

**YENİ KARBAZOL TÜREVİ REDOKS AKTİF
LİGANDLARIN ve METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZLENMESİ ve KARAKTERİZASYONU**

İLKEY GÜMÜŞ

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**Danışman
Prof. Dr. Hakan ARSLAN**

**MERSİN
MAYIS-2015**

**YENİ KARBAZOL TÜREVİ REDOKS AKTİF
LİGANDLARIN ve METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZLENMESİ ve KARAKTERİZASYONU**

İLKEY GÜMÜŞ

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**Danışman
Prof. Dr. Hakan ARSLAN**

**MERSİN
MAYIS-2015**

İlkay GÜMÜŞ tarafından Prof.Dr. Hakan ARSLAN danışmanlığında hazırlanan “Yeni karbazol türevi redoks aktif ligandların ve metal komplekslerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

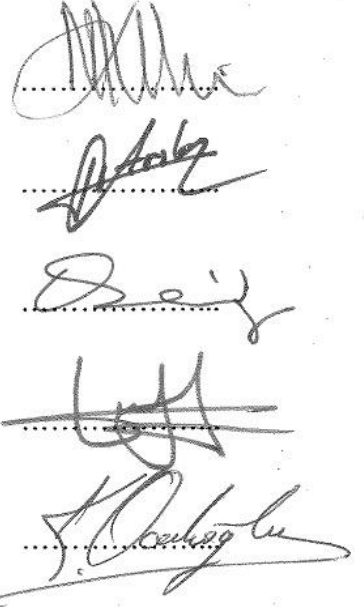
Prof.Dr. Nevzat KÜLCÜ

Prof.Dr. Hakan ARSLAN

Prof.Dr. Osman SERİNDAG

Prof.Dr. Bilgehan GÜZEL

Doç.Dr. Kasım OCAKOĞLU



Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 05/06/2015 tarih ve 2015.15/...608... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



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



Canım Aileme...

YENİ KARBAZOL TÜREVİ REDOKS AKTİF LİGANDLARIN VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

İLKAY GÜMÜŞ

ÖZ

Bu çalışmada; çoklu amid donörleri içeren, üç dişli ve NNN tipinde yedi adet yeni karbazol türevi redoks aktif kısaç ligand sentezlenmiş ve ^1H NMR, ^{13}C NMR, COSY, HMQC, LC-MS ve FT-IR teknikleri ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen karbazol türevi redoks aktif ligantların, oksidasyon reaksiyonlarında kullanılabilen reaktif geçiş metal kompleksleri, Glove-Box içerisinde sentezlenmiştir. Elde edilen metal komplekslerinin karakterizasyonları ^1H NMR ve FT-IR tekniklerinin yanı sıra KBr oran analizi kullanılarak yapılmıştır. Kristal yapısı uygun olan dört metal kompleksin karakterizasyonu ise X-ışınları tek kristal difraksiyonu tekniği ile yapılmıştır.

Saf olarak elde edilen metal komplekslerinin redoks aktiflikleri, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca metal komplekslerinin dioksijen varlığında aerobik oksidasyon reaksiyonlarındaki katalitik aktivite testlerinde organik substrat olarak PPh_3 bileşiği kullanılarak yapılmıştır. Yapılan aktivasyon testleri sonucunda sadece Co(II) ve Ni(II) metal komplekslerinin katalitik olarak daha etkin olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, PPh_3 bileşiğinin oksidasyonunda en yüksek katalitik aktiviteyi $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}_2(\text{L}^1)_2]$, $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^2)_2]$ ve $\text{K}[\text{Et}_4\text{N}][\text{Co}(\text{HL}^2)_2]$ kompleks bileşikleri göstermiştir. Bu kompleksler için hesaplanan TON/TOF değerleri sırasıyla $6.4/0.089 \text{ s}^{-1}$, $6.1/0.085 \text{ s}^{-1}$ ve $5.4/0.075 \text{ s}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Redoks aktif ligand, Karbazol, Kısaç (NNN) kompleks, Homojen katalizör, Dioxygen, X-ışınları tek kristal kırınımı.

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

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW REDOX ACTIVE CARBAZOLE DERIVATIVE LIGANDS AND THEIR METAL COMPLEXES

İLKAY GÜMÜŞ

ABSTRACT

In this study, NNN type and tridentate seven new carbazole derivative redox active pincer ligands that incorporate N-amidate donors were synthesized and characterized by ^1H NMR, ^{13}C NMR, COSY, HMQC, LC-MS and FT-IR techniques. Transition metal complexes which can be used in the oxidation reactions of these redox active carbazole derivative ligands were synthesized in Glove-Box. Obtained metal complexes were characterized by ^1H NMR and FT-IR techniques as well as KBr rate analysis. Characterization of four metal complexes are of suitable crystal structures were made with single crystal X-ray diffraction technique.

Redox activities of metal complexes obtained in pure form were investigated by the aid of cyclic voltammetry. Furthermore, catalytic activities tests for the aerobic oxidation reactions of metal complexes, in the presence of dioxygen were conducted by using PPh_3 compound as organic substrate. As a result of activation tests, only Co(II) and Ni(II) metal complexes were found to be catalytically active. However, $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}_2(\text{L}^1)_2]$, $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^2)_2]$ and $\text{K}[\text{Et}_4\text{N}][\text{Co}(\text{HL}^2)_2]$ complexes were showed the highest catalytic activity in the oxidation of PPh_3 compound. Calculated TON/TOF values for these complexes were found as $6.4/0.089 \text{ s}^{-1}$, $6.1/0.085 \text{ s}^{-1}$ and $5.4/0.075 \text{ s}^{-1}$, respectively.

Anahtar Kelimeler: Redox active ligand, Carbazole, Pincer (NNN) complex, Homogeneous catalyst, Dioxygen, X-ray single crystal diffraction.

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

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmama yön veren, çalışmalarımın her aşamasında bilimsel deneyim, hoşgörü ve ilgisiyle büyük desteğini gördüğüm değerli danışman hocam Prof.Dr. Hakan ARSLAN'a minnet ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmalarımı izleyen, yönlendiren ve çalışmalarım ile ilgili bilgi ve önerilerde bulunan Tez İzleme Komitesi Üyeleri değerli hocalarım Prof.Dr. Nevzat KÜLCÜ ve Doç.Dr. Kasım OCAKOĞLU'na; döngüsel voltametri çalışmalarımı özveri ile gerçekleştiren değerli hocam Dr. Ersan TURUNÇ'a; deneyim ve desteği ile yanımda olan değerli hocam Yrd.Doç.Dr. Gün Binzet'e; huzurlu ve mutlu bir laboratuvar ortamı yaratan çok sevdiğim çalışma arkadaşlarım Uz. Emrah ASLANTATAR, Uz. Efraim AYDOĞDU ve Arş.Gör. Ebru UVAÇIN'e; NMR spektrumlarının alınmasında yardımlarından dolayı Uz. Tuncay İNCE'ye; GC ve GC/MS spektrumlarının alınmasında katkıları için Uz. Cihan GEÇGEL'e; laboratuvar imkanlarımızın oluşmasını sağlayan Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim Araştırma ve Uygulama Merkezi'ne; çalışmalarına maddi destek sağlayan Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje no: BAP-FBE KB (İG) 2014-2 DR) ve Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (Proje no: 112T322) teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince yardım ve desteğini esirgemeyen, birlikte çalıştığımız için kendimi şanslı hissettiğim değerli arkadaşım Uz. Ümmühan SOLMAZ'a teşekkür ederim.

Dostluğu için, Uz. Esen Yıldız BEKFELAVİ'ne çok teşekkür ederim.

Varlıklarıyla huzur bulduğum, gösterdikleri sonsuz sevgi ve destekle bugünlere gelmemde en büyük paya sahip olan CANIM AİLEM'e sonsuz teşekkürler.

	Sayfa
ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1.GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ	3
2.1. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİ.....	3
2.1.1. Redoks Aktif Kısaç Ligandlara Genel Bir Bakış.....	6
2.2. KARBAZOL.....	9
2.2.1. Karbazol'ün Tanımı.....	9
2.2.2. Karbazolün Sentez Yöntemleri.....	10
2.2.2.1. Borsche-Drechsel siklizasyonu.....	10
2.2.2.2. Graebe-Ullmann reaksiyonu.....	11
2.2.3. Karbazol'ün Uygulama Alanları.....	12
3. LİTERATÜR ÖZETİ	14
4. MATERYAL VE YÖNTEM	23
4.1. KULLANILAN CİHAZLAR.....	23
4.2. KULLANILAN KİMYASALLAR.....	23
4.3. LİGAND SENTEZİ.....	24
4.3.1. 3,6-Dikloro-9H-karbazol (2) Bileşiğinin Sentezi.....	26
4.3.2. 3,6-Dikloro-1,8-dinitrokarbazol (3) Sentezi.....	26
4.3.3. 3,6-Dikloro-9H-karbazol-1,8-diamin (4) Sentezi.....	27
4.3.4. H ₃ L ¹⁻⁷ Ligandlarının Genel Sentez Metodu.....	27
4.4. KOMPLEKS SENTEZİ.....	29
4.4.1. [Et ₄ N] ₂ [M(HL ¹⁻⁷) ₂] Komplekslerinin Genel Sentez Metodu.....	29
4.4.2. [Et ₄ N] ₂ [M ₂ (L ¹⁻⁷) ₂] Komplekslerinin Genel Sentez Metodu.....	30
4.4.3. K ₂ [M(HL ¹⁻⁷) ₂] Komplekslerinin Genel Sentez Metodu.....	31
4.4.4. K ₂ [M ₂ (L ¹⁻⁷) ₂] Komplekslerinin Genel Sentez Metodu.....	31
4.5. KBr ORAN ANALİZİ.....	32
4.6. X-IŞINLARI TEK KRİSTAL DİFRAKSİYONU İLE KRİSTALLERİN DİFRAKSİYON VERİLERİNİN TOPLANMASI ve YAPILARININ ÇÖZÜMLENMESİ.....	33

4.7. KATALİTİK AKTİVİTE TESTLERİNİN YAPILMASI.....	33
4.7.1. Katalitik Aktivite Testleri İçin Metot Oluşturma.....	33
4.7.1.1. Trifenilfosfin bileőğinin oksidasyonu	34
4.7.1.1.1. <i>Trifenilfosfin bileőğinin GC ve GC-MS ile karakterizasyonu.....</i>	34
4.7.1.1.2. <i>Trifenilfosfinoksit bileőğinin sentezi ve GC/GC-MS ile karakterizasyonu..</i>	35
4.7.1.1.3. <i>Trifenilfosfin bileőğinin NMR ile karakterizasyonu.....</i>	37
4.7.1.1.4. <i>Trifenilfosfinoksit bileőğinin sentezi ve ³¹P NMR ile karakterizasyonu.....</i>	37
4.7.1.1.5. <i>Trifenilfosfin bileőğinin katalizör varlığında oksidasyon testleri.....</i>	39
4.8. DÖNGÜSEL VOLTAMETRİ ÖLÇÜMÜ	39
5. BULGULAR ve TARTIşMA.....	40
5.1 SENTEZ ÇALIşMALARINA AİT BULGULAR ve TARTIşMA.....	40
5.1.1. Sentezlenen Ligandların Karakterizasyonu.....	40
5.1.2. Sentezlenen Komplekslerin Karakterizasyonu.....	51
5.1.3. Komplekslere Ait Kristalografik Bulgular.....	64
5.2. METAL KOMPLEKSLERİNİN KATALİTİK AKTİVİTE BULGULARI.....	73
5.3. DÖNGÜSEL VOLTAMETRİ SONUÇLARI	78
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	90
KAYNAKLAR.....	93

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1. Sentezlenen bileşiklerin adı ve kodları.....	24
Çizelge 2. Tez kapsamında sentezlenen kompleks bileşikler.....	52
Çizelge 3. Kompleks bileşiklerin sentezinde elde edilen KBr oranları ve % hata verileri.....	55
Çizelge 4. Kompleks bileşiklere ait kristalografik veriler.....	65
Çizelge 5. $K[Et_4N][Co(HL^2)_2]$ Kompleksinin bağ uzunlukları.....	67
Çizelge 6. $K[Et_4N][Co(HL^2)_2]$ Kompleksinin bağ açıları.....	67
Çizelge 7. $[Et_4N]_2[Cu(HL^3)_2]$ Kompleksinin bağ uzunlukları.....	69
Çizelge 8. $[Et_4N]_2[Cu(HL^3)_2]$ Kompleksinin bağ uzunlukları.....	69
Çizelge 9. $[Et_4N]_2[Zn(HL^5)_2]$ Kompleksinin bağ uzunlukları.....	71
Çizelge 10. $[Et_4N]_2[Zn(HL^5)_2]$ Kompleksinin bağ açıları.....	71
Çizelge 11. $[Et_4N]_2[Cu(HL^5)_2]$ Kompleksinin bağ uzunlukları.....	73
Çizelge 12. $[Et_4N]_2[Cu(HL^5)_2]$ Kompleksinin bağ uzunlukları.....	73
Çizelge 13. Sentezlenen komplekslerin O_2 ile trifenilfosfın bileşiğinin oksidasyon reaksiyonu üzerindeki katalitik etkileri.....	77

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Amid donörlerinin muhtemel koordinasyon modları.....	4
Şekil 2.2. Kısaç ligandlar için ligand iskelet yapıları.....	4
Şekil 2.3. Farklı iskeletlere sahip farklı NNN tipi kısaç kompleksler (TMS: tetrametilsilan).....	5
Şekil 2.4. Katalitik reaksiyonlarda redoks aktif ligantların kullanımı.....	7
Şekil 2.5. Elektron deposu olarak redoks aktif 2,6-diiminpridin ligandının davranışı.....	8
Şekil 2.6. Pirol, indol ve karbazol halka gösterimi.....	9
Şekil 2.7. Borsche–Drechsel siklizasyon reaksiyonu.....	11
Şekil 2.8. Graebe-Ullmann reaksiyonu.....	11
Şekil 3.1. Farklı Bağlantılar ile konjuge olmuş karbazol polimerleri.....	14
Şekil 3.2. Malonat ve okzalot reseptörü olarak kullanılabilen karbazol türevi bileşiklerin kristal yapısı.....	16
Şekil 3.3. Önerilen kataliz mekanizması.....	17
Şekil 3.4. Moleküler oksijen varlığında alkenlerin epoksidasyonu için sentezlenen kobalt kompleksi.....	18
Şekil 3.5. Moleküler oksijen varlığında alkenlerin epoksidasyonu için sentezlenen nikel kompleksi.....	18
Şekil 3.6. Moleküler oksijen ve 6 atm'lik basınçta 1-hegzenin oksidasyonu.....	19
Şekil 3.7. İkincil alkollerin Cu(II) katalizli dimerizasyonu için önerilen katalitik döngü.....	19
Şekil 3.8. Sentezlenen tantal komplekslerinin redoks aktifliği.....	20
Şekil 3.9. Redoks aktif oksorenyum(V) kompleksi.....	21
Şekil 3.10. <i>N,N'</i> -(azanediylbis(2,1-phenylene))bis(2-methylpropanamide) ligandının iki farklı kobalt(II) kompleksi.....	21
Şekil 4.1. Ligandların genel sentez reaksiyonları.....	25
Şekil 4.2. 3,6-Dikloro-9 <i>H</i> -karbazol bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	26
Şekil 4.3. 3,6-Dikloro-1,8-dinitro-9 <i>H</i> -karbazol bileşiğine ait sentez reaksiyonu.....	27
Şekil 4.4. 3,6-Dikloro-9 <i>H</i> -karbazol-1,8-diamin bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	27
Şekil 4.5. H_3L^{1-7} Ligandlarının genel sentez reaksiyonu.....	28
Şekil 4.6. $[Et_4N]_2[M(HL^{1-7})_2]$ Komplekslerinin genel sentez reaksiyonu.....	29
Şekil 4.7. $[Et_4N]_2[M_2(L^{1-7})_2]$ Komplekslerinin genel sentez reaksiyonu.....	30
Şekil 4.8. $K_2[M(HL)_2]$ Komplekslerinin genel sentez metodu.....	31
Şekil 4.9. $K_2[M_2(L_{1-7})_2]$ Komplekslerinin genel sentez metodu.....	32
Şekil 4.10. Trifenilfosfin bileşiğinin GC spektrumu (8.925 min).....	34
Şekil 4.11. Trifenilfosfin bileşiğinin GC-MS spektrumu (8.925 min).....	34
Şekil 4.12. Trifenilfosfin Bileşiğinin H_2O_2 İle Oksidasyonu.....	35
Şekil 4.13. Trifenilfosfinin oksidasyon reaksiyonu GC spektrumu ($PPh_3 + H_2O_2$ reaksiyonu, $t = 12$ dk).....	35
Şekil 4.14. Trifenilfosfin oksidasyon reaksiyonunun takibine ait GC-MS spektrumu (10.551 min).....	36
Şekil 4.15. Trifenilfosfin bileşiğinin fosfor ^{31}P NMR spektrumu.....	37
Şekil 4.16. Trifenilfosfinin oksidasyon reaksiyonuna ait ^{31}P NMR ($PPh_3 + H_2O_2$ reaksiyonu, $t = 1$ dk).....	38
Şekil 4.17. Trifenilfosfinin oksidasyon reaksiyonuna ait ^{31}P NMR ($PPh_3 + H_2O_2$ reaksiyonu, $t = 12$ dk).....	38
Şekil 4.18. Trifenilfosfin bileşiğinin genel oksidasyon reaksiyonu.....	39
Şekil 5.1. 2, 3, 4 nolu bileşiklerin 1H NMR spektrumları.....	46

Şekil 5.2. 2, 3 ve 4 nolu bileşiklerin FT IR spektrumları.....	47
Şekil 5.3. 4 nolu çıkış bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	47
Şekil 5.4. H ₃ L ⁷ Ligandına ait FT IR spektrumu.....	48
Şekil 5.5. H ₃ L ² Ligandına ait ¹ H NMR spektrumu.....	49
Şekil 5.6. H ₃ L ² Ligandına ait ¹³ C NMR spektrumu.....	49
Şekil 5.7. H ₃ L ² Ligandına ait COSY spektrumu.....	50
Şekil 5.8. H ₃ L ² Ligandına ait HMQC spektrumu.....	50
Şekil 5.9. H ₃ L ¹ Ligandına ait LC-MS spektrumu.....	51
Şekil 5.10. [Et ₄ N] ₂ [M(HL ¹⁻⁷) ₂] Komplekslerinin muhtemel mekanizması.....	53
Şekil 5.11. [Et ₄ N] ₂ [M ₂ (HL ¹⁻⁷) ₂] Komplekslerinin muhtemel mekanizması.....	54
Şekil 5.12. N,N'-(3,6-Dikloro-9H-karbazol-1,8-diil)bis(2,2-dimetilpropanamid), H ₃ L ³ , Co(II) kompleksinin sentezi sırasında açığa çıkan KBr ([Et ₄ N] ₂ [Co(HL ³) ₂]), ve saf KBr'ye (Merck, KBr) ait FT-IR spektrumlarının gösterimi.....	54
Şekil 5.13. K[Et ₄ N][Co(HL ²) ₂], K ₂ [Co(HL ⁴) ₂], K ₂ [Co(HL ⁶) ₂] ve [Et ₄ N][Co(HL ⁷) ₂] Komplekslerinin ¹ H NMR spektrumları.....	59
Şekil 5.14. H ₃ L ² Ligandı (a) ve K[Et ₄ N][Co(HL ²) ₂] kompleksinin (b) FT-IR spektrumu.....	61
Şekil 5.15. K ₂ [Zn(HL ⁶) ₂] Kompleksinin ¹ H NMR Spektrumu.....	62
Şekil 5.16. [Et ₄ N] ₂ [Zn ₂ (L ²) ₂] Kompleksinin ¹ H NMR Spektrumu.....	63
Şekil 5.17. H ₃ L ² Ligandı (a) ve [Et ₄ N] ₂ [Zn ₂ (L ²) ₂] (b) kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	63
Şekil 5.18. Difraktometre üzerindeki K[Et ₄ N][Co(HL ²) ₂] kristalinin görüntüsü.....	66
Şekil 5.19. K[Et ₄ N][Co(HL ²) ₂] Bileşiğinin kristal yapısı.....	66
Şekil 5.20. K[Et ₄ N][Co(HL ²) ₂] Bileşiğinin birim hücre yapısı.....	67
Şekil 5.21. [Et ₄ N] ₂ [Cu(HL ³) ₂] Bileşiğinin kristal yapısı.....	68
Şekil 5.22. [Et ₄ N] ₂ [Cu(HL ³) ₂] Kompleksinin birim hücre yapısı.....	68
Şekil 5.23. [Et ₄ N] ₂ [Zn(HL ⁵) ₂] Bileşiğinin kristal yapısı.....	70
Şekil 5.24. [Et ₄ N] ₂ [Zn(HL ⁵) ₂] Bileşiğinin birim hücre yapısı.....	70
Şekil 5.25. [Et ₄ N] ₂ [Cu(HL ⁵) ₂] Bileşiğinin kristal yapısı.....	72
Şekil 5.26. [Et ₄ N] ₂ [Cu(HL ⁵) ₂] Bileşiğinin birim hücre yapısı.....	72
Şekil 5.27. [Et ₄ N] ₂ [Co ₂ (L ¹) ₂] bileşiğinin dioksijen varlığında trifenilfosfinin trifenilfosfinoksit'e oksidasyonu.....	74
Şekil 5.28. Trifenilfosfin bileşiğinin oksidasyon reaksiyonunun GC spektrumu (PPh ₃ + [Et ₄ N] ₂ [Co ₂ (L ¹) ₂], t = 1 saat).....	74
Şekil 5.29. Trifenilfosfin bileşiğinin oksidasyon reaksiyonunun GC spektrumu (PPh ₃ + [Et ₄ N] ₂ [Co ₂ (L ¹) ₂], t = 20 saat).....	75
Şekil 5.30. Trifenilfosfin bileşiğinin oksidasyon reaksiyonunun GC spektrumu (PPh ₃ + [Et ₄ N] ₂ [Co ₂ (L ¹) ₂], t = 48 saat).....	75
Şekil 5.31. Trifenilfosfin bileşiğinin oksidasyon reaksiyonunun GC spektrumu (PPh ₃ + [Et ₄ N] ₂ [Co ₂ (L ¹) ₂], t = 72 saat).....	76
Şekil 5.32. CoBr ₂ tuzunun camсы karbon elektrotta 0.1 M [Bu ₄ N]PF ₆ içeren asetonitril çözücü ortamında 100 mV.s ⁻¹ tarama hızında kaydedilen döngüsel voltamogramı.....	79
Şekil 5.33. [Et ₄ N][Co(HL ²) ₂] Kompleks bileşiğinin yapısı.....	80
Şekil 5.34. Redoks aktif liganda ait kinon oluşum mekanizması.....	80

Şekil 5.35. $K[Et_4N][Co(HL^2)_2]$ Kompleksinin camsı karbon elektrotta 0.1 M $[Bu_4N]PF_6$ içeren asetonitril çözücü ortamında $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tarama hızında kaydedilen döngüsel voltamogramı.....	80
Şekil 5.36. $K_2[Co(HL^4)_2]$ Kompleks bileşiğinin yapısı.....	81
Şekil 5.37. $K_2[Co(HL^4)_2]$ Kompleksinin camsı karbon elektrotta 0.1 M $[Bu_4N]PF_6$ içeren asetonitril çözücü ortamında $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tarama hızında kaydedilen döngüsel voltamogramı.....	81
Şekil 5.38. $K_2[Ni(HL^4)_2]$ Kompleks bileşiğinin yapısı.....	82
Şekil 5.39. $K_2[Ni(HL^4)_2]$ Kompleksinin Camsı karbon elektrotta 0.1 M $[Bu_4N]PF_6$ içeren asetonitril çözücü ortamında $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tarama hızında kaydedilen döngüsel voltamogramı.....	82
Şekil 5.40. $K_2[NiHL^6)_2]$ Kompleks bileşiğinin yapısı.....	84
Şekil 5.41. $K_2[Ni(HL^6)_2]$ Kompleksinin Camsı karbon elektrotta 0.1 M $[Bu_4N]PF_6$ içeren asetonitril çözücü ortamında $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tarama hızında kaydedilen döngüsel voltamogramı.....	84
Şekil 5.42. $[Et_4N]_2[Co(HL^7)_2]$ Kompleks bileşiğinin yapısı.....	85
Şekil 5.43. $[Et_4N]_2[Co(HL^7)_2]$ Kompleksinin camsı karbon elektrotta 0.1 M $[Bu_4N]PF_6$ içeren asetonitril çözücü ortamında $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tarama hızında kaydedilen döngüsel voltamogramı.....	85
Şekil 5.44. $[Et_4N]_2[Co_2(L^1)_2]$ Kompleks bileşiğinin yapısı.....	86
Şekil 5.45. $[Et_4N]_2[Co_2(L^1)_2]$ Kompleksinin camsı karbon elektrotta 0.1 M $[Bu_4N]PF_6$ içeren asetonitril çözücü ortamında $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tarama hızında kaydedilen döngüsel voltamogramı.....	86
Şekil 5.46. $K_2[Co(HL^6)_2]$ Kompleks bileşiğinin yapısı.....	87
Şekil 5.47. $K_2[Co(HL^6)_2]$ Kompleksinin camsı karbon elektrotta 0.1 M $[Bu_4N]PF_6$ içeren asetonitril çözücü ortamında $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tarama hızında kaydedilen döngüsel voltamogramı.....	87
Şekil 5.48. $K_2[Co(HL^6)_2]$ Kompleksinin camsı karbon elektrotta 0.1 M $[Bu_4N]PF_6$ içeren asetonitril çözücü ortamında $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tarama hızındaki kayıt esnasında akım şiddetindeki düşüşü gösteren döngüsel voltamogramı.....	88
Şekil 5.49. $[Et_4N]_2[Ni(HL^5)_2]$ Kompleks bileşiğinin yapısı.....	88
Şekil 5.50. $[Et_4N]_2[Ni(HL^5)_2]$ Kompleksinin camsı karbon elektrotta 0.1 M $[Bu_4N]PF_6$ içeren asetonitril çözücü ortamında $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tarama hızında kaydedilen döngüsel voltamogramı.....	89

SİMGELER VE KISALTMALAR

- FT-IR:** Fourier Döngüsel İnfrared Spektroskopisi
NMR : Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
XRD : X-ışınları Tek Kristal Kırınımı
DMF : Dimetilformamit
DMSO : Dimetilsülfoksit
DMSO-*d*₆ : Dötero-dimetilsülfoksit
GC : Gaz kromatografisi
GC/MS : Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
LC-MS/MS : Kütle spektrometresi
SO₂Cl₂ : Sülfürid klorür
DCM : Diklorometan
THF : Tetrahidrofuran
Et₃N : Trietilamin
CH₃CN : Asetonitril
KBr : Potasyum bromür
Et₄NBr : Tetraetilamonyum Bromür
PPh₃ : Trifenilfosfin
OPPh₃ : Trifenilfosfinoksit
H₂O₂ : Hidrojen peroksit
[Bu₄N]PF₆ : tetrabütülamonyum hekzaflorofosfat
Ag/AgNO₃ : Gümüş/ Gümüş Nitrat
O₂ : Dioksijen
TON: Çevrim Sayısı
TOF: Çevrim Frekansı
ppm : Milyonda bir birim



1.GİRİş

Farklı donör gruplara sahip ligandların geçiş metalleri ile meydana getirdikleri koordinasyon bileşiklerinin yapı ve özelliklerinin incelenmesi bilim ve teknikte gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Çünkü metal iyonları biyolojik sistemde pirol halkaları ile koordinasyon bileşikleri meydana getirirler ve bu bileşikler, katalizör görevi gören enzimleri oluşturarak canlıların hayatlarını idame ettirebilmelerini ve elzem pek çok reaksiyonun başlamasını ve sonlandırılmasını sağlarlar [1]. Ayrıca boyar madde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayiinde, tıpta biyolojik olayların açıklanmasında, tarım alanında, roket yakıtı hazırlanmasında ve bunlardan başka daha birçok alanda koordinasyon bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta ve bu nedenle yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir [2-4].

Ligandlar, koordinasyon sayısı, elektron zenginliği/fakirliği ve redoks potansiyeli dahil olmak üzere bir çok açıdan metal kompleks reaktivitesi üzerinde kontrole izin verebilir [5]. Ligandın elektronik özelliğindeki değişim, kompleksin katalitik davranışı ve reaktivitesi üzerinde çok güçlü bir etkiye sahip olabilir. Böyle modifikasyonlar, liganda bağlı elektron çekici yada salıcı gruplar ile tipik olarak sağlanabilir. Son zamanlarda bu tip ligandlardan olan redoks aktif ligandlar, geçiş metal komplekslerinin reaktivitesini kontrol etmek için kullanılmaktadır [6-8].

Organik bileşiklerin oksitlenmesi geniş çaplı kimya endüstrisinin yanı sıra laboratuvar çapındaki organik sentezlerde de oldukça yaygın olarak kullanılan önemli bir tepkimedir. Organik maddelerin oksitlenmesi için yüzlerce farklı tepkime ve yöntem bulunmaktadır. Oksitlenme tepkimelerinin bir çoğu peroksitler ya da yüksek oksitlenme halindeki metal oksitlerin de aralarında bulunduğu stokiyometrik oksidan miktarları ile yürütölmektedir. Bu oksidanlar çok pahalıdır ve bu oksidanların kullanıldığı prosesler organik ve ağır metal atığı üretmektedir. Tepkimeler gramlar yerine tonlarla ifade edildiğinde stokiyometrik oksidanların kullanımı çekici bir seçenek değildir. Bu tip tepkimeler için alternatif ve çevreye zarar vermeyen oksidan kullanımı tercih edilmektedir. Büyük çaplı oksitlenme tepkimesine yönelik ideal bir oksidanın kolayca erişilebilir, ucuz ve zehirsiz olması gerekmektedir. Bu tanımlamaya en çok uyan oksidan dioksijendir ve bu maddenin parçalanması sonucu

üretilen tek yan ürün sudur. Stokiyometrik oksidanlar yerine dioksijen kullanılması halinde, hafif tepkime koşulları ve çözelti safhasında dioksijeni etkin hale getirebilen, zararlı yan ürünleri en aza indirgeyen ya da atık giderme aşamasında kullanılarak çevre kirliliğini süreç içinde çözümlen katalizörler gereklidir. Bunun için en iyi çözüm seçici oksitlenme tepkimelerini dioksijen kullanarak katalize edebilen homojen geçiş metal bileşikleridir [9-12].

Bu amaç doğrultusunda bu doktora tezinde karbazol iskeletinin türevlendirilmesiyle amid donörlerinin bağlı olduğu üç dişli ve NNN tipinde potansiyel redoks aktif ligandlar ve aerobik oksidasyon işlemlerinde kullanılacak Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Zn(II) metal kompleksleri sentezlenmiştir.



2. GENEL BİLGİ

2.1. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİ

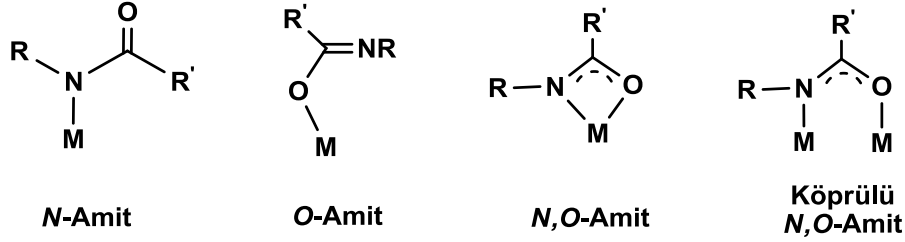
Koordinasyon kompleksleri bir merkez metal katyonu ve ona bağlı ligand denen çeşitli anyon ve/veya moleküllerden meydana gelir. Bu bileşikler, Lewis bazı olarak görülen en az bir bağ yapmamış elektron çifti içeren ligandlar ve bütünlüyci/tamamlayıcı Lewis asidi olarak davranan metal atomu ile koordine kovalent bağ oluşturur. Ligandlar, metal komplekslerinin reaktivitesi üzerinde koordinasyon sayısı, elektronca zenginlik/fakirlik ve redoks potansiyeli de dahil olmak üzere birçok açıdan kontrol sağlayabilir [5].

Ligandların en önemli özelliklerinden biri merkez atomuna bağlanmayı sağlayan donör atom sayılarıdır [13]. Bir ligand, bir ya da daha çok sayıda donör atom bulundurabilir. Tek donör atomlu ligandlar sadece bir atom ile merkez atomuna bağlanacağından böyle ligandlara tek dişli ligand denir. Bazı ligandlar ise iki veya çok sayıda uçları ile merkez atomuna bağlanabileceklerinden iki dişli, üç dişli, dört dişli ve çok dişli ligandlar olarak adlandırılırlar [14]. Ligandlar aynı zamanda π -akseptör oldukları zaman "güçlü alan", π -donör oldukları zaman ise "zayıf alan" olarak da sınıflandırılabilir. Bu durum metal merkezinin sırasıyla "düşük spin" ya da "yüksek spin" olup olmadığını etkiler. Metal merkezinin spin durumunun modifiye edilmesiyle tüm koordinasyon komplekslerinin reaktivitesi değiştirilebilir [5]. Metal iyonu reaktivitesini etkileyebilme yeteneği sayesinde, böyle ligandlar kimyanın tüm alanlarında kritik önem taşırlar [15-21].

Koordinasyon kimyasında amid donörleri içeren heterosiklik ligand sistemleri bir çok nedenden dolayı dikkat çekmektedir. Bunlardan ilki aminlerden amid sentezinin kolaylığıdır ki bu işlevleri son derece modülerdir. İkinci olarak amid süstituentlerinin modifiye edilebilmesiyle yapısal ve elektronik özelliklerde meydana gelebilecek değişikliklerdir. Son olarak ise amid fonksiyonel gruplarının kimyasal olarak kararlılığıdır.

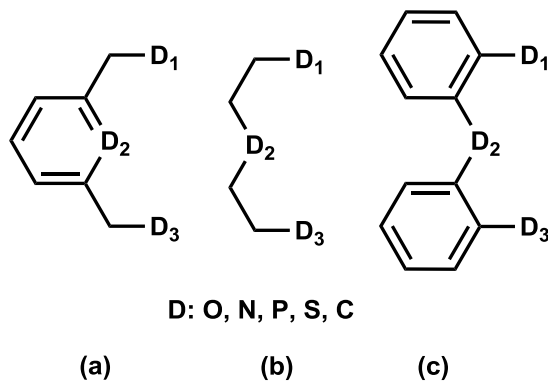
Amid ligandları genelde primer amin ve açıl/aryl klorürlerden türetilmiş monoanyonik N ve O gibi hetero atom içeren şelatlayıcı ligandlardır [22]. Bu ligandlar basit, ayarlanabilir ligand setinin modüler sentezi ile çeşitli yapısal ve

elektronik özelliklere sahip olabilirler [23]. Bununla birlikte, bir ya da çoklu bağlama modları arasında da bulunabilirler. Metal iyonu bazı durumlarda sadece N veya O üzerinden koordine olabilirken bazı durumlarda ise N ve O atomlarının her ikisiyle ya da çift çekirdekli köprü şeklinde de koordine olabilirler (Şekil 2.1) [22-29].



Şekil 2.1. Amid donörlerinin muhtemel koordinasyon modları.

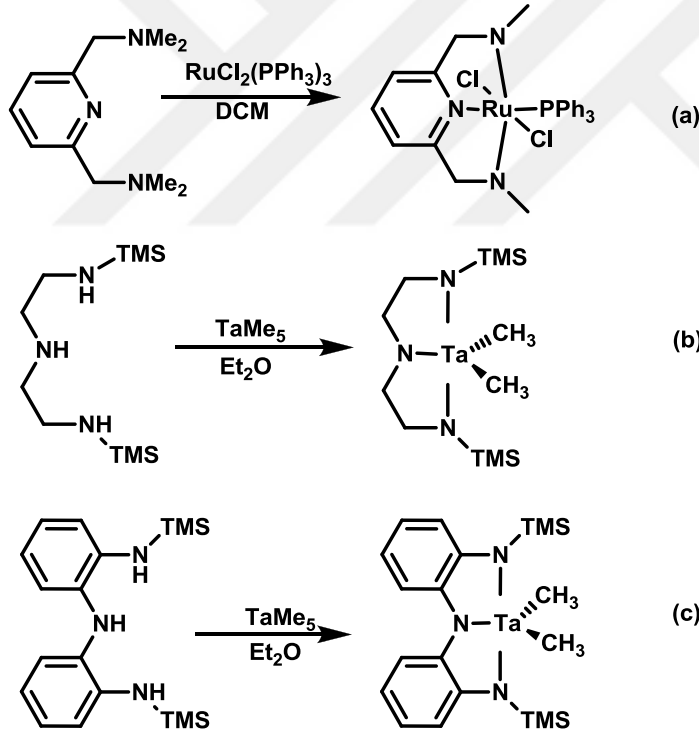
Literatürde bulunan ve birçok ligand sistemleri arasındaki kısaç ligandlar ve onların metal kompleksleri, türevlendirilebilme kolaylıkları, gösterdikleri yüksek stabilite ve aktiviteden dolayı üzerlerindeki ilgiyi arttırmışlardır [25]. Kısaç ligandlar metal merkezine üç dişi ile koordine olabilen ligandlara verilen genel bir addır. Bu ligandlar tipik olarak üç atomlu bağlanma üzerinden sınıflandırılırlar ki onların en popülerleri PNP ve PCP ligandlarıdır [26]. Bunların ligand omurgası, bir aril omurgası (Şekil 2.2 (a)), saf alkan omurgası (Şekil 2.2 (b)), ya da aril destekli bir alkan omurgası (Şekil 2.2 (c)) şeklinde sınıflandırılabilir [25].



Şekil 2.2. Kısaç ligandlar için ligand iskelet yapıları.

Kısaç ligandlar özellikle onbirinci grup metalleri hariç, bir metal merkezine tipik olarak bir meridyonel şekilde (oktahedral geometriye sahip) ya da pseudo (sözde) meridional şekilde (trigonal bipyramidal, kare piramidal ya da kare düzlemsel geometride) koordine olabiliyorlar [25,27]. Koordine edici atomların yanısıra ligand omurgasının değiştirilmesi ile kapma açısı, sterik engel ve sınır orbitalleri de dahil çeşitli koordinasyon yönlerinin kontrolü sağlanabilir. Ayrıca yüksek reaktivite ve olağanüstü termo kararlılık yaratarak aynı düzlemde olan termodinamik olarak kararlı beş üyeli iki halka yaratırlar [25].

Kısaç ligand sınıfının yeterince keşfedilmemiş en yeni üyesi NNN tipi ligandlardır. NNN tipi ligandların rutenyum(II) kompleksinin Morales-Morales grubu [28] ve Van Koten tarafından (Şekil 2.3 (a)) [29], NNN tipi ligandların tantal kompleksleri ise Schrock grubu tarafından çalışılmıştır (Şekil 2.3 (b) ve 2.3 (c)) [30].



Şekil 2.3. Farklı iskeletlere sahip farklı NNN tipi kısaç kompleksler (TMS: tetrametilsilan).

1976'da Moulton ve Shaw tarafından kısaç ligandlar ve onların geçiş metal kompleksleri üzerine çalışmalar yapılmıştır [31]. Daha sonra bu konu üzerinde çalışmalar devam etmiş ancak organometalik ve inorganik kimyada kullanımlarının

keşfi bu yüzyılın sonlarına rastlamıştır. 1990'ların sonlarında bu ligandlara ait metal komplekslerinin kimya alanlarında çeşitli uygulamalarının olduğu anlaşılınca organometalik kimyada yoğun bir şekilde araştırılan bir konu olmuştur [26].

Kısaç kompleksler, hidrojenasyon ve dehidrojenasyon transfer reaksiyonları, polimerizasyon reaksiyonları C-C bağ oluşturma reaksiyonları da dahil olmak üzere, farklı geçiş metallere aracılık ettiği işlemlerde katalizör olarak kullanılmıştır. Ayrıca, sensörler olarak da kullanılabilen kısaç kompleksleri C-C, C-H ve C-O bağ aktivasyon işlemlerini araştırmak ve kendiliğinden oluşan supramoleküler yapıların sentezi için yapı taşları olarak hizmet vermektedir. Reaksiyon mekanizma çalışmaları, kataliz ve yeni malzemelerin tasarımı gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılır olmak, kısaç ligand sistemlerini kimyada birçok kavramların artık ayrılmaz bir parçası yapmıştır. Buna ek olarak, kısaç kompleksleri aerobik şartlar altında çok yüksek enantioseçicilikle sonuçlanan çok etkili Lewis asit katalizörleri olarak da kullanılmış ve daha sonra bu kompleksler ürünün saflaştırılması sırasında kolayca tekrar elde edilebilmişlerdir [32, 33].

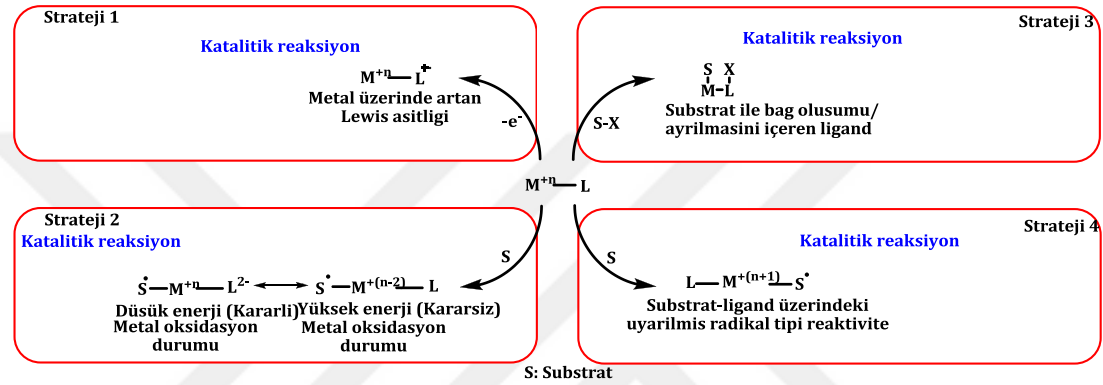
2.1.1. Redoks Aktif Kısaç Ligandlara Genel Bir Bakış

Koordinasyon bileşiklerinin redoks dönüşümleri geçiş metal kompleksleri ile indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarına aracılık ettiğinden uzun zamandan beri oldukça ilgi çekmiştir. Bir redoks sürecindeki geçiş metal kompleksinin en genel/klasik davranışı metalin yükseltgenme ve indirgenmesini kapsar. Bazı durumlarda ise ligandlar aynı zamanda redoks sürecine katılabilirler. Redoks aktif olarak anılan böyle ligandların geçiş metal komplekslerinin reaktivitesini değiştirebildiği bilinmektedir [33,34].

