

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**1,10-FENANTROLİN ESASLI POLİFONKSİYONEL
LİGANDLARIN SENTEZİ VE METAL
KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ**

Y. Kimyager Fikriye TUNCEL ELMALI

**F.B.E. Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 16 Kasım 2005

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ulvi AVCIATA

Juri Üyeleri : Prof. Dr. Ali İhsan OKUR

Prof. Dr. Nebahat DEMİRHAN

Prof. Dr. Ahmet GÜL

Prof. Dr. Sabiha MANAV YALÇIN

İSTANBUL, 2005

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ	i
ŞEKİL LİSTESİ	ii
TABLO LİSTESİ	v
ÖNSÖZ	vi
ÖZET	vii
ABSTRACT	viii
1. GİRİŞ	1
2. TAÇ ETERLER.....	4
2.1 Genel Bilgi	4
2.2 Taç Eterlerin Sınıflandırılması	6
2.3 Taç Eterlerin Sentez Yöntemleri	7
2.3.1 Seyreltik Çalışma Tekniği	7
2.3.2 Template Etki	8
2.4 Taç Eterlerin Kimyasal Özellikleri	9
2.5 Taç Eterlerin Fiziksel Özellikleri	9
2.6 Taç Eterlerin Kompleksleşme Özellikleri	10
2.7 Taç Eterlerde Kompleks Kararlılığını Etkileyen Faktörler	11
2.7.1 Katyonun Büyüklüğü ve Ligand Boşluğu	11
2.7.2 Katyonun Tipi ve Yüğü	11
2.7.3 Donor Atomların Tipi ve Sayısı	12
2.7.4 Taç Eter Halkasındaki Aromatik Türevler	12
2.7.5 Çözücünün Kararlılığa ve Seçiciliğe Etkisi	12
2.8 Taç Eterlerin Uygulama Alanları	13
3. N,N'-DİSUBSTİTÜE TİYOÜRELER	15
3.1 Genel Bilgi	15
3.2 Tiyöre Türevleri ile İlgili Yapılan Çalışmalar	15
4. MATERYAL VE YÖNTEM	28
4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	28
4.2 Kullanılan Cihaz ve Gereçler	28
4.3 Uygulanan Yöntemler	29
4.3.1 Potansiyometrik Titrasyon Yöntemi ile Stabilité Sabitlerinin Tayini	29
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	31
5.1 Başlangıç Maddelerinin Sentezi	31
5.1.1 5-Nitro-1,10-fenantrolin Sentezi	31

5.1.2	5-Amino-1,10-fenantrolin Sentezi	31
5.1.3	5-Nitro-6-amino-1,10-fenantrolin Sentezi	32
5.1.4	5,6-Diamino-1,10-fenantrolin Sentezi	33
5.1.5	Fenil İzotiyosiyanat Sentezi	33
5.1.6	1,11-Dikloro-3,6,9-trioksoundekan Sentezi	34
5.1.7	Benzo[15-crown-5] Sentezi	35
5.1.8	15-Nitrobenzo[15-crown-5] Sentezi	35
5.1.9	15-Aminobenzo[15-crown-5] Sentezi	36
5.1.10	15-İzotiyosiyanatobenzo[15-crown-5] Sentezi	36
5.2	Yeni Maddelerin Sentezi	38
5.2.1	6-Amino-5-ilamino-anilinometantiyo[1,10]fenantrolin (1) Sentezi	38
5.2.2	5,6-Bis[benzo[15-crown-5]-15-ilaminotiyooksametilamino (2) Sentezi	39
5.2.3	6-Amino-5-ilamino-benzo[15-crown-5]-15-ilaminometantiyo[1,10] fenantrolin (3) Sentezi	40
5.2.4	(4) Kompleksinin Sentezi	42
5.2.5	(5) Kompleksinin Sentezi	43
5.2.6	(6) Kompleksinin Sentezi	45
5.2.7	(7) Kompleksinin Sentezi	46
5.2.8	N-[1,10-fenantrolin]-N'-{[benzo[15-crown-5] il}tiypüre (8) Sentezi	47
5.2.9	(9) Kompleksinin Sentezi	49
6.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	51
	KAYNAKLAR	69
	EKLER	76
Ek1	Şekiller	76
Ek2	Tablolar	125
	ÖZGEÇMİŞ	130

KISALTIMA LİSTESİ

R	Alkil
Ar	Aril
DMSO	Dimetilsülfoksit
DMF	Dimetilformamid
Ph	Fenil
L	Ligand
M	Metal
UV-Vis	Ultraviyole-Visible Spektrofotometrisi
FTIR	Fourier Transform Infrared
¹ H NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans
¹³ C NMR	Karbon Nükleer Magnetik Rezonans
MS	Kütle Spektrometresi
M ⁺	Moleküler İyon Piki

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Dibenzo-18-crown-6'nın sentezi 5
Şekil 2.2	Bilinen bazı taç eterler 5
Şekil 2.3	Farklı heteroatom içeren taç eterler 6
Şekil 2.4	Makrohalkalı eter sentezinde template etki 8
Şekil 2.5	Faz transfer kataliz reaksiyonu 13
Şekil 3.1	Simetrik tiyoürelere sentezi 15
Şekil 3.2	Simetrik ve simetrik olmayan disubstitüe tiyoürelere sentezi 16
Şekil 3.3	N-(1,2,4-Triazol-3-yl)-N'-ariltiyoürelere sentezi 17
Şekil 3.4	N-Benzimidazol-2-ylasetil-N'-[substitüe-tiyokarbamil] sentezi 18
Şekil 3.5	N-Benzimidazol-2-ylmetil-N'-substitüe tiyoürelere sentezi 18
Şekil 3.6	3,3,3',3'-Tetraalkil-1,1'-alkandiolbis(tiyörelere)'in sentezi 18
Şekil 3.7	N-[4-(3H-1,3,4-Oksadiazol-2-tiyon-5-il)fenil]-N'-substitüe tiyoürelere sentezi 19
Şekil 3.8	N,N'-Disubstitüe tiyoürelere sentezi 20
Şekil 3.9	N-(Substitüe-3-piridil)-N'-alkiltiyoürelere sentezi 20
Şekil 3.10	Tiyörelere ve bazı tiyoürelere türevleri 21
Şekil 3.11	N-Aril-N'-heteroaril-substitüe tiyoürelere sentezi 21
Şekil 3.12	N'-[2-(2-Tiyofen)etil]-N'-[2-(5-bromopiridil)] tiyoürelere sentezi 22
Şekil 3.13	1-Substitüe-3-(2-fenilquinazol-4-yl) tiyoürelere sentezi 23
Şekil 3.14	Bazı 3-tiyokso/alkiltiyo-1,2,4-triazol'ler ile substitüe tiyoürelere sentezi 24
Şekil 5.1	5-Nitro-1,10-fenantrolin sentezi 31
Şekil 5.2	5-Amino-1,10-fenantrolin sentezi 32
Şekil 5.3	5-Nitro-6-amino-1,10-fenantrolin sentezi 32
Şekil 5.4	5,6-Diamino-1,10-fenantrolin sentezi 33
Şekil 5.5	Fenil izotiyosiyanat sentezi 34
Şekil 5.6	1,11-Dikloro-3,6,9-trioksoundekan sentezi 34
Şekil 5.7	Benzo[15-crown-5] sentezi 35
Şekil 5.8	15-Nitrobenzo[15-crown-5] sentezi 36
Şekil 5.9	15-Aminobenzo[15-crown-5] sentezi 36
Şekil 5.10	15-İzotiyosiyanatobenzo[15-crown-5] sentezi 37
Şekil 5.11	6-Amino-5-ilamino-anilinometantiyo[1,10]fenantrolin (1) ligandının sentezi 38
Şekil 5.12	5,6-Bis[benzo(15-crown-5)-15-ilaminotiyooksametilamino][1,10]fenantrolin (2) ligandının sentezi 39
Şekil 5.13	6-Amino-5-ilamino-benzo[15-crown-5]-15-ilaminometantiyo[1,10]fenantrolin (3) ligandının sentezi 41
Şekil 5.14	6-Amino-5-ilamino-benzo[15-crown-5]-15-ilaminometantiyo[1,10]fenantrolin bakır(I) (4) kompleksinin sentezi 42
Şekil 5.15	6-Amino-5-ilamino-benzo[15-crown-5]-15-ilaminometantiyo[1,10]fenantrolin bakır(II) (5) kompleksinin sentezi 44
Şekil 5.16	6-Amino-5-ilamino-benzo[15-crown-5]-15-ilaminometantiyo [1,10]fenantrolin nikel(II) (6) kompleksinin sentezi 45
Şekil 5.17	6-Amino-5-ilamino-benzo[15-crown-5]-15-ilaminometantiyo [1,10]fenantrolin kobalt(II) (7) kompleksinin sentezi 46
Şekil 5.18	N-[1,10-fenantrolin]-N'-{[benzo-15-crown-5] il } tiyoürelere (8) ligandının sentezi 47
Şekil 5.19	N-[1,10-fenantrolin]-N'-{[benzo-15-crown-5] il } tiyoürelere bakır(I)

	(9) kompleksinin sentezi	49
Şekil 6.1	Tiyöüre türevlerinin genel sentez yöntemi	51
Şekil 6.2	Tiyöüre türevlerinin Syn(Z) ve Anti(E) şekilleri	58
Şekil 6.3	Trans N-H'in moleküliçi hidrojen bağı	58
Şekil 6.4	Tiyöüre türevlerinin cis, trans şekilleri	59
Şekil 6.5	Tiyöüre türevlerinin genel parçalanma şekilleri	60
Şekil 6.6	(1) Ligandının MS (FAB) fragmantasyon şekilleri	61
Şekil 6.7	(2) Ligandının MS (FAB) fragmantasyon şekilleri	63
Şekil 6.8	(3) Ligandının LC-MS fragmantasyon şekilleri	64
Şekil 6.9	(8) Ligandının LC-MS fragmantasyon şekilleri	65
Şekil 6.10	5-Amino-1,10-fenantrolinin UV-Vis spektrumu	76
Şekil 6.11	5-Amino-1,10-fenantrolinin FTIR spektrumu	77
Şekil 6.12	5-Amino-1,10-fenantrolinin ¹ H NMR spektrumu	78
Şekil 6.13	5-Amino-1,10-fenantrolinin ¹ H NMR (D ₂ O-exch.) spektrumu	78
Şekil 6.14	5-Amino-1,10-fenantrolinin LC-MS spektrumu	79
Şekil 6.15	5,6-Diamino-1,10-fenantrolinin UV-Vis spektrumu	80
Şekil 6.16	5,6-Diamino-1,10-fenantrolinin FTIR spektrumu	81
Şekil 6.17	5,6-Diamino-1,10-fenantrolinin ¹ H NMR spektrumu	82
Şekil 6.18	15-İzotiyosiyanatobenzo[15-crown-5]'in UV-Vis spektrumu	83
Şekil 6.19	15-İzotiyosiyanatobenzo[15-crown-5]'in FTIR spektrumu	84
Şekil 6.20	15-İzotiyosiyanatobenzo[15-crown-5]'in ¹ H NMR spektrumu	85
Şekil 6.21	15-İzotiyosiyanatobenzo[15-crown-5]'in GC-MS spektrumu	86
Şekil 6.22	(1) ligandının, 5,6-diamino-1,10-fenantrolin ve fenil izotiyosiyanat'ın UV-Vis spektrumu	87
Şekil 6.23	(1) ligandının FTIR spektrumu	88
Şekil 6.24	(1) ligandının ¹ H NMR spektrumu	89
Şekil 6.25	(1) ligandının ¹ H NMR (D ₂ O-exch.) spektrumu	89
Şekil 6.26	(1) ligandının ¹³ C NMR spektrumu	90
Şekil 6.27	(1) ligandının MS (FAB) spektrumu	91
Şekil 6.28	(1) ligandının oluşum sabitleri dağılım diyagramı	92
Şekil 6.29	(1) ligandının Co(II) kompleksinin oluşum sabitleri dağılım diyagramı	92
Şekil 6.30	(1) ligandının Ni(II) kompleksinin oluşum sabitleri dağılım diyagramı	93
Şekil 6.31	(1) ligandının Cu(II) kompleksinin oluşum sabitleri dağılım diyagramı	93
Şekil 6.32	(2) ligandı, 5,6-diamino-1,10-fenantrolin ve 15-izotiyosiyanatobenzo [15-crown-5]'in UV-Vis spektrumu	94
Şekil 6.33	(2) ligandının FTIR spektrumu	95
Şekil 6.34	(2) ligandının ¹ H NMR (D ₂ O-exch.) spektrumu	96
Şekil 6.35	(2) ligandının ¹³ C NMR spektrumu	97
Şekil 6.36	(2) ligandının MS (FAB) spektrumu	98
Şekil 6.37	(2) ligandının oluşum sabitleri dağılım diyagramı	99
Şekil 6.38	(2) ligandının Co(II) kompleksinin oluşum sabitleri dağılım diyagramı	99
Şekil 6.39	(2) ligandının Ni(II) kompleksinin oluşum sabitleri dağılım diyagramı	100
Şekil 6.40	(2) ligandının Cu(II) kompleksinin oluşum sabitleri dağılım diyagramı	100
Şekil 6.41	(3) ligandı, 5,6-diamino-1,10-fenantrolin ve 15-izotiyosiyanatobenzo [15-crown-5]'in UV-Vis spektrumu	101

Şekil 6.42	(3) ligandının FTIR spektrumu	102
Şekil 6.43	(3) ligandının ¹ H NMR spektrumu	103
Şekil 6.44	(3) ligandının ¹ H NMR (D ₂ O-exch.) spektrumu	103
Şekil 6.45	(3) ligandının ¹³ C NMR spektrumu	104
Şekil 6.46	(3) ligandının LC-MS spektrumu	105
Şekil 6.47	(3) ligandı ve (4) kompleksinin UV-Vis spektrumu	106
Şekil 6.48	(4) kompleksinin FTIR spektrumu	107
Şekil 6.49	(4) kompleksinin ¹ H NMR spektrumu	108
Şekil 6.50	(4) kompleksinin ¹ H NMR (D ₂ O-exch.) spektrumu	108
Şekil 6.51	(3) ligandı ve (5) kompleksinin UV-Vis spektrumu	109
Şekil 6.52	(5) kompleksinin FTIR spektrumu	110
Şekil 6.53	(3) ligandı ve (6) kompleksinin UV-Vis spektrumu	111
Şekil 6.54	(6) kompleksinin FTIR spektrumu	112
Şekil 6.55	(6) kompleksinin ¹ H NMR spektrumu	113
Şekil 6.56	(6) kompleksinin ¹ H NMR (D ₂ O-exch.) spektrumu	113
Şekil 6.57	(3) ligandı ve (7) kompleksinin UV-Vis spektrumu	114
Şekil 6.58	(7) kompleksinin FTIR spektrumu	115
Şekil 6.59	(3) ligandı ve (4), (5), (6), (7) komplekslerinin UV-Vis spektrumu	116
Şekil 6.60	(8) ligandı, 5-amino-1,10-fenantrolin ve 15-izotiyosiyanatobenzo [15-crown-5] UV-Vis spektrumu	117
Şekil 6.61	(8) ligandının FTIR spektrumu	118
Şekil 6.62	(8) ligandının ¹ H NMR spektrumu	119
Şekil 6.63	(8) ligandının ¹ H NMR (D ₂ O-exch.) spektrumu	119
Şekil 6.64	(8) ligandının ¹³ C NMR spektrumu	120
Şekil 6.65	(8) ligandının LC-MS spektrumu	121
Şekil 6.66	(8) ligandı ve (9) kompleksinin UV-Vis spektrumu	122
Şekil 6.67	(9) kompleksinin FTIR spektrumu	123
Şekil 6.68	(9) kompleksinin ¹ H NMR spektrumu	124
Şekil 6.69	(9) kompleksinin ¹ H NMR (D ₂ O-exch.) spektrumu	124

TABLO LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 1	(1), (2), (3), (8) ligandları ve (4), (5), (6), (7), (9) komplekslerinin renk, formül ağırlığı, verim ve erime noktaları 125
Tablo 2	(1), (2), (3), (8) ligandları ve (4), (5), (6), (7), (9) komplekslerinin elementel analiz değerleri 125
Tablo 3	(1), (2), (3), (8) ligandları ve (4), (5), (6), (7), (9) komplekslerinin UV-Vis elektronik geçiş değerleri 126
Tablo 4	(1), (2), (3), (8) ligandları ve (4), (5), (6), (7), (9) komplekslerinin FTIR band değerleri 127
Tablo 5	(1), (2), (3), (8) ligandları ve (4), (6), (9) komplekslerinin ¹ H NMR spektrum değerleri 128
Tablo 6	(1), (2), (3), (8) ligandları ve (4), (6), (9) komplekslerinin ¹ H NMR (D ₂ O-exch.) spektrum değerleri 128
Tablo 7	(1), (2), (3) ve (8) ligandlarının ¹³ C NMR spektrum değerleri 128
Tablo 8	(1) ligandı ve Co(II), Ni(II), Cu(II) komplekslerine ait stabilite sabitlerinin değerleri 129
Tablo 9	(2) ligandı ve Co(II), Ni(II), Cu(II) komplekslerine ait stabilite sabitlerinin değerleri 129

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Anorganik Kimya Anabilim Dalı'nda, Prof. Dr. Ulvi AVCIATA'nın danışmanlığında gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarım süresince beni her zaman değerli bilgileriyle yönlendiren ve yardımcı olan tez danışmanım Prof Dr. Ulvi AVCIATA'ya öncelikle en içten teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Prof. Dr. Nebahat DEMİRHAN'a ve İstanbul Teknik Üniversitesi'nden hocalarım Prof. Dr. Ahmet GÜL'e ve Prof. Dr. Ali İhsan OKUR'a göstermiş oldukları ilgi ve yardımlarından dolayı saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Aynı ortamda çalışma imkanı bulduğum, Araş. Gör. Dr. İbrahim ERDEN ve tüm Anorganik Kimya Anabilim Dalı hoca ve arkadaşlarıma yardım ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Tez projemiz TÜBİTAK Temel Bilimler Araştırma Grubu tarafından mali olarak desteklendiği için vermiş olduğu bu destekten dolayı teşekkür ederiz.

Tez çalışmam süresince ve tez yazımında her bakımdan en büyük desteği gösterip anlayış ve yardımını hiçbir zaman esirgemeyen değerli eşim Dr. Adnan ELMALI'ya, en sıkıntılı anlarımda mutluluk kaynağım olan kızlarım Aslı ve Aysu'ya ve desteklerini her zaman yanımda hissettiğim aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Eylül 2005

Araş. Gör. Fikriye TUNCEL ELMALI

ÖZET

1,10-Fenantrolin ve türevleri, polipiridil metal komplekslerinin sentezinde önemli bir rol oynayan şelat yapıcı ligandlardır. 1,10-Fenantrolin ligandı ve türevlerinin metal-şelat özelliklerinden bioorganik araştırmalarda, analitik kimyada ve preparatif koordinasyon kimyasında yararlanılmaktadır. Son zamanlarda 1,10-fenantrolinden türetilen azotiyöeter crown karışımlarının çeşitli metal komplekslerinin sentezleri ve koordinasyon özellikleri incelenmekte olup, tiyöeter, tiyöüre grubu içeren bileşiklerin seçimli metal tutma ve elektrokimyasal özellikleri üzerinde çalışmalar yapılmaktadır.

Bu çalışmada, 1,10-fenantrolin, tiyöüre ve crown eter grubu taşıyan yeni tip ligandların ve metal komplekslerinin sentezleri gerçekleştirilerek yapıları aydınlatılmıştır.

Çalışmamızda ilk olarak, 1,10-fenantrolin türevleri ve 15-izotiyosiyanatobenzo[15-crown-5] sentezlendi. 1,10-Fenantrolin türevlerinin sentezine, derişik sülfirik asit ve dumanlı nitrik asit ile nitrolama reaksiyonu sonucunda, 5-nitro-1,10-fenantrolin sentezi ile başlandı. Daha sonra 5-nitro-1,10-fenantrolinin hidroksilaminhidroklorür ve KOH ile reaksiyonundan 5-nitro-6-amino-1,10-fenantrolin, son olarakta 5-nitro-6-amino-1,10-fenantrolini Pd/C ve hidrazin hidrat ile indirgeyerek 5,6-diamino-1,10-fenantrolin sentezlendi. Ayrıca 5-nitro-1,10-fenantrolindeki nitro grubunun indirgenmesiyle 5-amino-1,10-fenantrolin sentezlendi.

Daha sonra 5,6-diamino-1,10-fenantrolin'in fenil izotiyosiyanat ile ve 5,6-diamino-1,10-fenantrolin ve 5-amino-1,10-fenantrolin'in 15-izotiyosiyanatobenzo[15-crown-5] ile katılma reaksiyonu sonucu yeni 6-amino-5-ilamino-anilinometantiyo[1,10] fenantrolin (1), 5,6-bis[benzo[15-crown-5]-15-ilaminotiyooksametilamino][1,10]fenantrolin-5-ilaminometan tiyo (2), 6-amino-5-ilamino-benzo[15-crown-5]-15-ilaminometantiyo[1,10]fenantrolin (3) ve N-[1,10-fenantrolin]-N'-{[benzo-15-crown-5]il}tiyöüre (8) ligandlarının sentezi gerçekleştirildi. Çalışmada son olarak bu ligandların Cu(I), Cu(II), Ni(II) ve Co(II) kompleksleri sentezlendi.

Sentezlenen bileşikler, elementel analiz, UV-Vis, FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve MS spektrumları incelenerek karakterize edildi. Sentezlenen ligandların ve Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin protonasyon ve toplam oluşum sabitleri potansiyometrik olarak TITFIT bilgisayar programı kullanılarak hesaplandı.

Anahtar Kelimeler : 1,10-Fenantrolin, Taç Eter, Tiyöüre, Makrosiklik kompleks

ABSTRACT

1,10-Phenanthroline and its derivatives are ligands chelating which have an important role in synthesis of polypyridyl metal complexes. The metal-chelating properties of the 1,10-phenanthroline ligand and its derivatives have been extensively used in bioorganic researches, analytical chemistry and preparative coordination chemistry. Recently, synthesis and coordinating properties of various metal complexes of some mixed aza-thioether crowns have been investigated. Especially, properties of selective metal catching compounds consisting of thioether, thiourea groups have been investigated and electrochemical behaviours.

In this study, we were synthesized some new type of ligands, having 1,10-phenanthroline, thiourea and crown ether groups and their metal complexes. Their structures have been investigated and characterized.

First of all, the derivatives of 1,10-phenanthroline and 15-isothiocyanatobenzo[15-crown-5] have been synthesized. 5-nitro-1,10-phenanthroline and then 5-nitro-6-amino-1,10-phenanthroline have been synthesized during the synthesis of derivatives of 1,10-phenanthroline. At last, 5,6-diamino-1,10-phenanthroline has been synthesized by the reduction of 5-nitro-6-amino-1,10-phenanthroline with Pd/C and hydrazin hydrate. Moreover, 5-amino-1,10-phenanthroline has been synthesized by the reduction of nitro group in 5-nitro-1,10-phenanthroline.

Then, after the result of addition reaction of 5-amino-1,10-phenanthroline and 5,6-diamino-1,10-phenanthroline with 15-isothiocyanatobenzo[15-crown-5] and 5,6-diamino-1,10-phenanthroline with phenyl isothiocyanate the new 6-amino-5-ylamino-anilinomethane thione[1,10]phenanthroline (1), 5,6-bis[benzo[15-crown-5]-15-ylaminothioxomethylamino] [1,10]phenanthroline (2), 6-amino-5-ylamino-benzo[15-crown-5]-15-ylaminoethanethione [1,10]phenanthroline (3) and N-[1,10-phenanthroline]-N'-{[benzo-15-crown-5] yl}thiourea (8) ligands have been synthesized. Finally, Cu(I), Cu(II), Ni(II) and Co(II) complexes of these ligands have been synthesized.

All of the synthesized compounds have been investigated and characterized by elemental analysis, UV-Vis, FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR and MS spectras. Synthesized ligands and Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes have been studied potentiometrically, protonation and overall formation constants have been calculated from potentiometric data using the computer program TITFIT.

Keywords : 1,10-Phenanthroline, Crown ether, Thiourea, Macrocyclic complex

1. GİRİŞ

Koordinasyon kimyası Anorganik Kimya'nın en hızlı gelişen dalıdır. Koordinasyon bileşiklerinin oluşumunda temel olan prensipler ilk defa A.Werner tarafından ortaya atılmıştır. Bir koordinasyon bileşiği, genel olarak metal olan bir merkez atomunun çevresinin iyon ve moleküllerle sarılıp bağ teşkil edilmesiyle oluşur (Bekaroğlu, 1972). Merkez atomuna bağlı ligandların donör özelliklerinin bağ oluşumunda önemi büyüktür. Bir kompleks bileşiğin oluşumu, reaksiyona giren metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına, donör olarak hareket eden ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplarla moleküldeki diğer atomlara bağlı olarak elektron delokalizasyonuna dayanır. Koordinasyon bileşikleri organik ve anorganik bileşiklerin özelliklerini taşırlar (Gündüz,1972).

Doğal olarak mevcut makrohalkalı bileşiklerin yanında, 1960'lı yıllardan sonra sentetik makrohalkalar da ayrıntılı bir biçimde incelenmeye başlanmıştır (Pedersen,1967). Bundan sonra, metal iyonlarının biyolojik sistemlerdeki rolü artan bir ilgi görmüş, hem doğal hem de sentetik makrohalkalı komplekslerin yer aldığı pek çok biyoorganik çalışmalar yapılmıştır. Sentetik makrohalkalı ligandların, biyolojik membranlardaki fizyolojik iyon-taşıması prosesleri için model bileşikler olarak kullanılabilmesi, bu konudaki çalışmaları hızlandırmıştır. Makrohalkalı ligandların biyolojik uygulamalarının yanında,son zamanlarda kimyanın başka alanları ile ilgili çalışmalarda da dikkate değer bir artış görülmektedir. Bu gelişmelerin çoğu endüstriyel, tıp ve diğer uygulama alanlarından başka metal-iyon katalizörü, organik sentezler, metal-iyon ayrılması ve analitik yöntemler konusunda yoğunlaşmıştır. Örneğin, günümüzde mevcut olan crown bileşikleri faz transfer katalizörü olarak kimyasal proseslerde teknik anlamda uygulama imkanı bulabilmektedir. Bunlara ilaveten ekstraksiyon ile zenginleştirme ve iyon-seçimli membran elektrodları gibi konularında son zamanlarda analitik kimyanın yeni çalışma alanları içinde yer aldığı görülmektedir.

Makrosiklik bileşikler içersinde, 1967 yılında, Pedersen tarafından ortaya çıkarılan yeni bir bileşik sınıfı olan crown eterler dikkati çekmektedir (Pedersen,1967). Bu tür crown eterler, çoğunlukla etilen oksisi veya propilen oksisi köprülerinden oluşmuş makrohalkalı polieter bileşikleridir. Bu bileşikler alkali ve toprak alkali metal iyonları ile güçlü bağ yapma özelliği gösterirler. Buna karşın transizyon metal iyonlarını koordine etme eğilimleri daha düşüktür. Crown eterlerin katyon bağlama özelliğinin, makrohalkalarda yer alan negatif oksijen

atomları ile pozitif yüklü katyon arasında oluşan iyon-dipol etkileşmesine dayandığı bilinmektedir (Lindoy,1989).

Bu polieter bileşiklerinin yanında, makrohalkada azot, kükürt gibi heteroatomların bulunduğu farklı türde poliamin, polieter gibi yapılar da sentezlenmiştir. Bunlar daha çok transizyon metal iyonları ile organik ve inorganik katyonların bir bölümü için güçlü seçiciliğe sahiptirler. Crown eterler ve diğer makrohalkalı bileşikler, lipofilik ve hidrofilik yapısal elementlerin uygun bir biçimde bir araya gelmesi ile oluşmuş yapılardır.

1,10-fenantrolin ve türevleri yüksek oksidasyon-redüksiyon potansiyeline sahip olmaları nedeniyle analitik kimyada ve preparatif koordinasyon kimyasında ligand olarak geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Son yıllarda 2,2'-bipiridil, 1,10-fenantrolin ve diğer α -diiminlerin substitüe türevlerinin sistematik incelemeleri sonucunda çeşitli bileşikler sentezlenmiş ve başarılı sonuçlar alınmıştır (Amouyal vd., 1990). Bu maddelerin makrosiklik bileşiklerle birleştirilmeleri üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu bileşiklerin fotostabilite ve fotosensör özellikleri nedeniyle fotokimyasal ve elektrokimyasal olarak çok elektronlu sistemlerde uzak mesafe elektron veya enerji transferi üzerinde son yıllarda yoğun araştırmalar yapılmaktadır (Masood ve Hodgson, 1993).

1,10- fenantrolin türevi makrosiklik bileşikler kararlı yapıları ve konjuge π elektron sistemleri ile katalitik fonksiyon göstermeye yatkın bileşiklerdir (Bolger vd., 1996). Son yıllarda 1,10-fenantrolinden türetilen azotiyoeter crown karışımlarının Rh(II), Pt(II), Pd(II), Ni(II), Co(II) gibi metal komplekslerinin sentezleri ve koordinasyon özellikleri yoğun olarak incelenmekte olup, özellikle tiyoeter grubu içeren bileşiklerin seçimli metal tutma ve elektrokimyasal özellikleri üzerinde durulmaktadır (Devillanova vd.,1999; Grove vd., 2001).

1,10-fenantrolin ligandından başlanarak bu molekülün 5,6-diamino-1,10-fenantrolin ve türevlerinin hazırlanması üzerine yapılan çalışmalar sınırlıdır (Camren vd., 1996). Fenantrolin türü bileşiklerden, analitik kimyada özellikle demir iyonlarını tanımda reaktif olarak ve biyoorganik sondaların hazırlanmasında yararlanılmaktadır. Fenantrolin halkasına birçok alt birimin kovalent veya non-kovalent halkalararası bağlanmaları ile yüksek molekül ağırlıklı yapıların sentezlenmesi sonucu elde edilen ürünlerin MRI kontrast tutucu madde özellikleri gösterdiği kanıtlanmıştır (Hermann vd.,1999).

Bu çalışmada, 1,10-fenantrolin halkası ve ta eter grubu taşıyan, makrosiklik tiyoüre ligandları ve bu ligandların bazı geçiş metal komplekslerinin sentezini gerçekleştirdik.

Yapacağımız çalışmada, 5,6-diamino-1,10-fenantrolin ile fenil izotiyosiyanat ve 15-izotiyosiyanato[benzo(15-crown-5)]'in, 5-amino-1,10-fenantrolin ile 15-izotiyosiyanato [benzo(15-crown-5)]'in katılma reaksiyonundan taç eter grubu taşıyan yeni tiyoüre türevlerini ve bu tiyoüre türevlerinin Cu(I), Cu(II), Ni(II), Co(II) komplekslerini sentezleyip, sentezlenen ligand ve komplekslerin yapılarını elementel analiz, UV-Vis , FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR, MS spektrumları, potansiyometrik titrasyon tekniğı ve bu teknikten yararlanarak geliştirilen TITFIT bilgisayar programını kullanarak aydınlattık.

Sentezlenecek tiyoüre türevi ligandlar hem 1,10-fenantrolin halkası hem de ta eter grubu içermeleri nedeniyle homo ve heteronükleer kompleksler oluşturmaya yatkın bileşikler olduğundan biyoinorganik kimyada geniş kullanım alanına sahip olacaklardır (Beer vd., 1991).

2. TAÇ ETERLER

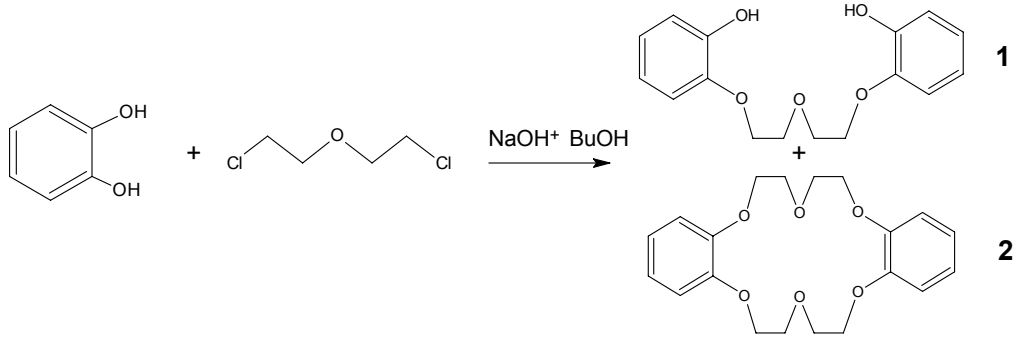
2.1 Genel Bilgi

Makrohalkalı polieterler hakkında Pedersen'den önce yapılan çalışmalar sınırlı sayıda bazı örnekler içermektedir. Örneğin, Luttringhause ve Zeigler adlı araştırmacılar, halkalı polieterleri, resorsinolden (1,3-dihidroksi benzen) başlayarak, Adams ve Whitehill ise bunları hidrokinondan (1,4-dihidroksi benzen) başlayarak hazırlamışlardır (Gokel,1991). Ancak yapılan bu çalışmalarda elde edilen bileşiklerin, katyon bağlama özellikleri gösterebilmesi için yeterli donör gruplara sahip olmadıkları görülmüştür.

Makrohalkalı eterler (crown eterler) ilk kez 1967'de Pedersen tarafından sentezlenmiş olup daha birçok crown eterin alkali ve toprak alkali iyonlara karşı seçici ve güçlü bağ yapma özellikleri olduğu bulunmuştur (Pedersen,1967). Pedersen'in çalışmalarından önce nötral sistemler ile katyonik metaller arasındaki etkileşimler ve alkali metal katyon bağlayıcı bileşikler hakkında çok az şey bilinmekteydi.

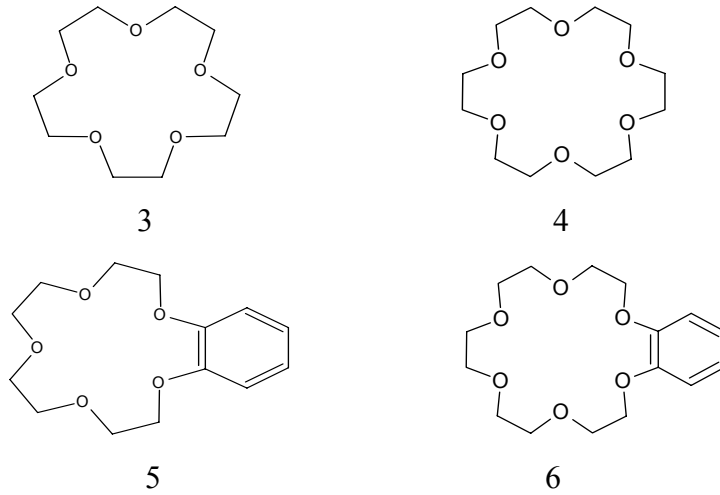
Pedersen bu ilk makalesinde aromatik diollerden (Katehol) sentezlediği bir dizi makrohalkalı polieterin hazırlanışlarını ve özelliklerini anlatmıştır (Pedersen,1967). Bu bileşiklerden bazılarının özellikle beş ile on oksijen atomu içerenlerin alkali ve toprak alkali metal katyonlarıyla kararlı bağlanma ürünleri oluşturduklarını bulmuştur. Bunun yanında beş oksijen atomu içeren dibenzo polieterlerin sodyum iyonu için özel bir etkinliğe sahip olduğunu da göstermiştir.

Laboratuvar çalışmaları sırasında makrohalkalı eterlerin oluşumunu tesadüfen gözleyen Pedersen'in bu çalışmalarından elde ettiği sonuçlar daha sonraki gelişmeler için temel teşkil etmiştir. Pedersen, farklı iki değerlikli katyonları koordine edebilen veya kompleksleştirebilen halka yapılı olmayan fenolik türevler hazırlamakla ilgilenmekteydi. Bu nedenle bis [2-(o-hidroksifenoksi)etil] eteri (1), elde etmek için, katehol ile 2,2'-diklorodietileterin, sodyum hidroksit ve n-bütanollü ortamda reaksiyonunu gerçekleştirmiştir. Pedersen, sentezlemeyi istediği bis-fenol (1) bileşiğinin yanında yan ürün olarak çok az miktarda beyaz lif gibi kristallerin oluştuğunu gözlemlemiştir (2) (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Dibenzo-18-crown-6'nın (2) sentez yöntemi

Pedersen sentezlediği bu yeni ligandın alkali ve toprak alkali metalleri ile bağ yapma özelliklerini denemiştir. Yaptığı çalışmalar sonucu bu ligandın potasyum katyonunu “taç” gibi sardığını bulmuştur. Bu yapılar için sistematik isimlendirmenin sürekli kullanım için pratik anlamda çok zor olduğunu gören Pedersen basitleştirilmiş bir sistematik yöntem için; temel olarak halka büyüklüğü ve heteroatomların sayısını kullanmıştır. Bu sisteme göre, Pedersen örneğin aşağıda gösterilen 3,6,9,12,15,18-heksaoksasiklooktadekan sistematik adına sahip bileşiği 18-crown-6 (4), olarak adlandırmış ve bundan sonra bu bileşik bu yaygın ismi ile tanınmıştır. Buna göre, örneğin 5 heteroatom içeren 15-üyel bir halka 15-crown-5 (3) olarak isimlendirilebilir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Bilinen bazı crown eterler

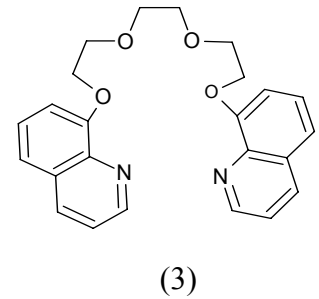
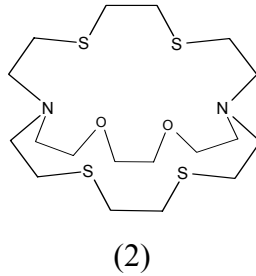
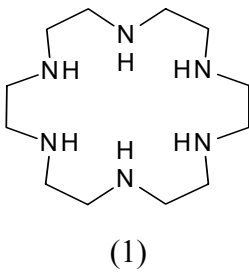
Pedersen bundan sonra değişik türde ve sayıda heteroatom içeren farklı büyüklüklerde bir dizi crown eterin sentezini gerçekleştirmiş ve bu yeni makrohalkaların katyon bağlama

özelliklerini araştırmıştır. Bu bileşiklerden bazılarının, özellikle beş ile on oksijen atomu içerenlerin alkali ve toprak alkali metal katyonlarıyla kararlı bağlanma ürünleri oluşturduklarını bulmuştur. Bunlara ilaveten, oksijen yanında azot ve kükürt atomlarının da bulunduğu çeşitli makrohalkalı eter sentezlerini gerçekleştirmiş ve bağ oluşturma özelliklerini incelemiştir.

Pedersen, 15-crown-5 (3) ve 18-crown-6 (4), crown eterlerinin yalnızca sodyum ve potasyum gibi alkali metal katyonlarını kolaylıkla bağlamadığını, aynı zamanda toprak alkali metal katyonları, alkilamonyum iyonları ve diğer bazı yapıların da elektronca zengin bu halka yapısındaki sistemler tarafından bağ oluşumunda kullanılabileceğini göstermiştir.

2.2 Taç Eterlerin Sınıflandırılması

Makrosiklik polieterler genel olarak taç eterler olarak bilinmelerine rağmen, gerçekte taç eterler bir alt grubu oluşturmaktadırlar. Taç eterler heteroatom olarak yalnız oksijen atomu içerirler. Farklı heteroatomlar taşıyan tek makrohalkalı bileşiklere koronandlar, değişik heteroatomlar içeren iki veya daha çok makrohalkalı bileşiklere de kriptandlar adı verilir (Vogtle ve Weber,1977). Bilinen kriptandlar, iki köprü başında azot atomları ihtiva ederler. Bunlar farklı uzunluk ve farklı sayıda donör atomları içerirler. Üç oligookso zinciri ile birleşirler. Kriptandlar genellikle bisiklik bileşikler olarak sentezlenirler. Ancak son yıllarda üç ve dört makrohalka içerenler de sentezlenmiştir (Melson,1979). Düz zincir yapısındaki koronand ve kriptand analoglarına podand adı verilir (Vogtle ve Weber,1977; Şekil 2.3).



Şekil 2.3 : (1) Koronand

(2) Kriptand

(3) Podand

2.3 Taç Eterlerin Sentez Yöntemleri

Değişik türde ve sayıdaki yapılar gözönüne alındığında, makrohalkalı bileşiklerin sentezi için kullanılan genel yöntemlerin sayısı oldukça azdır. Çoğu uygulamalar iki sentetik yöntemden birine dayanmaktadır. Birinci yöntemde, genellikle aşırı seyreltik teknikler kullanılır ve bu çoğunlukla aza-crown ve kriptand sentezleri için geçerli olan bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Diğer yöntemde “template etki” olarak adlandırılan bir katyonunun yönlendirme özelliğinden yararlanır. Bu yaklaşım oksijen, kükürt, azot ve diğer heteroatomları içeren makrohalkalı yapılar için kullanılabilir (Vogtle ve Weber,1977; Gokel, 1991).

Her iki yöntemde de amaç,gereken yolu izleyerek halka reaksiyonları ile yarış halinde olan lineer polimerizasyon ve diğer reaksiyonları önleyecek koşulları seçerek istenen ürünün verimini maksimuma çıkarmaktır. Makrohalkalı bileşik elde etmek için gerekli koşullar sağlanmadan yapılan denemelerde ana ürün olarak genellikle polimerik madde ele geçer (Lindoy, 1989).

2.3.1 Seyreltik Çalışma Tekniği

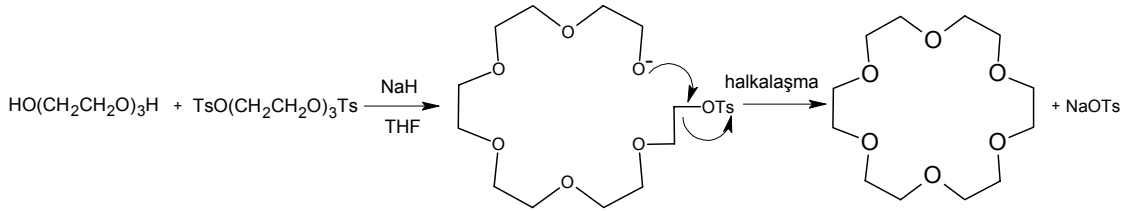
Bu yöntemde istenen makrohalkalı bileşik için gerekli aktif uçları birleştiren eşit mol konsantrasyonunda iki reaktif alınır ve böylece 1:1 kondenzasyon oluşur. Bu tip reaksiyonlar genellikle, reaksiyon çözeltisinde bir başka moleküller arası kondenzasyona maruz kalmaktan ziyade kendi kendine baş kuyruk reaksiyonu vererek yarı kondense olmuş molekül sayısını arttırarak halka oluşumunu destekleyen yüksek seyreltme koşulları altında yapılır.

Bu tip reaksiyonlarda istenen halka büyüklüğünden daha yüksek sayılı bir makro halka yan ürün olarak ele geçebilir. Verimin tamamen seyreltme derecesine bağlı olduğu kondenzasyon reaksiyonları yapılmıştır (Rosen ve Busch, 1969).

2.3.2 Template Etki

Bu yöntem, genel olarak alkali ve toprak alkali metal iyonları ile halkada bulunan donör gruplar arasındaki iyon –dipol etkileşmesine dayanır (Gokel,1991). Metal iyonunun varlığı reaktanların pozisyonlarını yönlendirir ve böylece makrohalka oluşumu kolaylaştırılır.

Polietilenoksi maddeleri için reaksiyon, ortamda bulunan bir katyon varlığında gerçekleştirilmiştir. Herhangi bir template iyonun yokluğunda bu reaksiyon intermoleküler bağ oluşumu ile tamamlanır. Bunun sonucunda bir ucunda alkoksit diğer ucunda tosilat ayrılan grubunun olduğu bir hekzaetilenoksi yapısı meydana gelir. Ortamda sodyum iyonunun bulunması halinde, sodyum katyonu ile negatif oksijenler arasındaki polar etkileşimden dolayı bunlar kendilerini katyon etrafında düzenlerler. Bu yüzden katyon etrafında bir yarı halka veya tam bir halkanın oluşmasıyla reaksiyon veren iki ucun birbirine yaklaşma ihtimali büyük ölçüde artmış olur (Gokel,1991). Reaksiyonda verim büyük ölçüde katyonun yapısına bağlıdır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Makrohalkalı eter sentezinde template etki

İlk olarak, Pedersen 18-crown-6'yı hekzaetilenglikol monoklorür ve potasyum tersiyer bütoksit kullanarak düşük verimle sentezlemiştir (Pedersen,1967). Daha sonra Greene, trietilenglikol ve trietilenglikolditosilat kullanarak sentezi gerçekleştirmiş ve verimin metalik katyon, özellikle potasyum varlığında önemli ölçüde arttığını göstermiştir (Green,1972). 12-Crown-4 için lityum katyonu, 15-crown-5 için ise sodyum katyonunun verimi arttırdığını göstermiştir (Cook vd., 1974). Çalışmalardan görüldüğü gibi ideal bir template- metal ilişkisi için halkalı ürünün boşluğunu en iyi dolduracak çapta metal katyonu kullanılmalıdır.

Template etkinin hem avantaj hem de dezavantajları vardır. Avantajlarından biri polimerizasyon ve oligomerizasyon gibi reaksiyonların kısmen yada tamamen etkisiz hale

getirilmesi ile verimin arttırılmasıdır. Diğer bir avantajı ise seçici halka oluşumudur. Buna karşın dezavantajlarından birisi metal iyonuna koordine olan makrohalkalı ligandı metalsiz makrohalkaya dönüştürmek bazen zor olmaktadır. Ayrıca yöntem çoğu kez belli bir metal iyonu için spesifiktir (Dietrich vd., 1993)

2.4 Taç Eterlerin Kimyasal Özellikleri

Makrohalkalı polieterler eterlere özgü özellikler gösterirler. Aromatik taç eterler aromatik bileşiklere has elektrofilik reaksiyonları verirler. Eterlerin parçalanmasına yol açan reaksiyonlarla bozunurlar. Doymuş makrohalkalı polieterler aromatik polieterlerin rutenyum katalizörlüğünde hidrojenlenmesi ile kolaylıkla elde edilirler. Aromatik yan grup içeren makrohalkalı taç eterler Friedel –Crafts açillendirme reaksiyonu verebilirler. Elde edilen süstitüe açil benzo crown eterler NaBH_4 ile indirgenerek α -hidroksi alkil benzo crown eterler elde edilebilir (Parish vd., 1978).

Polieterlere bir veya iki benzen halkasının süstitüe olması bu ligandların seçiciliğini oldukça değiştirmektedir. Ayrıca aromatik halka liganda bükülmezlik özelliği verir ve bazik oksijen donörlerinden elektronları çeker. Böylece metal-ligand etkileşim gücü azalır. Polieterlere, benzo gruplarının dışında , sikloheksil gruplarının süstitüe olması katyon bağlama kararlılığı veya katyon seçiciliği üzerinde daha az bir etkiye sahiptir (Gordon,1979 ; Pedersen, 1988).

Bu bileşikler makrohalkanın ve metal iyonunun çapına bağlı olarak 1:1, 2:1 veya 3:2 gibi farklı polieter / katyon oranlarında kristal yapıları oluşturabilirler.

2.5 Taç Eterlerin Fiziksel Özellikleri

Aromatik makrohalkalı polieterler kesin erime noktasına sahip nötral renksiz bileşiklerdir. Su ve alkollerde sınırlı ölçüde, aromatik çözücülerde orta derecede ve diklorometan ve kloroformda ise çok çözümler (Gordon,1979; Pedersen, 1988). Doymuş polieterler ise renksiz, viskoz, yağlı veya düşük erime noktalı katılardır. Bunlar bütün çözücülerde aromatik bileşiklere göre daha çok çözümler (Pedersen,1988).

Bir makrohalkalı polieterde benzen grubunun sayısı arttıkça erime noktası yükselir. Makrohalkalı polieterler termal kararlılık gösterirler. Örneğin ; dibenzo-18-crown-6 380 °C 'de distillenebilir, fakat yüksek sıcaklıklarda hava oksijeninden korunması gerekir. Doymuş olanlarda termal kararlılık gösterirler. Ancak bunlarında yüksek sıcaklıkta hava oksijeninden korunması gerekir.

Doymuş makrohalkalı polieterlerin 220 nm'nin üzerinde absorpsiyonu yoktur. Aromatik olanların ise 275 nm civarında maksimum absorpsiyonları vardır. Yaklaşık 1100 cm⁻¹' deki eterler için karakteristik IR bandı doymuş makrohalkalı eterlerde de görülür, aromatik olanlarda ise buna ilaveten 1230 cm⁻¹ de bir band görülür (Pedersen,1972,1988) .

2.6 Taç Eterlerin Katyon Bağlama Özellikleri

Makrohalkalı polieterlerin en önemli özellikleri, alkali ve toprak alkali metallerle, amonyum iyonu ve diğerleriyle kararlı kristal bağlanma ürünleri oluşturmalarıdır (Pedersen, 1970, 1971). Genel olarak katyon bağlama, makrohalkadaki oksijen atomlarının oluşturduğu dipol ile merkezi metal iyonu arasındaki elektrostatik iyon-dipol etkileşimi sonucu oluşur. Meydana gelen bağlanma ürününün kararlılığı ve oluşum stokiyometrisi halka boşluğu ve metal iyonunun büyüklüğü ile orantılıdır. Metalin iyonik çapı halkaya tam uyduğu zaman kararlı (1:1) stokiyometrisine sahip bağlanma ürünleri meydana gelir. Örnek olarak dibenzo-18-crown-6 ile KSCN arasında oluşan (1:1) bağlanma ürünü verilebilir. Makrohalka boşluğunun metal iyonunun yarıçapından çok büyük olması durumunda farklı stokiyometrilere bağlanma ürünleri oluşur. Örneğin, halka boşluğuna iki metal iyonunun bağlanması ile 2:1 (M:L) kararlı bağlanma ürünü oluşabilir. Ayrıca halkanın katyon etrafında bükülmesiyle de bağlanma gerçekleşir ve 1:1 (M:L) bağlanma ürünleri oluşur. Örneğin; dibenzo-30crown-10'un potasyum iyodür ile oluşturduğu (1:1) bağlanma ürünü, ligandın potasyum iyonu etrafında ikiye bükülerek on oksijen atomunun tümünün koordinasyona katıldığını göstermektedir.

Diğer bir alternatif olarak, metal iyonunun makrohalka boşluğundan daha büyük olması durumunda, metal-ligand oranlarının (1:1)'den daha büyük olduğu,örneğin (1:2) veya (2:3) stokiyometrisindeki bağlanma ürünlerinin oluştuğu görülür (Lindoy, 1989). Bu durumda iki ligand halkasının bir küresel iyon yardımıyla birbirine bağlandığı "sandwich" tipi bağlanma

ürünlerinin oluştuğu görülmüştür. Örnek olarak benzo-15-crown-5' in potasyum iyodür ile oluşturduğu (1:2) bağlanma ürünü verilebilir.

Katyon bağlama işlemlerinde farklı çözücüler kullanılmasına karşın genellikle etanol tercih edilir. Bu reaksiyonlar susuz çözücülerde yapılmasına rağmen oluşan bağlanma ürünlerinin bir veya daha fazla kristal suyu içerdikleri görülmüştür. Oluşan bağlanma ürünleri, yüksek dielektrik sabitine sahip organik çözücülerde çok çözünürler. Ancak saf bağlanma ürünleri genelde suda bozunurlar.

2.7 Taç Eterlerde Katyon Bağlama Kararlılığını Etkileyen Faktörler

2.7.1 Katyonun Büyüklüğü ve Ligand Boşluğu

Makrosiklik polieterler, halka boşluğuna en uygun olan metal iyonları ile kararlı bağlanma ürünleri yaparlar. Makrosiklik halka çok büyük olursa, metal iyonu boşlukta barınamaz. Halkanın çok küçük olması durumunda da metal iyonu boşluğa giremeyecektir. Örneğin, 18-crown-6 için, halka boşluğuna tam olarak uyan büyüklükteki katyonlar K^+ ve Ba^{2+} ; 15-crown-5 için ise Na^+ iyonudur. Genel olarak küçük makrohalkalar küçük katyonları, büyük olanlara göre boşluklarına daha iyi alırlar.

2.7.2 Katyonun Tipi ve Yüğü

Alkali ve toprak alkali metal iyonlarının makrohalkalı ligandlara bağlanmasının elektrostatik olduğu düşünülebilir. Alkali ve toprak alkali metal katyonları stereokimyasal koşullara pek ihtiyaç duymazlar. Önemli olan elektron açısından bazik bir çevreye sahip olmalarıdır.

Alkali ve toprak alkali metal iyonlarının büyüklüğü bağlanma ürününün oluşumunda önemlidir. Li^+ gibi daha küçük olan iyonlar, Cs^+ gibi daha büyük iyonlara göre daha kuvvetli tutulurlar. Diğer taraftan daha büyük katyonlar küçük olanlar gibi ligandları çekemez. Ayrıca Na^+ ve Ba^{2+} gibi orta büyüklükteki katyonların pikleri daha büyük olup daha küçük olanlara göre daha şiddetlidir. Büyük iyonlar durumunda, dipozitif iyonlar aynı büyüklükteki monopozitif iyonlara göre daha büyük kararlılık sabitlerine sahiptirler. Küçük iyonlar durumunda ise bunun tersi olur (Frensdorff,1971; Izatt vd. , 1976).

2.7.3 Donör Atomların Tipi ve Sayısı

Bir taç eter halkasındaki bir eter oksijeninin azot ile süstitüsüonu, ligandın alkali ve toprak alkali metal iyonları için ilgisini azaltırken aynı büyüklükteki geçiş metal iyonlarının bağ yapma kararlılığında çok az bir artışa neden olur, örneğin Ag^+ . Oksijen yerine sülfür geçmesi ise daha büyük bir değişime neden olur (Frensdorff, 1971; Pedersen, 1971). Ayrıca halka büyüklüğünü değiştirmeden, halkada bulunan donör atomlarının sayıları değiştirilerek bazı yeni çalışmalar yapılmıştır. Örneğin; 18-crown-5'in t-butilamonyum iyonunu 18-crown-6'dan daha zayıf tuttuğu görülmüştür (Lamb vd., 1979).

2.7.4 Taç Eter Halkasındaki Aromatik Türevler

Taç eterlere benzen halkasının eklenmesi ligandın seçiciliğinde değişime neden olmaktadır. Bunun nedeni benzo gruplarının elektron çekici olması nedeniyle oksijen atomlarının elektron verme yeteneğini azaltması ve böylece metal-ligand etkileşme gücünde azalmaya neden olmasıdır. (Lamb vd., 1979; Izatt vd., 1985). Örneğin; 18-crown-6'nın Ba^{2+} ile, dibenzo-18-crown-6'nın ise K^+ ile bağ yapması daha kolaydır.

Taç eterlere benzo gruplarının yerine siklohekza gruplarının bağlanması katyon bağlama kararlılığı ve seçiciliği üzerine daha az etki eder. Bunun nedeni alifatik süstitüent içeren ligandın daha bükülebilir olması ve özelliğinin süstitüent içermeyen makrohalkaya daha yakın olmasıdır. En büyük süstitüent etkisi büyük katyonlarda görülür. Bunun nedeni katyonların liganddaki bütün bağ yapıcı atomlar tarafından etkilenmesidir. Oysa küçük katyonlar ligand üzerinde en bazik bölgeyi seçerek süstitüent etkisini en aza indirgeyebilirler (Izatt vd., 1985).

2.7.5 Çözücünün Kararlılığa ve Seçiciliğe Etkisi

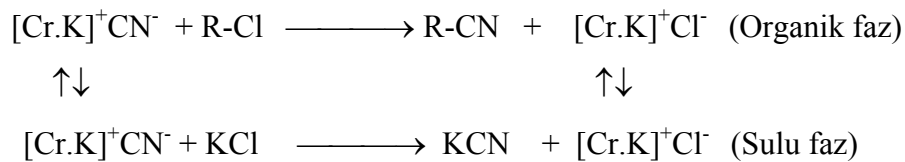
Katyon bağlama olayında makrohalkalı ligandlar çözücüler ile yarış halindedirler. Bu nedenle çözücünün değişikliği ligandın bağ oluşturma özelliğini değiştirebilir. Özellikle düşük dielektrik sabitine ve çözme gücüne sahip çözücüler daha büyük katyon bağlama kararlılığına

neden olurlar. Metanoldeki reaksiyonların sudakine göre daha kararlı bağlanma ürünleri oluşturduğu gözlenmiştir (Frensdorff,1971). Büyük katyon durumunda katyon bağlama kararlılığı çözücünden az etkilenmektedir. En büyük seçicilik kuvvetle çözen çözücülerde görülür.

2.8 Taç Eterlerin Uygulama Alanları

Taç eterler uygun bir çözücüde bir alkali metal tuzunun katyonu ile bağlanma ürünü oluşturarak çözücü ile ayrılmış metal iyonu ve karşıt iyon meydana getirirler. Böylece sistemin polaritesindeki azalmanın sonucu olarak bu tür bileşiklerin kısmen organik ortamda çözünebilme özellikleri artar. Katyon bağlama ile oluşturulan “naked - çıplak” anyonun hem yüksek yük yoğunluğu, hem de daha etkin küçük hacmi bir nükleofil olarak hareket etme gücünü arttıracaktır.

