

***N,N*-DİALKİL-*N'*-(4-BROMO-BENZOİL)TİYOÜRE
LİGANDLARININ OKSORENYUM METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ALİ NAİL SELÇİK

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOTEKNOLOJİ VE İLERİ MALZEMELER
ANABİLİM DALI**

**MERSİN
MART - 2018**

***N,N*-DİALKİL-*N'*-(4-BROMO-BENZOİL)TİYOÜRE
LİGANDLARININ OKSORENYUM METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ALİ NAİL SELÇİK

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



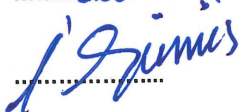
**NANOTEKNOLOJİ VE İLERİ MALZEMELER
ANABİLİM DALI**

**Danışman
Prof. Dr. Hakan ARSLAN**

**MERSİN
MART - 2018**

ONAY

Ali Nail SELÇİK tarafından Prof. Dr. Hakan ARSLAN danışmanlığında hazırlanan “N,N-Dialkil-N’-(4-bromo-benzoil)tiyoüre Ligandlarının Oksorenyum Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” başlıklı çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından 16 Mart 2018 tarihinde yapılan Tez Savunma Sınavı sonucunda oy birliği ile Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Görevi	Ünvanı, Adı ve Soyadı	İmza
Başkan	Prof. Dr. Hakan ARSLAN	
Üye	Yrd. Doç. Dr. Didem BALUN KAYAN	
Üye	Yrd. Doç. Dr. İlkay GÜMÜŞ	

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 23..... / 03..... / 2018 tarih ve 2018.13 / 447 sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Prof. Dr. Ayla ÇELİK
Fen Bilimleri Enstitü Müdürü

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

ETİK BEYAN

Mersin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğinde belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında,

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlâk kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak kullandığımı,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Bu tezin herhangi bir bölümünü Mersin Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı,
- Tezin tüm telif haklarını Mersin Üniversitesi'ne devrettiğimi

beyan ederim.

ETHICAL DECLARATION

This thesis is prepared in accordance with the rules specified in Mersin University Graduate Education Regulation and I declare to comply with the following conditions:

- I have obtained all the information and the documents of the thesis in accordance with the academic rules.
- I presented all the visual, auditory and written informations and results in accordance with scientific ethics.
- I refer in accordance with the norms of scientific works about the case of exploitation of others' works.
- I used all of the referred works as the references.
- I did not do any tampering in the used data.
- I did not present any part of this thesis as an another thesis at Mersin University or another university.
- I transfer all copyrights of this thesis to the Mersin University.

16 Mart 2018 / March 16, 2018



İmza / Signature

Ali Nail SELÇİK

Öğrenci Adı ve Soyadı / Student Name and Surname

ÖZET

***N,N*-DİALKİL-*N'*-(4-BROMO-BENZOİL)TİYOÜRE LİGANDLARININ OKSORENYUM METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Bu tezde, *N,N*-dietil-*N'*-4-bromobenzoiltiyöüre (HL¹), *N,N*-di-*n*-propil-*N'*-4-bromobenzoil-tiyöüre (HL²) ve *N,N*-di-*n*-butil-*N'*-4-bromobenzoiltiyöüre (HL³) ligandları sentezlendive yapıları elementel analiz, ¹H NMR, ¹³C NMR ve FT-IR spektroskopileri ile karakterize edilmiştir. Elde edilen ligantların mononükleer ve dinükleer oksorenyum kompleksleri sentezlenmiştir. Bu komplekslerin moleküler yapıları çeşitli spektroskopik çalışmalar ile doğrulanmıştır. Ayrıca tek kristal kalitesine sahip oksorenyum komplekslerinin moleküler yapısı, tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenmiştir. Buna ek olarak, şelatlayıcı tiyöüre ligandlarının kullanılan çözücülere ve uygulanan reaksiyon koşullarına dayanan koordinasyon davranışı araştırılmıştır. Mononükleer komplekslerin birbirlerine ve okso-köprülü dimerlere dönüştürülmesi incelenmiş ve ¹H NMR spektroskopisi ile izlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Tiyöüre türevi, sentez, oksorenyum kompleksi, dinükleer kompleks, mononükleer kompleks, kristal yapı analizi.

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

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF OXORHENIUM METAL COMPLEXES WITH *N,N*-DIALKYL-*N'*-(4-BROMO-BENZOYL)THIOUREA

In this thesis, *N,N*-diethyl-*N'*-4-bromobenzoylthiourea (HL¹), *N,N*-di-*n*-propyl-*N'*-4-bromo-benzoylthiourea (HL²) and *N,N*-di-*n*-butyl-*N'*-4-bromobenzoylthiourea (HL³) ligands have been synthesized and characterized by elemental analysis, ¹H NMR, ¹³C NMR and FT-IR spectroscopy. Their mononuclear and binuclear oxorhenium complexes have been synthesized and their molecular structure have been confirmed by the various spectroscopic studies. Molecular structure of oxorhenium complexes having single crystal quality has been determined by single crystal X-ray diffraction technique. In addition, the coordination behaviour of the chelating thiourea ligands depending on the solvents used and the reaction conditions applied was investigated. The conversion of mononuclear complexes to each other and oxo-bridged dimers was examined and monitored by ¹H NMR spectroscopic technique.

Keywords: Thiourea derivative, synthesis, oxorhenium complex, dinuclear complex, mononuclear complex, crystal structure analysis.

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

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca her konuda desteğini esirgemeyen, deneyimlerini ve fikirlerini paylaşarak bana yol gösteren, adım adım ilerleyerek başarıya ulaşılabilceğini gösteren ve bu tezin oluşmasında büyük katkı sağlayan çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Hakan ARSLAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımı izleyen, yönlendiren ve çalışmalarım ile ilgili bilgi ve öneri paylaşımında bulunan değerli hocam sayın Yrd.Doç.Dr. İlkey GÜMÜŞ'e; Laboratuvar çalışmalarımda tezime katkıda bulunan Yüksek Kimyager Süleyman BOZKURT'a; Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler Anabilim Dalı'na; laboratuvar çalışmalarının eksiksiz bir şekilde yürütülmesi için her türlü imkanı sunan Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi'ne; NMR ve FT-IR spektrumlarının alınmasındaki emeği için Uzm. Tuncay İNCE'ye ve yaptığım tez çalışmama maddi destek sunan Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler Birimi'ne (Proje no: 2017-1-TP2-2106) teşekkür ederim.

Yapılan tez çalışmasının her aşamasında her daim yanımda olan bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, desteklerini hiç eksik etmeyen Uzm. Ümmühan SOLMAZ ve Arş. Gör. Ebru KESKİN'e ayrıca teşekkür ederim.

Ve son olarak hayatımın her anında yanımda yer alan, bana olan desteklerini ve sevgilerini her daim hissettiğim AİLEME ve ayrıca, emeğini hiçbir zaman esirgemeyen hayatımın her anında desteğini hissettiğim yol arkadaşım, değerli müstakbel eşim Büşra Gül ERTÜRK'e sonsuz teşekkür eder, şükranlarımı sunarım.

Ali Nail SELÇİK

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	xi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ	2
2.1. Koordinasyon Bileşikleri	2
2.2. Tiyoüre Bileşiklerinin Genel Özellikleri	2
3. LİTERATÜR ÖZETİ	5
4. MATERYAL ve YÖNTEM	12
4.1. Kullanılan Teknikler ve Cihazlar	12
4.2. Kullanılan Kimyasallar	12
4.3. Sentez	13
4.3.1. HL ¹⁻³ Ligandlarının Genel Sentez Metodu	13
4.3.2. <i>Cis</i> -[Re ^{VO} (L ¹⁻³ -κ ² S,O) ₂ (X)] (X: -OMe, -OEt ve -O ⁱ Pr) Komplekslerinin Genel Sentez Metodu	14
4.3.3. <i>Cis</i> -[(L ¹⁻³ -κ ² S,O) ₂ Re ^{VO} Re ^V (L ¹⁻³ -κ ² S,O) ₂] Komplekslerinin Genel Sentez Metodu	14
4.3.3.1. Metod I	14
4.3.3.2. Metod II	14
5. BULGULAR ve TARTIŞMA	16
5.1. Sentez Çalışmalarına Ait Bulgular	16
5.2. Karakterizasyon Çalışmaları	24
5.2.1. Erime Noktası, Renk, Verim ve Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi	24
5.2.2. FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi	24
5.2.3. NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi	24
5.2.4. Kristalografik Çalışmalar	30
6. SONUÇLAR	45
KAYNAKLAR	46
ÖZGEÇMİŞ	54

TABLolar DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 5.1. Kompleks bileşiklere ait kristalografik veriler.	31
Tablo 5.2. <i>Cis</i> -[Re ^V O(L ¹ -κ ² S,O) ₂ (O ⁱ Pr)], <i>cis</i> -[Re ^V O(L ² -κ ² S,O) ₂ (OEt)], <i>cis</i> -[Re ^V O(L ² -κ ² SO) ₂ (OMe)] ve <i>cis</i> -[(L ² -κ ² S,O) ₂ Re ^V ORe ^V (L ² -κ ² S,O) ₂] komplekslerinin seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları.	34
Tablo 5.3. <i>Cis</i> -[Re ^V O(L ³ -κ ² S,O) ₂ (OMe)], <i>cis</i> -[Re ^V O(L ³ -κ ² S,O) ₂ (OEt)] ve <i>cis</i> -[(L ¹ -κ ² S,O) ₂ Re ^V ORe ^V (L ¹ -κ ² S,O) ₂] komplekslerinin seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları.	41

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Tiyöüre'nin yapısı.	3
Şekil 2.2. Tiyöüre türevi ligandlarının genel formülü.	3
Şekil 3.1. Renyum metalinin oksijen köprüsü ile oluşturabileceği olası koordinasyon modu.	5
Şekil 3.2. Hung Huy Nguyen tarafından sentezlenen ve doğrusal bir Re-O-Re omurgası içeren oksorenyum kompleksinin moleküler yapısı.	6
Şekil 3.3. Wioppiold ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen ve doğrusal bir Re-O-Re omurgası içeren (a) Dimer (b) Kafes tipi tetramer oksorenyum kompleksinin moleküler yapısı.	7
Şekil 3.4. (a) N,S şelatına sahip renyum(III) kompleksi $[\text{Re}(\text{bdt})_2(\text{MeCN})_2]_3$, (b) Oksorenyum(V) kompleksi <i>trans</i> - $[\text{ReOCl}(\text{bdt})_2]$.	7
Şekil 3.5. Yaygın renyum(V) başlangıç maddeleri ile <i>N</i> -monoalkil- ya da <i>N</i> -dialkil- <i>N'</i> -benzoiltiyöüre ligandlarının reaksiyonları ve <i>N</i> -monoalkil- <i>N'</i> -benzoiltiyöüre (H_2L^3) ligandının halkalaşma reaksiyonu.	8
Şekil 3.6. 5-Metilentiyazolidin ve 5-metiltiyazol ligandlarının renyum(V) başlangıç maddeleriyle reaksiyonundan elde edilen (a) nötr renyum(III) metal kompleksi (b) kationik oksorenyum(V) komplekslerinin moleküler yapıları.	9
Şekil 3.7. Machura ve arkadaşları tarafından 2014 yılında sentezlenen <i>cis</i> -Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(2\text{-bim})(\text{PPh}_3)]$ ve <i>cis</i> -Br,Br- $[\text{ReOBr}_2(2\text{-bim})(\text{PPh}_3)]$ bileşiklerinin kristal yapıları.	9
Şekil 3.8. (a) <i>O,N,N</i> mononükleer Re(V) komplekslerinin sentez şeması, (b) Siklooktenin katalitik epoksidasyonu.	10
Şekil 3.9. MTO/ PPh_3 'ün katalizlediği çeşitli sülfoksitlerin deoksijenasyon reaksiyonu.	10
Şekil 3.10. (a) Monomerik, (b) Tetramerik kompleksin moleküler yapısı, (c) 2-Bütanonun hidrosilasyon reaksiyonu.	11
Şekil 4.1. HL^{1-3} Ligandlarının genel sentez şeması.	13
Şekil 4.2. <i>Cis</i> - $[\text{Re}^{\text{VO}}(\text{L}^{1-3}-\kappa^2\text{S},\text{O})_2(\text{X})]$ (X: OMe, OEt, OiPr) ve <i>cis</i> - $[(\text{L}^{1-3}-\kappa^2\text{S},\text{O})_2\text{Re}^{\text{VO}}\text{Re}^{\text{V}}(\text{L}^{1-3}-\kappa^2\text{S},\text{O})_2]$ komplekslerinin genel sentez şeması.	15
Şekil 5.1. HL^2 ligandının FT-IR spektrumu.	25
Şekil 5.2. <i>Cis</i> - $[\text{Re}^{\text{VO}}(\text{L}^2-\kappa^2\text{S},\text{O})_2(\text{OMe})]$, <i>cis</i> - $[\text{Re}^{\text{VO}}(\text{L}^2-\kappa^2\text{S},\text{O})_2(\text{OEt})]$, <i>cis</i> - $[\text{Re}^{\text{VO}}(\text{L}^2-\kappa^2\text{S},\text{O})_2(\text{OiPr})]$ ve <i>cis</i> - $[(\text{L}^2-\kappa^2\text{S},\text{O})_2\text{Re}^{\text{VO}}\text{Re}^{\text{V}}(\text{L}^1-\kappa^2\text{S},\text{O})_2]$ komplekslerine ait FT-IR spektrumları.	25
Şekil 5.3. <i>Cis</i> - $[\text{Re}^{\text{VO}}(\text{L}^2-\kappa^2\text{S},\text{O})_2(\text{OMe})]$ kompleksine ait ^1H NMR spektrumu.	26
Şekil 5.4. Monomer <i>cis</i> - $[\text{Re}^{\text{VO}}(\text{L}^2-\kappa^2\text{S},\text{O})_2(\text{OiPr})]$ kompleksinin CDCl_3 içerisindeki dimerleşme reaksiyonunun ^1H NMR ile izlenmesi.	27
Şekil 5.5. Mononükleer <i>cis</i> - $[\text{Re}^{\text{VO}}(\text{L}^2-\kappa^2\text{S},\text{O})_2(\text{OMe})]$, <i>cis</i> - $[\text{Re}^{\text{VO}}(\text{L}^2-\kappa^2\text{S},\text{O})_2(\text{OEt})]$ ve <i>cis</i> - $[\text{Re}^{\text{VO}}(\text{L}^2-\kappa^2\text{S},\text{O})_2(\text{OiPr})]$ komplekslerinin CDCl_3 içerisindeki ^1H NMR spektrumları.	28
Şekil 5.6. <i>Cis</i> - $[(\text{L}^2-\kappa^2\text{S},\text{O})_2\text{Re}^{\text{VO}}\text{Re}^{\text{V}}(\text{L}^2-\kappa^2\text{S},\text{O})_2]$ kompleksine ait ^1H NMR spektrumu.	29
Şekil 5.7. <i>Cis</i> - $[(\text{L}^2-\kappa^2\text{S},\text{O})_2\text{Re}^{\text{VO}}\text{Re}^{\text{V}}(\text{L}^2-\kappa^2\text{S},\text{O})_2]$ kompleksine ait ^{13}C NMR spektrumu.	30
Şekil 5.8. <i>Cis</i> - $[\text{Re}^{\text{VO}}(\text{L}^1-\kappa^2\text{S},\text{O})_2(\text{OEt})]$ bileşiğinin moleküler yapısı.	33
Şekil 5.9. <i>Cis</i> - $[\text{Re}^{\text{VO}}(\text{L}^1-\kappa^2\text{S},\text{O})_2(\text{OiPr})]$ <i>a</i> -eksenindeki bileşiğinin birim hücre yapısı.	35
Şekil 5.10. <i>Cis</i> - $[\text{Re}^{\text{VO}}(\text{L}^1-\kappa^2\text{S},\text{O})_2(\text{OiPr})]$ bileşiğinin kristal yapısı.	36
Şekil 5.11. <i>Cis</i> - $[\text{Re}^{\text{VO}}(\text{L}^1-\kappa^2\text{S},\text{O})_2(\text{OiPr})]$ bileşiğinin <i>b</i> -ekseni yönündeki birim hücre yapısı.	36
Şekil 5.12. <i>Cis</i> - $[\text{Re}^{\text{VO}}(\text{L}^1-\kappa^2\text{S},\text{O})_2(\text{OMe})]$ bileşiğinin kristal yapısı.	37
Şekil 5.13. <i>Cis</i> - $[\text{Re}^{\text{VO}}(\text{L}^2-\kappa^2\text{S},\text{O})_2(\text{OMe})]$ bileşiğinin birim hücre yapısı.	38

	Sayfa
Şekil 5.15. <i>Cis</i> - $[(L^2-\kappa^2S,O)_2Re^VORe^V(L^2-\kappa^2S,O)_2]$ bileşiğinin birim hücre yapısı.	39
Şekil 5.15. <i>Cis</i> - $[(L^2-\kappa^2S,O)_2Re^VORe^V(L^2-\kappa^2S,O)_2]$ bileşiğinin birim hücre yapısı.	39
Şekil 5.16. <i>Cis</i> - $[Re^VO(L^3-\kappa^2S,O)_2(OMe)]$ bileşiğinin kristal yapısı.	40
Şekil 5.17. <i>Cis</i> - $[Re^VO(L^2-\kappa^2S,O)_2(OMe)]$ bileşiğinin farklı eksenlerdeki birim hücre yapısı.	40
Şekil 5.18. <i>Cis</i> - $[Re^VO(L^3-\kappa^2S,O)_2(OEt)]$ bileşiğinin kristal yapısı.	42
Şekil 5.19. <i>Cis</i> - $[Re^VO(L^3-\kappa^2S,O)_2(OEt)]$ bileşiğinin birim hücre yapısı.	42
Şekil 5.20. <i>Cis</i> - $[(L^1-\kappa^2S,O)_2Re^VORe^V(L^1-\kappa^2S,O)_2]$ bileşiğinin kristal yapısı.	43
Şekil 5.21. <i>Cis</i> - $[(L^1-\kappa^2S,O)_2Re^VORe^V(L^1-\kappa^2S,O)_2]$ bileşiğinin birim hücre yapısı.	44



KISALTMALAR ve SİMGELER

Kısaltma/Simge	Tanım
DMSO	Dimetilsülfoksit
DCM	Diklorometan
MeOH	Metanol
EtOH	Etanol
ⁱ PrOH	İzopropil alkol
ACN	Asetonitril
THF	Tetrahidrofur
CDCl ₃	Döterokloroform
KSCN	Potasyumtiyosiyanat
Et ₂ NH	Dietilamin
¹³ C NMR	Karbon-13 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
¹ H NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Döngüsel İnfrared Spektroskopisi
XRD	X-ışınları Tek Kristal Kırınımı
HCl	Hidroklorik asit
HF	Hidrojen florür
PPh ₃	Trifenilfosfin
ppm	Milyonda bir birim
ppb	Milyarda bir birim
<i>m</i>	Meta
<i>o</i>	Orto
<i>p</i>	Para

1. GİRİŞ

Anorganik kimya, anorganik bileşikleri başka bir ifadeyle, organik bileşikler ve bunların türevlerinin dışında kalan bileşikleri inceleyen bir kimya dalıdır. Organometalik kimya ise yirminci yüzyılın ikinci yarısında anorganik kimya ve organik kimya bilim dallarının disiplinlerarası çalışmalarıyla ortaya çıkmıştır. Genellikle, en az bir metal-karbon bağı içeren bileşiklerin kimyasını içeren organometalik kimya, bu yüzyılın sonlarına doğru kayda değer bir gelişme göstermiştir. Özellikle anorganik kimya alanında öne çıkan organometalik yapıların, bu alanda yaygın kullanım alanı bulmaları nedeniyle, hızla sentezlenmeye ve çeşitli özellikleri araştırılmaya devam edilmektedir.

Genel olarak kompleks bileşiklerin kimyası olarak bilinen koordinasyon kimyası, anorganik kimya temelli organometalik bileşikleri de içine alan temel alt dallarından biridir. Son yarım asırdır araştırmaların yoğun olarak yapıldığı bir alan olan koordinasyon kimyasında, incelenen kompleks bileşikler, ligand adı verilen molekül veya anyonların bir merkez atoma koordine kovalent bağ ile bağlanmasıyla oluşan yapılardır. Bu bileşiklerin oluşumu; merkez atomun, genellikle bir geçiş metal iyonundan oluşan bir Lewis asidi iken; ligandın, bir veya birden fazla yalın elektron çifti bulunduran nötr veya negatif yüklü atom veya atom gruplarından oluşan bir Lewis bazı olarak yer aldığı bir Lewis asit-baz katılma tepkimesi olarak da tanımlanabilir.

Tiyoüre türevi bileşikler, koordinasyon kimyasında geniş yer bulan önemli ligandlardır. Birçok araştırma grubu tarafından sentezlenen tiyoüre türevi ligand ve bunların geçiş metal komplekslerinin, ziraat, tıp ve kimya başta olmak üzere farklı alanlarda kullanılabilirlikleri incelenmiştir [1-7]. Tiyoüre türevi bileşiklerden *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyoüreler ilgi çeken kompleks yapıcı ve oldukça eski ligand sistemleridir. Bu bileşiklerin koordinasyon kimyasında potansiyel uygulamaları Hoyer ve Beyer'in çalışmasının öncülüğünde son otuz yılda keşfedilmiştir [1-19]. Bu uygulamalarla beraber *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyoüreler koordinasyon kimyasında öne çıkmış, birçok çalışma grubunun bu konudaki araştırmalarıyla birlikte bu türevlerin Ni(II), Pd(II), Pt(II) ve Cu(II) gibi d^8 veya d^9 iyonlarıyla ile oluşturdukları birçok kompleks bileşik literatüre kazandırılmıştır [1-19].

Yapılan araştırmalar değerlendirildiğinde bu tip ligandların renyum metali ile oluşturdukları metal komplekslerinin literatürde oldukça sınırlı sayıda olduğu görülmektedir. Bu nedenle, yapılan bu tez çalışmasında son zamanlarda bilimin hemen hemen her alanında uygulanabilirliği ortaya çıkan, tiyoüre türevi ligandlarının Re(V) metali ile yaptıkları komplekslerinin sentezlenmesi, yapılarının çeşitli karakterizasyon yöntemleriyle aydınlatılması ve farklı solvent kullanımı ile söz konusu komplekslerin olası bağlanma modlarının araştırılması amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİ

2.1. Koordinasyon Bileşikleri

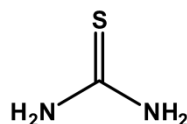
Koordinasyon kompleksleri, Lewis bazı olarak görülen en az bir bağ yapmamış elektron çifti içeren ligandlar ve bütünleyici/tamamlayıcı Lewis asidi olarak davranan metal atomu ile koordine kovalent bağ oluşumu ile meydana gelen bileşiklerdir. Bu bileşiklerde ligandlar, metal komplekslerinin reaktivitesi üzerinde koordinasyon sayısı, elektronca zenginlik/fakirlik ve redoks potansiyeli de dahil olmak üzere birçok açıdan etkilidir [20].

Ligandlar merkez atoma donör atomlar aracılığı ile bağlanır. Bağlanmayı sağlayan donör atomların sayıları da önem taşır [21]. Bir ligand, bir ya da daha çok sayıda donör atom bulundurabilir. Tek donör atomu üzerinden merkez atomuna bağlanan ligandlara tek dişli ligand denir. Bazı ligandlar ise iki veya çok sayıda uçları ile merkez atomuna koordine olduklarından iki dişli, üç dişli, dört dişli ve çok dişli ligandlar olarak adlandırılırlar [22]. Ligandların “güçlü alan” ve “zayıf alan” ligandları olarak sınıflandırılmaları ise, sırasıyla π -akseptör ve π -donör olmalarıyla ilişkilidir ve bu durum da metal merkezinin sırasıyla “düşük spin” ya da “yüksek spin” olup olmama durumunu etkiler. Metal merkezinin spin durumu değiştirilerek tüm koordinasyon komplekslerinin reaktivitesi değiştirilebilir [20]. Metalin reaktivitesini etkileyebilme yeteneğine sahip bu ligandlar önemli roller üstlenirler [23-39].

Tiyöüre türevi bileşikler, koordinasyon kimyasında önemli bir yere sahiptirler. Tiyöürelere ilişkin ilk çalışma, M. Neucki tarafından *N*-karbamotiyoilasetamidin sentezlenmesiyle başlamıştır [30]. N. Kurnakow tiyöürelere koordinasyon kimyasını araştırmış, alkil veya aril gruplarının bağlı olduğu tiyöürelere koordinasyon kimyası ile eklentisiz tiyöürelere koordinasyon kimyası arasında benzerlikler olabileceğini belirtmiştir [31,32]. Kolay ve yüksek verimle sentezlenen, birçok kullanım alanına sahip olan yeni tiyöüre türevleri ve bunların metal kompleksleri günümüze kadar sentezlenmiş, sentezlenmeye de devam edilmektedir [1-19, 30-52].

2.2. Tiyöüre Bileşiklerinin Genel Özellikleri

Yapılarında C, N ve S atomları bulunduran ve $\text{NH}_2(\text{CS})\text{NH}_2$ genel formülüyle gösterilen yapılara tiyöüre denmektedir (**Şekil 2.1**).



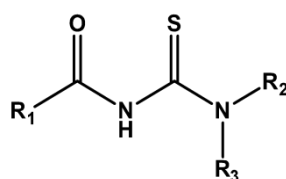
Şekil 2.1. Tiyöüre'nin yapısı.

Tiyöüreler sahip oldukları kükürt ve azot donör atomlarından dolayı hidrojen bağı yapabilme özelliğine sahiplerdir. Hidrojen bağı yapabilme özellikleri, bu bileşiklerin çeşitli solventler ve özellikle su içerisindeki davranışlarını etkilemektedir [33]. Ayrıca, tiyöüreler kendi aralarında oluşturduğu hidrojen bağlarına ilaveten, yapısında elektronegatif atomlar barındıran bileşiklerle hidrojen bağı yapabilmektedirler. Bu tür kontaklar protonlanma ve deprotonasyon gibi reaksiyonlar için etkilidir.

Tiyöüre bileşiğindeki hidrojenlerin farklı gruplarla modifiye edilmesiyle çok sayıda farklı özelliklere sahip tiyöüre türevi bileşik elde edilebilmektedir.

Oldukça kolay ve yüksek verimlerde sentezlenebilmeleri bu bileşiklerin en önemli özelliklerinden biridir. Ayrıca, elektron verme özelliği yüksek azot, oksijen ve kükürt olmak üzere üç donör atoma sahiptirler [34].

