

**SUBSTİTUE BENZAMİT TÜREVİ LİGAND VE  
METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK AKTİVİTE  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**EBRU UVAÇIN**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOTEKNOLOJİ VE İLERİ MALZEMELER  
ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MERSİN  
ARALIK – 2015**

**SUBSTİTUE BENZAMİT TÜREVİ LİGAND VE  
METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK AKTİVİTE  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**EBRU UVAÇIN**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOTEKNOLOJİ VE İLERİ MALZEMELER  
ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Danışman  
Prof.Dr. Hakan Arslan**

**MERSİN  
ARALIK – 2015**



## SUBSTITUE BENZAMİT TÜREVİ LİGAND VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK AKTİVİTE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ebru UVAÇIN

### ÖZ

Geçiş metalleri ile farklı donör gruplara sahip ligandların meydana getirdikleri bileşikler koordinasyon kimyasında önemli bir yer teşkil etmektedir. Bu tip bileşiklerin yapı ve özelliklerinin incelenmesi kapsamında gerçekleştirilen bu tez çalışmasında; benzamit türevi kısaç ligand tipinde dokuz adet yeni bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonları  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, COSY, HMQC, LC-MS ve FT-IR teknikleriyle yapılmıştır. Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin Zn(II) ve Co(II) geçiş metali kompleksleri inert ortamda sentezlenmiştir. Metal komplekslerin yapıları;  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR (Zn(II) kompleksleri), FT-IR ve KBr oran analizi teknikleri ile karakterize edilmiştir. Saf olarak elde edilen metal komplekslerinin dioksijen varlığında katalitik aktiviteleri incelenmiş ve oksidasyon reaksiyonunda substrat olarak trifenilfosfin ( $\text{PPh}_3$ ) kullanılmıştır. Gerçekleştirilen aktivite testi sonucunda sadece Co(II) komplekslerinin aktivite gösterdiği belirlenmiştir. En yüksek aktiviteyi sırasıyla  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^7)_2]$ ,  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^6)_2]$ ,  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^3)_2]$  ve  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^8)_2]$  komplekslerinin gösterdiği tespit edilmiştir. Bu metal kompleksler için, TON ve TOF değerleri sırasıyla; 8.1/0.338, 6.6/0.275, 5.8/0.242 ve 5.4/0.225  $\text{s}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Benzamit Türevleri, Kısaç (NNN) Tipinde Metal Kompleks, Homojen Katalizör, Katalitik Oksidasyon

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

## **SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC ACTIVITY PROPERTIES OF SUBSTITUTED BENZAMIDE DERIVATIVE LIGANDS AND THEIR METAL COMPLEXES**

**Ebru Uvaçin**

### **ABSTRACT**

The compounds which formed with transition metals of ligands that have different donor groups, takes an important place in coordination chemistry. Conducted to examine the structure and properties of these compounds, in this thesis study; the pincer type of nine new benzamide derivative ligands were synthesized and characterized by  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, COSY, HMQC, LC-MS and FT-IR techniques. Co(II) and Zn(II) transition metal complexes of these ligands were synthesized in the inert atmosphere. Structure of metal complexes were characterized by  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR (Zn(II) metal complexes), FT-IR and also with KBr rate analysis techniques. Catalytic activity of the pure metal complexes were investigated in presence of dioxygen. Triphenylphosphine ( $\text{PPh}_3$ ), was used as a substrate in this oxidation reaction. As a result of catalytic activation tests, only Co(II) metal complexes were found to be catalytically active.  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^7)_2]$ ,  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^6)_2]$ ,  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^3)_2]$  and  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^8)_2]$  complexes were showed higher catalytic activity than other metal complexes. Calculated TON/TOF values for these complexes were found as; 8.1/0.338, 6.6/0.275, 5.8/0.242 and 5.4/0.225  $\text{s}^{-1}$  respectively.

**Key Words:** Benzamide Derivatives, Pincer (NNN) Type Metal Complex, Homogeneous Catalyst, Catalytic Oxidation

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

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca sahip olduğu bilimsel bilgi ve deneyimlerini sunarak bana yol gösteren ve desteğini esirgemeyen çok değerli danışman hocam Prof.Dr. Hakan ARSLAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Verdiği destek için değerli hocam Yrd.Doç.Dr. Gün BİNZET'e; yüksek lisansa başlamamda büyük etkisi olan 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 spektrumlarının alınmasındaki emeği için Uz. Tuncay İNCE'ye; GC ve GC/MS spektrumlarının alınmasında sağladığı kolaylık için Uz. Cihan GEÇGEL'e ve yaptığım tez çalışmama maddi destek sunan Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler Birimi'ne (Proje no: BAP-FBE KB(EU) 2014-YL) teşekkür ederim.

Yapılan tez çalışmasının her aşamasında her daim yanımda olan bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, desteklerini hiç eksik etmeyen Yrd.Doç.Dr. İlkay GÜMÜŞ ve Uz. Ümmühan SOLMAZ'a ayrıca teşekkür ederim.

Aynı çalışma ortamını paylaştığım çok sevdiğim laboratuvar arkadaşlarım Uz. Emrah ASLANTATAR ve Uz. Efraim AYDOĞDU'ya teşekkür ederim.

Ve son olarak hayatımın her anında yanımda yer alan, bana olan desteklerini ve sevgilerini hep hissettiğim AİLEME sonsuz teşekkür eder, şükranlarımı sunarım.

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

<b>ÖZ</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>x</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. GENEL BİLGİ</b> .....	<b>3</b>
2.1. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİ .....	3
2.1.1. Kısaç Tipi Ligandlar .....	4
2.1.1.1. Redoks aktif kısaç ligandlar .....	6
2.2. KATALİZÖR .....	7
2.2.1. Katalizörlerin Sınıflandırılması .....	9
2.2.2. Homojen ve Heterojen Katalitik Sistemler .....	9
<b>3. LİTERATÜR ÖZETİ</b> .....	<b>14</b>
<b>4. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	<b>22</b>
4.1. KULLANILAN CİHAZLAR .....	22
4.2. KULLANILAN KİMYASALLAR .....	23
4.3. LİGAND SENTEZİ .....	23
4.3.1. <i>Bis</i> (2-nitrofenil)amin (1) Bileşiğinin Sentezi .....	25
4.3.2. <i>Bis</i> (2-aminofenil)amin (2) Bileşiğinin Sentezi .....	25
4.3.3. H <sub>3</sub> L <sup>1-9</sup> Ligandlarının Genel Sentez Metodu .....	26
4.4. KOMPLEKS SENTEZİ .....	26
4.4.1. [Et <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [M(HL <sup>1-9</sup> ) <sub>2</sub> ] Komplekslerinin Genel Sentez Metodu .....	26
4.4.2. [Et <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [M <sub>2</sub> (L <sup>1-9</sup> ) <sub>2</sub> ] Komplekslerinin Genel Sentez Metodu .....	27
4.5. KBr ORAN ANALİZİ .....	28
4.6. KATALİTİK AKTİVİTE TESTLERİNİN YAPILMASI .....	28
4.6.1. Katalitik Aktivite Testleri İçin Metot Oluşturma .....	28

4.6.1.1. Trifenilfosfin bileşiğinin oksidasyonu .....	28
4.6.1.1.1. <i>Trifenilfosfin bileşiğinin GC ve GC-MS ile karakterizasyonu</i> .....	28
4.6.1.1.2. <i>Trifenilfosfinoksit bileşiğinin sentezi ve GC/GC-MS ile karakterizasyonu</i> .....	30
4.6.1.1.3. <i>Trifenilfosfin bileşiğinin NMR ile karakterizasyonu</i> .....	31
4.6.1.1.4. <i>Trifenilfosfinoksit bileşiğinin sentezi ve <sup>31</sup>P NMR ile karakterizasyonu</i> ...	32
4.6.1.1.5. <i>Trifenilfosfin bileşiğinin katalizör varlığında oksidasyon testleri</i> .....	34
<b>5. BULGULAR ve TARTIŞMA .....</b>	<b>35</b>
5.1. SENTEZ ÇALIŞMALARINA AİT BULGULAR ve TARTIŞMA .....	35
5.1.1. Sentezlenen Ligandların Karakterizasyonu .....	35
5.1.2. Sentezlenen Komplekslerin Karakterizasyonu .....	50
5.2. KOMPLEKSLERİN KATALİTİK AKTİVİTE BULGULARI .....	60
<b>6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>66</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>68</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>76</b>



## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
Çizelge 2.1. Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması .....	12
Çizelge 4.1. Sentezlenen bileşiklerin adı ve kodları .....	23
Çizelge 5.1. Sentezi gerçekleştirilen metal kompleksler .....	50
Çizelge 5.2. Metal komplekslerin sentezinden elde edilen KBr verileri .....	51
Çizelge 5.3. Bazı kobalt komplekslerinin manyetik süseptibilite sonuçları .....	53
Çizelge 5.4. Metal komplekslerin dioksijen ile, trifenilfosfin bileşiğinin oksidasyon reaksiyonu üzerindeki katalitik etkileri .....	63
Çizelge 5.5. Metal komplekslerinin O <sub>2</sub> ve O <sub>2</sub> 'siz ortamdaki maksimum absorbansın olduğu dalgaboyları .....	63

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 2.1. Koordinasyon bileşiği oluşum tepkimesi .....	3
Şekil 2.2. Genel kısaç ligand yapısı .....	5
Şekil 2.3. 2013 yılında farklı metal iyonlarıyla yapılan kısaç komplekslerle ilgili yayınların yüzdeler dağılımı .....	6
Şekil 2.4. Katalizörsüz ve katalizörlü tepkimelerde etkinleşme enerjisi değişimi .....	8
Şekil 2.5. Katalizörün bir kimyasal reaksiyon üzerindeki basit gösterimi .....	10
Şekil 3.1. Antimikrobiyal özellik gösteren zerdeçal bitkisi (a) ve ondan sentezlenen 3,4-dihidropirimidinon (b)'un moleküler yapısı .....	15
Şekil 3.2. Aldehitlerin ve iminlerin Knölker katalizörü* ile redüktif aminasyonu ...	17
Şekil 3.3. Milstein'in rutenyum katalizörüyle termal dihidrojen ve suyun ışık enerjisi ile uyarılması sonucu dioksijen oluşumu .....	17
Şekil 3.4. [FeII(PDI)] <sup>2-</sup> tarafından katalizlenen çok yönlü organik dönüşümler .....	18
Şekil 3.5. Difenilhidrazinin katalitik reaksiyonunda yer alan redoks aktif amidofenolat tipi ligandlar .....	19
Şekil 3.6. Asimetrik NNN tipinde kısaç ligandların sentezi .....	20
Şekil 3.7. Cr(III) ve Cr(V) komplekslerinin moleküler yapıları .....	20
Şekil 4.1. Başlangıç maddeleri ve ligandların sentez reaksiyonları .....	24
Şekil 4.2. <i>Bis</i> (2-nitrofenil)amin bileşiğinin sentez reaksiyonu .....	25
Şekil 4.3. <i>Bis</i> (2-aminofenil)amin bileşiğinin sentez reaksiyonu .....	25
Şekil 4.4. [Et <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [M(HL <sup>1-9</sup> ) <sub>2</sub> ] ve [Et <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [M <sub>2</sub> (L <sup>1-9</sup> ) <sub>2</sub> ] komplekslerinin genel sentez reaksiyonu .....	27
Şekil 4.5. Trifenilfosfin bileşiğinin GC spektrumu (8.925 min) .....	29
Şekil 4.6. Trifenilfosfin bileşiğinin GC-MS spektrumu (8.925 min) .....	29
Şekil 4.7. Trifenilfosfin bileşiğinin H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile oksidasyonu .....	30
Şekil 4.8. Trifenilfosfinin oksidasyon reaksiyonu GC spektrumu (PPh <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> reaksiyonu, t = 12 dk) .....	30
Şekil 4.9. Trifenilfosfin oksidasyon reaksiyonunun takibine ait GC-MS spektrumu (10.551 min) .....	31
Şekil 4.10. Trifenilfosfin bileşiğinin fosfor <sup>31</sup> P NMR spektrumu .....	32

Şekil 4.11. Trifenilfosfinin oksidasyon reaksiyonuna ait $^{31}\text{P}$ NMR ( $\text{PPh}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ reaksiyonu, $t = 1$ dk) .....	33
Şekil 4.12. Trifenilfosfinin oksidasyon reaksiyonuna ait $^{31}\text{P}$ NMR ( $\text{PPh}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ reaksiyonu, $t = 12$ dk) .....	33
Şekil 4.13. Trifenilfosfin bileşiğinin genel oksidasyon reaksiyonu .....	34
Şekil 5.1. $\text{H}_3\text{L}^7$ bileşiğinin LC-MS spektrumu .....	41
Şekil 5.2. $\text{H}_3\text{L}^5$ , $\text{H}_3\text{L}^2$ ve $\text{H}_3\text{L}^8$ nolu bileşiklere ait FT-IR spektrumu .....	41
Şekil 5.3. $\text{H}_3\text{L}^5$ , $\text{H}_3\text{L}^2$ ve $\text{H}_3\text{L}^8$ nolu bileşiklere ait $^1\text{H}$ NMR spektrumu .....	42
Şekil 5.4. $\text{H}_3\text{L}^4$ bileşiğinin $^1\text{H}$ NMR spektrumu .....	43
Şekil 5.5. $\text{H}_3\text{L}^4$ bileşiğinin $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu .....	44
Şekil 5.6. $\text{H}_3\text{L}^4$ bileşiğinin COSY spektrumu .....	44
Şekil 5.7. $\text{H}_3\text{L}^4$ bileşiğinin HMQC spektrumu .....	45
Şekil 5.8. Sentezlenen bileşiklerin iskelet yapısı .....	45
Şekil 5.9. İskelet yapıya farklı pozisyonlarında ( $o,m,p$ ) bağlanan sırasıyla; Cl, Br ve $\text{CH}_3$ substituentlerinin, yapıdaki NH gruplarına ait $^1\text{H}$ NMR sinyalleri üzerindeki etkisi .....	47
Şekil 5.10. İskelet yapıya sırasıyla ( $o,m,p$ ) pozisyonlarında bağlanan farklı Cl, Br ve $\text{CH}_3$ substituentlerinin, yapıdaki NH gruplarına ait $^1\text{H}$ NMR sinyalleri üzerindeki etkisi .....	49
Şekil 5.11. $\text{H}_3\text{L}^5$ ligandı (a) ve $\text{K}_2[\text{Zn}_2(\text{L}^5)_2]$ (b) kompleksinin FT-IR spektrumu ...	52
Şekil 5.12. $\text{H}_3\text{L}^4$ ligandı (a) ve $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Zn}_2(\text{L}^4)_2]$ (b) kompleksinin FT-IR spektrumu .....	52
Şekil 5.13. $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^9)_2]$ kompleksinin $^1\text{H}$ NMR spektrumu .....	56
Şekil 5.14. $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Zn}_2(\text{L}^6)_2]$ kompleksinin $^1\text{H}$ NMR spektrumu .....	57
Şekil 5.15. $\text{K}_2[\text{Zn}_2(\text{L}^3)_2]$ kompleksinin $^1\text{H}$ NMR spektrumu .....	58
Şekil 5.16. $\text{K}_2[\text{Zn}_2(\text{L}^3)_2]$ kompleksinin $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu .....	58
Şekil 5.17. $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^4)_2]$ (a) ve $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}_2(\text{L}^4)_2]$ (b) komplekslerinin FT-IR spektrumları .....	59
Şekil 5.18. $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^8)_2]$ kompleksinin katalizörlüğünde trifenilfosfinin ( $\text{PPh}_3$ )'nin trifenilfosfinoksit ( $\text{OPPh}_3$ )'e oksidasyonu .....	60
Şekil 5.19. Trifenilfosfin bileşiğinin oksidasyon reaksiyonunun GC spektrumu ( $\text{PPh}_3 + [\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^8)_2]$ $t = 3$ saat) .....	60

Şekil 5.20. Trifenilfosfin bileşiğinin oksidasyon reaksiyonunun GC spektrumu ( $\text{PPh}_3 + [\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^8)_2]$ t = 12 saat) .....	61
Şekil 5.21. Trifenilfosfin bileşiğinin oksidasyon reaksiyonunun GC spektrumu ( $\text{PPh}_3 + [\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^8)_2]$ t = 24 saat) .....	61
Şekil 5.22. Trifenilfosfin bileşiğinin oksidasyon reaksiyonunun GC spektrumu ( $\text{PPh}_3 + [\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^8)_2]$ t = 48 saat) .....	62
Şekil 5.23. $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^8)_2]$ kompleksinin oksijensiz ve oksijenli ortamda UV-Vis spektroskopisi ile izlenmesi .....	64



## SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	: Tetraaminbakır(II)sülfat
EDTA	: Etilendiamintetra asetik asit
P	: Fosfor
N	: Azot
Ph	: Fenil
iPr	: İzopropil
$\Delta H$	: Tepkime entalpisi
Ee	: Etkinleşme enerjisi
TON	: Çevirim sayısı
TOF	: Çevirim frekansı
Pt	: Platin
$\text{V}_2\text{O}_5$	: Vanadyum Pentoksit
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	: Silisyumdioksit / Alüminyumoksit
ZnO	: Çinko oksit
$[\text{Co}(\text{ap})_2]^-$	: Kobalt amidofenolat
$\text{NAD}^+/\text{NADH}$	: Nikotinamid adenin dinükleotid
NMR	: Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
FT-IR	: Fourier Döngüsel İnfrared Spektroskopisi
LC-MS/MS	: Kütle spektrometresi
GC	: Gaz kromatografisi
GC/MS	: Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
ppm	: Milyonda bir birim
$^1\text{H}$ NMR	: Proton nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
$^{13}\text{C}$ NMR	: Karbon-13 nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
$^{31}\text{P}$ NMR	: Fosfor-31 nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
COSY	: İki boyutlu korelasyon spektroskopisi
HMQC	: Heteronükleer multipler kuantum korelasyon spektroskopisi
DMSO	: Dimetilsülfoksit
$\text{KO}^t\text{Bu}$	: Potasyum <i>tert</i> -bütoksit
THF	: Tetrahidrofur

Pd/C	: Paladyum karbon
DCM	: Diklorometan
Et <sub>3</sub> N	: Trietilamin
NaHCO <sub>3</sub>	: Sodyumbikarbonat
KBr	: Potasyumbromür
DMF	: Dimetilformamit
Et <sub>4</sub> NBr	: Tetraetilamonyumbromür
KH	: Potasyumhidrür
PPh <sub>3</sub>	: Trifenilfosfin
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	: Hidrojenperoksit
OPPh <sub>3</sub>	: Trifenilfosfinoksit
DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	: Dötero-dimetilsülfoksit
$\delta$	: Kimyasal kayma
cm <sup>-1</sup>	: Dalga sayısı
$\nu$	: Gerilme frekansı
s	: Singlet
d	: Dublet
m	: Multiplet
<i>o</i>	: Orto
<i>m</i>	: Meta
<i>p</i>	: Para

## **1. GİRİŞ**

Bilim dünyasında gün geçtikçe, geçiş metalleri ile farklı donör gruplara sahip ligandların meydana getirdikleri koordinasyon bileşiklerinin yapı ve özelliklerinin incelenmesi daha da fazla önem kazanmaktadır. Koordinasyon bileşikleri veya metal kompleksleri genellikle merkez atomu olarak bir metal içeren, iyonlar veya moleküllerin bu metal atomunu çepeçevre sardığı bileşiklerdir. Çözücüde kısmi bir dissosiasyona uğramalarına rağmen, bozulmamaları sebebiyle bu bileşikler; geçiş metalleri tarafından sağlanan katalitik reaksiyonlar ve oksidasyon reaksiyonları başta olmak üzere geniş bir uygulama alanı bulmuştur [1-7].

Birçok endüstriyel ve biyolojik işlemlerde, organik substratların katalitik oksitlenmesi ana kimyasal değişimlerden [8,9]. Alkoller, epoksitler ve karbonil ihtiva eden bileşikler gibi petrol bazlı kimyasal hammaddelerin sentetik olarak daha kullanışlı substratlara dönüşümü işlemlerinde dünya çapında milyonlarca ton madde kullanılmaktadır [9]. Bu reaksiyonların oksijen ihtiva eden ürünleri, ilaç endüstrisinde ve büyük miktarda ticari kimyasal ürünlerin üretiminde kullanılırlar [9-11]. Endüstriyel ölçekte oksidasyon işlemlerinin gerçekleşmesi ekonomik ve çevresel kaygıları oluşturmaktadır. Bu işlemlerde oksidant olarak genellikle dioksijen tercih edilmektedir [12].

Oksidasyon reaksiyonlarında yer alan ligandın elektronik yapısı üzerinde gerçekleştirilen bazı yenilemeler sayesinde liganda bağlanan metalde istenilen değişimler sağlanabilir hale gelmiştir [13]. Ligandın elektron verme özelliğinde yapılan değişimler geçiş metallerinin reaktifliği üzerinde etkilidir. Alışılmış yaklaşımlarda ligandların elektriksel ve sterik özellikleri katalizörün performansını kontrol etmek için kullanılmaktadır ancak bu yaklaşımda ligandların etkisi sınırlıdır [1,2]. Son zamanlardaki gelişmelerle beraber daha çok aktif ve katalitik basamakta elementel bağ aktivasyonunda daha fazla öne çıkan ligandlar sentezlenmektedir. Buna bağlı olarak metal ve ligandın işbirliği sonucunda kimyasal proseslerin kolaylaştırılması olanaklı hale getirilmiştir. Redoks aktif gruplarla beraber elektrokimyasal oksidasyon sırasında ligandın elektron zenginliği korunabilir hale getirilmiş ve indirgenme prosesinin başka bir destekleyici sentez basamağına ihtiyaç duyulmaksızın gerçekleşmesi sağlanmıştır [8,9,14].

Bu tez kapsamında, literatürde bulunmayan benzamit türevi NNN kısaç tipte redoks aktif potansiyele sahip olabilecek ligandlar ve bu ligandların çinko ve kobalt metal kompleksleri sentezlenmiştir. Uygun metal komplekslerin katalitik aktivitesinin incelenmesiyle, literatüre hem yeni çalışmalar kazandırılmış hem de son zamanlarda popüler olan ve çeşitli araştırma gruplarının üzerinde yoğunlaşmış olduğu iskelet yapının katalitik aktivite üzerine olan etkileri daha da aydınlatılmaya çalışılmıştır.





## 2. GENEL BİLGİ

### 2.1. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİ

Bir merkezi atomun ligand adı verilen değişik sayıda atom veya atom gruplarınca koordine edilmesi ile oluşan bileşiğe koordinasyon bileşiği veya kompleks adı verilir. Merkezi atom, ligandlar ve koordinasyon bileşiği nötral veya iyonik olabilir. Merkezi atom genellikle pozitif yüklü geçiş elementidir. Ligandlar ise anyonik veya molekülerdir ve üzerlerinde bir veya daha çok sayıda ortaklanmamış elektron çifti bulunur.

Koordinasyon bileşiği oluşum tepkimesi, ortaklaşa kullanılmak üzere merkez atomunun elektron çifti alıcı, ligandların ise elektron çifti verici oldukları dikkate alınır, bir Lewis asit-baz tepkimesi olarak düşünülebilir. Oluşan M-L bağının koordine kovalent bağ olduğu kabul edilir. Çünkü, ortaklaşa kullanılan her iki elektron da ligand tarafından sağlanmıştır (Şekil 2.1) [15].



Lewis asidi

Lewis bazı

Koordinasyon bileşiği

(Elektron çifti alıcı)

(Elektron çifti verici)

(Lewis tuzu)

M: Merkezi metal atomu

L: Ligand

**Şekil 2.1.** Koordinasyon bileşiği oluşum tepkimesi [15].

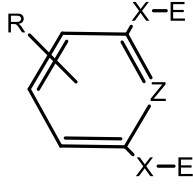
Bir ligantta doğrudan metal atomuna bağlanan atom donör (verici) atom olarak adlandırılır. Örneğin  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  (Tetraaminbakır(II)sülfat) kompleks iyonunda azot donör atomdur. Bir kompleks iyonda merkez metal atomunu çevreleyen donör atomların sayısına koordinasyon sayısı denir. Sundukları donör atomların sayısına bağlı olarak, ligandlar tek dişli, iki dişli veya çok dişli olarak sınıflandırılırlar.  $\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{NH}_3$  sadece tek donör atomları nedeniyle tek dişli ligantlardır.

Etilendiamin ise iki dişli bir liganttır. İki ve çok dişli ligantlara metal atomunu kısıkaç gibi sardıkları için şelat yapan ligantlar da denir. Metal zehirlenmelerinde tedavi edici çok dişli bir ligand olan etilendiamintetraasetat iyonu EDTA (Etilendiamintetraasetikasit), şelatlarla bir örnektir [16].

### 2.1.1. Kısaç Tipi Ligandlar

Kısaç tipi ligandlar, metal merkezine üç eş düzlemde, çoğunlukla meridyonel formda sıkıca bağlanması yoluyla iki kararlı siklometal halkasının oluşumunu sağlayan ligandlardır. Bu iki siklometal halkası beş üyeli, altı üyeli ya da beş ve altı üyenin hibrit şekliyle oluşabilmektedir [17-21].

Kısaç bir ligand, geçiş metalleri ve metalin merkezine koordine olan üç atom arasındaki bağlanma noktalarının belirtilmesiyle adlandırılır. Merkezi kısım (Piridin, benzen, vb.) arasında iki ara atom varsa ve destekleyici atomlar karbon atomlarıysa ya da ara atom yoksa bu durumdaki ligandlar kısaç ligand kapsamına girmezler. Bunun yanında ara atomlar varsa ve bunlardan bir tanesi ya da iki tanesi birden karbon atomu değilse, kısaç ligandın ismi bağlanan ara atomun tipini ve pozisyonunu belirtmektedir. Bu ara atom ana bağlanma noktalarında bir üst indis şeklinde yer almaktadır. Örneğin; PNP tipinde bir kısaç ligantta, N ve P arasına bağlanmış N/NH grupları  $P^N N^N P$  ve benzer olarak  $P^O N^O P$  şeklinde ifade edilir. Eğer kısaç ligandın bir tarafında CH grubu, diğer kısmında ise N/NH grubu varsa ligand  $P^N N^C P$  şeklinde sembolize edilir. Sonuç olarak donör atomuna bağlanan alkil ya da aril gruplar kısaç ligandın isminde sembolize ( $PNP^{IPr}$  ve  $PNP^{Ph}$ ) edilirler. N-heterosiklik karben donör grup olduğu zaman, kısaç ligandın sembolünde donör karbon atomu karben grubunun bir parçası olarak ifade edilir. Örneğin; (NHC)CNN gösteriminde ilk karbon atomunun karbenin bir parçası olduğunu ifade eder [22-24].

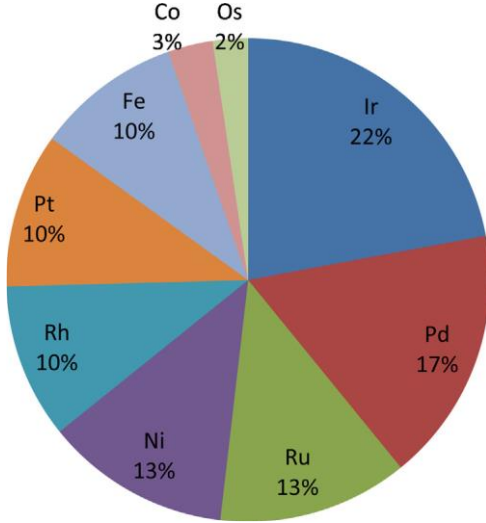


Z= C, N, S, Si, P, B  
X= CH<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>(R), O, CO, CS  
E= NR<sub>2</sub>, PR<sub>2</sub>, P(OR)<sub>2</sub>, OR, OPR<sub>2</sub>, OP(OR)<sub>2</sub>, SR, SeR, AsR, SiR  
R= H, elektron çekici ve verici gruplar

**Şekil 2.2.** Genel kısaç ligand yapısı [17].

Kısaç ligandlar genellikle iki elektron donör substituentli orto-disubstitue merkez bir aromatik halka oluştururlar (Şekil 2.2). Donör gruplar bir heteroatom, heterosiklik grubun bir parçası ya da NHC olabilir. Bunun yanında belirli donör gruplar kullanılarak simetrik veya asimetrik yapılar elde edilebilir. Donör gruplar arasındaki en yaygın farklılıklar; yumuşak ya da sert olmaları, metal merkezine bağlanmadaki rijitlikleri, substituentleri ile olan sterik engelleri ve ligand tipleridir. Donör gruplar merkezi omurgaya, metilen grupları (-CH<sub>2</sub>-), aminler (-NR-) ya da oksijen (-O-) atomları gibi ara gruplarla bağlanırlar. Ara grupların çeşitlendirilmesiyle kiral kısaç yapılar elde edilebilmektedir. Bunun yanısıra ara grubun boyutunun değiştirilmesinin kısaç ligandın koordinasyon yapısına ve koordinasyon sırasındaki üç boyutlu davranışına direk etkisi bulunmaktadır [25,26].

Shaw, Van Koten, ve Noltes'in 1970'lerde öncülük ederek yayınladıkları, çalışmalarda PCP ve NCN tipi olarak adlandırdıkları kısaç ligand tipinde metal komplekslerden bu yana, kısaç ligand tipi kompleksler kimya ve kimya bağlantılı diğer disiplinlerde önemli rol oynamaya başlamışlardır [22,27]. Buna bağlı olarak çeşitli geçiş metalleriyle yaygın türlerde kısaç yapılar dizayn edilmiştir. Yapılan son çalışmalarda farklı türlerde kısaç metal komplekslerin çeşitliliği her geçen gün büyük ölçüde artmaya devam etmektedir (Şekil 2.3) [17,19,28,29].



**Şekil 2.3.** 2013 Yılında farklı metal iyonlarıyla yapılan kısaç komplekslerle ilgili yayınların yüzdeleri dağılımı [17].

#### 2.1.1.1. Redoks aktif kısaç ligandlar

Redoks aktif ligandlar, spesifik ihtiyaçlar doğrultusunda modifiye edilebilen yeni bileşiklerin geliştirilmesinde ve homojen katalizde temel rol oynayan organik maddelerin sentezi için istenilen düzeyde daha çok seçici, etkili ve sürdürülebilir metotların oluşturulması açısından katalizörlere olan ilgiyi arttırmıştır. Buna bağlı olarak son zamanlardaki gelişmelerle beraber metal ve ligandın işbirliği yaparak oluşturdukları etkileşim sonucunda kimyasal proseslerin kolaylaştırılması olanaklı hale getirilmiştir [4].

Redoks aktif ligandların, oksidasyon durumunda kararlı ve tersinir değişikliğe uğramaları ligandın elektron zenginliğinin ve bağlı metalin ayarlanmasına olanak sağlar [2]. Genel olarak, redoks aktif grupların kullanımı ve elektrokimyası geçiş metallerinin reaktivitesini değiştirmek için tamamlayıcı sentez bazlı yaklaşımlar, farklı avantajlar sunmaktadır. Bir redoks aktif grubu ile bir başka sentez basamağına gerek olmadan mekanik olarak elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme işlemleri yoluyla bir ligandın elektron zenginliği kontrol edilebilmektedir. Ligandın elektron yapısındaki böyle düzenlemeler bağlı metalin reaktivitesinde değişiklikler sağlayabilir. Bir ligandın elektron verici özelliklerindeki küçük değişikliklerle geçiş metallerinin reaktivitesini nasıl etkileyebileceğini gösteren pek çok örnek bulunmaktadır [30]. Örneğin, asetamidoarilatların enantioseçici hidrojenasyonlarında, aril (Ar) grupları

dahil elektron verici substituentleri taşıyan kiral rodyum difosfonit katalizörlerin, elektron çeken grup ile ilgili olan katalizörlerden daha yüksek enantioseçicilik gösterdiği tespit edilmiştir [14].

