

**TRİFENİLFOSFİN VE *N,N*-DİETİL-*N'*-*R*-BENZOİLTİYOÜRE
TÜREVLERİ İÇEREN RUTENYUM KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MUHAMMET EBUBEKİR UYSAL

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOTEKNOLOJİ VE İLERİ MALZEMELER
ANABİLİM DALI**

**MERSİN
NİSAN - 2021**

**TRİFENİLFOSFİN VE *N,N*-DİETİL-*N'*-*R*-BENZOİLTİYOÜRE
TÜREVLERİ İÇEREN RUTENYUM KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MUHAMMET EBUBEKİR UYSAL
ORCID ID: 0000-0001-9148-2049

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOTEKNOLOJİ VE İLERİ MALZEMELER
ANABİLİM DALI**

Danışman
Prof.Dr. HAKAN ARSLAN
ORCID ID: 0000-0003-0046-9442

**MERSİN
NİSAN - 2021**

ÖZET

TRİFENİLFOSFİN VE *N,N*-DİETİL-*N'*-*R*-BENZOİLTİYOÜRE TÜREVLERİ İÇEREN RUTENYUM KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Bu tez kapsamında, 2-kloro-*N*-(dietilkarbamotiyoil)benzamid (HL¹), 3-kloro-*N*-(dietilkarbamotiyoil) benzamid (HL²) ve 4-kloro-*N*-(dietilkarbamotiyoil)benzamid (HL³) ligandlarının RuHCl(CO)(PPh₃)₃ ve RuCl₂(PPh₃)₃ tuzları ile reaksiyonundan [RuCl(CO)(PPh₃)₂L] ve [RuCl₂(PPh₃)₂L] yapısına sahip yeni rutenyum kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin yapıları ¹H NMR ve ¹³C NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Tek kristal kalitesine sahip rutenyum komplekslerinin moleküler yapısı ise tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenmiştir. Rutenyum komplekslerinin kristal yapısı, tiyoüre ligandının karbonil oksijen ve tiyokarbonil sülfür atomu aracılığıyla rutenyum meteline koordine edildiğini ve CO ve CS şelasyonuyla altı üyeli bir halka oluşturduğunu göstermiştir. [RuCl(CO)(PPh₃)₂L] molekülündeki rutenyum atomunun, *trans* pozisyonlarında iki PPh₃ ligandı, *cis* pozisyonlarında bir Cl ve bir CO ligandına ve *cis* pozisyonlarında ise karbonil oksijen ve tiyokarbonil sülfür atomuna sahip bozulmuş bir oktahedral koordinasyon küresine sahip olduğu tespit edilmiştir. [RuCl₂(PPh₃)₂L] türevleri için benzer bir eğilim gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: *N,N*-Dietil-*N'*-*R*-benzoiltiyoüre, Trifenilfosfin, Rutenyum kompleksi, Sentez, X-ışını tek kristal kırınımı, Kristal yapı.

Danışman: Prof.Dr. Hakan ARSLAN, Mersin Üniversitesi, Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler Anabilim Dalı, Mersin.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF RUTHENIUM COMPLEXES CONTAINING TRIPHENYLPHOSPHINE AND *N,N*-DIETHYL-*N'*-*R*-BENZOYLTHIOUREA DERIVATIVES

In this thesis, new ruthenium complexes with the structure of $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{L}]$ and $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{L}]$ were synthesized from the reaction of 2-chloro-*N*-(diethylcarbamothioyl)benzamide (HL^1), 3-chloro-*N*-(diethylcarbamothioyl)benzamide (HL^2) and 4-chloro-*N*-(diethylcarbamothioyl)benzamide (HL^3) ligands with $\text{RuHCl}(\text{CO})\text{N}(\text{PPh}_3)_3$ and $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ salts. The structures of the synthesized complexes were characterized by ^1H NMR and ^{13}C NMR spectroscopy. The molecular structure of ruthenium complexes having single crystal quality has been determined by single crystal X-ray diffraction technique. The crystal structure of the ruthenium complexes showed that the thiourea ligand is coordinated to the ruthenium metal through the carbonyl oxygen and thiocarbonyl sulphur atom, forming a six-membered ring by CO and CS chelation. The ruthenium atom in $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{L}]$ molecule has been found to have a distorted octahedral coordination sphere with two PPh_3 ligands in *trans* positions, a Cl and a CO ligands in *cis* positions, and carbonyl oxygen and thiocarbonyl sulphur atom in *cis* positions. A similar trend was observed for $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{L}]$ derivatives.

Keywords: *N,N*-Diethyl-*N'*-*R*-benzoylthiourea, Triphenylphosphine, Ruthenium complex, Synthesis, X-ray single crystal diffraction, Crystal structure.

Advisor: Prof. Hakan ARSLAN, Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Mersin University, Mersin.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince çok yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm, geniş bilgi ve deneyimleriyle bana yön veren Danışmanım Mersin Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof.Dr. Hakan ARSLAN'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Enstrümental analiz çalışmaları sırasında üniversitelerinin teknik imkanlarını esirgemeyen, Mersin Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü ve Mersin Üniversitesi, İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi personeli ve yöneticilerine teşekkür ederim.

Tez çalışmama maddi destek sunan Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler Birimi'ne (Proje Kodu: 2019-3-TP2-3737) teşekkür ederim.

Ayrıca, tüm çalışmalarım sırasında benden her türlü ilgi ve desteğini esirgemeyen aileme teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇ KAPAK	i
ONAY	ii
ETİK BEYAN	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
KISALTMALAR ve SİMGELER	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	3
2.1. Koordinasyon Bileşikleri	3
2.2. Tiyoüre Bileşiklerinin Genel Özellikleri	4
2.3. <i>N,N</i> -Dialkil- <i>N'</i> -benzoiltiyoüre Bileşiklerinin Sentezi	5
2.4. Benzoiltiyoüre Bileşiklerinin Kullanım Alanları	6
2.5. Rutenyum Metali	7
2.6. Literatür Özeti	8
3. MATERYAL VE YÖNTEM	14
3.1. Kullanılan Kimyasallar	14
3.2. Kullanılan Cihazlar	14
3.3. Sentez	15
3.3.1. Ligantlarının Genel Sentez Metodu	16
3.3.2. Rutenyum Komplekslerinin Genel Sentez Metodu	16
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	17
4.1. Ligandların Sentezi ve Karakterizasyonu	17
4.2. Komplekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu	19
4.3. Kristalografik çalışmalar	22
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	37
KAYNAKLAR	39
ÖZGEÇMİŞ	51

TABLOLAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 4.1. $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPH}_3)_2\text{L}^1]$ bileşiğine ait kristalografik veriler.	23
Tablo 4.2. $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPH}_3)_2\text{L}^2]$ bileşiğine ait kristalografik veriler.	24
Tablo 4.3. $[\text{RuCl}_2(\text{PPH}_3)_2\text{L}^1]$ bileşiğine ait kristalografik veriler.	25
Tablo 4.4. $[\text{RuCl}_2(\text{PPH}_3)_2\text{L}^2]$ bileşiğine ait kristalografik veriler.	26
Tablo 4.5. $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPH}_3)_2\text{L}^3]$ bileşiğine ait kristalografik veriler.	27
Tablo 4.6. $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPH}_3)_2\text{L}^1]$ seçilmiş bağ uzunlukları.	28
Tablo 4.7. $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPH}_3)_2\text{L}^1]$ seçilmiş bağ açıları.	28
Tablo 4.8. $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPH}_3)_2\text{L}^2]$ seçilmiş bağ uzunlukları.	29
Tablo 4.9. $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPH}_3)_2\text{L}^2]$ seçilmiş bağ açıları.	29
Tablo 4.10. $[\text{RuCl}_2(\text{PPH}_3)_2\text{L}^1]$ seçilmiş bağ uzunlukları.	30
Tablo 4.11. $[\text{RuCl}_2(\text{PPH}_3)_2\text{L}^1]$ seçilmiş bağ açıları.	30
Tablo 4.12. $[\text{RuCl}_2(\text{PPH}_3)_2\text{L}^2]$ seçilmiş bağ uzunlukları.	31
Tablo 4.13. $[\text{RuCl}_2(\text{PPH}_3)_2\text{L}^2]$ seçilmiş bağ açıları.	31
Tablo 4.14. $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPH}_3)_2\text{L}^3]$ seçilmiş bağ uzunlukları.	32
Tablo 4.15. $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPH}_3)_2\text{L}^3]$ seçilmiş bağ açıları.	32
Tablo 4.16. Molekül içi ve moleküller arası etkileşimler ve birim hücre yapısı.	33
Tablo 4.17. Molekül içi ve moleküller arası etkileşimler ve birim hücre yapısı.	34
Tablo 4.18. Molekül içi ve moleküller arası etkileşimler ve birim hücre yapısı.	35

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Koordinasyon bileşiği oluşum tepkimesi.	3
Şekil 2.2. Tiyoüre bileşiği.	4
Şekil 2.3. Substitüye tiyoüre türevi bileşiklerin genel formülü.	5
Şekil 2.4. <i>N,N</i> -Dialkil- <i>N'</i> -benzoiltiyoüre bileşiklerinin genel sentez reaksiyonu.	6
Şekil 2.5. Douglass ve Dains metodu ile <i>N,N</i> -dialkil- <i>N'</i> -benzoiltiyoüre sentezi (R = Alkil).	6
Şekil 3.1. Ligantların genel sentez şeması.	15
Şekil 3.2. Komplekslerin genel sentez şeması.	15
Şekil 4.1. 2-Kloro- <i>N</i> -(dietilkarbamotiyoil)benzamid bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.	18
Şekil 4.2. 3-Kloro- <i>N</i> -(dietilkarbamotiyoil)benzamid bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.	18
Şekil 4.3. [RuCl(CO)(PPH ₃) ₂ L ¹] bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.	20
Şekil 4.4. [RuCl ₂ (PPH ₃) ₂ L ²] bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.	20
Şekil 4.5. [RuCl(CO)(PPH ₃) ₂ L ¹] bileşiğinin moleküler yapısı.	23
Şekil 4.6. [RuCl(CO)(PPH ₃) ₂ L ²] bileşiğinin moleküler yapısı.	24
Şekil 4.7. [RuCl ₂ (PPH ₃) ₂ L ¹] bileşiğinin moleküler yapısı.	25
Şekil 4.8. [RuCl ₂ (PPH ₃) ₂ L ²] bileşiğinin moleküler yapısı.	26
Şekil 4.9. [RuCl(CO)(PPH ₃) ₂ L ³] bileşiğinin moleküler yapısı.	27

KISALTMALAR ve SİMGELER

Kısaltma/Simgesi	Tanım
R	Alkil veya aril grupları
Å	Angstrom
ATR	Attenuated total reflectance
λ	Dalga boyu
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DTG	Diferansiyel Termogravimetri
CH ₂ Cl ₂	Diklormetan
EtOH	Etanol
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi spektroskopisi.
HCl	Hidroklorik asit
HIV	Human Immunodeficiency Virus / İnsan bağışıklık yetmezliği virüsü
IR	İnfrared spektroskopisi
MS	Kütle spektroskopisi
L	Ligand, Lewis bazı, elektron çifti verici
M	Merkezi metal atomu, Lewis asidi, elektron çifti alıcı
NMR	Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
KSCN	Potasyumtiyosiyanat
pH	Power of Hydrogen / Hidrojenin gücü
R _f	Retention factor / Alıkonma faktörü
TG	Termogravimetrik analiz
PPh ₃	Trifenilfosfin
XRD	X-ışınları Tek Kristal Difraksiyonu

1. GİRİŞ

Anorganik kimya, periyodik tablodaki hemen hemen bütün elementlerin ve onların bileşiklerinin özellik ve davranışlarını inceleyen kimyanın bir alt dalıdır. Yirminci yüzyılın sonlarına doğru anorganik kimya ve organik kimya bilim dallarının disiplinler arası çalışmaları sonucu organometalik kimya ve koordinasyon kimya alt alanları ortaya çıkmıştır [1-7].

Organometalik kimya yapı olarak genellikle en az bir metal-karbon bağı içeren bileşiklerin kimyasına ışık tutmuş ve içinde bulunduğumuz yüzyılın sonlarına doğru da önemli ölçüde bir gelişme göstermiştir. Geniş kullanım alanına sahip olması sebebiyle organometalik yapıların anorganik kimya alanındaki önemi gün geçtikçe artmış ve pek çok araştırma grubu bu türev bileşiklerin sentezi ve çeşitli özelliklerini araştırma üzerine yoğunlaşmışlardır [7,8].

Kompleks bileşiklerin kimyası olarak bilinen koordinasyon kimyası ile ilgili çalışmalar ise Alfred Werner'le başlamış olup, Alfred Werner koordinasyon bileşiklerinin bağ yapılarına ışık tutmak için 1893 yılında Werner Teorisini bilim dünyasına kazandırmıştır [9]. Werner bu önemli çalışmasından dolayı Nobel ödülünü almaya hak kazanan ilk anorganik kimyacı olmuştur. Koordinasyon kimyasıyla ilgili asıl gelişme ise 1945 yılından sonra analitik ve aletsel yöntemlerin gelişmesiyle kendini göstermiştir.

Koordinasyon bileşiği veya kompleks bileşik, bir metal merkez atomun ligand adı verilen farklı sayıda atom veya atom gruplarınca koordine edilmesiyle oluşan yapılardır. Bu yapılar Lewis asit-baz katılma tepkimesiyle meydana gelmiş olup; merkez atom genel olarak bir geçiş metali iyonundan oluşan bir Lewis asidi iken, ligand ise bir veya birden fazla serbest elektron çifti bulunduran nötr veya negatif yüklü atom veya atom gruplarından oluşan bir Lewis bazıdır. Koordinasyon bileşiğini oluşturan ligandlar küçük moleküllerden oluşabildiği gibi karmaşık yapıya büyük hacimli moleküllerden de oluşabilmektedir. Organometalik bileşiklerde olduğu gibi, gün geçtikçe daha fazla uygulama alanı bulması pek çok araştırma grubunun koordinasyon bileşiklerinin sentezi ve çeşitli özelliklerinin incelenmesi üzerine yoğunlaşmasına sebep olmuş ve bu yoğunluk gün geçtikçe artmaktadır. Bu çalışmalarda öncelik yeni ligand türevlerinin sentezi olmuş ve araştırmacılar yeni ligand türevlerinin sentezi üzerinde yoğunlaşmışlardır. Bu türevlerden bir tanesi de tiyoüre türevi ligandlardır. Yapılan çalışmalar tiyoüre türevi ligandların metal komplekslerinin, koordinasyon kimyasında önemli bir yere sahip olduğu yapılan sentez ve uygulama çalışmaları ile ispat edilmiştir [10-187].

Tiyoürelerin bilimsel çalışmalardaki ilk yolculuğu N-karbamotiyoilasetamidin sentezlenmesiyle başlamıştır ve günümüze kadar gelişmeye devam etmiştir [88]. Tiyoüre türevi bileşiklerinden *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyoüreler çok eski bir ligand sistemi olmasına rağmen ilgi çeken kompleks yapıcı özelliğiyle kalıcılığını korumuştur. Son otuz yıla yakın bir sürede zarfında ise bu bileşiklerin koordinasyon kimyasında potansiyel uygulamaları Hoyer ve Beyer'in

öncülüğüyle başlamıştır [89]. Yürütülen sentez ve uygulama çalışmalarıyla *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyoüreler, koordinasyon kimyasında önemli pek çok çalışmalara ışık tutmuş ve bu türevlerin Cu(II), Ni(II), Pd(II) ve Pt(II) gibi d^8 veya d^9 iyonlarıyla meydana getirdikleri birçok kompleks bileşik ve bunların uygulamaları literatüre kazandırılmıştır [27-187].

Yapılan literatür incelemesi sonucunda, *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyoüre ligandlarının rutenyum metali ile oluşturdukları metal kompleksleri üzerine yapılan çalışmaların oldukça sınırlı sayıda olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle bu tez bünyesinde, *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyoüre türevi ligandlarının rutenyum metal iyonu ile yaptıkları kompleks bileşiklerin sentezlenmesi ve özellikle olası bağlanma modlarının araştırılması, yapılarının çeşitli yöntemlerle aydınlatılması ve bilim dünyasına yeni bir bileşiklerin kazandırılması hedeflenmiştir.

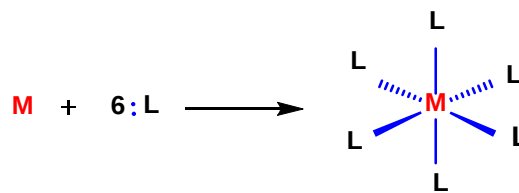
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. Koordinasyon Bileşikleri

Koordinasyon bileşiklerinin yapısı ile ilgili ilk bilimsel çalışmaların yapıldığı 1837 yıllarından günümüze uzanan bu yolculukta, koordinasyon bileşikleri farklı yapılarıyla ve kullanım alanlarıyla bilim dünyasına ışık tutmuş, insan hayatını kolaylaştırmıştır. İlaç sanayisinde, tarım alanında, polimer dünyasında, çoğu biyolojik olayların açıklığa kavuşmasında, matelurjide ağır metallerin geri dönüşümünde ve daha nice alanda koordinasyon bileşiklerinden faydalanılmış ve kullanım alanlarının bu denli çok ve çeşitli olması günden güne bu bileşiklere olan ilgiyi arttırmıştır [3].

Geniş kapsamlı bir bilim dalı olan koordinasyon kimyası, bir metal katyonunun organik veya inorganik gruplarla vermiş olduğu katılma ürünlerini inceler. Bu ürünlerin oluşturduğu sistem, kompleks yapıları da beraberinde getirir. Bu kompleks yapılarda, genelde merkezde metal katyonu yani merkez atom bulunur ve bu atomun çevresindeki diğer yüklü ya da yüksüz gruplar ise ligand olarak adlandırılır [1-6].

Bir koordinasyon bileşiğinin meydana geliş tepkimesine baktığımızda, ortaklaşa kullanılmak üzere merkez atomunun elektron çifti alıcı, ligandların ise elektron çifti verici olarak hareket ettikleri bir Lewis asit-baz tepkimesinin meydana geldiği görülür. Bağ oluşturan elektronların yani ortaklaşa kullanılan her iki elektronun ligand tarafından sağlandığı gözlemlenmiş olduğundan dolayı, oluşan metal-ligand (M-L) bağı koordine kovalent bağ olarak kabul edilir (**Şekil 2.1**) [1-6].



M: Merkezi metal atomu, Lewis asidi, Elektron çifti alıcı.
L: Ligand, Lewis bazı, Elektron çifti verici.

Şekil 2.1. Koordinasyon bileşiği oluşum tepkimesi.

Bir ligandta direk olarak metal atomuna bağlanan atom, donör atom olarak adlandırılır. Ligandlar merkez atoma donör atom ya da atomlar aracılığıyla bağlanırlar ve bu bağlanmayı sağlayan donör atomların sayısı kompleks bileşik açısından büyük önem taşır [188]. Merkez atoma tek donör atomu üzerinden bağlanan ligandlara tek dişli ligand, iki veya çok sayıda uçları

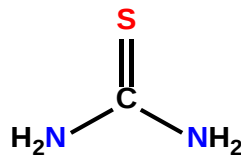
ile merkez atoma koordine olduklarında ise iki dişli, üç dişli ve çok dişli ligand olarak isimlendirilirler [1-6].

Koordinasyon kimyasında ayrıca ligandlar “güçlü alan” ve “zayıf alan” ligandları olarak sınıflandırılırlar ki ve bu özellikleri sırasıyla π -akseptör ve π -donör olmalarıyla ilişkilidir. Bu özellikleri ile merkez metal atomunun sırasıyla “düşük spin” ya da “yüksek spin” olup olmama durumlarını da etkilemektedir. Tüm koordinasyon bileşiklerinin reaktivite değişiminde, merkez metal atomunun spin durumu değişikliği önemli bir faktör olup, bu durum ise metalin reaktivitesini etkileyebilme özelliğine sahip olan ligandlara koordinasyon kimyasında önemli bir rol vermektedir [1-6,10-187,189-193].

2.2. Tiyoüre Bileşiklerinin Genel Özellikleri

Bilim dünyasında tiyoüre ile ilgili ilk çalışmalar 1873'te M. Neucki'nin *N*-karbamotiyoilasetamidin sentezlemesiyle başlamıştır [88]. 1975'li yıllara gelindiğinde Lothar Beyer ve arkadaşları, tiyoüre bileşiklerinin geçiş metalleriyle olan komplekslerini araştırmış ve tiyoüre bileşiklerinin koordinasyon kimyası içerisinde aktif bir şekilde kullanılabilir ve incelenebilir hale gelmesini sağlamışlardır [105].

Tiyoüre bileşikleri yapısında karbon, azot ve kükürt atomları bulundurulur ve $\text{NH}_2(\text{CS})\text{NH}_2$ genel formülüyle gösterilirler (**Şekil 2.2**). Tiyoüre bileşiği, üre molekülündeki kükürt atomunun oksijen ile yer değiştirmesi ya da ürenin amonyumun rodanür varlığında ısıtılmasıyla elde edilir [131]. Renksiz bir yapıya sahip olan bu bileşik suda kolaylıkla çözünür ve 172 °C'de sıvı forma geçer.



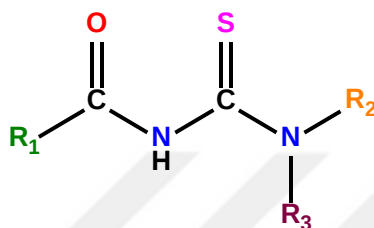
Şekil 2.2. Tiyoüre bileşiği.

Tiyoüreler yapısındaki kükürt ve azot donör atomları sayesinde hidrojen bağı yapabilme özelliğine sahiplerdir. Sahip oldukları bu özellik çeşitli çözücüler ve özellikle su içerisindeki davranışlarını etkilemektedir [96]. Ayrıca tiyoüreler kendi aralarında meydana getirdikleri hidrojen bağlarına ek olarak, yapısında elektronegatif atomlar bulunduran bileşikleriyle de hidrojen bağı yapabilme özelliğine sahiptirler. Bu durumlar, protonlanma ve deprotonasyon reaksiyonlar için büyük önem arz etmektedir.

Tiyoüre bileşiğindeki hidrojen atomlarının farklı gruplarla olan ilişkisi sonucu, çok fazla sayıda farklı özelliklere sahip tiyoüre türevi bileşikler elde edilebilmektedir. Genellikle uygun bir

primer ya da sekonder amin bileşiğinin amonyum/potasyum izotiyosiyanatlar ile uygun bir çözücü ortamındaki reaksiyonu ile tiyoürelerin sentezi gerçekleşmektedir. Reaksiyon gerçekleşeceği yerde aseton, dioksan, benzen, etanol, dimetilformamid, dioksan:metanol ve tetrahidrofuran gibi çözücü veya çözücü karışımları tercih edilmektedir [32,102-111].

Bu bileşiklerin sentezinde muhtemel reaksiyon mekanizmasının, tercih edilen amin bileşikleri ile izotiyosiyanatlar arasında doymamış bir karbona nükleofilik katılma esasına dayandığı tespit edilmiştir [26]. **Şekil 2.3**'de substitüye tiyoüre türevi bileşiklerin genel bir formülü verilmiştir.



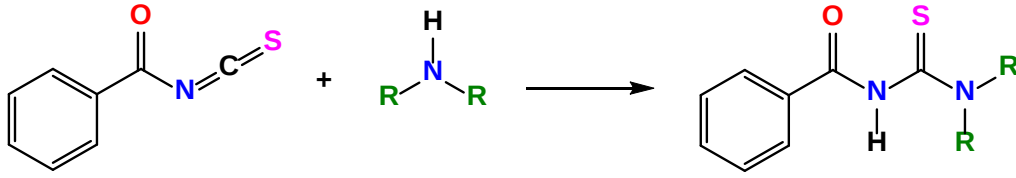
R₁, R₂, R₃ = Alkil veya aril gruplar

Şekil 2.3. Substitüye tiyoüre türevi bileşiklerin genel formülü.

Tiyoüre bileşiklerinin en önemli özelliklerinden biri oldukça kolay sentezlenmesi ve yüksek verim sağlamasıdır. Buna ek olarak elektron verme özelliği yüksek azot, oksijen ve kükürt olmak üzere üç adet donör atoma sahip olmasıdır [101].

2.3. *N,N*-Dialkil-*N'*-Benzoiltiyoüre Bileşiklerinin Sentezi

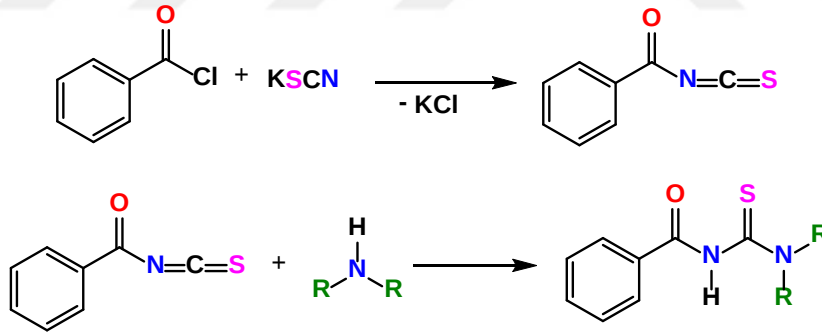
İlk kez 1986 yılında sentezlenen *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyoüreler sekonder alifatik aminlere benzoilizotiyosiyanat eklenmesiyle sentezlenirler [112] (**Şekil 2.4**). *N,N*-Dialkil-*N'*-benzoiltiyoüreler genellikle katı, renksiz, suda çözünmeyen ve organik çözücülerde iyi çözünen polar yapıya sahip bileşiklerdir. Bu bileşiklerin, hidroliz ve yükseltgenmeye karşı dayanıklılıkları oldukça yüksek olup yapılarındaki azot, oksijen ve kükürt gibi elektron verici üç atoma sahip olmalarından dolayı pek çok metale karşı seçicilik özelliği göstermektedir. *N,N*-Dialkil-*N'*-benzoiltiyoüre ligandları geçiş metal atomları ile kararlı, çoğu zaman renkli, nötral şelat bileşikleri oluşturabilmektedir. *N,N*-Dialkil-*N'*-benzoiltiyoüreler diğer kükürt bağlayıcılara oranla daha yüksek bir yükseltgenme kararlılığına sahip olup, organik çözücülerdeki çözeltileri de havanın yükseltgeyici etkisine karşı oldukça dayanıklıdırlar. Tüm bunlara ek olarak, tiyoüre komplekslerinin kararlılıkları, bağlı bulunduğu alkil substituent zincirlerinin uzamasına bağlı olarak artış gösterdiği tespit edilmiştir [113].