Redoks aktif ligandlara dayalı kompleksler, yeni katalitik reaksiyonları açığa çıkarmak için ilgi çekici bir bakış sunmaktadır. Bir bütün olarak metal katalizörlerin özellikleri, metal merkezi ve onu çevreleyen ligandların etkileşiminin bir sonucudur. Genel yaklaşımlarda, ligandın sterik ve elektronik özellikleri katalizörün performansını kontrol etmek için kullanılır. Fakat böyle tepkimelerde ligandların izleyici olarak rol oynadığı, reaktivitenin ise metal merkezinde meydana geldiği bilinmekteydi. Son zamanlarda yeni yaklaşımlar bu konseptten saptı ve daha

aktör (reaktif) ligandlar kullanarak, bu ligandların katalitik döngüdeki ilk bağ aktivasyon adımında çok daha dikkat çeken rola sahip olabileceği belirtildi [35,36].

Aslında metal ve ligandın işbirliği yapabileceği ve karşılıklı etkilenme durumu ile kimyasal prosesleri kolaylaştırabileceği fark edildi. Daha genel ifadeyle, redoks aktif ligandlar, ya elektron vererek/alarak (Strateji I ve II) ya da substrat ile kimyasal bağlar oluşturarak/kırarak (Strateji III ve IV) katalitik döngüye katılabilmektedirler (Şekil 2.4).



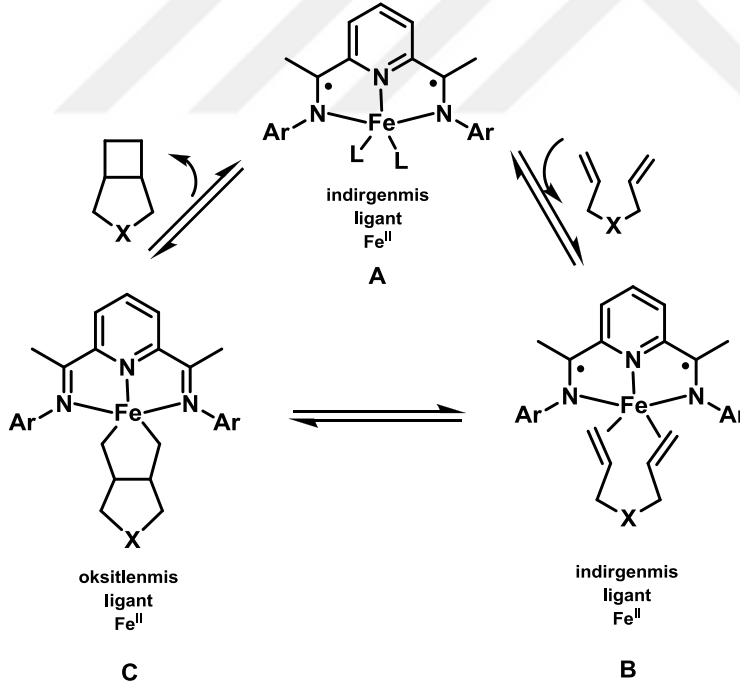
Şekil 2.4. Katalitik Reaksiyonlarda Redoks Aktif Ligantların Kullanımı [8].

Geniş bir şekilde kullanılan ve kompleks oluşturabilen redoks aktif ligandlar, diminleri [38-44], dithiolenleri [45-47], katekolleri [48-51] ve *o*-amino fenolatları [52-54], ihtiva ederler. Bu ligandların oluşturduğu komplekslerde metal merkezlerindeki formal oksidasyon hallerinin belirlenmesi gerekli ve bunun için detaylı bir yapısal, spektroskopik, magnetik ve teorik incelemeler yapılmalıdır. Son zamanlarda, bu tür çalışmaların önemi, bu komplekslerin elektronik yapılarını anlamaktan ziyade birim reaktivite üzerine iskeletin önemini anlamaya kaymıştır.

Katalizde redoks aktif ligandların en doğru/açık uygulaması, belkide onların elektron deposu/kaynağı olarak kullanılabilme yetenekleridir. Homojen katalizlerde birçok önemli dönüşüm aktifleşmiş substrat ile metal arasındaki birden çok elektronun (çoğu zaman $2 e^{-}$) transferindeki başlangıç basamağına dayanır. Böyle dönüşümler soy metaller için yaygındır fakat daha ucuz ve daha bol bulunan ilk geçiş metalleri ile bunu başarmak zordur. Dahası katılan elektronlar bir redoks aktif ligandların üzerinde geçici olarak depolanabilirse kompleks alışılmamış oksidasyon

durumuna uyum sağlamak için metal gerektirmeksizin çok elektron dönüşümüne aracılık edebilir.

Bir takım ilham verici çalışmalar ile redoks aktif ligand iskeletine sahip metal komplekslerinin çok elektronlu substrat aktivasyon proseslerini geçiş metal merkezlerinin formal oksidasyon basamağında değişme olmaksızın destek ligandından elektron taşınmasıyla kolaylaştırabildiği gösterilmiştir. Örnek olarak, Chirik ve arkadaşları Fe(II) katalizli siklokatılma reaksiyonlarında bu düşüncenin uygulamasında önemli bir gelişme kaydetti. **Şekil 2.5**'de hem A hem de B bileşikleri üç dişli NNN ligandlarıdır. Bu ligandlar redoks aktif 2,6-diiminpridin'in iki elektron indirgenmiş formudur. Yazarlara göre kompleks B ve C denktir. Çünkü bu dönüşüm iki elektron oksidatif katılma sürecini temsil eder. Bunun için gerekli elektronlar metalden değil, iki elektron indirgenmiş 2,6-diiminpridin'in dianyonik formundan kaynaklanır. Bu durum enerji olarak uygun Fe(II) oksidasyon durumuna izin verir. Demir metalinin daha az mümkün olan Fe(IV) oksidasyon durumuna ise izin vermez [55-58].



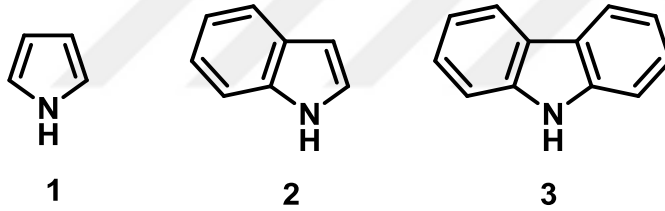
Şekil 2.5. Elektron deposu olarak redoks aktif 2,6-diiminpridin'in ligandının davranışı.

Bu nedenle redox aktif ligandlar kendilerini, katalitik reaksiyonların kontrol edilmesi konusunda yeni alanların geliştirilmesi için sahip oldukları çok yönlülükle ispatlamışlardır. Gelecekte bu yeni alanlarda yapılacak çok sayıda uygulama merakla beklenmektedir.

2.2. KARBAZOL

2.2.1. Karbazol'ün Tanımı

Azot içeren beş üyeli pirol (1) halkasının her iki tarafına altı üyeli iki benzen halkasının kaynaşması ile oluşmuş bir trisiklik yapıya sahip olan karbazol, heterosiklik aromatik organik bir bileşiktir. Karbazol (3) molekülü aynı zamanda indol (2) halkasına bir benzen halkasının anule olduğu sistemdir. 12 karbon, 9 hidrojen ve bir azot atomundan oluşan karbazol, bir paylaşılmayan elektron çifti ile birlikte 14 π elektronuna sahiptir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Pirol (1), İndol (2) ve Karbazol (3) halka gösterimi.

Karbazol, sentetik olarak ilk kez 1872 yılında Graebe ve Glazer tarafından kömür katranından izole edilmiştir [59]. Son 40 yıldır karbazol yapısı içeren birçok alkaloid, bitki ve deniz canlılarından da izole edilmektedir. Hatta karbazol alkaloidleri en çok, turuncgiller ailesinin *Murraya*, *Glycosmis* ve *Clausena* bitki türünden de izole edilmiştir [60].

Karbazol alkol, benzen, toluen ve glasiyal asetik asit gibi organik çözücülerle küçük tanecikler şeklinde kristallenebilen renksiz bir maddedir. Karbazolün saf olarak elde edilmesi oldukça zordur. Bu yüzden literatürde rapor edilen farklı erime noktalarına rastlamak mümkündür. Rapor edilen erime noktalarından en güvenilir olanları 245-247 °C aralığındadır [61-63]. Bu değerlerin aksine, çoğu karbazol örneği içerdiği safsızlıklardan dolayı daha düşük sıcaklıklarda

erir. En çok karşılaşılan değer 235 °C'dir. Bu nedenle saf karbazolün laboratuvar ortamında sentezi önem kazanmıştır.

2.2.2. Karbazolün Sentez Yöntemleri

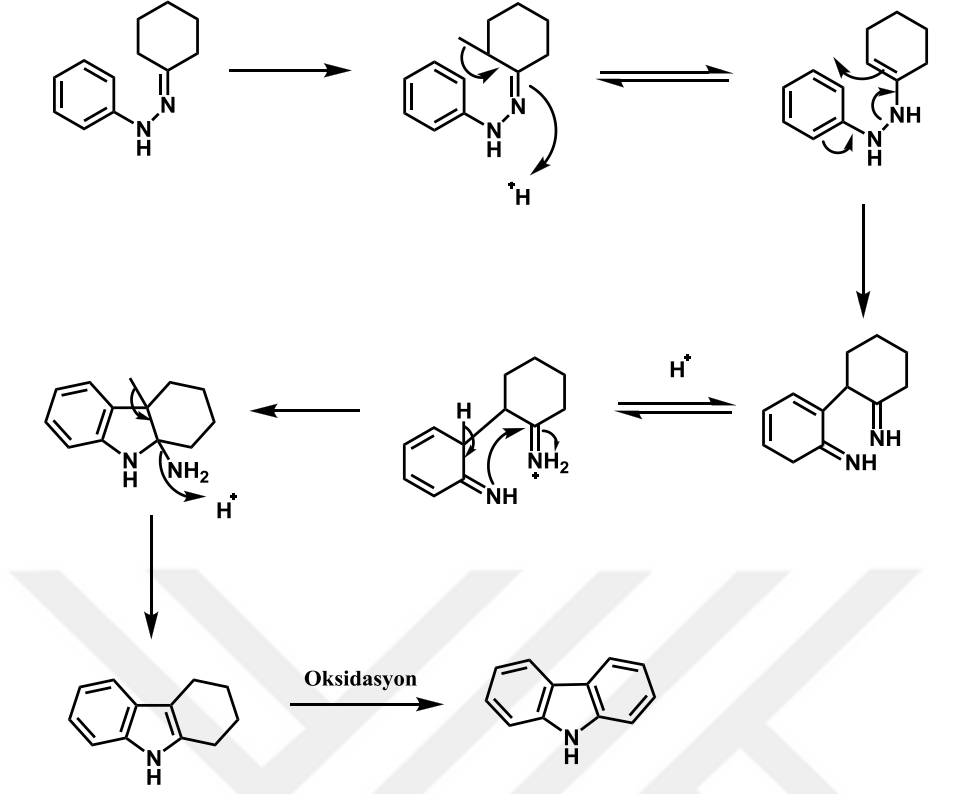
Sentetik karbazol sentezi için iki genel yöntem kullanılır. Bunlar:

- *Borsche-Drechsel Siklizasyonu*
- *Graebe-Ullmann Reaksiyonu*

yöntemleridir.

2.2.2.1. Borsche-Drechsel siklizasyonu

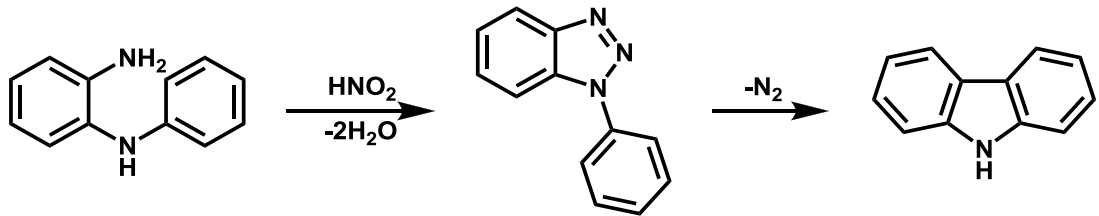
Organik bir sentez metodu olan Borsche-Drechsel siklizasyonu üç basamakta gerçekleşmektedir. İlk basamakta, fenilhidrazin ile sikloheksanon arasında bir kondenzasyon reaksiyonu gerçekleşmektedir. İkinci basamakta, hidroklorik asit katalizörlüğünde yer değiştirme ve halka kapama reaksiyonlarıyla tetrahidrokarbazol ürünü elde edilmektedir. Her iki basamakta da reaksiyonlar asetik asit varlığında gerçekleşmiş olup son basamakta ise tetrahidrokarbazol'ün kurşun tetroksid ile oksidasyonu sonucu karbazol elde edilmektedir (**Şekil 2.7**) [64].



Şekil 2.7. Borsche-Drechsel siklizasyon reaksiyonu.

2.2.2.2. Graebe-Ullmann reaksiyonu

Graebe-Ullmann reaksiyonu karbazol sentezi için ikinci bir sentez metodudur ve bu sentez iki basamakta gerçekleşir [59]. *N*-fenil-1,2-diaminobenzen nitroz asit ile tepkimeye girmesiyle oluşan 1-fenil-1,2,3-benzotriazol, sentezin ilk basamağını oluşturur. İkinci basamakta oluşan diazonyum tuzu olan triazol kararlı değildir. Bu yüzden yüksek sıcaklık varlığında nitrojen kaybeder ve yüksek verimde karbazol elde edilir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Graebe-Ullmann reaksiyonu.

2.2.3. Karbazol'ün Uygulama Alanları

Karbazol yapısında barındırdığı pirol halkası, elektron verme eğilimi, yük-transferi, büyük π -konjuge sistemine sahip olma ve kolaylıkla türevlendirilebilme özellikleri sayesinde bir çok kullanım alanına sahiptir.

Karbazol molekülü çok kolay bir şekilde radikal katyon (boşluk) oluşturur ve bu hali oldukça kararlıdır. Bu özelliği karbazolü endüstriyel amaçlı kullanılan ilk yarı iletken madde yapmıştır [65]. Çünkü yarı iletkenlerde ve konjuge polimerlerde, elektronlar bir üst enerji seviyesine geçtiğinde, yerlerinde pozitif yüklü boşluklar kalır ve bu boşluklar başka bir elektron tarafından hemen doldurulur. Pozitif yüklü bu boşluklar elektronların tersi yönünde dolaşarak elektrik akımının iletilmesini sağlar.

Karbazol türevleri önemli yük transfer malzemeleri olduğu için kimyasal sensör üretiminde kullanılan yeni floresan taşıyıcılardandır [66]. Sentezlenen birçok karbazol türevi yaygın olarak foto iletken malzeme, nadiren de kemosensörler için floresan taşıyıcılar olarak kullanılmıştır. Bu bileşikler mükemmel foto-iletkenliklerinin yanında eşsiz nonlinear optik özelliklere sahip olmalarından dolayı ışık yayan materyaller, yük transfer ajanları, güneş pilleri, nonlinear optik materyaller ve ikili-foton absorplayıcı materyaller gibi çeşitli elektronik ve fotonik uygulamalarda kullanılmaktadır [67-69].

Karbazol ve türevlerinin elektronik ve fotonik uygulamalarının yanında endüstriyel alanda da uygulamalarına rastlanmaktadır. Örneğin; inşaat sektöründe esnek yapı blokları olarak kullanıldıkları gibi boya sektöründe de düşük maliyetli olması ve kullanım kolaylığı açısından boyaların sentezinde ham madde olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle karbazolle ilgili olarak boya sektörü üzerine birçok araştırma yapılmıştır [70,71].

Karbazol sadece verimli bir kısa dalga boyu yayıcı değil aynı zamanda kuvvetli bir elektron-verici (p-tipi) kromofor olarak bilinmektedir. Karbazoller 3,6 - 2,7 ya da N-pozisyonlarından kolayca fonksiyonlandırılabilir ve bu şekilde polimerik sistemlerin ana zincirlerine ya da yan zincirlere de kolaylıkla bağlanabilirler. Elektron verici karbazol grubunun UV bölgede ışığı absorplama kapasitesinin yüksek olması (mavi emisyon olarak bilinir), boşluk transfer özelliği, elektropolimerizasyon

sırasında elektroaktif monomer özellik göstermesi ve oluşan polimerin fotoaktif özelliğinin iyi olması nedeniyle karbazol önemli monomerlerden biri haline gelmiştir. Ayrıca saf karbazol düşük düzeyde floresans özellik gösterir. Bu sebeplerden dolayı son zamanlarda, karbazol bazlı polimerlere ilgi giderek artmaktadır [64, 72, 73].

Yapısında pirol ve indol halkası barındıran karbazol ve türevlerine artan ilginin başka bir nedeni de, antitümör, anti-HIV aktivitesi göstererek başta göğüs kanseri olmak üzere böbrek kanseri, beyin tümörleri ve lösemi tedavisinde etkili sonuçlar vermeleri, anti kanser ajanlar için potansiyel bir risk faktörü olarak görülen gen mutasyonuna neden olmamaları, sınırlı toksik yan etkilere neden olmaları ve kan zehirlenmesi oluşturmamaları olduğu söylenebilir [74]. Ayrıca kolaylıkla türevlendirilebilen bu bileşiklerin antimikrobiyal [75], antitümör [76], antiinflamatuvar [77,78] gibi antibakteriyel ajanlar olarak biyolojik aktiviteler gösterdiği görülmüştür.

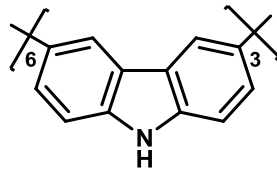
3. LİTERATÜR ÖZETİ

Bu doktora tezinin amacı koordinatif olarak esnek, üç dişli (NNN tipi), çoklu amid donörleri bağlanmış redoks aktif kısaç ligandları ve aerobik oksidasyon reaksiyonlarında kullanılabilen reaktif geçiş metal komplekslerinin sentezidir.

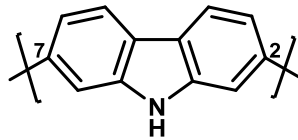
Literatürde karbazol ve türevi bileşikler için pek çok uygulama alanı bilindiğine göre karbazol omurgasına sahip bu NNN tipi ligand ve metal komplekslerinin tezin amacı dışında farklı uygulama alanlarına sahip olabileceği açıktır.

Bu bölümde, sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin barındırdığı tüm özellikler dikkate alınarak bir literatür çalışması yapılmıştır.

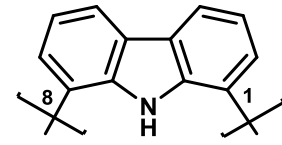
Karbazol molekülünün hem düşük dalga boyunda emisyon yapabilmesi, hem de 3,6-2,7 ve *N*-pozisyonlarından rahatlıkla fonksiyonel işlev kazandırılmasından dolayı literatürde çok geniş bir şekilde yer almaktadır. Özellikle 2,7 disüstitüe karbazol polimerlerinin 3,6 disüstitüe karbazol polimerlerine göre elektron transferi açısından büyük üstünlüğü mevcuttur. 2010 yılında Tsuyoshi ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmada elektron transferi açısından üstünlük sırası 2,7 disüstitüe karbazol > 1,8 disüstitüe karbazol > 3,6 disüstitüe karbazol şeklinde belirlenmiştir [79].



Poli (3,6-karbazol)



Poli (2,7-karbazol)



Poli (1,8-karbazol)

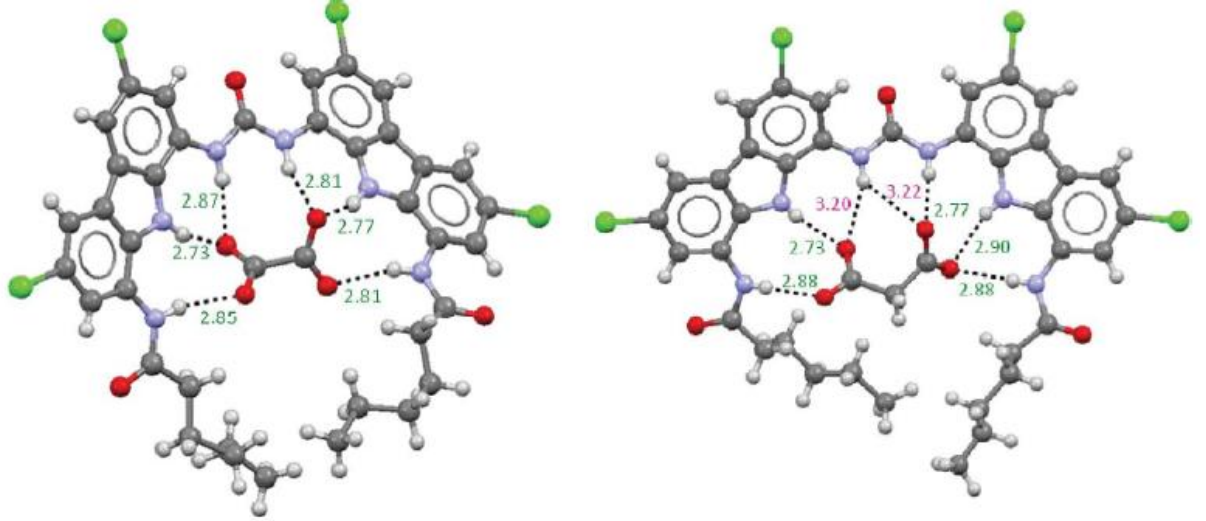
Şekil 3.1. Farklı bağlantılar ile konjuge olmuş karbazol polimerleri.

Leclerc ve çalışma grubu tarafından yapılan çalışmada ana zincirde poli-2,7-karbazol içeren donör-akseptör yapıda konjuge polimerler sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerlerin temel haldeki yeşil renklerinin multielektrokromik özelliklerinden dolayı farklı renklere dönüşümü askeri kamuflaj malzemesi olarak rahatlıkla kullanılabilirlerini göstermiştir [80].

Rajakumar ve çalışma grubu etil karbazolden yola çıkararak benzen, pridin, bifenil ve binaftalin birimlerinin olası kombinasyonlarını içeren altı yeni karbazol bazlı makrosiklik diamid sentezlemiş ve sentezlenen bu karbazol bazlı fosfamidlerin insanlarda ve bitkilerde hastalık yapan bakteri ve mantarlara karşı inhibitör aktivitesine bakmışlardır. Test edilen mikroorganizma türleri: *Proteus mirabilis*, *Proteus vulgaris*, *Staphylococcus aureus*, ve tifo mikrobi gibi insanda hastalık yapan bakteriler ve *Rhizoctonia solani*, *Macrophomina phaseolina*, *Curvularia lunata* ve *Alternaria alternata* gibi bitkide hastalık yapan mantarlardır [81].

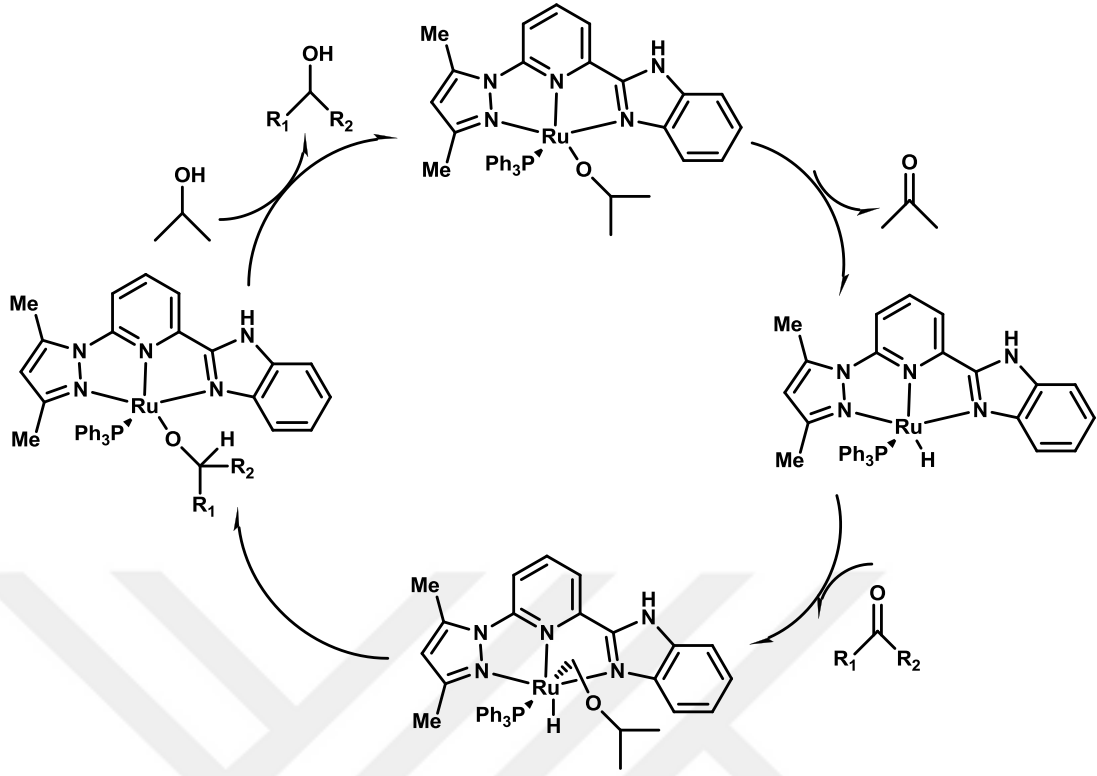
Son yıllarda güneş pili teknolojisinde boya sensörlü organik karbazol içeren donör-akseptör tipi moleküllerin kullanılmasıyla, bu zamana kadar güneş pili teknolojisinde en yüksek verimin elde edildiği Rutenyum-bipiridil komplekslerinin verimine oldukça yaklaşılmıştır. Koumura ve çalışma grubu tarafından 2006 yılında yapılan çalışmada üç adet karbazol içeren donör-akseptör tipi oligomerik molekül sentezlenmiş ve sentezlenen moleküllerin organik güneş pilleri üzerine uygulamaları sonucunda %7.2 gibi çok yüksek değerlere ulaşıldığı anlaşılmıştır. Aynı grubun 2008 yılında yaptığı bir başka çalışmada ise, sentezlenen yapılar üzerine farklı alkil zincirleri modifiye edilerek, organik güneş pili performansları arttırılmış ve verim %8.3 gibi yüksek bir değere çıkartılmıştır [82].

2014 yılında anyon reseptörü olarak kullanılabilen farklı fonksiyonel gruplara ve bağlanma boşluğuna sahip indol[2,3-]karbazol iskeleti Guzman Sanchez ve ark. tarafından sentezlenmiştir. Bu indol[2,3-]karbazol iskeletine anyonların tanınması için, hidrojen bağ donör yeri olarak iki NH grubu taşıyan bir poliheteroaromatik sistem bağlamışlar, anyon olarak da asetat, benzoat, dihidrojenfosfat, klorür ve bromür kullanmışlardır. Yaptıkları değerlendirme sonucu sentezledikleri bileşiklerin özellikle benzoat anyonu için uygun reseptör olduğunu tespit etmişlerdir [83]. Benzer bir alışma M. Belen Jimenez ve grubu tarafından 2012 yılında yapılmıştır. Bu grup 1,8-diamino-3,6-dikloro-9H-karbazol bileşiğinden yola çıkararak altı NH grubuna sahip bir karbazol türevi bileşik sentezleyerek bu bileşiğin reseptör özelliğini okzalot, malonat ve süksinat anyonlarını kullanarak incelemişlerdir. Elde edilen verilerle sentezledikleri bileşiklerin bu anyonlar için iyi bir sensör olabileceğini tespit etmişlerdir. Bu bileşiklere ait X-ray çalışması aşağıdaki **şekil 3.2**'de verilmiştir [84].



Şekil 3.2. Malonat ve okzalat reseptörü olarak kullanılabilen karbazol türevi bileşiklerin kristal yapısı.

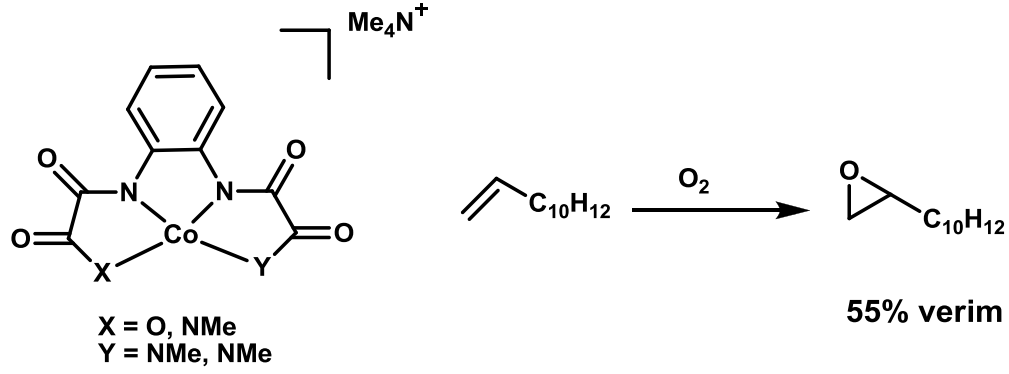
Ketonların alkollere indirgenmesinde hidrojen transfer katalizi oldukça etkili bir yöntemdir. Ketonların transfer hidrojenasyonunda Ru(II) kompleksleri en kullanışlı katalizörlerdir. Bugüne kadar hidrojen transfer katalizi için pek çok ligand ve kompleks sentezlenmiştir. Amin ligandları içeren tüm sistemlerde kompleksteki NH grubunun varlığı ketonların transfer hidrojenasyonunda yüksek verimlerin elde edilmesine neden olmuştur. Bu alanda hala etkili katalizör kompleks bileşiklerinin sentezi geçerliliğini sürdüren bir konudur. Zeng ve Yu, bir çalışmalarında hidrojen transfer katalizörü olarak kullanılabilir asimetrik NNN tipinde ligandlar ve bunların Ru(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen piridil esaslı pirazolimidazol ligandlarının Ru(II) komplekslerinin 82 °C'de ketonların transfer hidrojenasyonunda kataliz etkilerini incelemişlerdir. Sentezlenen komplekslerde ketondan alkole %96-98 oranında dönüşüm elde etmişlerdir. Önerilen kataliz mekanizması **Şekil 3.3**'de görülmektedir [85].



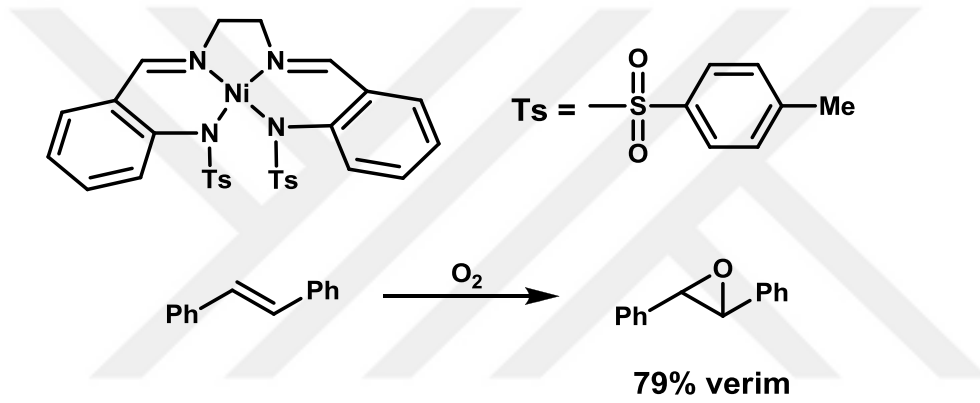
Şekil 3.3. Önerilen kataliz mekanizması.

Karam ve arkadaşları NNN tipi ligantlardan 2,6-bis(pirazoil)piridin ve 2,6-bis(pirazol-1-il-metil)piridin ligandlarının Co(II) ve Fe(II) komplekslerini sentezleyip karakterize etmişler ve elde ettikleri kompleksleri etilen polimerizasyonunda katalizör olarak kullanmışlardır. Fe(II) komplekslerinin Co(II) komplekslerinden daha aktif olduklarını ayrıca ligandlarda pirazol ve piridin halkaları arasına metilen grubunun girmesinin aktiviteyi azalttığını tespit etmişlerdir [86].

Katsuki ve arkadaşları 2-metilpropanal ve moleküler oksijen varlığında doğrusal alkenlerin epoksidasyonu için N donör atomları aracılığı ile kompleksleşmiş bir kobalt kompleksini katalizör olarak kullanmışlardır (Şekil 3.4) [87]. Yine 2-metilpropanal ve moleküler oksijen varlığında Fernandez ve arkadaşları tarafından sentezlenen kare düzlem Ni(II) kompleksi ise sitronelol, metilstiren *trans*-stilbene, inden ve 1,2-dihidronaftalen türevlerini katalizlemiştir (Şekil 3.5) [88].

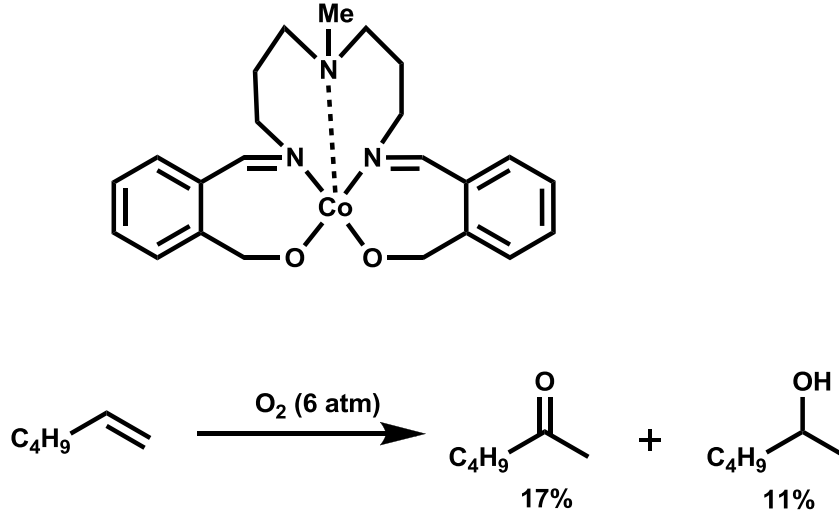


Şekil 3.4. Moleküler Oksijen Varlığında Alkenlerin Epoksidasyonu İçin Sentezlenen Kobalt Kompleksi.



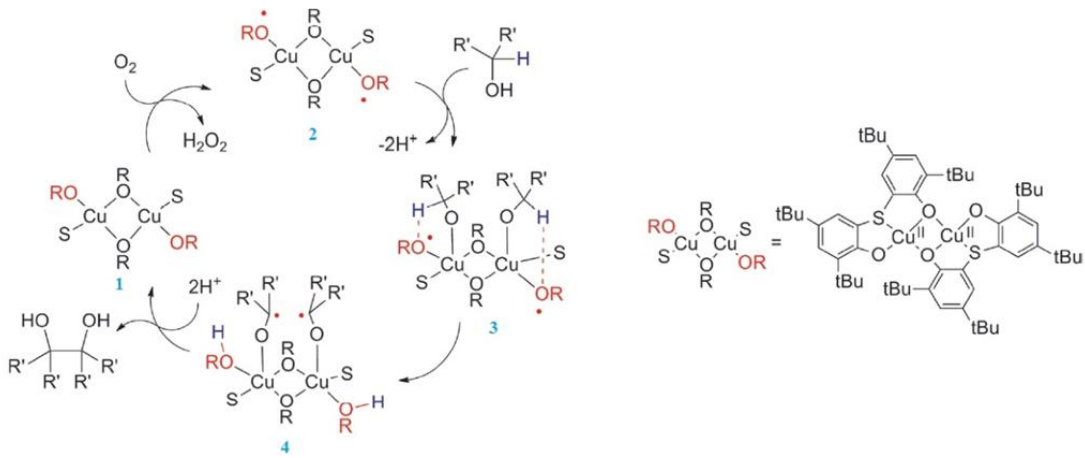
Şekil 3.5. Moleküler Oksijen Varlığında Alkenlerin Epoksidasyonu İçin Sentezlenen Nikel Kompleksi.

Drago ve çalışma arkadaşları stiren ve 1-hekzeni, Co(SMDPT) [SMDPT = (3-(salisildienimino)propil)metilamin] katalizörlüğünde oksitlemeyi başarmışlardır. Bu işlemi 20-80 °C etanol/metanol içerisinde ve moleküler oksijenin 2-6 atm'lik basıncı altında yapmışlardır. Aynı şartlarda çözücü olarak *ter*-butil alkol veya izopropil alkol kullandıklarında ise oksitlenmenin gerçekleşmediğini belirtmişlerdir [89, 90].



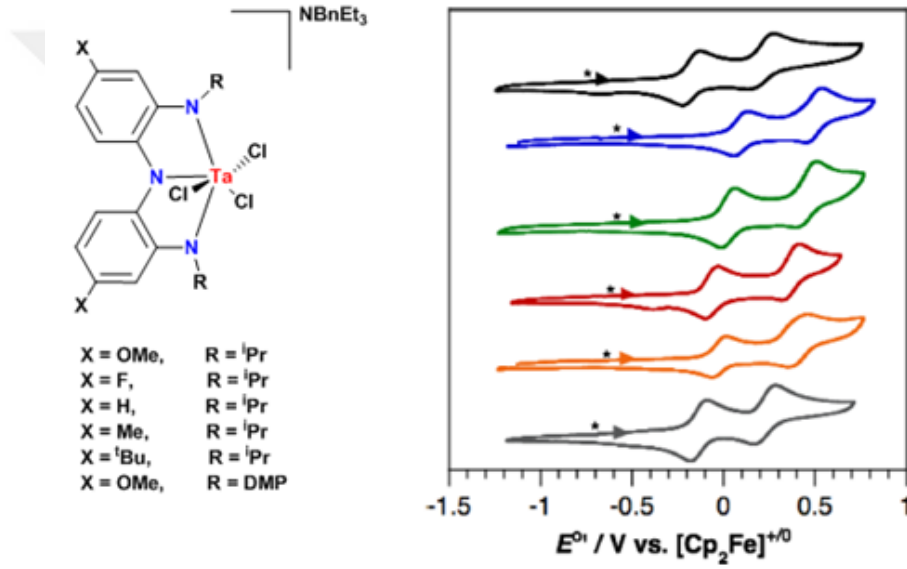
Şekil 3.6. Moleküler Oksijen ve 6 atm’lik basınçta 1-hekzenin oksidasyonu.

Wieghardt ve Chaudhuri, sadece primer alkollerin hava ortamında aldehitlere oksidasyonunu katalizlemekle kalmayan aynı zamanda sekonder alkollerden diollerin oluşmasını destekleyen Cu(II)-tiyofenol kompleksi üzerinde çalışmışlardır. Katalitik döngü, bakır kompleksinin (1) oksijen yoluyla oksitlenerek, biradikal parçaların 2 oluşumuna neden olmasını kapsar. Alkol substratının ara ürün 2’ye koordinasyonu, ara ürün 3’ü oluşturur. Ürün 3’ün oluşumunu ise, direkt olarak hidrojen atomunun sekonder alkolatlarından, aminofenol ligandların oksijen merkezli radikallere transferi takip eder. Diol’ün radikal dimerizasyonu ve eliminizasyonu beraber katalitik döngü sona erer [91].



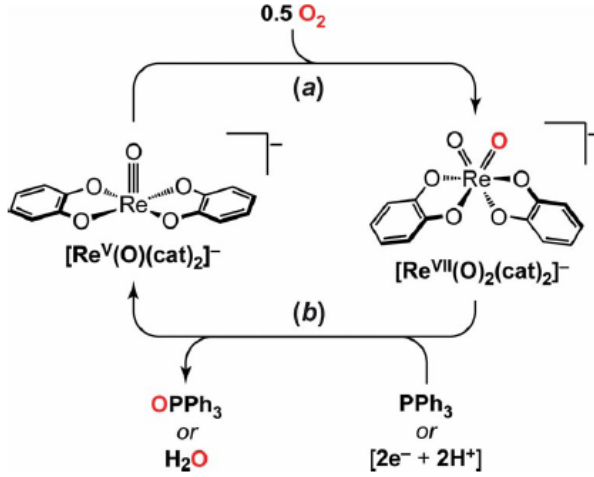
Şekil 3.7. İkincil alkollerin Cu(II) katalizli dimerizasyonu için önerilen katalitik döngü.

Heyduk'un literatürde redoks aktif NNN tipi ligandlarla ilgili bir dizi çalışması mevcuttur [92]. Bunlardan en dikkat çeken *bis*(2-isopropilamin-4-X-fenil)amin ligandının 4/4' pozisyonlarına elektron çekici veya elektron verici grupların bağlanmasıyla tantal komplekslerinin üzerinde yaratabileceği elektronik farklılıkları incelediği çalışmadır. Heyduk bu çalışmada R grubuna dimetilfenilin (DMP) ve *i*Pr bağlı olduğu ligantların metal kompleksinin redoks potansiyellerinin benzer özellik gösterdiğini saptamıştır.



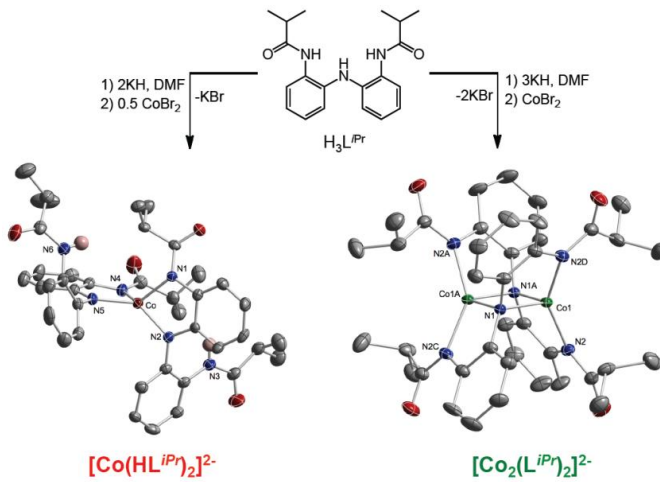
Şekil 3.8. Sentezlenen Tantal Komplekslerinin Redoks Aktifliği.