Kısaç temelli metal katalizörler reaktivitenin kararlılığının dengelenmesinin incelenmesi konusunda önemli rol üstlenirler. Bu denge metal kompleksin reaktivitesi, kararlılığı ve reaksiyon seçiciliğini arttırmak amacıyla sistematik ligand modifikasyonları veya metal merkezinin çeşitlendirilmesi yoluyla kontrol edilebilmektedir. Bu nedenle iyi tanımlanmış bir metal-ligand bağ stratejisi elde etmek için en verimli yöntem, üç dışlı ligandların geliştirilmesidir [17].

## 2.2. KATALİZÖR

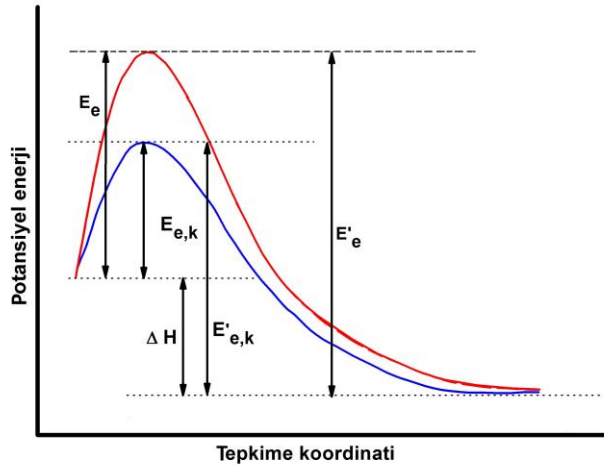
Katalizör, bir kimyasal tepkimeye katılıp tepkimenin hızını değiştirdiği halde, kendisi tepkime sonunda değişmeden kalan madde olarak tanımlanır. Katalizör bir tepkimenin termodinamiğini değiştirmez. Yani termodinamik olarak kendiliğinden yürümeyen bir tepkimeyi kendiliğinden yürür hale getirmez. Katalizör, yürüyen bir tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek onun daha hızlı yürümesini sağlar [31,32]. Başka bir deyişle tepkimeyi bir başka yoldan yürüterek hızlandırır. Katalizle tepkimenin izlediği yol değiştiğine göre katalizlenmiş bir tepkimenin mekanizması katalizlenmemiş tepkimenin mekanizmasından farklı olacaktır. Katalizlenmiş tepkimelerde izlenen yolun etkinleşme enerjisi, katalizlenmemiş tepkimelerde izlenen yolun etkinleşme enerjisinden küçük olduğundan tepkime daha hızlanır. Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkimeler için  $\Delta H$  (Tepkime entalpisi) aynıdır. ileri ve geri yürüyen tepkimelerin sırayla  $E_e$  ve  $E_g$  şeklinde simgelenen etkinleşme enerjileri katalizle aynı ölçüde düşer (Şekil 2.4). Buna göre katalizin her iki yöndeki tepkimeyi de aynı ölçüde etkilediği söylenilebilir. Eğer, bir katalizör ileriye yürüyen tepkimenin hızını iki kez yükseltiyorsa, geriye yürüyen tepkimenin hızını da iki kez yükseltir [32,33].

Bir tepkimeyi hızlandırma ölçüsüne ise katalizör aktifliği denir. Aktivite, reaksiyon için gerekli olan yüzey alanına, yüzeydeki veya aktif merkezdeki atomların konfigürasyonuna ve katalizörün kimyasal yapısına bağlıdır. Bir katalizörün aktivitesinin artma ya da azalmasının belirli koşulları yoktur. Her bir katalizör için ayrı

denemeler sonucu ortaya konulur [32,34]. Bir katalizörün verimliliğini anlatabilmek için genellikle çevirim sayısı (TON) ve çevirim frekansı (TOF) tanımları kullanılır. TON bir katalizörün ürün moleküllerine dönüştürdüğü substrat moleküllerinin toplam sayısını, TOF ise birim zamandaki çevirim sayısını ifade eder [35]. Bir katalizörün aktifliğinin derecesi TON (Turnover number) ile katalitik etkinliğinin derecesi ise TOF (Turnover frequency) ile ölçülmektedir. Düşük derişimlerde bile hızlı bir tepkime sağlayan etkin bir katalizörün çevrim sayısı büyüktür. Çevirim sayısının düşük olması katalizörün aktifliğinin de düşük olduğunu ifade etmektedir. Katalizörün TON ve TOF değerleri ile belirli bir reaksiyon için, bilinen parametrelerdeki maksimum ömrü belirlenebilir.

TON = Oluşan ürünün mol sayısı/ Katalizörün mol sayısı

TOF = Oluşan ürünün mol sayısı/ (Katalizörün mol sayısı x Zaman)



**Şekil 2.4.** Katalizörsüz ve katalizörlü tepkimelerde etkinleşme enerjisi değişimi.

Üretimde verimlilik ve tasarruf açısından, katalizörler kimya sanayisinin vazgeçilmez endüstriyel maddeleri olarak hemen hemen her alanda kullanılmaktadırlar. Katalizörler; hammaddenin korunması ve safsızlıkların azaltılmasıyla yüksek seçicilik ve yüksek verimlilik elde edilmesini sağlar, kimyasal reaksiyonların hammadde ve enerji gereksinimlerini azaltır. Bir katalizörün kullanışı için aktivite, seçicilik ve kullanım süresi yönünden yeterli olması gerekir. Katalizörler, endüstriyel araştırmalarda, proses seçiminde, tesis tasarımında ve tesis

işletiminde önemli bir faktördür. Kimya sanayisinin başarısı önemli derecede katalizör teknolojisine dayanır [32].

### 2.2.1. Katalizörlerin Sınıflandırılması

Katalizörler gaz, sıvı veya katı halde olabilirler. Çoğu endüstriyel katalizör sıvı veya katı haldedir. Aşağıda katalizörlerin genel bir sınıflandırılması verilmiştir [32].

- ❖ Homojen katalizörler
  - Asit / baz katalizörleri
  - Geçiş metal bileşikleri
- ❖ Heterojenleştirilmiş homojen katalizörler
  - Yığın katalizörleri
  - Destekli katalizörler
- ❖ Heterojen katalizörler
- ❖ Biyokatalizörler (enzimler)

Katalizörler homojen ve heterojen olmak üzere iki temel gruba ayrılır. Homojen katalizörler, tepkimeye girenler ve ürünler ile aynı fazda bulunan katalizörlerdir. Heterojen katalizörlere göre kullanılmaları ve çalışılmaları daha kolaydır. Heterojen katalizörler ise, girdiler ve ürünlerden farklı fazda bulunurlar ve genellikle katıdırlar. Bu nedenle, reaksiyon heterojen katalizörün yüzeyinde yürür ve reaksiyon sonunda katalizörlerin ortamdan ayrılmaları kolaydır [32].

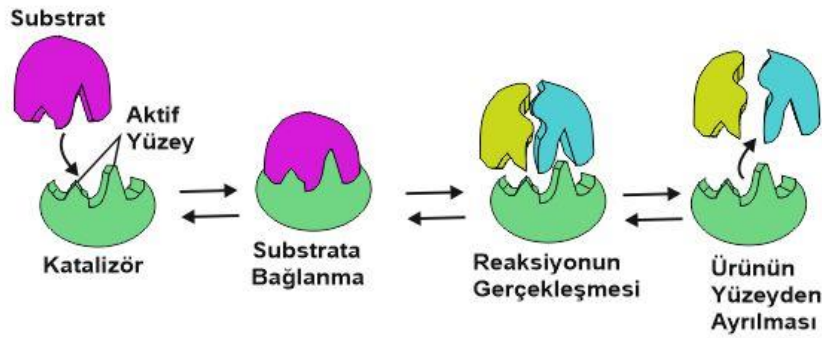
### 2.2.2. Homojen ve Heterojen Katalitik Sistemler

Heterojen kataliz sisteminde, katalitik reaksiyonun oluşması için katalizör ve reaktant-ürün sistemi arasında kimyasal bir etkileşim olmalıdır. Fakat bu etkileşim katalizörün yüzeyi hariç, yapısında herhangi bir değişime sebep olmamalıdır. Bu nedenle katalizör, reaktant ve ürün arasında bir uygunluk olmak zorundadır [36]. Heterojen katalizörlerde aktif bölgelerin çözümlenmesi, katalizörün moleküler yapısının kesikli ya da parçalı olmamasından dolayı zordur. Dolayısıyla bu durum reaksiyon mekanizmasının belirlenmesini de güçleştirir [37]. Heterojen katalizlemede, katalizör reaktantlardan farklı bir fazda bulunur ve bu sayede reaksiyon sonunda

kolaylıkla ayrılabilir. Ancak reaksiyon koşullarının oldukça zor olması (Yüksek sıcaklık ve basınç gibi) ve katalizörün seçiciliğinin düşük olması önemli dezavantajlar yaratır. Heterojen katalizörlerin çoğu metaller, metal oksitleri ve asitlerdir. Metal katalizör olarak Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cr, Mn, W, Ag ve Cu metalleri kullanılmaktadır. Heterojen katalizörler proseste otomatik olarak ya da filtrasyon, santrifüjleme gibi metotlarla ayrılabilir. Sanayide kullanılan heterojen katalitik tepkimelere örnek olarak; Haber prosesi, sülfürik asit üretimi sırasında kükürt dioksitin kükürt trioksite yükseltgenmesi (Pt ya da  $V_2O_5$ ), molar kütlesi oldukça yüksek olan hidrokarbonların kraking adı verilen işlem ile benzine dönüşümü ( $SiO_2/Al_2O_3$ ), karbonmonoksit ile hidrojenen metanol oluşumu (ZnO) verilebilir [38-40].

Katalizörlerin çalışma mekanizması günümüzde de tam olarak bilinmemekle beraber katalizörlerin çalışması genel ve basit olarak Şekil 2.5'te görüldüğü gibi şu basamaklardan yürüdüğü ileri sürülmektedir:

- Reaktiflerin katalizörün yüzeyindeki aktif bölgelere tutunması,
- Katalizör yüzeyi ile reaktif moleküllerin arasında birçok küçük etkileşimler meydana gelerek reaktiflerin daha aktif hale gelmesi,
- Reaksiyonun gerçekleşmesi,
- Ürün moleküllerinin yüzeyden ayrılması [40].



**Şekil 2.5.** Katalizörün bir kimyasal reaksiyon üzerindeki basit gösterimi.

Homojen katalizörler girenlerle birlikte reaksiyon boyunca çözünebilen moleküler yapıda katalizörlerdir. Bu katalizörler, tepkimede tepkenler ve ürünler ile beraber çözücü içinde homojen olarak çözünürler. Reaktantlar katalizöre koordine olup çeşitli basamaklardan geçerek katalizörden ayrılır ve ürüne dönüşürler. Homojen



katalizlemede katalizörlere bağlanan ligandların değiştirilmesi ile seçicilik özellikleri arttırılabilir veya istenilen farklı özellikler kazandırılabilir. Bu amaçla çok sayıda bileşik sentezlenmiştir. Homojen geçiş metal katalizörlerinin göze çarpan özelliklerinden biri, yüksek seçicilikleridir. Ancak bu metal katalizörlerinin en önemli dezavantajı katalizörün üründen uzaklaştırılma zorluğu nedeniyle oluşan geri kazanım problemidir. Homojen kataliz reaksiyonlarında, reaktant ve katalizörün her ikisinde aynı fazda bulunur, katalizörlerin ayrılmasında sıvı-sıvı ekstraksiyonu, distilasyon ve iyon değişimi gibi heterojen katalizörlere göre daha detaylı prosesler kullanılır. Homojen katalizörlerin çoğu termal olarak hassas maddelerdir. Genellikle 150 °C'nin üzerinde bozunurlar [31].

Teoride, her bağımsız atom katalitik olarak aktif olabileceğinden, homojen katalizörler, heterojen katalizörlere oranla daha fazla dağılma derecesine sahiptir. Heterojen katalizörlerde sadece yüzey atomları aktiftir [36]. Yüksek dağılma derecesinden dolayı homojen katalizörler heterojen katalizörlere oranla birim metal kütlelerinde daha yüksek aktivite gösterir. Reaksiyon karışımındaki moleküllerin yüksek hareketliliği, substrat molekülleri ile daha fazla çarpışmaya sebep olur. Reaktanlar katalitik olarak aktif merkeze herhangi bir yönden yaklaşabilir ve aktif merkezdeki reaksiyon komşu merkezleri engellemez. Bu, daha az katalizör konsantrasyonlarının ve daha hafif reaksiyon koşullarının kullanılmasını sağlar [31, 36].

Homojen katalizörlerin aktif bölgeleri, parçalı moleküllerden yani metal ve buna bağlı ligandlardan oluşmuş olması yapılarının aydınlatılmasında ve reaksiyon kinetiğinin takibinde spektroskopik olarak çözümlenmesi için kolaylık sağlar. Ayrıca reaksiyon mekanizması nispeten standart teknikler kullanarak da belirlenebilir [37].

**Çizelge 2.1.** Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması.

<b>Etkinlik</b>	<b>Homojen</b>	<b>Heterojen</b>
Aktif merkezler	Tüm metal atomları	Sadece yüzey atomları
Konsantrasyon	Düşük	Yüksek
Seçicilik	Yüksek	Daha düşük
Difüzyon sorunları	Pratik olarak yok	Var (kütle transfer kontrollü reaksiyonlar)
Reaksiyon koşulları	Ilımlı (50-200 °C)	Sert (genellikle >250 °C)
Kullanılabilirlik	Sınırlı	Geniş
Aktivite kaybı	Ürün zehirlenmesi ile tersinmez reaksiyon	Metal kristallerinin sinterleşmesi, zehirlenme
<b>Katalizör özellikleri</b>	<b>Homojen</b>	<b>Heterojen</b>
Yapı/stokiyometri	Belirli	Belirlenmemiş
Modifikasyon olanakları	Yüksek	Düşük
Isıl kararlılık	Düşük	Yüksek
Katalizör ayrılması	Bazen zahmetli (kimyasal dekompozisyon, distilasyon, ekstraksiyon )	Sabit yataklı: gerekli değil Süspansiyon: filtrasyon
Katalizör geri döngüsü	Mümkün	Gerek yok (sabit yatak) veya kolay (süspansiyon)
Katalizör kayıp maliyeti	Yüksek	Düşük

Homojen katalizde metal komplekslerin katalitik aktivitesini ve stereoseçimliliğini kontrol edebilmek için uygun olan ligandın seçimi son derece önem taşımaktadır. Sterik ve elektronik özellikler reaktif türlerin doğasına etki ederek reaksiyonların ilerleyişinin incelenmesini sağlar. Kısaç temelli metal katalizörler reaktivitenin kararlılığının dengelenmesinin incelenmesi konusunda önemli rol üstlenirler. Bu denge metal kompleksin reaktivitesi, kararlılığı ve reaksiyon seçimliliğini arttırmak amacıyla sistematik ligand modifikasyonları veya metal merkezinin çeşitlendirilmesi yoluyla kontrol edilebilmektedir [17].

Kısaç ligandların geniş çaplı uygulamaları, ligandın metal merkezine bağlanma kabiliyetine etki etmeden elektronik ve sterik özelliklerinin ayarlanmasına bağlıdır. Bu nedenle kısaç yapılı metal komplekslerin sahip oldukları üstün modifikasyon özellikleri sayesinde ileriki dönemlerde farklı alanlarda gerçekleştirilecek katalitik reaksiyonlarda önemli derecede başarı sağlayacağı düşünülmektedir. Yapılan bu tez çalışmasında, homojen kataliz alanında NNN tipinde benzamit türevi kısaç yapılı çinko ve kobalt metal kompleksler sentezlenerek bu komplekslerden uygun olanlarının katalitik aktivitelerinin incelenmesi amaçlanmıştır.



### 3. LİTERATÜR ÖZETİ

Benzamit türevi bileşikler heterosikliklerin sentezinde kullanılan önemli bileşiklerdendir. Literatür araştırması yapıldığında, benzamit türevi bileşiklerin kompleksleşme kapasitesi üzerine birçok çalışmaya rastlanmaktadır. Lothar Beyer, Michael Schuster ve König Koch gibi çeşitli araştırma grupları tarafından yapılan çalışmalarla başlayan, benzamit türevi ligand ve çeşitli metallerle yaptıkları metal komplekslerinin sentez ve çeşitli özelliklerinin incelenmesi çalışmaları günümüzde artan bir hızla farklı araştırma grupları tarafından devam etmektedir [41]. Bu bileşiklerin yapılarında metalleri koordine edebilecek azot, kükürt ve oksijen donör atomlarının bulunması ve farklı fonksiyonel gruplar ile substitue olmaları nedeniyle metal iyonlarına karşı seçiciliği, molekül içi (yaygın şekli azotun hidrojeni ile karbonil oksijeni arasındaki oluşum) ve moleküler arası hidrojen bağlarının varlığı, farklı kristal yapıları ve farklı birim hücrelere sahip olmaları son yıllarda literatürlerde rapor edilen dikkat çekici özelliklerinden bazılarıdır [41-46].

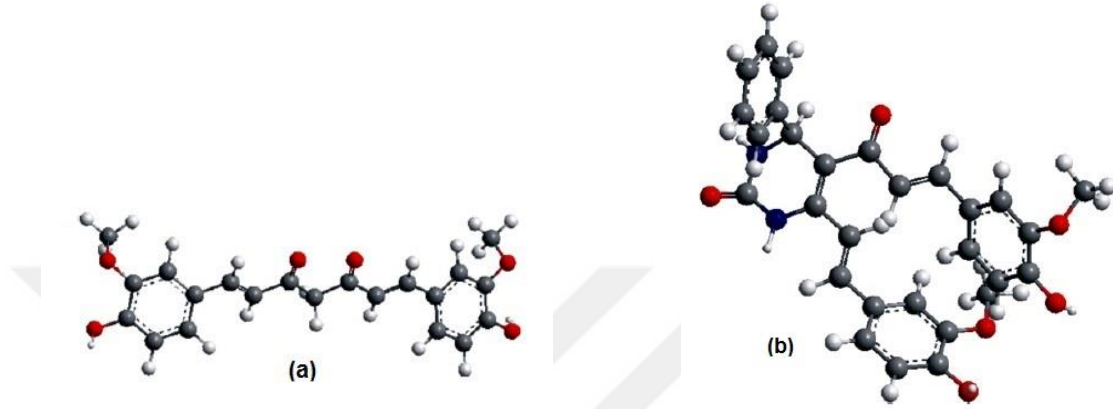
Benzamit türevleri Au, Ag ve bazı metallerle kararlı kompleksler oluşturduklarından siyanüre alternatif reaktifler arasında öncelikli olarak yer almaktadır [47-52]. Bunlara ilaveten, asitli ortamda ve düşük derişimlerde bile tiyoürenin demirli malzemenin korozyonunu önlediği yani inhibitör özelliğine sahip olduğu ispatlanmıştır [53].

Benzamit türevi bileşiklerin çeşitli analitik uygulamaları da bulunmaktadır. Benzamit türevleri, geçiş metalleri ile suda çözünmeyen kararlı kompleksler oluşturdukları için çevre kirliliğine sebep olan metallerin nitel ve nicel analizinde kullanılmaktadırlar [54]. Benzamit türevi bileşikler, çeşitli matrislerde bulunan eser miktardaki geçiş metallerinin çöktürülmesi ve zenginleştirilmesi çalışmalarında da kullanılmaktadır [55].

Alifatik ve aromatik benzamit türevleri farklı mikro organizmaları kontrol altına alabilecek antimikrobiyal özellik gösterirler (Şekil 3.1).

Bu maddelerin önemli farmakolojik aktiviteleri bulunmaktadır. Literatürde, antihelmintik [56], antifungal [57-60], antibakteriyel [61-65], antiviral aktiviteleri [66,67], tuberküloz ve anti-HIV aktiviteleri [68], antiroit [69], antikonvulsan

özelliklerinin [70] araştırıldığı, bazı türevlerinde yüksek biyolojik aktivite bulunduğu bildirilmektedir. İnsektisidal özellikleri ise uzun süredir bilinmektedir. Örneğin bazı türevleri, zararlı böceklerin büyümesini ve gelişimini kontrol altına almaktadır. Bağlanan substitue grupların çeşitlendirilmesi ile bu tür bileşiklerin etkisiyle biyolojik aktivitelerinde artış ya da azalış olabileceği bildirilmiştir [71,72].



**Şekil 3.1.** Antimikrobiyal özellik gösteren zerdeçal bitkisi (a) ve ondan sentezlenen 3,4-dihidropirimidinon (b)'un moleküler yapısı [73].

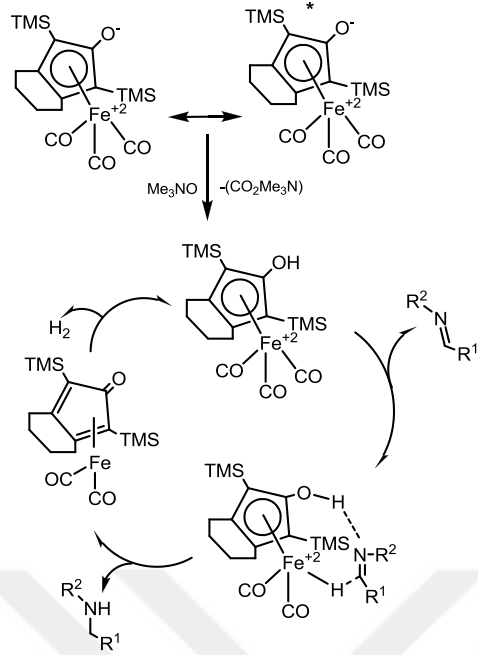
*N*-(Dialkylkarbamotiyol)benzamid türevi ligantların yapısındaki tiyokarbonil grubu, protein ve proteinsel yapıli bileşiklerle yeni bağlar oluşturarak ortamda var olan virüs ve bakterilerin üremesini engellemektedir [57-67]. Yapısında kükürt ve azot atomu bulunduran halkalı bileşiklerin özellikle *Escherichia coli* bakterisine karşı etkili olduğu bulunmuştur. Ayrıca benzoiltiyoyüre türevi bileşiklerin tıpta patolojik olarak mantar ve mayalara karşı antifungal etkisi nedeniyle tedavi edici olarak kullanılabileceği ispatlanmıştır [74].

Benzamid türevi bileşikler polivinil klorür (PVC) membranlı iyon-seçici elektrotların geliştirilmesinde iyonofor olarak kullanılmaktadırlar [75]. Duyarlı ve seçiciliği yüksek bir iyon seçici elektrot için iyonoforun yapısı çok önemlidir, çünkü ligantların yapısı ve uzaydaki yerleşim düzeninin, tayin edilecek iyonun uygun olması gerekmektedir. Benzamid türevi bileşiklerin metal iyonları için iyi birer ligand olduğu bilinmektedir ve bu özelliklerinden dolayı da katyon seçici membranların hazırlanmasında kullanılabilir özellik taşımaktadırlar. İyonofor olarak kullanılan, bu bileşikler; kararlılıkları, kolay sentezlenebilmeleri ve eklentilere bağlı olarak kükürdün bağlanabilirliğinin kontrol edilebilmesi nedeniyle avantajlıdır [75-77].

Benzamit türevi bileşiklerin geçiş metalleri ile oluşturduğu kompleksler ancak 1960'lı yıllarda incelenmeye başlanmış ve bu incelemeler sonucunda kolaylıkla ve yüksek verimle sentezlenen bu kararlı moleküller azot, oksijen ve kükürt olmak üzere en az üç donör atoma sahip olduklarından bunların geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerin iki dişli oldukları, metal atomunu kükürt ve oksijen uçları üzerinden koordine ettiği ve oluşturdukları kompleks bileşiklerin dayanıklı, çoğu zaman renkli, kararlı, kristalin olarak izole edilebilen nötr kompleksler oldukları belirlenmiştir [78].

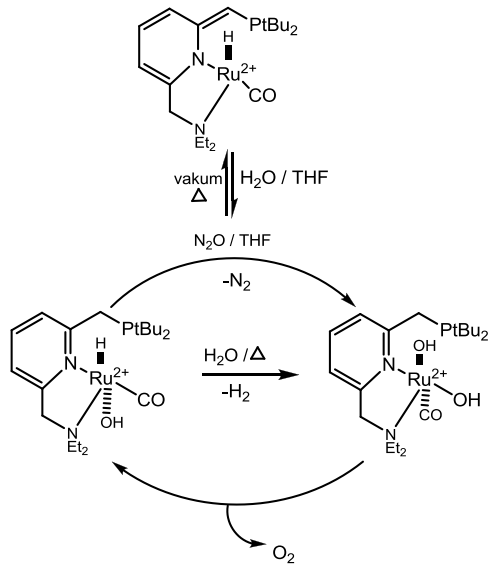
Yapılan bu çalışmaların yanı sıra literatürde bulunan ligand sistemleriyle ilgili son dönemlerde yapılan çalışmalara bakıldığında, kısaç ligandlar ve onların metal kompleksleri, türevlendirilebilme kolaylıkları, gösterdikleri yüksek stabilite ve aktiviteden dolayı üzerlerindeki ilgiyi arttırmışlardır. Kısaç kompleksler, hidrojenasyon ve dehidrojenasyon transfer reaksiyonları, polimerizasyon reaksiyonları C-C bağ oluşturma reaksiyonları da dahil olmak üzere, farklı geçiş metallerinin aracılık ettiği işlemlerde katalizör olarak kullanılmıştır [79].

Knölker'in sentezlediği demir kompleksi ucuz ve nontoksik olması nedeniyle hidrojenasyon katalizörü olarak ilgi çekmektedir (Şekil 3.2) [80]. Burada metalin bilinen oksidasyon basamağındaki belirsizlikle birlikte elektron kaynağı gibi davrandığı belirtilmiştir.

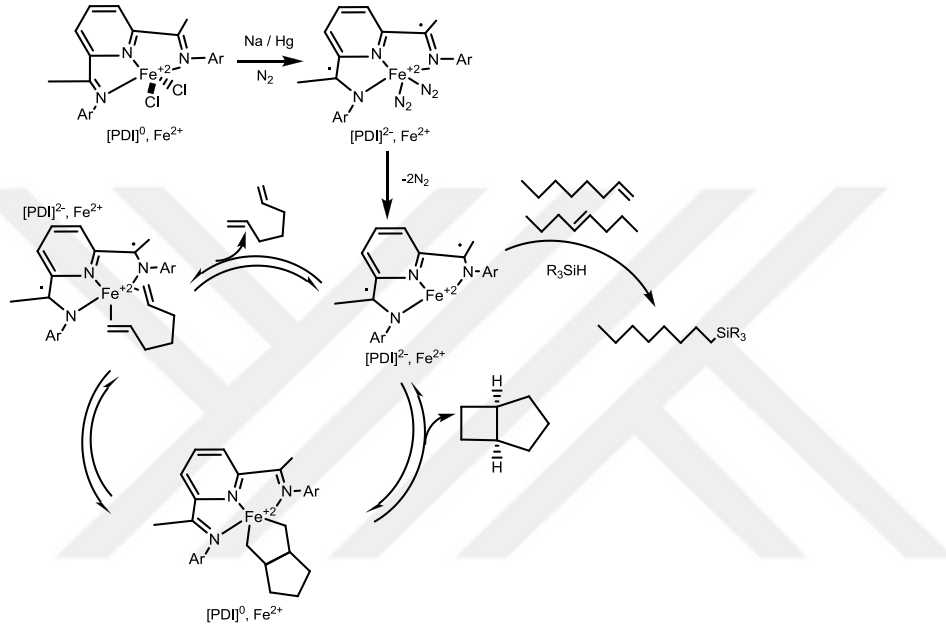


**Şekil 3.2.** Aldehitlerin ve iminlerin Knölker katalizörü ile redüktif aminasyonu [80].

Milstein ve çalışma arkadaşları zorlu reaksiyonlarda kullanılan çok sayıda pironon benzeri karelerde kısaç ligandlar sentezlemişlerdir [81]. Bunlardan en dikkate değer olanı suyun ardışık reaksiyonunda iyi bir potansiyele sahip olan rutenyum kompleksidir (Şekil 3.3).



Geçiş metalleri yaklaşık olarak 200 yıldır homojen katalizde yaygın olarak iki elektron dönüşümünde kullanılmaktadır. Doğada fazla miktarda bulunan temel geçiş metallerinden yola çıkılarak çevre, sağlık ve finansal konuların da dikkate alınmasıyla homojen katalizde çok sayıda katalizör geliştirilmiştir. Chirik ve arkadaşları *bis(imino)piridin* temelli, redoks aktif potansiyele sahip çok sayıda Fe ve Co katalizörü geliştirmişlerdir (Şekil 3.4) [82].



Şekil 3.4.  $[\text{FeII}(\text{PDI})]^{2-}$  tarafından katalizlenen çok yönlü organik dönüşümler [82].

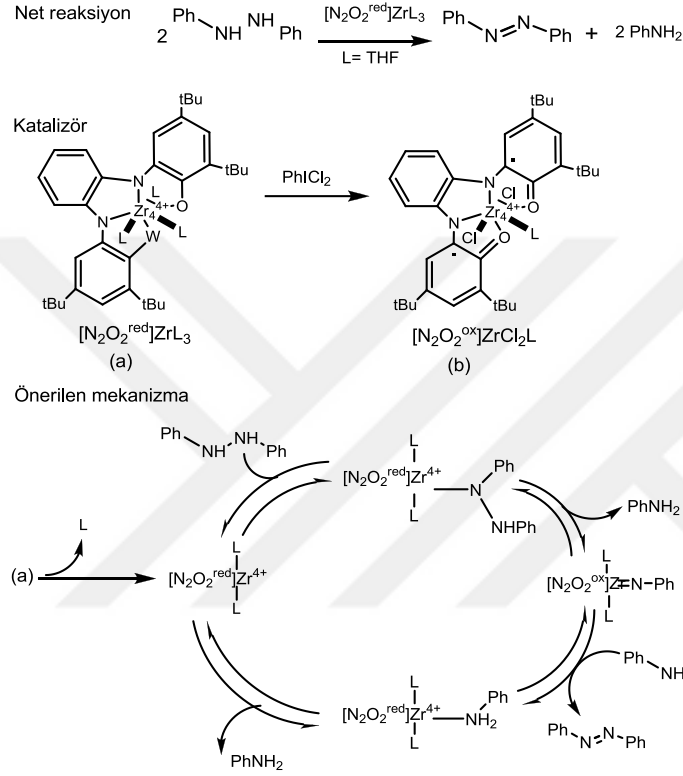
2000 yılında Wieghardt'ın amidofenolat ligandlar üzerine yaptığı çalışmalardan bu yana bu bileşikler, elektron alışverişinin metalden ziyade ligand üzerinde gerçekleştiği redoks aktif ligand olarak geliştirilmiştir [83].

Soper ve ekibi Negishi tipi C-C çapraz eşleştirme reaksiyonları için  $[\text{Co}(\text{ap})_2]^-$  sistemi geliştirmişlerdir [84]. Alkil halojenürlerin varlığında, kompleksin oksidatif katılması sonucu Co-C bağı oluşur. Metal merkezi (3+) oksidasyon basamağında kalır ve her aminofenolat yerine geçen  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{iminosemikinon})_2(\text{CH}_2\text{CH}_3)]$  [85] için bir elektron sağlar. Metal, oksidatif katılma ve indirgeyici eliminasyon basamaklarında genel olarak aynı oksidasyon basamağında kalır.

