitelerinin araştırılması amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİ

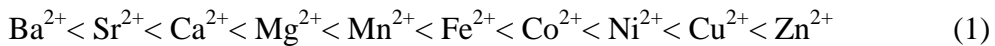
2.1. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNDE KİMYASAL BAĞ OLUŞUMU

Geçiş metal komplekslerinde, kimyasal bağ oluşumunda çok sayıda atom orbitali birbirleri ile etkileşimde bulunurlar. Koordinasyon bileşiklerinde, merkez atom orbitallerinin uygun simetride ve enerjide ligand orbitalleri ile örtüşerek bağ ve bağa karşı molekül orbitalleri oluştururken, uygun simetride karşıtı olmayan orbitaller, bağ yapmayan molekül orbitallerini oluştururlar. Etkileşime giren atom orbitalleri, yeni molekül orbitalleri oluşturulurken, ilk önce σ etkileşimleri ile σ bağlarını ve daha sonra π etkileşimleri ile π bağlarını oluştururlar [9].

2.2. SERT-YUMUŞAK ASİT-BAZ PRENSİBİ

Sert ve yumuşak asit-baz kavramının ortaya çıkışı, kompleks bileşiklerin bağlanmaları ile pek çok karanlık bölüm aydınlatılmıştır. Kompleks bileşiklerin de merkezde bir katyon atomu vardır. Merkez katyon atomunun elektron çifti kabul ettiği varsayılarak, merkez atomuna “*Lewis asidi*” denilmektedir. Merkez atomun çevresinde ise ligandlar vardır. Ligandlar negatif yüklü iyonlar, nötr moleküller veya atomlar olabilirler. Merkez atomuna elektron çifti verdikleri varsayılan ligandlara ise “*Lewis bazı*” adı verilmektedir [10].

Metal komplekslerinin kararlılığı ile ilgili en eski bağıntılardan biri “*Irving-Williams kararlılık serileri*” dir ve bir ligandın, sulu çözeltide pozitif yüklü metal katyonlarıyla meydana getirdiği komplekslerin kararlılık sırasıdır [10-12]. Bu kararlılık $Ba^{2+} \rightarrow Zn^{2+}$ doğrultusunda artar ve eşitlik (1) de verilen sırayı takip eder.



Bu sıralama, genel olarak iyon yarıçapı ve ligand alan etkisiyle değişiklik gösterebilmektedir. Bu sıralama yükseltgenme basamağı büyük olan merkez atomları

için ise geçerli olamamaktadır. Irving-Williams kararlılık serilerindeki eğilim, genel olarak, ligand alan etkilerinden seri boyunca, kation yarıçapındaki azalmadan kaynaklanmaktadır [10-12].

Metal kationları, belirli ligandlarla verdikleri komplekslerin kararlılıklarına bakılarak, A ve B sınıfı olarak iki ayrı grupta toplanabilirler. A sınıfı metal kationları, alkali metalleri (Li^+ ve Cs^+), toprak alkali metalleri (Be^{2+} ve Ba^{2+}) ve Ti^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} ve Co^{3+} gibi büyük yükseltgenme basamağına sahip hafif geçiş metallerini ve H^+ iyonunu içerirken B sınıfı metal kationları, ağır geçiş metallerini Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^+ , Hg^{2+} , Pd^{2+} ve Pt^{2+} gibi daha düşük yükseltgenme basamağındaki iyonları içermektedir. Benzer şekilde ligandlar da A tipi metallerle kararlı kompleks verenler A tipi ligandlar ve B tipi metaller ile kararlı kompleks veren ligandlar da B tipi ligandlar olarak sınıflandırılmıştır [10].

Pearson, A ve B sınıfı metallerini tanımlamak için "*sert*" ve "*yumuşak*" terimlerini önermiştir. Buna göre, sert bir asit, A tipi bir metal iyonu ve sert bir baz ise amonyak veya florür iyonu gibi ligandlardır. Yumuşak bir asit, B tipi bir metal iyonu ve yumuşak bir baz ise fosfin veya iyodür iyonu gibi ligandlardır [10].

Sert asit ve bazların yarıçaplarının küçük olması, bu iyonların hafifçe polarize olabilme eğiliminin yüksek olduğunu ve yumuşak asit ve bazların yarıçaplarının daha büyük olması bu iyonların daha fazla polarize olabilme eğiliminin var olacağını göstermektedir. Sert asitler sınıfına giren iyonların pozitif yükü yüksek olup, çapları küçük olduğundan elektrostatik etkileşim yapmaya daha yatkındırlar. Sert bazlar için de benzer özellikler düşünülebilir.

Pearson prensibi "*sert asitler sert bazlarla, yumuşak asitler yumuşak bazlarla bağ yapmayı tercih eder*" der. Bu ifade bir teori değil sadece asit-baz yaklaşımlarının kararlılığını önceden tahmin etmek için basit bir kuraldır. Ancak sert ve yumuşak terimleri arasında kesin bir sınır ayırımı yoktur. Bu durum, asit ve bazlar için, üçüncü kategori "*ara hal*" ile açıklanabilmektedir. Fakat sert ve yumuşak bir grupta, grubun hepsi tam sert veya yumuşak olmayacaktır. Bu durumda, bütün alkali metal iyonlarının sert olduğu ifade edilmesine rağmen, daha fazla polarize olabilen sezyum iyonu, lityum iyonundan biraz daha yumuşak olacaktır. Benzer olarak, azot küçük olduğu için genellikle serttir, ancak sübstitüentlerin varlığı davranışını

etkileyebildiği için yumuşayabilir. Sert yumuşak asit-bazların genel özellikleri Çizelge 2.1’de ve örnek sert-yumuşak asit-bazlar Çizelge 2.2’de verilmiştir [10].

Çizelge 2.1. Sert-Yumuşak Asit-Bazların Genel Özellikleri [10,12]

Sert Lewis asitleri	Sert Lewis bazları
Küçük iyonik çapa sahiptirler. Elektrostatik etkileşim yaparlar. Yüksek pozitif yüke sahiptirler. Valens tabakalarında elektron çifti içermezler. Düşük elektron affinitesine sahiptirler.	Küçük atomlar olup elektronegatifliği yüksektir. Elektrostatik etkileşim yaparlar. Yüksek negatif yüke sahiptirler. Valens tabakalarında elektron çifti içerirler. Yüksek elektron affinitesine sahiptirler.
Yumuşak (Lewis) asitleri	Yumuşak (Lewis) bazları
Büyük iyonik çapa sahiptir. Düşük pozitif yüke sahiptirler. Valens tabakalarında elektron çifti içermezler. Kovalent etkileşim yaparlar.	Büyük atomlar olup elektronegatifliği düşüktür. Düşük elektron affinitesine sahiptirler. Valens tabakalarında elektron çifti içerirler. Kovalent etkileşim yaparlar.

Çizelge 2. 2. Asit ve Bazların Sınıflandırılması [10]

Sert asitler	Sert bazlar
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Be^{2+} , $Be(CH_3)_2$, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Sc^{3+} , La^{3+} , Th^{4+} , U^{4+} , UO_2^{2+} , Pu^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , VO^{2+} , Cr^{2+} , Cr^{6+} , MoO^{3+} , WO^{4+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , BF_3 , BCl_3 , $B(OR)_3$, Al^{3+} , $Al(CH_3)_3$, $AlCl_3$, AlH_3 , Ga^{3+} , In^{3+} , CO_2 , RCO^+ , NC^+ , Si^{4+} , As^{3+} , SO_3 , Cl^{3+} , I^{5+} , HX (hidrojen bağı yapan moleküller)	NH_3 , RNH_2 , N_2H_4 , H_2O , OH^- , O^{2-} , ROH , RO^- , R_2O , CH_3COO^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , F^- , Cl^-
Ara asitler	Ara bazlar
Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Os^{2+} , Rh^{2+} , Ir^{3+} , Ru^{3+} , $B(CH_3)_3$, GaH_3 , R_3C^+ , $C_6H_5^+$, Sn^{2+} , Pb^{2+} , NO^+ , Sb^{3+} , Bi^{3+} , SO_2	$C_6H_5NH_2$, C_2H_5N , N_3^- , N_2 , NO_2 , SO_3^{2-} , Br
Yumuşak asitler	Yumuşak bazlar
$[Co(CN)_5]^{3-}$, Pd^{2+} , Pt^{4+} , Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Cd^{2+} , Hg^+ , Hg^{2+} , CH_3 , Hg^+ , BH_3 , $Ga(CH_3)_3$, $GaCl_3$, $GaBr_3$, GaI_3 , Tl^+ , $Tl(CH_3)_3$, CH_2 (Karbenler).	HR^- , C_2H_4 , C_6H_6 , CN^- , RCN , CO , SCN^- , R_3P , $(RO)_3P$, R_3As , R_2S , RSH , RS^- , $S_2O_3^{2-}$

π -Akseptörler: Trinitrobenzen, Kinon, HO⁺, RO⁺, RS⁺, RSe⁺, Te⁴⁺, RTe⁺, Br₂, Br⁺, I₂, I⁺, ICN, O, Cl, Br, I, N, Metaller

2.3. PALADYUM

Paladyum metali ilk olarak 1803 yılında William Hyde Wollaston tarafından keşfedilmiştir [3]. Paladyum, rodyum, iridyum, osmiyum, rutenyum, platin elementleri ile birlikte platin grubu elementleri olarak adlandırılır. Paladyum, platin grubu metalleri arasında yoğunluğu en az, erime noktası da en düşük olanıdır. Kara parçasındaki konsantrasyonu ortalama 0.4 µg/kg'dır [13-15].

Paladyum, gümüş gibi parlak ve beyaz renkli bir metaldir. Yüzey merkezli kübik kristal bir yapıya sahip olup işlenebilir ve yumuşaktır. Korozyona ve asit etkisine karşı dayanıklıdır ancak kral suyunda çözünür. Birçok bileşik ile çok sayıda kompleks tuz oluşturabilirken, mükemmel bir hidrojen adsorplama kapasitesine sahiptir [15].

Paladyum bileşikleri nadiren kullanıldıkları için insanların çok karşılaştıkları bir madde değildir. Bütün paladyum bileşikleri yüksek derecede toksik, kanserojen ve tahriş edici özelliğe sahiptir. Özellikle paladyum klorür, yutulduğunda, solunduğunda ve deri tarafından emildiğinde toksik ve zararlıdır. Laboratuvar hayvanları üzerinde yapılan deneyler sonucunda, paladyum klorürün kemik iliği, karaciğer ve böbreğe zarar verdiği gözlenmiştir [6]. Bütün bu olumsuzluklara rağmen eskiden paladyum klorür, tüberküloz hastalığının tedavisinde kullanılırdı. Günlük doz olarak, hastaya 0.065 g paladyum klorür verilirdi ve hasta üzerinde çok fazla yan etkisinin olmadığı gözlenmiştir [3].

2.3.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Paladyum metalinin kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 2.3'de verilmiştir [16].

Çizelge 2.3. Paladyum Metalinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Fiziksel özellikler		Kimyasal özellikler	
Yoğunluğu	12.023 g/mL	Elektronik konfigürasyonu	[Kr].4d ¹⁰
Erime noktası	1554.9 °C	Kabuk yapısı	2.8.18.18.0
Kaynama noktası	2963 °C	Elektron ilgisi	53.7 kJ/mol
Molar hacmi	8.56 mL/mol	Elektronegatiflik	2.20 (Pauling birimi)
Mineral sertliği	4.75	Atomik yarıçapı	140 pm
Isı iletkenliği (300 K)	0.72 W/cm.K	I. İyonlaşma enerjisi	804.4 kJ/mol
Özgül ısı	0.244 J/g.K	II. İyonlaşma enerjisi	1870 kJ/mol
Buharlaşma entalpisi	380 kJ/mol	III. İyonlaşma enerjisi	3177 kJ/mol
Atomlaşma entalpisi	377 kJ/mol	Oksidasyon sayısı	-1, +1, +2, +4

2.3.2. Kullanım Alanları

Platin grubu metallere olan paladyum spesifik fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle endüstrilerde geniş kullanım alanına sahiptir. Paladyum metali, kuyumculuk, elektronik, elektrokaplama, tıp, konvertör ve kimyasal reaksiyonlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Paladyum metaline olan talebin artması ve kaynakların sınırlı olması nedeniyle, metal içerikli endüstriyel atıklardan paladyumun geri kazanım çalışmaları, çeşitli devletler tarafından teşvik edilmiştir [17,18].

Paladyum metalinin en yaygın kullanım alanlarından biri, otomobillerin katalitik konvertörleridir. Katalitik konvertörün görevi ise tam olarak yanmamış hidrokarbonlar için ikinci bir yanma ve oluşan kirletici gazlar için indirgenme ortamı sağlamaktır. Bu yanma ve indirgenme işlemlerinde ise çeşitli katalizörler (platin, paladyum yada rodyum metali) kullanılmaktadır [19,20].

Paladyum metalinin oksitlenmeye karşı çok dirençli olduğu bilinmektedir. Bu özelliğinden dolayı elektrik-elektronik ve çeşitli kaplama işlemlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Paladyum metali çok tabakalı seramik kondensatör üretiminde de kullanılmaktadır. Seramik plakalar arasına sıkıştırılmış iletken elektrot maddelerin (genellikle paladyum veya paladyum-gümüş) tabakalarından meydana gelen kondensatörler, elektrik akımının kontrollü olmasına yardımcı olmaktadır [21].

Paladyum-gümüş ve paladyum-altın-gümüş alaşımları 20. yüzyılın ilk çeyreğinden bu yana dişçilik endüstrisinde kullanılmaktadır. Paladyum metalinin oldukça yüksek olan erime noktasını düşürmek, aranan nitelikleri geliştirmek ve

metal-seramik kompozitler için uygun oksitlerin oluşmasını sağlamak amacıyla paladyum metali genellikle değişen oranlarda altın veya gümüşün yanı sıra bakır ve çinko ile karıştırılarak kullanılır [19].

Paladyum metali 1939'dan beri kuyumculukta değerli bir metal olarak kullanılmaktadır. Paladyum metali, beyaz altın üretiminde platine alternatif olarak kullanılmaktadır. Platinden biraz daha beyaz, çok daha fazla parlak ve yaklaşık %12 daha serttir ve altın gibi 100 nm'ye kadar ince yapraklar şeklinde dövülebilir [22].

Paladyum metali ile hidrojen gazı muamele edildiğinde metalik hidrürler oluşur. Paladyum metali varlığında, hidrojen molekülleri metal yüzeyinden ayrılır, metal içine göç eder ve kristal yapıdaki boşlukları doldurur. Böylece paladyum metali kendi hacminin 900 katı kadar hidrojen gazı absorplayabilir. Paladyum metalinin bu üstünlüğü, hidrojen gazının saflaştırılmasında sıklıkla kullanılır [23].

Paladyum çok yönlü bir katalizdir ve hem hidrojenasyon hem de dehidrojenasyon reaksiyonlarını hızlandırmaktadır. Organik kimyada çok sayıda karbon-karbon bağ oluşum reaksiyonlarında paladyum bileşikleri katalizör olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, paladyum metali homojen katalizler için çok amaçlı bir metal olup yüksek seçici kimyasal değişimler için çeşitli ligand kombinasyonları ile birlikte kullanılmaktadır [22].

Nitrik asit üretim tesislerinin en kıymetli kısmı katalizör ağlarıdır. Bu ağlardan kopan metallerin geri kazanılmasını kolaylaştırmak için çeşitli sistemler denenmiştir. Paladyum metali, bu sistemlerde değerli metallerin geri kazanımında önemli rol oynamaktadır [24].

Paladyum metalinin ¹⁰³Pd radyoaktif izotopu, çeşitli kanser tedavilerinde diğer ajanlardan daha fazla başarı sağlandığı tespit edilmiştir. Özellikle, göğüs ve prostat kanser tedavisinde kullanılmaktadır [21].

Paladyum klorür (PdCl₂.2H₂O) fotoğraf renklendirme çözeltilerinde ve silinmez mürekkep üretiminde kullanılmaktadır. Fotoğrafik baskıların üretimi için platin ve paladyum yöntemi 1800'lerin ortalarından beri bilinmektedir. Fotoğrafçılar, platinotype (ışığın platin tuzu üzerindeki etkisiyle çekilen fotoğraf) yöntemi ile platin ya da paladyum tuzları kullanarak siyah ve beyaz kaliteli baskılar yapabilmektedir. Genellikle fotoğrafçılıkta, platin ve paladyum metalleri, gümüş metaline alternatif olarak kullanılmaktadır. Arşiv ve müzeye uygun baskıların üretimi için bugün her iki

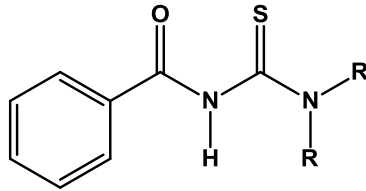
metalde alternatif olarak hala kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra saat yapımında, uçak sektöründe, buji yapımında, ameliyat malzeme üretimi ve flüt üretiminde de kullanıldığı rapor edilmiştir [21, 25, 26].

2.4. *N,N*-DİALKİL-*N'*-BENZOİLTİYÖÜRE (DABT) BİLEŞİKLERİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ

1986 yılında ilk defa sentezlenen, *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöürelere, çoğu zaman katı, renksiz, suda çözünmeyen ve organik çözücülerde iyi çözünen polar bileşiklerdir. Bu bileşiklerin hidroliz ve yükseltgenmeye karşı dayanırlıkları oldukça yüksektir. Benzoiltiyöürelere yapılarındaki azot, oksijen ve kükürt gibi elektron verici üç atoma sahip olmalarından dolayı pek çok metale karşı seçicilik göstermektedirler. Benzoiltiyöüre türevlerinin metal kompleksleri, kararlı, çoğu zaman renkli ve kristalin olarak izole edilebilen, nötral bileşiklerdir.