Tiyöürelerin sentezleri genel olarak uygun bir primer ya da sekonder amin bileşiğinin amonyum/potasyum izotiyosiyanatlarla uygun bir solvent ortamındaki reaksiyonu ile gerçekleşmektedir. Genellikle reaksiyon ortamında, etanol, benzen, dimetilformamid, aseton dioksan, dioksan:metanol ve tetrahidrofuran gibi solvent veya solvent karışımlarının tercih edildiği bilinmektedir [35-44]. Bu bileşiklerin olası reaksiyon mekanizması, tercih edilen amin bileşikler ile izotiyosiyanatlar arasında doymamış bir karbona nükleofilik katılma esasına dayanmaktadır [45]. **Şekil 2.2'**de tiyöüre türevi ligandlarının genel formülü verilmiştir. R₁, R₂ ve R₃ substitüentlerine bağlı olarak tiyöüre türevi ligandlar türevlendirilebilirler [46].



Şekil 2.2. Tiyöüre türevi ligandlarının genel formülü.

Tiyöüre türevleri ile oluşturulan metal komplekslerinin kararlılıkları, elektron yoğunluğunu arttıran ya da azaltan grupların (alkil yada aril) varlığı ile değişebilmektedir. Şöyle ki; moleküle bağlı alkil gruplarının sayısındaki artış molekül içindeki elektron yoğunluğunu artırır, N-H bağının bazikliği artar ve böylece ligandla metal arasında bağ yapma eğilimi artar. Elektron yoğunluğunu artıran etkiler kararlılık sabitini de artırır ve böylece kompleks oluşumunu daha düşük pH değerlerine kaydırır [47-52].

Amin azotuna bağılı sübstitüentlerdeki değişkenlik, bu bileşiklerin geometrisi ve redoks davranışları üzerinde de etkiye sahiptir. Diğer yandan benzoil grubu üzerindeki bir sübstitüentin varlığı ligantlardaki elekton dağılımını etkilemektedir ve metal komplekslerinin redoks davranışlarında büyük bir değişikliğe sebep olmaktadır [52].



3. LİTERATÜR ÖZETİ

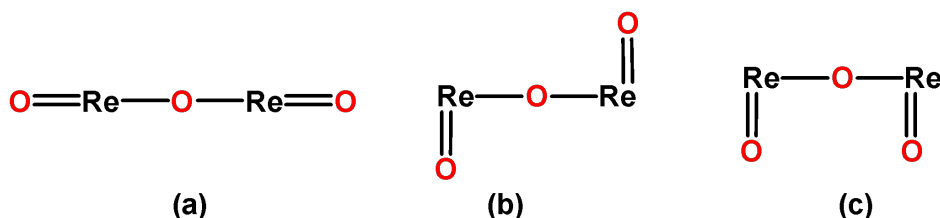
Mo, W ve Re gibi yüksek oksidasyon durumundaki geçiş metali okso komplekslerinin kimyası bu bileşiklerin, alken epoksidasyonu da dahil olmak üzere oksidasyon reaksiyonları için çok yönlü homojen katalizörler olmalarından dolayı onları günümüzde yoğun bir araştırma konusu haline getirmiştir [53-55].

Oksorenyum kompleksleri diğer yüksek oksidasyon durumundaki metal kompleksleri ile kıyaslandığında, katalizör olarak bazı avantajlar sunmaktadır. Bu kompleksler basit bir şekilde hazırlanabilir, yüksek oksidasyon durumları onları oksijene ve nem izlerine karşı stabil hale getirebilir ve bazı durumlarda katalizör geri kazanımına izin verebilirler. Aynı zamanda renyum ile katalize edilen reaksiyonlar genellikle oda sıcaklığında veya ılımlı koşullar altında gerçekleştirilebilir. En iyi katalizör aktivitelerine renyum(VII) ile ulaşılmış olsa da, oksorenyum(V) bileşiklerinin, oksitleyiciler olarak *tert*-bütil hidroperoksit ile epoksidasyon için etkili katalizörler olduğu düşünülmektedir. Bu bileşiklerin kararlılığı ve reaktivitesi, metal iyonu ve metali çevreleyen ligantlar tarafından yönetilmektedir. Dolayısıyla ligand mimarisindeki ufak değişiklik onun kimyasını kuvvetlice etkileyebilir [56].

Oksorenyum kompleksleri sahip oldukları Re=O merkezi, spektroskopik özellikleri, çeşitli Lewis asitlerine karşı bazlık derecesi, koordinasyon alanındaki ligand dağılımları bakımından oksijen transferleri ve katalitik süreçlerde önemli rollere sahiptirler [57-60]. Re=O çekirdeğinin yanında okso köprü içeren dinükleer renyum komplekslerinin sentezi, moleküler yapısı ve özellikleri üzerine odaklanılan özel bir ilgi vardır [61-63]. Re-O-Re köprüsünün yapısını göz önünde bulundurarak, bu bileşikler iki gruba ayrılabilir:

- (i) Doğrusal bir Re-O-Re merkezine sahip kompleksler.
- (ii) Bükülmüş bir Re-O-Re merkezine sahip kompleksler.

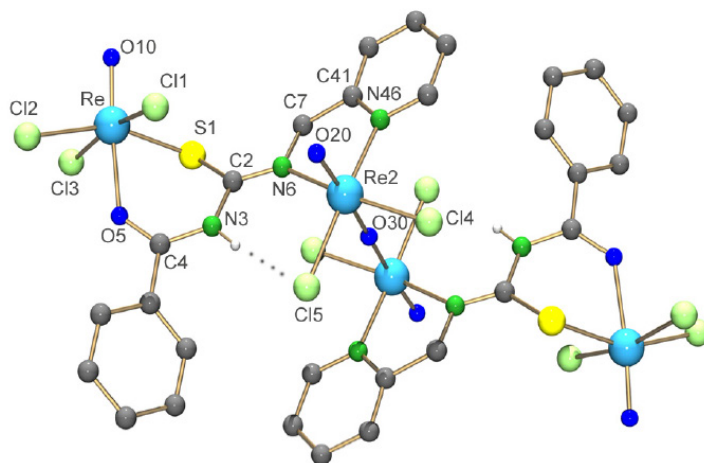
Terminal okso ligandları doğrusal bir Re-O-Re köprüsü vermek üzere farklı düzenlenmeler içerebilir. **Şekil 3.1**'de görüldüğü gibi bu düzenlenmeler; doğrusal O=Re-O-Re=O omurgası (a), doğrusal bir Re-O-Re omurgası ve *trans*-terminal okso ligandları düzenlemesi (b) ve doğrusal bir Re-O-Re omurgası ve *cis*-terminali oksoligand düzenlemesi (c) şeklinde olabilir.



Şekil 3.1. Renyum metalinin oksijen köprüsü ile oluşturabileceği olası koordinasyon modu.

Oksorenyum komplekslerinin doğrusal bir Re-O-Re merkezi ve *cis*-terminali okso ligandları içeren komplekslerin izole edilemediği ve terminal okso ligandları ile *trans* geometriye sahip dinükleer (ReO)₂(μ-O) bileşiklerin ise çok nadir olduğu bilinmektedir [64-66]. Geçiş metali okso komplekslerinin bağlanma doğası ile ilgili bilgiler literatürde oldukça sınırlı sayıdadır. Dunitz ve Orgel okso komplekslerin oluşumu ile ilgili ilk çalışmayı yapmış ve bir [Ru₂OCl₁₀]⁴⁻ kompleksindeki Ru-O-Ru biriminin molekül orbitali enerji sınırını hesaplamışlardır [67]. Çalıştıkları kompleksin diamanyetizması, kısa Ru-O bağ uzunluğu, Ru-O-Ru biriminin çizgisel geometrisi ve kompleksin olağandışı özelliklerini açıklamışlardır [67]. Bu çalışma ile birlikte birçok araştırmacı doğrusal ve bükülmüş köprü ile [Cl₅M-O-MCl₅]ⁿ⁻ (M: Ru(IV), Os(IV), Re(IV), Re(III), W(IV)) anyonlarını tartışmak için Dunitz ve Orgelin molekül orbital diyagramını kullanmıştır [67-74].

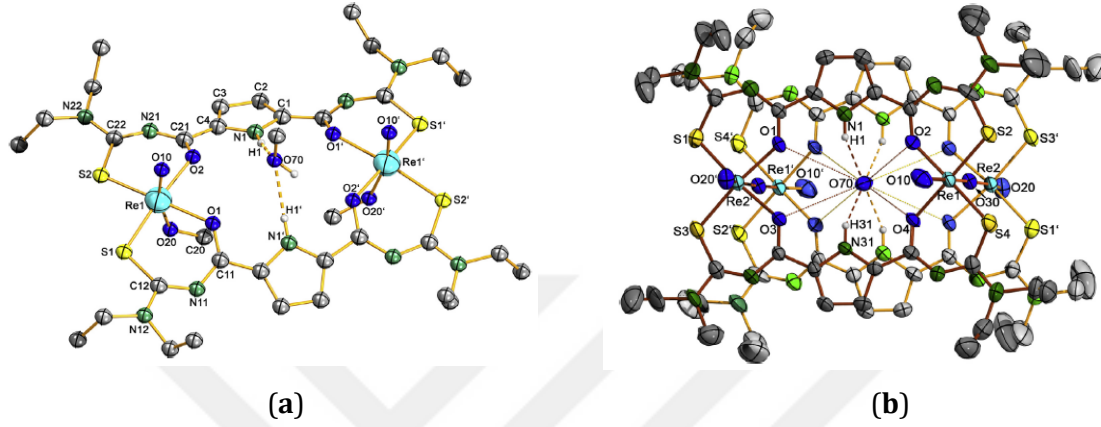
Doğrusal bir Re-O-Re omurgası içeren sıradışı bir *N*-pikolil-*N'*-benzoiltiyöüre ligandının oksorenyum(V) kompleksi Hung Huy Nguyen tarafından yapılmıştır [75]. Elde edilen komplekste, terminal okso ligandları doğrusal bir Re-O-Re köprüsü vermek üzere düzenlenmiştir. Aynı zamanda kompleksteki her biri tekli olarak deprotonlanmış *N*-pikolil-*N'*-benzoil tiyöüre ligandını birleştiren iki dimerik birim, bir okso ligandıyla bağlanmıştır. Alt ünitelerin içinde *N*-pikolil-*N'*-benzoil tiyöüre, bir renyum atomuna altı-elemanlı bir şelat halkası oluşturarak S, O donör atomları aracılığıyla koordine olurken ikinci Re atomu ve pikolilamin yapı taşının azot atomları ile beşli bir şelat oluşturmuştur (**Şekil 3.2**).



Şekil 3.2. Hung Huy Nguyen tarafından sentezlenen ve doğrusal bir Re-O-Re omurgası içeren oksorenyum kompleksinin molekül yapısı [75].

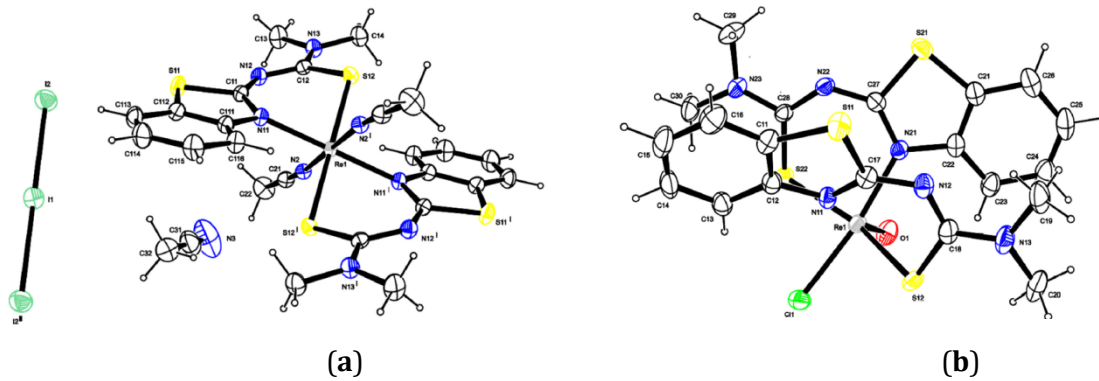
Aril-*bis*(tiyöüre) türevi ligand temelli bir başka doğrusal bir Re-O-Re omurgası içeren oksorenyum kompleksinin yapısı Wioppiold ve çalışma arkadaşları tarafından incelenmiştir [76]. Yazarlar, aril-*bis*(tiyöüre) ligandı ve çözücü tercihlerine bağlı olarak μ-oksido köprülü hem dimer hem de tetramer metal kompleksleri elde etmişlerdir (**Şekil 3.3**). Bu tip ligantların

oksorenyum(V) çekirdeklerinin koordinasyonu için çok uygun olduğunu ve pirol halkalarının NH hidrojen atomlarının ürünlerde deprotonize olmayarak çözücü molekülleri ile hidrojen bağları oluşturduklarını belirtmişlerdir. Ayrıca, pirol halkalarının deprotonizasyonu veya aromatik halkaların piridin, furan veya tiyofen ile değiştirilmesi, merkezi boşlukta “sert” metal iyonlarına ev sahipliği yapabilen kafes benzeri yapıları oluşturabileceği bildirilmiştir (Şekil 3.3(b)).



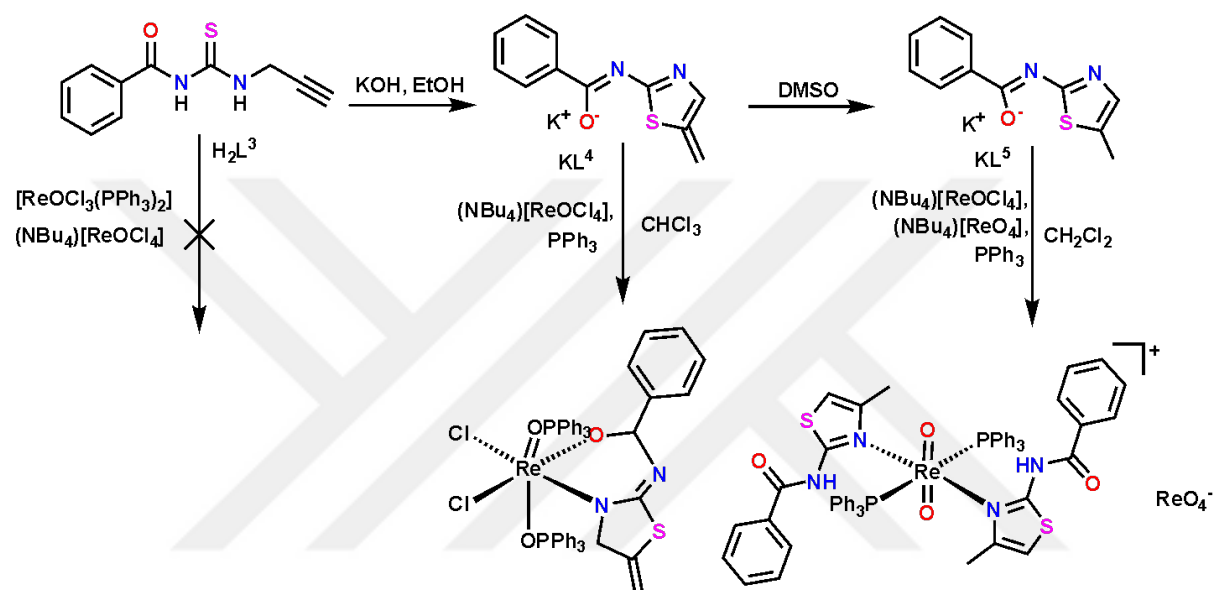
Şekil 3.3. Wioppiold ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen ve doğrusal bir Re-O-Re omurgası içeren (a) Dimer (b) Kafes tipi tetramer oksorenyum kompleksinin moleküler yapısı [76].

Sathdeo ve arkadaşları tarafından sentezlenen benzotiyazol-tiyoüre oksorenyum komplekslerinin koordinasyon tercihleri, kullanılan renyum tuzları ve solventlere bağlı olarak değişmiştir [77]. Yapılan çalışmada reaksiyonun asetonitril içinde $[\text{ReO}(\text{OEt})\text{I}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ile tekrarlanması N, S şelatına sahip bir renyum(III) kompleksi oluştururken (Şekil 3.4(a)), benzende $\text{trans-}[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ ile gerçekleştirilen reaksiyon bir oksorenyum(V) kompleksinin (Şekil 3.4(b)) oluşmasına sebep olmuştur.



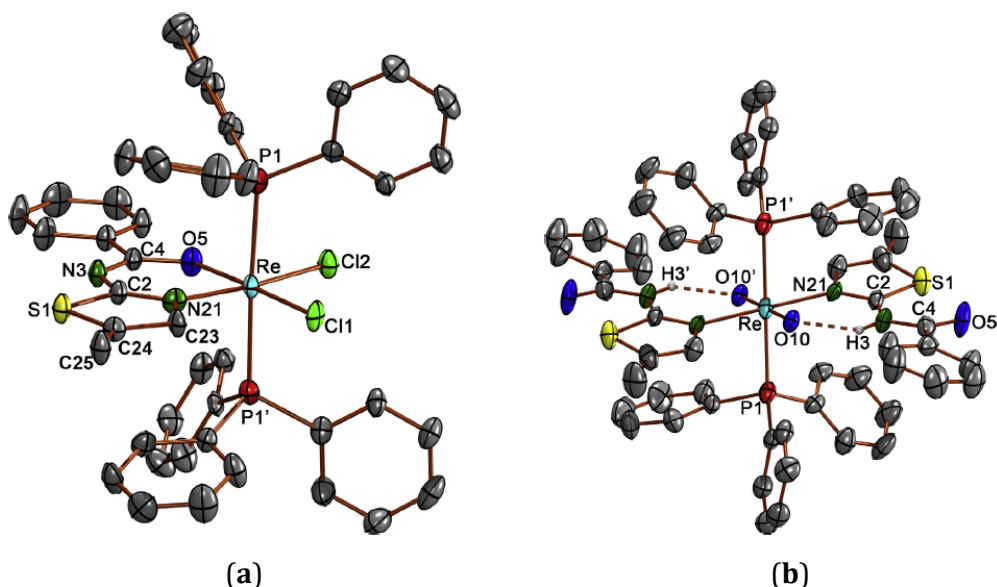
Şekil 3.4. (a) N, S şelatına sahip renyum(III) kompleksi $[\text{Re}(\text{bdt})_2(\text{MeCN})_2]\text{I}_3$, (b) Oksorenyum(V) kompleksi $\text{trans-}[\text{ReOCl}(\text{bdt})_2]$ [77].

Gamez ve arkadaşları tarafından *N*-monoalkil- ya da *N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöre ligandlarının renyum komplekslerinin sentezi ile ilgili yapılan bir çalışmada yazarlar tarafından sentezlenen *N*-monoalkil-*N'*-benzoiltiyöre türevi ligandların çeşitli koşullar altında $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$ veya $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ gibi renyum(V) başlangıç maddeleriyle yapılan reaksiyon ile saf ürün elde edilememiştir. *N*-Dialkil-*N'*-benzoiltiyöre ligandlarının oksorenyum(V) komplekslerinin elde edilebilmesine karşın *N*-monoalkil-*N'*-benzoiltiyöre (H_2L^3) türevi ligandların oksorenyum(V) komplekslerinin elde edilebilmesi söz konusu ligandlarda deprotonasyonunun gerçekleşmediği sonucunu ortaya çıkarmıştır (**Şekil 3.5**) [78].



Şekil 3.5. Yaygın renyum(V) başlangıç materyalleri ile *N*-monoalkil- ya da *N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyöre ligandlarının reaksiyonları ve *N*-monoalkil-*N'*-benzoiltiyöre (H_2L^3) ligandının halkalaşma reaksiyonu [78].

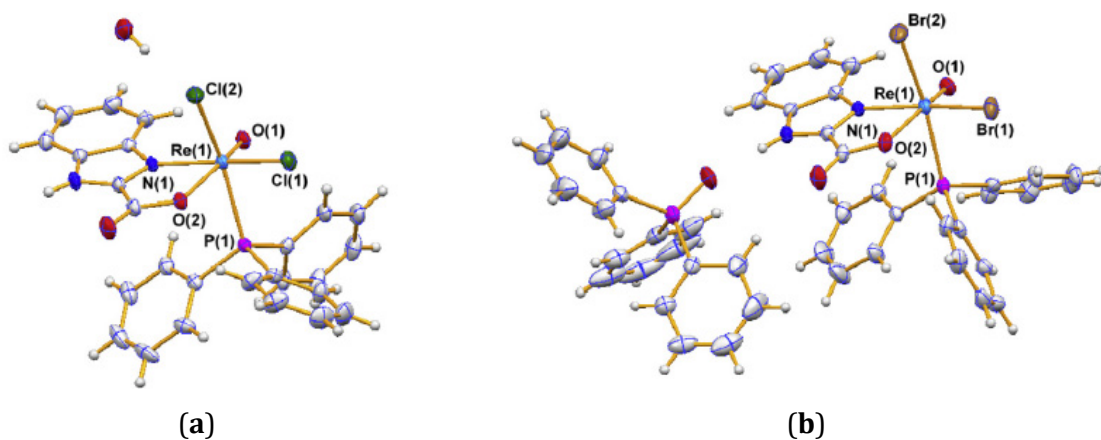
Ancak *N*-monoalkil-*N'*-benzoiltiyöre türevi ligandın (H_2L^3) kuvvetli baz ortamında deprotonasyonu sonucu elde edilen 5-metilentiyazolidin (KL^4) ve 5-metiltiyazol (KL^5) ligandlarının renyum(V) başlangıç maddeleriyle reaksiyonundan sırasıyla nötr Re(III) metal kompleksi ve katyonik Re(V) kompleksi elde edilmiştir. Elde edilen komplekslerin moleküler yapıları X-ışınları tek kristal difraksiyon çalışması ile doğrulanmıştır (**Şekil 3.6**) [78].



Şekil 3.6. 5-Metilentiyazolidin ve 5-metiltiyazol ligandlarının renyum(V) başlangıç maddeleriyle reaksiyonundan elde edilen (a) Nötr renyum(III) metal kompleksi (b) Katyonik oksorenyum(V) kompleksinin moleküler yapıları [78].

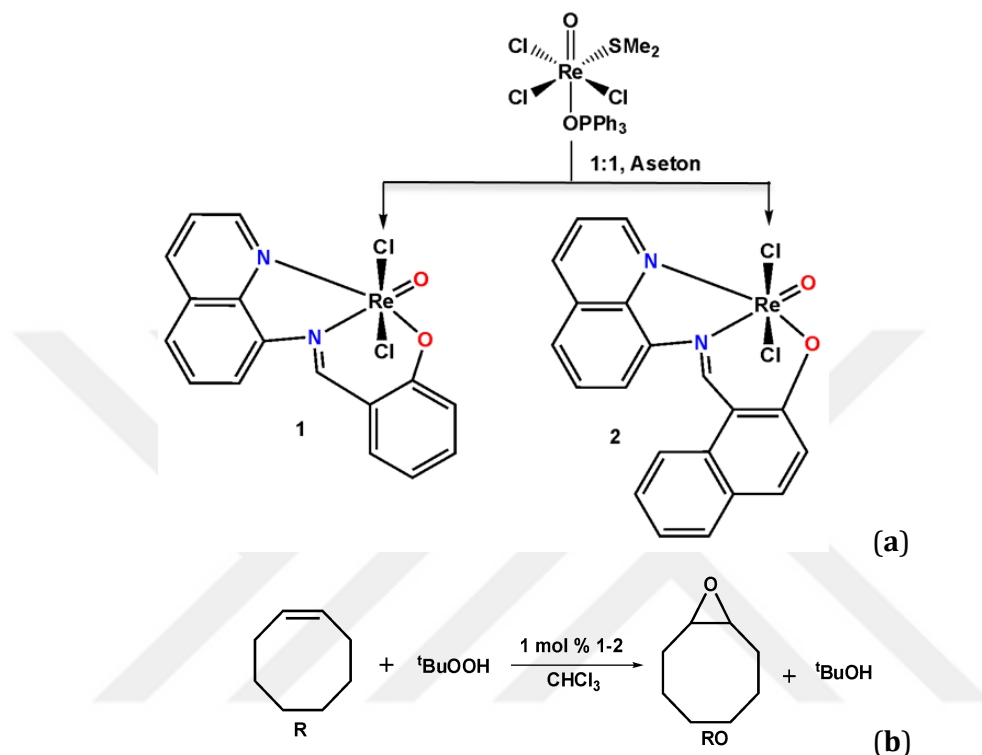
Oksorenyum(V) komplekslerine yönelik ilgi, çok sayıdaki nötr ve iyonik komplekslerin sentezinde ara ürünler olarak kullanılabilmesi ile bağlantılıdır. Bu bileşikler, bir oksijen atomunu fosfinler, sülfidler ve alkenler gibi indirgeyicilere aktarabilir ya da çeşitli endüstriyel ve biyolojik süreçlerde rol oynayan oksijen atomu transfer reaksiyonlarını katalize edebilirler [79-85].

Machura ve arkadaşları tarafından 2014 yılında farklı renyum tuzları kullanarak 1*H*-benzimidazol-2-karboksilik asit'in *cis*-oksorenyum(V) kompleksleri sentezlenmiş ve sentezlenen kompleksler alkenlerin epoksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmıştır (Şekil 3.7) [86].



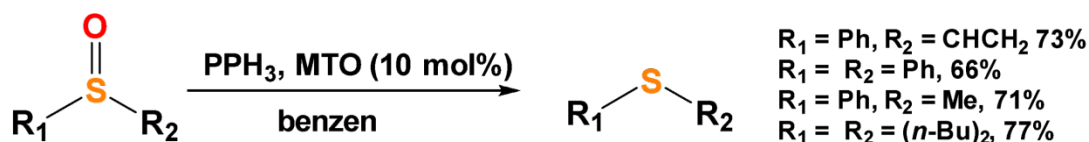
Şekil 3.7. Machura ve arkadaşları tarafından 2014 yılında sentezlenen (a) *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(2-bim)(PPh₃)] ve (b) *cis*-Br,Br-[ReOBr₂(2-bim)(PPh₃)] bileşiklerinin kristal yapıları [86].

Sarkar ve arkadaşları tarafından 2015’de yapılan bir çalışmada, iki mononükleer Re(V) kompleksleri, *O*, *N*, *N* donör atomlarına sahip iki farklı Schiff bazı ligandı kullanılarak sentezlenmiştir (**Şekil 3.8 (a)**). Elde edilen komplekslerin alken epoksidasyonundaki katalitik etkinliği araştırılmış ve komplekslerin *tert*-bütil hidroperoksit varlığında siklookten oksidasyonu için katalizör görevi gördükleri tespit edilmiştir (**Şekil 3.8(b)**) [87].