Heyduk ve ekibinin amidobis(fenolat) ligandları, Zr(IV) metali ile birleştirerek oluşturdukları bileşik (a)'nın oksidatif katılması ve metalin indirgeyici

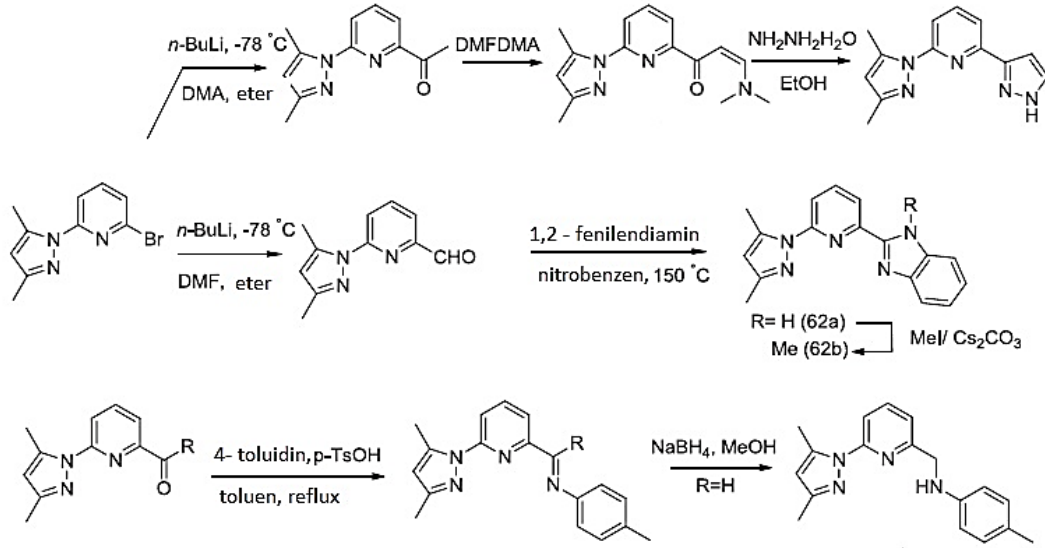


eliminasyonu sonucu bileşik (b) oluşturulmuştur (Şekil 3.5) [86]. Son zamanlarda bileşik (a), 1,2-difenilhidrazinin anilin ve azobenzene dönüşüm reaksiyonlarında kullanılmıştır [86]. Bu sistem çinko içeren alkol dehidrojenaza benzemektedir. Burda da redoks nötral merkezi bağlar, pozisyon verir ve substratı aktivite eder ancak redoks olayı büyük ölçüde  $\text{NAD}^+/\text{NADH}$  çifti üzerinde ortaya çıkar [87].



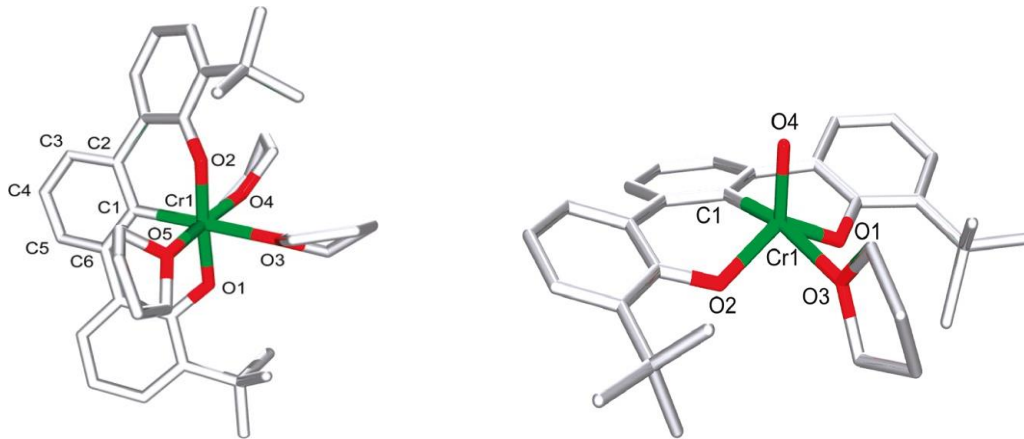
**Şekil 3.5.** Difenilhidrazinin katalitik reaksiyonunda yer alan redoks aktif amidofenolat tipi ligandlar [86].

Yu ve arkadaşları asimetrik NNN kısaç ligand tipinde bir dizi rutenyum kompleksi sentezlemişlerdir. Asimetrik pridil bazlı *bis*-pirazol kısaç ligandı; 2-bromo-6-(3,5-dimetilpirazol-1-il) piridin *n*-BuLi ile reaksiyonun ardından *N,N*-dimetilasetamit'le reaksiyona sokularak bir asetil türevinin elde edilmesi [88] daha sonra bu asetil türevinin *N,N*-dimetilformamit ile Claisen-Schmidt kondenzasyonu sonucu oluşan  $\beta$ -amino sustitue enonun [89] hidrazin hidratla kondenzasyonu yoluyla elde edilmiştir (Şekil 3.6) [90].



**Şekil 3.6.** Asimetrik NNN tipinde kısaç ligandların sentezi [90].

O'Reilly ve arkadaşları trianyonik  $\text{OCO}^{3-}$  kısaç ligandını sentezleyerek Cr(III) ve Cr(V) komplekslerini  $\text{PPh}_3$ 'ün aerobik oksidasyonu için kullanmışlardır. Komplekste ilk gerçekleşen katalitik etkinin trianyonik kısaç ligand destekli olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu trianyonik kısaç ligandın kayda değer şekilde hızlı  $\text{O}_2$  aktivasyonunu, açık bir koordinasyon alanı oluşturarak sağladığını tespit etmişlerdir [91]. Cr(III) ve Cr(V) komplekslerinin moleküler yapıları Şekil 3.7'de verilmiştir.



**Şekil 3.7.** Cr(III) ve Cr(V) komplekslerinin moleküler yapıları [91].

Son 40 yıl içerisinde kısaç ligandlarla yapılan multifonksiyonel yapı çalışmaları; bağ aktivasyonu [28] organik sentez [92], homojen ve heterojen kataliz [93], polimer kimyası [94,95] fotokimya [96,97] sensörler [98,99] ve ilaç kimyasında biyo işaretleyiciler [100] gibi çeşitli alanlarda başarıyla uygulanmıştır.



## 4. MATERYAL VE YÖNTEM

### 4.1. KULLANILAN CİHAZLAR

i) Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR): Sentezlenen bileşiklerin yapılarındaki proton ve karbon atomlarının yerini belirlemek ve yapılarını aydınlatmak için Bruker Ultrashield Plus Biospin Marka Avance III 400 M Hz Nanobay FT-NMR model spektroskopi cihazı kullanılarak bileşiklerin NMR spektrumları alındı.

ii) FT-İnfrared Spektroskopisi (FT-IR): Sentezlenen bileşiklerin yapılarındaki fonksiyonel grupları belirlemek amacıyla Perkin Elmer Marka FT-IR/FIR/NIR Spectrometer Frontier, Spectrum 100 ATR model spektrometre cihazı kullanılarak bileşiklerin FT-IR spektrumları alındı.

iii) LC-MS/MS Tandem Kütle spektrometresi: Sentezlenen bileşiklerin kütlelerini belirlemek amacıyla Agilent marka, 6460 Triple quadrupole model, ikili (binary) pompa, autosampler, QQQ (MS/MS) kütle dedektörüne sahip cihaz kullanılmıştır.

v) Gaz kromatografisi (GC): Sentezlenen komplekslerin katalitik aktivitesinin tespit edilmesi amacıyla metot oluşturma ve katalitik aktivite testinin gerçekleştirilmesinde kullanılmıştır. Marka: Agilent Gaz Kromatografisi: Model: 7890A. Dedektör: Alev İyonlaşma Dedektörü (FID) ve Termal İletkenlik Dedektör (TCD). Enjeksiyon sistemi: Split-splitless. Maksimum çalışma sıcaklığı: 400 °C. Çalışma basınç aralığı: 0-100 psi. Akış aralığı: 0-200 mL

vi) Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS): Sentezlenen komplekslerin katalitik aktivitesinin tespit edilebilmesi için metot oluşturma amacıyla kullanılmıştır. Marka: Agilent Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi. Model: Agilent 7890A GC System/5375C MSD system. Kolon: HP-5MS, 0.25 mm × 30 m × 0.25 µm kapiler kolon. Taşıyıcı gaz: Helyum, 0.8 mL/dk. Maximum sıcaklık: 325 °C.

vii) UV Spektrofotometre: Sentezlenen metal komplekslerin oksijensiz ve oksijenli ortamdaki maksimum absorbanstaki dalgaboyunu tespit etmek amacıyla kullanılmıştır. Marka: Specord 210 Plus Analytik jena Edt. 2010.

## 4.2. KULLANILAN KİMYASALLAR

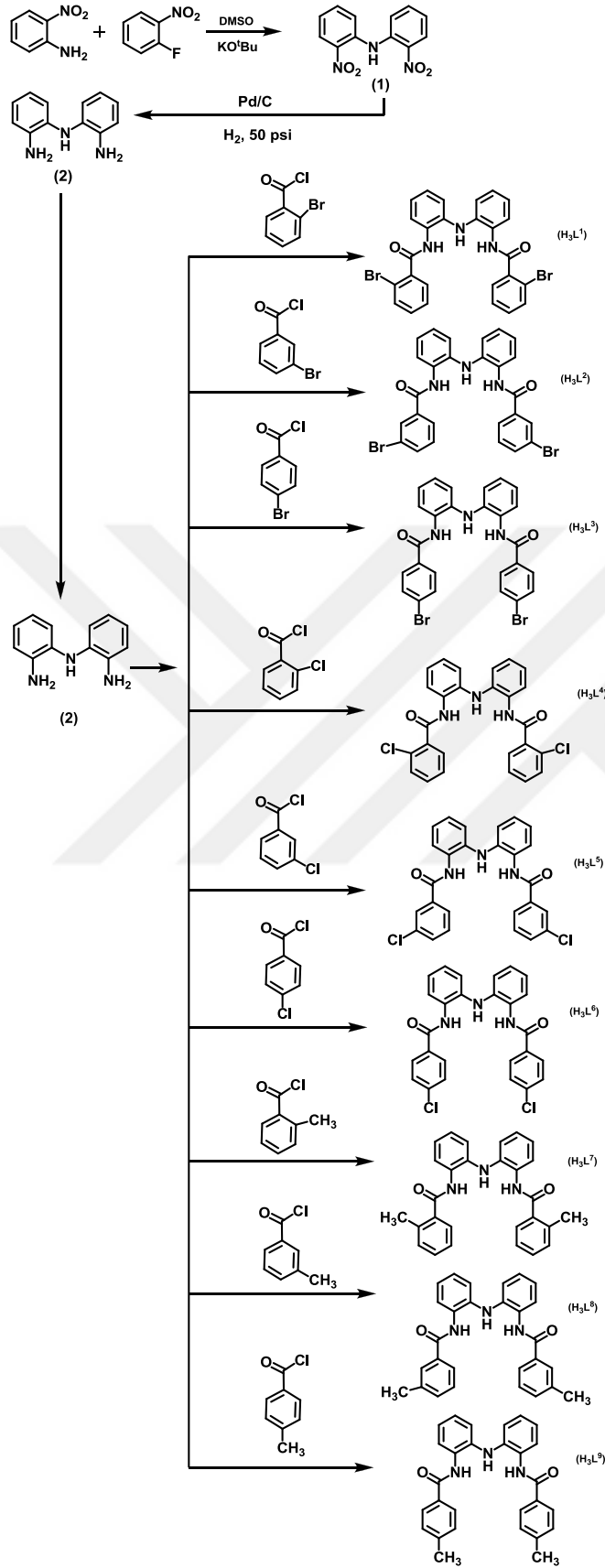
Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler Merck, Fluka, Riedel, Aldrich ve Alfa-Aesar firmalarından ticari olarak alınmış ve herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır. Komplekslerin sentezinde kullanılan çözücülerin barındırdığı su konsantrasyonunun 0.1 ppm'in altında olmasına dikkat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

## 4.3. LİGAND SENTEZİ

Ligandların sentezinde *Bis*(2-nitrofenil)amin (1) ve *Bis*(2-aminofenil)amin (2) nolu bileşikler başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır. Elde edilen tüm bileşiklerin karakterizasyonları <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, COSY, HMQC, LC-MS ve FT-IR teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Çizelge 4.1'de sentezlenen bileşiklerin açık isimleri ve tez kapsamındaki kodları, Şekil 4.1'de ise bu bileşiklere ait sentez şeması verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Sentezlenen bileşiklerin adı ve kodları.

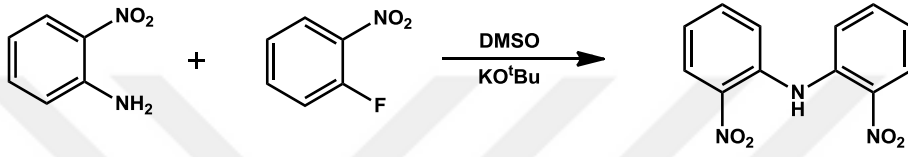
Bileşik Adı	Bileşik Kodu
<i>Bis</i> (2-Nitrofenil)amin	1
<i>Bis</i> (2-Aminofenil)amin	2
<i>N,N'</i> -(2,2'-Azenidiil- <i>bis</i> (2,1-fenilen)) <i>bis</i> (2bromobenzamid)	H <sub>3</sub> L <sup>1</sup>
<i>N,N'</i> -(2,2'-Azenidiil- <i>bis</i> (2,1-fenilen)) <i>bis</i> (3bromobenzamid)	H <sub>3</sub> L <sup>2</sup>
<i>N,N'</i> -(2,2'-Azenidiil- <i>bis</i> (2,1-fenilen)) <i>bis</i> (4bromobenzamid)	H <sub>3</sub> L <sup>3</sup>
<i>N,N'</i> -(2,2'-Azenidiil- <i>bis</i> (2,1-fenilen)) <i>bis</i> (2-klorobenzamid)	H <sub>3</sub> L <sup>4</sup>
<i>N,N'</i> -(2,2'-Azenidiil- <i>bis</i> (2,1-fenilen)) <i>bis</i> (3-klorobenzamid)	H <sub>3</sub> L <sup>5</sup>
<i>N,N'</i> -(2,2'-Azenidiil- <i>bis</i> (2,1-fenilen)) <i>bis</i> (4-klorobenzamid)	H <sub>3</sub> L <sup>6</sup>
<i>N,N'</i> -(2,2'-Azenidiil- <i>bis</i> (2,1-fenilen)) <i>bis</i> (2-metilbenzamid)	H <sub>3</sub> L <sup>7</sup>
<i>N,N'</i> -(2,2'-Azenidiil- <i>bis</i> (2,1-fenilen)) <i>bis</i> (3-metilbenzamid)	H <sub>3</sub> L <sup>8</sup>
<i>N,N'</i> -(2,2'-Azenidiil- <i>bis</i> (2,1-fenilen)) <i>bis</i> (3-metilbenzamid)	H <sub>3</sub> L <sup>9</sup>



Şekil 4.1. Başlangıç maddeleri ve ligandların sentez reaksiyonları.

#### 4.3.1. *Bis*(2-nitrofenil)amin (1) Bileşiğinin Sentezi

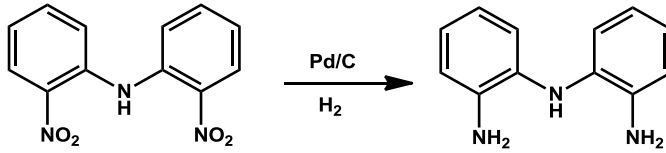
2-Nitroanilin (20 mmol) ve 1-floro-2-nitrobenzen (20 mmol) oda sıcaklığında tamamen çözünene kadar dimetil sülfoksit (DMSO) (50 mL) içerisinde karıştırıldı. Potasyum *tert*-bütoksit (KO<sup>t</sup>Bu) (42 mmol) oda sıcaklığında karışıma ilave edildi ve karışım N<sub>2</sub> atmosferi altında 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 500 mL su ile seyreltildi ve elde edilen katı ürün süzülerek ayrıldı ve daha sonra 500 mL metanol içerisinde soğukta kristallendirildi. Elde edilen katı ürün vakum altında kurutuldu (Şekil 4.2) [101,102].



**Şekil 4.2.** *Bis*(2-nitrofenil)amin bileşiğinin sentez reaksiyonu.

#### 4.3.2. *Bis*(2-aminofenil)amin (2) Bileşiğinin Sentezi

Tetrahidrofuran (THF) (50 mL) içerisinde çözülmüş *bis*(2-nitrofenil)amin (10 mmol) üzerine %5 Paladyum karbon (Pd/C) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 50 psi H<sub>2</sub> gazı altında 45 dakika çalkalandı ve elde edilen karışım selit üzerinden süzüldü, süzüntü vakum altında çözücüsü uçurularak kurutuldu. Elde edilen yağimsı ürünün DCM içerisindeki konsantre çözeltisi hekzan üzerinden kristallendirildi (Şekil 4.3) [101,102].



**Şekil 4.3.** *Bis* (2-aminofenil)amin bileşiğinin sentez reaksiyonu.

#### 4.3.3. H<sub>3</sub>L<sup>1-9</sup> Ligandlarının Genel Sentez Metodu

*Bis* (2-aminofenil)amin bileşiğinin (10 mmol) diklorometan (DCM) (50 mL) içerisindeki çözeltisi N<sub>2</sub> atmosferi altında 0 °C'ye soğutuldu. Çözelti üzerine trietilamin (Et<sub>3</sub>N) (20 mmol) ve sentezlenecek bileşiğe uygun aril klorür substituenti (20 mmol *o,m,p*-klorobenzoil klorür, *o,m,p*-bromobenzoil klorür ve *o,m,p*-metilbenzoil klorür) ilave edildi. Karışım 0 °C'de bir saat karıştırıldı ve karışımın yavaşça oda sıcaklığına çıkması sağlandı. Bu karışım oda sıcaklığında 48 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda çöken katı haldeki bileşikler süzülerek alındı, katı olarak elde edilemeyen bileşiklerde ise çözelti doymuş sodyumbikarbonat (NaHCO<sub>3</sub>) çözeltisi (3×30 mL) ile ekstrakte edildi ve organik tabakalar birleştirilerek magnezyumsülfat (MgSO<sub>4</sub>) üzerinden kurutuldu ve vakumda konsantre hale getirildi. Elde edilen ürünün DCM içerisindeki konsantre çözeltisi hekzan üzerinden kristallendirildi (Şekil 4.1) [101,102].

#### 4.4. KOMPLEKS SENTEZİ

Komplekslerin sentezine dair tüm deneysel çalışmalar, bileşiklerin oksijene ve suya duyarlı olmalarından dolayı O<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O seviyeleri 0.1 ppm değerinin altında olan Glove-Box sistemi içerisinde gerçekleştirilmiştir.

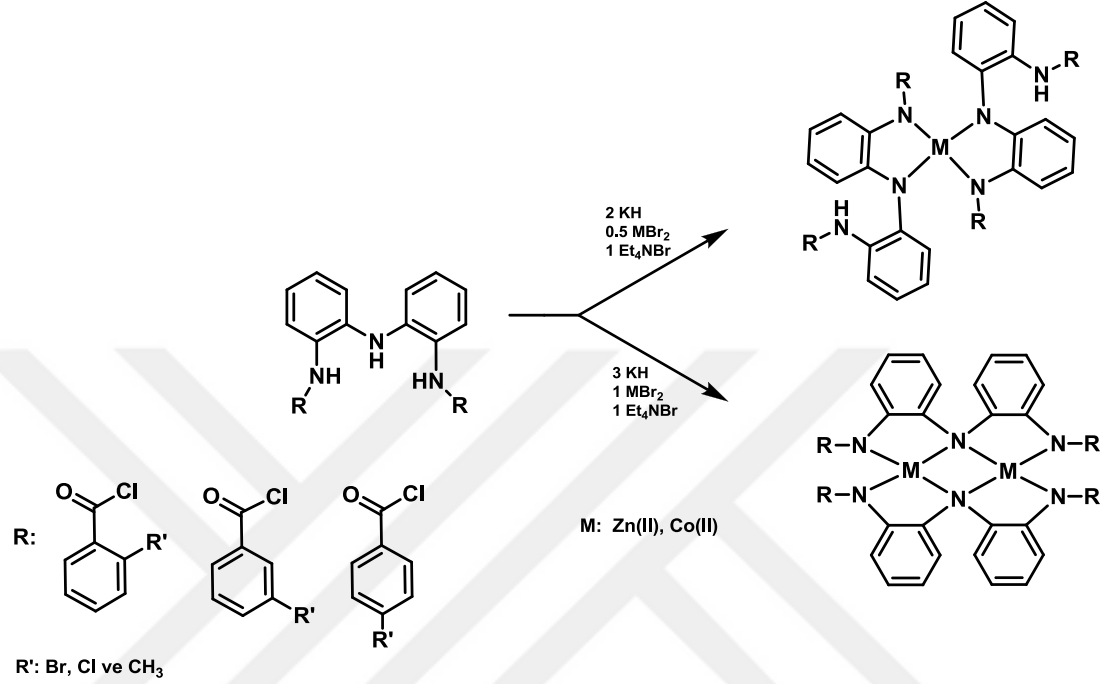
Tez kapsamında Co(II) ve Zn(II) metal kompleksleri, ligandlara 1:2 ve 1:3 oranında KH'ün ilavesiyle mononükleer ve dinükleer olarak sentezlenmiş, söz konusu komplekslerin karakterizasyonları <sup>1</sup>H NMR, FT-IR teknikleri ve KBr oran analizi kullanılarak yapılmıştır.

##### 4.4.1. [Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[M(HL<sup>1-9</sup>)<sub>2</sub>] Komplekslerinin Genel Sentez Metodu

Sentezi gerçekleştirilen benzamit türevi ligandların (0.34 mmol H<sub>3</sub>L<sup>1-9</sup>) dimetilformamit (DMF) (10 mL) içerisindeki çözeltisine potasyum hidrür (KH) (0.74 mmol) ilave edildi. Gaz çıkışı durana kadar karışım yaklaşık 2 saat karıştırıldıktan sonra bu çözeltiye, MBr<sub>2</sub> (0.17 mmol) (M: Zn ve Co) katı olarak eklendi. Reaksiyon karışımı 24 saat karıştırıldıktan sonra üzerine tetraetilamonyumbromür (Et<sub>4</sub>NBr) (0.34 mmol) ilave edilerek reaksiyonun 1 saat daha karıştırılması sağlandı. Bu süre sonunda DMF vakum altında ortamdaki uzaklaştırıldı. Elde edilen katı ürün asetonitril (15 mL)



içerisinde çözülerek oluşan KBr F/M-porozitede gooch krozesinden süzülerek ayrıldı. Süzüntü içerisindeki asetonitril vakum altında ortamdan uzaklaştırıldı. Kalan katı ürün ise DMF içerisinde tekrar çözülerek ve dietilelerin difüzyonu tekniği kullanılarak kristallenmeye bırakıldı (Şekil 4.4) [101,102].



**Şekil 4.4.**  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{M}(\text{HL}^{1-9})_2]$  ve  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{M}_2(\text{L}^{1-9})_2]$  komplekslerinin genel sentez reaksiyonu.

#### 4.4.2. $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{M}_2(\text{L}^{1-9})_2]$ Komplekslerinin Genel Sentez Metodu

Sentezi gerçekleştirilen benzamid türevi ligandların (0.34 mmol  $\text{H}_3\text{L}^{1-9}$ ) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine potasyum hidrür (1.05 mmol) ilave edildi. Gaz çıkışı durana kadar karışım yaklaşık 2 saat karıştırıldıktan sonra bu çözeltiliye,  $\text{MBr}_2$  (0.34 mmol) (M: Zn ve Co) katı olarak eklendi. Reaksiyon karışımı 24 saat karıştırıldıktan sonra üzerine  $\text{Et}_4\text{NBr}$  (0.34 mmol) ilave edilerek reaksiyonun 1 saat daha karıştırılması sağlandı. Bu süre sonunda DMF vakum altında ortamdan uzaklaştırıldı. Elde edilen katı ürün asetonitril (15 mL) içerisinde çözülerek oluşan KBr F/M-porozitede gooch krozesinden süzülerek ayrıldı. Süzüntü içerisindeki asetonitril vakum altında ortamdan uzaklaştırıldı. Kalan katı ürün ise DMF içerisinde tekrar çözülerek ve dietilelerin difüzyonu tekniği kullanılarak kristallenmeye bırakıldı (Şekil 4.4) [101,102].

#### 4.5. KBr ORAN ANALİZİ

Ligandların DMF içerisindeki çözeltisine eklenen KH ile yapıdaki protonların ayrılacağı ve eklenen  $\text{MBr}_2/\text{Et}_4\text{NBr}$  tuzları ile yapıdan ayrılan protonların mol oranı ile aynı oranda KBr tuzu oluşacağı varsayılmıştır. Bu varsayımı doğrulamak için DMF ortamdan vakumla uzaklaştırıldıktan sonra kalan reçinemsî kısım asetonitrilde çözülmüş, toz halinde dibe çöken beyaz renkli katı ise süzülerek ayrılmıştır. KBr olduğu düşünülen bu katının karakterizasyonu FT-IR spektrofotometre cihazı kullanılarak yapılmıştır.

#### 4.6. KATALİTİK AKTİVİTE TESTLERİNİN YAPILMASI

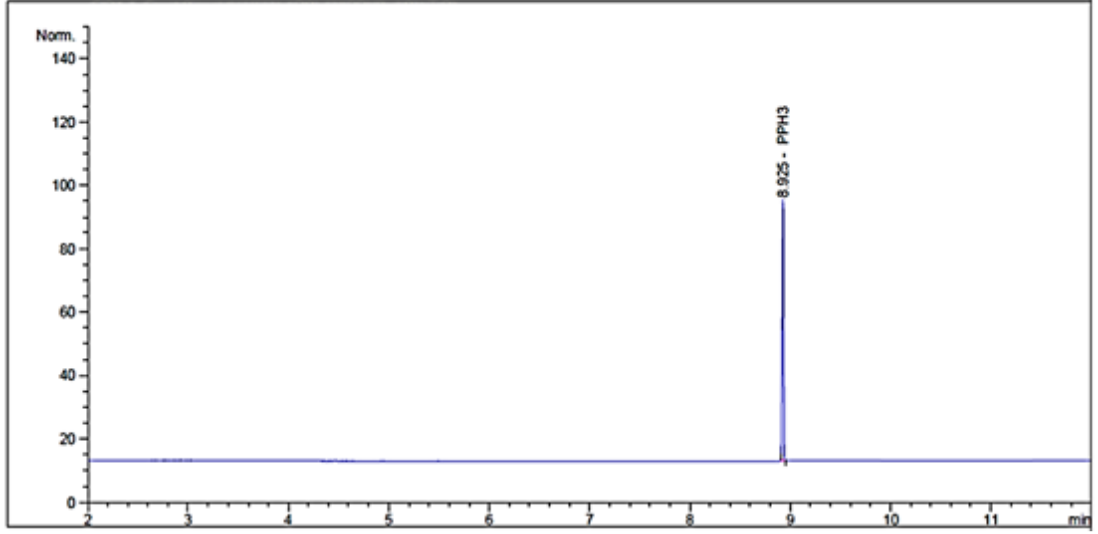
##### 4.6.1. Katalitik Aktivite Testleri İçin Metot Oluşturma

Katalitik aktivite testlerinde organik substrat olarak trifenilfosfin ( $\text{PPh}_3$ ) bileşiği kullanılmıştır. Bu testlerde kullanılacak  $\text{PPh}_3$  oksidasyonu sonucu oluşacak ürün ya da ürünlerin tanısı reaksiyonun takibi için ön denemeler GC ve GC-MS kullanılarak yapılmış ve optimum ölçüm koşulları her iki katalitik aktivite testi için tespit edilerek analiz yöntemi oluşturulmuştur [102]. Ön denemelerde oksidasyon ajanı olarak hidrojenperoksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) kullanılmıştır.

##### 4.6.1.1. Trifenilfosfin bileşiğinin oksidasyonu

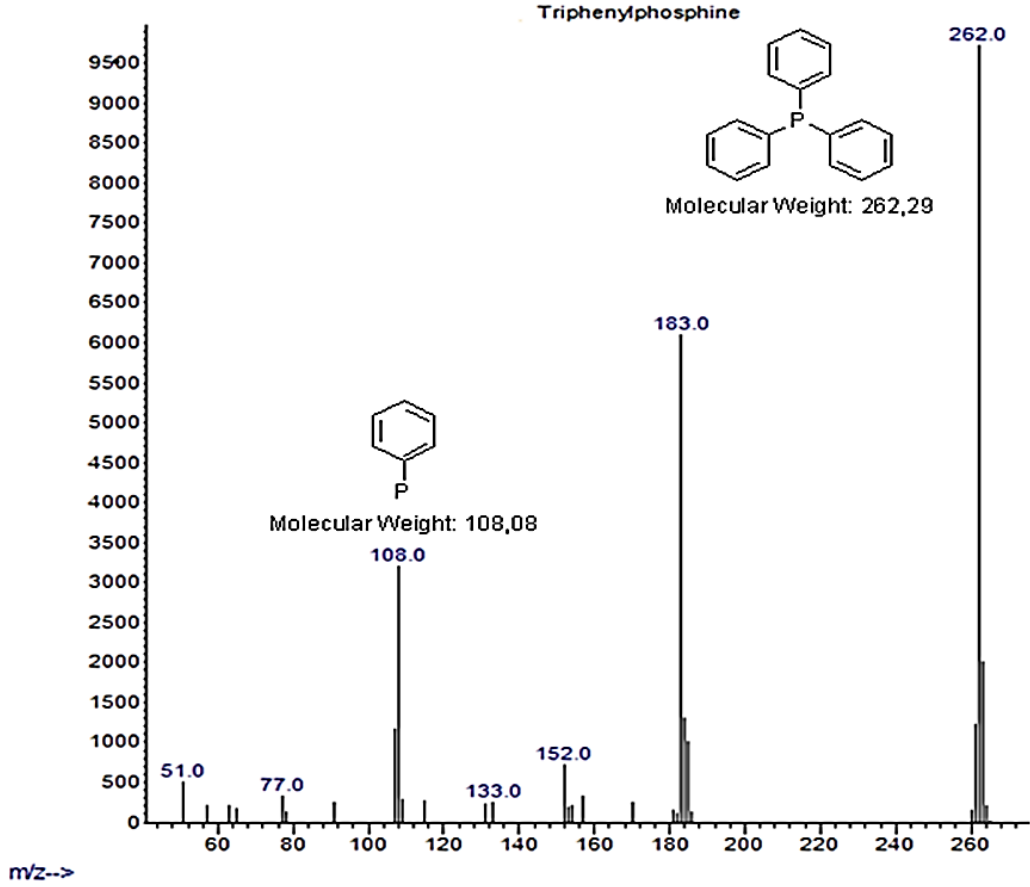
##### 4.6.1.1.1. *Trifenilfosfin bileşiğinin GC ve GC-MS ile karakterizasyonu*

Trifenilfosfin bileşiğinin ( $\text{PPh}_3$ ) (0.53 g, 2 mmol) 25 mL asetonitrildeki çözeltisi GC ve GC-MS cihazları kullanılarak analiz edildi. Yapılan bir seri analizler sonucunda  $\text{PPh}_3$  bileşiğinin karakterizasyonu için uygun çözelti konsantrasyonu, kolon, sıcaklık, seyreltme oranı ve dedektör tespit edilmiştir.  $\text{PPh}_3$  bileşiğine ait GC ve GC-MS spektrumu Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da verilmiştir. Elde edilen GC ve MS verileri, MS kütüphanesi ile karşılaştırılmış ve kütüphane verileri ile yapı doğrulanmıştır.



Şekil 4.5. Trifenilfosfin bileşiğinin GC spektrumu (8.925 min).

