

**BENZOİLTİYOÖRE TÜREVLERİ ile METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ
ve ÖZELLİKLERİ**

GÜN BİNZET

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA
ANA BİLİM DALI**

DOKTORA TEZİ

**MERSİN
KASIM- 2009**

**BENZOİLTİYOÖRE TÜREVLERİ
ile METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ
ve ÖZELLİKLERİ**

GÜN BİNZET

**Mersin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü**

Kimya Anabilim Dalı

DOKTORA TEZİ

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ**

**MERSİN
Kasım - 2009**

Bu tezin gerek bilimsel içerik, gerekse elde edilen sonuçlar açısından tüm gerekleri sağladığı kanaatine ulaşan ve aşağıda imzaları bulunan biz jüri üyeleri, sunulan tezi oy birliği ile Doktora Tezi olarak kabul ediyoruz.



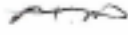
Tez Danışmanı
Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ



Jüri Üyesi
Prof. Dr. Esmâ KILIÇ



Jüri Üyesi
Doç. Dr. Türkan ÖZSOY



Jüri Üyesi
Prof. Dr. Melek MERDİVAN



Jüri Üyesi
Doç. Dr. Hakan ARSLAN

Bu tezin Fen Bilimleri Enstitüsü yazım kurallarına uygun olarak yazıldığı Enstitü Yönetim Kurulu'nun 07/01/2020 tarih ve 2020-01/02 sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Mahir TURHAN
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

ÖZ

Bu çalışmada *N,N*-dialkil-*N'*-(benzoil) tiyoüre türevleri ve bunların Ni(II) ve Cu(II) iyonlarıyla yaptıkları kompleksler sentezlendi. Sentezlenen bu bileşiklerin karakterizasyonları; elementel analiz, FT-IR ve ¹H-NMR yöntemleriyle yapıldı. Ayrıca kristal yapısı uygun olan kristal yapıları X-ışınları tek kristal kırınım yöntemi ile aydınlatıldı.

Benzoiltiyoüre türevi bileşiklerin asitlik ve bunların bazılarının Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin kararlılık sabitleri % 50 dioksan- %50 su (h/h) ortamında potansiyometrik titrasyon yöntemiyle tayin edildi. BEST bilgisayar programı kullanılarak sabitlerin değerleri hesaplandı. Belirlenen bu değerlerin benzoiltiyoüre türevi bileşiklerinin yapısında bulunan eklentilere ve eklentilerin konumları ile ilişkileri incelendi.

Sentezlenen bileşiklerin termal kararlılıkları DTA-TG tekniği ile incelendi. Alkil grubunun küçülmesiyle termal kararlılığın da arttığı gözlemlendi.

Sentezlenen ligandlardan *N,N*-dietil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre ve *N,N*-dietil-*N'*-(4-metilbenzoil)tiyoüre bileşikleri ve bunların bakır(II) ve nikel(II) komplekslerinin iyon-seçici elektrot olarak kullanılabilirliği araştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Benzoiltiyoüre, metal kompleksi, X-ışınları tek kristal kırınımı, Termal davranış, DTA/TG, potansiyometri, asitlik sabiti, kompleks oluşum sabiti, iyon-seçici elektrot.

ABSTRACT

In this study, *N,N*-dialkyl-*N'*-(benzoyl) thiourea derivatives and their Ni(II) and Cu(II) complexes were synthesized. Synthesized compounds characterized by using elemental analysis, FT-IR spectroscopy and ¹H-NMR spectroscopy techniques. In addition, the crystal structure of compounds were clarified by the X-ray single crystal diffraction technique.

Acidity constants of benzoylthiourea derivatives and stability constant some complexes were determined in 50% dioxan- 50% water mixtures (v/v) by potentiometric titration method. Values of the stability constants were calculate by using BEST software. The relation between these constants and art of substituents and their position in the ligand molecule were investigated.

Thermal stability of ligands were investigated with DTA/TG methods. It is observed that smaller the alkyl substituent on N atom in amin group is grater the decomposition temperature of the ligands.

N,N-di-methyl-*N'*-(4-klorobenzoyl)thiourea and *N,N*-di-methyl-*N'*-(4-methylbenzoyl)thiourea ligands and their, Cu(II) and Ni(II) complexes were tested for use ability as ion selective electrodes.

Key Words: Benzoylthiourea, metal complexes, x-ray single crystal diffraction, thermal behaviour, DTA/TG, potentiometry, acidity constants, complexes stability, ion-selective electrodes.

TEŞEKKÜR

“Benzoiltiyöüre Türevleri ile Metal Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri” adlı doktora tez çalışmam süresince bana her alanda yardımcı olan, bilgisini, tecrübesini, hoşgörüsünü esirgemeyen değerli danışman hocam; Sayın Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ’ye saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmaların yapılmasında laboratuvar imkanlarını sağlayan, bilimsel olarak katkıda bulunan ve sonuçların değerlendirilmesinde her türlü yardımını ve desteğini benden esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Esmâ KILIÇ’a, tez çalışmamı yönlendiren Sayın Doç. Dr. Türkan ÖZSOY’a ve her konuda yardımcı olan Sayın Doç. Dr. Hakan ARSLAN’a, ligandların asitlik ve komplekslerin kararlılık sabitlerinin hesaplanması konusunda yardımcı olan Ar. Gör. Bülent ZEYBEK’e ve Yrd. Doç. Dr. Nusret KAVAK’a, deneysel çalışmalarda yardımlarını gördüğüm Tülay ÇETİN’e, Kimya Bölüm Başkanlığı’na, iş hayatını benim için güzelleştiren ve yardımlarını esirgemeyen tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca hiçbir maddi ve manevi fedakârlıktan kaçınmayan sevgili aileme, her zaman yanımda olduğuna inandığım ve sabırla bana her konuda destek olan sevgili eşime, doktora çalışmam boyunca bana karşı her zaman anlayışlı olan canım oğlum Ö. Ozan’a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, çalışmaya maddi destek sağlayan ME.Ü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi’ne teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ	X
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	5
2.1. TİYOÜRE BİLEŞİKLERİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ	5
2.2. BENZOİLTİYOÜRE TÜREVİ BİLEŞİKLERİNİN KULLANIM ALANLARI	6 8
2.3. DENGE SABİTLERİ ve POTANSİYOMETRİ	
2.4. İYONLAŞMA VE ASİTLİK SABİTLERİNİ HESAPLAMA YÖNTEMLERİ	10 11
2.5. İYON SEÇİCİ ELEKTROTLAR	13
2.6. BENZER KONULARDAKİ ÇALIŞMALAR	13 23
2.6.1. Sentez ve Kristalografik Çalışmalar	24
2.6.2. Potansiyometrik Çalışmalar	
2.6.3. İyon-Seçici Elektrot Çalışmaları	
3. MATERYAL VE YÖNTEM	27
3.1. MATERYAL	27
3.1.1. Kullanılan Cihazlar	27
3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler	28
3.1.2.1. Kimyasal Maddeler	28
3.1.2.2. Çözeltiler	33
3.2. YÖNTEM	35
3.2.1. Sentez Çalışmaları	35
3.2.1.1. Benzoiltiyöure türevi bileşiklerin sentezi	35
3.2.1.2. Benzoiltiyöure türevi bileşiklerinin metal komplekslerinin Sentezi	36
3.2.2. Termal Çalışmalar	37

İÇİNDEKİLER (devamı)

	<u>Sayfa</u>
3.2.3. Ligantların Asitlik Sabitlerini Belirleme Çalışmaları	38
3.2.3.1. Titrasyon hücresinin ayarlanması	38
3.2.3.2. K_{su} tayini	39
3.2.3.3. %50 dioksan: %50 su (h/h) ortamında yapılan tayinler	39
3.2.4. Kompleks Bileşiklerin Kararlılık Sabitlerini Belirleme Çalışmaları	40
3.2.5. İyon-Seçici Elektrot Çalışmaları	41
3.2.5.1. İyon-seçici elektrot hazırlanması	41
3.2.5.2. İyon-seçici elektrodun kalibrasyon eğrisinin çizilmesi; eğimin doğrusal çalışma aralığının ve gözlenebilme sınırının belirlenmesi	42
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	44
4.1. SENTEZ ÇALIŞMALARINA AİT BULGULAR ve TARTIŞMA	44
4.2. KRİSTALOGRAFİK BULGULAR ve TARTIŞMA	71
4.3. TERMAL ANALİZ ÇALIŞMALARINA AİT BULGULAR ve TARTIŞMA	90
4.4. POTANSİYOMETRİK BULGULAR ve TARTIŞMA	98
4.4.1. Ligantların Asitlik Sabitleri	98
4.4.2. Komplekslerin Kararlılık Sabitleri	108
4.5. İYON SEÇİCİ ELEKTROT ÇALIŞMALARINA AİT BULGULAR ve TARTIŞMA	113
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	122
KAYNAKLAR	126
ÖZGEÇMİŞ	140

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL	SAYFA
Şekil 2.1. Tiyöüre Türevi Ligandların Genel Formülleri	5
Şekil 3.1. Benzoiltiyöüre Türevi Bileşiklerin Genel Sentez Tepkimesi.....	36
Şekil 3.2. Benzoiltiyöüre Türevi Bileşiklerin Ni(II) Ve Cu(II) Komplekslerin Genel Sentez Tepkimesi.....	37
Şekil 3.3. $E^{0'}$ ve k Değerinin Bulunması.....	39
Şekil 3.4. İyon-Seçici PVC Membran Elektrot.....	42
Şekil 4.1. <i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -4-bromobenzoiltiyöüre Ligandına ve Bunun Ni(II) ve Cu(II) Kompleksine Ait FT-IR Spektrumu.....	67
Şekil 4.2. <i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -4-bromobenzoiltiyöüre Ligandının $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.....	69
Şekil 4.3. <i>Bis(N,N</i> -dipropil- <i>N'</i> -4-bromobenzoiltiyöüreato)nikel(II) Kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.....	69
Şekil 4.4. <i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -(2-metilbenzoil)tiyöüre Ligandının ORTEP Çizimi	77
Şekil 4.5. <i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -(2-metilbenzoil)tiyöüre Ligandının Birim Hücre İçerisindeki Yerleşim Düzeni ve Hidrojen Bağları.....	77
Şekil 4.6. <i>N,N</i> -dibütil- <i>N'</i> -(2-metilbenzoil)tiyöüre Ligandının ORTEP Çizimi.	78
Şekil 4.7. <i>N,N</i> -dibütil- <i>N'</i> -(2-metilbenzoil)tiyöüre Ligandının Birim Hücre İçerisindeki Yerleşim Düzeni ve Hidrojen Bağları.....	78
Şekil 4.8. <i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -(4-florobenzoil)tiyöüre Ligandının ORTEP Çizimi.	79
Şekil 4.9. <i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -(4-florobenzoil)tiyöüre Ligandının Birim Hücre İçerisindeki Yerleşim Düzeni ve Hidrojen Bağları.....	79
Şekil 4.10. <i>N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -(4-florobenzoil)tiyöüre Ligandının ORTEP Çizimi...	80
Şekil 4.11. <i>N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -(4-florobenzoil)tiyöüre Ligandının Birim Hücre İçerisindeki Yerleşim Düzeni ve Hidrojen Bağları.....	80
Şekil 4.12. <i>N,N</i> -di- <i>n</i> -bütil- <i>N'</i> -(4-florobenzoil)tiyöüre Ligandının ORTEP Çizimi	81

ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

ŞEKİL	SAYFA
Şekil 4.13. <i>N,N</i> -di- <i>n</i> -bütil- <i>N'</i> -(4-florobenzoil)tiyoüre Ligandının Birim Hücre İçerisindeki Yerleşim Düzeni ve Hidrojen Bağları.....	81
Şekil 4.14. <i>N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -(4-bromobenzoil)tiyoüre Ligandının ORTEP Çizimi...	82
Şekil 4.15. <i>N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -(4-bromobenzoil)tiyoüre Ligandının Birim Hücre İçerisindeki Yerleşim Düzeni ve Hidrojen Bağları.....	83
Şekil 4.16. <i>N,N</i> -di- <i>n</i> -propil- <i>N'</i> -(4-bromobenzoil)tiyoüre Ligandının ORTEP Çizimi.....	84
Şekil 4.17. <i>N,N</i> -di- <i>N</i> -Propil- <i>N'</i> -(4-bromobenzoil)Tiyoüre Ligandının Birim Hücre İçerisindeki Yerleşim Düzeni	85
Şekil 4.18. <i>Bis</i> (<i>N,N</i> -dipropil- <i>N'</i> -(4-bromobenzoil)tiyoüreato)nikel(II) Kompleksinin ORTEP Çizimi.....	86
Şekil 4.19. <i>Bis</i> (<i>N,N</i> -dipropil- <i>N'</i> -(4-bromobenzoil)tiyoüreato)Nikel(II) Kompleksinin Birim Hücre İçerisindeki Yerleşim Düzeni.....	87
Şekil.4.20. <i>N,N</i> -di-metil- <i>N'</i> -(4-florobenzoil)tiyoüre Bileşiğine Ait DTA/TG Diyagramı.....	89
Şekil 4.21. <i>N,N</i> -di-fenil- <i>N'</i> -(4-florobenzoil)tiyoüre Bileşiğine Ait DTA/TG Diyagramı.....	90
Şekil 4.22. İncelenen ligandlara ait termal bozunmanın başlangıç sıcaklığının alkil grubundaki C sayısı ile değişimi	92
Şekil 4.23. İncelenen Ligandlara Ait İkinci DTA Pik Maksimum Sıcaklığının Alkil Grubundaki C Sayısı ile Değişimi.....	93
Şekil4.24. <i>Bis</i> (<i>N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -(4-florobenzoil)tiyoüreato)nikel(II) Bileşiğinin DTA/TG Diyagramı.....	94
Şekil 4.25. <i>Bis</i> (<i>N,N</i> -Dietil- <i>N'</i> -(4-Florobenzoil)tiyoüreato)bakır(II) BileşiğininDTA/TG Diyagramı.....	94
Şekil 4.26. (a) $2,00 \times 10^{-3}$ M HCl, (b) $2,00 \times 10^{-3}$ M HCl + $1,50 \times 10^{-3}$ M, 4-ClMe ve (c) $1,50 \times 10^{-3}$ M 4-ClMe Sistemlerinin %50 Dioksan-%50 Su Ortamında (H/H) NaOH ile Titrasyon Eğrileri.....	99
Şekil 4.27. <i>N,N</i> -dialkil (4-bromobenzoil)tiyoüre Bileşiğinin Amin Grubuna Bağlı Alkil Gruplarının Zincir Uzunluğu ile <i>p</i> <i>k</i> <i>a</i> Değerleri Arasındaki İliinti.....	104

ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

ŞEKİL	SAYFA
Şekil. 4.28. <i>N,N</i> -dialkil- <i>N'</i> (4-bromobenzoil)tiyoürelerin Amin Grubuna Bağlı Alkil Gruplarıyla, ¹ H-NMR Spektrumundaki <i>N-H</i> protonun δ Değerleri Arasındaki İlti.....	104
Şekil 4.29. (a) $2,00 \times 10^{-3}$ HCl, (b) $2,00 \times 10^{-3}$ HCl + $1,80 \times 10^{-3}$ M $1,8 \times 10^{-3}$ M 4-CiMe (c) $2,00 \times 10^{-3}$ HCl + $1,80 \times 10^{-3}$ M $1,8 \times 10^{-3}$ M 4-CiMe + $1,80 \times 10^{-3}$ M Cu^{2+} içeren sistemlerinin ayarlı NaOH ile titrasyonu...	108
Şekil 4.30. Bir Mol Cu^{2+} İyonu Başına Bağlı Proton Sayısının Ph Değerlerine Karşı Grafikleşmesi.....	108
Şekil 4.31. Elektrodun cevabına pH değerinin etkisi.....	113
Şekil.4.32. 1 numaralı elektrodun Hg(II) kationuna karşı duyarlılığı.....	117
Şekil 4.33. 2 numaralı elektrodun Hg(II) kationuna karşı duyarlılığı.....	117
Şekil 4.34. 4 numaralı elektrodun K(I) kationuna karşı duyarlılığı	118
Şekil 4.35. 4 numaralı elektrodun Ag (I) kationuna karşı duyarlılığı	118
Şekil 4.36. 11 numaralı elektrodun Cu(II) kationuna karşı duyarlılığı.....	119
Şekil 4.37. 13 numaralı elektrodun Sr (II) kationuna karşı duyarlılığı.....	119
Şekil 4.38. 14 numaralı elektrodun Sr (II) kationuna karşı duyarlılığı.....	120
Şekil4.39. Bis(<i>N,N</i> -dietyl- <i>N'</i> -4-Klorobenzoil)tiyoüreato bakır(II)'nin İyonofor Olarak Kullanıldığı Elektrodun Cu(II) Kationuna Karşı Duyarlılığı.....	120

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE	SAYFA
Çizelge 1.1. Sentezlenen Benzoiltiyöüre Türevi Bileşiklerin Listesi	2
Çizelge 1.2. Sentezlenen Benzoiltiyöüre Türevi Bileşiklerin Nikel(II) Komplekslerinin Listesi.....	3
Çizelge 1.3. Sentezlenen Benzoiltiyöüre Türevi Bileşiklerin Bakır(II) Komplekslerinin Listesi.....	4
Çizelge 3.1. Asitlik sabiti tayininde kullanılan çözeltilerin bileşimi.....	40
Çizelge 3.2. Kararlılık Sabitlerinin Tayininde Kullanılan Çözeltilerin Bileşimi...	41
Çizelge 3.3. <i>N</i> -dietil- <i>N'</i> -(4-klorobenzoil)tiyöüre (4-ClEt), <i>N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -(4-metilbenzoil)tiyöüre (4-MeEt), <i>bis</i> (<i>N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -4-klorobenzoil)tiyöüreato bakır(II) (4-ClEt) ₂ Cu ve <i>bis</i> (<i>N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -4-klorobenzoil)tiyöüreato nikel(II) ((4-ClEt) ₂ Ni) iyonoforları kullanılarak hazırlanan ISE membranlarının bileşimi.....	43
Çizelge 4.1. X-Işınları Tek Kristal Kırınım Tekniği ile Yapısı Aydınlatılan Bileşikler.....	70
Çizelge 4.2. 2-MeMe, 2-MeBu ve 4-FMe Bileşiklerine ait kristalografik veriler...	72
Çizelge 4.3. 4-FEt, 4-FBu ve 4-BrEt bileşiklerine ait kristalografik veriler.....	72
Çizelge 4.4. 4-BrPr ve (4-BrPr) ₂ Ni Bileşiklerine Ait Kristalografik veriler.....	73
Çizelge 4.5. 2-MeMe, 2-MeBu, 4-FMe, 4-FEt, 4-FBu, 4-BrEt ve 4-BrPr Ligandlarına Ait Seçilmiş Bazı Bağ Açılıarı, °	73
Çizelge 4.6. 2-MeMe, 2-MeBu, 4-FMe, 4-FEt, 4-FBu, 4-BrEt ve 4-BrPr Ligandlarına Ait Bazı Bağ Uzunluk Değerleri, Å.....	74
Çizelge 4.7. (4-BrPr) ₂ Ni Kompleksine Ait Seçilmiş Bazı Bağ Uzunluk Å, ve Bağ Açılı Değerleri, °	75
Çizelge 4.8. Hidrojen bağı uzunluk ve açıları (Å, °).....	88
Çizelge 4.9. Benzoiltiyöüre türevi bileşiklerinin erime ve bozunma sıcaklıkları,(°C).....	91
Çizelge 4.10. Nikel(II) komplekslerinin erime ve bozunma sıcaklıkları,(°C).....	95
Çizelge 4.11. Bakır(II) komplekslerinin erime ve bozunma sıcaklıkları,(°C).....	96

ÇİZELGELER DİZİNİ (devamı)

ÇİZELGE	SAYFA
Çizelge 4.12. Kombine cam-pH elektrot için %50 dioksan-%50 su (h/h) ortamı için belirlenen kalibrasyon sabitleri ve pK_{su} değeri.....	97
Çizelge 4.13. Çeşitli benzoiltiyöüre türevi bileşiklerinin %50 dioksan-%50 su (h/h) ortamı için hesaplanan asitlik sabitleri (N=3) ve kimyasal kaymadeğerleri.....	102
Çizelge 4.14. Benzen halkasına bağlı halojenlerin benzoiltiyöüre türevi bileşiklerin pK_a değerleri	105
Çizelge.4.15. Benzen halkasına bağlı metilin konumuna göre benzoiltiyöüre türevi bileşiklerin pK_a değerleri.....	106
Çizelge 4.16. <i>N,N</i> -dialkil- <i>N'</i> -(4-klorobenzoil)tiyöüre ve <i>N,N</i> -difenil- <i>N'</i> -(4-klorobenzoil)tiyöüre bileşiklerinin Cu(II) ve Ni(II) ile oluşturdukları komplekslerin %50 dioksan -% su (h/h) ortamındaki kararlılık sabitleri.....	111
Çizelge 4.17. İyonofor olarak kullanılan <i>N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -(4-klorobenzoil)tiyöüre ve <i>N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -(4-metilbenzoil)tiyöüre bileşikleri ile bunların Ni(II) ve Cu(II) iyonları ile hazırlanan elektrotların çeşitli katyonlara karşı duyarlılıkları: Elektrodun eğimi (s, mV/pM), doğrusal çalışma aralığı(pM), regrasyon katsayısı (R^2).....	115

1. GİRİŞ

Temeli Alfred Werner tarafından ortaya atılan ve yüzyıla yakın bir tarihe sahip olan koordinasyon kimyası bir bilim dalıdır. Koordinasyon kimyasına ilişkin esas gelişme özellikle 1945 yılından sonra aletsel ve analitik yöntemlerin gelişmesiyle birlikte gözlenmiştir [1-2].

Tiyöüre türevi bileşikler, koordinasyon kimyasında önemli bir yere sahip ligandlardır. Birçok araştırmacı tarafından tiyöüre türevi ligand ve bunların geçiş metal kompleksleri sentezlenmiş, karakterizasyonları yapılmış ve ziraat, tıp ve kimya alanlarında kullanılabilirlikleri incelenmiştir [3-114].

Son zamanlarda bilimin hemen hemen her alanında uygulanabilirliği gösterilen tiyöüre türevi ligandlarının ve bunların geçiş metal komplekslerinin yeni türevlerinin sentezlenmesiyle birçok yeni bileşik kimya alanına kazandırılmıştır. Bileşiklerin spektroskopik ve termal özelliklerinin incelenmesi, ligandların asitlik sabitleri ile bunların komplekslerinin oluşum sabitlerinin tayini, bu bileşiklerin yeni kullanım alanları için gösterge olacaktır.

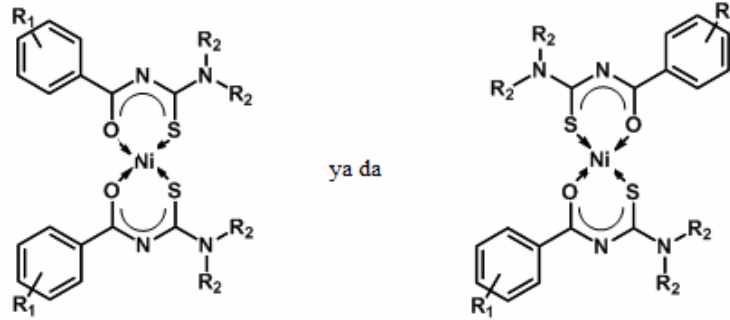
Bu çalışmada, değişik eklenti grup içeren yeni benzoiltiyöüre türevi bileşikleri ve bunların Ni(II) ve Cu(II) metal iyonları ile yaptıkları komplekslerinin sentezlenmesi, yapılarının çeşitli yöntemlerle aydınlatılması amaçlandı. Sentezlenmesi düşünülen bileşikler Çizelge 1.1-1.3'de verildi. Sentezlenecek bileşiklerin yapıları elementel analiz, FT-IR spektroskopisi, ¹H-NMR spektroskopisi yöntemleriyle aydınlatıldı. Ayrıca, bu bileşiklerinden kristal yapısı uygun olan bazı ligandların ve komplekslerinin kristalografik olarak yapısı belirlendi. Sentezlenen bileşiklerin termal özellikleri araştırıldı, benzoiltiyöüre türevi bileşiklerin asitlik ve bunların bazı Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin kararlılık sabitleri potansiyometrik titrasyon yöntemiyle tayin edildi ve bu sabitlere eklenti gruplarının etkisi incelendi. Sentezlenen tiyöüre türevi bazı bileşiklerin iyonofor olarak iyon-seçici elektrot yapımında kullanılabilirliği araştırıldı.

Çizelge 1.1. Sentezlenen benzoiltiyöre türevi bileşiklerin listesi

Grup No	No	Kısaltma	Bileşik adı	R ₁	R ₂	Referans
I	1	BMe	<i>N,N</i> -dimetil <i>N'</i> -benzoil tiyoüre	H	CH ₃	11
	2	BEt	<i>N,N</i> -dietil <i>N'</i> -benzoil tiyoüre	H	C ₂ H ₅	11
	3	BPr	<i>N,N</i> -di- <i>n</i> -propil <i>N'</i> -benzoil tiyoüre	H	C ₃ H ₇	11
	4	BBu	<i>N,N</i> -di- <i>n</i> -bütil <i>N'</i> -benzoil tiyoüre	H	C ₄ H ₉	11
	5	BPh	<i>N,N</i> -difenil- <i>N'</i> benzoil tiyoüre	H	C ₆ H ₅	11
II	6	4-ClMe	<i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> (4-klorobenzoil)tiyoüre	4-Cl	CH ₃	16
	7	4-ClEt	<i>N,N</i> -dietil- <i>N'</i> (4-klorobenzoil)tiyoüre	4-Cl	C ₂ H ₅	94
	8	4-ClPr	<i>N,N</i> -di- <i>n</i> -propil- <i>N'</i> (4-klorobenzoil)tiyoüre	4-Cl	C ₃ H ₇	61
	9	4-ClBu	<i>N,N</i> -di- <i>n</i> -bütil- <i>N'</i> (4-klorobenzoil)tiyoüre	4-Cl	C ₄ H ₉	16
	10	4-ClPh	<i>N,N</i> -difenil- <i>N'</i> (4-klorobenzoil)tiyoüre	4-Cl	C ₆ H ₅	61
III	11	4-BrMe	<i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> (4-bromobenzoil)tiyoüre	4-Br	CH ₃	*
	12	4-BrEt	<i>N,N</i> -dietil- <i>N'</i> (4-bromobenzoil)tiyoüre	4-Br	C ₂ H ₅	*
	13	4-BrPr	<i>N,N</i> -di- <i>n</i> -propil <i>N'</i> -(4-bromobenzoil)tiyoüre	4-Br	C ₃ H ₇	*
	14	4-BrBu	<i>N,N</i> -di- <i>n</i> -bütil <i>N'</i> -(4-bromobenzoil)tiyoüre	4-Br	C ₄ H ₉	*
	15	4-BrPh	<i>N,N</i> -difenil <i>N'</i> -(4-bromobenzoil)tiyoüre	4-Br	C ₆ H ₅	*
IV	16	4-FMe	<i>N,N</i> -dimetil <i>N'</i> -(4-florobenzoil)tiyoüre	4-F	CH ₃	*
	17	4-FEt	<i>N,N</i> -dietil <i>N'</i> -(4-florobenzoil)tiyoüre	4-F	C ₂ H ₅	*
	18	4-FPr	<i>N,N</i> -di- <i>n</i> -propil <i>N'</i> -(4-florobenzoil)tiyoüre	4-F	C ₃ H ₇	*
	19	4-FBu	<i>N,N</i> -di- <i>n</i> -bütil <i>N'</i> -(4-florobenzoil)tiyoüre	4-F	C ₄ H ₉	*
	20	4-FPh	<i>N,N</i> -difenil <i>N'</i> -(4-florobenzoil)tiyoüre	4-F	C ₆ H ₅	*
V	21	2-MeMe	<i>N,N</i> -dimetil <i>N'</i> -(2-metilbenzoil)tiyoüre	2-CH ₃	CH ₃	*
	22	2-MeEt	<i>N,N</i> -dietil <i>N'</i> -(2-metilbenzoil)tiyoüre	2-CH ₃	C ₂ H ₅	*
	23	2-MePr	<i>N,N</i> -di- <i>n</i> -propil <i>N'</i> -(2-metilbenzoil)tiyoüre	2-CH ₃	C ₃ H ₇	*
	24	2-MeBu	<i>N,N</i> -di- <i>n</i> -bütil <i>N'</i> -(2-metilbenzoil)tiyoüre	2-CH ₃	C ₄ H ₉	*
	25	2-MePh	<i>N,N</i> -difenil <i>N'</i> -(2-metilbenzoil)tiyoüre	2-CH ₃	C ₆ H ₅	*
VI	26	3-MeMe	<i>N,N</i> -dimetil <i>N'</i> -(3-metilbenzoil)tiyoüre	3-CH ₃	CH ₃	*
	27	3-MeEt	<i>N,N</i> -dietil <i>N'</i> -(3-metilbenzoil)tiyoüre	3-CH ₃	C ₂ H ₅	*
	28	3-MePr	<i>N,N</i> -di- <i>n</i> -propil- <i>N'</i> -(3-metilbenzoil)tiyoüre	3-CH ₃	C ₃ H ₇	*
	29	3-MeBu	<i>N,N</i> -di- <i>n</i> -bütil- <i>N'</i> -(3-metilbenzoil)tiyoüre	3-CH ₃	C ₄ H ₉	*
	30	3-MePh	<i>N,N</i> -difenil- <i>N'</i> -(3-metilbenzoil)tiyoüre	3-CH ₃	C ₆ H ₅	*
VII	31	4-MeMe	<i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> (4-metilbenzoil)tiyoüre	4-CH ₃	CH ₃	*
	32	4-MeEt	<i>N,N</i> -dietil- <i>N'</i> (4-metilbenzoil)tiyoüre	4-CH ₃	C ₂ H ₅	*
	33	4-MePr	<i>N,N</i> -di- <i>n</i> -propil- <i>N'</i> (4-metilbenzoil)tiyoüre	4-CH ₃	C ₃ H ₇	*
	34	4-MeBu	<i>N,N</i> -di- <i>n</i> -bütil- <i>N'</i> (4-metilbenzoil)tiyoüre	4-CH ₃	C ₄ H ₉	*
	35	4-MePh	<i>N,N</i> -difenil- <i>N'</i> (4-metilbenzoil)tiyoüre	4-CH ₃	C ₆ H ₅	*

* Bu çalışmada sentezlenen yeni benzoiltiyöre türevi bileşikler

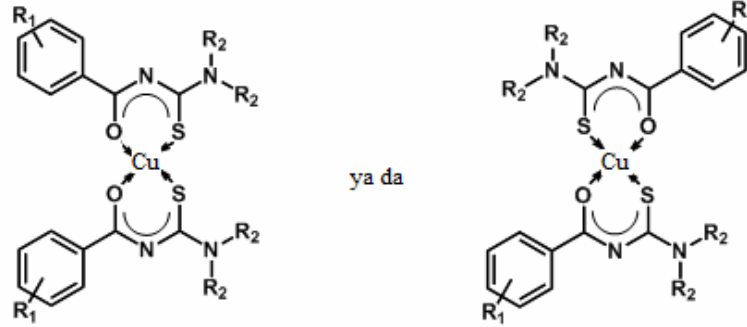
Çizelge 1.2. Sentezlenen benzoiltiyöüre türevi bileşiklerin nikel(II) komplekslerinin listesi



No	Kısaltma	Bileşik adı	R ₁	R ₂	Referans
1	(BMe) ₂ Ni	<i>Bis</i> (<i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -benzoiltiyöüreato) nikel(II)	H	CH ₃	13
2	(BEt) ₂ Ni	<i>Bis</i> (<i>N,N</i> -dietyl- <i>N'</i> -benzoiltiyöüreato) nikel(II)	H	C ₂ H ₅	11
3	(BPr) ₂ Ni	<i>Bis</i> (<i>N,N</i> -dipropil- <i>N'</i> -benzoiltiyöüreato) nikel(II)	H	C ₃ H ₇	61
4	(BBu) ₂ Ni	<i>Bis</i> (<i>N,N</i> -dibütül- <i>N'</i> -benzoiltiyöüreato) nikel(II)	H	C ₄ H ₉	11
5	(BPh) ₂ Ni	<i>Bis</i> (<i>N,N</i> -difenil- <i>N'</i> -benzoiltiyöüreato) nikel(II)	H	C ₆ H ₅	11
6	(4-ClMe) ₂ Ni	<i>Bis</i> (<i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -4-klorobenzoiltiyöüreato) nikel(II)	4-Cl	CH ₃	16
7	(4-ClEt) ₂ Ni	<i>Bis</i> (<i>N,N</i> -dietyl- <i>N'</i> -4-klorobenzoiltiyöüreato) nikel(II)	4-Cl	C ₂ H ₅	57
8	(4-ClPr) ₂ Ni	<i>Bis</i> (<i>N,N</i> -dipropil- <i>N'</i> -4-klorobenzoiltiyöüreato) nikel(II)	4-Cl	C ₃ H ₇	61
9	(4-ClBu) ₂ Ni	<i>Bis</i> (<i>N,N</i> -dibütül- <i>N'</i> -4-klorobenzoiltiyöüreato) nikel(II)	4-Cl	C ₄ H ₉	16
10	(4-ClPh) ₂ Ni	<i>Bis</i> (<i>N,N</i> -difenil- <i>N'</i> -4-klorobenzoiltiyöüreato) nikel(II)	4-Cl	C ₆ H ₅	61
11	(4-BrMe) ₂ Ni	<i>Bis</i> (<i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -4-bromobenzoiltiyöüreato) nikel(II)	4-Br	CH ₃	*
12	(4-BrEt) ₂ Ni	<i>Bis</i> (<i>N,N</i> -dietyl- <i>N'</i> -4-bromobenzoiltiyöüreato) nikel(II)	4-Br	C ₂ H ₅	*
13	(4-BrPr) ₂ Ni	<i>Bis</i> (<i>N,N</i> -dipropil- <i>N'</i> -4-bromobenzoiltiyöüreato) nikel(II)	4-Br	C ₃ H ₇	*
14	(4-BrBu) ₂ Ni	<i>Bis</i> (<i>N,N</i> -dibütül- <i>N'</i> -4-bromobenzoiltiyöüreato) nikel(II)	4-Br	C ₄ H ₉	*
15	(4-BrPh) ₂ Ni	<i>Bis</i> (<i>N,N</i> -difenil- <i>N'</i> -4-bromobenzoiltiyöüreato) nikel(II)	4-Br	C ₆ H ₅	*
16	(4-FMe) ₂ Ni	<i>Bis</i> (<i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -4-florobenzoiltiyöüreato) nikel(II)	4-F	CH ₃	*
17	(4-FEt) ₂ Ni	<i>Bis</i> (<i>N,N</i> -dietyl- <i>N'</i> -4-florobenzoiltiyöüreato) nikel(II)	4-F	C ₂ H ₅	*
18	(4-FPr) ₂ Ni	<i>Bis</i> (<i>N,N</i> -dipropil- <i>N'</i> -4-florobenzoiltiyöüreato) nikel(II)	4-F	C ₃ H ₇	*
19	(4-FBu) ₂ Ni	<i>Bis</i> (<i>N,N</i> -dibütül- <i>N'</i> -4-florobenzoiltiyöüreato) nikel(II)	4-F	C ₄ H ₉	*
20	(4-FPh) ₂ Ni	<i>Bis</i> (<i>N,N</i> -difenil- <i>N'</i> -4-florobenzoiltiyöüreato) nikel(II)	4-F	C ₆ H ₅	*
21	(2-MeMe) ₂ Ni	<i>Bis</i> (<i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -2-metilbenzoiltiyöüreato) nikel(II)	2-CH ₃	CH ₃	*
22	(2-MeEt) ₂ Ni	<i>Bis</i> (<i>N,N</i> -dietyl- <i>N'</i> -2-metilbenzoiltiyöüreato) nikel(II)	2-CH ₃	C ₂ H ₅	*
23	(2-MePr) ₂ Ni	<i>Bis</i> (<i>N,N</i> -dipropil- <i>N'</i> -2-metilbenzoiltiyöüreato) nikel(II)	2-CH ₃	C ₃ H ₇	*
24	(2-MeBu) ₂ Ni	<i>Bis</i> (<i>N,N</i> -dibütül- <i>N'</i> -2-metilbenzoiltiyöüreato) nikel(II)	2-CH ₃	C ₄ H ₉	*
25	(2-MePh) ₂ Ni	<i>Bis</i> (<i>N,N</i> -difenil- <i>N'</i> -2-metilbenzoiltiyöüreato) nikel(II)	2-CH ₃	C ₆ H ₅	*
26	(3-MeMe) ₂ Ni	<i>Bis</i> (<i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -3-metilbenzoiltiyöüreato) nikel(II)	3-CH ₃	CH ₃	*
27	(3-MeEt) ₂ Ni	<i>Bis</i> (<i>N,N</i> -dietyl- <i>N'</i> -3-metilbenzoiltiyöüreato) nikel(II)	3-CH ₃	C ₂ H ₅	*
28	(3-MePr) ₂ Ni	<i>Bis</i> (<i>N,N</i> -dipropil- <i>N'</i> -3-metilbenzoiltiyöüreato) nikel(II)	3-CH ₃	C ₃ H ₇	*
29	(3-MeBu) ₂ Ni	<i>Bis</i> (<i>N,N</i> -dibütül- <i>N'</i> -3-metilbenzoiltiyöüreato) nikel(II)	3-CH ₃	C ₄ H ₉	*
30	(3-MePh) ₂ Ni	<i>Bis</i> (<i>N,N</i> -difenil- <i>N'</i> -3-metilbenzoiltiyöüreato) nikel(II)	3-CH ₃	C ₆ H ₅	*
31	(4-MeMe) ₂ Ni	<i>Bis</i> (<i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -4-metilbenzoiltiyöüreato) nikel(II)	4-CH ₃	CH ₃	*
32	(4-MeEt) ₂ Ni	<i>Bis</i> (<i>N,N</i> -dietyl- <i>N'</i> -4-metilbenzoiltiyöüreato) nikel(II)	4-CH ₃	C ₂ H ₅	*
33	(4-MePr) ₂ Ni	<i>Bis</i> (<i>N,N</i> -dipropil- <i>N'</i> -4-metilbenzoiltiyöüreato) nikel(II)	4-CH ₃	C ₃ H ₇	*
34	(4-MeBu) ₂ Ni	<i>Bis</i> (<i>N,N</i> -dibütül- <i>N'</i> -4-metilbenzoiltiyöüreato) nikel(II)	4-CH ₃	C ₄ H ₉	*
35	(4-MePh) ₂ Ni	<i>Bis</i> (<i>N,N</i> -difenil- <i>N'</i> -4-metilbenzoiltiyöüreato) nikel(II)	4-CH ₃	C ₆ H ₅	*

* Bu çalışmada sentezlenen yeni benzoiltiyöüre türevi bileşiklerin nikel(II) kompleksleri

Çizelge 1.3. Sentezlenen benzoiltiyöre türevi bileşiklerin bakır(II) komplekslerinin listesi



No	Kısaltma	Bileşik adı	R ₁	R ₂	Referans
1	(BMe) ₂ Cu	<i>Bis(N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -benzoiltiyöreato) bakır(II)	H	CH ₃	13
2	(BEt) ₂ Cu	<i>Bis(N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -benzoiltiyöreato) bakır(II)	H	C ₂ H ₅	11
3	(BPr) ₂ Cu	<i>Bis(N,N</i> -dipropil- <i>N'</i> -benzoiltiyöreato) bakır(II)	H	C ₃ H ₇	61
4	(BBu) ₂ Cu	<i>Bis(N,N</i> -dibütil- <i>N'</i> -benzoiltiyöreato) bakır(II)	H	C ₄ H ₉	11
5	(BPh) ₂ Cu	<i>Bis(N,N</i> -difenil- <i>N'</i> -benzoiltiyöreato) bakır(II)	H	C ₆ H ₅	11
6	(4-ClMe) ₂ Cu	<i>Bis(N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -4-klorobenzoiltiyöreato) bakır(II)	4-Cl	CH ₃	16
7	(4-ClEt) ₂ Cu	<i>Bis(N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -4-klorobenzoiltiyöreato) bakır(II)	4-Cl	C ₂ H ₅	57
8	(4-ClPr) ₂ Cu	<i>Bis(N,N</i> -dipropil- <i>N'</i> -4-klorobenzoiltiyöreato) bakır(II)	4-Cl	C ₃ H ₇	61
9	(4-ClBu) ₂ Cu	<i>Bis(N,N</i> -dibütil- <i>N'</i> -4-klorobenzoiltiyöreato) bakır(II)	4-Cl	C ₄ H ₉	16
10	(4-ClPh) ₂ Cu	<i>Bis(N,N</i> -difenil- <i>N'</i> -4-klorobenzoiltiyöreato) bakır(II)	4-Cl	C ₆ H ₅	61
11	(4-BrMe) ₂ Cu	<i>Bis(N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -4-bromobenzoiltiyöreato) bakır(II)	4-Br	CH ₃	*
12	(4-BrEt) ₂ Cu	<i>Bis(N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -4-bromobenzoiltiyöreato) bakır(II)	4-Br	C ₂ H ₅	*
13	(4-BrPr) ₂ Cu	<i>Bis(N,N</i> -dipropil- <i>N'</i> -4-bromobenzoiltiyöreato) bakır(II)	4-Br	C ₃ H ₇	*
14	(4-BrBu) ₂ Cu	<i>Bis(N,N</i> -dibütil- <i>N'</i> -4-bromobenzoiltiyöreato) bakır(II)	4-Br	C ₄ H ₉	*
15	(4-BrPh) ₂ Cu	<i>Bis(N,N</i> -difenil- <i>N'</i> -4-bromobenzoiltiyöreato) bakır(II)	4-Br	C ₆ H ₅	*
16	(4-FMe) ₂ Cu	<i>Bis(N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -4-florobenzoiltiyöreato) bakır(II)	4-F	CH ₃	*
17	(4-FEt) ₂ Cu	<i>Bis(N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -4-florobenzoiltiyöreato) bakır(II)	4-F	C ₂ H ₅	*
18	(4-FPr) ₂ Cu	<i>Bis(N,N</i> -dipropil- <i>N'</i> -4-florobenzoiltiyöreato) bakır(II)	4-F	C ₃ H ₇	*
19	(4-FBu) ₂ Cu	<i>Bis(N,N</i> -dibütil- <i>N'</i> -4-florobenzoiltiyöreato) bakır(II)	4-F	C ₄ H ₉	*
20	(4-FPh) ₂ Cu	<i>Bis(N,N</i> -difenil- <i>N'</i> -4-florobenzoiltiyöreato) bakır(II)	4-F	C ₆ H ₅	*
21	(2-MeMe) ₂ Cu	<i>Bis(N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -2-metilbenzoiltiyöreato) bakır(II)	2-CH ₃	CH ₃	*
22	(2-MeEt) ₂ Cu	<i>Bis(N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -2-metilbenzoiltiyöreato) bakır(II)	2-CH ₃	C ₂ H ₅	*
23	(2-MePr) ₂ Cu	<i>Bis(N,N</i> -dipropil- <i>N'</i> -2-metilbenzoiltiyöreato) bakır(II)	2-CH ₃	C ₃ H ₇	*
24	(2-MeBu) ₂ Cu	<i>Bis(N,N</i> -dibütil- <i>N'</i> -2-metilbenzoiltiyöreato) bakır(II)	2-CH ₃	C ₄ H ₉	*
25	(2-MePh) ₂ Cu	<i>Bis(N,N</i> -difenil- <i>N'</i> -2-metilbenzoiltiyöreato) bakır(II)	2-CH ₃	C ₆ H ₅	*
26	(3-MeMe) ₂ Cu	<i>Bis(N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -3-metilbenzoiltiyöreato) bakır(II)	3-CH ₃	CH ₃	*
27	(3-MeEt) ₂ Cu	<i>Bis(N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -3-metilbenzoiltiyöreato) bakır(II)	3-CH ₃	C ₂ H ₅	*
28	(3-MePr) ₂ Cu	<i>Bis(N,N</i> -dipropil- <i>N'</i> -3-metilbenzoiltiyöreato) bakır(II)	3-CH ₃	C ₃ H ₇	*
29	(3-MeBu) ₂ Cu	<i>Bis(N,N</i> -dibütil- <i>N'</i> -3-metilbenzoiltiyöreato) bakır(II)	3-CH ₃	C ₄ H ₉	*
30	(3-MePh) ₂ Cu	<i>Bis(N,N</i> -difenil- <i>N'</i> -3-metilbenzoiltiyöreato) bakır(II)	3-CH ₃	C ₆ H ₅	*
31	(4-MeMe) ₂ Cu	<i>Bis(N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -4-metilbenzoiltiyöreato) bakır(II)	4-CH ₃	CH ₃	*
32	(4-MeEt) ₂ Cu	<i>Bis(N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -4-metilbenzoiltiyöreato) bakır(II)	4-CH ₃	C ₂ H ₅	*
33	(4-MePr) ₂ Cu	<i>Bis(N,N</i> -dipropil- <i>N'</i> -4-metilbenzoiltiyöreato) bakır(II)	4-CH ₃	C ₃ H ₇	*
34	(4-MeBu) ₂ Cu	<i>Bis(N,N</i> -dibütil- <i>N'</i> -4-metilbenzoiltiyöreato) bakır(II)	4-CH ₃	C ₄ H ₉	*
35	(4-MePh) ₂ Cu	<i>Bis(N,N</i> -difenil- <i>N'</i> -4-metilbenzoiltiyöreato) bakır(II)	4-CH ₃	C ₆ H ₅	*

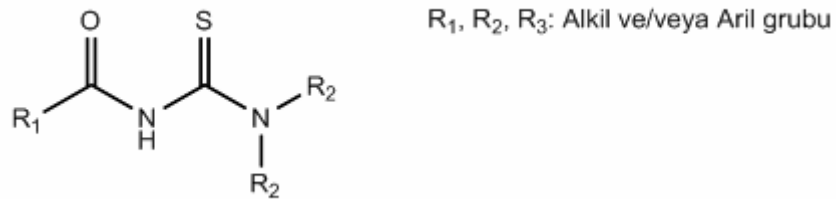
* Bu çalışmada sentezlenen yeni benzoiltiyöre türevi bileşiklerin bakır(II) kompleksleri

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. TIYOÜRE BİLEŞİKLERİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ

Tiyörelere ilişkin ilk çalışma, M. Neucki tarafından *N*-karbamotiyoilasetamidin sentezlenmesiyle başlamıştır [3]. 1898’de N. Kurnakow tiyörelerin koordinasyon kimyasını araştırmış, alkil veya aril gruplarının bağlı olduğu tiyörelerin koordinasyon kimyası ile eklentisiz tiyörelerin koordinasyon kimyası arasında benzerlikler olabileceğini belirtmiştir [4,5]. 1975’li yıllarda ise Lothar Beyler ve arkadaşları, tiyöre bileşiklerinin geçiş metalleriyle olan komplekslerini araştırarak tiyöre bileşiklerinin koordinasyon kimyası içerisinde aktif bir şekilde kullanılır ve incelenir hale gelmesini sağlamışlardır [6]. Kolay ve yüksek verimle sentezlenen, birçok kullanım alanına sahip olan yeni tiyöre türevleri ve bunların metal kompleksleri günümüze kadar sentezlenmiş, sentezlenmeye de devam edilmektedir. Aynı zamanda çeşitli araştırma guruplarınca birçok özellikleri de halen incelenmektedir [3-114].

Tiyöre türevi bileşiklerin yapısı, daha önceden bilinen 1,3-dikalkogen ligand grubundaki β -diketon, monotiyö- β -diketon ve β -ditiyoketonlara çok benzemektedir [7]. Tiyöre türevi bileşiklerinin genel formülleri Şekil 2.1’de verilmiştir. Şekil 2.1’den de görüleceği üzere bileşik hem benzamit grubu hem de tiyöre grubu içermektedir. Ayrıca yapıda bulunan değişik eklenti grupların, bileşiklerin çözünürlüğü, kararlılığı ve aktivitelerini ciddi şekilde etkilemektedir [23]. Bu sebepten dolayı çeşitli araştırma gurupları tiyöre türevi bileşikler üzerine yoğunlaşmışlardır [3-115].



Şekil 2.1. Tiyöre türevi ligandların genel formülleri

Benzoiltiyöüre türevi bileşikleri, çoğu zaman katı, renksiz, suda çözünmeyen ve organik çözücülerde iyi çözünen polar bileşiklerdir. Bu bileşikler hidroliz ve yükseltgenmeye karşı dayanıklı oldukça yüksektir [21]. Benzoiltiyöüreler yapılarındaki azot, oksijen ve kükürt gibi elektron verici üç atoma sahip olmalarından dolayı ağır metallerle karşı seçicilik göstermektedirler. Bunların metal kompleksleri, kararlı, çoğu zaman renkli ve kristalin olarak izole edilebilen, nötral bileşiklerdir.

İki dişli ligand olan benzoiltiyöüre türevi bileşikler metali, kükürt ve oksijen atomları üzerinden altıgen bir şelat halkası yaparak çevrelemektedirler. Kükürt, oksijen ve azot atomu üzerindeki serbest elektron çiftlerinin delokalizasyonu ve altıgen halkanın molekül içi gerilimi en aza indirgemesinden dolayı, oluşan yapı çok karardır. Benzoiltiyöüre türevi bileşikler, yükseltgenme basamağı +2 olan metallerle, ML_2 tipinde çarpık tetrahedral ya da kare düzlem, yükseltgenme basamağı +3 olan metallerle ise ML_3 tipinde oktahedral ya da çarpık oktahedral yapıda kompleks bileşikler oluşturmaktadır [14,15,81,92].

2.2. BENZOİLTİYOÜRE TÜREVI BİLEŞİKLERİNİN KULLANIM ALANLARI

Benzoil tiyöüre türevi bileşiklerin başlıca kullanım alanları aşağıda verilmiştir:

- *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre türevi ligantların yapısındaki tiyokarbonil grubu, protein ve proteinsel yapıli bileşiklerle yeni bağlar oluşturarak ortamda var olan virüs ve bakterilerin üremesini engellemektedir [82]. Yapısında kükürt ve azot atomu bulduran halkalı bileşiklerin özellikle *Escherichia coli* bakterisine karşı etkili olduğu bulunmuştur. Ayrıca benzoiltiyöüre türevi bileşiklerin tıpta patolojik olarak mantar ve mayalara karşı antifungal etkisinden dolayı tedavi edici olarak kullanılabileceği ispatlanmıştır [81, 83, 92].

- *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre türevi ligantların yapısında bulunan tiyokarbamit grubundan dolayı anti-tiroidal ilaçlarda kullanılan bileşiklerdendir. Bu ilaçlar, üç basamaktan oluşan hormon sentezi basamaklarından birini veya birkaçını bozmak suretiyle etki oluşturan ilaçlardır ve hipertiroidizmin tedavisinde kullanılırlar. Tiyöüre türevi bileşikler, Tiroksin ve T₃ sentezini inhibe etmekte ve böylece Tiroit Stimülön Hormonunu (TSH) ve dolayısıyla tiroidin vaskülaritesini artırmaktadır [115].

- *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre türevi ligantlarının *cis*-platin kompleksleri çeşitli hastalıklar için kemoterapotik ajan olarak kullanılmaktadır [46].

- Son zamanlarda siyanürün toksik özelliğinden dolayı daha az toksik olan reaktiflerle, altın ve gümüşün daha kısa sürelerde çözeltiye alınabilmesi konusundaki çalışmalara rastlanılmaktadır. Bu amaçla; benzoiltiyöüre türevi bileşikleri kullanarak çeşitli araştırmalar yapılmış ve oldukça ilginç sonuçlar elde edilmiştir. 1941 yılında ilk kez Plaksin ve Kozhukhova tarafından altın ve gümüşün asidik tiyöüre çözeltisinde çözüdüğü tespit edilmiştir. Bu konuda saf metaller, cevherler, konsantreler ve artık malzemelerden altın ve gümüşün geri kazanımına yönelik çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Bir kıyaslama yapıldığında; tiyöüre türevi liçinin verim ve tepkime hızı açısından siyanürlemeden çok daha iyi olduğu, ancak, reaktif tüketiminin daha fazla olduğu sonucuna varılmıştır [116].

- Tiyöüre türevi ligantlar, geçiş metalleri ile suda çözünmeyen kararlı kompleksler oluşturdukları için çevre kirliliğine sebep olan metallerin nitel ve nicel analizinde kullanılmaktadırlar [96].