Redoks aktif ligandların moleküler oksijen ile oksidasyon yeteneğini ortaya çıkaran bir çalışma 2010 yılında Lippert ve ekibi tarafından yapılmıştır [93]. Sentezlenen oksorenyum(V) kompleksinin redoks aktif özelliği sayesinde Re-O bağ oluşumunun meydana gelmesi esnasında O₂ aktivasyonu için daha düşük bir kinetik sınır sağlayarak yüksek enerjili bir oksorenyum(VI) ara ürün oluşmadan bir dioksorenyum(VII) kompleksinin oluşmasını sağlamıştır. Ligandın metalin yükseltgenme basamağında sağladığı bu ayarlama, kompleksin iyi bir okso transfer ajanı olmasını sağlamıştır. Bu durum kompleksin PPh₃'ü OPPH₃'e dönüşümünü katalize etmesiyle anlaşılmıştır.



Şekil 3.9. Redoks aktif oksorenyum(V) kompleksi.

2011 yılında Dr. MacBeth ve ekibi *N,N'*-(azanediil)*bis*(2,1-fenillen))*bis*(2-metilpropanamit) ligandını ve bu ligandın iki farklı kobalt(II) kompleksini sentezlemiş ve karakterizasyonunu yapmışlardır [94]. Sentez reaksiyonu ve elde edilen ürünlerin kristal yapıları Şekil 11’de verilmiştir. Bu çalışmada farklı miktarlarda KH (potasyum hidrür) kullanılarak farklı miktarlarda dehidrojenasyon yapılmakta ve sonuçta iki farklı ürün elde edilmektedir. Sentezlenen her iki kompleks dioksijene maruz bırakılarak tersinir olmayan oksidasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.10. *N,N'*-(azanediil*bis*(2,1-fenilen))*bis*(2-metilpropanamit) ligandının iki farklı kobalt(II) kompleksi.

Literatür özetinden de anlaşılacağı gibi özellikle karbazol türevi ligand ve metal komplekslerinin redoks çalışmalarının sınırlı olması, tez kapsamında yapılan bu çalışmalar ile ilgili literatür boşluğunun doldurulması beklenmektedir.



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) Fourier Transform 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.

iv) X-ışınları Tek Kristal Difraksiyonu (XRD): BRUKER APEX-II CCD difraktometresi ile toplanmıştır.

v) Gaz kromatografisi (GC): 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): 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.

4.2. KULLANILAN KİMYASALLAR

Deneşlerde kullanılan kimyasal maddeler Merck, Fluka, Riedel, Aldrich ve Alfa-Aesar firmalarından ticari olarak alınmış ve herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır.

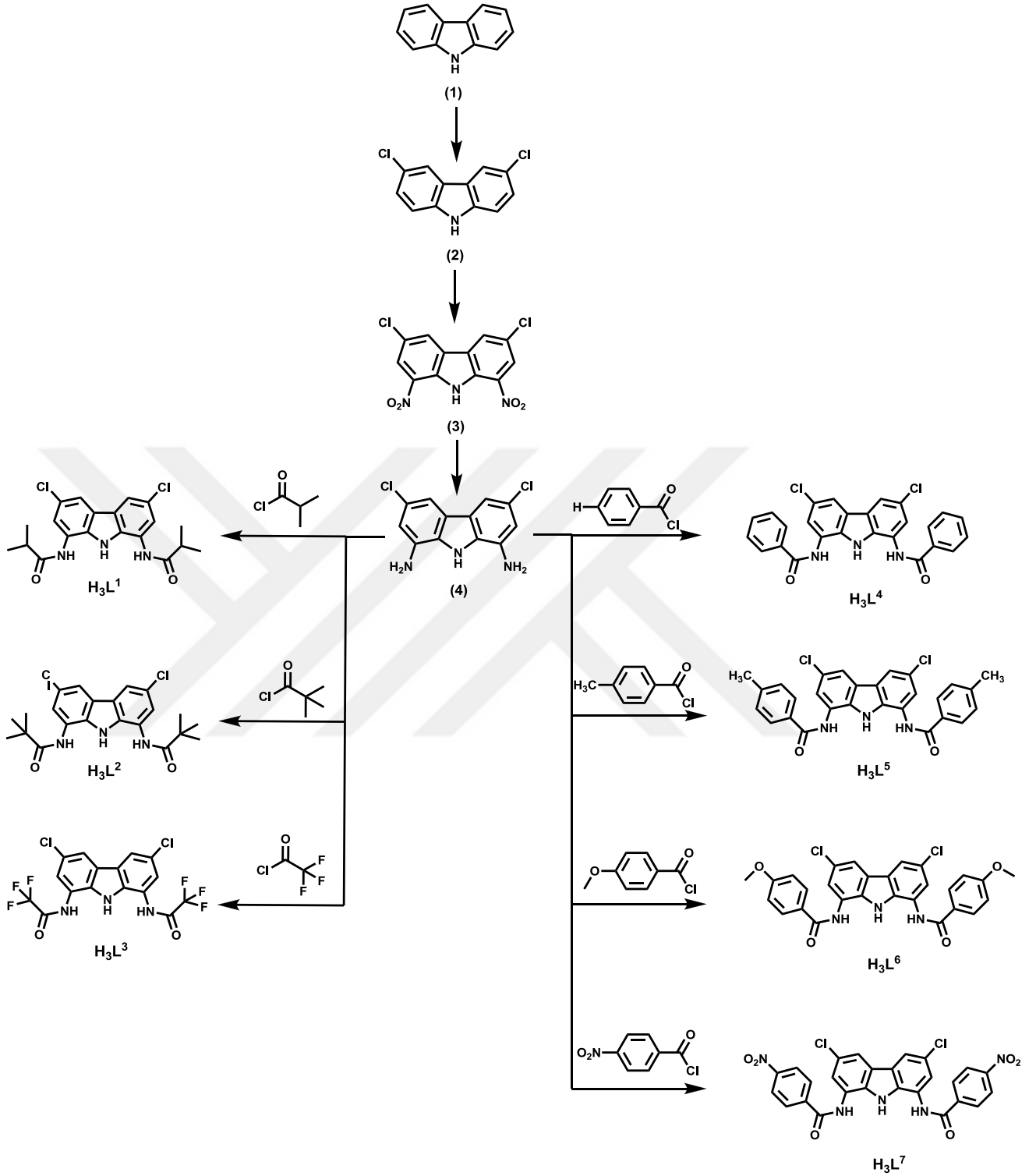
Komplekslerin sentezinde kullanılan çözücülerin barındırdığı su konsantrasyonunun 0.1 ppm'in altında olmasına dikkat edilmiştir. Bu oranı sağlamak için çözücülerin içindeki su oranı çeşitli kurutucular kullanılarak minimuma indirilmiştir.

4.3. LİGAND SENTEZİ

Ligandların sentezinde, üç aşamada sentezlenen (4) [95] nolu bileşik başlangıç maddesi olarak kullanılmış ve elde edilen tüm bileşiklerin karakterizasyonları ^1H NMR, ^{13}C NMR, COSY, HMQC, LC-MS ve FT-IR teknikleriyle yapılmıştır. **Çizelge 1**'de sentezlenen bileşiklerin açık isimleri ve tez kapsamındaki kodları, **Şekil 4.1**'de ise bu bileşiklere ait sentez şeması verilmiştir.

Çizelge 1. Sentezlenen bileşiklerin adı ve kodları.

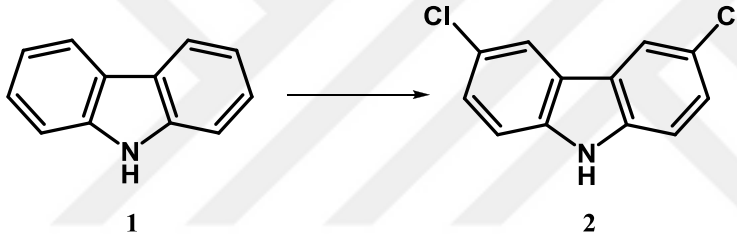
Bileşik Adı	Bileşik Kodu
3,6-Dikloro-9H-karbazol	2
3,6-Dikloro-1,8-dinitro-9H-karbazol	3
3,6-Dikloro-9H-karbazol-1,8-diamin	4
<i>N,N'</i> -(3,6-Dikloro-9H-karbazol-1,8-diil) <i>bis</i> (2-metilpropanamid)	H_3L^1
<i>N,N'</i> -(3,6-Dikloro-9H-karbazol-1,8-diil) <i>bis</i> (2,2-dimetilpropanamid)	H_3L^2
<i>N,N'</i> -(3,6-Dikloro-9H-karbazol-1,8-diil) <i>bis</i> (2,2,2-trifloroasetamid)	H_3L^3
<i>N,N'</i> -(3,6-Dikloro-9H-karbazol-1,8-diil)dibenzamid	H_3L^4
<i>N,N'</i> -(3,6-Dikloro-9H-karbazol-1,8-diil) <i>bis</i> (4-metilbenzamid)	H_3L^5
<i>N,N'</i> -(3,6-Dikloro-9H-karbazol-1,8-diil) <i>bis</i> (4-metoksibenzamid)	H_3L^6
<i>N,N'</i> -(3,6-Dikloro-9H-karbazol-1,8-diil) <i>bis</i> (4-nitrobenzamid)	H_3L^7



Şekil 4.1. Ligandların genel sentez reaksiyonları.

4.3.1. 3,6-Dikloro-9H-karbazol (2) Bileşiğinin Sentezi

Üç boyunlu 500 mL yuvarlak dipli balonun içerisine karbazol (10 g, 0.06 mol) ve 100 mL (diklorometan) DCM konuldu. Balona termometre ve mekanik karıştırıcı yerleştirildi. Süspansiyon halindeki karışım buz banyosuna konuldu ve sıcaklık 0 °C'ye soğutuldu. Daha sonra SO₂Cl₂ (9.6 mL, 0.12 mol) damla damla ilave edildi ve sıcaklığın 2 °C'nin üzerine çıkmamasına dikkat edildi. İlave edilme işlemi tamamlandıktan sonra karışım, buz banyosundan alınarak dört saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Karıştırma işleminden sonra oluşan katı çökelek süzülerek alındı, DCM ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Elde edilen katı karışım 500 mL hekzan çözeltilisine alınarak yarım saat kaynatıldı ve süzüldü. Süzülen madde vakumda kurutuldu (Şekil 4.2) [95].

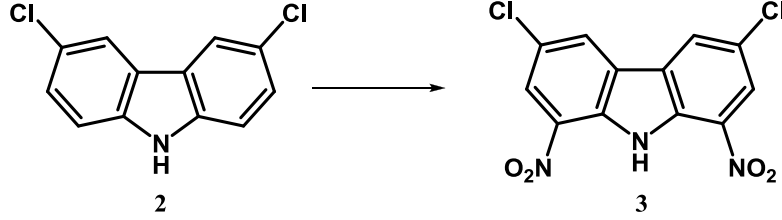


Şekil 4.2. 3,6-Dikloro-9H-karbazol bileşiğinin sentez reaksiyonu.

4.3.2. 3,6-Dikloro-1,8-dinitrokarbazol (3) Sentezi

Üç boyunlu 500 mL yuvarlak dipli balonun içerisine 3,6-dikloro-9H-karbazol (10 gr, 0.043 mol), asetik asit (CH₃COOH) (40 mL) ve asetik anhidrit (25 mL) ilave edildi. Balona termometre ve mekanik karıştırıcı yerleştirildi. Karışım, buz banyosuna yerleştirildi ve 1 °C'ye soğutuldu ve %100'lük nitrik asit (HNO₃) (5 mL, 0.125 mol) damla damla eklenmeye başlandı. İlave edilecek HNO₃ çözeltilisinin hacminin 1/8'i eklendikten sonra buz banyosundan alınarak yağ banyosuna yerleştirildi ve karışım 60 °C'ye kadar ısıtıldı ve karışım bu sıcaklıkta iken kalan HNO₃ hacminin yarısı daha ilave edildi. Sıcaklık 75 °C'ye gelene kadar arttırıldı. HNO₃ ilavesi tamamlandığı zaman reaksiyon karışımının sıcaklığı 110 °C'ye yükseltildi ve bu sıcaklıkta on dakika tutuldu. Sonra sarı süspansiyon şeklindeki

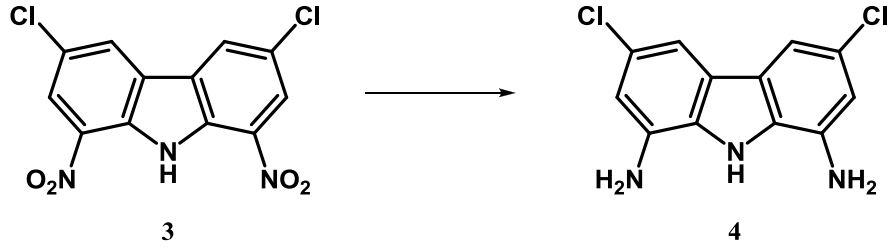
karışım sıcakken süzüldü ve ürün sırasıyla kaynamış CH_3COOH ve dietileter ile yıkandı (Şekil 4.3) [95].



Şekil 4.3. 3,6-Dikloro-1,8-dinitro-9H-karbazol bileşiğine ait sentez reaksiyonu.

4.3.3. 3,6-Dikloro-9H-karbazol-1,8-diamin (4) Sentezi

3,6-Dikloro-1,8-dinitro-9H-karbazol (1 g, 3 mmol) 50 ml THF (tetrahidrofuran) içerisine eklendi. Elde edilen süspansiyon halindeki çözeltiye %5 Pd/C (0.324 g, 3 mmol) ilave edildi. Daha sonra karışım H_2 gazı altında 1 saat çalkalandı ve elde edilen karışım celite üzerinden süzüldü, süzüntü vakum altında çözücüsü uçurularak kurutuldu. Elde edilen katı madde metanolde çözüldü ve suda çöktürüldü. Süzülerek alınan madde vakumda kurutuldu (Şekil 4.4).

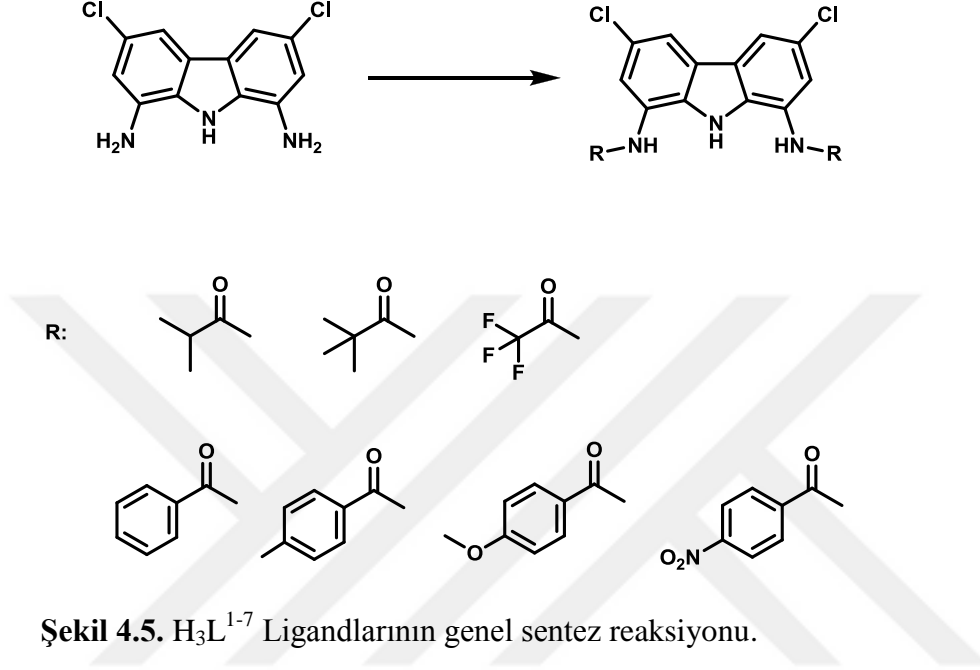


Şekil 4.4. 3,6-Dikloro-9H-karbazol-1,8-diamin bileşiğinin sentez reaksiyonu.

4.3.4. H_3L^{1-7} Ligandlarının Genel Sentez Metodu

İki boyunlu balonun içerisine 50 mL CH_3CN (asetonitril) ve 3,6-dikloro-9H-karbazol-1,8-diamin (0.5 g, 1.8 mmol) konuldu. Septum ile kapatılan balon argon (Ar) gazı ile 15 dk. boyunca yıkandı. Daha sonra şırınga ile Et_3N (0.60 mL, 4.32 mmol) eklendi ve $-15\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye soğutuldu. Reaksiyon karışımına aril ya da açıl klorür

(0.49 mL, 4.32 mmol) damla damla ilave edildi. İlave etme işlemi bittikten sonra karışım buz banyosundan alınıp oda koşullarında 48 saat süresince karıştırıldı. Elde edilen beyaz/gri renkli süspansiyon süzüldü, çeşitli solventlerle yıkandı ve vakumda kurutuldu (Şekil 4.5) [95] .



Şekil 4.5. H₃L¹⁻⁷ Ligandlarının genel sentez reaksiyonu.

4.4. KOMPLEKS SENTEZİ

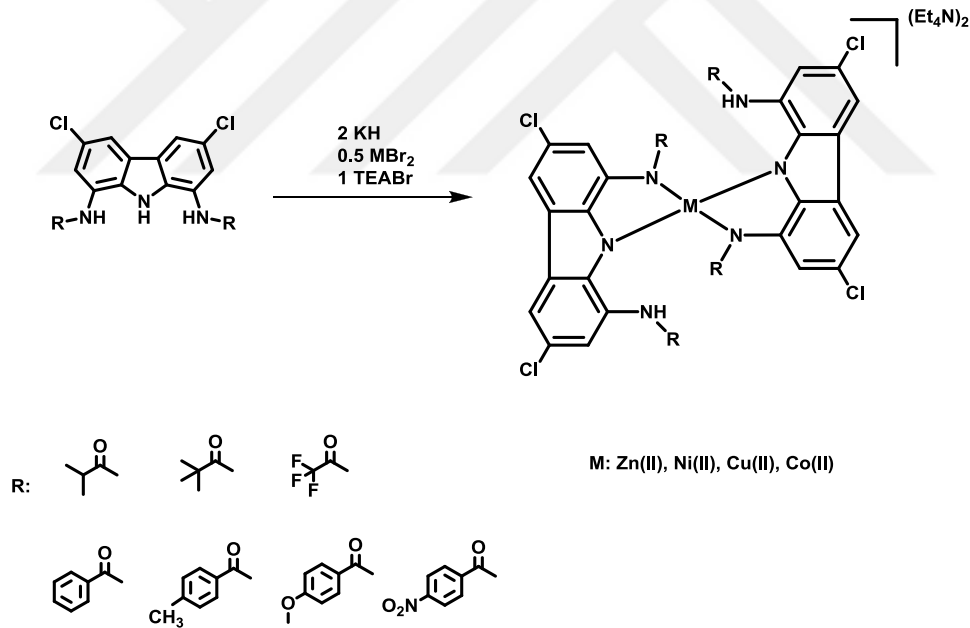
Komplekslerin sentezine dair tüm deneysel çalışmalar, bileşiklerin oksijene ve suya duyarlı olmalarından dolayı O₂ ve H₂O seviyeleri 0.1 ppm değerinin altında olan Glove-Box sistemi içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Tez kapsamında Ni(II), Cu(II), 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 ¹H NMR, FT-IR teknikleri ve KBr oran analizi kullanılarak yapılmıştır.

Kristal yapısı uygun olan komplekslerin bazılarının kristal ve moleküler yapıları, X-ışınları tek kristal difraksiyonu ile karakterize edilmiştir.

4.4.1. $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{M}(\text{HL}^{1-7})_2]$ Komplekslerinin Genel Sentez Metodu

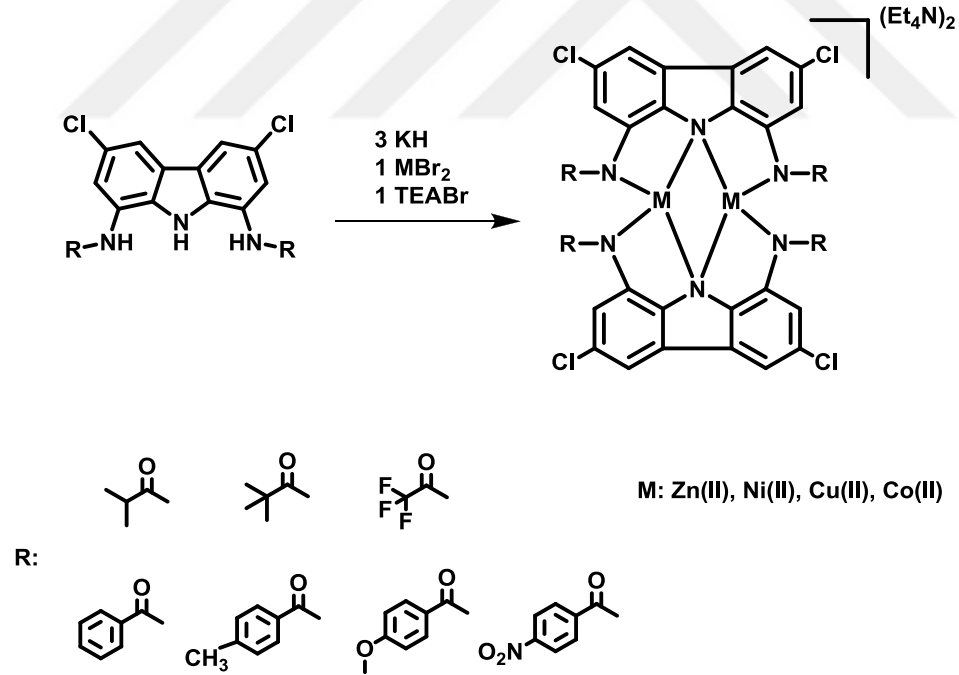
H_3L^{1-7} (0.34 mmol) ligandlarının DMF (10 mL) (dimetilformamit) içerisindeki çözeltisine potasyum hidrür (0.74 mmol) ilave edildi. Gaz çıkışı durana kadar karışım yaklaşık 2 saat karıştırıldıktan sonra bu çözeltiye, MBr_2 (0.17 mmol) (M: Ni, Cu ve Co) katı olarak eklendi. Reaksiyon karışımı 24 saat karıştırıldıktan sonra üzerine tetraetilamonyumbromür (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 (potasyum bromür) F/M-porozitede gooch krozesinden süzülerek ayrıldı. Süzüntü içerisindeki asetonitril vakum altında ortamdaki uzaklaştırıldı. Kalan katı ürün ise DMF içerisinde tekrar çözüldü ve dieterlerin difüzyonu tekniği kullanılarak kristallenmeye bırakıldı (Şekil 4.6) [94].



Şekil 4.6. $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{M}(\text{HL}^{1-7})_2]$ Komplekslerinin genel sentez reaksiyonu.

4.4.2. $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{M}_2(\text{L}^{1-7})_2]$ Komplekslerinin Genel Sentez Metodu

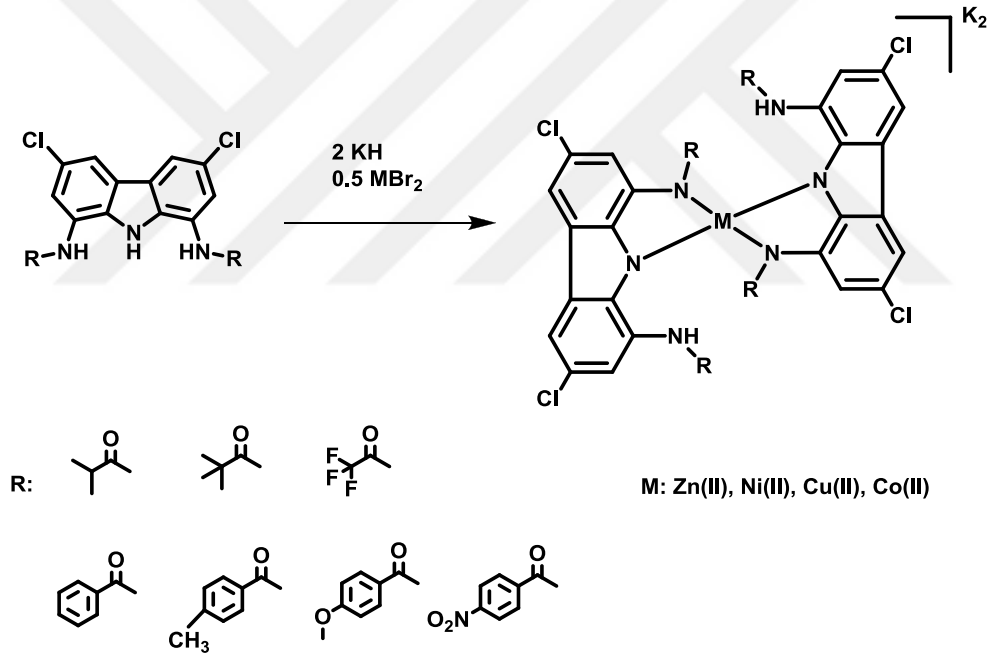
H_3L^{1-7} (0.34 mmol) ligandlarının DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine potasyum hidrür (1.02 mmol) ilave edildi. Gaz çıkışı durana kadar karışım yaklaşık iki saat karıştırıldıktan sonra bu çözeltiye, MBr_2 (0.34 mmol) (M: Ni, Cu ve Co) katı olarak eklendi. Reaksiyon karışımı 24 saat karıştırıldıktan sonra üzerine tetraetilamonyumbromür (0.34 mmol) ilave edilerek reaksiyonun bir 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 çözüldü ve diyetilerin difüzyonu tekniği kullanılarak kristallenmeye bırakıldı (Şekil 4.7) [94].



Şekil 4.7. $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{M}_2(\text{L}^{1-7})_2]$ Komplekslerinin genel sentez reaksiyonu.

4.4.3. $K_2[M(HL^{1-7})_2]$ Komplekslerinin Genel Sentez Metodu

H_3L (0.34 mmol) ligandının DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine potasyum hidrür (0.68 mmol) ilave edildi. Gaz çıkışı durana kadar karışım yaklaşık 2 saat karıştırıldıktan sonra bu çözeltiye, MBr_2 (0.17 mmol) (M: Ni, Cu ve Co) katı olarak eklendi. Reaksiyon karışımı 24 saat karıştırıldıktan sonra DMF vakum altında ortamdan uzaklaştırıldı. Elde edilen katı ürün asetonitril (15 mL) içerisinde çözülerek gooch krozesinden süzüldü. Süzüntü içerisindeki asetonitril vakum altında ortamdan uzaklaştırıldı ve reçinemsı katı THF içerisinde çözüldü ve tekrar gooch krozesinden süzüldü. Kalan katı ürün ise DMF içerisinde tekrar çözüldü ve dietileterin difüzyonu tekniği kullanılarak kristallenmeye bırakıldı (Şekil 4.8) [96].

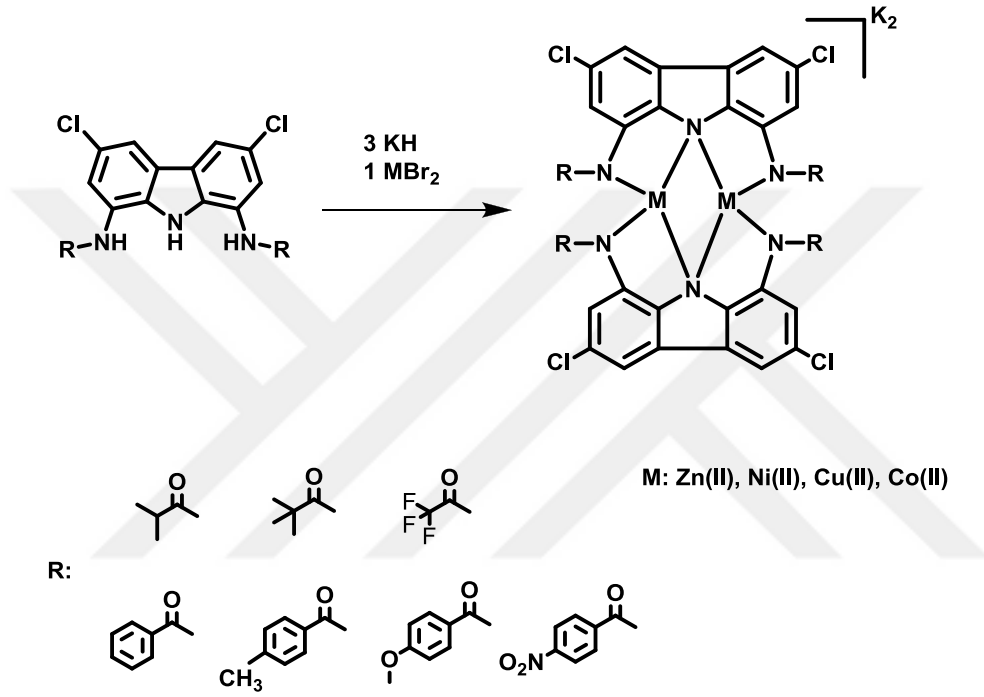


Şekil 4.8. $K_2[M(HL^{1-7})_2]$ Komplekslerinin genel sentez metodu.

4.4.4. $K_2[M_2(L^{1-7})_2]$ Komplekslerinin Genel Sentez Metodu

H_3L (0.34 mmol) ligandının DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine potasyum hidrür (1.05 mmol) ilave edildi. Gaz çıkışı durana kadar karışım yaklaşık iki saat karıştırıldıktan sonra bu çözeltiye, MBr_2 (0.34 mmol) (M: Ni, Cu ve Co) katı

olarak eklendi. Reaksiyon karışımı 24 saat karıştırıldıktan sonra DMF vakum altında ortamdan uzaklaştırıldı. Elde edilen katı ürün asetonitril (15 mL) içerisinde çözülerek gooch krozesinden süzülür. Süzüntü içerisindeki asetonitril vakum altında ortamdan uzaklaştırıldı ve reçinemsî katı THF içerisinde çözüldü ve tekrar gooch krozesinden süzülür. Kalan katı ürün ise DMF içerisinde tekrar çözüldü ve dietileterin difüzyonu tekniği kullanılarak kristallenmeye bırakıldı (Şekil 4.9) [96].



Şekil 4.9. $K_2[M_2(L^{1-7})_2]$ Komplekslerinin genel sentez metodu.

4.5. KBr ORAN ANALİZİ

Komplekslerin sentezine dair yöntemler incelendiğinde, kompleksin oluşumu esnasında KH ilavesiyle ligandın yapısındaki protonların K^+ iyonu ile yer değiştirilerek bir potasyum tuzu oluşturduğu ve MBr_2/Et_4NBr tuzlarının eklenmesiyle, yapıdan ayrılan protonların mol oranı ile aynı oranda KBr oluşacağı varsayılmaktadır. Konu ile ilgili muhtemel mekanizma Bölüm 5.10 ve 5.11’de verilmiştir. Bu varsayımı doğrulamak için ilk olarak, reaksiyon sonrası KBr olduğu düşünülen katının karakterizasyonu FT-IR cihazı kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen

sonuçlar saf KBr'nin (Merck) FT-IR sonuçları ile kıyaslandığında, söz konusu spektrumların birbirleri ile uyum içinde olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla bu yöntem ile sentezi gerçekleştirilen komplekslerin monomer/mononükleer ya da dimer/dinükleer bir kompleks olup olmadığı hakkında fikir elde edebilmek amaçlanmıştır.

4.6. X-IŞINLARI TEK KRİSTAL DİFRAKSİYONU ile KRİSTALLERİN DİFRAKSİYON VERİLERİNİN TOPLANMASI ve YAPILARININ ÇÖZÜMLENMESİ

Sentez işlemleri tamamlanan kompleksler, dieterlerin DMF içerisindeki difüzyon tekniği kullanılarak kristallenmeye bırakılmıştır. Elde edilen ve Fomblin Y içerisindeki kristallerin kalitesi, polarize mikroskop ile incelenerek kontrol edilmiştir. Bunun sonucunda X-ışınları tek kristal difraksiyon analizine uygun kristallerin X-ışınları verileri BRUKER APEX-II CCD difraktometresi ile toplanmıştır. Veri toplama süresi boyunca sıcaklık, $T = 110(2)$ K'de sabit tutulmuştur. Kristal yapılar, Olex2 [97] kullanılarak Superflip [98], yapı çözme programı ve Charge Flipping çözme metodu ile aydınlatılmıştır. Ayrıca kristal yapıları/modelleri Least Squares minimisation ShelXL' in 2013-4 [99] sürümü ile düzeltilmiştir.

4.7. KATALİTİK AKTİVİTE TESTLERİNİN YAPILMASI

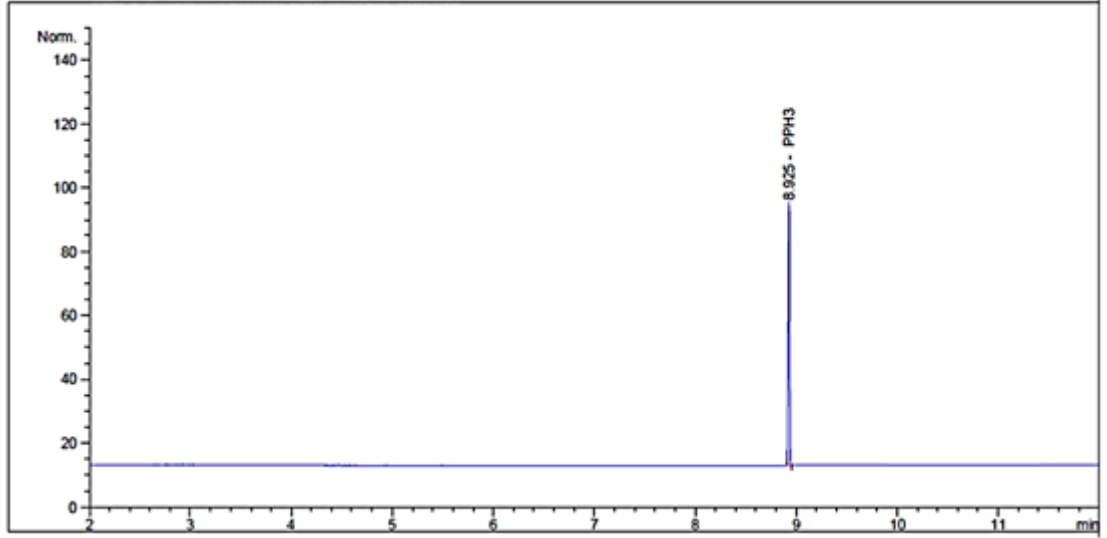
4.7.1. Katalitik Aktivite Testleri İçin Metot Oluşturma

Katalitik aktivite testlerinde organik substrat olarak trifenilfosfin (PPh_3) bileşiği kullanılmıştır. Bu testlerde kullanılacak 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 oturtulmuştur [100]. Ön denemelerde oksidasyon ajanı olarak H_2O_2 kullanılmıştır.

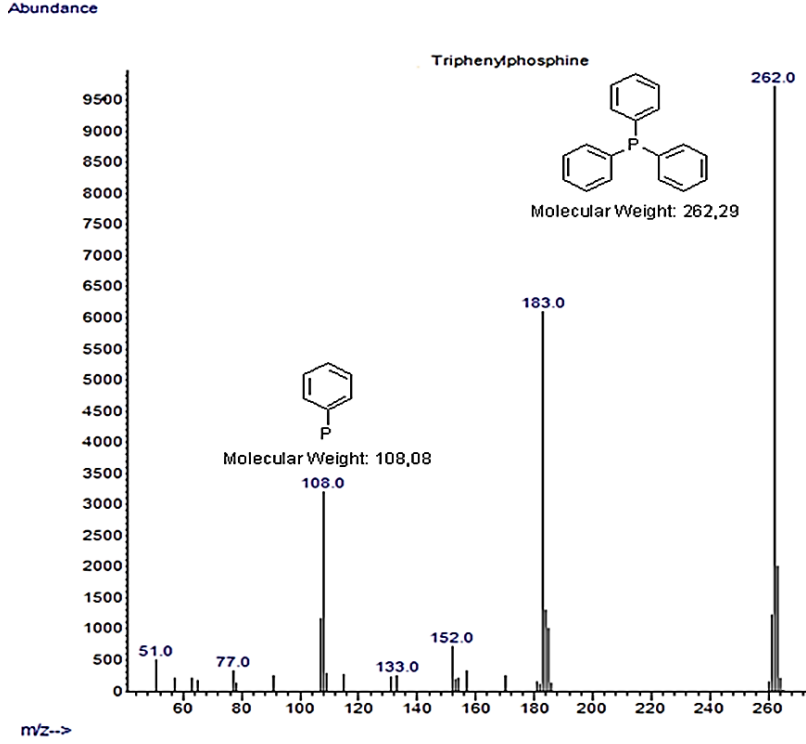
4.7.1.1. Trifenilfosfin bileşiğinin oksidasyonu

4.7.1.1.1. Trifenilfosfin bileşiğinin GC ve GC-MS ile karakterizasyonu

Trifenilfosfin bileşiğinin (PPh_3) (0.53 g, 2 mmol) 25 mL asetonitrildeki çözeltisi GC ve GC-MS cihazları kullanılarak analiz edildi. Yapılan bir seri analizler sonucunda PPh_3 bileşiğinin karakterizasyonu için uygun çözelti konsantrasyonu, kolon, sıcaklık, seyreltme oranı ve dedektör tespit edildi. PPh_3 bileşiğine ait GC ve GC-MS spektrumu Şekil 4.10 ve 4.11’de verilmiştir. Elde edilen GC ve MS verileri, MS kütüphanesi ile karşılaştırılmış ve kütüphane verileri ile yapı doğrulanmıştır.



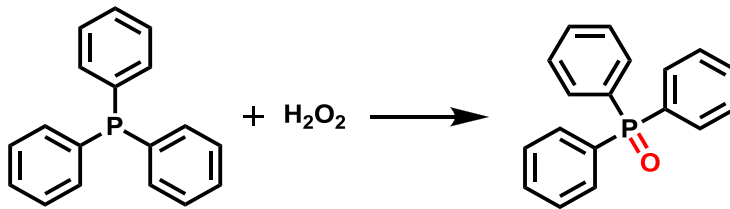
Şekil 4.10. Trifenilfosfin bileşiğinin GC spektrumu (8.925 min).



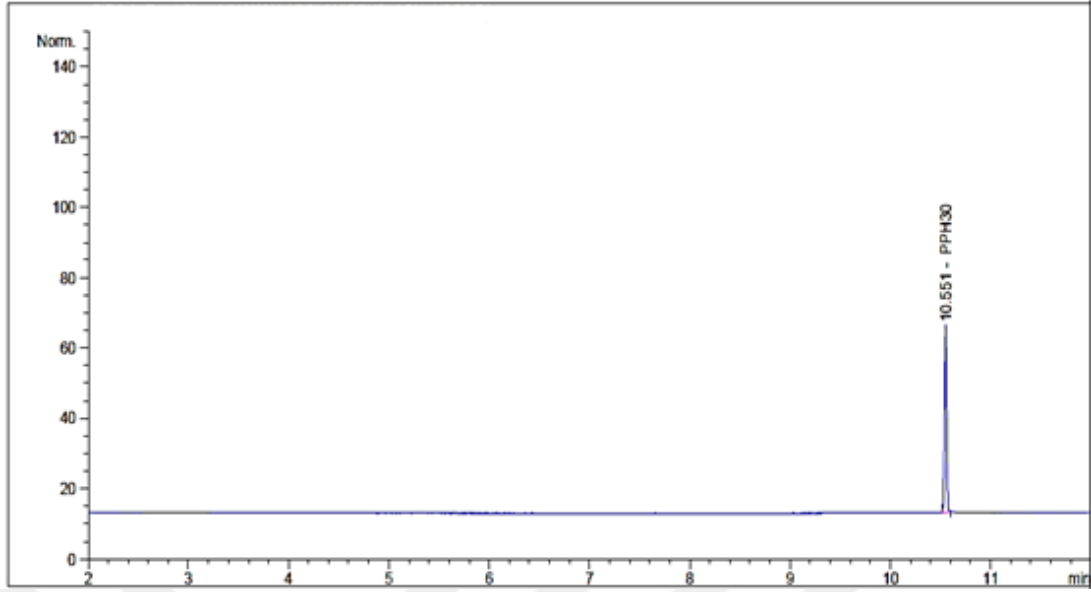
Şekil 4.11. Trifenilfosfin bileşiğinin GC-MS spektrumu (8.925 min).

4.7.1.1.2. Trifenilfosfinoksit bileşiğinin sentezi ve GC/GC-MS ile karakterizasyonu

Bölüm 4.7.1.1.1’de hazırlanan çözelti üzerine oksidasyon ajanı olarak H_2O_2 ilave edilerek tekrar aynı cihazlarda ölçümler alınmıştır (Şekil 4.13). Reaksiyonun yürümesi GC ile takip edilmiş ve elde edilen GC spektrumları Şekil 4.13’de verilmiştir. Reaksiyon ard arda alınan GC spektrumları ile takip edilmiş ve $t = 12$ dk da trifenilfosfin bileşiğinin tamamının trifenilfosfinoksit’e dönüştüğü tespit edilmiştir. Elde edilen trifenilfosfinoksit GC ve GC-MS (Şekil 4.14) verileri, MS kütüphanesi ile karşılaştırılmış ve kütüphane verileri ile yapı doğrulanmıştır.