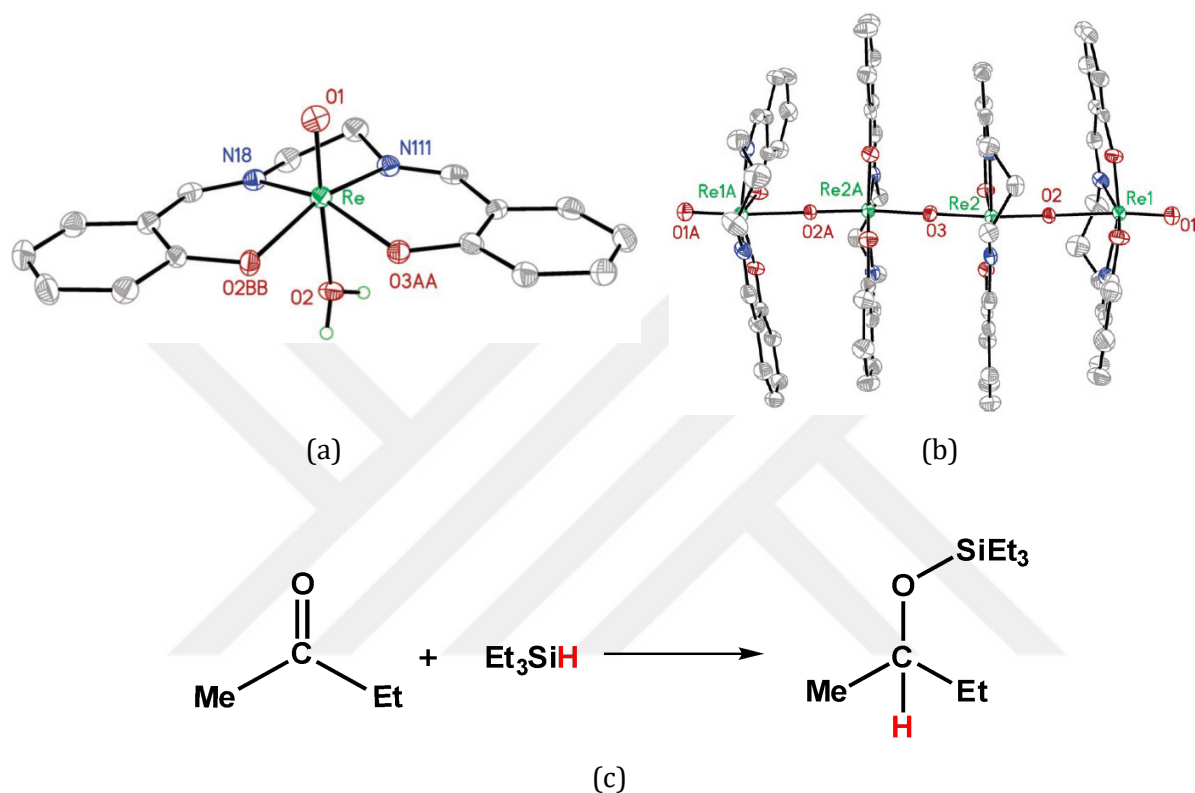
Şekil 3.8. (a) *O*, *N*, *N* mononükleer Re(V) komplekslerinin sentez şeması, (b) siklooktenin katalitik epoksidasyonu [87].

Oksorenyum kompleksleri aynı zamanda organik bileşiklerin deoksijenasyonunda kullanılan etkili katalizörler arasındadır. Örneğin, 1995 yılında oksorenyum kompleksi olan metilrenyum trioksit (MTO, CH₃ReO₃)’in çeşitli alifatik ve aromatik sülfoksitin deoksijenasyonunda etkili bir katalizör olduğu gösterilmiştir (**Şekil 3.9**) [88, 89].



Şekil 3.9. MTO/PPh₃’ün katalizlediği çeşitli sülfoksitlerin deoksijenasyon reaksiyonu [88, 89].

2006 yılında yapılan başka bir çalışmada katyonik salen oksorenyum kompleksleri Ison ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş ve elde edilen komplekslerin 2-bütanonun hidrosilasyonu reaksiyonundaki katalitik etkinlikleri incelenmiştir. Elde edilen monomerik kompleksin tetramerik kompleksten daha etkin bir hidrosilasyon katalizörü olduğu tespit edilmiştir [90]. Yazarlar tarafından elde edilen komplekslerin moleküler yapıları X-ışınları tek kristal difraksiyon çalışması ile karakterize edilmiştir (**Şekil 3.10**).



Şekil 3.10. (a) Monomerik, (b) Tetramerik komplekslerin moleküler yapısı, (c) 2-Bütanonun hidrosilasyonu reaksiyonu [90].

Yukarıda verilen literatür özetinden anlaşılacağı gibi oksorenyum metal kompleksleri artan gelişme potansiyeline sahip bileşiklerdir. Özellikle yüksek değerlikli oksorenyum komplekslerinin olağanüstü koordinasyon doğası ve organik bileşiklerin hem oksidasyon hem de deoksijenasyon reaksiyonlarını katalizleyebilme yetenekleri bu tezin oluşturulmasına ışık tutmuştur. Bu tez çalışması ile elde edilen tüm oksorenyum komplekslerinin çeşitli organik bileşiklerin oksidasyonu ya da deoksijenasyonunu katalizleyebilme potansiyeline sahip olabileceği düşünülmektedir.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Kullanılan Teknikler ve Cihazlar

- i. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR): Sentezlenen bileşiklerin yapılarındaki proton ve karbon atomlarının rezonans değerini belirlemek ve yapılarını aydınlatmak için bileşiklerin NMR spektrumları *Bruker Ultrashield Plus Biospin Marka Avance III 400 M Hz Nanobay FT-NMR* model spektroskopi cihazı kullanılarak alındı.
- ii. FT-Infrared Spektroskopisi (FT-IR): Sentezlenen bileşiklerin yapılarındaki fonksiyonel grupları tespit etmek amacıyla bileşiklerin FT-IR spektrumları *Perkin Elmer Marka FT-IR/FIR/NIR Spectrometer Frontier, Spectrum 100 ATR* model spektrometre cihazı kullanılarak alındı.
- iii. X-ışınları Tek Kristal Difraksiyonu: Elde edilen bileşiklerin tek kristal yapılarının belirlenmesinde *BRUKER APEX-II CCD* difraktometresi kullanıldı.
- iv. Erime Noktası Tayin Cihazı: Sentezlenen metal komplekslerin erime noktaları *Electrothermal Dijital marka 9200* model cihazı kullanılarak alındı.
- v. Elementel analiz: Ligand ve komplekslerin karbon (C), hidrojen (H) ve azot (N) içerikleri yüzde cinsinden *LECO marka CHNS-932* model elementel analiz cihazıyla belirlendi.

4.2. Kullanılan Kimyasallar

Tez çalışmaları süresince kullanılan kimyasal maddeler Merck, Fluka, Riedel, Aldrich ve Alfa-Aesar firmalarından ticari olarak alınmış ve herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır. Komplekslerin sentezinde kullanılan çözücülerin barındırdığı su konsantrasyonunun 0.1 ppm'in altında olmasına dikkat edilmiştir. Bu oranı sağlamak için çözücülerin içindeki su oranı çeşitli kurutucular kullanılarak minimuma indirilmiştir.

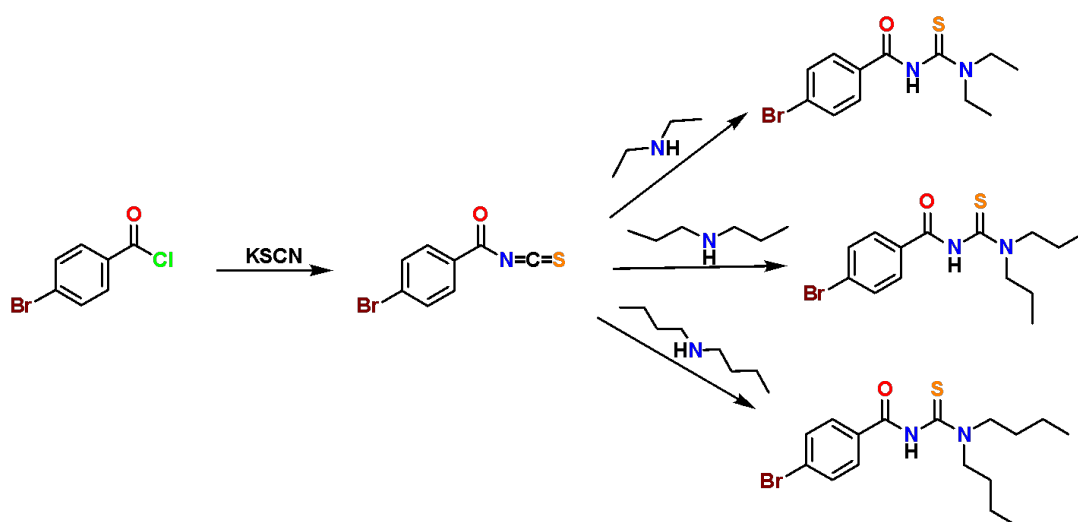
4.3. Sentez

Tez kapsamında sentezlenen tüm ligandlar, HL¹⁻³, literatürde bilinen “tek damla sentez yöntemine” göre sentezlenmiş ve karakterizasyonları, elementel analiz, ¹H NMR, ¹³C NMR ve FT-IR teknikleriyle yapılmıştır [91].

Sentezi tamamlanan ligandların oksorenyum(V) metal kompleksleri ise ligand/Re(V) tuzu mol oranı 1:2 olacak şekilde ve kullanılan çözücülerin polaritesine bağlı olarak istenilen yönde mononükleer ve dinükleer olarak sentezlenmiştir. Elde edilen komplekslerin karakterizasyonları elementel analiz, ¹H NMR, ¹³C 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 4.1** ve **4.2**'de sırasıyla sentezlenen ligand ve komplekslere ait sentez şemaları verilmiştir.

4.3.1. HL¹⁻³ Ligantlarının Genel Sentez Metodu

Potasyum tiyosiyanatın (0.005 mol) asetondaki çözeltisi üzerine *p*-bromobenzoil klorür (0.005 mol) asetondaki çözeltisi eklenerek geri soğutucu altında 50 °C'de yarım saat süre ile magnetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Elde edilen karışım oda sıcaklığına kadar soğutulmuş sentezlenecek maddeye uygun ikincil aminin (dietilamin, di-*n*-propilamin ve di-*n*-bütilamin) asetondaki çözeltisi (0.005 mol) 15 dakika boyunca damla damla eklendi ve iki saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen karışım, 300 mL soğuk 0.10 M HCl çözeltisine eklenerek karıştırıldı. Karıştırma sonucunda elde edilen katı madde süzülerek ayrıldı. Sentezi gerçekleştirilen ligantlar etanol:diklorometan (1:1, v:v) karışımından kristallendirildi [91].



Şekil 4.1. HL¹⁻³ Ligantlarının genel sentez şeması.

4.3.2. *Cis*-[Re^{VO}(L^{1-3-κ²S,O})₂(X)] (X: OMe, OEt, OⁱPr) Komplekslerinin Genel Sentez Metodu

HL¹⁻³ ligandlarının (1.2 mmol) 5 mL uygun alkoldeki (MeOH, EtOH ve ⁱPrOH) çözeltisine yine alkoldeki oksorenyum(V) tuzu (0.6 mmol) damla damla ilave edildi. Aniden kırmızılaşan reaksiyon karışımı üç saat boyunca karıştırıldı. Elde edilen çökelek süzüldü, vakumda kurutuldu ve DCM:MeOH/EtOH/ⁱPrOH karışımında (1:4, v:v) kristallendirildi.

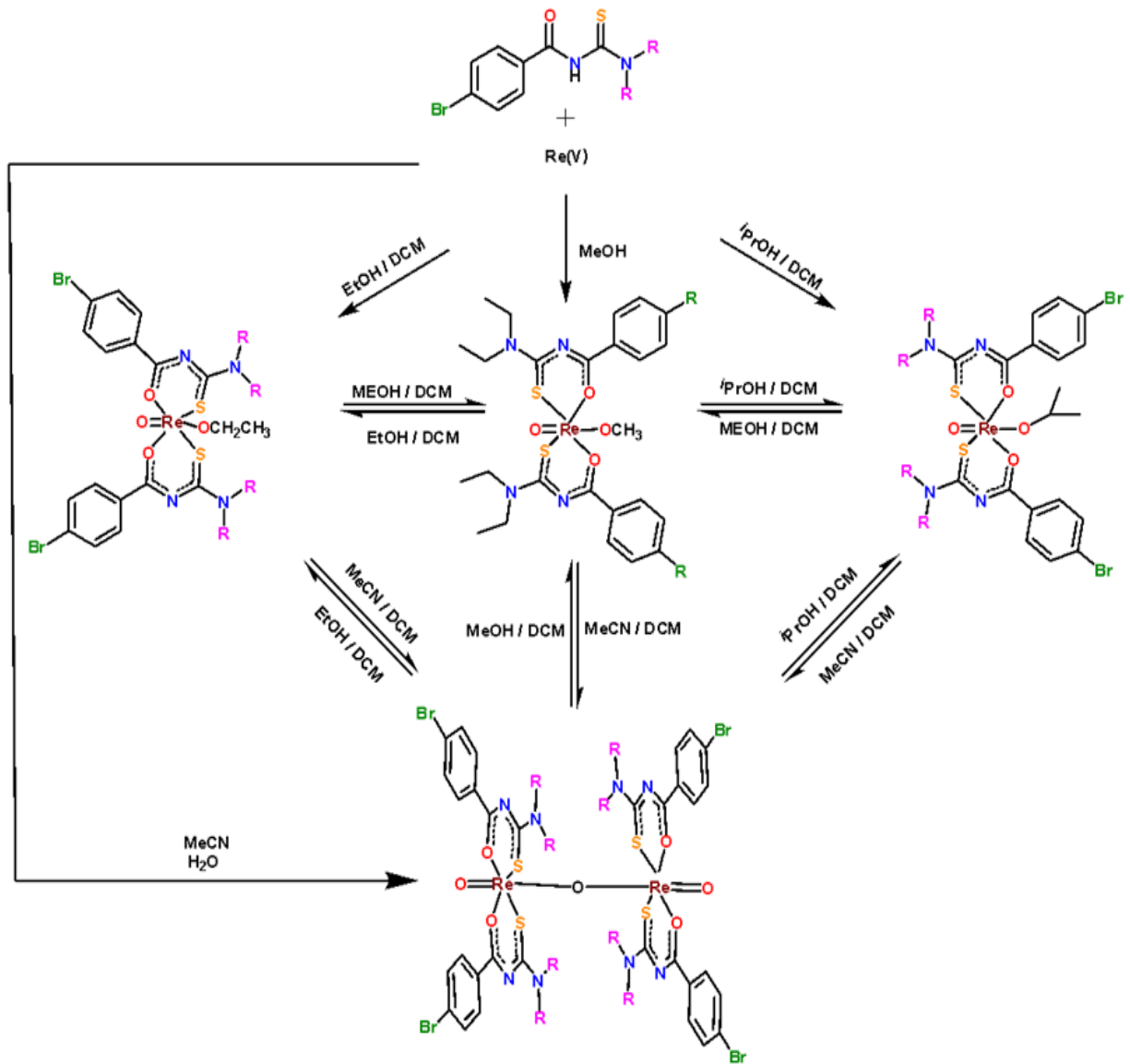
4.3.3. *Cis*-[(L^{1-3-κ²S,O})₂Re^{VO}Re^V(L^{1-3-κ²S,O})₂] Komplekslerinin Genel Sentez Metodu

4.3.3.1. Metod I

HL¹⁻³ ligandlarının (1.2 mmol) 5 mL asetonitrildeki çözeltisine oksorenyum(V) tuzu (0.6 mmol) ilave edildi. Yeşil renkli reaksiyon karışımı üç saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra üzerine 5 mL su ilave edilerek çözeltinin çökmesi sağlandı. Elde edilen yeşil renkli çökelek süzüldü, vakumda kurutuldu ve DCM:MeCN karışımında (1:4, v:v) kristallendirildi.

4.3.3.2. Metod II

Cis-[(L^{1-3-κ²S,O})₂Re^{VO}Re^V(L^{1-3-κ²S,O})₂] kompleksleri *cis*-[Re^{VO}(L^{1-3-κ²S,O})₂(X)] (X: OMe, OEt, OⁱPr) komplekslerinin DCM:MeCN (1:4, v:v) ya da THF:*n*-Hegzan (1:4, v:v) karışımında yeniden kristallendirilmesi yoluyla elde edildi.



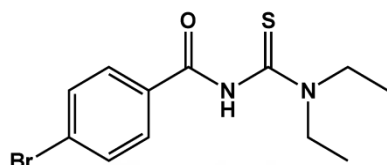
Şekil 4.2. $\text{Cis-}[\text{Re}^{\text{VO}} (\text{L}^{1-3-\kappa^2\text{S},\text{O}})_2(\text{X})]$ (X: OMe, OEt, O*i*Pr) ve $\text{cis-}[(\text{L}^{1-3-\kappa^2\text{S},\text{O}})_2\text{Re}^{\text{VO}}\text{Re}^{\text{V}}(\text{L}^{1-3-\kappa^2\text{S},\text{O}})_2]$ komplekslerinin genel sentez şeması.

5. BULGULAR ve TARTIŞMA

5.1. Sentez Çalışmalarına Ait Bulgular

Tez kapsamında sentezlenen ligandlar ve metal komplekslerine ait elementel analiz, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR karakterizasyon verileri aşağıda verilmiştir. Sunulan verilerin sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin önerilen yapılarını desteklediği görülmektedir.

N,N-Dietyl-*N'*-4-bromobenzoiltiyöre (HL¹):

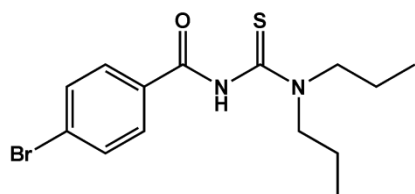


Renk: Renksiz.

Verim: 89 %.

Elementel analiz (%): Hesaplanan $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{BrN}_2\text{OS}$: C, 45.72; H, 4.80; N, 8.89. Bulunan: C, 45.68; H, 4.91; N, 8.69. FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}): 3275 (NH), 2975, 2931, 2868 (CH), 1641 (C=O), 1285 (C=S), 752 (C-Br). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8.51 (s, 1H, NH), 7.62 (d, 2H, Ar-H), 7.60 (d, 2H, Ar-H), 4.02 (s, 2H, N- CH_2), 3.59 (s, 2H, N- CH_2), 1.36 (s, 3H, CH_3), 1.30 (s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 179.24 (C, C=S), 163.22 (C, C=O), 131.99 (2C, C-Ar), 131.36 (C, C-Ar), 129.59 (2C, C-Ar), 127.78 (C, C-Ar), 47.95 (C-N), 47.63 (C-N), 13.31 (CH_3), 11.47 (CH_3).

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

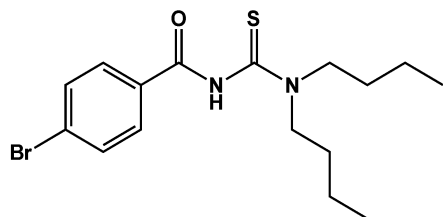


Renk: Renksiz.

Verim: 88 %.

Elementel analiz (%): Hesaplanan $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{BrN}_2\text{OS}$: C, 48.98; H, 5.58; N, 8.16. Bulunan: C, 48.74; H, 5.44; N, 8.36. FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}): 3207 (NH), 2962, 2947, 2871 (CH), 1685 (C=O), 1261 (C=S), 750 (C-Br). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8.38 (bs, 1H, NH), 7.64 (d, 2H, Ar-H), 7.62 (d, 2H, Ar-H), 3.95 (bs, 2H, N- CH_2), 3.50 (s, 2H, N- CH_2), 1.84 (m, 2H, - CH_2 -), 1.67 (m, 2H, - CH_2 -), 1.04 (bs, 3H, CH_3), 0.91 (bs, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 179.88 (C, C=S), 162.97 (C, C=O), 132.02 (2C, C-Ar), 131.40 (C, C-Ar), 129.55 (2C, C-Ar), 127.78 (C, C-Ar), 55.02 (C-N), 54.95 (C-N), 21.48 (CH_2), 19.75 (CH_2), 11.35 (CH_3), 11.31 (CH_3).

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

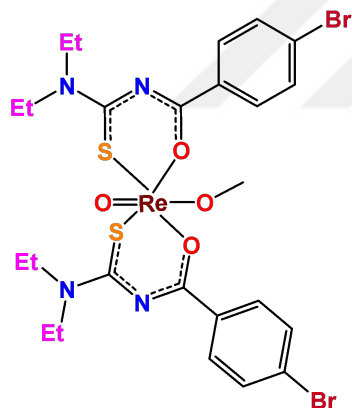


Renk: Renksiz.

Verim: 86 %.

Elementel analiz (%): Hesaplanan C₁₆H₂₃BrN₂OS: C, 51.75; H, 6.24; N, 7.54. Bulunan: C, 51.71; H, 6.21; N, 7.51. FT-IR (ATR, ν , cm⁻¹): 3234 (NH), 2956, 2927, 2871 (CH), 1642 (C=O), 1268 (C=S), 748 (C-Br). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ , ppm): 8.37 (s, 1H, NH), 7.71 (d, 2H, Ar-H), 7.64 (d, 2H, Ar-H), 3.98 (t, 2H, N-CH₂), 3.52 (t, 2H, N-CH₂), 1.81 (m, 2H, CH₂), 1.67 (m, 2H, CH₂), 1.45 (m, 2H, CH₂), 1.31 (m, 2H, CH₂), 1.00 (t, 3H, CH₃), 0.92 (t, 3H, CH₃). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ , ppm): 179.57 (C, C=S), 162.93 (C, C=O), 132.08 (2C, C-Ar), 131.44 (C, C-Ar), 129.47 (2C, C-Ar), 127.82 (C, C-Ar), 53.78 (C-N), 52.99 (C-N), 30.14 (CH₂), 28.42 (CH₂), 20.05 (2CH₂), 13.88 (CH₃), 13.71 (CH₃)

Cis-[Re^{VO}(L¹- κ^2 S,O)₂(OMe)]:



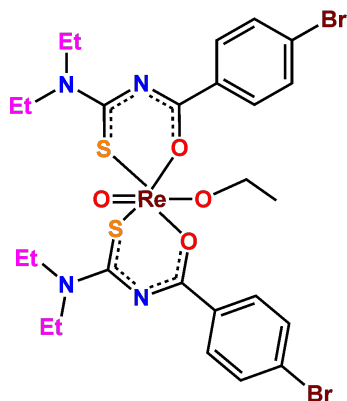
Renk: Kırmızı.

Verim: 75%.

Erime Noktası: 179-181 °C.

Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₅H₃₁Br₂N₄O₄ReS₂: C, 34.85; H, 3.63; N, 6.50; Bulunan: C, 34.60; H, 3.56; N, 6.41. FT-IR (ATR, ν , cm⁻¹): 2964, 2935 (C-H), 1579 (C-N), 1488 (C-O), 1249 (C-S), 943 (Re=O), 751 (C-Br). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ , ppm): 8.30 (d, 4H, Ar-H), 7.62 (d, 4H, Ar-H), 4.05-3.96 (m, 8H, CH₂), 3.21 (s, 3H, OCH₃), 1.42 (t, 6H, CH₃), 1.34 (t, 6H, CH₃).

Cis-[Re^{VO}(L¹-κ²S,O)₂(OEt)]:



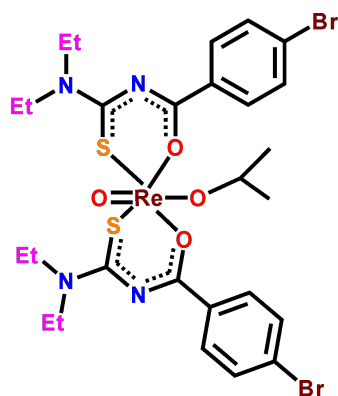
Renk: Kırmızı.

Verim: 75%.

Erime Noktası: 180-182 °C.

Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₆H₃₃Br₂N₄O₄ReS₂: C, 35.66; H, 3.80; N, 6.40; Bulunan: C, 35.34; H, 3.75; N, 6.32. FT-IR (ATR, ν, cm⁻¹): 2957, 2931 (C-H), 1577 (C-N), 1491 (C-O), 1247 (C-S), 944 (Re=O), 752 (C-Br). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8.31 (d, 4H, Ar-H), 7.63 (d, 4H, Ar-H), 4.08-3.91 (m, 8H, CH₂), 3.48 (q, 2H, O-CH₂), 1.42 (t, 6H, CH₃), 1.34 (t, 6H, CH₃), 0.65 (t, 3H, O-CH₂-CH₃).

Cis-[Re^{VO}(L¹-κ²S,O)₂(OⁱPr)]:



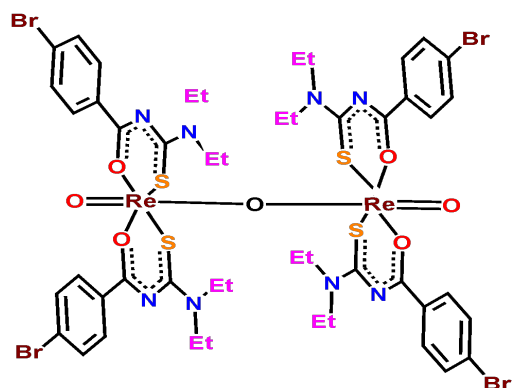
Renk: Kırmızı.

Verim: 72%.

Erime Noktası: 184-186 °C.

Elementel analiz (%): Hesaplanan C₂₇H₃₅Br₂N₄O₄ReS₂: C, 36.45; H, 3.96; N, 6.30; Bulunan: C, 36.37; H, 3.91; N, 6.22. FT-IR (ATR, ν, cm⁻¹): 2957, 2931 (C-H), 1577 (C-N), 1492 (C-O), 1247 (C-S), 930 (Re=O), 751 (C-Br). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8.36 (dt, 4H, Ar-H), 7.60 (dt, 4H, Ar-H), 4.07-3.96 (m, 8H+1H, N-CH₂+O-CH), 1.40 (t, 6H, CH₃), 1.24 (t, 6H, CH₃), 0.65 (d, 6H, O-CH-CH₃).

Cis- $[(L^1-\kappa^2S,O)_2Re^V ORe^V(L^1-\kappa^2S,O)_2]$:



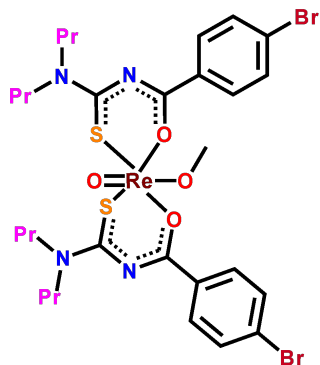
Renk: Yeşil.