- Tiyöüre türevi ligantlar, çeşitli matrikslerde bulunan eser miktardaki geçiş metallerinin çöktürülmesi ve zenginleştirilmesi çalışmalarda da kullanılmaktadır [19-26].

- Tiyöüre türevi bileşikler polivinil klorür (PVC) membranlı iyon-seçici elektrotların geliştirilmesinde iyonofor olarak kullanılmaktadırlar. Duyarlı ve

seçiciliği yüksek bir iyon seçici elektrot için iyonoforun yapısı çok önemlidir, çünkü ligantların yapısı ve uzaydaki yerleşim düzeninin, tayin edilecek iyonun uygun olması gerekmektedir. Tiyoürelerin metal iyonları için iyi birer ligand olduğu bilinmektedir ve bu özelliklerinden dolayı da katyon seçici membranların hazırlanmasında kullanılabilir özellik taşımaktadırlar. İyonofor olarak kullanılan, *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyoüre türevi bileşikler; kararlılıkları, kolay sentezlenebilmeleri ve eklentilere bağlı olarak kükürdün bağlanabilirliğinin kontrol edilebilmesi nedeniyle avantajlıdır [107-114].

2.3. DENGE SABİTLERİ ve POTANSİYOMETRİ

Gerekli koşullar sağlanarak, birbiriyle tepkimeye girebilen maddeler biraraya getirildiğinde, tepken veya tepkenlerin miktarı azalırken ürün veya ürünler oluşmaya ve ürün miktarları artmaya başlar. Tepkimenin ilk anlarında yüksek olan ürün oluşum hızı, tepkime ilerledikçe tepkenlerin miktarları ürün oluşturmalarından dolayı azalır ve ürün oluşum hızı da zamanla düşer. Bir süre sonra, tepkimenin başlangıç anından itibaren tepkenlerden ürün oluşumuna neden olan tepkimenin tersi de artan bir hızla gerçekleşmeye başlar. Sonuçta, bu birbirine göre ters yönde ilerleyen iki tepkimenin hızları eşit hale gelince kimyasal denge kurulmuş olur. Kimyasal dengenin en basit tanımı, ileriye ve geriye doğru olan tepkimelerin birbirini dengelemesi olarak verilebilir [117].

Denge sabitleri, ayrışma sabitleri, basamaklı ayrışma sabitleri, iyonlaşma sabitleri, hidroliz sabitleri, yer değiştirme sabitleri, izomerleşme sabitleri, karışık ligant sabitleri ve karışık metal iyon kompleks oluşum sabitleri gibi birkaç farklı kavramla ifade edilebilir. Birçok denge sabitinin, bu konu ile ilgili araştırma sonuçları verilirken denge sabitlerinin hangi dengelere ait olduğu açıkça belirtilmelidir. Literatürde zayıf asitler ve zayıf bazlar için sonuçlar verilirken en çok kullanılan kavram, iyonlaşma sabitleri ve protonasyon sabitleridir [118-121].

Denge sabitlerinin tayin edilmesinin sebeplerinden bazılarını kısaca şöyle sıralamak mümkündür:

- Denge sabiti kullanılarak, çözelti ortamında bir maddenin hangi türünün hangi pH'da ne oranda bulunabileceği hesaplanabilir.
- Denge sabiti ile uygun pH belirlenerek, maddenin spektrofotometrik olarak nicel tayini yapılabilir; çünkü bir maddenin iyonik türleri farklı UV-visible spektrumuna sahiptir.
- Bir maddenin denge sabiti bilindiği zaman, en az iyonlaştığı pH aralığı belirlenerek onun maksimum verimle izole edilebileceği şartlar tayin edilebilir.
- Yeni sentezlenen bir maddenin denge sabiti belirlendiğinde, kuramsal olarak hesaplanan denge sabiti deneyle bulunan değere uyuyorsa önerilen yapının olma olasılığı yüksektir. Böylece denge sabiti yeni sentezlenen bir maddenin yapısının tayin edilmesinde de yardımcı olabilir.
- Denge sabitinin bilinmesi, çeşitli maddelerden değişik pH'larda tampon çözeltileri hazırlamak için de kullanılabilir [122].

Herhangi bir yöntemle dengede mevcut olan türlerden en az birinin derişimi, uygun bir doğrulukla tespit edilebiliyorsa, deneysel çözeltinin bilinen bileşimi ile birlikte dengede bulunan diğer türlerin derişimi ve dolayısıyla denge sabitleri hesaplanabilir. Kullanılan tepkime koşullarında geçerli iyonlaşma sabitlerinin doğru değerlerini elde edebilmek için yeterince geniş derişim aralığında yeterli sayıda denge ölçümü yapılmalıdır. Denge sabitlerinin tayininde birçok farklı yöntem kullanılabilir [119-121]. Bu yöntemlerden hangisini seçeceğimiz çok önemli olup seçim, koşullarımız göz önünde bulundurularak yapılmalıdır. Bunlar arasında klasik yöntem olarak da isimlendirilen potansiyometrik yöntemler, en fazla kullanılanlarıdır.

Ortamdaki türlerin derişimine bağlı olarak çalışma ve referans elektrotlar arasında oluşan potansiyelin ölçümüne dayanan yöntemlere "potansiyometrik yöntem" ya da "potansiyometri" adı verilir. zelti kimyasının çeşitli dallarında yaygın olarak kullanılan potansiyometrik titrasyon, iyonlaşma denge ölçümlerinde kullanılan en kolay ve başarılı yöntemlerden birisidir. Potansiyometrik yöntemlerin gerektirdiği düzenekler, basit ve ucuzdur, sistem bir referans elektrot, bir çalışma elektrodu ve potansiyel ölçüm cihazını içerir. Bu yöntemin diğer yöntemlere göre en büyük dezavantajı daha çok zaman almasıdır [123].

Potansiyometrik yöntemle, hücrenin potansiyeli ölçülerek denge sabiti hesaplanabilir. Denge sabitleri hesaplanırken, denge sabitinin güvenirliği ve doğruluğu önemli olduğu için bir takım veri setinden yararlanmak gerekir, bu nedenle genellikle potansiyometrik titrasyon tekniği kullanılmaktadır. Potansiyometrik yöntemle iyonlaşma sabitlerinin hesaplanması için sistemdeki H^+ derişiminin belirlenmesi gerektiği açıktır. H^+ derişimini tayin etmek için en sık kullanılan çalışma elektrodu cam elektrotudur [124].

2.4. İYONLAŞMA VE ASİTLİK SABİTLERİNİ HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

İyonlaşma ve protonasyon sabitlerinin hesaplanmasında yaygın olarak grafiksel yöntemler ve bilgisayar programları kullanılmaktadır. Rossotti-Rossotti tarafından verilen monogramlara dayanan grafiksel teknikler; doğrudan hesaplama yöntemi, doğrusallaştırma yöntemi ve eğri çakıştırma yöntemlerinden oluşmaktadır [120]. Grafiksel yöntemlerle yapılan hesaplamalarda zeltideki bazı dengeler ihmal edilirken bilgisayar programlarıyla hesaplama yapılırken zeltide oluşabilecek bütün dengeler dikkate alınmaktadır. Grafiksel yöntemdeki bu ihmal verilerin güvenilirliğini azaltmaktadır [119].

Bilgisayarla hesaplama yöntemleri, özellikle ikiden fazla parametrelili sistemler için grafiksel yöntemlere göre daha kullanışlıdır. Günümüzde sabitlerin hesaplanmasında değişik ilkelere dayanan bilgisayar programları kullanılmakta ve

düzenli olarak da yeni programlar geliştirilmektedir. PKAS, BEST, SUPERQUAD ve SPARC bilgisayar programları yakın dönemlerde geliştirilenlerdendir [125-128]. Bu programlar birbiri ile karşılaştırıldığında hiçbir programın diğerinden daha üstün olmadığı görülebilir. Programlar ancak bazı ayrıntılar yönünden farklıdır. Bu programlar arasında sabitlerin hesaplanmasında en fazla kullanılan ve bu çalışmada da tercih edileni BEST bilgisayar programıdır [126].

Algoritması kütle denkliklerinin hesabına dayanan Martell ve Motekaitis tarafından geliştirilmiş ve FORTRAN 77 dilinde yazılmış olan BEST bilgisayar programı, potansiyometrik titrasyon verilerinden yararlanılarak çok dişli ligantların hem protonasyon hem de kompleks oluşum sabitlerinin hesaplanmasında kullanılmaktadır [126].

2.5. İYON SEÇİCİ ELEKTROTLAR

1960'lı yıllarda geliştirmeye başlayan iyon-seçici elektrotlar (İSE), diğer analitik sistemlere göre daha pratik ve daha ucuz olmaları nedeniyle, rutin uygulamalarda en sık kullanılan kimyasal sensörler haline gelmişlerdir. İyon-seçici elektrotlar içinde en çok kullanılanları polimer membran esaslı olanlarıdır [129,130].

Rutin uygulamalarda sık kullanılan iyon seçici elektrotların performansı çok önemlidir. Bu elektrotların performansını belirleyen faktörler aşağıda irdelenmiştir:

Seçicilik: Bir iyon-seçici elektrot, bir örnek içerisinde spesifik bir iyonla cevap verirken ortamda bulunan diğer iyonlara, fiziksel ve kimyasal olarak incelenen iyonla benzemesi durumunda az veya çok cevap verebilir. Böyle bir durumda elektrodun, bozucu etki yapan iyonun varlığında "primer iyon" adı verilen ve asıl tayini istenen analit iyonla karşı duyarlılığının nasıl olduğu mutlaka bilinmelidir. Elektrodun tersinir olarak cevap verdiği iyonlardan başka türleri de içeren bir deney çözeltisinde, elektriksel potansiyeldeki değişim, membranın diğer türlere olan seçiciliğine bağlıdır. İyon seçici elektrotlarda iyonofor sadece analite bağlanıyorsa ve bozucu iyonlarla etkileşmiyorsa iyon seçici elektrotlar için en üst seçicilik sınırı elde edilir.

Fakat çoğu analit için böyle ideal iyonoforları bulmak çok zordur. Bundan dolayı, iyon seçici elektrotların seçicilikleri çoğunlukla iyonoforun seçiciliği ile sınırlıdır [129,130].

Duyarlılık: İyon seçici elektrotlarda duyarlılık, birim aktivite başına sinyaldeki değişiklik olarak tanımlanır. Bir elektrodun duyarlılığı, kalibrasyon eğrisinin doğrusal kısmının eğimi ile verilir. Geleneksel iyon seçici elektrotlar Nernst eşitliğine göre cevap verdikleri için, analit iyonun yükünün artmasıyla elektrodun duyarlılığı azalır. Elektromotor kuvvetinin (emk) değişimi, tek yüklü bir iyon için 59,2 mV civarında gözlenirken çift yüklü bir iyon için bunun yarısı (28,5 mV) kadar olması beklenir [129,130].

Doğrusal çalışma aralığı: İyon seçici elektrotlarda bir hücrenin, potansiyel değişimine karşı iyonik aktivite cevabının logaritmasının grafiğinden elde edilen alt ve üst tayin sınırları arasında yer alan cevap aralığı bölgesi, doğrusal çalışma aralığı olarak tanımlanır. İyon seçici elektrotlarda çalışma aralığı ne kadar geniş olursa, özellikle düşük derişim bölgesine doğru geliştirilen elektrot o kadar kullanışlı olur. Düşük derişimli eser analizlerde, pahalı ve karmaşık cihazların kullanılması yerine ucuz ve kolay hazırlanan iyon seçici elektrotların kullanılması tercih edilir [129].

Cevap süresi: İyon seçici elektrodun cevap süresi, analit içeren çözeltiye, iyon-seçici elektrot ile referans elektrodun daldırılmasından sonra, potansiyeli kararlı hal değerine ulaşması için geçen süre olarak tanımlanır. İyon seçici elektrotlarda cevap süresi ne kadar kısa olursa, geliştirilen elektrodun performansının da o kadar iyi olduğu kabul edilir [129].

Kullanım süresi: İyon seçici elektrotlardan beklenen bir diğer özellik de uzun süre kullanılabilir olmalarıdır. Elektrotların kullanım süresi; kullanım sayısına bağlı olarak, duyarlılığı ve doğrusal çalışma aralığındaki değişim ile belirlenir. Polimer membran elektrotlarında elektrot kullanım süresine etki eden en önemli etken membran bileşenlerinin çözeltiye sızmasıdır [129].

Bilimin pek çok alanında iyon-seçici elektrotlar uygulama alanı bulmaktadır. Aşağıda iyon-seçici elektrotların bazı önemli uygulama alanları verilmiştir:

- organik bileşiklerdeki karbon, azot, kükürt, fosfor, arsenik, flor, klor, brom, iyot ve metallerin tayini,
- organik fonksiyonel grupların tayini,
- biyokimyasal maddelerin tayini,
- karbonhidratlar, proteinler, α -aminoasitler gibi doğal ürünlerin tayini,
- farmakolojik preparatların analizi

amacıyla kullanılmaktadır [131].

2.6. BENZER KONULARDAKİ GELİŐMELER

2.6.1. Sentez ve Kristalografik alışmalar

L. Beyler ve ark. [6] 1,1-dialkil-3-benzoiltiyöre bileşiklerinin geçiş metal iyonlarına karşı iyi bir şelat oluşturucu olduğunu belirlemiş ve Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Pd(II) ile olan komplekslerini tanımlamışlardır. 1,1-dietil-3-benzoiltiyrenin Cu(II) kompleksinin ESR-spektrumları yardımıyla rombik simetrik ve CuO_2S_2 koordinatlı olduğunu tespit etmişlerdir. 1,1-dialkil-3-benzoil-tiyre ligandının Ni(II) ve Co(II) ile yaptığı şelatların magnetik olarak anormal olduğunu belirlemişlerdir.

Karipcin F. [12] *N,N*-dipropil-*N'*-benzoiltiyöre ve *N,N*-diheksil-*N'*-benzoiltiyöre bileşiklerini ve bunların platin grubu metal iyonlarından Pt(II), Pd(II), Ru(II) ve Re(II) iyonları ile oluşturdukları komplekslerini sentezlemiş ve yapılarını aydınlatmıştır. UV-visible spektrometrik çalışmaları sonucunda bütün komplekslerin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş bantlarına sahip olduklarını belirlemiştir. Bileşiklerin termal alışmaları DTA/TG yöntemleri ile incelenmiş, elde edilen termal diyagramlarından bu bileşiklerin 50-200 C arasında eridiğini tespit etmiştir.

Avşar G. [13] *N,N*-dimetil-*N'*-benzoiltiyöüre bileşiğini ve bunların Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Pd(II) metal iyonlarıyla olan ML_2 tipindeki metal kompleks bileşiklerini sentezlemiş ve yapılarını aydınlatmıştır. Kristal yapısı uygun olan *cis-bis*(*N,N*-dimetil-*N'*-benzoiltiyöüreato)palladyum(II) metal kompleksinin yapısını X-ışınları tek kristal kırınım yöntemi ile aydınlatmışlardır. Kristal bileşiğin uzay grubunu, P21/c, hücre sabitlerini $a = 11,943 \text{ \AA}$, $b = 11,713 \text{ \AA}$, $c = 15,345$ ve $Z = 4$ olarak belirlemişlerdir. Bu bileşiklerin bozunma kinetik parametrelerini DTA/TG verilerinden hareketle “Termal Ver. 1.00” software programı kullanarak hesaplamıştır.

Emen F.M. [14] *N,N*-dimetil-*N'*-(2-kloro-benzoil)tiyöüre ile *N*-pirolidin-*N'*-(2-kloro-benzoil)tiyöüre ligandlarını ve bu ligandların Ni(II), Cu(II) ve Co(III) komplekslerini sentezlemiş bu bileşiklerin yapılarını; elementel analiz, IR, $^1\text{H-NMR}$, UV-Vis ve magnetik süseptibilite ölçümleriyle aydınlatmıştır. Bu bileşiklerden *N*-pirolidin-*N'*-(2-kloro-benzoil)tiyöüre, *bis*(*N,N*-dimetil-*N'*-(2-kloro-benzoil)tiyöüreato) nikel(II), *bis*(*N,N*-dimetil-*N'*-(2-kloro-benzoil)tiyöüreato) bakır(II) ve *N*-pirolidin-*N'*-(2-kloro-benzoil)tiyöüreato kobalt(III) bileşiklerinin yapılarını diğer yöntemlerin yanı sıra X-ışınları tek kristal difraksiyonu çalışmaları ile aydınlatmıştır. Bileşiklerin bozunma tepkimelerini DTA/TG/DTG ve kütle spektroskopisi yöntemleriyle incelemiştir. Bileşiklerin antimikrobiyal aktiviteleri incelemiş; antifungal aktivitelerinin antibakteriyel aktivitelerine göre daha iyi olduğunu belirlenmiştir [81].

Polat G. [15] *N,N*-alkil-*N'*-(2-kloro-benzoil)tiyöüre (alkil = *n*-propil, fenil) ligandları ve bunların Ni(II), Cu(II) Co(II) metal iyonlarıyla yaptıkları kompleksleri sentezlemişler ve yapılarını çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatmış ve bileşiklerin bozunma tepkimelerini DTA/TG/DTG ve kütle spektroskopisi yöntemleriyle incelemiştir. Bu bileşiklerin *in-vitro* antibakteriyel ve antifungal özelliklerini incelemiş ve antibakteriyel etkilerinin daha büyük olduğunu gözlemlemişlerdir [92].

Kayhan E. [16] *N,N*-alkil-*N'*-(4-kloro-benzoil)tiyoüre (alkil= metil, butil) ve *N*-pirolidin-*N'*-(4-kloro-benzoil)tiyoüre ligandlarını ve bunların ni(II) komplekslerini sentezlemiş ve yapılarını FT-IR, ¹H-NMR ve X-ışınları tek kristal kırınım tekniği ile aydınlatmıştır. Bileşiklerin termal bozunmalarını DTA/TG tekniği ile incelemiş ve bu bileşiklerin katı faz tepkime verilerinden yararlanarak kinetik parametrelerin hesaplanmasına uygun yazılım programı geliştirilmiştir.

Uğur D. [17] 1,1-dietil-3-(4-(3,3-dietiltiyoüroidokabonil)-benzoil)tiyoüre, 1,1-dipropil-3-(4-(3,3-*n*-dipropiltiyoüroidokabonil)-benzoil)tiyoüre, 1,1-di-*n*-dibütil-3-(4-(3,3-*n*-dibültiyoüroidokabonil)-benzoil)tiyoüre ligantlarını ve bunların Ni(II), Cu(II) ve Co(II) iyonlarıyla yaptıkları komplekslerini sentezlemiş, bunların yapılarını çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatmış ve elde edilen sonuçlara göre Ni(II) ve Cu(II) metal iyonları ile oluşturdukları komplekslerin ML₂ tipinde, Co(III) kompleksinin ise ML₃ tipinde olduğunu tespit etmiştir. 1,1-dietil-3-(4-(3,3-dietiltiyoüroidokabonil)-benzoil)tiyoüre bileşiğinin yapısını X-ışınları tek kristal yöntemi ile aydınlatmış; bu bileşiğin monoklinik yapıda ve P2₁/n uzay grubuna sahip olduğunu belirlemişlerdir [59].

Mansuroğlu D. S. [18] *N,N*-dialkil-*N'*-difenilasetiltiyoüre türevi ligandları ve bu ligandların Ni(II) ve Cu(II) metal iyonlarıyla olan kompleks bileşiklerini sentezlemiş ve yapılarını çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatmıştır. X-ışınları tek kristal kırınım tekniği ile yapılan analiz sonuçlarına göre metal kompleks bileşiklerin *cis*-[ML₂] tipinde, bozuk karedüzlem bir yapıya sahip olduğunu tespit etmiştir.

Özer C. K. [19] *N*-(dialkilkarbamotiyoil)sikloheksankarboksoamid türevi (alkil = etil, *n*-propil, *n*-bütil, fenil, morfolin) 5 ligand ve bunların Ni(II) ve Cu(II) komplekslerini yüksek verimle sentezlemiş ve bileşiklerin yapılarını elementel analiz, FT-IR spektroskopisi ve ¹H-NMR spektroskopisi yöntemleri ile aydınlatmıştır. Sentezlenen bileşiklerden X-ışınları tek kristal kırınım tekniğine uygun kristalleri bulunan bileşiklerin kristal ve moleküler yapıları X-ışınları tek

kristal kırınım tekniği ile aydınlatmıştır. Kompleks oluşurken ligandların oksijen ve kükürt atomları üzerinden metal katyonuna bağlandığını belirlemiştir.

König ve ark. [20] *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre türevlerini ve bunların değişik metal iyonları ile yaptıkları kompleks bileşikleri literatürde belirtilen yöntemle göre sentezlemiştir. Bu bileşiklerin ince tabaka kromatografisindeki davranışlarını incelemiş ve alkil eklentilerinin karbon sayısının artmasıyla R_f değerlerinin ve ayrışma etkisinde arttığını belirlemiştir.

König ve ark. [21] *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre türevlerinin, platin grubu metallerinin (Ru(III), Os(III), Ir(III), Pd(II) ve Pt(II) metal iyonlarının) birbirinden ayrıştırılması ve zenginleştirilmesindeki verimliliklerini incelemişler. Sıvı-sıvı ekstraksiyonları için en uygun reaktiflerin *N,N*-di-*n*-bütil-*N'*-benzoiltiyöüre ve *N,N*-*n*-dihekzil-*N'*-benzoiltiyöüre bileşiklerinin olduğunu tespit etmişlerdir.

Schuster M. ve König K.H. [24] *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre ve *N,N*-dialkil-*N'*-benzoilselenoüre ligantlarını ve bunların komplekslerini sentezlemişler, bunların kromatografik özelliklerini incelemişler. *N,N*-dialkil-*N'*-benzoilselenoüre komplekslerinin R_f değerlerinin, *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre komplekslerinden oldukça çok küçük olduğunu belirlemiştir.

Fitzl D. ve ark. [28] *bis*(1,1-diethyl-3-benzoylthioüreato)palladium(II) kompleksinin kristal yapısını X-ışınları kristal yapı analizi ile tanımlamışlar; bileşiğin monoklinik olarak kristallendirildiğini, uzay grubunun $P2_1/n$ ve hücre parametrelerinin de $a = 13.63$, $b = 19.88$, $c = 10.48$ Å, $\beta = 101.4^\circ$ ve $Z=4$ olduğunu belirlemiştir. Yapıyı ağır atom modelleriyle çözümlenmişler ve R değerini 0.12 olarak belirlemiştir. Kükürt ve oksijen atomlarının *cis*-konumunda olduğunu tespit etmişlerdir. Her bir Pd-S ve Pd-O bağ uzaklıklarının farklı olduğunu bulmuşlardır.

Irving A. ve ark. [32] *N,N*-di-*n*-bütil-*N'*-benzoiltiyöürenin Pt(II) komplekslerinin çözeltideki doğası ve yapısını incelemişler, *N,N*-di-*n*-bütil-*N'*-

benzoiltiyöre $X = Cl^-$ ve Br^- olduğunda ve PtX_4^{2-} ile tepkitildiğinde nötral $cis-[PtL_2]$ kompleksini, $X = I^-$ olduğunda ise protonlanmış $cis-[Pt(LH)_2]L_2$ kompleksini elde etmişler ve $cis-[PtL_2]$ kristalinin yapısını aydınlatmışlardır. Kloroformda, nötral $cis-[PtL_2]$ kompleksinin hızlı bir şekilde protonlanarak $cis-[Pt(LH)]L^+$ ve $cis-[Pt(LH)_2]^{2+}$ türlerini oluşturduğunu, yüksek çözünürlüklü multinükleer NMR ile tanımlamışlardır.

Merdivan ve ark. [38] *N,N*-dietil-*N'*-benzoiltiyöre (DEBT) ligandını ve bunun Ni(II), Cu(II) ve Co(III) komplekslerini sentezlemiş ve yapılarını spektroskopik yöntemlerle aydınlatmışlardır. Kristal yapısı uygun olan Ni(II), Cu(II) ve Co(III) komplekslerin yapılarını X-ışınları tek kristal kırınım yöntemiyle aydınlatmışlar, Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin kare düzlem yapıda, Co(III) kompleksinin ise oktahedral yapıda olduğunu belirlemişlerdir. Başka bir çalışmada ise DEBT ligandının kromotografik özelliklerini HPTLC cihazında durgun faz olarak silikagel plakalarını ve hareketli faz olarak da kloroform, toluen, ksilen, benzen ve karbontetraklorür kullanarak incelemişlerdir [39].

Merdivan ve ark. *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöre ligandının çeşitli metal iyonları (Ni(II), Cu(II), Pd(II), Pt(II) Cd(II), Ru(II) ve Fe(III)) ile oluşturdukları komplekslerin termal bozunma tepkimelerini DTA/TG yöntemleri ile incelemişler, karedüzlem yapıda olan komplekslerin 2 basamakda, oktahedral yapıda olan komplekslerin ise 3 basamakda bozunduğunu tespit etmişlerdir [40].

Che ve ark. [41] *N*-benzoil-*N,N'*-dimetiltiyöre ligandı, (HL), ile $CuCl_2$ bileşiğinin tepkimesi sonucunda, soluk yeşil *bis*(μ -sülfür) köprülü Cu(II) dimeriyle **1**, $[CuL(HL)Cl_2]$ ve koyu yeşil *bis*(μ -okso) köprülü Cu(II) dimeri **2** $[(CuL_2)_2]$, olmak üzere iki yeni dimer elde etmişlerdir. Dialkil eklentili benzoiltiyöre ligantlarının genellikle tek çekirdekli Cu(II) komplekslerinin yerine oluştuğunu gözlemlemişlerdir.

Özpozan ve ark. *N,N-n*-dipropil-*N'*-benzoiltiyöre [42], *N,N*-dietil-*N'*-benzoiltiyöre [44] ve *N,N-n*-diheksil-*N'*-benzoiltiyöre [45] ligandlarının ve

bunların çeşitli metal iyonları ile oluşturdukları komplekslerin termal davranışlarını DTA/TG cihazı kullanılarak Termal Gravimetri (TG) ve Diferansiyel Termal Gravimetri (DTG) yöntemleri incelemişlerdir. Termogravimetrik verilerin analizlerini Horowitz-Metzger ve Coats-Redfern metotları ile gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen verilerden, her bir bileşiğin tepkime mertebesini (n), aktivasyon enerjisini (Ea^*) ve entropisini (ΔS^*) hesaplamışlardır. X-ışınları toz difraktometresiyle, komplekslerin bozunarak en sonda genellikle metal sülfürlerine dönüştüğünü belirlemişlerdir.

Richter ve ark. [49] *N*-benzoiltiyokarbamik-*O*-*S*-diester ile primer diaminler alkil köprülü izoürelere sentezlemişler ve Cu(II) ile tepkiyerek nötral kompleksler oluşturmuşlardır. Ligand ve bu ligandın Cu(II) kompleksinin yapısı X-ışınları tek kristal kırınım tekniği ile analiz etmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre liganda enamin tautomerisinin olduğunu ve kompleksin azot atomu üzerinden *trans* şekilde metale bağlandığını belirlemişlerdir.

Kaminsky ve ark. [50] *N,N'*-bis(4,6-lutidi)tiyoüre, *N,N'*-bis(5-pikoi)tiyoüre ve *N*-(2-piridil)-*N'*-benzoiltiyöüre bileşiklerini sentezlemişler ve yapılarını X-ışınları difraktometresi ile aydınlatmışlardır.

Reinel ve ark. [52] *N,N*-di-iso-butil-*N'*-benzoiltiyöürenin Zn(II) ve Cu(II) komplekslerini sentezlemiş ve kristal yapılarını aydınlatmışlardır. Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinin farklı moleküler yapıda olduklarını belirlemişlerdir. Zn(II) kompleksinin tetrahedral koordinasyon düzeninde, Cd(II) kompleksinin ise üç ligandın trigonal-bipiramidal koordinasyon düzeninde olduğunu tespit etmişlerdir.

Schröder ve ark. [53] 3-benzoil-2-etil-1-[2-(3-benzoil-2-etil-izoüre)] ve 2-benzoilimino-imidazolidin-benzoylguanidinleri, *N,N*-etilen ile köprü oluşturarak kolaylıkla yüksek verimle elde etmişler ve *N* ve *O* atomları üzerinden donör ligand olarak etki ettiğini tespit etmişlerdir. Ligantların protosuzlaşması sonucunda tek çekirdekli nötral kompleksler oluşmuş ve bunların yapıları X-ışınları kırınımı tekniği ile aydınlatılmıştır.

Wagner ve ark.[54] *N*-benzoiltiyöüre bileşiğinde kuvvetli intramoleküler N-H...O hidrojen bağları yanında hemen hemen düzlemsel altılı halkaların varlığını tespit etmiş ve bunun da molekülün yapısını kuvvetlendirdiğini belirlemişlerdir.

Schröder ve ark. [55] *N,N*-dietyl-*N'*-2-naftoltiyöüre ve *N*-(dialkilaminotiyokarbonil)-*N'*-(1-naftil)arilamiditiyöüre türevlerini sentezlemiş ve bunların Cu(II), Ni(II)ve Pd(II) komplekslerini hazırlamışlardır. X-ışınları kırınımı sonuçlarına göre Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin kare düzlem yapıda *cis* düzenli olarak kristallendiğini tespit etmişlerdir.

Xu ve ark. [56] sekiz tane yeni *N*-aril-*N'*-benzoiltiyöüre türevini yüksek verimle sentezlemişler; bütün bileşiklerin yapılarını ¹H-NMR, kütle ve yüksek çözünürlüklü kütle spektroskopisi yöntemleri yardımı ile tanımlamışlardır. İlk biyoaktivite denemeleri bu bileşiklerden ikisinin tırtıllara karşı insektif etki gösterdiğini belirlemişlerdir.

Arslan ve ark. birçok yeni benzoiltiyöüre türevi bileşikler ve bunların çeşitli metal iyonları ile yaptıkları kompleksleri sentezlemişler ve yapılarını çeşitli spektroskopik yöntemlerle ve kristali uygun olan bileşiklerin kristal yapılarını da x-ışınları tek kristal kırınım yöntemi ile aydınlatmışlar ve yayınlamışlardır. Bu bileşiklere örnek olarak, *cis-bis*(*N,N*-dimetil-*N'*-4-klorobenzoiltiyöüreato) palladiyum(II) [60], 1-(4-kloro-benzoil)-3-naftalin-1-yl-tiyöüre [61], 1-(4-kloro-benzoil)-3-naftalin-1-il-tiyöüre [64], *N'*-(4-klorobenzoil)-*N,N*-difeniltiyöüre [65], 1-(2-kloro-benzoil)-3-*p*-tolil-tiyöüre [68], 1-(bifenil-4-karbonil-3-*p*-tolil-tiyöüre [69], *cis-bis*[1,1-dibütil-3(4-kloro-benzoil)-tiyöüreato] paladiyum (II) [70] bileşikleri verilebilir. X-ışınları tek kristal kırınım yönteminden elde edilen verilere göre, yapıların uzay grubu, formül sayısı, hücre sabitleri gibi kristalografik verilerle ve bağ uzunluklarını ve bağ açılarını tespit edilmiştir. Bazı çalışmalarda sentezledikleri yeni benzoiltiyöüre türevi bileşiklerin termal davranışlarını ve kinetik parametrelerini DTA/TG cihazı ile incelemişlerdir [84,87]. Bu bileşiğin antibakteriyel aktivitesini incelemiş ve bazı mantar ve mayalara karşı engelleyici aktifliklerinin olduğunu gözlemlemişlerdir [85].

Hernandez ve ark. [73] *N*-açiltiyöüre komplekslerinin, *bis*[*N,N*-dietyl-*N*-(*p*-nitrobenzoil)-tiyöüreato]bakır(II) ve *bis*(*N,N*-difenil-*N'*-benzoiltiyöüreato)bakır(II) bileşiklerinin her birinin iki farklı modifikasyonda kristallendiğini tespit etmişlerdir. X-ışınları yapı analizi ile komplekslerin *cis-trans* izomerlerinin varlığını gözlemlemiş ve bu durumun *N*-açil tiyöüreler için alışılmış olmadığını vurgulayarak o döneme kadar sadece Pt(II) komplekslerinin dışında hiçbir kompleksde *cis*-kompleksine rastlanmadığını belirlemişlerdir.

Kampf ve ark. [74] *N,N*-dietyl-*N'*-3,5-di(triflorometil)benzoiltiyöüre ligandı ve bunların Ni(II) ve Pd(II) komplekslerini sentezlemiş ve kristal yapılarını incelemişlerdir. Ligandların iki dişli olarak ML₂ tipinde koordine olduğunu tespit etmişler ve Ni(II) ile Pd(II) komplekslerinin benzer yapıda olduğunu belirlemişlerdir.

Weiqun ve ark. [75] *N*-(4-kloro)benzoil-*N'*-(4-tolil)feniltiyöürenin kristal ve moleküler yapısını X-ışınları difraksiyon tekniği ile aydınlatmışlardır. Bileşiğin kristal yapısının; monoklinik; uzay grubunun: *P*2₁/*n*; hücre parametrelerinin ise *a* = 16.097(6), *b* = 4.5989(2), *c* = 19.388 (7) Å, *V* = 1434.7(9) Å³ ve *Z* = 4 olduğunu belirlemişlerdir. Yapısını FT-IR ve NMR spektrofotometrik yöntemler ile tanımlamışlardır. Elde edilen analiz sonuçlarına göre, molekül içi - ve moleküler arası hidrojen bağları arasındaki etkileşimleri tartışmışlardır.

Egan ve ark. [76] 2,2'-bipiridil- ve 1,10-fenantrolin ile benzoiltiyöüre'nin Pt(II) ile karışık ligandlı olan katyonik kare düzlem kompleks verdiklerini, %40 sulu DMSO'de ferriprotoporpirinle az güçlü kompleksler formunda bulduklarını belirlemişlerdir. İnhibe olmuş β -hematin komplekslerinin aseton ile oluştuğunu belirlemişlerdir. Bileşiklerden (*N*-benzoil-*N,N*-di(hidroksietil) tiyöüreato)(4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipiridil)platin(II) klorürün in vitro koşullarda özellikle *malaria* parazitine karşı etkili olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu aktif komplekslerin, D10 klorokuin ve K1 klorokuin duyarlılıklarına karşı eşit direnç gösterdiğini tespit etmişlerdir. Bileşiklerin zehirlilik testleri, *malaria* parazitine karşı seçicilik

aktivitesinin, seçicilik indeksinin 85'den büyük olduğunu belirlemişlerdir. Bu bileşikler potansiyel antimalarialara yeni ailesinden olarak betimlemiştir.

Weiqun ve ark. [77] *N*-2-florobenzoil-*N'*-2-metoksifeniltiyöre'nin yapısını, X-ışınları kırınımı ile tanımlamışlardır. Elde edilen verilere göre bileşiğin kristal sistemi: triklinik, uzay grubu: *P*-1, hücre parametreleri: $a = 7.058(4)$, $b = 9.067(5)$, $c = 11.907(8)$ Å, $\alpha = 89.00(2)$, $\beta = 86.59(2)$, $\gamma = 69.02(1)^\circ$, hacmi: $V = 710.2(8)$ Å³ ve $Z = 2$ olarak tespit etmişlerdir. ¹H-NMR, NMR, FT-IR ve X-ışınları difraktometresi ile hidrojen bağ etkileşimlerinin varlığı tartışılmıştır.

Hernandez ve ark. [78] açiltiyöre türevlerini (*N,N*-dietil-*N'*-(*R*-benzoil)tiyöre [R=H, *o*-Cl ve *p*-NO₂]) ve bunların bakır komplekslerini yüksek verimle sentezlemişlerdir. Ligandların yapılarını elementel analiz, FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopisiyle, Cu(II) komplekslerinin yapılarını ise elementel analiz, FT-IR, MS, NMR (¹H ve ¹³C), magnetik sussebilite ölçümleri, EPR ve siklik voltametik yöntemlerini kullanarak çözümlenmişlerdir.

Cornejo ve ark. [79] 1,1-*bis*(2-hidroksietil)-3-benzoiltiyöre ligandını ve bunların Ni(II) ve Cu(II) nötral komplekslerini sentezlemişlerdir. [NiL₂] molekülünde eşit olarak koordine olan ligandların her ikisinin farklı (OH...O) ve (OH...N) *intra*-moleküler hidrojen bağları yaptıklarını X-ışınları difraksiyon analizleri ve IR spektrumları yardımıyla göstermişlerdir.

Külcü ve ark.[80] *cis*-*bis*[4-kloro-*N*-(pirolidin-1-karbotiyol-[-benzamido] bakır(II) kompleksini sentezlemiş ve etanol-diklormetan karışımında kristallendirmişlerdir. Bileşiğin yapısını X-ışınları tek kristal kırınım yöntemi ile aydınlatmış, kompleks bileşiğin triklinik yapıda ve uzay grubunun *P*-1 olduğunu rapor etmişlerdir. Hücre parametrelerini; $a = 8.3877(5)$ Å, $b = 12.7904(8)$ Å, $c = 24.160(2)$ Å, $\alpha = 95.923(1)^\circ$, $\beta = 96.001(1)^\circ$, ve $\gamma = 95.048(1)^\circ$ olarak belirlemiş, kompleks bileşikdeki bakır atomunun ligandaki 2 kükürt ve 2 oksijen atomu üzerinden bağlanarak metal atomunun bozuk kare düzlem yapıda koordine olduğunu tespit etmişlerdir.

Bi-Quan [97] *N-p*-nitrobenzoil-*N'*-*p*-klorofeniltiyöüre bileşiğini literatürde belirtilen yöntemle göre sentezlemiş, yapısını çeşitli spektroskopik yöntemle aydınlatmıştır. Bileşiğin uzay grubunun $P21/c$, $Z=4$, hücre sabitlerinin $a=8,5985(14)$ Å, $b= 12,1537(19)$ Å, $c= 14,972(2)$ Å, $\beta = 105,886(2)^\circ$ olduğunu X-ışınları tek kristal kırınım tekniği ile belirlemiştir.

Huy ve Abram [98] *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöürlerin, HR^1R^2btu , renyum ve teknesyum ile tepkimesiyle havada kararlı kompleksler oluşturduğunu belirlemiştir. Ürünlerin bileşimlerinin ve moleküler yapılarının, başlangıçta kullanılan maddelere ve tepkime koşullarına bağlı olduğunu belirlemiştir. $[ReOCl_3(PPh_3)_2]$ ile CH_2Cl_2 içindeki tepkimesi ile genel formülü $[ReOCl_2(R^1R^2btu)(PPh_3)]$ olan bir kompleks oluştuğunu, oluşan bu benzoiltiyöüre şelatındaki benzoil oksijen atomuyla okso ligandının *trans* konumda olduğunu, $[ReCl_2(R^1R^2btu)(PPh_3)_2]$ bileşimindeki Re(III) komplekslerinde ise PPh_3 ligandı ile *trans* konumda olduğunu tespit etmişlerdir.

Yang ve ark. [99] *N*-2-florobenzoil-*N'*-4-metoksifeniltiyöüre türevlerinin yapısını X-ışınları tek kristal kırınım tekniği ile tanımlamışlardır. Ligandın kristal yapısının triklinik, uzay grubunun: $P1$, hücre parametrelerinin $a = 8.413(5)$, $b= 9.532(5)$, $c = 9.927(6)$ Å, $\alpha = 66.24(2)$, $\beta = 85.40(2)$, $\gamma = 72.27(2)^\circ$, hacminin $V = 693.2(7)$ Å³ ve $Z = 4$ olduğunu belirlenmişlerdir. Ayrıca ligandın yapısı, FT-IR, NMR, UV absorbanları ve floresans spektrofotometri teknikleri ile incelenmiştir. Bütün deneysel sonuçlar, bileşikte *intra*-moleküler hidrojen bağ etkileşimlerinin varlığını göstermektedir.

Uzma ve ark. [100] 1-(1,3-benzotiazol-2-il)-3-benzoiltiyöüre bileşiğini kuru asetonda benzoiltiyosiyano ve 2-aminobenzotiyooazol ile sentezlemişler ve tiyöüre gruplarının tiyoamid formunda olduğunu belirlemiştir. Moleküllerin, iki intermoleküler C-H...S ve C-H...O hidrojen bağları ile kararlılığını artırdığını tespit etmişlerdir.

2.6.2. Potansiyometrik Çalışmalar

König ve ark. [23] *N,N*-dialkil-*N'*-benzoilüre şelatlarındaki S ve O verici atomlarını sırasıyla Se ve O ya da S ve S atomlarıyla ile farklılaştırmış, şelat yapıcılarının asitlik kuvvetlerinin artması ile metal iyonlarının kararlılıklarının artmasını incelemişlerdir. *N,N*-dietil-*N'*-benzoilüre şelatlarında, heteroatomların (O,O) olması halinde kompleksin oluşmadığını potansiyometrik yöntemle belirlemişlerdir.

Seidemann ve ark. [101] ferrosenolizotiyosiyanat ya da ferrosen-1,1'-dikarbonik asit-diizotiyosiyanatı ikincilamin ile tepkiterek ya *N,N*-dialkil-*N'*-ferrosenotiyöureler ya da ferrosen-1,1'-dikarbonik asit-di-*N,N*-dialkiltiyöurelerini sentezlemişlerdir. *N,N*-dialkil-*N'*-ferrosenotiyöureler ile geçiş metal iyonlarının (Ni(II), Cu(II), Co(III), Pt(II) ve Fe(III)) nötral komplekslerini elde etmişlerdir. Ayrıca ligandların ayrışma sabitlerini belirlemişlerdir.

Richter ve ark. [102] dioksan:su karışımında Ag(I)'ün *N,N*-dietil-*N'*-benzoil tiyöure ile tepkimesi halinde, pH değeri, tepkimenin mol oranı ve derişimine bağlı olarak katyonik, nötral ve anyonik komplekslerin elde edileceğini gözlemlemişler. Kompleks kararlılık sabitlerini, potansiyometrik yöntemle tanımlamışlardır.

Prokop ve ark. [103] asetilferrosen veya 1,1'-diasetilferrosen ve dietilokzalatu tepkiterek 1-etoksikarbonil-3-ferrosenil-propan-1,3-dion ve ferrosen-1,1'-bis(2,4-dioksobutanoik asit etilesterini hazırlamışlar. Bunların Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II) ve Mn(II) katyonları ile nötral şelat oluşturmuşlardır. Ligandların asitlik sabitlerini ve bunların Fe(II) komplekslerinin kararlılık sabitlerini incelemişlerdir.

Lessmann ve ark. [104] *N*-(tiyokarbonil)-benzimidoil klorürlerin üç dişli nükleofillerle tepkimesi sonucunda dört yeni üç dişli ligantı elde etmişlerdir. Bunlardan iki tanesininin yapısını X-ışınları kırınım tekniği ile aydınlatmışlardır. Ligantların Ag(I) ile kükürt atomu üzerinden tek çekirdekli kompleks oluşturduklarını ESCA ve NMR spektrofotometrelerinin yanı sıra FAB ve ESI kütle

spektrometrik yöntemleriyardımla tespit etmişlerdir. Ligantların asitlik sabitlerini ve Ag(I) komplekslerinin kararlılık sabitlerini potansiyometrik yöntemle belirlemişlerdir. Sentezlenen bu ligantların Ag(I) katyonu için uygun özütleyici olduğu tespit edilmiştir.

Schröder ve ark. [105] beş farklı *N*-benzoiltiyokarbamik-*o*-alkilester serisi anyonlarının protonasyon ve metal kompleks oluşum entalpilerini kalorimetrik titrasyon metoduyla ölçmüşlerdir. Tepkimenin bilinen kararlılık sabitlerini kullanarak entropilerini hesaplamışlar; termodinamik verileri Ni(II) kompleks oluşumlarının tanımlamalarında kullanmışlardır.

Quas ve ark. [106] beş tane dört dişli ve iki tane iki dişli aroiltiyokarbamik-*o*-esterlerini sentezlemişler ve Ag⁺ için sıvı-sıvı özütlemesinde kullanmışlardır. Ag⁺ kompleksinin katı halde tanımlamasını yapmışlardır. Özütleme davranışları, hesaplanan protonasyon ve kararlılık sabitleri göz önünde bulundurarak tartışılmıştır.

2.6.3. İyon-Seçici Elektrot Çalışmaları

Seiichi ve ark. [107] α, α' -bis(*N'*-feniltiyöürelen)-*m*-ksilen ile hazırlanan iyon-seçici elektrodun sülfat iyonlarına karşı dikkate değer bir seçicilik gösterdiğini belirlemişlerdir. İyonofor olarak bu bileşik, polimetrik matriks olarak PVC, plastikleştirici olarak 2-nitrofeniloktileter kullanılarak hazırlanan elektrodun, $1,00 \times 10^{-6}$ - $1,00 \times 10^{-2}$ M derişim aralığında sülfat iyonuna karşı duyarlı olduğunu tespit etmişlerdir. O güne kadar yayınlanan sülfat iyonuna karşı duyarlı olan iyon-seçici elektrotlar arasında bu elektrodun duyarlılığının en yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Ancak, tayin sınırlarında herhangi bir değişiklik olmadığını belirlemişlerdir. Geliştirilen bu elektrotun 28 gün sulu tampon çözeltisinde bekletilmesi halinde duyarlılık eğiminin elde edilebildiği belirlemişlerdir.

El Aamrani ve ark. [108] yeni iki tiyöürenin, *N*-dietilamino-tiyokarbonil-benzimido metil-tiyöester, (TBTE) ve *N*-(*N'*,*N'*-dietil-tiyokarbamoyil)-*N'*-fenil-benzamit (TCBA) gümüş(I) kompleksini kullanarak bir seri polimer membranlı iyon

seçici elektrot hazırlamışlardır. Her iki elektrodun da Nernst cevabının iyodüre karşı seçiciliğın yüksek, bromür ve tiyosiyanata karşı ise elde edilen Nernst değerinin altında olduğunu tespit etmişler ve tayin sınırını yaklaşık $3,00 \times 10^{-9}$ M olarak bulmuşlardır. Her iki elektrot arasındaki temel farkın cevap sürelerinden kaynaklandığını, TBTE kompleksiyle hazırlanan elektrodun TCBA'dan daha hızlı oluşunu belirlemişlerdir. Bunun nedeninin ligant yapılarının farklı olması ve iyonoforun merkezindeki gümüş ve iyot arasındaki etkileşim mekanizması ile sterik etkiden kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir. Bu çalışmada, her iki kompleks için duyarlılık karakterlerini tartışmışlardır.

Perez-Marin ve ark. [109] nötral taşıyıcı olarak 1-furoil-3-(2-hydroxietil)tiyoürenin kullanıldığı kurşun iyonuna karşı bir sıvı membran elektrod geliştirmişlerdir. Bu elektrodun, $4,00 \times 10^{-5}$ - $6,90 \times 10^{-3}$ M derişim aralığında, 29,17 mV eğime sahip doğrusal bir cevabının olduğu görmüş, cevap süresinin 25 saniyeden daha az olduğu ve kullanım süresinin bir aydan daha fazla olduğunu belirlemişlerdir. Çalışılan elektrodun, pH değerin duyarlılığına etkisi ve farklı metal iyonları için hesaplanan seçicilik katsayılarını yayınlamışlardır.

Otazo-Sanchez ve ark. [110] farklı eklenti grubu içeren tiyoüre türevlerini sentezlemiş ve iyon seçici elektrotlarda bunların iyonofor potansiyellerini incelemişlerdir. İyonofor olarak, bazı 1-furoil-3-substitüe tiyoürelerin Pb(II), Hg(II) ve Cd(II) iyon-seçici elektrotları ile en iyi sonucu verdiğini belirlemişlerdir.

Lazo ve ark. [111] 1-furoil-3,3-dietiltiyoüre iyonoforunun ve tribütilfosfat plastikleştiricisinin kullanıldığı kurşun iyon-seçici PVC membran elektrodu geliştirmişlerdir. Geliştirilen Pb^{2+} iyon-seçici elektrot, $1,00 \times 10^{-6}$ - $1,00 \times 10^{-3}$ mol/dm³ derişim aralığında 29,61 mV Nernst eğimi göstermişlerdir. Elektrodun dengeye gelme süresini 20 saniye ve kullanım süresini ise bir aydan fazla olarak tespit etmişlerdir. Seçicilik katsayıları, Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Ca^{2+} iyonları için "Karışım Çözücü Yöntemi" ve potansiyelin pH'ya bağımlı olmasından yararlanarak belirlemişlerdir. İyon-seçici elektrot kullanılarak membranın SEM görüntülerini farklı zamanlarda kaydetmişlerdir. Bu görüntüler, membran yüzeyindeki morfolojik değışimlerin,

Pb(II) ve iyonofor arasındaki tepkime veya membran bileşenlerinin yokluğundan kaynaklandığını belirlemişlerdir.

Lazo ve arkadaşları [112] iyonofor olarak 1-furoil-3,3-dietiltiyüreyi ve plastikleştirici olarak tribütilfosfat kullanarak PVC membranlı Cd(II) elektrodunu geliştirmişlerdir. Bu çalışmada, geliştirilen bu elektrodun bazı parametrelerini yayınlamışlardır. Elektrodun cevap süresinin 20 saniyeden daha kısa olduğunu ve ömrünün ise beş gün olduğunu tespit etmişlerdir. Enerji dispersive X-ışınları emisyon spektrokopisi (EDS) ile membrandaki Cd:S oranının 1:1 olduğunu belirlemişlerdir

Ganjali ve ark. [113] *N*-(2-piridil)-*N'*-(2-metoksifenil)tiyüreye (PMT) ile Yb^{3+} iyonunun PVC membran elektrodunun hazırlanmasını, performansını ve uygulamasını tanımlamışlardır. Membran bileşimlerinin etkileri incelenmiştir. Önerilen elektrotun, $1,00 \times 10^{-6}$ - $1,00 \times 10^{-2}$ M derişim aralığında Yb^{3+} iyonu için en iyi Nernst tepkisi gösterdiği belirlenmiş, kullanım süresinin potansiyelde herhangi bir değişiklik olmaksızın sekiz hafta ve tayin sınırının ise $5,00 \times 10^{-7}$ M olduğu belirlenmiştir. Elektrot, yedi metal iyonu içinden Yb^{3+} için en iyi seçiciliği göstermiştir. Çalışılan elektrodun membran bileşiminin 30% PVC, 59% *o*-nitrofeniloktileter, 7 % PMT, and 4 % sodyum tetrafenillboratın olduğu koşullarda en iyi performansı gösterdiği belirlemişlerdir. Yb^{3+} iyon-seçici elektrodu, Yb^{3+} 'un EDTA ile potansiyometrik titrasyonunda indikatör elektrot olarak önerilmiştir.

Ganjali ve ark. [114] *N*-(2-piridil)-*N'*-(4-metoksifenil)tiyürenin iyonofor olarak kullanıldığı La^{3+} katyonuna yüksek duyarlılık ve seçiciliğe sahip La(III) iyon-seçici elektrodunu hazırlamışlardır. Bu elektrotlar hazırlanırken, anyonik iletkenlik artırıcı olarak potassium *tetrakis*(*p*-klorofenil)borat ve oleik asit, plastikleştirici olarak dibütilfitalat, benzilasetat ve *o*-nitrofeniloktileter kullanmışlardır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. MATERYAL

3.1.1. Kullanılan Cihazlar

Erime Noktası Tayin Cihazı: Erime noktaları, Electrothermal Dijital marka 9200 model cihazı kullanılarak tayin edildi.

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 gruplarını belirlemek amacıyla FT-IR ölçümleri, 4000-400 cm^{-1} aralığında WinFirst marka Satellite model FT-IR cihazı ile yapıldı.

İyonometre: Potansiyometrik titrasyon sırasındaki hücrenin elektromotor kuvveti (emk) ORION 940 A model iyonometre ile ölçüldü.

Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi ($^1\text{H-NMR}$): Sentezlenen bileşiklerin yapılarındaki protonların yerini belirlemek için $^1\text{H-NMR}$ ölçümleri, Bruker Marka DPX-400 model cihazı ile yapıldı.

Otomatik titratör: Potansiyometrik titrasyon sırasındaki titrant ilavesi ORION 960 A model otomatik titratörü ile yapıldı. Ölçümlerde elektrot olarak referans kısmı Ag/AgCl olan Ingold marka (104023311) kombine cam-pH elektrodu kullanıldı. Sıvı temas potansiyelini en aza indirmek için, elektrodun referans kısmının dolgu çözeltisi olarak gümüş klorürce doymuş 0,10 M NaCl çözeltisi kullanıldı.

pH metre: Hazırlanan iyon-seçici elektrotlarla potansiyel ölçümleri Orion Marka 720A Model cihaz kullanılarak yapıldı.