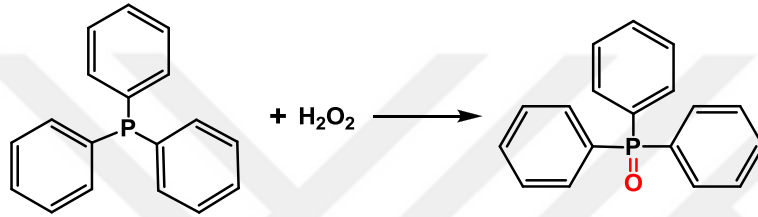
Abundance



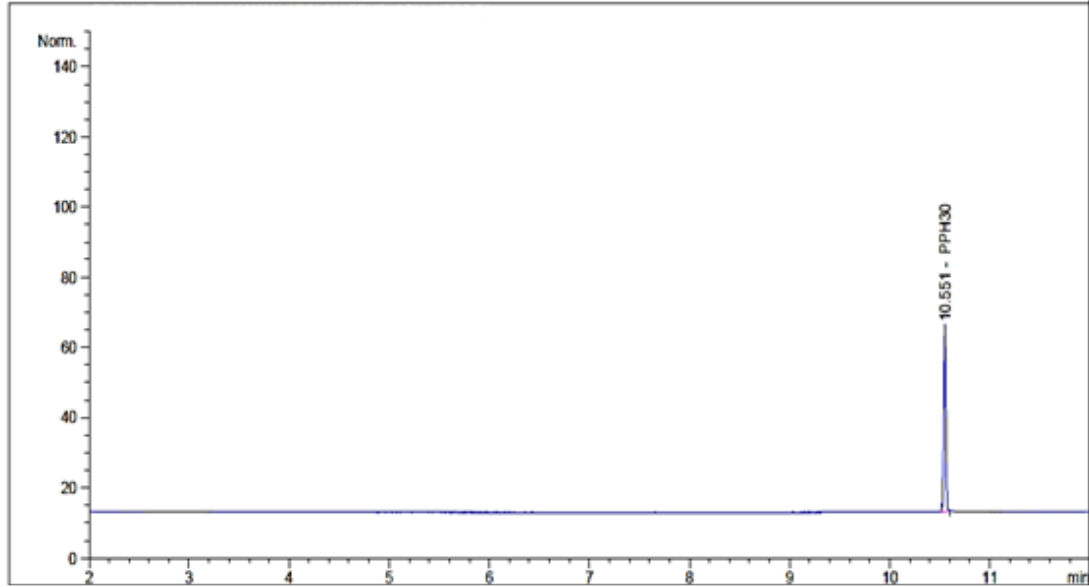
Şekil 4.6. Trifenilfosfin bileşiğinin GC-MS spektrumu (8.925 min).

#### 4.6.1.1.2. Trifenilfosfinoksit bileşiğinin sentezi ve GC/GC-MS ile karakterizasyonu

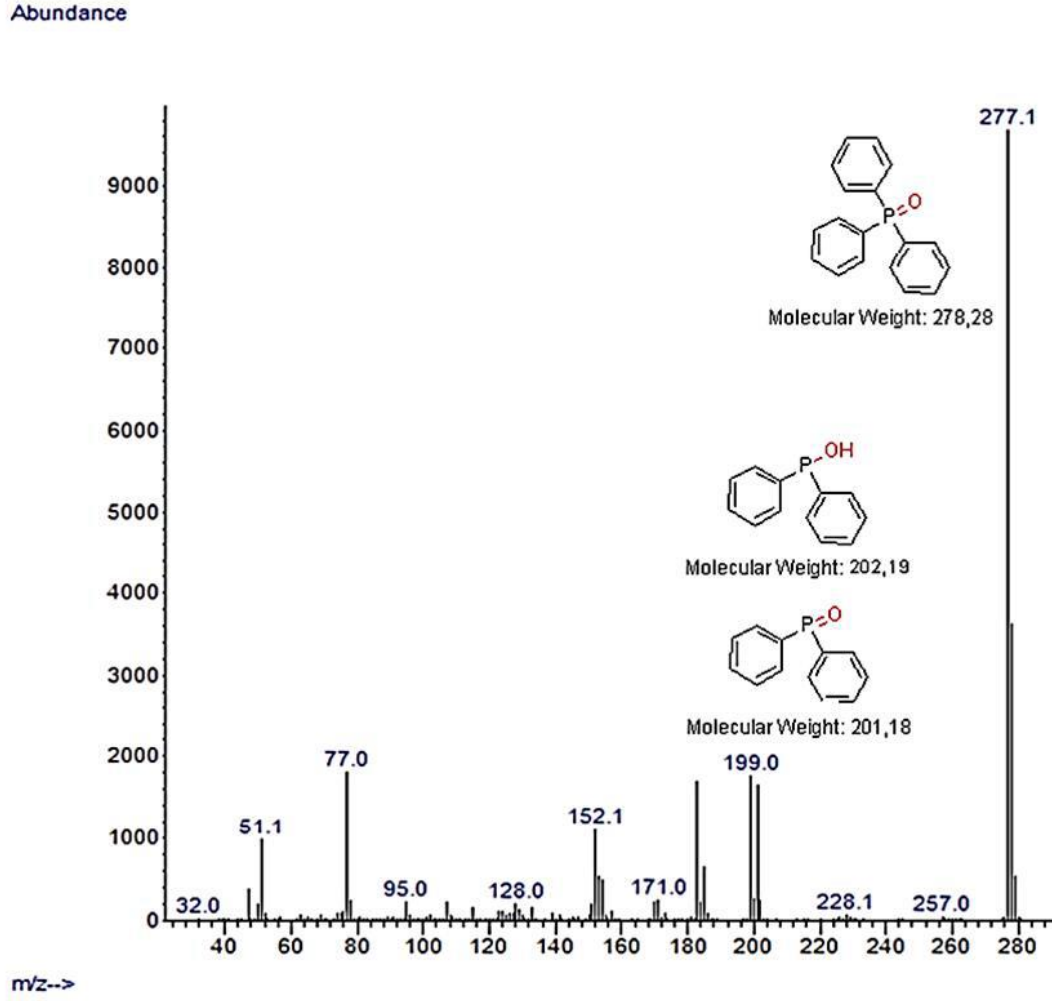
Bölüm 4.6.1.1.1’de hazırlanan çözelti üzerine oksidasyon ajanı olarak  $H_2O_2$  ilave edilerek tekrar aynı cihazlarda ölçümler alınmıştır (Şekil 4.8). Reaksiyonun yürümesi GC ile takip edilmiş ve elde edilen GC spektrumları Şekil 4.8’de verilmiştir. Reaksiyon ard arda alınan GC spektrumları ile takip edilmiş ve  $t = 12$  dk da trifenilfosfin bileşiğinin tamamının trifenilfosfinoksit ( $OPPh_3$ )’e dönüştüğü tespit edilmiştir. Elde edilen trifenilfosfinoksit GC ve GC-MS (Şekil 4.9) verileri, MS kütüphanesi ile karşılaştırılmış ve kütüphane verileri ile yapı doğrulanmıştır.



Şekil 4.7. Trifenilfosfin bileşiğinin  $H_2O_2$  ile oksidasyonu.



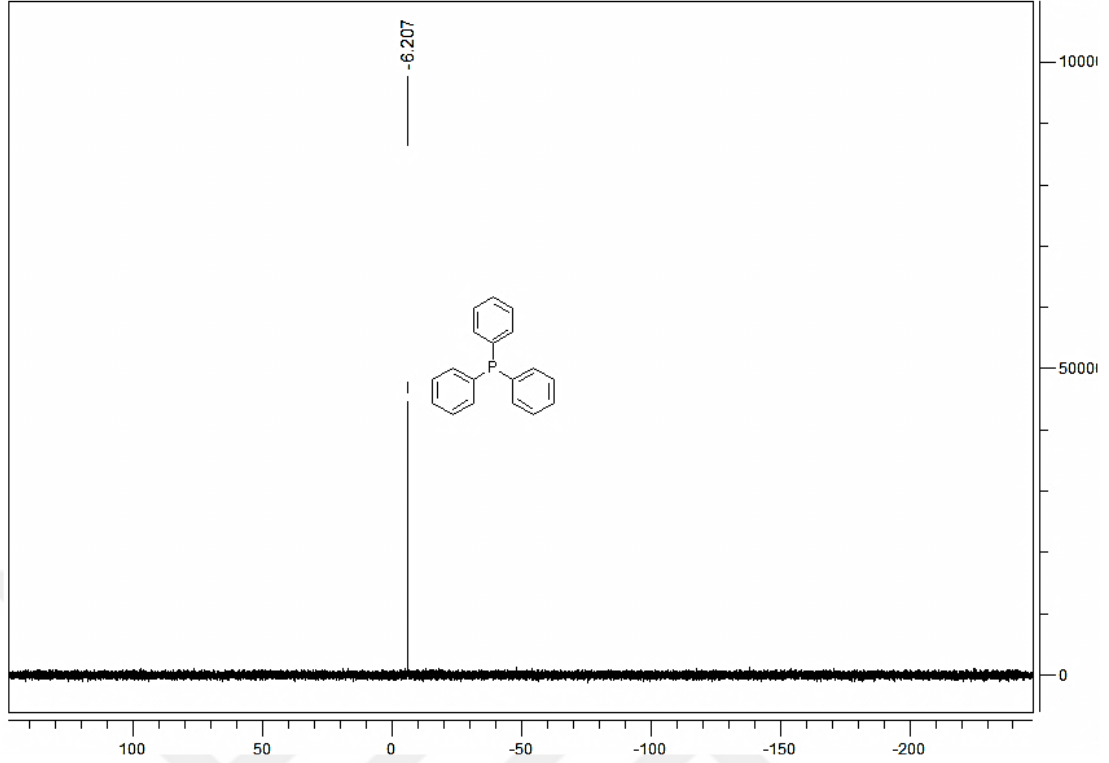
Şekil 4.8. Trifenilfosfinin oksidasyon reaksiyonu GC spektrumu ( $PPh_3 + H_2O_2$  reaksiyonu,  $t = 12$  dk).



**Şekil 4.9.** Trifenilfosfin oksidasyon reaksiyonunun takibine ait GC-MS spektrumu (10.551 min).

#### 4.6.1.1.3. *Trifenilfosfin bileşiğinin NMR ile karakterizasyonu*

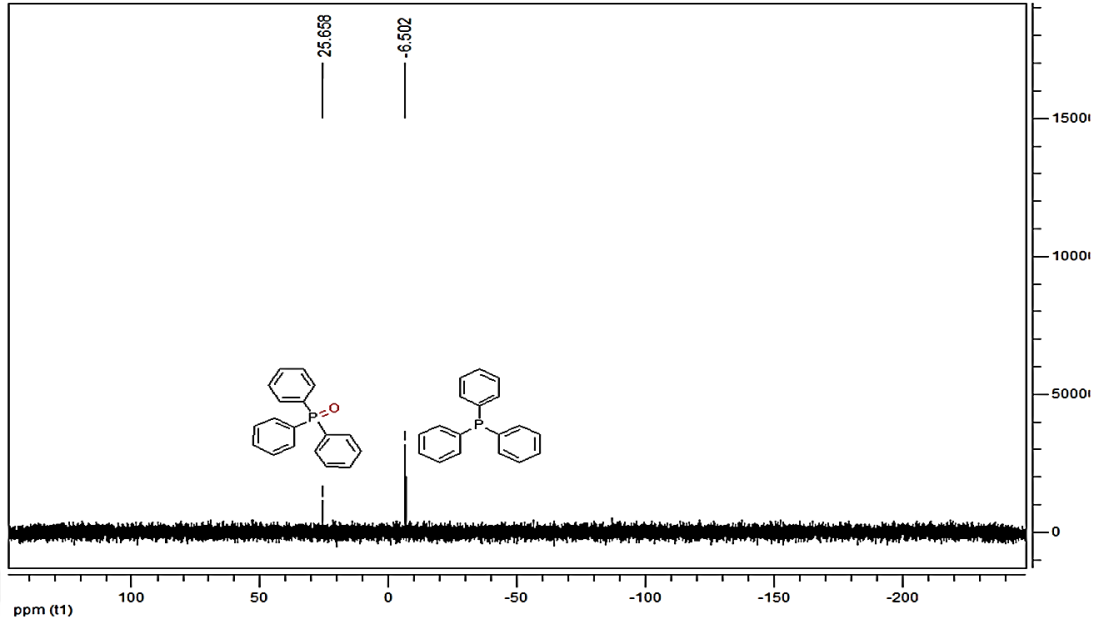
Bölüm 4.6.1.1.1’de hazırlanan çözeltiden alınan bir kısım örneğin  $^{31}\text{P}$  NMR ölçümleri alınmıştır. Elde edilen  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu Şekil 4.10’da verilmiş olup, bulunan kayma değerleri literatür ile uyum içerisindedir.



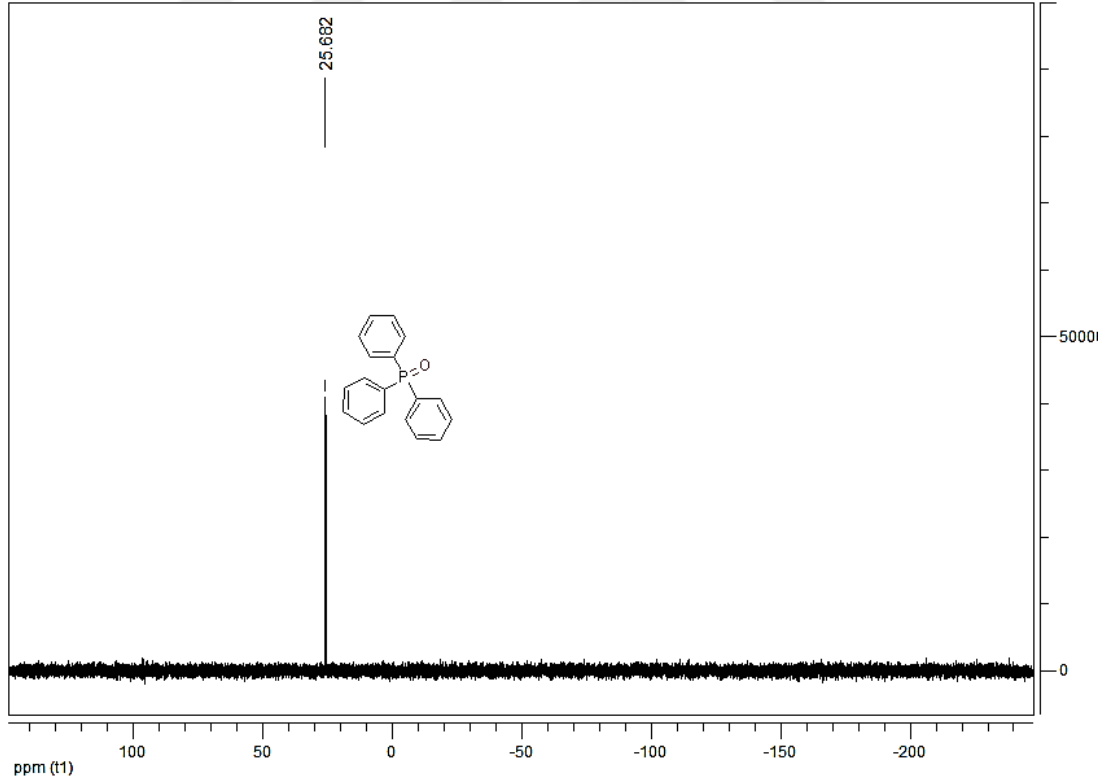
**Şekil 4.10.** Trifenilfosfin bileşiğinin fosfor  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu.

#### 4.6.1.1.4. *Trifenilfosfinoksit bileşiğinin sentezi ve $^{31}\text{P}$ NMR ile karakterizasyonu*

Bölüm 3.5.2.1.1’de hazırlanan çözeltiden belirli zaman aralıklarında alınan örneklerin  $^{31}\text{P}$  NMR ölçümleri alınarak reaksiyonun yürümesi  $^{31}\text{P}$  NMR ile takip edilmiştir. Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de sırasıyla  $t = 1$  ve  $t = 12$  dk alınan  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumları verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde  $\text{H}_2\text{O}_2$  ilavesi ile reaksiyonun hızla yürümeye başlamış ve  $t = 1$  dk hem trifenilfosfin hem de trifenilfosfinoksit bileşiğine ait fosfor sinyalleri gözlemlenmiştir. Reaksiyon ard arda alınan  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumları ile takip edilmiş ve  $t = 12$  dk da trifenilfosfin bileşiğinin tamamının trifenilfosfinoksit’e dönüştüğü  $^{31}\text{P}$  NMR analizi ile tespit edilmiştir. Elde edilen trifenilfosfinoksitin kimyasal kayma değeri literatür ile uyumludur.



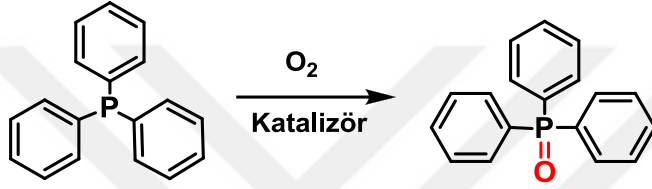
**Şekil 4.11.** Trifenilfosfinin oksidasyon reaksiyonuna ait  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{PPh}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  reaksiyonu,  $t = 1$  dk).



**Şekil 4.12.** Trifenilfosfinin oksidasyon reaksiyonuna ait  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{PPh}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  reaksiyonu,  $t = 12$  dk).

#### 4.6.1.1.5. Trifenilfosfin bileşiğinin katalizör varlığında oksidasyon testleri

Yöntemin belirlenmesi ile sentezlenen kompleks bileşiklerin katalitik aktivite testleri yapılmıştır. Glove-Box içerisinde, 25 mL'lik yuvarlak dipli balona trifenilfosfin (10 mmol) ve sentezlenen metal kompleksi (1.0 mmol) alınarak susuz asetonitril, CH<sub>3</sub>CN (25 mL) içerisinde çözüldü. Karışım homojen olana kadar karıştırıldı. Balon Glove-Box içerisinden çıkarıldı ve kontrollü olarak O<sub>2</sub> gazı verildi. Trifenilfosfin bileşiğinin oksitlenme süresi ve miktarı gaz kromatografisi ile belirlendi. Trifenilfosfin bileşiğinin genel oksidasyon reaksiyonu Şekil 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4.13. Trifenilfosfin bileşiğinin genel oksidasyon reaksiyonu.



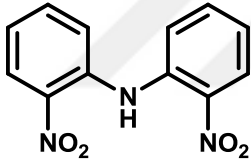
## 5. BULGULAR ve TARTIŞMA

### 5.1. SENTEZ ÇALIŞMALARINA AİT BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu tez kapsamındaki dokuz adet benzamit türevi ligand ( $H_3L^{1-9}$ ) literatürde belirtilen yöntemlere göre sentezlenmiş, karakterizasyonları ise  $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR, COSY, HMQC, LC-MS ve FT-IR teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Sentezlenen ve karakterizasyonu tamamlanan ligandların Co(II) ve Zn(II) metal kompleksleri Glove-Box içerisinde sentezlenmiştir. Söz konusu metal komplekslerinin karakterizasyonları çeşitli spektroskopik yöntemler kullanılarak yapılmıştır. Aşağıda sentezlenen (1) ve (2)'nolu başlangıç maddeleri,  $H_3L^{1-9}$  ligandları ve komplekslere ait elde edilen bulgular ayrıntılı olarak verilmiştir.

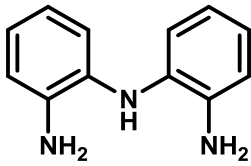
#### 5.1.1. Sentezlenen Ligandların Karakterizasyonu

##### **Bis(2-Nitrofenil)amin (1):**



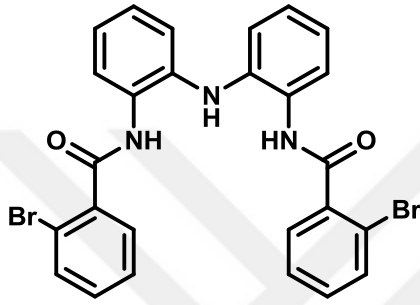
Renk: Turuncu. Verim: %75.  $^1H$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 10.64 (s,  $^1H$ , NH), 8.21 (dd, 2H, Ar-H), 7.71 (td, 2H, Ar-H), 7.63 (dd, 2H, Ar-H), 7.23 (td, 2H, Ar-H).  $^{13}C$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 138.10, 136.74, 135.50, 126.20, 122.24, 120.57. FT-IR (ATR,  $cm^{-1}$ ): 3304  $\nu$ (NH), 3098, 3077  $\nu$ (Ar-CH), 1603, 1574, 1332  $\nu$ (NO $_2$ ). LC-MS (+ESI,  $m/z$ ): 258.2  $[M-H]^+$ , 242.3, 230.3, 118.2.

##### **Bis(2-Aminofenil)amin (2):**



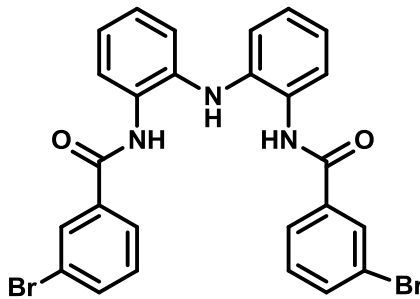
Renk: Mor. Verim: %80.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 6.71 (dd, 4H, Ar-H), 6.60 (d, 2H, Ar-H), 6.49 (m, 2H, Ar-H), 6.08 (s, 1H, NH), 4.67 (s, 4H, NH).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 140.23, 130.73, 122.19, 119.66, 117.30, 115.43. FT-IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3414, 3375, 3339  $\nu(\text{NH})$ , 3056, 3015  $\nu(\text{Ar-H})$ , 1620, 1497. LC-MS (+ESI,  $m/z$ ): 200.1  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 165.3, 121.1, 107.0, 80.1.

***N,N'-(2,2'-Azenidiilbis(2,1-fenilen))bis(2-bromobenzamid) (H<sub>3</sub>L<sup>1</sup>):***



Renk: Beyaz. Verim: %80.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 10.01 (s, 2H, NH), 7.67 (dd, 2H, Ar-H), 7.48 (dd, 4H, Ar-H), 7.35 (dd, 4H, Ar-H), 7.17 (td, 2H, Ar-H), 7.08 (dd, 2H, Ar-H), 7.04 (s, 1H, NH), 6.99 (td, 2H, Ar-H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 166.43, 138.51, 132.64, 129.12, 126.58, 121.07, 119.18. FT-IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3377, 3282  $\nu(\text{NH})$ , 3031  $\nu(\text{Ar-H})$ , 1656, 1670  $\nu(\text{C=O})$ , 748  $\nu(\text{C-Br})$ . LC-MS (-ESI,  $m/z$ ): 564  $[\text{M}-\text{H}]^+$ , 504.8, 464.8, 279.1, 168.9.

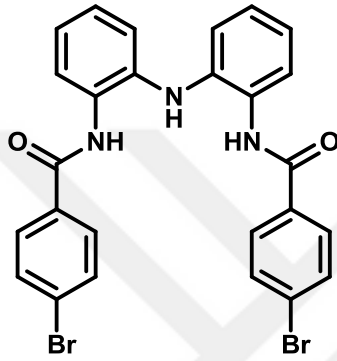
***N,N'-(2,2'-Azenidiilbis(2,1-fenilen))bis(3-bromobenzamid) (H<sub>3</sub>L<sup>2</sup>):***



Renk: Beyaz. Verim: %85.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 10.14 (s, 2H, NH), 7.99 (t, 2H, Ar-H), 7.81 (dt, 2H, Ar-H), 7.76 (dt, 2H, Ar-H), 7.42 (t, 4H, Ar-H),

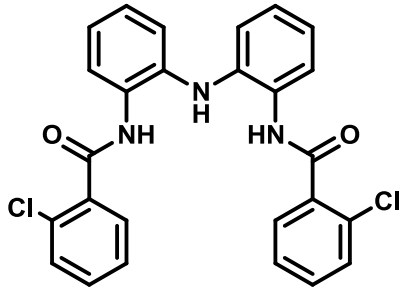
7.18 (d, 1H, Ar-H), 7.17 (s, 1H, NH), 7.14 (dd, 2H, Ar-H), 7.10 (d, 1H, Ar-H), 6.94 (td, 2H, Ar-H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 164.21, 137.98, 134.23, 130.34, 127.73, 126.80, 120.80, 118.51. FT-IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3378, 3321, 3287  $\nu(\text{NH})$ , 3062  $\nu(\text{Ar-H})$ , 1651  $\nu(\text{C=O})$ , 744  $\nu(\text{C-Br})$ . LC-MS (-ESI,  $m/z$ ): 564  $[\text{M-H}]^+$ , 448.7, 368.8, 279, 169.1.

***N,N'*-(2,2'-Azenidiilbis(2,1-fenilen))bis(4-bromobenzamid) ( $\text{H}_3\text{L}^3$ ):**



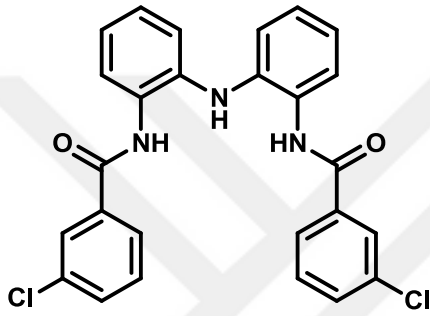
Renk: Beyaz. Verim: %85.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 10.07 (s, 2H, NH), 7.74 (dd, 4H, Ar-H), 7.41 (d, 2H, Ar-H), 7.17 (d, 1H, Ar-H), 7.16 (s, 1H, NH), 7.14 (d, 1H, Ar-H), 7.12 (dd, 2H, Ar-H), 6.94 (td, 2H, Ar-H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 164.68, 137.94, 133.14, 131.12, 129.89, 127.83, 126.60, 118.51. FT-IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3341, 3267  $\nu(\text{NH})$ , 3061  $\nu(\text{Ar-H})$ , 1667  $\nu(\text{C=O})$ , 744  $\nu(\text{C-Br})$ . LC-MS (-ESI,  $m/z$ ): 564  $[\text{M-H}]^+$ , 465.1, 368.8, 279, 169.

***N,N'*-(2,2'-Azenidiilbis(2,1-fenilen))bis(2-klorobenzamid) ( $\text{H}_3\text{L}^4$ ):**



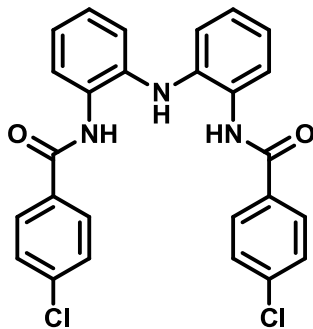
Renk: Beyaz. Verim: %80.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 10.01 (s, 2H, NH), 7.51 (dt, 5H, Ar-H), 7.47 (d, 1H, Ar-H), 7.43 (td, 2H, Ar-H), 7.32 (td, 2H, Ar-H), 7.16 (td, 2H, Ar-H), 7.07 (dd, 2H, Ar-H), 7.03 (s, 1H, NH), 6.99 (td, 2H, Ar-H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 165.49, 137.89, 131.05, 129.57, 128.05, 126.90, 121.13, 119.22. FT-IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3377, 3280  $\nu(\text{NH})$ , 3038  $\nu(\text{Ar-H})$ , 1672  $\nu(\text{C=O})$ , 1656, 750  $\nu(\text{C-Cl})$ . LC-MS (-ESI, m/z): 476.1  $[\text{M-H}]^+$ , 474.1, 328.7, 169.1.

***N,N'*-(2,2'-Azenidiilbis(2,1-fenilen))bis(3-klorobenzamid) ( $\text{H}_3\text{L}^5$ ):**



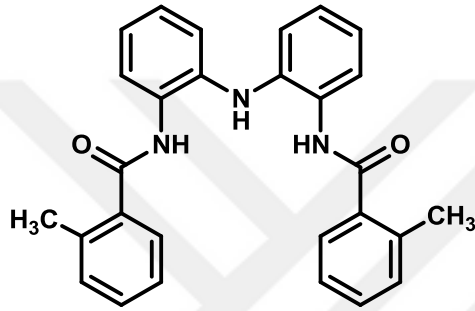
Renk: Beyaz. Verim: %75.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 10.15 (s, 2H, NH), 7.85 (d, 2H, Ar-H), 7.78 (dd, 2H, Ar-H), 7.62 (dt, 2H, Ar-H), 7.48 (t, 2H, Ar-H), 7.41 (d, 2H, Ar-H), 7.17 (dt, 2H, Ar-H), 7.14 (s, 1H, NH), 7.13 (dt, 2H, Ar-H). 6.94 (td, 2H, Ar-H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 164.29, 137.40, 136.02, 133.07, 131.34, 127.67, 126.47, 120.78. FT-IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3378, 3319  $\nu(\text{NH})$ , 3064  $\nu(\text{Ar-H})$ , 1649  $\nu(\text{C=O})$ , 1527, 752  $\nu(\text{C-Cl})$ . LC-MS (-ESI, m/z): 476.1  $[\text{M-H}]^+$ , 474.1, 328.7, 279, 169.

***N,N'*-(2,2'-Azenidiilbis(2,1-fenilen))bis(4-klorobenzamid) ( $\text{H}_3\text{L}^6$ ):**



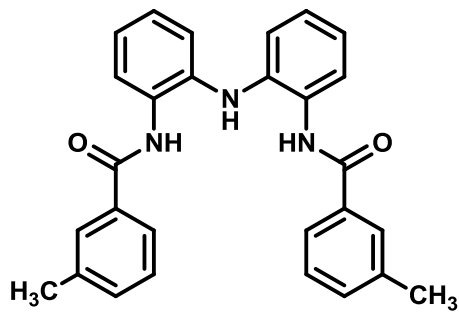
Renk: Beyaz. Verim: %85.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 10.06 (s, 2H, NH), 7.82 (dd, 4H, Ar-H), 7.53 (dt, 4H, Ar-H), 7.42 (d, 2H, Ar-H), 7.17 (s, 1H, NH), 7.13 (dd, 3H, Ar-H), 7.10 (d, 1H, Ar-H). 6.94 (td, 2H, Ar-H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 164.55, 137.96, 132.78, 129.71, 127.84, 126.58, 120.78, 118.51. FT-IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3345  $\nu(\text{NH})$ , 3266, 3088  $\nu(\text{Ar-H})$ , 1671  $\nu(\text{C=O})$ , 1501, 749  $\nu(\text{C-Cl})$ . LC-MS (-ESI, m/z): 476.1  $[\text{M-H}]^+$ , 474.1, 369, 279, 169.

***N,N'*-(2,2'-Azenidiilbis(2,1-fenilen))bis(2-metilbenzamid) ( $\text{H}_3\text{L}^7$ ):**



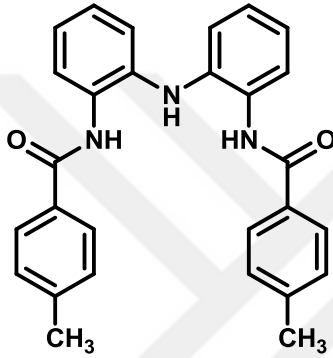
Renk: Beyaz. Verim: %75.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 9.77 (s, 2H, NH), 7.51 (d, 2H, Ar-H), 7.35 (t, 2H, Ar-H), 7.31 (t, 2H, Ar-H), 7.22 (d, 2H, NH), 7.14 (t, 4H, Ar-H), 7.11 (s, 1H, NH), 7.03 (d, 2H, Ar-H), 6.97 (t, 2H, Ar-H), 2.32 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 168.11, 137.85, 135.69, 130.38, 128.75, 126.11, 121.08, 119.43, 19.39. FT-IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3370  $\nu(\text{NH})$ , 3283, 3020  $\nu(\text{Ar-H})$ , 1651  $\nu(\text{C=O})$ , 1503, 1310, 747. LC-MS (-ESI, m/z): 435.2  $[\text{M-H}]^+$ , 368.8, 279.1, 169.