N,N-dialkil-*N'*-benzoiltiyöürelere diğer kükürt bağlayıcılara oranla daha yüksek bir yükseltgenme kararlılığına sahiptirler. Ayrıca bu bileşiklerin organik çözücülerdeki çözeltileri de, havanın yükseltgeyici etkisine karşı dayanıklıdır. Komplekslerin kararlılıkları, bağlı bulunan alkil-substituent zincirlerinin uzamasına bağlı olarak arttığı tespit edilmiştir [27].

Amin azotuna bağlı substituentlerdeki farklılık, benzoiltiyöüre bileşiklerin doğası, geometrisi ve redoks davranışları üzerine çok küçük bir etkiye sahiptir. Diğer yandan benzoil grubu üzerinde bir substituentin varlığı ligandlardaki elektron dağılımını etkiler ve metal komplekslerinin, özellikle redoks davranışlarında büyük bir değişikliğe neden olur (Şekil 2.1) [28].



Şekil 2.1. *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre.

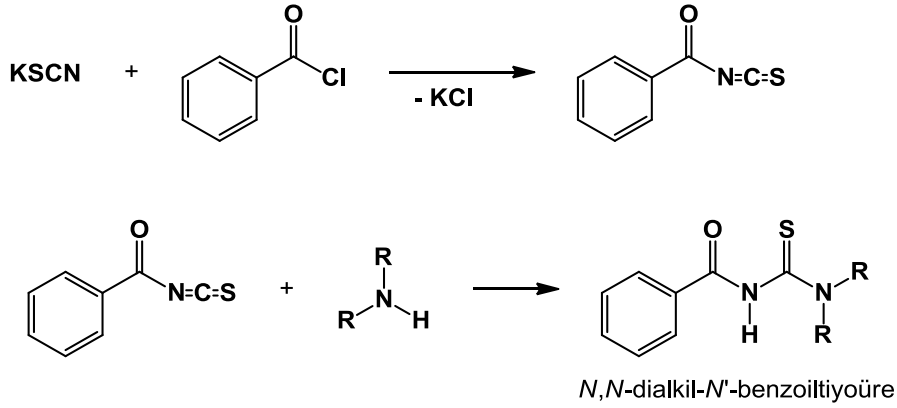
Amin grubuna bağlı substituentler gibi açil substituentleri de, *N,N*-disubstitue-*N'*-açiltiyöirelerin metal iyonları ile kompleks oluşturma kararlılığı ve N-H bağının protonsuzlaşma eğilimi üzerine önemli derecede etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir.

Ligandların asitliği ve komplekslerin kararlılık sabitleri üzerine substituentlerin çok güçlü bir etkisi vardır. Ligand molekülündeki elektron yoğunluğunu arttıran alifatik açil substituentler, ligandların p*K*_a değerini ve komplekslerin kararlılıklarını arttırmaları. Aromatik substituentler ise p*K*_a değerini azaltırken kompleksin kararlılık sabitini yükseltirler. Özellikle 2-konumunda elektron yoğunluğu daha yüksek olan naftiltiyöirelerin bulunması kompleks oluşum sabitini arttırdığı tespit edilmiştir [28].

Liganddaki elektron yoğunluğunu azaltan substituentler, kararlılık sabitini azaltırken, kompleks oluşumunu daha yüksek pH değerlerine kaydırır. Daha düşük elektron yoğunluğu zayıf asidik N-H grubunun protonsuzlaşmasını güçleştirirken, kompleks oluşumu daha bazik çözeltilerde gerçekteşir. Ligand molekülündeki düşük elektron yoğunluğu, aynı zamanda elektron verici oksijen, azot ve kükürt atomlarının yük yoğunluğunu azaltır ve bundan dolayı da metal-ligand bağı zayıflar. Bu yüzden, kararlılık sabiti değeri çok düşükse kompleks oluşmaz.

2.5. *N,N*-DİALKİL-*N'*-BENZOİLTİYÖİRE (DABT) BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ

N,N-Dialkil-*N'*-benzoiltiyöire türevleri, Douglass ve Dains metodu ile %80-90 verimle sentezlenmektedir. Bu metoda “*Tek Damla Tekniği*” denilmektedir. Bu metoda göre; susuz asetondaki potasyumtiyosiyanat çözeltilisine benzoilklorür eklenmesiyle oluşan benzoilizotiyosiyanat üzerine ikincil aminin damlatılarak ilave edilmesi sonucunda *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöire türevleri sentezlenmektedir (Şekil 2.2). Farklı amin ve alkil klorürlerin kullanılmasıyla çeşitli alkiltiyöire türevleri sentezlenebilmektedir [29].



Şekil 2.2. Douglass ve Dains metodu ile *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre sentezi (R = Alkil).

2.6. *N,N*-DİALKİL-*N'*-ARİL(AÇİL) TİYOÜRE BİLEŞİKLERİNİN KULLANIM ALANLARI

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 kullanılmaktadır [30,31].
- Çeşitli matrikslerde bulunan çok az miktardaki geçiş metalleri bu ligandlar vasıtasıyla çöktürülmesi ve zenginleştirilmesi çalışmalarında kullanılmaktadır [30-32].
- İyon seçici elektrotların üretiminde kullanılmaktadır [33].
- Tıpta patolojik mantar ve mayalara karşı antifungal etkisi nedeniyle tedavi edici olarak kullanılmaktadır [34-36].
- 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 [37].
- *N,N*-Dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre ligandının platin kompleksi çeşitli hastalıklar için kemoterapötik ajanlar olarak kullanılmaktadır [38]. Kemoterapötik ajanlar olarak inorganik komplekslerden *cis*-platin ve karboplatin en iyi örnektir. Özellikle *N,N*-

dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre platin komplekslerinin kemoterapötik çalışmalarda kullanılabildiği gösterilmiştir [38].

- Tiyöürelere ve benzoiltiyöürelere heterosikliklerin sentezinde kullanılan önemli bileşiklerdir [39].

2.7. KAYNAKLARIN KRONOLOJİK SIRALAMASI

König ve ark.; *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre 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'*-benzoil tiyöüre ligandlarının verimliliklerini değişen pH değerlerine göre incelemişlerdir. *N,N*-di-*n*-bütil-*N'*-benzoiltiyöüre ve *N,N*-di-*n*-hekzil-*N'*-benzoiltiyöürelere sıvı-sıvı ekstraksiyonu için en uygun reaktif olduğunu belirlemişlerdir [30].

Schuster ve ark.; *N,N*-dimetil-*N'*-benzoilselenöüre, *N,N*-dietil-*N'*-benzoilselenöüre ve *N,N*-di-*n*-butil-*N'*-benzoilselenöüre ligandları ile bunların metal komplekslerini sentezlemişler; bunların genellikle altılı şelat halkası oluşturduğunu ve *N,N*-dietil-*N'*-benzoilselenöüre ve *N,N*-di-*n*-butil-*N'*-benzoilselenöüre ligandlarının, metallerin ince tabaka kromatografisi ile ayırıştırılmasında en uygun ligand olduklarını rapor etmişlerdir [40].

Karıpcin ve ark.; *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 [41].

Özpozan ve ark.; *N,N*-dihekzil-*N'*-benzoiltiyöürenin Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} ve Ru^{2+} komplekslerini sentezlemişler; bunların termal davranışlarını araştırmışlar ve tepkime mertebesi (*n*), aktivasyon enerjisini (E_a^*) ve entropisini (ΔS^*) gibi kinetik parametrelerini hesaplamışlardır. X-ışınları toz difraktometresi ile komplekslerin bozunarak en sonda NiS, PdS, PtS, Ru bileşiklerine dönüştüğünü belirlemişlerdir.

Oktahedral yapıda olan Ru^{3+} kompleksinin birinci bozunma aşamasının aktivasyon enerjisinin diğer kompleksler için bulunan aktivasyon enerjilerinden daha yüksek olduğu bulmuşlardır [42].

Zang ve ark.; tarafından yapılmış olan bir çalışmada amidotiyöire-silika jel ve 0,1-6,0 M HNO_3 veya HCl kullanılarak gümüş, altın ve paladyum metallerinin birbirinden ayrılması alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile incelenmiş ve uygun asidik ortam ve akış hızında bu metallerin birbirinden ayrılabilceği gözlenmiştir [43].

Arslan ve ark.; *N*-difenil-*N'*-(4-fenilbenzoil)tiyöire, *N,N*-difenil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyöire ve *N,N*-di-*n*-propil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyöire ligandları ve bunların metal komplekslerini sentezlemişler ve IR, 1H NMR, kütle spektroskopisi, elementel analiz ve X-ışınları tek kristal kırınım metotlarıyla yapılarını aydınlatmışlardır. Nötral komplekslerin *cis*-[ML_2] tipinde ve bozulmuş tetrahedral geometride olduğunu bildirmişlerdir [44].

Arslan ve ark.; *N'*-(4-klorobenzoil)-*N,N*-difeniltiyöire ligandını sentezlemişler ve X-ışınları metoduyla yapı aydınlatmışlardır. Yapının uzay grubu $P1$, $Z=2$ ve hücre sabitleri; $a = 6.811(2)$ Å, $b = 9.950(1)$ Å ve $c = 13.442(2)$ Å olarak rapor etmişlerdir [45].

Orlando ve ark.; tarafından yapılmış bir çalışmada üre, melamin, tiyöire, dimetilamin, polietilamin, etilendiamin, dietilentriamin, iminodiasetikasit ve glisin mikro dalga kullanılarak melas içinde farklı sürelerde reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünler farklı N ve S donör atomlarını içeren nötral şelat oluşturucu reçineler olup, bunlarla civa adsorpsiyonu incelenmiştir. Civa adsorplama kapasiteleri tiyöire kullanıldığında 2.2 meq/g, üre kullanıldığında 1.5 meq/g ve melamin kullanıldığında 0.9 meq/g olarak bulunmuştur [46].

Gunasekaran ve ark.; *N*-[di(alkil/aryl)karbamotiyöil]benzamid türevi, trifenilfosfin ve trifenilarsin bileşiklerinin rutenyum komplekslerinin sentezini, karakterizasyonunu ve katalitik uygulamalarını incelemişlerdir. Sentezlenen bu komplekslerin, oksidant olarak *N*-metilmorfolin-*N*-oksit varlığında alkollerin oksidasyonu için etkili bir katalizör olduklarını belirlemişler ve tüm komplekslerin iyi katalizör olmasına rağmen $AsPh_3$ ve klor substitue grubu içerenlerin diğerlerine göre daha yüksek aktivite gösterdiğini belirlemişlerdir [47].

Kang ve ark.; antiviral aktivite göstermesi muhtemel olan bir seri tiyöüre türevi bileşik üzerine çalışmışlardır. Yaptıkları bu çalışmada, zincir uzunluğu ve alkil bağlarının genişliği ile pozisyonunun etkilerini göstermişlerdir. Sentezledikleri bu bileşiklerden, merkezinde fenil halkasının *meta* pozisyonundaki altı karbonlu alkil bağı ile yaptığı türevin, anti-Hepatit C virüsüne karşı en iyi potansiyeli gösterdiğini tespit etmişlerdir [48].

Karakuş ve ark.; Alkil/aril izotiyosyanatlarla 4-amino-2-fenoksimetansülfonamid reaksiyonundan bir seri 1-[4-(metansülfonamid)-3-fenoksifenil]-3-alkil/aril tiyöüre türevi bileşik sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bu bileşiklerin antikanser ve antiviral etkilerini incelemişler ve araştırmalar sonucunda etil tiyöüre türevinin HIV virüsüne karşı %100 maksimum bloke koyduğunu gözlemlemişlerdir [49].

Azam ve ark.; 3-fenil/etil-2-tiyokso-2,3-dihidrotiyazolo[4,5-*d*]pirimidin-7-il üre ve tiyöüre türevleri üzerinde yaptıkları çalışmada, sentezledikleri maddelerin antiparkinson aktivitesini fareler ve haloperidol'un neden olduğu katalepsi üzerinde değerlendirmişlerdir. Araştırmalar sonucunda etil ve 2-metoksi türevi tiyöüenin bu hastalıkta kullanılan levodopa adlı ilaçtan daha aktif olduğu tespit edilmiştir [50].

Selvakumaran ve ark.; *N,N*-dietyl-*N'*-benzoiltiyöüre, *N,N*-diisobutil-*N'*-benzoil tiyöüre ve *N,N*-dibenzil-*N'*-benzoiltiyöüre ligantların, genel formülü *cis*-[Pd(L-O,S)₂] olan komplekslerini sentezlemişlerdir. Ayrıca bu çalışmada, yazarlar *N,N*-difenil-*N'*-benzoiltiyöüre, *N,N*-di-*n*-butil-*N'*-benzoiltiyöüre ve *N,N*-diisopropil-*N'*-benzoil tiyöüre ligantlarının ise genel formülü *trans*-[PdCl₂(HL-S)₂] olan komplekslerini de sentezlemişlerdir. Sentezlenen bileşikler, analitik ve spektroskopik yöntemler kullanılarak karakterize etmişler ve *cis*-[Pd(L¹-O,S)₂] kompleksinin göğüs kanserine karşı antikanser etkisinin olduğunu ispatlamışlardır [51].

Amirnejat ve ark.; Benzoiltiyöüre demir kompleksinin silika nanopartiküller üzerine desteklendiğini ve benzopiranopirimidin sentezinde heterokatalizör olarak görev yaptığını tespit etmişlerdir. Ayrıca bu katalizörün kolayca geri kazanılabildiğini ve katalitik aktivitesi kaybolmadan en az beş kez yeniden kullanılabildiğini belirlemişlerdir [52].

Selvakumaran ve ark.; 3,3-dialkil/aril-1-benzoiltiyöüre türevlerinin altı adet karedüzlem nikel komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu ligantların ve metal

komplekslerinin göğüs kanser hücrelerine karşı sitotoksitesini ölçmüşlerdir. Ligantların nikel komplekslerini oluşturduktan sonra sitotoksitesinin arttığını ve cilt hücrelerine zarar vermediğini belirlemişlerdir [53].



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN CİHAZLAR

Elementel analiz: Ligand ve komplekslerin karbon (C), hidrojen (H) ve azot (N) içerikleri yüzde cinsinden LECO marka CHNS-932 model elementel analiz cihazıyla belirlendi.

FT-İnfrared Spektroskopisi (FT-IR): Sentezlenen bileşiklerin yapılarındaki fonksiyonel grupları belirlemek amacıyla Perkin Elmer Marka FT-IR/FIR/NIR Spectrometer Frontier, Spectrum 100 ATR model spektrometre cihazı kullanılarak bileşiklerin FT-IR spektrumları alındı.

Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR): Sentezlenen bileşiklerin yapılarındaki proton ve karbon atomlarının yerini belirlemek ve yapılarını aydınlatmak için Bruker Ultrashield Plus Biospin Marka Avance III 400 MHz Nanobay FT-NMR model spektroskopi cihazı kullanılarak bileşiklerin NMR spektrumları alındı.

X-ışınları Tek Kristal Kırınım Analizleri (XRD): Bileşiklerin tek kristal yapıları Bruker Marka AXS SMART APEX2 CCD model XRD cihazı ile aydınlatıldı.

3.2. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

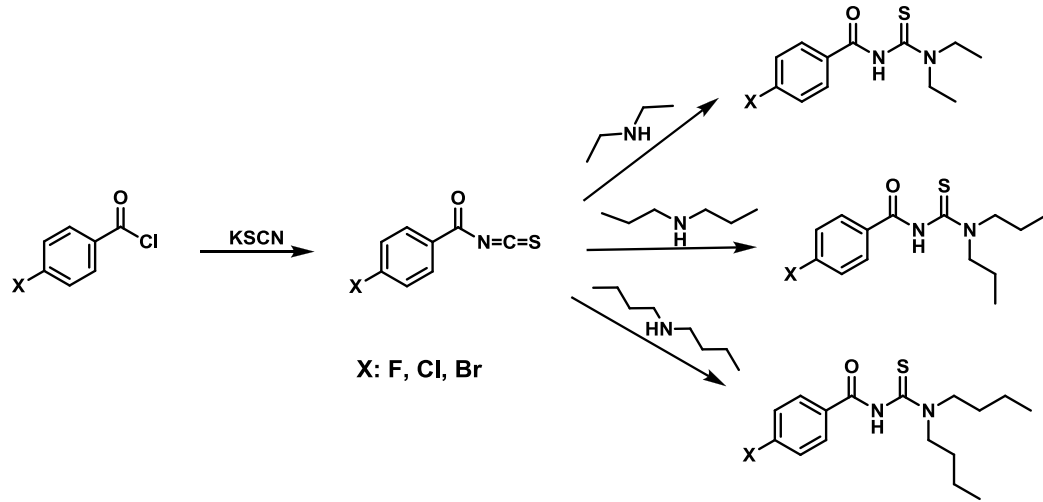
- 4-Bromobenzoil klorür (Merck): Ligant sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldı.
- 4-Florobenzoil klorür (Merck): Ligant sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldı.
- 4-Klorobenzoil klorür (Merck): Ligant sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldı.
- Dietilamin (Merck): Ligant sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldı.
- Di-*n*-bütilamin (Merck): Ligant sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldı.
- Di-*n*-propilamin (Merck): Ligant sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldı.