Taç eterlerin, tuzları polar-olmayan ortamlarda çözebilme yetenekleri ve anyonları aktifleştirmeleri “faz transfer katalizi” olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Polieterler, iki farklı fazda (sıvı-sıvı veya katı-sıvı) bulunan reaktifler arasındaki reaksiyonları katalizleyebilirler. Bu reaksiyonlarda polieterin sadece katalitik miktarda bulunması yeterlidir ve bu işlem “faz transfer katalizi” olarak adlandırılır. Faz transfer katalizine örnek olarak; sulu fazdaki potasyum siyanürü kullanarak organik fazdaki alkil halojenüre siyanür grubunun bağlanması verilebilir. Bu fazlar karıştırıldığında reaksiyonun çok az gerçekleştiği görülmüştür. Bununla birlikte çok az miktarda taç eterin eklenmesi ile istenen reaksiyonun hemen meydana geldiği görülmüştür. Bu reaksiyonda taç eter siyanür iyonunu bağ yapmış potasyum katyonu ile iyon çifti olarak organik faza taşımış böylelikle reaksiyonun gerçekleşmesini sağlamıştır (Gokel, 1991).



Şekil 2.5 Faz transfer kataliz reaksiyonu

Taç eterlerin katyonları çözerek anyonları aktif hale getirdiği bilinmektedir. Buna karşın katyonun deaktivasyonunda mümkündür. Eğer makrohalka bir katyonu tamamıyla sararsa, katyonun lewis asidik özelliği ligand tarafından doyurulmuş olacak ve bir reaksiyonda kullanılmaya hazır durumda olmayacaktır. Bu durumda kriptand taç eterden daha iyi bir deaktive edici madde olmalı, çünkü crown eter katyonu iki boyutta sararken kriptand üç boyutlu olarak sarar.

Taç eterlerin uygulama alanlarından biri de taç etere katyon bağlanmasının bir kontrol mekanizması ile değiştirilip değiştirilemeyeceğini görmektir. Burada amaç crown veya kriptandların kendilerinin bağ oluşumunu göstermesini izlemektir. Bu gerçekleşirse katyonu meydana çıkarmak veya varlığının farkında olmak için crown eter kullanılabilir. Makrohalka alanında şu ana kadar dört genel kontrolör şekli bilinmektedir (Gokel, 1991) : 1) pH kontrolörü 2) fotokimyasal kontrolör 3) termal kontrolör 4) oksidasyon – redüksiyon kontrolörü.

Makrohalkalı poliyeterlerin alkali ve toprak alkali metal iyonlarına karşı kuvvetli ilgi ve seçicilik gösterdiği görülmüştür. Bu nedenle bu bileşiklerin, biyolojik sistemlerdeki etkin iyon taşıma çalışmalarında model bileşik olarak kullanılmaları sağlanmıştır (Harris vd.,1977).

Taç eterlerin diğer bir kullanım alanında deneysel organik kimyadır. Halkalı sistemlerin süstitüsyon, eliminasyon ve ayrılma reaksiyonlarında, reaksiyonun kimyasal kararlılıklarını ve bazı metal tuzlarının organik çözücülerdeki çözünürlüklerini arttırma kapasitelerine dayanır.

Ayrıca makrohalkalı taç eterler bağ yapabilen tuzların varlığında çözeltilerde, bağ oluşumundan dolayı hem tuzun hem de makrohalkalı eterin çözünürlüğünde önemli ölçüde artışa yol açarlar. Örneğin ; dibenzo-18-crown-6'nın potasyum tiyosiyanat ile bağlanması sonucu oluşan ürünün metanoldeki çözünürlüğü kendi çözünürlüğünden yüz kat daha büyüktür. Çözünürlükle ilgili diğer bir gelişme ise potasyum ve sezyum metallerinin disikloheksano-18-crown-6 varlığında THF ve dietileterde çözünmesidir (Dye vd. ,1970).

3. N,N'-DİSUBSTİTÜE TİYOÜRELER

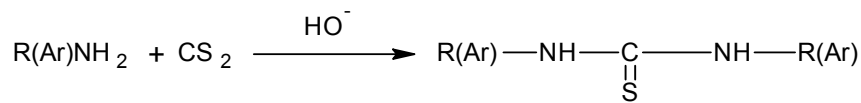
3.1 Genel Bilgi

Substitüe tiyoüre türevleri, antibakteriyel, antiviral yada antifungal ajanlar olarak biyolojik uygulamalarda ve reaktif olarak metal iyonlarının ayrılmasındaki kullanımlarından dolayı oldukça dikkat çekicidir. Onların uygulama alanlarına ilaveten, bu ligandlar, C=S gurubundaki sülfür atomu ve NH, NHR yada NRR' (R=R'=alkil/ yada aril) guruplarındaki azot atomu nedeniyle çeşitli donör gurplara sahiptirler. N-alkil substitüe tiyoürelerin N₂CS iskelet atomlarından dolayı cis ve trans olmak üzere iki konformasyonal ve N,N'-dialkil substitüe tiyoürelerin cis-cis, trans-trans ve cis-trans olmak üzere 3 farklı konformasyonal şekli mümkündür. Tiyoüre türevlerinin N atomu üzerinden metale bağlı kompleksleri olmasına rağmen çoğu komplekslerinde sülfür atomundan metale bağlanırlar. Tiyoüre molekülü metale koordine olduğu zaman metal ile tiyoüre arasındaki çekim nedeniyle C=S bağının vibrasyonal frekansında önemli bir azalma olur (Moloto vd., 2003).

3.2 Tiyoüre Türevleri İle İlgili Yapılan Çalışmalar

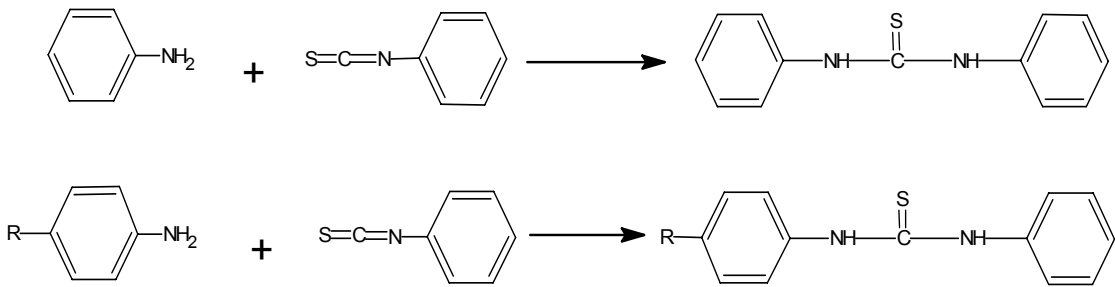
İlk kez 1912 yılında Inghilleri tarafından tiyoürenin sentezinden sonra araştırmacılar alkil yada aril grubu içeren simetrik ve simetrik olmayan tiyoüreleri sentezleme çalışmalarına önem verdiler.

Flemming 1926 yılında eşit moldeki alkil yada arilamini karbon sülfür ile alkali ortamda reaksiyona sokarak simetrik tiyoüreleri sentezlemiştir (Şekil 3.1), (Flemming, 1926).



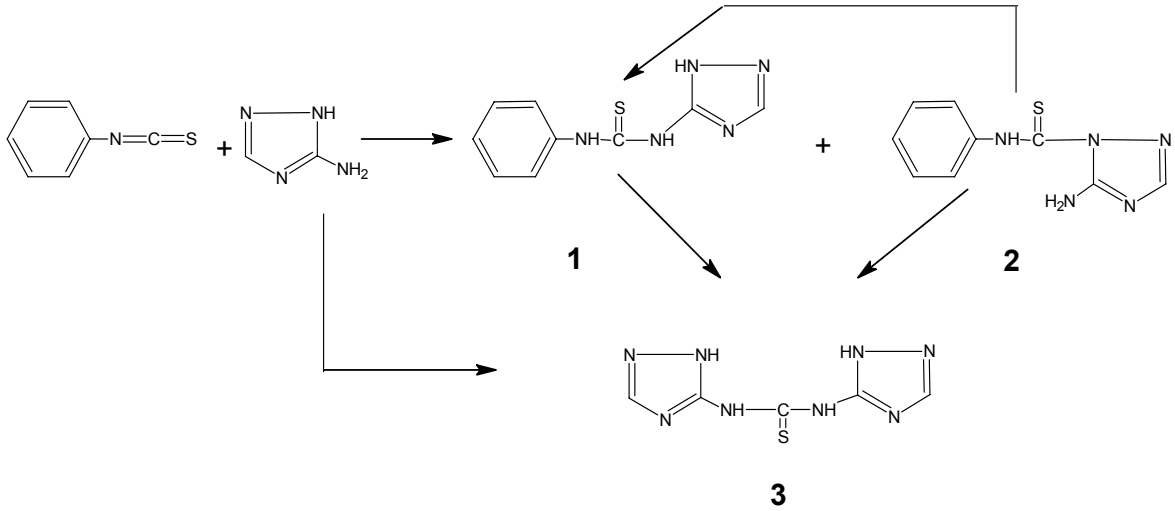
Şekil 3.1 Simetrik tiyoürelerin sentezi

1955 yılında Buu-Hoi ve arkadaşları çok sayıda N,N'-diariltiyöureleri ve benzer sülfür bileşiklerini tüberkülostatik aktivite ve influenza virüsüne karşı inhibitör özelliklerini test etmek amacıyla sentezlemişlerdir. Simetrik ve simetrik olmayan tiyöureleri farklı yöntemler kullanarak elde etmişlerdir. Simetrik olmayan disubstitüe tiyöureleri eşit moldeki arilamin ve aril izotiyosiyanatın etanoldeki çözeltisini birkaç dakika 45-50 °C'de ısıtarak, simetrik olan disubstitüe tiyöureleri ise 2 mol arilamin, 0.5 mol sülfür, 2 mol karbondisülfür'ün etanoldeki çözeltisini 24 saat reflüks ederek %90-100 verimle sentezlemişlerdir. Simetrik olmayan tiyöurelerde, o-substitüe-arilamin yada arilizotiyosiyanat kullanılması durumunda reaksiyonun çok yavaş gerçekleştiğini açıklamışlardır (Şekil 3.2), (Buu-Hoi vd., 1955).



Şekil 3.2 Simetrik ve simetrik olmayan disubstitüe tiyöureler

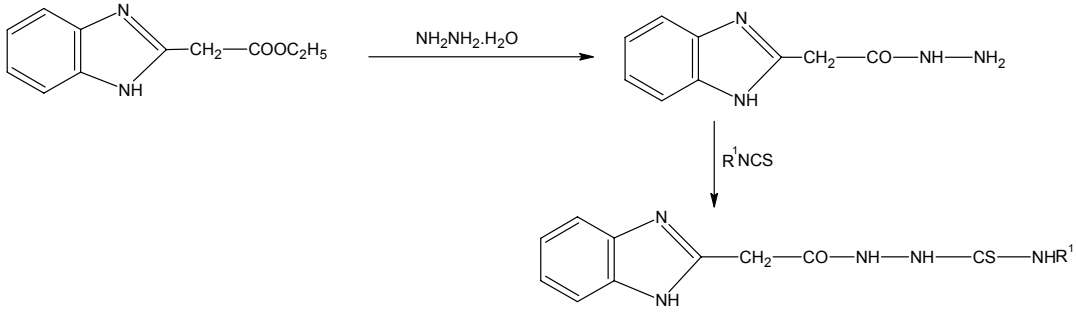
Kubota ve arkadaşları 1985'de, N-aril-N'-feniltiyöureler, N,N'-diariltiyöureler ve N-(1,2,4-triazol-3-il)-N'-aryl-tiyöureleri hazırlamışlardır. Arilaminlerin asetondeki çözeltilerine aril izotiyosiyanatları ilave ederek karışımın 7 saat reflüks edilmesi sonucunda N,N'-diariltiyöureleri ve 3-amino-1,2,4-triazolü, 4-substitüe-fenilizotiyosiyanatla DMF içinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırarak N-(1,2,4-triazol-3-il)-N'-ariltiyöureleri sentezlemişlerdir. Yine aynı araştırmacılar 3-amino-1,2,4-triazolü fenilizotiyosiyanatla aseton içinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırarak veya 100 °C'de 3 saat ısıtarak yada DMF içinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırarak farklı verimlerde N-(1,2,4-triazol-3-il)-N'-feniltiyöure (1) ve 5-amino-1-[fenilamino(tiyokarbonil)]-1,2,4-triazol (2) maddelerini elde etmişlerdir. Ayrıca 1 maddesini o-diklorobenzen içinde 4 saat reflüks ederek ve 2 maddesini 150-200 °C'de 40 dakika ısıtarak yada doğrudan 3-amino-1,2,4-triazolü fenilizotiyosiyanatla 100-110 °C'de 30 dakika ısıtarak farklı verimlerde N-N'-bis(1,2,4-triazol-3-il) tiyöureyi (3) sentezlemişlerdir (Şekil 3.3), (Kubota vd., 1985).



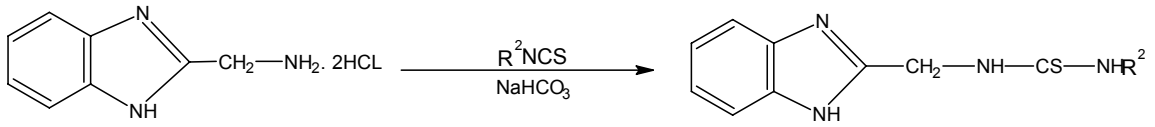
Şekil 3.3 N-(1,2,4-triazol-3-il)-N'-ariltiyoürelerin sentezi

Ferrari ve arkadaşları 1985'de, 1-fenil-3-(2-piridil)-2-tiyöüre (pptu) ile tetramerik [Cu(PPh₃)-Cl]₄ 'ün reaksiyonu ile oluşan kloro-(trifenilfosfin)-[1-fenil-3-(2-piridil)-2-tiyöüre] Cu(I) (1) ve kloro-bis[1-fenil-3-(2-piridil)-2-tiyöüre] Cu(I) (2) maddelerini sentezleyip bu iki kompleksin kristal yapılarını tek-kristal x-ray difraksiyon metodunu kullanarak aydınlatmışlardır. Bileşiklerin her ikisi de, [(PPh₃) (pptu) Cl ve (pptu)₂ Cl] bakır etrafında trigonal düzlemseldir ve (1) kompleksi bir klor atomu , pptu molekülünden bir sülfür atomu ve PPh₃'den bir fosfor atomu, (2) kompleksi bir klor atomu ve pptu molekülünden iki sülfür atomu içerirler. (1) kompleksinde koordinasyonun, komşu benzen zincirindeki C-C bağı ve bakır arasındaki etkileşim ile, (2) kompleksinde ise iki fenilik zincirin iki hidrojeni tarafından düzenli trigonal pramide tamamlandığını tespit etmişlerdir (Ferrari vd., 1985).

1986 yılında Rida ve arkadaşları, ilk önce etil-2-benzimidazolasetat'ın etanoldeki çözeltisine NH₂NH₂.H₂O ilave ederek 30 dakika ısıtmışlar ve 2-benzimidazolasetik asit hidrazini elde etmişlerdir. Daha sonra bu maddenin etanoldeki çözeltisini uygun izotiyosiyanatların etanoldeki çözeltisi ile reflüks ederek N-benzimidazol-2-ilasetil-N'-[alkil- ve ariltiyo-(karbamil)] hidrazinleri sentezlemişlerdir. Aynı araştırmacılar hidroklorür tuzu halindeki 2-aminometilbenzimidazol ve NaHCO₃'ün etanoldeki çözeltisine uygun izotiyosiyanatların etanoldeki çözeltisini ilave etmek suretiyle 6 saat reflüks etmişler ve N-benzimidazol-2-ilmetil-N'-alkil ve ariltiyoüreleri sentezlemişlerdir (Şekil 3.4, Şekil 3.5) , (Rida vd., 1986).

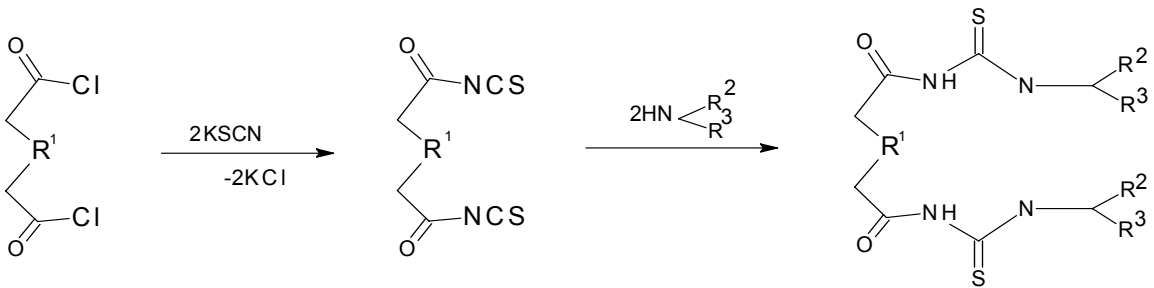


Şekil 3.4 N-Benzimidazol-2-ilasetil-N'-[substitue tiyo(karbamil)] hidrazinlerin sentezi



Şekil 3.5 N-Benzimidazol-2-ilmetil-N'-substitue tiyo(urelerin) sentezi

Konig ve arkadaşları, 1987'de şelat yapıcı ligandlar olarak kullanılmak üzere 3,3,3',3'-tetraalkil-1-1'-alkandiolbis(tiyoureler)'i sentezlemişlerdir. Alkil-alkandiolbis(tiyoureler)'i, dikarboksilik diklorür ile potasyum tiyosiyanat'ın reaksiyonundan oluşan dikarboksilik izotiyosiyanat'a sekonder aminin ilavesi ile elde etmişlerdir. Daha sonra bisbidentate S,O donör atomları içeren bu ligandların bivalent metal iyonları ile (Ni_3L_3 , Cu_2L_2 , Pd_3L_3 , $Pt(LH_2)Cl_2$) $CHCl_3$ yada toluen gibi ekstrakte edilebilen apolar solventleri kullanarak stabil nötral şelat bileşiklerini sentezlemişlerdir. Bunlardan palladyum ve platin şelatlarını kromatografik olarak ayırabilmişler ve solvent ekstraksiyonu ile ekstrakte etmişlerdir (Şekil 3.6), (König vd., 1987).

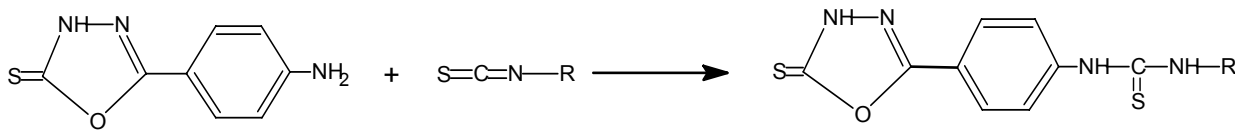


Şekil 3.6 3,3,3',3'-Tetraalkil-1-1'-alkandiolbis(tiyoureler)'in sentezi

Rochon ve arkadaşları 1987'de, $\text{trans-[PtL}_2(\text{DPT})_2\text{]Cl}_2$ bileşiklerini, DMF içinde $\text{trans-[PtL}_2\text{Cl}_2]$ ile DPT'nin ($\text{L}=\text{NH}_3$, metilamin, dimetiamin, etilamin ve isopropilamin $\text{DPT}=\text{N,N'}$ -difeniltiyöre) reaksiyonundan sentezlemişler ve bu bileşiklerin IR ile ^1H NMR spektrumlarını incelemişlerdir. Araştırmacılar ayrıca $\text{trans-[PtL}_2(\text{MT}$ veya $\text{DMT})_2\text{]Cl}_2$ ($\text{L}=\text{piridin}$ ve 2-aminoprimidin, $\text{MT}=\text{N}$ -metiltiyöre, $\text{DMT}=\text{N,N'}$ -dimetiltiyöre) kompleksinde tiyöre türevinin metil grubu ile aromatik zincir arasındaki moleküleri etkileşim hipotezini doğrulamak için piridinin varlığında çalışmışlardır. Suda piridin ile $[\text{Pt}(\text{DMT})_4]\text{Cl}_2$ 'nin reaksiyonundan $\text{trans-[Pt}(\text{piridin})_2(\text{DMT})_2\text{]Cl}_2$ 'yi sentezlemişler ve $\text{trans-[Pt}(\text{piridin})_2(\text{MT}$ veya $\text{DMT})_2\text{]Cl}_2$ 'nin ^{13}C NMR spektrumunu incelemişlerdir (Rochon vd., 1987).

Madhok 1987 yılında, N-aryl-N'-2(4,5,6-monosubstitüe pridil) tiyörelere ile VOCl_3 'ün reaksiyonundan oluşan genel formülü $[\text{VOCl}_3(\text{RNHC}=\text{SNHR}')]$ ($\text{R}=\text{piridil}$, 5-nitropiridil, 4-metilpiridil, 6-metilpiridil ve $\text{R}'=-\text{C}_6\text{H}_5$, $o\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)$, $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$) ile gösterilen altı koordinasyonlu kompleksleri sentezlemiş ve bu komplekslerin karakterizasyonunu yapıp elektriksel özelliklerini incelemiştir (Madhok, 1987).

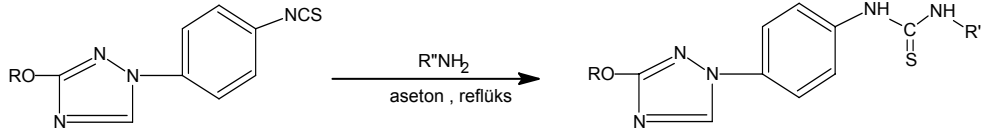
Rollas ve arkadaşları 1991 yılında, 5-(4-aminofenil)-3H-1,3,4-oksadiazol-2-tiyon ile değişik alkil yada aril izotiyosiyanatları dioksan içinde reflüks ederek N'-alkil yada aril N-[4-(3H-1,3,4-oksadiazol-2-tiyon-5-il)fenil] tiyöre türevlerini elde etmişlerdir. Daha sonra sentezlenen bu maddelerin antimikrobiyal etkilerini araştırmışlardır (Şekil 3.7), (Rollas vd., 1991).



Şekil 3.7 N-[4-(3H-1,3,4-oksadiazol-2-tiyon-5-il)fenil]-N'-substitüe tiyörelere sentezi

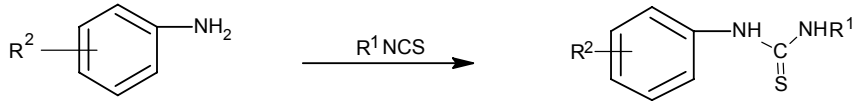
Boroni ve arkadaşları 1993 yılında, $\text{EtNH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ ile PhNCS (1:2 mol oranında) etanolü ortamda reflüks ederek $\text{PhNHC}(\text{S})\text{N}(\text{Et})(\text{CH}_2)_2\text{NHC}(\text{S})\text{NHPH}$ ditiyöre'yi hazırlamışlardır. Daha sonra bu ditiyöre'yi $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ ile heksan içinde ısıtarak $[\{(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9\}_2\{\text{SC}(\text{NPh})\text{N}(\text{Et})(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{PhN})\text{CS}\}]$ kompleksini elde etmişlerdir (Boroni vd., 1993).

Todoulou ve arkadaşları 1994 yılında, çeşitli izotiyosiyanatların susuz asetondaki çözeltilerine damla damla susuz asetonda çözülmüş değişik amin çözeltilerini ilave ederek 4-5 saat reflüks etmişler ve N,N'-disubstitüe tiyoüreleri elde etmişlerdir (Şekil 3.8). Daha sonra sentezledikleri bu tiyoüre türevlerinin çeşitli maycovirüs'lere karşı aktivitelerini incelemişlerdir (Todoulou vd., 1994).



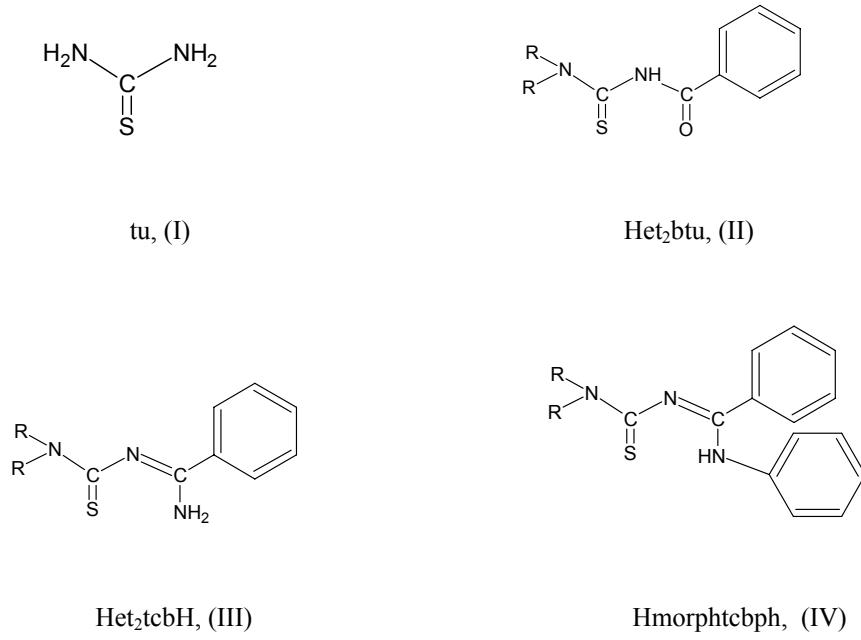
Şekil 3.8 N,N'-Disubstitüe tiyoürelerin sentezi

Takemoto ve arkadaşları 1994 yılında, substitüe 3-aminopiridin ile izotiyosiyanatların reaksiyonundan N-(substitüe-3-piridil)-N'-alkiltiyoüre'leri sentezlemişler ve farmakolojik aktivitelerini incelemişlerdir (Şekil 3.9) , (Takemoto vd., 1994).



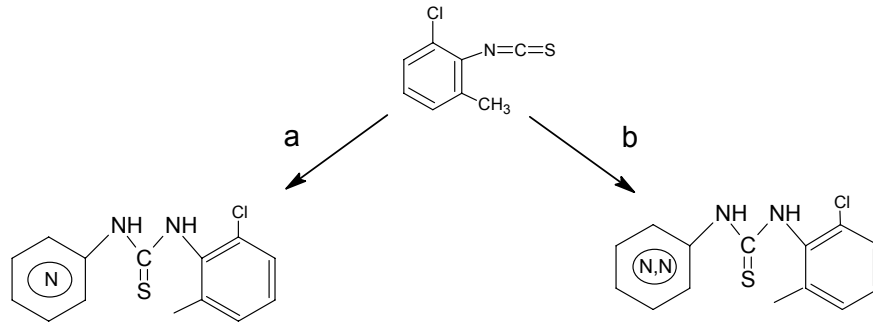
Şekil 3.9 N-(Substitüe-3-piridil)-N'-alkiltiyoüre'lerin sentezi

Abram ve arkadaşları 1996 yılında, anyonik renyum(I) kompleksi $\text{fac}[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]^{2-}$ ile tiyoüre (tu), N,N-dialkil-benzoiltiyoüre (HR_2btu) ve N,N-dialkiltiyokarbamilbenzamidin ($\text{HR}^1_2\text{tcbR}^2$)'in reaksiyonundan yeni mono- ve binükleer renyum(I) komplekslerini sentezlemişlerdir. $\text{Fac}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{tu})_3](\text{NO}_3)$ kompleksini, bromo kompleksine AgNO_3 ilave ederek AgBr halinde çöktürdükten sonra tiyoüre ilavesi ile elde etmişlerdir. Daha sonra sentezledikleri tüm yeni komplekslerin kristal yapılarını incelemişlerdir (Şekil 3.10) , (Abram vd., 1996).



Şekil 3.10 Tiyöüre ve bazı tiyöüre türevleri

Heinisch ve arkadaşları 1997 yılında, 2-kloro-6-metilfenilizotiyosiyanat ile 2-aminopiridin (yada 3-aminopiridin)'i tetrahydrofuran içinde azot gazı varlığında 5 saat reflüks ederek N-(2-kloro-6-metilfenil)-N'-(2(3)-piridil) tiyöüre'leri elde etmişlerdir. Araştırmacılar daha sonra 2-kloro-6-metil-fenilizotiyosiyanatı uygun aminodiazinler ile kuru dimetilformamid'li ortamda oda sıcaklığında 3 saat karıştırarak çeşitli tiyöüre türevlerini sentezlemişler ve bu maddelerin antikonvulsan etkilerini araştırmışlardır (Şekil 3.11) , (Heinisch vd., 1997).



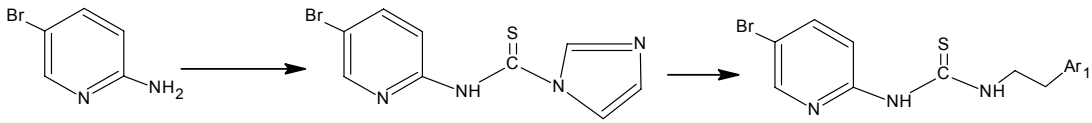
Şekil 3.11 N-aril-N'-heteroaril-substitüe tiyöürelerin sentezi

Gambino ve arkadaşları 1997 yılında, kuvvetli asidik çözelti içinde indirgen $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ varlığında tiyöüre (tu) ile NH_4ReO_4 'ün reaksiyonundan renyum(III) kompleksini, $[\text{Re}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_6]^{3+}$ elde etmişlerdir. $[\text{Re}(\text{tu-S})_6]\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzunda kompleksin moleküler yapısını x-ray difraksiyon metodu ile saptamışlardır. Bileşiğin, merkezindeki renyum

iyonunun tiyoüredeki altı sülfür atomu tarafından oktahedral olarak koordine edilmesiyle oluştuğunu tespit etmişlerdir (Gambino vd., 1997).

Criado ve arkadaşları 1998 yılında 2-[3,3'-dietiltiyüreido)fenilmetilamino]-3-metil butirik asid metil ester, Hetv yada 3-metil-2'-{[morfolin-4-karbotiyoilimino)fenilmetil]amino}-butirik asid metil ester, Hmtv ile bu maddelerin nikel, bakır ve platin komplekslerini hazırlamışlardır. Ni(etv)₂ , Cu(mtv)₂.2H₂O ve Pt(Hmtv)Cl₂ formülleri ile gösterilen kompleksleri karakterize ettikten sonra antifungal aktivitelerini incelemişlerdir (Criado vd., 1998).

Uçkun ve arkadaşları 1999 yılında, 5-bromo-2-aminopiridin'i 1,1'-tiyokarbonil-diimidazol ile asetonitril içinde oda sıcaklığında 12 saat reaksiyona sokarak elde ettikleri ara ürünü dimetilformamid (DMF) varlığında 2-amino bileşikleri ile 100 °C'de 15 saat ısıtarak tiyoüre bileşiklerini sentezlemişler ve anti-HIV aktivitelerini incelemişlerdir (Şekil 3.12) , (Uçkun vd., 1999).



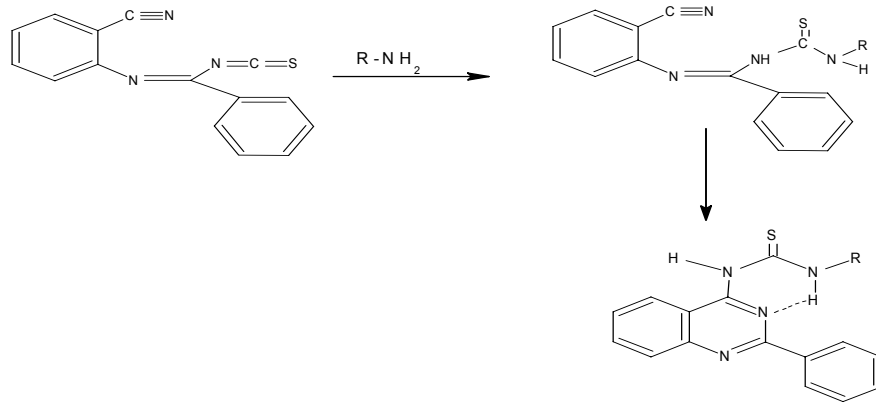
Şekil 3.12 N`-[2-(2-tiyofen)etil]-N`-[2-(5-bromopiridil)] tiyoüre sentezi

Dimmock ve arkadaşları 2000 yılında, n-propilizotiyosiyanat yada fenilizotiyosiyanat'ın eter içindeki çözeltisine 2-feniletilamin'i 0 °C 'de yarım saatte damla damla ilave etmek suretiyle reaksiyon karışımını oda sıcaklığında 5 saat karıştırarak tiyoüre bileşiklerini sentezlemişler ve antikonvulsan aktivitelerini incelemişlerdir (Dimmock vd., 2000).

Yuan ve arkadaşları 2001 yılında, Fe-C(O)-NH-C(S)-N`HR şeklinde ferrosenil substitüe tiyoürelere ile CuCl₂ .2H₂O'nun reaksiyonundan alışılmışın dışında koordinasyon şekline sahip metal merkezli bakır(I) komplekslerini elde etmişlerdir. Bunun için Fe-C(O)-NH-C(S)-N`HR (R=C₆H₅ , C₆H₄-p-OMe, C₆H₄-p-C(O)Me, C₆H₄-p-o-Me, C₆H₄-o-Cl, C₆H₄-o-NO₂, i-Pr)'in etanoldeki çözeltisine damla damla CuCl₂ .2H₂O'un çözeltisini ilave ederek reaksiyon karışımını oda sıcaklığında 8 saat karıştırmışlardır. Ligandlardaki NH ile karbonildeki oksijen atomu arasındaki intramoleküler hidrojen bağları nedeniyle ligandların yapılarının metal komplekslerinin koordinasyon şekillerini saptamada önemli bir faktör olduğunu görmüşlerdir.

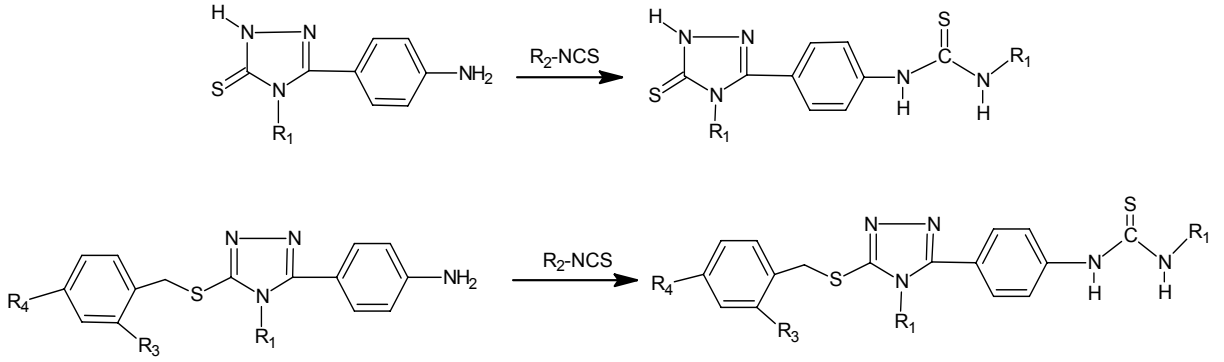
Aynı araştırmacılar $\text{Fe-C(O)-NH-C(S)-N}^1\text{R}^1\text{R}^2$ ($\text{N}^1\text{R}^1\text{R}^2 = \text{NEt}_2, \text{N(CH}_2)_5$) şeklinde intramoleküler hidrojen bağları içermeyen ferrosenil tiyoürelerin CuCl_2 ile reaksiyonlarının farklı olduğunu görmüşlerdir. Bu reaksiyonların oda sıcaklığında çok hızlı gerçekleştiğini ve Cu(II) 'nin bidentat ligand olan ferrosenil tiyoürelere oksijen ve sülfür atomlarından bağlandığını belirtmişlerdir (Yuan vd., 2001).

Fathalla ve arkadaşları 2001 yılında, 1-substitüe-3-[(2-siyano-fenilimino)fenilmetil] tiyoürelere intramoleküler halkalaşma reaksiyonlarından 1-substitüe-3-(2-fenilquinazolin-4-il)tiyoürelere sentezlemişlerdir. Bu bileşikleri, N-(2-siyanofenil)-benzimidol izotiyosiyanat'ın asetonadaki çözeltisine, oda sıcaklığında karıştırmak uygun primer amini damla damla ilave ederek elde etmişlerdir (şekil 3.13), (Fathalla vd., 2001).



şekil 3.13 1-Substitüe-3-(2-fenilquinazolin-4-il) tiyoürelere sentezi

Küçükğzel ve arkadaşları 2001 yılında, 5-(4-aminofenil)-4-alkil/aril-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiyon'lar ve 3-benziltiyo-4-alkil/aril-5-(4-aminofenil)-4H-1,2,4-triazol'ler ile çeşitli alkil yada aril izotiyosiyanat'ların dioksan-metanol (1:2) karışımında reflüks edilmesiyle bir seri substitüe tiyoüre türevlerini sentezlemişler ve bu maddelerin antimycobakteriyel aktivitelerini incelemişlerdir (şekil 3.14), (Küçükğzel vd.,2001).



Şekil 3.14 Bazı 3-tiyokso/alkiltiyolo-1,2,4-triazol'ler ile substitüe tiyoürelerin sentezi

Gambino ve arkadaşları 2002 yılında nükleer tıpta önemli olan yeni Renyum komplekslerinin sentezleri için önbasamak olarak kullanılmak üzere $[\text{Re}^{\text{III}}\text{L}_6]\text{X}_3$ (L=tiyoüre, N-metiltiyöüre, N-etiltiyöüre yada N,N'-dimetiltiyöüre ve $\text{X}=\text{Cl}^-$ yada PF_6^-) tipi kompleksleri hazırlamışlardır. Bu komplekslerin IR spektrumlarını kaydedip analiz etmişler ve tiyoüre türevleri ile Re(III) kompleksleri için genel bir vibrasyonel modeli oluşturmuşlardır. Daha sonra $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun 2N HCl'deki çözeltisine N-alliltiyöüre (Atu) ve NH_4ReO_4 ilave ederek oda sıcaklığında 6 saat karıştırmışlardır. Elde ettikleri $[\text{Re}^{\text{III}}(\text{Atu})_6]^{3+}$ kompleksini 6M NaPF_6 çözeltisi ile -5°C 'de 1 saat karıştırarak hekzaflorofosfat tuzu halinde sentezlemişlerdir ($[\text{Re}(\text{Atu})_6](\text{PF}_6)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Re}(\text{Atu})_6]\text{Cl}_3$). Sentezledikleri bu yeni komplekslerin IR spektrumlarını hazırladıkları bir seri kompleksin IR spektrumları ile karşılaştırmışlardır (Gambino vd., 2002).

Henderson ve arkadaşları 2002 yılında, süstitüe tiyoürelerin Rodyum(III) komplekslerini sentezleyip karakterize etmişler ve bu komplekslerin yapılarını benzer Rutenyum(II) kompleksleri ile mukayese ederek desteklemişlerdir. $\text{Na}[\text{MeNHC}(\text{S})\text{NCN}]$ ve trimetilamin ile $[\text{LMCl}(\mu\text{-Cl})_2]$ [$\text{M}=\text{Rh}$, $\text{L}=\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5(\text{Cp}^*)$; $\text{M}=\text{Ru}$, $\text{L}=\eta^6\text{-p-cymene}$] kompleksinin reaksiyonundan şelat-köprülü tiyoüre dianyon ligandları içeren dinükleer $[\text{LM}\{\text{SC}(\text{=NCN})\text{NMe}\}]_2$ komplekslerini hazırlamışlar ve bunlardan Ru kompleksini x-ray difraksiyon çalışması ile karakterize etmişlerdir. Şelatlaşmış tiyoüre dianyon ligandları içeren mononükleer $[\text{Cp}^*\text{Rh}\{\text{SC}(\text{=NCN})\text{NMe}\}(\text{PPh}_3)]$ ve $[\text{Cp}^*\text{Rh}\{\text{SC}(\text{=NPh})\text{NPh}\}(\text{PPh}_3)]$ komplekslerini trifenilfosfin varlığında benzer reaksiyonlar ile hazırlamışlardır. HCl ile $[\text{Cp}^*\text{Rh}\{\text{SC}(\text{=NCN})\text{NMe}\}(\text{PPh}_3)]$ yada PPh_3 'ün 2 molü ile $[\text{Cp}^*\text{RhCl}(\mu\text{-Cl})_2]$ ve $\text{Na}[\text{MeNHC}(\text{S})\text{NCN}]$ (bazsız)'in reaksiyonundan, x-ray difraksiyon çalışması ile karakterize edilmiş bir (monodentat) S-bağlı tiyoüre monoanyon ligandı içeren $[\text{Cp}^*$

RhCl{SC(=NCN)NHMe}(PPh₃) kompleksini elde etmişlerdir. Bu kompleksin benzerlerini AsPh₃ ve SbPh₃ ile de hazırlamış ve karakterizasyonunu yapmışlardır. 2 Mol PPh₃ yada SbPh₃ ve PhNHC(S)NPh yada çeşitli trisubstitüe tiyoüreler (PhNHC(S)NR₁R₂), trietilamin ve NaBPh₄ ile [Cp^{*}RhCl(μ-Cl)]₂'nin reaksiyonundan, tiyoürenin S ve NPh gruplarından bağlı kationik kompleksleri [Cp^{*}Rh{SC(=NR¹R²)NPh} (EPh₃)]⁺ (E=P,Sb) hazırlamışlardır. 1,6-bis(difenilfosfin)hekzan (dpph)'dan yararlanarak da dinükleer [Cp^{*}Rh{SC(=N(CH₂CH₂)₂O)NPh}]₂(μ-η²-dpph)(BPh₄)₂ kompleksini elde etmişlerdir (Henderson vd.,2002).

Cooke ve arkadaşları 2002 yılında, [Ru₂(μ-O₂CCH₃)₄(H₂O)₂] (PF₆) ile L'nin (L= üre(1), 1,1,3,3-tetrametilüre (tmu)(2) ve 1,1,3,3,-tetrametil-2-tiyoüre (tmtu)(3)) 2-propanol'lü ortamda reaksiyonundan dirutenyum tetraasetat'ın karışık valensli [Ru₂(μ-O₂CCH₃)₄L₂] (PF₆) komplekslerini sentezlemiş ve yapılarını elementel analiz, UV-Vis spektroskopisi, IR, magnetik suseptibilite, siklik votometri ve x-ray kristalografisi ile aydınlatmışlardır. Kompleks (1)'i [Ru₂(μ-O₂CCH₃)₄(üre)₂]⁺ ve [Ru₂(μ-O₂CCH₃)₄(1-propanol)₂]⁺ kationlarının her ikisinde mevcut olduğu ortamda 1-propanol'den kristallendirmişlerdir. Kompleks (3)'ün çok uzun (2.610 Å) Ru-S bağına sahip olduğunu görmüşlerdir. Daha sonra tiyoüre ile [Ru₂(μ-O₂CCH₃)₄(H₂O)₂](PF₆)'ın 2-propanol'lü ortamda reaksiyonundan (1:1) [Ru₂(μ-O₂CCH₃)₄(tiyoüre)] (PF₆) kompleksini sentezlemişlerdir. Çözünürlük ve IR sonuçlarından bu kompleksin Rutenyum metaline sülfür ve amino azotun'dan bağlı tiyoüre köprülü bir polimer olduğunu görmüşlerdir (Cooke vd., 2002).

Moloto ve arkadaşları 2003 yılında, N-alkil yada aril ve N,N'-dialkil yada diaril tiyoüreler (RNHC(S)NHR'; R=R'=CH₃, CH₂CH₂, C₆H₅ yada R'=H) ile kadmiyum klorürün etanol'lü ortamda reaksiyonundan bir seri kadmiyum(II) komplekslerini sentezlemiş ve karakterizasyonunu yapmışlardır. [CdCl₂(CS(NH₂)NHCH₃)₂]_n (1)'in polimer, [CdCl₂(CS(NH₂)NHCH₂CH₃)₂] (2)'nin monomer yapıda olduğunu single kristal x-ray metodları ile saptamışlardır. Kompleks (1)'in bozulmuş oktahedral yapıda [CdCl₃S₃]'den oluşan bir polimer zinciri, kompleks (II)'nin kadmiyum merkezli bozulmuş tetrahedral geometriye sahip bir monomer olduğunu tespit etmişlerdir. Dötorolanmış dimetilsülfoksit'de oda sıcaklığında alınan ¹H NMR spektroskopisinden düşük alandaki geniş NH piklerinin N-alkiltiyoüreler'in cis ve trans izomerlerinden kaynaklandığını açıklamışlardır. Tüm spektroskopik datalar, metal iyonuna sülfür atomu tarafından ligandların koordine olduğunu

doğrulamıştır. Ayrıca yapılan termogravimetrik çalışmalar bu komplekslerin bazılarının CdS'e bozunduğunu göstermiştir (Moloto vd., 2003).

Heck ve Marsura 2003 yılında, heptakis-6-(5-metilen-tiyöüreido-5'-metil-2,2'-bipridil)- β -siklodekstrin (heptapode) bileşiğini sentezleyip metal katyonları ile kompleksleşme özelliklerini araştırmışlardır. Araştırmacılar heptapode'yi, heptakis-(6-dioksi-6-azido)-siklomaltoheptaose, 5'-amino-metil-5-metil-2,2'-bipiridin ve trifenilfosfin'in DMF içindeki çözeltisine damla damla argon atmosferinde CS₂ ilavesi ile oda sıcaklığında 24 saat karıştırmak suretiyle elde etmişlerdir. Elde edilen sonuçlar bu bileşiğin lantanidler ile kompleks oluşturmadığını fakat soft (Au⁺, Ag⁺, Hg²⁺) ve borderline (Zn²⁺, Fe²⁺) metal katyonları ile seçici olarak kompleksleşebildiğini göstermiştir. Au⁺, Ag⁺, Hg²⁺ gibi soft katyonların tiyokarbonil sülfürleri ve (veya) tiyöüre azotları tarafından heptapode'nin tiyöüre sitesinde koordine edildiğini, bunun aksine Zn²⁺, Fe²⁺ gibi borderline katyonların ise heptapode'nin bipiridin ünitesindeki azotla farklı bir biçimde kompleksleşme gösterdiğini tespit etmişlerdir (Heck ve Marsura, 2003).

Bombicz ve arkadaşları 2004 yılında, bakır ile tiyöüre arasındaki kompleksin, bakır(II)klorür ve tiyöüre'nin sulu çözeltilerinden püskürtme piroliz yapılarak bakır sülfür ince filmlerinin hazırlanması sırasında bir ara basamak olarak meydana geldiğini tespit etmişlerdir. Kompleksin ve ince film ürününün stokiometrisinin başlangıç maddelerinin moleküler oranına bağlı olduğunu açıklamışlardır. Araştırmacılar altı tane bakır-tiyöüre komplekslerini sentezlemiş ve yapılarını aydınlatmışlardır. Bu komplekslerin dördünde bakır tiyöüre stokiometrik oranının 1:3 olduğunu tespit etmişlerdir. Komplekslerin yapılarının, kristallendirmenin suda olup olmadığına bağlı olarak dimerleşme yada polimer oluşumu şeklinde farklılandığını açıklamışlardır. Bis(μ -tiyöüre)tetrakis(tiyöüre)dibakır(I)diklorür dihidratı [Cu₂(tu)₆Cl₂].2H₂O (1) oda sıcaklığında ve düşük sıcaklıkta kristallendirerek elde etmişlerdir. Bis(μ -tiyöüre)tetrakis(tiyöüre)dibakır(I)dibromürdihidrat, [Cu₂(tu)₆]Br₂.2H₂O (2)'nin (1) ile izomorf, anhidrit bileşikler klorotris(tiyöüre)bakır(I), [Cu(tu)₃]Cl (3) ve bromotris(tiyöüre)bakır(I), [Cu(tu)₃]Br (4)'ün benzer şekilde izomorf olduğunu tespit etmişlerdir. Komplekslerin üçüncü izomorf çifti, kloro(tiyöüre)bakır(I)hemihidrat, [Cu(tu)]Cl .0,5H₂O (5) ve bromo(tiyöüre)bakır(I)hemihidrat, [Cu(tu)]Br.0,5H₂O (6)'da bakır ile tiyöürenin stokiometrik oranının 1:1 olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca α, α' -ditiyobisformamidyum diklorür'ü , [SC(NH₂)₂]₂Cl₂ (7) kloro(tiyöüre)bakır(I)hemihidrat

(5)'in hazırlanması sırasında yan ürün olarak elde etmiş ve yapısal olarak karakterize etmişlerdir.

Araştırmacılar sentezledikleri komplekslerin kristal yapılarından, $[\text{Cu}_2(\text{tu})_6]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1a ve 1b) bileşiğinde (N-H-----S), (N-H-----Cl), (O-H-----S), $[\text{Cu}_2(\text{tu})_3\text{Cl}]$ (3) ve $[\text{Cu}_2(\text{tu})_3]\text{Br}$ (4) bileşiklerinde (N-H---S), (N-H---Cl), (N-H-----Br) tiyoüre-tiyoüre arasındaki etkileşimden kaynaklanan intermoleküler (moleküllerarası) etkileşimi, $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$ bileşiğinde ise (N-H---S), (N-H-----Cl) arasında hem intra- hemde intermoleküler (molekül içi ve moleküllerarası) etkileşimleri tespit etmişlerdir (Bombicz vd., 2004).

4. MATERYAL ve YÖNTEMLER

4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

1,10-Fenantrolin monohidrat, H₂SO₄ (oleum, %25 SO₃), dumanlı HNO₃, hidroksilamin hidroklorür, aktif karbon Pd/C (%10 Pd), hidrazin hidrat (%80), tiyoniklorür, anilin, karbondisülfür, katehol, kobalt (II) asetat, nikel (II) asetat, bakır (II) asetat, sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, kalsiyum klorür, tetraetilenglikol, sodyum nitrat, kurşun nitrat, dietileter, petrol eteri, metil alkol, etil alkol, kloroform, dimetilsülfoksit (DMSO), piridin, benzen, n-heptan, n-butanol, amonyak, asetik asit, nitrik asit, hidroklorik asit, sülfürik asit, silikajel tabakalar Merck firmasının tiyofosgen ve bakır (I) klorür Fluka firmasına ait olup saf çözücü ve kimyasal maddelerdir.

4.2 Kullanılan Cihazlar ve Gereçler

FTIR spektrofotometre : Mattson 1000 FTIR (KBr tekniği ile) (YTÜ).

FTIR spektrofotometre : Perkin Elmer Spectrum One B v5.0 (KBr tekniği ile) (YTÜ).

¹H-NMR spektrometresi : Bruker Avance DPX400 MHz (TÜBİTAK-ANKARA).

¹H-NMR spektrometresi : Varian^{UNITY} INOVA 500 MHz. (İ.Ü)

Kütle Spektrometresi (MS) : VG Zap Spect.-FAB (TÜBİTAK)

Kütle Spektrometresi (LC-MS) : FinniganTM LCQTM Advantage MAX LC/MS/MS (İ.Ü)

GC – MS : Agilent Technologies 6890N – 5973 inert (YTÜ).

Elementel analiz : (CHNS-O) Thermo Finnigan Flash EA 1112 Series (İ.Ü)

UV-vis spektrofotometre : Philips PU 8700 UV-visible (YTÜ).

UV-vis spektrofotometre : Agilent 8453 UV-visible Spectroscopy System (YTÜ).

TLC’de UV-vis model, 50 Hz UVP (ultraviyole lamba) kullanıldı (YTÜ).

Ürünlerin elde edilmesi ve kristallendirme işlemlerinde çözücülerin geri kazanılması “Heidolph VV 2000” marka rotary evaporatörde yapıldı.

Elde edilen saf maddelerin erime noktaları “Electrothermal IA 9100” dijital erime noktası cihazında tayin edildi (YTÜ).

Potansiyometrik titrasyonda Metrohm E-510 pH metre, pH ve e.m.f. ölçümlerinde Metrohm 6.0204.000 kombine cam elektrot ve reaksiyon ortamında sabit ısının temininde, termostatik su banyosu ile su ceketli titrasyon kabı kullanıldı (YTÜ).

Su banyosu Heisbad

Destile su cihazı Maxima Ultra-Pure Water

Analitik terazi Agust Sauter D-7470

4.3 Uygulanan Yöntemler

4.3.1 Potansiyometrik Titrasyon Yöntemi ile Stabilite Sabitlerinin Tayini

M^{n+} ve B^{m-} gibi iki iyon, çözeltide reaksiyona girerek M_mB_n genel formülü ile ifade edilen bir kompleks teşkil eder. Stabilite iki veya daha fazla maddenin dengede bulunduğu çözeltilerdeki assosiasyon miktarını ifade eder. Verilen şartlar altında assosiasyon ne kadar büyükse, oluşan kompleks o derece sağlamdır. Stabilite sabitlerini tayin etmek için kinetik veya dengeye dayanan metodlar vardır. İlk defa Bjerrum tarafından uygulanan denge metodları arasında potansiyometrik, polarografik, optik ve spektroskopik metodlar en çok kullanılmaktadır. Stabilite sabiti assosiasyon derecesinin bir ölçümüdür. Büyük stabilite sabitleri, kompleks konsantrasyonunun onu meydana getiren bileşenlerin konsantrasyonlarına oranla daha büyük olduğunu belirtir.

Genellikle metal komplekslerinin stabilitesi, metal iyonunun yükü, merkez iyonunun çapının küçüklüğü ve elektron ilgisi ile birlikte artar. Bunun sonucu, alkali metal iyonları kompleks teşkiline çok az eğilim gösterirler. Buna karşılık eğilimi en fazla olanlar geçiş metallerinin iyonlarıdır. Ligandın tabiatının kompleksin stabilitesi üzerine olan etkisi ligandın bazikliği, ligand başına düşen metal şelat halka sayısı, şelat halkalarının büyüklüğü, sterik etki, rezonans etkileri ve donör atomunun cinsi gibi faktörlere bağlıdır.

Ligandın ve ligandın metal iyonlarıyla vermiş olduğu komplekslerin stabiliteelerini tayin etmek için potansiyometrik titrasyon metodu uygulanmıştır. 1.0 M $NaNO_3$ ile iyonik şiddet sabit tutuldu. Tüm titrasyon çözeltileri toplam hacim 25 mL olacak şekilde hazırlandı ve sıcaklık 25 °C'de sabit tutuldu. Titrasyon kabındaki çözelti azot atmosferinde magnetik

karıştırıcı ile karıştırıldı. Tüm titrasyon karışımlarının seyreltme işlemlerinde aynı miktarda etanol kullanıldı.

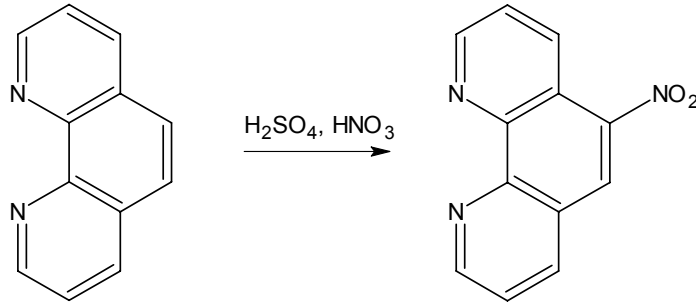
Hazırlanan 25'er ml lik çözeltiler belirli hacimlerde 0.1 M NaOH ile titre edilip pH ve potansiyel sabit kalana kadar beklendi ve tespit edilen değerler kaydedildi. Çözeltideki pH değişimleri ölçülerek proton aktivitesi tespit edildi. Daha sonra deneysel titrasyon değerlerinden yararlanarak ligand ve komplekslerinin stabilite sabitleri potansiyometrik olarak "TITFIT" bilgisayar programı yardımıyla elde edildi (Zuberbuhler vd.,1982).

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Başlangıç Maddelerinin Sentezi

5.1.1 5-Nitro-1,10-fenantrolin Sentezi (Smith ve Cagle,1974)

10 g. (50,5 mmol) 1,10-fenantrolin monohidrat 50 mL oleumda (% 25 SO₃) çözülür ve derişik HNO₃'ün (d=1,42 g/cm³, yaklaşık % 72) 26,7 mL'si karıştırılarak ilave edilir. İlave etme işlemi dikkatle yapılmalı ve sıcaklık 170 °C'nin üstüne çıkmamalıdır. Nitrik asitin ilavesinden sonra 30 dakika daha reflüks edilerek sürekli karıştırılır. Reaksiyon karışımı dikkatli bir şekilde 200 g. buz üzerine dökülür. Nötral reaksiyon karışımı elde edilinceye kadar pH-kağıdı ile kontrol edilerek % 30 luk NaOH çözeltisiyle muamele edilir. NaOH çözeltisinin aşırısı durumunda seyreltik HNO₃ ilave edilir. Elde edilen çökelti süzülür. Ürün soğuk suyla yıkanır ve 60 °C'de kurutulur. 5-nitro-1,10-fenantrolin , açık sarı kristal yapılı bir bileşiktir (Şekil 5.1) , (C₁₂H₇N₃O₂ : 225,20 g/mol). Erime noktası : 197-198 °C , Verim 8,6 g. (% 86).