Sirkülasyonlu Su Banyosu: Potansiyometrik titrasyon ölçümlerinde, ortamın sıcaklığını sabit tutmak amacıyla su sirkülasyonlu ve termostatlı Grant LTD 6G marka cihaz kullanıldı.

Saf Su Cihazı: Çözelti hazırlamada ve titrasyon işlemlerinde ELGA Purelab Classic Ultra Pure Water System cihazıyla hazırlanan su kullanıldı.

Termal Analiz Cihazı: Bileşiklerin termal kararlılıkları, Shimadzu marka DTG-60H model simultan DTA/TG cihazı ile incelendi.

X-ışınları Tek Kristal Kırınım Analizleri (XRD): Bruker Marka AXS SMART APEX CCD model XRD cihazıyla yapıldı.

3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler

3.1.2.1. Kimyasal maddeler

α -Aluminyumoksit (α -Al₂O₃): Bileşiklerin termal kararlılıklarını belirlemek amacıyla yapılan termal analiz ölçümlerinde referans madde olarak kullanıldı.

Asetik asit (Merck): Hazırlanan iyon-seçici elektrotların cevabına pH'nın etkisini incelemek için kullanılan Britton ve Robinson tamponunun hazırlanmasında kullanıldı.

Bakır klorür (Merck): Bakır komplekslerinin sentezinde ve oluşum sabitlerinin tayininde kullanıldı.

Bakır nitrat (Merck): Hazırlanan iyon-seçici elektrotların bakır(II) katyonuna karşı duyarlılığını incelemek için kullanıldı.

Benzoilklorür (Merck): *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöre (alkil = metil, etil, propil, bütül, fenil) ligandlarının sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldı.

Borik asit (Merck): Hazırlanan iyon-seçici elektrotların cevabına pH'nın etkisini incelemek için kullanılan Britton ve Robinson tamponunun hazırlanmasında kullanıldı.

4-Bromobenzoiklorür (Merck): *N,N*-dialkil-*N'*-4-bromobenzoiltiyöre (alkil = metil, etil, propil, bütöl, fenil) ligandlarının sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldı.

Çinko nitrat (Merck): Hazırlanan elektrotların cinko(II) katyonuna karşı duyarlılığını incelemek için kullanıldı.

Cıva nitrat (Merck): Hazırlanan elektrotların cıva(II) katyonuna karşı duyarlılığını incelemek için kullanıldı.

Dietilamin (Merck): Sentezi iki basamakdan oluşan benzoiltiyöre türevi ligandların etil türevlerinin sentezinde, ikinci basamakda ilave edilen ikincil amin olarak kullanıldı.

Di-n-bütölamin (Merck): Sentezi iki basamakdan oluşan benzoiltiyöre türevi ligandların bütöl türevlerinin sentezinde, ikinci basamakda ilave edilen ikincil amin olarak kullanıldı.

Di-n-propilamin (Merck): Sentezi iki basamakdan oluşan benzoiltiyöre türevi ligandların propil türevlerinin sentezinde, ikinci basamakda ilave edilen ikincil amin olarak kullanıldı.

Difenilamin (Merck): Sentezi iki basamakdan oluşan benzoiltiyöre türevi ligandların fenil türevlerinin sentezinde, ikinci basamakda ilave edilen ikincil amin olarak kullanıldı. Ligand sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldı.

Diklorometan (Merck): Sentezlenen bileşiklerin kristallendirilmesinde çözücü olarak kullanıldı.

Dimetilamin (Merck) : Sentezi iki basamaktan oluşan benzoiltiyöüre türevi ligandların metil türevlerinin sentezinde, ikinci basamakta ilave edilen ikincil amin olarak kullanıldı.

1,4-dioksan (Merck): Ligandların asitlik ve kompleks bileşiklerin kararlılık sabitlerinin tayininde çözücü olarak kullanıldı.

Etanol (Teknik): Sentezlenen bileşiklerin kristallendirilmesinde ve kompleks sentezinde çözücü olarak kullanıldı.

4-Florobenzoilklörür (Merck): *N,N*-dialkil-*N'*-4-florobenzoiltiyöüre (alkil = metil, etil, propil, bütil, fenil) ligandlarının sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldı.

Fosforik asit (Merck): Hazırlanan iyon-seçici elektrotların cevabına pH'nın etkisini incelemek için kullanılan Britton ve Robinson tamponunun hazırlanmasında kullanıldı.

Gümüş nitrat (Merck): Hazırlanan iyon-seçici elektrotların gümüş(I) katyonuna karşı duyarlılığını incelemek için kullanıldı.

Hidroklorik asit (Merck): Benzoiltiyöüre türevi bileşiklerin sentezinin son aşamasında, bunların Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile yaptıkları kompleks bileşiklerin sentezinde ortamın pH'sını ayarlamak için, benzoiltiyöüre türevi bileşiklerin asitlik ve bunların Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin kararlılık sabitlerinin tayininde analit çözelti bileşiminde kullanıldı.

p-Klorobenzoilklörür (Merck): *N,N*-dialkil-*N'*-4-klorobenzoiltiyöüre (alkil = metil, etil, propil, bütil, fenil) ligandlarının sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldı.

Kadmiyum nitrat (Merck): Hazırlanan iyon-seçici elektrotların kadmiyum(II) katyonuna karşı duyarlılığını incelemek için kullanıldı.

Kalsiyum klorür (Merck): Hazırlanan iyon-seçici elektrotlarda i dolgu ve şart çözeltisi olarak ve bu iyon-seçici elektrotların kalsiyum(II) katyonuna karşı duyarlılığını incelemek için kullanıldı.

Kobalt nitrat (Merck): Hazırlanan iyon-seçici elektrotların kobalt(II) katyonuna karşı duyarlılığını incelemek için kullanıldı.

Kurşun nitrat (Merck): Hazırlanan iyon-seçici elektrotların kurşun(II) katyonuna karşı duyarlılığını incelemek için kullanıldı.

Lityum nitrat (Merck): Hazırlanan iyon-seçici elektrotların lityum(I) katyonuna karşı duyarlılığını incelemek için kullanıldı.

Magnezyum nitrat (Merck): Hazırlanan elektrotların magnezyum(II) katyonuna karşı duyarlılığını incelemek için kullanıldı.

Metanol (Merck): Benzoiltiyöüre türevi bileşiklerin Ni(II) ve Cu(II) metal iyonları ile yaptıkları kompleks bileşiklerin sentezinde çözücü olarak kullanıldı.

2-Metilbenzoil klorür (Merck): *N,N*-dialkil-*N'*-2-metilbenzoiltiyöüre (alkil = metil, etil, propil, bütül, fenil) ligandlarının sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldı.

3-Metilbenzoil klorür (Merck): *N,N*-dialkil-*N'*-3-metilbenzoiltiyöüre (alkil = metil, etil, propil, bütül, fenil) ligandlarının sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldı.

4-Metilbenzoil klorür (Merck): *N,N*-dialkil-*N'*-4-metilbenzoiltiyöüre (alkil = metil, etil, propil, bütül, fenil) ligandlarının sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldı.

Nikel klorür (Merck): Benzoiltiyöüre türevi bileşiklerin Ni(II) metal iyonu ile yaptıkları kompleks bileşiklerin sentezinde ve bu komplekslerin oluşum sabitlerinin tayininde kullanıldı.

Nikel nitrat (Merck): Hazırlanan iyon-seçici elektrotların nikel(II) katyonuna karşı duyarlılığını incelemek için kullanıldı.

o-Nitrofeniloktiletler (Fluka): İyon-seçici elektrot çalışmalarında membran hazırlanmasında kullanıldı.

Poli(vinil klorür) (Merck): İyon-seçici elektrot çalışmalarında membran hazırlanmasında kullanıldı.

Potasyum asit fialat (Merck): NaOH çözeltisini ayarlamak için primer standart madde olarak kullanıldı.

Potasyum tetrakis(p-klorfenilborat) (Merck): İyon-seçici elektrot çalışmalarında membran hazırlanmasında kullanıldı.

Potasyum nitrat (Merck): Hazırlanan iyon-seçici elektrotların potasyum(I) katyonuna karşı duyarlılığını incelemek için kullanıldı.

Potasyum tiosiyanat (Merck): İki basamakdan oluşan benzoiltiyöüre türevi bileşiklerinin sentezinin ilk basamağında başlangıç maddesi olarak kullanıldı.

Sodyum hidroksit (Merck): benzoiltiyöüre türevi bileşiklerin Ni(II) ve Cu(II) metalleri ile yaptıkları kompleks bileşiklerin sentezinde, ortamın pH'sını ayarlamak için ve potansiyometrik titrasyonlarda titrant olarak kullanıldı. Bunların dışında,

hazırlanan iyon-seçici elektrotların cevabına pH'nın etkisini incelemek için, sodyum hidroksit belirli hacimlerde Britton ve Robinson tamponuna ilave ederek pH=2,09–10,93 arasında bir seri tampon çözeltisi hazırlamak için kullanıldı.

Sodyum klorür (Merck): Potansiyometrik çalışmalarda ortamın iyonik şiddetini sabit tutmak için ve potansiyometrik ölçümlerde kullanılan elektrodun sıvı potansiyelinin etkisini azaltmak için dolgu çözeltisi olarak kullanıldı.

Sodyum nitrat (Merck): Hazırlanan iyon-seçici elektrotların sodyum(I) katyonuna karşı duyarlılığını incelemek için kullanıldı.

Stronsiyum nitrat(Merck): Hazırlanan iyon-seçici elektrotların stronsiyum(II) katyonuna karşı duyarlılığını incelemek için kullanıldı.

Tetrahidrofur (Merck): İyon-seçici elektrot çalışmalarında membran hazırlanmasında çözücü olarak kullanıldı.

3.1.2.2. Çözeltiler

Sodyum hidroksit özeltisi: Titrant olarak kullanılan sodyum hidroksit çözeltisi, katı sodyum hidroksitten (Merck) uygun tartımlarda, 50 % dioksan-50 % su ortamı (h/h) için derişimi yaklaşık 0,10 M olacak şekilde hazırlandı ve primer standart potasyum hidrojen ftalat kullanılarak Gran yöntemine göre ayarlandı [132]. Titrasyon sırasında ortamın iyonik şiddetinin sabit kalabilmesi için, sodyum hidroksit çözeltisi hazırlanırken 1 M NaCl çözeltisinden uygun miktarlarda ilave edildi.

Hidroklorik asit özeltisi: Benzoiltiyöüre türevi bileşiklerin asitlik ve bunların komplekslerinin kararlılık sabitlerini belirlemek için %37'lik hidroklorik asit (Merck) özeltisi kullanılarak 0,10 M'lık hidroklorik asit çözeltisi hazırlandı ve ayarlı sodyumhidroksit çözeltisi ile Gran metoduna göre ayarlandı [132].

Benzoiltiyöüre türevi bileşiklerin çözeltilerinin hazırlanması: Benzoiltiyöüre türevi bileşiklerin asitlik sabitlerini ve bunların Ni(II) ve Cu(II) iyonlarıyla oluşturdukları komplekslerin kararlılık sabitlerini belirlemek için, her bir benzoiltiyöüre türevi bileşiklerin 0,03M'lık çözeltileri dioksanda hazırlandı.

Sodyum klorür çözeltisi: Potansiyometrik titrasyonda, ortamın iyonik şiddetini sabit tutmak için sodyum klorürden (Merck) uygun tartımlar alınarak 1,00 M'lık, potansiyometrik titrasyonlarda kullanılan elektrodun sıvı temas potansiyelini en aza indirmek için ise elektrodun referans kısmının dolgu çözeltisi olarak kullanmak için 0,10 M'lık NaCl stok çözeltileri hazırlandı.

Bakır(II) klorür çözeltisi: Benzoiltiyöüre türevi bileşiklerin bakır(II) iyonları ile oluşturdukları komplekslerin kararlılık sabitlerini belirlemek amacıyla, bakır(II) klorürden (Merck) belirli miktarlarda alınarak $1,00 \times 10^{-2}$ M'lık çözelti hazırlandı.

Nikel(II) klorür çözeltisi: Benzoiltiyöüre türevi bileşiklerin nikel(II) iyonları ile oluşturdukları komplekslerin kararlılık sabitlerini belirlemek amacıyla, nikel(II) klorürden(Merck) belirli miktarlarda alınarak $1,00 \times 10^{-2}$ M'lık çözelti hazırlandı.

Britton ve Robinson (BR) tampon çözeltisi: Hazırlanan iyon-seçici elektrotların cevabına pH'nın etkisini incelemek için tampon çözelti olarak kullanılan BR tamponu borik asit, asetik asit ve fosforik asit kullanılarak aşağıdaki şekilde hazırlandı: 2,29 mL saf asetik asit, 2,69 mL %85'lik fosforik asit ve 2,472 g borik asit karıştırılıp saf su ile hacmi litreye tamamlandı. BR tamponuna, belirli hacimlerde 0,20 M sodyum hidroksit ilave ederek pH=2,09–10,93 arasında bir seri tampon çözelti hazırlandı.

İyon seçici elektrotların duyarlılığını kontrol için hazırlanan tuz çözeltileri: Sodyum(I), lityum(I), potasyum(I), amonyum(I), kalsiyum(II), magnezyum(II), stronsiyum(II), çinko(II), kobalt(II), nikel(II), bakır(II), kadmiyum(II), kurşun(II), cıva(II) ve gümüş(I) katyonlarının nitrat tuzlarından (Merck) uygun miktarlarda alınarak, $1,00 \times 10^{-2}$ M'lık stok çözeltileri hazırlandı. Stok çözeltileri kullanılarak her

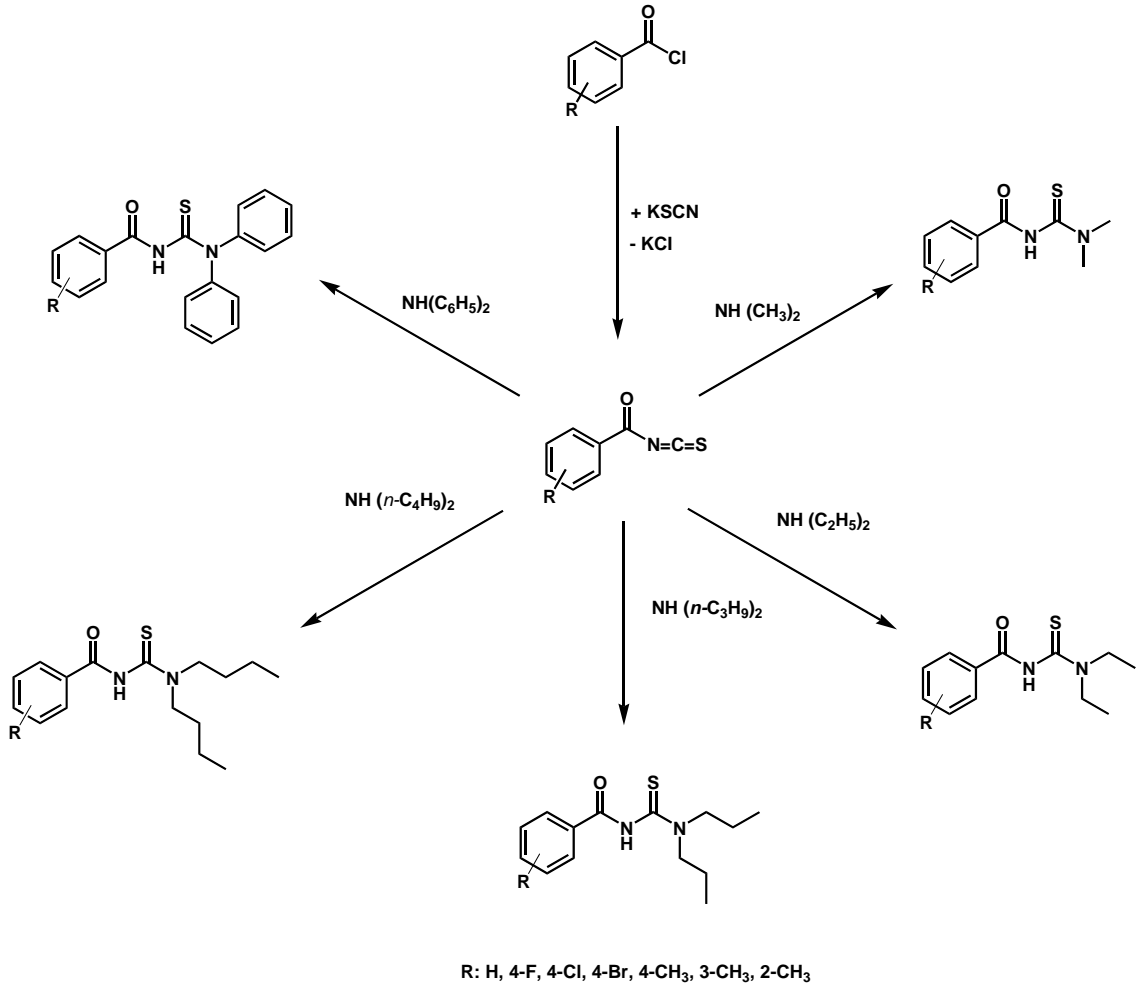
birinden bir seri, $1,00 \times 10^{-2}$ - $1,00 \times 10^{-8}$ M aralığında çözeltiler hazırlandı. Çözelti hacimleri 50,00 mL olacak şekilde saf su ile seyreltildi.

3.2.YÖNTEM

3.2.1. Sentez Çalışmaları

3.2.1.1. Benzoiltiyöüre türevi bileşiklerin sentezi

Benzoiltiyöüre türevi bileşikler, literatürde belirtilen Douglass ve Dains'in "Ttek Damla Sentez Yöntemine" göre sentezlendi [133]. 0.005 mol potasyum tiyosiyanatın asetonadaki çözeltisi üzerine sentezlenecek maddenin uygun eklentili-benzoil klorürün (benzoil klorür, *p*-klorobenzoil klorür, *p*-bromobenzoil klorür, *p*-florobenzoil klorür, *o*-metilbenzoil klorür, *m*-metilbenzoil klorür, *p*-metilbenzoil klorür) 0.005 mol kadarının asetonadaki çözeltisi eklenerek geri soğutucu altında yarım saat 50 °C'de magnetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Elde edilen karışım oda sıcaklığına kadar soğutulurken sentezlenecek maddeye uygun ikincil aminin (dimetilamin, dietilamin, di-*n*-propilamin, di-*n*-bütilamin ve difenilamin) asetonadaki 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 ligandlar etanol: diklormetan (1:1) karışımında kristallendirildi. Yapıları FT-IR, ¹H-NMR spektroskopisi ve elementel analiz yöntemleriyle tanımlandı. Sentezlenen ligandlara ait toplu sentez şeması Şekil 3.1'de ve listesi de Çizelge 1.1'de (s.2) verilmiştir.

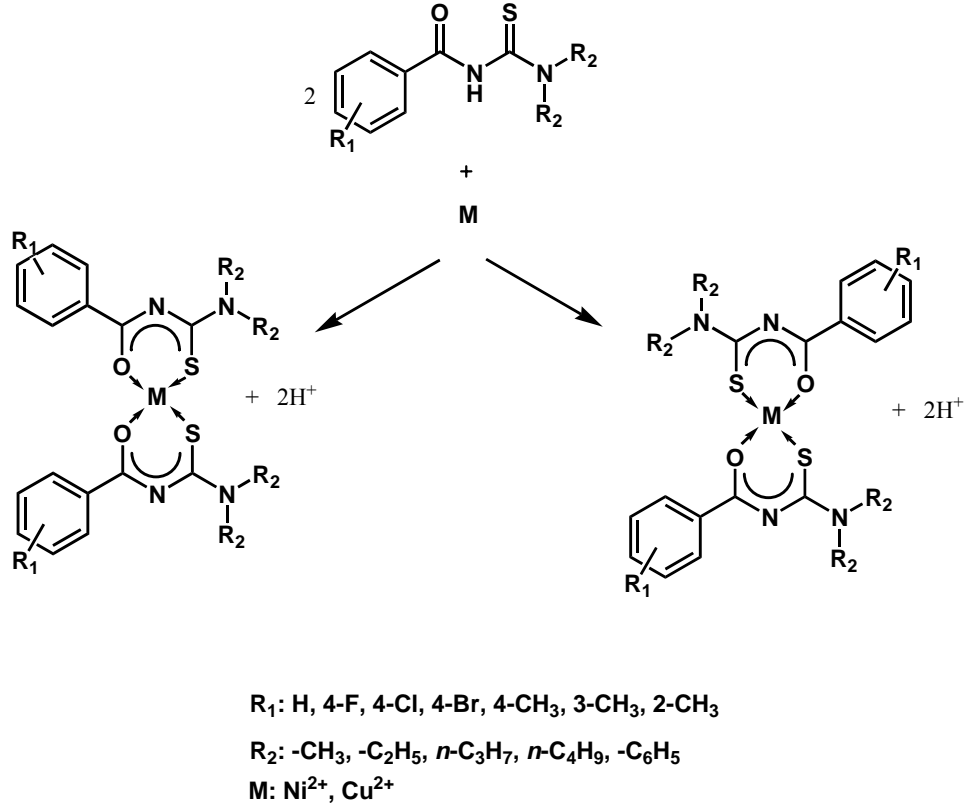


Şekil 3.1. Benzoiltiyöre türevi bileşiklerin genel sentez tepkimesi

3.2.1.2. Benzoiltiyöre türevi bileşiklerinin metal komplekslerinin sentezi

Benzoiltiyöre türevi bileşiklerin Ni(II) ve Cu(II) iyonları ile yaptıkları kompleks bileşikler literatürde belirtilen yöntemle göre sentezlendi [11-19]. Sentezlenen tiyöre türevi ligantlarının ve metal klorürlerinin (CuCl₂ ve NiCl₂.6H₂O) metal:ligand mol oranı 1:2 olacak şekilde etanol içerisindeki çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan ligand çözeltilerine metal çözeltileri oda sıcaklığında ilave edildi. Elde edilen karışımların pH değerleri, 1.0 M NaOH ve 1.0 M HCl çözeltileri kullanılarak uygun değerlere ayarlandı ve iki saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çöken metal kompleksleri süzülerek diklormetan:etanol (1:3) karışımında kristallendirildi.

Sentezlenen komplekslerin tanımlamaları, XRD, FT-IR, ¹H-NMR spektroskopisi ve elementel analiz yöntemleriyle yapıldı. Sentezlenen Ni(II) ve Cu(II) metal komplekslerinin toplu sentez şeması Şekil 3.2’de ve Ni(II) komplekslerinin listesi Çizelge1.2 (s.3) ve Cu(II) komplekslerinin listesi ise (s.4) 1.3’de verilmiştir.



Şekil 3.2. Benzoiltiyöre türevi bileşiklerinin Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin genel sentez tepkimesi

3.2.2. Termal Çalışmalar

Termal incelemelerde, Shimadzu marka DTG-60H model simultan DTA/TG cihazı kullanıldı. Ölçümler, 8-10 mg örnek maddesi kullanarak 50 mL/dk akış hızlı, azot gazı atmosferinde 10 °C/dk ısıtma hızı ile yapıldı. Örnek kabı olarak platin hücre ve referans maddesi olarak da α -Al₂O₃ kullanıldı.

3.2.3. Ligandların Asitlik Sabitlerini Belirleme Çalışmaları

3.2.3.1. Titrasyon hücresinin ayarlanması

Asitlik sabitlerinin tayininde kullanılan pH elektrodu, hidrojen iyonu aktivitesi yerine hidrojen iyonu derişimini ölçecek şekilde kalibre edildi. Deney çözeltisinin iyonik şiddetinin sabit olması halinde, hücre potansiyeli ($E_{hücre}$), aşağıdaki şekilde ifade edilir;

$$E_{hücre} = E_{hücre}^0 + E_j + k \log [H^+] \quad (3.1)$$

Burada $E_{hücre}^0$, referans elektrodun dolgu çözeltisindeki klorür iyonu aktivitesi ve deney çözeltisindeki hidrojen iyonlarının aktivite katsayısına bağlı bir büyüklüğü; E_j , referans elektrodun dolgu çözeltisinin deney çözeltisiyle temas ettiği yerde ortaya çıkan sıvı-temas yüzeyi potansiyelini; k Nernst faktörü olup, elektrodun kalibrasyon eğrisinin eğimini; $[H^+]$ ise, çözeltideki serbest hidrojen iyonunun derişimini ifade etmektedir [122].

0,10 M hidroklorik asit çözeltisinin 0,10 M sodyum hidroksit çözeltisiyle titre edilerek çalışılan ortamın kalibrasyon sabitleri $E_{hücre}^0$ ve k tayin edildi. Titrasyonda elde edilen potansiyel değeri ($E_{hücre}$), kalibrasyon için kullanıldı. Çalışılan pH aralığında E_j değerinin sabit olduğu kabul edildi. pH ($pH = - \log[H^+]$) değerlerine karşı $E_{hücre}$ değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 3.3) elde edilen doğrunun ordinatı kestiği yerden $E_{hücre}^0$, eğiminden ise k değerleri bulundu [122].

Hidrojen iyonu derişimi, ölçülen $E_{hücre}$ değerleri kullanılarak eşitlik 3.2 yardımı ile hesaplandı:

$$\text{Log}[H^+] = \frac{(E_{hücre} - E_{hücre}^0)}{k} \quad (3.2)$$

3.2.3. Ligandların Asitlik Sabitlerini Belirleme Çalışmaları

3.2.3.1. Titrasyon hücresinin ayarlanması

Asitlik sabitlerinin tayininde kullanılan pH elektrodu, hidrojen iyonu aktivitesi yerine hidrojen iyonu derişimini ölçecek şekilde kalibre edildi. Deney çözeltisinin iyonik şiddetinin sabit olması halinde, hücre potansiyeli ($E_{hücre}$), aşağıdaki şekilde ifade edilir;

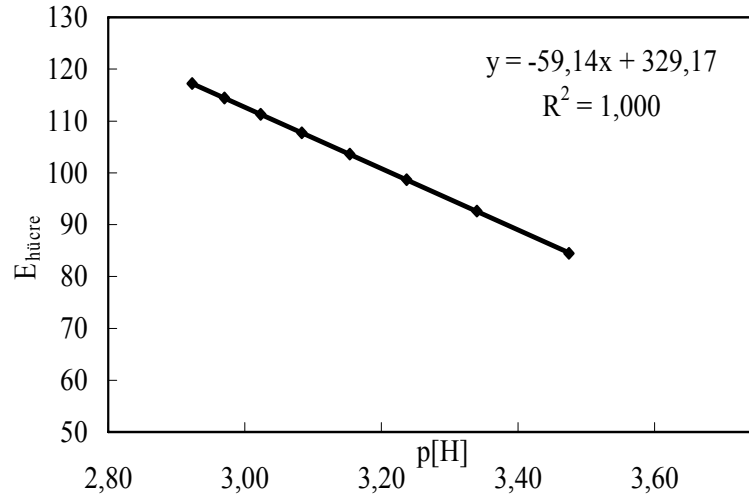
$$E_{hücre} = E_{hücre}^0 + E_j + k \log [H^+] \quad (3.1)$$

Burada $E_{hücre}^0$, referans elektrodun dolgu çözeltisindeki klorür iyonu aktivitesi ve deney çözeltisindeki hidrojen iyonlarının aktivite katsayısına bağlı bir büyüklüğü; E_j , referans elektrodun dolgu çözeltisinin deney çözeltisiyle temas ettiği yerde ortaya çıkan sıvı-temas yüzeyi potansiyelini; k Nernst faktörü olup, elektrodun kalibrasyon eğrisinin eğimini; $[H^+]$ ise, çözeltideki serbest hidrojen iyonunun derişimini ifade etmektedir [122].

0,10 M hidroklorik asit çözeltisinin 0,10 M sodyum hidroksit çözeltisiyle titre edilerek çalışılan ortamın kalibrasyon sabitleri $E_{hücre}^0$ ve k tayin edildi. Titrasyonda elde edilen potansiyel değeri ($E_{hücre}$), kalibrasyon için kullanıldı. Çalışılan pH aralığında E_j değerinin sabit olduğu kabul edildi. pH ($pH = - \log[H^+]$) değerlerine karşı $E_{hücre}$ değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 3.3) elde edilen doğrunun ordinatı kestiği yerden $E_{hücre}^0$, eğiminden ise k değerleri bulundu [122].

Hidrojen iyonu derişimi, ölçülen $E_{hücre}$ değerleri kullanılarak eşitlik 3.2 yardımı ile hesaplandı:

$$\text{Log}[H^+] = \frac{(E_{hücre} - E_{hücre}^0)}{k} \quad (3.2)$$



Şekil 3.3. $E_{hücre}^{\theta}$ ve k değerinin bulunması

3.2.3.2. K_{su} tayini

Hücresinin ayarlanmasında elde edilen veriler kullanılarak %50 dioksan:%50 su (h/h) ortamı için K_{su} sabiti eşitliği yardımı ile hesaplandı. Serbest hidrojen iyonu derişimi (H^+), titrasyonda bazik bölgede elde edilen veriler ve kalibrasyon sabitlerinden; hidroksit iyonu derişimi (OH^-) ise çözelti stokiometresinden hesaplandı.

3.2.3.3. %50 dioksan: %50 su (h/h) ortamında yapılan tayinler

Sentezlenen bileşiklerin asitlik sabitlerini tayin etmek için çizelge 3.1'de bileşimi verilen çözeltiler, %50 dioksan-%50 su (h/h) ortamında çözücü karışımında hazırlanarak, karbonatsız ayarlı sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon hücresinde $25 \pm 0,1^\circ C$ 'da titre edildi. Ortamın iyonik şiddeti, 0,10 M olacak şekilde sodyum klorür ile ayarlandı. Titrant olarak kullanılan ayarlı sodyum hidroksit çözeltisi de 0,1 M sodyum klorür içerecek şekilde hazırlandı.

Çizelge 3.1. Asitlik sabiti tayininde kullanılan çözeltilerin bileşimi

Bileşenler	
Ligandın derişimi	$1,50 \times 10^{-3}$ M
Hidroklorik asit derişimi	$2,00 \times 10^{-3}$ M
Sodyum klorür derişimi	0,10 M
Dioksan hacmi	25 mL
Toplam Hacim	50 mL

Her 0,05 mL baz ilavesinden sonra hücre potansiyelleri ($E_{hücre}$), potansiyellerin kararlı hale geldiğinden emin olduktan sonra kaydedildi. Asitlik sabitleri, BEST yazılım program [126] ile hesaplandı.

3.2.4. Kompleks Bileşiklerin Kararlılık Sabitlerini Belirleme Çalışmaları

%50 dioksan -%50 su (h/h) ortamında bakır(II)ve nikel(II) metal iyonları ile verdikleri komplekslerin kararlılık sabitlerinin tayini, çizelge 3.2'deki çözelti bileşimi kullanılarak potansiyometrik yöntemle yapıldı. 50 mL'lik olacak şekilde hazırlanan çözelti hücreye konup, 25 ± 0.1 °C'da ayarlı sodyum hidroksit çözeltisiyle titre edildi. Her bir baz ilavesinden sonra okunan potansiyel değerlerinden titrasyon eğrileri çizildi ve elde edilen değerlerden yararlanarak BEST [126] yazılım programı ile kararlılık sabitleri hesaplandı.

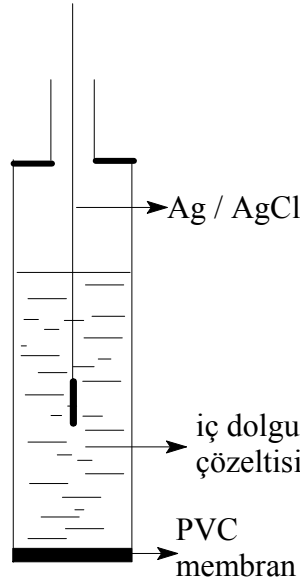
Çizelge 3.2. Kararlılık sabiti tayininde kullanılan çözeltilerin bileşimi

Bileşenler	
Ligandın derişimi	$1,8 \times 10^{-3}$ M
Metal iyonunun derişimi	6×10^{-4} M
Hidroklorik asit derişimi	2×10^{-3} M
Sodyum klorür	0,10 M
Dioksan hacmi	25 mL
Toplam Hacim	50 mL

3.2.5. İyon-Seçici Elektrot Çalışmaları

3.2.5.1. İyon-seçici elektrodun hazırlanması

İyon seçici elektrot membranını hazırlamak için iyonofor olarak, *N,N*-dietil-*N'*-4-klorobenzoiltiyöre ve *N,N*-dietil-*N'*-4-metilbenzoiltiyöre bileşikleri ve bunların bakır(II) ve nikel(II) kompleksleri kullanıldı ve toplam 20 adet PVC membranlı elektrot hazırlandı. Çizelge.3.2.'de verilen miktarlarda, iyonofor, *o*-nitrofeniloktileter ve potasyum tetrakisparaklorofenilborat bileşiklerinden alınarak 5,00 mL tetrahidrofuranda çözüldü. Bu karışımın üzerine yavaş yavaş belirlenen miktarlarda poli(vinilchlorür) ilave edildi. Oluşan homojen karışım cam plaka üzerine tutturulmuş çapı 35 mm olan cam bir diske döküldü ve tetrahidrofuranın buharlaşması için yaklaşık 24 saat oda sıcaklığında bekletildi. Elde edilen polimer membranlardan 7 mm çapında dairesel bir kısım kesilerek çapı beş mm, boyu 100 mm olan cam bir borunun ucuna tutturuldu. Hazırlanan elektrotların her birine iç dolgu çözeltisi olarak $1,00 \times 10^{-2}$ M CaCl_2 dolduruldu. Bu çözeltiye gümüş klorür ile kaplanmış gümüş tel daldırıldı.



Şekil 3.4. İyon-seçici PVC membran elektrot

3.2.5.2. İyon-seçici elektrodun kalibrasyon eğrisinin çizilmesi; eğimin doğrusal çalışma aralığının ve gözlenebilme sınırının belirlenmesi

Hazırlanan iyon-seçici elektrodun, kalibrasyon eğrisini çizmek ve eğimini belirlemek için, kısım 3.1.2.2.'de hazırlanan bir dizi katyon çözeltisine, hazırlanan bir dizi iyon-seçici elektrot ve çift temaslı Ag/AgCl referans elektrodu daldırılarak potansiyometrik bir hücre oluşturuldu. Hücrenin, potansiyel ölçümleri düşük katyon derişimlerinden yüksek katyon derişimlerine doğru oda sıcaklığında yapıldı. Kaydedilen potansiyel değerleri, katyonların derişiminin eksi logaritmasına ($p[M]$) karşı grafiğe geçirildi. Kalibrasyon grafiklerinden, her bir elektrodun eğimi, doğrusal çalışma aralığı ve gözlenebilme sınırı belirlendi.

Çizelge 3.3. *N*-dietil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre (4-ClEt), *N,N*-dietil-*N'*-(4-metilbenzoil)tiyoüre (4-MeEt), *bis*(*N,N*-dietil-*N'*-4-klorobenzoil)tiyoüreato bakır(II) (4-ClEt)₂Cu ve *bis*(*N,N*-dietil-*N'*-4-klorobenzoil)tiyoüreato nikel(II) ((4-ClEt)₂Ni) iyonoforları kullanılarak hazırlanan ISE membranlarının bileşimi

Elektrot No	İyonofor	Tartım Miktarları/g			
		İyonofor	Plastikleştirici*	Poli(Vinilklorür)	İletkenlik artırıcı**
1	4-ClEt	0,0043	0,2807	0,1404	-
2	4-ClEt	0,0043	0,2850	0,1361	-
3	4-ClEt	0,0043	0,2807	0,1404	0,0020
4	4-ClEt	0,0043	0,2850	0,1361	0,0020
5	4-ClEt	0,0086	0,2807	0,1404	-
6	4-ClEt	0,0086	0,2850	0,1361	-
7	4-ClEt	0,0086	0,2807	0,1404	0,0020
8	4-ClEt	0,0086	0,2850	0,1361	0,0020
9	4-MeEt	0,0043	0,2807	0,1404	-
10	4-MeEt	0,0043	0,2850	0,1361	-
11	4-MeEt	0,0043	0,2807	0,1404	0,0020
12	4-MeEt	0,0043	0,2850	0,1361	0,0020
13	4-MeEt	0,0086	0,2807	0,1404	-
14	4-MeEt	0,0086	0,2850	0,1361	-
15	4-MeEt	0,0086	0,2807	0,1404	0,0020
16	4-MeEt	0,0086	0,2850	0,1361	0,0020
17	4-ClEt-(4-ClEt) ₂ Cu	0,0043-0,0043	0,2807	0,1404	0,0020
18	(4-ClEt) ₂ Cu	0,0086	0,2807	0,1404	0,0020
19	4-ClEt - (4-ClEt) ₂ Ni	0,0043-0,0043	0,2807	0,1404	0,0020
20	(4-ClEt) ₂ Ni	0,0086	0,2807	0,1404	0,0020

* o-NPOE :o-nitrofeniloktiller

**iletkenlik artırıcı: Potasyum tetrakisparaklorofenilborat

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. SENTEZ ÇALIŞMALARINA AİT BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada, 10 adeti bilinen ve 25 adeti yeni olmak üzere toplam 35 adet benzoil tiyoüre türevi ligand, Douglass ve Dains'in geliştirdiği "Tek Damla Sentez Yöntemine" göre sentezlendi [133] ve etanol:diklormetan (1:2) karışımında yeniden kristallendirilerek saflaştırıldı. Sentezlenen ligandların Ni(II) ve Cu(II) iyonlarıyla yaptıkları metal kompleks bileşikleri de literatürde belirtilen yöntemlere göre yüksek bir verimle (66-95%) elde edildi [11-19]. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları; elementel analiz ve spektroskopik (FT-IR ve ¹H-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.

a) Sentezlenen ligandlar ve tanımlanmaları:

N,N-dimetil-*N'*-benzoiltiyoüre, (BMe) [11]:

Erime noktası: 127-129 °C (128 °C Lit.). Elementel analiz (%): Hesaplanan C₁₀H₁₂N₂O: C, 57,67; H, 5,81; N, 13,45; Bulunan: C, 57,61; H, 5,75; N, 13,40.

N,N-di-etil-*N'*-benzoiltiyoüre, (BEt) [11]:

Erime noktası: 97-98 °C (98°C Lit.). Elementel analiz (%): Hesaplanan C₁₂H₁₆N₂OS: C, 60,99; H, 6,82; N, 11,85; Bulunan: C, 61,04; H, 6,79; N, 11,85.

N,N-di-*n*-propil-*N'*-benzoiltiyoüre, (BPr) [11]:

Erime noktası: 70-72 °C (70 °C Lit.). Elementel analiz (%): Hesaplanan C₁₄H₂₀N₂OS: C, 63,60; H, 7,62; N, 10,60; Bulunan: C, 63,55; H, 7,69; N, 10,51.

N,N-di-*n*-bütil-*N'*-benzoiltiyoüre, (BBu) [11]:

Erime noktası: 92-94 °C (93°C Lit.). Elementel analiz (%): Hesaplanan C₁₆H₂₄N₂OS: C, 65,71; H, 8,27; N, 9,58; Bulunan: C, 65,71; H, 8,27; N, 9,58.

N,N-difenil-*N'*-benzoiltiyöüre,(BPh)[11]:

Erime noktası: 155-157 °C (155°C Lit.). Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₀H₁₆N₂OS: C, 72,26; H, 4,85; N, 8,43; Bulunan: C, 72,16; H, 4,82; N, 8,45.

N,N-dimetil-*N'*-4-klorobenzoiltiyöüre, (4-ClMe) [16]:

Erime noktası: 150-151 °C (149°C Lit.). Elementel analiz (%): Hesaplanan C₁₀H₁₁ClN₂OS: C, 49,48; H, 4,57; N, 11,54; Bulunan: C, 49,48; H, 4,57; N, 11,54.

N,N-dietyl-*N'*-4-klorobenzoiltiyöüre, (4-ClEt) [94]:

Erime noktası:153-155 °C (153°C Lit.). Elementel analiz (%): Hesaplanan C₁₂H₁₅ClN₂OS: C, 53,23; H, 5,58; N, 10,35; Bulunan: C, 53,19; H, 5,50; N, 10,25.

N,N-di-*n*-propil-*N'*-4-klorobenzoiltiyöüre, (4-ClPr) [61]:

Erime noktası: 98-99 °C (96-98 °C Lit.). Elementel analiz (%): Hesaplanan C₁₄H₁₉ClN₂OS: 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.

N,N-di-*n*-bütil-*N'*-4-klorobenzoiltiyöüre, (4-ClBu) [16]:

Erime noktası: 88-89 °C (89°C Lit.). Elementel analiz (%): Hesaplanan C₁₆H₂₃ClN₂OS: C, 58,79; H, 7,09; N, 8,57; Bulunan: C, 58,71; H, 6,89; N, 8,49.

N,N-difenil-*N'*-4-klorobenzoiltiyöüre, (4-ClPh)[61]:

Erime noktası: 161-162 °C (159-161°C Lit.). Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₀H₁₅ClN₂OS: C, 65,48; H, 4,12; N, 7,64; Bulunan: C, 65,45; H, 4,09; N, 7,57.

N,N-dimetil-*N'*-4-bromobenzoiltiyöüre (4-BrMe):

Beyaz. Verim: 79 %. Erime Noktası: 176-178 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₁₀H₁₁BrN₂OS: C, 41,82; H, 3,86; N, 9,75. Bulunan: C, 41,80; H, 3,84; N, 9,77. FT-IR (cm⁻¹): ν(NH) 3201 (w); ν(CH) 2922, 2901 (w); ν(C=O) 1697 (s); ν(C=S) 1275 (m); ν(C-Br) 752 (w). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8,65 (s, 1H, -NH), 7,72 (d, 2H, Ar-H), 7,61 (d, 2H, Ar-H), 3,51 (s, 3H, N-CH₃), 3,25 (s, 3H, N-CH₃).

N,N-dietyl-*N'*-4-bromobenzoiltiyöüre, (4-BrEt):

Beyaz. Verim: 89 %. Erime Noktası: 144-146 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan $C_{12}H_{15}BrN_2OS$: C, 45,72; H, 4,80; N, 8,89. Bulunan: C, 45,68; H, 4,91; N, 8,69. FT-IR (cm^{-1}): $\nu(NH)$ 3275 (w); $\nu(CH)$ 2975, 2931, 2868 (vw); $\nu(C=O)$ 1641 (s); $\nu(C=S)$ 1285 (m); $\nu(C-Br)$ 752 (w). ^1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 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*).

N,N-di-*n*-propil-*N'*-4-bromobenzoiltiyöüre, (4-BrPr):

Beyaz. Verim: 88 %. Erime Noktası: 118-120 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan $C_{14}H_{19}BrN_2OS$: C, 48,98; H, 5,58; N, 8,16. Bulunan: C, 48,74; H, 5,44; N, 8,36. FT-IR (cm^{-1}): $\nu(NH)$ 3207 (w); $\nu(CH)$ 2962, 2947, 2871 (w); $\nu(C=O)$ 1685 (s); $\nu(C=S)$ 1261 (m); $\nu(C-Br)$ 750 (w). ^1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 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*).

N,N-di-*n*-bütil-*N'*-4-bromobenzoiltiyöüre (4-BrBu):

Beyaz. Verim: 89 %. Erime Noktası: 102-104 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan $C_{16}H_{23}BrN_2OS$: C, 51,75; H, 6,24; N, 7,54. Bulunan: C, 51,71; H, 6,21; N, 7,51. FT-IR (cm^{-1}): $\nu(NH)$ 3241 (s); $\nu(CH)$ 2957, 2929, 2871 (s); $\nu(C=O)$ 1643 (s); $\nu(C=S)$ 1268 (s); $\nu(C-Br)$ 751 (w). ^1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 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*).

N,N-difenil-*N'*-4-bromobenzoiltiyöüre, (4-BrPh):

Beyaz. Verim: 90 %. Erime Noktası: 158-160 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan $C_{20}H_{15}BrN_2OS$: C, 58,40; H, 3,68; N, 6,81. Bulunan: C, 58,35; H, 3,61; N, 6,77. FT-IR (cm^{-1}): $\nu(NH)$ 3156 (w); $\nu(Ar-H)$ 3110, 3056 (w); $\nu(C=O)$ 1694 (s); $\nu(C=S)$ 1252 (s); $\nu(C-Br)$ 751 (w). ^1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 8,71 (s, 1H, *-NH*), 7,95 (d, 2H,

Ar-H), 7,68 (d, 2H, Ar-H), 7,54 (t, 2H, N-Ar-Hb), 7,49 (t, 2H, N-Ar-Hb'), 7,36 (t, H, N-Ar-Hc), 7,28 (t, H, N-Ar-Hc'), 7,11 (d, 2H, N-Ar-Ha), 6,95 (d, 2H, N-Ar-Ha').

N,N-dimetil-*N'*-4-florobenzoiltiyöüre, (4-FMe):

Renksiz. Verim: 78 %. Erime Noktası: 130-132 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₁₀H₁₁FN₂OS: C, 53,08; H, 4,90; N, 12,38. Bulunan: C, 53,00; H, 4,81; N, 12,36. FT-IR (cm⁻¹): ν(NH) 3231 (w); ν(CH) 2998, 2976, 2936 (w); ν(C=O) 1668(s); ν(C=S) 1251 (m); ν(C-F) 758 (w). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8,58 (s, 1H, -NH), 7,74 (d, 2H, Ar-H), 7,64 (d, 2H, Ar-H), 3,51 (s, 3H, N-CH₃), 3,26 (s, 3H, N-CH₃).

N,N-dietil-*N'*-4-florobenzoiltiyöüre, (4-FEt):

Renksiz. Verim: 88 %. Erime Noktası: 138-140 °C. 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 (cm⁻¹): ν(NH) 3293 (w); ν(CH) 2998, 2977, 2933 (vw); ν(C=O) 1647 (s); ν(C=S) 1275 (m); ν(C-F) 761 (w). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 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).

N,N-di-*n*-propil-*N'*-4-florobenzoiltiyöüre, (4-FPr):

Renksiz. Verim: 67 %. Erime Noktası: 78-80 °C. 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 (cm⁻¹): ν(NH) 3271 (w); ν(CH) 2968, 2934, 2877 (w); ν(C=O) 1643 (s); ν(C=S) 1275 (m); ν(C-F) 753 (w). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 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).

N,N-di-*n*-bütil-*N'*-4-florobenzoiltiyöüre, (4-FBu):

Renksiz. Verim: 89 %. Erime Noktası: 89-91 °C. 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 (cm⁻¹): ν(NH) 3166 (s); ν(CH) 2958, 2934, 2871 (s); ν(C=O) 1685 (s); ν(C=S)

1296 (s); $\nu(\text{C-F})$ 743(w). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 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).

N,N-difenil-*N'*-4-florobenzoiltiyöüre, (4-FPh):

Renksiz. Verim: 94 %. Erime Noktası: 149-151 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₀H₁₅FN₂OS: C, 68,55; H, 4,31; N, 7,99. Bulunan: 68,48; H, 4,27; N, 7,92. FT-IR (cm⁻¹): $\nu(\text{NH})$ 3159(w); $\nu(\text{Ar-H})$ 3110, 3064 (w); $\nu(\text{C=O})$ 1690 (s); $\nu(\text{C=S})$ 1288(s); $\nu(\text{C-F})$ 755(w). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 8,64 (s, 1H, -NH), 7,65 (m, 2H, Ar-H), 7,68 (m, 8H, Ar-H), 7,28 (m, 2H, Ar-H), 7,09 (m, 2H, Ar-H).

N,N-dimetil-*N'*-4-metilbenzoiltiyöüre, (4-MeMe):

Renksiz. Verim: 77 %. Erime Noktası: 135-137 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₁₁H₁₄N₂OS: C, 59,43; H, 6,35; N, 12,60; N, 12,38. Bulunan: C, 59,37; H, 6,31; N, 12,57. FT-IR (cm⁻¹): $\nu(\text{NH})$ 3175 (w); $\nu(\text{CH})$ 2922 (w); $\nu(\text{C=O})$ 1691 (s); $\nu(\text{C=S})$ 1243 (m). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 8,42 (s, 1H, -NH), 7,68 (d, 2H, Ar-H), 7,22 (d, 2H, Ar-H), 3,51 (s, 3H, N-CH₃), 3,26 (s, 3H, N-CH₃), 2,43 (s, 3H, *p*-CH₃).

N,N-dietil-*N'*-4-metilbenzoiltiyöüre, (4-MeEt):

Renksiz. Verim: 88 %. Erime Noktası: 132-134 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₁₃H₁₈N₂OS: C, 62,37; H, 7,25; N, 11,19. Bulunan: C, 62,30; H, 7,20; N, 11,10. FT-IR (cm⁻¹): $\nu(\text{NH})$ 3293 (w); $\nu(\text{CH})$ 2976, 2931, 2874 (vw); $\nu(\text{C=O})$ 1640 (s); $\nu(\text{C=S})$ 1279 (m). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 8,24 (s, 1H, NH), 7,75 (d, 2H, Ar-H), 7,27 (d, 2H, Ar-H), 3,94 (s, 2H, N-CH₂), 3,86 (s, 2H, N-CH₂), 2,42 (s, 3H, *p*-CH₃), 1,38 (t, 3H, -CH₃), 1,31 (t, 3H, -CH₃).

N,N-di-*n*-propil-*N'*-4-metilbenzoiltiyöüre, (4-MePr):

Renksiz. Verim: 79 %. Erime Noktası: 84-86 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₁₅H₂₂N₂OS: C, 64,71; H, 7,96; N, 10,06. Bulunan: C, 64,61; H, 7,87; N, 9,89. FT-

IR (cm⁻¹): $\nu(\text{NH})$ 3196 (w); $\nu(\text{CH})$ 2964, 2933, 2872 (w); $\nu(\text{C=O})$ 1680 (s); $\nu(\text{C=S})$ 1260 (m). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8,23 (s, 1H, -NH), 7,74 (d, 2H, Ar-H), 7,28 (d, 2H, Ar-H), 3,93 (t, 2H, N-CH₂), 3,53 (t, 2H, N-CH₂), 2,42 (s, 3H, *p*-CH₃), 1,87 (q, 2H, -CH₂), 1,67 (q, 2H, -CH₂), 1,05 (t, 3H, -CH₃), 0,91 (t, 3H, -CH₃).

N,N-di-*n*-bütil-*N'*-4-metilbenzoiltiyöüre, (4-MeBü):

Renksiz. Verim: 79 %. Erime Noktası: 87-89 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₁₇H₂₆N₂OS: C, 66,62; H, 8,55; N, 9,14. Bulunan: C, 66,51; H, 8,46; N, 9,03. FT-IR (cm⁻¹): $\nu(\text{NH})$ 3182 (s); $\nu(\text{CH})$ 2957, 2930, 2867 (s); $\nu(\text{C=O})$ 1673 (s); $\nu(\text{C=S})$ 1273 (s). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8,20 (s, 1H, -NH), 7,75 (d, 2H, Ar-H), 7,28 (d, 2H, Ar-H), 3,99 (t, 2H, N-CH₂), 3,56 (t, 2H, N-CH₂), 2,43 (s, 3H, *p*-CH₃), 1,79 (m, 2H, -CH₂), 1,62 (m, 2H, -CH₂), 1,42 (m, 2H, -CH₂), 1,29 (m, 2H, -CH₂), 1,00 (t, 3H, -CH₃), 0,89 (t, 3H, -CH₃).

N,N-difenil-*N'*-4-metilbenzoiltiyöüre, (4-MePh):

Renksiz. Verim: 91 %. Erime Noktası: 147-149 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₁H₁₈N₂OS: C, 72,80; H, 5,24; N, 8,09. Bulunan: C, 72,69; H, 5,15; N, 7,98. FT-IR (cm⁻¹): $\nu(\text{NH})$ 3166 (w); $\nu(\text{Ar-H})$ 3047, 3025 (w); $\nu(\text{C=O})$ 1692 (s); $\nu(\text{C=S})$ 1247 (s). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8,84 (s, 1H, -NH), 7,53 (d, 2H, Ar-H), 7,37-7,25 (m, 10H, Ar-H), 7,19 (d, 2H, Ar-H), 2,42 (s, 3H, *p*-CH₃).

N,N-dimetil-*N'*-3-metilbenzoiltiyöüre, (3-MeMe):

Renksiz. Verim: 86 %. Erime Noktası: 136-138 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₁₁H₁₄N₂OS: C, 59,43; H, 6,35; N, 12,60. Bulunan: C, 59,31; H, 6,24; N, 12,51. FT-IR (cm⁻¹): $\nu(\text{NH})$ 3202 (w); $\nu(\text{CH})$ 2917, 2901 (vw); $\nu(\text{C=O})$ 1696 (s); $\nu(\text{C=S})$ 1254 (m). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8,46 (s, 1H, -NH), 7,66-7,35 (m, 4H, Ar-H), 3,68 (s, 3H, N-CH₃), 3,26 (s, 3H, N-CH₃), 2,42 (s, 3H, *m*-CH₃).