- Asetonitril (Merck): Kompleks sentezinde çözücü olarak kullanılmıştır.
- Hidroklorik asit (Merck): Ligant sentezinde ve pH ayarlaması için kullanıldı.
- Potasyum tiyosiyanat (Merck): Ligant sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldı.
- Paladyum klorür ($PdCl_2$) (Merck): Kompleks sentezinde kullanıldı.
- Diklorometan (Merck): Sentezlenen maddelerin sentez ve kristallendirilmesinde çözücü olarak kullanıldı.
- Etanol (Teknik): Sentezlenen bileşiklerin sentez ve kristallendirilmesinde kullanıldı.
- Aseton (Merck): Ligand sentezinde çözücü olarak kullanılmıştır.

3.3. SENTEZ

3.3.1. Benzoiltiyöire Türevi Bileşiklerin Sentezi

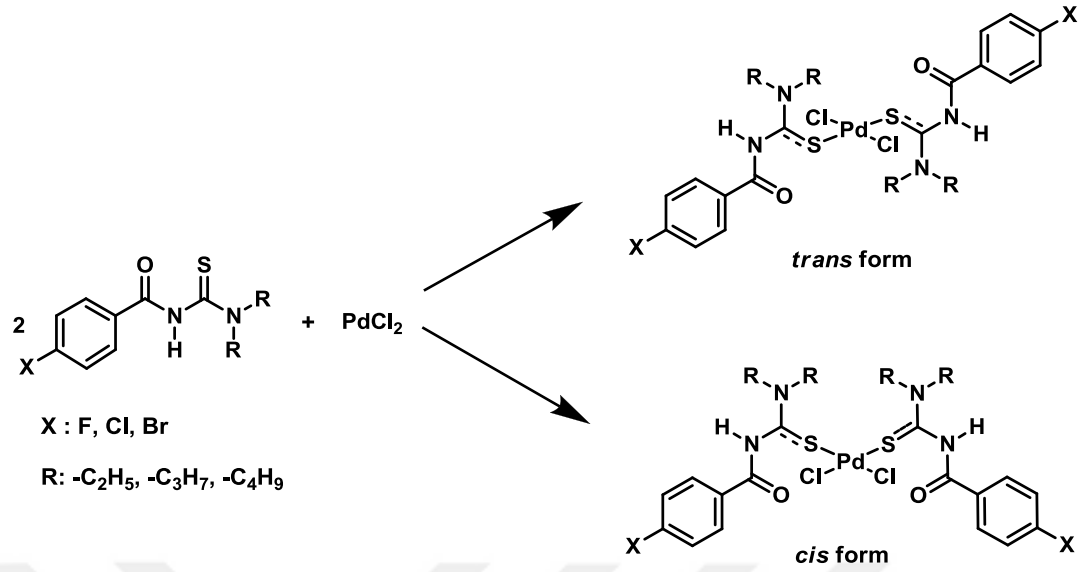
Potasyum tiyosiyanatın (0.005 mol) asetondaki çözeltisi üzerine sentezlenecek maddenin uygun eklentili-benzoil klorürün (benzoil klorür, *p*-klorobenzoil klorür, *p*-bromobenzoil klorür ve *p*-florobenzoil klorür) 0.005 mol kadarının asetondaki çözeltisi eklenerek geri soğutucu altında 50 °C’de yarım saat magnetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Elde edilen karışım oda sıcaklığına kadar soğutularak sentezlenecek maddeye uygun ikincil aminin (dietilamin, di-*n*-propilamin ve di-*n*-bütilamin) asetondaki çözeltisi (0.005 mol) 15 dakika boyunca damla damla eklendi ve iki saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen karışım, 300 mL soğuk 0.10 M HCl çözeltisine eklenerek karıştırıldı. Karıştırma sonucunda elde edilen katı madde süzülerek ayrıldı. Sentezi gerçekleştirilen ligantlar etanol:diklormetan (1:1, v:v) karışımından kristallendirildi. Yapıları FT-IR, ¹H NMR spektroskopisi yöntemleriyle tanımlandı [54]. Sentezlenen ligandlara ait toplu sentez şeması Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Benzoiltiyöire türevi bileşiklerinin sentez şeması.

3.3.2. Benzoiltiyöire Türevi Bileşiklerin Paladyum Komplekslerinin Sentezi

PdCl_2 (0.6 mmol) 30 mL asetonitrilde bir gece boyunca karıştırılarak çözüldü ve 20 mL asetonitrilde çözünen liganta (1.2 mmol) (*N,N*-dietil-*N'*-4-florobenzoiltiyöire (HL^1), *N,N*-di-*n*-propil-*N'*-4-florobenzoiltiyöire (HL^2), *N,N*-di-*n*-bütil-*N'*-4-floro benzoil tiyöire (HL^3), *N,N*-dietil-*N'*-4-klorobenzoiltiyöire (HL^4), *N,N*-di-*n*-propil-*N'*-4-klorobenzoiltiyöire (HL^5), *N,N*-di-*n*-bütil-*N'*-4-klorobenzoiltiyöire (HL^6), *N,N*-dietil-*N'*-4-bromobenzoiltiyöire (HL^7), *N,N*-di-*n*-propil-*N'*-4-bromobenzoiltiyöire (HL^8) ve *N,N*-di-*n*-bütil-*N'*-4-bromobenzoiltiyöire (HL^9)) oda sıcaklığında damla damla eklendi. Karışım bir gece boyunca karıştırıldı. Elde edilen çökelek süzüldü, dietileterle yıkandı ve vakumda kurutuldu [51]. Sentezlenen komplekslerin sentez şeması Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Benzoiltiyöüre türevi bileşiklerin Pd²⁺ komplekslerinin genel sentez tepkimesi.

3.4. BİYOLOJİK AKTİVİTE (MİKRODİLÜSYON TESTİ)

24 saatlik bakteri ve maya kültüründeki kolonilerden 0.5 McFarland bulanıklığına eşit olacak şekilde bakteri ve maya süspansiyonu hazırlanmıştır. Steril U tabanlı plaklara bakteriler için %2 oranında NaCl içeren katyon ekli 100 µL Mueller-Hinton sıvı besiyeri, mayalar için tryptik soy broth konulmuştur. İlk kuyucuğa 1000 µg/mL'lik hazırlanan stok solusyondan 100 µL konulup, seri sulandırılmaları (500, 250, 125, ..., 1.25 µg/mL) yapılmıştır. Daha sonra seri sulandırım yapılan stok solusyon içeren kuyucuklara 10 µL bakteri, maya süspansiyonu eklenip bakteriler için 35 °C 24 saat, mayalar için 48 saat inkübe edilmiştir. Kökenlerin MİK değerleri göz ve spektrofotometrik olarak 24. ve 48. saatlerde belirlenmiştir. 450 nm dalga boyunda yapılan spektrofotometrik değerlendirmede üreme kontrolüne göre optik dansite (OD) değerinde %50 azalma sağlayan konsantrasyon MİK değeri olarak tanımlandı. Tüm testlerde *Staphylococcus aureus* ATCC 25925, *Streptococcus pneumoniae* ATCC 12228, *Escherichia coli* ATCC 25293, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Bacillus subtilis* 6633, *Candida albicans* ATCC 10231, *Candida glabrata* ATCC 4322 suşu kullanılmıştır.

4. BULGULAR

4.1. SENTEZ ÇALIŞMALARINA AİT BULGULAR

Bu çalışmada, dokuz adet benzoiltiyöire türevi ligand, Douglass ve Dains'in geliştirdiği “*Tek Damla Sentez Yöntemine*” göre sentezlendi [39] ve etanol:diklormetan (1:2, v:v) karışımında yeniden kristallendirilerek saflaştırıldı.

Sentezlenen ligandların palladyum kompleks bileşikleri de literatürde belirtilen yönteme göre yüksek bir verimle (%80-85) elde edildi. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları; spektroskopik (FT-IR ve ¹H NMR ve ¹³C NMR) yöntemler ile aydınlatıldı ve her bir bileşik için analiz sonucunda elde edilen bulgular, aşağıda ayrıntılı olarak verildi. Analizler sonucunda elde edilen bütün veriler, önerilen yapıları desteklemektedir.

***N,N*-Dietil-*N'*-4-florobenzoiltiyöire (HL¹):**

Renk: Renksiz.

Verim: 88%.

Elementel analiz (%): Hesaplanan C₁₂H₁₅FN₂OS: C, 56.67; H, 5.94; N, 11.01. Bulunan: C, 56.59; H, 5.91; N, 10.91.

FT-IR (ATR, ν, cm⁻¹): 3293 (NH), 2998, 2977, 2933 (CH), 1647 (C=O), 1275 (C=S), 761 (C-F).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8.41 (s, 1H, NH), 7.88 (d, 2H, Ar-H), 7.16 (d, 2H, Ar-H), 4.04 (s, 2H, N-CH₂), 3.70 (s, 2H, N-CH₂), 1.38 (t, 3H, CH₃), 1.32 (t, 3H, CH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 179.38 (C, C=S), 162.99 (C, C=O), 130.61 (C, C-Ar), 130.52 (C, C-Ar), 116.00 (2C, C-Ar), 115.78 (2C, C-Ar), 47.93 (C-N), 47.62 (C-N), 13.27 (CH₃), 11.46 (CH₃).

***N,N*-Di-*n*-propil-*N'*-4-florobenzoiltiyöire (HL²):**

Renk: Renksiz.

Verim: 67%.

Elementel analiz (%): Hesaplanan C₁₄H₁₉FN₂OS: C, 59.55; H, 6.78; N, 9.92.
Bulunan: C, 59.51; H, 6.67; N, 9.91.

FT-IR (ATR, ν , cm⁻¹): 3271 (NH), 2968, 2934, 2877 (CH), 1643 (C=O), 1275 (C=S), 753 (C-F).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ , ppm): 8.42 (s, 1H, -NH), 7.86 (d, 2H, Ar-H), 7.15 (d, 2H, Ar-H), 3.92 (t, 2H, N-CH₂), 3.51 (t, 2H, N-CH₂), 1.83 (m, 2H, -CH₂-), 1.71 (m, 2H, -CH₂-), 1.02 (t, 3H, CH₃), 0.88 (t, 3H, CH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ , ppm): 180.10 (C, C=S), 162.83 (C, C=O), 130.61 (C, C-Ar), 130.52 (C, C-Ar), 115.96 (2C, C-Ar), 115.74 (2C, C-Ar), 54.99 (C-N), 54.89 (C-N), 21.46 (CH₂), 19.73 (CH₂), 11.31 (CH₃), 11.27 (CH₃).

***N,N*-Di-*n*-bütil-*N'*-4-florobenzoiltiyöire (HL³):**

Renk: Renksiz.

Verim: 89%.

Elementel analiz (%): Hesaplanan C₁₆H₂₃FN₂OS: C, 61.90; H, 7.47; N, 9.02.
Bulunan: C, 61.82; H, 7.41; N, 9.00.

FT-IR (ATR, ν , cm⁻¹): 3166v(NH), 2958, 2934, 2871 (CH), 1685 (C=O), 1296 (C=S), 743 (C-F).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ , ppm): 8.14 (s, 1H, -NH), 7.85 (d, 2H, Ar-H), 7.16 (d, 2H, Ar-H), 3.97 (s, 2H, N-CH₂), 3.52 (s, 2H, N-CH₂), 1.80 (m, 2H, CH₂), 1.67 (m, 2H, CH₂), 1.46 (m, 2H, CH₂), 1.30 (m, 2H, CH₂), 1.00 (t, 3H, CH₃), 0.92 (t, 3H, CH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ , ppm): 179.75 (C, C=S), 162.74 (C, C=O), 130.51 (C, C-Ar), 130.42 (C, C-Ar), 116.06 (2C, C-Ar), 115.84 (2C, C-Ar), 53.25 (C-N), 52.97 (C-N), 30.13 (CH₂), 28.43 (CH₂), 20.05 (2CH₂), 13.86 (CH₃), 13.70 (CH₃).

***N,N*-Dietil-*N'*-4-klorobenzoiltiyöire (HL⁴):**

Renk: Renksiz

Elementel analiz (%): Hesaplanan $C_{12}H_{15}ClN_2OS$: C, 53.23; H, 5.58; N, 10.35; Bulunan: C, 53.19; H, 5.50; N, 10.25.

FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}): 3274 (N-H), 2979, 2970, 2933 (C-H), 1642 (C=O), 1227 (C=S), 752 (C-Cl).

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 8.51 (s, 1H, NH), 7.76 (s, 2H, Ar-H), 7.44 (d, 2H, Ar-H), 4.02 (s, 2H, N- CH_2), 3.58 (s, 2H, N- CH_2), 1.33 (d, 6H, - CH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 179.13 (C, C=S), 163.00 (C, C=O), 139.27 (C, C-Ar), 130.96 (C, C-Ar), 129.385 (2C, C-Ar), 129.09 (2C, C-Ar), 47.98 (C-N), 47.68 (C-N), 13.29 (CH_3), 11.47 (CH_3)

***N,N*-Di-*n*-propil-*N'*-4-klorobenzoiltiyöire (HL⁵):**

Renk: Renksiz

Elementel analiz (%): Hesaplanan $C_{14}H_{19}ClN_2OS$: C, 56.27; H, 6.41; Cl, 11.86; N, 9.37; Bulunan: C, 56.27; H, 6.41; Cl, 11.86; N, 9.37.

FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}): 3270 (N-H), 2967, 2931, 2876 (C-H), 1640 (C=O), 1212 (C=S), 753 (C-Cl).

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 8.85 (s, 1H, -NH), 7.78 (d, 2H, Ar-H), 7.41 (d, 2H, Ar-H), 3.91 (s, 2H, N- CH_2), 3.47 (s, 2H, N- CH_2), 1.83 (bs, 2H, - CH_2 -), 1.69 (bs, 2H, - CH_2), 1.01 (bs, 3H, - CH_3), 0.88 (bs, 3H, - CH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 179.97 (C, C=S), 162.91 (C, C=O), 139.10 (C, C-Ar), 130.91 (C, C-Ar), 129.488 (2C, C-Ar), 128.96 (2C, C-Ar), 54.98 (C-N), 54.89 (C-N), 21.47 (CH_2), 19.72 (CH_2), 11.34 (CH_3), 11.28 (CH_3).

***N,N*-Di-*n*-bütil-*N'*-4-klorobenzoiltiyöire (HL⁶):**

Renk: Renksiz

Elementel analiz (%): Hesaplanan $C_{16}H_{23}ClN_2OS$: C, 58.79; H, 7.09; N, 8.57; Bulunan: C, 58.71; H, 6.89; N, 8.49.

FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}): 3154 (N-H), 2958, 2932, 2870 (C-H), 1681 (C=O), 1240 (C=S), 749(C-Cl).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8.57 (s, 1H, -NH), 7.77 (bs, 2H, Ar-H), 7.43 (bs, 2H, Ar-H), 3.96 (s, 2H, N- CH_2), 3.51 (s, 2H, N- CH_2), 1.78 (bs, 2H, CH_2), 1.65 (bs, 2H, CH_2), 1.44 (bs, 2H, CH_2), 1.28 (bs, 2H, CH_2), 0.98 (bs, 3H, - CH_3), 0.90 (bs, 3H, - CH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 179.62 (C, C=S), 162.81 (C, C=O), 139.24 (C, C-Ar), 130.97 (C, C-Ar), 129.36 (2C, C-Ar), 129.09 (2C, C-Ar), 53.27 (C-N), 52.98 (C-N), 30.13 (CH_2), 28.41 (CH_2), 20.05 (2 CH_2), 13.87 (CH_2), 13.71 (CH_3).

***N,N*-Diethyl-*N'*-4-bromobenzoiltiyöüre (HL⁷):**

Renk: Renksiz

Verim: 89 %

Elementel analiz (%): Hesaplanan $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{BrN}_2\text{OS}$: C, 45.72; H, 4.80; N, 8.89.
Bulunan: C, 45.68; H, 4.91; N, 8.69.

FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}): 3275 (NH), 2975, 2931, 2868 (CH), 1641 (C=O), 1285 (C=S), 752 (C-Br).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8.51 (s, 1H, NH), 7.62 (d, 2H, Ar-H), 7.60 (d, 2H, Ar-H), 4.02 (s, 2H, N- CH_2), 3.59 (s, 2H, N- CH_2), 1.36 (s, 3H, CH_3), 1.30 (s, 3H, CH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 179.24 (C, C=S), 163.22 (C, C=O), 131.99 (2C, C-Ar), 131.36 (C, C-Ar), 129.59 (2C, C-Ar), 127.78 (C, C-Ar), 47.95 (C-N), 47.63 (C-N), 13.31 (CH_3), 11.47 (CH_3).

***N,N*-Di-*n*-propil-*N'*-4-bromobenzoiltiyöüre (HL⁸):**

Renk: Renksiz

Verim: 88 %

Elementel analiz (%): Hesaplanan $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{BrN}_2\text{OS}$: C, 48.98; H, 5.58; N, 8.16.
Bulunan: C, 48.74; H, 5.44; N, 8.36.

FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}): 3207 (NH), 2962, 2947, 2871 (CH), 1685 (C=O), 1261 (C=S), 750 (C-Br).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8.38 (bs, 1H, -NH), 7.64 (d, 2H, Ar-H), 7.62 (d, 2H, Ar-H), 3.95 (bs, 2H, N- CH_2), 3.50 (s, 2H, N- CH_2), 1.84 (m, 2H, - CH_2 -), 1.67 (m, 2H, - CH_2 -), 1.04 (bs, 3H, CH_3), 0.91 (bs, 3H, CH_3).