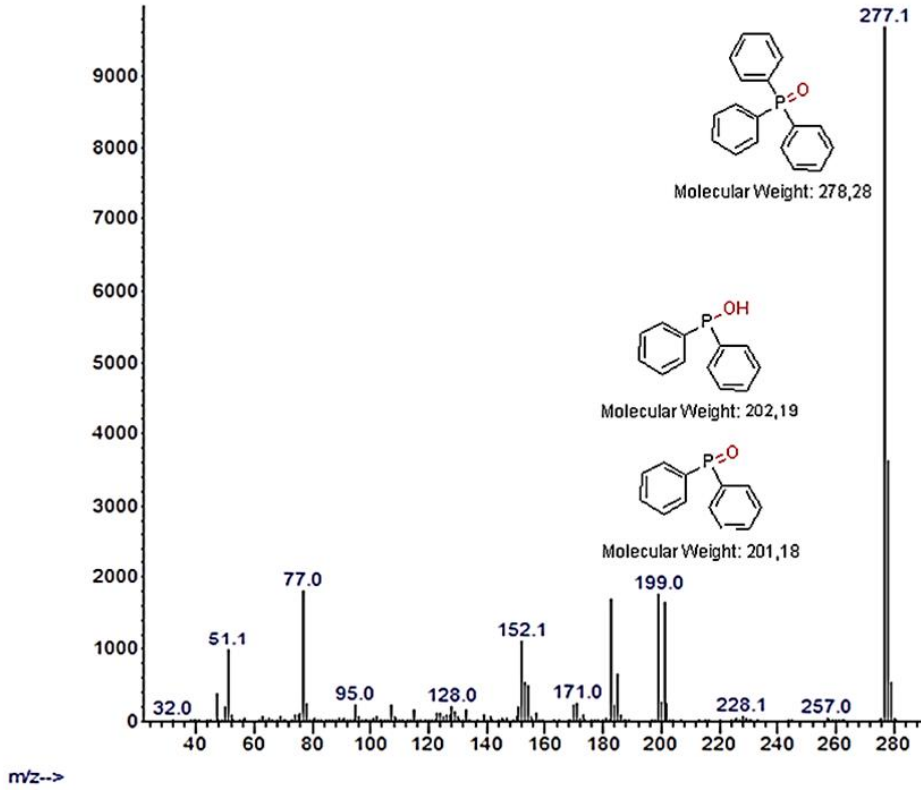


Şekil 4.12. Trifenilfosfin bileşiğinin H_2O_2 ile oksidasyonu.



Şekil 4.13. Trifenilfosfinin oksidasyon reaksiyonu GC spektrumu ($\text{PPh}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ reaksiyonu, $t = 12$ dk).

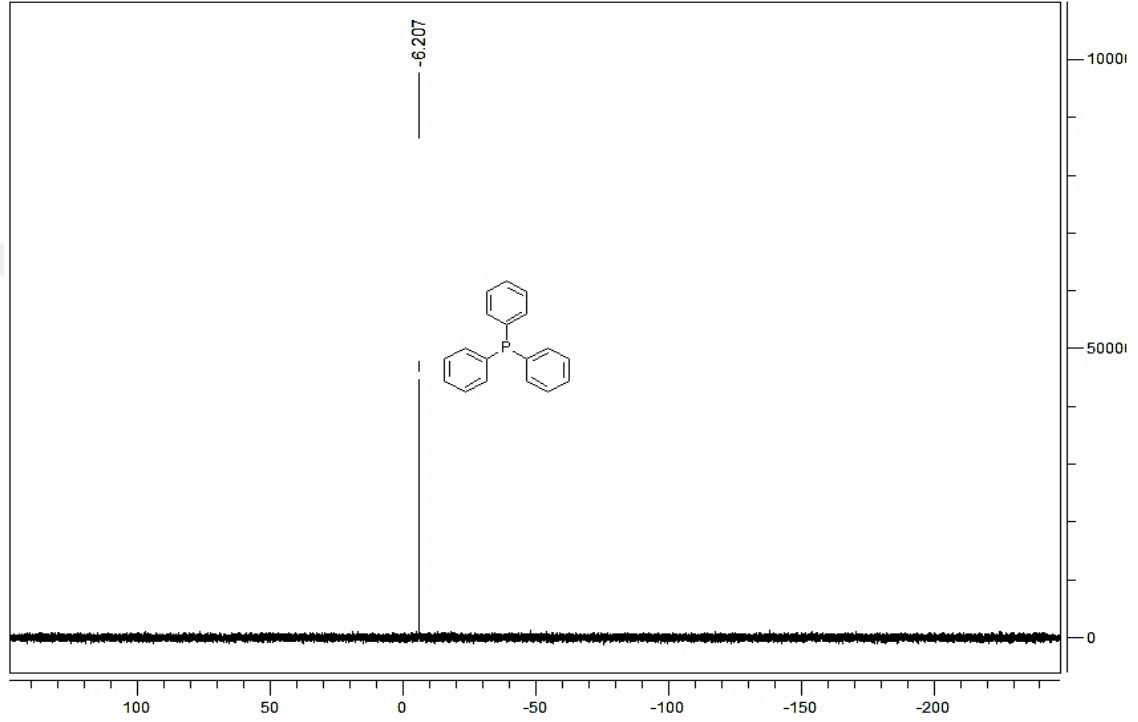
Abundance



Şekil 4.14. Trifenilfosfin oksidasyon reaksiyonunun takibine ait GC-MS spektrumu (10.551 min).

4.7.1.1.3. Trifenilfosfin bileşiğinin NMR ile karakterizasyonu

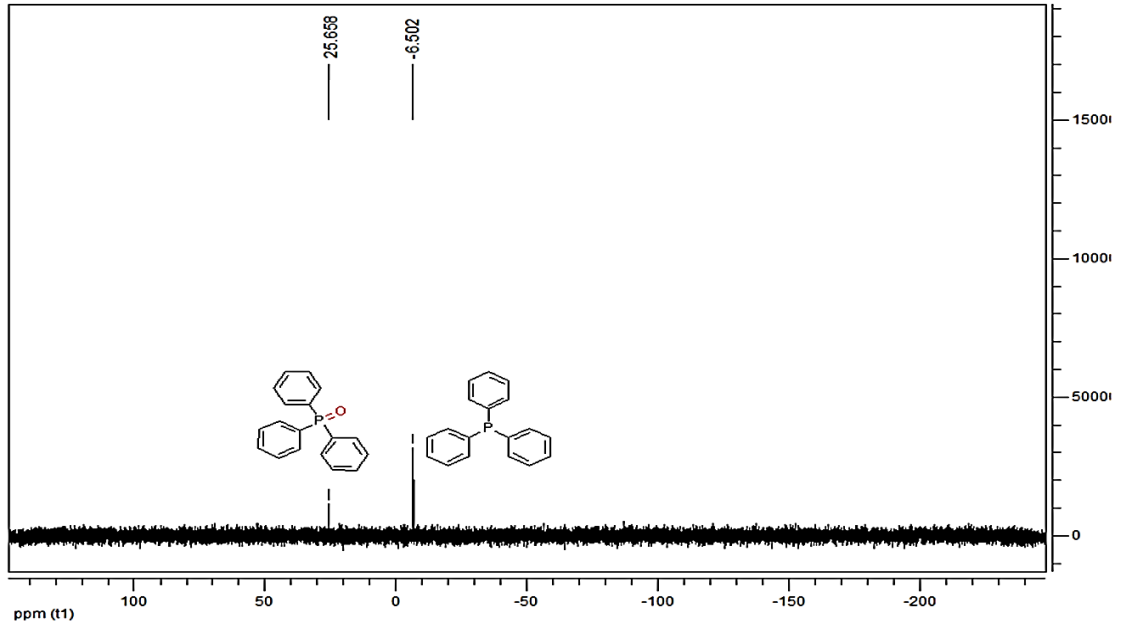
Bölüm 4.7.1.1.1’de hazırlanan çözeltiden alınan bir kısım örneğin ^{31}P NMR ölçümleri alınmıştır. Elde edilen ^{31}P NMR spektrumu **Şekil 4.15**’de verilmiş olup, bulunan kayma değerleri literatür ile uyum içerisindedir.



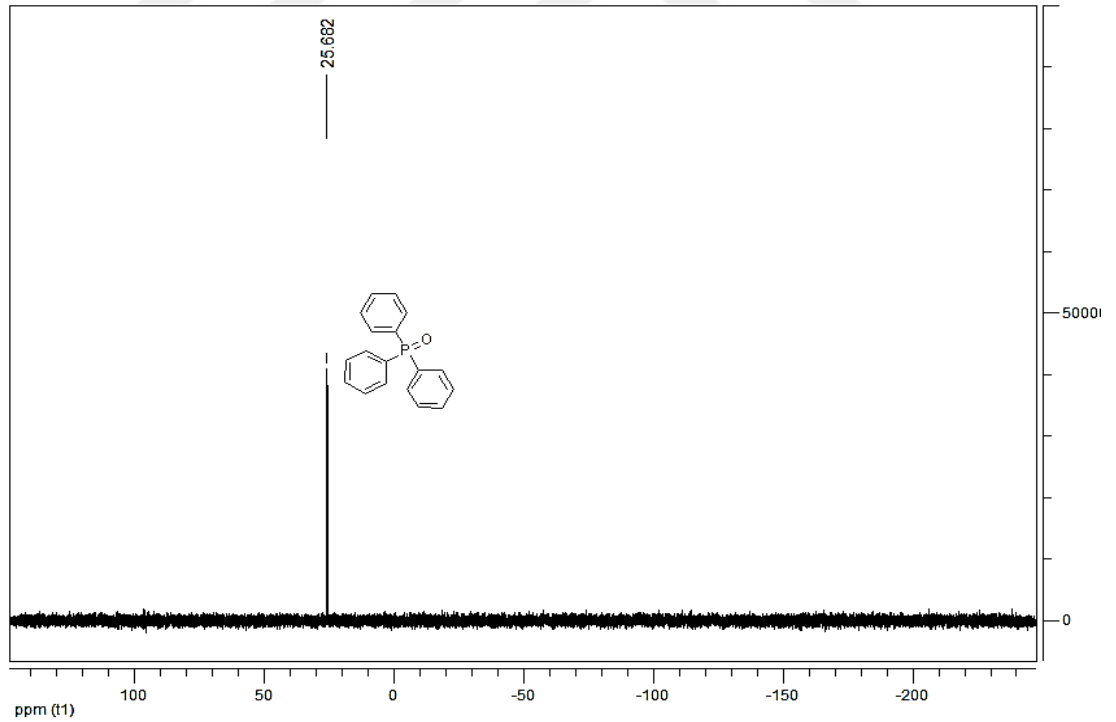
Şekil 4.15. Trifenilfosfin bileşiğinin fosfor ^{31}P NMR spektrumu.

4.7.1.1.4. Trifenilfosfinoksit bileşiğinin sentezi ve ^{31}P NMR ile karakterizasyonu

Bölüm 3.5.2.1.1’de hazırlanan çözeltiden belirli zaman aralıklarında alınan örneklerin ^{31}P NMR ölçümleri alınarak reaksiyonun yürümesi ^{31}P NMR ile takip edilmiştir. **Şekil 4.16** ve **4.17**’de sırasıyla $t = 1$ ve $t = 12$ dk alınan ^{31}P NMR spektrumları verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde H_2O_2 ilavesi ile reaksiyonun hızla yürümeye başlamış ve $t = 1$ dk hem trifenilfosfin hemde trifenilfosfinoksit bileşiğine ait fosfor sinyalleri gözlemlenmiştir. Reaksiyon ard arda alınan ^{31}P NMR spektrumları ile takip edilmiş ve $t = 12$ dk da trifenilfosfin bileşiğinin tamamının trifenilfosfinoksit’e dönüştüğü ^{31}P NMR analizi ile tespit edilmiştir. Elde edilen trifenilfosfinoksitin kimyasal kayma değeri literatür ile uyum içerisindedir.



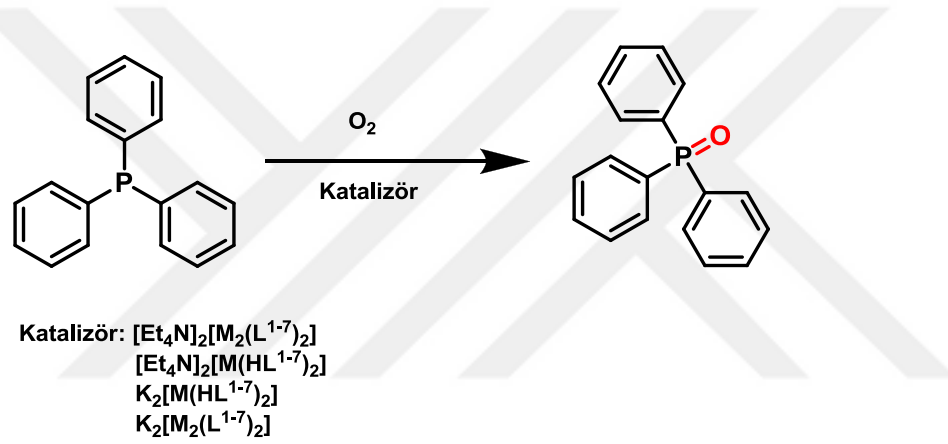
Şekil 4.16. Trifenilfosfinin oksidasyon reaksiyonuna ait ^{31}P NMR ($\text{PPh}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ reaksiyonu, $t = 1$ dk).



Şekil 4.17. Trifenilfosfinin oksidasyon reaksiyonuna ait ^{31}P NMR ($\text{PPh}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ reaksiyonu, $t = 12$ dk).

4.7.1.1.5. 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, CH₃CN (25 mL) içerisinde çözüldü. Karışım homojen olana kadar karıştırıldı. Balon Glove-Box içerisinden çıkarıldı ve kontrollü olarak O₂ gazı verildi. Trifenilfosfin bileşiğinin oksitlenme süresi ve miktarı gaz kromatografisi ile belirlendi. Trifenilfosfin bileşiğinin genel oksidasyon reaksiyonu **Şekil 4.18**'de verilmiştir.



Şekil 4.18. Trifenilfosfin bileşiğinin genel oksidasyon reaksiyonu.

4.8. DÖNGÜSEL VOLTAMETRİ ÖLÇÜMÜ

Sentezlenen kompleks bileşiklerin döngüsel voltamogramları oda şartlarında azot atmosferindeki Glove-Box içerisinde, CHI 660D model elektrokimyasal çalışma ünitesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bütün ölçümlerde çalışma elektrotu camısı karbon elektrot, karşı elektrot platin çubuk ve referans elektrot olarak da susuz Ag/AgNO₃ kullanılmıştır. Potansiyel penceresi ferrosen/ferrosenyum referans elektrota göre ayarlanmıştır. Döngüsel voltamogramlar tetrabutylamonyum hekzaflorofosfat (0.1 M [Bu₄N]PF₆) destek elektrolit içeren asetonitril çözücü ortamında kaydedilmiştir.

5. BULGULAR ve TARTIŞMA

5.1 SENTEZ ÇALIŞMALARINA AİT BULGULAR ve TARTIŞMA

Tez kapsamında hedeflenen ligandlar 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 Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Zn(II) metal kompleksleri Glove-Box içerisinde sentezlenmiştir. Söz konusu metal komplekslerinin karakterizasyonları çeşitli spektroskopik yöntemler kullanılarak yapılmıştır.

5.1.1. Sentezlenen Ligandların Karakterizasyonu

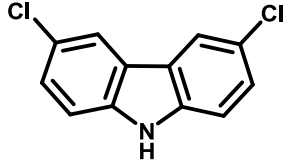
Hedef ligandların sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılmak üzere 3,6-dikloro-9*H*-karbazol-1,8-diamin (4) bileşiği üç basamakta sentezlenmiştir.

İlk basamakta, literatürde bilinen karbazol (1) iskeleti, sülfürlü klorür ile klorlanarak 3,6-dikloro-9*H*-karbazol (2) bileşiği elde edilmiş ve ikinci basamakta 2 bileşiğinin nitrolanması sonucu 3,6-dikloro-1,8-dinitrokarbazol (3) bileşiği sentezlenmiştir. Son basamakta ise bileşik 3'ün indirgenmesi ile çıkış bileşiği olarak 3,6-dikloro-9*H*-karbazol-1,8-diamin (4) bileşiğinin sentezi başarı ile tamamlanmıştır.

3,6-dikloro-9*H*-karbazol-1,8-diamin (4) bileşiğinin farklı elektronik özelliklere sahip açıl/aryl klorür grupları ile tepkitilmesi sonucu tezin kapsamında kullanılacak olan *N,N'*-(3,6-dikloro-9*H*-karbazol-1,8-diil)*bis*(2-metilpropanamid), H_3L^1 , *N,N'*-(3,6-Dikloro-9*H*-karbazol-1,8-diil)*bis*(2,2-dimetilpropanamid), H_3L^2 , *N,N'*-(3,6-dikloro-9*H*-karbazol-1,8-diil)*bis*(2,2,2-trifloroasetamid), H_3L^3 , *N,N'*-(3,6-dikloro-9*H*-karbazol-1,8-diil)dibenzamid, H_3L^4 , *N,N'*-(3,6-dikloro-9*H*-karbazol-1,8-diil)*bis*(4-metilbenzamid), H_3L^5 , *N,N'*-(3,6-dikloro-9*H*-karbazol-1,8-diil)*bis*(4-metoksibenzenamid), H_3L^6 ve *N,N'*-(3,6-dikloro-9*H*-karbazol-1,8-diil)*bis*(4-nitrobenzenamid), H_3L^7 olmak üzere yedi adet ligand sentezlenmiştir.

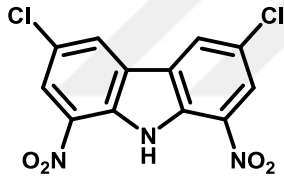
Aşağıda 2, 3 ve 4 no' lu çıkış maddeleri ve H_3L^{1-7} ligandlarının ^1H NMR, ^{13}C NMR, COSY, HMQC, LC-MS ve FT-IR spektroskopik teknikleri sonucu elde edilen bulgular verilmiştir.

3,6-Dikloro-9H-karbazol (1):



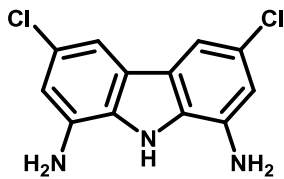
Verim: % 56. ^1H NMR (400 M Hz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 11.60 (s, 1H, NH), 8.31 (d, 2H, $J_1 = 2.0$ Hz, Ar-H), 7.54 (d, 2H, Ar-H), 7.44 (dd, 2H, $J_1 = 8.6$ Hz, $J_2 = 2.0$ Hz, Ar-H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 138.7, 126.1, 123.2, 122.8, 120.3, 112.7. FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3405 ν (NH), 3245, 3082 ν (Ar-CH), 803, 868 ν (C-Cl). LC-MS (-ESI, m/z): 202.2 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 187.2, 167.3, 136.3, 111.0.

3,6-Dikloro-1,8-dinitro-9H-karbazol (2):



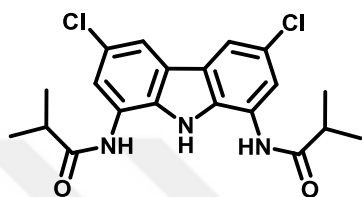
Verim: % 83. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 11.28 (bs, 1H, NH), 8.98 (d, 2H, Ar-H), 8.48 (d, 2H, Ar-H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 132.73, 132.01, 128.92, 125.79, 125.09, 123.32. FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3454 ν (NH), 3088, 1617, 1518, 754. LC-MS (-ESI, m/z): 324.4 $[\text{M}-2\text{H}]^+$, 290.4, 264.4, 224.2, 195.2, 136.5, 111.2.

3,6-Dikloro-9H-karbazol-1,8-diamin (3):



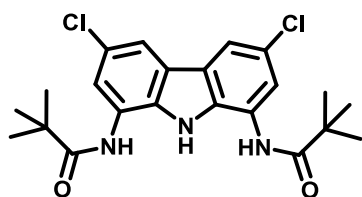
Verim: %95. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 10.67 (s, 1H, NH), 7.35 (d, 2H, Ar-H), 6.66 (d, 2H, Ar-H), 5.35 (s, 4H, Ar-H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 135.00, 127.38, 123.79, 123.19, 108.78, 107.91. FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3395, 3310 $\nu(\text{NH})$, 3056, 2938, 2890, 1586, 725. LC-MS (-ESI, m/z): 264.1 $[\text{M}-2\text{H}]^+$, 249, 194.4, 113.2, 69.0.

***N,N'*-(3,6-Dikloro-9*H*-karbazol-1,8-diil)*bis*(2-metilpropanamid) (H_3L^1):**



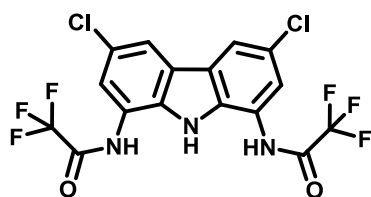
Verim: % 76. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 10.43 (s, 2H, NH), 10.12 (s, 1H, NH), 8.11 (s, 1H, Ar-H), 8.10 (s, 1H, Ar-H), 7.68 (s, 1H, Ar-H), 7.67 (s, 1H, Ar-H), 2.76 (m, 2H, CH), 1.22 (s, 6H, CH_3), 1.20 (s, 6H, CH_3). ^{13}C NMR (100 M Hz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 177.01, 132.65, 124.82, 124.24, 123.16, 120.95, 117.08, 27.47. FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3432, 3260 $\nu(\text{NH})$, 3061 $\nu(\text{Ar-H})$, 2970, 2931, 2873 $\nu(\text{CH})$, 1655 $\nu(\text{C}=\text{O})$. LC-MS (-ESI, m/z): 404.1 $[\text{M}-2\text{H}]^+$, 213.0, 169.1.

***N,N'*-(3,6-Dikloro-9*H*-karbazol-1,8-diil)*bis*(2,2-dimetilpropanamid) (H_3L^2):**



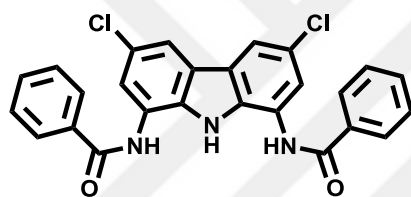
Verim: % 80. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 9.72 (s, 2H, NH), 9.68 (s, 1H, NH), 8.16 (s, 1H, Ar-H), 8.15 (s, 1H, Ar-H), 7.43 (s, 1H, Ar-H), 7.42 (s, 1H, Ar-H), 1.32 (s, 18H, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 177.12, 132.45, 124.70, 124.42, 123.32, 120.95, 117.08, 27.30. FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3435, 3344 $\nu(\text{NH})$, 2965, 2931, 2868 $\nu(\text{CH})$, 1655 $\nu(\text{C}=\text{O})$.

***N,N'*-(3,6-Dikloro-9*H*-karbazol-1,8-diil)bis(2,2,2-trifloroasetamid) (H_3L^3):**



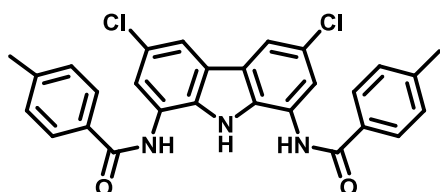
Verim: % 80. 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 11.48 (s, 2H, NH), 11.05 (s, 1H, NH), 8.37(d, 2H, Ar-H), 7.69 (d, 2H, Ar-H). ^{19}F NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): -76.94. FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3282 ν (NH), 1698 ν (CO), 1159, 1139 (C-F).

***N,N'*-(3,6-Dikloro-9*H*-karbazol-1,8-diil)dibenzamid (H_3L^4):**



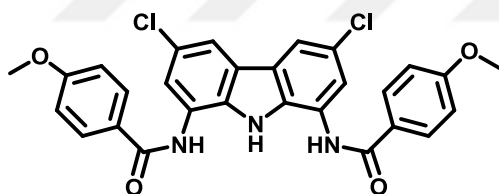
Verim: % 73. 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 10.95 (s, 1H, NH), 10.50 (s, 2H, NH), 8.25 (s, 1H, Ar-H), 8.24 (s, 1H, Ar-H), 8.05 (dd, $J_1 = 1.2$ Hz, $J_2 = 1.6$ Hz, 4H, Ar-H), 7.87 (s, 1H, Ar-H), 7.86 (s, 1H, Ar-H), 7.62 (m, 6H, Ar-H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 166.54, 134.81, 132.47, 132.39, 129.01, 128.52, 124.73, 124.67, 123.75, 121.13, 117.53. FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3402, 3303 ν (NH), 3061, 3029 ν (ArH), 1644 ν (C=O), 696. LC-MS (+ESI, m/z): 496.1 $[M+Na]^+$, 474.1, 410.1, 330.5. LC-MS (-ESI, m/z): 472.2 $[M-2H]^+$, 368.2, 307.9, 168.8.

***N,N'*-(3,6-Dikloro-9*H*-karbazol-1,8-diil)bis(4-metilbenzamid) (H₃L⁵):**



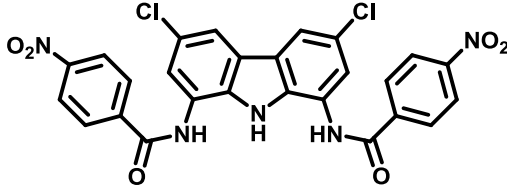
Verim: % 83. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ, ppm): 10.92 (s, 1H, NH), 10.40 (s, 2H, NH), 8.21 (s, 1H, Ar-H), 8.20 (s, 1H, Ar-H), 7.95 (d, *J*₁ = 4.8 Hz 4H, Ar-H), 7.84 (s, 1H, Ar-H), 7.83 (s, 1H, Ar-H), 7.38 (d, *J*₁ = 8 Hz 4H, Ar-H), 2.40 (s, 6H, Ar-CH₃). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, δ, ppm): 165.86, 142.05, 131.83, 131.44, 129.01, 128.06, 124.27, 124.22, 123.24, 120.51, 116.83, 21.04. FT-IR (ATR, cm⁻¹): 3397, 3301 ν(NH), 3032 ν(Ar-H), 2921 ν(CH), 1642 ν(C=O). LC-MS (-ESI, *m/z*): 500.1 [M-2H]⁺, 499.8, 169.2.

***N,N'*-(3,6-Dikloro-9*H*-karbazol-1,8-diil)bis(4-metoksibenzamid) (H₃L⁶):**



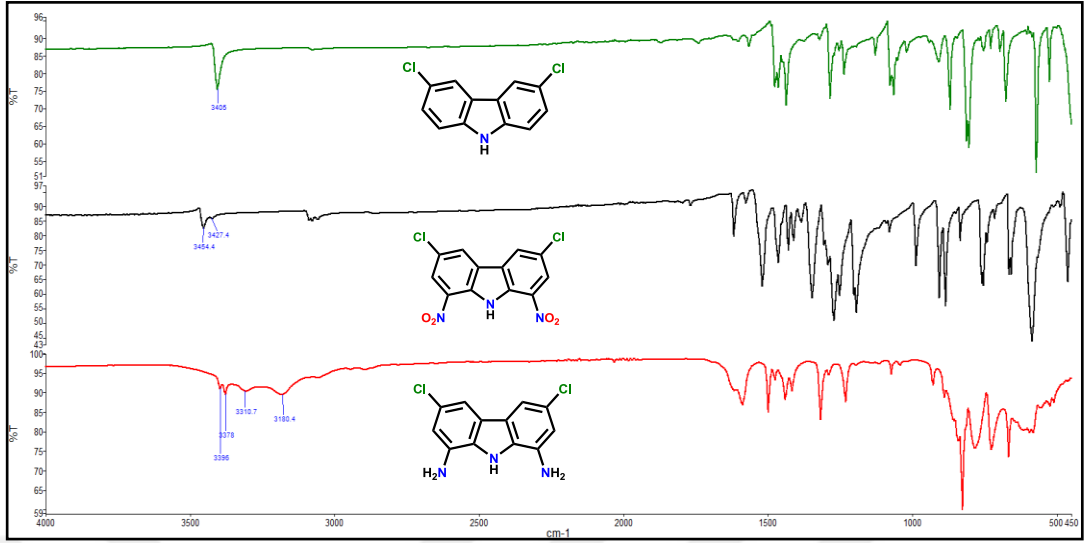
Verim: % 83. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ, ppm): 10.93 (s, 1H, NH), 10.33 (s, 2H, NH), 8.19 (s, 1H, Ar-H), 8.18 (s, 1H, Ar-H), 8.03 (dd, *J*₁ = 2 Hz, *J*₂ = 2 Hz, 4H, Ar-H), 7.83 (s, 1H, Ar-H), 7.82 (s, 1H, Ar-H), 7.11 (dd, *J*₁ = 2 Hz, *J*₂ = 2 Hz, 4H, Ar-H), 3.85 (s, 18H, O-CH₃). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, δ, ppm): 167.54, 136.81, 134.42, 133.39, 129.48, 128.72, 124.12, 124.67, 123.75, 121.13, 117.29, 34.45. FT-IR (ATR, cm⁻¹): 3277, 3218 ν(NH), 3069 ν(ArH), 2937, 2840 ν(CH), 1633 ν(C=O). LC-MS (-ESI, *m/z*): 532.0 [M-2H]⁺, 436.2, 398.2, 169.1.

***N,N'*-(3,6-Dikloro-9*H*-karbazol-1,8-diil)bis(4-nitrobenzamid) (H_3L^7):**

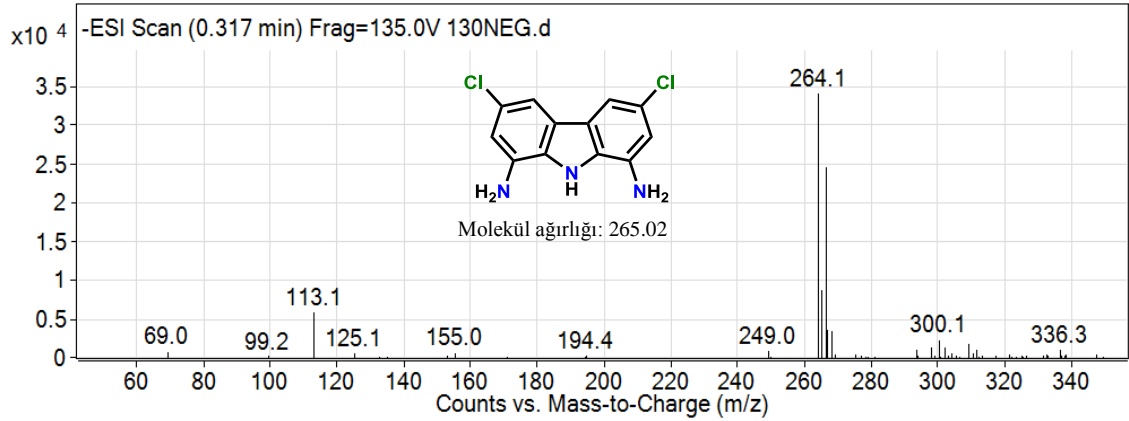


Verim: % 76. 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 10.95 (s, 1H, NH), 10.78 (s, 2H, NH), 8.41 (d, J I = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 8.28 (d, J I = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 8.25 (s, 1H, Ar-H), 7.83 (s, 1H, Ar-H), 7.82 (s, 1H, Ar-H), ^{13}C NMR (100 M Hz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 164.41, 149.37, 139.85, 132.23, 129.54, 124.31, 123.73, 123.67, 123.51, 123.30, 121.30, 117.70. FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3377, 3280 ν (NH), 3072 ν (ArH), 2847 ν (CH), 1655 ν (C=O). LC-MS (-ESI, m/z): 562.1 $[M-2H]^+$, 413.2, 169.0.

2, 3 ve 4 nolu bileşiklere ait ve karşılaştırmalı olarak verilen 1H NMR ve FT-IR spektrumlarında ortaya çıkan sinyallerin söz konusu yapılar ile uyum içerisinde olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.1 ve 5.2). Ayrıca bu bileşiklerin kütle spektrumları, LC-MS ile analizi sonucunda elde edilmiş ve bileşiklere ait molekül iyon pikleri m/z sırasıyla 202.2 $[M-Cl]^+$, 324.4 $[M-2H]^+$ ve 264.1 $[M-H]^+$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.2. 2, 3 ve 4 nolu bileşiklerin FT IR spektrumları.

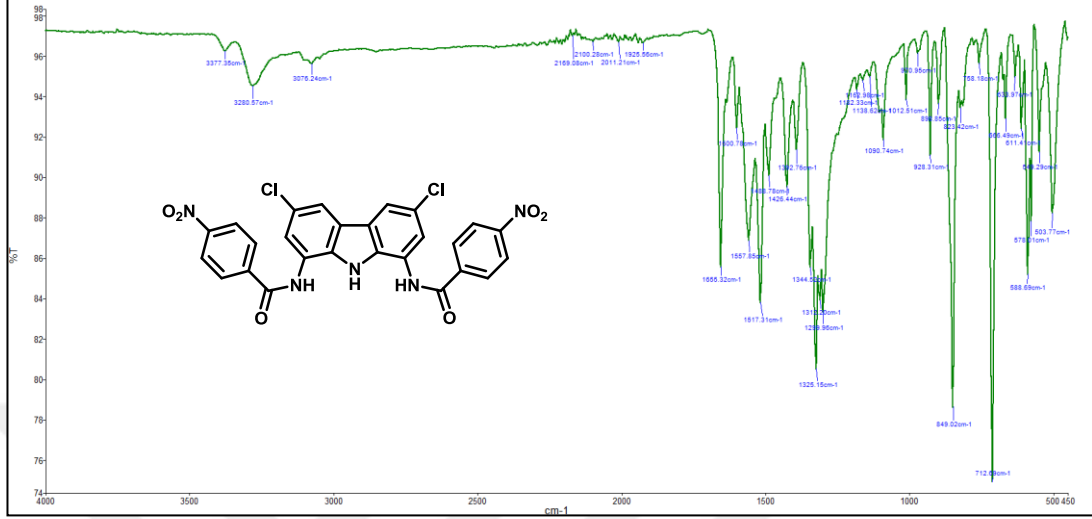


Şekil 5.3. 4 nolu çıkış bileşiğinin LC-MS spektrumu.

Sentezlenen ligandların IR spektrumları 450-4000 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir. Ligandların IR spektrumları incelenerek moleküllerin yapısında bulunan fonksiyonel grupların karakteristik titreşim frekansları belirlenmiş ve ligandların yapısında bulunan fonksiyonel gruplar ve IR spektrumları arasında ilişki kurulmaya çalışılmıştır.

H_3L^{1-7} ligandları için karakteristik olan ν_{NH} gerilme frekansları sırasıyla; 3432/3260, 3435/3344, 3282, 3402/3303, 3397/3301, 3277/3218 ve 3377/3280 cm^{-1} olarak ölçülmüştür. Yine ligandların yapılarında bulunan C =O grubuna ait gerilme

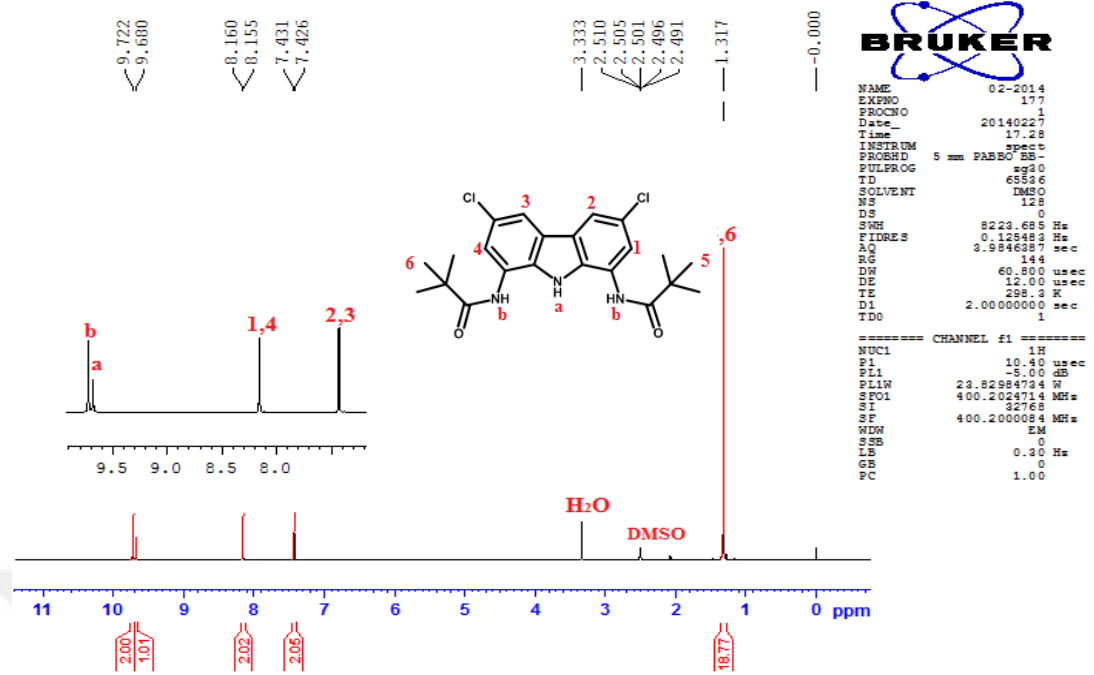
frekanslarının $1633-1655\text{ cm}^{-1}$ aralığında olduğu tespit edilmiştir. Şekil 5.4’de H_3L^7 ligandına ait FT IR spektrumu görülmektedir.



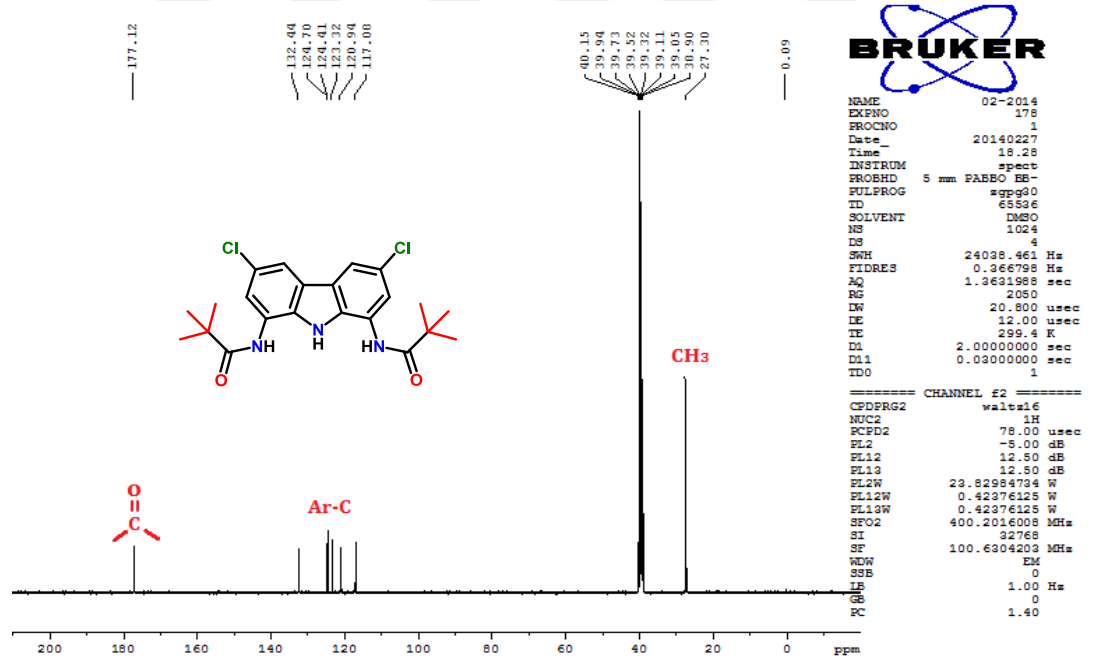
Şekil 5.4. H_3L^7 ligandına ait FT IR spektrumu.

H_3L^{1-7} bileşiklerinin ^1H NMR spektrumları incelendiğinde yapıda bulunan amin protonlarına ait sinyaller sırasıyla 10.62, 9.68, 11.48, 10.95, 10.92, 10.93 ve 10.95 ppm’de singlet olarak gözlenmiştir. Amit grubuna (CO-NH) ait protonlar ise singlet olarak yaklaşık 9.72-10.50 ppm aralığında görülmüştür. $\text{H}_3\text{L}^{1,2}$ ligandlarında bulunan alifatik $-\text{CH}_3$ gruplarının sinyalleri 1-2 ppm aralığında singlet olarak belirlenmiş ve intergrasyon değerlerinin beklendiği gibi sırasıyla 12 ve 18 protona karşılık geldiği tespit edilmiştir. H_3L^5 ligandında bulunan Ar- CH_3 protonları 2.40 ppm, H_3L^6 ligandında bulunan $-\text{OCH}_3$ grubuna ait protonlar ise 3.85 ppm’de sinyal vermiştir. H_3L^3 ligandına ait ^1H NMR spektrumu incelendiğinde gözlenen sinyallerin beklenen yapı ile uyumlu olduğu gözlenmiş ve ligandın yapısındaki CF_3 grubundaki flor atomlarının varlığı ^{19}F NMR’ında -73.94 ppm’de tespit edilmiştir.