Verim: 72%.

Erime Noktası: 214-216 °C.

Elementel analiz (%): Hesaplanan $C_{48}H_{56}Br_4N_8O_7Re_2S_4$: C, 34.37; H, 3.37; N, 6.68; Bulunan: C, 34.15; H, 3.34; N, 6.63. FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}): 2971, 2931 (C-H), 1574 (C-N), 1487 (C-O), 1244 (C-S), 961 (Re=O), 756 (C-Br) 664 (O=Re-O-Re=O). 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 8.16 (dt, 8H, Ar-H), 7.34 (dt, 8H, Ar-H), 3.91-3.79 (m, 16H, CH_2), 1.34 (t, 12H, CH_3), 1.23 (t, 12H, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 182.85 (C-S), 172.76 (C-O), 144.43 (C-Ar), 138.43 (C-Ar), 133.56 (C-Ar), 129.89 (C-Ar), 48.20 (C-N), 46.19 (C-N), 22.09 (CH_2), 13.58 (CH_3), 13.61 (CH_3).

Cis- $[Re^VO(L^2-\kappa^2S,O)_2(OMe)]$:



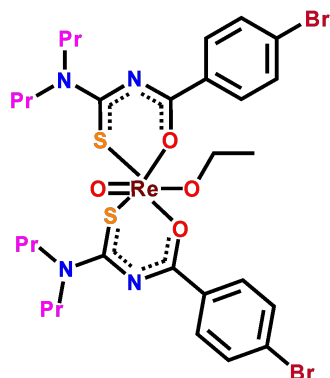
Renk: Kırmızı.

Verim: 71%.

Erime Noktası: 178-180 °C.

Elementel analiz (%): Hesaplanan $C_{29}H_{39}Br_2N_4O_4ReS_2$: C, 37.95; H, 4.28; N, 6.10; Bulunan: C, 37.89; H, 4.22; N, 6.04. FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}): 2965, 2931 (C-H), 1575 (C-N), 1495 (C-O), 1226 (C-S), 939 (Re=O), 751 (C-Br). 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 8.30 (dt, 4H, Ar-H), 7.62 (dt, 4H, Ar-H), 3.88-3.92 (m, 8H, N- CH_2), 3.22 (s, 3H, O- CH_3), 1.92-1.89 (m, 4H, N- $CH_2-CH_2-CH_3$), 1.79-1.76 (m, 4H, N- $CH_2-CH_2-CH_3$), 1.03 (t, 6H, CH_3), 0.96 (t, 6H, CH_3).

Cis-[Re^{VO}(L²-κ²S,O)₂(OEt)]:



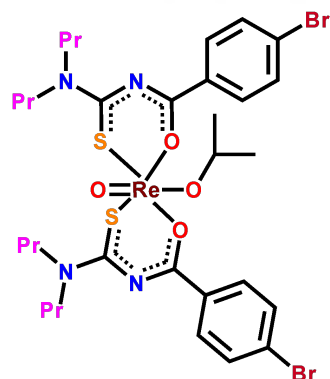
Renk: Kırmızı.

Verim: 70%.

Erime Noktası: 184-186 °C.

Elementel analiz (%): Hesaplanan C₃₀H₄₁Br₂N₄O₄ReS₂: C, 38.67; H, 4.43; N, 6.01; Bulunan: C, 38.54; H, 4.38; N, 5.98. FT-IR (ATR, ν, cm⁻¹): 2966, 2931 (C-H), 1575 (C-N), 1498 (C-O), 1227 (C-S), 946 (Re=O), 752 (C-Br). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8.28 (dt, 4H, Ar-H), 7.61 (dt, 4H, Ar-H), 3.92-3.86 (m, 8H, N-CH₂), 3.48 (s, 2H, O-CH₂-CH₃), 1.92-1.86 (m, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₃), 1.78-1.73 (m, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₃), 1.03 (t, 6H, CH₃), 0.97 (t, 6H, CH₃), 0.64 (t, 3H, CH₃).

Cis-[Re^{VO}(L²-κ²S,O)₂(OⁱPr)]:



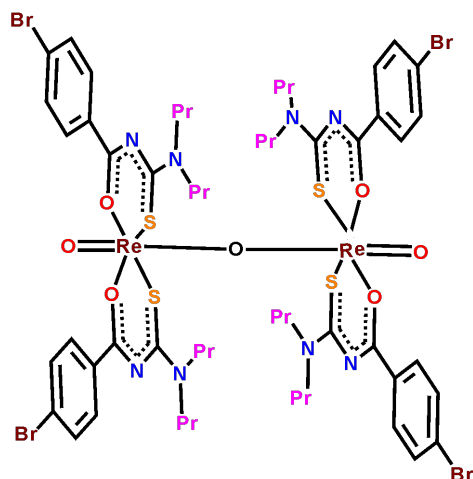
Renk: Kırmızı.

Verim: 72%.

Erime Noktası: 185-187 °C.

Elementel analiz (%): Hesaplanan C₃₁H₄₃Br₂N₄O₄ReS₂: C, 39.37; H, 4.58; N, 5.92; Bulunan: C, 38.97; H, 4.52; N, 5.86. FT-IR (ATR, ν, cm⁻¹): 2966, 2930 (C-H), 1575 (C-N), 1495 (C-O), 1228 (C-S), 935 (Re=O), 752 (C-Br). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8.27 (dt, 4H, Ar-H), 7.61 (dt, 4H, Ar-H), 4.05-3.72 (m, 8H+1H, N-CH₂+O-CH), 1.92-1.86 (m, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₃), 1.80-1.72 (m, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₃), 1.03 (t, 6H, CH₃), 0.97 (t, 6H, CH₃), 0.64 (d, 6H, CH₃).

Cis- $[(L^2-\kappa^2S,O)_2Re^VORe^V(L^1-\kappa^2S,O)_2]$:



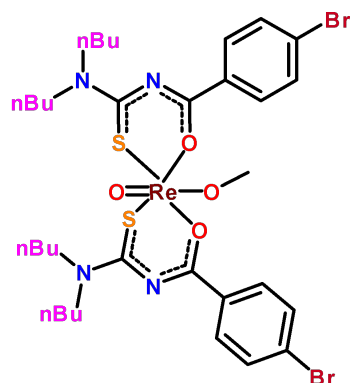
Renk: Yeşil.

Verim: 70%.

Erime Noktası: 215-217 °C.

Elementel analiz (%): Hesaplanan $C_{56}H_{72}Br_4N_8O_7Re_2S_4$: C, 37.59; H, 4.06; N, 6.26; Bulunan: C, 36.95; H, 4.02; N, 6.21. FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}): 2967, 2933 (C-H), 1576 (C-N), 1489 (C-O), 1223 (C-S), 934 (Re=O), 754 (C-Br) 663 (O=Re-O-Re=O). 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 8.11 (dt, 8H, Ar-H), 7.55 (dt, 8H, Ar-H), 3.83-3.76 (m, 8H, N- CH_2), 3.63-3.56 (m, 4H, N- $CH_2-CH_2-CH_3$), 3.29-3.22 (m, 4H, N- $CH_2-CH_2-CH_3$), 1.92-1.76 (m, 8H, N- $CH_2-CH_2-CH_3$), 1.72-1.59 (m, 8H, N- $CH_2-CH_2-CH_3$), 1.04 (t, 12H, CH_3), 0.95 (t, 12H, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 182.25 (C-S), 172.36 (C-O), 141.47 (C-Ar), 135.43 (C-Ar), 130.76 (C-Ar), 128.19 (C-Ar), 47.20 (C-N), 45.69 (C-N), 21.65 (CH_2), 13.40 (CH_3), 13.30 (CH_3).

Cis- $[Re^VO(L^3-\kappa^2S,O)_2(OMe)]$:



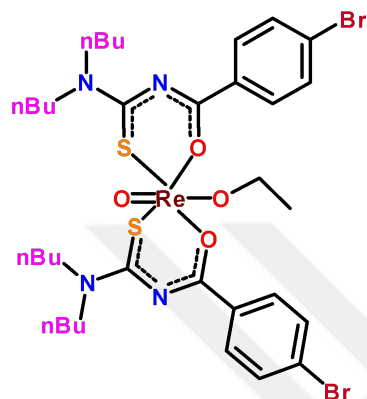
Renk: Kırmızı.

Verim: 70%.

Erime Noktası: 180-182 °C.

Elementel analiz (%): Hesaplanan $C_{33}H_{47}Br_2N_4O_4ReS_2$: C, 40.70; H, 4.86; N, 5.75; Bulunan: C, 40.58; H, 4.76; N, 5.69. FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}): 2957, 2932 (C-H), 1576 (C-N), 1494 (C-O), 1215 (C-S), 940 (Re=O), 755 (C-Br). 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 8.30 (dt, 4H, Ar-H), 7.61 (dt, 4H, Ar-H), 3.93-3.91 (m, 8H, N- CH_2), 3.20 (s, 3H, O- CH_3), 1.86-1.80 (m, 4H, N- $CH_2-CH_2-CH_3$), 1.74-1.66 (m, 4H, N- $CH_2-CH_2-CH_3$) 1.48-1.43 (m, 4H, N- $CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$), 1.41-1.33 (m, 4H, N- $CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$), 1.00 (t, 6H, CH_3), 0.93 (t, 6H, CH_3).

Cis-[Re^VO(L³- κ^2 S,O)₂(OEt)]:



Renk: Kırmızı.

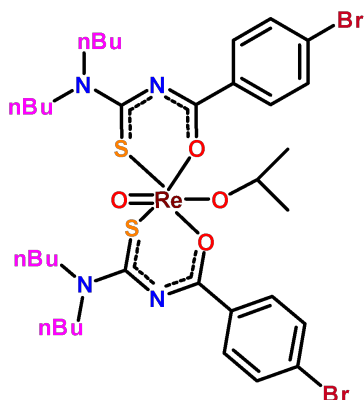
Verim: 77%.

Renk: Kırmızı. Verim: 72%.

Erime Noktası: 179-181 °C.

Elementel analiz (%): Hesaplanan $C_{34}H_{49}Br_2N_4O_4ReS_2$: C, 41.34; H, 5.00; N, 5.67; Bulunan: C, 41.18; H, 4.92; N, 5.58. FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}): 2956, 2929 (C-H), 1576 (C-N), 1495 (C-O), 1214 (C-S), 940 (Re=O), 754 (C-Br). 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 8.08 (dt, 4H, Ar-H), 7.50 (dt, 4H, Ar-H), 4.00-3.98 (m, 8H, N- CH_2), 3.49 (q, 2H, O- CH_2-CH_3), 1.90-1.86 (m, 4H, N- $CH_2-CH_2-CH_3$), 1.75-1.72 (m, 4H, N- $CH_2-CH_2-CH_3$) 1.48-1.43 (m, 4H, N- $CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$), 1.41-1.33 (m, 4H, N- $CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$), 1.04 (t, 6H, CH_3), 0.97 (t, 6H, CH_3), 0.64 (t, 3H, CH_3).

Cis-[Re^VO(L³- κ^2 S,O)₂(OⁱPr)]:



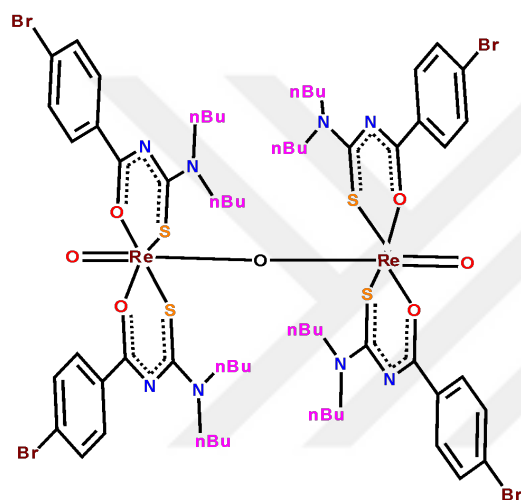
Renk: Kırmızı.

Verim: 70%.

Erime Noktası: 190-192 °C.

Elementel analiz (%): Hesaplanan $C_{35}H_{51}Br_2N_4O_4ReS_2$: C, 41.96; H, 5.13; N, 5.59; Bulunan: C, 41.80; H, 5.05; N, 5.52. FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}): 2957, 2928 (C-H), 1578 (C-N), 1506 (C-O), 1212 (C-S), 927 (Re=O), 752 (C-Br). 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 8.29 (dt, 4H, Ar-H), 7.61 (dt, 4H, Ar-H), 4.00-3.84 (m, 8H+1H, N- CH_2 +O-CH), 1.88-1.80 (m, 4H, N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -), 1.73-1.66 (m, 4H, N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -) 1.48-1.42 (m, 4H, N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -), 1.41-1.36 (m, 4H, N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -), 1.00 (t, 6H, CH_3), 0.93 (t, 6H, CH_3), 0.64 (d, 6H, CH_3).

Cis- $[(L^3-\kappa^2S,O)_2Re^V ORe^V(L^1-\kappa^2S,O)_2]$:



Renk: Yeşil.

Verim: 73%.

Erime Noktası: 216-218 °C.

Elementel analiz (%): Hesaplanan $C_{64}H_{88}Br_4N_8O_7Re_2S_4$: C, 40.42; H, 4.66; N, 5.89; Bulunan: C, 40.12; H, 4.58; N, 5.81 FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}): 2955, 2929 (C-H), 1578 (C-N), 1490 (C-O), 1209 (C-S), 954 (Re=O), 750 (C-Br), 663 (O=Re-O-Re=O). 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 8.11 (dt, 8H, Ar-H), 7.55 (dt, 8H, Ar-H), 3.86-3.64 (m, 16H, N- CH_2), 3.50-3.27 (m, 16H, N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -), 1.77-1.73 (m, 8H, N- CH_2 - CH_2 - CH_2), 1.68-1.64 (m, 8H, N- CH_2 - CH_2 - CH_2), 1.02 (t, 12H, CH_3), 0.94 (t, 12H, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 183.85 (C-S), 171.19 (C-O), 136.91 (C-Ar), 132.06 (C-Ar), 130.74 (C-Ar), 126.38 (C-Ar), 56.02 (C-N), 51.62 (C-N), 46.02 (O-C), 30.82, 30.09, 29.83, 20.76, 20.51, 20.35, 13.86.

5.2. Karakterizasyon çalışmaları

5.2.1. Erime Noktası, Renk, Verim ve Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin erime noktaları, renkleri ve verim değerleri Bölüm 5.1'de verilmiştir. Bölüm 5.1'de görüldüğü üzere verimlerin dağılım aralığı % 70-89'dur. Kompleks bileşikler arasında en düşük verim *cis*-[Re^{VO}(L³-κ²S,O)₂(OⁱPr)] kompleksinin sentezinde, en yüksek verim ise *cis*-[Re^{VO}(L¹-κ²S,O)₂(OMe)] kompleksinin sentezinde elde edilmiştir. Elde edilen mononükleer komplekslerin erime noktaları dinükleer komplekslerinkinden daha düşük olarak tespit edilmiştir. Mononükleer kompleksler kırmızı renge sahipken dinükleer komplekslerin renkleri ise yeşildir.

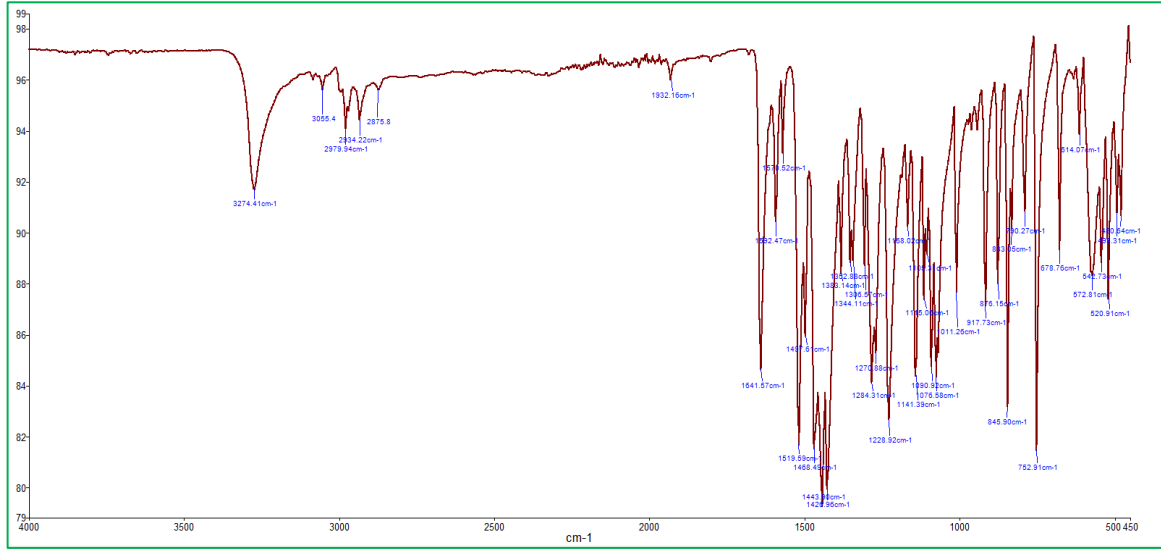
Tez kapsamında sentezlenen ligand ve oksorenyum metal kompleks moleküllerinin kapalı formüllerinden ve molekül ağırlıklarından teorik olarak hesaplanan %C, %H ve %N değerleri ile elementel analiz sonucu elde edilen değerler karşılaştırıldığında her bir atom için yüzde değerleri arasında % 0.07-2.10 hata payının olduğu belirlenmiştir. Elementel analiz çalışmaları ile sentezlenen bileşiklerin, saf ve önerilen molekül formüllerine sahip olduğu ve hedeflenen yapıdaki bileşikler olduğu doğrulanmıştır.

5.2.2. FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

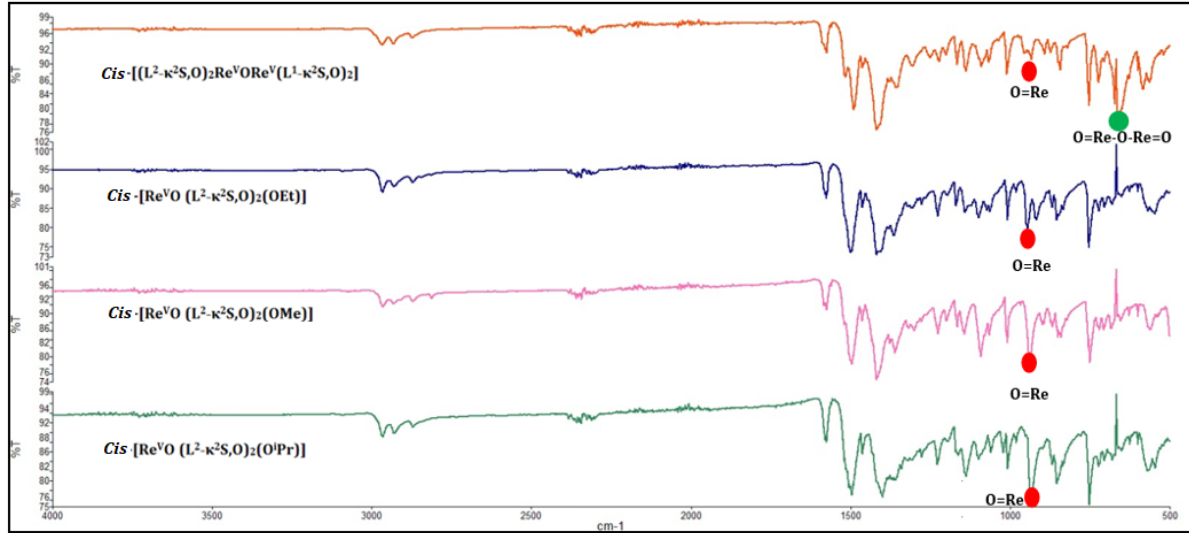
Sentezlenen tüm ligandlar ve metal komplekslerinin sahip olduğu karakteristik fonksiyonel gruplar FT-IR ile karakterize edilmiş, elde edilen tüm bulgular Bölüm 5.1'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Sentezlenen tüm ligandların FT-IR spektrumlarında $\nu(\text{NH})$ gruplarına ait gerilme frekansları sırasıyla 3275, 3207 ve 3234 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. Ligandların yapısında bulunan $\nu(\text{C}=\text{O})$ ve $\nu(\text{C}=\text{S})$ gruplarına ait gerilme frekansları sırasıyla 1641, 1685 ve 1642 cm^{-1} ve 1285, 1261 ve 1268 cm^{-1} 'de görülmüştür. Ligandlara ait elde edilen bu veriler öngörülen ligand yapıları ile uyum halindedir.

Şekil 5.1'de HL² ligandı **Şekil 5.2**'de ise bu ligand ile oluşturulan tüm oksorenyum(V) metal komplekslerine ait FT-IR spektrumları verilmiştir. HL² ligandının yapısında bulunan NH grubuna ait 3207 cm^{-1} 'deki gerilme frekanslarının komplekslerin FT-IR spektrumlarında kaybolması kompleksleşmenin gerçekleştiğini gösteren kanıtlardan biridir. Ayrıca sentezlenen metal komplekslerinin spektrumlarında ligandların FT-IR spektrumlarında ortaya çıkan karbonil ve tiyokarbonil gruplarına ait sinyallerin ~1685 ve 1261 cm^{-1} 'den ~1490 ve ~1225 cm^{-1} 'e kayması da kompleksleşme basamağının gerçekleştiğini gösterir.



Şekil 5.1. HL² ligandının FT-IR spektrumu.



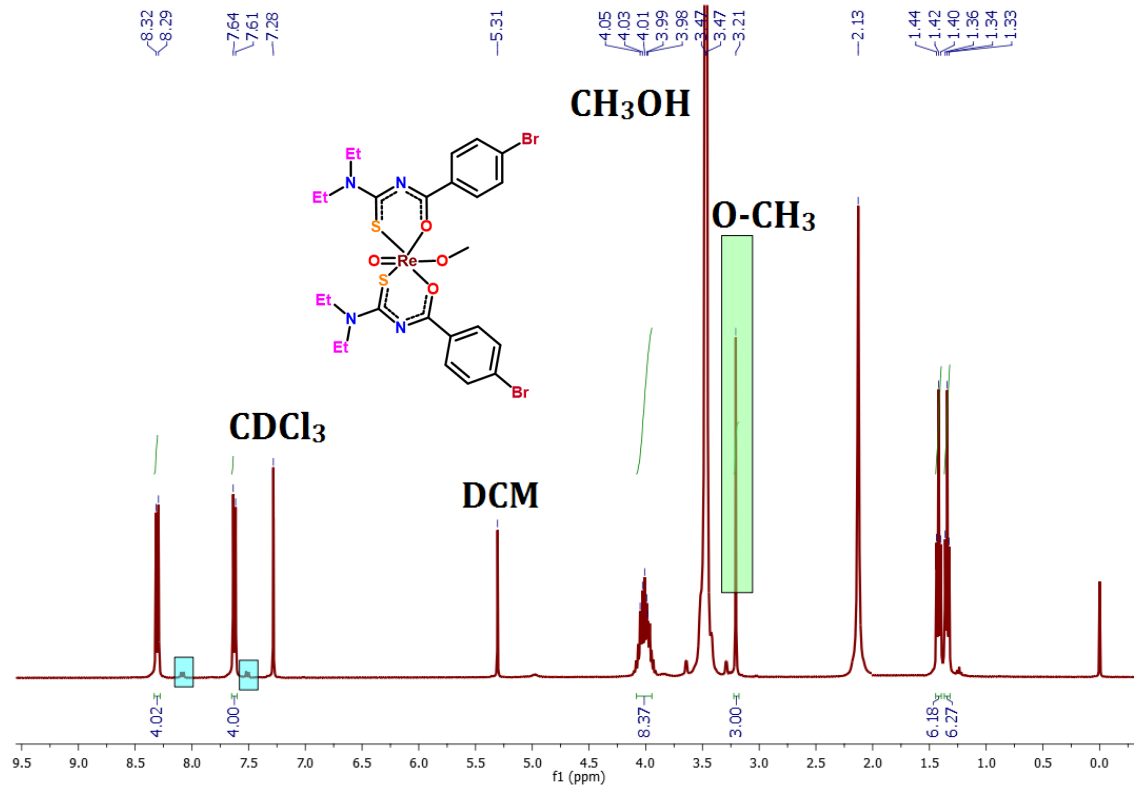
Şekil 5.2. *Cis*-[ReVO(L²-κ²S,O)₂(OMe)], *cis*-[ReVO(L²-κ²S,O)₂(OEt)], *cis*-[ReVO(L²-κ²S,O)₂(OiPr)] ve *cis*-[(L²-κ²S,O)₂ReVOReV(L¹-κ²S,O)₂] komplekslerine ait FT-IR spektrumları.

Cis-[ReVO(L²-κ²S,O)₂(OMe)], *cis*-[ReVO(L²-κ²S,O)₂(OEt)], *cis*-[ReVO(L²-κ²S,O)₂(OiPr)] ve *cis*-[(L²-κ²S,O)₂ReVOReV(L¹-κ²S,O)₂] komplekslerine ait tüm spektrumlarda Re=O merkezine ait sinyaller ~940 cm⁻¹ civarında gözlenmiştir. Ancak *cis*-[(L²-κ²S,O)₂ReVOReV(L¹-κ²S,O)₂] kompleksinin FT-IR spektrumunda bu sinyale ek olarak doğrusal bir Re-O-Re omurgası ve doğrusal terminal okso ligandlarını simgeleyen 663 cm⁻¹'de bir sinyal daha tespit edilmiştir.