^{13}C NMR(100 MHz, CDCl_3 , δ , ppm):179.88 (C, C=S), 162.97 (C, C=O), 132.02 (2C, C-Ar), 131.40 (C, C-Ar), 129.55 (2C, C-Ar), 127.78 (C, C-Ar), 55.02 (C-N), 54.95 (C- N), 21.48 (CH_2), 19.75 (CH_2), 11.35 (CH_3), 11.31 (CH_3).

***N,N*-Di-*n*-bütil-*N'*-4-bromobenzoiltiyöire (HL⁹) :**

Renk: Renksiz

Verim: 89 %

Elementel analiz (%): Hesaplanan $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{BrN}_2\text{OS}$: C, 51.75; H, 6.24; N, 7.54.
Bulunan: C,51.71; H, 6.21; N, 7.51.

FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}): 3234 (NH), 2956, 2927, 2871 (CH), 1642 (C=O), 1268 (C=S), 748 (C-Br).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8.37 (s, 1H, -NH), 7.71 (d, 2H, Ar-H), 7.64 (d, 2H, Ar-H), 3.98 (t, 2H, N- CH_2), 3.52 (t, 2H, N- CH_2), 1.81 (m, 2H, CH_2), 1.67 (m, 2H, CH_2), 1.45 (m, 2H, CH_2), 1.31(m, 2H, CH_2), 1.00 (t, 3H, CH_3), 0.92 (t, 3H, CH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ , ppm):179.57 (C, C=S), 162.93 (C, C=O), 132.08 (2C, C-Ar), 131.44(C, C-Ar), 129.47 (2C, C-Ar), 127.82 (C, C-Ar), 53.78 (C-N), 52.99 (C- N), 30.14 (CH_2), 28.42 (CH_2), 20.05 (2 CH_2), 13.88 (CH_3), 13.71(CH_3).

Dikloro bis[4-floro-*N*-(diethylkarbamotiyonil)benzamido- κ S]palladyum(II) (PdL¹)

Renk: Kırmızı

Verim: 75 %

Elementel analiz (%): Hesaplanan $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{F}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{PdS}_2$: C, 42.02; H, 4.41; N, 8.17;
Bulunan: C, 41.6; H, 4.4; N, 8.3.

FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}): 3171 (NH), 3080, 3047 (Ar-CH), 2984, 2939 (CH), 1693 (C=O), 1219 (C=S), 748 (C-F).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 11.37 (s, 1H, -NH), 10.95 (s, 1H, -NH), 8.10 (dd, 4H, Ar-H), 7.12 (d, 4H, Ar-H), 3.93 (q, 4H, $-\text{CH}_2$), 3.54 (q, 4H, $-\text{CH}_2$), 1.41 (t, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.28 (t, 6H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 177.68 (2C, C=S), 162.25 (2C, C=O), 131.68, 131.58, 116.27, 116.04 (8C, C-Ar), 49.94, 49.53, 48.17, 48.03 (8C, C-N), 12.66, 11.78 (4C, CH_3).

Dikloro bis[4-floro-N-(dipropilkarbamotiyonil)benzamido- κS]palladyum(II) (PdL^2)

Renk: Kırmızı.

Verim: 75 %.

Elementel analiz (%): Hesaplanan $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{F}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{PdS}_2$: C, 45.32; H, 5.16; N, 7.6; Bulunan: C, 45.60; H, 5.20; N, 7.6.

FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}): 3134 (NH), 2965, 2874 (CH), 1692 (C=O), 1212 (C=S), 748 (C-F).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 11.40 (s, 1H, -NH), 10.96 (s, 1H, -NH), 8.10 (d, 4H, Ar-H), 7.13 (t, 4H, Ar-H), 3.86 (t, 4H, $-\text{CH}_2$), 3.43 (t, 4H, $-\text{CH}_2$), 1.87 (m, 4H, CH_2), 1.70 (m, 4H, $-\text{CH}_2$), 1.05 (t, 6H, $-\text{CH}_3$), 0.86 (t, 6H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 178.2 (2C, C=S), 162.1 (2C, C=O), 131.50, 127.21, 116.23, 116.01 (8C, C-Ar), 57.06, 55.18 (8C, C-N), 21.10, 20.08 (8C, CH_2), 11.20 (12C, CH_3).

Dikloro-bis[4-floro-N-(dibutylkarbamotiyonil)benzamido- κS]palladyum(II) (PdL^3)

Renk: Kırmızı.

Verim: 70 %.

Elementel analiz (%): Hesaplanan $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{F}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{PdS}_2$: C, 48.15; H, 5.81; N, 7.0; Bulunan: C, 48.10; H, 5.80; N, 7.0.

FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}): 3186 (NH), 3092 (Ar-CH), 2959, 2934, 2874 (CH), 1693 (C=O), 1244 (C=S), 670 (C-F).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 11.42 (s, 1H, -NH), 10.95 (s, 1H, -NH), 8.17 (q, 3H, Ar-H), 8.03 (t, 1H, Ar-H) 7.14 (t, 4H, Ar-H), 3.88 (t, 4H, - CH_2), 3.47 (t, 4H, - CH_2), 1.83 (m, 4H, - CH_2), 1.64 (m, 4H, - CH_2), 1.46 (m, 4H, - CH_2), 1.24 (m, 4H, - CH_2), 1.01 (t, 6H, - CH_3), 0.87 (t, 6H, - CH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 177.9(2C, C=S), 162.1 (2C, C=O), 131.63, 131.54, 131.32, 131.23, 127.20 (8C, C-Ar), 55.21, 53.43 (8C, C-N), 29.61, 28.56, 19.94 (16C, CH_2), 13.74, 13.54 (12C, CH_3).

**Dikloro-bis[4-kloro-N-(dietilkarbamotiyonil)benzamido- κS]palladyum(II)
(PdL⁴)**

Renk: Turuncu.

Verim: 78%.

Elementel analiz (%): Hesaplanan $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{PdS}_2$: C, 40.10; H, 4.21; N, 7.8; Bulunan: C, 40.50; H, 4.20; N, 7.8.

FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}): 3177 (NH), 2985, 2938, 2905 (CH), 1698 (C=O), 1221 (C=S), 749 (C-Cl).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 11.41 (s, 1H, -NH), 10.98 (s, 1H, -NH), 8.04 (dd, 4H, Ar-H), 7.43 (d, 4H, Ar-H), 3.96 (q, 4H, - CH_2), 3.55 (q, 4H, - CH_2), 1.44 (t, 6H, - CH_3), 1.31 (t, 6H, - CH_3).

^{13}C NMR(100 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 177.55 (2C, C=S), 162.37 (2C, C=O), 140.16 (2C, C-Ar), 139.75 (2C, C-Ar), 129.59 (2C, C-Ar), 127.78 (C, C-Ar), 47.95 (C-N), 47.63 (C-N), 13.31 (CH_3), 11.47 (CH_3).

**Dikloro-bis[4-kloro-N-(dipropilkarbamotiyonil)benzamido- κS]palladyum(II)
(PdL⁵)**

Renk: Turuncu.

Verim: 82%.

Elementel analiz (%): Hesaplanan $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{PdS}_2$: C, 43.40; H, 4.94; N, 7.2; Bulunan: C, 43.60; H, 4.90; N, 7.3.

FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}): 3268 (NH), 2967, 2934, 2876 (CH), 1640 (C=O), 1212 (C=S), 748 (C-Cl).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 11.41 (s, 1H, -NH), 11.04 (s, 1H, -NH), 8.02 (bs, 4H, Ar-H), 7.13 (t, 4H, Ar-H), 3.86 (t, 4H, - CH_2), 3.44 (t, 4H, - CH_2), 1.88 (m, 4H, - CH_2), 1.69 (m, 4H, - CH_2), 1.06 (t, 6H, - CH_3), 0.86 (t, 6H, - CH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 178.23 (2C, C=S), 162.04 (2C, C=O), 161.78 (C, C=O), 140.06, 130.17, 129.42, 129.56 (8C, C-Ar), 56.98, 55.22 (8C, C-N), 21.11, 20.08 (8C, CH_2), 11.21 (12C, CH_3).

Dikloro-bis[4-kloro-N-(dibutylkarbamotiyonil)benzamido- κS]palladyum(II) (PdL⁶)

Renk: Kırmızı.

Verim: 75%.

Elementel analiz (%): Hesaplanan $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{PdS}_2$: C, 46.25; H, 5.58; N, 6.70; Bulunan: C, 46.20; H, 5.60; N, 6.7.

FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}): 3185 (NH), 2957, 2931, 2873 (CH), 1690 (C=O), 1243 (C=S), 751 (C-Cl).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 11.42 (s, 1H, -NH), 10.94 (s, 1H, -NH), 8.04 (d, 3H, Ar-H), 7.93 (d, 1H, Ar-H), 7.43 (t, 2H, Ar-H), 7.40 (t, 2H, Ar-H), 3.86 (t, 4H, - CH_2), 3.44 (t, 4H, - CH_2), 1.81 (m, 4H, - CH_2), 1.62 (m, 4H, - CH_2), 1.44 (m, 4H, - CH_2), 1.21 (m, 4H, - CH_2), 0.99 (t, 6H, - CH_3), 0.85 (t, 6H, - CH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 177.86 (2C, C=S), 162.30, (2C, C=O), 140.154, 130.25, 130.05, 129.322 (8C, C-Ar), 55.21, 53.49 (8C, C-N), 29.60, 28.56, 19.94 (16C, CH_2), 13.75, 13.55 (12C, CH_3).

Dikloro-bis[4-bromo-N-(diethylkarbamotiyonil)benzamido- κS]palladyum(II) (PdL⁷)

Renk: Turuncu.

Verim: 75 %.

Elementel analiz (%): Hesaplanan $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{PdS}_2$: C, 35.69; H, 3.74; N, 6.9; Bulunan: C, 35.70; H, 3.72; N, 6.9.

FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}): 3116 (NH), 3080, 2983, 2939, 2879 (CH), 1698 (C=O), 1222 (C=S), 751 (C-Cl).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 11.42 (s, 1H, -NH), 10.98 (s, 1H, -NH), 7.97 (t, 4H, Ar-H), 7.60 (d, 4H, Ar-H), 3.96 (q, 4H, -CH₂), 3.55 (q, 4H, -CH₂), 1.43 (t, 6H, -CH₃), 1.30 (t, 6H, -CH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 177.55 (2C, C=S), 162.54 (2C, C=O), 132.25, 130.35 (8C, C-Ar), 49.78, 48.19 (4C, C-N), 12.71, 11.78 (12C, CH₃).

Dikloro-bis[4-bromo-N-(dipropilkarbamotiyonil)benzamido-κS]palladyum(II) (PdL⁸)

Renk: Kırmızı.

Verim: 81 %.

Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₈H₃₈Br₂Cl₂N₄O₂PdS₂: C, 38.93; H, 4.43; N, 6.5; Bulunan: C, 39.20; H, 4.40; N, 6.4.

FT-IR (ATR, ν, cm⁻¹): 3175 (NH), 2956, 2965, 2875 (CH), 1696 (C=O), 1212 (C=S), 744 (C-Br).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 11.43 (s, 1H, -NH), 10.97 (s, 1H, -NH), 8.00 (dd, 4H, Ar-H), 7.61 (t, 4H, Ar-H), 7.59 (t, 4H, Ar-H), 3.86 (q, 4H, -CH₂), 3.42 (q, 4H, -CH₂), 1.88 (m, 4H, -CH₂), 1.69 (m, 4H, -CH₂), 1.05 (t, 6H, -CH₃), 0.86 (t, 6H, -CH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 178.45 (2C, C=S), 162.38 (2C, C=O), 132.30, 132.19, 130.33, 130.14, 129.77, 128.91, 128.44 (8C, C-Ar), 57.09, 56.80, 55.26, 55.17 (8C, C-N), 21.08, 20.11, 20.00 (8C, CH₂), 11.22 (12C, CH₃).

Dikloro-bis[4-bromo-N-(dibutylkarbamotiyonil)benzamido-κS]palladyum(II) (PdL⁹)

Renk: Kırmızı.

Verim: 80 %.

Elementel analiz (%): Hesaplanan C₃₂H₄₆Br₂Cl₂N₄O₂PdS₂: C, 41.78; H, 5.04; N, 6.1; Bulunan: C, 41.70; H, 5.0; N, 6.1.

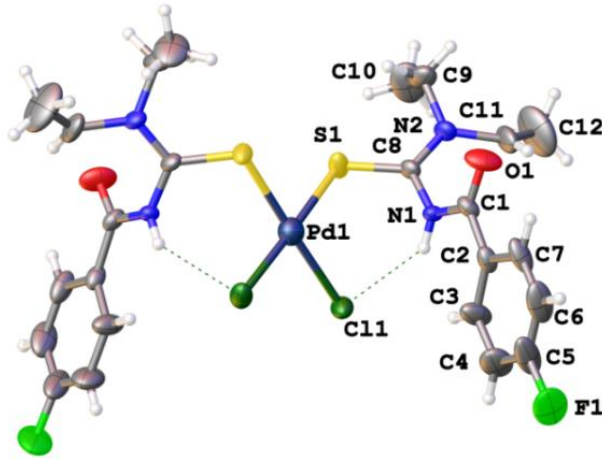
FT-IR (ATR, ν, cm⁻¹): 3195 (NH), 2957, 2933, 2872 (CH), 1690 (C=O), 1243 (C=S), 664 (C-Br).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 11.44 (s, 1H, -NH), 10.96 (s, 1H, -NH), 7.94 (dd, 4H, Ar-H), 7.60 (d, 1H, Ar-H), 3.88 (t, 4H, $-\text{CH}_2$), 3.46 (t, 4H, $-\text{CH}_2$), 1.83 (m, 4H, $-\text{CH}_2$), 1.64 (m, 4H, $-\text{CH}_2$), 1.46 (m, 4H, $-\text{CH}_2$), 1.24 (m, 4H, $-\text{CH}_2$), 1.01 (t, 6H, $-\text{CH}_3$), 0.87 (t, 6H, $-\text{CH}_3$).

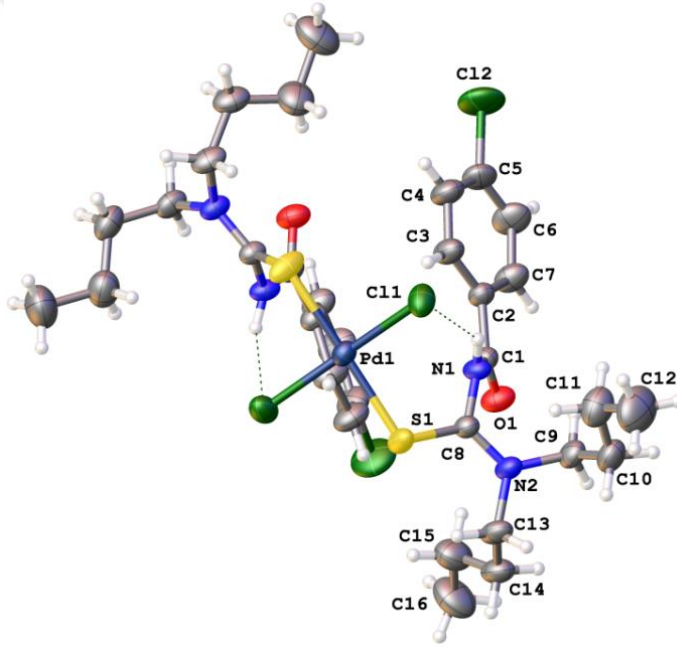
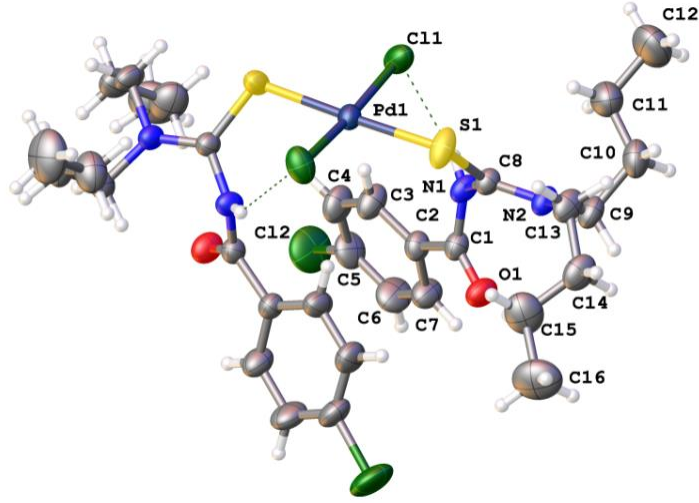
$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 177.82 (2C, C=S), 162.46 (2C, C=O), 130.33, 130.12, 129.80, 128.89 (8C, C-Ar), 55.21, 53.50 (8C, C-N), 29.60, 28.55, 19.94 (16C, CH_2), 13.75, 13.55 (12C, CH_3).

4.2. KRİSTALLOGRAFİK BULGULAR

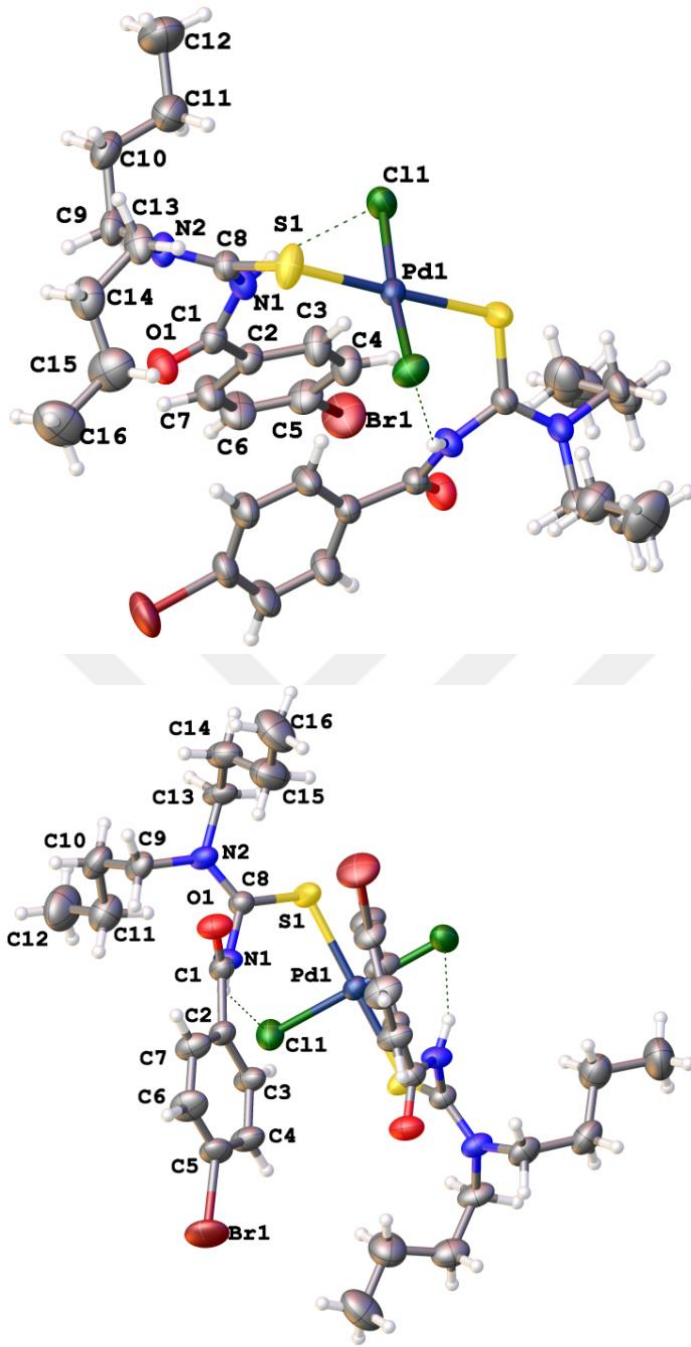
Sentezi yapılan bileşiklerden, uygun kristallere sahip olan; PdL^1 (Dikloro *bis*[4-floro-*N*-(dietilkarbamotiyonil)benzamido- κS]palladyum(II)), PdL^6 (Dikloro-*bis*[4-kloro-*N*-(dibutylkarbamotiyonil)benzamido- κS]palladyum(II)) ve PdL^9 (Dikloro-*bis*[4-bromo-*N*-(dibutylkarbamotiyonil)benzamido- κS]palladyum(II)) kompleksinin X-ışınları tek kristal kırınımı analizi sonucu elde edilen kristal yapıları Şekil 4.1, 4.2, 4.3' de, birim hücre içerisindeki yerleşim düzeni ve hidrojen bağları Şekil 4.4, 4.5, ve 4.6' da verilmiştir. Bu kristallere ait kristallografik veriler Çizelge 4.1'de, seçilmiş bağ uzunluk ve açı verileri ise Çizelge 4.2 ve 4.3'de verilmiştir.



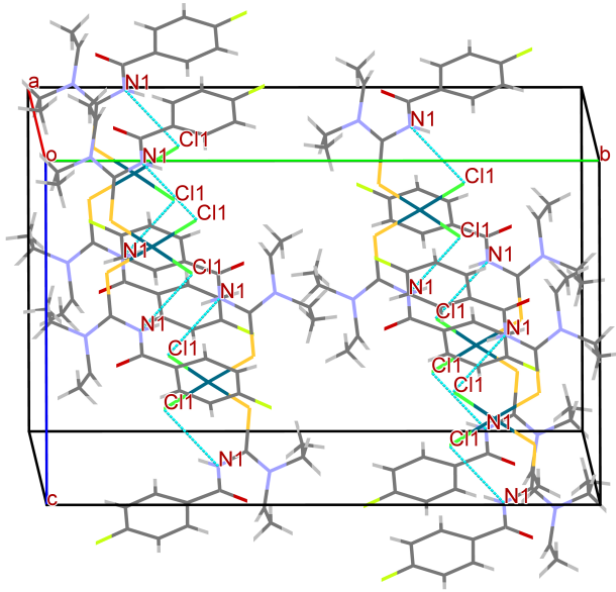
Şekil 4. 1. Dikloro *bis*[4-floro-*N*-(dietilkarbamotiyonil)benzamido- κS]palladyum(II) (PdL^1) kompleksinin kristal yapısı



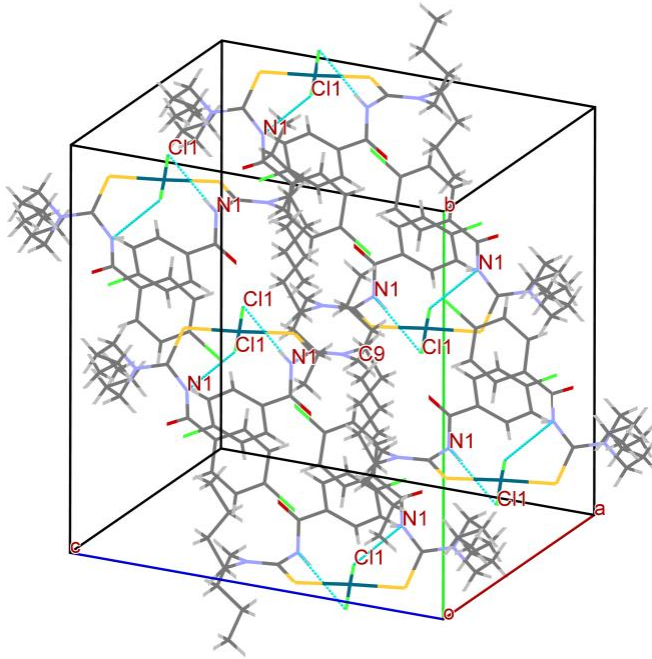
Şekil 4.2. Dikloro-*bis*[4-kloro-*N*-(dibutylkarbamotiyonil)benzamido-κS] palladyum (II)(PdL⁶) kompleksinin kristal yapısı



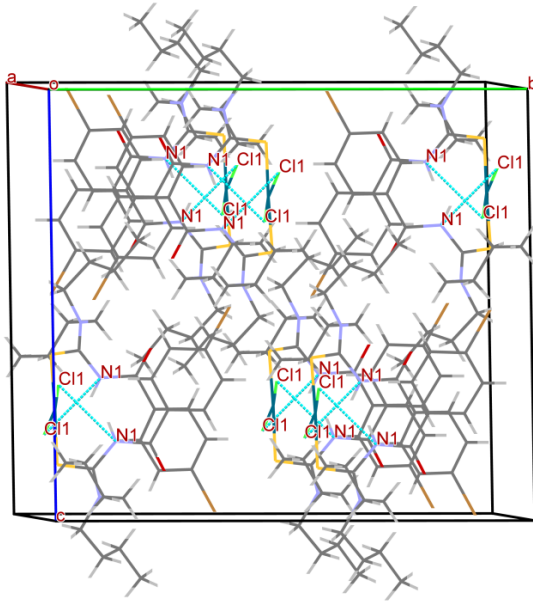
Şekil 4.3. Dikloro-*bis*[4-bromo-*N*-(dibutylkarbamotiyonil)benzamido- κ S] palladyum(II) (PdL⁹) kompleksinin kristal yapısı



Şekil 4.4. Dikloro bis[4- floro-*N*-(dietilkarbamotiyonil)benzamido- κ S]palladyum(II) (PdL^1) kompleksinin birim hücre içerisindeki yerleşim düzeni ve hidrojen bağları



Şekil 4.5. Dikloro-bis[4-kloro-*N*-(dibutylkarbamotiyonil)benzamido- κ S] palladyum(II) (PdL^6) kompleksinin birim hücre içerisindeki yerleşim düzeni ve hidrojen bağları



Şekil 4.6. Dikloro-bis[4-bromo-N-(dibutylkarbamotiyonil)benzamido-κS] palladyum (II) (PdL⁹) kompleksinin birim hücre içerisindeki yerleşim düzeni ve hidrojen bağları

Çizelge 4.1. Sentezlenen Bazı Komplekslerin Kristalografik Verileri ve Parametreleri

Bileşik	PdL ¹	PdL ⁶	PdL ⁹
Formül	C ₉₆ H ₁₁₂ Cl ₈ F ₈ N ₁₆ O ₈ Pd ₈ S ₈	C ₁₂₈ Cl ₁₆ N ₁₆ O ₈ Pd ₄ S ₈ H	C ₁₆ H ₂₃ BrClN ₂ OPd _{0,5} S
Molekül Ağırlığı	3161.52	3324.42	460.00
Sıcaklık	296.15	296.15	296.15
Kristal Sistemi	Monoklinik	Monoklinik	Monoklinik
Uzay grubu	C2/c	C2/c	C2/c
a/Å	10.8397(3)	12.2819(15)	12.3112(6)
b/Å	21.5837(5)	18.682(2)	18.7616(8)
c/Å	13.3820(3)	16.893(2)	16.8732(12)
α/°	90	90	90
β/°	107.6313(12)	97.604(6)	97.911(2)
γ/°	90	90	90
Hacim/Å ³	2983.79(13)	3841.9(8)	3860.2(4)
Z	1	1	8
Yoğunluk mg/mm ³	1.7593	1.4368	1.5829
Absorpsiyon sabiti m/mm ⁻¹	1.566	0.904	2.831
F(000)	1562.8	1711.9	1852.6
Kristal boyutu /mm ³	0.35 × 0.20 × 0.15	0.28 × 0.23 × 0.1	0.42 × 0.19 × 0.16
Radyasyon	Mo Kα (λ = 0.71073)	Mo Kα (λ = 0.71073)	Mo Kα (λ = 0.71073)
Veri toplama aralığı	3.78 - 69.68°	4 - 66.62°	3.98 - 52.74°
Index aralığı	-17 ≤ h ≤ 17 -26 ≤ k ≤ 34 -18 ≤ l ≤ 21	-18 ≤ h ≤ 18 -28 ≤ k ≤ 23 -25 ≤ l ≤ 26	-18 ≤ h ≤ 18 -28 ≤ k ≤ 28 -21 ≤ l ≤ 26
Toplam yansıma	24642	29410	29762
Bağımsız yansımalar	6471 [R _{int} = 0.0248 R _{sigma} = 0.0237]	7366 [R _{int} = 0.0233 R _{sigma} = 0.0293]	3948 [R _{int} = 0.0578 [R _{sigma} = 0.0496]
Uyum derecesi F ²	1.769	1.068	1.017
Final R değerleri [I ≥ 2σ(I)]	R ₁ = 0.1573 wR ₂ = 0.4097	R ₁ = 0.0449 wR ₂ = 0.0937	R ₁ = 0.0403 wR ₂ = 0.1073
Final R değerleri [bütün değerleri]	R ₁ = 0.1786 wR ₂ = 0.4447	R ₁ = 0.0626 wR ₂ = 0.1053	R ₁ = 0.0459 wR ₂ = 0.1111

Çizelge 4.2. İncelenen Bileşiklere Ait Bazı Bağ Uzunluk Değerleri

PdL ¹			PdL ⁶			PdL ⁹		
Atom	Atom	Bağ uzunluğu/Å	Atom	Atom	Bağ uzunluğu /Å	Atom	Atom	Bağ uzunluğu /Å
Pd1	S1	2.3013(19)	Pd1	C11	2.3066(6)	Pd1	C11	2.3122(8)
Pd1	C11	2.3298(18)	Pd1	S1	2.3164(6)	Pd1	S1	2.3165(8)
S1	C8	1.699(7)	C12	C5	1.741(2)	Br1	C5	1.903(3)
O1	C1	1.227(9)	S1	C8	1.7050(19)	S1	C8	1.713(3)
N1	C8	1.373(8)	O1	C1	1.213(2)	O1	C1	1.211(4)
N1	C1	1.382(9)	N2	C13	1.482(3)	N1	C1	1.392(4)
C8	N2	1.324(8)	N2	C8	1.315(2)	N1	C8	1.391(4)
C9	C10	1.51(2)	N2	C9	1.479(3)	N2	C8	1.310(4)
C11	C12	1.393(18)	N1	C8	1.398(2)	N2	C9	1.480(4)
C5	F1	1.422(13)	N1	C1	1.386(3)	N2	C13	1.483(4)
C11	N2	1.466(12)	C10	C9	1.511(4)	C10	C11	1.514(6)
N2	C9	1.473(11)	C14	C13	1.511(3)	C1	C2	1.491(4)

¹1-x,+y,3/2-z

¹1-x,+y,1/2-z

¹-x,+y,1/2-z

Çizelge 4.3. İncelenen Bileşiklere Ait Bazı Bağ Açısı Değerleri

PdL ¹				PdL ⁶				PdL ⁹			
Atom	Atom	Atom	Bağ Açısı [°]	Atom	Atom	Atom	Bağ Açısı [°]	Atom	Atom	Atom	Bağ Açısı [°]
S1 ¹	Pd1	S1	85.24(13)	C11	Pd1	C11 ¹	173.61(3)	C11 ¹	Pd1	C11	173.04(4)
C11 ¹	Pd1	S1	177.84(7)	S1	Pd1	C11	92.45(2)	S1	Pd1	C11	87.53(3)
C11 ¹	Pd1	S1 ¹	92.60(10)	S1	Pd1	C11 ¹	87.42(2)	S1	Pd1	C11 ¹	92.36(3)
C8	S1	Pd1	109.8(2)	S1	Pd1	S1 ¹	177.81(3)	S1	Pd1	S1 ¹	178.19(5)
C1	N1	C8	124.9(6)	C8	S1	Pd1 ¹	109.33(6)	C8	S1	Pd1 ¹	109.37(10)
N1	C8	S1	120.7(5)	C8	N2	C13	121.51(17)	C8	N1	C1	122.9(2)
N2	C8	S1	120.2(5)	C9	N2	C13	114.86(16)	C9	N2	C8	123.2(3)
N2	C8	N1	119.0(6)	C9	N2	C8	123.28(17)	C13	N2	C8	122.0(3)
F1	C5	C4	115.9(15)	C1	N1	C8	123.25(16)	C13	N2	C9	114.4(3)
F1	C5	C6	119.8(11)	C14	C13	N2	111.95(18)	N1	C1	O1	121.9(3)
C6	C7	C2	122.6(12)	N2	C8	S1	121.93(14)	C2	C1	O1	122.8(3)
C10	C9	N2	111.9(10)	N1	C8	S1	119.32(13)	N2	C8	S1	121.9(2)
C11	N2	C8	123.2(7)	N1	C8	N2	118.75(16)	C4	C5	Br1	117.8(3)
N1	C1	O1	122.5(8)	N1	C1	O1	122.28(18)	C6	C5	Br1	120.2(3)
C2	C1	O1	121.2(8)					N1	C8	S1	118.9(2)

¹1-x,+y,3/2-z

¹1-x,+y,1/2-z

¹-x,+y,1/2-z

4.3. BİYOLOJİK AKTİVİTE BULGULARI

Çizelge 4.4. Sentezlenen Bileşiklerin Test Edilen Mikroorganizmalara Karşı MİK (µg/mL) Değerleri

Bileşikler		PdL ¹	PdL ²	PdL ³	PdL ⁴	PdL ⁵	PdL ⁶	PdL ⁷	PdL ⁸	PdL ⁹	Fluconazole	Ampicillin
Gram(+) Bakteri	<i>S. aureus</i> ATTC 25925	62.5	125	250	125	62.5	62.5	125	31.25	62.5	-	-
	<i>S.pneumonia</i> ATTC 12228	62.5	125	125	125	62.5	31.25	125	31.25	62.5	-	-
	<i>E.faecalis</i> ATTC 29212	62.5	250	125	125	125	62.5	125	15.625	62.5	-	-
	<i>B. subtilis</i> ATTC 6633	15.62	250	125	62.5	125	31.25	125	31.25	31.25	-	-
Gram(-) Bakteri	<i>E. coli</i> ATTC 25293	62.5	125	250	125	250	62.5	125	31.25	62.5	-	31.25
	<i>P. aeruginosa</i> ATTC 27853	62.5	125	250	125	125	31.25	125	31.25	62.5	-	31.25
Mantar	<i>C. albicans</i> ATTC 10231	62.5	62.5	62.5	62.5	62.5	31.25	62.5	7.81	62.5	-	-
	<i>C. glabrata</i> ATTC 4322	31.25	62.5	62.5	62.5	31.25	31.25	62.5	3.90	31.25	-	-

(-): Ampicilin ve Fluconazole bakterilere karşı yapılan bütün kuyucuklarda etki göstermiştir.

5. TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında elde edilen tüm ligandlar ve paladyum kompleksleri yüksek bir verimle (% 70-85) sentezlenmiştir. Daha sonra elde edilen saf ürünler elementel analiz, ¹H NMR, ¹³C NMR ve IR spektroskopisi yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen paladyum komplekslerin uygun kristal yapıda olanlar, tek kristal difraksiyonu tekniği ile yapıları aydınlatılmıştır. Elde edilen tüm karakterizasyon verileri ise literatürdeki veriler ile uyum içerisindedir [55-57].

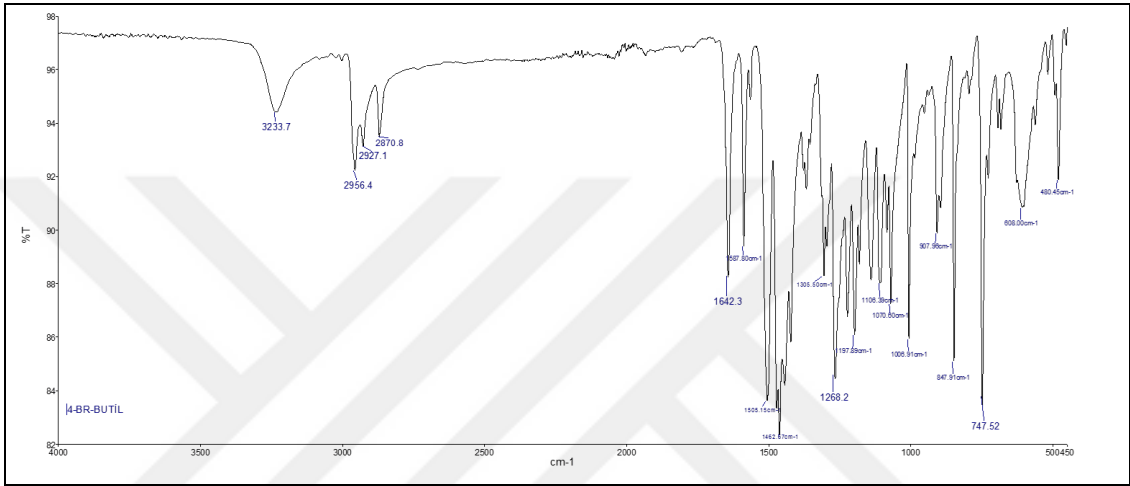
Sentezlenen ligandların ve metal komplekslerin moleküllerinin kapalı formüllerinden ve molekül ağırlıklarından teorik olarak hesaplanan % C, % H ve % N değerleri ile elementel analiz sonucu elde edilen değerler karşılaştırıldığında da her bir atom için yüzde değerleri arasında % 0.0-1.4 hata payının olduğu belirlenmiştir. Elementel analiz çalışmaları ile sentezlenen bileşiklerin, saf ve önerilen molekül formüllerine sahip olduğu ve istenilen bileşikler olduğu doğrulanmıştır.

Sentezlenen ligandların ve komplekslerin molekülleri içerisinde bulunan fonksiyonel grupları, FT-IR spektrumlarındaki soğurma bandlarına göre belirlenmiştir. HL¹, HL², HL³, HL⁴, HL⁵, HL⁶, HL⁷, HL⁸ ve HL⁹ ligandlarının ν_{N-H} gerilme frekansları sırasıyla; 3293, 3271, 3166, 3274, 3270, 3154, 3275, 3207 ve 3241 cm⁻¹ olarak ölçülmüştür. Bu ligantların paladyum komplekslerinin ν_{N-H} gerilme frekansları ise sırasıyla; 3171, 3134, 3131, 3177, 3268, 3185, 3173, 3175, 3195 cm⁻¹ olarak ölçülmüştür. Gözlenen bu frekans değeri ile paladyum komplekslerinde NH grubunun kaybolmadığı kanıtlanmıştır. Elde edilen paladyum komplekslerinde, ligantlar paladyum metaline sadece kükürt atomu aracılığı ile bağlandığından dolayı tiyokarbonil grubunun (C=S) frekans değerlerinde kayma gözlenmiştir [51].

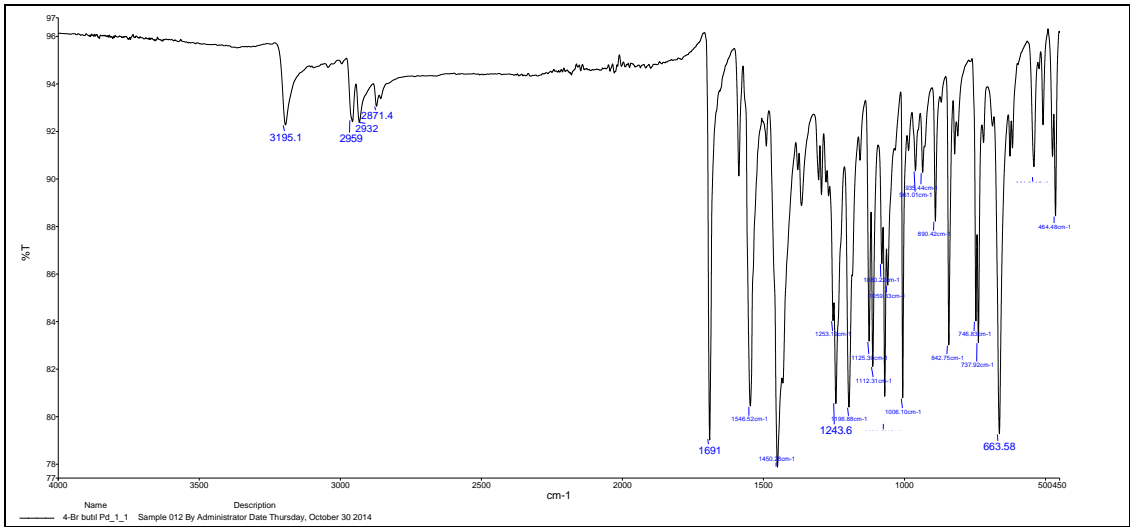
Şekil 5.1'de *N,N*-Di-*n*-bütil-*N'*-4-bromobenzoiltiyöüre (HL⁹) ligandına ait FT-IR spektrumunda NH grubuna ait frekans değeri 3233 cm⁻¹'de verilmiştir. 2956, 2927, 2870 cm⁻¹ frekans değerleri alifatik C-H gruplarına aittir. 1642 cm⁻¹'de C=O grubunun gerilme bandının frekansı ve 1268 cm⁻¹'de ise C=S grubuna ait gerilme bandının frekansı gözlemlenmiştir.

Şekil.5. 2'de ise dikloro-*bis*[4-bromo-*N*-(dibutylkarbamotiyonil)benzamido-κS]palladyum(II) (PdL⁹) kompleksinin FT-IR spektrumu verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde ligantta 3233 cm⁻¹'de gözlenen NH grubuna ait frekans değeri, kompleks oluşumunda 3195 cm⁻¹'e kaymıştır ve varlığını sağlamıştır. Bu durum

kompleks oluşumu sırasında ligandın kükürt atomları üzerinden metale bağlandığını ispatlamaktadır. Alifatik C-H gruplarına ait frekans değeri 2956, 2932, 2873 cm^{-1} 'de görülmektedir. 1692 cm^{-1} 'de görülen gerilme frekansı C=O grubuna, 1243 cm^{-1} 'de görülen frekans ise C=S grubuna aittir. Ligant paladyum metaline kükürt atomundan bağlandığı için tiyokarbonil gruplarının frekans değerleri FT-IR spektrumunda kayma göstermiştir.



Şekil. 5. 1. *N,N*-Di-*n*-bütil-*N*'-4-bromobenzoiltiyöire (HL⁹) ligantına ait FT-IR spektrumu.



Şekil. 5. 2. Dikloro-*bis*[4-bromo-*N*-(dibütilkarbamotiyonil)benzamido- κ S] palladyum(II) (PdL⁹) kompleksine ait FT-IR spektrumu.

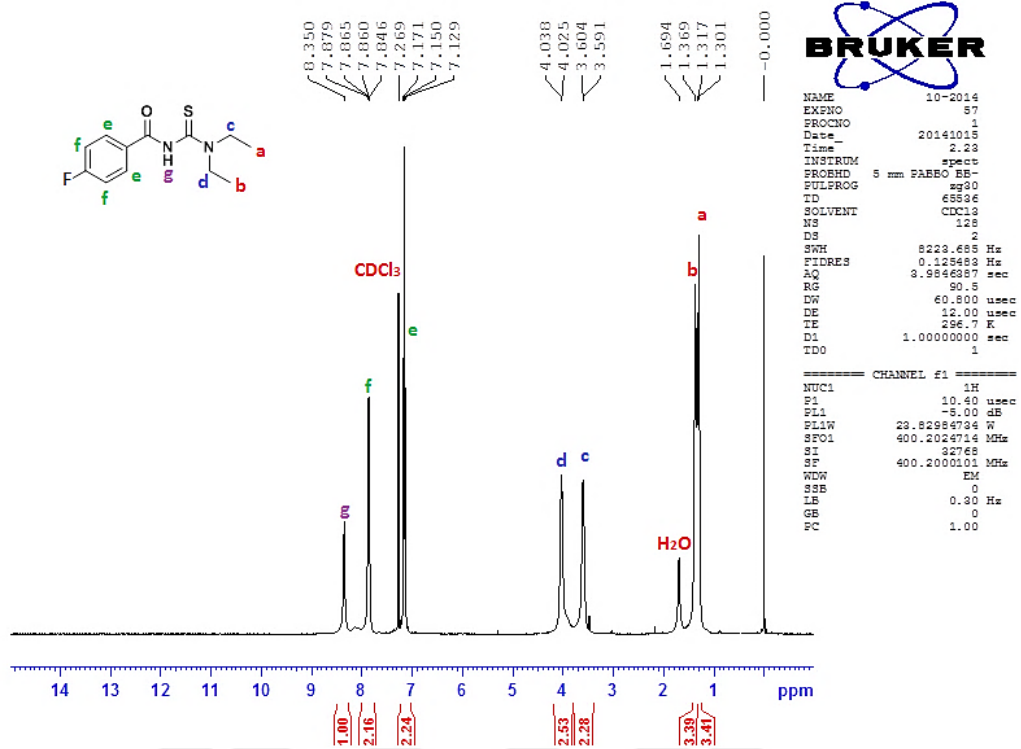
Sentezlenen ligandların ve komplekslerin moleköl yapıları, ^1H NMR ve ^{13}C spektroskopisi sonucu elde edilen spektrumlardan yararlanılarak aydınlatılmıştır. Ligandın ve metal komplekslerinin alınan NMR spektrumlarında gözlenen kayma değerleri ve integrasyon değerleri moleköl formülleriyle tamamen uyumludur.

Ligantların ^1H NMR spektrumunda 8-9 ppm aralığında oluşan NH grubunun protonuna ait sinyal, paladyum komplekslerinde 10.90-11.45 ppm aralığında iki ayrı sinyal olarak gözlenmiştir. Bu sinyallerin aynı yerde olmaması NH gruplarının simetrik şekilde bulunmadığını gösterir. ^{13}C NMR spektroskopisinde ligantlarda görülen 179-180 ppm arasında gözlenen C=S ve 162-163 ppm aralığında gözlenen C=O gruplarına ait sinyal, paladyum komplekslerinde 177-180 ppm aralığında C=S grubunun sinyalleri ve 162-164 ppm aralığında ise C=O grubunun sinyalleri gözlenmiştir.

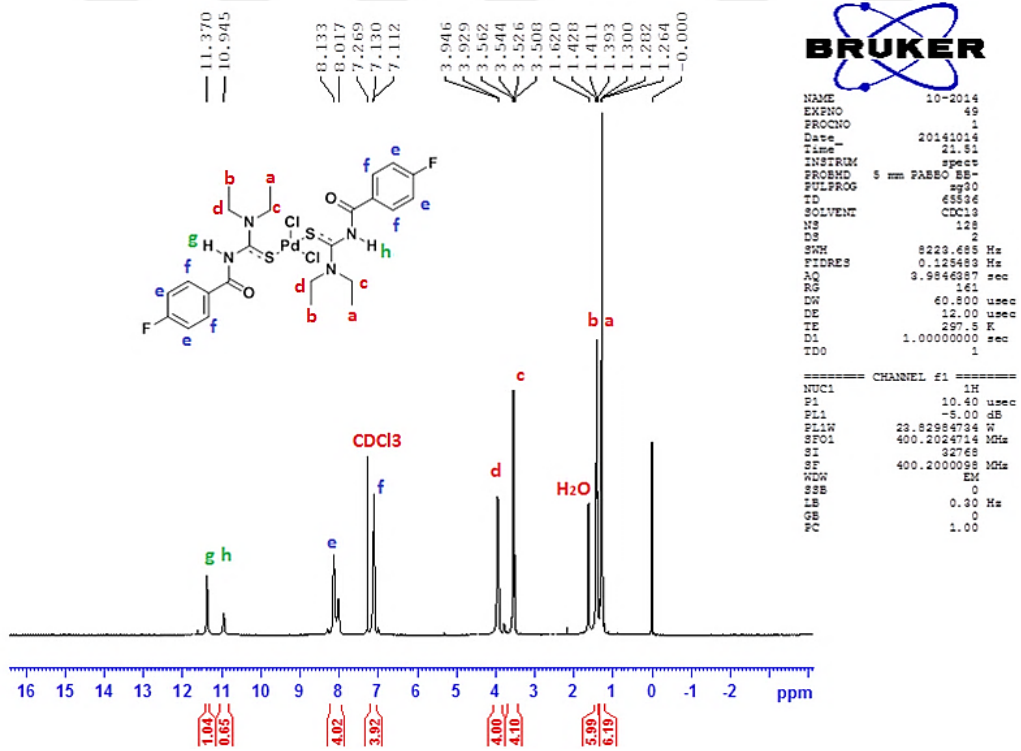
Şekil 5.3’de *N,N*-dietyl-*N*’-4-florobenzoiltiyöire (HL^1) ligantına ait ^1H NMR spektrumu verilmiştir. NH gruplarına ait protonlar 8.35 ppm de singlet sinyal vermiştir. Aromatik protonlar 7.86 ve 7.15 ppm’ de sinyal vermiştir. Azot atomuna bağılı CH_2 gruplarına ait sinyal kuartet olarak 4.03 ve 3.60 ppm’de bulunmaktadır. 1.30 ve 1.37 ppm’deki triplet yarılmış sinyaller ise CH_3 protonlarına aittir.

Şekil 5.4’de dikloro *bis*[4-floro-*N*-(dietylkarbamotiyonil)benzamido- κS]palladyum(II) kompleksinin ^1H NMR spektrumu verilmiştir. 11.37 ve 10.95 ppm deki singlet sinyaller NH gruplarına aittir. Aromatik gruplarda bulunan protonlar 8.10 ve 7.11 ppm’de dublet olarak sinyal vermiştir. Flor atomunun hem elektronegatif hem de elektron çekici özelliğinden dolayı halkadaki elektronları kendine doğru çekerek halkanın elektron yoğunluğunu azaltmıştır. Bu yüzden flor atomuna orto pozisyonda bulunan protonlar daha aşağı alana kayarak 8.10 ppm’de sinyal vermiştir. 3.93 ve 3.54 ppm’de kuartete yarılan protonlar, azot atomuna bağılı bulunan CH_2 gruplarına aittir. CH_3 gruplarına ait protonlar ise 1.28 ve 1.41 ppm’de triplet olarak sinyal vermiştir.

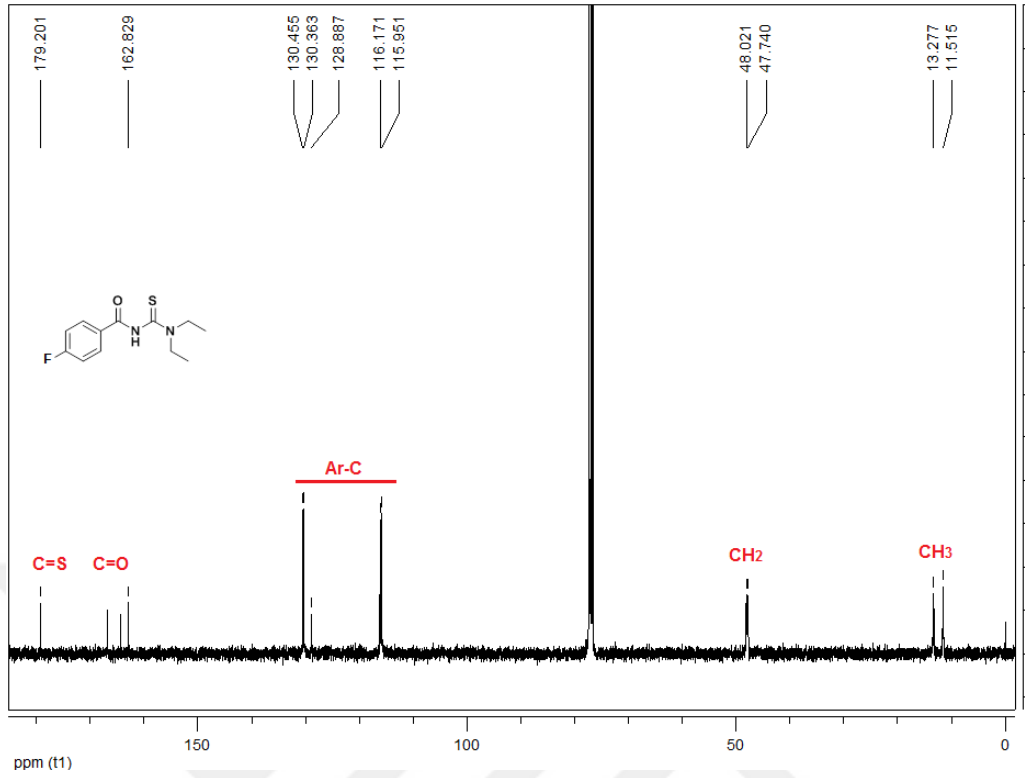
Şekil 5.5’de HL^1 ligantına ait ^{13}C spektrumu verilmiştir. C=S sinyali 179.20 ppm ve C=O sinyali ise 166.84 ppm’de görölmektedir. Bu ligantın paladyum kompleksinde Şekil 5.6’da verilen C=S ve C=O grubuna ait sinyaller sırasıyla 177.63 ppm ve 162.24 ppm’de gözlenmiştir.



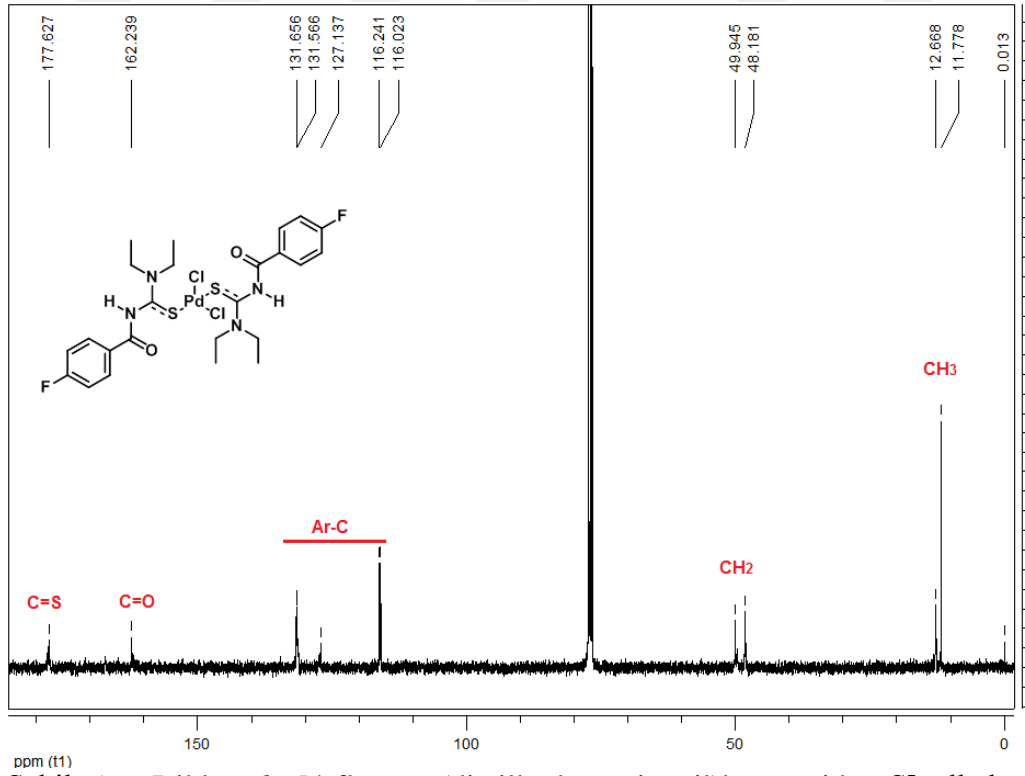
Şekil. 5. 3. *N,N*-Dietyl-*N'*-4-florobenzoiltiyöure (HL^1) ligantına ait 1H NMR spektrumu



Şekil. 5. 4. Dikloro bis[4-floro-*N*-(dietylkarbamotiyonil)benzamido- κ S]palladyum(II) (PdL^1) kompleksine ait 1H NMR spektrumu



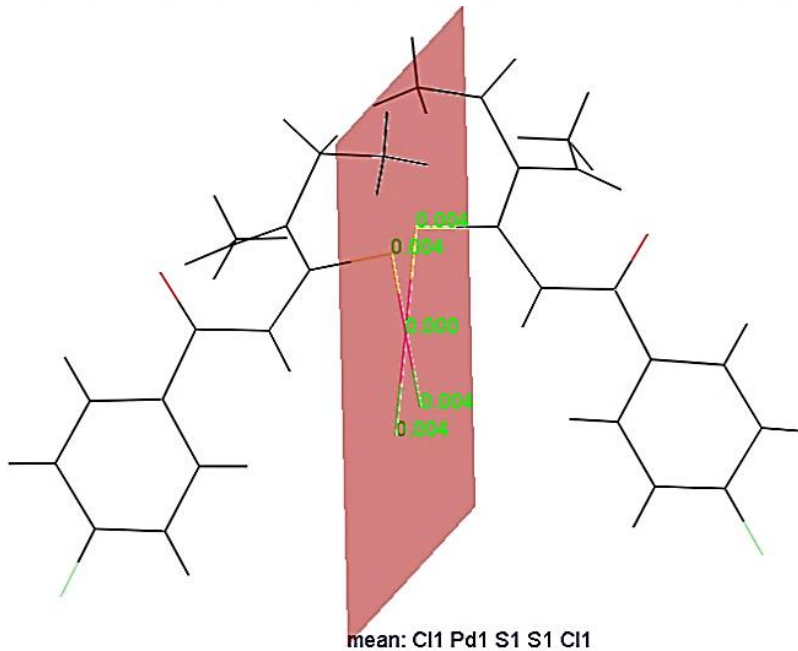
Şekil. 5. 5. *N,N*-Dietyl-*N'*-4-florobenzoiltiyöre (HL¹) ligantına ait ¹³C NMR spektrumu



Şekil. 5. 6. Dikloro bis[4-floro-*N*-(dietylkarbamotiyonil)benzamido-κS]palladyum(II) (PdL¹) kompleksine ait ¹³C NMR spektrumu

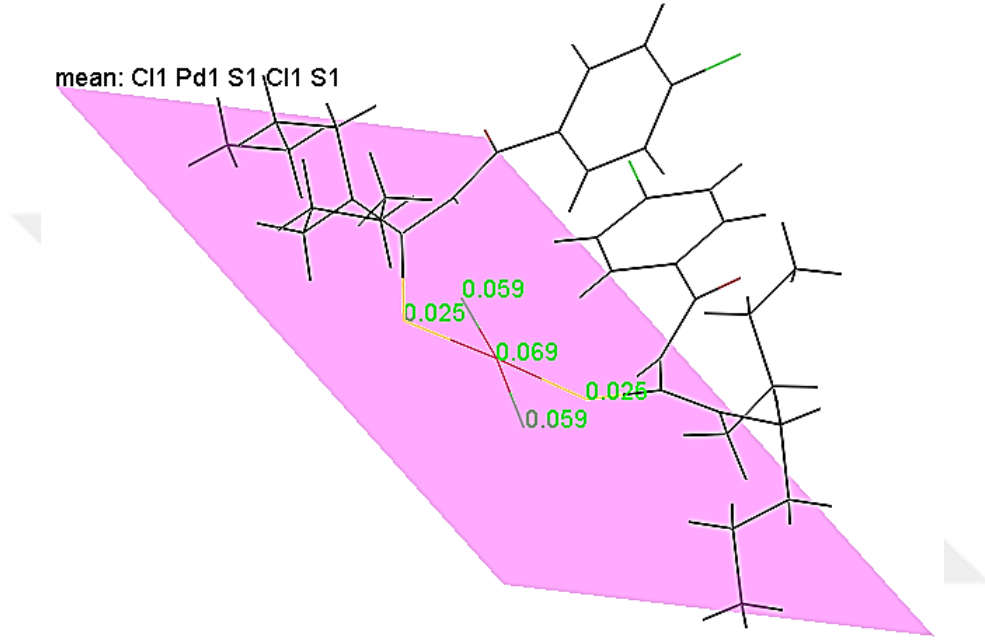
Sentezlenen paladyum komplekslerinin kristal yapıları X-ışınları tek kristal difraksiyonu tekniği kullanılarak aydınlatılmıştır. X-ışınları tek kristal kırınım sonuçlarına göre metal komplekslerinin ML_2 tipinde olduğu görülmektedir. Ligandlar metale kükürt atomu üzerinden koordine olmaktadır. Metal atomları bozulmuş karedüzlem yapıya sahip olup PdL^1 kompleksi *cis* konfigürasyona sahip, PdL^6 ve PdL^9 kompleksleri ise *trans* konfigürasyona sahiptir.

PdL^1 kompleksinin karbonil ve tiyokarbonil bağ uzunluğu C(1)-O(1) 1.227(9) Å, S(1)-C(8) 1.699(7) Å olduğu bulunmuştur. Ligantta karbonil bağ uzunluğu 1,225(2), tiyokarbonil bağ uzunluğu 1,658(2) [55]. Karbonil bağ uzunluğu ligant ve palladyum kompleksinde değişmemiştir. Ancak tiyokarbonilin bağ uzunluğu uzamıştır. Bu durum ligantın metal kompleksine kükürt atomu üzerinden bağlandığının ispatıdır. Pd(1)-S(1) bağ uzunluğu 2.3013(19) Å, Pd(1)-Cl(1) bağ uzunluğu 2.3298(18) Å olarak bulunmuştur. Şekil 5.7’de gösterilen Pd(1)-S(1)-Cl(1)-S(1)-Cl(1) düzleminden büyük sapmalar, kükürt ve klor atomları için 0.004 Å olarak tespit edilmiştir. Cl(1)-Pd(1)-S(1) arasındaki bağ açısı 92.60(10)°, Cl(1)-Pd(1)-S(1) arasındaki bağ açısı 177.84(7)° olması kompleks yapısının bozuk kare düzlem yapıda olduğunun kanıtıdır.



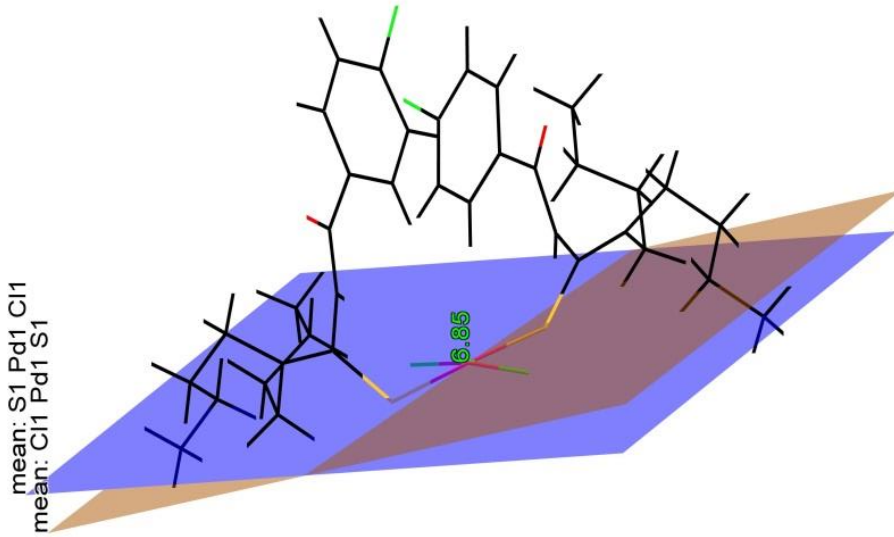
Şekil 5.7. PdL^1 kompleksinde Pd(1)-S(1)-Cl(1)-S(1)-Cl(1) düzlemine olan maksimum uzaklık.

PdL⁶ kompleksinin karbonil bağ uzunluğu C(1)-O(1)1.213(2)Å, tiyokarbonil bağ uzunluğu C(8)-S(1) 1.705(19) Å olarak bulunmuştur. Tiyokarbonil bağ uzunluğu artmış bağ derecesi ise düşmüştür. Bu durum ligantın kükürt atomundan paladyum kompleksine bağlandığını ve bağ derecesinin birden büyük ikiden küçük olduğunu göstermektedir. Şekil 5.8.'de verilen Pd(1)-S(1)-Cl(1)-Cl(1)-S(1) düzleminde en büyük sapma, palladyum atomu için 0.069 Å olarak bulunmuştur.



Şekil 5.8. PdL⁶ kompleksinde Pd(1)-S(1)-Cl(1)-Cl(1)-S(1) düzlemine olan maksimum uzaklık

PdL⁶ kompleksinde S(1)-Pd(1)-Cl(1) arasındaki bağ açısının 92.45°, Cl(1)-Pd(1)-Cl(1) arasındaki bağ açısının ise 173.61(3)° olması kompleks yapısının bozuk kare düzlem yapıda olduğunu kanıttır. Şekil 5.9'da S(1)-Pd(1)-Cl(1) düzlemi ile S(1)¹-Pd(1)-Cl(1)¹ düzlemi arasındaki açı 6.85° olarak bulunmuştur. Buradaki gözlenen düşük açı değeri kare düzlem yapıdan tetrahedral yapıya doğru bozulmanın çok zayıf olduğunu göstermektedir.



Şekil.5.9. PdL⁶ kompleksinde S(1)-Pd(1)-Cl(1) ve S(1)¹-Pd(1)-Cl(1)¹ düzlemler arası açı

PdL⁹ kompleksinin karbonil bağ uzunluğu C(1)-O(1) 1.211(4) Å, Pd(1)-S(1) bağ uzunluğu 2.3165(8) Å, Pd(1)- Cl(1) bağ uzunluğu 2.3122(8) Å, tiyokarbonilin bağ uzunluğu S(1)-C(8) 1.713(3) Å olduğu bulunmuştur. Cl(1)-Pd(1)-S(1) arasındaki bağ açısı 92.36(3)°, Cl(1)-Pd(1)-Cl(1) arasındaki bağ açısı 173.04(4)° olması kompleks yapısının bozuk kare düzlem yapıda olduğunu kanıtlar.

Paladyum kompleksleri ligantları ile karşılaştırıldığında C=O bağ uzunluğunda bir artış olmadığı belirlenmiştir. Ligant paladyum metaline kükürt atomundan bağlandığından dolayı karbonil grubuna ait çift bağın bozulmadığı gözlenmektedir. Ayrıca PdL¹, PdL⁶, PdL⁹ bileşiklerinde N-H...Cl tipi molekül içi hidrojen bağının varlığı tespit edilmiştir.

Sentezlenen paladyum komplekslerin antibakteriyel ve antifungal aktiviteleri incelenmiştir. Bakteriler üzerinde antibiyotik olarak kullanılan maddelerin en önemli özelliği olabildiğince düşük dozlarda bile etkili olmasıdır.

Yüksek dozlar zararlı organizmaları yok edebileceği gibi diğer organizmalara da zarar verebilir. Bu istenmeyen durumu ortadan kaldırmak için antibiyotik olarak kullanılacak maddelerin minimum inhibisyon konsantrasyonlarına (MİK) bakılır. MİK deneyi test maddelerinin ne kadar seyreltik konsantrasyonda bakteri üremesini engellediğini gösteren bir deneydir. Sentezlenen bileşiklerin *S. aureus* ATCC 25925, *S. pneumoniae* ATCC 12228, *E. coli* ATCC 25293, *P. aeruginosa* ATCC 27853, *E. faecalis* ATCC 29212, *B. subtilis* 6633, *C. albicans* ATCC 10231, *C. glabrata* ATCC 4322'e karşı etkinlikleri açısından incelenmiştir. Referans madde olarak fluconazole ve ampicillin kullanılmıştır. Komplekslerin MİK değerlerine bakıldığında bakteriler üzerinde etkili olduğu görülmektedir (Çizelge 4.4).

Test edilen bileşikler arasında; PdL¹, Gram(+) bakterilerden *B. subtilis* bakterisine karşı, PdL⁸, *E. faecalis* bakterisine karşı 15.62 µg/mL'lik konsantrasyonda, PdL⁵ *S. pneumoniae* bakterisine karşı PdL⁸ *S. aureus*, *S. pneumoniae*, *B. subtilis* bakterilerine karşı 31.25 µg/mL'lik konsantrasyonda etkili olduğu bulunmuştur.

Test edilen bileşikler arasında; 15.62 µg/mL'lik konsantrasyonda: PdL¹ *B. subtilis* bakterisine karşı, PdL⁸ *E. faecalis*'e karşı, 31.25 µg/mL'lik konsantrasyonda ise PdL⁸ *S. aureus*, *S. pneumoniae*, *B. subtilis* bakterilerine karşı ve PdL⁵ *S. pneumoniae* bakterisine karşı etkili bulunmuştur. PdL⁶, Gram(-) bakterilerden *P. aeruginosa*'a karşı, PdL⁸ ise *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterisine karşı 15.62 µg/mL'lik konsantrasyonda etkili bulunmuştur. Bileşiklerin antifungal aktiviteleri değerlendirildiğinde, PdL⁸, *C. albicans*'a karşı 7.81, *C. glabrata*'e karşı ise 3.90 µg/mL'lik konsantrasyonda etkili bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar göz önüne alındığında, sentezlenen bileşiklerin insan vücudunda hastalık yapan bakteriler üzerinde etkili olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra söz konusu bileşiklerin düşük konsantrasyonlarda bile bakteri ve mantarların üremesini engellediği, özellikle PdL⁸ bileşiğinin çok düşük konsantrasyonlarda dahi tüm bakteri ve mantarlara karşı etkili olduğu belirlenmiştir.

6. SONUÇ ve ÖNERİLER

- Bu tez çalışmasında, sentezlenen tiyöüre türevi ligandlar ve bu ligandların palladyum komplekslerinin listesi Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Sentezlenen Tiyöüre Türevleri Ligandlar ve Palladyum Kompleksleri

Ligandlar

N,N-Dietil-*N'*-4-florobenzoiltiyöüre (HL¹)
N,N-Di-*n*-propil-*N'*-4-florobenzoiltiyöüre (HL²)
N,N-Di-*n*-bütil-*N'*-4-florobenzoiltiyöüre (HL³)
N,N-Dietil-*N'*-4-klorobenzoiltiyöüre (HL⁴)
N,N-Di-*n*-propil-*N'*-4-klorobenzoiltiyöüre (HL⁵)
N,N-Di-*n*-bütil-*N'*-4-klorobenzoiltiyöüre (HL⁶)
N,N-Dietil-*N'*-4-bromobenzoiltiyöüre (HL⁷)
N,N-Di-*n*-propil-*N'*-4-bromobenzoiltiyöüre (HL⁸)
N,N-Di-*n*-bütil-*N'*-4-bromobenzoiltiyöüre (HL⁹)

Palladyum kompleksleri

Dikloro *bis*[4-floro-*N*-(dietilkarbamotiyonil)benzamido-κS] palladyum(II) (PdL¹)
Dikloro *bis*[4-floro-*N*-(dipropilkarbamotiyonil)benzamido-κS] palladyum(II) (PdL²)
Dikloro *bis*[4-floro-*N*-(dibutylkarbamotiyonil)benzamido-κS] palladyum(II) (PdL³)
Dikloro *bis*[4-kloro-*N*-(dietilkarbamotiyonil)benzamido-κS] palladyum(II) (PdL⁴)
Dikloro *bis*[4-kloro-*N*-(dipropilkarbamotiyonil)benzamido-κS] palladyum(II) (PdL⁵)
Dikloro *bis*[4-kloro-*N*-(dibutylkarbamotiyonil)benzamido-κS] palladyum(II) (PdL⁶)
Dikloro *bis*[4-bromo-*N*-(dietilkarbamotiyonil)benzamido-κS] palladyum(II) (PdL⁷)
Dikloro *bis*[4-bromo-*N*-(dipropilkarbamotiyonil)benzamido-κS] palladyum(II) (PdL⁸)
Dikloro *bis*[4-bromo-*N*-(dibutylkarbamotiyonil)benzamido-κS] palladyum(II) (PdL⁹)

- Sentezlenen ligandların ve metal komplekslerinin molekül yapıları elementel analiz, FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR spektroskopisi yöntemleri ile aydınlatılmıştır.
- Sentezlenen bileşiklerden X-ışınları tek kristal kırınım tekniğine uygun kristallere sahip olan; PdL¹, PdL⁶, PdL⁹ komplekslerinin kristal ve molekül yapıları X-ışınları tek kristal kırınım tekniği ile aydınlatılmıştır.
- Sentezlenen paladyum komplekslerinin antibakteriyel ve antifungal etkileri incelenmiş ve sonuçlar dikkate alındığında sentezlenen paladyum komplekslerinden PdL⁸ bileşiğinin antibiyotik olarak kullanılma potansiyeline sahip olabileceği belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Bekaroğlu, Ö., “Koordinasyon Kimyası” , İ.Ü. Yayınları, İstanbul , 537 s., (1972).
- [2] Akyil, N., “*N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöire Türevlerinin Bazı Geçiş Metalleriyle Yaptığı Komplekslerin Bozunma Kinetiklerinin İncelenmesi” , Erciyes üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, (1997)
- [3] <http://www.wikipedia.org/wiki/palladium> (10.2007).
- [4] Camel, V., “Solid phase extraction of trace elements-review” , Spectrochim.Acta B.58(7): 1177-1233, (2003).
- [5] Garg, Bs., Sharma, Rk., Bhojak, N., Mittal, S., “Chelating Resins And Their Applications İn The Analysis Of Trace Metal İons.”, Microchem.J.61(2): 94-114, (1999)
- [6] Moloto, M.J., Malik, M.A., O'brien, P., Motevalli, M., Kolawole, G.A., “Synthesis and Characterisation of Some N-alkyl/aryl and N,N'-dialkyl/aryl Thiourea Cadmium (II) Complexes: The Single Crystal X-ray Structures of [CdCl₂(CS(NH₂)NHCH₃)₂]_n and [CdCl₂(CS(NH₂) NHCH₂ CH₃)₂] ” , Polyhedron, 22: 595-603, (2003).
- [7] Vest, P., Schuster. M und König. K. H. “Solvent Extraktion von Platin Metallen mit *N*-mono- und *N,N*-di-Substituierten Benzoylthioharnstofften” , Fresenius Z.Anal. Chem, 333: 759-763, (1989).
- [8] Schuster. M. “Zur Chromatographie von MetallchelatenXVI. Dünnschicht-Chromatographie von *N,N*-Dialkyl-*N'*-thiobenzoylthioharnstoff-Chelaten” , Fresenius Z.Anal. Chem, 324: 127-129, (1986).
- [9] Özkar, S., Tunalı, N.K., İnorganik Kimya, Gazi Üniversitesi Yayınları, pp 420-423, (1999).
- [10] Altun, T., “Sulu çözeltilerden bazı ağır metal iyonlarının iyon-şelat değiştirici reçinelerle ayrılmasında kesikli-sürekli işlemler” Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi. Konya, 2001.
- [11] Camel,V., “Solid phase extraction of trace elements-review” Spectrochim.Acta B., 58(7): 1177-1233, (2003).
- [12] Yirikoğlu, H., “Melamin-formaldehit-tiyöire (MFT) şelat oluşturuçu reçinesi ile çözeltilerden Ag(I) iyonunun kazanılması” Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Aralık, (2006).
- [13] <http://www.palladiumcoins.com/chemical.html> (Şubat 2008)
- [14] Arısoy, T., “Metaller Kimyası” , Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (1976).
- [15] <http://www.wikipedia.org/wiki/palladium> (Eylül 2007).
- [16] Greenwood, N., Earnshaw, A., “Chemistry of the elements. Second Edition” , Butterworth-Heinemann, UK, (1997).
- [17] Rao, C.R.M., Reddi, G.S., “Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination, Trac-Trend.”, Anal. Chem., 19(9), 565–585, (2000).
- [18] Wolowicz, A., Hubicki, Z., “Palladium(II) complexes adsorption from the chloride solutions with macrocomponent addition using strongly basic anion exchange resins, type 1. Hydrometallurgy” , 98, 206–212, (2009).

- [19] Zereini, F., Alt, F., “Palladium emission in the environment”, Springer, Germany, (2006).
- [20] http://tr.wikipedia.org/wiki/Katalitik_konvert, Mart, (2010).
- [21] <http://www.palladiumcoins.com/investing.html>, Aralık, (2009).
- [22] <http://en.wikipedia.org/wiki/Palladium>, Aralık, (2009).
- [23] Stwertka, A., “A guide to the elements”, Oxford University, New York, (2002).
- [24] Taştekin, M., “Nitrik Asit Tesislerinin Asit Tanklarında Toplanan Tozlardaki Platin, Rodyum Ve Palladyumun Geri Kazanılması”, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, (1994).
- [25] <http://www.kimyaevi.org/elementler/palladyum/reaksiyon>, Ocak (2010).
- [26] Stellman, J.M., “Encyclopaedia of Occupational Health and Safety, Metal chemical properties and toxicity”, 63.2-63.35, İsviçre, (1998).
- [27] Schuster. M., “*N,N*-dialkyl-*N'*-benzoilthioharnstoffe und Strukturanaloge [Se,O]-, [O,O]- und [S,S]-1,3-dicalkogenliganden für die Extraktion und Chromatographie von Metallen”, Inaugural-dissertation Zu Erlangung des Doktorgrades der Naturwissens-Chaften Vorgelegt beim Fachbereich Chemie de Johann Wolfrang Goethe-Universität zu Frankfurt am Main (1986)
- [28] Dechamps-Oliver, I., Guillon, E., Mohamadou, A., Jean-Pierre, B., “Coordination of Nickel and Cobalt with *N*-morpholine or *N,N*-Diethyl-*N'*-monosubstituted benzoyl thioureas”, Polyhedron, 15, 947-952, (1996).
- [29] Dechamps, O.I., Guillon, E., Mohamadou, A., Jean-Pierre, B., “Coordination of nickel and cobalt with *N*-morpholine or *N,N*-diethyl-*N'*-monosubstituted benzoyl thioureas”, Polyhedron, 15, 947-952, (1996).
- [30] König, K.H., Schuster, M., Steinbrech, B., Schneeweis, G., Schlodder, R., “*N,N*-dialkyl-*N'*-benzoilthioharnstoffe als selektive extraktionsmittel zur abtrennung und anreicherung von platinmetallen”, Fresenius J. Anal. Chem.,321: 457-460, (1985).
- [31] König, K.H., Schuster, M., Schneeweis und Steinbrech B., “Zur chromatographie von metallchelaten”, Fresenius Z.Anal. Chem, 319:66-69, (1984).
- [32] König, K. H., Pletsch, H.J., Schuster, M., “*N,N*-dialkyl-*N'*-benzoilharnstoffe als fallungs- und extraktionsreagentien”, Fresenius Z.Anal Chem, 325: 621-624, (1986).
- [33] Lazo, A.R., Bustamante, M., Jimenez, J., Arada, M.A., “Yazdani-Pedram M. Preparation and study of a1-furoyl-3,3-diethylthiourea electrode”,Journal of the Chilean Chemical Society, 51(3): p.975-978, (2006).
- [34] Binzet, G.,Arslan, H., Flörke, U., Külcü, 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, 59(12): 1395–1406, (2006).
- [35] Fernandez, E.R., Manzano, J.L., Benito, J.J., Hermosa, R., Monte, E., Criado, J.J., “Thiourea, triazole and thiadiazine compounds and their metal complexes as antifungal agents”,J. Inorg. Biochem., 99:1558-1572, (2005).

- [36] Arslan, H., Duran, N., Sahin, N.O., Külcü, N., “Thermal behaviour and antimicrobial activity of novel series of benzoylthiourea derivative”, Asian Journal of Chemistry, 18(3): 1710-1718, (2006).
- [37] Türkiye maden sözlüğü <http://www.madensozlugu.com>.
- [38] Sach, C., Datt, M.S., “Synthesis and characterisation of mixed-ligand platinum(II)- sulfokside complexes, [PtCl(DMSO)(L)], for potential use as chemotherapeutic agents”, Polyhedron, 19: 1347-1354, (2000).
- [39] Irwin, B., Douglass, F. B., “Dains. Some Derivatives of Benzoyl and Furoyl Isothiocyanates and their Use in Synthesizing Heterocyclic Compounds”, J. Am. Chem. Soc., 56, 719-721, (1934).
- [40] Schuster, M., König, K. H., “Zur Chromatographie von Metallchelaten”, Fresenius Z. Anal Chem., 327, 102-104, (1987)
- [41] Karipcin, F., “Bazı soy metallerinin N,N-dialkil-N'-benzoyltiyöüre türevleri ile şelatlarının sentezlenmesi”, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, (1995).
- [42] Özpozan, N., Özpozan, T., Arslan, H., Karipcin, F., ve Külcü, N., “Thermal behaviours of Co(II), Ni(II), Cu(II), and Pb(II) complexes of N,N-dipropyl-N'- benzoylthiourea”, Thermochimica Acta., 336, 97-103, (1999).
- [43] Zhang, S., Pu, Q., Liu, P., Sun, Q., Su, Z., “Synthesis of amidinothioureido-silica gel and its application to flame atomic absorption spectrometric determination of silver, gold and palladium with on-line preconcentration and separation”, Analytica Chimica Acta, 452(2): 223-230, (2002).
- [44] 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, 28(7): 816-819, (2003).
- [45] Arslan, H., Flörke, U., ve Külcü, N., “N'-(4-Cholorobenzoyl)-N,N-diphenylthiourea”, Acta Crystallographica Section E., E59, 641-642, (2003).
- [46] Orlando, U. S., Baes, A. U., Nishijima, W., Okada, M., “Comparative effectivity of different types of neutral chelating agents for preparing chelated bagasse in solvent-free conditions”, Journal of Cleaner Production, 12(7): 753–757, (2004).
- [47] Nguyen, H. H., Abram, U., “N-Picolyl-N'-benzoylthiourea, H₂picbtu – A new ligand with a remarkable coordination mode. Synthesis and structures of H₂picbtu and its tetrameric oxorhenium(V) complex”, Inorganic Chemistry Communications, 11, 1478–1480, (2008).
- [48] Kang, I.J., Wang, L.W., Lee, C.C., Lee, Y.C., Chao, Y.S., Hsu, T.A., Chern, J.H., “Design, Synthesis, and Anti-HCV Activity Of Thiourea Compounds”, Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 19, 1950-1955, (2009).
- [49] Karakus, S., Kaymakçioğlu, B., Toklu, H.Z., Arıcıoğlu, F., Rollas, S., “Synthesis and Anticolvunsant Activity of New N-(Alkyl/Substituted aryl)-N'-[4-(5-cyclohexylamino)-1,3,4-thiadiazole-2-yl]phenyl]thioureas”, Archiv der Pharmazie Chemistry in Life Sciences, 342, 48-53, (2009).
- [50] Azam, F., Alkskas, A., Ahmed, M.A., “Synthesis of some urea and thiourea derivatives of 3-phenyl/ethyl-2-thioxo-2,3-dihydrothiazolo [4,5-d] pyrimidine and their antagonistic effects on haloperidol-induced catalepsy

- and oxidative stress in mice”, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 53, 667-675, (2009).
- [51] Selvakumaran, N., Ng, S.W., Edward, T., Karvembu, R., “Versatile coordination behavior of N,N-di(alkyl/aryl)-N'-benzoylthiourea ligands: Synthesis, crystal structure and cytotoxicity of palladium(II) complexes” *Inorganica Chimica Acta* 376, 278–284, (2011).
- [52]. Amirnejata, S., Movahedib, F., Masrourib, H., Mohadesia, M., Kassaeaa, M.Z., “Silica Nanoparticles Immobilized Benzoylthiourea Ferrous Complex As an Efficient and Reusable Catalyst For One-Pot Synthesis Of benzopyranopyrimidines”, 378, 135-141, (2013).
- [53] Selvakumaran, N., Bhuvanesh, N.S.P., Endo, A., Karvembu, R., “Synthesis, structure, DNA and protein binding studies, and cytotoxic activity of nickel(II) complexes containing 3,3-dialkyl/aryl-1-(2,4-dichlorobenzoyl)thiourea ligands” *Polyhedron*, 75, 95–109, (2014).
- [54] Binzet, G. “Benzoiltiyöire Türevleri ile Metal Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri” *Doktora Tezi, Mersin Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Mersin*, (2009)
- [55] Yuan, Y.F., Wang, J.T., Gimeno, M.C., Laguna, A., Jones, P.G., *Inorg. Chim. Acta*, 324, 309, (2001).
- [56] Shen, W.Z., Gupta, D., Lippert, B., *Inorg. Chem.*, 44, 8249, (2005).
- [57] Lippert, B., “*Cisplatin Chemistry and Biochemistry of a Leading Anticancer Drug Wiley-VCH*”, Weinheim, Germany, (1999).

ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

Adı Soyadı: Ümmühan Kurt

Doğum Tarihi: 12/10/1987

Öğrenim Durumu: Yüksek Lisans

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	Hacı Sabancı Süper Lisesi		2001-2005
Lisans	Kimya	Dumlupınar Üni.	2007-2011
Yüksek Lisans	Kimya	Mersin Üni.	2011-2014

ESERLER (Bildiriler)

- [1]. Uvacin, E., Özer, C. K., Solmaz, Ü., Külcü N., VanDerveer D., Arslan, H. "Synthesis, characterization and crystal structure of N-((3-methoxyphenyl) carbamothioyl) cyclohexanecarboxamide 4. Ulusal Kristalografi Kongresi, Mayıs 17-19, 84, Diyarbakır, **2014**.
- [2]. Akgün, A., Gedik, H., Binzet, G., Solmaz, Ü., E. MacBeth C., Arslan, H. "Synthesis, characterization and crystal structure of N-((4-chlorophenyl)carbamothioyl) pivalamide" 4. Ulusal Kristalografi Kongresi, Mayıs 17-19, 87, Diyarbakır, **2014**.
- [3]. Gümüş, İ., Solmaz, Ü., Ayhan, S., Binzet, G., Kavak G., Arslan, H. "Synthesis, characterization and crystal structure of cis-Bis[4-chloro-N (diphenylcarbamothioyl)benzamido- κ^2 O,S] platinum(II)" 4. Ulusal Kristalografi Kongresi, Mayıs 17-19, 91, Diyarbakır, **2014**.
- [4]. Solmaz, Ü., Ayhan, S., Gümüş, İ., Binzet, G., Kavak G., Arslan, H. "Synthesis, characterization and crystal structure of cis-Bis[4-chloro-N (dibutylcarbamothioyl) benzamido- κ^2 O,S]palladium(II)" 4. Ulusal Kristalografi Kongresi, Mayıs 17-19, 92, Diyarbakır, **2014**.
- [5]. Solmaz, Ü., Çelik, Ö., Gümüş, İ., Binzet, G., Kavak G., Arslan, H. "Synthesis, characterization and crystal structure of trans-dichloro bis[4-chloro-N- (dibutylcarbamothioyl) benzamido- κ S]palladium(II)" 4. Ulusal Kristalografi Kongresi, Mayıs 17-19, 93, Diyarbakır, **2014**.