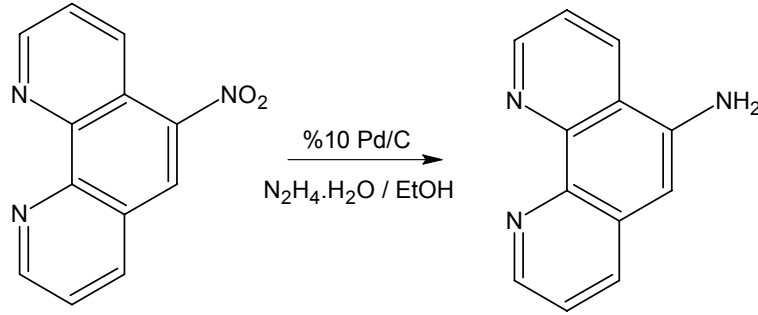


Şekil 5.1 5-Nitro-1,10-fenantrolin sentezi

5.1.2 5-Amino-1,10-fenantrolin Sentezi (Gillard ve Hill,1974)

0,2 g. (0,88 mmol) 5-nitro-1,10-fenantrolinin 200 mL etanoldaki karışımına 0,1 g. Pd/C (% 10 Pd) ilave edilir ve geri soğutucu altında reflüks edilir. Karışıma 1 mL (17,2 mmol) hidrazin hidrat damla damla 15 dakikada ilave edilir. Reaksiyon karışımı 3-4 saat daha reflüks edilir ve sıcak iken süzülür. Süzüntü evaporatörde konsantre hale getirildikten sonra ürün petrol eteri ilavesiyle çöktürülür. Sarı renkteki çökelti süzülür daha sonra soğuk su ile yıkanır

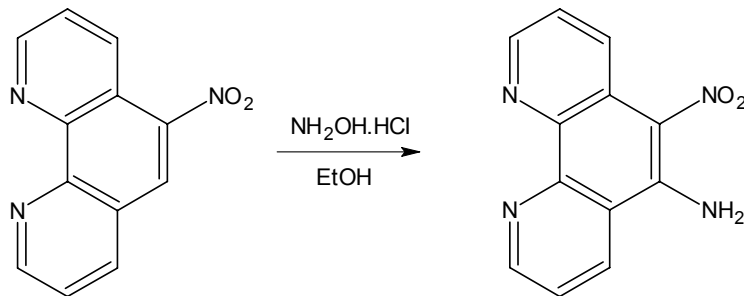
ve kurutulur. Ürün etanol, metanol ve kloroformda çok iyi çözünmektedir (Şekil 5.2) ,
($C_{12}H_9N_3$: 195,20 g/mol). Erime noktası : 258 °C , Verim 0,14 g. (% 70)



Şekil 5.2 5-Amino-1,10-fenantrolin Sentezi

5.1.3 5-Nitro-6-amino-1,10-fenantrolin Sentezi (Bolger vd., 1996)

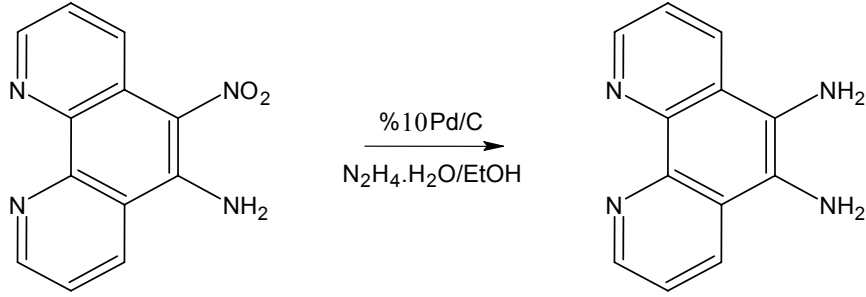
4,0 g. (17,7 mmol) 5-nitro-1,10-fenantrolin ve 8,0 g. (118,9 mmol) hidroksilamin hidroklorürün 100 mL etanol içindeki süspansiyonu 15 dakika reflüks edilir. Damlatma hunisi ile 100 mL etanol içinde hazırlanmış 9,0 g. (160,4 mmol) KOH çözeltisi bu karışıma 45 dakika içinde damla damla ilave edilir. Reaksiyon karışımı 30 dakika daha reflüks edilerek soğumaya bırakılır ve 300 mL buz-soğuk su karışımına dökülür. Çökelti süzülür, soğuk su ile yıkanır ve kurutulur (Şekil 5.3) , ($C_{12}H_8N_4O_2$: 240,21 g/mol). Erime noktası: 300 °C , Verim 1,24 g (% 31).



Şekil 5.3 5-Nitro-6-amino-1,10-fenantrolin sentezi.

5.1.4 5,6-Diamino-1,10-fenantrolin Sentezi (Bolger vd., 1996)

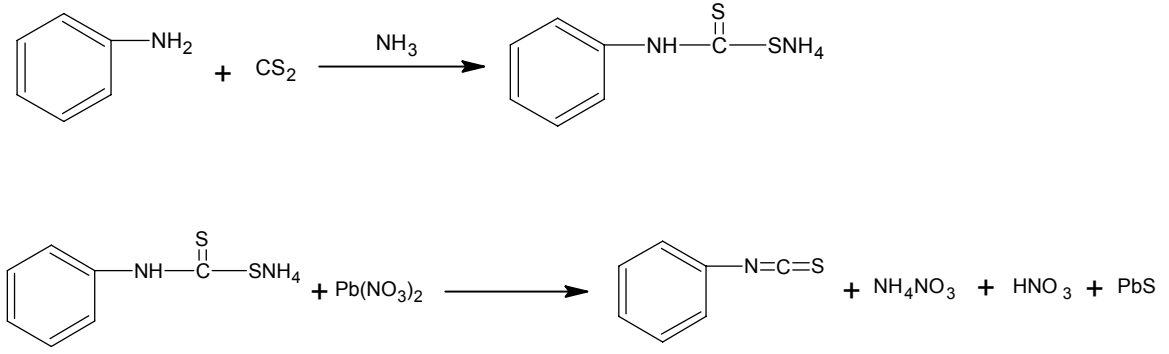
0,4 g. (1,66 mmol) 5-nitro-6-amino-1,10-fenantrolinin ve 0,2 g. Pd/C'un (%10 Pd) 400 mL etanol içindeki karışım reflüks edilirken 2 mL (34,4 mmol) hidrazin hidrat damla damla 15 dakikada ilave edilir. Reaksiyon karışımı 3-4 saat daha reflüks edilir ve sıcak iken süzülür. Süzüntü evaporatör altında konsantre hale getirildikten sonra sarı renkteki ürün petrol eteri ilavesiyle çöktürülür. Çökelti süzülür. Ürün soğuk su ile yıkanır ve kurutulur (Şekil 5.4) , ($C_{12}H_{10}N_4$: 210,33 g/mol). Erime noktası: 300 °C'nin üzerinde , Verim 0.29 g. (% 83).



Şekil 5.4 5,6-Diamino 1,10-fenantrolin sentezi

5.1.5 Fenil İzotiyosiyanat Sentezi (Vogel, 1956)

Tuz-buz karışımında soğutulan balona 90 mL ($d=0.88$ g/mL) derişik NH₃ çözeltisi ve 54 g (43 mL) saf CS₂ konulur. Karışım karıştırılırken 56 g (55 mL) saf anilin 20 dakika içinde ilave edilir. Bu işlemde sonra 30 dakika daha karıştırmaya devam edilir. Sonra 30 dakika dinlenmeye bırakılır, amonyum fenilditiokarbamattan ibaret ağır bir çökelti oluşur. Bu tuz 200 mL suyla 4 kez ekstraksiyondan sonra dibi yuvarlak bir balona transfer edilir. 200 g Pb(NO₃)₂ 'ün 400 mL sudaki çözeltisi sabit bir karıştırma ile son çözeltiliye ilave edilir. PbS çöker. Subuharı distilasyonu yapılarak destilat 10 mL 1 N H₂SO₄ bulunan kaptan toplanır. 2 -3 litre destilat geçene kadar devam edilir. Yağ ayrılır. Susuz CaCl₂ veya MgSO₄ üzerinde kurutulur. Fenil izotiyosiyanat 120 – 121 °C / 35 mmHg veya 95 °C / 12 mmHg 'da toplanır. Elde edilen ürün 59 g 'dır (C_7H_5NS : 135.18 g/mol) (Şekil 5.5) .

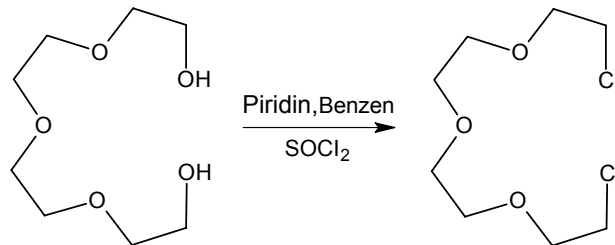


Şekil 5.5 Fenil izotiyosiyanat sentezi

5.1.6 1,11-Dikloro-3,6,9-trioksoundekan Sentezi (Pedersen, 1967)

Geri soğutucu ve damlatma hunisi takılmış iki boyunlu balon içerisine 96 mL (108 g , 0,55 mol) tetraetilen glikol, 98 mL (96 g, 1,2 mol) piridin ve 500 mL benzen karışımı konarak su banyosunda ısıtılır. Magnetik karıştırıcı ile karıştırılan bu karışıma 88 mL (145 g,1,2 mol) tiyonil klorür damla damla 1 saat içinde ilave edilir. Bu esnada beyaz çökeltiler oluşmaya başlar. Karıştırılarak ısıtmaya 16 saat devam edilir. Soğutulduktan sonra üzerine 50 mL su ile seyreltilmiş 13 mL derişik HCl damla damla 15 dakika içerisinde karıştırılarak ilave edilir.

Karışım ayırma hunisine aktarılır. Ürünü içeren üstteki benzen fazı alınır ve alttaki siyah renkli piridinyum klorür atılır. Benzen evaporatörde uzaklaştırılır. Ham ürün elde edilir. Bu ürün saflaştırılmak amacıyla evaporatörde (95 °C'de) distillenerek açık sarı renkli 1,11-dikloro-3,6,9-trioksoundekan elde edilir (şekil 5.6) , (C₈H₁₆Cl₂O₃: 231,18 g/mol) , Verim 103 g. (% 80).

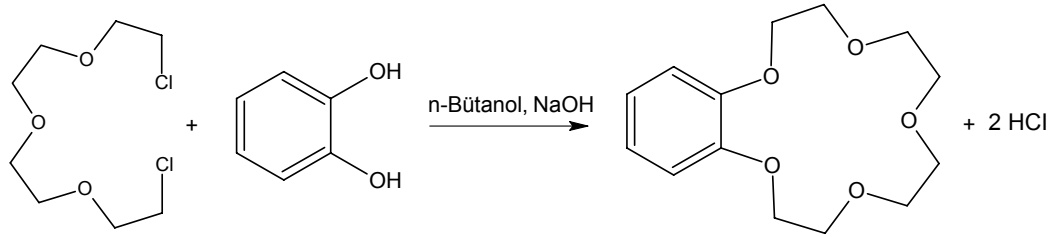


Şekil 5.6 1,11-Dikloro-3,6,9-trioksoundekan sentezi

5.1.7 Benzo[15-crown-5] Sentezi (Pedersen, 1967)

Geri soğutucu ve azot gazı sistemi takılmış balona 500 mL n-bütanol konur. İçerisinden azot gazı geçirilerek sırasıyla, 55 g. (0,5 mol) katehol, 43 g. (1,07 mol) NaOH'in 50 mL sudaki çözeltisi ve 115 g. (0,5 mol) 1,11-dikloro-3,6,9-trioksoundekan ilave edilir. Yağ bonyosu üzerinde, geri soğutucu ve azot gazı altında karıştırılarak 30 saat reflüks edilir. Bu süre sonunda karışıma 4 mL derişik HCl ilave edilir, 30 °C'ye kadar soğutulur, süzülür ve katı madde 200 mL metanol ile yıkanır.

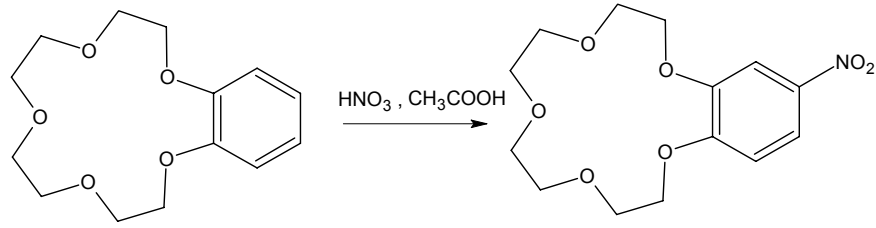
Süzüntü ve yıkama çözeltileri birleştirilir. Çözücü evaporatörde uzaklaştırılır. Kalıntı, 500 mL petrol eteri (50-70 °C) veya n-heptan ile kaynatılarak ekstrakte edilir. Soğutularak oluşan beyaz kristallerden süzülerek ayrılan solvent tekrar ekstraksiyona alınır. Bu işlem yaklaşık 70 g ürün elde edilinceye kadar tekrarlanır. Beyaz kristaller halinde benzo[15-crown-5] elde edilir (Şekil 5.7) , (C₁₄H₂₀O₅: 268,30 g/mol), Erime noktası: 79 °C , Verim 63 g. (% 48).



Şekil 5.7 Benzo [15-crown-5] sentezi

5.1.8 15-Nitrobenzo[15-crown-5] Sentezi (Ungaro vd. ,1976)

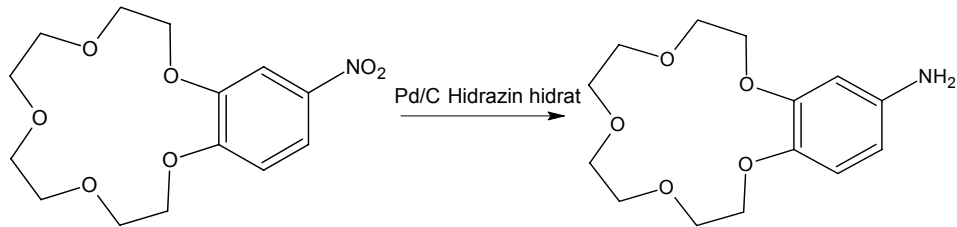
5 g benzo[15-crown-5] (18.6 mmol), 70 mL CHCl₃ ve 60 mL asetik asit karışımında çözülüp karıştırılarak 20 mL HNO₃ (% 65) 30 dakika içerisinde ilave edilir. Oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmaya devam edilir. Bu karışım, Na₂CO₃ veya NaOH çözeltisi ile nötrleştirilir, kloroform fazı ayrılır. Su fazı üç defa kloroform ile ekstrakte edilir. Kloroform fazları birleştirilir. Kloroform uçurulduğunda oluşan sarı renkli madde etanolden tekrar kristallendirilerek saflaştırılır (Şekil 5.8) , (C₁₄H₁₉NO₇ : 313.30 g/mol), Erime noktası : 84 °C, Verim 4,96 g (%85)



Şekil 5.8 15- Nitrobenzo[15-crown-5] sentezi

5.1.9 15-Aminobenzo [15-crown-5] Sentezi (Shchori vd., 1973; Ungaro vd. , 1976)

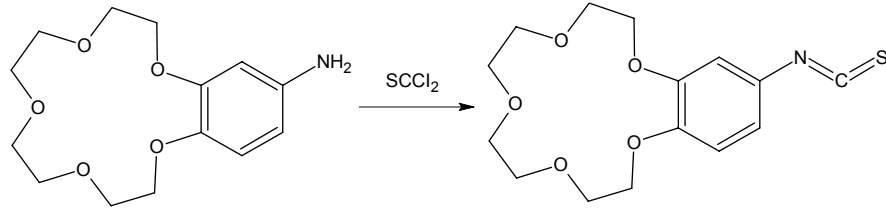
2,5 g (8 mmol) 15-nitrobenzo[15-crown-5] 50 mL n-butanolde çözülür, 0,45 g %10 Pd/C ve 11 mL %100 hidrazin hidrat ilavesi ile indirgeme başlatılır. Geri soğutucu altında 1 saat kaynatılan çözeltinin köpükleri renksizleşince süzülür ve 15 mL n-butanol ile yıkanır. Birleştirilen süzüntüler buharlaştırılır. Kalıntı kloroform fazına çekilip su ile 2 defa yıkanarak hidrazin uzaklaştırılır. Çözücü uçurulur. Yağ halindeki kalıntı 2-propanolden soğukta 1 haftada beyaz iğne halinde kristallendirilir (Şekil 5.9), ($C_{14}H_{21}NO_5$: 283.32 g/mol), Erime noktası : 73 °C , Verim 1,42 g (%63).



Şekil 5.9 15-Aminobenzo[15-crown-5] sentezi

5.1.10 15-İzotiyosiyanatobenzo[15-crown-5] Sentezi (Chappell vd., 1999)

1 g (3,5 mmol) 15-aminobenzo[15-crown-5] 25 mL suda çözüldü ve üzerine 0,3 mL $SCCl_2$ 'in 5 mL kloroform içindeki çözeltisi ilave edildi. Oda sıcaklığında 5 saat karıştırıldıktan sonra kloroform fazı su fazından ayrıldı. Kloroform fazı iki defa su ile yıkandı. Kloroform uçurulduğunda geriye kalan toprak renkli madde süzülür ve kurutuldu (Şekil 5.10).



Şekil 5.10 15- İzotiyosiyanatobenzo[15-crown-5] sentezi

Formülü : $C_{15}H_{19}O_5NS$ (325.38 g/mol)

Verim : 1,128 g (% 98)

Erime noktası : 93 °C

Çözünürlüğü : Etanol ve metanol de çözünüyor. Kloroform , DMF ve DMSO'da soğukta çok iyi çözünüyor.

UV-Vis, λ_{max} (nm) : 280 , 297

FTIR (KBr) cm^{-1} : 3080 (Ar-CH), 2927, 2876 (C-H_{alifatik}), 2142 (N=C=S), 1600,1523 (C=C_{aromatik} , C=N), 1472 (C-H_{alifatik}), 1268,1241 (C-O-C_{aromatik}), 1140 (C-O-C_{alifatik})

1H NMR , δ (ppm) : 6.8-6.7 (m,3H, C_{aromatik}) , 4.2-3.6 (m, 16H,O-CH₂-CH₂-O)

Elementel analiz : ($C_{15}H_{19}NO_5S$) (325.38 g/mol)

Hesaplanan : C,55.38 ; H, 5.84 ; N, 4.31 ; S, 9.85 %

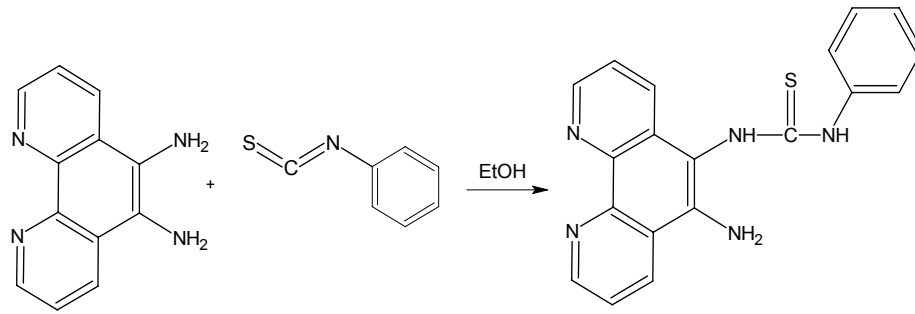
Bulunan : C,55.12 ; H, 5.72 ; N, 4.25 ; S, 9.54 %

GC – MS, m/z (bolluk) : 325 (M^+ , 110000), 281 (44000), 267 (8000), 253 (35000), 207 (66000), 193 (160000), 178 (88000), 167 (42000), 137 (102000), 109 (24000), 73 (45000)

5.2 Yeni Maddelerin Sentezi

5.2.1 6–Amino-5-ilamino-anilinometantiyo[1,10]fenantrolin (1) Sentezi

0,1 g (0,476 mmol) 5,6-diamino-1,10-fenantrolin ve 0,058 mL fenil izotiyosiyanat'ın 50 mL mutlak etanoldeki çözeltisi azot gazı geçirilerek su banyosunda 5-6 saat reflüks edildi. Çözücünün bir kısmı evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra karışım oda sıcaklığında bir gece bekletildi. Oluşan sarı renkli madde süzülerek ayrıldı. Elde edilen madde etil alkol ile yıkandı ve 40 °C de vakum etüvünde kurutuldu (Şekil 5.11).



Şekil 5.11 6–Amino-5-ilamino-anilinometantiyo[1,10] fenantrolin (1) ligandının sentezi

Formülü : C₁₉H₁₅N₅S (345.42 g/mol)

Verim : 0,066 g (% 40)

Erime noktası : > 350 °C

Çözünürlüğü : Etanol,metanol ve kloroform da az , DMF ve DMSO'da soğukta çok iyi çözünüyor.

UV-vis , λ_{\max} (nm) : 285 , 338

FTIR (KBr) cm⁻¹ : 3361, 3157 (N-H), 3080, 3055 (Ar-CH), 1651 (C=N), 1600 (C=C_{aromatik}), 1548,1523 (NH-CS), 1446 (N-H_{eğilme}), 1395 (C=S), 1293,1242 (C-N)

¹ H NMR , δ (ppm) : 10.1, 9.8, 9.5 (s,2H, N-H) (D₂O-exch. ile küçüldü), 9.1–7.6 (m,6H,Ar-H), 7.4–7.0 (m,5H, Ar-H), 6.1-6.0 (d,2H,NH₂) (D₂O-exch. ile küçüldü)

^{13}C NMR, δ (ppm) : 182.43 (s,1C,C=S) , 150.17 -122.92 (m,18C,Ar-C)

Elementel analiz : ($\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{S}$) (345.42 g/mol)

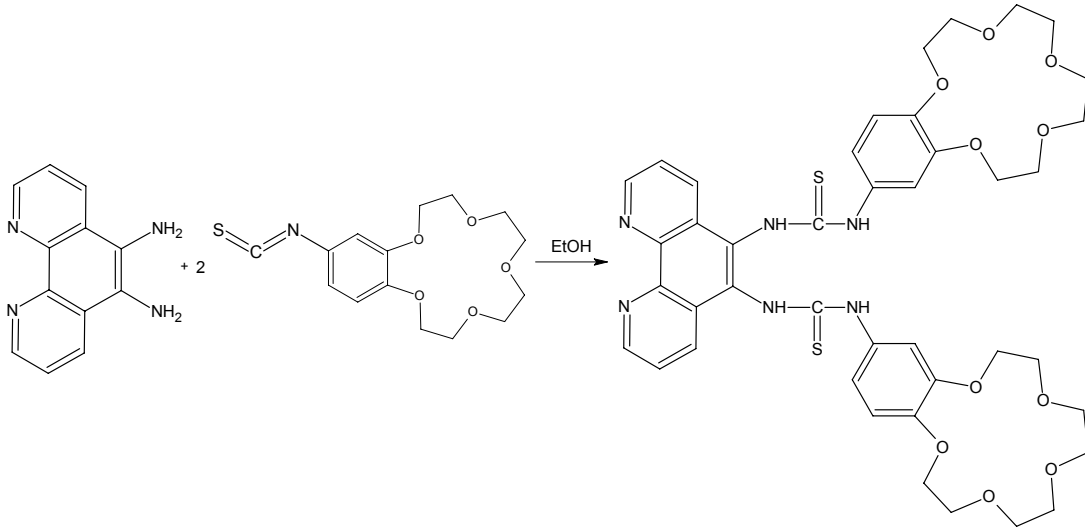
Hesaplanan : C,66.07 ; H, 4.38 ; N, 20.27 ; S, 9.28 %

Bulunan : C,65.66 ; H, 4.65 ; N, 18.87 ; S, 9.46 %

MS(FAB), m/z (%) : 346 (M+1,100), 312 (57), 253 (78), 221 (8)

5.2.2 5,6-Bis[benzo(15-crown-5)-15-ilaminotiyooksametilamino] [1,10] fenantrolin (2) Sentezi

0,05 g (0,238 mmol) 5,6-diamino-1,10-fenantrolin ve 0,155 g (0,477 mmol) 15-izotiyosiyanatobenzo[15-crown-5] 'in 50 mL mutlak etanoldeki çözeltisi azot gazı geçirilerek su banyosunda 10-12 saat reflüks edildi. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra geriye kalan yağimsı madde çok az metanolde çözülüp, dietileter ile çöktürüldü. Oluşan kahve renkli madde çözeltiden dekantasyon ile ayrıldı ve 40 °C'de vakum etüvünde kurutuldu (Şekil 5.12).



Şekil 5.12 5,6-Bis[benzo(15-crown-5)-15-ilaminotiyooksametilamino] [1,10] fenantrolin (2) ligandının sentezi

Formülü : $C_{42}H_{48}N_6O_{10}S_2$ (860.99 g/mol)

Verim : 0.042 g (%20)

Erime noktası : 274-275 °C

Çözünürlüğü : Etanol ve kloroform da az çözünüyor. Metanol, DMSO ve DMF’de çok iyi çözünüyor.

UV-Vis , λ_{max} (nm) : 284 , 309 (omuz)

FTIR (KBr) , cm^{-1} : 3361, 3234 (N-H) , 3080 (Ar-CH), 2953, 2876 (C-H_{alifatik}), 1625 (C=N_{aromatik}), 1600 (C=C_{aromatik}), 1523 (NH-CS), 1472 (C-H_{alifatik}), 1370 (C=S), 1242 (C-O-C_{aromatik}), 1140 (C-O-C_{alifatik})

¹H NMR , δ (ppm) : 10.8, 9.4, 9.3 (s,4H,N-H) (D₂O-exch. ile kayboldu), 9.1-7.1 (m,6H,Ar-H), 7.0-6.8 (m,6H,Ar-H), 4.1-3.2 (m,32H,O-CH₂-CH₂-O)

¹³C NMR , δ (ppm) : 183.80 (s,1C,C=S), 149.62-118.12 (m, 24C, C_{aromatik}), 71.28-69.17 (m,16C,O-C-C-O)

Elementel analiz : $C_{42}H_{48}N_6O_{10}S_2$ (860.99 g/mol)

Hesaplanan : C, 58.59 ; H, 5.62 ; N, 9.76 ; S, 7.45 %

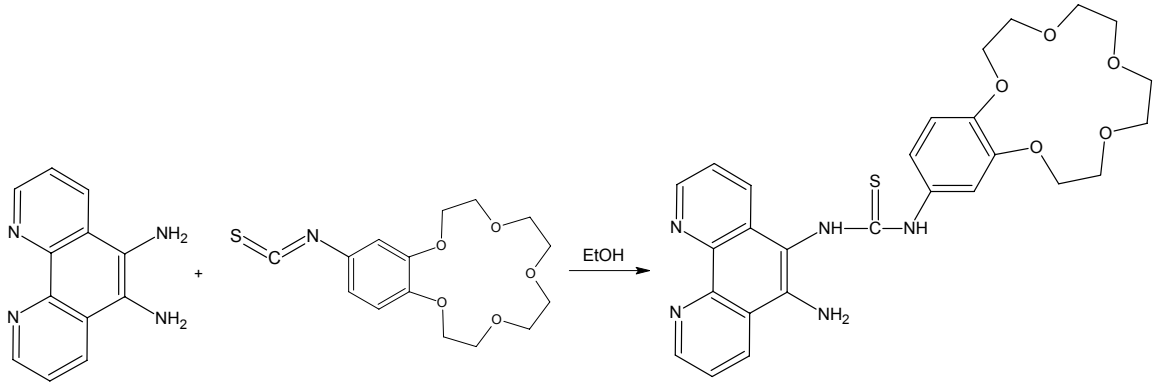
Bulunan : C, 58.14 ; H, 5.91 ; N, 9.12 ; S, 6.87 %

MS (FAB), m/z (%) : 858.6 (M-2,21), 647 (15), 609 (44), 536 (21), 502 (100), 371 (15), 283 (12), 253 (54)

5.2.3 6-Amino-5-ilamino-benzo[15-crown-5]-15-ilaminometantiyo [1,10] fenantrolin (3) Sentezi

0,5 g (2,38 mmol) 5,6-diamino-1,10-fenantrolin ve 0,774 g (2,38 mmol) 15-izotiyosiyano benzo[15-crown-5]’in 100 mL mutlak etanoldeki çözeltisi azot gazı geçirilerek, su banyosunda 5-6 saat reflüks edildi. Çözücünün bir kısmı evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra karışım oda sıcaklığında bir gece bekletildi. Oluşan açık sarı madde süzülerek ayrıldı. Elde

edilen madde etanol ve metanol ile yıkandı ve 40 °C 'de vakum etüvünde kurutuldu (Şekil 5.13).



Şekil 5.13 6-Amino-5-ilamino-benzo[15-crown-5]-15-ilaminometantiyo [1,10] fenantrolin (3) ligandının sentezi

Formülü : $C_{27}H_{29}N_5O_5S$ (535.61 g/mol)

Verim : 0.84 g (%66)

Erime noktası : > 350 °C

Çözünürlüğü : Etanol,metanol ve kloroform da çok az çözünüyor. DMSO , DMF ve metanol+kloroform (1:1) da sıcakta çok iyi çözünüyor.

UV-Vis , λ_{max} (nm) : 282 , 346

FTIR (KBr) cm^{-1} : 3304, 3203 (N-H) , 3080, 3055 (Ar-CH), 2916, 2870 (C-H_{alifatik}), 1627 (C=N_{aromatik}), 1600 (C=C_{aromatik}), 1509 (NH-CS), 1457,1431 (C-H_{alifatik}), 1363 (C=S), 1226 (C-O-C_{aromatik}), 1130 (C-O-C_{alifatik})

1H NMR , δ (ppm) : 10.8, 9.7, 9.5 (s,2H,N-H) (D_2O -exch. ile kayboldu), 9.1-7.6 (m,6H,Ar-H), 7.1-6.9 (m,3H,Ar-H), 6.1-6.0 (d,2H,NH₂) (D_2O -exch. ile küçüldü), 4.0-3.3 (m,16H,O-CH₂-CH₂-O)

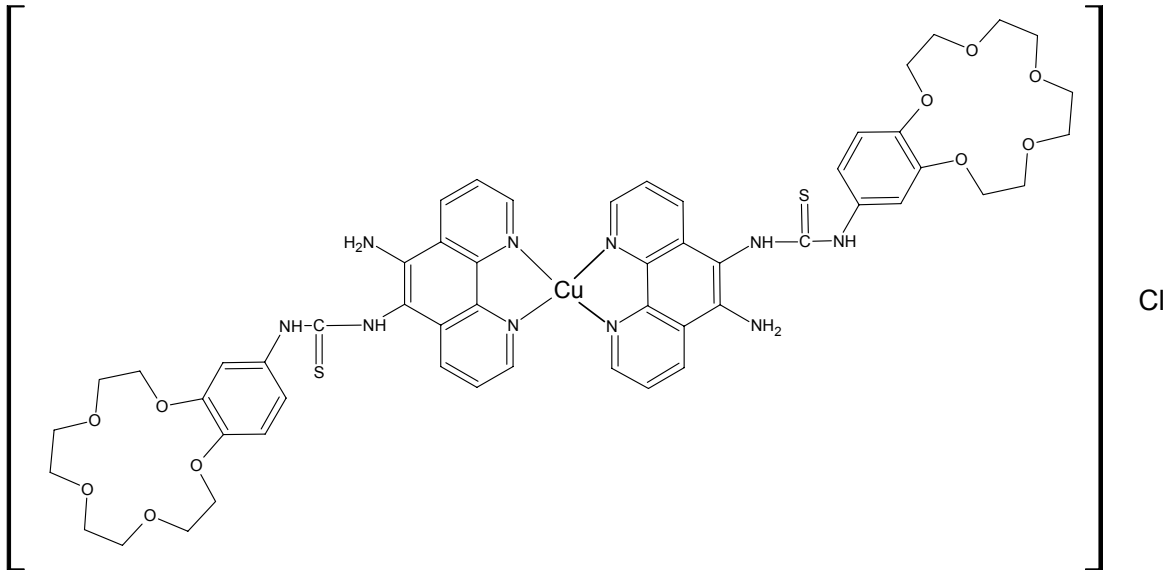
^{13}C NMR , δ (ppm) : 182.60 (s,1C,C=S), 150.11 – 111.19 (m, 18C, C_{aromatik}), 71.12-69.22 (m, 8C, O-C-C-O)

Elementel analiz : $C_{27}H_{29}N_5O_5S \cdot H_2O$ (553.62 g/mol)
 Hesaplanan : C, 58.57 ; H, 5.64 ; N, 12.65 ; S, 5.79 %
 Bulunan : C, 58.07 ; H, 5.73 ; N, 11.89 ; S, 6.15 %

MS(LC/MS) , m/z (%) : 536.1 (M+1,22), 502 (100), 253 (64), 220 (2)

5.2.4 6-Amino-5-ilamino-benzo[15-crown-5]-15-ilaminometantiyo [1,10] fenantrolin Bakır(I) (4) Kompleksinin Sentezi

0,05 g (0,0935 mmol) (3)'nin 30 mL metanol-kloroformdaki (1:1) çözeltisine 0,0046 g (0,0467 mmol) $CuCl$ ' in 10 mL metanoldeki çözeltisi ilave edildi. 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 0,01M KOH'ın metanoldeki çözeltisi ile pH'ı 7.0-7.5 olarak ayarlandı. Karışım 2 saat daha reflüks edildi. Çözücünün bir kısmı evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra karışım oda sıcaklığında bir gece bekletildi. Oluşan açık kahve renkli madde süzülerek ayrıldı. Vakum etüvünde 40 °C de kurutuldu (Şekil 5.14).



Şekil 5.14 6-Amino-5-ilamino-benzo[15-crown-5]-15-ilaminometantiyo [1,10] fenantrolin bakır(I) (4) kompleksinin sentezi

Formülü : $C_{54}H_{58}N_{10}O_{10}S_2ClCu$ (1170.23 g/mol)

Verim : 0.038 g (%72)

Erime noktası : > 350 °C

Çözünürlüğü : Etanol,metanol ve kloroform da çok az çözünüyor. DMSO ve DMF de sıcakta çözünüyor.

UV-Vis , λ_{max} (nm) : 282 , 318 (omuz), 375

FTIR (KBr) cm^{-1} : 3291, 3208 (N-H) , 3080, 3050 (Ar-CH), 2924, 2867 (C-H_{alifatik}), 1613 (C=N_{aromatik}), 1576 (C=C_{aromatik}), 1503 (NH-CS), 1453 (C-H_{alifatik}), 1369 (C=S), 1221 (C-O-C_{aromatik}), 1127 (C-O-C_{alifatik})

1H NMR , δ (ppm) : 11.2-9.3 (s,4H,N-H) (D_2O -exch. ile kayboldu), 9.0-6.6 (m,18H,Ar-H), 5.3 (s,4H,NH₂) (D_2O -exch. ile küçüldü), 4.2-3.2 (m,32H,O-CH₂-CH₂-O)

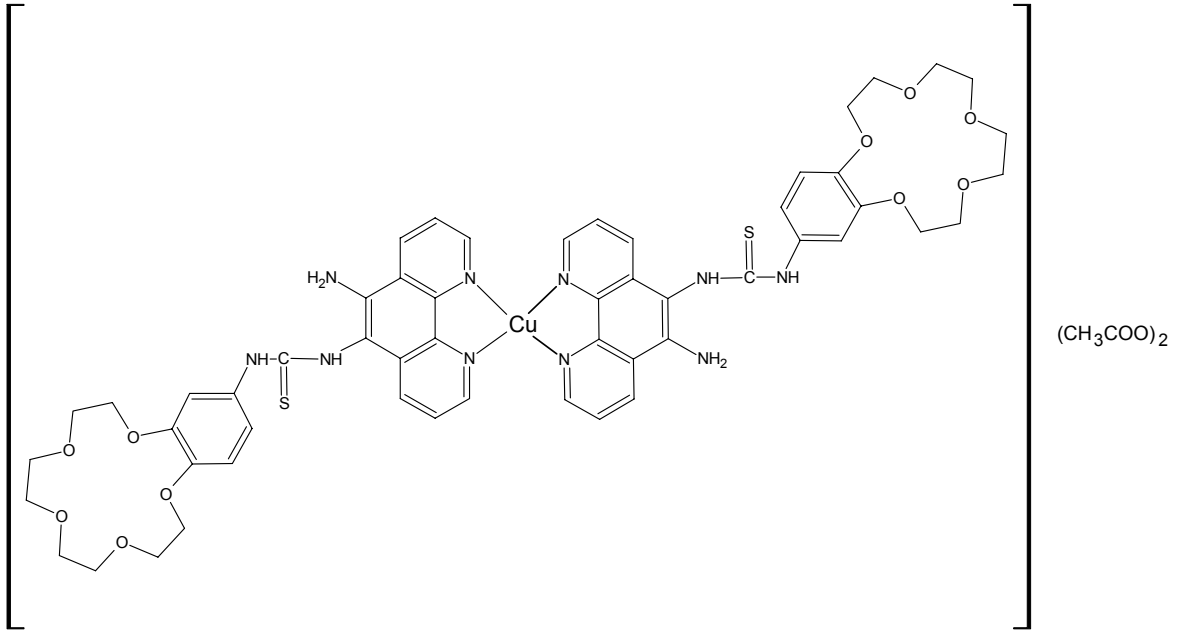
Elementel analiz : $C_{54}H_{58}N_{10}O_{10}S_2ClCu$ (1170.23 g/mol)

Hesaplanan : C, 55.42 ; H, 4.99 ; N, 11.97 ; S, 5.48 %

Bulunan : C, 54.90 ; H, 4.74 ; N, 11.35 ; S, 5.23 %

5.2.5 6-Amino-5-ilamino-benzo[15-crown-5]-15-ilaminometantiyo [1,10] fenantrolin Bakır(II) (5) Kompleksinin Sentezi

0,05 g (0,0935 mmol) (3)'nin 30 mL metanol-kloroformdaki (1:1) çözeltisine 0,0093 g (0,0467 mmol) $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ 'nun 10 mL metanoldeki çözeltisi ilave edildi. 2 saat reflüks edildikten sonra 0,01M KOH'ın metanoldeki çözeltisi ile pH'ı 7.0-7.5 olarak ayarlandı. Karışım 2 saat daha reflüks edildi. Çözücünün bir kısmı evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra karışım oda sıcaklığında bir gece bekletildi. Oluşan koyu kahve renkli madde süzülerek ayrıldı. Vakum etüvünde 40 °C de kurutuldu (Şekil 5.15).



Şekil 5.15 6-Amino-5-ilamino-benzo[15-crown-5]-15-ilaminometantiyo [1,10] fenantrolin bakır(II) (5) kompleksinin sentezi

Formülü : $C_{54}H_{58}N_{10}O_{10}S_2Cu \cdot (CH_3COO)_2$ (1252.87 g/mol)

Verim : 0.043 g (%81)

Erime noktası : $> 350 \text{ }^\circ\text{C}$

Çözünürlüğü : Etanol,metanol ve kloroform'da çözünmüyor. DMSO ve DMF de sıcakta çok az çözünüyor.

UV-Vis , λ_{max} (nm) : 278

FTIR (KBr) cm^{-1} : 3302, 3221 (N-H) , 3080 (Ar-CH), 2924, 2867 (C-H_{alifatik}), 1610 (C=N_{aromatik}), 1576 (C=C_{aromatik}), 1508 (NH-CS), 1451 (C-H_{alifatik}), 1364 (C=S), 1248 (C-O-C_{aromatik}), 1127 (C-O-C_{alifatik})

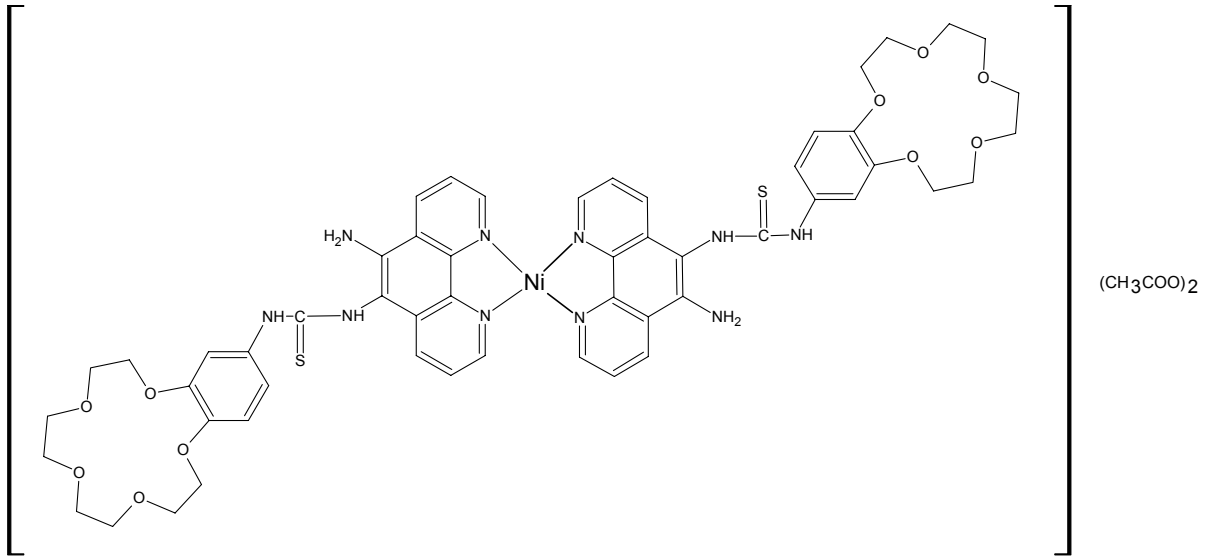
Elementel analiz : $C_{54}H_{58}N_{10}O_{10}S_2Cu \cdot (CH_3COO)_2$ (1252.87 g/mol)

Hesaplanan : C, 55.60 ; H, 5.14 ; N, 11.17 ; S, 5.11 %

Bulunan : C, 54.95 ; H, 4.82 ; N, 10.43 ; S, 4.80 %

5.2.6 6-Amino-5-ilamino-benzo[15-crown-5]-15-ilaminometantiyo [1,10] fenantrolin Nikel(II) (6) Kompleksinin Sentezi

0,05 g (0,0935 mmol) (3)'nin 30 mL metanol-kloroformdaki (1:1) çözeltisine 0,0116 g (0,0467 mmol) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'nun 10 mL metanoldeki çözeltisi ilave edildi. 2 saat reflüks edildikten sonra 0,01M KOH'ın metanoldeki çözeltisi ile pH'ı 7.0-7.5 olarak ayarlandı. Karışım 2 saat daha reflüks yapıldı. Çözücünün bir kısmı evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra karışım oda sıcaklığında bir gece bekletildi. Oluşan açık kahve renkli madde süzülerek ayrıldı. Vakum etüvünde 40 °C de kurutuldu (Şekil 5.16).



Şekil 5.16 6-Amino-5-ilamino-benzo[15-crown-5]-15-ilaminometantiyo [1,10] fenantrolin nikel(II) (6) kompleksinin sentezi

Formülü : $\text{C}_{54}\text{H}_{58}\text{N}_{10}\text{O}_{10}\text{S}_2\text{Ni} \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_2$ (1248.01 g/mol)

Verim : 0.045 g (%85)

Erime noktası : > 350 °C

Çözünürlüğü : Etanol, metanol ve kloroformda az çözünüyor. DMSO ve DMF de çok iyi çözünüyor.

UV-Vis , λ_{max} (nm) : 279.0 , 300 (omuz), 354.0

FTIR (KBr) cm^{-1} : 3302, 3221 (N-H) , 3080, 3050 (Ar-CH), 2927, 2867 (C-H_{alifatik}), 1608 (C=N_{aromatik}), 1576 (C=C_{aromatik}), 1510 (NH-CS), 1424 (C-H_{alifatik}), 1363 (C=S), 1224 (C-O-C_{aromatik}), 1128 (C-O-C_{alifatik})

^1H NMR , δ (ppm) : 11.8-9.3 (s,4H,N-H) (D_2O -exch. ile kayboldu), 8.0-6.6 (m,18H,Ar-H), 5.3 (s,4H,NH₂) (D_2O -exch. İle küçüldü), 4.4-3.0 (m,32H,O-CH₂-CH₂-O)

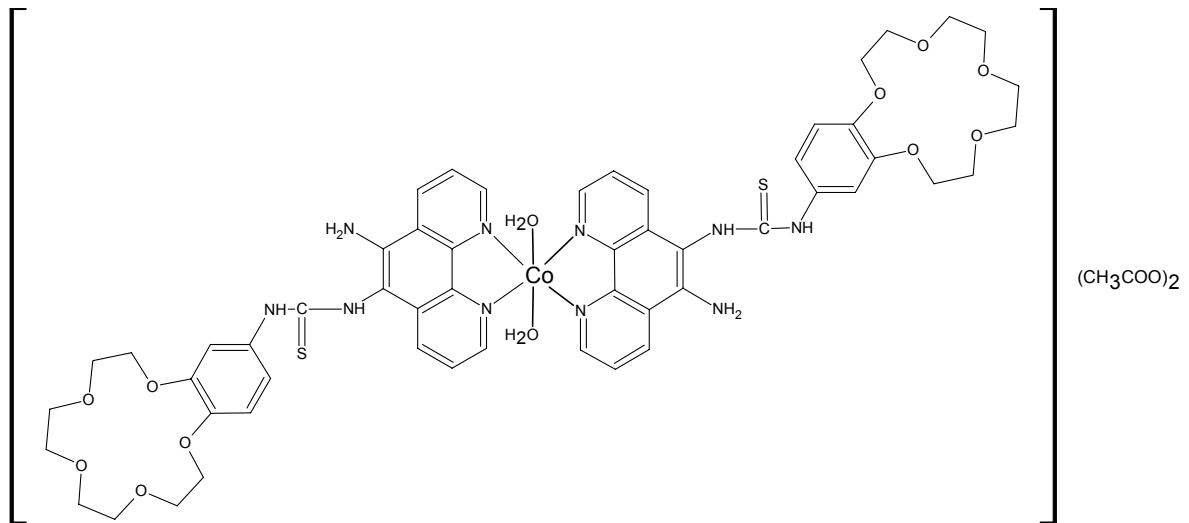
Elementel analiz : $\text{C}_{54}\text{H}_{58}\text{N}_{10}\text{O}_{10}\text{S}_2\text{Ni} \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_2$ (1248.01 g/mol)

Hesaplanan : C, 55.81 ; H, 5.16 ; N, 11.22 ; S, 5.13 %

Bulunan : C, 55.23 ; H, 4.94 ; N, 10.57 ; S, 5.66 %

5.2.7 6-Amino-5-ilamino-benzo[15-crown-5]-15-ilaminometantiyo [1,10] fenantrolin Kobalt(II) (7) Kompleksinin Sentezi

0,05 g (0,0935 mmol) (3)'nin 30 mL metanol-kloroformdaki (1:1) çözeltisine 0,0116 g (0,0467 mmol) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'nun 10 mL metanoldeki çözeltisi ilave edildi. 2 saat reflüks edildikten sonra 0,01M KOH'ın metanoldeki çözeltisi ile pH'ı 7.0-7.5 olarak ayarlandı. Karışım 2 saat daha reflüks edildi. Çözücünün bir kısmı evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra karışım oda sıcaklığında bir gece bekletildi. Oluşan koyu kahve renkli madde süzülerek ayrıldı. Vakum etüvünde 40 °C de kurutuldu. (Şekil 5.17).



Şekil 5.17 6-Amino-5-ilamino-benzo[15-crown-5]-15-ilaminometantiyo [1,10] fenantrolin kobalt(II) (7) kompleksinin sentezi

Formülü : $C_{54}H_{62}N_{10}O_{12}S_2Co \cdot (CH_3COO)_2$ (1284.28 g/mol)

Verim : 0.046 g (%85)

Erime noktası : > 350 °C

Çözünürlüğü : Etanolde çözünmüyor. Metanol, kloroform ve DMF de sıcakta çok az çözünüyor. DMSO sıcakta çözünüyor.

UV-Vis , λ_{max} (nm) : 281.0 , 303 (omuz) , 358.0

FTIR (KBr) cm^{-1} : 3321, 3221 (N-H) , 3068 (Ar-CH), 2925, 2868 (C-H_{alifatik}), 1607 (C=N_{aromatik}), 1573 (C=C_{aromatik}), 1508 (NH-CS), 1437 (C-H_{alifatik}), 1381 (C=S), 1223 (C-O-C_{aromatik}), 1128 (C-O-C_{alifatik})

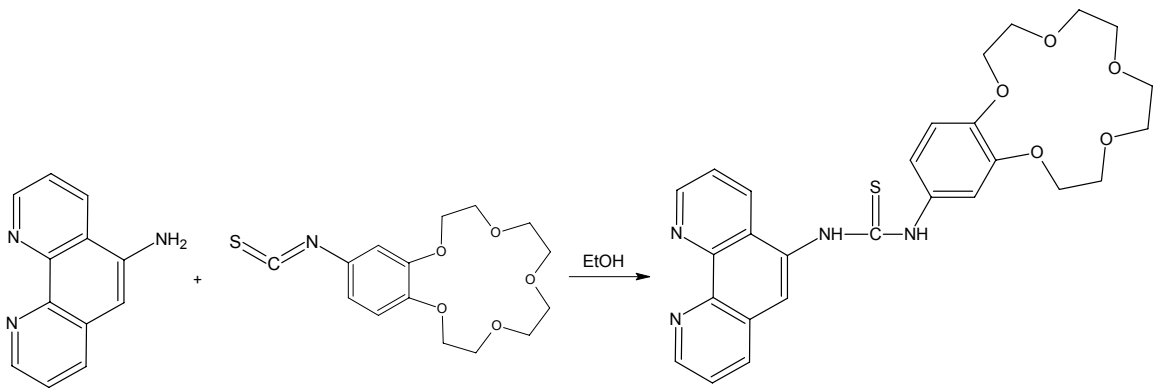
Elementel analiz : $C_{54}H_{62}N_{10}O_{12}S_2Co \cdot (CH_3COO)_2$ (1284.28 g/mol)

Hesaplanan : C, 54.24 ; H, 5.33 ; N, 10.90 ; S, 4.99 %

Bulunan : C, 53.65 ; H, 5.07 ; N, 10.19 ; S, 5.47 %

5.2.8 N-[1,10-fenantrolin]-N'-{[benzo-15-crown-5] il } Tiyoüre (8) Sentezi

0,1 g (0,513 mmol) 5-amino-1,10-fenantrolin ve 0,167 g (0,513 mmol) 15-izotiyosiyanato benzo[15-crown-5]'in 50 mL mutlak etanoldeki çözeltisi azot gazı geçirilerek su banyosunda 5-6 saat reflüks edildi. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra geriye kalan yağimsı madde çok az metanolde çözülüp, dietileter ile çöktürüldü. Çözelti dekante edildikten sonra kalan kahve renkli madde 40 °C de vakum etüvünde kurutuldu (Şekil 5.18).



Şekil 5.18 N-[1,10-fenantrolin]-N'-{[benzo-15-crown-5] il } tiyoüre (8) ligandının sentezi

Formülü : $C_{27}H_{28}N_4O_5S$ (520.61 g/mol)

Verim : 0.062 g (%23)

Erime noktası : 230-231 °C

Çözünürlüğü : Etanol ve kloroform da az , metanolde iyi, DMSO ve DMF'de çok iyi çözünüyor.

UV-Vis , λ_{max} (nm) : 283

FTIR (KBr) cm^{-1} : 3197,3115 (N-H) , 3032 (Ar-CH), 2922, 2873 (C-H_{alifatik}), 1624 (C=N_{aromatik}), 1592 (C=C_{aromatik}), 1508 (NH-CS), 1454,1419 (C-H_{alifatik}), 1359 (C=S), 1225 (C-O-C_{aromatik}), 1128 (C-O-C_{alifatik})

1H NMR , δ (ppm) : 10.9-9.5 (s,2H,N-H) (D_2O -exch. ile kayboldu), 9.2-7.7 (m,6H,Ar-H), 7.2-6.8 (m,3H,Ar-H), 4.2-3.2 (m,16H,O-CH₂-CH₂-O)

^{13}C NMR , δ (ppm) : 182.32,180.31 (s, 1C, C=S), 150.56–101.18 (m, 18C, C_{aromatik}), 71.12-69.19 (m, 8C, O-C-C-O)

Elementel analiz : $C_{27}H_{28}N_4O_5S$ (520.61 g/mol)

Hesaplanan : C, 62.29 ; H, 5.42 ; N, 10.76 ; S, 6.16 %

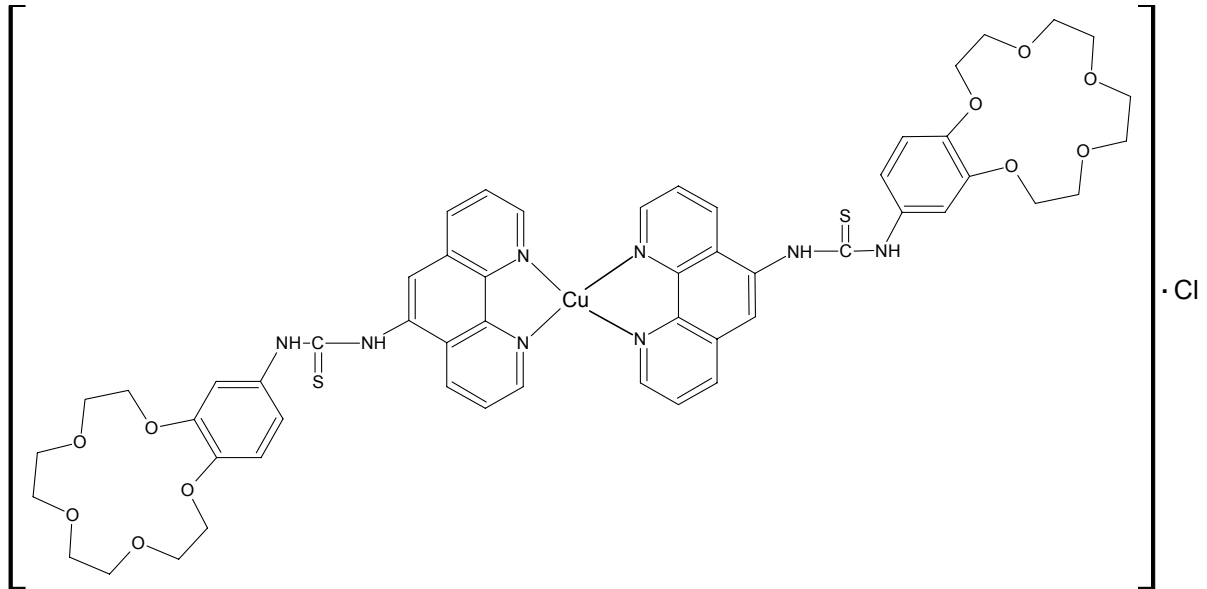
Bulunan : C, 61.90 ; H, 5.80 ; N, 10.50 ; S, 5.52 %

MS(LC-MS) m/z (%) : 519.32 (M-1,59), 487 (100), 443 (3), 431 (5), 399 (22), 355 (4), 328 (4), 284(2)

5.2.9 N-[1,10-fenantrolin]-N'-{[benzo-15-crown-5] il } Tiyöüre Bakır(I)

(9) Kompleksinin Sentezi

0,02 g (0,0385 mmol) (8)'in 20 mL mutlak etanoldeki çözeltisine 0,0019 g (0,0192 mmol) CuCl'in 10 mL mutlak etanoldeki çözeltisi ilave edildi. 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 0,01 M KOH ile çözeltinin pH'ı 7.0-7.5 olarak ayarlandı. Karışım 2 saat daha reflüks edildi. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen yağimsı madde çok az metanolde çözülüp dietileter ile çöktürüldü. Çözelti dekante edildikten sonra kalan kahverengi çökelti 40 °C de etüvde kurutuldu (Şekil 5.19).



Şekil 5.19 N-[1,10-fenantrolin]-N'-{[benzo-15-crown-5] il } tiyöüre bakır(I)
(9) kompleksinin sentezi

Formülü : C₅₄H₅₆N₈O₁₀S₂ClCu (1140.20 g/mol)

Verim : 0.015 g (%70)

Erime noktası : >350 °C

Çözünürlüğü : Etanol ve kloroform da az, metanol, DMSO ve DMF'de iyi çözünüyor.

UV-Vis , λ_{\max} (nm) : 290

FTIR (KBr) cm^{-1} : 3208 (N-H) , 3060 (Ar-CH), 2928, 2867 (C-H_{alifatik}), 1613 (C=N_{aromatik}), 1595 (C=C_{aromatik}), 1511 (NH-CS), 1456,1426 (C-H_{alifatik}), 1360 (C=S), 1224 (C-O-C_{aromatik}), 1127 (C-O-C_{alifatik})

^1H NMR , δ (ppm) : 10.2-9.6 (s,4H,N-H) (D_2O -exch. ile kayboldu), 9.4-6.8 (m,18H,Ar-H), 4.4-3.0 (m,32H,O-CH₂-CH₂-O)

Elementel analiz : $\text{C}_{54}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{O}_{10}\text{S}_2\text{ClCu}$ (1140.20 g/mol)

Hesaplanan : C, 56.88 ; H, 4.95 ; N, 9.82 ; S, 5.62 %

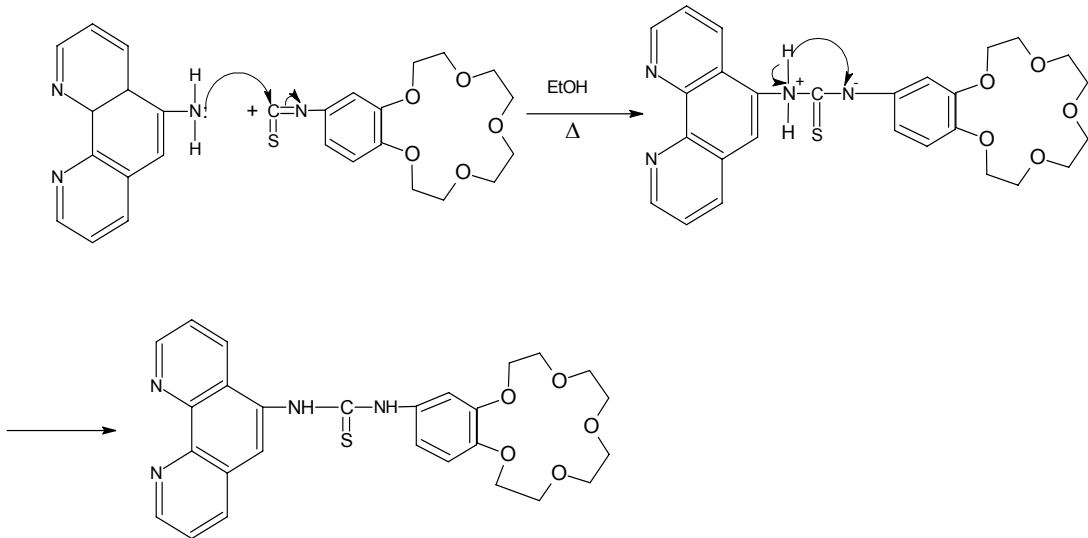
Bulunan : C, 57.37 ; H, 4.64 ; N, 9.02 ; S, 5.18 %

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Tez çalışmamızda, literatürde rastlanmayan bir seri 1,10-fenantrolin ve taç eter içeren tiyoüre türevlerini ve metal komplekslerini sentezlemeyi amaçladık. Bunun için sentezini gerçekleştirdiğimiz başlangıç maddeleri olan 1,10-fenantrolin türevlerini substitüe izotiyosiyanatlarla mutlak etanollü ortamda, azot gazı ve geri soğutucu altında reaksiyona sokarak yeni N-[1,10-fenantrolin]-N'-substitüe tiyoüre yapısında bileşikler hazırladık.