N,N-dietil-*N'*-3-metilbenzoiltiyöüre, (3-MeEt):

Renksiz. Verim: 78 %. Erime Noktası: 100-102 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₁₃H₁₈N₂OS: C, 62,37; H, 7,25; N, 11,19. Bulunan: C, 62,23; H, 7,19;

N, 11,06. FT-IR (cm^{-1}): $\nu(\text{NH})$ 3308 (w); $\nu(\text{CH})$ 2978, 2932, 2871 (vw); $\nu(\text{C=O})$ 1644 (s); $\nu(\text{C=S})$ 1282 (m). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 8,41 (s, 1H, *NH*), 7,61-7,29 (m, 4H, *Ar-H*), 3,39 (q, 2H, *N-CH*₂), 3,58 (q, 2H, *N-CH*₂), 2,37 (s, 3H, *m-CH*₃), 1,28 (t, 3H, *-CH*₃), 1,18 (t, 3H, *-CH*₃).

N,N-di-*n*-propil-*N'*-3-metilbenzoiltiyöüre, (3-MePr):

Renksiz. Verim: 70 %. Erime Noktası: 77-79 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}$: C, 64,71; H, 7,96; N, 10,06. Bulunan: C, 64,60; H, 7,94; N, 10,00. FT-IR (cm^{-1}): $\nu(\text{NH})$ 3292 (w); $\nu(\text{CH})$ 2962, 2923, 2870 (w); $\nu(\text{C=O})$ 1658 (s); $\nu(\text{C=S})$ 1272 (m). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 8,35 (bs, 1H, *-NH*), 7,60 (d, 2H, *Ar-H*), 7,56 (d, 2H, *Ar-H*), 3,94 (bs, 2H, *N-CH*₂), 3,50 (s, 2H, *N-CH*₂), 2,45 (s, 3H, *m-CH*₃), 1,84 (m, 2H, *-CH*₂), 1,67 (m, 2H, *-CH*₂), 1,04 (bs, 3H, *-CH*₃), 0,91 (bs, 3H, *-CH*₃).

N,N-di-*n*-bütil-*N'*-3-metilbenzoiltiyöüre, (3-MeBu):

Renksiz. Verim: 74 %. Erime Noktası: 79-81 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{OS}$: C, 66,62; H, 8,55; N, 9,14. Bulunan: C, 66,57; H, 8,44; N, 9,13. FT-IR (cm^{-1}): $\nu(\text{NH})$ 3165 (s); $\nu(\text{CH})$ 2957, 2930, 2868 (s); $\nu(\text{C=O})$ 1683 (s); $\nu(\text{C=S})$ 1253 (s). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 8,35 (s, 1H, *-NH*), 7,65-7,27 (m, 4H, *Ar-H*), 3,98 (t, 2H, *N-CH*₂), 3,54 (t, 2H, *N-CH*₂), 2,46 (s, 3H, *m-CH*₃), 1,81 (p, 2H, *-CH*₂), 1,69 (p, 2H, *-CH*₂), 1,45 (m, 2H, *-CH*₂), 1,26 (m, 2H, *-CH*₂), 0,99 (t, 3H, *-CH*₃), 0,91 (t, 3H, *-CH*₃).

N,N-difenil-*N'*-3-metilbenzoiltiyöüre, (3-MePh):

Renksiz. Verim: 77 %. Erime Noktası: 145-147 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OS}$: C, 72,80; H, 5,24; N, 8,09. Bulunan: C, 72,61; H, 5,19; N, 7,91. FT-IR (cm^{-1}): $\nu(\text{NH})$ 3158 (w); $\nu(\text{Ar-H})$ 3072, 3047 (w); $\nu(\text{C=O})$ 1698 (s); $\nu(\text{C=S})$ 1260 (s). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 8,70 (s, 1H, *-NH*), 7,44-7,25 (m, 28H, *Ar-H*), 2,37 (s, 3H, *m-CH*₃).

N,N-dimetil-*N'*-2-metilbenzoiltiyöüre, (2-MeMe):

Renksiz. Verim: 79 %. Erime Noktası: 161-163 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₁₁H₁₄N₂OS: C, 59,43; H, 6,35; N, 12,60; N, 12,38. Bulunan: C, 59,37; H, 6,34; N, 12,55. FT-IR (cm⁻¹): ν (NH) 3178 (w); ν (CH) 2929 (w); ν (C=O) 1698 (s); ν (C=S) 1275 (m). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8,39 (s, 1H, -NH), 7,51 (d, 1H, Ar-H), 7,39 (m, 2H, Ar-H), 7,25 (d, 1H, Ar-H), 2,51 (s, 3H, *o*-CH₃), 3,48 (s, 3H, N-CH₃), 3,30 (s, 3H, N-CH₃).

N,N-dietyl-*N'*-2-metilbenzoiltiyöüre, (2-MeEt):

Renksiz. Verim: 91 %. Erime Noktası: 101-103 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₁₃H₁₈N₂OS: C, 62,37; H, 7,25; N, 11,19. Bulunan: C, 62,29; H, 7,22; N, 11,16. FT-IR (cm⁻¹): ν (NH) 3259 (w); ν (CH) 2971, 2931, 2873 (vw); ν (C=O) 1652 (s); ν (C=S) 1289 (m). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8,05 (s, 1H, NH), 7,49 (d, 1H, Ar-H), 7,38 (m, 2H, Ar-H), 7,28 (d, 1H, Ar-H), 3,85 (s, 2H, N-CH₂), 3,67 (s, 2H, N-CH₂), 2,53 (s, 3H, *o*-CH₃), 1,36 (s, 6H, -CH₃).

N,N-di-*n*-propil-*N'*-2-metilbenzoiltiyöüre, (2-MePr):

Renksiz. Verim: 86 %. Erime Noktası: 70-72 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₁₅H₂₂N₂OS: C, 64,71; H, 7,96; N, 10,06. Bulunan: C, 64,62; H, 7,90; N, 10,08. FT-IR (cm⁻¹): ν (NH) 3171 (w); ν (CH) 2960, 2928, 2870 (w); ν (C=O) 1685 (s); ν (C=S) 1253 (m). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8,11 (s, 1H, -NH), 7,49 (d, 1H, Ar-H), 7,37 (m, 2H, Ar-H), 7,27 (d, 2H, Ar-H), 3,92 (t, 2H, N-CH₂), 3,54 (t, 2H, N-CH₂), 2,52 (s, 3H, *o*-CH₃), 1,77 (m, 4H, -CH₂), 1,00 (t, 3H, -CH₃), 0,91 (t, 3H, -CH₃).

N,N-di-*n*-bütil-*N'*-2-metilbenzoiltiyöüre, (2-MeBu):

Renksiz. Verim: 80 %. Erime Noktası: 71-73 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₁₇H₂₆N₂OS: C, 66,62; H, 8,55; N, 9,14. Bulunan: C, 66,51; H, 8,44; N, 9,18. FT-IR (cm⁻¹): ν (NH) 3273 (s); ν (CH) 2958, 2936, 2868 (s); ν (C=O) 1686 (s); ν (C=S) 1242 (s). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8,00 (s, 1H, -NH), 7,48 (d, 1H, Ar-H), 7,39 (m, 2H, Ar-H), 7,27 (d, 1H, Ar-H), 3,96 (t, 2H, N-CH₂), 3,60 (t, 2H, N-CH₂), 2,51 (s, 3H,

o-CH₃), 1,80 (p, 2H, CH₂), 1,68 (p, 2H, CH₂), 1,43 (m, 2H, CH₂), 1,32 (h, 2H, CH₂), 0,98 (t, 3H, CH₃), 0,93 (t, 3H, CH₃).

N,N-difenil-*N'*-2-metilbenzoiltiyöüre, (2-MePh):

Renksiz. Verim: 83 %. Erime Noktası: 138-140 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₁H₁₈N₂O₂S: C, 72,80; H, 5,24; N, 8,09. Bulunan: C, 72,69; H, 5,16; N, 7,97. FT-IR (cm⁻¹): ν(NH) 3163 (w); ν(Ar-H) 3062, 3029 (w); ν(C=O) 1702 (s); ν(C=S) 1280 (s). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8,50 (s, 1H, -NH), 7,43-7,17 (m, 14H, Ar-H), 2,27 (s, 3H, *o*-CH₃).

b) Sentezlenen kompleks bileşikler ve tanıtlanmaları

Bis(*N,N*-dimetil-*N'*-benzoiltiyöüreato) nikel(II), ((BMe)₂Ni) [13]:

Erime noktası: 245-246 °C (246 °C Lit.). Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₀H₂₂N₄NiO₂S₂: C, 50,76; H, 4,69; N, 11,84. Bulunan: C, 50,66; H, 4,60; N, 11,85.

Bis(*N,N*-dietil-*N'*-benzoiltiyöüreato) nikel(II), ((BEt)₂Ni): [11], Erime noktası: 135-138 °C (137 °C Lit.). Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₄H₃₀N₄NiO₂S₂: C, 54,46; H, 5,71; N, 10,58. Bulunan: C, 54,35; H, 5,63; N, 10,59.

Bis(*N,N*-di-*n*-propil-*N'*-benzoiltiyöüreato) nikel(II), ((BPr)₂Ni) [61]:

Erime noktası: 146-148 °C (147 °C Lit.). Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₈H₃₈N₄NiO₂S₂: C, 57,44; H, 6,54; N, 9,57. Bulunan: C, 57,31; H, 6,42; N, 9,50.

Bis(*N,N*-di-*n*-bütil-*N'*-benzoiltiyöüreato) nikel(II), ((BBu)₂Ni) [11]:

Erime noktası: 130-131 °C (130-131°C Lit.). Elementel analiz (%): Hesaplanan C₃₂H₄₆N₄NiO₂S₂: C, 59,91; H, 7,23; N, 8,73. Bulunan: C, 59,91; H, 7,23; N, 8,73.

Bis(*N,N*-difenil-*N'*-benzoiltiyöüreato) nikel(II), ((BPh)₂Ni) [61]:

Erime noktası: 122-124 °C (122-124 °C Lit.). Elementel analiz (%): Hesaplanan C₄₀H₃₀N₄NiO₂S₂: C, 66,59; H, 4,19; N, 7,77. Bulunan: C, 66,45; H, 4,06; N, 7,62.

Bis(N,N-dimetil-N'-benzoiltiyöüreato) bakır(II), ((BMe)₂Cu) [13]:

Erime noktası: 207-209 °C (208 °C Lit.). Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₀H₂₂CuN₄O₂S₂: C, 50,24; H, 4,64; N, 11,72. Bulunan: C, 50,20; H, 4,54; N, 11,61.

Bis(N,N-dietil-N'-benzoiltiyöüreato) bakır(II), ((BEt)₂Cu) [11]:

Erime noktası: 117-118 °C (117-118 °C Lit.). Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₄H₃₀CuN₄O₂S₂: C, 53,96; H, 5,66; N, 10,49. Bulunan: C, 53,82; H, 5,51; N, 10,46.

Bis(N,N-di-n-propil-N'-benzoiltiyöüreato) bakır(II), ((BPr)₂Cu) [61]:

Erime noktası: 102-104 °C (103 °C Lit.). Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₈H₃₈CuN₄O₂S₂: C, 56,97; H, 6,49; N, 9,49. Bulunan: C, 56,82; H, 6,32; N, 9,43.

Bis(N,N-di-n-bütül-N'-benzoiltiyöüreato) bakır(II), ((BBu)₂Cu) [11]:

Erime noktası: 99 °C (99 °C Lit.). Elementel analiz (%): Hesaplanan C₃₂H₄₆CuN₄O₂S₂: C, 59,46; H, 7,17; N, 8,67. Bulunan: C, 59,33; H, 7,09; N, 8,49.

Bis(N,N-difenil-N'-benzoiltiyöüreato) bakır(II), ((BPh)₂Cu) [11]:

Erime noktası: 95 °C (95 °C Lit.). Elementel analiz (%): Hesaplanan C₄₀H₃₀CuN₄O₂S₂: C, 66,14; H, 4,16; N, 7,71. Bulunan: C, 66,01; H, 4,06; N, 7,61.

Bis(N,N-dimetil-N'-4-klorobenzoiltiyöüreato) nikel(II),((4-ClMe)₂Ni) [16]:

Erime noktası: 299 °C (298 °C Lit.). Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₀H₂₀Cl₂N₄NiO₂S₂: C, 44,31; H, 3,72; N, 10,33; Bulunan: C, 44,21; H, 3,63; N, 10,27.

Bis(N,N-dietil-N'-4-klorobenzoiltiyöüreato) nikel(II), ((4-ClMe)₂Ni) [57]:

Erime noktası: 148-150 °C (148-150 °C Lit.). Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₄H₂₈Cl₂N₄NiO₂S₂: C, 48,18; H, 4,72; N, 9,37; Bulunan: C, 48,00; H, 4,60; N, 9,31.

Bis(N,N-di-n-propil-N'-4-klorobenzoiltiyöüreato) nikel(II), ((4-ClEt)₂Ni) [61]:

Erime noktası: 188-189 °C (188-189 °C Lit.). Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₈H₃₆Cl₂N₄NiO₂S₂: C, 51,40; H, 5,55; N, 8,56; Bulunan: C, 51,27; H, 5,42; N, 8,51.

Bis(N,N-di-n-bütül-N'-4-klorobenzoiltiyöüreato) nikel(II), ((4-ClPr)₂Ni) [16]:

Erime noktası: 147 °C (148 °C Lit.). Elementel analiz (%): Hesaplanan C₃₂H₄₄Cl₂N₄NiO₂S₂: C, 54,10; H, 6,24; N, 7,89; Bulunan: C, 54,00; H, 6,11; N, 7,81.

Bis(N,N-difenil-N'-4-klorobenzoiltiyöüreato) nikel(II), ((4-ClPh)₂Ni) [61]:

Erime noktası: 297-298 °C (297-298 °C Lit.). Elementel analiz (%): Hesaplanan C₄₀H₂₈Cl₂N₄NiO₂S₂: C, 60,78; H, 3,57; N, 7,09; Bulunan: C, 60,63; H, 3,37; N, 7,00.

Bis(N,N-dimetil-N'-4-klorobenzoiltiyöüreato) bakır(II), ((4-ClMe)₂Cu) [16]:

Erime noktası: 178 °C (176 °C Lit.). Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₀H₂₀Cl₂CuN₄O₂S₂: C, 43,92; H, 3,69; N, 10,24; Bulunan: C, 43,92; H, 3,69; N, 10,24.

Bis(N,N-dietil-N'-4-klorobenzoiltiyöüreato) bakır(II), ((4-ClEt)₂Cu) [57]:

Erime noktası: 176-177 °C (176 °C Lit.). Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₄H₂₈Cl₂CuN₄O₂S₂: C, 47,80; H, 4,68; N, 9,29; Bulunan: C, 47,61; H, 4,61; N, 9,31.

Bis(N,N-di-n-propil-N'-4-klorobenzoiltiyöüreato) bakır(II), ((4-ClPr)₂Cu) [61]:

Erime noktası: 145-147 °C (145-147°C Lit.). Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₈H₃₆Cl₂CuN₄O₂S₂: C, 51,02; H, 5,50; N, 8,50; Bulunan: C, 50,93; H, 5,41; N, 8,39.

Bis(N,N-di-n-bütül-N'-4-klorobenzoiltiyöüreato) bakır(II), ((4-ClBu)₂Cu) [16]:

Erime noktası: 150 °C (152 °C Lit.). Elementel analiz (%): Hesaplanan C₃₂H₄₄Cl₂CuN₄O₂S₂: C, 53,73; H, 6,20; N, 7,83; Bulunan: C, 53,61; H, 6,09; N, 7,71.

Bis(N,N-difenil-N'-4-klorobenzoiltiyöüreato) bakır(II), ((4-ClPh)₂Cu) [61]:

Erime noktası: 225-227 °C (225-227 °C Lit.). Elementel analiz (%): Hesaplanan C₄₀H₂₈Cl₂CuN₄O₂S₂: C, 60,41; H, 3,55; N, 7,05; Bulunan: C, 60,29; H, 3,43; N, 7,08.

Bis(N,N-dimetil-N'-4-bromobenzoiltiyöüreato) nikel(II), ((4-BrMe)₂Ni):

Pembe. Verim: 85 %. Erime noktası: 244-246 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₀H₂₀Br₂N₄O₂S₂Ni: C, 38,07; H, 3,19; N, 8,88. Bulunan: C, 38,01; H, 3,15; N, 8,81. FT-IR (cm⁻¹): ν(CH) 2923, 2853 (vw); ν(CN) 1580 (w); ν(C-O), 1500 (vs); ν(C-Br), 751 (w). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8,00 (d, 4H, Ar-H), 7,52 (d, 4H, Ar-H), 3,39 (bs, 6H, N-CH₃), 3,33 (bs, 6H, N-CH₃).

Bis(N,N-dietil-N'-4-bromobenzoiltiyöüreato) nikel(II), ((4-BrEt)₂Ni):

Pembe. Verim: 82 %. Erime noktası: 248-250 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₄H₂₈Br₂N₄O₂S₂Ni: C, 41,95; H, 4,11; N, 8,15. Bulunan: C, 41,80; H, 4,05; N, 8,16. FT-IR (cm⁻¹): ν(CH) 2974, 2932, 2868 (w); ν(CN) 1581 (w); ν(C-O) 1492 (vs); ν(C-Br) 751 (w). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,96 (d, 4H, Ar-H), 7,52 (d, 4H, Ar-H), 3,57 (m, 8H, N-CH₂), 1,48 (m, 12H, -CH₃).

Bis(N,N-di-n-propil-N'-4-bromobenzoiltiyöüreato) nikel(II), ((4-BrPr)₂Ni):

Pembe. Verim: 78 %. Erime noktası: 198-200 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₈H₃₆Br₂N₄O₂S₂Ni: C, 45,25; H, 4,88; N, 7,54. Bulunan: C, 45,05; H, 4,80; N, 7,50. FT-IR (cm⁻¹): ν(CH) 2941, 2928, 2868 (w), ν(CN) 1577 (w), ν(C-O) 1492 (vs); ν(C-Br) 753 (w). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,95 (d, 4H, Ar-H), 7,57 (d, 4H, Ar-H), 3,7 (m, 8H, N-CH₂), 1,57 (m, 8H, CH₂), 0,95 (m, 12H, -CH₃).

Bis(N,N-di-n-bütül-N'-4-bromobenzoiltiyöüreato) nikel(II), ((4-BrBu)₂Ni):

Pembe. Verim: 82 %. Erime noktası: 158-160 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₃₂H₄₄Br₂N₄O₂S₂Ni: C, 48,08; H, 5,55; N, 7,01. Bulunan: C, 47,79; H, 5,50; N, 6,90. FT-IR (cm⁻¹): ν(CH) 2956, 2930, 2863 (w); ν(CN) 1578 (w), ν(C-O) 1493 (vs); ν(C-Br) 753 (w). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,96 (d, 4H, Ar-H), 7,52 (d, 4H, Ar-H), 3,7 (m, 8H, N-CH₂), 1,68 (m, 8H, CH₂), 1,40 (m, 8H, CH₂), 0,98 (m, 12H, CH₃).

Bis(N,N-di-n-fenil-N'-4-bromobenzoiltiyöüreato) nikel(II), ((4-BrPh)₂Ni):

Pembe. Verim: 82 %. Erime noktası: 292-294 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₄₀H₂₈Br₂N₄O₂S₂Ni: C, 54,64; H, 3,21; N, 6,37. Bulunan: C, 54,50; H, 3,18; N, 6,33. FT-IR (cm⁻¹): ν(Ar-CH) 3100, 3086 (vw); ν(CN) 1581 (w); ν(C-O) 1491 (vs); ν(C-Br) 695 (w). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,60–7,25 (m, 28H, Ar-H).

Bis(N,N-dimetil-N'-4-bromobenzoiltiyöüreato) bakır(II), ((4-BrMe)₂Cu):

Yeşil. Verim: 76 %. Erime noktası: 222-224 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₀H₂₀Br₂N₄O₂S₂Cu: C, 37,78; H, 3,17; N, 8,81. Bulunan: C, 37,97; H, 3,20; N, 8,79. FT-IR (cm⁻¹): ν(CH), 2925, 2852 (vw); ν(CN) 1580 (w), ν(C-O) 1499 (vs); ν(C-Br) 756 (w).

Bis(N,N-dietil-N'-4-bromobenzoiltiyöüreato) bakır(II), ((4-BrEt)₂Cu):

Yeşil. Verim: 76 %. Erime noktası: 204-206 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₄H₂₈Br₂N₄O₂S₂Cu: C, 41,66; H, 4,08; N, 8,10. Bulunan: C, 41,80; H, 4,04; N, 8,04. FT-IR (cm⁻¹): ν(CH) 2977, 2931, 2865 (vw), ν(CN) 1579 (w), ν(C-O) 1490 (vs); ν(C-Br) 754 (w).

Bis(N,N-di-n-propil-N'-4-bromobenzoiltiyöüreato) bakır(II), ((4-BrPr)₂Cu):

Yeşil. Verim 76 %. Erime noktası: 164-166 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₈H₃₆Br₂N₄O₂S₂Cu: C, 44,95; H, 4,85; N, 7,49. Bulunan: C, 44,99; H, 4,82; N, 7,55. FT-IR (cm⁻¹): ν(CH) 2942, 2929, 2870 (w); ν(CN) 1578 (w); ν(C-O) 1490 (vs); ν(C-Br) 755 (w).

Bis(N,N-di-n-bütül-N'-4-bromobenzoiltiyöüreato) bakır(II), ((4-BrBu)₂Cu):

Yeşil. Verim: 76 %. Erime noktası: 120-122 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₃₂H₄₄Br₂N₄O₂S₂Cu: C, 47,79; H, 5,51; N, 6,97. Bulunan: C, 48,08; H, 5,44; N, 7,04. FT-IR (cm⁻¹): ν(CH) 2954, 2930, 2864 (w); ν(CN) 1579 (w), ν(C-O) 1493 (vs); ν(C-Br) 757 (w).

Bis(N,N-di-n-fenil-N'-4-bromobenzoiltiyöüreato) bakır(II), ((4-BrPh)₂Cu):

Yeşil. Verim: 76 %. Erime noktası: 250-252 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₄₀H₂₈Br₂N₄O₂S₂Cu: C, 54,34; H, 3,19; N, 6,34. Bulunan: C, 54,31; H, 3,15; N, 6,33. FT-IR (cm⁻¹): ν(Ar-CH) 3101, 3086 (vw); ν(CN) 1580 (w); ν(C-O) 1492 (vs); ν(C-Br) 698 (w).

Bis(N,N-dimetil-N'-4-florobenzoiltiyöüreato) nikel(II), ((4-FMe)₂Ni):

Pembe. Verim: 86 %. Erime noktası: 257-258 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₀H₂₀F₂N₄NiO₂S₂: C, 47,17; H, 3,96; N, 11,00. Bulunan: C, 47,10; H, 3,87; N, 11,01. FT-IR (cm⁻¹): ν(CH) 2929, 2853 (vw); ν(CN) 1602 (w); ν(C-O), 1495 (vs); ν(C-F), 760 (w). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8,13 (m, 4H, Ar-H), 7,06 (m, 4H, Ar-H), 3,42 (s, 6H, N-CH₃), 3,32 (s, 6H, N-CH₃).

Bis(N,N-dietil-N'-4-florobenzoiltiyöüreato) nikel(II), ((4-FEt)₂Ni):

Pembe. Verim: 77 %. Erime noktası: 139-140 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₄H₂₈F₂N₄NiO₂S₂: C, 50,99; H, 4,99; N, 9,91. Bulunan: C, 50,76; H, 4,91; N, 9,90. FT-IR (cm⁻¹): ν(CH) 2984, 2936, 2871 (w); ν(CN) 1598 (w); ν(C-O) 1494 (vs); ν(C-F) 766 (w). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8,12 (m, 4H, Ar-H), 7,06 (m, 4H, Ar-H), 3,79 (p, 8H, N-CH₂), 1,27 (m, 12H, -CH₃).

Bis(N,N-di-n-propil-N'-4-florobenzoiltiyöüreato) nikel(II), ((4-FPr)₂Ni):

Pembe. Verim: 79 %. Erime noktası: 155-156 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₈H₃₆F₂N₄NiO₂S₂: C, 54,12; H, 5,84; N, 9,02. Bulunan: C, 53,97; H, 5,86; N, 9,07. FT-IR (cm⁻¹): ν(CH) 2963, 2929, 2871 (w), ν(CN) 1600 (w), ν(C-O) 1490 (vs); ν(C-F) 764 (w). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8,11 (m, 4H, Ar-H), 7,05 (m, 4H, Ar-H), 3,68 (m, 8H, N-CH₂), 1,74 (m, 8H, CH₂), 0,96 (m, 12H, -CH₃).

Bis(N,N-di-n-bütül-N'-4-florobenzoiltiyöüreato) nikel(II), ((4-FBu)₂Ni):

Pembe. Verim: 75 %. Erime noktası: 148-150 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₃₂H₄₄F₂N₄NiO₂S₂: C, 56,73; H, 6,55; N, 8,27. Bulunan: C, 56,61; H, 6,44N, 8,21. FT-IR (cm⁻¹): ν(CH) 2956, 2929, 2866 (w); ν(CN) 1600 (w), ν(C-O) 1488 (vs); ν(C-

F) 761 (w). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8,11 (m, 4H, Ar-H), 7,05 (m, 4H, Ar-H), 3,72 (m, 8H, N-CH₂), 1,68 (m, 8H, CH₂), 1,38 (m, 8H, CH₂), 0,96 (m, 12H, CH₃).

Bis(N,N-di-n-fenil-N'-4-florobenzoiltiyöüreato) nikel(II), ((4-FPh)₂Ni):

Pembe. Verim: 89 %. Erime noktası: 317-318 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₄₀H₂₈F₂N₄NiO₂S₂: C, 63,42; H, 3,73; N, 7,40. Bulunan: C, 63,30; H, 3,66; N, 7,33. FT-IR (cm⁻¹): ν(Ar-CH) 3100, 3086 (vw); ν(CN) 1599 (w); ν(C-O) 1500 (vs); ν(C-F) 695 (w). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,80-6,90 (m, 28H, Ar-H).

Bis(N,N-dimetil-N'-4-florobenzoiltiyöüreato) bakır(II), ((4-FMe)₂Cu):

Yeşil. Verim: 71 %. Erime noktası: 209-210 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₀H₂₀CuF₂N₄O₂S₂: C, 46,73; H, 3,92; N, 10,90. Bulunan: C, 46,61; H, 3,80; N, 10,77. FT-IR (cm⁻¹): ν(CH), 2926, 2852 (vw); ν(CN) 1600 (w), ν(C-O) 1493 (vs); ν(C-F) 761 (w).

Bis(N,N-dietil-N'-4-florobenzoiltiyöüreato) bakır(II), ((4-FEt)₂Cu):

Yeşil. Verim: 68 %. Erime noktası: 143-144 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₄H₂₈CuF₂N₄O₂S₂: C, 50,56; H, 4,95; N, 9,83. Bulunan: C, 50,39; H, 4,95; N, 9,81. FT-IR (cm⁻¹): ν(CH) 2985, 2933, 2868 (vw), ν(CN) 1598 (w), ν(C-O) 1492 (vs); ν(C-F) 765 (w).

Bis(N,N-di-n-propil-N'-4-florobenzoiltiyöüreato) bakır(II), ((4-FPr)₂Cu):

Yeşil. Verim 76 %. Erime noktası: 101-102 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₈H₃₆CuF₂N₄O₂S₂: C, 53,70; H, 5,79; N, 8,95. Bulunan: C, 53,61; H, 5,71; N, 8,98. FT-IR (cm⁻¹): ν(CH) 2961, 2928, 2869 (w); ν(CN) 1600 (w); ν(C-O) 1485 (vs); ν(C-F) 766 (w).

Bis(N,N-di-n-bütül-N'-4-florobenzoiltiyöüreato) bakır(II), ((4-FBu)₂Cu):

Yeşil. Verim: 70 %. Erime noktası: 112-113 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₃₂H₄₄CuF₂N₄O₂S₂: C, 56,32; H, 6,50; N, 8,21. Bulunan: C, 56,19, H, 6,41; N, 8,20.

FT-IR (cm^{-1}): $\nu(\text{CH})$ 2958, 2929, 2857 (w); $\nu(\text{CN})$ 1600 (w), $\nu(\text{C-O})$ 1488 (vs); $\nu(\text{C-F})$ 766 (w).

Bis(N,N-di-n-fenil-N'-4-florobenzoiltiyöüreato) bakır(II), ((4-FPh)₂Cu):

Yeşil. Verim: 86 %. Erime noktası: 223-224 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₄₀H₂₈CuF₂N₄O₂S₂: C, 63,02; H, 3,70; N, 7,35. Bulunan: C, 62,72; H, 3,68; N, 7,15. FT-IR (cm^{-1}): $\nu(\text{Ar-CH})$ 3101, 3086 (vw); $\nu(\text{CN})$ 1596 (w); $\nu(\text{C-O})$ 1498 (vs); $\nu(\text{C-F})$ 698 (w).

Bis(N,N-dimetil-N'-4-metilbenzoiltiyöüreato) nikel(II), ((4-MeMe)₂Ni):

Pembe. Verim: 84 %. Erime noktası: 277-279 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₂H₂₆N₄NiO₂S₂: C, 52,71; H, 5,23; N, 11,18. Bulunan: C, 52,70; H, 5,22; N, 11,10. FT-IR (cm^{-1}): $\nu(\text{CH})$ 2923, 2853 (vw); $\nu(\text{CN})$ 1579 (w); $\nu(\text{C-O})$, 1494 (vs); $\nu(\text{C-F})$, 752 (w). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8,06 (d, 4H, Ar-H), 7,20 (d, 4H, Ar-H), 3,40 (s, 6H, N-CH₃), 3,32 (s, 6H, N-CH₃), 2,40 (s, 6H, p-CH₃).

Bis(N,N-dietil-N'-4-metilbenzoiltiyöüreato) nikel(II), ((4-MeEt)₂Ni):

Pembe. Verim: 81 %. Erime noktası: 179-180 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₆H₃₄N₄NiO₂S₂: C, 56,02; H, 6,15; N, 10,05. Bulunan: C, 55,77; H, 6,10; N, 10,15. FT-IR (cm^{-1}): $\nu(\text{CH})$ 2976, 2928, 2864 (w); $\nu(\text{CN})$ 1578 (w); $\nu(\text{C-O})$ 1487 (vs); $\nu(\text{C-F})$ 750 (w). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8,04 (d, 4H, Ar-H), 7,19 (d, 4H, Ar-H), 3,79 (m, 8H, N-CH₂), 2,40 (s, 6H, p-CH₃), 1,27 (m, 12H, -CH₃).

Bis(N,N-di-n-propil-N'-4-metilbenzoiltiyöüreato) nikel(II), ((4-MePr)₂Ni):

Pembe. Verim: 79 %. Erime noktası: 205-207 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₃₀H₄₂N₄NiO₂S₂: C, 58,73; H, 6,90; N, 9,13. Bulunan: C, 58,62; H, 6,76; N, 9,10. FT-IR (cm^{-1}): $\nu(\text{CH})$ 2958, 2919, 2864 (w), $\nu(\text{CN})$ 1573 (w), $\nu(\text{C-O})$ 1483 (vs). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8,02 (d, 4H, Ar-H), 7,20 (d, 4H, Ar-H), 3,68 (m, 8H, N-CH₂), 2,40 (s, 6H, p-CH₃), 1,70 (m, 8H, CH₂), 0,95 (m, 12H, -CH₃).

Bis(N,N-di-n-bütül-N'-4-metilbenzoiltiyüreato) nikel(II), ((4-MeBu)₂Ni):

Pembe. Verim: 80 %. Erime noktası: 156-158 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₃₄H₅₀N₄NiO₂S₂: C, 60,99; H, 7,53; N, 8,37. Bulunan: C, 60,91; H, 7,63; N, 8,32. FT-IR (cm⁻¹): ν(CH) 2955, 2928, 2861 (w); ν(CN) 1578 (w), ν(C-O) 1489 (vs). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8,03 (d, 4H, Ar-H), 7,19 (d, 4H, Ar-H), 3,71 (m, 8H, N-CH₂), 2,40 (s, 6H, *p*-CH₃), 1,66 (m, 8H, -CH₂), 1,37 (m, 8H, -CH₂), 0,96 (m, 12H, -CH₃).

Bis(N,N-difenil-N'-4-metilbenzoiltiyüreato) nikel(II), ((4-MePh)₂Ni):

Pembe. Verim: 92 %. Erime noktası: 306-308 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₄₂H₃₄N₄NiO₂S₂: C, 67,30; H, 4,57; N, 7,47. Bulunan: C, 67,21; H, 4,59; N, 7,48. FT-IR (cm⁻¹): ν(Ar-CH) 3064, 3034 (vw); ν(CN) 1578 (w); ν(C-O) 1490 (vs). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,67-7,20 (m, 28H, Ar-H), 2,40 (s, 6H, *p*-CH₃).

Bis(N,N-dimetil-N'-4-metilbenzoiltiyüreato) bakır(II), ((4-MeMe)₂Cu):

Yeşil. Verim: 76 %. Erime noktası: 222-224 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₂H₂₆CuN₄O₂S₂: C, 52,21; H, 5,18; N, 11,07. Bulunan: C, 52,24; H, 5,19; N, 11,06. FT-IR (cm⁻¹): ν(CH), 2924, 2855 (vw); ν(CN) 1581 (w), ν(C-O) 1494 (vs).

Bis(N,N-dietil-N'-4-metilbenzoiltiyüreato) bakır(II), ((4-MeEt)₂Cu):

Yeşil. Verim: 66 %. Erime noktası: 155-157 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₆H₃₄CuN₄O₂S₂: C, 55,54; H, 6,10; N, 9,96. Bulunan: C, 55,50; H, 6,12; N, 9,86. FT-IR (cm⁻¹): ν(CH) 2977, 2931, 2863 (vw), ν(CN) 1581 (w), ν(C-O) 1498 (vs).

Bis(N,N-di-n-propil-N'-4-metilbenzoiltiyüreato) bakır(II), ((4-MePr)₂Cu):

Yeşil. Verim 72 %. Erime noktası: 147-149 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₃₀H₄₂CuN₄O₂S₂: C, 58,27; H, 6,85; N, 9,06. Bulunan: C, 58,28; H, 6,80; N, 9,00. FT-IR (cm⁻¹): ν(CH) 2961, 2926, 2870 (w); ν(CN) 1578 (w); ν(C-O) 1481 (vs).

Bis(N,N-di-n-bütül-N'-4-metilbenzoiltiyüreato) bakır(II), ((4-MeBu)₂Cu):

Yeşil. Verim: 74 %. Erime noktası: 116-118 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₃₄H₅₀CuN₄O₂S₂: C, 60,55; H, 7,47; N, 8,31. Bulunan: C, 60,51; H, 7,57; N, 8,30. FT-IR (cm⁻¹): ν(CH) 2955, 2927, 2860 (w); ν(CN) 1582 (w), ν(C-O) 1485 (vs).

Bis(N,N-difenil-N'-4-metilbenzoiltiyüreato) bakır(II), ((4-MePh)₂Cu):

Yeşil. Verim: 76 %. Erime noktası: 250-252 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₄₂H₃₄CuN₄O₂S₂: C, 66,87; H, 4,54; N, 7,43. Bulunan: C, 66,71; H, 4,47; N, 7,41. FT-IR (cm⁻¹): ν(Ar-CH) 3063, 3038 (vw); ν(CN) 1580 (w); ν(C-O) 1489 (vs).

Bis(N,N-dimetil-N'-3-metilbenzoiltiyüreato) nikel(II), ((3-MeMe)₂Ni):

Pembe. Verim: 85 %. Erime noktası: 262-264 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₂H₂₆N₄NiO₂S₂: C, 52,71; H, 5,23; N, 11,18. Bulunan: C, 52,62; H, 5,18; N, 11,00. FT-IR (cm⁻¹): ν(CH) 2923, 2853 (vw); ν(CN) 1586 (w); ν(C-O), 1511 (vs). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8,05-7,27 (m, 8H, Ar-H), 3,42 (s, 6H, N-CH₃), 3,32 (s, 6H, N-CH₃), 2,43(s, 6H, m-CH₃), 2,40 (s, 6H, m-CH₃).

Bis(N,N-dietil-N'-3-metilbenzoiltiyüreato) nikel(II), ((3-MeEt)₂Ni):

Pembe. Verim: 89 %. Erime noktası: 178-179 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₆H₃₄N₄NiO₂S₂: C, 56,02; H, 6,15; N, 10,05. Bulunan: C, 55,89; H, 6,10; N, 10,14. FT-IR (cm⁻¹): ν(CH) 2973, 2926, 2852 (w); ν(CN) 1583 (w); ν(C-O) 1493 (vs). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8,00-7,24 (m, 8H, Ar-H), 3,56 (h, 8H, N-CH₂), 2,42(s, 6H, m-CH₃), 1,29 (t, 6H, -CH₃), 1,27 (t, 6H, -CH₃).

Bis(N,N-di-n-propil-N'-3-metilbenzoiltiyüreato) nikel(II), ((3-MePr)₂Ni):

Pembe. Verim: 68 %. Erime noktası: 163-165 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₃₀H₄₂N₄NiO₂S₂: C, 58,73; H, 6,90; N, 9,13. Bulunan: C, 58,72; H, 6,86; N, 9,11. FT-IR (cm⁻¹): ν(CH) 2958, 2925, 2869 (w), ν(CN) 1560 (w), ν(C-O) 1491 (vs). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8,00-7,25 (m, 8H, Ar-H), 3,72 (t, 4H, N-CH₂), 3,66 (t, 4H, N-CH₂), 2,42 (s, 6H, m-CH₃), 1,72 (h, 8H, -CH₂), 0,96 (t, 12H, -CH₃).

Bis(N,N-di-n-bütül-N'-3-metilbenzoiltiyüreato) nikel(II), ((3-MeBu)₂Ni):

Pembe. Verim: 76 %. Erime noktası: 112-114 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₃₄H₅₀N₄NiO₂S₂: C, 60,99; H, 7,53; N, 8,37. Bulunan: C, 60,71; H, 7,61; N, 8,34. FT-IR (cm⁻¹): ν(CH) 2953, 2926, 2857 (w); ν(CN) 1586 (w), ν(C-O) 1493 (vs). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8,00-7,24(m, 8H, Ar-H), 3,76(t, 4H, N-CH₂), 3,69 (t, 4H, N-CH₂), 2,40(s, 6H, m-CH₃), 1,69 (h, 4H,-CH₂), 1,39 (h, 8H, CH₂), 0,97 (t, 12H, -CH₃).

Bis(N,N-difenil-N'-3-metilbenzoiltiyüreato) nikel(II), ((3-MePh)₂Ni):

Pembe. Verim: 92 %. Erime noktası: 301-303 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₄₂H₃₄N₄NiO₂S₂: C, 67,30; H, 4,57; N, 7,47. Bulunan: C, 67,31; H, 4,51; N, 7,41. FT-IR (cm⁻¹): ν(Ar-CH) 3101, 3059 (vw); ν(CN) 1588 (w); ν(C-O) 1514 (vs). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,64–7,10 (m, 28H, Ar-H), 2,28 (s, 6H, m-CH₃).

Bis(N,N-dimetil-N'-3-metilbenzoiltiyüreato) bakır(II), ((3-MeMe)₂Cu):

Yeşil. Verim: 77 %. Erime noktası: 211-213 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₂H₂₆CuN₄O₂S₂: C, 52,21; H, 5,18; N, 11,07. Bulunan: C, 52,20; H, 5,10; N, 11,00. FT-IR (cm⁻¹): ν(CH), 2926, 2855 (vw); ν(CN) 1566 (w), ν(C-O) 1503 (vs).

Bis(N,N-dietil-N'-3-metilbenzoiltiyüreato) bakır(II), ((3-MeEt)₂Cu):

Yeşil. Verim: 77 %. Erime noktası: 137-139 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₆H₃₄CuN₄O₂S₂: C, 55,54; H, 6,10; N, 9,96. Bulunan: C, 55,43; H, 6,02; N, 9,88. FT-IR (cm⁻¹): ν(CH) 2978, 2926, 2854 (vw), ν(CN) 1561 (w), ν(C-O) 1494 (vs).

Bis(N,N-di-n-propil-N'-3-metilbenzoiltiyüreato) bakır(II), ((3-MePr)₂Cu):

Yeşil. Verim 66 %. Erime noktası: 126-128 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₃₀H₄₂CuN₄O₂S₂: C, 58,27; H, 6,85; N, 9,06. Bulunan: C, 58,16, H, 6,73; N, 8,96. FT-IR (cm⁻¹): ν(CH) 2959, 2926, 2865 (w); ν(CN) 1574 (w); ν(C-O) 1487 (vs).

Bis(N,N-di-n-bütül-N'-3-metilbenzoiltiyöüreato) bakır(II), ((3-MeBu)₂Cu):

Yeşil. Verim: 79 %. Erime noktası: 123-125 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₃₄H₅₀CuN₄O₂S₂: C, 60,55; H, 7,47; N, 8,31. Bulunan: C, 60,52; H, 7,47; N, 8,29. FT-IR (cm⁻¹): ν(CH) 2957, 2928, 2857 (w); ν(CN) 1561 (w), ν(C-O) 1501 (vs).

Bis(N,N-difenil-N'-3-metilbenzoiltiyöüreato) bakır(II), ((3-MePh)₂Cu):

Yeşil. Verim: 89 %. Erime noktası: 197-199 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₄₂H₃₄CuN₄O₂S₂: C, 66,87; H, 4,54; N, 7,43. Bulunan: C, 66,78; H, 4,57; N, 7,43. FT-IR (cm⁻¹): ν(Ar-CH) 3103, 3057 (vw); ν(CN) 1589 (w); ν(C-O) 1504 (vs).

Bis(N,N-dimetil-N'-2-metilbenzoiltiyöüreato) nikel(II), ((2-MeMe)₂Ni):

Pembe. Verim: 68 %. Erime noktası: 217-219 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₂H₂₆N₄NiO₂S₂: C, 52,71; H, 5,23; N, 11,18. Bulunan: C, 52,72; H, 5,19; N, 11,17. FT-IR (cm⁻¹): ν(CH) 2913, 2853 (vw); ν(CN) 1573 (w); ν(C-O), 1488 (vs). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,75-7,11 (m, 8H, Ar-H), 3,30 (s, 12H, N-CH₃), 2,50 (s, 6H, o-CH₃).

Bis(N,N-dietil-N'-2-metilbenzoiltiyöüreato) nikel(II), ((2-MeEt)₂Ni):

Pembe. Verim: 81 %. Erime noktası: 143-145 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₆H₃₄N₄NiO₂S₂: C, 56,02; H, 6,15; N, 10,05. Bulunan: C, 56,14; H, 6,11; N, 9,96. FT-IR (cm⁻¹): ν(CH) 2974, 2927, 2866 (w); ν(CN) 1573 (w); ν(C-O) 1489 (vs). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,74-7,10 (m, 8H, Ar-H), 3,74 (m, 8H, N-CH₂), 2,49 (s, 6H, o-CH₃), 1,29 (t, 6H, -CH₃), 1,21 (t, 6H, -CH₃).

Bis(N,N-di-n-propil-N'-2-metilbenzoiltiyöüreato) nikel(II), ((2-MePr)₂Ni):

Pembe. Verim: 67 %. Erime noktası: 106-108 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₃₀H₄₂N₄NiO₂S₂: C, 58,73; H, 6,90; N, 9,13. Bulunan: C, 58,61; H, 6,93; N, 8,97. FT-IR (cm⁻¹): ν(CH) 2960, 2927, 2869 (w), ν(CN) 1574 (w); ν(C-O) 1485 (vs); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,74-7,10 (m, 28H, Ar-H), 3,65 (m, 8H, N-CH₂), 2,50

(s,6H, *o*-CH₃), 1,76 (h, 4H, -CH₂-), 1,67(h, 4H, -CH₂-), 0,96 (t, 6H, -CH₃), 0,91(t, 6H, -CH₃).

Bis(*N,N*-di-*n*-bütil-*N'*-2-metilbenzoiltiyüreato) nikel(II), ((2-MeBu)₂Ni):

Pembe. Verim: 82 %. Erime noktası: 91-93 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₃₄H₅₀N₄NiO₂S₂: C, 60,99; H, 7,53; N, 8,37. Bulunan: C, 60,86; H, 7,49; N, 8,36. FT-IR (cm⁻¹): ν(CH) 2953, 2927, 2864 (w); ν(CN) 1572 (w), ν(C-O) 1483 (vs); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,74-7,10 (m, 8H, Ar-H), 3,68 (m, 8H, N-CH₂), 2,49 (s, 6H, *o*-CH₃), 1,64 (m, 8H, -CH₂), 1,35 (m, 8H, -CH₂), 0,95 (m, 12H, -CH₃).

Bis(*N,N*-di-*n*-fenil-*N'*-2-metilbenzoiltiyüreato) nikel(II), ((2-MePh)₂Ni):

Pembe. Verim: 95 %. Erime noktası: 296-298 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₄₂H₃₄N₄NiO₂S₂: C, 67,30; H, 4,57; N, 7,47. Bulunan: C, 67,30; H, 4,53; N, 7,46. FT-IR (cm⁻¹): ν(Ar-CH) 3100, 3086 (vw); ν(CN) 1581 (w); ν(C-O) 1491 (vs). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,52-6,96 (m, 28H, Ar-H), 2,25 (s, 6H, *o*-CH₃).

Bis(*N,N*-dimetil-*N'*-2-metilbenzoiltiyüreato) bakır(II), ((2-MeMe)₂Cu):

Yeşil. Verim: 71 %. Erime noktası: 166-168 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₂H₂₆CuN₄O₂S₂: C, 52,21; H, 5,18; N, 11,07. Bulunan: C, 52,14; H, 5,14; N, 10,99. FT-IR (cm⁻¹): ν(CH), 2923, 2852 (vw); ν(CN) 1580 (w); ν(C-O) 1499 (vs).

Bis(*N,N*-dietil-*N'*-2-metilbenzoiltiyüreato) bakır(II), ((2-MeEt)₂Cu):

Yeşil. Verim: 73 %. Erime noktası: 106-108 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₆H₃₄CuN₄O₂S₂: C, 55,54; H, 6,10; N, 9,96. Bulunan: C, 55,48; H, 6,08; N, 9,98. FT-IR (cm⁻¹): ν(CH) 2974, 2928, 2865 (vw), ν(CN) 1573 (w); ν(C-O) 1493 (vs).

Bis(*N,N*-di-*n*-propil-*N'*-2-metilbenzoiltiyüreato) bakır(II), ((2-MePr)₂Cu):

Yeşil. Verim 66 %. Erime noktası: 95-97 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₃₀H₄₂CuN₄O₂S₂: C, 58,27; H, 6,85; N, 9,06. Bulunan: C, 58,26, H, 6,83; N, 8,99. FT-IR (cm⁻¹): ν(CH) 2961, 2928, 2870 (w); ν(CN) 1574 (w); ν(C-O) 1496 (vs).

Bis(N,N-di-n-bütül-N'-2-metilbenzoiltiyöüreato) bakır(II), ((2-MeBu)₂Cu):

Yeşil. Verim: 75 %. Erime noktası: 84-86 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₃₄H₅₀CuN₄O₂S₂: C, 60,55; H, 7,47; N, 8,31. Bulunan: C, 60,54; H, 7,44; N, 8,26. FT-IR (cm⁻¹): ν(CH) 2958, 2924, 2861 (w); ν(CN) 1579 (w); ν(C-O) 1494 (vs).

Bis(N,N-di-n-fenil-N'-2-metilbenzoiltiyöüreato) bakır(II), ((2-MePh)₂Cu):

Yeşil. Verim: 89 %. Erime noktası: 209-211 °C. Elementel analiz (%): Hesaplanan C₄₂H₃₄CuN₄O₂S₂: C, 66,87; H, 4,54; N, 7,43. Bulunan: C, 66,77; H, 4,62; N, 7,48. FT-IR (cm⁻¹): ν(Ar-CH) 3101, 3086 (vw); ν(CN) 1590 (w); ν(C-O) 1487 (vs).

Sentezlenen bileşiklerin mol kütlelerinden teorik olarak hesaplanan % karbon (C), % hidrojen (H) ve % azot (N) değerleri ile deneysel olarak bulunan sonuçları karşılaştırıldığında yaklaşık ±% 2 hata payının bulunduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlar, sentezlenen bileşiklerin bileşim bakımından istenilen saf bileşikler olduklarını göstermiştir.

Benzoiltiyöüre türevi bileşiklerin oluştuğunu kanıtlamak amacıyla, 4000-400 cm⁻¹ aralığında FT-IR ölçümleri yapılmıştır. FT-IR spektrumlarında bileşiklerin yapılarında bulunan karakteristik >N-H, >C=O ve >C=S fonksiyonel gruplarının varlığı dikkatte alınmıştır. Ligandların spektrumları incelendiğinde, >N-H gruplarının kuvvetli gerilme bandının 3200 cm⁻¹ civarında, >C=O grubunun gerilme bandının 1650 cm⁻¹ civarında, >C=S grubunun gerilme bandının ise 1300 cm⁻¹ civarında gözlenmiştir.

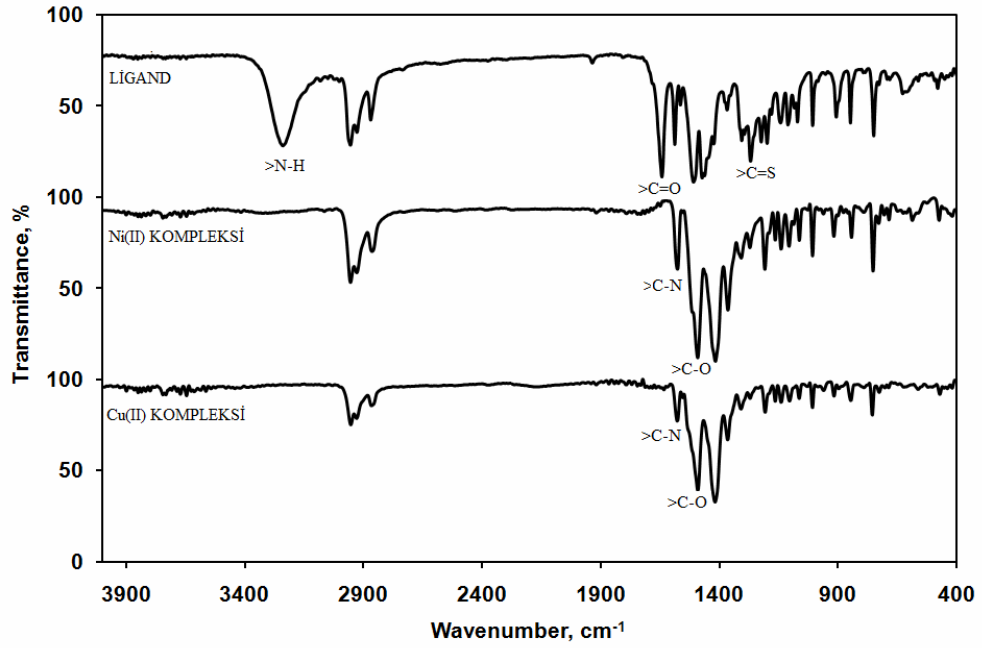
Benzoiltiyöüre türevi bileşiklerinin Ni(II) ve Cu(II) metal iyonları ile oluşturdukları komplekslerin oluşması halinde, (4.1) eşitliğine uygun olarak ligandların spektrumundaki >N-H gerilme bandının kaybolması ve >C=O gerilme bandının ise daha düşük dalga sayısına kayması beklenir; çünkü benzoiltiyöüre türevi bileşiklerinin karbonil ve tiyokarbonil grubuna metalin bağlanmasıyla >N-H grubundaki asidik protonun yapıdan ayrıldığı ve -CONHCS bağlarında bir delokalizasyon varlığı belirlenmiştir. Bu da söz konusu >C=O, >C=S çift bağlarının

bağ derecesinin ikinin altına düşmesine, bir ile iki arasında bir değer almasına yol açmaktadır. Bu beklentiler FT-IR sonuçlarından açıkça görülmektedir; çünkü FT-IR spektrumlarında, 3200 cm⁻¹'deki >N-H grubuna ait gerilme bandı tamamen kaybolurken 1650 cm⁻¹ civarında gözlenen >C=O gerilme bandı 1500 cm⁻¹ civarına kaymaktadır. Elde edilen bu sonuçlar literatürle uyum içerisindedir [11-19, 34, 37, 43, 47, 48, 50, 51, 56, 61, 64, 74, 81, 82, 84, 90, 92, 93, 95, 97, 104].