***N,N'*-(2,2'-Azenidiilbis(2,1-fenilen))bis(3-metilbenzamid) ( $\text{H}_3\text{L}^8$ ):**



Renk: Beyaz. Verim: %80.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 9.88 (s, 2H, NH), 7.60 (dd, 4H, Ar-H), 7.50 (d, 2H, Ar-H), 7.33 (dd, 4H, Ar-H), 7.25 (s, 1H, NH), 7.11 (t, 2H, Ar-H), 7.06 (d, 2H, Ar-H), 6.94 (t, 2H, Ar-H), 2.32 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 165.69, 137.76, 134.23, 128.33, 126.21, 120.83, 118.79, 20.90. FT-IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3371  $\nu(\text{NH})$ , 3323, 3293, 3032  $\nu(\text{Ar-H})$ , 1665  $\nu(\text{C=O})$ , 1651, 739. LC-MS (-ESI, m/z): 435.2  $[\text{M-H}]^+$ , 368.8, 279.1, 169.1.

***N,N'-(2,2'-Azenidiilbis(2,1-fenilen))bis(4-metilbenzamid) (H<sub>3</sub>L<sup>9</sup>):***



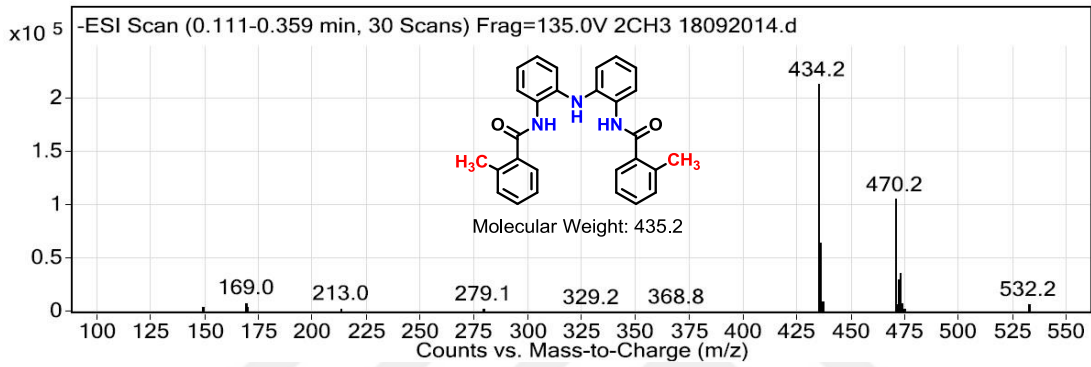
Renk: Beyaz. Verim: %80.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 9.86 (s, 2H, NH), 7.73 (d, 4H, Ar-H), 7.45 (dd, 2H, Ar-H), 7.25 (d, 4H, Ar-H), 7.23 (s, 1H, NH), 7.13 (dd, 1H, Ar-H), 7.11 (dd, 2H, Ar-H), 7.06 (d, 1H, Ar-H), 6.92 (td, 2H, Ar-H) 2.37 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 165.43, 141.39, 130.41, 128.33, 126.51, 120.75, 118.62, 20.99. FT-IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3352  $\nu(\text{NH})$ , 3277, 3031  $\nu(\text{Ar-H})$ , 2917, 1500, 1305, 742. LC-MS (-ESI, m/z): 435.2  $[\text{M-H}]^+$ , 368.9, 279.2, 169.

Yapılan tez çalışması kapsamında dokuz adet ligand (H<sub>3</sub>L<sup>1-9</sup>) yüksek verimde (%75-85) saf olarak elde edilmiştir. Elde edilen bu bileşiklerin yapıları  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, COSY, HMQC, LC-MS ve FT-IR karakterizasyon teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrumları incelenerek bağlı fonksiyonel grupların karakteristik titreşim frekansları belirlenmiştir. H<sub>3</sub>L<sup>1-9</sup> ligandlarında ortak olarak belirlenen  $\nu_{\text{NH}}$  gerilme frekansları sırasıyla; 3282, 3287, 3267, 3280, 3378, 3345, 3370, 3371 ve 3352  $\text{cm}^{-1}$  olarak ölçülmüştür. Yapıda ortak olarak bulunan C=O

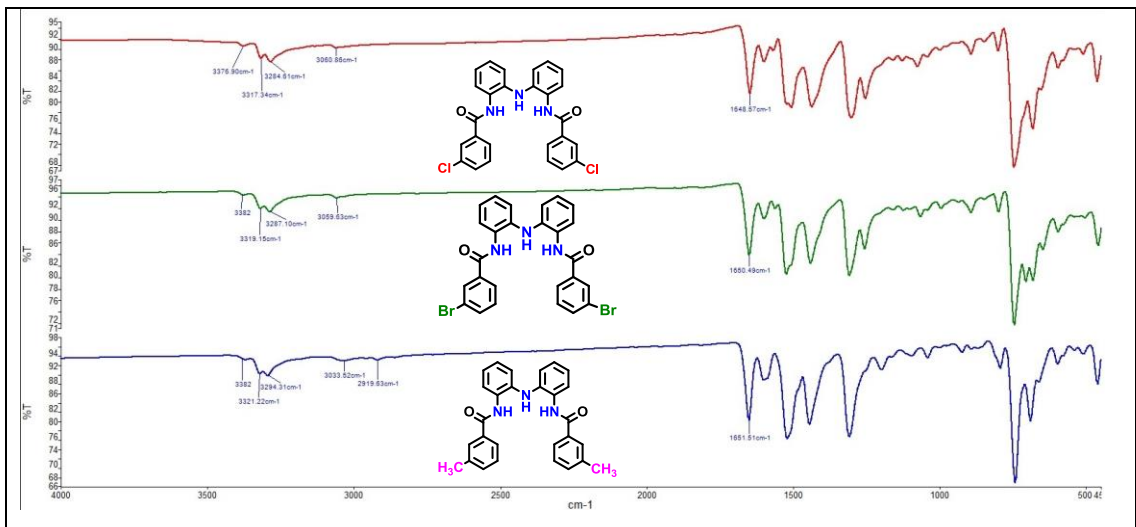
grubuna ait gerilme frekanslarının ise 1650-1671  $\text{cm}^{-1}$  aralığında olduğu tespit edilmiştir.  $\text{H}_3\text{L}^{1-6}$  bileşiklerinin yapısında bulunan elektronegatif Br ve Cl gruplarının gerilme frekanslarının ise sırasıyla; 748, 744, 744, 750, 752 ve 749  $\text{cm}^{-1}$  olduğu belirlenerek bu sonuçların literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür [103].

Sentezlenen tüm bileşiklerin LC-MS analizleri yapılarak elde edilen tüm sonuçların bileşiklerin molekül ağırlıkları ile uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir. Şekil 5.1'de  $\text{H}_3\text{L}^7$  ligandının LC-MS spektrumu verilmiştir.

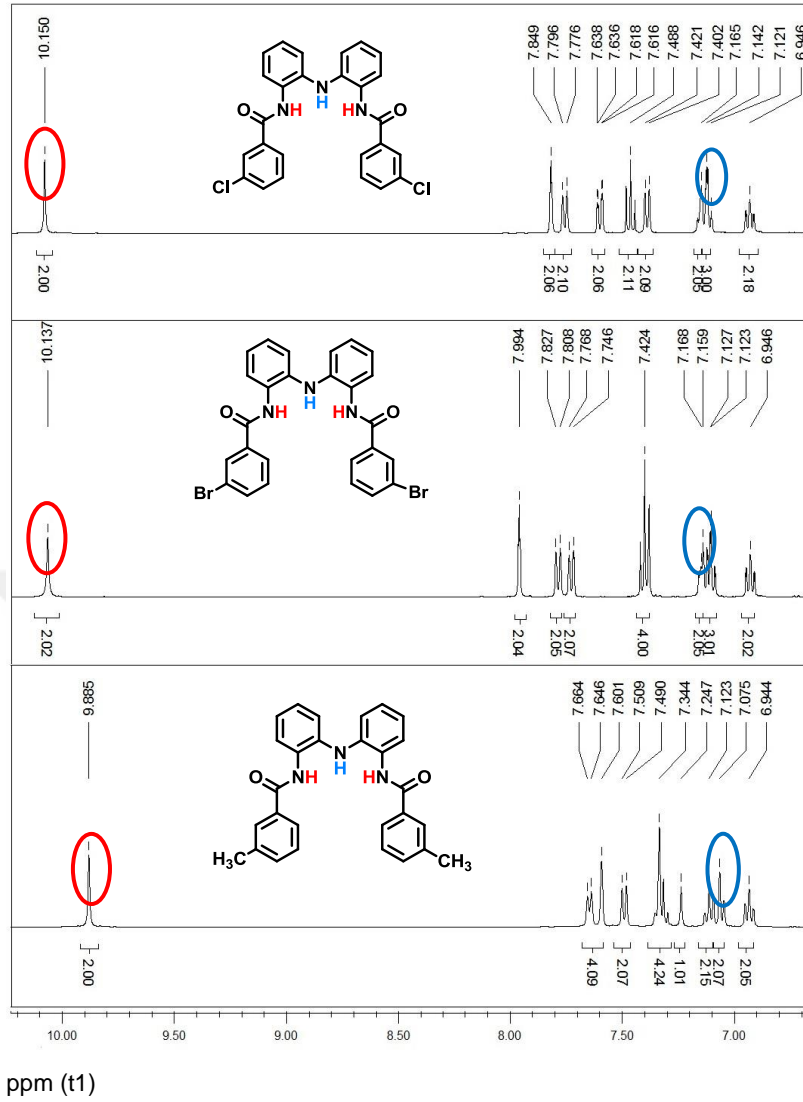


Şekil 5.1.  $\text{H}_3\text{L}^7$  bileşiğinin LC-MS spektrumu.

5, 2 ve 8 nolu bileşiklere ait karşılaştırmalı olarak verilen sırasıyla FT-IR ve  $^1\text{H}$  NMR spektrumlarında gözlemlenen sinyallerin yapılarla uyum içerisinde olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.2-3).



Şekil 5.2.  $\text{H}_3\text{L}^5$ ,  $\text{H}_3\text{L}^2$  ve  $\text{H}_3\text{L}^8$  nolu bileşiklere ait FT-IR spektrumu.



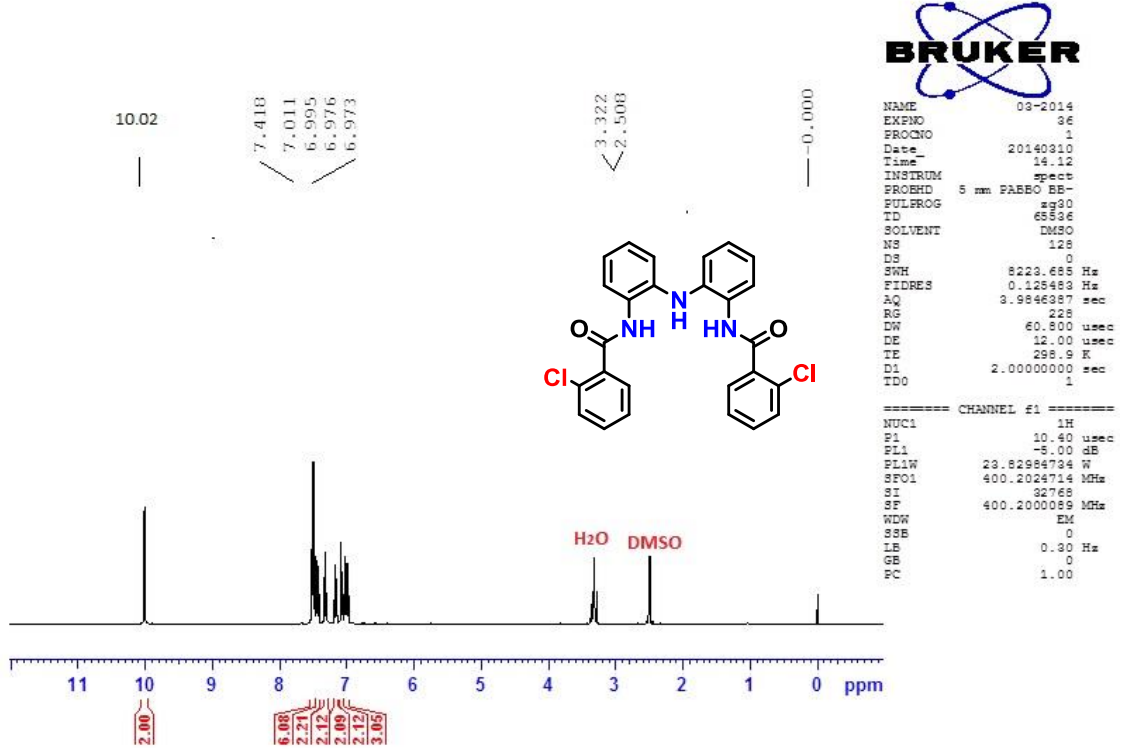
**Şekil 5.3.**  $\text{H}_3\text{L}^5$ ,  $\text{H}_3\text{L}^2$  ve  $\text{H}_3\text{L}^8$  nolu bileşiklere ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.

$\text{H}_3\text{L}^{1-9}$  bileşiklerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumları incelendiğinde yapıda bulunan amin protonlarına ait sinyaller sırasıyla  $\delta$  7.04, 7.17, 7.16, 7.03, 7.14, 7.17, 7.11, 7.25 ve 7.23 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Amit grubuna (CO-NH) ait protonların sinyalleri ise  $\delta$  9.86-10.15 ppm aralığında singlet olarak tespit edilmiştir.  $\text{H}_3\text{L}^{6-9}$  ligandlarında bulunan Ar- $\text{CH}_3$  grubuna ait sinyaller  $\delta$  2.32-2.37 ppm arasında gözlemlenmiştir. İntegrasyon değerlerinin ise beklenildiği gibi 6 protona karşılık geldiği tespit edilmiştir.

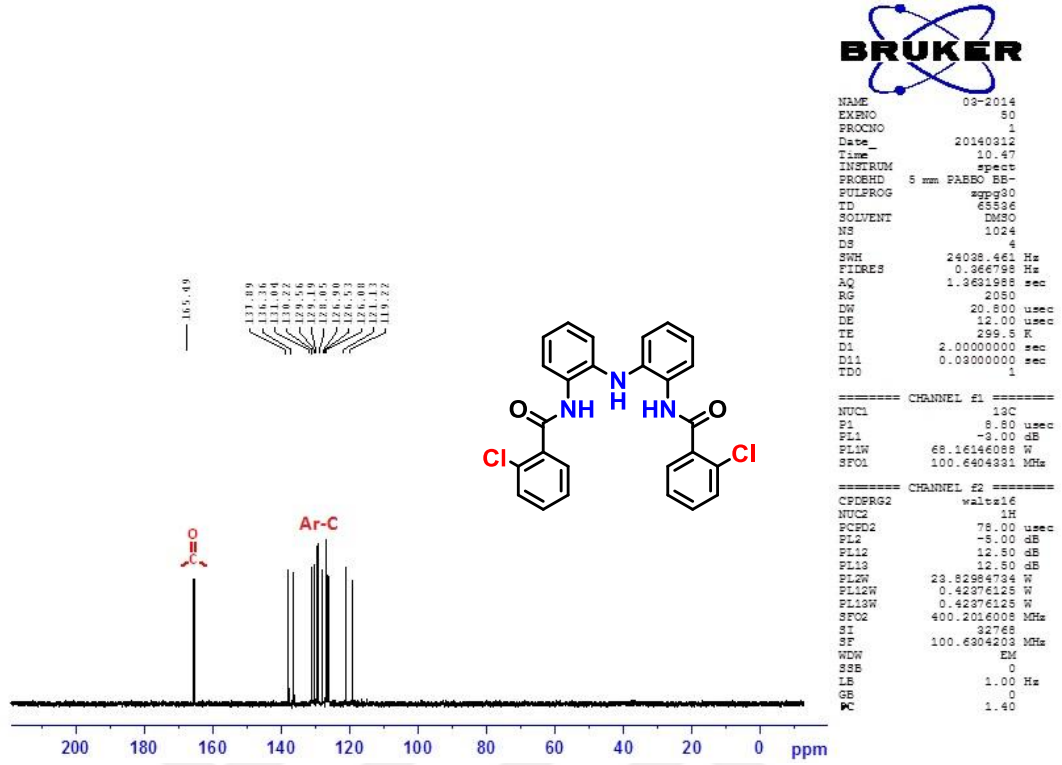
$\text{H}_3\text{L}^{1-9}$  ligandlarının  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumlarına bakıldığında karbonil grubuna ait sinyallerin literatürle uyumlu bir şekilde sırasıyla  $\delta$  166.43, 164.21, 164.68, 165.49, 164.29, 164.55, 168.11, 165.69 ve 165.43 ppm'de olduğu belirlenmiştir.



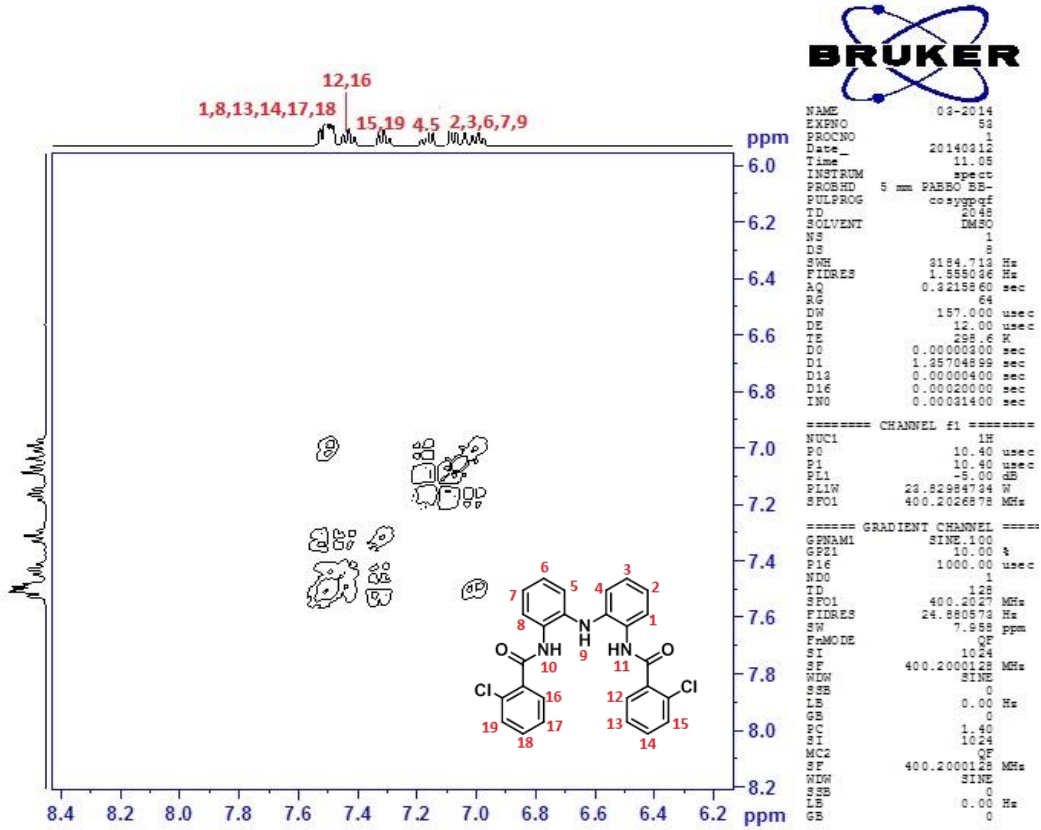
H<sub>3</sub>L<sup>6-9</sup> ligandlarının <sup>13</sup>C NMR spektrumları incelendiğinde görülen  $\delta$  19.39, 20.90 ve 20.99 ppm'deki sinyallerin bağlı metil gruplarına ait olduğu tespit edilmiştir. Şekil 5.4-7'de H<sub>3</sub>L<sup>4</sup> bileşiğine ait sırasıyla; <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, COSY ve HMQC spektrumları verilmiştir.



Şekil 5.4. H<sub>3</sub>L<sup>4</sup> bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu.



Şekil 5.5. H<sub>3</sub>L<sup>4</sup> bileşiğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu.



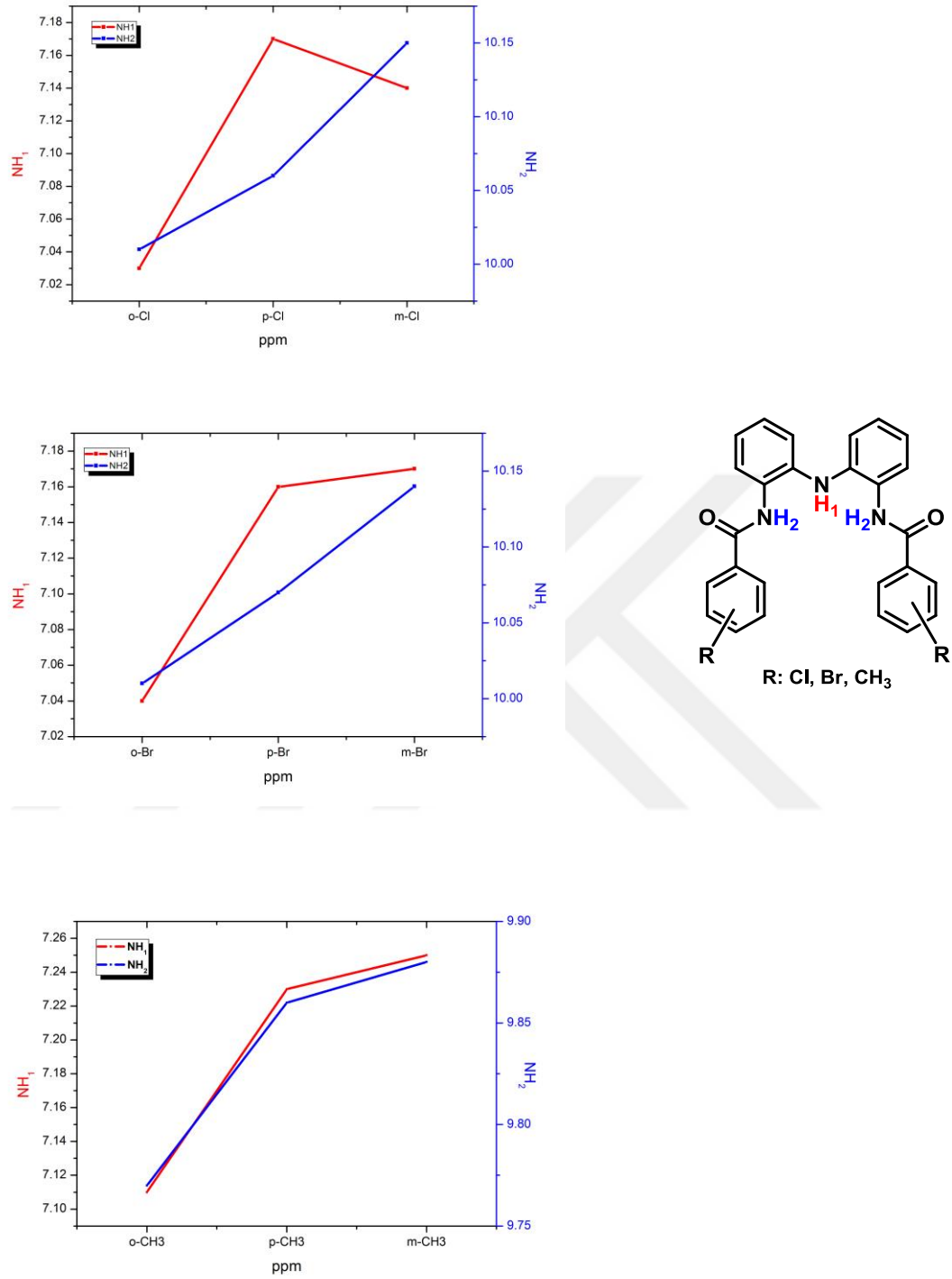
Şekil 5.6. H<sub>3</sub>L<sup>4</sup> bileşiğinin COSY spektrumu.



incelenmeye çalışılmıştır. Söz konusu gruplar NH gruplarına ait sinyallere farklı şekillerde etki ederek  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda aşağı veya yukarı alanda rezonans olmalarına neden olmuştur.

Klor ve brom substituentleri göz önüne alındığında; klor grubu için,  $\text{NH}_1$ 'e ait sinyallerin, para (*p*) bağlı konumunda, brom grubu için ise meta (*m*) bağlı konumunda daha aşağı alana kaydığı görülmüştür.  $\text{NH}_2$ 'e ait sinyaller gözlemlendiğinde, her iki grup için de meta (*m*) pozisyonunda aşağı alana kaydığı Şekil 5.9'da görülmektedir. Elektron salıcı metil ( $-\text{CH}_3$ ) grubunda da belirlenen sinyallerin, kayma oranında  $\text{NH}_1$  ve  $\text{NH}_2$ 'de orto (*o*) pozisyonundan meta (*m*)'ya doğru bir artış olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 5.9).

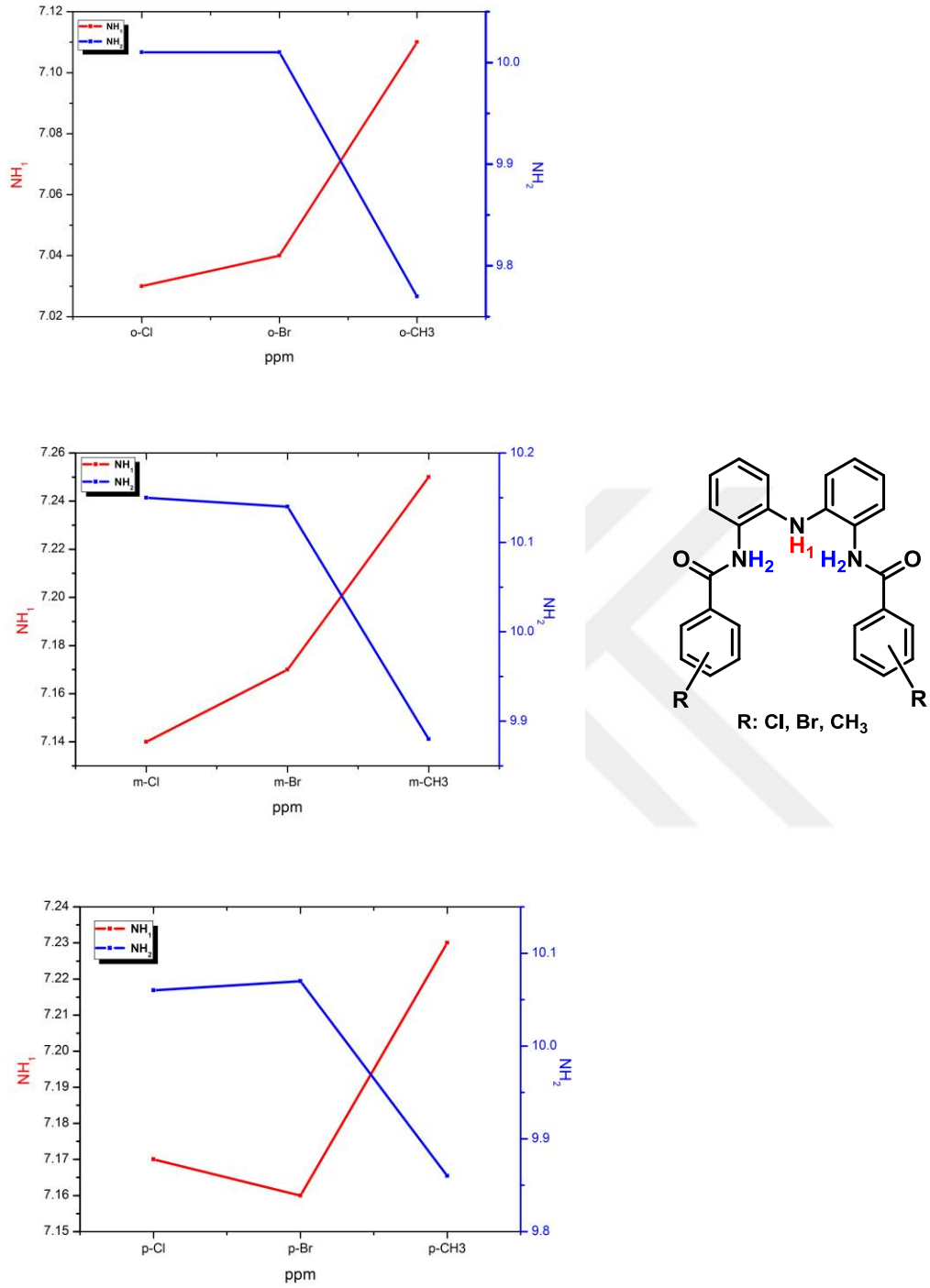




**Şekil 5.9.** İskelet yapıya farklı pozisyonlarında (*o,m,p*) bağlanan sırasıyla; Cl, Br ve CH<sub>3</sub> substituentlerinin, yapıdaki NH gruplarına ait <sup>1</sup>H NMR sinyalleri üzerindeki etkisi.

Sentezlenen bileşiklere aynı pozisyonda bağlanan farklı grupların, NH grubuna ait <sup>1</sup>H NMR spektrumlarında oluşan kayma değerlerine etkisi, gözlemlenen

sinyallerin incelenmesi yoluyla yorumlanmaya çalışılmıştır. Elde edilen bulgular doğrultusunda, yapıya orto (*o*) ve meta (*m*) pozisyonunda bağlanan elektronegatif klor ve brom gruplarının yaklaşık olarak benzer kaymalara neden oldukları tespit edilmiştir. Klor ve brom gruplarının yapıya orto (*o*) ve meta (*m*) konumunda bağlı olduğu durumlar göz önüne alınıp, NH<sub>1</sub> ve NH<sub>2</sub>'nin sinyallerinin kayma miktarları gözlemlendiğinde; klor grubunun NH<sub>1</sub>'e ait sinyalinin daha yukarı alanda rezonans olmasını sağlayarak, bağlı brom grubunun aynı pozisyondaki durumuna göre daha az elektronegatif etki gösterdiği düşünülmektedir. NH<sub>2</sub>'e ait sinyalin kayma değeri incelendiğinde, yapıya bağlanan klor ve brom gruplarının neden olduğu kayma değerinin, her iki pozisyon (*o,m*) için de aynı olduğu gözlemlenmiştir. Aynı grupların yapıya para (*p*) olarak bağlandığı konumda ise; klor grubunun NH<sub>1</sub> sinyalinin kayma miktarı üzerindeki elektron çekici etkisinin, brom grubunun bağlı olduğu duruma oranla daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Öte yandan para (*p*) konumunda klor grubunun NH<sub>2</sub> sinyalinin kayma oranının, brom bağlı grubun NH<sub>2</sub> sinyaline ait kayma oranından bir miktar daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Elektron salıcı metil (-CH<sub>3</sub>) grubunun NH<sub>1</sub> sinyalleri üzerindeki etkisi bütün pozisyonlar için (*o,m,p*) artış yönünde olmuştur, yani beklenilen aksine daha aşağı alanda rezonans oldukları gözlemlenmiştir. NH<sub>2</sub>'e ait sinyaller incelendiğinde, (-CH<sub>3</sub>) grubunun beklenildiği gibi elektron yoğunluğunu arttırıcı yönde etki ederek sinyallerin daha yukarı alana kaymasına neden olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.10).



**Şekil 5.10.** İskelet yapıya sırasıyla (*o,m,p*) pozisyonlarında bağlanan farklı Cl, Br ve CH<sub>3</sub> substituentlerinin, yapıdaki NH gruplarına ait <sup>1</sup>H NMR sinyalleri üzerindeki etkisi.

### 5.1.2. Sentezlenen Komplekslerin Karakterizasyonu

Tez çalışmasında sentezlenen ligandların Co(II) ve Zn(II) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Komplekslerin sentez aşaması, bileşiklerin oksijene duyarlı olmaları nedeniyle Glove-box sistemi içerisinde azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu bileşiklerin spektroskopik analizleri yapılmadan önceki numune hazırlama işlemleri de inert ortam içerisinde yapılmıştır.

