

GAZIANTEP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEMMUZ 2017

DOKTORA-KİMYA BÖLÜMÜ

ALİ ÇAPAN

**FENOKSİ GRUBU İÇEREN SCHIFF BAZLARI VE BAZI
METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

KİMYA BÖLÜMÜ
DOKTORA TEZİ

Ali ÇAPAN
TEMMUZ 2017

**FENOKSİ GRUBU İÇEREN SCHIFF BAZLARI VE BAZI
METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Gaziantep Üniversitesi

Kimya Bölümü

Doktora Tezi

Danışman

Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ

Ali ÇAPAN

Temmuz 2017



© 2017 [Ali ÇAPAN]

T.C.

GAZIANTEP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

Tezin Adı: Fenoksi Grubu İçeren Schiff Bazları ve Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi

Öğrencinin, Adı Soyadı: Ali ÇAPAN

Tez Savunma Tarihi : 06.07.2017

Fen Bilimleri Enstitüsü onayı



Prof. Dr. Ahmet Necmeddin YAZICI

FBE Müdürü

Bu tezin Doktora tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.



Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ

Enstitü ABD Başkanı

Bu tez tarafımda okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ

Tez Danışmanı

Bu tez tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından bir Doktora tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ

Prof. Dr. Emine Elçin EMRE

Prof. Dr. Erdal CANPOLAT

Doç. Dr. Muhammet KÖSE

Yrd. Doç. Dr. Yusuf YILMAZ



İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.

Ali ÇAPAN

ÖZET

FENOKSİ GRUBU İÇEREN SCHIFF BAZLARI VE BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÇAPAN, Ali

Doktora Tezi, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ

Temmuz 2017

274 sayfa

Bu çalışmada, 2-hidroksibenzaldehit ve bazı aromatik aminlerin (anilin, 4-kloranilin, 3,4-dikloranilin, 4-nitroanilin, 4-metilanilin) kondenzasyonundan ara ürün olarak kullanılacak Schiff bazları, literatüre uygun olarak sentezlenmiştir. Sentezlenen Schiff bazları ile 1,2-bis(bromometil)benzen'in reaksiyonundan ligand olarak kullanılacak olan yeni fenoksi-imin ligandları sentezlenmiştir. Bu ligandların Fe(III), Cr(III) ve Ru(III) klorür tuzlarıyla metal kompleksleri elde edilmiştir. Ayrıca 2-hidroksibenzaldehit ve 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehid ile 1,2-bis(bromometil)benzen'in reaksiyonundan literatüre uygun olarak dialdehitler sentezlenmiştir. Bunların 2-aminofenol ile kondenzasyonundan yeni fenoksi-imin ligandları ve metal kompleksleri elde edilmiştir. Gerçekleştirilen tüm reaksiyonların, takibi İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) ile yapılmış ve hedeflenen ürünler uygun çözücülerde kristallendirilerek veya farklı organik çözücülerde yıkama işlemiyle saflaştırılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin yapıları elementel analiz (C,H,N), FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, LC/MS/MS gibi spektroskopik yöntemler ve TGA/DTA gibi termal tekniklerin yanında molar iletkenlik, magnetik duyarlılık ölçümleriyle aydınlatılmıştır. Sentezi gerçekleştirilen kompleks bileşiklerin katalitik özellikleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Schiff baz, Metal kompleks, Sentez, Spektroskopik yöntem, Katalitik aktivite.

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION CATALYTIC PROPERTIES OF SOME METAL COMPLEXES OF NEW PHENOXY-IMINE SCHIFF BASES

ÇAPAN, Ali

Ph.D. in Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ

July 2017

274 pages

In this study, Schiff bases to be used as intermediates were synthesized from the condensation of 2-hydroxybenzaldehyde with aromatic amines (aniline, 4-chlorobenzeneamine, 3,4-dichlorobenzeneamine, 4-nitrobenzeneamine, p-toluidine). These reaction of the intermediate synthesized Schiff bases with 1,2-bis(bromomethyl)benzene result in new phenoxy-imine ligands. Metal complexes of the ligands with Fe(III), Cr(III), Ru(III) chlorine salts were obtained. In addition, dialdehyde compounds were prepared from the reactions of 1,2-bis(bromomethyl)benzen with 2-hydroxybenzaldehyde and 2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde. New phenoxy-imine ligands were then synthesized from the reaction of aldehydes with 2-aminophenol and their metal complexes were obtained with Fe(III), Cr(III) and Ru(III) chloride salts. All reactions were monitored by Thin Layer Chromatography (TLC) and crude products were purified by crystallization from appropriate solvents or washed with different organic solvents. The structures of synthesized compounds were determined using spectroscopic and analytical methods such as, elemental analysis (C, H, N), FT IR, UV/Vis, ¹H NMR, ¹³C NMR, LCMS/MS, TGA/DTA spectroscopy within molar conductivity and magnetic susceptibility. The catalytic properties of synthesized complexes have been studied.

Key Words: Schiff bases, Metal complexes, Synthesis, Spectroscopic method, Catalytic activity.



Ailem'e...

TEŞEKKÜR

Doktora öğrenimim süresince tezimde büyük emeği olan, tüm bilgilerini benimle paylaşmaktan kaçınmayan, araştırmamın seçiminde, planlanmasında, yürütülmesinde, hazırlanmasında, her konuda bana yardımcı olan ve kişiliğiyle her zaman kendime örnek alacağım değerli hocam, Sayın Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ'e sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım tez ve her konuda destek ve ilgisini benden esirgemeyen değerli hocam, Sayın Prof. Dr. Erdal CANPOLAT'a çok teşekkür ederim.

Tez izleme komitemde yer alan çok değerli hocalarım, Sayın Prof. Dr. E. Elçin ORUÇ EMRE'e, Sayın Doç.Dr. Muhammet KÖSE'e ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Yusuf YILMAZ'a ayrıca Gaziantep Üniversitesi kimya bölümü öğretim üyelerine teşekkür ederim. Tezimin bir bölümünü oluşturan çalışmamın katalitik ölçümleri yapan Yrd. Doç. Dr. Gökhan CEYHAN ve Doç. Dr Serhan URUŞ'a ve tez makalesinin X-Ray çalışmasında, yazımında çok büyük emeği olan çok değerli hocalarım, sayın Doç. Dr. Şerife Pınar YALÇIN ve Yrd. Doç. Dr. Ümit CEYLAN'a katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmalarım sırasında yardımlarını hiç esirgemeyen çok değerli arkadaşlarım, Arş. Gör. H. Gamze SOĞUKÖMEROĞULLARI'na, Arş. Gör. Dr. Dilek BÜYÜKBEŞE'ye, Arş. Gör. Nurcan URAL KARAMAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Daima beni destekleyen, yanımda olan değerli arkadaşlarım Dr. Ahmet Oral SARIOĞLU'na, Semih GÜLER'e, Durdu İLGÜN'e; lisans öğrenimim ve sonrasında beni yalnız bırakmayan ve hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen dostum Dr. Halil ARI 'ya, özellikle teşekkür ederim.

Tez proje kapsamında desteklenen bu çalışmamızın yapılmasındaki her türlü kimyasal, sarf ve analiz safhasında maddi destek veren Gaziantep Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi (GÜBAPYB)'ne teşekkür ederim.

Manevi desteklerini hiçbir zaman üstümden eksik etmeyen sevgili eşim Tuba ÇAPAN'a ve benim üzerimdeki hakkını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim anneme ve kardeşlerime sabırlarından ötürü şükranlarımı sunarım.



İÇİNDEKİLER LİSTESİ

	Sayfa
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER LİSTESİ	x
ŞEKİLLER LİSTESİ	xv
TABLolar LİSTESİ	xxiv
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	xxv
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	4
KAYNAK ÖZETLERİ	4
2.1. GENEL BİLGİLER	4
2.1.1. Schiff Bazları	4
2.1.2. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri	4
2.1.3. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri	5
2.1.4. Schiff Bazlarının Sınıflandırılması	6
2.2. Fenoksi Grubu İçeren Schiff Bazları ve Metal Kompleksleri.....	9
2.3. Schiff Bazlarının ve Metal Komplekslerinin Katalitik Özellikleri	28
2.3.1. Geçiş Metal Komplekslerinin Alkan Oksidasyon Reaksiyonları.....	29
2.3.2. Geçiş Metal Komplekslerinin Alken Oksidasyonu.....	31
2.3.3. Geçiş Metal Komplekslerinin K ₃ Vitamini Sentezinde Katalitik Etkisi ..	32
BÖLÜM 3	54
MATERYAL VE METOT	54

3.1. MATERYAL	54
3.1.1. Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	54
3.1.2. Deneyleerde Kullanılan Araç ve Cihazlar	54
3.2. METOTLAR.....	56
3.3. DENEYSEL KISIM.....	56
3.3.1. L ₁ Ligandı Sentezi.....	56
3.3.1.1. 2-((fenilimino)metil)fenol Sentezi (A ₁)	56
3.3.1.2. 2-(2-((2-((fenilimino) metil) fenoksi) metil) benziloksi)	
benziliden) benzenamin Sentezi (L ₁)	56
3.3.2. L ₂ Ligandı Sentezi.....	57
3.3.2.1. 2-((4-klorofenilimino)metil)fenol Sentezi (A ₂).....	57
3.3.2.2. 2-(2-((2-((4-klorofenilimino) metil) fenoksi)	
metil) benziloksi)benziliden)-4-klorobenzenamin Sentezi (L ₂).....	57
3.3.3. L ₃ Ligandı Sentezi.....	58
3.3.3.1. 2-((3,4-diklorofenilimino)metil)fenol Sentezi (A ₃)	58
3.3.3.2. 2-(2-((2-((3,4-diklorofenilimino) metil) fenoksi) metil)	
benziloksi) benziliden)-3,4-diklorobenzenamin Sentezi (L ₃)	58
3.3.4. L ₄ Ligandı Sentezi.....	59
3.3.4.1. 2-((4-nitrofenilimino)metil)fenol sentezi (A ₄)	59
3.3.4.2. 2-(2-((2-((4-nitrofenilimino)metil) fenoksi)metil)	
benziloksi) benziliden)-4-nitrobenzenamin (L ₄) sentezi.....	59
3.3.5. L ₅ Ligandı Sentezi.....	60
3.3.5.1. 2-((p-tolilimino)metil)fenol Sentezi (A ₅).....	60
3.3.5.2. 2-(2-((2-((p-tolilimino)metil) fenoksi) metil)benziloksi)	
benzilidene)-4-metilbenzenamin (L ₅) sentezi	60
3.3.6. L ₆ Ligandı Sentezi.....	61
3.3.6.1. 2,2'-((1,2-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehid Sentezi (A ₆)	61
3.3.6.2. 2-(2-((2-((2-((2-hidroksifenilimino) metil) fenoksi) metil)	
benziloksi) benziliden)amino)fenol (L ₆) sentezi.....	61
3.3.7. L ₇ Ligandı Sentezi	62
3.3.7.1. 2,2'((1,2-fenilenbis(metilen))bis(oksi))bis(3-metoksibenzaldehid)	
Sentezi (A ₇)	62
3.3.7.2. 2-(2-((2-((2-((2-hidroksifenilimino) metil)-6-metoksifenoksi)	
metil) benziloksi)-3-metoksibenziliden) amino)fenol (L ₇) Sentezi ..	62

3.3.8. Metal Komplekslerinin Genel Sentez Metodu.....	63
3.3.8.1. $[\text{Cr}(\text{L}_1)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Sentezi.....	63
3.3.8.2. $[\text{Fe}(\text{L}_1)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Sentezi	64
3.3.8.3. $[\text{Ru}(\text{L}_1)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Sentezi	64
3.3.8.4. $[\text{Cr}(\text{L}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Sentezi.....	65
3.3.8.5. $[\text{Fe}(\text{L}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Sentezi.....	65
3.3.8.6. $[\text{Ru}(\text{L}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Sentezi	66
3.3.8.7. $[\text{Cr}(\text{L}_3)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Sentezi.....	66
3.3.8.8. $[\text{Fe}(\text{L}_3)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Sentezi.....	67
3.3.8.9. $[\text{Ru}(\text{L}_3)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Sentezi	67
3.3.8.10. $[\text{Cr}(\text{L}_4)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Sentezi.....	67
3.3.8.11. $[\text{Fe}(\text{L}_4)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Sentezi.....	68
3.3.8.12. $[\text{Ru}(\text{L}_4)\text{Cl}_2]\text{Cl}$ Metal Kompleksinin Sentezi.....	68
3.3.8.13. $[\text{Cr}_2(\text{L}_5)\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ Metal Kompleksinin Sentezi.....	69
3.3.8.14. $[\text{Fe}(\text{L}_5)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Sentezi.....	69
3.3.8.15. $[\text{Ru}_2(\text{L}_5)\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ Metal Kompleksinin Sentezi.....	70
3.3.8.16. $[\text{Cr}(\text{L}_6)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Sentezi.....	70
3.3.8.17. $[\text{Fe}(\text{L}_6)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Sentezi.....	71
3.3.8.18. $[\text{Ru}(\text{L}_6)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Sentezi	71
3.3.8.19. $[\text{Cr}(\text{L}_7)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Sentezi.....	72
3.3.8.20. $[\text{Fe}(\text{L}_7)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Sentezi	72
3.3.8.21. $[\text{Ru}(\text{L}_7)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Sentezi	73
3.3.9. Sentezlenen Bileşiklerin Katalitik İncelemesi	73
3.3.9.1. Alkan Oksidasyonu	73
3.3.9.2. Alken Oksidasyonu	74
3.3.9.3. K ₃ Vitamini Katalitik Sentezi	75
BÖLÜM 4.....	77
BULGULAR.....	77
4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Spektral ve Diğer Analiz Değerleri.....	77
4.1.1. L ₁ Ligandı ve Metal Komplekslerinin Analiz Verileri	78
4.1.2. $[\text{Cr}(\text{L}_1)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Analiz Verileri	82

4.1.3. [Fe(L ₁)Cl ₂]Cl·4H ₂ O Metal Kompleksinin Analiz Verileri	85
4.1.4. [Ru(L ₁)Cl ₂]Cl·4H ₂ O Metal Kompleksinin Analiz Verileri.....	88
4.1.5. L ₂ Ligandı ve Metal Kompleklerinin Analiz Verileri	91
4.1.6. [Cr(L ₂)Cl ₂]Cl·4H ₂ O Metal Kompleksinin Analiz Verileri	96
4.1.7. [Fe(L ₂)Cl ₂]Cl·4H ₂ O Metal Kompleksinin Analiz Verileri	99
4.1.8. [Ru(L ₂)Cl ₂]Cl·6H ₂ O Metal Kompleksinin Analiz Verileri.....	102
4.1.9. L ₃ Ligandı ve Metal Kompleklerinin Analiz Verileri	105
4.1.10. [Cr(L ₃)Cl ₂]Cl Metal Kompleksinin Analiz Verileri.....	110
4.1.11. [Fe(L ₃)Cl ₂]Cl·4H ₂ O Metal Kompleksinin Analiz Verileri	113
4.1.12. [Ru(L ₃)Cl ₂]Cl·6H ₂ O Metal Kompleksinin Analiz Verileri.....	116
4.1.13. L ₄ Ligandı ve Metal Kompleklerinin Analiz Verileri	119
4.1.14. [Cr(L ₄)Cl ₂]Cl·H ₂ O Metal Kompleksinin Analiz Verileri	124
4.1.15. [Fe(L ₄)Cl ₂]Cl·2H ₂ O Metal Kompleksinin Analiz Verileri	127
4.1.16. [Ru(L ₄)Cl ₂]Cl Metal Kompleksinin Analiz Verileri	130
4.1.17. L ₅ Ligandının ve Metal Kompleklerinin Analiz Verileri.....	133
4.1.18. [Cr ₂ (L ₅)Cl ₆ (H ₂ O) ₂] Metal Kompleksinin Analiz Verileri.....	138
4.1.19. [Fe(L ₅)Cl ₂]Cl·6H ₂ O Metal Kompleksinin Analiz Verileri	141
4.1.20. [Ru ₂ (L ₅)Cl ₆ (H ₂ O) ₂] Metal Kompleksinin Analiz Verileri	144
4.1.21. L ₆ Ligandı ve Metal Kompleklerinin Analiz Verileri	147
4.1.22. [Cr(L ₆)Cl ₂]Cl·4H ₂ O Metal Kompleksinin Analiz Verileri.....	153
4.1.23. [Fe(L ₆)Cl ₂]Cl·H ₂ O Metal Kompleksinin Analiz Verileri.....	156
4.1.24. [Ru(L ₆)Cl ₂]Cl·H ₂ O Metal Kompleksinin Analiz Verileri.....	159
4.1.25. L ₇ Ligandı ve Metal Komplekslerinin Analiz Verileri	162
4.1.26. [Cr(L ₇)Cl ₂]Cl·5H ₂ O Metal Kompleksinin Analiz Verileri.....	167
4.1.27. [Fe(L ₇)Cl ₂]Cl·6H ₂ O Metal Kompleksinin Analiz Verileri.....	170
4.1.28. [Ru(L ₇)Cl ₂]Cl·6H ₂ O Metal Kompleksinin Analiz Verileri.....	173
BÖLÜM 5.....	177
TARTIŞMA SONUÇ	177
5.1. L ₁ Ligandı ve Cr(III), Fe(III), Ru(III) Komplekslerine Ait Değerlendirmeler.....	178
5.2. L ₂ Ligandı ve Cr(III), Fe(III), Ru(III) Komplekslerine Ait	

Değerlendirmeler.....	183
5.3. L ₃ Ligandı ve Cr(III), Fe(III), Ru(III) Komplekslerine Ait Değerlendirmeler.....	188
5.4. L ₄ Ligandı ve Cr(III), Fe(III), Ru(III) Komplekslerine Ait Değerlendirmeler.....	193
5.5. L ₅ Ligandı ve Cr(III), Fe(III), Ru(III) Komplekslerine Ait Değerlendirmeler.....	198
5.6. L ₆ Ligandı ve Cr(III), Fe(III), Ru(III) Komplekslerine Ait Değerlendirmeler.....	204
5.7. L ₇ Ligandı ve Cr(III), Fe(III), Ru(III) Komplekslerine Ait Değerlendirmeler.....	209
5.8. Sentezlenen Bileşiklerin Katalitik Aktivitelerinin Değerlendirilmesi	215
5.8.1. Sentezlenen Schiff Bazı Ligandlarına Ait Komplekslerin Alkan Oksidasyonu	215
5.8.2. Sentezlenen Schiff Bazı Ligandlarına Ait Komplekslerin Alken Epoksidasyonu	218
5.8.3 Vitamin K ₃ 'ün Katalitik Sentezinin Değerlendirilmesi	219
KAYNAKLAR	232
ÖZGEÇMİŞ.....	249

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Pridoksal (B ₆ Vitamini)	6
Şekil 2.2. a) piridin b) quinazolinon c) benzimidazolün molekül yapıları	6
Şekil 2.4. Primer Aminden Meydana Gelen İminler	6
Şekil 2.5. Anilinden Meydana Gelen İminler	7
Şekil 2.6. Hidrazinden Meydana Gelen Hidrazon ve Azinler	7
Şekil 2.7. Hidroksil Aminden Meydana Gelen Oksimler (Oksi-iminler).....	7
Şekil 2.8. Aminoasitlerden Meydana Gelen İminler	7
Şekil 2.9. Diaminlerden Türeyen Schiff Bazı.....	8
Şekil 2.10. Simetrik, Asimetrik ve Kiral Schiff Bazları	8
Şekil 2.11. Sübstitüe Aromatik Aminlerden Türeyen Schiff Bazları	9
Şekil 2.12. Fenoksi-imin Bileşikler	10
Şekil 2.13. Sentezlenen Oligo (Azometin eter) Yapılı Bileşikler.....	12
Şekil 2.14. Sentezlenen Makrosiklik Schiff Bazı Ligandı.....	12
Şekil 2.15. 18, 19, 20 ve 22 Üyeli Halkalı Yeni Dioksadiaza Makrosiklik Schiff Bazları.....	13
Şekil 2.16. Sentezlenen Naftalin Türevi Schiff Baz Ligandı.....	14
Şekil 2.17. 1,2-diaminopropan İçeren Yeni Makrosiklik Bileşik	15
Şekil 2.18. N ₂ O ₂ S ₂ Tiyo Schiff-Baz Ligandı ve Co Kompleksi.....	15
Şekil 2.19. <i>p</i> -ksilil Gruplarını İçeren Yeni N ₂ O ₂ ve N ₂ O ₃ Makrosiklik Ligandları... 16	
Şekil 2.20. Floresans Algılama Özelliğine Sahip La ³⁺ Kompleksi ve Schiff Bazı Ligandı	17
Şekil 2.21. Oksazolidin İçeren Makrosiklik Schiff Baz	18
Şekil 2.22. 2-Arilbenzotiazol İçeren Heterosiklik Schiff Baz Ligandı.....	19
Şekil 2.23. Salisilaldehitten Türeyen (H ₂ L) Schiff Baz Ligandı	19
Şekil 2.24. 1,2-benziloksi-bis-[2-(benzilidenamino)fenol] (L ₁) ve 1,2-benziloksi-bis-[3-(benzilidenamino)piridin] (L ₂), Schiff Bazları	20
Şekil 2.25. N ₂ O ₂ S ₂ Taç Eter Tipi Schiff Bazları	21
Şekil 2.26. Oligo(polieter) Schiff Bazı Ligandları.....	21

Şekil 2.27. Polihidroksi Türevleri İçeren Schiff Bazları.....	22
Şekil 2.28. Nitro, Amin ve İmin Grupları İçeren Benzo-15-taç-5 taç eter Schiff Bazları	23
Şekil 2.29. Floresans Özellikteki Schiff baz Ligandı	23
Şekil 2.30. Sentezlenen Mokrosiklik Schiff Baz Ligandları.....	24
Şekil 2.31. Heterosiklik Halkaları İçeren Makrosiklik Schiff Baz Ligandı.....	25
Şekil 2.32. Salisilaldehitten Sentezlenen Schiff Baz Ligandı.....	26
Şekil 2.33. Tetraoksim Ligandının (H ₄ L) Metal Kompleksleri	27
Şekil 2.34. N-metiltiyosemikarbazon Makrosiklik Schiff Bazı.....	28
Şekil 2.35. Sikloheksanın Katalizörsüz Oksidasyon Reaksiyon Şeması.....	30
Şekil 2.36. Sikloheksanın, Sikloheksanole ve Sikloheksanona Dönüşme Reaksiyonu.....	30
Şekil 2.37. Epoksilan Oluşumu.....	31
Şekil 2.38. Alkenlerin Perosikarboksilik Asitlerle Epoksidasyon Tepkimesi	31
Şekil 2.39. Sikloheksenin Epoksidasyon Tepkimesi	32
Şekil 2.40. Vitamin K ₃ (Menadion:2-Metil-1,4-Naftokinon:Menadion)'ün Endüstriyel Sentezi	33
Şekil 2.41. 2- Metil Naftalin Oksidasyon Tepkimesi	33
Şekil 2.42. FeCl ₃ ile H ₂ O ₂ Kullanılarak β-metil naftalin'in Oksidasyonu	34
Şekil 2.43. 2-MN oksidasyonunda Yan Ürünler.....	35
Şekil 2.44. Serbest Aminometilfosfin Ligandı ve Silica Destekli Pt(II) ve Ni(II) Komplekslerinin Sentezi.	35
Şekil 2.45. FePcS'nin amino aktifleştirilmiş silikaya kovalent Bağlanması	36
Şekil 2.46. β-metil naftalin' in MTO Katalizörü ile H ₂ O ₂ Kullanılarak Oksidasyonu.....	37
Şekil 2.47. Schiff Baz Ligandının Co(II), Fe(III), Ru(III) Metal Kompleksleri.....	37
Şekil 2.48. (H ₃ L ₁), (H ₃ L ₂) ve (H ₃ A) Ligandları ve Katalizör Tepkimesi	38
Şekil 2.49. Sentezlenen H ₂ E ¹ - H ₂ E ² ve H ₂ E ³ Schiff Bazı Ligandları	39
Şekil 2.50. AHL ¹ ve AHL ² Polidentat Schiff Baz Ligadları ve Metal Kompleksleri	40
Şekil 2.51. NSNO Ligandı ve Ru(III) Kompleksi	40
Şekil 2.52. Nitroaldol (Henry) Reaksiyonunu Katalize Edecek Schiff Bazı Ligandı	41
Şekil 2.53. 5-Koordineli FeCl ₃ -Benzotriazol Kompleksleri	42
Şekil 2.54. Sentezlenen [Fe(H ₂ O) ₃ (L)].5H ₂ O Metak Kompleksinin Yapısı.....	42
Şekil 2.55. Katalizör Olarak Kullanılan Metal Komplekslerinin Yapıları	43

Şekil 2.56. Norbornen'in Epoksidasyonunda Kullanılan Demir Kompleksleri	43
Şekil 2.57. Sikloheksan Oksidasyonun Kullanılacak Q_3Fe^{II} Kompleksleri	44
Şekil 2.58. Makrosiklik Bakır(II) Komplekslerinin Sentezi	45
Şekil 2.59. Katalizör Olarak Önerilen Oluşum Mekanizması	46
Şekil 2.60. $Qa_1Qb_2Fe^{III}$ ile Katalize Edilen Oksidasyon İçin Önerilen Reaksiyon Mekanizması	46
Şekil 2.61. Sentezlenen Schiff Bazı Ligandı ve Metal Komplekslerinin Sikloheksan Oksidasyonu	47
Şekil 2.62. Arilaldehitler ile Arilboronik Asitler Arasındaki Çapraz Bağlanma Reaksiyonun Katalizlenme Mekanizması	48
Şekil 2.63. Asetofenonun Katalizör Ortamında Transfer Hidrojenasyonu	48
Şekil 2.64. Sentezlenen Bor Türevli Bileşikler	49
Şekil 3.1. 2-((fenilimino)metil)fenol Sentezi	56
Şekil 3.2. L_1 Ligandının Sentezi	57
Şekil 3.3. 2-((4-klorofenilimino)metil)fenol Sentezi	57
Şekil 3.4. L_2 Ligandının Sentezi	58
Şekil 3.5. 2-((3,4-diklorofenilimino)metil)fenol Sentezi	58
Şekil 3.6. L_3 Ligandının Sentezi	59
Şekil 3.7. 2-((4-nitrofenilimino)metil)fenol Sentezi	59
Şekil 3.8. L_4 Ligandının Sentezi	60
Şekil 3.9. 2-((<i>p</i> -tolilimino)metil)fenol Sentezi	60
Şekil 3.10. L_5 Ligandının Sentezi	61
Şekil 3.11. 2,2'-((1,2-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehid Sentezi	61
Şekil 3.12. L_6 Ligandının Sentezi	62
Şekil 3.13. 2,2'-((1,2-fenilenbis(metilen))bis(oksi))bis(3metoksibenzaldehid) Sentezi	62
Şekil 3.14. L_7 Ligandının Sentezi	63
Şekil 3.15. $Cr(L_1)Cl_2]Cl \cdot 4H_2O$ Kompleksinin Yapısı	63
Şekil 3.16. $Fe(L_1)Cl_2]Cl \cdot 4H_2O$ Kompleksinin Yapısı	64
Şekil 3.17. $[Ru(L_1)Cl_2]Cl \cdot 4H_2O$ Kompleksinin Yapısı	64
Şekil 3.18. $[Cr(L_2)Cl_2]Cl \cdot 4H_2O$ Kompleksinin Yapısı	65
Şekil 3.19. $[Fe(L_2)Cl_2]Cl \cdot 4H_2O$ Kompleksinin Yapısı	65
Şekil 3.20. $[Ru(L_2)Cl_2]Cl \cdot 6H_2O$ Kompleksinin Yapısı	66

Şekil 3.21. $[\text{Cr}(\text{L}_3)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Yapısı	66
Şekil 3.22. $[\text{Fe}(\text{L}_3)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Yapısı.....	67
Şekil 3.23. $[\text{Ru}(\text{L}_3)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Yapısı	67
Şekil 3.24. $[\text{Cr}(\text{L}_4)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Yapısı	68
Şekil 3.25. $[\text{Fe}(\text{L}_4)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Yapısı	68
Şekil 3.26. $[\text{Ru}(\text{L}_4)\text{Cl}_2]\text{Cl}$ Kompleksinin Yapısı.....	69
Şekil 3.27. $[\text{Cr}_2(\text{L}_5)\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ Kompleksinin Yapısı	69
Şekil 3.28. $[\text{Fe}(\text{L}_5)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Yapısı	70
Şekil 3.29. $[\text{Ru}_2(\text{L}_5)\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ Kompleksinin Yapısı	70
Şekil 3.30. $[\text{Cr}(\text{L}_6)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Yapısı	71
Şekil 3.31. $[\text{Fe}(\text{L}_6)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Yapısı	71
Şekil 3.32. $[\text{Ru}(\text{L}_6)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Yapısı	72
Şekil 3.33. $[\text{Cr}(\text{L}_7)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Yapısı	72
Şekil 3.34. $[\text{Fe}(\text{L}_7)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Yapısı	73
Şekil 3.35. $[\text{Ru}(\text{L}_7)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Yapısı	73
Şekil 3.36. Sikloheksanın Oksidasyon Tepkimesinden Oluşan Ürünler	74
Şekil 3.37. Siklohekzenin Epoksidasyon Tepkimesi	75
Şekil 3.38. 2-metil naftalinin Olası Oksidasyon Mekanizması	75
Şekil 3.39. 2MN'nin Katalitik Oksidasyonunun Olası Mekanizması	76
Şekil 4.1. L_1 Ligandının Numaralandırılmış Gösterimi.....	78
Şekil 4.2. L_1 Ligandının FT-IR Spektrumu	79
Şekil 4.3. L_1 Ligandının ^1H -NMR Spektrumu.....	80
Şekil 4.4. L_1 Ligandının ^{13}C -NMR Spektrumu.....	80
Şekil 4.5. L_1 Ligandının UV-Vis Spektrumu.....	81
Şekil 4.6. L_1 Ligandının LC-MS/MS Kütle Spektrumu	81
Şekil 4.7. $[\text{Cr}(\text{L}_1)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksin FT-IR Spektrumu.....	83
Şekil 4.8. $[\text{Cr}(\text{L}_1)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksin UV-Vis Spektrumu	84
Şekil 4.9. $[\text{Cr}(\text{L}_1)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi	84
Şekil 4.10. $[\text{Cr}(\text{L}_1)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektrumu.....	85
Şekil 4.11. $[\text{Fe}(\text{L}_1)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu	86
Şekil 4.12. $[\text{Fe}(\text{L}_1)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu	87
Şekil 4.13. $[\text{Fe}(\text{L}_1)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi	87

Şekil 4.14. [Fe(L ₁)Cl ₂]Cl·4H ₂ O Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektrumu.....	88
Şekil 4.15. [Ru(L ₁)Cl ₂]Cl·4H ₂ O Kompleksinin FT-IR Spektrumu	89
Şekil 4.16. [Ru(L ₁)Cl ₂]Cl·4H ₂ O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu	90
Şekil 4.17. [Ru(L ₁)Cl ₂]Cl·4H ₂ O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi	90
Şekil 4.18. [Ru(L ₁)Cl ₂]Cl·4H ₂ O Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektrumu	91
Şekil 4.19. L ₂ Ligandının Numaralandırılmış Gösterimi.....	92
Şekil 4.20. L ₂ Ligandının FT-IR Spektrumu	93
Şekil 4.21. L ₂ Ligandının ¹ H NMR Spektrumu	94
Şekil 4.22. L ₂ Ligandının ¹³ C NMR Spektrumu	94
Şekil 4.23. L ₂ Ligandının UV-Vis Spektrumu.....	95
Şekil 4.24. L ₂ ligandının LC-MS/MS Kütle Spektrumu.....	95
Şekil 4.25. [Cr(L ₂)Cl ₂]Cl·4H ₂ O Kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	97
Şekil 4.26. [Cr(L ₂)Cl ₂]Cl·4H ₂ O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu	98
Şekil 4.27. [Cr(L ₂)Cl ₂]Cl·4H ₂ O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi	98
Şekil 4.28. [Cr(L ₂)Cl ₂]Cl·4H ₂ O Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektrumu.....	99
Şekil 4.29. [Fe(L ₂)Cl ₂]Cl·4H ₂ O Kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	100
Şekil 4.30. [Fe(L ₂)Cl ₂]Cl·4H ₂ O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu.....	101
Şekil 4.31. [Fe(L ₂)Cl ₂]Cl·4H ₂ O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi	101
Şekil 4.32. [Fe(L ₂)Cl ₂]Cl·4H ₂ O Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektrumu.....	102
Şekil 4.33. [Ru(L ₂)Cl ₂]Cl·6H ₂ O Kompleksinin FT-IR Spektrumu	103
Şekil 4.34. [Ru(L ₂)Cl ₂]Cl·6H ₂ O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu	104
Şekil 4.35. [Ru(L ₂)Cl ₂]Cl·6H ₂ O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi	104
Şekil 4.36. L ₃ Ligandının Numaralandırılmış Gösterimi.....	106
Şekil 4.37. L ₃ Ligandının FT-IR Spektrumu	107
Şekil 4.38. L ₃ Ligandının ¹ H NMR Spektrumu	108
Şekil 4.39. L ₃ Ligandının ¹³ C NMR Spektrumu	108
Şekil 4.40. L ₃ Ligandının UV-Vis Spektrumu.....	109
Şekil 4.41. L ₃ Ligandının LC-MS/MS Kütle Spektrumu	109
Şekil 4. 42. [Cr(L ₃)Cl ₂]Cl Kompleksinin FT-IR Spektrumu	111
Şekil 4.43. [Cr(L ₃)Cl ₂]Cl Kompleksinin UV-Vis Spektrumu.....	112
Şekil 4.44. [Cr(L ₃)Cl ₂]Cl Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi.....	112
Şekil 4.45. [Cr(L ₃)Cl ₂]Cl Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektrumu	113

Şekil 4.46. [Fe(L ₃)Cl ₂]Cl·4H ₂ O Kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	114
Şekil 4.47. [Fe(L ₃)Cl ₂]Cl·4H ₂ O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu.....	115
Şekil 4.48. [Fe(L ₃)Cl ₂]Cl·4H ₂ O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi	115
Şekil 4.49. [Fe(L ₃)Cl ₂]Cl·4H ₂ O Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektrumu.....	116
Şekil 4.50. [Ru(L ₃)Cl ₂]Cl·6H ₂ O Kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	117
Şekil 4.51. [Ru(L ₃)Cl ₂]Cl·6H ₂ O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu	118
Şekil 4.52. [Ru(L ₃)Cl ₂]Cl·6H ₂ O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi	118
Şekil 4.53. [Ru(L ₃)Cl ₂]Cl·6H ₂ O Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektrumu.....	119
Şekil 4.54. L ₄ Ligandının Numaralandırılmış Gösterimi.....	120
Şekil 4.55. L ₄ Ligandının FT-IR Spektrumu	121
Şekil 4.56. L ₄ Ligandının ¹ H NMR Spektrumu	122
Şekil 4.57. L ₄ Ligandının ¹³ C NMR Spektrumu.....	122
Şekil 4.58. L ₄ Ligandının UV-Vis Spektrumu.....	123
Şekil 4.59. L ₄ Ligandının LC-MS/MS Kütle Spektrumu	123
Şekil 4.60. [Cr(L ₄)Cl ₂]Cl·H ₂ O Kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	125
Şekil 4.61. [Cr(L ₄)Cl ₂]Cl·H ₂ O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu.....	126
Şekil 4.62. [Cr(L ₄)Cl ₂]Cl·H ₂ O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi	126
Şekil 4.63. [Cr(L ₄)Cl ₂]Cl·H ₂ O·Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektrumu.....	127
Şekil 4.64. [Fe(L ₄)Cl ₂]Cl·2H ₂ O Kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	128
Şekil 4.65. [Fe(L ₄)Cl ₂]Cl·2H ₂ O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu.....	129
Şekil 4.66. [Fe(L ₄)Cl ₂]Cl·2H ₂ O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi	129
Şekil 4.67. [Fe(L ₄)Cl ₂]Cl·2H ₂ O Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektrumu.....	130
Şekil 4.68. [Ru(L ₄)Cl ₂]Cl Kompleksinin FT-IR Spektrumu	131
Şekil 4.69. [Ru(L ₄)Cl ₂]Cl Kompleksinin UV-Vis Spektrumu.....	132
Şekil 4.70. [Ru(L ₄)Cl ₂]Cl Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi.....	132
Şekil 4.71. [Ru(L ₄)Cl ₂]Cl Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektrumu	133
Şekil 4.72. L ₅ Liganda Ait Numaralandırılmış Gösterimi	134
Şekil 4.73. L ₅ Ligandının FT-IR Spektrumu	135
Şekil 4.74. L ₅ Ligandının ¹ H NMR Spektrumu	136
Şekil 4.75. L ₅ Ligandının ¹³ C NMR Spektrumu.....	136
Şekil 4.76. L ₅ Ligandının UV-Vis Spektrumu.....	137
Şekil 4.77. L ₅ Ligandının LC-MS/MS Kütle Spektrumu	137
Şekil 4.78. [Cr ₂ (L ₅)Cl ₆ (H ₂ O) ₂] Kompleksinin FT-IR Spektrumu	139

Şekil 4.79. $[\text{Cr}_2(\text{L}_5)\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu.....	140
Şekil 4.80. $[\text{Cr}_2(\text{L}_5)\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi.....	140
Şekil 4.81. $[\text{Cr}_2(\text{L}_5)\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektrumu	141
Şekil 4.82. $[\text{Fe}(\text{L}_5)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	142
Şekil 4.83. $[\text{Fe}(\text{L}_5)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu.....	143
Şekil 4.84. $[\text{Fe}(\text{L}_5)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi	143
Şekil 4.85. $[\text{Fe}(\text{L}_5)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektrumu.....	144
Şekil 4.86. $[\text{Ru}_2(\text{L}_5)\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	145
Şekil 4.87. $[\text{Ru}_2(\text{L}_5)\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu	146
Şekil 4.88. $[\text{Ru}_2(\text{L}_5)\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi	146
Şekil 4.89. L_6 Ligandının Numaralandırılmış Gösterimi.....	148
Şekil 4.90. L_6 Ligandının FT-IR Spektrumu	149
Şekil 4.91. L_6 Ligandının ^1H NMR Spektrumu	150
Şekil 4.92. L_6 Ligandının ^{13}C NMR Spektrumu.....	150
Şekil 4.93. L_6 Ligandının UV-Vis Spektrumu.....	151
Şekil 4.94. L_6 Ligandının LC-MS/MS Kütle Spektrumu	151
Şekil 4.95. L_6 Ligandının X-Işını Yapısı	152
Şekil 4.96. $[\text{Cr}(\text{L}_6)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu	154
Şekil 4.97. $[\text{Cr}(\text{L}_6)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu	155
Şekil 4.98. $[\text{Cr}(\text{L}_6)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi	155
Şekil 4.99. $[\text{Cr}(\text{L}_6)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektrumu	156
Şekil 4.100. $[\text{Fe}(\text{L}_6)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu	157
Şekil 4.101. $[\text{Fe}(\text{L}_6)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu	158
Şekil 4.102. $[\text{Fe}(\text{L}_6)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi	158
Şekil 4.103. $[\text{Fe}(\text{L}_6)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektrumu.....	159
Şekil 4.104. $[\text{Ru}(\text{L}_6)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu	160
Şekil 4.105. $[\text{Ru}(\text{L}_6)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu.....	161
Şekil 4.106. $[\text{Ru}(\text{L}_6)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi.....	161
Şekil 4.107. $[\text{Ru}(\text{L}_6)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektrumu	162
Şekil 4.108. L_7 Ligandının Numaralandırılmış Gösterimi.....	163
Şekil 4.109. L_7 Ligandının FT-IR Spektrumu	164
Şekil 4.110. L_7 Ligandının ^1H NMR Spektrumu	165

Şekil 4.111. L ₇ Ligandının ¹³ C NMR Spektrumu	165
Şekil 4.112. L ₇ Ligandının UV-Vis Spektrumu.....	166
Şekil 4.113. L ₇ Ligandının LC-MS/MS Kütle Spektrumu	166
Şekil 4.114. [Cr(L ₇)Cl ₂]Cl.5H ₂ O Kompleksinin FT-IR Spektrumu	168
Şekil 4.115. [Cr(L ₇)Cl ₂]Cl.5H ₂ O kompleksinin UV-Vis Spektrumu	169
Şekil 4.116. [Cr(L ₇)Cl ₂]Cl.5H ₂ O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi	169
Şekil 4.117. [Cr(L ₇)Cl ₂]Cl.5H ₂ O Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektrumu	170
Şekil 4.118. [Fe(L ₇)Cl ₂]Cl.6H ₂ O Kompleksinin FT-IR Spektrumu	171
Şekil 4.119. [Fe(L ₇)Cl ₂]Cl.6H ₂ O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu	172
Şekil 4.120. [Fe(L ₇)Cl ₂]Cl.6H ₂ O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi	172
Şekil 4.121. [Fe(L ₇)Cl ₂]Cl.6H ₂ O Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektrumu	173
Şekil 4.122. [Ru(L ₇)Cl ₂]Cl.6H ₂ O Kompleksinin FT-IR Spektrumu	174
Şekil 4.123. [Ru(L ₇)Cl ₂]Cl.6H ₂ O Kompleksinin UV-Vis Spektrum	175
Şekil 4.124. [Ru(L ₇)Cl ₂]Cl.6H ₂ O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi	175
Şekil 4.125. [Ru(L ₇)Cl ₂]Cl.6H ₂ O Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektrumu	176
Şekil 5.1. L ₁ Ligandına Ait Numaralandırılmış Proton ve Karbon Gösterimi.....	178
Şekil 5.2. L ₁ Ligandı ve Komplekslerinin UV-Vis Spektrumlarının Karşılaştırılması	180
Şekil 5.3. L ₁ Ligandının ve Komplekslerinin TGA Eğrilerinin Karşılaştırılması	183
Şekil 5.4. L ₂ Ligandına Ait Numaralandırılmış Proton ve Karbon Gösterimi.....	184
Şekil 5.5. L ₂ Ligandı ve Komplekslerinin UV-Vis Spektrumlarının Karşılaştırılması	186
Şekil 5.6. L ₂ Ligandına Ait Komplekslerin TGA Eğrilerinin Karşılaştırılması.....	188
Şekil 5.7. L ₃ Ligandına Ait Numaralandırılmış Proton ve Karbon Gösterimi.....	189
Şekil 5.8. L ₃ Ligandı ve Komplekslerinin UV-Vis Spektrumlarının Karşılaştırılması	191
Şekil 5.9. L ₃ Ligandına Ait Komplekslerin TGA Eğrilerinin Karşılaştırılması.....	193
Şekil 5.10. L ₄ Ligandına Ait Numaralandırılmış Proton ve Karbon Gösterimi.....	194
Şekil 5.11. L ₄ Ligandı ve Komplekslerinin UV-Vis Spektrumlarının Karşılaştırılması	196
Şekil 5.12. L ₄ Ligandı Komplekslerine Ait TGA Eğrilerinin Karşılaştırılması.....	198
Şekil 5.13. L ₅ Ligandına Ait Numaralandırılmış Proton ve Karbon Gösterimi.....	199
Şekil 5.14. L ₅ Ligandı ve Komplekslerinin UV-Vis Spektrumlarının	

Karşılaştırılması	201
Şekil 5.15. L ₅ ligandı Komplekslerine Ait TGA Eğrilerinin Karşılaştırılması.....	204
Şekil 5.16. L ₆ Ligandına Ait Numaralandırılmış Proton ve Karbon Gösterimi.....	205
Şekil 5.17. L ₆ ligandı ve Komplekslerinin UV-Vis Spektrumlarının Karşılaştırılması	207
Şekil 5.18. L ₆ Ligandı Komplekslerinin Ait TGA Eğrilerin Karşılaştırılması	209
Şekil 5.19. L ₇ Ligandına Ait Numaralandırılmış Proton ve Karbon Gösterimi.....	210
Şekil 5.20. L ₇ ligandı ve Komplekslerinin UV-Vis Spektrumlarının Karşılaştırılması	212
Şekil 5.21. L ₇ ligandına Ait Komplekslerin TGA Eğrilerinin Karşılaştırılması.....	215
Şekil 5.22. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Sikloheksan Oksidasyonuna Ait Sütün Grafiği.....	217
Şekil 5.23. Sikloheksenin Çeşitli Katalizörlerle Epoksidasyonu.....	219
Şekil 5.24. Dönüşümler ve Seçicilikler	220

TABLULAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	54
Tablo 4.1. L ₆ Ligandının Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımına Ait Bilgiler	152
Tablo 5.1. L ₁ Ligandı ve Komplekslerinin Karakteristik IR Spektrum Verileri	180
Tablo 5.2. L ₁ Ligandına Ait Komplekslerin TGA Verileri	182
Tablo 5.3. L ₂ Ligandı ve Komplekslerin Karakteristik IR Spektrum Verileri	185
Tablo 5.4. L ₂ Ligandına Ait Komplekslerin TGA Verileri	187
Tablo 5.5. L ₃ Ligandının ve Komplekslerin Karakteristik IR Spektrum Verileri ...	190
Tablo 5.6. L ₃ Ligandına Ait Komplekslerin TGA Verileri	192
Tablo 5.7. L ₄ Ligandının ve Komplekslerin Karakteristik IR Spektrum Verileri ...	195
Tablo 5.8. L ₄ Ligandının Komplekslerine Ait TGA Verileri	197
Tablo 5.9. L ₅ Ligandı ve Komplekslerinin Karakteristik IR Spektrum Verileri	200
Tablo 5.10. L ₅ ligandı Komplekslerine Ait TGA Verileri	203
Tablo 5.11. L ₆ Ligandının ve Komplekslerin Karakteristik IR Spektrum Verileri .	206
Tablo 5.12. L ₆ Ligandının Komplekslerine Ait TGA verileri	208
Tablo 5.13. L ₇ Ligandının ve Komplekslerin Karakteristik IR Spektrum Verileri .	211
Tablo 5.14. L ₇ Ligandına Ait Komplekslerin TGA Verileri	214
Tablo 5.15. Siklo Hekzanın Hidrojen Peroksit İle Mikrodalga Işınları Altındaki Katalitik Oksidasyonu	216
Tablo 5.16. Siklohekzen Substratının Epoksidasyonu Sonucu Oluşan Ürünler ve Dönüşümler Oranları	218
Tablo 5.17. 2MN Dönüşümleri ve 2MNQ Seçicilikleri	221
Tablo 5.18. Sentezlenen Bileşiklerin Molekül Yapısı ve Literatürdeki Yeri	221
Tablo 5.19. Sentezlenen Bileşiklerin; Kapalı Formülleri, Verimleri, Erime Noktaları ve Renkleri	228
Tablo 5.20. Sentezlenen Bileşiklerin Kapalı Formülleri ve Elemental Analiz Sonuçları	229
Tablo 5.21. Komplekslerin Manyetik Duyarlılık ve İletkenlik Ölçümleri	230

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

°C	Santigrad
δ	Kimyasal kayma
$\mu\text{S/cm}$	İletkenlik birimi
λ_{max}	Dalga boyu
π	Elektronik geçiş türü
$L_{(n)}$	Ligand
^{13}C NMR	Karbon 13 nükleer manyetik rezonans
^1H -NMR	Proton nükleer manyetik rezonans
DMF	Dimetilformamit
DMSO- d_6	Döterodimetilsülfoksit
FT-IR	Fourier transform Infrared
G	Gram
g,b	Gerilme bandı
TLC	İnce tabaka kromatografisi
M	Metal
Mg	Miligram
mL	Mililitre
μL	Mikrolitre
mmol	Milimol
n	Elektronik geçiş türü
Ph	Fenil
ppm	Milyonda bir (NMR spektrumlarında ölçü birimi)
s	Singlet
m	Multiplet
t	Triplet
d	Dublet
EtOH	Etilalkol
MeCN	Asetonitril
CyH	Sikloheksan

CyOH	Sikloheksanol
CyO	Sikloheksanon
2MN	2-Metilnaftalin
UV-Vis	Ultraviyole Görünür Bölge
LC-MS	Kütle Spektroskopisi
TGA/DTA	Termogravimetrik analiz/Diferansiyel termal analiz
e.b.	Eğilme bandı



BÖLÜM 1

GİRİŞ

A. Werner tarafından 1910'lu yıllarda koordinasyon kimyası ile ilgili ilk çalışmalar yapılmıştır. Yapılarında farklı donör grupları bulunduran bileşikler ile geçiş metallere ilişkin oluşturdukları koordinasyon bileşikleri günümüzde hemen hemen tüm alanlarla az çok ilgisi olduğu anlaşılmıştır (Bekaroğlu, 1972). Bu kompleks bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi bilim ve teknikte gün geçtikçe önem kazanmaktadır.

Biyolojik sistemlerdeki kompleks bileşikler, rolleri nedeniyle koordinasyon bileşiklerinin önemini artmasına sebep olmuştur. Metal iyonları, canlılarda pirol bileşikleri ile oluşturdukları bir çok koordinasyon yapıları bileşikler oluşturmaktadır. Ayrıca, biyolojik sistemlerde katalizör görevi gören enzimleri meydana getirmektedir. Canlıların hayatlarını devam ettirebilmeleri için gerekli olan oksijenin akciğere dokulara ve karbondioksidi de akciğere taşıyan hemoglobinin prostetik grubunun demir iyonuna bağlanarak oluşturduğu bir şelat bileşiği olması, bitkilere yeşil rengi veren ve bitkilerde fotosentezi katalizyen klorofilin magnezyum pirol şelatı olması, bu bileşiklere olan ilgiyi ve çalışmaları artırmıştır (Canpolat, 2003).

Koordinasyon bileşiklerinde en çok kullanılan liganlardan biride Schiff bazlarıdır. Schiff bazları kompleks hazırlamada oldukça önemli gruplardır. Schiff bazlarının farklı özellikler göstermesi, Schiff bazından sentezlenen komplekslerin kolayca sentezlenmesi, termal ve kimyasal kararlılığının oldukça yüksek olması nedeniyle bu bileşiklere olan ilgiyi artırmaktadır (Karahana vd., 2013). Son yıllarda, N₂O₂ tipi dört dişli Schiff bazlarının metal komplekslerinin molekül yapılarından dolayı komplekslerinin tasarımı ve sentezi, temel ve uygulamalı kimyadaki öneminden dolayı büyüleyici bir araştırma alanı oluşturmuştur. Bazı kimyasal reaksiyonlarda özellikle katalizör etkilerinin bulunması yeni çalışma alanlarının doğmasına yol açmıştır.

Endüstriyel açıdan değerli olan organik bileşiklerin sentezlenmesinde Schiff bazı ve geçiş metal kompleksleri katalizör olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Nicholas vd., 2002, Balue ve Bayon, 1999). Örneğin alkan oksidasyonunda, epoksidasyon, alkenlerin polimerizasyonunda, hidrojenasyon, hidroformilasyon, Diels-Alder reaksiyonu ve enol-ester sentezi gibi kimyasal tepkimelerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Keleş vd., 2007, Hermann vd., 2001; Drozdak vd., 2005). Kataliz içeren kimyasal prosesler, katalitik olmayan alternatiflerine kıyasla daha yumuşak şartlar altında daha verimli bir şekilde gerçekleşir, daha düşük enerji tüketimi ile daha yüksek verim ve çevre kirliliğini en aza indirmek için tercih edilir. Yeni ve güvenli süreçlerin daha da geliştirilmesi, yüksek kaliteli ürünleri doğurur. Çevre dostu teknolojilerin geliştirilmesi oksidasyon için katalizörlere olan ilgiyi artırmaktadır (De Vos vd., 1995; Paul, 1999). Schiff bazı metal komplekslerinin oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılması hem endüstriyel hem de akademik alanda ilgi çeken başlıca konulardandır. Hidrokarbonların oksijen içeren ürünlere dönüşümü endüstriyel önemi olan reaksiyonlardır. Birçok kilit role sahip organik bileşikler hidrokarbonların kontrollü oksidasyonu sonucu oluşur (Pines, 1981; Erdemir, 2007). Oksidasyon tepkimelerinde kromatlar ve permanganatlar gibi metal oksidantlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Toksik özelliği olan bu metal oksidantların aşırı miktardaki kullanılması ve bu toksik maddelerin çevreye dönüşümsüz olarak zarar vermesinden dolayı endüstriyel anlamda kullanılan bir metot değildir. Örneğin Olefinlerin epoksidasyonunda Mn(III), Fe(III), Ni(II), Cr(III) gibi genelde homojen katalizör özelliği gösteren başlıca geçiş metallerdir. Fakat bunlar arasında, çevreye daha az zarar verdiklerinden dolayı Mn ve Fe kompleksleri daha çok tercih edilmektedir. Yüksek etkinlik ve seçiciliğe sahip etkin katalitik proseslerin araştırılması çok önemlidir. Yakın geçmişte çevre koruma talebi, yeni katalizör arayışına yeni bir boyut katmıştır. Yenilenebilir ve emniyetli katı katalizörleri kullanma ihtiyacı gittikçe artmaktadır. Geçiş metal kompleksleri oksidasyon dahil birçok reaksiyon için uygun katalizörlerdir (Du ve Yu, 1997; Ak vd., 2014).

Bu çalışmada, 2-hidroksibenzaldehit ve bazı aromatik aminlerin (anilin, 4-kloranilin, 3,4-dikloranilin, 4-nitroanilin, 4-metilanilin) kondenzasyonundan ara ürün olarak kullanılacak Schiff bazları (A₁-A₅) literatüre uygun olarak sentezlenmiştir. Bu Schiff bazları ile 1,2-bis(bromometil)benzen'in reaksiyonundan ligand olarak kullanılacak

olan yeni fenoksi-imin (L_1 - L_5) ligandları sentezlenmiştir. Ayrıca 2-hidroksibenzaldehit ve 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehid ile 1,2-bis(bromometil)benzen'in reaksiyonundan literatüre uygun olarak dialdehitler (A_6 ve A_7) sentezlenmiş. Bunların 2-aminofenol ile kondenzasyonundan yeni fenoksi-imin (L_6 ve L_7) ligandları sentezlenmiştir. Elde edilen fenoksi-imin ligandlarının Fe(III), Cr(III) ve Ru(III) klorür tuzlarıyla metal kompleksleri elde edilmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları elementel analiz, elektrolitik iletkenlik, manyetik duyarlılık ölçümleri ve FT-IR, ^1H ve ^{13}C NMR, UV-Vis, LC-MS/MS, TGA/DTA gibi spektral ve termal yöntemlerle karakterize edilmiştir. Ayrıca sentezlenen metal komplekslerin katalitik özellikleri incelenmiştir.



BÖLÜM 2

KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. GENEL BİLGİLER

2.1.1. Schiff Bazları

Alman kimyacı H. Schiff tarafından primer aminler ile aldehit veya ketonların kondenzasyon tepkimesi sonucu oluşan ve imin bağı ($N=CH$) içeren bileşikler ilk olarak 1869 yılında sentezlenmiştir. İmin veya azometin bağlarının farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri olmasından dolayı koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılması Pfeiffer ve arkadaşları tarafından ilk defa 1931 yılında gerçekleştirilmiştir (Pfeiffer vd., 1993; Kale, 2004). Schiff bazları merkez atomuna yapısında bulunan verici atomları ile bağlanmakta ve iyi bir donör ligandı olarak bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti verirler (Us, 2006; Li-Juan vd., 2009; Dolaz vd., 2010). Özellikle son yıllarda Schiff bazları ve kompleksleri büyük önem kazanmış olup çok sayıda önemli çalışmalar yapılmıştır.

2.1.2. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri

Schiff bazlarının keskin bir erime noktaları olup, genellikle katı halde renkli bileşiklerdir. Bu özelliklerinden yararlanılarak karbonil bileşikleri ve metal bileşiklerinin tanınmasına yardımcı olmaktadır. (Yazıcı ve Karabağ, 1988). Schiff bazlarının kararlı olmasının sebebi azot atomlarına bağlı hidrojen bulunmamasıdır. Schiff bazlarının yapısındaki karbon-azot çift bağı etrafındaki dönmenin kolay olması stereoizomerlerin birbirine dönüşebilmesini sağlar. Azot atomunda elektronegatif bir grubun bulunması durumunda, bu azometin bağı etrafındaki dönme kolaylığını azaltır ve böylelikle stereoizomerler izole edilebilirler (Canpolat, 2003).

Schiff baz bileşiklerinde, aldehit veya keton grubunun orto konumunda hidroksil grubunun bulunması ışık ve ısı etkisi ile proton transferi meydana getirir. Bu proton transferi, fotokromizm ve termokromizm göstermesine neden olmaktadır. Kristal ve moleküler yapının şeklinin bu özelliklere etkisi büyüktür. Termokromik

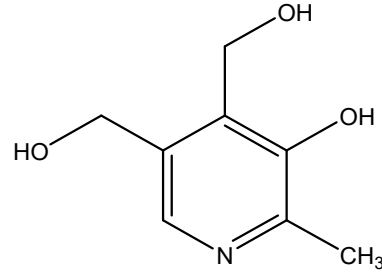
yapılar sıkı biçimde istiflenirler ve cis-keto form ile meydana gelirken fotokromik yapılar gevşek biçimde istiflenmiş olup trans-keto form olmaktadır. Schiff bazlarının enol formu düşük sıcaklıklarda kararlı, keto form ise yüksek sıcaklıklarda kararlıdır. Trans keto form düzlemsel olmayan yapı yüksek enerjiye dayalı proton transferi oluşturan yapıdır (Muhsir, 2012).

2.1.3. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri

Schiff bazları literatürde karşımıza değişik adlarla çıkabilirler. İminler, azometinler, aldiminler, ketiminler Schiff bazı bileşiklerini belirtmek için kullanılan diğer isimlerdir. Schiff bazı aldehitler primer aminlerle kolayca elde edilmesine rağmen, ketonların primer aminlerle Schiff bazı elde edilmesi için uygun çözücü seçilmesi, katalizör seçimi, uygun pH aralığı ve uygun reaksiyon sıcaklığının seçimi gibi çok sayıda faktörün dikkate alınması gerekir. Özellikle aromatik ketonlardan Schiff bazlarını elde edebilmek için, yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir (Patai, 1970). Schiff bazı sentezinde bazen katalizör olarak asidik katalizör kullanılır. Ancak asidik ortamda aldolize olmayan aldehit ve ketonlar kuvvetli asidik ortamda aminlerle kondenzasyon yapabilirler. İmin oluşumu çok düşük ve çok yüksek pH'da yavaştır ve genel olarak pH 4 ve 5 arasında hızlı bir reaksiyon gerçekleşmektedir. Schiff bazları kolay hidrolize olduklarından sentez aşamasında ortamın susuz olmasına dikkat edilmelidir. Çünkü, reaksiyon amin ve karbonil yönüne kayabilmektedir (Pesek ve Frost 1974; Fessenden vd., 2001).

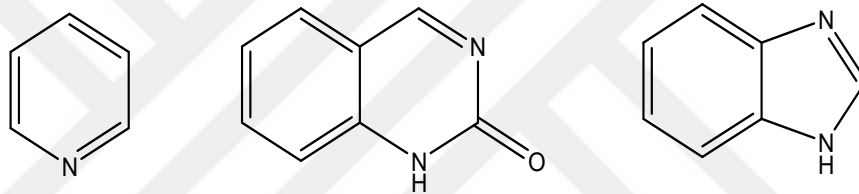
Schiff bazları genellikle suda çözünmeyen katı bileşiklerdir. Alifatik aldehitlerden sentezlenen Schiff bazları daha kararsız olup kolayca polimerize olurlar. Aromatik aldehitlerden elde edilen Schiff bazlarının konjuge sisteme sahip olduklarından dolayı daha kararlıdır (İskender, 2010). Azometin bileşiğinin kararlılığı azot atomunda elektronegatif bir süstitüent bulunduğunda artmaktadır. Örnek olarak; azot atomunda alkil yada aril süstitüent yerine hidroksil grubu taşıyan oksimler ve -NH grubu taşıdıklarında Schiff bazları hidrolize karşı çok daha dayanıklı olurlar ve yüksek verimle izole edilebilirler. Ayrıca azometin grubunun reaktivitesine etki eden faktörlerden biri de indüktif etkidir. Orto ve para süstitüe diaril ketiminler hidrolize karşı daha dayanıklıdır. Bunun nedeni fenol-imin, keto-imin tautomerizmidir. N-Alkil veya arilsalisilaldimin olarak bilinen, alkil veya arilaminler ile salisilaldehitin

kondenzasyonundan elde edilen Schiff bazlarının yapısı, pridoksal ve B₆ vitaminlerinin yapısı için model olarak kullanılabilir (Tümer, 1996).



Şekil 2.1. Pridoksal (B₆ Vitamini)

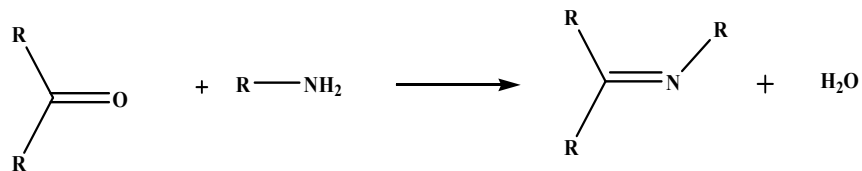
Schiff bazlarının yapılarında heterosiklik moleküller bulunması durumunda antibakteriyel, antifungal, antiviral, antitümör, antikonvülsan gibi özellikler göstermektedir. Örneğin, benzimidazol, quinazolinonlar furaldehit, piridin, benzilditiyo karbazit vb (Hayashi vd.,1998).



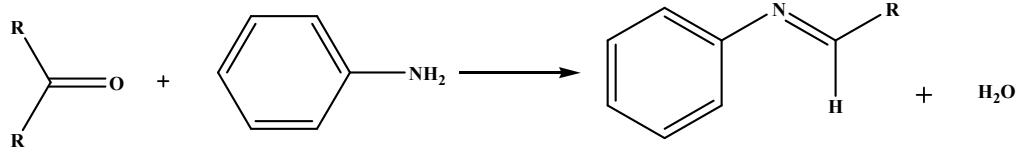
Şekil 2.2. a) piridin b) quinazolinon c) benzimidazolün molekül yapıları

2.1.4. Schiff Bazlarının Sınıflandırılması

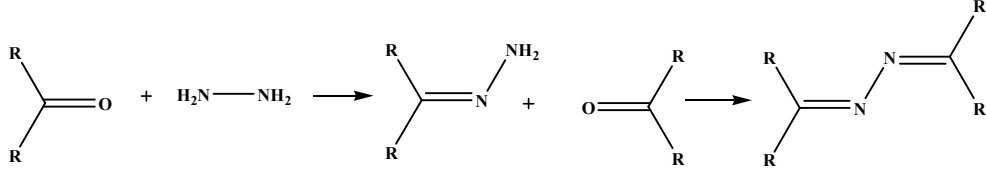
Schiff bazı oluşumunda en fazla kullanılan karbonil bileşikleri; salisilaldehit, diketonlar, fenonlar, pridoksal, o-hidroksi naftaldehit, piridin-2-aldehit, diasetil piridin, 4-propanoil pirazolen, diformil fenol ve pirüvik asittir. Kullanılan amin bileşikleri ise diaminler, alkil aminler ve amino asitlerdir (Demirhan vd., 1997). Schiff bazların sınıflandırılması türedikleri amin bileşiğine göre yapılabilir (Çapan, 2010).



Şekil 2.3. Primer Aminden Meydana Gelen İminler

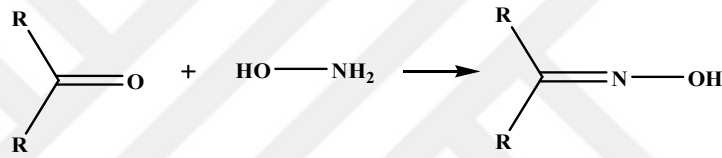


Şekil 2.4. Anilinden Meydana Gelen İminler



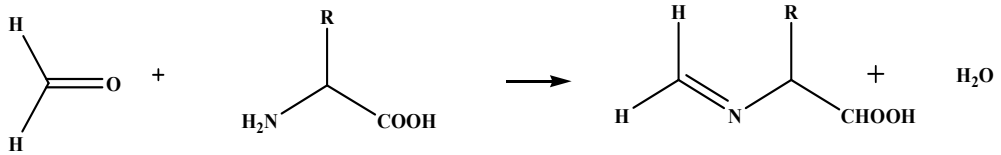
Şekil 2.5. Hidrazinden Meydana Gelen Hidrazon ve Azinler

Oksimler, aldehitden meydana gelmişlerse aldoksim, ketondan türemişler ise ketoksim adını alırlar (Graham Solomons ve Fryhle, 2002).



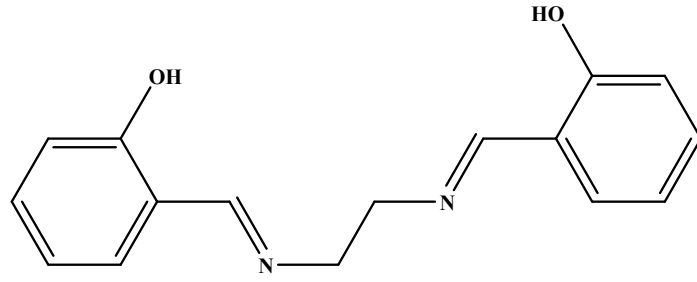
Şekil 2.6. Hidroksil Aminden Meydana Gelen Oksimler (Oksi-iminler)

Schiff bazları, aminoasitlerin aldehitlerle reaksiyonu sonucu da meydana gelirler.



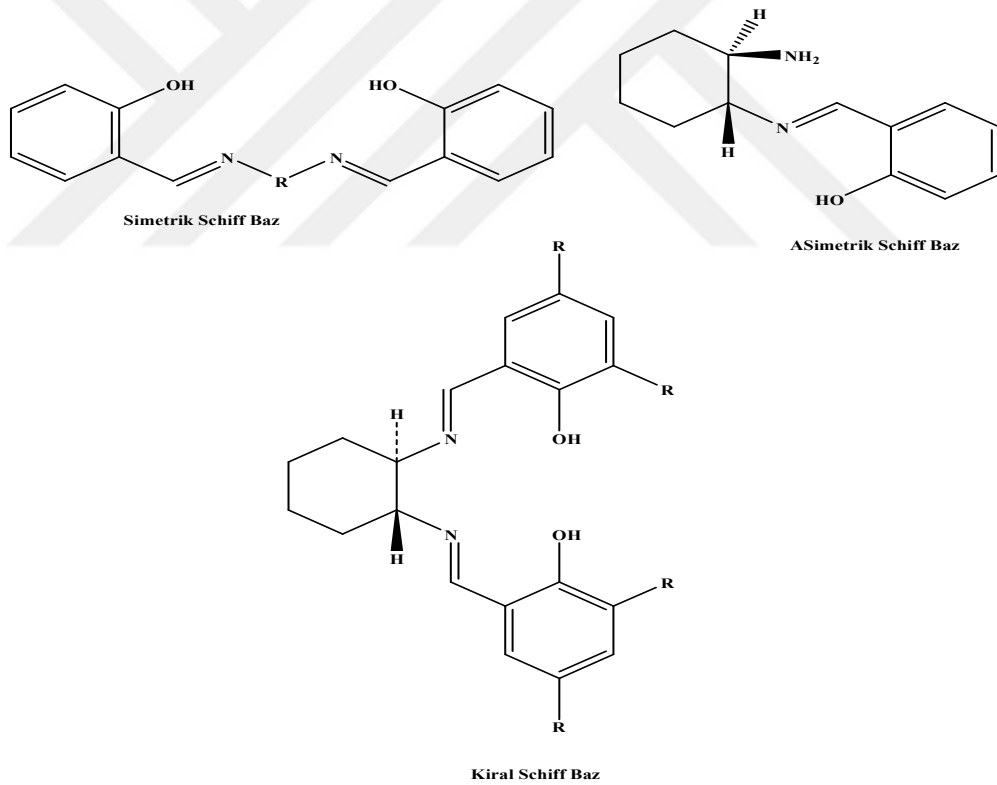
Şekil 2.7. Aminoasitlerden Meydana Gelen İminler

Bu bölümde en popüler Schiff bazlarından biri olan N.N-etilenbis-(salisiledendiimin) yer alır. Salen tipi Schiff bazları genellikle salisilaldehit ile 1,2-diaminin kondenzasyonu ile meydana gelir. Etilendiaminden türeyen salen'in alifatik poliaminlerden türeyen birçok homolog bileşiği sentezlenmiştir. İlk olarak kiral salen tipi Mn(III) kompleksi sentezlenerek asimetrik olefinlerin epoksidasyonlarında katalizör olarak kullanılmıştır. Bundan sonraki süreçlerde ise salen tipi ligandlara, metal komplekslerine ve katalitik özelliklerinin araştırılması büyük hız kazandırmıştır (İskender, 2010).



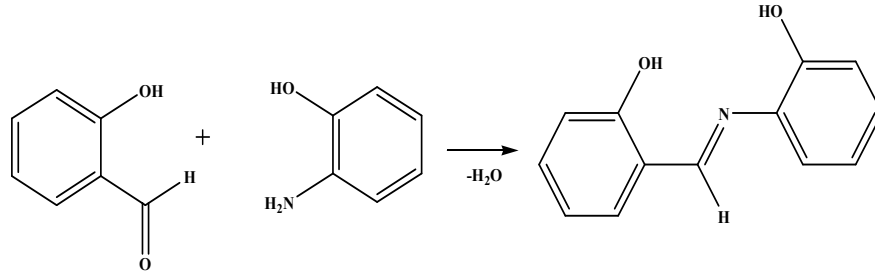
Şekil 2.8. Diaminlerden Türeyen Schiff Bazı

Diaminlerden elde edilen Schiff bazları üç ana başlıkta toplanabilir. Bunlar simetrik, simetrik olmayan (asimetrik) ve kiral Schiff bazlarıdır. Bunlardan simetrik ve simetrik olmayan Schiff bazları da donör atom sayısına ve çeşidine göre tekrar bölümlere ayrılır (Chattopadhyay vd., 2006; Natsagdorj vd., 2002; Yardımcı 2007'den).



Şekil 2.9. Simetrik, Asimetrik ve Kiral Schiff Bazları

R süstitüenti $-OH$ içeren gruplardan halojenlere, $-COOH$ grubundan azot içeren gruplara kadar geniş bir spektrumda değişebilmektedir. Ayrıca birden fazla süstitüent içeren aromatik aminler de oldukça çok kullanılmaktadır.

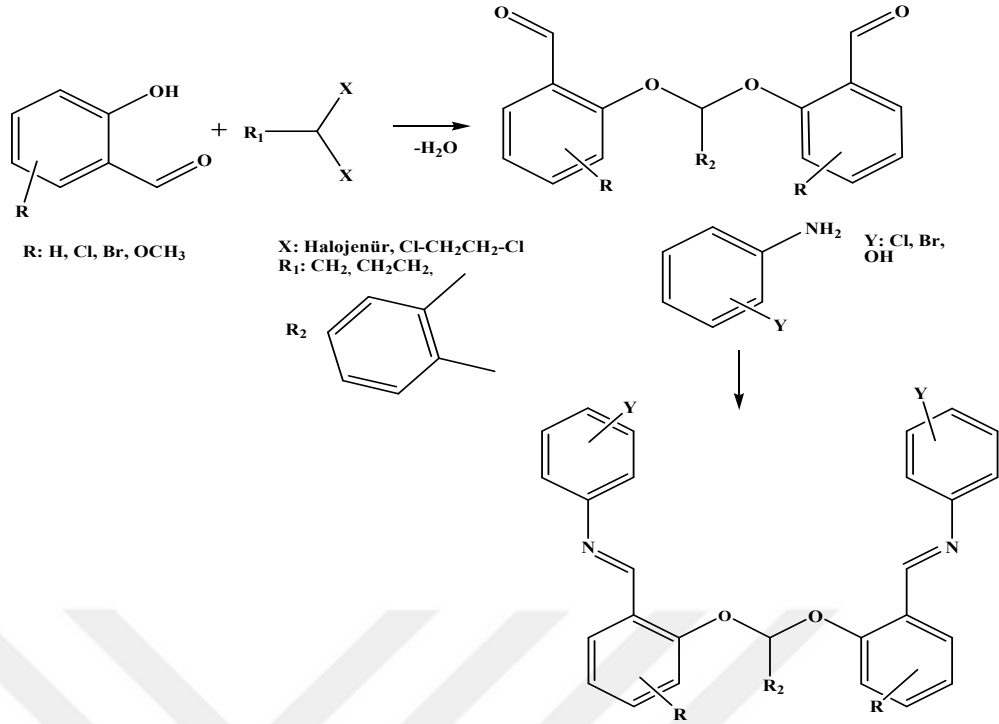


Şekil 2.10. Sübstitüe Aromatik Aminlerden Türeyen Schiff Bazları

2.2. Fenoksi Grubu İçeren Schiff Bazları ve Metal Kompleksleri

Ligandlar, merkezi atoma elektron çiftleri verebilen Lewis bazlarıdır. İmin yapısındaki azot atomu yalın elektron çifti bulundurduğu için elektron verici olup bazik karakterdedir. Azometin azotu olarak da tanımlanabilen bu atom bir Schiff bazı için öncelikli koordinasyon noktasıdır (Dede, 2007). Schiff bazlarının elektron çifti bulundurmasından ve metal iyonlarıyla çok iyi koordine olabilme özelliğinden dolayı (Tunalı ve Özkar, 1999) Schiff bazlarla ilgili kompleks çalışmaları gün geçtikçe artmaktadır. Koordine olan grupların çok sayıda olması ve elektron yoğunluğunun fazla olması kompleks kararlılığını arttıran en büyük faktörlerden birisidir (Martell ve Calvin, 1958; Canpolat, 2003). Schiff bazlarında bulunan azometin gruplarının iyi bir donör atom olması komplekslerin kararlı bir yapıda oluşmasını sağlamaktadır. Schiff bazları ve metal kompleksleri koordinasyon kimyasında ve geniş uygulama alanına sahip olmasından dolayı giderek artan öneme sahip maddeler arasına girmektedir.

Yapılarında eterik oksijen bulunduran fenoksi-imin bileşikler, genelde salisilaldehit ve türevleriyle aromatik/alifatik halojenürün reaksiyonu sonucu elde edilen dialdehit yapıları bileşiklerin primer aminler ile kondenzasyonundan elde edilir.



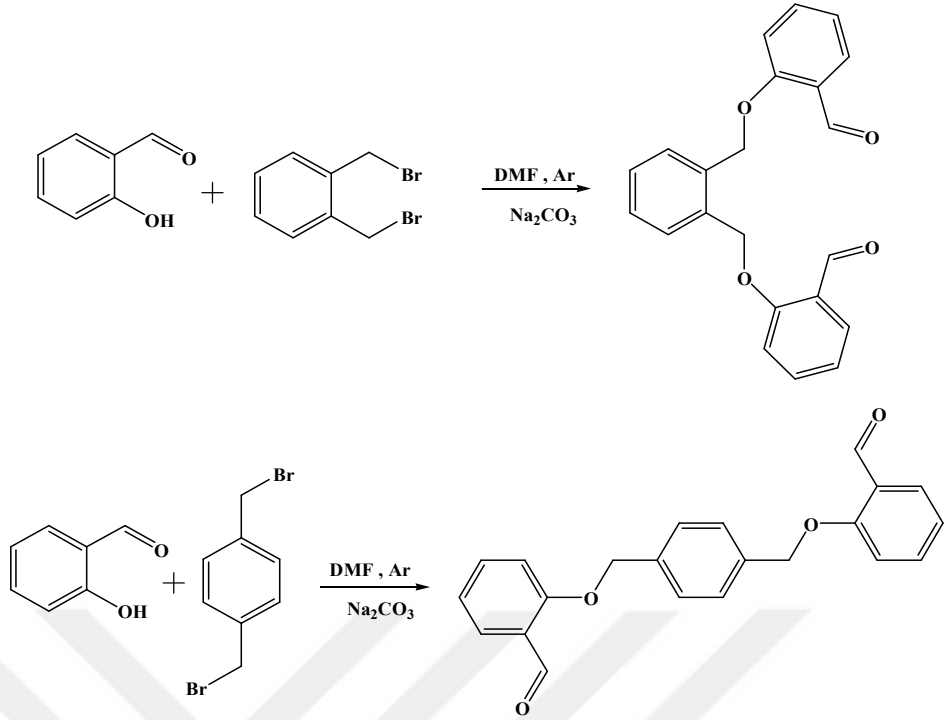
Şekil 2.11. Fenoksi-imin Bileşikler

Son yıllarda, fenoksi Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin planlanması ve sentezi, temel ve uygulamalı bilimlerdeki önemlerinden ötürü önemli bir araştırma alanı olmuştur (Karaoğlu vd., 2009). Fenoksi-imin Schiff baz ligandları ve bunların kompleksleri incelenmiş ve bunların birçoğu dikkat çekici biyolojik etkinliklere sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu bileşikler etkin iyon seçici özelliklerinden dolayı tıpta, kemoterapi ve görüntüleme, katalizde ve nükleer atık tedavisinde kullanılmakta ve geçiş metalleri ile çok kolay kompleks oluşturabilmektedirler (Yılmaz Obalı vd., 2015; Azadbakht ve Rashidi 2014). Son yıllarda sanayi, analitik kimya ve tıp araştırmalarında ekonomik olarak önemli bir teknik olan sıvı-sıvı ekstraksiyonu (çözücü ekstraksiyonu) sisteminde sulu fazdan çeşitli metal iyonlarının taşınması için aromatik gruplar içeren fenoksi-imin ligandları kullanılmaktadır. Özellikle ağır metal iyonları, canlı sistemler üzerinde toksik etkiler yaratan önemli enzim inhibitörleridir. Bu nedenle, civa, kurşun ve kadmiyum gibi toksik metal iyonlarının çevresel kaynaklardan ayrılması ve belirlenmesi, sağlıklı yaşam için önemli bir rol oynamaktadır (Zoubi vd., 2011). Hetero atomları ihtiva eden fenoksi-imin makrosiklik Schiff bazları, geniş bir farmakolojik etkiye sahip bileşikler olduklarından antibiyotikler, antiviral, antitümör, antifungal, antibakteriyel ve antikanser ajanlardır (Rajakumar vd., 2013). Geçiş metal kompleksleri, kanser

hedefleme, biyolojik makromoleküller için dioksijen taşıyıcılar ve model sistemleri için radyo-farmasötik maddeler olarak kullanılırlar. Geçiş metallerinin varlığı, insan kan plazmasında canlı organizmalarda geçiş metallerinin birikimi, depolanması ve taşınması mekanizmasındaki önemini gösterir (Bakırdere vd., 2016).

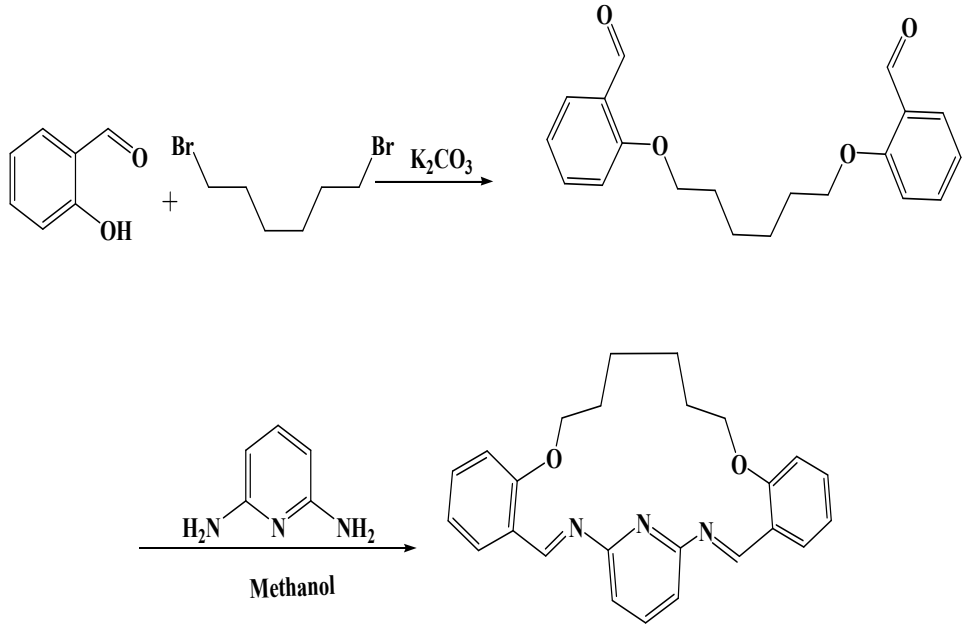
Fenoksi imin bileşikler geçiş metal kompleksleri çok sayıda hazırlanmış ve yaygın bir şekilde çalışılmıştır. Bu komplekslerin aktif alanları metalin merkezi olduğu için kimyasal reaksiyonları başarılı bir şekilde katalizlemektedir. Bu tür bileşikler, sentetik ve ticari olarak basit organik maddeleri fonksiyonlu türevlerine dönüştürmek için katalizör olarak kullanılmıştır (Yamada vd., 1990). Ayrıca yaygın olarak polimerizasyon inhibitörleri, antioksidanlar, fotoğraf kimyasalları, ilaçlar, tatlandırıcı ayıraçlar ve pestisitlerde kullanılır. Geçiş metal kompleksleri ile homojen asimetric kataliz, aktif bir araştırma alanıdır ve etkili ligandların tasarlanması ve geliştirilmesi yönünde büyük ilgi vardır. Geçiş metali katalizli asimetric reaksiyonlar yoluyla giderek artan kiral bileşik ve enantiyomerik olarak saf ilaçlar hazırlanmaktadır (Ak vd., 2014). Homojen asimetric kataliz kompleksler yararlı biyolojik modeller olarak düzensiz peptit bağlanmalarının anlaşılmasında önem teşkil etmektedir. Son yıllarda metal kompleksleri vasıtasıyla hidrokarbonların oksijenlenmesi, özellikle kompleksler katalizör işlevi gördüğü zaman çok umut verici bir alan gibi gözükmektedir (Abbo vd., 2005; Wang vd., 2016). Fenoksi grubu içeren Schiff bazı metal kompleksleri oksidasyon, epoksidasyon ve hidroliz gibi reaksiyonlarda katalitik etkileri heyecan verici özelliktedir (Ekmekçioglu vd., 2015). Fenoksi- imin Schiff bazıları, özellikle asimetric siklopropanasyonda ve Henry (nitroaldol) reaksiyonunda en sık kullanılan katalizörlerdendir (Çolak ve Demirel, 2008).

Yapılan bir çalışmada, yeni oligo (azometin eter) yapılı bileşiklerin sentezi, karakterizasyonu, elektrokimyasal ve termal özellikleri incelenmiştir. Öncelikle iki tane dialdehit yapılı bileşik, Salisilaldehit ile o-ksilendibromür ve p-ksilendibromür'ün reaksiyonundan elde edilmiştir. Bileşiklerin yapıları FT-IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR ile belirlenmiştir. Oligomerlerin termal analizleri DSC ve TG / DTA teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca oligomerlerin boyut dışlama kromatografisi (SEC) tekniği ile de moleküler ağırlıkları ve molekül ağırlığı dağılımları incelenmiştir (Kaya ve Çulhaoğlu, 2012).



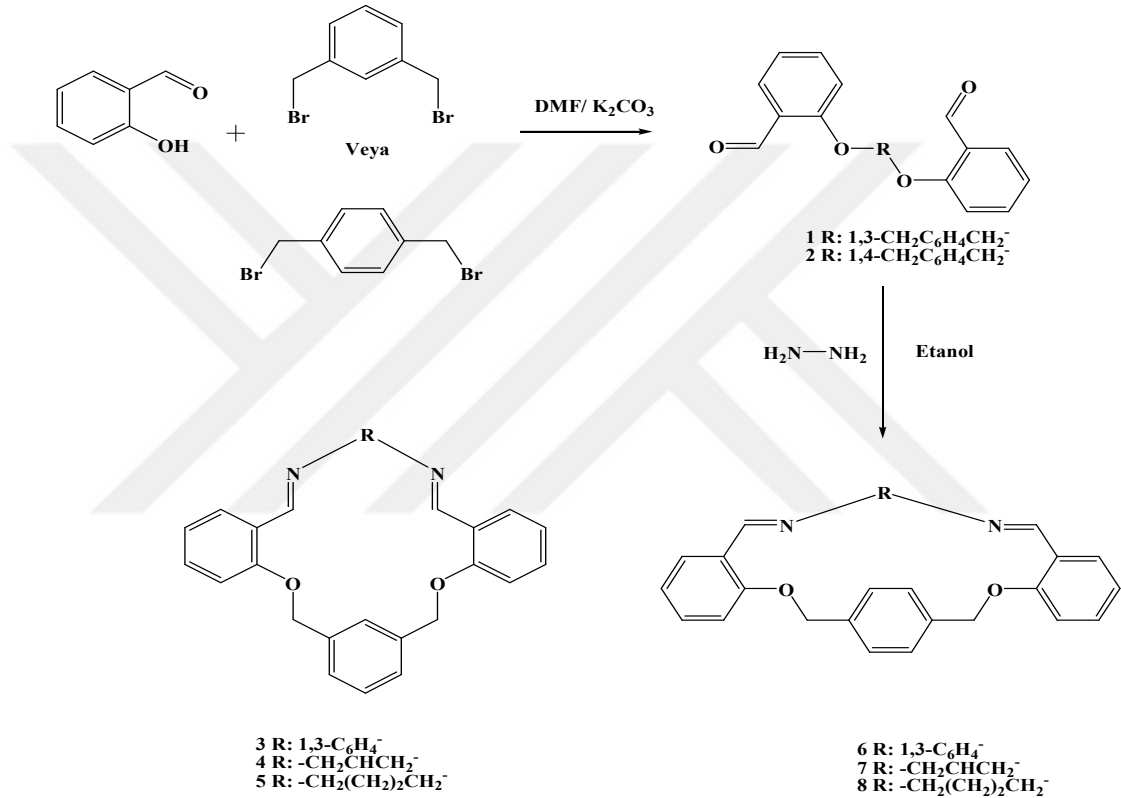
Şekil 2.12. Sentezlenen Oligo (Azometin eter) Yapılı Bileşikler

Yapılan başka bir çalışmada, öncelikle salisilaldehitden yeni dialdehit yapılı bileşikler sentezlenmiştir. Elde edilen dialdehit yapılı bileşiklerle 2,6-diaminopridin ile yeni makrosiklik Schiff bazı bileşiği hazırlanmıştır. Sentezlenen yeni fenoksi-imin bileşiklerin Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) ve La(III) metal kompleksleri elde edilerek manyetik özellikleri incelenmiştir (İlhan vd., 2008).



Şekil 2.13. Sentezlenen Makrosiklik Schiff Bazı Ligandı

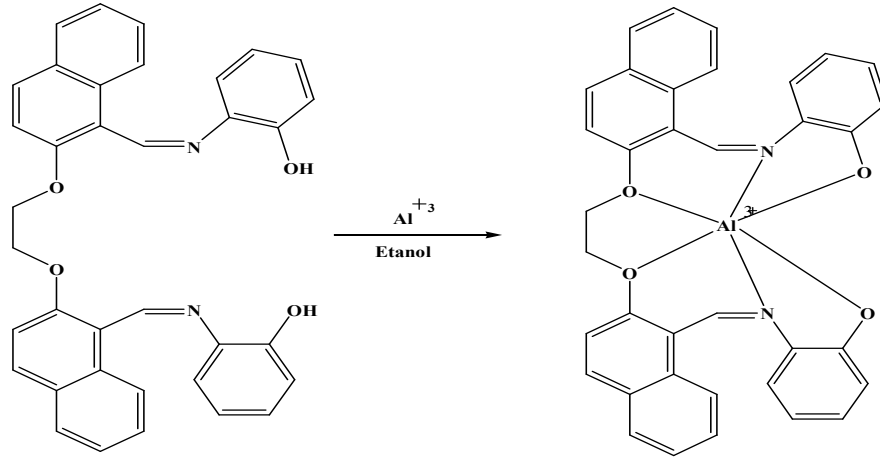
18, 19, 20 ve 22 üyeli makrosiklik halkalı yeni dioksadiaza makrosiklik Schiff bazları, diammin ve dialdehid bileşiklerinden sentezlenmiştir. Bu çalışmada, molekül geometrilerini ve yapısal konfigürasyonlarını belirlenmesi için X-ışını kırınımı çalışması ve moleküler modellemesi çalışılmıştır. Bakır, nikel ve çinko perklorat gibi metal tuzları ile yapılan deneylerde, makrosiklik Schiff bazlarının metallere kompleksleşme yapabildiği belirtilmiştir. Öte yandan, diamminlerden hazırlanan Schiff bazlarının, özellikle azot atomları protonlanmışsa, anyonlar için reseptör olarak kullanabileceği vurgulanmıştır (Reyes-Marquez vd., 2009).



Şekil 2.14. 18, 19, 20 ve 22 Üyeli Halkalı Yeni Dioksadiaza Makrosiklik Schiff Bazları

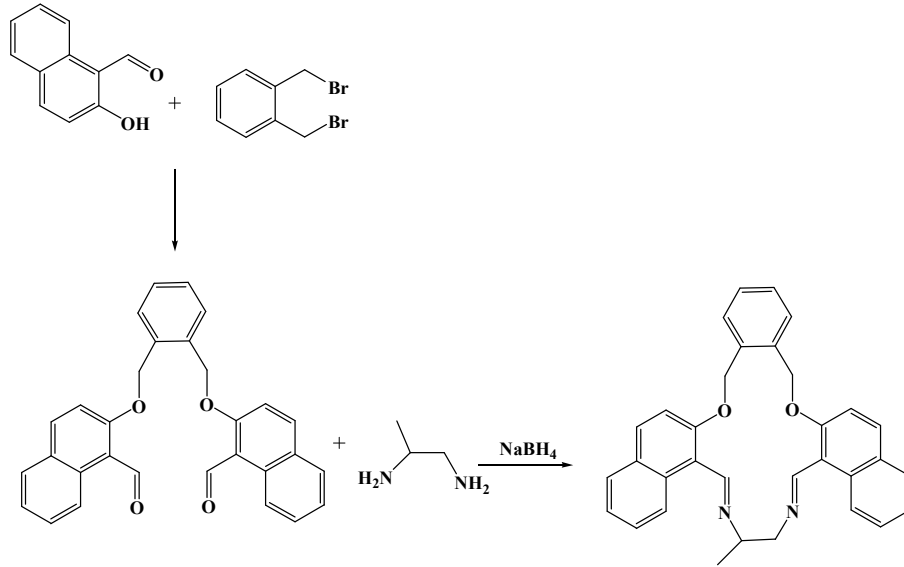
Al³⁺ iyonlarının insan sağlığı (Alzheimer hastalığı, Göğüs kanseri) ve çevre üzerindeki potansiyel etkisi nedeniyle Al³⁺ iyonları için seçici ve hassas kemosensörler çok talep edilmektedir. Bu yönde yapılan bir çalışmada, naftalin türevlerine dayanan Schiff bazı ve Al³⁺ iyonu için yeni bir floresan kemosensör (CHEF), 2-[2-(2-Formilnaftoksi)etoksi]naftaldehit'in 2-aminofenol ile reaksiyonundan çok kolaylıkla elde edilmiştir. H₂L, alüminyum iyonları için, Na⁺, K⁺, Cs⁺, Mg²⁺, Ba²⁺, Pb²⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺

gibi birçok diğer rekabetçi metal iyonuna kıyasla yüksek bir birleşme eğilimine ve seçiciliğe sahip olduğu belirtilmiştir (Azadbakht ve Rashidi 2014).



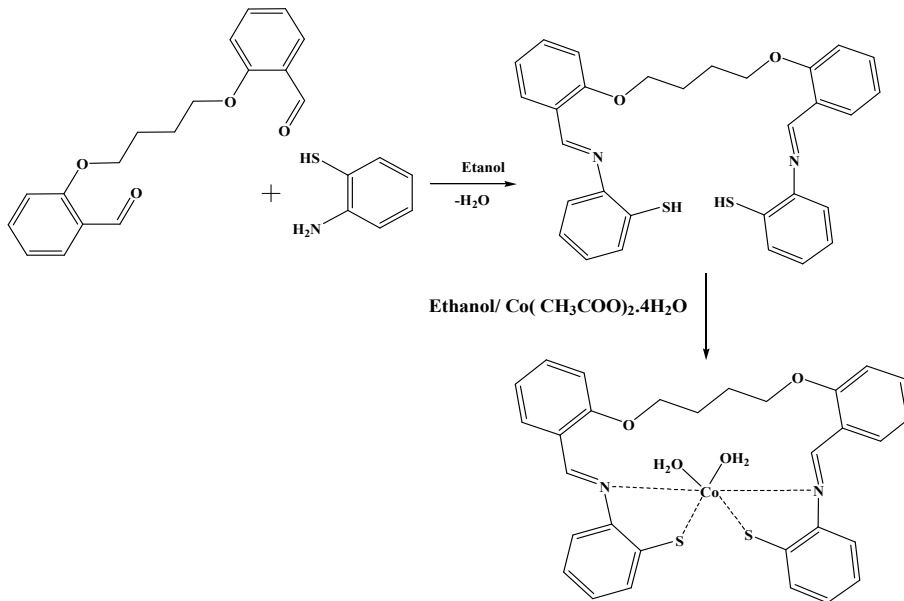
Şekil 2.15. Sentezlenen Naftalin Türevi Schiff Baz Ligandı

Al³⁺ iyonları için seçici ve hassas kemosensörler sentezlemek için yapılan bir başka çalışmada, naftalin türevine dayalı N₂O₂ tipi makrosiklik bir Schiff bazı sentezlenmiş ve Al³⁺ iyonları için son derece seçici bir floresan kemosensör olduğu tespit edilmiş ve fotofiziksel özellikleri açıklanmaya çalışılmıştır. Öncelikle dialdehit, potasyum karbonat varlığında 1,2 bis(bromometil)benzen ve 2-hidroksi-1-naftaldehit arasındaki reaksiyonlarla hazırlanmıştır. Makrosiklik ligand, metanol/DMF karışımı içinde dialdehid ve 1,2-diaminopropan ile doğrudan siklokondensasyon ve sonrasında NaBH₄ ile indirgeme reaksiyonuyla hazırlanmıştır. 1,2-diaminopropan içeren yeni makrosiklik bileşik, ¹H NMR, ¹³C NMR, COSY, HSQC, DEPT, kütle spektrometresi ve mikro analiz ile karakterize edilmiştir. DMF'de ki makrosiklik sistemin fotofiziksel özellikleri üzerine Na⁺, K⁺, Cs⁺, Mg²⁺, Ba²⁺, Al³⁺, Pb²⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺ ve Ag⁺ gibi metal katyonlarının etkisi DMF ve DMF/H₂O (9:1, v/v) karışımı, emisyon spektrofotometresi vasıtasıyla araştırılmıştır. Makrosiklik bileşiğinin, Al³⁺ iyonları için etkili bir floresan sensörü olduğu bulunmuştur (Azadbakht ve Khanabadi 2013).



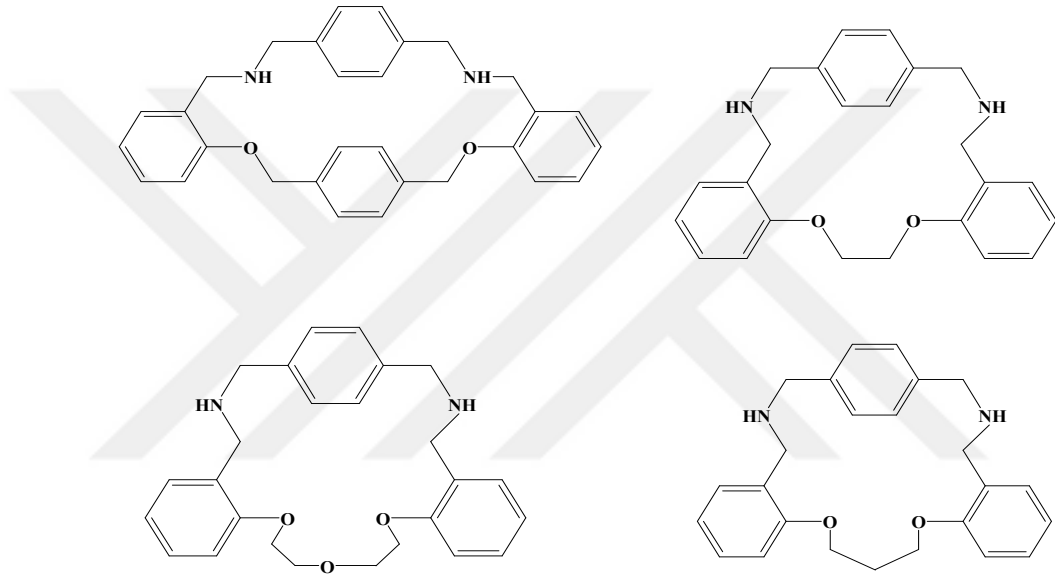
Şekil 2.16. 1,2-diaminopropan İçeren Yeni Makrosiklik Bileşik

O, N ve S donör atomlarına sahip moleküller, koordinasyon kimyasının gelişmesinde önemlidir. Yapılan bir çalışma, $N_2O_2S_2$ tipi ve iki aromatik grup taşıyan yeni tiyo Schiff-baz ligandı $L = [N,N\text{-bis}(2\text{-aminotiyofenol})\text{-}1,4\text{-bis}(\text{karboksilindenfenoksi})\text{bütan}]$ ve yeni kobalt(III) kompleksi $[\text{Co}(L)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ sentezlenmiştir. Elde edilen bileşikler DMSO ve CH_2Cl_2 solüsyonlarında CV, DPV teknikleri kullanılarak kimyasal özellikleri araştırılmıştır. Kobalt(III) kompleksi görünür bölgede yoğun absorpsiyon bantları göstermiştir. Elde edilen bileşikler elektrokatalitik uygulamalarda kullanılabileceği öngörülmüştür (Yılmaz vd., 2008).



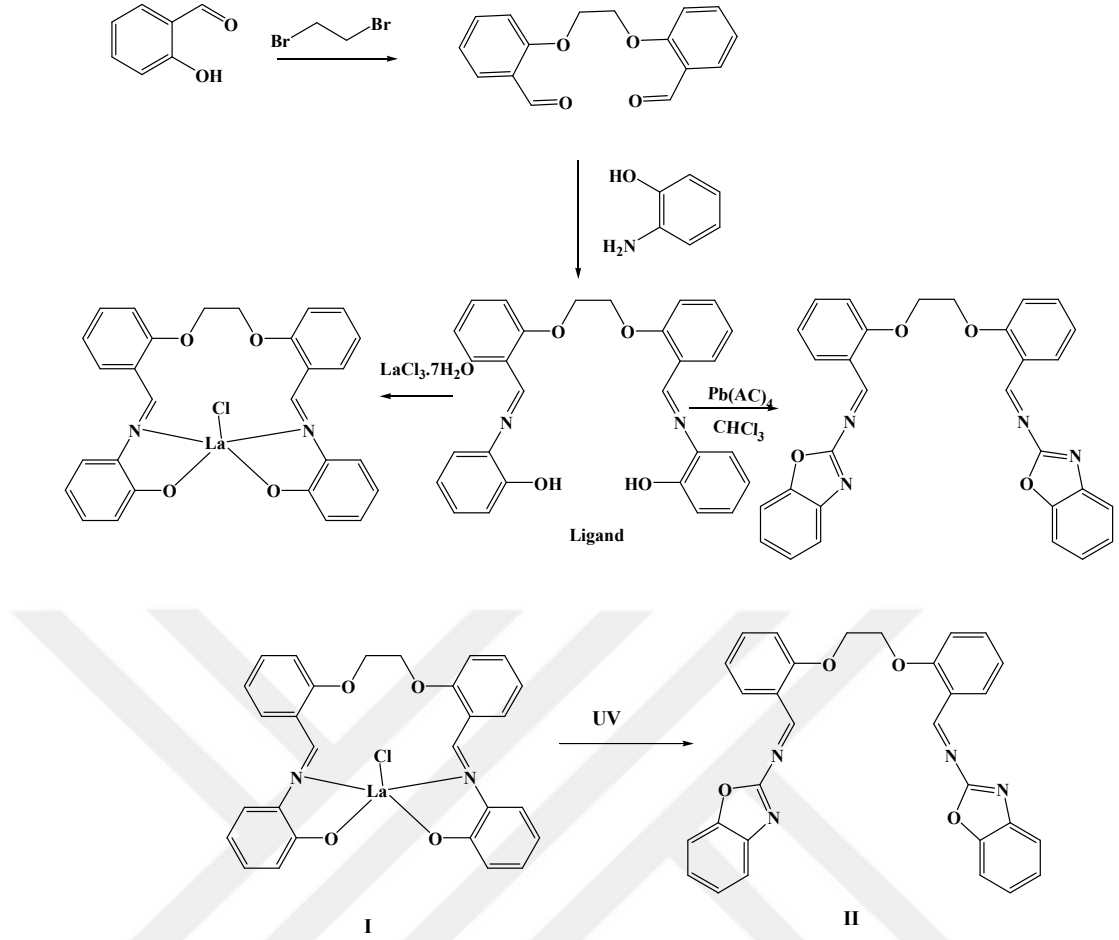
Şekil 2.17. $N_2O_2S_2$ Tiyo Schiff-Baz Ligandı ve Co Kompleksi

Diger bir çalışmada, azot ve oksijen hetero atomlarını içeren makrosiklik bileşikleri elde etmek için öncelikle salisilaldehitten dialdehit bileşikler sentezlenmiştir. Daha sonra ilgili dialdehitler ile diamino-*p*-ksilenin metanol içinde yoğunlaştırılması ile bileşikler elde edilmiştir. Reaksiyon solüsyonuna kademeli olarak sodyum borhidrür ilave edilmiştir. Karışık azot ve oksijen hetero atomlarını içeren makrosiklik bileşiklerin ^1H NMR, ^{13}C NMR, kütle spektrumu ve erime noktası ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen bileşikler bir veya ikisi ksilil grubu içermektedir. İki ksilil grubu içeren bileşiklerin X-ışını ile yapısı açıklanmaya çalışılmıştır (Kim vd., 2004).



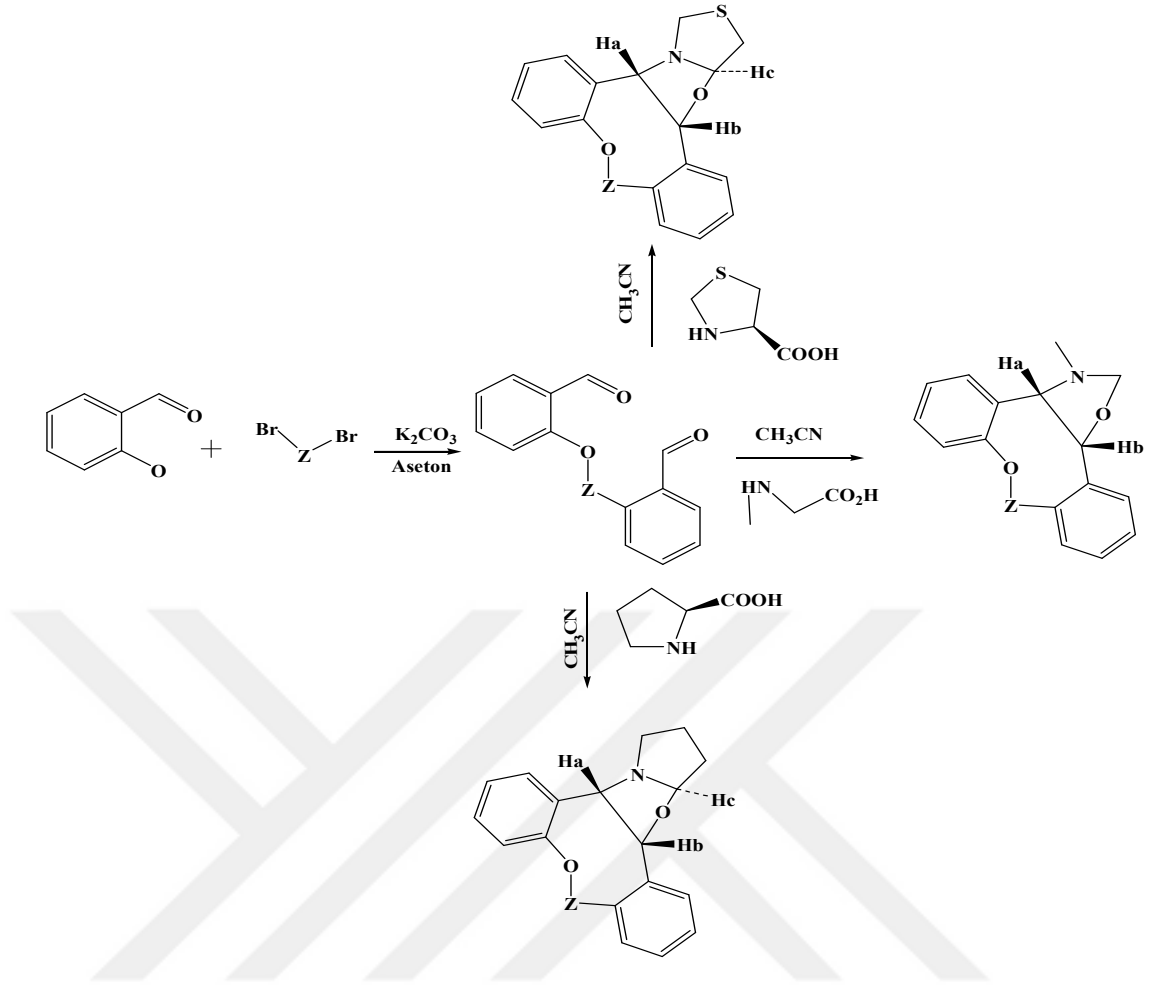
Şekil 2.18. *p*-ksilil Gruplarını İçeren Yeni N_2O_2 ve N_2O_3 Makrosiklik Ligandları

Yapılan bir başka çalışmada, salisilaldehit ve 1,2-dibrometanın reaksiyonundan dialdehit yapıları bir ara ürün elde edilerek 2-aminofenol ile tepkimesinden fenoksiimin ligandı sentezlenmiştir. Floresan algılama özelliğine sahip La^{3+} 'un Kompleksi (1), elde edilen ligandın $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ metal tuzuyla 1:1 mol oranında reaksiyonundan sentezlenmiştir. La metal kompleksi UV ışığına maruz bırakıldığında, La^{3+} çözeltileri serbest kalır ve 1,2-bis(2-(benzoksazol-2-il)fenoksi)etana (2) dönüştürür. 2'nin güçlü floresan emisyonu sergilediği ve açılma floresanının, 1'den 2'ye foto dönüşümü sırasında olduğu tespit edilmiştir (Haoa vd., 2014).



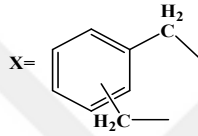
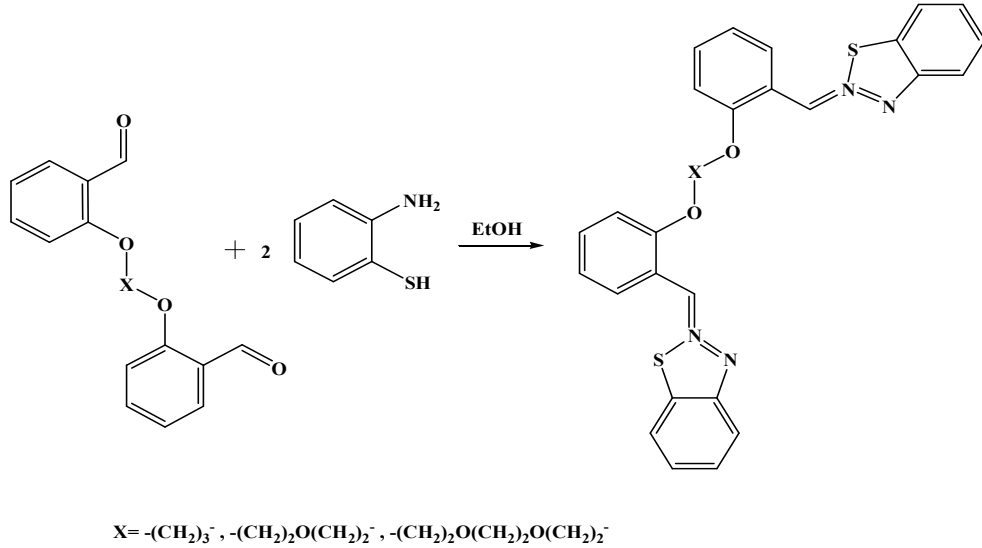
Şekil 2.19. Floresans Algılama Özelliğine Sahip La³⁺ Kompleksi ve Schiff Bazı Ligandı

Purushothaman ve Raghunathan 2009 yılında salisilaldehitten yeni dialdehit türevi bileşikler hazırlamışlardır. Dialdehitler ile sarkozin, L-prolin, tiyazolidin-4-karboksilik asitin reaksiyonları sonucunda fenoksi-imin bişelikler sentezlemiştir. Sentezlenen oksazolidin heksahidropirolözazol ve tetrahidro-2H-oksazolotiazol yeni makrosik bileşiklerin 1,3-dipolar siklo katılma reaksiyonu (1,3-DC reaksiyonu) yoluyla sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları, X-ışını kırınımı, elementel analiz, ¹H NMR, ¹³C NMR, DEPT 135, NOESY ve kütle spektrumu analizi gibi spektroskopik tekniklerle aydınlatılmaya çalışılmıştır (Purushothaman ve Raghunathan, 2009).