Kompleks oluşumu sırasında, yukarıda da bahsedilen azot atomundaki H atomunun ayrılmasından ve oksijen, kükürt ve azot atomları arasındaki elektron delokalizasyonundan dolayı karbon-azot bağının tek bağdan daha kuvvetli hale gelmesi sonucunda, benzoiltiyöre türevi bileşiklerinin spektrumlarında gözlenmeyen fakat komplekslerin spektrumlarında 1580 cm⁻¹ civarında zayıf bir gerilme bandı gözlenmiştir, bu zayıf gerilme bandının >CN fonksiyonel grubuna ait olduğu tespit edilmiştir [11-19, 34, 37, 43, 47, 48, 50, 51, 56, 61, 64, 74, 81, 82, 84, 90, 92, 93, 95, 97, 104].

N,N-dimetil-*N'*-4-bromobenzoiltiyöre ligandına ve bunun Ni(II) ve Cu(II) kompleksine ait FT-IR spektrumları şekil 4.1'de örnek olarak verilmiştir.



Şekil 4. 1. *N,N*-dimetil-*N'*-4-bromobenzoiltiyöre bileşiğinin ve bu bileşiğin Ni(II) ve Cu(II) metal iyonları ile oluşturdukları komplekslerin FT-IR spektrumu

Benzoiltiyöre türevi bileşiklerinin ve bunların Ni(II) ve Cu(II) kompleks bileşiklerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarındaki piklerin sayısına göre, molekülde değişik türdeki çekirdeklerin sayısı, piklerin kayma değerlerine göre de çekirdeğin türü ve kimyasal çevresi belirlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde, $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi ile deneysel olarak elde edilen hidrojen atomu sayılarının sentezlenmek istenilen bileşiklerin hidrojen atomu sayıları ile eşit olduğu gözlenmiştir.

Benzoiltiyöre türevi bileşiklerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarındam ~ 8 ppm'de gözlenen yayvan singlet pikin, bileşiklerin yapılarındaki $>\text{N-H}$ grubundaki protona karşılık geldiği belirlenmiştir. Kompleks oluşumu sırasında azot atomuna bağlı bu protonun yapıdan ayrılmasından dolayı komplekslerin gerek $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında gerekse FT-IR spektrumlarında beklenildiği gibi $>\text{N-H}$ grubuna ait rezonansın kaybolduğu gözlenmiştir. Bu da komplekslerin oluştuğunun bir diğer deneysel kanıtıdır. Sonuçlar literatür verileri ile uyum halindedir [11-19, 34, 37, 43, 47, 48, 50, 51, 56, 61, 64, 74, 81, 82, 84, 90, 92, 93, 95, 97, 104].

Ligand ve kompleks bileşiklerin yapılarındaki benzoil grubuna ait aromatik protonlar, 7-8 ppm aralığında, benzoil grubuna bağlı fonksiyonel grubun 2-, 3- veya 4-konumunda olmasına bağlı olarak multipler ya da dublet olarak ölçülmüştür. Buradaki multipler ya da duplet pik, ligandlardaki, 4 protona; komplekslerde ki ise 8 protona karşılık gelmektedir. Ancak, ligand veya kompleks bileşikler yapısında alkil grubu olarak *-fenil* içeriyorsa, ligandlarda, 14 protona; komplekslerde ise 28 protona karşılık gelmektedir.

Amin grubu azotuna bağlı alkil protonları, protonların bağlı olduğu metilen gruplarının azot atomuna yakınlığı oranında sinyallerin kimyasal kayma değerlerinin büyümesi, yani yukarı alana kayması beklenir. Çünkü, azot atomu elektronegatif olduğundan proton çevresindeki elektron yoğunluğunu azalır. Bu durum deneysel ölçüm sonuçları ile de doğrulanmıştır.

Benzoiltiyöre türevi bileşiklerinde amin grubu azotuna bağlı eşit uzaklıktaki metil protonlarının kimyasal çevresi tiyonil grubunun yakın etkileşimlerinden dolayı farklılık göstermektedir. ¹H-NMR spektrumlarında bu protonların farklı kimyasal kayma değerlerine sahip oldukları gözlenmiştir. Bunlar, 3 protona karşılık gelen farklı kimyasal kayma değerlerine sahip singlet pik vermişlerdir.

Diğer tüm kayma değerleri ise hem literatürle hem de benzer türevlerle elde edilen kimyasal kayma verileri ile uyum halindedir [12-19, 34, 37, 43, 47, 48, 50, 51, 56, 61, 64, 74, 81, 82, 84, 90, 92, 93, 95, 97, 104].

Şekil 4.3 ve 4.4'de örnek olarak *N,N*-dimetil-*N'*-4-bromobenzoiltiyöre ligandı ve bu ligandın Ni(II) kompleksine ait ¹H-NMR spektrumları verilmiştir.

4.2. KRİSTALOGRAFİK BULGULAR ve TARTIŞMA

Kristal yapı tayini için uygun kristallere sahip olan bileşiklerin (Çizelge 4.1) kristal yapıları, Bruker marka AXS P4 model tek kristal difraktometre cihazı kullanılarak aydınlatıldı. Yapılar, SHELXS 97 [134] programı kullanılarak direk metot ile çözümlendi ve yapıların inceltilmesi içinde SHELXS 97 [134] programı kullanıldı. Hidrojen dışındaki tüm atom parametreleri anizotropik olarak inceltildi. N1 atomuna bağlı hidrojenler fark fourier elektron yoğunluğu haritası kullanılarak bulundu ve izotropik olarak inceltildi. Diğer hidrojen atomlarının yeri onların idealleştirilmiş konumlarına yerleştirilerek bulundu ve izotropik uzanım parametreleri “riding modeli” kullanılarak inceltildi.

X-ışınları tek kristal kırınım tekniği sonucunda elde edilen kristal yapıları ile önerilen molekül formüllerinin uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4.1. X-ışınları tek kristal kırınım tekniği ile yapısı aydınlatılan bileşikler

	Sembolü	Bileşiğin Adı
1	2-MeMe	<i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -(2-metilbenzoil)tiyoüre
2	2-MeBü	<i>N,N</i> -di- <i>n</i> -bütil- <i>N'</i> -(2-metilbenzoil)tiyoüre
3	4-FMe	<i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -(4-florobenzoil)tiyoüre
4	4-FEt	<i>N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -(4-florobenzoil)tiyoüre
5	4-FBü	<i>N,N</i> -di- <i>n</i> -bütil- <i>N'</i> -(4-florobenzoil)tiyoüre
6	4-BrE	<i>N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -(4-bromobenzoil)tiyoüre
7	4-BrPr	<i>N,N</i> -di- <i>n</i> -propil- <i>N'</i> -(4-bromobenzoil)tiyoüre
8	(4-BrPr) ₂ Ni	<i>Bis</i> (<i>N,N</i> -di- <i>n</i> -propil- <i>N'</i> -(4-bromobenzoil)tiyoüreato)nikel(II)

Bileşiklerin bazı kristalografik veri ve parametreleri çizelge 4.2- 4.4’de, önemli bağ uzunluğu ve açıları da çizelge 4.5-4.8’de verilmiştir. Literatürdeki benzoiltiyoüre türevi bileşiklerinin, bağ uzunluk ve açı değerleri ile çalışmada sentezlenen benzoiltiyoüre türevi bileşiklerinin değerleri karşılaştırıldığında birbiriyile uyum içerisinde oldukları gözlenmiştir [23, 25, 51, 58-71, 80, 88, 89].

Çizelge 4.6’da verilen bağ uzunluk ve açı değerleri incelendiğinde, benzoiltiyoüre türevi bileşiklerin karbonil ve tiyokarbonil gruplarının bağ

uzunluklarının tipik çift bağ karakterinde ((C=O):1,21 Å; (C=S):1,67 Å), olduğu belirlenmiştir. Tüm C-N gruplarının bağ uzunluklarının ise normal tek bağ uzunluğundan daha kısa ((C-N) :1,48 Å) çift bağ uzunluğundan ((C=N):1,25 Å) daha uzun olduğu gözlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar, molekül içerisinde kuvvetli bir delokalizasyonun olduğunu açıkça göstermektedir [23, 25-51, 58, 59, 64-69, 80, 88,89]. Ayrıca ligandın yapısında bulunan protonların keto-enol tautomerisine katıldığı, hem molekül içi hem de moleküller arası hidrojen bağlarını oluşturduğu gözlenmiştir.

Literatürde, benzoiltiyöüre türevi bileşiklerin metal iyonları ile yaptıkları kompleks bileşiklerin yapılarının X-ışınları tek kristal kırınım tekniğiyle aydınlatılması ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır [23,25-51, 60-63, 70,71]. Bu çalışmada, sentezlenen kompleks bileşiklerden, *bis(N,N-di-n-propil-N'-(4-bromobenzoiltiyöüreato)nikel(II)* kompleksinin yapısı X-ışınları tek kristal kırınım tekniğiyle aydınlatılmış ve literatürdeki sonuçlarla uyumlu sonuçlar elde edilmiştir [23,25, 58-70, 80, 88, 89]. Literatürdeki ve çalışmadaki sonuçlar, benzoiltiyöüre türevi bileşiklerinin M²⁺ metal iyonlarıyla ML₂ tipinde nötral kompleksler oluşturduğu belirlenmiştir.

Bis(N,N-di-n-propil-N'-(4-bromobenzoiltiyöüreato)nikel(II), (4-BrPr)₂Ni, kompleksinin kristal yapısı incelendiğinde, bileşiğin Ni(II) metal iyonuna, kükürt ve oksijen atomu üzerinden bağlandığı ve kararlı altılı bir şelat halkası oluşturduğu gözlenmiştir. Metal iyonlarının koordinasyon sayısının dört olduğu ve çarpık tetrahedral bir koordinasyon geometrisinin varlığı belirlenmiştir. Bu durumu şelat halkası ve koordinasyon geometrisindeki açılar incelendiğinde kolayca görmek mümkündür. Karbonil ve tiyokarbonil bağ uzunlukları, ((4-BrPr)₂Ni; O(1)-C(1):1.275(4), O(2)-C(15):1,276, S(1)-C(8):1,741, S(2)-C(22): 1,735) normal çift bağ uzunluğundan uzun ve normal tek bağ uzunluğundan kısa olması burada kuvvetli bir delokalizasyonun olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan kompleks bileşiklerdeki metal-oksijen ve metal-kükürt bağ uzunluklarının literatür verileriyle uyum içerisinde olduğu görülmüştür [23, 25-51].

Çizelge 4.2. 2-MeMe, 2-MeBu ve 4-FMe bileşiklerine ait kristalografik veriler

Bileşik	2-MeMe	2-MeBü	4-FMe
Formüllü	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ SO	C ₁₇ H ₂₆ N ₂ SO	C ₁₀ H ₁₁ F N ₂ OS
Mol Kütlesi	222,30	306,5	226,28
Sıcaklık	293(2) K	293(2) K	293(2) K
Kristal Boyutu,mm ³	0,24x0,27x0,48	0,30x0,42x0,66	0,33x0,42x0,54
Kristal Sistemi	Monoklinik	Ortorombik	Monoklinik
Uzay Grubu	P 21/c	Pccn	P 21/c
Hücre Parametreleri			
<i>a</i>	5,846(3) Å	21,6303(15) Å	10,917(3) Å
<i>b</i>	10,936(3) Å	17,5508(15) Å	5,572(5) Å
<i>c</i>	18,008(5) Å	9,2246(13) Å	18,073(5) Å
α	90°	-	90°
β	93,51(4) °	-	92,82(2) °
γ	90°	-	90°
Z	4	8	4
Yoğunluk (Hesaplanan)	1,28 g/cm	1.16 g/cm	1,37 g/cm
Teta Aralığı	2,9 to 26,3°	2,3to 26,3°	2,9 to 26,3°
Toplam Yansıma	4988	3556	2338
R / R _w Değerleri	0,0388/ 0,1136	0,0557/0,1672	0,0380/ 0,1201

Çizelge 4.3. 4-FEt, 4-FBu ve 4-BrEt bileşiklerine ait kristalografik veriler

Bileşik	4-FEt	4-FBu	4-BrEt
Formüllü	C ₁₂ H ₁₅ N ₂ SOF	C ₁₆ H ₂₃ N ₂ SOF	C ₁₂ H ₁₅ BrN ₂ OS
Mol Kütlesi	254,32	310,42	315,23
Sıcaklık	293(2) K	293(2) K	120(2) K
Kristal Boyutu (mm ³)	0,24x0,30x0,60	0,30x0,48x0,60	0,38 × 0,37 × 0,11
Kristal Sistemi	Monoklinik	Monoklinik	Monoklinik
Uzay Grubu	P 2(1) /c	P 2(1) /c	P 2(1) /c
Hücre Parametreleri			
<i>a</i>	6,879(2) Å	10,4719(11) Å	6,9955 (9)Å
<i>b</i>	18,8034(19) Å	15,714(2) Å	18,680 (2)Å
<i>c</i>	10,0498(12) Å	10,5497(11) Å	10,0816 (13)Å
α	90°	90°	90°
β	93,161(17) °	102,093(9) °	95,361 (3)°
γ	90°	90°	90°
Z	4	4	4
Yoğunluk (Hesaplanan)	1,30 g/cm	1,21 g/cm	1,60 g/cm
Teta Aralığı	2,3 ‘den 26,3°	2,4 ‘den 26,3°	2,2 ‘den 27,9°
Toplam Yansıma	2856	3637	10831
R / R _w Değerleri	0,0410/0,1168	0,050/0,1538	0,025 / 0,0615

Çizelge 4.4. 4-BrPr ve (4-BrPr)₂Ni bileşiklerine ait kristalografik veriler

Bileşik	4-BrPr	(4-BrPr) ₂ Ni
Formüllü	C ₁₄ H ₁₉ BrN ₂ OS	C ₂₈ H ₃₆ Br ₂ N ₄ O ₂ S ₂
Mol Kütlesi	343,28	743,26
Sıcaklık	120(2) K	120(2) K
Kristal Boyutu, mm ³	0,48 x 0,18 x 0,17	0,43 x 0,38 x 0,03
Kristal Sistemi	Monoklinik	Triklinik
Uzay Grubu	P2(1)/c	P-1
Hücre Parametreleri		
<i>a</i>	21,104(3) Å	9,286(2) Å
<i>b</i>	9,6940(12) Å	13,215(3) Å
<i>c</i>	16,208(2) Å	14,125(3) Å
α	90°	64,180(5)°
β	108,956(3)°	85,483(6)°
γ	90°	83,067(5)°
<i>Z</i>	8	2
Yoğunluk (Hesaplanan)	1,454 g/cm	1,594 g/cm
Teta Aralığı	2,04 'den 27,88°	1,60 'den 27,88°
Toplam Yansıma	27091	13920
R / R _w Değerleri	0,0419/0,0788	0,0477/0,1090

Çizelge 4.5. 2-MeMe, 2-MeBu, 4-FMe, 4-FEt, 4-FBu, 4-BrEt ve 4-BrPr ligantlarına ait seçilmiş bazı bağ açıları (°)

Bağ Açısı, °	N-C=O	N(1)-C=S	N(2)-C=S	(O)-C-N-C(S)	N-C-NR
2-MeMe	122,4(2)	124,08(16)	118,65(15)	125,66(18)	117,22(18)
2-MeBü	121,3(3)	125,5(2)	117,9(2)	122,4(2)	116,6(2)
4-FMe	121,5(18)	123,62(15)	119,29(14)	123,1(16)	117,1(17)
4-FEt	120,5(2)	126,55(16)	119,3(15)	120,9(17)	114,2(18)
4-FBu	122,0(2)	124,8(2)	118,6(2)	123,1(2)	116,6(2)
4-BrEt	121,79(16)	126,53(13)	119,20(13)	120,5(14)	114,2(15)
4-BrPr	122,1(3)	125,7(2)	118,53(19)	120,0(2)	115,7(2)

Çizelge 4.6. 2-MeMe, 2-MeBu, 4-FMe, 4-FEt, 4-FBu, 4-BrEt ve 4-BrPr ligantlarına ait seçilmiş bazı bağ uzunlukları, (Å)

Bağ Uzunluğu, Å	C=O	C=S	N-C=O (C-N)	N-C=S (C-N)	SC-NC-NR (C-N)	N-C-NR (C-N)
2-MeMe	1,209(2)	1,677(2)	1,387(3)	1,399(3)	1,323(3)	1,460(3) 1,465(3)
2-MeBü	1,212(3)	1,676(3)	1,383(3)	1,415(3)	1,325(3)	1,470(3) 1,474(3)
4-FMe	1,212(2)	1,683(2)	1,398(2)	1,393(2)	1,322(3)	1,463(3) 1,462(3)
4-FEt	1,225(2)	1,658(2)	1,349(3)	1,432(3)	1,319(3)	1,490(3) 1,475(3)
4-FBu	1,219(3)	1,673(3)	1,383(3)	1,409(3)	1,324(3)	1,47(11) 1,48(10)
4-BrE	1,230(2)	1,664(18)	1,355(2)	1,435(2)	1,325(2)	1,474(2) 1,479(2)
4-BrPr	1,218(3)	1,673(3)	1,383(3)	1,413(4)	1,327(3)	1,473(3) 1,475(3)

Çizelge 4.7. (4-BrPr)₂Ni kompleksine ait seçilmiş bazı bağ uzunluğu (Å) ve bağ açısı (°) değerleri

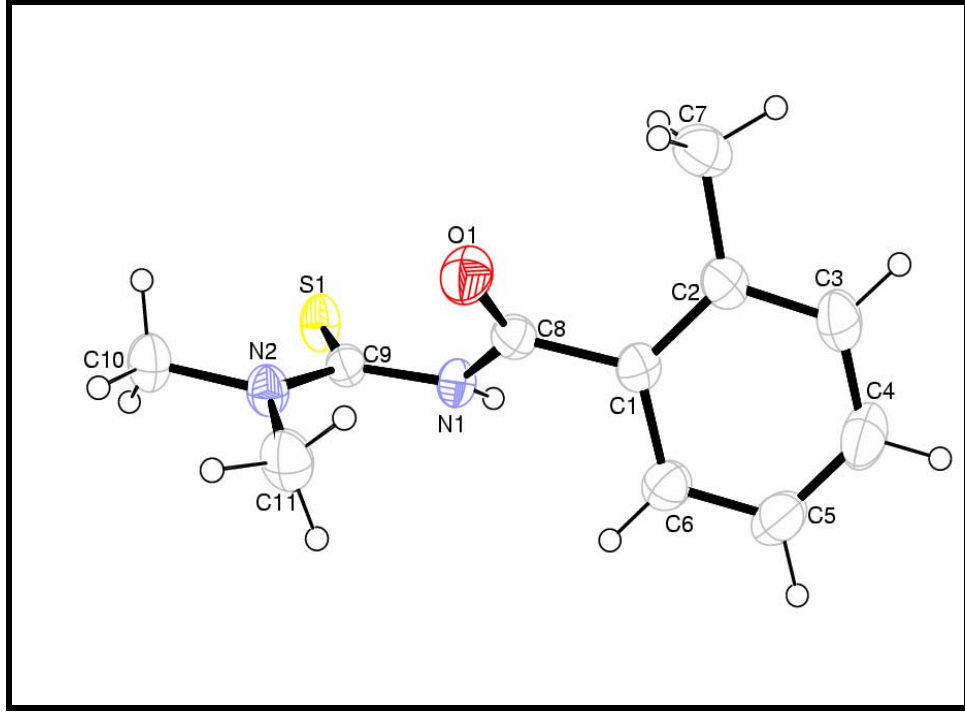
Bağ Uzunlukları,(Å)		Bağ Açısı, (°)	
C=O	O(1)-C(1), 1,275(4) O(2)-C(15), 1,276(4)	N-C=O	O(1)-C(1)-N(1), 129,9(4) O(1)-C(1)-N(1), 129,9(4) O(2)-C(15)-N(3), 129,0(3)
C=S	S(1)-C(8), 1,741(4) S(2)-C(22), 1,735(4)	N(1)-C=S	N(1)-C(8)-S(1), 128,4(3) N(3)-C(22)-S(2), 128,3(3)
N-C=O (C-N)	N(1)-C(1), 1,328(5) N(1)-C(8), 1,335(5)	(O)-C-N- C(S)	C(1)-N(1)-C(8), 122,7(3) C(15)-N(3)-C(22),124,1(3)
N-C=S (C-N)	N(2)-C(8), 1,339(5) N(2)-C(9), 1,465(5)	N-C-NR	N(3)-C(22)-N(4), 115,1(3) N(1)-C(8)-N(2), 115,6(3)
N-C-NR (C-N)	N(2)-C(12), 1,486(5) N(3)-C(15), 1,329(5)	O-M-O	O(2)-Ni(1)-O(1), 83,71(11)
O-M	Ni(1)-O(2), 1,858(3)	S-M-S	S(1)-Ni(1)-S(2), 86,38 (4)
M-S	Ni(1)-O(1), 1,861(3)		

Benzoiltiyöüre türevi bileşiklerin X-ışını kristal yapı analizi sonucunda, molekül ve kristal yapısının karalılığını arttıran molekül içi ve moleküler arası hidrojen bağlarının bulunduğu ve bunların belirlenmiştir. Bu bağların, moleküllerin paketlenmesinde farklılığa sebep olduğu da belirlenmiştir [Şekil 4.5, 4.7, 4.9, 4.11, 4.13, 4.15].

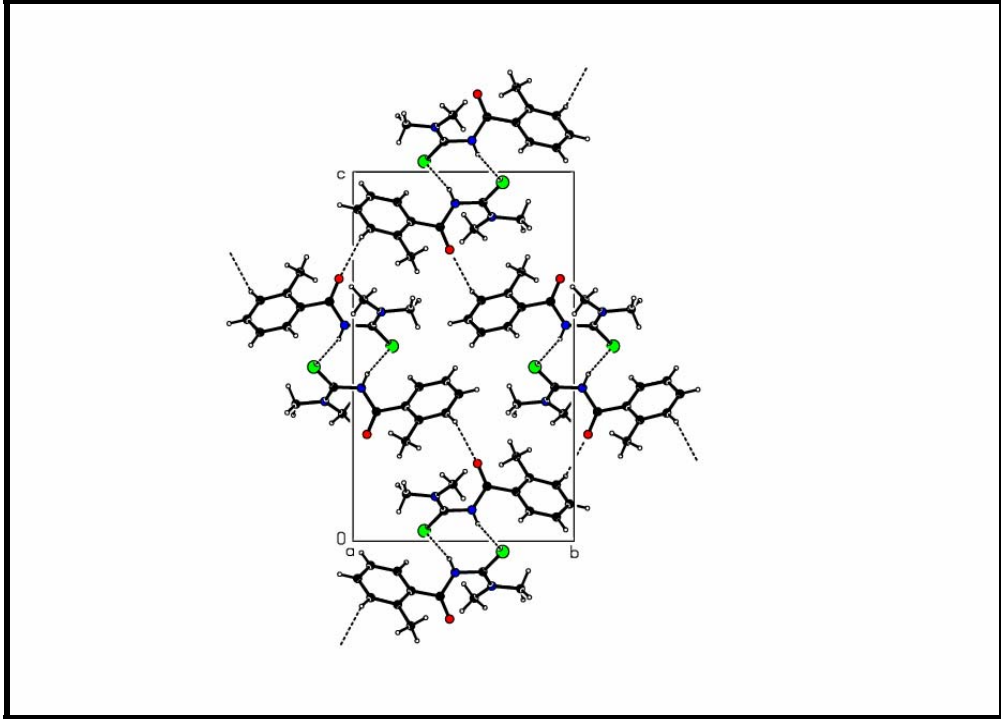
X-ışını verilerine göre, ligantların ve kompleksin ORTEP diyagramları Şekil 4.4, 4.6, 4.8, 4.10, 4.12, 4.14’de verilmiştir.

Benzoiltiyöüre türevi bileşiklerinde de farklı etkileşim şekilleri söz konusudur. Bu tür bileşiklerde, N-H...S atomları arasındaki inter moleküler hidrojen bağlarının kristal içindeki paketlerin farklılığında baskın bir rol oynadığı belirlenmiştir. Bu durum, çizelge 4.9 incelendiğinde, *N,N*-dimetil-*N'*-(2-metilbenzoil)tiyöüre (2-MeMe), *N,N*-di-*n*-bütil-*N'*-(2-metilbenzoil)tiyöüre (2-MeBu), *N,N*-dimetil-*N'*-(4-florobenzoil)tiyöüre (4-FMe) ve *N,N*-di-*n*-bütil-*N'*-(4-florobenzoil)tiyöüre (4-FBu) bileşiklerinde de belirlenmiştir. Aynı zamanda, *N,N*-dimetil-*N'*-(2-metilbenzoil)tiyöüre (2-MeMe), *N,N*-di-*n*-bütil-*N'*-(2-metilbenzoil)tiyöüre (2-MeBu), *N,N*-dimetil-*N'*-(4-florobenzoil)tiyöüre (4-FMe) ve *N,N*-di-*n*-bütil-*N'*-(4-florobenzoil)tiyöüre (4-FBu) bileşiklerinde C-H...O'daki moleküller arası hidrojen bağları varken *N,N*-di-*n*-bütil-*N'*-(4-florobenzoil) tiyöüre (4-FE) bileşiğinde yalnızca N-H...O atomları arasında moleküller arası hidrojen bağlarının olduğu tespit edilmiştir. Bütün bileşiklerde, güçlü moleküller arası hidrojen bağları nedeniyle moleküllerin dimerler oluşturduğu belirlenmiştir.

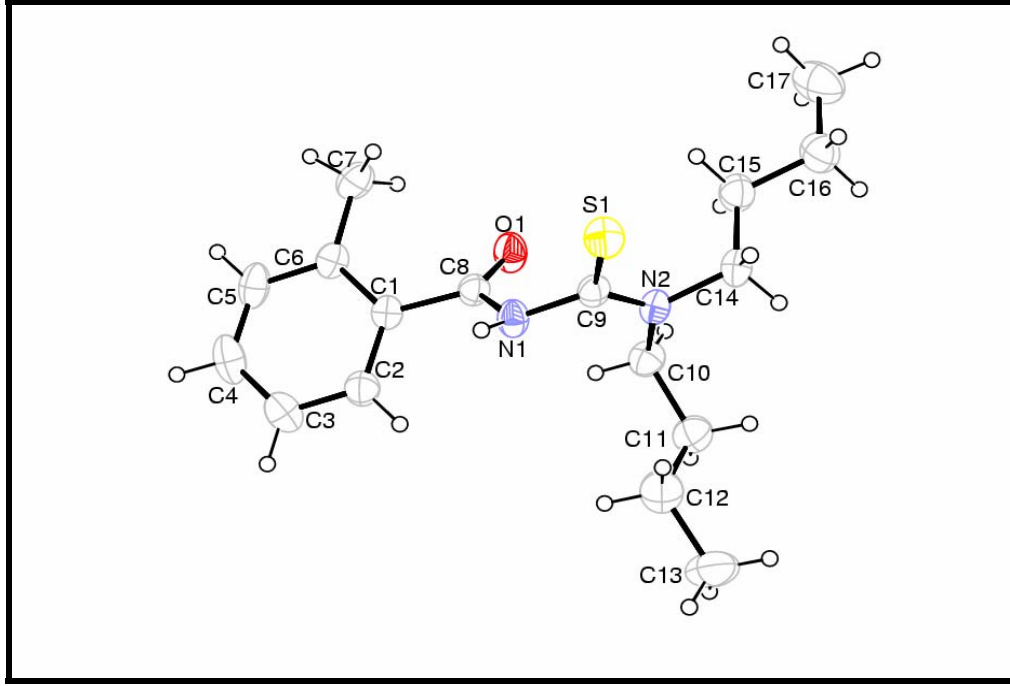
2-MeMe, 2-MeBu, 4-FMe ve 4-FBu bileşiklerinde C-H...O tipi molekül içi hidrojen bağı; 2-MeBu, 4-FMe, 4-FEt ve 4-FBu bileşiklerinde ise yine C-H...S tipi molekül içi hidrojen bağının varlığı tespit edilmiştir. 2-MeBü ve 4-FMe bileşiklerinde ise C-H...N tipi hem molekül içi hem de moleküller arası etkileşimler gözlenmiştir.



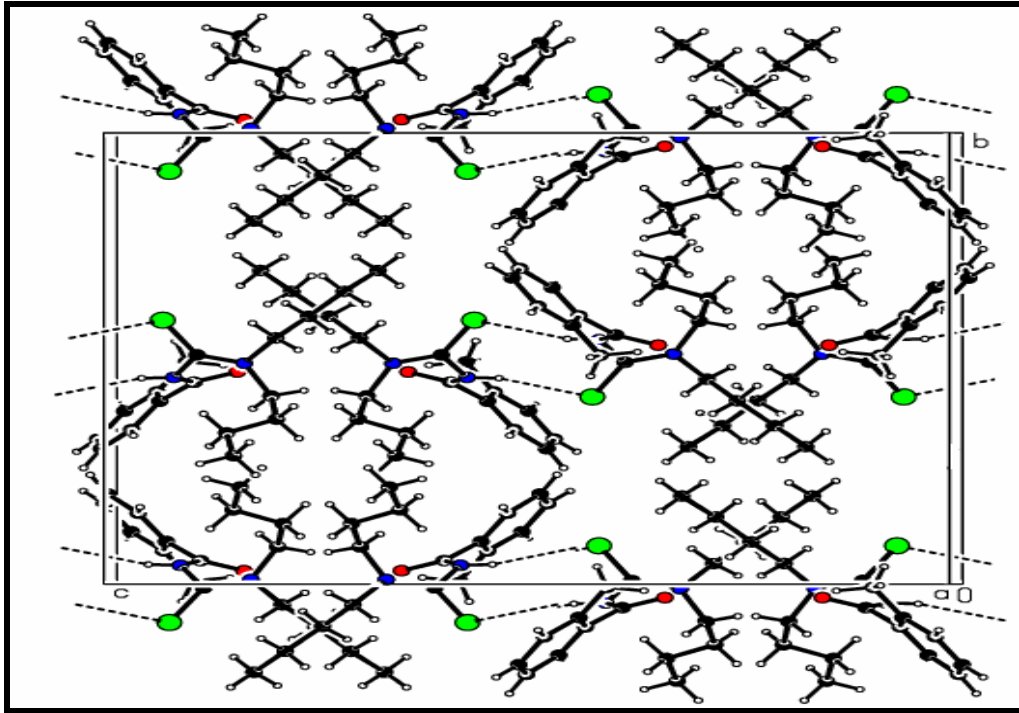
Şekil 4.4. *N,N*-dimetil-*N'*-(2-metilbenzoil)tiyoüre ligandının ORTEP çizimi



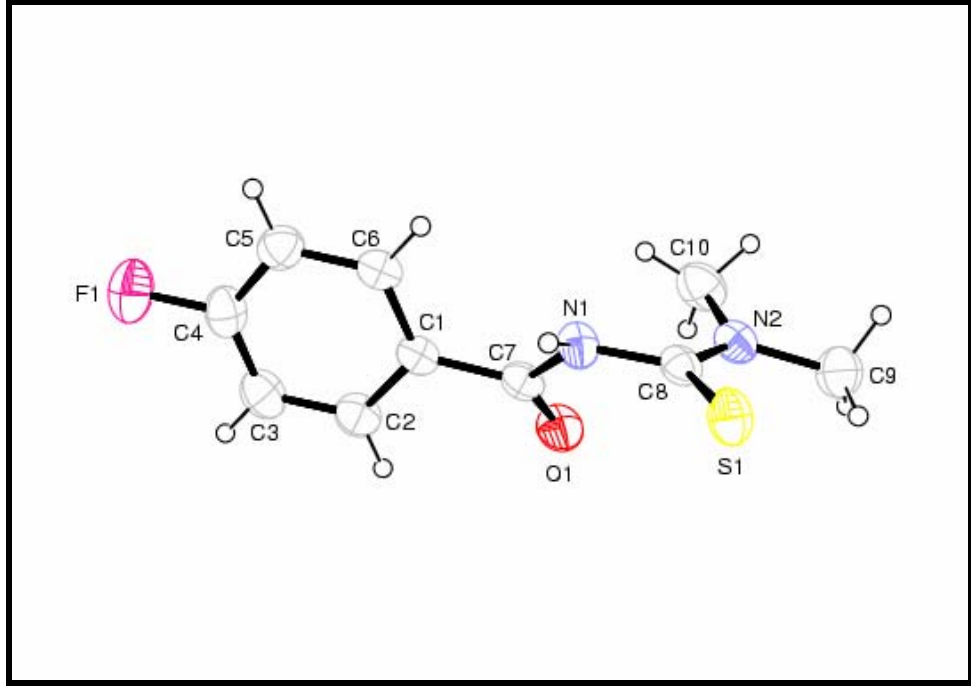
Şekil 4.5 *N,N*-dimetil-*N'*-(2-metilbenzoil)tiyoüre ligandının birim hücre içerisindeki yerleşim düzeni ve hidrojen bağları



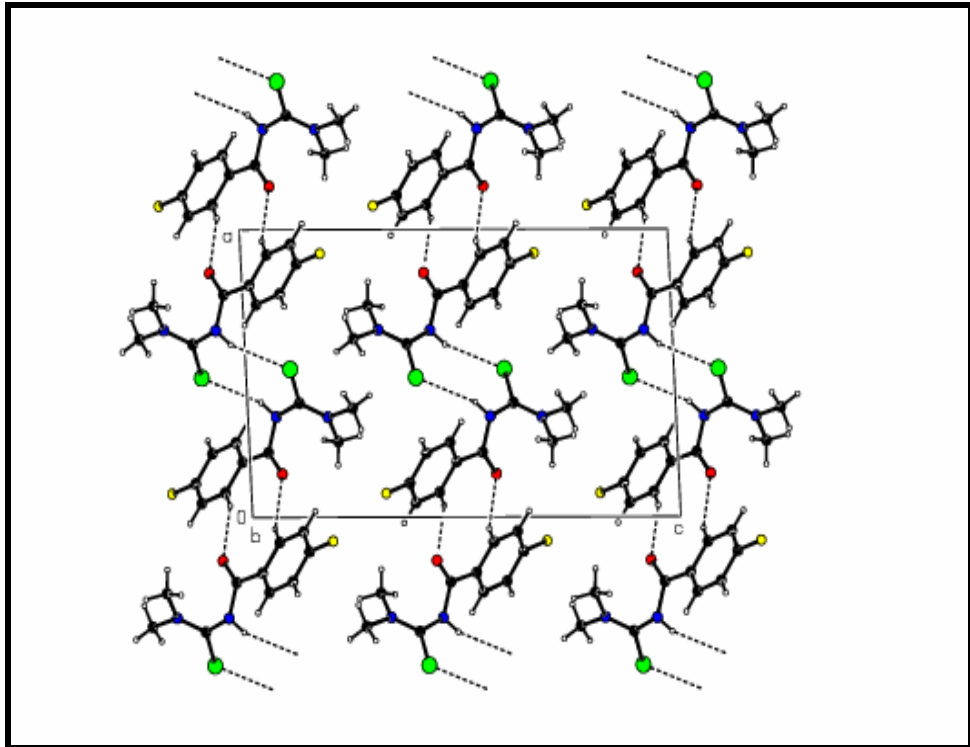
Şekil 4.6. *N,N*-di-*n*-bütil-*N'*-(2-metilbenzoil)tiyoüre ligandının ORTEP çizimi



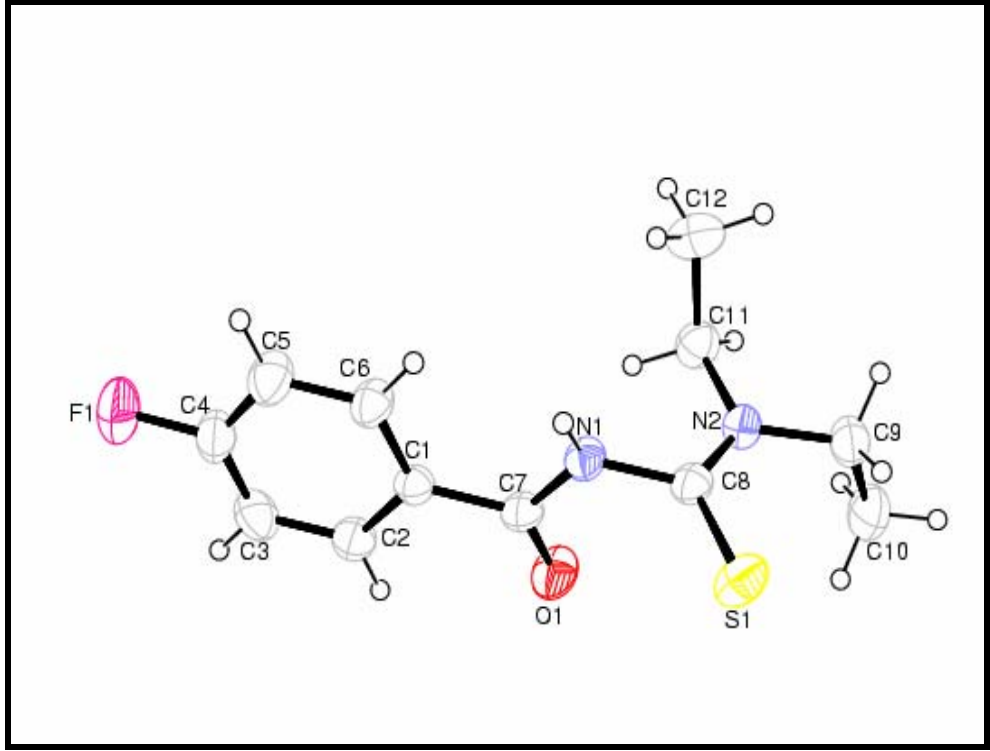
Şekil 4.7. *N,N*-di-*n*-bütil-*N'*-(2-metilbenzoil)tiyoüre ligandının birim hücre içerisindeki yerleşim düzeni ve hidrojen bağları



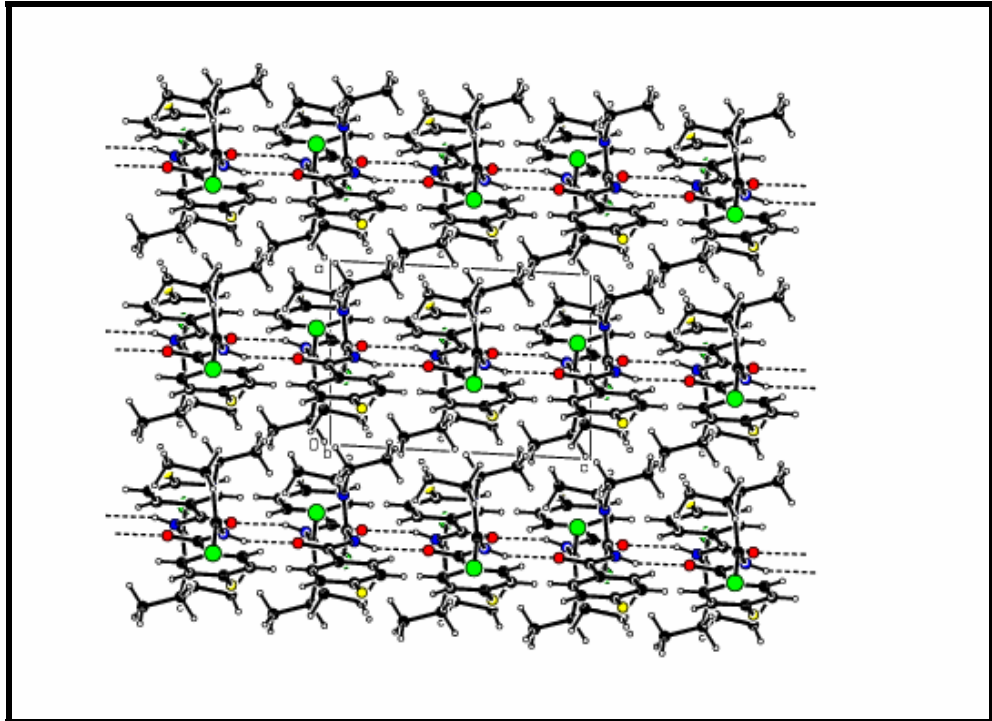
Şekil 4.8. *N,N*-dimetil-*N'*-(4-florobenzoil)tiyoüre ligandının ORTEP çizimi



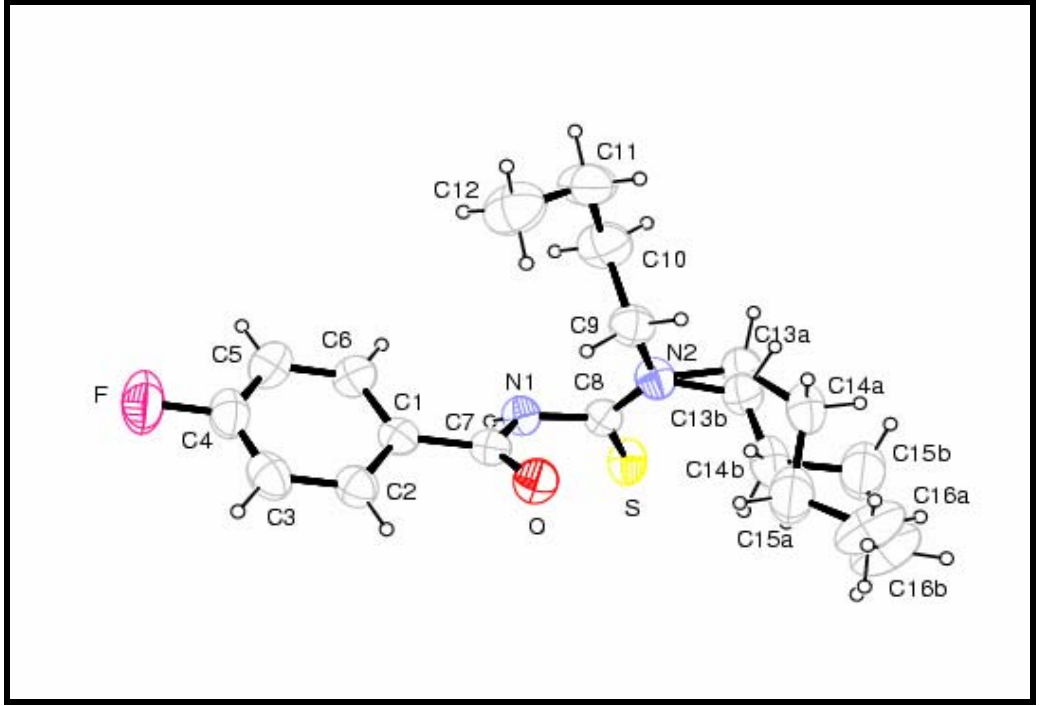
Şekil 4.9. *N,N*-di-*n*-bütil-*N'*-(2-metilbenzoil)tiyoüre ligandının birim hücre içerisindeki yerleşim düzeni ve hidrojen bağları



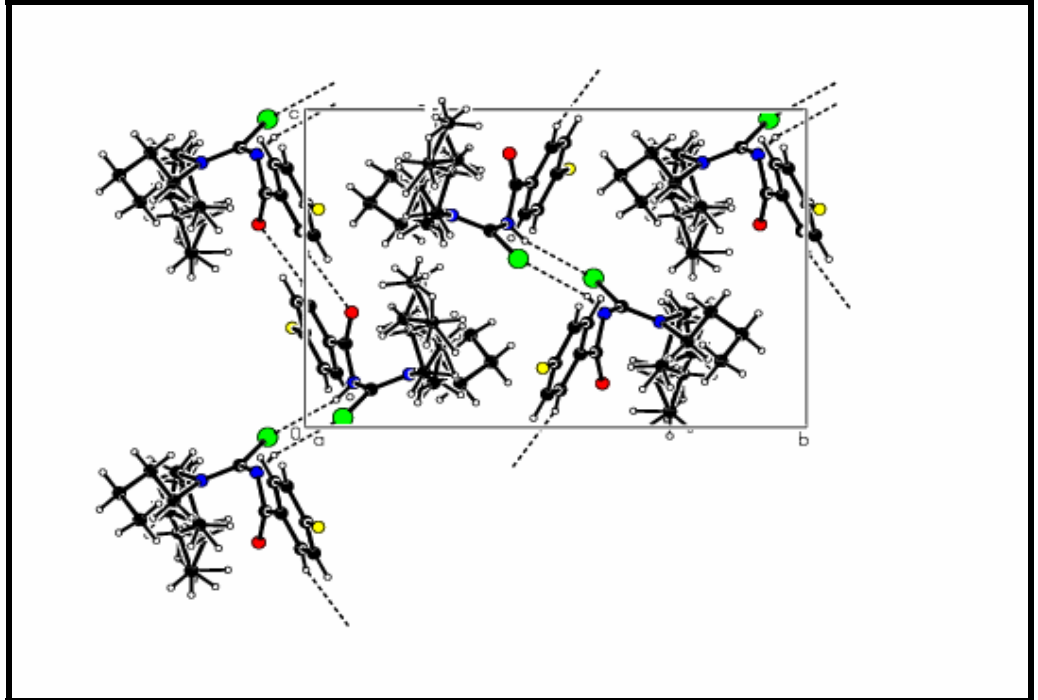
Şekil 4.10. *N,N*-dietil-*N'*-(4-florobenzoil)tiyüre ligandının ORTEP çizimi



Şekil 4.11. *N,N*-dietil-*N'*-(4-florobenzoil)tiyüre ligandının birim hücre içerisindeki yerleşim düzeni ve hidrojen bağları



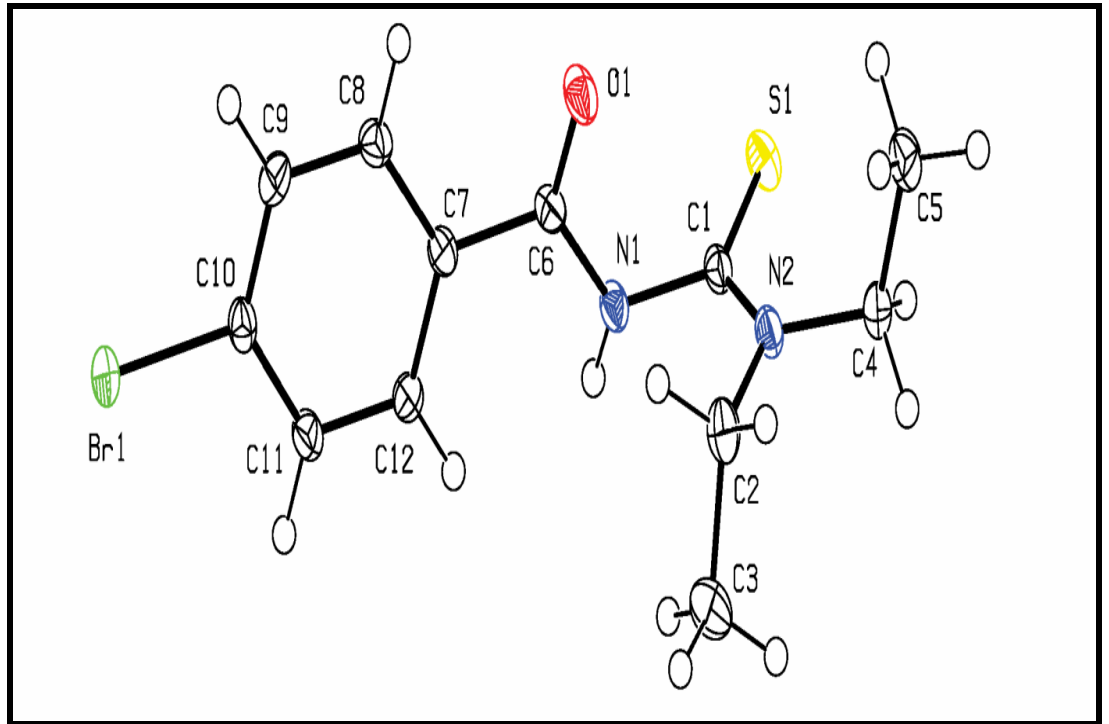
Şekil 4.12. *N,N*-di-*n*-bütil-*N'*-(4-florobenzoil)tiyoüre ligandının ORTEP çizimi



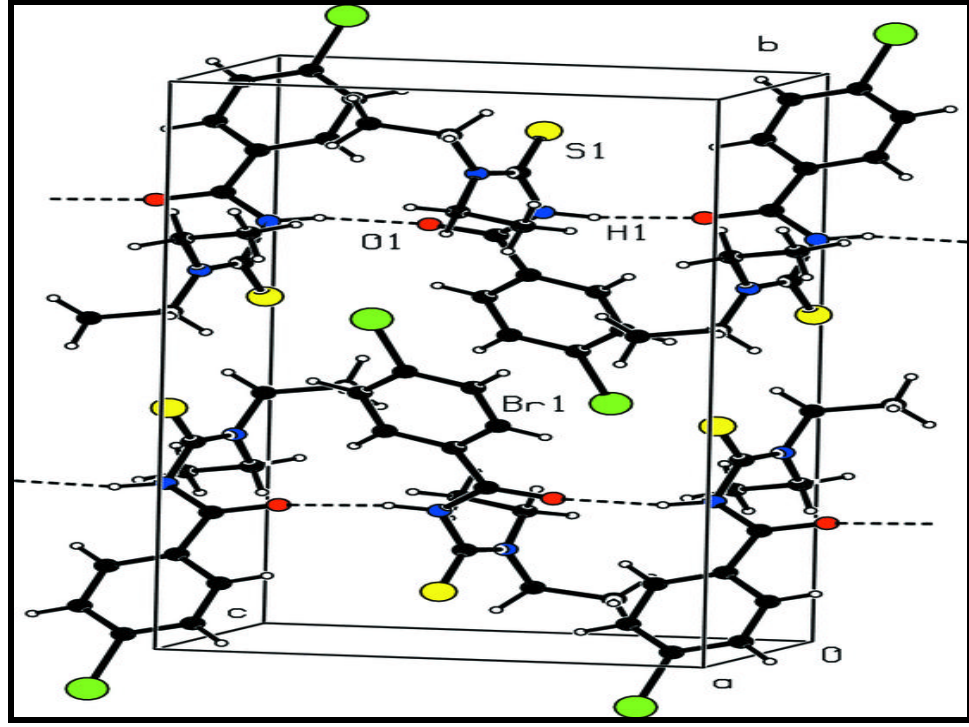
Şekil 4.13. *N,N*-di-*n*-bütil-*N'*-(4-florobenzoil)tiyoüre ligandının birim hücre içindeki dağılımı ve hidrojen bağları

N,N-dietyl-*N'*-(4-bromobenzoil)tiyoüre ligandının konformasyonunda (Şekil 4.14) C1-N1-C6-O1, C6-N1-C1-N2 ve C6-N1-C1-S1 atomları arasındaki torsiyon açıları sırasıyla $-5,7(3)^\circ$, $87,2(2)^\circ$ ve $-94,57(18)^\circ$ olarak belirlenmiştir. 4-bromofenil halkası ile O1-N1-C7-C6 düzlemi arasındaki dihedral açı, $10,10(3)^\circ$, 4-Bromofenil halkası ile S1-C1-N1-N2 düzlemi arasındaki dihedral açı $86,98(3)^\circ$ olarak tespit edilmiştir. N2 atomunun çevresindeki açılarının toplamının $359,97(14)^\circ$ olması N2 atomunun $-sp^2$ hibritleşmesi yaptığını gösterir.

Moleküller arası N-H...O hidrojen bağları şekil 4.15'da görüldüğü gibi moleküller bir zincirle birbirine bağlanmaktadır.



Şekil 4.14. *N,N*-dietyl-*N'*-(4-bromobenzoil)tiyoüre ligandının ORTEP çizimi



Şekil 4.15. *N,N*-dietyl-*N'*-(4-bromobenzoil)tiyoüre ligandının birim hücre içerisindeki yerleşim düzeni ve hidrojen bağları

N,N-di-*n*-propil-*N'*-(4-bromobenzoil)tiyoüre bileşiğinin kristal yapısının (Şekil 4.16) birbirinden bağımsız asimetrik A ve B molekül birimlerini içerdiği gözlenmiştir. Bu iki molekülün bağ açıları ve bağ uzunlukları arasında da belirgin bir farkın olmadığı gözlenmiştir.