Sentezlenen bileşiklerden bazıları saf halde toz ya da kristal olarak elde edilebilmiştir. Bununla birlikte toz ya da kristal olarak elde edilebilmiş fakat tam olarak izole edilememiş bileşikler de tespit edilmiştir. Bazı bileşiklerin ise yağmsı formda kalmaları nedeniyle katalitik aktiviteleri incelenememiştir. Sentezi gerçekleştirilen bileşikler Çizelge 5.1’de verilmiştir.

**Çizelge 5.1.** Sentezi gerçekleştirilen metal kompleksler.

$[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{M}(\text{HL}^{1-9})_2]$	$\text{H}_3\text{L}^1$	$\text{H}_3\text{L}^2$	$\text{H}_3\text{L}^3$	$\text{H}_3\text{L}^4$	$\text{H}_3\text{L}^5$	$\text{H}_3\text{L}^6$	$\text{H}_3\text{L}^7$	$\text{H}_3\text{L}^8$	$\text{H}_3\text{L}^9$
Co(II)	X	X	✓	✓	X	✓	✓	✓	✓
Zn(II)	X	X	X	X	X	X	X	✓	X
$[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{M}_2(\text{L}^{1-9})_2]$									
Co(II)	✓	X	X	✓	X	X	X	X	✓
Zn(II)	X	X	X	✓	X	✓	✓	X	X

✓ : Saf olarak elde edilen metal kompleksler.

X : Saf olarak elde edilemeyen veya yağmsı formda kalan metal kompleksler.

Sentezlenen metal komplekslerden;  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}_2(\text{L}^1)_2]$ ,  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^3)_2]$ ,  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^4)_2]$ ,  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^6)_2]$ ,  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^7)_2]$ ,  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Zn}(\text{HL}^8)_2]$ ,  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^8)_2]$ ,  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^9)_2]$ ,  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Zn}_2(\text{L}^4)_2]$ ,  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}_2(\text{L}^4)_2]$ ,  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Zn}_2(\text{L}^6)_2]$ ,  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Zn}_2(\text{L}^7)_2]$  ve  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}_2(\text{L}^9)_2]$  saf olarak elde edilmiştir. Bununla birlikte  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Zn}(\text{HL}^4)_2]$ ,  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Zn}(\text{HL}^5)_2]$ ,  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Zn}_2(\text{L}^3)_2]$  ve  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Zn}_2(\text{L}^2)_2]$  kompleksleri literatürdeki yöntemlere göre tetraetilamonyum kompleksi şeklinde sentezlenmeye çalışılmış ancak yapılan KBr oran analizine ve diğer spektroskopik yöntemlere göre  $\text{K}_2[\text{Zn}_2(\text{L}^2)_2]$ ,  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{HL}^4)_2]$ ,  $\text{K}_2[\text{Zn}_2(\text{L}^5)_2]$  ve  $\text{K}_2[\text{Zn}_2(\text{L}^3)_2]$  olarak potasyum kompleksi şeklinde oluştukları gözlemlenmiştir.



KBr oran analizine göre kompleks oluşumu esnasında 1:2 ve 1:3 mol oranında KH ilavesiyle ligandin yapısındaki protonların  $K^+$  iyonu ile yer değiştirerek bir potasyum tuzu oluşturduğu ve  $MBr_2$  (M: Zn ve Co)/ $Et_4NBr$  tuzlarının eklenmesiyle, yapıdan ayrılan protonların mol oranı ile aynı oranda KBr oluşacağı varsayılmaktadır. Bu varsayımı doğrulamak için, reaksiyon sonunda KBr olduğu düşünülen katının karakterizasyonu FT-IR spektrofotometre cihazı kullanılarak yapılmıştır. Sentezlenen tetraetilamonyum komplekslerinin sentezinde potasyum hidrürün ilavesine bağlı olarak reaksiyon sonrası oluşan KBr tuzunun mol oranı belirlenmiş ve bu oran ile sentezlenen komplekslerin mononükleer/monomer ya da dinükleer/dimer olup olmadığına karar verilmiştir. Ancak  $K^+$  tuzu olarak nötralleşen kompleks bileşiklerin karakterizasyonunda bu yöntem kullanılmamıştır.

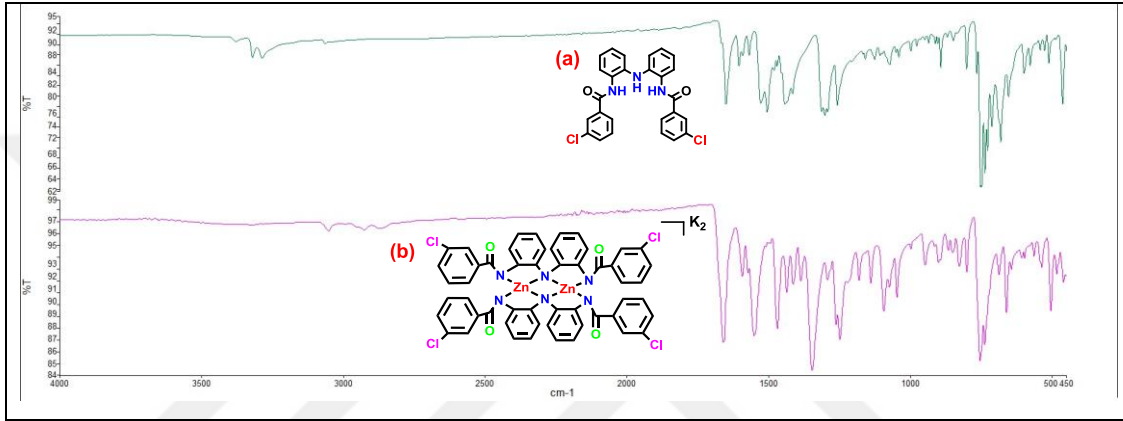
**Çizelge 5.2.** Metal komplekslerin sentezinden elde edilen KBr verileri.

Kompleks	KBr teorik mol	KBr Teorik g	KBr deneysel mol	KBr deneysel g	% Hata
$[Et_4N]_2[Zn_2(L^4)_2]$	0,00133	0,1583	0,00137	0,1630	2,3
$[Et_4N]_2[Zn(HL^4)_2]^*$	0,00042	0,0499	0,0001	0,0113	77
$[Et_4N]_2[Zn(HL^5)_2]^*$	0,00042	0,0499	0,0001	0,0175	65
$[Et_4N]_2[Zn_2(L^3)_2]^*$	0,00042	0,0499	0,0002	0,0182	64
$[Et_4N]_2[Zn_2(L^6)_2]$	0,00128	0,1523	0,00113	0,1341	11,9
$[Et_4N]_2[Zn_2(L^7)_2]$	0,00139	0,1654	0,00140	0,1666	0,10
$[Et_4N]_2[Zn(HL^8)_2]$	0,00085	0,1012	0,00083	0,0988	2,5
$[Et_4N]_2[Zn_2(L^2)_2]^*$	0,0010	0,1190	0,0002	0,0212	82
$[Et_4N]_2[Co_2(L^1)_2]$	0,00116	0,13804	0,001106	0,1316	4,6
$[Et_4N]_2[Co(HL^3)_2]$	0,000759	0,09032	0,000713	0,08485	6,1
$[Et_4N]_2[Co(HL^4)_2]$	0,000932	0,11091	0,000884	0,10519	5,1
$[Et_4N]_2[Co_2(L^4)_2]$	0,00141	0,16779	0,00151	0,17860	6,2
$[Et_4N]_2[Co(HL^6)_2]$	0,000852	0,10134	0,000795	0,09459	6,6
$[Et_4N]_2[Zn_2(L^6)_2]$	0,00128	0,15232	0,00129	0,15351	1,2
$[Et_4N]_2[Co(HL^7)_2]$	0,001086	0,12923	0,001019	0,12126	6,2
$[Et_4N]_2[Co(HL^8)_2]$	0,001012	0,12052	0,000956	0,11376	5,6
$[Et_4N]_2[Co(HL^9)_2]$	0,001026	0,12209	0,00111	0,13209	8,5
$[Et_4N]_2[Co_2(L^9)_2]$	0,001495	0,17793	0,001469	0,17484	1,7

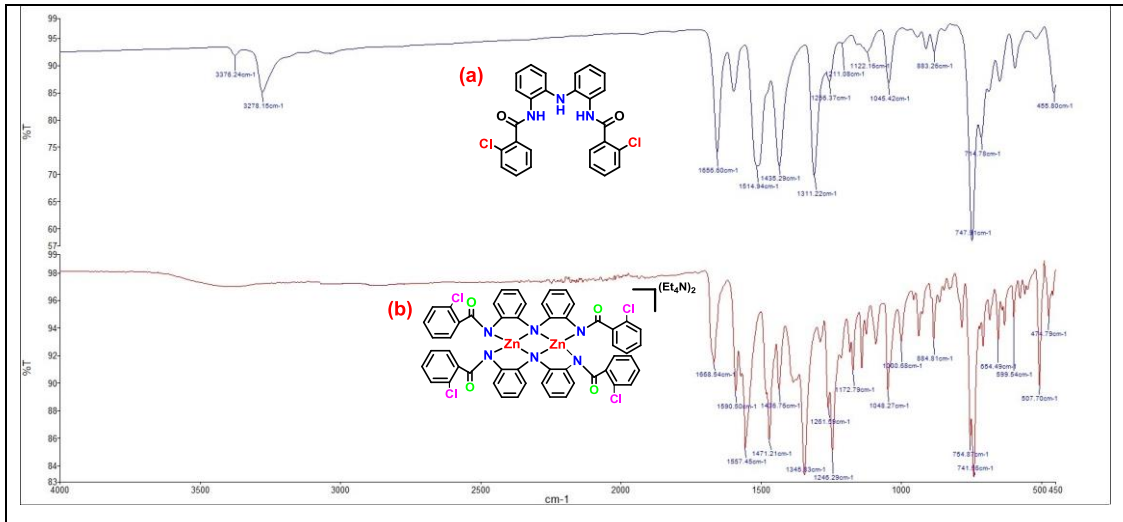
\* $[Et_4N]_2[Zn(HL^4)_2]$ ,  $[Et_4N]_2[Zn(HL^5)_2]$ ,  $[Et_4N]_2[Zn_2(L^3)_2]$  ve  $[Et_4N]_2[Zn_2(L^2)_2]$  kompleksleri olarak sentezlenmeye çalışılmış ancak  $K_2[Zn_2(L^2)_2]$ ,  $K_2[Zn(HL^4)_2]$ ,  $K_2[Zn_2(L^5)_2]$  ve  $K_2[Zn_2(L^3)_2]$  kompleksleri şeklinde elde edilmiştir.

KBr oran analizi sonucunda  $[Et_4N]_2[Zn(HL^4)_2]$ ,  $[Et_4N]_2[Zn(HL^5)_2]$ ,  $[Et_4N]_2[Zn_2(L^3)_2]$  ve  $[Et_4N]_2[Zn_2(L^2)_2]$  komplekslerine ait yüksek hata oranları ve sentez sonucunda beklenenden daha az miktarda KBr tuzu oluşması bu komplekslerin  $K_2[Zn_2(L^2)_2]$ ,  $K_2[Zn(HL^4)_2]$ ,  $K_2[Zn_2(L^5)_2]$  ve  $K_2[Zn_2(L^3)_2]$  şeklinde potasyum

kompleksi olabileceği düşüncesini doğrumuştur. Buna bağlı olarak yapılan  $^1\text{H}$  NMR analizinde  $\text{Et}_4\text{N}^+$  iyonuna ait sinyallerin görülmemesi bu düşüncüyü doğrular niteliktedir. Oluşan bu potasyum komplekslerinin mononükleer/monomer ya da dinükleer/dimer olup olmadığının tespit edilebilmesi FT-IR analizi yardımıyla gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.11). Sentezlenen diğer metal komplekslerinin KBr oran analizi yapıldığında elde edilen verilerin komplekslerin yapılarıyla uyum gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 5.12).



Şekil 5.11.  $\text{H}_3\text{L}^5$  ligandı (a) ve  $\text{K}_2[\text{Zn}_2(\text{L}^5)_2]$  (b) kompleksinin FT-IR spektrumu.



Şekil 5.12.  $\text{H}_3\text{L}^4$  ligandı (a) ve  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Zn}_2(\text{L}^4)_2]$  (b) kompleksinin FT-IR spektrumu.

Atomlar güçlü manyetik alan içine (magnet içine) konulacak olurlarsa elektronların dizilişinde bu manyetik alan etkisi ile değişiklikler meydana gelir. Bir manyetizasyon oluşur. Bu manyetizasyon yönünün ortamın güçlü manyetik alan

vektörüne ters yönde olması ile ortaya çıkan atomdaki davranış biçimine “diyamanetizm” denir ve genellikle elementlerde bu davranış özelliği görülür. Bundan farklı olarak bazı atomlar oluşan manyetik alan vektörü ile aynı yönde daha güçlü manyetik etki oluştururlar. Bu davranış özelliğindeki atomlar için “paramanyetik” denir [104].

Kobalt komplekslerinin sahip oldukları manyetik duyarlılık manyetik süseptibilite ölçümleri ile tespit edilmeye çalışılmıştır. Bunun sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda literatürle uyumlu olarak, etkin manyetik moment değerinin ( $\mu_{\text{eff}}$  (B.M.)) 4.3-5.2 aralığında olması ve ortaklanmamış elektron sayısının (n) 3 olması bu komplekslerin paramanyetik Co(II) kompleksleri oldukları sonucunu ispatlamıştır [105]. Bazı kobalt kompleksleri için elde edilen bu sonuçlar Çizelge 5.3’de verilmiştir.

**Çizelge 5.3.** Bazı kobalt komplekslerinin manyetik süseptibilite sonuçları.

<b>KOMPLEKS</b>	<b><math>\mu_{\text{eff}}</math> (B.M.)</b>	<b>n</b>
$[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}_2(\text{L}^9)_2]$	5.15	3
$[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^7)_2]$	4.42	3
$[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}_2(\text{L}^4)_2]$	4.84	3

Bu tez çalışması kapsamında sentezi yapılan komplekslerden diyamanetik özellik gösteren Zn(II) metal komplekslerinin karakterizasyonunda  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR teknikleri uygulanırken, paramanyetik özellik gösteren Co(II) metal komplekslerinin karakterizasyonunda yalnızca  $^1\text{H}$  NMR tekniği uygulanmıştır. Co(II) komplekslerinin sahip olduğu bu paramanyetik özellik nedeniyle yapıda bulunan protonlara ait sinyaller geniş aralıklarda ve yarıлма olmamış şekilde gözlemlenmiştir. Bu durum spektrumların yorumlanmasını son derece zorlaştırmıştır. Şekil 5.13’de paramanyetik  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^9)_2]$  kompleksine ait (-50) ile (+50) ppm aralığındaki  $^1\text{H}$  NMR spekturumu verilmiştir.

Aşağıda karakterizasyonu sağlanan metal komplekslere ait bulgular verilmiştir. Solventlere ait veriler belirtilmemiştir.

**K<sub>2</sub>[Zn<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>]:** <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm): 8.23 (s, 3H, Ar-H), 7.39 (dt, 5H, Ar-H), 7.31 (s, 3H, Ar-H), 7.09 (s, 4H, Ar-H), 6.95 (t, 4H, Ar-H), 6.60-6.54 (m, 13H, Ar-H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm): 161.17, 127.75, 119.92, 116.88. FT-IR (ATR, ν, cm<sup>-1</sup>): 1659 (CO).

**[Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Zn<sub>2</sub>(L<sup>4</sup>)<sub>2</sub>]:** <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm): 8.87 (t, 3H, Ar-H), 8.17 (d, 1H, Ar-H), 7.45 (dd, 2H, Ar-H), 7.18- 6.86 (m, 13H, Ar-H), 6.73- 6.32 (m, 10H, Ar-H), 6.10 (d, 3H, Ar-H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm): 161.16, 153.13, 145.19, 124.50, 116.87, 103.86. FT-IR (ATR, ν, cm<sup>-1</sup>): 1668 (CO).

**K<sub>2</sub>[Zn(HL<sup>4</sup>)<sub>2</sub>]:** <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm): 8.87 (d, 2H, Ar-H), 8.17 (s, 1H, Ar-H), 7.51 (d, 1H, Ar-H), 7.40 (s, 3H, Ar-H), 7.10 (t, 2H, NH), 7.10 (t, 9H, Ar-H), 6.87 (s, 3H, Ar-H), 6.68 (d, 5H, Ar-H), 6.45 (d, 5H, Ar-H), 6.32 (s, 1H, Ar-H), 6.01 (d, 2H, Ar-H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm): 161.18, 157.30, 154.71, 149.57, 124.42, 122.74, 119.61, 116.83, 104.51. FT-IR (ATR, ν, cm<sup>-1</sup>): 3333 (NH), 1661 (CO).

**K<sub>2</sub>[Zn<sub>2</sub>(L<sup>5</sup>)<sub>2</sub>]:** <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm): 8.24 (s, 3H, Ar-H), 7.26 (dd, 5H, Ar-H), 7.15 (s, 3H, Ar-H), 7.04-7.00 (m, 8H, Ar-H), 6.58 (q, 13H, Ar-H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm): 168.28, 146.38, 131.26, 126.44, 120.89. FT-IR (ATR, ν, cm<sup>-1</sup>): 1659 (CO).

**[Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Zn<sub>2</sub>(L<sup>6</sup>)<sub>2</sub>]:** <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm): 8.02 (d, 8H, Ar-H), 7.61 (d, 4H, Ar-H), 7.28 (d, 8H, Ar-H), 7.21 (d, 4H, Ar-H), 6.89 (t, 4H, Ar-H), 6.74 (t, 4H, Ar-H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm): 163.03, 136.59, 133.24, 128.71, 116.87. FT-IR (ATR, ν, cm<sup>-1</sup>): 1669 (CO).

**K<sub>2</sub>[Zn<sub>2</sub>(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>]:** <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm): 8.13 (s, 4H, Ar-H), 7.15 (d, 8H, Ar-H), 7.08 (d, 8H, Ar-H), 6.63-6.58 (td, 4H, Ar-H), 6.57-6.53 (td, 4H, Ar-H), 6.50 (d, 4H, Ar-H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm): 168.73, 146.33, 139.48, 127.79, 120.79, 119.29. FT-IR (ATR, ν, cm<sup>-1</sup>): 1662 (CO).

**[Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Zn<sub>2</sub>(L<sup>7</sup>)<sub>2</sub>]:** <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm): 7.54 (d, 2H, Ar-H), 7.38 (d, 2H, Ar-H), 7.31 (t, 4H, Ar-H), 7.23 (d, 3H, Ar-H), 7.14 (q, 7H, Ar-H), 7.05 (d, 4H,

Ar-H), 6.96 (t, 10H, Ar-H), 2.35 (s, 12H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm): 163.71, 129.20, 116.87, 107.31, 18.26. FT-IR (ATR, ν, cm<sup>-1</sup>): 1659 (CO).

[Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Zn(HL<sup>8</sup>)<sub>2</sub>]: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm): 7.75 (s, 2H, NH), 7.73 (d, 6H, Ar-H), 7.57 (d, 4H, Ar-H), 7.28 (m, 9H, Ar-H), 7.09 (dd, 5H, Ar-H), 7.03 (t, 4H, Ar-H), 6.87 (t, 4H, Ar-H), 2.30 (s, 12H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm): 164.31, 136.63, 130.01, 127.25, 124.67, 116.78, 19.73. FT-IR (ATR, ν, cm<sup>-1</sup>): 3380 (NH), 1649 (CO).

[Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Co<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>]: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm): 28.69 (s), 27.42 (s), 20.23 (s), 19.75 (s), 19.26 (s), 15.54 (s), 15.37 (s), 14.94 (s), 10.11 (s), 8.35 (s), -19.56 (s). FT-IR (ATR, ν, cm<sup>-1</sup>): 1659 (CO).

[Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Co(HL<sup>3</sup>)<sub>2</sub>]: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm): 54.87 (s), 43.28 (s), 30.79 (s), 27.47 (s), 25.95 (s), 24.65 (s), 19.42 (s), 16.38 (s), 16.36 (s), 12.47 (s), -4.87 (s), -7.35 (s), -7.56 (s), -13.80 (s), -15.61 (s), -19.28 (s), -22.41 (s). FT-IR (ATR, ν, cm<sup>-1</sup>): 3371 (NH), 1667 (CO).

[Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Co(HL<sup>4</sup>)<sub>2</sub>]: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm): 28.54 (s), 20.56 (s), 20.01 (s), 19.98 (s), 15.28 (s), 12.08 (s), -3.67 (s), -6.61 (s), -9.62 (s). FT-IR (ATR, ν, cm<sup>-1</sup>): 3367 (NH), 1655 (CO).

[Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Co<sub>2</sub>(L<sup>4</sup>)<sub>2</sub>]: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm): 26.66 (s), 26.22 (s), 23.58 (s), -4.61 (s), -6.62 (s), -9.64 (s). FT-IR (ATR, ν, cm<sup>-1</sup>): 1655 (CO).

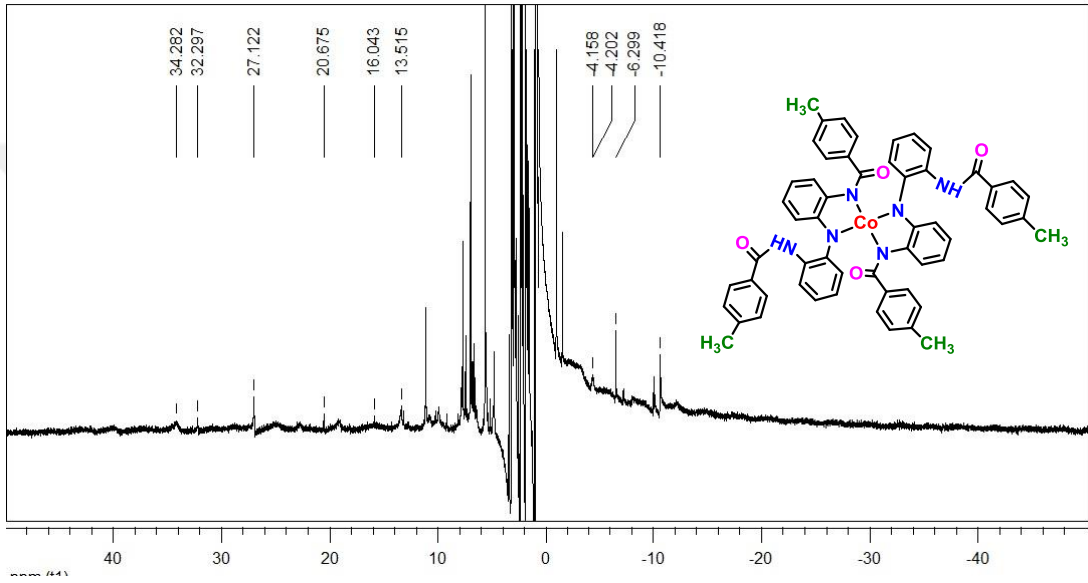
[Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Co(HL<sup>6</sup>)<sub>2</sub>]: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm): 37.67 (s), 32.21 (s), 25.74 (s), 22.18 (s), 19.35 (s), 11.49 (s), -7.57 (s). FT-IR (ATR, ν, cm<sup>-1</sup>): 3257 (NH), 1677 (CO).

[Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Co(HL<sup>7</sup>)<sub>2</sub>]: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm): 39.57 (s), 19.86 (s), 17.41 (s), 17.36 (s), 17.31 (s), 10.60 (s), 10.21 (s), -1.42 (s), -3.02 (s), -11.12 (s), -33.38 (s), -38.01 (s), -56.87 (s). FT-IR (ATR, ν, cm<sup>-1</sup>): 3369 (NH), 1660 (CO).

[Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Co(HL<sup>8</sup>)<sub>2</sub>]: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm): 40.75 (s), 31.14 (s), 27.63 (s), 20.11 (t), 11.74 (t), 9.70 (s), -2.44 (s), -4.01 (s), -5.96 (s), -7.88 (s), -11.71 (s), 15.75 (s). FT-IR (ATR, ν, cm<sup>-1</sup>): 3374 (NH), 1657 (CO).

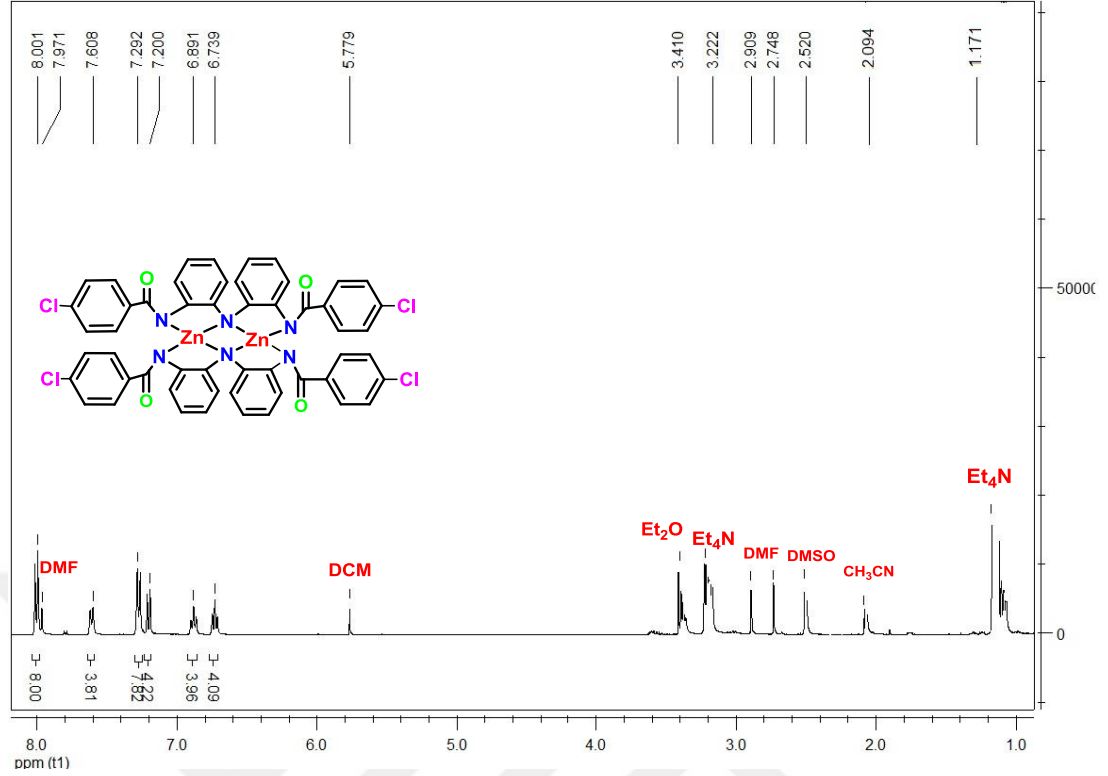
**[Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Co(HL<sup>9</sup>)<sub>2</sub>]:** <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm): 34.28 (s), 32.29 (s), 27.12 (s), 20.67 (s), 19.32 (s), 13.51 (s), 11.30 (s), -1.29 (s), -6.29 (s), -9.87 (s), -10.42 (s). FT-IR (ATR, ν, cm<sup>-1</sup>): 3286 (NH), 1657 (CO).

**[Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Co<sub>2</sub>(L<sup>9</sup>)<sub>2</sub>]:** <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm): 27.26 (s), 23.01 (s), 10.01 (s), 9.97 (s), -10.35 (s). FT-IR (ATR, ν, cm<sup>-1</sup>): 1655 (CO).



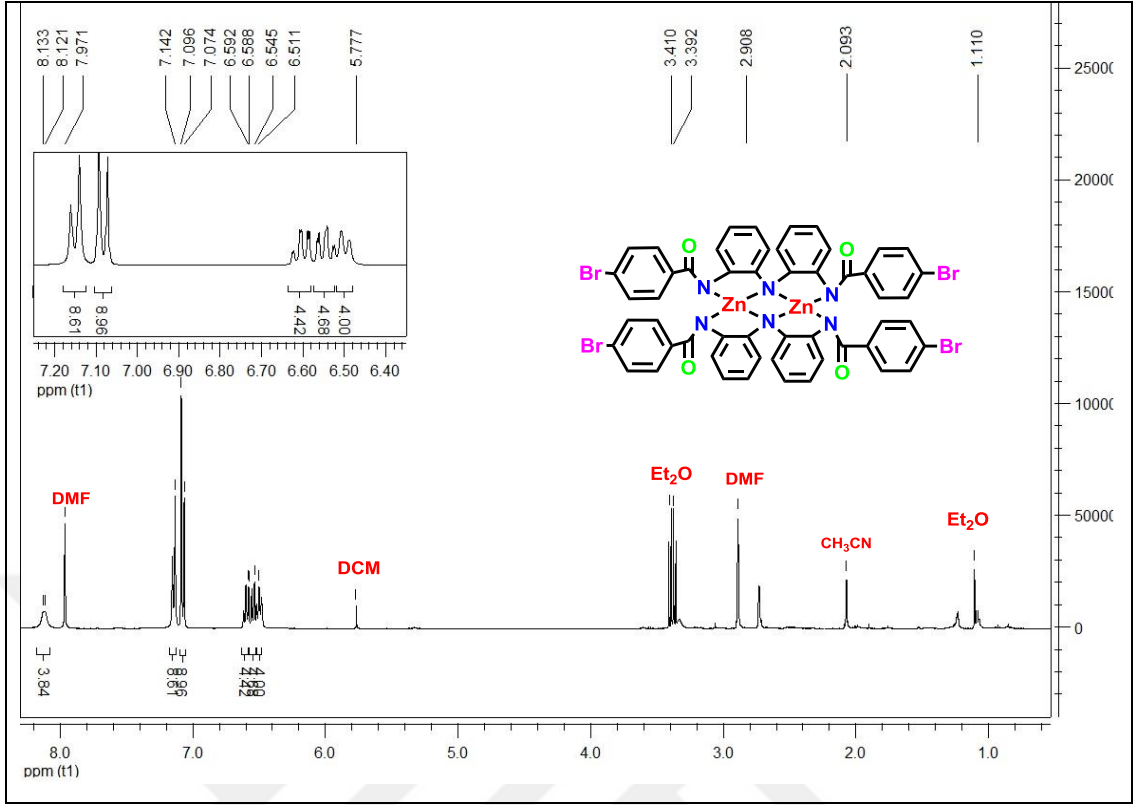
**Şekil 5.13.** [Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Co(HL<sup>9</sup>)<sub>2</sub>] kompleksinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu.

2:1 mol oranında sentezlenen komplekslerden K<sub>2</sub>[Zn(HL<sup>4</sup>)<sub>2</sub>] ve [Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Zn(HL<sup>8</sup>)<sub>2</sub>] komplekslerinde <sup>1</sup>H NMR spektrumunda NH grubuna ait sinyaller δ 7.10 ve 7.75 ppm'de görülmüştür. Bu kompleksler için KBr oran analizi dikkate alındığında ise oluşan yapıların mononükleer/monomer olduğu sonucu FT-IR spektrumunda sırasıyla 3333 ve 3380 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenen NH grubuna ait frekanslarla desteklenmiştir. 3:1 mol oranında sentezlenen diğer çinko metal komplekslerinden K<sub>2</sub>[Zn<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>], K<sub>2</sub>[Zn<sub>2</sub>(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>], K<sub>2</sub>[Zn<sub>2</sub>(L<sup>5</sup>)<sub>2</sub>], [Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Zn<sub>2</sub>(L<sup>4</sup>)<sub>2</sub>], [Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Zn<sub>2</sub>(L<sup>6</sup>)<sub>2</sub>] ve [Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Zn<sub>2</sub>(L<sup>7</sup>)<sub>2</sub>] yapılarının KBr oran analizine göre dinükleer/dimer olduğu belirlenmiş ve komplekslerin FT-IR spektrumunda NH grubuna ait frekansların görülmemesiyle onaylanmıştır. Şekil 5.14'de bu komplekslerden [Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Zn<sub>2</sub>(L<sup>6</sup>)<sub>2</sub>] kompleksine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu verilmiştir.