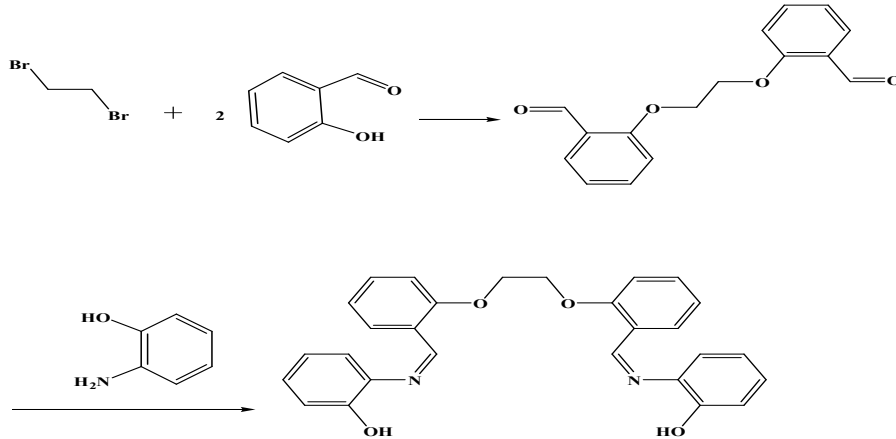
Şekil 2.20. Oksazolidin İçeren Makrosiklik Schiff Baz

Benzotiazol türevlerini içeren bileşikler özellikle kanser önleyici ajanlar olarak bilinmektedir. Özellikle, 2-arilbenzotiazoller, antitümör, antiparazitler olarak yararlı bileşikler olarak bilinmektedirler. Yapılan bu çalışmada, bazı yeni asiklik bis(2-arilbenzotiazol) türevlerinin doğrudan sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu heterosiklik bileşikler, *o*-aminotiyofenolün bazı dialdehid bileşikleri ile katalizörsüz yüksek verimle doğrudan reaksiyonu ile elde edilmiştir. Bu ürünlerin yapısı, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-Vis, MS ve elementel analiz gibi spektroskopik verilerle tamamen karakterize edilmiştir (Naeimi ve Tarazian, 2014).



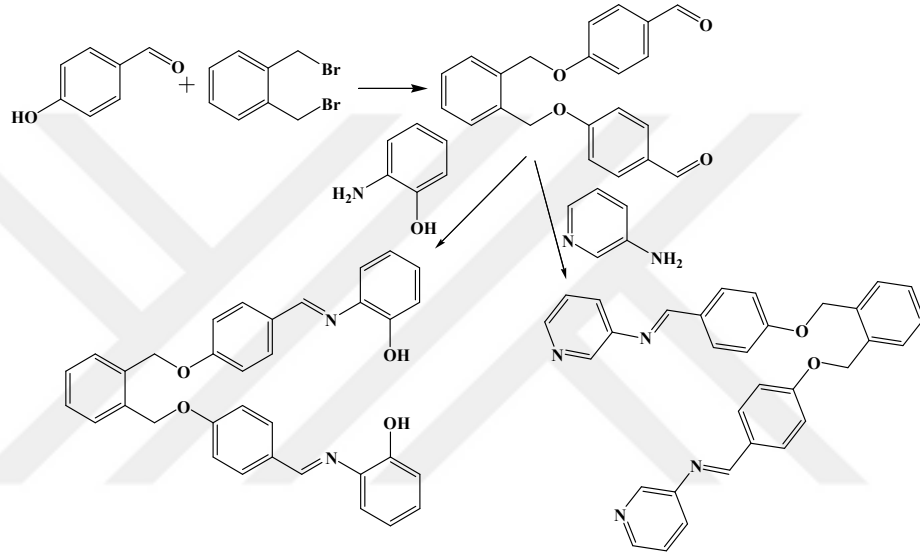
Şekil 2.21. 2-Arilbenzotiazol İçeren Heterosiklik Schiff Baz Ligandı

Diger bir çalışmada, salisilaldehit ve 1,2-dibromometan'ın reaksiyonundan 2,2'-[etan-1,2-diilbis(oksi)] dibenzaldehid bileşiği sentezlenmiştir. Bu bileşiğin 2-aminofenol ile kondenzasyonundan yeni bir Schiff bazı ligandı (H₂L) hazırlanmıştır. Bu Schiff bazı ligandı ile Co⁺², Ni⁺² ve Zn⁺² asetat tuzları reaksiyonundan [Co(L)(H₂O)₂], [Ni(L)(H₂O)₂] ve [Zn(L)(H₂O)₂] kompleksleri elde edilmiştir. Elde edilen Schiff bazı komplekslerinin oktahedral yapıda olduğu belirlenmiştir. Schiff bazı ve komplekslerinin yapıları, elementel analiz, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV, manyetik duyarlılık ve termogravimetrik analiz ile aydınlatılmıştır (Taşkın vd., 2012).



Şekil 2.22. Salisilaldehitten Türeyen (H₂L) Schiff Baz Ligandı

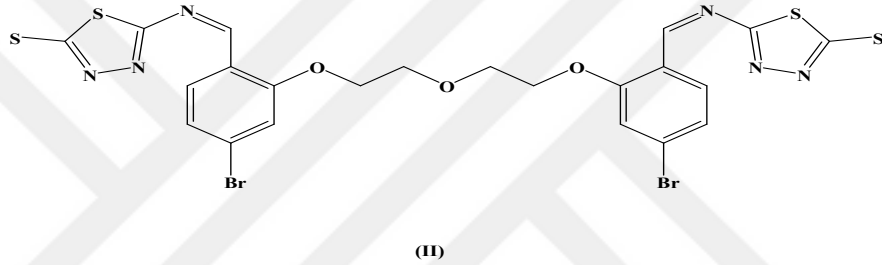
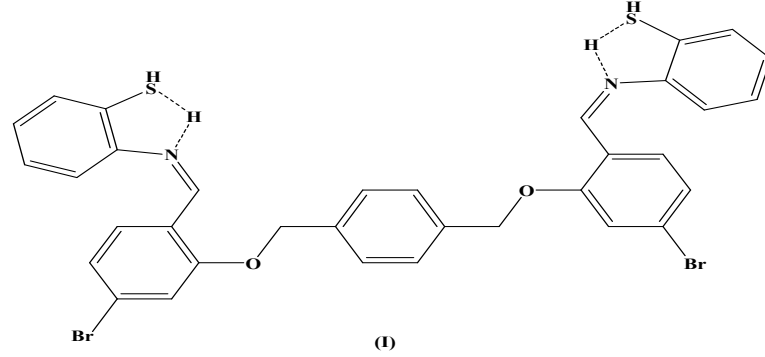
Aşağıdaki çalışmada 1,2-bis(bromometil)benzen ile 4-hidroksibenzaldehit reaksiyonundan elde edilen dialdehit ile 2-aminofenol'ün reaksiyonundan 1,2-benziloksi-bis-[2-(benzilidenamino)fenol] (L₁) ve 3-(aminometil)piridin reaksiyonundan 1,2-benziloksi-bis-[3-(benzilidenamino)piridin] (L₂), olmak üzere iki tane yeni Schiff bazı sentezlenmiştir. Schiff bazı ligandlarının metanol ortamında Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Sn(II), Cd(II) ve Pb(II) asetat tuzları ile metal kompleksleri sentezlenerek iyon tutma özellikleri incelenmiştir. Schiff baz bileşiklerin, tüm spektroskopik verilere göre Cu(II) ve Pb(II) iyonlarına karşı spesifik bir seçicilik gösterdiği belirtilmiştir (Yılmaz Obali ve Ucan, 2015).



Şekil 2.23. 1,2-benziloksi-bis-[2-(benzilidenamino)fenol] (L₁) ve 1,2-benziloksi-bis-[3-(benzilidenamino)piridin] (L₂), Schiff Bazları

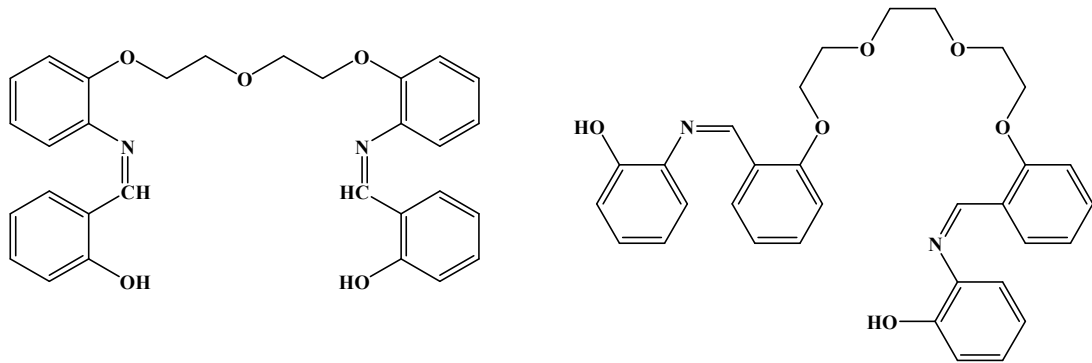
N₂O₂S₂ taç eter tipi iki yeni Schiff baz (I) ve (II) sentezlenmiş ve sulu ortamdaki iyon çıkarma yeteneğinin araştırılmıştır. Schiff bazı (I), Cu²⁺ ve Cr³⁺ gibi metal klorürlerin yanı sıra Hg²⁺ ve UO₂²⁺ gibi metal pikratların sulu fazdan organik faza çıkarılmasında kullanılmıştır. pH, solvent, sulu fazın iyonik gücü, organik fazdaki sulu çözeltinin ve özütleyicinin konsantrasyonu gibi parametre işlevlerinin etkileri, metal iyonlarının ekstrakte edilebilirliği üzerine kimyasal özellikleri aydınlatılmaya çalışılmıştır. Organik çözücüler olarak kloroform, diklorometan ve nitrobenzenin metal klorür ekstraksiyonu üzerindeki etkisi atomik absorpsiyon spektroskopisi kullanılarak araştırılmıştır ve sonuç olarak, çözücülerdeki özütleme kabiliyetinin C₆H₅NO₂>CHCl₃>CH₂Cl₂ olduğu belirtilmiştir. Metal pikrat ekstraksiyonu 25°C'de UV-Vis spektrometri kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca kloroformda 2-(2-aminoetil)piridin yokluğunda ve varlığında Schiff bazlı (I) UO₂²⁺ ve Hg²⁺ gibi

pikratların metal ekstraksiyonu araştırılmıştır. Ekstraksiyon sonuçlarına göre, 2-(2-aminoetil)piridin varlığında, ekstraksiyon yüzdesini daha yüksek pH bölgesine kaydırıldığını göstermiştir (Zoubi vd., 2011)



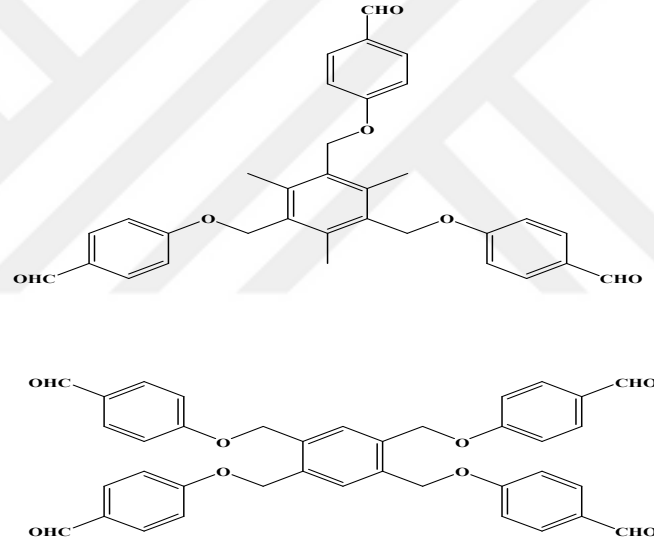
Şekil 2.24. N₂O₂S₂ Taç Eter Tipi Schiff Bazları

Kaya ve arkadaşları 2002 yılında yaptığı bir çalışmada, yeni oligo(polieter) Schiff bazı ligandlarını sentezlemek için dietilenglikol bis(2-aminofenileter) ve trietilenglikol bis(4-aminofenileter)'i oligosalisilaldehit (OSA) ile reaksiyonundan sentezlenmiştir. Salisilaldehitin sulu alkali ortamda hava ile 90 °C'de oksidatif polikondenzasyonundan OSA'yı sentezlemiştir. Bileşiklerin yapılarını ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR, UV-Vis ve elementel analiz ile aydınlatmışlardır (Kaya vd., 2002).



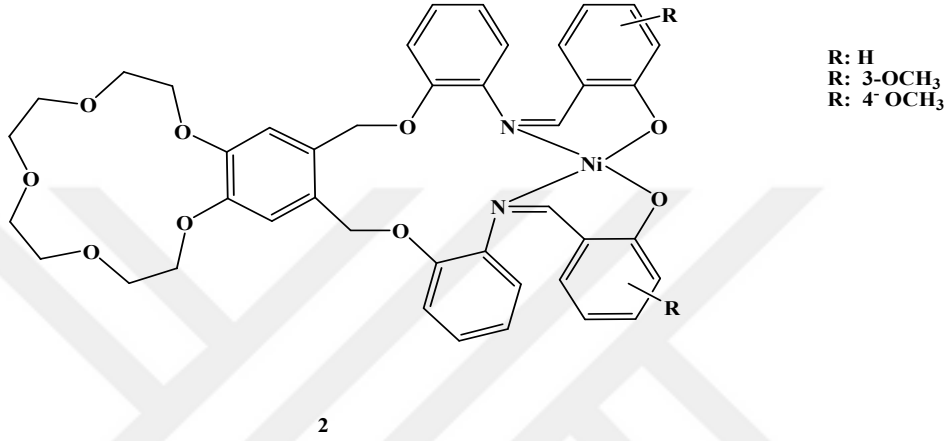
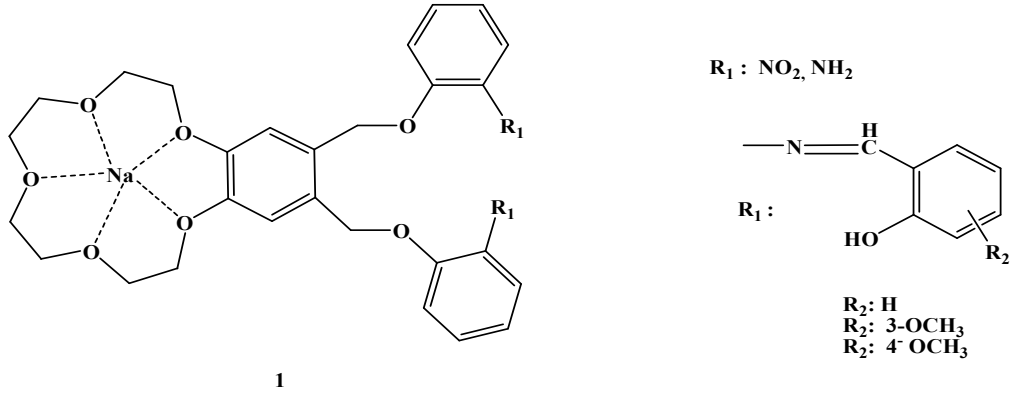
Şekil 2.25. Oligo(polieter) Schiff Bazı Ligandları

Polimerik malzemelerin yangın direnci son derece önemli bir sorun olup genelde bu alanda katkı maddeleri kullanılır. Şimdiye kadar, en çok kullanılan katkı maddeleri, ısı salınım oranının düşürülmesinde çok etkili olan halojenlenmiş bileşiklerdir. Ancak, yanarken genellikle halojen asitleri ve metal halojenürleri serbest bıraktıklarından ve özellikle geri dönüşüm işlemi sırasında çok tehlikeli bir çevresel etkiye neden olmaktadır. Bu nedenle, günümüzde önemli bir sorun olan, alev geciktiricilerin düşük çevresel etkiyi karşılamak için alternatif ürünlerin geliştirilmesi amacıyla yeni bileşikler sentezlenmiştir. Bu amaçla yapılan bir çalışmada yeni monomerler ve dirençli polimerler sentezlenmiştir. Sentezlenen bis veya polihidroksi türevleri, PEK, PES, PEES, PEEK, PC ve benzeri gibi yüksek performanslı mühendislik polimerlerinin sentezine destek amacıyla çalışma yapılmıştır (Finocchiaro vd., 2007)



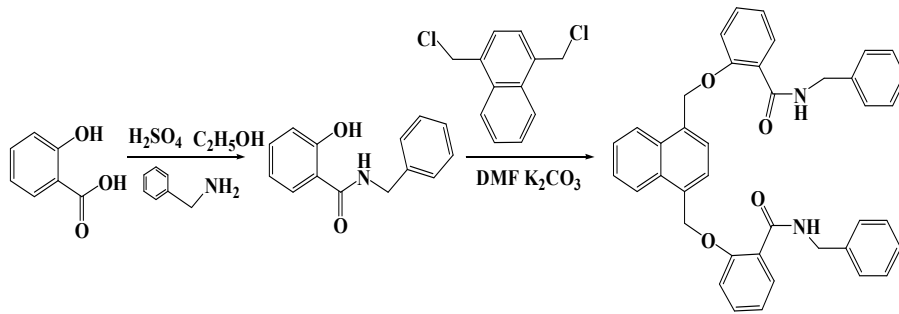
Şekil 2.26. Polihidroksi Türevleri İçeren Schiff Bazları

Nitro, amin ve imin grupları içeren yeni benzo-15-taç-5 türevleri içeren yeni taç eter nitro (1), amin (2) ve N_2O_2 tipi Schiff baz bileşikler hazırlanmıştır. Yeni taç bileşiklerinin mononükleer sodyum perklorat ve nikel(II) kompleksleri sentezlenerek karakterize edilmiştir. Manyetik momentler ve spektroskopik veriler, nikel(II) komplekslerinin, Schiff baz ligandlarına azometin azotu ve fenolik oksijen aracılığıyla koordine olduğunu göstermiştir. Bileşiklerin ekstraksiyon kabiliyeti Li^+ , Na^+ , K^+ , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Pb^{2+} çözücü ekstraksiyonu ile incelenmiştir (Sahin ve Hayvali, 2012).



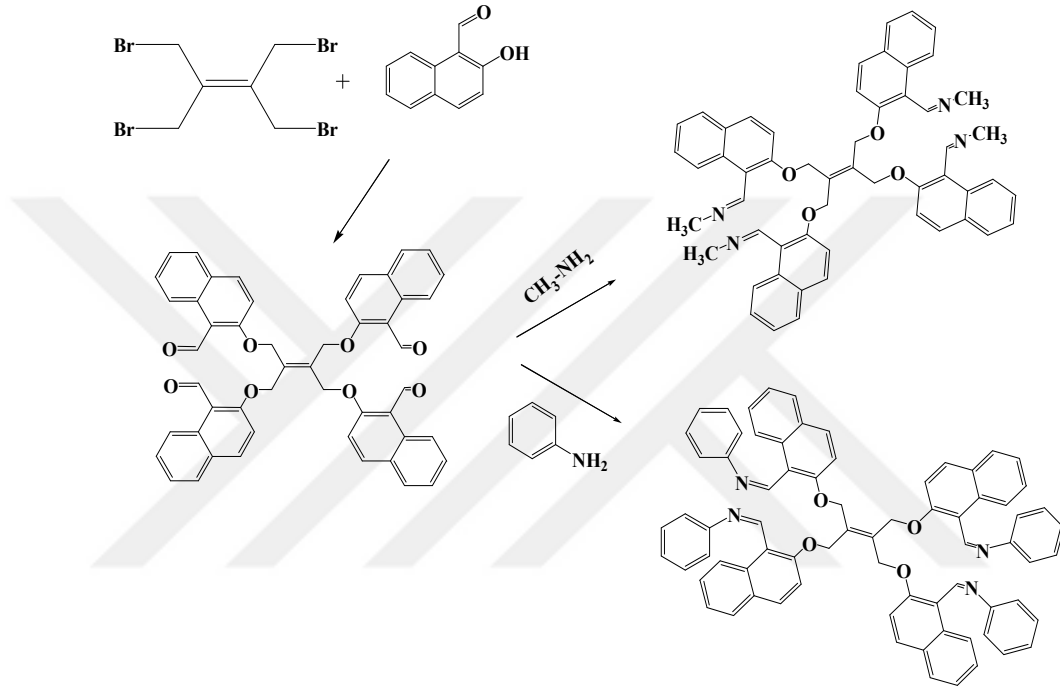
Şekil 2.27. Nitro, Amin ve İmin Grupları İçeren Benzo-15-taş-5 taş eter Schiff Bazları

Yapılan bir başka çalışmada, yeni bir 1,4-bis{[(2-benzilamino-formil) fenoksi] metil}-naftalin (L) ile kompleksleri sentezlenmiştir. Kompleksler, elementel analiz, IR ve molar iletkenlik ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Aynı zamanda, katı haldeki Eu(III) ve Tb(III) komplekslerinin floresan özellikleri de araştırılmıştır. Uyarılma altında, bu komplekslerin, europyum ve terbiyum iyonlarının karakteristik emisyonlarını sergilediği açıklanmıştır (Zhao vd., 2006).



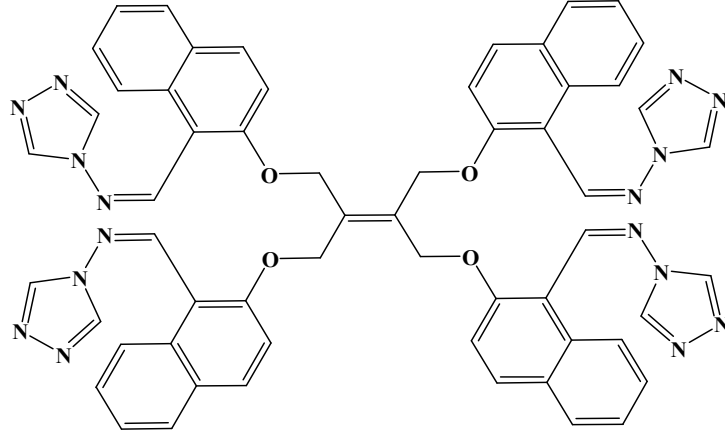
Şekil 2.28. Floresans Özellikteki Schiff baz Ligandı

Yapılan bir başka çalışmada, 1,4-dibrom-2,3-bis(bromometil)büt-2-en ile 2-hidroksi-1-naftaldehit den ara ürün olarak bir dialdehit elde edildikten sonra anilin ve metil amin reaksiyonundan yeni iki tane Schiff bazları sentezlenmiştir. Sentezlenen makrosiklik Schiff bazlarının dinükleer Mn(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) perklorat tuzları ile kompleksleri sentezlenerek yapıları IR, ^1H ve ^{13}C NMR, UV-Vis, kütle spektrumu, molar iletkenlik ve manyetik moment verilerinin incelemesiyle karakterize edilmiştir (Karaoglu vd., 2009).



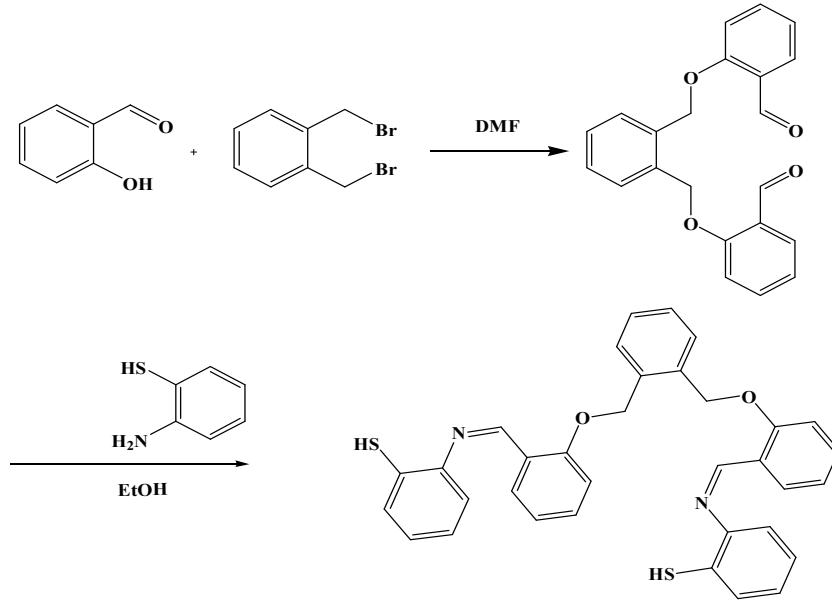
Şekil 2.29. Sentezlenen Makrosiklik Schiff Baz Ligandları

Heterosiklik halkaları içeren bir makrosiklik Schiff baz ligandı yeni homo-dinükleer Mn(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) kompleksleri sentezlenmiş ve IR, ^1H ve ^{13}C NMR, UV-Vis, elektrosprey iyonizasyon kütle spektrumu, XRD, DSC, molar iletkenlik ve manyetik duyarlılık ölçümleri ile aydınlatılmıştır. Elektronik spektrumda ve manyetik moment değerlerinde gözlenen absorpsiyon bantları, kompleks geometrilerinin oktahedral yapıda olduğunu göstermiştir. Ayrıca metal iyonunun molar iletkenlik ölçümleri, bu komplekslerin iyonik karakterde olmadığını göstermiştir. Schiff baz ligandının dinükleer komplekslerde bis(tetradentat) şelat olarak işlev gördüğü sonucuna varılmıştır. Schiff bazı ve homo-dinükleer komplekslerinin DNA bölünme aktiviteleri de araştırılmıştır. Kompleksler, reaksiyon karışımındaki tüm DNA'yı parçalamış ve nükleolitik aktiviteye sahip kompleksler için iyi bir aday olarak görülmüştür (Baran vd., 2013).



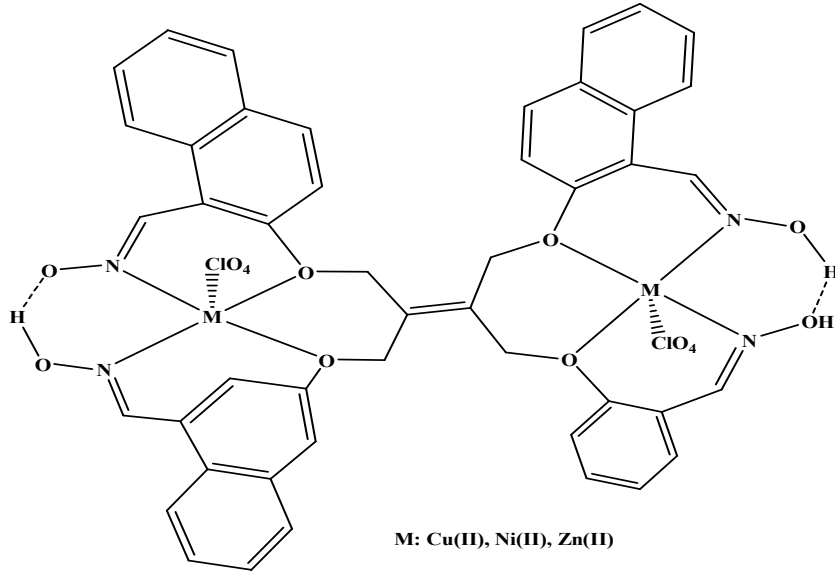
Şekil 2.30. Heterosiklik Halkaları İçeren Makrosiklik Schiff Baz Ligandı

Yapılan bir başka çalışmada, 1,2-bis(brommetil)benzen ve 2-hidroksibenzaldehitten elde edilen dialdehit ile 2-aminotiyofenol ün reaksiyonundan yeni heksadentat Schiff bazı sentezlenmiş olup bakır(II), nikel(II) ve kobalt(II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır ve metal komplekslerin oktahedral geometride olduğu belirtilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda çeşitli patojenlere karşı karşılaştırmalı In-vitro antimikrobiyal aktiviteler incelenmiş ve metal komplekslerinin, serbest ligand ile karşılaştırıldığında genel olarak gelişmiş antimikrobiyal aktiviteler gösterdiği ortaya konulmuştur. Bir istisna olarak, serbest ligand *Trichoderma*'ya karşı daha iyi aktivite gösterdiği belirtilmiştir. Kompleksin kararlılığı arttıkça metal komplekslerin biyokimyasal aktivitesi artmıştır. Metal kompleks aktiviteleri CuL>CoL>NiL sırasını izlemektedir. Ek olarak, deneysel veriyi desteklemek için serbest ligand ve Cu(II) kompleksi için DFT ve TD-DFT hesaplamaları yapılmıştır (Ekmekcioglu vd., 2015).



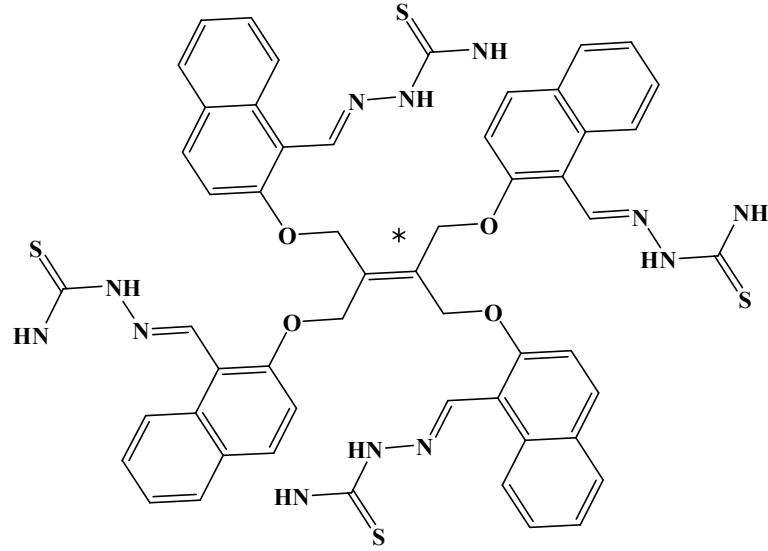
Şekil 2.31. Salisilaldehitten Sentezlenen Schiff Baz Ligandı

Makrosiklik ligandlarla yapılan başka bir çalışmada, tetra((1-hidroksiiminometilnaftalen-2-iloksi)metil)eten (THIMNYOME) H_4L , iki aşamalı olarak 2-hidroksi-1-naftaldehid, tetra(bromometil)eten ve hidroksilamin hidroklorür ajanları ile sentezlenmiştir. Tetraoksim ligandı (H_4L), dinükleer kompleksler oluşturmak üzere $Cu(II)$, $Ni(II)$ ve $Zn(II)$ ile tepkimesiyle kompleksleri oluşturulmuştur. Deneysel ve teorik çalışmalar, metal iyonlarının dinükleer kompleksler olup ligand üzerindeki etilen oksijen ve imin azot atomlarına koordine olduğunu göstermiştir. Bütün komplekslerin 2:1 (metal:ligand) oranı olduğu belirtilmiştir. THIMNYOME ve dinükleer komplekslerinin karakterizasyonu elementel analiz, IR, 1H ve ^{13}C NMR, UV-Vis, elektrosprey iyonizasyon kütle spektrumu, molar iletkenlik ve manyetik duyarlılık ölçümleri ile yapılmıştır. Molar iletkenlik ölçümleri, tüm komplekslerin elektrolit olmadığını ortaya koymaktadır. Aynı seviyedeki ligand ile metal atomu arasındaki elektron hareketini görmek için NBO yük dağılımı ve bu komplekslerin sınır moleküler orbitallerinin özellikleri de araştırılmıştır (Serbest vd., 2010).



Şekil 2.32. Tetraoksim Ligandının (H₄L) Metal Kompleksleri

N-metiltiyosemikarbazon makrosiklik Schiff bazı sentezlemek için yapılan bir çalışmada, 2,2'-(2,3-bis ((1-formilnaftalen-2-iloksi)metil)but-2-en-1,4-diil)bis(oksidi-1-naftaldehidin 4-metiltiosemikarbazid ile reaksiyonundan elde edilmiştir. Daha sonra bu bileşiğin kuru EtOH içinde $M(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) ile reaksiyon sonucu 21 üyeli homobinükler geçiş metal kompleksleri elde edilmiştir. Ligandın yapısı ve bağlanma şekli ve komplekslerin genel geometrisi, UV-vis, IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, kütle, elementel analiz, ayrıca molar iletkenlikler ve manyetik moment verileri aracılığıyla aydınlatılmaya çalışılmıştır. Molar iletkenlik verileri, Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerin iyonik yapıda olduğunu ve 4:1 tip elektrolitler olduğunu ortaya koymaktadır. Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin, kare-düzlemsel N_2S_2 koordinasyon geometrisinde bulunduğunu ve Zn(II) kompleksi ise tetrahedral geometride olduğu belirtilmiştir. Bu verilere göre, ligandın kendi imin azotu ve kükürt aracılığıyla metal (II) merkezine şelatlandığı anlaşılmıştır. Dahası, sentezlenen Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin elektronik yapıları, DFT seviyesi hesaplamaları ile incelenmiştir. NBO yük dağılımı ve bu komplekslerin sınır molekül orbitallerinin özellikleri de araştırılmıştır (Er vd., 2008).



Şekil 2.33. N-metiltiyosemikarbazon Makrosiklik Schiff Bazı

2.3. Schiff Bazlarının ve Metal Komplekslerinin Katalitik Özellikleri

İsveçli kimyacı Jöns Jarkob Berzelius tarafından 1835’de ilk kez katalizör terim olarak kullanılmıştır. Katalizör, reaksiyona giren maddelerin bağlarını çözecek şekilde tesir eder ve böylece reaksiyonun daha hızlı bir şekilde meydana gelmesine yardımcı olur. Kimyasal işlemler her zaman çevre için potansiyel bir tehdit oluşturduğundan, kullanılan katalizörün doğası çevre koruma ile ilgili olarak özel önem taşımaktadır (Baumeister vd., 1997). Kimya endüstrisi, kimyasal üretimde atık üretimini en aza indirmek veya ortadan kaldırmak için giderek artan bir baskı altındadır. Üretimde verimlilik ve tasarruf açısından, katalizörler kimya sanayisinin vazgeçilmez endüstriyel maddeleri olarak hemen hemen her alanda kullanılmaktadırlar. Katalizörler; hammaddenin korunması ve safsızlıkların azaltılmasıyla yüksek seçicilik ve yüksek verimlilik elde edilmesini sağlar, kimyasal reaksiyonların hammadde ve enerji gereksinimlerini azaltır. Bir katalizörün kullanışlı olması için aktivite, seçicilik ve kullanım süresi yönünden yeterli olması gerekir (Güler, 2013; Gönül, 2011). Kimyasal üretimin yaklaşık %90’ı katalizörlerle yürütülür ve geçiş metalleri kullanılan katalizörlerde ana elementlerdir. Örneğin Ni, doymamış yağların hidrojenle doyurulmasında; Pt, Pd ve Rh otomobillerin katalitik konvertörlerinde kullanılır (Petrucci vd., 2002). Son yıllarda ise katalizörler ve katalitik reaksiyonlar dikkat çekici birer konu haline gelmiştir. Temizlik kimyasalları üretiminde, organik reaksiyonlarda, tekstil sanayi gibi pek çok alanda kullanılmak üzere katalizör türleri sentezlenmektedir. Asit baz katalizörleri, geçiş metal bileşikleri gibi yapılar, homojen katalizörler, destekli katalizörler, heterojen

katalizörler olarak bilinirken enzimler de biyokatalizör olarak adlandırılır (Gürel, 2001; Özkar ve Tunalı, 1993).

Homojen katalizörler, reaksiyona giren maddelerle birlikte reaksiyon süresince çözünebilen katalizörler olduğundan geri kazanımları oldukça zordur. Ayrıca homojen katalizörler uygun reaksiyon ortamlarında gerçekleşmesi ve yüksek seçiciliğe sahip olmalarına rağmen pahalıdırlar ve termal olarakta hassastırlar (Gürel, 2001; Sakallıoğlu, 2013; Erdemir 2007).

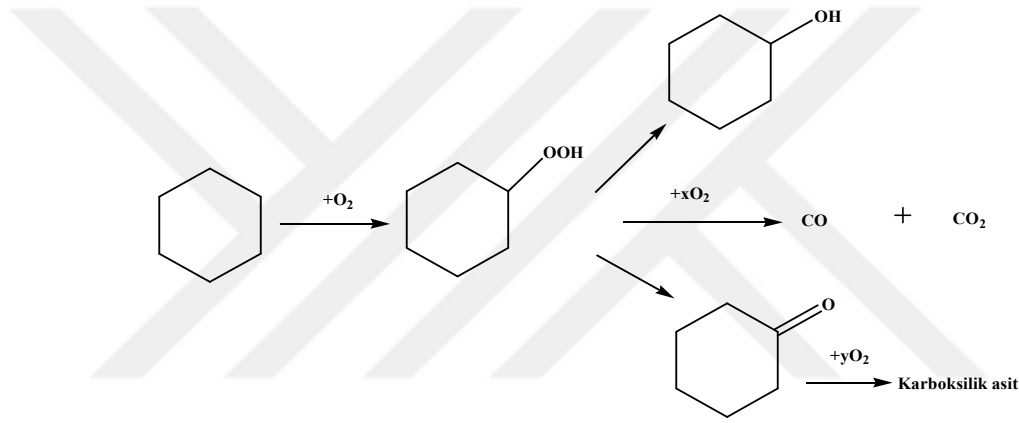
Heterojen katalizlemede katalizör, reaksiyona giren maddelerden farklı bir fazda bulunur ve bu sayede reaksiyon sonunda basitçe ayrılabilir. Fakat reaksiyon şartlarındaki yüksek sıcaklık ve basınç gibi zor koşullar ve katalizörün seçiciliğinin düşük olması önemli dezavantajlarındandır. Heterojen katalizörlerin pekçoğu metaller, metal oksitleri ve asitlerdir. Metal katalizör olarak Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt, W, Ag ve Cu metalleri kullanılmaktadır. Metalik katalizörlerin pekçoğunun "d orbitalleri" kısmen boş olduğundan dolayı tepkimeye giren maddeleri çok kolay adsorblayabilmektedir. En çok kullanılan metaloksit katalizörleri; Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO gibi bileşikler iken, asit katalizörleri ise H_3PO_4 ve H_2SO_4 şeklindeki bileşiklerdir (Sakallıoğlu 2013; Erdemir 2007; Petrucci, 2002; Gönül, 2011).

2.3.1. Geçiş Metal Komplekslerinin Alkan Oksidasyon Reaksiyonları

Organik moleküllerin oksidasyonu birçok fonksiyonize moleküllerin üretilmesinde büyük bir ticari ve sentetik öneme sahiptir. Ketonlar, aldehitler, esterler, karboksilik asitler, laktonlar ve alkoller bu metotla sentezlenebilen endüstriyel ürünler arasındadır. Oksidasyon reaksiyonlarında kromatlar ve permanganatlar gibi metal oksidantlar geniş olarak kullanılmaktadır. Aşırı miktardaki toksik metallerin kullanılması geniş miktarda toksik maddenin uzaklaştırılması gerekmektedir ve bu toksik maddelerin çevreye dönüşümsüz zarar vermesinden dolayı endüstriyel anlamda kullanılan bir metod değildir (Farrauto ve Bartholomew, 2005).

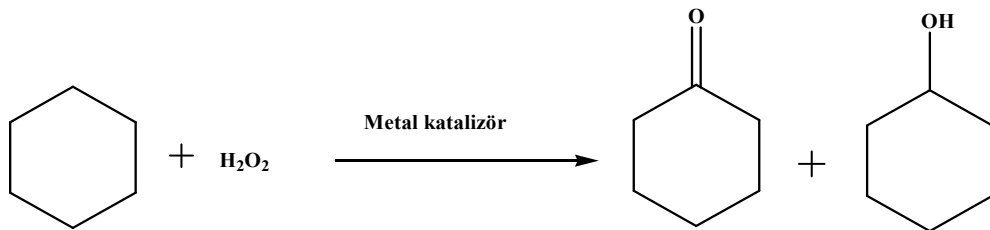
Çevreye zarar vermeyen teknolojilerin geliştirilmesi için oksidasyon amaçlı kullanılan katalizörlere olan ilgi artmaktadır (De Vos vd., 1995; Paul, 1999). Sikloheksanın seçici oksidasyonu kaprolaktam ve adipik asit üretiminde önemli ara ürünler olan sikloheksanon ve sikloheksanol gibi bu ürünlerin de oksitlenmesi önemli bir endüstriyel reaksiyondur. Sikloheksanın (CyH) oksidasyonu ile sikloheksanon (Cy=O) ve Sikloheksanol (Cy-OH)' dan her yıl bir milyar tonun

üzerinde üretilmekte ve bunlar genellikle Naylon-6 ve Naylon-6,6 sentezinde kullanılmaktadır (Dolaz vd., 2010). Çok fazla enerji harcamayan ve çevre açısından daha az zararlı oksidasyonların kullanılması katalizörlerin gelişmesinde genellikle tercih edilmektedir. Moleküler oksijen ve havanın diğer oksidantları yerine kullanılması arzu edilen ekonomik ve çevresel şartlara uygun olmasına rağmen moleküler oksijen zayıf ve seçici olmayan bir oksidant olması nedeniyle endüstriyel olarak yaygın kullanılan bir oksidant değildir. H_2O_2 'nin kendi kendine bozunması reaksiyon sisteminde oldukça belirgindir; bu H_2O_2 'nin etkin kullanımını engelleyebilir (Parida vd., 2010). Bu açıdan H_2O_2 ve O_2 organik karışımların kataliz işlemlerinde dioksijenden ve peroksitten daha iyi bir oksidan seçilmiştir (Venturello vd., 1985; Gönül, 2011).



Şekil 2.34. Sikloheksanın Katalizörsüz Oksidasyon Reaksiyon Şeması

Sikloheksanol ve sikloheksanonun alternatif yolu %97'den %99'a daha fazla seçicilik veren bir tepkime fenolün hidrojenasyonunu içerir. Fakat ekonomik süreçler sikloheksanın doğrudan oksidasyonunu destekler (Suresh vd., 2000). Literatürde katalitik oksidasyon çalışmaları hidrojen peroksit ve *t*-butil hidrojen peroksit gibi oksidantların kullanımıyla yürütülmektedir. Fakat moleküler oksidasyon en ucuz olanıdır (Schuchardt vd. 2001).



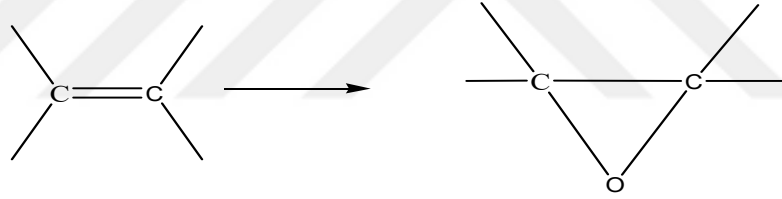
Şekil 2.35. Sikloheksanın, Sikloheksanole ve Sikloheksanona Dönüşme Reaksiyonu

Genellikle sikloheksanın havayla oksidasyonu durumunda, sikloheksanon, sikloheksanol, asetaldehit ve azobiz (izobutironitril) (AIBN) gibi ko-reaktantlar ya da düzenleyici gruplar ekleyerek azaltılır (Steeman vd.,1961). Deneyleerde tepkime yavaşlatma etkileri sırasında ayrılma basamağından dolayı su oluşumu görülmektedir (Suresh vd., 1988).

Tepkime ortamından katalizörü ayırma sorununun üstesinden gelmek için çoğu heterojen katalizörler bu tepkimeler için geliştirilmiştir. Genellikle bu katalizörler silika, alümina, zirkonyumdioksit, aktif karbon, zeolit (Carvalho vd., 1997) veya alümino fosfatlar gibi (Arends vd., 1997) inorganik yöntemlerde ya oksitler ya da metal katyonlara katılmıştır (Gönül, 2011).

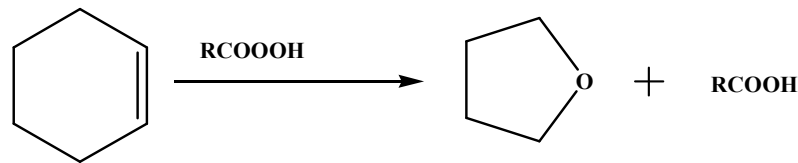
2.3.2. Geçiş Metal Komplekslerinin Alken Oksidasyonu

Klasik anlamda epoksidasyon, doymamış olefinlerin aktif oksijen ile üç üyeli halkalı etere dönüştürdükleri reaksiyonlar olarak tanımlanmaktadır (Othmer, 1965). Epoksidasyon ürünleri epoksilanlar ya da oksiranlar olarak adlandırılırlar. Epoksitler küçük halkalı bileşikler oldukları için diğer eterlere göre daha aktiftirler.



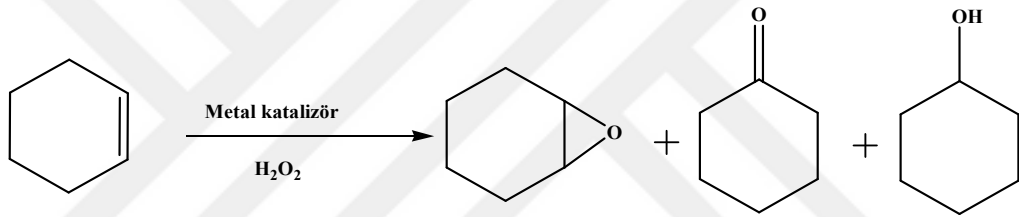
Şekil 2.36. Epoksilan Oluşumu

Alkenlere bir oksijen kaynağından doğrudan veya dolaylı olarak oksijenin bağlanması sonucunda oluşan bileşikler epoksit olarak adlandırılır ve organik kimyada oldukça önemli bir yere sahiptirler. Epoksitlerin sentezi için yeni yöntemlerin geliştirilmesi konusunda oldukça fazla çalışma yapılmıştır. Alkenlere oksijenin doğrudan transfer edilmesiyle elde edilen epoksitlerin sentezi, sentetik organik kimyada oldukça yaygın ve basit bir yöntemdir (Adam ve ark., 2003; Ceyhan, 2009).



Şekil 2.37. Alkenlerin Perosikarboksilik Asitlerle Epoksidasyon Tepkimesi

Epoksitler, (etilen ve propilen oksitler vb) glikoller, glikol eterler ve alkanol aminler gibi çeşitli kimyasal maddelerin sentezi için anahtar role sahiptirler. Oksijen kaynağı olarak peroksikarboksilik asit kullanıldığında eşdeğer oranda ilgili karboksilik asit oluştuğu belirtilmiştir. Bu durum da ticari anlamda istenmeyen bir sonuçtur (Berndt vd., 2003). Klasik yöntemlerin çevresel açıdan problem oluşturmaları ve maliyet artışı birçok araştırmacıyı alternatif yöntemler geliştirmeye zorlamıştır ve bunun sonucu olarak da son yıllarda kimya endüstrisinde ekolojik olarak etkili yöntemlerin geliştirilmesi neticesini doğurmuştur (Grigoropoulou vd., 2003). Son zamanlarda yapılan çalışmalarda mangan, titanyum ve demir gibi geçiş metalleri kullanılarak epoksidasyon reaksiyonları gerçekleştirilmektedir. Zehirsiz ve ekonomik olarak oldukça avantajlı olduğundan mangan ve demir geçiş metalleri büyük ilgi görmektedir. Bunun yanında mangan kompleksleri daha seçici ve daha az yan ürün oluşturdukları için yoğun şekilde çalışılmaktadır.



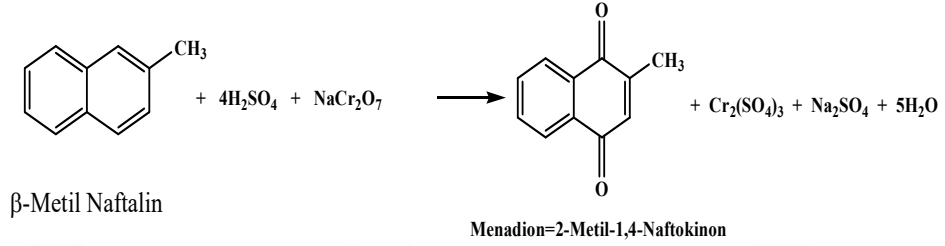
Şekil 2.38. Siklohekzenin Epoksidasyon Tepkimesi

2.3.3. Geçiş Metal Komplekslerinin K₃ Vitamini Sentezinde Katalitik Etkisi

Vitamin K₃ (2-metil-1,4-naftokinon veya menadion), K grubunun sentetik bir üyesidir ve doğal olanlardan 2 kat daha etkilidir. Özellikle tavuk ve balıkların beslenmesinde besin takviyesi olarak kullanılır. Ayrıca K₃ vitamini, yeni doğan bebekler için de kullanılır. Yağda çözünen bir vitamin olması sebebi ile bağırsaklardan yağlarla emilerek karaciğere gelir. Isıya dayanıklıdır. Alkali, kuvvetli asitler, radyasyon ve okside edici ajanlar tarafından etkisizleşir.

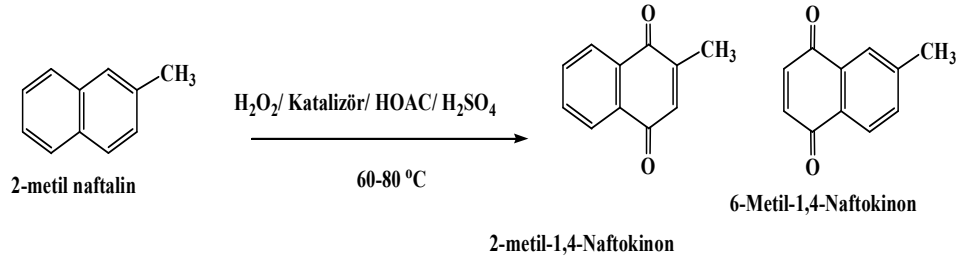
Fazla E Vitamini alınması, K Vitaminin emilimini bozar. Yoğurt, kefir, asitlenmiş süt bağırsaklardaki bakterilerin K Vitaminini üretmesini artırır. Bağırsak bakterilerinin aleyhine olan antibiyotikler K Vitaminini üretimini engeller. K₃ vitamini, vücutta kan pıhtılaşması ve kemiklerde ve diğer dokulardaki kalsiyum bağlanmasını kontrol etmek için gereklidir. K vitaminin eksikliği, kemiklerin zayıflamasına ve arterlerin ve diğer yumuşak dokuların kireçlenmesine neden olur. Günlük K vitamini ihtiyacı ortalama bir beslenme ile günde asgari 75 - 150 µg alınmaktadır. Günlük 300 µg yeterlidir. Önerilen kilo başına 2 µg dır. Yeni doğan bebeklere 10 mg lık tek bir

enjeksiyon, gerektiğinde kg. başına 1 - 2 mg la devam edilir. K₃ vitamini, % 30-60 seçiciliği ile dikromat / sülfürik asit karışımı ile 2-metil naftalinin stokiometrik oksidasyon reaksiyonu ile endüstriyel olarak üretilir. 1 kg'lık K₃ vitamini sentezinde 18 kg kromik asit kullanılmaktadır ve reaksiyon sonunda ortamdaki krom içeren atıkların uzaklaştırılması oldukça zordur. Sülfürik asitte Cr(VI) bulunan klasik oksidasyon işlemi de seçicilik ve verimlilik açısından düşüktür (Uruş, 2008).



Şekil 2.39. Vitamin K₃ (Menadion:2-Metil-1,4-Naftokinon:Menadion)'ün Endüstriyel Sentezi

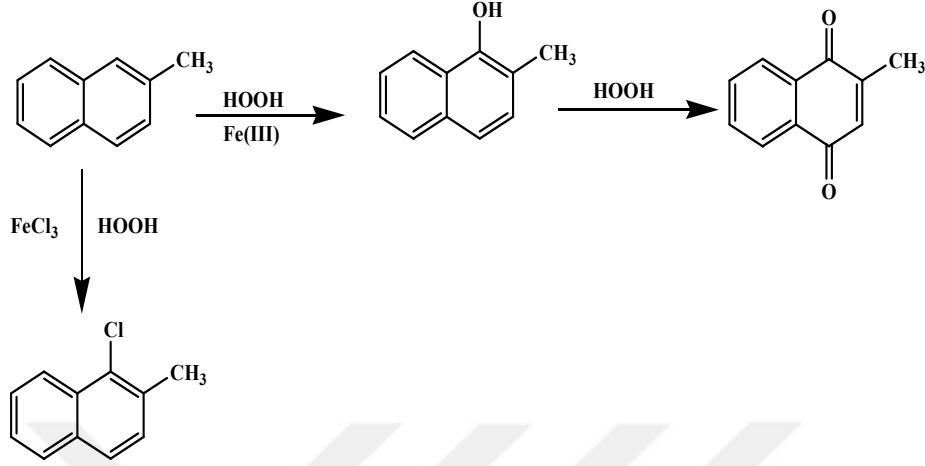
Son zamanlarda yapılan çalışmalarda, Menadion (Vitamin K₃), literatürde hidrojen peroksit, oksijen veya diğer kimyasal oksidanlarla 2-metilnaftalin veya 2-metil-1-naftalinin farklı solventlerde katalitik oksidasyonu ile üretilir, ancak ürün seçiciliği % 50'yi aşmaz.



Şekil 2.40. 2- Metil Naftalin Oksidasyon Tepkimesi

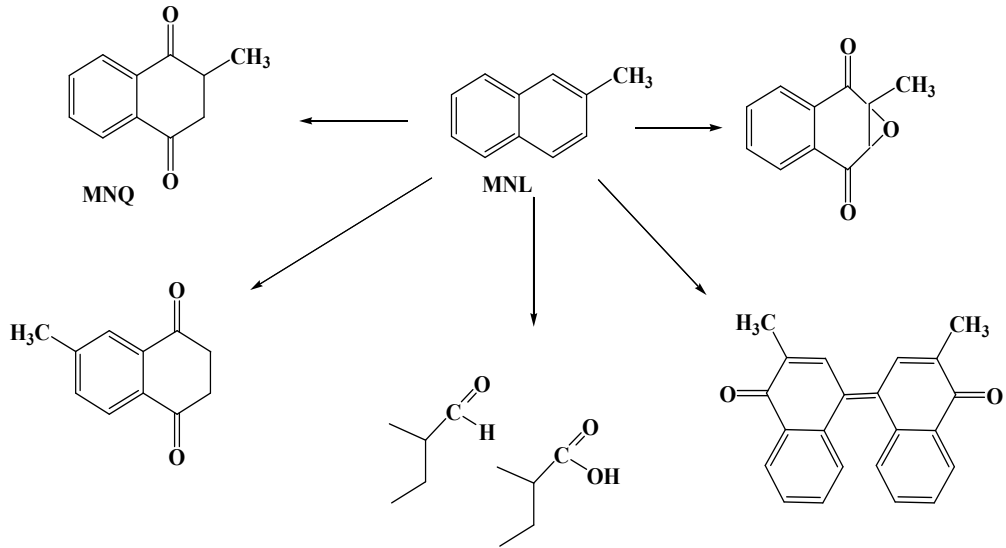
Yapılan bir çalışmada demir tuzlarının K₃ vitamini sentezinde katalitik etkileri incelenmiştir. Önceki çalışmalarda demir tuzlarının hidrokarbonların oksidasyonunda dioksijeni aktive ettiği belirlendiği için, 2-metil-naftalin'in glasiyel asetik asitli ortamda, H₂O₂'i aktive etmek için demir tuzları kullanılmıştır. Yapılan farklı denemeler sonucunda katalitik aktivite Fe(III)'e bağlı olması ligandın etkisi olmadığı göstermiştir. Yani Fe(III) tuzunun cinsi katalitik aktiviteyi değiştirmediği anlaşıldı. 2-metil-1,4-naftokinon ve 6-metil-1,4-naftokinon, FeCl₃ çözeltisinin rengini değiştirmemesi FeCl₃ kullanımını, 1-kloro-2-metilnaftalin oluşumuna sebep olduğu anlaşılmıştır. Fe(III) tuzlarının katalizör olarak kullanıldığı denemelerde ana ürün 2-

metil-1,4-naftokinon ile 6-metil-1,4-naftokinon ve az da olsa 3-hidroksi-2-metil-1,4-naftokinon ve 2-metil-1-naftol ve polimerik ürünler oluşmuştur (Kowalski vd., 2003).



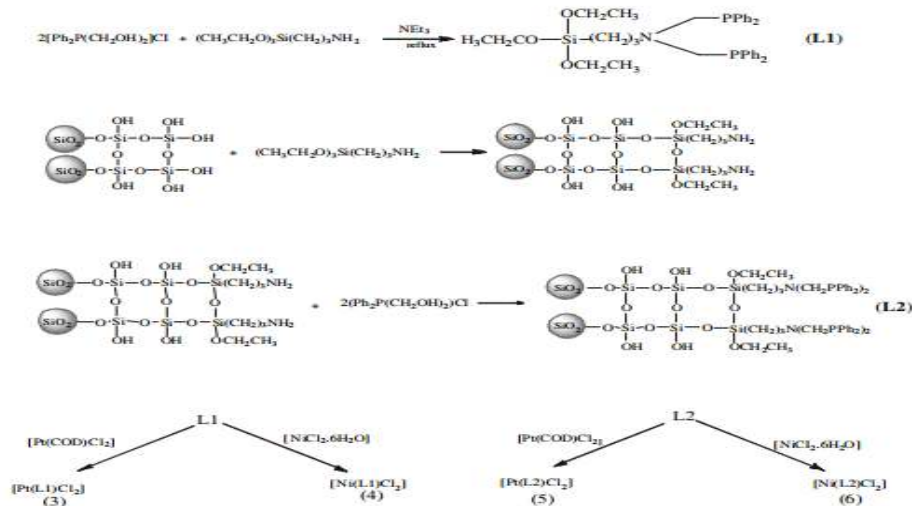
Şekil 2.41. FeCl_3 ile H_2O_2 Kullanılarak β -metil naftalin'in Oksidasyonu (Kowalski vd., 2003)

Katı destekli altın, Ti-MMM-2 ve silika destekli demir ftalosiyanın gibi üç tip heterojen katalizör ve sulu hidrojen peroksit, *ter*-bütilhidroperoksit ve moleküler oksijen kullanarak 2-metil-1-naftolun (MNL) oksidasyonu ile 2-metil-1,4-naftokinon (MNQ, menadion, Vitamin K3) üretimi sentezlenmeye çalışılmıştır. Katalitik sistemlerin avantaj ve dezavantajları tartışılmıştır. Yapılan denemeler sonucunda seçilmiş uygun bir çözücüde, heterojen katalizör kullanılarak yapılan K3 vitamini sentezine kıyasla, MNL katalizör kullanılmadan moleküler oksijen ile okside edilerek çok iyi bir seçicilikle MNQ (K3 vitamini) elde edilmiştir. Uygun çözücü olarak CHCl_3 , CCl_4 , MeCN ve AcOH çözücüler kullanılmıştır. Reaksiyonlar için en uygun sıcaklık $80\text{ }^\circ\text{C}$ olarak belirtilmiştir (Kholdeeva vd., 2007).



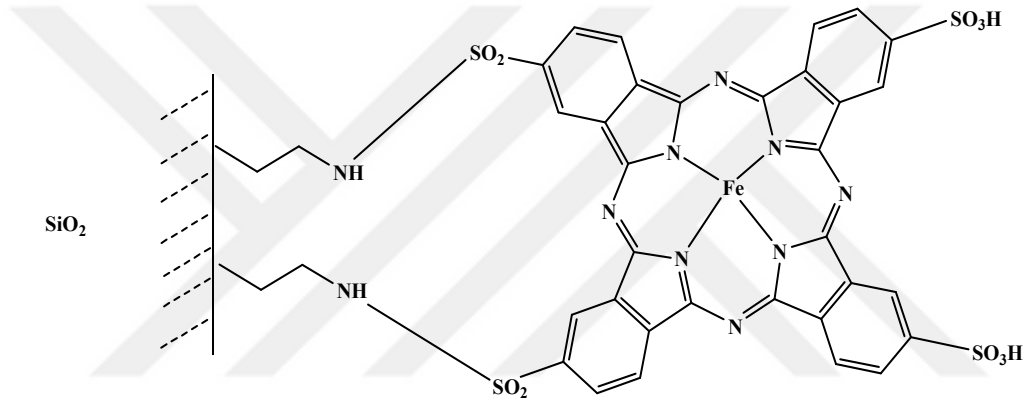
Şekil 2.42. 2-MN oksidasyonunda Yan Ürünler

N,N-bis (difenilfosfinometil)aminopropiltrietoksisilan ve silika ile taşınan ligandlar ile Pt(II) ve Ni(II) nin bidentat fosfin kompleksleri, Schlenk yöntemi kullanılarak azot atmosferi altında sentezlenerek yapıları atomik absorpsiyon, FT-IR, NMR (^1H ve ^{31}P) ve elemental analiz teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Tüm kompleksler temiz ve ucuz oksidan olan hidrojen peroksit kullanılarak 2-metilnaftalinin (2MN) 2-metil-1, 4-naftoinona (vitamin K_3 , menadion, 2MNQ) oksidasyonu için katalizör olarak kullanılmıştır. Yeni aminometilfosfin kompleksleri $[\text{Pt}(\text{L}_1)\text{Cl}_2]$ ve $[\text{Pt}(\text{L}_2)\text{Cl}_2]$, 2MNQ'nun ve literatüre göre klasik sentezine kıyasla daha etkili ve seçici katalizörler olarak bulunmuştur (Uruş vd., 2010).



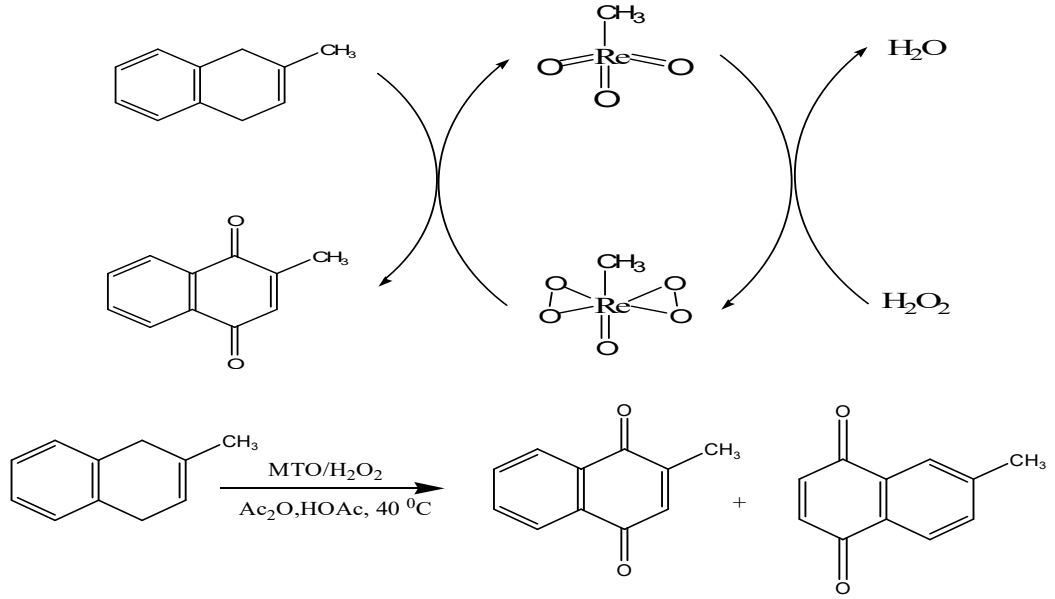
Şekil 2.43. Serbest Aminometilfosfin Ligandı ve Silika Destekli Pt(II) ve Ni(II) Komplekslerinin Sentezi (Uruş vd., 2010).

Demir tetrasülfoftalosiyenin desteklenmiş katalizörü silikaya amino uçlarından bağlanarak sentezlenmiştir. Demir kompleksinin sentez aşamasında; FePcS (demir tetrasülfonatosiyenin), sülfonat grupları ile trifenil fosin triflat aktifleştirilmiştir. 2-metil-1,4-naftokinon a (Vitamin K₃) elde etmek için 2-metil-1-naftol'ü ve FePcS-SiO₂, 'BuOOH (ter-bütil hidroperoksit: TBHP) ile birlikte oksidasyona maruz bırakılarak sentezlenmiştir. Oksidasyon reaksiyonu sıcaklık, reaksiyon süresi, katalizör miktarı ve oksidant miktarları değiştirilerek incelenmiştir. Sonuç olarak Demir tetrasülfoftalosiyenin katalizörünün desteklenmiş verimli bir katalizör olduğu bulunmuştur. En iyi vitamin K₃, 80°C' de % 0.5 mol katalizör ve 4.5 eşdeğer gram 'BuOOH kullanılarak % 95 dönüşümle % 59 seçicilikle elde edilmiştir (Zalomaeva vd., 2007).



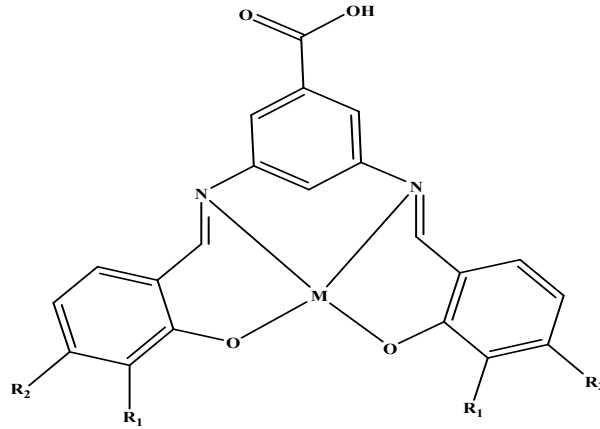
Şekil 2.44. FePcS'nin amino aktifleştirilmiş silikaya kovalent Bağlanması (Zalomaeva vd., 2007)

Alkenlerin epoksidasyonunda katalitik aktiviteleri incelenmek için bu alanda yapılan bir çalışmada renyum kompleksleri (metiltrioksorenyum(VII)(CH₃ReO₃, MTO)) katalizör olarak kullanılmıştır. Katalizör, direnyum heptaoksit ve tetrametil kalay ile veya perrenat çevrimi ile elde edilmiştir. Oksidant olarak H₂O₂ su tutucu olarakta anhidrit kullanılmıştır. Ayrıca magnezyum sülfat ve sodyum sülfat gibi hiçbir safsızlık ve kurutucu ajanlar kullanılmamıştır ve oksidasyon prosesi tuzsuz ve halojensiz bir ortamda incelenebilmiştir. Alkenlerden (metil naftalin, fenantren, metoksibenzen ve alkil süstitüe fenol türevleri) Baeyer-Villiger oksidasyonu sonucu p-kinonlar sentezlenmiştir. Katalizör, direnyum heptaoksit ve tetrametil kalay ile veya perrenat çevrimi ile elde edilmiştir. (Wolfgang vd, 1999).



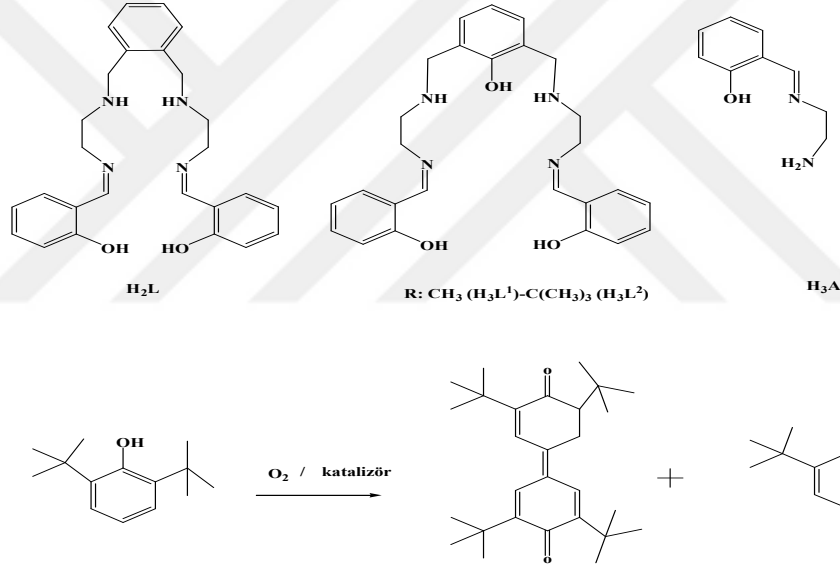
Şekil 2.45. β -metil naftalin' in MTO Katalizörü ile H_2O_2 Kullanılarak Oksidasyonu (Wolfgang vd, 1999)

Tümer ve arkadaşları 2008 yılında yaptığı çalışmada, çeşitli benzaldehit türevlerinden ve 3,5-diaminobenzoik asit reaksiyonlarından üç tane Schiff baz ligandı H_2L_1 - H_2L_3 ve onların Co(II), Fe(III) ve Ru(III) komplekslerini elde ettiklerini bildirmişlerdir. Sentezlenen tüm bileşikler karakterize etmek için spektroskopik ve analitik metodlar kullanılmıştır. CH_3CN çözücü ortamında H_2O_2 ve/veya *t*-butilhidroperoksit ko-katalizörleri ile birlikte mikro dalga tekniği kullanılarak sikloheksanın oksidasyonu metal kompleksleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen Schiff bazı ligandlar ve metal komplekslerinin mikrobiyolojik ve elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır.



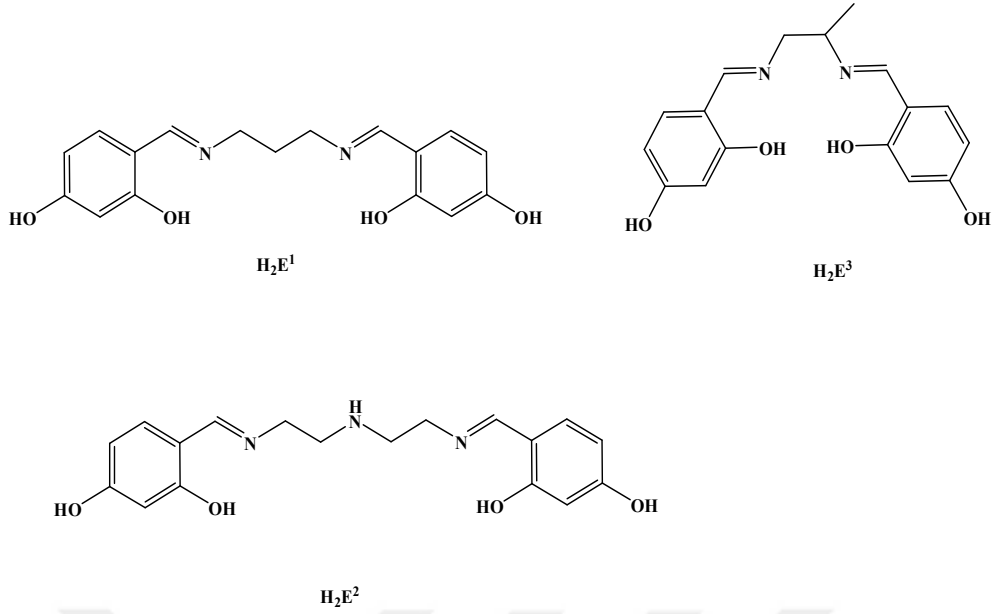
Şekil 2.46. Schiff Baz Ligandının Co(II), Fe(III), Ru(III) Metal Kompleksleri

Başka bir çalışmada, başlangıç maddesi olarak amin bileşiği 2-(2-aminoetiliminometil)fenol (H_3A) sentez edildi. Daha sonra amin bileşiği (H_3A) ile ftaldialdehit (H_2L), 4-metil-2,6-diformilfenol (H_3L_1), 4-*t*-bütil-2,6-diformilfenol (H_3L_2) reaksiyonlarından polidentat Schiff baz ligandlarını hazırlanmıştır. Ayrıca ligand H_2L , H_3L_1 ve H_3L_2 'nin Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) ve Sn(II) kompleksleri hazırlanmıştır. Tüm bileşikler analitik, manyetik duyarlılık ve molar iletkenlik, yöntemlerle karakterize edilerek termal özellikleri incelenmiştir. Ayrıca mono ve binükleer yapıdaki kompleks bileşiklerin katalitik özellikleri araştırılmıştır. Buna ek olarak, Co(II) kompleksleri katalizör olarak kullanılarak 2,6-di-*t*-butilhidroksifenol bileşiğinin C-C bağlanma özellikleri incelenmiştir. Komplekslerin elektrokimyasal özellikleri ve antimikrobiyal aktivite çalışmaları da yapılmıştır (Tümer vd., 2007).



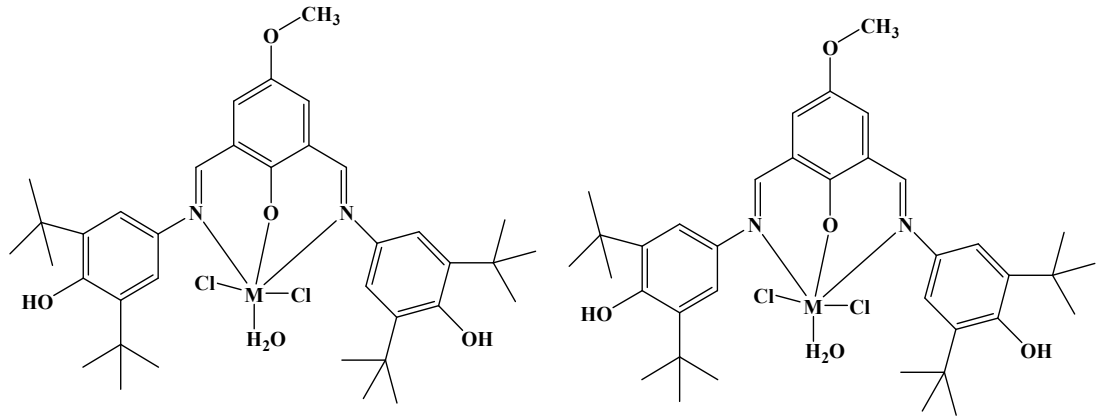
Şekil 2.47. (H_3L_1), (H_3L_2) ve (H_3A) Ligandları ve Katalizör Tepkimesi

Dihidroksibenzaldehit ve diammin türevlerinden üç tane yeni Schiff baz ligandı H_2E^1 - H_2E^2 ve H_2E^3 ligandları sentezlendiği bir çalışmada, bu ligandları metanol içerisinde K_2CO_3 ile iyonize edilerek katı destek (Merrifield resin) eklenmesiyle ligandların katı destekli Schiff baz ligandları elde edildi. Katı destekli ligandların Cu(II), Co(II) ve Ni(II) geçiş metal kompleksleri sentezlenerek analitik ve spektroskopik olarak yapıları aydınlatılmıştır. Katı destekli polimerik yapıdaki geçiş metal komplekslerinin alkan oksidasyonu, alken epoksidasyonu, fotoluminesans ve elektrokimyasal özellikleri de incelenmiştir. Sikloheksan oksidasyonunda en yüksek dönüşüm Cu(II) komplekslerinde gözlenmiştir (Güler, 2013).



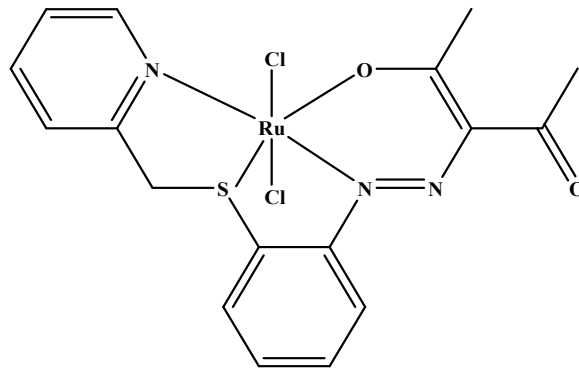
Şekil 2.48. Sentezlenen H_2E^1 - H_2E^2 ve H_2E^3 Schiff Bazı Ligandları

2,6-di-*t*-butil-4-hidroksianilin ve çeşitli dikarbonil bileşikleri kullanılarak AHL^1 ve AHL^2 polidentat Schiff baz ligandları sentezlenmiştir. Polidentat Schiff baz ligandlarının sentezinde kullanılan dikarbonil bileşikleri; 4-metil ve 4-metoksifenol türevlerinin bazik ortamda formaldehit ile hidroksimetillenmesi ve CH_3COOH ile asitlendirilmesiyle önce alkol daha sonrada toluen ortamında MnO_2 ile yükseltgenmesiyle elde edilmiştir. Schiff baz ligandları ve $Cu(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Pd(II)$ ve $Ru(III)$ geçiş metal kompleksleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Geçiş metal komplekslerinin katalizör özellikleri substrat olarak n-hekzan kullanılarak araştırılmıştır. $Cu(II)$ ve $Co(II)$ komplekslerinin en yüksek katalitik etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Kataliz çalışmalarında sikloheksanın dönüşüm oranı ortalama %99 olarak belirlenmiştir. Dönüşüm sonucunda elde edilen ürünler ise sikloheksanol ve sikloheksanondur. Metal komplekslerinin termal özellikleri incelenmiştir. Ligandlar ve metal kompleksleri antimikrobiyal, antioksidan aktiviteleri araştırılmıştır (İskender, 2010)



Şekil 2.49. AHL¹ ve AHL² Polidentat Schiff Baz Ligadları ve Metal Kompleksleri

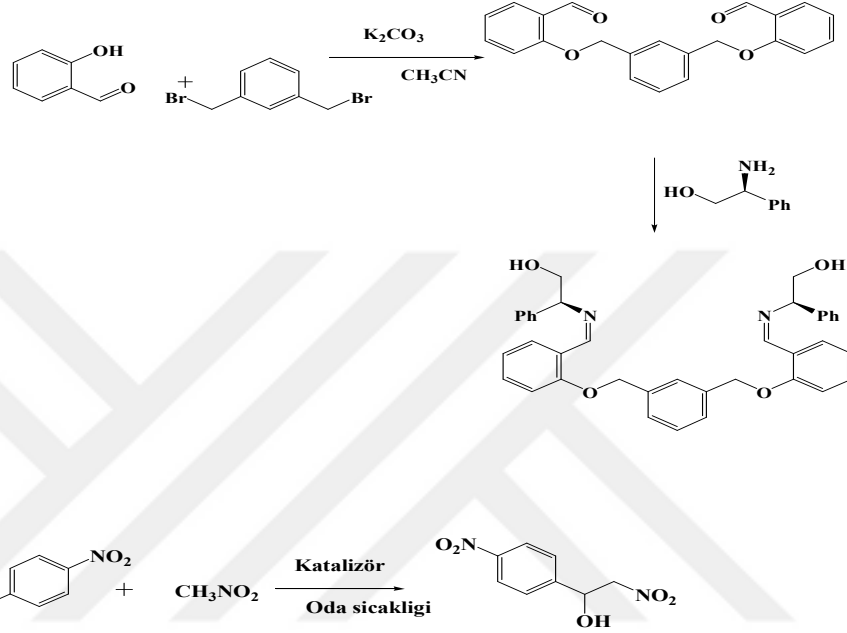
NSNO tipi Schiff bazı ligandı ile cis ve trans rutenyum(III) kompleksleri sentezlenmiş ve çeşitli spektroskopik teknikler ile karakterize edilmiştir. Ru kompleksinin geometrisi, tek kristal X-ışını araştırmasıyla doğrulanmıştır ve oktahedral geometriye sahip olduğu belirtilmiştir. Benzil alkol, 2-bütanol, 1-feniletanol, siklopentanol, ksilenheksanol, sikloheptanol ve siklooktanolün katalitik oksitlenmesi, katalizör olarak komplekslerin CH₂Cl₂ içerisinde N-metilmorfolin-N-oksit (NMO) oksidantı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Komplekslerin benzil alkolün benzaldehit, 2-butanolün 2-butanon, 1-feniletanolün asetofenon, siklopentanolün siklopentanon, sikloheksanol'den sikloheksanon, sikloheptanolün sikloheptanon ve siklooktan ile siklooktane oksitlenmesini verimli bir şekilde katalize ettiği bildirilmiştir (Pramanik ve Mondal, 2014).



Şekil 2.50. NSNO Ligandı ve Ru(III) Kompleksi

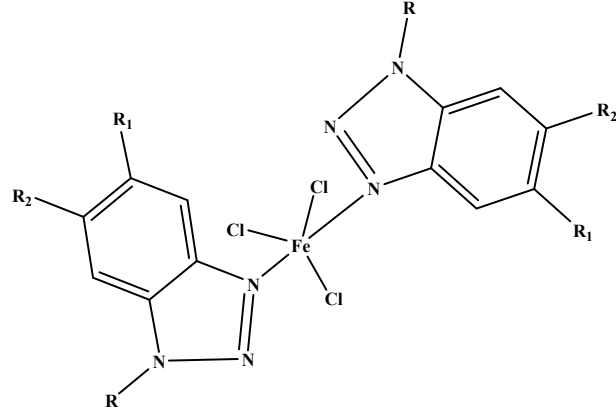
Çolak ve Demirel 2008 yılında yaptığı bir çalışmada kiral bir katalizör geliştirilmiş ve yapısı aydınlatılmaya çalışılmıştır. Başlangıç olarak o-hidroksi benzaldehit, CH₃CN içerisinde K₂CO₃ varlığında 1,3-bis (bromometil) benzen ile reaksiyonu sonucu bir dialdehit elde edilmiştir. Arzu edilen basit kiral Schiff baz ligandlarını sentezlemek için üç kiral amino alkol (1S, 2R) -2-amino-1,2-difeniletanol, (S) -(+) -

fenilglisinol ve (R) - (+) -2-amino-1,1,3-trifenilpropanol, kiral kaynaklar olarak kullanılmıştır. *o*-hidroksibenzaldehid ve dialdehit EtOH içerisinde çözülerek üç kiral amino alkolle reaksiyonu ile kiral Schiff bazları elde edilmiştir. Bütün bileşikler, ¹H NMR, ¹³C NMR ve element analizi ile karakterize edildi. Ayrıca basit kiral Schiff bazlı ligandın enantioseçici nitroaldol (Henry) reaksiyonunu katalize ettiğini göstermişlerdir (Çolak ve Demirel, 2008).



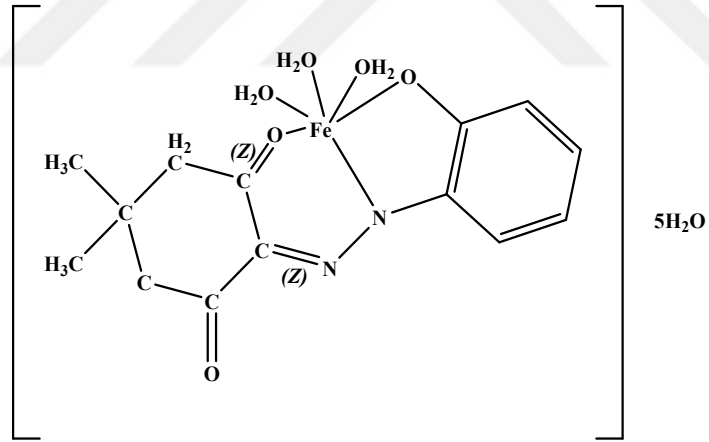
Şekil 2.51. Nitroaldol (Henry) Reaksiyonunu Katalize Edecek Schiff Bazı Ligandı

Anastasiadis ve arkadaşları tarafından 2013 yılında yapılan bir çalışmada, benzotriazollerin 1-metilbenzotriazol, 5,6-dimetilbenzotriazol, 5-klorbenzotriazol ile $FeCl_3$ ' ün polar olmayan çözücülerde komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen yeni kompleksler, oda sıcaklığında manyetik duyarlılık ve spektroskopik (IR, UV/Vis ve sadece kompleks 4 için EPR) yöntemlerle karakterize edilmiştir. Komplekslerden 1, 2 ve 4 oksidan olarak H_2O_2 kullanılarak birkaç alken, sikloheksan ve n-hekzanın homojen oksidasyonunda iyi bir katalitik aktivite gösterdiği belirtilmiştir (Anastasiadis vd., 2013)



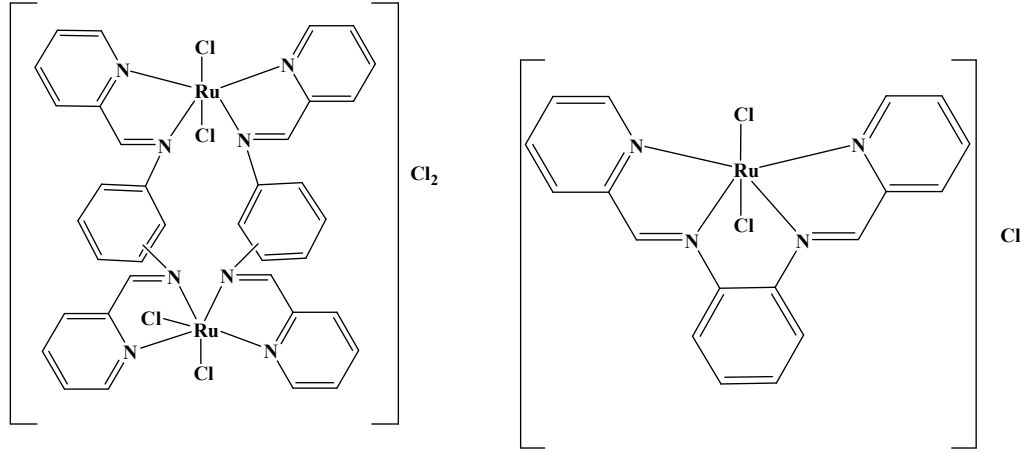
Şekil 2.52. 5-Koordineli $FeCl_3$ -Benzotriazol Kompleksleri

Demir(III) ile 5-kloro-3-(2-(4,4-dimetil-2,6-dioksosikloheksiliden)hidrazinil)-2-hidroksi-benzensülfonikası (H_3L) den yeni $[Fe(H_2O)_3(L)].5H_2O$ metal kompleksi sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşikler IR, 1H NMR ve ESI-MS spektroskopileri, elemental analiz ve X-ışını ile kristal yapısı karakterize edilmiştir. Hem aromatik hemde alifatik aldehytler ve nitroetandan nitradol üreten Henry reaksiyonunda suda etkili katalizör olarak başarıyla uygulanmıştır (Mahmudov vd., 2013).



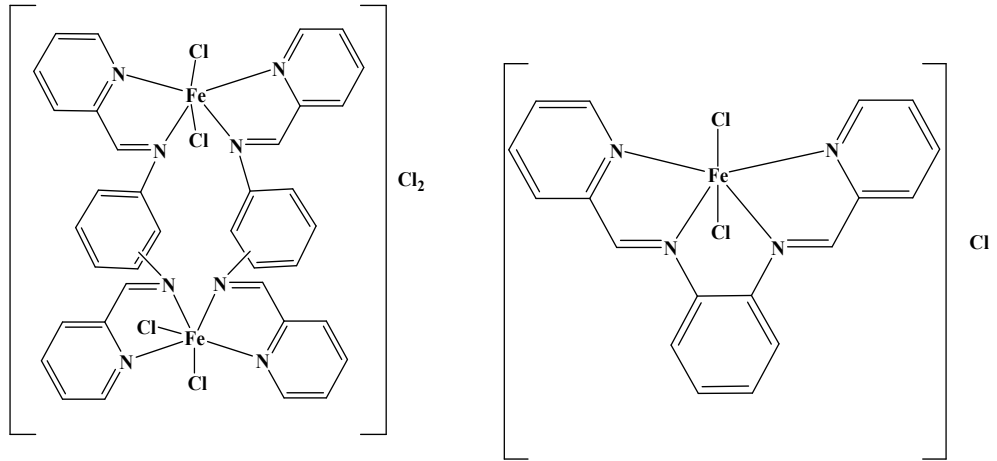
Şekil 2.53. Sentezlenen $[Fe(H_2O)_3(L)].5H_2O$ Metak Kompleksinin Yapısı

Upadhyay ve Bhattacharya 1992 yılında yaptığı çalışmada, 2-pridinkarboksialdehit'in sırasıyla 1,2, 1,3 ve 1,4-fenilendiamin ile kondenzasyonu sonucu oluşan Schiff bazı ligandlarının tek ve iki merkezli rutenyum komplekslerini sentezlemişlerdir. Komplekslerin yapılarını analitik, spektral, iletkenlik, siklik voltgram ve ESR çalışmaları ile aydınlatmışlardır. PhIO'ü oksidant olarak kullanarak bazı alkenlerin epoksidasyonunda rutenyum komplekslerin katalizör etkisini incelemişlerdir (Upadhyay ve Bhattacharya, 1992).



Şekil 2.54. Katalizör Olarak Kullanılan Metal Komplekslerinin Yapıları

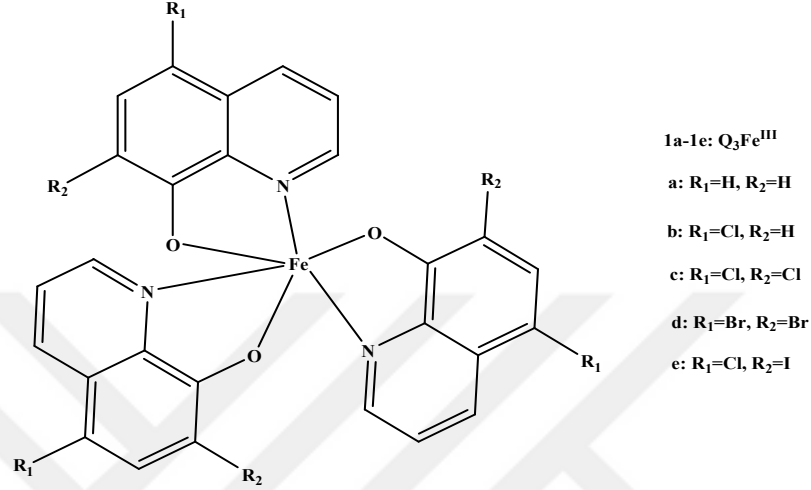
Jacob ve arkadaşları 1989 yılındaki çalışmalarında; 2- pridinkarbaldehit ve *p*-fenilendiamin, *m*-fenilendiamin ve ofenilendiamin'den türetilen Schiff bazları sentezlenerek demir kompleksleri oluşturulmuştur. Sentezledikleri komplekslerin PhIO varlığında bazı alkenlerin epoksidasyonu üzerindeki katalizör etkisi araştırılmıştır. Çift çekirdekli komplekslerin tek çekirdekli komplekse göre norbornen'in epoksidasyonunda daha etkin bir katalitik aktivite gösterdiklerini belirtmişlerdir. Ayrıca çalışmalarında pridin ve imidazol gibi bazların reaksiyon hızına ve epoksidasyon verimine olan etkilerini de araştırmışlardır (Jacob vd.,1989).



Şekil 2.55. Norbornen'in Epoksidasyonunda Kullanılan Demir Kompleksleri

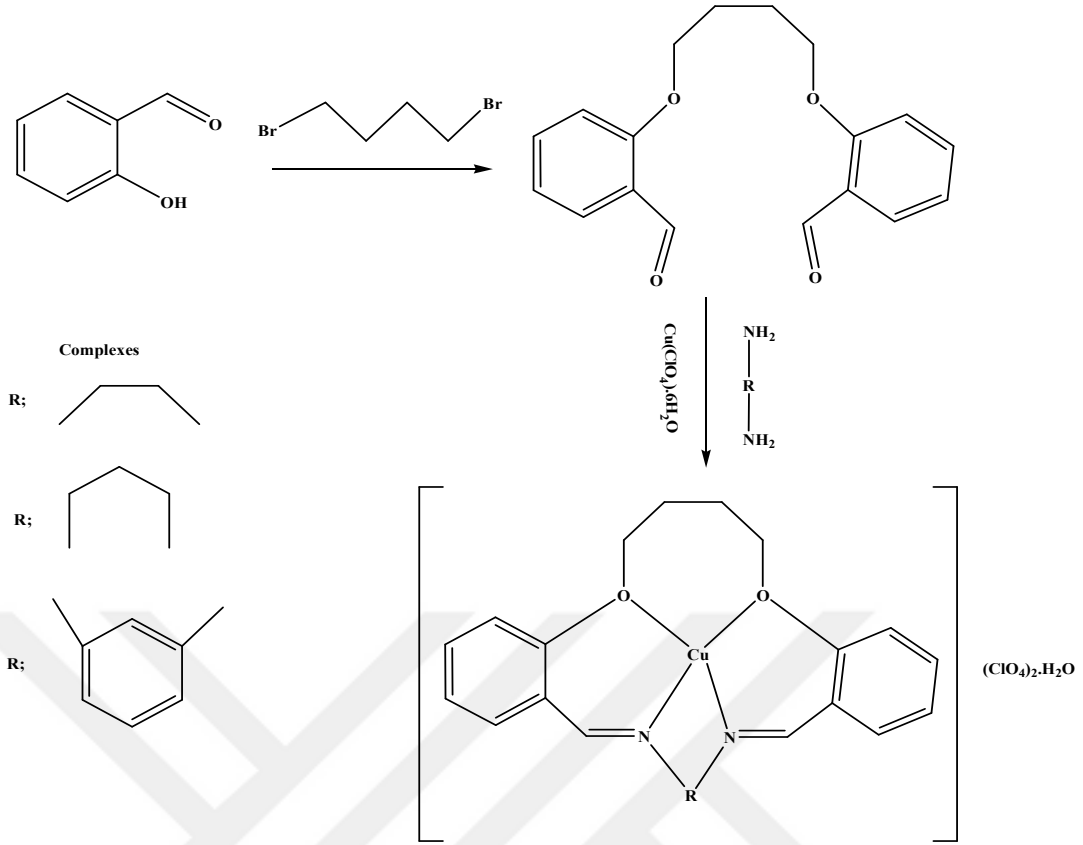
Simetrik oktahedral geometriye sahip kinolinolat demir(III) kompleksleri (Q_3Fe^{III}) sentezlenmiştir. Elde edilen Q_3Fe^{III} kompleksleri, MeCN içerisinde H_2O_2 ile sikloheksan, benzen, toluen, etilbenzen ve tiyoanizolün oksidasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır ve katalitik aktivite ise, ligandın fonksiyonel gruplarına bağlı olabileceği düşünülmüştür. Daha da önemlisi, Q_3Fe^{III} kompleksleri tarafından

katalize edilen bu oksijenasyon, görünür ışık altında bir dereceye kadar hızlandırılmış olup, bu da katalizör verimliliğinin artırılmasına neden olmuştur. Ek olarak, görünür ışığın bu reaksiyonlar üzerindeki hızlandırıcı etkisi tabii ki Q_3Fe^{III} komplekslerinin fonksiyonel gruplar tarafından etkilendiği belirtilmiştir (Wang vd., 2014).



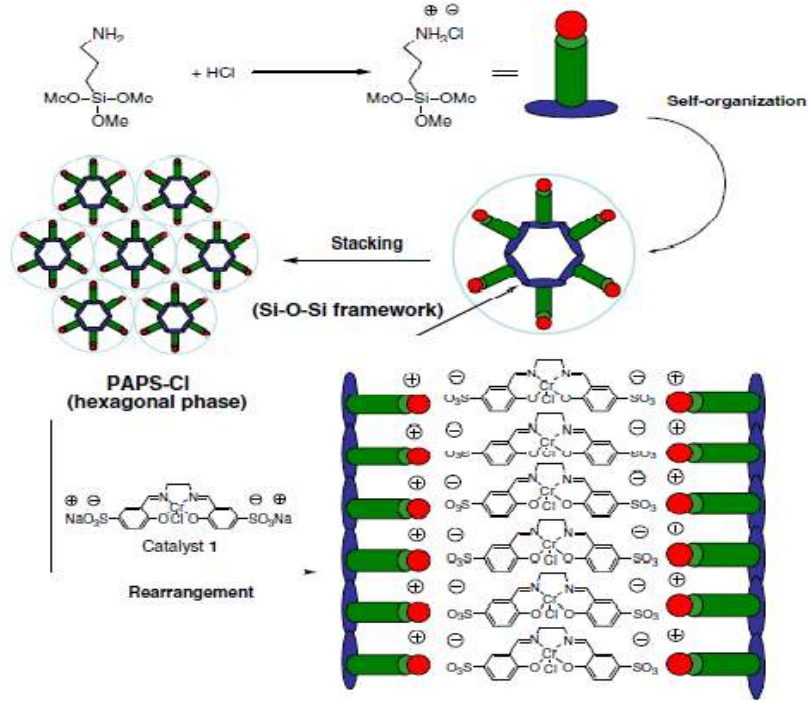
Şekil 2.56. Sikloheksan Oksidasyonun Kullanılacak Q_3Fe^{II} Kompleksleri

Diğer bir çalışmada, nano gözeneklerde kapsüllenmiş makrosiklik bakır(II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır. Elde edilen nanoparçacıklar, zeolitin nanoparçalarında FT-IR, UV-Vis, Diffüz yansıma spektrumları, molar iletkenlik, manyetik moment verileri, XRD, termal ve elemental analiz ile karakterize edilmiştir. Kompleksler (temizlenmiş ve kapsüllenmiş), farklı solventlerde oksitleyici olarak *t*-butil hidroperoksit ile siklookten oksidasyonu için kullanılmıştır. Desteklenen bakır (II) kompleksleri % 84.9 dönüşüm ile epoksidasyon için orta düzeyde bir seçicilik sergilemiştir. Heterojen katalizörlerin katalitik aktivitesi ve seçiciliği beş kez geri dönüşümden sonra değişmediği belirtilmiştir (Banaei ve Rezazadeh, 2013).



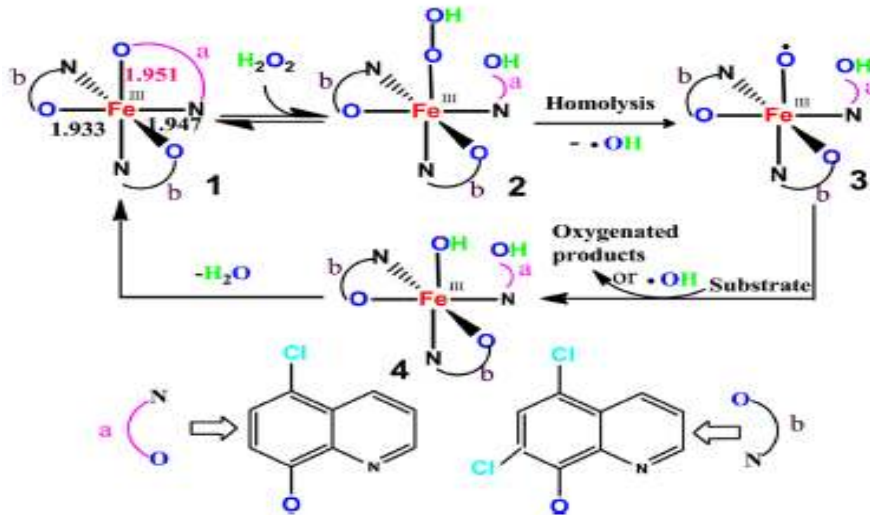
Şekil 2.57. Makrosiklik Bakır(II) Komplekslerinin Sentezi

Bu çalışmada, sülfonat salen Cr(III) kompleksinin polisiloksan ile elektrostatik bağlanmasını ve daha sonra da yeni bir katalitik sistem oluşturulmuş olup, benzil alkol ve n-hekzanolün C-H oksidasyonunda etkili olduğu test edilmiştir. Ticari sulu hidrojen peroksit (% 30) uygun oksidant olarak kullanılmıştır. Bir sülfonat- (salen) krom(III) kompleksinin hareketsizleştirilmesi için değiştirilebilir katmanlı polisiloksan ilk olarak kullanılmış ve ortaya çıkan katalizör, benzilalkol ve n-hekzanolün C-H oksidasyonunda sulu hidrojen peroksit ortamında etkili olduğu test edilmiştir. Sonra, geri dönüşüm amacıyla sırasıyla oda sıcaklığında üç tane iyonik sıvı yüklenmiş, katalizörü içeren iyonik sıvı fazlar etkin bir şekilde geri dönüştürülebilmiştir. Desteklenen katalizörün yeni bir katmanlı yapısı sağlanmış ve X ışını toz diffraksiyon analizinden sonra kısaca tartışılmıştır. Buna ek olarak, yeni metal salen katalizörlerinin tasarımına yardımcı olmak için yeni bir polisiloksan destekli katalizör yapısı öne sürülmüştür (Zhou vd., 2012).



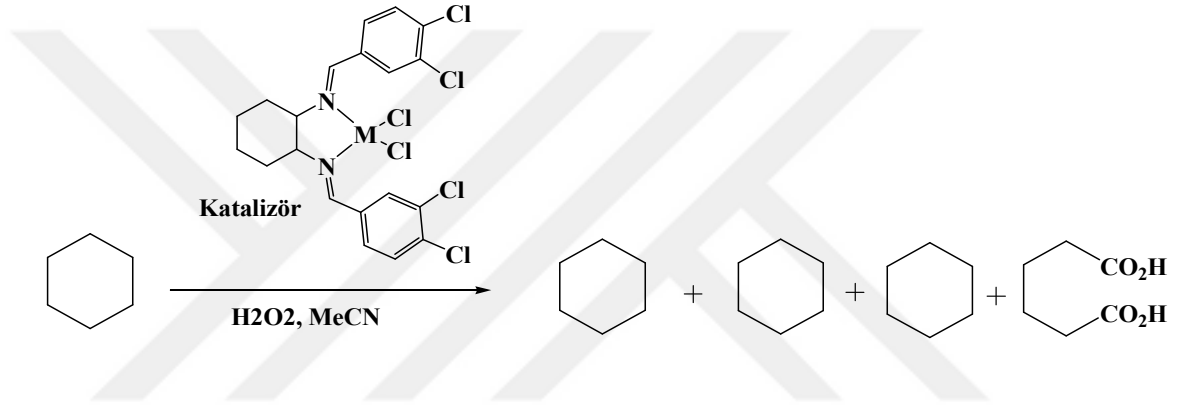
Şekil 2.58. Katalizör Olarak Önerilen Oluşum Mekanizması (Zhou vd., 2012)

Oktahedral geometriye sahip iki heteroleptik 8-kinolinolato demir(III) (Q³FeIII) kompleksleri sentezlenerek, olefinlerin seçici epoksidasyonu için H₂O₂ ile oksijenlenmesi sağlanarak katalizör olarak kullanılmıştır (Wang vd., 2016).



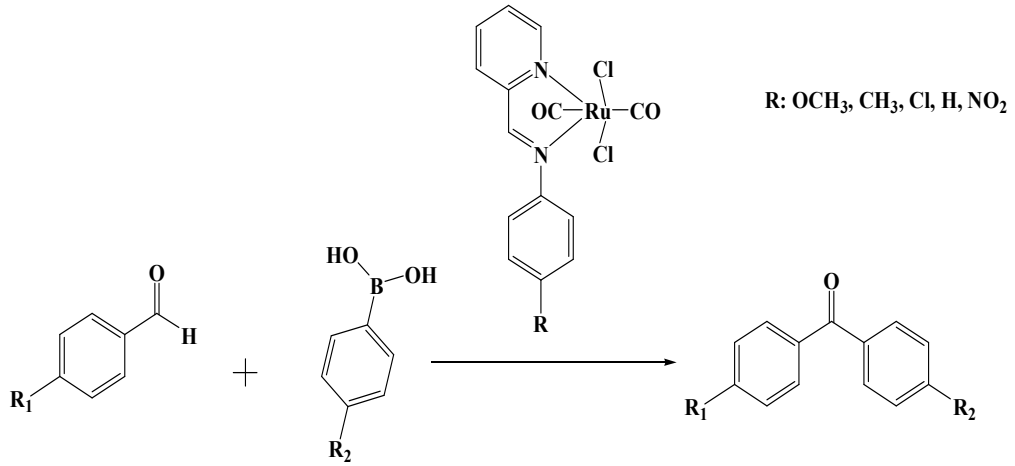
Şekil 2.59. Qa₁Qb₂FeIII ile Katalize Edilen Oksidasyon İçin Önerilen Reaksiyon Mekanizması (Wang ve ark., 2016).

Bu çalışmada, yeni bir Schiff bazı ligandı ve Cu(II), Co(II), Ni(II) kompleksleri hazırlanmıştır. Tüm bileşikler analitik ve spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Komplekslerin genel formülleri $[M(L)(Cl)_2]$ (M: Cu(II), Co(II) ve Ni(II)) şeklindedir. Elektrokimyasal özellikler sırasıyla farklı solventlerde araştırılmıştır. Metal komplekslerinin ısıl özellikleri N_2 atmosferinde incelenmiştir. Bir substrat olan sikloheksan üzerinde Cu(II), Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin katalitik aktivitesi araştırılmıştır. Elde edilen veriler doğrultusunda en iyi katalizörün Cu(II) kompleksi olduğunu göstermiştir. Ligandın tek kristali CH_3CN solüsyonundan elde edilmiştir (Dolaz vd., 2010).



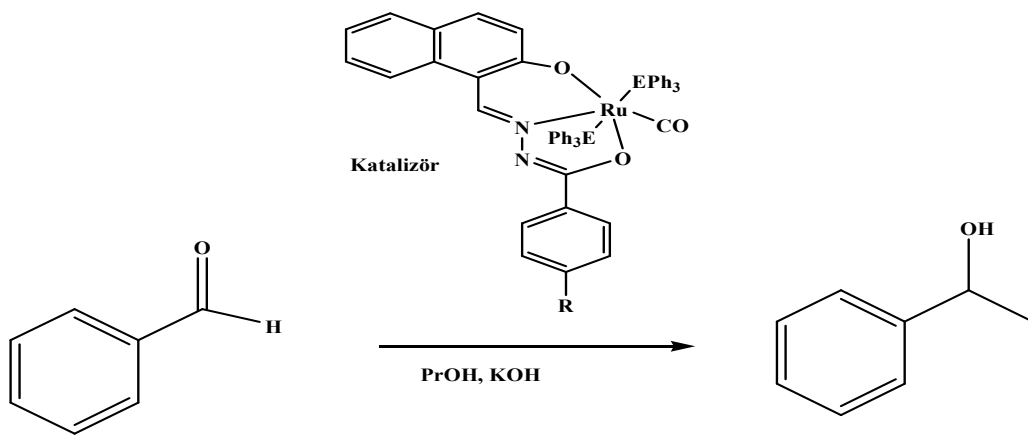
Şekil 2.60. Sentezlenen Schiff Bazı Ligandı ve Metal Komplekslerinin Sikloheksan Oksidasyonu

N-(aril)piridin-2-aldiminden türevleri Ru kompleksleri sentezlenerek 1H NMR, UV-Vis, manyetik duyarlılık gibi spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir. $[Ru(L-OCH_3)(CO)_2Cl_2]$ 'nin kristal yapısı belirlenmiştir. Kompleksler, arilaldehitlerin arilboronik asitlerle çapraz bağlanmasını etkili bir şekilde katalize etmiş ve diaril oluşturulmuştur. Çeşitli reaksiyon parametrelerinin oksidasyon verimliliği üzerindeki etkileri incelenmiştir. Kapsamlı araştırmalardan sonra, %2.5 mol katalizör 0.1 eşdeğer gram, ligand olarak $t-Bu_3PHBF_4$ 2.0 eşdeğer gram, ilave olarak pınakolon, 2.0 eşdeğer gram, baz olarak K_3PO_4 , çözücü olarak 10:1 toluen/ H_2O , $100^\circ C$ reaksiyon sıcaklığında ve 24 saatlik reaksiyon süresi ile mükemmel (% 92) verimle bir keton elde edilmiştir (Kali Dey vd., 2014).