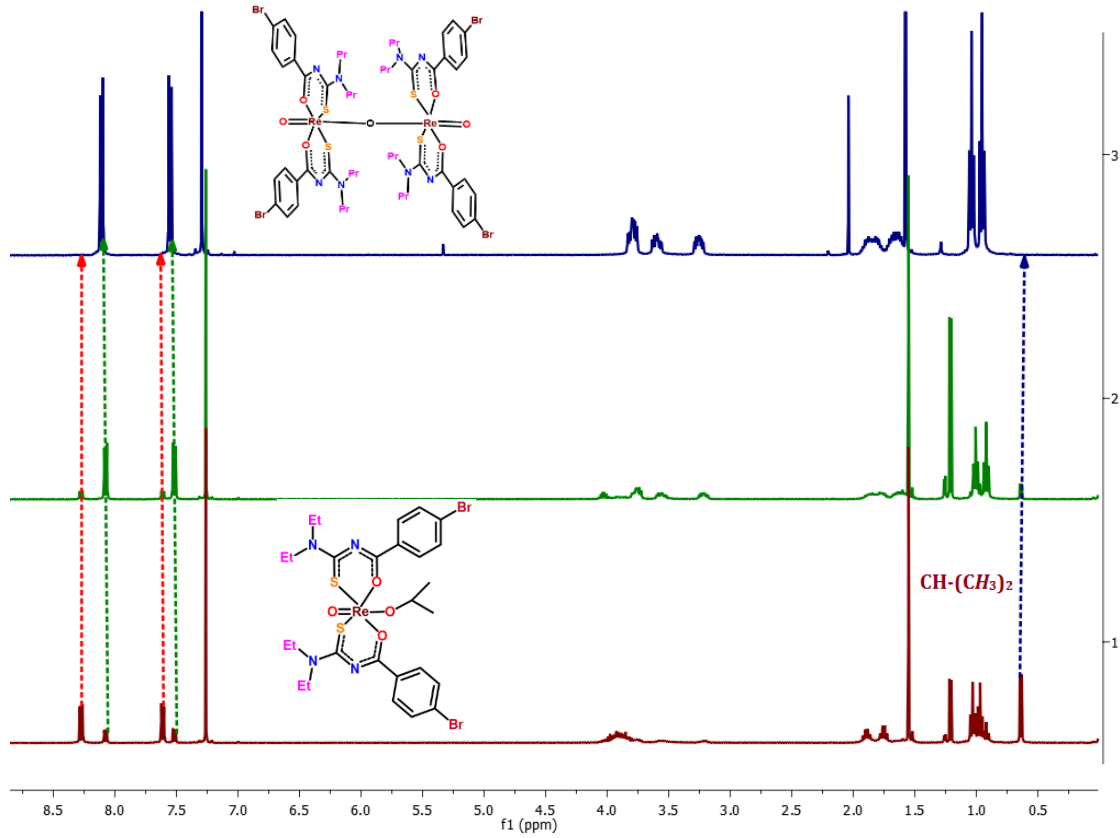
5.2.3. NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezi gerçekleştirilen ligandların renyum metali ile oluşturduğu koordinasyon modu, uygulanan reaksiyon şartları, kristalizasyon esnasında kullanılan çözücü sistemleri ve kompleks bileşiğin çeşitli solventler ile etkileşimine bağlı olarak değişmektedir.

Şekil 5.3'de *cis*-[Re^{VO}(L²-κ²S,O)₂(OMe)] kompleksine ait ¹H NMR spektrumu verilmiştir. ¹H NMR spektrumu incelendiğinde kompleks bileşiğe ait aromatik sinyaller δ 8.31 ve 7.63 ppm'de görülmüştür. N-CH₂ ve -CH₂-CH₃ gruplarına ait sinyaller sırasıyla δ 4.05-3.98 ppm aralığı ve δ 1.42/1.34 ppm'de, oksorenyum merkezine koordine olan O-CH₃ grubuna ait sinyal ise δ 3.21 ppm'de ortaya çıkmıştır. Spektrumdan okunan tüm bu değerler hedeflenen mononükleer kompleks bileşiğin yapısını doğrular niteliktedir. Ancak, *cis*-[Re^{VO}(L²-κ²S,O)₂(OMe)] kompleksine ait ¹H NMR spektrum detaylı bir şekilde incelendiğinde δ 8.08 ve 7.51 ppm'de (küçük mavi kutucuklarla gösterilen) söz konusu bileşiğe ait olmayan aromatik sinyaller tespit edilmiştir. CDCl₃ ile alınan ölçümde, *cis*-[Re^{VO}(L²-κ²S,O)₂(OMe)] kompleks bileşiğin renginin kırmızıdan yeşile doğru değiştiği ve bu değişimle birlikte mononükleer *cis*-[Re^{VO}(L²-κ²S,O)₂(OMe)] kompleksine ait sinyal şiddetinin azalarak yeni sinyaller ortaya çıktığı görülmüştür. Yapılan çalışmalar neticesinde mononükleer komplekslerin CDCl₃ içerisinde dinükleer komplekslere dönüştüğü tespit edilmiştir.



Şekil 5.3. *Cis*-[Re^{VO}(L²-κ²S,O)₂(OMe)] kompleksine ait ¹H NMR spektrumu.



Şekil 5.4. Monomer cis - $[Re^VO(L^2-\kappa^2S,O)_2(O^iPr)]$ kompleksinin $CDCl_3$ içerisindeki dimerleşme reaksiyonunun 1H NMR ile izlenmesi.

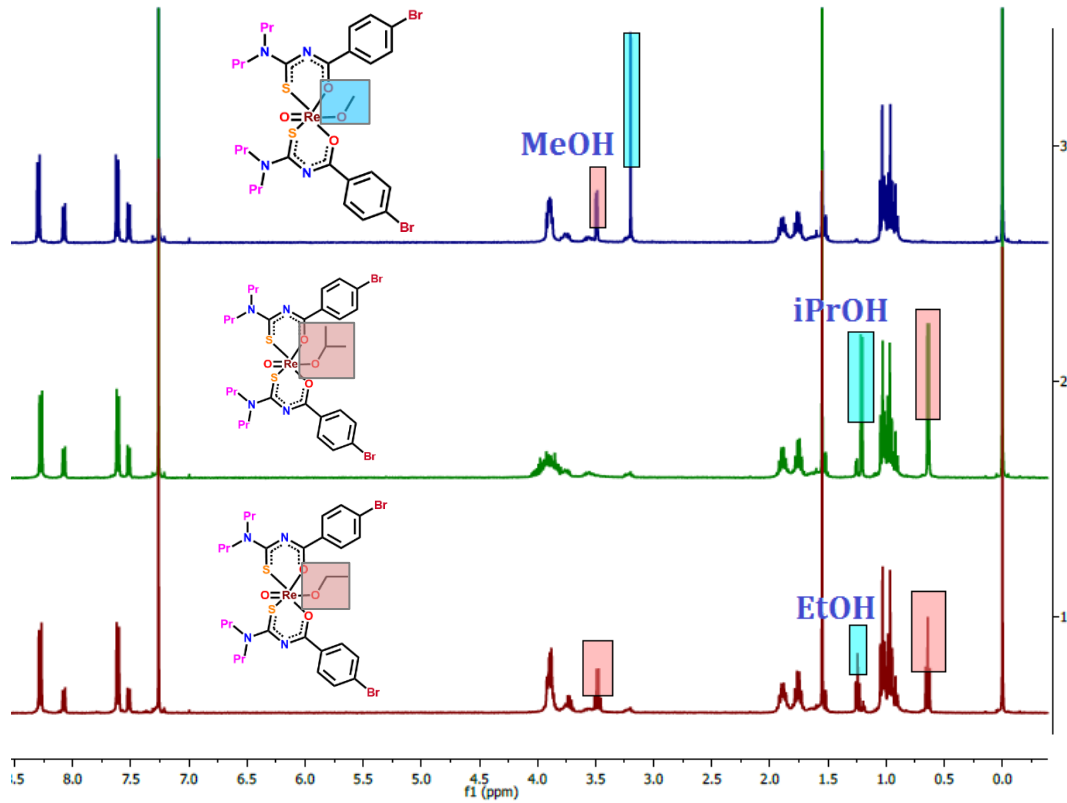
Bu tespiti doğrulamak için cis - $[Re^VO(L^2-\kappa^2S,O)_2(O^iPr)]$ kompleksinin 1H NMR spektrumu $CDCl_3$ içerisinde belirli zaman aralıklarında alınmış ve böylece mononükleer kompleksin dinükleer komplekse dönüşümü izlenmiştir (**Şekil 5.4**). Spektrumda dönüşümün gerçekleştiğinin en net göstergesi aromatik bölgedir ve cis - $[Re^VO(L^2-\kappa^2S,O)_2(O^iPr)]$ kompleksinin birinci 1H NMR ölçümü esnasında geçen süre zarfında monomer kompleksin bir miktar dimerleştiği tespit edilmiştir. Devam eden ölçümlerde mononükleer kompleksin dinükleer komplekse dönüşümü giderek artmış (yeşil oklarla gösterilen) ve dinükleer kompleksin mononükleer komplekse dönüşümü ise giderek azalmıştır (kırmızı oklarla gösterilen). Aynı zamanda mononükleer kompleksin yapısında bulunan propoksi grubuna ait sinyal şiddetinin azalması dimerleşmenin gerçekleştiğini gösteren kuvvetli bir kanıttır.

Elde edilen tüm bu veriler doğrultusunda tez kapsamında sentezlenen tüm mononükleer metal komplekslerinin $CHCl_3$, THF, DMSO ve su içeren tüm solventlerde dimerleştiği saptanmıştır. Bu nedenle mononükleer metal komplekslerinin ^{13}C NMR analizleri yapılamamıştır.

Mononükleer komplekslerdeki $Re(V)$ metali koordinasyon sayısını, reaksiyon esnasında kullanılan alkole (MeOH, EtOH ve i PrOH) bağlı olarak tamamlamaktadır. Alkoks grublarının

Re(V) metaline koordinasyonu kristalizasyon esnasındaki çözücü sistemleriyle de sağlanabilir. Başka bir ifade ile bir mononükleer kompleks bileşiğin metanol ortamındaki reaksiyonu sonucu Re(V) metal iyonuna metoksi grubu koordine olur. Ancak elde edilen bu kompleksin kristalizasyonu esnasında alkoksi grubu sağlayan etanol ya da 2-propanol kullanılması Re(V) metal iyonuna sırasıyla etoksi ya da propoksi gruplarının bağlanmasını sağlar.

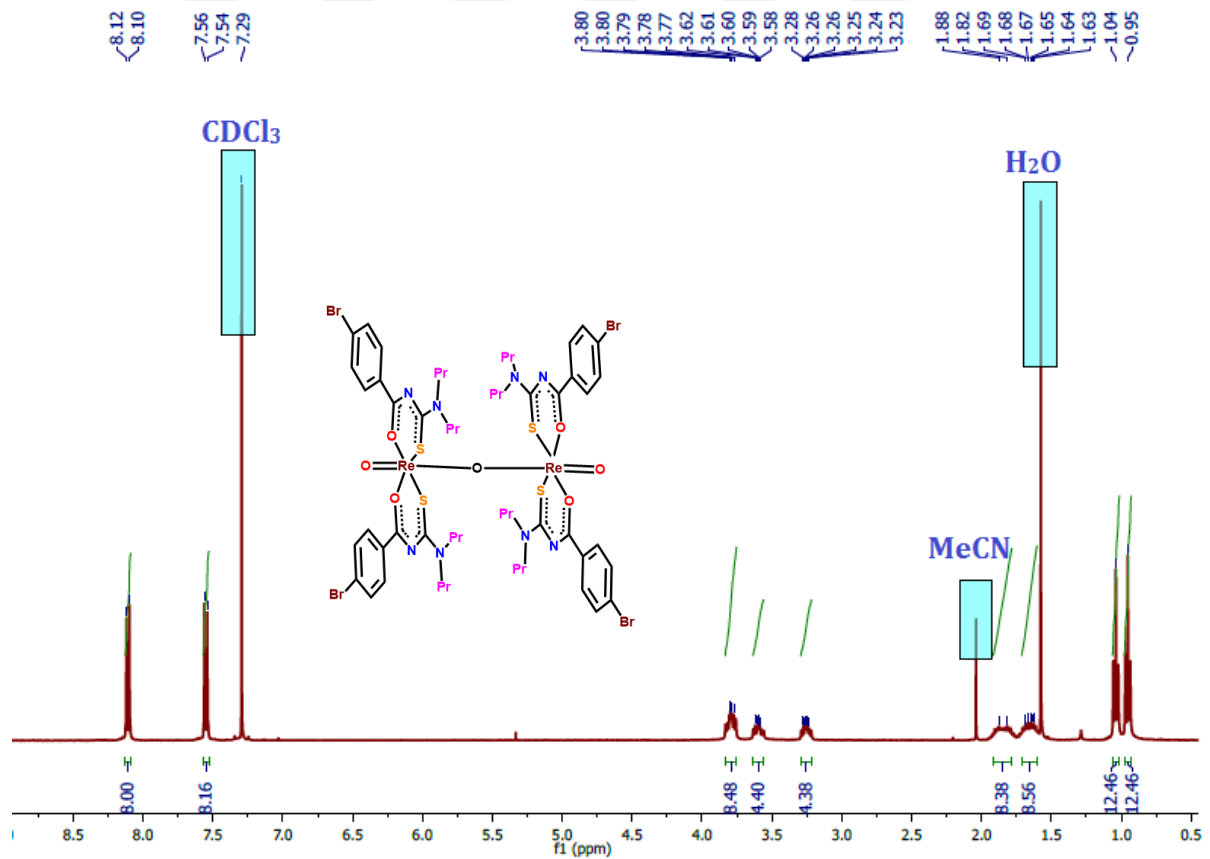
Şekil 5.5'de MeOH, EtOH ve *i*PrOH ortamında kristallenen HL² ligandına ait mononükleer *cis*-[Re^{VO}(L²-κ²S,O)₂(OMe)], *cis*-[Re^{VO}(L²-κ²S,O)₂(OEt)] ve *cis*-[Re^{VO}(L²-κ²S,O)₂(O*i*Pr)] oksorenyum(V) metal komplekslerinin CDCl₃ içerisindeki ¹H NMR spektrumları metal komplekslerindeki alkoksi gruplarının rezonans değerlerindeki farklılığın görülebilmesi amacıyla kıyaslanarak verilmiştir. ¹H NMR spektrumlarında, komplekslerdeki metoksi, etoksi ve propoksi gruplarına ait protonlar farklı bölgelerde rezonans olmuştur. *cis*-[Re^{VO}(L²-κ²S,O)₂(OMe)] kompleksinin metoksi, O-CH₃, grubuna ait protonlar δ ~3.21 ppm'de, *cis*-[Re^{VO}(L²-κ²S,O)₂(OEt)] kompleksinin etoksi grubuna ait O-CH₂- ve CH₂-CH₃ sinyalleri sırasıyla δ ~3.49 (quartet) ve ~0.65 ppm'de (triplet) ortaya çıkmıştır. *cis*-[Re^{VO}(L²-κ²S,O)₂(O*i*Pr)] kompleksinin propoksi kısmına ait O-CH- ve CH-(CH₃)₂ grupları ise sırasıyla δ ~4.05-3.84 (kompleksin N-CH₂- grubuna ait sinyaller ile çakışık halde) ve ~0.65 ppm'de sinyal vermiştir. Elde edilen bu bulgular metal merkezine alkoksi gruplarının bağlandığını doğrulamaktadır.



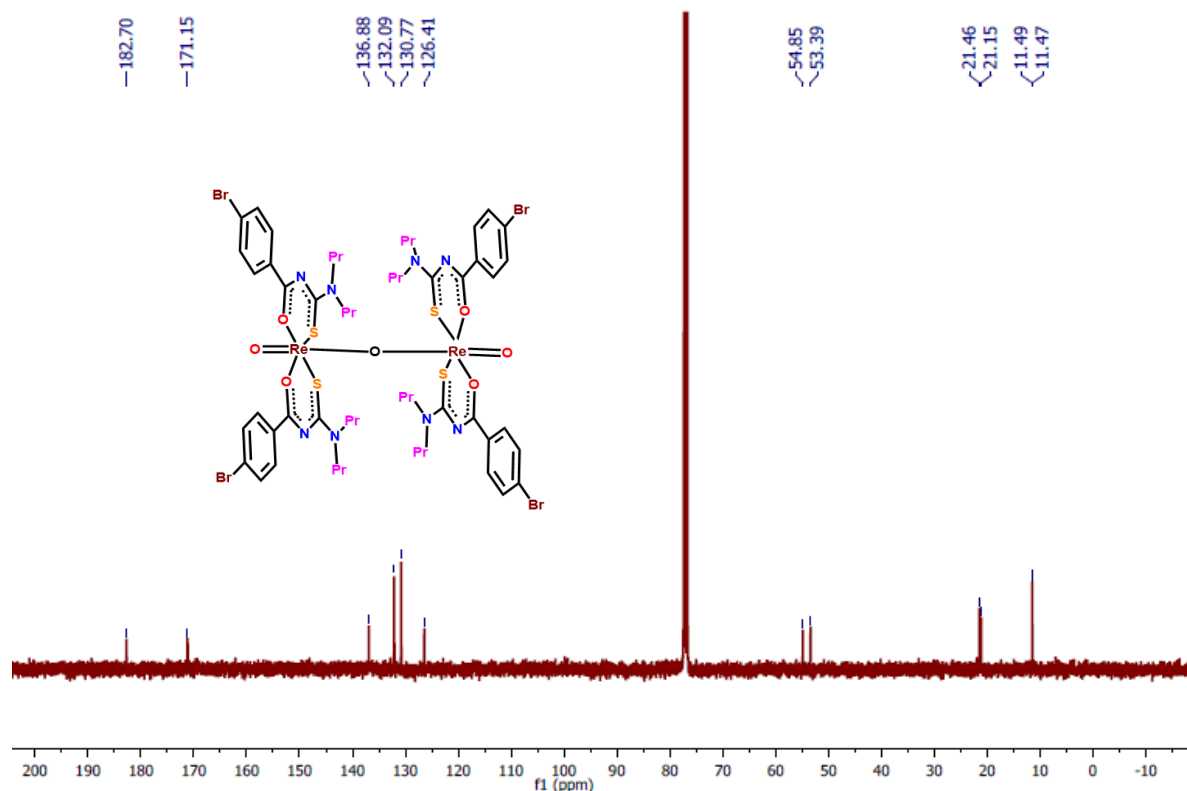
Şekil 5.5. Mononükleer *cis*-[Re^{VO}(L²-κ²S,O)₂(OMe)], *cis*-[Re^{VO}(L²-κ²S,O)₂(OEt)] ve *cis*-[Re^{VO}(L²-κ²S,O)₂(O*i*Pr)] komplekslerinin CDCl₃ içerisindeki ¹H NMR spektrumları.

Şekil 5.6 ve **5.7'**de dinükleer cis - $[(L^2-\kappa^2S,O)_2Re^V ORe^V(L^2-\kappa^2S,O)_2]$ kompleksine ait 1H ve ^{13}C NMR spektrumları verilmiştir. 1H NMR spektrumunda komplekse ait aromatik halka sinyalleri δ 8.11 ve 7.55 ppm'de, $N-CH_2$ gruplarına ait proton sinyalleri δ 3.80-3.77 ppm aralığında, CH_2-CH_2 gruplarına ait proton sinyalleri δ 3.61-3.58 ppm aralığında ve CH_2-CH_3 gruplarına ait proton sinyalleri ise δ 3.28-3.23 ppm aralığında ortaya çıkmıştır. CH_3 gruplarına ait sinyaller spektrumun en yukarı alanında triplet olarak δ 1.04 ve 0.95 ppm'de ortaya çıkmıştır. Aynı zamanda spektrumda alkoksi gruplarına ait sinyallerin olmaması önerilen yapıyı destekler niteliktedir.

cis - $[(L^2-\kappa^2S,O)_2Re^V ORe^V(L^2-\kappa^2S,O)_2]$ kompleksinin ^{13}C NMR spektrumunda tiyokarbonil (C-S) ve karbonil (C-O) gruplarına ait kuarterner karbon sinyalleri sırasıyla δ 182.70 ve 171.15 ppm'de, aromatik halka karbonlarına ait sinyaller δ 136.47-126.41 ppm aralığında ortaya çıkmıştır. $N-CH_2$ ve CH_2-CH_3 gruplarına ait karbon sinyalleri sırasıyla δ 53.85/53.39 ve 21.46/21.15 ppm'de, CH_3 gruplarına ait karbon sinyalleri ise δ 11.48 ppm'de ortaya çıkmıştır.



Şekil 5.6. cis - $[(L^2-\kappa^2S,O)_2Re^V ORe^V(L^2-\kappa^2S,O)_2]$ kompleksine ait 1H NMR spektrumu.



Şekil 5.7. $cis-[(L^2-\kappa^2S,O)_2Re^VORe^V(L^2-\kappa^2S,O)_2]$ kompleksine ait ^{13}C NMR spektrumu.

5.2.4. 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 sekiz adet kristal yapı elde edilmiştir. Kristallere ait kristalografik veriler **Tablo 5.1**'de, seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları ise **Tablo 5.2** ve **5.3**'de verilmiştir. Bileşiklerin kristal yapısı ve birim hücre içerisindeki yerleşimi **Şekil 5.9**, **Şekil 5.11**, **Şekil 5.13**, **Şekil 5.15**, **Şekil 5.17**, **Şekil 5.19** ve **Şekil 5.21**'de verilmiştir.

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.

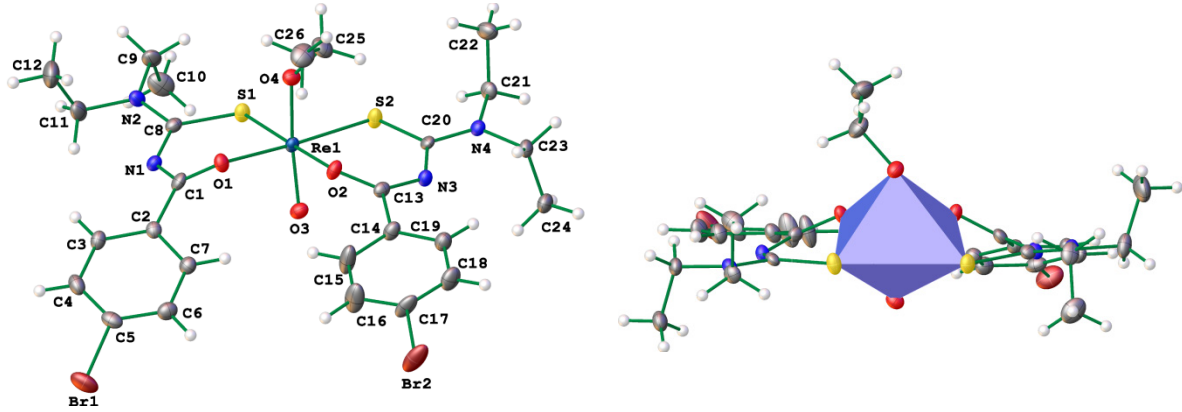
Tablo 5.1. Kompleks bileşiklere ait kristalografik veriler.

Kompleks	<i>cis</i> -[Re ^{VO} (L ¹ -κ ² S,O) ₂ (O ⁱ Pr)]	<i>cis</i> -[Re ^{VO} (L ¹ -κ ² S,O) ₂ (OEt)]	<i>cis</i> -[Re ^{VO} (L ² -κ ² S,O) ₂ (OMe)]	<i>cis</i> -[(L ² -κ ² S,O) ₂ Re ^{VO} Re ^V (L ² -κ ² S,O) ₂]
Ampirik formül	C ₂₇ H ₃₅ Br ₂ N ₄ O ₄ ReS ₂	C ₂₆ H ₃₃ Br ₂ N ₄ O ₄ ReS ₂	C ₂₉ H ₃₉ Br ₂ N ₄ O ₄ ReS ₂	C ₅₆ H ₇₂ Br ₄ N ₈ O ₇ Re ₂ S ₄
Molekül ağırlığı	889.75	875.72	917.80	1789.49
Sıcaklık (K)	100	273.15	100	100
Kristal sistemi	Monoklinik	Monoklinik	Monoklinik	Monoklinik
Uzay grubu	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	C2/c	P2 ₁ /c
a (Å)	11.9749(5)	18.028(10)	37.558(2)	25.4837(12)
b (Å)	22.685(1)	8.463(5)	8.5016(5)	16.7937(7)
c (Å)	11.6833(4)	20.692(10)	24.6287(13)	15.3879(7)
β (°)	92.6433(14)	103.15(2)	121.2755(17)	93.470(2)
Hacim (Å ³)	3170.4(2)	3074(3)	6721.2(7)	6573.4(5)
Z	4	4	8	4
ρ _{calc} (g/cm ³)	1.8639	1.8921	1.8139	1.808
μ (mm ⁻¹)	6.523	6.726	6.157	6.292
F(000)	1732.2	1700.2	3592.4	3496.0
Kristal boyutu (mm ³)	0.32 × 0.27 × 0.26	0.38 × 0.22 × 0.13	0.2 × 0.18 × 0.12	0.23 × 0.16 × 0.15
Radyasyon	Mo Kα (λ = 0.71073)	Mo Kα (λ = 0.71073)	Mo Kα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Veri Toplama 2θ Aralığı	5.96 to 61.1	5.9 to 61.42	5.56 to 61.16	5.634 to 61.16
İndeks Aralığı	-17 ≤ h ≤ 17, -32 ≤ k ≤ 32, -16 ≤ l ≤ 16	-23 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 11, -29 ≤ l ≤ 25	-53 ≤ h ≤ 53, -12 ≤ k ≤ 12, -34 ≤ l ≤ 35	-36 ≤ h ≤ 36, -24 ≤ k ≤ 23, -21 ≤ l ≤ 19
Toplam Yansıma	122222	11402	122010	225025
Bağımsız yansımalar	9710 [R _{int} = 0.0470, R _{sigma} = 0.0246]	7043 [R _{int} = 0.0797, R _{sigma} = 0.0742]	10293 [R _{int} = 0.0586, R _{sigma} = 0.0323]	20109 [R _{int} = 0.1109, R _{sigma} = 0.0606]
Veri/sınırlamalar/parametreler	9710/0/366	7043/0/356	10293/0/383	20109/0/738
Final R Değerleri [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0256, wR ₂ = 0.0502	R ₁ = 0.0679, wR ₂ = 0.1599	R ₁ = 0.0288, wR ₂ = 0.0439	R ₁ = 0.0498, wR ₂ = 0.0956
Final R Değerleri	R ₁ = 0.0368, wR ₂ = 0.0536	R ₁ = 0.0886, wR ₂ = 0.1747	R ₁ = 0.0424, wR ₂ = 0.0468	R ₁ = 0.0832, wR ₂ = 0.1068
En büyük fark pik/hole/ (e Å ⁻³)	1.77/-1.78	4.48/-4.00	1.29/-1.41	4.47/-2.59

Tablo 5.1. Devamı.