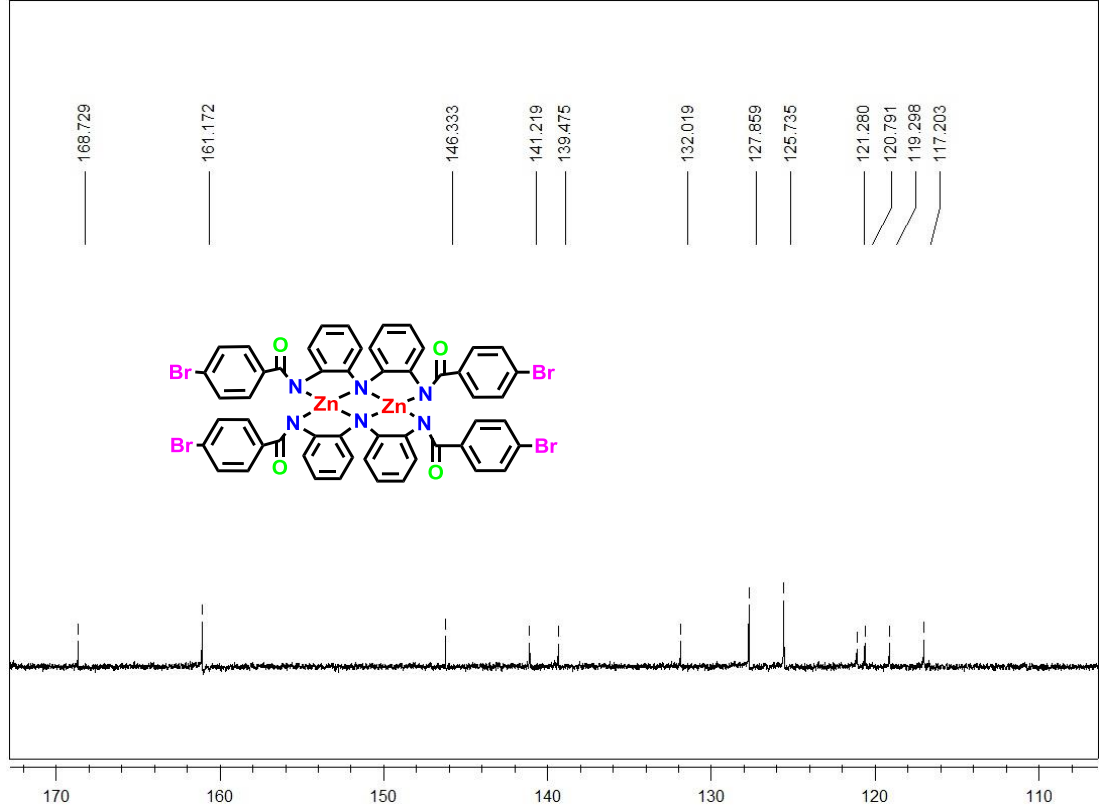


**Şekil 5.14.** [Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Zn<sub>2</sub>(L<sup>6</sup>)<sub>2</sub>] kompleksinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu.

KBr oran analizinden elde edilen verilere göre beklenen oranın yaklaşık olarak yarısı kadar KBr oluşması sonucunda meydana gelen K<sub>2</sub>[Zn<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>], K<sub>2</sub>[Zn(HL<sup>4</sup>)<sub>2</sub>], K<sub>2</sub>[Zn<sub>2</sub>(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>], K<sub>2</sub>[Zn<sub>2</sub>(L<sup>5</sup>)<sub>2</sub>] potasyum komplekslerinin <sup>1</sup>H NMR spektrumunda Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup> iyonuna ait sinyallerin görülmemesi bu komplekslerin potasyum kompleksi oldukları sonucunu doğrulamıştır. K<sub>2</sub>[Zn<sub>2</sub>(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>] kompleksine ait <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları sırasıyla Şekil 5.15-16'da verilmiştir.



Şekil 5.15.  $K_2[Zn_2(L^3)_2]$  kompleksinin  $^1H$  NMR spekturumu.

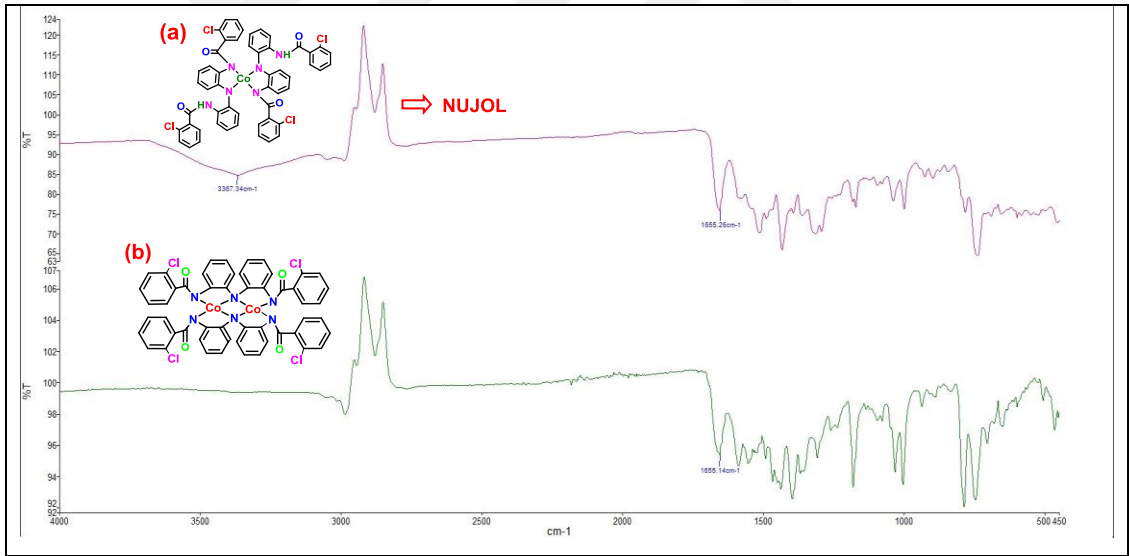


Şekil 5.16.  $K_2[Zn_2(L^3)_2]$  kompleksinin  $^{13}C$  NMR spekturumu.



$[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^7)_2]$ ,  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^8)_2]$  ve  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^9)_2]$  metal komplekslerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde  $\text{Et}_4\text{N}^+$  iyonuna ait piklerin yaklaşık olarak sırasıyla  $\delta$  3.15/1.12, 3.11/1.11 ve 3.16/1.11 ppm’de rezonans olduğu gözlenmiştir. 2:1 mol oranında sentezlenen bu komplekslerin KBr oran analizi sonucunda mononükleer/monomer oldukları belirlenmiştir. Oluşan komplekslerin bu yapıları FT-IR spektromunda NH grubuna ait olan sırasıyla 3369, 3374 ve 3286  $\text{cm}^{-1}$ ’deki frekanslarla desteklenmiştir. 3:1 mol oranında sentezlenen  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}_2(\text{L}^1)_2]$ ,  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}_2(\text{L}^4)_2]$  ve  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}_2(\text{L}^9)_2]$  komplekslerinin KBr oran analizine göre dinükleer/dimer olduğu tespit edilmiş ve bu kompleksler için FT-IR spektrumu incelendiğinde NH grubuna ait gerilme frekansları gözlenmemiştir.

Şekil 5.17’de  $\text{H}_3\text{L}^4$  ligandından yola çıkılarak 2:1 ve 3:1 mol oranında sentezlenen  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^4)_2]$  ve  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}_2(\text{L}^4)_2]$  komplekslerinin FT-IR spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

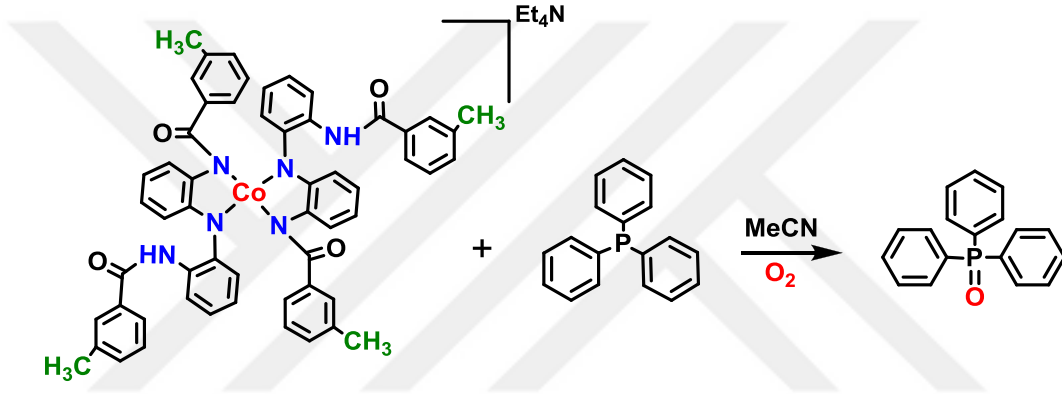


**Şekil 5.17.**  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^4)_2]$  (a) ve  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}_2(\text{L}^4)_2]$  (b) komplekslerinin FT-IR spektrumları.

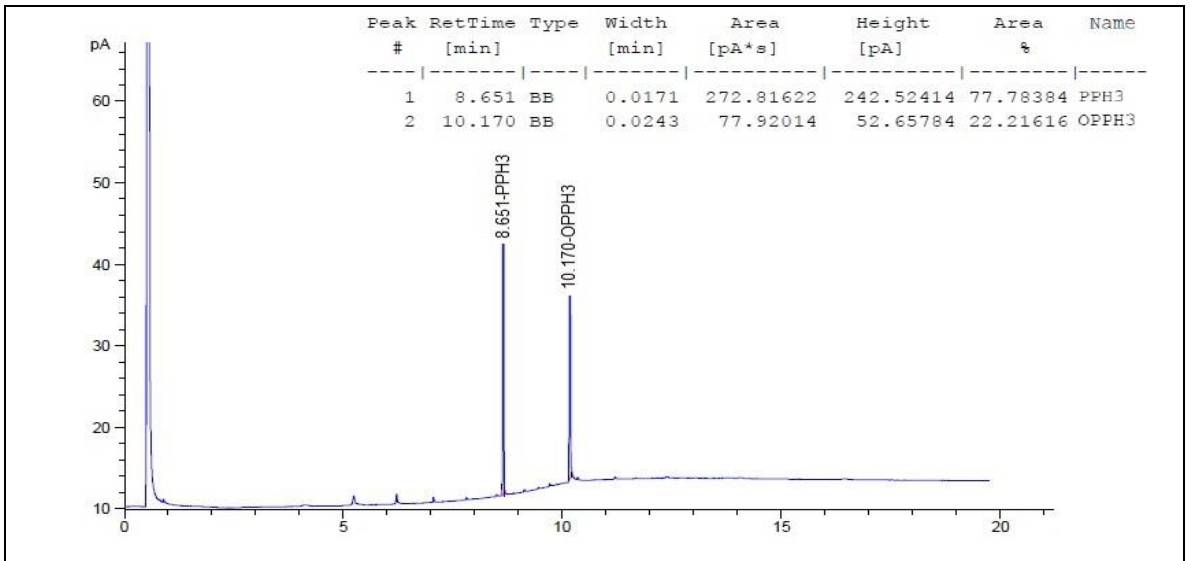
## 5.2. KOMPLEKSLERİN KATALİTİK AKTİVİTE BULGULARI

Sentezlenen metal komplekslerin katalitik aktivitesinin incelenmesi O<sub>2</sub> varlığında trifenilfosfinin (PPh<sub>3</sub>)'ün trifenilfosfinoksit (OPPh<sub>3</sub>)'e oksitlenmesi yoluyla gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon aşamaları GC ile takip edilmiştir.

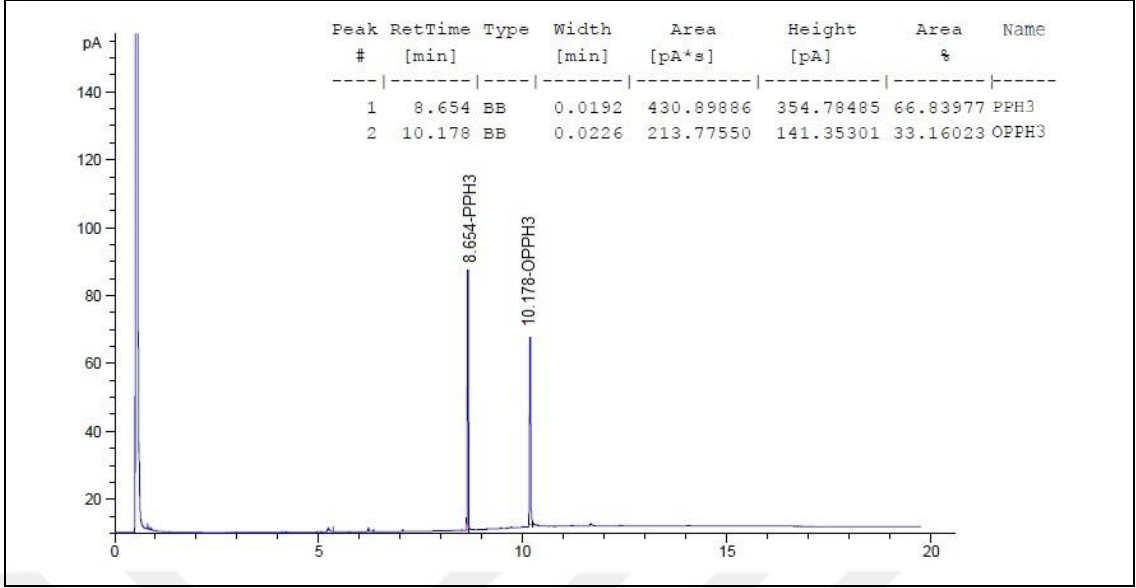
[Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Co(HL<sup>8</sup>)<sub>2</sub>] kompleksinin katalizörlüğünde dioksijen varlığında trifenilfosfinin (PPh<sub>3</sub>) trifenilfosfinoksit (OPPh<sub>3</sub>)'e oksidasyonu (Şekil 5.18), sırasıyla t = 3, 12, 24 ve 48 saat içinde alınan numunelerin GC sonuçları ile takip edilmiştir (Şekil 5.19-22).



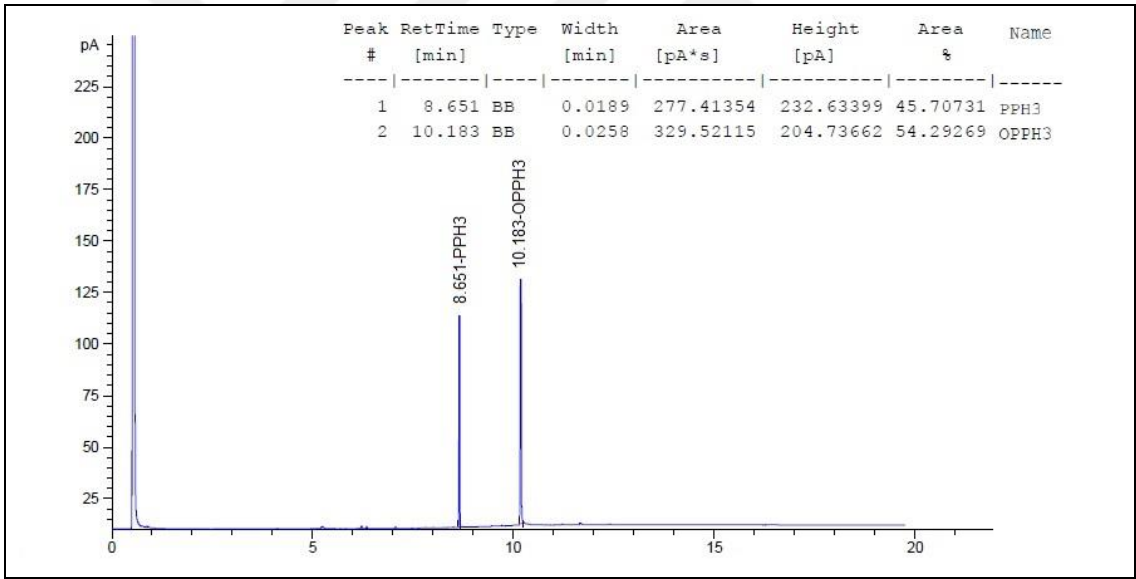
Şekil 5.18. [Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Co(HL<sup>8</sup>)<sub>2</sub>] kompleksinin katalizörlüğünde trifenilfosfinin trifenilfosfinoksit'e oksidasyonu.



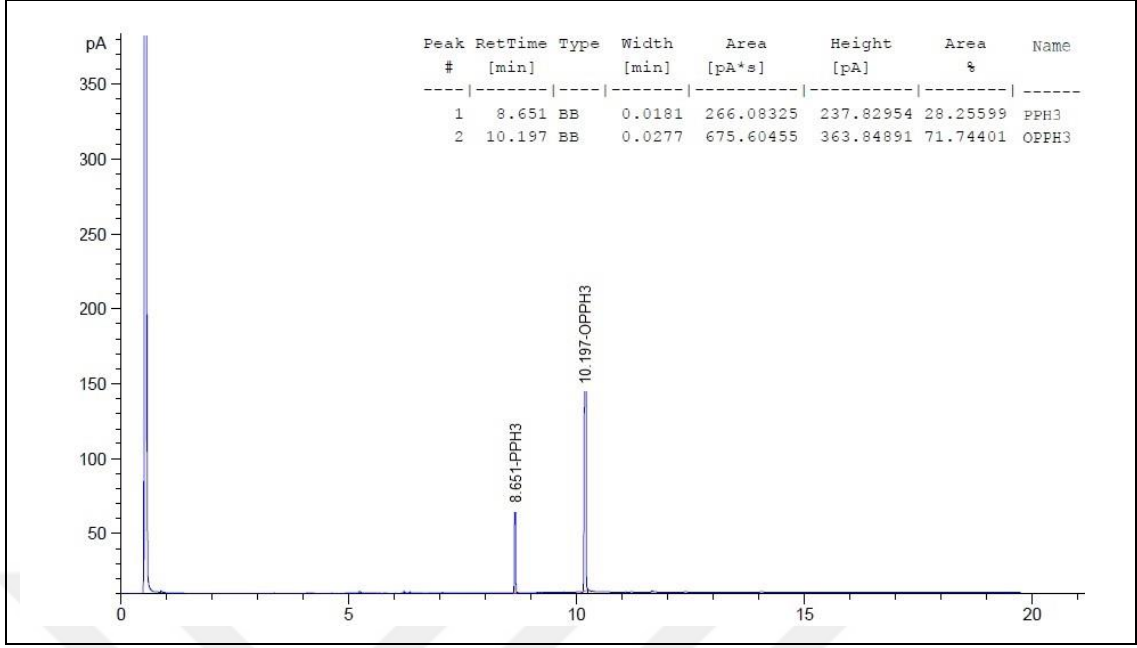
Şekil 5.19. Trifenilfosfin bileşiğinin oksidasyon reaksiyonunun GC spektrumu (PPh<sub>3</sub>+ [Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Co(HL<sup>8</sup>)<sub>2</sub>] t = 3 saat).



Şekil 5.20. Trifenilfosfin bileşiğinin oksidasyon reaksiyonunun GC spektrumu (PPh<sub>3</sub> + [Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Co(HL<sup>8</sup>)<sub>2</sub>] t = 12 saat).



Şekil 5.21. Trifenilfosfin bileşiğinin oksidasyon reaksiyonunun GC spektrumu (PPh<sub>3</sub> + [Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Co(HL<sup>8</sup>)<sub>2</sub>] t = 24 saat).



**Şekil 5.22.** Trifenilfosfin bileşiğinin oksidasyon reaksiyonunun GC spektrumu (PPh<sub>3</sub> + [Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Co(HL<sup>8</sup>)<sub>2</sub>] t = 48 saat).

Sentezlenen komplekslerin katalitik aktivite testleri toplamda 48 saat devam ettirilmiştir. 24 ve 48 saat için hesaplanan TOF ve TON değerleri Çizelge 5.4'te verilmiştir. Gerçekleştirilen aktivite testi sonucunda; [Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Co<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>], [Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Co(HL<sup>3</sup>)<sub>2</sub>], [Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Co(HL<sup>4</sup>)<sub>2</sub>], [Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Co<sub>2</sub>(L<sup>4</sup>)<sub>2</sub>], [Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Co(HL<sup>6</sup>)<sub>2</sub>], [Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Co(HL<sup>7</sup>)<sub>2</sub>], [Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Co(HL<sup>8</sup>)<sub>2</sub>], [Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Co(HL<sup>9</sup>)<sub>2</sub>] ve [Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Co<sub>2</sub>(L<sup>9</sup>)<sub>2</sub>] Co(II) komplekslerinin dönüşüm oranları sırasıyla (%); 7, 73, 27, 8, 77, 82, 71, 36 ve 29 olarak tespit edilmiştir.

Metal komplekslerin katalitik aktivite sonuçlarına göre Co(II) komplekslerinin aktivite gösterdiği ancak buna karşın Zn(II) komplekslerinin aktivite göstermediği gözlemlenmiştir. Yapılan bu test sonucunda en yüksek aktiviteyi elektron verici metil grubunun (-CH<sub>3</sub>) bağlı olduğu [Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Co(HL<sup>7</sup>)<sub>2</sub>] bileşiğinin göstermesi (Çizelge 5.4), elektron salıcı grupların katalitik aktiviteyi artırıcı etkisi olduğu sonucunu doğurmuştur. Öte yandan yapıya *-para* pozisyonunda bağlı elektron çekici Cl ve Br gruplarının bağlı olduğu [Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Co(HL<sup>3</sup>)<sub>2</sub>] ve [Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Co(HL<sup>6</sup>)<sub>2</sub>] metal komplekslerinin de yüksek aktivite gösterdikleri tespit edilmiştir.

**Çizelge 5.4.** Metal komplekslerin dioksijen ile, trifenilfosfin bileşiğinin oksidasyon reaksiyonu üzerindeki katalitik etkileri.

Katalizör	Süre (saat)	Dönüşüm (%)	TON	TOF (s <sup>-1</sup> )	Süre (saat)	Dönüşüm (%)	TON	TOF (s <sup>-1</sup> )	Ürün
[Et <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [Zn <sub>2</sub> (L <sup>4</sup> ) <sub>2</sub> ]	24	-			48	-			
K <sub>2</sub> [Zn(HL <sup>4</sup> ) <sub>2</sub> ]	24	-			48	-			
K <sub>2</sub> [Zn <sub>2</sub> (L <sup>5</sup> ) <sub>2</sub> ]	24	-			48	-			
K <sub>2</sub> [Zn <sub>2</sub> (L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> ]	24	-			48	-			
[Et <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [Zn <sub>2</sub> (L <sup>6</sup> ) <sub>2</sub> ]	24	-			48	-			
[Et <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [Zn <sub>2</sub> (L <sup>7</sup> ) <sub>2</sub> ]	24	-			48	-			
[Et <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [Zn(HL <sup>8</sup> ) <sub>2</sub> ]	24	-			48	-			
K <sub>2</sub> [Zn <sub>2</sub> (L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> ]	24	-			48	-			
[Et <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [Co <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ]	24	-			48	7	0,7	0,014	
[Et <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [Co(HL <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> ]	24	58	5,8	0,242	48	73	7,3	0,152	OPPh <sub>3</sub>
[Et <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [Co(HL <sup>4</sup> ) <sub>2</sub> ]	24	5	0,5	0,021	48	27	2,7	0,056	OPPh <sub>3</sub>
[Et <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [Co <sub>2</sub> (L <sup>4</sup> ) <sub>2</sub> ]	24	-			48	8	0,8	0,016	
[Et <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [Co(HL <sup>6</sup> ) <sub>2</sub> ]	24	66	6,6	0,275	48	77	7,7	0,160	OPPh <sub>3</sub>
[Et <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [Co(HL <sup>7</sup> ) <sub>2</sub> ]	24	81	8,1	0,338	48	82	8,2	0,171	OPPh <sub>3</sub>
[Et <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [Co(HL <sup>8</sup> ) <sub>2</sub> ]	24	54	5,4	0,225	48	71	7,1	0,148	OPPh <sub>3</sub>
[Et <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [Co(HL <sup>9</sup> ) <sub>2</sub> ]	24	28	2,8	0,112	48	36	3,6	0,075	OPPh <sub>3</sub>
[Et <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [Co <sub>2</sub> (L <sup>9</sup> ) <sub>2</sub> ]	24	23	2,3	0,096	48	29	2,9	0,060	OPPh <sub>3</sub>

"-"; Aktivasyon görülmedi.

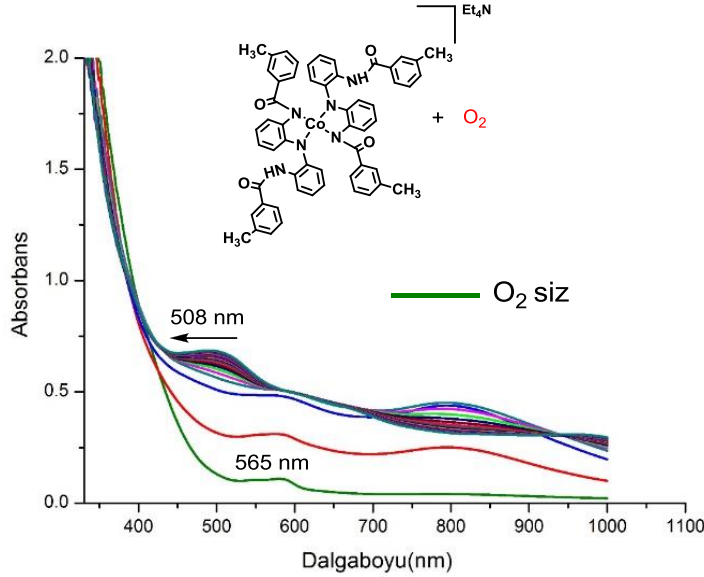
Katalitik aktivite sonuçlarına göre dioksijen ile etkileşim oranlarının yüksek olduğu belirlenen; [Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Co(HL<sup>3</sup>)<sub>2</sub>], [Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Co(HL<sup>6</sup>)<sub>2</sub>], [Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Co(HL<sup>7</sup>)<sub>2</sub>] ve [Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Co(HL<sup>8</sup>)<sub>2</sub>] Co(II) metal komplekslerinin UV-Vis spektroskopisi yöntemiyle oksijenli ve oksijensiz ortamdaki maksimum absorbans ve dalgaboyları incelenmiştir (Çizelge 5.5). Çözücü olarak CH<sub>3</sub>CN kullanılmıştır.

**Çizelge 5.5.** Metal komplekslerinin O<sub>2</sub>'li ve O<sub>2</sub>'siz ortamdaki maksimum absorbansın olduğu dalgaboyları.

Kompleks	λ <sub>max</sub> (nm) O <sub>2</sub> siz	λ <sub>max</sub> (nm) O <sub>2</sub> ile
[Et <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [Co(HL <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> ]	350	380
[Et <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [Co(HL <sup>6</sup> ) <sub>2</sub> ]	268	380
[Et <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [Co(HL <sup>7</sup> ) <sub>2</sub> ]	263	263
[Et <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [Co(HL <sup>8</sup> ) <sub>2</sub> ]	565	508

[Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Co(HL<sup>8</sup>)<sub>2</sub>] metal kompleksinin UV-Vis ölçümleri; ilk olarak oksijensiz ortamda daha sonra oksijen varlığında 12 dk sabit aralıklar ile ard arda alınmıştır. İlk 36 dakikada dalgaboyunda belirgin bir değişim olmazken, absorbansın artış (Hiperkromik etki) gösterdiği gözlemlenmiştir. 36. dakikadan sonra artmaya devam eden O<sub>2</sub> etkisiyle kompleksin dalga boyunda azalma (Maviye kayma, hipsokromik etki) ile negatif fotokromizm gözlemlenmiştir. Negatif fotokromizmin

elektron yoğunluğunun oksijen etkisi ile azalması sonucu olduğu düşünülmektedir. Oksijen olmadan gerçekleştirilen ilk ölçümden sonra, oksijen varlığında elde edilen diğer spektrumlarda 800 nm’de absorpsiyon değerlerinde belirgin bir hiperkromik etki gözlemlenmiştir (Şekil 5.23).



**Şekil 5.23.** [Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Co(HL<sup>8</sup>)<sub>2</sub>] kompleksinin oksijensiz ve oksijenli ortamda UV-Vis spektroskopisi ile izlenmesi.

Serbest haldeki geçiş metal atom veya iyonunun d orbitallerinin enerji seviyeleri aynı düzeydedir. Geçiş metali bir koordinasyon kompleksi haline geldiğinde, metalin d orbitali ile ligandın elektron bulutları arasında etkileşimler meydana gelir. Bu etkileşimler sonucunda ligandın yapısında bulunan  $\pi$  orbitalleri arasında elektron geçişleri oluşur. 300–800 nm arasında oluşan bu geçişler genellikle renklidirler. Ayrıca liganttaki “N” atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftinin, bağ yapmayan elektronlar (non-bonding) olması molekülde  $n-\pi^*$  geçişlerine neden olmaktadır. Şayet metal kompleksi oluşmuşsa bu bölgelerde absorplanan ışığın dalga boyu değişmektedir. Komplekste renk değişimi, orbital geçişlerinin değiştiğine yani orbital enerjilerinin değiştiğine yönelik bir bulgudur ki hem metal iyonu hemde ligant için geçerlidir. Çünkü oluşan yeni renk ne metal tuzunun ne de ligantın rengidir. Metal kompleksinin UV-Vis spektrumundaki liganta ait soğurmaların, kompleks oluşumundan sonra dalga boyunu sayısal anlamda büyütmesi, ligant grubunun, metalle

elektronlarını paylaşması (koordine olması) sonucu kendi arasındaki bağ enerjisini zayıflatmış olması ve dolayısıyla orbitalleri arasındaki geçişlerin enerjisini düşürüp dalga boyunu sayısal anlamda büyütmesi şeklinde yorumlanabilir.