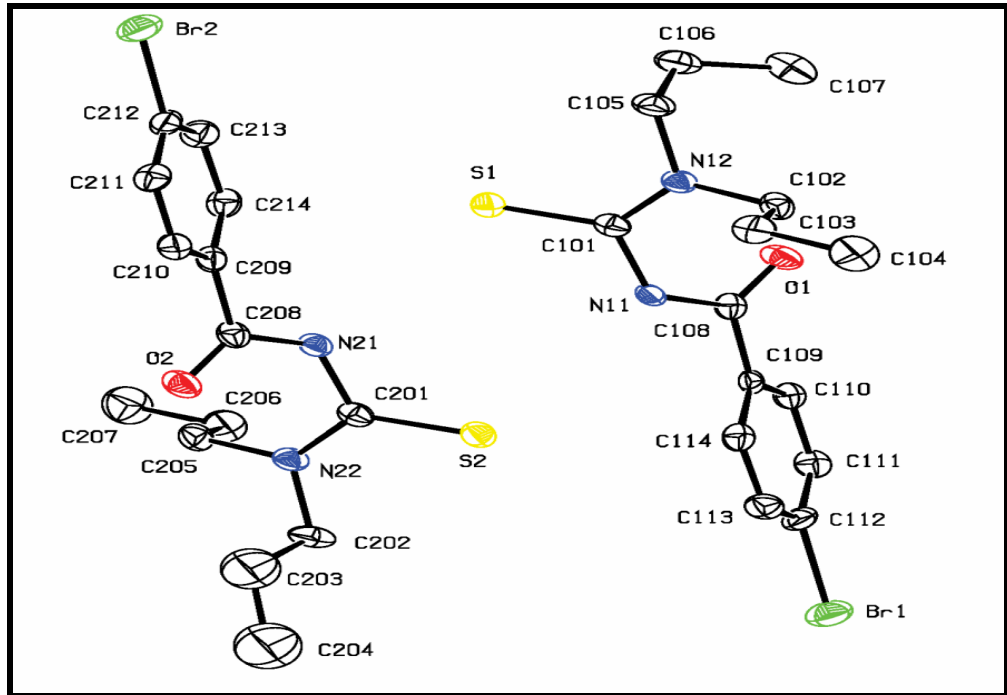
Tiyokarbonil ve karbonil gruplarına göre molekülün konformasyonu bulunmuştur. Bu da, C101-N11-C108-O1; C108-N11-C101-S1; C108-N11-C101-N12; C201-N21-C208-O2; C208-N21-C201-S2 ve C208-N21-C201-N22 gruplarının sırasıyla 11,9(5); 110,7 (3); -69,6 (4); -13,6 (5); -109,6 (3) ve 7,5 (4)^o torsiyon açılarında kendini göstermektedir. Buna ek olarak, torsiyon açıları arasındaki farkın iki bağımsız molekül konformasyonunun farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bağımsız A molekülündeki iki di-*n*-propil grupları, molekül düzlemine göre (+) ve (-) yönlerde burulmuştur ve konformasyon açıları -179,9(3)^o ve 178,2(3)^o dir. Bağımsız B molekülündeki iki di-*n*-propil gruplarından biri antiperiplanar

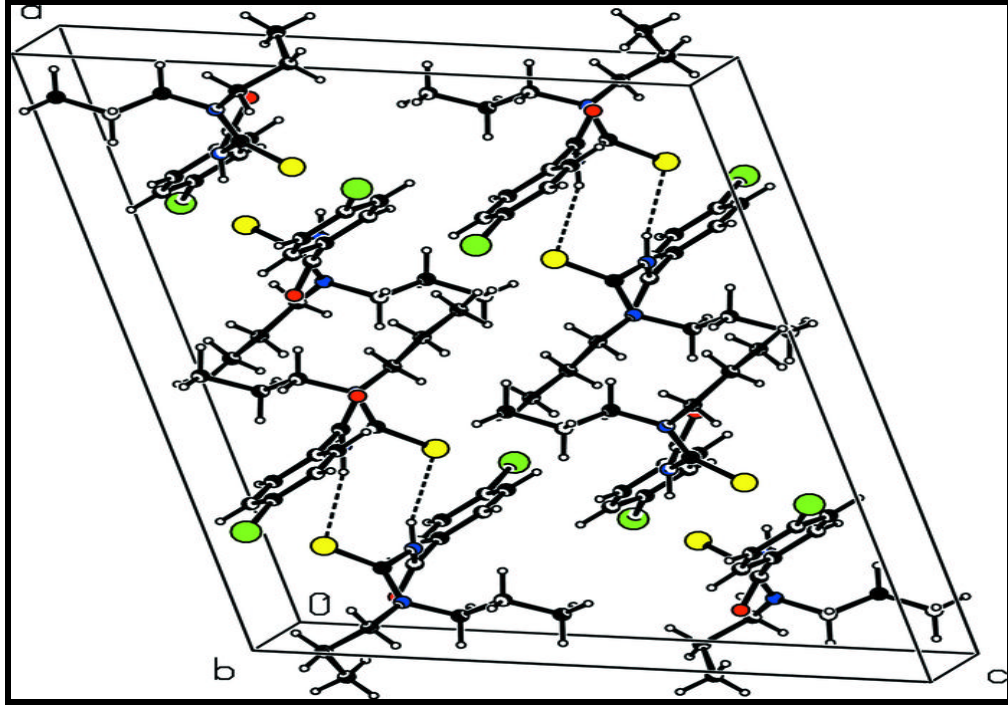
konformasyonda burulmuştur ve açısı $-179,1(3)^\circ$ lik, diğer di-*n*-propil grubunun konformasyonu silindirik ve açısı $-56,7(4)^\circ$ belirlenmiştir.

Fenil halkaları ve merkezi tiyoüre grubu S1—N11—N12—C101 C101 ve S2—N21—N22—C201 C201 parçalarının her biri esasen düzlemseldir. 4-bromo halkası ve S1/N11/N12/C101 düzlemi arasındaki torsiyon açısı $84,88(15)^\circ$ olarak, 4-bromo fenil halkası ve S2/N21/N22/C201 düzlemi arasındaki torsiyon açısı $82,53(16)^\circ$ olarak belirlendi.

N,N-di-*n*-propil-*N'*-(4-bromobenzoil) tiyoüre ligandının molekülleri N—H···S hidrojen bağlarıyla bağlanarak sentrosimetrik dimerler oluşturduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.16. *N,N*-di-*n*-propil-*N'*-(4-bromobenzoil)tiyoüre ligandının ORTEP çizimi

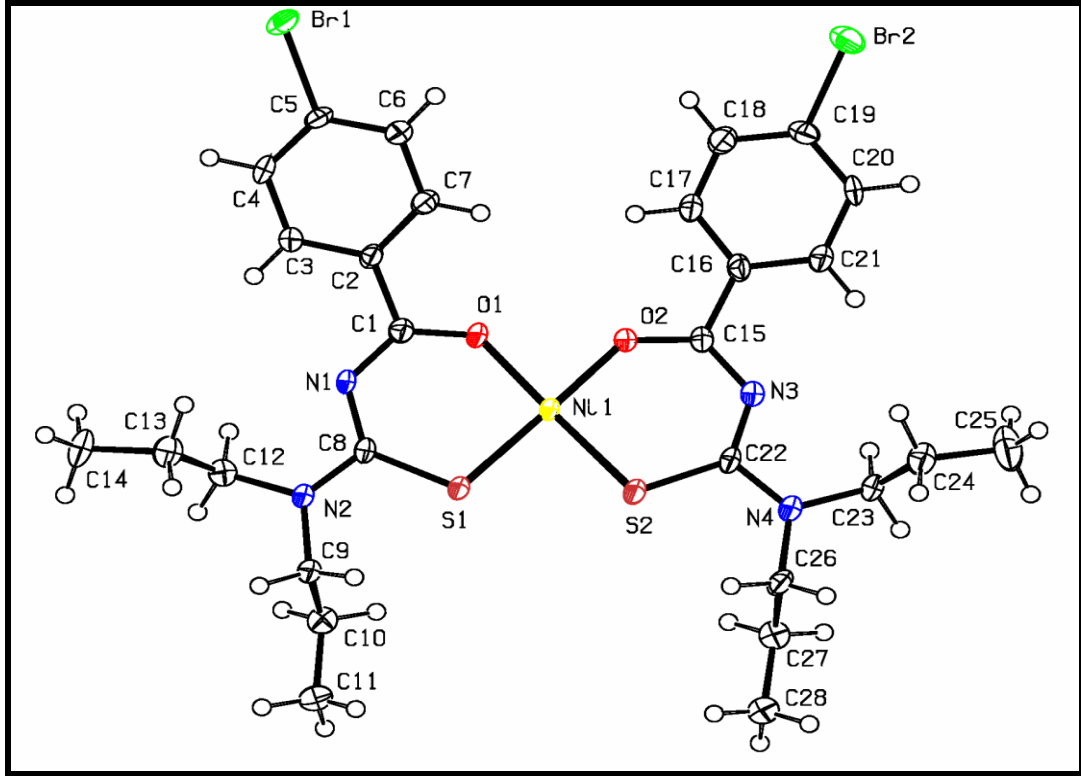


Şekil 4.17. *N,N*-di-*n*-propil-*N'*-(4-bromobenzoil) tiyoüre ligandının birim hücre içerisindeki yerleşim düzeni ve hidrojen bağları

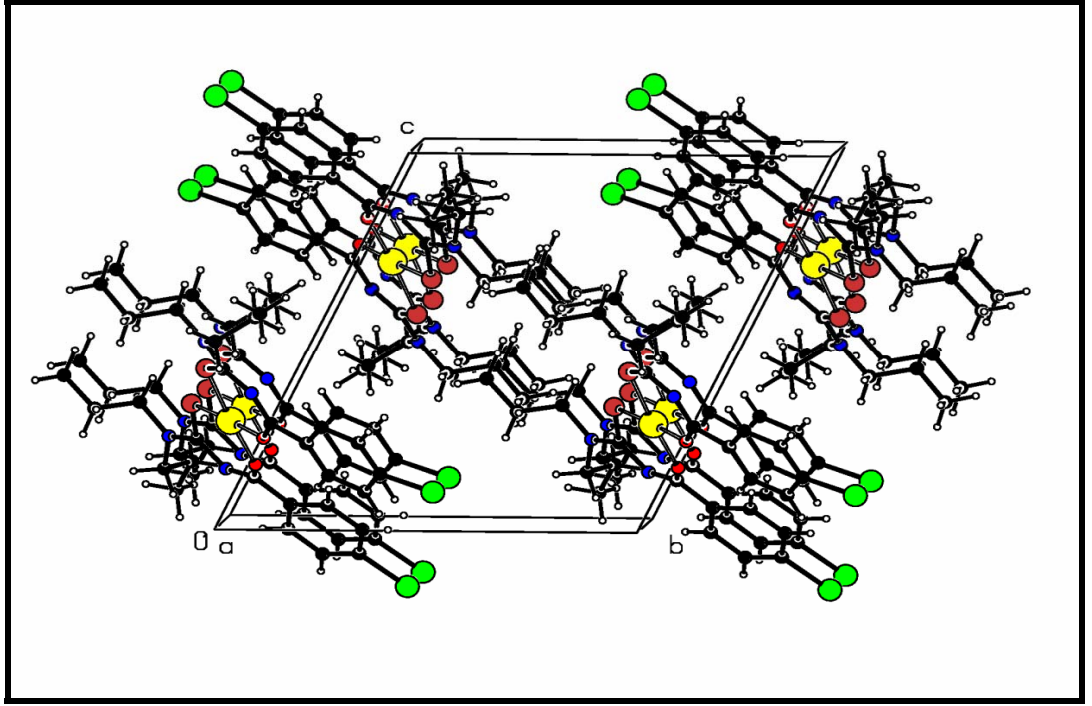
Bis(*N,N*-dipropil-*N'*-4-bromobenzoilthioureato)nikel(II) kompleksinin kristal yapısı (Şekil 4.18-4.19) incelendiğinde, merkezdeki nikel atomunun ligandın yapısında bulunan iki oksijen ve iki kükürt atomu üzerinden bağlanarak *-cis* yapıda bozuk kare düzlem bir koordinasyona sahip bir kompleks oluşturduğu gözlenmiştir. Ni-O bağ uzunlukları, [(1,858(3) Å ve 1,861(3) Å] deneysel hata sınırları içerisinde birbirine eşittir. Beklenildiği gibi, Ni-O bağının uzunluğu, Ni-S bağının uzunluğundan [(2,1427(11) Å ve 2,1448(11) Å)] daha kısa olarak belirlenmiştir.

Nikel, kükürt ve oksijen atomlarının ideal düzlemden olan uzaklıkları sırasıyla, 0,018(1) Å, -0,047(1) ve 0,055(3) Å olarak hesaplanmıştır. Ni-O1-C1-N1-C8-S1 ve Ni-O2-C15-N3-C22-S2'den oluşan şelat halkaları yaklaşık olarak düzlemseldir; bu düzlemden olan en büyük sapmalar, C1 atomu için 0,093(4) Å and S2 atomu için -0,068(1) Å olarak tespit edilmiştir. Bu şelat düzlemleri arasındaki dihedral açının 5,37(12)° olduğu belirlenmiştir.

Nikel kompleksindeki d-*n*-propil gruplarının hepsi de, -180° (H25A), $+180^\circ$ (H28A), -180° (H11A) ve $+180^\circ$ (H14A) açılarıyla konformasyon düzlemine göre (+) ve (-) antiperiplanar olarak burulmuştur. Elde edilen sonuçlara göre *bis*(*N,N*-dipropil-*N'*-4-bromobenzoiltiyüreato)nikel(II) kompleksinin nötral *cis*-[NiL₂] yapıda olduğu belirlenmiştir. Nikel kompleksine ait birim hücre diyagramı Şekil 4.19'da verilmiştir. Birim hücredeki moleküllerin paketlenmesi, moleküllerin [100] yönünde paralel tabakalar halinde istiflendiğini göstermektedir. Moleküller arasında D-H...A tipi hidrojen bağları olmamasına karşın, kristalin yapıda iki molekül içi etkileşim söz konusudur. Bunlar; C9-H9B...S1 tipinde (H...S bağ uzunluğu, 2.52 Å ve C-H...S bağ açısı da 106°) ve C26-H26A...S2 tipindedir (bağ uzunluğu H...S 2.48 Å ve bağ açısı da C-H...S 110°) (Çizelge 4.9).



Şekil 4.18. *Bis*(*N,N*-dipropil-*N'*-4-bromobenzoiltiyüreato)nikel(II) moleküllerinin ORTEP çizimi



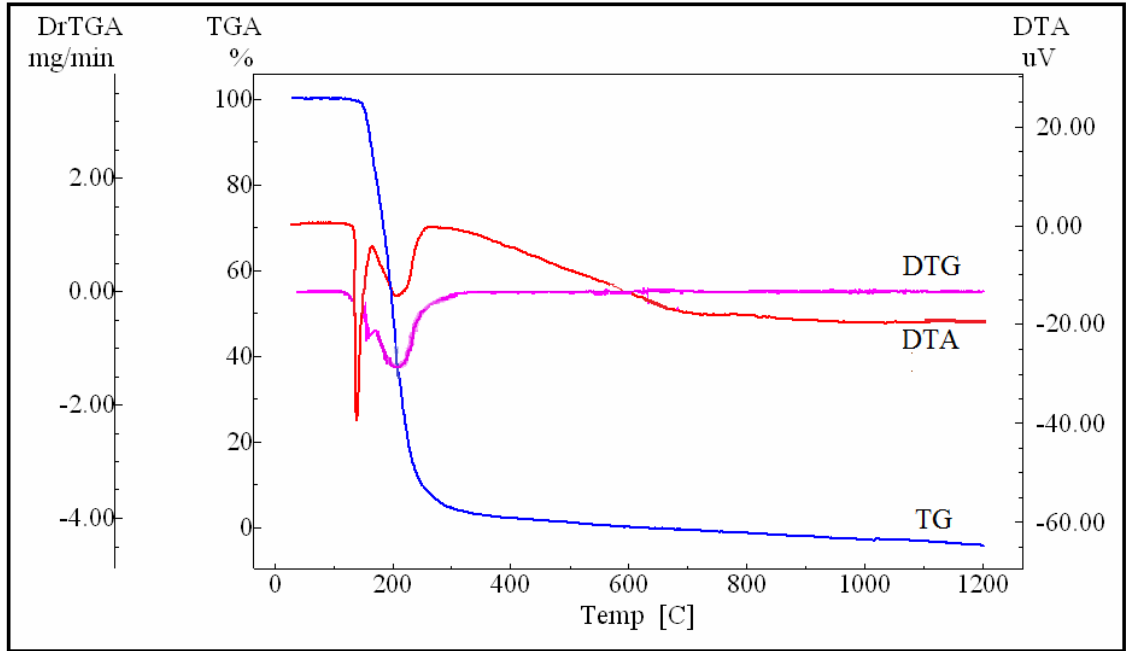
Şekil 4.19. *Bis(N,N-dipropil-N'-4-bromobenzoilthioüreato)nikel(II)* moleküllerinin birim hücre içindeki yerleşim düzeni

Çizelge 4.8. Hidrojen bağı uzunluk ve açıları (Å, °)

Bileşik	D – H ...A	D – H	H ...A	D ...A	D – H ...A	Simetri Kodları
2-MeMe	N1-H1...S1 ⁱ	0,81(3)	2,68(3)	3,423(3)	154(3)	i)1-x,-y,1-z
	C3-H3...O1 ⁱⁱ	0,93	2,52	3,357(5)	150	ii)1-x,1/2+y,1/2-z
	C11-H9B...O1	0,96	2,10	2,866(4)	135	
2-MeBu	N1-H1...S1 ⁱ	0,83(3)	2,82(3)	3,585(3)	156(2)	i)-x,1-y,-z
	C7-H7B...O1	0,96	2,46	2,899(3)	107	
	C10-H10B...O1	0,90(3)	2,54(3)	2,944(4)	108(2)	
	C10-H10B...N1	0,90(3)	2,41(2)	2,810(4)	270(3)	
	C14-H14B...S1	0,97	2,810(4)	3,050(3)	109	
4-FMe	N2-H2...S1 ⁱ	0,83(2)	2,68(2)	3,470(4)	159,8(2)	iii)x,1/2-y,-1/2+z
	C2-H7...O1 ⁱⁱ	0,93	2,38	3,189(4)	146	
	C9-H9C...S1	0,96	2,50	3,020(4)	114	
	C10-H10A...O1	0,96	2,44	2,818(4)	103	
	C10-H10C...N2	0,96	2,44	2,801(4)	102	
4-FEt	N1-H1...O1 ⁱⁱⁱ	0,83(3)	2,10(3)	2,880(2)	157(2)	iii) x,1/2-y,-/2+z
	C9-H9A...S1	0,97	2,59	3,054(2)	109	
4-FBu	N1-H1...S1 ^{IV}	0,82(3)	2,65(3)	3,442(2)	165(3)	iv) 1-x,-y,-z v) 1-x,-y,1-z
	C2-H2...O ^V	0,93	2,49	3,290(4)	144	
	C9-H9A...O	0,97	2,27	3,009(4)	132	
	C13A-H13B...S	1,04	2,51	3,084(18)	114	
	C13A-H13D...S	0,97	2,57	3,084(18)	113	
4-BrEt	N1—H1...O1 ⁱ	0,90 (5)	2.02 (9)	2,882 (2)	162 (2)	(i)x, -y+3/2,z-1/2.
4-BrPr	N11—H1...S2	0.90 (2)	2.60(2)	3.460 (3)	161 (3)	
	N21—H2...S1	0.90 (1)	2.57 (2)	3.452 (3)	169 (2)	
(4-BrPr) ₂ Ni	C9-H9B...S1		2.52		106	
	C26-H26A...S2		2.48		110	

4.3. TERMAL ANALİZ ÇALIŞMALARINA AİT BULGULAR ve TARTIŞMA

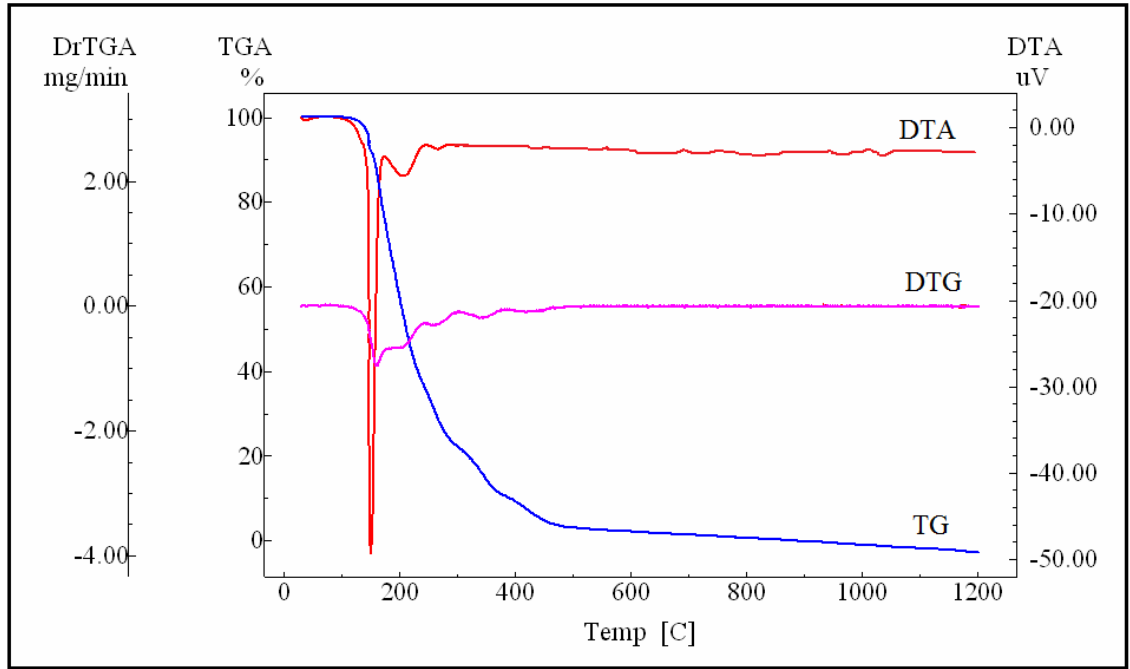
Ligant ve komplekslerin termal kararlılıkları, Shimadzu Marka DT-40 model simultan DTA/TG cihazı kullanılarak Termal Gravimetri (TG) ve Diferansiyel Termal Gravimetri (DTG) yöntemleri yardımıyla incelendi. Ligantlarının termal eğrilerine örnek olarak sırası Şekil 4.20. ve Şekil 4.21.'de *N,N*-di-metil-*N'*-(4-bromobenzoil)tiyoüre ve *N,N*-di-fenil-*N'*-(4-bromobenzoil)tiyoürenin termal eğrileri verilmektedir.



Şekil.4.20. *N,N*-di-metil-*N'*-(4-florobenzoil)tiyoüre bileşiğine ait DTA/TG diyagramı

Benzoiltiyoüre türevlerinin DTA ölçümlerinde, fenil türevi ligandlar hariç, diğer tüm ligandlarda iki adet endotermik etki gözlenirken, fenil türevi benzoiltiyoüre türevlerinde sadece bir endotermik etki gözlemlenmiştir. Fenil türevi benzoiltiyoüre türevlerinde gözlenen bu endotermik pik, termogravimetri verileri ile birlikte değerlendirildiğinde, bu bileşiklerin hepsinin erime ile birlikte eş zamanlı olarak bozunduğunu göstermektedir. Ancak diğer benzoiltiyoüre türevlerinde

gözlenen ilk endotermik etki ilgili bileşiğin erime noktasını diğer endotermik etki ise bozunmasını ifade etmektedir. Termogravimetrik analiz çalışmaları, tüm benzoiltiyöre türevlerinin tamamen bozunduğunu ve ürünlerin gaz fazına geçerek ortamdan ayrıldığını göstermiştir (Şekil 4.20-21).



Şekil 4.21. *N,N*-di-fenil-*N'*-(4-florobenzoil)tiyöre bileşiğine ait DTA/TG diyagramı

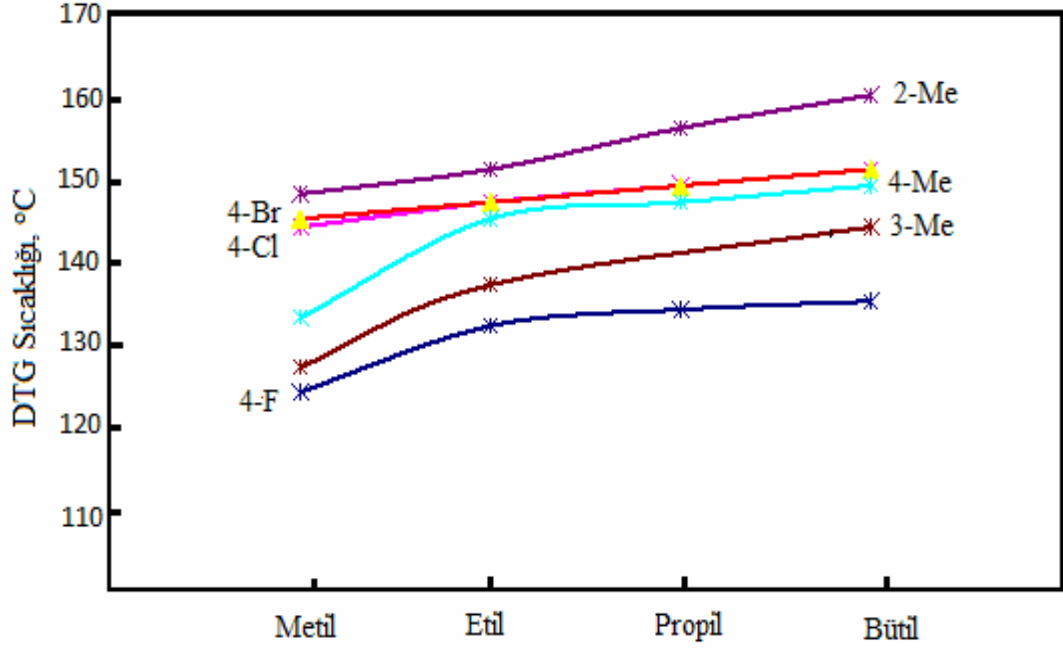
Ligandların termal kararlılık verileri çizelge 4.10.'de toplu olarak verilmiştir. Buna göre ligantlar 79-165 °C arasında ya önce eriyip sonra bozunmakta veya her iki olay eş zamanlı olarak gerçekleşmektedir.

Çizelge 4.9. Benzoiltiyöre türevi bileşiklerinin erime ve bozunma sıcaklıkları, (°C)

Grup No	Bileşik	Erime Sıcaklığı, (DTA)	Bozunma Sıcaklığı, (DTG, T _{maks.})
II	4-FMe	131	191
	4-FEt	139	201
	4-FPr	79	217
	4-FBu	90	223
	4-FPh	150 *	147
III	4-ClMe	152	210
	4-ClEt	150	213
	4-ClPr	180	232
	4-ClBu	89	241
	4-ClPh	165 *	161
IV	4-BrMe	147	226
	4-BrEt	145	227
	4-BrPr	118	241
	4-BrBu	104	251
	4-BrPh	162*	171
V	4-MeMe	136	208
	4- MeEt	133	218
	4- MePr	85	222
	4- MeBu	88	236
	4- MePh	149 *	160
VI	2-MeMe	217	219
	2- MeEt	102	208
	2- MePr	71	215
	2- MeBu	73	235
	2- MePh	139*	190
VII	3-MeMe	137	208
	3- MeEt	101	214
	3- MeBu	80	235
	3-MePh	146 *	158

* Erime ile birlikte bozunma

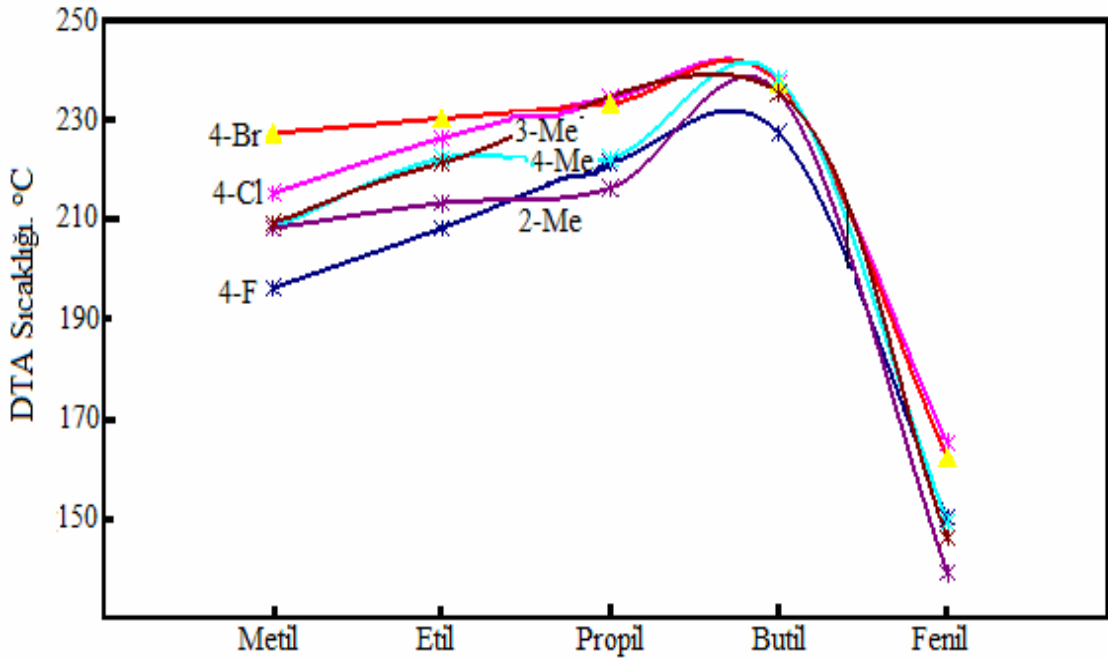
Termogravimetrik eğriler üzerinde yapılan incelemeler, şekil 4.22'den de görülebileceği gibi artan alkil grubu zincir uzunluğu ile doğru orantılı olarak bozunma sıcaklığının da arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.22. İncelenen ligandlara ait termal bozunmanın başlangıç sıcaklığının alkil grubundaki C sayısı ile değişimi

Benzen halkasındaki türevlerde 4-kloro ve 4-bromo türevlerinin termal kararlılıklarının birbirlerine yakın olduğu, 4-floro türevi ligandların termal kararlılıklarının ise en düşük olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca ligantların benzen halkasındaki 2-, 3- ve 4-metil grubunun konumunda oluşuna göre ilgili türevlerin termal kararlılıklarının 2-metil > 4-metil > 3-metil sırasına uyduğu gözlemlenmiştir (şekil 4.22, çizelge 4.9).

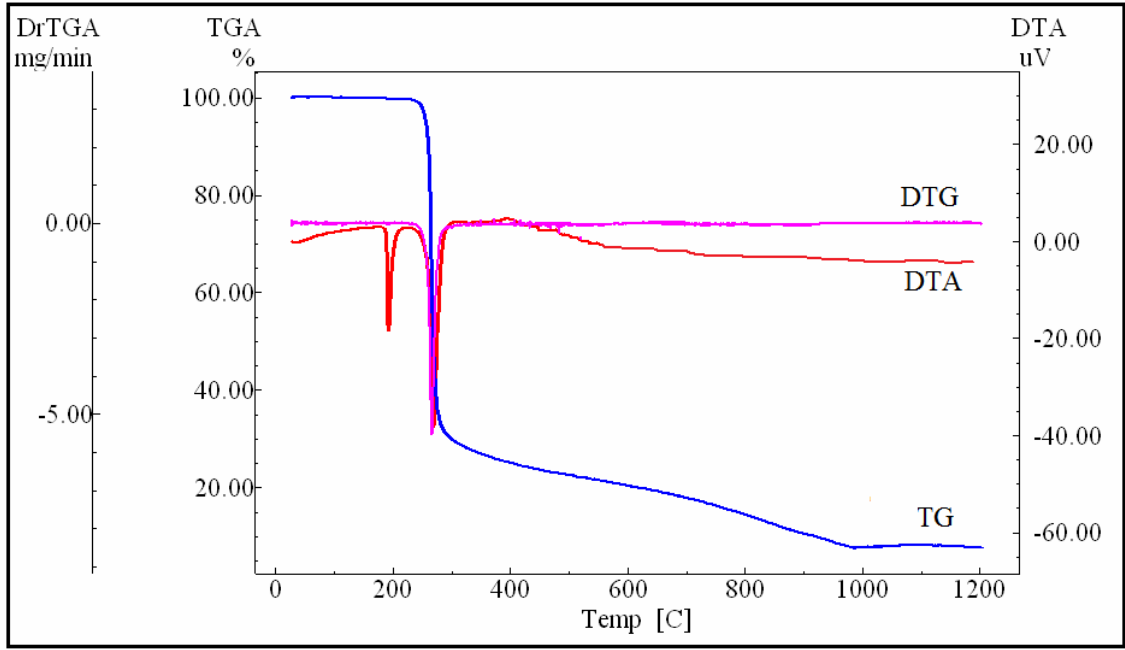
DTA ölçümlerinde de DTG ölçümlerinde olduğu gibi bozunmaya ait DTA sıcaklıklarında artan alkil grubu zincir uzunluğunun büyüklüğü ile doğru orantılı olarak bozunma sıcaklığının arttığı gözlenmiştir. Ligandın amin grubuna bağlı alkil grubu yerine fenil grubu bağlı ise, şekil 4.23'da görüldüğü gibi karbon sayısının artmasına rağmen keskin bir kararlılık kaybı gözlenmektedir.



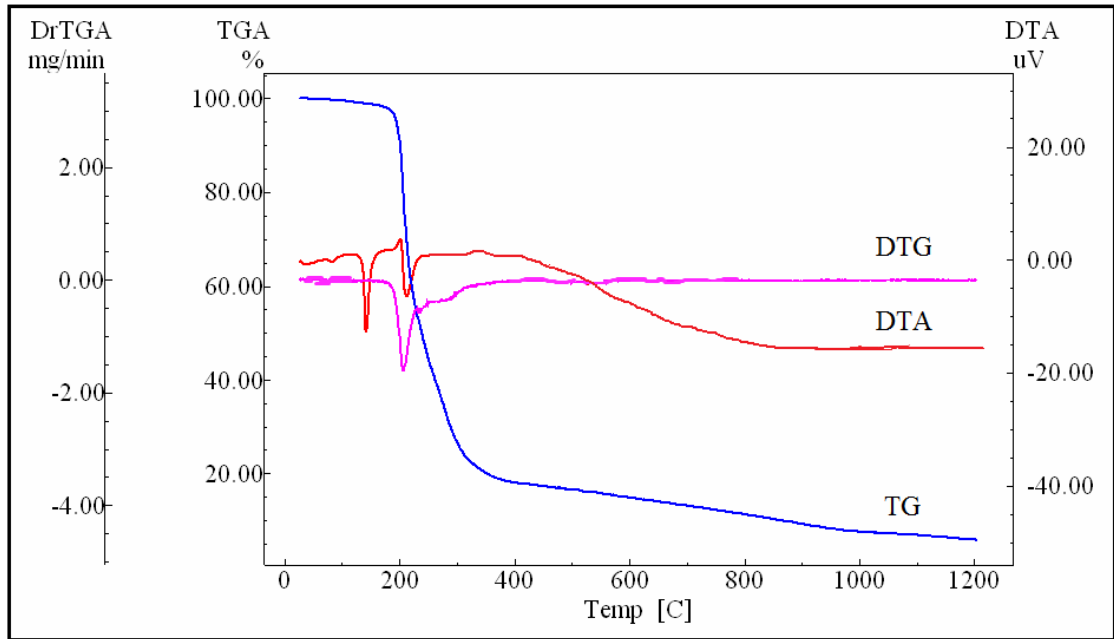
Şekil 4.23. İncelenen ligandlara ait ikinci DTA pik maksimum sıcaklığının alkil grubundaki C sayısı ile değişimi

Benzoiltiyöre türevi bileşiklerin nikel(II) ve bakır(II) komplekslerin termal kararlılıkları da termal analiz cihazı ile incelendi. Nikel komplekslerine örnek olarak *bis(N,N-dipropil-N'-4-bromobenzoiltiyöüreato)nikel(II)* kompleksinin ve bakır(II) komplekslerine örnek olarak *bis(N,N-dipropil-N'-4-bromobenzoiltiyöüreato)bakır(II)* komplekslerinin termal eğrileri şekil 4.24 ile 4.25'de verilmektedir.

Nikel(II) komplekslerinin DTA ölçümleri, fenil ve metil türevi komplekslerinde sadece bir endotermik etki göstermektedir. Termogravimetrik verilerle birlikte değerlendirildiğinde, *bis(N,N-dimetil-N'-2-metilbenzoiltiyöüreato)nikel(II)* kompleksi hariç, diğer bütün metil ve fenil türevi bileşiklerin erime ile birlikte bozunduğunu göstermektedir. Diğer tüm kompleksler de iki ya da üç adet endotermik etki gözlenmiştir. Gözlenen ilk endotermik etki ilgili bileşiğin erime noktasına, ikinci ve üçüncü endotermik etki ise bozunmasına karşılık gelmektedir.



Şekil 4.24. *Bis(N,N-dietyl-N'-4-florobenzoiltilyoüreato)nikel(II)* bileşğinin DTA/TG diyagramı



Şekil 4.25. *Bis(N,N-dietyl-N'-4-florobenzoiltilyoüreato)bakır (II)* bileşğinin DTA/TG diyagramı

Termogravimetrik analiz çalışmaları sonucunda Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin son ürünü olarak metal sülfürlerinin kaldığı belirlenmiştir (JPDE Numarası: 29-0578: Cu_{0.96}S, JPDE Numarası: 02-1338 Ni₃S₂).

Nikel(II) komplekslerinin termal kararlılık verileri Çizelge 4.11.'de toplu olarak verilmiştir. Buna göre nikel kompleksleri, 92-318 °C arasında erimekte veya bozunmakta ya da her iki olay eş zamanlı olarak gerçekleşmektedir.

Çizelge 4.10. Nikel(II) komplekslerinin erime ve bozunma sıcaklıkları, (°C)

Grup No	Bileşik	Erime Sıcaklığı (DTA)	Bozunma Sıcaklığı (DTG _{maks.})
II	(4-FMe) ₂ Ni	257*	-
	(4-FEt) ₂ Ni	193	268
	(4-FPr) ₂ Ni	155	273
	(4-FBu) ₂ Ni	148	276
	(4-FPh) ₂ Ni	318*	-
III	(4-BrMe) ₂ Ni	245*	-
	(4-BrEt) ₂ Ni	231	257
	(4-BrPr) ₂ Ni	181	260
	(4-BrBu) ₂ Ni	155	262
	(4-BrPh) ₂ Ni	299*	-
IV	(4-MeMe) ₂ Ni	278	-
	(4-MeEt) ₂ Ni	180	265
	(4-MePr) ₂ Ni	206	262
	(4-MeBu) ₂ Ni	157	258
	(4-MePh) ₂ Ni	306*	-
V	(3-MeMe) ₂ Ni	263**	-
	(3-MeEt) ₂ Ni	179	268
	(3-MePr) ₂ Ni	164	273
	(3-MeBu) ₂ Ni	113	267
	(3-MePh) ₂ Ni	302*	-
VI	(2-MeMe) ₂ Ni	218	252
	(2-MeEt) ₂ Ni	144	267
	(2-MePr) ₂ Ni	107	270
	(2-MeBu) ₂ Ni	92	275
	(2-MePh) ₂ Ni	297*	-

* Erime ile birlikte bozunma

Bakır komplekslerinin termal kararlılık verileri Çizelge 4.12.'de toplu olarak verilmiştir. Buna göre bakır kompleksleri, 85-212 °C arasında diğer bileşiklerde olduğu gibi ya önce eriyip sonra bozunmakta ya da her iki olay eş zamanlı olarak gerçekleşmektedir. Ni(II) ve Cu (II) komplekslerine ait termal kararlılık verilerini karşılaştığımızda Ni(II) komplekslerinin Cu(II) komplekslerine göre daha kararlı olduğu açıkça görülmektedir.

Çizelge 4.11. Bakır(II) komplekslerinin erime ve bozunma sıcaklıkları (°C)

Grup No	Bileşik	Erime Sıcaklığı, (DTA)	Bozunma Sıcaklığı, (DTG _{maks.})
II	(4-FMe) ₂ Cu	208*	-
	(4-FEt) ₂ Cu	142	212
	(4-FPr) ₂ Cu	101	222
	(4-FBu) ₂ Cu	112	226
	(4-FPh) ₂ Cu	223*	-
III	(4-BrMe) ₂ Cu	205*	-
	(4-BrEt) ₂ Cu	185	195
	(4-BrPr) ₂ Cu	155	183
	(4-BrBu) ₂ Cu	155	263
IV	(4-MeMe) ₂ Cu	222	
	(4-MeEt) ₂ Cu	156	223
	(4-MePr) ₂ Cu	148	227
	(4-MeBu) ₂ Cu	117	249
	(3-MePh) ₂ Cu	250*	
V	(3-MeMe) ₂ Cu	212*	-
	(3-MeEt) ₂ Cu	138	222
	(3-MePr) ₂ Cu	127	224
	(3-MeBu) ₂ Cu	124	237
	(3-MePh) ₂ Cu	198*	-
VI	(2-MeMe) ₂ Cu	167	195
	(2-MeEt) ₂ Cu	107	215
	(2-MePr) ₂ Cu	96	222
	(2-MeBu) ₂ Cu	85	232
	(2-MePh) ₂ Cu	210*	-

* Erime ile birlikte bozunma

4.4. POTANSİYOMETRİK BULGULAR ve TARTIŞMA

4.4.1. Ligantların Asitlik Sabitleri

Giriş bölümünde de belirtildiği gibi benzoiltiyöüre türevleri çok yaygın kullanım alanına sahiptir [19-26, 46, 81, 83, 92, 96, 107-116]. Bu bileşiklerin etkin kullanımı için bilinmesi gereken parametrelerden biri de bunların asitlik sabitleridir. Çizelge 1.1’de verilen benzoiltiyöüre türevlerinin stokiyometrik asitlik sabitlerinin tayin edilmesi için, önce kullanılan elektrokimyasal hücre, %50 dioksan- %50 su (h/h) ortamında hidrojen iyonu derişimini ölçecek şekilde kalibre edildi. Kalibrasyon için, %50 dioksan - %50 su (h/h) ortamında hazırlanan, hidroklorik asit çözeltisi, yine aynı ortamda hazırlanan sodyum hidroksit ile titre edildi. Titrasyonda elde edilen veriler kullanılarak, hidrojen iyonu derişiminin logaritması ölçülen potansiyel değerlerine karşı grafiğe geçirildi. Asidik bölgedeki eğrinin eğimi (k) ve hidrojen iyonu derişimi logaritmasının sıfır olduğu potansiyel ($E^{\circ}_{hücre}$) değeri bulundu (Şekil 3.3, (s.37), Çizelge 4.12). Çizelge 4.12’deki sonuçlar, 5 deneyin ortalaması olup \pm değerleri %95 güven seviyesinde $\pm s/\sqrt{N}$ bağıntısı ile hesaplandı ve elde edilen kalibrasyon sabitlerinden hareketle %50 dioksan- %50 su (h/h) ortamında kullanılan cam elektrodun, Nernst eğimini (59 mV) gösterip göstermediği kontrol edildi. Hemen hemen Nernst eğimine sahip kombine cam-pH elektrodunun, %50 -dioksan- %50 su (h/h) ortamında asitlik sabitlerinin tayininde kullanılabileceği sonucuna varıldı. Asidik ortamda Nernst davranışı gösteren bu elektrodun, bazik ortamda da aynı davranışı gösterebileceği kabul edildi [122].

Çizelge 4.12. Kombine cam-pH elektrot için %50 dioksan-%50 su (h/h) ortamı için belirlenen kalibrasyon sabitleri ve pK_{su} değeri

$E^{\circ}_{hücre}$	$329,97 \pm 3,58$
k	$59,14 \pm 0,02$
pK_{su}	$15,17 \pm 0,07$

Titrasyonlarda, titrant olarak kullanılan sodyum hidroksit çözeltisinin ayarlanmasında Gran yöntemi kullanıldı [132]. Bu yöntemle, hem baz çözeltilerinin derişimleri belirlendi; hem de bazların karbon dioksit ile kirlenip kirlenmediği kontrol edildi [135].

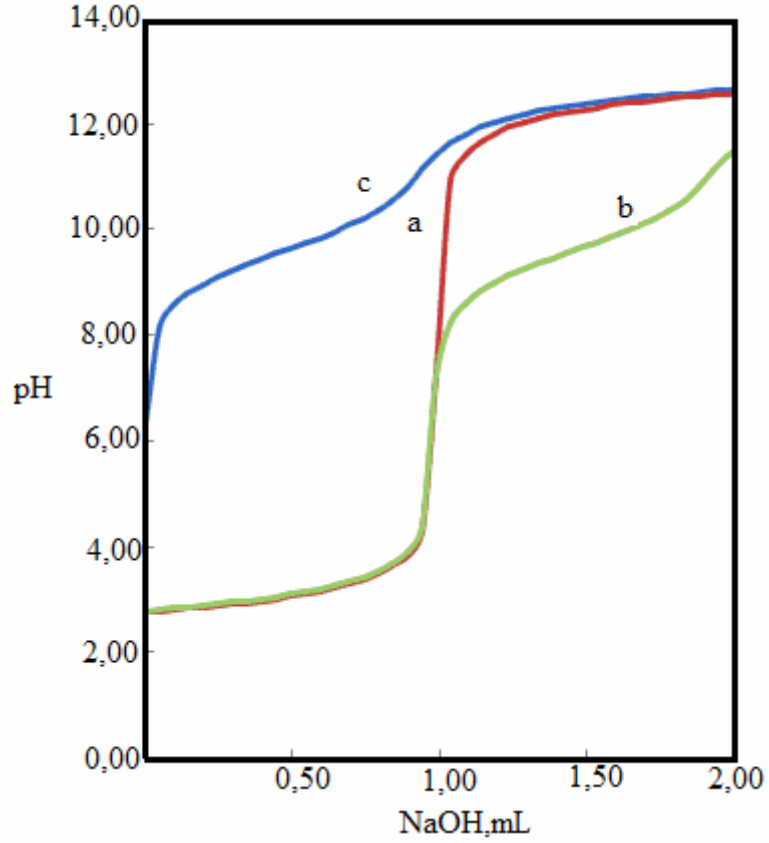
Kombine cam-pH elektrodunun kalibrasyonu için elde edilen veriler kullanılarak, %50 dioksan- %50 su (h/h) ortamı için suyun otoprotoliz sabiti (K_{su}) tayin edildi ve $15,17 \pm 0.2$ olarak bulundu (Çizelge 4.13). Bu verilerin, daha önce literatürde bulunan veriler ile uyumlu olduğu gözlendi [136].

Benzoiltiyöüre türevi bileşiklerinde >N-H grubundaki hidrojenin iyonlaşp iyonlaşmadığını belirlemek amacıyla, %50 dioksan-%50 su (h/h) ortamında üç ayrı titrasyon gerçekleştirildi. Bu amaçla,

- (i) $2,00 \times 10^{-3}$ M hidroklorik asit çözeltisi,
- (ii) $2,00 \times 10^{-3}$ M hidroklorik asit + $1,50 \times 10^{-3}$ M benzoiltiyöüre türevi bileşigi çözeltisi,
- (iii) $1,50 \times 10^{-3}$ M benzoiltiyöüre türevi bileşigi çözeltisi

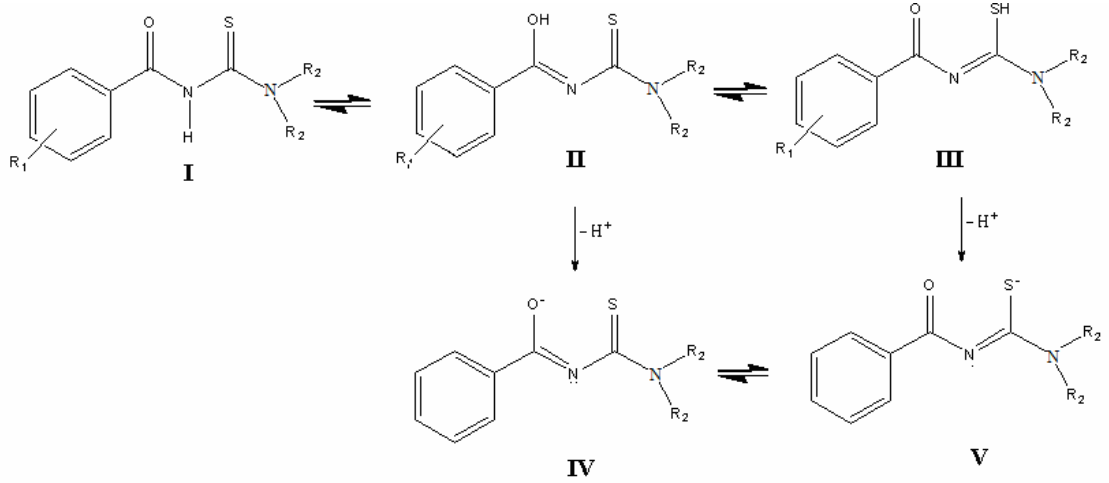
ayarlı NaOH çözeltisiyle titre edildi, *N,N*-dimetil-*N'*-(4-klorobenzoil) tiyöüre ile ilgili titrasyon eğrisi şekil 4.26'de örnek olarak verildi. Titrasyonda harcanan NaOH'in miktarları dikkate alındığında, b eğrisinde görülen iki dönüm noktasından ilkinin, ortama ilave edilen hidroklorik aside karşılık geldiği belirlendi. İkinci dönüm noktasının ise, *N,N*-dimetil-*N*-(4-klorobenzoil)tiyöüreden bir mol protonun ayrılması ile ilgili olduğu görüldü. *N,N*-dimetil-*N*-(4-klorobenzoil)tiyöüreden ayrılan protonun >N-H grubundaki proton olduğu düşünüldü. Bunu kesinleştirmek amacıyla, ortama hiç hidroklorik asit eklemeksizin $1,50 \times 10^{-3}$ M *N,N*-dimetil-*N*-(4-klorobenzoil)tiyöüre çözeltisi NaOH ile titre edildi (Şekil 4.26.c). Bu titrasyon eğrisinin, $2,00 \times 10^{-3}$ M hidroklorik asit + $1,50 \times 10^{-3}$ M *N,N*-dimetil-*N*-(4-klorobenzoil)tiyöüre karışımına ait titrasyon eğrisinin (Şekil 4.26.b) ikinci kısmı ile aynı olması, *N,N*-dimetil-*N*-(4-klorobenzoil)tiyöüre'deki >N-H grubu protonuna ait olduğunu gösterir. Ayrıca,

yapılan hesaplamalar da *N,N*-dimetil-*N*-(4-klorobenzoil)tiyoüre'den bir mol protonun ayrıldığını doğrulandı. Aynı durum, incelenen diğer benzoiltiyoüre türevleri için de gözlemlendi.



Şekil 4.26. (a) $2,00 \times 10^{-3}$ M HCl, (b) $2,00 \times 10^{-3}$ M HCl + $1,50 \times 10^{-3}$ M, 4-ClMe ve (c) $1,50 \times 10^{-3}$ M 4-ClMe sistemlerinin %50 dioksan-%50 su ortamında (h/h) NaOH ile titrasyon eğrileri

Benzoiltiyöre türevi bileşiklerinden ayrılan protonun benzamit grubundaki azota bağlı proton olduğu belirlendikten sonra, bu bileşiklerin keto-enol tautomerisi üzerinden iyonlaşma dengeleri aşağıdaki şekilde ifade edilebilir [11,21]:



Bu tautomerik formlar, yapıdaki protonun ne kadar oynak olduğunu ve sodyum hidroksitle titrasyon sırasında yapıdan kolaylıkla ayrılabilceğini göstermektedir.



Burada; HL; Ligandı, K ; HA'nın iyonlaşma sabitini, β ; HA'nın oluşumuna ait oluşum sabitini ifade etmektedir.