Kompleks	<i>cis</i>-[Re^{VO}(L³-κ²S,O)₂(OMe)]	<i>cis</i>-[Re^{VO}(L³-κ²S,O)₂(OEt)]	<i>cis</i>-[(L¹-κ²S,O)₂Re^{VO}Re^V(L¹-κ²S,O)₂]
Ampirik formül	C ₃₃ H ₄₈ Br ₂ N ₄ O ₄ ReS ₂	C ₃₄ H ₄₉ Br ₂ N ₄ O ₄ ReS ₂	H ₅₆ Br ₄ N ₈ O ₇ Re ₂ S ₄
Molekül ağırlığı	974.89	987.91	1677.28
Sıcaklık (K)	101.48	107.44	108.65
Kristal sistemi	Monoklinik	Monoklinik	Ortorombik
Uzay grubu	P2 ₁ /c	Pn	Pbca
a (Å)	12.3604(4)	14.608(6)	19.5986(19)
b (Å)	17.0298(6)	8.605(3)	11.8803(11)
c (Å)	17.9595(6)	15.988(5)	24.510(2)
β (°)	98.090(2)	107.207(11)	90
Hacim (Å ³)	3742.8(2)	1919.7(12)	5706.8(9)
Z	4	2	4
ρ _{calc} (g/cm ³)	1.730	1.709	1.952
μ (mm ⁻¹)	5.534	5.396	7.240
F(000)	1932.0	980.0	3240.0
Kristal boyutu (mm ³)	? × ? × ?	0.23 × 0.22 × 0.18	0.26 × 0.21 × 0.2
Radyasyon	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Veri Toplama 2θ Aralığı	5.828 to 50.116	5.562 to 53.542	5.64 to 50.198
İndeks Aralığı	-14 ≤ h ≤ 11, -20 ≤ k ≤ 20, -21 ≤ l ≤ 16	-18 ≤ h ≤ 18, -10 ≤ k ≤ 10, -20 ≤ l ≤ 20	-23 ≤ h ≤ 23, -14 ≤ k ≤ 14, -29 ≤ l ≤ 29
Toplam Yansıma	21589	57150	219284
Bağımsız yansımalar	6541 [R _{int} = 0.0270, R _{sigma} = 0.0286]	8116 [R _{int} = 0.0344, R _{sigma} = 0.0318]	5055 [R _{int} = 0.0930, R _{sigma} = 0.0204]
Veri/sınırlamalar/parametreler	6541/0/420	8116/2/429	5055/0/335
Final R Değerleri [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0210, wR ₂ = 0.0448	R ₁ = 0.0155, wR ₂ = 0.0313	R ₁ = 0.0397, wR ₂ = 0.0812
Final R Değerleri	R ₁ = 0.0263, wR ₂ = 0.0463	R ₁ = 0.0166, wR ₂ = 0.0315	R ₁ = 0.0554, wR ₂ = 0.0903
En büyük fark pik/hole/ (e Å ⁻³)	0.57/-1.03	0.94/-0.80	3.29/-1.15

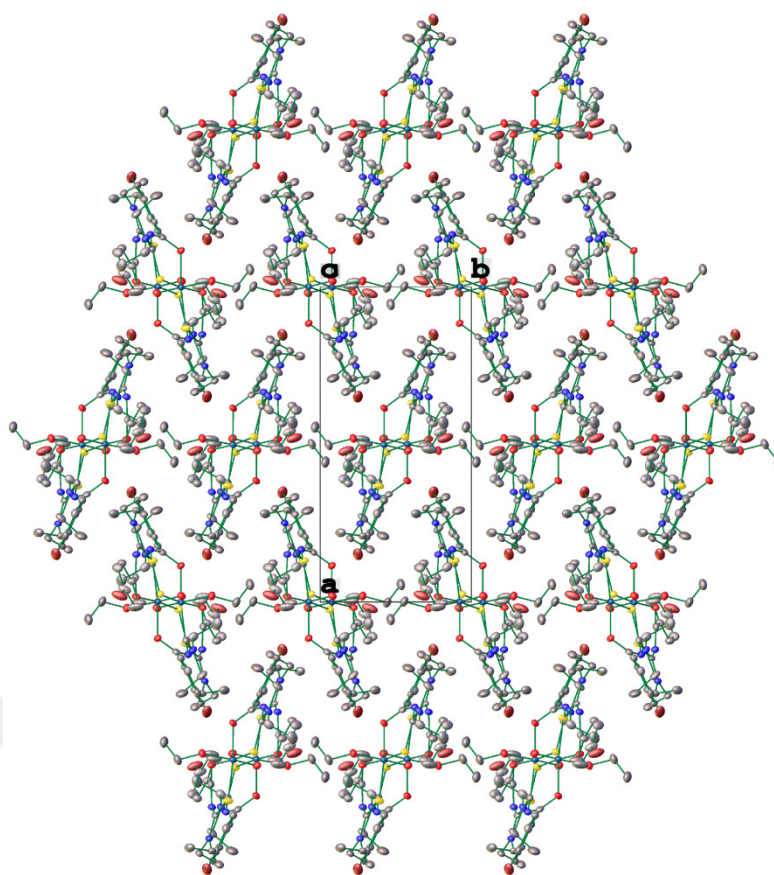
Cis-[Re^{VO}(L¹-κ²S,O)₂(OEt)] kompleksinin X-ışını difraksiyon analizi için uygun kristalleri oda sıcaklığında etanolün konsantre diklorometan çözeltilisine difüzyonuyla elde edilmiştir. Kompleksin monoklinik birim hücresi kristalografik olarak bağımsız bir molekül içerir. Beklendiği gibi, kompleks bileşik bir {ReO(OEt)}²⁺ merkezine sahip mononükleer bir kompleksdir. Renyum metali kendisine koordine olan şelatlayıcı iki eş L¹ ligandı, aksiyel pozisyonundaki bir okso ve bir etoksi grubu ile bozuk oktahedral yapıya sahiptir (**Şekil 5.8**). Şelatlayıcı L¹ ligandları, renyum metaline altı üyeli iki halkanın oluşumuna sebep olan *S*, *O* donör atomları aracılığı ile *cis* konfigürasyona sahip şekilde koordine olmuştur. *Cis*-[Re^{VO}(L¹-κ²S,O)₂(OEt)] kompleksine ait bağ uzunlukları ve açıları **Tablo 5.2**'de verilmiştir. Mevzubahis kompleksin karbonil ve tiyokarbonil bağ uzunlukları C1-O1 1.284(10), C2-O13 1.282(13), S1-C2 1.756(10) ve S2-C10 1.747(10) Å olarak bulunmuştur. Kompleksin tiyoüre omurgasındaki C-N bağ uzunlukları C1-N1 1.325(11) Å, C2-N1 1.345(10) Å, C21-N2 1.467(10) Å ve C2-N2 1.322(12) Å olup bu bağ uzunlukları tipik bir C-N tekli bağından daha kısa, C-N çift bağından ise daha uzundur. Bu durum kompleksin (-C(O)NC(S)N-) omurgasında π-elektronun önemli bir delokalizasyonunu gösterir. Kristal yapıdaki Re1-O1, Re1-O2, Re1-O3 ve Re1-O4 bağ uzunlukları sırasıyla 2.123(7), 2.124(6), 1.714(6) ve 1.908(6) Å'dur ve Re1-O3 bağ uzunluğu tipik bir Re=O çift bağ karakterinde, diğer Re1-O1, Re1-O2 ve Re1-O4 bağ uzunlukları ise tekli bağ karakterine sahiptir. Kompleks bileşiğin yapısındaki O4-Re1-O3 birimi 166.0(3)° derecelik açı ile neredeyse doğrusaldır. Kompleks bileşiğe ait birim hücre yapısı **Şekil 5.9**'da verilmiştir.



Şekil 5.8. *Cis*-[Re^{VO}(L¹-κ²S,O)₂(OEt)] bileşiğinin moleküler yapısı.

Tablo 5.2. *Cis*-[Re^{VO}(L^{1-κ}2S,O)₂(OⁱPr)], *cis*-[Re^{VO}(L^{2-κ}2S,O)₂(OEt)], *cis*-[Re^{VO}(L^{2-κ}2SO)₂(OMe)] ve *cis*-[(L^{2-κ}2S,O)₂Re^{VO}Re^V(L^{2-κ}2S,O)₂] komplekslerinin seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları.

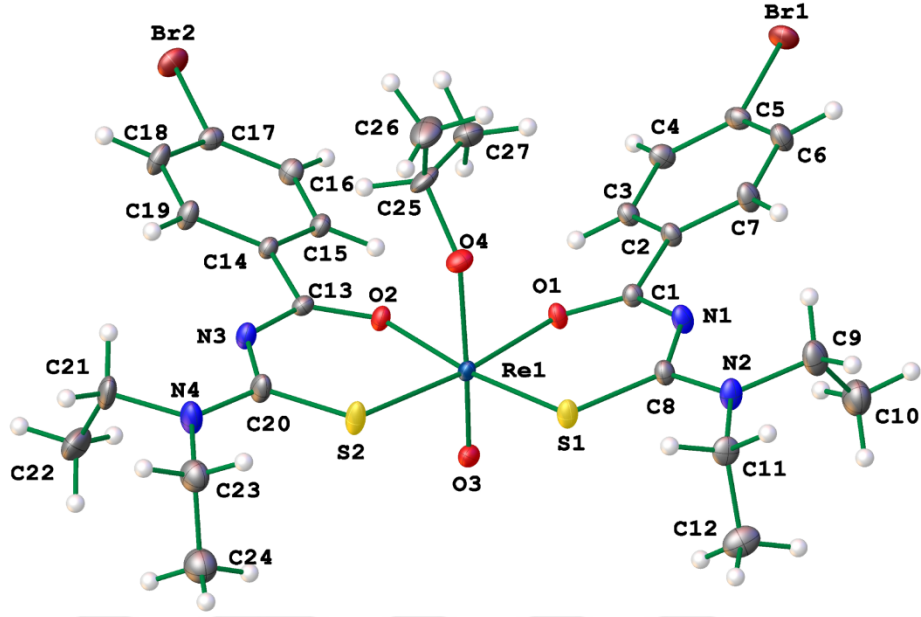
Atom		Uzunluk (Å)	Atom		Açı (°)	
<i>Cis</i>-[Re^{VO}(L^{1-κ}2S,O)₂(OⁱPr)]						
Re(1)	S(1)	2.3317(7)	O(4)	Re(1)	S(1)	92.95(6)
Re(1)	S(2)	2.3467(7)	O(4)	Re(1)	S(2)	91.44(6)
Re(1)	O(4)	1.9090(19)	O(3)	Re(1)	S(1)	98.64(7)
Re(1)	O(3)	1.698(2)	O(3)	Re(1)	S(2)	95.98(7)
Re(1)	O(2)	2.1140(18)	O(3)	Re(1)	O(4)	165.90(9)
Re(1)	O(1)	2.0980(18)	O(2)	Re(1)	S(1)	173.66(5)
S(1)	C(8)	1.759(3)	O(2)	Re(1)	S(2)	90.48(5)
S(2)	C(20)	1.748(3)	O(2)	Re(1)	O(4)	81.51(8)
O(2)	C(13)	1.263(3)	O(2)	Re(1)	O(3)	86.44(8)
O(1)	C(1)	1.268(3)	O(1)	Re(1)	S(1)	91.89(5)
N(3)	C(20)	1.352(4)	O(1)	Re(1)	S(2)	173.33(6)
N(3)	C(13)	1.331(3)	O(1)	Re(1)	O(4)	83.54(8)
N(1)	C(8)	1.347(3)	O(1)	Re(1)	O(3)	88.05(9)
N(1)	C(1)	1.325(3)	O(1)	Re(1)	O(2)	84.45(7)
C(8)	N(2)	1.342(3)	C(8)	S(1)	Re(1)	107.89(9)
N(4)	C(20)	1.340(4)	C(20)	S(2)	Re(1)	108.98(10)
<i>Cis</i>-[Re^{VO}(L^{1-κ}2S,O)₂(OEt)]						
Re(1)	S(1)	2.311(2)	S(2)	Re(1)	S(1)	92.36(8)
Re(1)	S(2)	2.375(3)	O(3)	Re(1)	S(1)	97.9(2)
Re(1)	O(3)	1.714(6)	O(3)	Re(1)	S(2)	92.7(3)
Re(1)	O(4)	1.908(6)	O(4)	Re(1)	S(1)	95.91(19)
Re(1)	O(2)	2.124(6)	O(4)	Re(1)	S(2)	88.9(2)
Re(1)	O(1)	2.123(7)	O(4)	Re(1)	O(3)	166.0(3)
S(1)	C(2)	1.756(10)	O(2)	Re(1)	S(1)	174.9(2)
S(2)	C(10)	1.747(10)	O(2)	Re(1)	S(2)	90.6(2)
O(2)	C(9)	1.282(13)	O(2)	Re(1)	O(3)	86.0(3)
O(1)	C(1)	1.284(10)	O(2)	Re(1)	O(4)	80.0(3)
N(2)	C(21)	1.467(10)	O(1)	Re(1)	S(1)	91.53(18)
N(2)	C(2)	1.322(12)	O(1)	Re(1)	S(2)	173.46(16)
N(1)	C(2)	1.345(10)	O(1)	Re(1)	O(3)	92.0(3)
N(1)	C(1)	1.325(11)	O(1)	Re(1)	O(4)	85.4(3)
N(4)	C(10)	1.337(11)	C(2)	S(1)	Re(1)	107.0(3)
<i>Cis</i>-[Re^{VO}(L^{2-κ}2S,O)₂(OMe)]						
Re(1)	S(1)	2.3298(6)	O(1)	Re(1)	S(1)	93.11(5)
Re(1)	S(2)	2.3392(6)	O(1)	Re(1)	S(2)	175.25(5)
Re(1)	O(2)	2.1444(16)	O(1)	Re(1)	O(2)	85.10(6)
Re(1)	O(1)	2.1406(16)	O(4)	Re(1)	S(1)	93.05(5)
Re(1)	O(4)	1.9056(17)	O(4)	Re(1)	S(2)	93.84(5)
Re(1)	O(3)	1.6937(18)	O(4)	Re(1)	O(2)	80.43(7)
S(1)	C(8)	1.754(3)	O(4)	Re(1)	O(1)	81.56(7)
S(2)	C(22)	1.753(2)	O(3)	Re(1)	S(1)	99.67(6)
O(2)	C(15)	1.275(3)	O(3)	Re(1)	S(2)	98.62(6)
O(1)	C(1)	1.274(3)	O(3)	Re(1)	O(2)	86.52(7)
N(1)	C(8)	1.343(3)	O(3)	Re(1)	O(1)	85.62(8)
N(1)	C(1)	1.322(3)	O(3)	Re(1)	O(4)	162.40(7)
N(2)	C(8)	1.336(3)	C(8)	S(1)	Re(1)	107.44(8)
N(2)	C(9)	1.471(3)	C(22)	S(2)	Re(1)	106.45(8)
N(2)	C(12)	1.478(3)	C(15)	O(2)	Re(1)	124.43(14)
<i>Cis</i>-[(L^{2-κ}2S,O)₂Re^{VO}Re^V(L^{2-κ}2S,O)₂]						
Re(1)	S(1)	2.3377(12)	S(2)	Re(1)	S(1)	92.79(4)
Re(1)	S(2)	2.3324(12)	O(2)	Re(1)	S(1)	173.06(10)
Re(1)	O(2)	2.089(3)	O(2)	Re(1)	S(2)	91.56(10)
Re(2)	S(3)	2.3517(12)	O(2)	Re(1)	O(1)	83.60(13)
Re(2)	S(4)	2.3516(12)	O(3)	Re(1)	S(1)	96.68(13)
Re(2)	O(7)	1.695(4)	O(3)	Re(1)	S(2)	97.18(13)
S(3)	C(36)	1.757(5)	O(3)	Re(1)	O(2)	88.13(16)
S(4)	C(50)	1.760(5)	O(3)	Re(1)	O(4)	168.25(16)
O(2)	C(15)	1.264(6)	O(3)	Re(1)	O(1)	88.75(16)
N(3)	C(15)	1.325(6)	O(4)	Re(1)	S(1)	92.18(10)
N(3)	C(22)	1.346(6)	O(4)	Re(1)	S(2)	90.06(10)
N(7)	C(43)	1.318(6)	O(4)	Re(1)	O(2)	82.41(14)
N(7)	C(50)	1.347(7)	O(4)	Re(1)	O(1)	83.29(14)
O(1)	C(1)	1.278(6)	O(7)	Re(2)	O(4)	169.88(16)
O(5)	C(29)	1.272(6)	O(7)	Re(2)	O(5)	88.62(16)



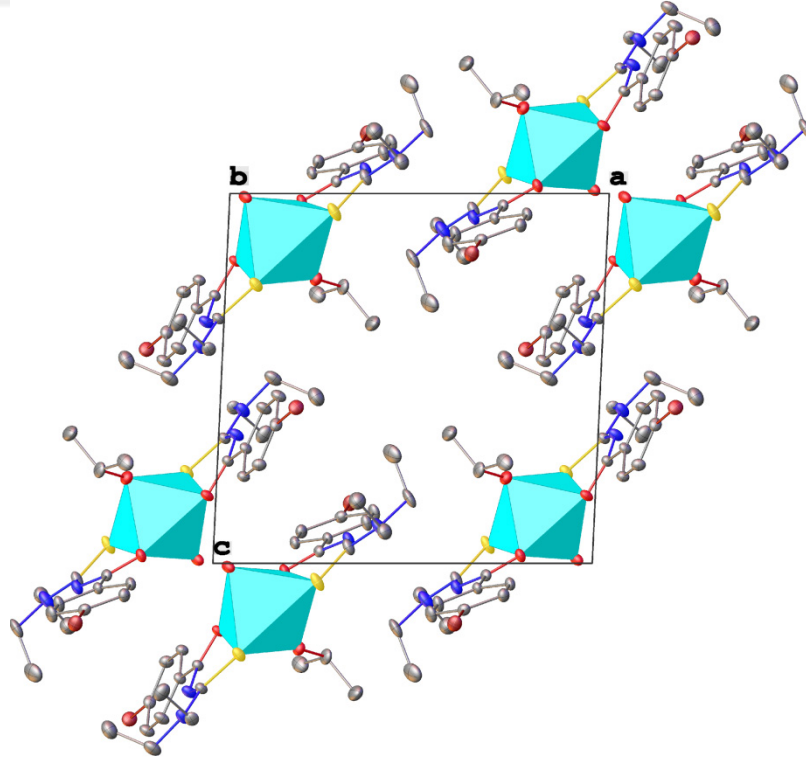
Şekil 5.9. *Cis*-[Re^VO(L¹-κ²S,O)₂(OⁱPr)] *a*-eksenindeki bileşiğinin birim hücre yapısı.

Cis-[Re^VO(L¹-κ²S,O)₂(OⁱPr)] kompleksinin moleküler yapısı **Şekil 5.10**'da verilmiş ve söz konusu bileşiğin uygun kristali, bileşiğin konsantre diklorometan çözeltisine 2-propanolün oda şartlarındaki difüzyonu ile elde edilmiştir. Kompleksin geometrisi, renyum metal atomuna koordine olan iki eş L¹ ligandı, aksiyel pozisyondaki bir terminal okso ve bir propoksi grubu ile bozuk oktahedraldir (**Şekil 5.10**). Renyum merkez atomuna hem kükürt hemde oksijen atomu üzerinden koordine olan şelatlayıcı L¹ ligandları birbirlerine göre *cis* konformasyonunda düzenlenmiştir. *Cis*-[Re^VO(L¹-κ²S,O)₂(OⁱPr)] kompleksine ait bağ uzunlukları ve açıları **Tablo 5.2**'de verilmiştir. Söz konusu kompleksin karbonil ve tiyokarbonil bağ uzunlukları C1-O1 1.268(3), C1-O13 1.263(3), S1-C8 1.759(3) ve S2-C20 1.748(3) Å olarak bulunmuştur. Kompleksin tiyoüre omurgasındaki C-N bağ uzunlukları C1-N1 1.325(3) Å, C8-N2 1.342(3) Å, C13-N3 1.331(3) Å ve C8-N1 1.347(3) Å olup bu bağ uzunlukları tipik bir C-N tekli bağından daha kısa, C-N çift bağından ise daha uzundur. Bu durum kompleksin (-C(O)NC(S)N-) omurgasında π-elektronun önemli bir delokalizasyonunu gösterir. Kristal yapıdaki Re1-O1, Re1-O2, Re1-O3 ve Re1-O4 bağ uzunlukları sırasıyla 2.0980(18), 2.1140(18), 1.698(2) ve 1.9090(19) Å'dur ve Re1-O3 bağ uzunluğu tipik bir Re=O çift bağ karakterinde, diğer Re1-O1, Re1-O2 ve Re1-O4 bağ uzunlukları ise tekli bağ karakterine sahiptir (**Tablo 5.2**). Kompleks bileşiğin

yapısındaki O4-Re1-O3 birimi 165.90(9)° derecelik açı ile neredeyse doğrusaldır. Kompleks bileşiğe ait birim hücre yapısı Şekil 5.11’de verilmiştir.

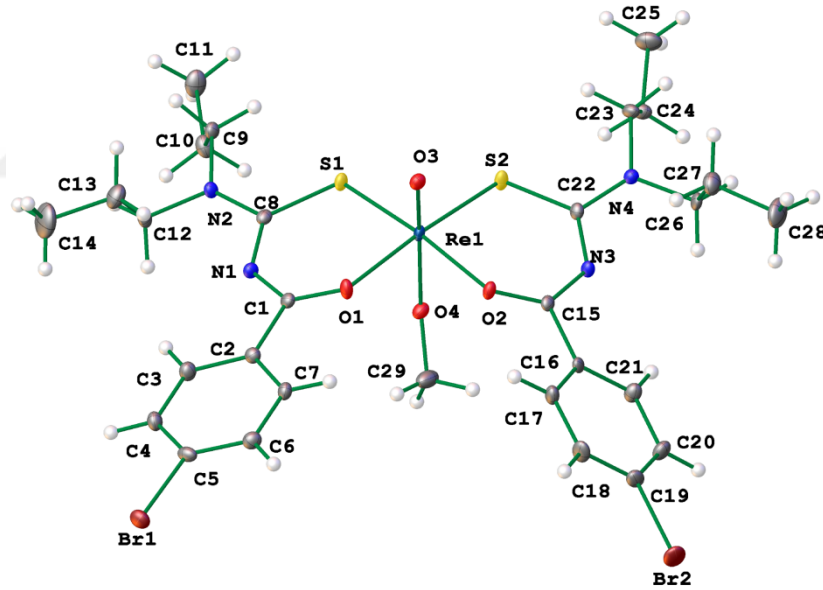


Şekil 5.10. *Cis*-[Re^VO(L¹-κ²S,O)₂(OⁱPr)] bileşiğinin kristal yapısı.

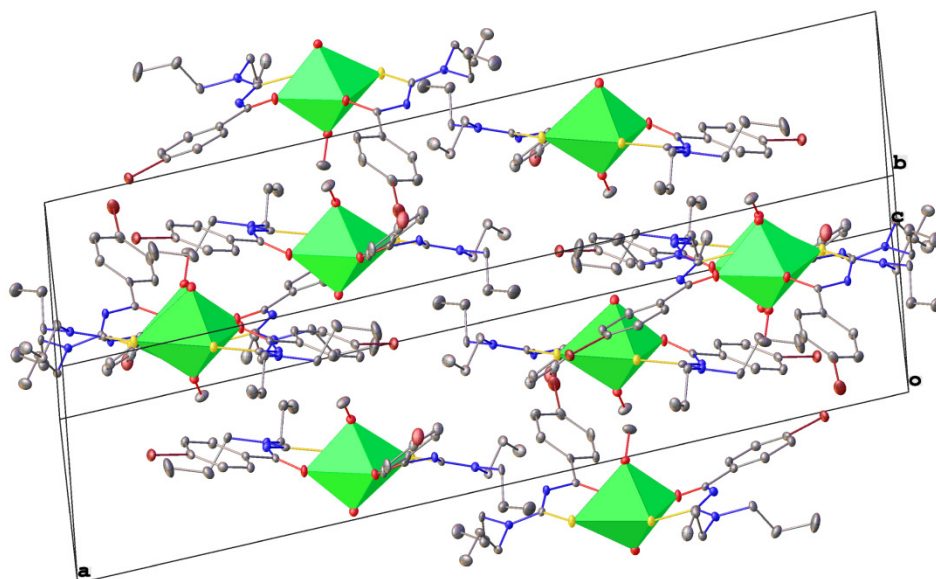


Şekil 5.11. *Cis*-[Re^VO(L¹-κ²S,O)₂(OⁱPr)] bileşiğinin *b*-ekseni yönündeki birim hücre yapısı.

Monoklinik birim hücreye sahip *cis*-[Re^VO(L²-κ²S,O)₂(OMe)] bileşiğinin X-ışını analizi için uygun kristalleri oda sıcaklığında metanolün konsantre diklorometan çözeltisine difüzyonuyla elde edilmiştir. Kompleks bileşik bir {ReO(OMe)}²⁺ merkezine sahip mononükleer bir kompleksdir. İki L² ligandı renyum merkezine ekvatoriyal düzlemde, bir okso ve bir etoksi ligandları ise renyum merkezine aksiyel pozisyonda koordine olmuştur. Kompleks bileşiğin geometrisi bu haliyle bozuk oktahedraldir (**Şekil 5.12**). Kompleksin karbonil ve tiyokarbonil bağ uzunlukları C1-O1 1.274(3), C1-O15 1.275(3), S1-C8 1.754(3) ve S2-C22 1.753(2) Å olarak bulunmuştur (**Tablo 5.2**). Kompleksin tiyoüre omurgasındaki C-N bağ uzunlukları C1-N1 1.322(3) Å, C8-N1 1.343(3) Å, C8-N2 1.336(3) Å ve C9-N2 1.471(3) Å olup bu bağ uzunlukları tipik bir C-N tekli bağından daha kısa, C-N çift bağından ise daha uzundur. Bu durum kompleksin (-C(O)NC(S)N-) omurgasında π-elektronun önemli bir delokalizasyonunu gösterir. Kristal yapıdaki Re1-O1, Re1-O2, Re1-O3 ve Re1-O4 bağ uzunlukları sırasıyla 2.1406(16), 2.1444(16), 1.6937(18) ve 1.9056(17) Å'dur ve Re1-O3 bağ uzunluğu tipik bir Re=O çift bağ karakterinde, diğer Re1-O1, Re1-O2 ve Re1-O4 bağ uzunlukları ise tekli bağ karakterine sahiptir. Kompleks bileşiğe ait birim hücre yapısı **Şekil 5.13**'de verilmiştir.

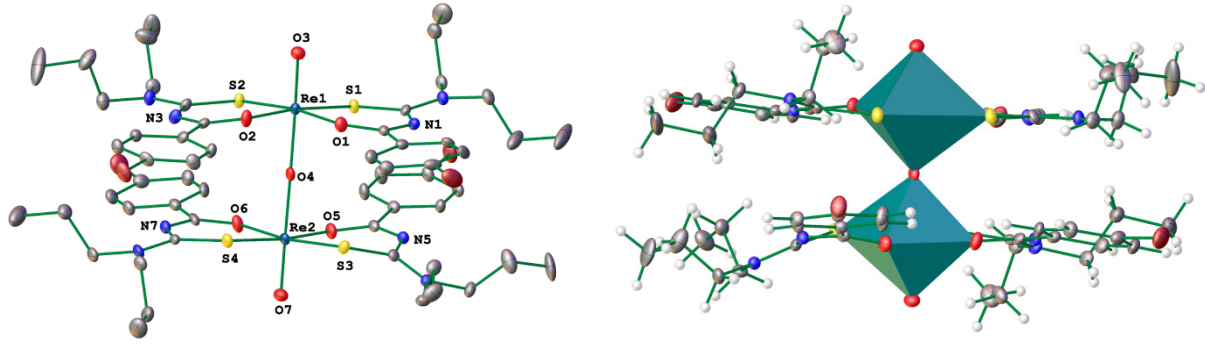


Şekil 5.12. *Cis*-[Re^VO(L¹-κ²S,O)₂(OMe)] bileşiğinin kristal yapısı.

