

**3d-GEÇİŞ METALLERİNİN YENİ TIYOÜRE
TÜREVLERİ İLE ŞELAT BİLEŞİKLERİNİN
SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU**

FATİH MEHMET EMEN

129009

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Nevzat Külçü**

129009

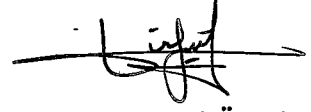
**MERSİN
Eylül-2002**

**TC. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANİZASYON BİRİMİ**

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

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ



Jüri Üyesi

Jüri Üyesi
Prof. Dr. Fatih KÖLELİ

Doç. Dr. Bilgehan GÜZEL

Bu tezin Fen Bilimleri Enstitüsü yazım kurallarına uygun olarak yazıldığı Enstitü Yönetim Kurulunun 95./11./2002, tarih ve 2002/20-04 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. H. İbrahim EKİZ

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

ÖZ

Tiyöüre türevleri olarak bilinen, *N,N*-dimeil-*N'*-(2-kloro-benzoil)tiyöüre (L^1H), and *N*-pirolidin-*N'*-(2-kloro-benzoil)tiyöüre (L^2H) ligandları ve bunların Ni, Co, Cu metal kompleksleri sentezlendi ve yapıları elementel analiz, IR spektroskopisi, 1H ve ^{13}C NMR spektroskopisi, kütle spektroskopisi, magnetik süsseptibilite ölçümleri, ve X-ray tek kristal teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

Bileşiklerin bozunma tepkimeleri DTA/TG/DTG ve kütle spektrometrisi yöntemleriyle incelendi. Bileşiklerin termal bozunmalarının birinci basamaklarının kinetik parametreleri TG eğrilerindeki verilerle "Thermal Version 1.00" software programı kullanılarak hesaplandı.

N-pirolidin-*N'*-(2-kloro-benzoil)tiyöüre ligandı ve bis[*N,N*-dimetil-*N'*-(2-kloro-benzoil)tiyöüreato]nikel(II), bis[*N*-pirolidin-*N'*-(2-kloro-benzoil)tiyöüreato]bakır(II) ve tris[*N,N*-dimetil-*N'*-(2-kloro-benzoil)tiyöüreato]kobalt(III) komplekslerinin kristal yapıları X-ray tek kristal difraksiyonu çalışmaları ile aydınlatılmıştır. Ni(II) ve Cu(II) iyonları, ligandlarla koordinasyona girerek $[ML_2]$ tipinde nötral kompleksler vermektedir. NMR spektrumları ve x-ray difraksiyon analizleri NiL_2 ve CuL_2 komplekslerinin bozulmuş tetrahedral ve $[Co(L^1)_3]$ kompleksinin bozulmuş oktahedral yapıda olduklarını göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Tiyöüreler; sentezler; X-ray yapıları; benzoiltiyöüre kompleksleri.

ABSTRACT

A novel series of thiourea derivatives, namely, N,N-dimethyl-N'-(2-chloro-benzoyl)thiourea (L^1H), and N-pyrolidin-N'-(2-chloro-benzoyl)thiourea (L^2H), and their Ni, Co, Cu metal complexes have been synthesized and characterised by elemental analysis, IR spectroscopy, 1H and ^{13}C NMR spectroscopy, mass spectrometry and single crystal X-ray diffraction techniques.

The decomposition reactions of these complexes were investigated by DTA/TG/DTG, Mass methods. The kinetic parameters of the first step of the thermal decompositions of the complexes were calculated by taking the data of TG curve and using software program of "Thermal Version 1.00".

The crystal and molecular structure of N-pyrolidin-N'-(2-chloro-benzoyl)thiourea ligand and bis(N,N-dimethyl-N'-(2-chloro-benzoyl)thioureato) Nickel(II), bis(N-pyrolidin-N'-(2-chloro-benzoyl)thioureato) Copper(II) and tris(N,N-dimethyl-N'-(2-chloro-benzoyl)thioureato) Cobalt(III) complexes have been determined in a single-crystal x-ray diffraction study. The ligands coordinate to Ni(II) and Cu(II) in a bidentate manner yielding essentially neutral complexes. NMR spectra and single crystal x-ray diffraction analysis show a distorted tetrahedral coordination in NiL_2 and CuL_2 complexes and a distorted octahedral coordination in $[CoL_3]$ complex.

Keywords: Thioureas; synthesis; x-ray structure; benzoylthiourea complexes.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmam süresince her türlü desteğini gördüğüm, bilgi ve birikiminden yararlandığım değerli hocam Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarında desteğini gördüğüm Yrd. Doç. Dr. Hakan ARSLAN'a, Arş. Gör. Gün POLAT'a, Termal Analiz verilerinin değerlendirilmesi ve kinetik hesaplamalardaki katkılarından dolayı Göktürk AVŞAR'a ve bölüm asistanlarına teşekkür ederim.

^1H ve ^{13}C -NMR spektrumlarının alınması ve değerlendirilmesindeki yardımlarından dolayı Doç. Dr. H. Ali DÖNDAŞ'a ve Leeds Üniversitesi Kimya Bölümü'ne, X-ray tek kristal ve Kütle spektrometrisi ölçümlerindeki katkılarından dolayı Paderborn Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Dr. Ulrich FLÖRKE Bey'e teşekkür ederim.

Magnetik süsseptibilite ölçümleri ve bazı deneysel çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Sütçü İmam Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Selahattin SERİN'e ve çalışma arkadaşlarına teşekkür ederim.

Yüksek Lisans çalışmalarım süresince Kimya Bölümü imkanlarından yararlanmama izin veren, Prof. Dr. Fatih KÖLELİ Bey'in şahsında Kimya Bölümünün tüm öğretim üye ve elemanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca hem deneysel çalışmalarım sırasında ve hem de tez yazımı aşamasında desteğini gördüğüm nişanlım Esra KAYHAN'a ve tahsil hayatım boyunca desteklerini hiç esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER	Sayfa
ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
TABLolar DİZİNİ	VI
SİMGELER VE KISALTMALAR	VII
1.GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. <i>N,N</i> -DİALKİL- <i>N'</i> -BENZOİLTİYOÜRE BİLEŞİKLERİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ.....	3
2.2 AÇIL SUBSTİTUENTLERİNİN KOORDİNASYON DAVRANIŞI ÜZERİNE ETKİSİ.....	4
2.3. <i>N,N</i> -DİALKİL- <i>N'</i> -BENZOİLTİYOÜRE (DABT) BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ.....	5
2.4. KAYNAKLARIN KRONOLOJİK SIRALAMASI.....	10
3. MATERYAL ve METOD	17
3.1 MATERYAL.....	17
3.1.1 Kullanılan Kimyasallar.....	17
3.1.2 Kullanılan Cihazlar.....	19
3.2 METOT.....	21
3.2.1. <i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -(2-kolorobenzoil)tiyoüre (HL ¹) Ligandının Sentezi...21	21
3.2.2. <i>N</i> -pirolidin- <i>N'</i> -(2-kolorobenzoil)tiyoüre Ligandının (HL ²) Sentezi...22	22
3.2.3. Metal Komplekslerinin Sentezi.....23	23
3.2.3.1. Bis[<i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -(2-koloro)benzoiltiyoüreato]nikel(II) kompleksinin sentezi.....	24
3.2.3.2. Bis[<i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -(2-kolorobenzoil)tiyoüreato]bakır(II) kompleksinin sentezi.....	25
3.2.3.3 Tris(<i>N,N</i> -dimetil- <i>N'</i> -(2-kolorobenzoil)tiyoüreato)kobalt(III) kompleksinin sentezi.....	26

3.2.3.4. Bis[<i>N</i> -Pirolidin- <i>N'</i> -(2-klorobenzoil)tiyoüreato]nikel(II) kompleksinin sentezi.....	27
3.2.3.5. Bis[<i>N</i> -pirolidin- <i>N'</i> -(2-klorobenzoil)tiyoüreato]bakır(II) kompleksinin sentezi.....	28
3.2.3.6. Tris[<i>N</i> -Pirolidin- <i>N'</i> -(2-klorobenzoil)tiyoüreato]kobalt(III) kompleksinin sentezi.....	29
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	31
4.1 <i>N,N</i> -DİMETİL- <i>N'</i> -(2-KLOROBENZOİL)TİYOÜRE (HL ¹) LİGANDI VE METAL KOMPLEKSLERİ.....	31
4.2. <i>N</i> -PİROLİDİN- <i>N'</i> -(2-KLOROBENZOİL)TİYOÜRE (HL ²) LİGANDI VE METAL KOMPLEKSLERİ.....	38
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	45
KAYNAKLAR.....	49
EKLER.....	56

TABLolar DİZİNİ

Tablo 4.1. Komplekslerin özellikleri ve sentez parametreleri.....	34
Tablo 4.2. HL ¹ ligandının kinetik verileri.....	36
Tablo 4.3. Komplekslerin özellikleri sentez parametreleri.....	41
Tablo 4.4. HL ² Ligandının Kinetik Verileri.....	43
Tablo 5.1. Ligandların Kinetik Verileri.....	50



SİMGELER VE KISALTMALAR

B.M.: Bohr Magneton

DMA: Dimetilamin

DTA: Diferansiyel Termal Analiz

DTG: Diferansiyel Termal Gravimetri

DCM: Diklormetan

HL¹: *N,N*-dimetil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre

HL²: *N*-pirolidin-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre

Ni(L¹)₂: Bis[*N,N*-dimetil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüreato]Nikel(II)

Cu(L¹)₂: Bis[*N,N*-dimetil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüreato]Bakır(II)

Co(L¹)₃: Tris[*N,N*-dimetil-*N'*-(2-Klorobenzoil)tiyoüreato]Kobalt(III)

Ni(L²)₂: Bis[*N*-pirolidin-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüreato]Nikel(II)

Cu(L²)₂: Bis[*N*-pirolidin-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüreato]Bakır(II)

Co(L²)₃: Tris[*N*-pirolidin-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüreato]Kobalt(III)

IR: Infrared Spektroskopisi

NMR: Nükleer Magnetik Rezonans

MS: Kütle Spektroskopisi

X-Ray: X-ışınları Difraksiyonu

nm: Nanometre

ϵ : Molar Absorblama Katsayısı

dk. Dakika

Abs.: Absorbsiyon

L: Kapiler tüp içerisindeki örnek yüksekliği

R: Dolu kapiler tüpün magnetik terazide ölçülen değeri

R₀: Boş kapiler tüpün magnetik terazide ölçülen değeri

X_m: Molar süsseptibilite

X_g: Spesifik (gram) süsseptibilite

M: Mol kütlesi

T: Mutlak sıcaklık

μ_{eff} : Bohr Magnetonu (BM)

n*: Eşleşmemiş elektron sayısı

n: Tepkime mertebesi

$$C = \frac{W - W_t^f}{W_0 - W_t^f} : \text{Mol kesri yada tepkimeye girenlerin kütle kesri}$$

W: Verilen sıcaklıkta geriye kalan madde miktarı

W₀: Başlangıçtaki madde miktarı

W₀^f: Geriye kalan madde miktarı

E*: Aktivasyon enerjisi

R: Gaz sabiti

T_s: Bozunma hızının maksimum olduğu sıcaklık

θ: Bozunmadaki sıcaklık farkı (T - T_s)

α: t süresinde A'nın bozunan miktarı

A: Önüstel terim

E*: Aktivasyon enerjisi

Φ: Isıtma hızı $\left(\frac{dT}{dt}\right)$

1. GİRİŞ

Ligandların metal iyonlarını koordine etmesi fikri Werner'in teorisine kadar uzanmaktadır [1]. Bjerrum ve Schwarzenbach gibi araştırmacıların, özellikle şelat etkisini tanımlamaları ve çözeltilerin denge sabiti üzerine yaptıkları çalışmalar ile koordinasyon kimyası 1950'li yıllarda büyük gelişme göstermiştir (Schwarzenbach 1952). Günümüzde inorganik kimya dalında son yayınlanan makalelerin yaklaşık % 70'inin koordinasyon kimyası ile ilgili olduğu görülmektedir [1].

Geçiş metallerinin çoğunun (Fe, Cu, Ni ve Co) doğadaki rezervleri oldukça fazladır. Bunlar doğada genellikle oksitleri ve sülfürleri halinde bulunurlar.

Endüstriyel ürünlerde, çevre ve canlı organizmalarda önem taşıyan geçiş metallerinin nitel ve nicel analizleri için çeşitli kimyasal yöntemler ve ölçüm metotları geliştirilmiştir. Bu amaçla voltametri, polarografi gibi elektro analitik yöntemler ve uv-vis, atomik absorpsiyon spektroskopisi, emisyon spektroskopisi, x-ışınları floresans spektroskopisi gibi spektrometrik yöntemler sıkça kullanılmaktadır. Ayrıca, bunlara ek olarak kromatografik yöntemler de kullanılmaya başlanmış ve daha hızlı ve kolay sonuç elde edilmesi açısından diğer yöntemlere karşı tercih edilmeye başlanmıştır. Ancak kromatografik yöntemlerde, örneğin, ince tabaka kromatografisinde metallerin önce kompleksleştirilmesi ve sonra da kromatografik olarak birbirinden ayrıştırılması gerekmektedir [2].

Geçiş metali katyonları *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöreler ile suda çözünmeyen kararlı kompleksler oluşturmaktadır. Bu ligandlar ucuz başlangıç maddelerinden yüksek bir verimle kolayca hazırlanabilmektedir [3]. Benzoiltiyöreler çözücü özütlemesi için çok iyi reaktiflerdir ve platin grubu metalleri için seçicilikleri oldukça yüksektir. Ligand yapısının çeşitliliği ve özütleme parametrelerinin kontrol edilebilir olması nedeniyle platin grubu metallerinin çok etkili bir şekilde ayrılması mümkün olabilmıştır [4-6]. Benzoiltiyöreler kullanılarak, altın çözücü özütlemesi ile, platin grubu ve baz metallerinden etkili bir şekilde ayrılabilmiştir. En iyi ve hızlı sonuçlar, DHBT/toluen ile yapılan özütleme ile elde edilmiş ve çok düşük ppm derişimlerinde kadar altın tayini yapılmıştır [7].

N,N-dietyl-*N'*-benzoiltiyöre (DEBT), *N,N*-dipropil-*N'*-benzoiltiyöre (DPBT) ve *N,N*-dihekzil-*N'*-benzoiltiyöre (DHBT) gibi dialkil-benzoiltiyöre (DABT) türevleri ve bunların bazı geçiş metalleri ile olan kompleksleri daha önceden

sentezlenmiş, yapısal karakterizasyonları yapılmış ve termal bozunma kinetikleri incelenmiştir [8,9].

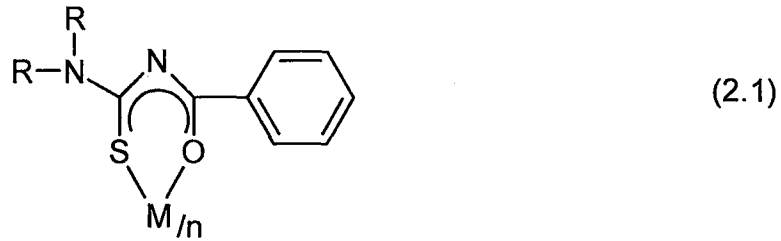
Bu çalışmada, önce yeni benzoiltiyöre türevi ligandlar ile bunların metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu, sonra da bunların termal davranışlarının incelenmesi ve bozunma kinetiği parametrelerinin hesaplanması amaçlanmıştır. Bu amaçla; literatürde bulunmayan *N,N*-dimetil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre ve *N*-pirolidin-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre ligandları ve bunların geçiş metalleri ile verdikleri kompleksler sentezlenecek ve karakterize edilecektir. Daha sonra bu ligand ve komplekslerin termal davranışları ve tepkime kinetikleri incelenecektir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. *N,N*-DİALKİL-*N'*-BENZOİLTİYOÜRE (DABT) BİLEŞİKLERİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ

Analitik ve teknik uygulamalarda önemli ve ilginç bir grup da *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyoüre ligandlarıdır. Bunlar ilk kez 1896 yılında sentezlenmiştir [10].

N,N-dialkil-*N'*-benzoiltiyoüre ligandları geçiş metalleriyle kararlı ve nötral şelatlar oluşturmaktadır. Bu şelatlar da apolar organik çözücülerle çok iyi bir şekilde özütlenmektedir. Kompleks kimyası ve yapısı bakımından *N,N*-dialkil-*N'*-açiltiyoüreler, monotiyo β -diketonlarla önemli benzerlik gösterirler. Bu ligandlar, dayanıklı, renkli ve kristalin olarak izole edilebilen nötral kompleksler verirler. Genellikle yükseltgenme basamağı 2 olan metallerle ML_2 tipinde kare düzlem, yükseltgenme basamağı 3 olan metallerle ise ML_3 tipinde oktahedral yapıda kompleksler oluştururlar. Ligand iki dişli olup, merkez atomunu S ve O uçları üzerinden koordine etmektedir. Ligandın yapısı ve metali hangi ucu ile koordine ettiği eşitlik (2.1) 'de görülmektedir.



n: Metalin yükseltgenme sayısı ve ligand sayısı

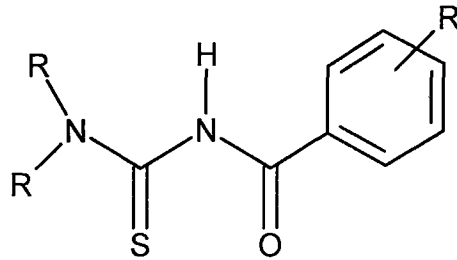
M: Metal iyonu

N,N-dialkil-*N'*-benzoilselenoürelerin yumuşak Lewis asitleriyle çok kararlı kompleks yaptıkları bilinmektedir; ancak, *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyoüre kompleksleri bunlar kadar kararlı değildir. Organik çözücülerdeki çözeltileri, havanın oksijenine karşı pratikte sonsuz kararlılığa sahiptir. *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyoüreler % 80-90'lık bir verimle, damla tekniği ile ekonomik olarak sentezlenirler [10]. Bunun için

kolayca bulunabilen ikincil amin, potasyum tiyosiyanat ve benzoilklorürü kullanmak yeterlidir. Buradaki sentezin birçok amin ve alkil klorür ile yapılması da mümkündür. Ayrıca *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre şelatları; metallerin hassas olarak belirlenmesinde kullanılmaktadır [8]. *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre şelatları organik özütlemeyen sonra kromatografik olarak ayrılır ve UV-dedektörlerinde hassas olarak belirlenebilirler [5]. Metaller özütlenerek zenginleştirildikten sonra ppb düzeyinde belirlenebilmektedir. DABT ligandları, yapısındaki aromatiklik ve şelat halkasındaki konjugasyondan dolayı metallerle oldukça kararlı bileşikler oluşturmaktadır. Komplekslerinin çözünürlüğünün sulu ortamda çok düşük olması nedeniyle, DABT ligandları kullanılarak, ortamda eser miktarda bulunan geçiş metallerinin matrislerinden kolaylıkla ayrıştırılması mümkündür. Oluşan bu şelatlar, daha sonra kloroform (CHCl₃) ile rahatlıkla özütlenilmekte ve bileşenler uygun pH değerlerinde kromatografik olarak birbirinden kolayca ayrıştırılabilmektedir [3].

2.2. AÇIL SUBSTİTUENTLERİNİN KOORDİNASYON DAVRANIŞLARI ÜZERİNE ETKİSİ

Amin azotuna bağlı substituentlerdeki farklılık, bu bileşiklerin doğası, geometrisi ve redoks davranışları üzerine çok küçük bir etkiye sahiptir. Diğer yandan benzoil grubu üzerinde bir substituentin varlığı ligandlardaki elektron dağılımını etkiler ve metal komplekslerinin, özellikle redoks davranışlarında büyük bir değişikliğe neden olur (2.2) [11].



(2.2)

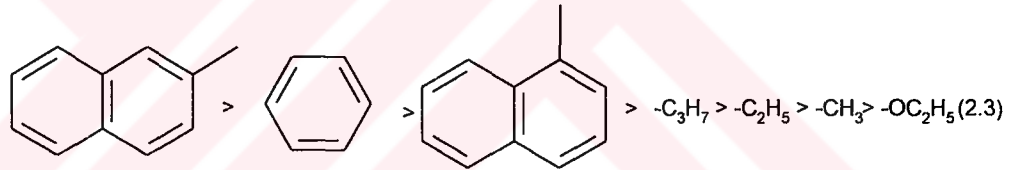
N,N-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre

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

Ligandların asitliği ve şelatların kararlılık sabitleri üzerine substituentlerin çok güçlü bir etkisi vardır. Ligand molekülündeki elektron yoğunluğunu arttıran alifatik açıl substituentler, ligandların pKa değerini ve şelatların kararlılıklarını arttırlar. Aromatik substituentler pKa değerini azaltır. Fakat kompleksin kararlılık sabitini yükseltirler. Özellikle 2-konumunda elektron yoğunluğu daha yüksek olan naftiltiyörelerin bulunması kompleks oluşum sabitini artırır.

Liganddaki elektron yoğunluğunu azaltan substituentler, kararlılık sabitini azaltırken, kompleks oluşumunu daha yüksek pH değerlerine kaydırır. Daha düşük elektron yoğunluğu zayıf asidik N-H grubunun protonsuzlaşmasını güçleştirir. Kompleks oluşumu daha bazik çözeltilerde gerçekleşir. Ligand molekülündeki düşük elektron yoğunluğu, aynı zamanda verici atomların yük yoğunluğunu azaltır. Bundan dolayı metal-ligand bağı zayıflar. Bu yüzden kararlılık sabiti çok düşükse kompleks oluşmaz. N,N-disubstitue-N'-açiltiyörelerin açıl substituentleri için kararlılık sıralaması eşitlik (2.3) 'de verilmiştir:

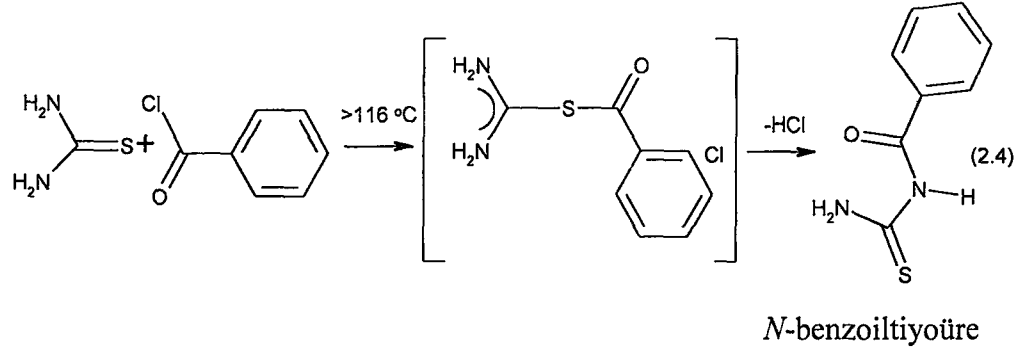
N,N-disubstitue-N'-açiltiyörelerin açıl substituentleri için kararlılık sabitleri, aşağıda verilen sırada azalma göstermektedir.



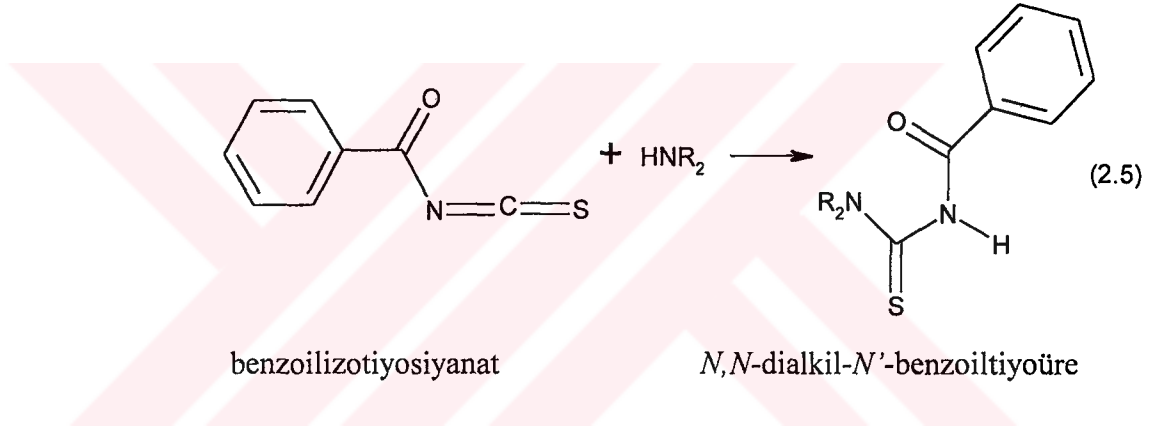
Açıl Substituentler, oluşan komplekslerin polaritesi ve farklı çözücülerdeki çözünürlüğü üzerinde de önemli bir etkiye sahiptir.

2.3. N,N-DİALKİL-N'-BENZOİLTİYÖRE (DABT) BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ

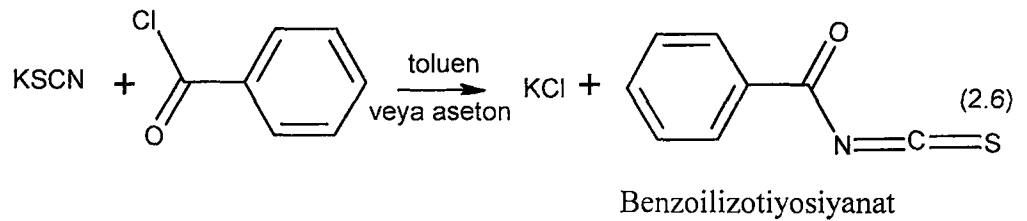
W. H. Pike, tiyöre ile benzoilklorürü 120 °C'de ısıtarak N,N-dialkil-N'-benzoiltiyöreyi elde etmiştir [10]. Dixon ve Hawthorne uzun süren çalışmaları sonucunda, tepkime sırasında bir çevrilme olduğunu ortaya çıkarmıştır [10]. İki bilim adamı da benzoil klorürle tiyöreyi benzen içerisinde tepkimeye sokmuşlardır. Buna karşın Pike, tiyöre ile benzoilklorürü 116 °C üzerine ısıtarak HCl ayrışmasıyla N-benzoiltiyöreyi sentezlemiştir (2.4).