## 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında;

- I. *Bis(2-Nitrofenil)amin* (1) ve *bis(2-aminofenil)amin* (2) no'lu çıkış bileşikleri sentezlenmiş ve yapıları  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, COSY, HMQC, LC-MS ve FT-IR karakterizasyon teknikleri ile aydınlatılmıştır.
- II. *Bis(2-Aminofenil)amin* (2) nolu bileşiğinin sentezlenen bileşiklere uygun aril klorürlü substituentlerle (*o,m,p*-klorobenzoil klorür, *o,m,p*-bromobenzoil klorür ve *o,m,p*-metilbenzoil klorür) reaksiyonu sonucunda; *N,N'-(2,2'-azenidiil-bis(2,1-fenilen))bis(2-bromobenzamid)*  $\text{H}_3\text{L}^1$ , *N,N'-(2,2'-azenidiil-bis(2,1-fenilen))bis(3-bromobenzamid)*  $\text{H}_3\text{L}^2$ , *N,N'-(2,2'-azenidiil-bis(2,1-fenilen))bis(4-bromobenzamid)*  $\text{H}_3\text{L}^3$ , *N,N'-(2,2'-azenidiil-bis(2,1 fenilen))bis(2-klorobenzamid)*  $\text{H}_3\text{L}^4$ , *N,N'-(2,2'-Azenidiil-bis(2,1 fenilen))bis(3-klorobenzamid)*  $\text{H}_3\text{L}^5$ , *N,N'-(2,2'-azenidiil-bis(2,1 fenilen))bis(4-klorobenzamid)*  $\text{H}_3\text{L}^6$ , *N,N'-(2,2'-azenidiil-bis(2,1-fenilen))bis(2-metilbenzamid)*  $\text{H}_3\text{L}^7$ , *N,N'-(2,2'-azenidiil-bis(2,1 fenilen))bis(3-metilbenzamid)*  $\text{H}_3\text{L}^8$  ve *azenidiil-bis(2,1-fenilen))bis(4-metilbenzamid)*  $\text{H}_3\text{L}^9$  olmak üzere toplamda dokuz adet ligand sentezlenmiştir. Bileşiklerin yapıları  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, COSY, HMQC, LC-MS ve FT-IR karakterizasyon teknikleri ile aydınlatılmıştır.
- III. Sentezlenen ligandların iskelet yapısına farklı pozisyonlarda (*o,m,p*) bağlanan Cl, Br ve  $\text{CH}_3$  gruplarının, yapıda bulunan NH grupları üzerindeki elektron dağılımlarına olan etkisinden kaynaklanan, sinyallerin kayma değerleri bu bileşiklerin  $^1\text{H}$  NMR spektrumlarının incelenmesiyle yorumlanmaya çalışılmıştır.
- IV. Sentezlenen ligandların Co(II) ve Zn(II) metal kompleksleri Glove Box içerisinde inert ortamda  $\text{Et}_4\text{N}^+$  tuzu şeklinde sentezlenmeye çalışılmış ancak bazı kompleksler için yapılan KBr oran analizi sonucunda beklenenden daha az miktarda KBr tuzu oluşması, bu komplekslerin potasyum kompleksi olduğu sonucunu doğurmuştur. Buna bağlı olarak yapılan  $^1\text{H}$  NMR analizinde  $\text{Et}_4\text{N}^+$  iyonuna ait sinyallerin görülmemesi de bu komplekslerin ( $\text{K}_2[\text{Zn}_2(\text{L}^2)_2]$ ,  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{HL}^4)_2]$ ,  $\text{K}_2[\text{Zn}_2(\text{L}^5)_2]$  ve  $\text{K}_2[\text{Zn}_2(\text{L}^3)_2]$ ) potasyum kompleksi oldukları sonucunu doğrulamıştır.



- V. Komplekslerin çoğu saf olarak elde edilirken bazıları yağimsı formda kalmış, bazı kompleksler ise tam olarak izole edilememiştir.
- VI. Co(II) metal komplekslerinin karakterizasyonu  $^1\text{H}$  NMR, FT-IR ve KBr oran analiziyle yapılırken Zn(II) metal komplekslerinin karakterizasyonunda bu tekniklerle beraber  $^{13}\text{C}$  NMR analizi de yapılmıştır.
- VII. Co(II) metal komplekslerinin paramanyetik karaktere sahip olmaları,  $^1\text{H}$  NMR spektrumlarının yorumlanmasını son derece zorlaştırmıştır.
- VIII. Sentezlenen komplekslerin katalitik etkinlikleri dioksijen varlığında  $\text{PPh}_3$ 'ün  $\text{OPPh}_3$ 'e oksidasyonu yoluyla incelenmiştir. Bunun sonucunda Co(II) metal komplekslerinin aktivite gösterdiği belirlenirken Zn(II) metal komplekslerinin aktivite göstermediği tespit edilmiştir.
- IX. Katalitik aktivite testi bulgularına göre en fazla katalitik etkinliğe sahip olan kompleksin  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^7)_2]$  olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, bileşikteki elektron salıcı metil ( $-\text{CH}_3$ ) grubunun sağladığı elektron yoğunluğunun, katalitik etkinliği artırıcı yönde katkı sağladığı fikrini doğrulamıştır.
- X. Yüksek aktivite gösteren  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^7)_2]$  kompleksinin belirli bir süre sonunda parçalandığı GC aracılığı ile tespit edilmiştir.
- XI. Gerçekleştirilen katalitik aktivite testi 48 saat devam ettirilmiştir. TON ve TOF değerleri 24 ve 48 saat için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Toplam süre içinde en fazla dönüşüm sağlayan  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^7)_2]$  kompleksinin TON ve TOF değerleri ilk 24 saatte sırasıyla; 8,1 ve  $0,338 \text{ s}^{-1}$  iken 48 saat sonunda; 8,2 ve  $0,171 \text{ s}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. TON değerinin artış oranında meydana gelen azalmaya bağlı olarak TOF değerinde de azalma gözlemlenmiştir. Bu durumun,  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^7)_2]$  kompleksinin belirli bir süre sonunda parçalanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.
- XII.  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^7)_2]$  kompleksinden sonra en yüksek aktivite gösteren kompleksler sırasıyla;  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^6)_2]$ ,  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^3)_2]$  ve  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^8)_2]$  olarak tespit edilmiştir. Bu kompleksler için dönüşüm oranları sırasıyla; 77, 73 ve %71 olarak belirlenmiştir.

## KAYNAKLAR

- [1] Lyaskovskyy, V., Bruin, B. “Redox non-Innocent ligands: Versatile new tools to control catalytic reactions”, American Chemical Society, 2, 270–279, (2012).
- [2] Allgeier, A. M., Mirkin, C. A. “Ligand design for electrochemically controlling stoichiometric and catalytic reactivity of transition metals”, Angewante Chemie International Edition, 37, 894 908, (1998).
- [3] Sigman, M.S., Jensen, S., David, R., Rajaram, S. “Catalytic enantioselective oxidation using molecular oxygen”, Current Opinion in Drug Discovery & Development”, 6, 860, (2002).
- [4] Meunier, B., Visser, S. P., Shaik, S. “Mechanism of oxidation reactions catalyzed by cytochrome P450 enzymes”, Chemical Reviews, 104, 9, 3947-3980, (2004).
- [5] Luzzio, F. A., Guziec, F. S. Jr. “Recent applications of oxochromiumamine complexes as oxidants in organic synthesis”, Organic Preparations and Procedures International, 6, 84-533, (1988).
- [6] Wiberg, K. B. “Oxidation by chromic acid and chromyl compounds”, Oxidation Organic Chemistry, 69-184, (1965).
- [7] Marko, I. E., Giles, P. R., Tsukazaki, M., Gautier, A., Dumeunier, R., Dodo, K., Philippart, F., Chelle-Regnault, I., Mutonkole, J.-L., Brown, S. M., Urch, C. J. “Aerobic metal-catalyzed oxidation of alcohols”, Transition metal Organic Synthesis , 2, 437-478, (2004).
- [8] Baeckvall, J., “Modern Oxidation Methods”, (Editor: Baeckvall, J), 336, (2004).
- [9] Cornell, C. N., Sigman, M. S. “Recent Progress in Wacker Oxidations: Moving toward Molecular Oxygen as the Sole Oxidant”, Inorganic Chemistry, 46, 6, 1903-1909, (2007).
- [10] Ward, M. D., McCleverty, J. A. “Non-innocent behavior in mononuclear and polynuclear complexes: consequences for redox and electronic spectroscopic properties”, Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 3, 275-288, (2002).
- [11] Monnier, J. R. “The direct epoxidation of higher olefins using molecular oxygen”, Applied Catalysis, A, 221, 1-2, 73-91, (2001).
- [12] Cornell, C. N., Sigman, M. S. “Molecular oxygen binding and activation: oxidation catalysis. In Activation of Small Molecules”, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 159-186, (2006).
- [13] Stanciu, C., Jones, M. E., Fanwick, P. E., Abu-Omar, M. M. “Multi-electron Activation of Dioxygen on Zirconium (IV) to Give an Unprecedented Bisperoxo Complex”, Journal Of The American Chemical Society, 129, 41, 12400-12401, (2007).
- [14] Meunier, B., De, V. S. P., Shaik, S. “Mechanism of Oxidation Reactions Catalyzed by Cytochrome P450 Enzymes”, Chemical Reviews, 104, 9, 3947-3980, (2004).
- [15] Ölmez, H., Yılmaz, T. Y. “Anorganik Kimya Temel Kavramlar”, MKM Yayıncılık, Bursa, 323 s., (2010).

- [16] Uyar, T., Aksoy, S., İnam, R. (Çeviri Editörleri), “Genel Kimya Temel Kavramlar”, Palme Yayıncılık, Ankara, 667 s., (2011). [Raymond Chang “ General Chemistry ” MC Graw Hill]
- [17] Hussein, A.Y., Nazir, A., Wei, S., Francis, V. “Ruthenium pincer complexes: Ligand design and complex synthesis”, *Coordination Chemistry Reviews*, 276, 112-152, (2014).
- [18] Lee, D.W., Jensen, C.M., Morales-Morales, D., *Organometallics*, 22, 4744-4749, (2003).
- [19] Albrecht, M., Van Koten, G. “Platinum Group Organometallics Based on Pincer Complexes: Sensors, Switches, and Catalysts In memory of Prof. Dr. Luigi M. Venanzi and his pioneering work in organometallic chemistry, particularly in PCP pincer chemistry”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 3750-3781, (2001).
- [20] Alesso, G., Cinellu, M.A., Stoccoro, S., Zucca, A., Minghetti, G., Manassero, C., Rizzato, S., Swang, O. M.K., Ghosh *Dalton Trans.*, 39, 10293-10304, (2010).
- [21] Kozlov, V.A., Aleksanyan, D.V., Nelyubina, Y.V., Lyssenko, K.A., Vasil’ev, A.A., Petrovskii, P.V., Odinets, I.L. “Cyclopalladation of meta (Diphenylthiophosphoryloxy)benzaldimines: NCS and Unexpected NCO 5,6-Membered Pincer Palladium Complexes”, *Organometallics*, 29, 2054-2062, (2010).
- [22] Moulton, C.J., Shaw, B.L. “Transition metal–carbon bonds. Part XLII. Complexes of nickel, palladium, platinum, rhodium and iridium with the tridentate ligand 2,6-bis[(di-t-butylphosphino)methyl]phenyl”, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1020-1024, (1976).
- [23] Pugh, D., Danopoulos, A.A. “Metal complexes with pincer-type ligands incorporating N-heterocyclic carbene functionalities”, *Coord. Chem. Rev.*, 251, 610-641, (2007).
- [24] Milstein, D. “Discovery of Environmentally Benign Catalytic Reactions of Alcohols Catalyzed by Pyridine-Based Pincer Ru Complexes, Based on Metal–Ligand Cooperation”, *Top. Catal.*, 53, 915-923, (2010).
- [25] Mazet, C., Gade, L.H. “Double Bonds in Motion: Bis(oxazolinylmethyl)pyrroles and Their Metal-Induced Planarization to a New Class of Rigid Chiral C2-symmetric Complexes”, *Chem. Eur. J.*, 9, 1759-1767, (2003).
- [26] Vechorkin, O., Proust, V., Hu, X. “Functional Group Tolerant Kumada–Corriu–Tamao Coupling of Nonactivated Alkyl Halides with Aryl and Heteroaryl Nucleophiles: Catalysis by a Nickel Pincer Complex Permits the Coupling of Functionalized Grignard Reagents”, *Am. Chem. Soc. J.*, 131, 9756-9766, (2009).
- [27] Van Koten, G., Timmer, K., Noltes, J.G., Spek, A.L. “A novel type of Pt–C interaction and a model for the final stage in reductive elimination processes involving C–C coupling at Pt; synthesis and molecular geometry of [1,N,N’-η-2,6-bis{(dimethylamino)methyl}-toluene]iodoplatinum(II) tetrafluoroborate”, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 250-252, (1978).
- [28] Van der Boom, M.E. and Milstein, D. “Cyclometalated Phosphine-Based Pincer Complexes: Mechanistic Insight in Catalysis, Coordination, and Bond Activation”, *Chem. Rev.*, 103, 1759-1792, (2003).

- [29] Creaser, C.S. and Kaska, W.C. “Complexes of 1,3-bis(dimethylphosphinomethyl)benzene with nickel(II), paladium(II) and iron(II) halides”, *Inorg. Chim. Acta*, 30, L325-L326, (1978).
- [30] Kuchynka, D. J. and Kochi, J. K. “Facile rearrangement and electron transfer of 19-electron radicals from the reduction of the bischelated manganese carbonyl cation  $Mn(CO)_2[PPh_2(CH_2)_2PPh_2]^{2+}$ ”, *Inorg. Chem.*, 27, 2574, (1988).
- [31] Şenol, N., “Doğal Gazdan Hidrojen Üretimi için Katalizör Geliştirilmesi”, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (2010).
- [32] Erdemir, S., “Schiff Bazları ve Polimerlerinin Geçiş Metali Komplekslerinin Sentezi Karakterizasyonu ve Oksidasyon Katalizörü Olarak Etkilerinin İncelenmesi”, Çukurova Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, (2007).
- [33] Erdik, E., “Temel Üniversite Kimyası”, Cilt I. Gazi Büro yayını, Ankara, 352 s., (1993).
- [34] Atkins, P.W. and Shriver, D.F. “Inorganic Chemistry”, 485-508, (1999).
- [35] Koç, S.N. “Bakır/Zirkonyum Oksit Esaslı Katalizörlerin Hazırlanması”, İstanbul Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, (1997).
- [36] Van Leeuwen, P. “Homogeneous Catalysis”, Kluwer Academic Publishers, Netherlands. (2004).
- [37] Gürel, Z., “Katalizörlerin Hazırlanması ve Endüstrideki Kullanışları”, Yıldız Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, (2001).
- [38] Spessard, G.O. and Miessler, G.L., “Organometallic Chemistry”, Prentice-Hall, New Jersey, 246-298, (1997).
- [39] Şişman, F.Y., “Süperkritik CO<sub>2</sub> Ortamında Çözünebilen Katalizör Sentezi ve Kimyasal Tepkimelere Uygulanması”, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, (2007).
- [40] Avşar, G., “Orijinal Nitelikte Florlanmış Fosfin ve Rodyum (I) Komplekslerinin Sentezi ve Süperkritik Karbondioksit Ortamında Hidrojenasyon Reaksiyonlarında Kullanımı”, Çukurova Üniversitesi, Doktora Tezi, (2008).
- [41] Khorrami, S., Shafai, M., Armstrong, S. “Complexation of N-Benzoyl-N-methyl-N-phenylthiourea by Copper (II) in a Mixed Solvent System”, *J. Chem.Eng. Data*, 48, 142-145, (2003).
- [42] Koch, K. “New chemistry with old ligands: N-alkyl- and N,N-dialkyl-N'-acyl (aroyl)thioureas in coordination, analytical and process chemistry of the platinum group metals”, *Coordination Chemistry Reviews*, 216-217, 473-488, (2001).
- [43] 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*, 749, 89-95, (2005).
- [44] Weiqun, Z., Wen, Y., Lihua, Q. “Structure and stability of thiourea with water, DFT and MP2 calculations”, *Journal of Molecular Structure Theochem.*, 730, 131-139, (2005).
- [45] 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*, 715, 117-124, (2005).

- [46] 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.*, 64, 1065-1071. (2006).
- [47] 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*, 21, 1429-1437, (2002).
- [48] Fontas, C., Hidalgo, M., Salvado, V., Antico, E. "Selective recovery and preconcentration of mercury with benzoylthiourea-solid supported liquid membrane system", *Analytica Chimica Acta.*, 547, 255-261, (2005).
- [49] Chen, S., Wu, G., Zeng, H. "Preparation of high antimicrobial activity thiourea chitosan-Ag complex, *Carbohydrate Polymers*", 60, 33-38, (2005).
- [50] Cunha, S., Costa, M., Napolitano, H., Lariucci, C. "Study of N-benzoyl-activation in the HgCl<sub>2</sub>-promoted guanylation reaction of thioureas. Synthesis and structural analysis of N-benzoyl-guanidines", *Tetrahedron*, 57, 1671-1675, (2001).
- [51] Antochshuk, V., Olkhovyk, O., Jaroniec, M. "Benzoylthiourea-Modified Mesoporous Silica for Mercury (II) Removal", *Langmuir*, 19, 3031-3034, (2003).
- [52] Zhang, Y., Qin, J., Lin, Q., Wei, T. "Convenient synthesis and anion recognition properties of N-fluorobenzoyl-*N'*-phenylthioureas in water-containing media", *Journal of Fluorine Chemistry*, 127, 1222-1227, (2006).
- [53] Mohamed, K. A. "Semiempirical investigation of the inhibition efficiency of thiourea derivatives as corrosion inhibitors", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 567(2), 219-225, (2004).
- [54] Merdivan, M., Kapircin, F.M., Külcü, N. And Aygün, R.S. "Study of the thermal decompositions on *N,N*-dialkyl-*N'*-benzoylthiourea complexes of Cu(II), Ni(II), Pd(II), Cd(II), Ru(II) and Fe(III)", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 58, 551-557, (1999).
- [55] Merdivan, M., Aygün, R. S. and Külcü, N. "Determination of compositions of some metal-ligand complexes by HPTLC-Densitometry", *Spectroscopy Letters*, 31(1), 99-109, (1998).
- [56] Bera, T., Belsare, D.P. "Synthesis, Antineoplastic And Anthelmintic Activities of N-Alkyloxycarbonyl-*N'*-(4-Benzyloxy-2-Nitrophenyl)Thioureas As Prodrugs of (6-Benzyloxy-1H-Benzimidazol-2-yl)Carbamic Acid Ester", *Indian Journal of Chemistry Section B-Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry*, 31(6), 370-372, (1992).
- [57] Singh, B., Mahajan, S., Sheikh, H.N., Kalsotra, B.L. "Peroxo complexes of uranium (VI) with N-benzoyl urea and related ligands: Synthesis, characterization and antifungal activity", *Journal of The Indian Chemical Society*, 89(9), 1265-1271, (2012).
- [58] Cao, X.F., Xu, S.Z., Li, X., Shen, X., Zhang, Q., Li, J., Chen, C. "N-Nitrourea Derivatives as Novel Potential Fungicides against *Rhizoctonia solani*: Synthesis, Antifungal Activities, and 3D-QSAR", *Chemical Biology & Drug Design*, 80(1), 81-89, (2012).
- [59] Miao, H.J., Zhang, J.W., Yuan, H., Li, Y., Xu, Y., Li, H., Yang, X., Ling, Y. "Synthesis and Fungicidal Activities of Nucleoside Compounds Containing Substituted Benzoyl Thiourea, *Chinese Journal of Organic Chemistry*", 32(5), 915-921, (2012).

- [60] Wu, J., Shi, Q., Chen, Z., He, M., Jin, L., Hu, D. "Synthesis and Bioactivity of Pyrazole Acyl Thiourea Derivatives", *Molecules*, 7(5), 5139-5150, (2012).
- [61] Keche, A. P., Hatnapure, G. D., Tale, R. H., Rodge, A. H., Birajdar, S., Kamble, S., Vandana, M. A. "Novel pyrimidine derivatives with aryl urea, thiourea and sulfonamide moieties: Synthesis, anti-inflammatory and antimicrobial evaluation", *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 22(10), 3445-3448, (2012).
- [62] Lal, J., Gupta, S. K., Thavaselvam, D., Agarwal, D.D. "Design, synthesis, synergistic antimicrobial activity and cytotoxicity of 4-aryl substituted 3,4-dihydropyrimidinones of curcumin, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*", 22(8), 2872-2876, (2012).
- [63] Nitulescu, G. M., Draghici, C., Chifiriuc, M. C., Marutescu, L., Bleotu, C., Missir, A. V. "Synthesis and antimicrobial screening of N-(1-methyl-1H-pyrazole-4-carbonyl)-thiourea derivatives", *Medicinal Chemistry Research*, 21(3), 308-314, (2012).
- [64] Khidre, R. E., Abu-Hashem, A. A., El-Shazly, M. "Synthesis and anti-microbial activity of some 1-substituted amino-4, 6-dimethyl-2-oxo-pyridine-3-carbonitrile derivatives", *European Journal of Medicinal Chemistry*, 46(10), 5057-5064, (2011).
- [65] 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*, 59, 1395-1406, (2006).
- [66] Mei-Hang, C., Zhuo, C. Bao-An, S., Pinaki, S., Bhadury, S. Y., Xue-Jian, C., De-Yu, H., Wei, X. and Song, Z. "Synthesis and Antiviral Activities of Chiral Thiourea Derivatives Containing an  $\alpha$ -Aminophosphonate Moiety", *J. Agric. Food Chem.*, 57(4), 1383-1388, (2009).
- [67] Galabov, A.S., Velichkova, E.H., Vassilev G.N. "Antiviral Activity of N-Phenyl-N'-arylthiourea Derivates against some Rhinoviruses", *Chemotherapy*, 23(2), 81-90, (1977).
- [68] Kücükgül, I., Tatar, E., Kücükgül, S. G., Rollas, S., De Clercq, E. "Synthesis of some novel thiourea derivatives obtained from 5-[(4-aminophenoxy)methyl]-4-alkyl/aryl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thiones and evaluation as antiviral/anti-HIV and anti-tuberculosis agents", *European Journal of Medicinal Chemistry*, 43(2),381-392, (2008).
- [69] Cosmo, G. M. "Differentiation of the Antithyroid Action of Thiouracil, Thiourea and Paba from Sulfonamides by Iodide Administration", *Endocrinology*, 40(3), 137-153, (1947).
- [70] Çelen, A.Ö., Kaymakçioğlu, B., Gümrü, S., Toklu, H.Z., Arıcioglu, F. "Synthesis and anticonvulsant activity of substituted thiourea derivatives", *Marmara Pharmaceutical Journal*, 15, 43-47, (2011).
- [71] Baolei W., Yi, M., Lixia, X., Zhengming, Li. "Synthesis and Insecticidal Activity of Novel N-Pyridylpyrazole Carbonyl Thioureas", *Chinese Journal of Chemistry*, 30(4), 815-821, (2012).
- [72] Franz, J., Ruder, W., Guyer, J., Benson, A., Hartmut, K. "The thiourea insecticide/acaricide diafenthiuron has a novel mode of action: Inhibition of

mitochondrial respiration by its carbodiimide product”, *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 41(2), 207-219, (1991).

[73] Lal, J., Gupta, S. K., Thavaselvam, D., Agarwal, D. D. “Design, synthesis, synergistic antimicrobial activity and cytotoxicity of 4-aryl substituted 3,4-dihydropyrimidinones of curcumin”, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 22, 2872-2876, (2012).

[74] Emen, F.M., Arslan, H., Külcü, N., Flörke, U., Duran, N. “Synthesis, characterization and antimicrobial activities of some metal complexes with N'-(2-chloro-benzoyl)thiourea ligands: The crystal structure of fac-[CoL<sub>3</sub>] and cis-[PdL<sub>2</sub>]”, *Polish Journal of Chemistry*, 79, 1615-1626, (2005).

[75] Amanda, S., Watts, V. G., Gavalas, A. C., Pilar, S. A., Mateo, A., Leonidas, G. B. “Nitrate-selective electrode based on a cyclic bis-thiourea ionophore, *Sensors and Actuators*” B: Chemical, 121(1), 200-207, (2007).

[76] Hashem, S., Ahmad, R. M., Mohamad, A. “Spectrophotometric study of the reaction of iodine and bromine with two new macrocycle diamides and di-ortho methoxybenzoyl thiourea in chloroform solution”, *Talanta*, 49(3), 531-538, (1999).

[77] Lazo, A.R., Bustamante, M., Jimenez, J., Arada, M. A., Yazdani-Pedram, M. “Preparation and Study of A1-furoyl-3,3-diethylthiourea Electrode”, *Journal of the Chilean Chemical Society*, 51(3), 975-978, (2006).

[78] Banerjee, S. N., Sukthankar, A. C. “Complex Compounds of Substituted Thiourea. Part III. Copper Derivatives of Mono- and Di-N-acetylthiourea”, *Journal of Indian Chemical Society*, 39, 197-202, (1962).

[79] Praneeth, V. K. K., Ringenberg, M. R. and Ward, T. R. “Redox-Active Ligands in Catalysis”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 10228-10234, (2012).

[80] Knölker, H. J. E., Baum, Goesmann, H., Klaus, R., *Angew. Chem.*, 111, 2196-2199, (1999).

[81] Langer, R. Y., Diskin-Posner, G., Leitus, L. J., Shimon, W., Ben-David, Y., Milstein, D. “Low-Pressure Hydrogenation of Carbon Dioxide Catalyzed by an Iron Pincer Complex Exhibiting Noble Metal Activity”, *Angew. Chem.*, 123, 10122 - 10126, (2011).

[82] Bart, S. C., Lobkovsky, E., Chirik, P. J. “Preparation and molecular and electronic structures of iron (0) dinitrogen and silane complexes and their application to catalytic hydrogenation and hydrosilation”, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 13794- 13807, (2004).

[83] Chaudhuri, P. K., Wieghardt, T., Weyhermüller, T. K., Paine, S., Mukherjee, C. *Biol. Chem.* 386, 1023-1033, (2005).

[84] Shvo, Y., Czarkie, D., Rahamim, Y., Chodosh, D. F. “A new group of ruthenium complexes: structure and catalysis”, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 7400- 7402, (1986).

[85] Biellmann, J. F. “Chemistry and structure of alcohol dehydrogenase: some general considerations on binding mode variability”, *Acc. Chem. Res.*, 19, 321- 328, (1986).

[86] Smith, A. L., Hardcastle, K. I., Soper, J. D. “Aerobic Alcohol Oxidation via Alkoxide-Bridged Manganese (III) Dimers”, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 14358-14360, (2010).

- [87] Blackmore, K. J., Lal, N., Ziller, J.W., Heyduk, A. F. “Catalytic Reactivity of a Zirconium (IV) Redox-Active Ligand Complex with 1,2-Diphenylhydrazine”, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 2728-2729, (2008).
- [88] Reeves, Z. R., Mann, K.L.V., Jeffery, J. C. J., McCleverty, A., Ward, M. D., Barigelletti, F., Armaroli, N. “Lanthanide complexes of a new sterically hindered potentially hexadentate podand ligand based on a tris(pyrazolyl)borate core; crystal structures, solution structures and luminescence properties”, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 349-356, (1999).
- [89] Fleming, J. S., Psillakis, E., Couchman, S. M., Jeffery, J. C., McCleverty, J. A., Ward, M.D. “Complexes of the potentially hexadentate ligand bis{3-[6-(2,2'-bipyridyl)]pyrazol-1-yl}hydroborate with representative s-, p-, d- and f-block metal ions: factors promoting formation of mononuclear or double-helical dinuclear complexes”, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 537-544, (1998).
- [90] Jin, W., Wang, L., Yu, Z. “A Highly Active Ruthenium (II) Pyrazolyl–Pyridyl–Pyrazole Complex Catalyst for Transfer Hydrogenation of Ketones”, *Organometallics*, 31, 5664-5667, (2012).
- [91] O'Reilly, M., Falkowski, J. M., Ramachandran, V., Pati, M., Abboud, K. A., Dalal, N., Gray, T. G., Veige, A. S. “Catalytic Aerobic Oxidation by a Trianionic Pincer CrIII/CrV Couple”, *Inorg. Chem*, 48, 10901–10903, (2009).
- [92] Serrano-Becerra, J. M., Morales-Morales, D. “Applications in Catalysis and Organic Transformations Mediated by Platinum Group PCP and PNP Aromatic-Based Pincer Complexes”, *Curr. Org. Synth.*, 6, 169-192, (2009).
- [93] Szabó, K., Van Koten, G., Milstein, D. “Pincer complexes as catalysts in organic chemistry”, *Organometallic Pincer Chemistry*, Springer, Berlin/Heidelberg, 203-241, (2013).
- [94] Sarkar, S., McGowan, K. P., Kuppaswamy, S., Ghiviriga, I., Abboud, K. A., Veige, A. S. “An OCO<sub>3</sub>– Trianionic Pincer Tungsten (VI) Alkylidyne: Rational Design of a Highly Active Alkyne Polymerization Catalyst”, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 4509-4512, (2012).
- [95] Luconi, L., Klosin J., Smith, A.J., Germain, S., Schulz, E., Hannedouche, J., Giambastiani, G. “Cationic Group-IV pincer-type complexes for polymerization and hydroamination catalysis”, *Dalton Trans.*, 42, 16056-16065, (2013).
- [96] Freeman, G.R. and Williams, J.G. “Metal complexes of pincer ligands: Excited States, Photochemistry, and Luminescence *Organometallic Pincer Chemistry*”, Springer, 89-129, (2013).
- [97] Albrecht, M., Gossage, R. A., Lutz, M., Spek, A. L., Van Koten, G. “Diagnostic organometallic and metallodendritic materials for SO<sub>2</sub> gas detection: Reversible binding of sulfur dioxide to arylplatinum (II) complexes”, *Chem. Eur. J.*, 6, 1431-1445, (2000).
- [98] Albrecht, M., Schlupp, M., Bargon, J., Koten, G. V. “Detection of ppm quantities of gaseous SO<sub>2</sub> by organoplatinum dendritic sites immobilised on a quartz microbalance”, *Chem. Commun.*, 1874-1875, (2001).
- [99] Schlupp, M., Weil, T., Berresheim, A.J., Wiesler, U.M., Bargon, J., Müllen, K. “Polyphenylene Dendrimers as Sensitive and Selective Sensor Layers”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 4011-4015, (2001).



- [100] Lagunas, M. C., Gossage, R. A., Spek, A. L., Van Koten, G. “Synthesis and Characterization of the Bis-Cyclometalating Ligand 3,3',5,5'-Tetrakis[(dimethylamino)methyl]biphenyl and Its Use in the Preparation of Bimetallic M(II), M(IV) (M = Pt, Pd), and Mixed-Valence Pt(II)–Pt(IV) Complexes via a Dilithio-Derivative. Crystal Structure of the Pd Dimer [ClPd{2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>”, *Organometallics*, 17, 731-741, (1998).
- [101] Sharma, S. K., May, P. S., Jones, M. B., Lense, S., Hardcastle, K. I., MacBeth, C. E. “Catalytic Dioxygen Activation by Co(II) Complexes Employing a Coordinatively Versatile Ligand Scaffold”, *Chem. Commun.*, 47, 1827-1829, (2011).
- [102] Arslan, H., “Metal katalizli oksidasyon reaksiyonları için ligand tasarım çalışmaları”. TUBITAK, Proje no: 112T322, (2012).
- [103] Coates, J., “Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach”, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R.A. Meyers (Ed.), 10815–10837 John Wiley & Sons Ltd, Chichester, (2000).
- [104] Dr Orhan Konez, “Manyetik Rezonans Görüntüleme Temel Bilgiler”, [konez.com](http://konez.com), (1995).
- [105] Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırmacı Bilgi Sistemi, “Manyetik Süseptibilite”, <http://www.yarbis.yildiz.edu.tr>.

## ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

**Adı Soyadı** : Ebru Uvaçin

**Doğum Tarihi** : 04/01/1986

**Öğrenim Durumu** : Lisans

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	Fen Bilimleri	Tunceli Anadolu Lisesi	2001-2004
Lisans	Kimya	Mustafa Kemal Üniversitesi	2008-2012
Yüksek Lisans	Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler	Mersin Üniversitesi	2013-2015

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl
Arş. Gör.	Mersin Üniversitesi	2013-

## ESERLER

### Ulusal Bildiriler:

1. Uvacin, E., Ozer, K.C., Solmaz, U., Kulcu, N., VanDerveer D., Arslan, H., “Synthesis, characterization and crystal structure of N-((3-Methoxyphenyl)carbamoithioyl)cyclohexanecarboxamide”, 4. Ulusal Kristalografi Kongresi, Diyarbakır, 17-19 Mayıs 2014.
2. Uvacin, E., Gumus, I., Solmaz, U., Arslan, H. “Synthesis and characterization of the NNN pincer compounds”, V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Nisan 22-25, Mersin, 2015.
3. Cimen, E., Uvacin, E., Arslan, H., “Synthesis, characterization and crystal structure of tetrakis( $\mu$ -4-methylbenzoato- $\kappa$ 2O:O’)-bis[( $\mu$ -acetylpyridine- $\kappa$  N1)-zinc(II)]”, V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Nisan 22-25, Mersin, 2015.