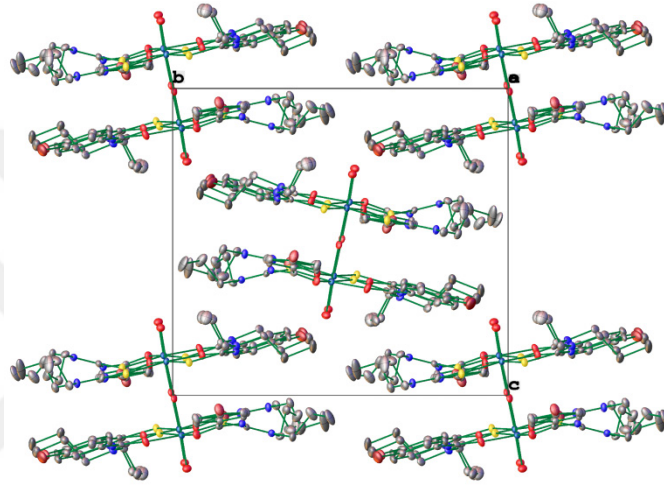


Şekil 5.13. *Cis*-[Re^VO(L²-κ²S,O)₂(OMe)] bileşiğinin birim hücre yapısı.

Şekil 5.14 *cis*-[(L²-κ²S,O)₂Re^VORe^V(L²-κ²S,O)₂] kompleksinin molekül yapısını göstermektedir. Bileşiğinin X-ışını analizi için uygun kristalleri oda sıcaklığında asetonitrilin konsantre diklorometan çözeltisine difüzyonuyla elde edilmiştir. Kompleksin monoklinik birim hücresi kristalografik olarak bağımsız bir molekül içerir. Dinükleer kompleks, iki mononükleer kompleks biriminin bir okso köprü aracılığı ile *trans* konformasyonda koordine olması ile oluşmuştur. Dinükleer kompleksin içerdiği her bir monomer birim, metal atomuna koordine olan iki eş L² ligandı, aksiyel pozisyonundaki bir okso ve diğer mononükleer üniteye bağlayan bir okso köprüsü ile bozuk oktahedral yapıya sahiptir. Mononükleer birimdeki HL² ligandları metale hem kükürt hemde oksijen atomu üzerinden *cis* konfigürasyona sahip şekilde koordine olmaktadır. Mononükleer iki birimin birbirine bağlanmasıyla oluşan Re1-O4-Re2 birimi doğrusaldır (180°) ve buna karşılık gelen Re1-O4 bağ uzunlukları 1.913(13) Å'dur. Söz konusu kompleksin karbonil ve tiyokarbonil bağ uzunlukları C1-O1 1.278(6), C15-O2 1.264(6), S3-C36 1.757(5) ve S4-C50 1.760(5) Å olarak bulunmuştur. Elde edilen bu bağ uzunlukları tipik karbonil ve tiyokarbonil ikili bağından daha uzundur. Kompleksin tiyoüre omurgasındaki C-N bağ uzunlukları C15-N3 1.325(6) Å, C22-N3 1.346(6) Å, C43-N7 1.318(6) Å ve C50-N7 1.347(7) Å olup bu bağ uzunlukları tipik bir C-N tekli bağından daha kısa, C-N çift bağından ise daha uzundur. Bu durum kompleksin (-C(O)NC(S)N-) omurgasında π-elektronun önemli bir delokalizasyonunu gösterir. Kristal yapıdaki Re1-O2 ve R2-O7 bağ uzunlukları sırasıyla 2.089(3) ve 1.695(4) Å'dur ve Re2-O7 bağ uzunluğu tipik bir Re=O çift bağ karakterinde, Re1-O2 bağ uzunluğu ise tekli bağ karakterine sahiptir (**Tablo 5.2**). Kompleks bileşiğe ait birim hücre yapısı **Şekil 5.15**'de verilmiştir.

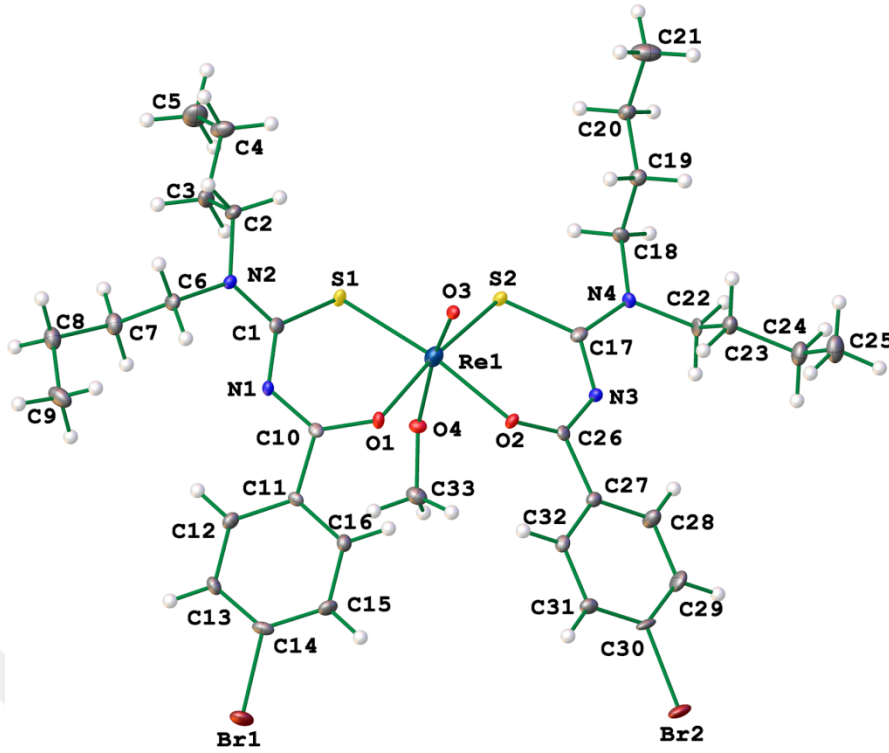


Şekil 5.14. *Cis*-[(L²-κ²S,O)₂Re^VORe^V(L²-κ²S,O)₂] bileşiğinin kristal yapısı.

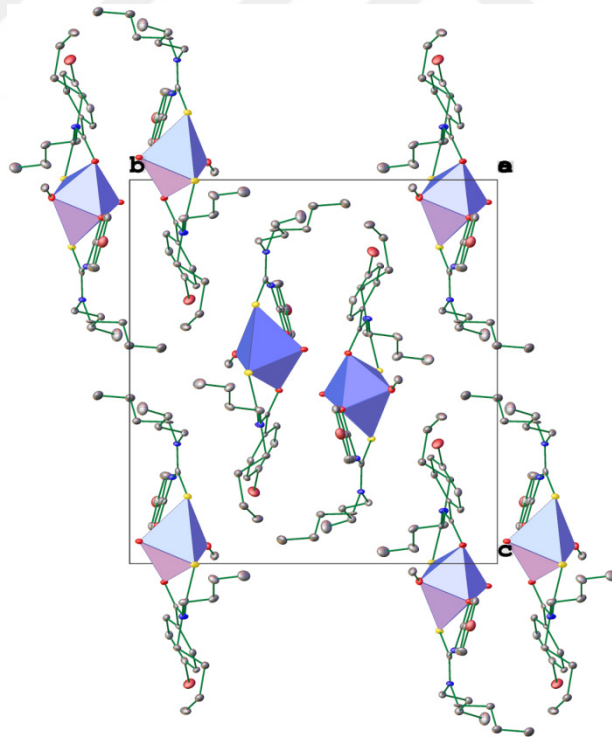


Şekil 5.15. *Cis*-[(L²-κ²S,O)₂Re^VORe^V(L²-κ²S,O)₂] bileşiğinin birim hücre yapısı.

Aynı ligand iskeletine sahip *cis*-[Re^VO(L³-κ²S,O)₂(OMe)] ve *cis*-[Re^VO(L³-κ²S,O)₂(OEt)] metal kompleksleri diklorometan içindeki konsantrasyonlarına sırasıyla metanol ve etanolün difüzyonu sonucu elde edilmiştir. *Cis*-[Re^VO(L³-κ²S,O)₂(OMe)] kompleksinin molekül yapısı **Şekil 5.16**'da, birim hücre içinde yerleşimi ise **Şekil 5.17**'de verilmiştir. Her iki kompleks bileşik, *cis* konformasyonunda ve bozuk oktahedral geometriye sahiptir. Komplekslerin bağ açı ve uzunlukları birbirine oldukça benzer olup, aralarındaki tek farklılık renyum merkez atomuna sırasıyla metoksi ve etoksi gruplarının koordine olmasıdır. Kompleks bileşiklere ait seçilmiş bağ açı ve uzunlukları **Tablo 5.3**'te verilmiştir. Elde edilen tüm kristalografik veriler amaçlanan komplekslerin moleküler yapıları ile uyum içerisindedir. *Cis*-[Re^VO(L³-κ²S,O)₂(OEt)] kompleksinin molekül yapısı **Şekil 5.18**'de, birim hücre içinde yerleşimi ise **Şekil 5.19**'da verilmiştir.



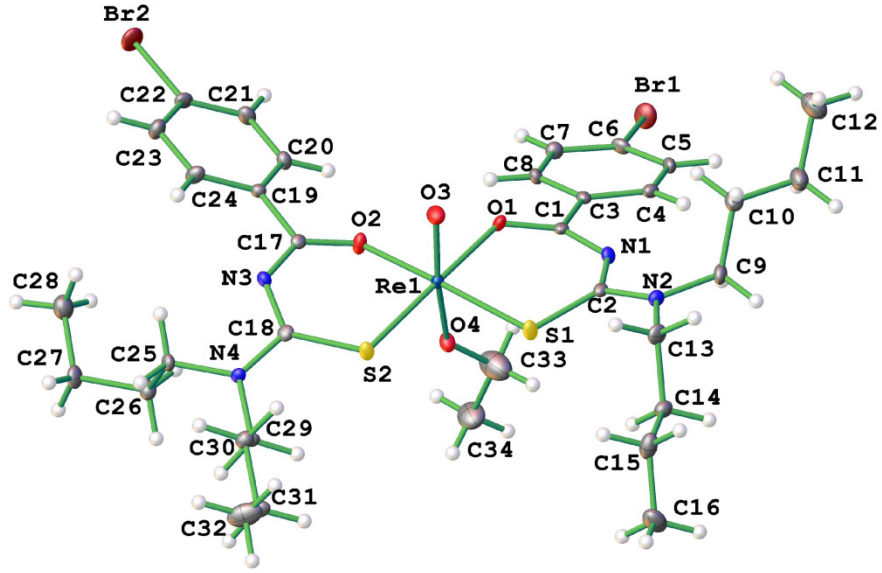
Şekil 5.16. *Cis*-[Re^{VO}(L³-κ²S,O)₂(OMe)] bileşiğinin kristal yapısı.



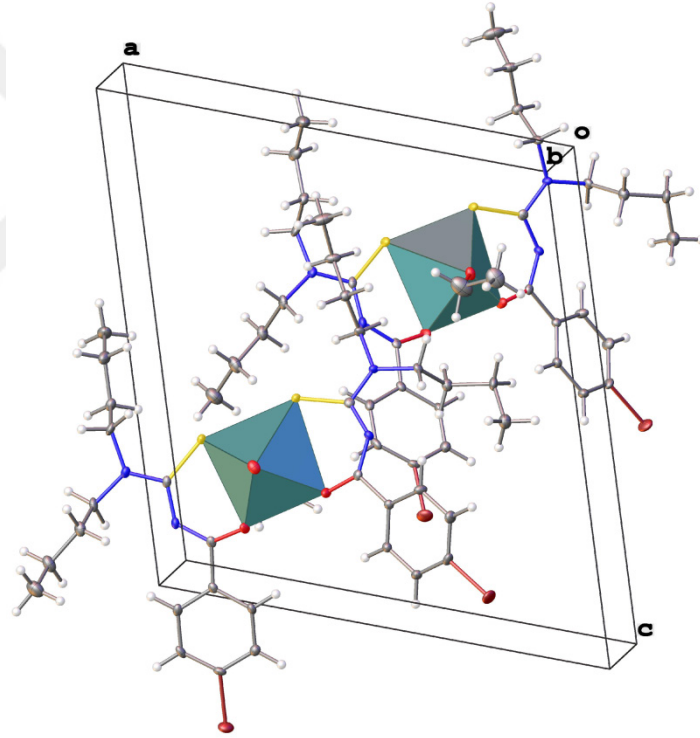
Şekil 5.17. *Cis*-[Re^{VO}(L²-κ²S,O)₂(OMe)] bileşiğinin birim hücre yapısı.

Tablo 5.3. *Cis*-[Re^{VO}(L^{3-κ²S,O})₂(OMe)], *cis*-[Re^{VO}(L^{3-κ²S,O})₂(OEt)] ve *cis*-[(L^{1-κ²S,O})₂Re^{VO}Re^V(L^{1-κ²S,O})₂] komplekslerinin seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları.

Atom		Uzunluk (Å)	Atom		Açı (°)	
<i>Cis</i>-[Re^{VO}(L^{3-κ²S,O})₂(OMe)]						
Re1	S2	2.3355(7)	S2	Re1	S1	92.13(3)
Re1	S1	2.3393(7)	O4	Re1	S2	92.23(6)
Re1	O4	1.9142(18)	O4	Re1	S1	93.24(6)
Re1	O2	2.1168(19)	O4	Re1	O2	80.80(8)
Re1	O1	2.105(2)	O4	Re1	O1	81.31(8)
Re1	O3	1.6999(18)	O2	Re1	S2	92.41(6)
S(2)	C(17)	1.759(3)	O(2)	Re(1)	S(1)	172.65(6)
S(1)	C(1)	1.763(3)	O(1)	Re(1)	S(2)	172.54(6)
O(4)	C(33)	1.413(3)	O(1)	Re(1)	S(1)	91.97(6)
O(2)	C(26)	1.272(3)	O(1)	Re(1)	O(2)	82.91(8)
N(2)	C(2)	1.478(4)	O(3)	Re(1)	S(2)	97.58(7)
N(2)	C(1)	1.337(4)	O(3)	Re(1)	S(1)	98.08(7)
N(3)	C(17)	1.344(4)	O(3)	Re(1)	O(4)	164.69(9)
<i>Cis</i>-[Re^{VO}(L^{3-κ²S,O})₂(OEt)]						
Re1	O1	2.121(3)	O2	Re1	S2	92.00(7)
Re1	O2	2.100(3)	O2	Re1	O1	85.25(10)
Re1	O3	1.698(3)	O3	Re1	S2	98.74(9)
Re1	O4	1.905(3)	O3	Re1	O1	86.14(12)
S1	C2	1.750(4)	O3	Re1	O2	91.86(12)
O1	C1	1.270(5)	O3	Re1	O4	167.18(12)
S1	C2	1.750(4)	O4	Re1	S1	88.93(8)
S2	C18	1.756(4)	O4	Re1	S2	93.52(8)
O1	C1	1.270(5)	O4	Re1	O1	81.44(11)
O2	C17	1.280(4)	O4	Re1	O2	83.97(11)
O4	C33	1.408(6)	O1	Re1	S1	91.17(8)
N1	C1	1.319(5)	O1	Re1	S2	174.48(9)
N1	C2	1.348(5)	C1	O1	Re1	129.1(2)
N2	C2	1.339(4)	C17	O2	Re1	126.6(2)
N2	C9	1.475(5)	C33	O4	Re1	140.6(3)
<i>Cis</i>-[(L^{3-κ²S,O})₂Re^{VO}Re^V(L^{3-κ²S,O})₂]						
Re1	S2	2.3267(19)	O4	Re1	O2	82.67(14)
Re1	S1	2.325(2)	O4	Re1	O1	81.48(14)
Re1	O4	1.9077(3)	O2	Re1	S2	91.92(15)
Re1	O2	2.116(5)	O2	Re1	S1	174.31(15)
Re1	O1	2.124(5)	O2	Re1	O1	86.1(2)
Re1	O3	1.712(5)	O3	Re1	O4	166.2(2)
S2	C14	1.745(8)	O3	Re1	O2	87.7(2)
S1	C2	1.742(8)	O3	Re1	O1	88.0(2)
O2	C13	1.262(9)	Re1	O4	Re1 ¹	180.000(13)
O1	C1	1.265(9)	S1	Re1	S2	88.24(7)
N1	C1	1.318(10)	O4	Re1	S2	92.40(5)
N1	C2	1.352(10)	O4	Re1	S1	91.64(5)
N4	C21	1.457(10)	N2	C2	S1	116.0(6)
N4	C14	1.339(10)	N2	C2	N1	114.9(7)
N4	C23	1.496(12)	O2	C13	N3	131.4(7)



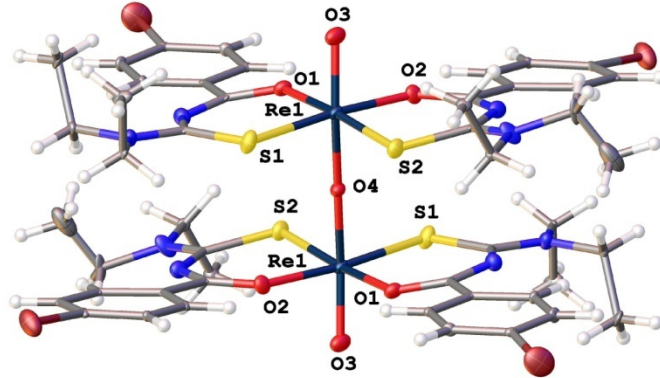
Şekil 5.18. *Cis*-[Re^{VO}(L³-κ²S,O)₂(OEt)] bileşiğinin kristal yapısı.



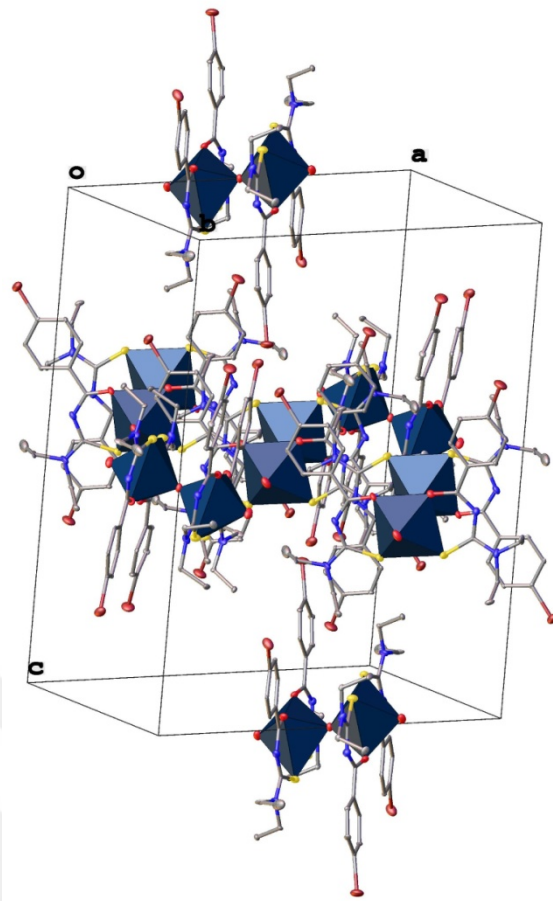
Şekil 5.19. *Cis*-[Re^{VO}(L³-κ²S,O)₂(OEt)] bileşiğinin birim hücre yapısı.

Şekil 5.20 *cis*-[(L¹-κ²S,O)₂Re^{VO}Re^V(L¹-κ²S,O)₂] kompleksinin molekül yapısını göstermektedir. Bileşiğinin X-ışını analizi için uygun kristalleri oda sıcaklığında asetonitrilin konsantre diklorometan çözeltisine difüzyonuyla elde edilmiştir. Kompleksin monoklinik birim hücresi kristalografik olarak bağımsız bir molekül içerir. Dinükleer kompleks, iki mononükleer kompleks biriminin bir okso köprü aracılığı ile *trans* konformasyonda koordine olması ile oluşmuştur. Dinükleer kompleksin içerdiği her bir monomer birim, metal atomuna koordine

olan iki eş L^1 ligandı, aksiyel pozisyondaki bir okso ve diğer mononükleer üniteye bağlayan bir okso köprüsü ile bozuk oktahedral yapıya sahiptir. Mononükleer birimdeki HL^1 ligandları metale hem kükürt hemde oksijen atomu üzerinden *cis* konfigürasyona sahip şekilde koordine olmaktadır. Mononükleer iki birimin birbirine bağlanmasıyla oluşan Re1-O4-Re2 birimi doğrusaldır (180.0°) ve buna karşılık gelen Re1-O4 bağ uzunlukları $1.9077(3)$ Å'dur. Söz konusu kompleksin karbonil ve tiyokarbonil bağ uzunlukları C1-O1 $1.265(9)$, C13-O2 $1.262(9)$, S1-C2 $1.742(8)$ ve S2-C14 $1.745(8)$ Å olarak bulunmuştur. Elde edilen bu bağ uzunlukları tipik karbonil ve tiyokarbonil ikili bağından daha uzundur. Kompleksin tiyoüre omurgasındaki C-N bağ uzunlukları C1-N1 $1.318(10)$ Å, C2-N1 $1.352(10)$ Å, C21-N4 $1.457(10)$ Å ve C23-N4 $1.496(12)$ Å olup bu bağ uzunlukları tipik bir C-N tekli bağından daha kısa, C-N çift bağından ise daha uzundur. Bu durum kompleksin $(-C(O)NC(S)N-)$ omurgasında π -elektronun önemli bir delokalizasyonunu gösterir. Kristal yapıdaki Re1-O2, Re1-O2 ve R1-O3 bağ uzunlukları sırasıyla $2.124(5)$, $2.116(5)$, ve $1.712(5)$ Å'dur ve Re1-O3 bağ uzunluğu tipik bir $Re=O$ çift bağ karakterinde, Re1-O1 ve Re1-O2 bağ uzunlukları ise tekli bağ karakterine sahiptir (**Tablo 5.3**). Kompleks bileşiğe ait birim hücre yapısı **Şekil 5.21**'de verilmiştir.



Şekil 5.20. *Cis*- $[(L^1-\kappa^2S,O)_2Re^VORe^V(L^1-\kappa^2S,O)_2]$ bileşiğinin kristal yapısı.



Şekil 5.21. *Cis*- $[(L^1-\kappa^2S,O)_2Re^VORe^V(L^1-\kappa^2S,O)_2]$ bileşiğinin birim hücre yapısı.

6. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında;

- *N,N*-Dietyl-*N'*-4-bromobenzoiltiyöüre (HL¹), *N,N*-di-*n*-propil-*N'*-4-bromobenzoiltiyöüre (HL²) ve *N,N*-di-*n*-bütil-*N'*-4-bromobenzoiltiyöüre (HL³) ligandları sentezlendi ve elementel analiz, ¹H NMR, ¹³C NMR ve FT-IR teknikleri ile karakterize edildi.
- Sentezi tamamlanan ligandların mononükleer ve dinükleer oksorenyum kompleksleri sentezlendi. Mononükleer kompleksler elementel analiz, ¹H NMR, ve FT-IR teknikleriyle, dinükleer kompleksler ise elementel analiz, ¹H NMR, ¹³C NMR, ve FT-IR ile karakterize edildi.
- Uygun kristal yapıları sahip *cis*-[Re^VO(L¹-κ²S,O)₂(OⁱPr)], *cis*-[Re^VO(L²-κ²S,O)₂(OEt)], *cis*-[Re^VO(L²-κ²SO)₂(OMe)], *cis*-[(L²-κ²S,O)₂Re^VORe^V(L²-κ²S,O)₂], *cis*-[Re^VO(L³-κ²S,O)₂(OMe)], *cis*-[Re^VO(L³-κ²S,O)₂(OEt)] ve *cis*-[(L¹-κ²S,O)₂Re^VORe^V(L¹-κ²S,O)₂] metal komplekslerinin moleküler yapısı X-ışınları tek kristal difraksiyonu çalışması ile aydınlatıldı.
- Metal komplekslerinin sentezi ve kristalizasyonu esnasında şelatlayıcı tiyöüre ligandlarının kullanılan solventlere ve uygulanan reaksiyon koşullarına dayanan koordinasyon davranışı araştırıldı.
- Komplekslerin moleküler yapılarının, kullanılan çözücülere ve uygulanan reaksiyon koşullarına bağlı olduğu tespit edildi.
- Metal komplekslerindeki alkoksi gruplarının kristalizasyon ile değiştirilebileceği saptandı.
- Mononükleer komplekslerin birbirlerine ve okso-köprülü dimerlere dönüştürülmesi incelendi ve tez kapsamında elde edilen tüm mononükleer komplekslerin su içeren çözücüler, asetronitril, kloroform, dimetilsülfoksit ve tetrahidrofuran gibi çözücülerde dimerleştiği başka bir deyişle dinükleer forma dönüştüğü gözlemlendi ve tüm bu dönüşümler ve ¹H NMR spektroskopisi ile izlendi.

KAYNAKLAR

- [1]. Beyer, L.; Hoyer, E.; Hartman, H.; Liebscher, J. *Z. Chem.* **1981**, 21, 81-91.
- [2]. 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, *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie* **1985**, 321, 457-460.
- [3]. Lazo, A. R.; Bustamante, M.; Jimenez, J.; Arada, M. A.; Yazdani-Pedram, M., Preparation and study of a1-furoyl-3, 3-diethylthiourea electrode, *Journal of the Chilean Chemical Society* **2006**, 51(3), 975-978.
- [4]. 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.
- [5]. Fernandez, E. R.; Manzano, J. L.; Benito, J. J.; Hermosa, R.; Monte, E.; Criado, J. J., Thiourea, triazole and thiadiazine compounds and their metal complexes as antifungal agents, *Journal of Inorganic Biochemistry* **2005**, 99, 1558-1572.
- [6]. Arslan, H.; Duran, N.; Sahin, N. O.; Külcü, N., Thermal behaviour and antimicrobial activity of novel series of benzoylthiourea derivative, *Asian Journal of Chemistry* **2006**, 18(3), 1710-1718.
- [7]. Sach, C.; Datt, M. S., Synthesis and characterisation of mixed-ligand platinum(II)- sulfokside complexes, [PtCl(DMSO)(L)], for potential use as chemotherapeutic agents (HL= *N,N*-dialkyl-*N'*-(3-R-benzoyl)thiourea), *Polyhedron* **2000**, 19, 1347-1354.
- [8]. Arslan, H.; Florke, U.; Kulcu, 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.
- [9]. Arslan, H.; Kulcu, N.; Florke, 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, 1065-1071.
- [10]. Khorrami, S.; Shafai, M.; Armstrong, S., Complexation of *N*-Benzoyl-*N*-methyl-*N*-phenylthiourea by Copper (II) in a Mixed Solvent System, *Journal of Chemical & Engineering Data* **2003**, 48, 142-145.
- [11]. Weiqun, Z.; Wen, Y.; Lihua, Q.; Yong, Z., Structures and vibrational spectra of the *N*-benzoyl-*N'*-dialkylthiourea derivative and their complexes with Hg (II), *Journal of Molecular Structure* **2005**, 749, 89-95.
- [12]. Weiqun, Z.; Wen, Y.; Lihua, Q., Structure and stability of thiourea with water, DFT and MP2 calculations, *Journal of Molecular Structure Theochem* **2005**, 730, 131-139.