Şekil 2.4. *N,N*-Dialkil-*N'*-benzoiltiyöre bileşiklerinin genel sentez reaksiyonu.

Benzoiltiyöre bileşiklerin doğası, geometrisi ve redoks davranışları üzerindeki en etkili faktör amin azotuna bağlı substituentlerdeki farklılıktır. Buna ilaveten benzoil grubu üzerindeki bir substituentin varlığı ligandlardaki elektron dağılımını büyük ölçüde etkilemekte ve metal komplekslerinin özellikle redoks davranışlarında önemli ölçüde bir değişikliğe sebep olmaktadır [114].

N,N-Dialkil-*N'*-benzoiltiyöre türevleri genellikle “Douglass ve Dains metodu” kullanılarak yani “*Tek Damla Tekniği*” ile sentezlenebilmektedir [115]. Bu metoda göre potasyum tiyosiyanatın susuz asetonadaki çözeltisine benzoilklorür eklenir. Oluşan benzoiltiyosiyanat üzerine ikincil amin yavaşça damlatılarak ilave edilir. Sonuç olarak, *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyörelere tek damla tekniği olarak adlandırılan bu teknikte %80-90 verimle sentezlenmiş olurlar (**Şekil 2.5**). Ayrıca farklı amin ve alkil klorürlerin kullanılmasıyla farklı alkil-aril tiyöre türevleri de sentezlenebilmektedir [114].



Şekil 2.5. Douglass ve Dains metodu ile *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöre sentezi (R = Alkil).

2.4. Benzoiltiyöre Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Hem benzoil tiyöre türevi ligandlar hem de bunların metal kompleksleri, antibakteriyel [31,139-142], antifungal [54,57,92,143-149], antitümör [93,150-154], antiviral [155] antitiroid [132,156,157], antelmintik [158], kemirgen öldürücü [159], böcek öldürücü [160], herbisit [161], anti-parazitik [162], anti layışmanyaya [154], antioksidan [163] ve bitki büyüme düzenleyici [164] özellikleri dahil geniş bir biyolojik aktivite yelpazesine sahiptir. Ek olarak, özellikle benzoil tiyöre türevleri, yaşam bilimlerinin çeşitli alanlarında katalizörler [165-169],

floresan sensör [170,171], anyon seçici sensörler [172-176] sıvı-sıvı ekstraksiyonu [177,178], ön konsantrasyon [90,116,117,179-181], yüksek verimli kromatografik ayırma [116,182], metallerin nitel ve nicel analizlerde [90,116] ve madencilik sektöründe siyanür liçi ve cevherlerden altın ve gümüşün elde edilmesi [133] gibi geniş uygulama alanlarına sahiptir.

2.5. Rutenyum Metali

Rutenyumun keşfi tek seferde olmayıp birkaç girişim sonucunda gerçekleşmiştir. Polonyalı kimyager Jędrzej Sniadecki (1768-1838) Vesta adlı bir asteroidin ardından Vestium adını verdiği bir elementin keşfini 1808'de ilk kez duyurdu. Bu süreçte çağdaş kimyagerlerden hiçbiri bu keşfi doğrulayamadı [194]. Daha sonra Güney Amerika'da platin cevherleri üzerinde çalışırken 44 numaralı elementin keşfini tekrar bildirdi, sonuçlarını yayınladı, yine hiçbir kimyager 44 numaralı elementi doğrulayamadı. İddiasında tekrarlanan başarısızlıklar üzerine Sniadecki bunalıma girdi ve bu keşfi hakkında daha fazla araştırma yapmaktan vazgeçti [195]. 20 yıl sonra rus kimyager olan Gottfried W. Osann 44. Elementin keşfini iddia etti. Onun keşfi de Sniadecki ile aynı kaderi paylaştı. Çünkü kimyager arkadaşları bu keşfin sonuçlarını ne yazık ki doğrulayamadı [195]. Nihayet 1844 yılında başka bir rus kimyager Karl Karlovich Klaus atom numarası 44 olan elementi keşfetme şansını denedi. Yeni element hakkında olumlu kanıtlar verdiği için başarılı oldu [196]. Atom numarası 44 olan rutenyuma, Ru sembolü verildi ve modern periyodik cetvelde d blokta, 8. grupta ve 5. periyotta kendisine yer bulmuştur [195].

Benzoiltiyoüre türevi komplekslerinin sentezinde kullandığımız geçiş metallerinden olan rutenyum metali, rodyum, paladyum, osmiyum, iridyum ve platin ile birlikte "*platin grubu metalleri*" adını verdiğimiz grupta yer alır [197]. Rutenyum metali farklı yükseltgene basamaklarında bulunabilme özelliği (-2'den +8'e) sahiptir. Çeşitli koordinasyon sayılarında ve farklı geometrilerde komplekslerin meydana gelmesinde önemli rol oynadığı için günümüzde oldukça ilgi çeken ve üzerinde geniş kapsamlı çalışmalar yapılan bir metaldir [198].

Rutenyumun koordinasyon bileşiklerinin bir kısmında elektron taşıyıcı özelliği mevcuttur. Bu durum rutenyum komplekslerinin birçok kullanım alanı bulmasına yol açmıştır. Bunlardan bazıları şunlardır: Yapay fotosentezde, biyolojik makromoleküller üzerindeki çalışmalarda, fotomolükeler aletlerde, platin ve palladyum metallerinin sertleşmesinde, titan metaline eklenerek korozyona karşı direnç arttırmada, kanser ilaçlarında ve organik maddelerin ve suyun katalitik yükseltgenmesinde kullanılmaktadır. Bu ve buna benzer kullanım alanlarının çeşitliliği, birçok sektörün gelişmesine yardımcı olmuş ve de farklı ligand türleriyle rutenyuma ait yeni kompleksler sentezlemek günümüzde ilgi çeken araştırma konusu olmuştur [199].

Rutenyum(III) redoks reaksiyonlarının birçoğunda, özellikle de bazik ortamda katalizör olarak etkin bir yapıya sahiptir. Lakin bu reaksiyonlarda farklı ara komplekslerle serbest

radikallerin oluşumu ve rutenyumun farklı yükseltgenme basamaklarında bulunabilmesi, rutenyumun kataliz mekanizmasını açıklığa kavuşturabilmeyi güçleştirmektedir [194-196,198-207].

Rutenyum komplekslerinin farmasotik ve endüstriyel uygulamalarda biyolojik olarak aktif bileşikler olduğu kanıtlanmış olup rutenyum trifenilfosfin veya trifenilarsin kompleksleri çok sayıda organik dönüşümlerde katalizör olarak kullanılabilişliği ispatlanmıştır [204].

Okhuma ve arkadaşları, kiral difosfin ve amin bazlı ligandların rutenyum komplekslerini sentezlemişler ve bu komplekslerin hafif bazik şartlarda ketonların hidrojenasyonundaki katalitik aktivitesini incelemişlerdir. Bu çalışmadan yola çıkarak rutenyum komplekslerinin yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğunu ve enantiyoseçici özelliğinin bulunduğunu saptamışlardır [201].

2.6. Literatür Özeti

Beyer ve ark., benzoiltiyoüre bileşiklerinin Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Pd(II) metal iyonları ile oluşan metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu bileşiklerden 1,1-dietil-3-benzoiltiyoüre ligandının Cu(II) kompleksinin ESR-spektrumları yardımıyla rombik simetrlili ve CuO₂S₂ koordinatlı olduğunu tespit etmişler ve 1,1-dialkil-3-benzoi-tiyoüre ligandının Ni(II) ve Co(II) iyonları ile yaptığı komplekslerin magnetik olarak anormal olduğunu tespit etmişlerdir [105].

König ve ark., *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyoüre türevi ligandlarının Os(III), Ru(III), Ir(III), Pt(II) ve Pd(II) komplekslerini sentezlemişler ve tam karakterizasyonunu yapmışlardır. Platin grubu metallerini birbirinden ayırıştırılması ve zenginleştirilmesinde, tiyoüre ligandlarının verimliliklerini değişen pH değerlerine göre incelemişler ve *N,N*-di-*n*-bütil-*N'*-benzoiltiyoüre ve *N,N*-di-*n*-hekzil-*N'*-benzoiltiyoürelerin sıvı-sıvı ekstraksiyonu için en uygun reaktif olduğunu tespit etmişlerdir [90].

Karipcin, *N,N*-dipropil-*N'*-benzoiltiyoüre ve *N,N*-dihekzil-*N'*-benzoiltiyoüre bileşiklerini ve bunların platin grubu metal iyonları ile oluşturdukları komplekslerini sentezlemiş ve yapıları hakkında bilgi vermiştir. UV-visible spektrofotometrik çalışmaları sonucunda bütün komplekslerin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş bantlarına sahip olduklarını tespit etmiş, bu bileşiklerin termal çalışmalarını DTA/TG yöntemleri ile incelenmiş, elde edilen termal diyagramlardan aldığı bilgilerden yola çıkarak bu bileşiklerin 50-200 °C arasında eridiğini rapor etmiştir [23].

Schuster ve ark., *N,N*-dimetil-*N'*-benzoilselenoüre, *N,N*-dietil-*N'*-benzoilselenoüre ve *N,N*-di-*n*-butil-*N'*-benzoilselenoüre ligandları ile bunların metal komplekslerini sentezlemişler, yapılarının genel olarak altılı şelat halkası meydana getirdiğini ve *N,N*-dietil-*N'*-benzoilselenoüre ve *N,N*-di-*n*-butil-*N'*-benzoilselenoüre ligandlarının, metallerin ince tabaka kromatografisi ile ayırıştırılmasında faydalanılabilecek en uygun ligandlar olduklarını tespit etmişlerdir [118].

Avşar, *N,N*-dimetil-*N'*-benzoiltiyoüre bileşiğini ve bunların Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Pd(II) metal iyonlarıyla olan ML_2 tipindeki metal kompleks bileşiklerini sentezlemeyi başarmış ve yapıları hakkında önemli bilgiler elde etmiştir. Kristal yapısı uygun olan *cis-bis*(*N,N*-dimetil-*N'*-benzoiltiyoüreato)palladyum(II) metal kompleksinin yapısını X-ışınları tek kristal difraksiyonu yönteminden faydalananarak aydınlatmış, kristalin uzay grubunu, $P2_1/c$ şeklinde, hücre sabitlerini $a = 11,943 \text{ Å}$, $b = 11,713 \text{ Å}$, $c = 15,345$ ve $Z = 4$ olarak tespit etmiştir. Bu bileşiklerin bozunma kinetik parametrelerini de DTA/TG verilerinden yola çıkarak "Termal Ver. 1.00" software programı aracılığıyla hesaplamıştır [21].

Özpozan ve ark., *N,N*-dihekzil-*N'*-benzoiltiyoürenin Pd(II), Pt(II), Ru(II) ve Ni(II) komplekslerini sentezlemişler; bunların termal hareketlerini incelemişler ve tepkime mertebesi, aktivasyon enerjisi ve entropisi gibi kinetik parametrelerini hakkında bilgi edinmişlerdir. X-ışınları toz difraktometresi ile komplekslerin bozunarak en sonunda NiS, PdS, PtS, Ru bileşiklerine dönüştüğünü tespit etmişler; oktahedral yapıda olan Ru(III) kompleksinin birinci bozunma aşamasındaki aktivasyon enerjisinin diğer kompleksler için bulunan aktivasyon enerjilerinden çok daha yüksek olduğunu rapor etmişlerdir [79].

Polat, *N,N*-alkil-*N'*-(2-kloro-benzoil)tiyoüre (alkil = propil veya fenil) ligandlarıyla ve bunların Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal iyonlarıyla meydana getirdikleri kompleksleri sentezlemiş ve çeşitli spektroskopik yöntemlerden faydalananarak yapıları hakkında bilgi vermiş ve bu bileşiklerin bozunma tepkimelerini DTA/TG ve kütle spektroskopisi yöntemleriyle ayrıntılı bir şekilde incelemiştir. Elde ettiği bilgilerden yola çıkarak bu bileşiklerin *in-vitro* antimikrobiyal özelliklerini incelemiş ve antibakteriyel etkilerinin daha fazla olduğunu tespit etmiştir [20,57].

Gunasekaran ve ark., *N*-[di(alkil/aril)karbamotiyol]benzamid türevi olan, trifenilfosfin ve trifenilarsin bileşiklerinin rutenyum kompleksleri üzerinde sentez, karakterizasyon ve katalitik uygulama çalışmalarını yapmışlardır. Sentezledikleri bu komplekslerin, oksidant olarak *N*-metilmorfolin-*N*-oksit eşliğinde alkollerin oksidasyonu için önemli ve etkili bir katalizör olduklarını tespit etmişler ve tüm kompleksler iyi katalizör etkisi göstermesine rağmen $AsPh_3$ ve klor substitue grubu içeren komplekslerin diğerlerine göre daha yüksek aktivite gösterdiğini gözlemlemişlerdir [166].

Merdivan ve ark., *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyoüre ligandının çeşitli metal iyonları (Pd(II), Pt(II), Cd(II), Ni(II), Cu(II), Ru(II) ve Fe(III)) ile meydana getirdikleri komplekslerin termal bozunma tepkimelerini DTA/TG yöntemleri ile gözlemlemişler, karedüzlem yapıda olan komplekslerin iki basamakta, oktahedral yapıda olan komplekslerin ise üç basamakta bozunduklarını belirlemişlerdir [120].

Arslan ve ark., *N,N*-difenil-*N'*-(4-kloro-benzoil)tiyoüre, *N*-difenil-*N'*-(4-fenilbenzoil)tiyoüre ve *N,N*-di-*n*-propil-*N'*-(4-klorobenzoil)tiyoüre ligandları ile bunların metal komplekslerini sentezlemişler. Bunların, 1H NMR, IR, kütle spektroskopisi, elementel analiz ve X-

ışınları tek kristal difraksiyonu metotlarıyla yapılarına ışık tutmuşlar ve nötral komplekslerin *cis*-[ML₂] tipinde ve bozulmuş tetrahedral geometride olduğunu tespit etmişlerdir [74].

Arslan ve ark., *N'*-(4-klorobenzoil)-*N,N*-difeniltiyoüre ligandını sentezleyip, X-ışınları metodu yardımıyla yapısını aydınlatmışlar ve yapının uzay grubunu *P*1, *Z* = 2 ve hücre sabitlerini; *a* = 6.811(2) Å, *b* = 9.950(1) Å ve *c* = 13.442(2) Å olarak tespit etmişlerdir [73].

Kayhan, *N,N*-alkil-*N*-(4-kloro-benzoil)tiyoüre (alkil = metil, butil) ve *N*-pirolidin-*N*-(4-kloro-benzoil)tiyoüre ligandlarını ve komplekslerini sentezlemiş ve yapılarını FT-IR, ¹H NMR ve X-ışınları tek kristal kırınım teknikleri ile aydınlatmıştır. Bileşiklerin termal bozunmalarını DTA/TG tekniği ile gözlemlemiş ve bu bileşiklerin katı faz tepkime verilerinden faydalanan kinetik parametrelerin hesaplanmasını yapmıştır [18].

Kang ve ark.; antiviral aktivite gösterme olasılığı olan bir seri tiyoüre türevi bileşik üzerine çalışma yapmışlar, yaptıkları bu çalışmada, zincir uzunluğu ve alkil bağlarının genişliği ile pozisyonunun etkilerini gözlemlemişlerdir. Bu bileşiklerin, merkezinde fenil halkasının *meta* pozisyonundaki altı karbonlu alkil bağı ile yaptığı türevin, anti-Hepatit C virüsüne karşı en etkili potansiyeli gösterdiğini belirlemişlerdir [121].

Uğur ve ark., 1,1-di-*n*-dibütil-3-(4-(3,3-*n*-dibütiltiyoüre dokabonil)-benzoil)tiyoüre, 1,1-dietil-3-(4-(3,3-dietiltiyoüre dokabonil)-benzoil)tiyoüre, 1,1-dipropil-3-(4-(3,3-*n*-dipropiltiyoüre dokabonil)-benzoil)tiyoüre ligantlarını ve bunların Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarıyla yaptıkları komplekslerini sentezlemiş, bunların yapılarını çeşitli spektroskopik yöntemlerle gözlemlemiş ve elde ettiği verilere göre Ni(II) ve Cu(II) metal iyonları ile oluşturdukları komplekslerin ML₂ tipinde, Co(III) kompleksinin ise ML₃ tipinde olduğunu rapor etmiştir. 1,1-Dietil-3-(4-(3,3-dietiltiyoüre dokabonil)-benzoil)tiyoüre bileşiğinin yapısını X-ışınları tek kristal yönteminden faydalananak belirlemiş; bu bileşiğin monoklinik yapıda ve *P*2₁/*n* uzay grubuna sahip olduğunu tespit etmiştir [75].

Orlando ve ark., üre, melamin, tiyoüre, dimetilamin, polietilamin, etilendiamin, dietilentriamin, iminodiasetik asit ve glisin ile mikrodalga kullanılarak melas varlığında farklı süreler tutularak birtakım reaksiyonlar gerçekleştirmiş; bu reaksiyonlardan elde ettikleri ürünlerin farklı N ve S donor atomlarını içeren nötral şelat oluşturunucu reçineler olduğunu tespit etmişlerdir. Bu reçinelerle civa adsorpsiyonunu gözlemlemişler; civa adsorplama kapasitelerinin tiyoüre kullanıldığında 2.2 meq/g, üre kullanıldığında 1.5 meq/g ve melamin kullanıldığında 0.9 meq/g olduğunu tespit etmişlerdir [122].

Karakuş ve ark., alkil/aril izotiyosiyanatlarla 4-amino-2-fenoksimetansülfonanilid reaksiyonundan bir seri 1-[4-(metansülfonamid)-3-fenoksifenil]-3-alkil/aril tiyoüre türevi bileşik sentezlemişler; sentezledikleri bu bileşiklerin antikanser ve antiviral etkileri üzerinde çalışma yapmışlar ve bu çalışmalar sonucunda etil tiyoüre türevinin HIV virüsüne karşı %100 maksimum bloke koyduğunu tespit etmişlerdir [123].

Xu ve ark., sekiz tane yeni *N*-aril-*N'*-benzoiltiyoüre türevini yüksek verimle sentezlemişler; bu bileşiklerin yapılarını ^1H NMR ve kütle spektroskopisi yöntemlerinden faydalananarak aydınlatmışlardır. Biyoaktivite denemelerinde, bu bileşiklerden ikisi kullanılarak, tırtıllara karşı insektiv etki gösterdiğini tespit etmişlerdir [124].

Azam ve ark., 3-fenil/etil-2-tiyokso-2,3-dihidrotiyazolo[4,5-*d*]pirimidin-7-il üre ve tiyoüre türevleri üzerinde çalışma yapmışlar ve bir seri maddeler sentezlemişlerdir. Sentezledikleri maddelerin antiparkinson aktivitesini fareler ve haloperidol'un neden olduğu katalepsi üzerinde gözlemlemişler ve bu çalışmalar sonucunda etil ve 2-metoksi türevi tiyoürenin bu hastalıkta kullanılan levodopa adlı ilaçtan daha etkin rol oynadığını tespit etmişlerdir [125].

Amirnejat ve ark., benzoiltiyoüre demir kompleksinin silika nanopartiküller üzerinde etkili olduğunu ve benzopiranopirimidin sentezinde heterokatalizör olarak görev yaptığını belirlemişlerdir. Ayrıca bu katalizörün geri kazanımının kolay olduğunu ve katalitik aktivitesinin de kaybolmadan minimum beş kez yeniden kullanılabildiğini tespit etmişlerdir [126].

König ve ark., *N,N*-dialkil-*N*-benzoiltiyoüre türevleri ve bunların değişik metal iyonları ile yaptıkları kompleks bileşikleri literatürdeki yöntemden faydalananarak sentezlemişlerdir. Bu bileşiklerin ince tabaka kromatografisindeki davranışlarını gözlemlemiş ve alkil eklentilerindeki karbon sayılarının artmasıyla R_f değerlerinin yanında ayırma etkisinin de arttığını tespit etmişlerdir [116].

Schröder ve ark., 3-benzoil-2-etil-1-[2-(3-benzoil-2-etil-izoüre)] ve 2-benzoilimino-imidazolidin-benzoylguanidinleri, *N,N*-etilen ile köprü oluşturarak kolay bir şekilde yüksek verimle sentezlemişler ve N ve O atomları üzerinden donör ligand olarak etki ettiklerini tespit etmişler, ligantların protosuz bir halde olmaları sonucunda tek çekirdekli nötral kompleksler meydana gelmiş ve bunların yapılarını X-ışınları kırınımı tekniği ile aydınlatılmışlardır [127].

Mihai ve ark., *N*-antifirin-*N'*-benzoiltiyoüre ligandının Pt(II), Pd(II), Au(II), Ag(I), Cu(II), Rd(III) ve Ru(III) komplekslerini sentezlemişler ve karakterizasyonlarını çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatmışlardır. Ayrıca elde ettikleri komplekslerin A2058 melanoma tümör hücresi ve MCF-7 insan meme adenokarsinoma hücre duvarında biyolojik aktivitesini test edip, komplekslerin antitümör özelliklerinin orta derecede olduğunu belirtmişlerdir [128].

Mansuroğlu, D. S., *N,N*-dialkil-*N*-difenilasetiltiyoüre türevi ligandları ile birlikte bu ligandların Ni(II) ve Cu(II) metal iyonlarıyla olan kompleks bileşiklerini de sentezlemiş ve çeşitli spektroskoik yöntemlerle yapıları hakkında bilgi sahibi olmuştur. X-ışınları tek kristal kırınım tekniği ile yapmış olduğu analizlerin neticesinde metal kompleks bileşiklerin *cis*-[ML₂] tipinde, bozuk karedüzlem bir yapıya sahip olduğunu belirlemiştir [16].

Schuster ve König, *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyoüre ve *N,N*-dialkil-*N*-benzoilselenoüre ligantlarını, ardından bunların komplekslerini sentezlemişler, kromatografik yöntemlerle

özellikleri hakkında bilgi sahibi olmuşlardır. *N,N*-Dialkil-*N*-benzoilselenoüre komplekslerinde R_f değerlerinin, *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyoüre komplekslerinkinden oldukça küçük olduğunu tespit etmişlerdir [118].

Wagner ve ark., *N*-benzoiltiyoüre bileşiği üzerinde yapmış oldukları çalışmada, bileşiğin kuvvetli intramoleküler N-H...O hidrojen bağlarına ve düzlemsel altılı halka yapısına benzer bir yapıya sahip olduğunu belirlemişler ve bu durumun da molekülü yapısal olarak kuvvetlendirdiğini tespit etmişlerdir [183].

Yunus ve ark., 1-(1,3-benzotiazol-2-il)-3-benzoiltiyoüre bileşiğini kuru aseton varlığında benzoiltiyosiyanoato ve 2-aminobenzotiyooazol ile sentezlemişler ve tiyoüre gruplarının tiyoamit formunda olduğunu gözlemlemişlerdir. Moleküllerin kararlılığını arttıran etkenin, iki intermoleküler C-H...S ve C-H...O hidrojen bağları olduğunu belirlemişlerdir [184].

Richter ve ark., dioksan:su karışımında Ag(I)'ün *N,N*-dietil-*N'*-benzoil tiyoüre ile tepkimesi sonucundaki gözlemlerinde tepkimenin mol oranı, pH değeri ve derişimine bağlı olarak anyonik, katyonik ve nötral komplekslerin elde edileceğini tespit etmişler ve kompleks kararlılık sabitlerini de potansiyometrik yöntemden faydalananarak belirlemişlerdir [185].

König ve ark., *N,N*-dialkil-*N*-benzoilüre şelatlarındaki O ve S verici atomlarını sırasıyla Se ve S ya da O ve S atomlarıyla ile farklılaştırma yoluna gitmiş, şelat yapıcılarının asitlik kuvvetlerinin artması ile metal iyonlarının kararlılıklarının doğru orantılı olduğu yönünde gözlemlerde bulunmuşlardır. *N,N*-Dietil-*N*-benzoilüre şelatlarında, heteroatomların (O,O) olması halinde kompleksin oluşmadığını potansiyometrik yöntemlerden faydalananarak tespit etmişlerdir [117].

Huy ve Abram, *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyoürelerin, HR^1R^2btu , renyum ve teknesyum ile tepkimesini hava ortamında gerçekleştirmişler ve komplekslerin kararlı bir yapıya sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Ürünlerin bileşimlerinin ve moleküler yapılarının genel durumlarında, başlangıçta kullanılan maddelerin ve tepkime koşullarının önemli rol oynadığını tespit etmişlerdir. $[ReOCl_3(PPh_3)_2]$ ile CH_2Cl_2 içindeki tepkimesi ile genel formülü $[ReOCl_2(R^1R^2btu)(PPh_3)]$ olan bir kompleks meydana geldiğini, oluşan bu benzoiltiyoüre şelatındaki benzoil oksijen atomuyla okso ligandının trans konumda durduğunu, $[ReCl_2(R^1R^2btu)(PPh_3)]_2$ bileşimindeki Re(III) komplekslerinde ise PPh_3 ligandıyla birlikte trans konumda olduğunu belirlemişlerdir [186].

Hernandez ve ark., *N*-açiltiyoüre komplekslerinin, *bis*[*N,N*-dietil-*N'*-(*p*-nitrobenzoil)-tiyoüreato]bakır(II) ve *bis*(*N,N*-difenil-*N'*-benzoiltiyoüreato)bakır(II) bileşiklerinin her birinin iki farklı modifikasyonda kristallendiğini gözlemlemişlerdir. X-ışınları yapı analizinden yola çıkarak komplekslerin *cis-trans* izomerlerinin varlığını tespit etmişler ve bu durumun *N*-açil tiyoüreler için alışılmış olmadığını vurgulayarak o döneme kadar sadece Pt(II) komplekslerinde *cis*- kompleksine rastlandığını tespit etmişlerdir [187].

Arslan ve ark., yeni benzoiltiyoüre türevi bileşikler ve bunların farklı metal iyonları ile yaptıkları kompleksleri sentezlemişler ve yapılarını çeşitli spektroskopik yöntemlerden faydalanarak ve kristali uygun görülen bileşiklerin kristal yapılarını da X-ışınları tek kristal difraksiyonu yöntemi ile tespit etmişler ve bilim dünyasına katkıda bulunmak üzere yayınlamışlardır. Bu bileşiklere örnek verecek olursak; *cis-bis*(*N,N*-dimetil-*N'*-4-klorobenzoiltiyoüreato) palladiyum(II) [71], 1-(4-kloro-benzoil)-3-naftalin-1-yl-tiyoüre [74], 1-(4-kloro-benzoil)-3-naftalin-1-il-tiyoüre [72], *N'*-(4-klorobenzoil)-*N,N*-difeniltiyoüre [73], 1-(2-kloro-benzoil)-3-*p*-tolil-tiyoüre [65], 1-(bifenil-4-karbonil-3-*p*-tolil-tiyoüre [63] ve *cis-bis*[1,1-dibütil-3(4-kloro-benzoil)-tiyoüreato] paladiyum (II) [64] bileşikler verilebilir. X-ışınları tek kristal kırınım yönteminden elde edilen verilere göre, yapıların uzay grubu, formül sayısı, hücre sabitleri gibi kristalografik verilerle ve bağ uzunluklarını ve bağ açılarını belirlemişlerdir. DTA/TG cihazı ile sentezledikleri yeni benzoiltiyoüre türevi bileşiklerin termal davranışları ve kinetik parametreleri hakkında bilgi sahibi olmuşlar [55,56] ve bu bileşiklerin antibakteriyel aktivitesini inceleyerek bazı mantar ve mayalara karşı engelleyici yönde aktifliklerinin olduğunu tespit etmişlerdir [54].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Tez çalışmasında kullanılan çeşitli çözücü (aseton, diklormetan ve etanol) ve kimyasallar (*o*-, *m*-, *p*-klorobenzoil klorür, potasyumtiyosiyanat ve dietilamin) Merck, Acros, J. T. Baker, VWR ve Sigma gibi firmalardan ticari olarak alınmış ve herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır.

- *o*-, *m*- ve *p*-Klorobenzoil klorür: Ligant sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldı. Katalog no: Merck-8219890250, Katalog no: Merck- 8418210050, Merck- 8026180250.
- Potasyumtiyosiyanat (KSCN): Ligant sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldı. Katalog no: Merck-1051250250.
- Dietilamin: Ligant sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır. Katalog no: Merck-8030100500.
- RuHCl(CO)(PPh₃)₃: Kompleks sentezinde kullanılmıştır. Katalog no: Acros-392140050.
- RuHCl₂(PPh₃)₃: Kompleks sentezinde kullanılmıştır. Katalog no: Sigma-223662.
- Diklormetan (DCM): Sentezlenen maddelerin sentez ve kristallendirilmesinde çözücü olarak kullanılmıştır. Katalog no: Sigma-34856.
- Etanol (EtOH): Sentezlenen bileşiklerin sentez ve kristallendirilmesinde kullanılmıştır. Katalog no: J. T. Baker-8025.
- Aseton: Ligand sentezinde çözücü olarak kullanılmıştır. Katalog no: Merck-1000142511.
- Hidroklorik asit (HCl): Ligant sentezinde ve pH ayarlaması için kullanılmıştır. Katalog no: VWR-20252335.

3.2. Kullanılan Cihazlar

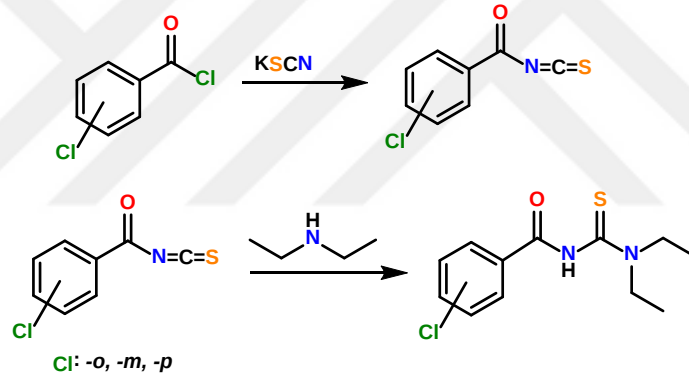
- Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR): Sentezlenen ligand ve komplekslerin yapısındaki proton ve karbon atomlarının yerini belirlemek ve yapılarını aydınlatmak amacıyla Bruker Ultrashield Plus Biospin Marka Avance III 400 MHz Nanobay FT-NMR model spektroskopi cihazı kullanılarak bileşiklerin NMR spektrumları alınmıştır.
- FT-İnfrared Spektroskopisi (FT-IR): Sentezlenen ligand ve komplekslerin yapısındaki fonksiyonel grupları belirlemek amacıyla Perkin Elmer Marka FT-IR/FIR/NIR Spectrometer Frontier, Spectrum 100 ATR model spektrometre cihazı kullanılarak bileşiklerin FT-IR spektrumları alınmıştır.

- X-ışınları Tek Kristal Difraksiyonu (XRD): Sentezlenen metal komplekslerinin tek kristal yapısını tayin etmek için tek kristal difraksiyon verileri Bruker APEX-II CCD difraktometresi ile toplanmıştır.

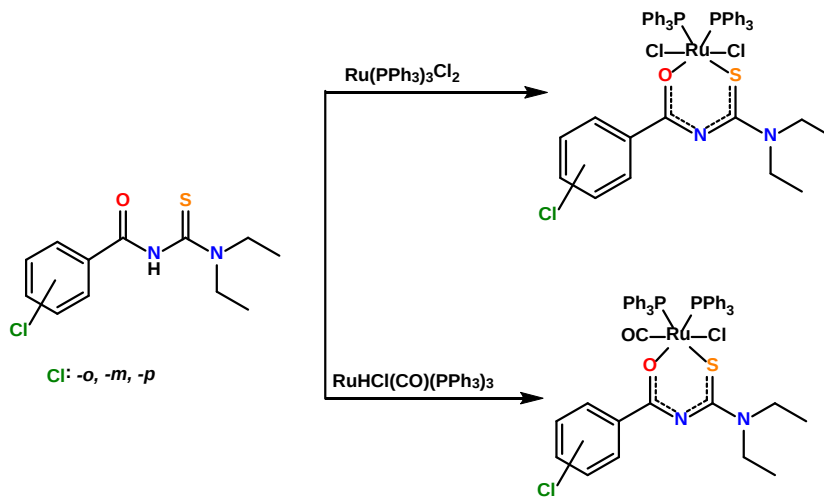
3.3. Sentez

Tez kapsamında sentezlenen tüm ligandlar, literatürde bilinen “tek damla sentez” yöntemine göre sentezlenmiş ve karakterizasyonları ^1H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR teknikleriyle yapılmıştır [10-23].

Sentezi tamamlanan ligandların rutenyum(II) metal kompleksleri ise ligand/Ru(II) tuzu mol oranı 1:1 olacak şekilde mononükleer olarak sentezlenmiştir. Elde edilen komplekslerin karakterizasyonları elementel analiz, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR teknikleri ile yapılmıştır. Kristal yapısı uygun olan komplekslerin kristal ve moleküler yapıları, X-ışınları tek kristal difraksiyonu ile karakterize edilmiştir. **Şekil 3.1** ve **3.2**'de sırasıyla sentezlenen ligand ve komplekslere ait genel sentez şemaları verilmiştir.



Şekil 3.1. Ligantların genel sentez şeması.



Şekil 3.2. Komplekslerin genel sentez şeması.

3.3.1. Ligantlarının Genel Sentez Metodu

Potasyumtiyosiyanat (1.1 mol) susuz aseton içerisinde çözüldükten sonra üzerine asetonda çözülmüş 1 mol aril klorür (*o*-, *m*- veya *p*-klorobenzoil klorür) ilave edilerek elde edilen karışım yaklaşık yarım saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra karışıma dietilamin (1.1 mol) asetondaki çözeltisi 15-20 dakika süre içerisinde damla damla ilave edildi. Elde edilen karışım yaklaşık iki saat boyunca karıştırıldı. Elde edilen karışım soğuk 0.1 M HCl asit çözeltisi üzerine boşaltıldı ve oluşan katı süzülerek sıvısından ayrıldı. Sentezi gerçekleştirilen ligantlar etanol:diklorometan (1:1, v:v) karışımından kristallendirildi. Tez kapsamında sentezlenen ligantlara ait genel sentez şeması **Şekil 3.1**'de verilmiştir.

3.3.2. Rutenyum Komplekslerinin Genel Sentez Metodu

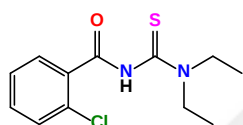
Sentezlenen ligantların Ru(II) metal iyonu ile yaptıkları kompleks bileşikler rutenyum tuzları ile ligandların tepkitilmesi ile elde edildi. Karbonilklorohidridotris(trifenilfosfin) rutenyum(II) ($\text{RuHCl(CO)(PPh}_3)_3$) ve tris(trifenilfosfin)rutenyum(II) klorür ($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$)'ün (0.06 mmol) 3 mL DCM'deki çözeltislerine ayrı ayrı ligandın 2 mL DCM'deki çözeltisi damla damla ilave edildi ve ~40-50 °C'de yaklaşık 1 saat boyunca karıştırıldı. Elde edilen çözeltiye daha sonra 5 mL EtOH ilave edilerek yaklaşık 3 saat boyunca karıştırılmaya bırakıldı ve elde edilen katı DCM:EtOH (1:4, v:v) veya uygun diğer çözücü karışımları üzerinden yeniden kristallendirilerek saflaştırıldı (**Şekil 3.2**).

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Ligandların Sentezi ve Karakterizasyonu

Tez kapsamının ilk basamağı ligandların sentezidir. Bu kapsamda ilk olarak potasyumtiyosiyanat ile aril klorür (*o*-, *m*- ve *p*-klorobenzoil klorür) tepkitilmiş ve substitue-benzoil isotiyosiyanat elde edilmiş, sonrasında ise bu ara ürün dietilamin ile reaksiyonu sokularak hedef ligandlar elde edilmiştir. Tez kapsamında sentezlenen ligandlara (2-kloro-*N*-(dietilkarbamotiyoil)benzamid, 3-kloro-*N*-(dietilkarbamotiyoil)benzamid ve 4-kloro-*N*-(dietilkarbamotiyoil)benzamid) ait elementel analiz, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR karakterizasyon verileri ve elde edilen bazı örnek spektrumlar aşağıda verilmiştir (**Şekil 4.1** ve **4.2**). Sunulan veriler hem önerilen moleküllerin formülleri ile hem de literatür verileri ile tam uyum halindedir [10-128].

2-Kloro-*N*-(dietilkarbamotiyoil)benzamid (HL¹):



Renk: Renksiz.

Verim: 90 %.

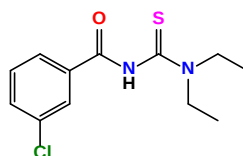
FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}): 3236 (NH), 3091, 3062 (Ar-CH), 2976, 2967, 2931 (Alif-CH), 1655 (C=O), 1249 (C=S), 680 (C-Cl).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8.24 (s, 1H, NH), 7.72 – 7.65 (m, 1H, Ar-H), 7.48 – 7.38 (m, 2H, Ar-H), 7.37 (m, $J = 7.5, 5.5, 3.3$ Hz, 1H, Ar-H), 4.02 (q, 2H, CH_2), 3.72 – 3.67 (q, 2H, CH_2), 1.36 (s, 6H, CH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 179.13 (C=S), 162.85 (C=O), 139.36 (C-Ar), 131.13 (C-Ar), 129.25 (C-Ar), 129.17 (C-Ar), 47.89 (C-N), 13.24 (CH_3), 11.48 (CH_3).

Elementel analiz (%): Hesaplanan $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{OS}$: C, 53.23; H, 5.58; N, 10.35. Bulunan: C, 52.60; H, 5.50; N, 10.40.

3-Kloro-*N*-(dietilkarbamotiyoil)benzamid (HL²):



Renk: Renksiz.

Verim: 75 %.

Erime Noktası: 100-102 °C.

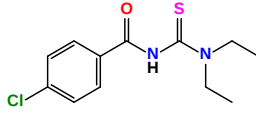
FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}): 3155 (NH), 2975, 2840, 2873 (CH), 1694 (C=O), 1282 (C=S).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8.19 (s, 1H, NH), 7.83 (s, 1H, Ar-H), 7.70 (d, 1H, Ar-H), 7.56 (d, 1H, Ar-H), 7.43 (t, 1H, Ar-H), 4.02 (q, 2H, CH_2), 3.59 (q, 2H, CH_2), 1.37 (t, 3H, CH_3), 1.31 (t, 3H, CH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 178.96 (C=S), 162.51 (C=O), 135.18 (C-Ar), 134.53 (C-Ar), 132.86 (C-Ar), 130.14 (C-Ar), 128.16 (C-Ar), 125.78 (C-Ar), 47.89 (C-N), 13.26 (CH_3), 11.46 (CH_3).

Elementel analiz (%): Hesaplanan $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{OS}$: C, 53.23; H, 5.58; N, 10.35. Bulunan: C, 53.20; H, 5.50; N, 10.30.

4-Kloro-N-(dietilkarbamotiyoil)benzamid (HL³):



Renk: Renksiz.

Verim: 82%.

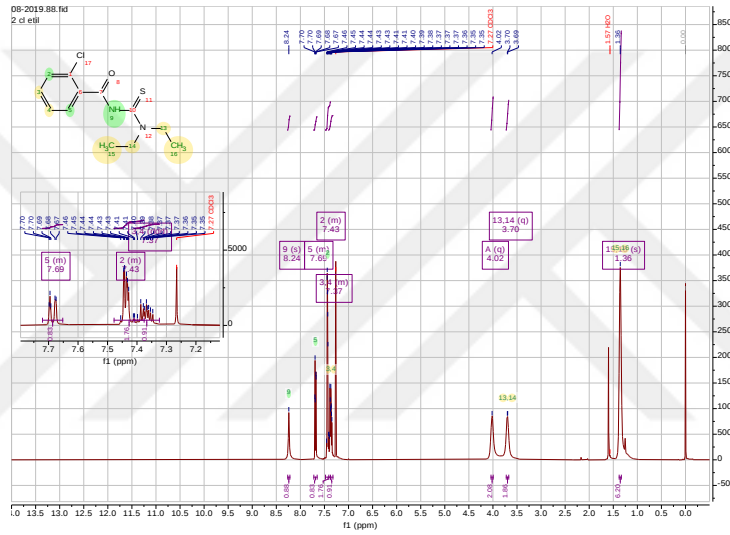
Erime Noktası: 153-155 °C.

FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}): 3282 (N-H), 2980, 2934 (C-H), 1646 (C=O), 1227 (C=S), 753 (C-Cl).

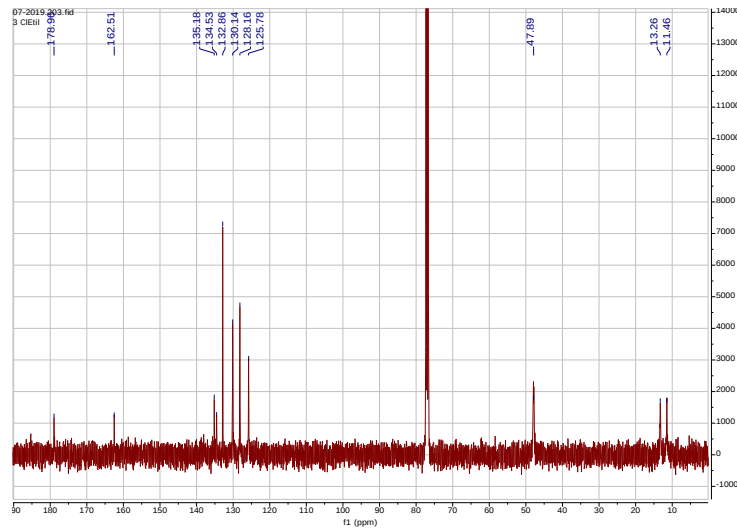
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8.26 (s, 1H, NH), 7.78 (d, 2H, Ar-H), 7.46 (d, 2H, Ar-H), 4.03 (q, 2H, CH_2), 3.59 (q, $J = 8.0$ Hz, 2H, CH_2), 1.36 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, CH_3), 1.30 (t, 3H, CH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 179.13 (C=S), 162.85 (C=O), 139.36 (C-Ar), 131.13 (C-Ar), 129.25 (C-Ar), 129.17 (C-Ar), 47.89 (C-N), 13.24 (CH_3), 11.48 (CH_3).

Elementel analiz (%): Hesaplanan $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{OS}$: C, 53.23; H, 5.58; N, 10.35; Bulunan: C, 53.19; H, 5.50; N, 10.25.



Şekil 4.1. 2-Kloro-N-(dietilkarbamotiyoil)benzamid bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



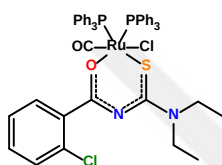
Şekil 4.2. 3-Kloro-N-(dietilkarbamotiyoil)benzamid bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

4.2. Komplekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Tez kapsamının ikinci adımı ise rutenyum kompleks bileşiklerinin sentezidir. Bu basakta başarı ile sentezlenen ligandlar iki farklı rutenyum tuzu ($\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ve $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$) ile ayrı ayrı tepkitilmiş ve hedef kompleksler sentezlenmiştir. Metal komplekslerine ait ^1H NMR karakterizasyon verileri aşağıda verilmiştir.

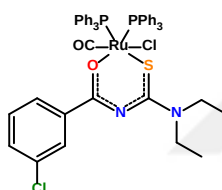
Tez kapsamında sentezlenen komplekslere ait karakterizasyon verilerine ait bazı örnek spektrumlar aşağıda verilmiştir (**Şekil 4.3** ve **4.4**). Sunulan veriler hem önerilen moleküllerin formülleri ile hem de literatür verileri ile tam uyum halindedir [10-128,205].

$[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{L}^1]:$



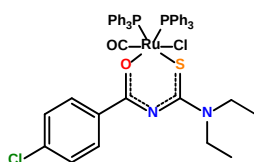
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 7.78-7.68 (m, 13H, Ar-H), 7.23-6.94 (m, 21H, Ar-H), 3.49 (q, 2H, CH_2), 2.96 (q, 2H, CH_2), 0.91 (t, 3H, CH_3), 0.71 (t, 3H, CH_3).

$[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{L}^2]:$



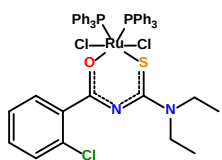
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 7.74-7.63 (m, 13H, Ar-H), 7.24-7.14 (m, 19H, Ar-H), 7.07 (t, 2H, Ar-H), 3.39 (q, 2H, CH_2), 3.19 (q, 2H, CH_2), 0.97 (t, 3H, CH_3), 0.76 (t, 3H, CH_3).

$[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{L}^3]:$



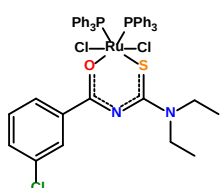
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 7.73-7.62 (m, 12H, Ar-H), 7.53 (dt, 2H, Ar-H), 7.24-7.15 (m, 18H, Ar-H), 7.10 (dt, 2H, Ar-H), 3.38 (q, 2H, CH_2), 3.19 (q, 2H, CH_2), 0.95 (t, 3H, CH_3), 0.76 (t, 3H, CH_3).

$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{L}^1]:$



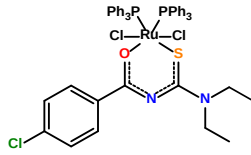
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 25.59, 15.56, 9.13, 8.77, 6.74, 5.81, 5.15, 1.92, 1.25.

$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{L}^2]:$

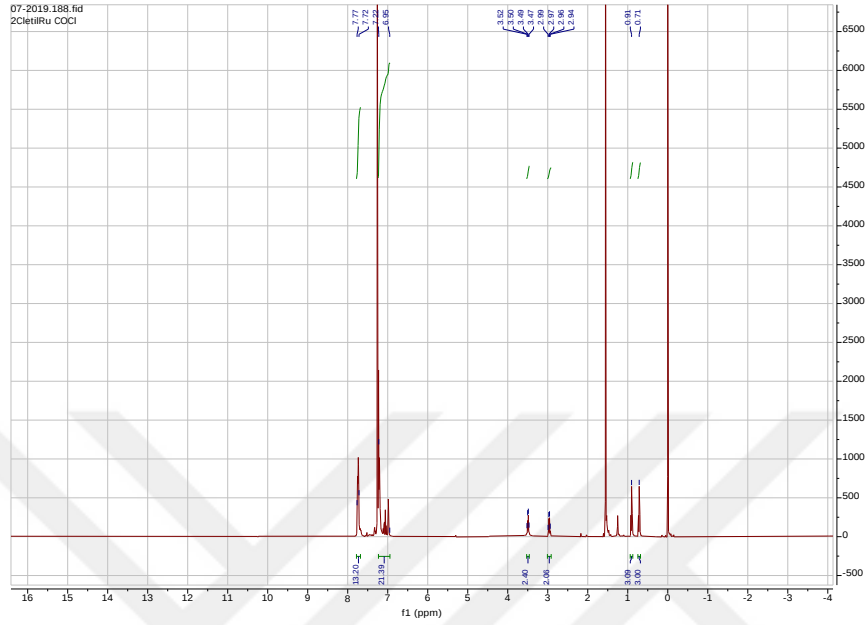


^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 25.12, 14.17, 9.52, 8.65, 7.43, 6.87, 5.84, 5.30, 4.99, 3.73, 1.53.

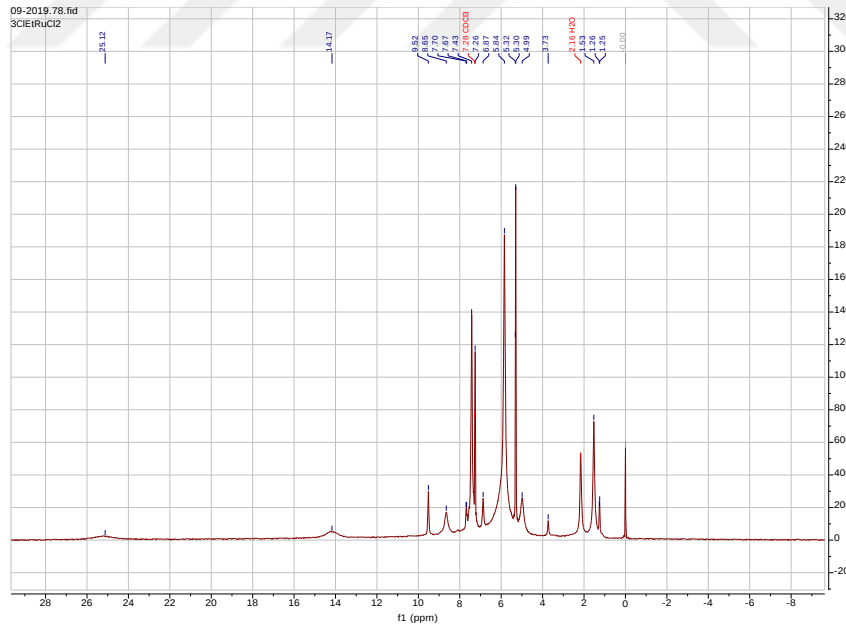
$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{L}^3]:$



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 25.75, 14.52, 8.69, 7.41, 6.93, 5.83, 4.98, 2.14, 1.53.



Şekil 4.3. $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{L}^1]$ bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



Şekil 4.4. $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{L}^2]$ bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

Bu tez kapsamında $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{L}]$ ve $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{L}]$ formül yapısına sahip iki farklı rutenyum kompleks türevleri sentezlenmiştir.

[RuCl(CO)(PPH₃)₂L] yapısında sentezlenen rutenyum komplekslerin ¹H NMR verileri toplu olarak değerlendirildiğinde ilk dikkati çeken değişiklik ligandların ¹H NMR spektrumlarında δ 8.26-8.19 aralığında gözlemlenen NH protonuna ait sinyalin kompleks ¹H NMR spektrumunda gözlemlenmemesidir. Gözlenen bu büyük değişiklik hem önerilen moleküler yapı, hem X-ışınları tek kristal difraksiyonu ile elde edilen moleküler yapı hem de literatür ile uyum halindedir. Ligand yapısında bulunan ve kompleks bileşiğe değişikliğe uğramadan aktarılan etil gruplarına ait ¹H NMR sinyallerinde küçük kaymalar gözlemlenmiştir. Ligandların yapısında bulunan, δ 1.37-1.30 ppm aralığında moleküler yapı ile uyumlu olarak singlet ya da triplet olarak gözlemlenen CH₃ gruplarına ait sinyaller, kompleks yapılarda δ 0.97-0.71 ppm aralığına kaymış ve yapı ile uyumlu olarak triplet olarak sinyal gözlemlenmiştir. Yapıda bulunan etilen grubuna ait N-CH₂-CH₃ protonlarının sinyalleri ligand bileşikleri için δ 4.03-3.59 ppm aralığında gözlemlenmiştir. Kompleks bileşiklerde ise bu CH₂ grubuna ait sinyaller δ 3.49-2.96 ppm aralığında gözlemlenmiştir. Substitue klor içeren fenil halkasındaki protonlara ait olan sinyaller ligand bileşikleri için δ 7.78-7.43 ppm aralığında gözlemlenmiştir. Ancak kompleks yapısına gelindiğinde ise kompleks formasyonunda kullanılan ve yapıya katılan iki trifenil fosfin grubunun fenil gruplarındaki aromatik protonlara ait sinyaller aromatik proton atomlarının sayısının fazla olmasından dolayı ¹H NMR spektrumunda tam olarak ayrılmamış ve yapıda bulunan toplam 34 Ar-H'e ait proton sinyalleri multipler olarak δ 7.78-6.94 ppm aralığında ve yapı ile uyumlu integrasyon verileri ile doğrulanmıştır.

[RuCl₂(PPH₃)₂L] yapısında sentezlenen rutenyum komplekslerin ¹H NMR verileri toplu olarak değerlendirildiğinde ilk dikkati çeken değişiklik, oluşturulan komplekslerin paramanyetik yapıda olması ve bu nedenle moleküler yapıda bulunan proton atomlarına ait sinyallerin geniş bir aralığa (δ 1-26 ppm) yayıldığı gözlemlenmiş ve böylece [RuCl₂(PPH₃)₂L] yapısındaki rutenyum kompleksleri için yapı ile uyumlu olarak tipik paramanyetik ¹H NMR spektrumları elde edilmiştir. Bu türev rutenyum komplekslerinin proton yapılarının aydınlatılmasında ¹H NMR spektrumlarından detaylı bir bilgi elde edilememiştir. Ancak elde edilen spektrumların ve kimyasal kayma değerlerinin benzerliklerinden, her üç ligand içinde sentezlenen komplekslerin benzer özellik ve yapıda olduğu doğrulanmış ve X-ışınları tek kristal difraksiyon verileri ile doğrulanan moleküler yapı ile hedef rutenyum komplekslerinin başarı ile sentezlendiği gözlemlenmiştir.

4.3. Kristalografik çalışmalar

Sentezlenen kompleks bileşiklerden X-ışınları tek kristal difraksiyon analizine uygun kristaller, X-ışınları Tek Kristal Kırınım (XRD) cihazı kullanılarak aydınlatılmıştır. Yapılan kristallendirme çalışmaları sonucunda, komplekslerden X-ışınları tek kristal difraksiyonu analizine uygun beş adet kristal yapı elde edilmiştir.

Kristal data $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPH}_3)_2\text{L}^1]$: $\text{C}_{49}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{RuS}$ ($M = 958.83$ g/mol): Triclinic, uzay grubu P-1 (no. 2), $a = 12.348(2)$ Å, $b = 12.978(3)$ Å, $c = 14.970(3)$ Å, $\alpha = 88.785(6)^\circ$, $\beta = 87.272(5)^\circ$, $\gamma = 64.547(5)^\circ$, $V = 2163.7(7)$ Å³, $Z = 2$, $T = 100.05$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.651$ mm⁻¹, $D_{\text{calc}} = 1.472$ g/cm³, 56054 toplam yansıma ($6.032^\circ \leq 2\theta \leq 50.05^\circ$), 7638 benzersiz tekil yansıma ($R_{\text{int}} = 0.1734$, $R_{\text{sigma}} = 0.1054$) tüm hesaplamalarda kullanılan. $R_1: 0.0635$ ($I > 2\sigma(I)$) ve $wR_2: 0.1696$ (tüm veriler).

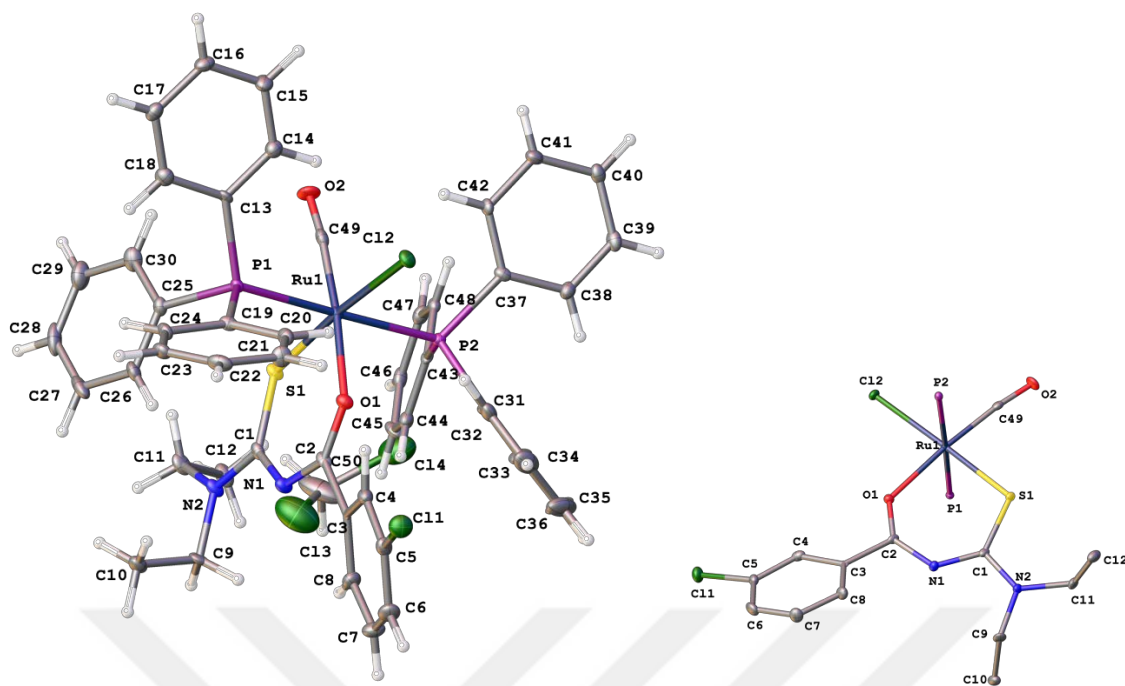
Kristal data $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPH}_3)_2\text{L}^2]$: $\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{RuS}$ ($M = 1043.76$ g/mol): Monoclinic, uzay grubu Cc (no. 9), $a = 17.5447(9)$ Å, $b = 17.2535(9)$ Å, $c = 15.4013(8)$ Å, $\beta = 101.089(2)^\circ$, $V = 4575.0(4)$ Å³, $Z = 4$, $T = 128.25$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.735$ mm⁻¹, $D_{\text{calc}} = 1.515$ g/cm³, 37111 toplam yansıma ($5.944^\circ \leq 2\theta \leq 50.176^\circ$), 7643 benzersiz tekil yansıma ($R_{\text{int}} = 0.0835$, $R_{\text{sigma}} = 0.0662$) tüm hesaplamalarda kullanılan. $R_1: 0.0456$ ($I > 2\sigma(I)$) ve $wR_2: 0.1100$ (tüm veriler).

Kristal data $[\text{RuCl}_2(\text{PPH}_3)_2\text{L}^1]$: $\text{C}_{49}\text{H}_{46}\text{Cl}_5\text{N}_2\text{OP}_2\text{RuS}$ ($M = 1051.20$ g/mol): Monoclinic, uzay grubu Cc (no. 9), $a = 17.5819(15)$ Å, $b = 17.2537(15)$ Å, $c = 15.3935(13)$ Å, $\beta = 101.037(3)^\circ$, $V = 4583.3(7)$ Å³, $Z = 4$, $T = 111.49$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.789$ mm⁻¹, $D_{\text{calc}} = 1.523$ g/cm³, 33772 toplam yansıma ($5.946^\circ \leq 2\theta \leq 51.36^\circ$), 8338 benzersiz tekil yansıma ($R_{\text{int}} = 0.1319$, $R_{\text{sigma}} = 0.1169$) tüm hesaplamalarda kullanılan s. $R_1: 0.0537$ ($I > 2\sigma(I)$) ve $wR_2: 0.1210$ (tüm veriler).

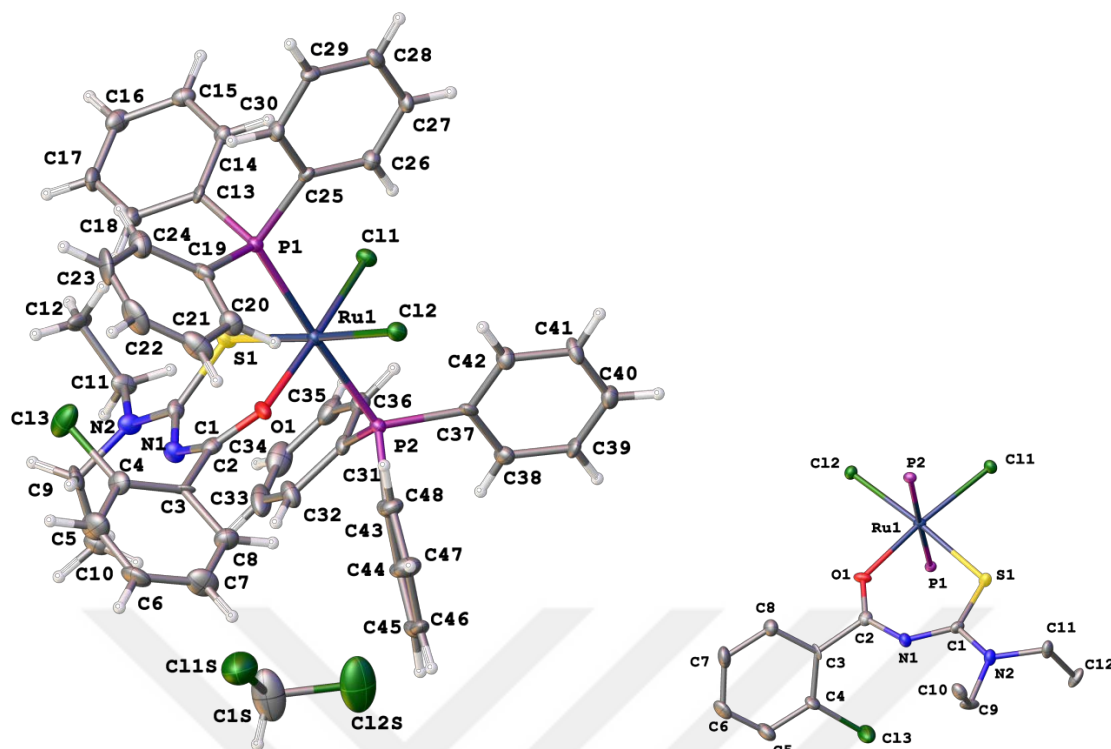
Kristal data $[\text{RuCl}_2(\text{PPH}_3)_2\text{L}^2]$: $\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{OP}_2\text{RuS}$ ($M = 966.27$ g/mol): Orthorhombic, uzay grubu Pna2₁ (no. 33), $a = 20.2990(7)$ Å, $b = 12.2841(4)$ Å, $c = 17.7413(6)$ Å, $V = 4423.9(3)$ Å³, $Z = 4$, $T = 111.37$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.694$ mm⁻¹, $D_{\text{calc}} = 1.451$ g/cm³, 92702 toplam yansıma ($6.01^\circ \leq 2\theta \leq 58.314^\circ$), 11889 benzersiz tekil yansıma ($R_{\text{int}} = 0.0670$, $R_{\text{sigma}} = 0.0405$) tüm hesaplamalarda kullanılan $R_1: 0.0359$ ($I > 2\sigma(I)$) ve $wR_2: 0.0782$ (tüm veriler).

Kristal data $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPH}_3)_2\text{L}^3]$: $\text{C}_{49}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{RuS}$ ($M = 976.85$ g/mol): Triclinic, uzay grubu P-1 (no. 2), $a = 12.704(5)$ Å, $b = 13.480(6)$ Å, $c = 14.176(6)$ Å, $\alpha = 102.91(2)^\circ$, $\beta = 107.839(16)^\circ$, $\gamma = 95.04(2)^\circ$, $V = 2220.3(16)$ Å³, $Z = 2$, $T = 101.75$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.637$ mm⁻¹, $D_{\text{calc}} = 1.461$ g/cm³, 51018 toplam yansıma ($6.042^\circ \leq 2\theta \leq 48.742^\circ$), 7213 benzersiz tekil yansıma ($R_{\text{int}} = 0.2088$, $R_{\text{sigma}} = 0.1215$) tüm hesaplamalarda kullanılan. $R_1: 0.1611$ ($I > 2\sigma(I)$) ve $wR_2: 0.4896$ (tüm veriler).

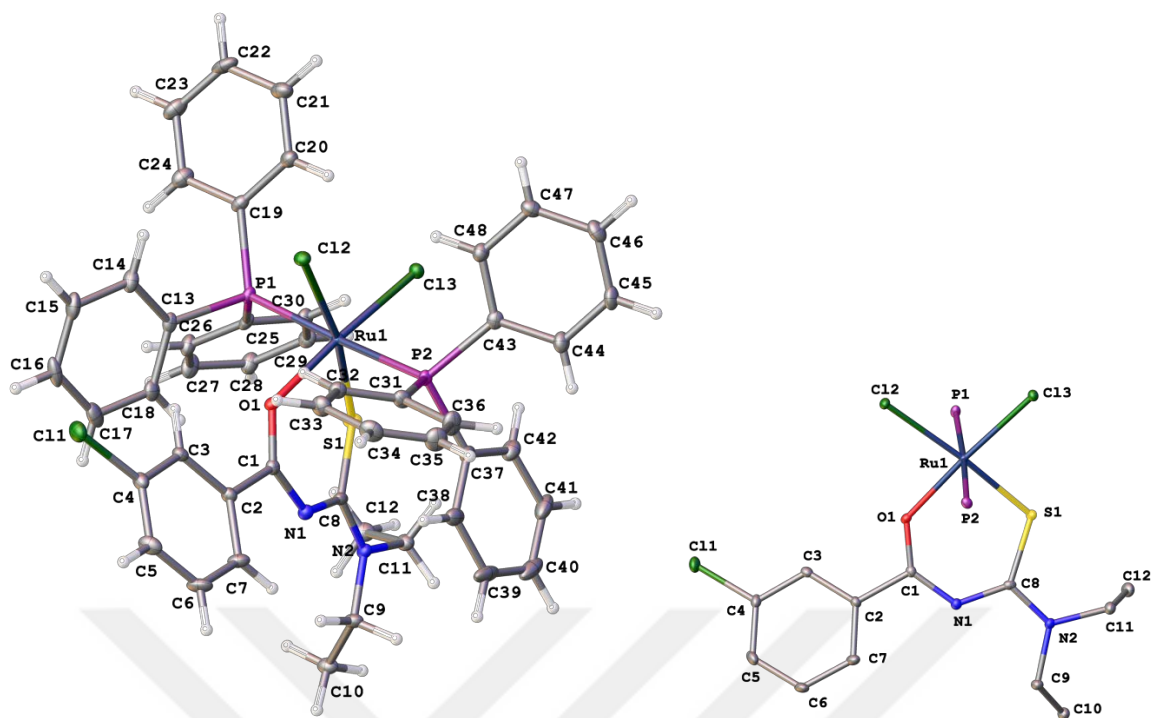
Kristallere ait kristallografik veriler **Tablo 4.1-4.5'**de, seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları ise **Tablo 4.6-4.15'**de verilmiştir. Bileşiklerin kristal yapısı **Şekil 4.5-4.9'**da verilmiştir. Moleküler yapıda gözlemlenen etkileşimler **Tablo 4.16-4.18'**de verilmiştir.

Şekil 4.6. $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPH}_3)_2\text{L}^2]$ bileşiğinin moleküler yapısı.**Tablo 4.2.** $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPH}_3)_2\text{L}^2]$ bileşiğine ait kristalografik veriler.

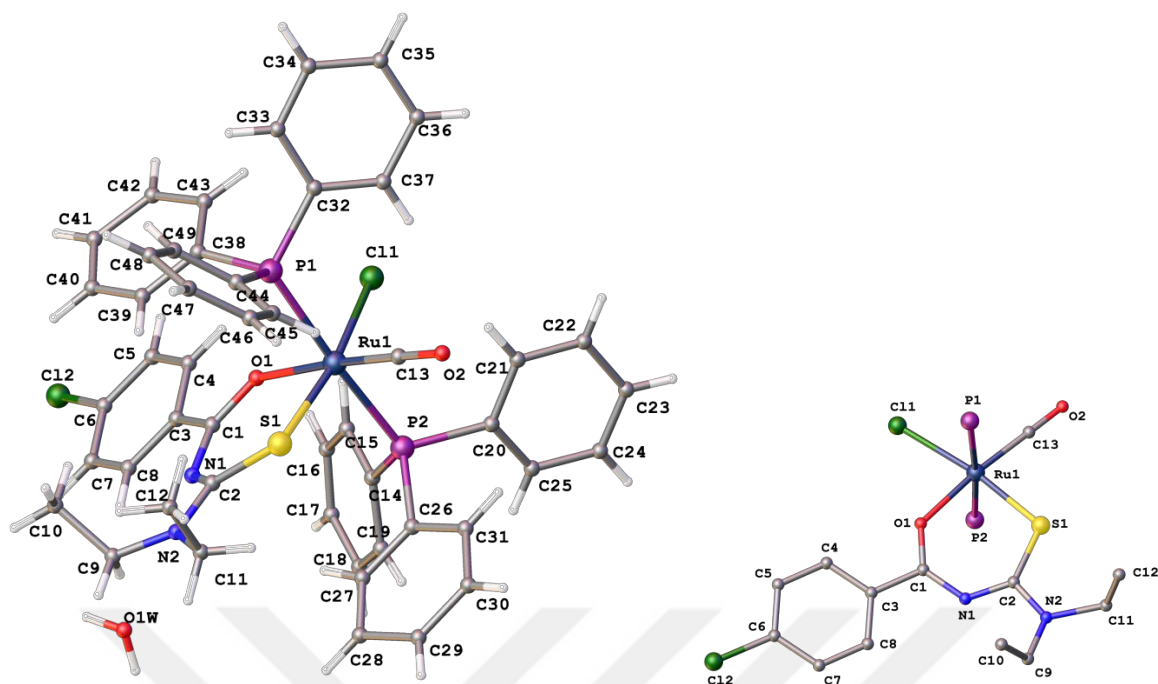
Ampirik formül	$\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{RuS}$
Molekül ağırlığı	1043.76
Sıcaklık (K)	128.25
Kristal sistemi	Monoclinic
Uzay grubu	Cc
a (Å)	17.5447(9)
b (Å)	17.2535(9)
c (Å)	15.4013(8)
α (°)	90
β (°)	101.089(2)
γ (°)	90
Hacim (Å ³)	4575.0(4)
Z	4
ρ_{calc} (g/cm ³)	1.515
μ (mm ⁻¹)	0.735
F(000)	2136.0
Kristal boyutu (mm ³)	0.24 × 0.186 × 0.09
Radyasyon	MoK α (λ = 0.71073)
Veri Toplama 2 θ Aralığı	5.944 to 50.176
İndeks Aralığı	$-20 \leq h \leq 20, -20 \leq k \leq 20, -18 \leq l \leq 18$
Toplam Yansıma	37111
Bağımsız yansımalar	7643 [$R_{\text{int}} = 0.0835, R_{\text{sigma}} = 0.0662$]
Veri/sınırlamalar/parametreler	7643/2/561
Goodness-of-fit on F^2	1.030
Final R Değerleri [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0456, wR_2 = 0.0982$
Final R Değerleri	$R_1 = 0.0697, wR_2 = 0.1100$
En büyük fark pik/hole/ (e Å ⁻³)	1.25/-0.86
Flack parametresi	-0.013(18)

Şekil 4.7. $[\text{RuCl}_2(\text{PPH}_3)_2\text{L}^1]$ bileşiğinin moleküler yapısı.**Tablo 4.3.** $[\text{RuCl}_2(\text{PPH}_3)_2\text{L}^1]$ bileşiğine ait kristalografik veriler.

Ampirik formül	$\text{C}_{49}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OP}_2\text{RuS}$
Molekül ağırlığı	1051.20
Sıcaklık (K)	111.49
Kristal sistemi	Monoclinic
Uzay grubu	Cc
a (Å)	17.5819(15)
b (Å)	17.2537(15)
c (Å)	15.3935(13)
α (°)	90
β (°)	101.037(3)
γ (°)	90
Hacim (Å ³)	4583.3(7)
Z	4
ρ_{calc} (g/cm ³)	1.523
μ (mm ⁻¹)	0.789
F(000)	2148.0
Kristal boyutu (mm ³)	0.375 × 0.225 × 0.193
Radyasyon	MoK α (λ = 0.71073)
Veri Toplama 2 θ Aralığı	5.946 to 51.36
İndeks Aralığı	-21 ≤ h ≤ 21, -21 ≤ k ≤ 21, -18 ≤ l ≤ 18
Toplam Yansıma	33772
Bağımsız yansımalar	8338 [R_{int} = 0.1319, R_{sigma} = 0.1169]
Veri/sınırlamalar/parametreler	8338/2/552
Goodness-of-fit on F^2	1.011
Final R Değerleri [$I \geq 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0537, wR_2 = 0.1014
Final R Değerleri	R_1 = 0.1109, wR_2 = 0.1210
En büyük fark pik/hole/ (e Å ⁻³)	0.57/-0.69
Flack parametresi	-0.04(3)

Şekil 4.8. $[\text{RuCl}_2(\text{PPH}_3)_2\text{L}^2]$ bileşiğinin moleküler yapısı.**Tablo 4.4.** $[\text{RuCl}_2(\text{PPH}_3)_2\text{L}^2]$ bileşiğine ait kristalografik veriler.

Ampirik formül	$\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{OP}_2\text{RuS}$
Molekül ağırlığı	966.27
Sıcaklık (K)	111.37
Kristal sistemi	Orthorhombic
Uzay grubu	$\text{Pna}2_1$
a (Å)	20.2990(7)
b (Å)	12.2841(4)
c (Å)	17.7413(6)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Hacim (Å ³)	4423.9(3)
Z	4
ρ_{calc} (g/cm ³)	1.451
μ (mm ⁻¹)	0.694
F(000)	1980.0
Kristal boyutu (mm ³)	$0.592 \times 0.202 \times 0.185$
Radyasyon	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$)
Veri Toplama 2 θ Aralığı	6.01 to 58.314
İndeks Aralığı	$-27 \leq h \leq 27, -16 \leq k \leq 16, -24 \leq l \leq 24$
Toplam Yansıma	92702
Bağımsız yansımalar	11889 [$R_{\text{int}} = 0.0670, R_{\text{sigma}} = 0.0405$]
Veri/sınırlamalar/parametreler	11889/1/526
Goodness-of-fit on F^2	1.036
Final R Değerleri [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0359, wR_2 = 0.0729$
Final R Değerleri	$R_1 = 0.0483, wR_2 = 0.0782$
En büyük fark pik/hole/ (e Å ⁻³)	1.17/-0.82
Flack parametresi	0.004(12)

Şekil 4.9. $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPH}_3)_2\text{L}^3]$ bileşiğinin moleküler yapısı.**Tablo 4.5.** $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPH}_3)_2\text{L}^3]$ bileşiğine ait kristalografik veriler.

Ampirik formül	$\text{C}_{49}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{RuS}$
Molekül ağırlığı	976.85
Sıcaklık (K)	101.75
Kristal sistemi	Triclinic
Uzay grubu	P-1
a (Å)	12.704(5)
b (Å)	13.480(6)
c (Å)	14.176(6)
α (°)	102.91(2)
β (°)	107.839(16)
γ (°)	95.04(2)
Hacim (Å ³)	2220.3(16)
Z	2
ρ_{calc} (g/cm ³)	1.461
μ (mm ⁻¹)	0.637
F(000)	1004.0
Kristal boyutu (mm ³)	0.278 × 0.128 × 0.059
Radyasyon	MoK α (λ = 0.71073)
Veri Toplama 2 θ Aralığı	6.042 to 48.742
İndeks Aralığı	-14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 16
Toplam Yansıma	51018
Bağımsız yansımalar	7213 [R_{int} = 0.2088, R_{sigma} = 0.1215]
Veri/sınırlamalar/parametreler	7213/0/530
Goodness-of-fit on F ²	1.920
Final R Değerleri [$I \geq 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.1611, wR_2 = 0.4736
Final R Değerleri	R_1 = 0.2033, wR_2 = 0.4896
En büyük fark pik/hole/ (e Å ⁻³)	4.83/-1.52

Tablo 4.6. $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPH}_3)_2\text{L}^1]$ seçilmiş bağ uzunlukları.

Atom	Atom	Uzunluk, Å	Atom	Atom	Uzunluk, Å	Atom	Atom	Uzunluk, Å
Ru1	Cl2	2.4275(16)	C16	C17	1.384(10)	C1	C3	1.515(8)
Ru1	S1	2.3333(17)	C17	C18	1.389(11)	C3	C4	1.403(8)
Ru1	P1	2.3949(18)	C18	C19	1.380(10)	C3	C8	1.404(8)
Ru1	P2	2.3830(18)	C20	C21	1.393(9)	C4	C5	1.380(9)
Ru1	O1	2.127(4)	C20	C25	1.377(8)	C5	C6	1.380(9)
Ru1	C13	1.837(7)	C21	C22	1.377(9)	C6	C7	1.368(9)
Cl1	C4	1.750(6)	C22	C23	1.383(9)	C7	C8	1.389(9)
S1	C2	1.715(7)	C23	C24	1.377(9)	C9	C10	1.502(9)
P1	C14	1.817(7)	C24	C25	1.384(9)	C11	C12	1.476(12)
P1	C20	1.841(6)	C26	C27	1.406(10)	C14	C15	1.386(10)
P1	C26	1.831(6)	C26	C31	1.400(9)	C14	C19	1.383(9)
P2	C32	1.811(6)	C27	C28	1.385(9)	C15	C16	1.381(10)
P2	C38	1.850(7)	C28	C29	1.388(11)	C38	C39	1.380(8)
P2	C44	1.832(6)	C29	C30	1.370(12)	C38	C43	1.410(9)
O1	C1	1.262(8)	C30	C31	1.381(10)	C39	C40	1.391(10)
O2	C13	1.133(7)	C32	C33	1.395(9)	C40	C41	1.386(10)
N1	C1	1.314(8)	C32	C37	1.406(9)	C41	C42	1.391(9)
N1	C2	1.346(8)	C33	C34	1.383(9)	C42	C43	1.378(10)
N2	C2	1.349(8)	C34	C35	1.389(10)	C44	C45	1.387(9)
N2	C9	1.462(8)	C35	C36	1.374(10)	C44	C49	1.397(8)
N2	C11	1.480(9)	C36	C37	1.384(9)	C45	C46	1.384(8)

Tablo 4.7. $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPH}_3)_2\text{L}^1]$ seçilmiş bağ açıları.

Atom	Atom	Atom	Açı, °	Atom	Atom	Atom	Açı, °
S1	Ru1	Cl2	172.78(6)	C12	C11	N2	110.2(7)
S1	Ru1	P1	92.57(6)	O2	C13	Ru1	175.8(6)
S1	Ru1	P2	91.60(6)	C15	C14	P1	118.9(5)
P1	Ru1	Cl2	92.22(6)	C19	C14	P1	122.3(6)
P2	Ru1	Cl2	83.83(6)	C21	C20	P1	118.7(5)
P2	Ru1	P1	175.29(6)	C25	C20	P1	122.2(5)
O1	Ru1	Cl2	85.51(12)	C27	C26	P1	115.3(5)
O1	Ru1	S1	88.98(12)	C31	C26	P1	124.7(6)
O1	Ru1	P1	91.39(12)	C33	C32	P2	120.4(5)
O1	Ru1	P2	90.86(12)	C33	C32	C37	118.0(6)
C13	Ru1	Cl2	97.9(2)	C1	O1	Ru1	131.0(4)
C13	Ru1	S1	87.6(2)	C1	N1	C2	125.8(6)
C13	Ru1	P1	88.0(2)	C2	N2	C9	122.1(6)
C13	Ru1	P2	90.0(2)	C2	N2	C11	122.4(5)
C13	Ru1	O1	176.5(2)	C9	N2	C11	115.1(5)
C2	S1	Ru1	110.3(2)	O1	C1	N1	132.1(6)
C14	P1	Ru1	114.5(2)	O1	C1	C3	114.9(6)
C14	P1	C20	102.8(3)	N1	C1	C3	113.0(6)
C14	P1	C26	105.9(3)	N1	C2	S1	130.2(5)
C20	P1	Ru1	119.4(2)	N1	C2	N2	114.5(6)
C26	P1	Ru1	113.6(2)	N2	C2	S1	115.3(5)
C26	P1	C20	98.6(3)	C3	C4	Cl1	122.0(5)
C32	P2	Ru1	110.7(2)	C5	C4	Cl1	116.6(5)
C32	P2	C38	102.8(3)	C4	C3	C1	123.8(5)
C32	P2	C44	106.8(3)	C4	C3	C8	117.0(6)
C38	P2	Ru1	117.17(19)	C8	C3	C1	119.1(5)
C44	P2	Ru1	118.5(2)	C7	C8	C3	121.0(6)
C44	P2	C38	99.2(3)	N2	C9	C10	112.9(6)

Tablo 4.8. $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPH}_3)_2\text{L}^2]$ seçilmiş bağ uzunlukları.

Atom	Atom	Uzunluk, Å	Atom	Atom	Uzunluk, Å	Atom	Atom	Uzunluk, Å
Ru1	Cl2	2.450(2)	C16	C17	1.389(13)	C2	C3	1.518(12)
Ru1	S1	2.349(2)	C17	C18	1.365(13)	C3	C4	1.400(13)
Ru1	P1	2.397(3)	C19	C20	1.377(12)	C3	C8	1.368(12)
Ru1	P2	2.417(3)	C19	C24	1.412(12)	C4	C5	1.383(13)
Ru1	O1	2.117(6)	C20	C21	1.391(12)	C5	C6	1.383(13)
Ru1	C49	1.839(10)	C21	C22	1.380(13)	C6	C7	1.367(14)
Cl1	C5	1.748(9)	C22	C23	1.376(14)	C7	C8	1.390(13)
S1	C1	1.715(9)	C23	C24	1.385(13)	C9	C10	1.511(13)
P1	C13	1.836(8)	C25	C26	1.397(12)	C11	C12	1.516(13)
P1	C19	1.836(8)	C25	C30	1.404(13)	C13	C14	1.373(12)
P1	C25	1.822(9)	C26	C27	1.392(14)	C13	C18	1.397(12)
P2	C31	1.821(9)	C27	C28	1.379(16)	C14	C15	1.378(12)
P2	C37	1.827(9)	C28	C29	1.371(16)	C15	C16	1.376(13)
P2	C43	1.824(8)	C29	C30	1.375(14)	C37	C42	1.381(12)
O1	C2	1.255(10)	C31	C32	1.396(14)	C38	C39	1.384(13)
O2	C49	1.149(11)	C31	C36	1.396(14)	C39	C40	1.377(13)
N1	C1	1.357(11)	C32	C33	1.397(14)	C40	C41	1.382(13)
N1	C2	1.329(10)	C33	C34	1.363(18)	C41	C42	1.402(12)
N2	C1	1.351(11)	C34	C35	1.384(18)	C43	C44	1.408(12)
N2	C9	1.493(11)	C35	C36	1.411(16)	Cl3	C50	1.715(14)
N2	C11	1.452(11)	C37	C38	1.405(12)	Cl4	C50	1.719(16)

Tablo 4.9. $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPH}_3)_2\text{L}^2]$ seçilmiş bağ açıları.

Atom	Atom	Atom	Açı, °	Atom	Atom	Atom	Açı, °
S1	Ru1	Cl2	175.54(10)	C14	C13	P1	123.1(7)
S1	Ru1	P1	92.23(9)	C18	C13	P1	119.3(6)
S1	Ru1	P2	89.63(8)	C20	C19	P1	118.3(7)
P1	Ru1	Cl2	91.08(8)	C24	C19	P1	121.9(7)
P1	Ru1	P2	178.13(11)	C23	C24	C19	119.5(9)
P2	Ru1	Cl2	87.06(8)	C26	C25	P1	122.3(7)
O1	Ru1	Cl2	86.87(16)	C26	C25	C30	118.1(9)
O1	Ru1	S1	90.23(16)	C30	C25	P1	118.6(7)
O1	Ru1	P1	88.46(18)	C32	C31	P2	116.0(7)
O1	Ru1	P2	91.41(19)	C32	C31	C36	119.8(9)
C49	Ru1	Cl2	96.7(3)	C36	C31	P2	124.1(8)
C49	Ru1	S1	86.4(3)	C38	C37	P2	119.8(7)
C49	Ru1	P1	88.4(3)	C42	C37	P2	121.7(7)
C49	Ru1	P2	91.8(3)	C44	C43	P2	122.3(7)
C49	Ru1	O1	175.3(3)	C48	C43	P2	119.6(6)
C1	S1	Ru1	109.4(3)	O2	C49	Ru1	174.7(8)
C13	P1	Ru1	117.0(3)	Cl3	C50	Cl4	115.4(10)
C19	P1	Ru1	116.8(3)	C2	N1	C1	125.7(7)
C19	P1	C13	99.6(4)	C1	N2	C9	121.6(7)
C25	P1	Ru1	113.0(3)	C1	N2	C11	124.4(7)
C25	P1	C13	103.2(4)	C11	N2	C9	114.0(7)
C25	P1	C19	105.4(4)	N1	C1	S1	130.4(7)
C31	P2	Ru1	114.2(3)	N2	C1	S1	116.3(6)
C31	P2	C37	102.2(4)	N2	C1	N1	113.2(7)
C31	P2	C43	107.1(4)	O1	C2	N1	132.6(8)
C37	P2	Ru1	117.9(3)	O1	C2	C3	116.8(7)
C43	P2	Ru1	114.3(3)	N1	C2	C3	110.6(7)
C43	P2	C37	99.3(4)	N2	C9	C10	111.8(7)
C2	O1	Ru1	130.4(5)	N2	C11	C12	111.6(8)

Tablo 4.10. $[\text{RuCl}_2(\text{PPH}_3)_2\text{L}^1]$ seçilmiş bağ uzunlukları.

Atom	Atom	Uzunluk, Å	Atom	Atom	Uzunluk, Å	Atom	Atom	Uzunluk, Å
Ru1	Cl1	2.337(3)	C17	C18	1.385(14)	Cl1S	C1S	1.626(18)
Ru1	S1	2.342(3)	C19	C20	1.408(15)	C1S	Cl2S	1.768(17)
Ru1	P1	2.440(3)	C2	C3	1.484(13)	P2	C31	1.812(11)
Ru1	O1	2.063(6)	Cl3	C4	1.725(12)	P2	C37	1.832(10)
Ru1	Cl2	2.391(3)	C3	C4	1.366(15)	P2	C43	1.844(10)
Ru1	P2	2.402(3)	C3	C8	1.405(15)	N2	C9	1.487(13)
S1	C1	1.714(10)	C4	C5	1.385(15)	N2	C11	1.463(13)
P1	C13	1.825(10)	C5	C6	1.356(17)	C13	C18	1.398(13)
P1	C19	1.808(10)	C6	C7	1.377(18)	C14	C15	1.377(14)
P1	C25	1.845(10)	C7	C8	1.393(15)	C15	C16	1.406(15)
O1	C2	1.251(11)	C9	C10	1.489(15)	C16	C17	1.367(14)
N1	C1	1.356(13)	C1	N2	1.346(13)	N1	C2	1.333(12)

Tablo 4.11. $[\text{RuCl}_2(\text{PPH}_3)_2\text{L}^1]$ seçilmiş bağ açıları.

Atom	Atom	Atom	Açı, °	Atom	Atom	Atom	Açı, °
Cl1	Ru1	S1	84.76(10)	N2	C11	C12	112.9(10)
Cl1	Ru1	P1	89.89(10)	C14	C13	P1	120.0(7)
Cl1	Ru1	Cl2	97.77(9)	C18	C13	P1	121.5(8)
Cl1	Ru1	P2	88.09(10)	C20	C19	P1	116.8(8)
S1	Ru1	P1	88.64(11)	C24	C19	P1	125.0(9)
S1	Ru1	Cl2	174.30(11)	C26	C25	P1	121.1(8)
S1	Ru1	P2	92.62(11)	C30	C25	P1	119.3(7)
O1	Ru1	Cl1	174.0(2)	C32	C31	P2	122.4(8)
O1	Ru1	S1	89.5(2)	C36	C31	P2	119.1(8)
O1	Ru1	P1	91.5(2)	C38	C37	P2	119.3(7)
O1	Ru1	Cl2	88.1(2)	C42	C37	P2	122.6(8)
O1	Ru1	P2	90.6(2)	C44	C43	P2	122.8(8)
Cl2	Ru1	P1	86.26(10)	C48	C43	P2	117.3(8)
Cl2	Ru1	P2	92.57(10)	Cl1S	C1S	Cl2S	114.7(11)
P2	Ru1	P1	177.52(10)	N1	C2	C3	110.7(8)
C1	S1	Ru1	110.3(4)	C4	C3	C2	125.4(10)
C13	P1	Ru1	114.4(3)	C4	C3	C8	116.7(9)
C13	P1	C25	99.8(5)	C8	C3	C2	117.8(10)
C19	P1	Ru1	113.9(4)	C3	C4	Cl3	119.8(8)
C19	P1	C13	105.9(5)	C3	C4	C5	122.3(11)
C19	P1	C25	102.4(5)	C5	C4	Cl3	117.9(9)
C25	P1	Ru1	118.6(3)	C6	C5	C4	120.8(12)
C2	O1	Ru1	131.1(6)	C5	C6	C7	118.8(11)
C2	N1	C1	126.3(9)	C6	C7	C8	120.6(12)
N1	C1	S1	127.5(8)	C7	C8	C3	120.5(11)
N2	C1	S1	117.7(8)	N2	C9	C10	111.5(8)
N2	C1	N1	114.8(9)	C1	N2	C9	120.6(9)
C31	P2	Ru1	112.7(3)	C1	N2	C11	122.8(9)
C31	P2	C37	102.9(5)	C11	N2	C9	116.3(9)
C31	P2	C43	106.3(5)	O1	C2	N1	132.4(9)
C37	P2	Ru1	117.7(3)	O1	C2	C3	116.8(9)
C37	P2	C43	98.2(4)	C42	C37	C38	118.0(9)
C43	P2	Ru1	117.1(4)	C39	C38	C37	120.0(10)

Tablo 4.12. $[\text{RuCl}_2(\text{PPH}_3)_2\text{L}^2]$ seçilmiş bağ uzunlukları.

Atom	Atom	Uzunluk, Å	Atom	Atom	Uzunluk, Å	Atom	Atom	Uzunluk, Å
Ru1	S1	2.2973(11)	C16	C17	1.405(8)	N2	C8	1.335(5)
Ru1	P1	2.4005(11)	C17	C18	1.381(7)	N2	C9	1.479(6)
Ru1	O1	2.052(3)	C19	C20	1.394(6)	N2	C11	1.478(5)
Ru1	Cl2	2.3793(11)	C19	C24	1.404(6)	C2	C3	1.394(6)
Ru1	P2	2.4250(10)	C20	C21	1.384(6)	C2	C7	1.401(6)
Ru1	Cl3	2.3445(11)	C21	C22	1.386(7)	C3	C4	1.391(6)
Cl1	C4	1.747(5)	C22	C23	1.378(8)	C4	C5	1.380(6)
S1	C8	1.740(4)	C23	C24	1.387(7)	C5	C6	1.397(7)
P1	C13	1.815(4)	C25	C26	1.402(6)	C6	C7	1.388(7)
P1	C19	1.843(4)	C25	C30	1.392(6)	C9	C10	1.515(6)
P1	C25	1.829(4)	C26	C27	1.390(6)	C11	C12	1.529(7)
O1	C1	1.267(5)	C27	C28	1.387(7)	C13	C14	1.395(6)
N1	C1	1.325(5)	C28	C29	1.385(7)	C13	C18	1.404(7)
N1	C8	1.352(5)	C29	C30	1.390(6)	C14	C15	1.396(7)
C1	C2	1.502(6)	C31	C32	1.384(6)	C15	C16	1.370(8)
P2	C31	1.830(5)	C31	C36	1.409(6)	C34	C35	1.382(7)
P2	C37	1.834(5)	C32	C33	1.396(6)	C35	C36	1.387(7)
P2	C43	1.838(5)	C33	C34	1.399(7)	C37	C38	1.399(6)

Tablo 4.13. $[\text{RuCl}_2(\text{PPH}_3)_2\text{L}^2]$ seçilmiş bağ açıları.

Atom	Atom	Atom	Açı, °	Atom	Atom	Atom	Açı, °
S1	Ru1	P1	87.77(4)	N2	C11	C12	114.1(4)
S1	Ru1	Cl2	170.19(4)	C14	C13	P1	121.6(4)
S1	Ru1	P2	96.09(4)	C18	C13	P1	119.0(3)
S1	Ru1	Cl3	90.33(4)	C20	C19	P1	122.5(3)
P1	Ru1	P2	176.14(4)	C24	C19	P1	118.7(4)
O1	Ru1	S1	86.91(9)	C26	C25	P1	123.3(3)
O1	Ru1	P1	90.63(8)	C30	C25	P1	118.0(3)
O1	Ru1	Cl2	86.29(9)	C32	C31	P2	122.1(3)
O1	Ru1	P2	89.36(9)	C36	C31	P2	119.0(4)
O1	Ru1	Cl3	176.53(9)	C38	C37	P2	122.1(4)
Cl2	Ru1	P1	85.25(4)	C42	C37	P2	119.3(4)
Cl2	Ru1	P2	90.89(4)	C44	C43	P2	122.3(3)
Cl3	Ru1	P1	91.37(4)	C48	C43	P2	118.7(3)
Cl3	Ru1	Cl2	96.70(4)	C37	P2	C43	103.2(2)
Cl3	Ru1	P2	88.84(4)	C43	P2	Ru1	117.09(14)
C8	S1	Ru1	108.94(15)	C8	N2	C9	122.0(4)
C13	P1	Ru1	108.03(14)	C8	N2	C11	122.0(4)
C13	P1	C19	104.8(2)	C11	N2	C9	116.0(3)
C13	P1	C25	105.0(2)	C3	C2	C1	119.4(4)
C19	P1	Ru1	118.83(15)	C3	C2	C7	120.3(4)
C25	P1	Ru1	117.08(14)	C7	C2	C1	120.3(4)
C25	P1	C19	101.7(2)	C4	C3	C2	118.4(4)
C1	O1	Ru1	130.1(3)	C3	C4	Cl1	119.0(3)
C1	N1	C8	124.9(4)	C5	C4	Cl1	118.8(3)
O1	C1	N1	130.9(4)	C5	C4	C3	122.2(4)
O1	C1	C2	113.8(4)	C7	C6	C5	120.1(4)
N1	C1	C2	115.3(4)	C6	C7	C2	120.0(5)
C31	P2	Ru1	117.75(15)	N1	C8	S1	126.9(3)
C31	P2	C37	102.9(2)	N2	C8	S1	115.9(3)
C31	P2	C43	100.0(2)	N2	C8	N1	117.1(4)
C37	P2	Ru1	113.66(15)	N2	C9	C10	113.0(4)

Tablo 4.14. $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPH}_3)_2\text{L}^3]$ seçilmiş bağ uzunlukları.

Atom	Atom	Uzunluk, Å	Atom	Atom	Uzunluk, Å	Atom	Atom	Uzunluk, Å
Ru1	Cl1	2.449(5)	C16	C17	1.36(3)	O2	C13	1.17(2)
Ru1	S1	2.358(5)	C17	C18	1.43(3)	N2	C2	1.36(3)
Ru1	P1	2.392(5)	C18	C19	1.38(3)	N2	C9	1.44(3)
Ru1	O1	2.099(15)	C20	C21	1.40(3)	N2	C11	1.55(3)
Ru1	P2	2.387(5)	C20	C25	1.40(3)	C3	C8	1.3900
Ru1	C13	1.85(2)	C21	C22	1.39(3)	C3	C4	1.3900
S1	C2	1.75(2)	C22	C23	1.41(3)	C8	C7	1.3900
P1	C32	1.835(18)	C23	C24	1.38(3)	C7	C6	1.3900
P1	C38	1.808(18)	C24	C25	1.40(3)	C6	C5	1.3900
P1	C44	1.847(18)	C26	C27	1.40(3)	C5	C4	1.3900
O1	C1	1.26(2)	C26	C31	1.43(3)	C9	C10	1.51(3)
N1	C1	1.35(3)	C27	C28	1.41(3)	C11	C12	1.44(3)
N1	C2	1.31(3)	C28	C29	1.41(4)	C14	C15	1.40(3)
C1	C3	1.50(2)	C29	C30	1.41(3)	C14	C19	1.44(3)
Cl2	C6	1.729(10)	C30	C31	1.38(3)	C15	C16	1.36(3)
P2	C14	1.836(19)	C32	C33	1.40(3)	C34	C35	1.46(3)
P2	C20	1.85(2)	C32	C37	1.42(3)	C35	C36	1.37(3)
P2	C26	1.83(2)	C33	C34	1.39(3)	C36	C37	1.42(3)

Tablo 4.15. $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPH}_3)_2\text{L}^3]$ seçilmiş bağ açıları.

Atom	Atom	Atom	Açı, °	Atom	Atom	Atom	Açı, °
S1	Ru1	Cl1	169.89(19)	C12	C11	N2	110(2)
S1	Ru1	P1	91.48(17)	O2	C13	Ru1	177.3(17)
S1	Ru1	P2	93.51(17)	C15	C14	P2	118.1(14)
P1	Ru1	Cl1	85.31(17)	C15	C14	C19	118.5(18)
O1	Ru1	Cl1	83.1(4)	C19	C14	P2	123.2(15)
O1	Ru1	S1	87.3(4)	C21	C20	P2	122.4(15)
O1	Ru1	P1	88.7(4)	C25	C20	P2	118.6(14)
O1	Ru1	P2	90.9(4)	C27	C26	P2	121.6(15)
P2	Ru1	Cl1	89.66(18)	C31	C26	P2	118.4(16)
P2	Ru1	P1	174.97(16)	C33	C32	P1	121.2(15)
C13	Ru1	Cl1	102.3(7)	C37	C32	P1	121.0(14)
C13	Ru1	S1	87.3(7)	C39	C38	P1	118.8(15)
C13	Ru1	P1	91.2(6)	C43	C38	P1	121.6(15)
C13	Ru1	O1	174.6(8)	C45	C44	P1	122.7(15)
C13	Ru1	P2	89.7(6)	C49	C44	P1	118.6(14)
C2	S1	Ru1	110.7(7)	C26	P2	Ru1	112.5(6)
C32	P1	Ru1	117.8(6)	C26	P2	C20	101.7(9)
C38	P1	Ru1	108.8(6)	C2	N2	C9	121.1(18)
C38	P1	C32	104.2(8)	C2	N2	C11	117.4(18)
C38	P1	C44	107.4(9)	C9	N2	C11	120.7(17)
C44	P1	Ru1	118.0(6)	N1	C2	S1	130.1(16)
C44	P1	C32	99.3(8)	N1	C2	N2	111.8(19)
C1	O1	Ru1	133.3(14)	N2	C2	S1	118.0(16)
C2	N1	C1	125.2(17)	C8	C3	C1	119.9(11)
O1	C1	N1	130.3(19)	C8	C3	C4	120.0
O1	C1	C3	112.4(18)	C4	C3	C1	120.1(11)
N1	C1	C3	117.1(15)	C7	C6	Cl2	120.4(7)
C14	P2	Ru1	117.4(6)	C7	C6	C5	120.0
C14	P2	C20	102.8(9)	C5	C6	Cl2	119.5(7)
C14	P2	C26	104.5(9)	C4	C5	C6	120.0
C20	P2	Ru1	116.1(6)	C5	C4	C3	120.0

Tablo 4.16. Molekül içi ve moleküller arası etkileşimler ve birim hücre yapısı.

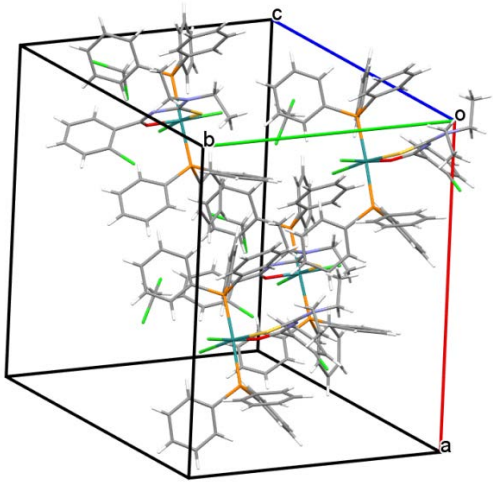
Bileşik	Donor--H...Akseptör	D-H	H...A	D...A	D-H...A	Simetri
---------	---------------------	-----	-------	-------	---------	---------

[RuCl(CO)(PPH ₃) ₂ L ¹]	C(9)-H(9A)...S(1)	0.99	2.49	2.877(7)	103	
	C(10)-H(10C)...S(1)	0.98	2.84	3.353(7)	114	
	C(11)-H(11B)...N(1)	0.99	2.27	2.704(9)	105	
	C(25)-H(25)...Cl(2)	0.95	2.73	3.372(7)	125	
	C(25)-H(25)...O(1)	0.95	2.55	3.301(8)	137	
	C(27)-H(27)...Cl(2)	0.95	2.69	3.575(8)	155	
	C(39)-H(39)...Cl(2)	0.95	2.73	3.331(7)	122	
	C(40)-H(40)...Cl(2)	0.95	2.79	3.638(8)	149	1-x, -y, -z

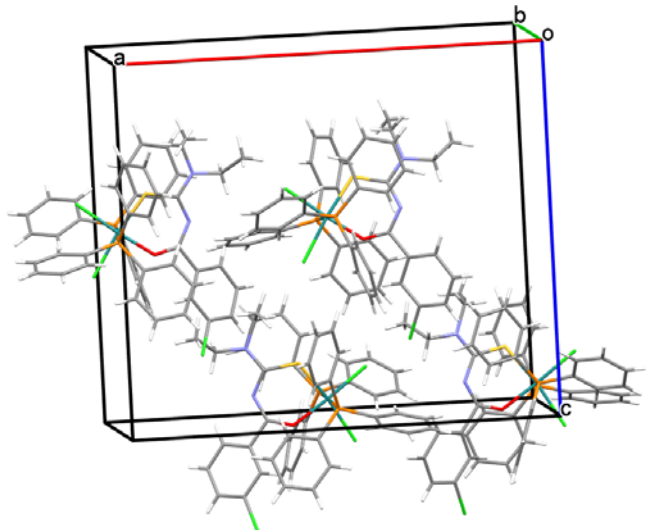
[RuCl(CO)(PPH ₃) ₂ L ²]	C(8)-H(8)...Cl(1)	0.95	2.77	3.574(11)	142	x, -y, 1/2+z
	C(9)-H(9A)...N(1)	0.99	2.31	2.668(12)	100	
	C(11)-H(11A)...S(1)	0.99	2.56	2.951(10)	103	
	C(14)-H(14)...Cl(2)	0.95	2.72	3.449(9)	134	
	C(20)-H(20)...Cl(2)	0.95	2.63	3.463(9)	147	
	C(20)-H(20)...O(1)	0.95	2.49	3.016(11)	115	
	C(27)-H(27)...Cl(4)	0.95	2.79	3.399(12)	123	1/2+x, 1/2-y, -1/2+z
	C(32)-H(32)...Cl(2)	0.95	2.69	3.547(9)	151	
	C(32)-H(32)...O(1)	0.95	2.45	2.887(11)	108	

Tablo 4.17. Molekül içi ve moleküller arası etkileşimler ve birim hücre yapısı.

Bileşik	Donor-H...Akseptor	D-H	H...A	D...A	D-H...A	Simetri
---------	--------------------	-----	-------	-------	---------	---------

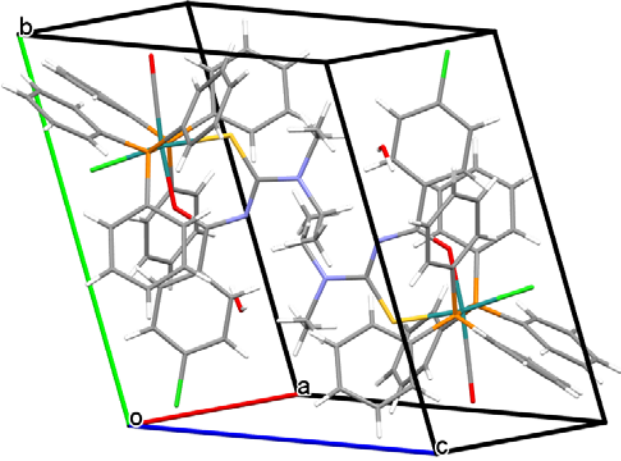


[RuCl ₂ (PPH ₃) ₂ L ¹]	C7-H7...Cl3	0.95	2.67	3.516(14)	148	x, 1-y, 1/2+z
	C9-H9B...N1	0.99	2.29	2.676(15)	102	
	C11-H11B...S1	0.99	2.58	2.950(11)	102	
	C20-H20...Cl2	0.95	2.77	3.610(11)	148	
	C20-H20...O1	0.95	2.45	2.905(13)	109	
	C26-H26...Cl1	0.95	2.65	3.441(11)	141	x, y, z
	C33-H33...Cl1S	0.95	2.72	3.407(15)	130	
	C42-H42...Cl2	0.95	2.66	3.434(10)	139	
	C48-H48...Cl2	0.95	2.63	3.491(12)	151	



[RuCl ₂ (PPH ₃) ₂ L ²]	C(6)-H(6)...Cl(2)	0.95	2.66	3.452(4)	141	-1/2+x, 1/2-y, z
	C(9)-H(9A)...N(1)	0.99	2.28	2.735(6)	107	
	C(10)-H(10B)...Cl(3)	0.98	2.76	3.552(4)	139	
	C(11)-H(11B)...S(1)	0.99	2.57	2.900(4)	100	-1/2+x, 1/2-y, z
	C(12)-H(12C)...S(1)	0.98	2.77	3.314(5)	116	
	C(15)-H(15)...Cl(3)	0.95	2.81	3.582(5)	139	1-x, 1-y, 1/2+z
	C(20)-H(20)...Cl(3)	0.95	2.63	3.384(4)	136	
	C(32)-H(32)...Cl(2)	0.95	2.73	3.421(5)	130	
	C(32)-H(32)...O(1)	0.95	2.37	3.077(6)	131	
	C(48)-H(48)...Cl(2)	0.95	2.73	3.594(4)	151	

Tablo 4.18. Molekül içi ve moleküller arası etkileşimler ve birim hücre yapısı.

Bileşik	Donor--H...Akseptor	D-H	H....A	D....A	D-H....A	Simetri
						
[RuCl(CO)(PPH ₃) ₂ L ³]	C8-H8...N1	0.95	2.48	2.81(2)	100	
	C9-H9A...O1W	0.99	2.33	3.07(5)	131	x, y, z
	C10-H10A...N1	0.98	2.62	3.10(3)	111	
	C11-H11A...O1W	0.99	1.44	2.22(6)	131	x, y, z
	C11-H11B...S1	0.99	2.46	2.90(2)	106	
	C12-H12A...S1	0.98	2.83	3.35(3)	114	
	C15-H15...Cl1	0.95	2.75	3.61(2)	151	
	C21-H21...Cl1	0.95	2.75	3.37(2)	123	
	C29-H29...O2	0.95	2.57	3.38(3)	144	1-x, 2-y, 1-z
	C37-H37...Cl1	0.95	2.70	3.24(2)	117	

Elde edilen tüm kristalografik veriler değerlendirildiğinde sentezlenen bileşiklerin tek kristal yapıları başarı ile aydınlatılmış ve söz konusu yapıların kompleksler için önerilen molekül formülleri ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

X-ışınları tek kristal difraksiyon verilerinden elde edilen moleküler yapılar toplu olarak değerlendirildiğinde beklenildiği gibi, ligandların rutenyum metale karbonil oksijeni ve tiyokarbonil kükürt atomu üzerinden koordine olduğu tespit edilmiştir. Bu bağlanma modu ile altı halkalı bir yapı oluşmuş ve bağlanma/ısıрма açısı O-Ru-S 88.98(12)°, 90.23(16)°, 89.5(2)°, 86.91(9)° ve 87.3(4)° olarak tespit edilmiştir. Tüm kompleks bileşikler oktahedral yapıda olup, oktahedral yapının iki ekvatoryel konumunu ligandlara ait oksijen ve kükürt atomları ve iki kutupsal konumu ise trifenilfosfin bileşiklerinin fosfor atomları işgal etmektedir. [RuCl(CO)(PPH₃)₂L] yapısındaki bileşiklerde diğer iki ekvatoryel konumları klor ve karbonmonooksit grupları doldururken, [RuCl₂(PPH₃)₂L¹] yapısındaki türevlerde ise iki klor atomu bu konumları işgal ettikleri tespit edilmiştir. P-Ru-P (175.29(6)°, 178.13(11)°, 177.52(10)°, 176.14(4)°, 174.94(16)°), Cl-Ru-P (92.22(6)°, 91.08(8)°, 86.26(10)°, 90.89(4)°, 89.66(18)°), CO-Ru-P (88.0(2)°, 88.4(3)°, 89.7(6)°), Cl-Ru-CO (97.9(2)°, 96.7(3)°, 102.3(7)°) ve Cl-Ru-Cl (97.77(9)°, 96.70(4)°) bağ açılarının ideal oktahedral açı değerlerinden (90° ve 180°)

küçük sapmalara sahip olması, tüm oktahedral yapıların çarpık oktahedral yapıda olduklarını doğrulamıştır. Tüm elde edilen yapılarda klor atomları ve karbonmonooksit grupları oktahedral yapıya *cis* konumunda koordine olurken, trifenil fosfin grupları ise birbirlerine göre *trans* konumunda koordine olmuşlardır. $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPH}_3)_2\text{L}]$ türevleri için elde edilen Ru-Cl bağ uzunlukları (2.4275(16), 2.450(2), 2.449(5) Å), $[\text{RuCl}_2(\text{PPH}_3)_2\text{L}]$ türevleri için elde edilen Ru-Cl bağ uzunluklarından (2.337(3), 2.391(3), 2.3793(11), 2.3445(11) Å) daha uzun oldukları tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar literatür verileri ile uyumludur [206]. Ru- PPh_3 bağ uzunlukları (2.3949(18), 2.3830(18), 2.397(3), 2.417(3), 2.392(5), 2.387(5), 2.440(3), 2.402(3), 2.4005(11), 2.4250(10) Å) toplu olarak değerlendirildiklerinde elde edilen bağ uzunluk verilerinin literatür verileri ile uyumlu olduğu ve $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPH}_3)_2\text{L}]$ türevlerinde Ru-P bağ uzunluğunun hafifçe kısa olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen Ru-CO bağ uzunlukları (1.837(7), 1.839(10), 1.85(2) Å) literatür ile uyum içerisindedir [207]. Kompleks yapılarda bulunan karbonil (1.262(8), 1.255(10), 1.251(11), 1.267(5), 1.26(2) Å) ve tiyokarbonil (1.715(7), 1.715(9), 1.714(10), 1.740(4), 1.75(2) Å) bağ uzunlukları beklenen tek bağ uzunluklarından (C-O = 1.354 Å, C-S = 1.751 Å) daha kısa iken çift bağ uzunluklarından (C=O = 1.210 Å, C=S = 1.671 Å) daha uzun olduğu tespit edilmiştir [226]. Her iki bağ uzunluğu ayrıca serbest bir ligandaki ilgili karbonil (1.213(5) Å) ve tiyokarbonil (1.605(5) Å) bağ uzunluklarından daha uzun olduğu tespit edilmiştir [54]. Ayrıca kompleks yapıların koordinasyon halkalarında bulunan C-N bağ uzunlukları (1.314(8), 1.346(8), 1.357(11), 1.329(10), 1.356(13), 1.346(13), 1.325(5), 1.352(5), 1.35(3), 1.31(3) Å) ise C-N tek bağ uzunluklarından (1.49 Å) daha kısa olduğu gözlemlenmiştir [208]. Tüm bu bulgular Ru-O-C-N-C-S halkası boyunca bir delokalizasyonun varlığını ispat etmektedir.

Sentezlenen rutenyum komplekslerinin kristal yapısında bulunan ve moleküllerin istiflenmesinde etkisi bulunan molekül içi ve moleküller arası etkileşimler ve birim hücre yapıları **Tablo 4.16-4.18'**de verilmiştir. Bu etkileşimlerin C-H...S, C-H...N, C-H...Cl ve C-H...O etkileşimlerinden kaynaklandığı ve yapı ile uyumlu ve beklenen etkileşimler olduğu tespit edilmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında;

- Literatürde bilinen 2-kloro-*N*-(dietilkarbamotiyoil)benzamid, 3-kloro-*N*-(dietilkarbamotiyoil)benzamid ve 4-kloro-*N*-(dietilkarbamotiyoil)benzamid ligandları sentezlendi ve ^1H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR teknikleri ile karakterize edildi.
- Sentezi tamamlanan ligandlar $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ve $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ tuzları ile ayrı ayrı tepkitildi ve toplam altı yeni rutenyum kompleksi sentezlendi. Sentezlen kompleksler ^1H NMR ve X-ışınları tek kristal difraksiyonu çalışması teknikleri ile karakterize edildi.
- Uygun kristal yapılara sahip $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{L}^1]$, $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{L}^2]$, $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{L}^1]$, $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{L}^2]$ ve $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{L}^3]$ komplekslerinin moleküler yapısı X-ışınları tek kristal difraksiyonu çalışması ile aydınlatıldı.
- $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{L}^1]$ kompleks bileşiğinin kristal parameterleri $\text{C}_{49}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{RuS}$ ($M = 958.83$ g/mol): Triclinic, uzay grubu P-1 (no. 2), $a = 12.348(2)$ Å, $b = 12.978(3)$ Å, $c = 14.970(3)$ Å, $\alpha = 88.785(6)^\circ$, $\beta = 87.272(5)^\circ$, $\gamma = 64.547(5)^\circ$, $V = 2163.7(7)$ Å³, $Z = 2$, $T = 100.05$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.651$ mm⁻¹, $D_{\text{calc}} = 1.472$ g/cm³, 56054 toplam yansıma ($6.032^\circ \leq 2\theta \leq 50.05^\circ$), 7638 benzersiz tekil yansıma ($R_{\text{int}} = 0.1734$, $R_{\text{sigma}} = 0.1054$) tüm hesaplamalarda kullanılan. R_1 : 0.0635 ($I > 2\sigma(I)$) ve wR_2 : 0.1696 (tüm veriler) olarak belirlenmiştir.
- $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{L}^2]$ kompleks bileşiğinin kristal parameterleri $\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{RuS}$ ($M = 1043.76$ g/mol): Monoclinic, uzay grubu Cc (no. 9), $a = 17.5447(9)$ Å, $b = 17.2535(9)$ Å, $c = 15.4013(8)$ Å, $\beta = 101.089(2)^\circ$, $V = 4575.0(4)$ Å³, $Z = 4$, $T = 128.25$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.735$ mm⁻¹, $D_{\text{calc}} = 1.515$ g/cm³, 37111 toplam yansıma ($5.944^\circ \leq 2\theta \leq 50.176^\circ$), 7643 benzersiz tekil yansıma ($R_{\text{int}} = 0.0835$, $R_{\text{sigma}} = 0.0662$) tüm hesaplamalarda kullanılan. R_1 : 0.0456 ($I > 2\sigma(I)$) ve wR_2 : 0.1100 (tüm veriler) olarak belirlenmiştir.
- $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{L}^1]$ kompleks bileşiğinin kristal parameterleri $\text{C}_{49}\text{H}_{46}\text{Cl}_5\text{N}_2\text{OP}_2\text{RuS}$ ($M = 1051.20$ g/mol): Monoclinic, uzay grubu Cc (no. 9), $a = 17.5819(15)$ Å, $b = 17.2537(15)$ Å, $c = 15.3935(13)$ Å, $\beta = 101.037(3)^\circ$, $V = 4583.3(7)$ Å³, $Z = 4$, $T = 111.49$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.789$ mm⁻¹, $D_{\text{calc}} = 1.523$ g/cm³, 33772 toplam yansıma ($5.946^\circ \leq 2\theta \leq 51.36^\circ$), 8338 benzersiz tekil yansıma ($R_{\text{int}} = 0.1319$, $R_{\text{sigma}} = 0.1169$) tüm hesaplamalarda kullanılan. R_1 : 0.0537 ($I > 2\sigma(I)$) ve wR_2 : 0.1210 (tüm veriler) olarak belirlenmiştir.
- $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{L}^2]$ kompleks bileşiğinin kristal parameterleri $\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{OP}_2\text{RuS}$ ($M = 966.27$ g/mol): Orthorhombic, uzay grubu Pna2₁ (no. 33), $a = 20.2990(7)$ Å, $b = 12.2841(4)$ Å, $c = 17.7413(6)$ Å, $V = 4423.9(3)$ Å³, $Z = 4$, $T = 111.37$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.694$ mm⁻¹, $D_{\text{calc}} = 1.451$ g/cm³, 92702 toplam yansıma ($6.01^\circ \leq 2\theta \leq 58.314^\circ$), 11889 benzersiz tekil yansıma ($R_{\text{int}} = 0.0670$, $R_{\text{sigma}} = 0.0405$) tüm hesaplamalarda kullanılan. R_1 : 0.0359 ($I > 2\sigma(I)$) ve wR_2 : 0.0782 (tüm veriler) olarak belirlenmiştir.

- $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPH}_3)_2\text{L}^3]$ kompleks bileşiğinin kristal parameterleri $\text{C}_{49}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{RuS}$ ($M = 976.85 \text{ g/mol}$): Triclinic, uzay grubu P-1 (no. 2), $a = 12.704(5) \text{ \AA}$, $b = 13.480(6) \text{ \AA}$, $c = 14.176(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 102.91(2)^\circ$, $\beta = 107.839(16)^\circ$, $\gamma = 95.04(2)^\circ$, $V = 2220.3(16) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $T = 101.75 \text{ K}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.637 \text{ mm}^{-1}$, $D_{\text{calc}} = 1.461 \text{ g/cm}^3$, 51018 toplam yansıma ($6.042^\circ \leq 2\theta \leq 48.742^\circ$), 7213 benzersiz tekil yansıma ($R_{\text{int}} = 0.2088$, $R_{\text{sigma}} = 0.1215$) tüm hesaplamalarda kullanılan. $R_1: 0.1611$ ($I > 2\sigma(I)$) ve $wR_2: 0.4896$ (tüm veriler) olarak belirlenmiştir.
- Tüm kompleks bileşikler oktahedral yapıda olup, oktahedral yapının iki ekvatoryel konumunu ligandlara ait oksijen ve kükürt atomları ve iki kutupsal konumu ise trifenilfosfin bileşiklerinin fosfor atomları işgal ettiği tespit edilmiştir.
- $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPH}_3)_2\text{L}]$ yapısındaki bileşiklerde iki ekvatoryel konumu klor ve karbonmonooksit grupları *cis* pozisyonunda işgal ederken, $[\text{RuCl}_2(\text{PPH}_3)_2\text{L}]$ yapısındaki türevlerde ise iki klor atomunun bu ilgili konumları işgal ettikleri tespit edilmiştir.
- Kompleks yapılarda bulunan karbonil ve tiyokarbonil bağ uzunlukları beklenen tek bağ uzunluklarından daha kısa iken çift bağ uzunluklarından daha uzun olduğu tespit edilmiştir.
- Sentezlenen rutenyum komplekslerinin kristal yapısında bulunan ve moleküllerin istiflenmesinde etkisi bulunan molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerin C-H...S, C-H...N, C-H...Cl ve C-H...O olduğu tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1]. Shriver, D. F.; Atkins, P. W. Anorganik Kimya, 1. Baskı, Bilim Yayıncılık, 1999.
- [2]. Tunalı, N.K., Özkaz, S., Anorganik Kimya, 4. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 1999.
- [3]. Ölmez, H., Yılmaz, V. T., Anorganik Kimya Temel Kavramlar, 5. Baskı, Marmara Kitabevi, Bursa, 2010.
- [4]. Gündüz, T., Koordinasyon Kimyası, Bilge Yayıncılık, Ankara, 1994.
- [5]. Bekaroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, İstanbul Üniversitesi Yayınları, 1. Baskı, İstanbul, 1972.
- [6]. Kök, T.R., Koordinasyon Kimyası, 1. Baskı, Erciyes Üniversitesi Yayınları, Kayseri, 1990.
- [7]. Crabtree, R. H. The Organometallic Chemistry of the Transition Metals, 5th edition, New York, NY: John Wiley and Sons, 2009.
- [8]. Moss, G. P.; Smith, P. A. S.; Tavernier, D. Glossary of Class Names of Organic Compounds and Reactivity Intermediates Based on Structure (IUPAC Recommendations 1995). Pure and Applied Chemistry 1995, 67 (8-9), 1307-1375.
- [9]. The Nobel Prize in Chemistry 1913. NobelPrize.org. Nobel Media AB 2020. Wed. 9 Dec 2020.
- [10]. Selçik, N. A., N,N-dialkil-N'-(4-bromo-benzoyl)tiyoüre Ligandlarının Oksorenyum Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 2018.
- [11]. Bozkurt, S., N,N-dietil-N'-(4-sübstitüe-benzoyl)tiyoüre ligandlarının oksorenyum metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 2017.
- [12]. Arslan, B., N-((2-Klorofenil)Karbamotiyoyl)sikloheksan Karboksamit Bileşiğinin Titreşim Spektrumunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 2017.
- [13]. Kurt, U., Tiyoüre Türevi Paladyum Komplekslerinin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 2014.
- [14]. Binzet, G., Benzoiltiyoüre Türevleri ile Metal Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri, Doktora Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 2009.
- [15]. Özer, C. K., Çeşitli Tiyoüre Türevlerinin ve Geçiş Grubu Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 2008.
- [16]. Mansuroğlu, D. S., Yeni Tiyoüre Türevi Ligand ve Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 2007.
- [17]. Uğur, D., Tereftalikasid-tiyoüre Türevi Ligandları ve Bu Ligandların Bazı Metal Komplekslerini Sentezlenmesi ve İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 2004.
- [18]. Kayhan, E., Katı Faz Tepkime Verilerinden Kinetik Parametrelerin Hesaplanmasına Uygun Yazılım Programlarının Geliştirilmesi, Sentezlenecek Tiyoüre Türevleri ve Bunların Komplekslerine Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 2003.
- [19]. Emen, F.M., 3d-Geçiş Metallerinin Yeni Tiyoüre Türevleri ile Şelat Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 2002.
- [20]. Polat, G. Ni(II), Co(II) ve Cu(II) İyonlarının Yeni Tiyoüre Türevleri ile Şelat Bileşiklerinin Sentezi ve İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 2002.
- [21]. Avşar, G., Bazı 3d-geçiş Metallerinin N,N-dimetil-N'-benzoyl tiyoüre Ligandı ile Yaptığı Komplekslerin Termal Bozunma Kinetiğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 1999.

- [22]. Akyıl, N., N,N-dialkil-N'-benzoiltiyöüre Türevlerinin Bazı Geçiş Metalleriyle Yaptığı Komplekslerin Bozunma Kinetiklerinin İncelenmesi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 1997.
- [23]. Karipcin, F., Bazı Soy Metallerinin N,N-dialkil-N'-benzoiltiyöüre Türevleri ile Şelatlarının Sentezlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 1995.
- [24]. Merdivan, M., The Analysis of Platinum Metals in Platinum Catalysts by Thin Layer Chromatography, Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1994.
- [25]. Tüfekyapan, T., Bazı Aminoasitler ve Benzoiltiyöüre Ligantları ile Karışık Ligandlı Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Nevşehir, 2019.
- [26]. Yılmaz, U., 4-Amino-3,5-dimetilpirazol'den türeyen bazı tiyöüre bileşiklerinin in vivo metabolizması, Marmara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 2007.
- [27]. Bozkurt, S.; Gumus, I.; Arslan, H. Dinuclear and Mononuclear Oxorhenium(V) Complexes Chelated with the S,O Bidentate Thiourea Ligand: Synthesis, Crystal Structure and Catalytic Activity. *Journal of Organometallic Chemistry* 2019, 884, 66–76.
- [28]. Gumus, I.; Solmaz, U.; Binzet, G.; Keskin, E.; Arslan, B.; Arslan, H. Supramolecular Self-Assembly of New Thiourea Derivatives Directed by Intermolecular Hydrogen Bonds and Weak Interactions: Crystal Structures and Hirshfeld Surface Analysis. *Res Chem Intermed* 2018, 45 (2), 169–198.
- [29]. Binzet, G.; Turunc, E.; Flörke, U.; Külcü, N.; Arslan, H. Crystal Structure and Cyclic Voltammetric Studies on the Metal Complexes of N-(Dimethylcarbamothioyl)-4-Fluorobenzamide. *Journal of Chemistry* 2018, 2018, 1–8.
- [30]. Solmaz, U.; Gumus, I.; Binzet, G.; Celik, O.; Balci, G. K.; Dogen, A.; Arslan, H. Synthesis, Characterization, Crystal Structure, and Antimicrobial Studies of Novel Thiourea Derivative Ligands and Their Platinum Complexes. *Journal of Coordination Chemistry* 2018, 71 (2), 200–218.
- [31]. Binzet, G.; Gumus, I.; Dogen, A.; Flörke, U.; Kulcu, N.; Arslan, H. Nickel(II) and Copper(II) Complexes of N,N-Dialkyl-N'-3-Chlorobenzoylthiourea: Synthesis, Characterization, Crystal Structures, Hirshfeld Surfaces and Antimicrobial Activity. *Journal of Molecular Structure* 2018, 1161, 519–529.
- [32]. Gumus, I.; Solmaz, U.; Binzet, G.; Keskin, E.; Arslan, B.; Arslan, H. Hirshfeld Surface Analyses and Crystal Structures of Supramolecular Self-Assembly Thiourea Derivatives Directed by Non-Covalent Interactions. *Journal of Molecular Structure* 2018, 1157, 78–88.
- [33]. Binzet, G.; Zeybek, B.; Kılıç, E.; Külcü, N.; Arslan, H. Determination of the Ionization Constants of Some Benzoyl Thiourea Derivatives in Dioxane-Water Mixture. *Journal of Chemistry* 2013, 2013, 1–7.
- [34]. Binzet, G.; Kavak, G.; Külcü, N.; Özbey, S.; Flörke, U.; Arslan, H. Synthesis and Characterization of Novel Thiourea Derivatives and Their Nickel and Copper Complexes. *Journal of Chemistry* 2013, 2013, 1–9.
- [35]. Arslan, H.; Flörke, U.; Mansuroglu, D. S. Crystal and Molecular Structure of Bis(2,2-Diphenyl-N-(Di-n-Propylcarbamothioyl) Acetamido)Copper(II) Complex. *E-Journal of Chemistry* 2011, 8 (s1), S455–S461.
- [36]. Binzet, G.; Flörke, U.; Külcü, N.; Arslan, H. Cis-Bis[N'-(4-Bromobenzoyl)-N,N-Dimethylthioureaato-K2O,S]Copper(II). *Acta Cryst E* 2011, 67 (5), m648–m649.
- [37]. Özer, C. K.; Arslan, H.; VanDerveer, D.; Külcü, N. Synthesis and Characterization of N-(Arylcarbamothioyl)-Cyclohexanecarboxamide Derivatives: The Crystal Structure of N-(Naphthalen-1-Ylcarbamothioyl)Cyclohexanecarboxamide. *Molecules* 2009, 14 (2), 655–666.

- [38]. Arslan, H.; Duran, N.; Borekci, G.; Koray Ozer, C.; Akbay, C. Antimicrobial Activity of Some Thiourea Derivatives and Their Nickel and Copper Complexes. *Molecules* 2009, 14 (1), 519–527.
- [39]. Ozer, C. K.; Arslan, H.; Vanderveer, D.; Binzet, G. Synthesis and Characterization of N - (Alky(Aryl)Carbamothioyl)Cyclohexanecarboxamide Derivatives and Their Ni(II) and Cu(II) Complexes. *Journal of Coordination Chemistry* 2008, 62 (2), 266–276.
- [40]. Arslan, H.; Mansuroglu, D. S.; VanDerveer, D.; Binzet, G. The Molecular Structure and Vibrational Spectra of N-(2,2-Diphenylacetyl)-N'-(Naphthalen-1yl)-Thiourea by Hartree–Fock and Density Functional Methods. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2009, 72 (3), 561–571.
- [41]. Binzet, G.; Emen, F. M.; Flörke, U.; Yeşilkaynak, T.; Külcü, N.; Arslan, H. 4-Chloro-N-[N-(6-Methyl-2-Pyridyl)Carbamothioyl]Benzamide. *Acta Cryst E* 2008, 65 (1), o81–o82.
- [42]. Binzet, G.; Flörke, U.; Külcü, N.; Arslan, H. 3-Chloro-N-(Diphenylcarbamothioyl) Benzamide. *Acta Cryst E* 2009, 65 (2), o351–o352.
- [43]. Binzet, G.; Flörke, U.; Külcü, N.; Arslan, H. N-(Diphenylcarbamothioyl)-3-Methyl benzamide. *Acta Cryst E* 2009, 65 (2), o378–o379.
- [44]. Binzet, G.; Külcü, N.; Flörke, U.; Arslan, H. Synthesis and Characterization of Cu(II) and Ni(II) Complexes of Some 4-Bromo- N -(Di(Alkyl/Aryl)Carbamothioyl) Benzamide Derivatives. *Journal of Coordination Chemistry* 2009, 62 (21), 3454–3462.
- [45]. Mansuroğlu, D. S.; Arslan, H.; VanDerveer, D.; Binzet, G. Synthesis and Characterization OfN-(2,2-Diphenylacetyl)-N'-Substituted Thiourea Derivatives: The Crystal Structure OfN-(2,2-Diphenylacetyl)-N'-(4-Chloro Phenyl)-Thiourea. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* 2009, 184 (12), 3221–3230.
- [46]. Binzet, G.; Flörke, U.; Külcü, N.; Arslan, H. 4-Bromo-N-(Di-n-Propylcarbamothioyl)Benzamide. *Acta Cryst E* 2009, 65 (3), o452–o453.
- [47]. Binzet, G.; Flörke, U.; Külcü, N.; Arslan, H. 4-Bromo-N-(Diethylcarbamothioyl)Benzamide. *Acta Cryst E* 2009, 65 (2), o427–o428.
- [48]. Mansuroglu, D. S.; Arslan, H.; Flörke, U.; Külcü, N. Synthesis and Characterization of Nickel and Copper Complexes with 2,2-Diphenyl- N -(Alkyl(Aryl) Carbamothioyl) Acetamide: The Crystal Structures of HL1 and Cis -[Ni(L1)2]. *Journal of Coordination Chemistry* 2008, 61 (19), 3134–3146.
- [49]. Arslan, H.; Külcü, N.; Flörke, U. Normal Coordinate Analysis and Crystal Structure of N,N-Dimethyl-N'-(2-Chloro-Benzoyl)Thiourea. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2006, 64 (4), 1065–1071.
- [50]. Arslan, H.; Flörke, U.; Külcü, N. Theoretical Studies of Molecular Structure and Vibrational Spectra of O-Ethyl Benzoylthiocarbamate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2007, 67 (3–4), 936–943.
- [51]. Binzet, G.; Arslan, H.; Külcü, N. Synthesis and thermal behaviour of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes of N,N-di-n-propyl-N'-(2-chlorobenzoyl)thiourea. *Asian Journal Of Chemistry*, 2007, 19, 5711–5717.
- [52]. Arslan, H.; Flörke, U.; Külcü, N.; Binzet, G. The Molecular Structure and Vibrational Spectra of 2-Chloro-N-(Diethylcarbamothioyl)Benzamide by Hartree–Fock and Density Functional Methods. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2007, 68 (5), 1347–1355.
- [53]. Ugur, D.; Arslan, H.; Külcü, N. Synthesis, Characterization and Thermal Behavior of 1,1-Dialkyl-3-(4-(3,3-Dialkylthioureidocarbonyl)-Benzoyl)Thiourea and Its Cu(II), Ni(II), and Co(II) Complexes. *Russ J Coord Chem* 2006, 32 (9), 669–675.
- [54]. Arslan, H.; Duran, N.; Sahin, N.; Külcü, N., Thermal behaviour and antimicrobial activity of novel series of benzoylthiourea derivatives. *Asian Journal of Chemistry* 2006, 18(3):1710-1718
- [55]. Arslan, H.; Florke, U.; Külcü, N.; Kayhan, E. Synthesis, characterization, crystal structure and thermal behavior of N'-(4-chlorobenzoyl)-N,N-di-n-butylthiourea and its nickel complex. *Turkish Journal Of Chemistry*, 2006, 30, 429–440

- [56]. Arslan, H.; Flörke, U.; Külcü, N.; Emen, M. F. Crystal Structure and Thermal Behaviour of Copper(II) and Zinc(II) Complexes with N-Pyrrolidine-N'-(2-Chloro-Benzoyl)Thiourea. *Journal of Coordination Chemistry* 2006, 59 (2), 223–228.
- [57]. Binzet, G.; Arslan, H.; Flörke, U.; Külcü, N.; Duran, N. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activities of Transition Metal Complexes of N,N-Dialkyl-N'-(2-Chlorobenzoyl)Thiourea Derivatives. *Journal of Coordination Chemistry* 2006, 59 (12), 1395–1406.
- [58]. Emen, F. M.; Flörke, U.; Külcü, N.; Arslan, H. N'-(3,5-Dinitrobenzoyl)-N,N-Diethylthiourea. *Acta Cryst E* 2006, 62 (9), o3814–o3815.
- [59]. Yesilkaynak, T.; Flörke, U.; Külcü, N.; Arslan, H. 1-Benzoyl-3-(4-Methylpyridin-2-Yl)Thiourea. *Acta Cryst E* 2006, 62 (9), o3934–o3935.
- [60]. Külcü, N.; Flörke, U.; Arslan, H. Crystal structure of the cis-bis[4-chloro-N-(pyrrolidine-1-carbothiyl)-benzamido] copper(II) complex. *Turkish Journal Of Chemistry*, 2005, 29, 1–6.
- [61]. Emen, M.; Arslan, H.; Külcü, N.; Flörke, U.; Duran, N. Synthesis, characterization and antimicrobial activities of some metal complexes with N'-(2-chloro-benzoyl)thiourea ligands: The crystal structure of fac-[CoL3] and cis-[PdL2]. *Polish Journal Of Chemistry*, 2005, 79, 1615–1626.
- [62]. Binzet, G.; Flörke, U.; Külcü, N.; Arslan, H. Crystal Structure of 3-(2-Chlorobenzoyl)-1,1-Diphenylthiourea, (C₆H₅)₂N(CS)(NH)(CO)(C₆H₄Cl). *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* 2004, 219 (1–4), 427–429.
- [63]. Arslan, H.; Flörke, U.; Külcü, N. The crystal and molecular structure of 1-(biphenyl-4-carbonyl)-3-p-tolyl-thiourea. *Acta Chimica Slovenica*, 2004, 51, 787–792.
- [64]. Arslan, H.; Flörke, U.; Külcü, N. Crystal Structure of Bis[1,1-Dibutyl-3-(4-Chloro-Benzoyl)-Thioureato]-Palladium(II), Pd(C₁₆H₂₂ClN₂OS)₂. *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* 2004, 219 (1–4), 441–442.
- [65]. Arslan, H.; Flörke, U.; Külcü, N. The crystal and molecular structure of 1-(2-chloro-benzoyl)-3-p-tolyl-thiourea. *Turkish Journal Of Chemistry*, 2004, 28, 673–678.
- [66]. Kayhan, E.; Flörke, U.; Külcü, N.; Arslan, H. N'-(4-Chlorobenzoyl)-N-(Pyrrolidin-1-Yl)Thiourea. *Acta Cryst E* 2003, 59 (8), o1237–o1238.
- [67]. Binzet, G.; Flörke, U.; Külcü, N.; Arslan, H. Cis-Bis[N-(2-Chlorobenzoyl)-N',N'-Diphenylthioureato]Nickel(II) Dichloromethane Solvate. *Acta Cryst E* 2003, 59 (9), m705–m706.
- [68]. Avşar, G.; Arslan, H.; Haupt, H.; Külcü, N. Crystal structure of cis-bis(N,N-dimethyl-N'-benzoylthioureato)palladium (II). *Turkish Journal Of Chemistry*, 2003, 27,(3), 281–285.
- [69]. Emen, F. M.; Flörke, U.; Külcü, N.; Arslan, H. N'-(2-Chlorobenzoyl)-N-(Pyrrolidin-1-Yl)Thiourea. *Acta Cryst E* 2003, 59 (8), o1159–o1160.
- [70]. Emen, F. M.; Flörke, U.; Külcü, N.; Arslan, H. Cis-Bis(N,N-Dimethyl-N'-2-Chloro benzoylthioureato)Nickel(II). *Acta Cryst E* 2003, 59 (8), m582–m583.
- [71]. Arslan, H.; Vanderveer, D.; Emen, F.; Külcü, N. Crystal Structure of Cis-Bis(N,N-Dimethyl-N'-4-Chlorobenzoylthioureato) Palladium(II), Pd(C₁₀H₁₀ClN₂OS)₂. *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* 2003, 218 (4), 479–480.
- [72]. Arslan, H.; Flörke, U.; Külcü, N. *Journal of Chemical Crystallography* 2003, 33 (12), 919–924.
- [73]. Arslan, H.; Flörke, U.; Külcü, N. N'-(4-Chlorobenzoyl)-N,N-Diphenylthiourea. *Acta Cryst E* 2003, 59 (5), o641–o642.
- [74]. Arslan, H.; Külcü, N.; Flörke, U. *Transition Metal Chemistry* 2003, 28 (7), 816–819.
- [75]. Ugur, D.; Flörke, U.; Külcü, N.; Arslan, H. 3-[4-(3,3-Diethylthioureidocarbonyl)Benzoyl]-1,1-Diethylthiourea. *Acta Cryst E* 2003, 59 (9), o1345–o1346.
- [76]. Avşar, G.; Külcü, N.; Arslan, H. Thermal behaviour of copper(II), nickel(II), cobalt(II) and palladium(II) complexes of N,N-dimethyl-N'-benzoylthiourea. *Turkish Journal Of Chemistry*, 2002, 26, 607–615.
- [77]. Özpozan, N.; Arslan, H.; Özpozan, T.; Merdivan, M.; Külcü, N. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2000, 61 (3), 955–965.

- [78]. Özpozan, N.; Arslan, H.; Özpozan, T.; Özdeş, N.; Külcü, N. Thermal Studies of Ni(II), Pd(II), Pt(II) and Ru(III) Complexes of N,N-Dihexyl-N'-Benzoylthiourea. *Thermochimica Acta* 2000, 343 (1-2), 127-133.
- [79]. Özpozan, N.; Özpozan, T.; Arslan, H.; Karipçin, F.; Külcü, N. Thermal Behaviours of Co(II), Ni(II), Cu(II), and Pb(II) Complexes of N,N-Dipropyl-N'-Benzoylthiourea. *Thermochimica Acta* 1999, 336 (1-2), 97-103.
- [80]. Keskin, E.; Solmaz, U.; Binzet, G.; Gumus, I.; Arslan, H. Synthesis, Characterization and Crystal Structure of Platinum(II) Complexes with Thiourea Derivative Ligands. *Eur J Chem* 2018, 9 (4), 360-368.
- [81]. Gumus, I.; Gonca, S.; Arslan, B.; Keskin, E.; Solmaz, U.; Arslan, H. N-(Dibenzyl carbamothioyl)-3-Methylbutanamide: Crystal Structure, Hirshfeld Surfaces and Antimicrobial Activity. *Eur J Chem* 2017, 8 (4), 410-416.
- [82]. Gumus, I.; Solmaz, U.; Gonca, S.; Arslan, H. Molecular Self-Assembly in Indole-Based Benzamide Derivative: Crystal Structure, Hirshfeld Surfaces and Antimicrobial Activity. *Eur J Chem* 2017, 8 (4), 349-357.
- [83]. Gumus, I.; Ozer, C. K.; Vanderveer, D.; Arslan, H. Crystal Structure of Cis-Copper(II) Complex with N-(Di-n-Propylcarbamothioyl)Cyclohexanecarboxamide Ligand. *Eur. J. Chem.* 2016, 7 (4), 416-420.
- [84]. Gumus, I.; Solmaz, U.; Celik, O.; Binzet, G.; Balci, G. K.; Arslan, H. Synthesis, Characterization and Crystal Structure of Cis-Bis[4-Fluoro-N-(Diethylcarbamothioyl)Benzamido-K2O,S]Platinum(II). *Eur. J. Chem.* 2015, 6 (3), 237-241.
- [85]. Binzet, G.; Flörke, U.; Külcü, N.; Arslan, H. Crystal and Molecular Structure of Bis(4-Bromo-N-(Di-n-Butylcarbamothioyl)Benzamido) Copper(II) Complex. *Eur. J. Chem.* 2012, 3 (2), 211-213.
- [86]. Binzet, G.; Flörke, U.; Külcü, N.; Arslan, H. Crystal and Molecular Structure of Bis(4-Bromo-N-(Diethylcarbamothioyl)Benzamido)Nickel(II) Complex. *Eur. J. Chem.* 2012, 3 (1), 37-39.
- [87]. Yesilkaynak, T.; Binzet, G.; Emen, F. M.; Flörke, U.; Külcü, N.; Arslan, H. Theoretical and Experimental Studies on N-(6-Methylpyridin-2-Yl-Carbamothioyl)Biphenyl-4-Carboxamide. *Eur. J. Chem.* 2010, 1 (1), 1-5.
- [88]. Nencki, M. Zur Kenntniss des Sulfoharnstoffs. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1873, 6 (1), 598-600.
- [89]. Beyer, L.; Hoyer, E.; Liebscher, J.; Hartmann, H. Komplexbildung Mit N-Acyl-Thioharnstoffen. *Z. Chem.* 2010, 21 (3), 81-91.
- [90]. König, K. H.; Schuster, M.; Steinbrech, B.; Schneeweis, G.; Schlodder, R. N,N-Dialkyl-N'-benzoylthioharnstoffe als selektive Extraktionsmittel zur Abtrennung und Anreicherung von Platinmetallen. *Z. Anal. Chem.* 1985, 321 (5), 457-460.
- [91]. Lazo, A. R.; Bustamante, M.; Jimenez, J.; Arada, M. A.; Yazdani-Pedram, M. Preparation and Study of a 1-Furoyl-3,3-diethylthiourea Electrode. *J. Chil. Chem. Soc.* 2006, 51(3).
- [92]. Rodríguez-Fernández, E.; Manzano, J. L.; Benito, J. J.; Hermosa, R.; Monte, E.; Criado, J. J. Thiourea, Triazole and Thiadiazine Compounds and Their Metal Complexes as Antifungal Agents. *Journal of Inorganic Biochemistry* 2005, 99 (8), 1558-1572.
- [93]. Sacht, C.; Datt, M. S. Synthesis and Characterisation of Mixed-Ligand Platinum(II)-Sulfoxide Complexes, [PtCl(DMSO)(L)], for Potential Use as Chemotherapeutic Agents (HL=N,N-Dialkyl-N'-(3-R-Benzoyl)Thiourea). *Polyhedron* 2000, 19 (11), 1347-1354.
- [94]. Khorrami, S. A.; Shafai, M.; Armstrong, S. K. Complexation Of N-Benzoyl-N-Methyl-N'-Phenylthiourea by Copper(II) in a Mixed Solvent System. *J. Chem. Eng. Data* 2003, 48 (1), 142-145.
- [95]. Weiqun, Z.; Wen, Y.; Lihua, Q.; Yong, Z.; Zhengfeng, Y. Structures and Vibrational Spectra of the N-Benzoyl N'-Dialkylthiourea Derivative and Their Complexes with Hg(II). *Journal of Molecular Structure* 2005, 749 (1-3), 89-95.
- [96]. Weiqun, Z.; Wen, Y.; Lihua, Q. Structure and Stability of Thiourea with Water, DFT and MP2 Calculations. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 2005, 730 (1-3), 133-141.

- [97]. Weiqun, Z.; Baolong, L.; Yang, C.; Yong, Z.; Yang Xujie, L. L. The Structure and Conformation Analysis of N-2-Fluorobenzoyl-N'-2-Methoxyphenylthiourea. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 2005, 715 (1-3), 117-124.
- [98]. Domínguez, M.; Anticó, E.; Beyer, L.; Aguirre, A.; García-Granda, S.; Salvadó, V. Liquid-Liquid Extraction of Palladium(II) and Gold(III) with N-Benzoyl-N',N'-Diethylthiourea and the Synthesis of a Palladium Benzoylthiourea Complex. *Polyhedron* 2002, 21 (14-15), 1429-1437.
- [99]. Fontàs, C.; Hidalgo, M.; Salvadó, V.; Anticó, E. Selective Recovery and Preconcentration of Mercury with a Benzoylthiourea-Solid Supported Liquid Membrane System. *Analytica Chimica Acta* 2005, 547 (2), 255-261.
- [100]. Ganjali, M. R.; Norouzi, P.; Alizadeh, T.; Tadjarodi, A.; Hanifehpour, Y. Construction of a Highly Selective and Sensitive La(III) Sensor Based On N-(2-Pyridyl)-N'-(4-Methoxyphenyl)-Thiourea for Nano Level Monitoring of La(III) Ions. *Electroanalysis* 2006, 18 (11), 1091-1096.
- [101]. Koch, K. R.; Miller, J. D. S.; Seidelmann, O. Determination of the Nucleophilic Reactivity Constants for a Series of N-(n-Propyl)-N'-(Para-R-Benzoyl)Thioureas towards Trans-[Pt(Pyridine)2Cl2]. *Inorganica Chimica Acta* 2002, 331 (1), 136-142.
- [102]. Rida, S. M.; Labouta, I. M.; Salama, H. M.; Ghany, Y. S. A.; El-Ghazzau, E.; Kader, O. ChemInform Abstract: Syntheses and in Vitro Antimicrobial Evaluation of Some Benzimidazol-2- Ylmethylthioureas, Benzimidazol-2-Ylacetylthiosemicarbazides and Products of Their Condensation with Monochloroacetic Acid. *Chemischer Informationsdienst* 1986, 17 (52).
- [103]. Salman, H. M. A. Spectral and Thermal Characterization of Divalent Transition Metal Complexes With Some Triazolylthiourea Derivatives. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* 2001, 173 (1), 193-209.
- [104]. Bell, F. W.; Cantrell, A. S.; Hoegberg, M.; Jaskunas, S. R.; Johansson, N. G.; Jordan, C. L.; Kinnick, M. D.; Lind, P.; Morin, J. M. Phenethylthiazolethiourea (PETT) Compounds, a New Class of HIV-1 Reverse Transcriptase Inhibitors. 1. Synthesis and Basic Structure-Activity Relationship Studies of PETT Analogs. *J. Med. Chem.* 1995, 38 (25), 4929-4936.
- [105]. Beyer, L.; Hoyer, E.; Hennig, H.; Kirmse, R.; Hartmann, H.; Liebscher, J. Synthese Und Charakterisierung Neuartiger Übergangsmetallchelate von 1,1-Dialkyl-3-Benzoyl-Thioharnstoffen. *J. Prakt. Chem.* 1975, 317 (5), 829-839.
- [106]. Buu-Hoï, Ng. Ph.; Xuong, Ng. D.; Nam, Ng. H. NN'-Diarylthioureas and Related Compounds of Potential Biological Interest. *J. Chem. Soc.* 1955, 0 (0), 1573-1581.
- [107]. Ganellin, C. R.; Hosseini, S. K.; Khalaf, Y. S.; Tertiuk, W.; Arrang, J.-M.; Garbarg, M.; Ligneau, X.; Schwartz, J.-C. Design of Potent Non-Thiourea H3-Receptor Histamine Antagonists. *J. Med. Chem.* 1995, 38 (17), 3342-3350.
- [108]. Kubota, S.; Horie, K.; Misra, Hemantk.; Toyooka, K.; Uda, M.; Shibuya, M.; Terada, H. Synthesis and Uncoupling Activities of Hydrophobic Thioureas. *Chem. Pharm. Bull.* 1985, 33 (2), 662-666.
- [109]. Todoulou, O.; Papadaki-Valiraki, A.; Filippatos, E.; Ikeda, S.; De Clercq, E. Synthesis and Anti-Myxovirus Activity of Some Novel N,N'-Disubstituted Thioureas. *European Journal of Medicinal Chemistry* 1994, 29 (2), 127-131.
- [110]. Rollas, S.; Büyüktimkin, S.; Çevikbas, A. N-[4-(3H-1,3,4-Oxadiazoline-2-thion-5-yl)phenyl]-N'-substituted Thioureas: Synthesis and Antimicrobiological Activities. *Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem.* 1991, 324 (3), 189-190.
- [111]. Heinisch, G.; Matuszczak, B.; Rakowitz, D.; Tantisira, B. Synthesis OfN-Aryl-N'-Heteroaryl-Substituted Urea and Thiourea Derivatives and Evaluation of Their Anticonvulsant Activity. *Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem.* 1997, 330 (7), 207-210.
- [112]. Déchamps-Olivier, I.; Guillon, E.; Mohamadou, A.; Barbier, J.-P. Coordination of Nickel and Cobalt with N-Morpholine or n,n-Diethyl, n'-Monosubstituted Benzoyl Thioureas. *Polyhedron* 1996, 15 (20), 3617-3622.
- [113]. Schuster. M., "N,N-dialkyl-N'-benzoilthioharnstoffe und Strukturanaloge [Se,O]-, [O,O]- und [S,S]-1,3-dicalkogenliganden für die Extraktion und Chromatographie von Metallen",

- Inaugural-dissertation Zu Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften Vorgelegt beim Fachbereich Chemie de Johann Wolfrang Goethe-Universität zu Frankfurt am Main (1986)
- [114]. Guillon, E.; Mohamadou, A.; Déchamps-Olivier, I.; Barbier, J.-P. Synthesis and Characterization of Copper, Nickel and Cobalt Complexes with N-Disubstituted, N'-Ethoxy Carbonyl Thioureas. *Polyhedron* 1996, 15 (5-6), 947-952.
- [115]. Douglass, I. B.; Dains, F. B. The Preparation and Hydrolysis of Mono- and Disubstituted Benzoylthioureas. *J. Am. Chem. Soc.* 1934, 56 (6), 1408-1409.
- [116]. König, K. H.; Schuster, M.; Schneeweis, G.; Steinbrech, B. Zur Chromatographie von Metallchelaten. *Z. Anal. Chem.* 1984, 319 (1), 66-69.
- [117]. König, K. H.; Pletsch, H.-J.; Schuster, M. N,N-Dialkyl-N'-benzoylthioureas als Fällungs- und Extraktionsreagentien. *Z. Anal. Chem.* 1986, 325 (7), 621-624.
- [118]. Schuster, M.; König, K.-H. Zur Chromatographie von Metallchelaten. *Z. Anal. Chem.* 1987, 327 (2), 102-104.
- [119]. Nguyen, H. H.; Abram, U. N-Picolyl-N'-Benzoylthiourea, H₂picbtu – A New Ligand with a Remarkable Coordination Mode. Synthesis and Structures of H₂picbtu and Its Tetrameric Oxorhenium(V) Complex. *Inorganic Chemistry Communications* 2008, 11 (12), 1478-1480.
- [120]. Merdivan, M.; Karipcin, F.; Kulcu, N.; Aygun, R. S. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 1999, 58 (3), 551-557.
- [121]. Kang, I.-J.; Wang, L.-W.; Lee, C.-C.; Lee, Y.-C.; Chao, Y.-S.; Hsu, T.-A.; Chern, J.-H. Design, Synthesis, and Anti-HCV Activity of Thiourea Compounds. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 2009, 19 (7), 1950-1955.
- [122]. Orlando, U. S.; Baes, A. U.; Nishijima, W.; Okada, M. Comparative Effectivity of Different Types of Neutral Chelating Agents for Preparing Chelated Bagasse in Solvent-Free Conditions. *Journal of Cleaner Production* 2004, 12 (7), 753-757.
- [123]. Karakus, S.; Koçyiğit-Kaymakcioğlu, B.; Toklu, H. Z.; Arıcıoğlu, F.; Rollas, S. Synthesis and Anticonvulsant Activity of New N-(Alkyl/Substituted Aryl)-N'-[4-(5-Cyclohexylamino)-1,3,4-Thiadiazole-2-Yl]Phenyl]Thioureas. *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.* 2009, 342 (1), 48-53.
- [124]. Xu, X.; Qian, X.; Li, Z.; Huang, Q.; Chen, G. Synthesis and Insecticidal Activity of New Substituted N-Aryl-N'-Benzoylthiourea Compounds. *Journal of Fluorine Chemistry* 2003, 121 (1), 51-54.
- [125]. Azam, F.; Alkskas, I. A.; Ahmed, M. A. ChemInform Abstract: Synthesis of Some Urea and Thiourea Derivatives of 3-Phenyl/Ethyl-2-Thioxo-2,3-Dihydrothiazolo[4,5-d]Pyrimidine and Their Antagonistic Effects on Haloperidol-Induced Catalepsy and Oxidative Stress in Mice. *ChemInform* 2010, 41 (1), no-no.
- [126]. Amirnejat, S.; Movahedi, F.; Masrouri, H.; Mohadesi, M.; Kassaei, M. Z. Silica Nanoparticles Immobilized Benzoylthiourea Ferrous Complex as an Efficient and Reusable Catalyst for One-Pot Synthesis of Benzopyranopyrimidines. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2013, 378, 135-141.
- [127]. Schröder, U.; Beyer, L.; Richter, R.; Angulo-Cornejo, J.; Castillo-Montoya, M.; Lino-Pacheco, M. Complex Formation of N,N-Ethylene Bridged Bis(N'-Benzoyl-O-Ethylthiourea) and N-Benzoylguanidines with Late Transition Metals. *Inorganica Chimica Acta* 2003, 353, 59-67.
- [128]. Mihai, S.; Negoiu, M. Synthesis Characterization and Antitumor Activity of Platinum(II), Palladium(II), Gold(III), Silver(I), Copper(II), Rhodium(III) and Ruthenium(III) Complexes with N-Antipirine-N'-Benzoylthiourea. *Rev. Chim.* **2012**, 63, 697-702.
- [129]. Kurnakow, N. Ueber complex Metallbasen. Erste Abhandlung. *J. Prakt. Chem.* 1894, 51 (1), 234-256.
- [130]. Kurnakow, N. Ueber complexe Metallbasen; Erste Abhandlung. *J. Prakt. Chem.* 1894, 50 (1), 481-507.
- [131]. Okay, M. *Organik Kimya Dersler*, 3. Baskı.; Ünimat Basımevi: Ankara, 1965.

- [132]. Maraşlı, N., "Antitriodal Bileşikler", *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi* **1992**, 3(1-2), s. 185-195.
- [133]. Oygür, V., "Altın Madenciliğinde Siyanür Kullanımı", *Jeoloji Mühendisliği Dergisi* 2000, 24, 111-127.
- [134]. Bourne, S.; Koch, K. R. Dalton Communications. Intramolecular Hydrogen-Bond Controlled Unidentate Co-Ordination of Potentially Chelating N-Acyl-N'-Alkylthioureas: Crystal Structure of Cis-Bis(N-Benzoyl-N'-Propylthiourea) Dichloroplatinum(II). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1993, No. 13, 2071-2072.
- [135]. Koch, K. R.; Wang, Y.; Coetzee, A. Platinum(II) and Palladium(II) Complexes of N-Benzoyl-N'-Propylthiourea (H₂L): Synthesis and Geometric Isomer Distribution of [M(H₂L-S)₂X₂] (M = PtII or PdII; X = Cl-, Br- or I-); Crystal Structure of Trans-[Pd(H₂L-S)₂Br₂]. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1999, No. 6, 1013-1016.
- [136]. Che, D.-J.; Li, G.; Yao, X.-L.; Wu, Q.-J.; Wang, W.-L.; Zhu, Y. Photochemical Generation of a Novel (O, N', N'') Coordinated Iron(II) Complex [Fe(FT-Py)₂] from a Ferrocenoyl-Functionalized Thiourea Ligand: N-Ferrocenylcarbonyl-N'-(2-Pyridyl)Thiourea (HFT-Py): Crystal and Molecular Structures of HFT-Py and [Fe(FT-Py)₂]. *Journal of Organometallic Chemistry* 1999, 584 (1), 190-196.
- [137]. Kemp, G.; Roodt, A.; Purcell, W.; Koch, K. R. Unprecedented N,S,O Co-Ordination of the Doubly Deprotonated Anion of N-Benzoyl-N'-Phenylthiourea (H₂L₂) Bridging Two Rhodium(I) Centres: Crystal Structure of the Acetone Solvate of [(PPh₃)₂(CO)Rh(μ-L₂-KN':κO,S)Rh(PPh₃)(CO)]. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1997, No. 23, 4481-4484.
- [138]. Nkabyo, H. A.; Procacci, B.; Duckett, S. B.; Koch, K. R. Reversible Photo-Isomerization of Cis-[Pd(L-KS,O)₂] (HL = N,N-Diethyl-N'-1-Naphthoylthiourea) to Trans-[Pd(L-KS,O)₂] and the Unprecedented Formation of Trans-[Pd(L-KS,N)₂] in Solution. *Dalton Trans.* 2019, 48 (46), 17241-17251.
- [139]. Rauf, M. K.; Imtiaz-ud-Din; Badshah, A.; Gielen, M.; Ebihara, M.; Vos, D. de; Ahmed, S. Synthesis, Structural Characterization and in Vitro Cytotoxicity and Anti-Bacterial Activity of Some Copper(I) Complexes with N,N'-Disubstituted Thioureas. *Journal of Inorganic Biochemistry* 2009, 103 (8), 1135-1144.
- [140]. Nordin, N. A.; Chai, T. W.; Tan, B. L.; Choi, C. L.; Abd Halim, A. N.; Hussain, H.; Ngaini, Z. Novel Synthetic Monothiourea Aspirin Derivatives Bearing Alkylated Amines as Potential Antimicrobial Agents. *Journal of Chemistry* 2017, 2017, 1-7.
- [141]. Saeed, S.; Rashid, N.; Ali, M.; Hussain, R. Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity of Nickel (II) and Copper (II) Complexes of N-(Alkyl(Aryl)Carbamothioyl)-4-Nitrobenzamide. *Eur. J. Chem.* 2010, 1 (3), 200-205.
- [142]. Yang, W.; Liu, H.; Li, M.; Wang, F.; Zhou, W.; Fan, J. Synthesis, Structures and Antibacterial Activities of Benzoylthiourea Derivatives and Their Complexes with Cobalt. *Journal of Inorganic Biochemistry* 2012, 116, 97-105.
- [143]. del Campo, R.; Criado, J. J.; García, E.; Hermosa, M. R.; Jiménez-Sánchez, A.; Manzano, J. L.; Monte, E.; Rodríguez-Fernández, E.; Sanz, F. Thiourea Derivatives and Their Nickel(II) and Platinum(II) Complexes: Antifungal Activity. *Journal of Inorganic Biochemistry* 2002, 89 (1-2), 74-82.
- [144]. [Ramadas, K.; Suresh, G.; Janarthanan, N.; Masilamani, S. Antifungal Activity of 1,3-Disubstituted Symmetrical and Unsymmetrical Thioureas. *Pestic. Sci.* 1998, 52 (2), 145-151.

- [145]. Weiqun, Z.; Wen, Y.; Liqun, X.; Xianchen, C. N-Benzoyl-N'-Dialkylthiourea Derivatives and Their Co(III) Complexes: Structure, and Antifungal. *Journal of Inorganic Biochemistry* 2005, 99 (6), 1314–1319.
- [146]. Wu, J.; Shi, Q.; Chen, Z.; He, M.; Jin, L.; Hu, D. Synthesis and Bioactivity of Pyrazole Acyl Thiourea Derivatives. *Molecules* 2012, 17 (5), 5139–5150.
- [147]. Saeed, S.; Rashid, N.; Ali, M.; Hussain, R.; Jones, P. G. Synthesis, Spectroscopic Characterization, Crystal Structure and Pharmacological Properties of Some Novel Thiophene-Thiourea Core Derivatives. *Eur. J. Chem.* 2010, 1 (3), 221–227.
- [148]. Pérez, H.; O'Reilly, B.; Plutín, A. M.; Martínez, R.; Durán, R.; Collado, I. G.; Mascarenhas, Y. P. Synthesis, Characterization, and Crystal Structure of Ni(II) and Cu(II) Complexes with N-Furoyl-N',N'-Diethylthiourea: Antifungal Activity. *Journal of Coordination Chemistry* 2011, 64 (16), 2890–2898.
- [149]. Kulakov, I. V.; Nurkenov, O. A.; Akhmetova, S. B.; Seidakhmetova, R. B.; Zhambekov, Z. M. Synthesis and Antibacterial and Antifungal Activities of Thiourea Derivatives of the Alkaloid Anabasine. *Pharm Chem J* 2011, 45 (1), 15–18.
- [150]. Hallur, G.; Jimeno, A.; Dalrymple, S.; Zhu, T.; Jung, M. K.; Hidalgo, M.; Isaacs, J. T.; Sukumar, S.; Hamel, E.; Khan, S. R. Benzoylphenylurea Sulfur Analogues with Potent Antitumor Activity. *J. Med. Chem.* 2006, 49 (7), 2357–2360.
- [151]. Rao, X.-P.; Wu, Y.; Song, Z.-Q.; Shang, S.-B.; Wang, Z.-D. Synthesis and Antitumor Activities of Unsymmetrically Disubstituted Acylthioureas Fused with Hydrophenanthrene Structure. *Med Chem Res* 2010, 20 (3), 333–338.
- [152]. Peng, H.; Liang, Y.; Chen, L.; Fu, L.; Wang, H.; He, H. Efficient Synthesis and Biological Evaluation of 1,3-Benzenedicarbonyl Dithioureas. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 2011, 21 (4), 1102–1104.
- [153]. Saeed, S.; Rashid, N.; Jones, P. G.; Ali, M.; Hussain, R. Synthesis, Characterization and Biological Evaluation of Some Thiourea Derivatives Bearing Benzothiazole Moiety as Potential Antimicrobial and Anticancer Agents. *European Journal of Medicinal Chemistry* 2010, 45 (4), 1323–1331.
- [154]. Yaseen, S.; Rauf, M. K.; Zaib, S.; Badshah, A.; Tahir, M. N.; Ali, M. I.; Imtiaz-ud-Din; Shahid, M.; Iqbal, J. Synthesis, Characterization and Urease Inhibition, in Vitro Anticancer and Antileishmanial Studies of Co(III) Complexes with N,N,N'-Trisubstituted Acylthioureas. *Inorganica Chimica Acta* 2016, 443, 69–77.
- [155]. Burgeson, J. R.; Moore, A. L.; Boutillier, J. K.; Cerruti, N. R.; Gharaibeh, D. N.; Lovejoy, C. E.; Amberg, S. M.; Hruby, D. E.; Tyavanagimatt, S. R.; Allen, R. D., III; Dai, D. SAR Analysis of a Series of Acylthiourea Derivatives Possessing Broad-Spectrum Antiviral Activity. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 2012, 22 (13), 4263–4272.
- [156]. Williams, R. H.; Frame, E. G. *Bull. Johns Hopkins Hosp.* 1945, 77, 314–328.
- [157]. Madan, V. K.; Taneja, A. D. *Indian Chem. Soc.* 1991, 68, 471–472.
- [158]. Dziduch, K.; Kołodziej, P.; Paneth, A.; Bogucka-Kocka, A.; Wujec, M. Synthesis and Anthelmintic Activity of New Thiosemicarbazide Derivatives-A Preliminary Study. *Molecules* 2020, 25 (12), 2770.
- [159]. Schroeder, D. C. Thioureas. *Chem. Rev.* 1955, 55 (1), 181–228.
- [160]. Zhang, J.-F.; Xu, J.-Y.; Wang, B.-L.; Li, Y.-X.; Xiong, L.-X.; Li, Y.-Q.; Ma, Y.; Li, Z.-M. Synthesis and Insecticidal Activities of Novel Anthranilic Diamides Containing Acylthiourea and Acylurea. *J. Agric. Food Chem.* 2012, 60 (31), 7565–7572.

- [161]. Ke, S.-Y.; Xue, S.-J. Synthesis and Herbicidal Activity of N-(o-Fluorophenoxyacetyl) Thioureas Derivatives and Related Fused Heterocyclic Compounds. *Arkivoc* 2006, 2006 (10), 63–68.
- [162]. Limban, C.; Vasile, A.; Chirita, I.C.; Caproiu, M. *Revista De Chimie*. 2010, 61, 946–950.
- [163]. Abosadiya, H. M. Synthesis, Crystal Structure and Antioxidant Evaluation of N-(4-Formylpiperazine-1-Carbonothioyl)Benzamide. *Eur J Chem* 2020, 11 (2), 156–159.
- [164]. Hu, J.-H.; Fan, X. H.; Du, X.-L.; Wei, T.-B. Synthesis, Crystal Structure, and Biological Activity of a New Cu(I) Complex of the N-Phenyl-N'-(2-Nitrobenzoyl)-Thiourea. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* 2010, 185 (12), 2558–2562.
- [165]. Gunasekaran, N.; Remya, N.; Radhakrishnan, S.; Karvembu, R. Ruthenium(II) Carbonyl Complexes with N-[Di(Alkyl/Aryl)Carbamothioyl]Benzamide Derivatives and Triphenylphosphine as Effective Catalysts for Oxidation of Alcohols. *Journal of Coordination Chemistry* 2011, 64 (3), 491–501.
- [166]. Gunasekaran, N.; Karvembu, R. Synthesis, Characterization, and Catalytic Applications of Ru(III) Complexes Containing N-[Di(Alkyl/Aryl)Carbamothioyl]Benzamide Derivatives and Triphenylphosphine/Triphenylarsine. *Inorganic Chemistry Communications* 2010, 13 (8), 952–955.
- [167]. Gunasekaran, N.; Jerome, P.; Ng, S. W.; Tiekink, E. R. T.; Karvembu, R. Tris-Chelate Complexes of Cobalt(III) with N-[Di(Alkyl/Aryl)Carbamothioyl] Benzamide Derivatives: Synthesis, Crystallography and Catalytic Activity in TBHP Oxidation of Alcohols. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2012, 353–354, 156–162.
- [168]. Gunasekaran, N.; Ramesh, P.; Ponnuswamy, M. N. G.; Karvembu, R. Monodentate Coordination of N-[Di(Phenyl/Ethyl)Carbamothioyl]Benzamide Ligands: Synthesis, Crystal Structure and Catalytic Oxidation Property of Cu(i) Complexes. *Dalton Trans.* 2011, 40 (46), 12519.
- [169]. Tzeng, Z.-H.; Chen, H.-Y.; Reddy, R. J.; Huang, C.-T.; Chen, K. Highly Diastereo- and Enantioselective Direct Aldol Reactions Promoted by Water-Compatible Organocatalysts Bearing a Pyrrolidinyl-Camphor Structural Scaffold. *Tetrahedron* 2009, 65 (15), 2879–2888.
- [170]. Hasan, S.; Hamedan, N. A.; Razali, A. A. A.; Uyup, N. H.; Zaki, H. M. Synthesis and Characterization of P-Dimethylaminobenzaldehyde Benzoylthiourea and Study towards Selective and Sensitive Fluorescent Sensor for Detection of Iron (III) Cation in Aqueous Solution. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2017, 172, 012050.
- [171]. Hamedan, N. A.; Hasan, S.; Zaki, H. M.; Alias, N. Z. Colorimetric Chemosensor of Symmetrical Benzoylthiourea Derivatives as for Detection of Cu²⁺ in Aqueous Solution. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2017, 172, 012038.
- [172]. Chen, H.-L.; Guo, Z.-F.; Lu, Z. Controlling Ion-Sensing Specificity of N-Amidothiouras: From Anion-Selective Sensors to Highly Zn²⁺-Selective Sensors by Tuning Electronic Effects. *Org. Lett.* 2012, 14 (19), 5070–5073.
- [173]. Gemili, M.; Nural, Y.; Keleş, E.; Aydinler, B.; Seferoğlu, N.; Şahin, E.; Sarı, H.; Seferoğlu, Z. Novel 1,4-Naphthoquinone N-Aroylthioureas: Syntheses, Crystal Structure, Anion Recognition Properties, DFT Studies and Determination of Acid Dissociation Constants. *Journal of Molecular Liquids* 2018, 269, 920–932.
- [174]. Zhang, Y.-M.; Cao, C.; Wei, W.; Xie, T.-B. Thiourea Based Tweezer Anion Receptors for Selective Sensing of Fluoride Ions. *Chin. J. Chem.* 2007, 25 (5), 709–713.

- [175]. Zhang, Y.; Qin, J.; Lin, Q.; Wei, T. Convenient Synthesis and Anion Recognition Properties of N-Fluorobenzoyl-N'-Phenylthioureas in Water-Containing Media. *Journal of Fluorine Chemistry* 2006, 127 (9), 1222–1227.
- [176]. Hu, S.; Guo, Y.; Xu, J.; Shao, S. Tunability of Anion Binding Strength Based on Acyl-Thiourea Receptors Containing Isatin Group. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2009, 72 (5), 1043–1046.
- [177]. Habtu, M. M.; Bourne, S. A.; Koch, K. R.; Luckay, R. C. Competitive Bulk Liquid Membrane Transport and Solvent Extraction of Some Transition and Post-Transition Metal Ions Using Acylthiourea Ligands as Ionophores. *New J. Chem.* 2006, 30 (8), 1155.
- [178]. Mühl, P.; Gloe, K.; Dietze, F.; Hoyer, E.; Beyer, L. N-Acyl-Thioharnstoffe - Effektive Extraktionsmittel Für Die Flüssig-Flüssig-Extraktion von Metallionen. *Z. Chem.* 2010, 26 (3), 81–94.
- [179]. Luckay, R. C.; Mebrahtu, F.; Esterhuysen, C.; Koch, K. R. Extraction and Transport of Gold(III) Using Some Acyl(Aroyl)Thiourea Ligands and a Crystal Structure of One of the Complexes. *Inorganic Chemistry Communications* 2010, 13 (4), 468–470.
- [180]. Luckay, R. C.; Sheng, X.; Strasser, C. E.; Raubenheimer, H. G.; Safin, D. A.; Babashkina, M. G.; Klein, A. Competitive Bulk Liquid Membrane Transport and Solvent Extraction of Some Metal Ions Using RC(S)NHP(X)(OiPr)₂ (X = O, S) as Ionophores. Formation of the Polynuclear Complex of [Ag(NHP(S)(OiPr)₂)]_n. *Dalton Trans.* 2009, No. 39, 8227.
- [181]. Schuster, M.; Schwarzer, M. Selective Determination of Palladium by On-Line Column Preconcentration and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 1996, 328 (1), 1–11.
- [182]. Mautjana, A. N.; Miller, J. D. S.; Gie, A.; Bourne, S. A.; Koch, K. R. Tailoring Hydrophilic N,N-Dialkyl-N'-Acylthioureas Suitable for Pt(II), Pd(II) and Rh(III) Chloride Pre-Concentration from Acid Aqueous Solutions, and Their Complex Separation by Reversed-Phase HPLC. *Dalton Trans.* 2003, No. 10, 1952–1960.
- [183]. Wagner, P.; Niemczyk-Baltro, S.; Kubicki, M. N-Benzoylthiourea. *Acta Crystallogr C* 2003, 59 (2), o83–o84.
- [184]. Yunus, U.; Tahir, M. K.; Bhatti, M. H.; Ali, S.; Wong, W.-Y. 1-(1,3-Benzothiazol-2-yl)-3-Benzoylthiourea. *Acta Cryst E* 2007, 64 (1), o20–o20.
- [185]. Richter, R.; Dietze, F.; Schmidt, S.; Hoyer, E.; Poll, W.; Mootz, D. Koordination von Silber(I) durch N,N-Diethyl-N'-benzoylthioharnstoff in Lösung und in festem Zustand. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1997, 623 (1–6), 135–140.
- [186]. Huy, N. H.; Abram, U. Rhenium and Technetium Complexes With N,N-Dialkyl-N'-Benzoylthioureas. *Inorg. Chem.* 2007, 46 (13), 5310–5319.
- [187]. Hernández, W.; Spodine, E.; Vega, A.; Richter, R.; Griebel, J.; Kirmse, R.; Schröder, U.; Beyer, L. Cis-trans Isomerism in Copper(II) Complexes with N-acyl Thiourea Ligands. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2004, 630 (10), 1381–1386.
- [188]. Denticity, Compendium of Chemical Terminology the Gold Book 2nd ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.
- [189]. Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R.L., Principles of Structure and Reactivity, 4th ed., Harper Collins College Publishers, New York, 1993.
- [190]. Ray, M.; Yap, G. P. A.; Rheingold, A. L.; Borovik, A. S. Synthesis and Characterization of a Trigonal Monopyramidal Nickel(II) Complex. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1995, No. 17, 1777.
- [191]. Lee, A. V.; Schafer, L. L. Modular N,O-Chelating Ligands: Group-4 Amidate Complexes for Catalytic Hydroamination. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007, 2007 (16), 2245–2255.
- [192]. Bossu, F. P.; Chellappa, K. L.; Margerum, D. W. Ligand Effects on the Thermodynamic Stabilization of Copper(III)-Peptide Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99 (7), 2195–2203.

- [193]. Thomson, R. K.; Zahariev, F. E.; Zhang, Z.; Patrick, B. O.; Wang, Y. A.; Schafer, L. L. Structure, Bonding, and Reactivity of Ti and Zr Amidate Complexes: DFT and X-Ray Crystallographic Studies. *Inorg. Chem.* 2005, 44 (24), 8680–8689.
- [194]. Blunden, B. M.; Rawal, A.; Lu, H.; Stenzel, M. H. Superior Chemotherapeutic Benefits from the Ruthenium-Based Anti-Metastatic Drug NAMI-A through Conjugation to Polymeric Micelles. *Macromolecules* 2014, 47 (5), 1646–1655.
- [195]. Ivry, E.; Ben-Asuly, A.; Goldberg, I.; Lemcoff, N. G. Amino Acids as Chiral Anionic Ligands for Ruthenium Based Asymmetric Olefin Metathesis. *Chem. Commun.* 2015, 51 (18), 3870–3873.
- [196]. Abllialimov, O.; Kędziołek, M.; Malińska, M.; Woźniak, K.; Grela, K. Synthesis, Structure, and Catalytic Activity of New Ruthenium(II) Indenylidene Complexes Bearing Unsymmetrical N-Heterocyclic Carbenes. *Organometallics* 2014, 33 (9), 2160–2171.
- [197]. <http://www.wikipedia.org/wiki/palladium>. 2007, 10.
- [198]. Bell-Loncella, E. T.; Bessel, C. A. Cis-Bis(Bipyridine)(Dimethylglyoxime)Ruthenium(II): An Electrochemical and Spectroscopic Investigation of Proton-Coupled Electron Transfer. *Inorganica Chimica Acta* 2000, 303 (2), 199–205.
- [199]. Raveendran, R.; Pal, S. Synthesis, Structure and Properties of Di- and Mononuclear Ruthenium(III) Complexes with N-(Benzoyl)-N'-(Salicylidene)Hydrazine and Its Derivatives. *Inorganica Chimica Acta* 2006, 359 (10), 3212–3220.
- [200]. Nandibewoor, S. T.; Hiremath, G. A.; Timmanagoudar, P. L. Ruthenium(III)-catalysed oxidation of thiocyanate by periodate in aqueous alkaline medium; autocatalysis in catalysis. *Transition Metal Chemistry* 2000, 25 (4), 394–399.
- [201]. Ohkuma, T. Asymmetric Hydrogenation of Ketones: Tactics to Achieve High Reactivity, Enantioselectivity, and Wide Scope. *Proc. Jpn. Acad., Ser. B* 2010, 86 (3), 202–219.
- [202]. Chimatadar, S. A.; Basavaraj, T.; Thabaj, K. A.; Nandibewoor, S. T. Ruthenium(III) Catalysed Oxidation of Gabapentin (Neurontin) by Diperiodatocuprate(III) in Aqueous Alkaline Medium—A Kinetic and Mechanistic Study. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2007, 267 (1–2), 65–71.
- [203]. Mulla, R. M.; Gurubasavaraj, H. M.; Nandibewoor, S. T. Kinetics of Ruthenium(III)-Catalysed Oxidation of Paracetamol by Diperiodatonickelate(IV) in Aqueous Alkaline Medium (Stopped Flow Technique). *Applied Catalysis A: General* 2006, 314 (2), 208–215.
- [204]. Naota, T.; Takaya, H.; Murahashi, S.-I. Ruthenium-Catalyzed Reactions for Organic Synthesis. *Chem. Rev.* 1998, 98 (7), 2599–2660.
- [205]. Basuli, F.; Kumar Das, A.; Mostafa, G.; Peng, S.-M.; Bhattacharya, S. Chemistry of Ruthenium with Some Phenolic Ligands: Synthesis, Structure and Redox Properties. *Polyhedron* 2000, 19 (14), 1663–1672.
- [206]. Serli, B.; Zangrando, E.; Iengo, E.; Alessio, E. Novel Mono- and Dinuclear Ruthenium Nitrosyls with Coordinated Pyrazine. *Inorganica Chimica Acta* 2002, 339, 265–272.
- [207]. Pinggen, D.; Lebl, T.; Lutz, M.; Nichol, G. S.; Kamer, P. C. J.; Vogt, D. Catalytic Activity and Fluxional Behavior of Complexes Based on RuHCl(CO)(PPh₃)₃ and Xantphos-Type Ligands. *Organometallics* 2014, 33 (11), 2798–2805.
- [208]. Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, A. G.; Taylor, R. Tables of Bond Lengths Determined by X-Ray and Neutron Diffraction. Part 1. Bond Lengths in Organic Compounds. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1987, No. 12, S1.