Şekil 2.61. Arilaldehitler ile Arilboronik Asitler Arasındaki Çapraz Bağlanma Reaksiyonun Katalizlenme Mekanizması

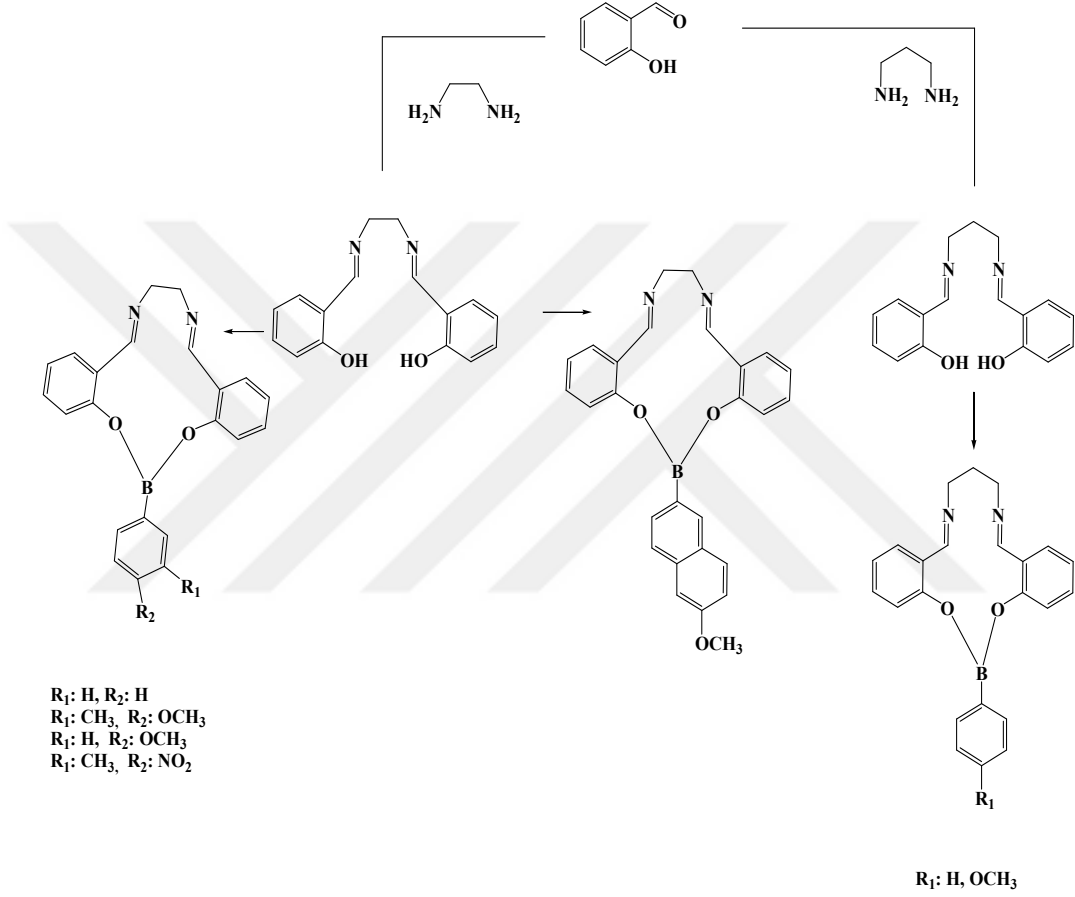
Genel moleküler formül $[Ru(L)(CO)(EPh_3)_2]$, benzoilhidrazon ligandı olan yeni oktahedral rutenyum(II) karbonil benzoil hidrazon kompleksleri sentezlenmiştir. Komplekslerin karakterizasyonu, elementel analiz ve spektrum metodları (FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, UV-Vis) ile yapılmıştır. Ayrıca, komplekslerin katalitik etkinliği, geniş bir dizi ketonun karşılık gelen sekonder alkollere transfer hidrojenasyonu araştırılmıştır. Transfer hidrojenasyon reaksiyonunda baz, reaksiyon sıcaklığı ve katalizör yükünün etkisi de değerlendirilmiştir. Komplekslerin, izo-propanol/KOH ortamında % 99.5'e kadar dönüşümle verimli bir katalizör olduğu belirtilmiştir (Prabhu ve Ramesh 2012).



Şekil 2.62. Asetofenonun Katalizör Ortamında Transfer Hidrojenasyonu

Bor bileşikleri katalitik olarak aktiftir ve rodyum, rutenyum ve iridyum gibi pahalı katalizörler yerine tercih edilirler. Yapılan bir çalışmada oksijen donör atomları

içeren bor kompleksleri sentezlenerek, kompleksler, ^1H ve ^{13}C NMR, LC-MS / MS, TGA / DTA, UVVis, elemental analiz ve FTIR ile karakterize edilmiştir. Asetofenon türevlerinin transfer hidrojenasyonu, hidrojen kaynağı olarak izoPrOH varlığında NaOH ile bazik koşullar altında bor kompleksleri tarafından araştırılmıştır. Sonuçlar, bor komplekslerinin aromatik ketonların 0.1 M izoPrOH solüsyonunda (% 99'a kadar) transfer hidrojenasyonu katalizlemiştir (Paşa vd.,2017).



Şekil 2.63. Sentezlenen Bor Türevli Bileşikler

BÖLÜM 3 MATERYAL VE METOT

3.1. MATERYAL

3.1.1. Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmalarımızda kullanılan kimyasal maddeler, analitik saflıkta olup Merck, Fluka, Sigma, Aldrich ve Acros gibi firmaların ürünleridir. Schiff bazları ve metal komplekslerinin sentezi için 2-hidroksibenzaldehit, 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit, anilin, 4-kloroanilin, 3,4-diklororanilin, 4-nitroanilin, 4-metilanilin, 2-aminofenol kullanılmıştır. Sentezlenen bileşikler ile 1,2-bis(bromometil)benzen'in reaksiyonundan ligand olarak kullanılacak olan yeni Schiff bazı bileşikler ve dialdehitler sentezlenmiştir. Sentezlenen fenoksi-imin ligandlarının kompleksleri için Fe(III), Cr(III), Ru(III)'nin klor tuzları kullanılmıştır. Sentezlenen komplekslerin katalitik çalışmaları için de H₂O₂ kullanılmıştır.

Ayrıca saflaştırma işlemlerinde ve organik reaksiyonların hazırlanmasında, kurutulmasında birçok organik çözücü ve kurutucu denenmiş ve kullanılmıştır. Kullanılan temel kimyasallar ile çözücüler ve metal tuzlar **Tablo 1**'de özetlenmiştir.

Tablo 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kimyasal Adı	Firma Adı	Katalog No
Salisilaldehit	Sigma	03273
2-Hidroksi-3-metoksibenzaldehit	Sigma	205-715-3
Anilin	Sigma	242284
4-Nitroanilin	Sigma	185310
4-Kloroanilin	Sigma	477222
4-Metilanilin	Sigma	236314
3,4-Dikloroanilin	Sigma	437778
2-Aminofenol	Sigma	A71301
1,2-Bis(bromometil)benzen	Sigma	D44405
FeCl ₃ 6H ₂ O	Sigma	236489
CrCl ₃ 6H ₂ O	Sigma	230723
RuCl ₃ .H ₂ O	Sigma	206229
Metanol	Merck	1060092500
Kloroform	Merck	1024452500
K ₂ CO ₃	Sigma	791776
Asetonitril	Merck	1000302500

3.1.2. DeneYlerde Kullanılan Araç ve Cihazlar

DeneYlerde kullanılan cam malzemeler ve temel gereçler hariç diğEr araç ve cihazlar aşağıda sıralanmıştır.

Erime noktası tayin cihazı: EZ-Melt Automated Melting Point Apparatus (SRS) marka cihaz ile katı bileşiklerin erime noktaları tayin edilmiştir.

Evaporatör: Heidolph laborota 4011 digital marka evaporatör ile sıvı bileşiklerin (çözücülerin) veya suyun evapore edilmesinde kullanılmıştır.

Etüv: Nüve FN 300 marka etüv (0-300C) bileşiklerin ve malzemelerin kurutulmasında kullanılmıştır.

TLC Levha: DC Alufolien kieselgen 60 F 254 Merck TLC levhalar ile bileşiklerin saflığı tespit edilmiştir ve bileşiklerin ayrıştırılmasıyla kıyaslama yapılmıştır.

Isıtıcı: Heidolph MR 3002 marka manyetik ısıtıcılar ile termal reaksiyonlarda ihtiyaç duyulan ısı için kullanılmıştır.

Sentezlenen tüm ligandların ve komplekslerin analizleri aşağıdaki cihazlarla gerçekleştirilmiştir.

Elementel Analiz: Thermo Scientific Flash 2000 model elementel analiz cihazı ile (C, H, N) tayin edilmiştir. Bu analizler Gaziantep Üniversitesi Kimya Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır.

FT-IR Spektrum: Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR Spectrometer Universal ATR Sampling Accessory Spektrometresi ile 30-4000 cm^{-1} dalga sayısına karşılık spektrumlar alınarak fonksiyonel guruplar tespit edilmiştir. Bu analizler Gaziantep Üniversitesi Kimya Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır.

Ultraviöle-Visble (UV-Vis): PG Instruments T80+UV/Vis. Spectrophotometer ile 190-800 nm dalga boyu aralığındaki elektronik geçişler tespit edilmiştir. Bu analizler Gaziantep Üniversitesi Kimya Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır.

^1H NMR ve ^{13}C NMR: Bruker Avance 400 MHz spektrometre ile ppm cinsinde kimyasal kayma değerleri tespit edilmiştir. Bu analizler Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında ve Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Fakültesi Nmr Laboratuvarlarında yapılmıştır.

Elektrolitik İletkenlik: Thermo Scientific Electron Corporation cihaz ile $\mu\text{S}/\text{cm}$ cinsinden iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Bu analizler Gaziantep Üniversitesi Kimya Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır.

TGA/DTA Analiz: Setaram Simultaneous TGA/DTA cihaz ile termogravimetrik analizler yapılmıştır. Bu analizler Gaziantep Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır.

LC-MS/MS Spektrumları: Külte spektrumları, AB Sciex 3200 QTrap LC/MS/MS spektrofometresinde, elektrosprey yöntemi kullanılarak alınmıştır. Bu analizler Gaziantep Üniversitesi Kimya Araştırma Laboratuvar'ında yapılmıştır.

Katalitik ölçümü: Berghof MWS3+ mikrodalga cihazı ve Perkin Elmer Clarus 600 model GC-MS cihazı ile katalitik ölçümleri yapılmıştır. Bu analizler Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır.

3.2. METOTLAR

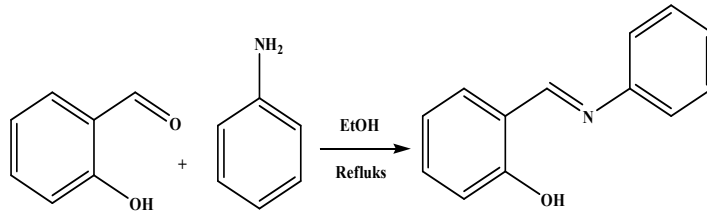
Bu çalışma kapsamında hedeflenen bileşikleri sentezlemek için metot veya yöntem belirlenirken öncelikli olarak literatüre paralel uygulamalar yapılmıştır. Genel kabul görmüş fenoksi-imin sentezindeki yöntemler kullanılarak çalışmalar bu doğrultuda gerçekleştirilmiştir. Sentezlenmesi düşünülen fenoksi-imin ligandlar ve metal kompleksleri için uygun şartlar belirlenmiştir. Bunun için gerekli olan zaman, sıcaklık, pH, çözücü gibi etkenler dikkate alınmıştır. Sentez reaksiyonlarında başlangıçtan sonraki tüm süreçte TLC ile takip edilmiş, elde edilen bileşiklerin saflığı kontrol edilmiştir. Fenoksi-imin ligandların metal tuzu ile kompleks çalışmaları yapılmıştır. Bu bileşiklerin aydınlatılmasında ve karakterize edilmesinde elementel analiz, manyetik duyarlılık, elektrolitik iletkenlik ve FT-IR, ¹H ve ¹³C NMR, LC-MS/MS, UV-Vis, TGA/DTA gibi spektroskopik ve termal ölçümlerden yararlanılmıştır.

3.3. DENEYSEL KISIM

3.3.1. L₁ Ligandı Sentezi

3.3.1.1. 2-((fenilimino)metil)fenol Sentezi (A₁)

2-((fenilimino)metil)phenol (A₁) literatürde ki gibi 2-hidroksibenzaldehid ile anilin'in reaksiyonundan elde edilmiştir (Lin vd., 2013).

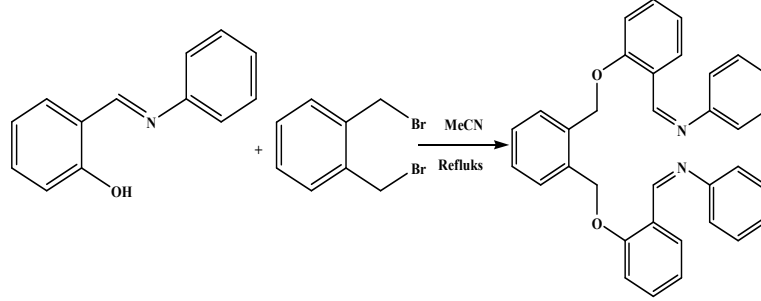


Şekil 3.1. 2-((fenilimino)metil)fenol Sentezi

3.3.1.2. 2-(2-((2-((fenilimino) metil) fenoksi) metil) benziloksi) benziliden) benzenamin Sentezi (L₁)

10 mmol (1,97 g) 2-((fenilimino)metil)fenol (A₁) kaynama sıcaklığında, 30 ml asetonitrilde çözüldü ve üzerine potasyumkarbonat dan 10 mmol (1,38 g) eklendi 2 saat kaynama sıcaklığında karıştırıldı. Açık sarı renkli olan bu çözelti üzerine 5 mmol (1,32 g) 1,2-bis(bromometil)benzen ilave edildi. Reaksiyon süresince çözelti 24 saat geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında reaksiyona tabi tutuldu. Reaksiyon aşamasında çözelti beyaz rengini aldı. Reaksiyon sonunda çözeltiye 100

ml saf su eklendi ve bir gece bekletildi. Oluşan beyaz katı filtre edilerek soğuk metanolde ve 0,1 M 200 ml NaOH sulu çözeltisinde yıkandı. Elde edilen Schiff bazı ligandı (L₁)'nın saflığı TLC ve erime noktasına bakılarak kontrol edilmiştir. E.n: 115-117°C, Kapalı Formül: C₃₄H₂₈N₂O₂, MA: 496,6 g/mol, verim %76.

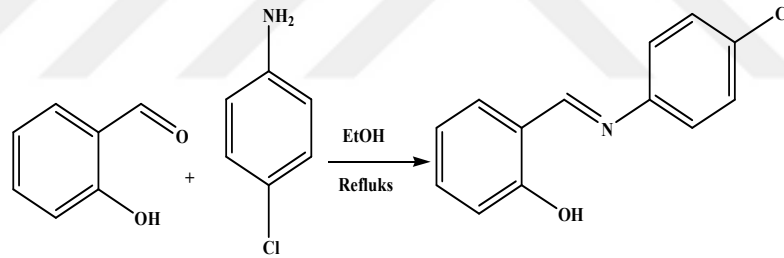


Şekil 3.2. L₁ Ligandının Sentezi

3.3.2. L₂ Ligandı Sentezi

3.3.2.1. 2-((4-klorofenilimino)metil)fenol Sentezi (A₂)

2-((4-klorofenilimino)metil)fenol (A₂) literatürdeki gibi 2-hidroksibenzaldehid ile 4-kloroanilin'in reaksiyonundan elde edilmiştir (Yin vd., 2013).

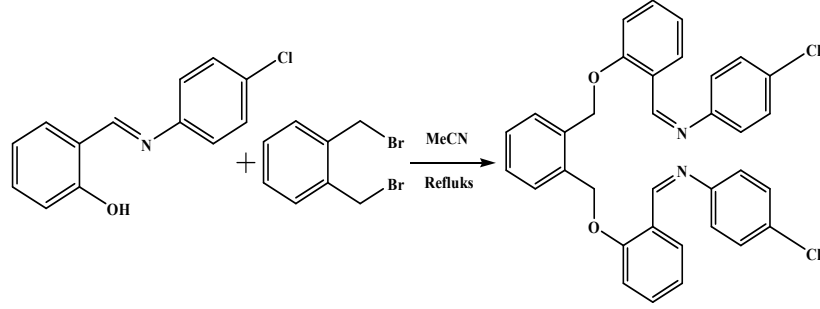


Şekil 3.3. 2-((4-klorofenilimino)metil)fenol Sentezi

3.3.2.2. 2-(2-((2-((4-klorofenilimino) metil) fenoksi) metil) benziloksi)benziliden)-4-klorobenzenamin Sentezi (L₂)

10 mmol (2,31 g) 2-((4-klorofenilimino)metil)fenol (A₂) kaynama sıcaklığında, 30 ml asetonitrilde çözüldü ve üzerine potasyumkarbonat dan 10 mmol (1,38 g) eklendi 2 saat kaynama sıcaklığında karıştırıldı. Açık sarı renkli olan bu çözelti üzerine 5 mmol (1,32 g) 1,2-bis(bromometil)benzen ilave edildi. Reaksiyon süresince çözelti 24 saat geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında reaksiyona tabi tutuldu. Reaksiyon aşamasında çözelti beyaz rengini aldı. Reaksiyon sonunda çözeltiliye 100 ml saf su eklenerek bir gece bekletildi. Oluşan beyaz katı filtre edilerek soğuk metanolde ve 0,1 M 200 ml NaOH sulu çözeltisinde yıkandı. Elde edilen Schiff bazı

ligandı (L₂)'nın saflığı TLC ve erime noktasına bakılarak kontrol edildi. E.n: 118-120°C, Kapalı Formül: C₃₄H₂₆Cl₂N₂O₂, MA: 565,49 g/mol, verim %75.

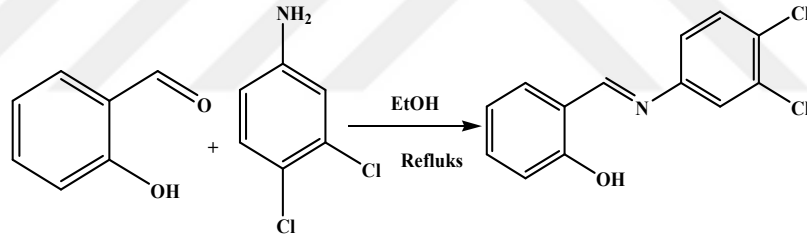


Şekil 3.4. L₂ Ligandının Sentezi

3.3.3. L₃ Ligandı Sentezi

3.3.3.1. 2-((3,4-diklorofenilimino)metil)fenol Sentezi (A₃)

2-((3,4-diklorofenilimino)metil)fenol (A₃) literatürdeki gibi 2-hidroksibenzaldehid ile 3,4-dikloranilin'nin reaksiyonundan sentezlenmiştir (Sivakumar vd ., 2010; Yin vd., 2013).



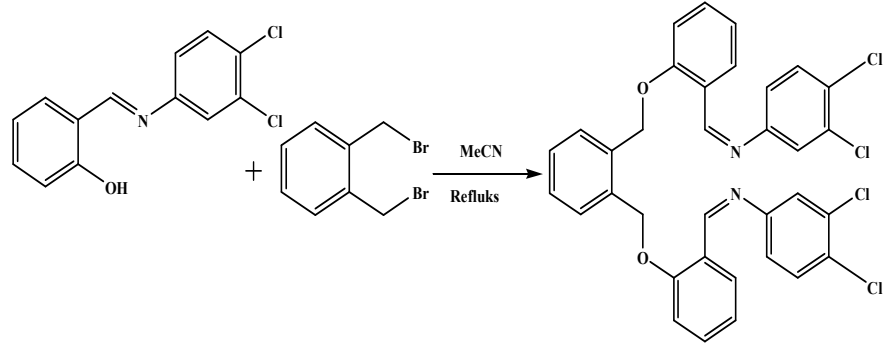
Şekil 3.5. 2-((3,4-diklorofenilimino)metil)fenol Sentezi

3.3.3.2. 2-(-2-((2-((3,4-diklorofenilimino) metil) fenoksi) metil) benziloksi) benziliden)-3,4-diklorobenzenamin Sentezi (L₃)

10 mmol (2,31 g) 2-((3,4-diklorofenilimino)metil)fenol (A₃) kaynama sıcaklığında, 30 ml asetonitrilde çözüldü ve üzerine potasyumkarbonat dan 10 mmol (1,38 g) eklendi 2 saat kaynama sıcaklığında karıştırıldı. Acık sarı renkli olan bu çözelti üzerine 5 mmol (1,32 g) 1,2-bis(bromometil)benzen ilave edildi. Reaksiyon süresince çözelti 24 saat geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında reaksiyona tabi tutuldu. Reaksiyon aşamasında çözelti beyaz rengini aldı. Reaksiyon sonucunda çözeltiliye 100 ml saf su eklenerek bir gece bekletildi. Oluşan beyaz katı filtre edilerek soğuk metanolde ve 0,1 M 200 ml NaOH sulu çözeltilisinde yıkandı. Elde edilen

Schiff bazı ligandı (L₃)'nın saflığı TLC ve erime noktasına bakılarak kontrol edildi.

E.n: 123-125°C, Kapalı Formül: C₃₄H₂₄Cl₄N₂O₂, MA: 634,38 g/mol, verim %72.

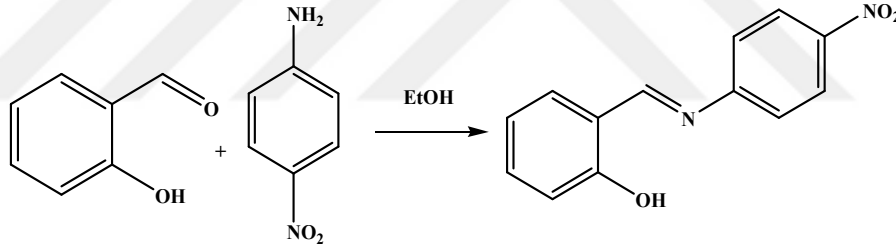


Şekil 3.6. L₃ Ligandının Sentezi

3.3.4. L₄ Ligandı Sentezi

3.3.4.1. 2-((4-nitrofenilimino)metil)fenol sentezi (A₄)

2-((4-nitrofenilimino)metil)fenol (A₄) literatürdeki gibi 2-hidroksibenzaldehid ile 4-nitroanilin'in reaksiyonundan sentezlenmiştir (Sivakumar vd., 2010; Yin ve ark., 2013).

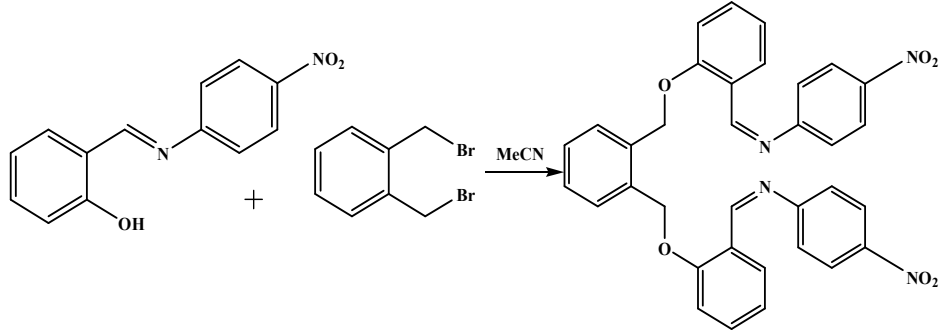


Şekil 3.7. 2-((4-nitrofenilimino)metil)fenol Sentezi

3.3.4.2. 2-(2-((2-((4-nitrofenilimino)metil) fenoksi)metil) benziloksi) benziliden)-4-nitrobenzenamin (L₄) sentezi

10 mmol (2,42 g) 2-((4-nitrofenilimino)metil)fenol (A₄) kaynama sıcaklığında, 30 ml asetonitrilde çözüldü ve üzerine potasyumkarbonat dan 10 mmol (1,38 g) eklenerek 2 saat kaynama sıcaklığında karıştırıldı. Açık sarı renkli olan bu çözelti üzerine 5 mmol (1,32 g) 1,2-bis(bromometil)benzene ilave edildi. Reaksiyon süresince çözelti 24 saat geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında reaksiyona tabi tutuldu. Reaksiyon aşamasında çözelti sarı rengini aldı. Reaksiyon sonunda çözeltiye 100 ml saf su eklendi bir gece bekletildi. Oluşan sarı katı filtre edilerek soğuk metanolde ve 0,1 M 200 ml NaOH sulu çözeltilinde yıkandı. Elde edilen Schiff bazı ligandı

(L₄)'nın saflığı TLC ve erime noktasına bakılarak kontrol edildi. E.n: 188-190°C, Kapalı Formül: C₃₄H₂₆N₄O₆, MA: 586,19 g/mol, verim %80.

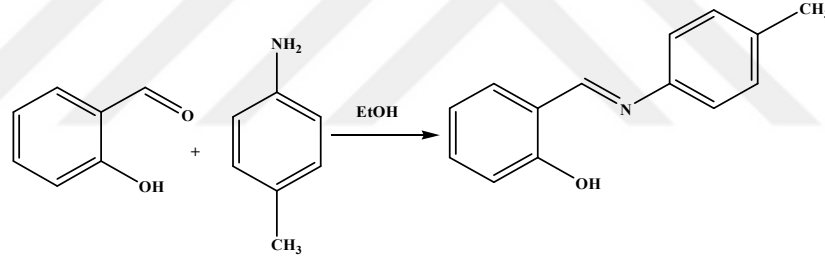


Şekil 3.8. L₄ Ligandının Sentezi

3.3.5. L₅ Ligandı Sentezi

3.3.5.1. 2-((p-tolilimino)metil)fenol Sentezi (A₅)

2-((p-tolilimino)metil)fenol (A₅) literatürdeki gibi 2-hidroksibenzaldehid ile 4-metilanilin'in reaksiyonundan sentezlenmiştir (Sivakumar vd ., 2010; Yin vd., 2013).

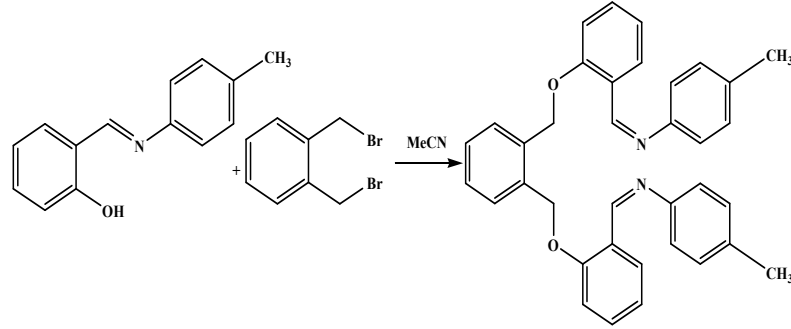


Şekil 3.9. 2-((p-tolilimino)metil)fenol Sentezi

3.3.5.2. 2-(2-((2-((p-tolilimino)metil) fenoksi) metil)benziloksi) benzilidene)-4-metilbenzenamin (L₅) sentezi

10 mmol (2,11 g) 2-((p-tolilimino)metil)fenol (A₅) kaynama sıcaklığında, 30 ml asetonitrilde çözüldü ve üzerine potasyumkarbonat dan 10 mmol (1,38 g) eklendi 2 saat kaynama sıcaklığında karıştırıldı. Acık sarı renkli olan bu çözelti üzerine 5 mmol (1,32 g) 1,2-bis(bromometil)benzen ilave edildi. Reaksiyon süresince çözelti 24 saat geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında reaksiyona tabi tutuldu. Reaksiyon aşamasında çözelti sarı rengini aldı. Reaksiyonun sonunda çözeltiliye 100 ml saf su eklendi bir gece bekletildi. Oluşan sarı katı filtre edilerek soğuk metanolde ve 0,1 M 200 ml NaOH sulu çözeltilisinde yıkandı. Elde edilen Schiff bazı ligandı (L₅)'nın

saflığı TLC ve erime noktasına bakılarak kontrol edildi. E.n: 105-107°C, Kapalı Formül: C₃₆H₃₂N₂O₂, MA: 524,65 g/mol, verim %60.

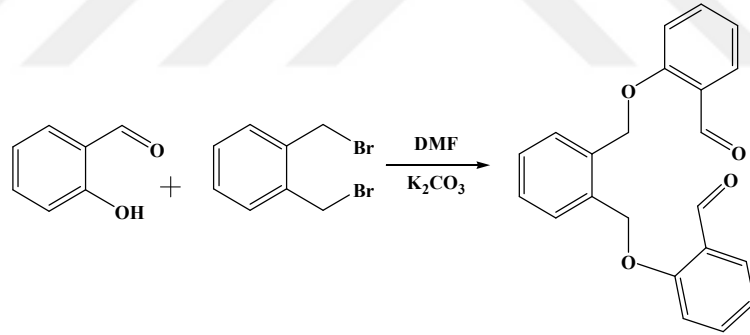


Şekil 3.10. L₅ Ligandının Sentezi

3.3.6. L₆ Ligandı Sentezi

3.3.6.1. 2,2'-((1,2-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehid Sentezi (A₆)

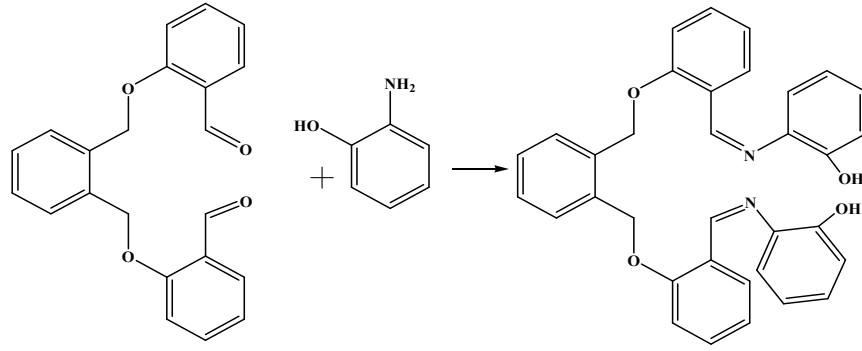
2,2'-((1,2-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehid (A₆) literatürdeki gibi 2-hidroksibenzaldehid ile 1,2-bis(bromometil)benzen'in reaksiyonundan sentezlenmiştir (Kaya ve Çulhaoğlu, 2012).



Şekil 3.11. 2,2'-((1,2-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehid Sentezi

3.3.6.2. 2-((2-(2-((2-((2-hidroksifenilimino) metil) fenoksi) metil) benziloksi) benziliden)amino)fenol (L₆) sentezi

3 mmol (1,04 g) 2,2'[[1,2-fenilenbis(metilen)]bis(oksi)dibenzaldehid (A₆) ile 6 mmol (0,66 g) 2-aminofenol küçük bir erlen içerisinde yağ banyosunda 110°C' de çözücüsüz 30 dk reaksiyona tabi tutuldu. Sonra karışım etilalkol içerisinde alınıp 2 saat geri soğutucu ortamında kaynama sıcaklığında ısıtıldı. Reaksiyon sonucunda ürün süzülerek petrol eteri ve etilalkol ile bir kaç kez yıkandı. E.n: 135-137°C, Kapalı Formül: C₃₄H₂₈N₂O₄, MA: 528,60 g/mol, verim %60.

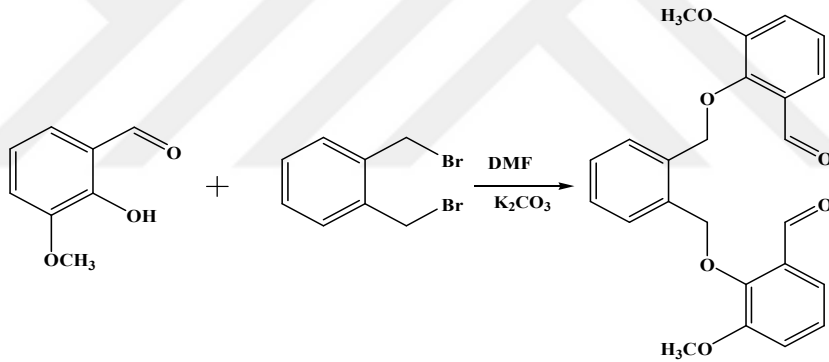


Şekil 3.12. L₆ Ligandının Sentezi

3.3.7. L₇ Ligandı Sentezi

3.3.7.1. 2,2'((1,2-fenilenbis(metilen))bis(oksi))bis(3-metoksibenzaldehid) Sentezi (A₇)

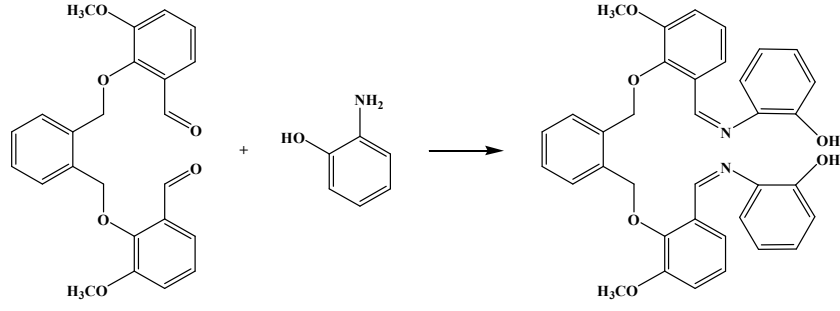
2,2'((1,2-fenilenbis(metilen))bis(oksi)) bis(3-metoksibenzaldehid) (A₇) literatürdeki gibi 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehid ile 1,2-bis(bromometil)benzen'in reaksiyonundan sentezlenmiştir (Kaya ve Çulhaoğlu, 2012).



Şekil 3.13. 2,2'((1,2-fenilenbis(metilen))bis(oksi))bis(3metoksibenzaldehid) Sentezi

3.3.7.2. 2-((2-(2-((2-((2-hidroksifenilimino) metil)-6-metoksifenoksi) metil) benziloksi)-3-metoksibenziliden) amino)fenol (L₇) Sentezi

3mmol (1,218 g) 2,2'((1,2-fenilenbis(metilen))bis(oksi))bis(3metoksibenzaldehid) (A₇) ile 0,66 g (6 mmol) 2-aminofenol küçük bir erlen içerisinde yağ banyosunda 134°C'de çözücüsüz 30 dk reaksiyona tabi tutuldu. Sonra karışım etil alkol içerisinde alınarak 2 saat geri soğutucu ortamında kaynama sıcaklığında ısıtıldı. Reaksiyon sonunda ürün süzülerek petrol eteri ve etilalkol ile bir kaç kez yıkandı. E.n: 106-108°C, Kapalı Formül: C₃₆H₃₂N₂O₆, MA: 588,65 g/mol, verim %55.



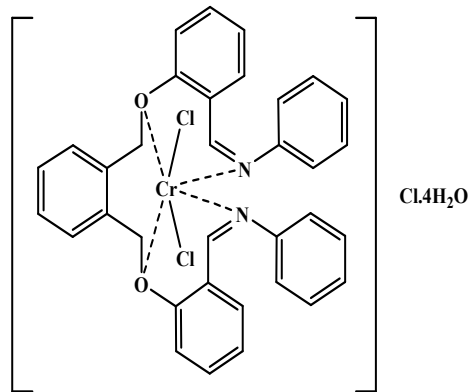
Şekil 3.14. L₇ Ligandının Sentezi

3.3.8. Metal Komplekslerinin Genel Sentez Metodu

0,25 mmol ligand (L₁-L₇) 10 ml kloroformda çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.25 mmol MCl₃·nH₂O (CrCl₃·6H₂O, FeCl₃·6H₂O, RuCl₃·H₂O) 10 ml etanolde çözülerek yavaş yavaş ligand çözeltisine ilave edildi. Çözelti 60°C de 6 saat geri soğutucu ortamında reaksiyona tabi tutuldu. Reaksiyon sonunda çözücüsü evaporatörden atılarak dietileter ile toplandı. Oluşan renkli çökelek filtre edilerek alındı. Dietileter ve saf su ile yıkanıp desikatörde kurutuldu.

3.3.8.1. [Cr(L₁)Cl₂]Cl·4H₂O Metal Kompleksinin Sentezi

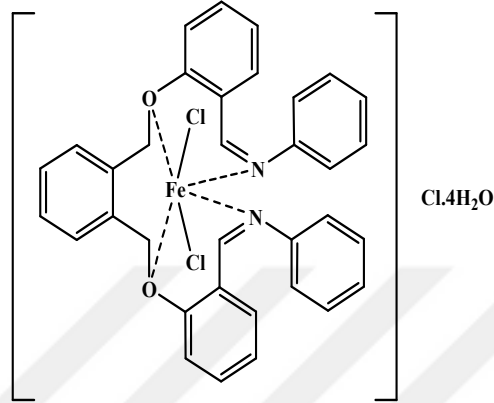
[Cr(L₁)Cl₂]Cl·4H₂O metal kompleksinin sentezi bölüm 3.3.8'de verilen metal komplekslerin genel sentez metoduna göre yapılmıştır. Hardal sarısı, E.n: dekompoze >116 °C, Kapalı Formül: C₃₄H₃₆Cl₃CrN₂O₆, MA: 727,01 g/mol, verim %28.



Şekil 3.15. Cr(L₁)Cl₂]Cl·4H₂O Kompleksinin Yapısı

3.3.8.2. $[\text{Fe}(\text{L}_1)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Sentezi

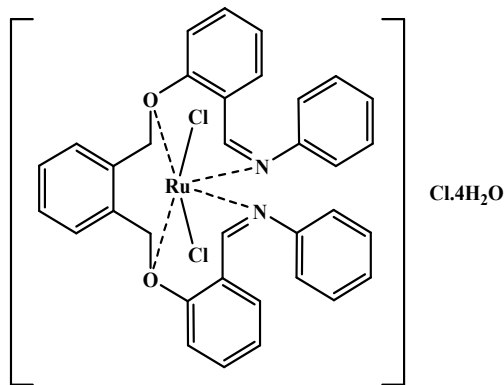
$[\text{Fe}(\text{L}_1)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ metal kompleksinin sentezi bölüm 3.3.8'de verilen metal komplekslerin genel sentez metoduna göre yapılmıştır. Kahverengi, E.n: dekompozee $>150^\circ\text{C}$, Kapalı Formül: $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{Cl}_3\text{FeN}_2\text{O}_6$, MA: 730,86 g/mol, verim % 45



Şekil 3.16. $[\text{Fe}(\text{L}_1)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Yapısı

3.3.8.3. $[\text{Ru}(\text{L}_1)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Sentezi

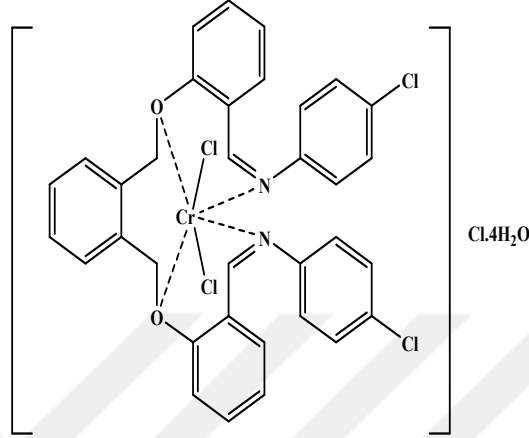
$[\text{Ru}(\text{L}_1)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ metal kompleksinin sentezi bölüm 3.3.8'de verilen metal komplekslerin genel sentez metoduna göre yapılmıştır. Kahverengi, E.n: $147\text{-}154^\circ\text{C}$, Kapalı Formül: $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_6\text{Ru}$, MA: 776,09 g/mol, verim % 41.



Şekil 3.17. $[\text{Ru}(\text{L}_1)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Yapısı

3.3.8.4. $[\text{Cr}(\text{L}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Sentezi

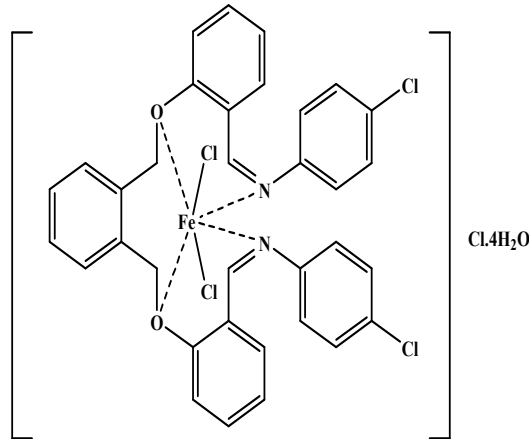
$[\text{Cr}(\text{L}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ metal kompleksinin sentezi bölüm 3.3.8'de verilen metal komplekslerin genel sentez metoduna göre yapılmıştır. Hardal sarı, E.n: dekompozee >130 °C, Kapalı Formül: $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{Cl}_5\text{CrN}_2\text{O}_6$, MA: 795,95 g/mol, verim % 82.



Şekil 3.18. $[\text{Cr}(\text{L}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Yapısı

3.3.8.5. $[\text{Fe}(\text{L}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Sentezi

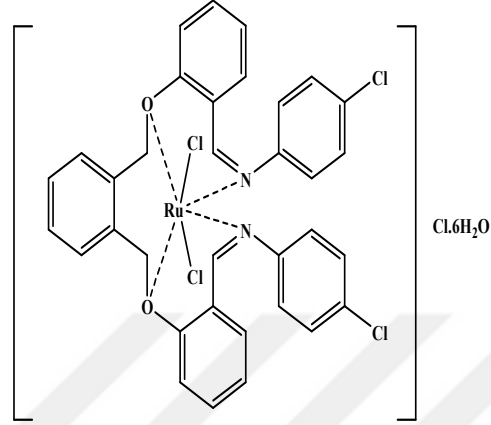
$[\text{Fe}(\text{L}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ metal kompleksinin sentezi bölüm 3.3.8'de verilen metal komplekslerin genel sentez metoduna göre yapılmıştır. Koyu sarı, E.n: 156-65 °C, Kapalı Formül: $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{Cl}_5\text{FeN}_2\text{O}_6$, MA: 799,75 g/mol, verim % 60.



Şekil 3.19. $[\text{Fe}(\text{L}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Yapısı

3.3.8.6. [Ru(L₂)Cl₂]Cl·6H₂O Metal Kompleksinin Sentezi

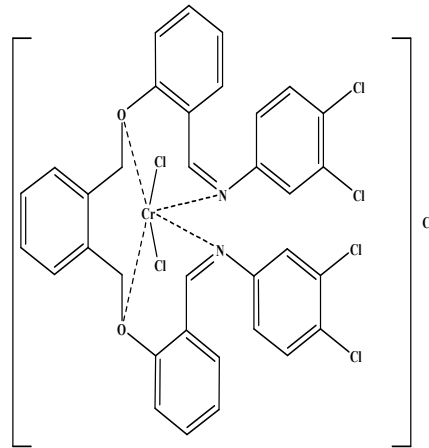
[Ru(L₂)Cl₂]Cl·6H₂O metal kompleksinin sentezi bölüm 3.3.8'de verilen metal komplekslerin genel sentez metoduna göre yapılmıştır. Bordo Kahve, E.n: dekompoz>149 °C, Kapalı Formül: C₃₄H₃₈Cl₅N₂O₈Ru, MA: 881,01 g/mol, verim %42



Şekil 3.20. [Ru(L₂)Cl₂]Cl·6H₂O Kompleksinin Yapısı

3.3.8.7. [Cr(L₃)Cl₂]Cl·4H₂O Metal Kompleksinin Sentezi

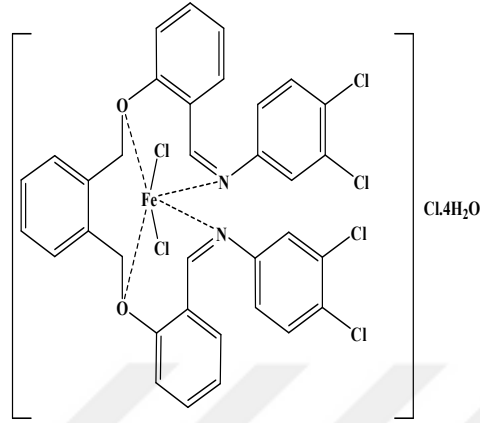
[Cr(L₃)Cl₂]Cl·4H₂O metal kompleksinin sentezi bölüm 3.3.8'de verilen metal komplekslerin genel sentez metoduna göre yapılmıştır. Koyu turuncu, E.n: 142-145°C, Kapalı Formül: C₃₄H₂₄Cl₇CrN₂O₂, MA: 792,73 g/mol, verim %38



Şekil 3.21. [Cr(L₃)Cl₂]Cl·4H₂O Kompleksinin Yapısı

3.3.8.8. [Fe(L₃)Cl₂]Cl·4H₂O Metal Kompleksinin Sentezi

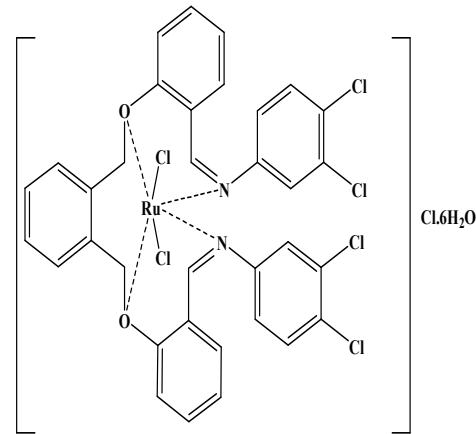
[Fe(L₃)Cl₂]Cl·4H₂O metal kompleksinin sentezi bölüm 3.3.8'de verilen metal komplekslerin genel sentez metoduna göre yapılmıştır. Turuncu, E.n: 160-165 °C, Kapalı Formül: C₃₄H₃₂Cl₇FeN₂O, MA: 868,64 g/mol, verim %32



Şekil 3.22. [Fe(L₃)Cl₂]Cl·4H₂O Kompleksinin Yapısı

3.3.8.9. [Ru(L₃)Cl₂]Cl·6H₂O Metal Kompleksinin Sentezi

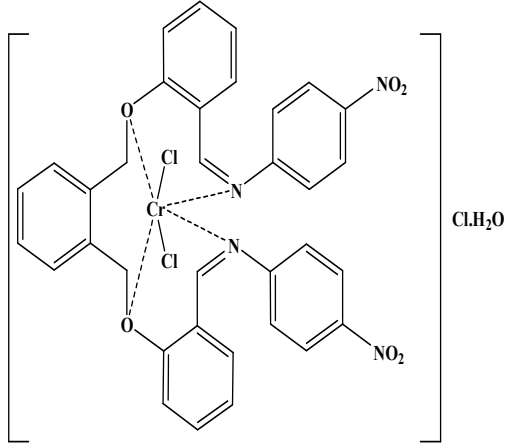
[Ru(L₃)Cl₂]Cl·6H₂O metal kompleksinin sentezi bölüm 3.3.8'de verilen metal komplekslerin genel sentez metoduna göre yapılmıştır. Koyu kahverengi, E.n: 161-163°C, Kapalı Formül: C₃₄H₃₆Cl₇N₂O₈Ru, MA: 913,87 g/mol, verim %52



Şekil 3.23. [Ru(L₃)Cl₂]Cl·6H₂O Kompleksinin Yapısı

3.3.8.10. [Cr(L₄)Cl₂]Cl·H₂O Metal Kompleksinin Sentezi

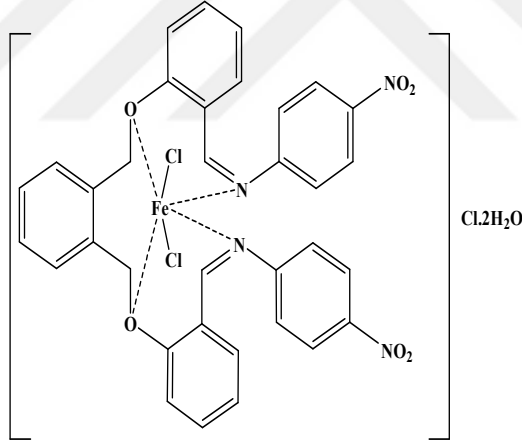
[Cr(L₄)Cl₂]Cl·H₂O metal kompleksinin sentezi bölüm 3.3.8'de verilen metal komplekslerin genel sentez metoduna göre yapılmıştır. Koyu sarı, E.n: 115-118°C, Kapalı Formül: C₃₄H₂₈Cl₃CrN₄O₇, MA: 762,96 g/mol, verim %26



Şekil 3.24. $[\text{Cr}(\text{L}_4)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Yapısı

3.3.8.11. $[\text{Fe}(\text{L}_4)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Sentezi

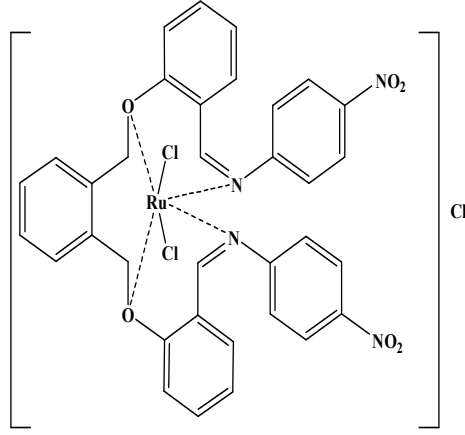
$[\text{Fe}(\text{L}_4)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ metal kompleksinin sentezi bölüm 3.3.8'de verilen metal komplekslerin genel sentez metoduna göre yapılmıştır. Koyu sarı, E.n: 157-159 °C, Kapalı Formül: $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{FeN}_4\text{O}_8$, MA: 784,83 g/mol, verim %56



Şekil 3.25. $[\text{Fe}(\text{L}_4)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Yapısı

3.3.8.12. $[\text{Ru}(\text{L}_4)\text{Cl}_2]\text{Cl}$ Metal Kompleksinin Sentezi

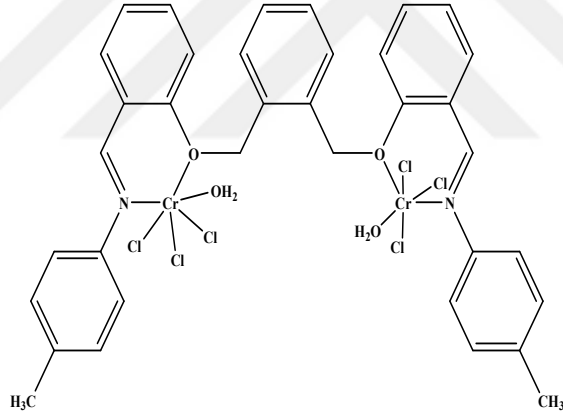
$[\text{Ru}(\text{L}_4)\text{Cl}_2]\text{Cl}$ metal kompleksinin sentezi bölüm 3.3.8'de verilen metal komplekslerin genel sentez metoduna göre yapılmıştır. Siyah kahve, E.n: 112-116 °C, Kapalı Formül: $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{O}_6\text{Ru}$, MA: 794,02 g/mol, verim %71



Şekil 3.26. [Ru(L₄)Cl₂]Cl Kompleksinin Yapısı

3.3.8.13. [Cr₂(L₅)Cl₆(H₂O)₂] Metal Kompleksinin Sentezi

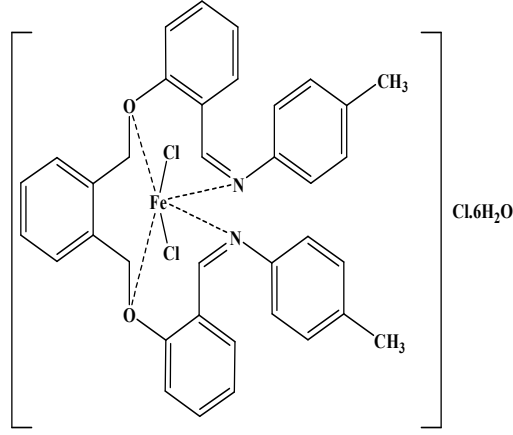
[Cr₂(L₅)Cl₆(H₂O)₂] metal kompleksinin sentezi bölüm 3.3.8'de verilen metal komplekslerin genel sentez metoduna göre yapılmıştır. Yeşil, E.n: bozunma>153, Kapalı Formül: C₃₆H₃₆Cl₆Cr₂N₂O₄, MA: 877,39 g/mol, verim %35



Şekil 3.27. [Cr₂(L₅)Cl₆(H₂O)₂] Kompleksinin Yapısı

3.3.8.14. [Fe(L₅)Cl₂]Cl·6H₂O Metal Kompleksinin Sentezi

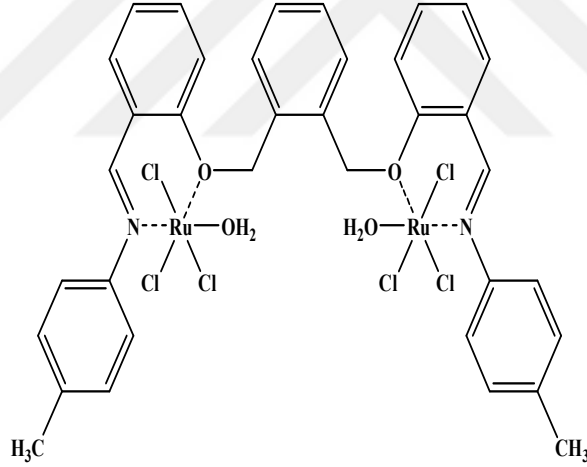
[Fe(L₅)Cl₂]Cl·6H₂O metal kompleksinin sentezi bölüm 3.3.8'de verilen metal komplekslerin genel sentez metoduna göre yapılmıştır. Koyu sarı, E.n: 144-148 °C, Kapalı Formül: C₃₆H₄₄Cl₃FeN₂O₈, MA: 794,95 g/mol, verim %46



Şekil 3.28. $[\text{Fe}(\text{L}_5)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Yapısı

3.3.8.15. $[\text{Ru}_2(\text{L}_5)\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ Metal Kompleksinin Sentezi

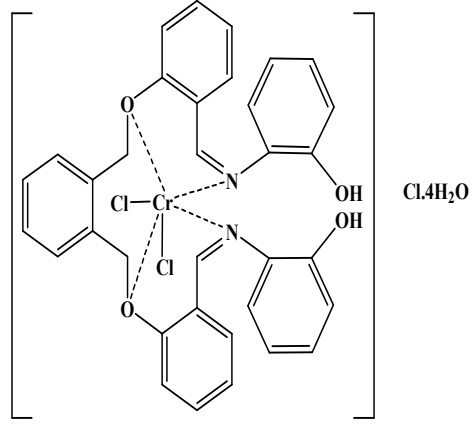
$[\text{Ru}_2(\text{L}_5)\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ metal kompleksinin sentezi bölüm 3.3.8'de verilen metal komplekslerin genel sentez metoduna göre yapılmıştır. Siyah, E.n: bozunma $>185^\circ\text{C}$, Kapalı Formül: $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{Ru}_2$, MA: 975,54 g/mol, verim %30



Şekil 3.29. $[\text{Ru}_2(\text{L}_5)\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ Kompleksinin Yapısı

3.3.8.16. $[\text{Cr}(\text{L}_6)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Sentezi

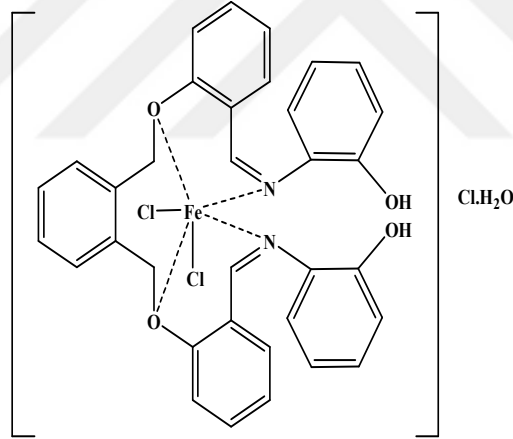
$[\text{Cr}(\text{L}_6)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ metal kompleksinin sentezi bölüm 3.3.8'de verilen metal komplekslerin genel sentez metoduna göre yapılmıştır. Sarı, E.n: bozunma $>125^\circ\text{C}$, Kapalı Formül: $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{Cl}_3\text{CrN}_2\text{O}_8$, MA: 759,01 g/mol, verim %46.



Şekil 3.30. $[\text{Cr}(\text{L}_6)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Yapısı

3.3.8.17. $[\text{Fe}(\text{L}_6)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Sentezi

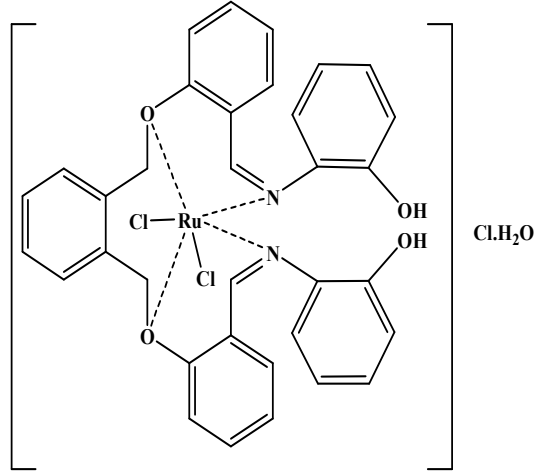
$[\text{Fe}(\text{L}_6)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$ metal kompleksinin sentezi bölüm 3.3.8’de verilen metal komplekslerin genel sentez metoduna göre yapılmıştır. Siyah, E.n: 167-169 °C, Kapalı Formül: $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{FeN}_2\text{O}_5$, MA: 708,82 g/mol, verim %46.



Şekil 3.31. $[\text{Fe}(\text{L}_6)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Yapısı

3.3.8.18. $[\text{Ru}(\text{L}_6)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Sentezi

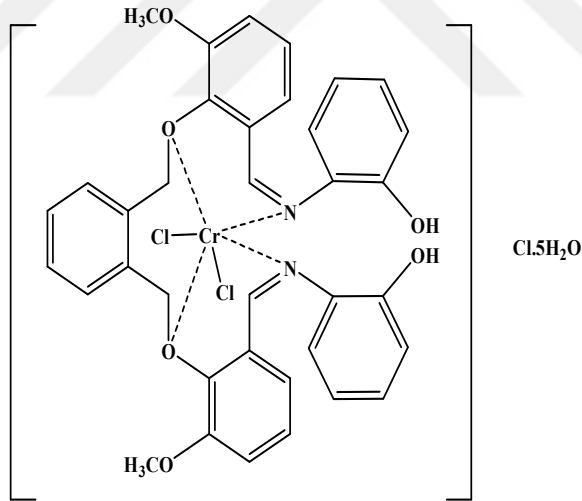
$[\text{Ru}(\text{L}_6)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$ metal kompleksinin sentezi bölüm 3.3.8’de verilen metal komplekslerin genel sentez metoduna göre yapılmıştır. Koyu siyah, E.n: 169-172°C, Kapalı Formül: $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_5\text{Ru}$, MA: 754,04 g/mol, verim %46



Şekil 3.32. [Ru(L₆)Cl₂]Cl·H₂O Metal Kompleksinin Yapısı

3.3.8.19. [Cr (L₇)Cl₂]Cl·5H₂O Metal Kompleksinin Sentezi

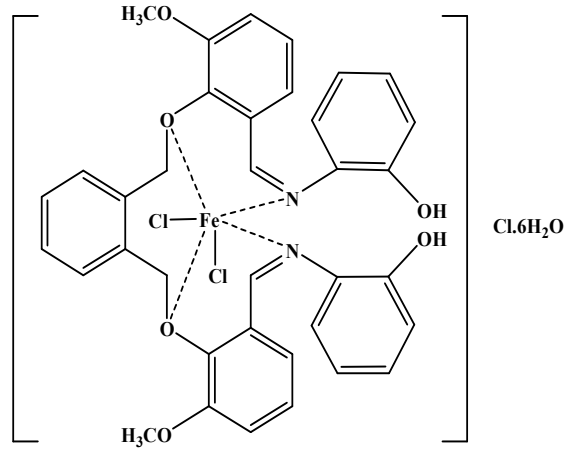
[Cr(L₇)Cl₂]Cl·5H₂O metal kompleksinin sentezi bölüm 3.3.8’de verilen metal komplekslerin genel sentez metoduna göre yapılmıştır. Kahverengi, E.n: 93-95°C, Kapalı Formül: C₃₄H₃₀Cl₃N₂O₅Ru, MA: 754,04 g/mol, verim %46.



Şekil 3.33. [Cr(L₇)Cl₂]Cl·5H₂O Kompleksinin Yapısı

3.3.8.20. [Fe (L₇) Cl₂]Cl·6H₂O Metal Kompleksinin Sentezi

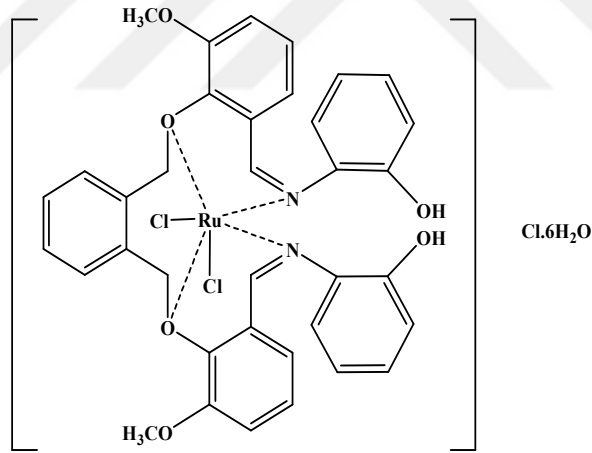
[Fe(L₇)Cl₂]Cl·6H₂O metal kompleksinin sentezi bölüm 3.3.8’de verilen metal komplekslerin genel sentez metoduna göre yapılmıştır. Siyah, E.n: 110-112 °C, Kapalı Formül: C₃₄H₃₀Cl₃N₂O₅Ru, MA: 754,04 g/mol, verim %46



Şekil 3.34. [Fe(L₇)Cl₂]Cl·6H₂O Kompleksinin Yapısı

3.3.8.21. [Ru (L₇)Cl₂]Cl·6H₂O Metal Kompleksinin Sentezi

[Ru(L₇)Cl₂]Cl·6H₂O metal kompleksinin sentezi bölüm 3.3.8’de verilen metal komplekslerin genel sentez metoduna göre yapılmıştır. Siyah, E.n: 139-142 °C, Kapalı Formül: C₃₄H₃₀Cl₃N₂O₅Ru, MA: 754,04 g/mol, verim %46



Şekil 3.35. [Ru(L₇)Cl₂]Cl·6H₂O Kompleksinin Yapısı

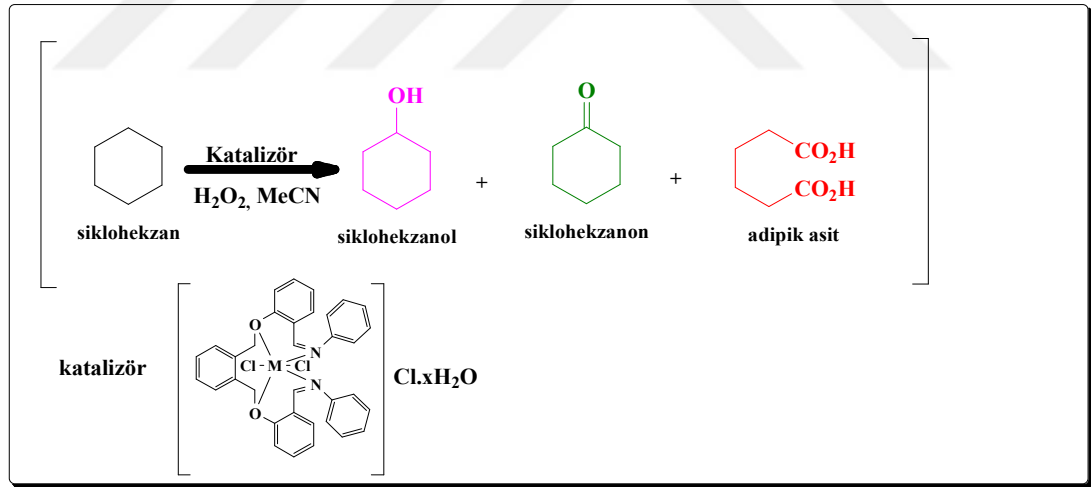
3.3.9. Sentezlenen Bileşiklerin Katalitik İncelemesi

3.3.9.1. Alkan Oksidasyonu

0.02 mol katalizör (L₁Fe, L₁Cr, L₁Ru, L₂Fe, L₂Cr, L₂Ru, L₃Fe, L₃Cr, L₃Ru, L₄Fe, L₄Cr, L₄Ru, L₅Fe, L₅Cr, L₅Ru) 2 mmol sikloheksan (CyH) ve 3 mmol H₂O₂ tartılıp kapalı sistem olan oksidasyon hücresine konuldu. Her bir katalizör için ayrı ayrı oksidasyon hücresi hazırlandı. Katalizörü çözmek amacıyla hücreye 5 ml asetonitril

ilave edildi. Kapakları kapatılan oksidasyon hücreleri mikrodalga yerleştirilerek oksidasyon işlemi gerçekleştirildi. Oksidasyon işlemi 60 dakika sürdü. Mikrodalgadan çıkarılan oksidasyon reaksiyonlarının soğuması için buzdolabında 15 dakika bekletildi. Her bir numuneden 1 μ L alınarak, üzerine 5 ml diklormetan ilave edilerek ekstrakte edildi. Hızlıca çalkalanan numune kapları faz ayrılması için yarım saat karanlık ortamda bekletildi.

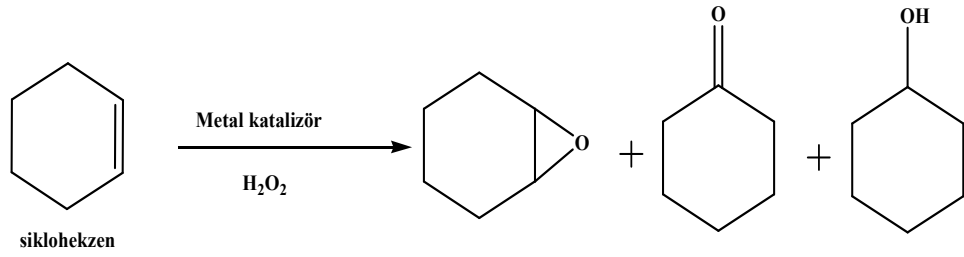
Yapılan oksidasyon işlemi analiz etmek için Perkin Elmer Clarus 600 model GC-MS cihazı kullanıldı. Numunelerin analizi yapılmadan önce cihazın kalibrasyonu gerçekleştirildi. Bunun için bir blank çözeltisi (2 mmol CyH, CyOH ve CyO; 2 mmol diklormetan) hazırlandı. GC'ye enjekte edilerek oluşan ürünler karakterize edildi. Miktarların belirlenmesinde FID dedektörü kullanıldı. CyH, CyOH ve CyO için 4 noktalı kalibrasyon grafiği çizildi. Kalibrasyon standartlarının her biri 3'er defa okutuldu ve kalibrasyon grafiği çizerken bu üçer noktaların ortlamaları alındı. Kalibrasyon için Cy=O ve Cy-OH için :40, 80, 120, 160 ppm, CyH için: 20.13, 40.26, 60.39, 80.52 ppm standartlar hazırlanıp GC-FID de okutuldu (Ceyhan, 2011; Urus vd., 2010).



Şekil 3.36. Sikloheksanın Oksidasyon Tepkimesinden Oluşan Ürünler

3.3.9.2. Alken Oksidasyonu

Sentezlenen bileşiklerin (L₁Fe, L₁Cr, L₁Ru, L₂Fe, L₂Cr, L₂Ru, L₃Fe, L₃Cr, L₃Ru, L₄Fe, L₄Cr, L₄Ru, L₅Fe, L₅Cr, L₅Ru) epoksidasyon reaksiyonlarında alkan oksidasyonuna benzer şekilde yapılmıştır. Alken olarak sikloheksan kullanılmıştır. Yöntem belirleme ve kalibrasyon işlemleri alkan oksidasyonu yöntemindeki metoda göre yapılmıştır.

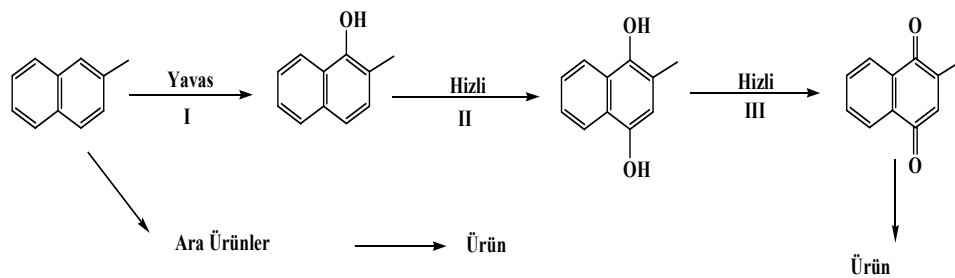


Şekil 3.37. Siklohekzenin Epoksidasyon Tepkimesi

3.3.9.3. K₃ Vitamini Katalitik Sentezi

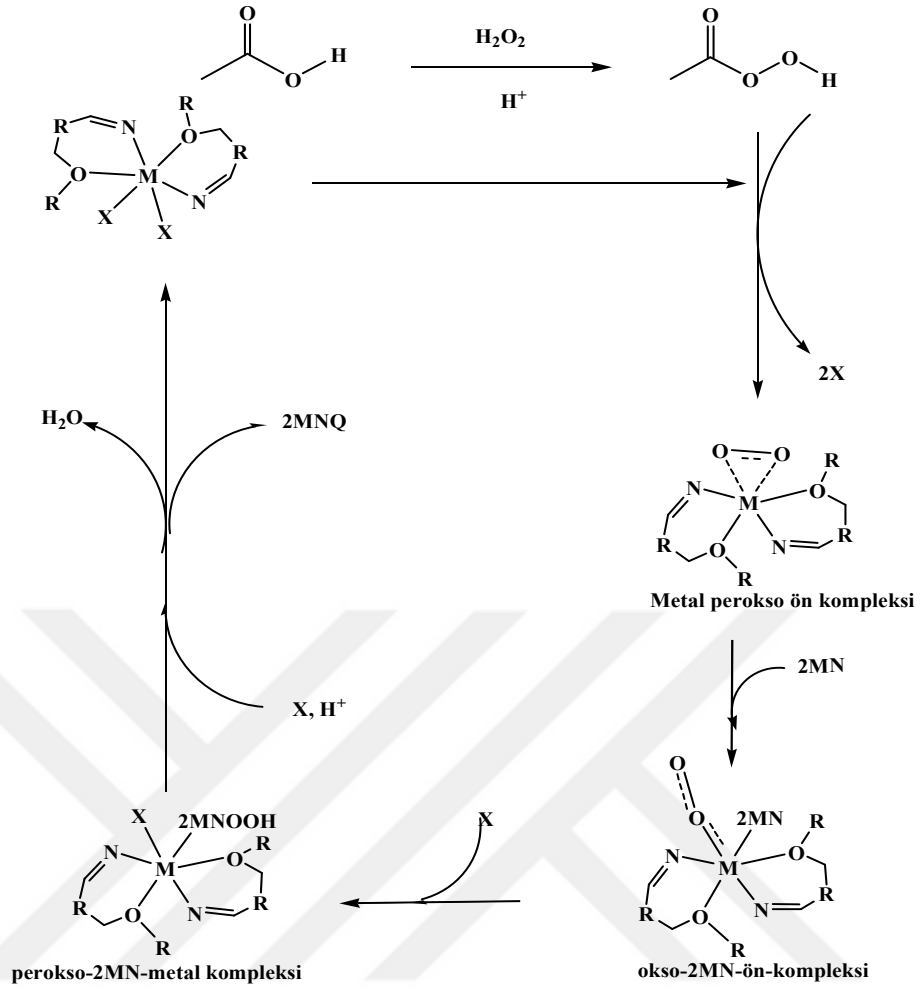
Sentezlenen L₆ ve L₇ ligandların Cr(III), Fe(III) ve Ru(III) metal komplekslerinin 2-metilnaftalen (2MN) ile katalitik oksidasyonları yapılmıştır. Oksidasyon ürün miktarları Perkin Elmer Clarus 600 GC kullanılarak elde edilmiştir. Kalibrasyon standartları diklorometan içinde hazırlanmış ve gaz kromatografisine enjekte edilmiştir. 2MN ve sentezlenmiş kompleksler asetonitril ile çözüldü ve buzlu asetik asit, sülfürik asit (% 98) ve hidrojen peroksit (% 35) reaksiyon şişesine ilave edildi ve kataliz işlemi 8 saat sürdü. Boş oksidasyon reaksiyonu, Katalizörlerle karşılaştırmak için aynı koşullar sağlandı (Uruş vd., 2010).

Boş reaksiyonların sonuçları seçiciliğin % 3.1, dönüşümün % 29.5 olduğu belirtti. Muhtemel oksidasyon mekanizmasına göre; 2MN, öncelikle yavaş ve hız belirleme basamağı ile 2-metil-1-naftole oksitlenir. Bundan sonra, 2-metil-1-naftol 2-metil-1, 4-naftalin-diol'e oksitlenir (Yube ve Mae, 2005).



Şekil 3.38. 2-metil naftalinin Olası Oksidasyon Mekanizması (Yube ve Mae, 2005)

Seçiciliği arttırmak için birinci ve yavaş adım, uygun bir katalizör ve oksidant miktarı kullanılarak kontrol edilmiştir (Florea vd., 2014). Katalitik aktiviteyi arttırmak için peroksi asetik asit (elde etmek için asetik asit ve sülfürik asit) kullanıldı. Optimum katalizör, oksidan ve substrat oranı 1:100:1000 (katalizör (metal miktarı): oksidan: substrat mmol) 8 saatlik reaksiyon süresi için belirlendi (Uruş, 2016; Narayanan vd., 2002).



Şekil 3.39. 2MN'nin Katalitik Oksidasyonunun Olası Mekanizması (Uruş, 2016)

BÖLÜM 4

BULGULAR

Fenoksi-imin ligandları ve komplekslerinin katalizör, ekstraksiyon uygulamalarında ve tıpta ilaç olarak kullanılması sebebiyle son yıllarda bu konu üzerinde yapılan çalışmalarda oldukça büyük artış gözlenmiştir. Her geçen gün fenoksi-imin ligand ve komplekslerinin farklı kullanım alanlarının ortaya çıkmasında bizi bu konu üzerinde çalışmaya sevk etmiştir. Bu amaçla çalışmamızda fenoksi-imin ligandların ve bazı geçiş metali komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır. Sentezlenen tüm bileşikler katı olup oda sıcaklığında kararlıdır. Elde edilen Schiff bazı ligandlarının yapıları elementel analiz, FT-IR, ¹H ve ¹³C NMR, UV-Vis, LC-MS/MS, X-ışınları kırınımı ((L₆) bileşiği için) yöntemleriyle aydınlatılırken, geçiş metal komplekslerinin yapı analizlerinde bu yöntemlere ilaveten TGA/DTA, manyetik duyarlılık ve iletkenlik ölçümleri kullanılmıştır. Ayrıca bu bileşiklerin katalitik özellikleri sikloheksan, sikloheksen oksidasyonu ve K₃ vitamini aktivasyonunda incelenmiştir.

4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Spektral ve Diğer Analiz Değerleri

Sentezlenmiş olan L₁-L₇ ligandlarının ve Cr(III), Fe(III), Ru(III) metal komplekslerinin FT-IR spektrumları 400-4000 cm⁻¹ aralığında ATR yöntemi kullanılarak alınmıştır. Ligandların ¹H ve ¹³C NMR spektrumları CDCl₃ çözücüsünde alınmıştır. Tüm bileşiklerin 1×10⁻⁵ M'lık DMF de çözeltileri hazırlanarak 190-800 nm dalga boyu aralığında UV-Vis spektrumları ve 1×10⁻³ M'lık DMF de çözeltileri hazırlanarak da molar iletkenlik ölçümleri alınmıştır. Ligandların kütle spektrumları LC-MS/MS cihazında elektro sprey yöntemiyle kloroform/metanol çözücüsünde alınmıştır. Katalitik ölçümleri asetonitril yardımıyla yapılmıştır. Tüm bileşiklere ait fiziksel ve analitik verileri **Tablo 18**, **Tablo 19** ve **Tablo 20**'de verilmiştir. Tespit edilen veriler ile literatür verileri karşılaştırılmıştır. Ayrıca TGA/DTA ölçümleri alınarak organik maddelerin parçalanmasıyla yapıdaki kristal/hidrat su ve organik bozunmalar tespit edilmiştir.

4.1.1. L₁ Ligandı ve Metal Kompleklerinin Analiz Verileri

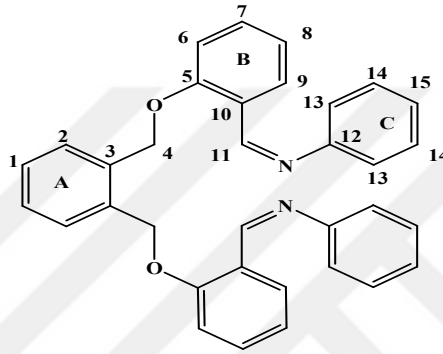
(L₁) ligandına ait;

FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

L₁ Ligandının FT-IR spektrumunda 3054 cm^{-1} 'de aromatik halkalara ait (C-H), 2891 cm^{-1} 'de alifatik karbonlara ait (C-H), 1211 cm^{-1} eterik yapıya ait (C-O-C), 1615 cm^{-1} 'de imin grubuna ait (HC=N) titreşim bantları gözlenmiştir.

¹H NMR (δ ppm):

5.31 (s, 4H, -OCH₂), 6.9-8.2 (m, 22 Ar-H), 8.94 (d, 2H, N=C-H)



Şekil 4.1. L₁ Ligandının Numaralandırılmış Gösterimi

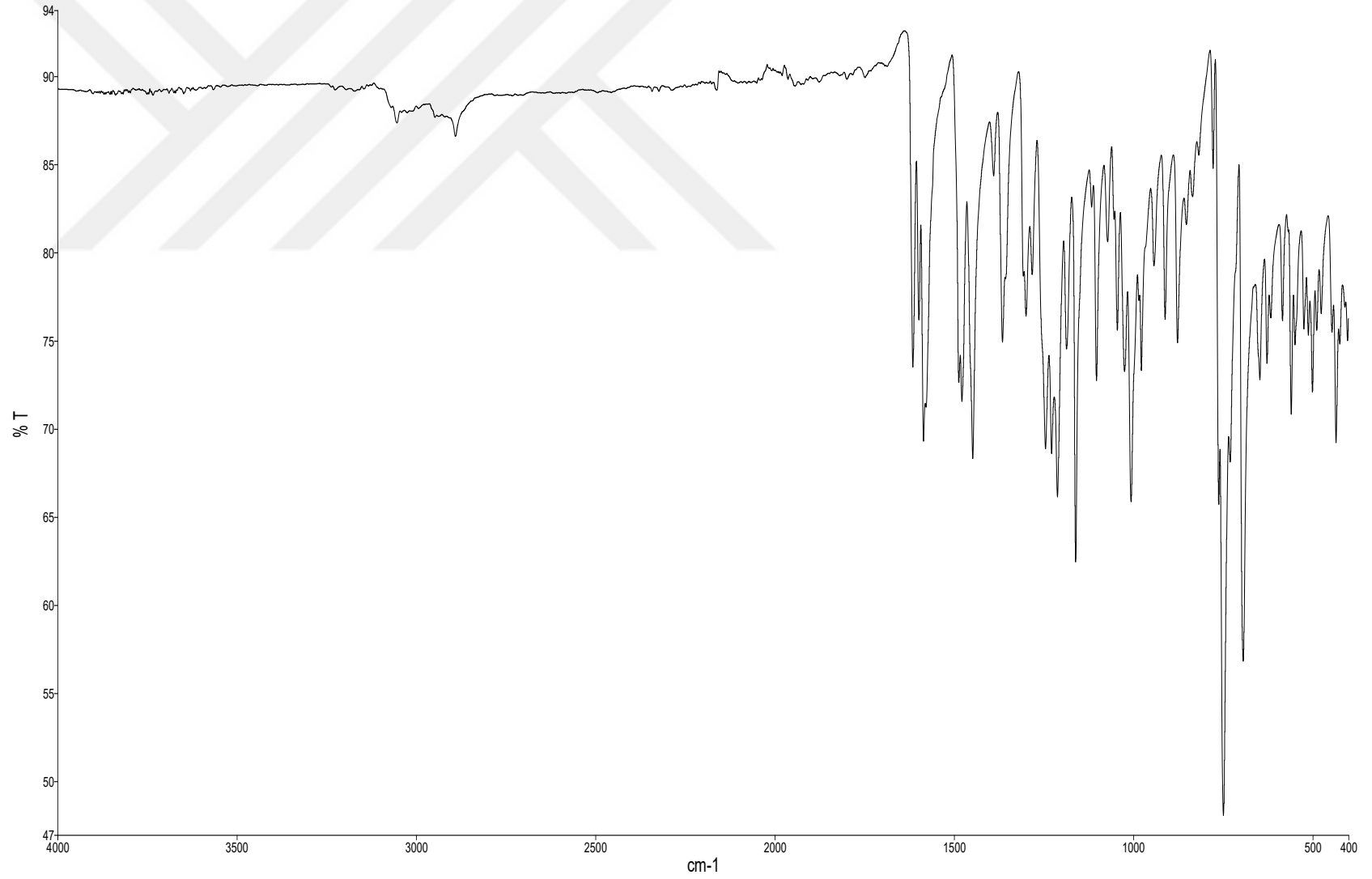
¹³C NMR (δ ppm):

68.54 (eterik yapıdaki (O-CH₂), C₍₄₎ karbonları); 112.48-134.67 (A, B ve C aromatik halkalarındaki karbonlar); 152.65 (C aromatik halkalarındaki (C-N) C₍₁₂₎, karbonları); 156.00 (B aromatik halkalarındaki fenolik (C-O), C₍₅₎ karbonları); 158.43 ((-HC=N), C₍₁₁₎ karbonu).

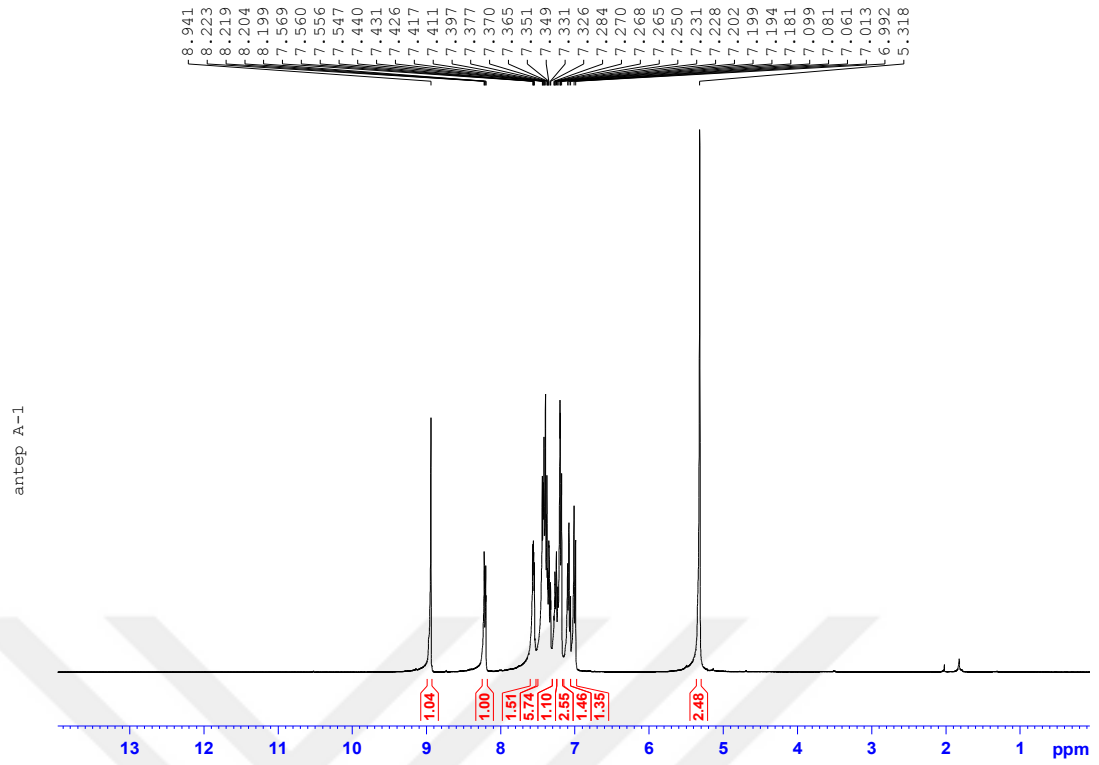
Elementel Analiz (C, H, N, Hesaplanan (Bulunan)): C % 82.23 (81.15), H % 5.68 (5.69), N % 5.64 (5.91).

UV-Vis (λ_{max} nm (Abs.)); 270 (1.446), 325 (1.404)

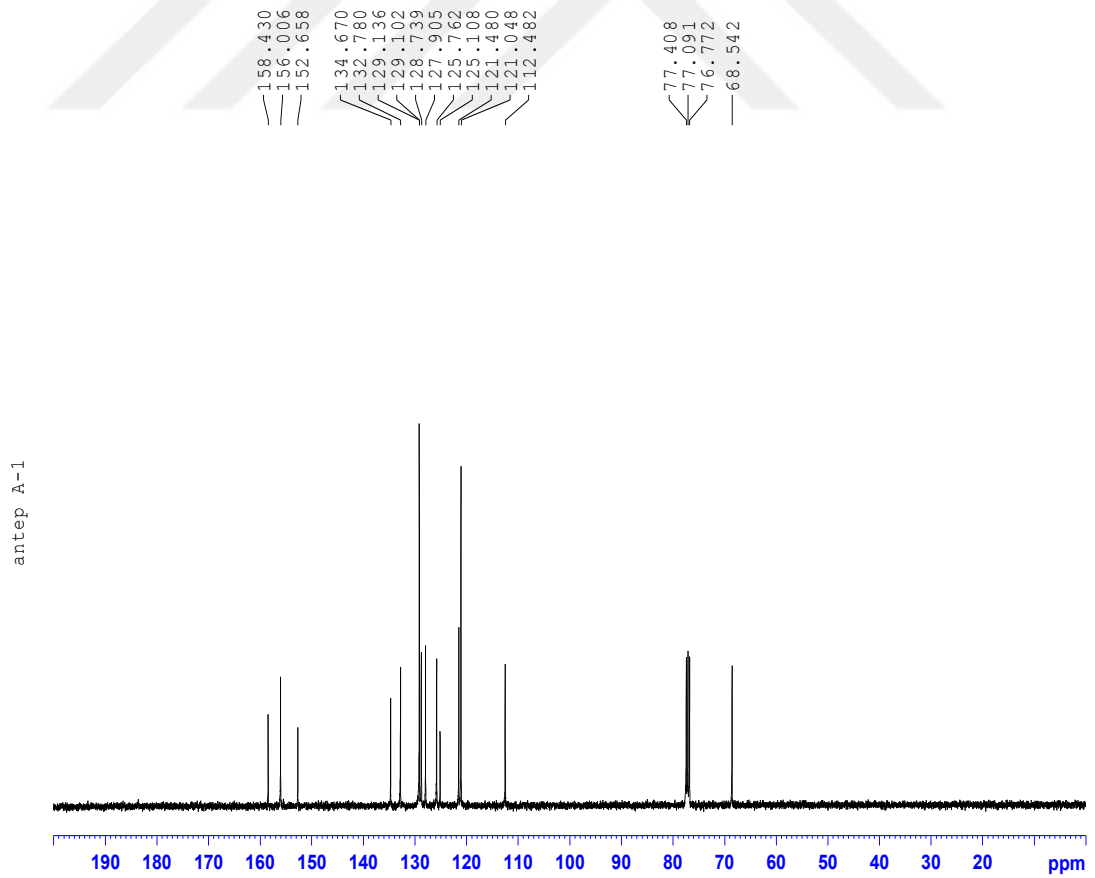
LC/MS/MS, m/z: 497.3 [L₁+H]⁺.



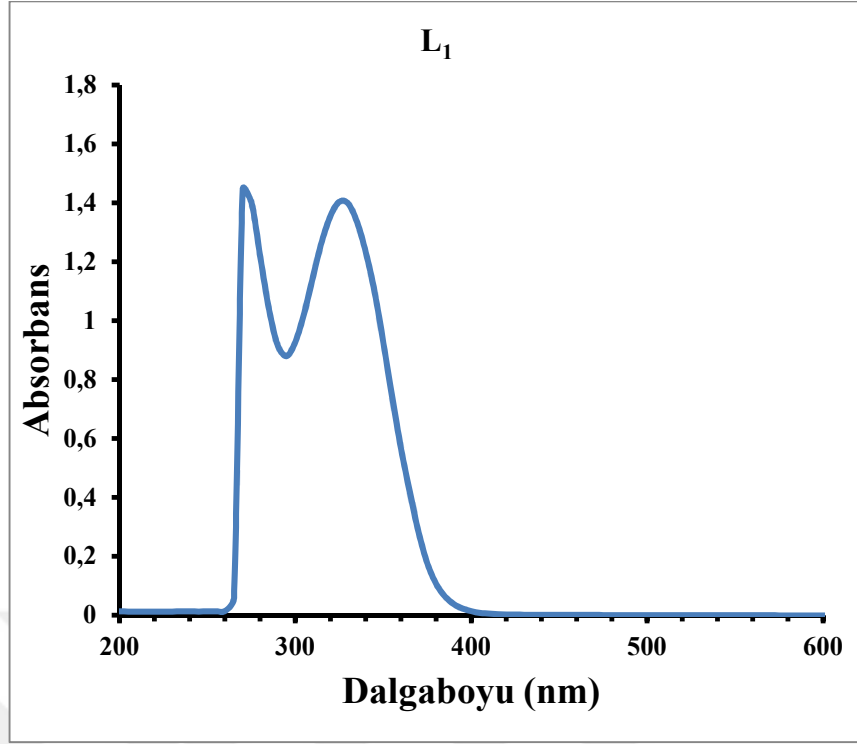
Şekil 4.2. L₁ Ligandının FT-IR Spektrumu



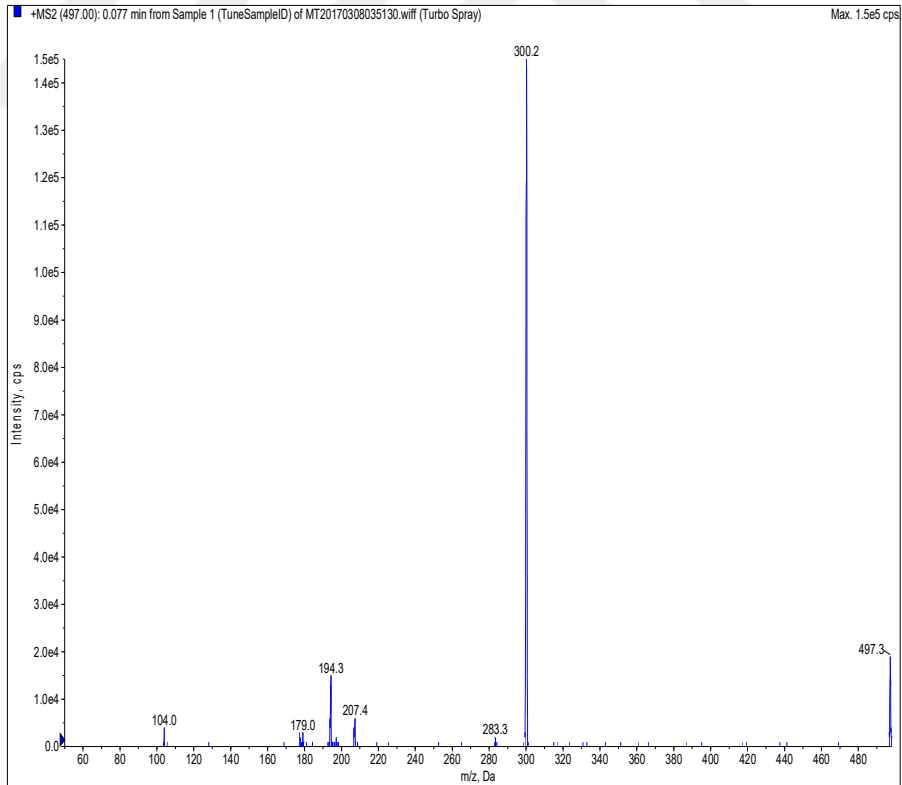
Şekil 4.3. L₁ Ligandının ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 4.4. L₁ Ligandının ¹³C-NMR Spektrumu



Şekil 4.5. L₁ Ligandının UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.6. L₁ Ligandının LC-MS/MS Kütle Spektrumu

4.1.2. [Cr(L₁)Cl₂]Cl·4H₂O Metal Kompleksinin Analiz Verileri

FT-IR ν (cm^{-1}):

[Cr(L₁)Cl₂]Cl·4H₂O kompleksin FT-IR spektrumunda 3062 cm^{-1} 'de aromatik halkalardaki karbonlara ait (C-H), 2972 cm^{-1} 'de alifatik karbon atomlarına ait (C-H), 1224 cm^{-1} eterik yapıya ait (C-O-C), 479 cm^{-1} 'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Cr-N), 511 cm^{-1} 'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Cr-O), 1633 cm^{-1} 'de imin grubuna ait (C=N) gerilme titreşim bantları gözlenmiştir.

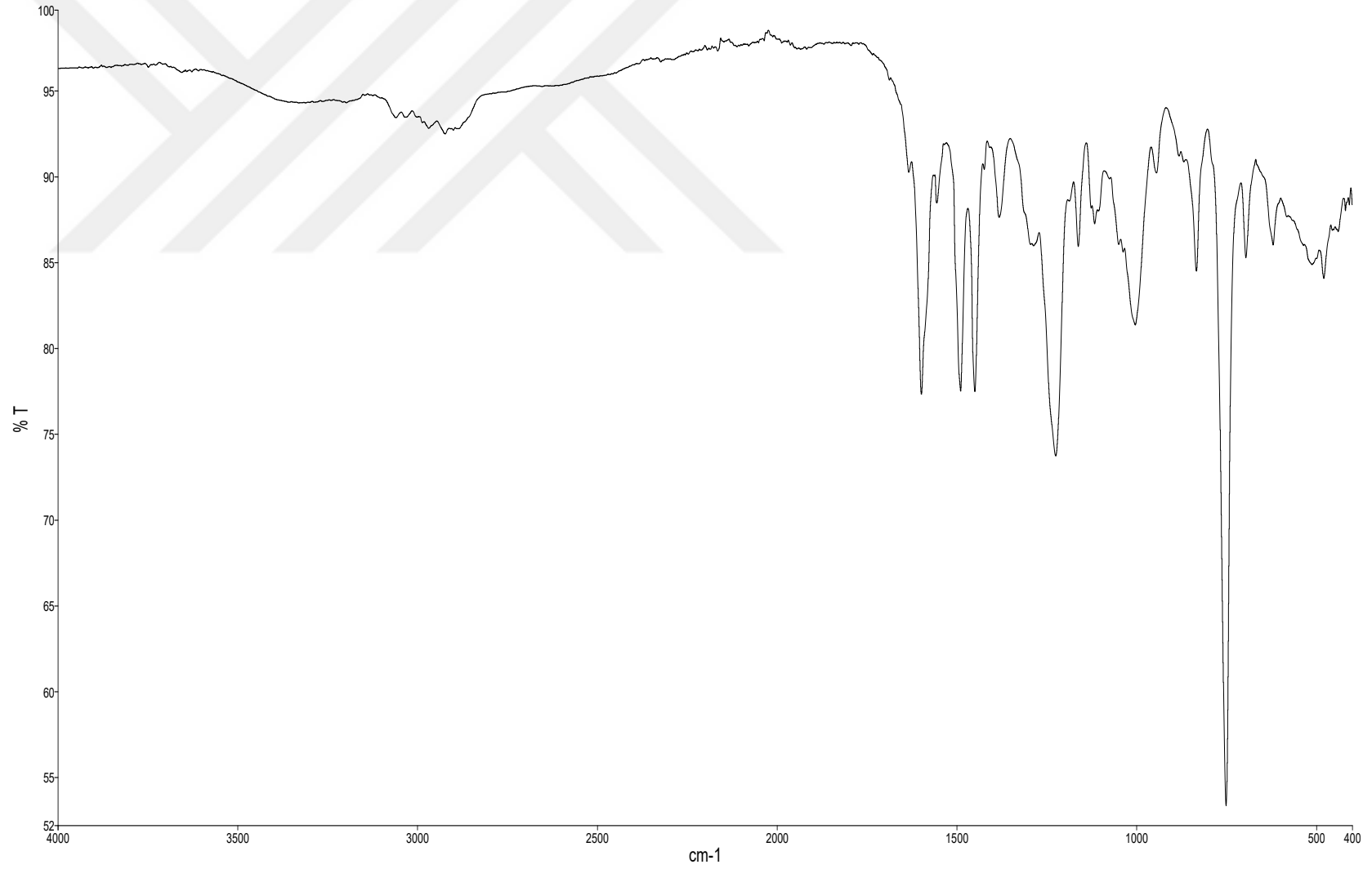
Elementel Analiz (C, H, N), Hesaplanan: C₃₄H₃₆Cl₃CrN₂O₆ (727,01 g/mol); C, 56.17; H, 4.99; N, 3.85 *Bulunan:* C,57.18; H,5.29; N,3.42 %.

UV-Vis (λ_{max} nm (Abs.)); 270 (0.529), 325 (0.461)

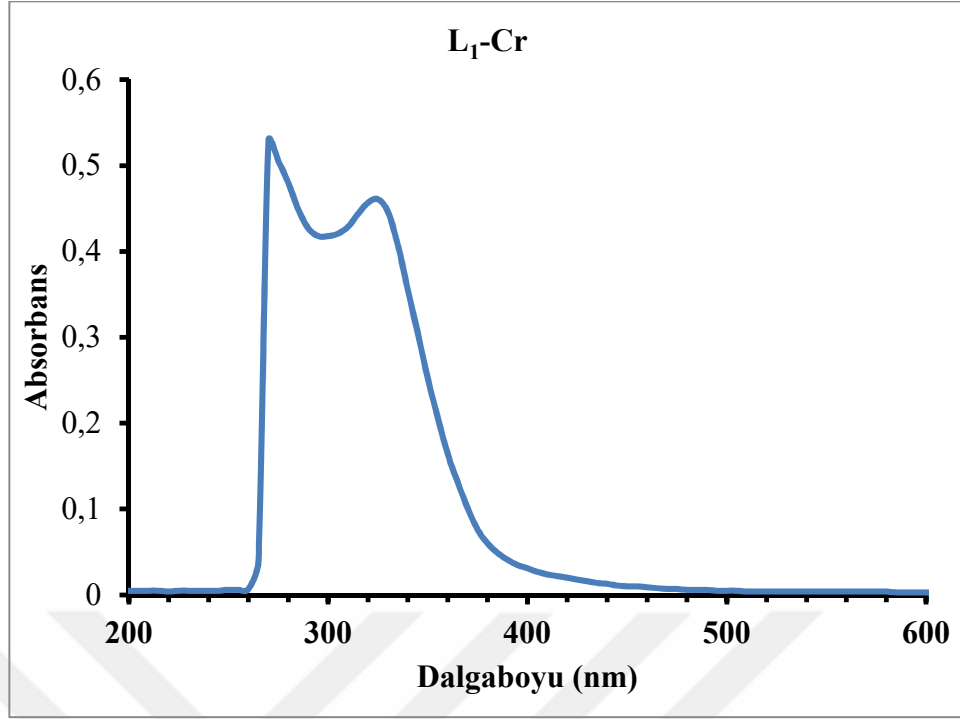
Manyetik Duyarlılık (μ_{eff} , BM): 2.30

İletkenlik ($\mu\text{S/cm}$); 35.4

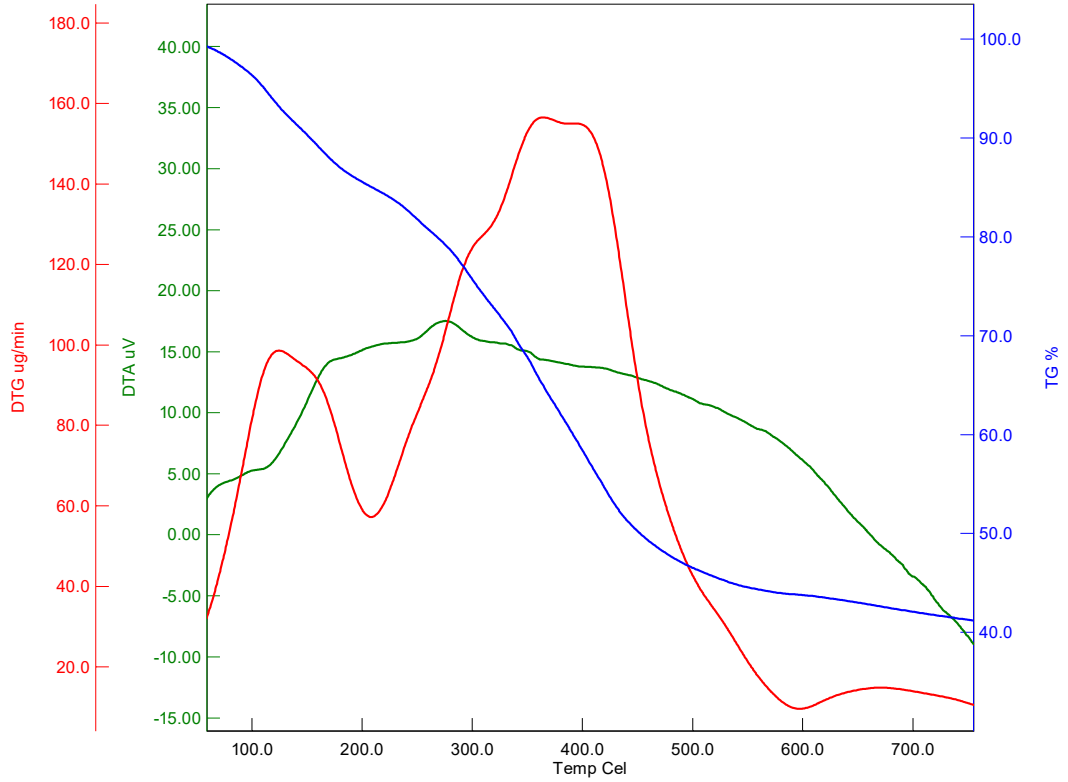
LC/MS/MS, m/z: 728.0 [Cr(L₁)Cl₂]Cl·4H₂O+H]⁺.



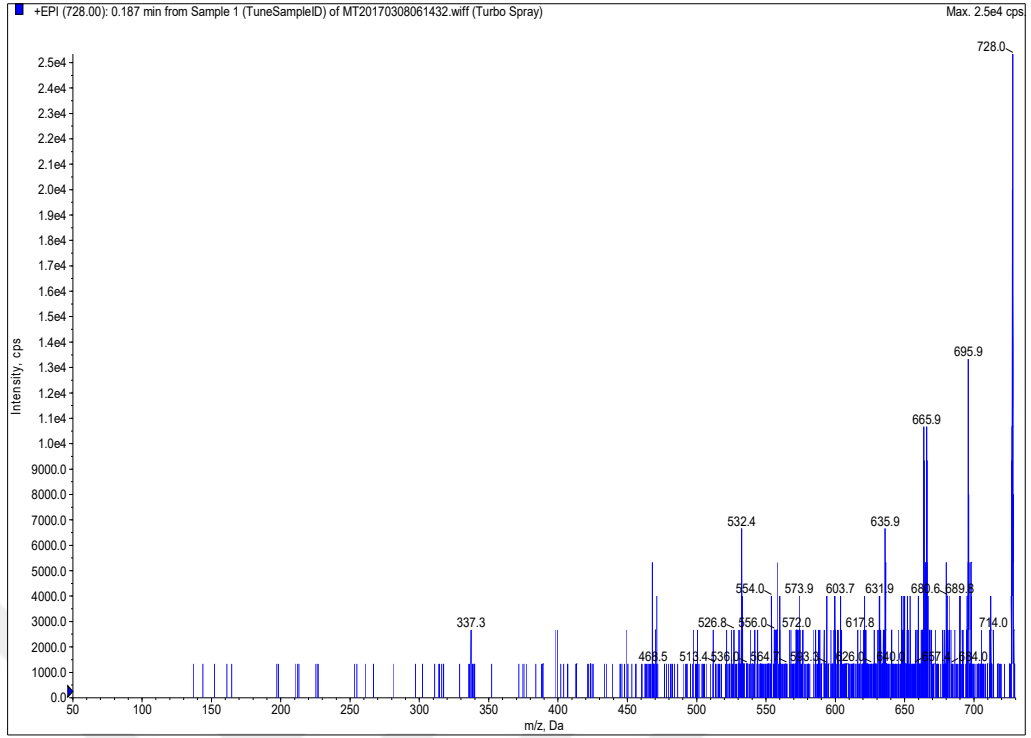
Şekil 4.7. [Cr(L₁)Cl₂]Cl·4H₂O Kompleksin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.8. $[\text{Cr}(\text{L}_1)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.9. $[\text{Cr}(\text{L}_1)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi



Şekil 4.10. $[\text{Cr}(\text{L}_1)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektrumu

4.1.3. $[\text{Fe}(\text{L}_1)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Analiz Verileri

FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

L_1 Ligandının $[\text{Fe}(\text{L}_1)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin FT-IR spektrumunda 3072 cm^{-1} 'de aromatik halkalardaki karbonlara ait (C-H), 2969 cm^{-1} 'de alifatik (C-H), 1231 cm^{-1} eterik yapıya ait (C-O-C), 465 cm^{-1} 'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Fe-N), 510 cm^{-1} 'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Fe-O), 1634 cm^{-1} 'de imin grubuna ait (C=N) gerilme titreşim bantları gözlenmiştir.

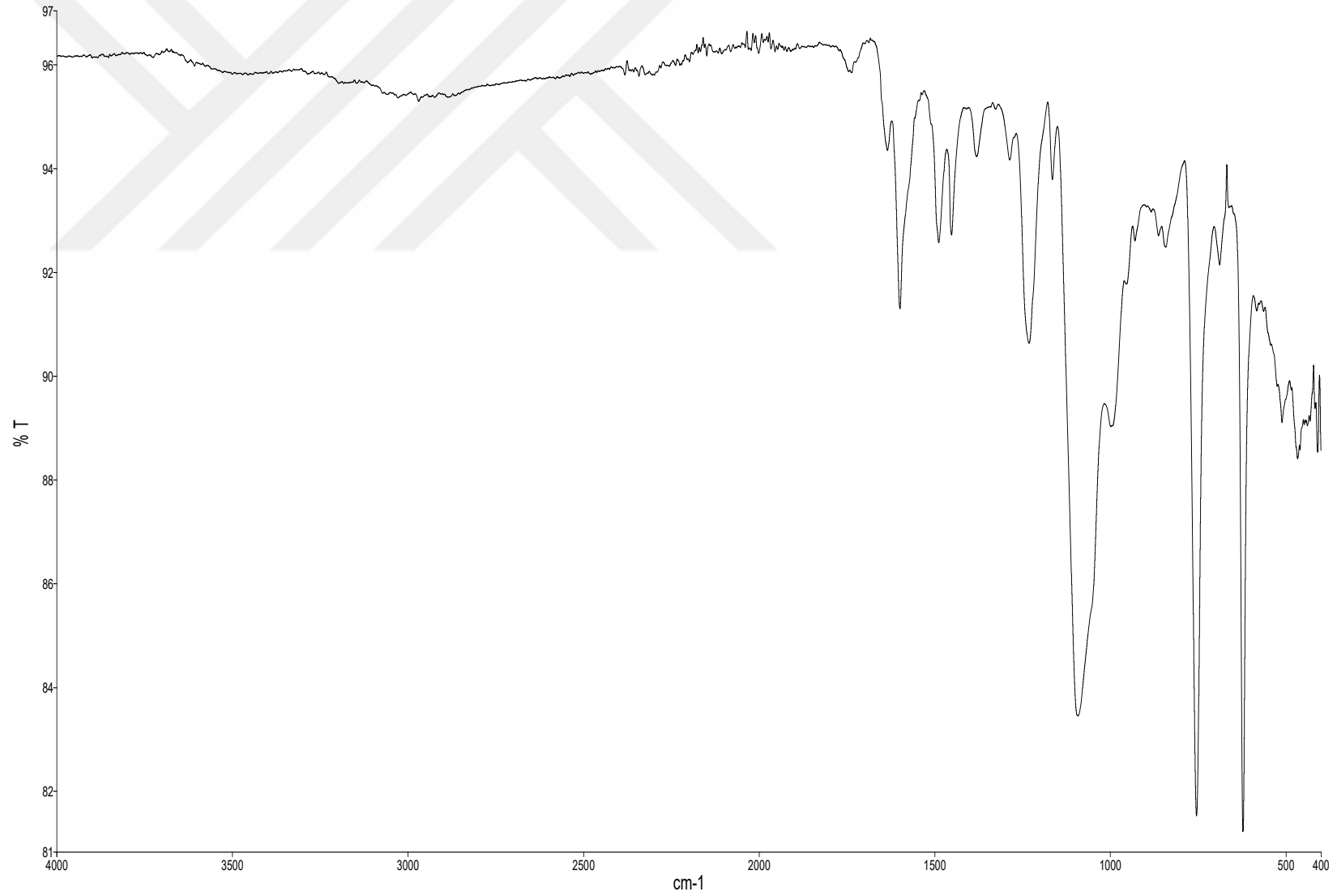
Elementel Analiz (C, H, N) Hesaplanan; $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{Cl}_3\text{FeN}_2\text{O}_6$ (730,86 g/mol); C, 55.87; H, 4.96; N, 3.83. *Bulunan*: C, 56.54; H, 4.94; N, 3.30 %.