- [13]. Weiquna, Z.; Baolonga, L.; Yanga, C.; Yonga, Z.; Yang, L., The structure and conformation analysis of *N*-2-fluorobenzoyl-*N'*-2-methoxy phenyl thiourea, *Journal of Molecular Structure: Theochem* **2005**, 715, 117-124.
- [14]. Dominguez, M.; Antico, E.; Beyer, L.; Aguirre, A., 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, 1429-1437.
- [15]. Fontas, C.; Hidalgo, M.; Salvado, V.; Antico, E., Selective recovery and preconcentration of mercury with benzoylthiourea-solid supported liquid membrane system, *Analytica Chimica Acta* **2005**, 547, 255-261.
- [16]. Avşar, G., Bazı 3d-geçiş Metallerinin *N,N*-dimetil-*N'*-benzoil tiyoüre Ligandı ile Yaptığı Komplekslerin Termal Bozunma Kinetiğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 1999.
- [17]. Karıpcin, F., Bazı soy metallerinin *N,N*-dialkil-*N''*-benzoiltiyoüre türevleri ile Şelatlarının sentezlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 1995.
- [18]. Akyıl, N., *N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyoüre Türevlerinin Bazı Geçiş Metalleriyle Yaptığı Komplekslerin Bozunma Kinetiklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 1997.
- [19]. Polat, G., Ni(II), Co(II) ve Cu(II) İyonlarının Yeni Tiyöüre Türevleri ile Şelat Bileşiklerinin Sentezi ve İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 2002.
- [20]. Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R.L., Principles of Structure and Reactivity, 4th ed., Harper Collins College Publishers, New York, *Inorganic Chemistry* 387-586 pp, 1993.
- [21]. Denticity, Compendium of Chemical Terminology the Gold Book 2nd ed., *Blackwell Scientific Publications*, Oxford, 1997.
- [22]. Shriver, D. F.; Atkins, P. W., Anorganik Kimya, Bilim Yayıncılık, 1 Baskı, 639 s, 1999.
- [23]. Ray, M.; Yap, G. P. A.; Rheingold A. L.; Borovik, A. S., Synthesis and characterization of a trigonal monopyramidal nickel(II) complex, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1995**, 17, 1777-1778.
- [24]. Lee, A. V.; Schafer, L. L., Modular *N,O*-Chelating Ligands: Group-4 Amidate Complexes for Catalytic Hydroamination, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2007**, 2007, 2245-2255.
- [25]. Bossu, F. P.; Chellappa, K. L.; Margerum, D. W., Ligand effects on the thermodynamic stabilization of copper(III)-peptide complexes, *Journal of the Chemical Society* **1977**, 99, 2195-2203.

- [26]. 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, *Inorganic Chemistry* **2005**, 44, 8680-8689.
- [27]. Kannan, S.; Barnes, C. L.; Duval, P. B., Versatile new uranyl(VI) dihalide complexes supported by tunable organic amide ligands, *Chemical Communications* **2005**, 48, 5997-5998.
- [28]. Ray, M.; Golombek, A. P.; Hendrich, M. P.; Yap, G. P. A.; Liable-Sands, L. M.; Rheingold, A. L.; Borovik, A. S., Structure and Magnetic Properties of Trigonal Bipyramidal Iron Nitrosyl Complex, *Inorganic Chemistry* **1999**, 38, 3110-3115.
- [29]. Hammes, B. S.; Ramos, M. D.; Yap, G. P. A.; Liable, S. L.; Rheingold, A. L.; Young J. R.; Borovik, A. S., C₃-Symmetric Chiral Amidate Complexes: Effects of Ligand Binding on Cavity Structure, *Inorganic Chemistry* **1997**, 36, 3210-3211.
- [30]. Neucki, M., Zur Kenntniss des Sulfoharnstoffs, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1873**, 6(1), 598-600.
- [31]. Kurnakow, N., Über Complex Metallbasen, *Erste Abhandlung, Journal für Praktische Chemie* **1895**, 51(1), 234-256.
- [32]. Kurnakow, N., Über Complexe Metallbasen, *Erste Abhandlung, Journal für Praktische Chemie* **1894**, 50(1), 481-507.
- [33]. Weiqun, Z.; Wen, Y.; Lihua, Q., Structure and stability of thiourea with water, DFT and MP2 calculations, *Journal of Molecular Structure* **2005**, 730, 131-139.
- [34]. Koch, K. R.; Miller, J.; Sieldemann, O., Determination of the nucleophilic reactivity constants for a series of *N*-(*N*-propyl)-*N'*-(*para*-*R*-benzoyl)thioureas towards trans-Pt(pyridine)₂Cl₂, *Inorganica Chimica Acta* **2002**, 331, 136-142.
- [35]. Buu-Hoi, P.H.; Xuong, D.; Nam, H., *N,N'*-Diarylthioureas and related compounds of potential biological interest, *Journal of the Chemical Society*. **1955**, 0, 1573-1581.
- [36]. Ganellin, C. R.; Hosseini, S. K.; Khalof, Y. S.; Tertiuk, W.; Arrang, J. M.; Garbarg, M.; Ligneau, X.; Schwartz, J. C., Design of potent non-thioureas H₃-receptor histamine antagonists, *Journal of Medicinal Chemistry* **1995**, 38(17), 3342-3350.
- [37]. Rida, S. M.; Labouta, I. M.; Saloma, H. M.; Ghany, Y. S. A.; El Ghazzoui, E., Kader, O., Synthesis and in vitro antimicrobial evaluation of some benzimidazol-2-yl methylthioureas, benzimidazol-2-yl acethylthiosemicarbazides and products of their condensation with monochloroacetic acid, *Pharmazie* **1986**, 41(7), 475-478.
- [38]. 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, 193-209.

- [39]. Bell, F. W.; Contrell, A. S.; Högberg, M.; Jaskinas, S. R.; Johanssen, N. G.; Jordan, C. L.; Kinnick, M. D.; Morin, J. M.; Noreen, R.; Öberg, B.; Palkowitz, J. A.; Parrish, C. A.; Pranc, P.; Sahlberg, C.; Ternansky, R. J.; Vasileff, R. T.; Vrong, L.; West, S. J.; Zhang, H.; Zhou, X. X., Phenethylthiazolethiourea (PETT) compounds, a new class of HIV-1 reverse transcriptase inhibitors. 1. Synthesis and basic structure-activity relationship studies of PETT analogs, *Journal of Medicinal Chemistry* **1995**, 38(25), 4929-4936.
- [40]. Kubata, S.; Horie, K.; Misra, K. H.; Toyooka, K.; Uda, M.; Shibuya, M.; Tereda, H., Synthesis and uncoupling activities of hydrophobic thioureas, *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* **1985**, 33(2), 662-666.
- [41]. Todoulou, O. G.; Papadakivaliraki, A. E.; Filippatos, E. C.; Ikeda, S.; Declercq, E., Synthesis and anti-myxovirus activity of some novel *N,N'*-disubstituted thioureas, *European Journal of Medicinal Chemistry* **1994**, 29(2), 127-131.
- [42]. 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, *Archiv der Pharmazie* **1991**, 324(3), 189-190.
- [43]. 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.
- [44]. Heinisch, G.; Matuszczak, B.; Ralkowitz, D.; Tantisina, B., Synthesis of *N*-aryl-*N'*-heteroaryl-substituted urea and thiourea derivatives and evaluation of their anticonvulsant activity, *Archiv der Pharmazie. Medicinal Chemistry* **1997**, 330(7), 207-210.
- [45]. Yılmaz, U., 4-Amino-3,5-dimetilpirazol'den türeyen bazı tiyoüre bileşiklerinin in vivo metabolizması, Marmara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 2007.
- [46]. Sarıbiyık, O. Y., Oksim içeren tiyoüre bileşiklerinin ve metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana, 2008.
- [47]. Westra, A. N.; Esterhuysen, C.; Koch, K. R., Intramolecular hydrogen-bond-directed coordination: *trans-bis*-(*N*-benzoyl-*N'*-propylthiourea-κS)-diiodoplatinum(II) and *trans-bis*-(*N*-benzoyl-*N'*-propylthiourea-κS)-dibromoplatinum(II), *Acta Crystallographica Section C* **2004**, 60, M395-M398.
- [48]. Saeed, A.; Flörke, U., 1-(3-Methylbenzoyl)-3-(2-methylphenyl)thiourea, *Acta Crystallographica Section E* **2007**, 63, 1390-1392.
- [49]. Su, B. Q., Synthesis, characterization and crystal structure of *N*-p-nitrobenzoyl-*N'*-pchlorophenylthiourea, *Journal of Chemical Crystallography* **2007**, 37(2), 87-90.

- [50]. Koch, K.R.; Sacht, C.; Bourne, S., Hydrophilic platinum complexes of *N*-2-hydroxyethyl and *N,N*-di(2-hydroxyethyl)-*N'*-benzoylthiourea ligands. Crystal and molecular structure of *N,N*-di(2-hydroxyethyl)-*N*-benzoylthiourea, *Inorganic Chimica Acta* **1995**, 232(1-2), 109-115.
- [51]. Arslan, H.; Flörke, U.; Külçü, N., Synthesis, characterization and crystal structure of 1-(4-chlorobenzoyl)-3-naphthalen-1-yl-thiourea, *Journal of Chemical Crystallography* **2003**, 33(12), 919-924.
- [52]. Dechamps, O. I.; Guillon, E.; Mohamadou, A.; Jean, P. B., Coordination of nickel and cobalt with *N*-morpholine or *N,N*-diethyl-*N'*-monosubstituted benzoyl thioureas, *Polyhedron* **1996**, 15(5-6), 947-952.
- [53]. Jørgensen, K. A., Transition-metal-catalyzed epoxidations, *Chemical Reviews* **1989**, 89(3), 431-458.
- [54]. Bolm, C., Vanadium-catalyzed asymmetric oxidations, *Coordination Chemistry Reviews* **2003**, 237(1), 245-256.
- [55]. Lane, B. S.; Burgess, K., Metal-catalyzed epoxidations of alkenes with hydrogen peroxide. *Chemical Reviews* **2003**, 103(7), 2457-2474.
- [56]. Machura, B.; Wolff, M.; Benoist, E.; Schachner, J. A.; Mösch-Zanetti, N. C.; Takao, K.; Ikeda, Y., Oxorhenium (V) complexes with 1H-benzimidazole-2-carboxylic acid-Synthesis, structural characterization and catalytic application in epoxidation reactions, *Polyhedron* **2014**, 69, 205-218.
- [57]. Holm, R. H., Metal-centered oxygen atom transfer reactions, *Chemical Reviews* **1987**, 87(6), 1401-1449.
- [58]. Romão, C. C.; Kühn, F. E.; Herrmann, W. A., Rhenium (VII) oxo and imido complexes: synthesis, structures, and applications, *Chemical Reviews* **1997**, 97(8), 3197-3246.
- [59]. Seymore, S. B.; Brown, S. N., Charge effects on oxygen atom transfer, *Inorganic Chemistry*, **2000**, 39(2), 325-332.
- [60]. Machura, B.; Jaworska, M.; Lodowski, P., Natural bond orbital analysis and density functional study of linear and bent oxo-bridged dimers of rhenium (V), *Journal of Molecular Structure: Theochem* **2006**, 766(1), 1-8.
- [61]. Machura, B.; Kruszynski, R.; Jaworska, M., Synthesis, crystal, molecular and electronic structure of the $[\text{ReOCl}_2(\text{pzH})_2(\text{OAsPh}_3)](\text{ReO}_4)$ and $[\{\text{ReCl}_2(\text{pzH})_2\}_2(\mu\text{-O})]$ complexes. *Polyhedron* **2006**, 25(5), 1111-1124.
- [62]. Iengo, E.; Zangrando, E. S.; Mestroni, G.; Fronzoni, M.; Stener, Alessio, E., Complexed bridging ligands: oxorhenium(V) compounds with mono-coordinated pyrazine or pyrimidine as possible building blocks for the construction of polynuclear architectures, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2001**, 8, 1338-1346.

- [63]. Gerber, T. I. A.; Hosten, E.; Tshentu, Z. R.; Mayer, P.; Pérez-Carreño, E.; Garcia-Grandia, S.; Du Preez, J. G. H., Synthesis and Structural Characterization of Dinuclear Oxorhenium (V) Complexes with Bidentate Imidazole Derivatives. *Journal of Coordination Chemistry* **2003**, 56,(12), 1063-1074.
- [64]. Morris, L. J.; Downs, A. J.; Green, J. C.; Greene, T. M.; Teat, S. J.; Parsons, S., Structural studies and matrix photochemistry of tetramethyloxorhenium(VI), $(\text{CH}_3)_4\text{ReO}$, and related compounds, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2002**, 16, 3142-3152.
- [65]. Stavropoulos, P.; Edwards, P. G.; Wilkinson, G.; Motevalli, M.; Malik, K. A.; Hursthouse, M. B., Oxoalkyls of rhenium-(V) and-(VI). X-Ray crystal structures of $(\text{Me}_4\text{ReO})_2\text{Mg}(\text{thf})_4$, $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{ReO}]_2\text{Mg}(\text{thf})_2$, $\text{Re}_2\text{O}_3\text{Me}_6$ and $\text{Re}_2\text{O}_3(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_6$. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1985**, 10, 2167-2175.
- [66]. Felixberger, J. K.; Kuchler, J. G.; Herdtweck, E.; Paciello, R. A.; Herrmann, W. A., Alkyne Coordination to Organorhenium Oxides with Rhenium in High Oxidation States, *Angewandte Chemie International Edition* **1988**, 27(7), 946-948.
- [67]. Dunitz, J. D., Orgel, L. E., 528. Application of molecular-orbital theory to some binuclear coordination compounds, *Journal of the Chemical Society Resumed*, **1953**, 0, 2594-2596.
- [68]. San Filippo Jr, J.; Fagan, P. J.; Di Salvo, F. J., Resonance Raman spectra and electronic structure of binuclear. μ -oxo-bridged decahalo transition metal complexes $\text{M}_2\text{OX}_{10}^{4-}$, M= ruthenium, osmium, tungsten, *Inorganic Chemistry* **1977**, 16(5), 1016-1021.
- [69]. Clark, R. J.; Franks, M. L.; Turtle, P. C., Vibrational spectra, resonance Raman spectra, and electronic spectra of the μ -oxo-decachlorodiruthenium (IV) ion, *Journal of the American Chemical Society*, **1977**, 99(8), 2473-2480.
- [70]. Campbell, J. R.; Clark, R. J., Resonance Raman, infrared and electronic spectral studies of the μ -Oxo-decahalogenodimetallate species $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$, $[\text{Re}_2\text{OCl}_{10}]^{3-}$, $[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$, $[\text{Re}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$, $[\text{W}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ and $[\text{W}_2\text{OBr}_{10}]^{4-}$. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1980**, 76, 1103-1118.
- [71]. Appleby, D.; Crisp, R. I.; Hitchcock, P. B.; Hussey, C. L.; Ryan, T. A.; Sanders, J. R.; Zora, J. A., Upon the electronic structure of the μ -oxo-bis [pentachlororuthenate (IV)] anion and the non-existence of caesium μ -oxo-bis [pentabromoruthenate (IV)], *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1986**, 6, 483-485.
- [72]. Campbell, J. R.; Clark, R. J. H., Resonance Raman, infra-red, and electronic spectral studies of the μ -oxo-decachlorodimetallate species, $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ and $[\text{Re}_2\text{OCl}_{10}]^{3-}$ and related ions, *Molecular Physics* **1978**, 36(4), 1133-1148.
- [73]. Weaver, T. R.; Meyer, T. J.; Adeyemi, S. A.; Brown, G. M.; Eckberg, R. P.; Hatfield, W. E.; Untereker, D., Chemically significant interactions between ruthenium ions in oxo-bridged

- complexes of ruthenium (III), *Journal of the American Chemical Society* **1975**, 97,(11), 3039-3048.
- [74]. Schneider, R.; Weyhermueller, T.; Wieghardt, K.; Nuber, B., Mononuclear and dinuclear ruthenium complexes containing the LRu(acac) fragment. Crystal structures of [LRu^{III}(acac)(OH)]PF₆·nH₂O, [LRu^{III}(acac)]₂(μ-O₂H₃)(PF₆)₃, and [LRu^{III}(acac)]₂(μ-O)(PF₆)₂. Characterization of the mixed-valence species [LRu(acac)]₂(μ-O)(PF₆)₃ (L= 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane), *Inorganic Chemistry* **1993**, 32(22), 4925-4934.
- [75]. Nguyen, H. H.; Abram, U., *N*-Picoyl-*N'*-benzoylthiourea, H₂ picbtu-A new ligand with a remarkable coordination mode. Synthesis and structures of H₂ picbtu and its tetrameric oxorhenium (V) complex, *Inorganic Chemistry Communications* **2008**, 11(12), 1478-1480.
- [76]. Wioppiold, T. A.; Ackermann, J.; Lang, E. S.; Abram, U., Bi- and tetranuclear oxidorhenium (V) complexes with a bipodal pyrroloylthioureato ligand, *Polyhedron* **2015**, 87, 202-207.
- [77]. Sathdeo, S.; Schoultz, X.; Gerber, T. I.; Betz, R.; Hosten, E. C., Reactivity of a benzothiazole-thiourea derivative with the oxorhenium (V) core: Isolation of rhenium(III) and (V) complexes, *Polyhedron* **2016**, 112, 1-5.
- [78]. Gomez, J. D. C.; Balcazar, E.; Hagenbach, A.; Noufele, C. N.; Abram, U., Benzoylamido-substituted thiazoles and thiazolidines and their rhenium complexes, *Polyhedron* **2016**, 117, 293-299.
- [79]. Kühn, F. E.; Scherbaum, A.; Herrmann, W. A., Methyltrioxorhenium and its applications in olefin oxidation, metathesis and aldehyde olefination, *Journal of organometallic chemistry* **2004**, 689, 4149-4164.
- [80]. Kirillov, A. M.; Haukka, M.; Kirillova, M. V.; Pombeiro, A. J., Single-Pot Ethane Carboxylation Catalyzed by New Oxorhenium (V) Complexes with *N,O* Ligands, *Advanced Synthesis Catalysis* **2005**, 347(10), 1435-1446.
- [81]. Das, S.; Chakraborty, I.; Chakravorty, A., Chemistry of azopyrimidine chelates of Re^VO, Re^{III}OPPh₃ and Re^VNAr, *Polyhedron* **2003**, 22, 901-907.
- [82]. Bhattacharyya, S.; Chakraborty, I.; Dirghangi, B. K.; Chakravorty, A., Oxygen atom transfer from Re^VO to tertiary diphosphines: spacer length and chemical differentiation of products, *Chemical Communications* **2000**, 18, 1813-1814.
- [83]. Sengupta, S.; Gangopadhyay, J.; Chakravorty, A., Tertiary phosphine binding to pyridylazole chelated rhenium via substitution in phosphine oxide precursors: geometrical preference, twin isomerization and effects of diphosphine spacer length and metal oxidation state, *Dalton Transactions* **2003**, 0, 4635-4643.
- [84]. Bhattacharyya, S.; Chakraborty, I.; Dirghangi, B. K.; Chakravorty, A., Oxygen atom transfer from nitrogenous Re^VO reagents to diphosphines and subsequent transformations. Rhenium(III) products and reaction models, *Inorganic Chemistry* **2001**, 40, 286-293.

- [85]. Machura, B.; Wolff, M.; Switlicka, A., Novel oxorhenium complex of 4,5-diaza-fluoren-9-one-synthesis, spectroscopic characterization, X-Ray structure and DFT calculations, *Inorganic Chemistry Communications* **2011**, 14, 17-21.
- [86]. Machura, B.; Wolff, M.; Benoist, E.; Schachner, J. A.; Mosch, Z. N. C.; Takao, K.; Ikeda, Y., Oxorhenium(V) complexes with 1*H*-benzimidazole-2-carboxylic acid-Synthesis, structural characterization and catalytic application in epoxidation reactions, *Polyhedron* **2014**, 69, 205-218.
- [87]. Sarkar, R.; Hens, A.; Rajak, K. K., Synthesis, characterization and DFT study of oxorhenium(V) complexes incorporating quinoline based tridentate ligands, *The Royal Society of Chemistry Advances* **2015**, 5, 15084-15095.
- [88]. Zhu, Z.; Espenson, J. H., Methylrhenium trioxide as a catalyst for oxidations with molecular oxygen and for oxygen transfer, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1995**, 103, 87-94.
- [89]. Sousa, S. C. A.; Fernandes, A. C., Efficient deoxygenation methodologies catalyzed by oxomolybdenum and oxo-rhenium complexes, *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, 284, 67-92.
- [90]. Ison E. A.; Cessarich, J. E.; Du, G.; Fanwick, P. E.; Abu-Omar, M. M., Synthesis of Cationic Oxorhenium Salen Complexes via μ -Oxo Abstraction and Their Activity in Catalytic Reductions, *Inorganic Chemistry* **2006**, 45, 2385-2387.
- [91]. Binzet, G., Benzoiltiyöüre Türevleri ile Metal Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri, Doktora Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 2009.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Ali NAIL SELÇİK
Doğum Tarihi : 29-04-1991
E-mail : alinailselcik@gmail.com
Öğrenim Durumu : Yüksek Lisans

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Kimya	Mersin Üniversitesi	2011-2015
Yüksek Lisans	Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler	Mersin Üniversitesi	2015-2018

ESERLER

Makaleler ve Bildiriler

1. Arslan, H., Gumus, İ., Solmaz, U., Keskin, E., Binzet, G., Arslan, B., Selcik, N. A., Bozkurt, S., Hirshfeld surface analyses and crystal structures of supramolecular self-assembly thiourea derivatives directed by non-covalent interactions, 2nd International Mediterranean Science and Engineering Congress, Çukurova University, Adana, Turkey, 25-27 October 2017.
2. Arslan, H., Gumus, İ., Solmaz, U., Keskin, E., Binzet, G., Arslan, B., Selcik, N. A., Bozkurt, S., Structural considerations on benzamide derivatives: Synthesis, crystal structure and Hirshfeld surface analysis, 3rd International Turkish Congress on Molecular Spectroscopy, Muğla/Bodrum, Turkey, 26-29 August 2017.
3. Gumus, I.; Arslan, H.; Solmaz, U.; Keskin, E.; Binzet, G.; Arslan, B.; Selcik, A. N.; Bozkurt, S., Supramolecular self-assembly of new benzamide derivatives directed by intermolecular and π -stacking interactions: Crystal structures and Hirshfeld surface analyses, 3rd International Turkish Congress on Molecular Spectroscopy, Muğla/Bodrum, Turkey, 26-29 August 2017.
4. Turunc, E.; Binzet, R.; Arslan, H.; Kahraman, O.; Binzet, G., İlkay, G.; Keskin, E.; Solmaz, U.; Arslan, B.; Selcik, A. N., *Onosma Malatyana* Binzet Extract Mediated Biosynthesis of Ag Doped ZnO Nanoparticles and its Sensing Application. I. Tıbbi ve Aromatik Bitkiler Kongresi, Konya, Türkiye, 11-12 Mayıs 2017.
5. Uvacin, E., Solmaz, U., Selcik, N. A., Bozkurt, S., Gumus, İ., Aslantatar, E., Binzet, G., Dögen, A., Arslan, B., Arslan, H., Synthesis characterization and antimicrobial activity of benzamide derivatives and their palladium and platinum complexes, 28. Ulusal Kimya Kongresi, Mersin, 15-21 Ağustos 2016.

6. Solmaz, U., Uvacin, E., Selcik, N. A., Bozkurt, S., Gumus, İ., Aslantatar, E., Binzet, G., Dögen, A., Arslan, B., Arslan, H., *N-(Bis(2,4-dimethoxybenzyl)carbamoithiöyl)-4-methoxybenzamide ligand and it's Pt(II)/Pd(II) metal complexes: synthesis, characterization and antimicrobial activity'*, 28. Ulusal Kimya Kongresi, Mersin, 15-21 Ağustos 2016.
7. Turunç, E.; Binzet, R.; Arslan, H.; Binzet, G.; Gumus, I.; Keskin, E.; Solmaz, U.; Arslan, B.; Selcik, A. N.; Bozkurt, S., Green synthesis of palladium and silver nanoparticles using *Lithodora hispidula* (Sm) Griseb. and their electroanalytical application. 1st International Mediterranean Science and Engineering Congress, Çukurova University, Congress Center, Adana, Turkey, 26-28 October 2016.
8. Bozkurt, S., Selcik, N. A., Arslan, H., Gumus, I., Synthesis, crystal structures and Hirshfeld surface analyses of a new oxorhenium(V) complex, 2nd International Mediterranean Science and Engineering Congress, Çukurova University, Adana, Turkey, 25-27 October 2017.
9. Selcik, N.A., Bozkurt, S., Arslan, H., Gumus, İ., Synthesis, crystal structures and Hirshfeld surface analysis of oxorhenium(V) complex with a N,N-diethyl-N'-4-bromobenzoylthiourea, 2nd International Mediterranean Science and Engineering Congress, Çukurova University, Adana, Turkey, 25-27 October 2017.

Projeler

1. Co(II)-[N,N'-(3,6-Dikloro-9H-karbazol-1,8-diil)bis(4-metoksibenzamid)] İle Modifiye Camsı Karbon Elektrot Hazırlanması ve Elektroanalitik Uygulaması, BAP, Proje No: 2016-1-AP4-1429, Araştırmacı, Devam ediyor.
2. N,N-Dialkil-N'-(4-Bromo-Benzoil)Tiyöüre Ligandlarının Oksorenyum Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, BAP, Proje No: Proje no: 2017-1-TP2-2106, Araştırmacı, Devam ediyor.