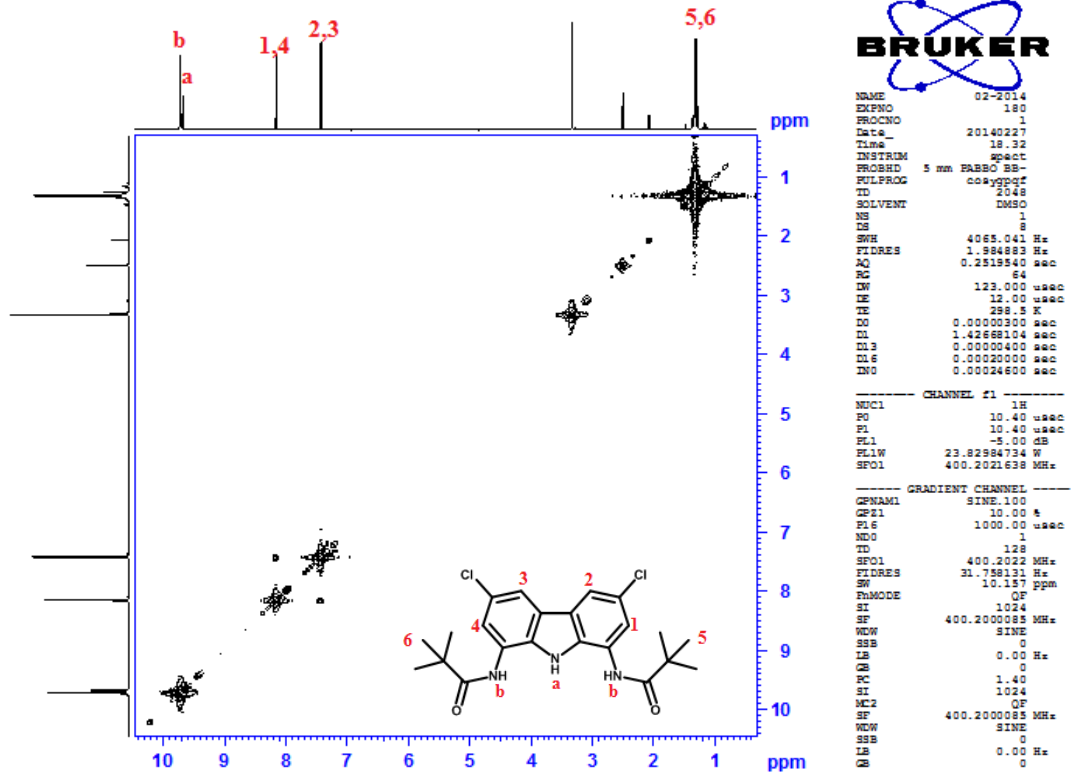
$\text{H}_3\text{L}^{1-2,4-7}$ ligandlarına ait ^{13}C NMR spektrumlarında karbonil grubuna ait sinyallerin beklendiği gibi sırasıyla 177.01, 177.12, 166.54, 165.86, 167.54 ve 166.41 ppm’de olduğu belirlenmiştir. $\text{H}_3\text{L}^{1,2,5,6}$ ligandlarına ait ^{13}C NMR spektrumlarında gözlenen 27.30, 27.47, 21.04 ve 34.45 ppm’deki sinyallerin metil gruplarına ait olduğu tespit edilmiştir. H_3L^2 ligandına ait, ^1H NMR, ^{13}C NMR, COSY ve HMQC spektrumları Şekil 5.5-5.8’de verilmiştir.



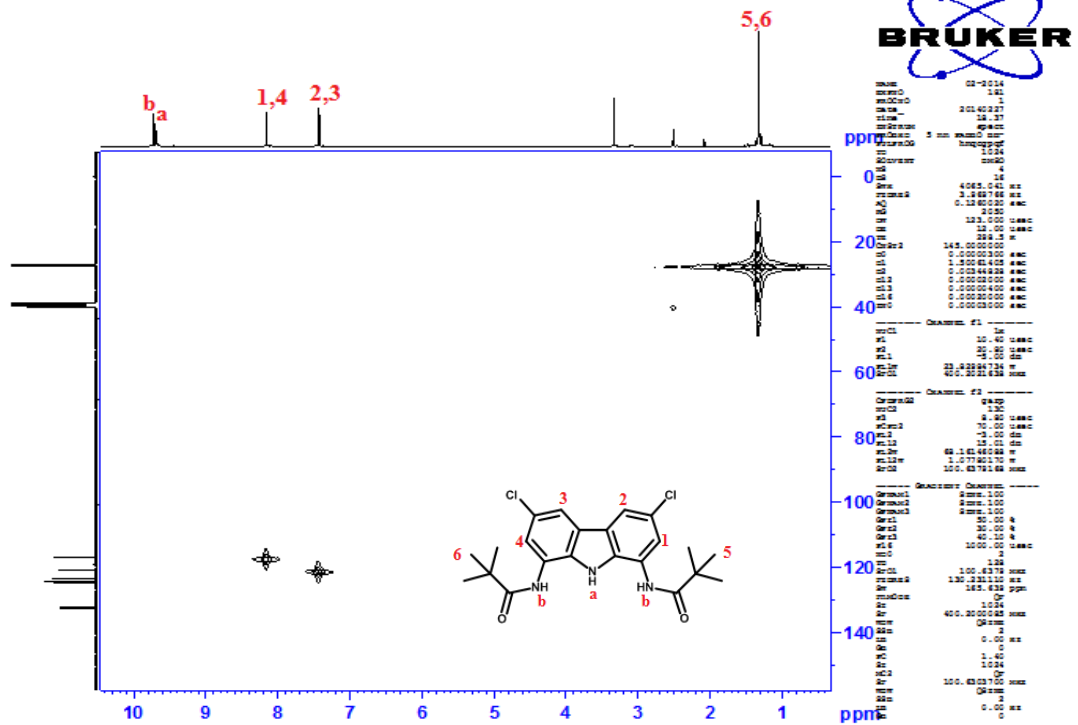
Şekil 5.5. H_3L^2 ligandına ait 1H NMR spektrumu.



Şekil 5.6. H_3L^2 ligandına ait ^{13}C NMR spektrumu.

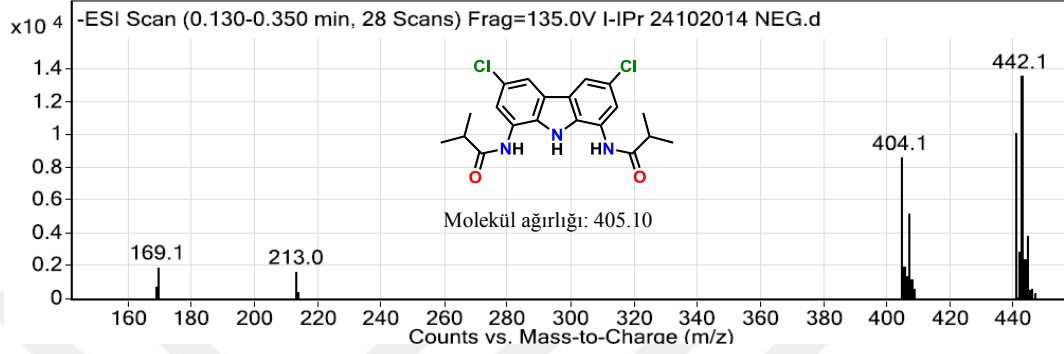


Şekil 5.7. H_3L^2 ligandına ait COSY spektrumu.



Şekil 5.8. H_3L^2 ligandına ait HMQC spektrumu.

Ayrıca tüm ligandların LC-MS analizleri yapılmış ve elde edilen sonuçların beklenen yapıların molekül kütleleri ve diğer spektroskopik yöntem sonuçları ile uyum içerisinde olduğu anlaşılmıştır. H_3L^2 ligandına ait kütle spektrumu (LC-MS) Şekil 5.9’da verilmiştir.



Şekil 5.9. H_3L^1 ligandına ait LC-MS spektrumu.

5.1.2. Sentezlenen Komplekslerin Karakterizasyonu

Tez kapsamında sentezlenen ligandların Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Zn(II) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Redoks aktifliği incelenen metal komplekslerinden Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Zn(II) kompleksleri paramanyetik özellik göstermekle beraber havanın oksijeni ile hızlıca etkileşebilmektedirler. Bu nedenle komplekslerin karakterizasyonlarında kullanılacak olan çeşitli spektroskopik yöntemler için numune hazırlama basamakları inert atmosfer ortamında gerçekleştirilmiştir.

Metal komplekslerinin genel sentez mekanizmaları incelendiğinde metal atomu ile koordine olan ligandların oluşturduğu kompleksler anyonik yapıdadır. Ancak katalitik aktivite çalışmalarının yapılabilmesi için sentezlenecek komplekslerin saf kristal ya da toz şeklinde elde edilmesi gereklidir. Bu nedenle anyonik haldeki metal kompleksleri tetraetilamonyum ya da potasyum kompleksleri ile nötral hale getirilmek istenmiştir. Bazı kompleksler toz/kristal olarak elde edilebilsede bazı kompleksler yapılan tüm modifikasyonlara rağmen yağimsi formda kalmış ve bu nedenle söz konusu komplekslerin katalitik etkinlikleri

incelenememiştir. Sentezi gerçekleştirilen kompleks bileşikler **Çizelge 2'**de verilmiştir.

Çizelge 2. Tez kapsamında sentezlenen kompleks bileşikler.

$[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{M}(\text{HL}^{1-7})_2]$	H_3L^1	H_3L^2	H_3L^3	H_3L^4	H_3L^5	H_3L^6	H_3L^7
Zn(II)	+	+	-	-	+	-	+
Ni(II)	-	-	-	+	+	-	-
Cu(II)	-	-	+	-	+	-	-
Co(II)	-	+	-	-	-	-	+
$[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{M}_2(\text{L}^{1-8})_2]$	H_3L^1	H_3L^2	H_3L^3	H_3L^4	H_3L^5	H_3L^6	H_3L^7
Zn(II)	-	+	-	-	-	-	-
Ni(II)	-	-	-	-	-	-	-
Cu(II)	-	-	-	-	-	-	-
Co(II)	+	+	-	-	-	-	-
$\text{K}_2[\text{M}(\text{HL}^{1-8})_2]$	H_3L^1	H_3L^2	H_3L^3	H_3L^4	H_3L^5	H_3L^6	H_3L^7
Zn(II)	-	-	-	-	+	+	-
Ni(II)	-	-	-	+	-	+	-
Cu(II)	-	-	-	-	-	-	-
Co(II)	-	-	-	+	-	+	-
$\text{K}_2[\text{M}_2(\text{L}^{1-8})_2]$	H_3L^1	H_3L^2	H_3L^3	H_3L^4	H_3L^5	H_3L^6	H_3L^7
Zn(II)	-	-	-	-	-	+	-
Ni(II)	-	-	-	-	-	+	-
Cu(II)	-	-	-	-	-	-	-
Co(II)	-	-	-	-	-	-	-

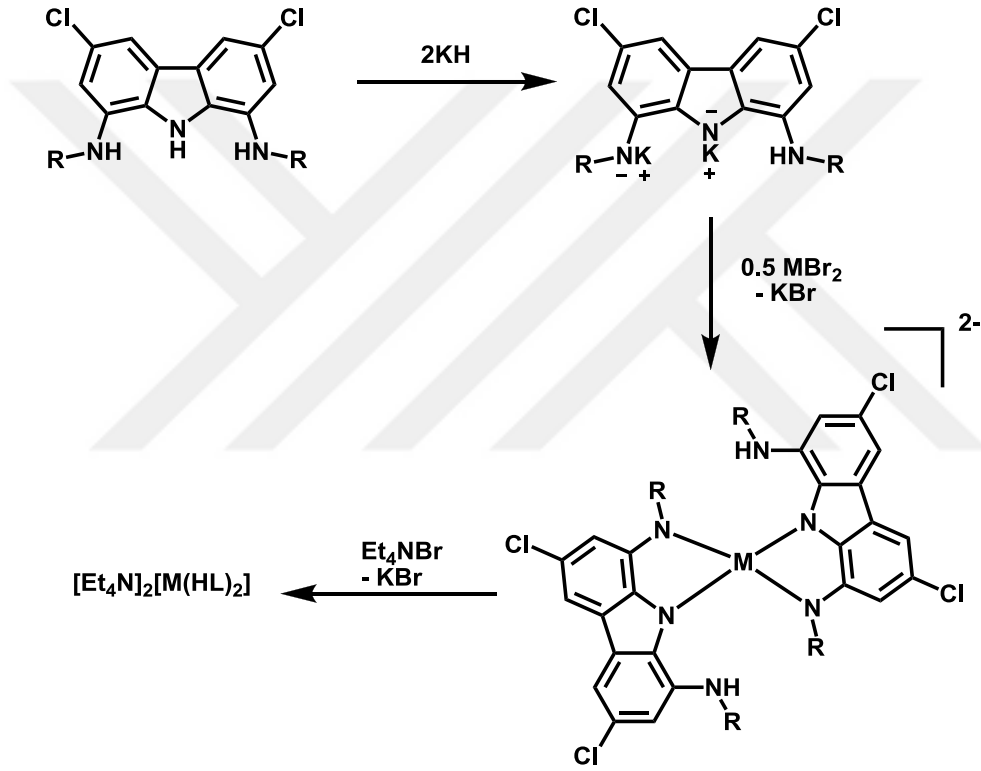
“+” Saf olarak izole edilen metal kompleksleri.

“-” Saf olarak izole edilemeyen veya yağimsı formda elde edilen metal kompleksleri.

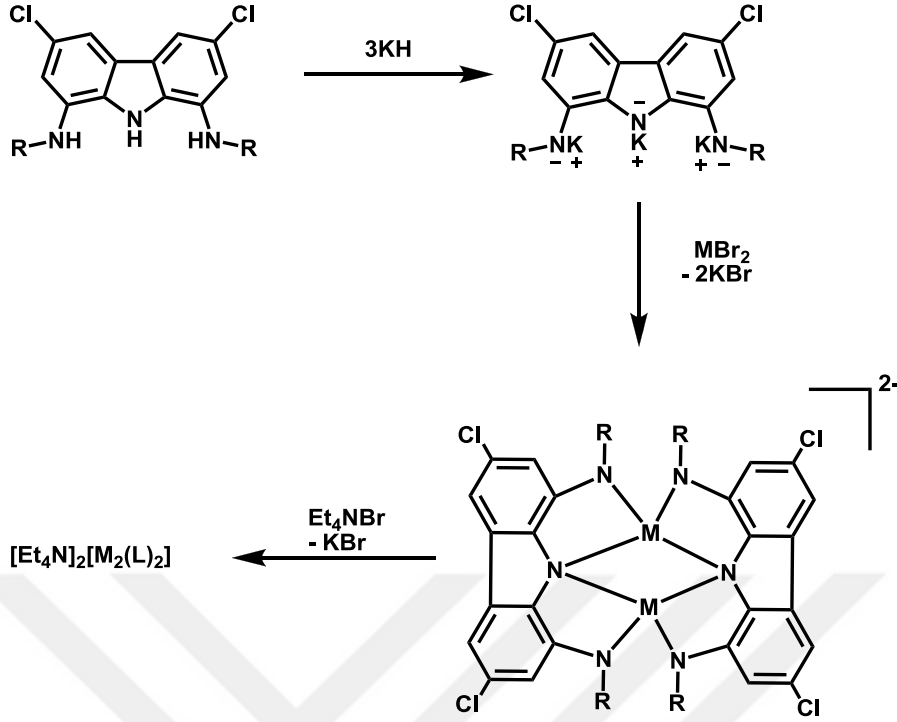
Metal komplekslerinden $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Zn}(\text{HL}^1)_2]$, $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Zn}(\text{HL}^2)_2]$, $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Zn}_2(\text{L}^2)_2]$, $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Zn}(\text{HL}^5)_2]$, $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{HL}^6)_2]$, $\text{K}_2[\text{Zn}_2(\text{L}^6)_2]$, $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{HL}^5)_2]$, $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Zn}(\text{HL}^7)_2]$, $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}_2(\text{L}^1)_2]$, $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}_2(\text{L}^2)_2]$, $\text{K}[\text{Et}_4\text{N}][\text{Co}(\text{HL}^2)_2]$, $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{HL}^5)_2]$, $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{HL}^5)_2]$, $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{HL}^3)_2]$, $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{HL}^6)_2]$, $\text{K}_2[\text{Ni}_2(\text{L}^6)_2]$, $\text{K}_2[\text{Co}(\text{HL}^6)_2]$, $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^7)_2]$, $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{HL}^4)_2]$, $\text{K}_2[\text{Co}(\text{HL}^4)_2]$ ve $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{HL}^4)_2]$ başarı ile sentezlenmiştir. Bunlardan kristal yapısı uygun olan $\text{K}[\text{Et}_4\text{N}][\text{Co}(\text{HL}^2)_2]$, $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{HL}^5)_2]$, $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{HL}^3)_2]$ ve $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Zn}(\text{HL}^5)_2]$ kompleks bileşikler ise X-ışınları tek kristal difraksiyonu ile karakterize edilmiş, elde edilen diğer metal komplekslerin karakterizasyonları ise çeşitli spektroskopik yöntemler ve KBr oran analizi ile yapılmıştır.

Sentezlenen metal komplekslerinin karakterizasyonunda KBr oran analizi, çeşitli spektroskopik yöntemlerle birlikte kullanılmıştır.

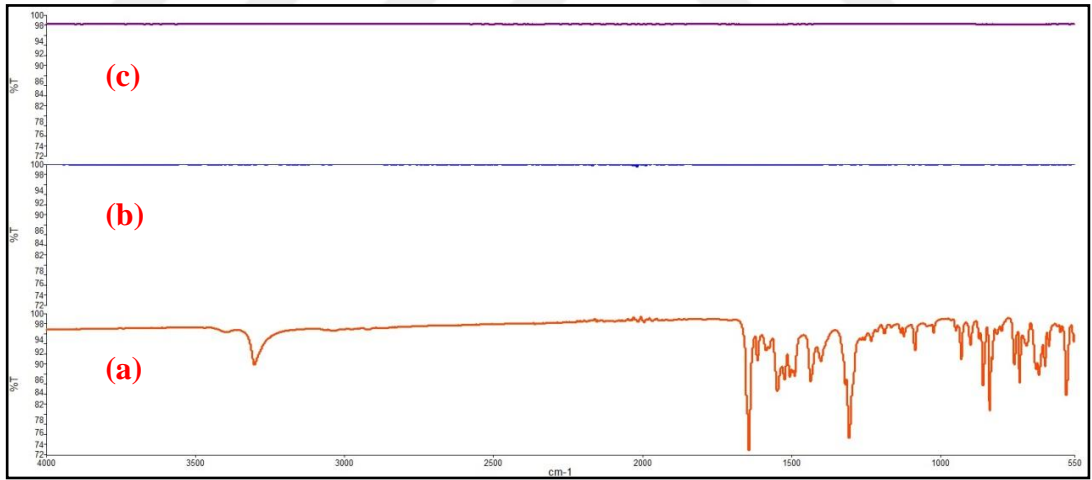
KBr oran analizi metal komplekslerinin yapısal özellikleri ve sentez aşamasındaki ligand/KH oranının 1:2 ve 1:3 olmasıyla ligandın ikili ve üçlü deprotonasyonu dikkate alınarak yapılmıştır. Kompleksin oluşumu esnasında KH ilavesiyle ligandın yapısındaki protonların K^+ iyonu ile yer değiştirerek bir potasyum tuzu oluşturduğu ve MBr_2 (M: Ni, Cu ve Co)/ Et_4NBr tuzlarının eklenmesiyle protonların yapıdan ayrılması sonucu KBr oluşacağı varsayılmış (Şekil 5.11 ve 5.12) ve bu varsayım, reaksiyon sonrası oluşan katı bileşiğin KBr bileşiği olduğu FT-IR spektroskopisiyle doğrulanmıştır (Şekil 5.13).



Şekil 5.10. $[Et_4N]_2[M(HL^{1-7})_2]$ Komplekslerinin muhtemel mekanizması.



Şekil 5.11. $[Et_4N]_2[M_2(HL^{1-7})_2]$ Komplekslerinin muhtemel mekanizması.



Şekil 5.12. N,N' -(3,6-Dikloro-9H-karbazol-1,8-diil)bis(2,2-dimetilpropanamid), H_3L^3 (a), $[Et_4N]_2[Co(HL^3)_2]$ kompleksinin sentezi sırasında açığa çıkan KBr (b), ve saf KBr'ye (Merck, KBr) ait (c) FT-IR spektrumlarının gösterimi .

Ayrıca yapıdan ayrılan protonların mol oranının varsayıldığı gibi reaksiyon sonucu açığa çıkan KBr'nin mol oranı ile olan uyumuna bakılmıştır. Ligandlara 1:2 ve 1:3 oranında KH ilave edilmesiyle açığa çıkması beklenen KBr oranlarına dair teorik ve deneysel mol ve kütle değerlerini içeren veriler Çizelge 3'de verilmiştir. Bu

Çizelgede bazı ligandların ve bu ligandlara ait çeşitli metal komplekslerinin sentezi sonucu açığa çıkan KBr miktarları incelendiğinde deneysel ve teorik verilerin birbirleri ile uyum içerisinde olduğu tespit edilmiştir. Bu analiz tetraetilamonyum bromür tuzu ile nötralleştirilen metal komplekslerinin karakterizasyonu için kullanılırken K^+ kompleksleri için kullanılmamıştır.

Çizelge 3. Kompleks bileşiklerin sentezinde elde edilen KBr oranları ve % hata verileri.

Kompleks kodu	KBr _{Teorik} (mol)	KBr _{Teorik} (g)	KBr _{deneysel} (g)	KBr _{Deneysel} (mol)	% Hata
[Et ₄ N] ₂ [Zn(HL ¹) ₂]	0,000846474	0,100732135	0,103201734	0,0008672270	2,45
[Et ₄ N] ₂ [Zn(HL ²) ₂]	0,000670596	0,079800924	0,078299977	0,0006579830	1,88
[Et ₄ N] ₂ [Zn ₂ (L ²) ₂]	0,000735370	0,087509030	0,000734454	0,0874000260	0,12
[Et ₄ N] ₂ [Ni(HL ⁵) ₂]	0,000804304	0,095713777	0,067301131	0,0005655460	6,68
[Et ₄ N] ₂ [Zn(HL ⁷) ₂]	0,000432495	0,051466905	0,050899989	0,0004277310	1,10
[Et ₄ N] ₂ [Co ₂ (L ²) ₂]	0,001135072	0,135073568	0,133599991	0,0011226890	1,09
[Et ₄ N] ₂ [Co(HL ²) ₂]*	0,000418687	0,049823753	0,000240336	0,0285999840	42,6
[Et ₄ N] ₂ [Co(HL ⁷) ₂]	0,000994314	0,118323366	0,116999967	0,0009831930	1,12
[Et ₄ N] ₂ [Ni(HL ⁴) ₂]	0,000455665	0,054224135	0,000431933	0,0514000270	5,21
[Et ₄ N] ₂ [Cu(HL ³) ₂]	0,000379528	0,045163832	0,000373950	0,0445000500	1,47
[Et ₄ N] ₂ [Cu(HL ⁵) ₂]	0,000472235	0,056195965	0,000417647	0,0496999930	11,56

* [Et₄N]₂[Co(HL²)₂] kompleksi olarak sentezlenmeye çalışılmış ancak K[Et₄N][Co(HL²)₂] kompleksi olarak elde edilmiştir.

KBr oran analizi FT-IR tekniği ile desteklendiğinde elde edilen sonuçlar komplekslerin monomer/mononükleer ya da dimer/dinükleer olup olmadığı hakkında bilgi elde edilmesini sağlamıştır.

Sentezi gerçekleştirilen tüm metal komplekslerin karakterizasyonunda ¹H NMR tekniği kullanılmıştır. Diyamanyetik Zn(II) komplekslerinin ¹H NMR spektrumları rahat bir şekilde yorumlanırken paramanyetik özellik taşıyan Co(II), Cu(II) ve Ni(II) metal kompleksleri için bunu söylemek zordur. Çünkü paramanyetik metal komplekslerinin ¹H NMR spektumlarında gözlenen sinyaller kimyasal kaymadaki fazlalıktan dolayı oldukça geniş ppm aralıklarında ortaya çıkmaktadır. Bununla birlikte bileşiklerde spin-spin yarılmalarının olmayışı paramanyetik bileşiklerin yorumlanmasını zorlaştırmaktadır.

Ancak sentezlenen metal komplekslerinin geometrileri ve olası yapıları bilindiğinde protonların kayma mesafesiyle ilgili mantıklı tahminler yapılabilir. (Şekil 5.13).

Aşağıda bazı kompleks bileşiklere ait bulgular verilmiştir. Yapılar içerisinde bulunan solventlere ait sinyaller ^1H NMR verilerinde belirtilmemiştir.

$[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Zn}(\text{HL}^1)_2]$: ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 8.57 (s, 2H, NH), 8.00 (d, 2H, Ar-H), 7.81 (d, 2H, Ar-H), 7.70 (d, 2H, Ar-H), 7.54 (d, 2H, Ar-H), 3.20 (q, 16H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 1.16 (tt, 24H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 2.67 (m, 2H, CH), 2.33 (m, 2H, CH), 0.91 (d, 6H, CH_3), 0.61 (d, 6H, CH_3), 0.58 (d, 6H, CH_3), 0.08 (d, 6H, CH_3). FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}): 3401 (NH), 1656 (CO).

$[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Zn}(\text{HL}^2)_2]$: ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 8.32 (d, 2H, Ar-H), 7.70 (d, 2H, Ar-H), 3.17 (q, 16H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 1.13 (tt, 24 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 1.33 (s, 36H, CH_3), 0.42(s, 18H, CH_3). FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}): 3391 (NH), 1670 (CO).

$[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Zn}_2(\text{L}^2)_2]$: ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 7.93 (d, 4H, Ar-H), 7.60 (d, 4H, Ar-H), 7.49 (d, 2H, Ar-H), 7.26 (d, 2H, Ar-H), 3.19 (q, 16H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 1.14 (tt, 24H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 0.49 (s, 18H, CH_3). FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}): 1660 (CO).

$\text{K}_2[\text{Zn}(\text{HL}^6)_2]$: ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 8.64 (s, 2H, NH), 8.27 (d, 2H, Ar-H), 8.06 (d, 2H, Ar-H), 7.62 (d, 2H, Ar-H), 7.48 (d, 2H, Ar-H), 7.16 (dd, 4H, Ar-H), 7.01 (dd, 4H, Ar-H), 5.87 (dd, 4H, Ar-H), 5.57 (dd, 4H, Ar-H), 3.62 (s, 6H, OCH_3), 3.42 (s, 6H, OCH_3). FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}): 3407 (NH), 1653 (CO).

$\text{K}_2[\text{Zn}_2(\text{L}^6)_2]$: ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 8.21 (d, 2H, Ar-H), 8.00 (d, 2H, Ar-H), 7.92 (d, 2H, Ar-H), 7.60 (d, 2H, Ar-H), 7.18 (dd, 4H, Ar-H), 7.05 (dd, 4H, Ar-H), 5.90 (d, 4H, Ar-H), 5.37 (d, 4H, Ar-H), 3.87 (s, 3H, OCH_3), 3.65 (s, 6H, OCH_3), 3.44 (s, 3H, OCH_3). FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}): 1655 (CO).

$\text{K}_2[\text{Zn}(\text{HL}^5)_2]$: ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 8.67 (s, 2H, NH), 8.18 (d, 2H, Ar-H), 7.99 (d, 2H, Ar-H), 7.63 (d, 2H, Ar-H), 7.46 (d, 2H, Ar-H), 6.99 (d, 4H,

Ar-H), 6.79 (d, 4H, Ar-H), 6.16 (d, 4H, Ar-H), 5.78 (d, 4H, Ar-H), 2.07 (s, 6H, CH₃), 1.77 (s, 6H, CH₃). FT-IR (ATR, v, cm⁻¹): 3398 (NH), 1653 (CO).

[Et₄N]₂[Ni(HL⁵)₂]: ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ, ppm): 60.57 (s), 38.50 (s), 33.88 (s), 16.45 (s), 3.27 (q, (CH₃-CH₂)₄N), 1.17 (tt, CH₃-CH₂)₄N), -5.29 (s), -21.51 (s). FT-IR (ATR, v, cm⁻¹): 3375 (NH), 1659 (CO).

[Et₄N]₂[Zn(HL⁷)₂]: ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ, ppm): 9.99 (s, 2H, NH), 7.84 (d, 2H, Ar-H), 7.52 (d, 2H, Ar-H), 7.30 (d, 2H, Ar-H), 7.28 (d, 4H, Ar-H), 7.10 (dd, 4H, Ar-H), 6.89 (dd, 4H, Ar-H), 6.83 (d, 2H, Ar-H), 6.67 (dd, 4H, Ar-H), 3.21 (q, 16H, CH₃CH₂N), 1.15 (tt, 24H, CH₃CH₂N). FT-IR (ATR, v, cm⁻¹): 3413 (NH), 1653 (CO).

[Et₄N]₂[Co₂(L¹)₂]: ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ, ppm): 49.52 (s), 35.16 (s), 11.03 (s), 3.22 (q, (CH₃-CH₂)₄N), 1.15 (tt, CH₃-CH₂)₄N), -6.92 (s), -39.43 (s). FT-IR (ATR, v, cm⁻¹): 3371 (NH), 1662 (CO).

[Et₄N]₂[Co₂(L²)₂]: ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ, ppm): 47.92 (s), 34.76 (s), 10.08 (s), 3.21 (q, (CH₃-CH₂)₄N), 1.13 (tt, CH₃-CH₂)₄N), -5.95 (s), -37.48 (s). FT-IR (ATR, v, cm⁻¹): 1662 (CO).

K[Et₄N][Co(HL²)₂]: ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ, ppm): 48.87 (s), 34.85 (s), 10.17 (s), 3.18 (q, (CH₃-CH₂)₄N), 1.13 (tt, CH₃-CH₂)₄N), -6.04 (s), -39.88 (s). FT-IR (ATR, v, cm⁻¹): 3386 (NH), 1667 (CO).

K₂[Ni(HL⁶)₂]: ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ, ppm): 58.15 (s), 38.76 (s), 33.29 (s), 16.81 (s), -0.78 (s), -6.58 (s), -22.99 (s). FT-IR (ATR, v, cm⁻¹): 3374 (NH), 1658 (CO).

K₂[Ni₂(L⁶)₂]: ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ, ppm): 58.70 (s), 38.78 (s), 33.47 (s), 16.90 (s), 13.53 (s), -6.71 (s), -23.27 (s). FT-IR (ATR, v, cm⁻¹): 1650 (CO).

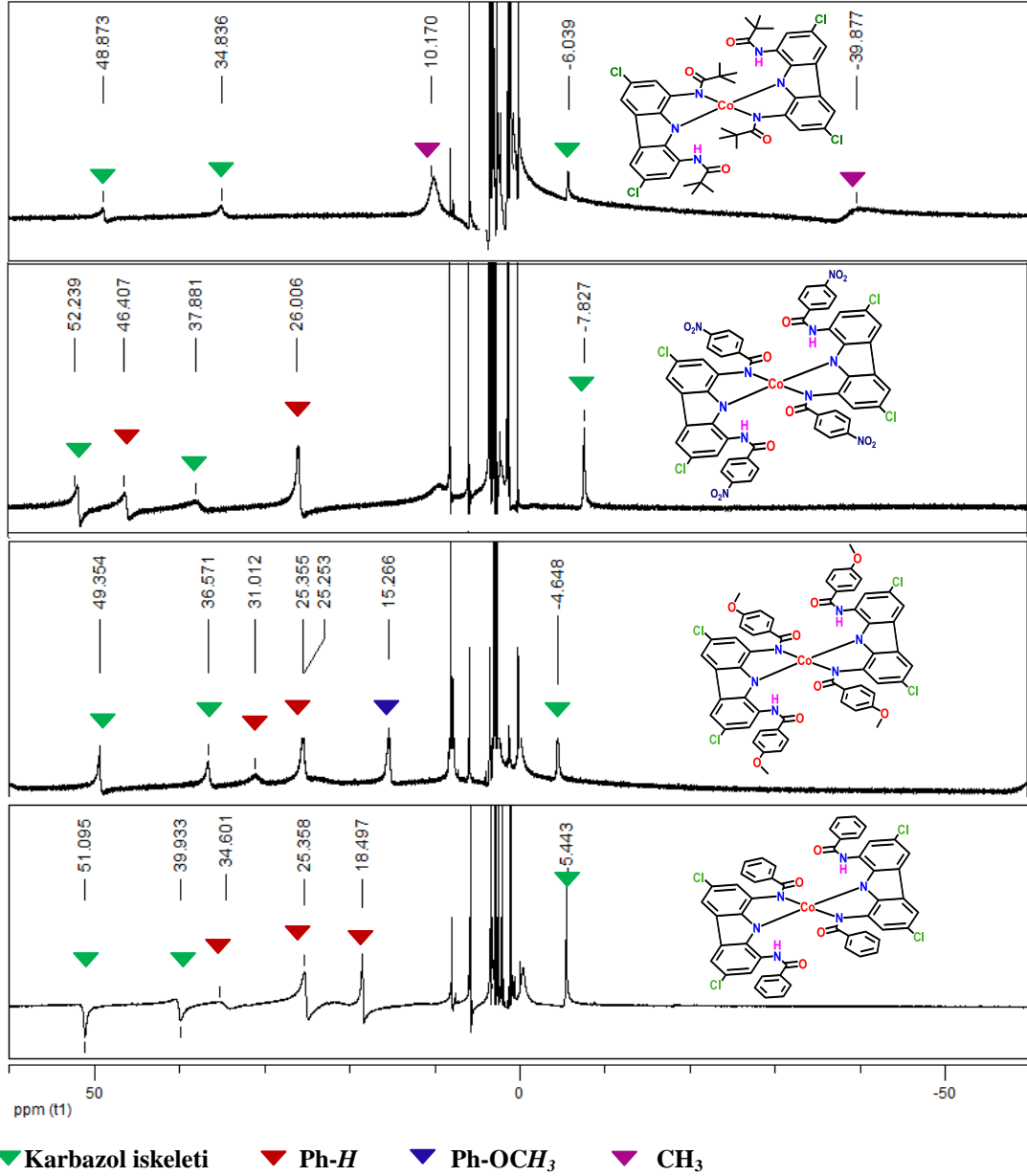
K₂[Co(HL⁶)₂]: ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ, ppm): 49.35 (s), 36.57 (s), 25.35 (s), 15.27 (s), -4.64 (s). FT-IR (ATR, ν, cm⁻¹): 3345 (NH), 1649 (CO).

[Et₄N]₂[Co(HL⁷)₂]: ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ, ppm): 52.24 (s), 46.41 (s), 37.58 (s), 26.01(s), 3,19 (q, (CH₃-CH₂)₄N), 1.13 (tt, CH₃-CH₂)₄N), -7.83 (s). FT-IR (ATR, ν, cm⁻¹): 3356 (NH), 1667 (CO).

[Et₄N]₂[Ni(HL⁴)₂]: ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ, ppm): 37.15 (s), 34.41 (s), 16.76 (s), 3.23 (q, CH₃-CH₂)₄N), 1.18 (tt, CH₃-CH₂)₄N), -5.52 (s), -21.81(s). FT-IR (ATR, ν, cm⁻¹): 3402 (NH), 1658 (CO).

K₂[Co(HL⁴)₂]: ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ, ppm): 51.10 (s), 39.93 (s), 34.60 (s), 25.36 (s), 18.50 (s), -5.44 (s). FT-IR (ATR, ν, cm⁻¹): 1655 (CO), 3369 (NH).

K₂[Ni(HL⁴)₂]: ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ, ppm): 57.51 (s), 37.29 (s), 34.50 (s), 16.80 (s), -5.55 (s), -21.88 (s). FT-IR (ATR, ν, cm⁻¹): 1653 (CO), 3317 (NH).



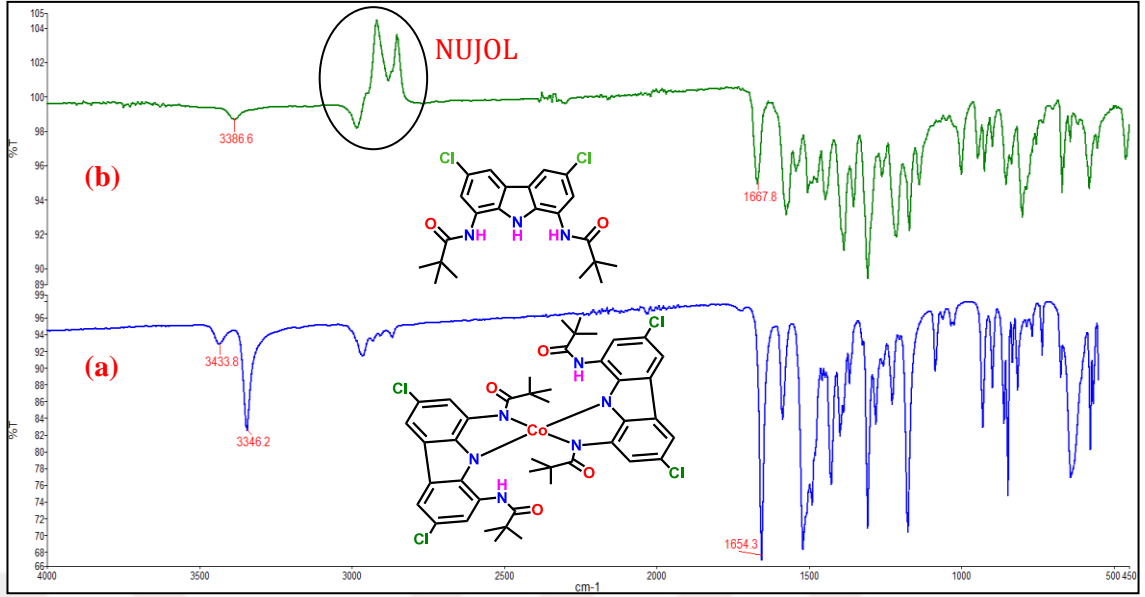
Şekil 5.13. $K[Et_4N][Co(HL^2)_2]$, $K_2[Co(HL^4)_2]$, $K_2[Co(HL^6)_2]$ ve $[Et_4N][Co(HL^7)_2]$ kompleksinin 1H NMR spektrumları.

Sentezlenen tüm komplekslerin karakterizasyonunda KBr oran analizi ile 1H NMR ve FT-IR teknikleri kullanılmıştır. KBr oran analizi ile sentezlenen metal kompleksleri sonrası ele geçen KBr tuzunun molü belirlenmiş ve böylece komplekslerin monomer ya da dimer olup olmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca bu veriler FT-IR sonuçları ile desteklenmiştir.

$[Et_4N]_2[Zn(HL^1)_2]$, $[Et_4N]_2[Zn(HL^2)_2]$, $[Et_4N]_2[Zn(HL^5)_2]$ ve $[Et_4N]_2[Zn(HL^7)_2]$ metal komplekslerin sentezi ligand/KH oranını 1:2 olarak

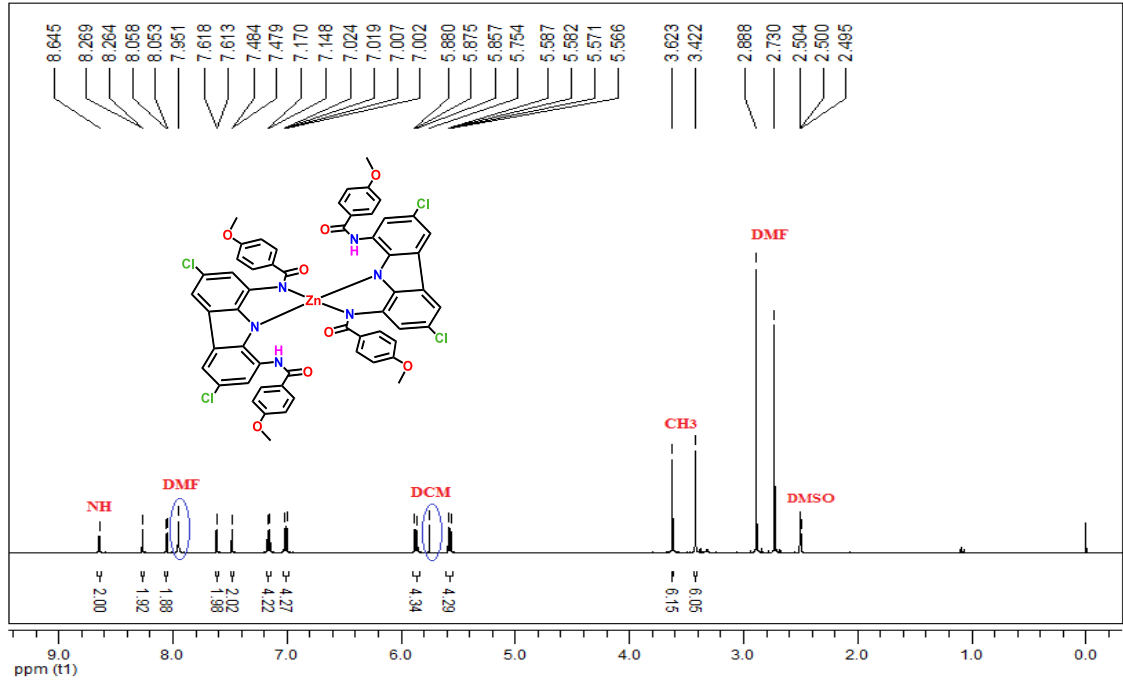
eklenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Söz konusu metal komplekslerinin ^1H NMR spektrumlarında Et_4N^+ iyonuna ait sinyaller yaklaşık olarak ~ 3.20 ve ~ 1.14 ppm'de, NH grubuna ait sinyalleri ise 8.32 - 9.99 ppm'de görülmüştür. Gözlenen diğer tüm sinyaller yapılarla uyum içerisindedir. Ayrıca bu komplekslerin monomer/mononükleer kompleksler olduğu FT-IR spektrumlarında 3391 - 3407 cm^{-1} gözlenen NH grubuna ait frekansın gözlenmesi ve reaksiyon sonrası açığa çıkan KBr oranı ile anlaşılmıştır (**Çizelge 3**).

$[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^2)_2]^*$ ve $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}_2(\text{L}^2)_2]$ komplekslerinin sentezi, ligand/KH oranının sırasıyla $1:2$ ve $1:3$ olarak eklenmesiyle gerçekleştirilmiştir. $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^2)_2]^*$ bileşiğinin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde 3.18 ve 1.13 ppm'de gözlenen piklerin sırasıyla $(\text{CH}_3\text{-CH}_2)_4\text{N}$ ve $(\text{CH}_3\text{-CH}_2)_4\text{N}$ grublarına ait olduğu belirlenmiştir. $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}_2(\text{L}^2)_2]$ bileşiğinde ise aynı gruplara ait sinyaller 3.21 ve 1.13 ppm'de görülmüştür. $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^2)_2]^*$ kompleksinin FT-IR spektrumunda 3386 cm^{-1} 'de gözlenen frekansın ise yapıdaki NH grubuna ait olduğu tespit edilmiştir (**Şekil 5.14**). Ancak aynı gruba ait frekans ise $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}_2(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin FT-IR spektrumunda görülmemiştir. Ayrıca kompleksler için yapılan KBr analizi sonucunda, reaksiyona giren ligandın mol oranının $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^2)_2]^*$ kompleksi için 1.4 ve $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}_2(\text{L}^2)_2]$ kompleksi için 3 katı kadar KBr açığa çıktığı tespit edilmiştir. $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^2)_2]^*$ kompleksi sonrası açığa çıkan KBr oranının beklenen oranın neredeyse $\frac{1}{2}$ olarak ortaya çıkması yapı içerisinde K^+ katyonunun da olabileceğini düşündürmüştür. Nitekim yapılan X-ışınları tek kristal kırınım tekniği ile karakterize edilen kompleksin $\text{K}[\text{Et}_4\text{N}][\text{Co}(\text{HL}^2)_2]$ kompleksi olduğu tespit edilmiştir.