UV-Vis (λ_{max} nm (Abs.)); 275 (0.406), 325 (0,275)

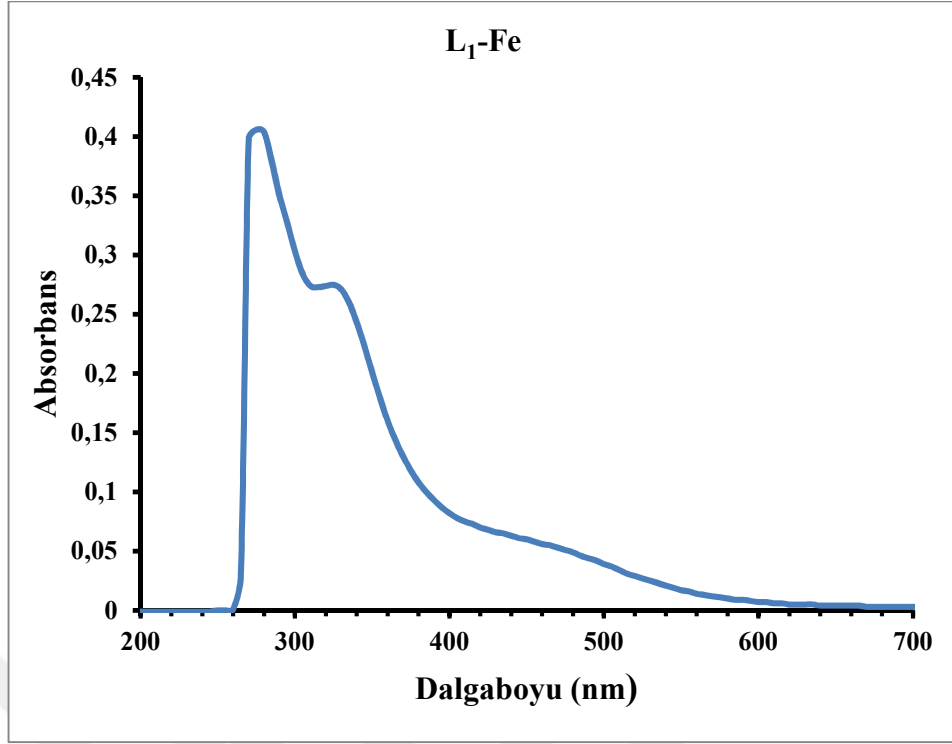
Manyetik Duyarlılık (μ_{eff} , BM); 6,29

İletkenlik ($\mu\text{S/cm}$); 29.9

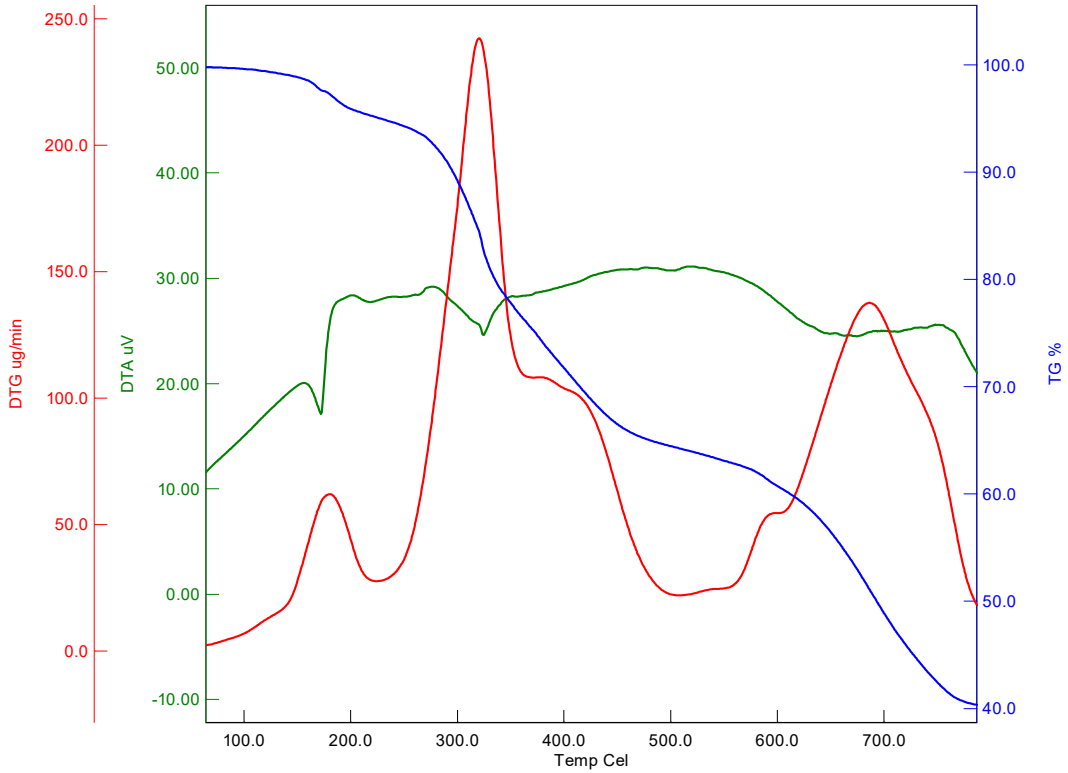
LC/MS/MS, m/z: 731.10 $[[\text{Fe}(\text{L}_1)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}+\text{H}]^+$



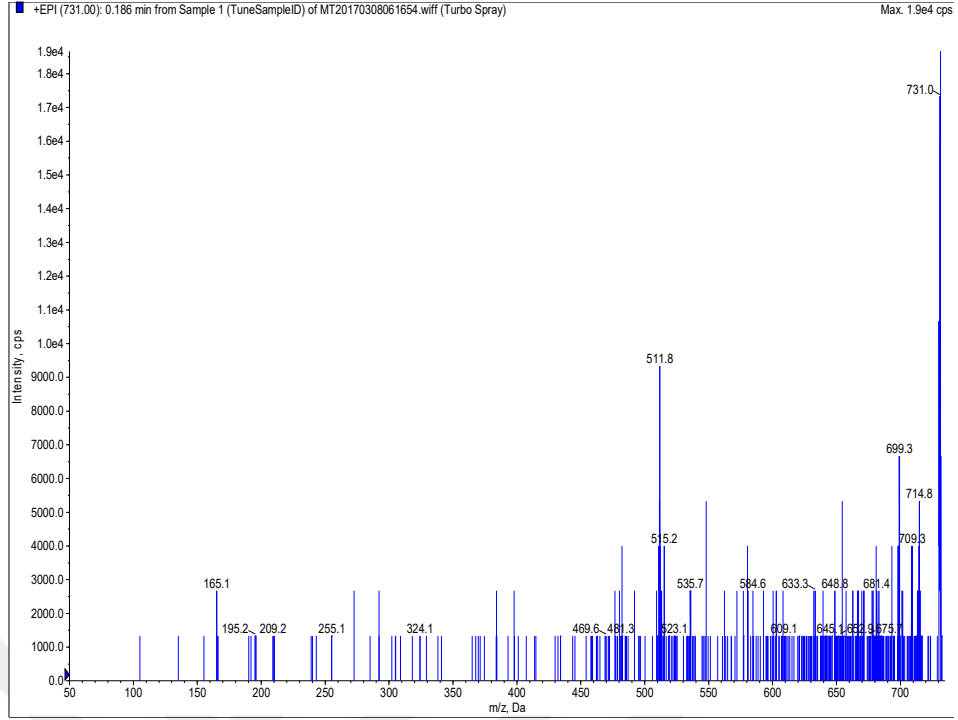
Şekil 4.11. [Fe(L₁)Cl₂]Cl.4H₂O Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.12. [Fe(L₁)Cl₂]Cl·4H₂O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.13. [Fe(L₁)Cl₂]Cl·4H₂O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi



Şekil 4.14. $[\text{Fe}(\text{L}_1)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektrumu

4.1.4. $[\text{Ru}(\text{L}_1)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Analiz Verileri

FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

$[\text{Ru}(\text{L}_1)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin FT-IR spektrumunda 3075 cm^{-1} 'de aromatik halkalardaki karbonlara ait (C-H), 2987 cm^{-1} 'de alifatik karbon atomlarına ait (C-H), 1227 cm^{-1} eterik yapıya ait (C-O-C), 472 cm^{-1} 'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Ru-N), 548 cm^{-1} 'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Ru-O), 1638 cm^{-1} 'de imin grubuna ait (C=N) gerilme titreşim bantları gözlenmiştir.

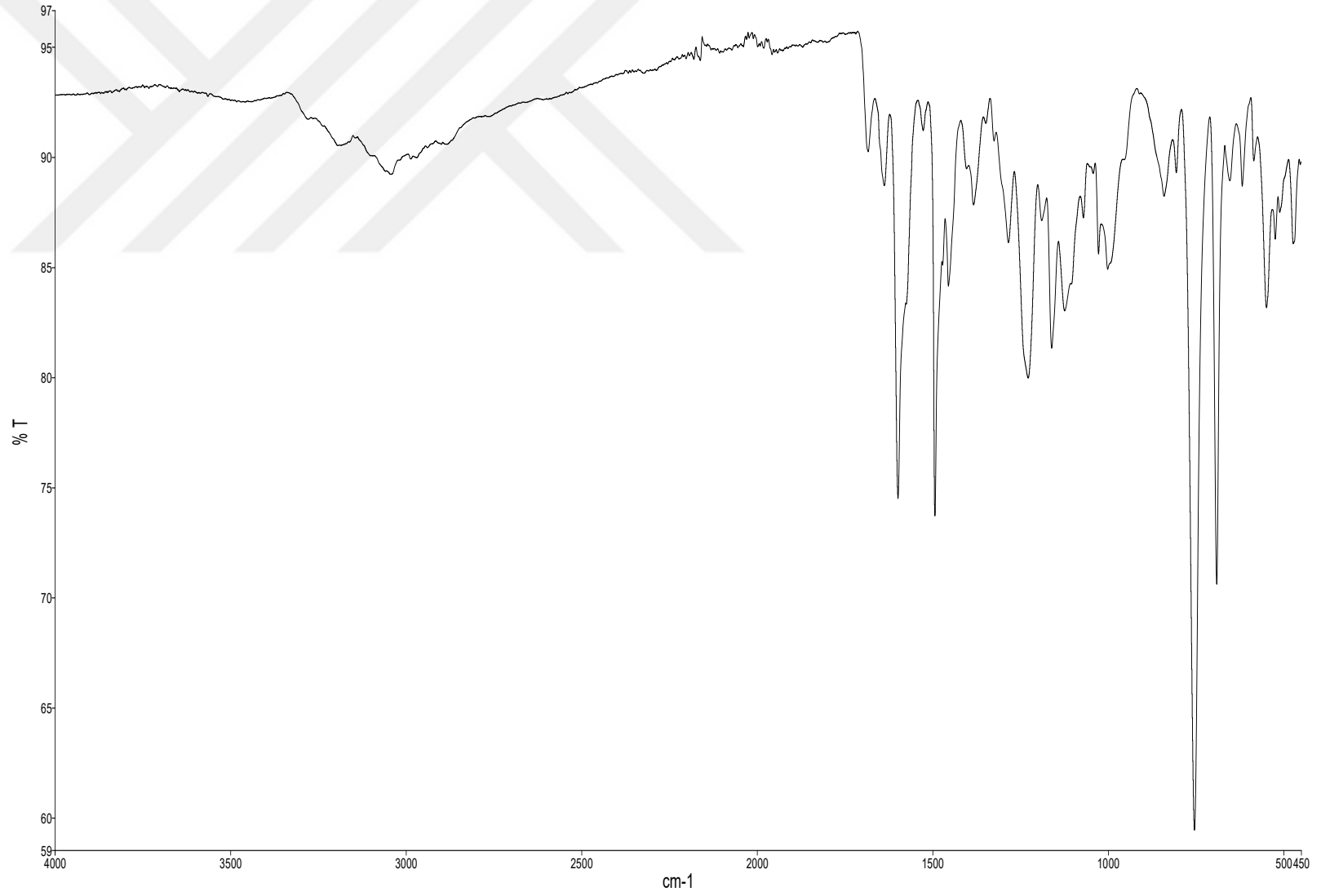
Elementel Analiz (C, H, N), Hesaplanan: $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_6\text{Ru}$ (776,09); C, 52.62; H, 4.68; N, 3.61. *Bulunan:* C, 52.64; H, 4.08; N, 4.17 %.

UV-Vis (λ_{max} nm (Abs.)); 270 (0.543), 325 (0.352), 510 (0.22).

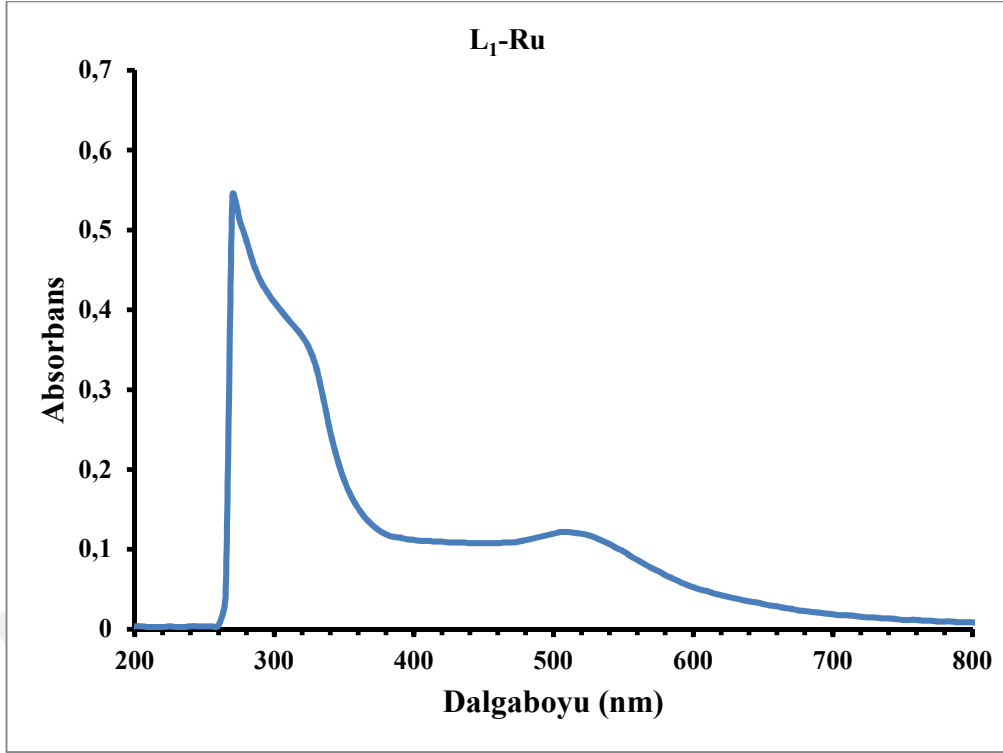
Manyetik Duyarlılık (μ_{eff} , BM): 1.108

İletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}$); 20.83

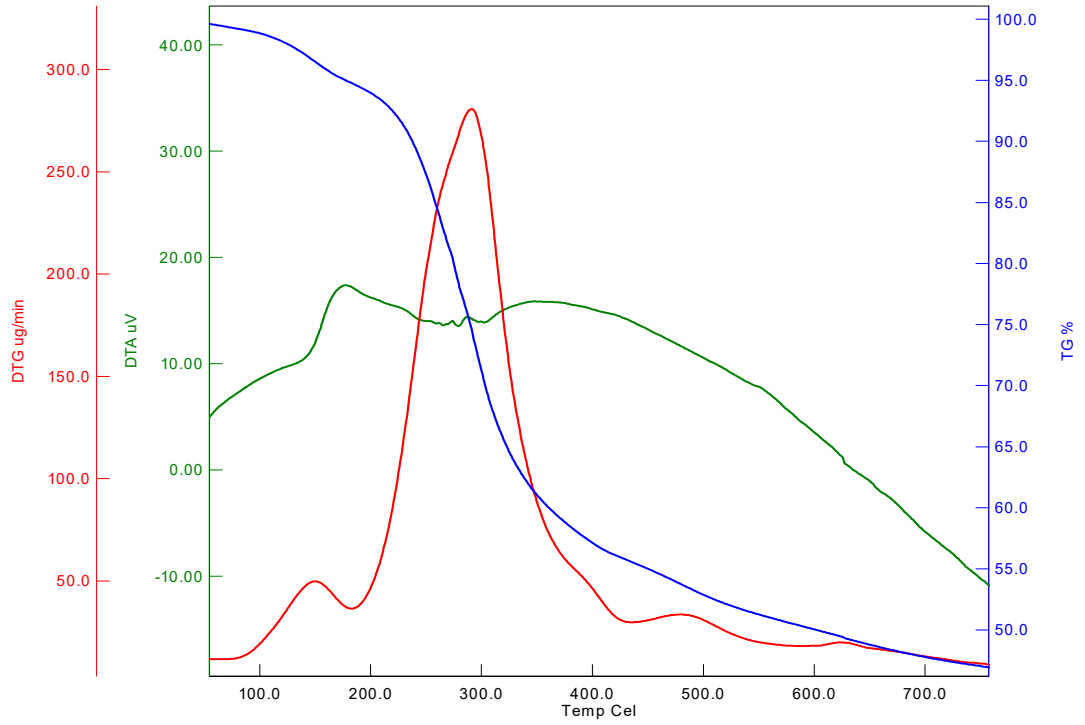
LC/MS/MS, m/z: 777.2 $[\text{Ru}(\text{L}_1)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}+\text{H}^+$



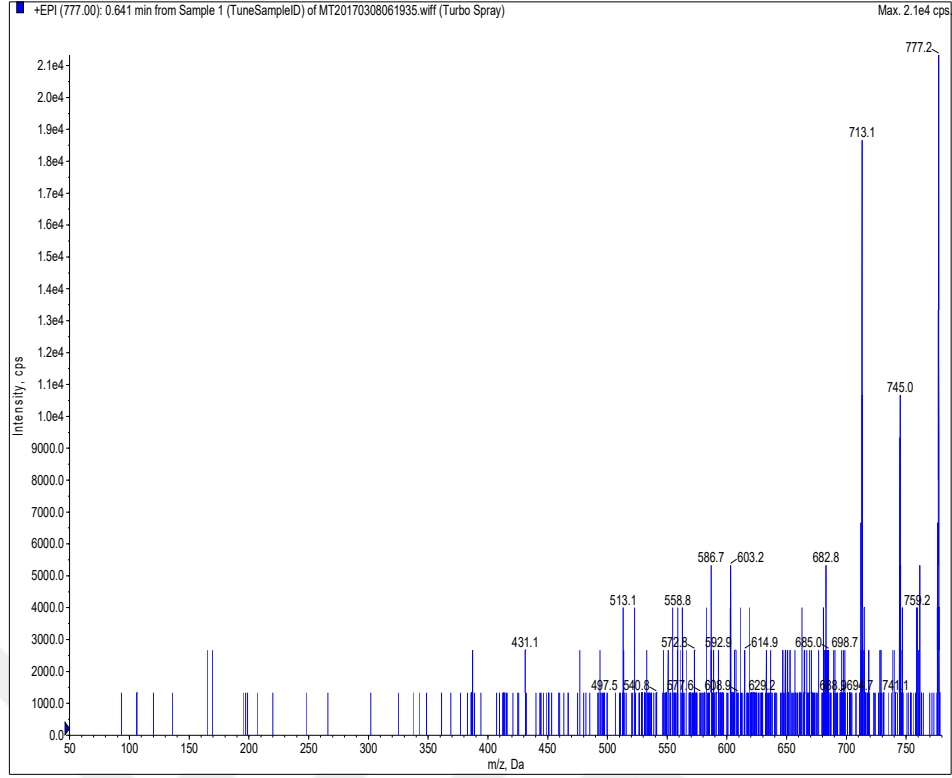
Şekil 4.15. [Ru(L₁)Cl₂]Cl·4H₂O Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.16. [Ru(L₁)Cl₂]Cl·4H₂O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.17. [Ru(L₁)Cl₂]Cl·4H₂O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi



Şekil 4.18. $[\text{Ru}(\text{L}_1)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektrumu

4.1.5. L_2 Ligandı ve Metal Komplekslerinin Analiz Verileri

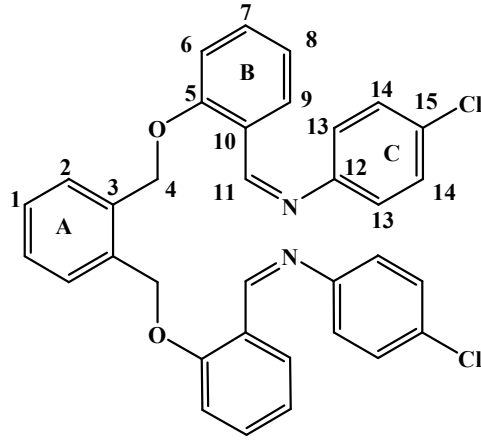
(L_2) ligandına ait;

FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

L_2 Ligandının FT-IR spektrumunda 3064 cm^{-1} 'de aromatik halkalarına ait (C-H), 2988 cm^{-1} 'de alifatik karbon atomlarına ait (C-H), 1615 cm^{-1} 'de imin grubuna ait (C=N) ve 1217 cm^{-1} eterik yapıya ait (C-O-C) gerilme titreşim bantları gözlenmiştir.

$^1\text{H NMR}$ ($\delta \text{ ppm}$):

5.30 (s, 4H, $-\text{OCH}_2$), 6.8-8.12 (m, 20H, ArH), 8.84 (d, 2H, N=C-H)



Şekil 4.19. L₂ Ligandının Numaralandırılmış Gösterimi

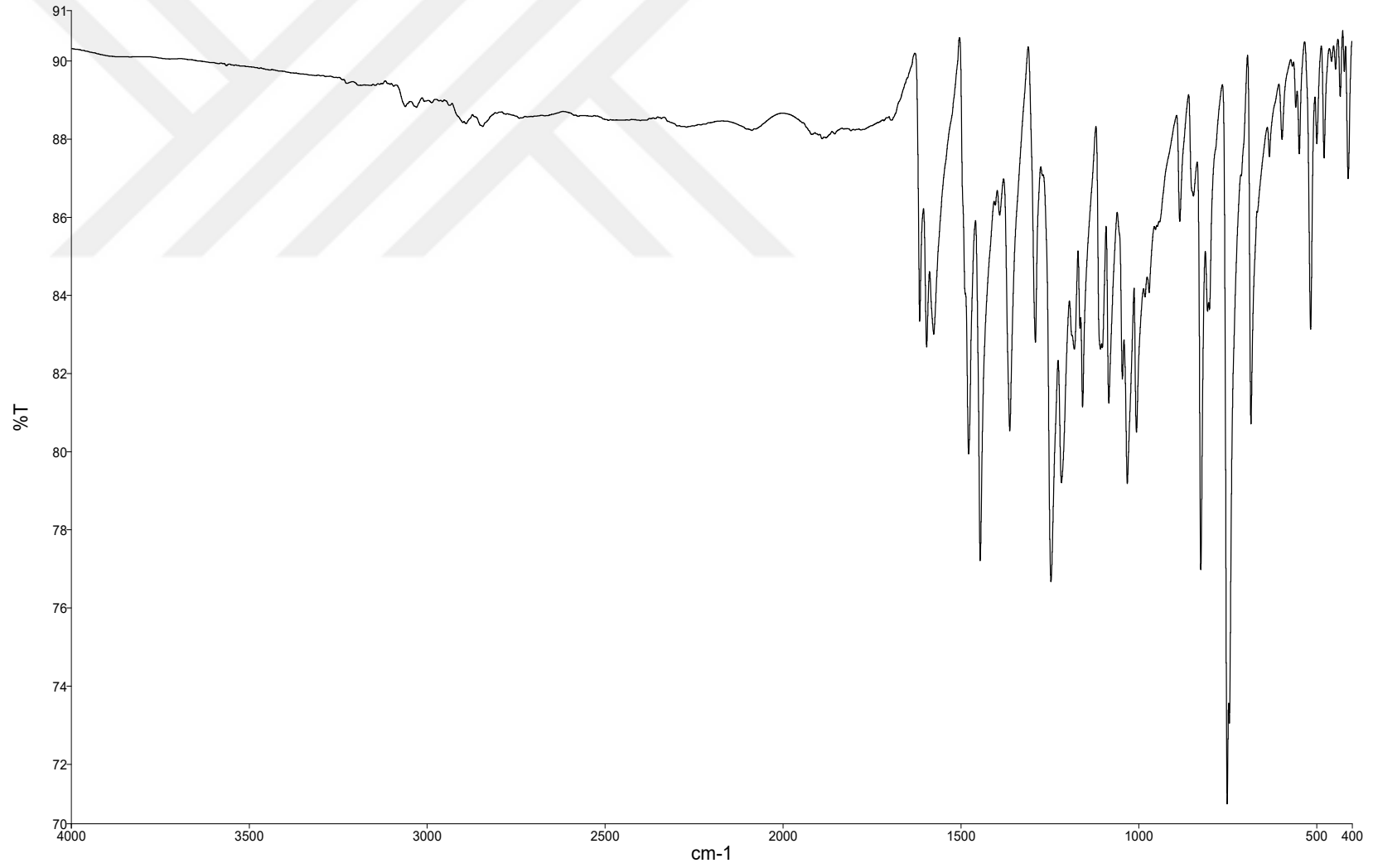
¹³C NMR (δ ppm):

68.64 (eterik yapıdaki (O-CH₂), C₍₄₎ karbonları); 112.49-134.63 (A, B ve C aromatik halkalarındaki karbonlar); 151.05 (C aromatik halkalarındaki (C-N), C₍₁₂₎ karbonları); 156.25 (C aromatik halkalarındaki fenolik (C-O) C₍₅₎ karbonları); 158.46 ((-HC=N), C₍₁₁₎ karbonu).

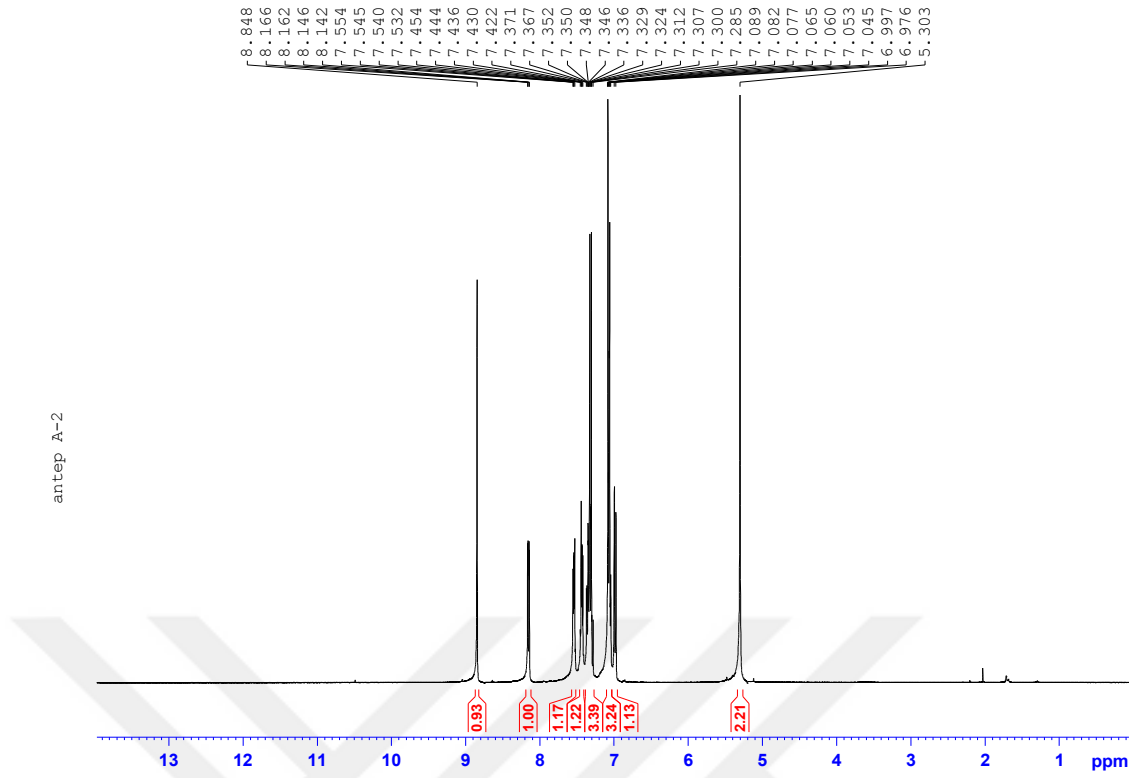
Elementel Analiz (C, H, N) Hesaplanan: C, 72.21; H, 4.63; N, 4.95 %; *Bulunan*: C, 71.92; H, 4.46; N, 5.12 %.

UV-Vis (λ_{max} nm (Abs.)); 275 (1.942), 330 (1.961)

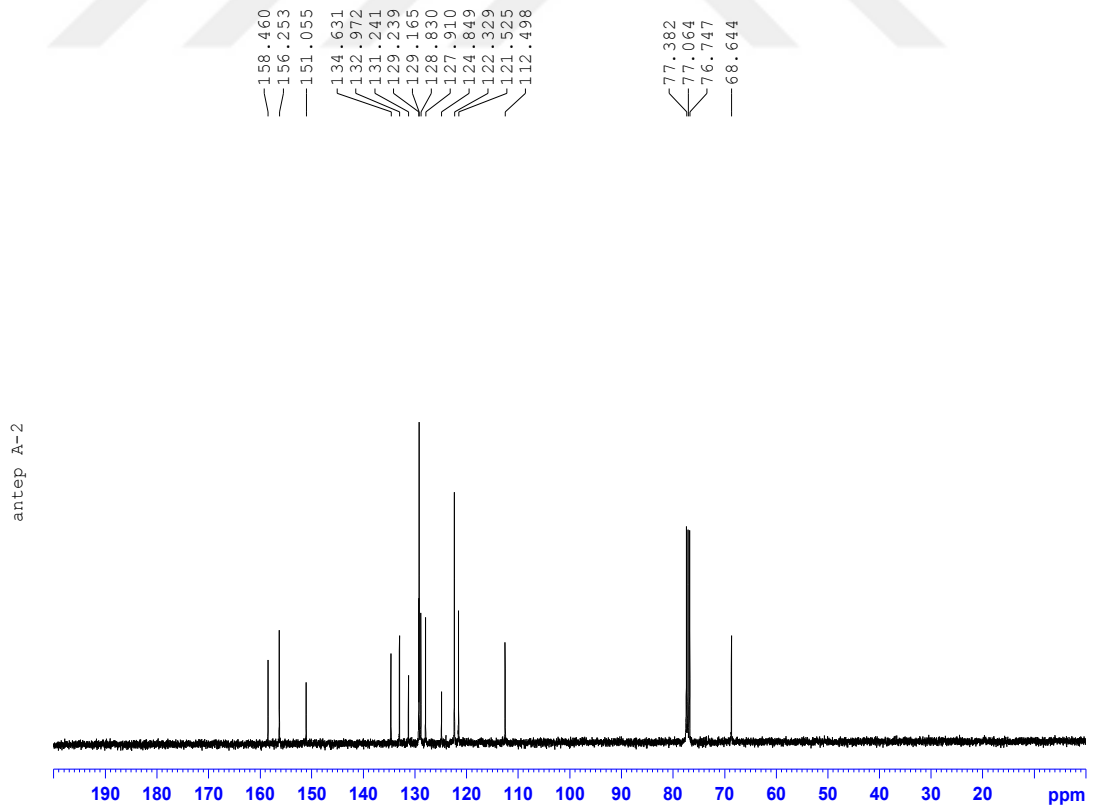
LC/MS/MS, m/z: 565.2 [L+ H]⁺



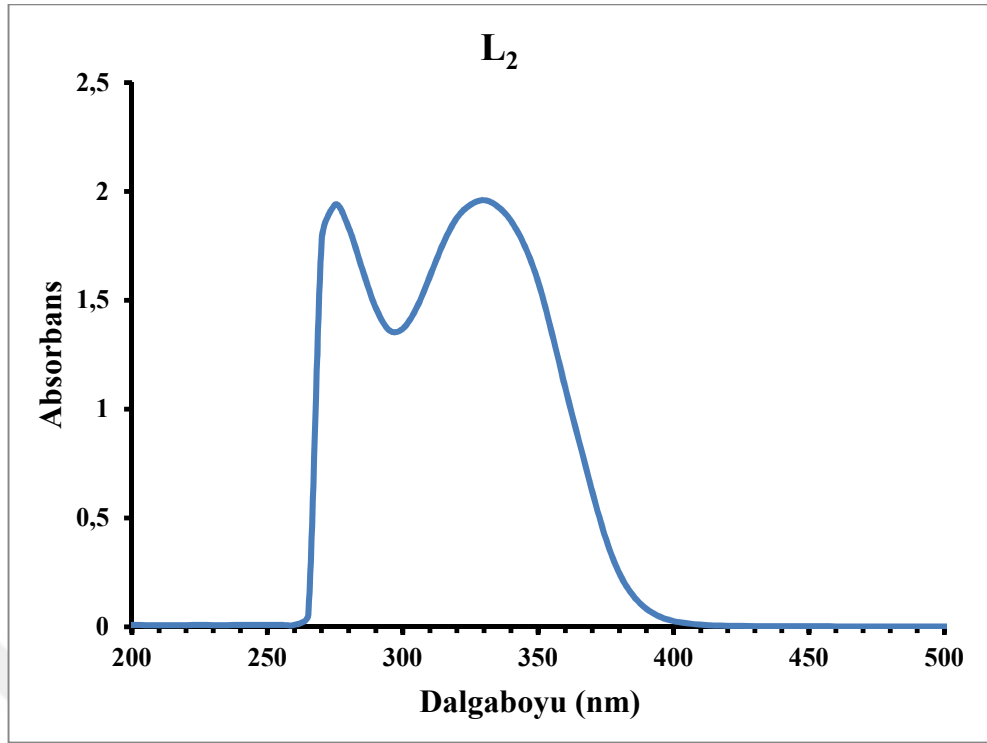
Şekil 4.20. L₂ Ligandının FT-IR Spektrumu



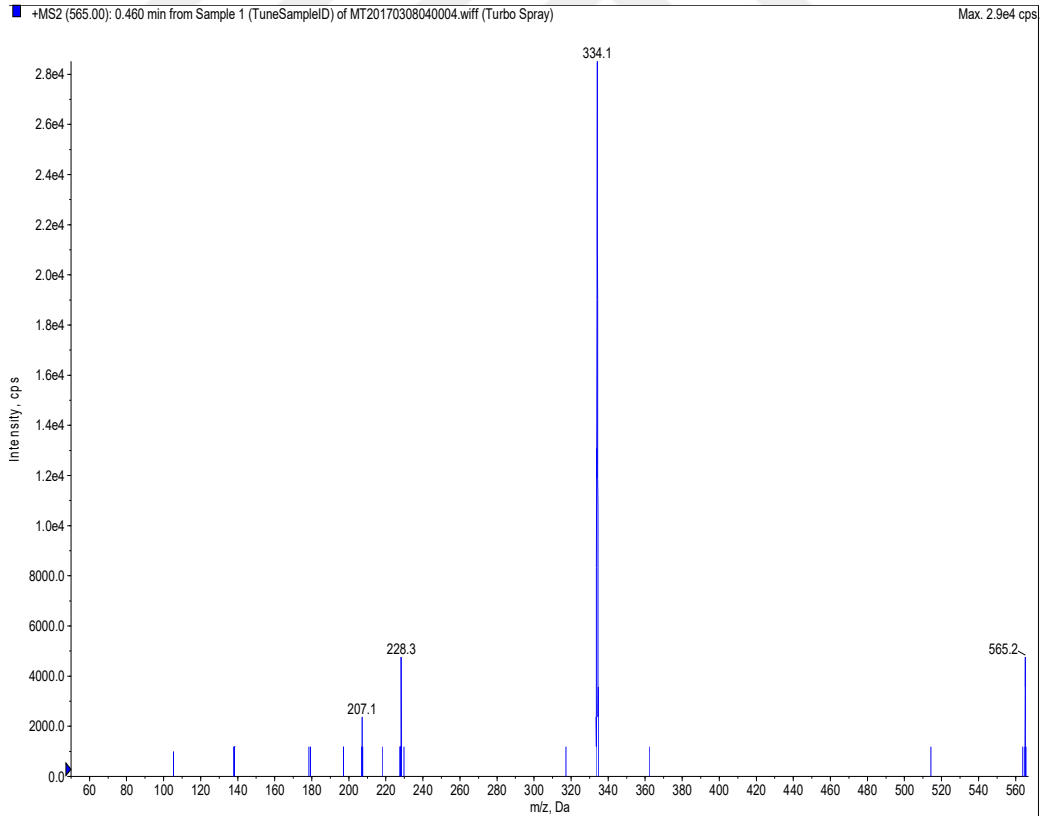
Şekil 4.21. L₂ Ligandının ¹H NMR Spektrumu



Şekil 4.22 L₂ Ligandının ¹³C NMR Spektrumu



Şekil 4.23. L₂ Ligandının UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.24. L₂ ligandının LC-MS/MS Kütle Spektrumu

4.1.6. [Cr(L₂)Cl₂]Cl·4H₂O Metal Kompleksinin Analiz Verileri

FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

L₂ Ligandının [Cr(L₂)Cl₂]Cl·4H₂O Metal Kompleksinin FT-IR spektrumunda 3061 cm^{-1} 'de aromatik halkalardaki karbonlara ait (C-H), 2969 cm^{-1} 'de alifatik karbon atomlarına ait (C-H), 1241 cm^{-1} eterik yapıya ait (C-O-C), 491 cm^{-1} 'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Cr-N), 510 cm^{-1} 'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Cr-O), 1641, cm^{-1} 'de imin grubuna ait (C=N) gerilme titreşim bantları gözlenmiştir.

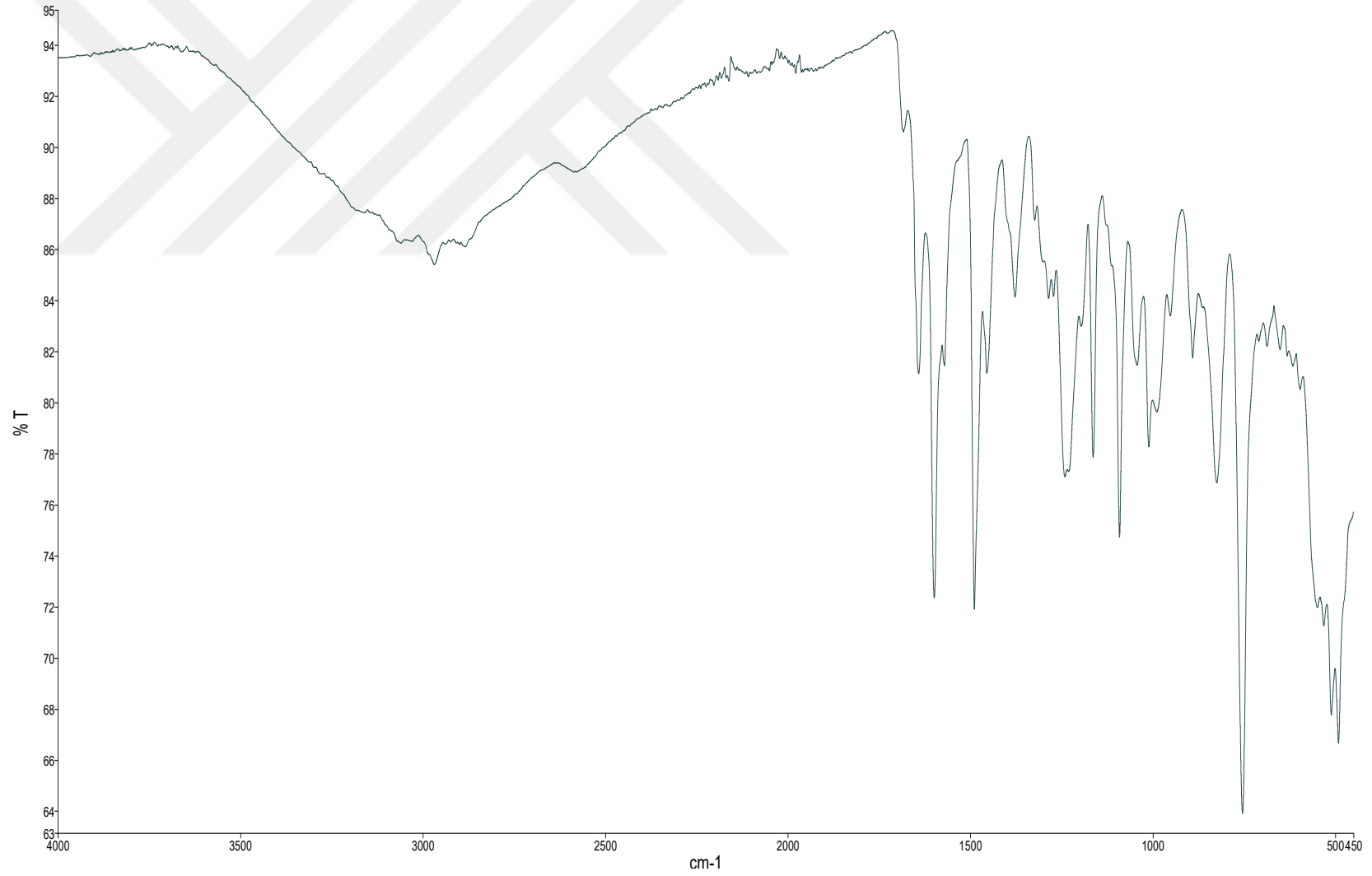
Elementel Analiz (C, H, N) Hesaplanan: C₃₄H₃₄Cl₅CrN₂O₆ (795,9 g/mol); C, 51.31; H, 4.31; N, 3.52. *Bulunan:* C, 51.48; H, 4.41; N, 3.30 %.

UV-Vis (λ_{max} nm (Abs.)); 270 (1.287), 320 (1.167), 410 (0.47).

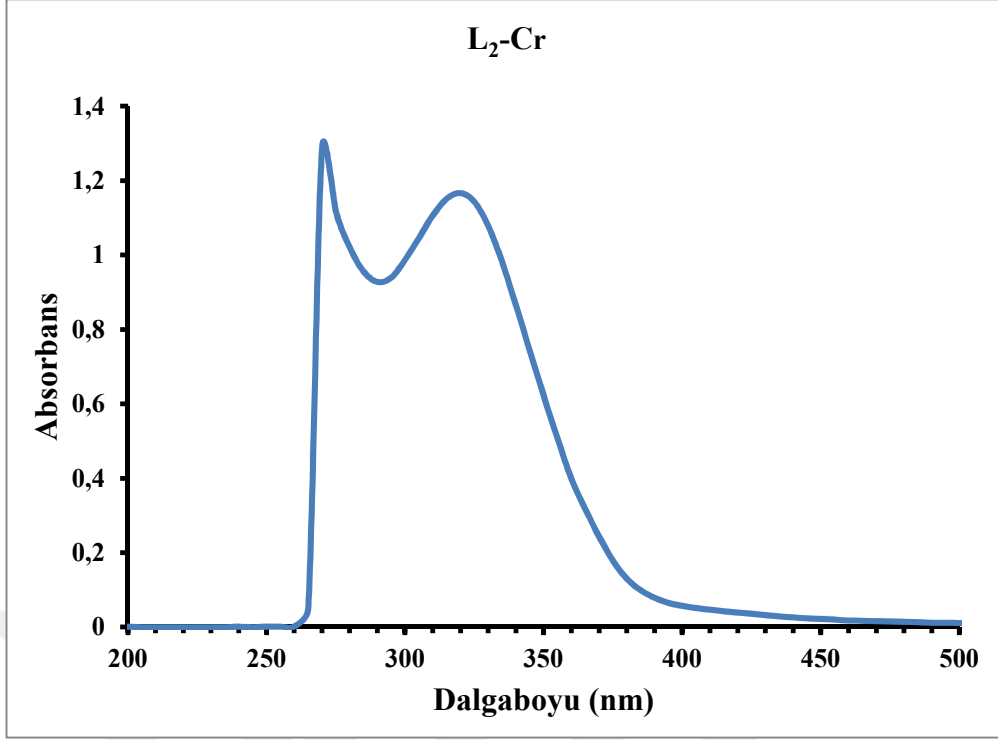
Manyetik Duyarlılık (μ_{eff} , BM): 3.25

İletkenlik ($\mu\text{S/cm}$); 38.1

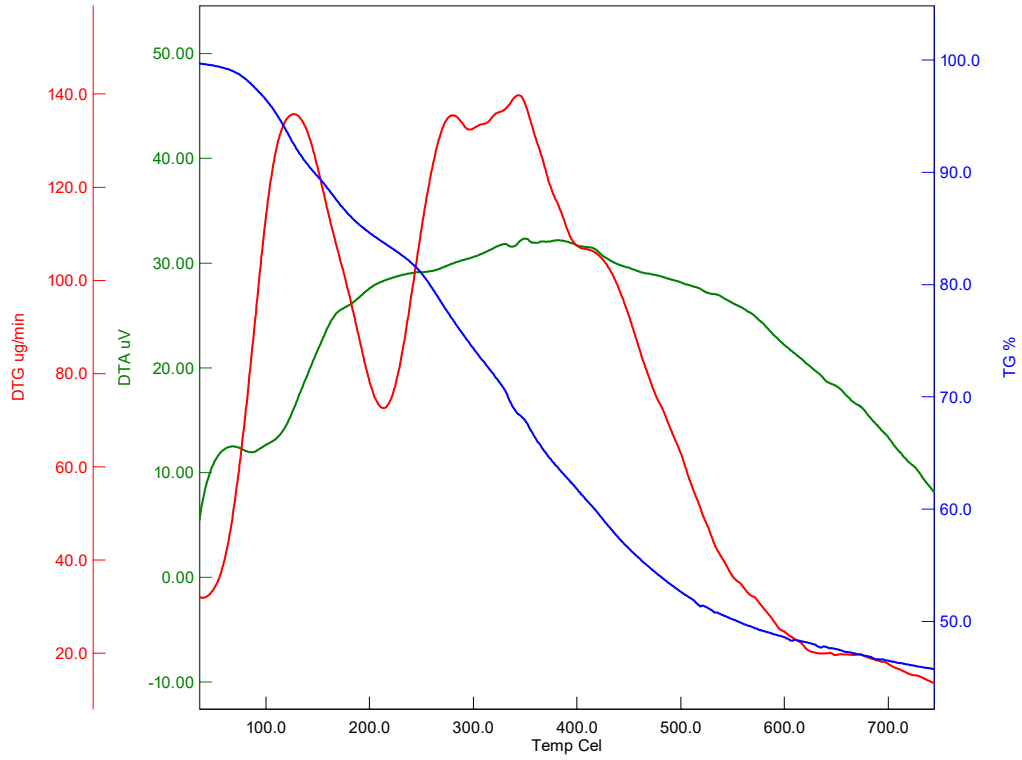
LC/MS/MS, m/z: 796.1 [Cr(L₂)Cl₂]Cl·4H₂O+H]⁺



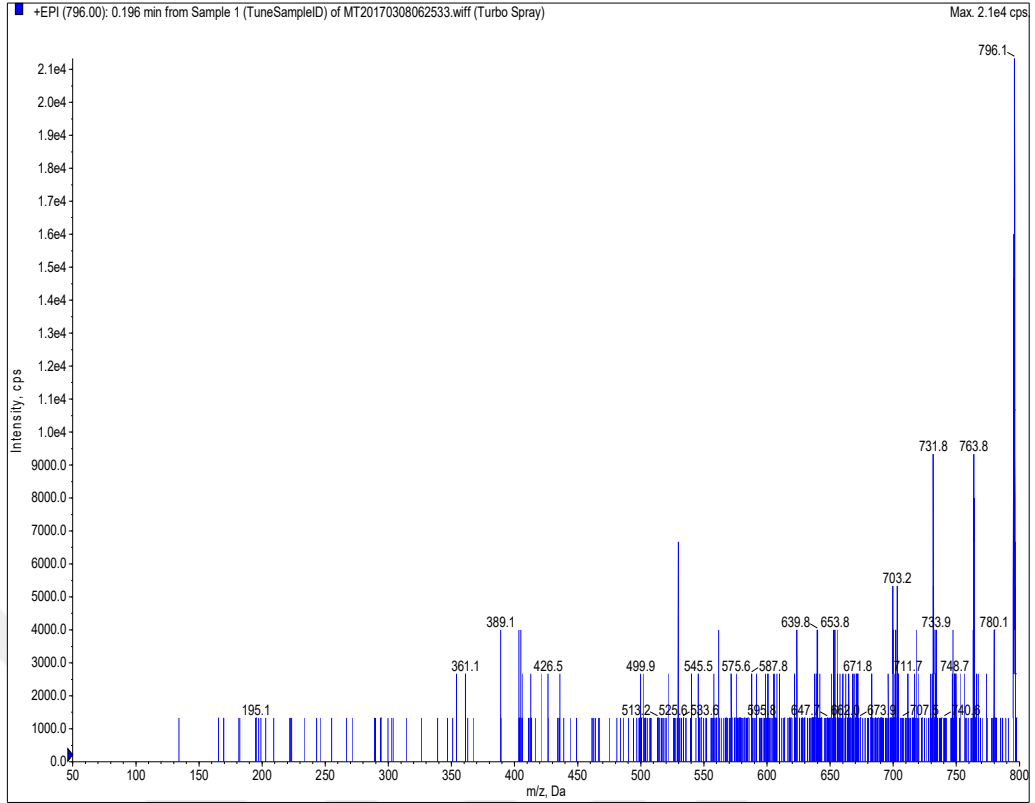
Şekil 4.25. [Cr(L₂)Cl₂]Cl·4H₂O Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.26. $[\text{Cr}(\text{L}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.27. $[\text{Cr}(\text{L}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi



Şekil 4.28. $[\text{Cr}(\text{L}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektrumu

4.1.7. $[\text{Fe}(\text{L}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Analiz Verileri

FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

$[\text{Fe}(\text{L}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Metal kompleksinin FT-IR spektrumunda 3072 cm^{-1} 'de aromatik halkardaki karbonlara ait (C-H), 2968 cm^{-1} 'de alifatik karbon atomlarına ait (C-H), 1245 cm^{-1} eterik yapıya ait (C-O-C), 483 cm^{-1} 'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Fe-N), 506 cm^{-1} 'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Fe-O), 1643 cm^{-1} 'de imin grubuna ait (C=N) gerilme titreşim bantları gözlenmiştir.

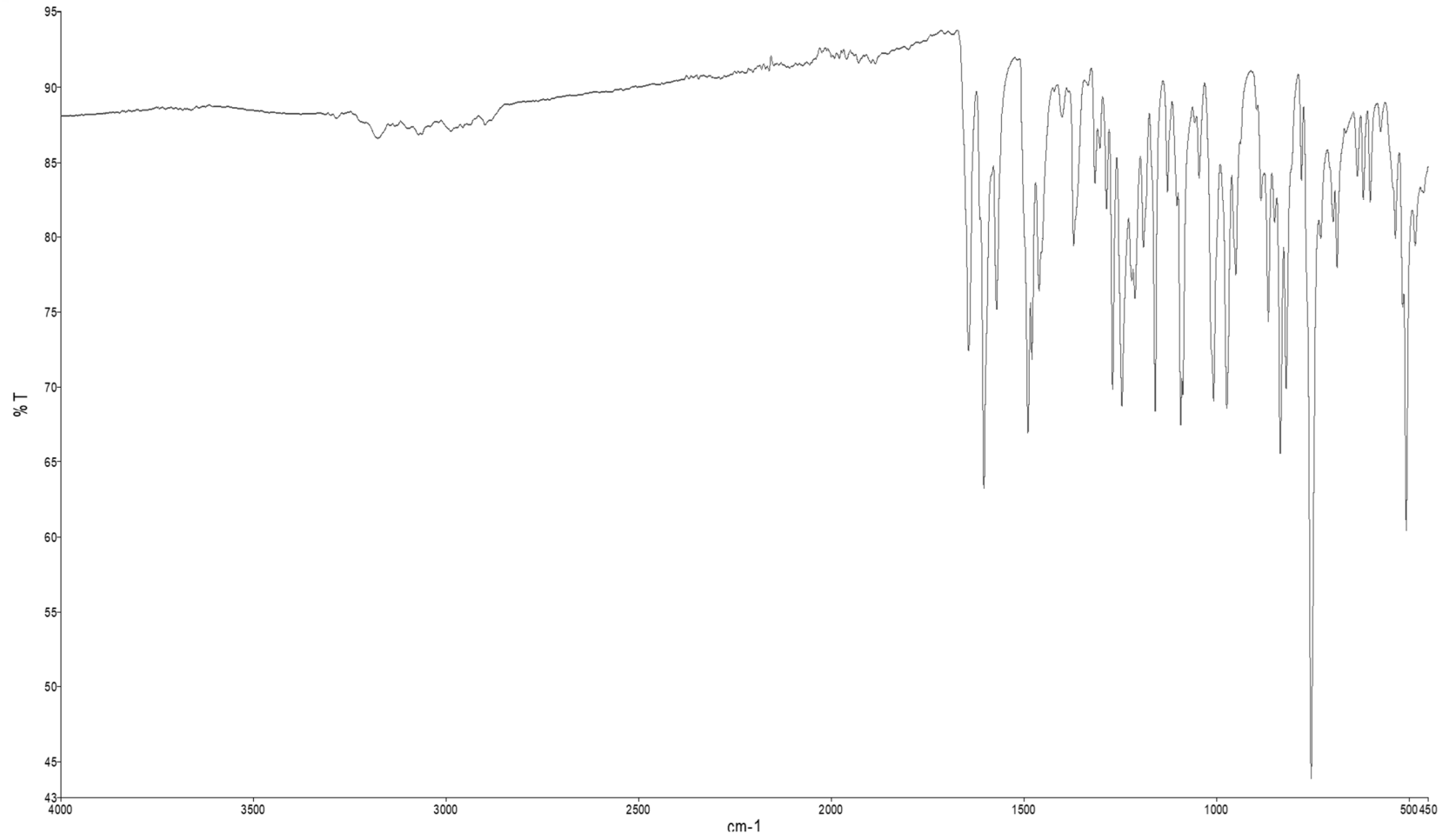
Elementel Analiz (C, H, N) Hesaplanan: $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{Cl}_5\text{FeN}_2\text{O}_6$ (799,75 g/mol); C, 51.06; H, 4.29; N, 3.50. *Bulunan:* C, 50.47; H, 3.42; N, 3.43 %.

UV-Vis (λ_{max} nm (Abs.)): 275 (1.520), 325 (1.544), 475 (0.8)

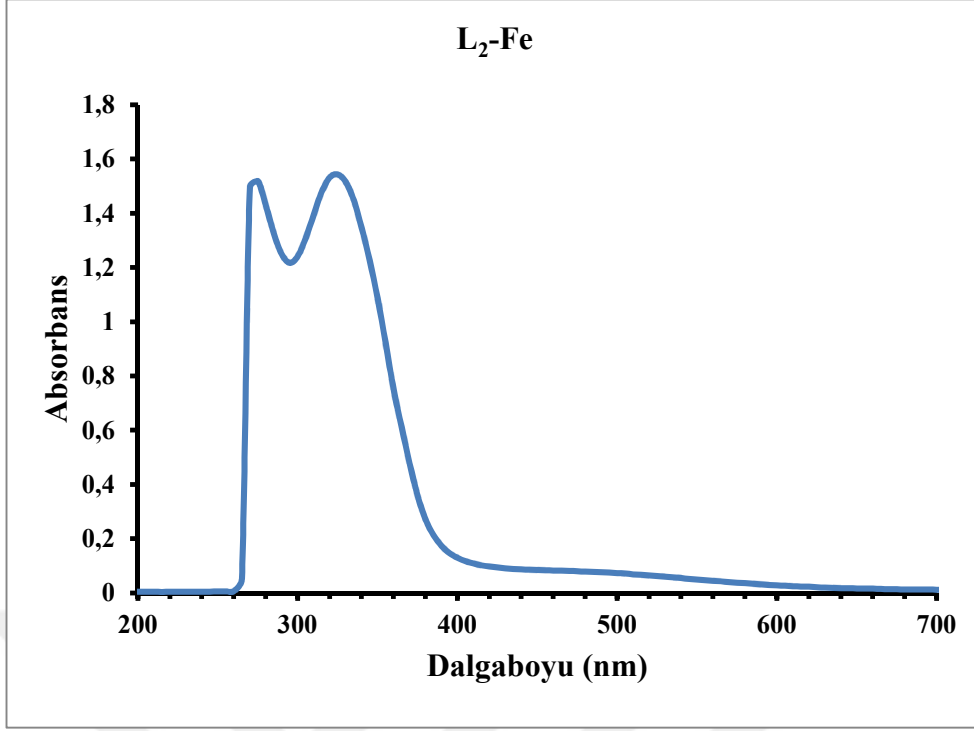
Manyetik Duyarlılık (μ_{eff} , BM): 5.35

İletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}$) : 37.6

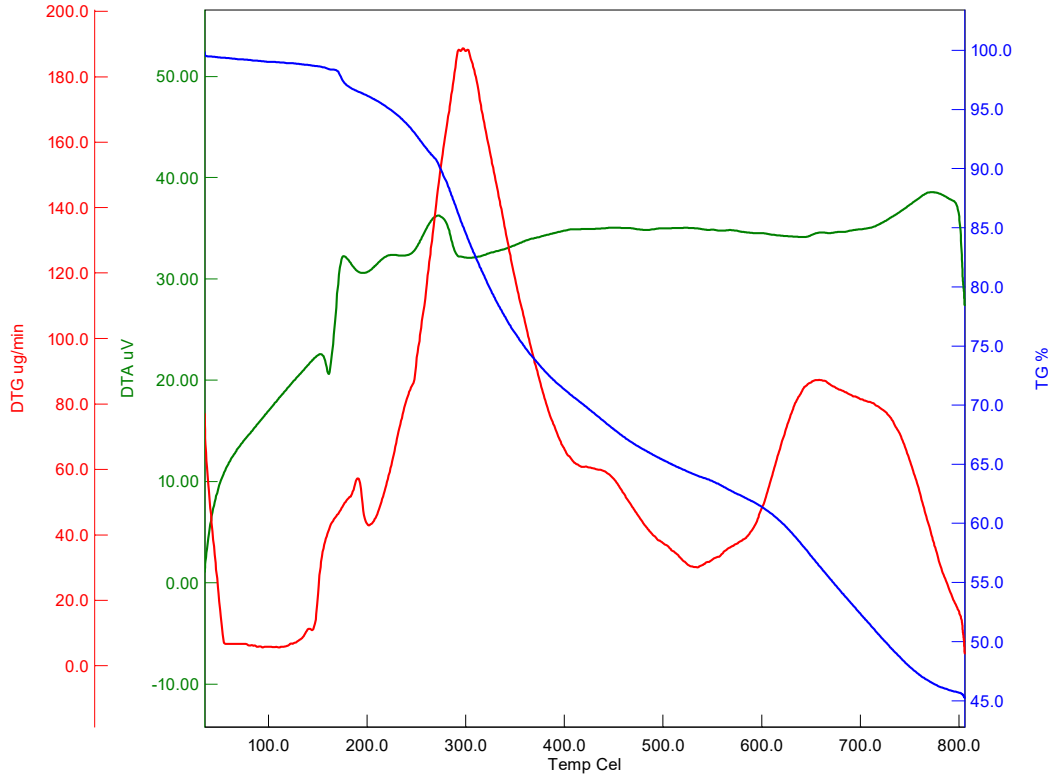
LC/MS/MS, m/z: 799.6 $[[\text{Fe}(\text{L}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]^+$



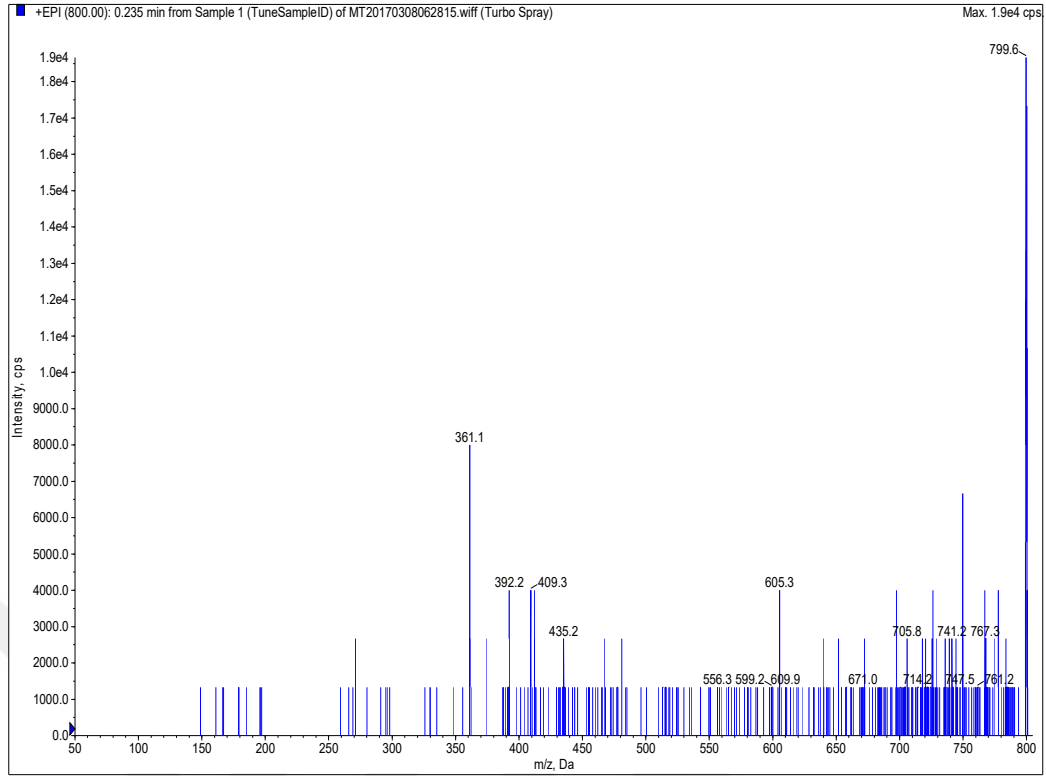
Şekil 4.29. [Fe(L₂)Cl₂]Cl·4H₂O Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.30. [Fe(L₂)Cl₂]Cl·4H₂O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.31. [Fe(L₂)Cl₂]Cl·4H₂O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi



Şekil 4.32. $[\text{Fe}(\text{L}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektrumu

4.1.8. $[\text{Ru}(\text{L}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Analiz Verileri

FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

$[\text{Ru}(\text{L}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Metal kompleksinin FT-IR spektrumunda 3070 cm^{-1} 'de aromatik halkardaki karbonlara ait (C-H), 2989 cm^{-1} 'de alifatik karbon atomlarına ait (C-H), 1230 cm^{-1} eterik yapıya ait (C-O-C), 489 cm^{-1} 'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Ru-N), 539 cm^{-1} 'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Ru-O), 1641 cm^{-1} 'de imin grubuna ait (C=N) gerilme titreşim bantları gözlenmiştir.

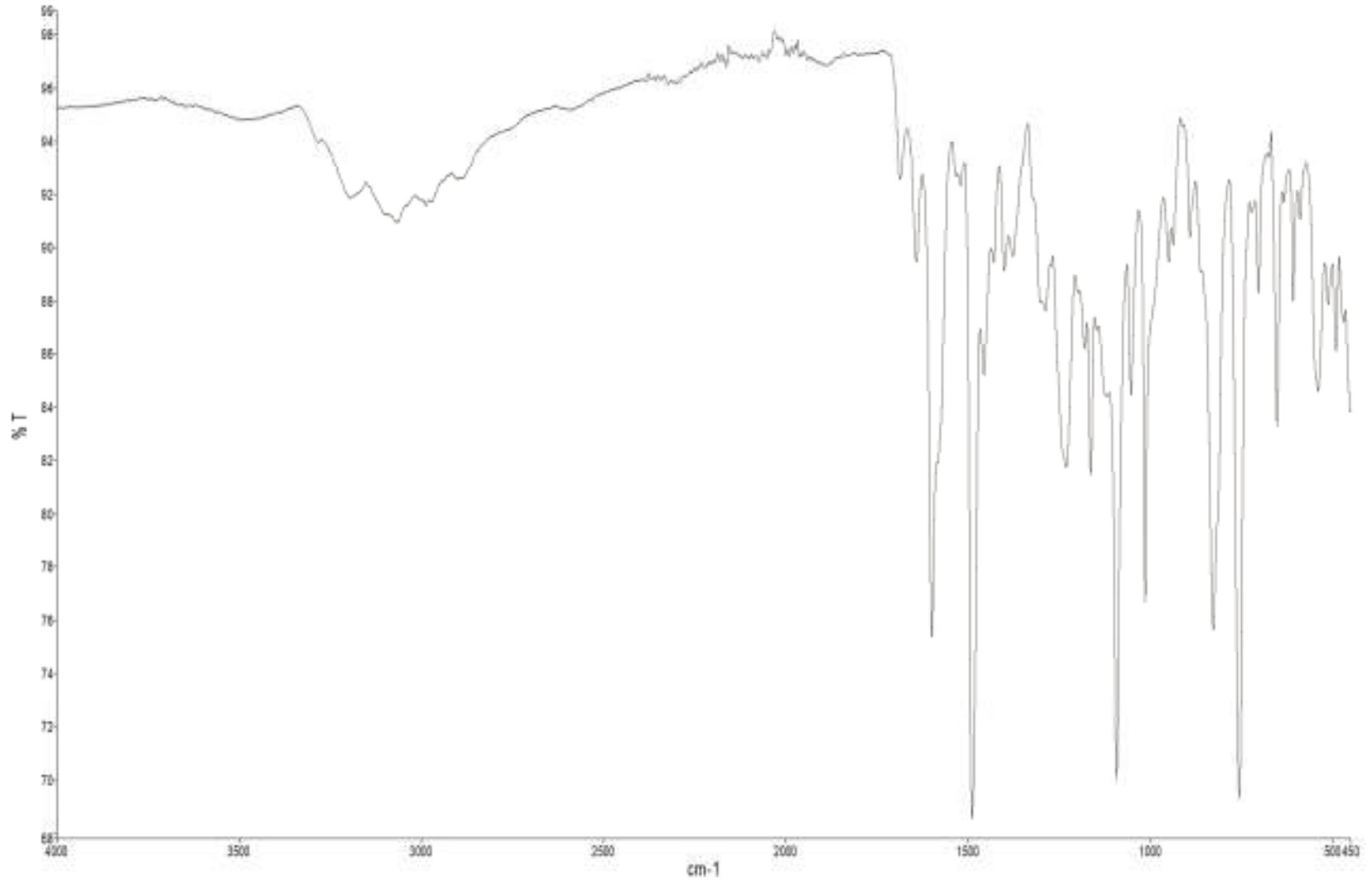
Elementel Analiz (C, H, N), Hesaplanan: $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{Cl}_5\text{N}_2\text{O}_8\text{Ru}$ (881,01 g/mol); C, 46.35; H, 4.35 N, 3.18. *Bulunan:* C, 45.38; H, 4.04; N, 3.82 %.

UV-Vis (λ_{max} nm (Abs.)); 270 (0.531), 315 (0.359), 515 (0.138)

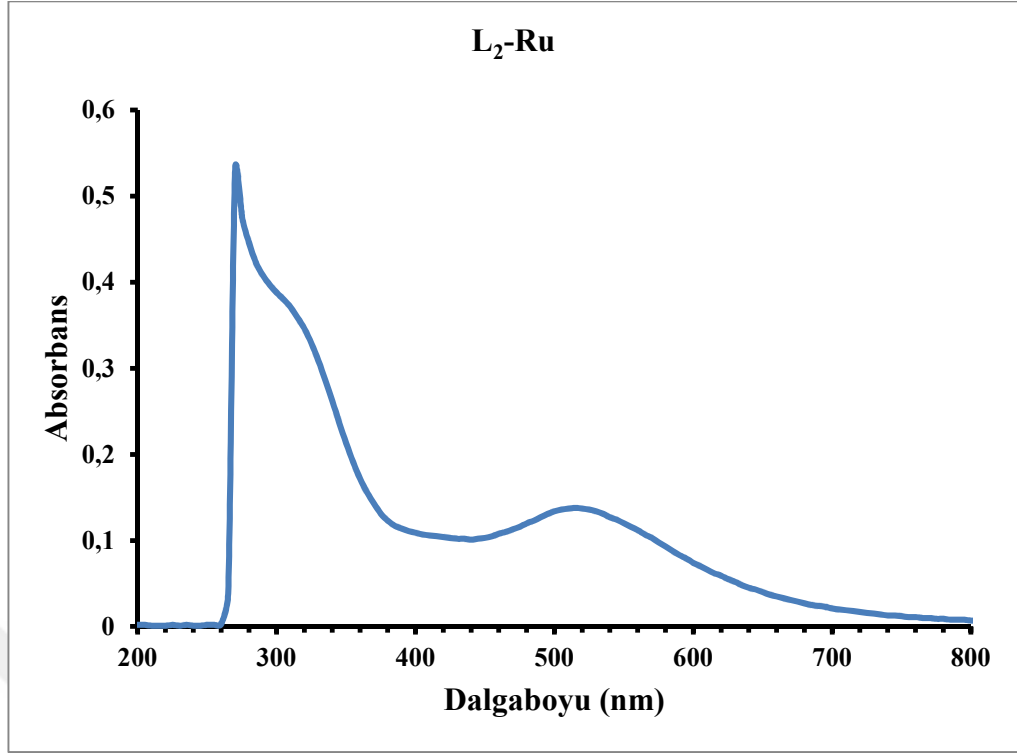
Manyetik Duyarlılık (μ_{eff} , BM); 1,23

İletkenlik ($\mu\text{S/cm}$); 23.9

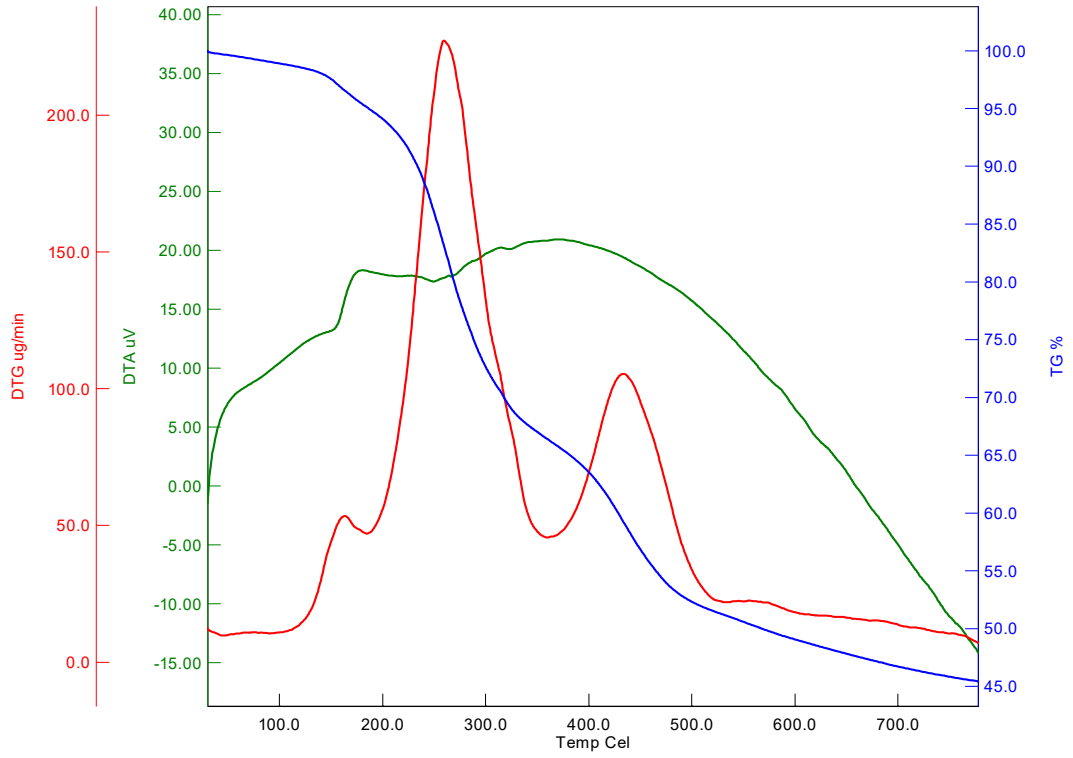
LC/MS/MS, m/z: 882.4 $[[\text{Ru}(\text{L}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}]^+$



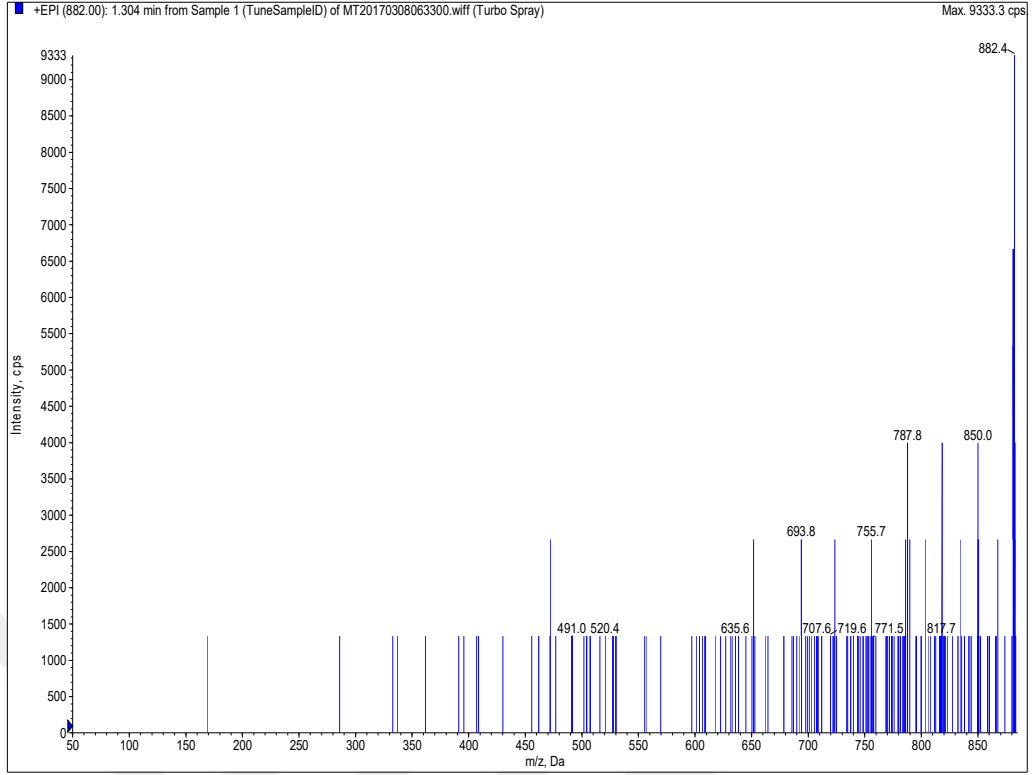
Şekil 4.33. [Ru(L₂)Cl₂]Cl·6H₂O Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.34. [Ru(L₂)Cl₂]Cl·6H₂O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.35. [Ru(L₂)Cl₂]Cl·6H₂O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi



Şekil 4.36. $[\text{Ru}(\text{L}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektrumu

4.1.9. L_3 Ligandı ve Metal Komplekslerinin Analiz Verileri

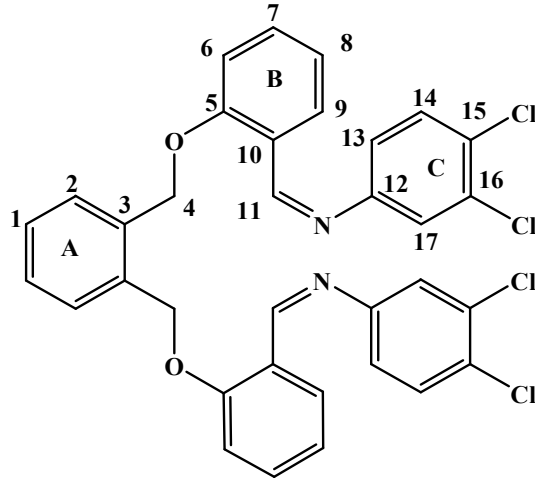
(L_3) ligandına ait;

FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

L_3 Ligandının FT-IR spektrumunda 3062 cm^{-1} 'de aromatik halkalarına ait (C-H), 2919 cm^{-1} 'de alifatik karbon atomlarına ait (C-H), 1615 cm^{-1} 'de imin grubuna ait (C=N) ve 1210 cm^{-1} ' eterik yapıya ait (C-O-C) gerilme titreşim bantları gözlenmiştir.

$^1\text{H NMR}$ ($\delta\text{ ppm}$):

5.30 (s, 4H, -OCH₂), 6.9-8.11 (m, 18H, ArH), 8.76 (d, 2H, N=C-H)



Şekil 4.36. L₃ Ligandının Numaralandırılmış Gösterimi

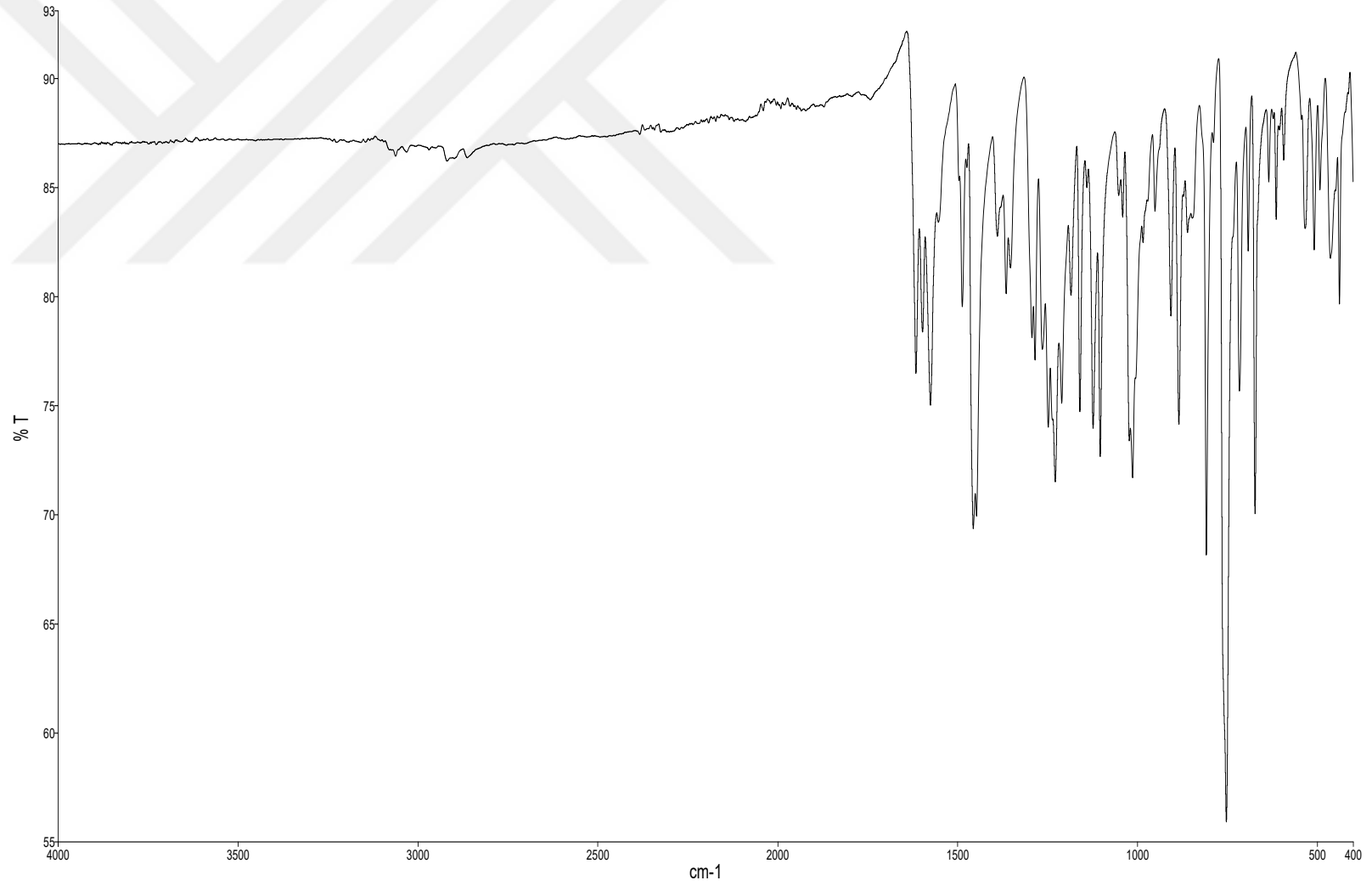
¹³C NMR (δ ppm):

68.80 (eterik yapıdaki (O-CH₂), C₍₄₎ karbonları); 112.59-134.61 (A, B ve C aromatik halkalarındaki karbonlar); 152.02 (C aromatik halkalarındaki (C-N), C₍₁₂₎ karbonları); 157.07 (B aromatik halkalarındaki fenolik (C-O), C₍₅₎ karbonları); 158.59 ((-HC=N), C₍₁₁₎ karbonu).

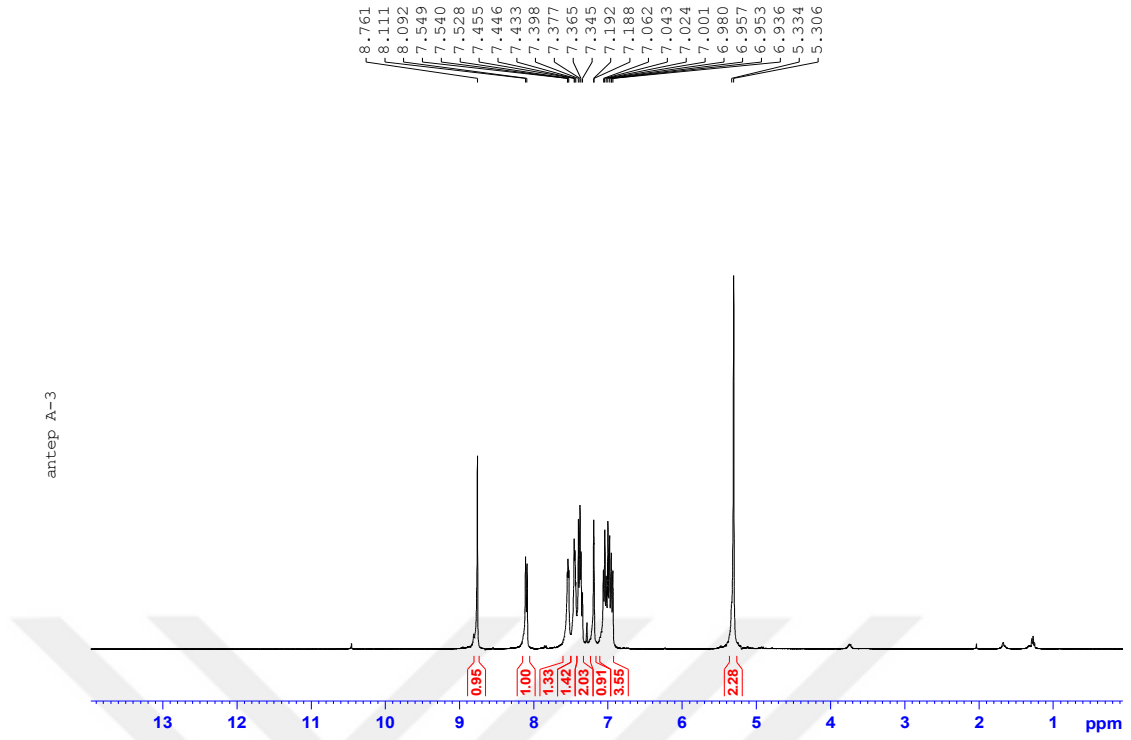
Elementel Analiz (C, H, N), Hesaplanan (Bulunan): C, 64.37 (63.94), H % 3.81 (3.72), N % 4.42 (4.42).

UV-Vis (λ_{max} nm (Abs.)): 275 (1.789), 330 (1.764)

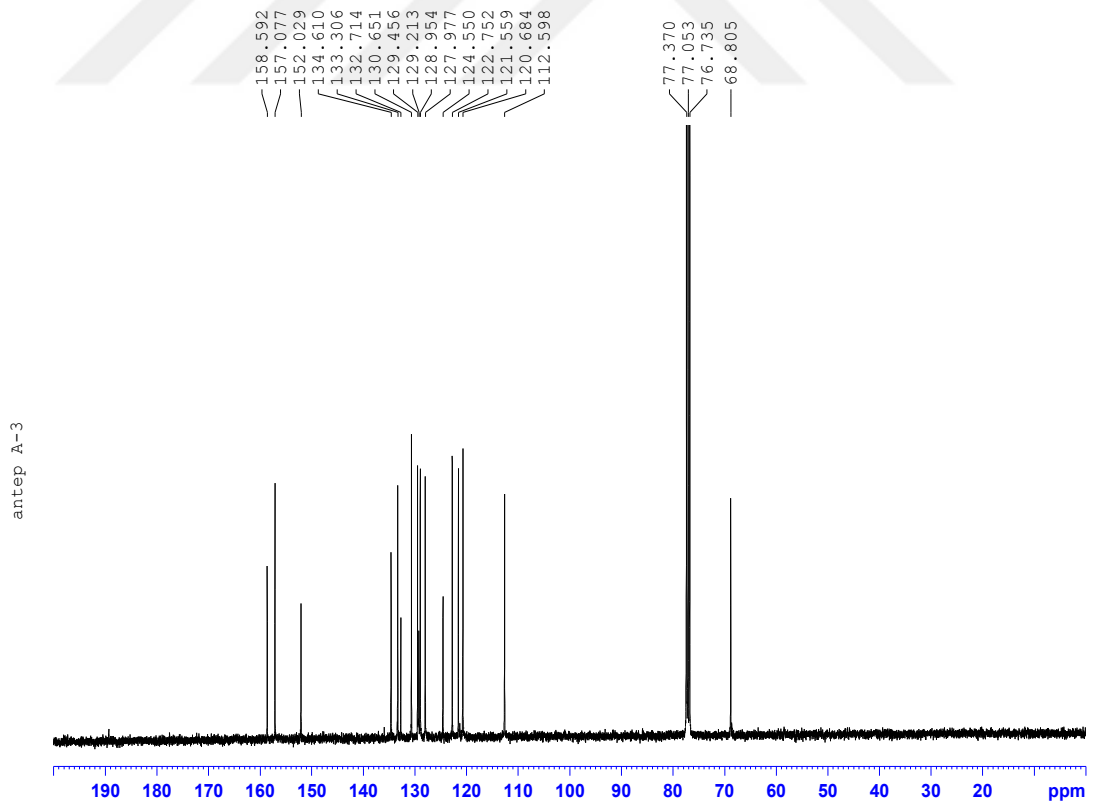
LC/MS/MS, m/z: 635.0 [L₃+H]⁺



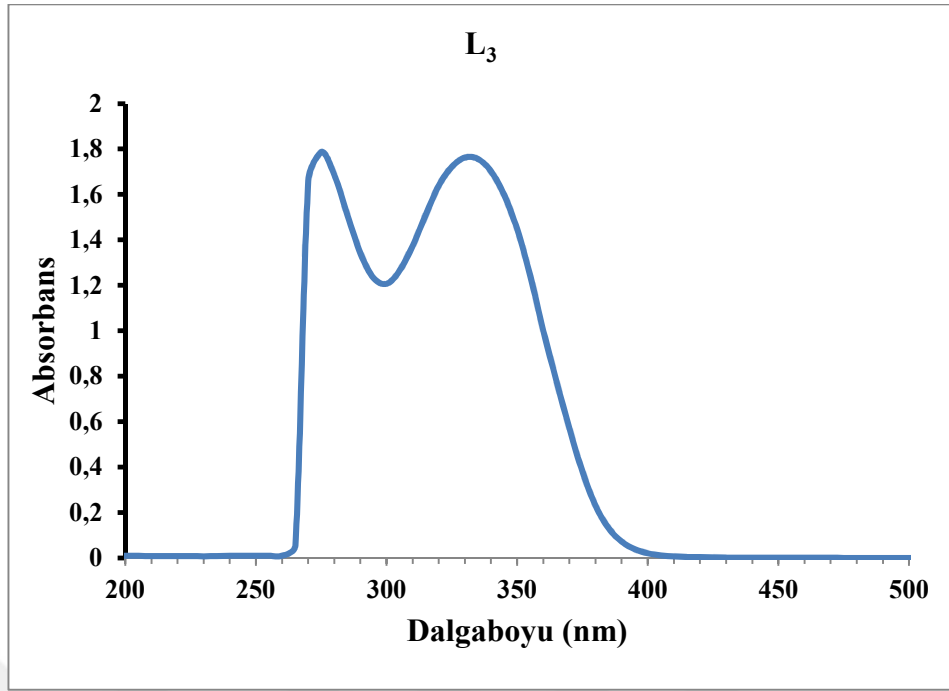
Şekil 4.37. L₃ Ligandının FT-IR Spektrumu



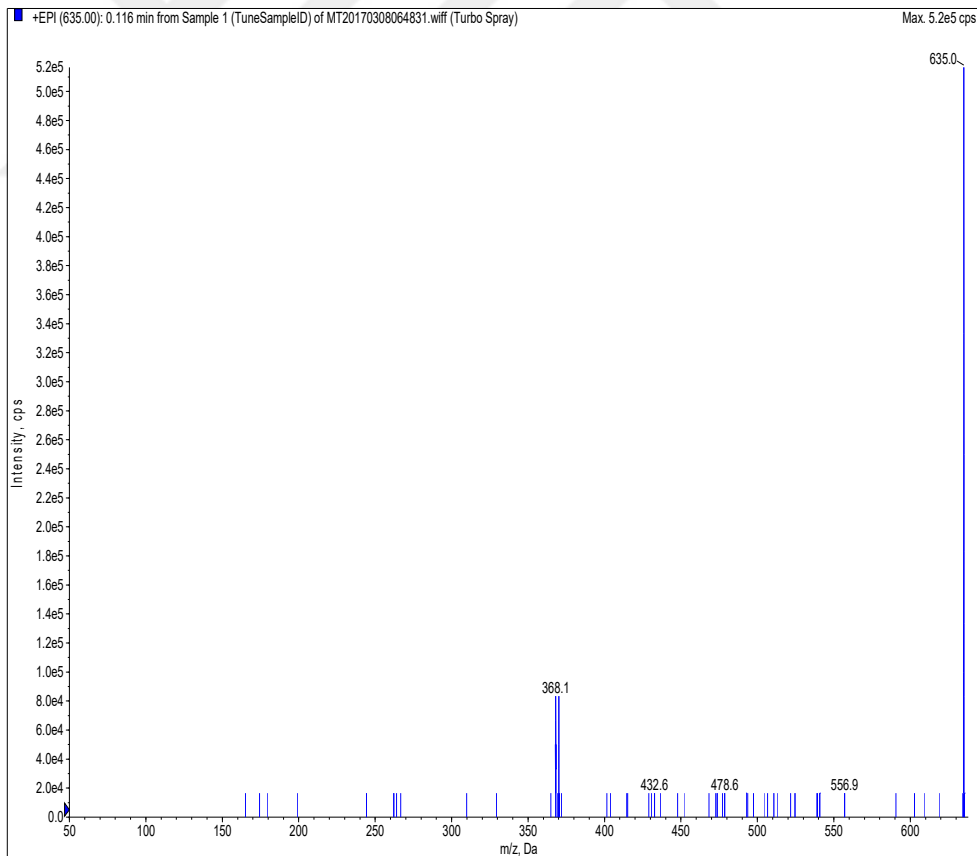
Şekil 4.38. L₃ Ligandının ¹H NMR Spektrumu



Şekil 4.39. L₃ Ligandının ¹³C NMR Spektrumu



Şekil 4.40. L₃ Ligandının UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.41. L₃ Ligandının LC-MS/MS Kütle Spektrumu

4.1.10. [Cr(L₃)Cl₂]Cl Metal Kompleksinin Analiz Verileri

FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

[Cr(L₂)Cl₂]Cl Metal kompleksinin FT-IR spektrumunda 3064 cm^{-1} 'de aromatik halkalardaki karbonlara ait (C-H), 2970 cm^{-1} 'de alifatik karbon atomlarına ait (C-H), 1230 cm^{-1} ' eterik yapıya ait (C-O-C), 475 cm^{-1} 'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Cr-N), 513 cm^{-1} 'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Cr-O), 1633 cm^{-1} 'de imin grubuna ait (C=N) gerilme titreşim bantları gözlenmiştir.

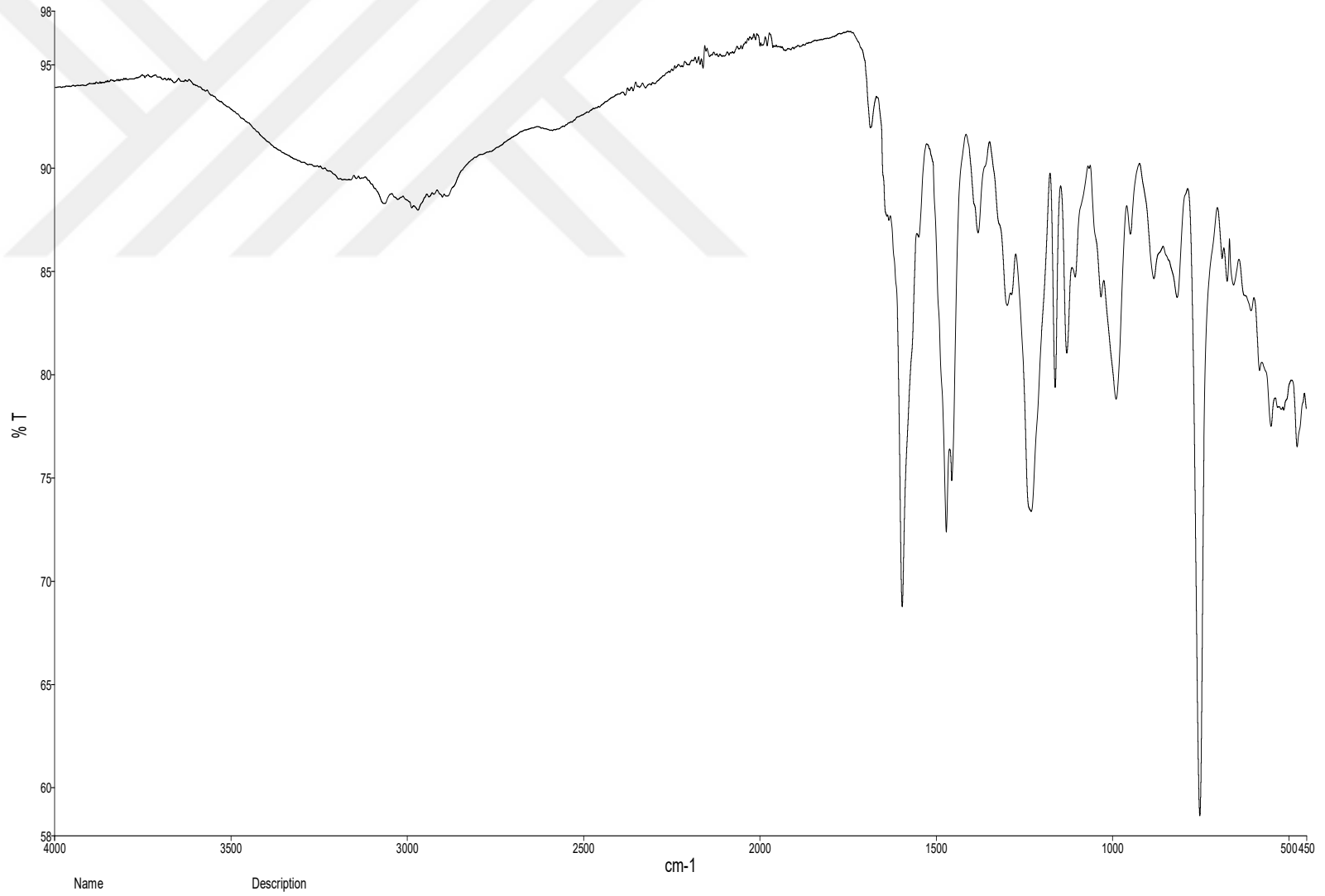
Elementel Analiz (C, H, N), Hesaplanan: C₃₄H₂₄Cl₇CrN₂O₂ (792,73 g/mol); C, 51.51; H, 3.05; N, 3.53. *Bulunan:* C, 52.85; H, 3,93; N, 2,99 %.

UV-Vis (λ_{max} nm (Abs.)); 270 (1.249), 320 (0.922), 410 (0.055)

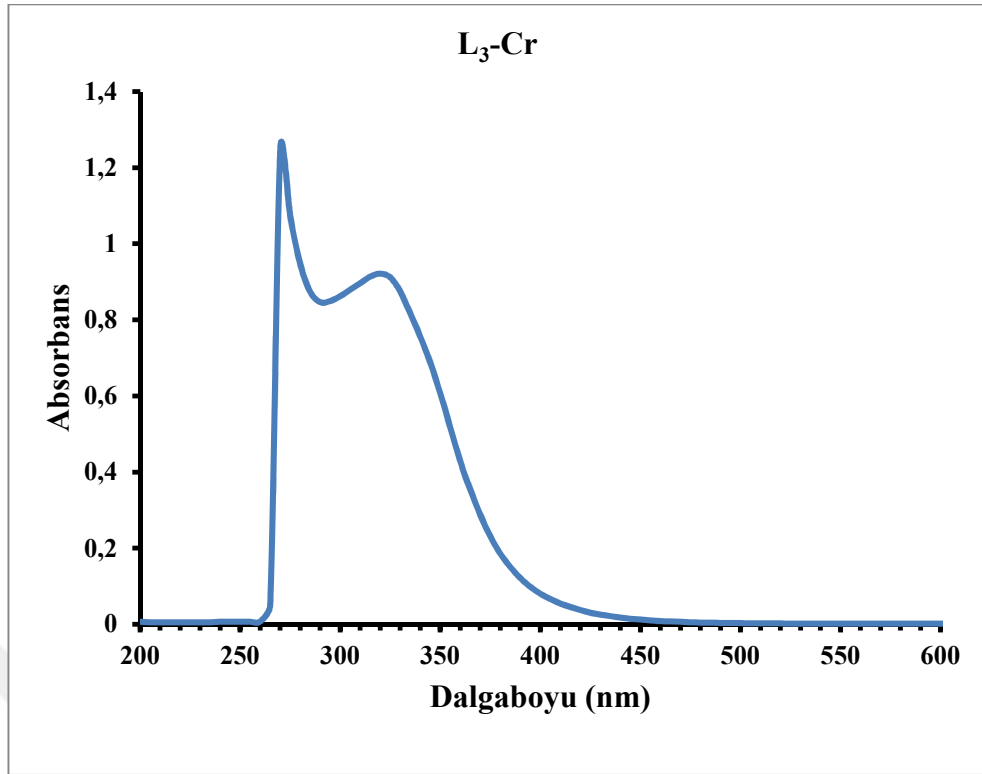
Manyetik Duyarlılık (μ_{eff} , BM): 2,60

İletkenlik ($\mu\text{S/cm}$): 21.63

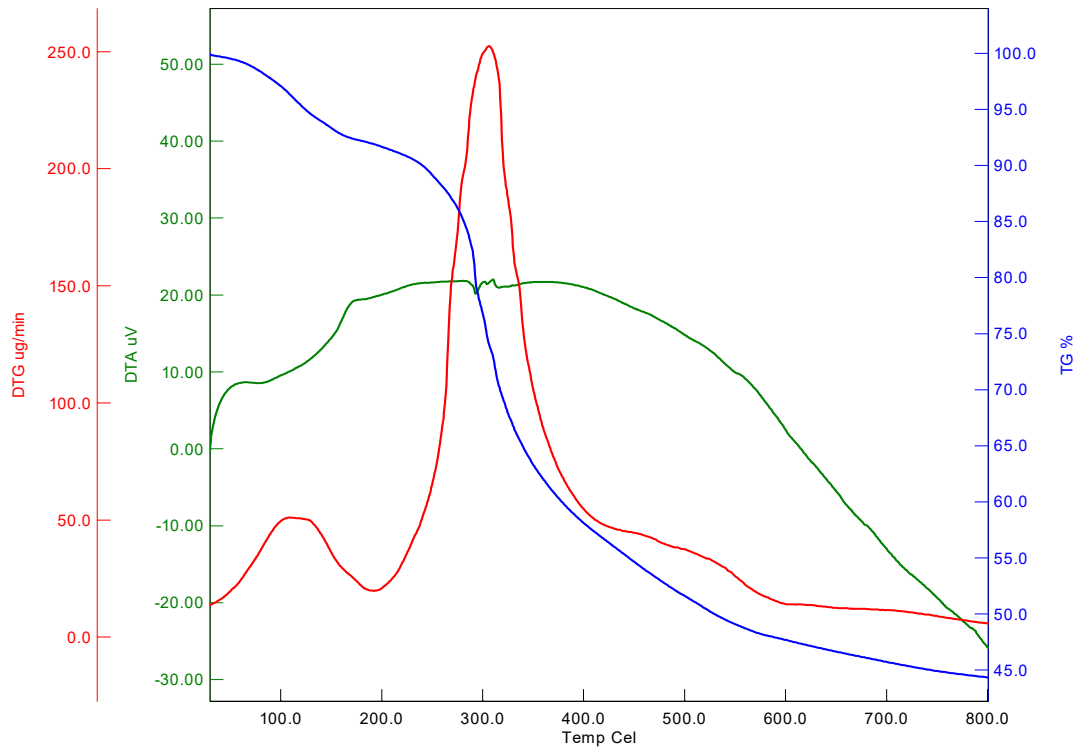
LC/MS/MS, m/z: 793.3 [[Cr(L₂)Cl₂]Cl+H]⁺



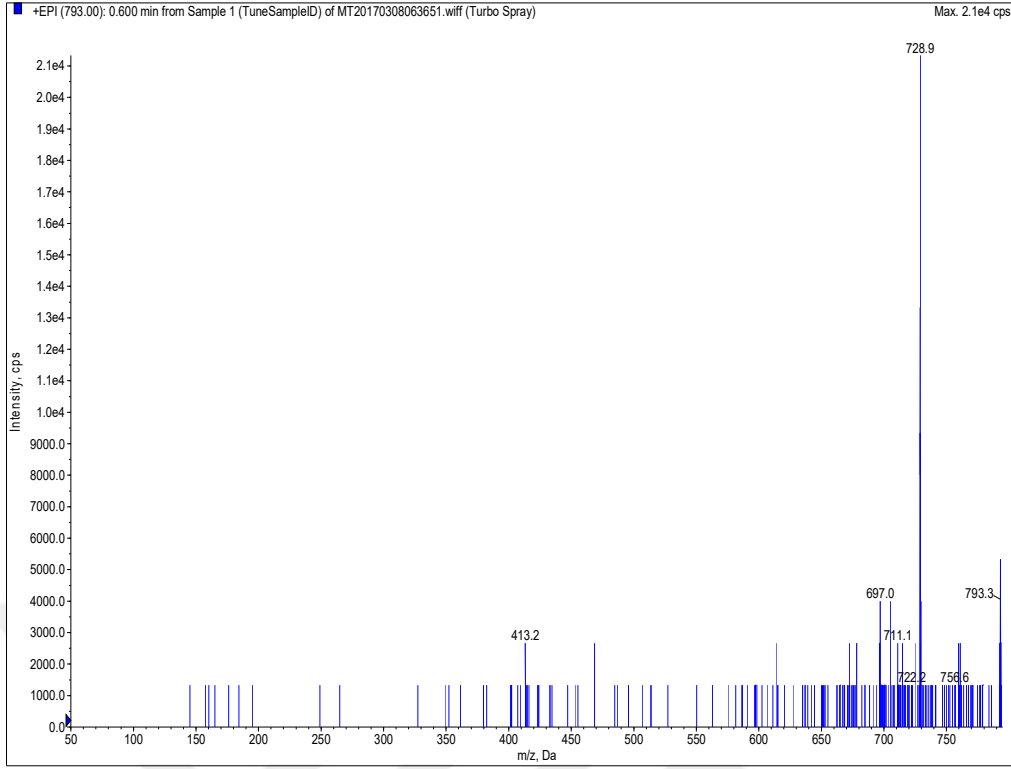
Şekil 4. 42. [Cr(L₃)Cl₂]Cl Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.43. [Cr(L₃)Cl₂]Cl Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.44. [Cr(L₃)Cl₂]Cl Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi



Şekil 4.45. $[\text{Cr}(\text{L}_3)\text{Cl}_2]\text{Cl}$ Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektrumu

4.1.11. $[\text{Fe}(\text{L}_3)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Analiz Verileri

FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

$[\text{Fe}(\text{L}_3)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Metal kompleksinin FT-IR spektrumunda 3072 cm^{-1} 'de aromatik halkalardaki karbonlara ait (C-H), 2970 cm^{-1} 'de alifatik karbon atomlarına ait (C-H), 1238 cm^{-1} ' eterik yapıya ait (C-O-C), 466 cm^{-1} 'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Fe-N), 549 cm^{-1} 'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Fe-O), 1645 cm^{-1} 'de imin grubuna ait (C=N) gerilme titreşim bantları gözlenmiştir.

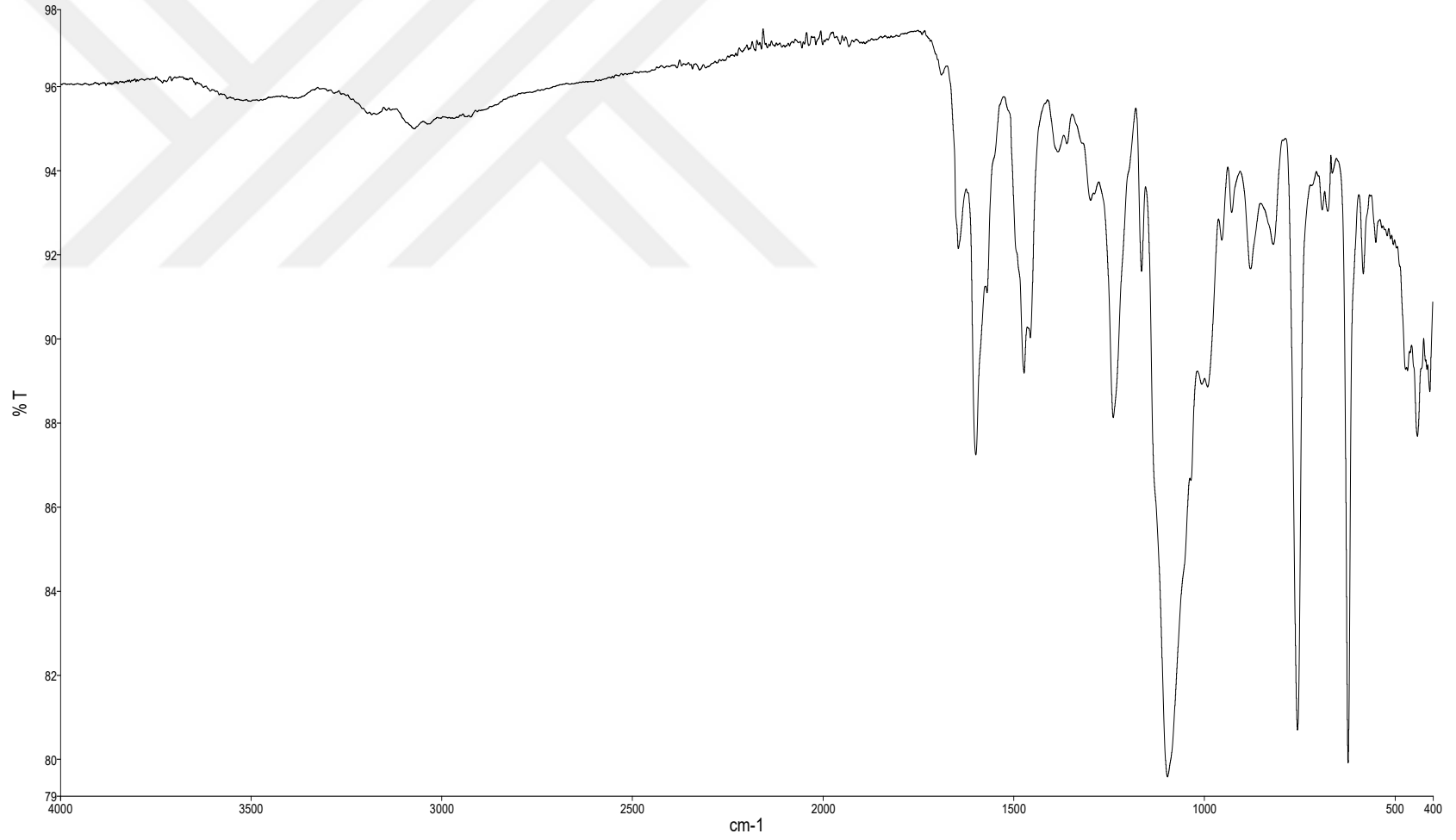
Elementel Analiz (C, H, N), Hesaplanan: $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{Cl}_7\text{FeN}_2\text{O}_6$ (868,64 g/mol); C, 47.01; H, 3.71; N, 3.22. *Bulunan:* C, 47.46; H, 2.97; N, 3.14 %.