Tiyoürelerin sentezi genel olarak çeşitli izotiyosiyanatlara etanol (Buu-Hoi vd.,1955; Glasser ve Doughty,1962; Rida vd., 1986; Ganellin vd., 1995; Pandeya vd., 1998), piridin (Puşçaru vd.,1959; Takemoto vd., 1994), dioksan (Rollas vd.,1991), dimetilformamid (Hazzaa vd., 1983; Bell vd., 1995), tetrahidrofuran (Heinisch vd., 1997), aseton (Kubata vd., 1985; Todoulou vd., 1994) ve eterli (Dimmorek vd., 2000) ortamda çeşitli aminlerin katılımı ile yapılmaktadır. Bu çalışmada mutlak etanollü ortamda % 20-66 verimle substitüe tiyoüre türevleri elde edilmiştir.

Tiyoüre türevlerinin sentezleri amin bileşikleri ile izotiyosiyanatlar arasında doymamış bir karbona nükleofilik katılım esasına göre yürüyen bir mekanizma ile gerçekleşmektedir (Şekil 6.1).



Şekil 6.1 Tiyoüre türevlerinin genel sentez yöntemi

Bu çalışmada yeni substitüe tiyoüre türevlerinin sentezi başlıca iki aşamada gerçekleştirildi. **Birinci aşamada;** 1,10-fenantrolin ve benzo[15-crown-5] türevleri literatürde belirtildiği gibi sentezlendi. İlk önce 1,10-fenantrolin'i derişik sülfirik asit ve dumanlı nitrik asit ile nitrolama reaksiyonu sonucunda 5-nitro-1,10-fenantrolin sentezlendi (Smith ve Cagle,1974). Daha sonra 5-nitro-1,10-fenantrolin KOH'li ortamda, hidroksilamin hidroklorürün etanoldeki çözeltisi ile aminlenerek 5-nitro-6-amino-1,10-fenantrolin elde edildi (Bolger vd., 1996). 5-nitro-6-amino-1,10-fenantrolin hidrazin hidrat ve Pd/C ile indirgenerek, 5,6-diamino-1,10-fenantrolin sentezlendi (Bolger vd., 1996). Ayrıca 5-nitro-1,10-fenantrolin hidrazin hidrat ve Pd/C ile indirgenerek, 5-amino-1,10-fenantrolin sentezlendi (Gillard ve Hill, 1974).

Benzo[15-crown-5] türevlerinin sentezinde ise; ilk önce benzo[15-crown-5] literatürde belirtildiği gibi sentezlendi (Pedersen, 1967). Daha sonra benzo[15-crown-5]'i nitrik asit ile nitrolama reaksiyonu sonucunda 15-nitrobenzo[15-crown-5] sentezlendi (Ungaro vd., 1976). 15-Nitrobenzo[15-crown-5]'i hidrazin hidrat ve Pd/C ile indirgeyerek, 15-aminobenzo[15-crown-5] elde edildi (Shchori vd., 1973; Ungaro vd., 1976). 15-Aminobenzo[15-crown-5]'in tiyofosgen ile reaksiyonundan 15-izotiyosiyanatobenzo[15-crown-5] sentezlendi. Ayrıca anilinin amonyak ve karbondisülfür ile reaksiyonundan fenil izotiyosiyanat sentezi gerçekleştirildi (Vogel, 1956).

İkinci aşamada ise; 5,6-diamino-1,10-fenantrolin ile fenilizotiyosiyanatın, 5-amino-1,10-fenantrolin ve 5,6-diamino-1,10-fenantrolin ile 15-izotiyosiyanatobenzo[15-crown-5]'in katılma reaksiyonu sonucunda sırasıyla N_5S , $N_6S_2O_{10}$, N_5SO_5 , N_4SO_5 donör atomları içeren 6-amino-5-ilamino-anilinometantiyo[1,10]fenantrolin (1) , 5,6-bis[benzo(15-crown-5)-15-ilaminotiyooksametilamino][1,10]fenantrolin (2), 6-amino-5-ilamino-benzo[15-crown-5]-15-ilaminometantiyo[1,10]fenantrolin (3) ve N-[1,10-fenantrolin]-N'-{ [benzo-15-crown-5] il}tiyoüre (8) olarak adlandırılan bir seri süstitüe tiyoüre ligandları sentezlendi. Bu ligandların sentezinde optimum koşulların belirlenmesi amacıyla çok sayıda deneme yapıldı. (1), (2), (3) ve (8) ligandları mutlak etanollü ortamda azot gazı ve geri soğutucu altında 5-12 saat reflüks edilerek sırasıyla %40, %20, %66, %23 verimle elde edildiler. Sentezlenen bu bileşiklerden N_5SO_5 donör atomları içeren ligandın Cu(I), Cu(II), Ni(II), Co(II) ve N_4SO_5 donör atomları içeren ligandın ise Cu(I) kompleksi hazırlandı. Bunun için bu ligandlar ile CuCl, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ve $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 'ın mutlak etanol ve metanol - kloroform (1:1)'daki çözeltilerinin reflüks işlemi sonucunda verimi %70

ila %85 arasında değişen metal kompleksleri elde edildi. Bu komplekslerden Cu(I) kompleksinin oda sıcaklığında geręekleştii tespit edildi.

Sentezlenen yeni ligandlar ve komplekslerinin yapıları elementel analiz, UV-Vis , FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR, MS (FAB), LC-MS, potansiyometrik titrasyon (TITFIT programı kullanılarak) tekniklerinden yararlanılarak aydınlatıldı.

Elementel analiz sonuçları :

(1), (2), (3) ve (8) ligandlarının alınan elementel analiz sonuçlarının teorik sonuçlarla uygunluk gösterdiği saptanmıştır. Sentezlenen ligandlar ve Cu(I), Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerine ait elementel analiz değerleri sentezler bölümünde ve Tablo 2' de verilmiştir.

UV-Vis spektrum sonuçları :

Sentezleri geręekleştirilen (1), (2), (8) ligandları ve (9) kompleksinin UV-Vis spektrofotometrik ölçümleri metanolde, (3) ligandı ve komplekslerinin diğer çözücülerdeki çözünürlüklerinin az olması dolayısıyla UV-Vis spektrofotometrik ölçümleri çözücü olarak DMSO kullanılarak yapılmıştır. (1), (2), (3) ve (8) ligandlarının UV-Vis spektrofotometrik ölçümlerinde ligandların yapılarında yer alan C=N grubuna ait 282-346 nm arasında $\pi-\pi^*$ ve $n-\pi^*$ geçişlerini gösteren maksimum absorpsiyon bandları tespit edilmiştir (Şekil 6.22, Şekil 6.32, Şekil 6.41, Şekil 6.60 , Tablo 3). Başlangıç maddeleri olan 5-amino-1,10-fenantrolin'in 284, 337 nm (Metanol), 5,6-diamino-1,10-fenantrolin'in 275, 373 nm (DMSO) ve 291, 359 nm (Metanol), 15-izotiyosiyanatobenzo[15-crown-5] 'in ise 280, 297 nm'de (Metanol) maksimum absorpsiyon verdikleri görülmüştür (Şekil 6.10, Şekil 6.15, Şekil 6.18). 5,6-diamino-1,10-fenantrolin'e substitüe grupların ilavesinin λ_{max} değerinde önemli bir değişikliğe sebep olmadığı tespit edilmiştir.

Ligandların yapılarında yer alan tiyoüre grubunu karakterize eden maksimum absorpsiyon bandlarının, 5,6-diamino-1,10-fenantrolin'in yapısında yer alan C=N absorpsiyon bandları ile aynı yerde sinyal verdiğiinden, piklerin birbiri içine girdiği görülmüştür. Literatürde tiyoüre ve

türevlerinin 255-276 nm'de absorpsiyon gösterdikleri belirtilmektedir (Gillam ve Stern, 1962; Uçkun vd., 1999).

(3) ligandının Cu(I), Cu(II), Ni(II) ve Co(II) ve (8) ligandının Cu(I) komplekslerinin aynı şartlarda alınan UV-Vis spektrofotometrik ölçümlerinde ise absorpsiyon maksimumlarının 8 ila 30 nm kadar daha uzun dalga boyuna kaydığı gözlenmiştir (Şekil 6.47, Şekil 6.51, Şekil 6.53, Şekil 6.57, Şekil 6.59 , Şekil 6.66, Tablo 3).

FTIR sonuçları :

Sentezlenen tüm maddelerin FTIR spektrumları KBr tekniği kullanılarak alınmıştır. (1) ligandına ait FTIR spektrumu incelendiğinde; $3361,3157 \text{ cm}^{-1}$ N-H gerilme bandları, $3080-3055 \text{ cm}^{-1}$ Ar-CH gerilme bandları, 1651 cm^{-1} $\text{C}=\text{N}_{\text{aromatik}}$ gerilme bandı, 1600 cm^{-1} $\text{C}=\text{C}_{\text{aromatik}}$ gerilme bandı, $1548,1523 \text{ cm}^{-1}$ NH-CS gerilme bandları, 1395 cm^{-1} C=S gerilme bandı ve $1293, 1242 \text{ cm}^{-1}$ 'de C-N gerilme bandları görülmektedir (Şekil 6.23, Tablo 4) . Şekil 6.23 incelendiğinde başlangıç maddesi olan 5,6-diamino-1,10-fenantrolinin FTIR spektrumunda $3387,3208 \text{ cm}^{-1}$ 'de keskin iki band olarak saptanan NH_2 gerilme bandı görülmektedir (Şekil 6.16). (1) ligandının oluşumu ile ligandın yapısında yer alan NH_2 ve NH bandlarının aynı yerde görüldüğü ($3361, 3157 \text{ cm}^{-1}$) ancak NH_2 bandının NH bandına göre daha keskin olduğu tespit edilmiştir. Diğer bir başlangıç maddesi olan fenilizotiyosiyana ait 2161 cm^{-1} 'deki şiddetli $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ gerilme bandının ligandın oluşumu ile kaybolduğu görülmüştür (Şekil 6.19).

Sentezlenen (2) ligandına ait FTIR spektrumu incelendiğinde ; $3361, 3234 \text{ cm}^{-1}$ N-H, 3080 cm^{-1} Ar-CH, $2953,2876 \text{ cm}^{-1}$ $\text{C}-\text{H}_{\text{alifatik}}$, 1625 cm^{-1} $\text{C}=\text{N}_{\text{aromatik}}$, 1600 cm^{-1} $\text{C}=\text{C}_{\text{aromatik}}$, 1523 cm^{-1} NH-CS, 1472 cm^{-1} $\text{C}-\text{H}_{\text{alifatik}}$, 1370 cm^{-1} C=S, 1242 cm^{-1} C-O- $\text{C}_{\text{aromatik}}$, 1140 cm^{-1} C-O- $\text{C}_{\text{alifatik}}$ titreşimlerine ait bandlar görülmektedir (Şekil 6.33, Tablo 4). 5,6-diamino-1,10-fenantrolinin FTIR spektrumunda (Şekil 6.16) $3387, 3208 \text{ cm}^{-1}$ 'de keskin iki band olarak saptanan NH_2 gerilme bandının kaybolduğu bunun yerine $3361, 3234 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf ve geniş NH gerilme bandlarının oluştuğu tespit edilmiştir. Ayrıca 1,10-fenantrolin halkasında bulunan C=N gerilme bandının 1651 cm^{-1} 'den (2) ligandının oluşumu ile 1625 cm^{-1} 'e kaydığı ve diğer bir başlangıç maddesi olan 15-izotiyosiyanatobenzo[15-crown-5]'e ait 2142 cm^{-1} 'deki şiddetli $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ gerilme bandının ligandın oluşumu ile kaybolduğu görülmüştür (Şekil 6.19).

Sentezlenen (3) ligandına ait FTIR spektrumu incelendiğinde; 3304, 3203 cm^{-1} N-H, 3080, 3055 cm^{-1} Ar-CH, 2916, 2870 cm^{-1} C-H_{alifatik}, 1627 cm^{-1} C=N_{aromatik}, 1600 cm^{-1} C=C_{aromatik}, 1509 cm^{-1} NH-CS, 1457,1431 cm^{-1} C-H_{alifatik}, 1363 cm^{-1} C=S, 1226 cm^{-1} C-O-C_{aromatik}, 1130 cm^{-1} C-O-C_{alifatik} titreşimlerine ait bandlar görülmektedir (Şekil 6.42, Tablo 4). Başlangıç maddesi olan 5,6-diamino-1,10- fenantrolinin FTIR spektrumunda 3387, 3208 cm^{-1} 'deki keskin iki band olarak saptanan NH₂ gerilme bandı görülmektedir (Şekil 6.16). (3) ligandının oluşumu ile ligandın yapısında yer alan NH₂ ve NH bandlarının aynı yerde görüldüğü (3304, 3203 cm^{-1}) ancak NH₂ bandının NH bandına göre daha keskin olduğu tespit edilmiştir. Diğer bir başlangıç maddesi olan 15-izotiyosiyanatobenzo[15-crown-5]'e ait 2142 cm^{-1} deki şiddetli N=C=S gerilme bandının ligandın oluşumu ile kaybolduğu görülmüştür (Şekil 6.19).

(3) ligandının FTIR spektrumunda görülen NH-CS-NH grubuna ait NH gerilme bandlarının (3) ligandının Cu(I), Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerinde kaybolmadığı ancak 1,10-fenantrolin halkasında bulunan C=N titreşim bandının 1627 cm^{-1} 'den 1607-1613 cm^{-1} 'e kaydığı ve zayıfladığı görülmüştür. Bu durum bize kompleks oluşumunun NH-CS-NH grubundaki azot atomları üzerinden değil, 1,10-fenantrolin halkasındaki donör özelliğe sahip azot atomları üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 6.48, Şekil 6.52, Şekil, 6.54, Şekil 6.58, Tablo 4).

Sentezlenen (8) ligandına ait FTIR spektrumu incelendiğinde; 3197,3115 cm^{-1} N-H, 3032 cm^{-1} Ar-CH, 2922, 2873 cm^{-1} C-H_{alifatik}, 1624 cm^{-1} C=N_{aromatik}, 1592 cm^{-1} C=C_{aromatik}, 1508 cm^{-1} NH-CS, 1454, 1419 cm^{-1} C-H_{alifatik}, 1359 cm^{-1} C=S, 1225 cm^{-1} C-O-C_{aromatik}, 1128 cm^{-1} C-O-C_{alifatik} titreşimlerine ait bandlar görülmektedir (Şekil 6.61, Tablo 4). Ligandın oluşumu ile başlangıç maddesi olan 5-amino-1,10-fenantrolin'in FTIR spektrumunda (Şekil 6.11) 3336, 3234 cm^{-1} 'de NH₂ gerilme bandlarının kaybolduğu, NH-CS-NH grubunun oluşumu ile 3197,3115 cm^{-1} 'de NH gerilme bandlarının oluştuğu ve 15-izotiyosiyanatobenzo[15-crown-5]'e ait 2142 cm^{-1} 'deki şiddetli ve geniş N=C=S gerilme bandının kaybolduğu görülmüştür (Şekil 6.19). (8) ligandının Cu(I) kompleksinde, liganda ait NH-CS-NH grubuna ait NH gerilme bandlarının görülmesi ve 1,10-fenantrolin halkasında bulunan C=N titreşim bandının 1624 cm^{-1} 'den 1613 cm^{-1} 'e kayması kompleks oluşumunun 1,10-fenantrolin halkasındaki azot atomları üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 6.67, Tablo 4).

Sentezlenen tüm ligandlara ait FTIR değerleri literatürdeki değerler ile uygunluk göstermektedir (Mohsen ve Soaada, 1973; Hazzaa vd., 1983; Rollas vd., 1991; Hayvali vd., 1999, Hayvali vd., 2001, Kılıç vd., 2001).

¹H NMR sonuçları :

Sentezlenen tüm maddelerin ¹H NMR spektrumları DMSO-d₆ çözücüsü kullanılarak alınmıştır.

(1) ligandının ¹H NMR spektrumunda ; 10.1, 9.8, 9.5 ppm'de N-H'a ait singlet, 9.1-7.6 ppm'de 1,10-fenantrolin halkasına ait Ar-H multipler, 7.4-7.0 ppm'de Ar-H ait multipler , 6.1-6.0 ppm'de NH₂ protonlarına ait dublet pikler görülmüştür (Şekil 6.24, Tablo 5).

Başlangıç maddelerinden 5,6-diamino-1,10-fenantrolin'in ¹H NMR spektrumunda 4.6 ppm'deki NH₂ protonlarına ait singletin (Şekil 6.17) ligandın sentezi ile kaybolmaması ve sentezlenen ligandın ¹H NMR spektrumunda 10.1, 9.8 ve 9.5 ppm'de N-H protonlarının görülmesi, başlangıç maddelerinin 1:1 oranında reaksiyona girdiğini göstermektedir.

(1) ligandının alınan ¹H NMR (D₂O-exch.) spektrumunda 6.1-6.0 ppm'de NH₂ , 10.1, 9.8, 9.5 ppm'de NH protonlarının kaybolmadığı fakat küçüldüğü görülmüştür (Şekil 6.25, Tablo 6).

(2) ligandının ¹H NMR spektrumunda; 10.8, 9.4, 9.3 ppm'de N-H'a ait singlet, 9.1-7.1 ppm'de 1,10-fenantrolin halkasına ait Ar-H multipler, 7.0-6.8 ppm'de Ar-H ait multipler, 4.1-3.2 ppm'de O-CH₂-CH₂-O protonlarına ait multipler pikler görülmüştür (Şekil 6.34, Tablo 5).

(2) ligandının ¹H NMR (D₂O-exch.) spektrumunda , ¹H NMR spektrumunda 10.8, 9.4, 9.3 ppm'de görülen N-H protonlarının kaybolması reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 6.34, Tablo 6).

(3) ligandının ¹H NMR spektrumunda; 10.8, 9.7, 9.5 ppm'de N-H'a ait singlet , 9.1-7.6 ppm'de 1,10-fenantrolin halkasına ait Ar-H multipler, 7.1-6.9 ppm'de Ar-H'a ait multipler, 6.1-6.0 ppm'de NH₂'ye ait dublet, 4.0-3.3 ppm'de O-CH₂-CH₂-O protonlarına ait multipler pikler görülmüştür (Şekil 6.43, Tablo 5) .

Başlangıç maddesi olan 5,6-diamino-1,10-fenantrolin'in ^1H NMR spektrumunda (Şekil 6.17) NH_2 protonlarına ait singletin ligandın sentezi ile kaybolmaması ve sentezlenen ligandın ^1H NMR spektrumunda 10.8, 9.7 ve 9.5 ppm'de NH protonlarının görülmesi reaksiyonun 1:1 oranında gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca (3) ligandının ^1H NMR (D_2O -exch.) spektrumunda NH_2 protonlarının küçüldüğü, NH protonlarının ise kaybolduğu tespit edilmiştir (Şekil 6.44, Tablo 6).

(3) ligandının Cu(I) ve Ni(II) komplekslerinin alınan ^1H NMR (D_2O -exch.) spektrumlarında 5.3 ppm'de NH_2 protonlarına ait singlet pikin görülmesi ve bunun D_2O -exch. ile küçülmesi, sırasıyla 11.2-9.3, 11.8-9.3 ppm'de NH protonlarına ait singlet piklerin görülmesi ve bunların D_2O -exch. ile kaybolması ligandın NH_2 ve NH grubundaki azot atomlarından değilde 1,10-fenantrolin halkasındaki azot atomlarından metale koordine olduğunu göstermektedir (Şekil 6.49, Şekil 6.50, Şekil 6.55, Şekil 6.56, Tablo 5, Tablo 6).

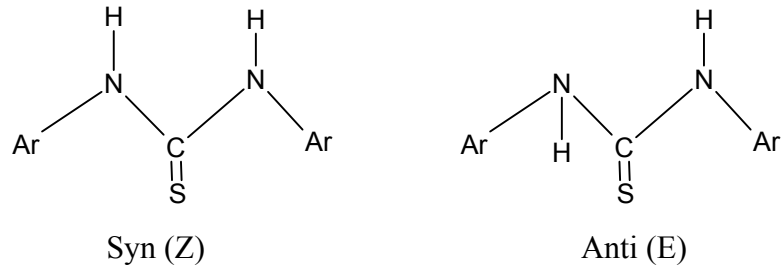
(8) ligandının ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; 10.9-9.5 ppm'de N-H'a ait singlet, 9.2-7.7 ppm'de 1,10-fenantrolin halkasına ait Ar-H multipler, 7.2-6.8 ppm'de Ar-H'a ait multipler, 4.2-3.2 ppm'de O- CH_2 - CH_2 -O protonlarına ait multipler pikler görülmüştür (Şekil 6.62, Tablo 5). Ligandın alınan ^1H NMR (D_2O -exch.) spektrumunda 10.9-9.5 ppm'deki NH protonlarının kaybolduğu tespit edilmiştir (Şekil 6.63, Tablo 6).

(8) ligandının Cu(I) kompleksinin ^1H NMR spektrumunda, 10.2-9.6 ppm'de NH protonlarına ait singlet piklerin görülmesi ve bunların D_2O -exch. ile kaybolması ligandın NH-CS-NH grubundaki azot atomlarından değilde 1,10-fenantrolin halkasındaki azot atomlarından metale koordine olduğunu göstermektedir (Şekil 6.68, Şekil 6.69, Tablo 5, Tablo 6).

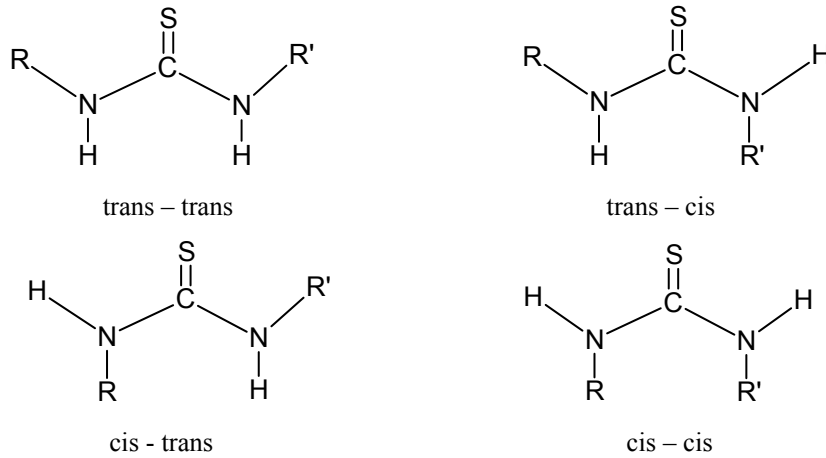
Sentezlenen (1), (2), (3) ve (8) ligandlarında ortak olan tiyoüre parçasındaki N-H ve N'-H protonları için literatürlerde değişik değerler verilmektedir. Tiyoüre bileşiklerinde NH protonları aril grubu içeren bileşiklerde hem aril grubunun hem de tiyokarbonil grubunun elektron çekici etkisiyle alkil grubu içerenlere nazaran daha yüksek ppm'de gözlenmektedir. N'de alkil grubu taşıyan türevler alkil gruplarının indüktif etkisi ile azotun elektron yoğunluğu artırarak N-H'nin N'-H'e göre daha yüksek alanda pik vermesine sebep olmaktadır (Rida vd., 1986; Heinisch vd., 1997; Shearer vd., 1997).



Sentezlenen maddelerin ^1H NMR spektrumlarında, N'de fenil grubu taşıyan (1) ligandında NH protonu 10.1 ppm'de, benzo[15-crown-5] grubu taşıyan (2), (3) ve (8) ligandlarında ise NH protonunun 10.8, 10.9 ppm'de sinyal verdiği görülmüştür. Hazırlanan ligandların N ve N' 'de aromatik yapı taşıması nedeniyle ^1H NMR spektrumlarında NH ve N'H protonlarının birbirlerinden ayrılmayarak üç yada dört farklı alanda 2H değerinde pikler verdiği görülmüştür. Farklı alanlardaki bu sinyallerin maddelerimizin cis ve trans izomerlerinden kaynaklandığını düşünmekteyiz (Şekil 6.2, Şekil 6.3) (Salman vd., 1991; Moloto vd., 2003).

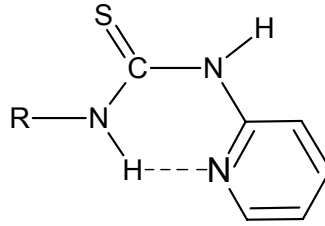


Şekil 6.2 Tiyöre türevlerinin Syn (Z) ve Anti (E) şekilleri



Şekil 6.3 Tiyöre türevlerinin cis, trans şekilleri

Aromatik halka taşıyan tiyoüre türevlerinden cis N-H grubu tiyokarbonil grubunun anizotropik etkisi nedeniyle trans N-H göre daha düşük alanda gözlenmektedir. Ayrıca aril grubu olarak piridil, pikonil veya tiyazolil'in yer aldığı türevlerde ise trans N-H'nin hidrojen bağı yapması nedeniyle cis N-H'dan daha düşük alanda sinyal verdiği tespit edilmiştir (Şekil 6.4) (Sudha ve Sathyanarayana, 1984).



Şekil 6.4 Trans N-H'nin moleküliçi hidrojen bağı

Sentezlenen tüm maddelerimiz cis ve trans izomerleri halinde stabilize olmuş olup literatürdeki bilgilerle uygunluk göstermektedir (Sudha ve Sathyanarayana, 1984; Salman vd., 1991; Wawer ve Koleva, 1993, Moloto vd., 2003).

¹³C NMR sonuçları :

Sentezlenen tüm ligandların ¹³C NMR spektrumları DMSO – d₆ çözücüsü kullanılarak alınmıştır.

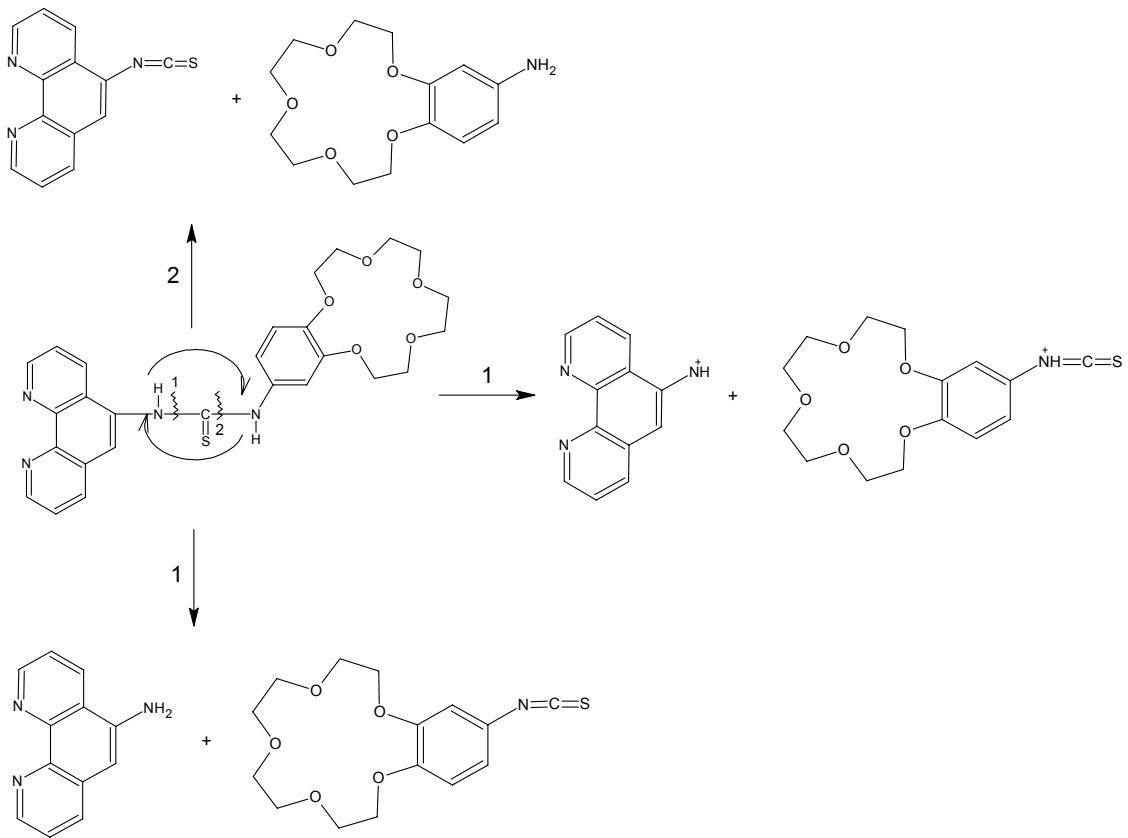
Sentezlenen (1), (2), (3) ve (8) ligandlarının ¹³C NMR spektrumlarında sırasıyla , 182.43 ppm'de C=S' e ait singlet, 150.17-111.14 ppm'de Ar-C'ye ait multiplet; 183.80 ppm'de C=S'e ait singlet, 149.62-118.12 ppm'de Ar-C'ye ait multiplet, 71.28-69.17 ppm'de O-C-C-O'ya ait multiplet ; 182.60 ppm'de C=S'e ait singlet, 150.11-111.99 ppm'de Ar-C'ye ait multiplet, 71.12-69.22 ppm'de O-C-C-O'ya ait multiplet; 182.32, 180.31 ppm'de C=S'ye ait singlet , 150.56-101.18 ppm'de Ar-C'ye ait multiplet ve 71.12-69.19 ppm'de O-C-C-O'ya ait multiplet sinyaller görülmüştür (Şekil 6.26, Şekil 6.35, Şekil 6.45, Şekil 6.64, Tablo 7).

(8) ligandında, ^{13}C NMR spektrumunda 182.32 ve 180.31 ppm'de görülen C=S grubuna ait iki farklı sinyalin maddenin iki farklı rotasyonel izomerinden kaynaklandığı tespit edilmiştir (Şekil 6.64, Tablo 7), (Moloto vd., 2003).

Ligandların ^{13}C NMR spektrumlarından elde edilen sonuçlar literatürlerdeki sonuçlar ile uygunluk göstermektedir (Boroni vd., 1993; Hayvalı vd., 1999, Moloto vd., 2003).

MS sonuçları :

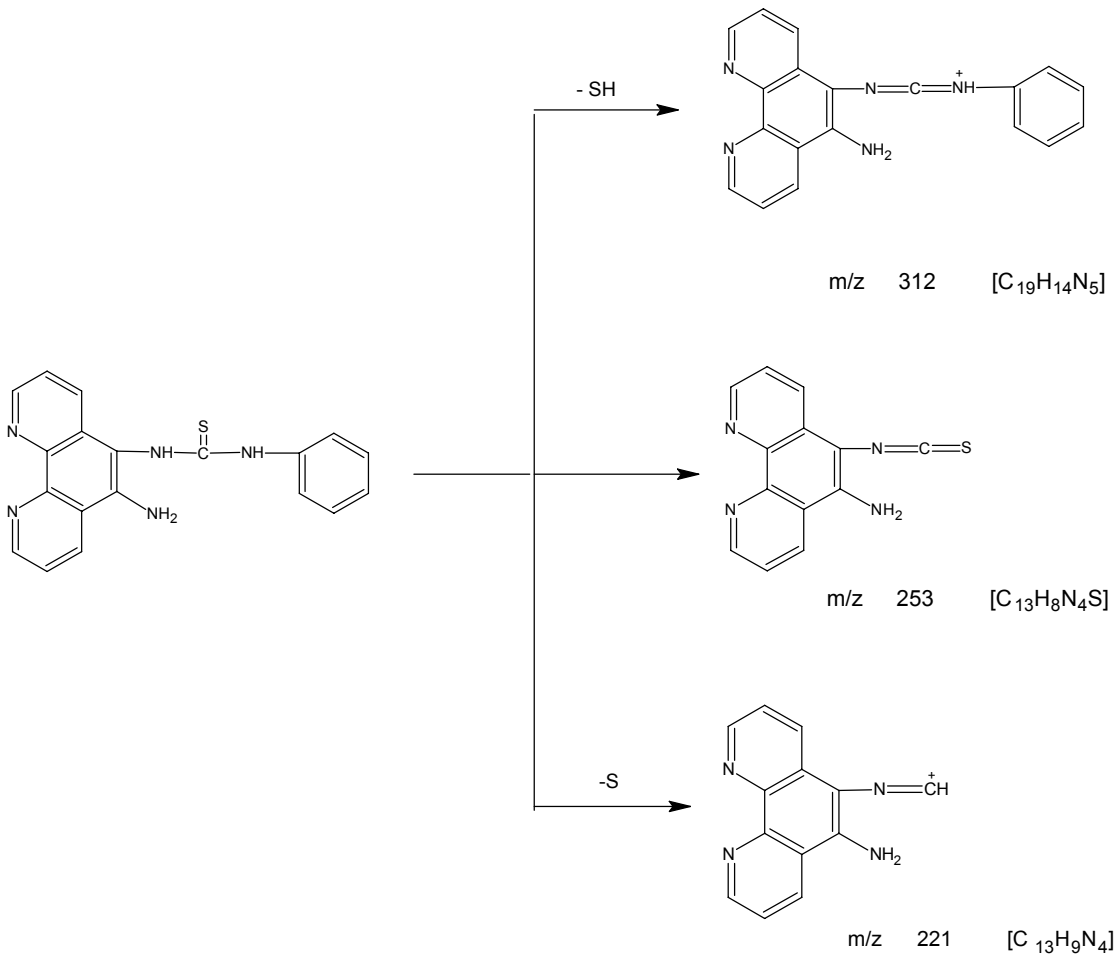
Sentezlenen tüm ligandlara ait kütle spektrumlarında ortak parçalanma şekillerinin tiyöüredeki NH-C=S bağının kopması ve azot üzerindeki hidrojenin diğer azot üzerine göçü ile izotiyosiyanatların ve aminlerin oluştuğu görülmüştür (Şekil 6.5). Elde edilen sonuçlar tiyöüre ve taç eter türevlerinin parçalanma şekilleri için verilen sonuçlar ile uygunluk göstermektedir (Baldwin vd., 1968; Ueda vd., 1971, Kılıç vd., 2001).



Şekil 6.5 Tiyöüre türevlerinin genel parçalanma şekilleri

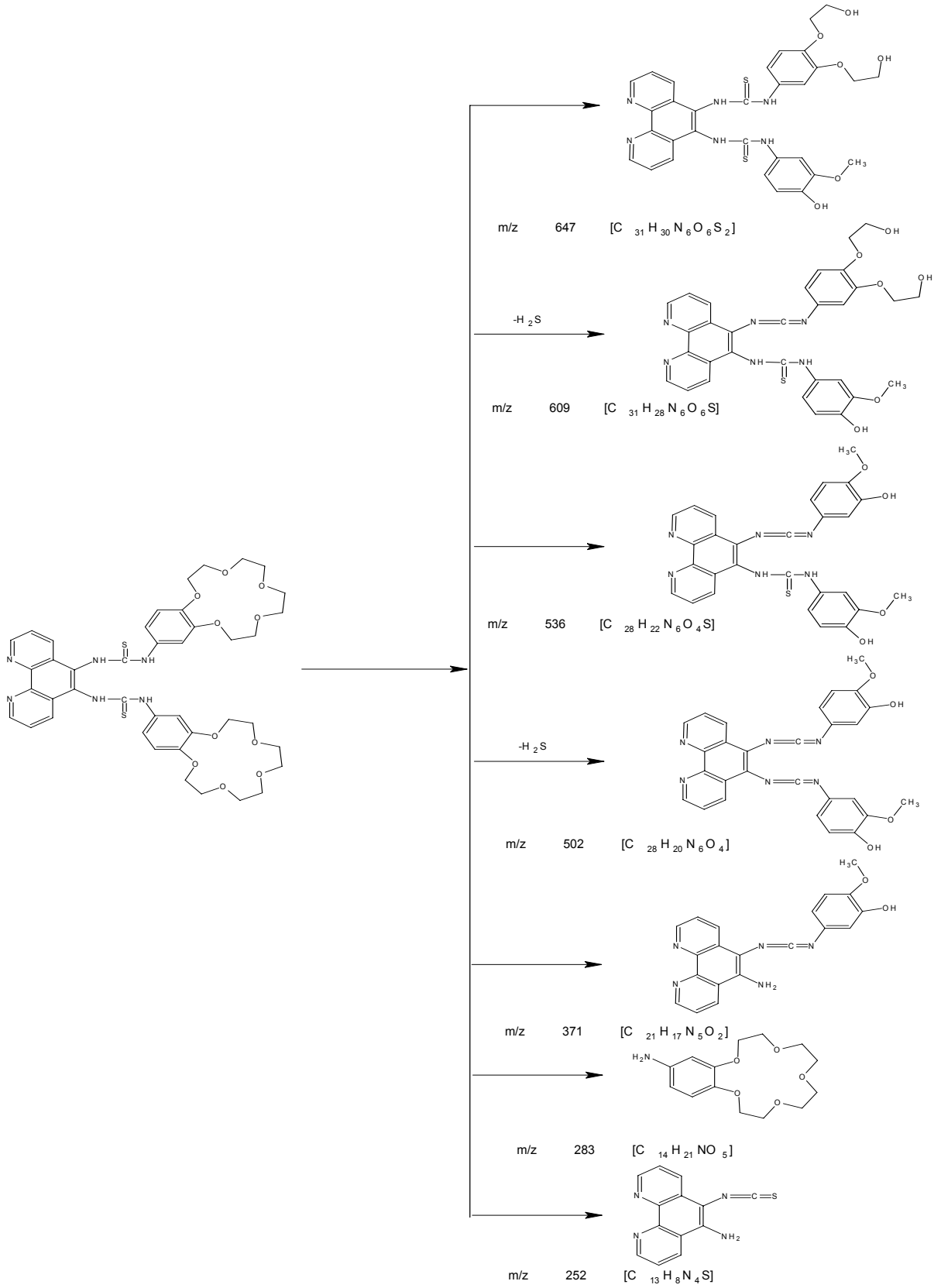
Bazı tiyoüre bileşiklerinde moleküler iyondan S, SH ve H₂S'in kopması ile oluşan parçalar da tespit edilmiştir.

(1) ligandının alınan MS (FAB) analizi sonucu elde edilen spektrumdan, liganda ait moleküler iyon piki 346 (M+1) olarak tespit edilmiştir (Şekil 6.27). (1) ligandına ait moleküler iyon piki ve diğer fragmentasyonlardan gözlenen m/z oranları sırasıyla, 312 [C₁₉H₁₄N₅], 253 [C₁₃H₈N₄S], 221 [C₁₃H₉N₄] olup elde edilen bu spektrum değerleri bileşiğin yapısını doğrulamaktadır (Şekil 6.6).



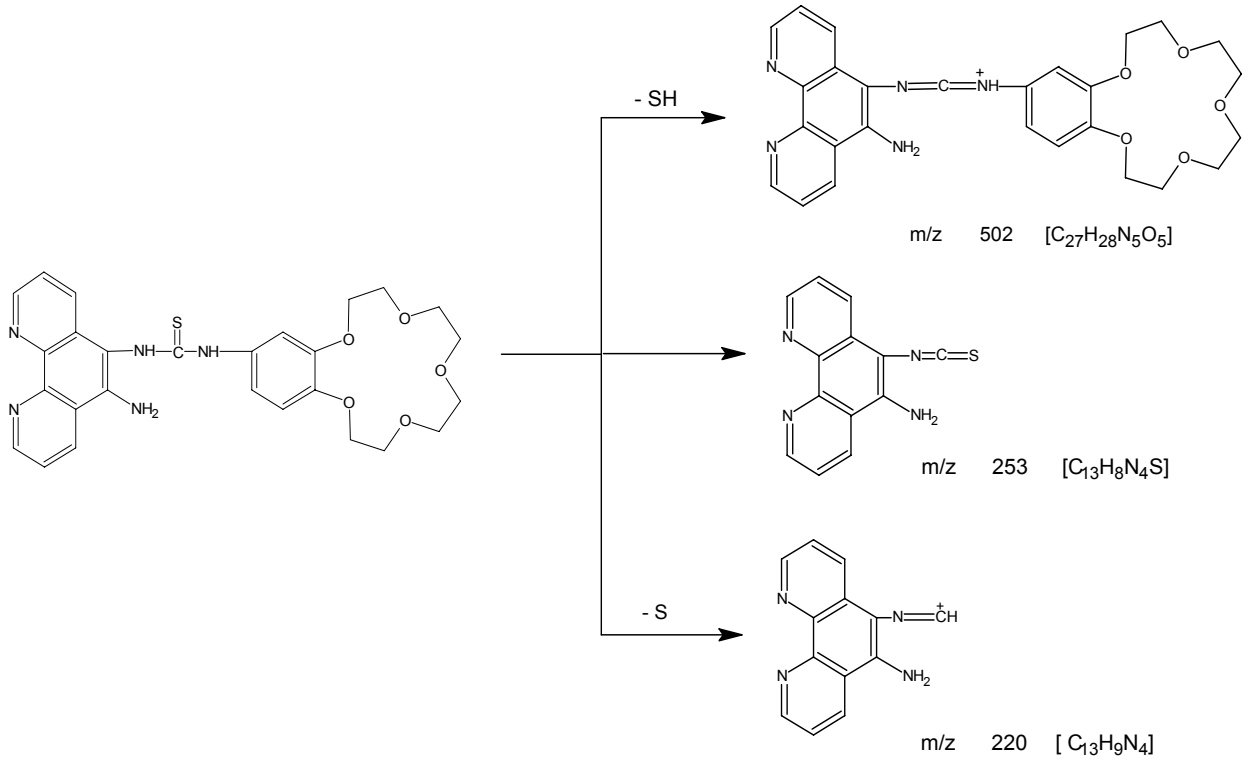
Şekil 6.6 (1) ligandının MS (FAB) fragmentasyon şekilleri

(2) ligandının alınan MS(FAB) analizi sonucu elde edilen spektrumdan, liganda ait moleküler iyon piki 858.6 (M-2) olarak tespit edilmiştir (Şekil 6.36) . (2) ligandına ait moleküler iyon piki ve diğer fragmentasyonlardan gözlenen m/z oranları sırasıyla 647 [$C_{31}H_{30}N_6O_6S_2$], 609 [$C_{31}H_{28}N_6O_6S$], 536 [$C_{28}H_{22}N_6O_4S$], 502 [$C_{28}H_{20}N_6O_4$], 371 [$C_{21}H_{17}N_5O_2$], 283 [$C_{14}H_{21}NO_5$], 253 [$C_{13}H_8N_4S$] olup elde edilen bu spektrum değerleri bileşiğin yapısını doğrulamaktadır (Şekil 6.7).



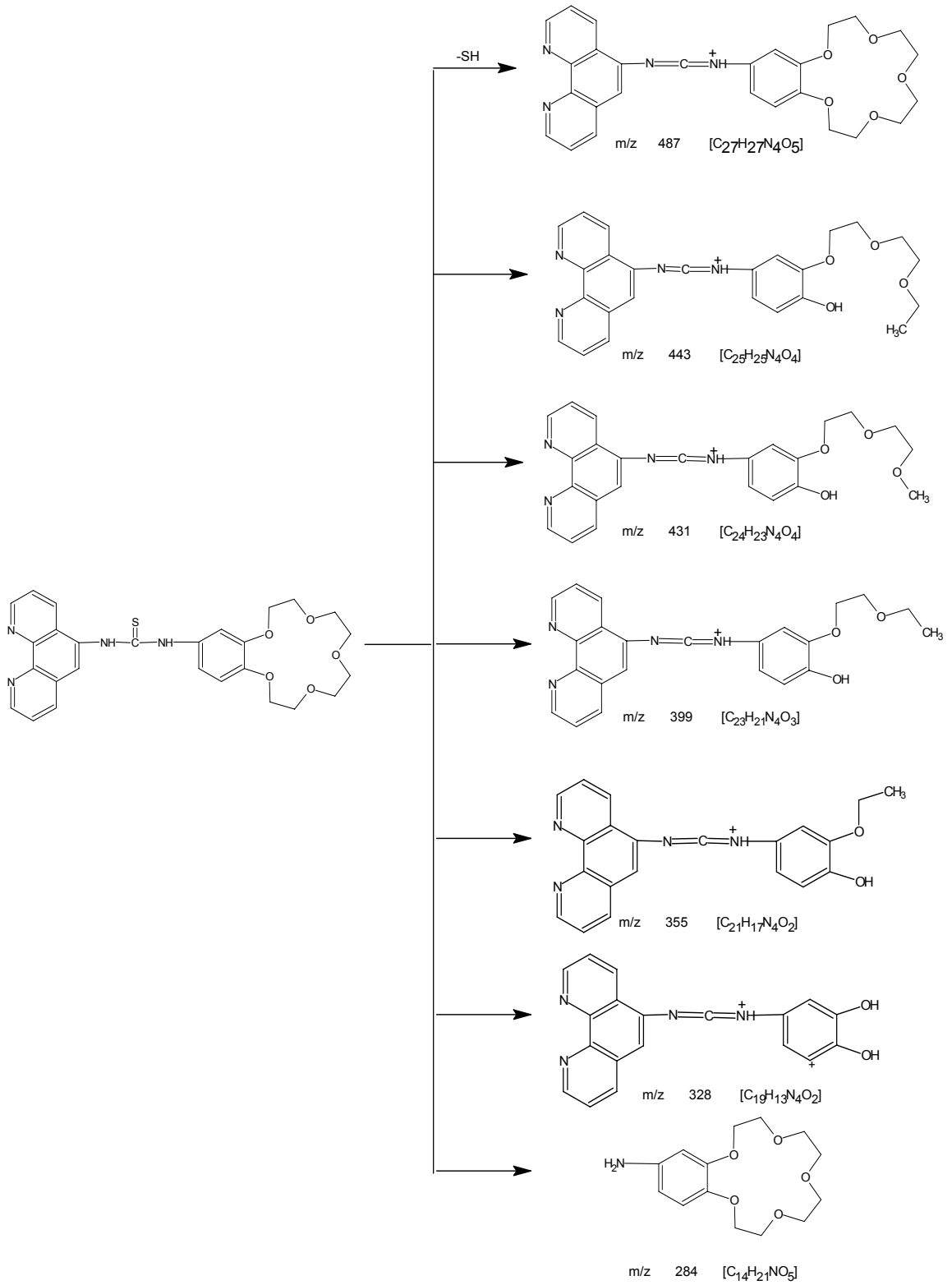
Şekil 6.7 (2) ligandının MS (FAB) fragmentasyon şekilleri

(3) ligandının alınan LC-MS analizi sonucu elde edilen spektrumundan liganda ait moleküler iyon piki 536 (M+1) olarak tespit edilmiştir (Şekil 6.46). (3) ligandına ait moleküler iyon piki ve diğer fragmentasyonlardan gözlenen m/z oranları sırasıyla, 502 [C₂₇H₂₈N₅O₅], 253 [C₁₃H₈N₄S], 220 [C₁₃H₉N₄] olup elde edilen bu spektrum değerleri bileşiğin yapısını doğrulamaktadır (Şekil 6.8).



Şekil 6.8 (3) ligandının LC – MS fragmentasyon şekilleri

(8) ligandının alınan LC-MS analizi sonucu elde edilen spektrumundan liganda ait moleküler iyon piki 519 (M-1) olarak tespit edilmiştir (Şekil 6.65). (8) ligandına ait moleküler iyon piki ve diğer fragmentasyonlardan gözlenen m/z oranları sırasıyla, 487 [C₂₇H₂₇N₄O₅], 443 [C₂₅H₂₅N₄O₄], 431 [C₂₄H₂₃N₄O₄], 399 [C₂₃H₂₁N₄O₃], 355 [C₂₁H₁₇N₄O₂], 328 [C₁₉H₁₃N₄O₂], 284 [C₁₄H₂₁NO₅] olup elde edilen bu spektrum değerleri bileşiğin yapısını doğrulamaktadır Şekil 6.9).

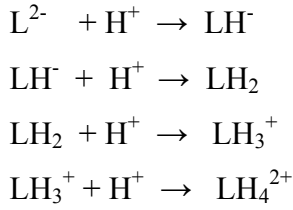


Şekil 6.9 (8) ligandının LC – MS fragmentasyon şekilleri

Potansiyometrik Ölçümler

Ligandların Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin stabilite ve protonasyon sabiti değerleri potansiyometrik titrasyon metodu kullanılarak, TITFIT bilgisayar programı ile hesaplanmıştır. Titrasyon ortamının iyonik şiddetini sabit tutmak için 0.1 M NaNO₃ çözeltisi ve titrasyon sırasında pH ölçümleri için kombine cam elektrod kullanılmıştır. pH tetkiklerinde, kalibrasyon işlemleri pH: 4, 7 ve 10 tamponları ile yapılmıştır (Martinez vd., 2001; Zuberbuhler vd., 1982).

(1) ligandı için protonasyon sabitlerinin değerleri Log K₁=8.70, Log K₂=7.80, Log K₃=6.90, Log K₄=5.30 olarak hesaplanmıştır. Asitli ortamda ligand, azot atomları üzerinde proton bağlamaktadır. Bu durumda ligand ile proton arasındaki ilişkiyi aşağıdaki denklemlerle ifade edebiliriz.



(1) ligandının dağılım diyagramı incelendiğinde [LH₄]²⁺ ligand türü pH : 2-7 arasında oluşmaktadır. Artan pH ile birlikte ortamdaki konsantrasyonu da azalmaktadır. [LH₃]⁺ ligand türü pH : 3-9 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH değeri ise yaklaşık pH: 6.0 dır. [LH₂] ligand türü pH:5-9.5 arasında oluşmaktadır . En iyi oluştuğu pH değeri yaklaşık pH:7.5 dir. [LH]⁻ ligand türü pH: 6-11 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH değeri ise yaklaşık pH:8.5 dir. L²⁻ ligand türü pH: 7-12 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH değeri ise yaklaşık pH:10 dur ve artan pH ile birlikte konsantrasyonunda artmaktadır (Şekil 6.28, Tablo 8).

Co(II), Ni(II) ve Cu(II) ile (1) ligandının titrasyon verilerinden TITFIT programı yardımıyla protonlu, nötral ve hidrokso komplekslerinin oluşum özellikleri incelenmiştir.

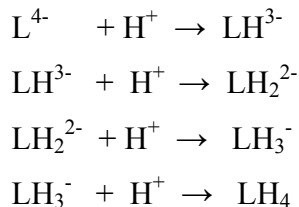
(1) ligandının Co(II) kompleksinin değişik pH'lardaki oluşumlarına ait dağılım diyagramında (Şekil 6.29, Tablo 8) ; Co²⁺, pH:2-7.5 arasında bulunmaktadır. Artan pH ile birlikte ortamdaki konsantrasyonu da azalmaktadır. [CoL] kompleksi yaklaşık pH:5.5'de oluşmakta

ve artan pH ile birlikte konsantrasyonu da artmaktadır. $[\text{CoLH}]^+$ kompleksi pH:5.5-8 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH değeri ise yaklaşık pH:6.5 dir. $[\text{CoLH}_2]^{2+}$ kompleksi pH: 4-8 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH değeri ise yaklaşık pH:6.0 dir. $[\text{CoL}_2\text{H}_2]$ kompleksi ise pH:2-7 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH değeri ise pH:5' dir.

(1) ligandının Ni(II) kompleksinin değişik pH'lardaki oluşumlarına ait dağılım diyagramında (Şekil 6.30, Tablo 8); Ni^{2+} , pH:2-7 arasında bulunmaktadır. Artan pH ile birlikte ortamdaki konsantrasyonu da azalmaktadır. $[\text{NiL}]$ kompleksi pH: 4.5 de oluşmakta ve artan pH ile birlikte konsantrasyonu da artmaktadır. $[\text{NiLH}]^+$ kompleksi pH:4.5-7.5 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH değeri ise yaklaşık pH:6' dir. $[\text{NiLH}_2]^{2+}$ kompleksi pH: 3.5-7 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH değeri ise yaklaşık pH: 5.5' dir. $[\text{NiL}_2\text{H}_2]$ kompleksi ise pH: 2.5-6.5 arasında oluşmakta ve en iyi oluştuğu pH değeri ise pH: 4.5' dir.

(1) ligandının Cu(II) kompleksinin değişik pH'lardaki oluşumlarına ait dağılım diyagramında (Şekil 6.31, Tablo 8); Cu^{2+} , pH: 2-7 arasında bulunmaktadır. Artan pH ile birlikte ortamdaki konsantrasyonu da azalmaktadır. $[\text{CuL}]$ kompleksi pH: 5' de oluşmakta ve artan pH ile birlikte konsantrasyonu da artmaktadır. $[\text{CuLH}]^+$ kompleksi pH: 4.5-8.5 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH değeri ise yaklaşık pH: 6' dir. $[\text{CuLH}_2]^{2+}$ kompleksi pH: 4-7 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH değeri ise yaklaşık pH: 5.5'dir. $[\text{CuL}_2\text{H}_2]$ kompleksi pH: 2.5-7 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH değeri ise yaklaşık pH: 5.'dir.

(2) ligandı için protonasyon sabitlerinin değerleri $\text{Log } K_1=14.45$, $\text{Log } K_2=9.47$, $\text{Log } K_3=6.13$, $\text{Log } K_4=2.32$ olarak hesaplanmıştır. Asitli ortamda ligand, azot atomları üzerinde proton bağlamaktadır. Bu durumda ligand ile proton arasındaki ilişkiyi aşağıdaki denklemlerle ifade edebiliriz.



(2) ligandının dağılım diyagramı incelendiğinde $[\text{LH}_4]$ ligand türü pH: 2-4 arasında oluşmaktadır. $[\text{LH}_3]^-$ ligand türü pH: 2-8 arasında oluşmaktadır. Artan pH ile birlikte konsantrasyonu da azalmaktadır. En iyi oluştuğu pH değeri ise yaklaşık pH: 4'dür. $[\text{LH}_2]^{2-}$

ligand türü pH: 4-12 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH değeri ise yaklaşık pH: 8' dir. $[LH]^{3-}$ ligand türü pH: 7.5-12 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH değeri ise yaklaşık pH: 11' dir ve artan pH ile birlikte konsantrasyonu da artmaktadır (Şekil 6.37, Tablo 9).

Co(II), Ni(II) ve Cu(II) ile (2) ligandının titrasyon verilerinden TITFIT programı yardımıyla protonlu, nötral ve hidrokso komplekslerinin oluşum özellikleri incelenmiştir.

(2) ligandının Co(II) kompleksinin değişik pH'lardaki oluşumlarına ait dağılım diyagramında (Şekil 6.38, Tablo 9); $[CoL]^{2-}$ kompleksi pH:8'de oluşmakta ve artan pH ile birlikte konsantrasyonu da artmaktadır. $[CoLH]^{-}$ kompleksi pH: 5-12 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH değeri ise yaklaşık pH: 8.5' dir. $[CoLH_2]$ kompleksi pH: 2.5-9 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH değeri ise yaklaşık pH: 5.5'dir. $[CoLH_3]^{+}$ kompleksi pH: 2-6.5 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH değeri ise yaklaşık pH: 3.5' dir. $[CoLH_4]^{2+}$ kompleksi ise pH: 2-4.5 arasında oluşmakta ve artan pH ile birlikte ortamdaki konsantrasyonu da azalmaktadır.

(2) ligandının Ni(II) kompleksinin değişik pH'lardaki oluşumlarına ait dağılım diyagramında (Şekil 6.39 , Tablo 9); Ni^{2+} , pH: 2-5.5 arasında bulunmaktadır. Artan pH ile birlikte ortamdaki konsantrasyonu da azalmaktadır. $[NiL]^{2-}$ kompleksi pH: 8.5' de oluşmakta ve artan pH ile birlikte konsantrasyonu da artmaktadır. $[NiLH]^{-}$ kompleksi pH: 3-12 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH değeri ise yaklaşık pH: 7.5'dir. $[NiLH_2]$ kompleksi pH: 2-7 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH değeri ise yaklaşık pH: 3.5' dir. $[NiLH_4]^{2+}$ kompleksi ise pH: 2-3 arasında oluşmakta ve artan pH değeri ile birlikte ortamdaki konsantrasyonu da azalmaktadır.

(2) ligandının Cu(II) kompleksinin değişik pH'lardaki oluşumlarına ait dağılım diyagramında (Şekil 6.40 , Tablo 9); Cu^{2+} , pH: 2-6 arasında bulunmaktadır. Artan pH ile birlikte ortamdaki konsantrasyonu da azalmaktadır. $[CuL]^{2-}$ kompleksi pH: 7'de oluşmakta ve artan pH ile birlikte konsantrasyonu da artmaktadır. $[CuLH]^{-}$ kompleksi pH: 3-11 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH değeri ise yaklaşık pH: 7' dir. $[CuLH_2]$ kompleksi pH: 2-7 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH değeri ise yaklaşık pH: 4' dür. $[CuLH_4]^{2+}$ kompleksi ise pH: 2-3 arasında oluşmakta ve artan pH değeri ile birlikte ortamdaki konsantrasyonu da azalmaktadır.