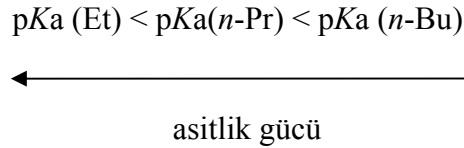
Benzoiltiyöre türevi bileşiklerin titrasyon sırasında >N-H grubu üzerinden proton vererek ayrıştığı yukarıda anlatılan şekilde kanıtlandıktan sonra bunların asitlik sabitlerini belirlemek için önce kullanılan hücrenin ve çözeltilerin ayarı yapıldı ve benzoiltiyöre türevi bileşiklerinin asitlik sabitleri, kısım 3.2.3.3'de anlatıldığı şekilde yürütüldü ve titrasyonda elde edilen potansiyometrik veriler kullanılarak BEST bilgisayar programı ile hesaplandı. Yapılan hesaplamalarda sigma fit (σ_{fit}) değerinin 0,03'den küçük olması, hesaplanan değer kabul edilebilir olduğunu gösterir, çünkü sigma fit (σ_{fit}) değeri, deneysel ve teorik değerler arasındaki uyumu gösteren bir parametredir.

En az üç deney yapılarak sonuçların ortalaması alındı ve bulunan asitlik sabitleri % 95 güven seviyesinde $\pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$ bağıntısından hesaplanan değerleri çizelge 4.13'de birlikte verildi.

Çizelge 4.13. Çeşitli benzoiltiyöüre türevi bileşiklerinin %50 dioksan-%50 su (h/h) ortamı için hesaplanan asitlik sabitleri (N=3) ve kimyasal kayma değerleri (δ)

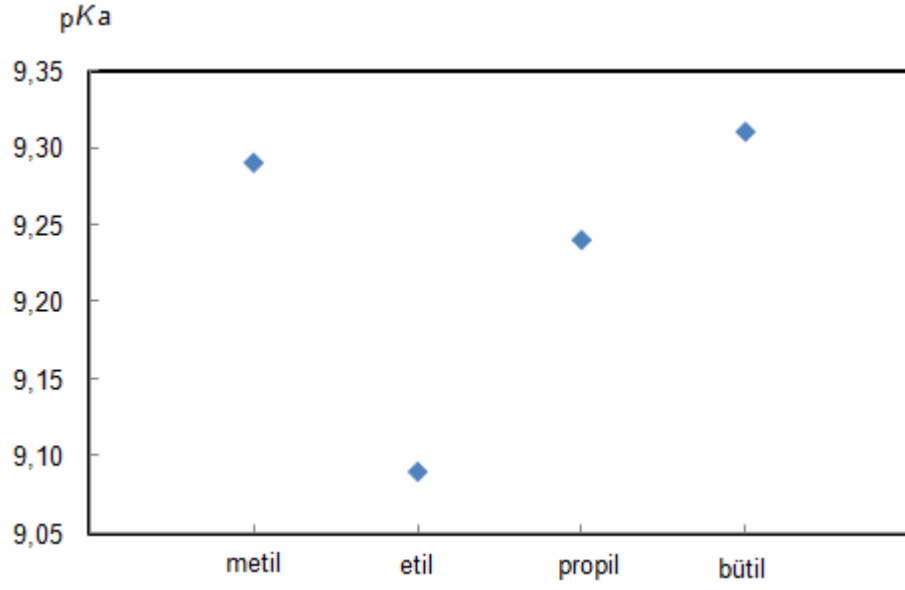
Grup No	Sıra No	Kod	Bileşiğin Adı	$pK_a \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$	$^1\text{H-NMR} (\delta)$
I	1	BMe	<i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -(benzoil) tiyöüre	9,73±0,05	
	2	BEt	<i>N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -(benzoil) tiyöüre	9,62±0,11	
	3	BPr	<i>N,N</i> -di- <i>n</i> -propil- <i>N'</i> -(benzoil) tiyöüre	9,87±0,16	
	4	BBu	<i>N,N</i> -di- <i>n</i> -bütil- <i>N'</i> -(benzoil) tiyöüre	9,71±0,16	
	5	BPh	<i>N,N</i> -difenil- <i>N'</i> -(benzoil) tiyöüre	9,26±0,17	
II	6	4-ClMe	<i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -(4-klorobenzoil) tiyöüre	9,20±0,10	
	7	4-ClEt	<i>N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -(4-klorobenzoil) tiyöüre	9,10±0,07	
	8	4-ClPr	<i>N,N</i> -di- <i>n</i> -propil- <i>N'</i> -(4-klorobenzoil) tiyöüre	9,32±0,05	
	9	4-ClBu	<i>N,N</i> -di- <i>n</i> -bütil- <i>N'</i> -(4-klorobenzoil) tiyöüre	9,39±0,01	
	10	4-ClPh	<i>N,N</i> -difenil- <i>N'</i> -(4-klorobenzoil) tiyöüre	8,79±0,06	
III	11	4-BrMe	<i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -(4-bromobenzoil) tiyöüre	9,29±0,03	8,65
	12	4-BrEt	<i>N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -(4-bromobenzoil) tiyöüre	9,09±0,01	8,51
	13	4-BrPr	<i>N,N</i> -di- <i>n</i> -propil- <i>N'</i> -(4-bromobenzoil) tiyöüre	9,24±0,02	8,38
	14	4-BrBu	<i>N,N</i> -di- <i>n</i> -bütil- <i>N'</i> -(4-bromobenzoil) tiyöüre	9,31±0,01	8,37
	15	4-BrPh	<i>N,N</i> -difenil- <i>N'</i> -(4-bromobenzoil) tiyöüre	8,91±0,05	8,71
IV	16	4-FMe	<i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -(4-florobenzoil) tiyöüre	9,58±0,07	8,58
	17	4-FEt	<i>N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -(4-florobenzoil) tiyöüre	9,30±0,09	8,41
	18	4-FPr	<i>N,N</i> -di- <i>n</i> -propil- <i>N'</i> -(4-florobenzoil) tiyöüre	9,55±0,09	8,42
	19	4-FBu	<i>N,N</i> -di- <i>n</i> -bütil- <i>N'</i> -(4-florobenzoil) tiyöüre	9,53±0,03	8,14
	20	4-FPh	<i>N,N</i> -difenil- <i>N'</i> -(4-florobenzoil) tiyöüre	9,10±0,37	8,64
V	21	2-MeMe	<i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -(2-metilbenzoil) tiyöüre	10,24±0,10	8,39
	22	2-MeEt	<i>N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -(2-metilbenzoil) tiyöüre	10,05±0,01	8,05
	23	2-MePr	<i>N,N</i> -di- <i>n</i> -propil- <i>N'</i> -(2-metilbenzoil) tiyöüre	10,04±0,06	8,11
	24	2-MeBu	<i>N,N</i> -di- <i>n</i> -bütil- <i>N'</i> -(2-metilbenzoil) tiyöüre	10,32±0,04	8,00
	25	2-MePh	<i>N,N</i> -difenil- <i>N'</i> -(2-metilbenzoil) tiyöüre	9,83 ± 0,03	8,50
VI	26	3-MeMe	<i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -(3-metilbenzoil) tiyöüre	9,92±0,11	8,46
	27	3-MeEt	<i>N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -(3-metilbenzoil) tiyöüre	9,76±0,05	8,41
	28	3-MePr	<i>N,N</i> -di- <i>n</i> -propil- <i>N'</i> -(3-metilbenzoil) tiyöüre	10,03±0,05	8,35
	29	3-MeBu	<i>N,N</i> -di- <i>n</i> -bütil- <i>N'</i> -(3-metilbenzoil) tiyöüre	10,04±0,02	8,35
	30	3-MePh	<i>N,N</i> -difenil- <i>N'</i> -(3-metilbenzoil) tiyöüre	9,43 ± 0,06	8,70
VII	31	4-MeMe	<i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -(4-metilbenzoil) tiyöüre	10,03±0,01	8,42
	32	4-MeEt	<i>N,N</i> -dietil- <i>N'</i> -(4-metilbenzoil) tiyöüre	9,85±0,04	8,24
	33	4-MePr	<i>N,N</i> -di- <i>n</i> -propil- <i>N'</i> -(4-metilbenzoil) tiyöüre	10,18±0,03	8,23
	34	4-MeBu	<i>N,N</i> -di- <i>n</i> -bütil- <i>N'</i> -(4-metilbenzoil) tiyöüre	10,34±0,06	8,20
	35	4-MePh	<i>N,N</i> -difenil- <i>N'</i> -(4-metilbenzoil) tiyöüre	9,55±0,03	8,84

Çizelge 4.13'deki asitlik sabitlerinden yararlanılarak, incelenen benzoiltiyöüre türevi bileşiklerindeki eklentilerin asitlik sabitlerine etkisi incelendi. Bu amaçla öncelikle amin azotuna bağlı alkil gruplarının ve fenil grubunun etkisi incelendi. Çizelge 4.14'deki 7 ayrı bileşik grubu içinde, fenil grubu içeren benzoiltiyöüre türevi bileşiklerin en asidik olduğu belirlendi. Bu durum, fenil grubunun + İndüktif etki ile >N-H grubundaki azotun elektron yoğunluğunu azaltması nedeni ile protonun yapıdan ayrılmasını kolaylaştırması ile açıklanabilir. Diğer taraftan alkil gruplarındaki karbon atomu sayısının; yani, zincir uzunluğu, benzoiltiyöüre türevi bileşiklerin asitlik sabitleri karşılaştırıldığında, metil grubu içeren bileşikler hariç, alkil zinciri uzadıkça pKa değerlerinin arttığı; yani, incelenen benzoiltiyöüre türevi bileşiklerin asitliğinin azaldığı görüldü (Şekil 4.27):

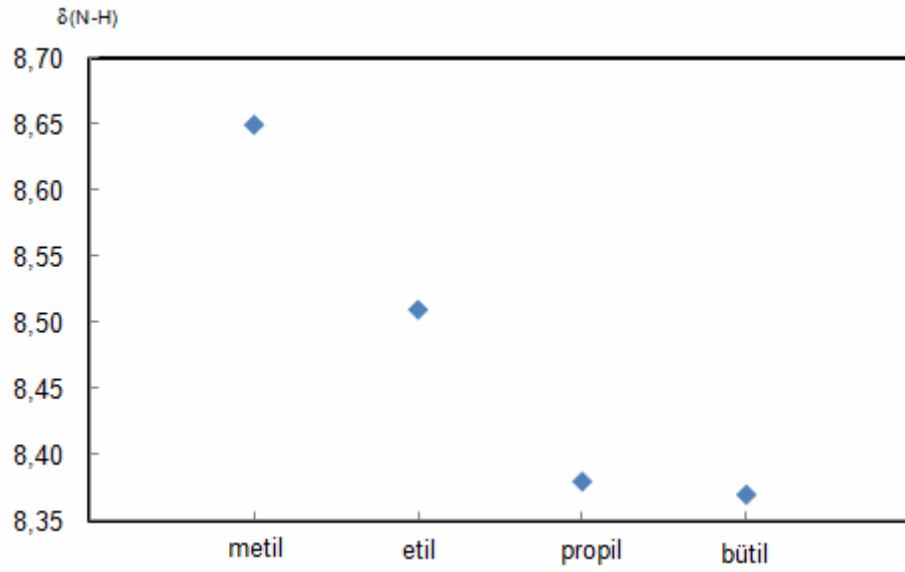


Bu sıralama karbon sayısı artışı ile, alkil gruplarının $\pm I$ indüktif etkisinin güçlenmesi, elektron vericiliklerinin artışı ve protonun azot atomuna daha güçlü şekilde bağlanmasını sağlaması ile uyumludur. Metil grubu içeren benzoiltiyöüre türevi bileşiklerin bu sırada farklı bir yerde bulunmasının nedeni, metil grubunun diğerlerinin aksine hiperkonjugasyona katılmaması ile açıklanabilir.

Benzoiltiyöüre türevi moleküllerinde alkil grupları için gözlenen bu durum, bu bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları ile de kısmen desteklenmektedir (Çizelge 4.13). $^1\text{H-NMR}$ spektrumları, alkil grubu büyüdükçe, >N-H protonunun kimyasal kayma değerinin (δ) küçüldüğünü göstermektedir. Bir diğer ifade ile kimyasal kayma değerleri (δ) daha yüksek alana doğru kaymaktadır. Bilindiği gibi, bir proton ne kadar büyük kimyasal kayma değerine sahip ise proton o kadar asidik bir protondur.



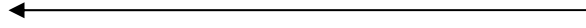
Şekil. 4.27. *N,N*-dialkil (4-bromobenzoil) tiyoüre bileşiğinin amin grubuna bağlı alkil gruplarının zincir uzunluğu ile pKa değerleri arasındaki ilişki



Şekil. 4.28. *N,N*-dialkil-*N*(4-bromobenzoil) tiyoürelerin amin grubuna bağlı alkil gruplarıyla, ¹H-NMR spektrumundaki N-H protonunun δ değerleri arasındaki ilişki

Diğer taraftan benzoil grubuna bağlı halojen eklentilerin asitlik sabitleri üzerine etkisi de incelendi ve bu etkinin, genellikle,

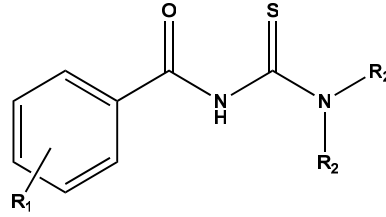
$$pK_a(\text{Br}) < pK_a(\text{Cl}) < pK_a(\text{F}) < pK_a(\text{H})$$



asitlik gücü

şeklinde değiştiği gözlemlendi (çizelge 4.14).

Çizelge. 4.14. Benzen halkasına bağlı halojenlerin benzoiltiyöre türevi bileşiklerin pK_a değerleri



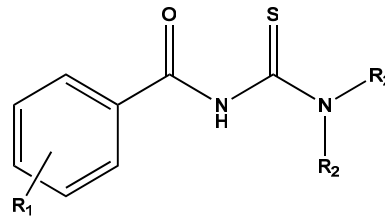
		R_1				
R_2	H	F	Cl	Br	Asitlik Sırası	
Metil	9,73±0,05	9,58±0,07	9,20±0,10	9,29±0,03	-H < F < Cl ≤ Br	
Etil	9,62±0,11	9,30±0,09	9,10±0,07	9,09±0,01	-H < F < Cl < Br	
Propil	9,87±0,16	9,55±0,09	9,32±0,05	9,24±0,02	-H < F < Cl < Br	
Bütil	9,71±0,16	9,53±0,03	9,39±0,01	9,31±0,01	-H < F < Cl < Br	
Fenil	9,26±0,17	9,10±0,37	8,79±0,06	8,91±0,05	-H < F < Br < Cl	

Halojenlerin elektronegatiflikleri dikkate alındığında, bu gözlemin ters olduğu düşünülebilir. Ancak, asitlik sabitlerinin bu şekilde değişiminin, halojen

eklentilerinin yük/yarıçap oranlarıyla, yani iyonik potansiyelleri ile ilgili olduğunun düşünülmesi daha doğru olacaktır. Buradaki gözlem sonucu da, hidrojen halojenlerinin asitlik sıralaması ile uyumludur. 2- ve 4-konumlu halojenler, indüktif etki ile halkadan elektron çekerken; rezonans etkisiyle halkaya elektron verebilirler.

Benzen halkasına 2-, 3- ve 4-konumundaki metil eklentili benzoiltiyöre türevi bileşiklerin pKa değerlerine alkil (metil) gruplarının konumunun etkisi incelendiğinde elde edilen asitlik sırası Çizelge 4.15’de verilmiştir.

Çizelge.4.15. Benzen halkasına bağlı metilin konumuna göre benzoiltiyöre türevi bileşiklerin pKa değerleri



R ₁					
R ₂	2-Me	4-Me	3-Me	H	Asitlik Sırası
Metil	10,24±0,10	10,03±0,01	9,92±0,11	9,73±0,05	2-Me < 4-Me < 3-Me < -H
Etil	10,05±0,01	9,85±0,04	9,76±0,05	9,62±0,11	2-Me < 4-Me < 3-Me < -H
Propil	10,04±0,06	10,18±0,03	10,03±0,05	9,87±0,16	4-Me < 2-Me < 3-Me < -H
Bütil	10,32±0,04	10,34±0,06	10,04±0,02	9,71±0,16	2-Me ≤ 4-Me < 3-Me < -H
Fenil	9,83±0,03	9,55±0,03	9,43±0,06	9,26±0,17	2-Me < 4-Me < 3-Me < -H

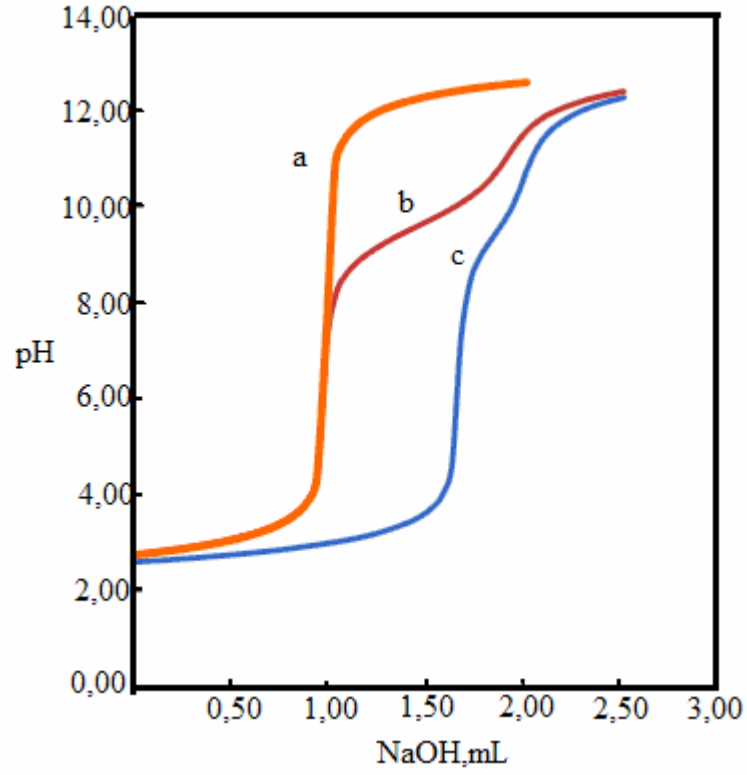
Çizelge 4.15. incelendiğinde, elektron verici bir grup olan metil grubunun 2-, 3- ya da 4-konumlarından herhangi birinde bulunması, benzoiltiyöre türevi bileşiklerinin asitliğini azaltmaktadır. Bu durum, metil grubunun benzen halkasına elektron vererek >N-H grubundaki azot atomu üzerindeki elektron yoğunluğunu artırması ile açıklanabilir. 2-, 3- ve 4-metil benzoiltiyöre türevi bileşiklerinin asitliği, 3-metil grubunda en düşüktür. Bu durum, 3-metil grubunun sadece indüktif

etki yoluyla, ancak 2- ve 4-metil gruplarında ise indüktif etkiye ek olarak rezonans yoluyla da halkaya elektron verilmesiyle açıklanabilir.

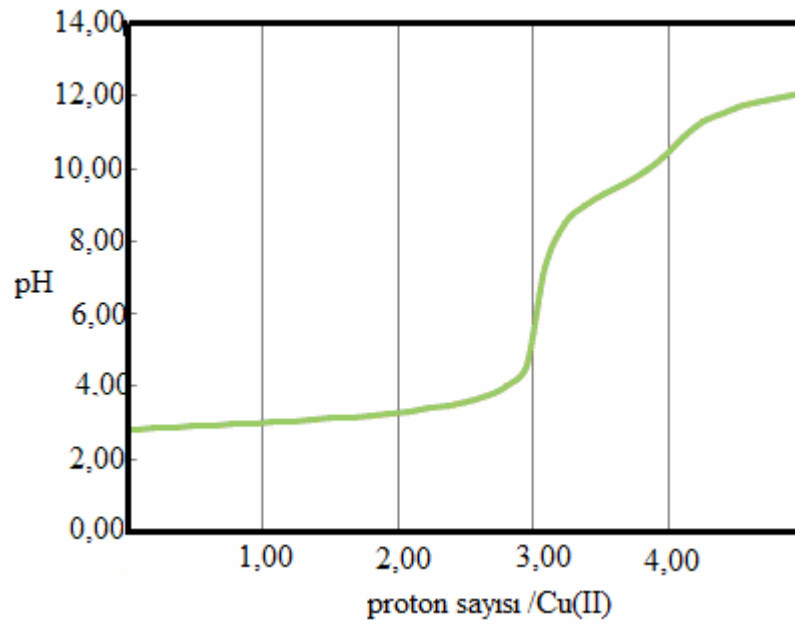
4.4.2. Komplekslerin Kararlılık Sabileri

Çalışmanın bu bölümünde *N,N*-dialkil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre ve *N,N*-difenil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre bileşiklerinin Cu(II) ve Ni(II) ile oluşturdukları komplekslerin kararlılık sabitleri, %50 dioksan-%50 su (h/h) ortamında potansiyometrik yöntemle tayin edildi. Bu amaçla kısım 4.4.1'de yapılan üç ayrı titrasyona ilave olarak, $2,00 \times 10^{-3}$ M HCl; $1,80 \times 10^{-3}$ M *N,N*-dialkil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre (veya *N,N*-difenil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre) ve $6,00 \times 10^{-4}$ M Cu^{2+} iyonlarını içeren çözelti karışımı, ayarlı NaOH çözeltisiyle titre edildi. HCl aside, HCl asit + benzoiltiyoüre türevi çözeltisine ve HCl asit + benzoiltiyoüre türevi çözeltisi + Cu^{2+} çözeltisine ait üç ayrı titrasyon eğrisi şekil 4.29'de bir arada verilmiştir.

Şekil 4.29.c incelendiğinde, ortamda metal iyonu bulunuyorsa, >N-H grubundaki potonunun tamamen ayrışarak kuvvetli bir asit protonu gibi davrandığı görülmektedir. Titrasyonda görülen 2. dönüm noktası, Cu(II) iyonu kompleksinin oluşumu sırasında ayrışan protonun titrasyonu ile ilgilidir; yani bu titrasyon eğrisi, benzoiltiyoüre ile Cu^{2+} arasında bir kompleksin oluştuğunu gösterir. Aynı durum, çizelge 1.1'de verilen 7, 8, 9 ve 10 numaralı bileşikler ve bunların nikel(II) ve bakır(II) komplekslerinde de gözlemlendi.

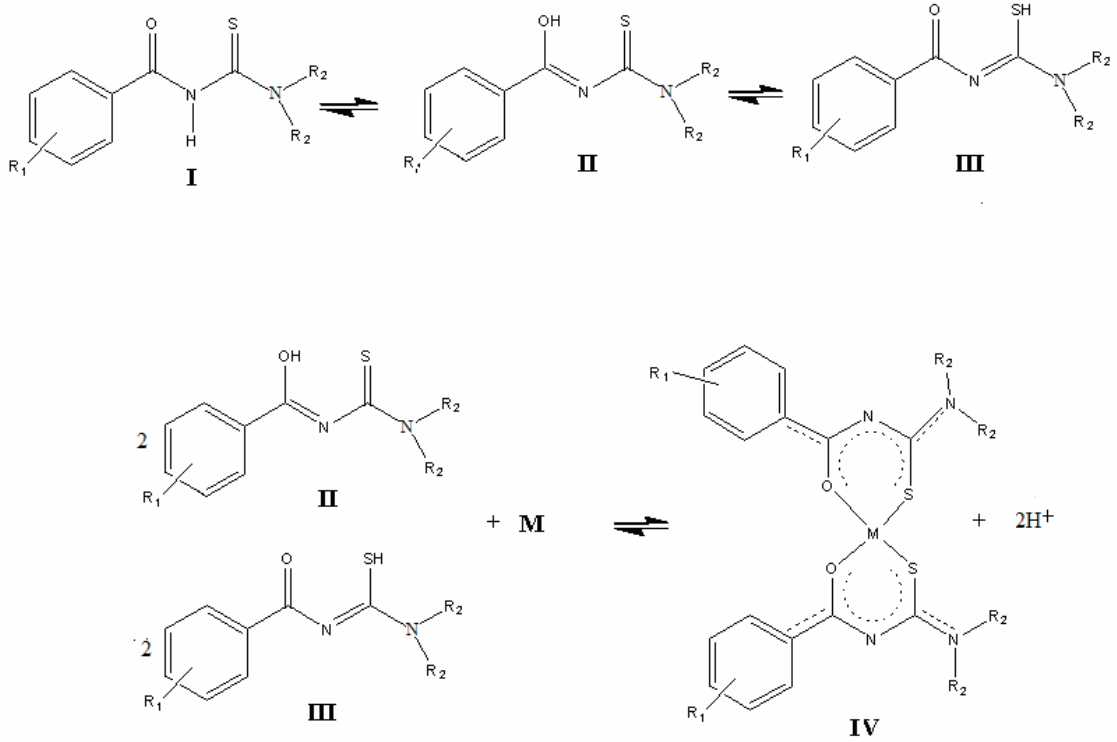


Şekil 4.29. (a) $2,00 \times 10^{-3}$ HCl, (b) $2,00 \times 10^{-3}$ HCl + $1,80 \times 10^{-3}$ M 4-ClMe, (c) $2,00 \times 10^{-3}$ HCl + $1,80 \times 10^{-3}$ M 4-ClMe + $1,80 \times 10^{-3}$ M Cu^{2+} içeren sistemlerinin ayarlı NaOH ile titrasyonu

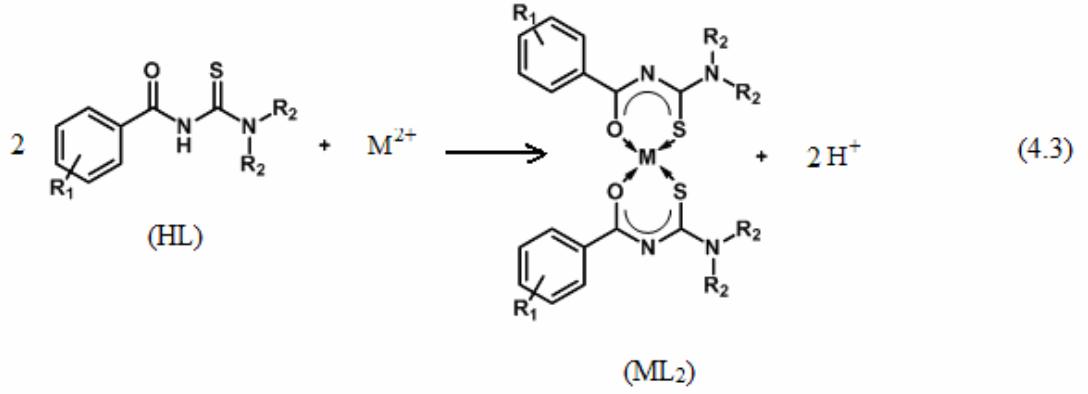


Şekil 4.30. Bir mol Cu^{2+} iyonu başına bağlı proton sayısının pH değerlerine karşı grafiklenmesi

Şekil 4.29'deki titrasyon eğrilerine ait verilerle yapılan stokiyometrik hesaplamalar, bir mol Cu(II) iyonu başına 2 mol protonun ayrıldığını göstermektedir. Bu durum, şekil 4.30'da görülmektedir. Burada proton sayısı ekseninde gösterilen 1, ortama ilave edilen HCl asidine, 3 ortama katılan HCl asit ile kompleks oluşumu sırasında benzoiltiyöre türevi bileşiklerden ayrılan protonuna, 4 ise NaOH ile titrasyon sırasında kompleks yapısından Cu'ın ayrılması için gerekli NaOH'in mol sayısını göstermektedir. Metal iyonları ile kompleksleşme dengeleri aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:



Bütün bu sonuçlar, tek basamakta 1 mol Cu(II) veya 1 mol Ni(II) iyonunun 2 mol benzoiltiyöre türevini aşağıdaki tepkimeye göre bağlayarak, Cu(II) ve Ni(II)'nin kompleksinin oluştuğunu göstermektedir:



Kompleks oluşumuna ait denge sabiti, kararlılık sabiti olarak da nitelenir. Kompleks oluşum dengesi ve bu dengeye ait kararlılık sabitini veren eşitlik:



*Metal iyonunun yükü burada gösterilmemiştir.

L^- , protonu ayrılmış olan ligandı ve K_{ol} , ise kararlılık sabitini ifade etmektedir.

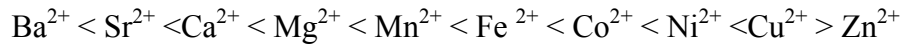
Potansiyometrik titrasyon verilerinden yararlanarak BEST bilgisayar programı yardımıyla yukarıda belirtilen kompleks oluşumuna ait kararlılık sabitleri hesaplandı ve sonuçları çizelge 4.17’de verildi, verilen değerler, 3 ayrı deney verisinin ortalamasıdır.

Çizelge 4.16. *N,N*-dialkil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre ve *N,N*-difenil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre bileşiklerinin Cu(II) ve Ni(II) ile oluşturdukları komplekslerin %50 dioksan -% su (h/h) ortamındaki kararlılık sabitleri

Bileşikler	Benzoiltiyoüre Türevlerinin Asitlik Sabiti, pKa	Komplekslerin Kararlılık Sabiti, log K_{ol}	
		Ni(II)	Cu(II)
4-CIMe	9,20 ± 0,10	16,5	18,9
4-CIEt	9,10 ± 0,07	16,0	19,3
4-CIPr	9,32 ± 0,05	16,3	19,7
4-CIBu	9,39 ± 0,01	16,6	19,7
4-CIPh	8,79 ± 0,06	15,5	18,1

Genel olarak kararlılık, iyonik yarıçap büyüklüğü ile ilintilidir. Buna göre Irving –Williams serisi, elektrostatik etkinin gücünü (z^2/r) yansıtır. 3d sırasının M^{2+} iyonlarında Mn^{2+} 'nın sağındaki iyonlarda ($d^6Fe(II)$, $d^7Co(II)$, $d^8Ni(II)$ ve $d^9Cu(II)$) K_{ol} değerleri kuvvetli bir alanda hızla büyür; çünkü iyonlar ligand alan kararlılık enerjisi nedeniyle ek olarak bir kararlılık kazanır. Cu(II) komplekslerinin kararlılığı, Cu(II)'nin karşı bağ karakteri bir e_g elektronuna sahip olmasına rağmen, Ni(II) komplekslerinden daha fazladır. Bu aromatiklik Jahn-Teller etkisinin bir sonucudur.

Çizelge 4.16 incelendiğinde, aynı benzoil tiyoüre türevi bileşiklerin Ni(II) iyonu ile oluşturduğu komplekslerin, Cu(II) iyonu ile oluşturduğu komplekslerden daha az kararlı olduğu açıkça görülmektedir. Bu sonuç M^{2+} kationları için Irving – Williams serisi ile verilen



kararlılık sırası ile uyumludur. Çizelgeden görülen diğer bir durum da en asidik olan bileşiğin, hem bakır(II) iyonu hem de nikel(II) iyonu ile en az kararlı kompleks

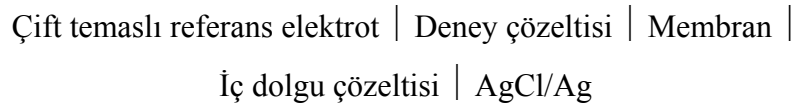
oluşturmasıdır. Örneğin, *N,N*-difenil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre bileşiği çizelgede verilen diğer bileşikler arasında en az kararlı olan kompleksi oluşturmaktadır.

Çizelge 1.1'de verilen diğer benzoiltiyoüre türevi bileşiklerinin çeşitli metal iyonları ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitlerini belirleme çalışmaları halen devam etmektedir.

4.5. İYON SEÇİCİ ELEKTROT ÇALIŞMALARINA AİT BULGULAR ve TARTIŞMA

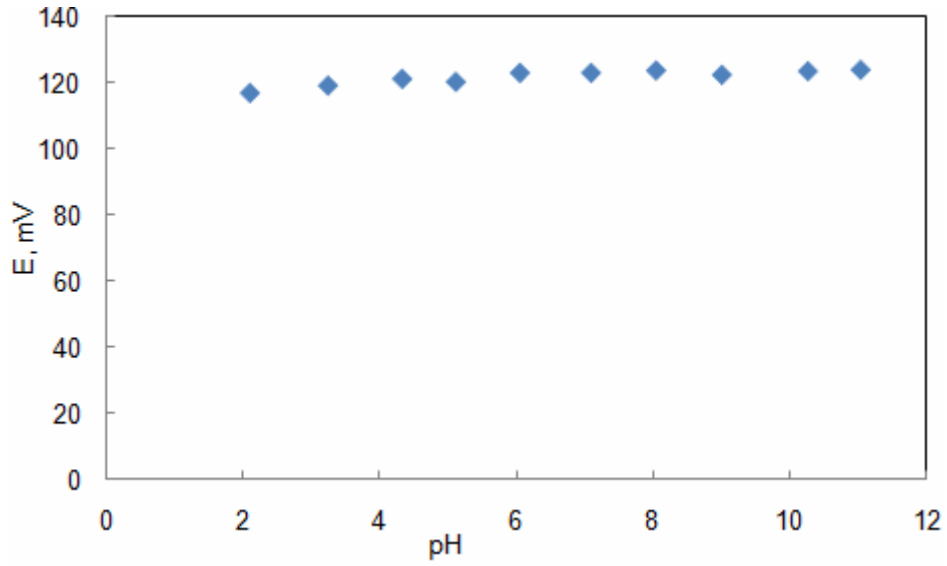
Benzoiltiyoüre türevi bileşiklerinin pek çok metal iyonu ile koordinasyon bileşiği oluşturduğu bilinmektedir. Bu çalışmada sentezlenen 35 adet benzoiltiyoüre türevi bileşiği ve bunların Ni(II) ve Cu(II) ile oluşturdukları koordinasyon bileşiklerini sentezlendi ve yapıları aydınlatıldı (kısım 3.2.1 ve kısım 4.1).

İyon-seçici elektrot hazırlamada ligand özelliği gösteren çok çeşitli organik molekül iyonofor olarak kullanılmakta ve bu türlü iyonoforlar kullanılarak da metal iyonlarına duyarlı elektrotlar yapılmaktadır [137]. Çalışmanın bu kısmında da, yeni sentezlenen benzoiltiyoüre türevi bileşiklerinin çeşitli katyonlara duyarlı iyon-seçici elektrot yapımında kullanılıp kullanılmayacağı ile ilgili ön çalışmalar yapıldı. Bu amaçla, kısım 3.2.5.1'de anlatıldığı gibi, *N,N*-dietil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre ve *N,N*-dietil-*N'*-(4-metilbenzoil)tiyoüre bileşiklerini ile bunların nikel(II) ve bakır(II) kompleksleri kullanılarak, Çizelge 3.2'de verilen oranlarda iyonofor, PVC, plastikleştirici ve iletkenlik artırıcı içeren membranlarla oluşturulan 20 adet elektrot ve çift temaslı Ag/AgCl referans elektrot kullanılarak aşağıda şeması verilen hücre oluşturuldu ve bu elektrotların Na⁺, Li⁺, K⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺, Ag⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ ve Hg²⁺ iyonlarına karşı duyarlı olup olmadığı araştırıldı:



Elektrokimyasal hücrede iç dolgu olarak $1,0 \times 10^{-2}$ M CaCl₂ çözeltisi kullanıldı.

Hazırlanan elektrotların katyonlara cevabına geçmeden önce Britton - Robinson (BR) tamponu hazırlandı ve her bir elektrodun hidrojen iyonuna cevabı araştırıldı. pH'ya karşı okunan hücre potansiyelleri grafiğe geçirildi ve elde edilen pH-hücre potansiyeli grafiğine bir örnek olarak Şekil 4.31 verildi. Şekilden de görüleceği gibi, pH 2-10 arasında, elektrotların hidrojen iyonuna duyarlılığının oldukça düşük olduğu görüldü.



Şekil 4.31. Elektrodun cevabına pH değerinin etkisi

Hazırlanan elektrotların hidrojen iyonuna duyarlı olmadığı belirlendikten sonra, katyonlara duyarlılığını incelemek amacıyla, sodyum(I), lityum(I), potasyum(I), amonyum(I), kalsiyum(II), magnezyum(II), stronsiyum(II), çinko(II), kobalt(II), nikel(II), bakır(II), kadmiyum(II), kurşun(II), cıva(II) ve gümüş(I) katyonlarının nitrat tuzlarından bir seri ($1,00 \times 10^{-2}$ - $1,00 \times 10^{-8}$ M) çözelti hazırlandı. Bu çözeltiler elektrokimyasal hücreye yerleştirilerek hücre potansiyelleri ölçüldü. Kaydedilen potansiyel değerleri, katyonların derişiminin eksi logaritmasına (pM) karşı grafiğe geçirildi. Kalibrasyon grafiklerinden her bir elektrodun eğimi ve doğrusal çalışma aralığı belirlendi. Duyarlılığı belirlenen herbir katyon için elde

edilen eğim değerleri ve doğrusal çalışma aralıkları regresyon katsayısı ile birlikte Çizelge 4. 18’de verildi.

Benzoiltiyöüre türevi bileşikleri Ni(II) ve Cu(II) iyonuylu oldukça kararlı kompleksler vermesine rağmen bu bileşiklerle hazırlanan elektrotların Ni(II) iyonuna karşı duyarlı olmadığı görüldü. Hazırlanan elektrotların Ag^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} ve Hg^{2+} iyonlarına duyarlı olması yapılarında bulunan kükürt atomuna karşı olan ilgilerinden kaynaklanmaktadır [138]. Bir molekülün iyon-seçici elektrotlarda iyonofor olarak kullanılabilmesi için metal iyonu ile çok sağlam kompleks oluşturması istenilmeyen bir durumdur. Metal iyonunun elektrot membramındaki iyonofora bağlanıp yapıdan kolayca ayrılabilmesi gerekir. Bu nedenle, bu bileşikler Ni(II) iyonuna duyarlı elektrot yapımı için uygun değildir.

Bu bileşiklerin duyarlı olduğu katyonlara ait kalibrasyon eğrilerine örnekler Şekil 4.32-39’de aralığında verilmiştir. Çizelge 4.18’deki veriler ve bu şekiller birlikte incelendiğinde, benzoiltiyöüre türevlerinin pek çok metal iyonu için iyon-seçici elektrot yapımında kullanılabileceği görülmektedir. Ancak bu konu ile ilgili daha ayrıntılı bir çalışmanın yapılması ve optimum şartlarda elektrot hazırlanarak bu elektrotların analitik uygulamaları konusunda çalışmalara devam edilmesi gerekmektedir.

Çizelge 4.17. *N,N*-dietil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre (4-ClEt), *N,N*-dietil-*N'*-(4-metilbenzoil)tiyoüre (4-MeEt), *bis*(*N,N*-dietil-*N'*-4-klorobenzoil)tiyoüreato bakır(II) (4-ClEt)₂Cu ve *bis*(*N,N*-dietil-*N'*-4-klorobenzoil)tiyoüreato nikel(II) ((4-ClEt)₂Ni) iyonoforları kullanılarak hazırlanan elektrotların çeşitli katyonlara karşı duyarlılıkları: Elektrodun eğimi (s, mV/pM), doğrusal çalışma aralığı(pM), regrasyon katsayısı (R²)

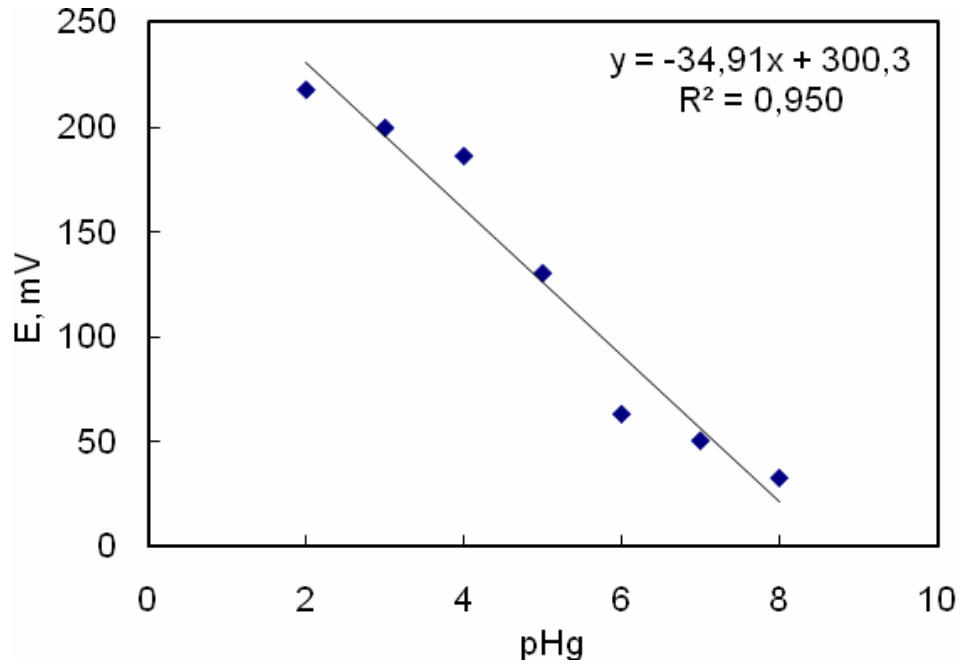
Elektrot No		K ⁺	Ag ⁺	Si ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Hg ²⁺
1	s	11,56	-	22,25	12,8	-	29,19	34,91
	pM	4-7	-	2-4	2-6	-	2-7	2-8
	R ²	0,994	-	0,999	0,941	-	0,954	0,950
2	s	11,45	30,03	46,55	-	24,54	54,07	57,65
	pM	5-8	3-7	3-5	-	3-6	3-6	2-6
	R ²	0,999	0,946	0,993	-	0,966	0,988	0,962
3	s	35,37	61,38	-	46,87	-	-	-
	pM	3-6	2-7	-	2-5	-	-	-
	R ²	0,993	0,962	-	0,999	-	-	-
4	s	37,76	69,26	25,76	33,86	19,99	-	-
	pM	2-6	2-7	2-6	2-6	2-5	-	-
	R ²	0,992	0,963	0,962	0,952	0,979	-	-
5	s	11,25	47,9	20,49	-	-	38,98	33,46
	pM	4-7	4-7	4-8	-	-	3-7	3-8
	R ²	0,997	0,964	0,934	-	-	0,957	0,945
6	s	14,51	40,05	47,26	-	-	42,70	67,65
	pM	4-8	4-7	3-7	-	-	2-7	4-6
	R ²	0,977	0,973	0,962	-	-	0,973	0,998
7	s	35,14	-	-	-	33,83	35,98	-
	pM	2-6	-	-	-	2-5	2-6	-
	R ²	0,987	-	-	-	0,996	0,956	-
8	s	36,93	-	-	43,17	19,99	-	142,4
	pM	2-6	-	-	2-5	2-5	-	4-6
	R ²	0,992	-	-	0,980	0,968	-	0,990
9	s	17,05	22,92	29,48	-	13,59	53,94	77,14
	pM	4-7	3-7	4-8	-	2-6	3-6	2-6
	R ²	0,985	0,973	0,967	-	0,976	0,980	0,992
10	S	-	29,89	52,19	-	-	46,42	61,89
	pM	-	3-7	2-6	-	-	2-6	2-6
	R ²	-	0,961	0,968	-	-	0,992	0,975

*(-) işareti elektrodun söz konusu katyona duyarlı olmadığını gösterir.

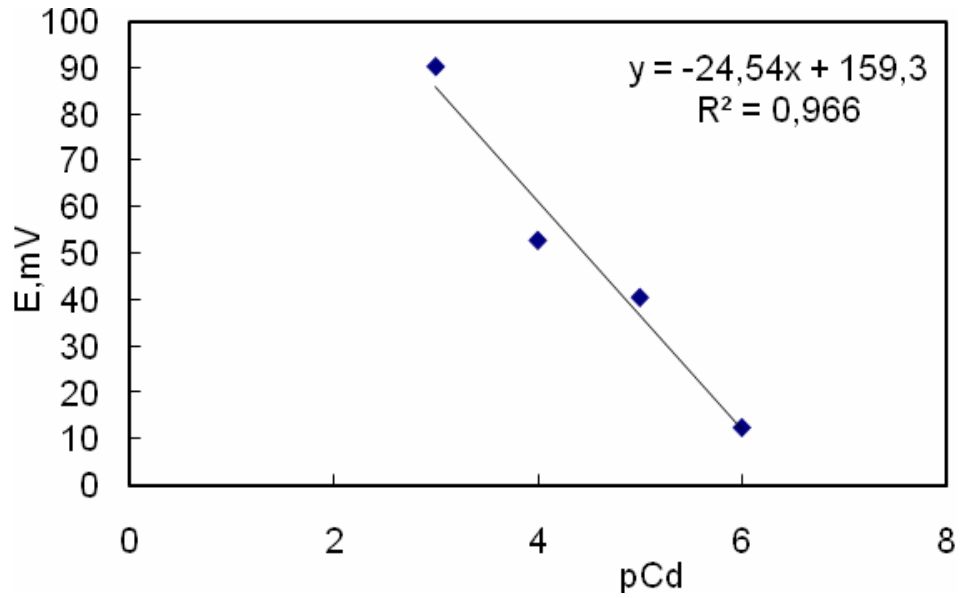
Çizelge 4.17(devam) *N,N*-dietil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre (4-ClEt), *N,N*-dietil-*N'*-(4-metilbenzoil)tiyoüre (4-MeEt), *bis*(*N,N*-dietil-*N'*-4-klorobenzoil)tiyoüreato bakır(II) (4-ClEt)₂Cu ve *bis*(*N,N*-dietil-*N'*-4-klorobenzoil)tiyoüreato nikel(II) ((4-ClEt)₂Ni) iyonoforları kullanılarak hazırlanan elektrotların çeşitli katyonlara karşı duyarlılıkları: Elektrodun eğimi (s, mV/pM), doğrusal çalışma aralığı(pM), regrasyon katsayısı (R²)

Elektrot No		K ⁺	Ag ⁺	Sr ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Hg ²⁺
11	s	35,72	-	31,32	25,68	17,47	-	-
	pM	2-6	-	2-5	3-7	2-6	-	-
	R ²	0,978	-	0,977	0,944	0,951	-	-
12	s	-	-	30,45	46,79	-	-	-
	pM	-	-	2-5	2-6	-	-	-
	R ²	-	-	0,971	0,985	-	-	-
13	s	10,57	57,62	51,56	-	-	-	83,97
	pM	4-8	4-7	2-7	-	-	-	3-6
	R ²	0,966	0,969	0,987	-	-	-	0,971
14	s	19,57	30,15	51,76	-	-	42,2	77,4
	pM	4-8	3-7	2-6	-	-	2-8	2-6
	R ²	0,978	0,968	0,975	-	-	0,971	0,947
15	s	32,51	-	37,9	25,69	13,03	-	-
	pM	2-6	-	2-5	3-6	2-5	-	-
	R ²	0,977	-	0,973	0,952	0,944	-	-
16	s	42,73	54,18	32,28	25,73	10,57	23,08	79,7
	pM	2-5	3-7	2-5	2-6	2-6	2-7	3-7
	R ²	0,999	0,959	0,971	0,991	0,957	0,967	0,930
17	s	-	-	-	10,09	-	-	-
	pM	-	-	-	2-8	-	-	-
	R ²	-	-	-	0,427	-	-	-
18	s	-	-	-	26,90	-	-	-
	pM	-	-	-	2-7	-	-	-
	R ²	-	-	-	0,987	-	-	-
19	s	-	-	-	-	-	-	-
	pM	-	-	-	-	-	-	-
	R ²	-	-	-	-	-	-	-
20	s	-	-	-	-	-	-	-
	pM	-	-	-	-	-	-	-
	R ²	-	-	-	-	-	-	-

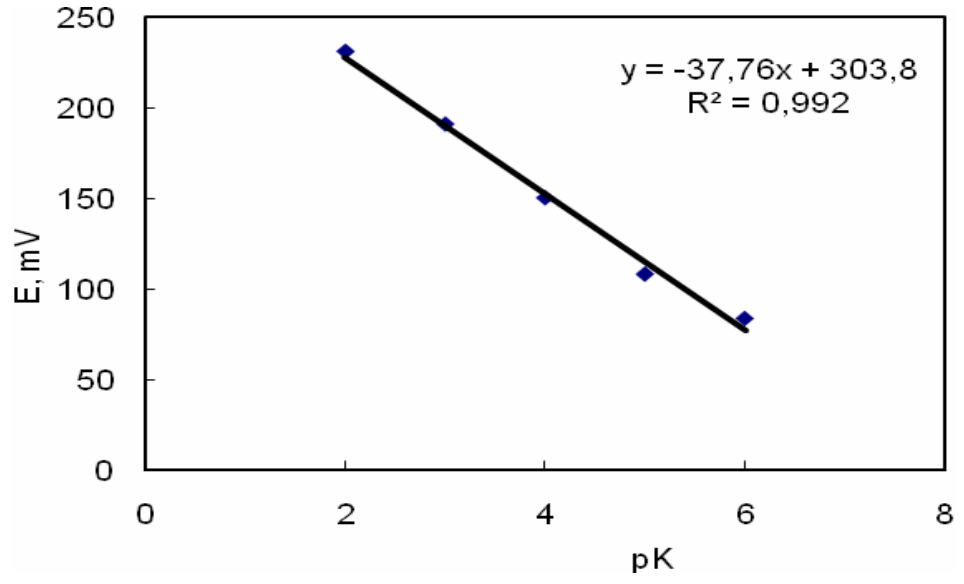
*(-) işareti elektrodun söz konusu katyona duyarlı olmadığını gösterir



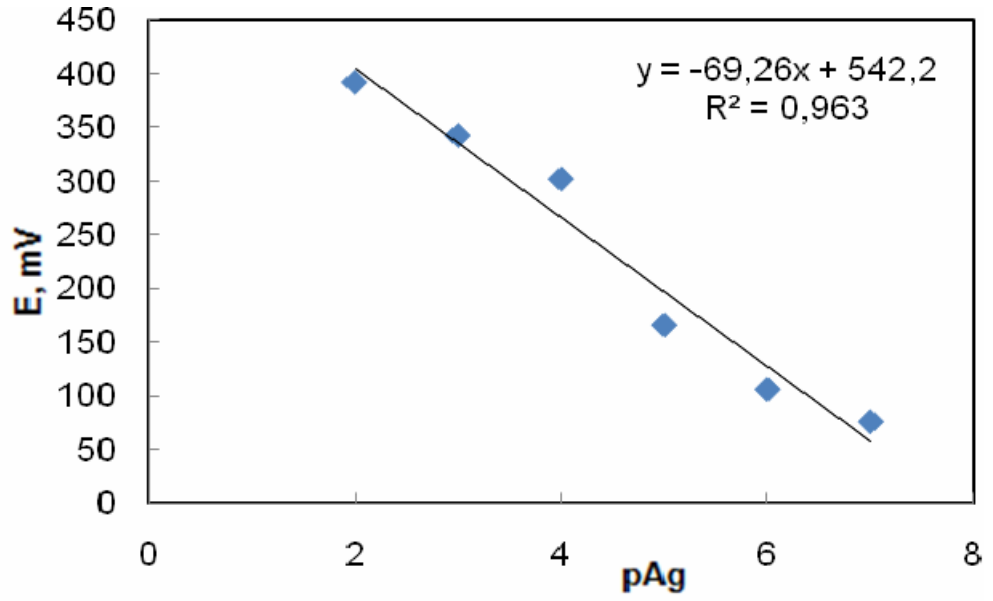
Şekil. 4.32. 1 numaralı elektrodun $\text{Hg}(\text{II})$ katyonuna karşı duyarlılığı



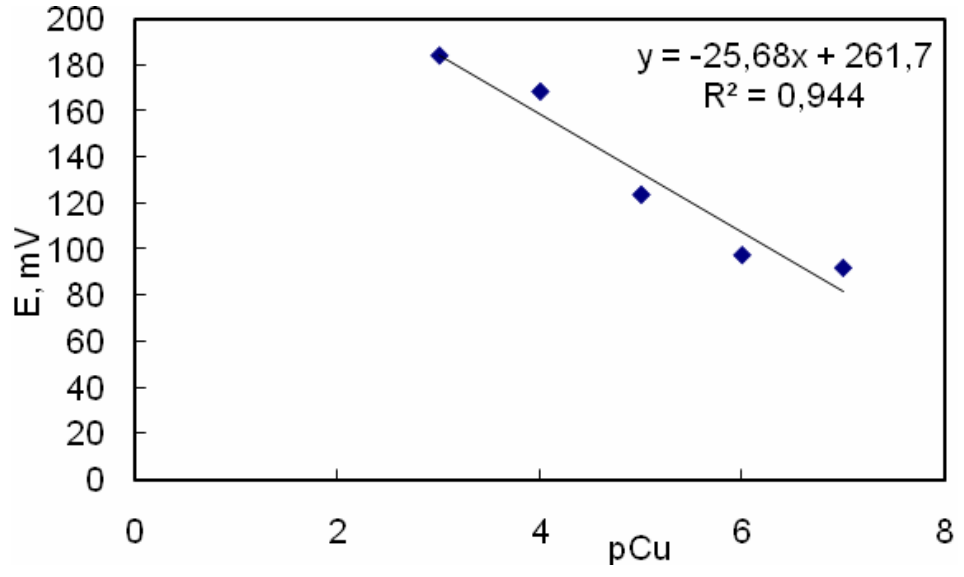
Şekil 4.33. 2 numaralı elektrodun $\text{Hg}(\text{II})$ katyonuna karşı duyarlılığı