UV-Vis (λ_{max} nm (Abs.)); 275 (0.535), 339 (0.504), 445 (0.047)

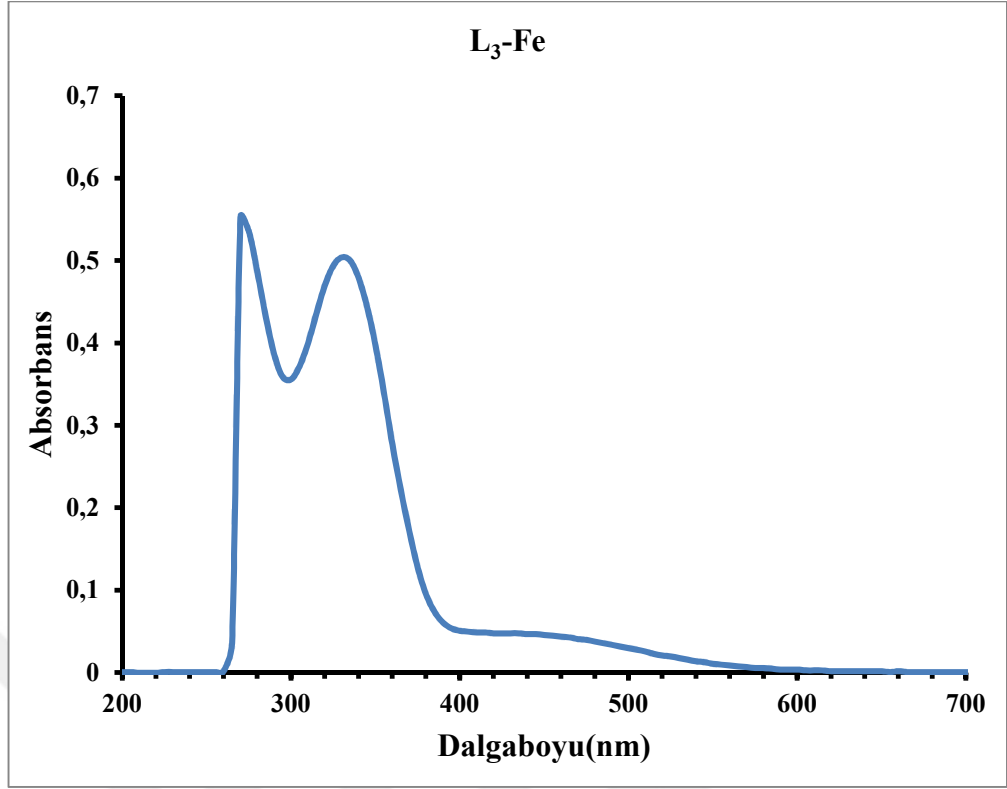
Manyetik Duyarlılık (μ_{eff} , BM): 6,12

İletkenlik ($\mu\text{S/cm}$): 36.7

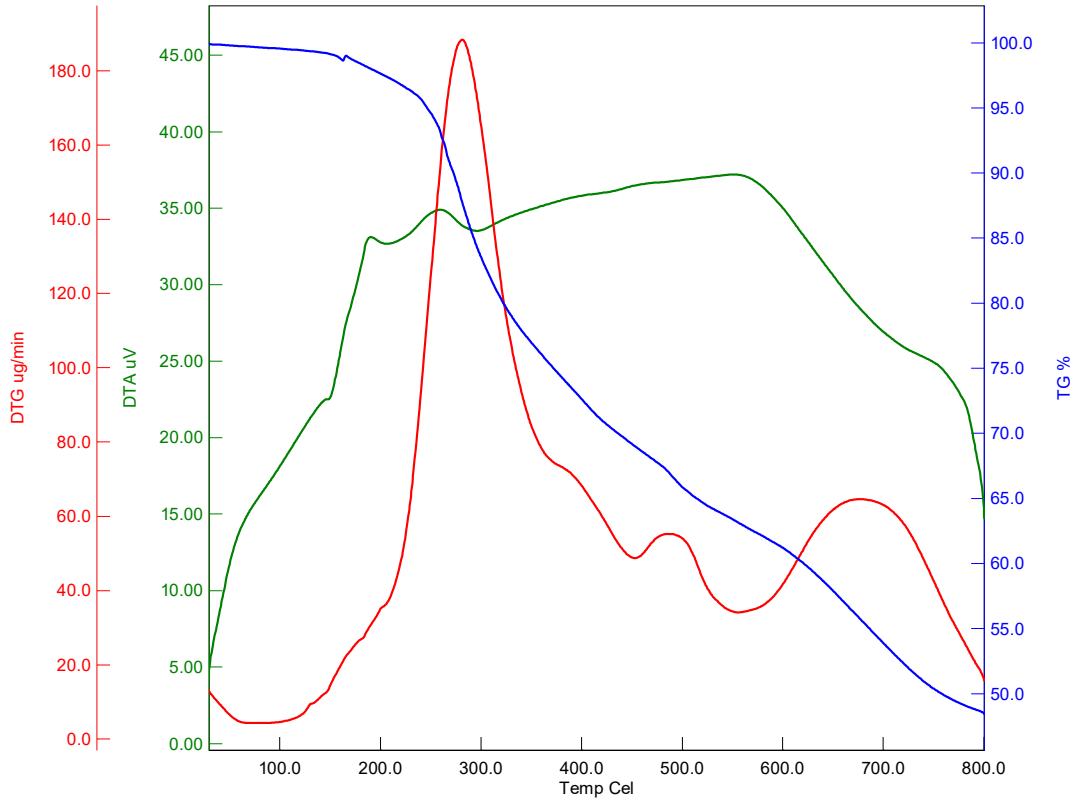
LC/MS/MS, m/z: 869.2 $[\text{Fe}(\text{L}_3)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}+\text{H}]^+$



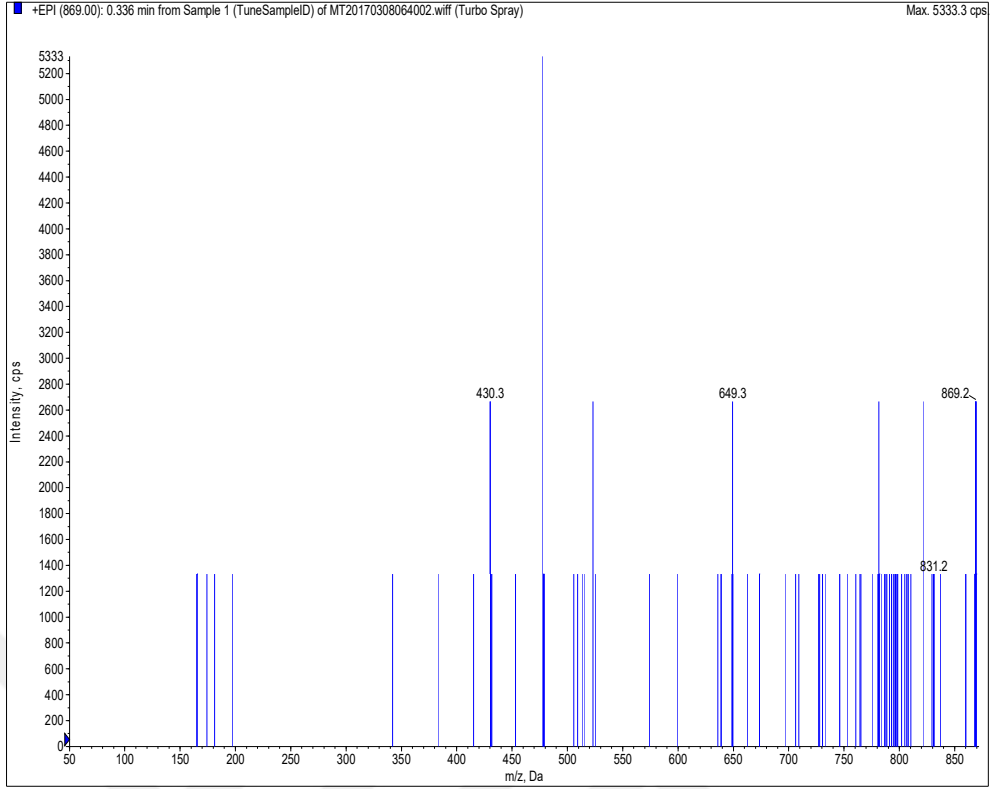
Şekil 4.46. [Fe(L₃)Cl₂]Cl·4H₂O Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.47. [Fe(L₃)Cl₂]Cl·4H₂O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.48. [Fe(L₃)Cl₂]Cl·4H₂O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi



Şekil 4.49. $[\text{Fe}(\text{L}_3)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektrumu

4.1.12. $[\text{Ru}(\text{L}_3)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Analiz Verileri

FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

$[\text{Ru}(\text{L}_3)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Metal kompleksinin FT-IR spektrumunda 3068 cm^{-1} 'de aromatik halkalardaki karbonlara ait (C-H), 2988 cm^{-1} 'de alifatik karbon atomlarına ait (C-H), 1236 cm^{-1} ' eterik yapıya ait (C-O-C), 467 cm^{-1} 'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Ru-N), 532 cm^{-1} 'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Ru-O), 1641 cm^{-1} 'de imin grubuna ait (C=N) gerilme titreşim bantları gözlenmiştir.

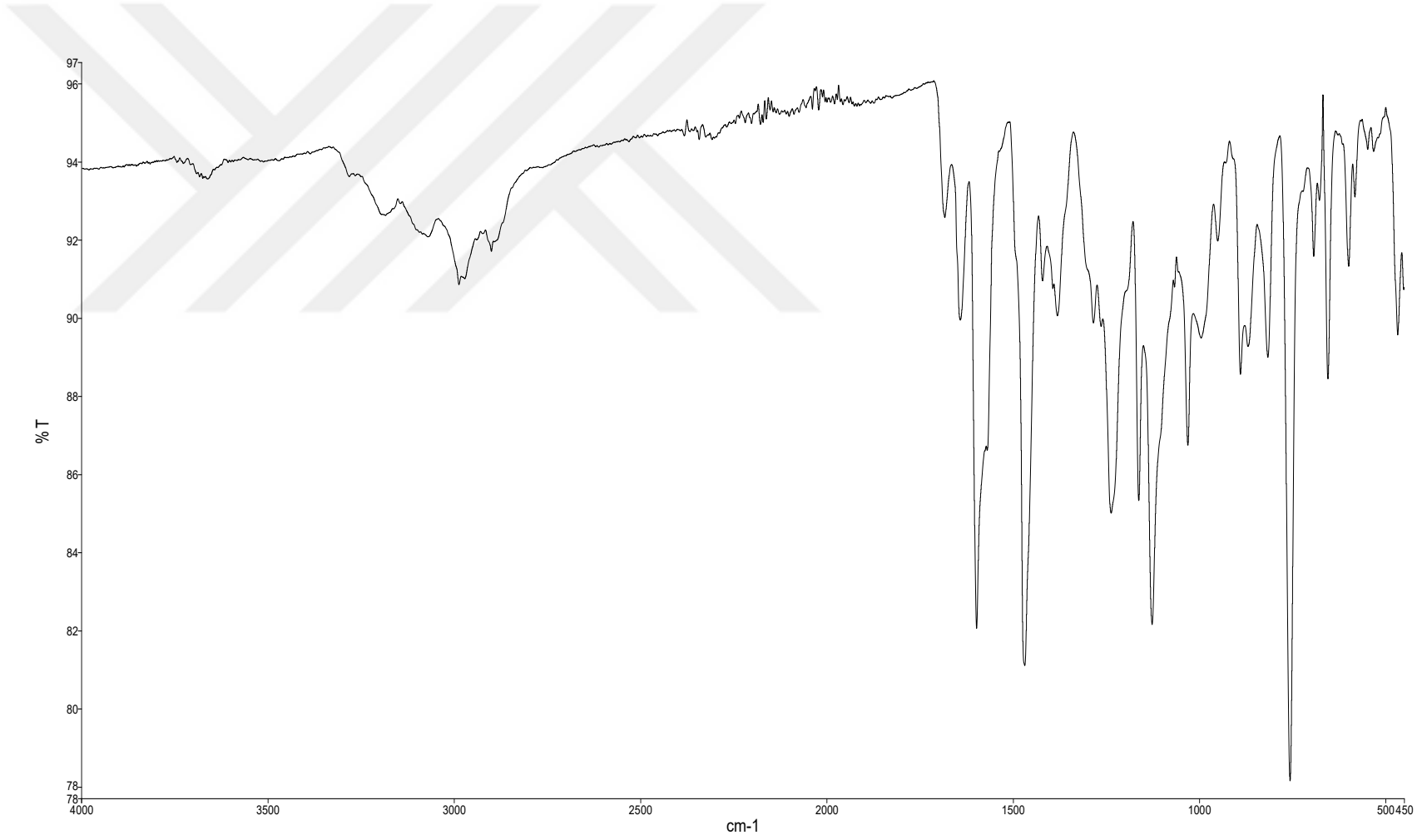
Elementel Analiz (C, H, N), *Hesaplanan*: $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{Cl}_7\text{N}_2\text{O}_8\text{Ru}$ (913,87 g/mol); C, 42,99; H, 3,82; N, 2,95. *Bulunan*: C, 42,39; H, 3,70; N, 3,55 %.

UV-Vis (λ_{max} nm (Abs.)); 270 (1.111), 310 (0.768), 555 (0.149).

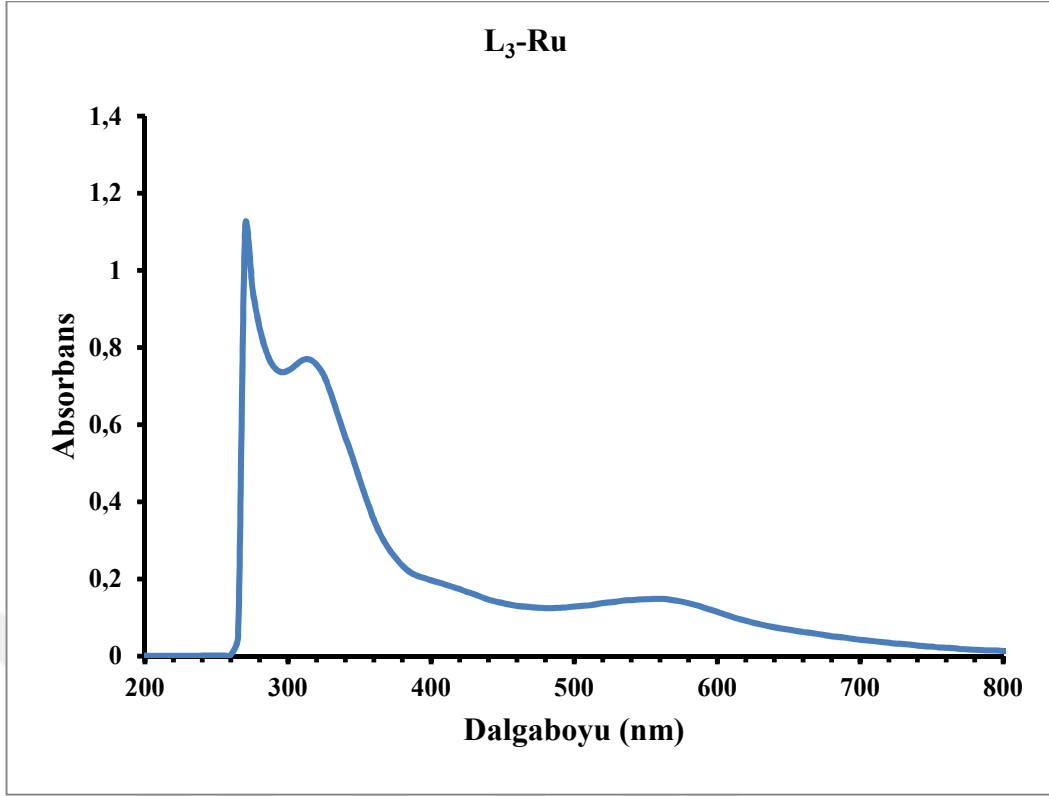
Manyetik Duyarlılık (μ_{eff} , BM): 0,82

İletkenlik ($\mu\text{S/cm}$): 13.83

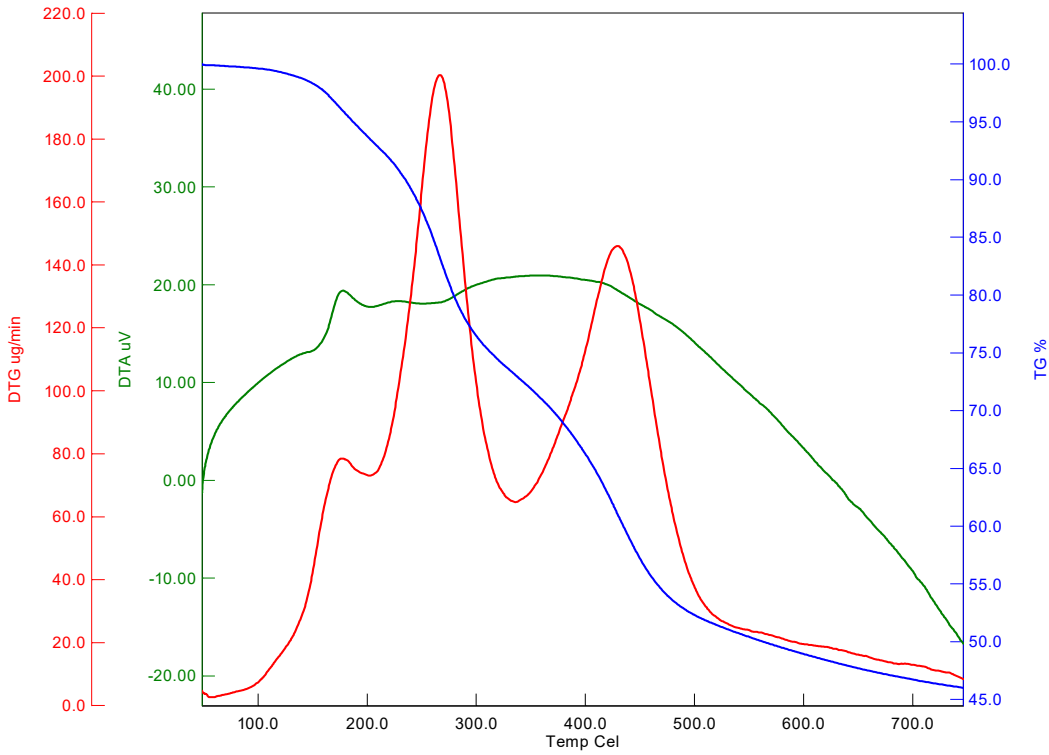
LC/MS/MS, m/z : 913.9 $[[\text{Ru}(\text{L}_3)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}]^+$



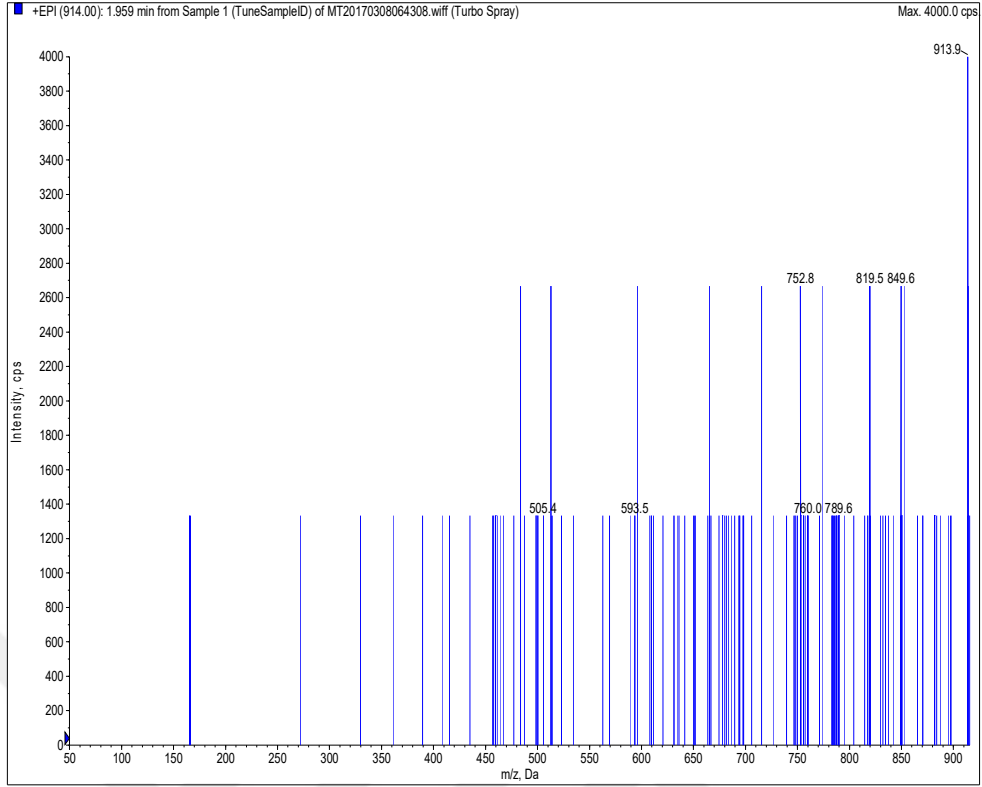
Şekil 4.50. [Ru(L₃)Cl₂]Cl·6H₂O Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.51. [Ru(L₃)Cl₂]Cl·6H₂O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.52. [Ru(L₃)Cl₂]Cl·6H₂O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi



Şekil 4.53. $[\text{Ru}(\text{L}_3)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektrumu

4.1.13. L_4 Ligandı ve Metal Komplekslerinin Analiz Verileri

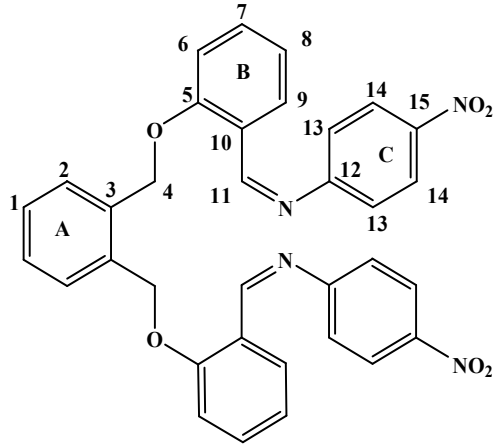
(L_4) ligandına ait;

FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

L_4 Ligandının FT-IR spektrumunda 3072 cm^{-1} 'de aromatik halkalarına ait (C-H), 2984 cm^{-1} 'de alfa karbonuna ait (C-H), 1615 cm^{-1} 'de imin grubu (C=N) ve 1220 cm^{-1} ' eterik yapıya ait (C-O-C), bileşiklerine ait gerilme titreşim bantları gözlenmiştir.

$^1\text{H NMR}$ ($\delta\text{ ppm}$):

5.31 (s, 4H, -OCH₂), 7.0-8.23 (m, 20H, ArH), 8.78 (d, 2H, N=C-H)



Şekil 4.54. L₄ Ligandının Numaralandırılmış Gösterimi

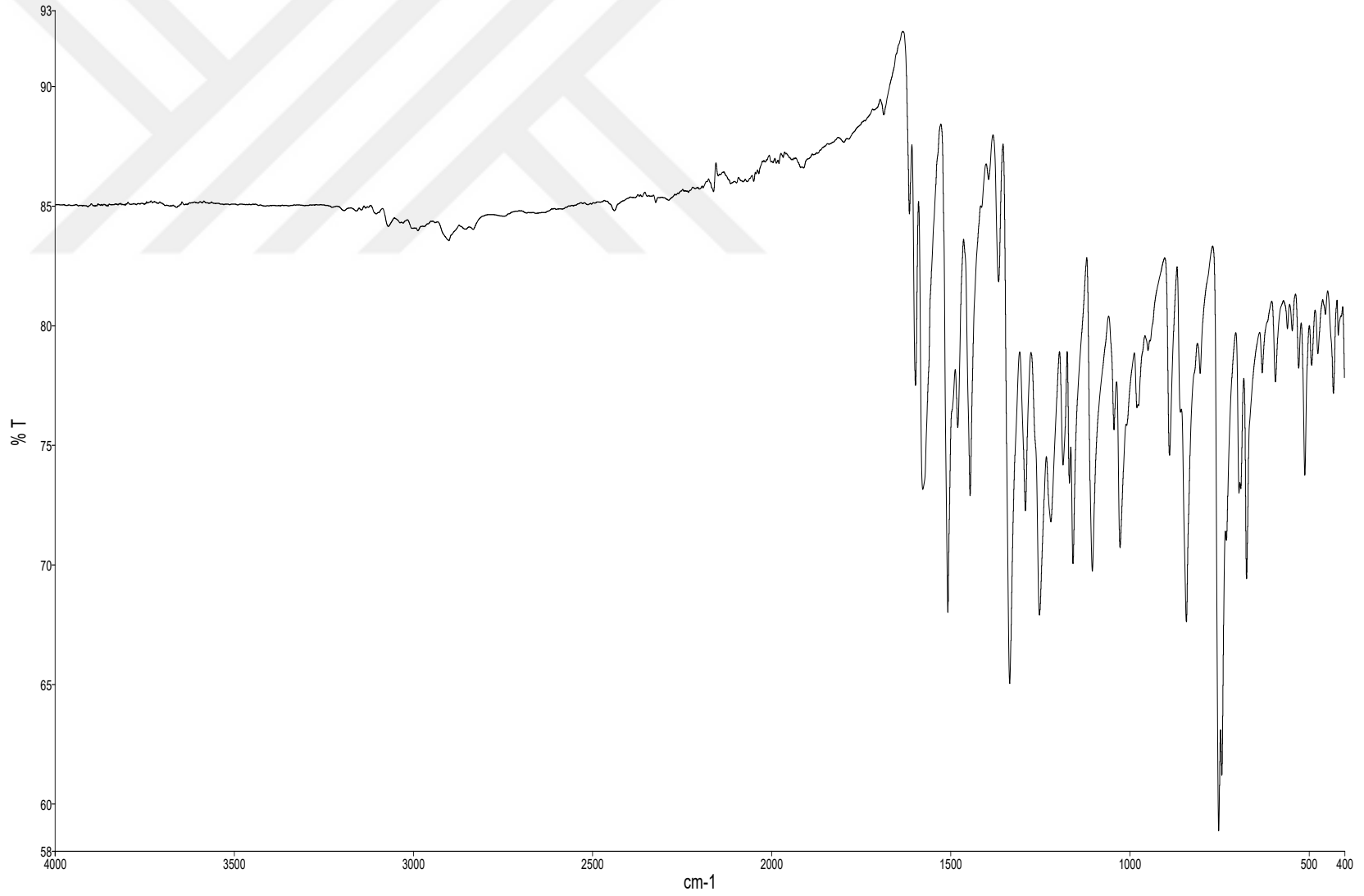
¹³C NMR (δ ppm):

68.82 (eterik yapıdaki (O-CH₂), C₍₄₎ karbonları); 112.62-134.53 (A, B ve C aromatik halkalarındaki karbonlar); 145.28 (C aromatik halkalarındaki (C-N), C₍₁₂₎ karbonları); 158.07 (C aromatik halkalarındaki fenolik (C-O), C₍₅₎ karbonları); 158.85 ((-HC=N), C₍₁₁₎ karbonu).

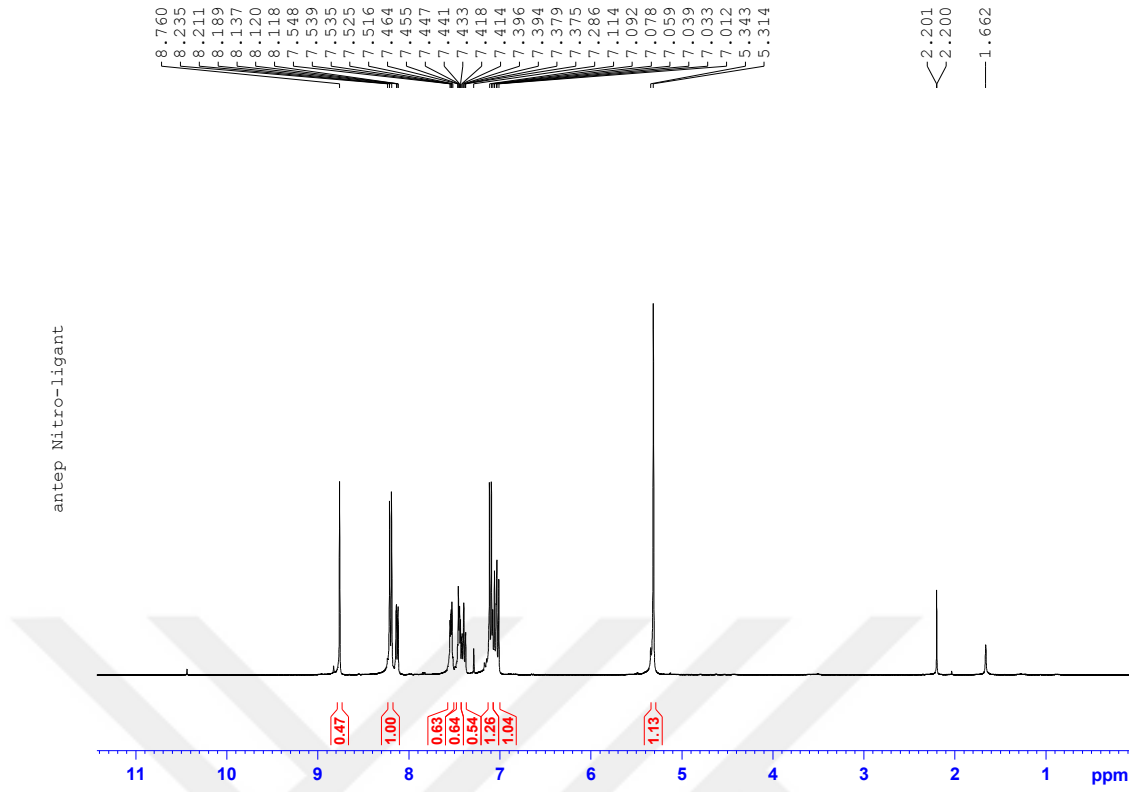
Elementel Analiz ((C, H, N) Hesaplanan (Bulunan)): C % 72.21 (71.92), H % 4.63 (4.46), N % 4.95 (5.12).

UV-Vis (λ_{max} nm (Abs.)): 270 (0.923), 340 (1.848).

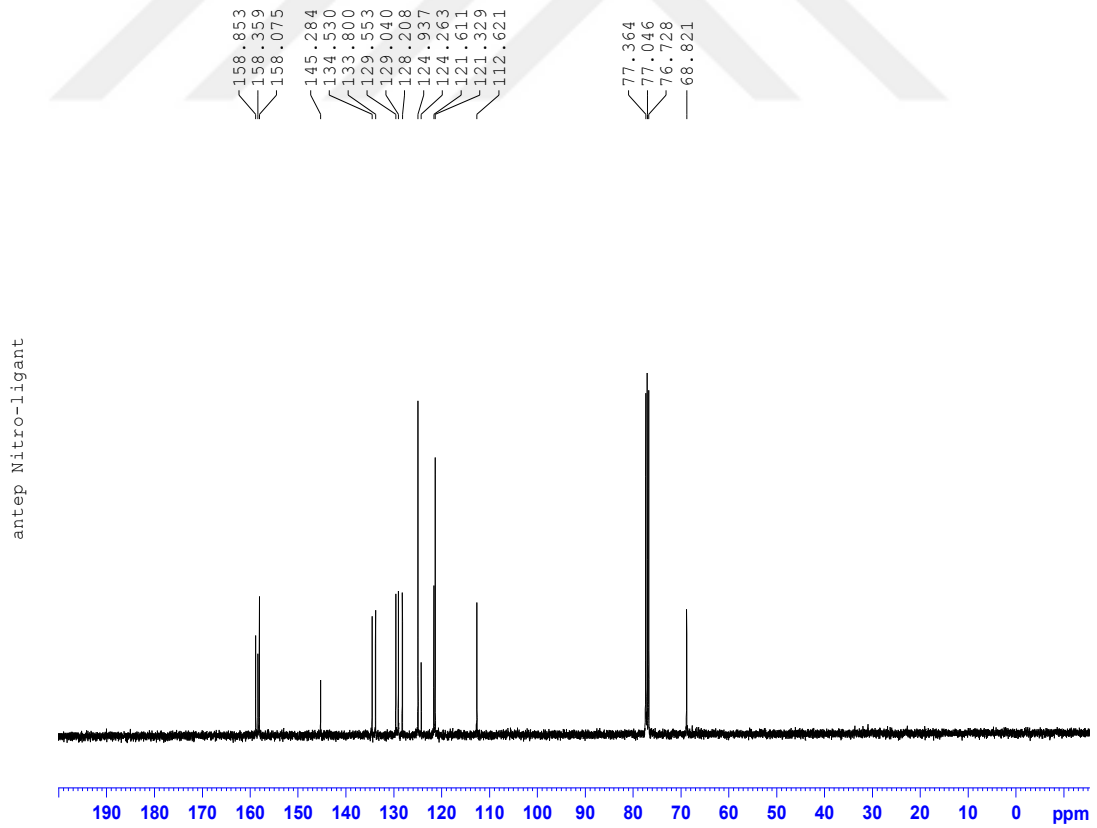
LC/MS/MS, m/z: 587.1 [L₄+H]⁺



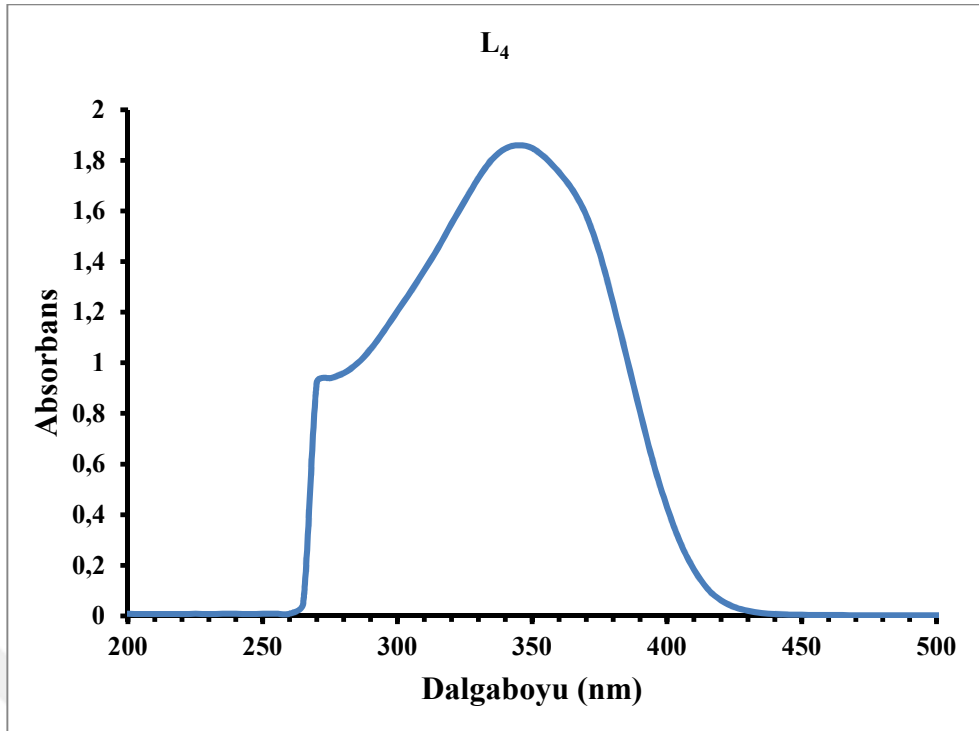
Şekil 4.55. L₄ Ligandının FT-IR Spektrumu



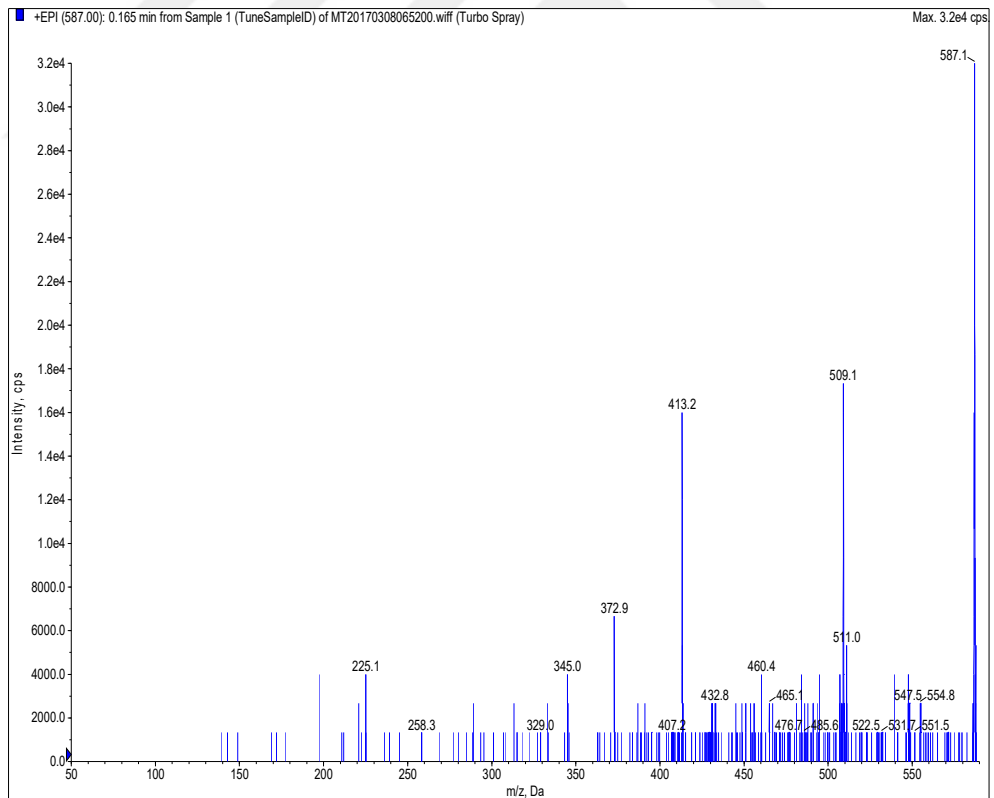
Şekil 4.56. L₄ Ligandının ¹H NMR Spektrumu



Şekil 4.57. L₄ Ligandının ¹³C NMR Spektrumu



Şekil 4.58. L₄ Ligandının UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.59. L₄ Ligandının LC-MS/MS Kütle Spektrumu

4.1.14. [Cr(L₄)Cl₂]Cl·H₂O Metal Kompleksinin Analiz Verileri

FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

L₄ Ligandının [Cr(L₄)Cl₂]Cl·H₂O Metal Kompleksinin FT-IR spektrumunda 3073 cm^{-1} 'de aromatik halkalardaki karbonlara ait (C-H), 2988 cm^{-1} 'de alifatik karbon atomlarına ait (C-H), 1240 cm^{-1} ' eterik yapıya ait (C-O-C), 495 cm^{-1} 'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Cr-N), 532 cm^{-1} 'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Cr-O), 1644 cm^{-1} 'de imin grubuna ait (C=N) gerilme titreşim bantları gözlenmiştir.

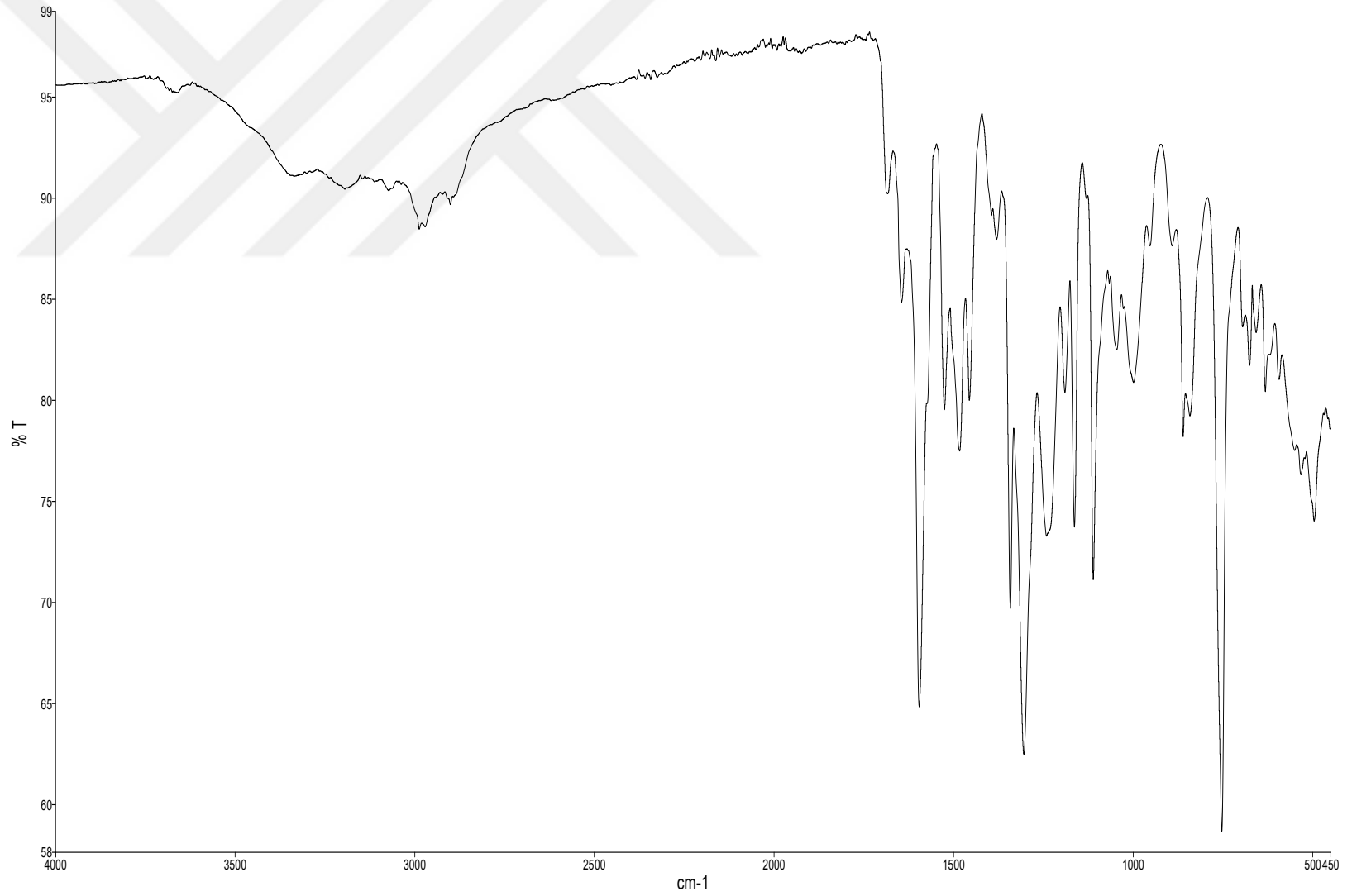
Elementel Analiz (C, H, N), Hesaplanan; C₃₄H₂₈Cl₃CrN₄O₇ (762,96 g/mol); C, 53.52; H, 3.70; N, 7.34. *Bulunan*: C, 54.79; H, 4.27; N, 6.38 %.

UV-Vis (λ_{max} nm (Abs.)); 270 (0.339), 375 (0.892), 420 (0.198)

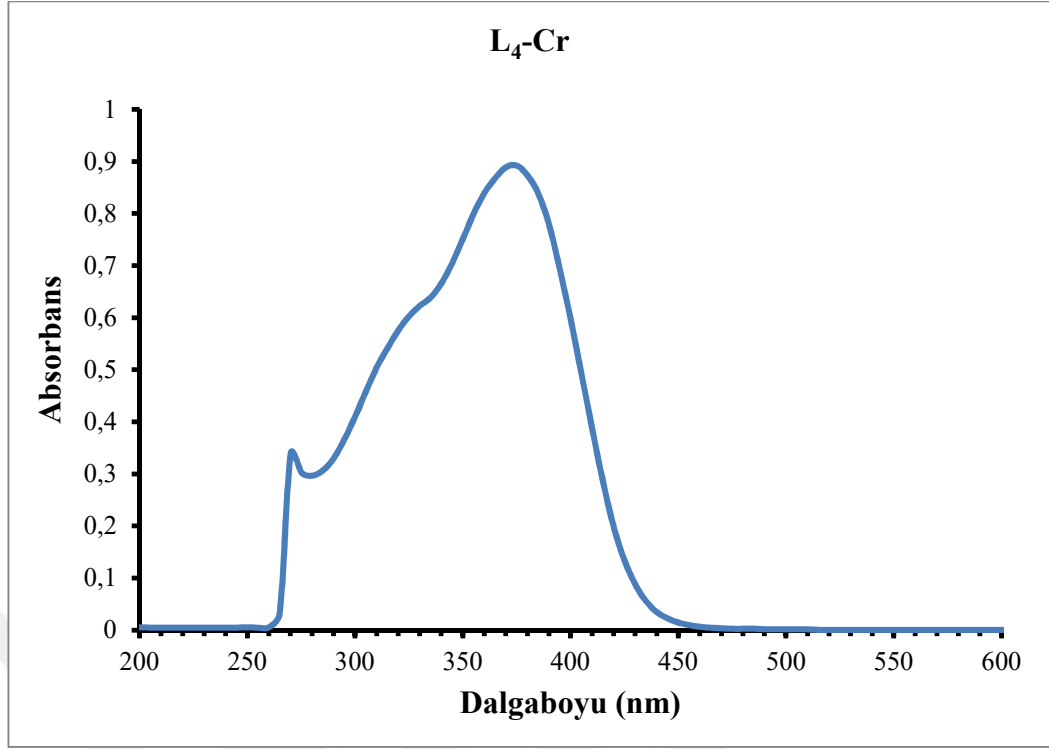
Manyetik Duyarlılık (μ_{eff} , BM): 2,92

İletkenlik ($\mu\text{S/cm}$): 28.57

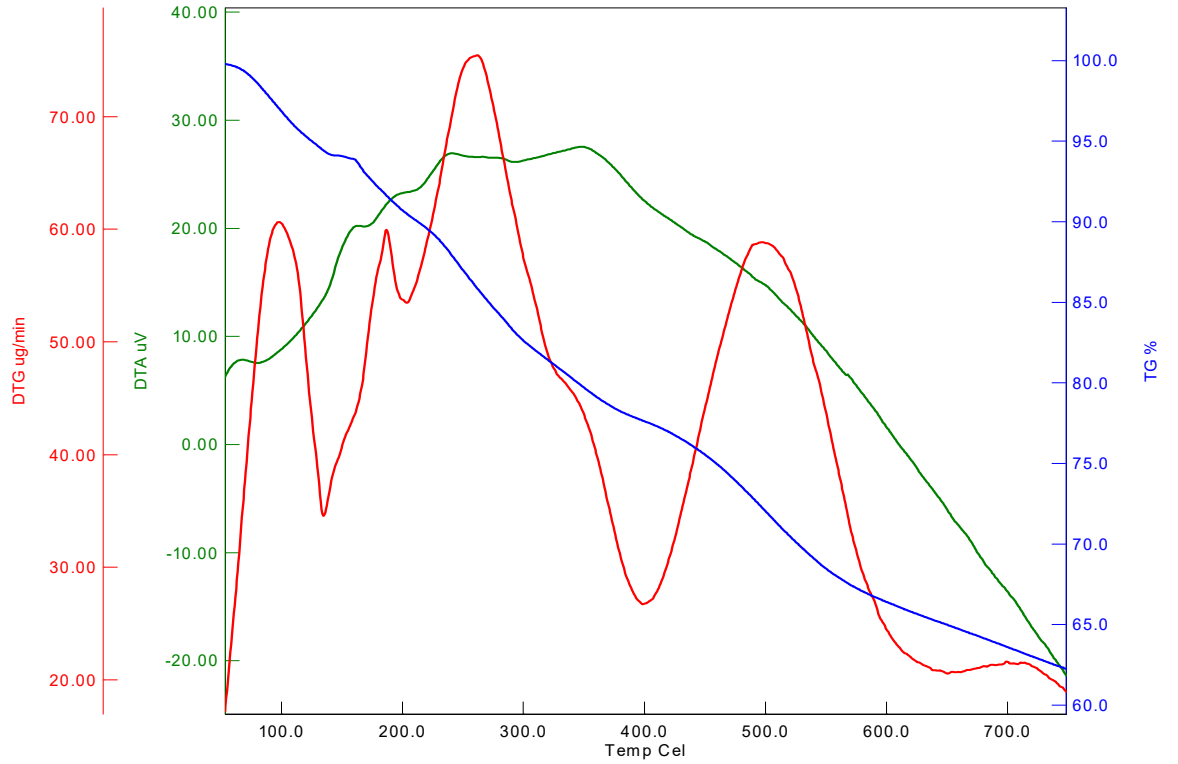
LC/MS/MS, m/z: 762.8 [[Cr(L₄)Cl₂]Cl·H₂O]⁺



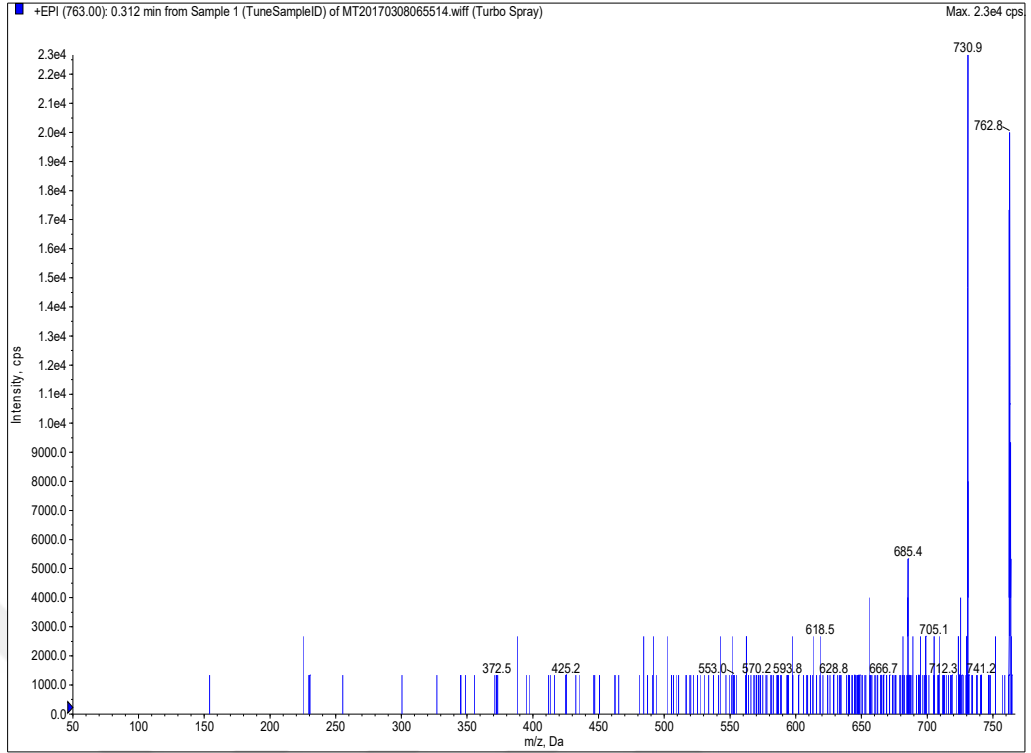
Şekil 4.60. [Cr(L₄)Cl₂]Cl·H₂O Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.61. [Cr(L₄)Cl₂]Cl·H₂O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.62. [Cr(L₄)Cl₂]Cl·H₂O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi



Şekil 4.63. $[\text{Cr}(\text{L}_4)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektrumu

4.1.15. $[\text{Fe}(\text{L}_4)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Analiz Verileri

FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

L_4 Ligandının $[\text{Fe}(\text{L}_4)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin FT-IR spektrumunda 3083 cm^{-1} 'de aromatik halkalardaki karbonlara ait (C-H), 2988 cm^{-1} 'de alifatik karbon atomlarına ait (C-H), 1243 cm^{-1} ' eterik yapıya ait (C-O-C), 458 cm^{-1} 'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Fe-N), 502 cm^{-1} 'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Fe-O), 1645 cm^{-1} 'de imin grubuna ait (C=N) gerilme titreşim bantları gözlenmiştir.

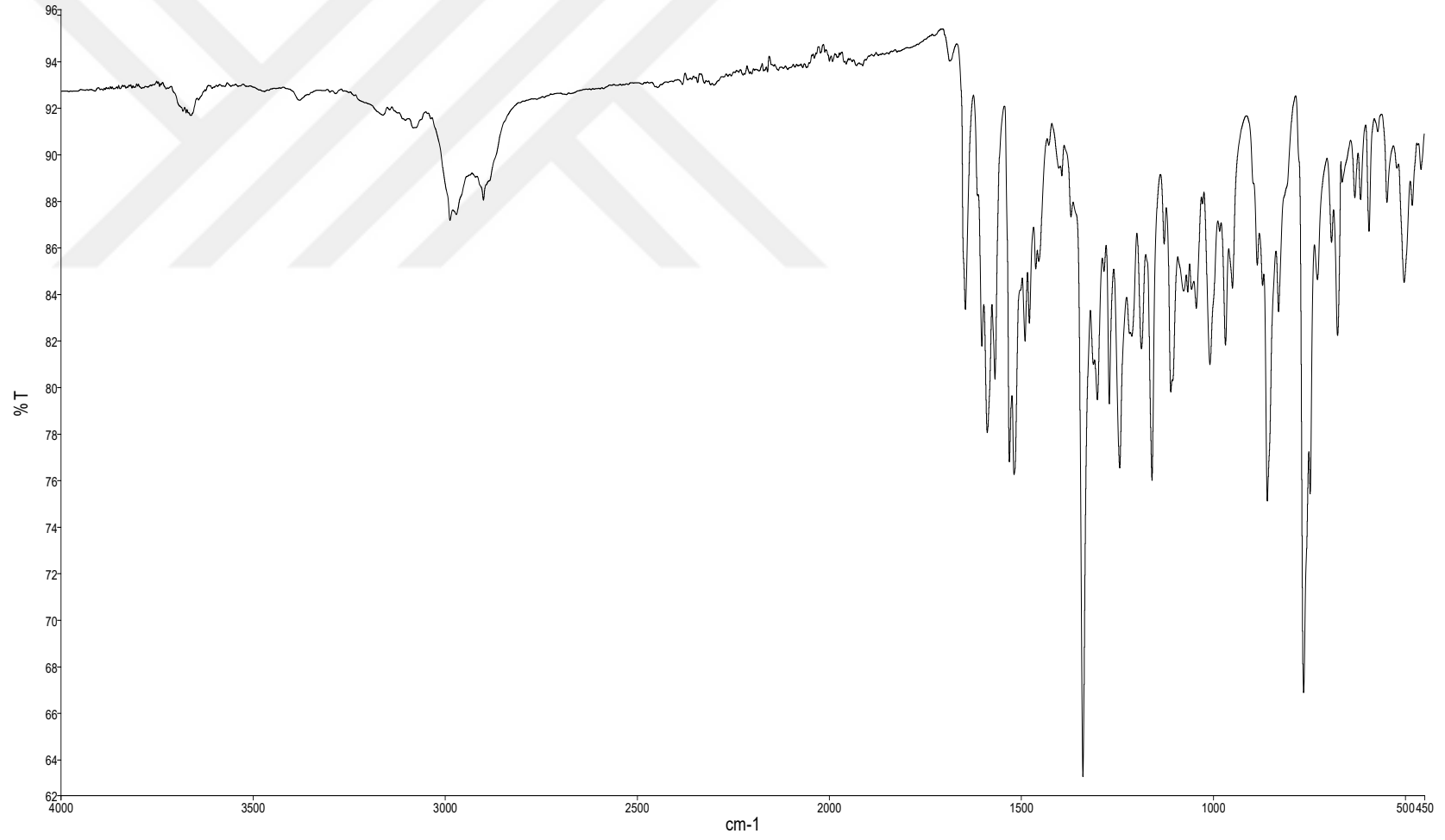
Elementel Analiz (C, H, N), Hesaplanan: $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{FeN}_4\text{O}_8$ (784,83 g/mol); C, 52.03; H, 3.85; N, 7.14. *Bulunan:* C, 52.42; H, 3.61; N, 6.74 %.

UV-Vis (λ_{max} nm (Abs.)); 275 (0.559), 355 (1.182), 425 (0.113)

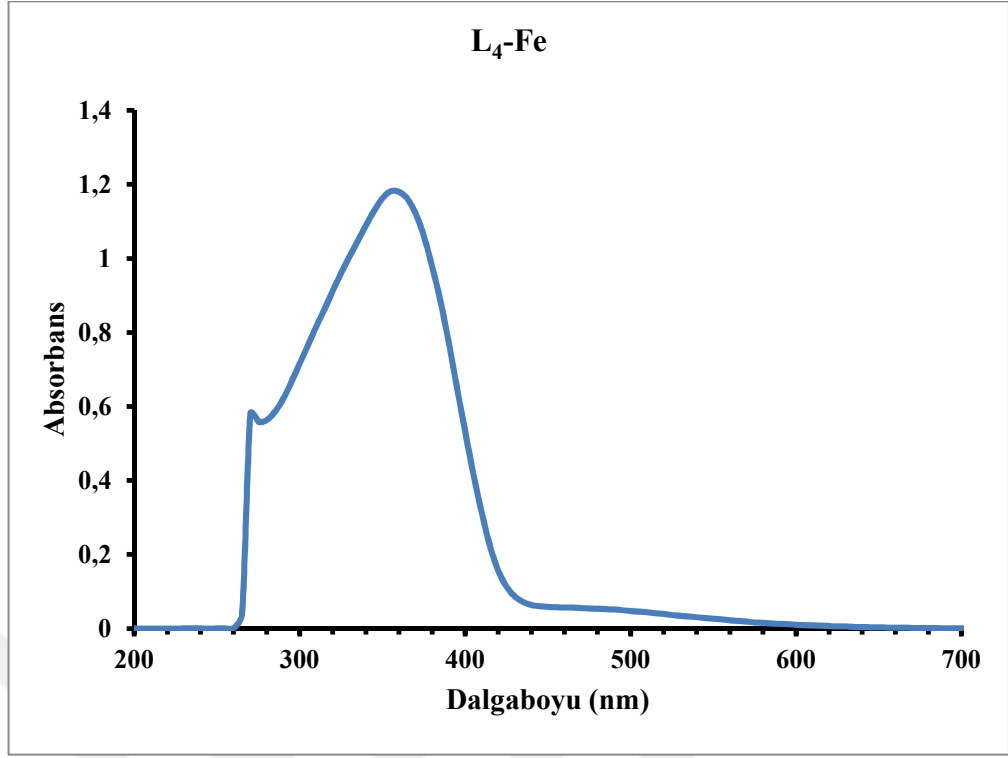
Manyetik Duyarlılık (μ_{eff} , BM): 7,51

İletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}$): 19.36

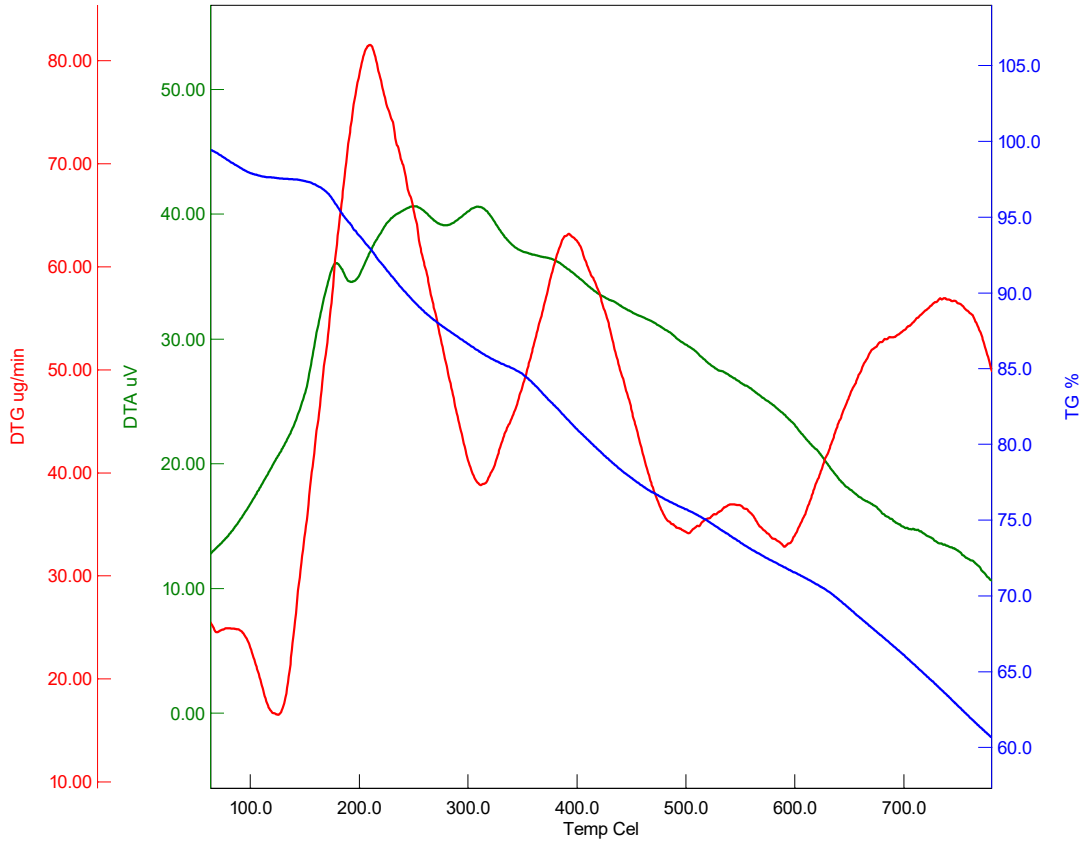
LC/MS/MS, m/z: 784.7 $[[\text{Fe}(\text{L}_4)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]^+$



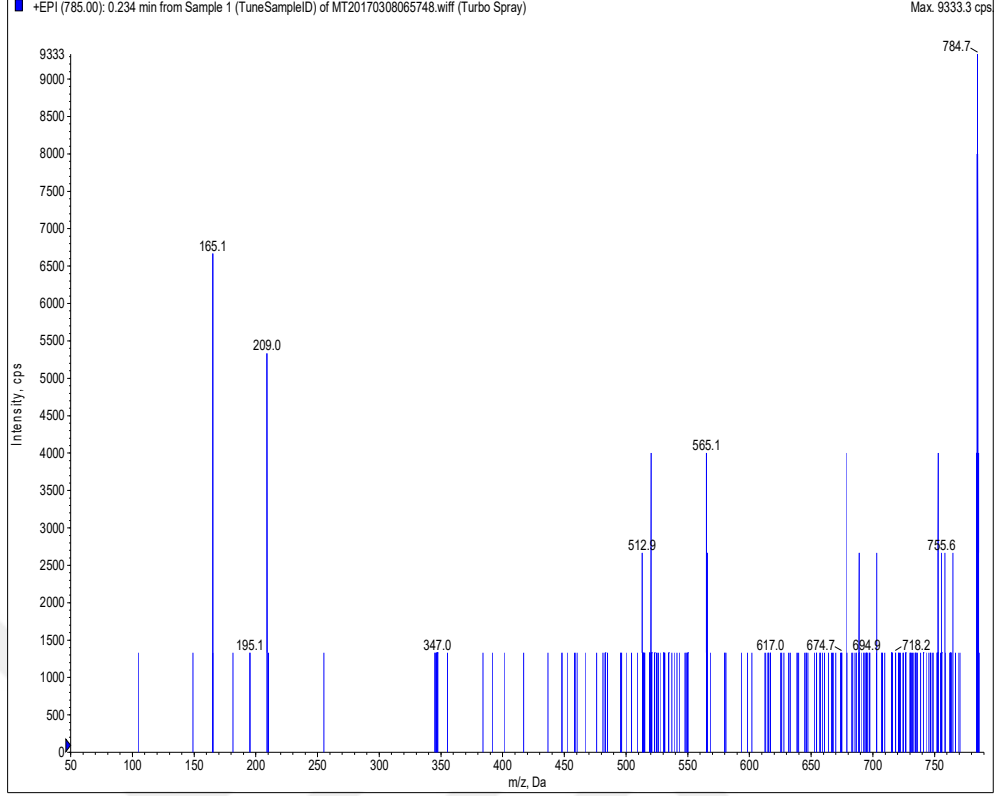
Şekil 4.64. [Fe(L₄)Cl₂]Cl·2H₂O Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.65. [Fe(L₄)Cl₂]Cl·2H₂O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.66. [Fe(L₄)Cl₂]Cl·2H₂O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi



Şekil 4.67. $[\text{Fe}(\text{L}_4)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektrumu

4.1.16. $[\text{Ru}(\text{L}_4)\text{Cl}_2]\text{Cl}$ Metal Kompleksinin Analiz Verileri

FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

L_4 Ligandının $[\text{Ru}(\text{L}_4)\text{Cl}_2]\text{Cl}$ Metal Kompleksinin FT-IR spektrumunda 3073 cm^{-1} 'de aromatik halkalardaki karbonlara ait (C-H), 2988 cm^{-1} 'de alifatik karbon atomlarına ait (C-H), 1227 cm^{-1} ' eterik yapıya ait (C-O-C), 493 cm^{-1} 'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Ru-N), 530 cm^{-1} 'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Ru-O) 1646 cm^{-1} 'de imin grubuna ait (C=N) gerilme titreşim bantları gözlenmiştir.

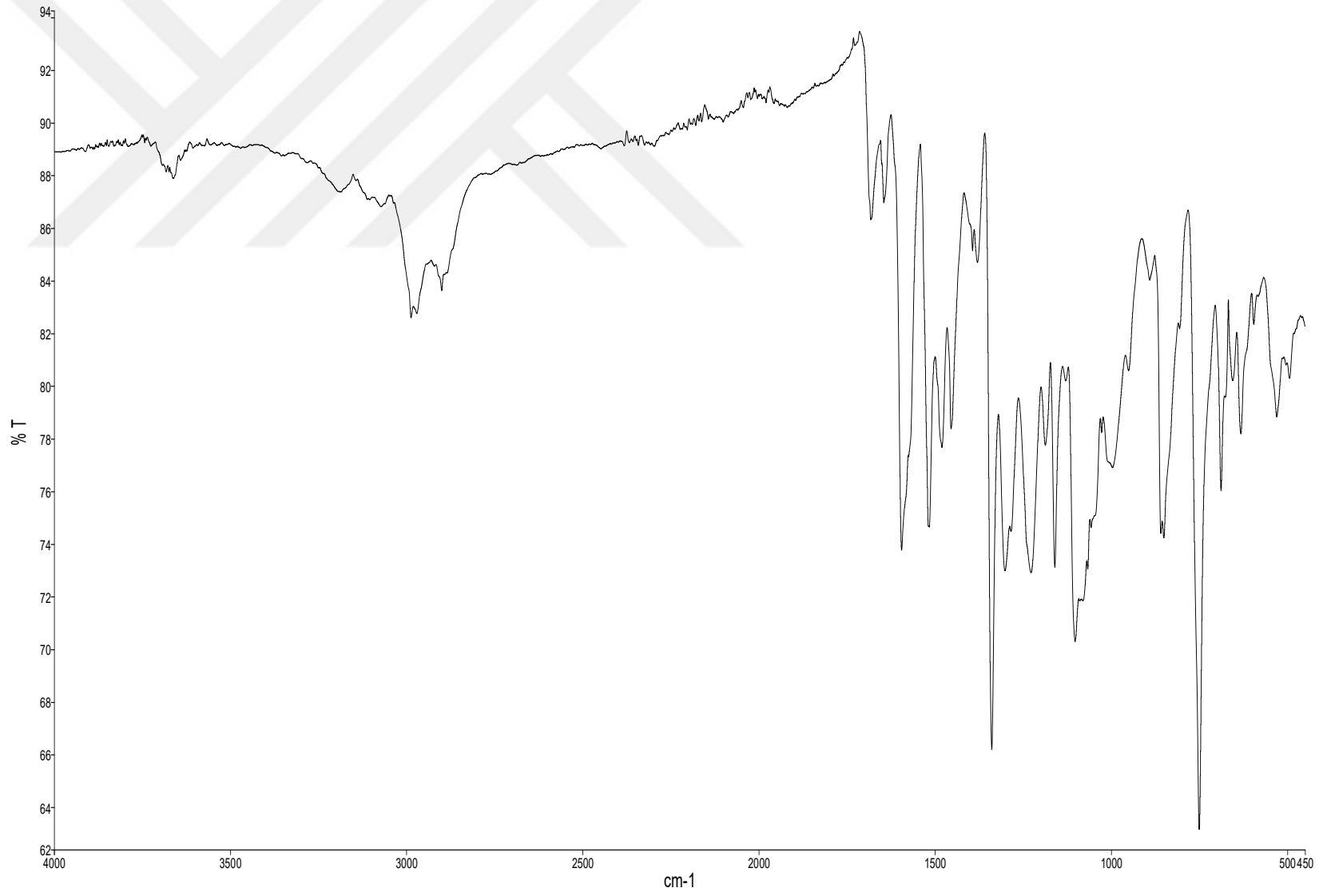
Elementel Analiz (C, H, N), *Hesaplanan*: $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{O}_6\text{Ru}$ (794,02 g/mol); C, 52.43; H, 3.30; N, 7.06. *Bulunan*: C, 53.54; H, 3.98; N, 7.12 %.

UV-Vis (λ_{max} nm (Abs.)); 270 (0.681), 375 (1.463), 550 (0.123)

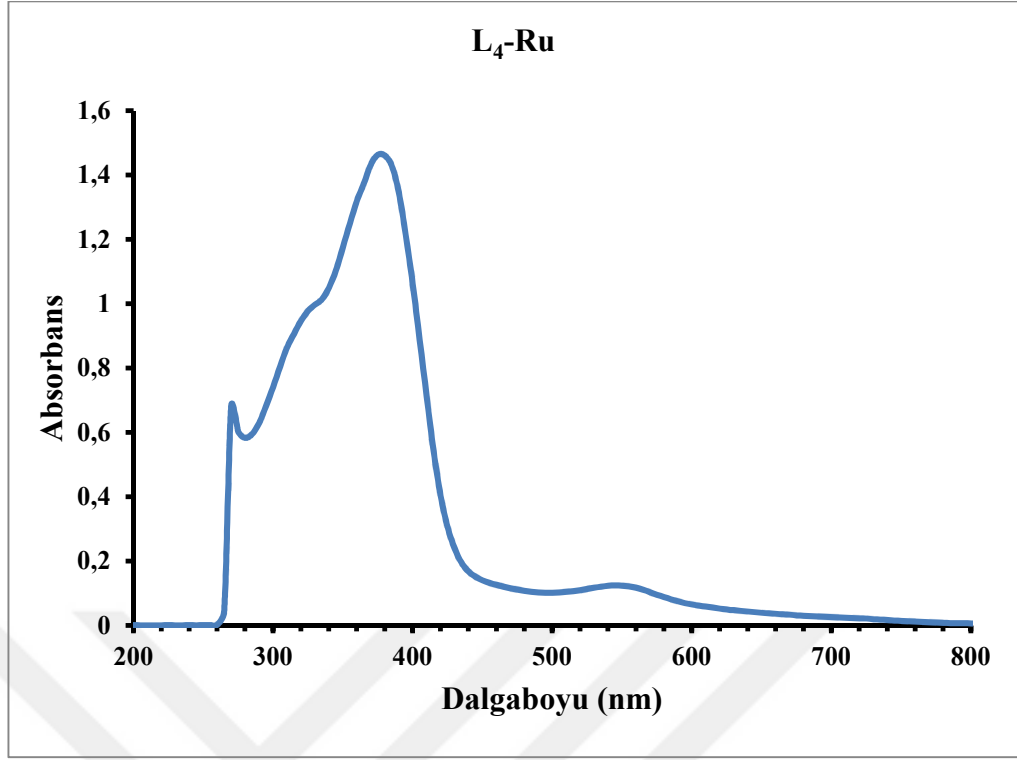
Manyetik Duyarlılık (μ_{eff} , BM): 1.51

İletkenlik ($\mu\text{S/cm}$): 15.26

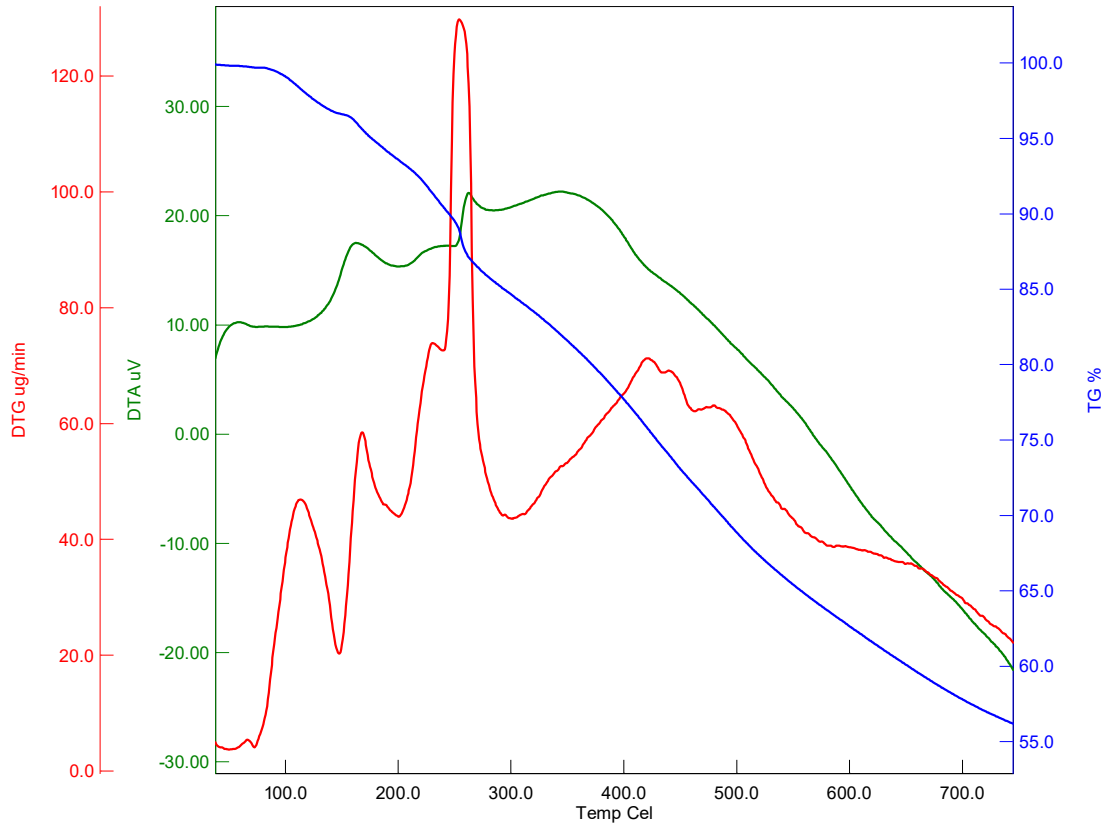
LC/MS/MS, m/z: 794.9 $[[\text{Ru}(\text{L}_4)\text{Cl}_2]\text{Cl}]^+$



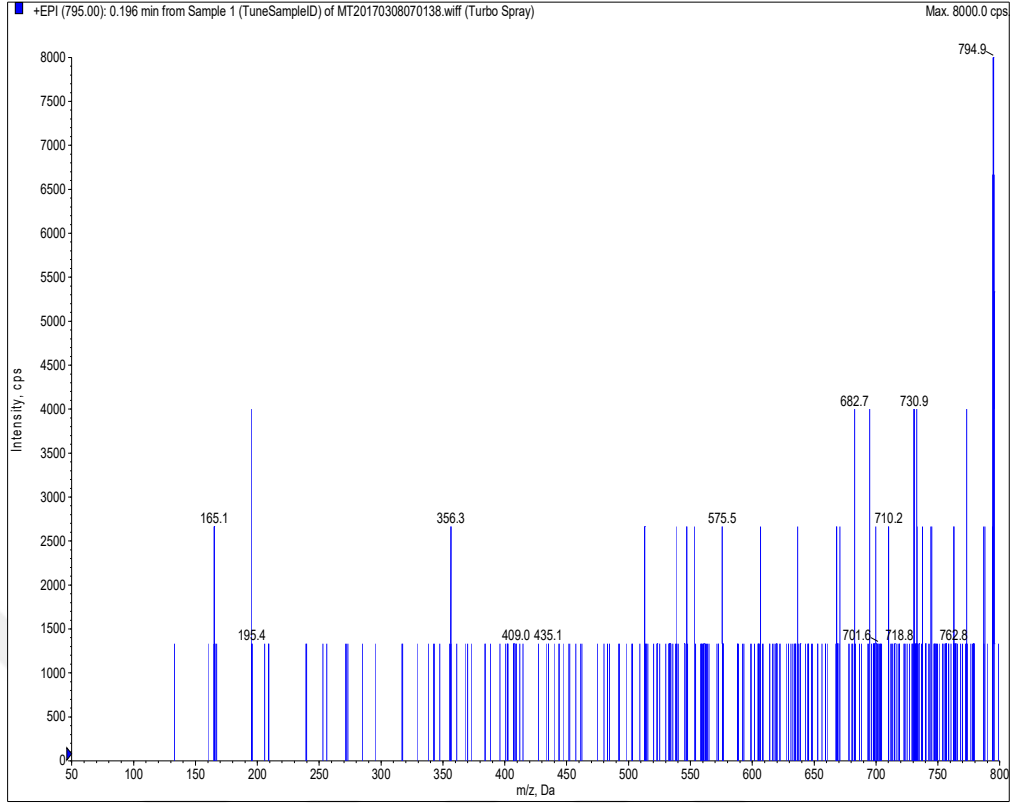
Şekil 4.68. [Ru(L₄)Cl₂]Cl Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.69. [Ru(L₄)Cl₂]Cl Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.70. [Ru(L₄)Cl₂]Cl Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi



Şekil 4.71. [Ru(L₄)Cl₂]Cl Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektrumu

4.1.17. L₅ Ligandının ve Metal Komplekslerinin Analiz Verileri

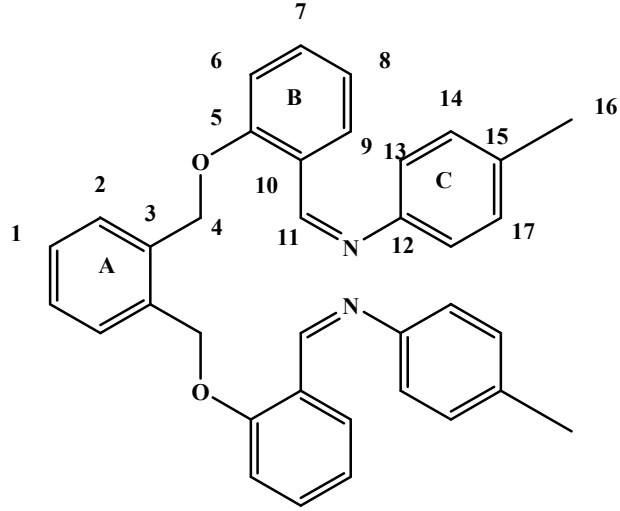
(L₅) ligandına ait;

FT-IR ν (cm⁻¹):

L₅ Ligandının FT-IR spektrumunda 3069 cm⁻¹'de aromatik halkalarına ait (C-H), 2917 cm⁻¹'de alifatik karbonuna ait (C-H), 1618 cm⁻¹'de imin grubu (C=N) ve 1209 cm⁻¹ eterik yapıya ait (C-O-C) bileşiklerine ait gerilme titreşim bantları gözlenmiştir.

¹H NMR (δ ppm):

5.29 (s, 4H, -OCH₂), 6.9-8.16 (m, 20H, ArH), 8.88 (d, 2H, N=C-H), 2.35 (s, 3H, C-H)



Şekil 4.72. L₅ Liganda Ait Numaralandırılmış Gösterimi

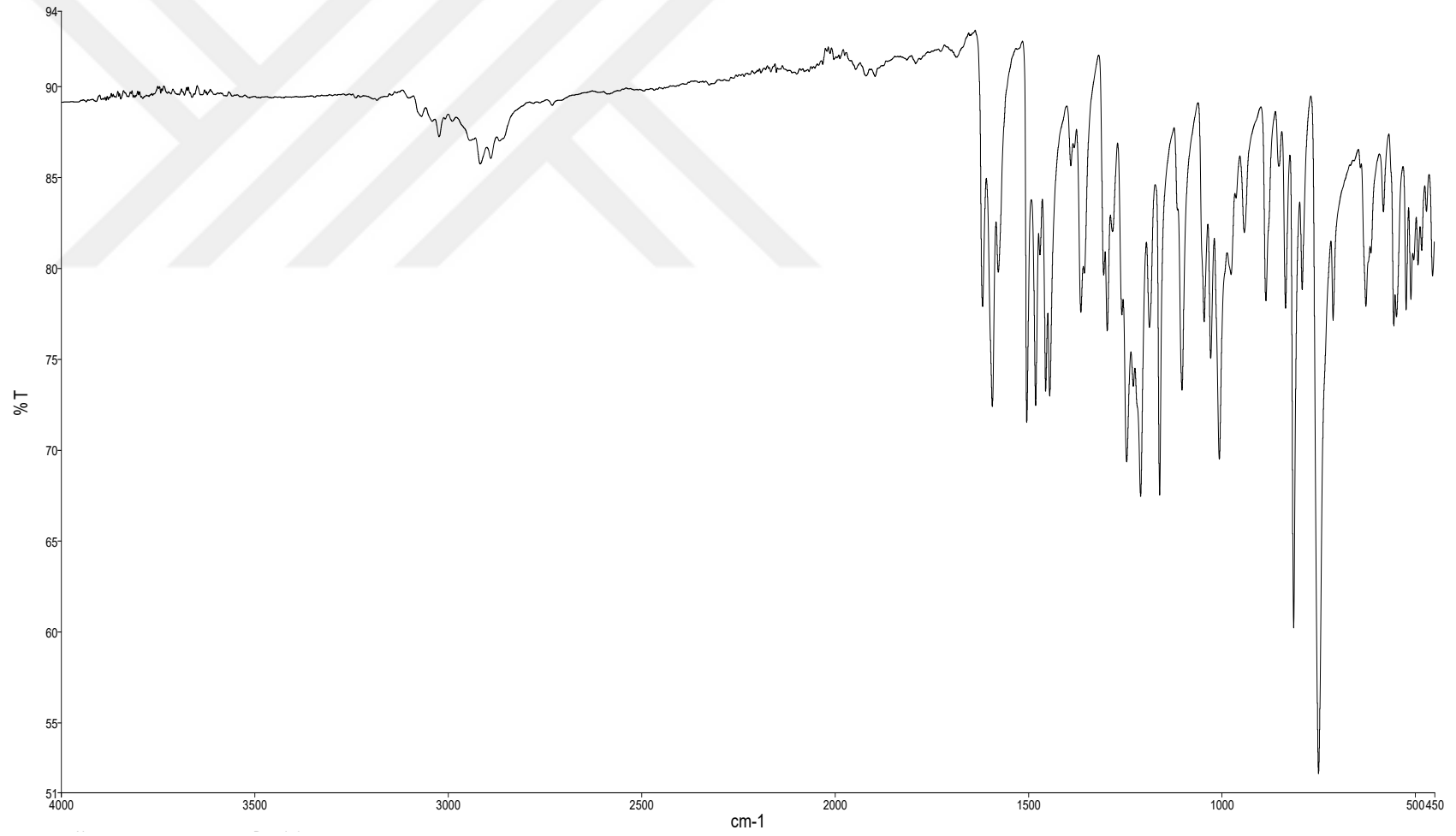
¹³C NMR (δ ppm):

20.42 (metil yapısındaki (-CH₃), C₍₁₆₎ karbonları); 68.52 (eterik yapıdaki (O-CH₂), C₍₄₎ karbonları); 112.46-135.01 (A, B ve C aromatik halkalarındaki karbonlar); 150.04 (C aromatik halkalarındaki (C-N), C₍₁₂₎ karbonları); 155.17 (B aromatik halkalarındaki fenolik (C-O), C₍₅₎ karbonları); 158.31 ((-HC=N), C₍₁₁₎ karbonu).

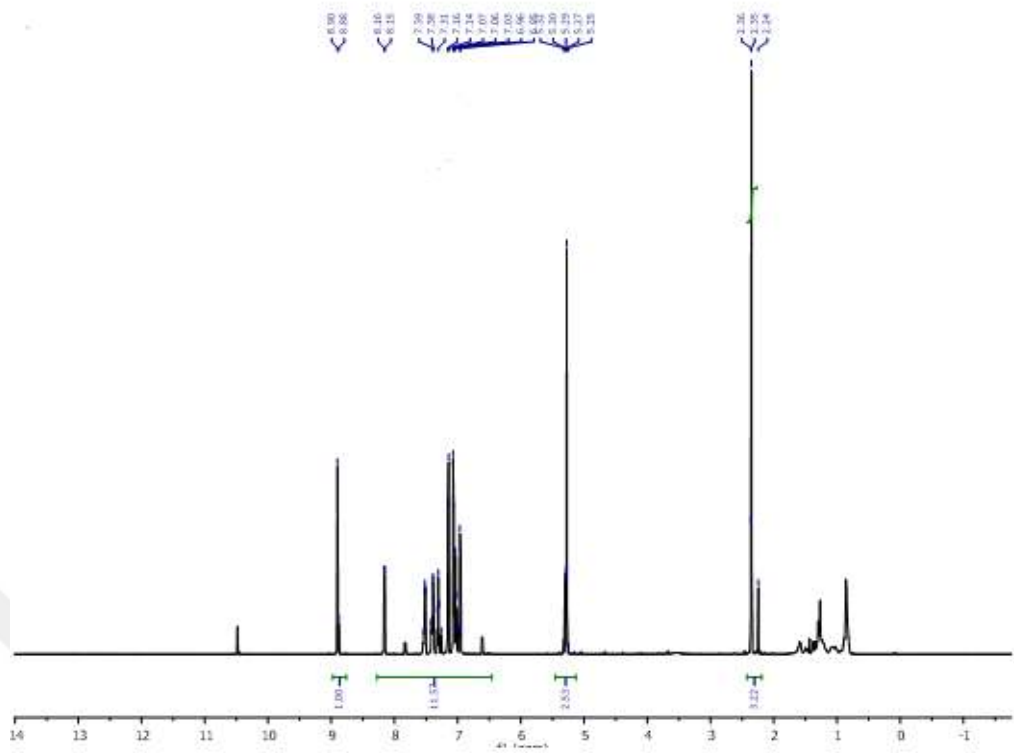
Elementel Analiz ((C, H, N) Hesaplanan (Bulunan)): C % 82.41 (82.76), H % 6.15 (6.18), N % 5.34 (5.26).

UV-Vis (λ_{max} nm (Abs.)): 270 (1.517), 330 (1.631)

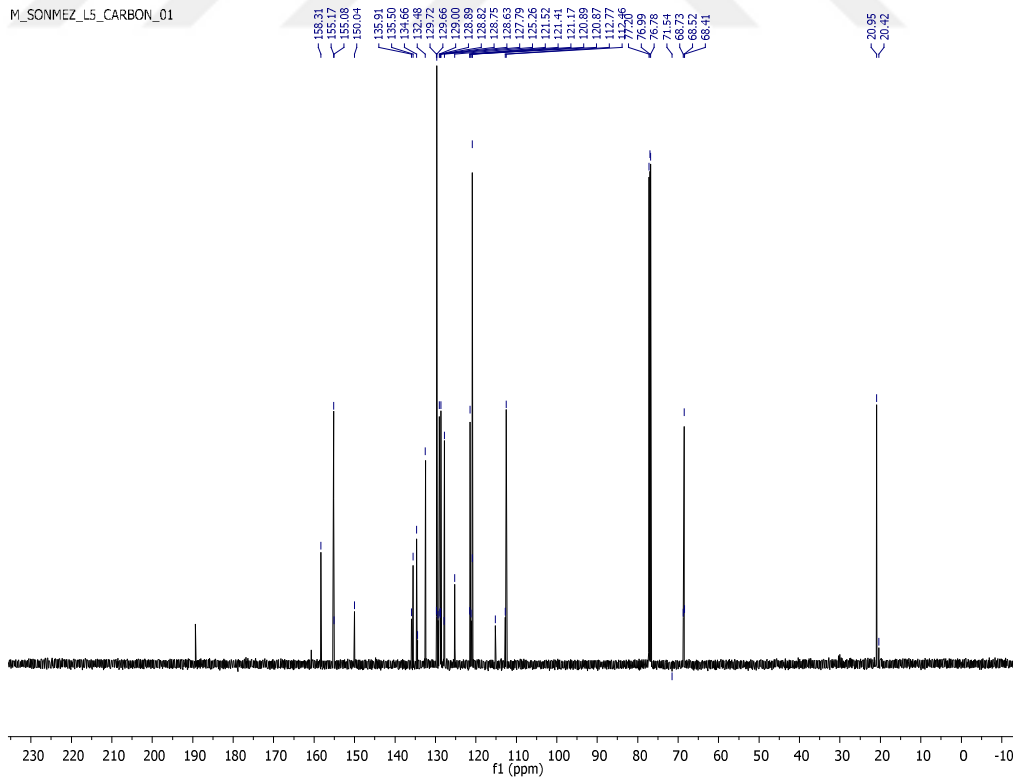
LC/MS/MS, m/z: 525.5 [L₅ +H]⁺



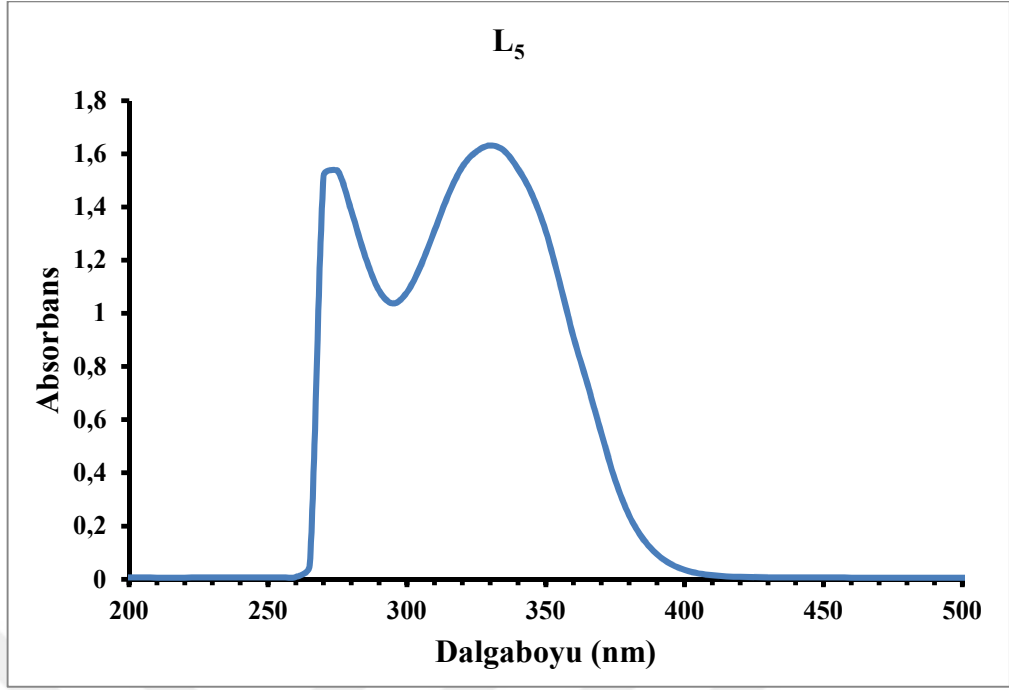
Şekil 4.73. L₅ Ligandının FT-IR Spektrumu



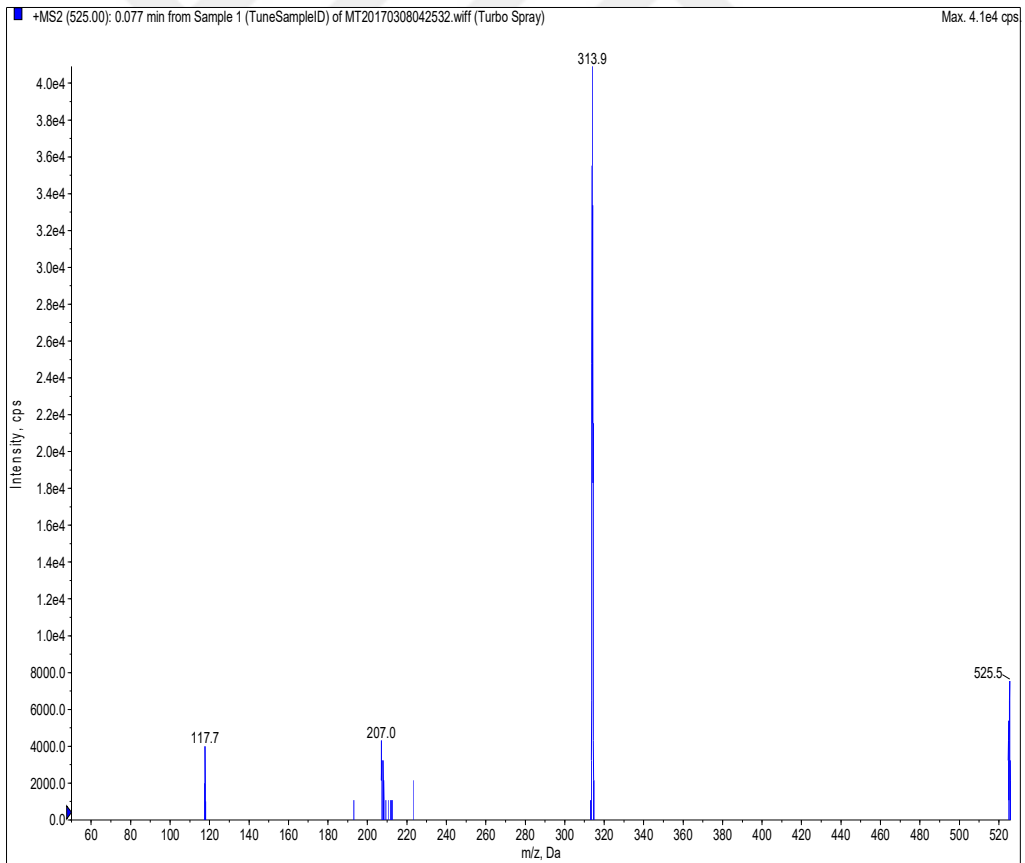
Şekil 4.74. L₅ Ligandının ¹H NMR Spektrumu



Şekil 4.75. L₅ Ligandının ¹³C NMR Spektrumu



Şekil 4.76. L₅ Ligandının UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.77. L₅ Ligandının LC-MS/MS Kütle Spektrumu

4.1.18. [Cr₂(L₅)Cl₆(H₂O)₂] Metal Kompleksinin Analiz Verileri

FT-IR ν (cm⁻¹):

L₅ Ligandının [Cr₂(L₅)Cl₆(H₂O)₂] Metal Kompleksinin FT-IR spektrumunda 3059 cm⁻¹'de aromatik halkalardaki karbonlara ait (C-H), 2971 cm⁻¹'de alifatik karbon atomlarına ait (C-H), 1242 cm⁻¹' eterik yapıya ait (C-O-C) 490 cm⁻¹'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Cr-N), 511 cm⁻¹'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Cr-O), 1645 cm⁻¹'de imin grubuna ait (C=N) gerilme titreşim bantları gözlenmiştir.

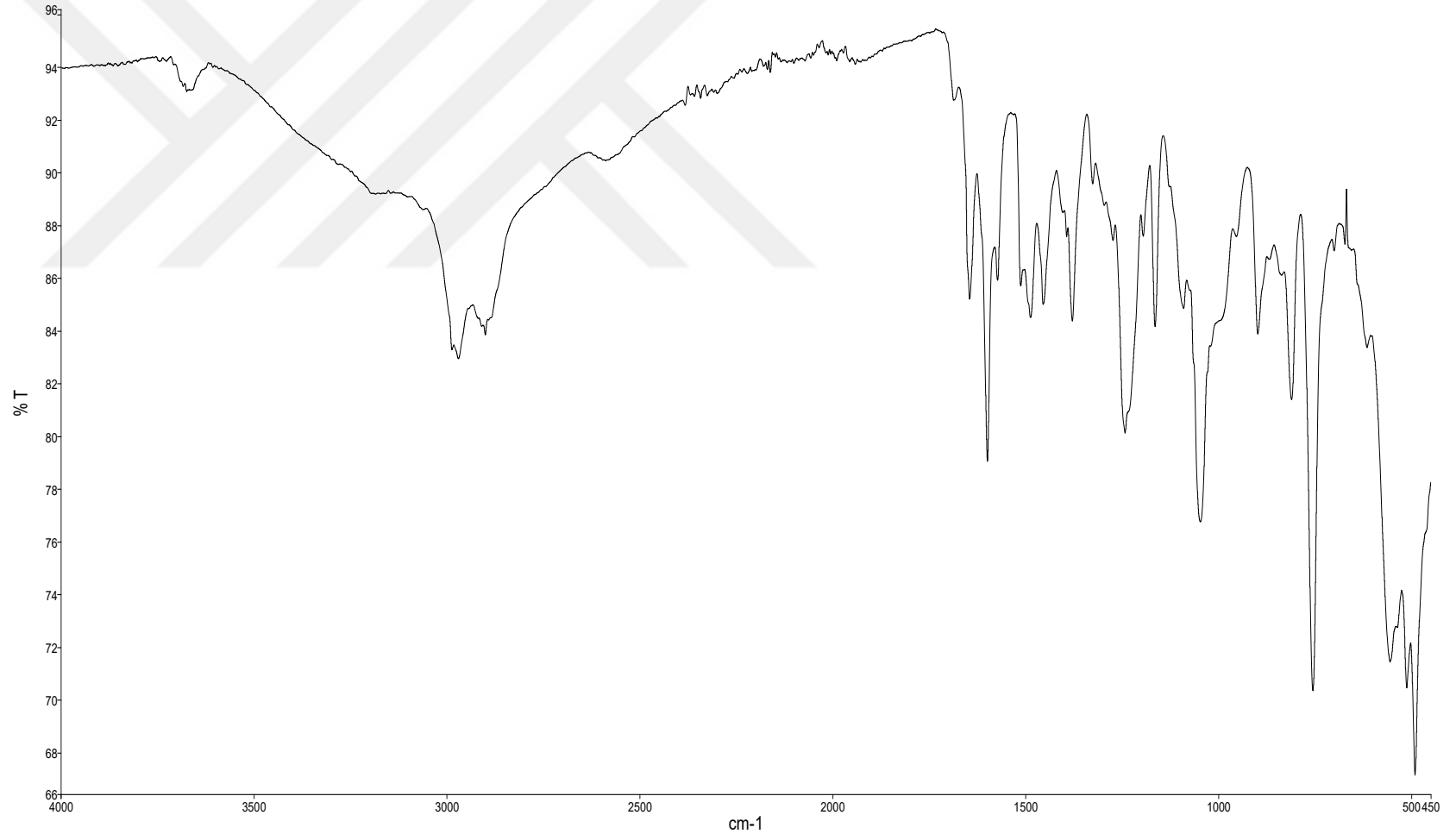
Elementel Analiz (C, H, N), *Hesaplanan*: C₃₆H₃₆Cl₆Cr₂N₂O₄ (877,39 g/mol); C, 49.28; H, 4.14; N, 3.19. *Bulunan*: C, 48.52; H, 4.82; N, 3.05 %.

UV-Vis (λ_{max} nm (Abs.)); 270 (0.981), 320 (0.831), 415 (0.022)

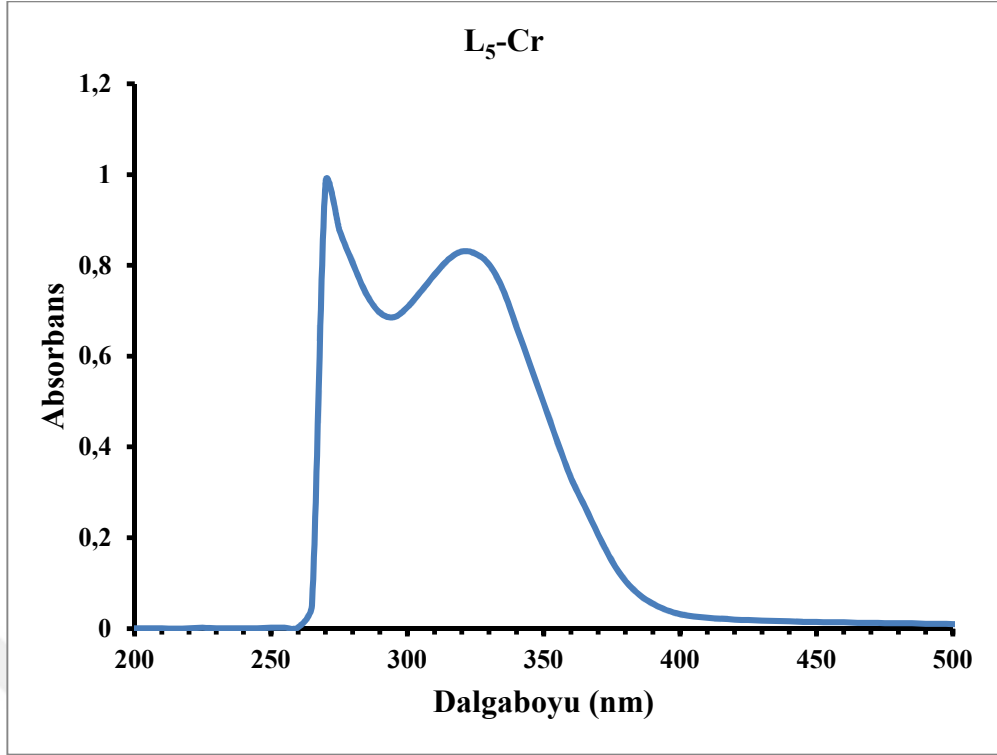
Manyetik Duyarlılık (μ_{eff} , BM): 2,65

İletkenlik (μ S/cm): 7.25

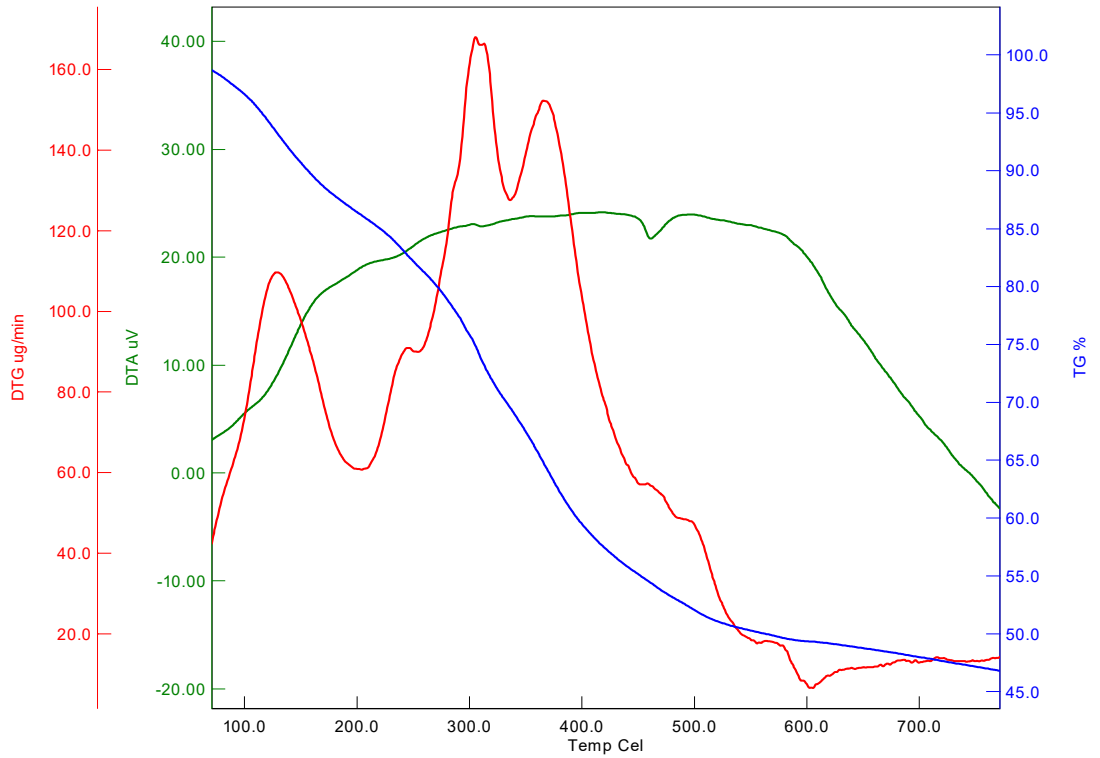
LC/MS/MS, *m/z*: 878.3 [[Cr₂(L₅)Cl₆(H₂O)₂] +H]⁺



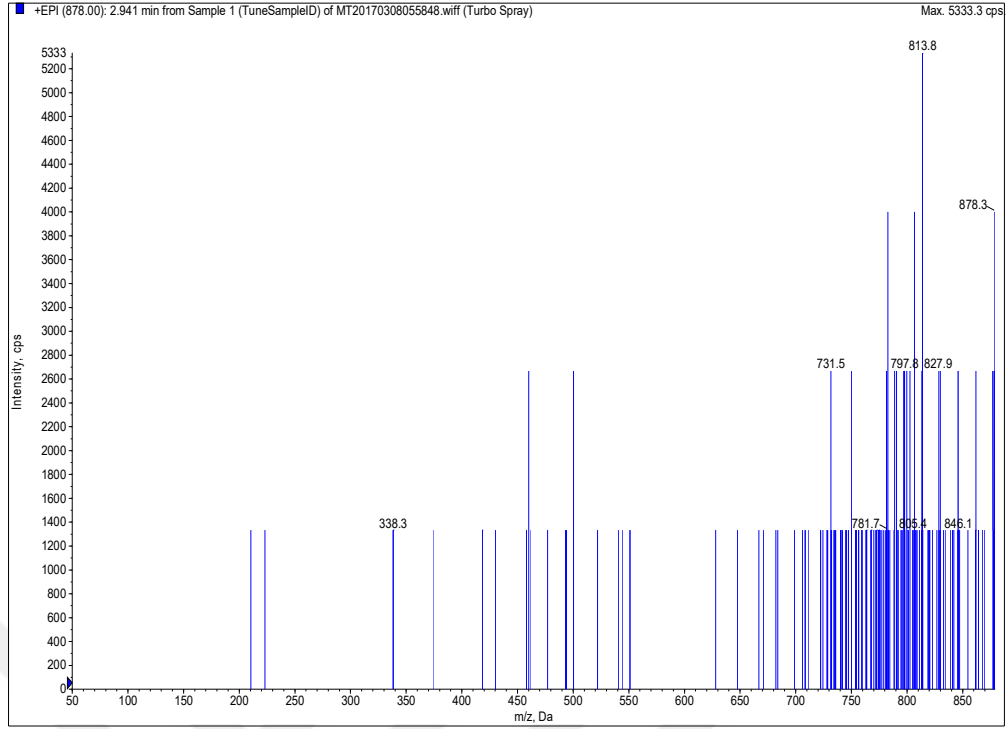
Şekil 4.78. [Cr₂(L₅)Cl₆(H₂O)₂] Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.79. $[\text{Cr}_2(\text{L}_5)\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.80. $[\text{Cr}_2(\text{L}_5)\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi



Şekil 4.81. $[\text{Cr}_2(\text{L}_5)\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektrumu

4.1.19. $[\text{Fe}(\text{L}_5)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Analiz Verileri

FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

L_5 Ligandının $[\text{Fe}(\text{L}_5)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin FT-IR spektrumunda 3060 cm^{-1} 'de aromatik halkalardaki karbonlara ait (C-H), 2972 cm^{-1} 'de alifatik karbon atomlarına ait (C-H), 1247 cm^{-1} ' eterik yapıya ait (C-O-C) 500 cm^{-1} 'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Fe-N), 508 cm^{-1} 'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Fe-O), 1645 cm^{-1} 'de imin grubuna ait (C=N) gerilme titreşim bantları gözlenmiştir.

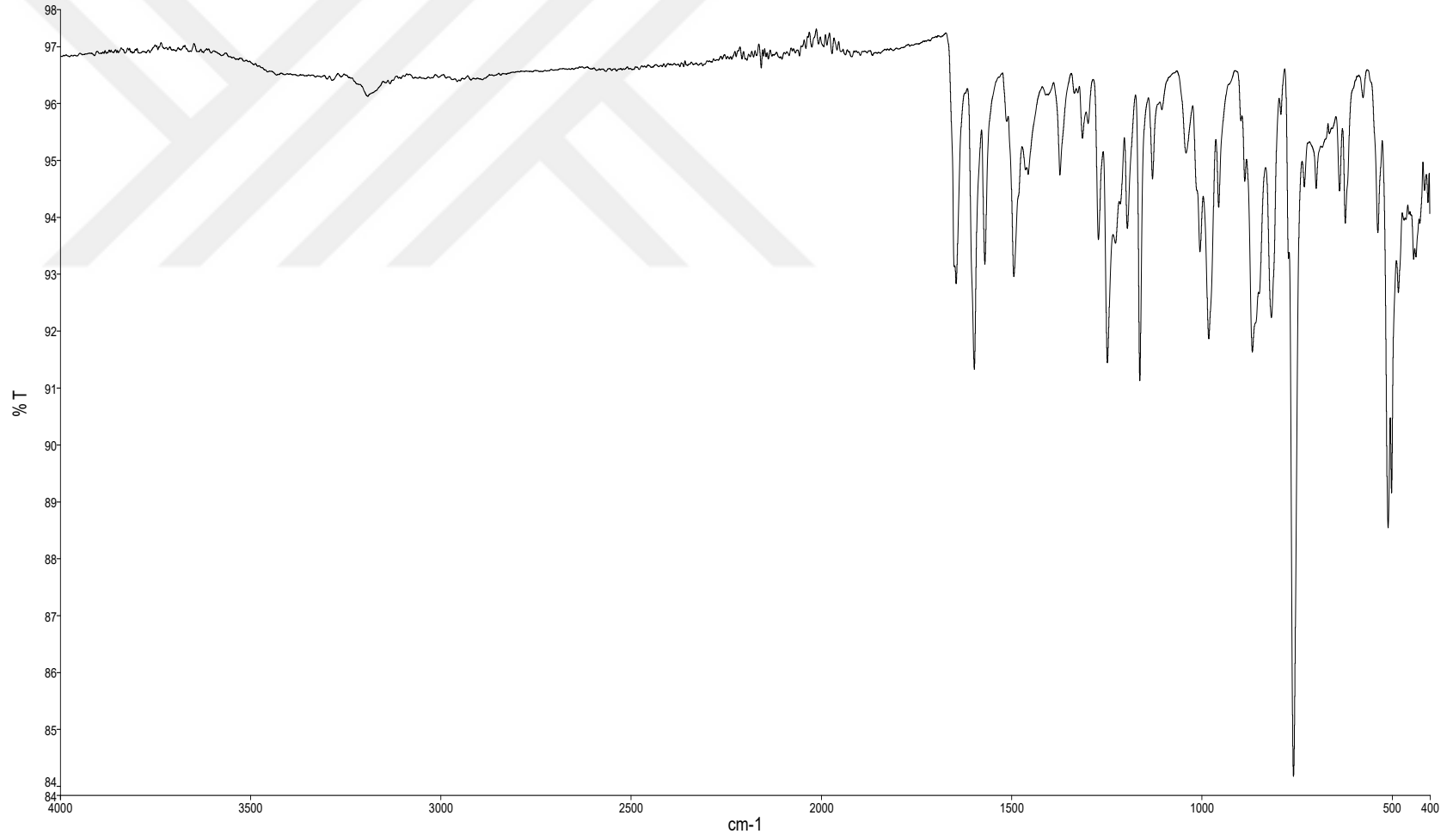
Elementel Analiz (C, H, N), Hesaplanan: $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{Cl}_3\text{FeN}_2\text{O}_8$ (794,95 g/mol); C, 54.39; H, 5.58; N, 3.52. *Bulunan:* C, 53.89; H, 4.34; N, 3.36 %.

UV-Vis (λ_{max} nm (Abs.)); 275 (0.581), 330 (0.583), 455 (0.055)

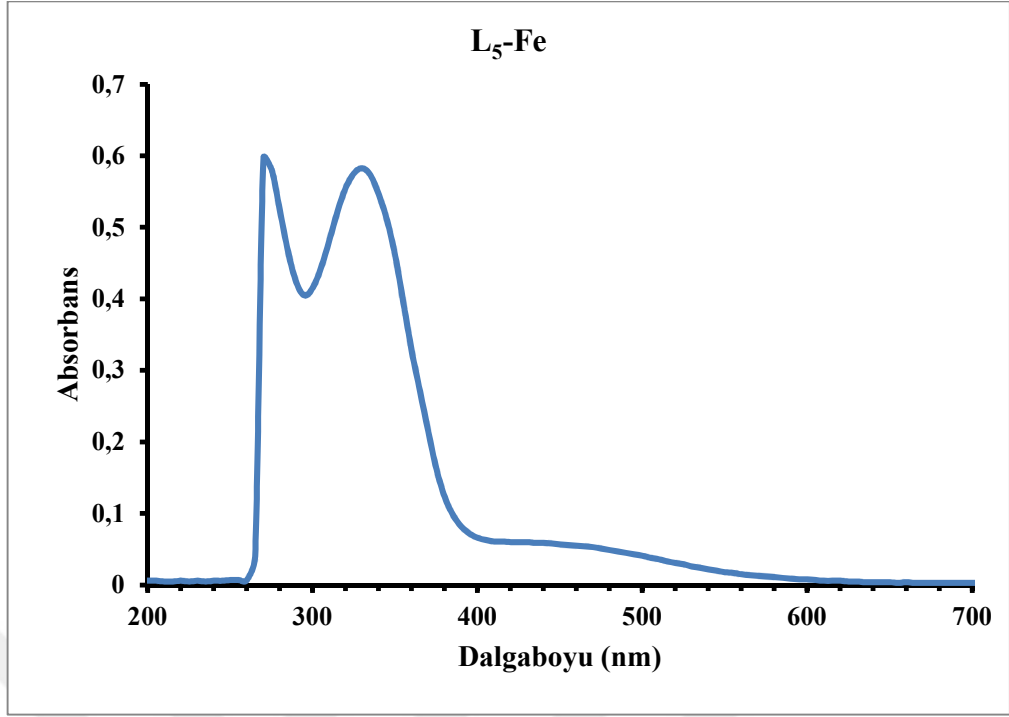
Manyetik Duyarlılık (μ_{eff} , BM): 4,42

İletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}$): 52.8

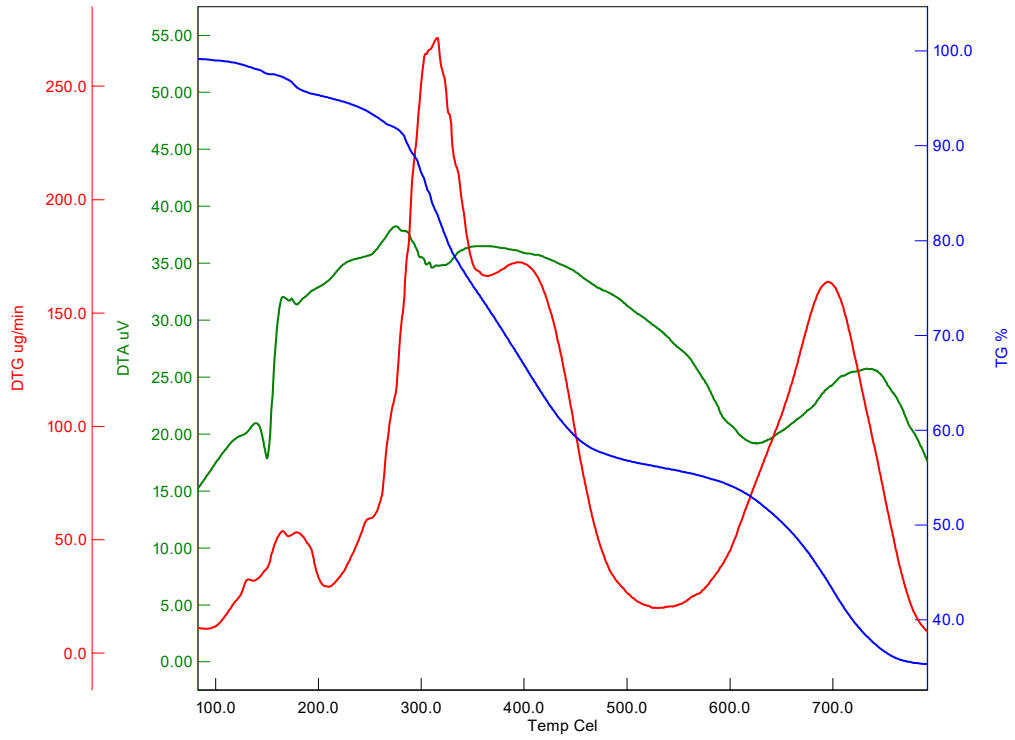
LC/MS/MS, m/z: 794.4 $[[\text{Fe}(\text{L}_5)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}]^+$



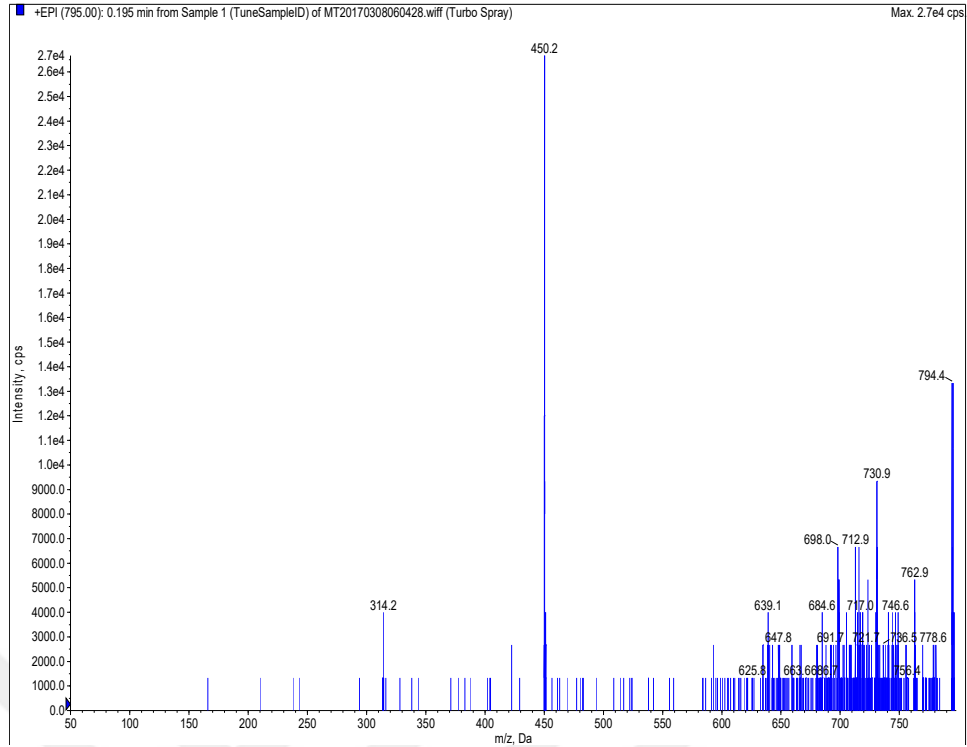
Şekil 4.82. [Fe(L₅)Cl₂]Cl·6H₂O Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.83. $[\text{Fe}(\text{L}_5)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.84. $[\text{Fe}(\text{L}_5)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi



Şekil 4.85. $[\text{Fe}(\text{L}_5)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektrumu

4.1.20. $[\text{Ru}_2(\text{L}_5)\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ Metal Kompleksinin Analiz Verileri

FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

L_5 Ligandının $[\text{Ru}_2(\text{L}_5)\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ Metal Kompleksinin FT-IR spektrumunda 3061 cm^{-1} 'de aromatik halkalardaki karbonlara ait (C-H), 2988 cm^{-1} 'de alifatik karbon atomlarına ait (C-H), 485 cm^{-1} 'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Ru-N), 536 cm^{-1} 'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Ru-O), 1632 cm^{-1} 'de imin grubuna ait (C=N) gerilme titreşim bantları gözlenmiştir.

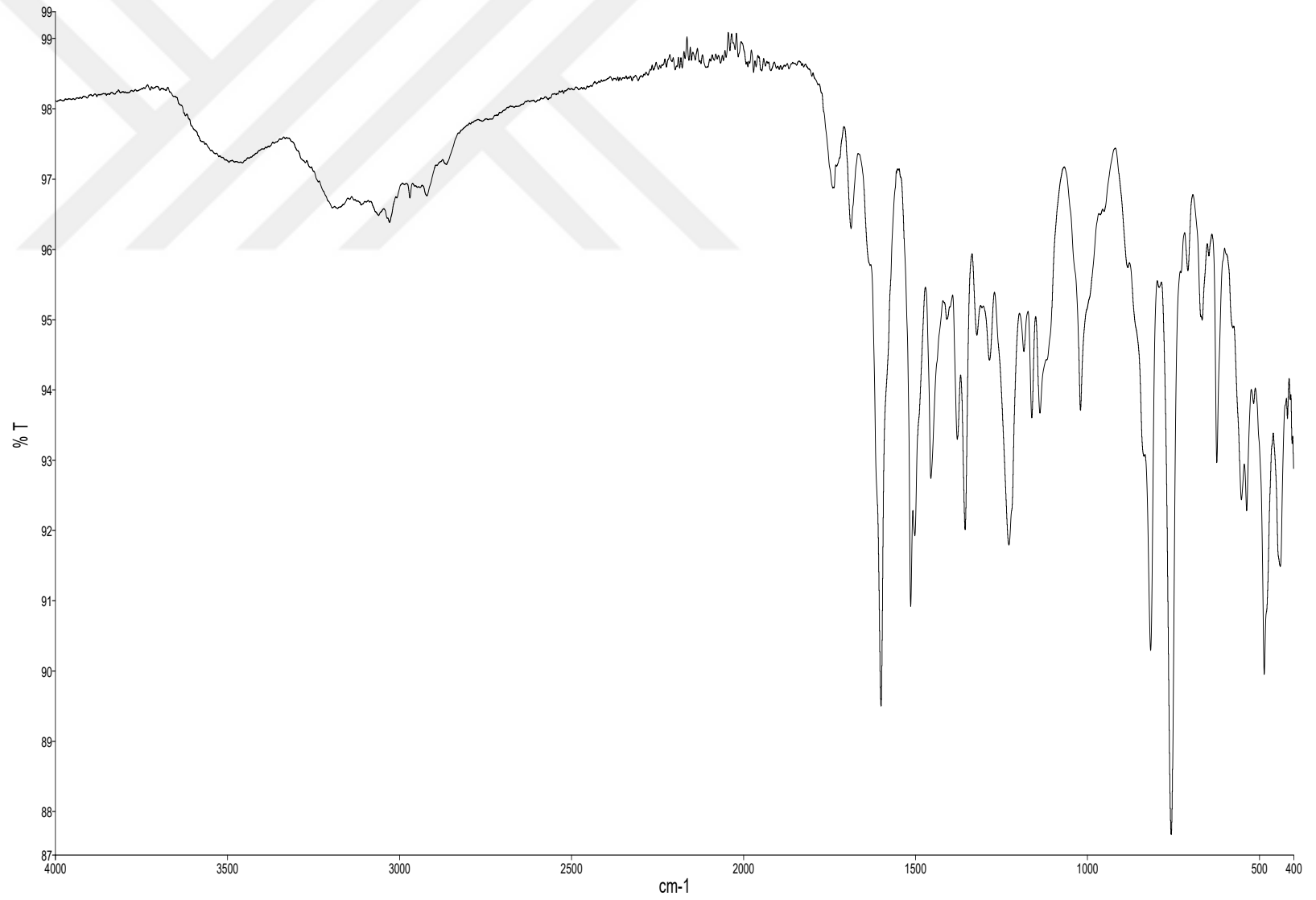
Elementel Analiz (C, H, N), Hesaplanan: $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{Ru}_2$ (975,54 g/mol); C, 43.32; H, 3.72; N, 2.87. *Bulunan:* C, 44.09; H, 3.75; N, 3.49 %.

UV-Vis (λ_{max} nm (Abs.)): 270 (0.714), 330 (0.385), 525 (0.217)

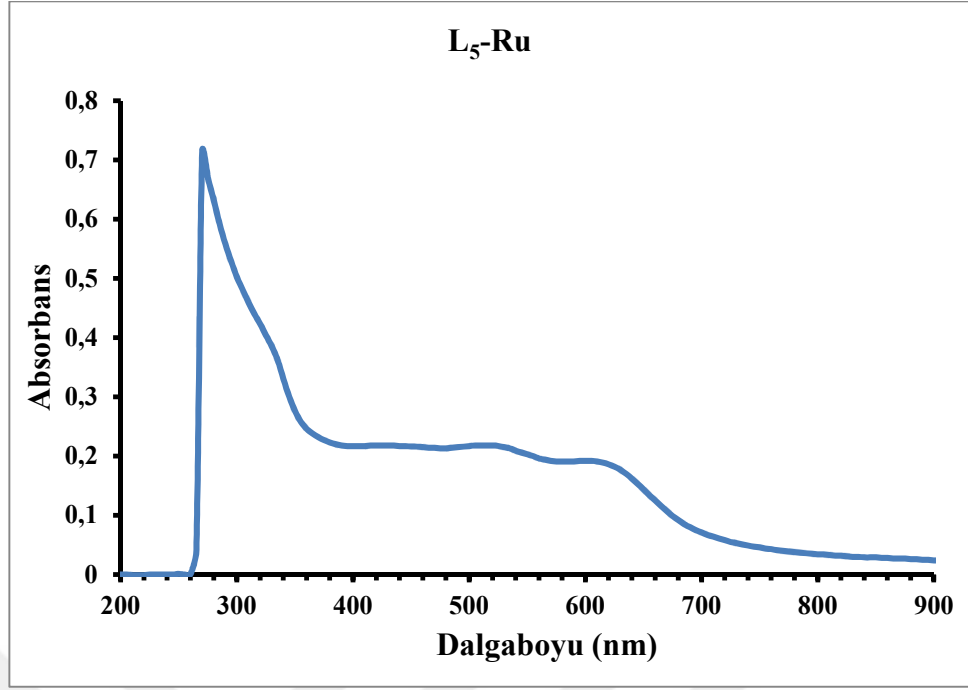
Manyetik Duyarlılık (μ_{eff} , BM): 0,870

İletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}$): 6.6

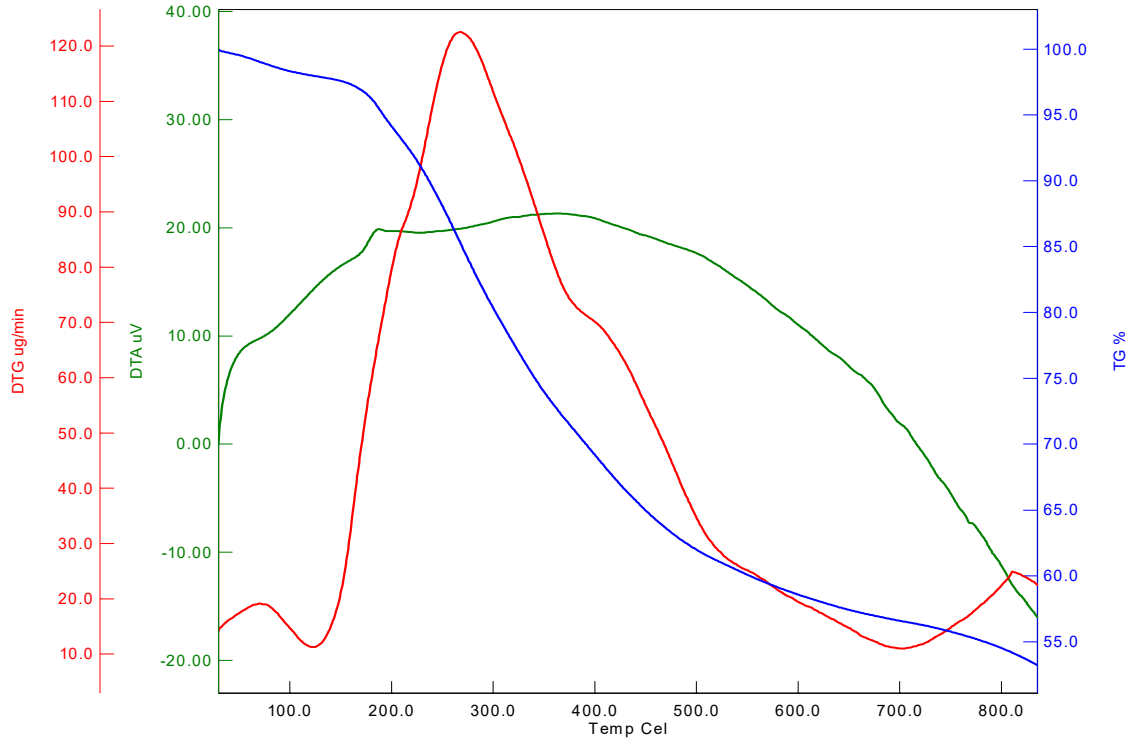
LC/MS/MS, m/z: 940.0 $[\text{Ru}_2(\text{L}_5)\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2] - 2(\text{H}_2\text{O})$



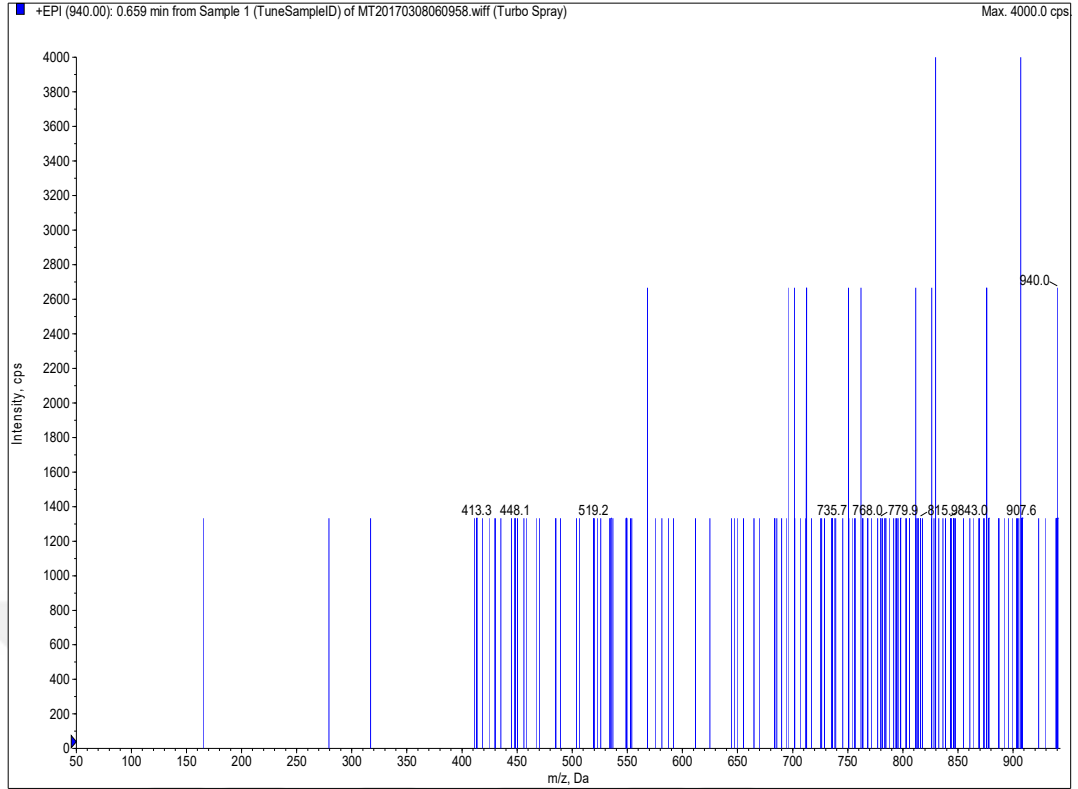
Şekil 4.86. [Ru₂(L₅)Cl₆(H₂O)₂] Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.87. $[\text{Ru}_2(\text{L}_5)\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.88. $[\text{Ru}_2(\text{L}_5)\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi



Şekil 4.90. $[\text{Ru}_2(\text{L}_5)\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektromu

4.1.21. L_6 Ligandı ve Metal Komplekslerinin Analiz Verileri

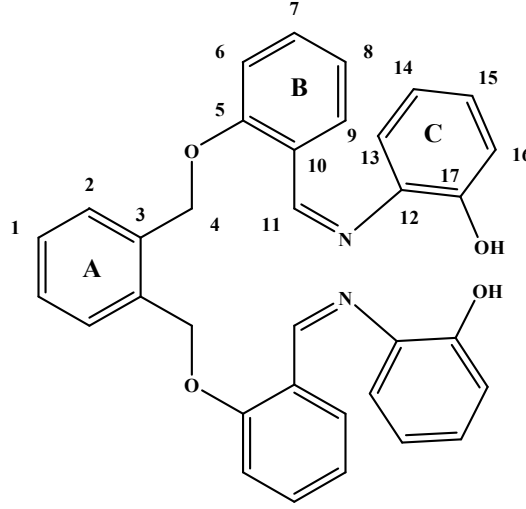
(L₆) Ligandına ait;

FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

L_6 Ligandının FT-IR spektrumunda 3069 cm^{-1} 'de aromatik halkalarına ait (C-H), 2921 cm^{-1} 'de alifatik karbon atomlarına ait (C-H), 1221 cm^{-1} eterik yapıya ait (C-O-C), 1619 cm^{-1} 'de imin grubuna ait (C=N), 3363 cm^{-1} 'de hidroksil grubu (C-OH) titreşim bantları gözlenmiştir.

$^1\text{H NMR}$ ($\delta \text{ ppm}$):

5.33 (s, 4H, -OCH₂), 7.0-8.16 (m, 20H, Ar-H), 9.10 (d, 2H, N=C-H)



Şekil 4.89. L₆ Ligandının Numaralandırılmış Gösterimi

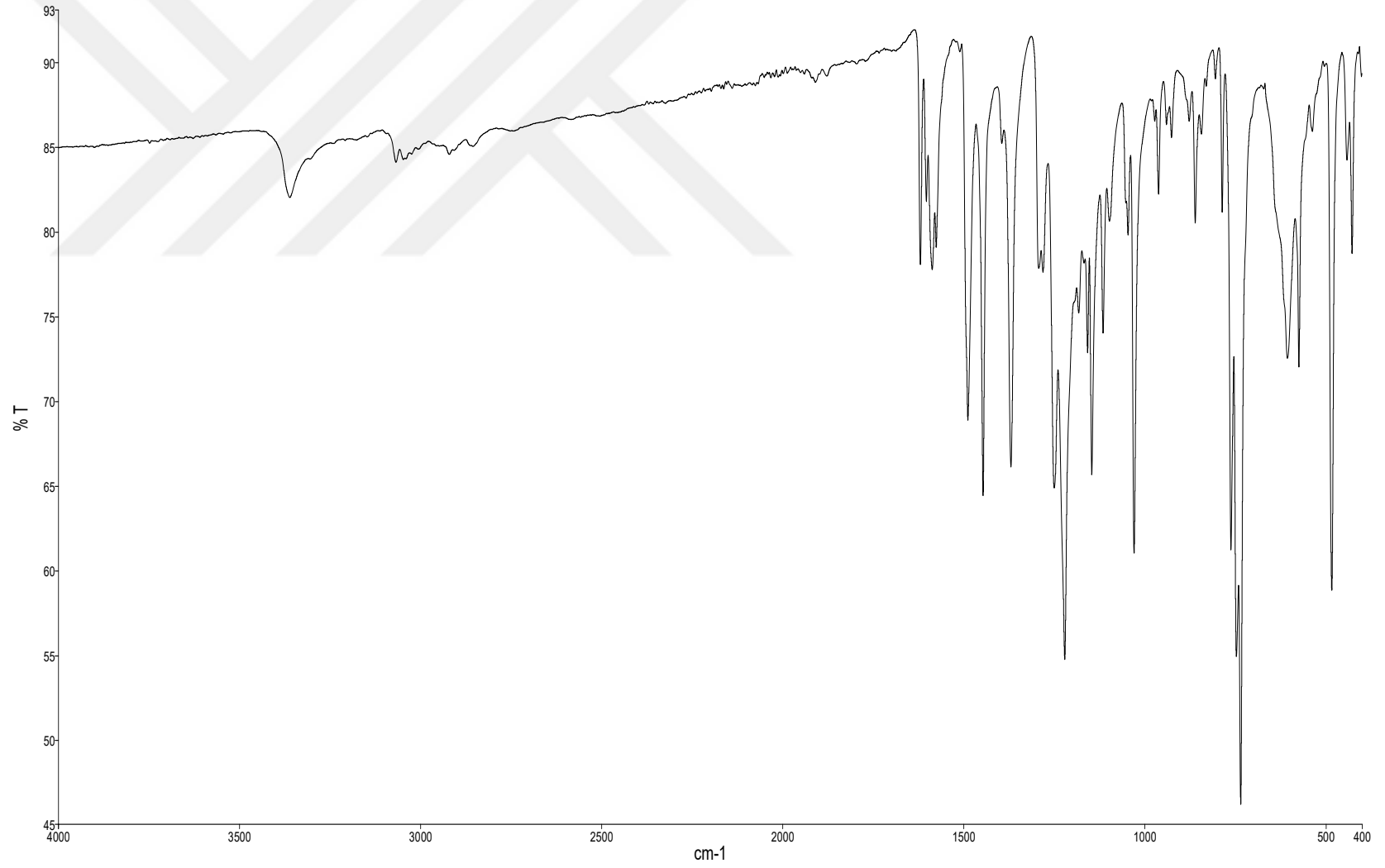
¹³C NMR (δ ppm):

68.75 (eterik yapıdaki (O-CH₂), C₍₄₎ karbonları); 112.52-136.13 (A, B ve C aromatik halkalarındaki karbonlar); 152.33 (C aromatik halkalarındaki (C-OH), C₍₁₇₎ karbonları); 152.60 (C aromatik halkalarındaki (C-N), C₍₁₂₎ karbonları); 158.51 (B aromatik halkalarındaki fenolik (C-O), C₍₅₎ karbonları); 160.70 ((-HC=N), C₍₁₁₎ karbonu).

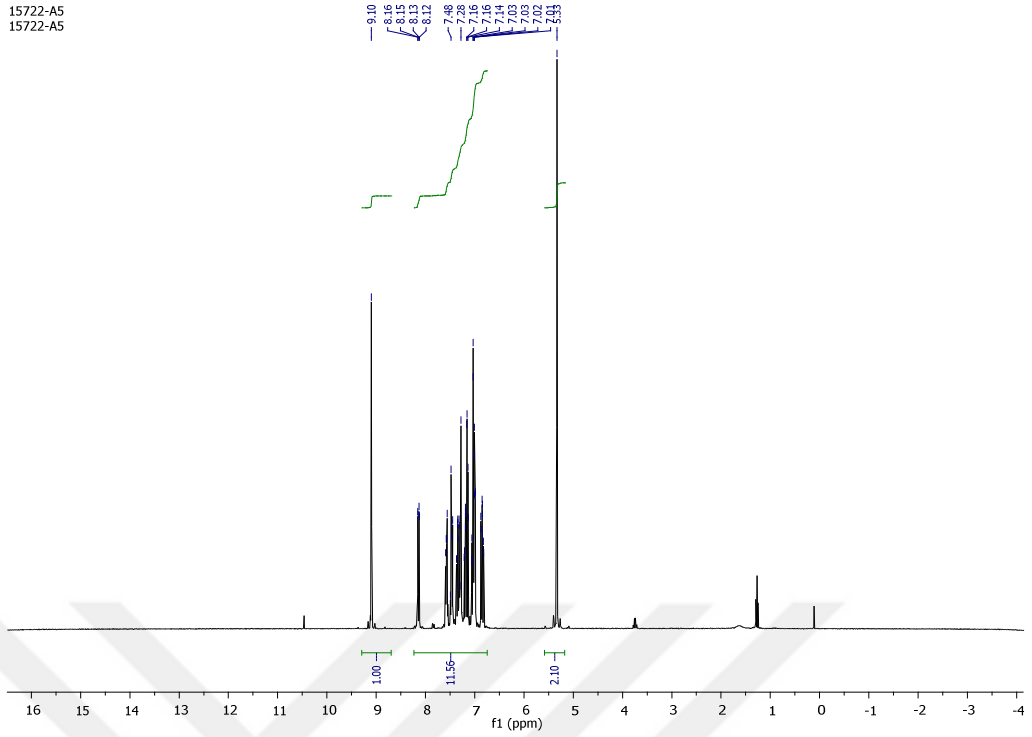
Elementel Analiz (C, H, N, Hesaplanan (Bulunan)): C % 77.25 (76.51), H % 5.34 (5.23), N % 5.30 (5.46).

UV-Vis (λ_{max} nm (Abs.)): 270 (0.401), 360 (0.412).

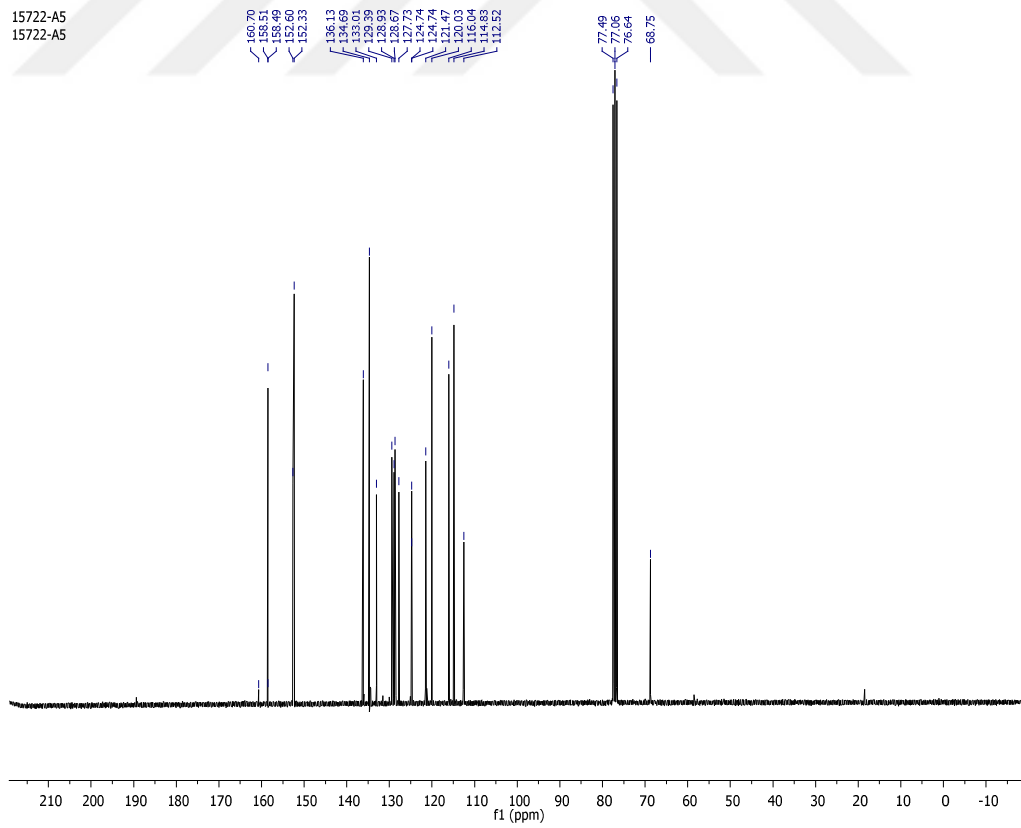
LC/MS/MS, m/z: 529.3 [L₆ +H]⁺



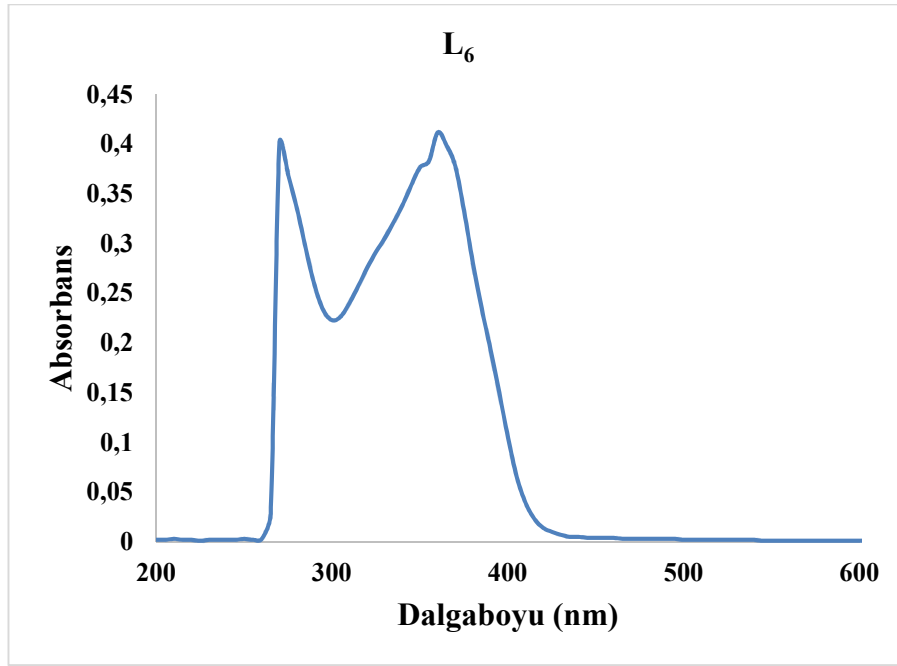
Şekil 4.90. L₆ Ligandının FT-IR Spektrumu



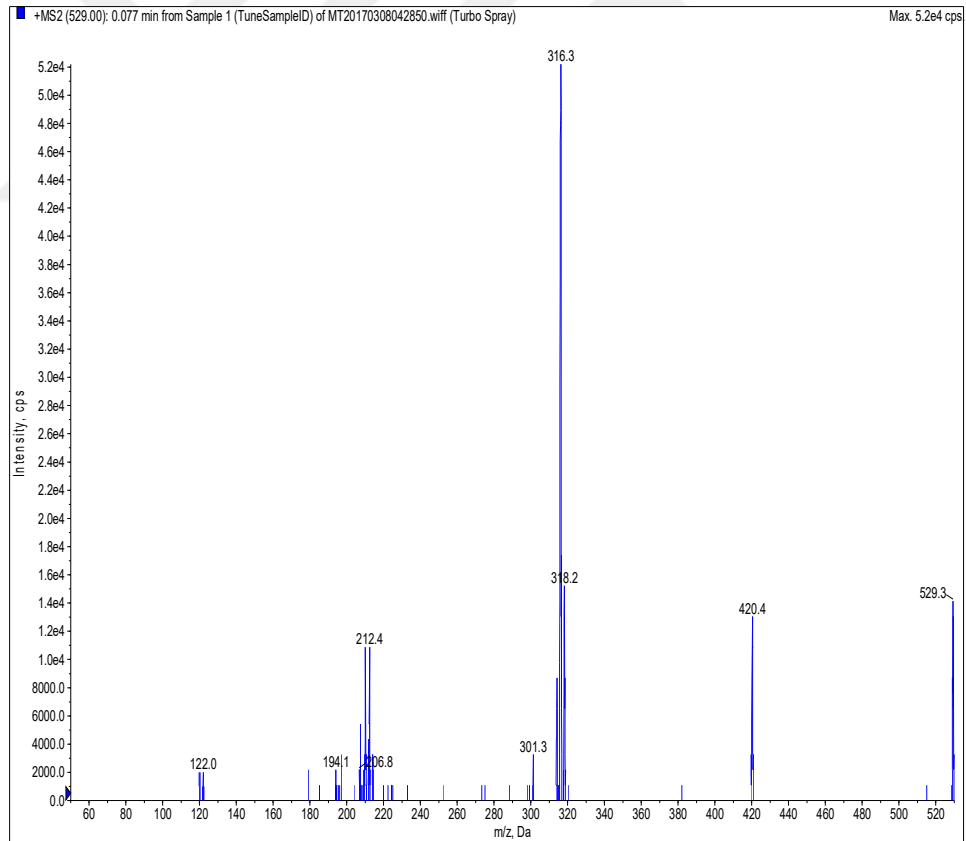
Şekil 4.91. L₆ Ligandının ¹H NMR Spektrumu



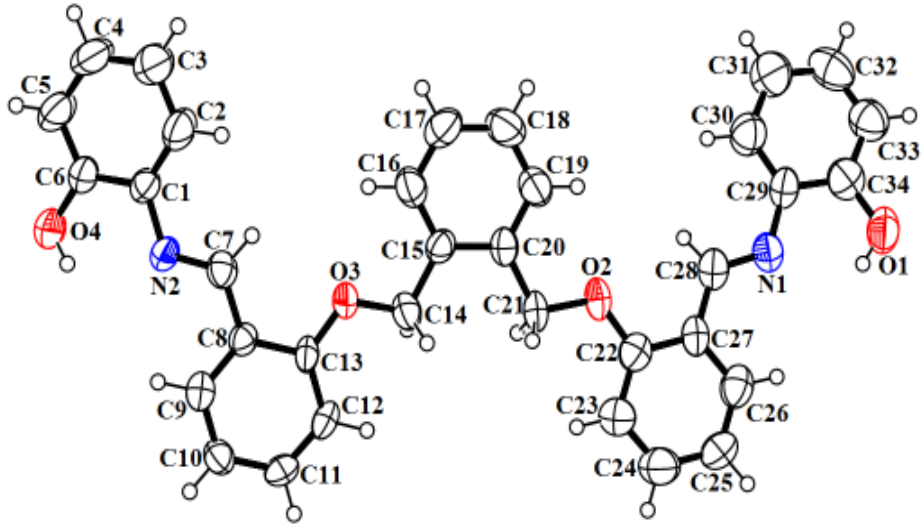
Şekil 4.92. L₆ Ligandının ¹³C NMR Spektrumu



Şekil 4.93. L₆ Ligandının UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.94. L₆ Ligandının LC-MS/MS Kütle Spektrumu



Şekil 4.95. L₆ Ligandının X-Işını Yapısı

Tablo 4.1. L₆ Ligandının Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımına Ait Bilgiler

Kimyasal Formülü	C ₃₄ H ₂₈ N ₂ O ₄
Kristal Sistem	Monoklinik
Uzay Grubu	P2 ₁ /c
Molekül Ağırlığı	528.58
λ(Å)	0.71073
Sıcaklık (°K)	296
Hacim (Å ³)	2708.6(17)
Z	4
a, b, c (Å)	19.251(7), 6.3681(14), 23.562(9)
β(°)	110.33(4)
Hesaplanan Yoğunluk (Mg/m ³)	1.296
μ (mm ⁻¹)	0.085
F(000)	1112.0
Kristal Boyut (mm)	0.283 × 0.225 × 0.104
θ Veri Toplama Aralığı(°)	6.488-49.412
Arıtım metodu	Full-matrix least-squares on F ²
Emilim Düzeltme	Bütünleşme

İndeks Sınırlama	$-22 \leq h \leq 16, -7 \leq k \leq 4, -27 \leq l \leq 27$
Ölçülen Yansımalar	9588
Bagımsız Yansımalar	4615
Uyumluluk F^2	0.890
Ağırlık Şeması	$w=1/[\sum s^2(F_o^2)+(0.0000P)^2+0.0000P]$; $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$
R_{int}	0.1496
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2)$	0.0748, 0.1299
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	0.22 and -0.20

4.1.22. [Cr(L₆)Cl₂]Cl₄H₂O Metal Kompleksinin Analiz Verileri

FT-IR $\nu(cm^{-1})$:

[Cr(L₆)Cl₂]Cl₄H₂O Metal kompleksinin FT-IR spektrumunda 3060 cm⁻¹'de aromatik halkardaki karbonlara ait (C-H), 2971 cm⁻¹'de alifatik karbon atomlarına ait (C-H), 485 cm⁻¹'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Cr-N), 535 cm⁻¹'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Cr-O), 1226 cm⁻¹ eterik yapıya ait (C-O-C), 1635 cm⁻¹'de imin grubuna ait (C=N) gerilme titreşim bantları gözlenmiştir.

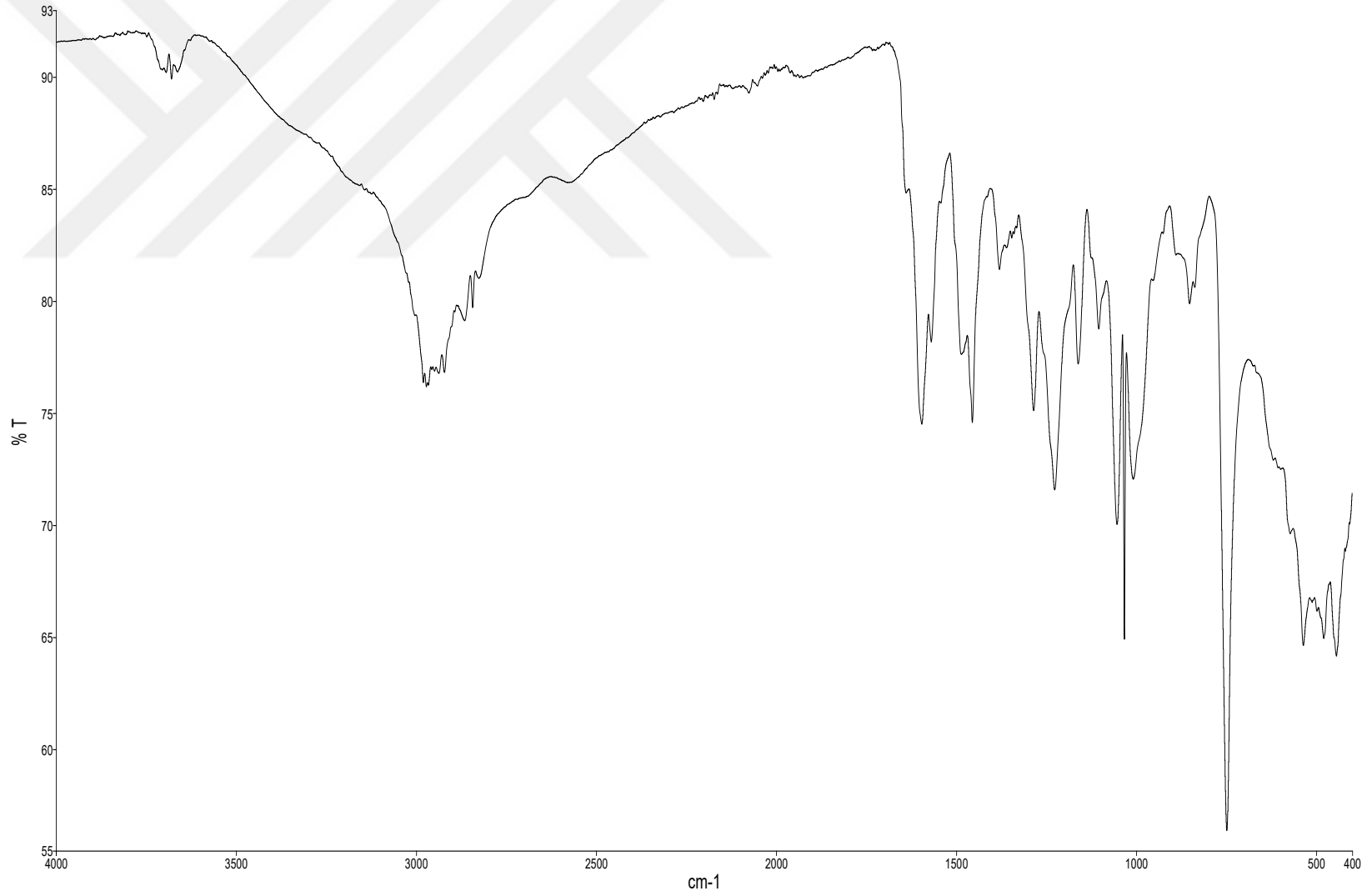
Elementel Analiz (C, H, N), *Hesaplanan*: C₃₄H₃₆Cl₃CrN₂O₈ (759.01 g/mol); C, 53.80; H, 4.78; N, 3.69. *Bulunan*: C, 53.83; H, 5.30; N, 3.33%.

UV-Vis (λ_{max} nm (Abs.)); 286 (0.430), 326 (0.281), 454 (0.068)

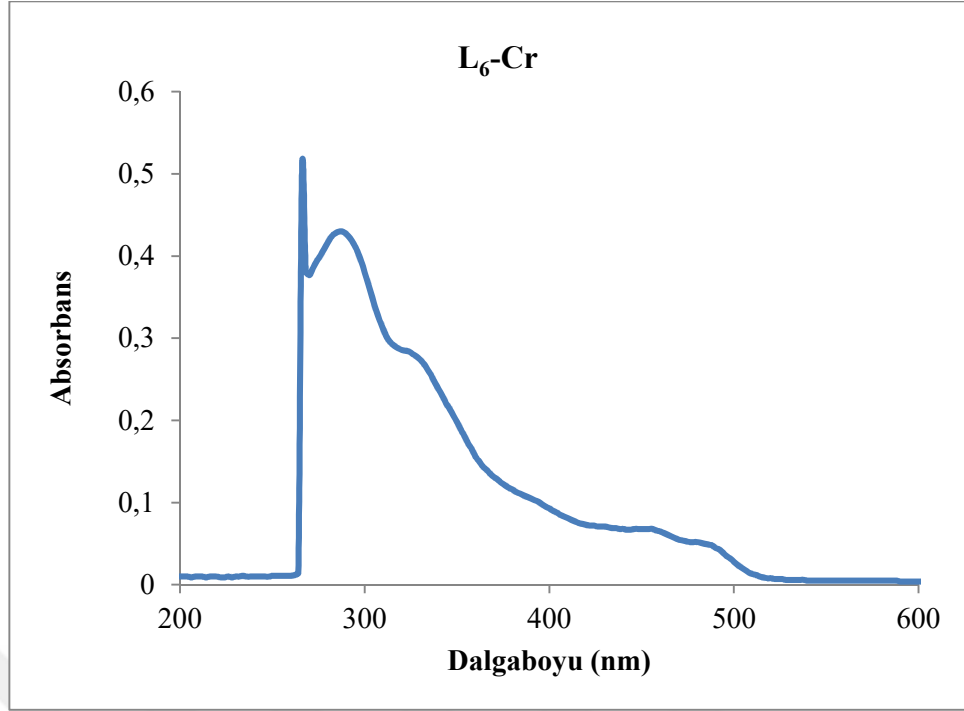
Manyetik Duyarlılık (μ_{eff} , BM): 2.50

İletkenlik ($\mu S/cm$): 26.40

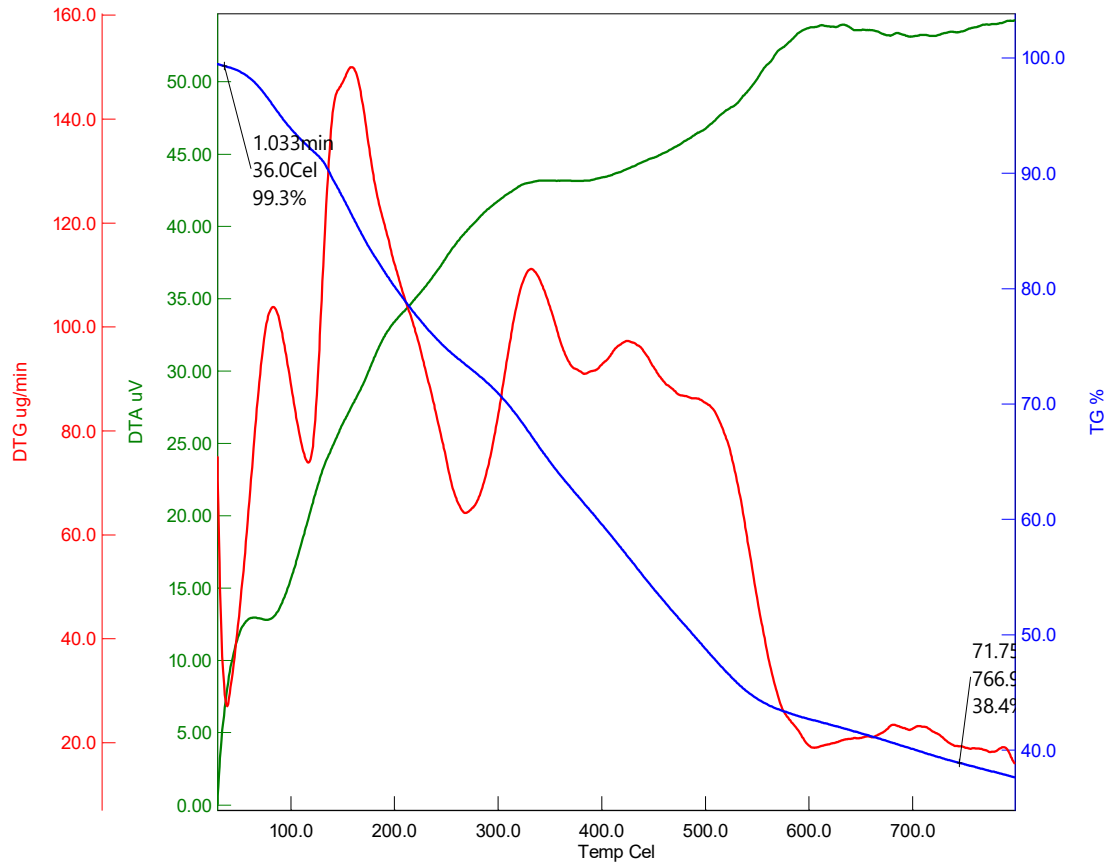
LC/MS/MS, m/z : 760.2 [[Cr(L₆)Cl₂]Cl₄H₂O +H]⁺



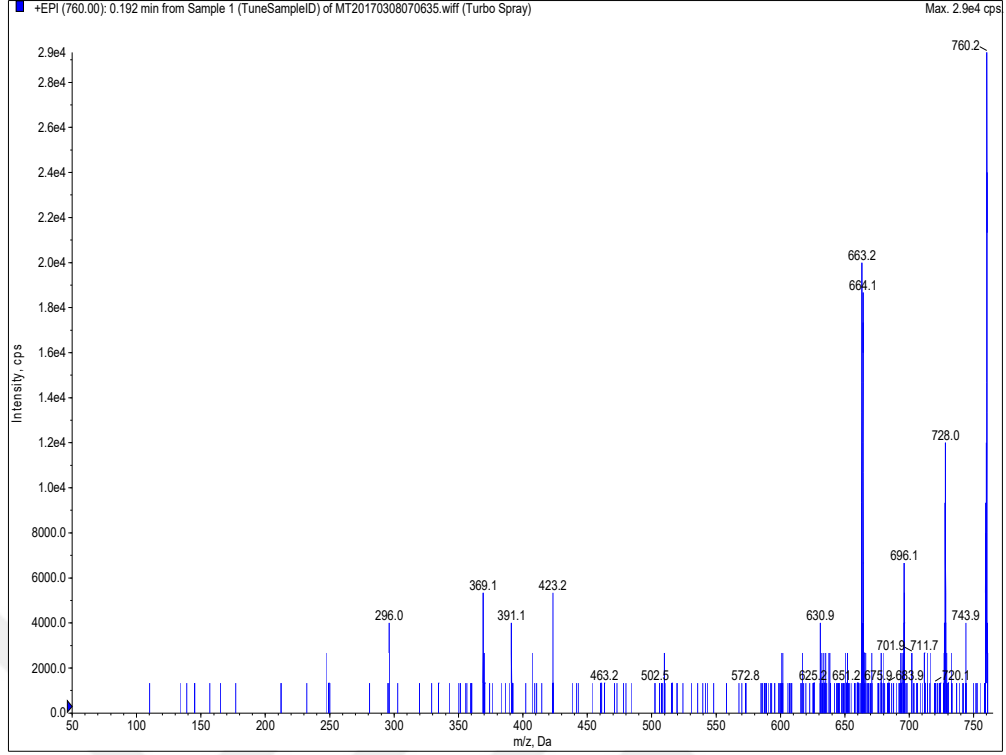
Şekil 4.96. [Cr(L₆)Cl₂]Cl.4H₂O Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.97. [Cr(L₆)Cl₂]Cl.4H₂O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.98. [Cr(L₆)Cl₂]Cl.4H₂O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi



Şekil 4.99. $[\text{Cr}(\text{L}_6)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektrumu

4.1.23. $[\text{Fe}(\text{L}_6)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Analiz Verileri

FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

L_6 Ligandının $[\text{Fe}(\text{L}_6)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin FT-IR spektrumunda 3063 cm^{-1} 'de aromatik halkalardaki karbonlara ait (C-H), 2972 cm^{-1} 'de alifatik karbon atomlarına ait (C-H), 477 cm^{-1} 'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Fe-N), 512 cm^{-1} 'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Fe-O), 1226 cm^{-1} eterik yapıya ait (C-O-C), 1640 cm^{-1} 'de imin grubuna ait (C=N) gerilme titreşim bantları gözlenmiştir.

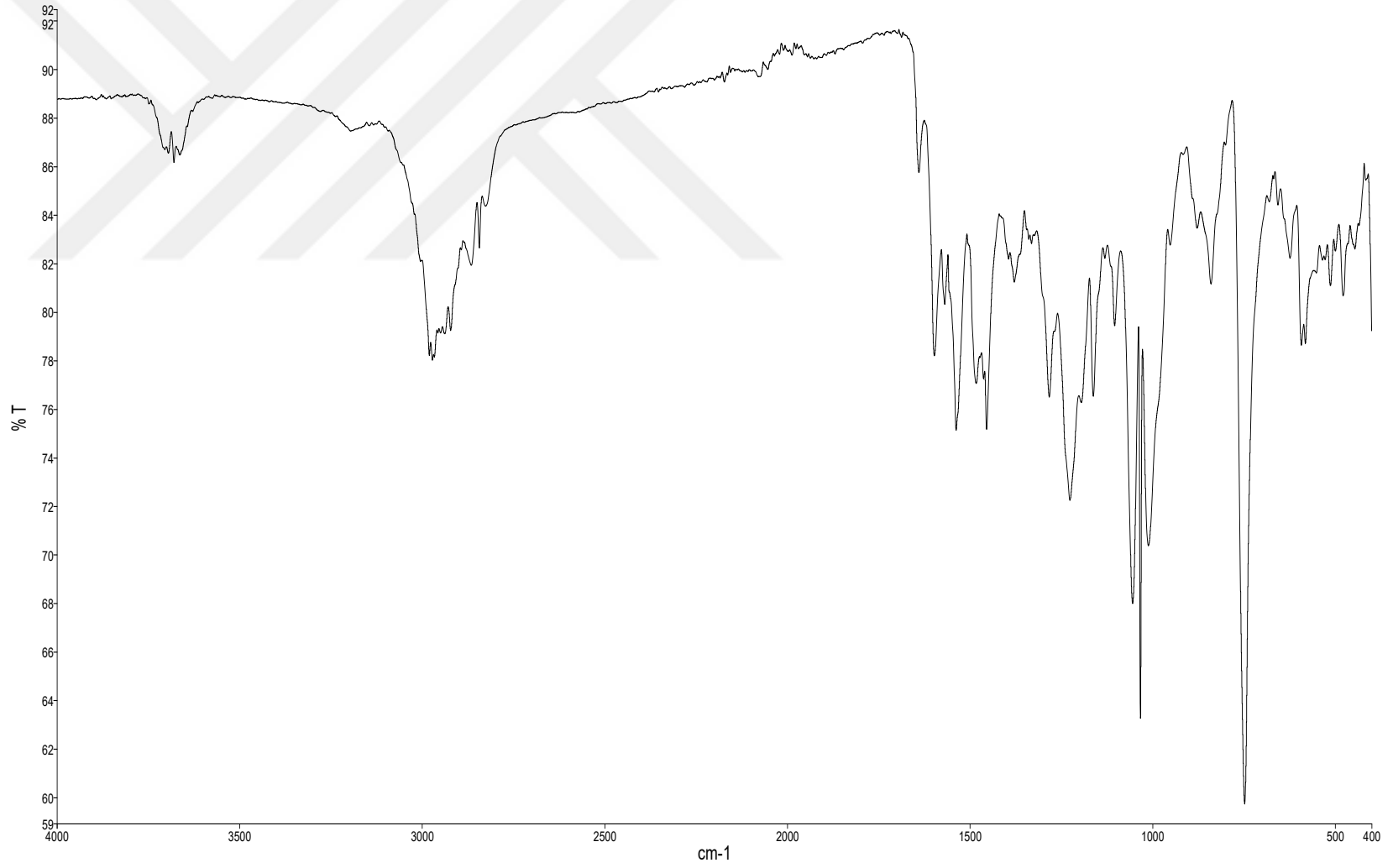
Elementel Analiz Hesaplanan: $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{FeN}_2\text{O}_5$ (708,82 g/mol); C, 57.61; H, 4.27; N, 3.95. Bulunan : C, 57.85; H, 3.98; N, 3.79%.

UV-Vis (λ_{max} nm (Abs.)); 282 (0.327), 324 (0.217), 438 (0.158)

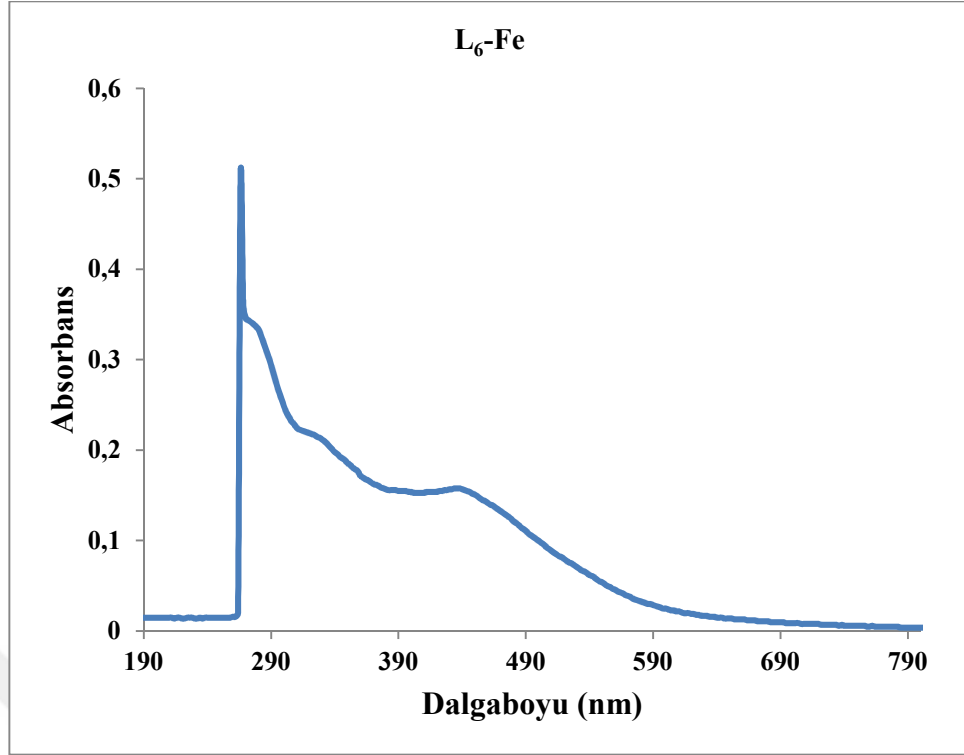
Manyetik Duyarlılık (μ_{eff} , BM): 5.81

İletkenlik ($\mu\text{S/cm}$): 25.86

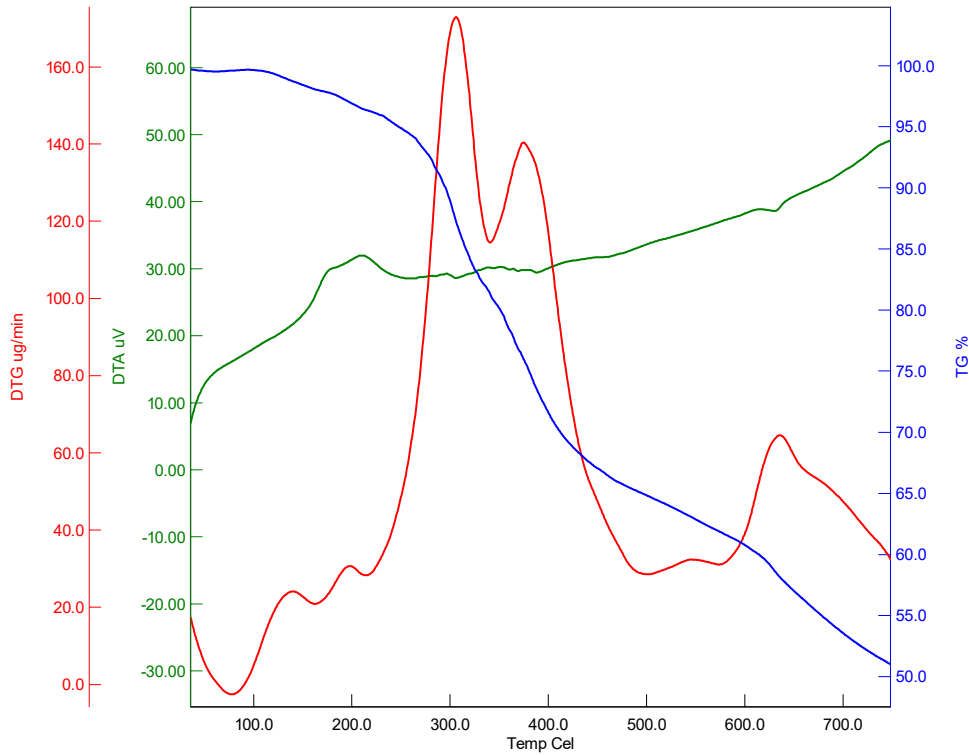
LC/MS/MS, m/z: 708.9 $[[\text{Fe}(\text{L}_6)\text{Cl}_2]\cdot \text{ClH}_2\text{O}]^+$



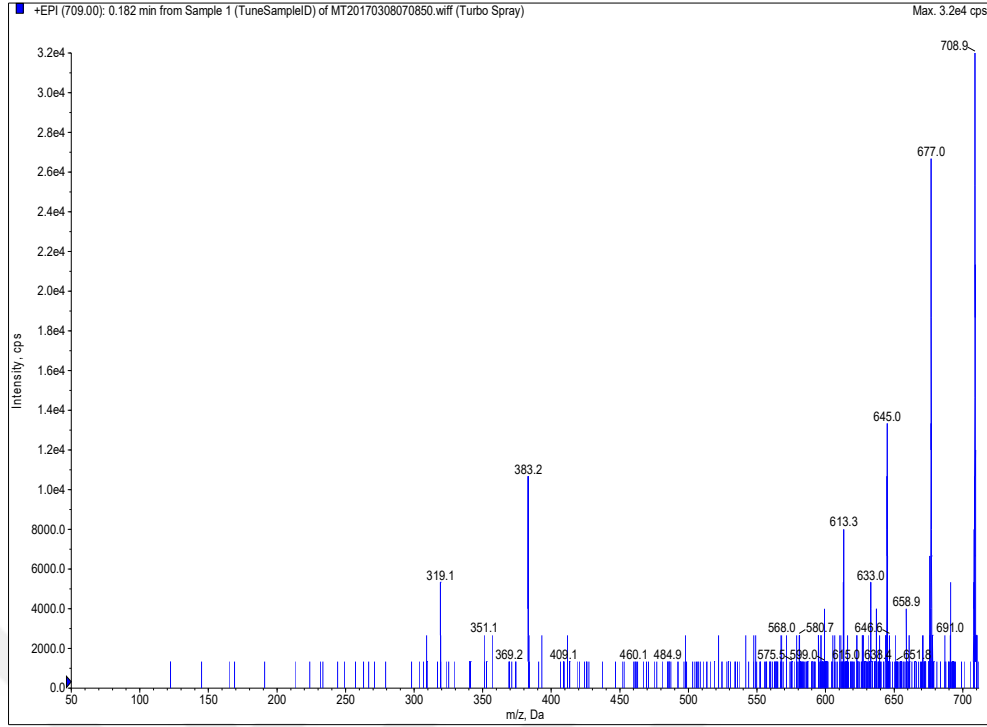
Şekil 4.100. [Fe(L₆)Cl₂]Cl·H₂O Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.101. [Fe(L₆)Cl₂]Cl.H₂O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.102. [Fe(L₆)Cl₂]Cl.H₂O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi



Şekil 4.103. $[\text{Fe}(\text{L}_6)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektrumu

4.1.24. $[\text{Ru}(\text{L}_6)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Analiz Verileri

FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

$[\text{Ru}(\text{L}_6)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ Metal kompleksinin FT-IR spektrumunda 3062 cm^{-1} 'de aromatik halkalardaki karbonlara ait (C-H), 2922 cm^{-1} 'de alifatik karbon atomlarına ait (C-H), 478 cm^{-1} 'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Ru-N), 539 cm^{-1} 'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Ru-O), 1228 cm^{-1} eterik yapıya ait (C-O-C), 1640 cm^{-1} 'de imin grubuna ait (C=N) gerilme titreşim bantları gözlenmiştir.

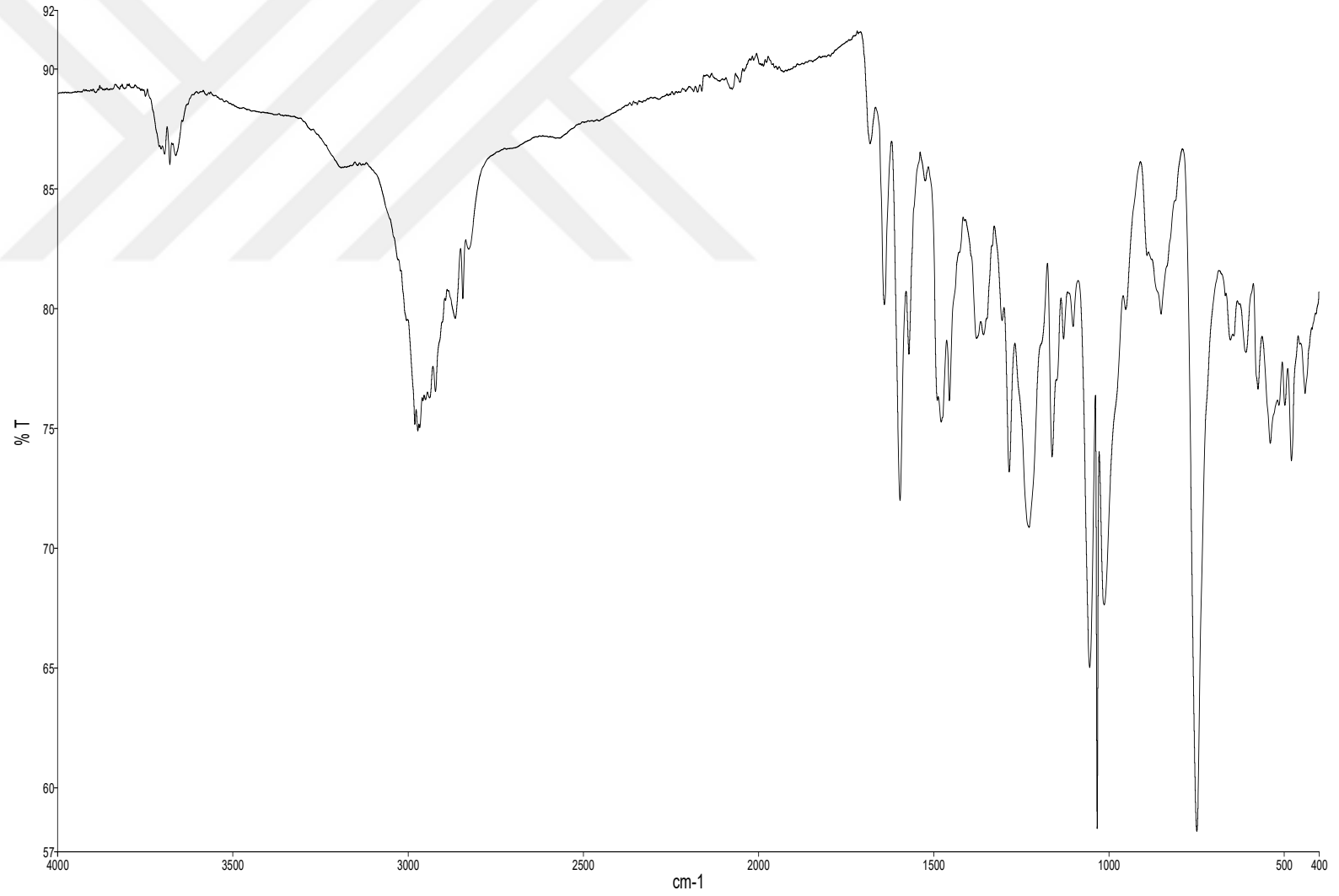
Elementel Analiz (C, H, N), Hesaplanan: $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_5\text{Ru}$, (754,04 g/mol); C, 54.16; H, 4.01; N, 3.72. *Bulunan:* C, 53.95; H 4.07; N, 3.81%.

UV-Vis (λ_{max} nm (Abs.)): 296 (0.557), 360 (0.402), 530 (0.156)

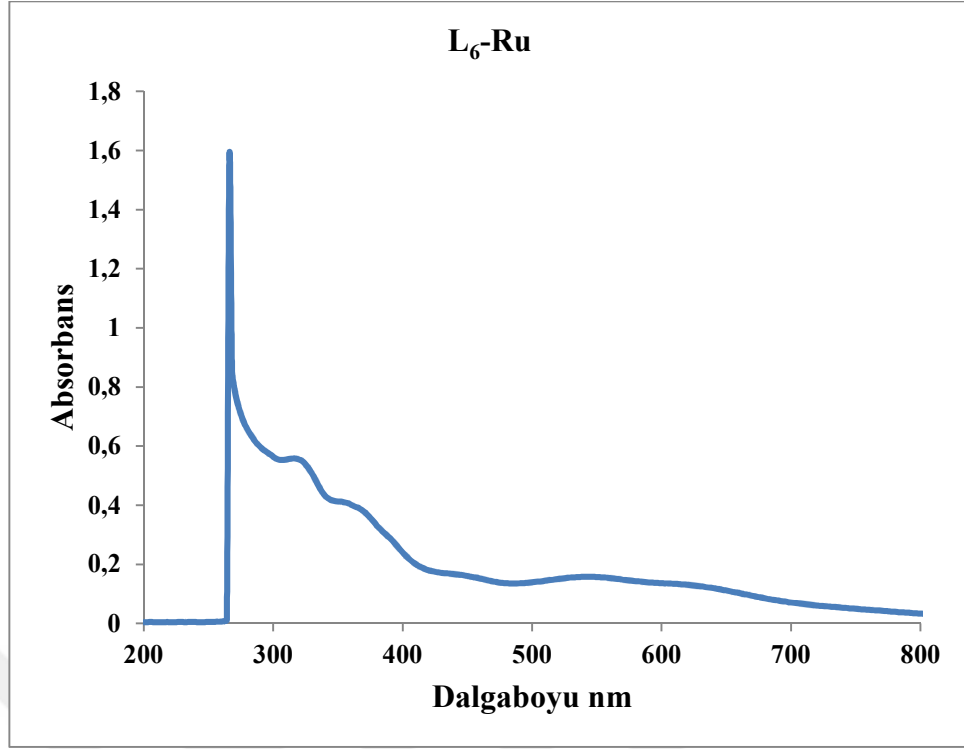
Manyetik Duyarlılık (μ_{eff} , BM): 1,33

İletkenlik ($\mu\text{S/cm}$): 26.31.

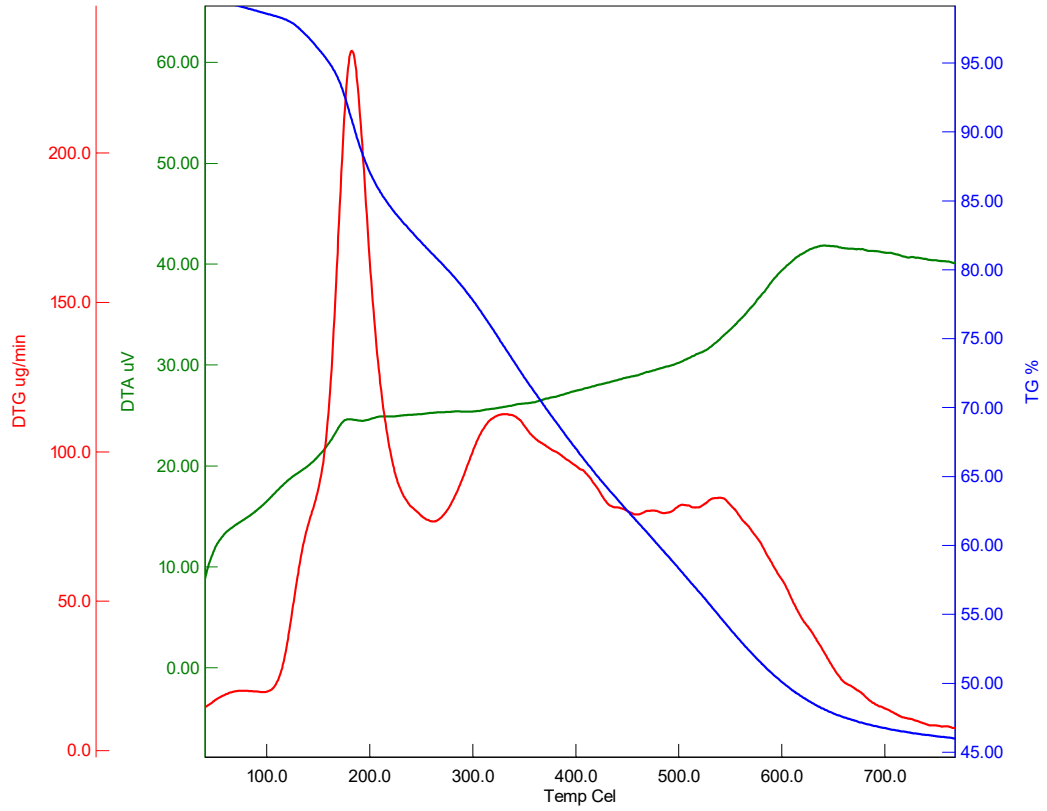
LC/MS/MS, m/z: 755.2 $[[\text{Ru}(\text{L}_6)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O} + \text{H}]^+$



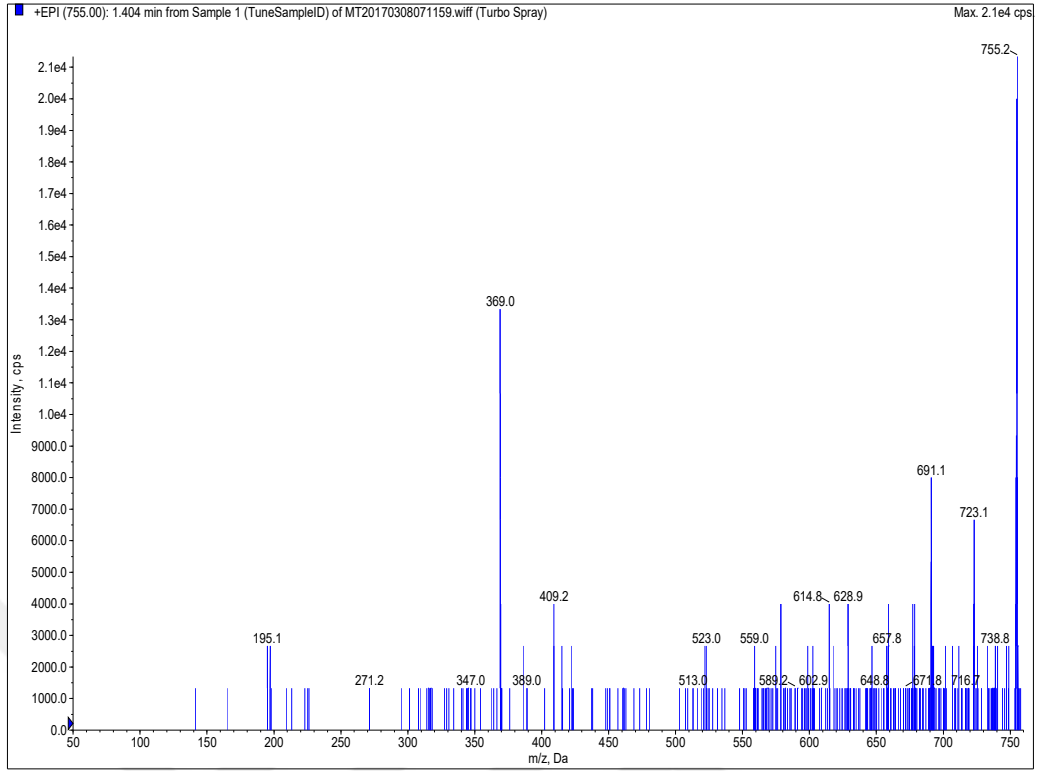
Şekil 4.104. [Ru(L₆)Cl₂]Cl.H₂O Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.105. [Ru(L₆)Cl₂]Cl.H₂O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.106. [Ru(L₆)Cl₂]Cl.H₂O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi



Şekil 4.107. $[\text{Ru}(\text{L}_6)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektrumu

4.1.25. L_7 Ligandı ve Metal Komplekslerinin Analiz Verileri

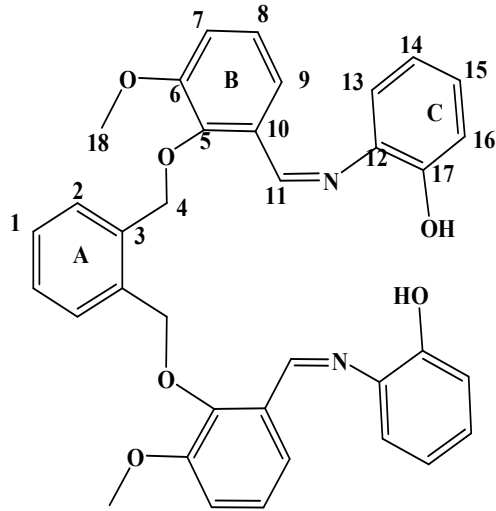
(L_7) Ligandına ait;

FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

L_7 Ligandının FT-IR spektrumunda 3074 cm^{-1} 'de aromatik halkalarına ait (C-H), 2937 cm^{-1} 'de alifatik karbon atomlarına ait (C-H), 1212 cm^{-1} eterik yapıya ait (C-O-C), 1621 cm^{-1} 'de imin grubuna ait (C=N), 3347 cm^{-1} 'de hidroksil grubu (C-OH) titreşim bantları gözlenmiştir.

$^1\text{H NMR}$ ($\delta \text{ ppm}$):

5.31 (s, 4H, -OCH₂), 6.7-7.75 (m, 20H, aryl-H), 8.87 (d, 2H, N=C-H), 3.84 (s, 6H, -OCH₃).



Şekil 4.108. L₇ Ligandının Numaralandırılmış Gösterimi

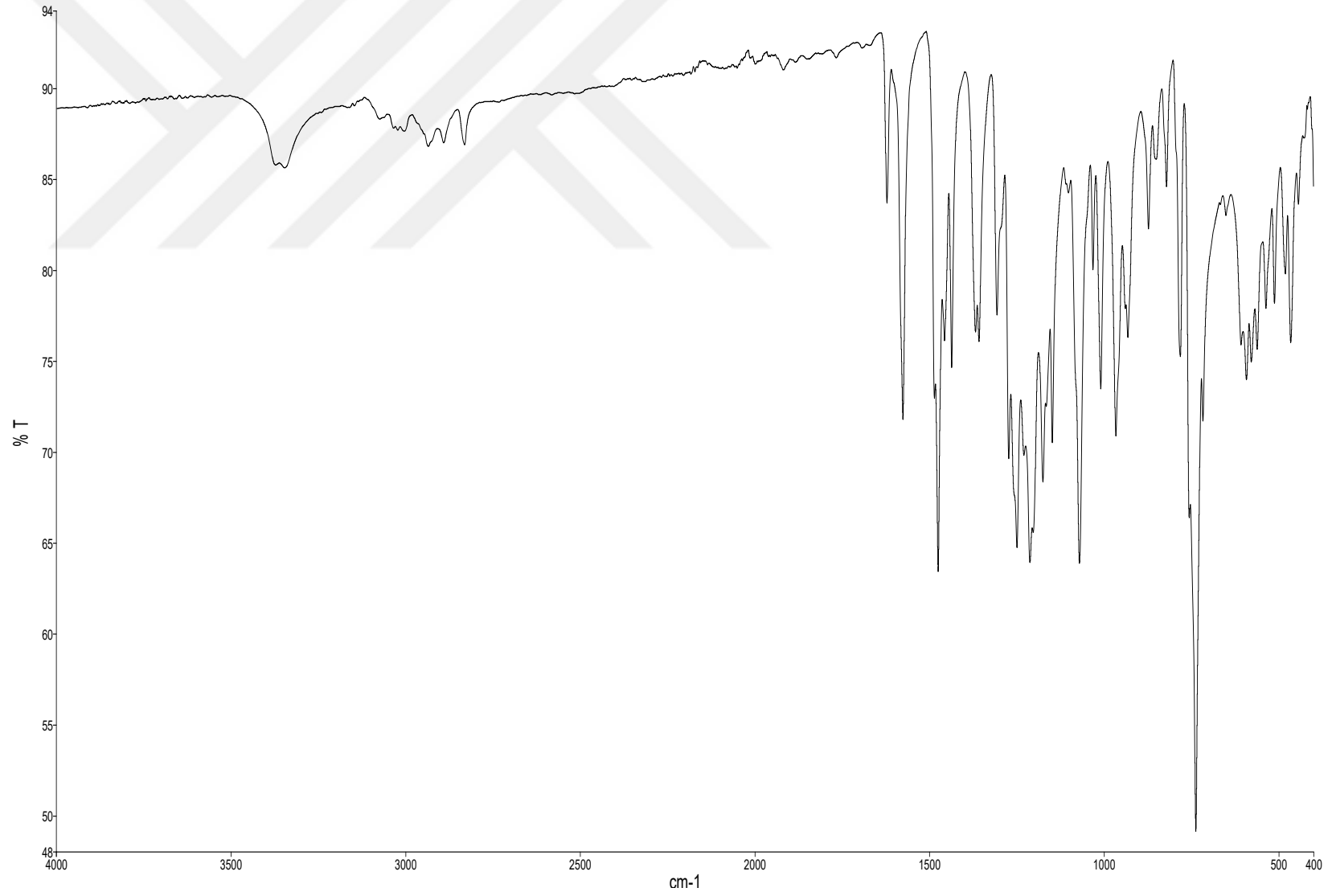
¹³C NMR (δ ppm):

53.79 (Metoksi yapısındaki (O-CH₃), C₍₁₈₎ karbonları); 73.42 (eterik yapıdaki (O-CH₂), C₍₄₎ karbonları); 114.72-135.72 (A, B ve C aromatik halkalarındaki karbonlar); 148.85 (C aromatik halkalarındaki (C-N), C₍₁₂₎ karbonları); 151.08 (B aromatik halkalarındaki fenolik (C-O), C₍₅₎ karbonları); 152.34 (C aromatik halkalarındaki (C-OH), C₍₁₇₎ karbonları); 153.06 ((-HC=N), C₍₁₁₎ karbonu).

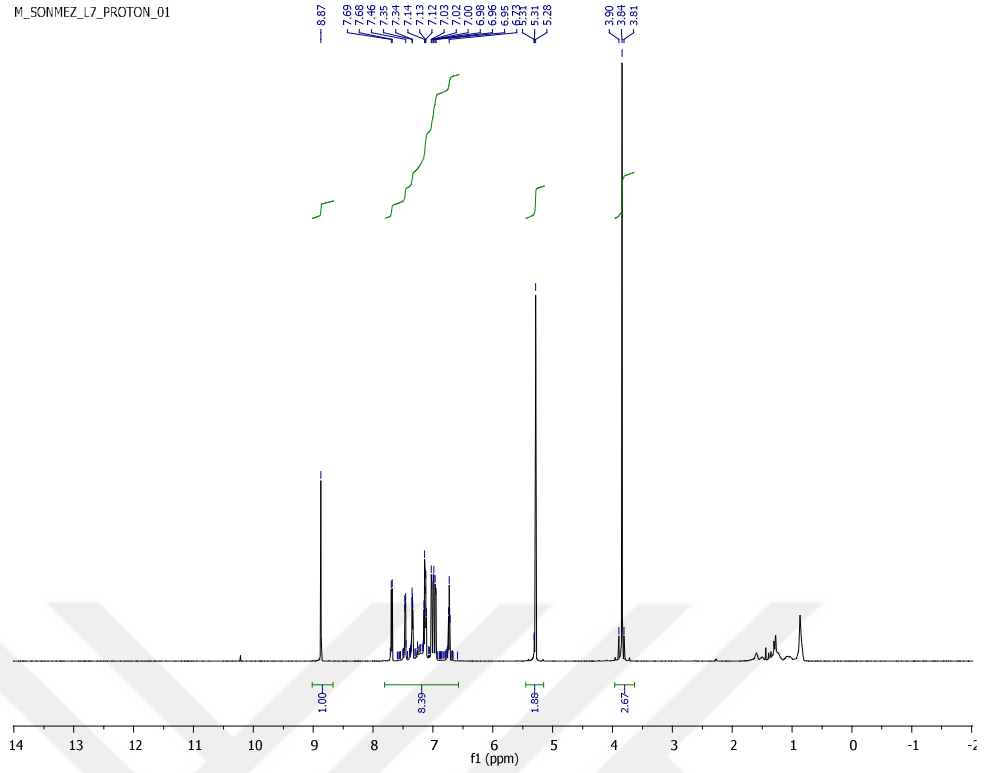
Elementel Analiz ((C, H, N) Hesaplanan (Bulunan)): (%): C, 73.45 (73.28); H, 5.48 (5.49); N, 4.76 (4.82)%.

UV-Vis (λ_{max} nm (Abs.)): 278 (0.821), 348 (0.754).

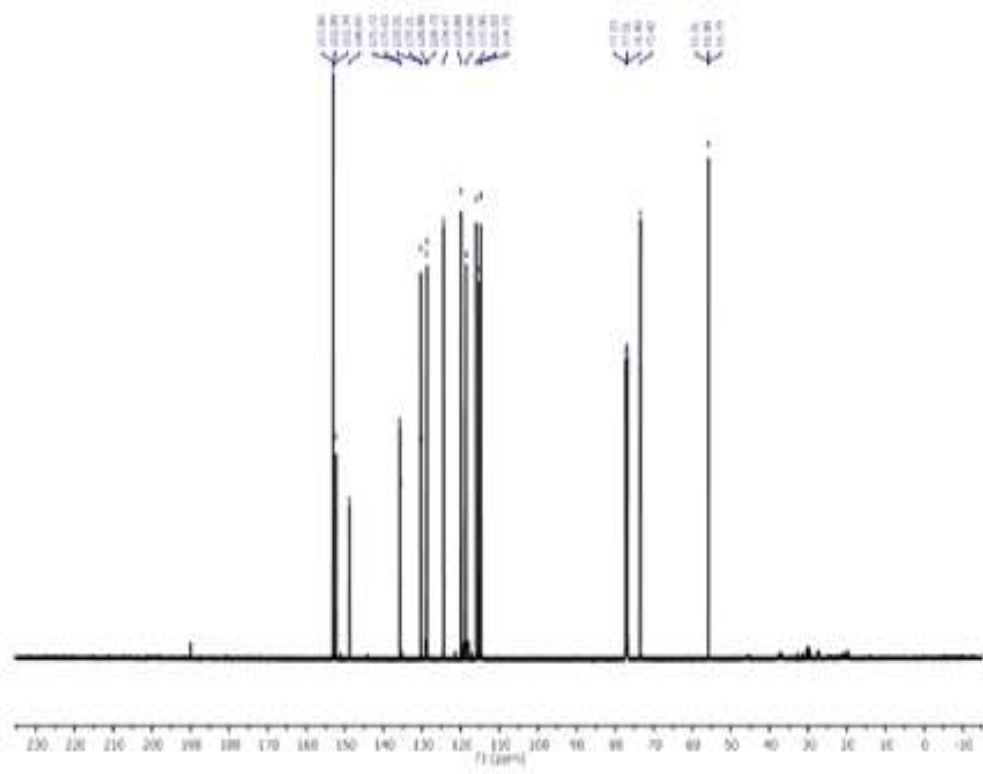
LC/MS/MS, m/z: 589.3 [L₇ +H]⁺



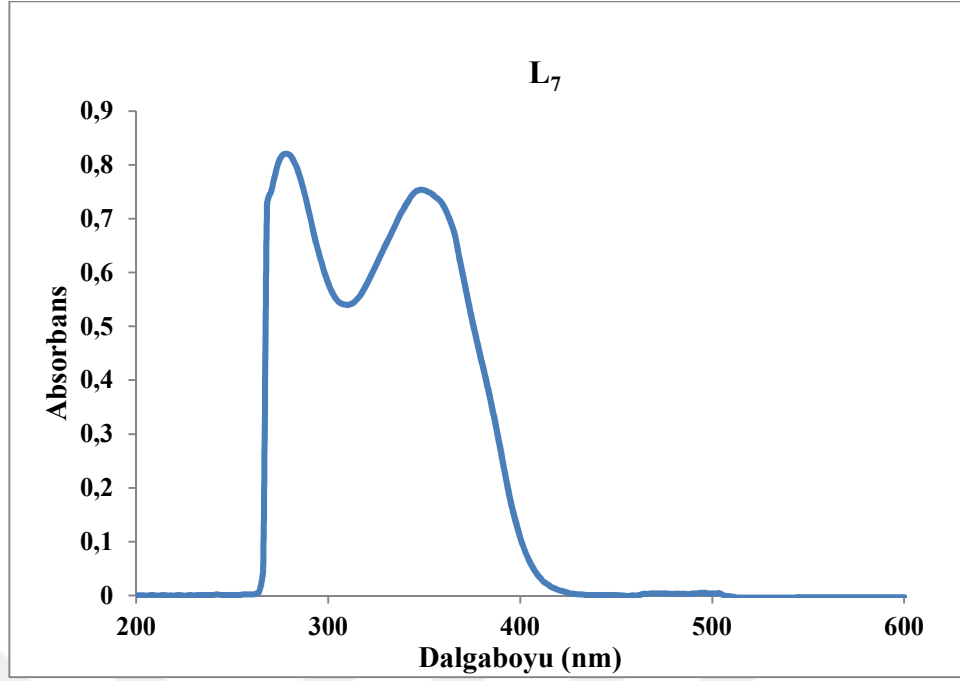
Şekil 4.109. L₇ Ligandının FT-IR Spektrumu



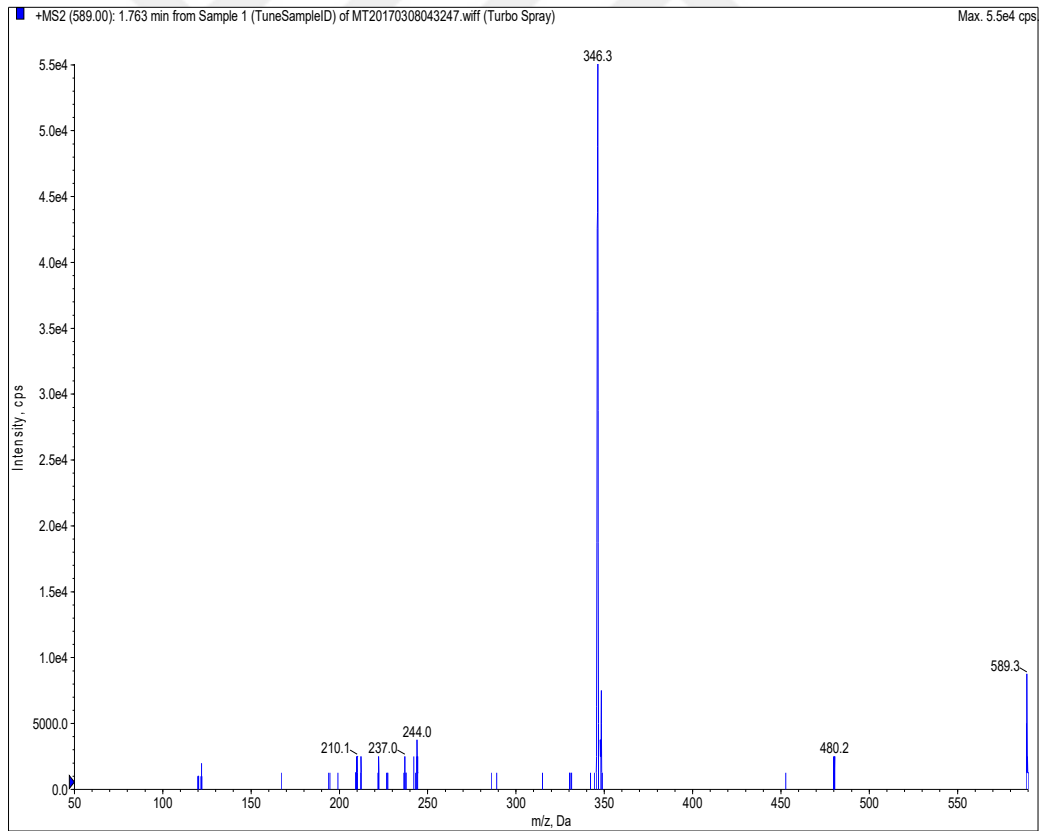
Şekil 4.110. L₇ Ligandının ¹H NMR Spektrumu



Şekil 4.111. L₇ Ligandının ¹³C NMR Spektrumu



Şekil 4.112. L₇ Ligandının UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.113. L₇ Ligandının LC-MS/MS Kütle Spektrumu

4.1.26. [Cr(L₇)Cl₂]Cl.5H₂O Metal Kompleksinin Analiz Verileri

FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

[Cr(L₇)Cl₂]Cl.5H₂O Metal Kompleksinin FT-IR spektrumunda 3093 cm^{-1} 'de aromatik halkalardaki karbonlara ait (C-H), 2967 cm^{-1} 'de alifatik karbon atomlarına ait (C-H), 491 cm^{-1} 'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Cr-N), 531 cm^{-1} 'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Cr-O), 1247 cm^{-1} eterik yapıya ait (C-O-C), 1634 cm^{-1} 'de imin grubuna ait (C=N) gerilme titreşim bantları gözlenmiştir.

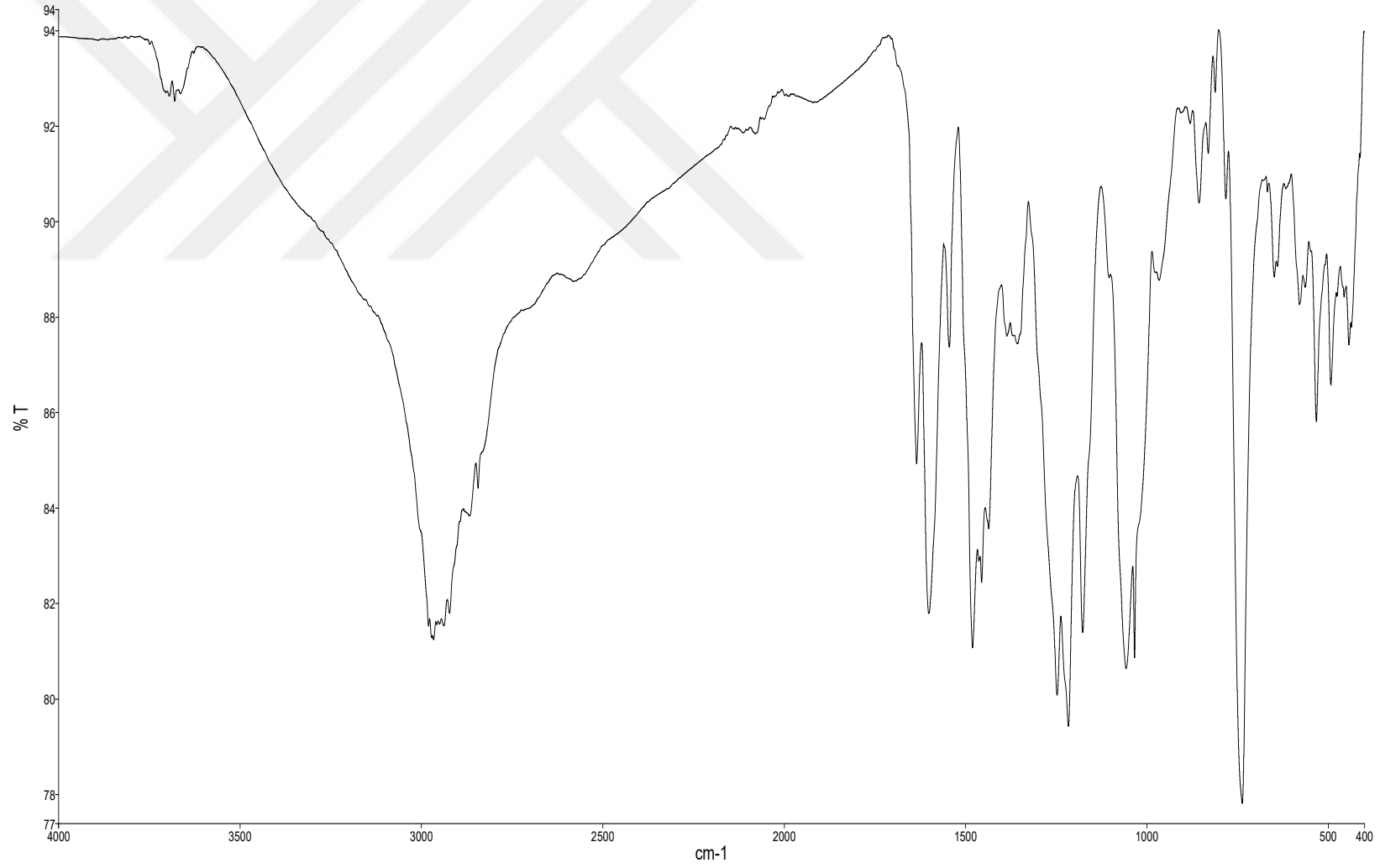
Elementel Analiz (C, H, N), Hesaplanan; C₃₆H₄₂Cl₃CrN₂O₁₁ (837.08 g/mol); C, 51.65; H, 5.06; N, 3.35. Bulunan: C, 51.18; H 5.06; N, 3.52%.

UV-Vis (λ_{max} nm (Abs.)); 277 (0.717), 342 (0.242), 482 (0.102)

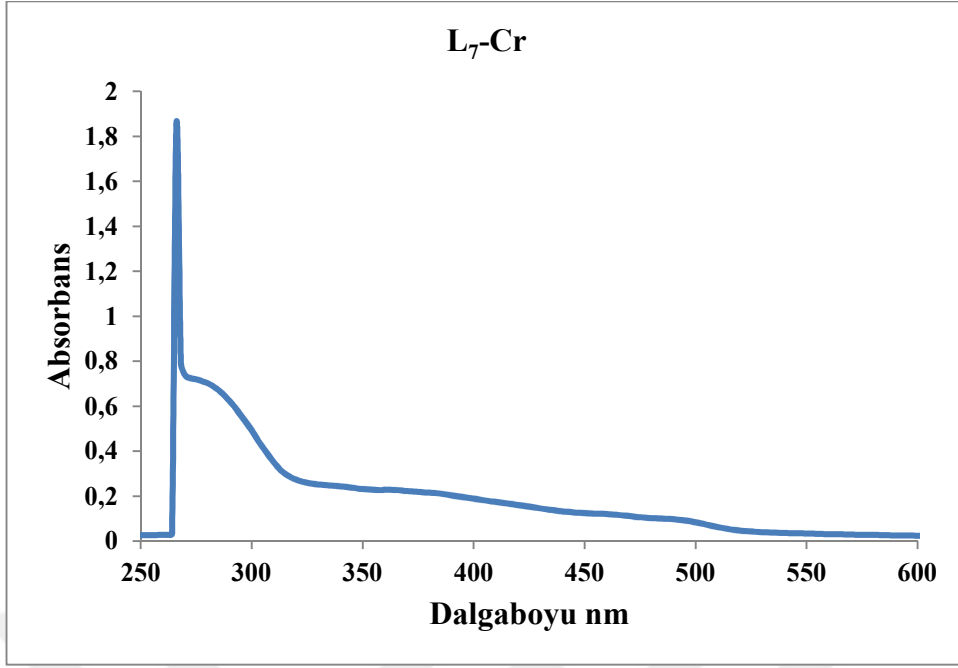
Manyetik Duyarlılık (μ_{eff} , BM): 3.14

İletkenlik ($\mu\text{S/cm}$): 25.56

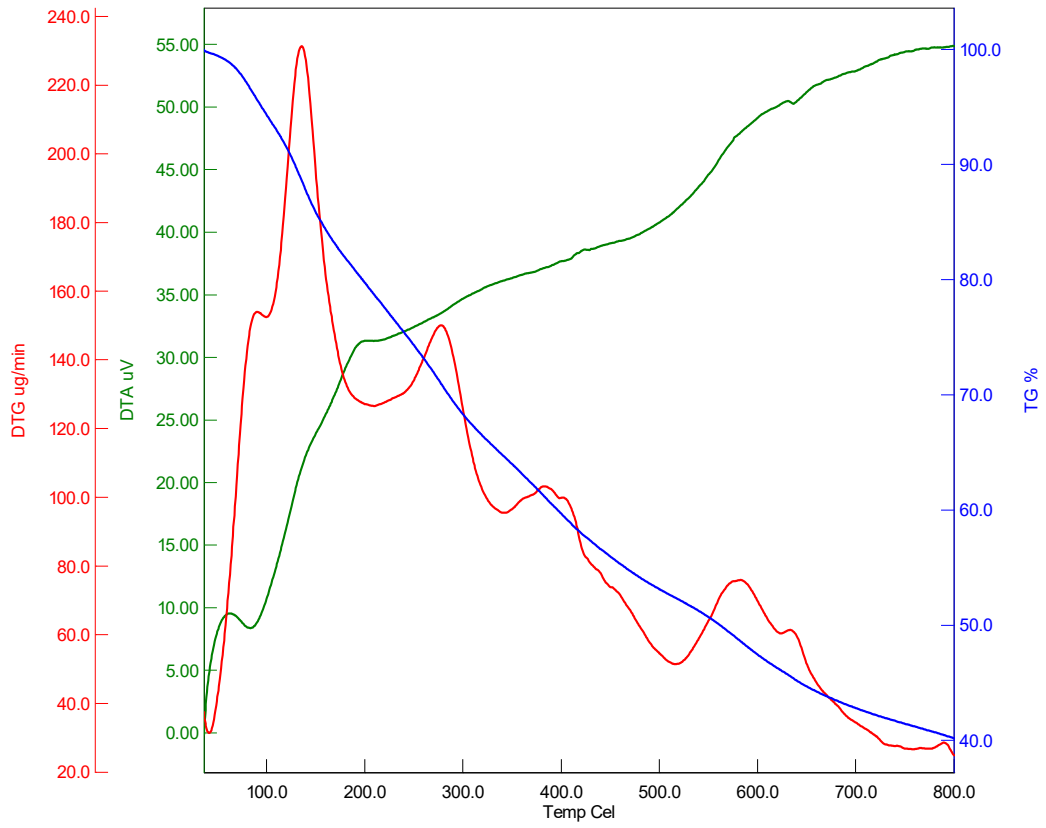
LC/MS/MS, m/z: 838.0 [[Cr(L₇)Cl₂]Cl.5H₂O +H]⁺



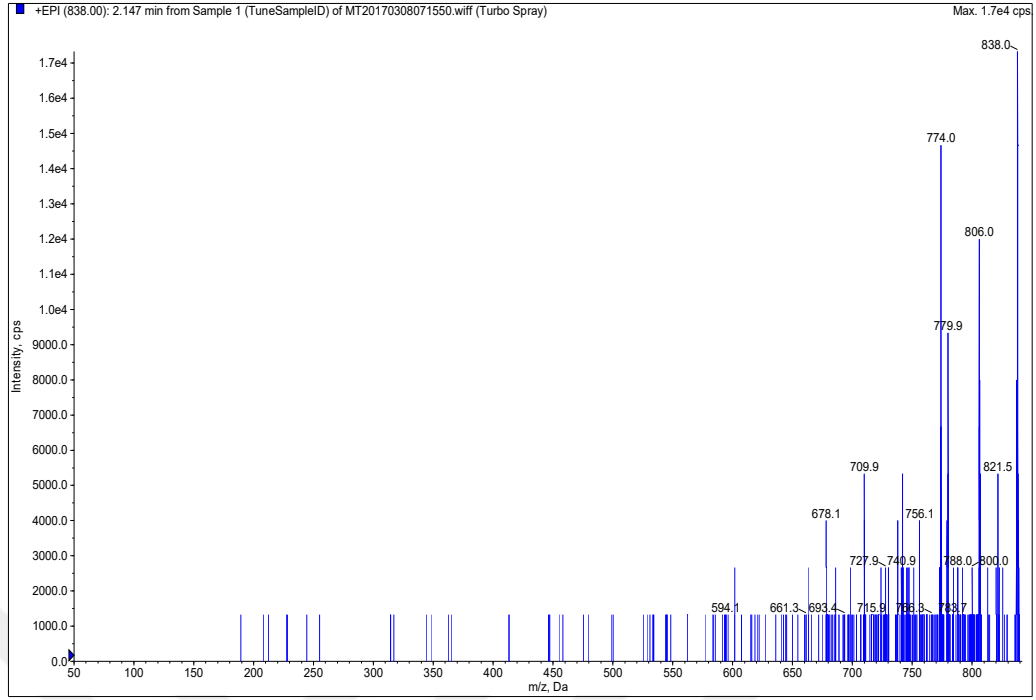
Şekil 4.114. [Cr(L₇)Cl₂]Cl.5H₂O Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.115. [Cr(L₇)Cl₂]Cl.5H₂O kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.116. [Cr(L₇)Cl₂]Cl.5H₂O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi



Şekil 4.117. $[\text{Cr}(\text{L}_7)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektrumu

4.1.27. $[\text{Fe}(\text{L}_7)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Analiz Verileri

FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

$[\text{Fe}(\text{L}_7)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Metal kompleksinin FT-IR spektrumunda 3058 cm^{-1} 'de aromatik halkalardaki karbonlara ait (C-H), 2970 cm^{-1} 'de alifatik karbon atomlarına ait (C-H), 485 cm^{-1} 'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Fe-N), 529 cm^{-1} 'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Fe-O), 1248 cm^{-1} eterik yapıya ait (C-O-C), 1640 cm^{-1} 'de imine ait (C=N) gerilme titreşim bantları görülmektedir.

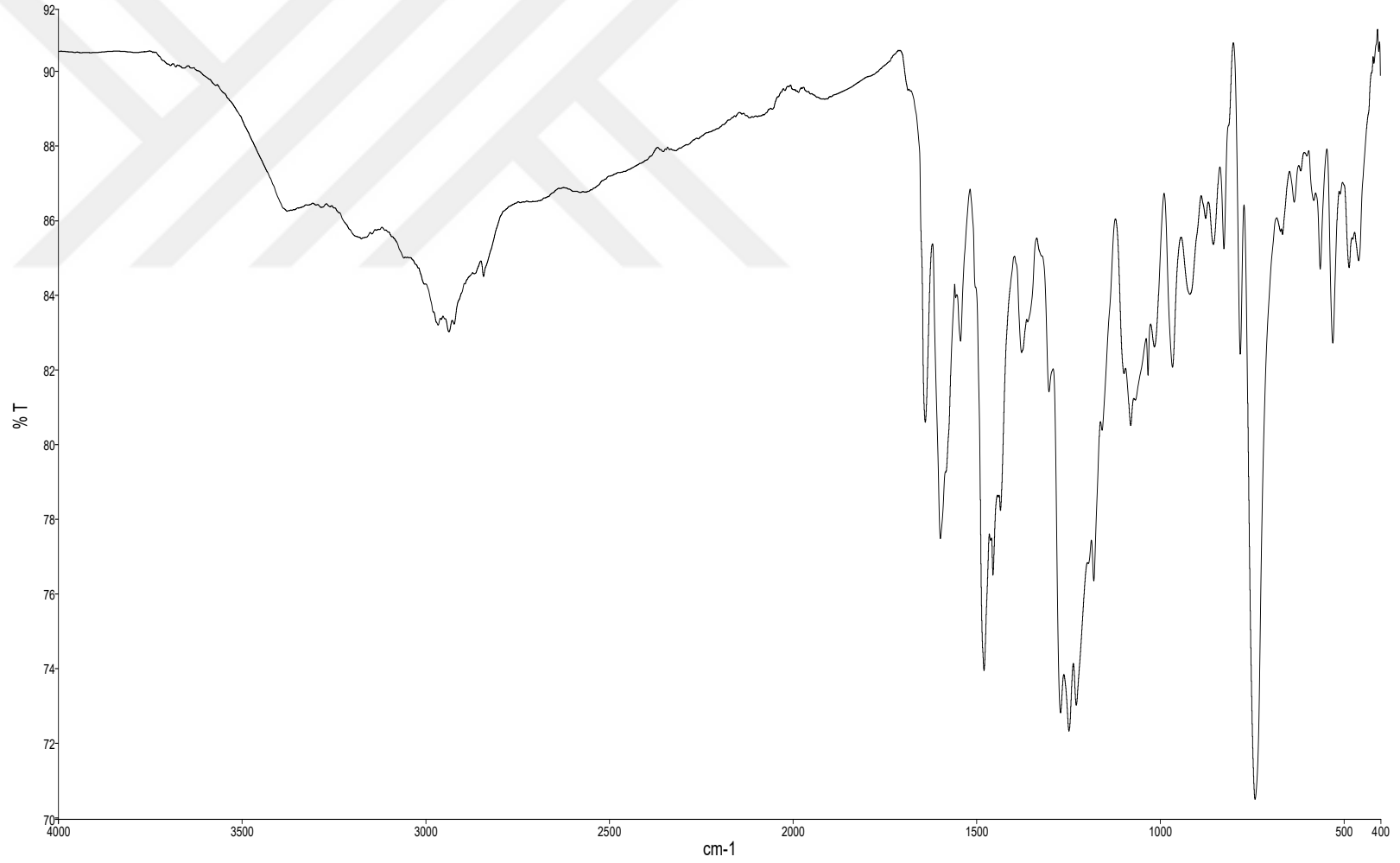
Elementel Analiz (C, H, N), Hesaplanan: $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{Cl}_3\text{FeN}_2\text{O}_{12}$ (858,94 g/mol); C, 50.34; H, 5.16; N, 3.26. *Bulunan:* C, 49.37; H 4.06; N, 3.31%.

UV-Vis (λ_{max} nm (Abs.)); 270 (0.667), 358 (0.428), 498 (0.113)

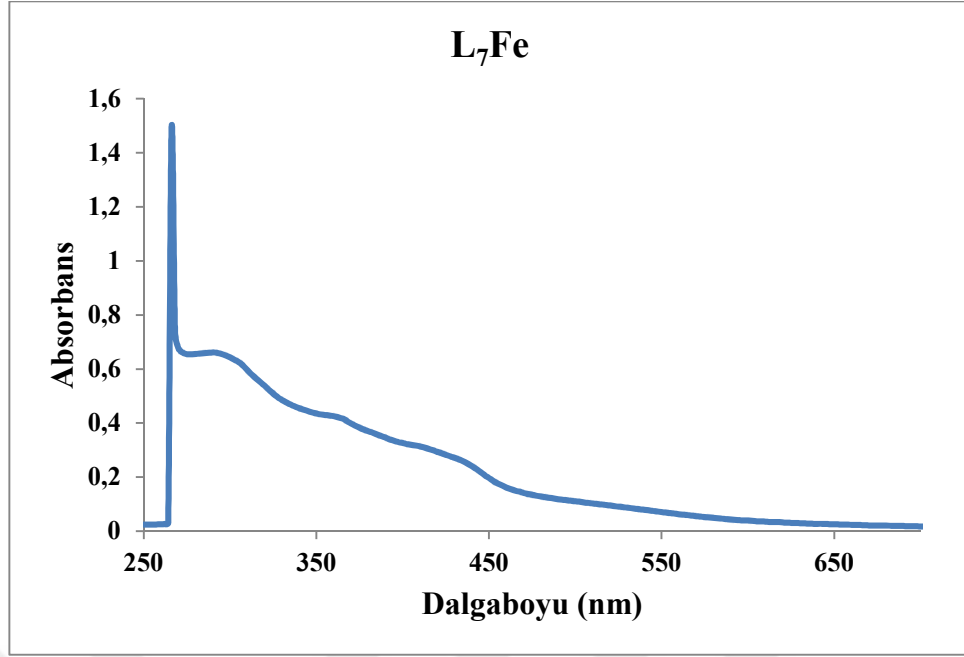
Manyetik Duyarlılık (μ_{eff} , BM): 4.52

İletkenlik ($\mu\text{S/cm}$): 36.82

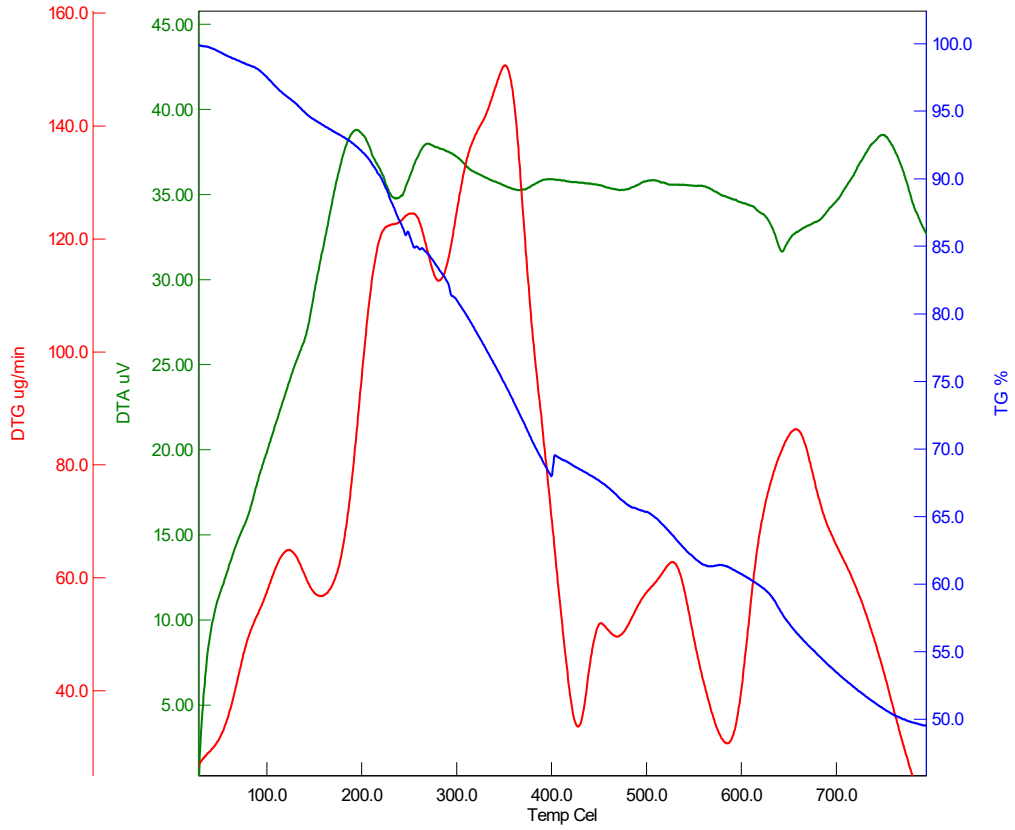
LC/MS/MS, m/z: 859.2 $[[\text{Fe}(\text{L}_7)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}]^+$



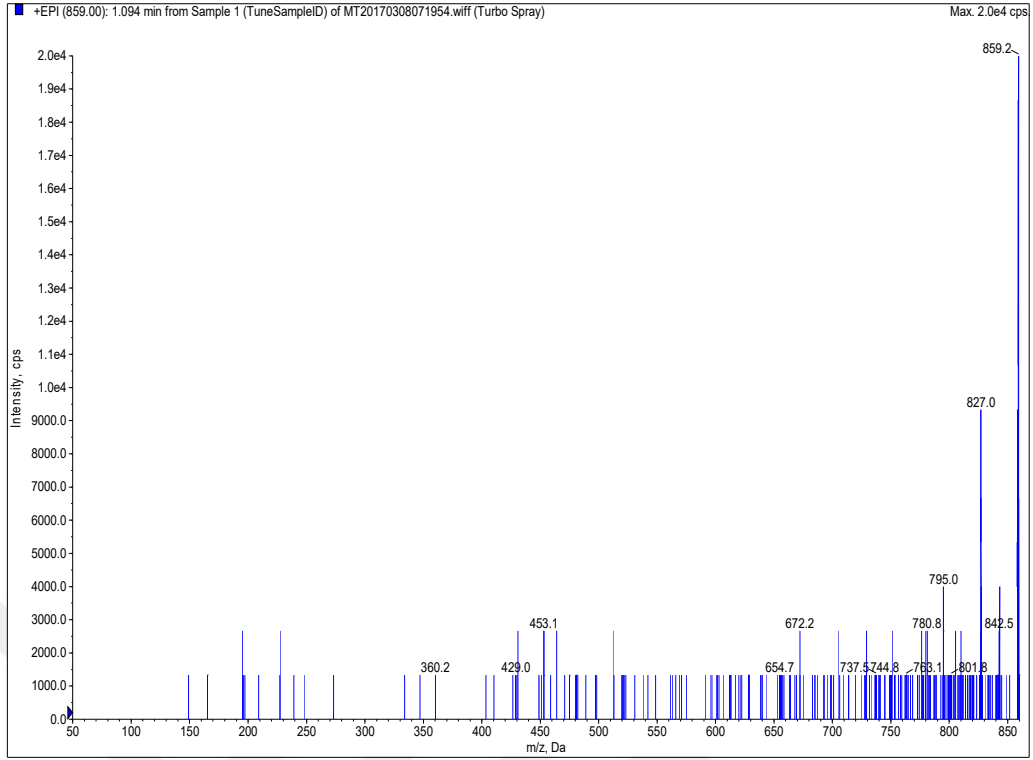
Şekil 4.118. [Fe(L₇)Cl₂]Cl.6H₂O Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.119. [Fe(L₇)Cl₂]Cl.6H₂O Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.120. [Fe(L₇)Cl₂]Cl.6H₂O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi



Şekil 4.121. $[\text{Fe}(\text{L}_7)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektrumu

4.1.28. $[\text{Ru}(\text{L}_7)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Metal Kompleksinin Analiz Verileri

FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

$[\text{Ru}(\text{L}_7)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Metal kompleksinin FT-IR spektrumunda 3066 cm^{-1} 'de aromatik halkalardaki karbonlara ait (C-H), 2970 cm^{-1} 'de alifatik karbon atomlarına ait (C-H), 482 cm^{-1} 'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Fe-N), 534 cm^{-1} 'de liganda bağlanmış metal atomuna ait (Fe-O), 1245 cm^{-1} eterik yapıya ait (C-O-C), 1640 cm^{-1} 'de imin grubuna ait (C=N) gerilme titreşim bantları gözlenmiştir.

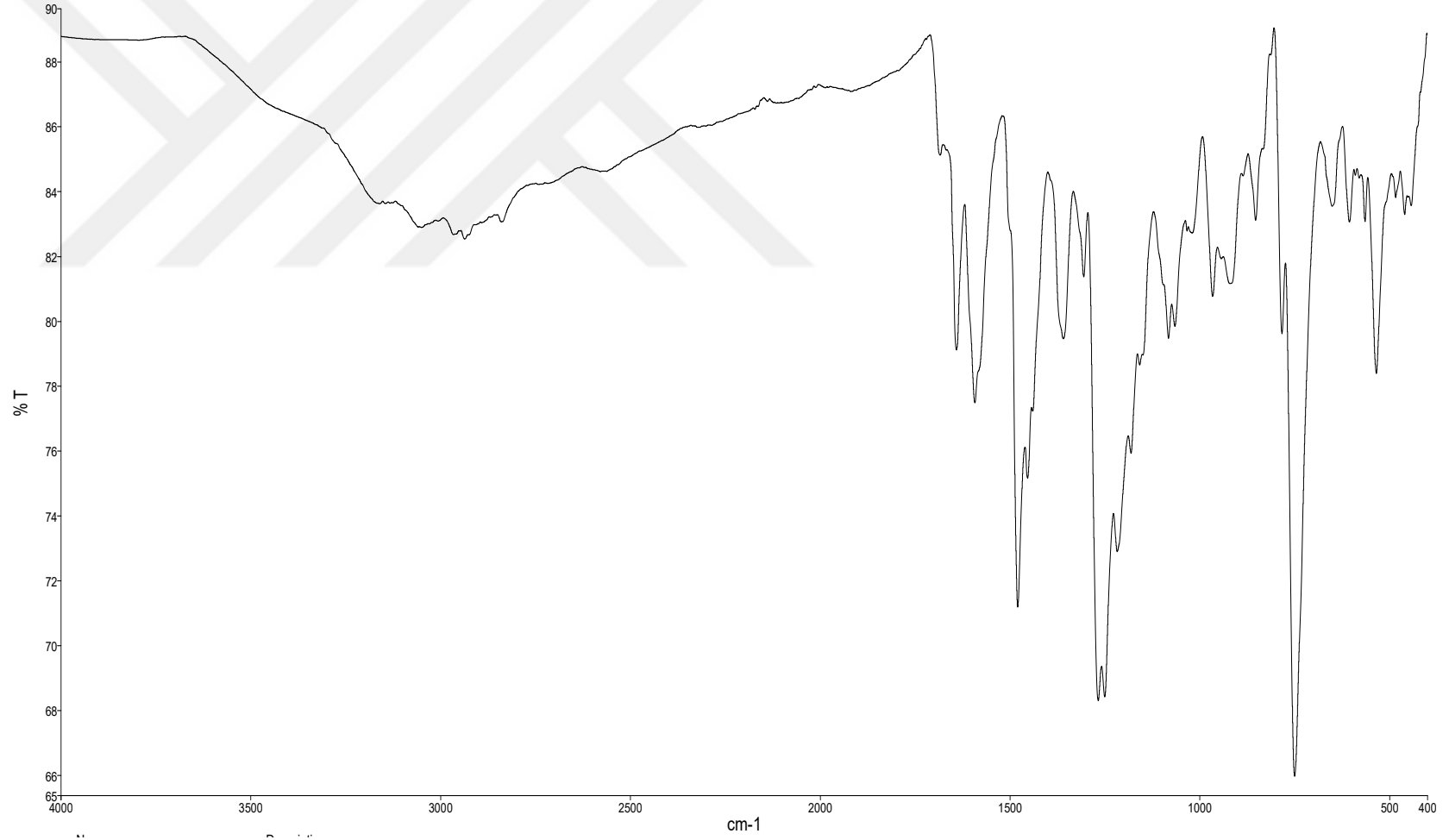
Elementel Analiz (C, H, N), Hesaplanan: $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Ru}$ (904,17 g/mol); C, 47.82; H, 4.90; N, 3.10. *Bulunan:* C, 47.43; H 4.06; N, 3.25%.

UV-Vis (λ_{max} nm (Abs.)): 297 (0.493), 342 (0.358), 508 (0.117)

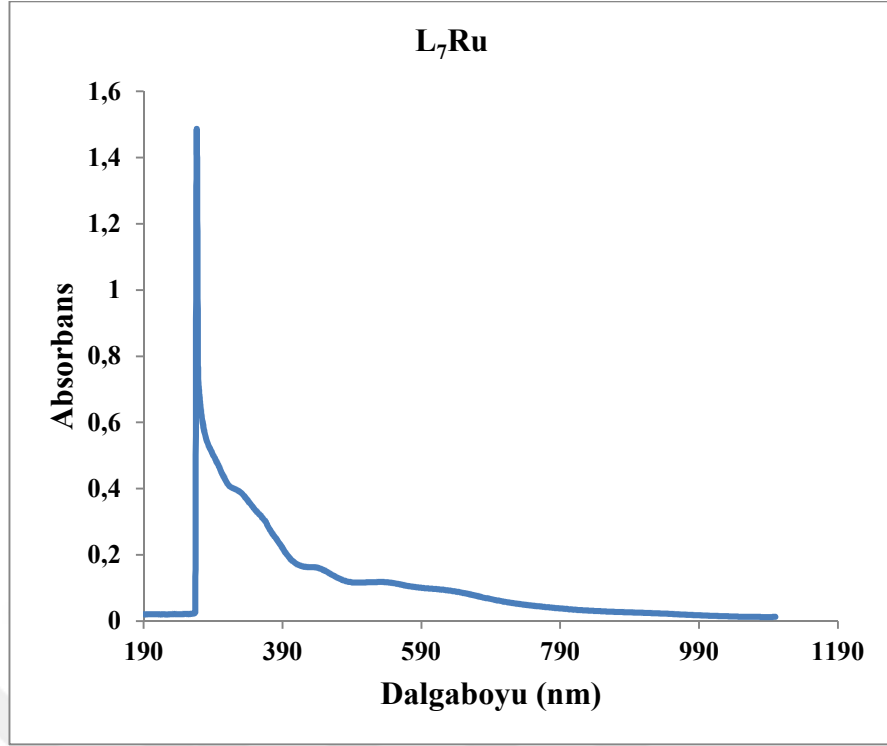
Manyetik Duyarlılık (μ_{eff} , BM): 2,5

İletkenlik ($\mu\text{S/cm}$): 26.56

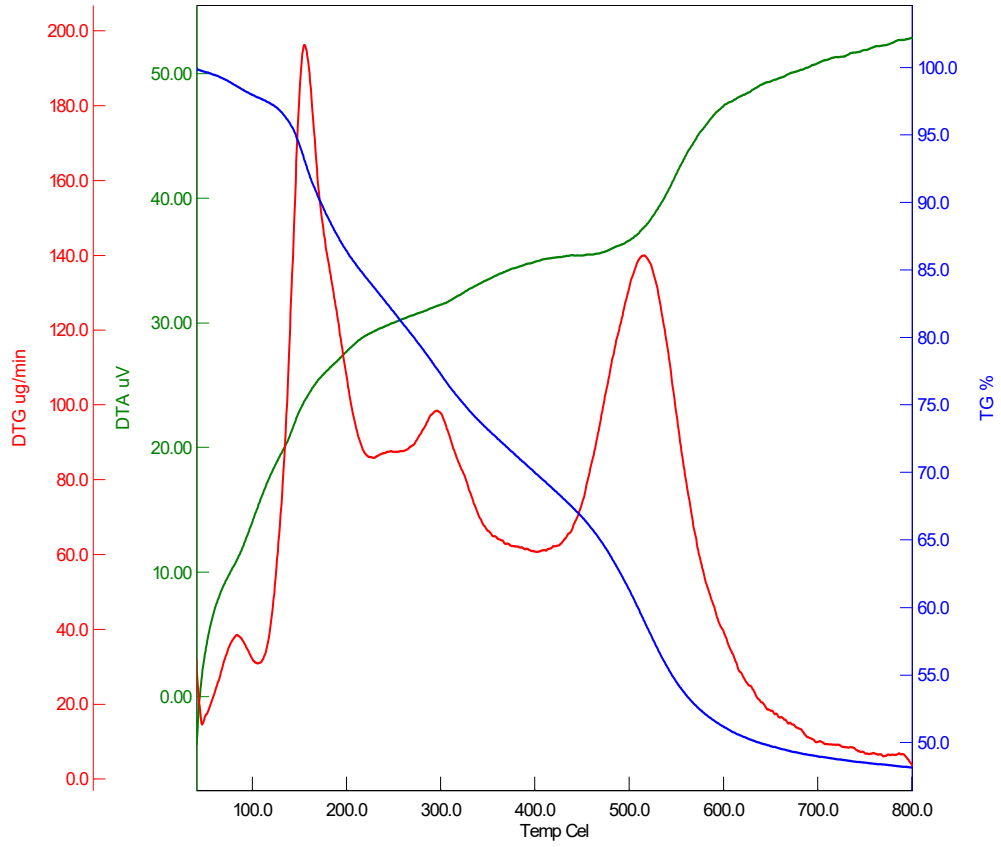
LC/MS/MS, m/z: 904.9 $[[\text{Ru}(\text{L}_7)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}]^+$



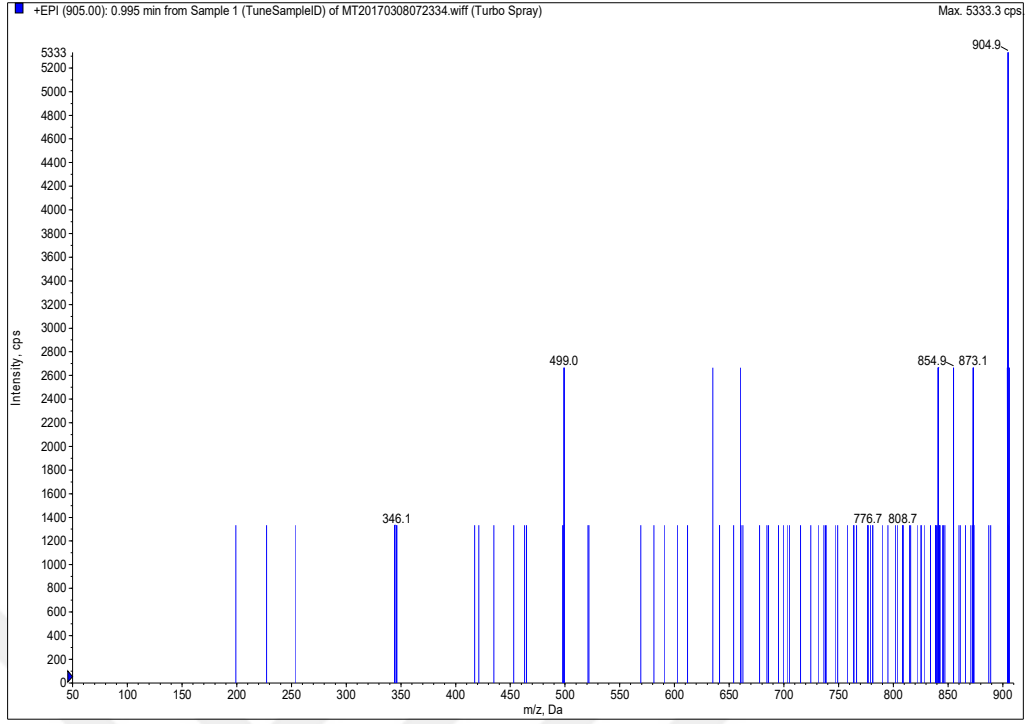
Şekil 4.122. [Ru(L₇)Cl₂]Cl·6H₂O Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.123. [Ru(L₇)Cl₂]Cl·6H₂O Kompleksinin UV-Vis Spektrum



Şekil 4.124. [Ru(L₇)Cl₂]Cl·6H₂O Kompleksinin TGA/DTA Eğrisi



Şekil 4.125 $[\text{Ru}(\text{L}_7)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin LC-MS/MS Kütle Spektrumu

BÖLÜM 5

TARTIŞMA SONUÇ

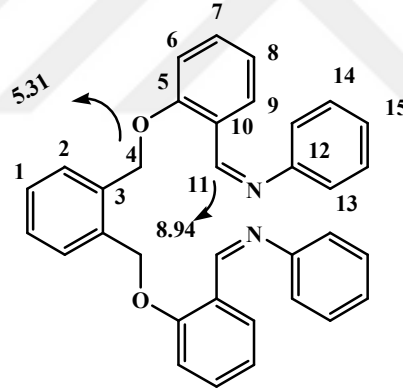
Schiff bazı bileşikleri ve kompleksleri yalnızca bilim dünyasını değil aynı zamanda endüstriyi de yeniliklere sürükleyen, oldukça geniş kullanım alanına sahip kimyasal maddelerdir. Bundan dolayı, hâlen Schiff bazı bileşikleri ve komplekslerinin gerek sentezi gerekse katalitik ve biyolojik aktiviteleri üzerine çok sayıda araştırma yapılmaktadır. Sentezlenen tüm bileşikler oda sıcaklığında kararlı ve katı fazdadır. Schiff bazları; kloroform, aseton, benzen, toluen, THF, DMSO, DMF gibi organik çözücülerde oda sıcaklığında bile çözünürken, metanol, etanol ve asetonitril gibi çözücülerde soğukta çözünmezken sıcakta çözünmektedir. Kompleksler ise DMF ve DMSO da tamamen çözünmektedirler.

Bu çalışmada, salisilaldehitten türeyen fenoksi-imin ligandlarını oluşturmak için kullanılan başlangıç maddeleri **Bölüm 3.2.**'de verilen yöntemlerle sentezlenmiştir (Yin vd., 2013; Lin vd., 2013; Sivakumar vd ., 2010; Kaya ve Çulhaoğlu, 2012). Fenoksi-imin ligandları elde edildikten sonra Fe(III), Cr(III), ve Ru(III) metal tuzlarıyla uygun çözücü ve sıcaklık şartlarında toplamda 21 yeni metal kompleks eldesi sağlanmıştır. Sentezlenen fenoksi-imin ligandları ve metal komplekslerinin yapıları FT-IR, ¹H ve ¹³C NMR, UV-Vis, LC-MS/MS, TGA/DTA, X-ışınları (L₆), elementel analiz, manyetik duyarlılık, erime noktası ve iletkenlik ölçümleri ile karakterize edilmiş ve spektrumlarında meydana gelen değişimlerden ligandın hangi donör atomlar üzerinden koordinasyona girdiği belirlenmeye çalışılmış ve elde edilen sonuçların literatür ile uygunluğu tartışılmıştır.

5.1. L₁ Ligandı ve Cr(III), Fe(III), Ru(III) Komplekslerine Ait Değerlendirmeler

¹H NMR (δ ppm):

¹H-NMR spektrumları 400 MHz ayırma gücüne sahip cihazla, çözücü olarak CDCl₃ kullanılarak kaydedilmiş ve elde edilen sonuçlar bulgular kısmında verilmiştir. L₁ ligandının alınan ¹H-NMR spektrumundaki veriler ligandın yapısı ile ilgili daha detaylı bilgi vermektedir. 5.31 ppm (s, 4H, eterik protana (Ph-O-C)'deki sinyalin alifatik C₍₄₎ karbonuna ait protanlara karşılık gelmektedir (Çolak ve Demirel, 2008; Zoubi vd., 2011). 6.9-8.2 ppm arasındaki (m, 22H, Ar-H) çoklu pikler aromatik halkadaki protanlara karşılık gelmektedir (Taşkın vd., 2012). 8.94 ppm (d, 2H, imin protonuna (N=C-H))'deki sinyalin azometin gruplarının olduğu C₍₁₁₎ karbonlarına karşılık gelmektedir (Naeimi ve Tarazian, 2104; Karaoglu vd., 2009). İntegral oranları yapıdaki proton sayıları ve literatür ile uyum halindedir. L₁ ligandına ait ¹H NMR'daki hidrojen atom sayısı Şekil 5.1'de belirtilen hidrojen atom sayısını doğrulamaktadır. (Ekmekcioglu vd., 2015; Yılmaz Obali ve Ucan, 2015; Rajakumar ve Murali, 2004; Canpolat vd., 2016; Serbest vd., 2010).



Şekil 5.1. L₁ Ligandına Ait Numaralandırılmış Proton ve Karbon Gösterimi

¹³C NMR (δ ppm):

L₁ ligandının CDCl₃ çözücüsünde alınan ¹³C-NMR spektrumundan elde edilen veriler ligandın yapısı hakkında daha detaylı bilgi vermektedir. L₁ ligandına ait azometin grubu karbonuna ait (HC=N) C₍₁₁₎ δ 158.43 ppm, fenolik karbonu (C-O) C₍₅₎ δ 156.00 ppm, azot atomuna bağlı karbon (C-N) C₍₁₂₎ δ 152.65 δ ppm, δ 68,54 ppm'de gözlenen sinyal yapıda oksijen atomuna bağlı (O-CH₂) C₍₄₎ karbonuna aittir. Diğer aromatik halkadaki karbonlara ait kimyasal kaymalar δ 112.48-134.67 ppm arasına karşılık geldiği düşünülmektedir (Zoubi vd., 2011; Taşkın vd., 2012;

Karaoğlu vd., 2009). ^{13}C NMR spektrumundaki karbon atom sayısı L_1 ligandının **Şekil 5.1**'de verilen karbon atom sayısını doğrulamakta olup yapı ve literatür ile uyum içindedir (Ekmekcioglu vd., 2015; Yılmaz Obali ve Ucan, 2015; Çolak ve Demirel, 2008)

FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

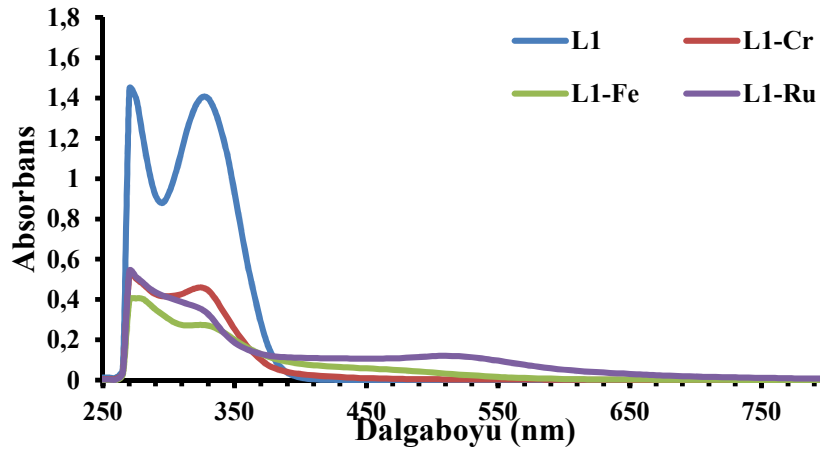
L_1 ligandının Cr(III), Fe(III), ve Ru(III) komplekslerinin IR spektrumu verileri **Tablo 5.1**'de görülmektedir. L_1 ligandının Cr(III), Fe(III), ve Ru(III) komplekslerinin IR spektrumlarında gözlenen en önemli değişiklikler Schiff bazı grubuna ait C=N ve C-O-C gerilme titreşimlerinde gözlenmiştir. Ligandın IR spektrumunda 1615 cm^{-1} 'de gözlenen karakteristik C=N gerilme titreşimi, metal şelatların oluşumu ile birlikte komplekslerde, $1633\text{-}1638 \text{ cm}^{-1}$ aralığına kaymıştır. Bu kayma azometin grubunun azot atomunun metal iyonu (M-N) ile koordinasyona girdiğini göstermektedir (Rajsekhar vd., 2004; Serbest vd., 2010; Karabocek vd., 2004; Zhao vd., 2006). Buna ek olarak ligandda 1211 cm^{-1} 'de gözlenen (C-O-C) karakteristik eterik gerilme titreşim bandı kompleksleşme sonrasında $13\text{-}20 \text{ cm}^{-1}$ kayma göstermiştir. Bu kayma kompleks oluşumu sırasında eterik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir (Kaya ve Çulhaoğlu, 2012; Zhao vd., 2006). Sentezlenen ligandın FTIR spektrumunda 3054 cm^{-1} de gözlenen karakteristik aromatik C-H gerilme piki komplekslerin spektrumunda bu grupların titreşim frekansları $3045\text{-}3072 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmekte olup bu durum literatür bilgilerine tamamiyle uymaktadır (Wong ve Colson, 1984). Komplekslerde $3311\text{-}3472 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen zayıf ve yayvan bandlar H_2O gruplarına aittir (İlhan vd., 2008). Komplekslere ait parmak izi bölgesi spektrumunda sırasıyla $465\text{-}479 \text{ cm}^{-1}$ ve $510\text{-}548 \text{ cm}^{-1}$ 'de arasında gözlenen yeni titreşim bandlarının M-N ve M-O aittir. Bu değerler literatürle uyum halindedir (Banaei ve Rezazadeh, 2013; Djebbar vd., 2001; Temel vd., 2005; Soğukömeroğulları vd., 2015; Aziz vd., 2015; Burger ve Ruff, 1965).

Tablo 5.1 L₁ Ligandı ve Komplekslerinin Karakteristik IR Spektrum Verileri

Kod	Ar C-H	Alifatik C-H	C=N	C-O-C	M-O	M-N	H ₂ O
L ₁	3054	2891	1615	1211	---	---	---
L ₁ -Cr(III)	3062	2972	1633	1224	511	479	3311
L ₁ -Fe(III)	3072	2969	1634	1231	510	465	3472
L ₁ -Ru(III)	3045	2987	1638	1227	548	472	3383

UV-Vis (λ_{max} nm, (Abs.)):

L₁ ligandının Cr(III), Fe(III), ve Ru(III) komplekslerinin DMF çözeltilisinde alınan elektronik absorpsiyon spektrumu **Şekil 5.2**'de verilmiştir. L₁ ligandının Cr(III), Fe(III), ve Ru(III) komplekslerinin UV-Vis spektrumları ile ligandın spektrumu karşılaştırıldığında bazı farklılıklar gözlenmiştir. L₁ ligandında gözlenen 270 ve 325 nm'deki bantlar fenil grubuna ait $\pi \rightarrow \pi^*$ ve azometin ile eterik oksijen gruplarına ait n- π^* geçişlerine karşılık gelmektedir (Islam vd., 2013; Rsmussen vd., 1996; Büyüksulu vd., 2010). Liganda, 325 nm' de gözlenen imin grubunun azot atomlarının eşleşmemiş elektronlarına ait n $\rightarrow\pi^*$ geçişi komplekslerde 325-330 nm aralığında gözlenmiştir (Banaei ve Rezazadeh, 2013; Wang vd., 2016; Manonmani vd., 2001). Komplekslerde 420-700 nm aralığında ortaya çıkan yeni bantlar, yük transfer geçişlerini ve zayıf şiddette d-d geçişlerine aittir. Bu geçişler kompleksleşmenin oluştuğunu göstermektedir (Manonmani vd., 2001; Tümer, 1996; Canpolat ve Kaya, 2005; Tuna, 2011).

**Şekil 5.2** L₁ Ligandı ve Komplekslerinin UV-Vis Spektrumlarının Karşılaştırılması

Manyetik Duyarlılık ve İletkenlik Ölçümleri:

Sentezlenen L_1 Ligandının Cr(III), Fe(III) ve Ru(III) komplekslerinin ve standart maddenin oda sıcaklığında manyetik duyarlılık ölçümleri alınmıştır. Standart maddenin manyetik duyarlılık ölçümlerinden C_{BAL} değeri bulunmuştur. Sonra her bir numune için 25 °C’de manyetik duyarlılık ölçümleri alınarak BM cinsinden değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen komplekslerin manyetik duyarlılık değerleri bütün komplekslerin paramanyetik olduğunu göstermiştir. Cr(III) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 2.30 B.M (Alaghaz ve Bayoumi, 2013; Kumar Naik vd., 2015). Fe(III) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 6.29 B.M (Anastasiadis vd., 2013; Travnicsek vd., 2010). Ru(III) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 1.108 B.M (Pramanik ve Mondal, 2014) olarak tespit edilmiştir. Ölçülen manyetik moment değerlerinin literatür verileri ile uyumlu olarak oktahedral kompleksler için spesifik olduğu gözlenmiştir (Dhara vd., 2006).

L_1 Ligandının Cr(III), Fe(III) ve Ru(III) komplekslerinin elektrolitik iletkenlikleri oda sıcaklığında ve 10^{-3} molar konsantrasyonunda, DMF çözücüsünde alınmıştır. Bileşiklerin koordinasyon küresi dışında bir tane klor iyonu taşıdıkları için elektrolitik iletkenlikleri sırasıyla 20.83-35.4 $\mu S/cm$ aralığında çıkmıştır ve L_1 -Cr, L_1 -Fe, L_1 -Ru metal kompleksleri elektrolitik davranış sergilemektedir (Travnicsek vd., 2010; Alkan Alkaya vd., 2007; Geary, 1971).

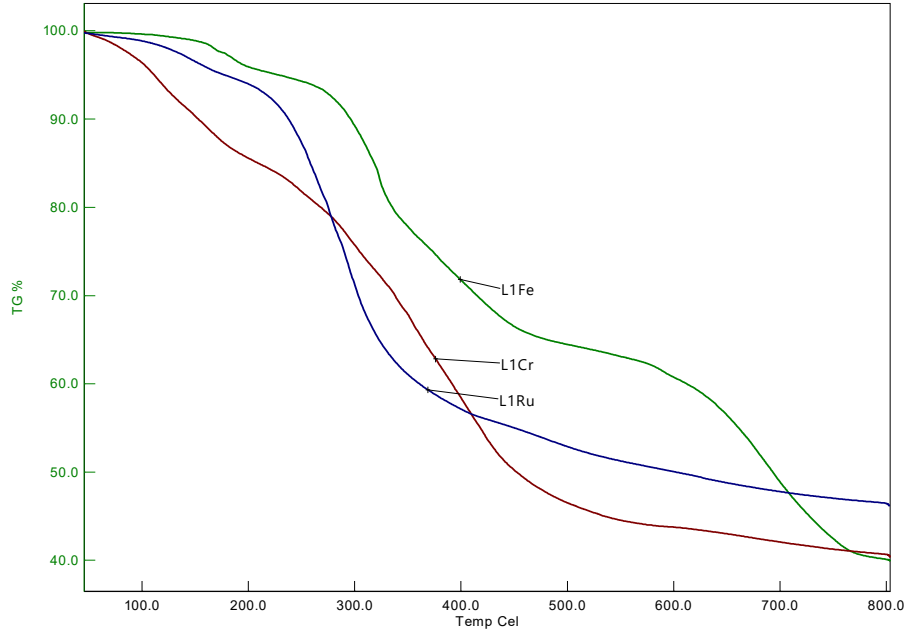
TGA/DTA:

L_1 ligandın Cr(III), Fe(III) ve Ru(III) komplekslerinin termal kararlılığını, kompleks bileşiklerin termal bozunma adımları ve yapıdaki hidrat suyunu tespit etmek için TGA/DTA spektrumlarından faydalanılmıştır. Metal Komplekslerinin termal özellikleri N_2 atmosferi altında 25–1000 °C sıcaklık aralığında sürekli 2 bar azot gazı gecirilerek dakikada 10 °C sıcaklık artışıyla TGA/DTA ölçümleri incelenmiştir. **Tablo 5.2’de** verilmiştir.

Tablo 5.2. L₁ Ligandına Ait Komplekslerin TGA Verileri

Dehidrasyon aşamaları			
Bileşikler	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) Bulunan (Hesaplanan)	Kayıplar
[Cr(L₁)Cl₂]Cl·4H₂O	25-250	9.90 (10.44)	Kristal Suyu
	250-380	28.00 (26.26)	HCl, Fenil
	380-550	13.06 (15.51)	Fenil
	500-800	49.04 (47.9)	Organik atık, Metal oksit
[Fe(L₁)Cl₂]Cl·4H₂O	25-280	10.48 (9.85)	Kristal Suyu
	280-500	27.61 (27.91)	HCl, Fenil
	500-650	13.60 (14.42)	Fenil
	650-800	48.31 (47.82)	Organik atık, Metal oksit
[Ru(L₁)Cl₂]Cl·4H₂O	25-230	9.2 (8.85)	Kristal Suyu
	230-360	26.3 (25.35)	HCl, Fenil
	360-500	12.1 (12.1)	Fenil
	500-800	(52.4) 53.7	Organik atık, Metal oksit

Bu veriler sonucunda [Cr(L₁)Cl₂]Cl·4H₂O, [Fe(L₁)Cl₂]Cl·4H₂O ve [Ru(L₁)Cl₂]Cl·4H₂O komplekslerinden termal bozunma esnasında 4 mol kristal suyu, 3 mol HCl ve 2 mol fenil grubunun ayrıştığı düşünülmektedir. Komplekslerin kütle kayıplarını bakıldığında bozunuma uğrayan organik gruplar ve kristal suyuna ait TGA değerleri ve hesaplanan değerler literatür ile uyumludur (Abdel-Latif vd., 2007; Sarıoğlu vd., 2016).

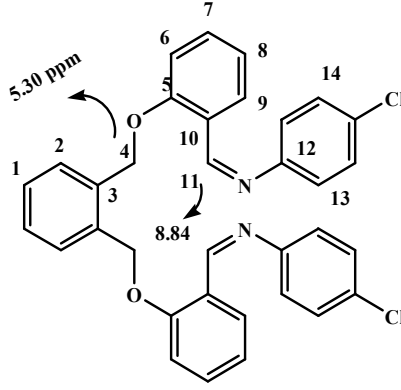


Şekil 5.3. L₁ Ligandının ve Komplekslerinin TGA Eğrilerinin Karşılaştırılması

5.2. L₂ Ligandı ve Cr(III), Fe(III), Ru(III) Komplekslerine Ait Değerlendirmeler

¹H NMR (δ ppm):

¹H-NMR spektrumları 400 MHz ayırma gücüne sahip cihazla, çözücü olarak CDCl₃ kullanılarak kaydedilmiş ve elde edilen sonuçlar bulgular kısmında verilmiştir. L₂ ligandının alınan ¹H-NMR spektrumundaki veriler ligandın yapısı ile ilgili daha detaylı bilgi vermektedir. Buna göre 5.30 ppm (s, 4H, eterik protana (Ph-O-C))’deki alifatik C₍₄₎ karbonuna ait protanlara karşılık gelmektedir (Çolak ve Demirel, 2008; Zoubi vd., 2011). 6.8-8.12 ppm arasındaki (m, 20H, Ar-H) çoklu pikler aromatik halkadaki protanlara karşılık gelmektedir (Taşkın, 2012; Ekmekcioglu vd., 2015). 8.84 ppm (d, 2H, (N=C-H)’deki sinyal azometin gruplarının C₍₁₁₎ olduğu karbonlarına karşılık gelmektedir (Naeimia ve Tarazian, 2104; Karaoglu vd., 2009). İntegral oranları yapıdaki proton sayıları ve literatür ile uyum halindedir. L₂ ligandına ait ¹H NMR’deki hidrojen atom sayısı Şekil 5.5’de belirtilen hidrojen atom sayısını doğrulamaktadır (Ekmekcioglu vd., 2015; Yılmaz Obalı ve Ucan, 2015, 2015; Rajakumar ve Murali, 2004; Canpolat vd., 2016; Serbest vd., 2010).



Şekil 5.4. L₂ Ligandına Ait Numaralandırılmış Proton ve Karbon NMR Gösterimi

¹³C NMR (δ ppm):

L₂ ligandının CDCl₃ çözücüsünde alınan ¹³C-NMR spektrumundan elde edilen veriler ligandın yapısı ile ilgili detaylı bilgi vermektedir. L₂ ligandına ait azometin grubu karbonuna ait (HC=N) C₍₁₁₎ δ 158.46 ppm, fenolik karbonu (C-O) C₍₅₎ δ 156.25 ppm, azot atomuna bağlı karbonu (C-N) C₍₁₂₎ δ 151.05 δ ppm, δ 68,64 ppm'de gözlenen sinyal yapıda oksijen atomuna bağlı (O-CH₂) C₍₄₎ karbonuna aittir. Diğer aromatik halkalardaki karbon atomlarına ait kimyasal kaymalar δ 112.49-134.63 ppm arasına karşılık geldiği düşünülmektedir (Zoubi vd., 2011; Taşkın vd., 2012; Karaoğlu vd., 2009). ¹³C NMR'daki karbon atom sayısı L₂ ligandına ait **Şekil 5.4'**de belirtilen karbon atomu sayısını doğrulamaktadır. ¹³C NMR spektrumundaki karbon atom sayısı verilen pikler yapı ve literatür ile uyum içerisindedir (Ekmekcioglu vd., 2015; Yılmaz Obalı ve Ucan, 2015; Çolak ve Demirel, 2008)

FT-IR ν (cm⁻¹):

L₂ Ligandının ve Cr(III), Fe(III), ve Ru(III) komplekslerinin IR spektrumu verileri **Tablo 5.3'**de görülmektedir. L₂ ligandının Cr(III), Fe(III), ve Ru(III) komplekslerinin IR spektrumlarında gözlenen en önemli değişiklikler Schiff bazı grubuna ait C=N ve C-O-C gerilme titreşimlerinde gözlenmiştir. Ligandın IR spektrumunda 1615 cm⁻¹'de gözlenen karakteristik C=N (alifatik) gerilme titreşimi, metal şelatların oluşumu ile birlikte komplekslerde, 1641-1643 cm⁻¹ aralığına kaymıştır. Bu kayma azometin grubunun azot atomunun metal iyonu (M-N) ile koordinasyona girdiğini göstermektedir. (Rajsekhar vd., 2004; Serbest vd., 2010; Karabocek vd., 2004; Zhao vd., 2006). Buna ek olarak ligandın 1217 cm⁻¹'de gözlenen (C-O-C) karakteristik eterik gerilme bandı kompleksleşme sonrasında 13-28 cm⁻¹ kayma göstermiştir. Bu kayma kompleks oluşumu sırasında eterik oksijenin

metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir (Kaya ve Çulhaoğlu, 2012; Zhao vd., 2006). Sentezlenen ligandın FTIR spektrumunda 3064 cm⁻¹'de gözlenen karakteristik aromatik C-H gerilme piki, komplekslerin spektrumunda bu grupların titreşim frekansları 3061-3072 cm⁻¹ aralığında gözlenmekte olup bu durum literatür bilgilerine tamamiyle uymaktadır. (Wong ve Colson, 1984). Ayrıca metal komplekslerde 3362-3485 cm⁻¹ aralığında gözlenen zayıf ve yayvan bandlar H₂O gruplarına aittir (İlhan vd., 2008). Komplekse ait parmak izi bölgesi spektrumunda sırasıyla 483-491 cm⁻¹ ve 506-539 cm⁻¹'de arasında gözlenen titreşim bandlarının M-N ve M-O aittir. Bu değerler literatürle uyum halindedir (Banaei ve Rezazadeh, 2013; Djebbar vd., 2001; Temel vd., 2005; Soğukömeroğulları vd., 2015; Aziz vd., 2015; Burger ve Ruff, 1965).

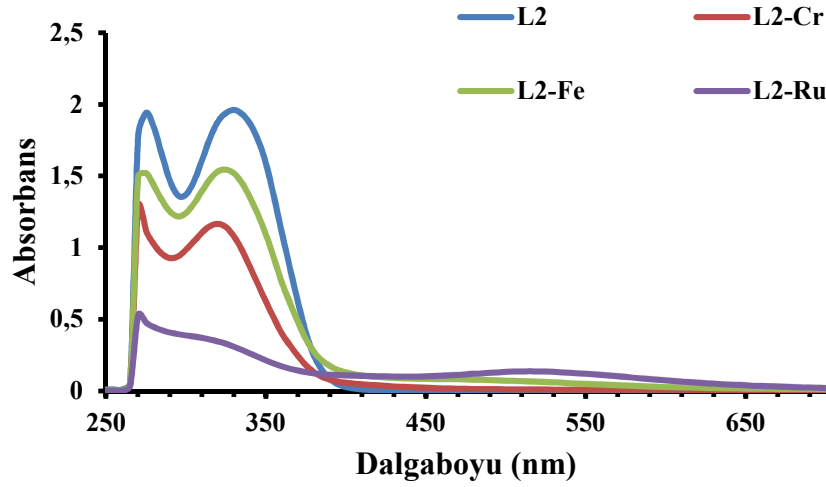
Tablo 5.3. L₂ Ligandı ve Komplekslerin Karakteristik IR Spektrum Verileri

Kod	Ar C-H	Alifatik C-H	C=N	C-O-C	M-O	M-N	H ₂ O
L ₂	3064	2988	1615	1217	---	---	
L ₂ -Cr(III)	3061	2969	1641	1241	510	491	3362
L ₂ -Fe(III)	3072	2968	1643	1245	506	483	3383
L ₂ -Ru(III)	3070	2989	1641	1230	539	489	3485

UV-Vis (λ_{max} nm, (Abs.):

L₂ Ligandının ve Cr(III), Fe(III), ve Ru(III) komplekslerinin DMF çözeltisinde alınan elektronik absorpsiyon spektrumu **Şekil 5.5**'de verilmiştir. L₂ Ligandının ve Cr(III), Fe(III), ve Ru(III) komplekslerinin UV-Vis spektrumları ile ligandın spektrumu karşılaştırıldığında bazı farklılıklar gözlenmiştir. L₂ ligandında gözlenen 275 ve 335 nm'deki bantlar fenil grubuna ait $\pi \rightarrow \pi^*$ ve azometin ile eterik oksijen gruplarına ait n- π^* geçişlerine karşılık gelmektedir (Islam vd., 2013; Rsmussen vd, 1996; Büyüksulu vd, 2010). Ligandda 335 nm' de gözlenen imin grubunun azot atomlarının eşleşmemiş elektronlarına ait n $\rightarrow\pi^*$ geçişi komplekslerde 315-320 nm aralığına görülmektedir (Banaei ve Rezazadeh, 2013; Wang vd., 2016; Manonmani vd., 2001). Komplekslerde 410-700 nm aralığında ortaya çıkan yeni bandlar, yük transfer geçişlerini ve zayıf ve orta şiddette d-d geçişlerine aittir. Bu geçişler

kompleksleşmenin olduğunu kanıtlamaktadır (Manonmani vd., 2001; Tümer, 1996; Canpolat ve Kaya, 2005; Tuna, 2011).



Şekil 5.5. L₂ Ligandı ve Komplekslerinin UV-Vis Spektrumlarının Karşılaştırılması
Manyetik Duyarlılık ve İletkenlik Ölçümleri;

Sentezlenen L₂ Ligandının Cr(III), Fe(III) ve Ru(III) komplekslerinin ve standart maddenin oda sıcaklığında manyetik duyarlılık ölçümleri alınmıştır. Standart maddenin manyetik duyarlılık ölçümlerinden C_{BAL} değeri bulunmuştur. Sonra her bir numune için 25 °C’de manyetik duyarlılık ölçümleri alınarak BM cinsinden değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen komplekslerin manyetik duyarlılık değerleri bütün komplekslerin paramanyetik olduğunu göstermiştir. Cr(III) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 3.25 B.M (Alaghaz ve Bayoumi, 2013; Kumar Naik vd., 2015). Fe(III) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 5.35 B.M. (Anastasiadis vd., 2013; Travnicek vd., 2010). Ru(III) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 1.23 B.M. (Pramanik ve Mondal, 2014) olarak tespit edilmiştir. Ölçülen manyetik moment değerlerinin literatür verileri ile uyumlu olarak oktahedral kompleksleri için spesifik olduğu gözlenmiştir (Dhara vd., 2006).

L₂ Ligandının Cr(III), Fe(III) ve Ru(III) komplekslerinin elektrolitik iletkenlikleri oda sıcaklığında ve 10⁻³ molar konsantrasyonunda, DMF çözücüsünde alınmıştır. Bileşikler koordinasyon küresi dışında bir klor iyonu taşıdıkları için elektrolitik iletkenlikleri sırasıyla 23.9-38.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ aralığında çıkmıştır ve L₂-Cr, L₂-Fe, L₂-Ru metal kompleksleri elektrolitik davranış sergilemektedir (Travnicek vd., 2010; Alkan Alkaya vd., 2007; Geary, 1971).

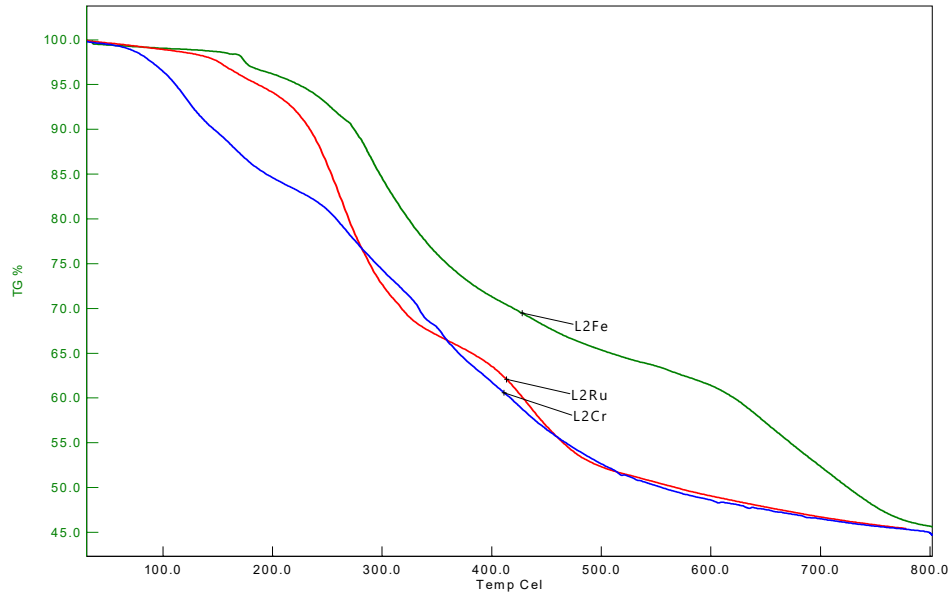
TGA/DTA:

L₂ ligandına ait Cr(III), Fe(III) ve Ru(III) komplekslerinin termal kararlılığını, kompleks bileşiklerin termal bozunma adımları ve yapıdaki hidrat suyunu tespit etmek için TGA/DTA spektrumlarından faydalanılmıştır. Metal Komplekslerinin termal özellikleri N₂ atmosferi altında 25–1000 °C sıcaklık aralığında sürekli 2 bar azot gazı geçirilerek dakikada 10 °C sıcaklık artışıyla TGA/DTA ölçümleri incelenmiştir. **Tablo 5.4**'de verilmiştir.

Tablo 5.4. L₂ Ligandına Ait Komplekslerin TGA Verileri

Dehidrasyon aşamaları			
Bileşikler	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) Bulunan (Hesaplanan)	Kayıplar
[Cr(L ₂)Cl ₂]Cl·4H ₂ O	25-160	10.86 (9.04)	Kristal Suyu
	160-350	22.74 (24.56)	HCl, Fenil
	350-520	16.2 (14.9)	Fenil
	520-900	50.2 (51.5)	Organik atık, Metal oksit
[Fe(L ₂)Cl ₂]Cl·4H ₂ O	25-270	9.5 (9.00)	Kristal Suyu
	270-450	23.68 (25.5)	HCl, Fenil
	450-660	15.00 (13.82)	Fenil
	660-900	51.18 (51.68)	Organik atık, Metal oksit
[Ru(L ₂)Cl ₂]Cl·6H ₂ O	25-250	(10.76), 10.2	Kristal Suyu
	250-420	24.94 (25.1)	Kristal Suyu, HCl, Fenil
	420-560	10.2 (9.5)	Fenil
	560-900	(54.1), 55.2	Organik atık, Metal oksit

Bu veriler sonucunda komplekslerin termal bozunumları esnasında $[\text{Cr}(\text{L}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{L}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ komplekslerin de 4 mol kristal suyu, 3 mol HCl ve 2 mol fenil grubunun ayrıştığı düşünülmektedir. $[\text{Ru}(\text{L}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde 6 mol kristal suyu ve 3 mol HCl ve 2 mol fenil grubunun ayrıştığı düşünülmektedir. Komplekslerin kütle kayıplarını bakıldığında bozunuma uğrayan organik gruplar gerekse kristal suyuna ait TGA değerleri ve hesaplanan değerler literatür ile uyumludur. (Abdel-Latif vd., 2007; Sarıoğlu vd., 2016).



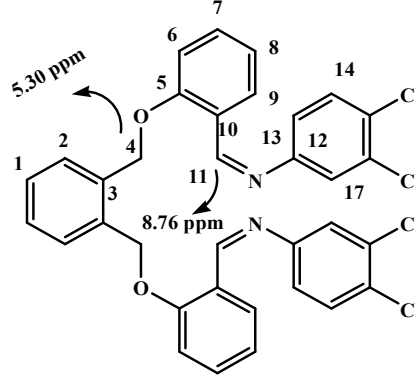
Şekil 5.6. L₂ Ligandına Ait Komplekslerin TGA Eğrilerinin Karşılaştırılması

5.3. L₃ Ligandı ve Cr(III), Fe(III), Ru(III) Komplekslerine Ait Değerlendirmeler

¹H NMR (δ ppm):

¹H-NMR spektrumları 400 MHz ayırma gücüne sahip cihazla, çözücü olarak CDCl₃ kullanılarak kaydedilmiş ve elde edilen sonuçlar bulgular kısmında verilmiştir. L₃ ligandının ¹H-NMR spektrumundaki veriler ligandın yapısı ile ilgili detaylı bilgi vermektedir. Buna göre 5.30 ppm (s, 4H, eterik protana (Ph-O-C))’deki alifatik C₍₄₎ karbonuna ait protanlara karşılık gelmektedir (Çolak ve Demirel, 2008; Zoubi Wail vd., 2011). 6.9-8.11 ppm arasındaki (m, 18H, Ar-H)’deki çoklu piklerin aromatik halkadaki protanlara karşılık gelmektedir (Taşkın vd., 2012). 8.76 ppm (d, 2H, (N=C-H) ’deki sinyal azometin gruplarının olduğu C₍₁₁₎ karbonlarına karşılık gelmektedir (Naeimia ve Tarazian, 2104; Karaoglu vd., 2009). İntegral oranları yapıdaki proton sayıları ve literatür ile uyum halindedir.

L₃ ligandına ait ¹H NMR'daki hidrojen atom sayısı **Şekil 5.7**'de belirtilen karbon atom sayısını doğrulamaktadır (Ekmekcioglu ve ark., 2015; Yılmaz Obali ve Ucan, 2015; Rajakumar ve Murali, 2004; Canpolat vd., 2016; Serbest vd., 2010).



Şekil 5.7. L₃ Ligandına Ait Numaralandırılmış Proton ve Karbon Gösterimi

¹³C NMR (δ ppm):

L₃ ligandının CDCl₃ çözücüsünde alınan ¹³C-NMR spektrumunda elde edilen veriler ligandın yapısı ile ilgili detaylı bilgi vermektedir. L₃ ligandına ait azometin grubu karbonuna ait (HC=N) C₍₁₁₎ δ 158.59 ppm, fenolik karbonu (C-O) C₍₅₎ δ 157.07 ppm, azot atomuna bağlı karbon (C-N) C₍₁₂₎ δ 152.02 δ ppm, δ 68,80 ppm'de gözlenen sinyal yapıda oksijen atomuna bağlı (O-CH₂) C₍₄₎. karbonuna aittir. Diğer aromatik halkalardaki karbon atomlarına ait pikler δ 112.59-134.61 ppm arasına karşılık geldiği düşünülmektedir (Zoubi vd., 2011; Taşkın vd., 2012; Karaoğlu vd., 2009). Tüm karbonlara karşılık gelen kaymalar literatürle uyumlu olduğu gözlenmiştir. L₃ ligandına ait ¹³C NMR'daki karbon atom sayısı **Şekil 5.7**'de belirtilen karbon atom sayısını doğrulamaktadır (Ekmekcioglu vd., 2015; Yılmaz Obali ve Ucan, 2015; Çolak ve Demirel, 2008).

FT-IR ν (cm⁻¹):

L₃ Ligandının ve Cr(III), Fe(III), ve Ru(III) komplekslerinin IR spektrumu verileri **Tablo 5.5**'de görülmektedir. L₃ ligandının Cr(III), Fe(III), ve Ru(III) komplekslerinin IR spektrumlarında gözlenen en önemli değişiklikler Schiff bazı grubuna ait C=N ve C-O-C gerilme titreşimlerinde gözlenmiştir. Ligandın IR spekturumunda 1615 cm⁻¹ de gözlenen karakteristik C=N (alifatik) gerilme titreşimi, metal şelatların oluşumu ile birlikte 1633-1643 cm⁻¹ aralığına kaymıştır. Bu kayma azometin grubunun azot atomunun metal iyonu (M-N) ile koordinasyona girdiğini göstermektedir (Rajsekhar vd., 2004; Serbest vd., 2010; Karabocek vd., 2004; Zhao vd., 2006). Buna ek olarak

ligandın 1210 cm^{-1} 'de gözlenen (C-O-C) karakteristik eterik gerilme titreşim bandı kompleksleşme sonrasında 20-28 cm^{-1} kayma göstermiştir. Bu kayma kompleks oluşumu sırasında eterik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir (Kaya ve Çulhaoğlu, 2012; Zhao vd., 2006). Sentezlenen ligandın FTIR spektrumlarında 3062 cm^{-1} 'de gözlenen karakteristik aromatik C-H gerilme piki, komplekslerin spektrumunda bu grupların titreşim frekansı 3064, 3072 cm^{-1} aralığında gözlenmekte olup bu durum literatür bilgilerine tamamiyle uymaktadır (Wong ve Colson, 1984). Kompleklerde 3362-3479 cm^{-1} aralığında gözlenen zayıf ve yayvan bandlar H_2O gruplarına aittir (İlhan vd., 2008). Komplekse ait parmak izi bölgesi spektrumda sırasıyla 466-475 cm^{-1} ve 513-549 cm^{-1} 'de arasında gözlenen titreşim bandları M-N ve M-O aittir. Bu değerler literatürle uyum halindedir (Banaei ve Rezazadeh, 2013; Djebbar vd., 2001; Temel vd., 2005; Soğukömeroğulları vd., 2015; Aziz vd., 2015; Burger ve Ruff, 1965).

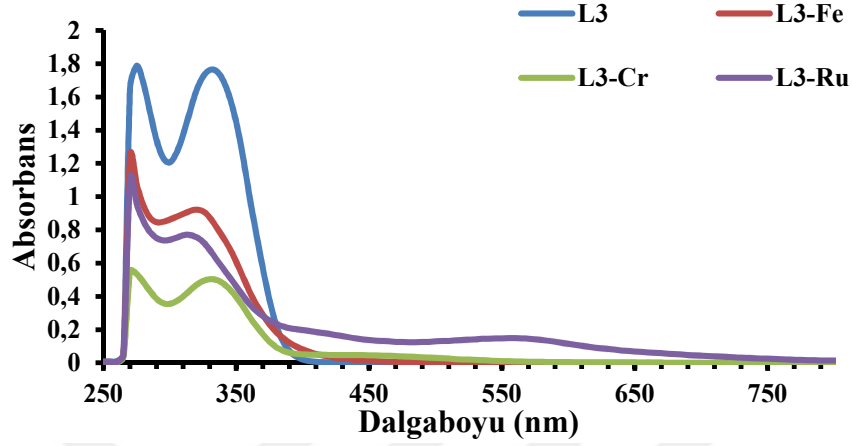
Tablo 5.5. L₃ Ligandının ve Komplekslerin Karakteristik IR Spektrum Verileri

Kod	Alifatik						
	Ar C-H	C-H	C=N	C-O-C	M-O	M-N	H ₂ O
L ₃	3062	2919	1615	1210	---	---	---
L ₃ -Cr(III)	3064	2970	1633	1230	513	475	3362
L ₃ -Fe(III)	3072	2970	1643	1238	549	466	3379
L ₃ -Ru(III)	3068	2988	1641	1236	532	467	3383

UV-Vis (λ_{max} nm, (Abs.)):

L₃ ligandının Cr(III), Fe(III), ve Ru(III) komplekslerinin DMF çözeltisinde alınan elektronik absorpsiyon spektrumu **Şekil 5.8**'de verilmiştir. L₃ ligandının Cr(III), Fe(III), ve Ru(III) komplekslerinin UV-Vis spektrumları ile ligandın spektrumu karşılaştırıldığında bazı farklılıklar gözlenmiştir. L₃ ligandında gözlenen 275 ve 335 nm'deki bantlar fenil grubuna ait $\pi \rightarrow \pi^*$ ve azometin ile eterik oksijen gruplarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir (Islam vd., 2013; Rsmussen vd., 1996; Büyüksulu vd., 2010). Ligand da 335 nm' de gözlenen imin grubunun azot atomlarının eşleşmemiş elektronlarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişi komplekslerde 320-330 nm aralığına gözlenmektedir (Banaei ve Rezazadeh, 2013; Wang vd., 2016; Manonmani vd., 2001). Komplekslerde 410-700 nm aralığında ortaya çıkan yeni bandlar, yük

transfer geçişlerini ve zayıf ve orta şiddette d-d geçişlerine aittir. Bu geçişler kompleksleşmenin olduğunu kanıtlamaktadır (Manonmani vd., 2001; Tümer, 1996; Canpolat ve Kaya, 2005; Tuna, 2011).



Şekil 5.8. L₃ Ligandı ve Komplekslerinin UV-Vis Spektrumlarının Karşılaştırılması

Manyetik Duyarlılık ve İletkenlik Ölçümleri:

Sentezlenen L₃ Ligandının Cr(III), Fe(III) ve Ru(III) komplekslerinin ve standart maddenin oda sıcaklığında manyetik duyarlılık ölçümleri alınmıştır. Standart maddenin manyetik duyarlılık ölçümlerinden C_{BAL} değeri bulunmuştur. Sonra her bir numune için 25 °C’de manyetik duyarlılık ölçümleri alınarak BM cinsinden değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen komplekslerin manyetik duyarlılık değerleri Cr(III), Fe(III) ve Ru(III) komplekslerinin paramanyetik olduğunu göstermektedir. Cr(III) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 2.60 B.M M (Alaghaz ve Bayoumi, 2013; Kumar Naik vd., 2015). Fe(III) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 6.12 B.M (Anastasiadis vd., 2013; Travnicek vd., 2010). Ru(III) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 0.82 B.M (Pramanik ve Mondal, 2014). olarak tespit edilmiştir. Ölçülen manyetik moment değerlerinin literatür verileri ile uyumlu olarak oktahedral kompleksleri için spesifik olduğu gözlenmiştir (Dhara vd., 2006).

L₃ Ligandının Cr(III), Fe(III) ve Ru(III) komplekslerinin elektrolitik iletkenlikleri oda sıcaklığında ve 10⁻³ molar konsantrasyonunda, DMF çözücüsünde alınmıştır. Bileşikler koordinasyon küresi dışında bir klor iyonu taşıdıkları için elektrolitik iletkenlikleri sırasıyla. 36.7-13.83 $\mu\text{S/cm}$ aralığında çıkmıştır. L₃-Cr, L₃-Fe, L₃-Ru metal kompleksleri elektrolitik davranış sergilemektedir (Travnicek vd., 2010; Alkan Alkaya vd., 2007; Geary, 1971).

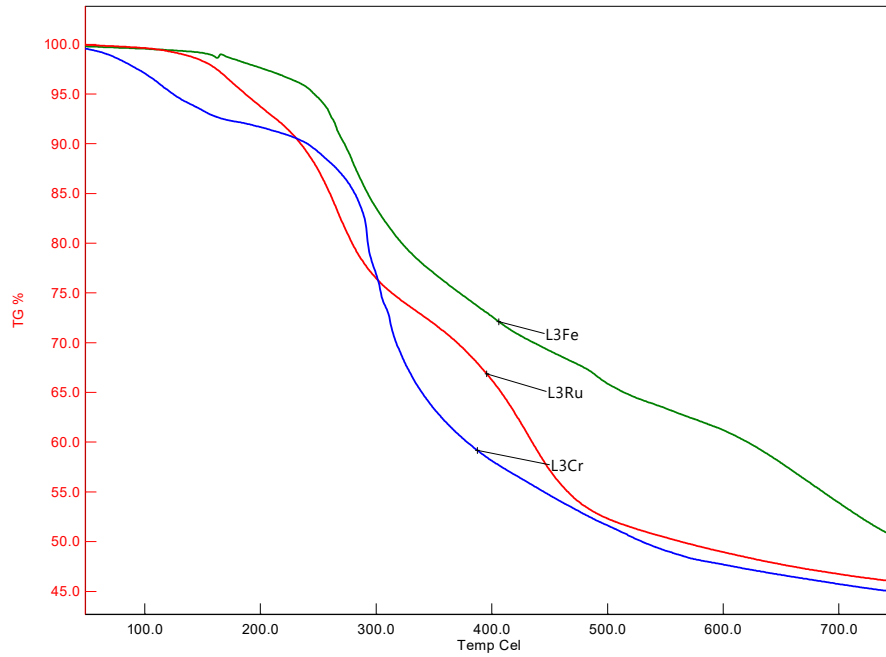
TGA/DTA:

L₃ ligandına ait Cr(III), Fe(III) ve Ru(III) komplekslerinin termal kararlılığını, kompleks bileşiklerinin termal bozunma adımları ve yapıdaki hidrat suyunu tespit etmek için TGA/DTA spektrumlarından faydalanılmıştır. Metal Komplekslerinin termal özellikleri N₂ atmosferi altında 25–1000 °C sıcaklık aralığında sürekli 2 bar azot gazı geçirilerek dakikada 10 °C sıcaklık artışıyla TGA/DTA ölçümleri incelenmiştir. **Tablo 5.6'** de verilmiştir.

Tablo 5.6. L₃ Ligandına Ait Komplekslerin TGA Verileri

Dehidrasyon aşamaları			
Bileşikleri	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) Bulunan (Hesaplanan)	Kayıplar
[Cr(L ₃)Cl ₂]Cl	25-250	12.8 (13.8)	HCl
	250-320	27.72 (25.75)	Fenil
	320-400	10.00 (9.9)	Fenil
	400-900	62.28 (62.35)	Organik atık, Metal oksit
[Fe(L ₃)Cl ₂]Cl·4H ₂ O	25-230	7.91 (8.28)	Kristal Suyu
	230-460	24.39 (24.49)	HCl, Fenil
	460-630	11.45 (10.83)	Fenil
	630-900	56.25(57.4)	Organik atık, Metal oksit
[Ru(L ₃)Cl ₂]Cl·6H ₂ O	25-250	11.8 (11.5)	Kristal Suyu
	250-380	22.29 (21,96)	HCl, Fenil
	380-540	10.3 (10.55)	Fenil
	540-900	55.62 (55.99)	Organik atık, Metal oksit

Bu veriler sonucunda komplekslerin termal bozunumları esnasında $[\text{Cr}(\text{L}_3)\text{Cl}_2]\text{Cl}$ kompleksinde, 3 mol HCl ve 2 mol fenil grubu ayrıştığı düşünülmektedir. $[\text{Fe}(\text{L}_3)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde 4 mol kristal suyu, 3 mol HCl ve 2 mol fenil grubu ayrıştığı düşünülmektedir. $[\text{Ru}(\text{L}_3)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde 6 mol kristal suyu, 3 mol HCl ve 2 mol fenil grubu ayrıştığı düşünülmektedir. Komplekslerin kütle kayıplarını bakıldığında bozunuma uğrayan organik gruplar ve kristal suyuna ait TGA değerleri ve hesaplanan değerler literatür ile uyumludur. (Abdel-Latif vd., 2007; Sarıoğlu vd., 2016).

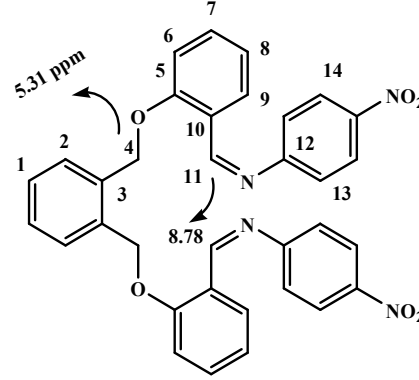


Şekil 5.9. L₃ Ligandına Ait Komplekslerin TGA Eğrilerinin Karşılaştırılması

5.4. L₄ Ligandı ve Cr(III), Fe(III), Ru(III) Komplekslerine Ait Değerlendirmeler

¹H-NMR spektrumları 400 MHz ayırma gücüne sahip cihazla, çözücü olarak CDCl₃ kullanılarak kaydedilmiş ve elde edilen sonuçlar bulgular kısmında verilmiştir. L₄ ligandının ¹H-NMR spektrumundaki veriler ligandın yapısı ile ilgili detaylı bilgi vermektedir. Buna göre 5.31 ppm (s, 4H, (Ph-O-C))’deki pikin alifatik C₍₄₎ karbonuna ait protonlara karşılık gelmektedir (Çolak ve Demirel, 2008; Zoubi vd., 2011). 7.0-8.23 ppm arasındaki (m, 20H, Ar-H)’deki çoklu pikler aromatik halkadaki protonlara karşılık gelmektedir (Taşkın vd., 2012). 8.78 ppm (d, 2H, (N=C-H))’deki sinyal azometin gruplarının C₍₁₁₎ olduğu karbonlarına karşılık gelmektedir (Naeimia ve Tarazian, 2104; Karaoglu vd., 2009). L₄ ligandına ait ¹H NMR’deki hidrojen atom

sayısı **Şekil 5.10**'de belirtilen karbon atom sayısını doğrulamaktadır (Ekmekcioglu vd., 2015; Yılmaz Obali ve Ucan, 2015; Rajakumar ve Murali, 2004; Canpolat vd., 2016; Serbest vd., 2010).



Şekil 5.10. L₄ Ligandına Ait Numaralandırılmış Proton ve Karbon Gösterimi

¹³C-NMR:

L₄ ligandının CDCl₃ çözücüsünde alınan ¹³C-NMR spektrumunda elde edilen veriler ligandın yapısı ile ilgili detaylı bilgi vermektedir. L₄ ligandına ait azometin grubu karbonuna ait (HC=N) C₍₁₁₎ δ 158.85 ppm, fenolik karbonuna (C-O) C₍₅₎ δ 158.07 ppm, azot atomuna bağlı karbon (C-N) C₍₁₂₎ δ 145.28 ppm, δ 68,82 ppm'de gözlenen sinyal yapıda oksijen atomuna bağlı (O-CH₂) C₍₄₎ karbonuna aittir. Diğer aromatik halkalardaki karbon atomlarına ait pikler δ 112.62-134.53 ppm arasına karşılık geldiği düşünülmektedir (Zoubi vd., 2011; Taşkın vd., 2012; Karaoğlu vd., 2009). Tüm karbonlara karşılık gelen kaymalar literatürle uyumlu olduğu gözlenmiştir. ¹³C NMR'daki karbon atom sayısı L₄ ligandına ait **Şekil 5.10**'de belirtilen karbon atom sayısını doğrulamaktadır (Ekmekcioglu vd., 2015; Yılmaz Obali ve Ucan, 2015; Çolak ve Demirel, 2008; Zoubi vd., 2011).

FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

L₄ Ligandının ve Cr(III), Fe(III), ve Ru(III) komplekslerinin IR spektrumu verileri **Tablo 5.7**' de görülmektedir L₄ ligandının Cr(III), Fe(III), ve Ru(III) komplekslerinin IR spektrumlarında gözlenen en önemli değişiklikler Schiff bazı grubuna ait C=N ve C-O-C gerilme titreşimlerinde gözlenmiştir. Ligandın 1615 cm⁻¹'de gözlenen karakteristik C=N (alifatik) gerilme titreşimi, metal şelatların oluşumu ile birlikte 1644-1646 cm⁻¹ aralığına kaymıştır. Bu kayma azometin grubunun azot atomunun metal iyonu (M-N) ile koordinasyona girdiğini göstermektedir (Rajsekhar vd., 2004; Serbest vd., 2010; Karabocek vd., 2004; Zhao ve ark., 2006). Buna ek

olarak ligandın 1220 cm^{-1} 'de gözlenen (C-O-C) karakteristik eterik gerilme titreşim bandı, kompleksleşme sonrasında 7-23 cm^{-1} 'e kayma göstermiştir. Bu kayma kompleks oluşumu sırasında eterik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir (Kaya ve Çulhaoğlu, 2012; Zhao vd., 2006). Sentezlenen ligandın FTIR spektrumlarında 3072 cm^{-1} 'de karakteristik aromatik C-H gerilme piki kompleksin spektrumunda bu grupların titreşim frekansları 3073-3083 cm^{-1} arasında gözlenmekte olup bu durum literatür bilgilerine tamamıyla uymaktadır (Wong ve Colson, 1984). Komplekslerde 3348-3379 cm^{-1} aralığında gözlenen zayıf ve yayvan bandlar H_2O gruplarına aittir (İlhan vd., 2008). Komplekse ait parmak izi bölgesi spektrumunda sırasıyla 458-495 cm^{-1} ve 502-530 cm^{-1} 'de gözlenen titreşim bandlarının M-N ve M-O aittir. Bu değerler literatürle uyum halindedir (Banaei ve Rezazadeh, 2013; Djebbar vd., 2001; Temel vd., 2005; Soğukömeroğulları vd., 2015; Aziz vd., 2015; Burger ve Ruff, 1965).

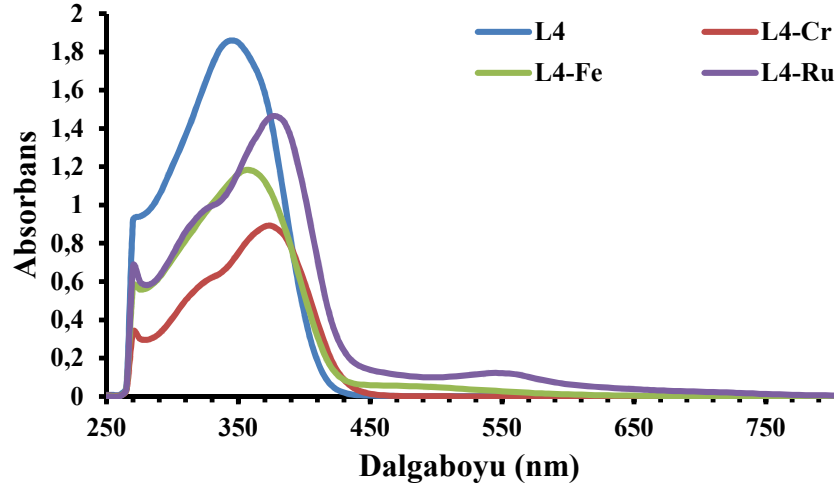
Tablo 5.7. L₄ Ligandının ve Komplekslerin Karakteristik IR Spektrum Verileri

Kod	Ar C-H	Alifatik C-H	C=N	C-O-C	M-O	M-N	H ₂ O
L ₄	3072	2984	1615	1220	---	---	---
L ₄ -Cr(III)	3073	2988	1644	1240	532	495	3348
L ₄ -Fe(III)	3083	2988	1645	1243	502	458	3379
L ₄ -Ru(III)	3073	2988	1646	1227	530	493	3355

UV-Vis (λ_{max} nm, (Abs.):

L₄ ligandının Cr(III), Fe(III), ve Ru(III) komplekslerinin DMF çözeltisinde alınan elektronik absorpsiyon spektrumu **Şekil 5.11**'de verilmiştir. L₄ ligandının Cr(III), Fe(III), ve Ru(III) komplekslerinin UV-Vis spektrumları ile ligandın spektrumu karşılaştırıldığında bazı farklılıklar gözlenmektedir. L₄ ligandında gözlenen 275 ve 345 nm'deki bantlar fenil grubuna ait $\pi \rightarrow \pi^*$ ve azometin ile eterik oksijen gruplarına ait n- π^* geçişlerine karşılık gelmektedir (Islam vd., 2013; Rsmussen vd., 1996; Büyüksulu vd., 2010). Ligandın 345 nm' de gözlenen imin grubunun azot atomlarının eşleşmemiş elektronlarına ait n $\rightarrow\pi^*$ geçişi komplekslerde 355-380 nm

aralığında gözlenmektedir (Banaei ve Rezazadeh, 2013; Wang vd., 2016; Manonmani vd., 2001). Komplekslerde 420-700 nm aralığında ortaya çıkan yeni bandlar, yük transfer geçişlerini ve zayıf şiddette d-d geçişlerine aittir. Bu geçişler kompleksleşmenin olduğunu kanıtlamaktadır (Manonmani vd., 2001; Tümer, 1996; Canpolat ve Kaya, 2005; Tuna, 2011).



Şekil 5.11. L₄ Ligandı ve Komplekslerinin UV-Vis Spektrumlarının Karşılaştırılması
Manyetik Duyarlılık ve İletkenlik Ölçümleri:

Sentezlenen L₄ Ligandının Cr(III), Fe(III) ve Ru(III) komplekslerinin ve standart maddenin oda sıcaklığında manyetik duyarlılık ölçümleri alınmıştır. Standart maddenin manyetik duyarlılık ölçümlerinden C_{BAL} değeri bulunmuştur. Sonra her bir numune için 25 °C’de manyetik duyarlılık ölçümleri alınarak BM cinsinden değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen komplekslerin manyetik duyarlılık değerleri bütün komplekslerin paramanyetik olduğunu göstermektedir. Cr(III) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 2.91 B.M (Alaghaz ve Bayoumi, 2013; Kumar Naik vd., 2015). Fe(III) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 6.51 B.M (Anastasiadis vd., 2013; Travnicek vd., 2010). Ru(III) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 1.51 B.M (Pramanik ve Mondal, 2014; Dhara vd., 2006) olarak tespit edilmiştir. Ölçülen manyetik moment değerlerinin literatür verileri ile uyumlu olarak oktahedral kompleksleri için spesifik olduğu gözlenmiştir (Dhara vd., 2006).

L₄ Ligandının Cr(III), Fe(III) ve Ru(III) komplekslerinin elektrolitik iletkenlikleri oda sıcaklığında ve 10^{-3} molar konsantrasyonunda, DMF çözücüsünde alınmıştır. Bileşikler koordinasyon küresi dışında bir klor iyonu taşıdıkları için elektrolitik

iletkenlikleri sırasıyla 15.26-28.57 μ S/cm aralığında çıkmıştır. L₄-Cr, L₄-Fe, L₄-Ru metal kompleksleri elektrolitik davranış sergilemektedir (Travnicek vd., 2010; Alkan Alkaya vd., 2007; Geary, 1971).

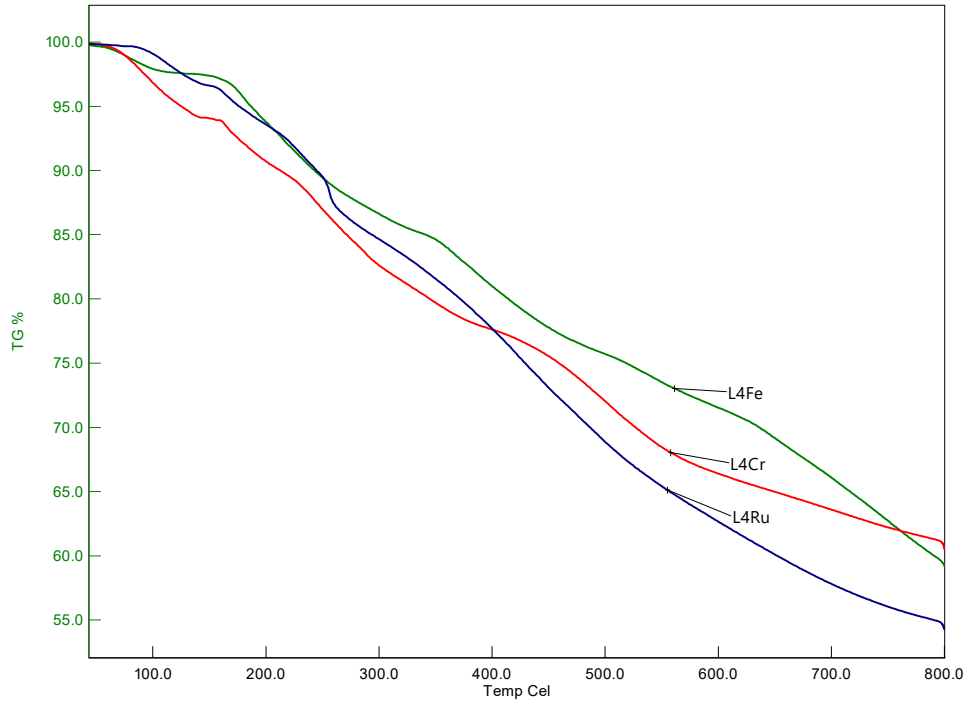
TGA/DTA:

L₄ ligandına ait Cr(III), Fe(III) ve Ru(III) komplekslerinin termal kararlılığını, kompleks bileşiklerin termal bozunma adımları ve yapıdaki hidrat suyunu tespit etmek için TGA/DTA spektrumlarından faydalanılmıştır. Metal Komplekslerinin termal özellikleri N₂ atmosferi altında 25–1000 °C sıcaklık aralığında sürekli 2 bar azot gazı geçirilerek dakikada 10 °C sıcaklık artışıyla TGA/DTA ölçümleri incelenmiştir. **Tablo 5.8**'de verilmiştir.

Tablo 5.8. L₄ Ligandının Komplekslerine Ait TGA Verileri

Dehidrasyon aşamaları			
Bileşikleri	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) Bulunan (Hesaplanan)	Kayıplar
[Cr(L ₄)Cl ₂]Cl·H ₂ O	25-150	7.11 (6.25)	Kristal Suyu, HCl
	150-230	11.92 (11.56)	HCl
	230-500	17.14 (17.53)	HCl, Fenil
	500-900	70.94 (70.91)	Organik atık, Metal oksit
[Fe(L ₄)Cl ₂]Cl·2H ₂ O	25-150	3.57 (4.58)	Kristal Suyu
	150-350	13.73 (13.98)	HCl
	350-650	11.98 (11.94)	Fenil
	650-900	70.72 (69.5)	Organik atık, Metal oksit
[Ru(L ₄)Cl ₂]Cl	25-260	12.5 (13.7)	HCl
	260-400	11.62 (11.9)	HCl, Fenil
	400-550	11.08 (11.9)	Fenil
	550-900	64.8 (62.5)	Organik atık, Metal oksit

Bu veriler sonucunda komplekslerin termal bozunumları esnasında $[\text{Cr}(\text{L}_4)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde 1 mol kristal suyu, 3 mol HCl ve 2 mol fenil grubu ayrıştığı düşünülmektedir. $[\text{Fe}(\text{L}_4)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde 2 mol kristal suyu, 3 mol HCl ve 2 mol fenil grubu ayrıştığı düşünülmektedir. $[\text{Ru}(\text{L}_4)\text{Cl}_2]\text{Cl}$ kompleksinde 3 mol HCl ve 2 mol fenil grubu ayrıştığı düşünülmektedir. Komplekslerin kütle kayıplarını bakıldığında bozunuma uğrayan organik gruplar ve kristal suyuna ait TGA değerleri ve hesaplanan değerler literatür ile uyumludur. (Abdel-Latif vd., 2007; Sarıoğlu vd., 2016).



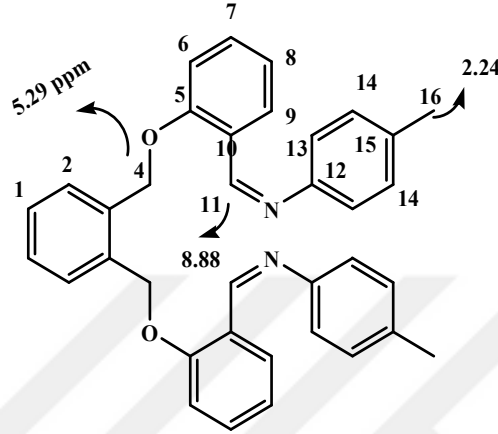
Şekil 5.12. L₄ Ligandı Komplekslerine Ait TGA Eğrilerinin Karşılaştırılması

5.5. L₅ Ligandı ve Cr(III), Fe(III), Ru(III) Komplekslerine Ait Değerlendirmeler

¹H NMR (δ ppm):

¹H-NMR spektrumları 400 MHz ayırma gücüne sahip cihazla, çözücü olarak CDCl₃ kullanılarak kaydedilmiş ve elde edilen sonuçlar bulgular kısmında verilmiştir. L₅ ligandının ¹H-NMR spektrumundaki veriler ligandın yapısı ile ilgili detaylı bilgi vermektedir. Buna göre 5.29 ppm (s, 4H, eterik protana (Ph-O-C))’deki alifatik C₍₄₎ karbonuna ait protanlara karşılık gelmektedir (Çolak ve Demirel, 2008; Zoubi vd., 2011). 6.9-8.18 ppm arasındaki (m, 20H, Ar-H)’deki çoklu pikler aromatik halkadaki protanlara karşılık gelmektedir (Taşkın vd., 2012). 8.88 ppm (d, 2H, (N=C-H))’deki sinyal azometin gruplarının C₍₁₁₎ olduğu karbonalarına karşılık gelmektedir (Naeimia

ve Tarazian, 2104; Karaoglu vd., 2009). 2.24 ppm metil protonuna ait (s, 6H, C-H) ‘deki pikin C₍₁₆₎ karbonlarına karşılık gelmektedir. İntegral oranları yapıdaki proton sayıları ve literatür ile uyum halindedir L₅ ligandına ait ¹H NMR’daki hidrojen atom sayısı **Şekil 5.13**’de belirtilen karbon atom sayısını doğrulamaktadır. (Ekmekcioglu vd., 2015; Yılmaz Obali ve Ucan, 2015; Rajakumar ve Murali, 2004; Canpolat vd., 2016; Serbest vd., 2010).



Şekil 5.13. L₅ Ligandına Ait Numaralandırılmış Proton ve Karbon Gösterimi

¹³C NMR (δ ppm):

L₅ ligandının CDCl₃ çözücüsünde alınan ¹³C-NMR spektrumunda elde edilen veriler ligandın yapısı ile ilgili detaylı bilgi vermektedir. L₅ ligandına ait azometin grubu karbonuna ait (HC=N) C₍₁₁₎ δ 158.31 ppm, fenolik karbonu (C-O) C₍₅₎ δ 155.17 ppm, azot atomuna bağlı karbon (C-N) C₍₁₂₎ 150.04 δ ppm, δ 68,64 ppm’de gözlenen sinyal yapıda oksijen atomuna bağlı (O-CH₂) C₍₄₎ karbonuna aittir. Metil grubu karbonuna ait C₍₁₆₎ sinyal δ 20,42 ppm’de gözlenmiştir. Diğer aromatik halkalardaki karbon atomlarına ait pikler δ 112.46-135.01 ppm arasına karşılık geldiği düşünülmektedir (Zoubi vd., 2011; Taşkın vd., 2012; Karaoğlu vd., 2009). Tüm karbonlara karşılık gelen kaymalar literatürle uyumlu olduğu gözlenmiştir. ¹³C NMR’daki karbon atom sayısı L₅ ligandına ait **Şekil 5.13**’de belirtilen karbon atom sayısını doğrulamaktadır (Ekmekcioglu vd., 2015; Yılmaz Obali ve Ucan, 2015; Çolak ve Demirel, 2008; Zoubi vd., 2011).

FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

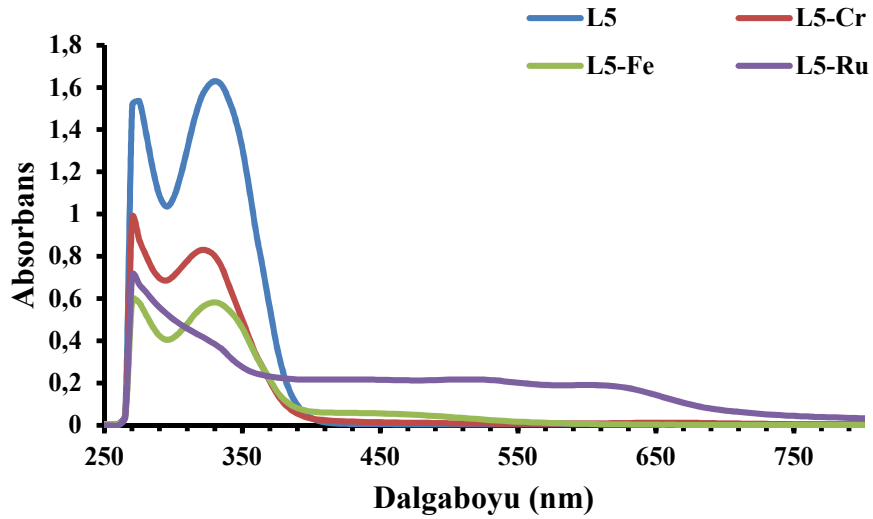
L_5 Ligandının ve Cr(III), Fe(III), ve Ru(III) komplekslerinin IR spektrumu verileri **Tablo 5.9**'de görülmektedir. L_5 ligandının Cr(III), Fe(III), ve Ru(III) komplekslerinin IR spektrumlarında gözlenen en önemli değişiklikler Schiff bazı grubuna ait C=N ve C-O-C gerilme titreşimlerinde gözlenmiştir. Ligandın IR spektrumunda 1615 cm^{-1} ' de gözlenen karakteristik C=N gerilme titreşimi, metal şelatların oluşumu ile birlikte $1632\text{-}1645\text{cm}^{-1}$ aralığına kaymıştır. Bu kayma azometin grubunun azot atomunun metal iyonu (M-N) ile koordinasyona girdiğini göstermektedir. Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronlarını metal iyonuna vererek metal ile koordinasyona girmiştir (Rajsekhar vd., 2004; Serbest vd., 2010; Karabocek vd., 2004; Zhao vd., 2006). Buna ek olarak ligandın 1209 cm^{-1} ' de gözlenen (C-O-C) karakteristik eterik gerilme titreşim bandı kompleksleşme sonrasında $18\text{-}38 \text{ cm}^{-1}$ kayma göstermiştir. Bu kayma kompleks oluşumu sırasında eterik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir (Kaya ve Çulhaoğlu, 2012; Zhao vd., 2006). Sentezlenen ligandın FTIR spektrumlarında 3069 cm^{-1} gözlenen karakteristik aromatik C-H gerilme piki, kompleksin spektrumunda bu grupların titreşim frekansları $3059\text{-}3061 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmekte olup bu durum literatür bilgilerine tamamiyle uymaktadır (Wong ve Colson, 1984). Kompleklerde $3369\text{-}3502 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen zayıf ve yayvan bandlar H_2O gruplarına aittir (İlhan vd., 2008). Komplekse ait parmak izi bölgesi spektrumunda sırasıyla $485\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$ ve $509\text{-}536 \text{ cm}^{-1}$ 'de arasında gözlenen titreşim bandlarının M-N ve M-O aittir. Bu değerler literatürle uyum halindedir (Banaei ve Rezazadeh, 2013; Djebbar vd., 2001; Temel vd., 2005; Soğukömeroğulları vd., 2015; Aziz vd., 2015; Burger ve Ruff, 1965).

Tablo 5.9. L_5 Ligandı ve Komplekslerinin Karakteristik IR Spektrum Verileri

Kod	Ar C-H	Alifatik		C=N	C-O-C	M-O	M-N	H ₂ O
		C-H						
L_5	3069	2917		1618	1209	---	---	---
$L_5\text{-Cr(III)}$	3059	2971		1645	1242	511	490	3402
$L_5\text{-Fe(III)}$	3060	2972		1645	1247	509	500	3369
$L_5\text{-Ru(III)}$	3061	2988		1632	1227	536	485	3502

UV-Vis (λ_{max} nm, (Abs.)):

L₅ ligandının Cr(III), Fe(III), ve Ru(III) komplekslerinin DMF çözeltilisinde alınan elektronik absorpsiyon spektrumu Şekil 14’de verilmiştir. L₅ ligandının Cr(III), Fe(III), ve Ru(III) komplekslerinin UV-Vis spektrumları ile ligandın spektrumu karşılaştırıldığında bazı farklılıklar gözlenmiştir. L₅ ligandında gözlenen 275 ve 330 nm’deki bantlar fenil grubuna ait $\pi \rightarrow \pi^*$ ve azometin ile eterik oksijen gruplarına ait n- π^* geçişlerine karşılık gelmektedir (Islam vd., 2013; Rsmussen vd., 1996; Büyüksulu vd., 2010). Ligandda 330 nm’ de gözlenen imin grubunun azot atomlarının eşleşmemiş elektronlarına ait n $\rightarrow\pi^*$ geçişi komplekslerde 315-325 nm aralığında görülmektedir (Banaei ve Rezazadeh, 2013; Wang vd., 2016; Manonmani vd., 2001). Komplekslerde 415-700 nm aralığında ortaya çıkan yeni bantlar, yük transfer geçişlerini ve zayıf şiddette d-d geçişleri aittir. Bu geçişlerde kompleksleşmenin olduğunu kanıtlamaktadır (Manonmani vd., 2001; Tümer, 1996; Canpolat ve Kaya, 2005; Tuna, 2011).



Şekil 5.14. L₅ Ligandı ve Komplekslerinin UV-Vis Spektrumlarının Karşılaştırılması

Manyetik Duyarlılık ve İletkenlik Ölçümleri:

Sentezlenen L₅ Ligandının Cr(III), Fe(III) ve Ru(III) komplekslerinin ve standart maddenin oda sıcaklığında manyetik duyarlılık ölçümleri alınmıştır. Standart maddenin manyetik duyarlılık ölçümlerinden C_{BAL} değeri bulunmuştur. Sonra her bir numune için 25 °C’de manyetik duyarlılık ölçümleri alınarak BM cinsinden değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen komplekslerin manyetik duyarlılık değerleri bütün

komplekslerin paramanyetik olduğunu göstermektedir. Cr(III) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 2.65 B.M (Alaghaz ve Bayoumi, 2013; Kumar Naik vd., 2015). Fe(III) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 4.42 B.M (Anastasiadis vd., 2013; Travnicek vd., 2010). Ru(III) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 0.870 B.M (Pramanik ve Mondal, 2014) olarak tespit edilmiştir. Ölçülen manyetik moment değerlerinin literatür verileri ile uyumlu olarak oktahedral kompleksleri için spesifik olduğu gözlenmiştir (Dhara vd., 2006).

L_5 Ligandının Cr(III), Fe(III) ve Ru(III) komplekslerinin elektrolitik iletkenlikleri oda sıcaklığında ve 10^{-3} molar konsantrasyonunda, DMF çözücüsünde alınmıştır. L_5 -Cr ve L_5 -Ru metal kompleksleri elektrolitik davranış sergilememektedir. Ancak L_5 -Fe metal kompleksi koordinasyon küresi dışında bir klor iyonu taşıdığı için elektrolitik iletkenlik değeri $52.8 \mu\text{S}/\text{cm}$ de çıkmıştır ve elektrolitik davranış sergilemektedir (Travnicek vd., 2010; Alkan Alkaya vd., 2007; Geary, 1971).

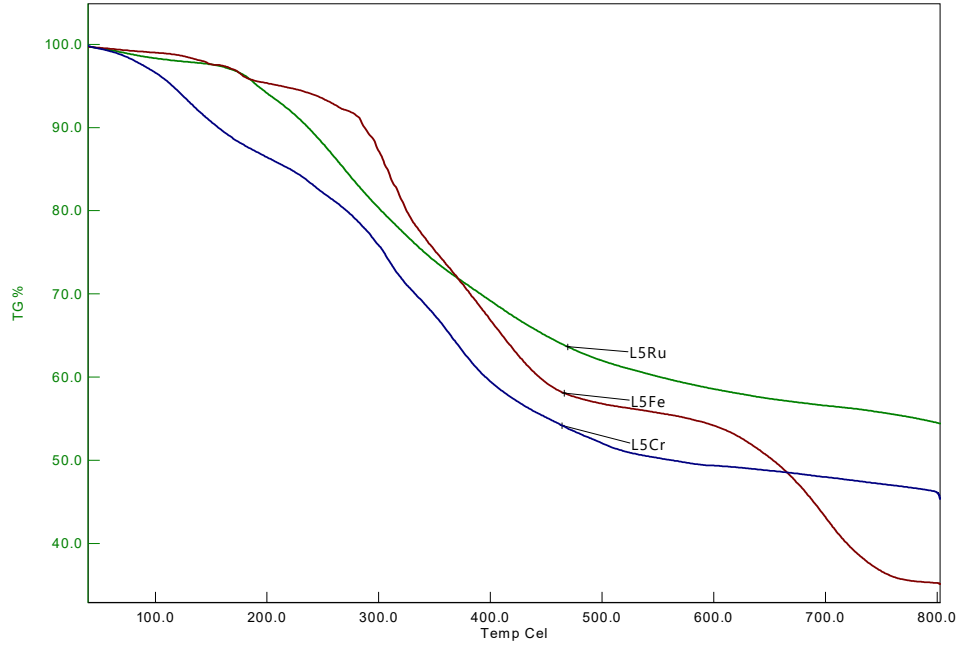
TGA/DTA:

L_5 ligandına ait Cr(III), Fe(III) ve Ru(III) komplekslerinin termal kararlılığını, kompleks bileşiklerin termal bozunma adımları ve yapıdaki hidrat suyunu tespit etmek için TGA/DTA spektrumlarından faydalanılmıştır. Metal Komplekslerinin termal özellikleri N_2 atmosferi altında 25–1000 °C sıcaklık aralığında sürekli 2 bar azot gazı geçirilerek dakikada 10 °C sıcaklık artışıyla TGA/DTA ölçümleri incelenmiştir. **Tablo 5.10**'de verilmiştir.

Tablo 5.10. L₅ ligandı Komplekslerine Ait TGA Verileri

Dehidrasyon aşamaları			
Bileşikleri	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) Bulunan (Hesaplanan)	Kayıplar
[Cr₂(L₅)Cl₆(H₂O)₂]	25-250	8.25 (8.20)	HCl, H ₂ O
	250-360	26.7 (27.2)	HCl, Fenil,
	360-600	13.8 (15.1)	Fenil
	600-900	51.25(49.5)	Organik atık, Metal oksit
[Fe(L₅)Cl₂]Cl·6H₂O	25-150	4.5 (4.52)	Kristal Suyu
	150-450	34.7 (34.98)	Kristal Suyu, HCl, Fenil
	450-650	10.85 (11.61)	Fenil
	650-900	49.95 (48.89)	Organik atık, Metal oksit
[Ru₂(L₅)Cl₆(H₂O)₂]	25-260	5.84(5.88)	HCl, H ₂ O
	160-380	29.08 (30.47)	HCl, Fenil
	380-560	11.38 (11.05)	Fenil
	560-900	58.7(57.6)	Organik atık, Metal oksit

Bu veriler sonucunda komplekslerin termal bozunumları esnasında [Cr₂(L₅)Cl₆(H₂O)₂] kompleksinde 2 mol koordinasyon suyu, 6 mol HCl ve 2 mol fenil grubu ayrıştığı düşünülmektedir. [Fe(L₅)Cl₂]Cl·6H₂O kompleksinde 6 mol kristal suyu, 3 mol HCl ve 2 mol fenil grubu ayrıştığı düşünülmektedir. [Ru₂(L₅)Cl₆(H₂O)₂] kompleksinde 2 mol koordinasyon suyu, 6 mol HCl ve 2 mol fenil grubu ayrıştığı düşünülmektedir Komplekslerin kütle kayıplarını bakıldığında bozunuma uğrayan organik gruplar ve kristal suyuna ait TGA değerleri ve hesaplanan degerler literatür ile uyumludur (Abdel-Latif vd., 2007; Sarıoğlu vd., 2016).

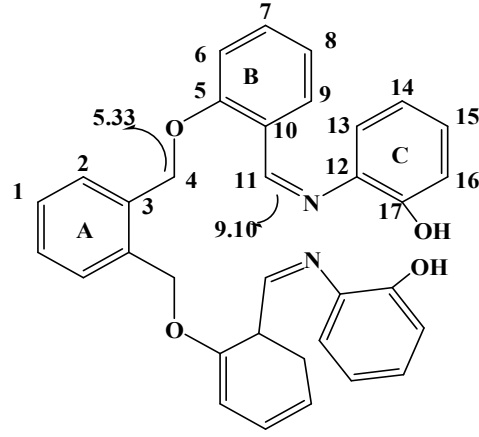


Şekil 5.15. L₅ ligandı Komplekslerine Ait TGA Eğrilerinin Karşılaştırılması

5.6. L₆ Ligandı ve Cr(III), Fe(III), Ru(III) Komplekslerine Ait Değerlendirmeler

¹H NMR (δ ppm):

¹H-NMR spektrumları 400 MHz ayırma gücüne sahip cihazla, çözücü olarak CDCl₃ kullanılarak kaydedilmiş ve elde edilen sonuçlar bulgular kısmında verilmiştir. L₆ ligandının ¹H-NMR spektrumundaki veriler ligandın yapısı ile ilgili detaylı bilgi vermektedir. Buna göre 5.33 ppm (s, 4H, eterik protana (Ph-O-C))’deki alifatik C₍₄₎ karbonuna ait protanlara karşılık gelmektedir (Çolak ve Demirel, 2008; Zoubi vd., 2011). 7.0-8.16 ppm arasındaki (m, 20H, Ar-H)’deki çoklu pikler aromatik halkadaki protanlara karşılık gelmektedir (Taşkın vd., 2012). 9.10 ppm (d, 2H, (N=C-H))’deki sinyal azometin gruplarının C₍₁₁₎ olduğu karbonalarına karşılık gelmektedir (Naeimia ve Tarazian, 2104; Karaoglu vd., 2009). L₆ bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda, OH piki mevcut değildir. Çünkü moleküldeki hidrojen atomu döteryum atomuyla yer değiştirmiştir. Fakat FT-IR spektrumunda OH gerilme bandı bulunmaktadır (Yılmaz Obalı ve Ucan, 2015). İntegral oranları yapıdaki proton sayıları ve literatür ile uyum halindedir L₆ ligandına ait ¹H NMR’deki hidrojen atom sayısı Şekil 5.16’de belirtilen karbon atom sayısını doğrulamaktadır. (Ekmekcioglu vd., 2015; Rajakumar ve Murali, 2004; Canpolat vd., 2016; Serbest vd., 2010).



Şekil 5.16. L₆ Ligandına Ait Numaralandırılmış Proton ve Karbon Gösterimi

¹³C NMR (δ ppm):

L₆ ligandının CDCl₃ çözücüsünde alınan ¹³C-NMR spektrumundaki veriler ligandın yapısı ile ilgili daha detaylı bilgi vermektedir. L₆ ligandına ait azometin grubu karbonuna ait (HC=N) C₍₁₁₎ δ 160.70 ppm, fenolik karbonu (C-O) C₍₅₎ δ 158.51 ppm, azot atomuna bağlı karbona ait (C-N) C₍₁₂₎ 152.60 δ ppm, fenolik OH bağlı olduğu karbon (C-OH) C₍₁₇₎ δ 152.33 ppm, δ 68,75 ppm gözlenen sinyal yapıda oksijen atomuna bağlı (O-CH₂) C₍₄₎ karbonuna aittir. Diğer aromatik halkalardaki karbon atomlarına ait pikler δ 112.52-136.13 ppm arası karşılık geldiği düşünülmektedir (Zoubi vd., 2011; Taşkın vd., 2012; Karaoğlu vd., 2009). Tüm karbonlara karşılık gelen kaymalar literatürle uyumlu olduğu gözlenmiştir. ¹³C NMR'daki karbon atom sayısı L₆ ligandına ait **Şekil 5.16**'de belirtilen karbon atom sayısını doğrulamaktadır (Ekmekcioglu vd, 2015; Yılmaz Obali ve Ucan, 2015; Çolak ve Demirel, 2008).

FT-IR ν (cm⁻¹):

L₆ Ligandının ve Cr(III), Fe(III), ve Ru(III) komplekslerinin IR spektrumu verileri **Tablo 5.11**'de görülmektedir. L₆ ligandının Cr(III), Fe(III), ve Ru(III) komplekslerinin IR spektrumlarında gözlenen en önemli değişiklikler Schiff bazı grubuna ait C=N, O-H ve C-O-C gerilme titreşimlerinde gözlenmiştir. Ligandın IR spektrumunda 1619 cm⁻¹'de gözlenen karakteristik C=N gerilme titreşimi, metal şelatların oluşumu ile birlikte 1635-1640 cm⁻¹ aralığına kaymıştır. Bu kayma azometin grubunun azot atomunun metal iyonuna ile (M-N) koordinasyona girdiğini göstermiştir (Rajsekhar vd., 2004; Serbest vd., 2010; Karabocek vd., 2004; Zhao vd., 2006). Buna ek olarak ligandın 1221 cm⁻¹'de gözlenen (C-O-C) karakteristik eterik gerilme titreşim bandı kompleksleşme sonrasında 5-7 cm⁻¹ kayma göstermiştir. Bu

kayma kompleks oluşumu sırasında eterik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir (Kaya ve Çulhaoğlu, 2012; Zhao vd., 2006). Sentezlenen ligandın FTIR spektrumlarında 3069 cm^{-1} de gözlenen karakteristik aromatik C-H gerilme piki, komplekslerin spektrumunda bu grupların $3060\text{-}3063\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmekte olup bu durum literatür bilgilerine tamamiyle uymaktadır (Wong ve Colson, 1984). L_6 ligandının IR spektrumu incelendiğinde fenolik -OH grubuna ait O-H gerilme titreşimi 3363 cm^{-1} de görülmektedir. Kompleklerde $3361\text{-}3395\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen zayıf ve yayvan bandlar H_2O gruplarına aittir (İlhan vd., 2008). Komplekse ait parmak izi bölgesi spektrumda sırasıyla $477\text{-}485\text{ cm}^{-1}$ ve $512\text{-}539\text{ cm}^{-1}$ de gözlenen titreşim bandlarının M-N ve M-O aittir. Bu değerler literatürle uyum halindedir (Banaei ve Rezazadeh, 2013; Djebbar vd., 2001; Temel vd., 2005; Soğukömeroğulları vd., 2015; Aziz vd., 2015; Burger ve Ruff, 1965).

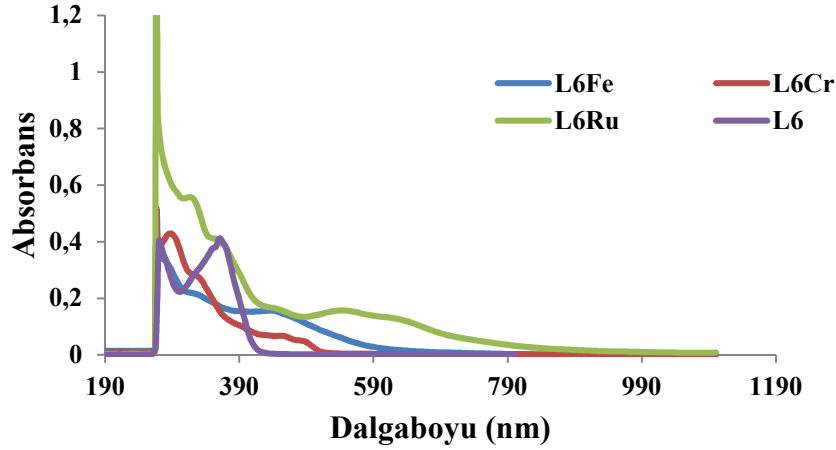
Tablo 5.11. L_6 Ligandının ve Komplekslerin Karakteristik IR Spektrum Verileri

Kod	Ar C-H	Alifatik C-H	C=N	C-O-C	M-O	M-N	H ₂ O/OH
L_6	3069	2921	1619	1221	---	---	3363
$L_6\text{-Cr(III)}$	3060	2971	1635	1228	535	485	3377
$L_6\text{-Fe(III)}$	3063	2972	1640	1226	512	477	3361
$L_6\text{-Ru(III)}$	3062	2922	1640	1228	539	478	3395

UV-Vis (λ_{max} nm, (Abs.):

L_6 ligandının Cr(III), Fe(III), ve Ru(III) komplekslerinin DMF çözeltisinde alınan elektronik absorpsiyon spektrumu **Şekil 5.17'**de verilmiştir. L_6 ligandının Cr(III), Fe(III), ve Ru(III) komplekslerinin UV-Vis spektrumları ile ligandın spektrumu karşılaştırıldığında bazı farklılıklar gözlenmektedir. L_6 ligandında gözlenen 270 ve 360 nm'deki bantlar fenil grubuna ait $\pi \rightarrow \pi^*$ ve azometin ile eterik oksijen gruplarına ait n- π^* geçişlerine karşılık gelmektedir (Islam vd., 2013; Rsmussen vd., 1996; Büyüksulu vd., 2010). Liganda 360 nm' de gözlenen imin grubunun azot atomlarının eşleşmemiş elektronlarına ait n $\rightarrow\pi^*$ geçişi komplekslerde 326-360 nm aralığına gözlenmektedir (Banaei ve Rezazadeh, 2013; Wang vd., 2016; Manonmani vd., 2001). Komplekslerde 438-800 nm aralığında ortaya çıkan yeni bandlar, yük

transfer geçişlerini ve zayıf şiddette d-d geçişlerine aittir. Bu geçişler kompleksleşmenin olduğunu kanıtlamaktadır (Manonmani vd., 2001; Tümer, 1996; Canpolat ve Kaya, 2005; Tuna, 2011).



Şekil 5.17. L₆ ligandı ve Komplekslerinin UV-Vis Spektrumlarının Karşılaştırılması

Manyetik Duyarlılık ve İletkenlik Ölçümleri:

Sentezlenen L₆ Ligandının Cr(III), Fe(III) ve Ru(III) komplekslerinin ve standart maddenin oda sıcaklığında manyetik duyarlılık ölçümleri alınmıştır. Standart maddenin manyetik duyarlılık ölçümlerinden C_{BAL} değeri bulunmuştur. Sonra her bir numune için 25 °C’de manyetik duyarlılık ölçümleri alınarak BM cinsinden değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen komplekslerin manyetik duyarlılık değerleri bütün komplekslerin paramanyetik olduğunu göstermektedir. Cr(III) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 2.5 B.M (Alaghaz ve Bayoumi, 2013; Kumar Naik vd., 2015). Fe(III) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 5.81 B.M (Anastasiadis vD., 2013; Travnicek vd., 2010). Ru(III) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 1.33 B.M (Pramanik ve Mondal, 2014) olarak tespit edilmiştir. Ölçülen manyetik moment değerlerinin literatür verileri ile uyumlu olarak oktahedral kompleksleri için spesifik olduğu gözlenmiştir (Dhara ve ark., 2006).

L₆ Ligandının Cr(III), Fe(III) ve Ru(III) komplekslerinin elektrolitik iletkenlikleri oda sıcaklığında ve 10⁻³ molar konsantrasyonunda, DMF çözücüsünde alınmıştır. Bileşikler koordinasyon küresi dışında bir klor iyonu taşıdıkları için elektrolitik iletkenlikleri sırasıyla 26.33-26.86, $\mu\text{S/cm}$ aralığında çıkmıştır ve L₆-Cr, L₆-Fe, L₆-Ru metal kompleksleri elektrolitik davranış sergilemektedir (Travnicek vd., 2010; Alkan Alkaya vd., 2007; Geary, 1971).

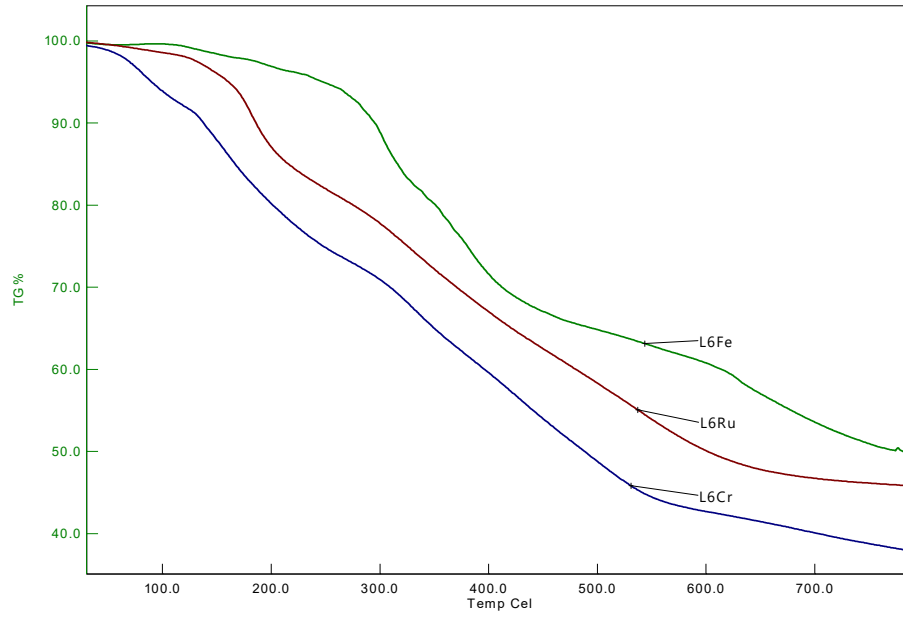
TGA/DTA:

L₆ ligandına ait Cr(III), Fe(III) ve Ru(III) komplekslerinin termal kararlılığını, kompleks bileşiklerin termal bozunma adımları ve yapıdaki hidrat suyunu tespit etmek için TGA/DTA spektrumlarından faydalanılmıştır. Metal Komplekslerinin termal özellikleri N₂ atmosferi altında 25–1000 °C sıcaklık aralığında sürekli 2 bar azot gazı geçirilerek dakikada 10 °C sıcaklık artışıyla TGA/DTA ölçümleri incelenmiştir. **Tablo 5.12**'de verilmiştir.

Tablo 5.12. L₆ Ligandının Komplekslerine Ait TGA verileri

Dehidrasyon aşamaları			
Bileşikleri	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) Bulunan (Hesaplanan)	Kayıplar
[Cr(L₆)Cl₂]Cl·4H₂O	25-140	9.5(9.48)	Kristal Suyu
	140-380	26.5 (26.86)	HCl, Fenil
	380-460	12.5 (12.44)	Fenil
	460-900	51.5(51.22)	Organik atık, Metal oksit
[Fe(L₆)Cl₂]Cl·H₂O	25-150	2.5 (2.53)	Kristal Suyu
	150-420	29.75 (28.77)	HCl, Fenil
	420-640	10.66 (13.32)	Fenil
	640-900	57.09 (55.38)	Organik atık, Metal oksit
[Ru(L₆)Cl₂]Cl·H₂O	25-120	2.40 (2.38)	Kristal Suyu
	120-280	27.65 (27.04)	HCl, Fenil
	280-540	12.25 (12.52)	Fenil
	540-900	57.7(58.06)	Organik atık, Metal oksit

Bu veriler sonucunda komplekslerin termal bozunmaları esnasında, $[\text{Cr}(\text{L}_6)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde 4 mol kristal suyu, 3 mol HCl ve 2 mol fenil grubu ayrıştığı düşünülmektedir. $[\text{Fe}(\text{L}_6)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinde 1 mol kristal suyu, 3 mol HCl ve 2 mol fenil grubu ayrıştığı düşünülmektedir. $[\text{Ru}(\text{L}_6)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinde 1 mol kristal suyu, 3 mol HCl ve 2 mol fenil grubu ayrıştığı düşünülmektedir. Komplekslerin kütle kayıplarını bakıldığında bozunmaya uğrayan organik gruplar ve kristal suyuna ait TGA değerleri ve hesaplanan değerler literatür ile uyumludur (Abdel-Latif vd., 2007; Sarıoğlu vd., 2016).



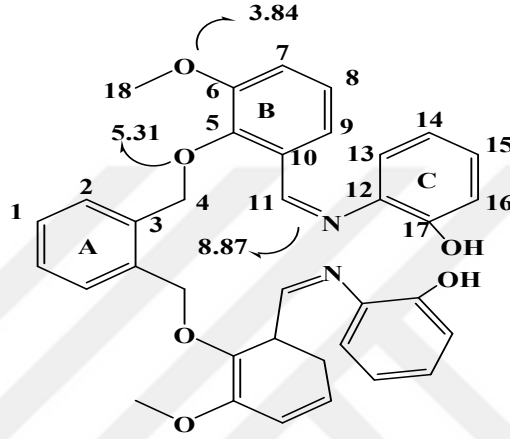
Şekil 5.18. L₆ Ligandı Komplekslerinin Ait TGA Eğrilerin Karşılaştırılması

5.7. L₇ Ligandı ve Cr(III), Fe(III), Ru(III) Komplekslerine Ait Değerlendirmeler

¹H NMR (δ ppm):

¹H-NMR spektrumları 400 MHz ayırma gücüne sahip cihazla, çözücü olarak CDCl₃ kullanılarak kaydedilmiş ve elde edilen sonuçlar bulgular kısmında verilmiştir. L₇ ligandının ¹H-NMR spektrumundaki veriler ligandın yapısı ile ilgili daha detaylı bilgi vermektedir. Buna göre 5.31 ppm (s, 4H, eterik protana (Ph-O-C))’deki alifatik C₍₄₎ karbonuna ait protanlara karşılık gelmektedir (Çolak ve Demirel, 2008; Zoubi vd., 2011). 6.7-7.75 ppm arasındaki (m, 18H, Ar-H)’deki çoklu pikler aromatik halkadaki protanlara karşılık gelmektedir (Taşkın vd., 2012). 8.87 ppm (d, 2H, (N=C-H) ’deki sinyal azometin gruplarının C₍₁₁₎ karbonalarına karşılık gelmektedir (Naeimia ve Tarazian, 2104; Karaoglu vd., 2009). 3.84 ppm (s, 6H), (O-CH₃)’deki

sinyalin $C_{(18)}$ karbonuna ait protonlara karşılık geldiği düşünülmektedir (Canpolat vd., 2016). L_7 bileşiğinin 1H NMR spektrumunda, OH piki mevcut değildir. Çünkü moleküldeki hidrojen atomu döteryum atomuyla yer değiştirmiştir. Fakat FT-IR spektrumunda OH gerilme bandı bulunmaktadır (Yılmaz Obali ve Ucan, 2008). İntegral oranları yapıdaki proton sayıları ve literatür ile uyum halindedir. L_7 ligandına ait 1H NMR'daki hidrojen atom sayısı Şekil 5.19'de belirtilen karbon atom sayısını doğrulamaktadır (Ekmekcioglu ve ark., 2015; Yılmaz Obali ve Ucan, 2015; Rajakumar ve Murali, 2004; Serbest vd., 2010).



Şekil 5.19. L_7 Ligandına Ait Numaralandırılmış Proton ve Karbon Gösterimi

^{13}C NMR (δ ppm):

L_7 ligandının $CDCl_3$ çözücüsünde alınan ^{13}C -NMR spektrumunda elde edilen veriler ligandın yapısı ile ilgili detaylı bilgi vermektedir. L_7 ligandına ait azometin grubu karbonuna ait ($HC=N$) $C_{(11)}$ δ 153.06 ppm, fenolik karbonu ($C-O$) $C_{(5)}$ δ 151.08 ppm, azot atomuna bağlı karbona ait ($C-N$) $C_{(12)}$ 148.85 δ ppm, fenolik OH bağlı olduğu karbonuna ait ($C-OH$) $C_{(17)}$ δ 152.34 ppm, δ 73,42 ppm'de gözlenen sinyal yapıda oksijen atomuna bağlı ($O-CH_2$) $C_{(4)}$ karbonuna aittir. Yapıda oksijen atomuna bağlı metoksi grubu ($O-CH_3$) $C_{(18)}$ karbonu 53.79 ppm'de gözlenmiştir. Diğer aromatik halkalardaki karbon atomlarına ait pikler δ 114.72-135.72 ppm arasına karşılık geldiği düşünülmektedir (Zoubi vd., 2011; Taşkın vd., 2012; Karaoğlu vd., 2009). Tüm karbonlara karşılık gelen kaymalar literatürle uyumlu olduğu gözlenmiştir. ^{13}C NMR'daki karbon atom sayısı L_7 ligandına ait Şekil 5.19'de belirtilen karbon atom sayısını doğrulamaktadır. (Ekmekcioglu vd., 2015; Yılmaz Obali ve Ucan, 2015; Çolak ve Demirel, 2008; Zoubi vd., 2011).

FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$:

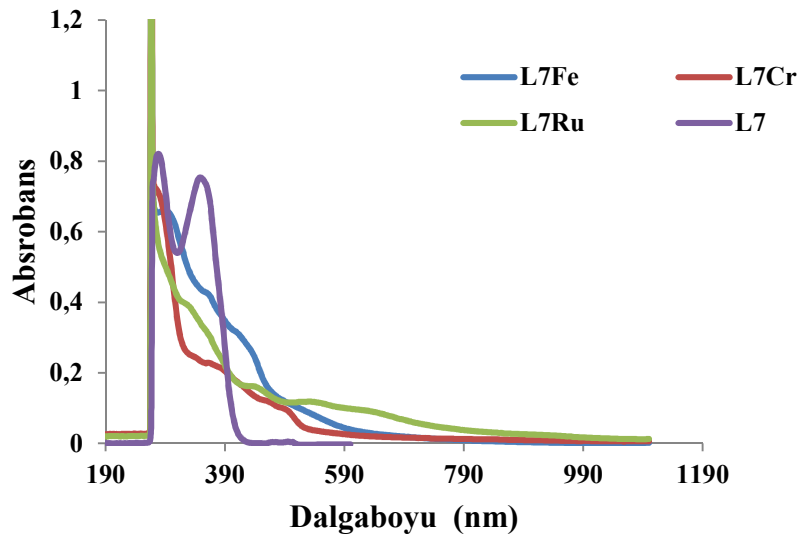
L_7 Ligandının ve Cr(III), Fe(III), ve Ru(III) komplekslerinin IR spektrumu verileri **Tablo 5.13**'de görülmektedir. L_7 ligandının Cr(III), Fe(III), ve Ru(III) komplekslerinin IR spektrumlarında gözlenen en önemli değişiklikler Schiff bazı grubuna ait C=N, O-H ve C-O-C gerilme titreşimlerinde gözlenmiştir. Ligandın IR spektrumunda 1621 cm^{-1} 'de gözlenen karakteristik C=N gerilme titreşimi, metal şelatların oluşumu ile birlikte $1634\text{-}1640 \text{ cm}^{-1}$ aralığına kaymıştır. Bu kayma azometin grubunun azot atomunun metal iyonuna ile (M-N) koordinasyona girdiğini göstermiştir. (Rajsekhar vd., 2004; Serbest vd., 2010; Karabocek vd., 2004; Zhao vd., 2006). Buna ek olarak ligandın 1212 cm^{-1} 'de gözlenen (C-O-C) karakteristik eterik gerilme titreşim bandı kompleksleşme sonrasında $33\text{-}36 \text{ cm}^{-1}$ kayma göstermiştir. Bu kayma kompleks oluşumu sırasında eterik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir (Kaya ve Çulhaoğlu, 2012; Zhao vd., 2006). Sentezlenen ligandın FTIR spektrumlarında 3074 cm^{-1} 'de gözlenen karakteristik aromatik C-H gerilme piki, komplekslerin spektrumunda titreşim frekansları bu grupların, $3058\text{-}3093 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmekte olup literatür bilgilerine tamamiyle uymaktadır (Wong ve Colson, 1984). gözlendiği kompleks oluşumunu desteklemektedir. L_7 ligandının IR spektrumu incelendiğinde fenolik – OH grubuna ait O-H gerilme titreşimi 3347 cm^{-1} 'de görülmektedir. Ayrıca metal komplekslerde $3330\text{-}3384 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen zayıf ve yayvan bandlar H_2O gruplarına aittir (İlhan vd., 2008). Komplekse ait parmak izi bölgesi spektrumunda sırasıyla $480\text{-}491 \text{ cm}^{-1}$ ve $529\text{-}534 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen titreşim pikleri M-N ve M-O aittir. Bu değerler literatürle uyum halindedir (Banaei ve Rezazadeh, 2013; Djebbar vd., 2001; Temel vd., 2005; Soğukömeroğulları vd., 2015; Aziz vd., 2015; Burger ve Ruff, 1965).

Tablo 5.13. L_7 Ligandının ve Komplekslerin Karakteristik IR Spektrum Verileri

Kod	Ar C-H	Alifatik C-H	C=N	C-O-C	M-O	M-N	$\text{H}_2\text{O/OH}$
L_7	3074	2937	1621	1212	---	---	3347
$L_7\text{-Cr(III)}$	3093	2967	1634	1247	531	491	3377
$L_7\text{-Fe(III)}$	3058	2970	1640	1248	529	485	3384
$L_7\text{-Ru(III)}$	3066	2970	1640	1245	534	482	3330

UV-Vis (λ_{max} nm, (Abs.)):

L₇ ligandının Cr(III), Fe(III), ve Ru(III) komplekslerinin DMF çözeltisinde alınan elektronik absorpsiyon spektrumu **Şekil 5.20**'de verilmiştir. L₇ ligandının Cr(III), Fe(III), ve Ru(III) komplekslerinin UV-Vis spektrumları ile ligandın spektrumu karşılaştırıldığında bazı farklılıklar gözlenmektedir. L₇ ligandında gözlenen 278 ve 348 nm'deki bantlar fenil grubuna ait $\pi \rightarrow \pi^*$ ve azometin ile eterik oksijen gruplarına ait n- π^* geçişine karşılık gelmektedir (Islam vd., 2013; Rsmussen vd., 1996; Büyüksulu vd., 2010). Liganda 348 nm' de gözlenen imin grubunun azot atomlarının eşleşmemiş elektronlarına ait n $\rightarrow\pi^*$ geçişi komplekslerde 342-358 nm aralığında gözlenmektedir (Banaei ve Rezazadeh, 2013; Wang vd., 2016; Manonmani vd., 2001). Komplekslerde 420-800 nm aralığında ortaya çıkan yeni bandlar, yük transfer geçişlerini ve zayıf şiddette d-d geçişlerine aittir. Bu geçişlerde kompleksleşmenin olduğunu kanıtlamaktadır (Manonmani vd., 2001; Tümer, 1996; Canpolat ve Kaya, 2005; Tuna, 2011).



Şekil 5.20. L₇ ligandı ve Komplekslerinin UV-Vis Spektrumlarının Karşılaştırılması

Manyetik Duyarlılık ve İletkenlik Ölçümleri:

Sentezlenen L₇ Ligandının Cr(III), Fe(III) ve Ru(III) komplekslerinin ve standart maddenin oda sıcaklığında manyetik duyarlılık ölçümleri alınmıştır. Standart maddenin manyetik duyarlılık ölçümlerinden C_{BAL} değeri bulunmuştur. Sonra her bir numune için 25 °C'de manyetik duyarlılık ölçümleri alınarak BM cinsinden değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen komplekslerin manyetik süseptibilite değerleri bütün

komplekslerin paramanyetik olduğunu göstermektedir. Cr(III) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 3.14 B.M (Alaghaz ve Bayoumi, 2013; Kumar Naik vd., 2015). Fe(III) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 4.52 B.M (Anastasiadis vd., 2013; Travnicek vd., 2010). Ru(III) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 2.5 B.M (Pramanik ve Mondal, 2014; Dhara vd., 2006) olarak tespit edilmiştir. Ölçülen manyetik moment değerlerinin literatür verileri ile uyumlu olarak oktahedral kompleksleri için spesifik olduğu gözlenmiştir (Dhara vd., 2006).

L_7 Ligandının Cr(III), Fe(III) ve Ru(III) komplekslerinin elektrolitik iletkenlikleri oda sıcaklığında ve 10^{-3} molar konsantrasyonunda, DMF çözücüsünde alınmıştır. Bileşikler koordinasyon küresi dışında bir klor iyonu taşıdıkları için elektrolitik iletkenlikleri 25.56-36.82 $\mu\text{S/cm}$ aralığında çıkmıştır ve L_7 -Cr, L_7 -Fe, L_7 -Ru metal kompleksleri elektrolitik davranış sergilemektedir (Travnicek vd., 2010; Alkan Alkaya vd., 2007; Geary, 1971).

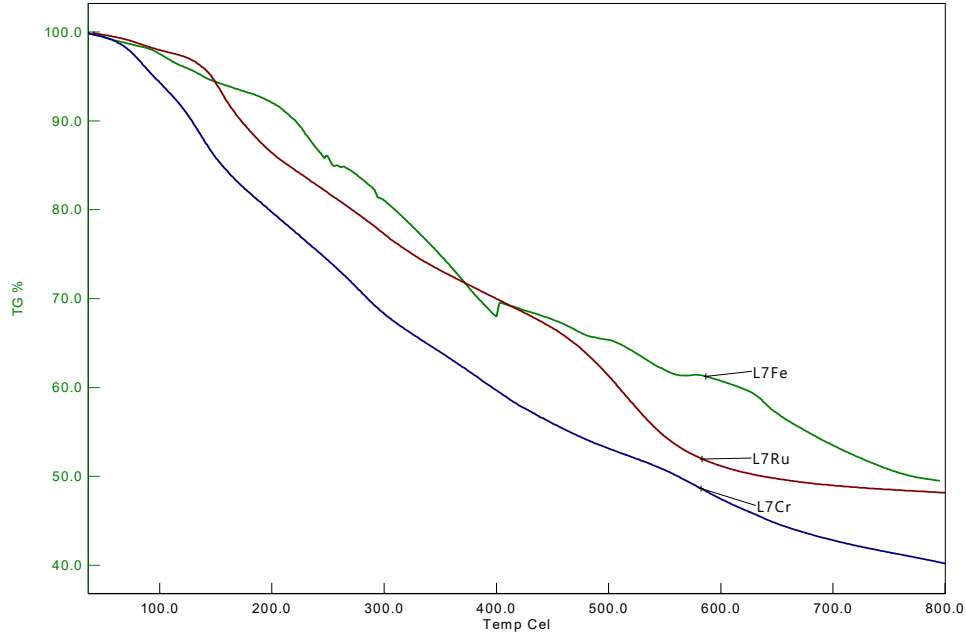
TGA/DTA:

L_7 ligandına ait Cr(III), Fe(III) ve Ru(III) komplekslerinin termal kararlılığını, kompleks bileşiklerin termal bozunma adımları ve yapıdaki hidrat suyunu tespit etmek için TGA/DTA spektrumlarından faydalanılmıştır. Metal Komplekslerinin termal özellikleri N_2 atmosferi altında 25–1000 °C sıcaklık aralığında sürekli 2 bar azot gazı gecirilerek dakikada 10 °C sıcaklık artışıyla TGA/DTA ölçümleri incelenmiştir. **Tablo 5.14**'de verilmiştir.

Tablo 5.14. L₇ Ligandına Ait Komplekslerin TGA Verileri

Dehidrasyon aşamaları			
Bileşikler	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) Bulunan (Hesaplanan)	Kayıplar
[Cr(L₇)Cl₂]Cl·5H₂O	25-135	10.95 (10.75)	Kristal Suyu
	135-360	24.76 (24.36)	HCl, Fenil
	360-530	10.95 (11.27)	Fenil
	530-900	53.34 (53.62)	Organik atık, Metal oksit
[Fe(L₇)Cl₂]Cl·6H₂O	25-220	11.25 (12.57)	Kristal Suyu
	220-480	24.58 (23.75)	HCl, Fenil
	480-650	9.75 (10.98)	Fenil
	650-900	54.42 (52.7)	Organik atık, Metal oksit
[Ru(L₇)Cl₂]Cl·6H₂O	25-140	10.44 (11.94)	Kristal Suyu
	140-460	22.86 (22.56)	HCl, Fenil
	460-580	10.45 (10.43)	Fenil
	580-900	56.25 (55.07)	Organik atık, Metal oksit

Bu veriler sonucunda komplekslerin termal bozunmaları esnasında [Cr(L₇)Cl₂]Cl·5H₂O kompleksinde 5 mol kristal suyu, 3 mol HCl ve 2 mol fenil grubu ayrıştığı düşünülmektedir. [Fe(L₇)Cl₂]Cl·6H₂O kompleksinde 6 mol kristal suyu, 3 mol HCl ve 2 mol fenil grubu ayrıştığı düşünülmektedir. [Ru(L₇)Cl₂]Cl·6H₂O kompleksinde 6 mol kristal suyu, 3 mol HCl ve 2 mol fenil grubu ayrıştığı düşünülmektedir. Komplekslerin kütle kayıplarını bakıldığında bozunmaya uğrayan organik gruplar ve kristal suyuna ait TGA değerleri ile hesaplanan değerler literatür ile uyumludur (Abdel-Latif vd., 2007, Sarioğlu vd., 2016).



Şekil 5.21. L₇ ligandına Ait Komplekslerin TGA Eğrilerinin Karşılaştırılması

5.8. Sentezlenen Bileşiklerin Katalitik Aktivitelerinin Değerlendirilmesi

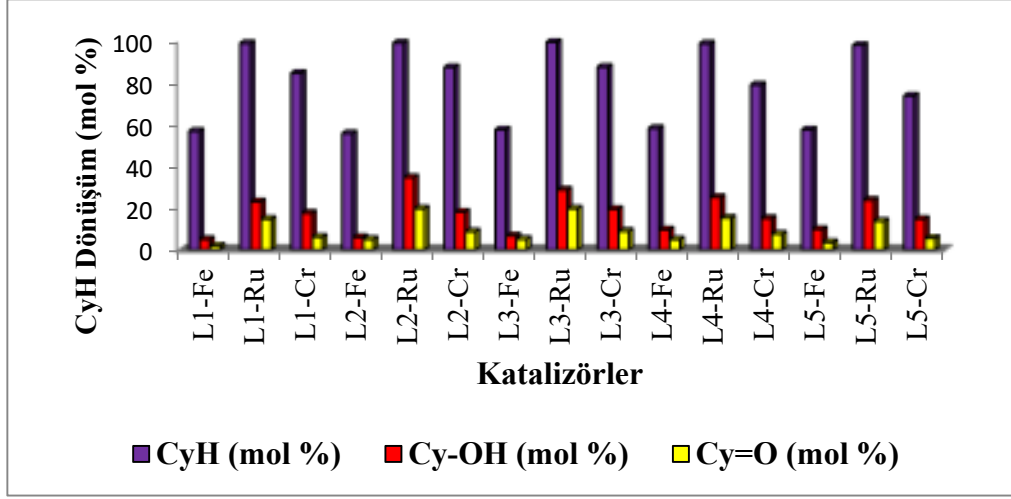
5.8.1. Sentezlenen Schiff Bazı Ligandlarına Ait Komplekslerin Alkan Oksidasyonu

Alkan oksidasyonu ve alken epoksidasyonu için reaksiyon ortamı Berghof MWS3+ mikrodalga cihazında gerçekleştirildi. Kalibrasyon işlemi tamamlandıktan sonra daha önceden faz ayrımı oluşması için bekletilen kataliz numunesinden, elektronik pipet vasıtasıyla 1µL örnekler hazırlanıp, GC-MS spektrumları alındı. Alkan oksidasyon işleminde, sikloheksanın hidrojen peroksit ile mikrodalga ışınları altında, kullanılan katalizörlerin (L₁Fe, L₁Cr, L₁Ru, L₂Fe, L₂Cr, L₂Ru, L₃Fe, L₃Cr, L₃Ru, L₄Fe, L₄Cr, L₄Ru, L₅Fe, L₅Cr, L₅Ru) % dönüşüm, % verim ve % yan ürün oluşumları ve farklı katalizörlerdeki siklo heksanın dönüşüm yüzdeleri **Tablo 5.15**'de verilmiştir (Ceyhan vd., 2011; Urus, vd., 2010).

Tablo 5.15. Siklo Hekzannın Hidrojen Peroksit İle Mikrodalga Işınları Altındaki Katalitik Oksidasyonu

	Katalizör	CyH (mol %)	Cy-OH (mol %)	Cy=O (mol %)
1	L₁-Fe	56,92	5,16	1,98
2	L₁-Ru	99,1	23,18	14,83
3	L₁-Cr	84,73	17,73	6,25
4	L₂-Fe	55,86	6,13	5,18
5	L₂-Ru	99,28	34,82	19,81
6	L₂-Cr	87,54	18,25	8,86
7	L₃-Fe	57,63	6,83	5,26
8	L₃-Ru	99,62	28,86	19,83
9	L₃-Cr	87,71	19,58	9,06
10	L₄-Fe	58,28	9,75	5,09
11	L₄-Ru	98,92	25,27	15,37
12	L₄-Cr	79,13	15,19	7,71
13	L₅-Fe	57,64	9,93	3,69
14	L₅-Ru	98,17	23,94	13,85
15	L₅-Cr	73,84	14,82	5,67

Her bir reaksiyon için 0.02 mmol katalizör: 2mmol sikloheksan: 3 mmol hidrojen peroksit (1:1000:150) ve 5ml asetonitril kullanıldı. 60 dakika 600 watt güç kullanıldı. DAP60 kazanında reaksiyon sıcaklığı basınç 100 °C bar'da tutuldu.



Şekil 5.22. Schiff Bazı Metal Kompleklerinin Sikloheksan Oksidasyonuna Ait Sütun Grafiği

Şekil 5.22 da görüldüğü gibi kompleks katalizörlerin varlığında gerçekleştirilen oksidasyon işleminde sikloheksan (CyH) dönüşümünde, L₃Ru ile % 99.62 oranında, L₂Ru ile % 99.28, L₁Ru ile % 99.1, L₄Ru ile % 98.92, L₅Ru ile % 98.17. L₁Cr ile % 84.73, L₂Cr ile % 87.54, L₃Cr ile % 87.71, L₄Cr ile % 79.13, L₅Cr ile % 73.84, L₁Fe ile % 56.92, L₂Fe ile % 55.86, L₃Fe ile % 57.63, L₄Fe ile % 58.28, L₅Fe ile % 57.64 ürüne dönüştüğü görülmektedir. Oluşan ürünler incelendiğinde yüzde sikloheksanol (CyOH) seçiciliği L₁Fe' de %5.16, L₁Cr' de % 17.73, L₁Ru' de % 23.18, L₂Fe' de % 6.13, L₂Cr' de % 18.25, L₂Ru' de % 34.82, L₃Fe' de % 6.83, L₃Cr' de % 19.58, L₃Ru' de % 28.86, L₄Fe' de % 9.75, L₄Cr' de % 15.19, L₄Ru' de % 25.27, L₅Fe' de % 9.93, L₅Cr' de % 14.82, L₅Ru 'de % 23.94 olduğu görülmektedir. Başka bir ürün olan Sikloheksanon seçiciliği ise (Cy=O) L₁Fe' de %1.98, L₁Cr' de % 6.95, L₁Ru' de % 14.83, L₂Fe' de % 5.18, L₂Cr' de % 8.86, L₂Ru' de % 19.81, L₃Fe' de % 5.26, L₃Cr' de % 9.06, L₃Ru' de % 19.83, L₄Fe' de % 5.09, L₄Cr' de % 7.71, L₄Ru' de % 15.37, L₅Fe' de % 3.69, L₅Cr' de % 5.67, L₅Ru 'de % 13.85 olduğu görülmektedir.

Metal komplekslerin katalizör olarak kullanıldığı sikloheksan dönüşümleri ve ürün oluşumları incelendiğinde % CyH dönüşümü en fazla olan % 99.62 L₃Ru iken en az olan ise % 55.86 L₂Fe kompleksleri olmuştur. Sikloheksanol (CyOH) oluşumu en fazla gözlemlendiği katalizör % 34.82 L₂Ru iken en az gözlemlendiği % 5.16 L₁Fe kompleksidir. Sikloheksanon oluşumunda ise katalizör etkisi en fazla % 19.83 L₃Ru iken en az gözlenen % 1.98 L₁Fe kompleksi olmuştur. Bu anlamda yan ürün oluşumu

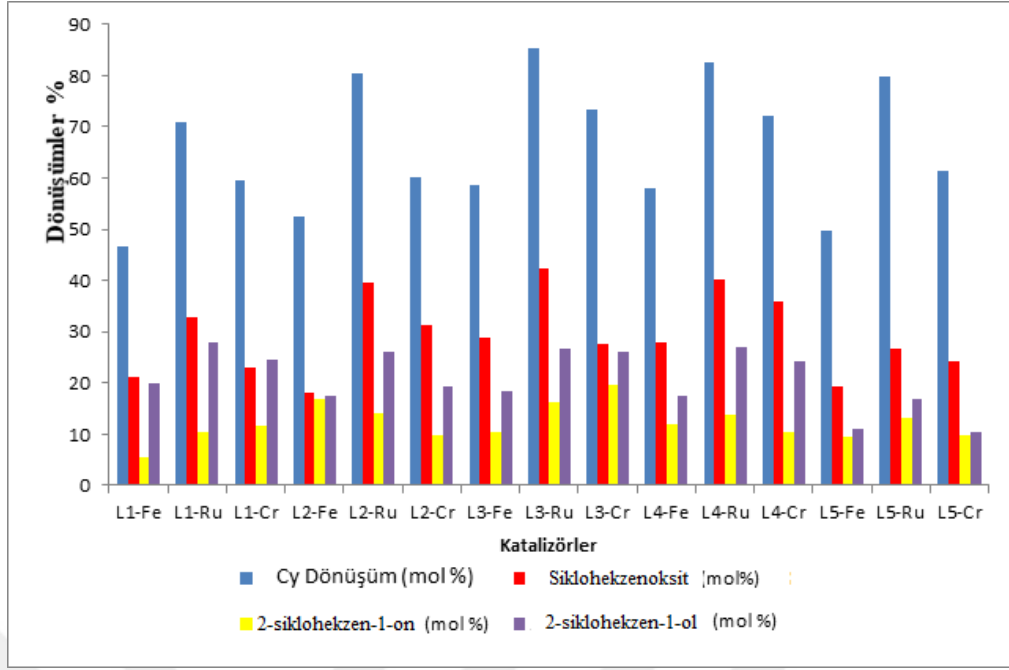
en fazla olan katalizör L₃Ru'dür. Genel anlamda sentezlenen katalizörler içinde en yüksek ürün oluşumu tetikleyen katalizör L₂Ru kompleksidir. Mononükleer Ru(III) komplekslerinin katalitik performansı literatürde bildirilen farklı komplekslerin gösterdiği katalitik aktiviteyle karşılaştırılabilir (Retcher vd., 2008; Luque vd., 2008).

5.8.2. Sentezlenen Schiff Bazı Ligandlarına Ait Komplekslerin Alken Epoksidasyonu

Sentezlenen Schiff bazı metal kompleksleri kullanılarak siklohekzen substratlarının epoksidasyon tepkimeleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar kullanılarak çıkarılan oranlar **Şekil 5.23**'de verilmektedir. Epoksidasyon tepkimelerinden elde edilen sonuçlar ise **Tablo 5.16**'de verilmiştir.

Tablo 5.16. Siklohekzen Substratının Epoksidasyonu Sonucu Oluşan Ürünler ve Dönüşümler Oranları

Sıra	Katalizör	Cy-Dönüşüm (mol %)	Siklohekzenoksit (mol%)	2-siklohekzen-1-on (mol %)	2-siklohekzen-1-ol (mol %)
1	L ₁ -Fe	46,78	21,19	5,66	19,93
2	L ₁ -Ru	71,02	32,87	10,28	27,87
3	L ₁ -Cr	59,46	23,16	11,62	24,68
4	L ₂ -Fe	52,53	17,99	16,85	17,62
5	L ₂ -Ru	80,39	39,46	14,12	25,97
6	L ₂ -Cr	60,18	31,17	9,67	19,34
7	L ₃ -Fe	58,73	28,92	10,58	18,37
8	L ₃ -Ru	85,46	42,39	16,36	26,71
9	L ₃ -Cr	73,28	27,64	19,68	25,96
10	L ₄ -Fe	57,89	27,78	12,05	17,62
11	L ₄ -Ru	82,64	40,28	13,67	27,14
12	L ₄ -Cr	72,15	35,79	10,56	24,18
13	L ₅ -Fe	49,87	19,25	9,65	10,95
14	L ₅ -Ru	79,86	26,85	13,25	16,78
15	L ₅ -Cr	61,29	24,28	9,91	10,34



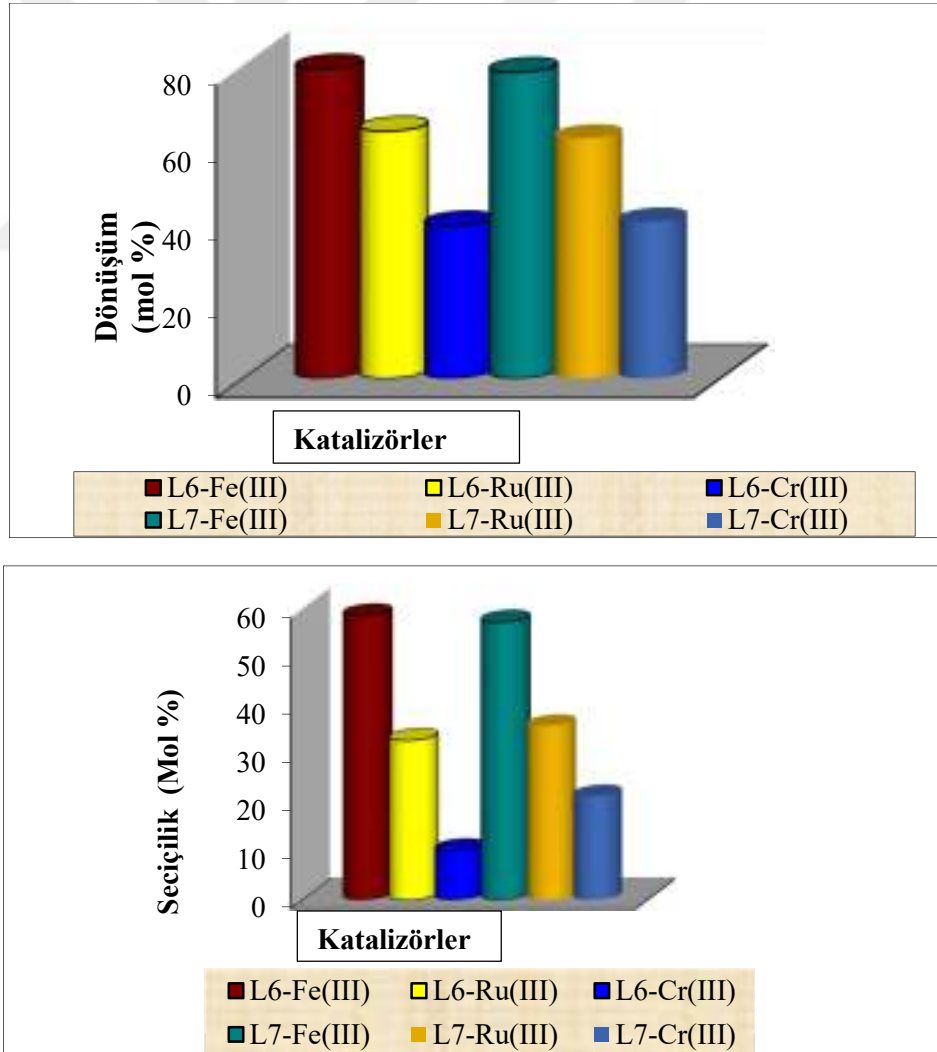
Şekil 5.23. Sikloheksenin Çeşitli Katalizörlerle Epoksidasyonu

Tepkime ortamında başlatıcı olarak H_2O_2 kullanılmış ve reaksiyon mikrodalga fırında yüksek sıcaklıkta yapılmıştır. Hidrojen peroksidin ilginç bir özelliği tepkime ortamında oldukça aktif perokso mono karbonat iyonu şekline dönüşmesidir. Suda çözünebilir alkenler H_2O_2 ile yüksek verimde epokside edilebilmektedir. Suda çözünmeyen alkenler aynı şartlar altında çözücü asetonitril-su karışımı kullanılarak epokside edilebilmektedirler. **Tablo 5.16** incelendiğinde sikloheksenin epoksidasyon tepkimesinin sonucunda tüm Schiff bazı metal komplekslerinin katalizör etkisinin, substratın dönüşümü tepkimesinde yüksek olduğu görülmektedir. Dönüşüm oranı % 80 nin üzerindedir. Fakat sikloheksen okside dönüşme oranları daha düşük değerdedir. Yan ürün olarak 2-sikloheksen-1-on ve 2-sikloheksen-1-ol bileşikleri oluşmaktadır. Elde edilen veriler de görüldüğü gibi sikloheksen okside dönüşüm oranı en yüksek L_3Ru % 42.39 ve L_4Ru % 40.28, metal komplekslerinin kullanıldığı epoksidasyon tepkimeleridir. Demir ve Krom komplekslerinin katalitik etkisi daha düşüktür. Verimdeki düşüklüğün sebeplerinden biri tepkimelerde oksidant olarak kullanılan H_2O_2 miktarının literatürlerdeki oranından daha düşük kullanılmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

5.8.3 Vitamin K₃ 'ün Katalitik Sentezinin Değerlendirilmesi

Sentezlenen L_6 ve L_7 ligandlarının Cr(III), Fe(III), Ru(III) metal komplekslerinin 2-metilnaftalenin katalitik oksidasyonları yapılmıştır ve yeni Fe(III) kompleksleri

kullanılarak % 79'luk dönüşümle seçicilik yaklaşık % 58'e ulaşmıştır. Fe(III) komplekslerinin seçicilikleri, H₂O₂ kullanılarak 2-metilnaftalin'den 2-metil-1, 4-naftokinonun (vitamin K₃) seçici olarak üretilmesi literatürüyle karşılaştırıldığında en iyisidir (Anunziata vd., 2004). Fe(III) komplekslerinin bozulmuş oktahedral yapısı, 2-metilnaftalen'in 2-metil-1,4-naftokinona oksidasyonunda peroksit türlerini aktive eder. Muhtemel oksidasyon mekanizmasına göre; Fe(III) + H₂O₂ ortamında oluşan hidroperoksil radikali metal merkezlerine aksiyal olarak bağlanırken, Fe(III) merkezlerini Fe(II)'ye indirgemektedir. Elde edilen metal-perokso ön kompleksi, metal merkezlerine koordine edilmiş 2-metilnaftalin alt tabakalarına oksijen transferinde çok aktiftir. Fe(III) komplekslerinin bozulmuş yapıları, perokso ve substrat koordinasyonlarının koordinasyonunu hızlandırır ve oksidasyon reaksiyonunu kontrol eder (Zalomaeva vd., 2007; Kowalski vd., 2003; Shimanskaya vd 2014; Narayanan vd., 2002).



Şekil 5.24. Dönüşümler ve Seçicilikler

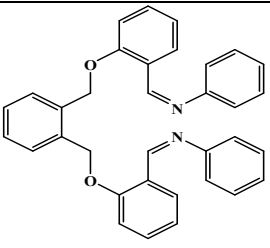
Tablo 5.17. 2MN Dönüşümleri ve 2MNQ Seçicilikleri

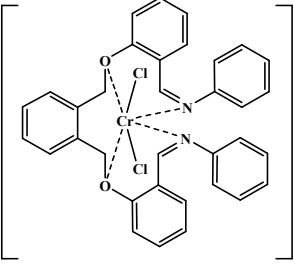
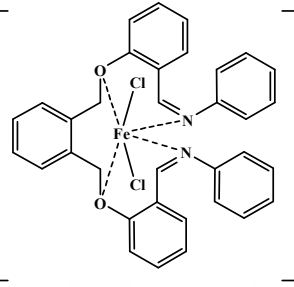
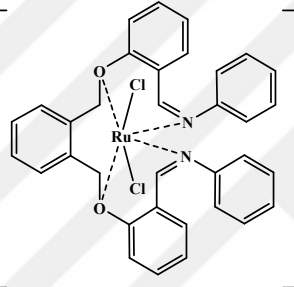
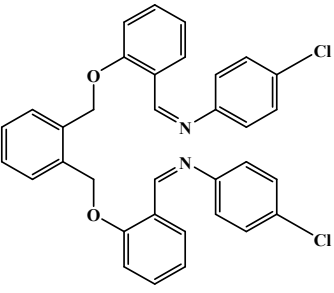
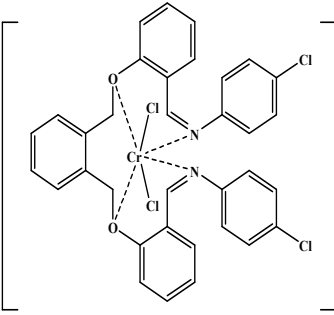
Katalizör	Dönüşümler (mol%)	Seçicilikler (mol %)
Boş	29,50	3,10
L ₆ -Fe(III)	79,11	58,54
L ₆ -Ru(III)	63,24	32,82
L ₆ -Cr(III)	39,14	10,11
L ₇ -Fe(III)	78,25	57,22
L ₇ -Ru(III)	61,36	35,81
L ₇ -Cr(III)	40,15	11,32

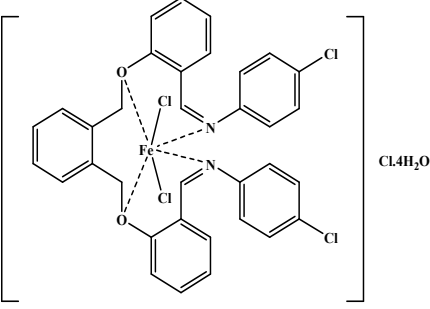
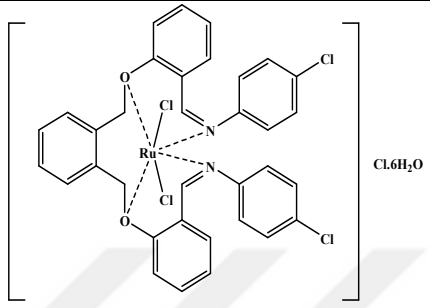
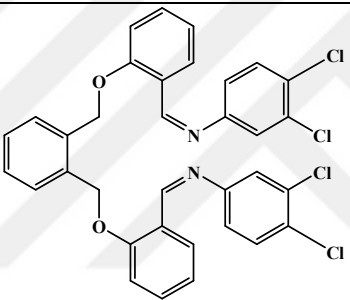
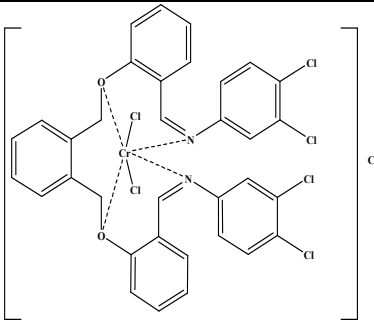
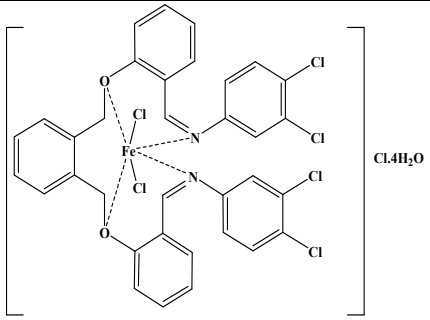
5.9. Tüm Bileşiklere Ait Kütle Spektrumların ve Fiziksel Özelliklerin Değerlendirilmesi

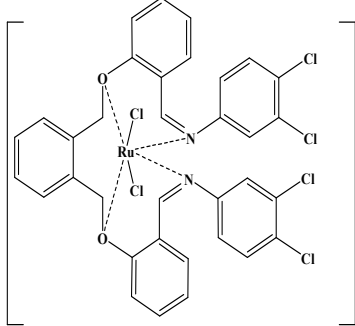
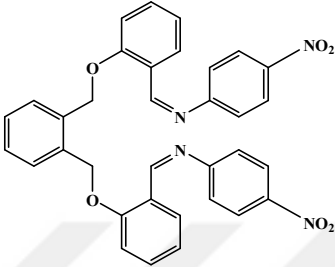
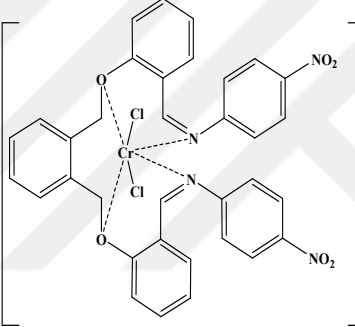
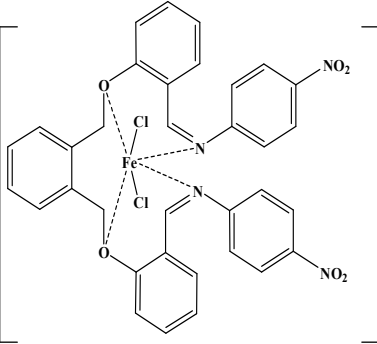
Tez kapsamında sentezlenen bütün bileşiklerin LC-MS/MS cihazı kullanılarak elektrosprey iyonizasyon yöntemi (ESI) ile kütle spektrumları alındı ve bileşiklerinin kütle spektrumları, bu bileşiklerin molekül ağırlıklarını doğrular niteliktedir. Elementel analiz sonuçları incelendiğinde sentezlenen tüm bileşikler için önerilen yapı ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Sentezlenen kompleksler tamamen orijinal olup, moleküler yapıları **Tablo 5.18**'de verilmiştir. Orijinal bileşiklerin verimleri, erime noktaları, renkleri ve kapalı formülleri **Tablo 5.19**'de, elementel analiz verileri **Tablo 5.20**'de verilmiştir.

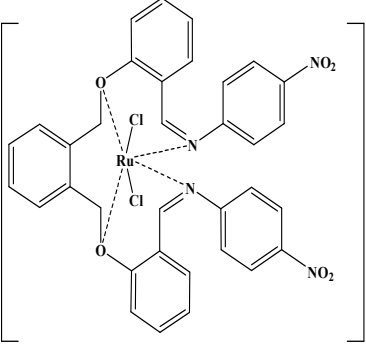
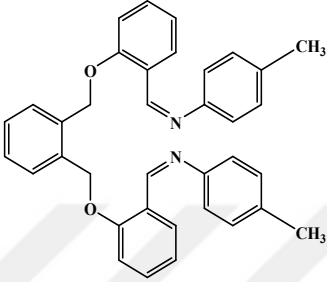
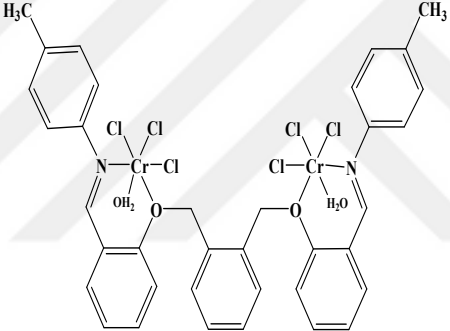
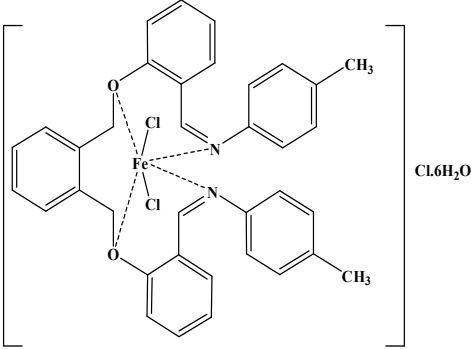
Tablo 5.18. Sentezlenen Bileşiklerin Molekül Yapısı ve Literatürdeki Yeri

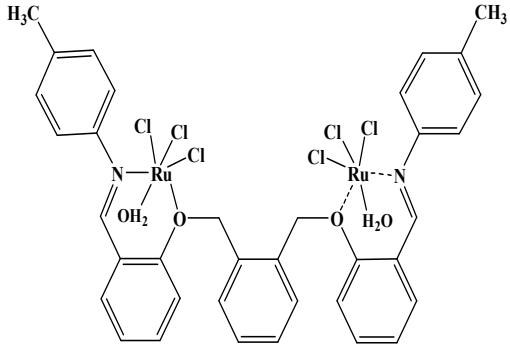
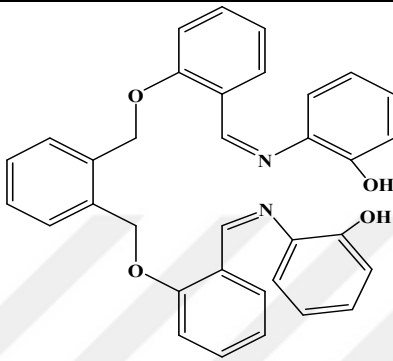
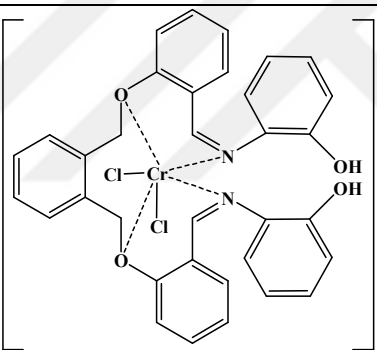
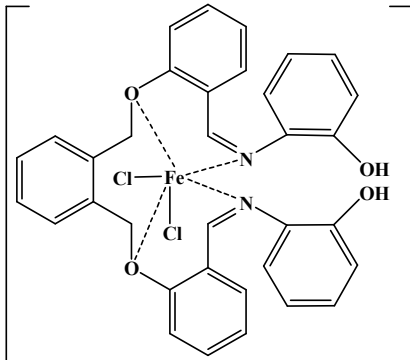
Kod Adı	Molekül Yapısı	Literatür
L ₁		Orjinal

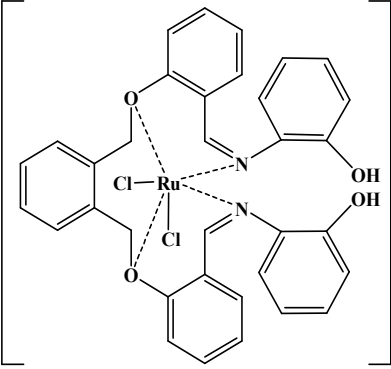
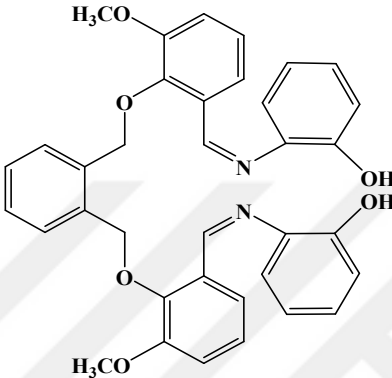
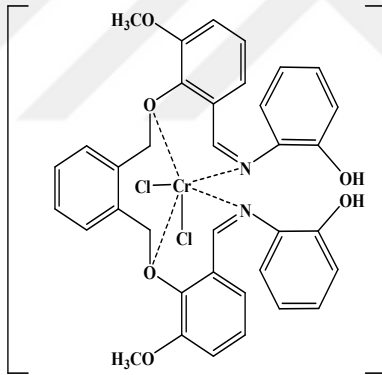
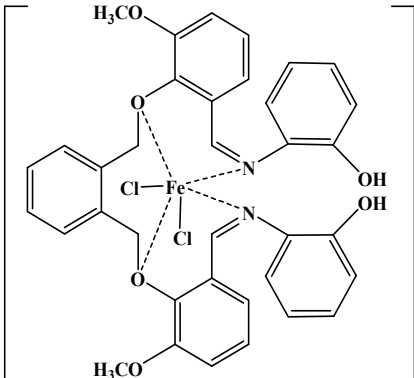
L₁-Cr	 <p style="text-align: right;">Cl₄H₂O</p>	Orjinal
L₁-Fe	 <p style="text-align: right;">Cl₄H₂O</p>	Orjinal
L₁-Ru	 <p style="text-align: right;">Cl₄H₂O</p>	Orjinal
L₂		Orjinal
L₂-Cr	 <p style="text-align: right;">Cl₄H₂O</p>	Orjinal

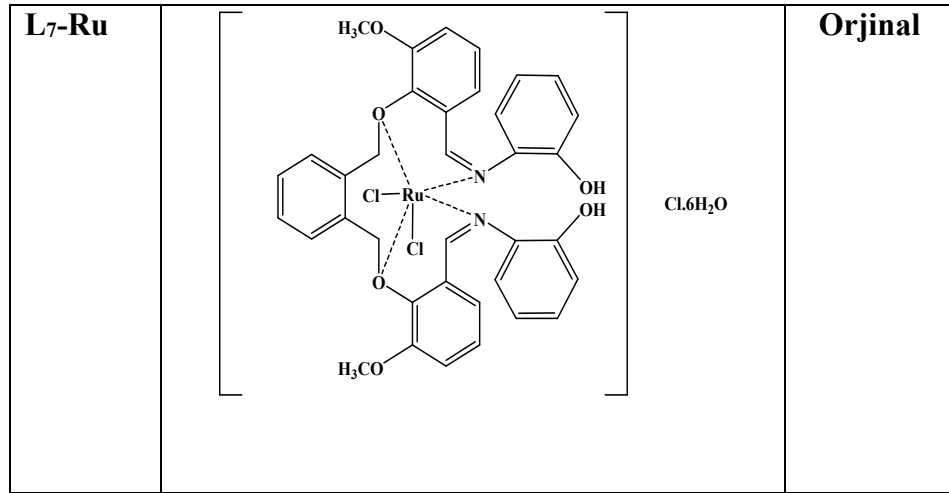
L₂-Fe		Orjinal
L₂-Ru		Orjinal
L₃		Orjinal
L₃- Cr		Orjinal
L₃-Fe		Orjinal

L₃-Ru		Orjinal
L₄		Orjinal
L₄-Cr		Orjinal
L₄- Fe		Orjinal

L₄-Ru		Orjinal
L₅		Orjinal
L₅- Cr		Orjinal
L₅-Fe		Orjinal

L₅-Ru		Orjinal
L₆		Orjinal
L₆-Cr	 <p style="text-align: right;">Cl.4H₂O</p>	Orjinal
L₆-Fe	 <p style="text-align: right;">Cl.H₂O</p>	Orjinal

L6-Ru		Orjinal
L7		Orjinal
L7-Cr		Orjinal
L7-Fe		Orjinal



Tablo 5.19. Sentezlenen Bileşiklerin; Kapalı Formülleri, Verimleri, Erime Noktaları ve Renkleri

Kod	Sentezlenen bileşikler	Verim %	Erime Noktası	Renk
L ₁	(C ₃₄ H ₂₈ N ₂ O ₂)	76	115-117 °C	Beyaz
L ₁ -Cr	Cr(L ₁)Cl ₂]Cl·4H ₂ O	28	Bozunma>116°C	Hardal Sarısı
L ₁ -Fe	Fe(L ₁)Cl ₂]Cl·4H ₂ O	45	Bozunma>150°C	Koyu kahverengi
L ₁ -Ru	[Ru(L ₁)Cl ₂]Cl·4H ₂ O	41	147-154 °C	Koyu kahverengi
L ₂	(C ₃₄ H ₂₆ Cl ₂ N ₂ O ₂)	75	118-120 °C	Beyaz
L ₂ -Cr	[Cr(L ₂)Cl ₂]Cl·4H ₂ O	82	Bozunma>130°C	Hardal Sarısı
L ₂ -Fe	[Fe(L ₂)Cl ₂]Cl·4H ₂ O	60	156-65 °C	Koyu Sarı
L ₂ -Ru	[Ru(L ₂)Cl ₂]Cl·6H ₂ O	43	Bozunma>149°C	Bordo Kahverengi
L ₃	(C ₃₄ H ₂₄ Cl ₄ N ₂ O ₂)	78	123-125 °C	Beyaz
L ₃ -Cr	[Cr(L ₃)Cl ₂]Cl·4H ₂ O	38	142-145 °C	Koyu Turuncu
L ₃ -Fe	[Fe(L ₃)Cl ₂]Cl·4H ₂ O	32	160-165 °C	Turuncu
L ₃ -Ru	[Ru(L ₃)Cl ₂]Cl·6H ₂ O	52	161-163 °C	Kahverengi
L ₄	C ₃₄ H ₂₆ N ₄ O ₆	80	188-190 °C	Sarı
L ₄ -Cr	[Cr(L ₄)Cl ₂]Cl·H ₂ O	26	115-118 °C	Sarı
L ₄ -Fe	[Fe(L ₄)Cl ₂]Cl·2H ₂ O	56	157-159 °C	Koyu Sarı
L ₄ -Ru	[Ru(L ₄)Cl ₂]Cl	71	112-116 °C	Siyah kahverengi
L ₅	C ₃₆ H ₃₂ N ₂ O ₂	60	105-107°C	Acık sarı
L ₅ -Cr	[Cr ₂ (L ₅)Cl ₆ (H ₂ O) ₂]	35	Bozunma>153°C	Yeşil

L₅-Fe	[Fe(L ₅)Cl ₂]Cl·6H ₂ O	46	144-148 °C	Koyu Sarı
L₅-Ru	[Ru ₂ (L ₅)Cl ₆ (H ₂ O) ₂]	30	Bozunma>185°C	Siyah
L₆	C ₃₄ H ₂₈ N ₂ O ₄	70	135-137 °C	Sarı
L₆-Cr	[Cr(L ₆)Cl ₂]Cl·4H ₂ O	90	Bozunma>125°C	Koyu Sarı
L₆-Fe	[Fe(L ₆)Cl ₂]Cl·H ₂ O	86	167-169°C	Siyah
L₆-Ru	[Ru(L ₆)Cl ₂]Cl·H ₂ O	87	169-172°C	Koyu Siyah
L₇	C ₃₆ H ₃₂ N ₂ O ₆	66	106-108 °C	Beyaz
L₇-Cr	[Cr(L ₇)Cl ₂]Cl·5H ₂ O	86	93-95 °C	Kahverengi
L₇-Fe	[Fe(L ₇)Cl ₂]Cl·6H ₂ O	55	110 -112°C	Siyah
L₇-Ru	[Ru(L ₇)Cl ₂]Cl·6H ₂ O	64	139-142 °C	Siyah

Tablo 5.20. Sentezlenen Bileşiklerin Kapalı Formülleri ve Elemental Analiz Sonuçları

Kod	Kapalı Formül ve Mol Kütleleri (g/mol)	Elementel Analiz % Teorik (% Bulunan)		
		C	H	N
L₁	C ₃₄ H ₂₈ N ₂ O ₂ (496,6 g/mol)	82.23(81.15)	5.68 (5.69)	5.64 (5.91)
L₁-Cr	C ₃₄ H ₃₆ Cl ₃ CrN ₂ O ₆ (727,01 g/mol)	56.17(57.18)	4.99 (5,29)	3.85 (3,42)
L₁-Fe	C ₃₄ H ₃₆ Cl ₃ FeN ₂ O ₆ (730,86 g/mol)	55.87(56,54)	4.96 (4,94)	3.83 (3,30)
L₁-Ru	C ₃₄ H ₃₆ Cl ₃ N ₂ O ₆ Ru (776,09 g/mol)	52.62(52,64)	4.68 (4,08)	3.61 (4,17)
L₂	C ₃₄ H ₂₆ Cl ₂ N ₂ O ₂ (565,49 g/mol)	72.21(71.92)	4.63 (4.46)	4.95 (5.12)
L₂-Cr	C ₃₄ H ₃₄ Cl ₅ CrN ₂ O ₆ (795,9 g/mol)	51.31(51,48)	4.31(4,41)	3.52 (3,30)
L₂-Fe	C ₃₄ H ₃₄ Cl ₅ FeN ₂ O ₆ (799,75 g/mol)	51.06(50,47)	4.29 (3,42)	3.50 (3,43)
L₂-Ru	C ₃₄ H ₃₈ Cl ₅ N ₂ O ₈ Ru (881,01 g/mol)	46.35(45,38)	4.35 (3,04)	3.18 (4,82)
L₃	C ₃₄ H ₂₄ Cl ₄ N ₂ O ₂ (634,38 g/mol)	64.37(63.94)	3.81 (3.72)	4.42 (4.42)
L₃-Cr	C ₃₄ H ₂₄ Cl ₇ CrN ₂ O ₂ (792,73 g/mol)	51.51(52,85)	3.05 (3,93)	3.53 (2,99)
L₃-Fe	C ₃₄ H ₃₂ Cl ₇ FeN ₂ O ₆ (868,64 g/mol)	47.01(47,46)	3.71 (2,97)	3.22 (3,14)
L₃-Ru	C ₃₄ H ₃₆ Cl ₇ N ₂ O ₈ Ru	42.99(42,39)	3.82 (3,70)	2.95 (3,55)

	(913,87 g/mol)			
L4	C ₃₄ H ₂₆ N ₄ O ₆ (586,19 g/mol)	72.21(71.92)	4.63(4.46)	4.95 (5.12)
L4-Cr	C ₃₄ H ₂₈ Cl ₃ CrN ₄ O ₇ (762,96 g/mol)	53.52(54,79)	3.70(4,27)	7.34 (6,38)
L4-Fe	C ₃₄ H ₃₀ Cl ₃ FeN ₄ O ₈ (784,83 g/mol)	52.03(52.42)	3.85(3.61)	7.14 (6.74)
L4-Ru	C ₃₄ H ₂₆ Cl ₃ N ₄ O ₆ Ru (794,02 g/mol)	51.43 (52,54)	3.30(3,98)	7.06 (7,12)
L5	C ₃₆ H ₃₂ N ₂ O ₂ (524,65 g/mol)	82.41(82.76)	6.15(6.18)	5.34 (5.26)
L5-Cr	C ₃₆ H ₃₆ Cl ₆ Cr ₂ N ₂ O ₄ (877,39 g/mol)	49.28(48.52)	4.1 (4.82)	3.19 (3.05)
L5-Fe	C ₃₆ H ₄₄ Cl ₃ FeN ₂ O ₈ (794,95 g/mol)	54.39(53,89)	5.58(4,34)	3.52 (3,36)
L5-Ru	C ₃₆ H ₃₆ Cl ₆ N ₂ O ₄ Ru ₂ (973,89 g/mol)	43.32(44,09)	3.72(3,75)	2.87 (3,49)
L6	C ₃₄ H ₂₈ N ₂ O ₄ (528,6 g/mol)	77.25(76.51)	5.34(5.23)	5.30 (5,46)
L6-Cr	C ₃₄ H ₃₆ Cl ₃ CrN ₂ O ₈ (708,82 g/mol)	53.80(53.83)	4.78 (5.30)	3.69 (3.33)
L6-Fe	C ₃₄ H ₃₀ Cl ₃ FeN ₂ O ₅ (708,82 g/mol)	57.61(57.85)	4.27(3.98)	3.95 (3.79)
L6-Ru	C ₃₄ H ₃₀ Cl ₃ N ₂ O ₅ Ru (754,04 g/mol)	54.16(53.95)	4.01 (4.07)	3.72 (3.81)
L7	C ₃₆ H ₃₂ N ₂ O ₆ (588,65 g/mol)	73.45(73,28)	5.48(5,49)	4.76 (4,82)
L7-Cr	C ₃₆ H ₄₂ Cl ₃ CrN ₂ O ₁₁ (837,08 g/mol)	51.65(51.18)	5.06(5.059)	3.35 (3.52)
L7-Fe	C ₃₆ H ₄₄ Cl ₃ FeN ₂ O ₁₂ (858,94 g/mol)	50.34(49,37)	5.16 (4.06)	3.26 (3.31)
L7-Ru	C ₃₆ H ₄₄ Cl ₃ N ₂ O ₁₂ Ru (904,17 g/mol)	47.82(47.43)	4.90 (4.06)	3.10 (3.25)

Tablo 5 21. Komplekslerin Manyetik Duyarlılık ve İletkenlik Ölçümleri

Kompleks	μ_{eff} (B.M)	Λ_0 ($\mu\text{S/cm}$)
L1-Cr	2,30	35.4
L1-Fe	6,29	29.9
L1-Ru	1,108	20.83
L2-Cr	3.25	38.1
L2-Fe	5.35	37.6
L2-Ru	1.23	23.9

L₃-Cr	2.60	21.63
L₃-Fe	6.12	36.7
L₃-Ru	0.82	13.83
L₄-Cr	2.91	28.57
L₄-Fe	7.51	19.36
L₄-Ru	1,51	15.26
L₅-Cr	2.65	7.25
L₅-Fe	4.42	52.8
L₅-Ru	0.870	6.6
L₆-Cr	2.50	26.40
L₆-Fe	5.81	26.86
L₆-Ru	1.33	26.33
L₇-Cr	3.14	25.56
L₇-Fe	4.52	36.82
L₇-Ru	2,50	26.56

Komplekslerinin elementel analiz sonuçları L₁, L₂, L₃, L₄, L₆, L₇ ligandlarının Cr(III), Fe(III) ve Ru(III) tuzları ile metal:ligand oranı 1:1 olacak şekilde ürünler oluşturduğunu göstermektedir. Ayrıca L₅ ligandının Cr(III) ve Ru(III) tuzları ile metal:ligand oranı 2:1, Fe(III) tuzu ile de metal:ligand oranı 1:1 olacak şekilde ürünler oluşturduğunu göstermektedir.

Elde edilen kompleks bileşiklerin katalitik çalışmalarında standartlara göre orta düzeyde etkinlik gözlenmiştir. Sonraki araştırmalarda, bu ligandların bor kompleksleri sentezlenerek, borun katalitik aktiviteye etkisinin incelenmesi planmaktadır.

KAYNAKLAR

- Abbo, H. S., Titinchi, S. J. J., Prasad, R., Chand, S. (2005). Synthesis, characterization and study of polymeric iron(III) complexes with bidentate p-hydroxy Schiff bases as heterogeneous catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **225**, 225232.
- Abdel-Latif, S. A., Hassib, H. B., Issa, Y. M. (2007). Studies on some salicylaldehyde Schiff base derivatives and their complexes with Cr(III), Mn(II), Fe(III), Ni(II) and Cu(II). *Spectrochimica Acta Part A*. **67**, 950–957
- Adam, W., Alsters, P.L., Neumann, R., Saha-Moller, CR., Seebach, D., Zhang, R. (2003). Highly efficient catalytic asymmetric epoxidation of allylic alcohols by an oxovanadium-substituted polyoxometalate with a regenerative TADDOL-derived hydroperoxide. *Organic Letters*. **5**, 725-728
- Ak, B., Aydemir, M., Ocak, Y.S., Durap, F., Kayan, C., Baysal, A., Temel, H. (2014). Readily available ferrocenyl-phosphinite ligands for Ru(II)-catalyzed enantioselective transfer hydrogenation of ketones and fabrication of hybrid heterojunctions. *Inorganica Chimica Acta*, **409**, 244–253.
- Alaghaz, A. N. M. A., Bayoumi, H.A. (2013). Synthesis, Spectral Properties and Potentiometric Studies on Some Metal Schiff Base Complexes Derived from 4-chlorophenyl-2-aminothiazole. *International Journal of Electrochemical Science*. **8**, 11860–11876.
- Alkaya Alkan, Z., İlkimen, H., Yenikaya, C., Kaygısız, Y., Bülbül, M., Tunç, T., Sarı, M. (2017). A novel proton transfer salt of 2-amino-6- sulfamoylbenzothiazole and its metal complexes: the evaluation of their inhibition effects on human cytosolic carbonic anhydrases, *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, **32**, 231-239.

Appukutti, K., Rengan, R., Nattamai, B. (2015). Synthesis and molecular structure of ruthenium(III) benzoylhydrazone complexes: Substituents effect on transfer hydrogenation of ketones, *Journal of Organometallic Chemistry*. **788**, 49-57.

Anastasiadis, N., Bilis, G., Plakatouras, J.C., Raptopoulou, C.P., Psycharis, V., Beavers, C., Teat, S.J., Louloudi, M., Perlepes, S.P. (2013). Iron(III) chloride–benzotriazole adducts with trigonal bipyramidal geometry: *Spectroscopic, structural and catalytic studies*, **64**, 189–202.

Anunziata, O. A., Beltramone, A. R., Cussa, J. (2004). Studies of Vitamin K₃ synthesis over Ti- containing mesoporous material. *Applied Catalysis A: General*, **270**, 77

Arends, W.C.E., Sheldon, R.A., Wallau, M., Schuchardt, U. (1997). *Angewandte Chemie International Edition in English*. **36**, 1144–1163.

Azadbakht, R., Rashidi, S. (2014). A new fluorescent chemosensor for Al³⁺ ion based on schiff base naphthalene derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **127**, 329–334.

Azadbakht, R., Khanabadi, J. (2013). A highly sensitive and selective off–on fluorescent chemosensor for Al³⁺ based on naphthalene derivative. *Inorganic Chemistry Communications*. **30**, 21–25.

Aziz, A. A. A., Salem, A. N. M., Sayed, M. A., Aboaly, M. M. (2012). Synthesis, structural characterization, thermal studies, catalytic efficiency and antimicrobial activity of some M(II) complexes with ONO tridentate Schiff base N-salicylidene-o-aminophenol (saphH₂), *Journal of Molecular Structure*, **1010**, 130–138.

Bakırdere, E.G., Fellah, M.F., Canpolat E., Kaya M., and Gür, S. (2016). Design, synthesis, characterization and antibacterial and antifungal activity of a new 2-*{(E)-[(4-aminophenyl)imino]-methyl}*-4,6-dichlorophenol and its complexes with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II): An experimental and DFT study. *Journal of the Serbian Chemical Society*. **81**, 1–7.

Balue, J., Bayon, J.C. (1999). Hydroformylation of Styrene Catalyzed by a Rhodium Thiolate Binuclear Catalyst Supported on aCationic Exchange Resin. *Journal Catalysis A: Chemical*. **137**, 193

Banaei, A., Rezazadeh, B. (2013). Epoxidation of cyclooctene by host (nanocavity of zeolite-Y) guest (copper(II) complexes with 16- and 17-membered diaza dioxo macrocyclic Schiff bases) nanocomposite materials, *Journal of Coordination Chemistry*. **66**, 2129–2140.

Baran, T., Karaoglu, K., Serbest, K., Ağır, H., Sandallı, C., Değirmencioglu, İ. (2013). Studies on synthesis, structure, and DNA cleaving of homo-dinuclear Mn(II), Cu(II), Ni(II), and Zn(II) complexes with a heterocycle-based macrocyclic Schiff base. *Monatshefte für Chemie*. **144**, 1107–1115.

Baumeister, P., Studer, M., F. (1997). Roessler in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 5, Ertl, G., Knozinger, H., Weitkamp (Eds.), WileyVCH, **2252**, New York

Bekaroğlu, Ö. (1972). *Koordinasyon Kimyası*. Kurtuluş Matbası, İstanbul.

Berndt, T., Boge, O., Heintzenberg, J. (2003). From Atmospheric Research to an Industrial Process: The Formation of Propylene Oxide *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **42**, 2870.

Burger, K., Ruff, F. (1965). Infrared and Ultraviolet Spectrophotometric Study of the Dimethylglyoxime Complex of Transition Metals. *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*. **27**, 179.

Büyükuslu, H., Akdogan, M., Yildirim, G., Parlak, C. (2010). Ab initio Hartree-Fock and density functional theory study on characterization of 3-(5-Methylthiazol-2-Yldiazanyl)-2- Phenyl-1H-Indole. *Spectrochim Acta Part Mol Biomol Spectrosc*. **75**, 1362-1369.

Canpolat, E. (2003). İmin ve Oksim İçeren Ligandların Sentezi, Karakterizasyonu ve Bu Ligandların Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi. Doktora Tezi. F.Ü. *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ.

Canpolat, E., Kaya, M. (2005). Studies on mononuclear chelates Derived from substituted Schiff base ligands (part 4): synthesis and Characterization of a new 5-hydroxysalicyliden-p-aminoacetophenoneoxime and its complexes with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II). *Turkish Journal of Chemistry*. **29**, 409-415.

Canpolat, E., Ağlamış, A., Şahal, H., Kaya, M. (2016). Some Transition Metal Complexes of NO Type Schiff Base: Preparation and Characterization. Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi, *Fen Bilimleri Dergisi (CFD)*, **37**, 1300-1949

Çapan, A. (2010). 2,3-Bütandion Monooksim Grubu İçeren Schiff Bazı Ligandların Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ.

Carvalho, W.A., Varaldo, P.B., Wallau, M., Schuchardt, U. (1997). *Zeolites* **18**, 408–416.

Ceyhan, G., 2009. 4-Tert-Bütıl Ve 4- İzopropil Fenol Esaslı Polidentat Schiff Bazı Ligandları Ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Yapısal Karakterizasyonu, Alkan Oksidasyonu, Elektrokimyasal Ve Mikrobiyal Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, *Fenbilimleri Enstitüsü*. Kahramanmaraş.

Ceyhan, G., Çelik, C., Uruş, S., Demirtaş, İ., Elmastaş, M., Tümer M. (2011). Antioxidant, electrochemical, thermal, antimicrobial and alkane oxidation properties of tridentate Schiff base ligands and their metal complexes, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **81**, 184–198.

Ceylan, E., Çapan, A., Yalçın, E.P., Sönmez, M., Aygün, M. (2017). Vibrational spectroscopic and thermo dynamical property studies, Fukui functions, HOMO-LUMO, NLO, NBO and crystal structure analysis of a new Schiff base bearing phenoxy-imine group, *Journal of Molecular Structure*. **1136**, 222–230

Chattopadhyay, S., Bocelli, G., Cantoni, A. and Ghosh, A. (2006). 4'-formilbenzo-15-taç-türevlerinin ve komplekslerinin sentezi. *Inorganic Chemica Acta*. **359**, 4441-4446

Çolak, M., Demirel, N. (2008). Enantioselective nitroaldol (Henry) reaction catalyzed by chiral Schiff-base ligands. *Tetrahedron: Asymmetry*. **19**, 635–639.

Dede, B. (2007). Çok Dişli Dioksimler ve Bunların Bazı Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, İsparta.

De Vos, D.E., Knops-Gerrits, P., Parton, R.F., Weckhuysen, B.M., Jacobs, P.A., Schoonheydt, R.A. (1995). *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. **21**, 185–213.

Demirhan, F., Sarıkahya, F., Sarıkahya, Y. (1997). Reactions of tin(IV) tetrachloride with some transition metal ion Schiff base complexes. Doktora Tezi, E.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi. *Kimya Bölümü*. İzmir.

Dhara, P. K., Drew, M. G. B., Chattopadhyay P. (2006). Ruthenium (III) complexes of tetradentate NSNO pyridylthioazophenolates: Synthesis, spectral studies, crystal structure and redox properties, *Polyhedron*. **25**, 1939–1945

Djebbar, S., Benali, O., Deloume, J.P. (2001). Synthesis, Characterization and Electrochemical Behaviour of Cobalt(II) and Cobalt(III): O-2(-) Complexes, Respectively, with Linear and Tripodal Tetradentate Ligands Derived from Schiff Bases. *Journal of Molecular Structure*. **569**, 121-128

Dolaz, M., McKee, V., Uruş, S., Demir, N., Sabik, A.E., Golcu, A., Tumer, M. (2010). Synthesis, structural characterization, catalytic, thermal and electrochemical investigations of bidentate schiff base ligand and its metal complexes. *Spectrochimica Acta A*. **76**, 174-181.

Drozdak, R., Allaert, B., Ledoux, N., Dragutan, I., Dragutan, V., Verpoort, F. (2005). Ruthenium complexes bearing bidentate Schiff base ligands as efficient catalysts for organic and polymer syntheses. *Coordination Chemistry Reviews* **249**, 3055–3074.

Du, X. D., Yu, X. D. (1997). Synthesis of Catalytically Active Polymer-Bound Schiff Base Manganese Complexes for Selective Epoxidation of Unfunctionalized Olefins. *Journal of Polymer Science*. **35**, 3249-3254.

Finocchiaro, P., Consiglio, G.A., Imbrogiano, A., Failla, S. (2007). Synthesis and Characterization of New Organic Phosphonates Monomers as Flame Retardant Additives for Polymers. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. **8**, 1689-1701.

Ekmekcioglu, P., Karabocek, N., Karabocek, S., Emirik, M. (2015). Synthesis, structural and biochemical activity studies of a new hexadentate Schiff base ligand

and its Cu(II), Ni(II), and Co(II) complexes. *Journal of Molecular Structure*. **1099**, 189-196.

Erdemir, S. (2007). Schiff Bazı Ve Polimerlerinin Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi Karakterizasyonu Ve Oksidasyon Katalizörü Olarak Etkilerinin İncelenmesi. Çukurova Üniversitesi, *Fen Bilimler Enstitüsü*. Doktora Tezi, Adana.

Er, M., Sancak, K., Değirmencioğlu, I., Serbest, K. (2008). Binuclear transition metal complexes of a novel lateral N methylthiosemicarbazone through the central ethylene bridge: Synthesis, structural characterization and the response of ligand molecule to different solvent media. *Journal of Molecular Structure*. **882**, 35–46.

Farrauto, R. J., Bartholomew, C. H. (2005). Fundamentals of Industrial Catalytic Processes. 561-627p.

Fessenden, R.J., Fessenden, J.S., Logue, M.W. (2001). Organik Kimya. 6.Baskı. Güneş Yayıncılık. Ankara

Florea, M., Marin R. S., Palaşanu, F. M., Neatu, F., Pârvulescu, V. I (2014) Mesosstructured vanadia–alumina catalysts for the synthesis of vitamin K₃. *Catal Today*. **254**, 29

Gönül, İ. (2011). 4-Br-, 4-Etil- ve 4-Cl- Formil Fenol Esaslı Polidentat Schiff Bazı Ligandları ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Yapısal karakterizasyonu, Alkan oksidasyonu, Elektrokimyasal ve Antimikrobiyal Özelliklerinin İncelenmesi, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans tezi. Sütçü İmam Üniversitesi *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kahramanmaraş.

Güler, E. (2013). Katı Destekli N₂O₄ Tipindeki Schiff Baz Ligandları ve Metal Komplekslerinin Sentezi Karakterizasyonu, Alkan Oksidasyonu ve Epoksidasyon Tepkimelerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tez, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kahramanmaraş

Gürel, Z. (2001). Katalizörlerin Hazırlanması ve Endüstrideki Kullanışları. Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul

Grigoropoulou, G., Clark, J.H., Elings, J.A. (2003). Recent developments on the epoxidation of alkenes using hydrogen peroxide as an oxidant. *Green Chemistry*, **5**, 1-7.

Graham Solomons, T.W. and Fryhle, C.B., (2002). Organik Kimya, Literatür Yayıncılık Dağıtım (Çeviri Editörleri: Okay, G. ve Yıldırım, Y.), Birinci Baskı, İstanbul.

Geary, W J. (1971). The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds. *Coordination Chemistry Reviews*. **7**, 81-122.

Gupta KC, Sutar Ak (2008) Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. **252**, 1420.

Haoa Y.C., Zhanga, X., Chena, Y. (2014). Photorelease of La³⁺ with turn-on fluorescent detection. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **289**, 47–52.

Hayashi, H., Mizuguchi, H., Kagamiyama, H. (1998). The Imine-Pyridine Torsion of the Pyridoxal-5 Schiff Base of Aspartate Amino Transferase. *Biochemistry*. **43**, 15076-15085.

Hermann, W.A., Volker, P.W.B., Cristian, W.K.G., Manja, G., Claus, P.R., Thomas, W., (2001). Synthesis, Structure and Catalytic Application of Palladium(II) Complexes Bearing N-Heterocyclic Carbenes and Phosphines, *Journal of Organometal Chemistry*. **616**, 617-618.

İskender, A. (2010). 4-metil, 4-metoksi fenol esaslı polidentat Schiff baz ligandları ve metal komplekslerinin sentezi, yapısal karakterizasyonu, alkan oksidasyonu, elektrokimyasal ve mikrobiyal özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi *Fen Bilimleri*. Kahramanmaraş

Islam, S.k.M., Paul, S., Roy A.S., Banerjee, S., Ghosh, K., Dey, R.C., Santra, S. C. (2013). Catalytic activity of an iron(III) Schiff base complex bound in a polymer resin, *Transition Metal Chemistry*. **38**, 675–682.

İlhan, S., Temel, H., Sunkur, M., Tekin, İ. (2008). synthesis, structural characterization of new macrocyclic schiff base derived from 1,6 bis (2-formylphenyl)hexane and 2,6-diaminopyridine and its metal complexes. *Indian Journal of chemistry* **47**, 560-564.

Jacob, M., Bhattacharya, P.K., Ganeshpure, P.A., Satish, S., Sivaram, S. (1989). Epoxidation of Alkenes Catalyzed by Iron (III) Schiff Base Chelates. A Monooxygenase Model. *Bulletin of the Chemistry. Society of. Japan.* **62**, 1325- 1327.

Kale, C. (2004). ON Tipindeki Schiff bazlarının Susuz Çözücülerde Bazı Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi. *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

Kali Dey, B., Dutta, J., Drew M.G.B., Bhattacharya, S. (2014). Chloro-ruthenium complexes with carbonyl and N-(aryl)pyridine-2- aldimines as ancillary ligands. Synthesis, characterization and catalytic application in CeC cross-coupling of arylaldehydes with arylboronic acids. *Journal of Organometallic Chemistry.* **750**, 176-184.

Karabocek, N., Karabocek, S., Mazlum, H., Degirmencioglu, I., Serbest, K. (2004). Synthesis and Characterization of Cu(II) Complexes of Two Ligands Derived from Malonyl Dichloride. *Turkish Journal of Chemistry.* **28**, 87–94.

Karaoglu, K., Baran, T., Serbest, K., Er, M., Degirmencioglu, I. (2009). Two novel macroacyclic schiff bases containing bis-N₂O₂ donor set and their binuclear complexes: synthesis, spectroscopic and magnetic properties. *Journal of Molecular Structure.* **922**, 39–45.

Karahan, A., Yardan, A., Yahsi, Y., Kara, H., Kurtaran, R. (2013). N₂O₂ Tipi Schiff Bazı Ligandı ile Sentezlenen Cu(II) Kompleksinin X-Işını Yapısı ve Termal Özelliği. *SDU Journal of Science (E-Journal).* **8 (2)**, 163-174.

Kaya, İ., Çulhaoğlu, S. (2012). Syntheses and characterizations of oligo(azomethine ether)s derived from 2,2'-[1,4-enylenebis(methyleneoxy)]dibenzaldehyde and from 2,2'-[1,2-phenylenebis(methyleneoxy)]dibenzaldehyde. *Chinese Journal of Polymer Science.* **5**, 682–693.

Kaya, İ., Yıldız, M. ve Koyuncu, S. (2002.) The synthesis and characterization of new oligo(polyether)s with Schiff base type. *Synthetic Metals*, **128**, 267–272.

Keleş, M., Aydın, Z., Serindağ, O. (2007). Synthesis of palladium complexes with bis(diphenylphosphinomethyl)amino ligands: A catalyst for the Heck reaction of aryl halide with methyl acrylate, *Journal.of Organometal. Chemistry.* **692**, 1951-1955.

Kholdeeva, O.A., Zalomaeva, O.V., Sorokin, A.B., Ivanchikova, I.D., Pina C.D., Rossi M. (2007). New Routes to Vitamin K₃, *Catal.Today*, **121**, 58-64.

Kim, J., Lindoy L. F., Ahn, T.H., Choi, G.S. (2004). New N₂O₂ and N₂O₃ Macrocycle Ligands Incorporating p-Xylyl Groups. *Synthetic Communications*. **34**, 3653–3659.

Kumar Naik, K.H., Selvaraj, S., Naik, N. (2014). Metal complexes of ONO donor Schiff base ligand as a new class of bioactive compounds; Synthesis, characterization and biological evolution. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **131**, 599–605.

Kowalski, J., Plosynska, J., Sobkowiak, A. (2003). Iron(III)-Induced Activation of Hydrogen Peroxide for Oxidation 2-Methylnaphthalene in Glacial Acetic Acid, *Catalysis Communications*, **4**, 603-608.

Lin, L-K., Wu, C-S., Su, W-C., Liu, Y-L. (2013). Diethylphosphonate-Containing Benzoxazine Compound as a Thermally Latent Catalyst and a Reactive Property Modifier for Polybenzoxazine-Based Resins, *journal of polymer science Part A. Polymer chemistry*, **51**, 3523–3530.

Li-Juan, C., Fu-Ming, M., Guang-Xing, L. (2009). Co(II) Schiff base complexes on silica by sol-gel method as heterogeneous catalysts for oxidative carbonylation of aniline. *Catalysis Communication*. **10**, 981 -985.

Luque R., Badamali, S.K., Clark, J.H., Fleming, M., Macquarrie, D.J. (2008) . Controlling selectivity in catalysis: selective greener oxidation of cyclohexene under microwave conditions, *Applied Catalysis A: General*. **341**, 154–159.

Mahmudov, K.T., Kopylovich, M.N., Haukka, M., Mahmudova, G.S., Esmaeila, E.F., Chyragov, F.M., Pombeiro, A.J.L. (2013). Aqua complex of iron(III) and 5-chloro-3-(2-(4,4-dimethyl-2,6-dioxocyclohexylidene)hydrazinyl)- 2-hydroxybenzene sulfonate: Structure and catalytic activity in Henry reaction. *Journal of Molecular Structure*. **1048**, 108–112.

Manonmani, J., Kandaswamy, M., Narayanan, V., Thirumurugan, R., Shanmuga Sundura Raj, S., Shanmugam, G., Ponnuswamy, M.N., Fun, H.K. (2001). Synthesis

of copper(II) and nickel(II) complexes using compartmental ligands: X-ray, electrochemical and magnetic studies, *Polyhedron*, **20**, 3039-3048.

Martell, A.E, Calvin, M. (1958). GMBH. Weinheim, Germany: Die Chemie der Metallchelate Verbindungen. Verlag Chemie. **576**.

Muhsir, S. (2012). Yeni bir schiff bazı ve Cu(II), Ni(II), Co(II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*. Trabzon.

Naeimi, H., Tarazian, R. (2014). Efficient and Facile Catalyst-free One-Pot Synthesis and Characterization of Some Novel Bis(2-benzothiazole) Derivatives, *Journal of Heterocyclic Chemistry*. **51**, 566

Natsagdorj, A., Bilge, S., Akduran, N., Hökelek, T., Kılıç, Z. (2002). Diasetilmonoksim Schiff bazının sentezi ve bazı metal komplekslerinin incelenmesi Yüksek Lisans Tezi Kimya Anabilim Dalı. *Journal of Molecular Structure*. **611**, 169-178.

Narayanan, S., Murthy, KVVSBSR., Reddy, K., Premchander, N. A. (2002) A novel and environmentally benign selective route for Vitamin K₃ synthesis. *Applied Catalysis A: General*. **228**, 161.

Nicholas, E., Leadbeater., Maria, M. (2002). Preparation of Polymer supported Ligands and metal Complexes for Use in Catalysis, *Chemistry. Reviews*. **102**, 3217-3274

Odabaşıoğlu, M., Albayrak, Ç., Özkanca, R., Aykan, F.Z., Lonecke, P. (2007). Some Polyhydroxy Azo–azomethine Derivatives of Salicylaldehyde: Synthesis, characterization, Spectroscopic, Molecular Structure and Antimicrobial Activity Studies. *Journal of Molecular Structure*. **840**, 71-89

Othmer, K.. (1965). Encyclopedia of Chemical Technology. **8**, 238-289.

Pasa, S., Gürler, N., Temel, H., Rafikova, K., Aydemir, M. (2017). Developments in transfer hydrogenations of aromatic ketones catalyzed by boron compounds. *Journal of Coordination Chemistry*. **8**, 70

- Parida, K.M., Sahoo, M., Singha, S. (2010). Synthesis and characterization of a Fe(III)-Schiff base complex in a Zn-Al LDH host for cyclohexane oxidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **329**, 7–12.
- Patai, S. (1970). Chemistry of The Carbon- Nitrogen Double Bound. *New York: Wiley*. **47s**.
- Paul, P.P., (1999). *Prog. Inorganic. Chemistry*. **48**, 457–463
- Pesek, J.J., Frost, J.H. (1974). Synthesis of imines from aromatic aldehydes and aliphatic amines in aqueous solution. *Synthetic Communications*. **4(6)**, 367-372.
- Petrucci, R .H., Harwood, W .S., Herring, F .G. (2002) . Genel Kimya 2 .*Palme yayıncılık*, **953**, Ankara
- Pfeiffer, P., Breith, E., Lübke, E., Tsumaki, T. (1993). Tricyclische orthokondensierte nobenvolen zringe. *Liebigs Annalen der Chemie*. **503**, 84-127
- Pines, H. (1981). The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions. *Acedemic Pres, Inc*. **213-230 p**. London.
- Pramanik, A.K., Mondal, T.K. (2014). Ruthenium(III) complexes with tetradentate NSNO donor ligand: Synthesis, electronic structure, catalytic activity and DFT calculation, *Inorganica Chimica Acta*. **411**, 106–112.
- Prabhu, R.N., Ramesh, R. (2012). Synthesis, structural characterization, electrochemistry and catalytic transfer hydrogenation of ruthenium(II) carbonyl complexes containing tridentate benzoylhydrazone ligands. *Journal of Organometallic Chemistry*. **718**, 43-51
- Purushothaman, S., Raghunathan, R. (2009). Stereoselective synthesis of oxazolidine, hexahydropyrrolo [2,1-b] oxazole, and tetrahydro-2H-oxazolo [3,2-c] thiazole grafted macrocycles through intramolecular 1,3-dipolar cycloaddition reaction. *Tetrahedron Letters*. **50**, 6848–6850.
- Rajakumar, P., Murali, V. (2004). Dioxastilbenophanes—synthesis and charge transfer complexation studies, *Tetrahedron*, **60**, 2351–2360
- Rajakumar, P., Padmanabhan, R., Ramprasath, C., Mathivanan, N., Silambarasan, V., Velmurugan, D. (2013). Synthesis, Antimicrobial Activity, and Molecular

Docking Study of Some Novel Cyclophanes with Imino Intra-Annular Functionality. *Aust. Journal of Chemistry*. **66**, 84–92.

Rajsekhar, G., Rao, C.P., Saarenketo, P., Nattinenb, K., Rissanen, K. (2004). Complexation behaviour of hexadentate ligands possessing N₂O₄ and N₂O₂S₂ cores: differential reactivity towards Co(II), Ni(II) and Zn(II) salts and structures of the products. *New Journal of Chemistry*. **28**, 75-84.

Retcher, B., Costa, J.S., Tang, J., Hage, R., Gamez, P., Reedijk, J. (2008). Unexpected high oxidation of cyclohexane by Fe salts and dihydrogen peroxide in acetonitrile, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry*, **286**, 1–5

Reyes-Marquez, V., Sanchez, M., Höpfl, H., Lara K.O. (2009). Synthesis and structural characterization of 18-, 19-, 20- and 22-membered Schiff base macrocycles. *Inclusion Phenomena Macroscopic Chemistry*. **65**, 305–315.

Rsmussen, J.C., Toftlund, H., Nivorzhkin, A.N., Bourasse, J., Ford P.C. (1996). Luminescent Tetranuclear Copper(I) Clusters Containing Tetradentate NS Schiff Base Ligands. X-Ray Crystal Structure of Cu₄L₂ (L=N,N'-(2,2'-Diphenyl)-Bis(1,3-Diphenyl-4-İminomethyl-5-Thiopyrazole), *Inorganica Chimica Acta*, **251**, 291-298.

Sahin, D., Hayvali, Z. (2012). Syntheses, spectroscopic characterization and metal ion binding properties of benzo-15-crown-5 derivatives and their sodium and nickel(II) complexes. *Inclusion Phenomena Macroscopic Chemistry*. **72**, 289–297

Sakallıoğlu, H. (2013) Manyetik nanopartiküller üzerine desteklenmiş Schiff bazı türevi metal komplekslerinin sentezleri ve katalitik etkinliklerinin incelenmesi, Çukurova Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana.

Sarioğlu, A. O., Ceylan, Ü., Yalçın, Ş. P., Sönmez, M., Ceyhan, G., Aygün, M. (2016). Synthesis of a new ONNO donor tetradentate schiff base ligand and binuclear Cu(II) complex: Quantum chemical, spectroscopic and photoluminescence investigations. *Journal of Luminescence*. **176**, 193–201

Serbest, K., Karaoğlu, K., Erman, M., Er, M., Değirmencioğlu, İ. (2010) . Synthesis, characterization and properties of tetra((1-hydroxyimino-methylnaphthalen-2-yloxy)methyl)ethene and its homo-dinuclear metal complexes: A combined

experimental and theoretical investigation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **77**, 643–651.

Schuchardt, U., Cardoso, D., Sercheli, R., Pereira, R., Da Cruz, R.S., Guerreiro, M.C., Suresh, A.K., Sharma, M.M., Sridhar, T. (2000). *Industrial Engineering Chemistry. Resiews*. **39**, 3958–3997

Shimanskaya, E., Doluda, V., Sulman, M., Matveeva, V., Sulman, E. (2014) Catalytic syntheses of 2-methyl-1,4-naphthoquinone in conventional solvents and supercritical carbon dioxide. *Chemical. Engineering Journal*. **238**, 206.

Sivakumar, R., Reena, V., Ananthi N., Babu, M., Anandan, S., Velmathi, S. (2010). Colorimetric and fluorescence sensing of fluoride anions with potential salicylaldehyde based schiff base receptors, *Spectrochimica Acta Part A* **75**, 1146–1151.

Steeman, J.W.M., Kaarsemaker, S., Hofsteyn, P.J. (1961). *Chemical Engineering Science*. **14**, 139–149

Soğukömeroğulları HG., Taşkın Tok, T., Yılmaz, F., Berber, İ., Sönmez, M. (2015). Synthesis, characterization, biological studies and molecular modeling of mixed ligand bivalent metal complexes of Schiff bases based on N-Aminopyrimidine-2-one/2-thione. *Turkish Journal of Chemistry*. **39**, 497-509.

Suresh, A.K., Sridhar, T., Potter, O.E. (1988). *AIChE J*. **38**, 69–80

Taşkın, O.K., Öztürk, Ö.F., Canpolat, E. (2012). Yeni Bir Schiff Bazı ve Geçiş Metalleri ile Oluşturdukları Komplekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu. *BEÜ Fen Bilimleri Dergisi*. **1**, 34-39.

Temel, H., Çakır, Ü., Uğraş, H.İ. (2005). Synthesis and Characterization of a Novel Oxovanadium (IV) Complex and Conductometric Studies with N,N'-bis(Salicylidene)-1,2-bis-(p-aminophenoxy)ethane. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*. **34**, 819.

Travnicek, Z., Popa, I., Cajan, M., Zboril. R., Kryštof, V., Mikulík, J. (2010). The first iron(III) complexes with cyclin-dependent kinase inhibitors: Magnetic,

spectroscopic (IR, ES+ MS, NMR, 57Fe Mossbauer), theoretical, and biological activity studies. *Journal of Inorganic Biochemistry*. **104**, 405–417

Tuna, M. (2011). Poli Hidroksi Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Polimerleşebilme Özelliklerinin Araştırılması. Sakarya Üniversitesi, *Fen Bilimler Enstitüsü*. Doktora Tezi, Sakarya.

Tunalı, N.K, Özkar, S. (1999). Anorganik Kimya. Ankara: Gazi Kitapevi

Tümer, M., Aslantaş, M., Şahin E., Deligönül, N. (2008). Structural characterization and electrochemical properties of the 3,3 -5,5 -tetra-tert-butyl-4,4 -diphenoquinone. *Spectrochimica Acta Part A*. **70**, 477.

Tümer, M., Ekinci D., Tumer, F., Bulut, A., (2007). Synthesis, characterization and properties of some divalent metal (II) complexes: Their electrochemical, catalytic, thermal and antimicrobial activity studies. *Spectrochimica Acta Part A*. **67**, 916–929.

Tümer, M. (1996). Redox Aktif N-(Süstitüe) benzilamin Esaslı Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi (doktora tezi). *Y.Y.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü*, Van.

Özbülbül, E. (2006). Oligofenol Esaslı Yeni Tip Oligomer Schiff Bazlarının Sentezi ve Karakterizasyonu Yüksek Lisans Tezi. Çukurova Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana.

Özkar, S., Tunalı, N.K.(1993). Anorganik Kimya. Gazi Üniversitesi yayını,442-443s., Ankara

Urus, S., Keles M., Serindag, O. (2010). Synthesis of Silica-Supported Platinum(II) and Nickel(II) Complexes of Bis(Diphenylphosphinomethyl)Amino Ligand: Applications as Catalysts for the Synthesis of 2-Methyl-1,4- Naphthoquinone (Vitamin K3). *Journal of Inorganic Organometal Polymer*. **20**, 152–160.

Urus, S. (2008). Vitamin K₃ (2-Metil-1,4-Naftokinon)' ün Katalitik Sentezi, Çukurova Üniversitesi *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, *Doktora Tezi*, Kahramanmaraş.

Uruş, S. (2016). Synthesis of Fe₃O₄@SiO₂@OSi(CH₂)₃NHRN(CH₂PPh₂)₂PdCl₂ type nanocomposite complexes: Highly efficient and magnetically-recoverable catalysts in vitamin K3 synthesis. *Food. Chemistry*. **213**, 336.

Us, S. (2006). Çok Dişli Ligandların Yeni Koordinasyon Bileşiklerinin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi. *Fen Bilimleri Enstitüsü*. Kahramanmaraş.

Upadhyay, M. J., Bhattacharya, P. K. (1992). Epoxidation of Alkenes with Iodosylbenzene Using Mono and Binuclear Ru(III)-Schiff Base Complex Catalysts. *Journal of Molecular Catalysis*, **73**, 277-285.

Yamada, M., Araki, K. and Shiraishi, S. 1990. Oxygenation of 2,6-di-t-butylphenol catalysed by a new cobalt(II) complex [Co(babp)]: a salen analogue having higher catalytic activity, selectivity, and durability. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, **1(10)**, 2687-2690.

Yardımcı, D. (2007). 4'-FormilBenzo-15-taş-5 türevlerinin ve komplekslerinin sentezi. *Kimya Anabilim Dalı*. Yüksek Lisans Tezi. Ankara

Yazıcı, A., Karabağ, E.T. (1988). Aminoasitlerden türeyen Schiff bazlarının Metal Komplekslerinin Araştırılması. İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, *Bitirme Projesi*. İstanbul

Yılmaz Obalı, .A., Ucan, H.I. (2015). Novel dipodal Schiff base compounds: Synthesis, characterization and spectroscopic studies. *Journal of Molecular Structure*. **1081**, 74–78.

Yılmaz, I., Temel, H., Alp, H. (2008). Synthesis, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry of a new Co(III) thio Schiff-base complex with N,N0-bis(2-aminothiophenol)-1,4-bis(carboxylidene phenoxy)butane. *Polyhedron*. **27**, 125–132.

Yin, X. F, Lin, H, Jia, A. Q, Chen, Q, Zhang, Q. F (2013). “Synthesis, structural characterization, and catalytic activity of ruthenium(II) monocarbonyl complexes with bidentate Schiff base and triphenylphosphine ligands”. *Journal of Coordination Chemistry*. **18**, 3229–3240

Yube, K., Mae, K. (2005). Efficient oxidation of aromatics with peroxides under severe conditions using a microreaction system. *Chemical. Engineering. Technology*. **28**, 331.

Venturello, C., Aloisio, R.D., Bart, J.C., Ricci, M. (1985). *Journal of Molecular Catalysis*. **32**, 107–112.

Wang, X, Yin J., Shi, L., Zhang G., Song, B. (2014). Design, synthesis, and antibacterial activity of novel Schiff base derivatives of quinazolin-4(3H)-one *European Journal of Medicinal Chemistry*. **77**, 65-74

Wang, Y., Wen, X., Rong, C., Tang, S., Wu, W., Zhang, C., Liu, Y., Fu, Z. (2016). Weakly distorted 8-quinolinolato iron(III) complexes as effective catalysts for oxygenation of organic compounds by hydrogen peroxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **411**, 103–109.

Wang, Y., Fu, Z., Wen, X., Rong, C., Wu, W., Zhang, Chao., Deng, J., Dai, B., Kirk S.R., Yin, D. (2014). 8-Quinolinolato iron(III)-catalyzed oxygenation of cyclohexane with hydrogen peroxide under heating or visible light irradiation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **384**, 46– 52.

Wang, X, Yin J., Shi, L., Zhang G., Song, B. (2014). Design, synthesis, and antibacterial activity of novel Schiff base derivatives of quinazolin-4(3H)-one *European Journal of Medicinal Chemistry*. **77**, 65-74.

Wong, K.N., Colson, S.D., (1984). The FT-IR Spectra of Pyridine and Pyridine-d₅. *Journal of Molecular Spectroscopy*. **104**, 129-151

Wolfgang, A., Herrmann, J.J., Haider, R.W., Fischer. (1999). Rhenium-Catalyzed Oxidation of Arenes-an Improved Synthesis of Vitamin K₃”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **138**, 115-121

Zalomaeva, O.A., Kholdeeva, O. A., Sorokin, A. B. (2007) Preparation of 2-methyl-1,4-naphthoquinone (vitamin K₃) by catalytic oxidation of 2-methyl-1-naphthol in the presence of iron phthalocyanine supported catalyst. *Comptes Rendus. Chimie*. **10** 598

Zhao, Y., Tang, Y., Liu, W.S., Tang, Ning., Tan, M.Y. (2006). Synthesis and infrared and fluorescent properties of rare earth complexes with a new aryl amide podand, *Spectrochimica Acta Part A*. **65**, 372–377.

Zhou, G., Zhang, Z., Feng, X., Dang, B., Li, X., Sun, Y. (2012). Ionic liquids promoted the C\H oxidation of alcohols to carbonyl compounds using a new polysiloxane-supported (salen)chromium(III) catalyst. *Catalysis Communications*. **25**, 69–73

Zoubi W. A.L., Kandil, F., Chebani, M.K. (2011). The synthesis of (N₂O₂S₂) Schiff base ligands and investigation of their ion extraction capability from aqueous media, *Spectrochim.Acta Part A* **79**, 1909-1914



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı ve Soyadı: Ali ÇAPAN

Uyruğu: T.C

Doğum yeri ve Tarihi: GAZİANTEP/NİZİP, 03/05/1981

Evlilik Durumu: Evli

Telefon: 05325257361

Email: capan027@gmail.com

EĞİTİM BİLGİLERİ

	Mezun olduğu okul	Mezuniyet yılı
Doktora	Gaziantep Üniversitesi	2017
Yüksek Lisans	Firat Üniversitesi	2010
Lisans	Firat Üniversitesi	2007

İŞ TECRÜBESİ

	Görevi
2010-Halen	Akademisyen
2008-2010	Öğretmen
2007-2008	Öğretmen

YAYINLAR

A) Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

A1. Ceylan, E., Çapan, A., Yalçın, E.P., Sönmez, M., Aygün, M. (2017). Vibrational spectroscopic and thermo dynamical property studies, Fukui functions, HOMO-LUMO, NLO, NBO and crystal structure analysis of a new Schiff base bearing phenoxy-imine group, *Journal of Molecular Structure*. **1136**, 222–230

B) Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler

B1. 1st International Mediterranean Science and Engineering Congress (IMSEC 2016), October 26-28, 2016, Adana/Turkey. New Two Schiff Base Ligands and Its Ru (III) Complexes Synthesis and Characterization

B2. 1st International Mediterranean Science and Engineering Congress (IMSEC 2016), October 26-28, 2016, Adana/Turkey . New Polydentate Schiff Base Ligands and Ru (III) Complexes Synthesis and Characterization.

B3. 3. Uluslar Arası İlaç ve Eczzacılık Kongresi (iverk), İstanbul / Türkiye , 2017. Ru(III), Cr(III), Fe(III) complexes of Schiff base ligands bearing phenoxy groups: Application of as a catalyst for the synthesis of vitamin K₃

B4. 3. Uluslar Arası İlaç ve Eczzacılık Kongresi (iverk), İstanbul / Türkiye , 2017. Synthesis, characterisation and catalytic study of Ru(III), Cr(III), Fe(III) complexes of Schiff base ligand bearing phenoxy imin groups.

C) Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler

C1. 5. Ulusal anorganik kimya kongresi, Mersin, 2015 .Yeni Bir Schiff Baz Ligandı ve Fe(III) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu.

YABANCI DİL BİLGİSİ

57,5