Miquel ilk defa, ikincil alifatik aminlere benzoilizotiyosiyanatı katarak *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre türevlerini kolaylıkla sentezlemiştir (2.5) [10]:

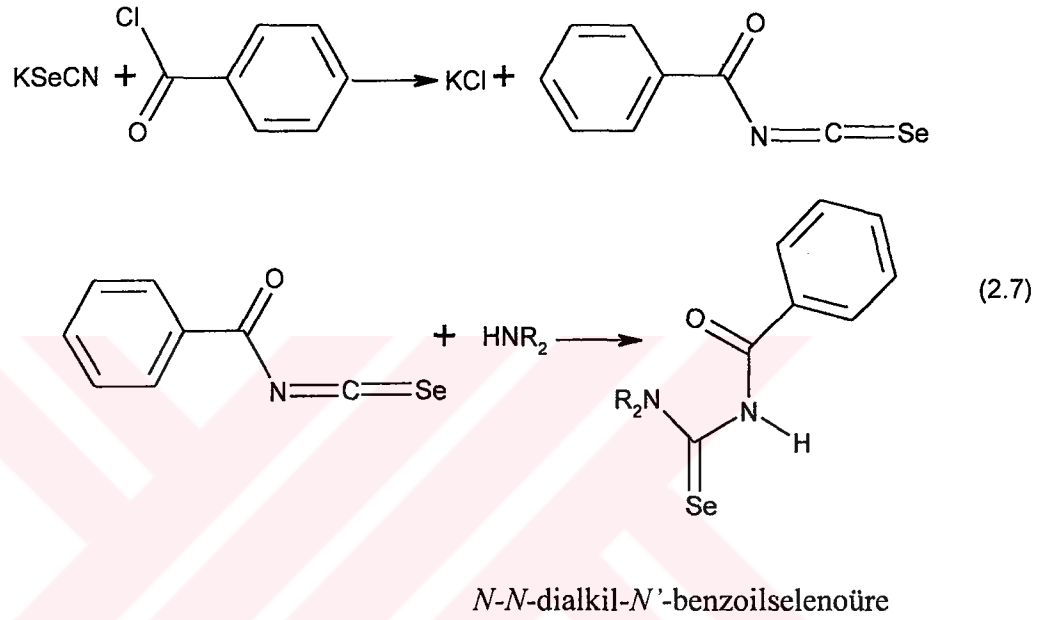


Bu tepkime, yüksek sıcaklığın etkisiyle nicel olarak yürütülmüştür. Dixon bu metotla 1896'da *N,N*-dietyl-*N'*-benzoiltiyöüreyi % 90'dan daha yüksek bir verimle elde etmiştir. Burada benzoilklorür ile potasyum tiyosiyanat toluen içerisinde tepkitilerek benzoilizotiyosiyanat elde edilmiştir. Sentez, toluen yerine susuz aseton kullanılarak da gerçekleştirilebilmiştir (2.6):

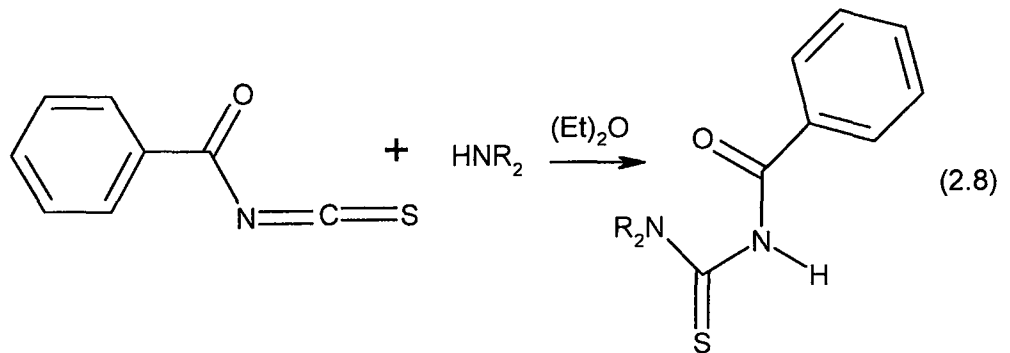


Douglass ve Dains'in metoduna göre; potasyum tiyosiyanatın susuz asetondaki çözeltisine benzoilklorür eklenir, oluşan benzoilizotiyosiyanat üzerine

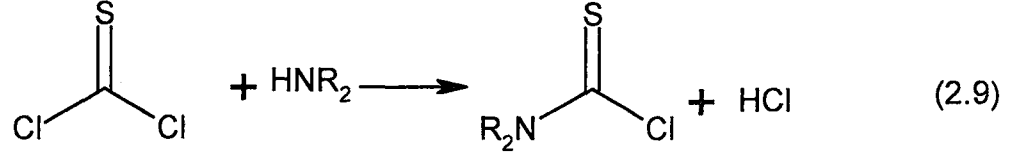
ikincil amin damlatılarak eklenir. Böylece *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöürelere 'damla tekniği' olarak adlandırılan bu yolla % 80-90 verimle sentezlenirler. Farklı amin ve alkil klorürlerin kullanılmasıyla bu şekilde bir çok alkiltiyöüre türevleri elde edilmiştir. *N,N*-dialkil-*N'*-benzoilselenoürelere sentezleri, ilk defa Douglass tarafından gerçekleştirilmiştir [10]. Sentez, *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöürelere sentezine benzemektedir (2.7):



Seleno türevlerinde verim ancak % 20-50 arasında olup *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre veriminin altındadır. İkincil aminin, benzoilizotiyosiyanatlara susuz dietilerde eklenmesi ile yürütülen sentez % 90'lık bir verimle kuvvetli ekzotermik olarak gerçekleşmektedir (2.8) [10]:

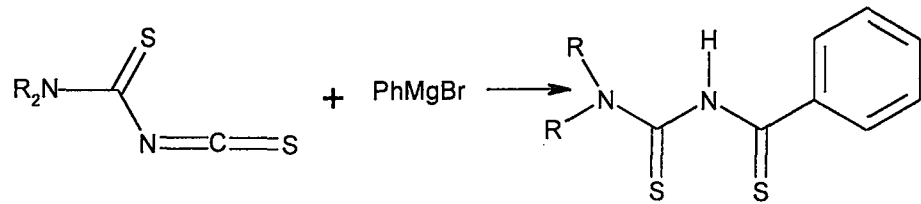
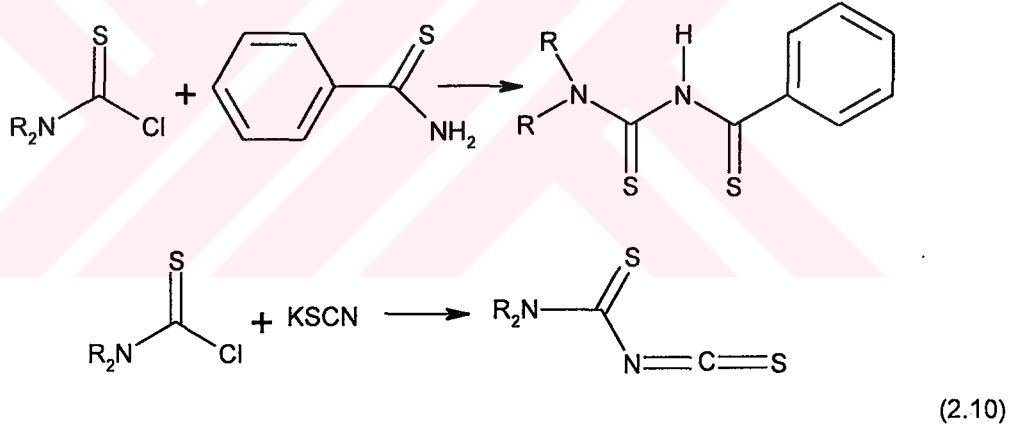


N,N-dialkil-*N'*-tiyobenzoiltiyörelere sentezi, değişik yollarla ve düşük verimle gerçekleştirilmiştir; örneğin, *N,N*-dialkiltiyokarboniklorürün sentezi, tiyofosgen üzerine ikincil alifatik amin eklenerek gerçekleştirilmiştir (2.9) [10]:



N,N-dialkiltiyokarboniklorür

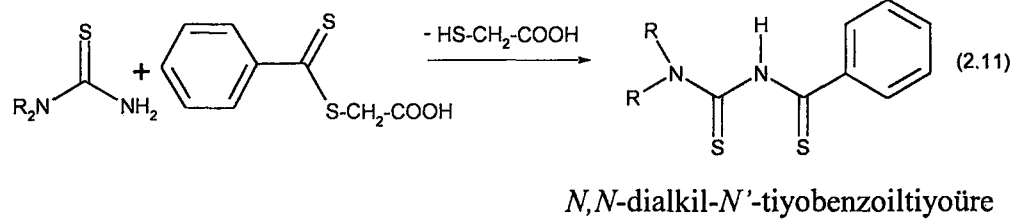
N,N-dialkiltiyokarboniklorür üzerine tiyobenzamid yada potasyum tiyosiyanür ve *N,N*-dialkiltiyokarbonilizotiyosiyanat üzerine fenil magnezyum bromür eklenerek *N,N*-dialkil-*N'*-tiyobenzoiltiyöre sentezlenmiştir (2.10) [10]:



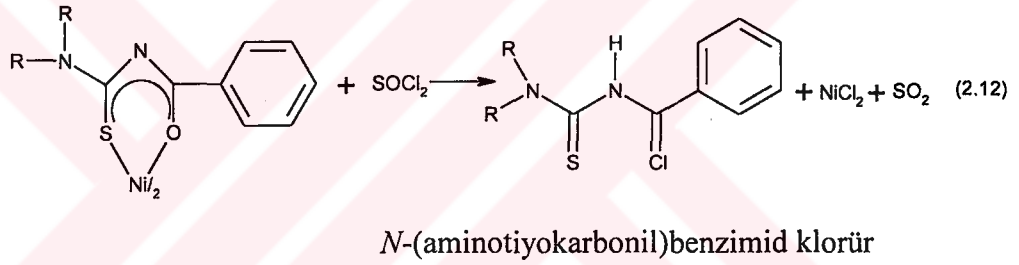
N,N-dialkil-*N'*-tiyobenzoiltiyöre

N,N-dialkil-*N'*-tiyobenzoiltiyörelere sentezi, tiyobenzoillerin uygun tiyörelere ile tiyobenzoiltiyoglikol asitlerin tepkimesi ile gerçekleştirilir. Tepkimelerin verimi düşük olup % 10 ile % 30 arasında değişmektedir. *N,N*-dialkiltiyöre ile kuvvetli elektron verici alkil substituentleri içeren tiyobenzoil

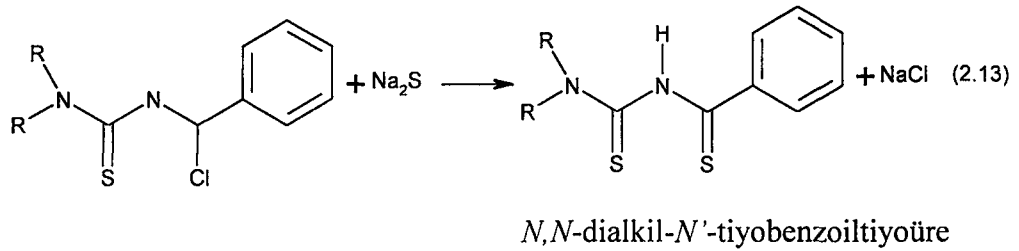
türevlerinin tepkimesi sonucu oluşan *N,N*-dialkiltiyobenzoiltiyöürlerin verimi çok düşüktür. Bu şekilde elde edilen hiçbir madde izole edilememektedir (2.11) [10].



Beyer ve Widera, *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöürün nikel şelatı üzerine tiyonil klorürü ekleyerek *N*-(aminotiyokarbonil)benzimid klorür elde etmişlerdir (2.12) [10].



Metanolde çözülmüş *N*-(aminotiyokarbonil)benzimid klorür ile sodyum sülfür tepkitilerek, *N,N*-dialkil-*N'*-tiyobenzoiltiyöür yüksek bir verimle elde edilir (2.13).

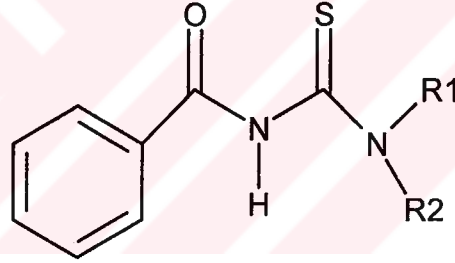


2.4. KAYNAKLARIN KRONOLOJİK SIRALAMASI

Von L. Beyer ve ark. [12] tarafından *N*-benzoilbenzamid, *N*-tiyobenzoilbenzamidin-hidroklorür ligandları ile bunların Cu(II), Ni(II), Pd(II), Cd(II), Pb(II), Co(II), Hg(II) metal şelatları sentezlenmiştir.

Von G. Fitzi ve ark. [13] tarafından bis(1,1-dietil-3-benzoil-tiyüreato)palladyum(II) bileşiğinin kristal yapısı, x-ray tek kristal yöntemi ile belirlendi. Kristalin yapısı monoklin, uzay grubu $P2_1/n$, hücre parametreleri de $a=13.63$, $b=19.88$, $C=10.48$ Å, $\beta=101.4^\circ$ ve $Z=4$ olarak bulunmuştur.

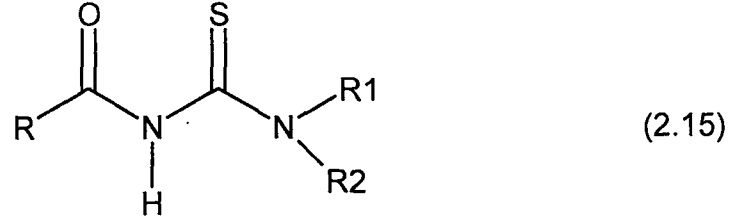
K. H. König ve ark. [3] tarafından *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyüre ligandlarının Ru(III), Rh(III), Pd(II), Os(III), Ir(III), Pt(II), Co(III), Cu(II), Hg(II) metal iyonları ile verdiği şelatları, kromatoğrafik yöntemlerle birbirinden ayrıştırılmıştır (2.14).



R_1R_2 : Pirolidin

$R_1=R_2=CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9, izo-C_4H_9, n-C_6H_{13}$

Horst Hartmann ve ark. [14] *N*-açiltiyürelerin farklı elektrofillerle tepkimesi ile 2,4-diamino-1,3,5-oksodiazonyum perklorat; 2,4-diamino-1,3,5-tiyadiazonyum perklorat; 4-morfolin-6-fenil-1,3,5-tiyadiazin-2-on; 2(1H)-3-amino-1,3,5-triazinon; 2(1H)-6-amino-1-karbamido-3-siyanoprimidin; 3-amino-1,2-ditiazoliyum perklorat; 5-fenil-1,2,4-ditiazolin-3-(p-nitrofenilhidrazon; 2-açiliminobenzotiazolin bileşiklerini sentezlemişlerdir (2.15).



N-Açiltiyöre Ligandları

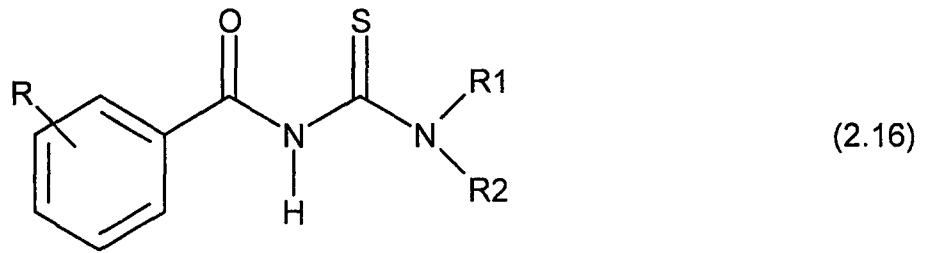
R: C₆H₅, p-CH₃C₆H₄

R₁R₂: CH₃, (CH₂)₅, CH₂)₂O(CH₂)₂, (CH₂)₄

K. H. König ve ark. [6] tarafından *N,N*-dibütil-*N'*-benzoiltiyöre ve *N,N*-diheksil-*N'*-benzoiltiyöre ligandlarının Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Ru(III), Rh(III), Pd(II), Os(II), Ir(III), Pt(II), Cu(II), Zn(II) iyonları ile şelatları sentezlenmiş ve kromatografik yöntemlerle birbirinden ayrıştırılmıştır.

U.Braun ve ark. [15] tarafından tris(1,1-dietil-3-benzoiltiyöre)gümüş(I) hidrojen-sülfit kristallerinin yapısı x-ray kristal yapı analizi yöntemi ile belirlenmiştir. Kristallerin monoklin, uzay grubunun P21/c, hücre parametrelerinin; a=8.181, b= 20.216, c= 25.035 °A, β= 98.21° ve Z=4 şeklinde olduğu bulunmuştur.

Jocelyn C. Brindley ve ark. [16] 2-asetil-2-bromofenon ve *N*-metil-*N*-feniltiyöre tepkimesinde (2.16) ara ürün olduğu ve 5-benzoil-4-metil- ve 5-asetil-4-fenil-tiazoller verdiğini bulmuşlardır.

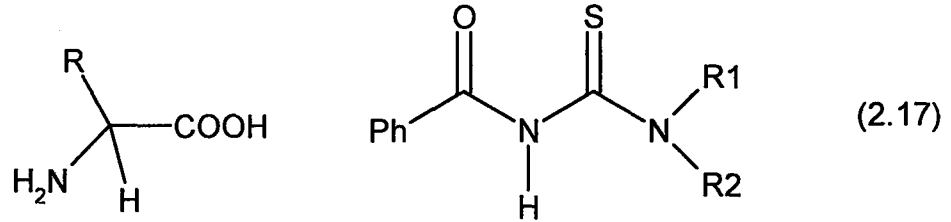


R₁R₂N=C₄H₈NO

R=Cl, OMe, NO₂ (para pozisyonunda)

Karl H. König ve ark. [17] aminoasitlerin bakır komplekslerinin parçalanması için *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyörelere etkili bir reaktif olduğunu; tepkimenin optimum

ürün verdiğini, rasemleşmenin gözlenmediğini; bundan dolayı tiyöüre türevlerinin geri kazanımı için bu metodun önemli bir avantaj olduğunu belirtmişlerdir (2.17).

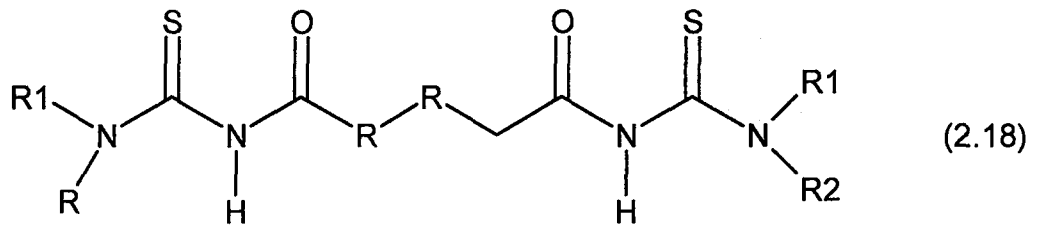


Aminoasit ve *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre türevleri

R: $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{NHCO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{NHCO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$,
 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$

R₁: C_2H_5 , $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$

K.H. König ve ark. [18] tarafından bazı yeni alkil-alkandioilbis(tiyöüreler)'in dikarboksilik dikloridlerle, KCN ve ikincil aminler ile sentezi tanımlanmıştır (2.5). Bunlar iki dişli, (S,O) uçlu ligandlar olarak iki değerlikli metal iyonları ile kararlı nötral şelatlar oluşturmaktadır ve CHCl_3 veya toluen ile özütlenebilmektedir. Pd ve Pt kompleksleri çözücü ile özütlenebilmiştir ve kromatografik olarak da ayrıştırılabilmektedir (2.18).



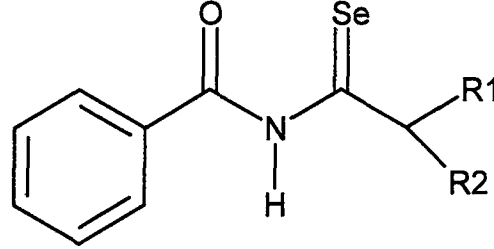
Alkil-alkandioilbis(tiyöüreler)

R: CH_2 , C_2H_4 , C_4H_8 , C_6H_{12}

R₁: C_2H_5 , C_4H_9 , $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$, C_4H_8 , C_6H_{12}

R₂: C_2H_5 , C_4H_9 , CH_3 , C_6H_{13}

M. Schuster ve K. H. König. [19] *N,N*-dialkil-*N'*-benzoilselenoürelerin (2.19) Fe(III), Co(II), Ni(II), Ru(III), Pd(II), Os(III), Ir(III), Pt(II), Cu(II), Ag(I), Au(III), Zn(II), Cd(II), Hg(II), In(III), Tl(I), Pb(II), Sb(III), Bi(III), Se(IV), Te(IV), U(VI) iyonları ile yaptığı şelat karışımlarını kromatografik olarak birbirinden ayırabilmiştir.

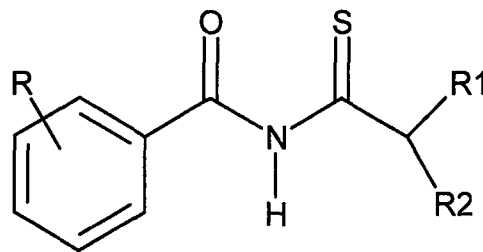


(2.19)

N,N-dialkil-*N'*-benzoilselenoüre türevleri

$R_1=R_2=CH_3, C_2H_5, C_4H_9$

A.Mohamadou ve ark. [20] tarafından *N,N*-disubstitue-*N'*-benzoiltiyoüre ile Co(II), Cu(II), Ni(II) iyonlarının kompleksleri sentezlenmiş ve Cu(II) komplekslerinin elektrokimyasal davranışları siklik voltametri ile incelenmiştir. Cu(II) kompleksleri için, $\alpha=0.32-0.47$; $k_0=1.8-31.8 \text{ m.s}^{-1}$; $D=2.9-5.3.10^{10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (2.20).



(2.20)

N,N-disubstitue-*N'*-benzoiltiyoüre türevleri

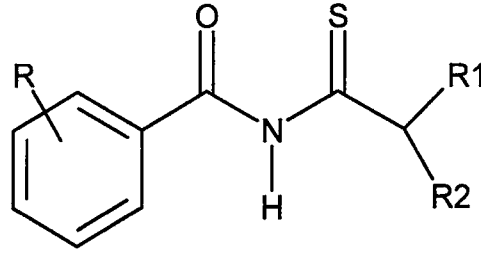
$R_1=R_2= CH_3, C_2H_5, nC_3H_7, nC_4H_9, C_6H_5$

$R_1= CH_3, R_2= C_6H_5-CH_2$

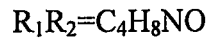
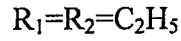
$R_1,R_2= C_4H_8NO, C_5H_{10}N$

$R= Cl, Br, OCH_3$ veya NO_2 orto, meta, para pozisyonlarında

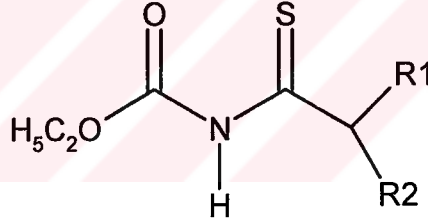
A. Mohamodou [21] *N*-morfolin veya *N,N*-dietyl-*N'*-benzoiltiyöüre türevleri (2-, 3- ve 4- pozisyonlarında R= Cl, Br, Ome veya NO₂) ile Cu(II) iyonunun komplekslerini sentezlemişlerdir (2.21).



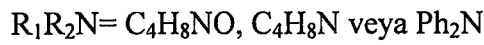
(2.21)



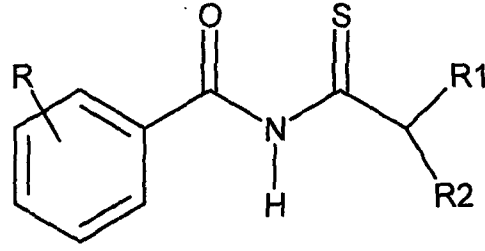
E. Guillon ve ark. [22] *N,N*-disubstitue-*N'*-etoksi karbonil tiyöüre ile bakır, nikel ve kobalt komplekslerini sentezlemişler ve yapılarını aydınlatmışlardır (2.22).



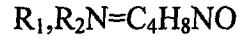
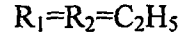
(2.22)



Isabella Dechamps-Oliver ve ark. [23] tarafından *N*-morfolin veya *N,N*-dietyl-*N'*-tiyöüre türevleri (R=Cl, Br, OMe veya NO₂ orto-, meta- ve para- pozisyonlarında) sentezlenmiştir (2.23):



(2.23)



M. Merdivan ve ark. [24] *N,N*-dietyl-*N'*-benzoiltiyöre ligandı ile Pd(II), Pt(II), Cu(II), Ru(III) iyonlarının şelatlarını sentezlemiş ve bunları kromatografik olarak birbirinden ayrıştırılmasını incelemişlerdir. Özütleme çözücüsü olarak benzen, toluen, ksilen ve kloroform kullanmışlardır. Kromatografik ayrıştırma için en iyi sonuçlar 80 °C sıcaklık ve 2 M HCl derişiminde elde edilmiştir.

R. S. Aygün ve ark. [25] *N,N*-dietyl-*N'*-benzoiltiyöre ile bimetalik (Pt-Re, Pd-Pt) katalizörlerin şelatlarını oluşturmuş ve yüksek performans-TLC ile birbirinden ayrıştırmışlardır.

M. Merdivan ve ark. [26] *N,N*-dietyl-*N'*-benzoiltiyöre ligandı ile bunun metal komplekslerini sentezlemiş ve termal davranışlarını incelemişlerdir. TG/DTA/DTG analizlerine göre ligandın tek basamakta, metal komplekslerinin üç basamakta bozunmaya uğradığını tespit etmişlerdir.

N. Özpozan ve ark. [27] *N,N*-dipropyl-*N'*-benzoylthiourea ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Pb(II) katyonları ile komplekslerini sentezlemişler ve termal davranışlarını incelemişlerdir. Ligandın tek basamakta, metal komplekslerinin üç basamakta bozunmaya uğradığını tespit etmişlerdir.

M. Merdivan ve ark. [28] *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöre ligandı ile Cu(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II), Cd(II), Ru(III) ve Fe(III) katyonlarının metal komplekslerini sentezlemişler ve bunların termal bozunmalarını incelemişlerdir. DTA/TG/DTG analizlerine göre, ligandın tek basamakta, metal komplekslerinin üç basamakta bozunmaya uğradığını tespit etmişlerdir.

M. Merdivan ve ark. [29] *N,N*-dietyl-*N'*-benzoiltiyöüre ligandı ile Pd(II), Ru(III), Rh(III), Pt(II) ve Pd(II) katyonlarının kompleks bileşiklerini sentezlemişler ve çözücü özütlemesi ile birbirinden ayırmışlardır. Özütleme çözücüsü olarak; benzen, toluen, ksilen ve kloroform kullanmışlardır. Kromatografik ayırma için en iyi sonuçları 80 °C sıcaklık ve 2 M HCl derişiminde elde etmişlerdir.

N. Özpozan ve ark. [30] *N,N*-diheksil-*N'*-benzoilthiourea ligandının Ni(II), Pd(II), Pt(II) Ru(III) katyonları ile kompleks bileşiklerini sentezlemişler ve termal davranışlarını incelemişlerdir. Ligandın tek basamakta, metal komplekslerinin üç basamakta bozunmaya uğradığını ve geriye metal oksitleri veya metal kaldığını tespit etmişlerdir.

N. Ozpozan ve ark. [31] *N,N*-dietyl-*N'*-benzoiltiyöüre ligandının metal komplekslerini sentezlemişler ve bunların termal davranışlarını incelemişlerdir. DTG/DTA/TG eğrilerinin analizleri sonucunda ligandın tek basamakta, metal komplekslerin üç basamakta bozunmaya uğradığını, komplekslerin bozunma ürünü olarak metal oksitlerine veya metal sülfürlerine dönüştüğünü tespit etmişlerdir.

Cheryl Sacht ve ark. [32] *N,N*-di(2-hidroksietil)-*N'*-benzoiltiyöüre, *N,N*-dietyl-*N'*-benzoiltiyöüre ve *N,N*-adipoilbis(*N,N'*-dietyl)tiyöüre ligandları ile Pt(II) iyonunun [Pt(açiltiyöüreato)Cl(RR'SO)] tipinde komplekslerini sentezlemişlerdir.

G. Avşar ve ark. [33] *N,N*-dimetil-*N'*-benzoiltiyöüre ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Pd(II) iyonları ile verdiği kompleksleri sentezlemişler ve bunların termal davranışları ile bozunma kinetiklerini incelemişler, komplekslerin aktivasyon enerjilerini karşılaştırmış, Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Pd(II) metallerinin iyon çapına bağlı olarak aktivasyon enerjilerinin arttığını ve komplekslerin kararlılıklarının Irving-Williams serisine (Mn(II)<Fe(II)<Co(II)<Ni(II)<Cu(II)>Zn(II)) uygun olarak Pd(II)<Co(II)<Ni(II)<Cu(II) sırasında değiştüğünü tespit etmişlerdir.

3. MATERYAL ve METOT

3.1 MATERYAL

3.1.1 Kullanılan Kimyasallar

Aseton (C_3H_6O): Merck firmasından % 99.8 saflıkta temin edilen madde çözücü olarak kullanılmıştır.

$CuCl_2$: Merck firmasından % 99 saflıkta temin edilen madde kompleks sentezinde kullanılmıştır.

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$: Merck firmasından % 99 saflıkta temin edilen madde kompleks sentezinde kullanılmıştır.

$CoCl_3$: Merck firmasından % 99 saflıkta temin edilen madde kompleks sentezinde kullanılmıştır.

Dimetilamin (C_2H_7N): Merck firmasından % 40 saflıkta temin edilen madde ligand sentezinde kullanılmıştır

Diklormetan (CH_2Cl_2): Merck firmasından % 99 saflıkta temin edilen madde çözücü olarak kullanılmıştır.

Etil Alkol (C_2H_5OH): Teknik olarak alınan alkol saflaştırılıp çözücü olarak kullanılmıştır.

Hidroklorik Asit (HCl): Merck firmasından % 37 saflıkta temin edilen madde pH ayarlaması için kullanılmıştır.

2-Klorobenzoilklorür ($C_7H_4Cl_2$): Merck firmasından % 98 saflıkta temin edilen madde ligand sentezinde kullanılmıştır.

Pirolidin (C_4H_8N): Merck firmasından % 99 saflıkta temin edilen madde ligand sentezinde kullanılmıştır.

Potasyumtiyosyanür (KSCN): Merck firmasından saf olarak temin edilen madde ligand sentezinde kullanılmıştır.

Sodyum Hidroksit (NaOH): Merck firmasından temin edilen madde pH ayarlaması için kullanılmıştır.

Toluen (C₇H₈): Merck firmasından % 99.5 saflıkta temin edilen madde çözücü olarak kullanılmıştır.



3.1.2 Kullanılan Cihazlar

pH metre: Orion SA 720 marka pH metre, kompleks bileşiklerin sentezi esnasında pH ölçümleri için kullanıldı.

¹H ve ¹³C-NMR: Bruker marka DPX 300 model cihaz ile bileşiklerin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları kaydedildi. Çözücü olarak CDCl₃ ve iç standart olarak TMS kullanıldı. ¹H-NMR sinyalleri 2D-COSY spektrumu yardımı ile ve ¹³C sinyalleri DEPT analizleri yardımı ile tespit edildi.

Elementel Analiz: Carlo Erba marka MOD 1106 model cihaz ile EI tekniği kullanılarak, bileşiklerdeki % C, % H, % N değerleri belirlendi.

Erime Noktası Tayin Cihazı: Elektrotermal marka LA9100 model dijital erime noktası tayini cihazı ligand ve komplekslerin erime noktalarının tayini için kullanıldı.

UV-vis: Shimadzu marka UV-1601 model çift ışın yollu UV-vis spektrometre cihazı, bileşiklerin karakteristik absorpsiyon bandlarının tespiti için kullanıldı. Çözücü olarak diklormetan kullanıldı ve ölçümler 220-400 nm aralığında yapıldı.

FT-IR: WinFirst marka Satellite model FT-IR cihazı, bileşiklerin fonksiyonel gruplarını tespit etmek için kullanıldı. Ölçümler, KBr pelletler hazırlanarak 400-4000 cm⁻¹ aralığında gerçekleştirildi.

Magnetik Süsseptibilite: Cabridge Sherwood marka cihaz, bileşiklerin magnetik özelliklerini belirlemek için kullanıldı.

MS-Analizi: VG Autospec marka cihaz bileşiklerdeki parçalanmış gruplarının tespiti için kullanıldı.

DTA/TG ölçümleri: Shimadzu marka DT-40 model eş zamanlı DTA/TG cihazı, bileşiklerin termal bozunma kinetiklerini incelemek amacıyla kullanıldı.

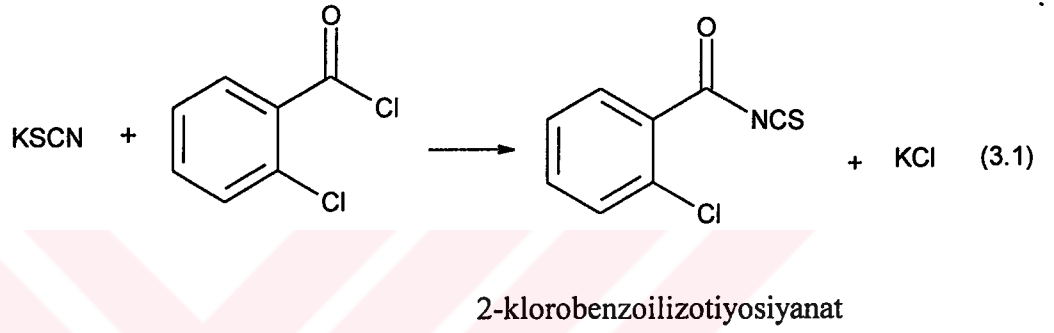
XRD Tek Kristal Difraksiyon Analizleri: Bruker marka AXS P4 model XRD cihazı, ligand ve komplekslerin kristal yapılarının aydınlatılması için kullanıldı.



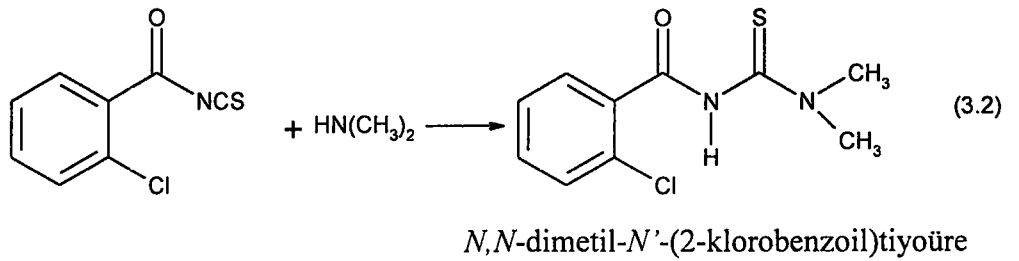
3.2. METOT

3.2.1. *N,N*-dimetil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre (HL¹) Ligandının Sentezi

5 mmol potasyum tiyosiyanür (Merck), geri soğutucu altında karıştırarak ve ısıtarak 30 mL asetonda çözüldü, üzerine 5 mmol 2-klorobenzoilklorür damlatılarak eklendi, 50 °C'de 30 dakika geri soğutucu altında ısıtıldı ve (3.1) tepkimesine uygun olarak sarı renkli 2-klorobenzoilizotiyosyanat elde edildi:



Karışım oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra, içerisine 5 mmol dimetilamin 15 dakika içinde damlatılarak eklendi ve karışım oda sıcaklığında 2 saat daha karıştırıldı. Bu süre sonunda (3.2) tepkimesine uygun olarak HL¹ ligandı elde edildi.



Tepkime karışımı, 300 mL soğuk 0.1 M HCl çözeltisi üzerine dökülerek hızla karıştırıldı, oluşan sarı renkli ham ürün süzülerek ayrıldı, etanolde yeniden kristallendirildi.

% 80 verimle sentezlenen ligandın yapısı; Elementel analiz, ¹H-NMR, IR, UV-vis, kütle spektrometrisi teknikleri ile aydınlatıldı ve TG/DTA kombine sistemi kullanılarak termal davranışları incelendi. Ölçüm sonuçları aşağıda verilmiştir:

MA: 242.72 g/mol

E.N. 159-161 °C

Elementel analiz: C₁₀H₁₁N₂O₂Cl için;

Bulunan (%): C, 49.5; H, 4.1; N, 11.5

Hesaplanan (%): C, 49.6; H, 4.1; N, 11.8

IR (KBr, cm⁻¹): 3159 (N-H), 3013 (aromatik C-H), 2927 (alifatik C-H),
1707 (C=O), 1125 (C=S), 749 (C-Cl)

Uv-vis (CH₂Cl₂, abs., nm): 229 (78745), 281 (60590) (maks.)

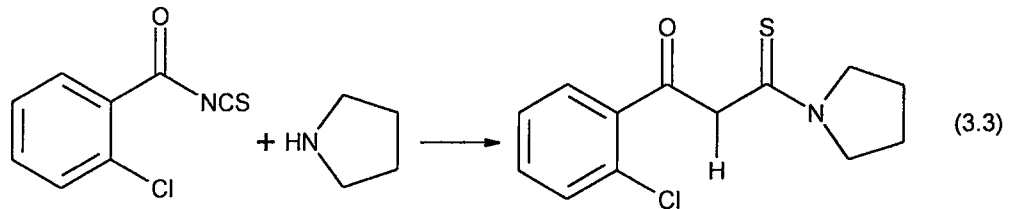
¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 8.60 (s, 1H, NH), 7.66 (d, 1H, C₆H₄Cl), 7.46-7.27 (m,
3H, C₆H₄Cl), 3.49 (s, 3H, CH₃), 3.34 (s, 3H, CH₃)

MS(EI): *m/z* (%)= 242 (M, 10), 207 (100), 139(80), 111 (40), 71(45), 44(40)
ve 28(10).

3.2.2 *N*-pirolidin-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre Ligandının (HL²) Sentezi

5 mmol potasyum tiyosiyanür (Merck), geri soğutucu altında karıştırılarak ve ısıtılarak 30 mL asetonda çözüldü, üzerine 5 mmol 2-klorobenzoilklorür damlatılarak eklendi, 50 °C'de 30 dakika geri soğutucu altında ısıtıldı ve 3.1 tepkimesine uygun olarak sarı renkli 2-klorobenzoilzotiyosyanat elde edildi.

Karışım oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra, içerisine 5 mmol pirolidin 15 dakika içinde damlatılarak eklendi ve karışım oda sıcaklığında 2 saat daha karıştırıldı. Bu süre sonunda (3.3) tepkimesine uygun olarak HL² ligandı elde edildi.



N-pirolidin-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüre

Tepkime karışımı, 300 mL soğuk 0.1 M HCl çözeltisi üzerine dökülerek hızla karıştırıldı, oluşan sarı renkli ham ürün süzülerek ayrıldı, etanolde yeniden kristallendirildi.

% 78 verimle sentezlenen ligandın yapısı; elementel analiz, ¹H-NMR, IR, UV-vis, kütle spektrometrisi ve x-ray tek kristal teknikleri ile aydınlatıldı ve TG/DTA kombine sistemi kullanılarak termal davranışları incelendi.

MA: 268.77 g/mol

E.N:172-176 °C

Elementel analiz: C₁₂H₁₃N₂OSCl için;

Bulunan (%): C, 53.6; H, 4.8; N, 10.3

Hesaplanan (%): C, 53.6; H, 4.7; N, 10.4

IR (KBr , cm⁻¹): 31547 (N-H), 3066 (aromatik C-H), 2973-2876

(alifatik C-H), 1699 (C=O), 1212 (C=S), 748 (C-Cl)

Uv-vis (CH₂Cl₂, abs., nm): 229 (87859), 281 (76089) (maks.)

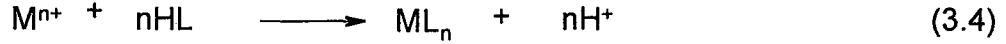
¹H NMR (CDCl₃): 8.70 (s, 1H, NH), 7.66 (d, 1H, C₆H₄Cl), 7.45-7.28 (m, 3H, C₆H₄Cl), 3.88-3.68 (m, 4H, N-CH₂), 2.12-2.00 (m, 4H, CH₂).

MS(EI): *m/z* (%)= 268 (M, 10), 233 (100), 139 (70), 111 (45), 70.1(70) ve 43(10).

3.2.3. Metal Komplekslerinin Sentezi

Metal kompleksleri etanol-diklormetan karışımında hazırlandı. Metal klorürleri (CuCl₂, CoCl₃ ve NiCl₂.6H₂O) etanolde çözüldü ve ligandın diklormetandaki çözeltisi içerisine Cu (II) ve Ni(II) için 1:2 mol, Co(III) için 1:3 mol oranında oda sıcaklığında karıştırarak ilave edildi. Çözeltilerin pH değerleri, 1 M HCl ve 1 M NaOH çözeltileri ile uygun değerlere ayarlandı ve metal komplekslerinin çökmesi sağlandı. Çöktürülen metal kompleksleri, süzülerek ayrıldı, daha sonra uygun çözücülerde yeniden kristallendirildi. Metal komplekslerinin genel olarak diklorometanda daha iyi çözüldüğü ve kristallendiği belirlendi. Kristaller, içinde P₂O₅ bulunan desikatörde kurutuldu. Daha sonra bu kristallerin karakterizasyonları, elementel analiz, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR, UV-vis, kütle spektrometrisi, x-ray tek kristal yöntemleri kullanılarak yapıldı ve DTA/TG ve kütle spektrometrisi yöntemleri ile de termal

bozunma kinetikleri incelendi. Metal kompleksleri için genel sentez tepkimesi (3.4) eşitliğine uygun olarak yürütmektedir.



3.2.3.1. Bis[*N,N*-dimetil-*N'*-(2-koloro)benzoiltiyüreato]nikel(II) kompleksinin sentezi

Kısım 3.2.2'de verilen yönteme göre NiCl₂.6H₂O tuzu kullanılarak nikel kompleksi sentezlendi. Elde edilen pembe renkli kompleks 243-245 °C'de erimekte ve sıcak aseton ile diklormetanda çözünmektedir. Elementel analiz, kütle spektrometrisi, IR, UV-vis, ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları alınan ürünün manyetik süsseptibilite ölçümleri yapıldı. Ayrıca, kompleksin kristal yapısı, x-ray tek kristal difraksiyonu tekniği kullanılarak aydınlatıldı.

MA: 542.14 g/mol

E.N:243-245 °C

Elementel analiz: NiC₂₀H₂₀N₄O₂S₂Cl₂

Bulunan (%): C, 44.5; H, 3.8; N, 10.4

Hesaplanan (%):C, 44.3; H, 3.7; N, 10.3

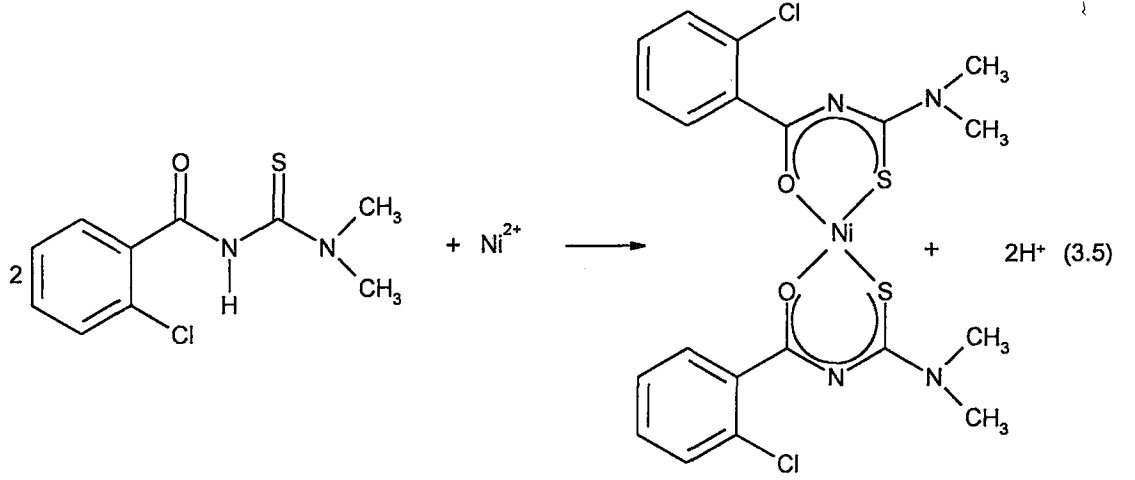
IR (KBr, cm⁻¹): 3057 (aromatik C-H), 2926 (alifatik C-H), 1508 (C=N), 752 (C-Cl)

UV-vis (CH₂Cl₂, abs., nm): 228 (177920), 265 (187448), 293 (182684)(maks.)

¹H NMR (CDCl₃): 7.74-7.70 (m, 2H, C₆H₄Cl), 7.33-7.19 (m, 6H, C₆H₄Cl), 3.33 (s, 6H, CH₃), 3.30 (s, 6H, CH₃)

MS(EI), *m/z*(%)= 542 (M, 30), 505 (42), 207 (60), 139 (100), 111 (40), 43.1 (69) ve 28(15).

Sentez tepkimesi eşitlik (3.5)'de yer almaktadır.



bis[*N,N*-dimetil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüreato]nikel(II)

3.2.3.2. Bis[*N,N*-dimetil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüreato]bakır(II) kompleksinin sentezi

Kısım 3.2.2'de verilen yöntemle göre CuCl_2 tuzu kullanılarak bakır kompleksi sentezlendi. % 71 verimle elde edilen yeşil renkli kompleks $165-167^\circ\text{C}$ 'de erimekte ve aseton ile diklormetanda çözünmektedir. Elementel analiz, IR, UV-vis spektrumları alınan ürünün manyetik süsseptibilite ölçümleri yapıldı.

MA: 546.99 g/mol

E.N: $165-167^\circ\text{C}$

Elementel analiz: $\text{CuC}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2\text{Cl}_2$

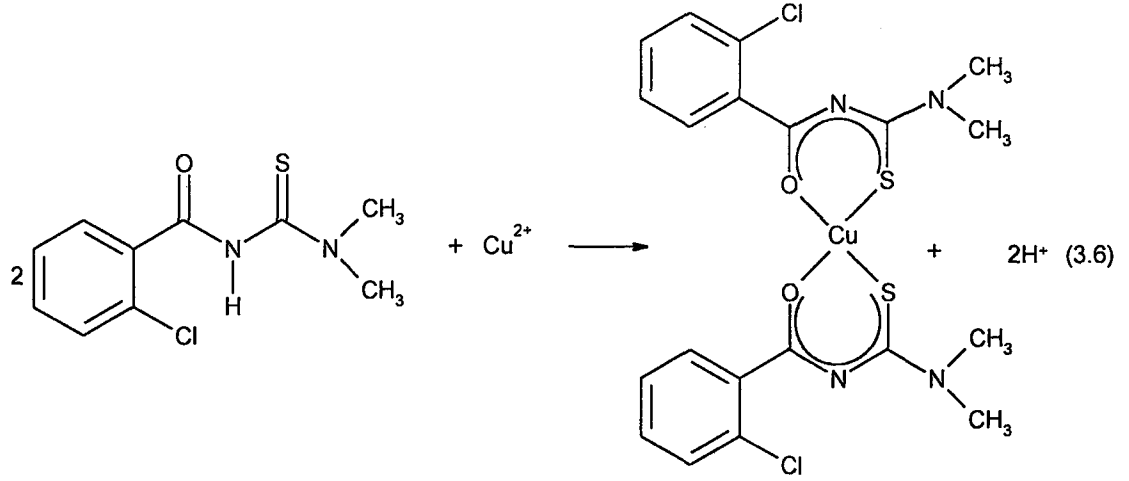
Bulunan (%): C, 42.8; H, 3.8; N, 10.2

Hesaplanan (%): C, 43.9; H, 3.7; N, 10.2

IR (KBr, cm^{-1}): 3057 (aromatik C-H), 2925 (alifatik C-H), 1504 (C=N), 749 (C-Cl)

Uv-vis (CH_2Cl_2 , abs., nm): 226 (121611), 276 (171884) (maks.)

Sentez tepkimesi eşitlik (3.6)'da yer almaktadır.



bis[*N,N*-dimetil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyüreato]bakır(II)

3.2.3.3. Tris[*N,N*-dimetil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyüreato]kobalt(III) kompleksinin sentezi

Kısım 3.2.2'de verilen yönteme göre CoCl_3 tuzu kullanılarak kobalt kompleksi sentezlendi. % 92 verimle elde edilen yeşil renkli kompleks 202-204 °C'de erimekte ve aseton ile diklormetanda çözünmektedir. Elementel analiz, IR, UV-vis spektrumları alınan ürünün manyetik süsseptibilite ölçümleri yapıldı. x-ray tek kristal difraksiyonu tekniği kullanılarak kristal yapı analizi yapıldı. Termal bozunma kinetikleri; TG/DTA kombine sistemi kullanılarak incelendi.

MA: 784.09 g/mol,

E.N: 202-204 °C

Elementel analiz: $\text{CoC}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$

Bulunan (%): C, 45.5; H, 4.1; N, 10.5

Hesaplanan (%):C, 45.9; H, 4.1; N, 10.7

IR (KBr, cm^{-1}): 3069 (aromatik C-H), 2928 (alifatik C-H), 1566

(C=N), 743 (C-Cl)

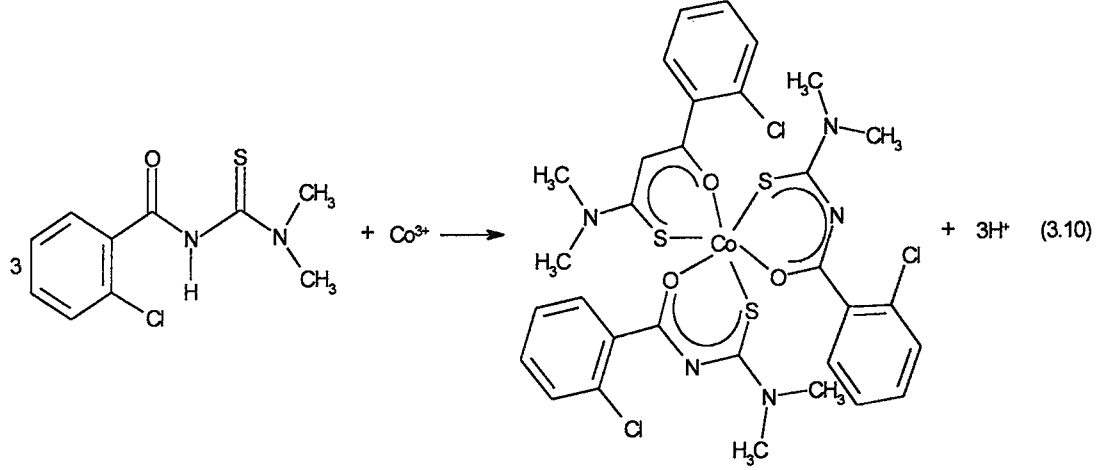
UV-vis (CH_2Cl_2 , abs., nm): 226 (169796), 278 (294118) (maks.)

^1H NMR (CDCl_3): 7.80-7.76 (m, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 7.30-7.15 (m, 9H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$),

3.47 (s, 9H, CH_3), 3.41 (m, 9H, CH_3)

^{13}C NMR: 176.3, 138.8, 132.5, 131.9, 130.3, 130.2, 126, 40.6.

Sentez tepkimesi eşitlik (3.7)'de yer almaktadır.



tris[*N,N*-dimetil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüreato]kobalt(III)

3.2.3.4. Bis[*N*-Pirolidin-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoüreato]nikel(II) kompleksinin sentezi

Kısım 3.2.2'de verilen yöntemle göre $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzu kullanılarak nikel kompleksi sentezlendi. % 77 verimle elde edilen pembe renkli kompleks 253-255 °C'de erimekte ve aseton ile diklormetanda çözünmektedir. Elementel analiz, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, IR, UV-vis spektrumları alınan ürünün manyetik süsseptibilite ölçümleri yapıldı.

MA: 594.21 g/mol

Elementel analiz: $\text{Ni C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2\text{Cl}_2$

Bulunan (%): C, 48.3; H, 4.2; N, 9.5

Hesaplanan (%): C, 48.5; H, 4.1; N, 9.4

IR (KBr, cm^{-1}): 3069 (aromatik C-H), 2976-2870 (alifatik C-H), 1522 (C=N), 745 (C-Cl)

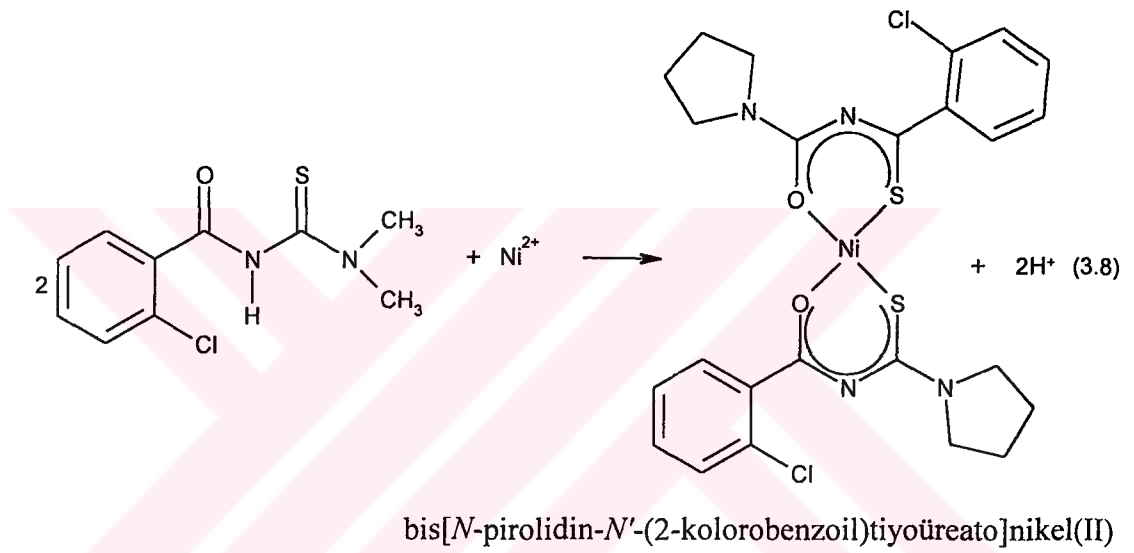
Uv-vis (CH_2Cl_2 , abs., nm): 230 (193454), 266 (223686), 294 (237812) (maks.)

^1H NMR (CDCl_3): 7.76-7.72 (m, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 7.32-7.18 (m, 6H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$),

3.81-3.75 (m, 4H, N-CH₂), 3.66-3.60 (m, 4H, N-CH₂),
2.05-1.57 (m, 8H, CH₂)

¹³C NMR: 172.5 (2C,C=S), 170.5 (2C,C=O), 136.5 (2C,C-Ar), 132.5 (2C,C-Ar), 131,5 (2C,C-Ar), 130.5 (4C,C-Ar), 126.0 (2C,C-Ar), 50.5 (C-N), 50.1(C- N), 25.5 (CH₂), 25.2 (CH₂)

Sentez tepkimesi (3.8) eşitliğine uygun olarak yürümektedir..



3.2.3.5. Bis[N-pirolidin-N'-(2-klorobenzoil)tiyüreato]bakır(II) kompleksinin sentezi

Kısım 3.2.2'de verilen yöntemle göre CuCl₂ tuzu kullanılarak bakır kompleksi sentezlendi. % 75 verimle elde edilen yeşil renkli kompleks 168-170 °C'de erimekte ve kloroform ile diklormetanda çözünmektedir. Elementel analiz, kütle spektrometrisi, IR, UV-vis spektrumları alınan ürünün manyetik süsseptibilite ölçümleri yapıldı. Kompleksin kristal yapısı, x-ray tek kristal difraksiyonu tekniği kullanılarak aydınlatıldı.

MA: 599.06 g/mol

E.N: 168-170 °C

Elementel analiz: Cu C₂₄H₂₄N₄O₂S₂Cl₂

Bulunan (%): C, 48.3; H, 4.2; N, 9.4

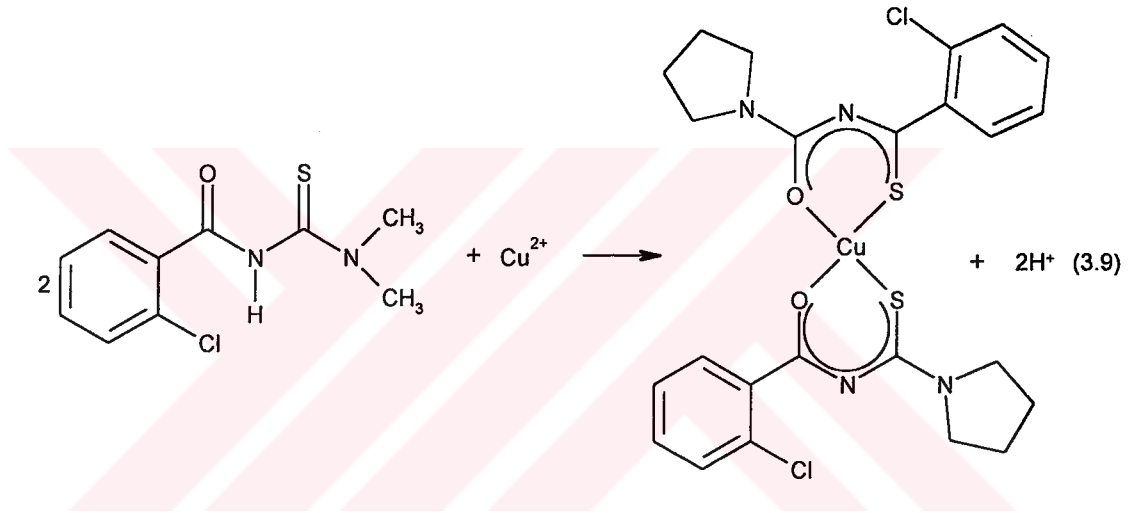
Hesaplanan (%):C, 48.5; H, 4.1; N, 9.6

IR (KBr, cm^{-1}): 3052 (aromatik C-H), 2976-2870 (alifatik C-H), 1522 (C=N), 745 (C-Cl)

Uv-vis (CH_2Cl_2 , abs., nm): 225 (186611), 279 (195297) (maks.)

MS(EI): m/z (%)= 599 (M, 1), 289 (20), 153 (100), 139 (70), 111 (26), 70 (44) and 41 (13), 28 (10)

Sentez tepkimesi (3.9) eşitliğine uygun olarak yürümektedir.



bis[N-pirolidin-N'-(2-klorobenzoil)tiyoüreato]bakır(II)

3.2.3.6. Tris[N-Pirolidin-N'-(2-klorobenzoil)tiyoüreato]kobalt(III) kompleksinin sentezi

Kısım 3.2.2'de verilen yönteme göre CoCl_3 tuzu kullanılarak kobalt kompleksi sentezlendi. % 89 verimle elde edilen yeşil renkli kompleks $217-219^\circ\text{C}$ 'de erimekte ve kloroform ile diklormetanda çözünmektedir. Elementel analiz, $^1\text{H-NMR}$, IR, UV-vis spektrumları alınan ürünün manyetik süsseptibilite ölçümleri yapıldı.

MA: 862.21 g/mol

Elementel analiz: $\text{Co C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$

Bulunan (%): C, 50.3; H, 4.1; N, 9.6

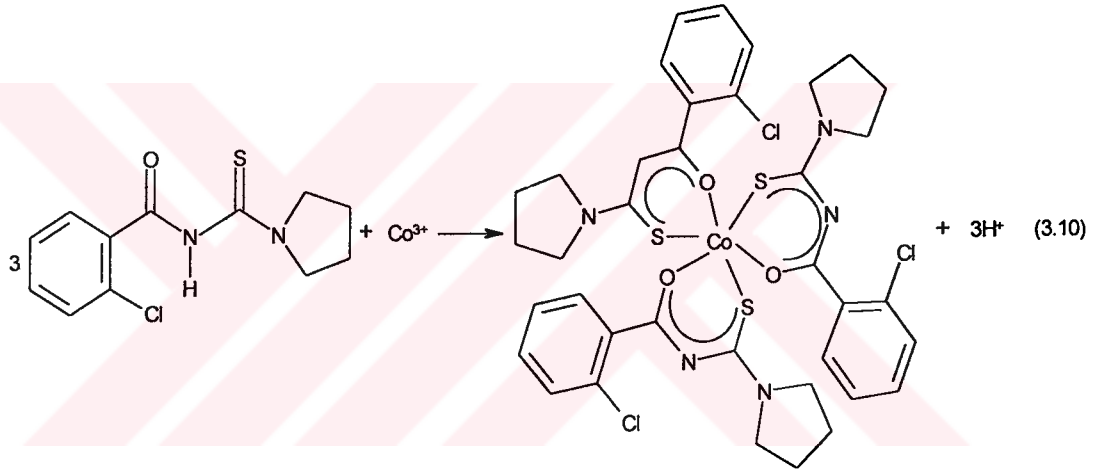
Hesaplanan (%):C, 50.2; H, 4.2; N, 9.8

IR (KBr, cm^{-1}): 3057 (aromatik C-H), 2976-2871 (alifatik C-H), 1527 (C=N), 747 (C-Cl)

Uv-vis (CH_2Cl_2 , abs., nm): 224 (377554), 279 (252694) (maks.)

^1H NMR (CDCl_3): 7.87-7.82 (m, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 7.40-7.14 (m, 9H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 3.97-3.82 (m, 12H, CH_2), 2.06-1.89 (m, 12H, CH_2).

Sentez tepkimesi (3.10) eşitliğine uygun olarak yürümektedir.



tris[N-pirolidin-*N'*-(2-kolorobenzoil)tiyoüreato]kobalt(III)

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Sentezlenen bileşiklerin yapıları; elementel analiz, IR spektroskopisi, UV-vis spektroskopisi, magnetik süsseptibilite ölçümleri, ^1H ve ^{13}C NMR spektroskopisi, kütle spektrometrisi ve X-ray tek kristal difraksiyonu teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Ligandın ve komplekslerin tepkime kinetiklerinin incelemesi Shimadzu marka DT-40 model eş zamanlı DTA/TG cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu sistemde, sıcaklık, Pt-Pt/Rh(%10) termal çifti kullanılarak 298 K ile 1200 K sıcaklık aralığında çalışılmıştır. Çalışmalarda, 5-8 mg örnekler tartılarak azot atmosferinde $10\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ ısıtma hızı ile ölçülmüştür. Örnek kabı olarak platin, referans maddesi olarak da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kullanılmıştır.

Ölçümlerle elde edilen veriler, Termal Analiz Version 1.0 software programı kullanılarak kinetik parametreler hesaplanmış ve ilgili grafikler elde edilmiştir. Termal Analiz paket programı, kinetik parametrelerin hesaplamalarında Coats & Redfern ve Horowitz & Metzger yöntemlerini esas almaktadır.

4.1. *N,N*-DİMETİL-*N'*-(2-KLOROBENZOİL)TİYOÜRE (HL¹) LİGANDI VE METAL KOMPLEKSLERİ

N,N-dimetil-*N'*-(2-klorobenzoil)tiyoürenin (HL¹) ve Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{3+} kationları ile kompleksleri Bölüm 3'de belirtilen yöntemle sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları Erime Noktası Tayini, Elementel Analiz, $^1\text{H-NMR}$, FT-IR, XRD, X-Ray Tek Kristal yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Bileşiklerin termal davranışları, DTA/TG ve Kütle Spektrometrisi cihazları ile incelenmiş ve "Termal Version 1.00" paket programı yardımı ile de kinetik parametreleri hesaplanmıştır.

Sentezlenen komplekslerin Tablo 4.1'de belirtilen sıcaklık ve pH aralığında en yüksek verimle (% 70–90) elde edildiği belirlenmiştir.

Tablo 4.1. Komplekslerin özellikleri ve sentez parametreleri

Bileşik	Parametre		Özellik (Renk)
	PH	Sıcaklık	
Co(L ¹) ₃	6-7	Oda Sıcaklığı	Yeşil
Cu (L ¹) ₂	1-7	Oda Sıcaklığı	Yeşil
Ni (L ¹) ₂	5-7	Oda Sıcaklığı	Pembe

HL¹ ligandı etanolde, NiL¹₂ kompleksi toluende, Co(L¹)₃, Cu(L²)₂ kompleksleri ise diklorometan-alkol karışımında (3:1) kristallendirilerek x-ray tek kristal ölçümü yapılmıştır. UV-vis ölçümlerinde çözücü olarak diklormetan kullanılmıştır.

a) HL¹ ligandının IR spektrumu (Ek 17) (bkz. s. 83), literatürde verilen DEBT, DPBT, DMBT ve DHBT ligandlarının spektrumlarına benzemektedir [8,9].

HL¹ ligandını gerilme titreşimleri; N-H (amid) 3159 cm⁻¹, C-H (aromatik) 3013 cm⁻¹, C-H (metil) 2927 cm⁻¹, C=O (benzamid) 1707 cm⁻¹, C=S (sülfanamid) 1385 cm⁻¹, C-Cl (aromatik) 744 cm⁻¹ olarak ölçülmüştür. 1564 cm⁻¹'de görülen absorpsiyon bandı benzamiddeki N-H bükülme titreşimine aittir.

HL¹ ligandının UV-vis spektrumunda (Ek 18) (bkz. s. 86) şiddetli iki absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Bunlardan 281 nm'de (abs., 0.821; ε=60590 M⁻¹cm⁻¹) görülen absorpsiyon bandı karbonil grubunun n→π* geçişini ve 230 nm'de (abs., 1.067; ε=78745 M⁻¹cm⁻¹) görülen absorpsiyon bandı da 2-klorobenzoil grubunun π→π* geçişini göstermektedir.

Ligandın kütle spektrometrisi, EI tekniği kullanılarak alınmıştır (Ek 11) (bkz. s. 72). 242 m/z'de moleküler iyon, 207 m/z'de [C₆H₅-CO-NH-CS-N(CH₃)₂] grubu, 180 m/z'de [C₆H₅-CO-N(CH₃)₂Cl] grubu, 139 m/z'de [C₆H₅COCl] grubu, 113 m/z'de (C₆H₅-Cl) grubu, 75 m/z'de (C₆H₅-) grubu, 44 m/z'de [N(CH₃)₂] grubu, 28 m/z'de ise (CO) grubuna ait pikler görülmektedir.

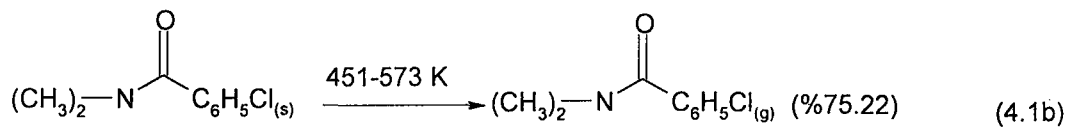
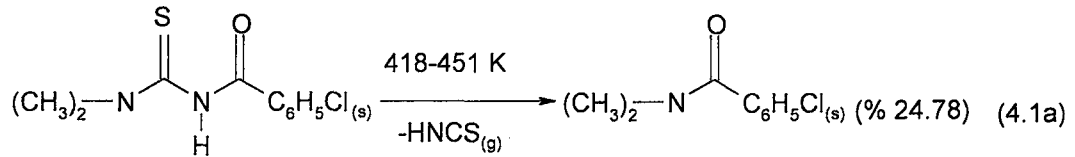
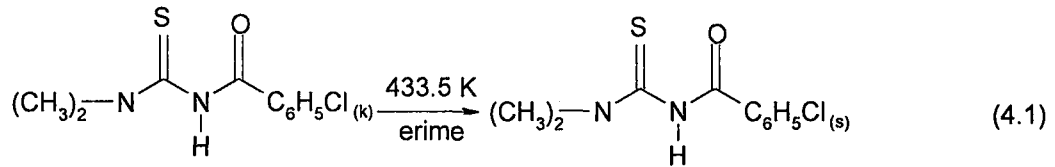
Yapılan DTA-TG çalışmaları sonucunda, ligandın 418 - 573 K sıcaklık aralığında, % 100 oranında kütle kaybettiği görülmüştür. Ek 12'de (bkz. s. 74) DTA, TG ve DTG eğrileri verilmiştir.

TG ve DTG eğrileri incelendiğinde HL¹ ligandının iki basamakta bozunmaya uğradığı anlaşılmaktadır. Bu basamakların sıcaklık aralıkları sırasıyla, 418-451 K ve

451-573 K olup, bu basamaklarda gözlenen deneysel kütle kayıpları, sırasıyla % 24.78 ve % 75.22 kadardır.

Bileşiğin DTA eğrisinde iki endotermik pik görülmektedir. Bu piklerin sıcaklık aralıkları 423-443 K ve 443-501 K olup, TG sıcaklık aralıkları ile uyum içindedir. Piklerin maksimum sıcaklıkları 434 K ve 476 K olarak tespit edilmiştir. Bu sıcaklıklardan ilki erime noktasına karşılık gelmektedir. Bu değer erime noktası tayini cihazı ile de doğrulanmıştır. TG eğrisindeki kütle kaybı hesaplamaları ve kütle spektrumunun incelenmesi sonucunda, erime ile birlikte 418-451 K sıcaklık aralığında, HL¹ bileşiğinden HNCS grubunun ayrılarak gaz fazına geçtiği tahmin edilmektedir. 443-501 K sıcaklık aralığında gözlenen ikinci endotermik pik, geriye kalan (C₆H₄CON(CH₃)₂Cl) grubunun da Cl₂ ayrılmasıyla birlikte bu aralıkta gaz fazına geçtiğini göstermektedir.

TG ve DTG sonuçları incelendiğinde 418-451 K sıcaklık aralığında maddenin deneysel olarak % 24.78 oranında kütle kaybettiği görülmektedir. Bu kütle kaybı, kuramsal olarak beklendiği gibi, HNCS grubunun ayrılmasına (% 24.34) karşılık gelmektedir. 451-573 K sıcaklık aralığında ise, geriye kalan *N,N*-dimetil-2-klorbenzamid, % 75.22'lik deneysel kütle kaybı ile gaz fazına geçmektedir. Bu kütle kaybının kuramsal değeri % 75.66'dır. DTA/TG analiz sonucuna göre, ligandın teorik bozunma mekanizmasının (4.1) tepkimesine uygun olarak yürüdüğü anlaşılmaktadır.



İki basamakta bozunan ligandın "Termal Version 1.00" programı ile yapılan kinetik analizinden elde edilen Horowitz-Metzger ve Coats-Redfern eğrileri Ek 14 (bkz. s. 78) verilmiştir. Hesaplanan kinetik parametreler ise aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 4.2. HL¹ ligandının birinci bozunma basamağına ait aktivasyon enerjisi (E*), entropisi (ΔS*), tepkime mertebesi ve korelasyon katsayısı (r)

Bileşik	Tepkime Mertebesi	Parametreler ^{a,b}	Coats-Redfern Yöntemi	Horowitz-Metzger Yöntemi
HL ¹	1.000	E *	14.2275	17.2200
		ΔS *	-268.7369	-266.0706
		A	9.02041x10 ⁻²	0.1243
		r	0.9831	0.9917

^aBirimler : E*, kJ/mol; ΔS*, J/molK; A, 1/sn

^br = Lineer Eğrinin Korelasyon Katsayısı

HL¹ ligandının CDCl₃ çözücüsü içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Ek 8) (bkz. s. 66), 8.65 ppm'de görülen yayvan singlet N-H grubundaki bir protona, 7.66 ppm'de görülen dublet (C₆H₄Cl) grubundaki bir protona, 7.46-7.27 ppm aralığında görülen multiplet (C₆H₄Cl) grubuna ait üç protona, 3.34 ve 3.49 ppm'de görülen iki singlet (CH₃) grubunun toplam altı protonuna karşılık gelmektedir.

Spektroskopik verilerin yanı sıra, elementel analiz sonuçlarının (Ek 2) (bkz. s. 59) hesaplanan değerlere yakın olması (3.2)'de önerilen yapıyı desteklemektedir.

b) HL¹ ligandı ve CuCl₂ tuzunun tepkimesi ile sentezlenen Cu(L¹)₂ kompleksinin elementel analiz verileri, metal ligand oranının 1:2 olduğunu göstermektedir.

KBr tablet hazırlanarak alınan FT-IR spektrumunda (Ek 17) (bkz. s. 83), Cu(L¹)₂ kompleksinin gerilme titreşimleri için; C-H (aromatik) 3049 cm⁻¹, C-H (metil) 2924 cm⁻¹, C=N 1564 cm⁻¹, C-Cl (aromatik) 751 cm⁻¹ değerleri ölçülmüştür.

Cu(L¹)₂ kompleksinin diklormetan içerisinde alınan UV-vis spektrumunda (Ek 18) (bkz. s. 86) 276 nm'de (abs., 1.477; ε=171884 M⁻¹cm⁻¹) görülen pik metal-ligand arasındaki π→π* geçişini göstermektedir, 226 nm'deki (abs., 1.045;

$\epsilon=121611 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) pik benzoil grubuna aittir ve ligandlar arası $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişini göstermektedir.

Magnetik susseptibilite ölçümleri kompleksin paramagnetik olduğunu göstermiştir. Bohr magneton değeri 1.75 BM olarak bulunan kompleksin eşleşmemiş elektron sayısı 1.001556 olarak hesaplanmıştır.

Kompleksin paramanyetik olması nedeniyle NMR spektrumu alınamamıştır. Elementel analiz ve diğer spektroskopik veriler (3.4)'de verilen yapıyı doğrulamaktadır.

c) HL^1 ligandı ve $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'nın tepkimesi ile sentezlenen $\text{Ni}(\text{L}^1)_2$ kompleksinin elementel analiz ve x-ray tek kristal verilerine göre metal ligand oranının 1:2 olduğu belirlenmiştir.

FT-IR spektrumunda (Ek 17) (bkz. s. 84), $\text{Ni}(\text{L}^1)_2$ kompleksinin gerilme titreşimleri için; C-H (aromatik) 3046 cm^{-1} , C-H (metil) 2922 cm^{-1} , C=N grubu 1564 cm^{-1} , C-Cl (aromatik) 751 cm^{-1} değerleri ölçülmüştür.

$\text{Ni}(\text{L}^1)_2$ kompleksinin diklormetan içerisinde alınan UV-vis spektrumunda (Ek 18) (bkz. s. 86) 228 nm 'de (abs., 1.083; $\epsilon=177920 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve 265 nm 'de (abs., 1.141; $\epsilon=187448 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) görülen absorpsiyon bandları 2-klorobenzoil grubuna aittir ve ligandlar arası $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişini göstermektedir. 293 nm 'de (abs., 1.112; $\epsilon=182684 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) görülen pik metal-ligand arasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişini göstermektedir [22].

Kompleksin kütle spektrumu, EI tekniği kullanılarak alınmıştır (Ek 11) (bkz. s. 72). 542 m/z 'de moleküler iyon piki görülüyor. 505 m/z 'de görülen pik $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-NH-CS-N}(\text{CH}_3)_2)_2\text{Cl}]$ grubunu, 207 m/z 'de görülen pik $[\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-NH-CS-N}(\text{CH}_3)_2]$ grubunu, 139 m/z 'de görülen pik $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}]$ grubunu, 111 m/z 'de görülen pik $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-Cl})$ grubunu, 43 m/z 'de görülen pik (CS) grubunu, 28 m/z 'de görülen pik ise (CO) grubunu göstermektedir.

$\text{Ni}(\text{L}^1)_2$ kompleksinin CDCl_3 çözücüsü içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Ek 8) (bkz. s. 67), $7.74\text{-}7.70 \text{ ppm}$ aralığında görülen multiyet $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})$ grubuna ait iki protona, $7.33\text{-}7.19 \text{ ppm}$ aralığında görülen multiyet $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})$ grubuna ait altı protona, 3.33 ve 3.30 ppm 'de görülen iki singlet ise (CH_3) grubuna ait toplam oniki protona ait piklerdir.

Ni(L¹)₂ kompleksinin kristal yapı analizi, x-ray tek kristal tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kristal yapı verileri kristalin sisteminin ortorombik, uzay grubunun Pbc_a, hücre parametrelerinin a=7.3679(14), b=22.280(4) ve c=27.448(4) °A, α=β=γ=90°, R değerinin [I>2 Sigma(I)]: R1=0.0555, wR2=0.2118, toplam R değeri: R1=0.1339, wR2=0.1716 ve formül sayısının Z=8 olduğunu göstermiştir. NiL¹₂ kompleksine ait bağ uzunlukları ve bağ açıları Ek 4 (bkz. s. 62) ve kristal yapısı ise Ek 15'te (bkz. s. 80) verilmiştir.

d) Co(L¹)₃ kompleksinin elementel analiz verileri metal-ligand oranının 1:3 olduğunu göstermektedir.

Kompleksin FT-IR spektrumunda (Ek 17) (bkz. s. 83) gerilme titreşimleri; C-H (aromatik) 3054 cm⁻¹, C-H (metil) 2928 cm⁻¹, C=N grubu 1566 cm⁻¹, C-Cl (aromatik) 742 cm⁻¹ değerleri ölçülmüştür.

Co(L¹)₃ kompleksinin diklormetan içerisinde alınan UV-vis spektrumunda (Ek 18) (bkz. s. 86) 226 nm'de (abs., 0.814; ε=169796 M⁻¹cm⁻¹) görülen pik 2-klorobenzoil grubuna ait π→π* geçişini, 278 nm'de (abs., 1.41; ε=294118 M⁻¹cm⁻¹) görülen pik metal-ligand arasındaki π→π* geçişini göstermektedir.

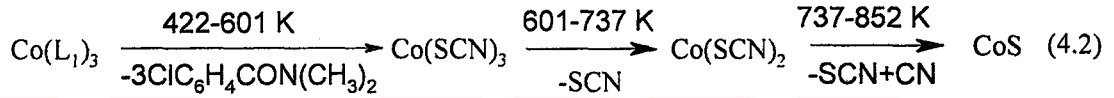
Magnetik süseptibilite ölçümleri kompleksin diamagnetik özellikte olduğunu göstermektedir.

Co(L¹)₃ kompleksinin CDCl₃ çözücüsü ile alınan ¹H-NMR spektrumunda (Ek 8) (bkz. s. 67) 7.80-7.76 ppm aralığında görülen multiyet (C₆H₄Cl) grubuna ait üç protona, 7.30-7.15 ppm aralığında görülen multiyet (C₆H₄Cl) grubuna ait dokuz protona, 3.47 ve 3.41 ppm'de iki singlet (-CH₃) grubuna ait toplam onsekiz protona karşılık gelmektedir.

Co(L¹)₃ kompleksinin ¹³C-NMR spektrumunda (Ek 10) (bkz. s. 71) 40 ppm'de (CH₃) karbonu, 126-132 ppm arasında aromatik karbonları, 139 ppm'de (C=S) grubundaki karbon atomu, 176 ppm'de (C=O) grubundaki karbon atomuna ait pikler görülmektedir. DEPT spektrumunda 41 ppm'de (CH₃), 126-132 ppm'de dört sinyal aromatik karbonlara ait sinyallerdir. COSY spektrumu; aromatik yapıdaki hidrojenlerin kendi aralarında, metil grubundaki hidrojenlerin yine kendi aralarında etkileştiklerini göstermektedir. Komplekse ait COSY ve DEPT spektrumları Ek 9'da (bkz. s. 69) verilmiştir.

Co(L¹)₃ kompleksinin kristal yapı analizi, x-ray tek kristal tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kristal yapı verileri kristal sisteminin monoklinik, uzay grubunun P2(1)/m, hücre parametrelerinin a=10.8424(7), b=16.5682(9) ve c=20.0507(12) °A, α=γ=90°, β=105.635(1) R değerinin [I>2 Sigma(I)]: R1=0.0489, wR2=0.0848, toplam R değeri: R1=0.0926, wR2=0.0948 ve formül sayısının Z=4 olduğunu göstermektedir. Co(L¹)₃ kompleksine ait bağ uzunlukları ve bağ açıları Ek 4 (bkz. s. 62) ve kristal yapısı ise Ek 15 'de (bkz. s. 80) verilmiştir.

Co(L¹)₃ kompleksinin DTA/TG çalışmaları 298-1200 K aralığında yapılmıştır. DTA/TG verilerine göre, daha önceki çalışmalar da göz önüne alınarak, kompleksin bozunma basamakları (4.2) tepkimesiyle verilmiştir [33].



Co(L¹)₃ kompleksinin parçalanması üç basamakta gerçekleşmiştir. Parçalanmalar sonunda tepkime kabında % 11.28 oranında bir kütle kalmıştır. Kuramsal olarak kalan kütle için % 11.61 oranında bir kütleyle sahip olan CoS bileşiğine denk geldiği hesaplanmıştır. Bileşiğin DTA, TG ve DTG eğrileri, Ek 12 'de (bkz. s. 75) verilmiştir.

422-601 K sıcaklık aralığında birinci bozunma basamağı gözlenmiştir. Bu basamakta, TG eğrisinde % 70.28 oranında bir kütle kaybı ile, [ClC₆H₄CON(CH₃)] grubunun ayrıldığı anlaşılmaktadır. Bu kütle kaybı kuramsal olarak % 70.26 olarak hesaplanmıştır. DTA eğrisinde yaklaşık olarak 469–527 K sıcaklık aralığında sırasıyla birisi endotermik, diğer üçü de ekzotermik olmak üzere toplam dört pik gözlenmiştir. Bu piklerden ilki (476 K), maddenin erime noktasına karşılık gelmektedir. Maddenin erimesi ile birlikte bozunmanın da başladığı gözlenmiştir. Bozunma sonucu gaz fazına geçmiş olan [ClC₆H₄CON(CH₃)] grubunun dimerleştiği gözlenen kuvvetli ekzotermik pikten anlaşılmaktadır. Pikin maksimum sıcaklığı yaklaşık 491 K olarak ölçülmüştür.

601-737 K sıcaklık aralığında ikinci bozunma gerçekleşmiştir. Bu aralıkta madde deneysel olarak % 7.19 oranında kütle kaybına uğramıştır. Bu kütle kaybının kuramsal değeri % 7.41 olarak hesaplanmıştır. Bulunan ve hesaplanan kütle kayıplarına göre, SCN grubunun ayrıldığı tahmin edilmiştir. DTA eğrisinde, yaklaşık

537 – 629 K sıcaklık aralığında, yayvan bir ekzotermik pik gözlenmiştir. Pikin maksimum sıcaklığı 597 K olarak ölçülmüştür.

Üçüncü basamakta 713-861 K sıcaklık aralığında SCN+CN gruplarının ayrıldığı tahmin edilmektedir. Bu basamakta % 10.73 oranında hesaplanan kuramsal kütle kaybı, deneysel olarak % 11.25 bulunmuştur. Geriye kalan maddenin, kompleks kütesinin % 11.28'ine karşılık gelen CoS olduğu bulunmuştur. DTA eğrisinde, 713-861 K sıcaklık aralığında ekzotermik bir pik gözlenmiş ve pik maksimumunun sıcaklığı 806 K olarak bulunmuştur.

Elementel analiz, UV-vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, DEPT ve COSY, FT-IR ölçümleri ile kompleksin yapısı aydınlatılmıştır. Aydınlatılan yapı (3.6.)'da önerilen yapıyı doğrulamaktadır.

4.2. N-PIROLİDİN-N'-(2-KLOROBENZOİL)TİYOÜRE (HL²) LİGANDI VE METAL KOMPLEKSLERİ

N-Pirolidn-N'-(2-klorobenzoil)tiyoüre (HL²) ve Cu²⁺, Ni²⁺, Co³⁺ katyonlarının kompleksleri Bölüm 3'de belirtilen yöntemle sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları, Erime Noktası Tayinleri, Elementel Analiz, ¹H-NMR, ¹³C-NMR FT-IR, XRD, X-Ray Tek Kristal yöntemleri kullanılarak belirlendi. Bileşiklerin termal davranışları, DTA/TG ve Kütle Spektrometrisi cihazları ile incelendi ve “Termal Version 1.00” paket programı kullanılarak kinetik parametreleri hesaplandı.

Komplekslerin tablo 4.3'de belirtilen sıcaklık ve pH aralığında en yüksek verimle (% 70–80) elde edildiği tespit edildi.

Tablo 4.3. Komplekslerin özellikleri ve sentez parametreleri

Bileşik	Parametre		Özellik (Renk)
	pH	Sıcaklık	
Co(L ²) ₃	6-7	Oda Sıcaklığı	Yeşil
Cu (L ²) ₂	1-7	Oda Sıcaklığı	Yeşil
Ni (L ²) ₂	5-7	Oda Sıcaklığı	Pembe

Ligand etanolde, metal kompleksleri ise diklorometan-alkol (3:1) karışımında kristallendirildi.

a) HL² ligandının FT-IR spektrumunda (Ek 17) (bkz. s. 84) gerilme titreşimleri için; N-H (amid) 3145 cm⁻¹, C-H (aromatik) 3065 cm⁻¹, C-H (alifatik) 2973 cm⁻¹ ve 2876 cm⁻¹, C=O (benzamid) 1700 cm⁻¹, C=S (sülfanamid) 1325 cm⁻¹, C-Cl (aromatik) 747 cm⁻¹ olarak ölçülmüştür. 1564 cm⁻¹'de görülen absorpsiyon bandı benzamiddeki N-H bükülme titreşimine aittir.

HL² ligandının UV-vis spektrumunda (Ek 18) (bkz. s. 86) şiddetli iki absorpsiyon bandı gözlemlendi. Bunlardan 281 nm'de (abs., 0.821; ε=76089 M⁻¹cm⁻¹) görülen pikin karbonil grubunun n→π* geçişine, 229 nm'de (abs., 0.948; ε=87859 M⁻¹cm⁻¹) görülen absorpsiyon bandı 2-klorobenzoil grubunun π→π* geçişine ait olduğu bilinmektedir.

Ligandın kütle spektrumu, EI tekniği kullanılarak alınmıştır (Ek 11) (bkz. s. 73) 268 m/z'de moleküler iyon, 233 m/z'de [C₆H₅-CO-NH-CS-NC₂H₈] grubu, 206 m/z'de (ClC₆H₅-CO-NC₂H₈) grubu, 139 m/z'de (ClC₆H₅CO) grubu, 111 m/z'de (C₆H₅-Cl) grubu, 70 m/z'de (Cl₂), 44 m/z'de (CS) grubu ve 28 m/z'de (CO) grubuna ait pikler gözlenmektedir.

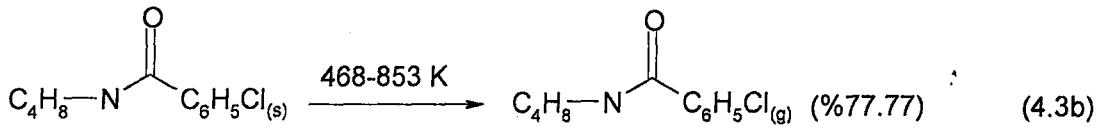
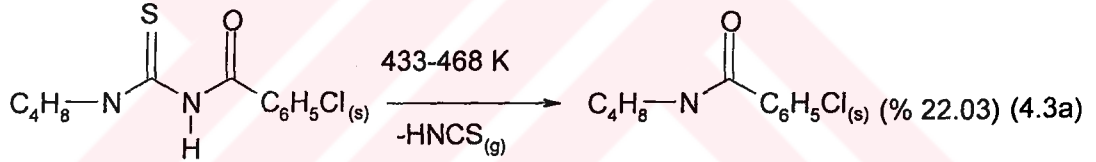
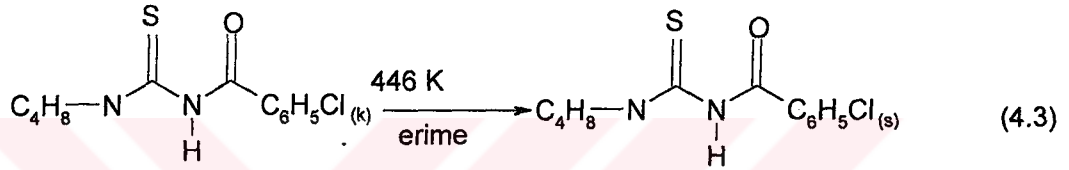
Yapılan DTA-TG çalışmaları sonucunda, ligandın 433–853 K sıcaklık aralığında, % 99.8 oranında kütle kaybettiği gözlenmiştir. Ek 12'de (bkz. s. 74) DTA, TG ve DTG eğrileri verilmektedir.

TG ve DTG eğrileri incelendiğinde HL² ligandının iki basamakta bozunmaya uğradığı anlaşılmaktadır. Bu basamakların sıcaklık aralıkları, 433-468 K ve 468-853 K olup, bu basamaklarda gözlenen deneysel kütle kayıpları, sırasıyla % 22.03 ve % 77.77 kadardır.

Bileşiğin DTA eğrisinde iki endotermik pik görülmüştür. Bu piklerin sıcaklık aralıkları, 441-464 K ve 464-521 K olup TG sıcaklık aralıkları ile uyum içindedir. Piklerin maksimum sıcaklıkları sırasıyla 446 K ve 506 K olarak tespit edilmiştir. Bu sıcaklıklardan ilki erime noktasına karşılık gelmektedir. Bu değer erime noktası tayini cihazı ile de doğrulanmıştır. TG eğrisindeki kütle kaybı hesaplamaları ve kütle spektrumunun incelenmesi sonucunda, erime ile birlikte 433-468 K sıcaklık aralığında, HL² bileşiğinden HNCS grubunun ayrılarak gaz fazına geçtiği tahmin

edilmektedir. 468-853 K sıcaklık aralığında gözlenen ikinci endotermik pik ise, geriye kalan ($\text{ClC}_6\text{H}_5\text{-CO-NC}_2\text{H}_8$) grubunun bu aralıkta Cl_2 ayrılmasıyla birlikte gaz fazına geçtiğini göstermektedir.

TG ve DTG sonuçları incelendiğinde 433-468 K sıcaklık aralığında maddenin deneysel olarak % 22.03 oranında kütle kaybettiği görülmüştür. Bu kütle kaybı, kuramsal olarak, HNCS grubunun ayrılmasına (% 21.99) karşılık gelmektedir. 468-853 K sıcaklık aralığında, geriye kalan *N*-pirolidin-2-klorbenzamid, % 77.77 deneysel kütle kaybı ile gaz fazına geçmiştir. Bu kütle kaybının kuramsal değeri ise, % 78.01 kadardır. DTA/TG analiz sonucuna göre, ligandın teorik bozunma mekanizmasının, (4.3) tepkimesine uygun olarak yürüdüğü anlaşılmaktadır.



İki basamakta bozunan ligandın "Termal Version 1.00" programı ile yapılan kinetik analizinden elde edilen Horowitz-Metzger ve Coats-Redfern eğrileri Ek 14'te (bkz. s. 79) verilmiştir. Hesaplanan kinetik parametreler ise aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 4.4. HL² ligandının birinci bozunma basmağına ait aktivasyon enerjisi (E*), entropisi (ΔS^*), tepkime mertebesi ve korelasyon katsayısı (r)

Bileşik	Tepkime Mertebesi	Parametreler ^{a,b}	Coats-Redfern Yöntemi	Horowitz-Metzger Yöntemi
HL ²	1.000	E *	11.8826	13.6208
		ΔS^*	-278.4437	-278.6202
		A	2.9688x10 ⁻²	2.9064x10 ⁻²
		r	0.94986	0.98030

^aBirimler : E*, kJ/mol; ΔS^* , J/molK; A, 1/sn

^br= Lineer regresyon eğrisinin korelasyon katsayısı

HL² ligandının CDCl₃ çözücüsü içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Ek 8) (bkz. s. 67), 8.70 ppm'de görülen yayvan singlet (N-H) grubundaki bir protona, 7.64 ppm'de görülen pik (C₆H₄Cl) grubundaki bir protona, 7.45-7.28 ppm aralığında görülen multipllet (C₆H₄Cl) grubuna ait üç protona, 3.88-3.68 ppm aralığında görülen multipllet (N-CH₂) grubuna ait dört protona, 2.12-2.00 ppm aralığında görülen multipllet ise (CH₂) grubuna ait dört protona karşılık gelmektedir.

HL² ligandının kristal yapı analizi, x-ray tek kristal tekniğı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kristal yapı verileri, kristal sisteminin triklinik, uzay grubunun P-1, hücre parametrelerinin a=7.299(1), b=10.039(1) ve c=10.096(1) °A, $\alpha=67.03(1)$, $\beta=69.32(1)$, $\gamma=88.43(1)$ ° R değerinin [I>2 Sigma(I)]: R1=0.0518, wR2=0.0962, toplam R değeri: R1=0.0958, wR2=0.1116 , ve formül sayısının Z=2 olduğunu göstermiştir. HL² ligandına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları Ek 4'te (bkz. s. 62) ve kristal yapısı ise Ek 15'de (bkz. s. 81) verilmiştir.

b) HL² ligandı ve CuCl₂ tuzunun tepkimesi ile sentezlenen Cu(L²)₂ kompleksinin elementel analiz verileri, metal ligand oranının 1:2 olduğunu göstermektedir.

KBr pellet hazırlanarak alınan FT-IR spektrumunda (Ek 17) (bkz. s. 85), Cu(L²)₂ kompleksinin gerilme titreşimleri; C-H (aromatik) 3052 cm⁻¹, C-H (alifatik) 2976-2870 cm⁻¹, C=N grubu 1522 cm⁻¹, C-Cl (aromatik) 746 cm⁻¹ değerleri ölçülmüştür.

$\text{Cu(L}^2\text{)}_2$ kompleksinin UV-vis spektrumunda (Ek 18) (bkz. s. 86) 225 nm'de (abs., 1.246; $\epsilon=186611 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) görülen absorpsiyon bandı 2-klorobenzen grubunun $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişini, 279 nm'de (abs., 1.304; $\epsilon=195297 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) görülen absorpsiyon bandı metal-ligand arasındaki $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişini göstermektedir.

Magnetik süsseptibilite ölçümleri kompleksin paramagnetik olduğunu göstermektedir. $\text{Cu(L}^2\text{)}_2$ kompleksi için μ_{eff} değeri 1.74 BM olarak ölçülmüştür. Eşleşmemiş elektron sayısı 1.0068 olarak hesaplanmıştır.

Kompleksin paramagnetik olması nedeniyle NMR spektrumu alınamamıştır.

Kompleksin kütle spektrumu, EI tekniği kullanılarak alınmıştır (Ek 11) (bkz. s. 73) 599 m/z'de moleküler iyon, 232 m/z'de $[\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-NH-CS-NC}_2\text{H}_8]$ grubu, 204 m/z'de $(\text{ClC}_6\text{H}_5\text{-CO-NC}_2\text{H}_8)$ grubu, 139 m/z'de $(\text{ClC}_6\text{H}_5\text{CO})$ grubu, 111 m/z'de $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-Cl})$ grubu, 70 m/z'de Cl_2 , 44 m/z'de (CS) grubu 28 m/z'de (CO) grubuna ait pikler görülmektedir.

$\text{Cu(L}^2\text{)}_2$ kompleksinin kristal yapı analizi, x-ray tek kristal tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kristal yapı verileri kristal sisteminin monoklinik, uzay grubunun P2(1)/c , hücre parametrelerinin $a=13.1595(11)$, $b=11.1280(9)$ ve $c=8.6052(18)$ °A, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=97.817(2)^\circ$ R değerinin $[I>2 \text{ Sigma(I)}]$: $\text{R1}=0.0354$, $\text{wR2}=0.0831$, toplam R değeri: $\text{R1}=0.0435$, $\text{wR2}=0.0869$ ve formül sayısının $\text{Z}=2$ olduğunu göstermektedir. $\text{Cu(L}^2\text{)}_2$ kompleksine ait bağ uzunlukları ve bağ açıları Ek 4 (bkz. s. 62) ve kristal yapısı ise Ek 15'de (bkz. s. 81) verilmiştir.

Elementel analiz ve diğer spektroskopik veriler (3.8.)'de verilen yapıyı doğrulamaktadır.

c) HL^2 ligandı ve $\text{NiCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ 'nın tepkimesi ile sentezlenen $\text{Ni(L}^2\text{)}_2$ kompleksinin elementel analiz verilerine göre metal ligand oranının 1:2 olduğu belirlendi.

FT-IR spektrumunda (Ek 17) (bkz. s. 85), $\text{Ni(L}^2\text{)}_2$ kompleksinin gerilme titreşimleri için; C-H (aromatik) 3060 cm^{-1} , C-H (alifatik) $2965\text{-}2871 \text{ cm}^{-1}$, C=N grubu 1565 cm^{-1} , C-Cl (aromatik) 746 cm^{-1} değerleri ölçülmüştür.

$\text{Ni(L}^2\text{)}_2$ kompleksinin UV-vis spektrumunda (Ek 18) (bkz. s. 86) 230 nm'de (abs., 2.471; $\epsilon=193454 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve 266 nm'de (abs., 2.878; $\epsilon=223686 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) görülen absorpsiyon bandları 2-klorobenzoil grubunun $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişini, 294 nm'de

(abs., 2.761; $\epsilon=237812 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) görülen absorpsiyon bandı metal-ligand orbitalleri arasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini göstermektedir.

$\text{Ni}(\text{L}^2)_2$ kompleksinin CDCl_3 çözücüsü ile alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Ek 8) (bkz. s. 68) 7.76-7.72 ppm'de görülen multipler pikler ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$) grubundaki iki protona, 7.32-7.18 ppm aralığında görülen multipler pikler ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$) grubuna ait altı protona, 3.81-3.75 ppm aralığında görülen multipler (N-CH_2) grubuna ait sekiz protona, 2.05-1.57 ppm aralığında görülen multipler ise (CH_2) grubuna ait sekiz protona karşılık gelmektedir.

$\text{Ni}(\text{L}^2)_2$ kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Ek 10) (bkz. s. 71) 25 ppm'deki sinyaller (CH_2) grubuna ait karbon atomlarını, 50 ppm'de görülen sinyaller (C-N) grubuna ait iki karbon atomunu, 126-137 ppm arasında görülen sinyaller aromatik karbonları, 173 ppm'de görülen sinyal (C=S) grubuna ait iki karbonu, 171 ppm'de görülen sinyaller de (C=O) grubuna ait iki karbonu göstermektedir. COSY spektrumunda; aromatik halkadaki hidrojenlerin kendi aralarında, pirolidindeki (CH_2) protonlarının da kendi aralarında etkileştiğini göstermektedir. Komplekse ait COSY ve DEPT spektrumları Ek 9'da (bkz. s. 70) verilmiştir.

d) $\text{Co}(\text{L}^2)_3$ kompleksinin elementel analiz verileri metal-ligand oranının 1:3 olduğunu göstermektedir.

Kompleksin FT-IR spektrumunda (Ek 17) (bkz. s. 84) gerilme titreşimleri için; C-H (aromatik) 3057 cm^{-1} , C-H (alifatik) $2962-2876 \text{ cm}^{-1}$, C=N grubu 1567 cm^{-1} , C-Cl (aromatik) 746 cm^{-1} değerleri ölçülmüştür

$\text{Co}(\text{L}^2)_3$ kompleksinin UV-vis spektrumunda (Ek 18) (bkz. s. 86) 279 nm'de (abs., 0.680; $\epsilon=252694 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) görülen pik, metal-ligand orbitalleri arasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişini göstermektedir. 224 nm'de (abs., 1.016; $\epsilon=377554 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) görülen pik ise, 2-klorobenzoil grubunun $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişini göstermektedir.

Magnetik süseptibilite ölçümleri kompleksin diamagnetik özellikte olduğunu göstermektedir.

$\text{Co}(\text{L}^2)_3$ kompleksinin CDCl_3 çözücüsü ile alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Ek 8) (bkz. s. 68) 7.90-7.80 ppm'de görülen multipler pikler ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$) grubundaki üç protona, 7.55-7.15 ppm aralığında görülen multipler pikler ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$) grubuna ait dokuz protona, 3.97-3.82 ppm aralığında görülen multipler (N-CH_2) grubuna ait oniki

protona, 2.06-1.89 ppm aralığında görülen multipler ise (CH₂) ait oniki protona karşılık gelmektedir.

Elementel analiz, UV-vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, DEPT ve COSY, FT-IR, Magnetik Süseptibilite ölçümleri ile kompleksin yapısı aydınlatılmış ve (3.6.)'da önerilen yapı doğrulanmıştır.



5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, literatürde bulunmayan iki yeni ligand ve bu ligandların Cu(II), Ni(II) ve Co(III) kationları ile verdiği kompleks bileşikleri sentezlenmiş ve bileşiklerin yapıları; elementel analiz, IR spektroskopisi, UV-vis spektroskopisi, magnetik süsseptibilite ölçümleri, ^1H ve ^{13}C -NMR spektroskopisi, kütle spektrometrisi ve x-ray tek kristal difraksiyonu teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Ayrıca, ligand ve komplekslerin, diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik ölçümleri (TG) de yapıldı, bileşiklerin TG eğrilerinden alınan veriler, "Termal Version 1.00" programında kullanılarak diferansiyel termogravimetri (DTG) eğrileri hesaplanarak çizdirilmiştir.

Bütün metal komplekslerinin IR spektrumları birbirine benzemektedir. Ligandların IR spektrumlarında N-H gerilme titreşimleri 3200 cm^{-1} civarında yayvan bir band olarak görülmektedir. Bu absorpsiyon bandı oluşan komplekslerde gözlenmemektedir. Ligandlarda 1700 cm^{-1} 'de görülen -C=O grubunun gerilme titreşimi kompleks oluşumuyla yaklaşık 180 cm^{-1} kadar düşük frekansa kaymıştır. C=O bağının geziciliği ve gerilme titreşiminin düşük frekansa kayması protonlaşmaya neden olmaktadır [22]. Frekanstaki bu azalma, bağlanmanın oksijen atomu üzerinden olduğunu göstermektedir. C=S gerilme titreşiminde daha yüksek frekansa kayma beklenmektedir. Fakat bu titreşim, bölgedeki diğer bandlar ile örtüştüğü için kayma tespit edilememiştir. Sentezlenen ligand ve komplekslerin FT-IR verileri Ek 1'de (bkz. s. 58) ilgili grafikler Ek 17'de (bkz. s. 83-85) verilmiştir.

Magnetik süsseptibilite ölçümleri, (d^9) Cu(II) komplekslerinin paramagnetik ($\mu_{\text{eff}} = 1.74-1.75\text{ BM}$), (d^8) Ni(II) ve (d^6) Co(III) komplekslerinin de diamagnetik özellikte olduğunu göstermiştir. Bileşiklere ait magnetik süsseptibilite sonuçları Ek 6'te (bkz. s. 64) yer almaktadır.

Ligandların UV-vis spektrumlarında $229-281\text{ nm}$ 'de iki absorpsiyon bandı görülmektedir. Benzende 204 ve 254 nm 'de gözlenen E_2 ve B bandları, 2-klorobenzoil kromoforunda 229 ve 281 nm 'de gözlenmektedir. 2-pozisyonunda bağlı -Cl ve -C=O substituentlerinin halkayla konjugasyona girmesi nedeniyle absorpsiyon uzun dalgaboyuna (kırmızıya) kaymıştır. Karbonil karbonuna bağlı oksokromun amit olması nedeniyle $n \rightarrow \pi^*$ soğurmasında kısa dalga boyuna (maviye) doğru belirgin bir kayma görülmektedir. Kısa dalga boyuna kayma sonucu $n \rightarrow \pi^*$

geçişinin enerjisi artmış ve çok şiddetli olan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin absorpsiyonu altında kalmıştır. Liganda, benzenin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait E_2 bandı 229 nm'de (HL^1 için $\epsilon=78745$; HL^2 için $\epsilon=87859$) ve karbonil grubunun $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ait absorpsiyon bandı benzenin B bandının altında 281 nm'de (HL^1 için $\epsilon=60590$; HL^2 için $\epsilon=76089$) görülmektedir. Metal komplekslerinde ligandlardaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin dalga boyları 2-7 nm kadar azalmaktadır. Liganda ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri metal ve ligand orbitallerine ait kuvvetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri tarafından maskelenmiştir. Bileşiklere ait veriler Ek 5'te (bkz. s. 63) ilgili grafikler Ek 18'de (bkz. s. 86) verilmiştir.

Ligand ve metal komplekslerinin protonları 1H -NMR ve 2D-COSY çalışmalarıyla; C atomları, ^{13}C -NMR ve DEPT analizi ile tespit edilmiştir. Ligandların ve diyamagnetik metal komplekslerinin 1H ve ^{13}C NMR spektrumları önerilen yapıları desteklemektedir. Ligandlarda 8-9 ppm'de gözlenen N-H sinyalleri komplekslerde görülmemektedir. Bu sonuç IR spektrumu ile uyumludur. Ligandlarda 7.87-7.14 ppm aralığında gözlenen aril protonları komplekslerde daha yukarı alana kaymaktadır (0.20-0.08 ppm). Metil protonları 3.49-3.34 ppm'de tiyokarbonil grubunun rotomerinden dolayı iki singlet gösterMEKTEDİR. Bileşiklerin 1H ve ^{13}C -NMR verileri Ek 7'de (bkz. s. 65) ve ilgili grafikler Ek 8 ve Ek 10'da (bkz. s. 66-71) yer almaktadır [34].

HL^1 ve HL^2 ligandları ile $Ni(L^1)_2$, $Co(L^1)_3$, $Cu(L^2)_2$ komplekslerinin kristal yapıları x-ray tek kristal difraksiyonu tekniği kullanılarak aydınlatılmıştır. Bazı önemli bağ uzunlukları ve bağ açıları Ek.4.'te (bkz. s. 62) verilmektedir.

HL^2 ligandının x-ray spektrum verilerinden, karbonilin bağ uzunluğu C(7)-O(1) 1.211(3) °A, tiyokarbonilin bağ uzunluğu C(8)-S(1) 1.676(3) °A ve C-N bağ uzunluğu N(1)-C(7) 1.366(3) °A olarak hesaplanmıştır.

$Cu(L^2)_2$ kompleksinde Cu atomu dörtlü koordinasyon geometrisindedir (S(1)-Cu-O(2) 161.2(2)°, O(1)-Cu-S(2) 158.2(3)°). X-ray verilerinden karbonilin bağ uzunluğunun C(7)-O(1) 1.270(2) °A, tiyokarbonilin bağ uzunluğunun C(8)-S(1) 1.727(2) °A ve C-N bağ uzunluğunun N(1)-C(7) 1.305 °A olduğu bulunmuştur. Ligandla karşılaştırıldığında, C-O ve C-S bağ uzunluklarında artış, C-N bağ uzunluğunda azalma görülmektedir. Kompleks oluşumuyla bağ uzunluklarında meydana gelen değişiklikler şelat halkasındaki delokalizasyonu göstermektedir. Kompleksin önemli bağ açıları incelendiğinde (O(1)A-Cu-O(1) 180.00(9)°, O(1)-Cu-S(1)A 85.56(5)°, O(1)-Cu-S(1) 94.44(5)°) geometrinin ideal kare düzlem geometrisine

çok yakın olduğu görülmektedir. HL^2 ligandı ve $Cu(L^2)_2$ kompleksine ait -C-O, -C-S ve -C-N bağ uzunlukları Ek.16'de (bkz. s. 82) verilmektedir.

Aynı elektron delokalizasyonu, bozulmuş oktahedral geometrisine sahip $Co(L^1)_3$ kompleksinde de gözlenmektedir. Co-O-C-N-C-S şelat halkaları tam olarak düzlemsel değildir. Düzlemsellikten sapmalar birinci halka için -0.083 ve 0.094 °A, ikinci halka için -0.130 ve 0.140(1) °A , üçüncü halka için -0.171 ve 0.196 °A olarak bulunmuştur.

Cis- $Ni(L^1)_2$ bileşiği çarpık kare düzlem yapısındadır. O_2S_2 düzleminden Ni atomunun uzaklığı 0.003(1) °A olarak bulunmuştur. Ni-O-C-N-C-S şelat halka sistemi hemen hemen düzlemseldir. Şelat düzlemleri arasındaki dihedral açı 9.1° olarak bulunmuştur.

Sentezlenen ligand ve komplekslerin x-ray tek kristal verileri Ek 3.'te (bkz. s. 60), seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları Ek 4'de (bkz. s. 62) ve kristal yapıları Ek 15'da (bkz. s. 80-81) verilmektedir [35].

TG analizi sonucunda HL^1 ligandının 433.5 K, HL^2 ligandının 446 K ve $Co(L^1)_3$ kompleksinin ise, 476 K sıcaklıklarına kadar herhangi bir termal değişikliğe uğramadıkları tespit edilmiştir. Ligandlar ve $Co(L^1)_3$ kompleksi, erime ile birlikte aynı anda bozunmaya uğramaktadır. Ligandlar, iki basamakta tamamen bozunurken, $Co(L^1)_3$ kompleksi üç basamakta bozunmaktadır.

Bileşiklere ait TG/DTA/DTG grafikleri Ek 12 (bkz. s. 74-75) ve Horowitz-Metzger ile Coats-Redfern grafikleri Ek 14'te (bkz. s. 78-79) yer almaktadır.

"Termal Version 1.00" paket programı kullanılarak ligandların 1. bozunma basamaklarının kinetik analizleri yapılmış ve sonuçları Tablo 5.1'de toplu olarak verilmiştir.

Tablo 5.1. HL¹ ve HL² ligandlarının birinci bozunma basmağına ait aktivasyon enerjisi (E*), entropisi (ΔS^*), tepkime mertebesi ve korelasyon katsayıları (r)

Bileşik	Tepkime Mertebesi	Parametreler ^{a,b}	Coats-Redfern Yöntemi	Horowitz-Metzger Yöntemi
HL ¹	1.000	E *	14.2275	17.2200
		ΔS^*	-268.7369	-266.0706
		A	9.0204×10^{-2}	0.1243
		r	0.9831	0.9918
HL ²	0.947	E *	11.8826	13.6208
		ΔS^*	-278.4437	-278.6202
		A	2.9688×10^{-2}	2.9064×10^{-2}
		r	0.9479	0.9803

^aBirimler : E*, kJ/mol; ΔS^* , J/molK; A, 1/s

^br = Lineer regresyon eğrisinin korelasyon katsayısı

Özütleme yöntemleriyle metallerin zenginleştirilmesi son yıllarda önem kazanan konulardan birisidir. Bu alanda eksiklik duyulan konulardan birisi de uygun ligand bulmada karşılaşılan sorunlardır.

Geçiş metalleriyle suda çözünmeyen, kararlı ve nötral kompleks bileşikler oluşturması, sentezlenen ligandların, metal özütlemesinde kullanılabileceğini göstermektedir.

Ligandların ve metal komplekslerinin kararlılıkları, asitlik ve bazlık sabitleri, kompleksleşme sabitleri, antibakteriyel özellikleri ve kromatografik uygulamaları ise çalışmanın ileriki aşamalarında incelenecektir.

KAYNAKLAR

- [1] Gündüz., T. “Koordinasyon Kimyası”, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Ankara, 334 s., (1994)
- [2] Akyil, N. “*N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöüre Türevlerinin Bazı Geçiş Metalleriyle Yaptığı Komplekslerin Bozunma Kinetiklerinin İncelenmesi”, Bitirme Tezi, Erciyes üniversitesi Fen-edebiyat Fakültesi kimya Bölümü, Kayseri, (1997)
- [3] König. K. H., Schuster. M., Schneeweis und Steinbrech. B. “Zur Chromatographie von Metallchelaten”, Fresenius Z.Anal. Chem, **319**: 66-69, (1984).
- [4] Vest. P., Schuster. M und König. K. H. “Solvent Extraktion von Platin Metallen mit *N*-mono- und *N,N*-di-Substituierten Benzoylthioharnstofften”, Fresenius Z.Anal. Chem, **333**: 759-763, (1989)
- [5] Schuster. M. “Zur Chromatographie von MetallchelatenXVI. Dünnschicht-Chromatographie von *N,N*-Dialkyl-*N'*-thiobenzoylthioharnstoff-Chelaten”, Fresenius Z.Anal. Chem, **324**: 127-129, (1986).
- [6] König. K. H., Schuster. M., .Steinbrech. B., Schneeweis. G und Schlodder. R. “*N,N*-dialkyl-*N'*-benzoylthioharnstoffe Als Selective Extraktionsmittel zur Abtrennung und Anreicherung von Platinmetallen”, Fresenius Z.Anal. Chem, **321**: 457-460, (1985)
- [7] Vest. P., Schuster. M. and König. K. H. “Solvent Extraction of Gold with *N*-substituted benzoylthioureas”, Fresenius J.Anal. Chem, **341**: 566-568, (1991)
- [8] Özdeş. N., “Bazı Geçiş Metallerinin *N,N*-Dialkil-*N'*-BenzoiltiyöüreTürevleri ile Şelatlarının Sentezlenmesi”, Yüksekisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, (1995)

[9] Karipçin. F., “Bazı Soy Metallerin *N,N*-Dialkil-*N'*-Benzoiltiyöre Türevleri ile Şelatlarının Sentezlenmesi”, Yüksekisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, Türkiye, (1995)

[10] Schuster. M., “*N,N*-dialkyl-*N'*-benzoilthioharnstoffe und Strukturanaloge [Se,O]-, [O,O]- und [S,S]-1,3-dicalkogenliganden für die Extraktion und Chromatographie von Metallen”, Inaugural-dissertation Zu Erlangung des Doktorgrades der Naturwissens-Chaften Vorgelegt beim Fachbereich Chemie de Johann Wolfrang Goethe-Universität zu Frankfurt am Main (1986)

[11] Dechamps-oliver.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 Vol 15 (No.3-6): 947-952, (1996)

[12] Beyer, Dietze. F, Scheibler. F, Szargan. R., Hoyer. E. “Chelatkomplexe mit *N*-Benzoylthiobenzamid, *N*-Benzoylbenzamid und *N*-Thiobenzoylbenzamidin”. Z.Anorg.allg.Chem. 434: 16-28,(1997)

[13] Fitzi. 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)”, Z.Anorg.Allg. Chem., 433: 237-241 (1977)

[14] Hartmann. H, Liebscher. J and Czerney. P, “Reaction of *N*-acylthioureas with Electrophilic Reagents”, Tetrahedron Vol. 41 (No. 22): 5371-5376, (1985).

[15] Braun. U, Richter. R, Sieler. J. “Kristal und Molekül Von Tris(1,1-diethyl-3-benzoylthioharnstoff) Silber(I)-hydrogensulfid” Z. Anorg. Allg. Chem, 529: 201-208, (1985)

[16] Brindley. J. C., Caldwell. J. V., Meakings. G. D., Plackett. S. C and Price. S. C., J. Chem. Soc. Perkin Trans I. 1153-1158, 1987

- [17] König. K. H, Kaul. L., Kuge. M und Schuster. M, "New Reagents to Decompose Copper Complexes of Amino Acids" Liebigs An. Chem. 1115-1116, (1987).
- [18] König. K. H., Kuge. M., Kaul. L und Pletsch. H. J. "Symmetrical 3,3,3',3',Tetraalkyl-1,1'-alkanedioyl-bis(thioureas)", Chem. Ber. **120**:1251-1253,(1987).
- [19] Schuster. M and König. K. H., "The Chromatography Of Metal Chelates Part XVII. TLC Of *N,N*-Diakyl-*N'*-benzoylselenothiourea-chelates", Fresenius Z. Anal. Chem **327**:102-104, (1897)
- [20] Mohammadou. A, Oliver. D. I., and Barbier. J. P., "Copper, Nickel and Cobalt Complexes with *N,N*-substituted-*N'*-benzoylthiourea" Polyhedron **Vol.13**: 1363-1370, (1994)
- [21] Mohammadou. A, Dec'hamps-Olivier. I. and Barbier. " Copper, Nickel and Cobalt Complexes With *N,N*-disubstituted-*N'*-benzoylthioureas" J. P., Polyhedron **Vol. 13, (No,24)**: 3277-3283 (1994)
- [22] Guillon. E, Mohammadou. A., Dechamps, Olivier. I. and Barbier. J. P. "Synthesis and Characterisation of Copper, Nickel and Cobalt Complexes With *N*-disubstituted-*N'*-ethoxycarbonylthioureas" Polyhedron, **15. (No.5-6)**: 947-952, (1996)
- [23] Dechamps. I, O., Guillon. E, Mohammadou. A. and Barbier. J. P., "Coordination with *N*-Morpholine or *N,N*-diethy-*N'*-monosubstituted Benzoyl Thioureas" Polyhedron, **15. (No. 20)**: 3617-3622, (1996)
- [24] Merdivan. M, Aygün. R. S., Külcü. N., "Determination of Compositions of Metal-Ligand Complexes by HPTLC Densitometry", **31(1)**: 99-109 (1998)
- [25] Aygün.R. S., Merdivan. M., Külcü. N., "Determination of Platinum, Palladium and Rhodium in Pt-Catalysts by High Performance Thin Layer Chromatography Using Densitometry", Microchim. Acta.**127**: 233-238, (1997).