KAYNAKLAR

Abram, U., Abram, S., Alberto, R. and Schibli, R., (1996), "Ligand Exchange Reactions Starting from $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]^{2-}$. Synthesis, Characterization and Structures of Rhenium(I) Tricarbonyl Complexes with Thiourea and Thiourea Derivatives", *Inorganica Chimica Acta* 248: 193-202.

Amouyal, E., Hamsi, A., Chambron, J.C. and Sauvage, J.P., (1990), "Synthesis and Study of a Mixed-Ligand Ruthenium(II) Complex in Its Ground and Excited States: Bis(2,2'-bipyridine)(dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine- N^4N^5)ruthenium(II)", *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, 1841-1845.

Baldwin, M.A., Kirkien, A.M., Loudon, A.G., Maccoll, A. And Smith, D., (1968), "Fragmentation of Organic Molecules Under Electron Impact", Part 1. Ureas. *J. Chem. Soc. B.*, 34-40.

Beer, P.D., Crane, C.G. and Drew, M.G.B., (1991), "Synthesis and Co-ordination Chemistry of New Schiff-base Bis(crown ether) Ligands Containing Recognition Sites for Alkali-and Transition-Metal Guest Cations. Crystal Structure of a Copper(I) Potassium Complex", *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, 3235-3242.

Bekaroğlu, Ö. (1972), *Koordinasyon Kimyası*, İ.Ü. Kimya Fakültesi, İstanbul.

Bell, F.W., Contrell, A.S., Högberg, M., Jaskinas, S.R., Johanssen, N.G., Jordan, C.L., Innick, M.D., Morin, J.M., Noreen, R., Öberg, B., Palkowitz, J.A., Parrish, C.A, Pranc, Sahlberg, C., Ternansky, R.J., Vasileff, R.T., Vrong, L., West, S.J., Zhang and H., Zhou, (1995), "Phenethylthiazolethiourea (PETT) Compounds, a New Class of HIV-1 Reverse Anscriptase inhibitors. 1. Synthesis and Basic Structure-Activity Rrelationship Studies of PETT Analogs", *J. Med. Chem.*, 38 :4929-4936.

Bolger, J., Gourdon, A., Ishow, E. and Launay, J.P., (1996), "Mononuclear and Binuclear Tetrapyrido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3'''-j]phenazine (tpphz) Ruthenium and Osmium Complexes", *Inorganic Chemistry*, 35: 2937-2944.

Bombicz, P., Mutikainen, I., Krunk, M., Leskelä, T., Madarasz, J. and Niinistö, L., (2004), "Synthesis, Vibrational Spectra and X-ray Structures of Copper(I) Thiourea Complexes", *Inorganica Chimica Acta.*, 357:513-525.

Boroni, E. Predieri, G. Tiripicchio, A. and Camellini, M.T., (1993), "Reactivity of Double Thioureas Towards Metal complexes. Synthesis and Crystal Structure of $[\{(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9\}_2\{\text{SC}(\text{NPh})\text{N}(\text{Et})(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{PhN})\text{CS}\}]$ ", *Journal of Organometallic Chemistry*, 451: 163-168.

Buu-Hoi, P.H., Xuong and D. Nam, H., (1955), "N,N'-Diarylthioureas and Related Compounds of Potential Biological Interest.", *J. Chem. Soc.*, 1573-1581.

Camren, H., Chang, M.Y., Zeng, L. and Mc Guire, M.E., (1996), "Synthesis of Novel Substituted 1,10-Phenanthrolines", *Synth. Commun.*, 26(6): 1247-1252.

Chappell, L.L., Rogers, B.E., Khazaeli, M.B., Mayo, M.S., Buchsbaum, D.J. and Brechbiel, M.W., (1999), "Improved Synthesis of the Bifunctional Chelating Agent 1,4,7,10,-Tetraaza-N-(1-carboxy-3-(4-nitrophenyl)propyl-N',N'',N''')-tris(acetic acid)cyclododecane(PADOTA)", *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 7 : 2313-2320.

Cook, F.L., Caruso, T.C., Byrne, M.P., Bowers, C.W., Speck, D.H. and Liotta, C.L., (1974), "Facile Synthesis of 12-Crown-4 and 15-Crown-5", *Tetrahedron Lett.*, 46 :4029-4032.

Cooke, M.W., Murphy, C.A., Cameron, T.S., Beck, E.J., Vamvounis, G. and Aquino, M.A.S., (2002), "Synthesis and Crystal Structures of Urea and Thiourea Derivatives of Diruthenium (II,III) Tetraacetate", *Polyhedron* 21: 1235-1244.

Criado, J.J., Rodriguez-Fernandez, E., Garcia, E., Hermosa, M.R. ve Monte, E., (1998), "Thiourea Derivatives of α -Aminoacids. Synthesis and Characterization of Ni(II), Cu(II) and Pt(II) Complexes with L-Valinate Derivatives Antifungal Activity", *Journal of Inorganic Biochemistry*, 69 :113-119.

Devillanova, F.A., Garau, A., Isaia, F., Lippolis, V., Verani, G. and Demartin, F., (1999), "Synthesis and Coordinating Properties of New Multidentate Ligands Containing the Phenanthroline Sub-Unit.", XXIV. ISMC'99, Barcelona.

Dietrich, B., Viout, P. and Lehn, J.M., (1993), *Macrocyclic Chemistry*, Verlag, Weinheim, 60-61.

Dimmock, J.R., Vashishtha, S.C. and Stables, J.P., (2000), "Ureylene Anticonvulsants and Related Compounds", *Pharmazie*, 55(7) :490-494.

Dye, J.L., DeBacker, M.G. and Nicely, V.A., (1970), "Solubilization of Alkali Metals in Tetrahydrofuran and Diethyl Ether By Use of a Cyclic Polyether", *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 5226-5228.

Fathalla, W., Cajan, M., Marek, J. and Pazdera, P., (2001), "One-Pot Quinazolin-4-yl-thiourea Synthesis via N-(2-Cyanophenyl) benzimidoyl isothiocyanate", *Molecules*, 6: 588-602.

Ferrari, M.B., Fava, G.G., Pelizzi, C. and Tarasconi, P., (1985), "Synthesis and Structural Characterization of Chloro-(triphenylphosphine)-[1-phenyl-3-(2-pyridyl)-2-thiourea]Cu(I) and Chloro-bis[1-phenyl-3-(2-pyridyl)-2-thiourea]Cu(I)", *Inorganica Chimica Acta*, 97: 99-109.

Flemmings, W. (1926), "Symmetrical Disubstituted Thioureas", U.S. 1,557,797 (Chem. Abst. 20: 1631).

Frensdorff, H.K., (1971), "Stability Constants of Cyclic Polyether Complexes with Univalent Cations", *J. Am. Chem. Soc.*, 93 : 600-610.

Ganellin, C.R., Hosseini, S.K., Khalof, Y.S., Tertiuk, W., Arrang, J.M., Garbarg, M., Ligneau, X. and Schwartz, J.C., (1995), “ Desing of Potent Non-Thiourea H₃-Receptor Histamine Antagonists”, *J. Med. Chem.*, 38 :3342-3350.

Gambino, D., Otero, L., Kremer, E., Piro, O.E. and Castellano, E.E., (1997), “ Synthesis, Characterization and Crystal Structure of Hexakis- (thiourea-S) Rhenium(III) Trichloride Tetrahydrate : A Potential Precursor to Low-Valent Rhenium Complexes”, *Polyhedron*, 16(13):2263-2270.

Gambino, D., Kremer, E. and Baran, E.J., (2002), “Infrared Spectra of New Re(III) Complexes with Thiourea Derivatives”, *Spectrochimica Acta Part A* 58:3085-3092.

Gillam, A.E. and Stern, E.S., (1962), *Electronic Absorbtion Spectroscopy*, 70, Edward Arnold, London.

Gillard, R.D. and Hill, R.E., (1974), “Optically Active Co-ordination Compounds. Part XXXIV. Modification of Reaction Pathways in 1,10-Phenanthroline and its Derivatives by Metal Ions”, *J.C.S. Dalton*, 1217-1236.

Glasser, A.C. and Doughty, R.M., (1962), “Substituted Heterocyclic Thioureas 1”, *J. Pharm. Sci.*, Vol. 51 (11) : 1031-1033.

Gokel, G.W., (1991), *Crown Ethers and Cryptands* (Ed. Stoddart, J.F.) The Royal Society of Chemistry, Cambrige, England.

Gordon, A.M. (ed.), (1979), *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Plenum Press. NY.

Green,G.N., (1972), “18-Crown-6 : A Strong Complexing Agent for Alkali Metal Cations” , *Tetrahedron Lett.*, 18 : 1793-1796.

Grove, H., Sletten, J., Julue, M., Lloret, F. and Cano, J., (2001), “Synthesis Crystal Structure and Magnetic Properties of One- and Two-Dimensional Pap-Containing Copper(II) Complexes (Pap= Pyrazino [2,3-f] [4,7] Phenanthroline)”, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 259-265.

Gündüz, T., (1972), *Koordinasyon Kimyası*, A.Ü. Fen Fakültesi, Ankara.

Harris, E.J., Zaba, B., Truter, M.R., Parsons, D.G. and Wingfield, J.G., (1977), “ Specificities of Cation Permeabilities Induced by Some Crown Ethers in Mitochondria”, *Arch. Biochem. Biophys.*, 182, 311-320.

Hayvalı, Z.,Gündüz, N. and Kılıç, Z., (1999), “ Synthesis and Characterization of New Bis(crown ether)s of Schiff Base Type Containing Recognition Sites for Sodium and Nickel Guest Cations”, *J. Prakt. Chem.*, 341 (6): 568-573.

Hayvalı, Z., Hayvalı, M., Kılıç and Z., Hokelek, T., (2001), “ Synthesis, Complex Formation, Spectral and Crystallographic İvestigations of New Crown Ethers Containing Recognition Site for Sodium. Part V”, *Journal of Molecular Structure* 597: 223-234.

Hazzaa, A.B., Labouta, I.M. and Kassem, M.G., (1983), "Synthesis of Some Triazolylthiourea Derivatives as Potential Antimicrobial Agents", *Arch. Pharm. Sci. Ed.*, 11 : 43-47.

Heck, R. and Marsura, A., (2003), "Heptakis-6-(5-methylene-thioureido-5'-methyl-2,2'-bipyridyl)- β -cyclodextrin: Synthesis and Metal Complexation Study", *Tetrahedron Lettes*, 44: 1533-1536.

Heinisch, G., Matuszczak, B., Rakowitz, D. and Tantisira, B., (1997), "Synthesis of N-Aryl-N'-heteroaryl-Substituted Urea and Thiourea Deivatives and Evaluation of Their Anticonvulsant Activity", *Arch. Pharm. Med. Chem.*, 330 : 207-210.

Henderson, W., Nicolson, B.K., Dinger, M.B. ve Bennett, R.L., (2002), "Thiourea Monoanion and Dianion Complexes of Rhodium (III) and Ruthenium (II)", *Inorganica Chimica Acta*, 338:210-218.

Hermann, M., Humblet, V., Jacques, V. and Desreux, J.F., (1999), "Self-Assembly A New Way for The Preparation of Potential MRI Contrast Agents", XXIV. ISMC'99, Barcelona.

Izatt, R.M., Terry, R.E., Haymore, B.L., Hansen, L.D., Dalley, N.K., Avondet, A.G. and Christensen, J.J., (1976), "Calorimetric Titration Study of the Interaction of Several Uni- and Bivalent Cations with 15-Crown-5, 18-Crown-6, and Two Isomers of Dicyclohexo-18-crown-6 in Aqueous Solution at 25 °C and $\mu=0.1$ ", *J. Am. Chem. Soc.* 98 :7630-7626.

Izatt, R.M., Bradshaw, J.S, Nielsen, S.A., Lamb, J.D. and Christensen, J.J., (1985), "Thermodynamic and Kinetic Data for Cation-Macrocycle Interaction", *Chem. Rev.*, 85, 271-339.

König, K-H., Kuge, M., Kaul, L. and Pletsch, H-J., (1987), "Symmetrische 3,3,3',3',-Tetraalkyl-1,1-alkandioylbis(thio-harnstoffe) als Neue Chelatliganden", *Chem. Ber.* 120:1251-1253.

Kubota, S., Horie, K., Misra, K.H., Toyooka, K., Uda, M., Shibuya, M. and Terada, H., (1985), "Synthesis and Uncoupling Activities of Hydrophobic Thioureas", *Chem. Pharm. Bull.*, 33(2) : 662-666.

Küçükgülzel, I., Küçükgülzel, S.G., Rollas, S. and Kiraz, M., (2001), "Some 3-Thioxo/Alkylthio-1,2,4-triazoles with a Substituted Thiourea Moiety as Possible Antimicrobacterials", *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters* 11:1703-1707.

Lamb, J.D., Izatt, R.M., Christensen, J.J. and Eatough, D.J., (1979), *Thermodynamics and Kinetics of Cation-Macrocycle Interaction in Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Ed. Melson, G.A., Plenum Press, New York, 145-217.

Lindoy, L.F., (1989), *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*, Cambridge University Press, Cambridge, 96, 106, 110-112.

Martinez, A., Salcedo, R., Sansores, L., Medina, G. and Gasque, L., (2001), "A Density Functional Study of The Reactivity and Stability of Mixed Copper Complexes. Is Hardness The Reason", *Inorganic Chemistry*, 40: 301-306.

Masood, Md. A. and Hodgson D.J., (1993), "Synthesis and Characterization of The Multidentate Ligand 2,9-Bis(N-pyrazolylmethyl)-1,10-phenanthroline (bpm) and its Copper(I) and Copper(II) Complexes", *Inorg. Chem.*, 32 :4839-4844.

Melson, A.G., (1979), *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Plenum Pree., New York.

Madhok, K.L., (1987), "Synthesis and Electrical Properties of Vanadyl(V)Chloride Complexes of N-2(4,5,6-Monosubstituted Pyridyl)-N'-Arylsubstituted Thioureas", *Polyhedron* 6(10): 1807-1812.

Mohsen, M.E.O and Soada,A.O., (1973), " Characterization of The C=S Frequencies in The Infrared Spectra of N,N'-disubstitued Thiourea Derivatives", *Pharmazie*, 28(H1): 30-31.

Moloto, M.J., Malik, M.A., O'Brien, P., Motevalli, M., Kolawole, G.A., (2003), " Synthesis and Characterisation of Some N-alkyl/aryl and N,N'-dialkyl/aryl Thiourea Cadmium (II) Complexes: The Single Crystal X-ray Structures of $[\text{CdCl}_2(\text{CS}(\text{NH}_2)\text{NHCH}_3)_2]_n$ and $[\text{CdCl}_2(\text{CS}(\text{NH}_2)\text{NHCH}_2\text{CH}_3)_2]$ ", *Polyhedron*, 22:595-603.

Pandeya, S.N., Mishra, V.,Sign, P.N. and Rupainwar, D.C., (1998), " Anticonvulsant Activity of Thiouredo Derivatives of Acetophenone Semicarnazone", *Pharmacol Res.*, 37(1) : 17-22.

Parish, W.W., Stott, P.E., McCausland, C.W. and Brandshaw, J.S., (1978), "Modified Crown Ether Catalysts. 1. Synthesis of Alkanoyl, Aroyl-, and α -Hydroxyalkylbenzo Crown Ethers", *J. Org. Chem.*, 43(24): 4577-4581.

Pedersen, C.J., (1967), "Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts", *J.Am.Chem. Soc.* ,89:7017-7036.

Pedersen C.J., (1970), "Crystalline Salt Complexes of Macrocyclic Polyethers", *J. Am. Chem. Soc.* , 92 :386-391.

Pedersen, C.J.,(1971), "Macrocyclic Polyether Sulfides", *J. Org: Chem.*, 36 : 254-257.

Pedersen, C.J., (1971), "Crystalline Complexes of Macrocyclic Polyethers with Thiourea and Related Compounds", *J. Org. Chem.*, 36 : 1690-1693.

Pedersen, C.S. and Frensdorff, H.K., (1972), " Macrocyclic Polyethers and Their Complexes", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11, 16-25

Pedersen, C.J., (1988), "The Discovery of Crown Ethers", (Noble Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 : 1021-1027.

Puşçaru, E., Terfus, D., Berekhet, A. and Chirita, C. , (1959), " Derivatives of The Thiourea Type Possessing an Antitrichomonadic Action" , *Farmacia*, 7 : 513-520.

Rida, S.M., Labouta, I.M., Saloma, H.M., Ghany, Y.S.A., El Ghazzau and E., Kader, O., (1986), "Synthesis and *In Vitro* Antimicrobial Evaluation of Some Benzimidazol-2-yl Methylthioureas, Benzimidazol-2-yl Acetylthiosemicarbazides and Products of Their Condensation with Monochloroacetic Acid.", *Pharmazie*, 41 (H7) : 475-478.

Rochon, F.D., Bariyanga, J. and De La Cheivrotiere, C.,(1987), "Synthesis and NMR Spectra of Platinum Compounds with Thiourea Derivatives", *Inorganica Chimica Acta*, 132 : 91-94.

Rollas, S., Büyüktimkin, S. and Çevikbaş, A., (1991), " N-[4-(3H-1,3,4-Oxadiazoline-2-thion-5-yl)phenyl]-N'-substituted Thioureas Synthesis and Antimicrobiological Activities", *Arch. Pharm. (weinheim)*, 324: 189-190.

Rosen, W. and Busch, D.H., (1969), "Nickel(II) Complexes of Cyclic Tetradentate Thioethers, *J. Am. Chem. Soc.*, 91:4694-4697.

Salman, A., Ateş, Ö., Cesur, N. and Ötük, G., (1991), "Synthesis and *In Vitro* Antibacterial Activities of Some 4-Acetylantipyrine-4-substituted-3-thiosemicarbazone Derivatives", *Arch. Pharm. (Weinheim)*, 324 : 55-56.

Shchori, E., Jagur-Grodzinski, J. and Shporer, M., (1973), " Kinetics of Complexation of Macrocyclic Polyethers with Sodium Ions by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy-II. Solvent Effects", *Journal of the American Chemical Society*, 95 : 3842.

Shearer, B.G., Lee, S., Oplinger, J.A., Frick, L.W., Garvey, E.P., Furfine and E.S., (1997), " Substituted N-Phenylisothioureas : Potent Inhibitors of Human Nitric Oxide Synthase with Neuronal Isoform Selectivity", *J. Med. Chem.*, 40 : 1901-1905.

Smith, G.F. and Cagle, F.W., (1947), "The Improved Synthesis of 5-Nitro-1,10-Phenanthroline", *J. Org. Chem.*, 12, 781-784.

Sudha, L.V. and Sathyanarayana, D.N., (1984), "Conformation of Some N,N'-aryl/alkyl Thioureas by ¹H-NMR and Infrared Spectral Analysis", *Spectrochimica Acta*, 40A(8) : 751-755.

Takemoto, T., Eda, M., Okada, T., Sakashita, H., Matzno, S., Godha, M., Ebisu, H., Nakamura, N., Fukaya, C., Hihara, M., Eiraku, M., Yamanouchi, K. and Yokoyama, K., (1994), "Novel Potassium Channel Openers: Synthesis and Pharmacological Evaluation of New N-(substituted-3-pyridyl)-N'-alkylthioureas and Related Compounds", *K. Med. Chem.* 37 : 18-25.

Todoulou, O.G., Papadaki-Valiraki, A.E., Filippatos, E.C., Ikeda, S. and Clercq, De.E., (1994), "Synthesis and Anti-Myxovirus Activity of Some Novel N,N'-Disubstituted Thioureas", *Eur. Med. Chem.*, 29 : 127-131.

Uçkun, F.M., Pendergrass, S., Maher, D., Zhu, D., Tuel-Ahlgren, L., Mao, C. and Venkatachalam, T.K., (1999), "N'-[2-(2-Thiophene)Ethyl]-N'-[2-(5-Bromopyridyl)]Thiourea as a Potent Inhibitor of NNI-Resistant and Multidrug-Resistant Human Immunodeficiency Virus-1", *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters* 9:3411-3416.

Ueda, T., Takada, A., Takahashi, K. and Ueda, F., (1971), "Synthesis and Mass Spectrometric Analysis of Amidinothiourea Derivatives", *Chem. Pharm. Bull.*, 19 : 1990-1999.

Ungaro, R. El Haj, B. and Smid, J., (1976), "Substituent Effects on the Stability of Cation Complexes of 4'-Substituted Monobenzo Crown Ethers", *Journal of the American Chemical Society*, 98(17) : 5198-5202.

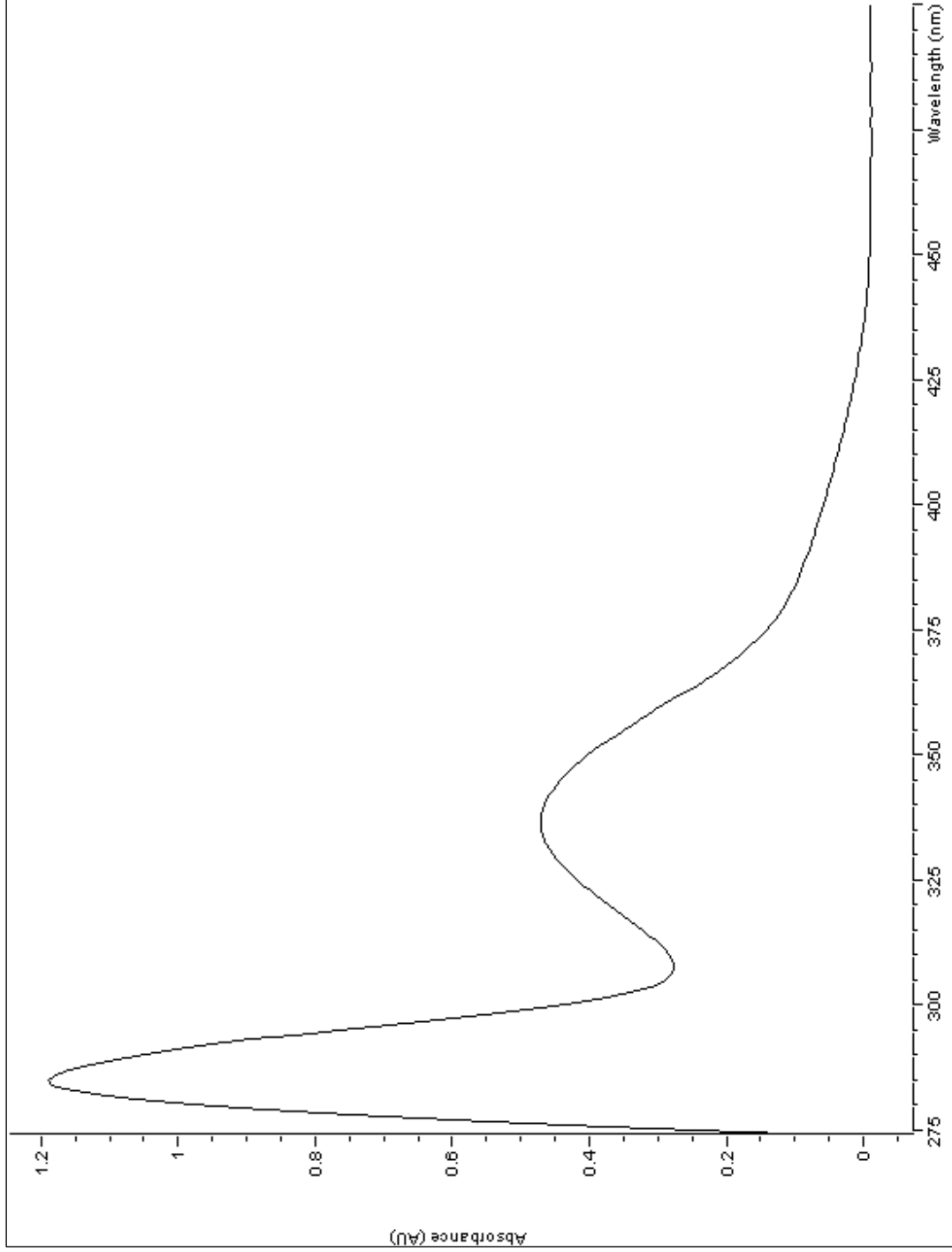
Volgel, A.I., (1956), *Practical Organic Chemistry*, Longman Group, Chapter IV, 94 : 643.

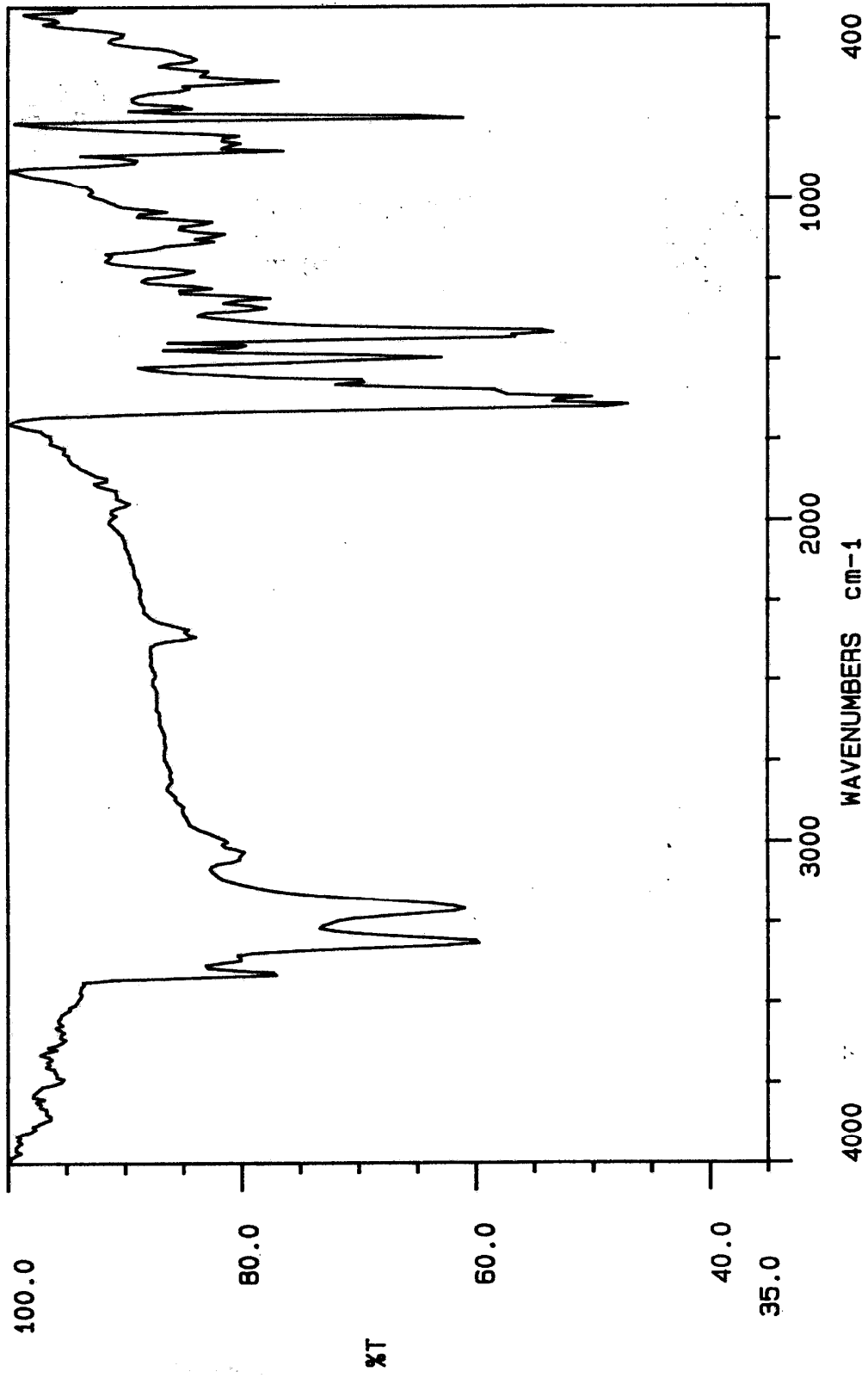
Vogtle, F. and Weber, E., (1977), "Neutrale Organische Komplex Liganden und ihre Alkali Komplexe I-Kronen ether, Cryptanden, Podanden, Kontakte", 77 : 11-28.

Wawer, I. and Koleva, V., (1993), "¹H, ¹³C and ¹⁵P NMR Study of N¹-alkyl-N²-arylthioureas", *Magn. Res. Chem.*, 31 : 375-379.

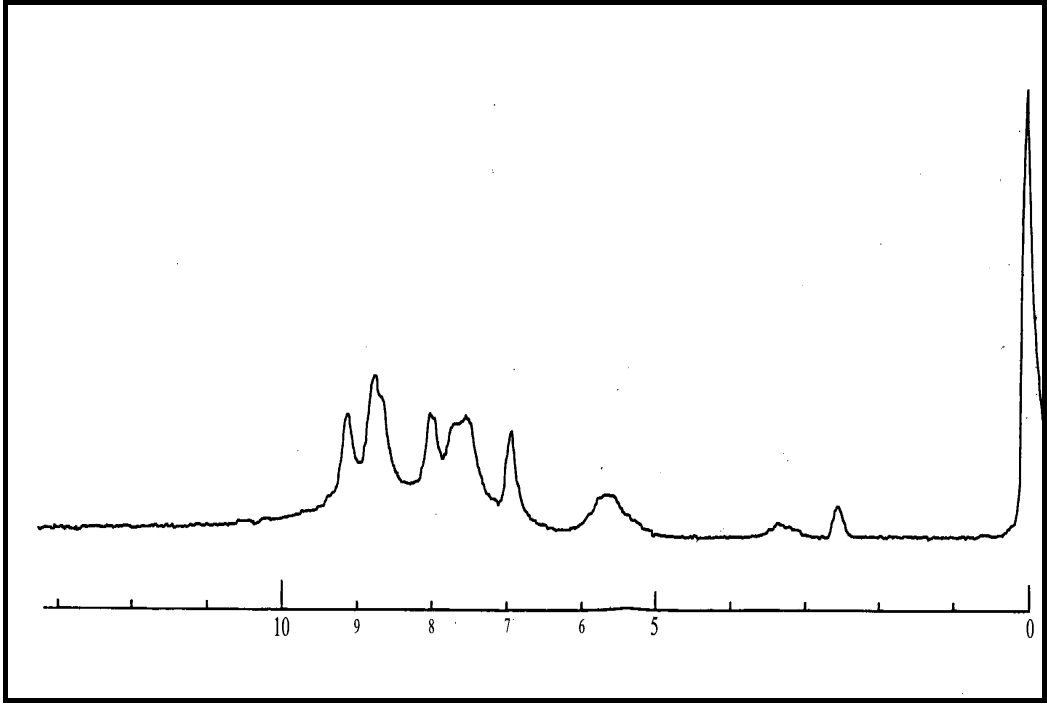
Yuan, Y.F., Wang, J.T., Gimeno, M.C., Laguna, A. and Jones, P.G., (2001), "Synthesis and Characterization of Copper Complexes with N-ferrocenoyl-N'-aryl(alkyl) Thioureas", *Inorganica Chimica Acta.*, 324:309-317.

Zuberbuhler, A.D. and Kader, T.A., (1982), "TITFIT, A Comprehensive Program for Numerical Treatment of Potentiometric Data by Using Analytical Derivatives and Automatically Optimized Subroutines with The Newton-Gauss-Marquardt Algorithm", *Talanta*, 29: 201-206.

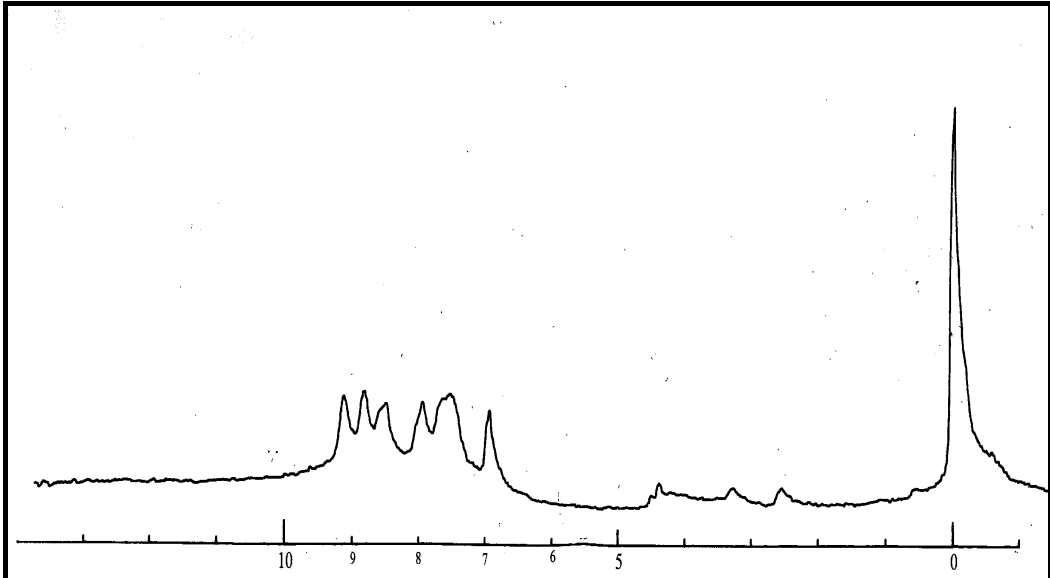
EKLER**Ek1 Şekiller****Şekil 6.10** 5-Amino-1,10-fenantrolin'in UV-Vis spektrumu (Metanol)



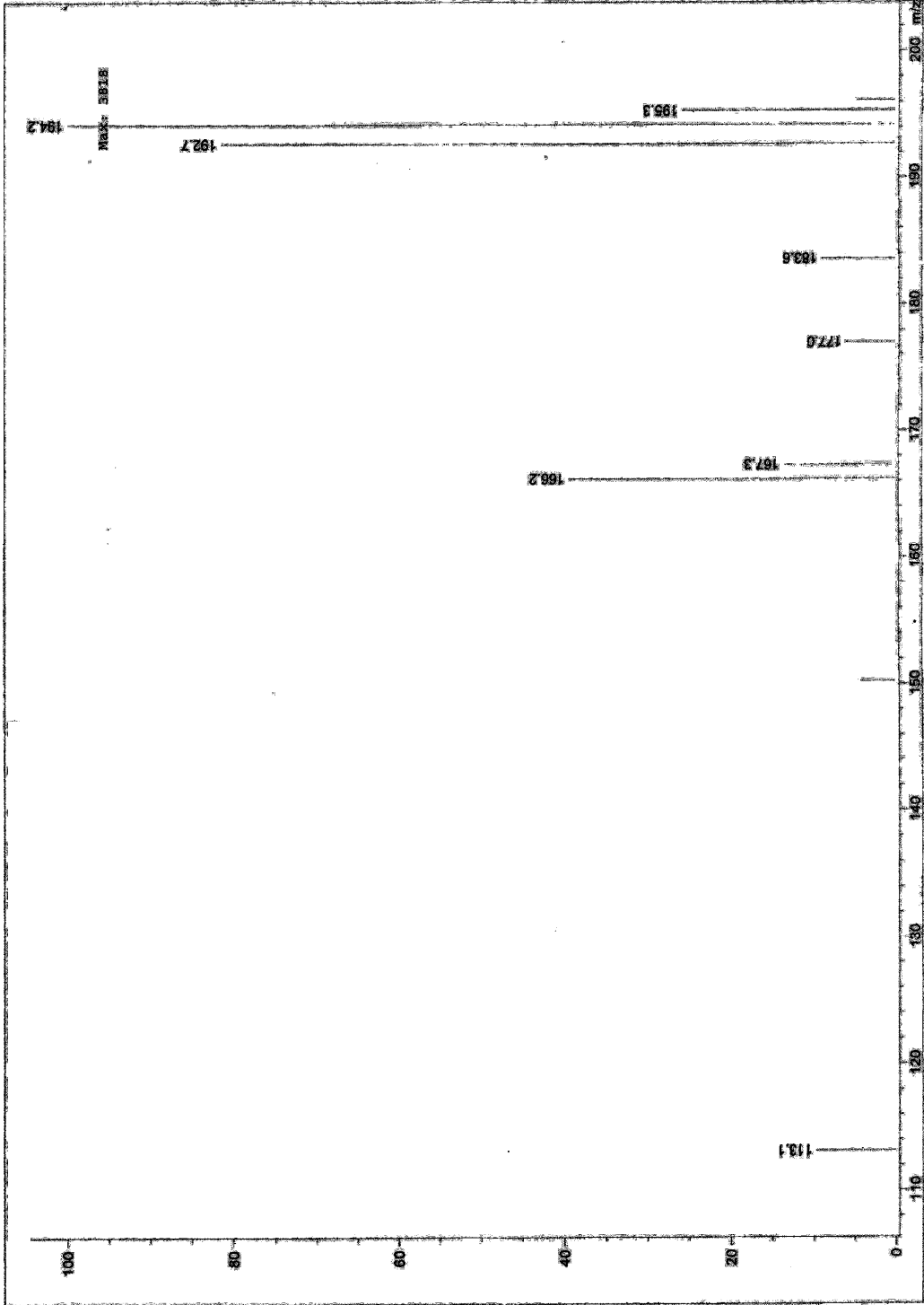
Şekil 6.11 5-Amino-1,10-fenantrolin'in FTIR spektrumu (KBr)



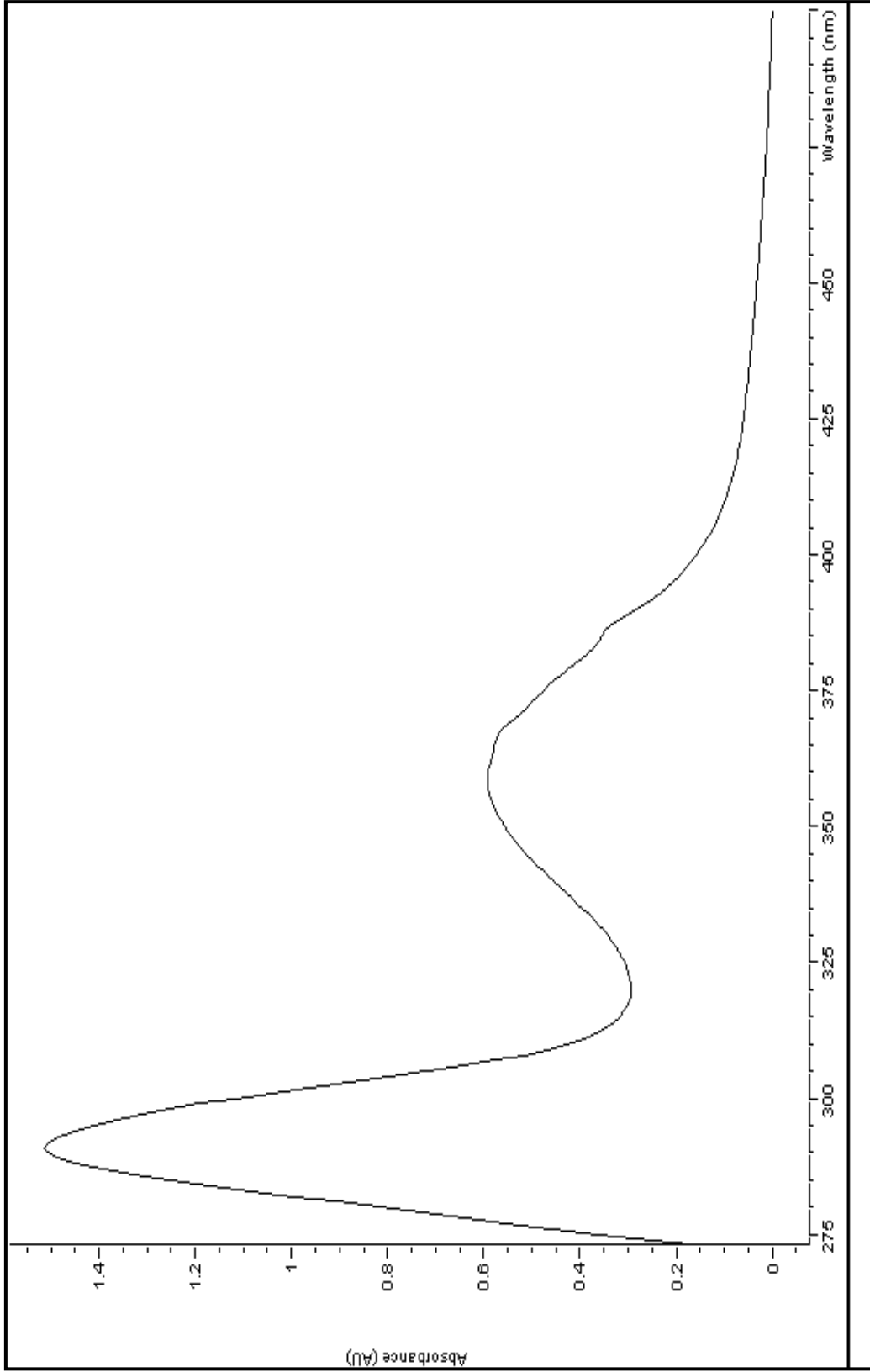
Şekil 6.12 5-Amino-1,10-fenantrolin'in ¹H NMR spektrumu



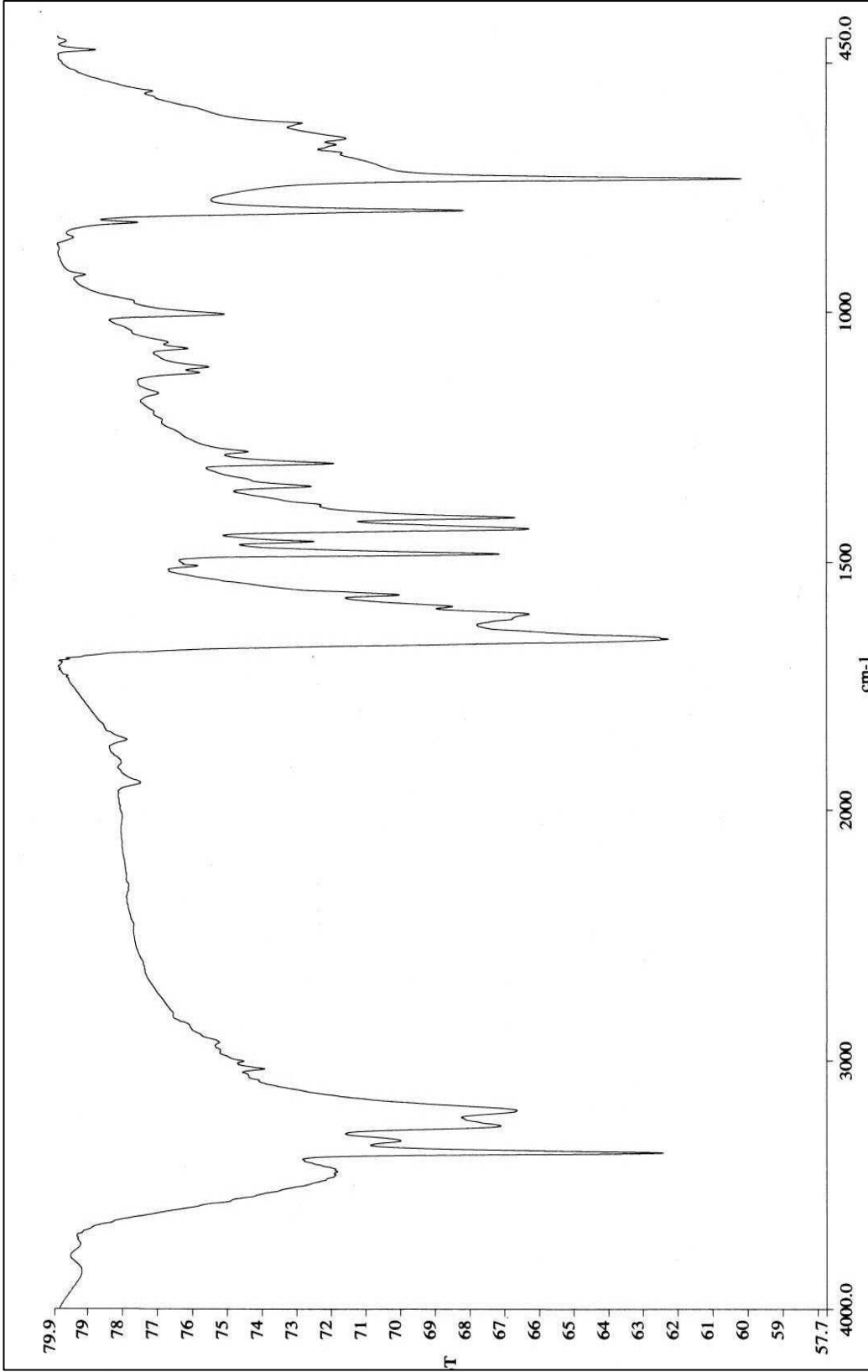
Şekil 6.13 5-Amino-1,10-fenantrolin'in ¹H NMR (D₂O-exch.) spektrumu.



Şekil 6.14 5-Amino-1,10-fenantrolin'in LC-MS spektrumu.

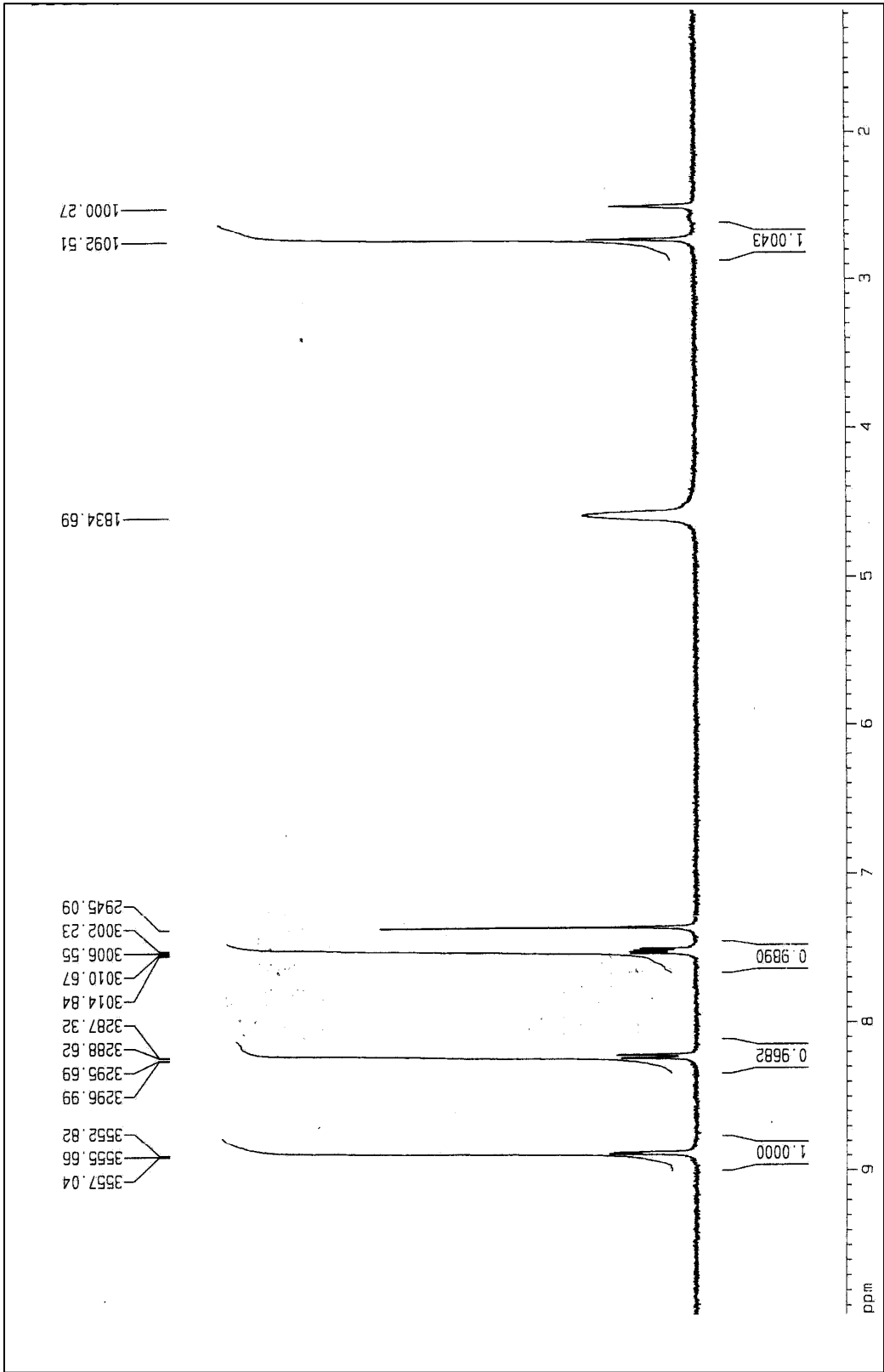


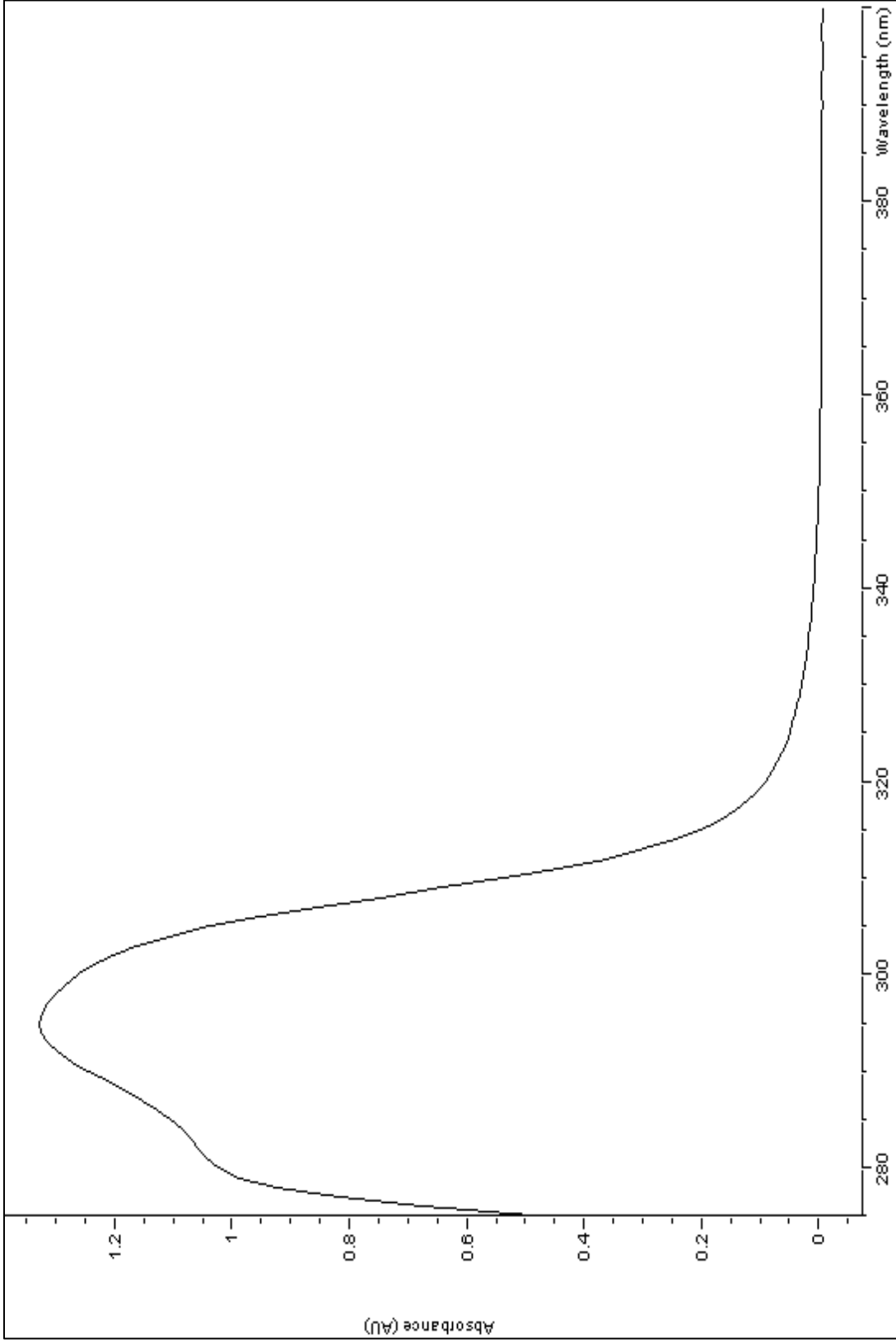
Şekil 6.15 5,6-Diamino-1,10-fenantrolin'in UV-Vis spektrumu (Metanol)



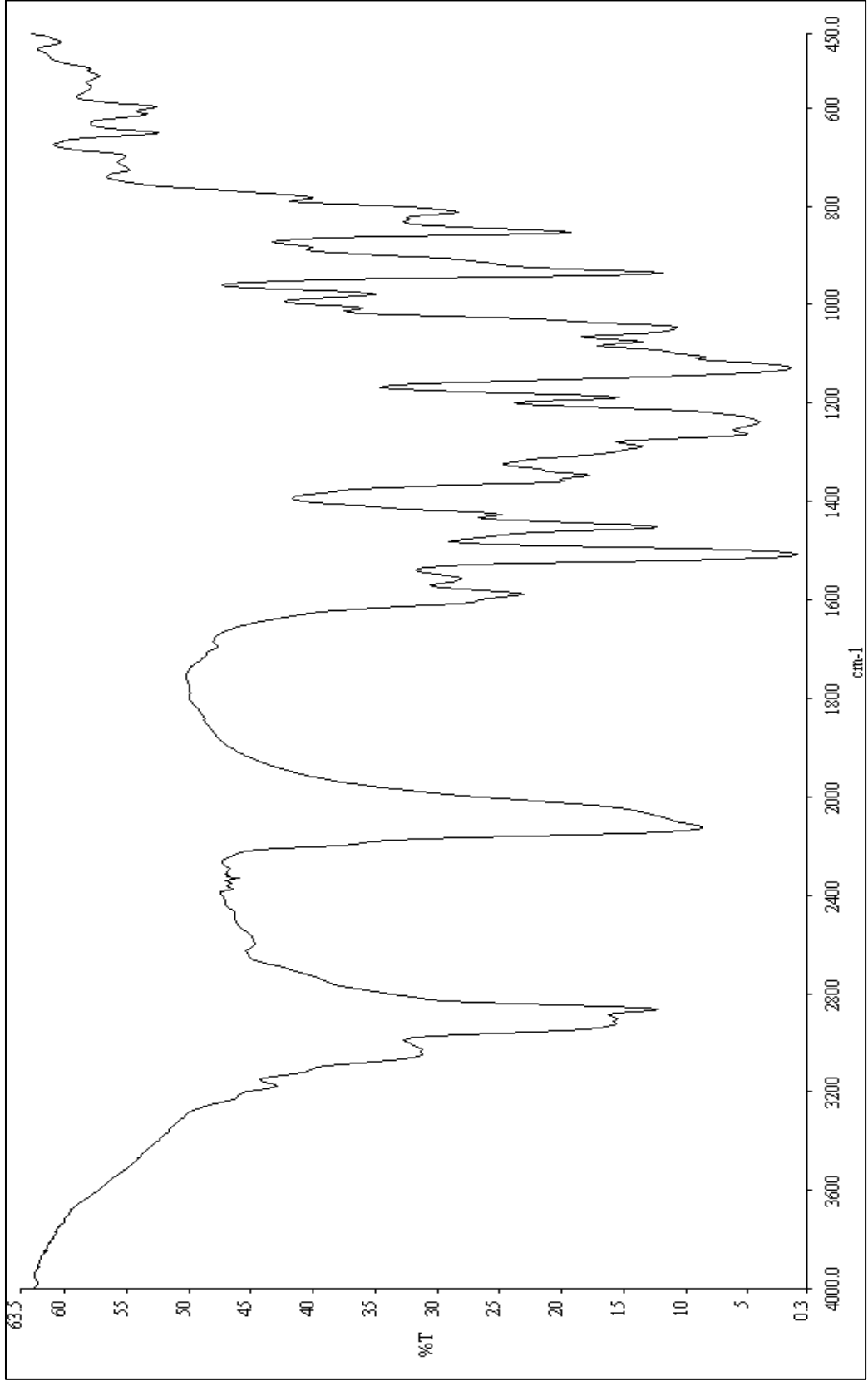
Şekil 6.16 5,6-Diamino-1,10-fenantrolin'in FTIR spektrumu (KBr)

Şekil 6.17 5,6-Diamino-1,10-fenantrolin'in ^1H NMR spektrumu (DMSO)

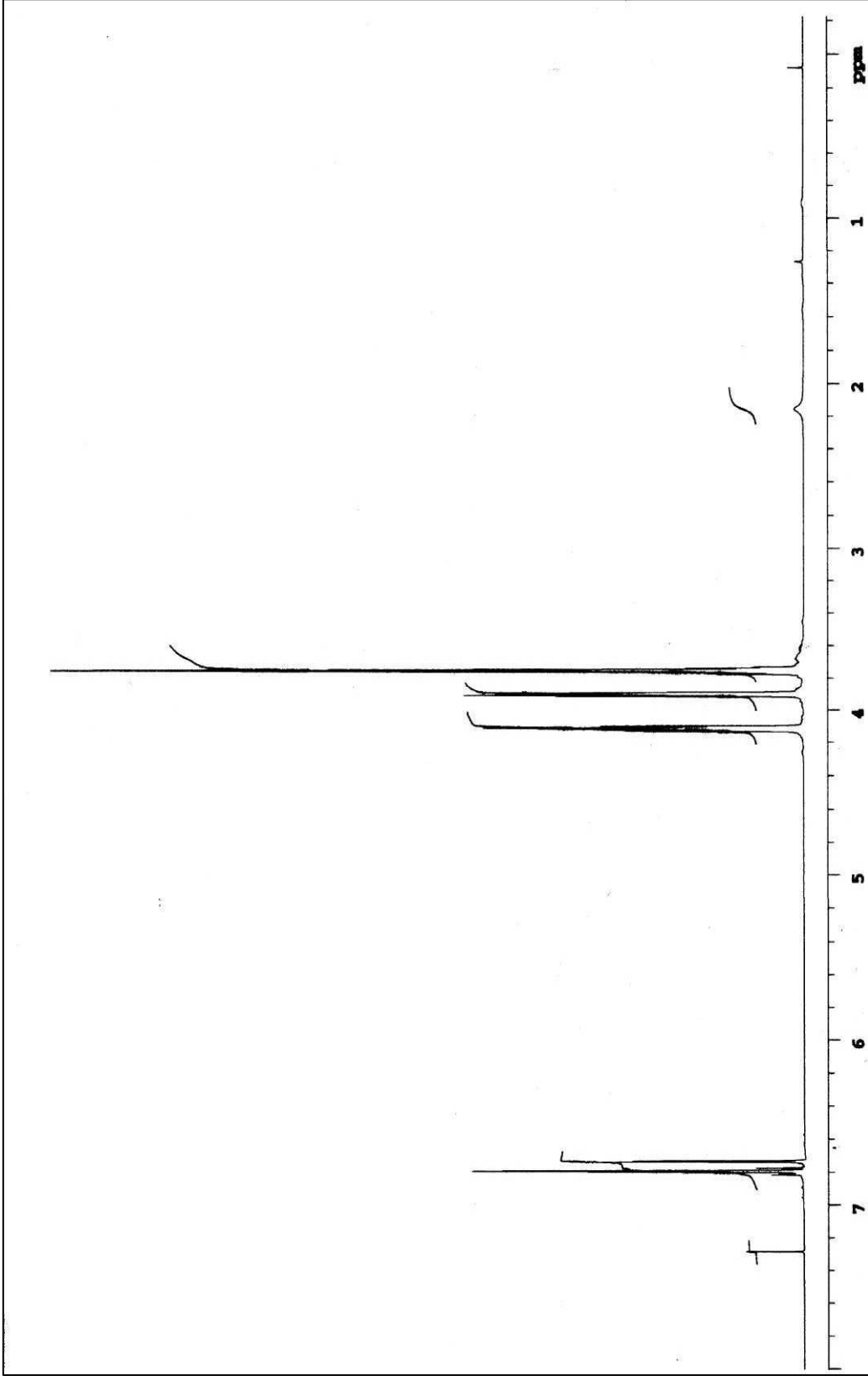




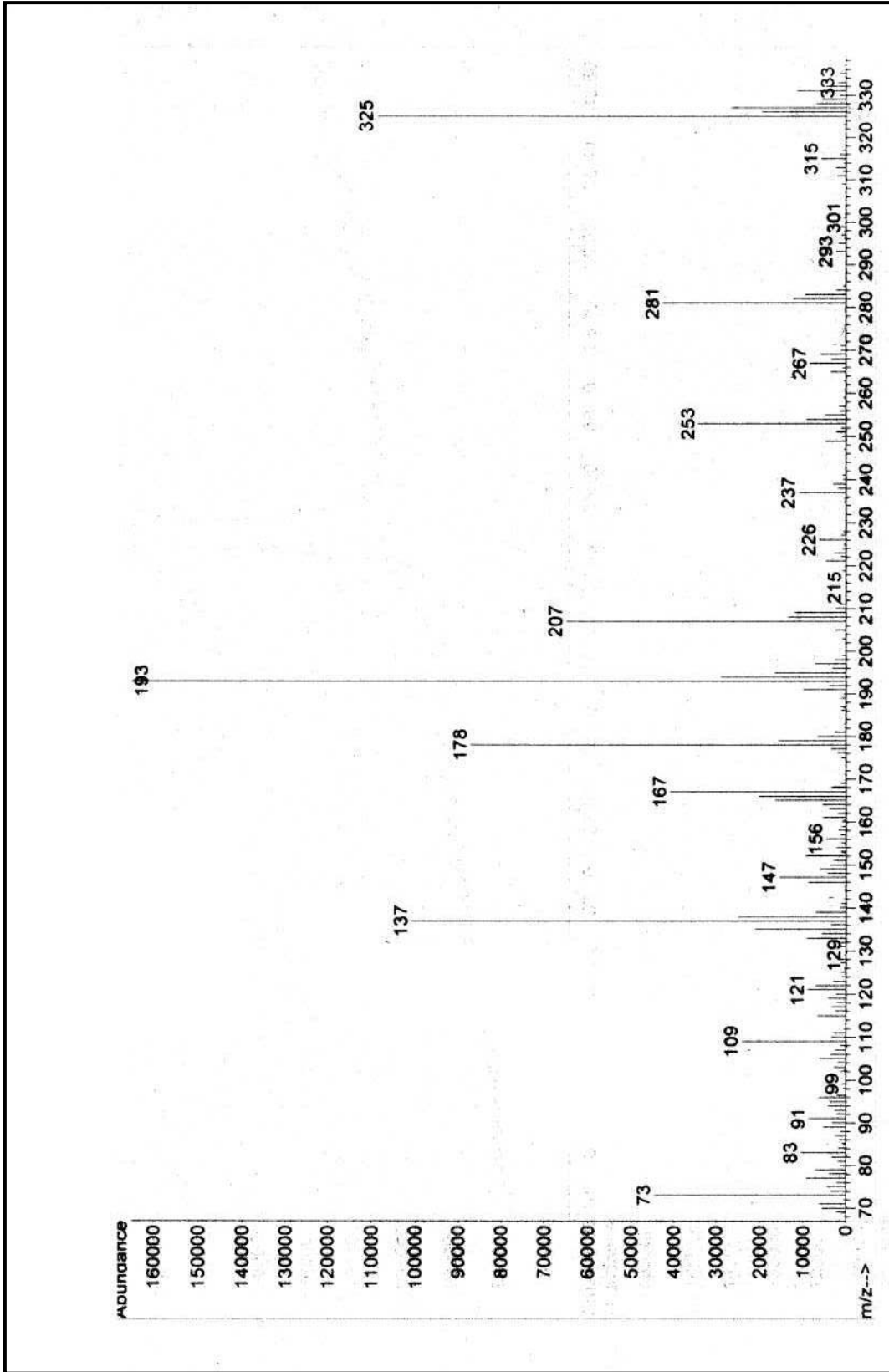
Şekil 6.18 15-İzotiyosiyanatobenzo[15-crown-5]'in UV-Vis spektrumu (Metanol)



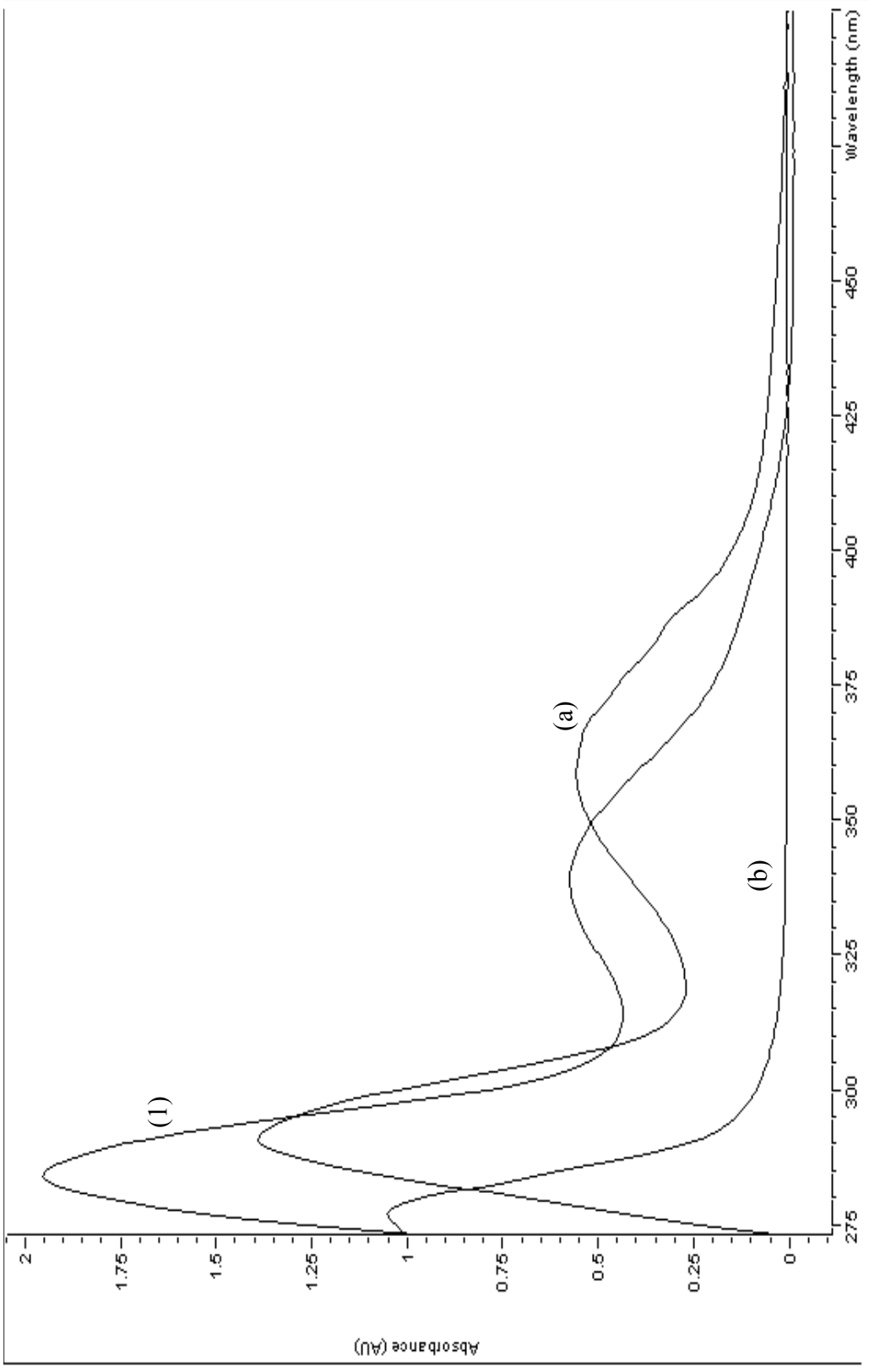
Şekil 6.19 15-İzotiyosiyyanatobenzo[15-crown-5]'in FTIR Spektrumu (KBr)



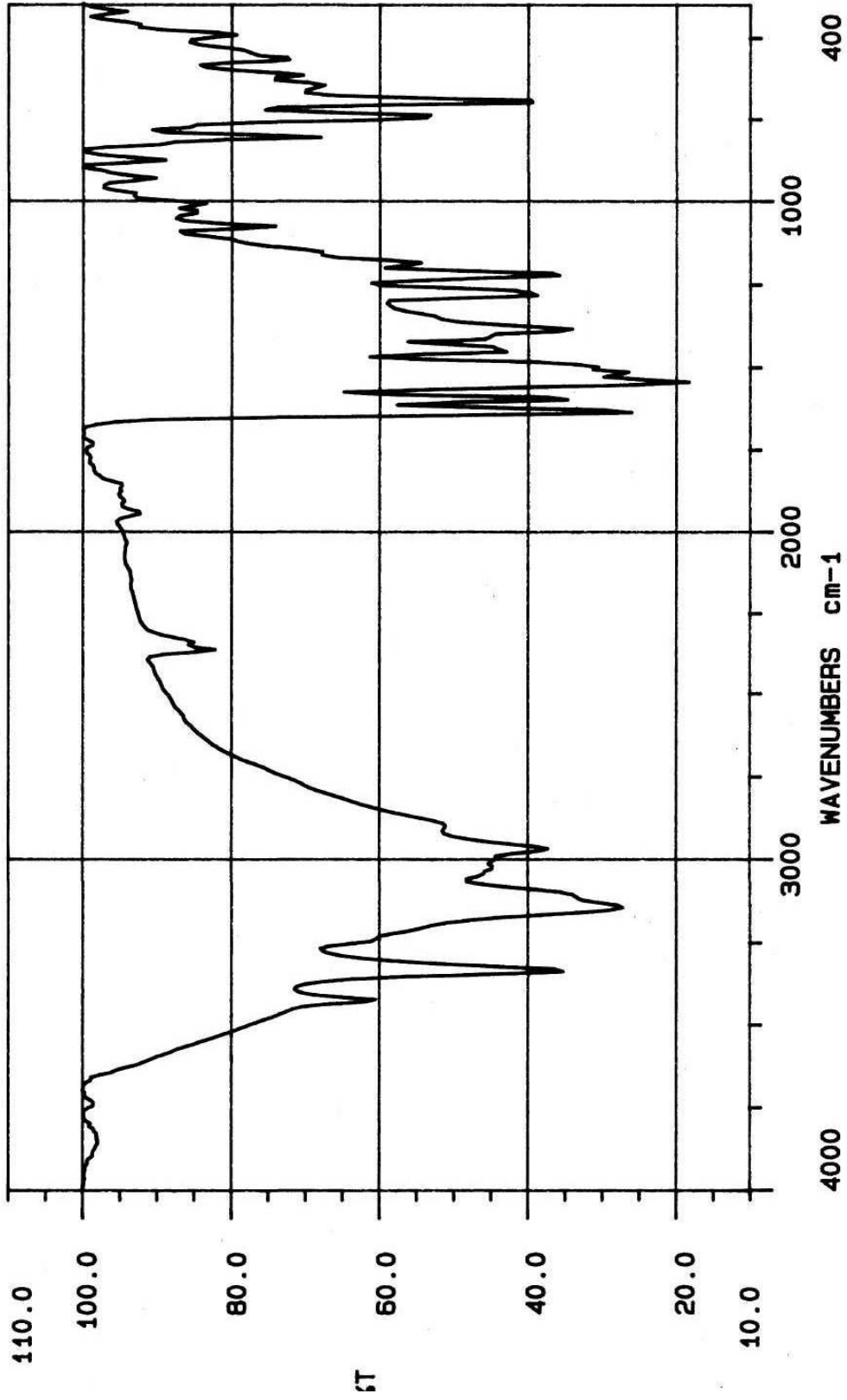
Şekil 6.20 15-İzotiyosiyanatobenzo[15-crown-5]'in ^1H NMR spektrumu ($d\text{-CHCl}_3$)



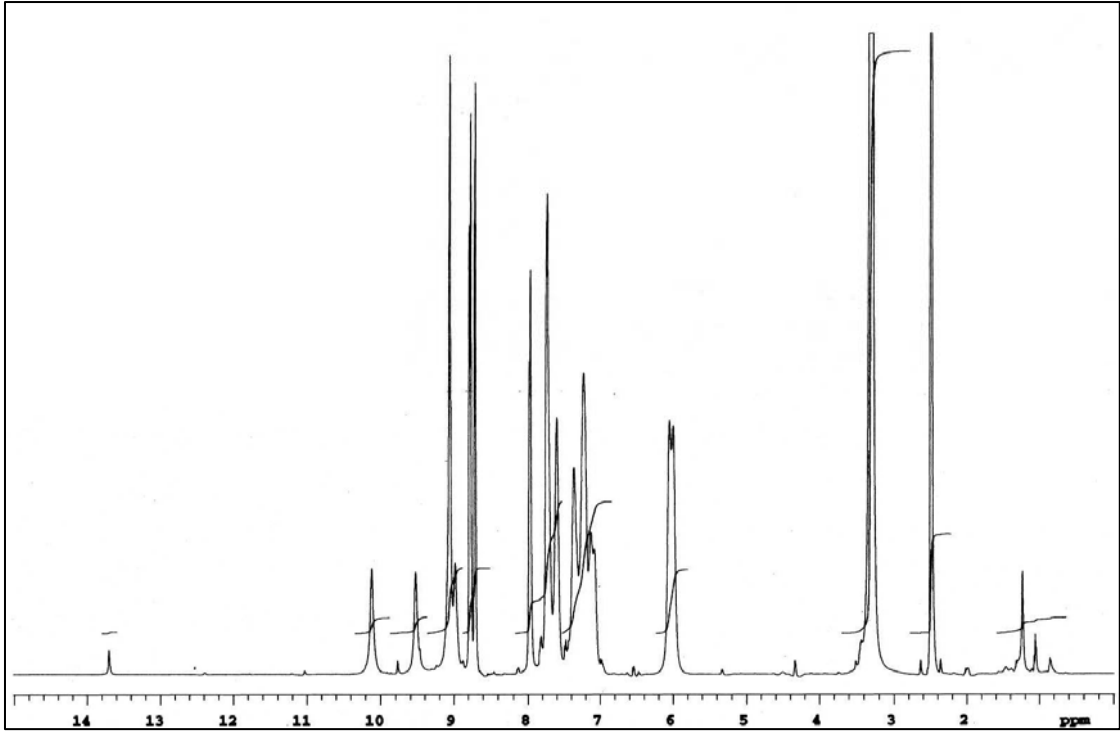
Şekil 6.21 15-izotiyosiyano[15-crown-5]'in GC-MS spektrumu (CHCl_3)



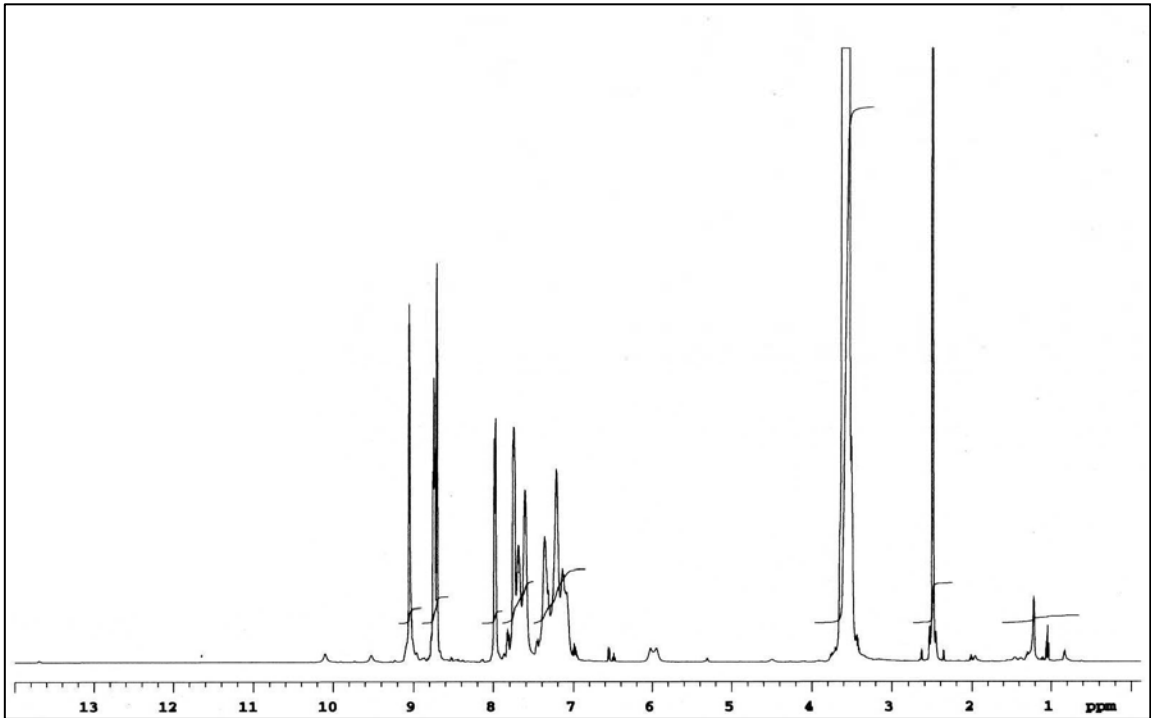
Şekil 6.22 (1) Ligandı, 5,6-Diamino-1,10-fenantrolin (a) ve Fenil izotiyosiyanat'ın (b) UV-Vis spektrumu (Metanol)



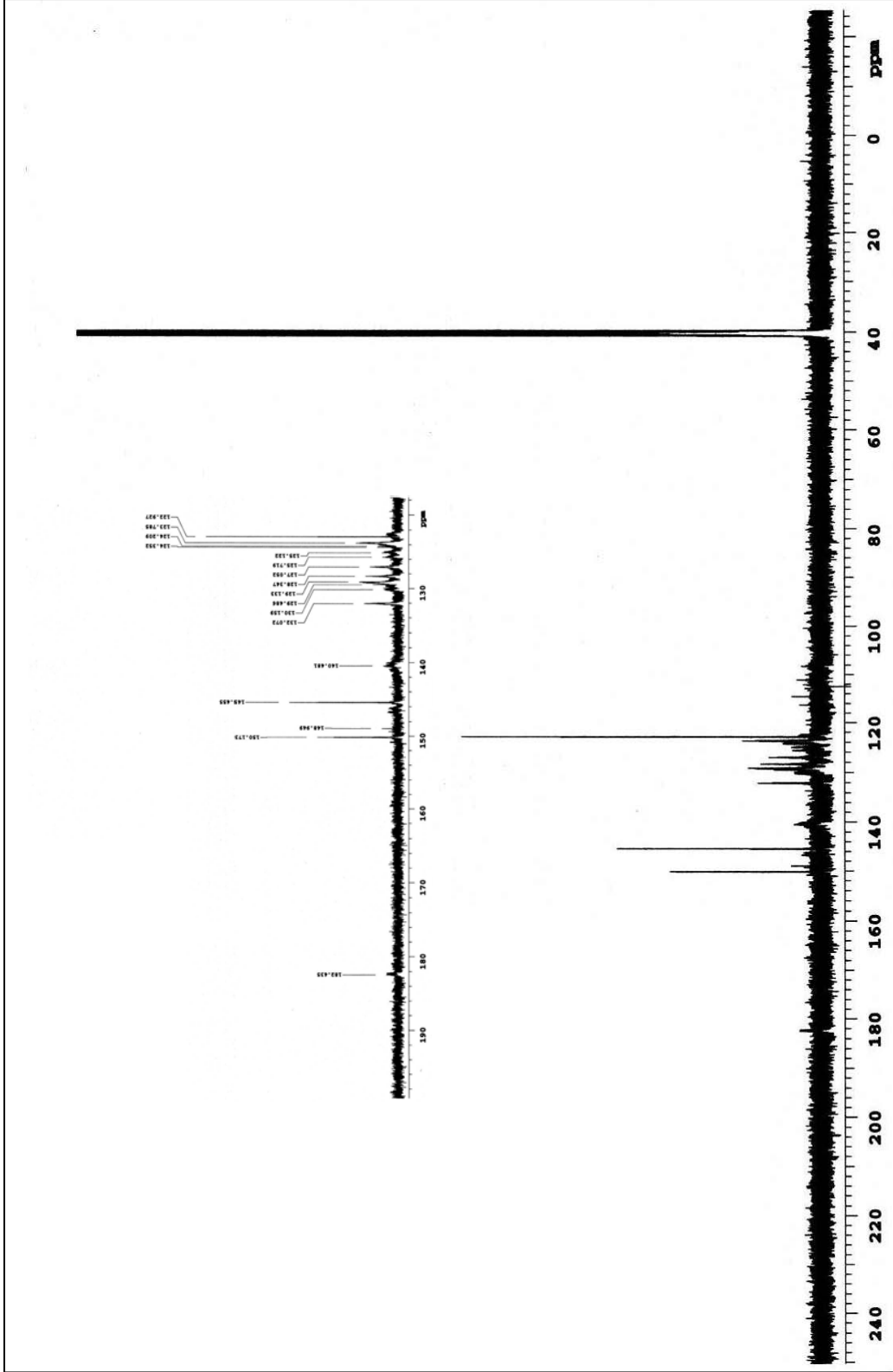
Şekil 6.23 (1) Ligandının FTIR spektrumu (KBr)



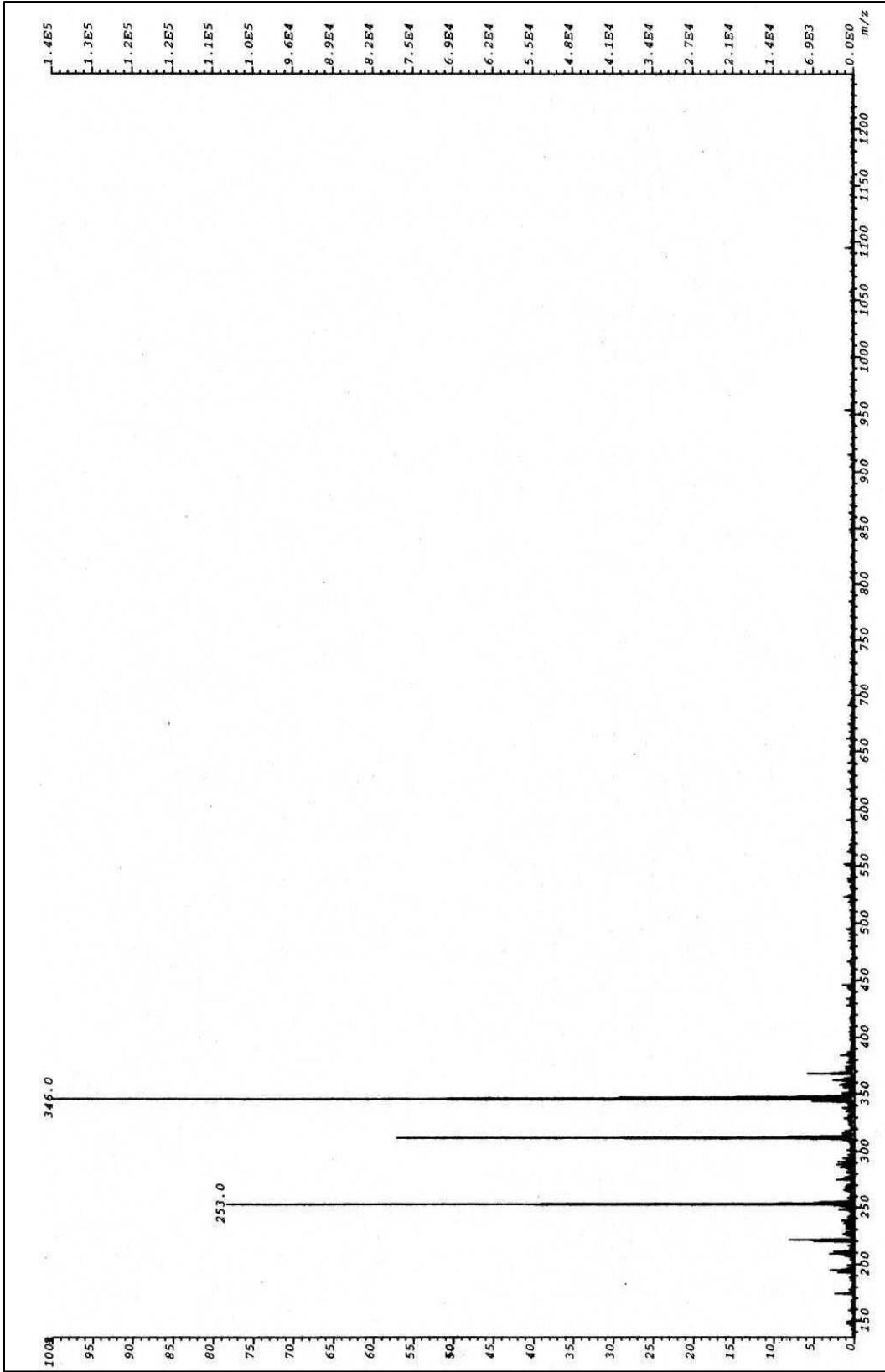
Şekil 6.24 (1) Ligandının ^1H NMR spektrumu ($d\text{-DMSO}$).



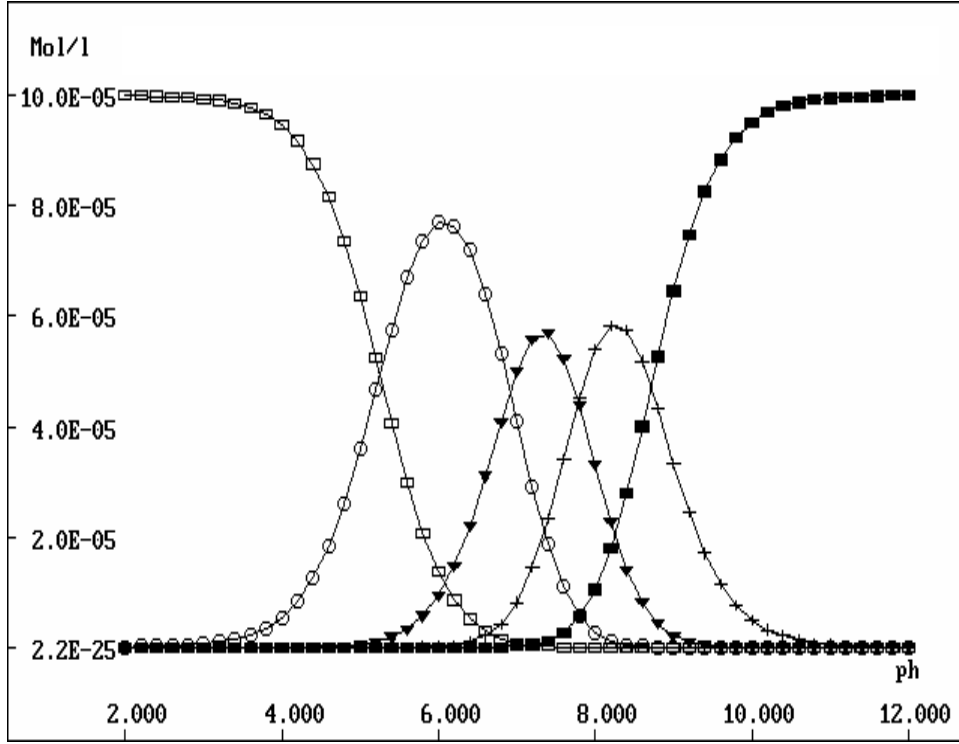
Şekil 6.25 (1) Ligandının ^1H NMR (D_2O -exch.) spektrumu.



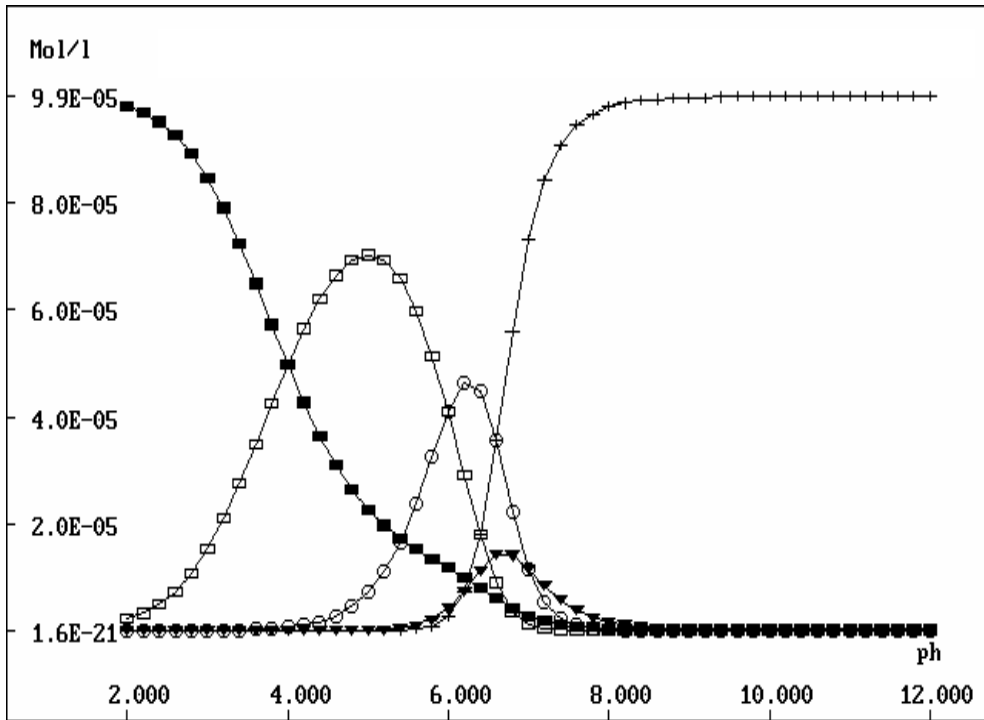
Şekil 6.26 (1) Ligandının ¹³C NMR spektrumu (DMSO)



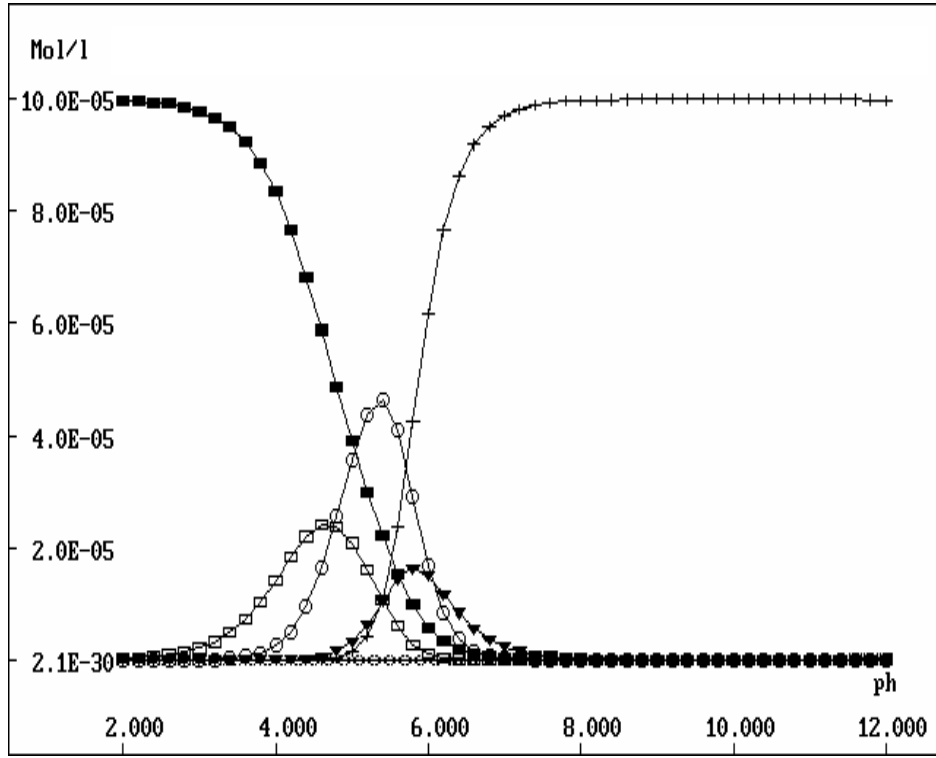
Şekil 6.27 (1) Ligandının MS (FAB) spektrumu



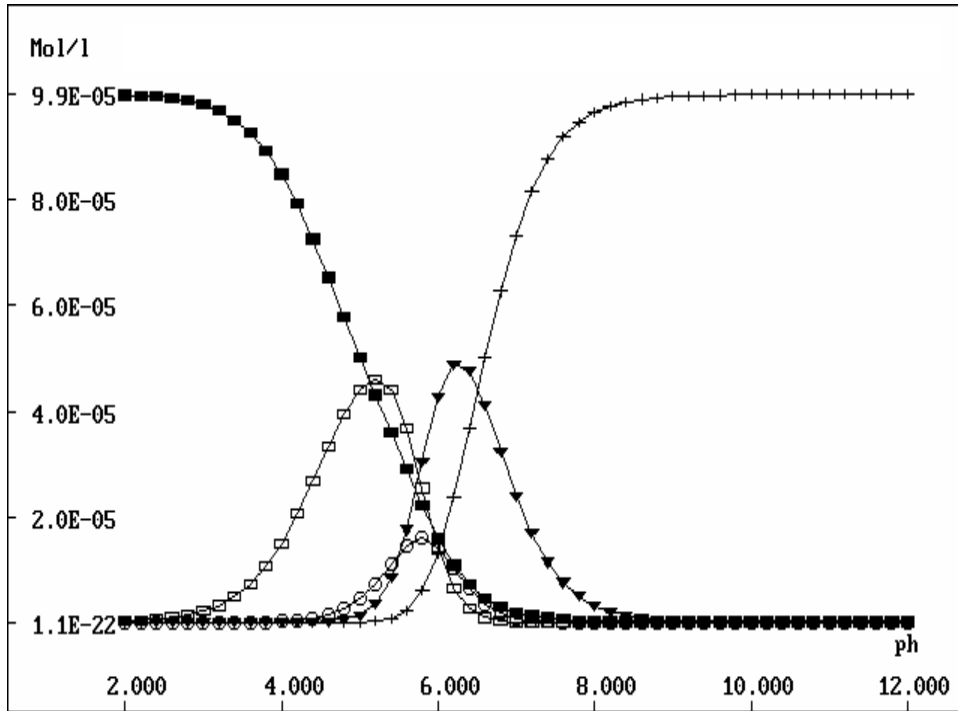
Şekil 6.28 (1) Ligandının oluşum sabitleri dağılım diyagramı
 (□ $[LH_4]^{2+}$, ○ $[LH_3]^+$, ▼ $[LH_2]$, + $[LH]^-$, ■ L^{2-})



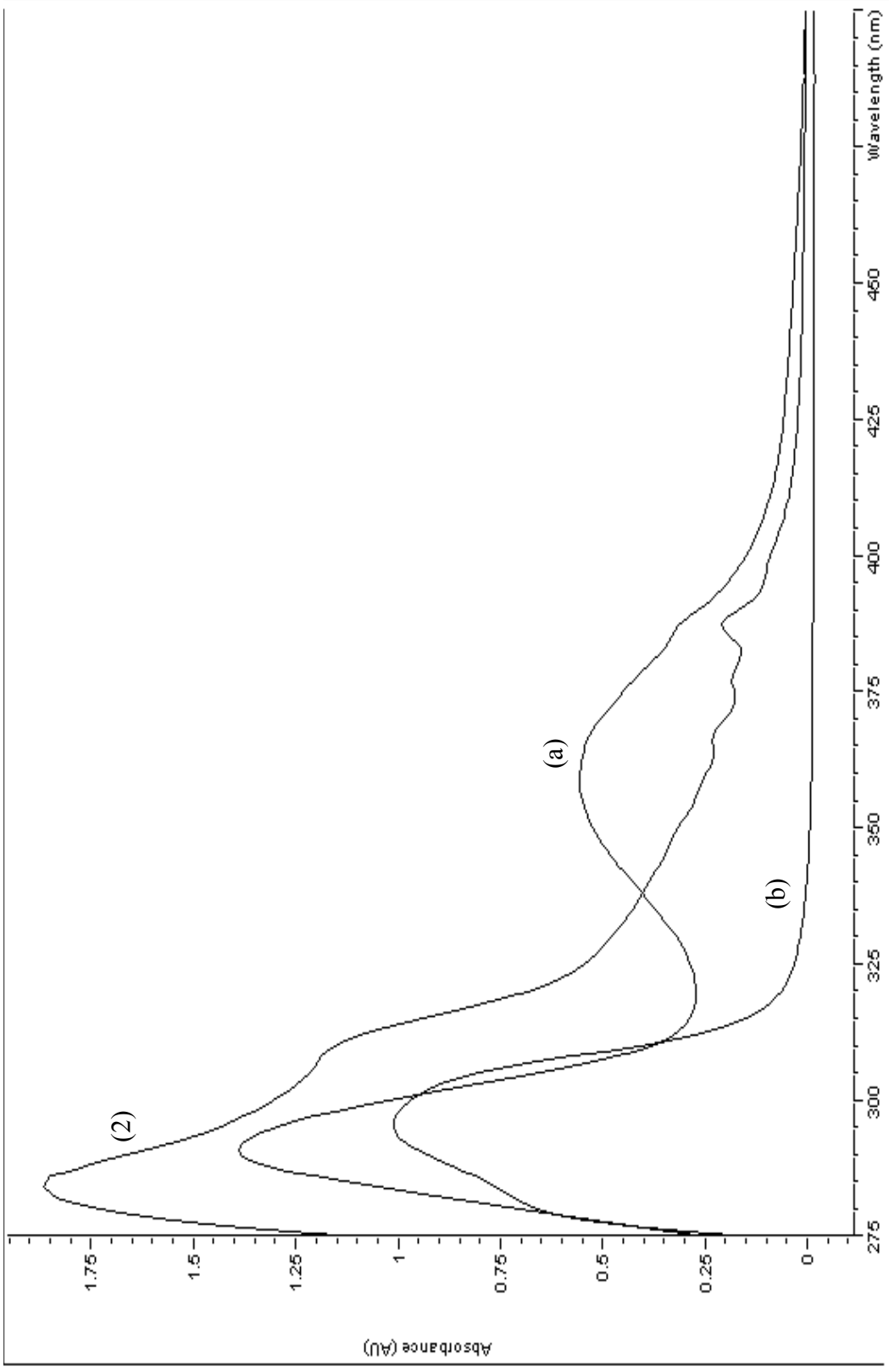
Şekil 6.29 (1) Ligandının Co(II) kompleksinin kararlılık sabitleri dağılım diyagramı
 (■ Co^{2+} , + $[CoL]$, ▼ $[CoLH]^+$, ○ $[CoLH_2]^{2+}$, □ $[CoL_2H_2]$)



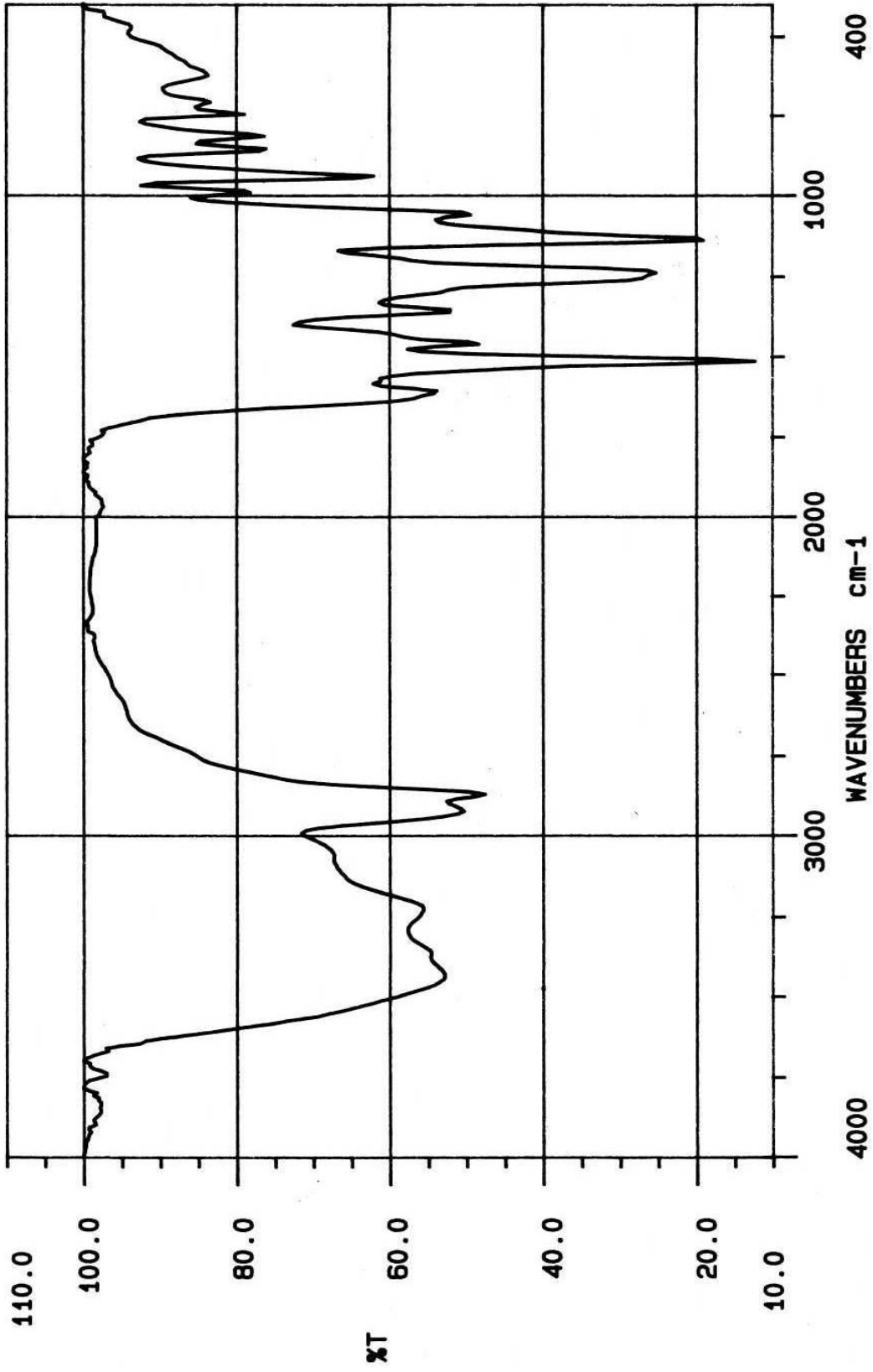
Şekil 6.30 (1) Ligandının Ni(II) kompleksinin kararlılık sabitleri dağılım diyagramı
 (■ Ni^{2+} , + $[\text{NiL}]$, ▼ $[\text{NiLH}]^+$, ○ $[\text{NiLH}_2]^{2+}$, □ $[\text{NiL}_2\text{H}_2]$)



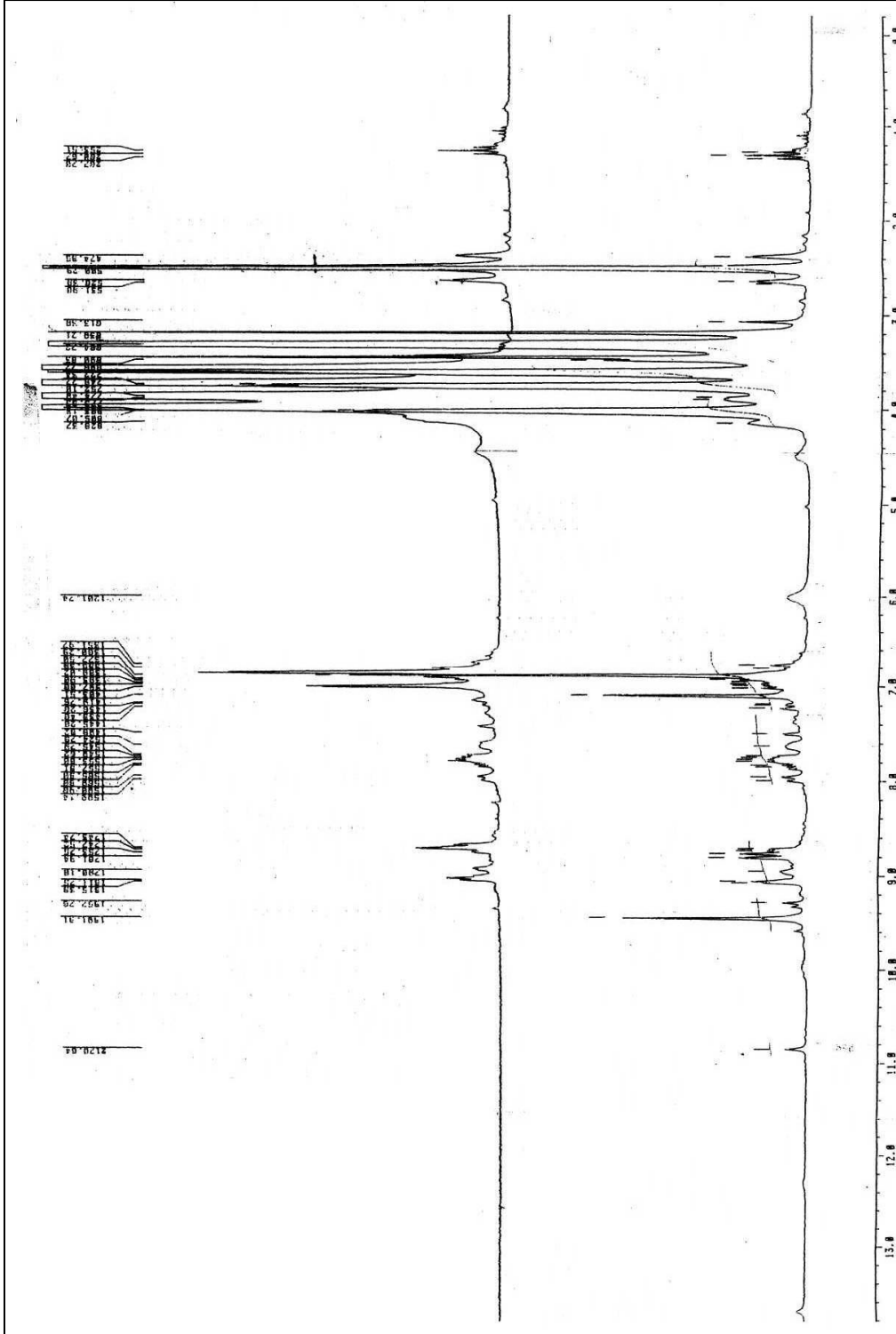
Şekil 6.31 (1) Ligandının Cu(II) kompleksinin kararlılık sabitleri dağılım diyagramı
 (■ Cu^{2+} , + $[\text{CuL}]$, ▼ $[\text{CuLH}]^+$, ○ $[\text{CuLH}_2]^{2+}$, □ $[\text{CuL}_2\text{H}_2]$)



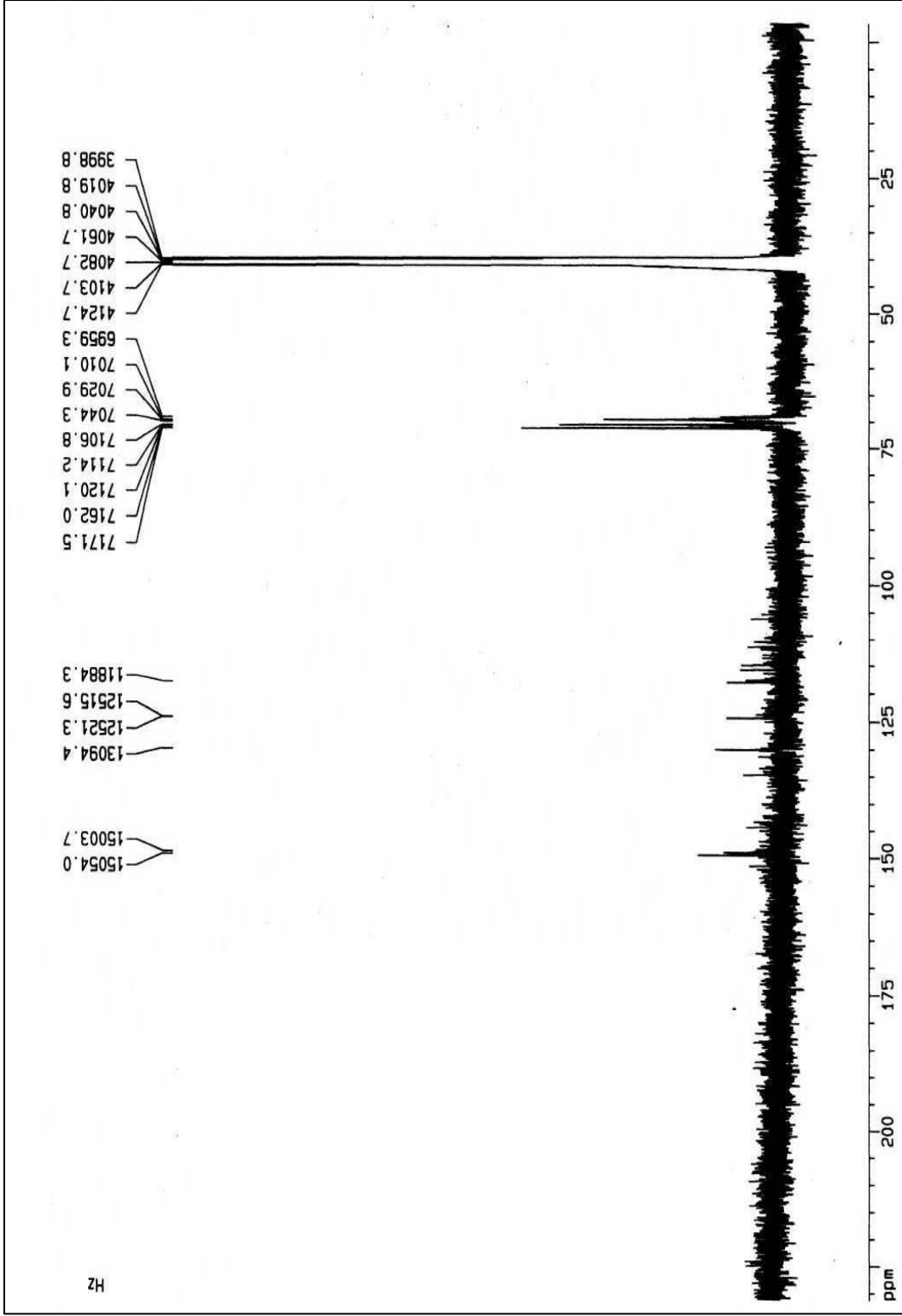
Şekil 6.32 (2) Ligandı, 5,6-Diamino-1,10-fenantrolin (a) ve 15-İzotiyosiyanatobenzo-[15-crown-5]' in (b) UV-Vis spektrumu (Metanol)



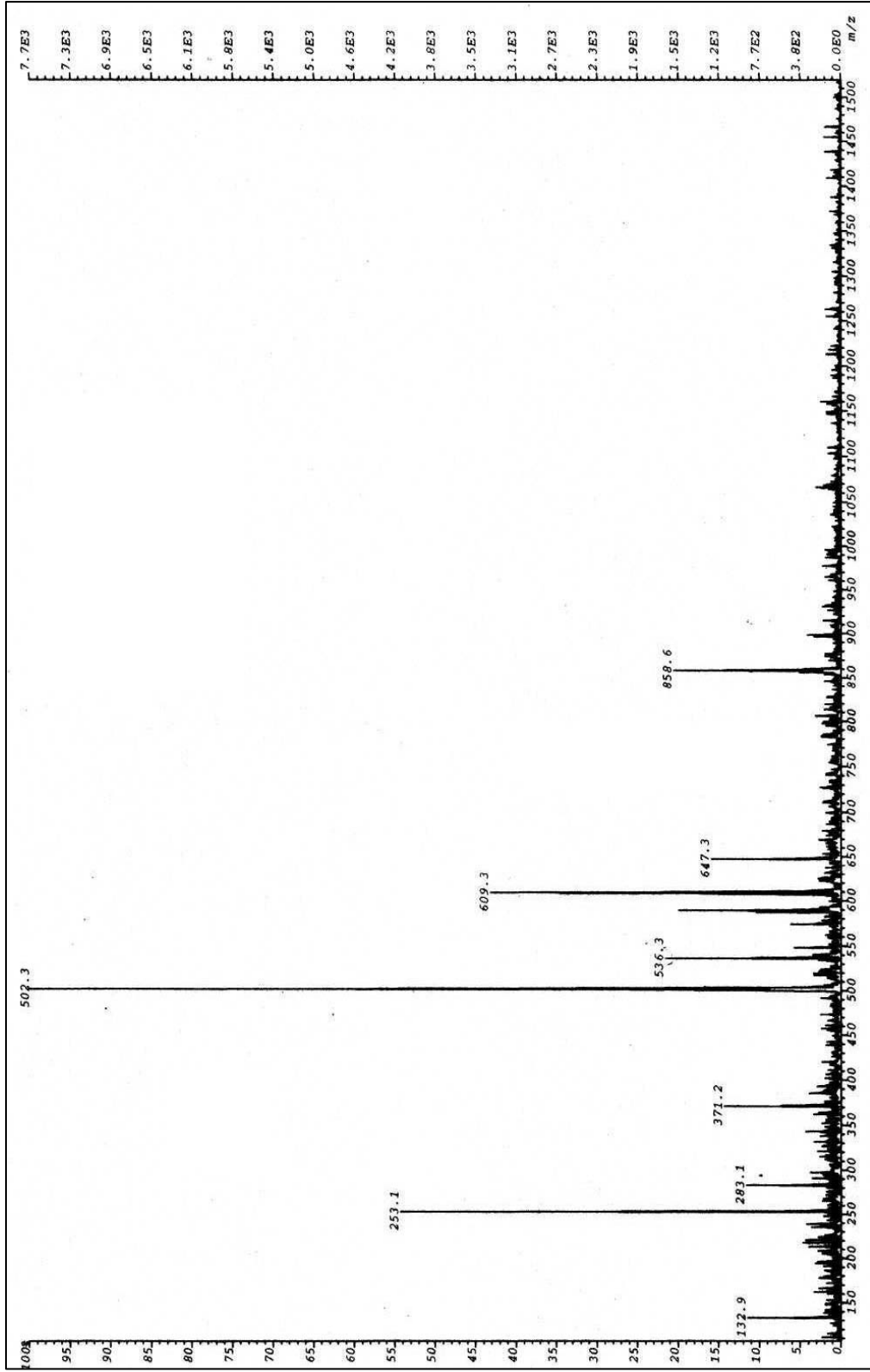
Şekil 6.33 (2) Ligandının FTIR spektrumu (KBr)



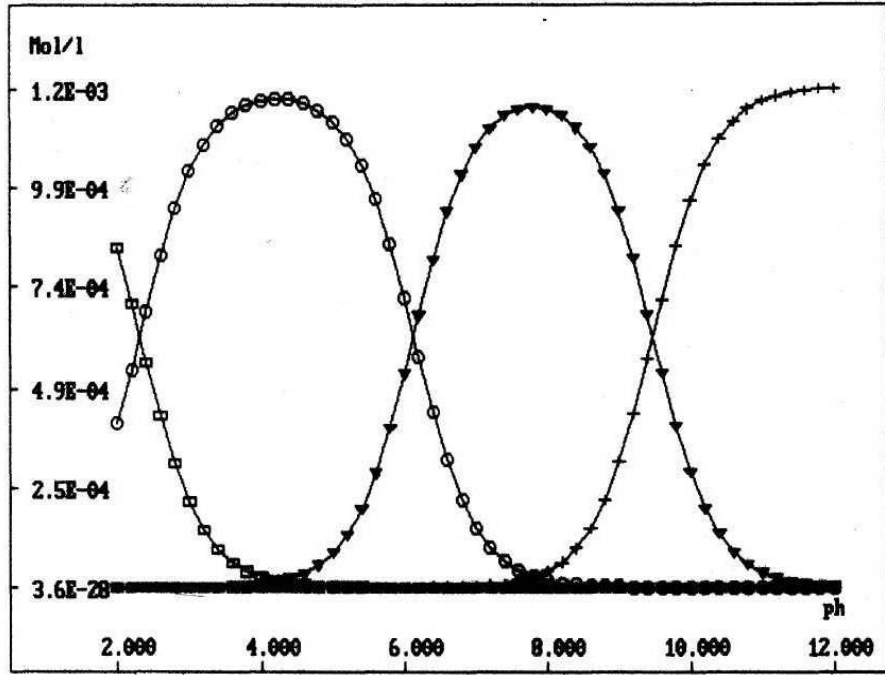
Şekil 6.34 (2) Ligandının ^1H NMR ve D_2O -exch. spektrumu (d-DMSO)



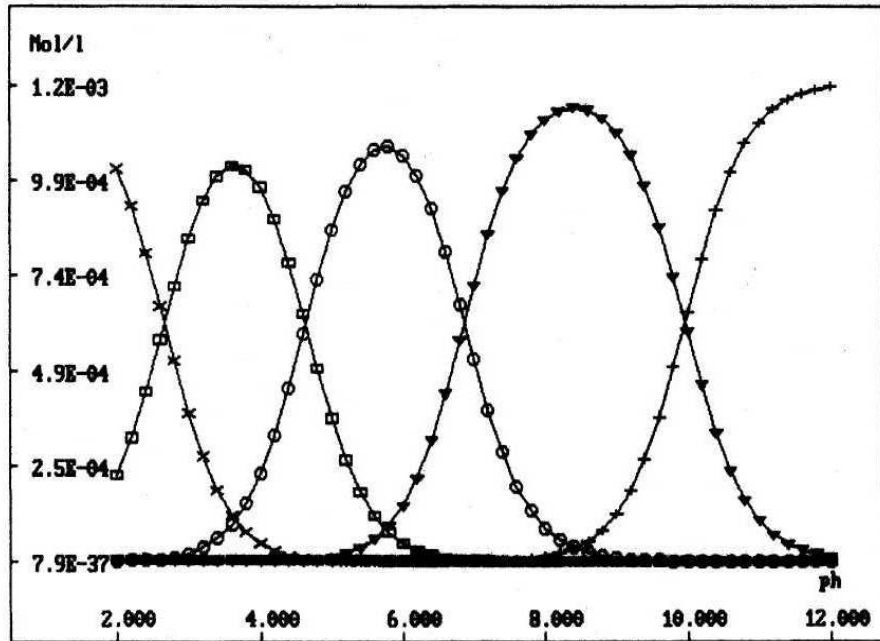
Şekil 6.35 (2) Ligandının ^{13}C NMR spektrumu (DMSO)



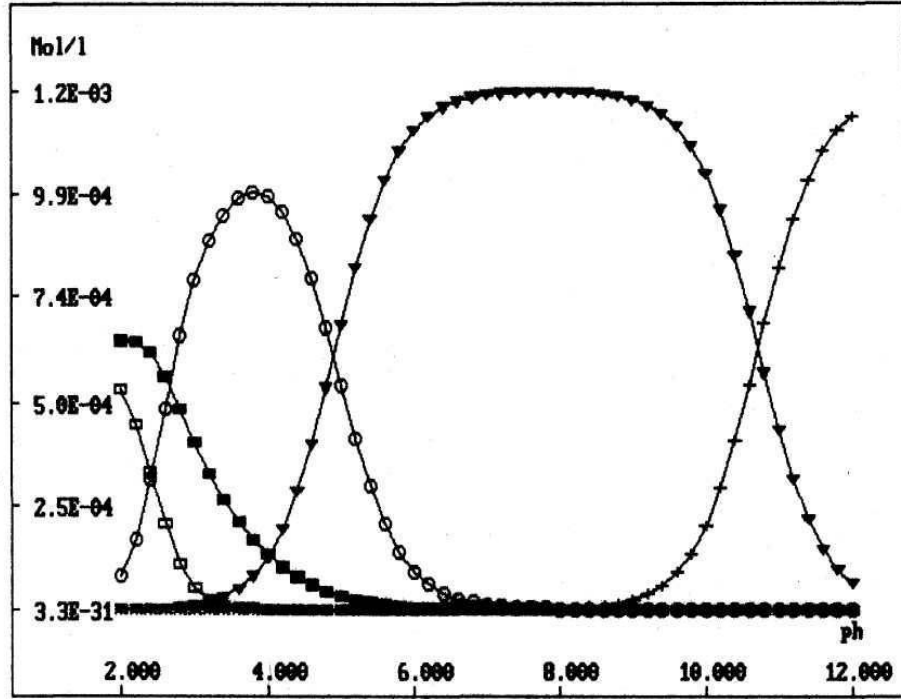
Şekil 6.36 (2) Ligandının MS (FAB) spektrumu



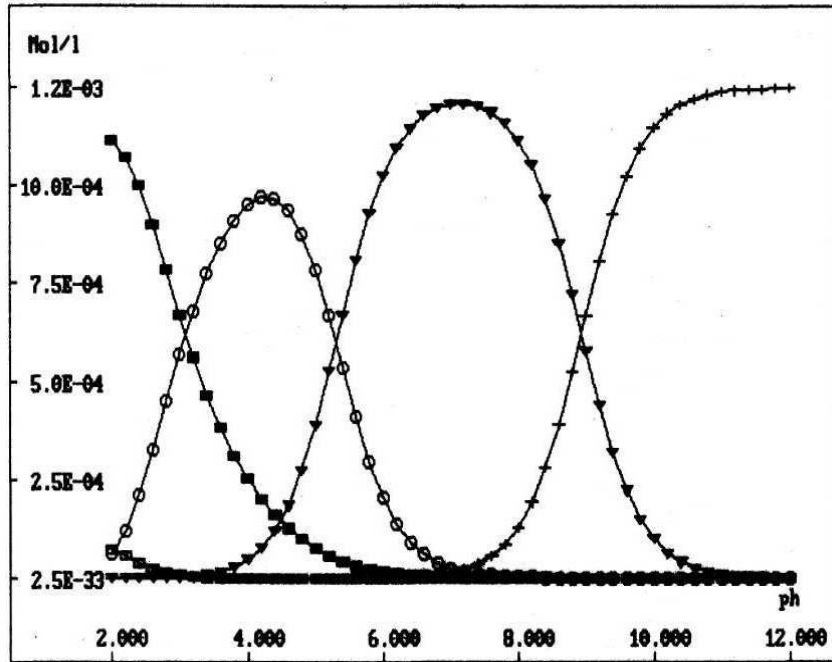
Şekil 6.37 (2) Ligandının oluşum sabitleri dağılım diyagramı
(\square $[LH_4]$, \circ $[LH_3]^-$, \blacktriangledown $[LH_2]^{2-}$, $+$ $[LH]^{3+}$)



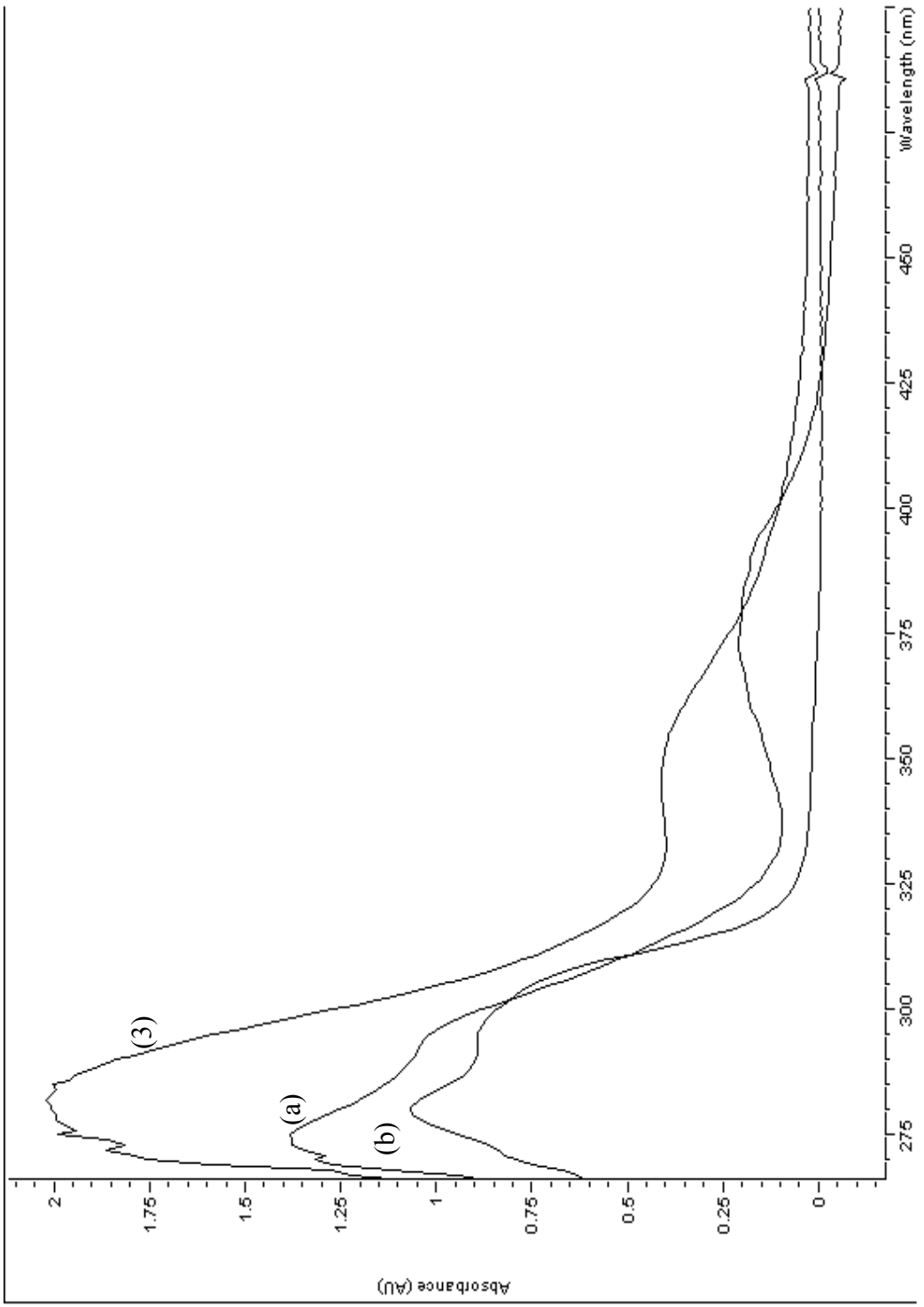
Şekil 6.38 (2) Ligandının Co(II) kompleksinin kararlılık sabitleri dağılım diyagramı
(\blacksquare Co^{2+} , $+$ $[CoL]^{2-}$, \blacktriangledown $[CoLH]^-$, \circ $[CoLH_2]$, \square $[CoLH_3]^+$, \times $[CoLH_4]^{2+}$)



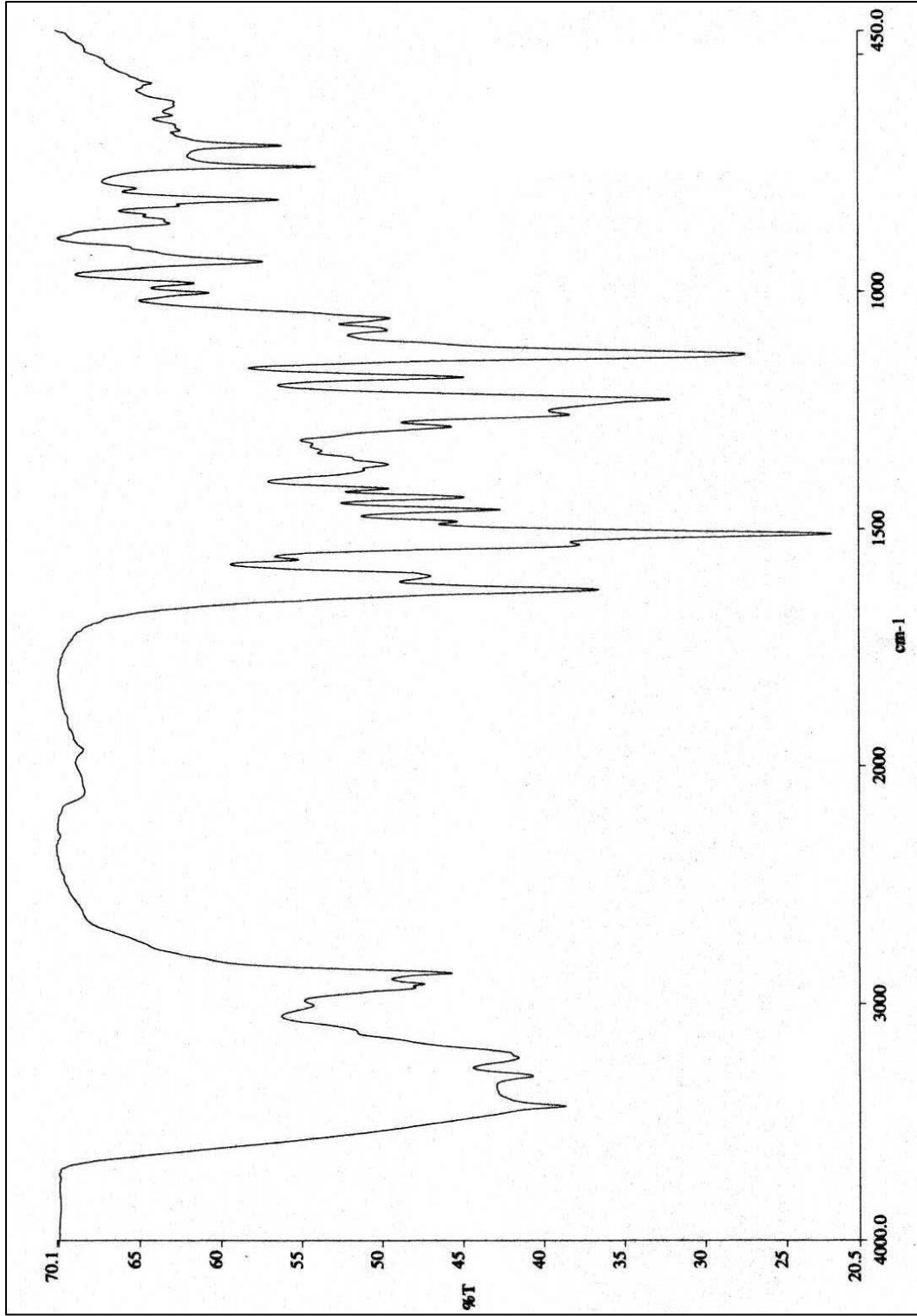
Şekil 6.39 (2) Ligandının Ni(II) kompleksinin kararlılık sabitleri dağılım diyagramı
 (■ Ni^{2+} , + $[\text{NiL}]^{2-}$, ▼ $[\text{NiLH}]^{-}$, ○ $[\text{NiLH}_2]$, □ $[\text{NiLH}_4]^{2+}$)



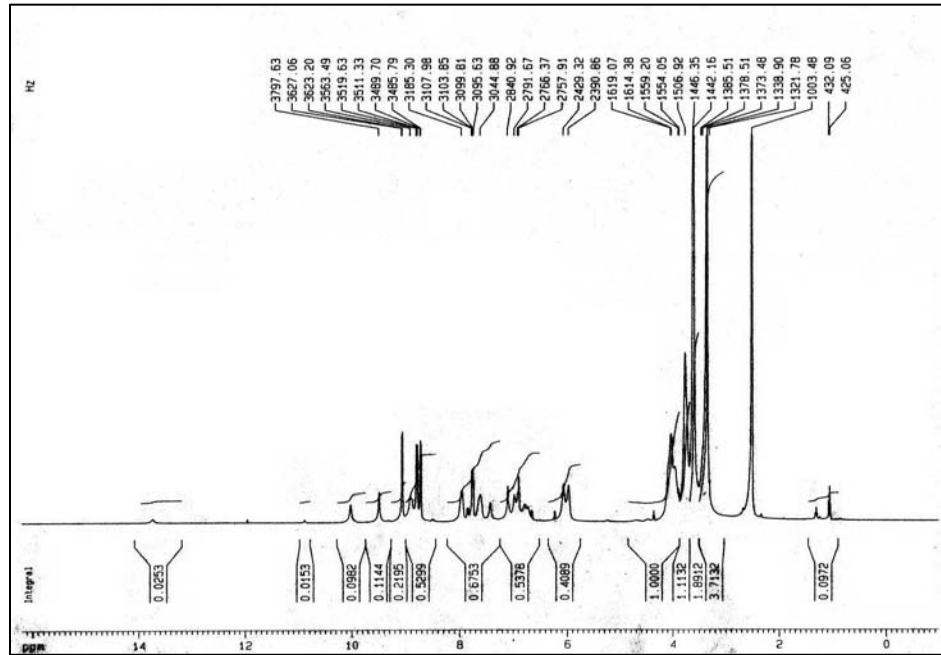
Şekil 6.40 (2) Ligandının Cu(II) kompleksinin kararlılık sabitleri dağılım diyagramı
 (■ Cu^{2+} , + $[\text{CuL}]^{2-}$, ▼ $[\text{CuLH}]^{-}$, ○ $[\text{CuLH}_2]$, □ $[\text{CuLH}_4]^{2+}$)



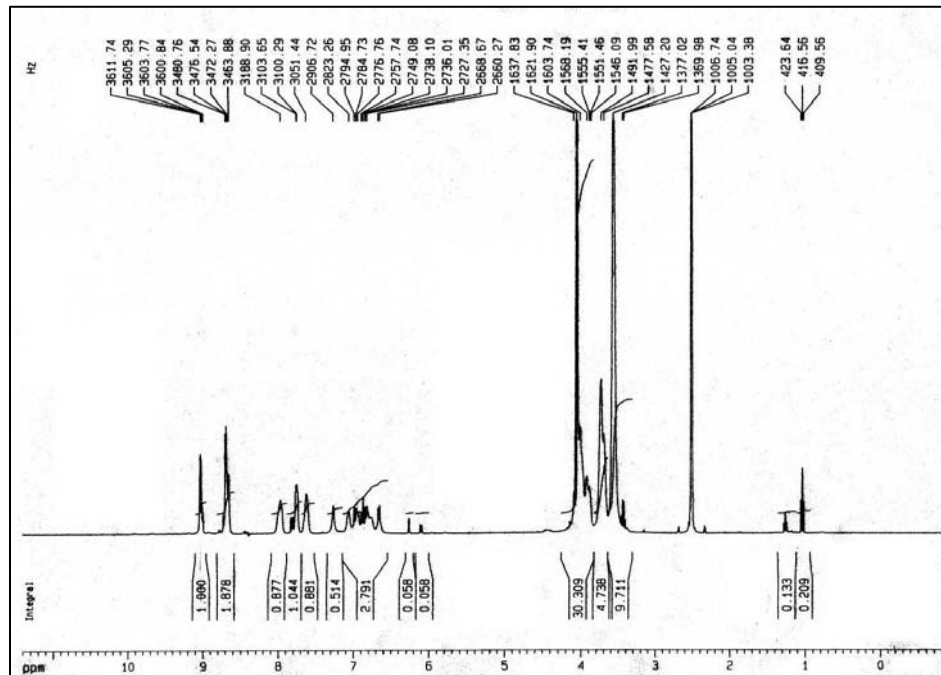
Şekil 6.41 (3) Ligandı, 5,6-Diamino-1,10-fenantrolin (a) ve 15-Izotiyosyanatobenzo[15-crown-5]'in (b) UV-Vis spektrumu (DMSO)



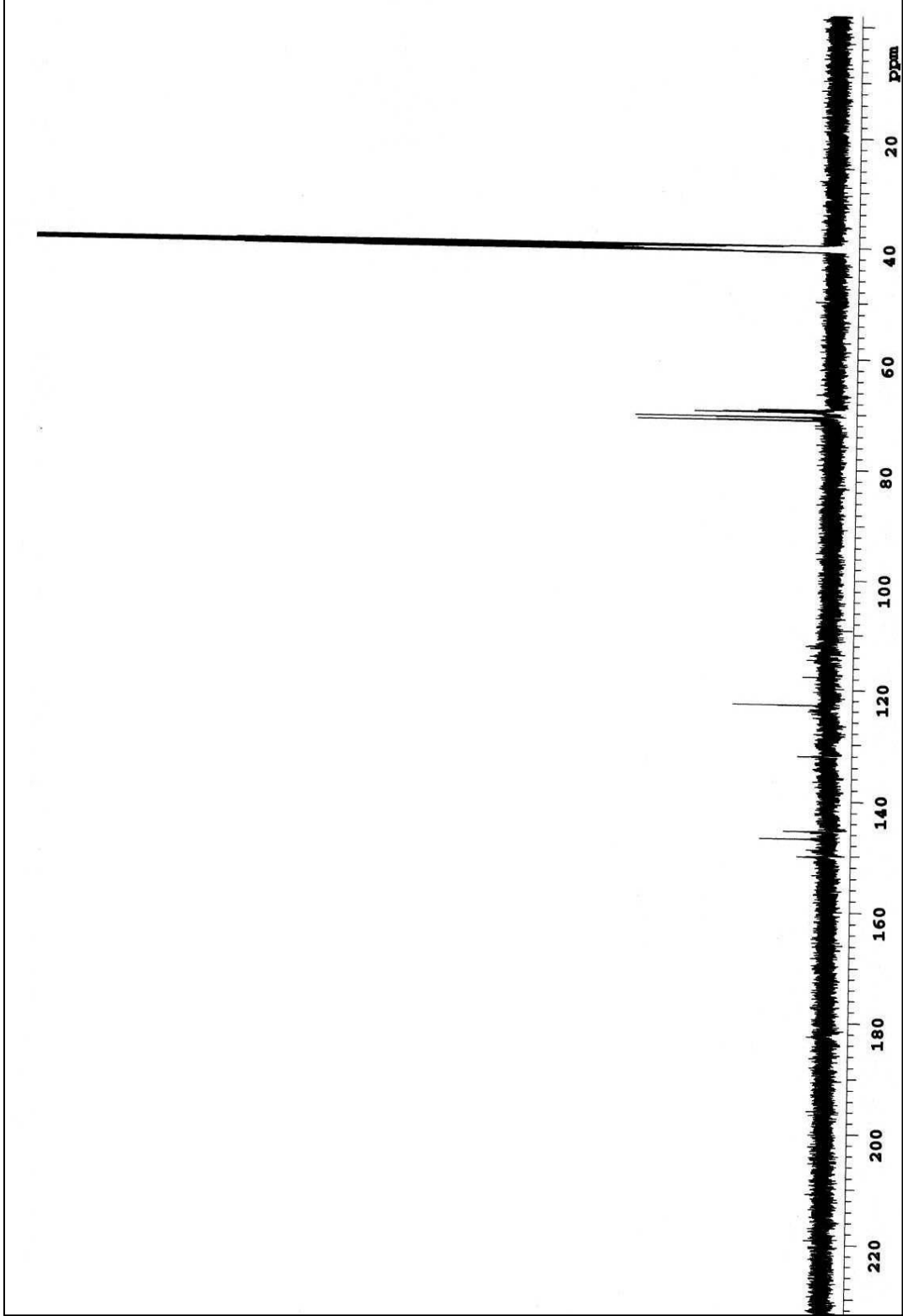
Şekil 6.42 (3) Ligandının FTIR spektrumu (KBr)



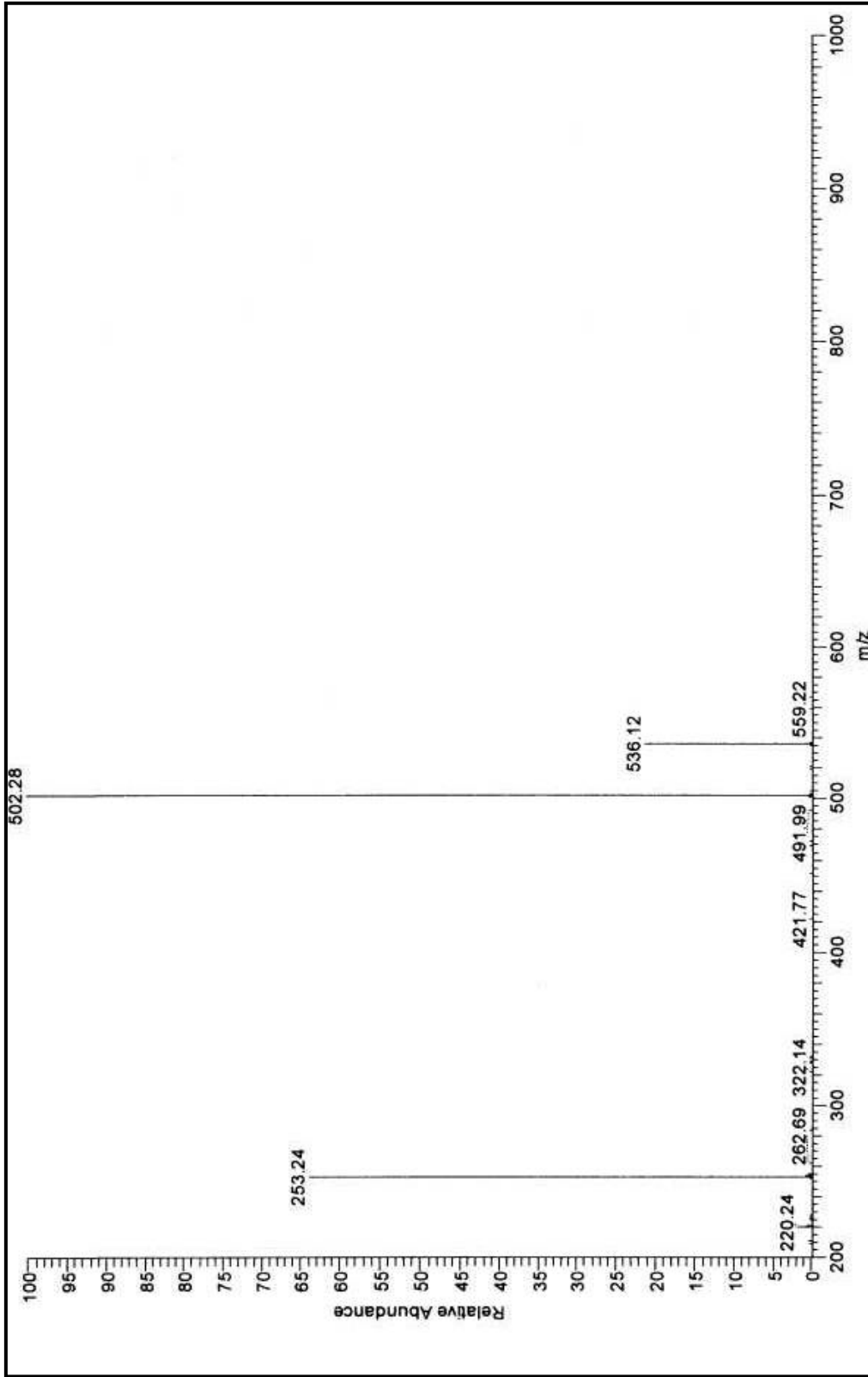
Şekil 6.43 (3) Ligandının ^1H NMR spektrumu (d-DMSO)



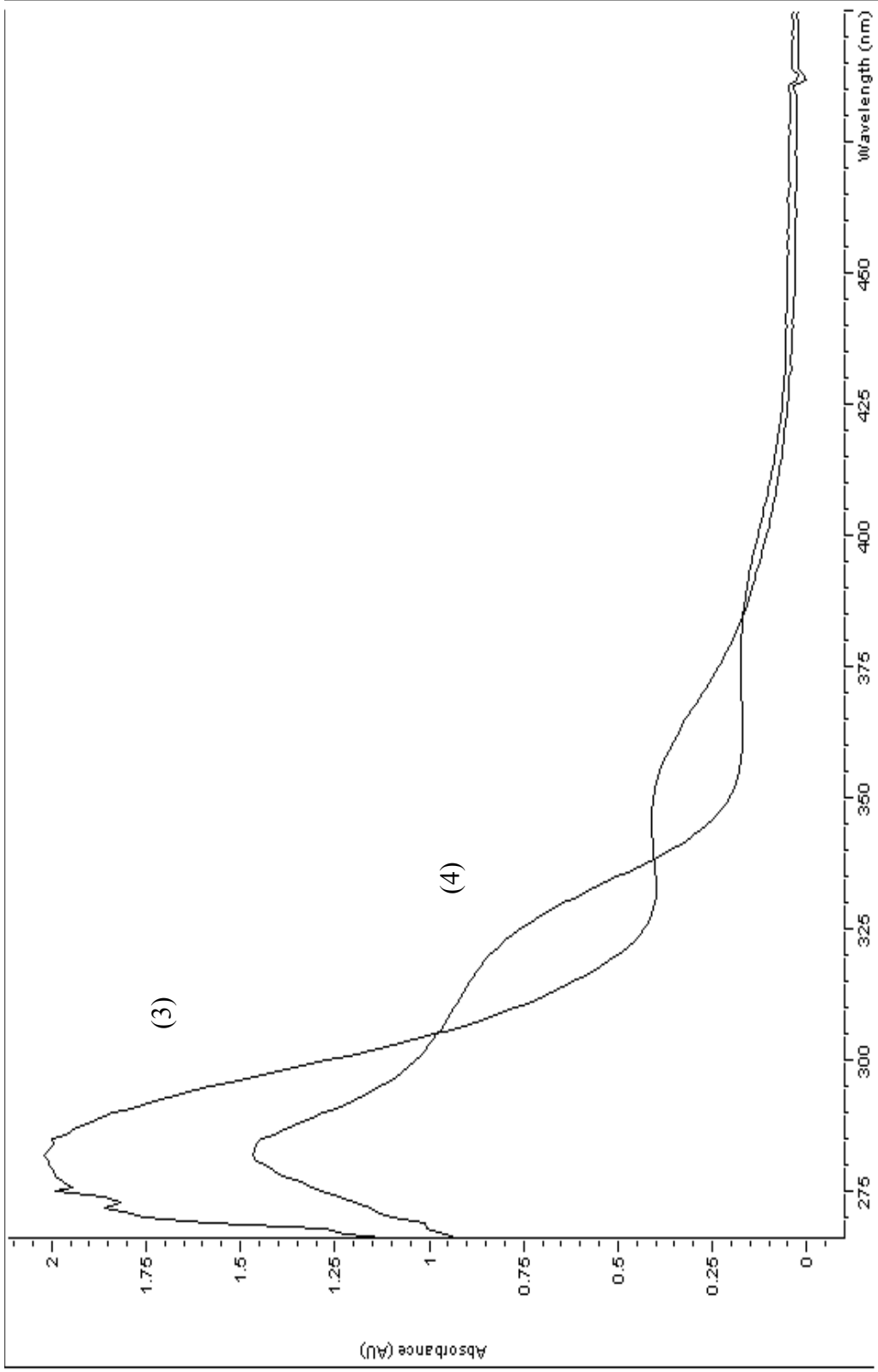
Şekil 6.44 (3) Ligandının ^1H NMR (D_2O -exch.) spektrumu



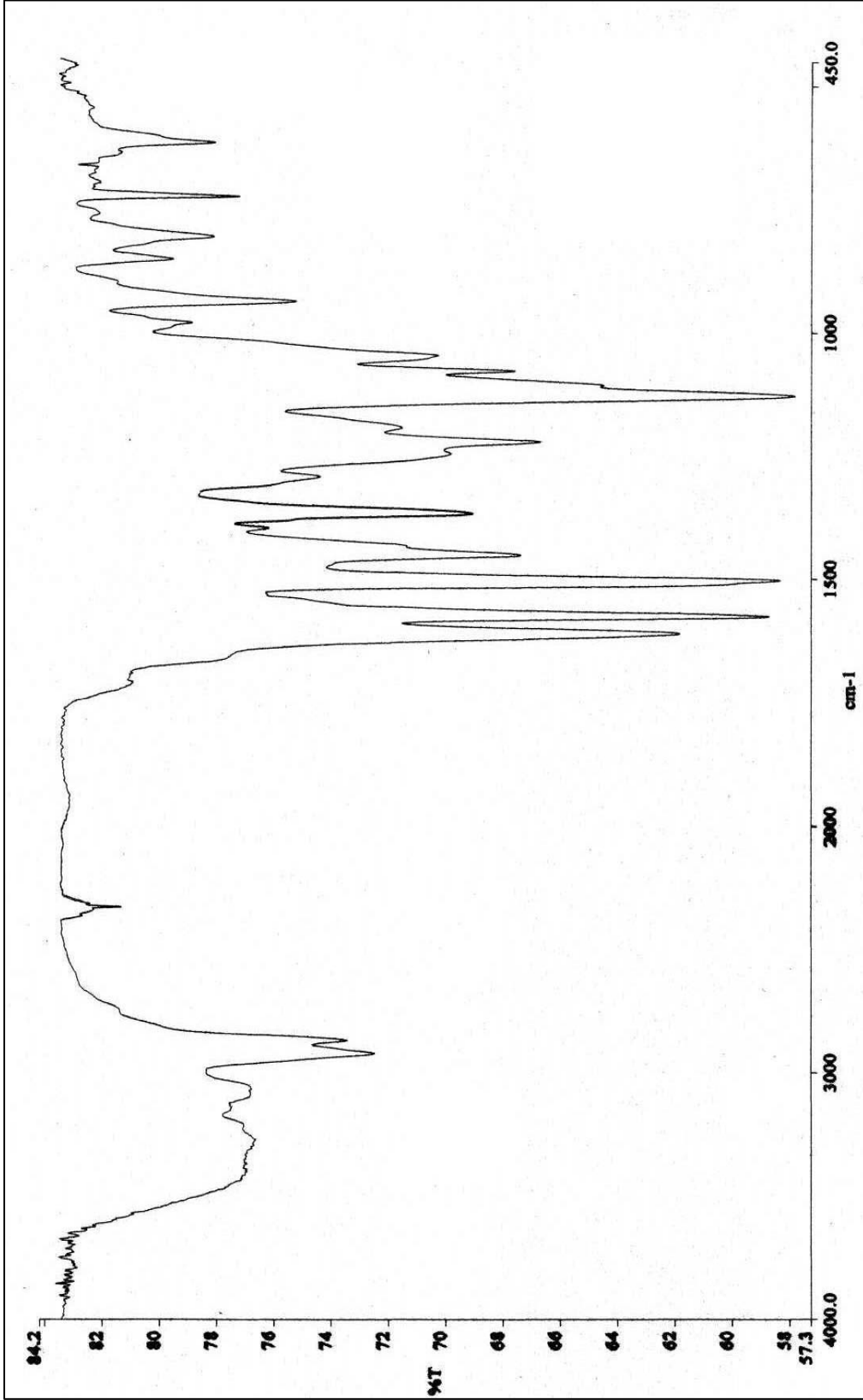
Şekil 6.45 (3) Ligandının ^{13}C NMR spektrumu (DMSO)



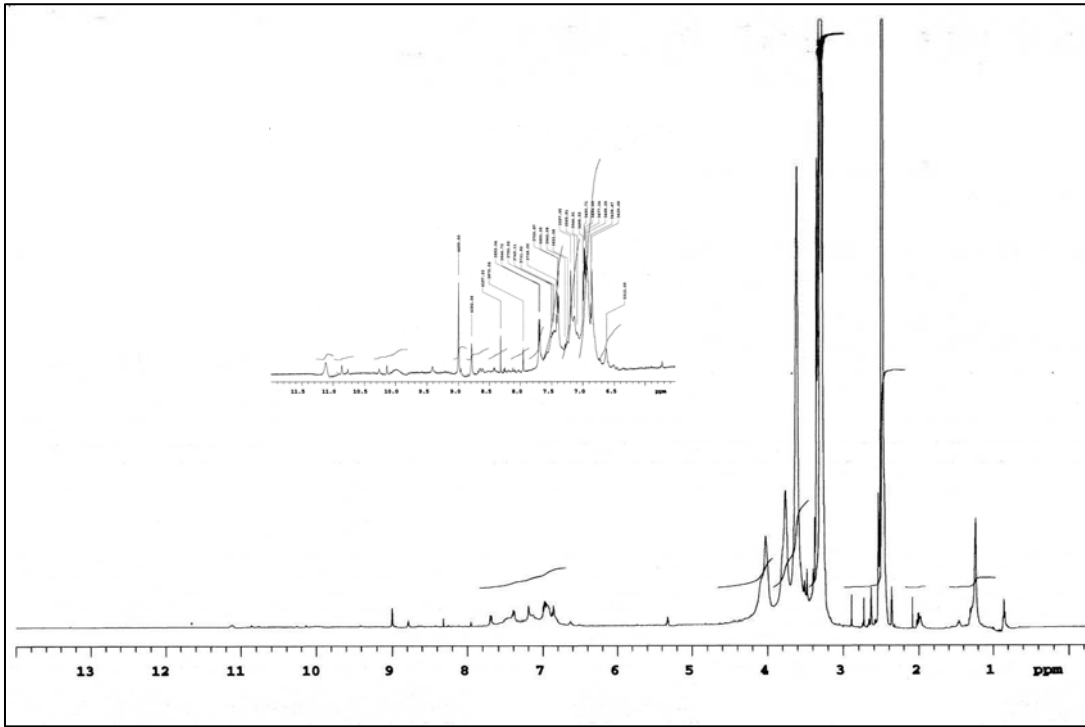
Şekil 6.46 (3) Ligandının LC-MS spektrumu



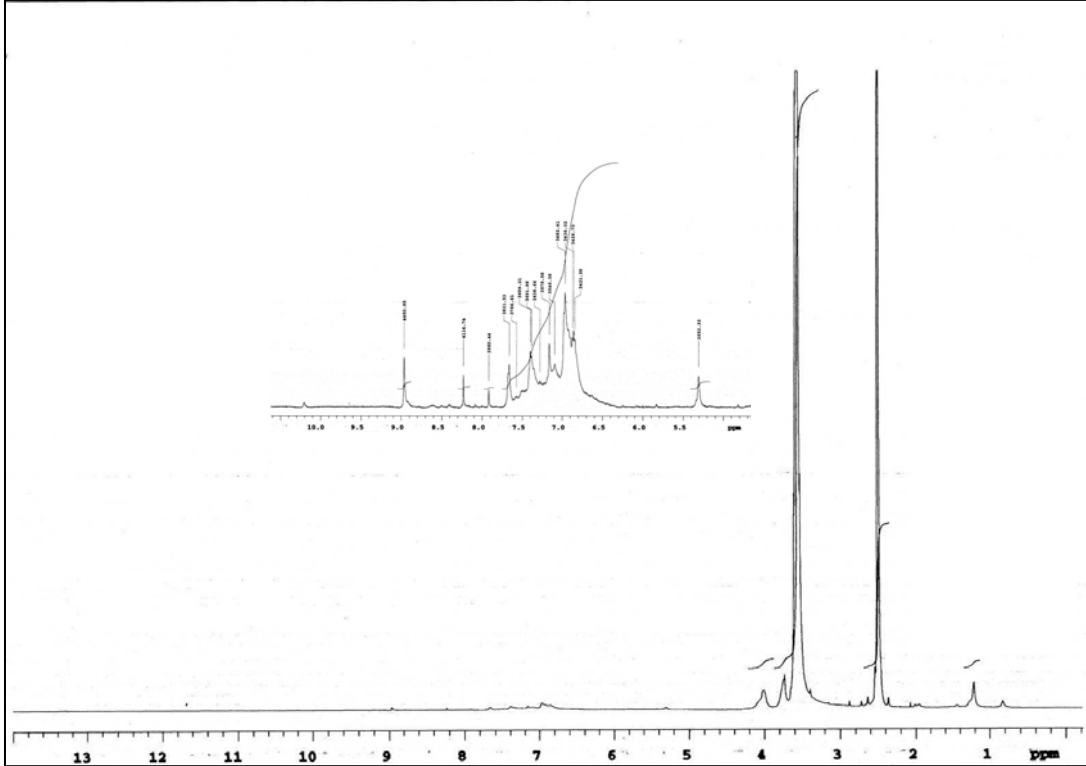
Şekil 6.47 (3) Ligandı ve (4) kompleksinin UV-Vis spektrumu (DMSO)



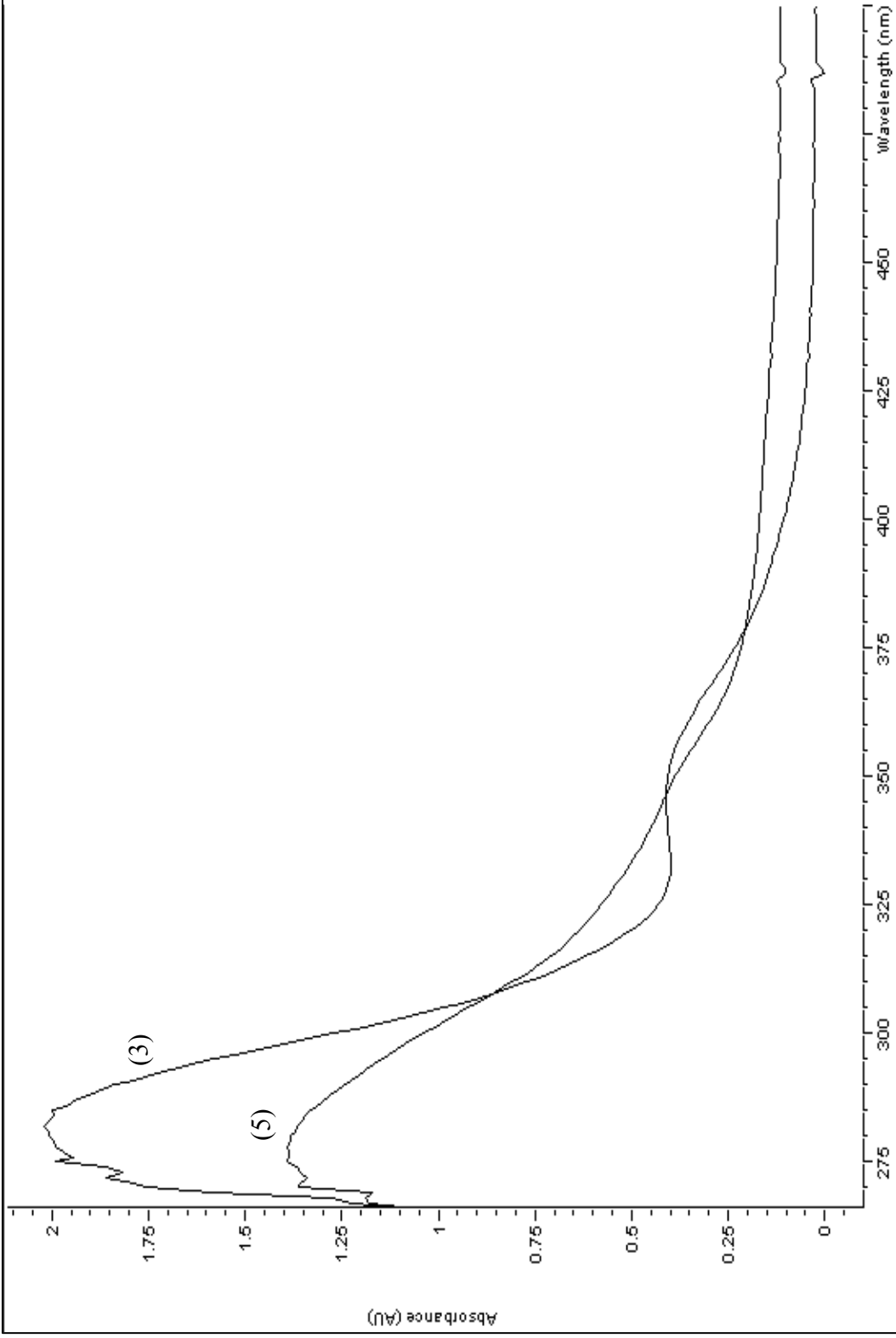
Şekil 6.48 (4) Kompleksinin FTIR spektrumu (KBr)



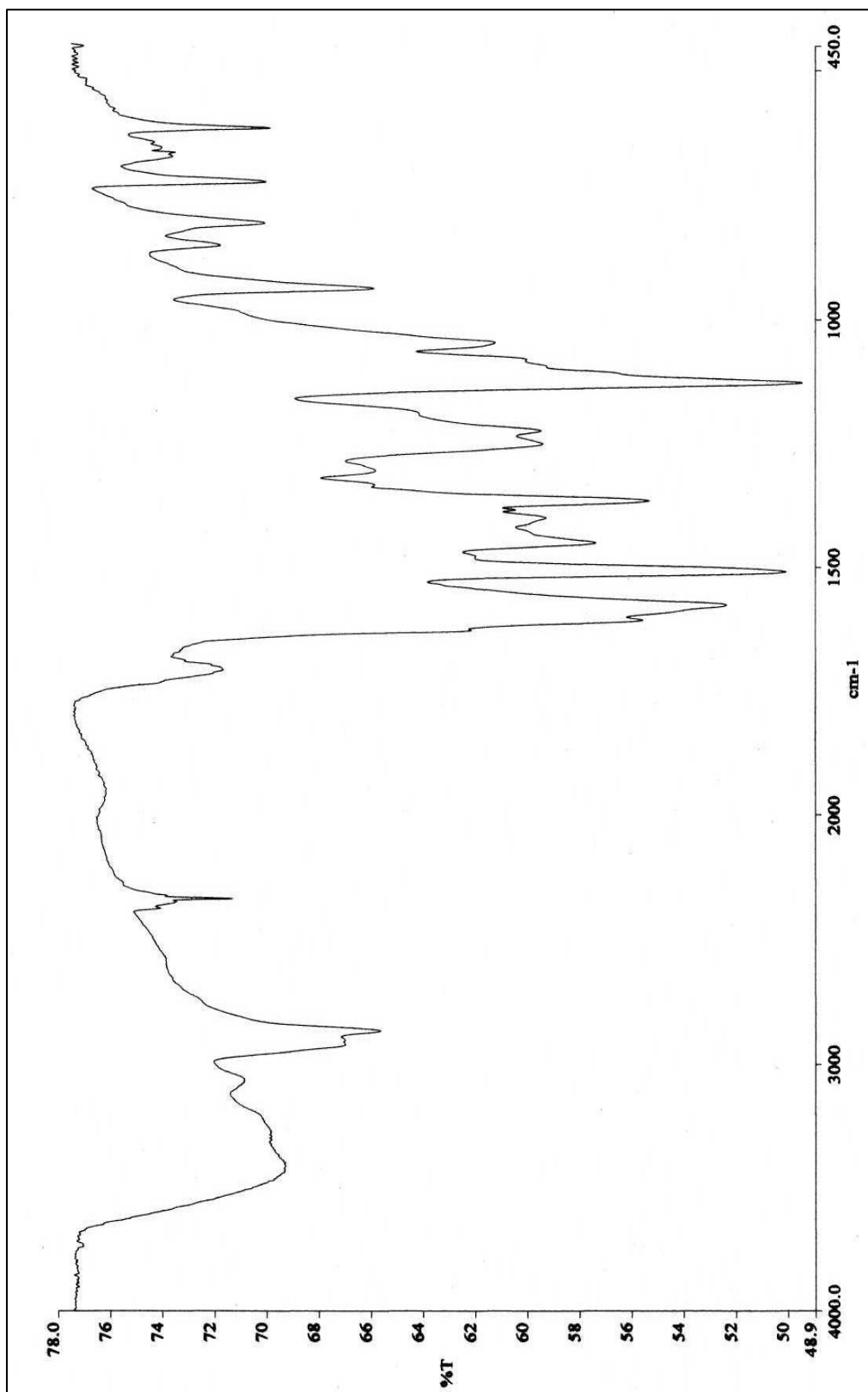
Şekil 6.49 (4) Kompleksinin ^1H NMR spektrumu (d-DMSO)



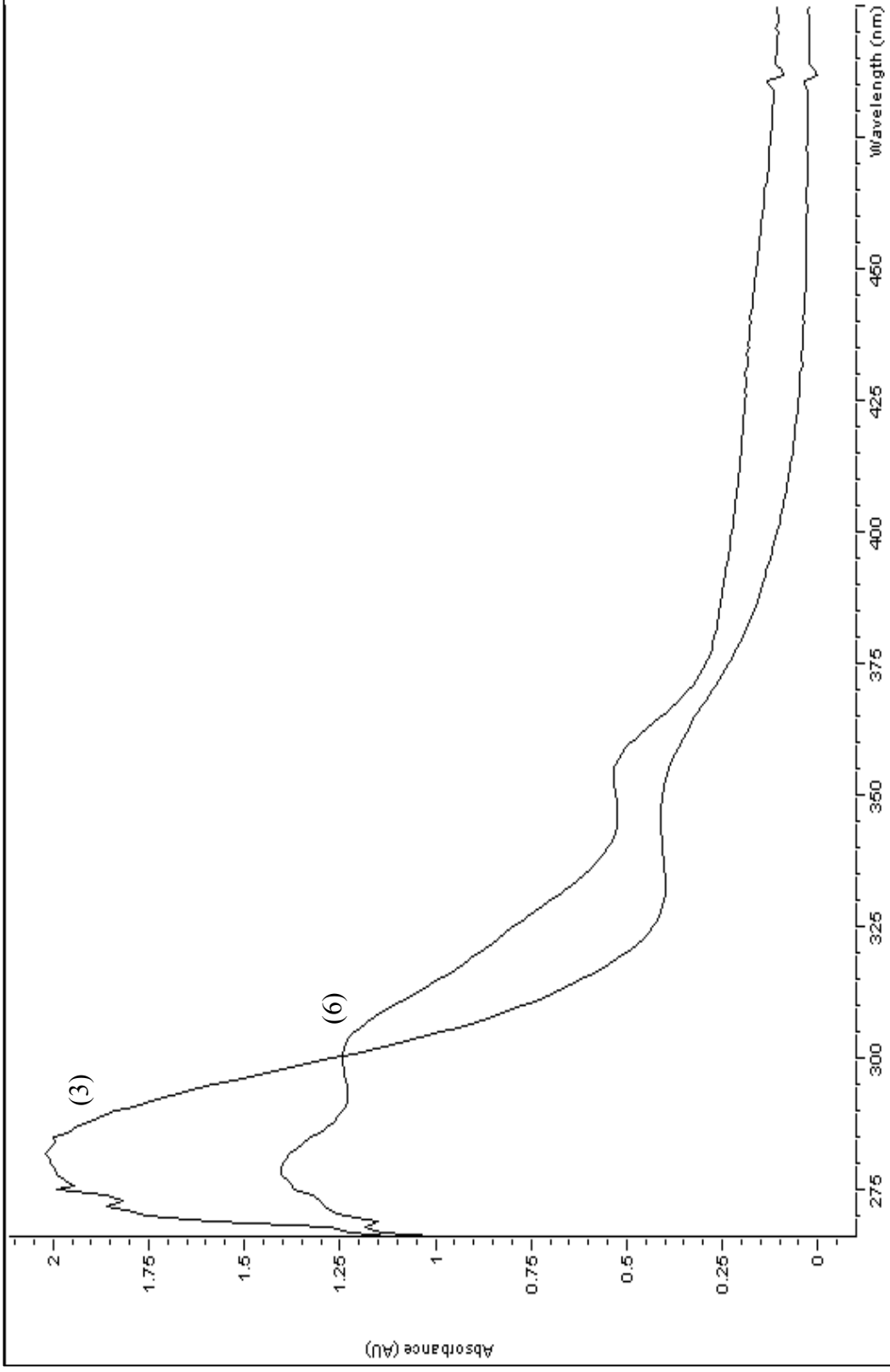
Şekil 6.50 (4) Kompleksinin ^1H NMR (D_2O -exch.) spektrumu



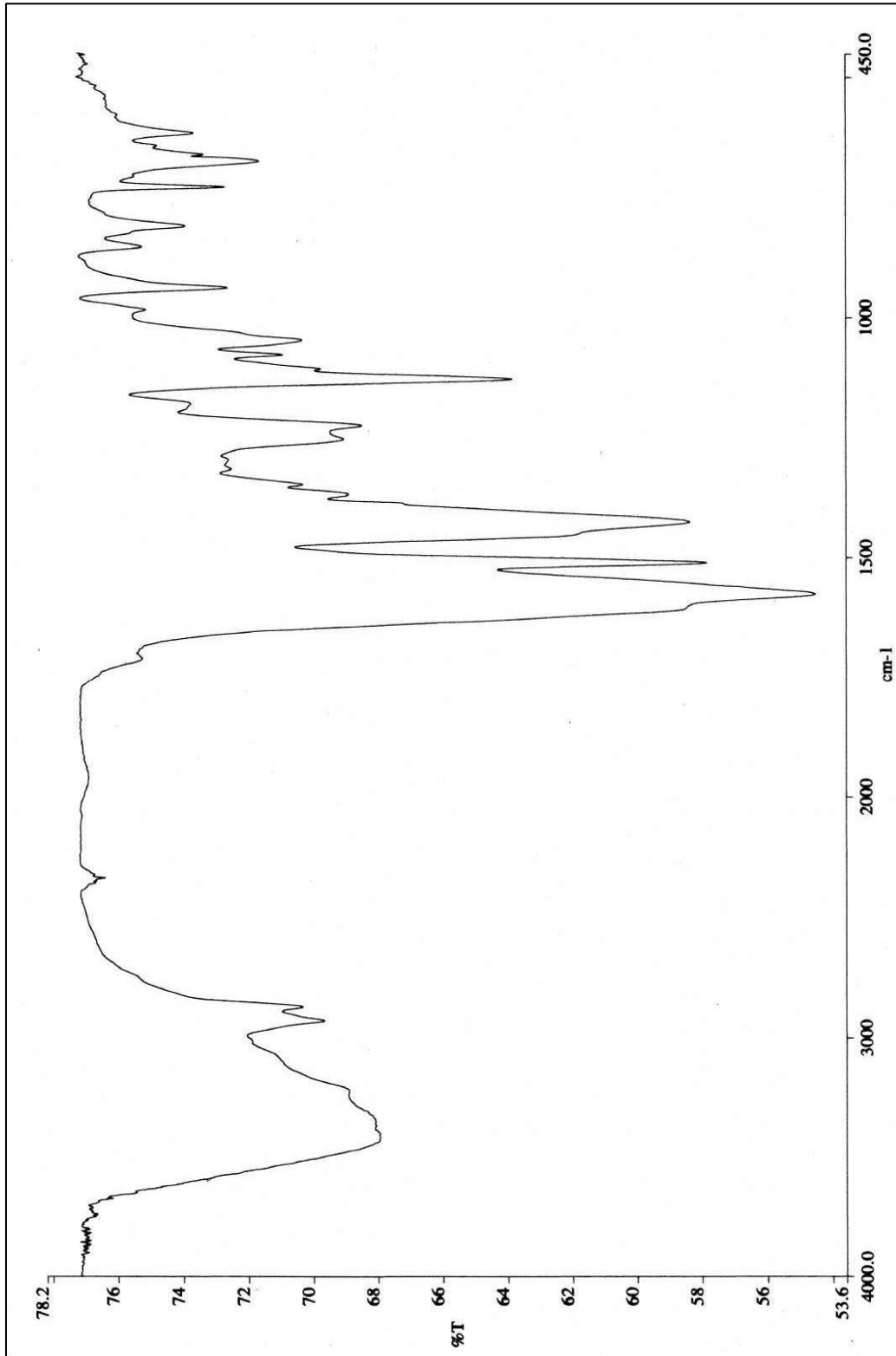
Şekil 6.51 (3) Ligandı ve (5) kompleksinin UV-Vis spektrumu (DMSO)



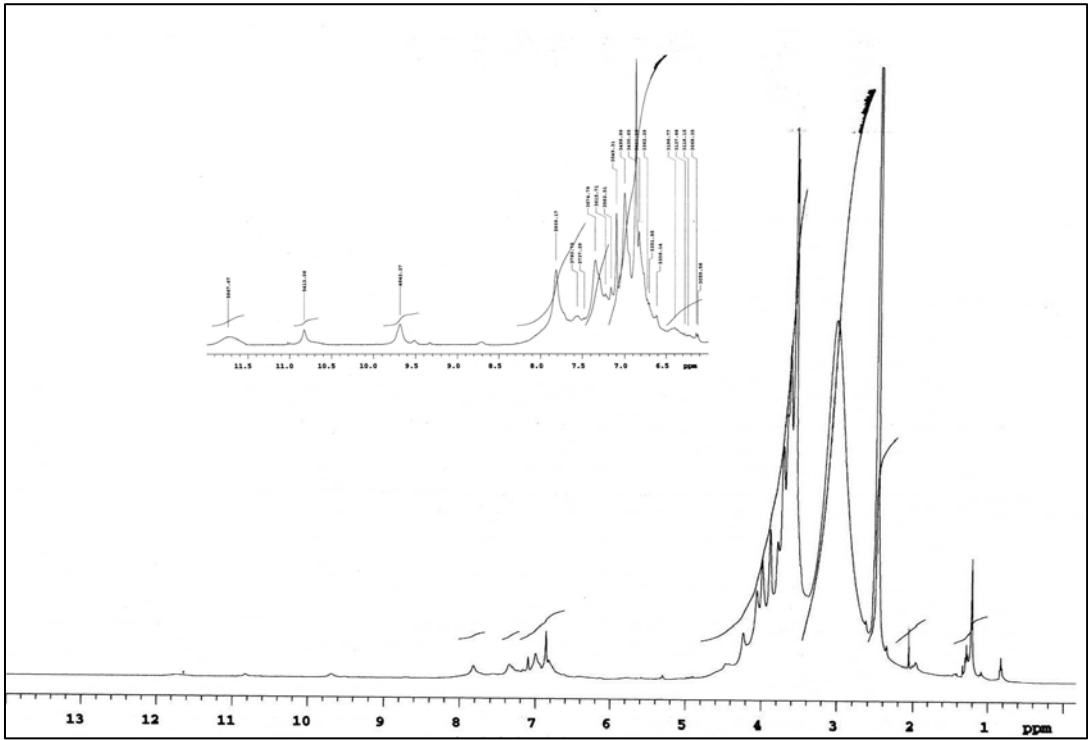
Şekil 6.52 (5) Kompleksinin FTIR spektrumu (KBr)



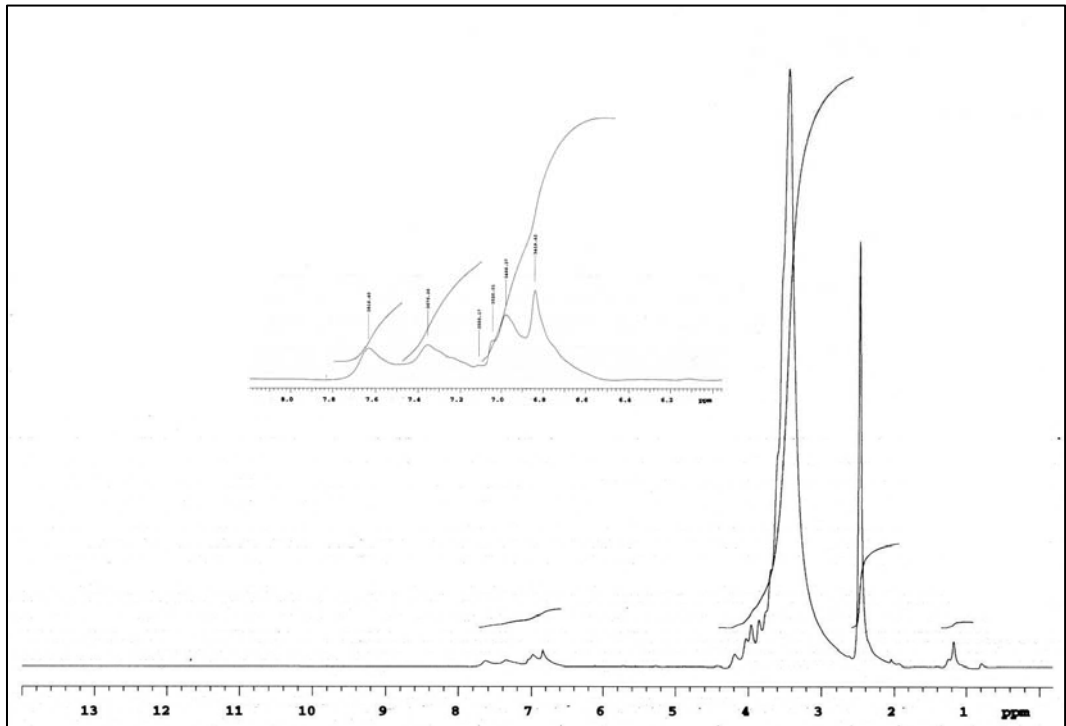
Şekil 6.53 (3) Ligandı ve (6) kompleksinin UV-Vis spektrumu (DMSO)



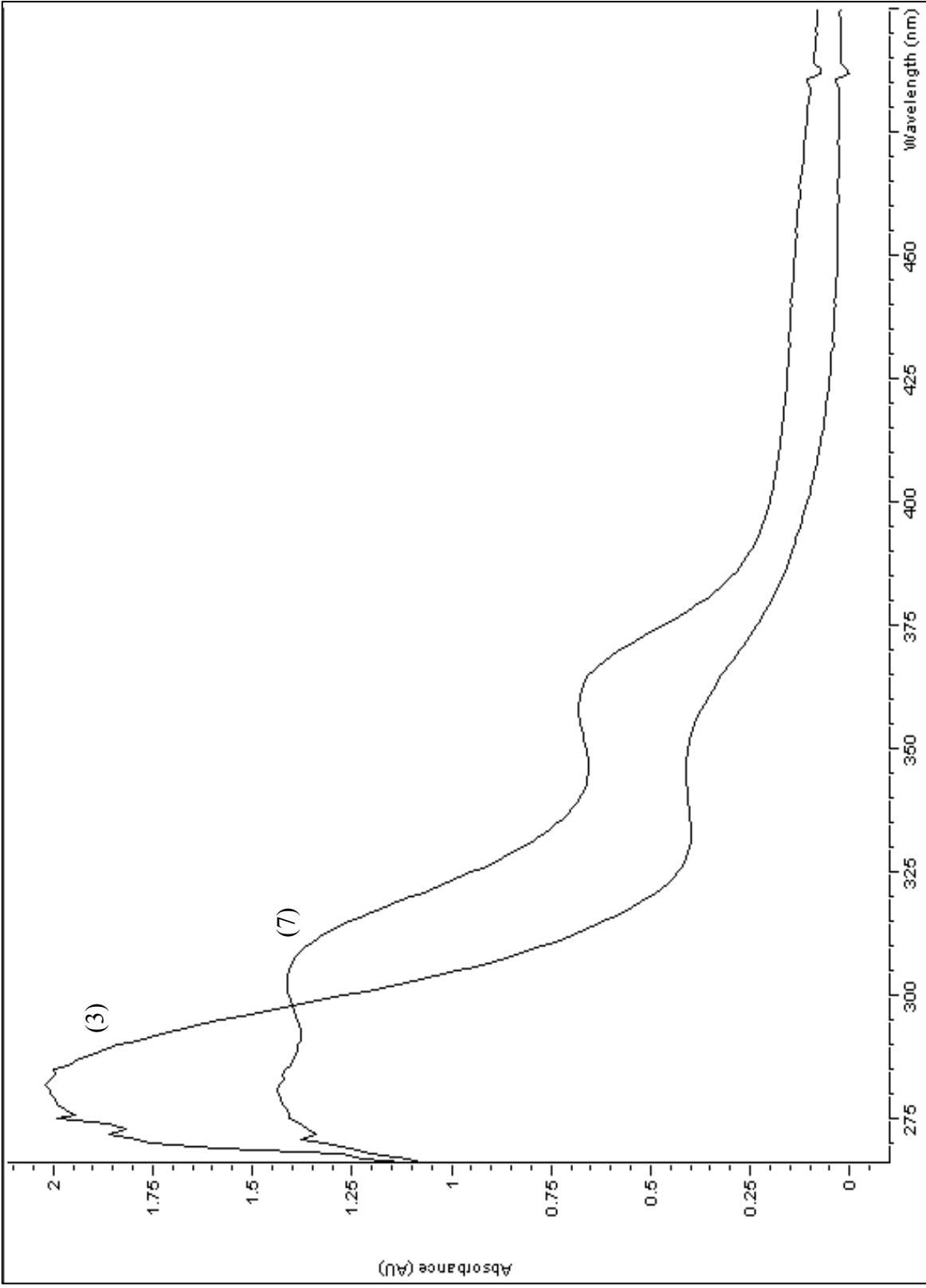
Şekil 6.54 (6) Kompleksinin FTIR spektrumu (KBr)



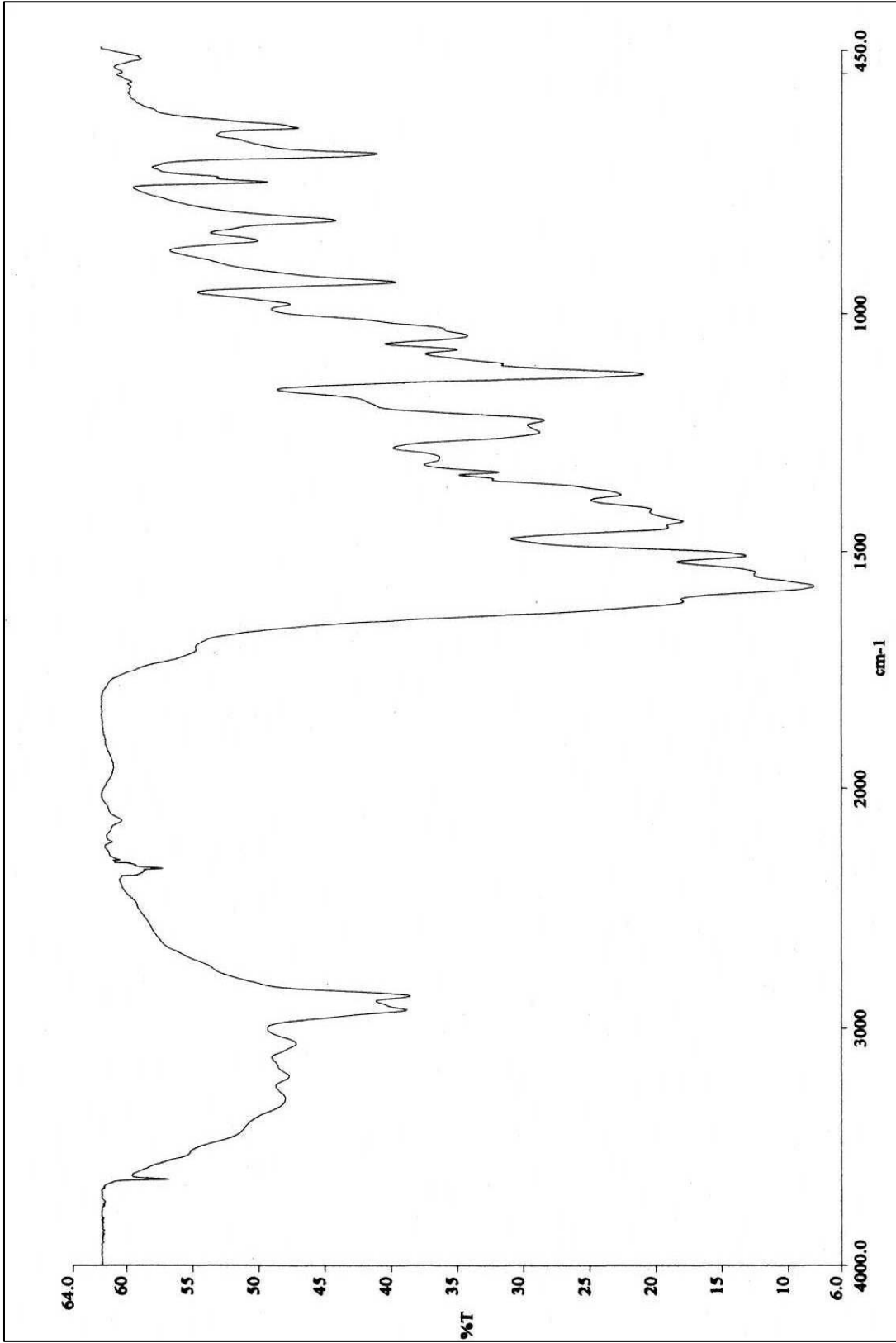
Şekil 6.55 (6) Kompleksinin ^1H NMR spektrumu ($d\text{-DMSO}$)



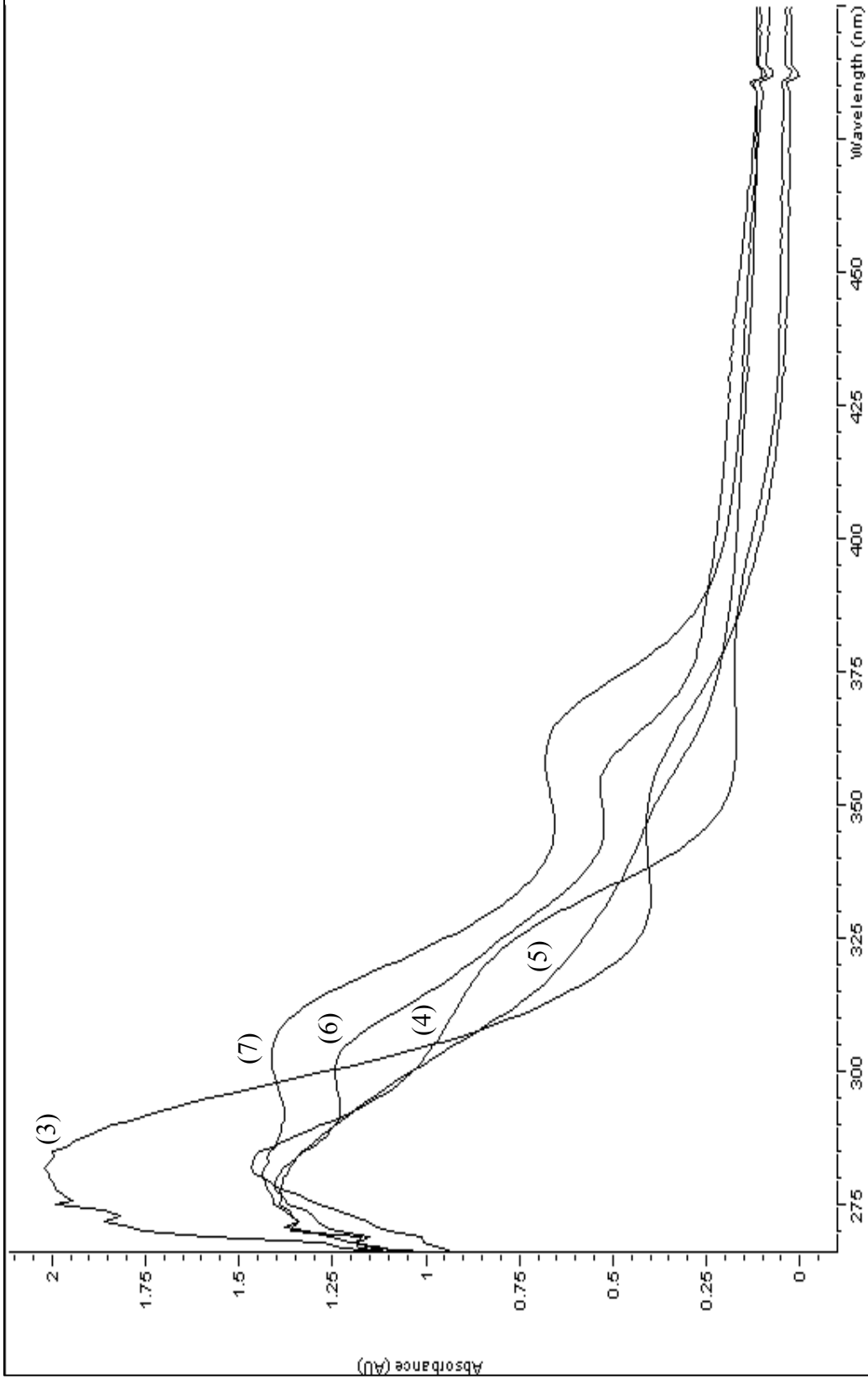
Şekil 6.56 (6) Kompleksinin ^1H NMR ($\text{D}_2\text{O-exch.}$) spektrumu



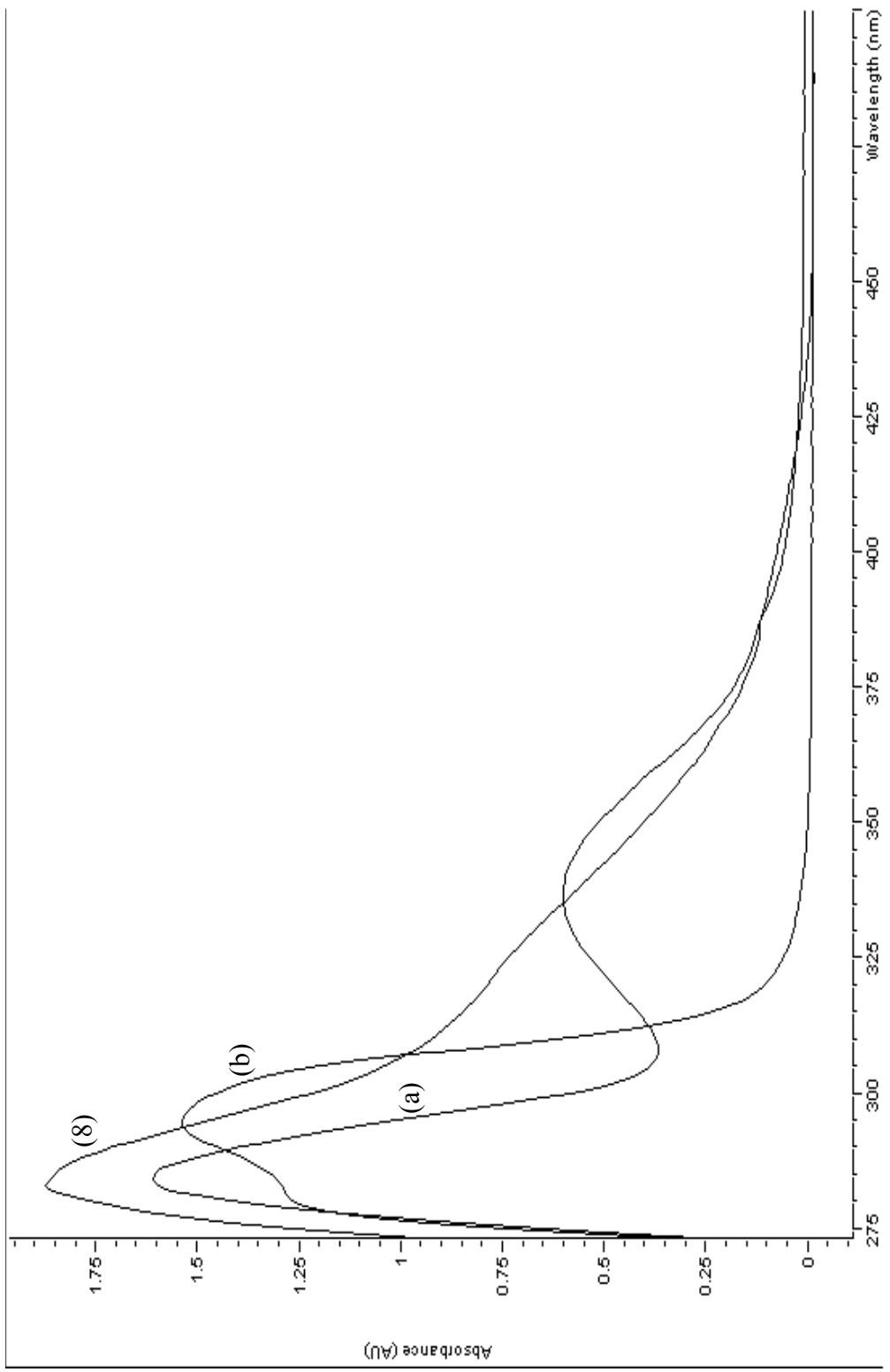
Şekil 6.57 (3) Ligandı ve (7) kompleksinin UV-Vis spektrumu (DMSO)



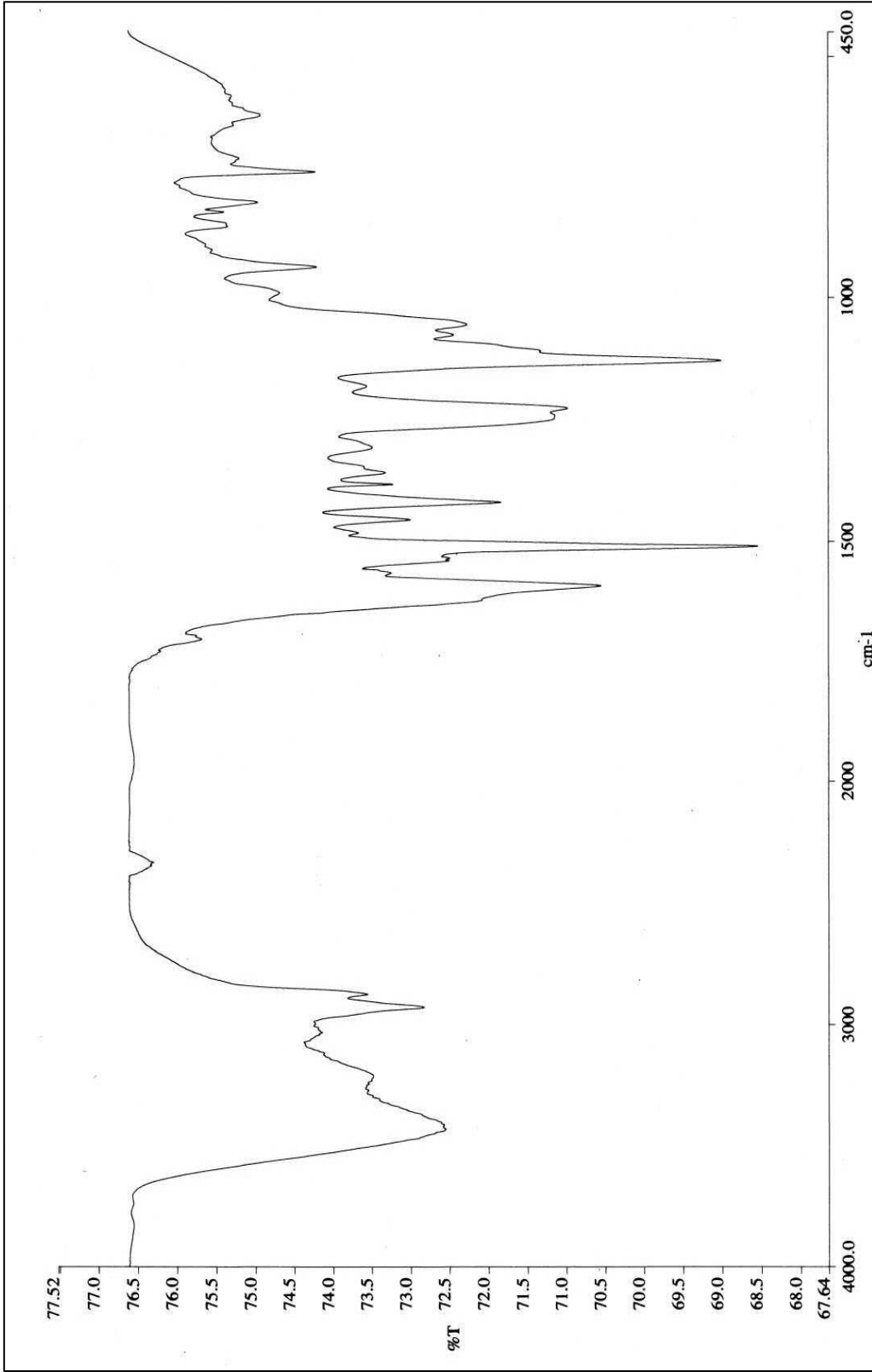
Şekil 6.58 (7) Kompleksinin FTIR spektrumu (KBr)



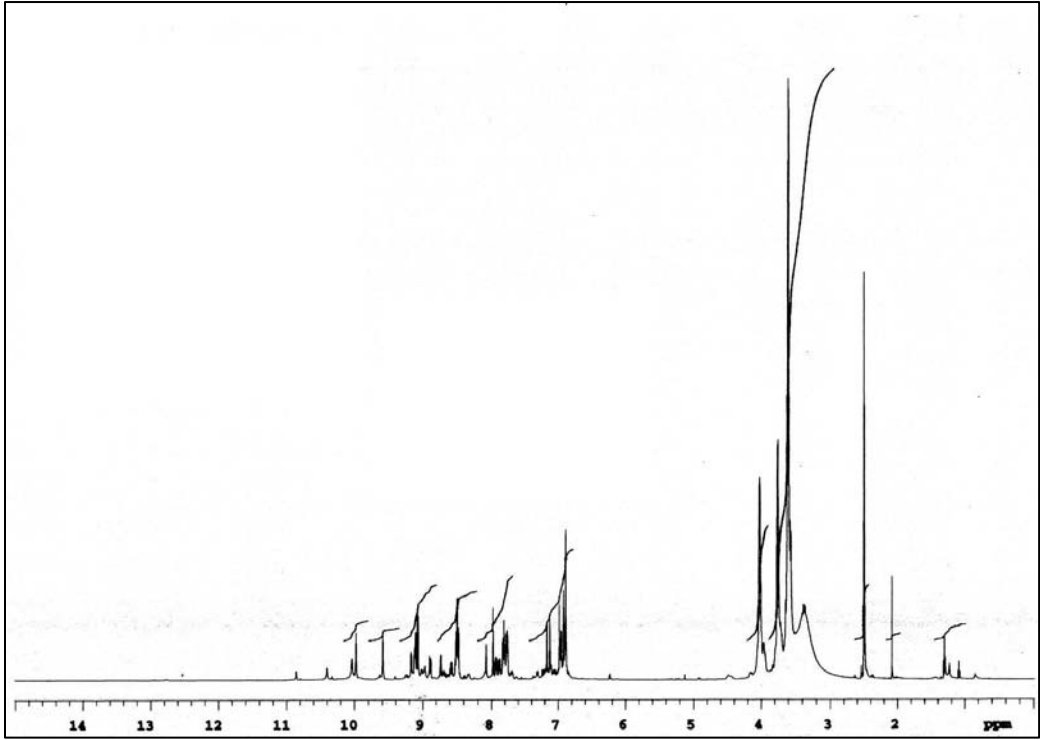
Şekil 6.59 (3) Ligandı ve (4), (5), (6), (7) komplekslerinin UV-Vis spektrumu (DMSO)



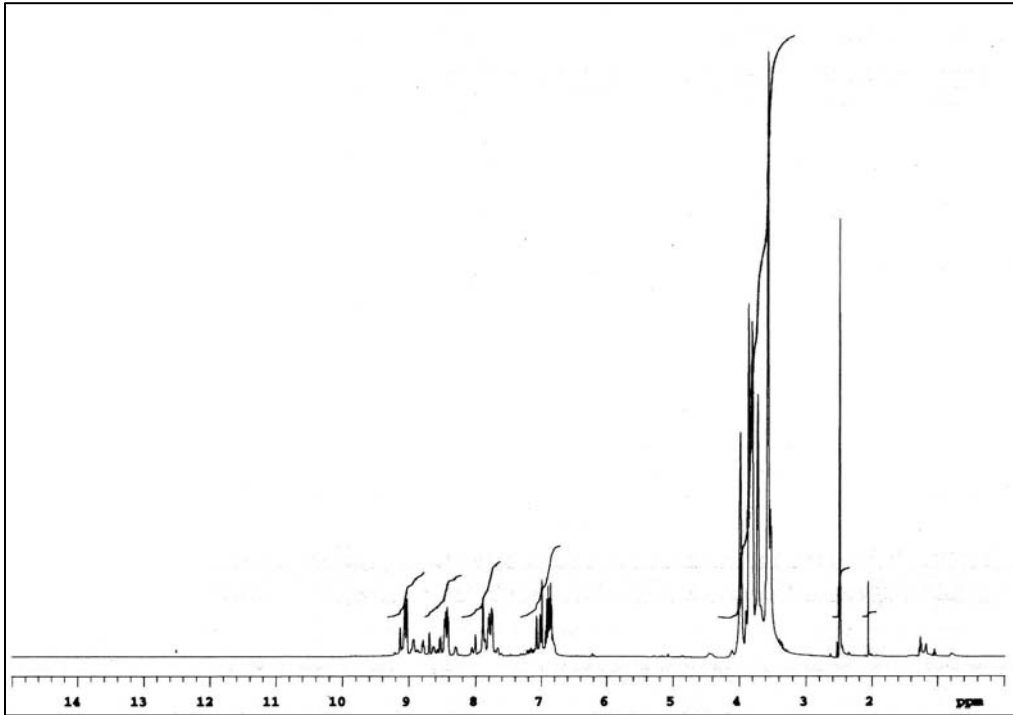
Şekil 6.60 (8) Ligandı, 5-Amino-1,10-fenantrolin (a) ve 15-İzotiyosiyanatobenzo[15-crown-5]' in (b) UV-Vis spektrumu (metanol)



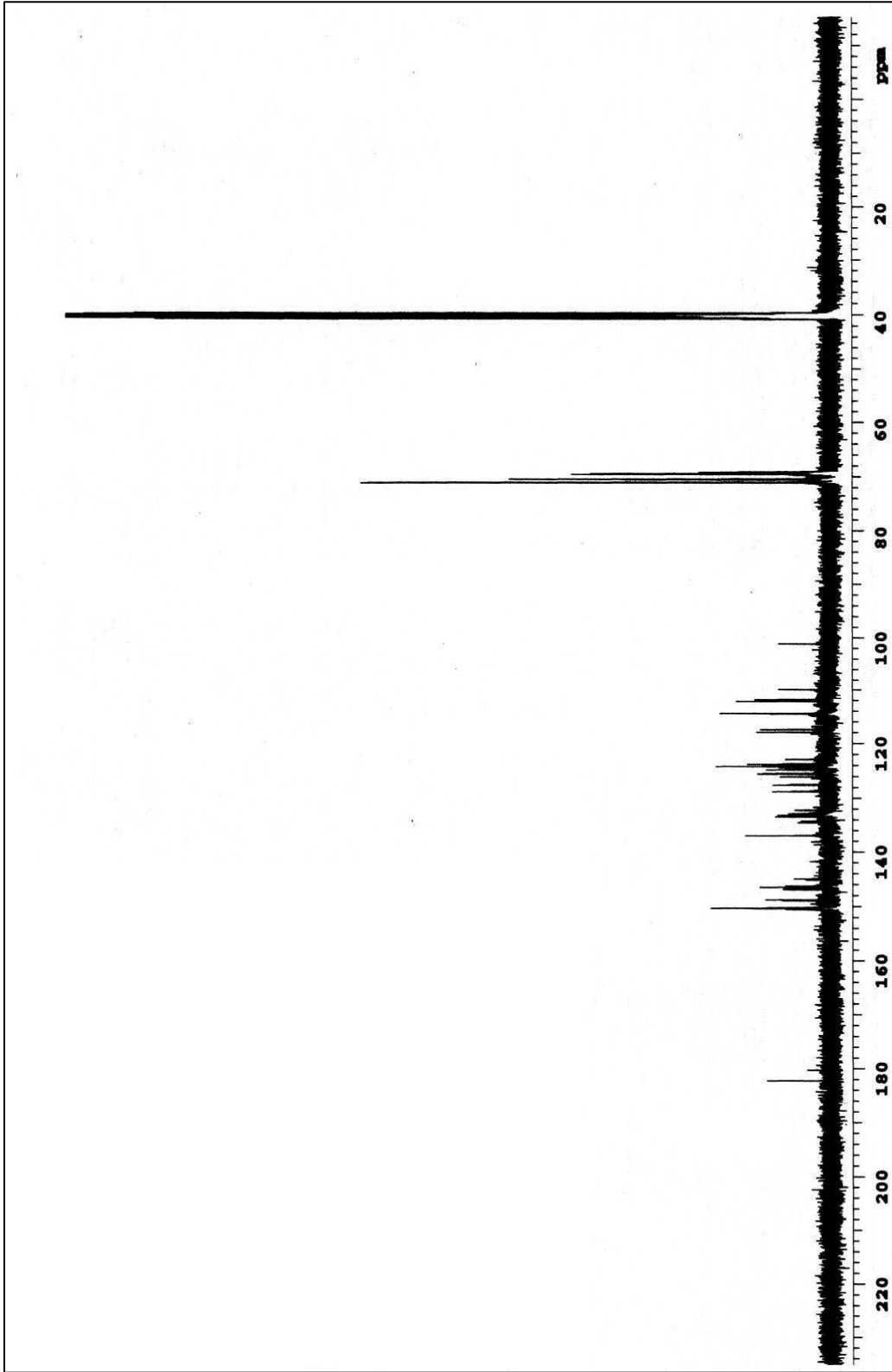
Şekil 6.61 (8) Ligandının FTIR spektrumu (KBr)



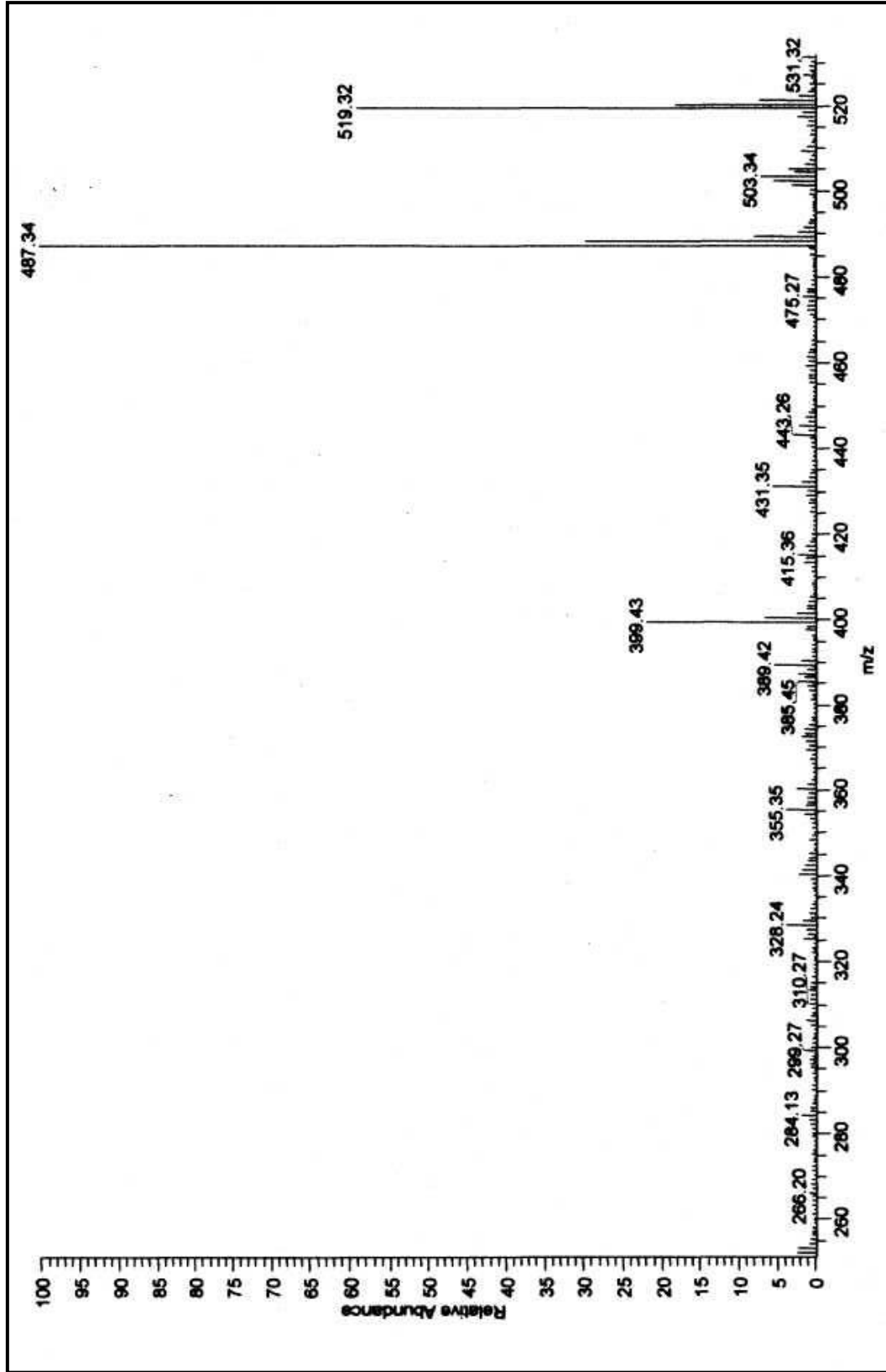
Şekil 6.62 (8) Ligandının ^1H NMR spektrumu (d-DMSO)



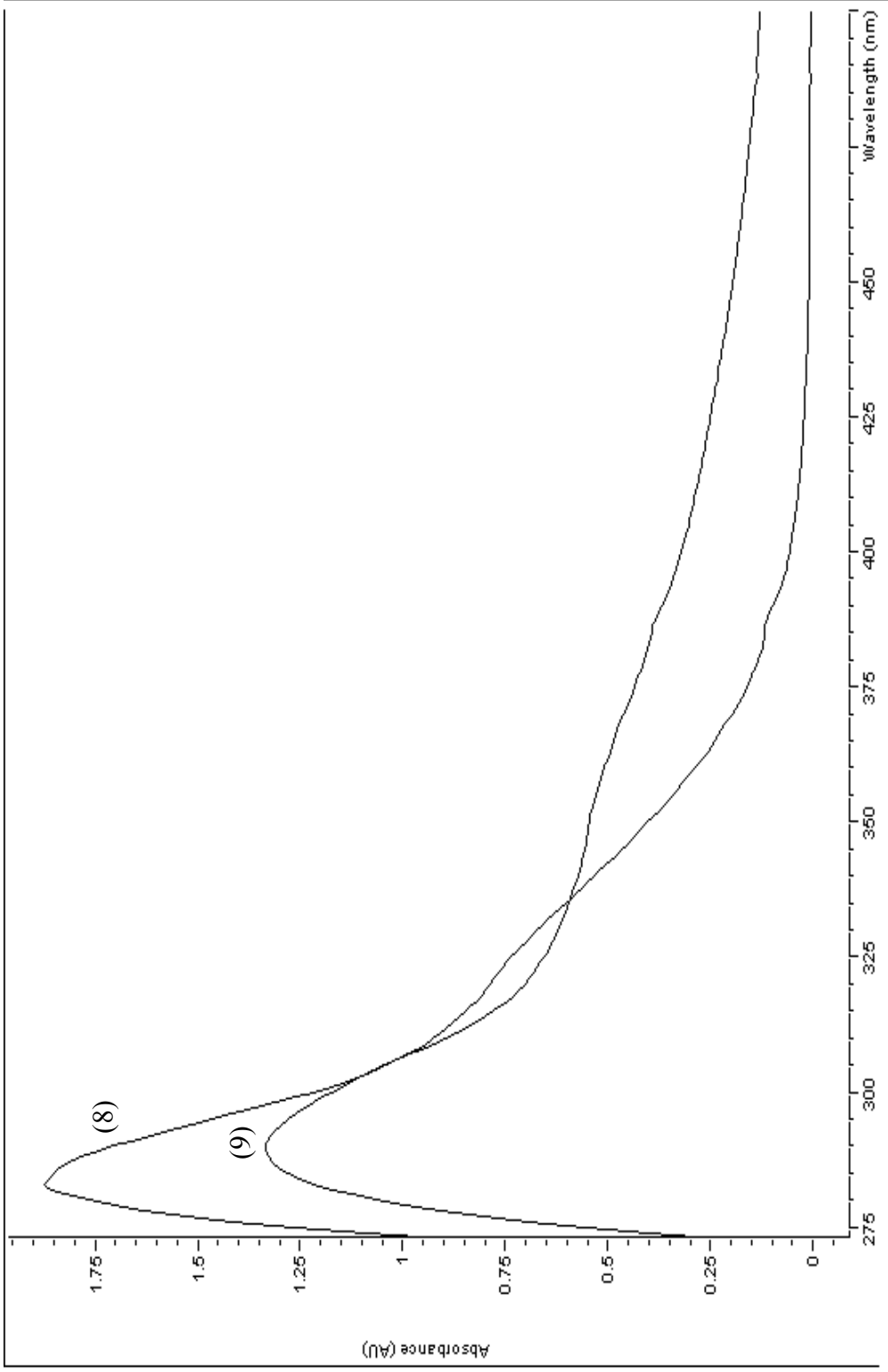
Şekil 6.63 (8) Ligandının ^1H NMR (D_2O -exch.) spektrumu



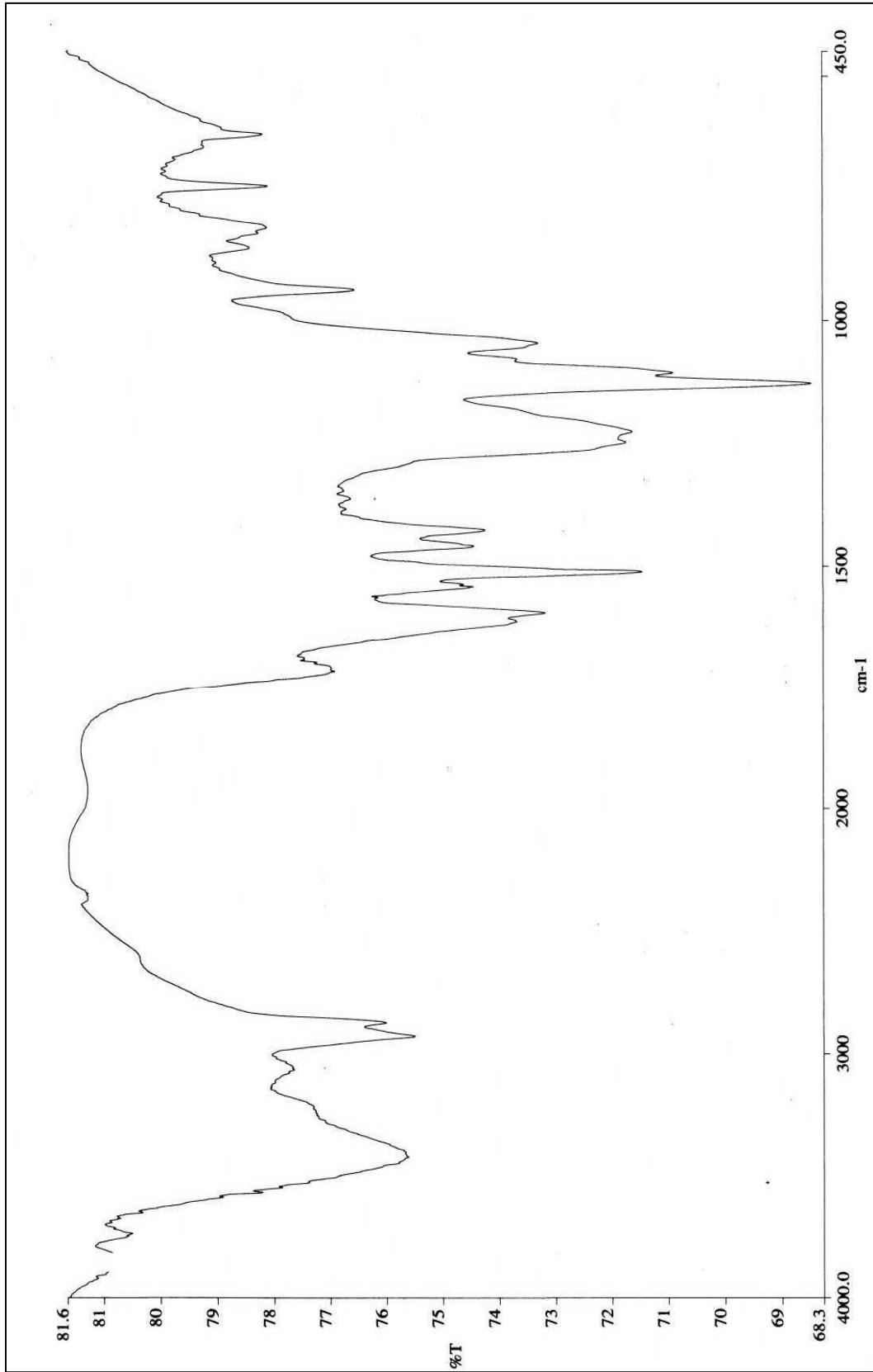
Şekil 6.64 (8) Ligandının ^{13}C NMR spektrumu



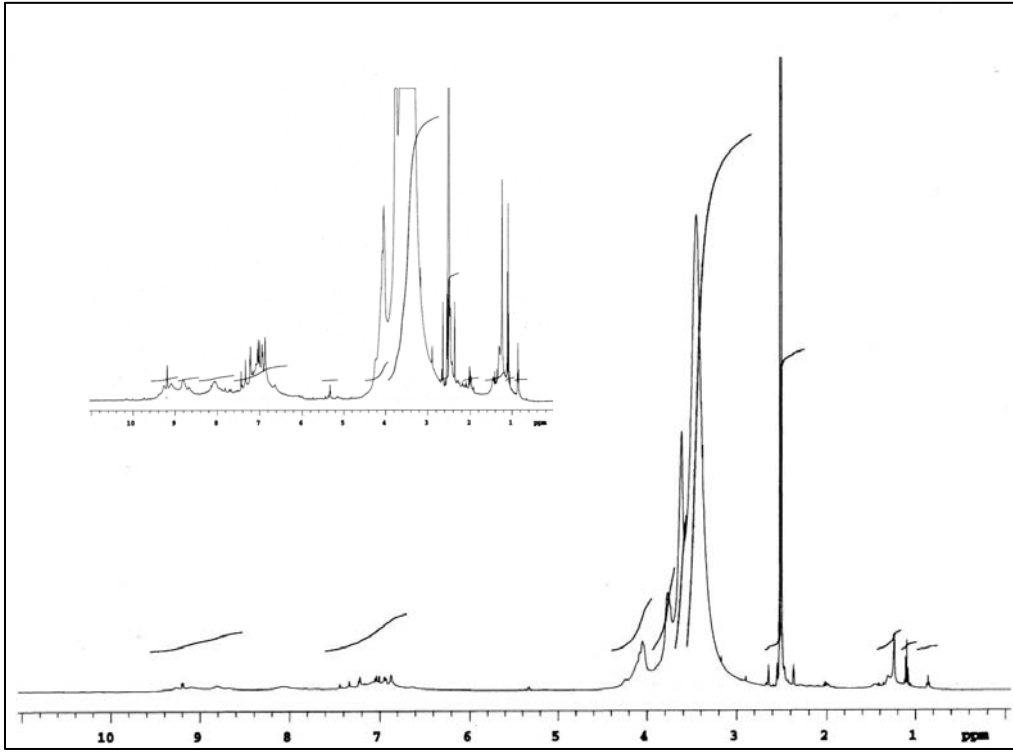
Şekil 6.65 (8) Ligandının LC-MS spektrumu



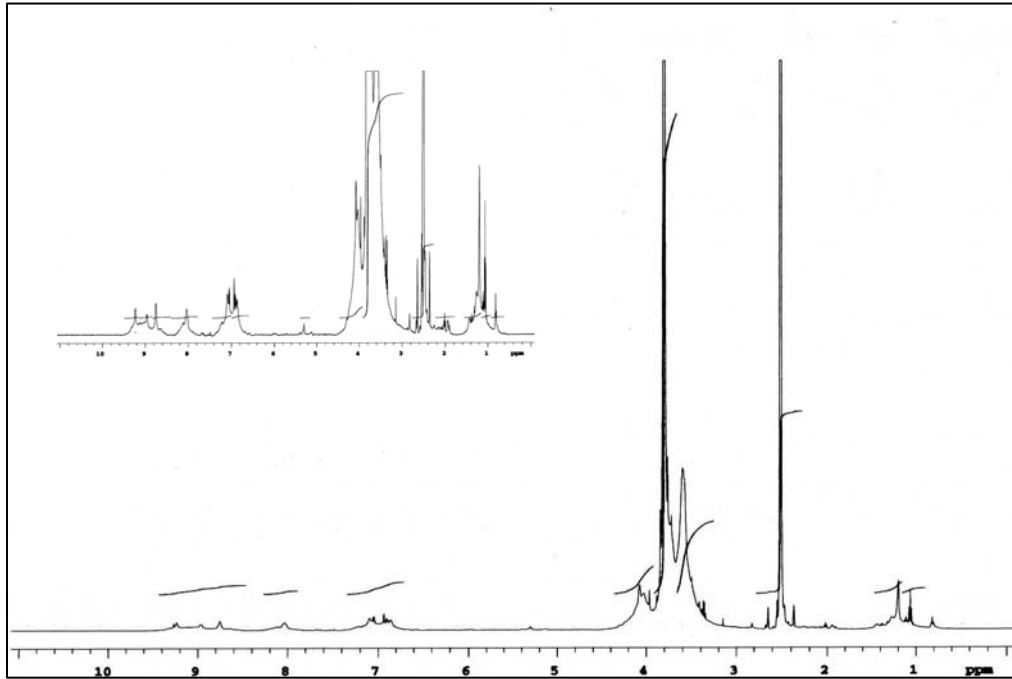
Şekil 6.66 (8) Ligandı ve (9) kompleksinin UV-Vis spektrumu (Metanol)



Şekil 6.67 (9) Kompleksinin FTIR spektrumu (KBr)



Şekil 6.68 (9) Kompleksinin ^1H NMR spektrumu (d-DMSO)



Şekil 6.69 (9) Kompleksinin ^1H NMR (D_2O -exch) spektrumu

Ek2 Tablolar

Tablo 1 (1), (2), (3), (8) ligandlarının ve (4), (5), (6), (7), (9) komplekslerinin renk, formül ağırlığı, verim ve erime noktaları.

Bileşik	Renk	Formül Ağırlığı	% Verim	Erime Noktası (°C)
(1)	Sarı	345.42	40	> 350 °C
(2)	Kahve	860.99	20	274-275 °C
(3)	Açık Sarı	535.61	66	> 350 °C
(4)	Açık Kahve	1170.23	72	> 350 °C
(5)	Koyu Kahve	1252.87	81	> 350 °C
(6)	Açık Kahve	1248.01	85	> 350 °C
(7)	Kahve	1284.28	85	> 350 °C
(8)	Kahve	520.61	23	230-231 °C
(9)	Kahve	1140.20	70	> 350 °C

Tablo 2 (1), (2), (3), (8) ligandlarının ve (4), (5), (6), (7), (9) komplekslerinin elementel analiz değerleri.

Bileşik	Hesaplanan (%)				Bulunan (%)			
	C	H	N	S	C	H	N	S
(1)	66.07	4.38	20.27	9.28	65.66	4.65	18.87	9.46
(2)	58.59	5.62	9.76	7.45	58.14	5.91	9.12	6.87
(3)	58.57	5.64	12.65	5.79	58.07	5.73	11.89	6.15
(4)	55.42	4.99	11.97	5.48	54.90	4.74	11.35	5.23
(5)	55.60	5.14	11.17	5.11	54.95	4.82	10.43	4.80
(6)	55.81	5.16	11.22	5.13	55.23	4.94	10.57	5.66
(7)	54.24	5.33	10.90	4.99	53.65	5.07	10.19	5.47
(8)	62.29	5.42	10.76	6.16	61.90	5.80	10.50	5.52
(9)	56.88	4.95	9.82	5.62	57.37	4.64	9.02	5.18

Tablo 3 (1), (2), (8) ligandlarının ve (9) kompleksinin metanolde, (3) ligandının ve (4), (5), (6), (7) komplekslerinin DMSO’da alınan UV-Vis elektronik geçiş değerleri (λ : nm).

Bileşik	π - π^* (nm)	n- π^* (nm)	yük-trans. (nm)
(1)	285	338	-
(2)	284	309 (omuz)	-
(3)	282	346	-
(4)	282	318 (omuz)	375
(5)	278	-	-
(6)	279	300 (omuz)	354
(7)	281	303 (omuz)	358
(8)	283	-	-
(9)	290	-	-

Tablo 4 (1), (2), (3), (8) ligandlarının ve (4), (5), (6), (7), (9) komplekslerinin karakteristik FTIR bant değerleri ($\lambda : \text{cm}^{-1}$) (KBr tablet).

Bileşik	N-H	Ar-CH	C-H Alifatik	C=N Arom.	C=C Arom.	NH-CS	C-H Alifatik	C=S	C-O-C Arom.	C-O-C Alif.
(1)	3361,3157	3080,3055	-	1651	1600	1548,1523	-	1395	-	-
(2)	3361,3234	3080	2953,2876	1625	1600	1523	1472	1370	1242	1140
(3)	3304,3203	3080,3055	2916,2870	1627	1600	1509	1457,1431	1363	1226	1130
(4)	3291,3208	3080,3050	2924,2867	1613	1576	1503	1453	1369	1221	1127
(5)	3302,3221	3080	2924,2867	1610	1576	1508	1451	1364	1248	1127
(6)	3302,3221	3080,3050	2927,2867	1608	1576	1510	1424	1363	1224	1128
(7)	3321,3221	3068	2925,2868	1607	1573	1508	1437	1381	1223	1128
(8)	3197,3115	3032	2922,2873	1624	1592	1508	1454,1419	1359	1222	1128
(9)	3208	3060	2928,2867	1613	1595	1511	1456-1426	1360	1224	1127

Tablo 5 (1),(2), (3), (8) ligandlarının ve (4), (6), (9) komplekslerinin ¹H NMR spektrum değerleri (δ).

Bileşik	N-H	Ar-CH	NH ₂	O-CH ₂ -CH ₂ -O
(1)	10.1, 9.8, 9.5 (s)	9.1-7.0 (m)	6.1 – 6.0 (d)	-
(2)	10.8, 9.4, 9.3 (s)	9.1-6.8 (m)	-	4.1 – 3.2 (m)
(3)	10.8, 9.7, 9.5 (s)	9.1-6.9 (m)	6.1 – 6.0 (d)	4.0 – 3.3 (m)
(4)	11.2-9.3 (s)	9.0-6.6 (m)	5.3 (s)	4.2 – 3.2 (m)
(6)	11.8-9.3 (s)	8.0-6.6 (m)	5.3 (s)	4.4 – 3.0 (m)
(8)	10.9-9.5 (s)	9.2-6.8 (m)	-	4.2 – 3.2 (m)
(9)	10.2-9.6 (s)	9.4-6.8 (m)	-	4.4 – 3.0 (m)

Tablo 6 (1),(2), (3), (8) ligandlarının ve (4), (6), (9) komplekslerinin ¹H NMR (D₂O-exch.) spektrum değerleri (δ).

Bileşik	N-H	Ar-CH	NH ₂	O-CH ₂ -CH ₂ -O
(1)	küçüldü	9.1 – 7.0 (m)	küçüldü	-
(2)	-	9.1 – 6.8 (m)	-	4.1 – 3.2 (m)
(3)	-	9.1 – 6.9 (m)	küçüldü	4.0 – 3.3 (m)
(4)	-	9.0 – 6.6 (m)	küçüldü	4.2 – 3.2 (m)
(6)	-	8.0 – 6.6 (m)	küçüldü	4.4 – 3.0 (m)
(8)	-	9.2 – 6.8 (m)	-	4.2 – 3.2 (m)
(9)	-	9.4 – 6.8 (m)	-	4.4 – 3.0 (m)

Tablo 7 (1),(2), (3) ve (8) ligandlarının ¹³C NMR spektrum değerleri (δ).

Bileşik	C=S	Ar-CH	O-C-C-O
(1)	182.43 (s)	150.17 – 111.14 (m)	-
(2)	183.80 (s)	149.62 – 118.12 (m)	71.28 – 69.17 (m)
(3)	182.60 (s)	150.11 – 111.99 (m)	71.12 – 69.22 (m)
(8)	182.32 – 180.31 (s)	150.56 – 101.18 (m)	71.12 – 69.19 (m)

Tablo 8 (1) ligandı ve Co(II), Ni(II), Cu(II) komplekslerine ait stabilite sabitlerinin değerleri.

Metal iyonu	Tür	log β	σ (standart sapma)
H⁺	LH ⁻	8,7	0.0006
	LH ₂	16,5	0.0006
	LH ₃ ⁺	23,4	0.0006
	LH ₄ ²⁺	28,7	0.0006
Co(II)	CoL	9.80	0.008
	CoLH ⁺	16.00	0.008
	CoLH ₂ ²⁺	23.00	0.008
	CoL ₂ H ₂	29.00	0.008
Ni(II)	NiL	11.75	0.009
	NiLH ⁺	17.13	0.009
	NiLH ₂ ²⁺	23.30	0.009
	NiL ₂ H ₂	26.40	0.009
Cu(II)	CuL	9.96	0.007
	CuLH ⁺	16.50	0.007
	CuLH ₂ ²⁺	22.00	0.007
	CuL ₂ H ₂	28.00	0.007

Tablo 9 (2) ligandı ve Co(II), Ni(II), Cu(II) komplekslerine ait stabilite Sabitlerinin değerleri.

Metal iyonu	Tür	log β	σ (standart sapma)
H⁺	LH ³⁻	14.45	0.0143
	LH ₂ ²⁻	23.92	0.0143
	LH ₃ ⁻	30.05	0.0143
	LH ₄	32.37	0.0143
Co(II)	CoL ²⁻	16.48	0.00159
	CoLH ⁻	26.45	0.00159
	CoLH ₂	33.31	0.00159
	CoLH ₃ ⁺	37.94	0.00159
	CoLH ₄ ²⁺	40.61	0.00159
Ni(II)	NiL ²⁻	15.20	0.00185
	NiLH ⁻	25.92	0.00185
	NiLH ₂	30.82	0.00185
	NiLH ₄ ²⁺	35.65	0.00185
Cu(II)	CuL ²⁻	15.99	0.000394
	CuLH ⁻	24.93	0.000394
	CuLH ₂	30.23	0.000394
	CuLH ₄ ²⁺	34.30	0.000394

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi	01.02.1965	
Doğum yeri	Elazığ	
Lise	1982 – 1985	Yedikule Lisesi
Lisans	1987 – 1991	Yıldız Teknik Üniv. Fen-Edebiyat Fak. Kimya Böl.
Yüksek Lisans	1992 - 1995	Yıldız Teknik Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Programı
Doktora	1999 - 2005	Yıldız Teknik Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Programı
Çalıştığı Kurum	1993 – Devam ediyor	Yıldız Teknik Üniv. Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü, Araş. Gör.