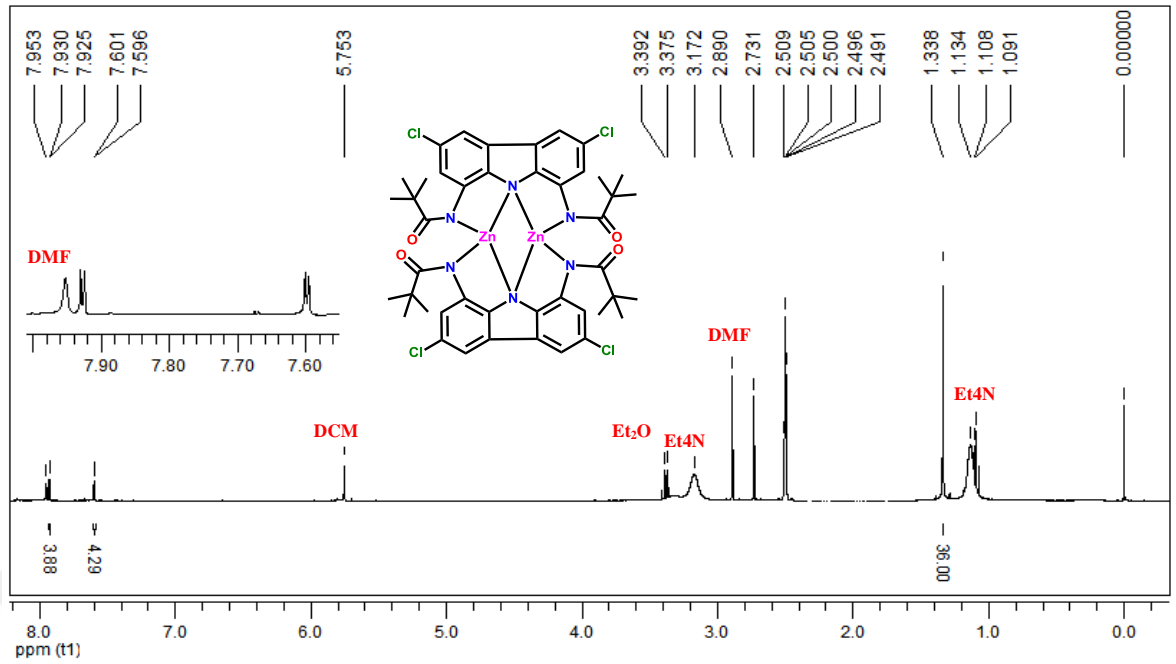
Şekil 5.14. H₃L² ligandı (a) ve K[Et₄N][Co(HL²)₂] kompleksinin (b) FT-IR spektrumu.

K₂[Zn(HL⁶)₂] kompleksi, H₃L⁶/KH oranı 1:2 alınarak ikili deprotonasyon sonucu sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiğin karakterizasyonu FT-IR, ¹H NMR (Şekil 5.15) ve yardımıyla yapılmıştır. Kristalografik ölçümler için uygun kalitede tek kristal elde edilemese de diyamanyetik kompleksin ¹H NMR spektrumunda 3.62 ve 3.42 ppm'de -OCH₃ protonlarına ve 8.65 ppm'de ise -NH grubuna ait sinyaller mevcuttur. Ayrıca reaksiyon sonrası yapıdan ayrılan KBr mol oranı mevzubahis olan metal kompleksinin bir monomer olduğunu açıkça göstermiştir.

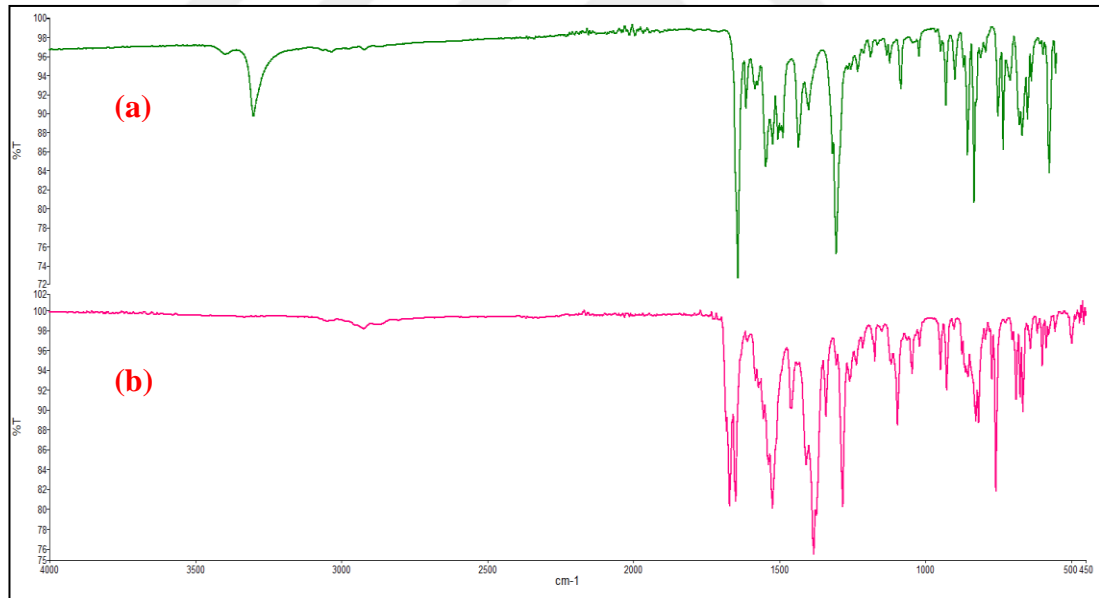


Şekil 5.15. $K_2[Zn(HL)_6]$ Kompleksinin 1H NMR Spektrumu.

$[Et_4N]_2[Zn_2(L^2)_2]$ kompleksinin sentezi esnasında meydana gelen üçlü deprotonasyon reaksiyon şartlarında eklenen 1:3 oranındaki ligand/KH ile ayarlanmıştır. Elde edilen kristale dair KBr analizi Çizelge 3’de görüldüğü gibi beklenen değerdedir. Ayrıca 1H NMR spektrumunda gözlenen 3.23 ve 1.17 ppm’deki piklerin sırasıyla $(CH_3-CH_2)_4N$ ve $(tt, CH_3-CH_2)_4N$ grublarına, 1.33 ppm’de gözlenen sinyalin CH_3 grubuna ait olduğu gözlenmiştir. Ayrıca 1H NMR ve NH grubuna ait sinyallerin olmaması sentezlenen bu kompleksin dimer bir kompleks olduğunu destekler niteliktedir. Aşağıda $[Et_4N]_2[Zn_2(L^2)_2]$ kompleks bileşiğine ait 1H NMR ve FT-IR spektrumları verilmiştir.



Şekil 5.16. $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Zn}_2(\text{L}^2)_2]$ Kompleksinin ^1H NMR Spektrumu.



Şekil 5.17. H_3L^2 ligandı (a) ve $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Zn}_2(\text{L}^2)_2]$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu.

5.1.3. Komplekslere Ait Kristalografik Bulgular

Sentezlenen kompleks bileşiklerden X-ışınları tek kristal difraksiyon analizine uygun olan kristaller, X-ışınları Tek Kristal Kırınım XRD cihazı kullanılarak aydınlatılmıştır. Yapılan kristallendirme çalışmaları sonucunda, komplekslerden X-ışınları tek kristal difraksiyonu analizine uygun dört adet kristal yapı elde edilmiştir. Kristallere ait kristalografik veriler **Çizelge 4**'de, seçilmiş bağ uzunlukları ve açılarına ait veriler ise **Çizelge 5-12**'de verilmiştir. Bileşiklerin kristal yapısı ve birim hücre içerisindeki yerleşimi **Şekil 5.19-5.26**'de verilmiştir.

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

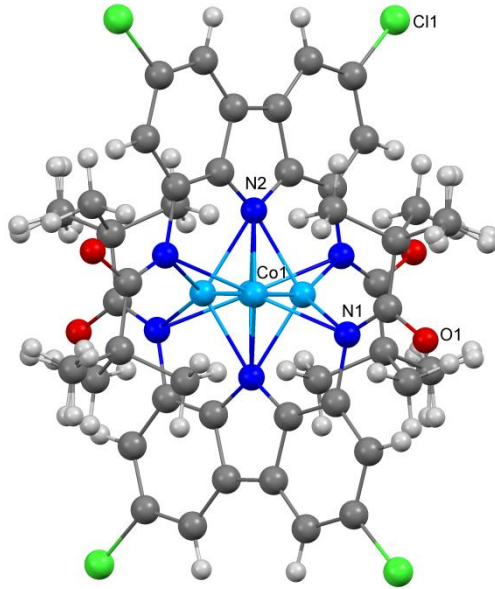
Çizelge 4. Kompleks bileşiklere ait kristalografik veriler.

	K[Et₄N][Co(HL²)₂]	[Et₄N]₂[Cu(HL³)₂]	[Et₄N]₂[Zn(HL⁵)₂]	[Et₄N]₂[Cu(HL⁵)₂]
Ampirik formül	C ₅₂ H ₆₆ Cl ₄ CoKN ₇ O ₄	C ₄₈ H ₅₀ Cl ₄ CuF ₁₂ N ₈ O ₄	C _{58.5} H ₄₈ Cl ₄ N _{6.5} O ₄ Zn	C ₁₃₀ H ₁₀₈ Cl ₈ Cu ₂ N ₁₄ O ₄
Molekül ağırlığı	1092.94	1395.16	1113.20	2548.52
Sıcaklık /K	110(2)	110(2)	110(2)	110(2)
Kristal sistemi	Tetragonal	Monoklinik	Triklinik	Monoklinik
Uzay grubu	P4 ₂ /nmc	Cc	P-1	P2 ₁ /c
a/Å	14.486(3)	19.437(3)	12.954(3)	24.705(3)
b/Å	14.486(3)	57.705(8)	22.093(4)	19.651(2)
c/Å	18.246(5)	19.001(3)	25.005(6)	27.970(3)
α/°	90	90	87.123(9)	90
β/°	90	90.345(3)	88.159(8)	98.920(3)
γ/°	90	90	82.874(6)	90
Hacim /Å ³	3829(2)	21311(6)	7090(3)	13414(3)
Z	2	4	2	4
ρ _{calc} /cm ³	0.947	1.476	1.043	1.317
μ/mm ⁻¹	0.453	1.105	0.538	0.540
F(000)	1144.0	9804.0	2298.0	5580.0
Radiation	MoKα	MoKα	MoKα	MoKα
Veri Toplama 2θ Aralığı	3.59-46.554	2.21- 49.426	1.632- 52.78	1.668- 51.362
İndeks Aralığı	-12 ≤ h ≤ 15 -16 ≤ k ≤ 9 -11 ≤ l ≤ 20	-18 ≤ h ≤ 22, -67 ≤ k ≤ 67 -22 ≤ l ≤ 12	-13 ≤ h ≤ 12 -21 ≤ k ≤ 15 -8 ≤ l ≤ 31	-30 ≤ h ≤ 30 -23 ≤ k ≤ 23, -34 ≤ l ≤ 29
Toplam Yansıma	6770	44390	13167	91469
Bağımsız yansımalar	1483 [R _{int} = 0.0693 R _{sigma} = 0.0578]	22603 [R _{int} = 0.0656 R _{sigma} = 0.0833]	13063 [R _{int} = 0.0099 R _{sigma} = 0.1152]	25424 [R _{int} = 0.0899 R _{sigma} = 0.1174]
Veri/sınırlamalar/ parametreler	1483/123/94	22603/560/1607	13063/1284/1346	25424/1793/1514
Goodness-of-fit on F ²	1.242	1.058	1.062	0.924
Final R Değerleri	R ₁ = 0.1046	R ₁ = 0.0805,	R ₁ = 0.0835	R ₁ = 0.0738
[I ≥ 2σ (I)]	wR ₂ = 0.3561	wR ₂ = 0.2051	wR ₂ = 0.2155	wR ₂ = 0.1745
Final R Değerleri [tüm değerler]	R ₁ = 0.1814, wR ₂ = 0.4034	R ₁ = 0.1151, wR ₂ = 0.2400	R ₁ = 0.1529, wR ₂ = 0.2330	R ₁ = 0.1565, wR ₂ = 0.2006
En büyük fark pik/hole/ e Å ⁻³	0.37/-0.26	3.02/-1.41	0.72/-0.29	0.77/-0.70

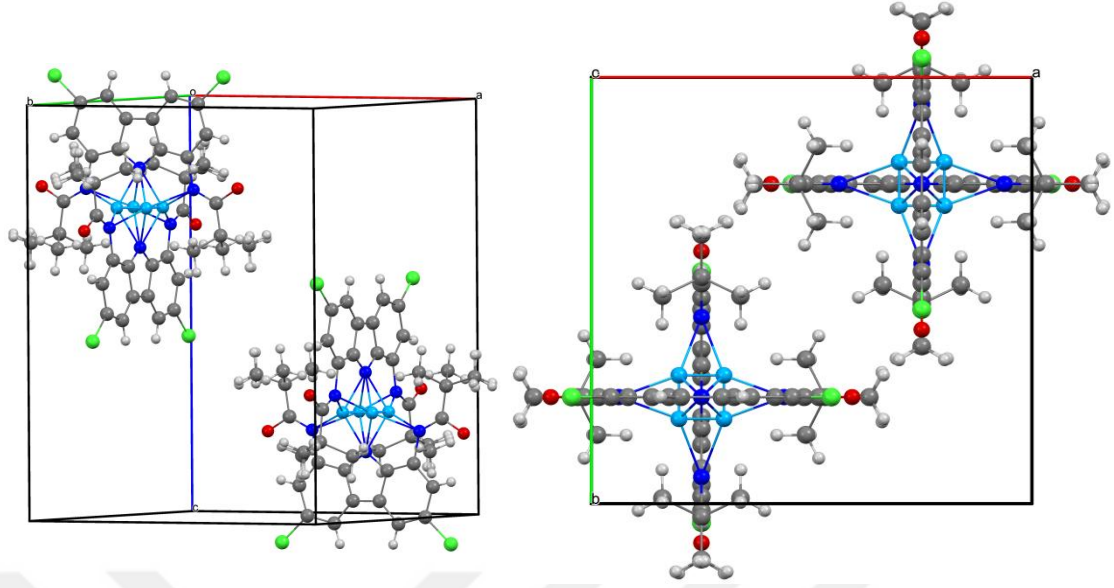
X ışınları tek kristal difraksiyonu ile karakterize edilen metal kompleksleri, ligandların ikili deprotonasyonu sonucu elde edilmiştir. M(II) iyonu ligandlardan gelen her bir N_{amit} ve bir N_{amin} donörü ile koordine olmuş ve monomer M(II) kompleksleri meydana gelmiştir. Bu donörler metal iyonu etrafında beş üyeli iki şelat halkası ($M-N_{amin}-C-C-N_{amit}$) oluşturmuştur. Ayrıca komplekslerdeki C-N bağ uzunlukları incelendiğinde bu değerlerin ortalama bir C-N tek bağ uzunluğundan (1.48 Å) daha kısa olduğu görülmüştür. Elde edilen bu veriler doğrultusunda molekül içerisinde C(O)-NH-Ph-NH-Ph-NH-C(O) fragmentleri arasında kısmi bir elektron delokalizasyonun varlığını gösterir. Elde edilen kristallerden $K[Et_4N][Co(HL^2)_2]$ kompleksinin difraktometre üzerindeki görüntüsü **Şekil 5.18**'de verilmiştir.



Şekil 5.18. Difraktometre üzerindeki $K[Et_4N][Co(HL^2)_2]$ kristalinin görüntüsü.



Şekil 5.19 $K[Et_4N][Co(HL^2)_2]$ Bileşiğinin kristal yapısı.



Şekil 5.20. K[Et₄N][Co(HL²)₂] Bileşiğinin birim hücre yapısı.

Çizelge 5. K[Et₄N][Co(HL²)₂] Kompleksinin bağ uzunlukları.

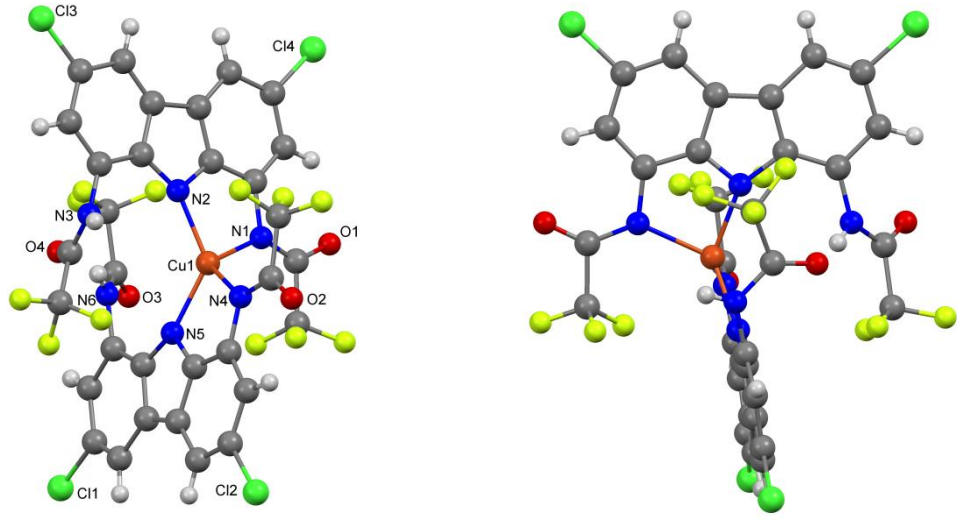
Atom	Atom	Uzunluk /Å	Atom	Atom	Uzunluk/Å
C1	C6	1.3826(3)	C7	C8	1.4418(4)
C1	N1	1.3398(2)	C7	N2	1.2786(3)
C2	C1	1.4041(3)	C7	O1	1.2731(3)
C2	C2 ¹	1.3473(3)	C8	C9 ²	1.5625(3)
C3	C2	1.3756(3)	C9	C8	1.5625(3)
C3	C4	1.3939(3)	C10	C8	1.5008(4)
C4	C11	1.7439(3)	N1	C1 ¹	1.3398(2)
C5	C4	1.3928(3)	N1	Co1	2.0375(4)
C5	C6	1.3934(2)	Co1	N1 ³	2.0375(4)
C6	N2	1.4614(4)			

¹1/2 -x, 3/2 -y, +z; ²1/2 -x, +y, +z; ³-1/2+y, 1-x, 1/2 -z

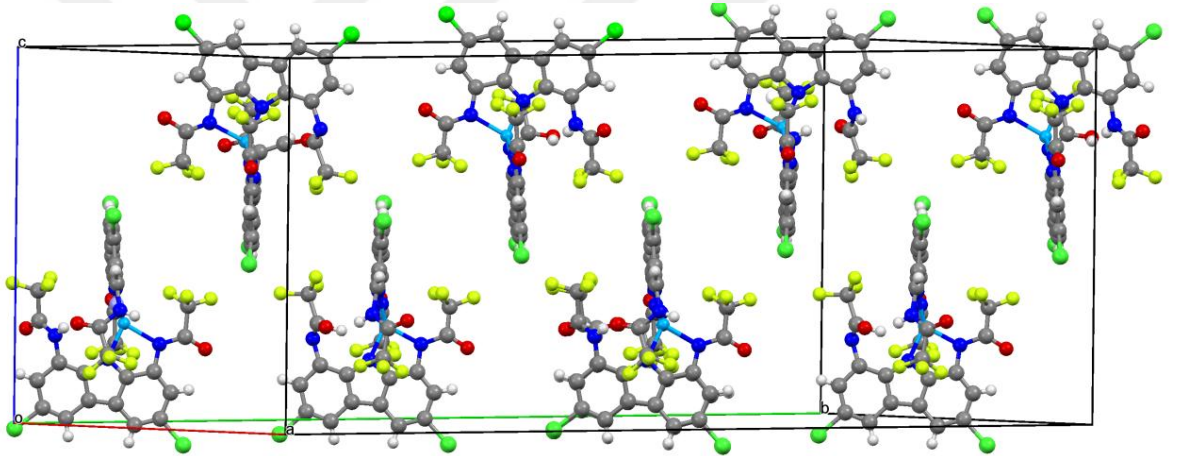
Çizelge 6. K[Et₄N][Co(HL²)₂] Kompleksinin bağ açıları.

Atom	Atom	Atom	Açı ^o	Atom	Atom	Atom	Açı ^o
C6	C1	C2	119.685(3)	N2	C7	C8	125.153(11)
N1	C1	C2	110.507(15)	O1	C7	C8	112.204(15)
N1	C1	C6	129.808(14)	O1	C7	N2	122.64(2)
C2 ¹	C2	C1	106.432(5)	C7	C8	C9	109.465(10)
C2 ¹	C2	C3	133.632(11)	C7	C8	C9 ²	109.462(11)
C3	C2	C1	119.936(16)	C7	C8	C10	114.336(10)
C2	C3	C4	120.534(15)	C9	C8	C9 ²	110.390(13)
C3	C4	C11	124.577(15)	C10	C8	C9	106.555(8)
C5	C4	C3	119.679(3)	C10	C8	C9 ²	106.556(8)
C5	C4	C11	115.744(16)	C1	N1	C1 ¹	106.12(2)
C4	C5	C6	119.793(15)	C1	N1	Co1	103.015(16)
C1	C6	C5	120.373(15)	C1 ¹	N1	Co1	143.704(6)
C1	C6	N2	115.087(4)	C7	N2	C6	128.420(9)
C5	C6	N2	124.540(15)	N1	Co1	N1 ³	118.164(18)

¹1/2-x, 3/2-y, +z; ²1/2-x, +y, +z; ³-1/2+y, 1-x, 1/2-z



Şekil 5.21. $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{HL}^3)_2]$ Bileşiğinin kristal yapısı.



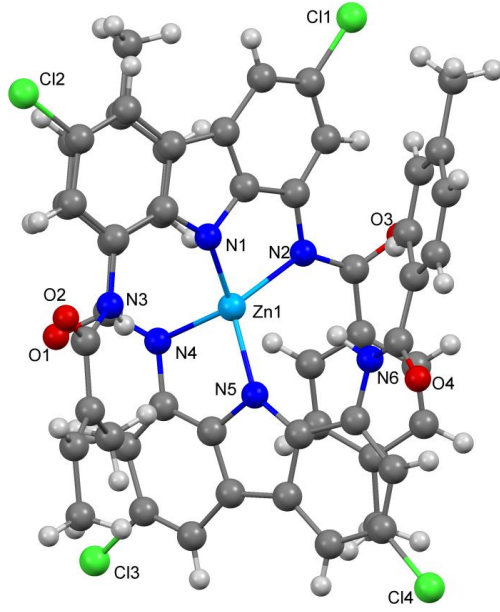
Şekil 5.22. $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{HL}^3)_2]$ Kompleksinin birim hücre yapısı.

Çizelge 7. [Et₄N]₂[Cu(HL³)₂] Kompleksinin bağ uzunlukları.

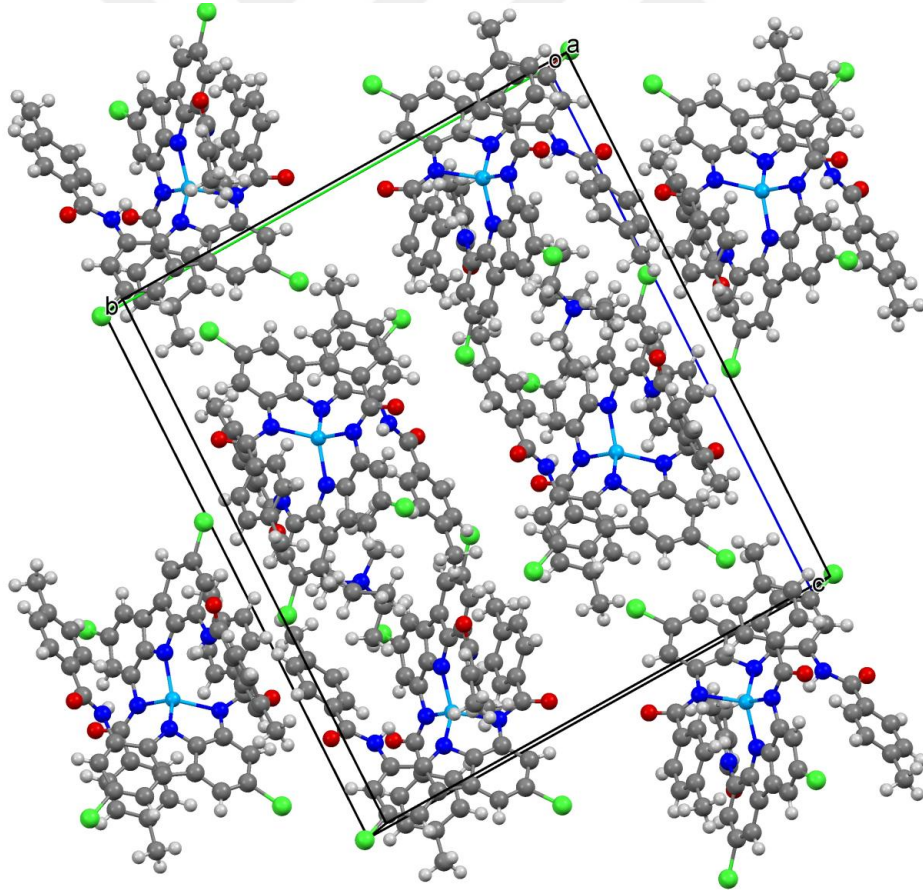
Atom	Atom	Uzunluk/Å	Atom	Atom	Uzunluk /Å
C1	C6	1.46(2)	N2	C28	1.405(18)
C2	C1	1.41(2)	N3	C27	1.402(17)
C2	C3	1.35(2)	N3	C29	1.352(17)
C4	C3	1.41(2)	N4	C2	1.41(2)
C5	C4	1.34(2)	N4	C15	1.349(19)
C6	C5	1.42(2)	N5	C1	1.336(18)
C7	C6	1.39(2)	N5	C12	1.391(18)
C8	C7	1.47(2)	N6	C11	1.401(18)
C9	C8	1.28(2)	N6	C13	1.335(16)
C10	C9	1.42(2)	O1	C17	1.264(17)
C11	C10	1.43(2)	O2	C15	1.187(18)
C12	C7	1.41(2)	O3	C13	1.223(16)
C12	C11	1.371(18)	O4	C29	1.230(15)
C13	C14	1.57(2)	F1	C16	1.360(18)
C15	C16	1.58(2)	F2	C16	1.299(18)
C29	C30	1.519(18)	Cu1	N1	2.122(11)
N1	C17	1.274(18)	Cu1	N2	1.984(12)
N1	C18	1.435(19)	Cu1	N4	2.087(12)
N2	C17	1.389(19)	Cu1	N5	1.988(12)

Çizelge 8. [Et₄N]₂[Cu(HL³)₂] Kompleksinin bağ uzunlukları.

Atom	Atom	Atom	Açı/°	Atom	Atom	Atom	Açı/°
C2	C1	C6	123.3(13)	N3	C27	C28	122.5(12)
N5	C1	C2	124.3(13)	C23	C28	C27	121.9(13)
N5	C1	C6	112.4(13)	N2	C28	C23	109.4(11)
C1	C2	N4	112.6(12)	N2	C28	C27	128.8(13)
N5	C12	C7	111.4(12)	N3	C29	C30	108.8(10)
N6	C13	C14	115.4(12)	O4	C29	C30	119.4(12)
O3	C13	C14	118.4(11)	O4	C29	N3	131.7(12)
N2	Cu1	N1	84.4(5)	O2	C15	C16	115.8(13)
N2	Cu1	N4	126.3(5)	O2	C15	N4	132.9(14)
N2	Cu1	N5	129.8(5)	C18	N1	Cu1	107.5(9)
N4	Cu1	N1	117.5(4)	C17	N2	C28	106.2(12)
N5	Cu1	N1	119.4(5)	C17	N2	Cu1	108.0(9)
N5	Cu1	N4	83.6(5)	C28	N2	Cu1	144.7(9)
C2	N4	Cu1	109.1(9)	C29	N3	C27	118.6(10)
C15	N4	C2	117.1(12)	C1	N5	Cu1	108.7(9)
C15	N4	Cu1	133.7(10)	C12	N5	Cu1	144.0(9)
C1	N5	C12	104.7(12)	C13	N6	C11	124.3(12)



Şekil 5.23. $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Zn}(\text{HL}^5)_2]$ Bileşiğinin kristal yapısı.



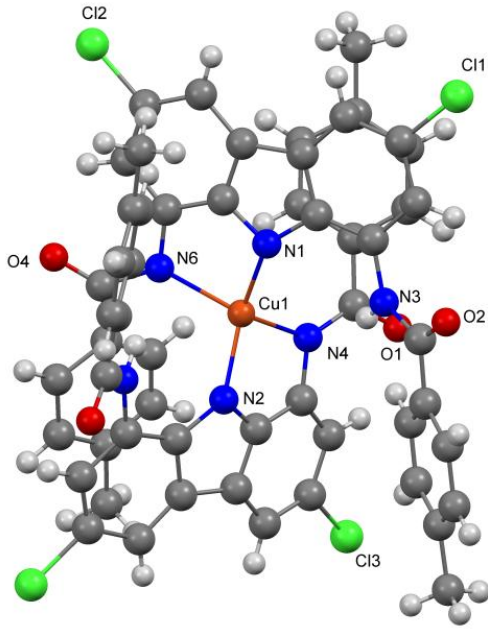
Şekil 5.24. $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Zn}(\text{HL}^5)_2]$ bileşiğinin birim hücre yapısı.

Çizelge 9. $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Zn}(\text{HL}^5)_2]$ Kompleksinin bağ uzunlukları.

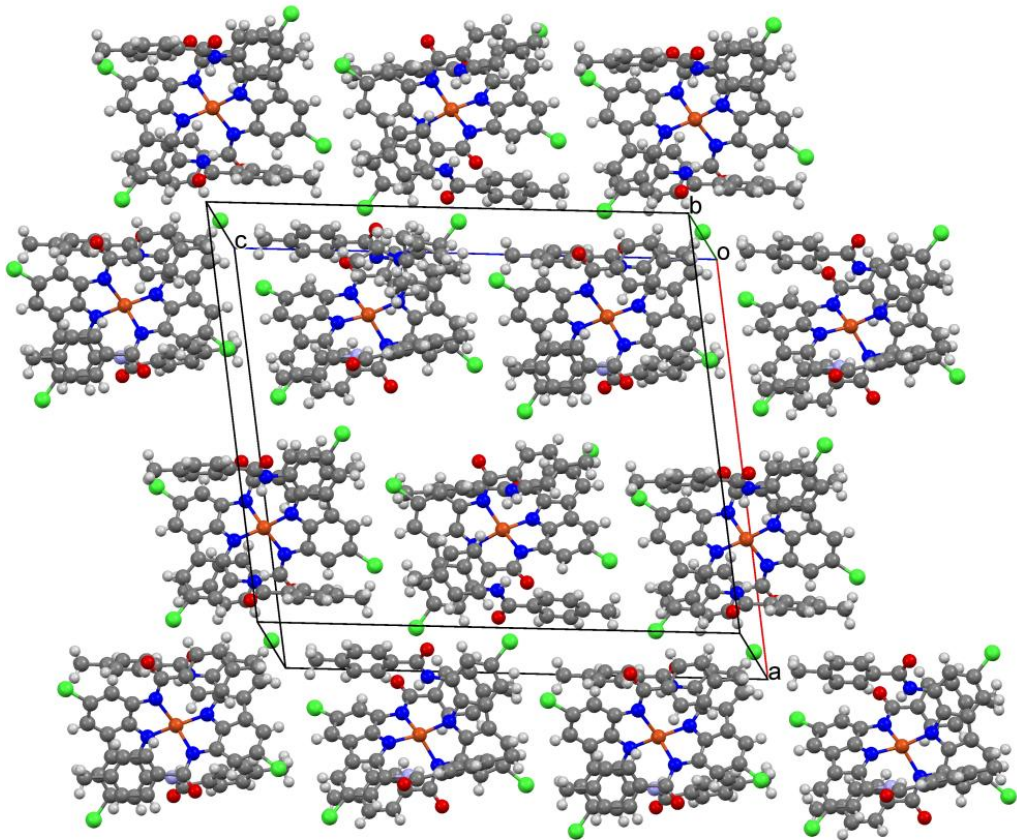
Atom	Atom	Uzunluk /Å	Atom	Atom	Uzunluk /Å
Zn1	N1	1.990(7)	C2	C1	1.388(13)
Zn1	N2	2.048(10)	C2	C3	1.375(11)
Zn1	N4	2.040(8)	C4	C3	1.355(12)
Zn1	N5	2.008(8)	C4	C5	1.422(13)
N1	C32	1.356(14)	C5	C12	1.422(11)
N2	C21	1.404(10)	C6	C5	1.443(13)
N3	C33	1.394(18)	C6	C7	1.414(11)
N4	C10	1.412(12)	C6	C11	1.407(12)
N5	C11	1.417(9)	C7	C8	1.335(14)
N5	C12	1.344(11)	C8	C9	1.458(14)
N6	C1	1.406(10)	C10	C9	1.379(11)
O2	C33	1.148(16)	C11	C10	1.396(13)
O4	C13	1.187(13)	C11	C23	1.703(13)

Çizelge 10. $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Zn}(\text{HL}^5)_2]$ Kompleksinin bağ açıları.

Atom	Atom	Atom	Açı/°	Atom	Atom	Atom	Açı/°
C2	C1	C12	118.1(9)	C22	C21	N2	129.2(14)
C2	C1	N6	121.2(8)	N2	C21	C26	114.4(10)
N6	C1	C12	120.6(10)	C21	C22	C23	121.9(14)
C15	C14	C19	115.8(10)	N1	Zn1	N5	131.9(4)
C19	C14	C13	118.5(13)	N4	Zn1	N2	129.8(4)
C14	C15	C16	122.5(11)	N5	Zn1	N2	114.7(3)
C15	C16	C17	118.6(13)	N5	Zn1	N4	87.2(3)
C3	C4	C5	118.6(8)	N1	C32	C27	111.8(11)
C4	C5	C6	135.0(8)	N1	C32	C31	127.9(9)
C4	C5	C12	120.6(9)	N3	C33	C34	119.0(12)
C12	C5	C6	104.4(9)	O2	C33	C34	120.3(18)
C7	C6	C5	136.2(9)	O2	C33	N3	120.5(14)
C7	C8	C13	119.1(8)	C26	N1	Zn1	104.7(8)
C9	C8	C13	112.1(9)	C32	N1	C26	104.1(8)
C10	C9	C8	114.9(9)	C32	N1	Zn1	147.2(7)
C7	C8	C13	119.1(8)	C26	N1	Zn1	104.7(8)
O4	C13	N6	123.2(10)	N1	Zn1	N2	87.2(3)
C15	C14	C13	125.7(10)	N1	Zn1	N4	111.7(3)



Şekil 5.25. $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{HL}^5)_2]$ Bileşiğinin kristal yapısı.



Şekil 5.26. $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{HL}^5)_2]$ Bileşiğinin birim hücre yapısı.

Çizelge 11. $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{HL}^5)_2]$ Kompleksinin bağ uzunlukları.

Atom	Atom	Uzunluk/Å	Atom	Atom	Uzunluk/Å
N1	Cu1	1.948(3)	C1	C2	1.412(6)
N2	C5Y	1.38(2)	C1	C11	1.404(6)
N2	Cu1	1.942(3)	C1	N4	1.415(5)
N4	Cu1	2.072(3)	C3	C2	1.397(6)
N6	Cu1	2.070(4)	C3	C13	1.762(5)
C4	C3	1.386(6)	C5	C4	1.395(6)
C10	C6	1.432(15)	C7	C14	1.767(8)
C10	C9	1.388(13)	C29	C40	1.401(6)
C10	N2	1.386(11)	C29	N6	1.408(5)
C11	C5	1.407(5)	C38	N3	1.427(5)
C11	N2	1.376(5)	C39	N1	1.400(5)
C12	C13	1.488(6)	C40	N1	1.376(5)
C12	N4	1.366(5)	C38	C37	1.391(6)
C12	O1	1.231(5)	C13	C14	1.388(6)

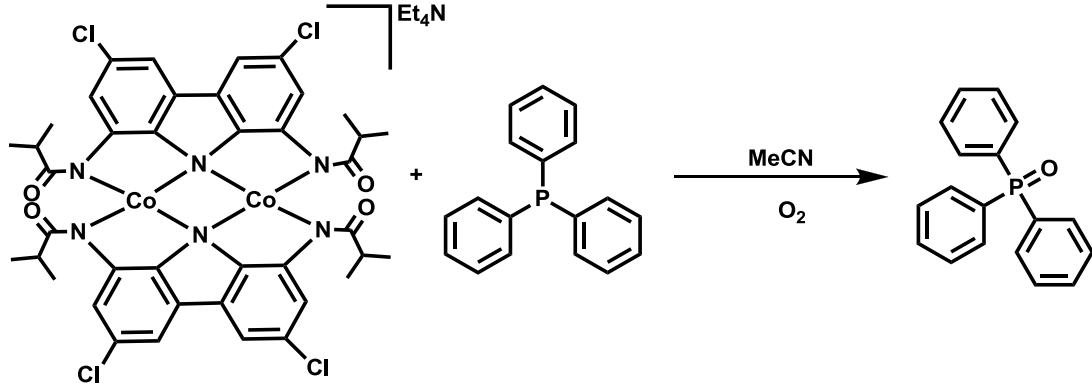
Çizelge 12. $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{HL}^5)_2]$ Kompleksinin bağ uzunlukları.

Atom	Atom	Atom	Açı/°	Atom	Atom	Atom	Açı/°
C10	C6	C5	107.0(8)	C2	C1	N4	129.7(4)
C8	C7	C14	115.8(6)	C11	C1	C2	116.1(4)
C9	C8	C7	119.7(7)	C11	C1	N4	113.8(4)
C10	C9	C8	117.7(8)	C17	C18	C13	121.0(5)
N2	C10	C6	109.7(8)	C3	C2	C1	119.1(4)
N2	C10	C9	129.6(9)	C4	C3	C2	124.6(4)
C1	C11	C5	123.9(4)	C4	C3	C13	118.5(3)
N2	C11	C1	122.6(4)	C3	C4	C5	116.9(4)
N2	C11	C5	113.4(4)	C4	C5	C4Y	132.6(10)
N4	C12	C13	116.4(4)	C4	C5	C6	136.9(6)
O1	C12	C13	119.2(4)	C4	C5	C11	119.3(4)
O1	C12	N4	124.4(4)	C18	C17	C16	121.1(5)
C14	C13	C12	122.7(4)	C11	C5	C6	103.8(5)
C14	C13	C18	118.7(4)	N1	Cu1	N4	110.73(14)
C18	C13	C12	118.6(5)	N1	Cu1	N6	84.85(14)
C14	C15	C16	120.1(5)	N2	Cu1	N1	143.68(15)
C15	C16	C19	120.1(5)	N2	Cu1	N4	85.20(14)
C17	C16	C15	118.7(5)	N2	Cu1	N6	107.80(14)

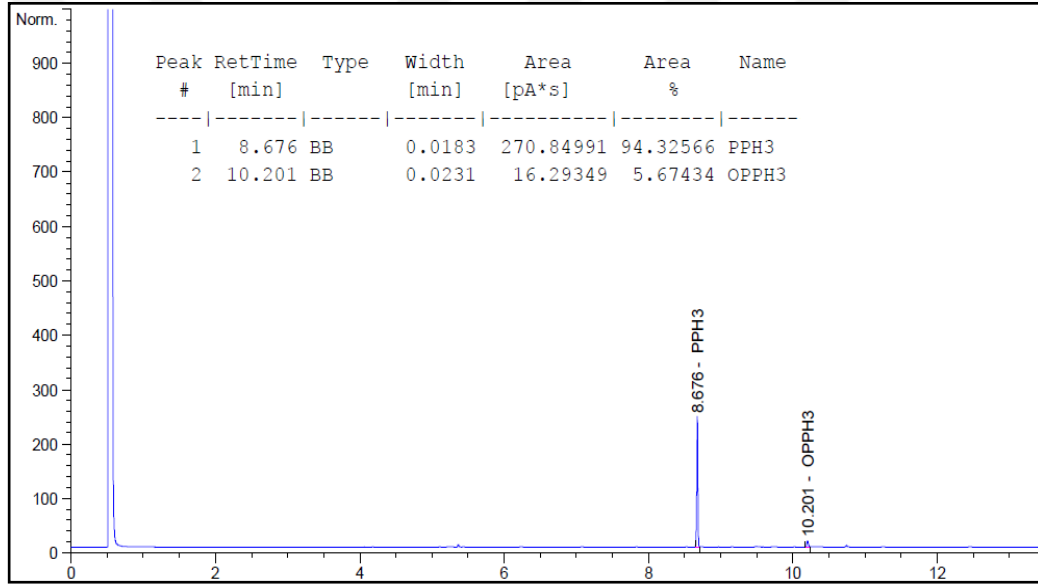
5.2. METAL KOMPLEKSLERİNİN KATALİTİK AKTİVİTE BULGULARI

Sentezlenen tüm metal komplekslerinin dioksijen varlığındaki trifenilfosfin (PPh_3) bileşiğinin oksidasyonu üzerindeki katalitik etkisi incelenmiştir. Katalitik aktivite testleri boyunca trifenilfosfin (PPh_3) bileşiğinin, trifenilfosfinoksite (OPPh_3) oksidasyonu GC aracılığıyla gözlenmiştir.

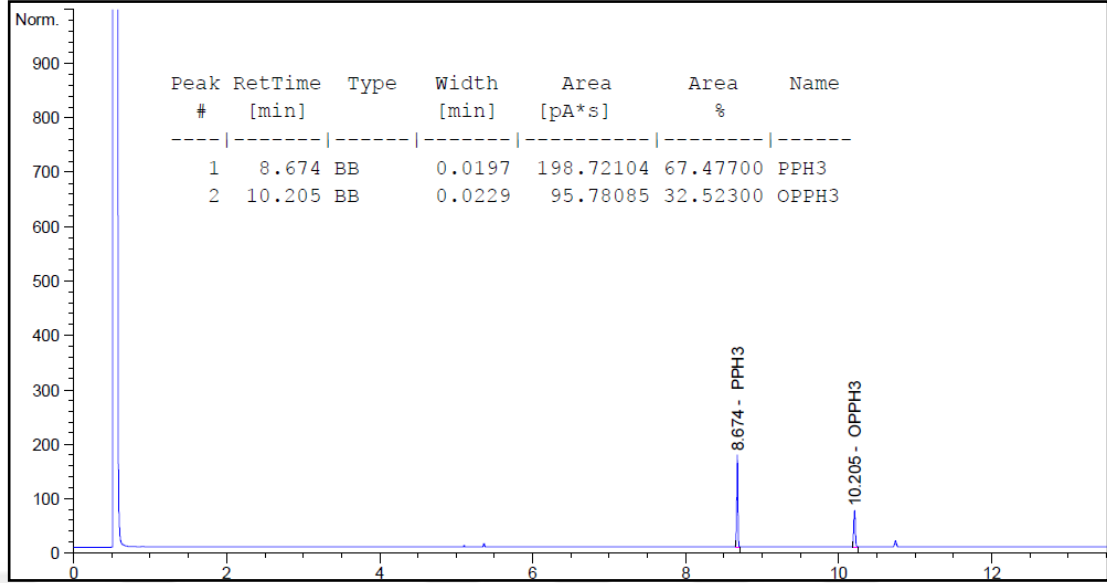
Katalizör olarak kullanılan $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}_2(\text{L}^1)_2]$ bileşiğinin dioksijen varlığında trifenilfosfinin trifenilfosfinoksite'e oksidasyonu (Şekil 5.27) sırasıyla $t = 1$, $t = 20$, $t = 48$ ve $t = 72$ saat içinde alınan numuneler ile GC sonuçlarıyla gözlenmiştir (Şekil 5.28-5.31).



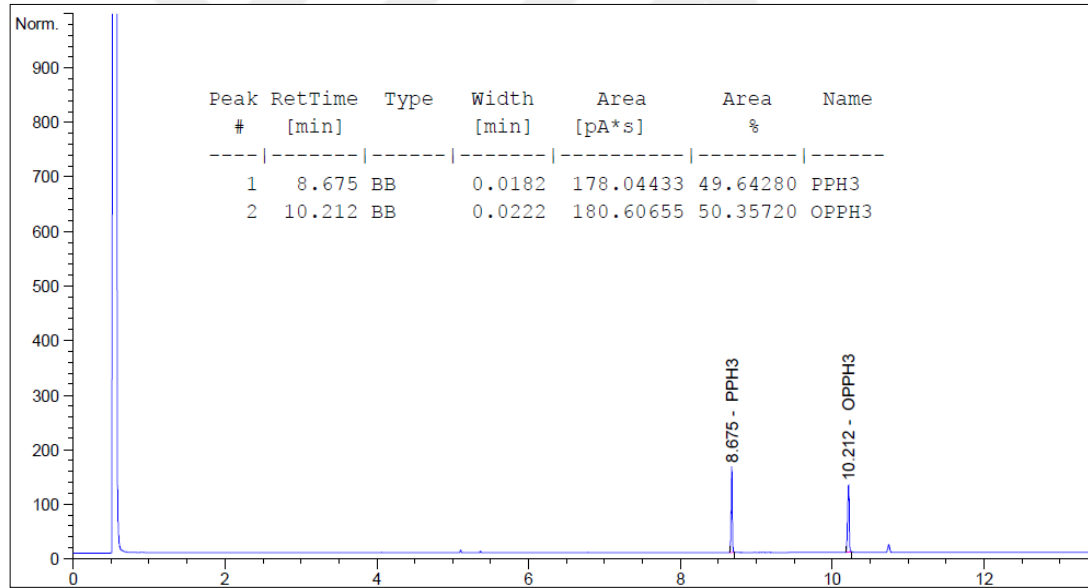
Şekil 5.27. $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}_2(\text{L}^1)_2]$ bileşiğinin dioksijen varlığında trifenilfosfinin trifenilfosfinoksit'e oksidasyonu.



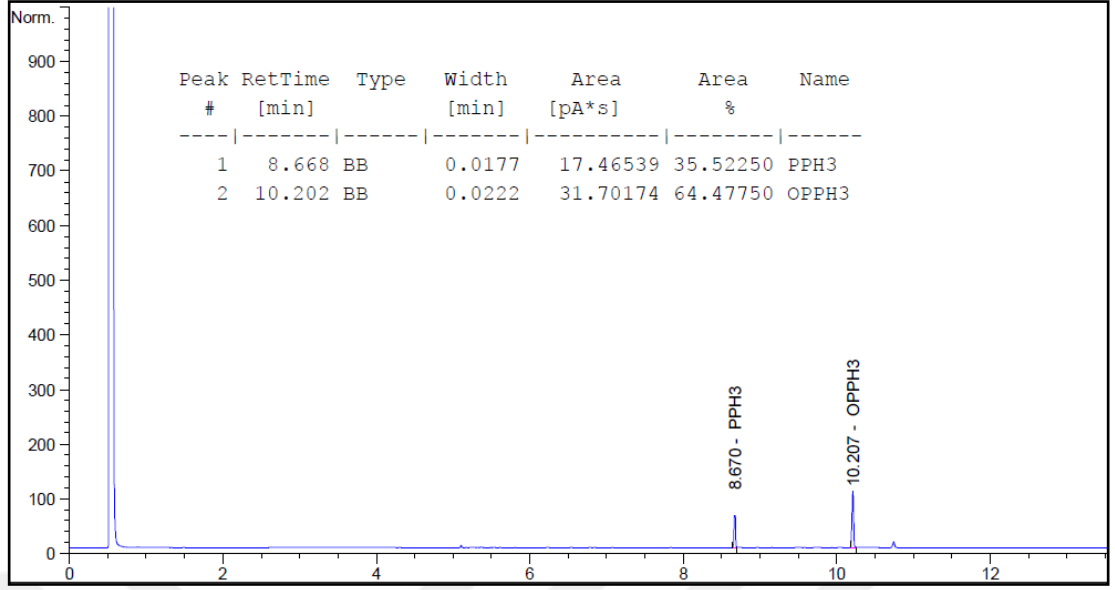
Şekil 5.28. Trifenilfosfin bileşiğinin oksidasyon reaksiyonunun GC spektrumu ($\text{PPh}_3 + [\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}_2(\text{L}^1)_2]$, $t = 1$ saat).



Şekil 5.29. Trifenilfosfin bileşiğinin oksidasyon reaksiyonunun GC spektrumu (PPh_3 + $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}_2(\text{L}^1)_2]$, t = 20 saat).



Şekil 5.30. Trifenilfosfin bileşiğinin oksidasyon reaksiyonunun GC spektrumu (PPh_3 + $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}_2(\text{L}^1)_2]$, t = 48 saat).



Şekil 5.31. Trifenilfosfin bileşiğinin oksidasyon reaksiyonunun GC spektrumu (PPh_3 + $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}_2(\text{L}^1)_2]$, $t = 72$ saat).

Çizelge 13. Sentezlenen komplekslerin O₂ ile trifenilfosfin bileşiğinin oksidasyon reaksiyonu üzerindeki katalitik etkileri

Katalizör	Süre/ saat	Dönüşüm (%)	TON	TOF (s ⁻¹)	Ürün
[Et ₄ N] ₂ [Co ₂ (L ¹) ₂]	72	%64	6.4	0.089	OPPh ₃
[Et ₄ N] ₂ [Zn(HL ¹) ₂]	72	-	-	-	-
[Et ₄ N] ₂ [Co ₂ (L ²) ₂]	72	%61	6.1	0.085	OPPh ₃
[Et ₄ N] ₂ [Zn ₂ (L ²) ₂]	72	-	-	-	-
K[Et ₄ N][Co(HL ²) ₂]	72	%54	5.4	0.075	OPPh ₃
[Et ₄ N] ₂ [Zn(HL ²) ₂]	72	-	-	-	-
[Et ₄ N] ₂ [Cu(HL ³) ₂]	72	-	-	-	OPPh ₃
[Et ₄ N] ₂ [Ni(HL ⁴) ₂]	72	%15	1.5	0.021	OPPh ₃
K ₂ [Co(HL ⁴) ₂]	72	%21	2.1	0.033	OPPh ₃
K ₂ [Ni(HL ⁴) ₂]	72	-	-	-	OPPh ₃
[Et ₄ N] ₂ [Cu(HL ⁵) ₂]	72	-	-	-	-
[Et ₄ N] ₂ [Ni(HL ⁵) ₂]	72	%15	1.5	0.021	OPPh ₃
K ₂ [Zn(HL ⁶) ₂]	72	-	-	-	-
K ₂ [Zn ₂ (L ⁶) ₂]	72	-	-	-	-
K ₂ [Ni(HL ⁶) ₂]	72	%9	0.9	0.010	OPPh ₃
[Et ₄ N] ₂ [Zn(HL ⁵) ₂]	72	-	-	-	-
K ₂ [Ni ₂ (L ⁶) ₂]	72	-	-	-	OPPh ₃
K ₂ [Co(HL ⁶) ₂]	72	%32	3.2	0.044	OPPh ₃
[Et ₄ N] ₂ [Zn(HL ⁷) ₂]	72	-	-	-	-
[Et ₄ N] ₂ [Co(HL ⁷) ₂]	72	%18	1.8	0.025	OPPh ₃

“-“ Aktivasyon yok.

Katalitik oksidasyon testlerinden önce trifenilfosfinin oksidasyonu için sadece O₂ ile testler yapılmış 72 saat içinde % 4.9'luk bir oksidasyon gözlenmiştir. Ayrıca söz konusu bileşik için oksidasyon testleri O₂ ve en etkin metal olduğundan CoBr₂ tuzu için yapılmış ve benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Trifenilfosfin bileşiğinin oksidasyonunda sentezlenen kompleks bileşiklerden sadece [Et₄N]₂[Co₂(L¹)₂], [Et₄N]₂[Co₂(L²)₂] ve K[Et₄N][Co(HL²)₂] metal komplekslerinin % 50'nin üzerinde katalitik etkinlik gösterdiğı tespit edilmiştir (**Çizelge 13**).

Tez kapsamında sentezlenen Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Zn(II) metal komplekslerinin dioksijen varlığında trifenilfosfin bileşiğinin oksidasyonundaki katalitik etkinliğı incelenmiştir. **Çizelge 13**'de de görüldüğü gibi Co(II) metallinin

oluşturduğu komplekslerin diğer geçiş metallerine göre trifenilfosfin bileşiğinin oksidasyonunda etkin olduğu, Zn(II) ve Cu(II) metalleri ile oluşturulan komplekslerin ise etkin olmadığı görülmüştür. Bununla birlikte bu etkinlik üzerinde, karbazol iskeletine bağlı elektron çekici ya da elektron salıcı grupların katkısı olduğu tespit edilmiştir. İskelette elektron çekici grupların varlığı katalitik etkinliği azaltırken, elektron salıcı grupların varlığı katalitik etkinliğe pozitif yönde katkı sağlamıştır. Elektron salıcı gruplara sahip H_3L^1 ve H_3L^2 ligandlarının oluşturduğu metal kompleksleri, diğer tüm ligandların oluşturduğu metal komplekslerinden daha etkin katalizör özelliği göstermiştir.

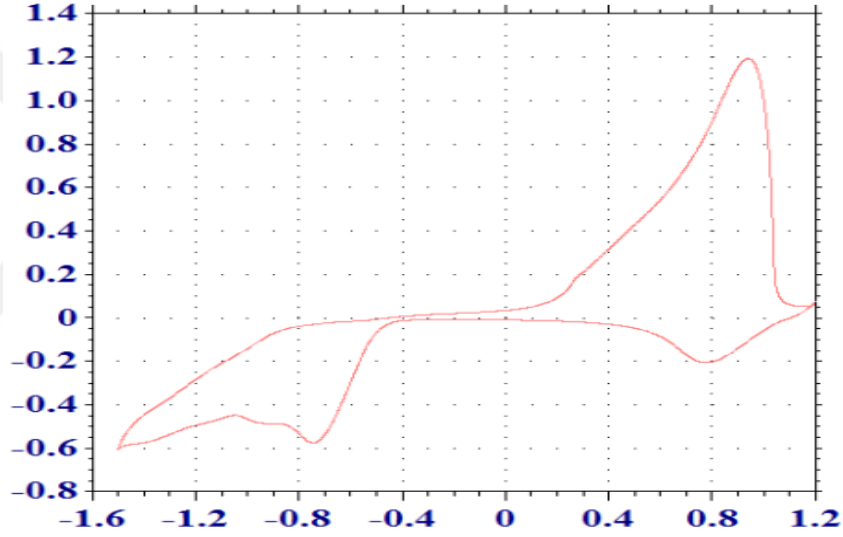
5.3. DÖNGÜSEL VOLTAMETRİ SONUÇLARI

Kompleks bileşiklerin redoks aktif özelliklerini belirlemek için döngüsel voltamogram (CV) çalışmaları inert atmosferde (Glove-Box) CHI 660D model elektrokimyasal çalışma ünitesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bütün ölçümler susuz ortamda 0.1 M $[Bu_4N][PF_6]$ (tetrabutilamonyum hekzaflorofosfat) içeren asetonitril çözücü içerisinde kaydedilmiştir. Camı karbon (3 mm) çalışma elektrodu, Pt çubuk karşı elektrot ve susuz Ag/Ag^+ (0.01 M $AgNO_3$ /asetonitril) referans elektrodu olarak kullanılmıştır. Döngüsel voltamogramların tamamı $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tarama hızında kaydedilmiştir. Bütün potansiyeller standart ferrosen/ferrosenyum (Fc/Fc^+) redoks çiftine göre ayarlanmıştır.

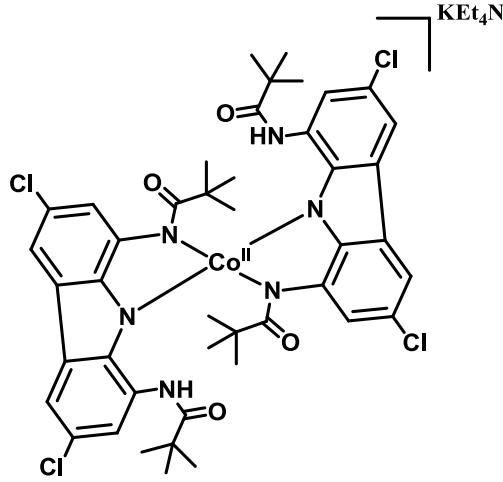
Şekil 5.33'de gösterilen $K[Et_4N][Co(HL^2)_2]$ kompleks bileşiğinin redoks aktif olduğu düşünüldüğünde döngüsel voltamogramda dört elektron transferinin gözlenmesi gerekmektedir. Voltamogram incelendiğinde iki yarı tersinir (E_1 ve E_2) ve bir tersinir (E_3) reaksiyon gözlenmektedir. Döngüsel voltamogramda gözlenen $E_1 = -0.01\text{ V}$ ($\Delta E_p = 310\text{ mV}$) ve $E_2 = 0.11\text{ V}$ ($\Delta E_p = 220\text{ mV}$) ta gözlenen yükseltgenme pikleri birer elektron transferi olup ligandın semikinon radikali ve kinon oluşmasına ait olduğu söylenebilir (Şekil 5.34). Daha pozitif potansiyelde $E_3 = 0.32\text{ V}$ 'ta ($\Delta E_p = 90\text{ mV}$) gözlenen tersinir yükseltgenme pikinin iki elektronlu olduğu MacBeth ve arkadaşlarının yaptığı benzer çalışmada belirtilmektedir [94]. Farklı bir çalışmada Heyduk ve arkadaşlarının, sentezledikleri Tantalum metal merkezli redoks aktif bileşiğin döngüsel voltamogramında bir elektronlu iki tersinir

redoks pikinden sonra daha pozitif bir potansiyelde benzer bir yükseltgenme piki gözlemlendiğinden bahsedilmektedir. Heyduk ve ark, emin olmamakla birlikte yükseltgenme pikinin bir kimyasal reaksiyonun oluşumuna veya metal-çözücü etkileşimine bağlı olarak oluştuğu belirtilmiştir [92].

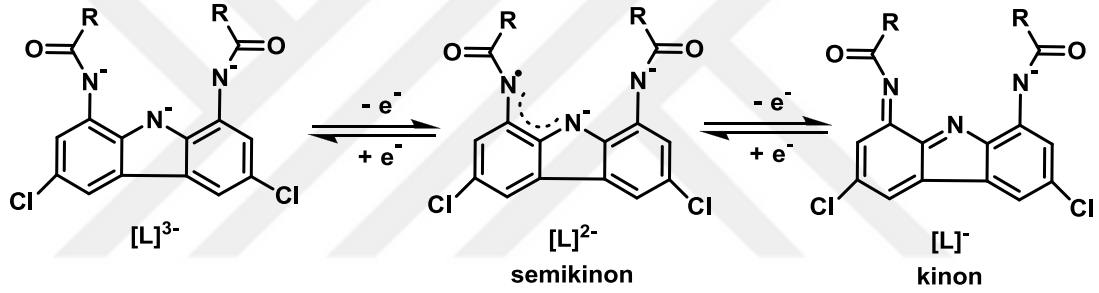
Ayrıca elde edilen indirgenme ve yükseltgenme piklerinin liganda ait olduğunu kanıtlamak için en CoBr_2 tuzunun aynı şartlardaki döngüsel voltamogramı alınmış ve bir tersinir reaksiyon gözlenmiştir. Voltamogram incelendiğinde CoBr_2 pik potansiyeli ile metal komplekslerinin pik potansiyelleri arasında keskin farklılık olduğu ve ortaya çıkan yükseltgenme ve indirgenme pikinin $\text{Co}^{2+} \leftrightarrow \text{Co}^{3+} + e^-$ ait olduğu düşünülmüştür (Şekil 5.32).



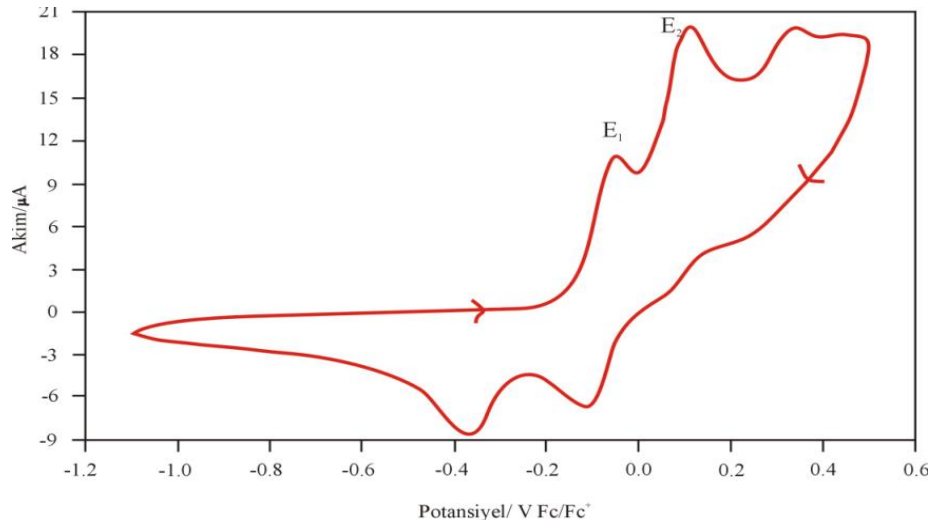
Şekil 5.32. CoBr_2 tuzunun camısı karbon elektrotta 0.1 M $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ içeren asetonitril çözücü ortamında 100 mV.s^{-1} tarama hızında kaydedilen döngüsel voltamogramı.



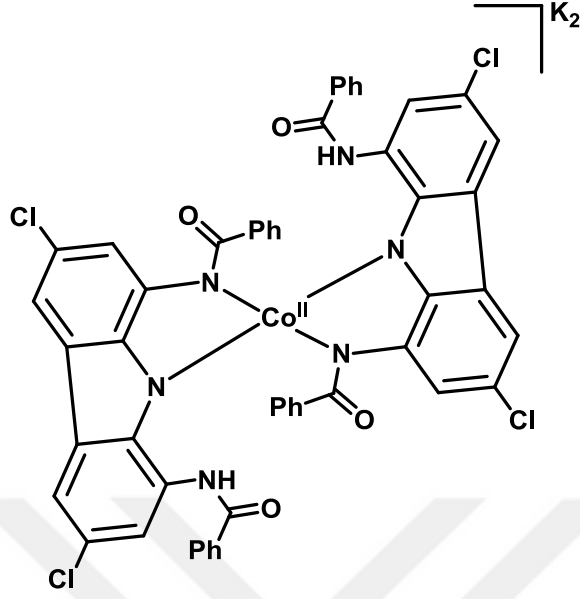
Şekil 5.33. $K[Et_4N][Co(HL^2)_2]$ Kompleks bileşiğinin yapısı.



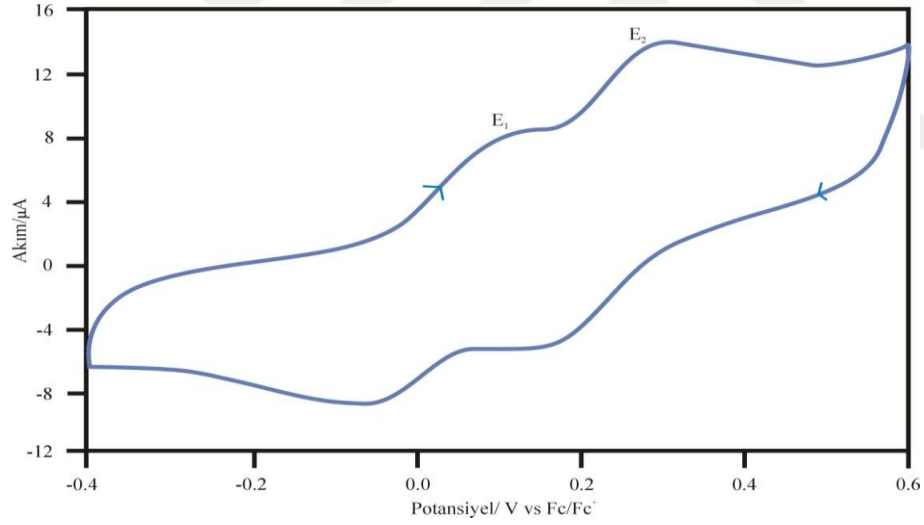
Şekil 5.34. Redoks aktif liganda ait kinon oluşum mekanizması.



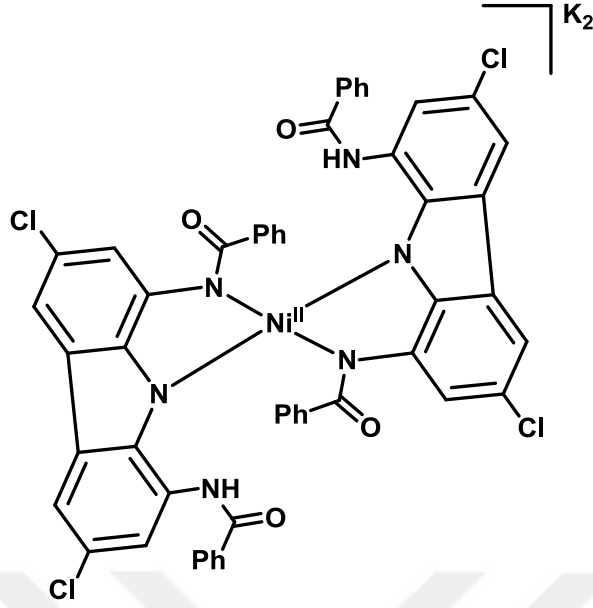
Şekil 5.35. $K[Et_4N][Co(HL^2)_2]$ Kompleksinin camı karbon elektrotta 0.1 M $[Bu_4N]PF_6$ içeren asetonitril çözücü ortamında $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ tarama hızında kaydedilen döngüsel voltamogramı.



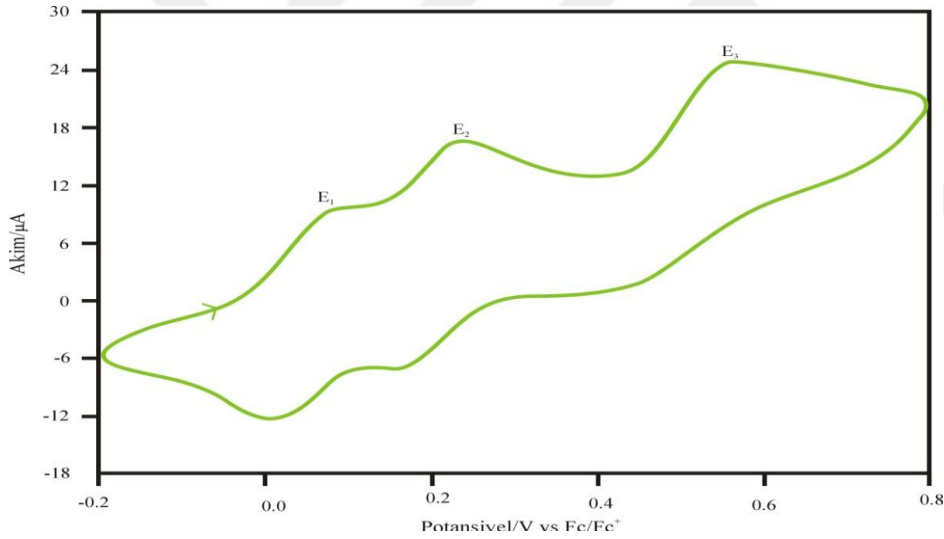
Şekil 5.36. $K_2[Co(HL^4)_2]$ Kompleks bileşiğinin yapısı.



Şekil 5.37. $K_2[Co(HL^4)_2]$ kompleksinin camı karbon elektrotta 0.1 M $[Bu_4N]PF_6$ içeren asetonitril çözücü ortamında 100 mV.s^{-1} tarama hızında kaydedilen döngüsel voltamogramı.



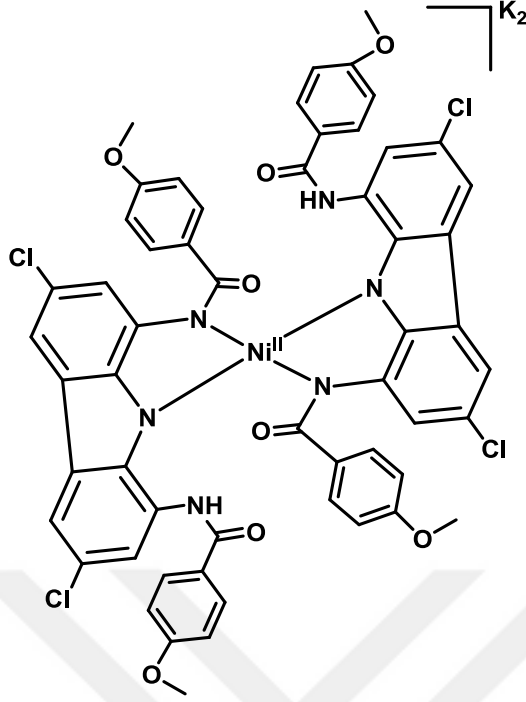
Şekil 5.38. $K_2[Ni(HL^4)_2]$ Kompleks bileşiğinin yapısı.



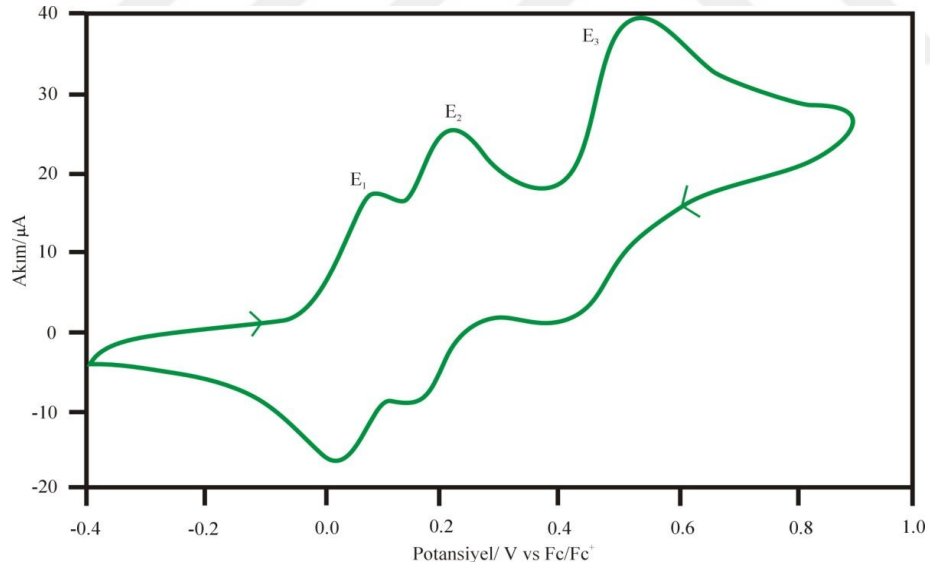
Şekil 5.39. $K_2[Ni(HL^4)_2]$ kompleksinin camı karbon elektrotta 0.1 M $[Bu_4N]PF_6$ içeren asetonitril çözücü ortamında 100 mV.s^{-1} tarama hızında kaydedilen döngüsel voltamogramı.

$K_2[Co(HL^4)_2]$, $K_2[Ni(HL^4)_2]$, $K_2[Ni(HL^6)_2]$, $[Et_4N]_2[Co(HL^7)_2]$, $[Et_4N]_2[Co_2(L^1)_2]$, $[Et_4N]_2[Ni(HL^5)_2]$ ve $K_2[Co(HL^6)_2]$ kompleks bileşiklerinin elektrokimyasal davranışları aynı şartlar altında incelenmiştir (Şekil 5.37, 5.39, 5.40, 5.42, 5.44, 5.46 ve 5.48). $K_2[Ni(HL^6)_2]$ bileşiğinin döngüsel voltamogramı incelendiğinde iki tersinir (E_1 ve E_2) ve bir yarı tersinir (E_3) redoks pikleri gözlenmiştir. $E_1 = -0.07 \text{ V}$ ($\Delta E_p = 55 \text{ mV}$) ve $E_2 = 0.11 \text{ V}$ ($\Delta E_p = 60 \text{ mV}$) ta

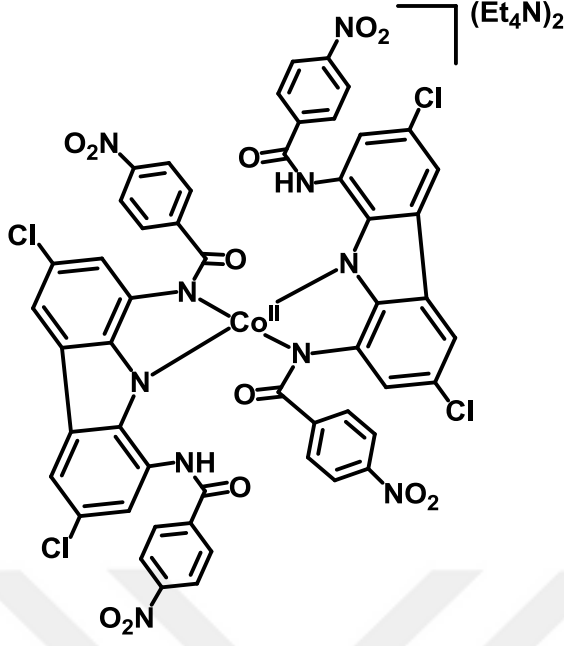
gözlenen yükseltgenme pikleri birer elektron transferi olup ligandın yükseltgenmesine aittir. $E_3 = 0.53$ V'ta ($\Delta E_p = 113$ mV) gözlenen pik merkez metalin yükseltgenmesine ait olabileceği düşünülmektedir. $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^7)_2]$ ve $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}_2(\text{L}^1)_2]$ için kaydedilen döngüsel voltamogramlarda $E_1 = 0.37$ V ($\Delta E_p = 68$ mV) ve $E_2 = 0.62$ V ($\Delta E_p = 74$ mV) gözlenen tersinir pikler kompleks bileşiklerdeki ligandın yükseltgenmesine aittir. Benzer elektrokimyasal davranış $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}_2(\text{L}^1)_2]$ bileşikte de gözlenmiştir. Voltamogramda $E_1 = 0.24$ V'ta ($\Delta E_p = 70$ mV) ve $E_2 = 0.53$ V'ta ($\Delta E_p = 160$ mV) gözlenen redoks pikleri ligandın yükseltgenmesine aittir. $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{HL}^5)_2]$ kompleksi için $E_1 = 0.12$ V ($\Delta E_p = 75$ mV) ve $E_2 = 0.26$ V ($\Delta E_p = 78$ mV) ve $E_3 = 0.66$ V ($\Delta E_p = 180$ mV) redoks pikleri gözlenmiştir. $\text{K}_2[\text{Co}(\text{HL}^6)_2]$ ve $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{HL}^5)_2]$ bileşiklerindeki süstitüentlerin bağlanma yerlerine bağlı olarak potansiyel kaymalarına sebep olmaktadır. $\text{K}_2[\text{Co}(\text{HL}^6)_2]$ (Şekil 5.47) bileşiği için kaydedilen döngüsel voltamogramda diğer kompleks bileşiklerden farklı olarak döngü sayısı arttıkça redoks pik akımlarında bir düşüş gözlenmiştir. Pik akımlarındaki bu düşüş kesin olmamakla birlikte kompleks bileşiğin polimerleşerek elektrotun yüzeyini kapladığını düşündürmektedir. Polimer filmin oluşup oluşmadığını anlamak için daha detaylı elektrokimyasal çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır. $\text{K}_2[\text{Co}(\text{HL}^6)_2]$ için $E_1 = 0.13$ V ($\Delta E_p = 100$ mV) ve $E_2 = 0.31$ V ($\Delta E_p = 80$ mV) gözlenen pikler ligandın yükseltgenmesine aittir (Şekil 5.48).



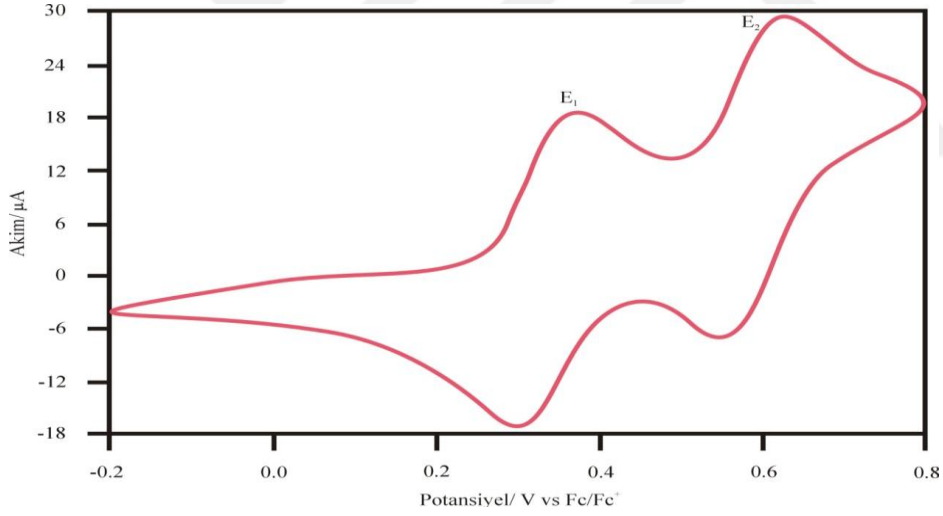
Şekil 5.40. $K_2[Ni(HL)^6]$ Kompleks bileşiğinin yapısı.



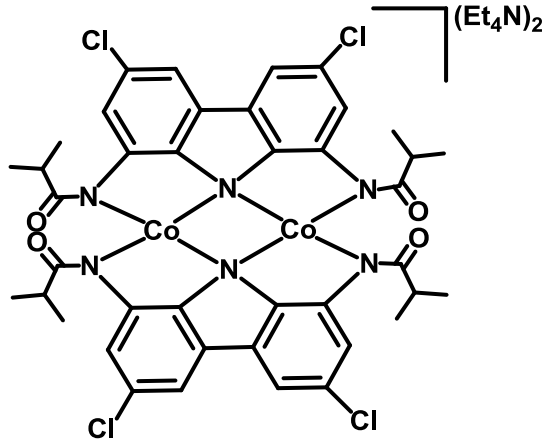
Şekil 5.41. $K_2[Ni(HL)^6]$ Kompleksinin camı karbon elektrotta 0.1 M $[Bu_4N]PF_6$ içeren asetonitril çözücü ortamında 100 mV.s-1 tarama hızında kaydedilen döngüsel voltamogramı.



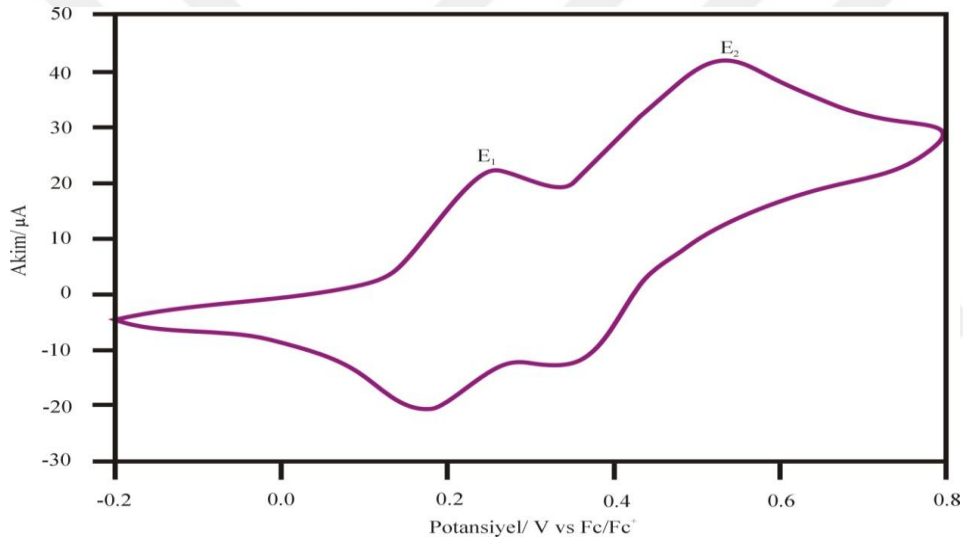
Şekil 5.42. $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^7)_2]$ Kompleks bileşiğinin yapısı.



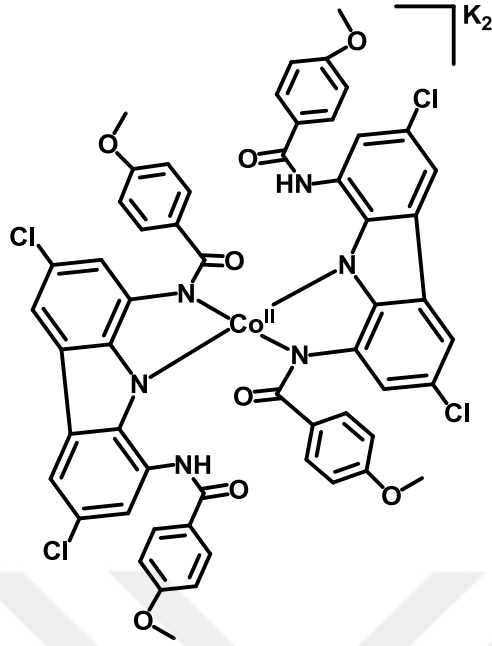
Şekil 5.43. $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^7)_2]$ kompleksinin camı karbon elektrotta 0.1 M $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ içeren asetonitril çözücü ortamında $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ tarama hızında kaydedilen döngüsel voltamogramı.



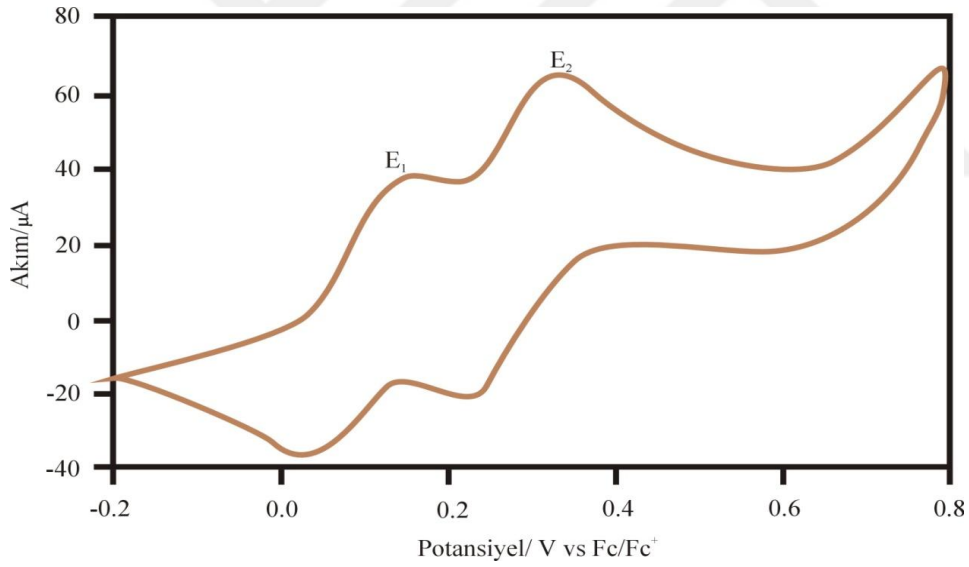
Şekil 5.44. $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}_2(\text{L}^1)_2]$ kompleks bileşiğinin yapısı.



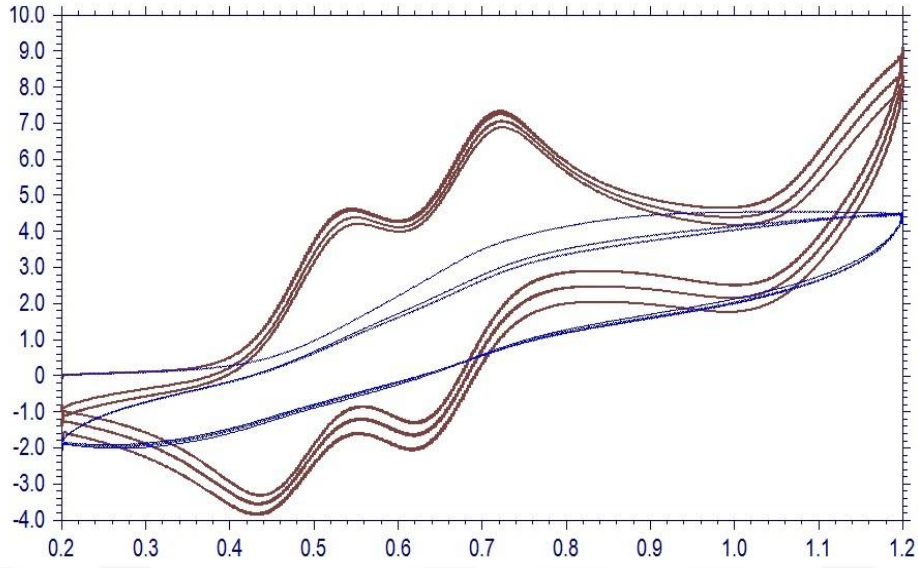
Şekil 5.45. $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}_2(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin camı karbon elektrotta 0.1 M $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ içeren asetonitril çözücü ortamında $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tarama hızında kaydedilen döngüsel voltamogramı.



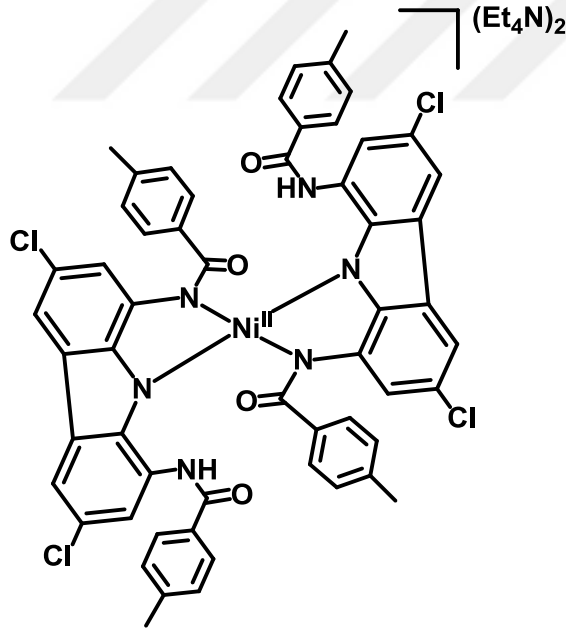
Şekil 5.46. $K_2[Co(HL^6)_2]$ Kompleks bileşiğinin yapısı.



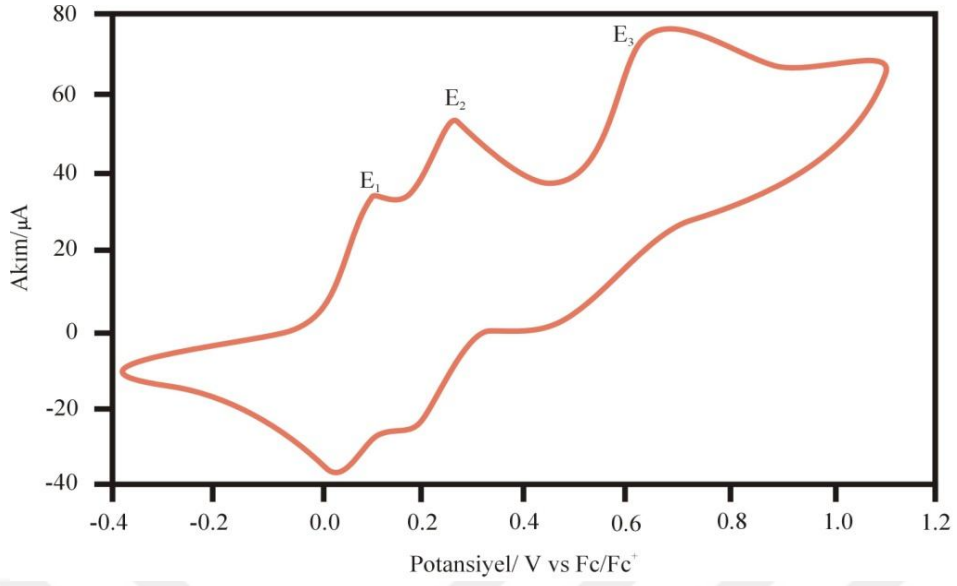
Şekil 5.47. $K_2[Co(HL^6)_2]$ Kompleksinin camsı karbon elektrotta 0.1 M $[Bu_4N]PF_6$ içeren asetonitril çözücü ortamında 100 mV.s^{-1} tarama hızında kaydedilen döngüsel voltamogramı.



Şekil 5.48. $K_2[Co(HL^6)_2]$ Kompleksinin camısı karbon elektrotta 0.1 M $[Bu_4N]PF_6$ içeren asetonitril çözücü ortamında $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tarama hızındaki kayıt esnasında akım şiddetindeki azalmayı gösteren döngüsel voltamogramı.



Şekil 5.49. $[Et_4N]_2[Ni(HL^5)_2]$ Kompleks bileşiğinin yapısı



Şekil 5.50. $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{HL}^5)_2]$ kompleksinin camı karbon elektrotta 0.1 M $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ içeren asetonitril çözücü ortamında $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tarama hızında kaydedilen döngüsel voltamogramı.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında;

- 3,6-Dikloro-9*H*-karbazol (2), 3,6-Dikloro-1,8-dinitro-9*H*-karbazol (3) ve 3,6-Dikloro-9*H*-karbazol-1,8-diamin (4) çıkış bileşikler sentezlenmiş ve bu bileşiklerin yapıları ¹H NMR, ¹³C NMR, COSY, HMQC, LC-MS ve FT-IR teknikleriyle aydınlatılmıştır.
- 3,6-Dikloro-9*H*-karbazol-1,8-diamin (4) bileşiğinin farklı elektronik özelliklere sahip isobutiril klorür, pivaloil klorür, 2,2,2-trifloroasetil klorür, benzoil klorür, 4-metil benzoil klorür, 4-metoksi benzoil klorür ve 4-nitro benzoil klorür ile tepkitilmesi sonucu, tezin kapsamında kullanılacak olan *N,N'*-(3,6-dikloro-9*H*-karbazol-1,8-diil)*bis*(2-metilpropanamid), H₃L¹, *N,N'*-(3,6-dikloro-9*H*-karbazol-1,8 diil)*bis*(2,2-dimetilpropanamid), H₃L², *N,N'*-(3,6-dikloro-9*H*-karbazol-1,8-diil)*bis*(2,2,2-trifloroasetamid), H₃L³, *N,N'*-(3,6-Dikloro-9*H*-karbazol-1,8-diil)dibenzamid, H₃L⁴, *N,N'*-(3,6-dikloro-9*H*-karbazol-1,8-diil)*bis*(4-metilbenzamid), H₃L⁵, *N,N'*-(3,6 dikloro-9*H*-karbazol-1,8-diil)*bis*(4-metoksibenzamid), H₃L⁶ ve *N,N'*-(3,6-dikloro-9*H*-karbazol-1,8-diil)*bis*(4-nitrobenzamid), H₃L⁷ olmak üzere yedi adet ligand sentezlenmiş ve elde edilen bu bileşiklerin karakterizasyonları ¹H NMR, ¹³C NMR, COSY, HMQC, LC-MS ve FT-IR teknikleriyle yapılmıştır.
- Sentezi tamamlanan ligantların Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Zn(II) metal komplekslerinin K⁺ veya Et₄N⁺ tuzları Glove-Box içerisinde sentezlenmeye çalışılmış, bazı komplekslerde saf ürün başarı ile elde edilirken, bazı kompleksler ise ya saf olarak (sadece monomer veya sadece dimer) izole edilememiş ya da yağimsi formda elde edilebilmiştir.
- Metal komplekslerinin karakterizasyonu ¹H NMR, FT-IR ve KBr oran analizi ile yapılmıştır.
- Uygun kristal yapılar sahip K[Et₄N][Co(HL²)₂], [Et₄N]₂[Cu(HL⁵)₂], [Et₄N]₂[Cu(HL³)₂] ve [Et₄N]₂[Zn(HL⁴)₂] metal komplekslerinin karakterizasyonu ve moleküler yapısı X-ışınları tek kristal difraksiyonu tekniği ile aydınlatılmıştır.

- Saf olarak elde edilen metal komplekslerinin redoks aktiflikleri, döngüsel voltametri tekniği kullanılarak incelenmiş, bu kompleks bileşiklerin dönüşümsel voltogramlardaki pik potansiyellerinde gözlenen kaymaların fonksiyonel grupların farklılığından kaynaklandığı tespit edilmiştir.
- Ayrıca elde edilen indirgenme ve yükseltgenme piklerinin liganda ait olduğunu kanıtlamak için en CoBr_2 tuzunun aynı şartlardaki döngüsel voltamogramı alınmış ve bir tersinir reaksiyon gözlenmiştir. Voltamogram incelendiğinde CoBr_2 tuzunun pik potansiyeli ile metal komplekslerinin pik potansiyelleri arasında keskin farklılık olduğu ve ortaya çıkan yükseltgenme ve indirgenme pikinin $\text{Co}^{2+} \leftrightarrow \text{Co}^{3+} + e$ ait olduğu düşünülmüştür.
- Saf olarak sentezlenen yeni geçiş grubu metal komplekslerinin katalitik aktivite testleri, dioksijen varlığında PPh_3 'ün OPPh_3 'e oksidasyon reaksiyonları ile incelenmiştir.
- Katalitik oksidasyon testlerinden önce trifenilfosfinin oksidasyonu için sentezlenen metal kompleksleri olmaksızın sadece O_2 ile testler yapılmış 72 saat içinde % 4.9'luk bir oksidasyon gözlenmiştir. Ayrıca söz konusu bileşik için oksidasyon testleri O_2 ve en etkin metal olduğundan CoBr_2 tuzu için yapılmış ve benzer sonuçlar elde edilmiştir.
- Katalitik aktiflikleri incelenen metal komplekslerinden Co(II) metal komplekslerinin PPh_3 'ün oksidasyonunda katalitik olarak etkin olduğu ancak Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin ise PPh_3 'ün oksidasyonunda katalitik olarak etkin olmadığı saptanmıştır.
- Trifenilfosfin bileşiğinin oksidasyonunda sentezlenen kompleks bileşiklerden sadece $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}_2(\text{L}^1)_2]$, $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}_2(\text{L}^2)_2]$ ve $\text{K}[\text{Et}_4\text{N}][\text{Co}(\text{HL}^2)_2]$ metal komplekslerinin % 50'nin üzerinde katalitik etkinlik gösterdiği tespit edilmiştir (**Çizelge 13**).
- K^+ tuzu olarak elde edilen metal komplekslerinin çözünürlüklerinin Et_4N^+ tuzu olarak elde edilen metal komplekslerine göre daha az olduğu dolayısıyla K^+ komplekslerinin katalitik aktivitelerinin daha düşük olduğu saptanmıştır.
- Sentezlenen kompleks bileşiklerden elektron salıcı grupları bulunan $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}_2(\text{L}^1)_2]$, $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{HL}^2)_2]$ ve $\text{K}[\text{Et}_4\text{N}][\text{Co}(\text{HL}^2)_2]$ bileşiklerinin en yüksek katalitik aktivite gösterdiği, hesaplanan TON ve TOF değerleri ile

anlaşılmıştır. Bu kompleksler için elde edilen TON/TOF değerleri sırasıyla $6.4/0.089 \text{ s}^{-1}$, $6.1/0.085 \text{ s}^{-1}$ ve $5.4/0.075 \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

- Yapısında elektron salıcı gruplar barındıran kompleks bileşiklerin, yapısında elektron çekici grup bulunduran diğer kompleks bileşiklere göre katalitik olarak daha etkin olduğu anlaşılmıştır. Elektron çekici gruplara sahip kobalt komplekslerinin aktivasyonlarının belirgin olarak azaldığı ve elektron salıcı gruplara sahip bakır ve çinko komplekslerinin ise aktivasyon göstermediği tespit edilmiştir. Dolayısıyla, katalitik aktivasyon başarısı, hem metale hemde ligant iskeletinin sahip olduğu elektronik özelliklere bağlıdır.
- Tez kapsamında sentezlenen redoks aktif ligand iskeletine sahip komplekslerin katalitik etkinliklerinin tespitinde, organik substrat olarak trifenilfosfin bileşiği baz alınmıştır. Elde edilen sonuçlar sentezlenen metal katalizörlerin, katalitik etkinliklerinin bu bileşiğin oksidasyonu için istenilen düzeyde olmadığını göstermiştir. Ancak söz konusu metal komplekslerinin redoks aktif özellik göstermeleri, sentezlenen bu bileşiklerin katalitik oksidasyon reaksiyonlarından farklı olarak birçok uygulama alanına sahip olabileceği fikrini doğurmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] Serin, S. and Bekaroglu, O. "Synthesis and Complex-Formation of Stereoisomers of 1,3-Diphenyl-2-Thioxo-4,5-Bis(Hydroxyimino)-Imidazoline", *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 496 (1), 197-204, (1983).
- [2] Basalo, F. and Johnson, R., "The Metal Complex Coordination Chemistry", New York, 50-60, (1964).
- [3] Ramanchandrallah, A., Nagaswara, P. and Ramalah, M. "Synthesis, Characterization of Copper (II), Nickel (II), Cobalt (II) and Complexes of a New Series of Tetradentate Binucleating Schiff Base Ligands", *Indian Journal of Chem.*, 28, 319-323, (1989).
- [4] Zigi, G. and Zhenhuan, Y. "Synthesis, Characterization and Anti Cancer Activity of L-Allanin Schiff Base Complexes of Copper (II), Zinc (II), Nickel (II) and Cobalt (II)", *Synth. React. Inorg. Med.-Org. Chem.*, 20, 335-344, (1990).
- [5] Huheey, J.E., Keiter, E.A. and Keiter, R.L. *Inorganic Chemistry, "Principles of Structure and Reactivity, 4th ed."*, Harper Collins College Publishers, New York, 387-586, (1993).
- [6] Ringenberg, M. R., Kokatam, S. L., Heiden, Z. M. and Rauchfuss, T. B. J. "Redox-Switched Oxidation of Dihydrogen Using a Non-Innocent Ligand", *Am. Chem. Soc.*, 130, 788-789, (2008).
- [7] Ringenberg, M. R. and Rauchfuss, T. B., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3, 490-495, (2012).
- [8] Lyaskovskyy, V. and Bruin, B. "Redox non-innocent ligands: Versatile new tools to control catalytic reactions", *ACS Catal.*, 2(2), 270-279, (2012).
- [9] Punniyamurthy, T., Velusamy, S. and Iqbal, J. "Recent advances in transition metal catalyzed oxidation of organic substrates with molecular oxygen", *Chem Rev.*, 105 (6), 2329-63, (2005).
- [10] Monnier, J. R. "The direct epoxidation of higher olefins using molecular oxygen" *Appl. Catal. A*, 221, 73-91, (2001).
- [11] Cornell, C. N. and Sigman, M. S. "Molecular oxygen binding and activation: oxidation catalysis", In *Activation of Small Molecules*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 159-186, (2006).
- [12] Lahtinen, P., Lankinen, E. and Leskela, M. "Insight Into Copper Oxidation Catalysts: Kinetics, Catalytic Active Species And Their Deactivation", *Applied Catalysis A-General*, 295 (2), 177-184, (2005).
- [13] "Denticity, Compendium of Chemical Terminology the Gold Book 2nd ed.", Blackwell Scientific Publications, Oxford, (1997).
- [14] "Chelation, Compendium of Chemical Terminology the Gold Book, 2nd ed.", Blackwell Scientific Publications, Oxford, (1997).
- [15] Ray, M., Yap, G. P. A., Rheingold A. L. And Borovik, A. S. "Synthesis and characterization of a trigonal monopyramidal nickel(II) complex", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1777-1778, (1995).
- [16] Lee, A. V. and Schafer, L. L. "Modular N,O-Chelating Ligands: Group-4 Amidate Complexes for Catalytic Hydroamination", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2245-2255, (2007).

- [17] Bossu, F. P., Chellappa, K. L. and Margerum, D.W. "Ligand effects on the thermodynamic stabilization of copper(III)-peptide complexes", *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 2195-2203, (1977).
- [18] Thomson, R. K., Zahariev, F. E., Zhang, Z., Patrick, B. O., Wang Y. A. and Schafer, L. L. "Structure, Bonding, and Reactivity of Ti and Zr Amidate Complexes: DFT and X-Ray Crystallographic Studies", *Inorg. Chem.*, 44, 8680–8689, (2005).
- [19] Kannan, S., Barnes, C. L. and Duval, P. B. "Versatile new uranyl(VI) dihalide complexes supported by tunable organic amide ligands" *Chem. Commun.*, 5997-5998, (2005).
- [20] Ray, M., Golombek, A. P., Hendrich, M. P., Yap, G. P. A., Liable-Sands, L. M., Rheingold, A. L. and Borovik, A. S. "Structure and Magnetic Properties of Trigonal Bipyramidal Iron Nitrosyl Complex", *Inorg. Chem.*, 38, 3110-3115, (1999).
- [21] Hammes, B. S., Ramos-Maldonado, D., Yap, G. P. A., Liable-Sands, L., Rheingold, A. L., Young Jr., V.G. and Borovik, A. S. "C₃-Symmetric Chiral Amidate Complexes: Effects of Ligand Binding on Cavity Structure", *Inorg. Chem.*, 36, 3210-3211, (1997).
- [22] Jones, M.B., Harcastle, K.I. and MacBeth, C.E. "Synthetic, spectral and structural studies of mononuclear tris(κ^2 -amidate) aluminium complexes supported by tripodal ligands", *Polyhedron*, 29, 116-119, (2010).
- [23] Jones, M.B., Newell, B.S., Hoffert, W.A., Hardcastle, K.I., Shores, M.P. and MacBeth, C.E., "Chelating tris(amidate) ligands: versatile scaffolds for nickel(II)", *Dalton Trans.*, 39, 401-410, (2010).
- [24] Lee, A.V., Schafer, L.L. and Eur. J. "Modular N,O-Chelating Ligands: Group-4 Amidate Complexes for Catalytic Hydroamination", *Inorg. Chem.*, 2245-2255, (2007).
- [25] Leis, W., Mayer, H.A. and Kaska, W.C. "Cycloheptatrienyl, Alkyl and Aryl PCP-Pincer Complexes: Ligand Backbone Effects and Metal Reactivity", *Coord. Chem. Rev.*, 252, 1787-1797, (2008).
- [26] Benito-Garagorri, D. and Kirchner, K. "Modularly Designed Transition Metal PNP and PCP Pincer Complexes based on Aminophosphines: Synthesis and Catalytic Applications", *Acc. Chem. Res.*, 41, 201-213, (2008).
- [27] Pugh, D. and Danopoulos, A.A. *Coord. Chem. Rev.* "Metal complexes with 'pincer'-type ligands incorporating N-heterocyclic carbene functionalities", 251, 610-641, (2007).
- [28] Baldovino-Pantaleon, O., Hernandez-Ortega, S. and Morales-Morales, D. "Alkyl- and arylthiolation of aryl halides catalyzed by fluorinated bis-imino-nickel NNN pincer complexes [NiCl₂{C₅H₃N-2,6-(CHNArf)₂}]", *Adv. Synth. Catal.*, 348, 236-242, (2006).
- [29] Abbenhuis, R.A.T.M., del Rio, I., Bergshoef, M.M., Boersma, J., Veldman, N., Spek, A.L. and van Koten, G. "16- and 18-Electron Ruthenium(II) Complexes of the Neutral, Potentially Tridentate Triamine Ligand 2,6-[Bis(dimethylamino)methyl]pyridine (NNN)", *Inorg. Chem.*, 37, 1749-1758, (1998).
- [30] Schrock, R. R., Lee, J., Liang, L.C. and Davis, W.M. "The synthesis and structures of tantalum complexes that contain a triamido or a diamidoamine ligand", *Inorg. Chem. Acta*, 270, 353-362, (1998).
- [31] Moulton, C. J. and 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).
- [32] Benito-Garagorri, D. and Kirchner, K. “Modularly Designed Transition Metal PNP and PCP Pincer Complexes based on Aminophosphines: Synthesis and Catalytic Applications”, *Accounts of Chemical Research*, 41(2), 201-213, (2008).
- [33] Yanar S., “Kısaç Tipi Ligandları İçeren Paladyum Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu”, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 181, (2010).
- [34] Kaim, W. and Schwederski, B. “Non-innocent ligands in bioinorganic chemistry-An overview”, *Coord. Chem. Rev.*, 254, 1580-1588, (2010).
- [35] Kaim, W. “The transition metal coordination chemistry of anion radicals”, *Coord., Chem. Rev.*, 76, 187-235 (1987).
- [36] Grützmacher, H. “Cooperating Ligands in Catalysis”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 47, 1814–1818, (2008).
- [37] Vlugt, J. I. and Reek, J. N. H. “Neutral Tridentate PNP Ligands and Their Hybrid Analogues: Versatile Non-Innocent Scaffolds for Homogeneous Catalysis”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 48, 8832-8846, (2009).
- [38] Wile, B. M., Trovitch, R. J., Bart, S. C., Tondreau, A. M., Lobkovsky, E., Milsmann, C., Bill, E., Wieghardt, K. and Chirik, P. J. “Reduction Chemistry of Aryl- and Alkyl-Substituted Bis(imino)pyridine Iron Dihalide Compounds: Molecular and Electronic Structures of [(PDI)2Fe] Derivatives”, *Inorg. Chem.*, 48 (9), 4190-4200, (2009).
- [39] Bart, S. C., Lobkovsky, E., Bill, E. and Chirik, P. J. “Synthesis and Hydrogenation of Bis(imino)pyridine Iron Imides”, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (16), 5302-5303, (2006).
- [40] Stanciu, C., Jones, M. E., Fanwick, P. E. and Abu-Omar, M. M. “Multi-electron Activation of Dioxygen on Zirconium(IV) to Give an Unprecedented Bisperoxo Complex”, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (41), 12400-12401, (2007).
- [41] Tondreau, A. M., Milsmann, C., Patrick, A. D., Hoyt, H. M., Lobkovsky, E. and Wieghardt, K. “Chirik, P. J., Synthesis and Electronic Structure of Cationic, Neutral, and Anionic Bis(imino)pyridine Iron Alkyl Complexes: Evaluation of Redox Activity in Single-Component Ethylene Polymerization Catalysts”, *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (42), 15046-15059, (2010).
- [42] Bowman, A. C., Milsmann, C., Hojilla, A. C. C., Lobkovsky, E., Wieghardt, K. and Chirik, P. J. “Synthesis and Molecular and Electronic Structures of Reduced Bis(imino)pyridine Cobalt Dinitrogen Complexes: Ligand versus Metal Reduction”, *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (5), 1676-1684, (2010).
- [43] Bowman, C. A., Milsmann, C., Bill, E., Lobkovsky, E., Weyhermüller, T., Wieghardt, K. and Chirik, P. J. “Reduced N-Alkyl Substituted Bis(imino)pyridine Cobalt Complexes: Molecular and Electronic Structures for Compounds Varying by Three Oxidation States”, *Inorg. Chem.*, 49, (13), 6110-6123, (2010).
- [44] Manuel, T. D. and Rohde, J. U. “In O₂ Reactivity of a Redox-Active Ligand Complex of Ni”, *American Chemical Society*, pp MWRM-294, (2009).
- [45] Vlcek, A. “Dithiolenes and non-innocent redox-active ligands”, *Coord. Chem. Rev.*, 254 (13-14), 1357, (2010).
- [46] Skabara, P. J., Pozo-Gonzalo, C., Lardies, M. N., Laguna, M., Cerrada, E., Luquin, A., Gonzalez, B., Coles, S. J., Hursthouse, M. B., Harrington, R. W. and

Clegg, W. "Novel dithiolene complexes incorporating conjugated electroactive ligands", *Dalton Trans.*, (23), 3070-3079, (2008).

[47] Ward, M. D. and McCleverty, J. A. "Non-innocent behavior in mononuclear and polynuclear complexes: consequences for redox and electronic spectroscopic properties", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (3), 275-288, (2002).

[48] Pierpont, C. G. and Lange, C. W. "The Chemistry of Transition Metal Complexes Containing Catechol and Semiquinone Ligands", *Prog. Inorg. Chem.*, 41, 331-442, (1994).

[49] Pierpont, C. G. and Buchanan, R. M. "Transition Metal Complexes of o-benzoquinone, o-semiquinone, and Catecholate Ligands", *Coord. Chem. Rev.*, 38 (1), 45-87, (1981).

[50] Pierpont, C. G. "Unique properties of transition metal quinone complexes of the MQ3 series" *Coord. Chem. Rev.*, 219-221, 415-433, (2001).

[51] Rolle, C. J., Hardcastle, K. I. and Soper, J. D. "Reactions of tetrabromocatecholatomanganese(III) complexes with dioxygen", *Inorg. Chem.*, 47 (6), 1892-1894, (2008).

[52] Mukherjee, C., Pieper, U., Bothe, E., Bachler, V., Bill, E., Weyhermuller, T. and Chaudhuri, P. "Ligand-derived oxidase activity. Catalytic aerial oxidation of alcohols (including methanol) by Cu(II)-diradical complexes", *Inorg. Chem.*, 47 (19), 8943-56, (2008).

[53] Bill, E.; Bothe, E.; Chaudhuri, P.; Chlopek, K.; Herebian, D.; Kokatam, S.; Ray, K.; Weyhermueller, T.; Neese, F.; Wieghardt, K., "Molecular and electronic structure of four- and five-coordinate cobalt complexes containing two o-phenylenediamine- or two o-aminophenol-type ligands at various oxidation levels: An experimental, density functional, and correlated ab initio study", *Chem. Eur. J.*, 11 (1), 204-224, (2005).

[54] Chun, H., Verani, C. N., Chaudhuri, P., Bothe, E., Bill, E., Weyhermuller, T. and Wieghardt, K. "Molecular and electronic structure of octahedral o-aminophenolato and o-iminobenzosemiquinonato complexes of V(V), Cr(III), Fe(III), and Co(III). Experimental determination of oxidation levels of ligands and metal ions", *Inorg. Chem.*, 40 (17), 4157-66, (2001).

[55] Chirik, P. J. and Wieghardt, K. "Radical Ligands Confer Nobility on Base-Metal Catalysts", *Science*, 327, 794-795, (2010).

[56] Bouwkamp, M. W., Bowman, A. C., Lobkovsky, E. and Chirik, P. J. "Iron-Catalyzed $[2\pi + 2\pi]$ Cycloaddition of α,ω -Dienes: The Importance of Redox-Active Supporting Ligands", *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 13340-13341, (2006).

[57] de Bruin, B., Bill, E., Bothe, E., Weyhermueller, T. and Wieghardt, K. "Molecular and Electronic Structures of Bis(pyridine-2,6-diimine)metal Complexes $[ML_2](PF_6)_n$ ($n = 0, 1, 2, 3$; $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$)", *Inorg. Chem.*, 39, 2936-2947, (2000).

[58] Budzelaar, P. H. M., de Bruin, B., Gal, A. W., Wieghardt, K. E. and van Lenthe, J. H., "Metal-to-Ligand Electron Transfer in Diiminopyridine Complexes of Mn-Zn. A Theoretical Study", *Inorg. Chem.*, 40, 4649-4655, (2001).

[59] Grabe, C. and Ullmann, F., *Ann.* "Ueber eine neue carbazolsynthese", In: Justus Liebig's *Annalen der Chemie.*, 291, 16-17, (1896).

[60] Das, K.C., Chakraborty, D.P. and Bose, P.K. "Antifungal activity of some constituents of *Murraya koenigii* Spreng. *Experientia*", 21 (6), 340-346, (1965).

- [61] Tucker, S. H. "Iodination In The Carbazole Series", J. Chem. Soc., 546-553, (1926).
- [62] Aristov, T. V., Chem. Abstracts, 23, 138, (1929).
- [63] Pang, H. M., Lubman, D. M. "Supersonic jet spectroscopy of nonvolatiles from pulsed high pressure ammonia expansions", Anal. Chem., 61, 7, 777, (1989).
- [64] Borsche, W., Witte, A. and Bothew, W. "Ueber tetra-undhexahydrocarbazol verbindungen und eine neue Carbazolsynthese", Ann., 359, 1-2, 49-80, (1908).
- [65] Schattuck, M. D. and Vahtra, U., US Patent, 3484327, (1969).
- [66] Campbell, N. and Barclay, B. M. "Recent advances in the chemistry of carbazole", Chem. Rev., 40, 3, 359-380, (1947).
- [67] Chang, C. C., Kuo, I. C., Lin, J. J., Lu, Y. C., Chen, C. T., Back, H. T., Lou, P. J. And Chang, T. C. "A novel carbazole derivative, BMVC: a potential antitumor agent and fluorescence marker of cancer cells", Chemistry and Biodiversity, 1, 1377-1384, (2004).
- [68] Fitisilis, I., Fakis, M., Polyzos, I., Giannetas, V., Persephonis, P., Vellis, P. And Mikroyannidis, J. A "Two-photon Absorption Study of Fluorene and Carbazole Derivatives The Role of The Central Core and The Solvent Polarity", Chemical Physics Letters, 447, 300-304, (2007).
- [69] Qian Y., Xiao G., Wang G., Sun Y., Cui Y. and Yuan C. "Synthesis and Third Order Optical Nonlinearity In Two-dimensional A-D-A Carbazole-cored Chromophores", Dyes and Pigments, 71, 109-117, (2006).
- [70] Mishra, A. K., Jacob, J. and Müllen, K. "Synthesis of Amino Carbazole Eanthraquinone Fused Dyes and Polymers", Dyes and Pigments, 20, 1-10, (2006).
- [71] Shin, M. H., Wong, F. F., Lin, C. M., Chen, W. Y. and Yeh, M. Y. "Based on 1,3,4-Oxadiazole-Triazolopyridinone-Carbazole derivatives for single-layer devices", New Synthesis of Highly Potential Efficient Bluish-Green Electroluminescent Materials, 17, 160-165, (2005).
- [72] Watanabe M., Nishiyama M., Yamamoto T. and Koie Y. "Palladium/P (t-Bu)₃-catalyzed synthesis of N-aryl azoles and application to the synthesis of 4,4',4''-tris(N-azolyl)triphenylamines", Tetrahedron Lett., 41, 481-483, (2000).
- [73] Uzkar, E., "Çeşitli karbazol bileşiklerinin tetraşiyanoetilen ile komplekslerinin hazırlanması ve termodinamik özelliklerinin incelenmesi", Balıkesir Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, (2010).
- [74] Archer, S. and Ross, B.S "Synthesis and Biological Properties of Some 6Hpyrido[4,3-b]carbazoles", Journal of Medicinal Chemistry, 30, 1204-1210, (1987).
- [75] Nutan, M.T.H., Hasnat, A. and Rashid, M.A. "Antibacterial and cytotoxic activities of *Murraya koenigii*", Fitoterapia, 69, (2), 173-175, (1998).
- [76] Fiebig, M., Pezzuto, J.M., Soejarto, D.D. and Kinghorn, A.D. "Koenoline a Further Cytotoxic Carbazole Alkaloid From *Murraya koenigii*", Phytochemistry, 24 (12), 3041-3043, (1985).
- [77] Ramsewak, R.S., Nair, M.E., Strasburg, G.M., DeWitt, D.L. and Nitiss, J.L. "Biologically Active Carbazole Alkaloids from *Murraya koenigii*", (1999).
- [78] Tsuyoshi M. Et.al., "Synthesis and Properties of 1,8-Carbazole-Based Conjugated Copolymers", Polymers, 2, 159-173, (2010).
- [79] Beaupre S., Breton A. C., Dumas J. and Leclerc M., "Multicolored Electrochromic Cells Based on Poly(2-7Carbazole) Derivatives For Adaptive Camouflage", Chemical Materials, 21(8): 1504-1513, (2009).

- [80] Rajakumar, P., Sekar, K., Shanmugaiah, V. and Mathivanan, N. "Synthesis of Novel Carbazole Based Macrocyclic Amides As Potential Antimicrobial Agents", *Eur. J. Med. Chem.*, 44, 3040–3045, (2009).
- [81] Koumura N., Wang Z.S., Mori S., Miyashita M., Suzuki E. and Hara K. "Alkylfunctionalized Organic Dyes For Efficient Molecular Photovoltaics", *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 14256-14257, (2006).
- [82] Wang Z.S., Koumura N., Cui Y., Takahashi M., Sekiguchi H., Mori A., Kubo T., Furube A. and Hara K. "Hexylthiophene-functionalized Carbazole Dyes For Efficient Molecular Photovoltaics: Tuning of solar-cell performance by structural modification", *Chem. Matter.*, 20, 3993-4003, (2008).
- [83] Guzmán, S., David, C., Alberto, T., Pedro, M. "Anion Binding Studies on Receptors Derived from the Indolo[2,3-*a*]carbazole Scaffold Having Different Binding Cavity Sizes", *Sensors*, 14, 14038-14049, (2014)
- [84] Jimenez, M. B. et. al. "Bis-amidocarbazolyl urea receptor for short-chain dicarboxylate anions", *Org. Biomol. Chem.*, 10, 1181-1185, (2012)
- [85] Zeng, F., Yu, Z. "Construction of highly active ruthenium (II) NNN complex catalysts bearing a pyridyl-supported pyrazolyl-imidazolyl ligand for transfer hydrogenation of ketones", *Organometallics*, 28 (6), 1855-1862, (2009).
- [86] Karam, A.R., Catari, E.L., Linares, F.L., Agrifoglio, G., Albano, C.L. Barrios, A.D., Lehmann, T.E., Pekerar, S.V., Albornoz, L.A., Atencio, R., Gonzalez, T., Ortega, H.B. and Joskowics, P. "Synthesis, Characterization and Olefin Polymerization Studies of Iron (II) and Cobalt (II) Catalysts Bearing 2,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyridyl and 2,6-Bis(pyrazol-1-ylmethyl)pyridyl Ligands", *Applied Catalysis A: General*, 280, 165-173, (2005).
- [87] Irie, R., Ito, Y. and Katsuki, T. "Catalytic epoxidation with molecular oxygen using nickel complex", *Tetrahedron Lett.*, 32, 6891-6894, (1991).
- [88] Fernandez, I., Pedro, J. R., Rosello, A. L., Ruiz, R., Ottenwaelder, X. and Journaux, Y. "Aerobic epoxidation of olefins catalysed by square-planar nickel (II) complexes of bis-N, N'-disubstituted oxamides and related ligands", *Tetrahedron Lett.*, 39, 2869-2872, (1998).
- [89] Zombeck, A., Hamilton, D. E. and Drago, R. S. "Novel catalytic oxidations of terminal olefins by cobalt(II)-Schiff base complexes", *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 6782, (1982).
- [90] Hamilton, D. E., Drago, R. S. and Zombeck, A. "Mechanistic studies on the cobalt(II) Schiff base catalyzed oxidation of olefins by O₂", *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 374, (1987).
- [91] Chaudhuri, P.; Hess, M.; Flörke, U.; Wieghardt, K. "From Structural Models of Galactose Oxidase to Homogeneous Catalysis: Efficient Aerobic Oxidation of Alcohols", *Angew. Chem., Int. Ed.*, 37, 2217-2220, (1998).
- [92] Heyduk F.A. et. al. "Tuning the Electronic and Steric Parameters of a Redox-Active Tris(amido) Ligand", *Inorg. Chem.*, 52, 11244-11255, (2013).
- [93] Lippert, C. A.; Arnstein, S. A.; Sherrill, C. D.; Soper, J. D. "Aerobic Alcohol Oxidations Catalyzed by Oxorhenium Complexes Containing Redox-Active Ligands", *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 3879-3892, (2010).
- [94] 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).

- [95] Chmielewski, M. J. “A Short, Multigram Synthesis of 1,8-Diaminocarbazole” *Synthesis*, 18, 3067–3069, (2010)
- [96] May, S. P. “Development of redox-active pincer ligands for Co(II) that display base-dependent nuclearity” Emory University, Department of Chemistry, (2010)
- [97] Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H., Olex2: A complete structure solution, refinement and analysis program, *J. Appl. Cryst.*, 42, 339-341, (2009),
- [98] Palatinus L., Chapuis G., “Superflip a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions”, *J. Appl. Cryst.*, 40, 786-790, (2007).
- [99] Sheldrick, G.M., A short history of ShelX, *Acta Cryst.*, A64, 339-341,(2008).
- [100] Arslan, H., “Metal katalizli oksidasyon reaksiyonları için ligand tasarım çalışmaları”. TUBITAK, Proje no: 112T322, (2012).



ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : İlkay GÜMÜŞ
Ünvanı : Uzman
Doğum Tarihi : 06/04/1984
E-posta : gumus.ilkay84@gmail.com

Derece	Bölüm/Program	Üniversite/Kurum	Yıl
Lisans	KİMYA	Yüzüncü Yıl Üniversitesi	2004-2009
Yüksek Lisans	KİMYA	Yüzüncü Yıl Üniversitesi	2009-2011
Doktora	KİMYA	Mersin Üniversitesi	2012-2015

ESERLER

Uluslararası (SCI) hakemli dergilerde yayımlanan makaleler :

2012

1. Ağirtas, M.S.; Gumus, I.; Okumus, V.; Dundar, A. “Design of Novel Binuclear Phthalocyanines formed by Dioxyphenyl Bridges: Synthesis and Investigation of Thermal and Antioxidant Properties”, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 638, 1868-1872, 2012.
2. Ağirtas, M. S.; Gumus, İ.; Izgi, M. S., “Designing of New Thermo Stable Phthalocyanines: Synthesis, Characterization, and Thermal Studies”, *Synthesis And Reactivity In Inorganic Metal-Organic And Nano-Metal Chemistry*, 42, 1327-1333, 2012

Ulusal Bildiriler :

1. Ağırtaş, M.S., Gümüş, İ., “4-(2-fenoksi-1,3-diokso-2,3-dihidro-1h-inden-2-iloksi)ftalonitril substitüentli ftalosiyanınların sentezi”, 3. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Çanakkale, 2010.
2. Gümüş, İ., Ayhan, S., Solmaz, U., Binzet, G., Balcı, K. G., Arslan, H., “Synthesis, characterization and crystal structure of *cis-Bis*[4-chloro-*N*-(diphenylcarbamothioyl) benzamido- κ^2 O,S]platinum(II)” 4. Ulusal Kristalografi Kongresi, Diyarbakır, 2014.

3. Akgün, A., Gümüş, İ., Gedik, H., Binzet, G., Solmaz, U., MacBeth, E. C., Arslan, H., "Synthesis, characterization and crystal structure of *N*-((4-chlorophenyl)carbamothioyl)pivalamide", 4. Ulusal Kristalografi Kongresi, Diyarbakır, 2014.
4. Aydogdu, E., Özer, K. C., Gümüş, İ., VanDerveer, D., Arslan, H., "Synthesis, characterization and crystal structure of *cis*-Bis[*N*-(dipropylcarbamothioyl)cyclohexane carboxamido- κ^2 O,S]copper(II)", 4. Ulusal Kristalografi Kongresi, Diyarbakır, 2014.
5. Solmaz, U., Ayhan, S., Gümüş, İ., Binzet, G., Balcı, K. G., Arslan, H., "Synthesis, characterization and crystal structure of *cis*-bis[4-chloro-*N*-(dibutylcarbamothioyl) benzamido- κ^2 O,S]palladium(II)" 4. Ulusal Kristalografi Kongresi, Diyarbakır, 2014.
6. Solmaz, U., Çelik, Ö., Gümüş, İ., Binzet, G., Balcı, K. G., Arslan, H., "Synthesis, characterization and crystal structure of *trans*-dichloro bis[4-chloro-*N*-(dibutylcarbamothioyl) benzamido- κ S]palladium(II)" 4. Ulusal Kristalografi Kongresi, Diyarbakır, 2014.
7. Solmaz, Ü., Gümüş, İ., Binzet, G., Balcı, K. G., Arslan, H. "Synthesis, characterization and crystal structure of dichloro *bis*[4-flouro-*N*-(diethylcarbamothioyl)benzamide- κ S]palladium(II)" V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Nisan 22-25, Mersin, 2015.
8. Solmaz, Ü., Gümüş, İ., Binzet, G., Çelik, Ö., Arslan, H. "Synthesis, characterization and crystal structure of palladium complex of 4-bromo-*N*-(dibutylcarbamothioyl) benzamide" V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Nisan 22-25, Mersin, 2015.
9. Gümüş, İ., Solmaz, Ü., Binzet, G., Balcı, K. G., Çelik, Ö., Arslan, H. "Synthesis, characterization and crystal structure of bis[4-flouro-*N*-(diethylcarbamothioyl) benzamide- κ^2 O,S]platinum(II)" V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Nisan 22-25, Mersin, 2015.
10. Arslan, H., Solmaz, Ü., Gümüş, İ., E. MacBeth C., Binzet, G., Turunç, E. "Catalytic activation of dioxygen by redox active cobalt(II) and copper(II) complexes for oxidation of triphenylphosphine" V. *Ulusal Anorganik Kimya Kongresi*, Nisan 22-25, Mersin, 2015.
11. Arslan, H., Gümüş, İ., Solmaz, Ü., E. MacBeth C., Binzet, G., Turunç, E. "Catalytic activation of dioxygen by redox active cobalt(II) and zinc(II) complex for oxidation of triphenylphosphine" V. *Ulusal Anorganik Kimya Kongresi*, Nisan 22-25, Mersin, 2015.
12. Gümüş, İ., Solmaz, Ü., E. MacBeth C., Arslan, H., Turunç, E. "Catalytic dioxygen activation by Co(II) complex of one redox-active ligand" V. *Ulusal Anorganik Kimya Kongresi*, Nisan 22-25, Mersin, 2015.

13. Uvacin, E., Gümüş, İ., Solmaz, Ü., Arslan, H. “Synthesis and characterization of the NNN pincer compounds” V. *Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Nisan 22-25, Mersin, 2015.*