- [26] Merdivan. M., Aygün. R. S., and külcü. N., “Thermal Behaviour of Some Metal Complexes *N,N*-diethyl-*N'*-benzoylthiourea”, Journal of thermal Analysis. **Vol. 48**: 1423-1429, (1997).
- [27] 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”, Thermochemica Acta. **336**: 97-103, (1999).
- [28] Merdivan. M., Karipçin. 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), Pt(II), Cd(II), Ru(III) and Fe(III)”, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **Vol. 58**: 551-557, (1999).
- [29] Merdivan. M., Aygün. R. S., and Külcü. N., “Solvent Extraction of Platinum Group Metals with *N,N*-diethyl-*N'*-benzoylthiourea”, Annali di Chimica, **90**: 407-412, (2000)
- [30] Özpozan. N., Arslan. H., Özpozan. T., Özdeş. N., and Külcü. 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).
- [31] Özpozan. N., Arslan. H., özpozan. T., Merdivan. M., and Külcü. N., “Thermal Decomposition Kinetics of Some Metal Complexes of *N,N*-diethyl-*N'*-benzoylthiourea”, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **Vol. 61**: 955-965, (2000).
- [32] Sacht. C., Datt. M. S., 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) J. Chem. Soc., 727-783, (2000)

[33] Avşar. G., Külcü. N., Arslan. H., “Thermal Behaviour of Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II) and Palladium(II) Complexes of *N,N*-dimethyl-*N'*-benzoylthiourea”, Turk. J. Chem. **26**: 607-615, (2002)

[34] Polat. G., Emen. F. M., Külcü. N., Arslan H., and N., Döndas. H. A., “Synthesis and Characterisation of Some Metal Complexes with Novel Thiourea Derivatives”, Polyhedron, yayına gönderildi.

[35] Arslan. H., Flörke. U., Külcü. N., Emen. M. F., and Polat. G., ”Crystal structure of some thiourea derivatives and their copper complexes”, Acta Crystallography, yayına gönderildi.



ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı, Soyadı : Fatih Mehmet EMEN

Doğum Yeri : Tarsus

Doğum Tarihi : 01.08.1976

Bildiği Yabancı Dil: İngilizce

Eğitim Durumu :

Lise : Tarsus Teknik Lisesi Kimya Bölümü / Tarsus - 1994

Lisans : Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü /
Trabzon-1998

Yüksek Lisans: Mersin Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü / Mersin
2002

Bilimsel Çalışmaları:

A) Makaleler

- 1) Polat G., Emen F.M., Külcü N., Arslan H. and Döndaş H.A., “Synthesis and Characterization of Some Metal Complexes with Novel Thiourea Derivatives” Inorg. Chim. Acta., yayına gönderildi.
- 2) Arslan H., Flörke U., Külcü N., Emen M. F. and Polat G., “ Crystal Structure of Some Thiourea Derivatives and Their Cupper Complexes”, Acta Crystallography, yayına gönderildi.

B) Tebliğler

- 1) Mustafa Kemal University International Organic Chemistry Meeting March, 25-28,2002, Antakya, Hatay-TURKEY, “ Synthesis, Structure Determination and Thermal Behaviours of Some Thiourea Ligands and Their Metal Complexes”,
Fatih Mehmet EMEN, Hakan ARSLAN, H.Ali DÖNDAŞ and Nevzat KÜLCÜ

- 2) XVI. Ulusal Kimya Kongresi, 10-13 Eylül, 2002, Konya, "İçel İli İçme ve Kullanma Su Kalitesinin İncelenmesi" Hakan ARSLAN, Gün POLAT, Fatih EMEN, Göktürk AVŞAR, Gülay BÖREKÇİ
- 2) XVI. Ulusal Kimya Kongresi, 10-13 Eylül, 2002, Konya, "Alkil N-(2-Hidroksibenzilidin) Triptofanat Türevi Schiff Bazların Ni(II), Cu(II) ve Co(II) Metalleri ile Komplekslerinin Hazırlanması" F. Mehmet EMEN, Gün POLAT, H. Ali DÖNDAŞ, Hakan ARSLAN ve Nevzat KÜLCÜ
- 4) XVI. Ulusal Kimya Kongresi, 10-13 Eylül, 2002, Konya, "*N,N*-Dialkil-*N'*-(*m*-Klorobenzoil) Tiyoüre Ligandı ve Bazı Metal Komplekslerinin Kristal Yapılarının Aydınlatılması", F. Mehmet EMEN, Hakan ARSLAN, Nevzat KÜLCÜ

C) Katıldığı Projeler

- 3) Mersin Üniversitesi Araştırma Fonu, SYO(GB)99-1 nolu, "Mersin il merkezinde İçme ve Kullanma Sularının Mikrobiyolojik ve Kimyasal Analizi" isimli araştırma projesi
- 4) Mersin Üniversitesi Araştırma Fonu, FBEKB(FME)2001-1(TEZ) nolu, tez projesi

Şu anki konumu :

Mersin Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma görevlisi olarak çalışmakta.



EKLER

EKLER**Sayfa**

EK.1. Sentezlenen Bileşiklerin İnfrared Spetrum Verileri.....	58
EK.2. Sentezlenen Bileşiklerin Elementel Analiz Sonuçları.....	59
EK.3. Sentezlenen Bileşiklerin Bazı Kristalografik Verileri.....	60
EK.4 Sentezlenen Bileşiklerin Seçilen Bağ Uzunlukları ve Açıları.....	62
EK.5. Sentezlenen Bileşiklerin UV-vis spektrumu Band Maksimumları.....	63
EK.6. Sentezlenen Bileşiklerin Magnetik Susseptibilite Değerleri.....	64
EK.7. Sentezlenen Bileşiklerin ¹ H ve ¹³ C-NMR Spektrumlarının Kimyasal Kayma Değerleri.....	65
EK.8. Sentezlenen Bileşiklerin ¹ H-NMR spektrumları.....	66
EK9. Sentezlenen Bileşiklerin Cosy ve Dept Spektrumları.....	69
EK.10. Sentezlenen Bileşiklerin ¹³ C-NMR Spektrumları.....	71
EK.11. Sentezlenen Bileşiklerin Kütle Spektrumları.....	72
EK.12. Sentezlenen Bileşiklerin TG/DTA/DTG Eğrileri.....	74
EK.13. Horowitz-Metzger ve Coats-Redfern Eşitlikleri.....	76
EK.14 Sentezlenen Ligandların Horowitz-Metzger ve Coats-Redfern Grafikleri.....	78
EK.15. Sentezlenen Ligand ve Komplekslerin XRD Tek Kristal Spektrumları.....	80
EK.16. Ligand (HL ²) ve Komplekste [Cu(L ²) ₂] C=O, C=S ve C-N bağ Uzunlukları Değişimi.....	82
EK.17. Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları.....	83
EK.18. Sentezlenen Bileşiklerin UV-vis Spektrumları.....	86

EK 1. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN İNFRARED SPEKTRUM VERİLERİ (cm⁻¹)

Bileşik	$\nu(\text{N-H})^*$	$\nu(\text{C-H})^*$	$\nu(\text{CH}_3)^*$	$\nu(\text{C=O})^*$	$\nu(\text{C=S})^*$	$\nu(\text{C=N})^*$	$\nu(\text{C-Cl})^*$
HL ¹	3159	3013	2926	1706	1385	-	744
HL ²	3145	3065	2973-2876	1700	1325	-	747
CoL ¹ ₂	-	3054	2928	-	-	1566	742
CuL ¹ ₂	-	3049	2924	-	-	1565	751
NiL ¹ ₂	-	3046	2922	-	-	1564	751
CoL ² ₂	-	3057	2962-2876	-	-	1567	746
CuL ² ₂	-	3052	2976-2870	-	-	1522	746
NiL ² ₂	-	3060	2965-2871	-	-	1565	746

EK 2. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN ELEMENTEL ANALİZ SONUÇLARI

Bileşik	Hesaplanan			Bulunan		
	% C	% H	% N	% C	% H	% N
HL ¹	49.6	4.1	11.8	49.5	4.1	11.5
CoL ¹ ₂	45.9	4.1	10.7	45.1	4.1	10.5
CuL ¹ ₂	43.9	3.7	10.2	42.8	3.8	10.2
NiL ¹ ₂	44.3	3.7	10.3	44.5	3.8	10.4
HL ²	53.6	4.7	10.4	53.6	4.8	10.3
CoL ² ₂	50.2	4.2	9.8	50.3	4.1	9.6
CuL ² ₂	48.5	4.1	9.6	48.3	4.2	9.4
NiL ² ₂	48.5	4.1	9.4	48.3	4.2	9.5

EK 3. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN BAZI KRİSTALOGRAFİK VERİLERİ VE PARAMETRELERİ

Bileşik	L ² H	Cu(L ²) ₂	Ni(L ²) ₂	Co(L ²) ₃
Bileşimin formülü	C ₁₂ H ₁₃ ClN ₂ OS	C ₂₄ H ₂₄ Cl ₂ CuN ₄ O ₂ S ₂	C ₂₀ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ NiO ₂ S ₂	C ₃₀ H ₃₀ Cl ₃ CoN ₆ O ₃ S ₃
Molekül Ağırlığı	268.75	599.03	542.13	784.06
sıcaklık	293(2) K	173(2) K	203(2) K	173(2) K
Dalgaboyu	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristal Sistemi	Triclinic	Monoclinic	Orthorhombic	Monoclinic
Uzay Grubu	P-1	P2(1)/c	Pbca	P2(1)/n
Hücre açıkları	a = 7.299(1) Å b = 10.039(1) Å c = 10.096(1) Å α = 67.03(1)° β = 69.32(1)° γ = 88.43(1)°	a = 13.1595(11) Å b = 11.1280(9) Å c = 8.6052(7) Å α = 90° β = 97.817(2)° γ = 90°	a = 7.3679(14) Å b = 22.280(4) Å c = 27.448(4) Å	a = 10.8424(7) Å b = 16.5682(9) Å c = 20.0507(12) Å β = 105.635(1)°
Hacim	631.98(12) Å ³	1248.43(18) Å ³	4505.8(14) Å ³	3468.6(4) Å ³
Z	2	2	8	4
Yoğunluk (Hesaplanan)	1.412 Mg/m ³	1.594 Mg/m ³	1.598 Mg/m ³	1.501 Mg/m ³
Absorpsiyon Sabiti	0.452 mm ⁻¹	1.287 mm ⁻¹	1.310 mm ⁻¹	0.948 mm ⁻¹
F(000)	280	614	2224	1608
Kristal Boyutu	0.28 x 0.25 x 0.12 mm ³	0.30 x 0.20 x 0.10 mm ³	0.44 x 0.22 x 0.14 mm ³	0.08 x 0.06 x 0.05 mm ³
Veri Toplama Teta Aralığı	2.22 to 27.49°	1.56 to 28.31°	2.35 to 27.50°	1.62 to 28.40°

EK.3.'ÜN DEVAMI

İndeks Aralığı	-1<=h<=9, -13<=k<=13, -17<=h<=14, -14<=k<=14, -5<=l<=11	-9<=h<=1, -1<=k<=28, -35<=l<=1	-12<=h<=14, -16<=k<=22, -26<=l<=23
Toplam Yansıma	3486	6492	21425
Yansıma	2817 [R(int) = 0.0241]	5178 [R(int) = 0.0388]	8122 [R(int) = 0.0566]
Absorpsiyon Düzzenleme	Psi-scan	Psi-scan	Multi-scan
Maks. ve Min.	0.564 and 0.516	0.990 and 0.589	0.643 and 0.584
Geçirgenlik			
Refinement method			
Veriler/ restraints / parametreler	Full-matrix least-squares on F ² 2817 / 0 / 155	Full-matrix least-squares on F ² 5178 / 0 / 281	Full-matrix least-squares on F ² 8122 / 0 / 415
Goodness-of-fit on F ²	1.012	1.010	0.822
Final R Değerleri [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0518, wR2 = 0.0962	R1 = 0.0555, wR2 = 0.1218	R1 = 0.0489, wR2 = 0.0848
R Değerleri (Bütün Değerler)	R1 = 0.0958, wR2 = 0.1116	R1 = 0.1359, wR2 = 0.1716	R1 = 0.0926, wR2 = 0.0948
Largest diff. peak and hole	0.304 and -0.279 e.Å ⁻³	0.541 and -0.547 e.Å ⁻³	0.755 and -0.758 e.Å ⁻³

EK 4. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN SEÇİLEN BAĞ UZUNLUKLARI (Å) VE BAĞ AÇILARI (°)

Bileşikler	Bağ uzunlukları				Bağ Açılıarı			
HL ²	C(6)-C(7)	1.502(4)	N(1)-C(8)	1.409(3)	O(1)-C(7)-C(6)	122.5(3)	N(2)-C(8)-N(1)	116.7(2)
	O(1)-C(7)	1.211(3)	S(1)-C(8)	1.676(3)	N(1)-C(7)-C(6)	113.4(2)	N(1)-C(8)-S(1)	119.20(19)
	N(1)-C(7)	1.366(3)	N(2)-C(8)	1.312(3)	C(7)-N(1)-C(8)	125.5(2)	C(8)-N(2)-C(12)	126.4(2)
	Cu(1)-S(1)	2.2417(6)	S(1)-C(8)	1.725(2)	O(1)Al-Cu(1)-O(1)	180.00(9)	C(7)-O(1)-Cu(1)	132.50(14)
Cu(L ³) ₂	Cu(1)-O(1)	1.9078(15)	C(7)-C(6)	1.499(3)	O(1)Al-Cu(1)-S(1)Al	94.44(5)	O(1)-C(7)-N(1)	131.21(19)
	O(1)-C(7)	1.270(2)	N(2)-C(12)	1.474(3)	O(1)-Cu(1)-S(1)Al	85.56(5)	N(1)-C(8)-S(1)	129.67(1.5)
	N(1)-C(7)	1.305(3)	C(5)-C(6)	1.392(3)	O(1)Al-Cu(1)-S(1)	85.56(5)	C(8)-S(1)-Cu(1)	107.52(7)
	N(1)-C(8)	1.361(3)	C(1)-C(1)	1.738(2)	O(1)-Cu(1)-S(1)	94.44(5)	C(8)-S(1)-Cu(1)	107.52(7)
	N(2)-C(8)	1.324(3)	C(1)-C(6)	1.394(3)	S(1)Al-Cu(1)-S(1)	180.00(9)	C(7)-N(1)-C(8)	124.64(18)
	N(1)-C(11)	1.326(4)	Co-O(1)	1.910(2)	O(2)-Co-S(2)	94.70(7)	S(3)-Co-S(2)	88.43(4)
	O(1)-C(11)	1.269(4)	Co-O(3)	1.913(2)	S(3)-Co-S(1)	88.71(3)	S(1)-Co-S(2)	87.13(4)
	N(1)-C(18)	1.344(4)	Co-O(2)	1.936(2)	O(1)-Co-S(3)	176.17(7)	O(3)-Co-O(1)	87.09(9)
Co(L ¹) ₃	S(1)-C(18)	1.731(3)	Co-S(2)	2.20983(10)	O(3)-Co-S(2)	178.07(7)	O(3)-Co-O(2)	86.42(9)
	Co-S(1)	2.2110(10)	Co-S(3)	2.2095(9)	O(2)-Co-S(1)	177.56(7)	O(2)-Co-O(1)	86.46(9)
	Ni-O(2)	1.857(4)	S(1)-C(1)	1.733(5)	O(1)-Ni-O(2)	83.85(15)	O(2)-Ni-S(2)	94.51(12)
	Ni-S(2)	2.1456(15)	C(11)-S(2)	1.731(6)	O(1)-Ni-S(2)	83.85(15)		
Ni(L ¹) ₂	Ni-O(1)	1.866(4)	O(2)-C(12)	1.275(6)	O(2)-Ni-S(1)	178.16(15)		
	Ni-S(1)	2.1430(15)	N(1)-C(2)	1.310(7)	S(2)-Ni-S(1)	86.55(6)		
	O(1)-C(2)	1.265(6)	N(1)-C(1)	1.345(7)	O(1)-Ni-S(1)	95.13(12)		

**EK.5. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN UV-VİS SPEKTRUMU BAND
ABSORBSİYON MAKSİMUMLARI**

BİLEŞİK	λ_{maks}nm.(ϵ=molar abs. Kat.)(diklormetaanda)
HL ¹	229 (78745), 281 (60590)
CoL ¹ ₂	226 (169796), 278 (294118)
CuL ¹ ₂	226 (121611), 276 (171884)
NiL ¹ ₂	228 (177920), 265 (187448), 293 (182684)
HL ²	229 (87859), 281 (76089)
CoL ² ₂	224 (377554), 279 (252694)
CuL ² ₂	225 (186611), 279 (195297)
NiL ² ₂	230 (193454), 266 (223686), 294 (237812)

EK.6. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN MAGNETİK SÜSSEPTİBİLİTE DEĞERLERİ

$$X_g = \frac{C.L.(R - R_o)}{10^9.M}$$

$$X_m = X_g.M$$

$$\mu_{eff} = 2.83\sqrt{X_m.T}$$

$$\mu_{eff} = \sqrt{n(n+2)}$$

C : 1.146 (Cihaz sabiti)

BİLEŞİK	μ_{eff}	n
NiL ₂ ¹	Diamagnetik	-
CuL ₂ ¹	1.75	1.001556
CoL ₂ ¹	Diamagnetik	-
NiL ₂ ²	Diamagnetik	-
CuL ₂ ²	1.74	1.0068
CoL ₂ ²	Diamagnetik	-

**EK.7. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN ¹H-NMR VE ¹³C-NMR
SPEKTRUMLARININ KİMYASAL KAYMA DEĞERLERİ (ppm)**

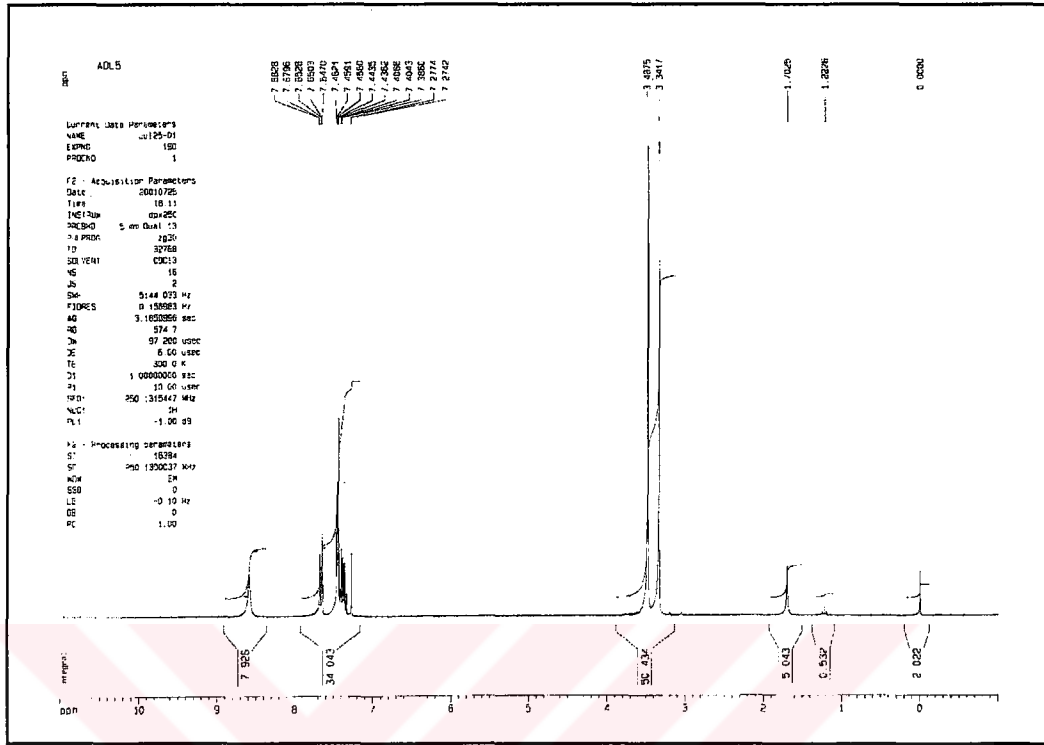
a) ¹H-NMR Spektrumlarının Kimyasal Kayma Değerleri (ppm)

BİLEŞİK	N-H	C ₆ H ₄ Cl	N-CH ₂	CH ₂	N-CH ₃
HL ¹	8.60 (1H)	7.68-7.27 (4H)	-	-	3.49-3.34 (6H)
Ni(L ¹) ₂	-				
Co(L ¹) ₃	-	7.80-7.15 (12H)	-	-	3.47-3.41 (18H)
HL ²					
Ni(L ²) ₂	-	7.76-7.18 (8H)	3.81-3.60 (8H)	2.05-1.57 (8H)	-
Co(L ²) ₃	-	7.90-7.15 (12H)	3.97-3.82 (12H)	2.06-1.89 (12H)	-

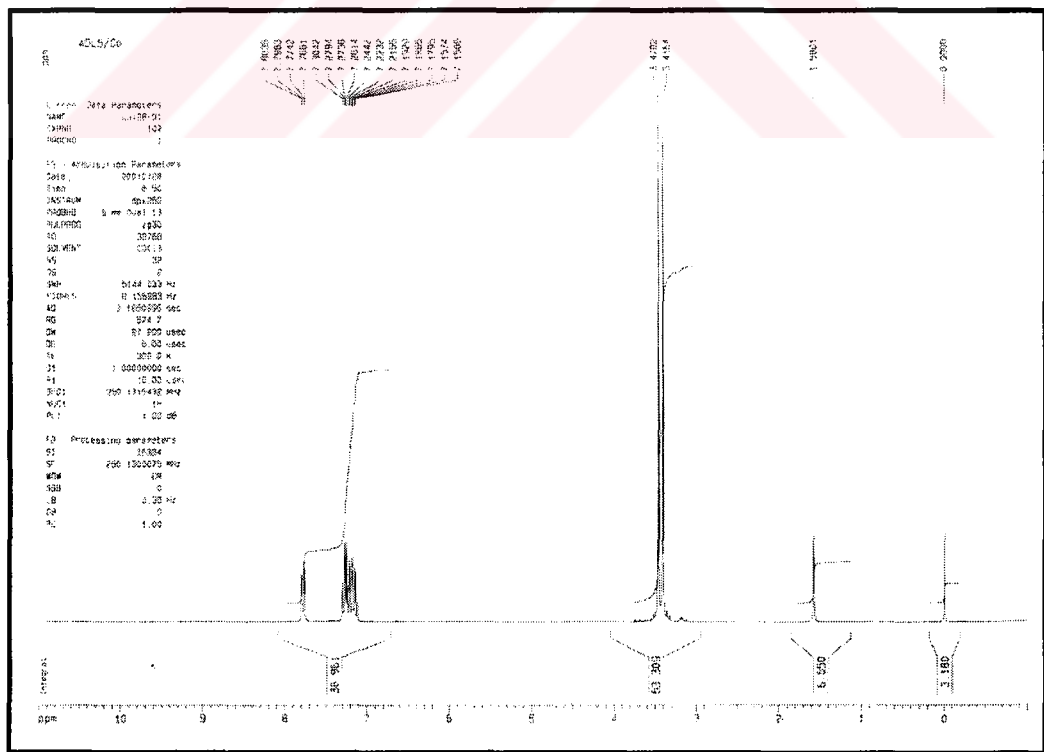
a) ¹³C-NMR Spektrumlarının Kimyasal Kayma Değerleri (ppm)

BİLEŞİK	C=S	C=O	C-Ar	C-N	CH ₂	CH ₃
Co(L ¹) ₃	176.3	138.8	132.5-126	-	-	40.6
Ni(L ²) ₂	172.5	170.5	136.5-126	50.5-50.1	25.5-25.2	-

EK.8. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN ¹H-NMR SPEKTRUMLARI

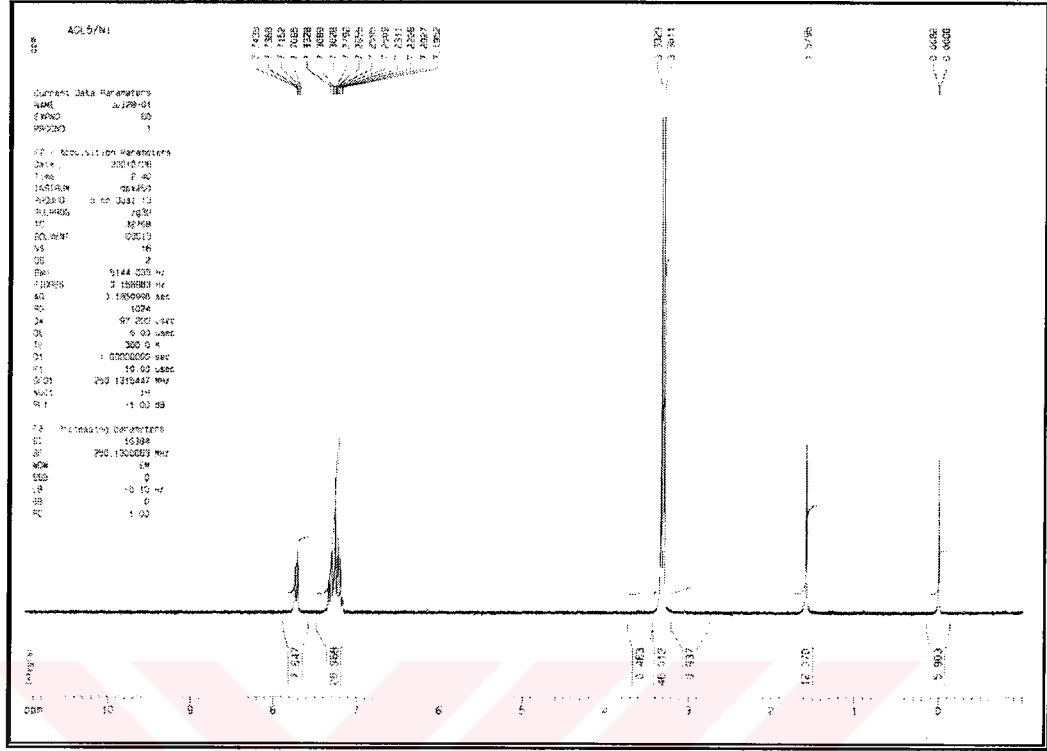


HL¹ Ligandının ¹H-NMR Spektrumu

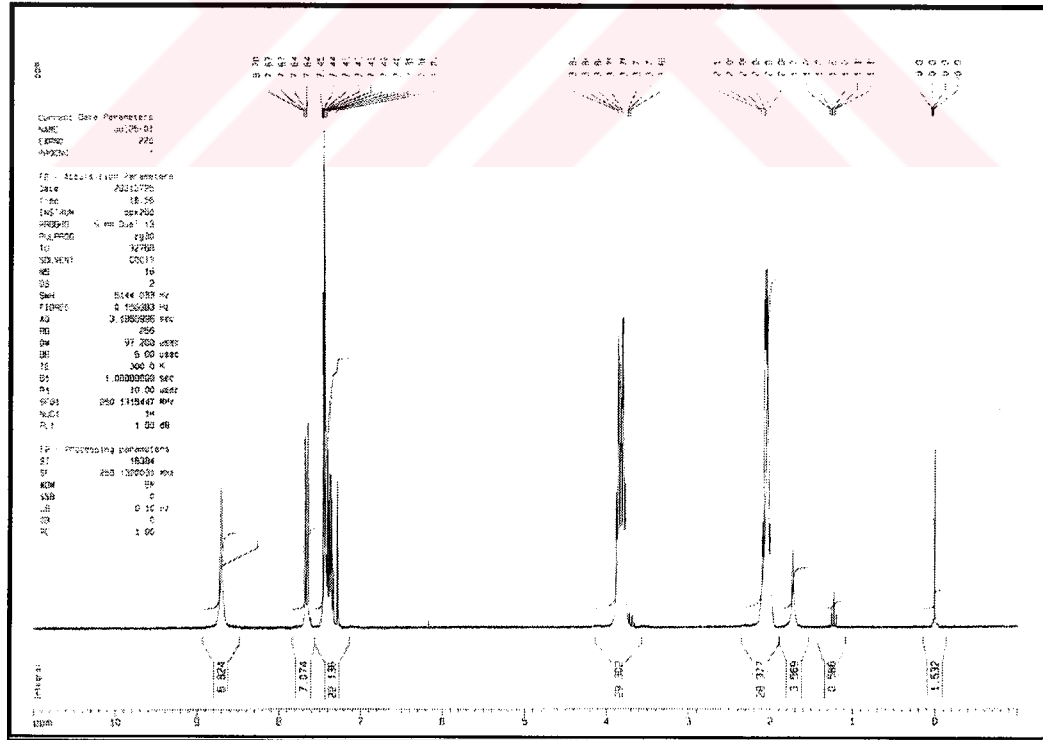


Co(L¹)₃ Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

EK.8.'İN DEVAMI

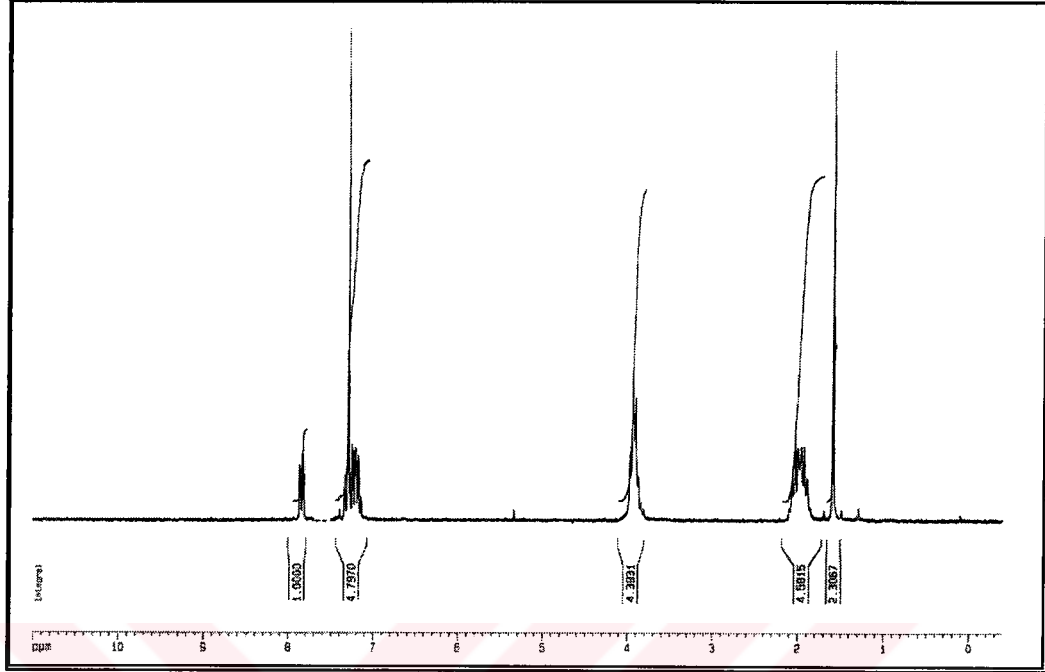


$\text{Ni}(\text{L})_2$ Bileşğinin ^1H -NMR Spektrumu

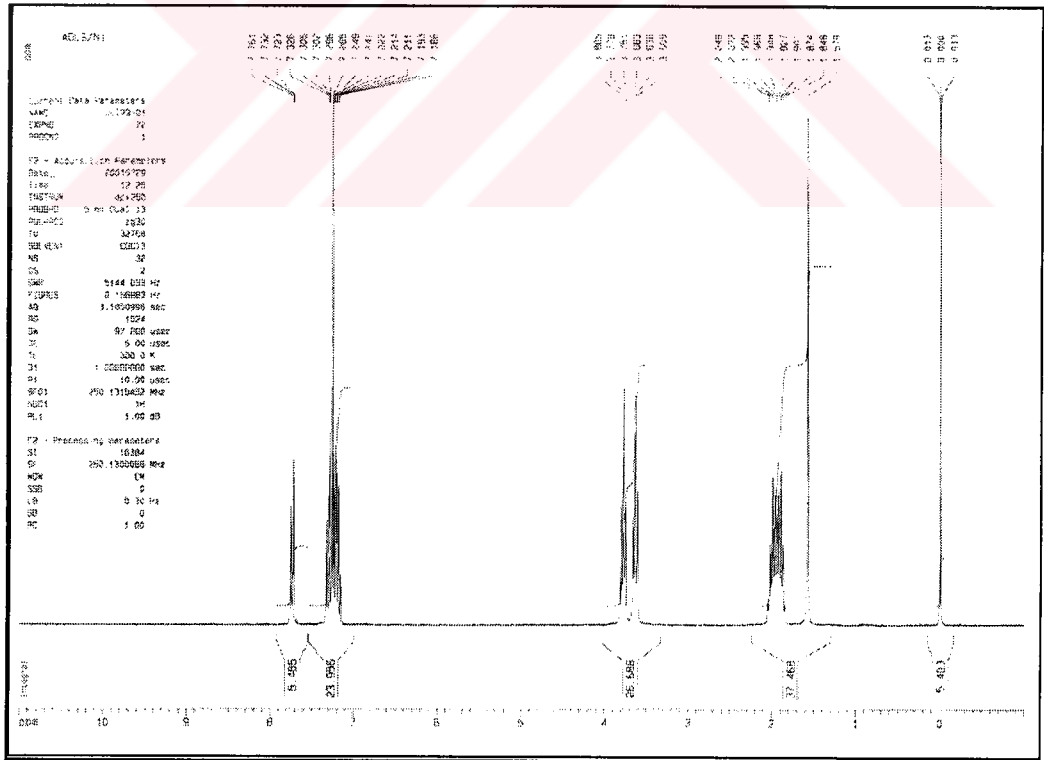


HL^2 Ligandının ^1H -NMR Spektrumu

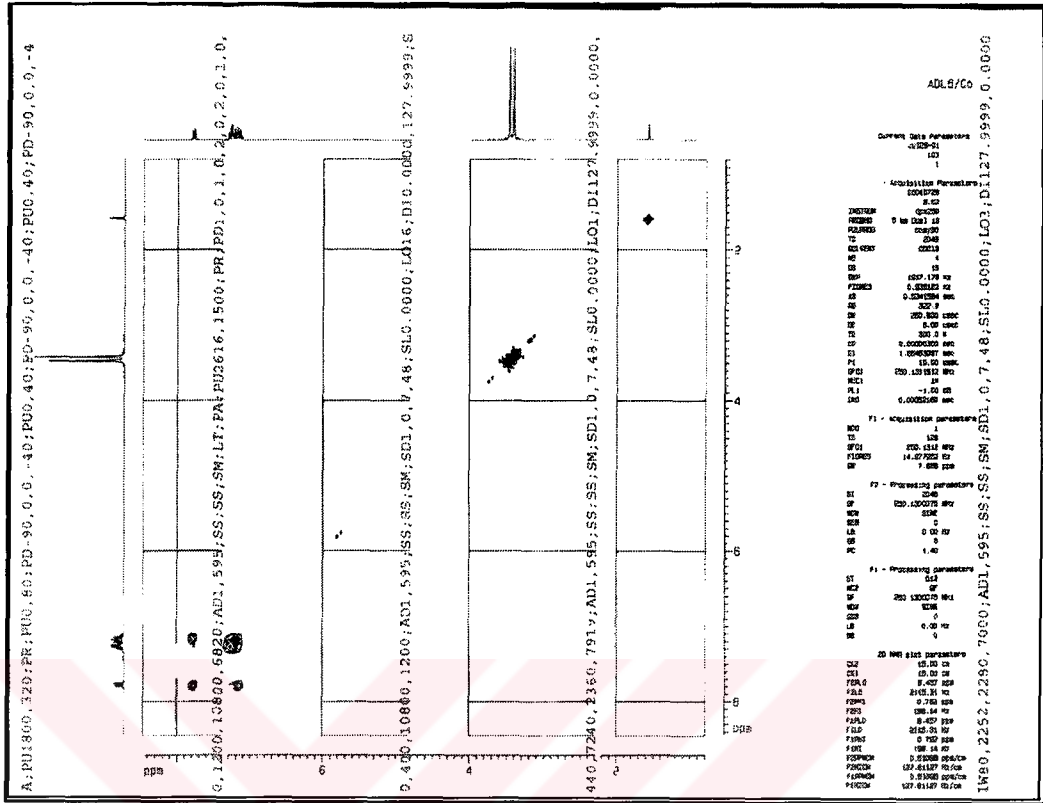
EK.8.'İN DEVAMI



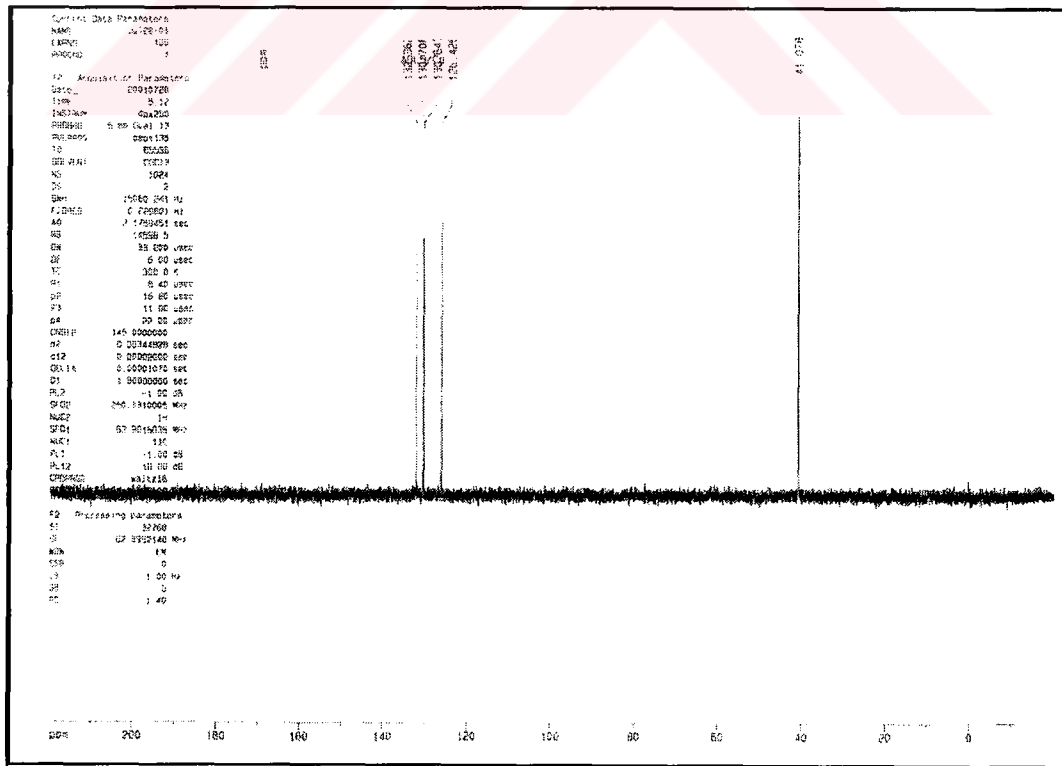
Co(L²)₂ Bileşiğinin H-NMR Spektrumu



EK.9 SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN COSY VE DEPT SPEKTRUMLARI

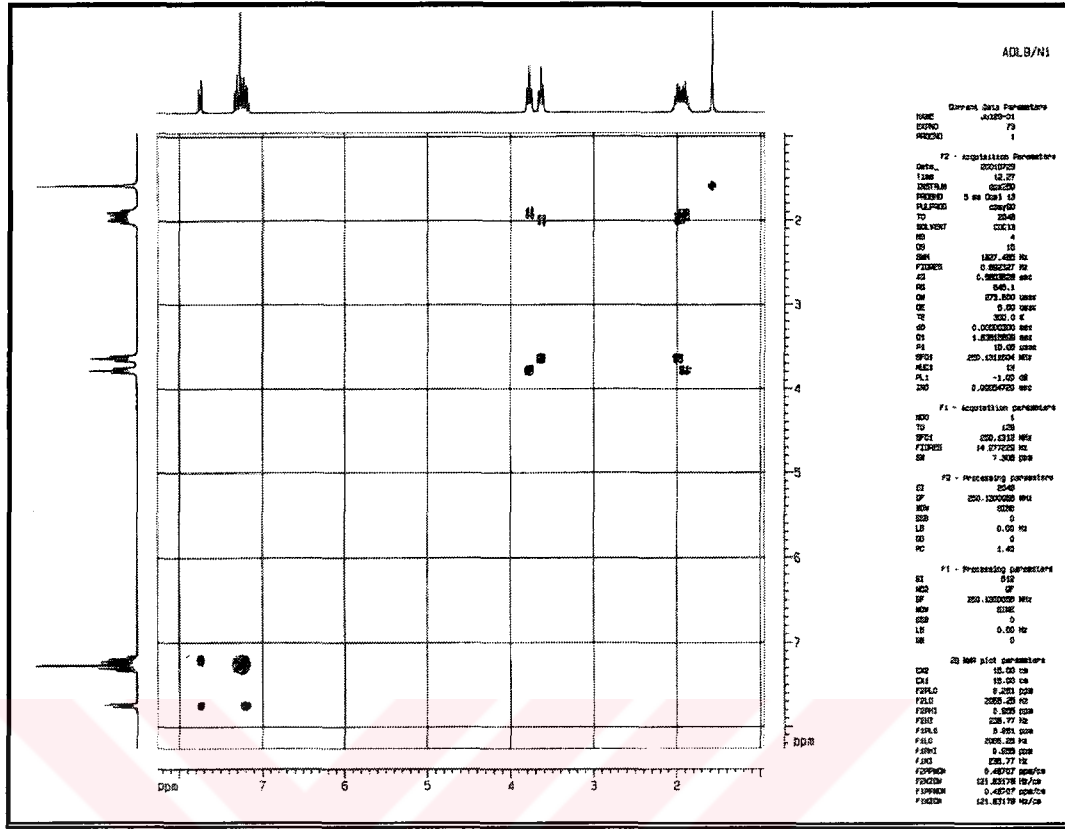


Co(L)³ Bileşiminin Cosy spektrumu

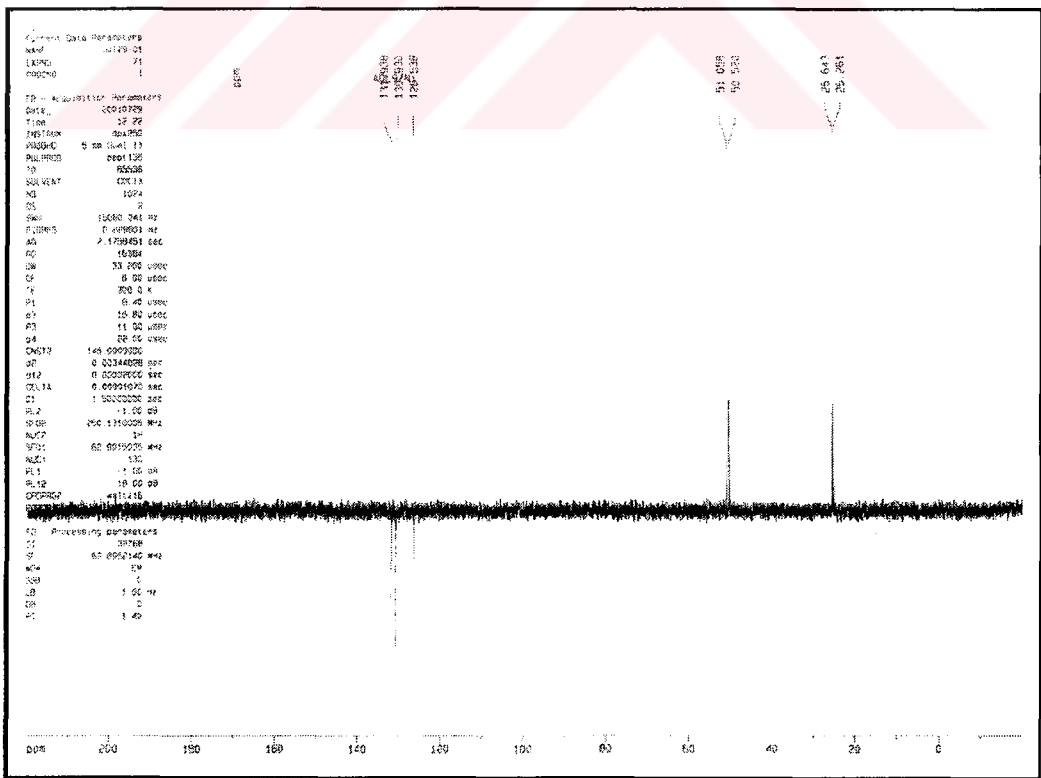


Co(L)³ Bileşiminin Dept spektrumu

EK.9.'UN DEVAMI

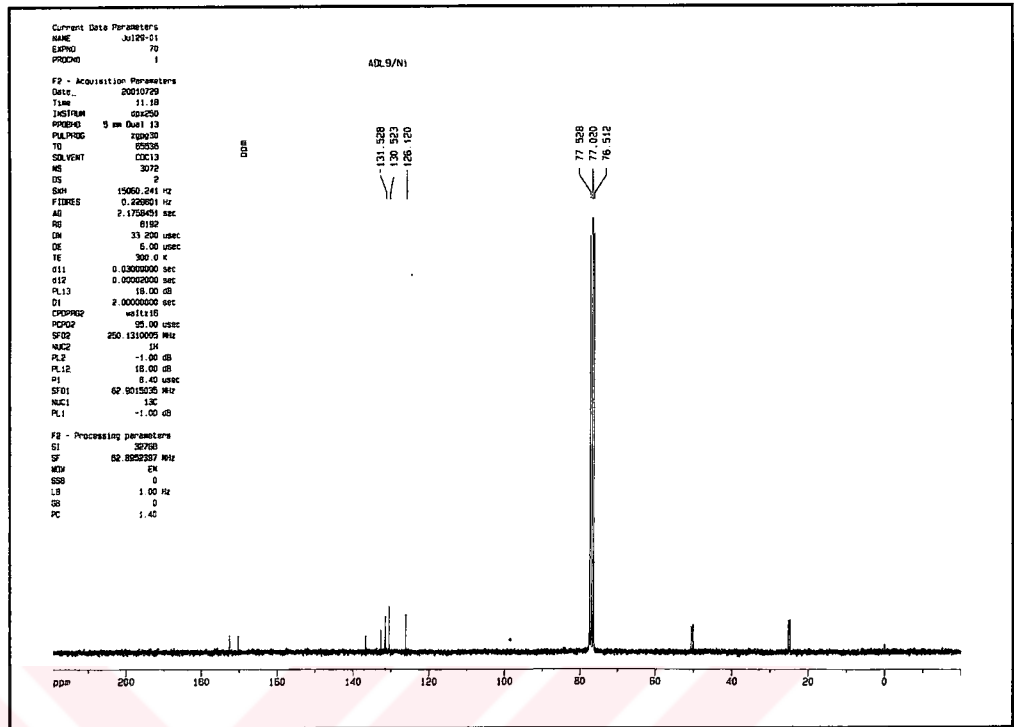


$\text{Ni}(\text{L}^2)_2$ Bileşğinin Cosy spektrumu

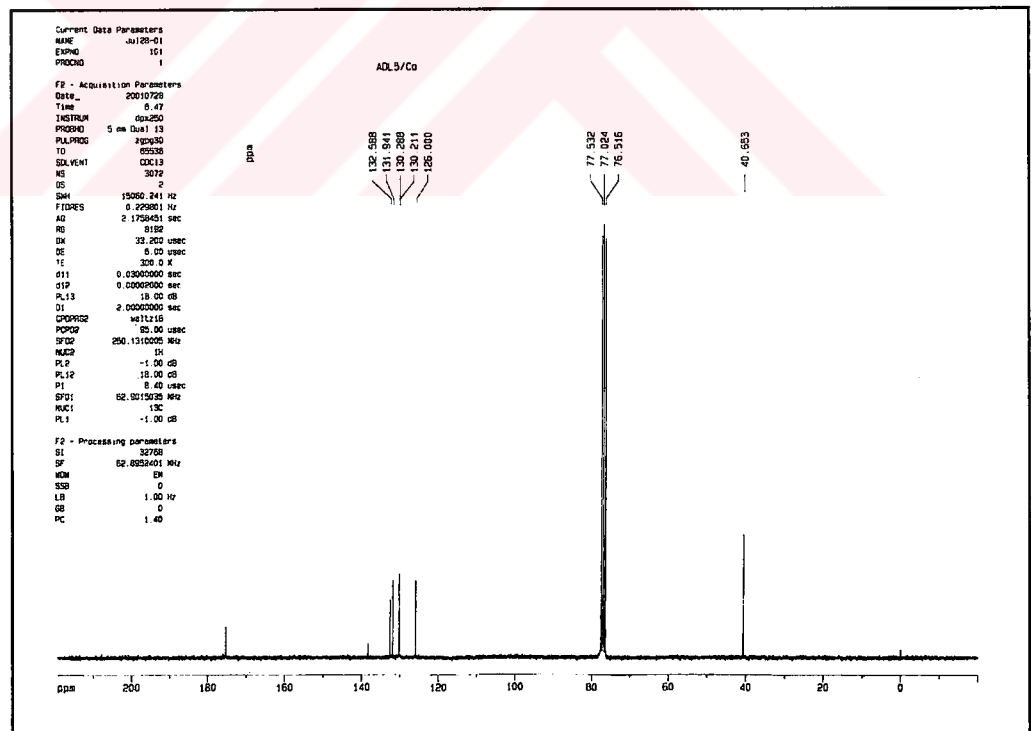


$\text{Ni}(\text{L}^2)_2$ Bileşğinin Dept spektrumu

EK.10. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN ¹³C-NMR SPEKTRUMLARI

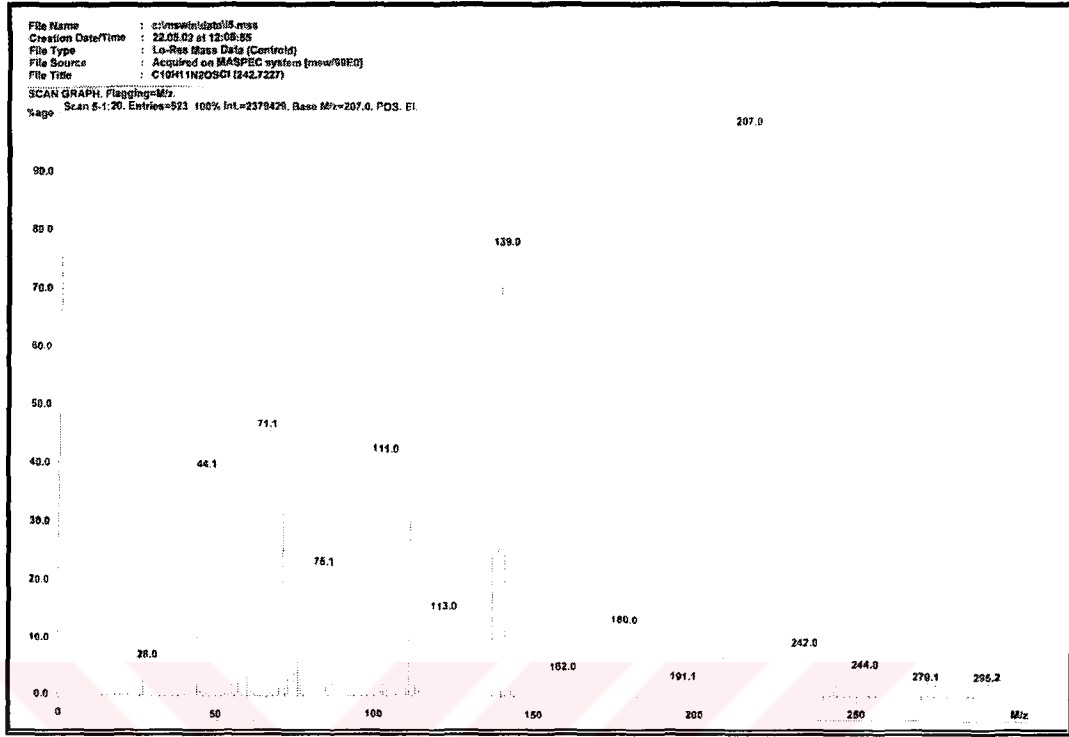


Ni(L²)₂ Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

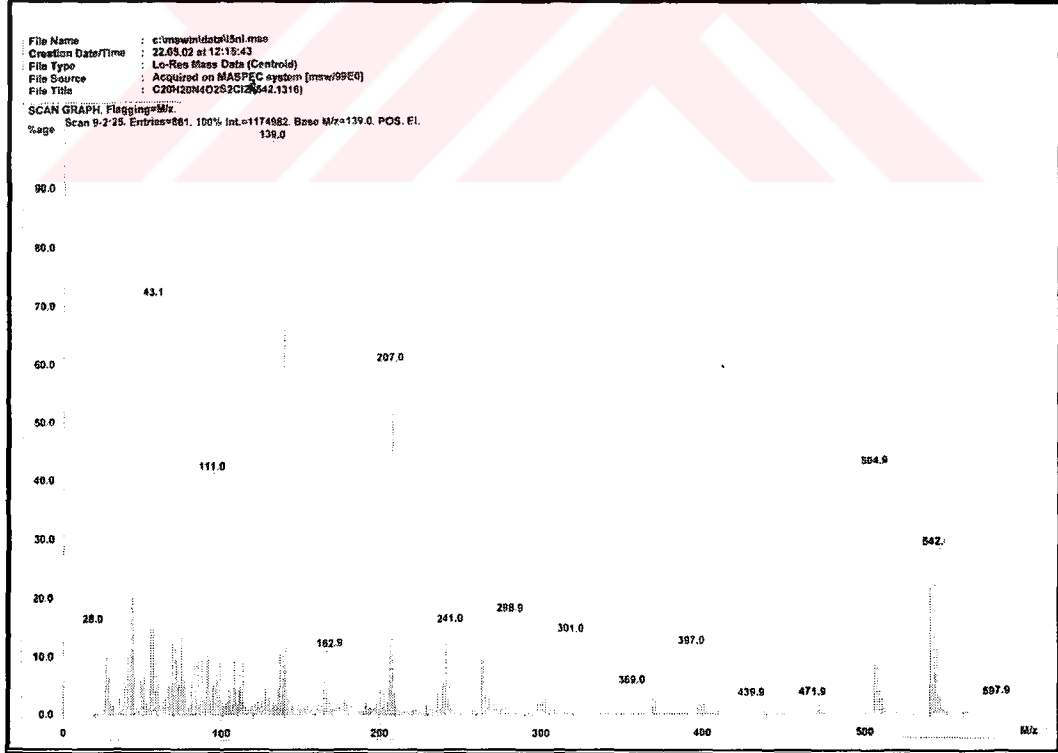


Co(L¹)₃ Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

EK.11. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN KÜTLE SPEKTRUMLARI

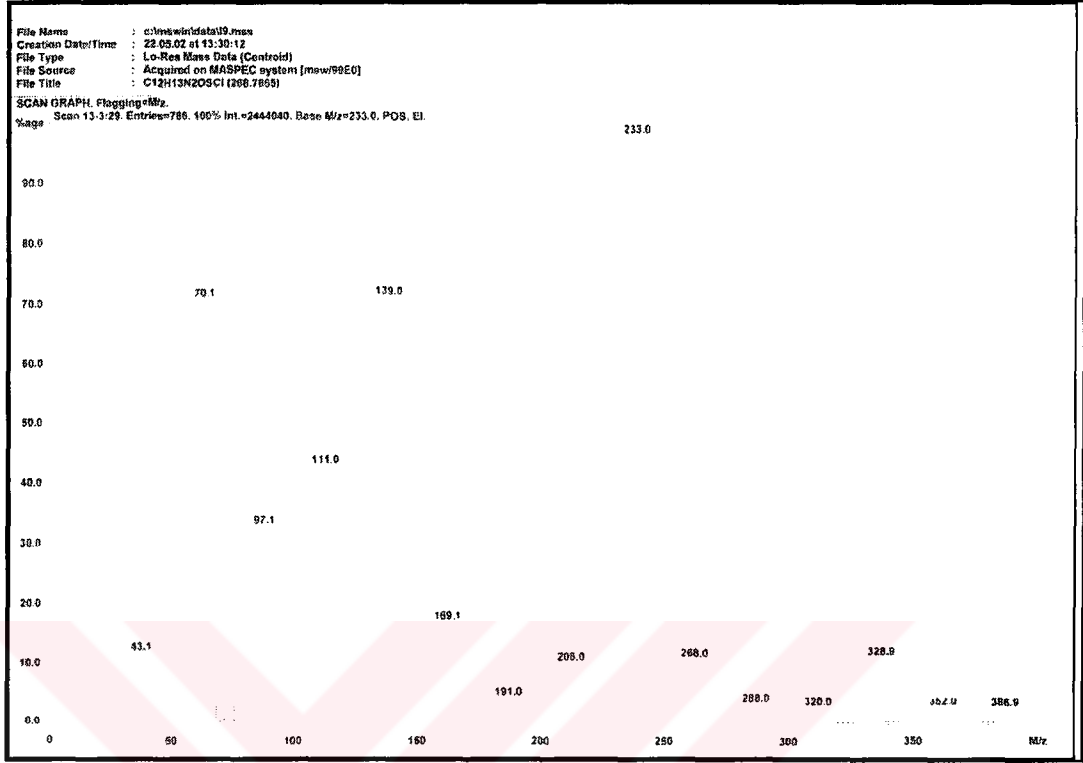


HL¹ Ligandının Kütle Spektrumu

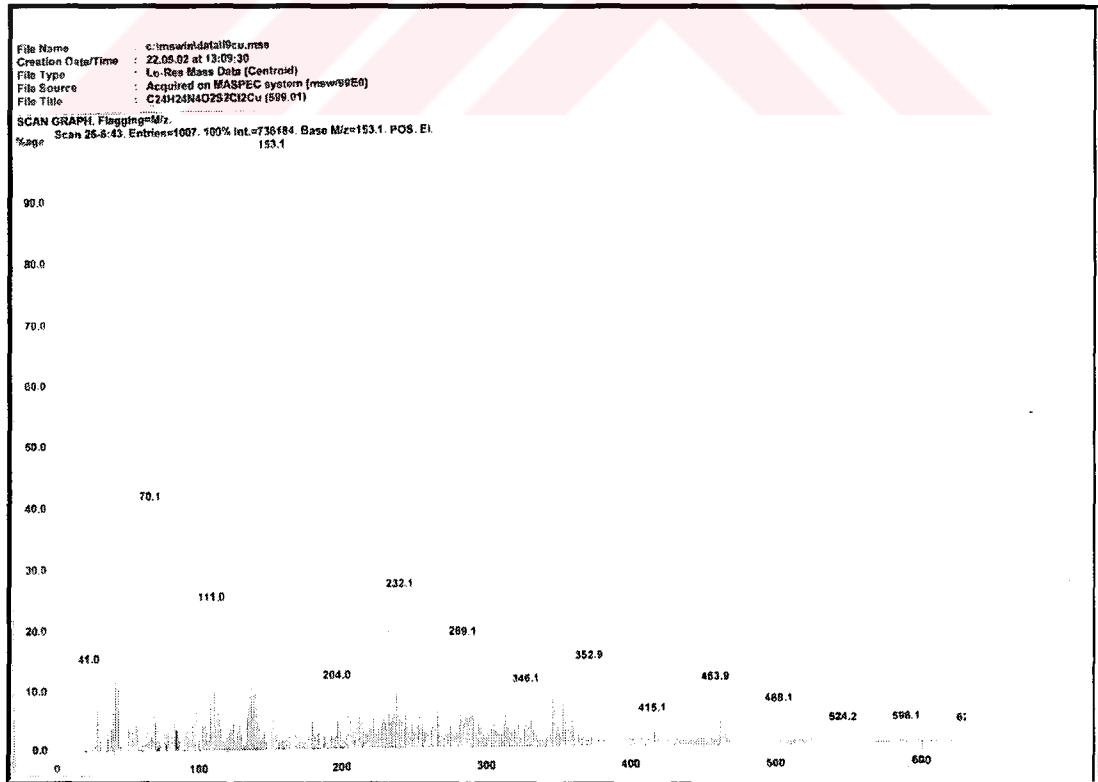


Ni(L¹)₂ Bileşığının Kütle Spektrumu

EK.11.'İN DEVAMI

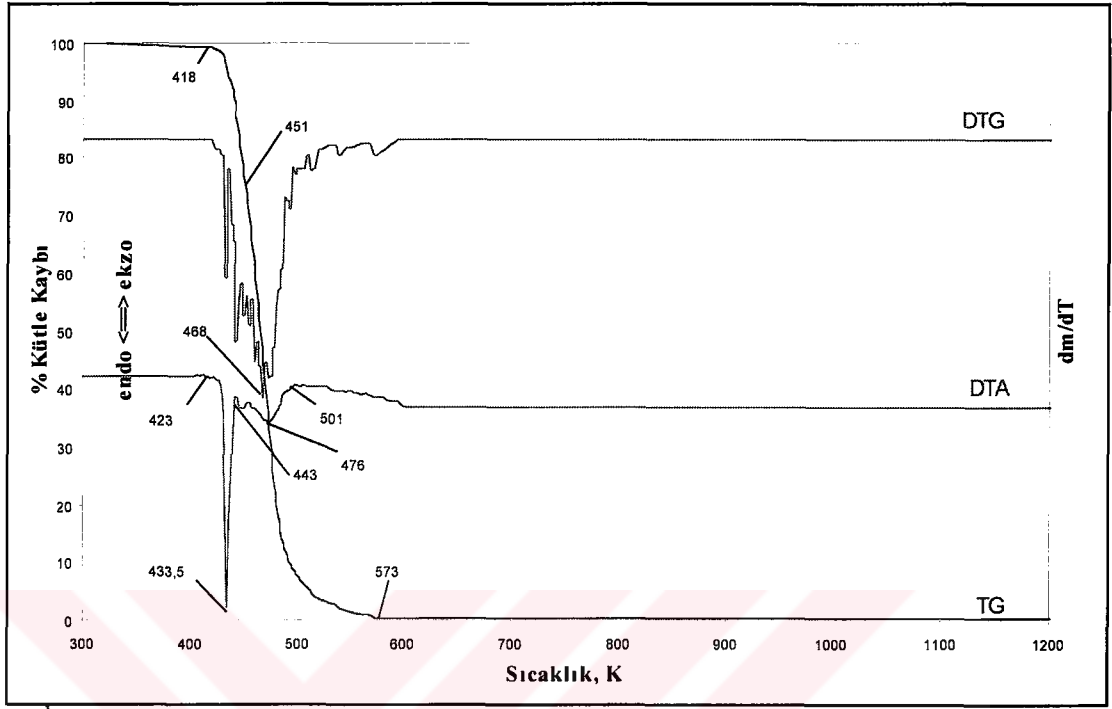


HL² Ligandının Kütle Spektrumu

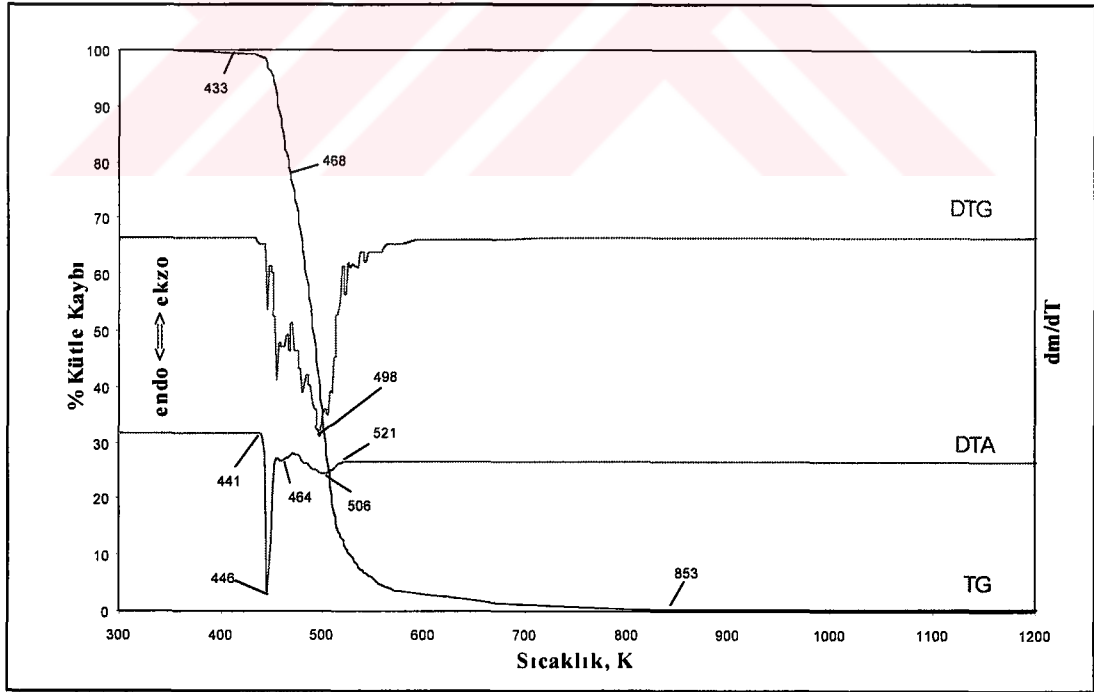


Cu(L²)₂ Bileşiminin Kütle Spektrumu

EK.12. SENTEZLENE BİLEŞİKLERİN TG/DTA/DTG EĞRİLERİ

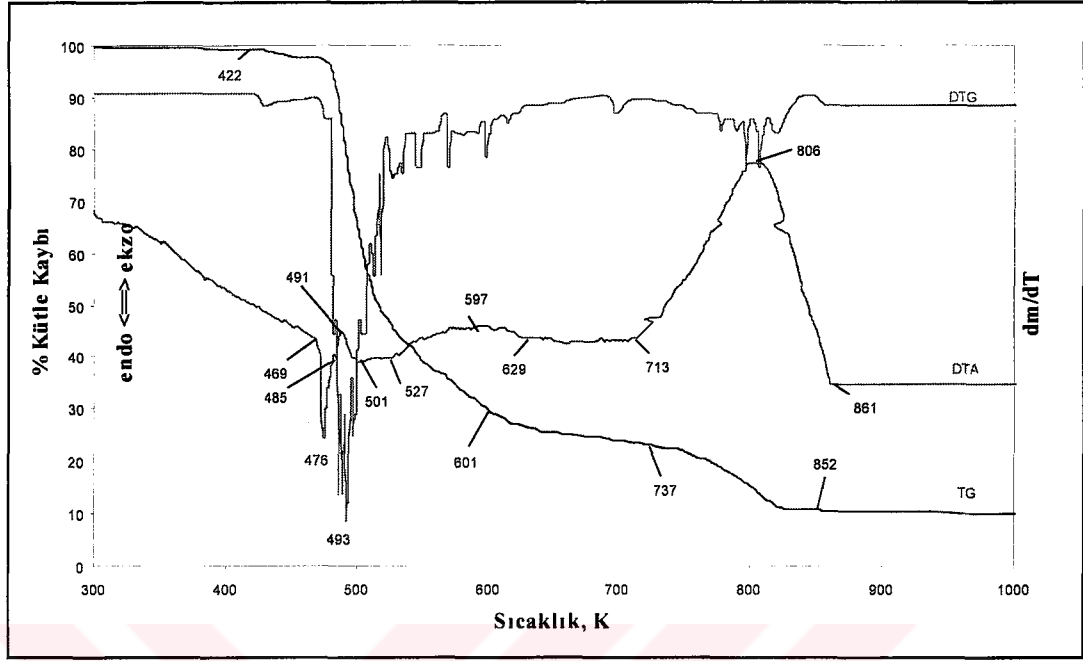


HL¹ Ligandının TG/DTG/DTA Grafiği



HL² Ligandının TG/DTG/DTA Grafiği

EK.12.'NİN DEVAMI



$\text{Co}(\text{L}^1)_3$ Bileşiminin TG/DTG/DTA Grafiği

EK.13. HOROWITZ-METZGER VE COATS-REDFERN EŞİTLİKLERİ

a-) Horowitz - Metzger Eşitlikleri

Tepkime mertebesi (n) ile derişim (C) arasındaki ilişki (1) eşitliği ile verilmektedir.

$$C_s^2 = (n)^{\frac{1}{1-n}} \quad (1)$$

Tepkime mertebesi (1) eşitliği ile tespit edildikten sonra, eşitlik (2) kullanılarak, n'inci mertebeden bir bozunma tepkimesinin aktivasyon enerjisi bulunabilir:

$$\ln \frac{1 - C^{1-n}}{1 - n} = \frac{E^* \theta}{RT_s^2} \quad (2)$$

Tepkime mertebesinin 1 olması halinde eşitlik (2) yerine, eşitlik (3) kullanılır:

$$\ln \frac{W}{W_0} = -e^{-\left(\frac{E^* \theta}{RT_s^2}\right)} \quad \text{veya} \quad \ln \ln \frac{W_0}{W} = \frac{E^* \theta}{RT_s^2} \quad (3)$$

Mertebeinin her iki durumunda da eşitliklerin (2) ve (3) sağ taraflarının θ 'ya karşı grafiği çizildiğinde eğimden aktivasyon enerjisi E^* hesaplanır.

Önüstel terim A, hesaplanan aktivasyon enerjisi E^* ile ordinat kesim noktasından eşitlik (4) yardımı ile hesaplanır.

$$\frac{E^*}{RT_s} = \frac{A}{\phi} n C_s^{n-1} \exp\left(-\frac{E^*}{RT_s}\right) \quad (4)$$

Diğer taraftan, aktivasyon entropisi ΔS^* de, eşitlik (5)'den hesaplanabilir:

$$A = \frac{kT_s}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \quad (5)$$

EK.13.'ÜN DEVAMI

b-) Coats - Redfern Eşitlikleri

n mertebeden bir bozunma tepkimesinin Coats - Redfern bağıntısı, (6) eşitliği ile ifade edilir:

$$\log_{10} \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \log_{10} \frac{AR}{\phi E^*} \left[1 - \frac{2RT}{E^*} \right] - \frac{E^*}{2,303RT} \quad (6)$$

Tepkime mertebesinin 1 olması halinde, eşitlik (7) kullanılır;

$$\log_{10} \left[-\log_{10} \frac{1 - (1 - \alpha)}{T^2} \right] = \log_{10} \frac{AR}{\phi E^*} \left[1 - \frac{2RT}{E^*} \right] - \frac{E^*}{2,303RT} \quad (7)$$

Son iki eşitliğin (6 ve 7) sol tarafları $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilirse eğimden E^* hesaplanabilir.

$$\text{Eğim} = -\frac{E^*}{2,303RT} \quad (8)$$

Önüstel terim A, kesişimden hesaplanır. Burada $1 - \frac{2RT}{E^*} \cong 1$ olur.

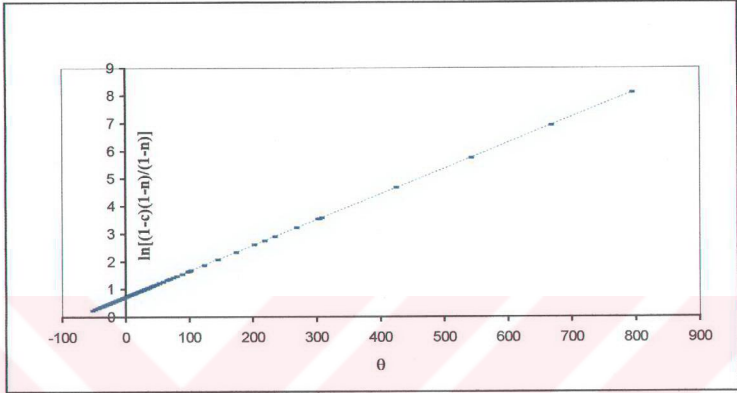
$$\text{Kesişim} = \log_{10} \frac{AR}{\phi E^*} \left[1 - \frac{2RT}{E^*} \right] \quad (9)$$

Entropi ΔS^* ise,

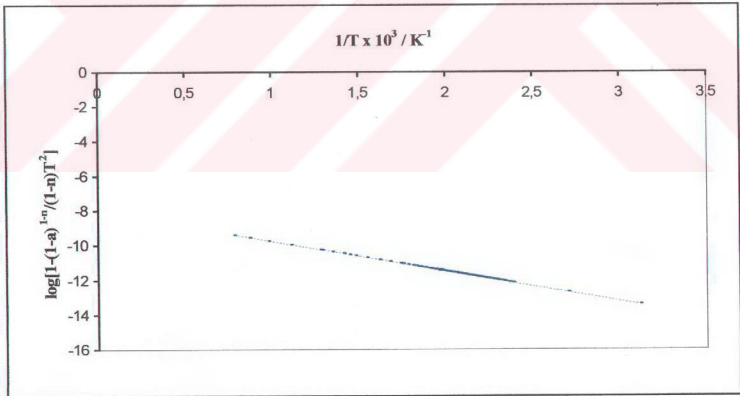
$$A = \frac{kT_s}{h} \exp \left[\frac{\Delta S^*}{R} \right] \quad (10)$$

eşitliğinden bulunur.

EK.14. SENTEZLENEN LİGANDLARIN HOROWİTZ-METZGER VE COATS-REDFERN GRAFİKLERİ

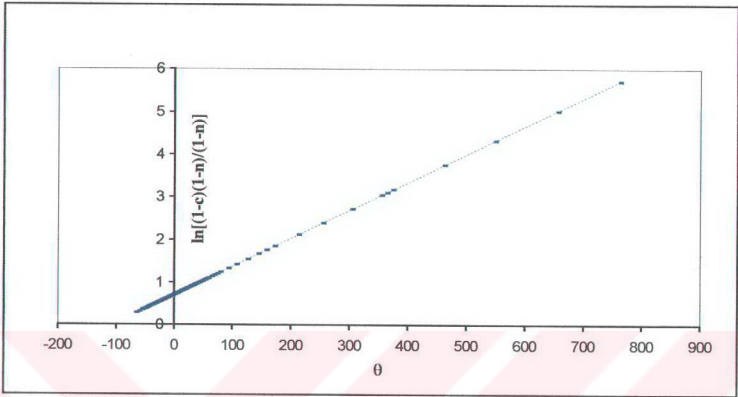


HL¹ Ligandının Horowitz-Metzger Grafiği

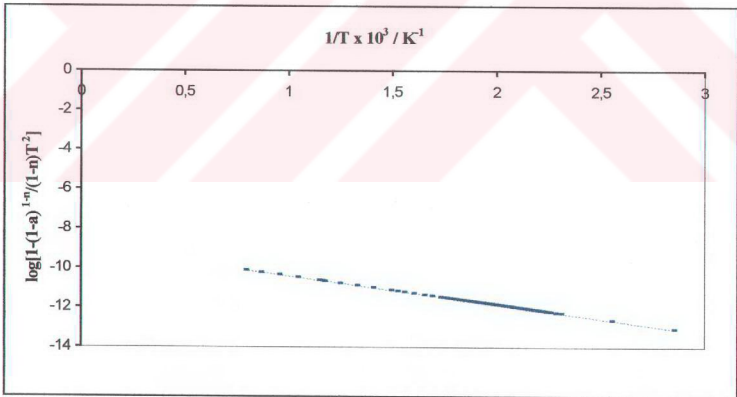


HL¹ Ligandının Coats-Redfern Grafiği

EK.14.'ÜN DEVAMI

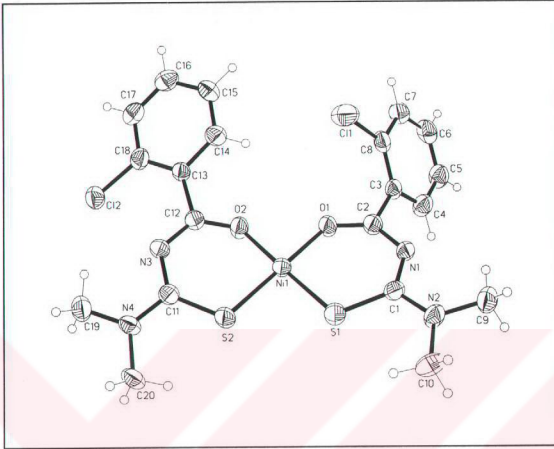


HL² Ligandının Horowitz-Metzger Grafiği

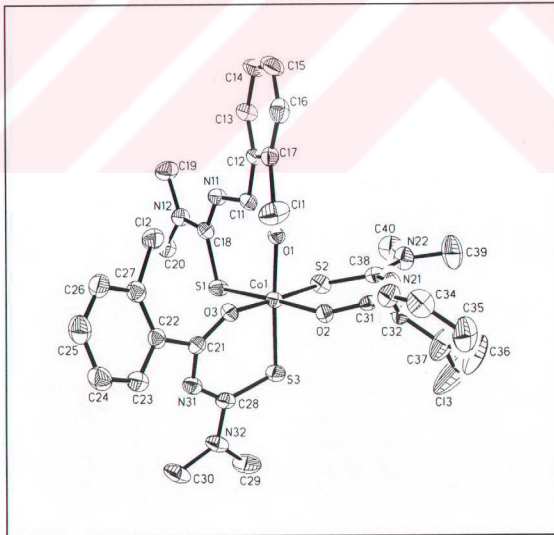


HL² Ligandının Coats-Redfern Grafiği

EK.15. SENTEZLENEN LİGAND VE KOMPLEKSLERİN XRD TEK KRİSTAL SPEKTRUMLARI

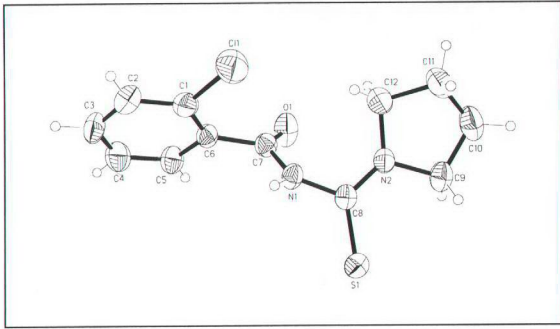


Ni(L¹) Kompleksinin XRD tek kristal difraksiyon spektrumu

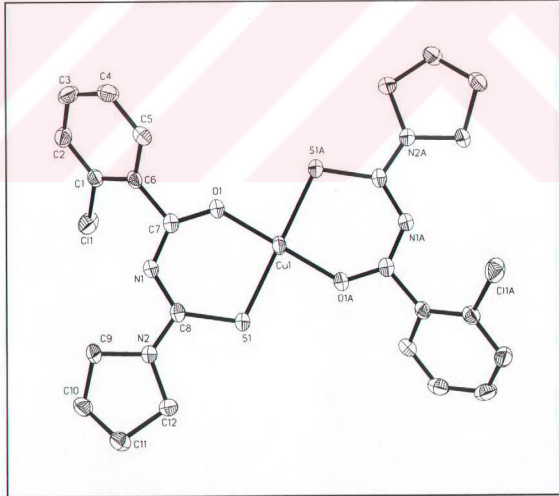


Co(L¹)₃ Kompleksinin XRD tek kristal difraksiyon spektrum

EK.15.'İN DEVAMI



HL² Ligandının XRD tek kristal difraksiyon spektrumu

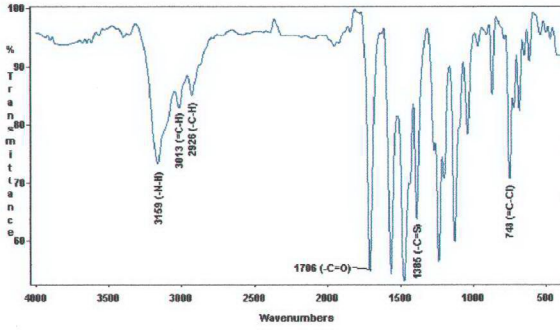


Cu(L²)₂ Kompleksinin XRD tek kristal difraksiyon spektrumu

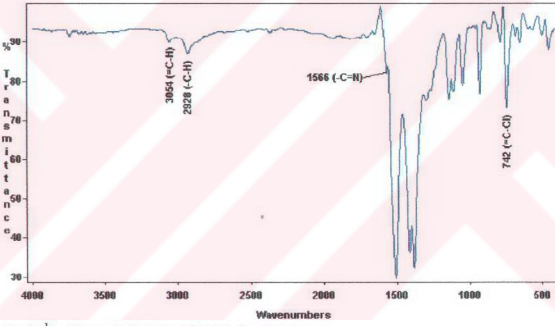
EK.16. LİGAND (HL²) VE KOMPLEKSTEKİ [Cu(L²)₂] -C=O, -C=S ve -C-N BAĞ UZUNLUKLARI DEĞİŞİMİ

GRUP	LİGAND (HL ¹)	KOMPLEKS [Cu(L ²) ₂]
O(1)-C(7)	1.211(3)	1.270(2)
S(1)-C(8)	1.676(3)	1.725(2)
N(1)-C(7)	1.366(3)	1.305(3)
N(1)-C(8)	1.409(3)	1.361(3)
N(2)-C(8)	1.312(3)	1.324(3)

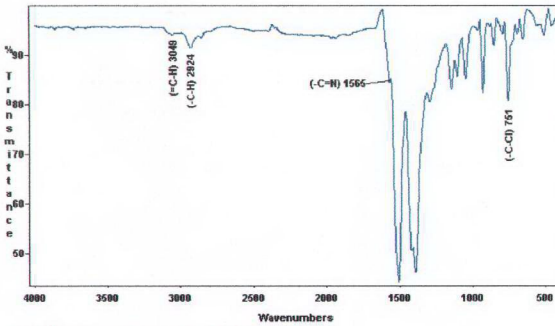
EK.17. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN FT-IR SPEKTRUMLARI



HL¹ Ligandının FT-IR Spektrumu

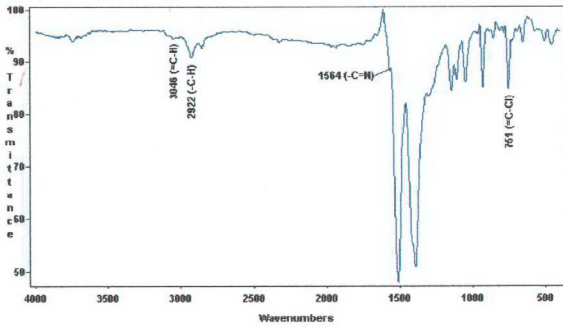


Co(L¹)₃ Kompleksinin FT-IR Spektrumu

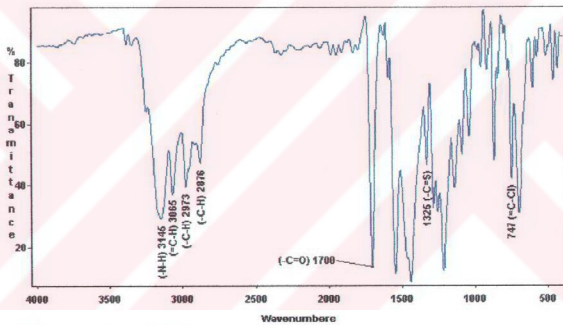


Cu(L¹)₂ Kompleksinin FT-IR Spektrumu

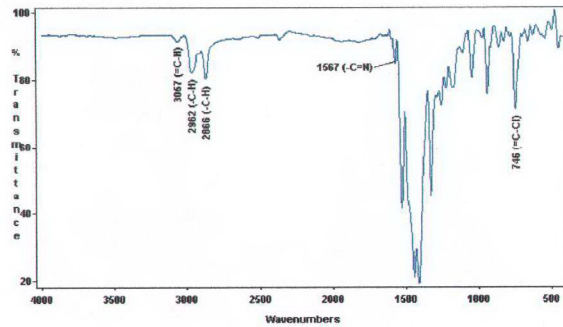
EK.17.'NİN DEVAMI



$Ni(L^1)_2$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu

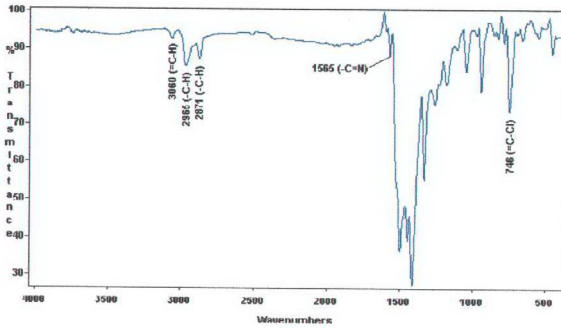


HL^2 Ligandın FT-IR Spektrumu

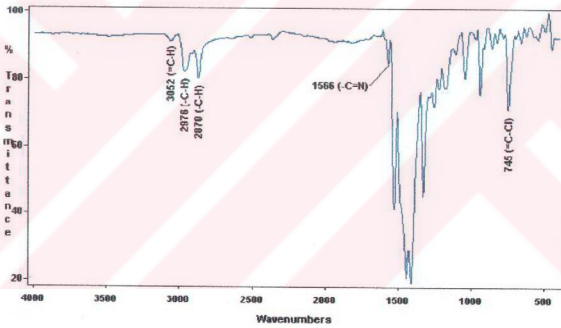


$Co(L^2)_3$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu

EK.17.'NİN DEVAMI

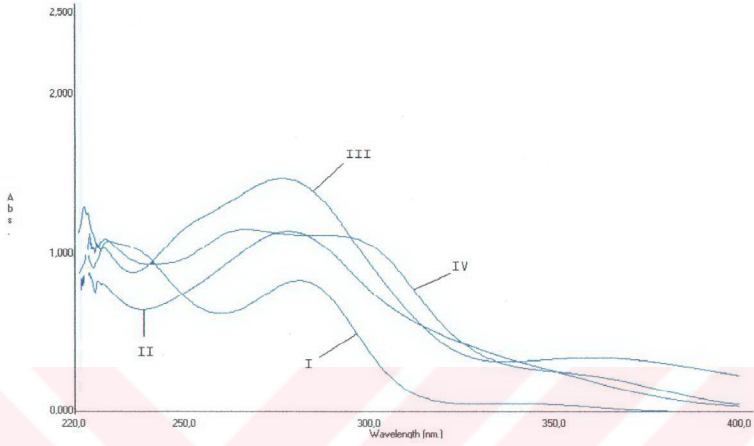


$Ni(L^2)$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu



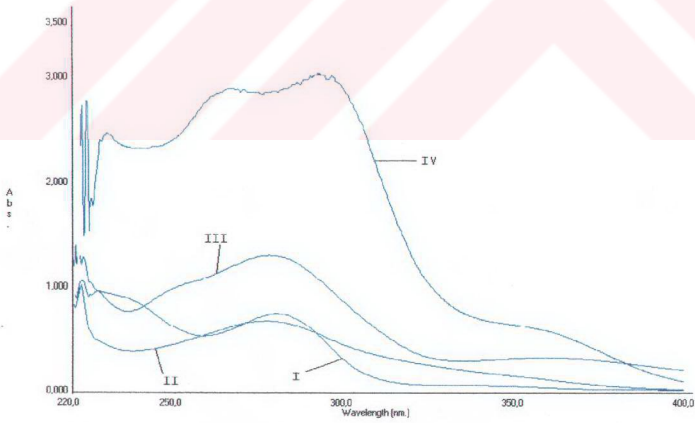
$Cu(L^2)$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu

EK.18. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN UV-VİS SPEKTRUMLARI



I: HL¹, II: Co(L¹)₃, III: Cu(L¹)₂, IV: Ni(L¹)₂

HL¹ Ligandı ve Metal Komplekslerinin Uv-Vis Spektrumları



I: HL², II: Co(L²)₃, III: Cu(L²)₂, IV: Ni(L²)₂

HL² Ligandı ve Metal Komplekslerinin Uv-Vis Spektrumları