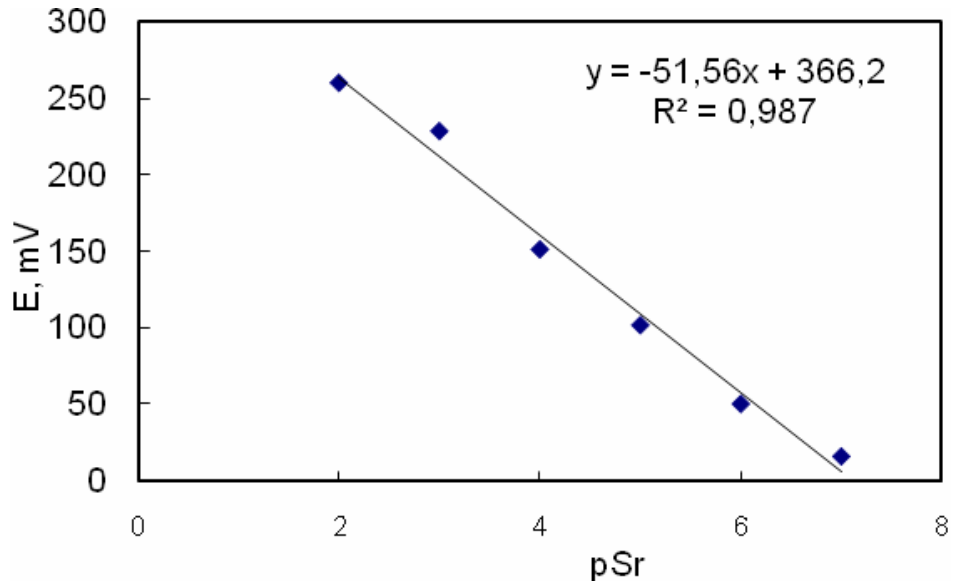
Şekil 4.34. 4 numaralı elektrodun K(I) katyonuna karşı duyarlılığı



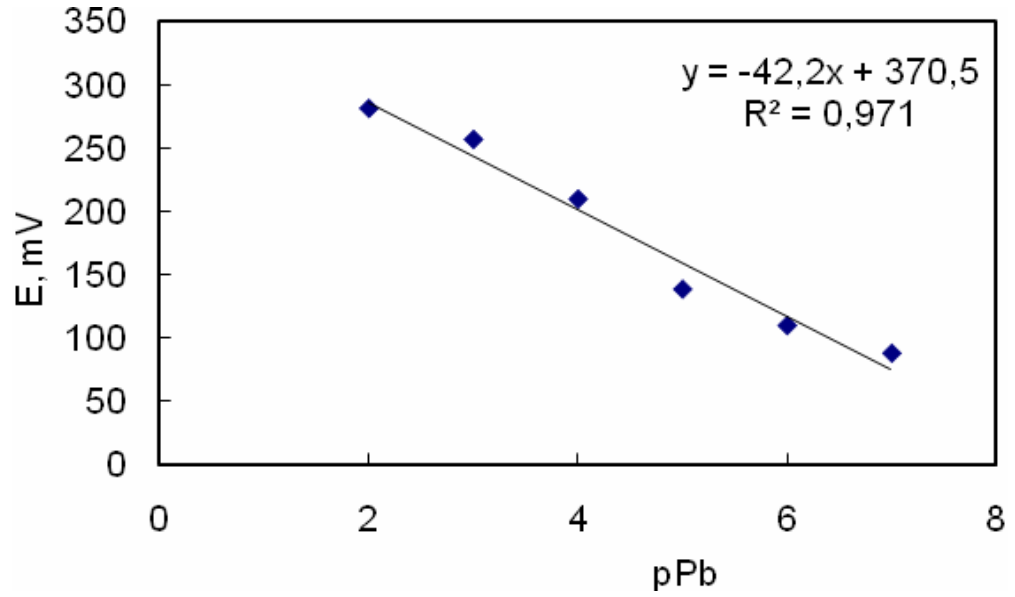
Şekil 4.35. 4 numaralı elektrodun Ag (I) katyonuna karşı duyarlılığı



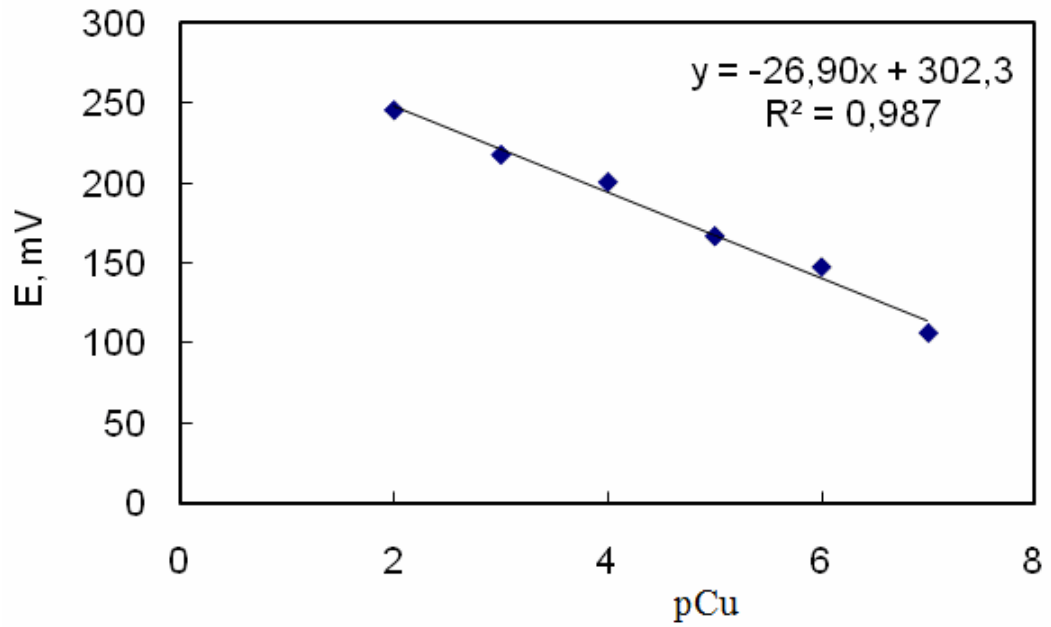
Şekil 4.36. 11 numaralı elektrodun Cu(II) katyonuna karşı duyarlılığı



Şekil 4.37. 13 numaralı elektrodun Sr(II) katyonuna karşı duyarlılığı



Şekil 4.38. 14 numaralı elektrodun Pb(II) katyonuna karşı duyarlılığı



Şekil 4.39. *N,N*-dietil-*N'*-4-klorobenzoilklorür)tiyoüreato-bis (*N,N*-dietil-*N'*-4-klorobenzoilklorür)tiyoüreato bakır (II)' nin (4-ClEt-(4-ClEt)₂Cu) iyonofor olarak kullanıldığı elektrodun Cu(II) katyonuna karşı duyarlılığı

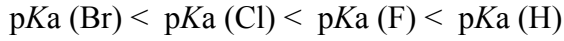
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında,

- Yeni ve bilinen toplam 35 adet *N,N*-dialkil-*N'*-substitue-benzoiltiyöüre türevi ligand ve bunların Ni(II) ve Cu(II) metal iyonları ile oluşturdukları kompleks bileşikler sentezlendi (çizelge 1.1-1.3).
- Sentezlenen benzoiltiyöüre türevi bileşiklerin ve bunların metal komplekslerinin yapıları elementel analiz, FT-IR spektroskopisi ve ¹H-NMR spektroskopisi teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.
- Sentezlenen bileşiklerden X-ışınları tek kristal kırınım tekniğine uygun kristali olan bileşiklerin (çizelge 4.1) molekül yapıları X-ışınları tek kristal kırınım tekniği kullanılarak aydınlatıldı.
- *bis(N,Ndi-n-propil-N'-(4-bromobenzoiltiyöüreato)nikel(II)* kompleksinin X-ışınları tek kristal kırınım tekniği ile yapılan analiz sonuçlarına göre, ligandların oksijen ve kükürt atomları üzerinden metal katyonuna bağlandığı gözlemlendi ve metal komplekslerinin [ML₂] tipinde çarpık karedüzlem bir yapıya sahip olduğu belirlendi.
- Benzoiltiyöüre türevi bileşiklerin X-ışını kristal yapı analizi sonucunda, molekül ve kristal yapısının kararlılığını arttıran molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları bulunduğu belirlendi. Bu bağların, moleküllerin paketlenmesinde farklılığa sebep olduğu da anlaşıldı (Şekil 4.4, 4.6, 4.8, 4.10, 4.12, 4.14).
- Sentezlenen ligandların ve komplekslerin termal davranışları ve kararlılıkları DTA/TG yöntemi ile incelendi. Ligandların, 79-165 °C arasında, nikel komplekslerinin ise 92-318 °C arasında, bakır komplekslerinde 85-212 °C arasında ya eridiği ve arkasından bozunduğu ya da aynı anda eriyerek bozunduğu belirlendi. Ni(II) ve Cu(II) komplekslerine ait termal kararlılık

verilerini karşılaştığımızda Ni(II) komplekslerinin, Cu(II) komplekslerine göre daha kararlı olduğu açıkça görülmektedir (Çizelge 4.10-4.12).

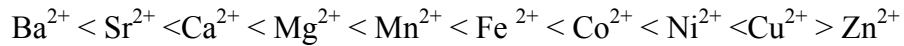
- Termal analiz inceleme sonuçlarına göre, ligandların bozunma sıcaklıklarının artan alkil grubu sayısı ile doğru orantılı olarak arttığı, fenil grubu türevlerinin ise ilgili alkil eklentilerine göre daha düşük bir sıcaklıkta eş zamanlı olarak eriyerek bozunduğu belirlendi.
- Ligantların asitlik sabitleri potansiyometrik yöntemle ölçüldü. Hesaplamalar BEST bilgisayar programıyla yapıldı. Elde edilen pKa değerlerinden de görülebileceği gibi alkil zincirinin uzunluğunun artmasıyla ligandların asidikliğinin aynı yönde azalma gösterdiği belirlendi. Alkil eklenti gruplarının büyümesi ile *+I-etkisinin* de artmasından dolayı ligant molekülleri içindeki elektron yoğunluğunun artış gösterdiği belirlendi. Bunun bir sonucu olarak ligandın bağlanma noktalarında elektron yoğunluğunun arttığı, bunun da verici atomların vericiliğini güçlendirdiği, bu sıralamanın da, beklenildiği gibi alkil gruplarının elektron verici özellikleri ile uyum içerisinde olduğu belirlendi.
- pKa (fenil)'in sayısal değerinin ise her eklenti-benzoil grup içerisinde en küçük pKa değerine sahip olduğu, bunun nedeninin ise fenil grubunun elektron çekiciliğinin yüksek olması ve rezonans yoluyla ligandın >N-H grubunun asitliğini arttırmasından kaynaklandığı belirlendi.
- Ligand molekülü içindeki elektron yoğunluğunun artması, >N-H bağının asidikliğini azalttığı, aynı etki ligandların ¹H-NMR spektrumlarında >N-H proton rezonansının yüksek alana kayması ile de doğrulandı.
- Benzoil grubuna bağlı halojen eklentilerin asitlik sabitleri üzerine etkisi de incelendi ve bu etkinin, genellikle,



asitlik gücü

şeklinde değiştiği gözlemlendi. Asitlik sabitlerinin bu şekilde değişiminin, halojen eklentilerinin yük/yarıçap oranlarıyla, yani iyonik potansiyelleri ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Buradaki gözlem sonucu da hidrojen halojenlerinin asitlik sıralaması ile uyumludur.

- Elektron verici bir grup olan metil grubunun 2-, 3- ya da 4-konumlarından herhangi birinde bulunması, benzoiltiyöüre türevi bileşiklerinin asitliğini azalttığı gözlemlendi. Bu durumun, metil grubunun benzen halkasına elektron vererek >N-H grubundaki azot atomu üzerindeki elektron yoğunluğunu artırması ile açıklandı.
- Kompleks oluşum sabitlerini belirlemek için yapılan titrasyon eğrilerine ait verilerle yapılan stokiyometrik hesaplamalardan, bir mol Cu(II) iyonu başına 2 mol protonun ayrıldığı belirlendi (Şekil 4.30).
- Benzoil tiyöüre türevi bileşiklerin Ni(II) iyonu ile oluşturduğu komplekslerin, Cu(II) iyonu ile oluşturduğu komplekslerden daha az kararlı olduğu görüldü. Bu sonucun, M^{2+} katyonları için Irving –Williams serisi sırasının:



verilen kararlılık sırasının uyumlu olduğu gözlemlendi.

- Çizelge 4.16'da en asidik olan bileşiğin, *N,N*-difenil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyöüre bileşiği, hem bakır(II) iyonu hem de nikel(II) iyonu ile en az kararlı kompleks oluşturduğu belirlendi.

- Çizelge 4.18'deki veriler ile Şekil 4.31-41 şekiller birlikte incelendiğinde benzoiltiyöüre türevlerinin pek çok metal iyonu için iyon-seçici elektrot yapımında iyonofor olarak kullanılabilceği anlaşılmaktadır.

Öneriler;

- ❖ Benzoiltiyöüre türevi bileşiklerin asitlik sabitlerini belirken çözücülerin yüzde oranları değiştirilerek asitlik sabiti üzerine çözücü karışım oranının etkisi incelenmelidir.
- ❖ Benzoiltiyöüre türevi bileşiklerin asitlik sabitleri farklı çözücü ortamlarında da ölçülerek çözücünün etkisi incelenmelidir.
- ❖ Benzoiltiyöüre türevi bileşiklerin çeşitli geçiş metal iyonları ile oluşturdukları kompleks bileşiklerin kararlılık sabitleri farklı çözücü ortamlarında incelenmelidir.
- ❖ Benzoiltiyöüre türevi bileşiklerin iyon seçici elektrot olarak kullanılabilirliği belirlendiği için iyonofor, PVC, plastikleştirici ve (nötral taşıyıcıya göre) iletkenlik artırıcı oranları değiştirilerek bu konu ile ilgili daha ayrıntılı bir çalışmanın yapılarak çalışma aralığı geniş ve ömrü uzun elektrotlar geliştirilebilir. Hazırlanacak bu elektrotların analitik uygulamaları konusunda çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Gündüz, T. "Koordinasyon Kimyası", Bilge Yayıncılık, Ankara, s 6, (1994).
- [2] Tunalı, NK, Özkar S. "Anorganik Kimya", 4.Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, s 270, (1999).
- [3] Neucki, M. "Zur Kenntniss des Sulfoharnstoffs", Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, **6(1)**: 598-600, (1873).
- [4] Kurnakow, N. "Über Complex Metallbasen", Erste Abhandlung, Journal für Praktische Chemie, **51(1)**: 234-256, (1895).
- [5] Kurnakow, N. "Über Complexe Metallbasen", Erste Abhandlung, Journal für Praktische Chemie, **50(1)**: 481-507, (1894).
- [6] Beyer, L., Hoyer, H., Hennig, H., Kirmse, R., Hartmann, J., Liebscher, J., "Synthese und Charakterisierung Neuartiger Übergangsmetall-chelate von 1,1-dialkyl-3-benzoyl-thioharnstoffen", Journal Für Praktische Chemiker, **317**: 829-839, (1975).
- [7] Fitzl, V.G., Beyer, L., Sieler, J., Richter, R., Kaiser, J. and Hoyer, E. "Kristal und molekül structur von *bis*(1,1-diethyl-3-benzoyl-thioureato)paladyum(II)", Zeitschrift Anorganische und Allgemeine Chemie, **433**: 237-241, (1977).
- [8] Szargan, R., Scheibe, R. "Esca Studies of Charge-distribution in Alkylated Thiourea Derivatives and Related Thiocarbonyl Compounds", Tetrahedron, **35(1)**: 59-62, (1979).
- [9] Beyer, L., Widera, R. "Reactions of Metal-Coordinated N-Acylthioureas with Acid-Chlorides a Simple Path to New Thiourea Derivatives", Zeitschrift Für Chemie, **22(9)**: 345-346, (1982).
- [10] Beyer L, Hartung J. "Reactions of Nickel(II)-Coordinated N-Acylthioureas with Acid-Chlorides a Simple Access to New Thiourea Derivatives", Tetrahedron, **40(2)**: 405-412, (1984).

KAYNAKLAR (devamı)

- [11] Schuster, M. "*N,N*-dialkyl-*N'*-benzoilthioharnstoffe und Strukturanaloge [Se,O]-, [O,O]- und [S,S]-1,3-dicalkogenliganden für die Extraktion und Chromotographie von Metallen", Inaugural-dissertation zu Erlangung des Doktorgrades der Naturwissens-Chaften Vorgelegt beim Fachbereich Chemie de Johann Wolfrang Goethe-Universität zu Frankfurt am Main, Frankfurt, Deutschland, 207 s, (1986).
- [12] Karıpcın, F. "Bazı Soy Metallerinin *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre Türevleri ile Şelatlarının Sentezlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, Türkiye, 95 s, (1995).
- [13] Avşar, G. "Bazı 3d-geçiş Metallerinin *N,N*-dimetil-*N'*-benzoil tiyöüre Ligandı ile Yaptığı Komplekslerin Termal Bozunma Kinetiğinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, İçel, 63 s, (1999).
- [14] Emen, FM. "3d-Geçiş Metallerinin Yeni Tiyöüre Türevleri ile Şelat Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çiftlikköy, İçel, 86 s, (2002).
- [15] Polat, G. "Ni(II), Co(II) ve Cu(II) İyonlarının Yeni Tiyöüre Türevleri ile Şelat Bileşiklerinin Sentezi ve İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çiftlikköy, İçel, 68 s, (2002).
- [16] Kayhan, E. "Katı Faz Tepkime Verilerinden Kinetik Parametrelerin Hesaplanmasına Uygun Yazılım Programlarının Geliştirilmesi, Sentezlenecek Tiyöüre Türevleri ve Bunların Komplekslerine Uygulanması", Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çiftlikköy, İçel, 114 s, (2003).
- [17] Uğur, D. "Tereftalikasid-tiyöüre Türevi Ligandları ve Bu Ligandların Bazı Metal Komplekslerini Sentezlenmesi ve İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çiftlikköy, İçel, 80s, (2004).
- [18] Mansuroğlu, D. S. "Yeni Tiyöüre Türevi Ligand ve Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yenişehir, İçel, 51s, (2007).

KAYNAKLAR (devamı)

- [19] Özer, C.K. "Çeşitli Tiyoüre Türevlerinin ve Geçiş Grubu Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yenişehir, Mersin, 46s, (2008).
- [20] König, KH., Schuster, M., Schneeweis G. und Steinbrech B. "Zur Chromatographie von Metallchelaten", Fresenius Journal of Analytical Chemistry, **319**: 66-69, (1984).
- [21] König, KH., Schuster, M., Steinbrech, B., Schneeweis, G. und Schlodder, R. "*N,N*-dialkyl-*N'* benzoylthioharnstoffe als Selektive Extraktionsmittel zur Abtrennung und Anreicherung von Platinmetallen", Fresenius Journal of Analytical Chemistry, **321**: 457-460, (1985).
- [22] Braun, U., Richter, R. Sieler, J. "Kristall und Molekül von *tris*(1,1-diethyl-3-benzoylthioharnstoff) Silber(I)-hydrogensulfid", Zeitschifte Anorganische und Allgemeine Chemie, **529**: 201-208, (1985).
- [23] König, KH., Pletsch, HJ. und Schuster, M. "*N,N*-dialkyl-*N'*-benzoylharnstoffe als Fallungs- und Extraktionsreagentien", Fresenius Journal of Analytical Chemistry, **325**: 621-624 (1986).
- [24] Schuster, M and König, K.H. "The Chromatography of Metal Chelates Part XVII. TLC of *N,N*-dialkyl-*N'*-benzoylselenothiourea-chelates", Fresenius Journal of Analytical Chemistry, **327**: 102-104, (1987).
- [25] Brindley, JC., Caldwell, J V., Meakings, GD., Plackett, SC. and Price, SC. "*N*-substituted *N*-acyl- and *N*-imidoyl-thioureas: Preparation and Conversion of *N,N*-disubstituted Compounds Into 2-(*N,N*-disubstituted amino)thiazol-5-yl ketones", Journal of Chemistry Sociaty, Perkin Transactions, **1**:1153-1158, (1987).
- [26] Schuster, M., König, KH. "Zur Chromatographie von Metallchelaten", Fresenius Journal of Analytical Chemistry, **331(3-4)**:383-386 (1988).
- [27] Vest, P., Schuster, M. und König, KH. "Solventextraktion von Platinmetallen mit *N*-mono- und *di*-substituierten Benzoylthioharnstoffen", Fresenius Journal of Analytical Chemistry, **335**: 759-763, (1989).

KAYNAKLAR (devamı)

- [28] Dietze, F., Schmidt, S. "Hydrophilic Substituted N-acyl-Thioureas -Acidity and Stability of Complexes in Dioxane-Water Mixtures", Zeitschrift Fur Anorganische und Allgemeine Chemie, **595(4)**: 35-43, (1991).
- [29] Vest, P., Schuster, M., und König, K.H. "Solvent Extraction of Gold with *N*-Substituted Benzoylthioureas", Fresenius Journal of Analytical Chemistry, **341**: 566-568, (1991).
- [30] Vest, P., Schuster M, König KH. "Influence of tin(II) Chloride on the solvent extraction of platinum group metals with *N,N*-di-*n*-hekzil-*N'*-2-benzoiltiyoüre", Fresenius Journal of Analytical Chemistry, **339**: 142-144, (1991).
- [31] Sieler, J. Richter, R. "Cis-Trans Isomerism in N-Thioacyl Thiourea Chelates - the Structure of cis-bis(1,1-diethyl-3-thiobenzoyl-thioureato)nickel(II)", Zeitschrift Fur Anorganische und Allgemeine Chemie, **603(12)**: 25-32, (1991).
- [32] Irving, A., Koch, K.R., Matoeto, M. "Deceptively Simple Pt Complexes of *N,N*-dialkyl-*N'*-benzoylthiourea: ¹H, ¹³C and ¹⁹⁵Pt NMR Study of Their acid-base Chemistry in Solution and the Molecular Structure of *cis*-bis(*N,N'*dibutyl-*N'*-benzoylthioureato)platinum(II)", Inorganica Chimica Acta, **206**:193-199 (1993).
- [33] Mohammadou, A., Oliver, D.I. and Barbier, J.P. "Copper, Nickel and Cobalt Complexes with *N,N*-sisubstituted-*N'*-benzoylthiourea", Polyhedron, **13**: 1363-1370, (1994).
- [34] Koch, KR. du Toit, J. Cairns, MR. Sacht, C. "Synthesis and Crystal Structure of trans-bis(*N,N*-di(*n*-butyl)-*N'*-naphthoylthioureato)platinum(II). First Example of Trans Chelation of *N*-acyl-*N',N'*-dialkylthiourea Ligands", Journal of Chemical Society, Dalton Transaction, **13** 785 -786, (1994).
- [35] Koch, K.R., Sacht, C. i Bourne, S. "Hydrophilic platinum complexes of *N*-2-hydroxyethyl and *N,N*-di(2-hydroxyethyl)- *N'*-benzoylthiourea ligands. Crystal and molecular structure of *N,N*-di(2-hydroxyethyl)-*N'*-benzoylthiourea", Inorganic Chimica Acta, **232**: 109-115, (1995).

KAYNAKLAR (devamı)

- [36] Dechamps, O.I., Guillon, E., Mohamadou, A. and Jean-Pierre, B. "Coordination of Nickel and Cobalt with *N*-morpholine or *N,N*-diethyl-*N'*-monosubstituted benzoyl thioureas", *Polyhedron*, **15 (3-6)**: 947-952 (1996).
- [37] Guillon, E., Mohammadou, A., Dechamps, O. and Barbier J. P. "Synthesis and Characterisation of Copper, Nickel and Cobalt complexes with *N*-disubstituted-*N'*-ethoxycarbonylthioureas", *Polyhedron*, **15(5-6)**: 947-952 (1996).
- [38] Merdivan, M., Aygün, R.S., and Külcü, N. "Thermal Behaviours of Some Complexes of *N,N*-diethyl-*N'*-benzoylthiourea" *Journal of Thermal Analysis*, **48**: 1423-1429, (1997).
- [39] Merdivan, M., Aygün, R.S. and Külcü, N. "Determination of Compositions of Some Metal-Ligand Complexes by HPTLC-Densitometry", *Spectroscopy Letters*, **31(1)**: 99-109, (1998).
- [40] Merdivan, M., Kapircin, F., Külcü, N. and Aygün, R.S. "Study of the Thermal Decompositions on *N,N*-dialkyl-*N'*-benzoylthiourea Complexes of Cu(II), Ni(II), Pd(II), Cd(II), Ru(II) and Fe(III)", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **58**: 551-557, (1999).
- [41] De-Ji, C., Gang L., Xiao-Lan Y., Yu Z. and Da-Peng Z. "Simultaneous Formation of Both Novel bis(μ -sulfur)-andbis(μ -oxo)-bridged Copper(II) Dimers by Reaction of *N*-benzoyl-*N,N'*-dimethyl-thiourea (HL) with CuCl₂. Syntheses, Cristal Structures and Magnetic Properties of [CuL(HL)Cl]₂ and [CuL₂]₂" *Journal of Chemistry Society, Dalton Transactions*, **58**:2683-2687(1999).
- [42] Özpozan, N., Özpozan, T., Arslan, H., Karipçin, F. and Külcü N. "Thermal Behaviours Co(II), Ni(II), Cu(II) and Pb(II) Complexes of *N,N*-dipropyl-*N'*-benzoylthiourea", *Thermochimica Acta*, **336**: 97-103, (1999).
- [43] Losado, J. and Peso, I.D. "Synthesis, Electrochemical Properties and Elektrooxidative Polymerization of Copper (II) and Nickel (II) Complexes with *N'*-benzoylthiourea Ligands Containing Pyrrole Groups", *Transition Metal Chemistry*, **25**: 112-117 (2000).

KAYNAKLAR (devamı)

- [44] Özpozan, N., Arslan, H., Özpozan, T., Merdivan, M. and Külçü N. "Thermal decomposition kinetics of some metal complexes of *N,N*-diethyl-*N'*-benzoylthiourea", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **61(3)**: 955-965 (2000).
- [45] Özpozan, N., Arslan, H., Özpozan, T., Özdeş, N. and Külçü N. "Thermal Studies of Ni(II), Pd(II), Pt(II) and Ru(III) Complexes of *N,N*-dihexyl-*N'*-Benzoylthiourea", Thermochemica Acta, **343**: 127-133, (2000).
- [46] Sacht, C., Datt, MS. "Synthesis and characterisation of mixed-ligand platinum(II)-sulfokside complexes, [PtCl(DMSO)(L)], for potential use as chemotherapeutic agents", Polyhedron, **19**: 1347-1354, (2000).
- [47] Sacht, C., Datt, MS., Otto, S. and Roddt, A. "Synthesis and characterisation of mixed-ligand platinum(II)-sulfoxide complexes, [PtCl(DMSO)(L)], for potential use as chemotherapeutic agents (HL=*N,N*-dialkyl-*N'*-(3-R-benzoylthiourea) ", Journal of Chemical Society, **24**: 727-783, (2000).
- [48] Yuan, YF., Wang, JT., Gimeno, MC., Laguna, A., Jones, PG. "Synthesis and characterisation of copper complexes with *N*-ferrocenyl-*N'*-aryl(alkyl)thioureas", Inorganica Chimica Acta, **324**: 309- 317, (2001).
- [49] Rainer Richter, Uwe Schröder, Lothar Beyer, Jorge Angulo Cornejo, Maria Lino-Pacheco, "Mononuclear Copper(II) Complexes of Dioxaalkylene and Alkylene Bridged Bis-isoureas", Zeitschrift Anorganische und Allgemeine Chemie, **627**: 1877-1881(2001).
- [50] Werner Kaminsky, Karen I. Goldberg, Douglas X. West, "Synthesis and structures of two *N,N'*-bis(2-pyridinyl)thioureas and *N*-(2-pyridinyl)-*N'*-(benzoyl) thiourea", Journal of Molecular Structure, **605**: 9-15 (2002).
- [51] Martina Reinel, Rainer Richter, Reinhard Kirmse, "Synthesis and Structures of the Zinc- and Cadmium-*N*-Acylthiourea Complexes", Zeitschrift Anorganische und Allgemeine Chemie, **628**:41-44(2002).
- [52] Avşar, G, Külçü, N, Arslan, H. "Thermal behaviour of copper(II), nickel(II), cobalt(II) and palladium(II) complexes of *N,N*-dimethyl-*N'*-benzoylthiourea", Turkish Journal of Chemistry, **26**: 607-615, (2002).

KAYNAKLAR (devamı)

- [53] Uwe, S. Lothar, B. Rainer, R. Jorge, A.-C. Mary, C.-M. Maria L.P. "Complex formation of *N,N*-ethylene bridged bis(*N'*-benzoyl-*O*-ethyl-isourea) and *N*-benzoylguanidines with late transition metals", *Inorganica Chimica Acta*, **323**: 59-67 (2003).
- [54] Wagner, P., Niemczyk-Baltro S., Kubicki, M. "*N*-Benzoylthiourea" *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, **C59**: o83-o84 (2003).
- [55] Schröder, U., Richter, R., Beyer, L., Cornejo, J.A., Pacheco, M.L., "Metallkomplexe naphthyl-substituierte Thioharnstoffderivate", *Zeitschrift Anorganische und Allgemeine Chemie*, **629**: 1051-1058 (2003).
- [56] Xu, X., Qian, X., Li, Z., Huang, Q., Chen G. "Synthesis and Insecticidal Activity of New Substituted *N*-aryl-*N'*-benzoylthiourea Compounds", *Journal of Fluorine Chemistry*, **121**: 51-54(2003).
- [57] Koch, KR., Miller, J., Sieldemann, O. "Determination of the Nucleophilic Reactivity constants for a Series of *N*-(*n*-propyl)-*N'*-(para-R-benzoyl)thioureas Towards Trans-Pt(pyridine)₂Cl₂]", *Inorganic Chimica Acta*, **331**:136-142, (2002).
- [58] Kayhan, E., Flörke, U., Külcü, N., Arslan, H. "*N'*-(4-Chlorobenzoyl)-*N*-(pyrrolidin-1-yl)thiourea", *Acta Crystallographica*, **E59**: o1237-o1238, (2003).
- [59] Uğur, D., Flörke, U., Külcü, N., Arslan, H. "3-[4-(3,3-diethylthioureidocarbonyl)benzoyl]-1,1-diethylthiourea", *Acta Crystallographica* **E59**: o1345-o1346, (2003).
- [60] Arslan, H., Vanderveer, D., Emen, F., Külcü, N. "Crystal structure of cis-bis(*N,N*-dimethyl-*N'*-4-chlorobenzoylthioureato) palladium(II), Pd(C₁₀H₁₀ClN₂OS)₂", *Zeitschrift für Kristallographie NCS*, **218**: 479-480, (2003).
- [61] 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).

KAYNAKLAR (devamı)

- [62] Avşar, G., Arslan, H., Haupt, H.J., Külcü, N. "Crystal structure of cis-bis(*N,N*-dimethyl-*N'*-benzoylthioureato)palladium(II)", Turkish Journal of Chemistry, **27**: 281-285, (2003).
- [63] Emen, F.M., Flörke, U., Külcü, N., Arslan, H. "*cis-bis(N,N*-dimethyl-*N'*-2-chlorobenzoylthioureato) nickel(II) ", Acta Crystallographica, **E59**: m582-m583: (2003).
- [64] Arslan, H., Flörke, U., Külcü, N. "Synthesis, Characterization and Crystal Structure of 1-(4-chloro-benzoyl)-3-naphthalen-1-yl-thiourea", Journal of Chemical Crystallography, **33**: 919-924, (2003).
- [65] Arslan, H. Flörke, U. Külcü, N. "*N'*-(4-Chlorobenzoyl)-*N,N*-diphenylthiourea", Acta Crystallographica, **E59**: o641-o642, (2003).
- [66] Emen, F.M., Flörke, U., Külcü, N., Arslan, H., "*N'*-(2-Chlorobenzoyl)-*N*-(pyrrolidin-1-yl)thiourea", Acta Crystallographica, **E59**: o1159-o1160, (2003).
- [67] Binzet, G., Flörke, U., Külcü, N., Arslan H. "Crystal Structure of 3-(2-chloro-benzoyl)-1,1-diphenyl-thiourea, (C₆H₅)₂N(CS)(NH)(CO)(C₆H₄Cl)", Zeitschrift für Kristallographie NCS, **219**: 395-397, (2004).
- [68] Arslan, H., Flörke., U, Külcü., N. "The Crystal And Molecular Structure of 1-(2-chloro-benzoyl)-3-*p*-tolyl-thiourea", Turkish Journal of Chemistry, **28**: 673-678, (2004).
- [69] Arslan, H., Flörke, U., Külcü, N. "The Crystal And Molecular Structure of 1-(biphenyl-4-carbonyl-3-*p*-tolyl-thiourea", Acta Chimica Slovenica, **51**: 787-792 (2004).
- [70] Arslan, H., Flörke, U., Külcü, N. "Crystal Structure of cis-bis[1,1-dibutyl-3(4-chloro-benzoyl)-thioureato]palladium(II), Pd(C₁₆H₂₂ClN₂OS)₂", Zeitschrift für Kristallographie NCS, **219**: 409-410, (2004).
- [71] Westra, AN., Esterhuysen, C., Koch, KR. "Intramolecular hydrogen-bond-directed coordination: *trans-bis-(N*-benzoyl-*N'*-propylthiourea-κS)-diiodoplatinum(II) and *trans-bis-(N*-benzoyl-*N'*-propylthiourea-κS)-dibromoplatinum(II)", Acta Crystallographica, **60(8)**: 395-398, (2004).

KAYNAKLAR (devamı)

- [72] Rafael, C., Julio, J.C., Ruxandra, G., Francisco, J.G., Hermosa, M.R., Francisca, S., Juan, L.M., Enrique, M., Rodríguez, F.E. "*N*-Benzoyl-*N'*-Alkylthioureas and Their Complexes With Ni(II), Co(III) And Pt(II) Crystal Structure of 3-Benzoyl-1-Butyl-1-Methyl-Thiourea: Activity Against Fungi and yeast", *Journal of Inorganic Biochemistry*, **98(8)**: 1307-1314, (2004).
- [73] Hernandez, W., Spodine, E., Vega, A., Richter, R., Griebel, J., Kirmse, R. Schröder, U., Beyer, L. "*cis-trans* Isomerism in Copper(II) Complexes with *N*-acyl Thiourea Ligands", *Z.Anorg.Allg.Chem.*, **630**:1381-1386 (2004).
- [74] Kampf, M., Richter, R., Gerber, S., Kirmse, R. "Synthesis, Structures and X-/Q-band EPR-Investigations of Di(trifluoromethyl)benzoylthiourea Complexes of Cu^{II}, Ni^{II} and Pd^{II}. EPR spectroscopic Evidence of a Cu^{II}-Cu^{II} Dimer", *Zeitschrift Anorganische und Allgemeine Chemie*, **630**: 1437-1443 (2004).
- [75] Weiqun, Z., Baolong, L., Liming, Z., Jiangang, D., Yong, Z. Lude, L. Yang X. "Structural and Spectral Studies on *N*-(4-chloro)benzoyl-*N'*-(4-tolyl)thiourea" *Journal of Molecular Structure*, **690**:145-150 (2004).
- [76] Egan., T. J., Koch, K.R., Swan, P.L., Clarkson, C., Schalkwyk, D.A.V., Smith, P.J., "In vitro Antimalarial Activity of a Series of Cationic 2,2'-Bipyridyl- and 1,10-Phenanthrolineplatinum(II) Benzoylthiourea Complexes", *Journal of Medicinal Chemistry*, **47**: 2926-2934(2004).
- [77] Weiqun, Z., Baolong, L., Yang, C., Zhang, Y., Lude, L X., "The structure and conformation analysis of *N*-2-fluorobenzoyl-*N'*-2-methoxyphenylthiourea", *Journal of Molecular Structure* **715**:117-124, (2005).
- [78] Hernandez, W., Spodine, E., Beyer, L., Schröder, U., Richter, R., Ferreira, J., Pavani M. "Synthesis, Characterization and Antitumor Activity of Copper(II) Complexes, [CuL₂][HL¹⁻³= N,N-diethyl-*N'*-(*R*-Benzoyl)Thiourea (*R*=H, *o*-Cl and *p*-NO₂)", *Bioinorganic Chemistry and Applications*, **3**: 3-4 (2005).
- [79] Cornejo, J.A., Ayala, K., Richter, R., Böbling, H., Hennig, L., Beyer, L. "Hydrogen Bonds in 1,1-Bis(2-hydroxyethyl)-3-benzoylthiourea and its Nickel(II)- and Copper(II) Complexes", *Zeitschrift Anorganische und Allgemeine Chemie*, **631**, 3040-3045(2005).

KAYNAKLAR (devamı)

- [80] Külçü, N., Flörke, U., Arslan, H., "Crystal structure of cis-bis[4-chloro-*N*-(pyrrolidine-1-carbothioyl)-benzamido] copper(II) complex", Turkish Journal of Chemistry, **29**: 1-6, (2005).
- [81] Emen, F.M, Arslan, H., Külçü, N., Flörke, U., Duran, N. "Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activities of Some Metal Complexes With *N'*-(2-Chloro-Benzoyl)Thiourea Ligands: The Crystal Structure of Fac-[CoL₃] and cis-[PdL₂]", Polish Journal of Chemistry, **79**: 1615-1626, (2005).
- [82] Holla, B.S., Mahalinga, M., Karthikeyan, M.Sİ., Akberalib, P., M.Shttyc, N.S. "Synthesis of some novel pyrazolo[3,4-d]pyrimidine derivatives as potential antimicrobial agents", Bioorganic & Medicinal Chemistry, **7**: 321-329, (2005).
- [83] 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", Journal of Inorgic Biochemistry, **99**: 1558-1572, (2005).
- [84] Arslan, H., Flörke, U., Külçü, N., Kayhan E. "Synthesis, Characterization, Crystal Structure And Thermal Behaviour of *N'*-(4-chlorobenzoyl)-*N,N*-di-n-butylthiourea and its Nickel Complex", Turkish Journal of Chemistry, **30**: 429-440, (2006).
- [85] Arslan, H., Duran, N., Şahin, N.O., Külçü, N. "Thermal Behaviour and Antimicrobial Activity of Novel Series of Benzoylthiourea Derivative", Asian Journal of Chemsitry, **18(3)**: 1710-1718, (2006).
- [86] Arslan, H., Külçü, N., Flörke, U. "Normal Coordinate Analysis And Crystal Structure of *N,N*-dimethyl-*N'*-(2-chloro-benzoyl)thiourea", Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **64**: 1065-1071, (2006).
- [87] Arslan, H., Flörke, U., Külçü, N., Emen F.M. "Crystal Structure and Thermal Behaviour of Copper(II) and Zinc(II) Complexes with *N*-Pyrrolidine-*N'*-(2-Chlorobenzoyl)thiourea", Journal of Coordination Chemistry, **59(2)**: 223-228, (2006).

KAYNAKLAR (devamı)

- [88] Jean, M., Kenzie, M. and Klaus, R.K., "N-(4-Chlorobenzoyl)-*N,N'*-diethylthiourea", Acta E., **E62**: 04263-04264, (2006).
- [89] Emen, F.M., Flörke, U., Külcü, N., Arslan, H. "*N'*-(3,5-Dinitrobenzoyl)-*N,N'*-diethylthiourea", Acta Crystallographica, **E62**: o3814–o3815, (2006).
- [90] Uğur, D., Arslan, H., Külcü N. "Synthesis, Characterization and Thermal Behaviour of 1,1-dialkyl-3-(4-(3,3-dialkylthioureidocarbonyl)-benzoyl)thiourea and its Cu(II), Ni(II), and Co(II) Complexes", Russian Journal of Coordination Chemistry, **32(9)**: 669–675, (2006).
- [91] Yeşilkaynak, T., Flörke, U., Külcü, N., Arslan, H. "1-Benzoyl-3-(4-methylpyridin-2-yl)thiourea", Acta Crystallographica, **E62**: o3934–o3935, (2006).
- [92] 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).
- [93] Hu, J.H Wang, L.C., Hong, L., Wei, T.B. "Biological activities studies and phase transfer catalysts promoting the one-pot synthesis of *N*-aryl-*N*-(4-ethoxybenzoyl)-thiourea derivatives", Phosphorus, Sulfur, and Silicon, **181**: 2691-2698, (2006).
- [94] Arslan, H., Flörke, U., Külcü, N., Binzet, G. "The Molecular Structure and Vibrational Spectra of 2-chloro-*N*-(diethylcarbamothioyl)benzamide by Hartree-Fock and Density Functional Methods". Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **68**:1347-1355, (2007).
- [95] Binzet, G., Arslan, H., Külcü N. "Synthesis and thermal behaviour of Co(II), Ni(II) and Cu(II) Complexes of *N,N*-di-*n*-propyl-*N'*-(2-chlorobenzoyl)thiourea", Asian Journal of Chemistry, **19 (7)**: 5711-5717, (2007).
- [96] Saeed, A., Flörke, U. "1-(3-methylbenzoyl)-3-(2-methylphenyl)thiourea", Acta Cryst.alography, **63**: o1390-o1392, (2007).

KAYNAKLAR (devamı)

- [97] Bi-Quan, S. "Synthesis, Characterization and Crystal Structure of *N-p*-nitrobenzoyl-*N'-p*-chlorophenylthiourea", Journal of Chemical Crystallography, **37(2)**: 87-90, (2007).
- [98] Huy, N. H. and Abram U. "Rhenium and Technetium Complexes with *N,N*-dialkyl-*N'*-benzoylthioureas", Inorganic Chemistry, **46(13)**: 5310-5319, (2007).
- [99] Yang, W., Zhou, W., Zhang, Z. "Structural and Spectroscopic Study on *N*-2-fluorobenzoyl-*N'*-4-methoxyphenylthiourea", Journal of Molecular Structure, **828**:46-53 (2007).
- [100] Uzma, Y., Kalim, M. T., Bhatti, M. H., Saqib, A., Wong, W.Y. "1-(1,3-Benzothiazol-2-yl)-3-benzoylthiourea", Acta Crystallographica Section **E64**: o20-22 (2008).
- [101] Seidelmann, O., Beyer, L., Zdobinsky, G., Kirmse, R., Dietze, F., Richter, R. " *N,N*-Dialkylierte-*N'*-Ferrocenoylthioharnstoffe und Ferrocen-1,1'-dicarbonsaure-di-*N,N*-dialkyl-thioureide als Liganden für Übergangsmetalle: Darstellung, pH potentiometrische, röntgenkristallstrukturanalytische und EPR-Einkristalluntersuchungen" Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, **622**: 692-700, (1996).
- [102] Richter, R., Dietze, F., Schmidt, S., Hoyer, E.W., Mootz, P.D. "Coordination of Silver (I) by *N,N*-diethyl-*N'*-benzoyl Thiourea in Solution and the Solid State", Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, **623**:135-140 (1997).
- [103] Prokop, P., Quas, L., Richter, R., Dietze, F., Beyer, L., "1-Ethoxycarbonyl-3-ferrocenyl-propane-1.3-dion and Ferrocene-1,1'-bis(2,4-dioxobutanoic acid ethylester) as Ligands for Transition Metal Ions. Crystal Structure of Bis(1-ethoxycarbonyl-3-ferrocenyl-propane-1,3-dionato)copper(II)" Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, **625**:1912-1916 (1999).

KAYNAKLAR (devamı)

- [104] Lessmann, F., Quas, L., Beyer, L., Dietze, F. and Sieler J. "Tris{2-[N-(diethylaminothiocarbonyl)benz(-amidino;imidoxy;imidothio)-N'-yl]ethyl}amines New Tripodal Ligands. Synthesis, Complex Stability and Extraction Behaviour of their Silver (I)", *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **626**: 722-730, (2000).
- [105] Schröder, B., Schröder, U., Dietze, F., Beyer L., "Protonation, complexation and thermochemical behavior of *N*-benzoylthiocarbamic-*O*-alkylester anions in solution", *Inorganik Chemistry Communication* **4**: 398-401 (2001).
- [106] Quas, L., Ristau, T., Schröder, U., Dietze, F., Beyer, L. "Liquid-liquid extraction of Silver (I) with Aroylthiocarbamic-*O*-esters Influence of the solvents and of the Structure of Extractants", *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **627**: 1909-1914 (2001).
- [107] Nishizawa, S., Buhlmann, Philippe, X., Kang, P., Umezawa Y. "Application of A Bis-Thiourea Ionophore For An Anion Selective Electrode With A Remarkable Sulfate Selectivity", *Analytica Chimica Acta*, **358** (1): 35-44, (1998).
- [108] Fatima, Z., Aamrani, E., Sastre, A., Beyer, L., Florido, A., "PVC Membranes Based Silver(I)-Thiourea Complexes", *Analytica Chimica Acta* **402**:129-135 (1999).
- [109] Perez-Marin, L., Macedo-Miranda, G., Avila-Perez, P., Otazo-Sanchez, E., Carrasco-Abrego, H., Lopez-Valdivia, H., Alonso-Chamarro, J., Estevez-Hernandez, O., "Study Of 1-Furoil-3-(2hydroxiethyl)Thiourea as Ionophore for Lead (II) in Electrode of Liquid Membrane of Neutral Carrier", *Afinidad*, **56** (483): 295-298, (1999).
- [110] Otazo-Sanchez, E., Perez-Marin, L., Estevez-Hernandez, O., Roja-Lima, S., Alonso-Chamarro, J., "Aroylthiourea: New Organic Ionophores for Heavy-Metal Ion Selective Electrodes", *Journal Chemical Society, Perkin Transactions*, **2**: 2211-2218 (2001).

KAYNAKLAR (devamı)

- [111] Lazo, A.R., Bustamante, M., Arada, M.A. "Construction and Characterization of a Lead(II) Ion Selective Electrode With 1-furoil-3,3-diethylthiourea as Neutral Carrier", *Afinidad*, **62 (520)**: 605-610, (2005).
- [112] 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)**: 975-978 (2006).
- [113] Ganjali, M.R, Rasoolipour,S., Rezapour, M., Norouzi, P., Tajarodi, A., Hanifehpour, Y., "Novel Ytterbium(III) Selective Membrane Sensör Based on N-(2-pyridyl)-N'-(2-methoxyphenyl)-thiourea as an Excellent Carrier and Its Application to Determination of Fluoride in Mouth Wash Preparation Samples", *Electroanalysis*, **17 (17)**: 1534-1539 (2005).
- [114] Ganjali, M.R, Norouzi, P., Alizadeh, T., Tadjarodi, A., Hanifehpour, Y., "Construction of a Highly Selective and Sensitive La(III) Sensör Based on N-(2-pyridyl)-N'-(4-methoxyphenyl)-thiourea for Nano Level Monitoring of La(III) Ions", *Electroanalysis*, **18 (11)**: 1091-1096 (2006).
- [115] Maraşlı, N. "Antitriodal Bileşikler", *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi*, **3(1-2)**: 185-195, (1992).
- [116] Ulusoy, U., Girgin, İ. "Refrakter Cevherlerden Siyanürleme Dışı Altın Üretim Yöntemeleri", *Madencilik*, **32(4)**: 23-33, (1998).
- [117] Bates, R.G., "Determination of pH Theory and Practice", John Wiley and Sons, Inc. New York, 479 p (1973).
- [118] Martell, A.E. and Calvin, M. "Chemistry of The Metal Chelate Compounds", Prentice- Hall Inc., New York, s 472, (1952).
- [119] Rossotti, F.J. and Rossotti, H.S. "The Determination of Stability Constants", McGraw Hill, New York, s 146, (1961).
- [120] Anderegg, G. "Critical Evaluation of Equilibrium Constants in Solution Part A: Stability Constants of Metal Complexes", *Pure and Applied Chemistry*, **54(12)**: 2693-2758, (1982).
- [121] Bates, R.G. "Determination of pH Theory and Practice", John Wiley and Sons, Inc. New York, s 479, (1973).

KAYNAKLAR (devamı)

- [122] Alkan, S. "Bazi Pirazol Karboksilik Asitlerin Etanol-Su Ortamında İyonlaşma Sabitlerinin Potansiyometrik Yöntemle Tayini", Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 64 s, (2007).
- [123] Serjeant, E.P. "Potentiometry and Potentiometric Titrations", John Wiley and Sons Inc., New York, 742 p, (1984).
- [124] Rossotti, H. "The Study of Ionic Equilibria", Longman, London and New York, s 194, (1978).
- [125] Gans, P., Sabatini, A. and Vacca, A. "Superquad: An Improved General Program for Computation of Formation Constants from Potentiometric Data", Journal Chemical Society, Dalton Transactions, **55**: 1195-1200, (1985).
- [126] Motekaitis, R.J. and Martell, A.E. "Best-A New Program For Rigorous Calculation of Equilibrium Parameters of Complex Multi Component Systems", Canadian Journal of Chemistry, **60**: 2403-2409, (1982).
- [127] Castro de, B., Lima, C., Reis, S. "Potentiometric Determination of Formation Constants of Copper(I) / Bile acid/ Peptide in Aqueous Solution", Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, **13**: 465-470, (1995).
- [128] Motekaitis, R.J. and Martell, A.E. "Program PKAS: A Novel Algorithm for the Computation of Successive Protonation Constants", Canadian Journal of Chemistry, **60**: 168-173, (1982).
- [129] Kaplan, Ö. "Pb(II) Seçici Elektrodun Hazırlanması ve Analitik Uygulaması", Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Beşevler, Ankara , 143 s, (2007).
- [130] Amemiya, S., Bühlmann, P. and Umezawa, Y. A. "Phase Boundary Potential Model for Apparently Twice-Nernstian Response of Liquid Membrane Ion-Selective Electrodes", Analytical Chemistry, **70**: 445-448, (1998).
- [131] Ma, T.S. and Hassan, S.S.M. "Organic Analysis Using Ion-Selective Electrode", Academic Press, London, s 284, (1982).
- [132] Gran, G. "Determination of the Equivalent Point in Potentiometric Titrations", Part II. Analyst, **77**: 661-671, (1952).

KAYNAKLAR (devamı)

- [133] Douglass, I. B. and Dains, F. B. "Some Derivatives of Benzoyl and Furoyl Isothiocyanates and their Use in Synthesizing Heterocyclic Compounds", Journal of American Society, **56**: 719-721, (1934).
- [134] G.M.Sheldrick, SHELXTL v.5.1, Structure Determination Software Suite, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA ,(1998).
- [135] Doğan, A. and Kılıç, E. "Potentiometric on the Protonation Constants and Solvation of Some α -Amino Acid Benzyl- and t-Butyl-Esters in Ethanol-Water mixtures", Turkish Journal of Chemistry, **29**:41-47, (2005).
- [136] Dogan, A., Koseoglu, F., Kilic, E. "The Stability Constants of Copper(II) Complexes with Some Alpha-amino Acids in Dioxan-water Mixtures", Analytical Biochemistry, **295(2)**: 237-239, (2001).
- [137] Acar, P. "Bazı kriptanlara dayalı cıva(II)-seçici PVC membran elektrot hazırlanması", Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Beşevler, Ankara, 103 s, (2005).
- [138] Demirel, A., Doğan, A., Akkuş, G., Yılmaz, M., Kılıç, E. "Silver (I) selective PVC membrane potentiometric sensor based on a recently synthesized calix[4]arene", Electroanalysis, **18(10)**: 1019-1027, (2006).

ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında Erbach'da(Almanya'da) doğdum. İlköğrenimimi Almanya'da, orta öğrenimimi Malatya'da, lise öğrenimimi de Mersin'de tamamladım. 1993 yılında Hacettepe Üniversitesi Kimya Öğretmenliği'ni kazandım. 1999 yılında Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümünde Yüksek Lisans Programını kazandım, 2000 yılında Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladım. 2003 yılında Doktora Programına kayıt yaptırđım. Halen, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktayım.