

**T.C
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DİKOBALOKSİM VE ORGANODİKOBALOKSİMLERİN
HAZIRLANMASI VE DEĞERLENDİRİLMESİ**

Hamza FIRAT

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2014**

Prof. Dr. Ahmet KILIÇ danışmanlığında, Hamza FIRAT'ın “**Dikobaloksim ve Organodikobaloksimlerin Hazırlanması ve Değerlendirilmesi**” konulu bu çalışma 17/06/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliğiyle Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

İMZA

Danışman : Prof. Dr. Ahmet KILIÇ

Üye : Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ

Üye : Doç. Dr. Mahmut ULUSOY

Bu Tezin Kimya Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylıyorum.

Prof. Dr. Sinan UYANIK
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 111T944

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

| | |
|---|-----|
| ÖZET..... | i |
| ABSTRACT..... | ii |
| TEŞEKKÜR..... | iii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | iv |
| ÇİZELGELER DİZİNİ..... | vi |
| SİMGELER DİZİNİ..... | vii |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 1.1 Oksimler..... | 2 |
| 1.1.1 Oksimler ve özellikleri..... | 2 |
| 1.2 Çeşitli Oksim Ligandları..... | 5 |
| 1.2.1. Karbonil oksimler..... | 5 |
| 1.2.2. Nitrozofenonlar (Guinonmonooksimler)..... | 6 |
| 1.2.3. İminoksimler..... | 6 |
| 1.2.4. Pridinoksimler..... | 7 |
| 1.2.5. Hidroksioksimler..... | 7 |
| 1.2.6. Dioksimler..... | 7 |
| 1.3 Oksimlerin Kompleksleri..... | 8 |
| 1.4 Kobaloksim ve Organokobaloksimler..... | 10 |
| 1.5 Karbon dioksitin kimyasal dönüşümü..... | 11 |
| 1.6 Katalizörler..... | 13 |
| 1.6.1. Katalizörlerin Özellikleri..... | 13 |
| 1.6.2. Katalizör Çeşitleri..... | 14 |
| 2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR..... | 15 |
| 3. MATERYAL ve YÖNTEM..... | 24 |
| 3.1. Materyal..... | 24 |
| 3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler..... | 24 |
| 3.1.2. Kullanılan kimyasallar..... | 24 |
| 3.1.3. Kullanılan cihazlar..... | 25 |
| 3.2. Yöntem..... | 26 |
| 3.2.1 (L ₁ H ₂) Ligandının hazırlanması..... | 26 |
| 3.2.2 (L ₂ H ₂) Ligandının hazırlanması..... | 28 |
| 3.2.3 [(L ₁ H) ₂ ClCo-(DAH)-CoCl(L ₁ H) ₂] (1) Dikobaloksimin Sentezi..... | 30 |
| 3.2.4 [(L ₁ H) ₂ PhCH ₂ Co-(DAH)-CoCH ₂ Ph(L ₁ H) ₂] (2) Organodikobaloksim Sentezi..... | 31 |
| 3.2.5 [(L ₂ H) ₂ ClCo-(DAH)-CoCl(L ₂ H) ₂] (3) Dikobaloksimin Sentezi..... | 32 |
| 3.2.6 [(L ₂ H) ₂ PhCH ₂ Co-(DAH)-CoCH ₂ Ph(L ₂ H) ₂] (4) Organodikobaloksim Sentezi..... | 34 |
| 3.2.7 [(L ₁ H) ₂ ClCo-(4,4'-bpy)-CoCl(L ₁ H) ₂] (5) Dikobaloksim Sentezi..... | 35 |
| 3.2.8 [(L ₁ H) ₂ PhCH ₂ Co-(4,4'-bpy)-CoCH ₂ Ph(L ₁ H) ₂] (6) Organodikobaloksim Sentezi..... | 37 |
| 3.2.9 [(L ₂ H) ₂ ClCo-(4,4'-bpy)-CoCl(L ₂ H) ₂] (7) Dikobaloksim Sentezi..... | 38 |
| 3.2.10 [(L ₂ H) ₂ PhCH ₂ Co-(4,4'-bpy)-CoCH ₂ Ph(L ₂ H) ₂] (8) Organodikobaloksim Sentezi..... | 40 |
| 3.2.11 [(L ₁ H) ₂ ClCo-(TUPA)-CoCl(L ₁ H) ₂] (9) Dikobaloksimin Sentezi..... | 41 |
| 3.2.12 [(L ₁ H) ₂ PhCH ₂ Co-(TUPA)-CoCH ₂ Ph(L ₁ H) ₂] (10) Organodikobaloksimin Sentezi..... | 43 |
| 3.2.13 [(L ₂ H) ₂ ClCo-(TUPA)-CoCl(L ₂ H) ₂] (11) Dikobaloksimin Sentezi..... | 44 |
| 3.2.14 [(L ₂ H) ₂ PhCH ₂ Co-(TUPA)-CoCH ₂ Ph(L ₂ H) ₂] (12) Organodikobaloksim Sentezi..... | 46 |
| 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA..... | 48 |
| 4.1. Sentezlenen Maddelerin Spektroskopik Yöntemlerle Açıklanması..... | 48 |
| 4.2. Sentezlenen Bileşiklerin Elektrokimyasal Özellikleri..... | 52 |
| 4.3. Sentezlenen Bileşiklerin Katalitik Özellikleri..... | 57 |
| 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER..... | 64 |
| KAYNAKLAR..... | 67 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 72 |
| EK 1 Sentezlenen Bileşiklerin ¹ H ve ¹³ C NMR Spektrumları..... | 73 |
| EK 2 Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları..... | 86 |
| EK 3 Sentezlenen Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları..... | 89 |
| EK 4 Sentezlenen Bileşiklerin LC-MS Spektrumları..... | 91 |

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DİKOBALOKSİM VE ORGANODİKOBALOKSİMLERİN HAZIRLANMASI VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Hamza FIRAT

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet KILIÇ
Yıl: 2014, Sayfa :97

Bu çalışmada yeni bir seri aksiyal ligandların köprü oluşturduğu kobaloksım/organokobaloksım (**1-12**) kompleksler uygun koşullar (2 saat, 100 °C ve 1.6 MPa basınç) altında organik çözücü kullanmaksızın farklı epoksitler ile karbon dioksitin siklo katılması ile halkalı karbonat sentezi için etkili ve uygun maliyetli katalizörler olarak belirlendi. Bu reaksiyonlar 4-dimetilaminopiridin (DMAP), piridin (Py), trietil amin (NEt₃) veya trifenil fosfin (PPh₃) gibi yardımcı katalizör olduğu veya olmadığı şartlarda gerçekleştirildi. Bu deneylerde yardımcı katalizörün lewis bazı görevi gördüğü, bunların içinden 4-dimetil amino piridin (DMAP) diğer lewis bazlarına göre en aktif ve en yüksek verimli olduğu belirlendi. Katalizör olarak kullanılan aksiyal ligandların (aksiyal ligand = 1,6-diaminoheksan (**DAH**), 4,4'-bipiridin (**4,4'-bpy**) ve 2,4,8,10-tetraoksaspiro[5.5]undekane-3,9-dipropanamin (**TUPA**)) köprü oluşturduğu kobaloksım/organokobaloksım (**1-12**) kompleksler ¹H ve ¹³C NMR spektra, FT-IR spektra, UV-Vis spektra, LC-MS spektra, molar iletkenlik ölçümleri, erime noktaları ölçümü ve manyetik duyarlılık ölçüm teknikleri kullanılarak yapıları tam olarak karakterize edildi. Redoks özellikleri DMSO çözücüsü içinde dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak incelendi.

ANAHTAR KELİMELER: Dikobaloksım/organodikobaloksım, sentez, karbon dioksit, halkalı karbonat, redoks özellikler

ABSTRACT

MSc Thesis

PREPARATION AND EVALUATION OF DICOBALOXIMES AND ORGANODICOBALOXIMES

Hamza FIRAT

Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet KILIÇ
Year: 2014, Page: 97

In this study, a new series of axial ligand-bridged dicobaloxime/organodicobaloximes (**1-12**) complexes are proved to be an efficient and cost effective catalyst for organic solvent-free synthesis of cyclic carbonates by cycloaddition of carbon dioxide with various epoxides under mild conditions (2h, 100 °C and 1.6 MPa pressure). These reactions were carried out both with and without the presence of a co-catalyst, namely, 4-dimethylaminopyridine (DMAP), pyridine (Py), triethyl amine (NEt₃) or triphenyl phosphine (PPh₃). In the catalytic experiments 4-dimethylamino pyridine (DMAP) was preferred as co-catalyst, since DMAP was more active base with higher yield compared to other lewis bases. The used as catalyst axial ligand-bridged dicobaloxime/organodicobaloximes (**1-12**) (axial ligands = 1,6-diaminohexane (**DAH**), 4,4'-bipyridine (**4,4'-bpy**) and 2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane-3,9-dipropanamine (**TUPA**)) were fully characterized by ¹H and ¹³C NMR spectra, FT-IR spectra, UV-Vis spectra, LC-MS spectra, molar conductivity measurements, melting point measurements and magnetic susceptibility measurements. The redox properties were investigated using cyclic voltammetric (CV) techniques in a DMSO solution.

KEY WORDS: Dicobaloxime/organodicobaloximes, synthesis, carbon dioxide, cyclic carbonate, redox properties.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalıŐmasının seçiminde, planlanmasında ve yşrştşlmesinde gerek maddi gerekse de manevi konuda yardımlarımı esirgemeyen değerli hocam **Prof. Dr. Ahmet KILIÇ**'a teŐekkřrř bir borç bilirim.

Katalitik alıŐmalar için Doç. Dr. Mahmut ULUSOY ve Őđretim Gşrevlisi Emine AYTAR'a ayrıca tezimin hazırlanması sırasında yardımlarını esirgemeyen Araştırma gşrevlisi Mustafa DURGUN'a, yşksek lisans Őđrencisi Armağan KELEŐ ve ayrıca Harran Őniversitesi Fen Edebiyat Fakşltesi Kimya Bşlşmş Őđretim Elemanlarına teŐekkřrř ederim.

ÇalıŐmamıza maddi olarak destekte bulunan TŐBŐTAK'a ve hep yanımda olan aileme çok teŐekkřrř ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | Sayfa No |
|---|----------|
| Şekil 1.1. Monoksım ve <i>vic</i> -dioksimlerin genel yapısı..... | 2 |
| Şekil 1.2. Oksimlerde hidrojen bağı etkileşimi..... | 4 |
| Şekil 1.3. Karbonil oksimler | 5 |
| Şekil 1.4. Karbonil oksimlerin kompleks izomerleri..... | 5 |
| Şekil 1.5. Nitrozofenonların Cu(II) kompleksi..... | 6 |
| Şekil 1.6. İminoksım ligandı ve kompleksleri..... | 6 |
| Şekil 1.7. Pridinoksimlerin kompleksleri..... | 7 |
| Şekil 1. 8. Hidroksioksım kompleksleri..... | 7 |
| Şekil 1. 9. Nikeldimetilglioksım kompleksleri..... | 8 |
| Şekil 1.10. Oksimlerin yapısı..... | 8 |
| Şekil 1.11. Oksimlerin metallere bağlanma şekilleri..... | 9 |
| Şekil 1.12. Oktahedral dimetilglioksımın Co(II) kompleksi..... | 9 |
| Şekil 1.13. Kare düzlem ve oktahedral diaminoglioksımın Co(II) kompleksi..... | 10 |
| Şekil 1 14. Karbon dioksitten elde edilen organik kimyasallara örnekler | 12 |
| Şekil 1.15. Katalizörlerin sınıflandırılması (Hagen, 1999)..... | 14 |
| Şekil 2.1. Yapı, fotoliz ve termal bozulma özellikleri üzerine çalışmalar yapılan örnek Dikobaloksım..... | 16 |
| Şekil 2.2. Pirazin köprülü dikobaloksım ve molekül oksijen bağlanmış yapılar..... | 16 |
| Şekil 2.3. Polimetilen köprülü dikobaloksımın molekül yapıları..... | 17 |
| Şekil 2.4. <i>fac</i> -oktahedral formu..... | 22 |
| Şekil 2.5. Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin..... | 23 |
| Şekil 3.1. Asimetrik monooksım maddesinin sentezi..... | 26 |
| Şekil 3.2. Asimetrik dioksım ligandının (L_1H_2) sentezi..... | 27 |
| Şekil 3.3. Asimetrik monooksım maddesinin sentezi..... | 28 |
| Şekil 3.4. Asimetrik dioksım ligandının (L_2H_2) sentezi..... | 29 |
| Şekil 3.5. [$(L_1H)_2ClCo-(DAH)-CoCl(L_1H)_2$] kompleksinin sentezi..... | 30 |
| Şekil 3.6. [$(L_1H)_2PhCH_2Co-(DAH)-CoCH_2Ph(L_1H)_2$] kompleksinin sentezi..... | 32 |
| Şekil 3.7. [$(L_2H)_2ClCo-(DAH)-CoCl(L_2H)_2$] kompleksinin sentezi..... | 33 |
| Şekil 3.8. [$(L_2H)_2PhCH_2Co-(DAH)-CoCH_2Ph(L_2H)_2$] kompleksinin sentezi..... | 35 |
| Şekil 3.9. [$(L_1H)_2ClCo-(4,4'-bpy)-CoCl(L_1H)_2$] kompleksinin sentezi..... | 36 |
| Şekil 3.10. [$(L_1H)_2PhCH_2Co-(4,4'-bpy)-CoCH_2Ph(L_1H)_2$] kompleksinin sentezi..... | 38 |
| Şekil 3.11. [$(L_2H)_2ClCo-(4,4'-bpy)-CoCl(L_2H)_2$] kompleksinin sentezi..... | 39 |
| Şekil 3.12. [$(L_2H)_2PhCH_2Co-(4,4'-bpy)-CoCH_2Ph(L_2H)_2$] kompleksinin sentezi..... | 40 |
| Şekil 3.13. [$(L_1H)_2ClCo-(TUPA)-CoCl(L_1H)_2$] kompleksinin sentezi..... | 42 |
| Şekil 3.14. [$(L_1H)_2PhCH_2Co-(TUPA)-CoCH_2Ph(L_1H)_2$] kompleksinin sentezi..... | 43 |
| Şekil 3.15. [$(L_2H)_2ClCo-(TUPA)-CoCl(L_2H)_2$] kompleksinin sentezi..... | 45 |
| Şekil 3.16. [$(L_2H)_2PhCH_2Co-(TUPA)-CoCH_2Ph(L_2H)_2$] kompleksinin sentezi..... | 46 |
| Şekil 4.1. Dikobaloksım kompleksinin DMSO içinde ve $0.1 V.s^{-1}$ tarama hızında camsı karbon elektrodu üzerindeki dönüşümlü voltagramı..... | 54 |
| Şekil 4.2. Dikobaloksım kompleksinin DMSO içinde ve $0.1-0.5 V.s^{-1}$ tarama hız aralığındaki dönüşümlü voltagramı..... | 55 |
| Şekil 4.3. Dikobaloksım kompleksinin DMSO içinde ve $0.1 V.s^{-1}$ tarama hızında camsı karbon elektrodu üzerindeki dönüşümlü voltagramı..... | 55 |
| Şekil 4.4. Dikobaloksım kompleksinin DMSO içinde ve $0.1 V.s^{-1}$ tarama hızında camsı karbon elektrodu üzerindeki dönüşümlü voltagramı..... | 56 |
| Şekil 4. 5. Dikobaloksım kompleksinin DMSO içinde ve $0.1 V.s^{-1}$ tarama hızında camsı karbon elektrodu üzerindeki dönüşümlü voltagramı..... | 56 |
| Şekil 4. 6. Epiklorhidrinin halkalı karbonata dönüşümünde katalizörlerin katalitik Aktiviteleri..... | 59 |
| Şekil 4. 7. Organodikobaloksım kompleks katalizörü varlığında epoksitlerin kıyaslanmaları..... | 59 |
| Şekil 4. 8. En aktif katalizör organodikobaloksım kompleksi varlığında bazların katalitik aktiviteye etkileri..... | 60 |
| Şekil 4. 9. En aktif katalizör organodikobaloksım kompleksi varlığında sıcaklığın katalitik dönüşüme etkisi..... | 61 |

| | |
|--|----|
| Şekil 4. 10. En aktif katalizör organodikobaloksim kompleksi varlığında basıncın katalitik dönüşüme etkisi..... | 61 |
| Şekil 4. 11. En aktif katalizör organodikobaloksim kompleksi varlığında sürenin katalitik dönüşüme etkisi..... | 62 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | Sayfa No |
|---|-----------------|
| Çizelge 1.1. Bazı oksim ve türevlerinin özellikler..... | 3 |
| Çizelge 1.1. Dikobaloksim komplekslerinin elektrokimyasal sonuçları..... | 54 |
| Çizelge 4.2. Karbon dioksitin halkalı karbonata dönüşümünde dikobaloksim/organo dikobaloksim komplekslerin (1-12) katalitik etkisi..... | 53 |

SİMGELER DİZİNİ

| | |
|---------------------------------|---|
| LC-MS | Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi |
| THF | Tetra Hidrofur |
| CHCl ₃ | Kloroform |
| CH ₂ Cl ₂ | Diklorometan |
| NMR | Nükleer Manyetik Rezonans |
| FT-IR | Infrared Spektroskopisi |
| UV-Vis | Ultraviole-Görünür Alan Spektroskopisi |
| DAH | 1,6-diamino hekzan |
| 4,4'-bpy | 4,4'-bipiridin |
| TUPA | 2,4,8,10-Tetraoxaspiro[5.5]undecane-3,9-dipropanamine |
| GC | Gaz Kromatografisi |

1. GİRİŞ

Koordinasyon kimyası, bir metal katyonunun organik veya inorganik gruplarla verdiği katılma ürünlerinin incelendiği genel bilim dalıdır. Bu ürünlerin oluştuğu sistemde genel bir kompleks yapıdan bahsedilir. Bu kompleks yapıda metal katyonu merkezde kabul edilir ve etrafındaki diğer yüklü yada yüksüz gruplar ligand olarak adlandırılır. Cl^- ve CN^- gibi yüklü iyonlar, H_2O , NH_3 ve en gibi yüksüz iyonlarda olabilir (Tekeli, 2001; Gup, 2006; Purtaş, 2006).

Koordinasyon bileşikleri günümüzde birçok alanda kullanıldığı gibi katalizör ve biyokimyasal aktivitelerinin öneminden dolayı araştırılmaktadır (Zhang, 2001; Canpolat ve Kaya, 2005). Koordinasyon bileşikleri, biyokimya, ilaç kimyası ve boyar maddeler gibi pek çok alanda kullanılması, bu bileşiklerin önemini gün geçtikçe daha da arttırmaktadır (Chakravorty, 1974). Bu nedenle büyük ölçüde üretilmekte ve yeni sentezlerinin yapılması konusunda da yoğun çalışmalar sürdürülmektedir. Metal kompleks ve şelatların sentezi için çok çeşitli metotlar mevcuttur. Seçilecek yöntem ve teknik elde edilmesi istenen maddeye bağlıdır. Farklı donör gruplara sahip ligand karakterli oksim ve bunların farklı metal kompleksleri anorganik, organik, analitik kimyada büyük öneme sahip olup teknikte, ilaç kimyasında, boyar madde, ince film, redoks aktif bileşik sentezi, endüstriyel ve biyokimyasal reaksiyonlardaki katalitik etkileri, lantanid komplekslerinin düşük toksik etki ve yüksek paramanyetiklikle birlikte luminesans (parlaklık, ışıltama) özelliği göstermesi ve daha birçok alanda kullanıldığından büyük ölçüde üretilmekte, ayrıca yeni sentezlerin yapılması yönünde yoğun çalışmalar yapılmaktadır (Hall, 1998; Gündüz, 1998; Yakuphanoğlu ve Sekerci, 2005).

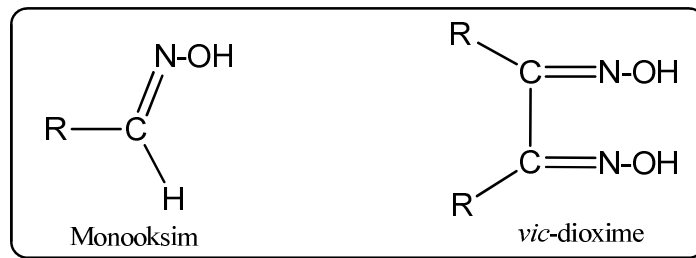
En az bir metal-karbon bağı içeren bileşiklerin kimyası olan organometalik kimya, organometalik bileşiklerin katalizör olarak kullanılması ve yeni malzemelerin geliştirilmesi bakımından geniş uygulama alanı bulmaktadır. Bunlardan biri olan kobaloksim ve organokobaloksimler, vitamin B_{12} koenzimine yapısal olarak benzerlikleri ile ilgi çekmektedirler. Bu komplekslerin önemli bir özelliği, zayıf Co-

C bağı bulundurmaları ve bu bağı apoenzim tarafından vitamin B₁₂'nin aktivasyonuna benzer şekilde, görünür ışığın etkisi ile homolitik olarak parçalanabilmesidir. Moleküldeki küçük bir yapısal değişiklik, bileşiğin etkinliğini önemli ölçüde değiştirebilmektedir. Bu yüzden yeni organokobaloksimlerin sentezi kimyacılar için sürekli ilgi çeken bir çalışma konusu olmuştur (Gupta, 1998). Ayrıca bu tür bileşikler son zamanlarda karbondioksitin halkalı karbonatlara dönüştürülmesinde katalizör olarak etkinlikleri incelenmiştir (Kilic ve ark., 2013).

1.1. Oksimler

1.1.1. Oksimler ve özellikleri

Tschugaeff'in nikelin gravimetrik tayini için dimetilglioksimi ayıraç olarak önermesiyle oksim komplekslerinin kimyası, 1890'lardan beri aktif olarak araştırılmaktadır. Oksimler ligand olarak geçiş metal kimyasının gelişmesinde önemli rol oynamışlardır. Oksimler aldehit ve ketonların hidroksilaminle reaksiyonları sonunda oluşan ve $>C=NOH$ grubu içeren bileşiklerdir. Daha önceleri oksimler, türedikleri aldehit ve ketonların isminin sonuna "oksım" kelimesi eklenerek isimlendiriliyordu, buna örnek olarak asetaldoksım ($CH_3CH=NOH$) verilebilir. Bugün ise, ana grup daha çok aldehit veya keton olmak şartıyla "hidroksiimino" eki ile isimlendirilmektedir. Örneğin, $[CH_3C(N-OH)-COOH]$ bileşiği "2 hidroksiimino propiyonik asit" olarak isimlendirilir. Organik bir molekülde, oksim grubu sayısına göre mono, di, tri, tetra oksimler söz konusu olmasına rağmen koordinasyon kimyasında ligand olarak monoksimler ve *vic*-dioksimler daha çok kullanılmaktadır (Şekil 1.1.).



Şekil 1.1. Monooksim ve *vic*-dioksimerin genel yapısı

Oksimler genellikle renksiz, erime noktaları çok yüksek olmayan, suda az çözünen organik maddelerdir. Oksimlerden molekül ağırlığı düşük olanlar uçucudurlar (Singh, 1978). Amfoterik yapıda olan oksimler taşıdıkları hidroksil grubundan dolayı zayıf asidik özellik gösterirken, azometin ($>C=N-$) grubundan dolayı da zayıf bazik özellik gösterirler. Basit oksimlerin pKa' ları 10-12 arasındadır (Brady ve Chokshi, 1929). Zayıf asidik özellik gösterdiklerinden dolayı sulu NaOH'de çözünürler ve CO₂ ile çökerler. α -Keto grubu dikkate değer derecede asit gücünü artırır (pKa = 7-10). Bazı oksim ve türevlerinin özellikleri Çizelge 1.1.'de verilmiştir.

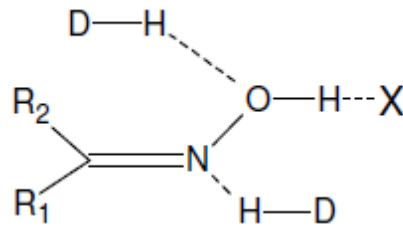
Çizelge 1.1. Bazı oksim ve türevlerinin özellikleri

| Oksim | EN °C | KN °C/mm Hg | Ka |
|--|-------|-------------|-----------------------|
| CH ₂ =N-OH | - | 84 | - |
| CH ₃ -CH=N-OH | 47 | 115 | - |
| CH ₃ -CH=N-O-CH ₃ | - | 47,5 | - |
| (CH ₃) ₂ C=N-OH | 61 | 135/728 | 3,8x10 ⁻¹³ |
| (CH ₃) ₂ C=N-O-CH ₃ | - | 74 | - |
| <i>syn</i> -C ₆ H ₅ -CH=N-OH | 35 | 118-124/14 | 2,1x10 ⁻¹¹ |
| <i>anti</i> -C ₆ H ₅ -CH=N-OH | 132 | - | 5x10 ⁻¹² |
| (C ₆ H ₅) ₂ C=N-OH | 144 | - | 5x10 ⁻¹² |
| (C ₆ H ₅) ₂ -C=N-O-CH ₃ | 61 | - | - |

Oksimlerin çoğu derişik mineral asit çözeltilerinde çözünmektedirler. Fakat çoğu durumda su ile seyreltilince çökerler. Böylece kristal halde hidroklorür tuzları izole edilebilmektedir. Örneğin, dimetilglioksim HCl ile “dimetilglioksim hidroklorür tuzu” oluşturur. Genel olarak oksimler üç infrared absorpsiyon bandı ile karakterize edilirler. Bu bantlar, 3000-3150 cm^{-1} (O-H gerilme), 1690-1620 cm^{-1} (C=N gerilme) ve 950 cm^{-1} (N-O gerilme)’de gözlenir (Attia, 2002).

vic-Dioksimlerin ve onların farklı türevlerinin sentezi üzerinde uzun yıllardır çalışılmaktadır. *vic*-Dioksimlerin geçiş metal kompleksleri biyolojik model bileşikler olarak özel ilgi görmektedirler. Dahası *vic*-dioksimler çeşitli yüksek teknoloji alanlarında, tıpta, katalizör olarak, elektro optik sensörlerde, sıvı kristallerde ve eser metal analizlerinde uygulama alanı bulmaktadır. Örneğin azot ve oksijen donör atomu içeren ligandlarla oluşan farklı üç merkezli $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Ni}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ oksim kompleksleri sentezlenmiştir. (Kılıç ve ark., 2009).

Oksimler yapılarındaki hidroksil grubu (-OH) varlığından ve azot atomundan dolayı hidrojen bağı oluşumunda hem hidrojen alıcısı hem hidrojen donörü olarak davranabilmektedir (X: Hidrojen bağı alıcısı, D: Hidrojen donörü). Bu özelliğinden dolayı yeni supramoleküllerin dizaynında kullanılmaktadırlar (Şekil 1.2.) (Kukushkin, 1997; Constantinos, 2005; Purtaş, 2006).

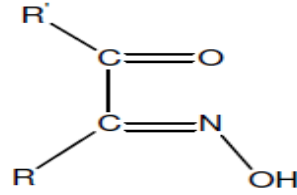


Şekil 1.2. Oksimlerde hidrojen bağı etkileşimi

1.2. Çeşitli Oksim Ligandları

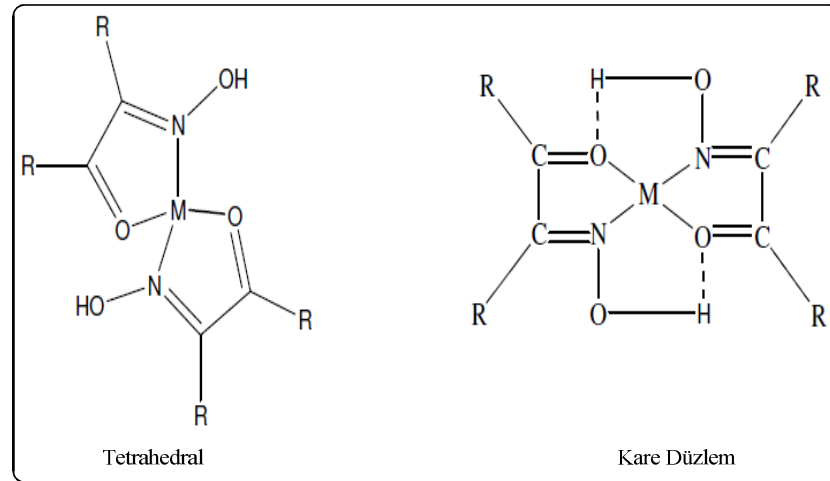
1.2.1. Karbonil oksimler

Bu bileşikler komşu karbon üzerinde oksim karbonili bulundururlar (Şekil 1.3.) (Schmidt, 1984; Theodore, 1994).



Şekil 1.3. Karbonil oksimler

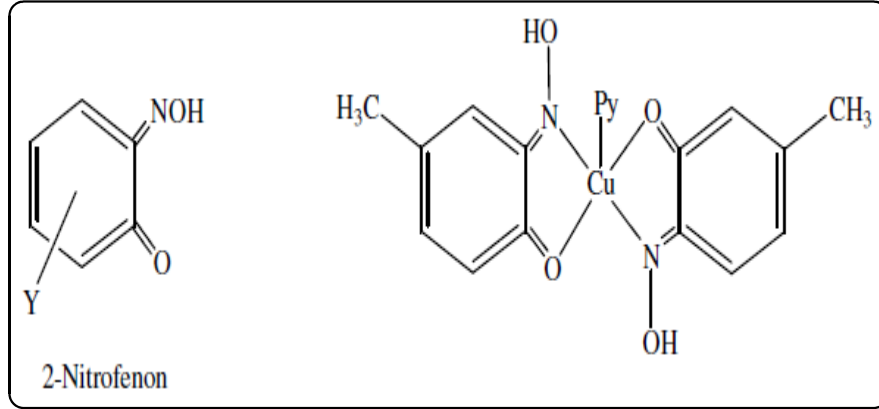
Karbonilli oksimler geçiş metalleri ile $[M(LH)_2]$ şeklinde metal kompleksler oluştururlar. Bu kompleksler genellikle kare düzlem veya tetrahedral yapıdadır (Şekil 1.4.).



Şekil 1.4. Karbonil oksimlerin kompleks izomerleri

1.2.2. Nitrozofenonlar (Guinonmonooksimler)

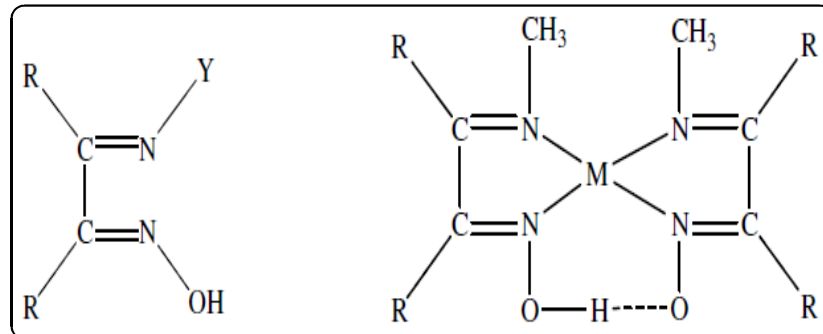
Halkalı yapıda olan nitrozofenonlar Cu(II) ile tetrahedral yapıda bileşikler oluşturur. Ancak ortamda piridin bulunması halinde oluşan kompleks kare piramidal yapıdadır (Şekil 1.5.) (Schmidt, 1984).



Şekil 1.5. Nitrozofenonların Cu(II) kompleksi

1.2.3. İminoksimler

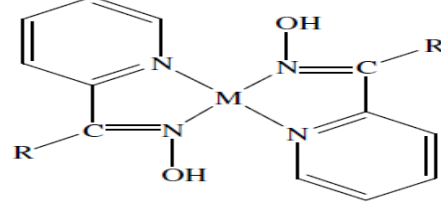
İminoksimler içerdikleri verici (donör) grup sayısına bağlı olarak metal iyonlarına iki, üç veya dört dişli ligandlar halinde bağlanarak kompleksler oluştururlar (Şekil 1.6.). Bağlanma imin üzerindeki Y grubuna göre değişiklik gösterir (Gnichtel, 1981; Schmidt, 1984).



Şekil 1.6. İminoksim ligandı ve kompleksleri

1.2.4. Pridinoksimler

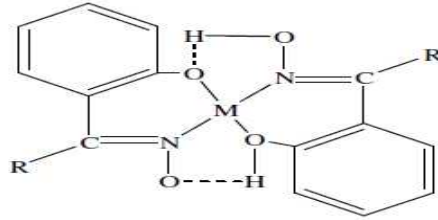
Bu tür ligandlar da metale bağlanma halkadaki ve oksim grubundaki azotlar üzerinden olur (Şekil 1.7.) (Schmidt, 1984).



Şekil 1.7. Pridinoksimlerin kompleksleri

1.2.5. Hidroksioksimler

İki dişli olarak davranan bu oksimler, metallere oksijen ve azot atomları üzerinden bağlanır (Şekil 1.8.) (Schmidt, 1984).

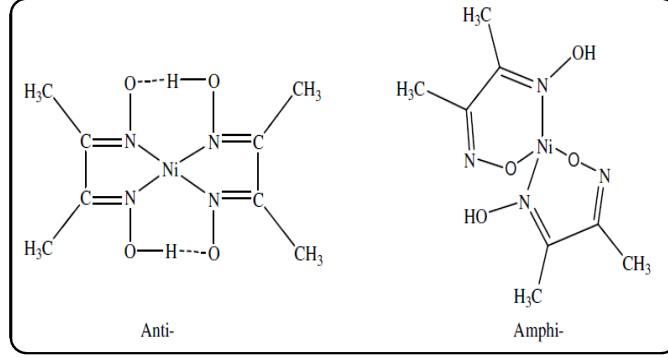


Şekil 1. 8. Hidroksioksim kompleksleri

1.2.6. Dioksimler

Dioksimler; yapılarında iki tane "-C=NOH" grubu bulunduran bileşiklerdir. Dioksimlerin metallere koordinasyonu, dioksimin *anti* veya *amphi* durumunda olmasına göre farklı veya aynı verici atomlar üzerinden gerçekleşebilir. Ligandların *anti* formundan sentezlenen Ni(II) kompleksleri genellikle kırmızı renkli ve kare düzlemdir. *Amphi*-dioksimlerden sentezlenen Ni(II) de metale N ve O atomları üzerinden bağlanır ve sarı-yeşil renkte kompleks oluşturur. Dioksimler üzerine

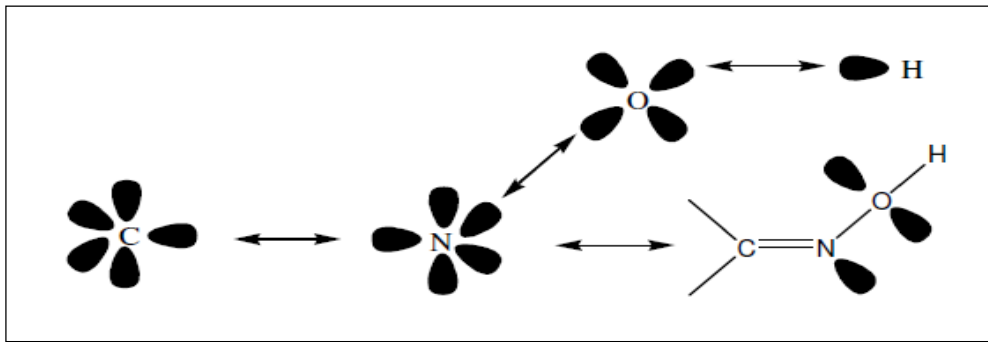
çalışmalar 1905 yılında Tschugaff'ın nikeldimetilglioksimi sentezlemesi ile başlamıştır (Şekil 1.9.) (Gnichtel, 1981; Macit, 1996).



Şekil 1. 9. Nikeldimetilglioksım kompleksleri

1.3. Oksimlerin Kompleksleri

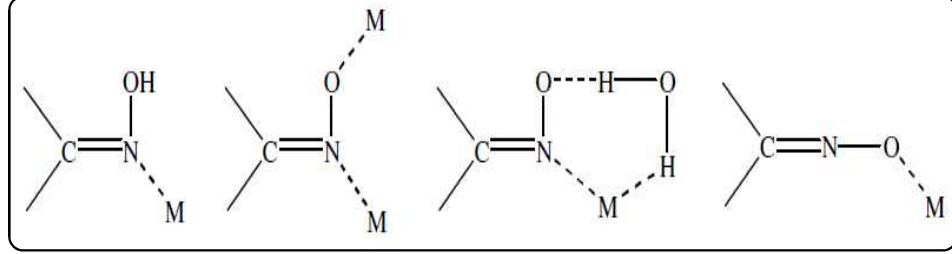
Geçiş metalleriyle kompleks bileşik verebilen organik ligandlardan biri olan oksimlerin yapısı Şekil 1.10.'da görüldüğü gibidir, sp^2 hibrit orbitalinde ortaklanmamış bir çift elektrona sahip oksim azotu ve iki tane sp^2 hibrit orbitalinde iki çift ortaklanmamış elektron bulunduran oksijen atomunun donör karakterli (elektron verici) atomlar olduğu görülmektedir.



Şekil 1.10. Oksimlerin yapısı

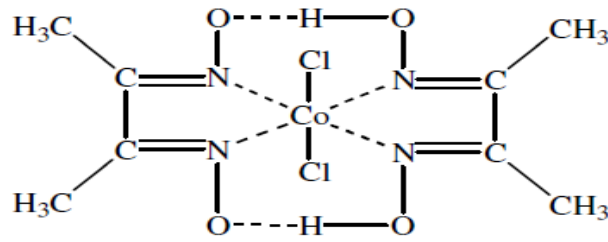
Oksimler, geçiş metallerinin çoğu ile sağlam kompleksler verirler ve bu komplekslerinde metallerle azot veya oksijen atomları üzerinden bağlanarak farklı

şekillerde koordinasyon bağı yaparlar. Oksimlerin metaller ile bağlanma biçimleri Şekil 1.11.'de gösterilmektedir.

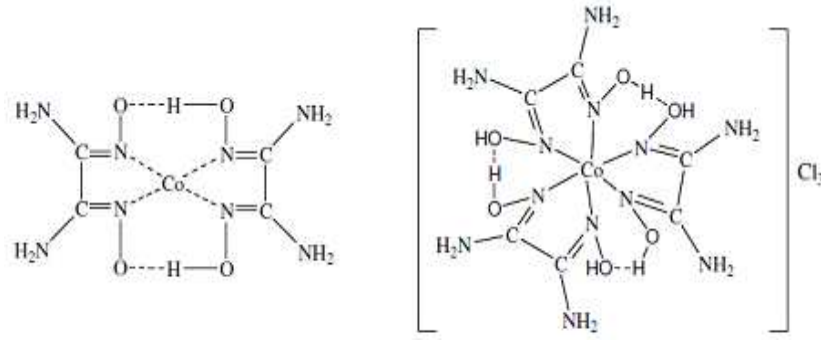


Şekil 1.11. Oksimlerin metallere bağlanma şekilleri

Dimetilgliksim ve diaminogliksim ile iki değerlikli kobalt iyonları çeşitli şekillerde reaksiyona girerek, yapı ve manyetik özellikler bakımından birbirinden farklı koordinasyon bileşikler verir. Bu durumu bir teori ile tam manasıyla karakterize etmek mümkün değildir. Dimetilgliksim ile havada CoCl_2 kullanmak suretiyle oktahedral bir kompleks meydana geldiği halde (Şekil 1.12.) diaminogliksim ile; ya üç diaminogliksim ile üç klor iyonu ihtiva eden oktahedral kompleks veya iki diaminogliksim ile kare düzlem bir kompleks meydana gelir (Şekil 1.13.).



Şekil 1.12. Oktahedral dimetilgliksimin Co(II) kompleksi



Şekil 1.13. Kare düzlem ve oktahedral diaminogliksimin Co(II) kompleksi

1.4. Kobaloksim ve Organokobaloksimler

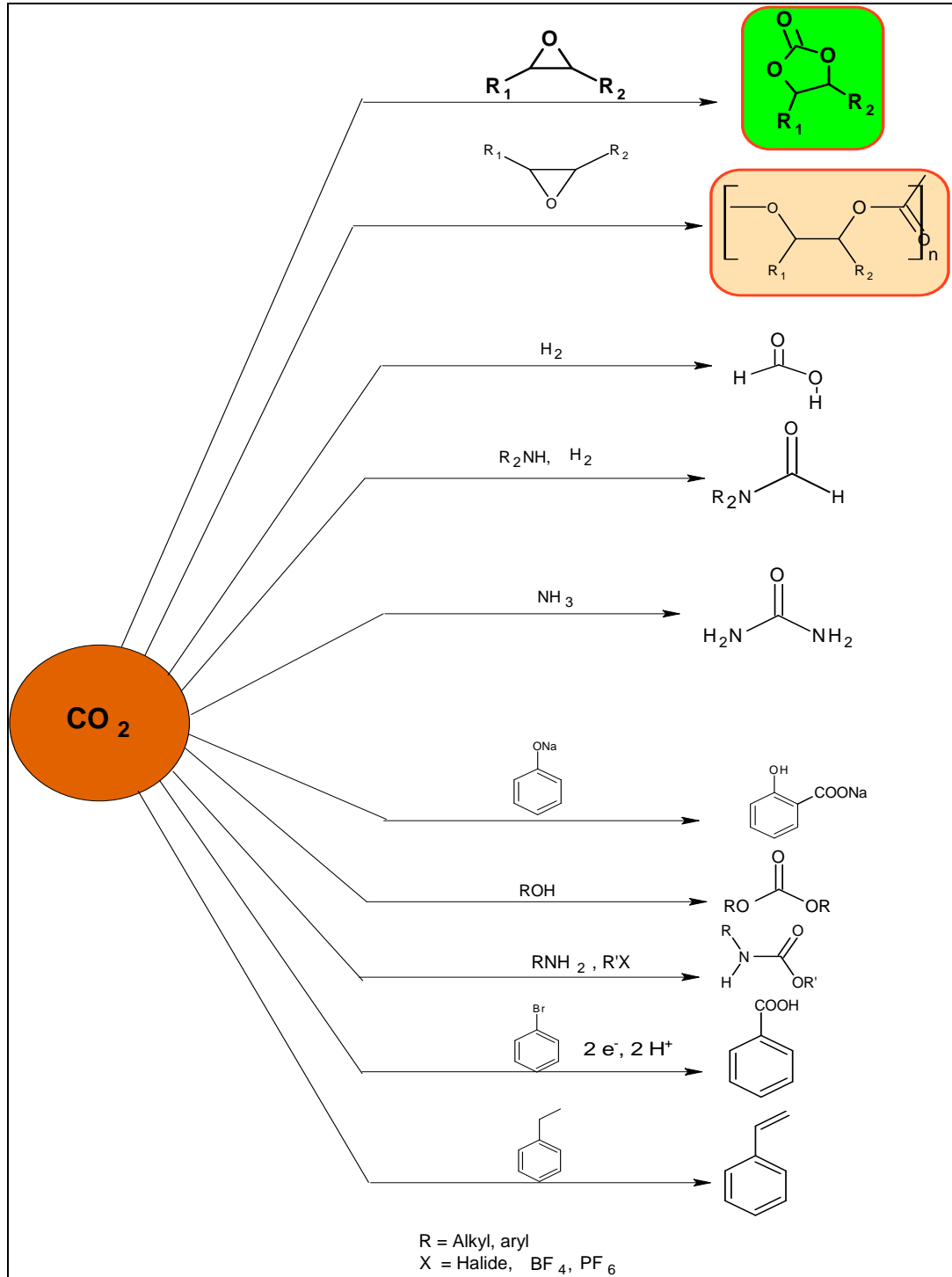
Kobaloksim ve organokobaloksimler son kırk yıldır üzerinde epeyce çalışılan ve incelenilen bir konudur. Kobaloksimlerin genel formülü $RCo(L_2)B$ dir. Burada R; kobalt ile σ -bağı yapan organik bir grup, B; organik grup ile *trans* konumda olan aksiyal baz, L ise monoanyonik dioksim ligantıdır. Bu ligandlara gliksim (gH), dimetilgliksim (dmgH), 1,2-sikloheksadion dioksim (chgH), difenilgliksim (dpgH) ve diğer simetrik ve asimetrik dioksimler örnek verilebilir. Kobaloksim ve organokobaloksimler uzun zamandan beri B₁₂ vitaminin model bileşiği olarak çalışılmaktadır. Bunun yanında polimerizasyon katalizörü olarak, organik sentezlerde kalıp etkisi göstermesi, geçiş metallerde dioksijen taşıyıcısı olarak, suyun parçalanması sonucu hidrojen eldesi için oldukça etkili ve ucuz elektrokatalizör ve fotokatalizör olarak, metakrilatın ve stirenin zincir transfer polimerizasyonunda katalitik etki göstermesi ve hidrojenaz enzimleri için işlevsel model gibi değişik alanda kullanılırlar. Kobaloksim ve organokobaloksim bir veya iki molekül içi O–H \cdots O köprüleriyle organoboril grupların yer değiştirdiği yapılar iyi bilinmekte ve son zamanlarda çokça incelenmiştir.

Kobaloksimlerde kobalt atomu dört sp^2 hibritleşmesi yapan farklı gliksim azot atomları ile kare düzlem kararlı bir yapı meydana getirir. Bunun yanında bu çalışmaların çoğunluğunda sadece simetrik dioksimler kullanılmıştır. Asimetrik dioksimlerin kullanıldığı çalışma sayısı çok azdır. Çok ilginçtir ki bu çalışmaların çoğunda pratik olarak yalnızca Co(III) komplekslerinin *trans* formu elde edilmiştir.

Buna karşılık bilindiği kadarıyla *cis* formu içeren Co(III) komplekslerinin sentezi çok azdır (Uchida 1985). Kobaloksimler de kobalt atomuna aksiyal konumda bağlı olan halojenürler yerine NaBH₄ yardımıyla alkil gruplarının bağlanması sonucu organokobaloksimler elde edilir. Organokobaloksimler de Co-C bağının kırılması genellikle B₁₂ vitamininin koenzimi gerekli kılan birçok enzimin işlevsel mekanizmasında bir anahtar rol oynar. Co-C bağının karalılığı, sterik ve elektronik etkilerinin yanında, aksiyal bazın neden olduğu *trans* etkisi ve aksiyal ligand üzerindeki ekvatoryal dioksimin oluşturduğu *cis* etkisi önemli rol oynar. Organokobaloksimlerdeki zayıf Co-C bağı görünür ışık ile apoenzim tarafından (B₁₂ vitamininin aktivasyonuna benzer) homolitik kırılmaya uğrar ve bu kırılma sonucunda Co-C bağı içine moleküller oksijenin girmesi (Co-O-O-C) sonucu bu bileşiklerin reaktivitelerinin test edilmesinde kullanılır.

1.5. Karbon dioksitin kimyasal dönüşümü

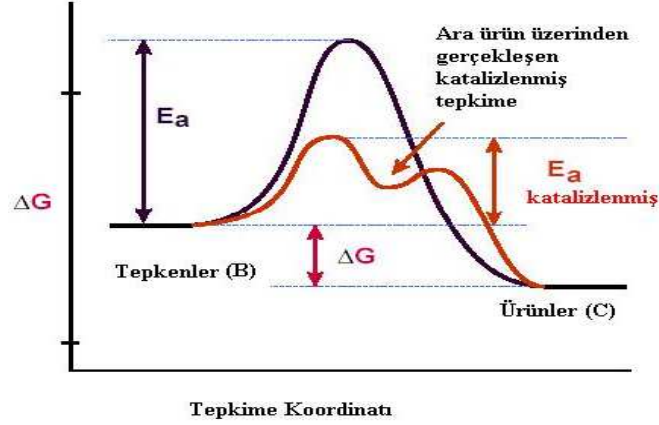
Karbondioksit (CO₂), birçok tepkimeden açığa çıkan, dolayısıyla bol bulunan ve küresel ısınmaya neden olan, termodinamik ve kinetik yönden çok kararlı bir kimyasaldır. Bu maddenin organik sentezlerde C₁ kaynağı olarak, başka kimyasallara dönüştürülmesi ekonomik açıdan olduğu kadar çevresel sorunların çözümüne katkısı açısından da büyük ilgi çekmektedir (Omae, 2006; Aresta, 2007). Ancak CO₂ kimyasının en büyük sorunu tepkimelere girmeye dirençli olmasıdır. Bu sorun ise etkin ve seçici bir katalizör kullanımıyla giderilebilir. Bu alandaki en umut verici dönüşümlerinden biri CO₂ ve epoksitlerin eşleşmeleri yoluyla beş-halkalı karbonatların sentezidir (Şekil 1.14.).



Şekil 1. 14. Karbon dioksitten elde edilen organik kimyasallara örnekler

1. 6. Katalizörler

Katalizör, bir kimyasal tepkimeye katılıp tepkimenin hızını değiştirdiği halde, kendisi tepkime sonunda değişmeden kalan madde olarak tanımlanır. Katalizör bir tepkimenin termodinamiğini değiştirmez. Yani termodinamik olarak kendiliğinden yürümeyen bir tepkimeyi kendiliğinden yürür hale getirmez.

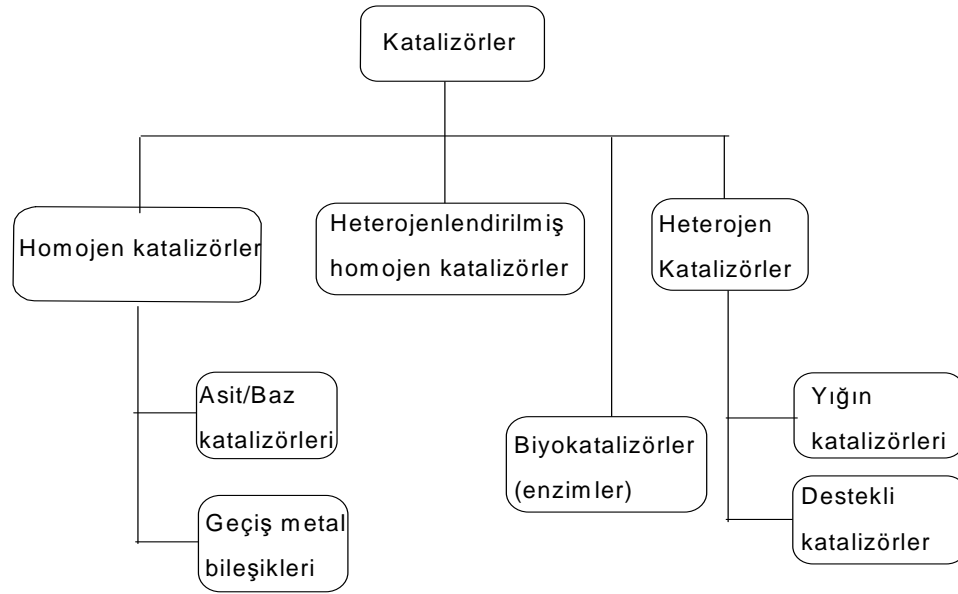


1.6.1. Katalizörlerin Özellikleri

Katalizör, yürüyen bir tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek onun daha hızlı yürümesini sağlar. Katalizör; bir tepkimeyi bir başka yoldan yürüterek hızlandırır. Katalizle tepkimenin izlediği yol değiştiğine göre katalizlenmiş bir tepkimenin mekanizması katalizlenmemiş tepkimenin mekanizmasından farklı olacaktır. Katalizlenmiş tepkimelerde izlenen yolun etkinleşme enerjisi, katalizlenmemiş tepkimelerde izlenen yolun etkinleşme enerjisinden küçük olduğundan tepkime daha hızlanır. Katalizörler, endüstriyel araştırmalarda, proses seçiminde, tesis tasarımında ve tesis işletiminde önemli bir faktördür. Kimya sanayisinin başarısı önemli derecede katalizör teknolojisine dayanır (Gürel, 2001). Homojen katalizörün ömrü, etkinliği ve seçiciliği metal atomuna bağlı olan ligantlarla değişir.

1.6.2. Katalizör Çeşitleri

Dünya ekonomisinin doğal hammadde kaynaklarına olan doyumsuzluğu, bu kaynakların sınırlı oluşu, çevrenin değişim süreçlerinden etkilenmesi ve çevre bilincinin artması kimyasalların üretiminde yeni ve temiz teknolojilerin geliştirilmesini gerektirmektedir. Kimya endüstrisinin son yıllarda ulaştığı ekonomik başarıda homojen ve heterojen katalizör sistemleri çok önemli rol oynamıştır. Etkili ve seçici bir katalizör; hammadde kaynaklarını, toksik reaktifleri (çözücüler), yan ve toksik ürünleri minimumda tutarak işletim masraflarını azaltır ve yeşil teknolojiyi hazırlar. İdeal bir reaksiyon yalnız seçici değil, aynı zamanda “atom ekonomisi”ni de kapsamalıdır. Başka bir deyişle, tüm bileşenler reaksiyon sırasında istenen ürüne dönüşmelidir. Dolayısıyla, temiz veya “yeşil teknolojiler” katalizörlerden ayrı düşünülemez. Çeşitli işlevsel grup içeren nitelikli organik kimyasallara (fine chemicals) sürekli artan talebi karşılamak için etkin ve seçici yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir (Şekil 1.15.).



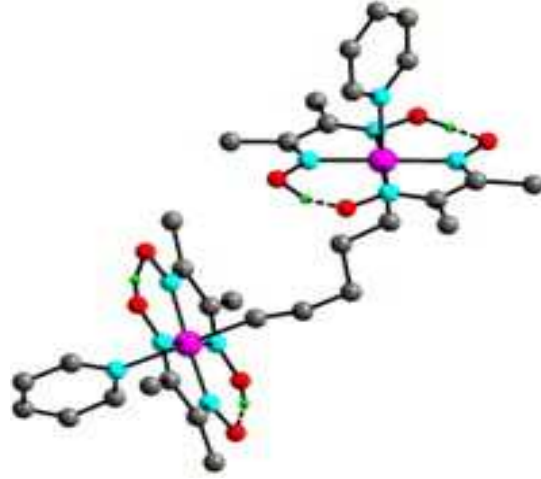
Şekil 1.15. Katalizörlerin sınıflandırılması (Hagen, 1999)

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

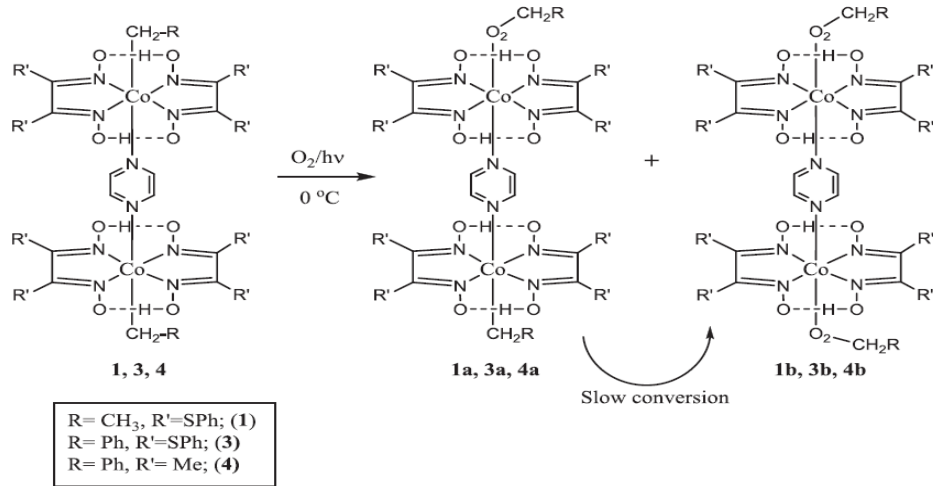
Literatüre bakıldığı zaman yeni ligandlar ve bu ligandların kobaloksim ve organokobaloksim kompleksleri ile ilgili birçok çalışma mevcuttur. Ayrıca sentezlenen bu kobaloksim ve organokobaloksim komplekslerinin birçok uygulama alanlarının olduğu görülmektedir. Ancak kobaloksim ve organokobaloksim komplekslerinin karbondioksit ve epoksitlerin reaksiyonu sonucu halkalı karbonat sentezinde katalizör olarak kullanılması ile ilgili çok fazla çalışma sözkonusu değildir.

Bilgin ve Gök, 4, 5-dimetil-2, 3-diamino benzen ile diasetil monoooksimin katılma reaksiyonundan 2, 3, 3, 8-tetra-metil-5, 6-benzo-4, 7-diazodeka-3, 7-dien-2, 9-dion dioksim (H₂L) elde etmişlerdir. Daha sonra elde edilen bu ligandın çeşitli kobalt (II) ve kobalt (III) tuzları ile komplekslerini sentezlemişlerdir. Oktahedral kobalt (III) kompleksleri benzil klorür ve pridin ya da benzil klorür ve süstitüe pridinin reaksiyonundan hazırlanmış benzil grubu içeren ligandlardan oluşturulmuştur. Ligand ve metal kompleksin yapıları, elementel analiz, ¹H ve ¹³C-NMR ve IR ile aydınlatılmıştır (Bilgin ve Gök, 2001).

Chen ve arkadaşları köprülü dikobaloksimlerin yapı, fotoliz ve termal bozulma özellikleri üzerine çalışmalar yapmışlardır (Chen, 2006). Gupta ve arkadaşları pirazin köprülü dikobaloksim ve molekül oksijen bağlanmış yapılar üzerinde incelemeler yapmışlardır (Gupta, 2012). Reisner ve arkadaşları elektrot üzerine kobaloksimlerin immobilize edilmesi sonucu yeni aktif katalizör elde etmişler ve sudan hidrojen gazı elde edilmesinde bu katalizörler kullanılmıştır (Reisner, 2012).

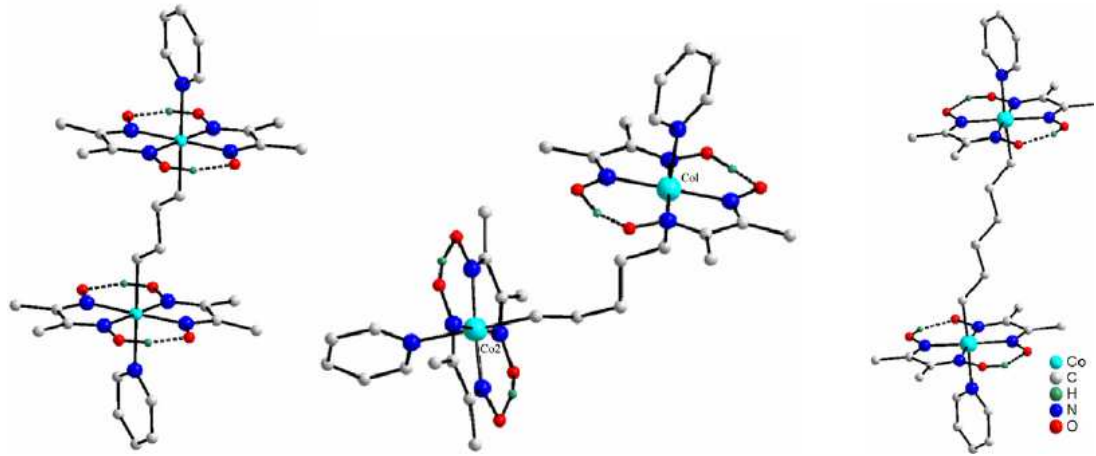


Şekil 2.1. Yapı, fotoliz ve termal bozulma özellikleri üzerine çalışmalar yapılan örnek dikobaloksim



Şekil 2.2. Pirazin köprülü dikobaloksim ve molekül oksijen bağlanmış yapılar

Gupta ve arkadaşları köprülü dikobaloksimlerin sentezi, yapı ve magnetik rezonans özellikler üzerinde incelemeler yapmışlardır (Gupta, 2011).



Şekil 2. 3. Polimetilen köprülü dikobaloksimlerin molekül yapıları

Huang bifenil ve difenilelerin kloro ve bromoketon bileşiklerini sentezlemişlerdir (Huang ve Byrne, 1980). Smith çalışmalarında fenolik oksim ligandlarının zengin koordinasyon kimyasını anlatmışlardır (Smith, 2003).

Karipcin yaptığı çalışmalarda $AlCl_3$ katalizörlüğünde, bifenil ile kloroasetil klorürün Friedel-Crafts reaksiyonu sonucunda 4-kloroasetilbifenili sentezlemişlerdir. Bu bileşiğin nitrosolama reaksiyonu 4-bifenilhidroksimoil klorürü vermiştir. 4-bifenilhidroksimoil klorür ile hidroksilamin hidroklorürün reaksiyonu sonucunda da 4-bifenilklorogliksim hazırlanmıştır. Daha sonra 4-bifenilklorogliksimin çeşitli aminlerle altı yeni 4-bifenilaminogliksim türevleri ve bir seri M(II)-dioksim [$M(II)=Co(II), Ni(II), Cu(II)$] bileşiği sentezlemişlerdir (Karipcin, 2006).

Schrauzer ve Windgassen $RCo(D_2H_2)B$ ($R =$ alkil, $D = 1,2$ -dioksimin dianyonları, $B =$ baz) formülüne sahip, oldukça kararlı olan alkilkobaloksimlerin hazırlanması için metod geliştirmişlerdir. Bu orijinal organometalik kobalt komplekslerini, onlarla oldukça benzerlik taşıyan vitamin B_{12} 'nin alkil türevleri ile karşılaştırmışlardır. Alkilkobaloksimlerin bortriflorür ile reaksiyon verdiğini ve $RCo(D_2B_2F_4)B$ yapısında bileşikler oluştuğunu bulmuşlar ve ilk alkilkobaloksimi, $RCo(D_2H_2)H_2O$, hazırlamışlardır (Schrauzer ve Windgassen, 1966).

Alkilkobaloksim sentezi için yeni bir madde olan 3,3-metil brommetilasetilaseton kullanmıştır. Sonuç olarak altıncı koordinasyona üçüncü bir dimetilglioksimin girdiği yeni bir kompleks elde edilmiş ve karakterizasyonu yapılmaya çalışılmıştır (Bekâroğlu, 1969).

Çeşitli polimerik kobaloksimler sentezlemişler ve onların infrared spektrumlarını incelemişlerdir. Schrauzer ve Winggassen'in genel metoduna benzer şekilde çeşitli alkilkobaloksimler sentezlemişler, daha sonra da bu alkilkobaloksimlerdeki Co'a bağlı su molekülünü organik bir baz ile değiştirerek yeni ürünler elde etmişlerdir (Yamazaki ve Hohokabe, 1971).

1,2-asenaftilendion dioksim'in Co(II), Co(III), Pt(II), Pd(II) ve Pt(IV) komplekslerini sentezlemişlerdir. 1,2-Asenaftilendion dioksim'in indirgenmiş Co(I) kompleksinin reaksiyon ürünleri olan organometalik Co(III) komplekslerini dimetilglioksimatokobalt analogları ile karşılaştırmışlar ve bu bileşiklerin yapılarını açıklamaya çalışmışlardır (Tan ve Bekâroğlu, 1983),

Çeşitli alkil dihalojenürlerle $Co^I L_2 Py$ 'nin reaksiyonundan $PyL_2 Co^{III}-(CH_2)_n-Co^{III} L_2 Py$ [L=dmgH- ve dpqH-, n = 3,4,5,6 ve 10) tipinde organoköprülü dikobaloksimler sentezlemişler ve saflaştırmışlardır (Gupta ve Qanungo, 1997).

Organokobaloksimlerin katalizör olarak kullanıldığı O_2 içeren reaksiyonlar üzerinde çalışmışlardır. Sadece biyolojik sistemler için değil, bazı sentetik işlemler için de önemli olan bu reaksiyonların termal ve fotokimyasal oluşumlarını incelemişlerdir. Reaksiyon şartlarının önemli ölçüde R grubunun doğasına bağlı olduğunu, örneğin, R benzil ya da allil olduğu zaman, reaksiyonun termal şartlarda da fotokimyasal şartlarda da gerçekleştiğini ama R alkil olduğu zaman reaksiyonun sadece fotokimyasal şartlarda gerçekleştiğini belirtmişlerdir (Gupta, 1998).

Yeni bir vic-dioksim ligandı ve bunun Cu(II), Co(II), Ni(II), Pd(II), VO(IV) ve Zn(II) komplekslerini hazırlayıp, bunları elemental analiz, infrared, elektronik

sprektra, magnetik moment ve molar iletkenlik verileri ile karakterize etmişlerdir (Dolaz, 2001).

Farklı dioksim ligandları ile, RCo(dmgh)(dpgh)Py ve RCo(chgh)(dpgh)Py tipinde organokobaloksim sentezi için genel ve basit bir yol tanımlamışlardır. ¹³C-NMR kimyasal kaymalarını analiz etmişlerdir. BnCo(dmgh)(dpgh)Py ve BnCo(chgh)(dpgh)Py tipinde, aynı kompleksde farklı dioksim ligandını içeren organokobaloksimlerin kristal yapılarını ilk kez incelemişlerdir (Gupta, 2001).

[Co(Hdmg)₂(HA)X] (HA=alanin, treonin, histidin) formülüne sahip kobaloksimler sentezlemişlerdir. Ayrıca bir seri Gly (glisin), Ser (serin), Cys (sistein) ve Cys-Cys (sistin) gibi aminoasit ligandı ve halojenür ya da halojenür benzeri ligandlar (X=Cl, Br, I, SCN) içeren bis(dimetilglioksim)kobalt (III) komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve spektroskopik özellikleri üzerinde çalışmışlardır (Adkhis, 2003).

Bir seri Co(III) difenilglioksim (dpgh) kompleksi, pyCo(dpgh)₂R, sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. Sonra da bu kompleksleri Co(III) dimetilglioksim (DH) kompleksleri (pyCo(DH₂)R), ile karşılaştırmışlardır (Toscano, 2003).

Dört farklı dioksim ile sentezledikleri bifenil- ve ksilen-köprülü dikobaloksimlerin yapılarını aydınlatmışlardır. Çalışmalarında, monokobaloksimlerin daha önce bulunan spektroskopik özelliklerini dikobaloksimlerin de gösterip göstermediğini, organik bir grubun bağlanması durumunda merkez metal atomunun redoks potansiyelinin bundan etkilenip etkilenmediğini, çeşitli sıcaklıklardaki ¹H-NMR çalışmalarının Co-C bağının rotasyonu ile ilgili bilgi verip vermeyeceğini araştırmışlardır (Gupta, 2004).

[CoX(Hdmg)₂B] [X=Cl, CN, SCN ya da I ve B=py (piridin), 4-aminopy (4-aminopiridin) ya da bpy (2,2'-bipiridin)], [CoCl₂(Hdmg)B], [B=bpy ve phen (1,10-fenantrolin)] tipindeki kobaloksimleri sentezlemiş ve elemental analiz, erime noktası, çözünürlük, iletkenlik, manyetik süsseptibilite ölçümleri, İnfrared, UV-VIS

elektronik spektra verileri ve dönüşümlü voltametri ölçümleri ile karakterize etmişlerdir (Kolawole ve Ndahi, 2004).

Alkilkobaloksimler hakkında daha fazla bilgi sağlamak ve buna ilaveten onun koenzim fonksiyonuna koenzim yapısının etkisini incelemek için bir seri $RCo(chgH)_2L$ modelinde bileşik sentezlemiştir. Bunların kristal yapıları ve $chgH$ için farklı sıcaklıklardaki konformasyon değişikliklerini incelemiştir (Xin, 2006).

Bir kobaloksim bileşiği kullanarak hazırlanan, seçiciliği yüksek perklorat-seçici membran elektrotun geliştirilmesine çalışmışlardır (Zanjanchi, 2006).

Diaza-dioksa-ditia makrosiklik birimi içeren yeni *vic*-dioksim ligandları ve bunların tek merkezli, homo- ve hetero- çok merkezli komplekslerini hazırlamışlardır. İki *vic*-dioksim ligandının, hidroksiimino azot donör atomlarının oksim protonlarını kaybederek Ni(II), Cu(II) ve Co(III)'a bağlanmasıyla kompleksler sentezlemiştir. Ayrıca iki ligand molekülünün, hidroksiimino grupları ya da BF_2^+ köprü gruplarıyla iki metal koordinasyonu sonucu homo ve hetero merkezli Cu_3^{II} ve $Co^{III}Pd_2^{II}$ komplekslerini sentezlemiştir (Kantekin, 2001).

Bis(diazadioksa-12-crown-4 etoksi) birimleri içeren (E,E)- dioksimi (H_2L), H_2L 'nin Ni(II), Cu(II) ve Co(III) komplekslerini ve BF_2^+ köprüsü içeren bir kobalt(III) kompleksini sentezlemişler ve karakterizasyonlarını yapmışlardır (Bilgin, 2006).

$AlCl_3$ katalizörlüğünde Friedel-Crafts reaksiyonu ile, difenil sülfür ve asetilklorürden 4-asetildifenilsülfür ve 4,4'-diasetildifenilsülfür sentezlemiştir. Sonra ketooksim ve glioksim türevlerini, glioksimlerin bakır, nikel ve kobalt gibi metal komplekslerini ve 4-tiyofenoksifenilglioksimin BF_2^+ köprülü tek merkezli Ni kompleksini hazırlamışlardır. Ligandların yapılarını FT-IR, 1H NMR ve ^{13}C NMR spektral verileri ve elemental analiz ile, komplekslerin yapılarını FT-IR, elemental analiz ve manyetik ölçümlerle tayin etmişlerdir (Coşkun ve Koç, 2007).

4-benzilaminobifenilglioksim ligandı ve bunun Cu(II) ve Co(II) komplekslerini hazırlamışlardır. BF₂ grubu ile dioksim kompleksinin köprü protonlarının yer değiştirmesi ile BF₂⁺ köprüsü içeren 4-benzilaminobifenilglioksim komplekslerini sentezlemişlerdir. Bunların çeşitli yöntemlerle karakterizasyonlarını yapmışlar, azot atmosferi altında ısısal bozunmalarını incelemişlerdir (Karipcin, 2007).

Yeni dioksim ligandı ve bu ligandın hetero merkezli BF₂⁺ köprüsü içeren komplekslerini sentezlemişlerdir. Dioksim ligandının ve bu ligandın komplekslerinin karakterizasyonlarını çeşitli yöntemlerle yapmışlardır (Uysal, 2008).

Azot atmosferi altında, asetonitrildeki bor triflorür dietil eter kompleksi ile dioksim kompleksinin reaksiyonu ile [ML(H₂O)₂(BF₂)₂] ve [CoLPyCl(BF₂)₂] modelinde bir seri Cu(II), Ni(II) ve Co(III) kompleksi sentezlemişler ve yapılarını aydınlatmışlardır (Karipcin, 2009).

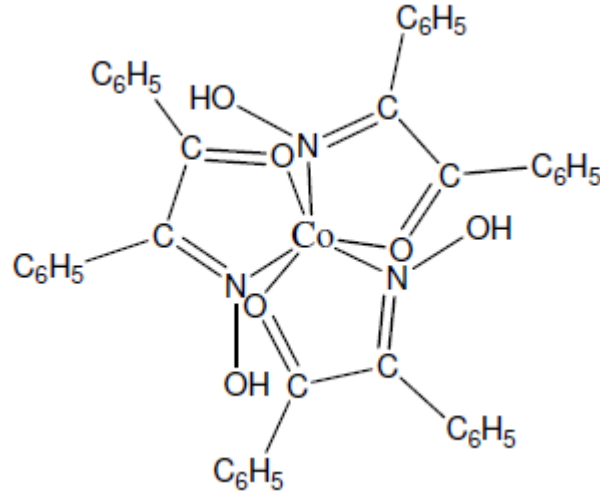
Yeni *vic*-dioksim ligandı ve bunun tek merkezli Ni^{II}, Ni^{II}(BPh₂)₂ ve üç merkezli Cu^{II}-Ni^{II}-Cu^{II} metal komplekslerini sentezlemiş karakterize etmişlerdir. Çoğu oksim metal kompleksinin organik çözücülerdeki çözünürlüğü oldukça azken, bu çalışmada yüksek çözünürlüğe sahip bir dizi tek ve üç merkezli *vic*-dioksim kompleksi hazırlamışlardır (Kılıç, 2009).

RCo(DH)₂L, (L=pirazol, dimetil pirazol, alanin ve alanin metil ester) yapısında kobaloksimler sentezlemişler, bunların spektroskopik özellikleri ve antibakteriyel aktiviteleri üzerine bir çalışma yapmışlardır. IR spektrumundaki frekans değişikliklerini ve ¹H-NMR spektrumundaki kaymaları, ligandın bazikliği, sterik engel, HSAB prensibi ve metalden liganda dπ-pπ geri bağlanması ile açıklamışlardır (Navaneetha, 2007).

Kobaloksim bileşiğindeki Co-alkil bağının ışık etkisiyle kırılması ve bunun sonucunda oluşan karbon merkezli radikalın, DNA sarmalındaki bazları bir arada

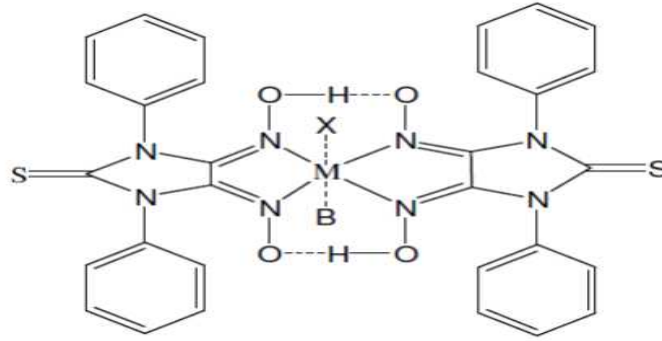
tutan H bağındaki hidrojeni kendine çekerek DNA'nın parçalanmasına sebep olması ile ilgili bir çalışma yapmışlardır (Tanaka, 2008).

Sambasiva Reddy ve Hussian Reddy tarafından, benzil-a-monoksim (BMO) ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) kompleksleri 1 mol metal klorür ile 2 mol ligandın sıcak metanol çözeltisinde karıştırılarak ve 30 dakika reflux yapılarak sentezlenmiştir. Bu monokloglioksim komplekslerinin yapıları elektronik spektrum, IR, manyetik duyarlılık, molar kondüktivite, elementel analiz yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Molar kondüktivite ölçümlerinde elektrolit olmadıkları gözlenmiş, IR spektrum çalışmalarından BMO'nun monoanyonik çift disli davranış gösterdiği anlaşılmıştır. Elektronik spektrum verilerinden Ni(II), Cu(II) komplekslerinin geometrisinin kare düzlem olduğu önerilmiştir. [Co(BMO)₃] kompleksi X ray difraksiyon yöntemi ile *fac*-oktahedral formunda olduğu ispatlanmıştır (Şekil 2.4) (Aydogdu, 2003).



Şekil 2. 4. *fac*-oktahedral formu

Disiyan-di-N-oksit bileşimini kullanarak 1,3- difenil-2-tiyooksa-4,5-bis(hidroksimino)-imidazolin adlı yeni bir dioksim bileşimini sentezlemiş ve bu dioksim ligandının *anti*- ve *amphi*- formlarını izole etmişlerdir. Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin *anti*- ve *amphi*- formlarını hazırlayarak çeşitli spektroskopik ve analitik metodlarla yapılarını aydınlatmışlardır (Serin ve Bekaroglu, 1983).



Şekil 2.5. Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin

Kobalt atomu nikel atomundan bir eksik elektrona sahiptir ve dsp^2 hibrit orbitalleri ile bağ yapan Co(II) iyonunun kompleksleri kare düzlem yapıda ve bir tane çiftleşmemiş elektron taşıdıklarından, paramagnetiktir. Kobalt(II) nin sp^3 hibrit orbitalleriyle oluşturduğu tetrahedral yapıdaki komplekslerde ise üç tane çiftleşmemiş paralel spinli elektron bulunduğu için paramagnetiktir. Kobalt(III) ün d^2sp^3 hibrit orbitalleri ile bağ yaparak oluşturduğu oktahedral komplekslerde ise çiftleşmemiş elektron yoktur. Oktahedral yapıdaki Co(III) kompleksleri diamagnetiktir. 7-Formil-8-hidroksikinolinin 2-aminofenol ile sentezlenen Schiff bazının Co(II), Mn(II), Fe(III) ve Ni(II) nin kompleksleri oktahedral yapılarla aşağıdaki şekil örnek olarak verilebilir (El-Sonbati ve El-Bindary, 2000).

Karbondioksit ve epoksitlerden halkalı karbonat ve / veya polikarbonatların sentezi için çok farklı katalizör sistemleri geliştirilmiştir. Karbondioksit ve epoksitlerin eşleşmeleri sonucu halkalı karbonatlar elde edilmektedir. Bu bileşikler lityum pillerinde, poliüretanlarda, reçinelerde, temizlikte, kozmetikte ve kişisel bakım malzemelerinde aprotik çözücü olarak kullanılmaktadır. Çözücü kullanılmadan bizim grup tarafından gerçekleştirilen katalitik çalışmada farklı metal merkezli komplekslerin katalizörlüğünde karbon dioksit yüksek seçicilikte ve verimlerde halkalı karbonatlara dönüştürülmüştür (Ulusoy, 2011; Kilic, 2011).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler

- Cam malzeme olarak; çeşitli ebatlarda balonlar, değişik soğutucular, damlatma hunileri, ayırma hunileri, huniler, erlenmayerler, beherler, büretler, kılcal borular, geri soğutucular.
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar, manyetik balıklar.
- Soğutucu olarak kriyostat, su buz banyosu, buzdolabı.
- Sıcaklık ölçümleri için -30 ile 360 °C arasını gösteren dijital termometre.
- Isıtma için; su banyoları, ısıtıcılı mantolar, termostat ve yağ banyosu.
- 0,1 ile 1 ml arasında otomatik pipet ve pipet uçları.
- UV-Vis Spektroskopisi için Quartz Küvetler.
- Erime noktası için kılcal tüpler
- Azot gazı.
- Argon gazı.
- FT-IR Spektroskopisi için palet yapım ünitesi

3.1.2. Kullanılan kimyasallar

- Sodyum metali
- n-butil nitrit
- 4-metil-propiofenon
- Asetik asit
- Hidroksilamin hidroklorür ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)
- Sodyum asetat (CH_3COONa)
- Kobalt klorür ($\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve Bakır perklorat ($\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- 4-*tert*-butil pridin (4-*t*-BuPy)
- Trietil amin (Et_3N)

- 2,2'-bipiridin (bpy), 1,10-fenantrolin (phen), 1,10-fenantrolin-5,6-dion (dione) ve (4,4'-di-*tert*-butil-2,2'-bipiridin (dtbpy)
- CH₂Cl₂, H₂O, Hekzan, Aseton, Etanol, Metanol, Benzen, THF, Potasyum Bromür (KBr) ve CHCl₃
- Kullanılan bütün kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Aldrich firmalarından alınmıştır ve alındığı şekilde kullanılmıştır.
- Tetrahidrofuran çözücüsü sodyum metali ile kurutulmuş kullanılmıştır.

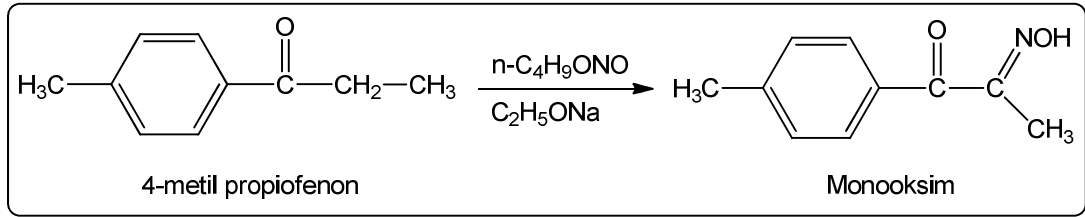
3.1.3. Kullanılan cihazlar

- **¹H NMR:** Bruker 300 MHz Ultrashield TMNMR Spektrometre veya Agilent 400 MHz NMR
- **¹³C NMR:** Bruker 300 MHz Ultrashield TMNMR Spektrometre veya Agilent 400 MHz NMR
- **FT-IR:** Perkin Elmer spektrum RXI FT-IR spektrometre.
- **Elemental Analiz:** CHNS-932 LECO ölçüm cihazı
- **UV-Vis Spektrometresi:** Perkin Elmer Lambda 25 UV-Vis Spektrofotometre.
- **Etüv:** Nüve F N 500, Safety Termostat.
- **Erime Noktası Tayin Cihazı:** Stuart Scientific Melting Point Apparatus.
- **Rotary Evaporator:** Buchi Rotavapor-Waterbath R-114.
- **Hassas Teraz:** Sartorius BP 110 S.
- **LC-MS:** Agilent LC/MSD LC-MS/MS spektrometre
- **GC:** HP 6890N gaz kromatografisi

3.2.Yöntem

3.2.1. (L₁H₂) Ligandının hazırlanması

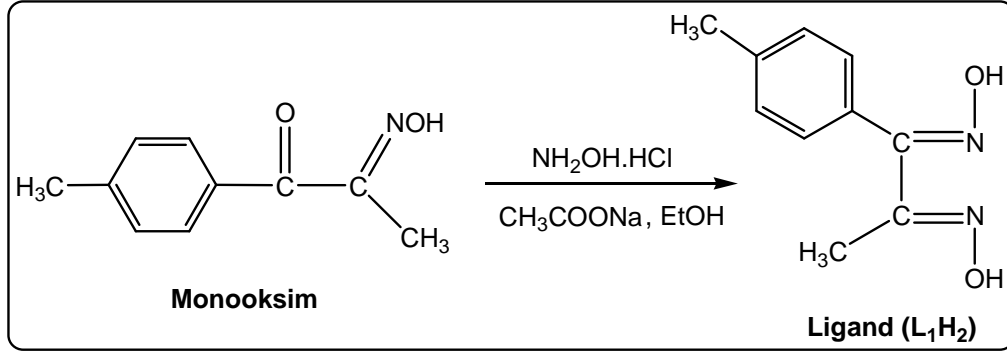
Asimetrik Monoooksim Sentezi: 8,12 g (0,352 mol) sodyum metali 400 mL mutlak etanolde çözülerek üzerine sıcaklık < -5 °C olacak şekilde kriyostat ile dışardan soğutulup karıştırılarak, 31,76 g (0,308 mol) n-butilnitrit eklendi. Daha sonra damla damla 30-35 dakika süreyle 45,65 g (0,308 mol) 4-metil-propiofenon damlatıldı. 2 saat bu sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra, bu karışım oda sıcaklığına gelene kadar karıştırmaya devam edildi ve iki gün dinlenmeye bırakıldı. Oluşan kırmızı-sarı kristaller süzülerek eterle birkaç kez yıkandıktan sonra, az miktarda su ile çözüldü. Çözeltiye, asetik asit eklenmesiyle oluşan çökelekler süzüldü ve bol soğuk su ile yıkandı. Daha sonra madde etanol-su (1/2) karışımından kristallendirildi. Oluşan kristaller süzülerek oda koşullarında kurumaya bırakıldı (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. Asimetrik monoooksim maddesinin sentezi

Spektroskopik sonuçlar: Renk: Kirli beyaz, Verim (%): 86, E.N: 121 °C, Kapalı formülü [C₁₀H₁₁NO₂] (F.W: 177.2 g/mol): Hesaplanan: C, 67.78; H, 6.26; N, 7.90. Bulunan: C, 67.74; H, 6.25; N, 7.92. FT-IR (KBr pellet, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3439-3082 $\nu(\text{O-H}\cdots\text{O})$, 3049 $\nu(\text{Ar-CH})$, 2963-2874 $\nu(\text{Alif-CH})$, 1677 $\nu(\text{C=O})$, 1630 $\nu(\text{C=N})$, 1462-1414 $\nu(\text{C=C})$, 1252 $\nu(\text{N-O})$. ¹H-NMR (DMSO-d₆, TMS, 300 MHz, δ ppm): 12.37 (s, 1H, C=N-OH), 7.77 (d, 2H, J= 8.1 Hz, Ar-CH), 7.28 (d, 2H, J= 7.8 Hz, Ar-CH), 2.37 (s, 3H, Ar-CH₃), ve 2.03 (s, 3H, C-CH₃), ¹³C-NMR (DMSO-d₆, TMS, 75 MHz, δ ppm): 191.88 (C=N), 155.50 (C=NOH), 143.18, 134.53, 130.76 ve 128.98 (Ar-CH), 21.57 (Ar-CH₃) ve 10.39 (C-CH₃). UV-Vis (λ_{max} , nm, * = omuz pik): 223, 244, 272 ve 362* (C₂H₅OH); 247, 281, 332, ve 359* (CH₂Cl₂).

Asimetrik Dioksim (L_1H_2) Ligandının Sentezi: 5,27 g (0,08 mol) hidroksilamin hidroklorür ($NH_2OH.HCl$) ile 10,51 g (0,08 mol) sodyum asetatın 250 mL etil alkoldeki çözeltisine, 14,18 g (0,08 mol) asimetrik monooksimin etil alkoldeki çözeltisi yavaş yavaş damlatılarak, karışım geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. Çözeltinin yarısı evaporatörde uzaklaştırıldı. Geriye kalan çözeltinin yaklaşık iki katı hacimde su eklenerek madde kristallendirildi. Kristaller süzülerek oda koşullarında kurumaya bırakıldı. Daha sonra madde etanol de tekrar kristallendirildi. Elde edilen (L_1H_2) ligandı; etanol, DMSO, DMF, CH_2Cl_2 ve $CHCl_3$ 'te çözünürken ve suda çözünmez (Şekil 3.2.).

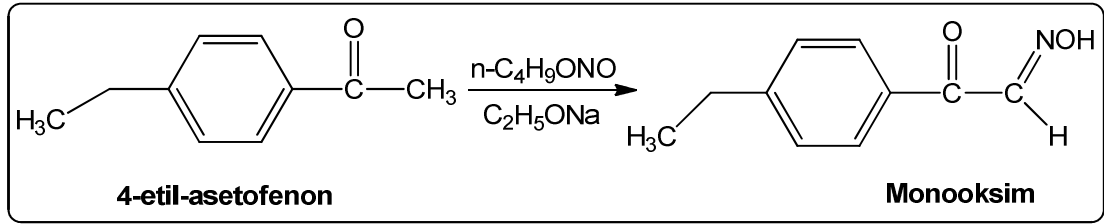


Şekil 3.2. Asimetrik dioksim ligandının (L_1H_2) sentezi

Spektroskopik sonuçlar: Renk: açık sarı, verim (%): 88, E.N: 239 °C, Kapalı formülü [$C_{10}H_{12}N_2O_2$] (F.W: 192.2 g/mol): Hesaplanan: C, 62.49; H, 6.29; N, 14.57. Bulunan: C, 62.47; H, 6.26; N, 14.59 %. LC-MS (Scan ES^+): m/z (%) 191.8 (10) [M]⁺, 179.0 (50), 119.0 (100) ve 101.0 (35). FT-IR (KBr pellets, ν_{max}/cm^{-1}): 3473-3095 $\nu(O-H\cdots O)$, 3021 $\nu(Ar-CH)$, 2964-2870 $\nu(Alif-CH)$, 1611 $\nu(C=N)$, 1461-1410 $\nu(C=C)$ ve 1258 $\nu(N-O)$. ¹H-NMR (DMSO- d_6 , TMS, 300 MHz, δ ppm): 11.45 (s, 2H, $C=N-OH$), 7.13 (d, 4H, $J = 12.7$ Hz, $Ar-CH$), 2.33 (s, 3H, $Ar-CH_3$) ve 2.09 (s, 3H, $C-CH_3$). ¹³C-NMR (DMSO- d_6 , TMS, 75 MHz, δ ppm): 155.59 ve 154.37 ($C=NOH$), 137.31, 130.30, 129.25 ve 128.43 ($Ar-CH$), 21.33 ($Ar-CH_3$) ve 10.52 ($C-CH_3$). UV-Vis (λ_{max} , nm, * = omuz pik): 231, 271, 299, 315 ve 372* (C_2H_5OH); 244, 292, 342 ve 368* (CH_2Cl_2).

3.2.2. (L₂H₂) Ligandının hazırlanması

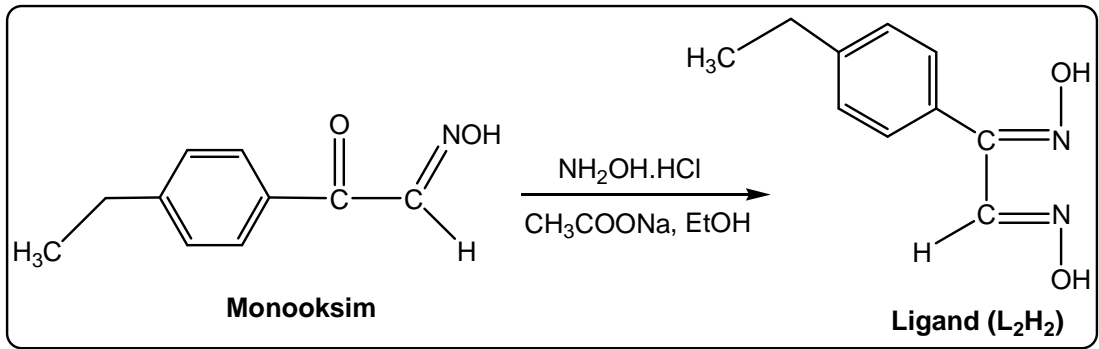
Asimetrik Monooksım Sentezi: 8,12 g (0,352 mol) sodyum metali 400 mL mutlak etanolde çözülerek üzerine sıcaklık -5 °C olacak şekilde kriyostat ile dışardan soğutulup karıştırıldı ve üzerine 31,76 g (0,308 mol) n-butil nitrit eklendi. Daha sonra damla damla 30-35 dakika süreyle 41,32 g (0,308 mol) 4-etil-asetofenon damlatıldı. 25-30 dakika bu sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra, bu karışım oda sıcaklığına gelene kadar karıştırmaya devam edildi ve iki gün dinlenmeye bırakıldı. Oluşan kırmızı-sarı kristaller süzülerek eterle birkaç kez yıkandıktan sonra, az miktarda su ile çözüldü. Çözeltiye asetik asit eklenmesiyle oluşan çökelekler süzüldü ve bol su ile yıkandı. Daha sonra madde etanol-su (1/2) karışımından kristallendirildi. Oluşan kristaller süzülerek oda koşullarında kurumaya bırakıldı(Şekil 3.3.).



Şekil 3.3. Asimetrik monooksım maddesinin sentezi

Spektroskopik sonuçlar: Renk: Açık sarı, verim (%): 72, E.N: 62 °C, Kapalı formülü [C₁₀H₁₁NO₂] (M.A: 177.2 g/mol): Hesaplanan: C, 67.78; H, 6.26; N, 7.90. Bulunan: C, 67.76; H, 6.28; N, 7.88 %. FT-IR (KBr pellet, $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3347-3082 $\nu(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})$, 3048 $\nu(\text{Ar}-\text{CH})$, 2928-2868 $\nu(\text{Alif}-\text{CH})$, 1671 $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1630 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1465-1415 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1251 $\nu(\text{N}-\text{O})$. ¹H-NMR (DMSO-d₆, TMS, 300 MHz, δ ppm): 12.67 (s, 1H, C=N-OH), 8.05 (s, 1H, HC=N-OH), 7.89 (d, 2H, J = 17.7 Hz, Ar-CH), 7.31 (d, 2H, J= 14.4 Hz, Ar-CH), 2.70-2.54 (q, 2H, CH₂-CH₃) ve 1.18 (t, 3H, J= 15.0 Hz, CH₂-CH₃), ¹³C-NMR (DMSO-d₆, TMS, 75 MHz, δ ppm): 188.77 (C=O), 150.27 (C=N-OH), 148.16, 134.28, 130.33 ve 128.28 (Ar-CH), 28.70 (CH₂-CH₃), ve 15.59 (CH₂-CH₃). UV-Vis (λ_{\max} , nm, * = omuz pik): 222, 247*, 271 ve 354* (C₂H₅OH); 224, 232, 276 ve 353* (CH₂Cl₂).

Dioksim (L_2H_2) Ligandının Sentezi: 10,53 g (0,153 mol) hidroksilamin hidroklorür ($NH_2OH.HCl$) ile 21,61 g (0,153 mol) sodyum asetatın 250 mL etil alkoldeki çözeltisine, 27,1 g (0,153 mol) yeni sentezlenen monooksimin etil alkoldeki çözeltisi yavaş yavaş damlatılarak, karışım geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Çözeltinin yarısı evaporatörde uzaklaştırıldı. Geriye kalan çözeltinin yaklaşık iki katı hacimde su eklenerek madde kristallendirildi. Kristaller süzülerek oda koşullarında kurumaya bırakıldı. (L_2H_2) ligandı; Etanol, DMSO, DMF’de iyi çözünürken, CCl_4 ile $CHCl_3$ ’te az çözünür ve suda çözünmez (Şekil 3.4.).

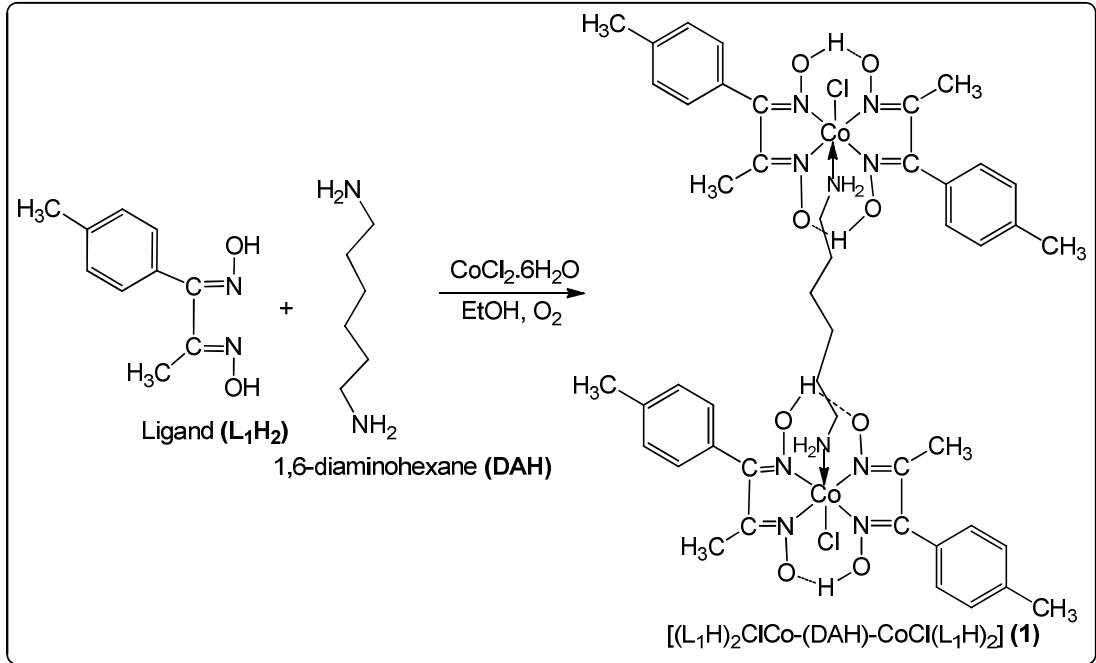


Şekil 3.4. Asimetrik dioksim ligandının (L_2H_2) sentezi

Spektroskopik sonuçlar: Renk: kirli beyaz, verim: % 77, E.N: 112 °C., Kapalı formülü [$C_{10}H_{12}N_2O_2$] (M.A: 192 g/mol): Hesaplanan: C, 62.50; H, 6.25; N, 14.58. Bulunan: C, 62.48; H, 6.28; N, 14.52 %. LC-MS (Scan ES^+): m/z (%) 192.2 (100) [M]⁺, 148.3 (45) ve 122.1 (5). FT-IR (KBr pellets, ν_{max}/cm^{-1}): 3505-3102 $\nu(O-H\cdots O)$, 3025 $\nu(Ar-CH)$, 2966-2871 $\nu(Alif-CH)$, 1609 $\nu(C=N)$, 1461-1405 $\nu(C=C)$ ve 1285 $\nu(N-O)$. 1H -NMR (DMSO- d_6 , TMS, 300 MHz, δ ppm): 11.86 (d, 2H, J = 8.7 Hz $C=N-OH$ *trans* izomer), 11.69 ve 11.47 (s, 2H, $C=N-OH$ *cis* izomer), 8.48 ve 7.88 (s, 1H, $HC=N$) *cis/trans*-izomer, 7.49 (d, 2H, J= 8.1 Hz, Ar- CH), 7.23 (d, 2H, J= 7.4 Hz, Ar- CH), 2.70-2.58 (q, 2H, CH_3-CH_2), 1.19 (t, 3H, J= 15 Hz; CH_3-CH_2). ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , TMS, 75 MHz, δ ppm): 153.48 ile 148.46 ve 151.26 ile 145.02 ($C=NOH$), 141.28, 131.95, 129.48, 128.96, 127.74 ve 127.38 (Ar- CH), 28.53 ve 28.43 (CH_3-CH_2), 16.06 ve 16.00 (CH_3-CH_2). UV-Vis (λ_{max} , nm, * = omuz piki): 207 ve 233 (C_2H_5OH); 223, 236 ve 270* (CH_2Cl_2).

3.2.3. $[(L_1H)_2ClCo-(DAH)-CoCl(L_1H)_2]$ (1) Dikobaloksimin Sentezi:

İlk önce 250 ml'lik iki ağızlı reaksiyon balonuna 2.30 g, 12.0 mmol (L_1H_2) oksim ligandının 40 ml etil alkoldeki çözeltisi konuldu. Daha sonra sürekli olarak manyetik karıştırıcı ile karıştırılan bu çözeltiye 1.43 g, 6.0 mmol $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 'ın 50 ml etil alkoldeki çözeltisi eklendi ve bu karışım 4-5 saat kadar kaynatıldı. Daha sonra bu karışım oda sıcaklığına getirildi ve bunun üzerine 0.70 g, 6.0 mmol 1,6-diaminohekzan (DAH) eklendi ve rengin hemen koyu yeşile döndüğü gözlemlendi. Bu çözelti bu şekilde 30 dakika kadar daha karıştırıldı ve daha sonra $Co(II)$ ' nin $Co(III)$ 'e yükseltgenmesi için ortama bir hava pompası ile hava gönderildi. 6 saat sonunda çözeltinin renginin koyu kahverengine dönüşmeye başladığı görüldü. Reaksiyonun sonuçlanması için bir süre daha ortama hava gönderildi. Daha sonra ortama 10 ml su eklendi. Metal tuzunun reaksiyona girmeyen kısmını almak için madde $CHCl_3$ içinde çözüldü. Çözücülerin uzaklaştırılması sonucunda madde CH_2Cl_2/C_2H_5OH içinde kristallendirildi ve açık havada bırakılarak kurutuldu (Şekil 3.5.).



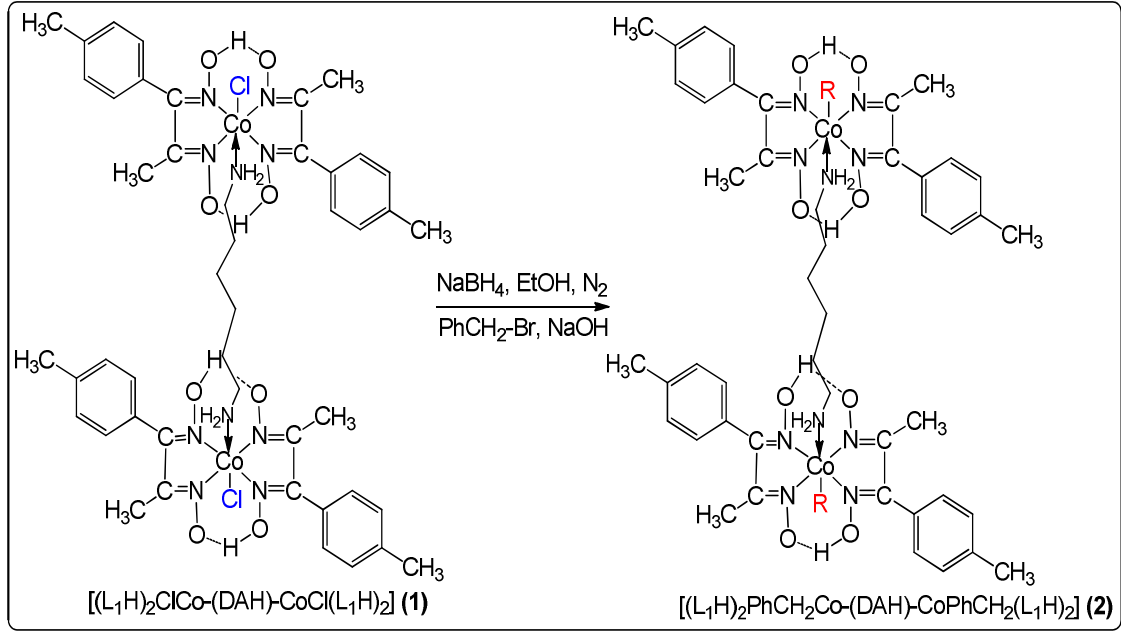
Şekil 3.5. $[(L_1H)_2ClCo-(DAH)-CoCl(L_1H)_2]$ (1) kompleksinin sentezi

Spektroskopik sonuçlar: Renk: kahve, verim: 77%, E.N: 185 °C, Kapalı formül $[C_{46}H_{60}N_{10}O_8Cl_2Co_2]$ (M.A: 1069.8 g/mol): Hesaplanan: C, 51.64; H, 5.65;

N, 13.09. Bulunan: C, C, 51.60; H, 5.58; N, 13.04 %. $\Lambda_M = 16 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, $\mu_{\text{eff}} =$ Dia, LC-MS (Scan ES⁺): m/z (%) 1069.3 (20) [M]⁺, 422.1 (20), 209.1 (45) ve 101.1 (100). FT-IR (KBr pellet, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3582-3108 $\nu(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}/\text{NH}_2)$, 3027 $\nu(\text{Ar}-\text{CH})$, 2952-2856 $\nu(\text{Alif}-\text{CH})$, 1603 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1557-1446 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1266 $\nu(\text{N}-\text{O})$ ve 501 $\nu(\text{Co}-\text{N})$. ¹H-NMR (DMSO-d₆, TMS, 300 MHz, δ ppm): 18.62 (d, 4H, J = 11.7 Hz, O-H⋯O), 7.57-6.86 (m, 16H, Ar-CH), 2.77 (s, 12H, Ar-CH₃), 2.42 (s, 12H, C-CH₃) ve 2.33-1.24 (m, 16H, NH₂ ve Alif-CH₂). ¹³C-NMR (DMSO-d₆, TMS, 75 MHz, δ ppm): 150.05 ve 142.83 (C=NOH), 139.09, 138.88, 130.72, 129.72, 128.96 ve 128.17 (Ar-CH), 31.12 (DAH-CH₂), 21.51 (Ar-CH₃) ve 14.72 (CH₃C=NOH). UV-Vis (λ_{max} , nm, * = omuz pik): 253, 320*, 603* ve 869* (C₂H₅OH), 254, 324, 586* ve 879* (CH₂Cl₂).

3.2.4 [(L₁H)₂PhCH₂Co-(DAH)-CoCH₂Ph(L₁H)₂] (2) Organodikobaloksim Sentezi:

1.33 g, 1.24 mmol [(L₁H)₂ClCo-(DAH)-CoCl(L₁H)₂] (1) dikobaloksim 100 ml etil alkolde çözülüp krisyostada bağlı sıcaklığı ayarlanabilen hücre içine konuldu ve manyetik karıştırıcı ile sürekli olarak karışması sağlandı. Daha sonra sıcaklık -5 °C ye ayarlandı ve ortama 0.8 g, 20.0 mmol ve 10 ml suda çözünmüş NaOH ilave edildi. Karışan bu çözeltilerden 25-30 dakika azot gazı geçmesi sağlandı. Azot gazı bu sürede geçtikten sonra karışıma 1.90 g, 50.0 mmol ve 8 ml suda çözünmüş NaBH₄ çözeltisi eklendi ve kahve renk aniden koyu maviye döndüğü gözlemlendi. Daha sonra koyu maviye dönen çözelti üzerine 4.28 g, 25.0 mmol benzil bromür eklendi ve çözelti bu şartlarda 5 saat daha karıştırıldı ve çözeltinin renginin daha sonra kahveye döndüğü gözlemlendi. Daha sonra çözeltiliye 15 ml aseton ile 10 ml su eklendi ve kristallenmesi için bekletildi. Çöken madde CH₂Cl₂/C₂H₅OH (1:2) içinde yeniden kristallendirildi ve açık havada kurutuldu (Şekil 3.6.).



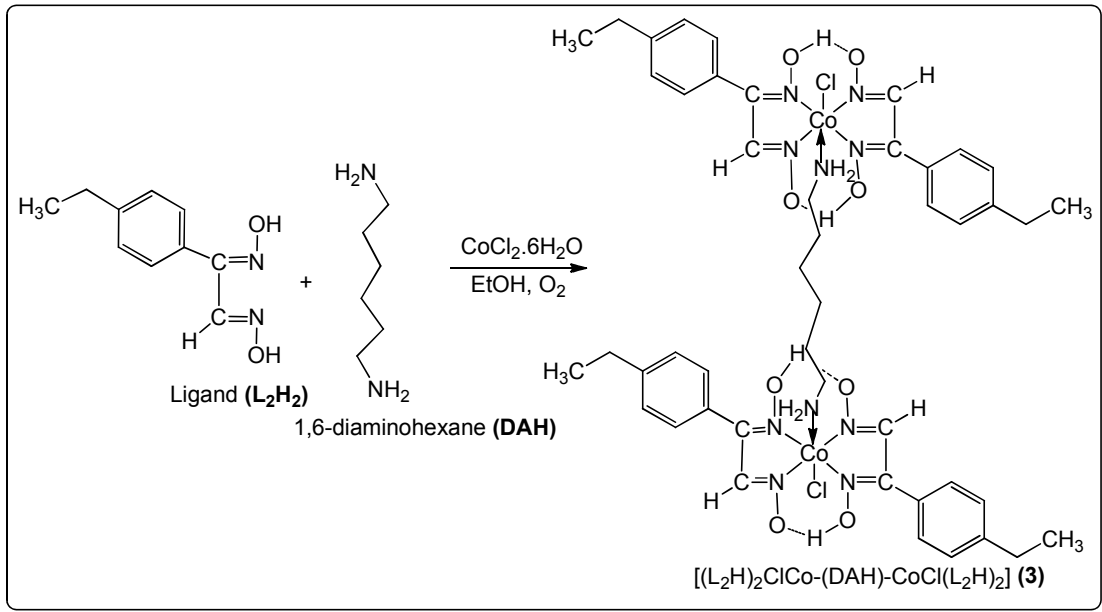
Şekil 3.6. [(L₁H)₂PhCH₂Co-(DAH)-CoCH₂Ph(L₁H)₂] (2) kompleksinin sentezi

Spektroskopik sonuçlar: Renk: Açık kahve, verim (%): 68, E.N: 140 °C, Kapalı formülü [C₆₀H₇₄Co₂N₁₀O₈] (M.A: 1181.2 g/mol): Hesaplanan: C, 61.01; H, 6.32; N, 11.86 Bulunan: C, 60.93; H, 6.26; N, 11.79. $\Lambda_M = 17 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$, $\mu_{\text{eff}} = \text{Dia}$, LC-MS (Scan ES⁺): m/z (%) 1181.5 (20) [M]⁺. 769.5 (25), 429.2 (23), 115.2 (100) ve 104.2 (30). FT-IR (KBr pellet, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3552-3160 $\nu(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}/\text{NH}_2)$, 3060 ve 3030 $\nu(\text{Ar}-\text{CH})$, 2960-2865 $\nu(\text{Alif}-\text{CH})$, 1601 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1537-1455 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1262 $\nu(\text{N}-\text{O})$ ve 498 $\nu(\text{Co}-\text{N})$. ¹H-NMR (DMSO-d₆, TMS, 300 MHz, δ ppm): 7.72-6.96 (m, 21H, Ar-CH), 5.16 (s, 4H, Ph-CH₂), 2.37 (s, 12H, Ar-CH₃), 2.14 (s, 12H, C-CH₃) ve 1.73-0.87 (m, 16H, NH₂ ve Alif-CH₂). UV-Vis (λ_{max} , nm, * = omuz pik): 250, 320* ve 428* (C₂H₅OH), 251, 324* ve 435* (CH₂Cl₂).

3.2.5 [(L₂H)₂ClCo-(DAH)-CoCl(L₂H)₂] (3) Dikobaloksimin Sentezi

İlk önce 250 ml'lik iki ağızlı reaksiyon balonuna 1.92 g, 10.0 mmol (L₂H₂) oksim ligandının 30 ml etil alkoldeki çözeltisi konuldu. Daha sonra sürekli olarak manyetik karıştırıcı ile karıştırılan bu çözeltiye 1.19 g, 5.0 mmol CoCl₂.6H₂O 'ın 70 ml etil alkoldeki çözeltisi eklendi ve bu karışım 3-4 saat kadar kaynatıldı. Daha sonra bu karışım oda sıcaklığına getirildi ve bunun üzerine 0.58 g, 5.0 mmol 1,6-diamino

hekzan (**DAH**) eklendi ve rengin hemen koyu yeşile döndüğü gözlemlendi. Bu çözelti bu şekilde 30 dakika kadar daha karıştırıldı ve daha sonra Co(II)'nin Co(III)'e yükseltgenmesi için ortama bir hava pompası ile hava gönderildi. 6 saat sonunda çözeltinin renginin koyu kahveye dönüşmeye başladığı görüldü. Reaksiyonun sonuçlanması için bir süre daha ortama hava gönderildi. Daha sonra ortama 10 ml su eklendi. Metal tuzunun reaksiyona girmeyen kısmını almak için madde CHCl_3 içinde çözüldü. Çözücülerin uzaklaştırılması sonucunda madde $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ içinde kristallendirildi ve havaya açık bırakılarak kurutuldu (Şekil 3.7.).



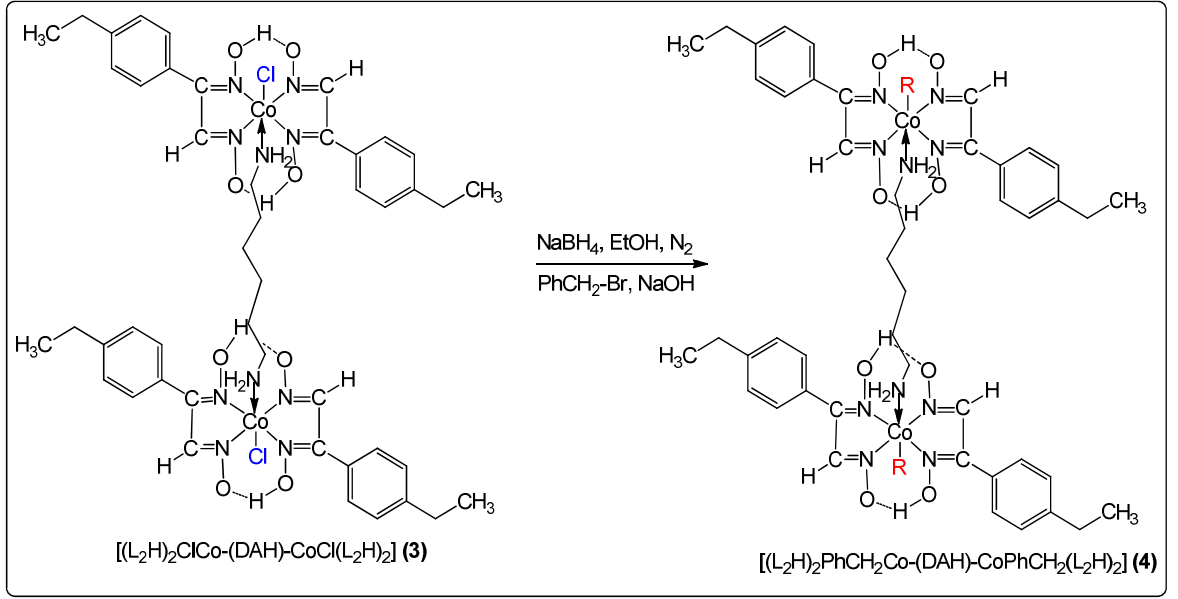
Şekil 3.7. $[(\text{L}_2\text{H})_2\text{ClCo}-(\text{DAH})-\text{CoCl}(\text{L}_2\text{H})_2]$ (**3**) kompleksinin sentezi

Spektroskopik sonuçlar: Renk: kahve, verim (%): 79, E.N: 189 °C, Kapalı formülü $[\text{C}_{46}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{Co}_2\text{N}_{10}\text{O}_8]$ (M.A: 1069.8 g/mol): Hesaplana: C, 51.64; H, 5.65; N, 13.09. Bulunan: C, 51.59; H, 5.57; N, 13.16 %. $\Lambda_M = 18 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$, $\mu_{\text{eff}} = \text{Dia}$, LC-MS (Scan ES^+): m/z (%) 1069.2 (20) $[\text{M}]^+$, 633.1 (30), 382.1 (50), 220.9 (70) ve 170.0 (100). FT-IR (KBr pellet, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3543-3104 $\nu(\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}/\text{NH}_2)$, 3026 $\nu(\text{Ar}-\text{CH})$, 2963-2870 $\nu(\text{Alif}-\text{CH})$, 1601 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1551-1456 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1270 $\nu(\text{N}-\text{O})$ ve 512 $\nu(\text{Co}-\text{N})$. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, TMS, 300 MHz, δ ppm): 20.18 (d, 4H, $\text{J} = 7.5$ Hz, $\text{O}-\underline{\text{H}} \cdots \text{O}$), 8.45 (s, 4H, $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{N}$), 7.48 (d, 8H, $\text{J} = 8.1$ Hz, $\text{Ar}-\underline{\text{C}}\text{H}$), 7.23 (d, 8H, $\text{J} = 8.1$ Hz, $\text{Ar}-\underline{\text{C}}\text{H}$), 2.67-2.56 (q, 8H, $\text{CH}_3-\underline{\text{C}}\text{H}_2$) ve 1.25-0.84 (m, 28H, $\underline{\text{C}}\text{H}_3-\text{CH}_2$, $\underline{\text{N}}\text{H}_2$ ve

Alif- $\underline{CH_2}$). ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , TMS, 75 MHz, δ ppm): 151.24 ve 145.01 ($\underline{C}=\text{NOH}$), 141.27, 131.90, 128.92, 128.31 ve 127.72 (Ar- \underline{CH}), 31.13 (DAH- $\underline{CH_2}$), 28.39 (CH_3 - $\underline{CH_2}$) ve 15.97 ($\underline{\text{CH}_3}$ - CH_2). UV-Vis (λ_{max} , nm, * = omuz pik): 238 ve 266* ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 221 ve 259* (CH_2Cl_2).

3.2.6 $[(\text{L}_2\text{H})_2\text{PhCH}_2\text{Co}(\text{DAH})\text{-CoCH}_2\text{Ph}(\text{L}_2\text{H})_2]$ (4) Organodikobaloksim Sentezi:

1.33 g, 1.24 mmol $[(\text{L}_2\text{H})_2\text{ClCo}(\text{DAH})\text{-CoCl}(\text{L}_2\text{H})_2]$ (3) dikobaloksim kompleksi 100 ml etil alkolde çözülüp krisyostada bağlı sıcaklığı ayarlanabilen hücre içine konuldu ve manyetik karıştırıcı ile sürekli olarak karışması sağlandı. Daha sonra sıcaklık $-5\text{ }^\circ\text{C}$ ye ayarlandı ve ortama 0.4 g, 10.0 mmol ve 10 ml suda çözülmüş NaOH ilave edildi. Karışan bu çözeltilerden 25-30 dakika azot gazı geçmesi sağlandı. Azot gazı bu sürede geçtikten sonra karışıma 0.95 g, 25.0 mmol ve 4 ml suda çözülmüş NaBH_4 çözeltisi eklendi ve kahve renk aniden koyu maviye döndüğü gözlemlendi. Daha sonra koyu maviye dönen çözelti üzerine 2.14 g, 12.5 mmol benzil bromür eklendi ve çözelti bu şartlarda 4 saat daha karıştırıldı ve çözeltinin renginin daha sonra kahveye döndüğü gözlemlendi. Daha sonra çözeltilere 10 ml aseton ile 10 ml su eklendi ve kristallenmesi için bekletildi. Çöken madde $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1:2) içinde yeniden kristallendirildi ve açık havada kurutuldu (Şekil 3.8.).



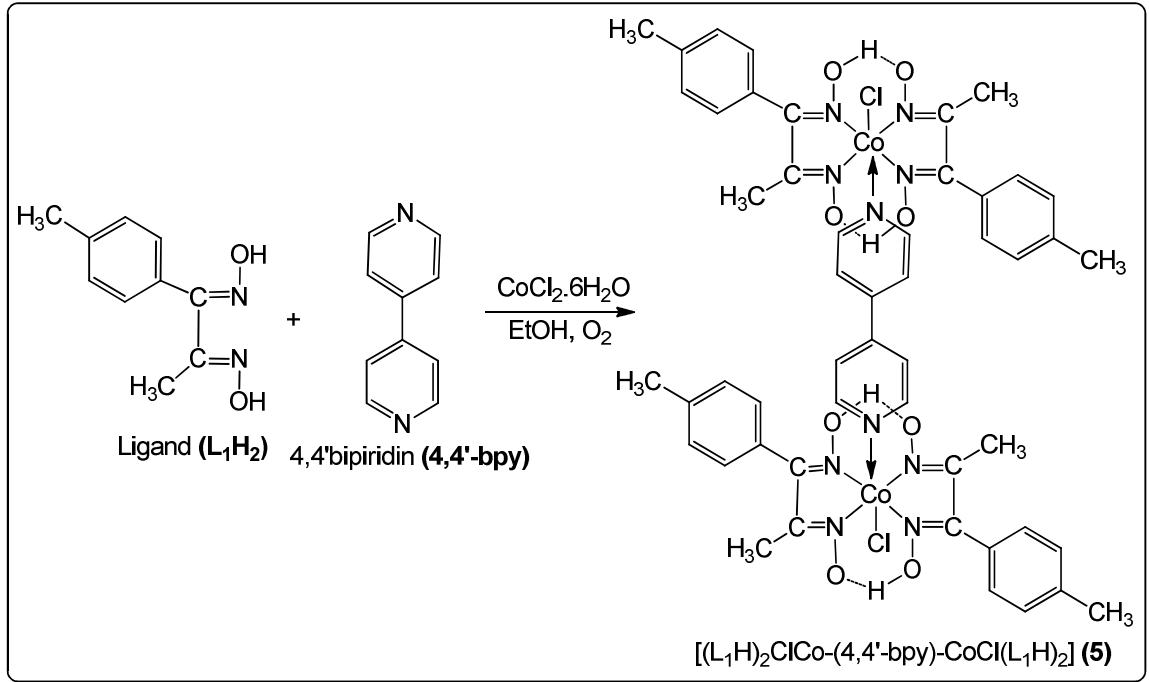
Şekil 3.8. $[(L_2H)_2PhCH_2Co-(DAH)-CoCH_2Ph(L_2H)_2]$ (4) kompleksinin sentezi

Spektroskopik sonuçlar: Renk: Açık kahve, verim (%): 72, E.N: 149 °C, Kapalı formülü $[C_{60}H_{74}Co_2N_{10}O_8]$ (M.A: 1181.2 g/mol): Hesaplanan: C, 61.01; H, 6.32; N, 11.86. Bulunan: C, 60.92; H, 6.20; N, 11.78 %. $\Lambda_M = 13 \Omega^{-1}cm^2 mol^{-1}$, $\mu_{eff} = Dia$, LC-MS (Scan ES^+): m/z (%) 1182.2 (17) $[M+H]^+$. 708.2 (25), 456.4 (50), 257.1 (100) ve 115.2 (80). FT-IR (KBr pellet, ν_{max}/cm^{-1}): 3539-3152 $\nu(O-H \cdots O/NH_2)$, 3056 ve 3029 $\nu(Ar-CH)$, 2962-2871 $\nu(Alif-CH)$, 1602 $\nu(C=N)$, 1559-1454 $\nu(C=C)$, 1269 $\nu(N-O)$ ve 508 $\nu(Co-N)$. ^1H-NMR (DMSO- d_6 , TMS, 300 MHz, δ ppm): 8.55 (s, 4H, $\underline{CH=N}$), 7.47-7.26 (m, 26H, $\underline{Ar-CH}$), 5.18 (s, 4H, $\underline{Ph-CH_2}$), 2.65-2.61 (q, 8H, $\underline{CH_3-CH_2}$) ve 1.39-0.86 (m, 28H, $\underline{CH_3-CH_2}$, $\underline{NH_2}$ ve $\underline{Alif-CH_2}$), $^{13}C-NMR$ (DMSO- d_6 , TMS, 75 MHz, δ ppm): 150.00 ve 145.23 ($\underline{C=NOH}$), 141.92, 140.91, 137.63, 130.89, 129.62, 128.83, 128.46, 127.87 ve 127.44 ($\underline{Ar-CH}$), 77.34 ($\underline{Ph-CH_2}$), 31.70 ($\underline{DAH-CH_2}$), 28.37 ($\underline{CH_3-CH_2}$) ve 15.91 ($\underline{CH_3-CH_2}$). UV-Vis (λ_{max} , nm, * = omuz pik): 264 ve 382* (C_2H_5OH), 266 ve 385* (CH_2Cl_2).

3.2.7 $[(L_1H)_2ClCo-(4,4'-bpy)-CoCl(L_1H)_2]$ (5) Dikobaloksim Sentezi

İlk önce 250 ml'lik iki ağızlı reaksiyon balonuna 2.30 g, 12.0 mmol (L_1H_2) dioksim ligandının 50 ml etil alkoldeki çözeltisi konuldu. Daha sonra sürekli olarak manyetik karıştırıcı ile karıştırılan bu çözeltiye 1.43 g, 6.0 mmol $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 'ın 50

ml etil alkoldeki çözeltisi eklendi ve bu karışım 4-5 saat kadar kaynatıldı. Daha sonra bu karışım oda sıcaklığına getirildi ve bunun üzerine 0.94 g, 6.0 mmol 4,4'-bipiridin (**4,4'-bpy**) eklendi ve rengin hemen koyu yeşile döndüğü gözlemlendi. Bu çözelti bu şekilde 40 dakika kadar daha karıştırıldı ve daha sonra Co(II)'nin Co(III)'e yükseltgenmesi için ortama bir hava pompası ile hava gönderildi. 6 saat sonunda çözeltinin renginin koyu kahveye dönüşmeye başladığı görüldü. Reaksiyonun sonuçlanması için bir süre daha ortama hava gönderildi. Daha sonra ortama 10 ml su eklendi. Metal tuzunun reaksiyona girmeyen kısmını almak için madde CHCl_3 içinde çözüldü. Çözücülerin uzaklaştırılması sonucunda madde $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ içinde kristallendirildi ve havaya açık bırakılarak kurutuldu (Şekil 3.9.).



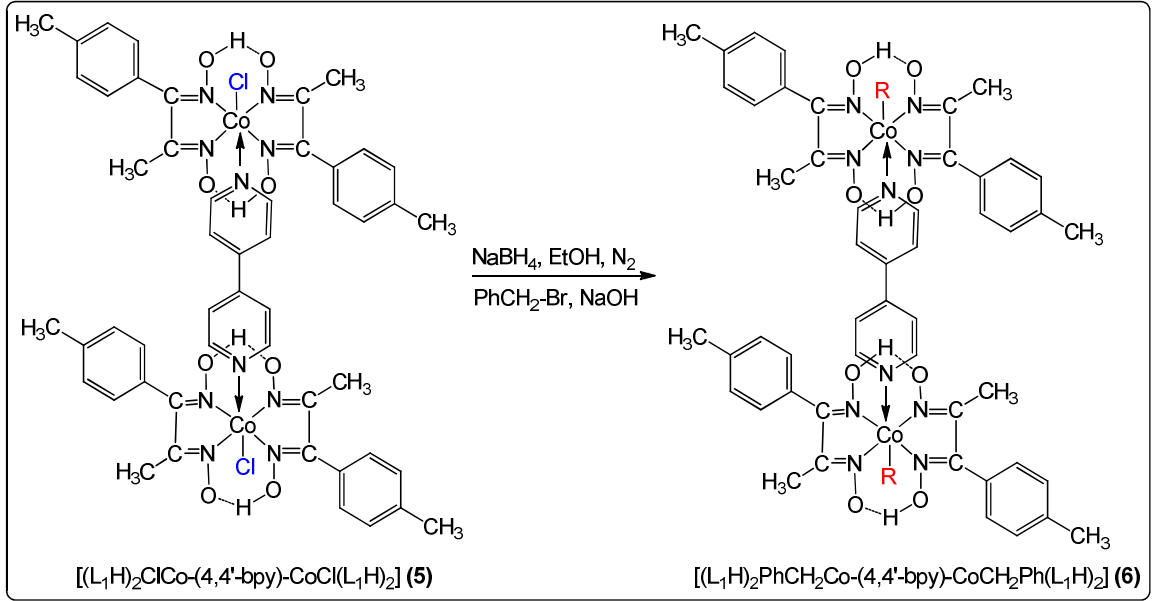
Şekil 3.9 [(L₁H₂)₂ClCo-(4,4'-bpy)-CoCl(L₁H₂)] (5) kompleksinin sentezi

Spektroskopik sonuçlar: Renk: kahve, verim (%): 78, E.N: 242 °C, Kapalı formülü [C₅₀H₅₂Cl₂Co₂N₁₀O₈] (M.A: 1109.8 g/mol): Hesaplanan: C, 54.11; H, 4.72; N, 12.62. Bulunan: C, 54.07; H, 4.68; N, 12.58 %. $\Lambda_M = 11 \Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$, $\mu_{\text{eff}} = \text{Dia}$, LC-MS (Scan ES⁺): m/z (%) 1109.7 (20) [M]⁺. 1073.3 (15), 864.4 (100) ve 753.3 (50). FT-IR (KBr pellet, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3552-3178 $\nu(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})$, 3082 $\nu(\text{Ar}-\text{CH})$, 2964-2869 $\nu(\text{Alif}-\text{CH})$, 1604 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1542-1447 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1267 $\nu(\text{N}-\text{O})$ ve 515 $\nu(\text{Co}-\text{N})$.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS, 300 MHz, δ ppm): 18.36 (s, 4H, O- $\underline{H}\cdots\text{O}$), 8.27 (s, 4H, Ar- \underline{CH}), 7.06 (s, 4H, Ar- \underline{CH}), 7.93 (d, 8H, J = 5.7 Hz, Ar- \underline{CH}), 7.73 (d, 8H, J = 5.7 Hz, Ar- \underline{CH}), 2.33 (s, 12H, Ar- \underline{CH}_3) ve 2.20 (s, 12H, C- \underline{CH}_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS, 75 MHz, δ ppm): 155.47 ve 153.83 ($\underline{C}=\text{NOH}$), 152.99, 152.47, 151.13, 140.27, 130.74, 129.47, 128.42 ve 126.72 (Ar- \underline{CH}), 21.54 (Ar- \underline{CH}_3) ve 14.76 ($\underline{CH}_3\text{C}=\text{NOH}$). UV-Vis (λ_{max} , nm, * = omuz pik): 253 ve 323* ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 234, 255 ve 328* (CH_2Cl_2).

3.2.8 $[(\text{L}_1\text{H})_2\text{PhCH}_2\text{Co-(4,4'-bpy)-CoCH}_2\text{Ph}(\text{L}_1\text{H})_2]$ (6) Organodikobaloksim Sentezi:

1.38 g, 1.24 mmol $[(\text{L}_1\text{H})_2\text{ClCo-(4,4'-bpy)-CoCl}(\text{L}_1\text{H})_2]$ (5) nolu kompleksi 100 ml etil alkolde çözülüp krisyostada bağlı sıcaklığı ayarlanabilen hücre içine konuldu ve manyetik karıştırıcı ile sürekli olarak karışması sağlandı. Daha sonra sıcaklık $-5\text{ }^\circ\text{C}$ ye ayarlandı ve ortama 0.8 g, 20.0 mmol ve 10 ml suda çözülmüş NaOH ilave edildi. Karışan bu çözeltilerden 25-30 dakika azot gazı geçmesi sağlandı. Azot gazı bu sürede geçtikten sonra karışıma 1.90 g, 50.0 mmol ve 8 ml suda çözülmüş NaBH_4 çözeltisi eklendi ve kahve renk aniden koyu maviye döndüğü gözlemlendi. Daha sonra koyu maviye dönen çözelti üzerine 4.28 g, 25.0 mmol benzil bromür eklendi ve çözelti bu şartlarda 5 saat daha karıştırıldı ve çözeltinin renginin daha sonra kahveye döndüğü gözlemlendi. Daha sonra çözeltiyeye 15 ml aseton ile 10 ml su eklendi ve kristallenmesi için bekletildi. Çöken madde $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1:2) içinde yeniden kristallendirildi ve açık havada kurutuldu (Şekil 3.10.).



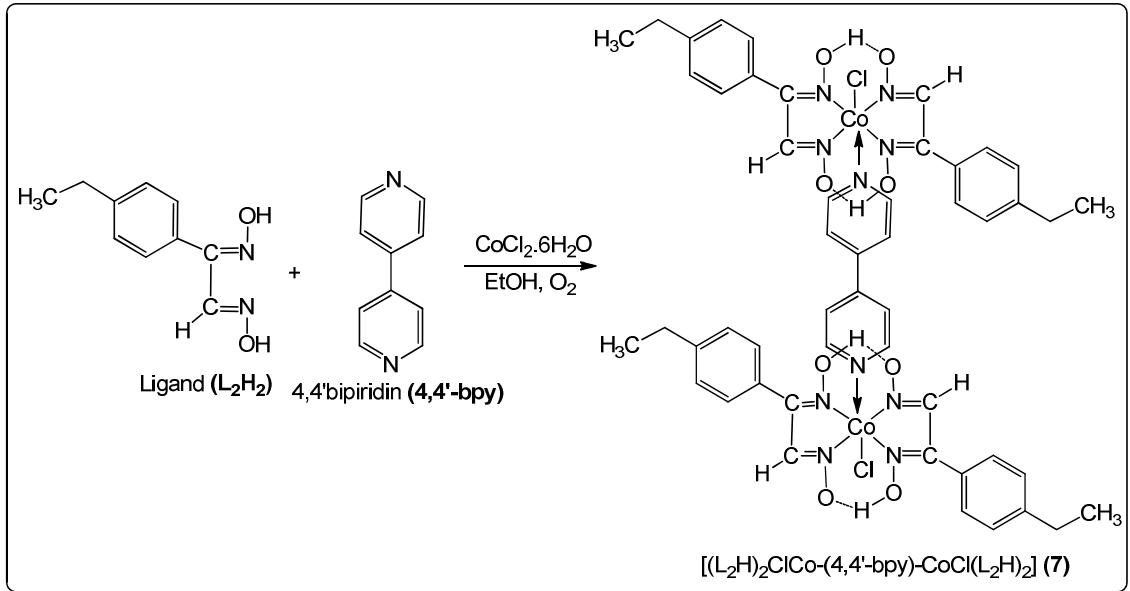
Şekil 3.10. $[(L_1H)_2PhCH_2Co(4,4'-bpy)-CoCH_2Ph(L_1H)_2]$ (6) kompleksinin sentezi

Spektroskopik sonuçlar: Renk: altın sarısı, verim (%): 69, E.N: 129 °C, Kapalı formülü $[C_{64}H_{66}N_{10}O_8Co_2]$ (M.A: 1221.1 g/mol): Hesaplanan: C, 62.95; H, 5.45; N, 11.47. Bulunan: C, 62.88; H, 5.38; N, 11.40 %. $\Lambda_M = 14 \Omega^{-1}cm^2 mol^{-1}$, $\mu_{eff} = \text{Dia}$, LC-MS (Scan ES^+): m/z (%) 1221.3 (15) $[M]^+$ 1191.3 (25), 1154.4 (50) ve 925.0 (10). FT-IR (KBr pellet, ν_{max}/cm^{-1}): 3576-3160 $\nu(O-H\cdots O)$, 3056 ve 3031 $\nu(\text{Ar-CH})$, 2956-2865 $\nu(\text{Alif-CH})$, 1610 $\nu(C=N)$, 1536-1456 $\nu(C=C)$, 1264 $\nu(N-O)$ ve 502 $\nu(\text{Co-N})$. 1H -NMR (DMSO- d_6 , TMS, 300 MHz, δ ppm): 18.80 ve 18.48 (s, 4H, $O-H\cdots O$), 8.56 (s, 4H, Ar-CH), 8.05 (s, 4H, Ar-CH), 7.93 (d, 8H, $J = 7.5$ Hz, Ar-CH), 7.72 (d, 8H, $J = 7.5$ Hz, Ar-CH), 7.32-7.06 (m, 10H, Ar-CH), 5.13 (s, 4H, Ph-CH_2), 2.42 (s, 12H, Ar-CH_3) ve 2.32 (s, 12H, C-CH_3). ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , TMS, 75 MHz, δ ppm): 158.41 ve 155.88 ($\underline{C}=\text{NOH}$), 154.09, 153.37, 150.48, 140.39, 132.18, 130.74, 130.63, 129.96, 129.64, 129.11, 128.59, 127.09, 126.88 ve 126.08 (Ar-CH), 78.16 (Ph-CH_2), 21.46 (Ar-CH_3) ve 15.64 ($\underline{CH}_3\text{C}=\text{NOH}$). UV-Vis (λ_{max} , nm, * = omuz pik): 254 ve 358* (C_2H_5OH), 234, 255 ve 358* (CH_2Cl_2).

3.2.9 $[(L_2H)_2ClCo(4,4'-bpy)-CoCl(L_2H)_2]$ (7) Dikobaloksim Sentezi

İlk önce 250 ml'lik iki ağızlı reaksiyon balonuna 1.92 g, 10.0 mmol (L_2H_2) dioksim ligandının 30 ml etil alkoldeki çözeltisi konuldu. Daha sonra sürekli olarak

manyetik karıştırıcı ile karıştırılan bu çözeltiliye 1.19 g, 5.0 mmol $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın 70 ml etil alkoldeki çözeltisi eklendi ve bu karışım 3-4 saat kadar kaynatıldı. Daha sonra bu karışım oda sıcaklığına getirildi ve bunun üzerine 0.78 g, 5.0 mmol 4,4'-bipiridin (**4,4'-bpy**) eklendi ve rengin hemen koyu yeşile döndüğü gözlemlendi. Bu çözelti bu şekilde 30 dakika kadar daha karıştırıldı ve daha sonra Co(II)'nin Co(III)'e yükseltgenmesi için ortama bir hava pompası ile hava gönderildi. 4 saat sonunda çözeltinin renginin koyu kahveye dönüşmeye başladığı görüldü. Reaksiyonun sonuçlanması için bir süre daha ortama hava gönderildi. Daha sonra ortama 10 ml su eklendi. Metal tuzunun reaksiyona girmeyen kısmını almak için madde CHCl_3 içinde çözüldü. Çözücülerin uzaklaştırılması sonucunda madde $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ içinde kristallendirildi ve havaya açık bırakılarak kurutuldu (Şekil 3.11.).



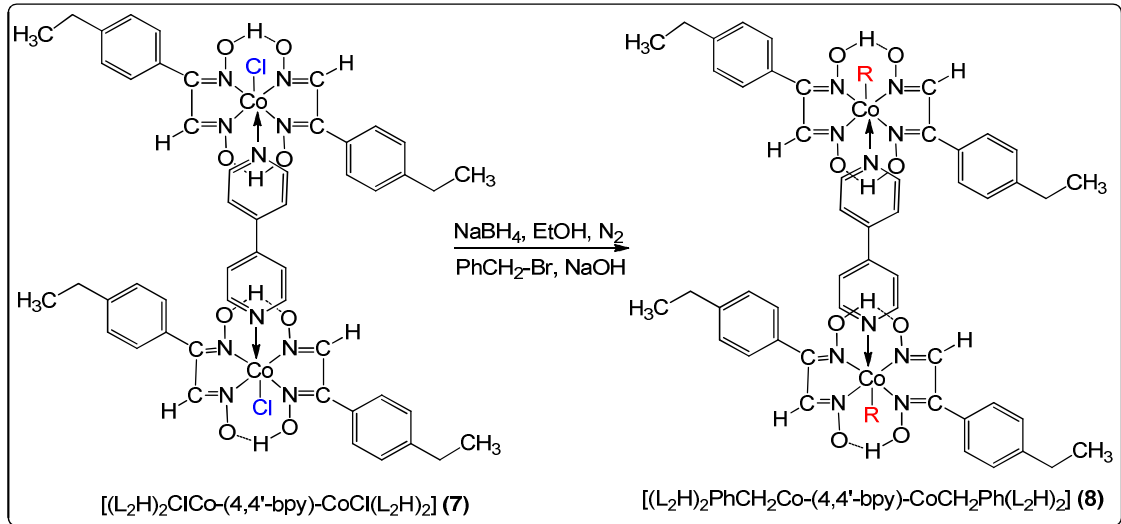
Şekil 3.11. $[(\text{L}_2\text{H})_2\text{ClCo}-(4,4'\text{-bpy})-\text{CoCl}(\text{L}_2\text{H})_2]$ (7) kompleksinin sentezi

Spektroskopik sonuçlar: Renk: kahve, verim (%): 80, E.N: 166 °C, Kapalı formülü $[\text{C}_{50}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{Co}_2\text{N}_{10}\text{O}_8]$ (M.A: 1109.8 g/mol): Hesaplanan: C, 54.11; H, 4.72; N, 12.62. Bulunan: C, 54.04; H, 4.64; N, 12.70 %. $\Lambda_M = 16 \Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$, $\mu_{\text{eff}} = \text{Dia}$, LC-MS (Scan ES^+): m/z (%) 1109.9 (15) $[\text{M}]^+$ 1037.6 (20), 845.8 (10), 803.6 (100) ve 708.4 (15). FT-IR (KBr pellet, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3552-3113 $\nu(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})$, 3059 $\nu(\text{Ar}-\text{CH})$, 2964-2872 $\nu(\text{Alif}-\text{CH})$, 1605 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1534-1456 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1272 $\nu(\text{N}-\text{O})$ ve 498 $\nu(\text{Co}-\text{N})$. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS, 300 MHz, δ ppm): 19.02 ve 18.83 (s, 4H,

O–H··O), 8.44 (s, 4H, CH=N), 8.36-8.13 (m, 8H, Ar-CH), 7.47-7.20 (m, 16H, Ar-CH), 2.70-2.51 (q, 8H, CH₃-CH₂) ve 1.24-1.15 (m, 12H, CH₃-CH₂), UV-Vis (λ_{\max} , nm, * = omuz pik): 237, 262* ve 345* (C₂H₅OH), 224, 255, 338* ve 409* (CH₂Cl₂).

3.2.10 [(L₂H)₂PhCH₂Co-(4,4'-bpy)-CoCH₂Ph(L₂H)₂] (8) Organodikobaloksim Sentezi:

1.50 g, 1.35 mmol [(L₂H)₂ClCo-(4,4'-bpy)-CoCl(L₂H)₂] (7) kobaloksim kompleksi 100 ml etil alkolde çözülüp kısıyostada bağı sıcaklığı ayarlanabilen hücre içine konuldu ve manyetik karıştırıcı ile sürekli olarak karışması sağlandı. Daha sonra sıcaklık -5 °C ye ayarlandı ve ortama 0.87 g, 21.7 mmol ve 10 ml suda çözülmüş NaOH ilave edildi. Karışan bu çözeltilerden 25-30 dakika azot gazı geçmesi sağlandı. Azot gazı bu sürede geçtikten sonra karışıma 1.90 g, 50.0 mmol ve 8 ml suda çözülmüş NaBH₄ çözeltisi eklendi ve kahve renk aniden koyu maviye döndüğü gözlemlendi. Daha sonra koyu maviye dönen çözelti üzerine 4.28 g, 25.0 mmol benzil bromür eklendi ve çözelti bu şartlarda 5 saat daha karıştırıldı ve çözeltinin renginin daha sonra kahveye döndüğü gözlemlendi. Daha sonra çözeltiye 15 ml aseton ile 10 ml su eklendi ve kristallenmesi için bekletildi. Çöken madde CH₂Cl₂/C₂H₅OH (1:2) içinde yeniden kristallendirildi ve açık havada kurutuldu (Şekil 3.12.).

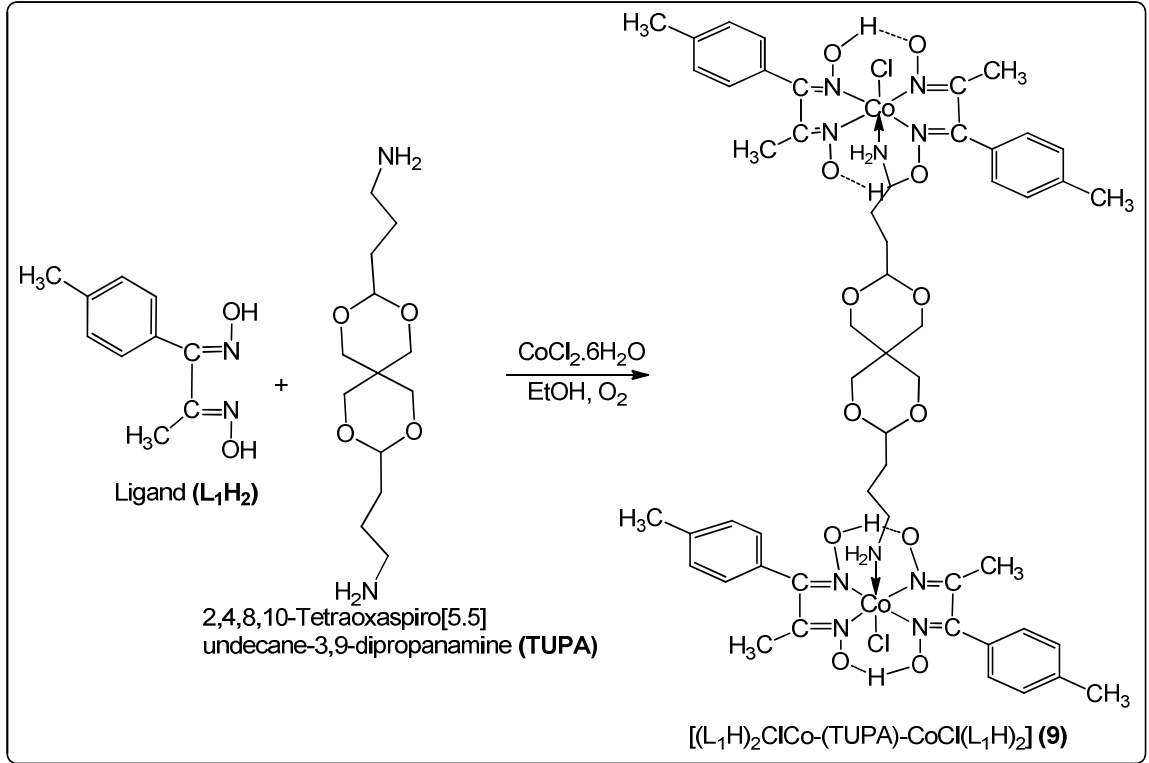


Şekil 3.12. [(L₂H)₂PhCH₂Co-(4,4'-bpy)-CoCH₂Ph(L₂H)₂] (8) kompleksinin sentezi

Spektroskopik sonuçlar: Renk: açık kahve, verim (%): 68, E.N: >300 °C, Kapalı formülü [C₆₄H₆₆N₁₀O₈Co₂] (M.A: 1221.1 g/mol): Hesaplanan: C, 62.95; H, 5.45; N, 11.47. Bulunan: C, 62.86; H, 5.34; N, 11.42 %. $\Lambda_M = 11 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$, $\mu_{\text{eff}} = \text{Dia}$, LC-MS (Scan ES⁺): m/z (%) 1221.1 (25) [M]⁺, 1191.3 (50), 1123.3 (100), 904.9 (45) ve 803.3 (30). FT-IR (KBr pellet, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3539-3160 $\nu(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})$, 3029 $\nu(\text{Ar}-\text{CH})$, 2963-2871 $\nu(\text{Alif}-\text{CH})$, 1598 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1534-1457 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1270 $\nu(\text{N}-\text{O})$ ve 508 $\nu(\text{Co}-\text{N})$. ¹H-NMR (DMSO-d₆, TMS, 300 MHz, δ ppm): 18.42 ve 18.13 (s, 4H, O-H⋯O), 10.03 (s, 4H, CH=N), 8.34 (s, 4H, Ar-CH), 7.93 (d, 8H, J = 7.2 Hz, Ar-CH), 7.72 (d, 8H, J = 7.2 Hz, Ar-CH), 7.62 (t, 8H, J = 7.1 Hz, Ar-CH), 7.25 (s, 4H, Ar-CH), 7.17 (s, 2H, Ar-CH), 5.51 (s, 4H, Ph-CH₂), 1.25-1.08 (m, 8H, CH₃-CH₂) ve 0.87 (s, 12H, CH₃-CH₂), UV-Vis (λ_{max} , nm, * = omuz pik): 243, 272* ve 381* (C₂H₅OH), 248, 269 ve 384* (CH₂Cl₂).

3.2.11 [(L₁H)₂ClCo-(TUPA)-CoCl(L₁H)₂] (9) Dikobaloksimin Sentezi:

İlk önce 250 ml'lik iki ağızlı reaksiyon balonuna 2.30 g, 12.0 mmol (L₁H₂) dioksim ligandının 60 ml etil alkoldeki çözeltisi konuldu. Daha sonra sürekli olarak manyetik karıştırıcı ile karıştırılan bu çözeltiliye 1.43 g, 6.0 mmol CoCl₂.6H₂O 'ın 50 ml etil alkoldeki çözeltisi eklendi ve bu karışım 4-5 saat kadar kaynatıldı. Daha sonra bu karışım oda sıcaklığına getirildi ve bunun üzerine 1.65 g, 6.0 mmol 2,4,8,10-Tetraoxaspiro[5.5]undecane-3,9-dipropanamine (TUPA) eklendi ve rengin hemen koyu yeşile döndüğü gözlemlendi. Bu çözelti bu şekilde 45 dakika kadar daha karıştırıldı ve daha sonra Co(II)' nin Co(III)'e yükseltgenmesi için ortama bir hava pompası ile hava gönderildi. 6 saat sonunda çözeltinin renginin koyu kahveye dönüşmeye başladığı görüldü. Reaksiyonun sonuçlanması için bir süre daha ortama hava gönderildi. Daha sonra ortama 10 ml su eklendi. Metal tuzunun reaksiyona girmeyen kısmını almak için madde CHCl₃ içinde çözüldü. Çözücülerin uzaklaştırılması sonucunda madde CH₂Cl₂/C₂H₅OH içinde kristallendirildi ve havaya açık bırakılarak kurutuldu (Şekil 3.13.).



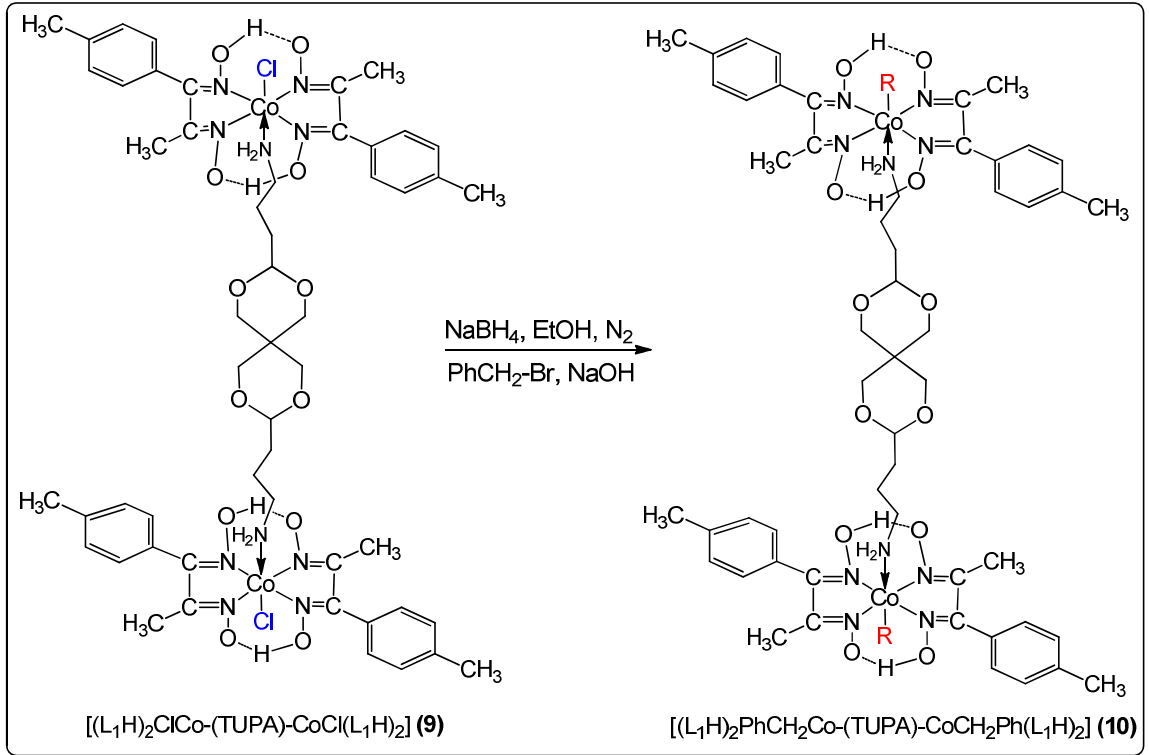
Şekil 3.13. $[(\text{L}_1\text{H})_2\text{ClCo-(TUPA)-CoCl(L}_1\text{H)}_2]$ (9) kompleksinin sentezi

Spektroskopik sonuçlar: Renk: kahve, Verim (%): 78, E.N: 178 °C, Kapalı formülü $[\text{C}_{53}\text{H}_{70}\text{Cl}_2\text{Co}_2\text{N}_{10}\text{O}_{12}]$ (M.A: 1228.0 g/mol): Hesaplanan: C, 51.84; H, 5.75; N, 11.41. Bulunan: C, 51.78; H, 5.64; N, 11.37 %. $\Lambda_M = 13 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, $\mu_{\text{eff}} = \text{Dia}$, LC-MS (Scan ES^+): m/z (%) 1228.1 (20) $[\text{M}]^+$, 457.2 (20), 383.1 (45) ve 110.2 (100). FT-IR (KBr pellet, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3621-324 $\nu(\text{O-H}\cdots\text{O}/\text{NH}_2)$, 3027 $\nu(\text{Ar-CH})$, 2953-2854 $\nu(\text{Alif-CH})$, 1601 $\nu(\text{C=N})$, 1552-1455 $\nu(\text{C=C})$, 1268 $\nu(\text{N-O})$ ve 502 $\nu(\text{Co-N})$. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS, 300 MHz, δ ppm): 18.73 ve 18.34 (s, 4H, $\text{O}-\underline{\text{H}}\cdots\text{O}$ *cis* izomer), 18.62 (d, 4H, $J = 10.8$ Hz, $\text{O}-\underline{\text{H}}\cdots\text{O}$ *trans* izomer), 7.59-7.07 (m, 16H, Ar- $\underline{\text{CH}}$), 4.34 (s, 2H, O- $\underline{\text{CH}}$), 4.19 (t, 8H, $J = 11.7$ Hz, O- $\underline{\text{CH}_2}$), 2.78 (s, 12H, Ar- $\underline{\text{CH}_3}$), 2.27 (s, 12H, C- $\underline{\text{CH}_3}$) ve 1.74-0.86 (m, 16H, $\underline{\text{NH}_2}$ ve Alif- $\underline{\text{CH}_2}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS, 75 MHz, δ ppm): 153.37 ve 151.97 ($\underline{\text{C}}=\text{NOH}$), 151.74, 150.12, 139.70, 139.13, 130.73, 129.62, 129.30, 128.12 ve 127.42 (Ar- $\underline{\text{CH}}$), 101.38 (O- $\underline{\text{CH}}$), 69.83 (O- $\underline{\text{CH}_2}$), 42.50 ($\underline{\text{NH}_2}\text{-CH}_2$), 32.32 ($\underline{\text{C}}\text{-CH}_2$), 31.40 ($\text{CH-}\underline{\text{CH}_2}$), 24.02 ($\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}_2}\text{-CH}_2$), 21.51 (Ar- $\underline{\text{CH}_3}$) ve 14.54 ($\underline{\text{CH}_3}\text{C}=\text{NOH}$). UV-Vis (λ_{max} , nm, * = omuz pik): 251, 324* ve 394* ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$); 254, 330* ve 407* (CH_2Cl_2).

3.2.12 $[(L_1H)_2PhCH_2Co-(TUPA)-CoCH_2Ph(L_1H)_2]$ (10) Organodikobaloksimin

Sentezi:

1.50 g, 1.22 mmol $[(L_1H)_2ClCo-(TUPA)-CoCl(L_1H)_2]$ (9) dikobaloksim kompleksi 100 ml etil alkolde çözülüp krisyostada bağlı sıcaklığı ayarlanabilen hücre içine konuldu ve manyetik karıştırıcı ile sürekli olarak karışması sağlandı. Daha sonra sıcaklık $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ye ayarlandı ve ortama 0.87 g, 21.7 mmol ve 10 ml suda çözülmüş NaOH ilave edildi. Karışan bu çözeltilerden 25-30 dakika azot gazı geçmesi sağlandı. Azot gazı bu sürede geçtikten sonra karışıma 1.90 g, 50.0 mmol ve 8 ml suda çözülmüş $NaBH_4$ çözeltisi eklendi ve kahve renk aniden koyu maviye döndüğü gözlemlendi. Daha sonra koyu maviye dönen çözelti üzerine 4.28 g, 25.0 mmol benzil bromür eklendi ve çözelti bu şartlarda 5 saat daha karıştırıldı ve çözeltinin renginin daha sonra kahveye döndüğü gözlemlendi. Daha sonra çözeltiliye 15 ml aseton ile 10 ml su eklendi ve kristallenmesi için bekletildi. Çöken madde CH_2Cl_2/C_2H_5OH (1:2) içinde yeniden kristallendirildi ve açık havada kurutuldu (Şekil 3.14.).

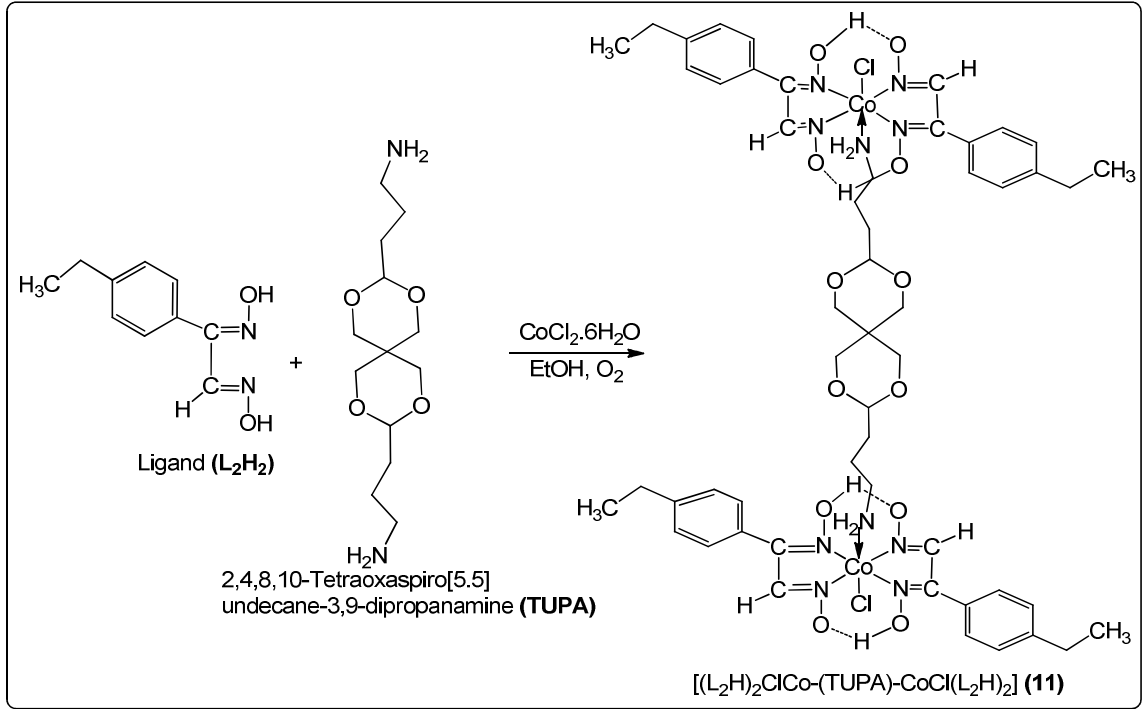


Şekil 3.14. $[(L_1H)_2PhCH_2Co-(TUPA)-CoCH_2Ph(L_1H)_2]$ (10) kompleksinin sentezi

Spektroskopik sonuçlar: Renk: Açık kahve, Verim (%): 68, E.N: >300 °C, Kapalı formülü [C₆₇H₈₄N₁₀O₁₂Co₂] (M.A: 1339.3 g/mol): Hesaplanan: C, 60.08; H, 6.32; N, 10.46. Bulunan: C, 60.02; H, 6.25; N, 10.38 %. $\Lambda_M = 14 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, $\mu_{\text{eff}} = \text{Dia}$, LC-MS (Scan ES⁺): m/z (%) 1339.4 (25) [M]⁺, 862.5 (30), 541.3 (40), 376.4 (100) ve 115.2 (85). FT-IR (KBr pellet, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3517-3126 $\nu(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}/\text{NH}_2)$, 3060 ve 3030 $\nu(\text{Ar}-\text{CH})$, 2952-2859 $\nu(\text{Alif}-\text{CH})$, 1601 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1557-1454 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1262 $\nu(\text{N}-\text{O})$ ve 500 $\nu(\text{Co}-\text{N})$. ¹H-NMR (DMSO-d₆, TMS, 300 MHz, δ ppm): 7.70-6.73 (m, 26H, Ar-CH), 5.15 (s, 4H, Ph-CH₂), 4.31 (s, 2H, O-CH), 4.22 (t, 8H, J = 11.7 Hz, O-CH₂), 2.67 (s, 12H, Ar-CH₃), 2.33 (s, 12H, C-CH₃) ve 2.12-0.87 (m, 16H, NH₂ ve Aliph-CH₂). ¹³C-NMR (DMSO-d₆, TMS, 75 MHz, δ ppm): 155.23 ve 154.51 (C=NOH), 153.08, 151.14, 141.32, 138.93, 131.86, 130.53, 129.78, 128.46, 127.86 ve 126.32 (Ar-CH), 101.12 (O-CH), 77.26 (Ph-CH₂), 68.58 (O-CH₂), 42.58 (NH₂-CH₂), 32.13 (C-CH₂), 29.75 (CH-CH₂), 24.21 (CH₂-CH₂-CH₂), 21.54 (Ar-CH₃) ve 14.48 (CH₃C=NOH). UV-Vis (λ_{max} , nm, * = omuz pik): 251, 323* ve 432* (C₂H₅OH), 252, 315 ve 438* (CH₂Cl₂).

3.2.13 [(L₂H)₂ClCo-(TUPA)-CoCl(L₂H)₂] (11) Dikobaloksimin Sentezi

İlk önce 250 ml'lik iki ağızlı reaksiyon balonuna 2.30 g, 12.0 mmol (L₂H₂) dioksim ligandının 80 ml etil alkoldeki çözeltisi konuldu. Daha sonra sürekli olarak manyetik karıştırıcı ile karıştırılan bu çözeltiliye 1.43 g, 6.0 mmol CoCl₂.6H₂O 'ın 40 ml etil alkoldeki çözeltisi eklendi ve bu karışım 4-5 saat kadar kaynatıldı. Daha sonra bu karışım oda sıcaklığına getirildi ve bunun üzerine 1.65 g, 6.0 mmol 2,4,8,10-Tetraoxaspiro[5.5]undecane-3,9-dipropanamine (TUPA) eklendi ve rengin hemen koyu yeşile döndüğü gözlemlendi. Bu çözelti bu şekilde 50 dakika kadar daha karıştırıldı ve daha sonra Co(II)' nin Co(III)'e yükseltgenmesi için ortama bir hava pompası ile hava gönderildi. 6 saat sonunda çözeltinin renginin koyu kahveye dönüşmeye başladığı görüldü. Reaksiyonun sonuçlanması için bir süre daha ortama hava gönderildi. Daha sonra ortama 10 ml su eklendi. Metal tuzunun reaksiyona girmeyen kısmını almak için madde CHCl₃ içinde çözüldü. Çözücülerin uzaklaştırılması sonucunda madde CH₂Cl₂/C₂H₅OH içinde kristallendirildi ve havaya açık bırakılarak kurutuldu (Şekil 3.15.).



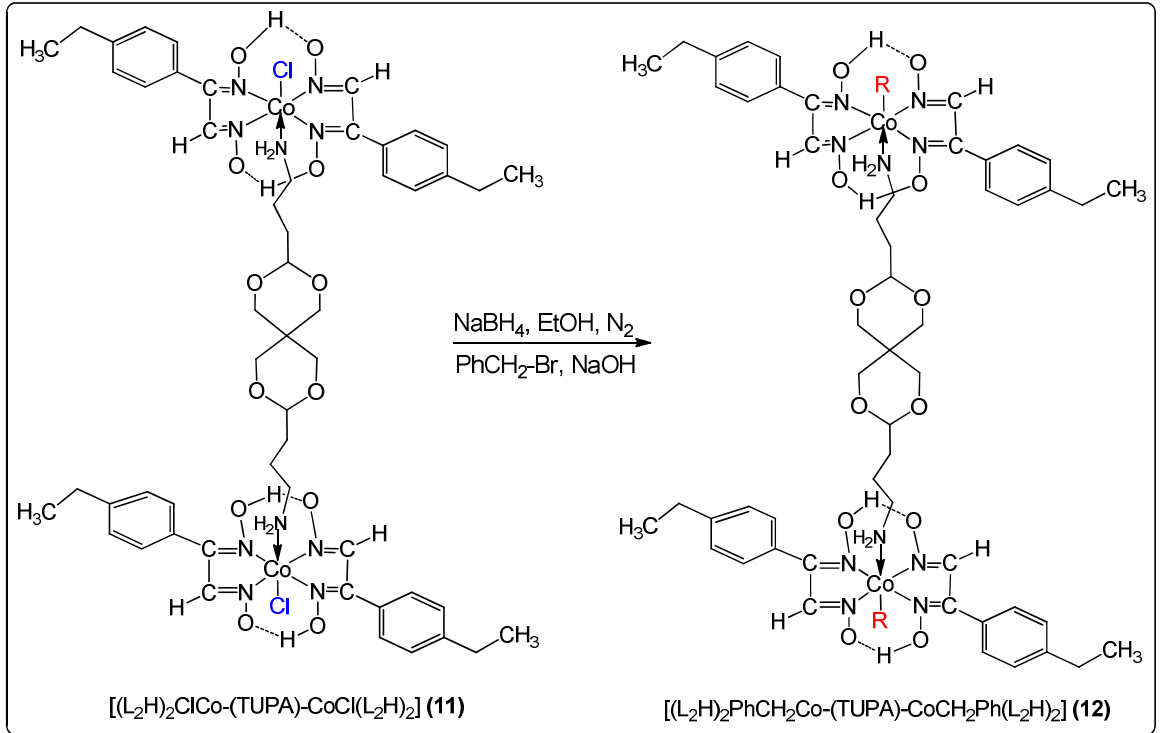
Şekil 3.15. $[(L_2H_2)_2ClCo-(TUPA)-CoCl(L_2H_2)_2]$ (**11**) kompleksinin sentezi

Spektroskopik sonuçlar: Renk: Kahve, Verim (%): 80, E.N: 197 °C, Kapalı formülü $[C_{53}H_{70}Cl_2Co_2N_{10}O_{12}]$ (M.A: 1228.0 g/mol): Hesaplanan: C, 51.84; H, 5.75; N, 11.41. Bulunan: C, 51.82; H, 5.77; N, 11.39 %. $\Lambda_M = 15 \Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$, $\mu_{eff} = Dia$, LC-MS (Scan ES^+): m/z (%) 1228.2 (25) $[M]^+$, 982.5 (20), 457.2 (25) ve 179.1 (100). FT-IR (KBr pellet, ν_{max}/cm^{-1}): 3553-3121 $\nu(O-H \cdots O/NH_2)$, 3030 $\nu(Ar-CH)$, 2963-2871 $\nu(Alif-CH)$, 1604 $\nu(C=N)$, 1513-1456 $\nu(C=C)$, 1271 $\nu(N-O)$ ve 512 $\nu(Co-N)$. ^1H-NMR (DMSO- d_6 , TMS, 300 MHz, δ ppm): 20.02 ve 19.98 (s, 4H, $O-H \cdots O$), 8.45 (s, 4H, $CH=N$), 7.47 (d, 8H, $J = 8.1$ Hz, $Ar-CH$), 7.22 (d, 8H, $J = 8.1$ Hz, $Ar-CH$), 4.42 (s, 2H, $O-CH$), 4.16 (d, 8H, $J = 8.6$ Hz, $O-CH_2$), 2.76-2.55 (m, 20H, $Alif-CH_2$) ve 1.24-1.06 (m, 16H, NH_2 ve $Alif-CH_3$). $^{13}C-NMR$ (DMSO- d_6 , TMS, 75 MHz, δ ppm): 151.22 ve 144.99 ($C=NOH$), 141.25, 131.90, 128.92, 128.55, 128.32, 128.18, 128.12 ve 127.72 ($Ar-CH$), 101.73 ($O-CH$), 69.92 ($O-CH_2$), 56.03 (NH_2-CH_2), 31.72 ($C-CH_2$), 31.14 ($CH-CH_2$), 28.56 (CH_3-CH_2), 22.02 ($CH_2-CH_2-CH_2$) ve 15.97 (CH_3-CH_2). UV-Vis (λ_{max} , nm, * = omuz pik): 239, 264* ve 381* (C_2H_5OH); 259, 341* ve 419* (CH_2Cl_2).

3.2.14 [(L₂H)₂PhCH₂Co-(TUPA)-CoCH₂Ph(L₂H)₂] (12) Organodikobaloksim

Sentezi:

1.50 g, 1.22 mmol [(L₂H)₂ClCo-(TUPA)-CoCl(L₂H)₂] (11) dikobaloksim kompleksi, 100 ml etil alkolde çözülüp, krisyostada bağlı sıcaklığı ayarlanabilen hücre içine konuldu ve manyetik karıştırıcı ile sürekli olarak karışması sağlandı. Daha sonra sıcaklık -5 °C ye ayarlandı ve ortama 0.87 g, 21.7 mmol ve 10 ml suda çözülmüş NaOH ilave edildi. Karışan bu çözeltilerden 25-30 dakika azot gazı geçmesi sağlandı. Azot gazı bu sürede geçtikten sonra karışıma 1.90 g, 50.0 mmol ve 8 ml suda çözülmüş NaBH₄ çözeltisi eklendi ve kahve renk aniden koyu maviye döndüğü gözlemlendi. Daha sonra koyu maviye dönen çözelti üzerine 4.28 g, 25.0 mmol benzil bromür eklendi ve çözelti bu şartlarda 5 saat daha karıştırıldı ve çözeltinin renginin daha sonra kahveye döndüğü gözlemlendi. Daha sonra çözeltiye 15 ml aseton ile 10 ml su eklendi ve kristallenmesi için bekletildi. Çöken madde CH₂Cl₂/C₂H₅OH (1:2) içinde yeniden kristallendirildi ve açık havada kurutuldu (Şekil 3.16.).



Şekil 3.16. [(L₂H)₂PhCH₂Co-(TUPA)-CoCH₂Ph(L₂H)₂] (12) kompleksinin sentezi

Spektroskopik sonuçlar: Renk: Açık kahve, Verim (%): 64, E.N: 189 °C, Kapalı formülü [C₆₇H₈₄N₁₀O₁₂Co₂] (M.A: 1339.3 g/mol): Hesaplanan: C, 60.08; H, 6.32; N, 10.46. Bulunan: C, 60.03; H, 6.24; N, 10.52 %. $\Lambda_M = 12 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, $\mu_{\text{eff}} = \text{Dia}$, LC-MS (Scan ES⁺): m/z (%) 1339.2 (25) [M]⁺, 706.5 (20), 441.2 (100) ve 270.2 (55). FT-IR (KBr pellet, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3534-3151 $\nu(\text{O-H}\cdots\text{O}/\text{NH}_2)$, 3029 $\nu(\text{Ar-CH})$, 2964-2871 $\nu(\text{Alif-CH})$, 1607 $\nu(\text{C=N})$, 1511-1455 $\nu(\text{C=C})$, 1270 $\nu(\text{N-O})$ ve 511 $\nu(\text{Co-N})$. ¹H-NMR (DMSO-d₆, TMS, 300 MHz, δ ppm): 8.52 (s, 4H, CH=N), 7.36-7.18 (m, 26H, Ar- CH), 5.24 (s, 4H, Ph- CH_2), 4.28 (s, 2H, O- CH), 4.17 (d, 8H, J = 11.7 Hz, O- CH_2), 2.62-2.33 (m, 20H, Alif- CH_2) ve 1.48-0.86 (m, 16H, NH_2 ve Aliph- CH_3). ¹³C-NMR (DMSO-d₆, TMS, 75 MHz, δ ppm): 148.44 ve 145.76 (C=NOH), 141.93, 140.98, 130.42, 129.91, 129.48, 128.96, 128.87, 128.66, 128.44, 128.35, 128.04, 127.97, 127.56, 127.14, 126.75 ve 126.30 (Ar- CH), 102.39 (O- CH), 77.41 (Ph- CH_2), 70.07 (O- CH_2), 58.16 ($\text{NH}_2\text{-CH}_2$), 31.95 (C-CH_2), 30.94 (CH-CH_2), 28.76 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 21.01 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$) ve 15.41 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$). UV-Vis (λ_{max} , nm, * = omuz pik): 265 ve 381* (C₂H₅OH); 268 ve 389* (CH₂Cl₂).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Sentezlenen Maddelerin Spektroskopik Yöntemlerle Açıklanması

Bu çalışmada ilk önce iki farklı keton kullanılarak asimetrik dioksim (L_1H_2) ve (L_2H_2) ligandları sentezlendi. Sentezlenen bu ligandlar yaklaşık olarak %88 verimle ve sarı kristaller şeklinde elde edildi. Daha sonra (L_1H_2) ve (L_2H_2) ligandları kullanılarak bir seri yeni dikobaloksim ve organodikobaloksim (**1-12**) kompleksleri sentezlendi. Elde edilen dikobaloksim kompleksler kahve renkli olup, %80 verimle sentezleri gerçekleştirildi. Daha sonra etanol içerisinde çözülmüş olan dikobaloksim kompleksleri üzerine su içerisinde çözülmüş olan NaOH ve NaBH₄ havasız ortamda eklendi ve karışım 40 dakika kadar karıştırıldı. Daha sonra bunun üzerine benzil bromür aşırısı eklenerek altın sarısı renğinde organodikobaloksim kompleksler sentezlendi.

Asimetrik dioksim (L_1H_2) ve (L_2H_2) ligandları ve bu ligandların dikobaloksim ve organodikobaloksim (**1-12**) komplekslerinin yapıları ¹H ve ¹³C-NMR spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, Elementel analiz, Erime noktası ölçümleri, Kütle spektroskopisi, Molar iletkenlik ölçümleri ve Manyetik duyarlılık ölçüm teknikleri ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen dikobaloksim ve organodikobaloksim (**1-12**) komplekslerinin elektrokimyasal özellikleri DMSO çözücüsü içerisinde dönüşümlü voltametri tekniği ile incelendi. Daha sonra Sentezlenen dikobaloksim ve organodikobaloksim (**1-12**) kompleksler, karbondioksit (CO₂) ile farklı epoksitlerin reaksiyonundan yararlı halkalı karbonat oluşumunda homojen katalizör olarak test edildi. En aktif katalizörün tespiti sonrasında reaksiyon şartlarının (sıcaklık, basınç, süre, baz ve epoksit) değiştirilmesi yoluyla optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilerek en ideal dönüşüm şartları belirlendi. Asimetrik dioksim (L_1H_2) ve (L_2H_2) ligandları ve bu ligandların dikobaloksim ve organodikobaloksim (**1-12**) komplekslerinin tek kristalini elde etmek için farklı çözeltilerde kristallendirme işlemleri yapılmasına rağmen uygun kristal yapılar elde edilemedi. Ancak diğer spektroskopik yöntemlerle yapılan analizler sonucunda yapıların büyük olasılıkla önerilen şekilde olduğu belirlendi.

Yeni dioksim (L_1H_2) ve (L_2H_2) ligandları ve bu ligandların dikobaloksim ve organodikobaloksim (**1-12**) komplekslerinin 1H ve ^{13}C NMR spektrumları DMSO- d_6 içerisinde alındı (Ek Şekil 1.1.-1.25.). Dioksim (L_1H_2) ve (L_2H_2) ligandlarının 1H -NMR spektrumu incelendiğinde dioksim ($C=N-OH$) gruplarının protonlarına ait kimyasal kaymalar (L_1H_2) ligandı için 11.45 ppm de 2 protona karşılık gelen bir singlet, (L_2H_2) ligandı için hem *trans* hem de *cis* formu var olup, *trans* formu için 11.86 ppm de singlet, *cis* formu için ise 11.69 ve 11.47 ppm de iki singlet olarak gözlemlendi. Dioksim (L_1H_2) ve (L_2H_2) ligandları ile Co^{3+} iyonunun kompleksleşmesi sonucu meydana gelen dikobaloksim ve organodikobaloksim (**1-12**) komplekslerinde ($C=N-OH$) gruplarının protonlarına ait kimyasal kaymalar kaybolup, bunun yerine döteryumlu oksijen ilavesiyle kaybolan ve 20.18-18.33 ppm de singlet veya dublet olarak ortaya çıkan molekül içi H-bağlarına ($O-H\cdots O$) ait yeni kimyasal kaymalar gözlemlendi. Dikobaloksim ile organodikobaloksim kompleksler arasındaki en önemli fark dikobaloksim komplekslerdeki aksiyal konumdaki Cl atomu yerine, organodikobaloksim komplekslerde benzil ($Ph-CH_2$) grubunun bağlanmasıdır. Dikobaloksim ve organodikobaloksim (**1-12**) komplekslerin 1H ve ^{13}C NMR spektrumları incelendiğinde benzil ($Ph-CH_2$) grubundaki $-CH_2$ grubuna ait protonların kayma değeri 5.24-5.13 ppm aralığında ortaya çıktığı gözlemlendi. Bu gruba ait karbonun kimyasal kayma değeri ise 78.16-77.26 ppm de gözlemlenmiştir. Bir diğer önemli ^{13}C NMR kimyasal kayma değeri ise imin ($C=N$) grubuna ait karbonun kimyasal kayma değeridir. Bu kayma değeri dioksim (L_1H_2) ve (L_2H_2) ligandları için 155.59-145.02 ppm aralığında gözlemlenirken, dikobaloksim ve organodikobaloksim (**1-12**) komplekslerde bu kimyasal kayma değeri 158.41-142.83 ppm aralığında gözlemlendi. Ayrıca dikobaloksim ve organodikobaloksim (**1-12**) komplekslerde aksiyal-köprülü yapıyı oluşturan ligandlar (diamino heksan (**DAH**), 4,4'-bipiridin (**4,4'-bpy**) ve 2,4,8,10-tetraoksaspiro[5.5]undekan-3,9-dipropan amin (**TUPA**)) ait 1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerlerinin verilen yapılarla uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca, Materyal ve Yöntem kısmında verilmiş olan diğer proton ve karbonlara ait değerlere bakıldığında sonuçlar ile önerilen geometrik yapıların uyumlu olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada sentezlenen dioksim (L_1H_2) ve (L_2H_2) ligandları ve bu ligandların dikobaloksim ve organodikobaloksim (**1-12**) komplekslerinin FT-IR spektrumları (Ek Şekil 2.1.-2.6.) katı halde alınmış olup, KBr tabletleri ile 400-4000 cm^{-1} arasında değerlendirilmiştir. Bu maddelerin FT-IR spektrumları incelendiğinde sonuçlar ile önerilen geometrik yapıların uyumlu olduğu görülmüştür. Bu çalışmada serbest dioksim (L_1H_2) ve (L_2H_2) ligandları ile bu ligandların dikobaloksim ve organodikobaloksim (**1-12**) komplekslerinde kompleksleşmenin hangi atomlar üzerinden olduğunu belirlemek için FT-IR spektrumları birbiriyle kıyaslandı. Dikobaloksim ve organodikobaloksim (**1-12**) komplekslerde en temel eğilme pik bazı komplekslerde NH_2 grupları ile çakışma yapmış olan molekül içi $\nu(O-H\cdots O)$ bağı olup, bu piklere ait eğilme titreşimleri 3582-3104 cm^{-1} arasında çıktığı görüldü. Bir diğer önemli FT-IR piki ise azometin $\nu(C=N)$ grubundan kaynaklanan eğilme titreşimi olup, serbest dioksim (L_1H_2) ve (L_2H_2) ligandları için bu pik 1611-1609 cm^{-1} arasında çıkmıştır. Buna karşılık dikobaloksim ve organodikobaloksim (**1-12**) komplekslerde temel eğilme piki ise 1605-1598 cm^{-1} arasında ortaya çıkmıştır. Dikobaloksim ve organodikobaloksim (**1-12**) komplekslerde azometin $\nu(C=N)$ grubundan kaynaklanan azometin $\nu(C=N)$ eğilme piki ligandlar ile kıyaslandığında daha düşük frekansa kaydığı ve bu sonuçtan dolayı kompleksleşmenin azometin $\nu(C=N)$ grubundaki azot atomu üzerinden Co^{3+} merkezine koordine kovalent bağ ile bağlandığını göstermiştir. Bir diğer karakteristik infrared piki ise serbest dioksim (L_1H_2) ve (L_2H_2) ligandlarında yaklaşık olarak 1285 cm^{-1} ortaya çıkan $\nu(N-O)$ eğilme titreşimi olup ve bu pik ligandların Co^{3+} merkezleriyle etkileşimi sonucu meydana gelen dikobaloksim ve organodikobaloksim (**1-12**) komplekslerde daha yüksek frekanslara kaydığı gözlemlendi. Ayrıca dikobaloksim ve organodikobaloksim (**1-12**) komplekslerin FT-IR spektrumları incelendiğinde 515-498 cm^{-1} arasında ortaya çıkan ve serbest dioksim (L_1H_2) ve (L_2H_2) ligandlarının FT-IR spektrumlarında gözlenemeyen yeni eğilme piklerinin $\nu(Co\leftarrow N)$ eğilme titreşimine ait olduğu söylenebilir (Kilic ve ark., 2014). Diğer FT-IR sonuçlar Materyal ve Yöntem kısmında verilmiş olup, tüm sonuçlar incelendiğinde sonuçların önerilen yapılarla uyumlu olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada dioksim (L_1H_2) ve (L_2H_2) ligandları ve bu ligandların dikobaloksim ve organodikobaloksim (**1-12**) komplekslerinin UV-Vis spektrumları C_2H_5OH ve CH_2Cl_2 çözücüleri içinde 200-1100 nm dalga boyu aralığında belirlenmiştir. Sentezlenen bu maddelerin UV-Vis spektrumları (Ek Şekil 3.1.-3.4.) incelendiğinde verilen yapıyı destekleyen absorpsiyon piklerinin olduğu görüldü. Sentezlenen maddelerin yapıları UV-Vis absorpsiyon bandları üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Örneğin; π konjügasyonuna sahip köprülerin bulunması, ligandın elektronik yapısı, ligandların konjügasyon sistemindeki durumu ve metal komplekslerin yapısında bulunan elektron çekici/verici grupların olması farklı absorpsiyon piklerinin görünmesine sebep olur. UV-Vis spektrumları incelendiğinde dioksim (L_1H_2) ve (L_2H_2) ligandları ve bu ligandların dikobaloksim ve organodikobaloksim (**1-12**) komplekslerinin yapısında bulunan kromofor grupların varlığından dolayı benzer $\pi \rightarrow \pi^*$ yada $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişleri sergilemişlerdir. UV-Vis spektrumları incelendiğinde C_2H_5OH içerisinde 382 nm altında ve CH_2Cl_2 içerisinde 385 nm altındaki elektronik geçişler büyük olasılıkla ligand içi $\pi \rightarrow \pi^*$ yada $n \rightarrow \pi^*$ geçişler olup, aromatik halka ile imin (C=N) grubunun konjügasyonunun bir sonucu olduğu söylenebilir. Dikobaloksim ve organodikobaloksim (**1-12**) komplekslerinin elektronik geçişleri için bir diğer önemli geçiş ise 438-394 nm arasında ortaya çıkan yük transfer geçişleridir. Dikobaloksim ve organodikobaloksim (**1-12**) kompleksleri için bir diğer karakteristik band ise görünür bölgede çıkması beklenen yasaklı d-d geçişleridir. Ancak bu yasaklı d-d geçişleri tüm komplekslerde gözlenemedi. Bunun düşük molar absorpsiyon katsayısından kaynaklandığı söylenebilir. Sadece $[(L_1H)_2ClCo-(DAH)-CoCl(L_1H)_2]$ (**1**) kompleksinde 586-879 nm aralığında d-d geçişleri gözlenmiştir.

Bu çalışmada dioksim (L_1H_2) ve (L_2H_2) ligandları ve bu ligandların dikobaloksim ve organodikobaloksim (**1-12**) komplekslerinin kütle spektrumları LC-MS tekniği ile belirlendi. Kütle spektrumları ile önerilen yapıların doğru olup olmadığı hakkında önemli bilgi elde edilebilir (Ek Şekil 4.1.-4.10.). Kütle spektrumları incelendiğinde; dioksim (L_1H_2) ve (L_2H_2) ligandları için moleküller iyon piki sırasıyla $m/z = 192.1$ ve $m/z = 192.2$ olduğu görüldü. Dikobaloksim ve organodikobaloksim (**1-12**) komplekslerinin LC-MS spektrumları incelendiğinde

teorik değer ile bulunan değerlerin uyum içinde olduğu (Materyal ve Yöntem bölümü) görülmüştür.

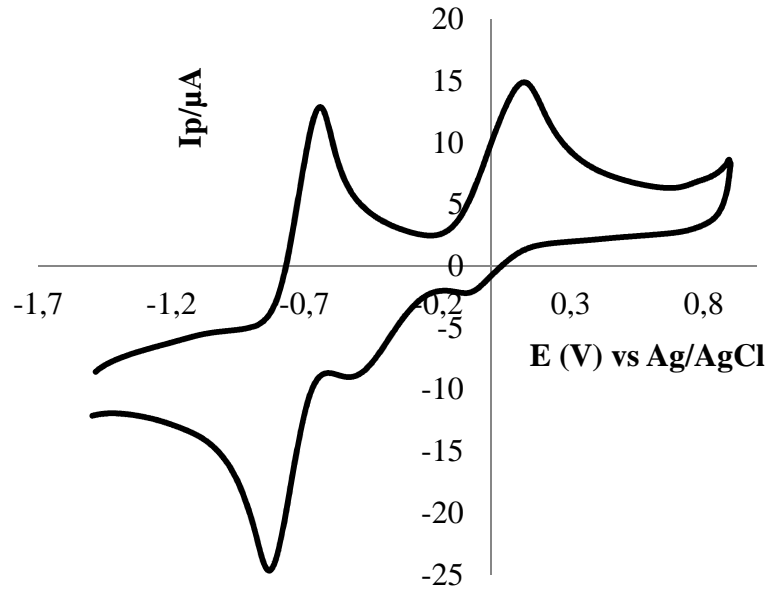
4.2. Sentezlenen Bileşiklerin Elektrokimyasal Özellikleri

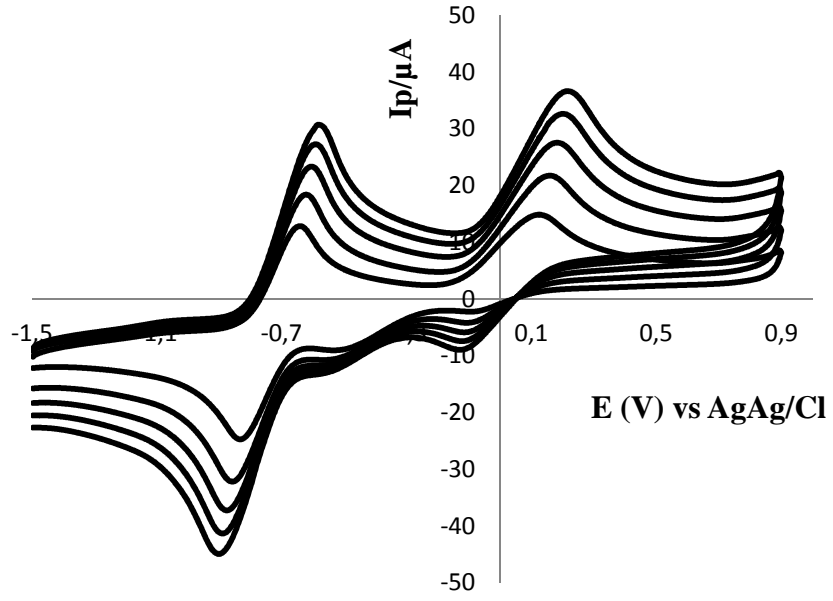
Dikobaloksim ve organodikobaloksim komplekslerinin (1-12) elektrokimyasal özellikleri DMSO çözücüsü içerisinde ve camsı karbon elektrot üzerinde, 0.1 M n-Bu₄NClO₄ destek elektrolit kullanılarak incelendi ve sonuçlar Tablo 3 de özetlenmiştir. Dikobaloksim ve organodikobaloksim komplekslerinin (1-12) dönüşümlü voltagramları indirgenme/yükseltgenme işlemi boyunca kobalt merkezinin koordinasyon sayısındaki değişme olasılığından dolayı iyice tanımlanamamıştır (Gupta, 2011). Bununla birlikte inorganik dikobaloksim kompleksler, organo türevlerine göre daha iyi voltagramlar göstermişlerdir. Dikobaloksim (5) kompleksinin Ag/AgCl referans elektroduna karşı olan dönüşümlü voltagramı yarı-tersinir olduğu ve bununda Co(III)/Co(II) çiftine karşılık geldiğini söyleyebiliriz. Şekil 4.1.'de gösterildiği gibi, dikobaloksim (5) kompleksinin $E_{pa} = -0.647$ V da bir yükseltgenme piki ve $E_{pc} = -0.837$ V da ise yükseltgenmeye karşılık gelen bir indirgenme piki vermiştir. Bu çiftin pik farkı (ΔE_p) ise 184 mV olduğu görüldü. Bu redoks çiftinin en önemli özelliği Co(III)/Co(II) işleminin bir elektron transfer mekanizmasına göre ilerlediğini göstermiştir. İleri ve geri pik potansiyelleri arasındaki fark kabaca bir elektron transfer reaksiyonun tersinir derecesini değerlendirme olanağı sağlayabilir. Dönüşümlü voltagram sonuçlarının analizi ile 100-500 mV/s arasında tarama hızlarında meydana gelen değişimler sonucu yarı-tersinir bir oksidasyon işlemi için bir kanıttır (Şekil 4.2.). Katodik-anodik yüksetgenme pik farkı birden azdır. Bununla birlikte pik akımının artışı, tarama hızının kareköküyle artmıştır. $I_p/v^{1/2}$ değerleri tüm tarama hızları için neredeyse sabit olduğu görüldü. Bu sonuçlar da elektrot işleminin difüzyon kontrollü olduğunu göstermiştir (Bard, 2001). Bu karakteristik özellik Co(III)/Co(II) çiftinin oluşumunun yarı-tersinir olduğunu gösterir. Molekül simetrik olduğu için iki kobalt merkezi benzerlik gösterir. Bu durum aksiyal ligand orbitalleri ve kobalt merkezinin önemli oranda örtüşmeleri sonucu iki kobalt merkezi arasındaki elektron delokalizasyonundan dolayı olabilir. Ayrıca, dikobaloksim (5) kompleksi, $E_{pa} =$

0.116 V ve $E_{pc} = -0.079$ V değerlerine karşılık gelen bir başka yarı-tersinir redoks dalgası göstermiştir. Bu dalgayı takiben -0.501 V değerinde tersinmez bir dalga görülmüş olup, bununda kobalt merkezine bağlı olan ligand kaynaklı olduğu söylenebilir. Şekil 4.3.'de görüldüğü gibi dikobaloksim (7) kompleksi $E_{pa} = -0.581$ V da bir yükseltgenme piki ve $E_{pc} = -0.706$ V da ise yükseltgenmeye karşılık gelen bir indirgenme piki ve bununda Co(III)/Co(II) çiftine karşılık geldiği söylenebilir. Bu çiftin pik farkı (ΔE_p) ise 125 mV olduğu hesaplandı. Bu kompleks ayrıca $E_{pa} = 0.028$ V değerinde tersinmez bir oksidasyon dalgası ve $E_{pc} = -0.347$ V değerinde ise bir redüksiyon dalgası vermiştir. Bu dalgaların kobalt merkeze bağlı dioksim ligandlarından kaynaklı dalgalar olduğu söylenebilir. Dikobaloksim (9) kompleksi $E_{pa} = -0.689$ V da bir yükseltgenme piki ve $E_{pc} = -0.762$ V da ise yükseltgenmeye karşılık gelen bir indirgenme piki ve bununda Co(III)/Co(II) çiftine karşılık geldiği söylenebilir (Şekil 4. 4). Bunun yanında, -1.146 V değerindeki tersinmez indirgenme piki Co(I) türünün oluşumunu işaret eder. Geri kalan yükseltgenme ve indirgenme pikleri ise büyük olasılıkla bu kompleksi meydana getiren dioksim ligandlardan kaynaklandığını söyleyebiliriz. Dikobaloksim (11) kompleksi 0.903 V değerinde sadece ligandın yükseltgenmesine karşılık gelen bir pik ve -1.534 V değerinde ise Co(I) ye ait bir indirgenme piki vermiştir (Şekil 4.5.). Organodikobaloksim komplekslerinin dönüşümlü voltagramlarının oldukça zayıf olduğu görüldü. Bu durumun büyük olasılıkla organokobaloksim bileşiklerde aksiyal konumda bağlanan R gruplarının yaptığı daha gcl sigma etkileşimi ve bunuda daha kararlı bir yapı meydana getirmesinden kaynaklandığını söylenebilir. Diğer bir deyişle, organokobaloksim bileşiklerinde redoks işlemleri katodik pencerede epeyce kayma göstermiştir. Bu epey katodik kayma çalışılan bu çözücü penceresinde gözlenmemiş de olabilir (Gupta, 2012).

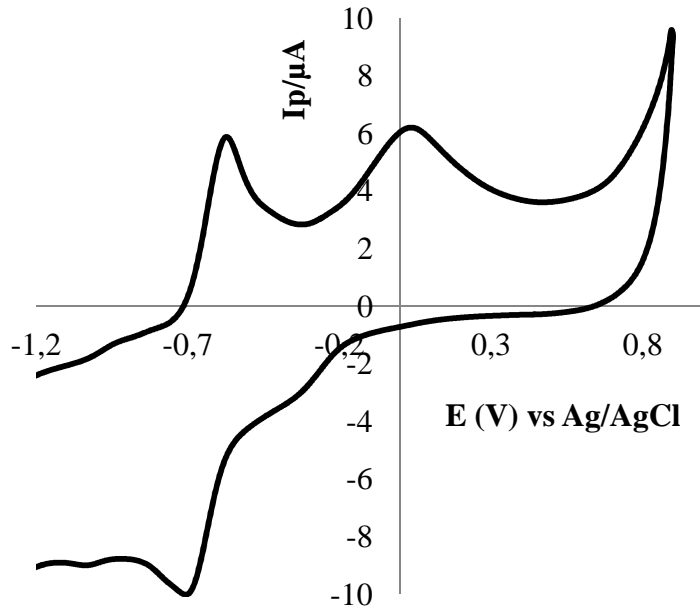
Çizelge 2. 1. Dikobaloksim komplekslerinin elektrokimyasal sonuçları

| Kom | Metal Merkezli | | | | Ligand temelli yükseltgenme/indirgenme | | |
|-----|----------------|---------|------------------|--------|--|---------|---------|
| | Epa (V) | Epc (V) | (ΔE_p) | Epc | Epa (V) | Epc (V) | Epc (V) |
| 5 | -0.647 | -0.831 | 184 | - | 0.116 | -0.079 | -0.501 |
| 7 | -0.581 | -0.706 | 125 | - | 0.028 | -0.347 | - |
| 9 | -0.689 | -0.762 | 73 | -1.146 | - | - | - |
| 11 | - | - | - | -1.534 | 0.903 | - | - |

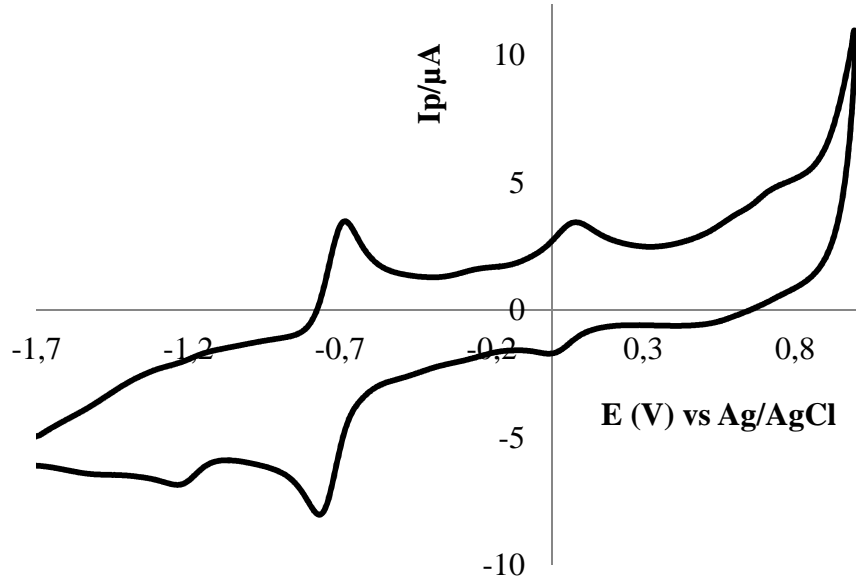
Şekil 4.1. Dikobaloksim (3) kompleksinin DMSO içinde ve 0.1 V.s^{-1} tarama hızında camsı karbon elektrodu üzerindeki dönüşümlü voltagramı



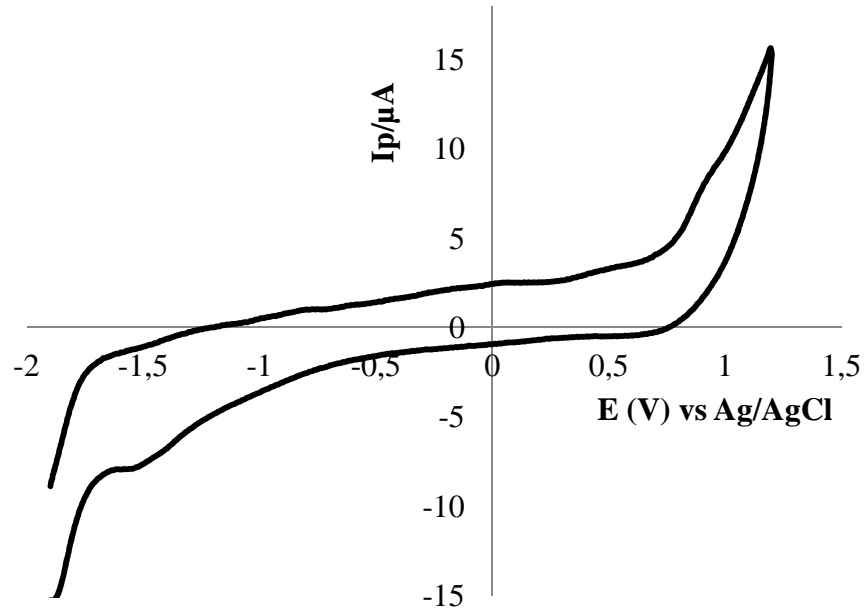
Şekil 4.2. Dikobaloksım (3) kompleksinin DMSO içinde ve 0.1-0.5 V.s⁻¹ tarama hız aralığındaki dönüşümlü voltagramı



Şekil 4.3. Dikobaloksım (4) kompleksinin DMSO içinde ve 0.1 V.s⁻¹ tarama hızında camsı karbon elektrodu üzerindeki dönüşümlü voltagramı



Şekil 4.4. Dikobaloksim (5) kompleksinin DMSO içinde ve 0.1 V.s^{-1} tarama hızında camsı karbon elektrodu üzerindeki dönüşümlü voltagramı

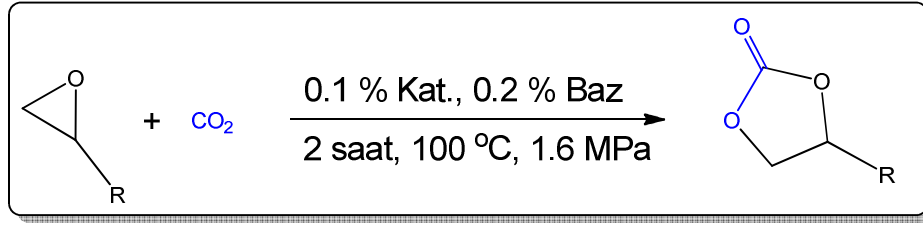


Şekil 4. 5. Dikobaloksim (6) kompleksinin DMSO içinde ve 0.1 V.s^{-1} tarama hızında camsı karbon elektrodu üzerindeki dönüşümlü voltagramı

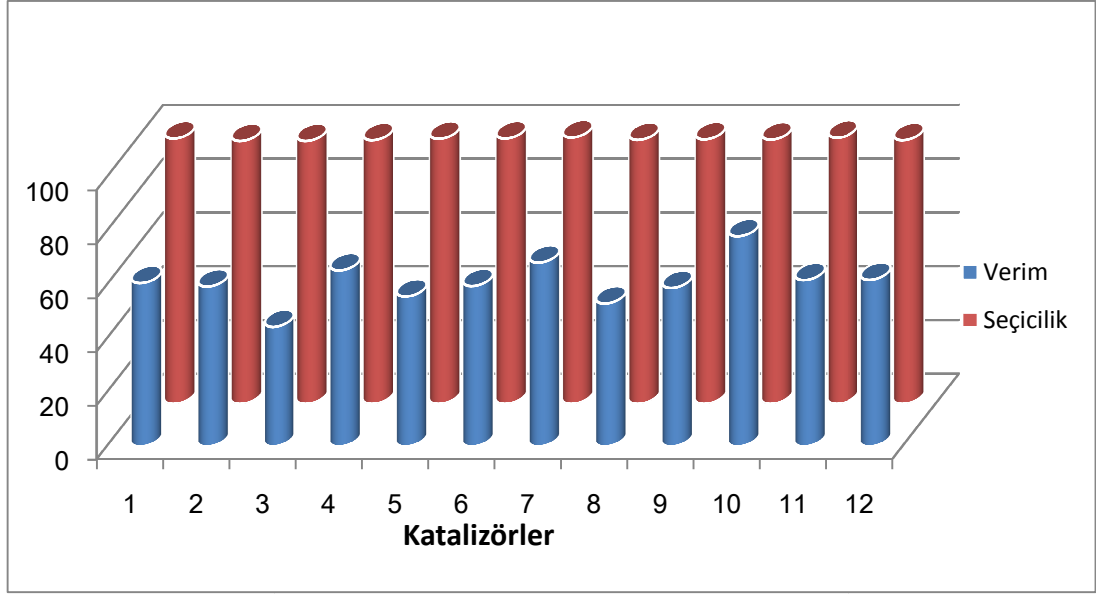
4.3. Sentezlenen Bileşiklerin Katalitik Özellikleri

Karbondioksitin halkalı karbonatlara dönüşümünde yapılan çalışmalar Parr 4591 model otoklav reaktörü içerisinde gerçekleştirildi. 50 mL'lik çelik reaktör içerisinde 4.5×10^{-5} mol katalizör üzerine 9×10^{-5} mol DMAP (dimetilaminopiridin) ve 4.5×10^{-2} mol epoksit eklenerek reaktör bağlantıları yapıldı. Daha sonra reaktör içerisinden 2 dakika boyunca karbon dioksit gazı geçirildi. Reaktör istenilen sıcaklık ve basınç değerlerinde ayarlanarak belirlenen sürelerde reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda reaktörün sıcaklığı buz banyosu ile 5-10 °C'ye kadar soğutuldu ve bu sıcaklık aralığında basınç reaktör içerisindeki gazın yavaşça boşaltılması ile düşürüldü. Tepkime karışımından alınan numunenin verimi Agilent 7820A model Gaz Kromatografisi (GC) tekniği kullanılarak ölçüldü.

Çizelge 4.2. Karbon dioksitin halkalı karbonata dönüşümünde dikobaloksim/organodikobaloksim komplekslerin (1-12) katalitik etkisi



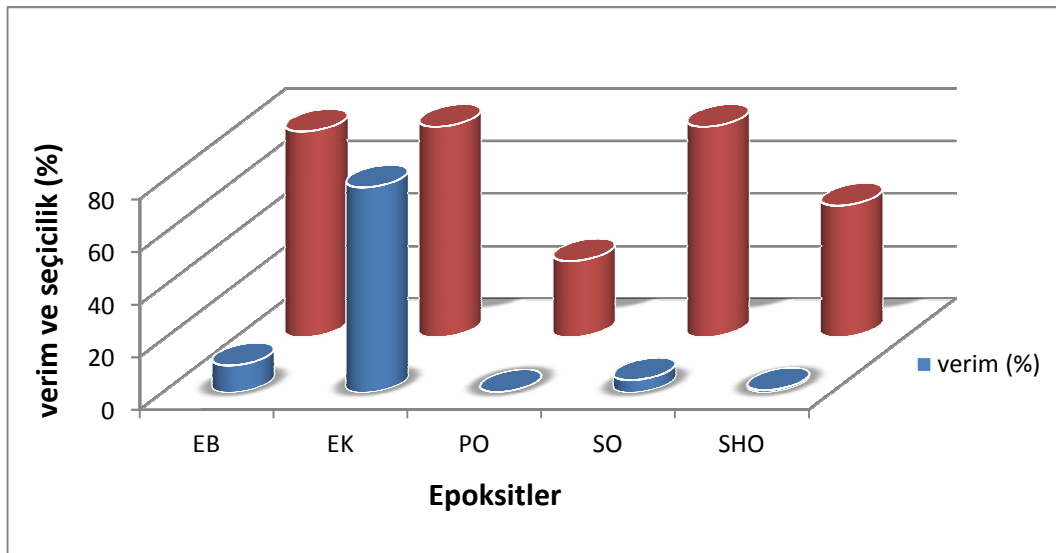
| Giriş | Katalizör | Verim (%) | Seçicilik ^a (%) | TON | TOF (h ⁻¹) |
|-------|-----------|-----------|----------------------------|-----|------------------------|
| 1 | 1 | 60.6 | 98.5 | 606 | 303 |
| 2 | 2 | 59.3 | 97.6 | 593 | 297 |
| 3 | 3 | 44.3 | 97.6 | 443 | 222 |
| 4 | 4 | 65.3 | 97.9 | 653 | 327 |
| 5 | 5 | 55.6 | 98.4 | 556 | 278 |
| 6 | 6 | 59.5 | 98.5 | 595 | 298 |
| 7 | 7 | 68.2 | 98.9 | 682 | 341 |
| 8 | 8 | 53.0 | 98.0 | 530 | 265 |
| 9 | 9 | 58.8 | 98.2 | 588 | 294 |
| 10 | 10 | 78.0 | 98.1 | 780 | 390 |
| 11 | 11 | 61.7 | 98.8 | 617 | 309 |
| 12 | 12 | 61.8 | 97.9 | 618 | 309 |



Reaksiyon şartları: Katalizör (10) (4.5×10^{-5} mol); epiklorhidrin (4.5×10^{-2} mol); DMAP (9×10^{-5} mol); 1,6 MPa CO₂ gazı, 2 saat ve 100 °C

Şekil 4. 6. Epiklorhidrinin halkalı karbonata dönüşümünde katalizörlerin katalitik aktiviteleri

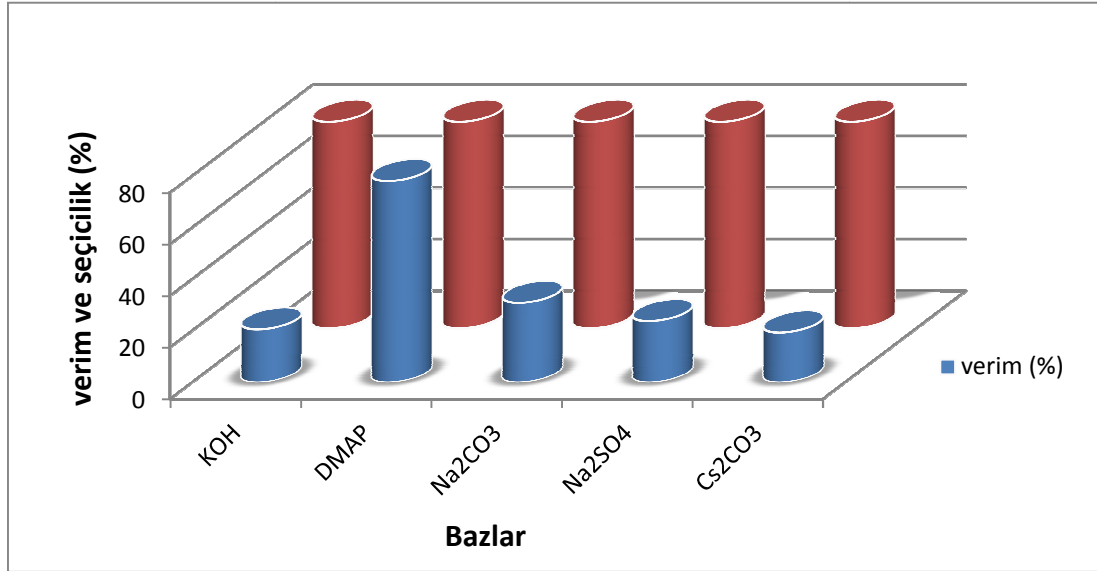
Çizelge 4.2. ve Şekil 4.6.da görüldüğü üzere farklı katalizörlerin karbon dioksitin katalitik dönüşümüne etkisi aynı reaksiyon şartlarında kıyaslanarak, en aktif katalizörün organodikobaloksim (10) kompleksi olduğu tespit edildi.



Reaksiyon şartları: Katalizör (10) (4.5×10^{-5} mol); Epoksit (4.5×10^{-2} mol); DMAP (9×10^{-5} mol); 1.6 MPa CO₂ gazı, 2 saat ve 100 °C

Şekil 4. 7. Organodikobaloksim (10) kompleks katalizörü varlığında epoksitlerin kıyaslanmaları

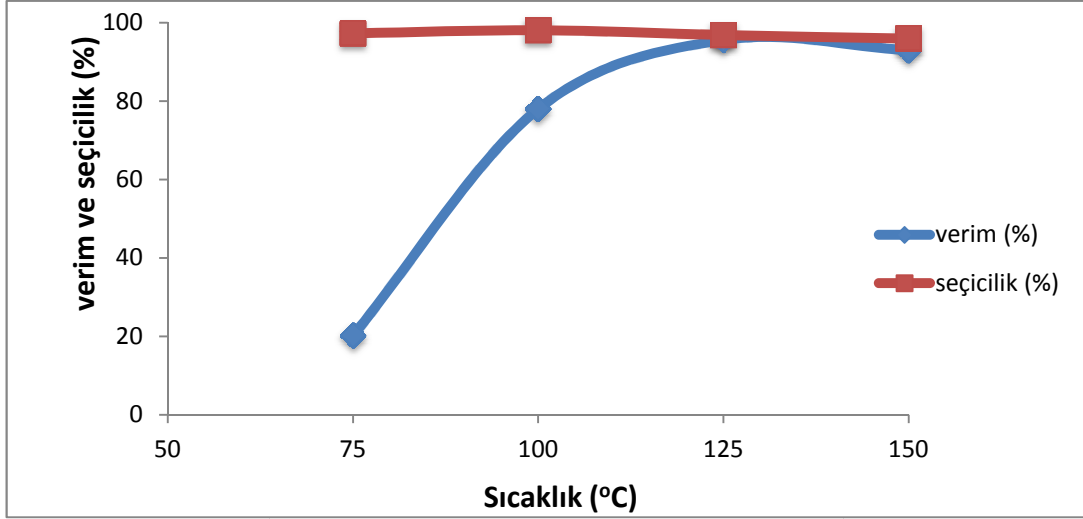
En aktif katalizörün organodikobaloksim (**10**) kompleksi olduğu tespit edildikten sonra farklı epoksitlerin, aynı reaksiyon şartları altında ilgili halkalı karbonatlara dönüşümü gerçekleştirilerek en aktif epoksit tespit edildi. Şekil 4. 7.' de görüldüğü üzere en iyi başlatıcı bileşiğin, epoksit'in 2-konumunda daha elektronegatif grup (klor) bulunduran, epiklorhidrin olduğu tespit edildi.



Reaksiyon şartları: Katalizör (**10**) (4.5×10^{-5} mol); epiklorhidrin (4.5×10^{-2} mol); Baz (9×10^{-5} mol); 1,6 MPa CO₂ gazı, 2 saat ve 100 °C

Şekil 4. 8. En aktif katalizör organodikobaloksim (**10**) kompleksi varlığında bazların katalitik aktiviteye etkileri

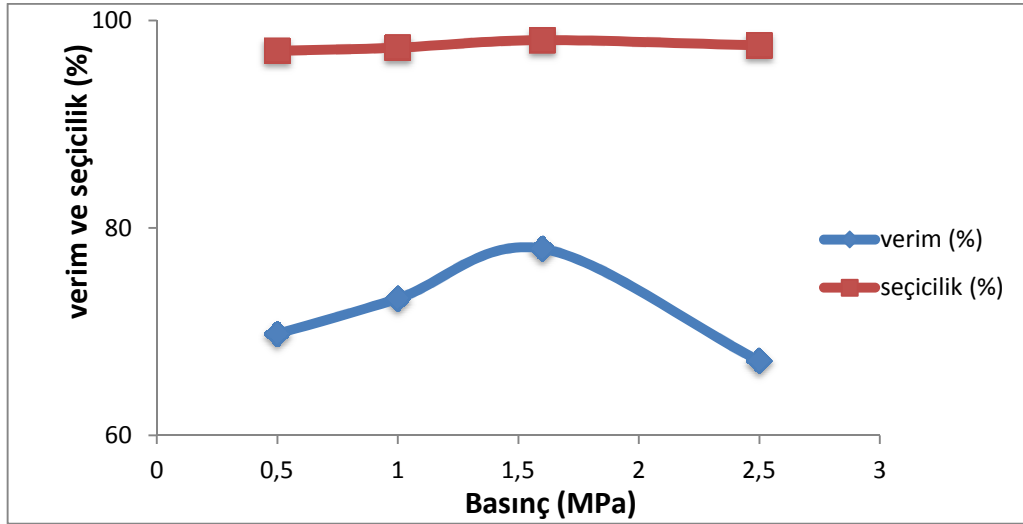
Şekil 4. 8.'de görüldüğü üzere, farklı bazların (KOH, DMAP, Na₂CO₃, Na₂SO₄ ve Cs₂CO₃) dönüşüme etkisi kıyaslandı. En aktif bazın DMAP olduğu tespit edildi.



Reaksiyon şartları: Katalizör (10) (4.5×10^{-5} mol); epiklorhidrin (4.5×10^{-2} mol); DMAP (9×10^{-5} mol); 1,6 MPa CO₂ gazı ve 2 saat

Şekil 4. 9. En aktif katalizör organodikobaloksim (10) kompleksi varlığında sıcaklığın katalitik dönüşüme etkisi

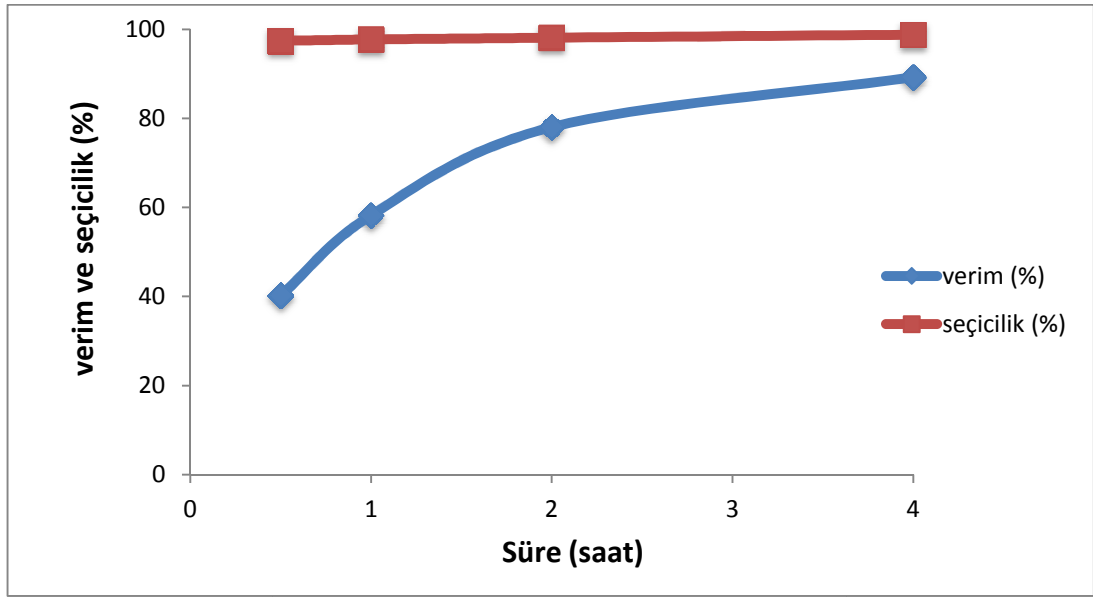
Şekil 4. 9' da görüldüğü üzere katalitik dönüşümlerde sıcaklığın etkisi incelendi. Sıcaklığın artması ile verim ve seçiciliğin öncelikle arttığı (75-125 °C arasında) daha sonra sıcaklığın yükselmesi ile oluşan halkalı karbonatın tekrar parçalanmasına bağlı olarak verim ve seçiciliğin azaldığı (125-150 °C arasında) tespit edildi.



Reaksiyon şartları: Katalizör (10) (4.5×10^{-5} mol); epiklorhidrin (4.5×10^{-2} mol); DMAP (9×10^{-5} mol); 2 saat ve 100 °C

Şekil 4. 10. En aktif katalizör organodikobaloksim (10) kompleksi varlığında basıncın katalitik dönüşüme etkisi

Şekil 4. 10.'da görüldüğü üzere katalitik dönüşümlerde basıncın etkisi incelendi. Basıncın artması ile verim ve seçiciliğin öncelikle arttığı (0.5-1.6 MPa arasında) daha sonra basıncın artması ile oluşan halkalı karbonatın tekrar parçalanmasına bağlı olarak verim ve seçiciliğin azaldığı (1.6-2.5 MPa arasında) tespit edildi.



Reaksiyon şartları: Katalizör (**10**) (4.5×10^{-5} mol); epiklorhidrin (4.5×10^{-2} mol); DMAP (9×10^{-5} mol); 1,6 MPa CO₂ gazı ve 100 °C

Şekil 4. 11. En aktif katalizör organodikobaloksim (**10**) kompleksi varlığında sürenin katalitik dönüşüme etkisi

Şekil 4. 11.'de görüldüğü üzere karbon dioksitin halkalı karbonata dönüşümünde en aktif katalizör ve en iyi başlatıcı bileşiği belirlenmesinden sonra reaksiyon süresinin dönüşüme etkisi incelendi. Reaksiyon süresinin artması ile verim ve seçiciliğin arttığı tespit edildi. Reaksiyon ortamında organik ve inorganik bazların dönüşüme etkisi incelendi ve en ideal bazın DMAP (dimetilaminopiridin) olduğu anlaşıldı.

Özetle yapılan çalışmalarda 12 tane potansiyel katalizörün karbon dioksitin halkalı karbonatlara dönüşümlerdeki etkisi incelenerek en aktif katalizör organodikobaloksim (**10**) kompleksi olduğu tespit edildi. Daha sonra en aktif

katalizör organodikobaloksim (**10**) kompleksi kullanılarak, en iyi başlatıcı bileşiminin belirlenmesi için farklı epoksitlerle aktifliği incelenerek, en aktif epoksit'in 2-konumunda daha elektronegatif grup (klor) bulunduran epiklorhidrin olduğu belirlendi. Karbon dioksitin halkalı karbonatlara dönüşümünde en iyi verimi elde etmek için optimizasyon çalışmaları gerçekleştirildi. Halkalı karbonatın oluşumunda sürenin artışının verim ve seçiciliği olumlu yönde etkileyerek arttırdığı gözlemlendi. Sıcaklık ve basınç etkisinde ise sıcaklığın ve basıncın artması ile verim ve seçiciliğin öncelikle arttığı daha sonra yüksek sıcaklık ve basınçta oluşan halkalı karbonatın parçalanması ile azaldığı tespit edildi. Karbon dioksitin halkalı karbonatlara dönüşümünde en ideal sistem olarak organodikobaloksim (**10**) kompleksi katalizörü varlığında, epiklorhidrin ile 2 saat, DMAP, 100 °C ve 1,6 MPa basınç altında en iyi dönüşümün (%95,6 verim ve %96,9 seçicilik) gerçekleştiği belirlendi.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Kobaloksim ve organokobaloksimler epey süredir ilgi odağı olan konulardan biridir. Kobaloksim ve organokobaloksimler uzun zamandan beri B₁₂ vitamininin model bileşiği olarak incelenmektedir. Bunun yanında; polimerizasyon katalizörü olarak, organik sentezlerde template etkisi göstermesi, geçiş metallerde dioksijen taşıyıcısı olarak, suyun parçalanması sonucu hidrojen eldesi için oldukça etkili ve ucuz elektrokatalizör ve fotokatalizör olarak, metakrilatın ve stirenin zincir transfer polimerizasyonunda katalitik etki göstermesi ve hidrojenaz enzimleri için işlevsel model olmak üzere değişik alanda kullanılırlar. Bu proje de ekonomik değeri yüksek kimyasalların karbon dioksit gibi ucuz, bol ve toksik olmayan bir karbon kaynağından üretilmesi için ideal katalizör özelliklerine sahip olabileceği düşünülen dikobaloksim ve organodikobaloksim içeren metal komplekslerin sentezlenmesi ve bunların katalizör olarak denenmesi, etkilerinin araştırılması ve geliştirilmesi amaçlandı.

Dünya ekonomisinin doğal hammadde kaynaklarına olan doyumsuzluğu, bu kaynakların sınırlı oluşu, çevrenin değişim süreçlerinden etkilenmesi ve çevre bilincinin artması kimyasalların üretiminde yeni ve temiz teknolojilerin geliştirilmesini gerektirmektedir. Kimya endüstrisinin son yıllarda ulaştığı ekonomik başarıda katalizör sistemleri çok önemli rol oynamıştır. Etkili ve seçici bir katalizör; hammadde kaynaklarını, toksik reaktifleri (çözücüleri), yan ve toksik ürünleri minimumda tutarak işletim masraflarını azaltır ve yeşil teknolojiyi hazırlar. İdeal bir tepkime yalnız seçici değil, aynı zamanda “atom ekonomisi”ni de kapsamalıdır. Başka bir deyişle, tüm bileşenler tepkime sırasında istenen ürüne dönüşmelidir.

Bu ilkeler çerçevesinde gerçekleştirilen projede CO₂'den çıkılarak faydalı ve işlevsel halkalı karbonatlar sentezlenmeye çalışılmıştır. Halkalı karbonat sentezi için yapılan denemelerde literatürde ilk kez dikobaloksim, organodikobaloksim kompleksler, karbon dioksitin epoksitlerle eşleşme reaksiyonunda yararlı halkalı karbonatlara dönüşümünde katalizör olarak kullanıldı. En ideal dönüşüm şartlarının

belirlenebilmesi için optimizasyon çalışmaları gerçekleştirildi. Dönüşümler ve verimler gaz kromatografisi tekniği ile belirlendi. Yapılan katalitik çalışmalar sonucunda bu bileşiklerin iyi katalizör oldukları ve ileride yapılacak benzer çalışmalara yol gösterici olacağını düşünmekteyiz.

Bu çalışmada çalışmada dioksim (L_1H_2) ve (L_2H_2) ligandları ve bu ligandların dikobaloksim ve organodikobaloksim (**1-12**) komplekslerinin yapıları 1H ve ^{13}C -NMR spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, Elementel analiz, Erime noktası ölçümleri, Kütle spektroskopisi, Molar iletkenlik ölçümleri, Manyetik Duarlılık ölçümleri ve elektrokimyasal özellikleri Dönüşümlü voltametri (CV) teknikleri ile aydınlatılmıştır. Daha sonra dikobaloksim ve organodikobaloksim (**1-12**) kompleksleri karbondioksit (CO_2) ile epoksitlerin reaksiyonundan yararlı halkalı karbonat oluşumunda homojen katalizör olarak test edildi. En aktif katalizör tespiti sonrasında reaksiyon şartlarının (sıcaklık, basınç, süre, baz ve epoksit) değiştirilmesi yoluyla optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilerek en ideal dönüşüm şartları belirlendi.

Sentezlenen tüm dikobaloksim ve organodikobaloksim (**1-12**) komplekslerinin için metal-ligand bağlanma oranı 1:1 olup, Co^{3+} merkezler dioksimin ligandların 4 azot atomu ile bağlandığını ayrıca aksiyal konumlarda ise farklı grublarla bağlandığı tespit edildi. Sentezlenen tüm bileşiklerin elementel analiz sonuçları incelendiğinde teorik değerler ile deneysel değerlerin uyum içinde olduğu tesbit edildi. Bunu yanında LC-MS analizleri sonucu hem dioksim (L_1H_2) ve (L_2H_2) ligandları hemde dikobaloksim ve organodikobaloksim (**1-12**) kompleksleri teorik değerle uyumlu moleküller iyon piklerinin vermiş olması önerilen yapılarla uyum içinde olduğu görülmüştür. Ligandlar ve komplekslerinin erime noktalarının birbirinden farklı olması, NMR sonuçlarının yapılarla uyumlu uygun proton ve karbon sinyalleri vermesi sonucunda önerilen yapılarla uyum içinde olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak bu konunun son zamanlarda ilgi çekici ve gelişmeye çok açık olduğu göz önünde bulundurulduğundan, bu çalışma kapsamında yapılmış olan çalışma sonuçlarının da çok önemli olacağı, geliştirilebilir ve daha sonraki

çalışmalara da ışık tutabilir, literatürdeki boşlukları doldurabilir, disiplinler arası ve farklı bilimsel ve teknolojik alanlarda kullanılabilme özelliğine sahip olduğu düşünülmektedir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar ulusal ve/veya uluslararası seminerlerde sunulacak ve uluslararası bilimsel bir yayın organında yayınlanacaktır. Ayrıca bu çalışmanın daha sonra yapılacak olan daha kapsamlı bilimsel çalışmalara da yardımcı olacağı açıktır.

KAYNAKLAR

- ATTIA, A.S., EL-MASHTOULY, S.F. and EL-SHAHAT, M.F., 2002. Synthesis and Characterization of Mononuclear and Binuclear Chromium(III) Complexes of *o*-Benzoin Oxime. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 32 (3): 509-527.
- AYDOGDU, Y., YAKUPHANOGLU, F., AYDOGDU, A., TAS, E. and ÇUKUROVALI, A., 2003. Solid state electrical conductivity properties of copper of novel oxime compounds containing oxolane ring. *Materials Letters*, 4420: 1-6.
- ARESTA, M. and DIBENDETTO, A., 2007. Utilisation of CO₂ as a chemical feedstock: opportunities and challenges. *Dalton Trans.*, 2975-2992.
- ADKHIS, A., DJEBBAR, S., BENALI-BAITICH, O., KADRI, A., KHAN, M.A., and BOUET, G., 2003. Synthesis, Characterization, and Electrochemical of Mixed-Ligand Complexes of Cobalt(III) with Dimethylglyoxime and Some Amino Acids. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 33 (1): 35-50.
- BİLGİN, A., ERTEM, B., AĞIN, F.D., GÖK, Y. and KARSLIOĞLU, S., 2006. Synthesis, Characterization and Extraction Studies of a New *vic*-Dioxime and its Complexes Containing Bis(diazacrown ether) Moieties. *Polyhedron*, 25 (16): 3165–3172.
- BEKAROĞLU, Ö., 1969. The Reaction Between B12 Model Compound “Cobaloxime” and a New Compound 3,3-Methyl-Bromomethyl-Acetylacetone. *Chimie Anorganique*, 113-117
- BİLGİN, A. and GÖK, Y., 2001. The synthesis and characterization of a new dioxime and its Cobalt(III) complexes as vitamin B12 models., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*3(9): 1717-30 p.
- BRADY, O.L., CHOKSHI, N.M., 1929. The Isomerism of Oximes, *Journal of Chemical Society*, 2271.
- COŞKUN, A., KOÇ, Z.E., 2007. Synthesis and Characterization of New *vic* Dioximes and Their Metal Complexes with Cu(II), Ni(II), and Co(II) Salts. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 33 (3): 184-189.
- CONSTANTINOS, J.M., STAMATATOS, T.C. ve PERLEPES, S.P., 2005. The Coordination Chemistry of Pyridyl Oximes, *Polyhedron*, 25: 134-194.
- CANPOLAT, E., KAYA, M., 2005. The synthesis, characterization and spectral studies of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) complexes with. N,N-bis(2-[(2-methyl-2-phenyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl]amino)butyl)N, N' dihydroxyethanediiimide. *Journal of Coordination Chemistry*, 10: 875-882.
- CHEN, H., ZHANG, X., Li, Y., MEI, Y. 2006. μ -Polymethylene bridged dicobaloximes: Structural, photolysis and thermal decomposition properties *J. Organomet. Chem.*, 691: 659-666.
- CHAKRAVORTY, A., 1974. Structure Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes, *Coordination Chemistry Reviews*, 13:1–46
- DUTTA, G., LASKAR, M., GUPTA, B.D., 2008. Molecular Oxygen Insertion in Benzylcobaloximes with Mixed Dioximes, *Organometallics*, 27: 3338-3345
- DUTTA, G., MANDAL, D., GUPTA, B. D., 2012. Pyrazine bridged dicobaloximes with bis(thiophenyl)glyoxime and their molecular oxygen insertion, *J. Organomet. Chem.* 706-707: 30-36

- DOLAZ, M., TÜMER, M., SERİN, S., 2001. Synthesis and Spectrophotometric Investigation of a New vic-Dioxime Ligand and Its Transition Metal Complexes. *Turkish Journal of Chemistry*, 25:491-500.
- EL-SONBATI VE EL-BİNDARY, 2000. Synthesis and Properties of Complexes of Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II) and Uranyl Ions with 3-(p-Tolylsulphonamido)rhodanine, *Polish J. Chem.*, 74: 615-620.
- GUP, R., 2006. New Unsymmetrical vic-Dioxime Bearing Salicylaldehyde 4-Amino Benzoyl hydrazone and Its Homo- and Heterotrinnuclear Complexes with Copper(II) and Nickel(II) Ions., *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 32(2): 99-108
- GÜNDÜZ, T., 1998. *Koordinasyon Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- GUPTA, B.D., QANUNGO, K., 1997a. A Study of Cis Influence in Alkyl Cobaloximes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 543 (1-2): 125-134.
- GUPTA, B.D., QANUNGO, K., 1997b. Organobridged Dicobaloximes: Synthesis and NMR Correlation. *Journal of Organometallic Chemistry*, 534 (1-2): 213-220.
- GUPTA, B.D., TIWARI, U., BARCLAY, T., CORDES, W., 2001a. Inorganic C Cobaloximes with Mixed Dioxime Equatorial Ligands: A Convenient One Pot Synthesis and Cis Influence Studies: X-Ray Crystal Structures of $N_3Co^{III}(Dmgh)(Dpgh)Py$ and $N_3Co^{III}(Chgh)(Dpgh)Py$. *Journal of Organometallic Chemistry*, 629: 83-92.
- GUPTA, B.D., YAMUNA, R., SINGH, V., TIWARI, U., BARCLAY, T., CORDES, W., 2001b. Organocobaloximes with Mixed Dioxime Equatorial Ligands: A Convenient One Pot Synthesis. X-Ray Crystal Structures of $BnCo^{III}(Dmgh)(Dpgh)Py$ and $BnCo^{III}(Chgh)(Dpgh)Py$. *Journal of Organometallic Chemistry*, 627 (1): 80-92.
- GUPTA, B.D., VIJAIKANTH, V., SINGH, V., 2004. Synthesis, Characterization, and Variable-Temperature H NMR Behavior of Organo-Bridged Dicobaloximes. *Organometallics*, 23 (9): 2069-2079.
- GUPTA, B.D., TIWARI, U., BARCLAY, T., CORDES, W., 2001a. Inorganic C Cobaloximes with Mixed Dioxime Equatorial Ligands: A Convenient One Pot Synthesis and Cis Influence Studies: X-Ray Crystal Structures of $N_3Co^{III}(Dmgh)(Dpgh)Py$ and $N_3Co^{III}(Chgh)(Dpgh)Py$. *Journal of Organometallic Chemistry*, 629: 83-92.
- GUPTA, B.D., KANTH, V.V., SINGH, V., 1998. Organocobaloximes: Synthesis, Oxygen Insertion and Kinetics. *Journal of Organometallic Chemistry*, 570(1): 1-7.
- GUPTA, B.D., QANUNGO, K., 1997. Organobridged Dicobaloximes: Synthesis and NMR Correlation. *Journal of Organometallic Chemistry*, 534 (1-2): 213-220.
- GNICHTEL, H., MÖLLER, B., 1981. *Chemie der Amino-oxime*, XIV. Synthese und Reaktionen von 2-[α -(E)-(Hydroxyimino) benzyl]-3-imidazol-3-oxiden *Chemische Berichte*, Wiley Online Library, 114: 3170-3175.
- GUPTA, B. D., ROY, M., DAS, I., 1990. Molecular oxygen insertion into organocobaloximes: Kinetics and decomposition studies *J. Organomet. Chem.*, 397: 219-230

- GUPTA, B. D. and KUMAR K., 2011. Organo-bridged dicobaloximes: Synthesis, structure and nuclear magnetic resonance study, *Inorganica Chimica Acta* 372: 8-16
- GÜREL, Z. Katalizörlerin Hazırlanması ve Endüstrideki Kullanışları. (Yüksek Lisans Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2001.
- HUANG, S.J., BYRNE, C A., 1980. Biodegradable Polymers: Photolysis and Fungal Degradation of Poly(arylene keto esters). *Journal of Applied Polymer Science*, 25 (9):1951-1960.
- HALL, C.D., SACHSINGER, N. ve STEED, W.J., 1998. Redox-active Schiff Base Ligands, *Journal of Organometallic Chemistry*: 561, 202-219.
- KILIC, A., TAS, E., YILMAZ, I., 2009. Synthesis, Spectroscopic and Redox Properties of the Mononuclear Ni^{II}, Ni^{II}(Bph₂)₂ Containing (B-C) Bond and Trinuclear Cu^{II}-Ni^{II}-Cu^{II} Type-Metal Complexes of N,N'-(4-Amino-1-benzyl piperidine)-glyoxime. *Journal of Chemical Sciences*, 121 (1), 43-56.
- KUKUSHKIN, V.Y., NISHIOKA, T., TUDELA, D., ISOBE, K. ve KINOSHITA, I., 1997. Hydrogen-Bonding Patterns in Oxime/Oximate Platinum(II) Species Providing the Formation of One-Dimensional Chains, Two-Dimensional Networks, and Cages, *Inorganic Chemistry*, 36 (27): 6157-6165.
- KANTEKİN, H., OCAK, Ü., GÖK, Y. and ALP, H., 2001, Synthesis and characterization of new (*E, E*)-dioxime and heterotrinuclear complexes containing diokidithiadiaz macrobicycle moiety., *Polyhedron*, 21:1865-1870
- KILIC, A., KAYAN, C., AYDEMİR, M., DURAP, F., DURGUN, M., BAYSAL, A., TAS, E., and GUMGUM, B., 2011. Synthesis of new boron complexes: application to transfer hydrogenation of acetophenone derivatives. *Appl. Organometal. Chem.* 25: 390-394.
- KILIC, A., PALALI, A. A., DURGUN, M., TASCI, Z., ULUSOY, M., DAGDEVREN, M., YILMAZ, I. 2013. "Synthesis, characterization, electrochemical properties and conversions of carbon dioxide to cyclic carbonates mononuclear and multinuclear oxime complexes using as catalyst", *Inorganica Chimica Acta*, 394:635-644.
- KARIPCIN, F., ARABALI, F., KARATAŞ, I., 2006. Synthesis and Characterization of 4-Arylamino-biphenylglyoximes and Their Complexes. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 51 (3): 982-985.
- KOLAWOLE, G.A., NDAHI, N.P., 2004. Cobalt(III) Complexes of Dimethylglyoxime with No Direct Cobalt-Carbon Bond as Possible Non-Organometallic Models for Vitamin B12. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 34 (9): 1563-1580.
- KARIPCIN, F., ILICAN, S., CAGLAR, Y., CAGLAR, M., DEDE, B., ŞAHİN, Y., 2007. Synthesis, Structural and Optical Properties of Novel Borylated Cu(II) and Co(II) Metal Complexes of 4-Benzylaminobiphenylglyoxime. *Journal of Organometallic Chemistry*, 692 (12): 2473-2481.
- KARIPCIN, F., ERDEM-TUNÇMEN, M., BAŞKALE-AKDOĞAN, G., DEDE, B., 2009. Synthesis and Characterization of Some Borylated (4-Biphenyl)(N-arylamino) glyoxime Complexes. *Polish Journal of Chemistry*, 83 (4), 525-535.
- MACIT, M., 1996, Bazı yeni süstitüe glioksim bileşikleri ve komplekslerinin sentezi ve n-(2,6-dimetilfenil)aminoglioksim ile nikel ve bakırın

- spektrofotometrik tayini., Doktora Tezi, Ondokuzmayıs Üni. Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 92 s.
- MURESAN, N. M., WILLKOMM, J., MERSCH, D., VAYNZOF, Y. And REISNER, E., 2012. Immobilization of a Molecular Cobaloxime Catalyst for Hydrogen Evolution on a Mesoporous Metal Oxide Electrode, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51: 1-6.
- NAVANETTHA, N., NAGARJUN, P.A., SATYANARAYANA, S., 2007. Study of the Spectroscopic Characteristics of Methyl (Ligand) Cobaloximes and Their Antibacterial Activity. *Journal of Chemical Sciences*, 119 (1), 29-34.
- OMAE, I., 2006. Aspects of carbon dioxide utilization, *Catalysis Today*, 115 (1-4): 33-52.
- PURTAS, F., 2006. Suda Çözünebilir Yeni vic-Dioksim Ligandı ve Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, KSÜ, Fen Bilimler Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- SCHRAUZER, G.N., WINDGASSEN, R.J., 1966. Alkylcobaloximes and Their Relation to Alkylcobalamins. *Journal of the American Chemical Society*, 88 (16), 3738-3743.
- SINGH, R.B., GARG, B.S., SINGH, R.P., 1978. Oximes as Spectrophotometric Reagent a Review. *Tetrahedron*, 26 (6): 425-444.
- SERIN, S. and BEKAROĞLU, Ö., 1983, Synthesis and complex formation of streoizomers of 1,3-diphenyl-2-thioxo-4,5-bis(hydroxyimino)imidazoline., *Z. Anorg. Allg. Chem*, 496: 197-204.
- SMITH, A.G., TASKER, P.A., and WHITE, D.J., 2003. The Structures of Phenolic Oximes and Their Complexes., *Coordination Chemistry Reviews.*, 241, 61-85
- SCHMIDT, R., 1984. *Fhb-Berichte*, II. 1, 13 p
- TANAKA, M., OHKUBO, K., FUKUZUMI, S., 2008. DNA Cleavage Induced by Photoirradiation of Coenzyme B12 and Organocobaloximes without Dioxygen. *Journal of Photobiology A:Chemistry*, 197 (1), 94-100.
- THEODORE, J. N., VOLKOTS, D L., ALDOUS, D. J. and OGLESBY, R. C., 1994, Regiospecific synthesis of 3-substituted 5-alkyl isoxazoles from dianions and n- metoxy, Nmethylalkylamides., *J. Org. Chem*, 59: 5828-32.
- TAN, N., BEKAROĞLU, Ö., 1983. Synthesis of Some Organometallic Compounds of 1,2-Acenaphthylenedione dioxime and Comparison with B12 Model Compounds. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 13 (6): 667-682.
- TOSCANO, P.J., LETTKO, L., SCHERMERHORN, E.J., WAECHTER, J., SHUFON, K., LIU, S., DIKAREV, E.V., ZUBIETA, J., 2003. Synthesis and Characterization of Diphenylglyoximato Cobalt(III) Complexes. The Molecular Structures of Trans-Bis(Diphenylglyoximato)(Alkyl)(Pyridine)Cobalt(III), with Alkyl=CH₂SiMe₃, CH₂CMe₃ and CF₃. *Polyhedron*, 22 (20): 2809-2820.
- TEKELİ, S., KAHYA, E., DOSAY, M., 2001. *Bilim Tarihine Giriş, Nobel Basımevi*, Ankara.
- UYSAL, S., COŞKUN, A., KOÇ, Z.E., UÇAN, H.İ., 2008. Synthesis and Characterization of a New Dioxime and Its Heterotrinnuclear BF₂⁺ Capped Complexes. *Journal of Macromolecular Science*, 45: 727-732.
- UCHIDA, Y., OHASHI, Y., SASADA, 1985. Structure and absolute configuration of (+) 589-(2-cyanoethyl)bis[(E,E)-1-phenyl-1,2-propanedione dioximato

- N,N'](pyridine)cobalt(III), [Co(C₃H₄N)(C₉H₉N₂O₂)₂(C₅H₅N)] Acta Crystallogr. C, 41: 25.
- ULUSOY, M., KILIC, A., DURGUN, M., TASCI, Z., and CETINKAYA, B., 2011. Silicon containing new salicylaldimine Pd(II) and Co(II) metal complexes as efficient catalysts in transformation of carbon dioxide (CO₂) to cyclic carbonates., J. Organomet. Chem., 696:1372-1379.
- YAKUPHANOGLU, F. ve SEKERCİ, M., 2005. Determination of the optical constants of Co(II) complex of Schiff base obtained from 1,8-diaminonaphthalene thin film by infrared spectra. Journal of Molecular Structure, 751 (1-3): 2000-2003.
- YAMAZAKI, N., HOHOKABE, Y., 1971. Studies on Cobaloximes and Investigation on Their Infrared and Far-Infrared Spectra. Bulletin of The Chemical Society of Japan, 44: 63-69.
- XIN, Z., DEYAN, H., YIZHI, L., HUILAN, C., 2006. Structure and Thermal Decomposition Studies on Alkylcobaloxime B12 Model Compounds with 1,2-Cyclohexanedion Dioxime as Equatorial Ligand, Inorganica Chimica Acta, 359: 1121-1128.
- ZANJANCHI, M.A., ARVAND, M., AKBARI, M., TABATABAEIAN, K., ZARAEI, G., 2006. Perchlorate-Selective Polymeric Membrane Electrode Based on a Cobaloxime as a Suitable Carrier. Sensors and Actuators B, 113(1): 304-309.
- ZHANG, L., YUAN, Y., HU, A., WANG, J., SUN, J., 2001. Synthesis and molecular structure of a novel ferrocene-containing macrocyclic acyl thiourea derivative, Journal of Organometallic Chemistry. 637: 204-208.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Hamza FIRAT
Uyruğu : T.C
Doğum Yeri ve Tarihi : Ş.URFA /05.03.1981
Telefon : 05422007339
Faks :
e-mail :Hamza_firat@hotmail.com

EĞİTİM

| Derece | Adı, İlçe, İl | Bitirme Yılı |
|---------------|------------------------------|--------------|
| Lise | : Atatürk Lisesi-Şanlı Urfa | 2000 |
| Üniversite | : Harran Üniversitesi-Ş.Urfa | 2007 |
| Yüksek Lisans | : Harran Üniversitesi-Ş.Urfa | 2014 |
| Doktora | : | |

İŞ DENEYİMLERİ

| Yıl | Kurum | Görevi |
|--------|----------------|----------|
| 2008-- | Özel Şirketler | kimyager |

UZMANLIK ALANI

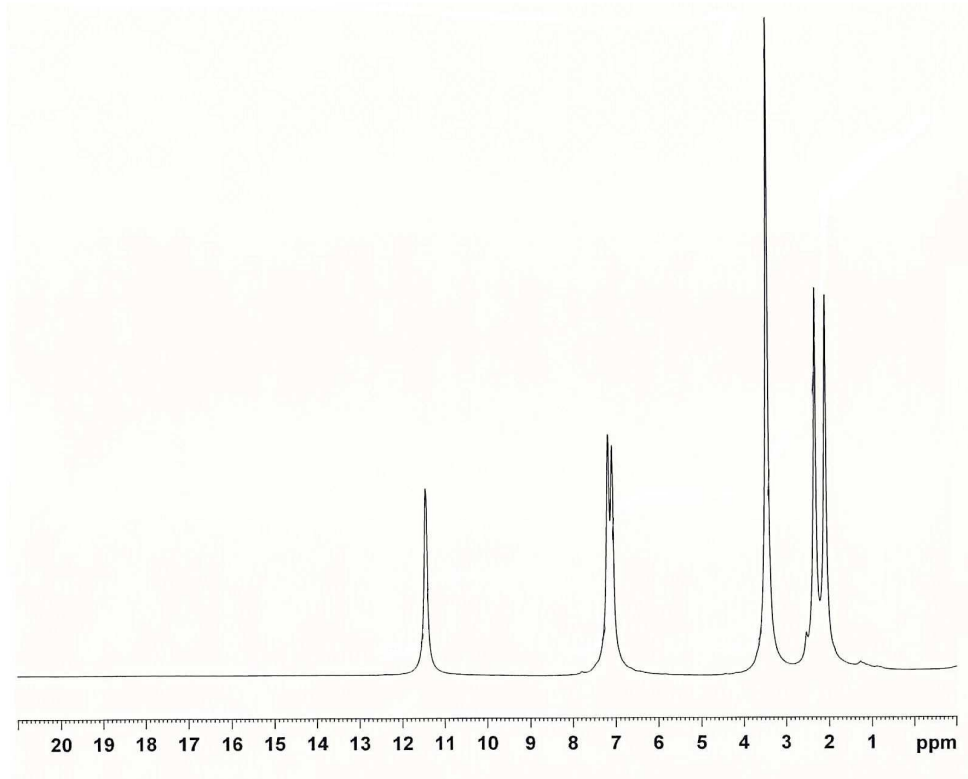
YABANCI DİLLER
İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

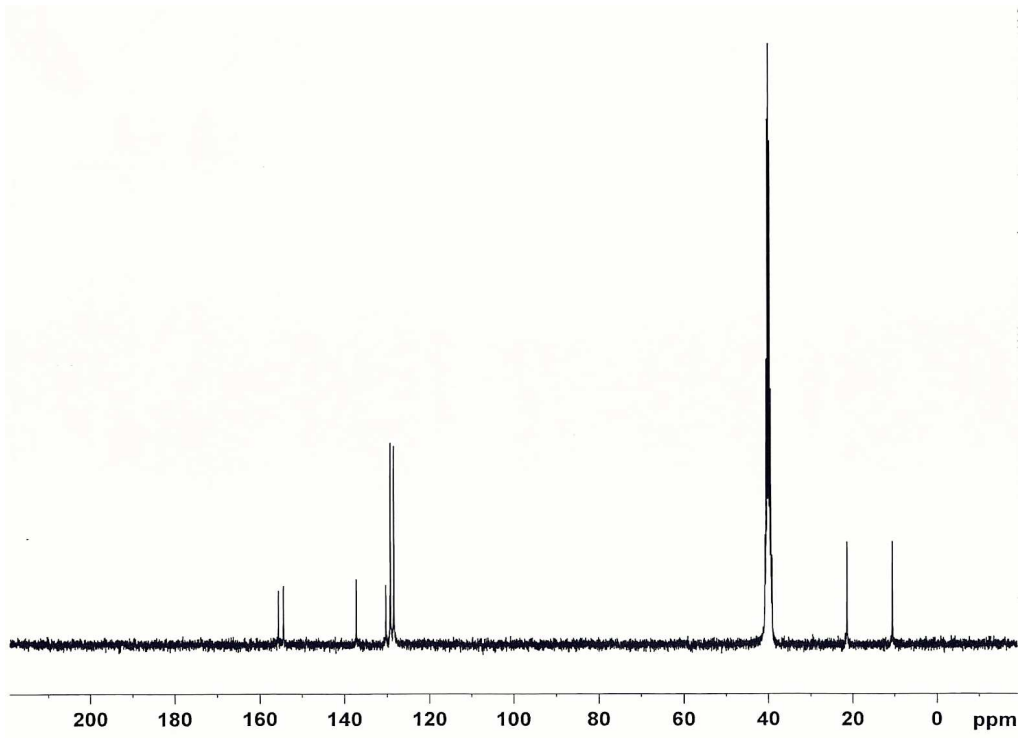
YAYINLAR

EKLER

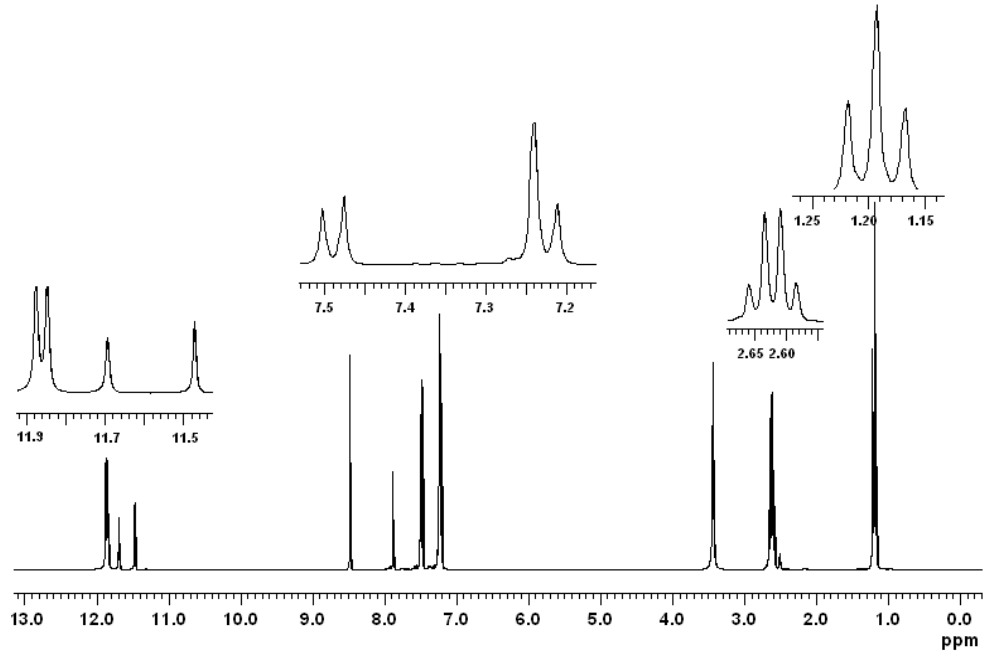
EK 1 Sentezlenen Bileşiklerin ^1H ve ^{13}C NMR Spektrumları



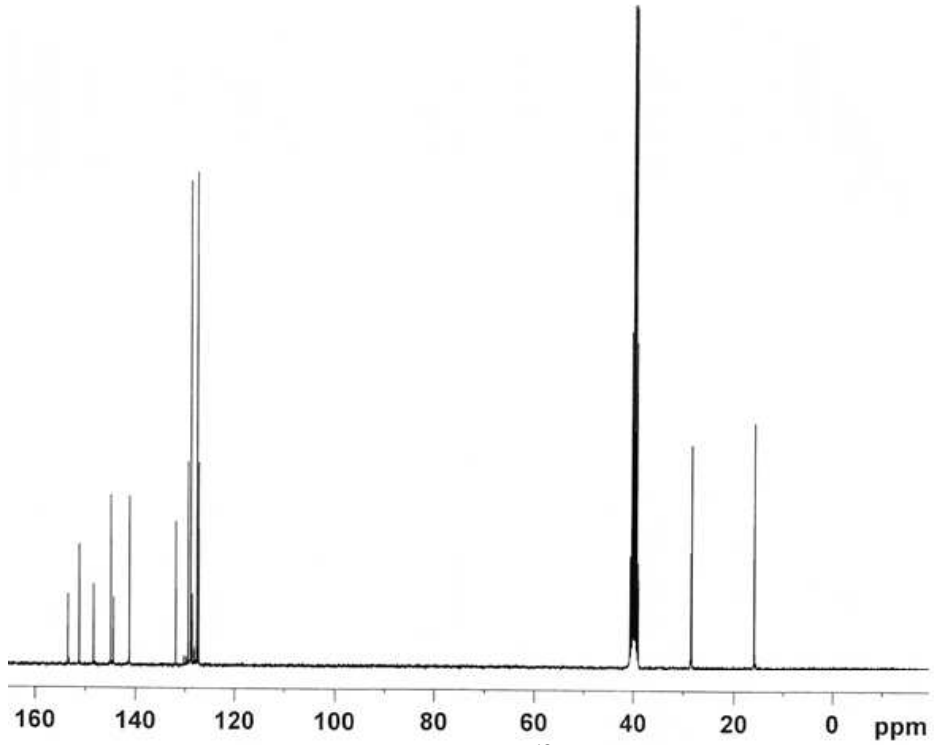
Ek Şekil 1.1. (L_1H_2) Ligandının ^1H -NMR spektrumu



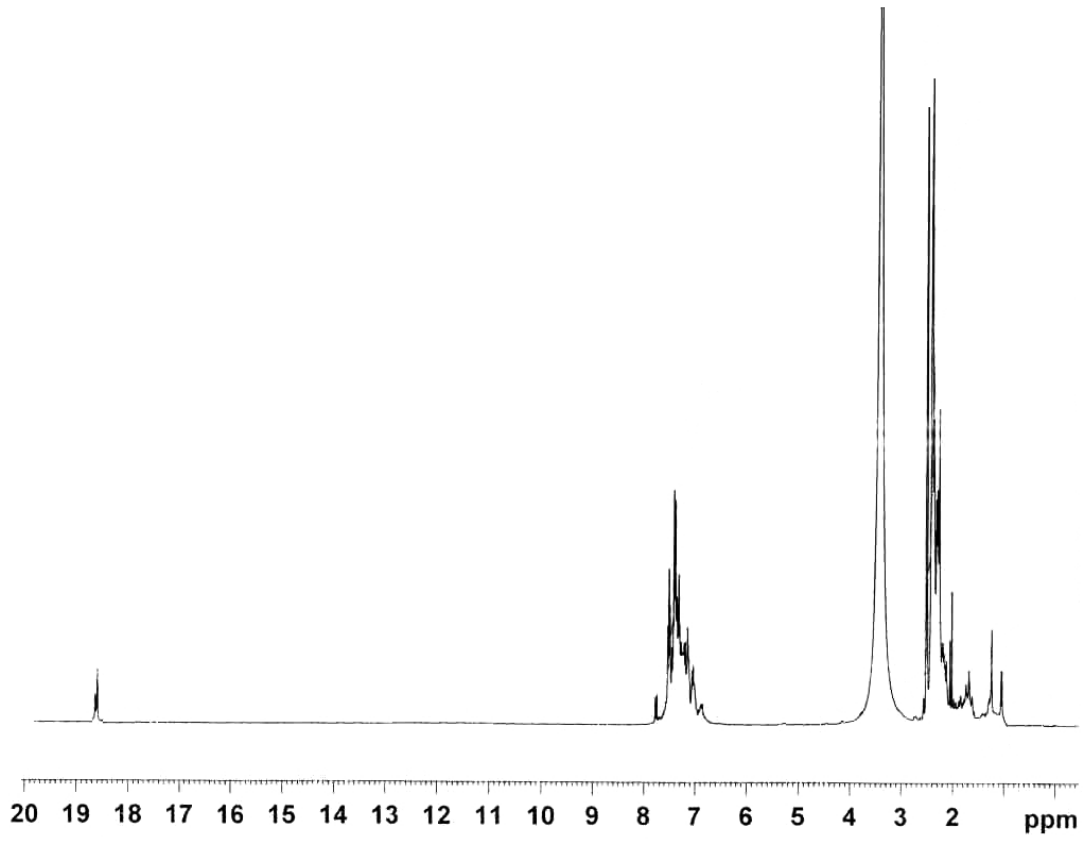
Ek Şekil 1.2. (L_1H_2) Ligandının ^{13}C -NMR spektrumu



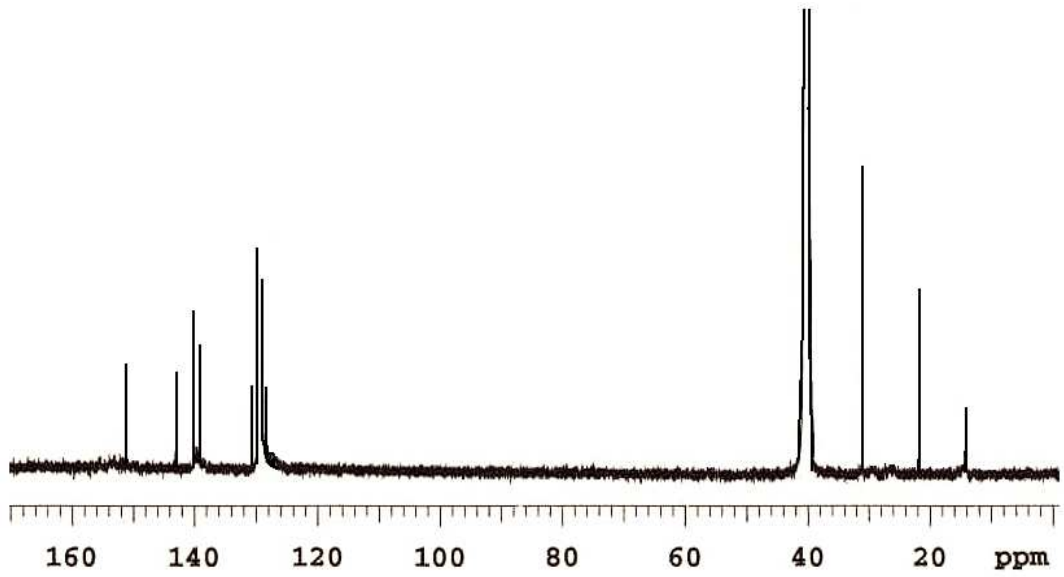
Ek Şekil 1.3. (L_2H_2) Ligandının 1H -NMR spektrumu



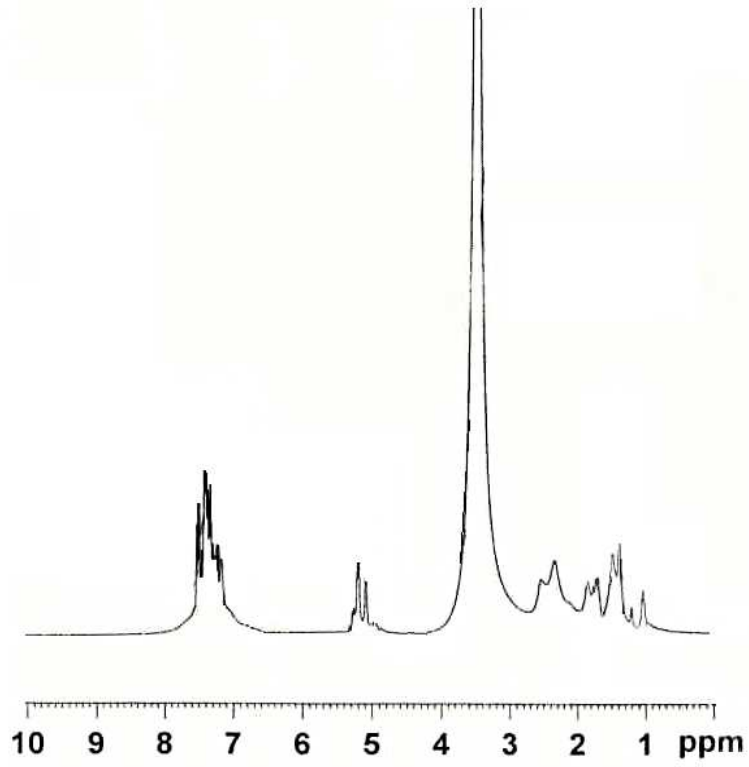
Ek Şekil 1.4. (L_2H_2) Ligandının ^{13}C -NMR spektrumu



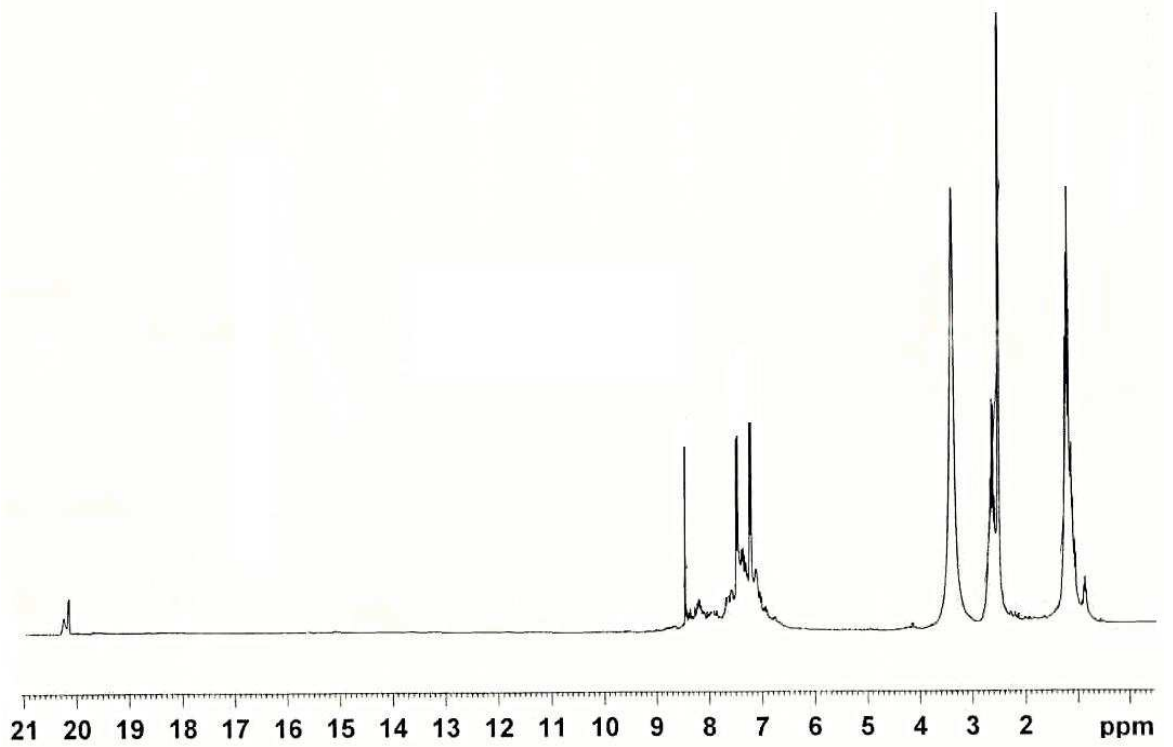
Ek Şekil 1.5. $[(L_1H)_2ClCo-(DAH)-CoCl(L_1H)_2]$ (**1**) kompleksinin 1H -NMR spektrumu



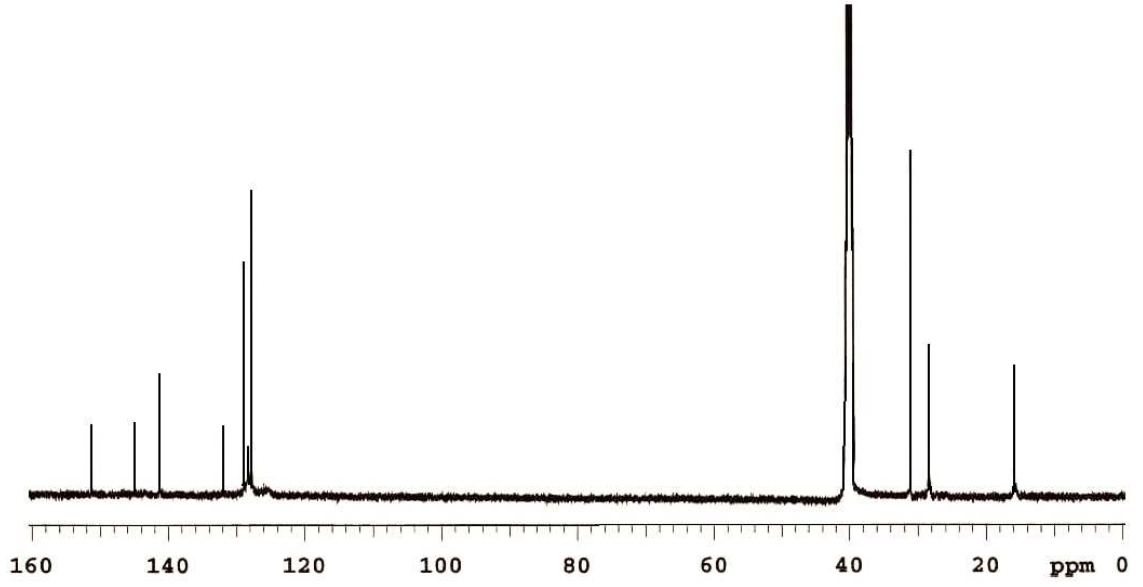
Ek Şekil 1.6. $[(L_1H)_2ClCo-(DAH)-CoCl(L_1H)_2]$ (**1**) kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu



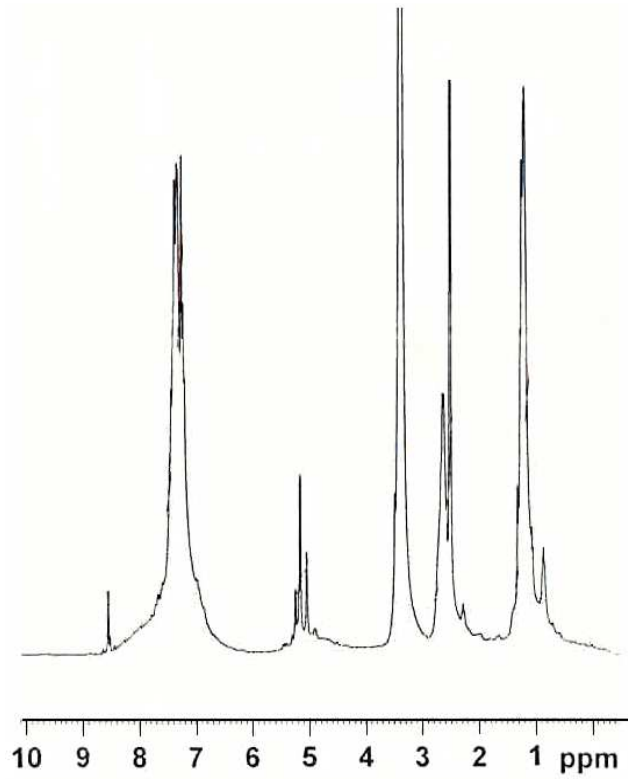
Ek Şekil 1.7. $[(L_1H)_2PhCH_2Co-(DAH)-CoCH_2Ph(L_1H)_2]$ (2) kompleksinin ¹H-NMR spektrumu



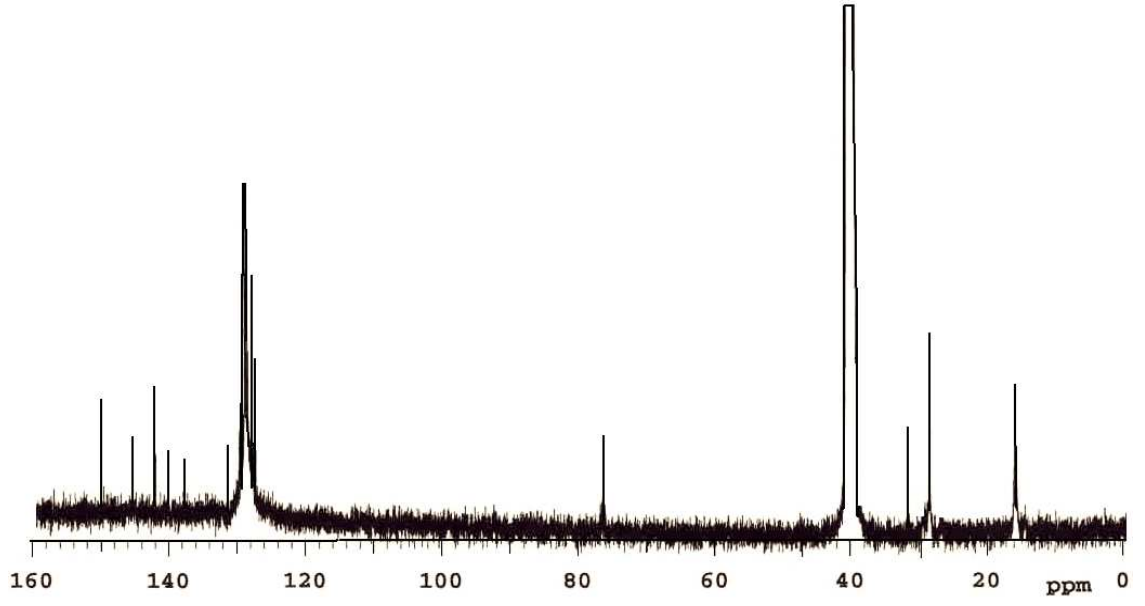
Ek Şekil 1.8. $[(L_2H)_2ClCo-(DAH)-CoCl(L_2H)_2]$ (3) kompleksinin ¹H-NMR spektrumu



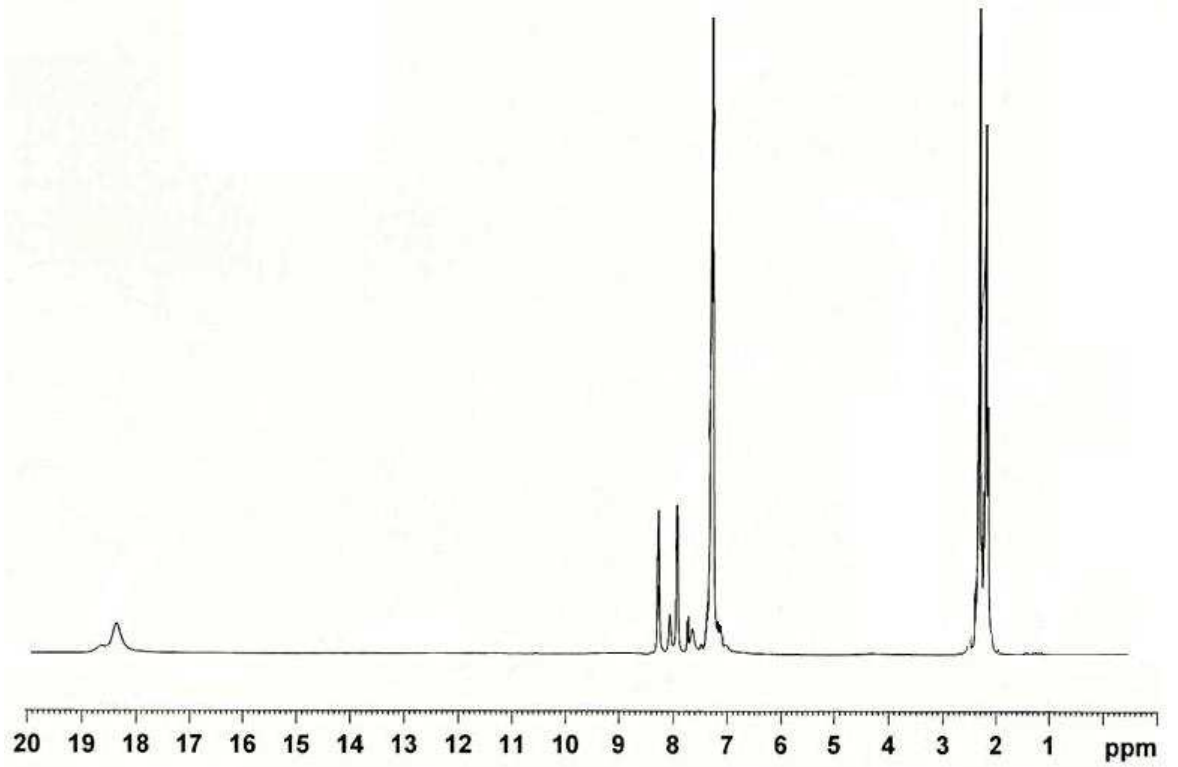
Ek Şekil 1.9. $[(L_2H)_2ClCo-(DAH)-CoCl(L_2H)_2]$ (3) kompleksinin ¹³C-NMR spektrumu



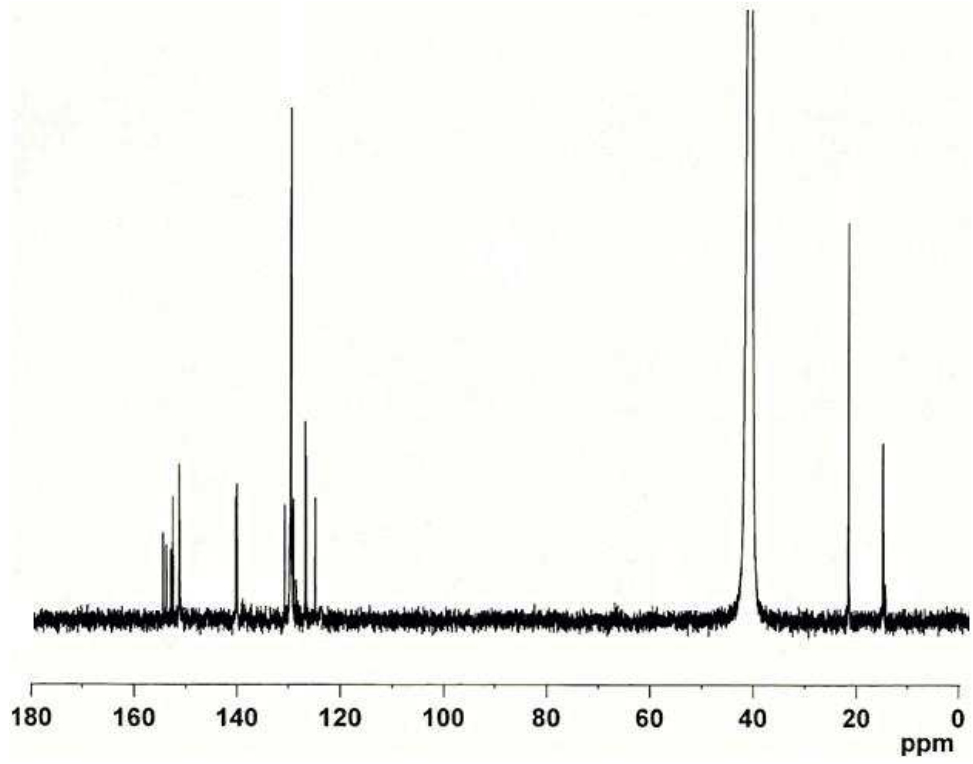
Ek Şekil 1.10. $[(L_2H)_2PhCH_2Co-(DAH)-CoCH_2Ph(L_2H)_2]$ (4) kompleksinin ¹H-NMR spektrumu



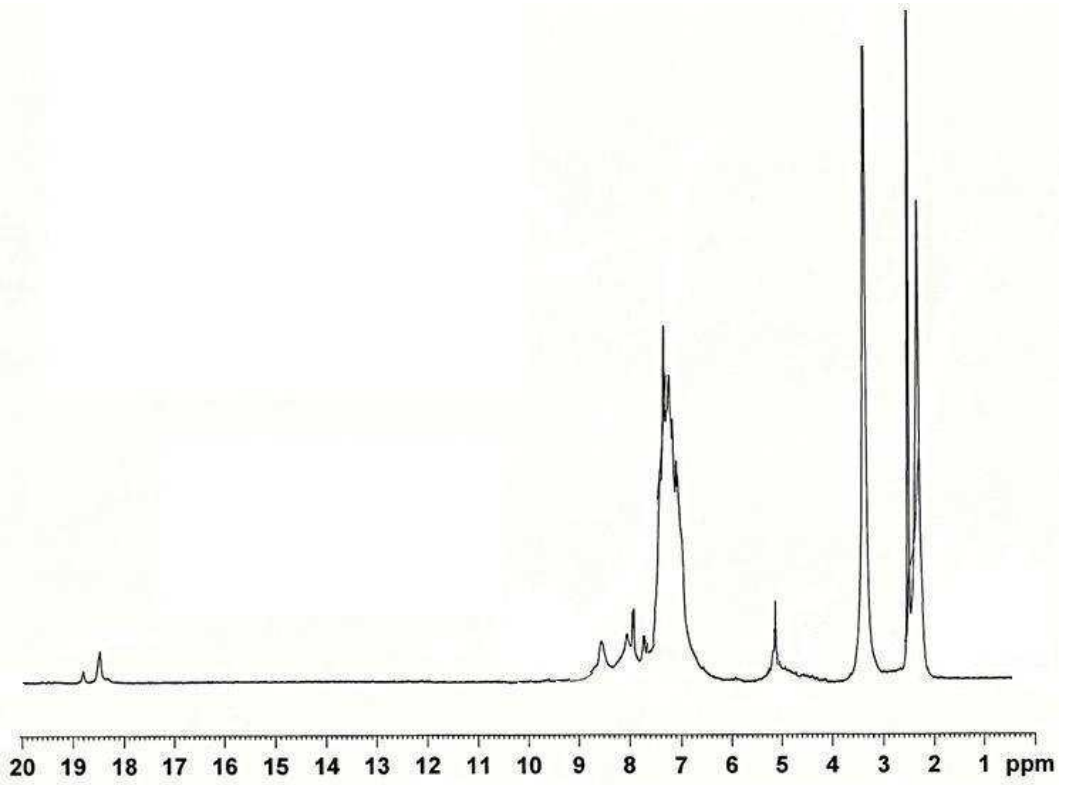
Ek Şekil 1.11. $[(\text{L}_2\text{H})_2\text{PhCH}_2\text{Co}-(\text{DAH})-\text{CoCH}_2\text{Ph}(\text{L}_2\text{H})_2]$ (4) kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu



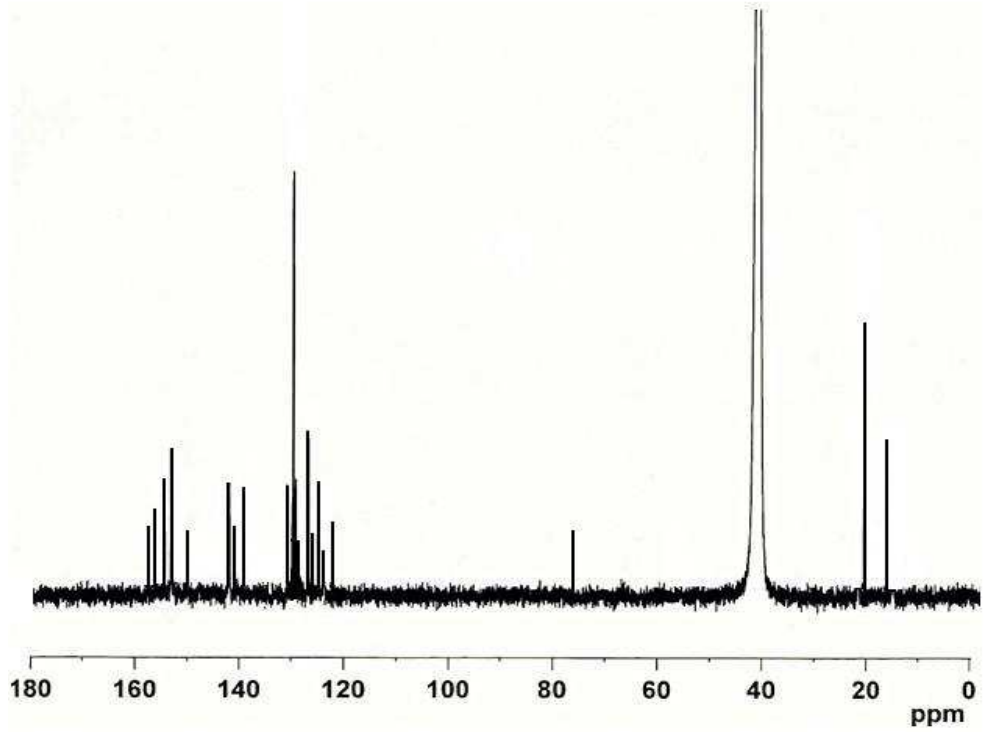
Ek Şekil 1.12. $[(\text{L}_1\text{H})_2\text{ClCo}-(4,4'\text{-bpy})-\text{CoCl}(\text{L}_1\text{H})_2]$ (5) kompleksinin ^1H -NMR spektrumu



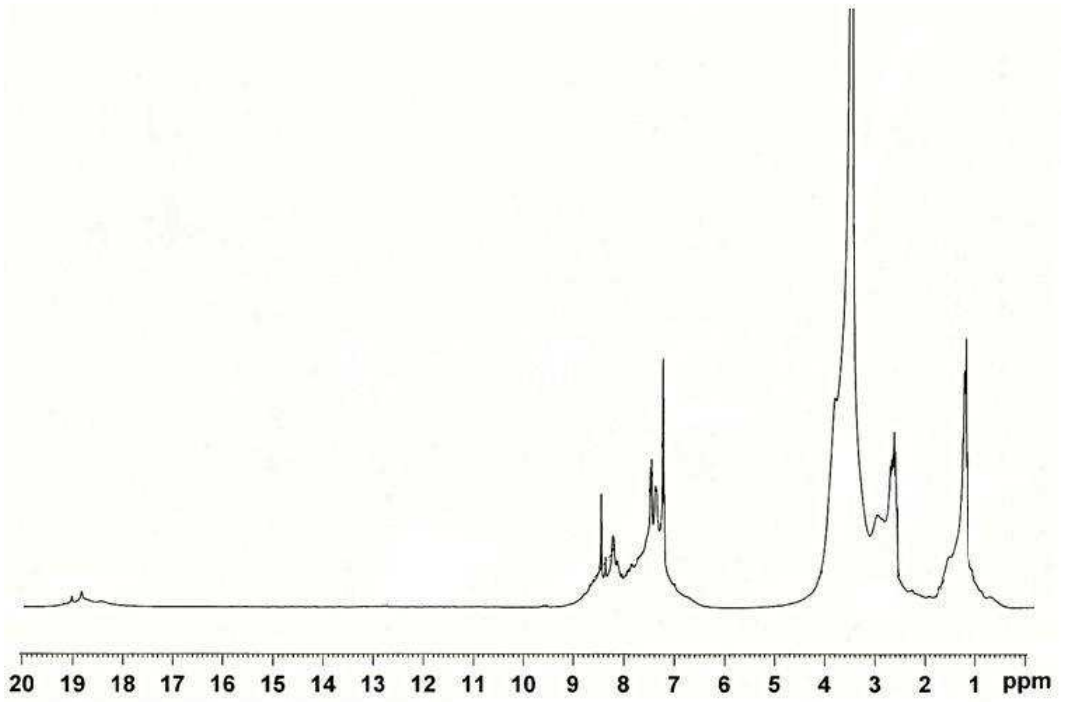
Ek Şekil 1.13. $[(L_1H)_2ClCo-(4,4'-bpy)-CoCl(L_1H)_2]$ (5) kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu



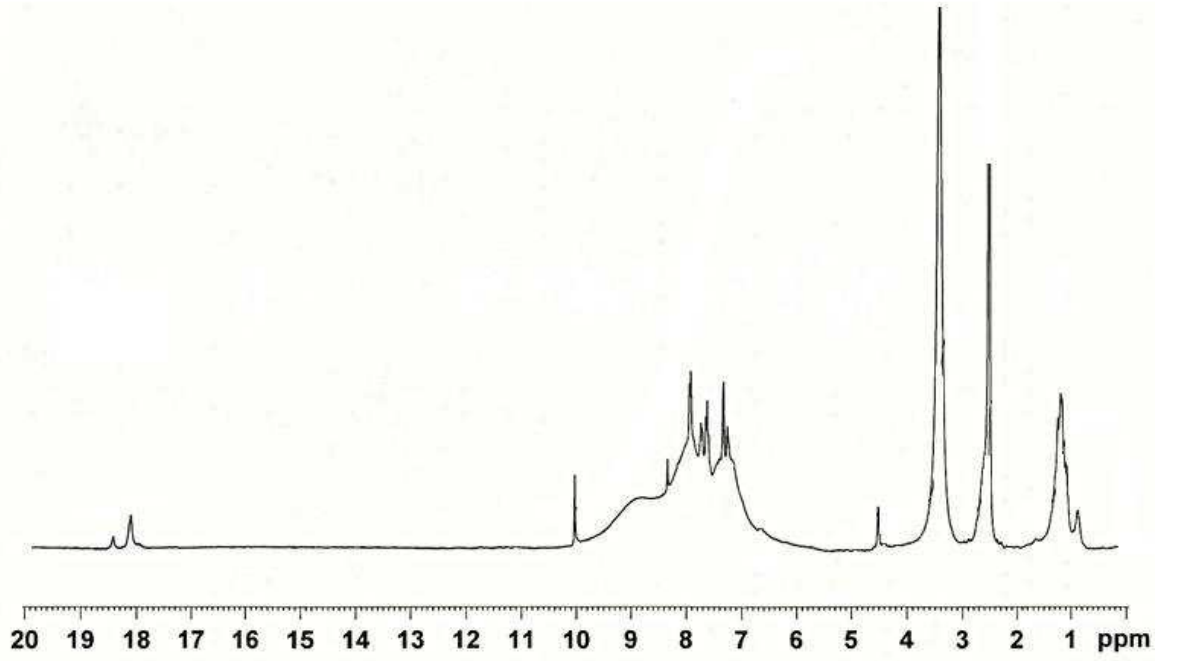
Ek Şekil 1.14. $[(L_1H)_2PhCH_2Co-(4,4'-bpy)-CoCH_2Ph(L_1H)_2]$ (6) kompleksinin 1H -NMR spektrumu



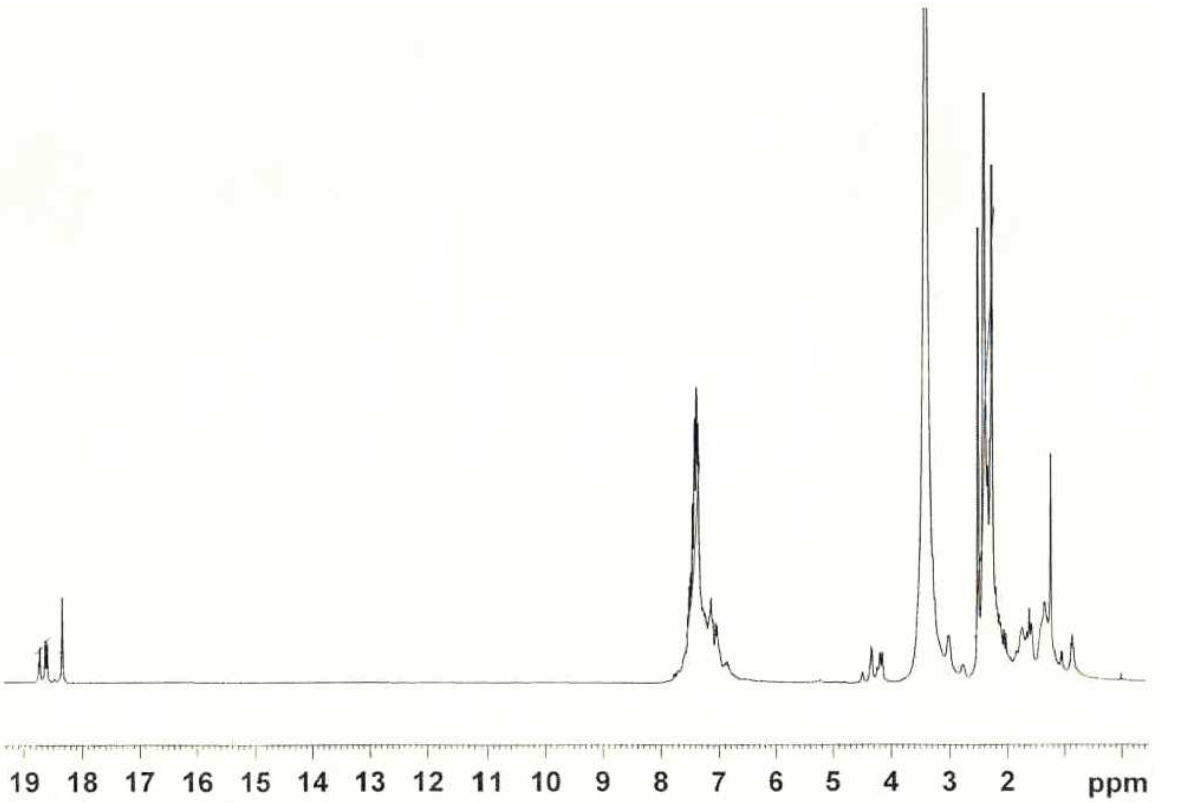
Ek Şekil 1.15. $[(L_1H)_2PhCH_2Co-(4,4'-bpy)-CoCH_2Ph(L_1H)_2]$ (6) kompleksinin ¹³C-NMR spektrumu



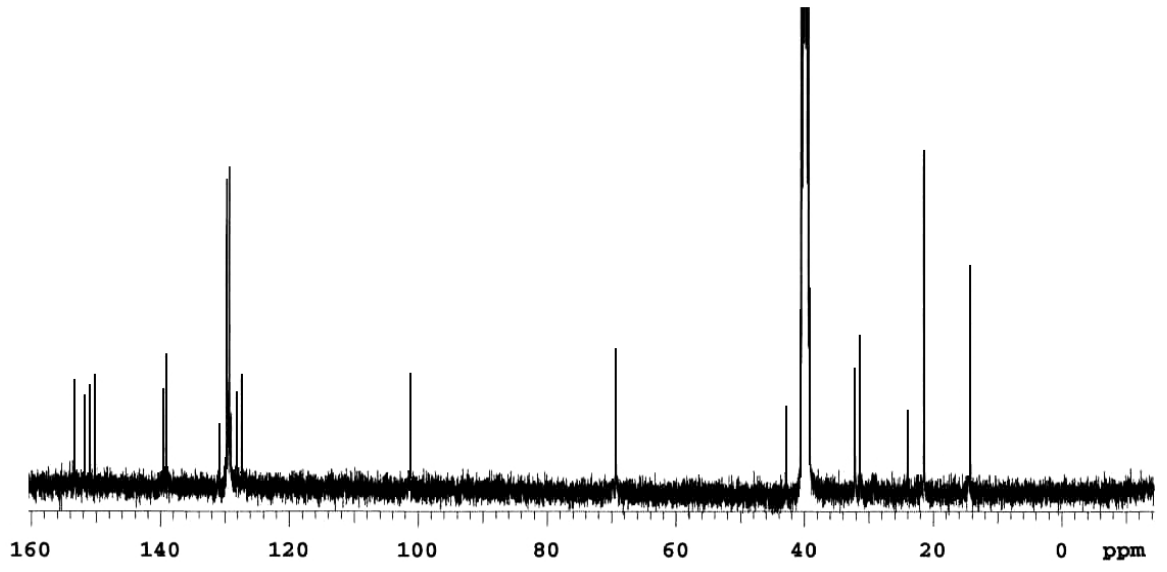
Ek Şekil 1.16. $[(L_2H)_2ClCo-(4,4'-bpy)-CoCl(L_2H)_2]$ (7) kompleksinin ¹H-NMR spektrumu



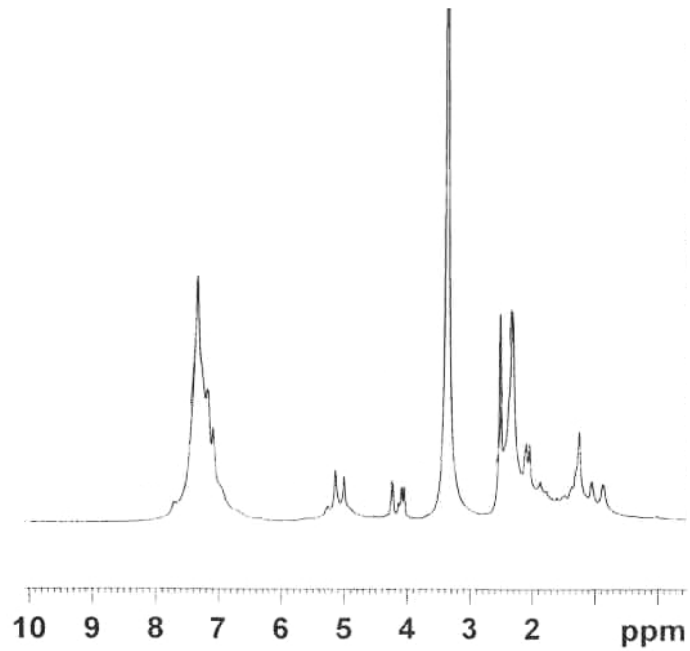
Ek Şekil 1.17. $[(L_2H)_2PhCH_2Co-(4,4'-bpy)-CoCH_2Ph(L_2H)_2]$ (8) kompleksinin ¹H-NMR spektrumu



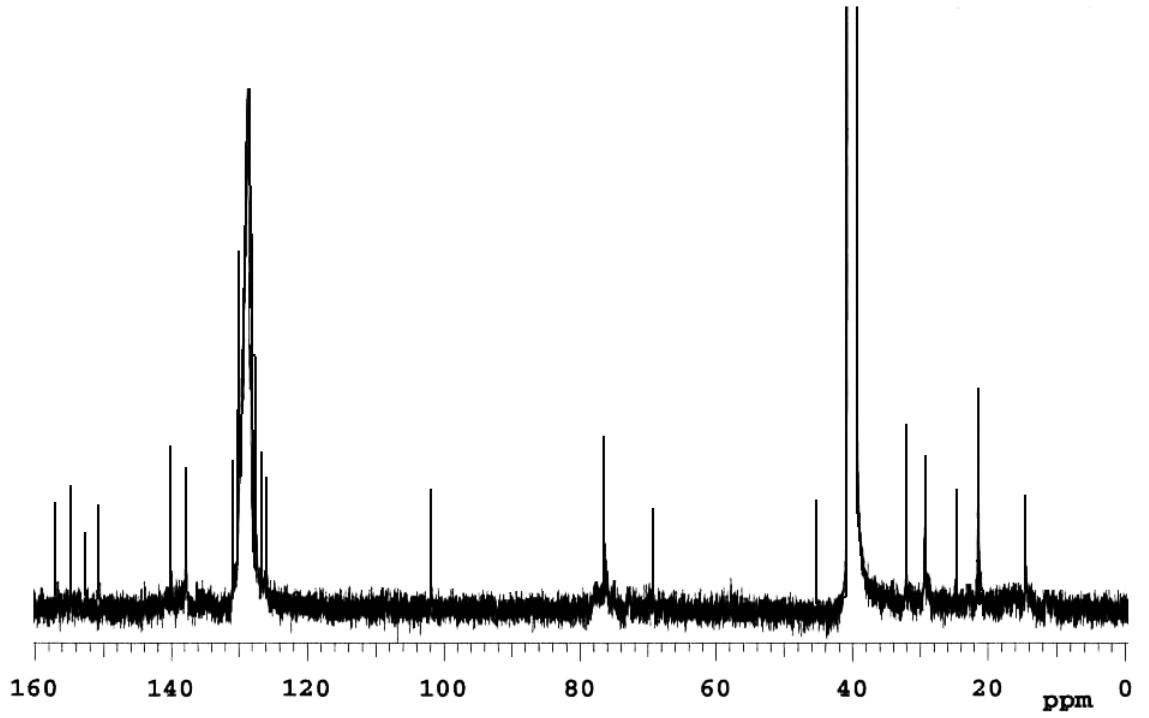
Ek Şekil 1.18. $[(L_1H)_2ClCo-(TUPA)-CoCl(L_1H)_2]$ (9) kompleksinin ¹H-NMR spektrumu



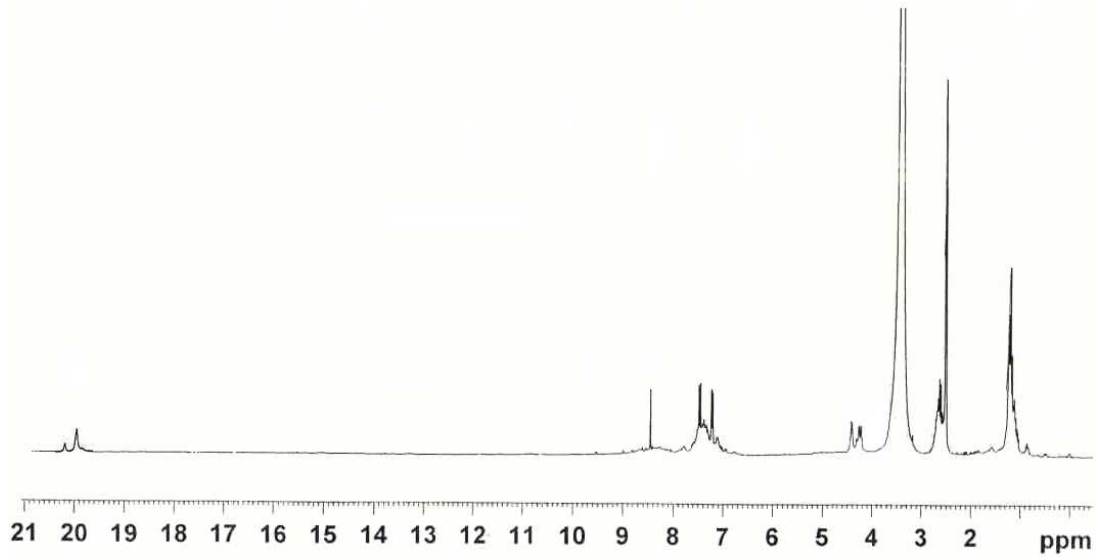
Ek Şekil 1.19. $[(L_1H)_2ClCo-(TUPA)-CoCl(L_1H)_2]$ (**9**) kompleksinin ¹³C-NMR spektrumu



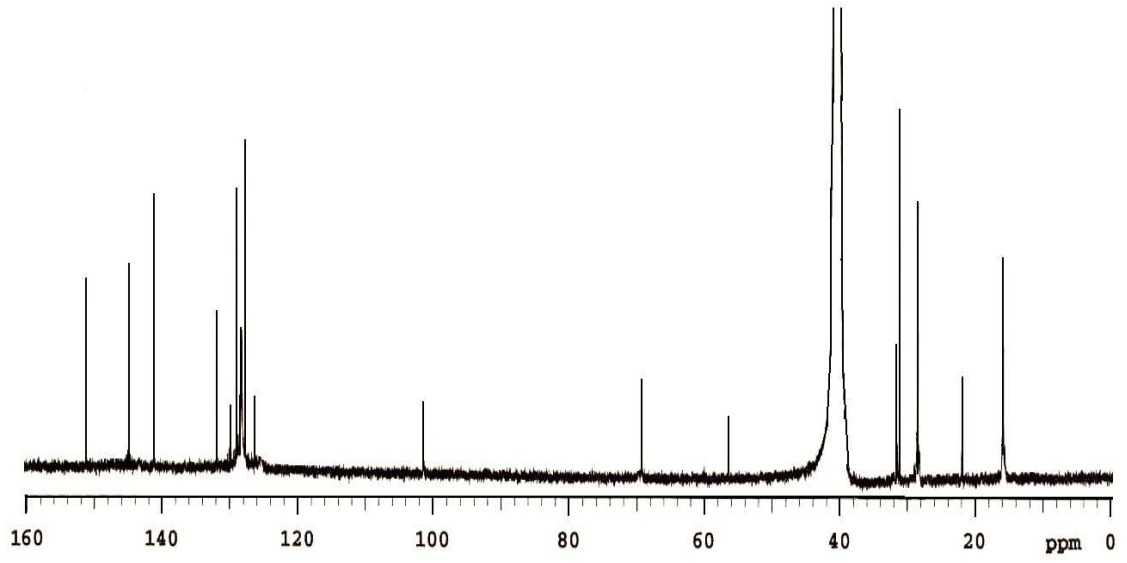
Ek Şekil 1.20. $[(L_1H)_2PhCH_2Co-(TUPA)-CoCH_2Ph(L_1H)_2]$ (**10**) kompleksinin ¹H-NMR spektrumu



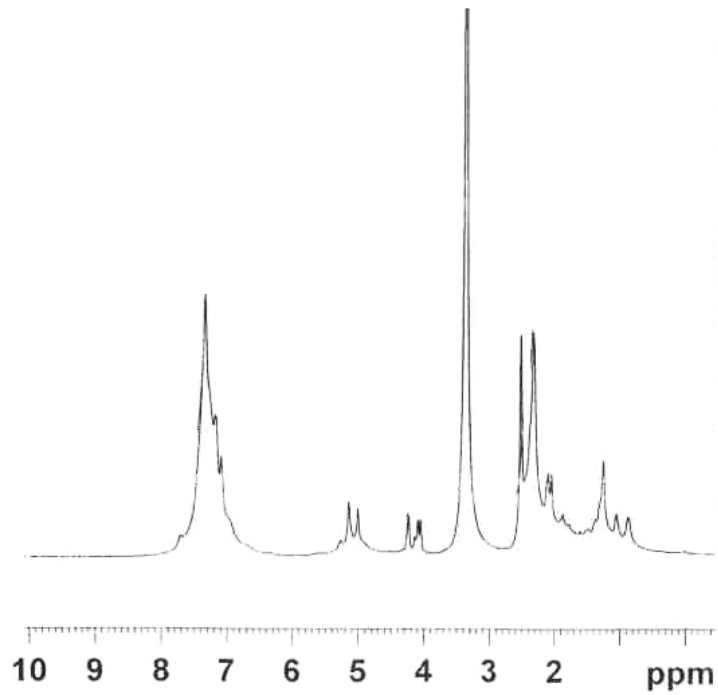
Ek Şekil 1.21. $[(L_1H)_2PhCH_2Co-(TUPA)-CoCH_2Ph(L_1H)_2]$ (**10**) kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu



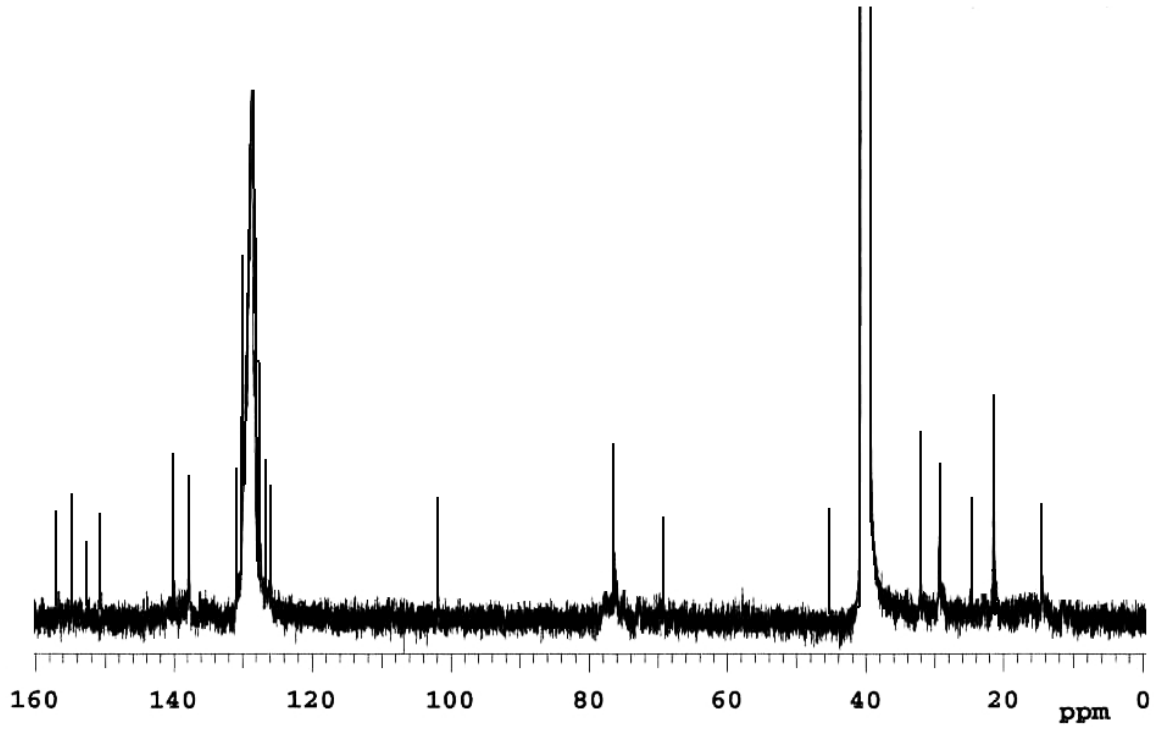
Ek Şekil 1.22. $[(L_2H)_2ClCo-(TUPA)-CoCl(L_2H)_2]$ (**11**) kompleksinin 1H -NMR spektrumu



Ek Şekil 1.23. $[(L_2H)_2ClCo-(TUPA)-CoCl(L_2H)_2]$ (**11**) kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu

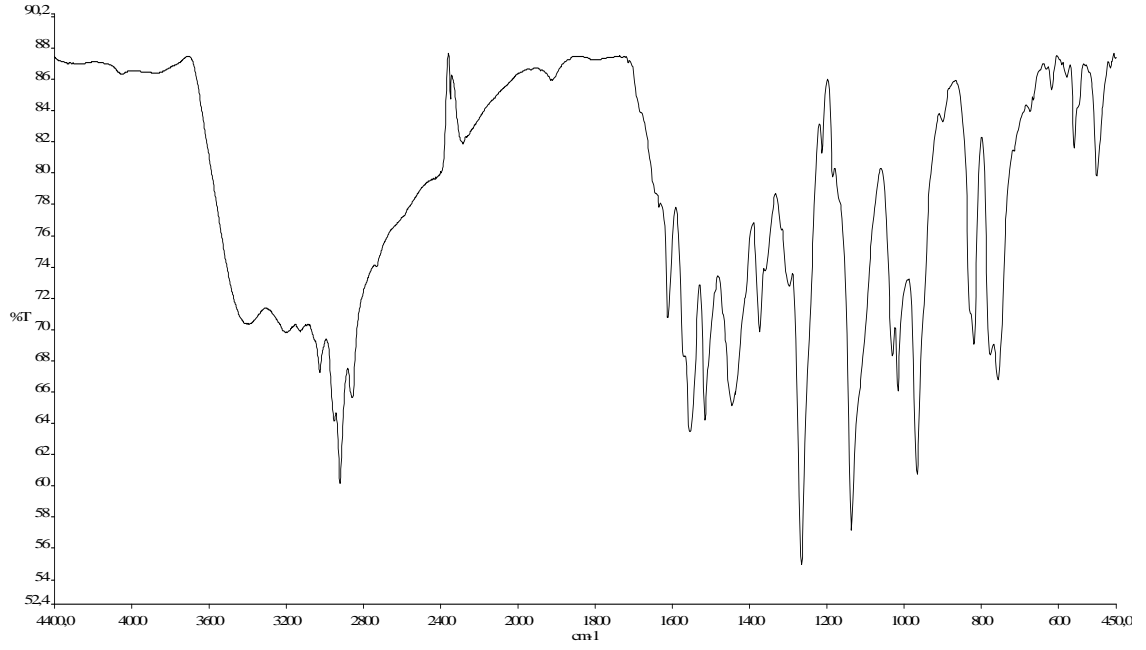


Ek Şekil 1.24. $[(L_2H)_2PhCH_2Co-(TUPA)-CoCH_2Ph(L_2H)_2]$ (**12**) kompleksinin 1H -NMR spektrumu

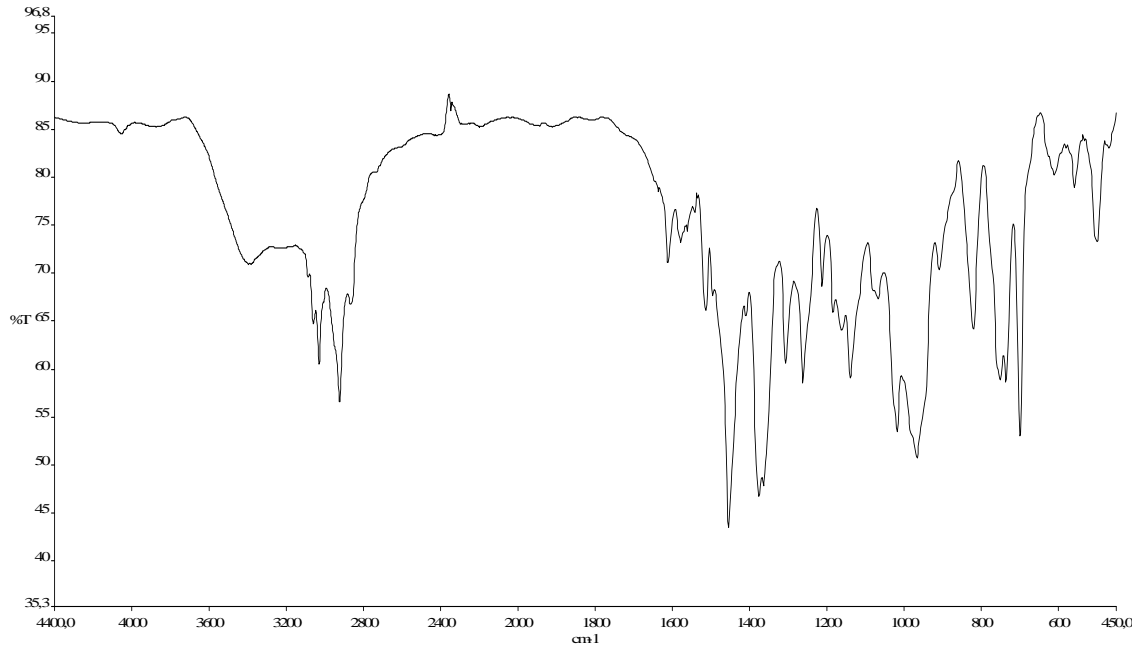


Ek Şekil 1.25. $[(L_2H)_2PhCH_2Co-(TUPA)-CoCH_2Ph(L_2H)_2]$ (**12**) kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu

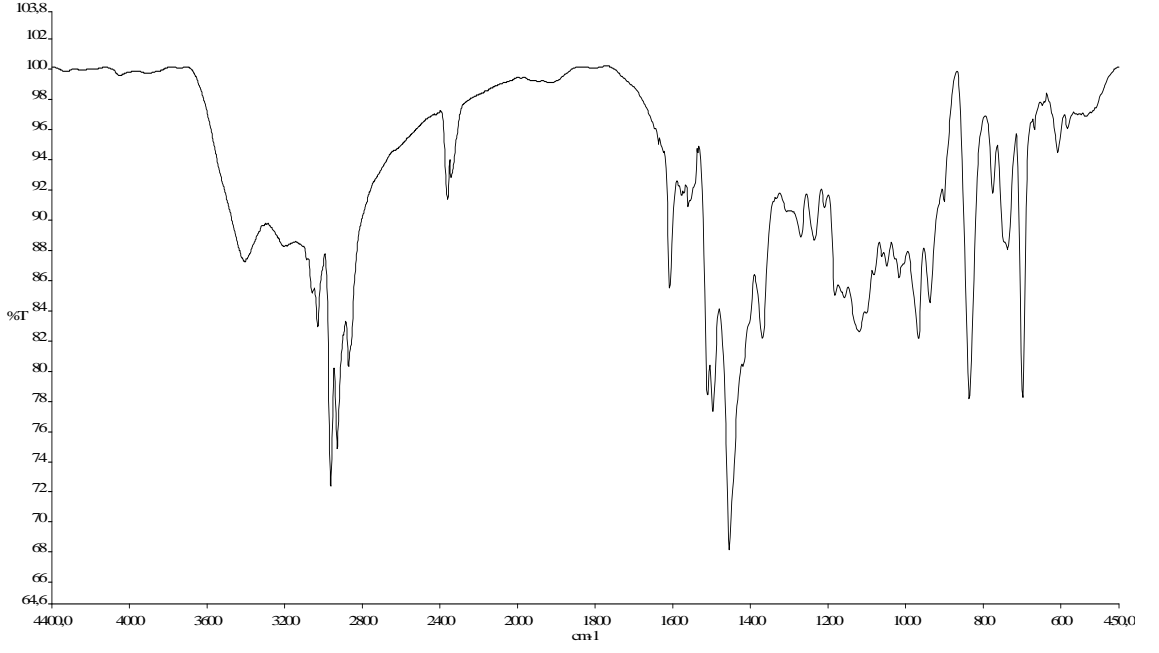
EK 2 Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları



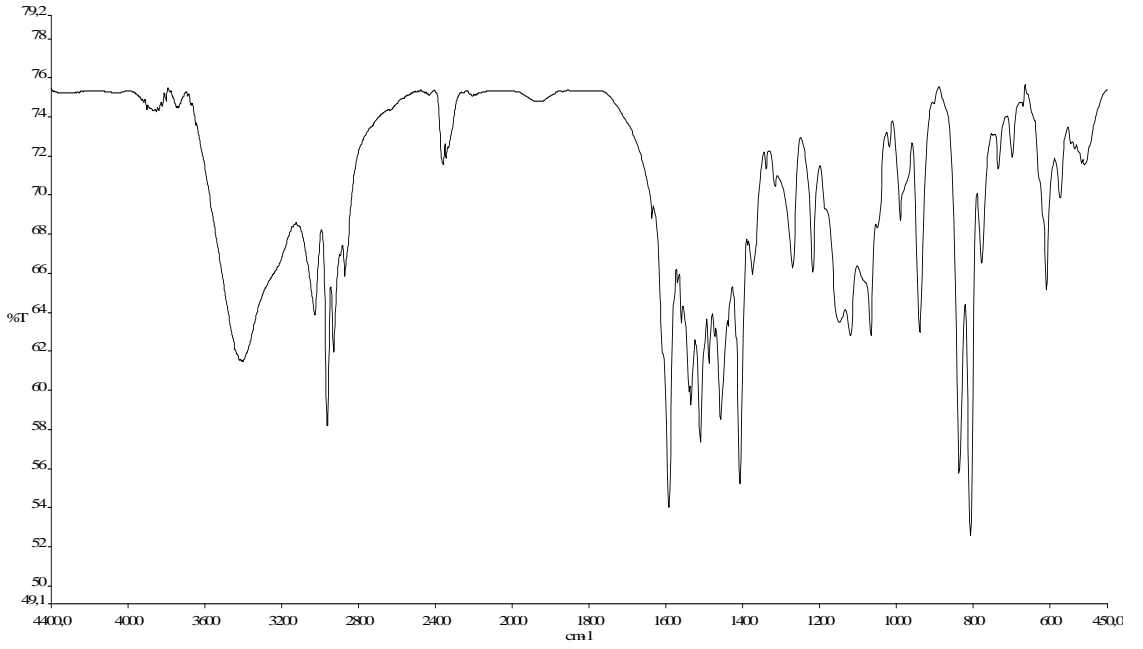
Ek Şekil 2.1. $[(L_1H)_2ClCo-(DAH)-CoCl(L_1H)_2]$ (1) kompleksinin FT-IR spektrumu



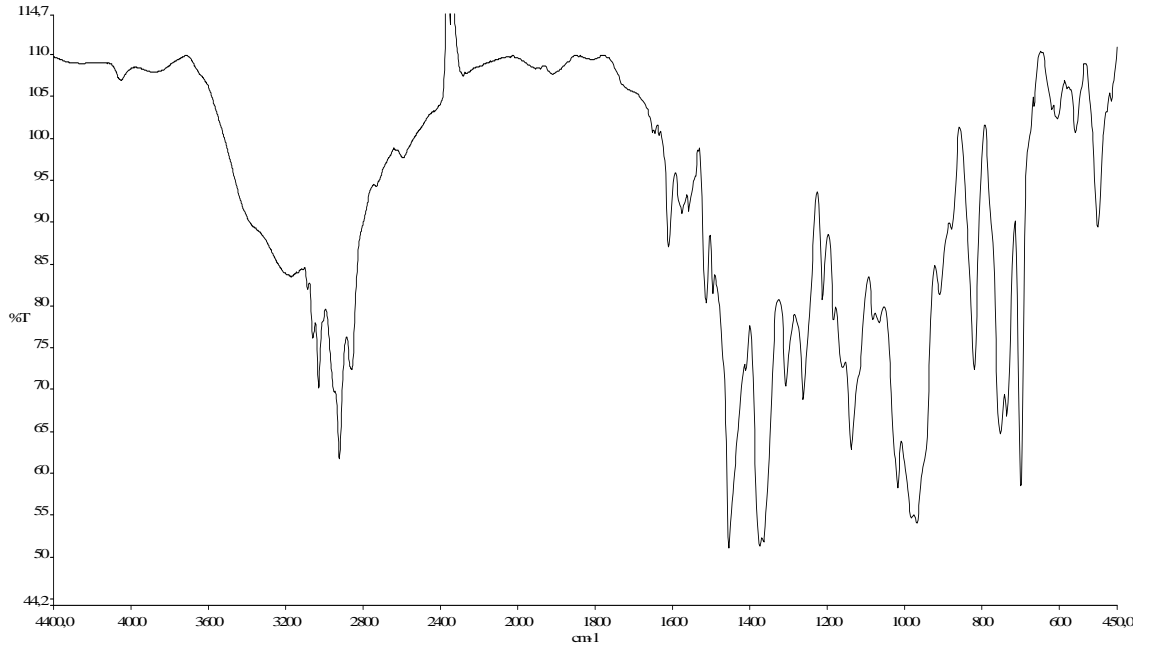
Ek Şekil 2.2. $[(L_1H)_2PhCH_2Co-(DAH)-CoCH_2Ph(L_1H)_2]$ (2) kompleksinin FT-IR spektrumu



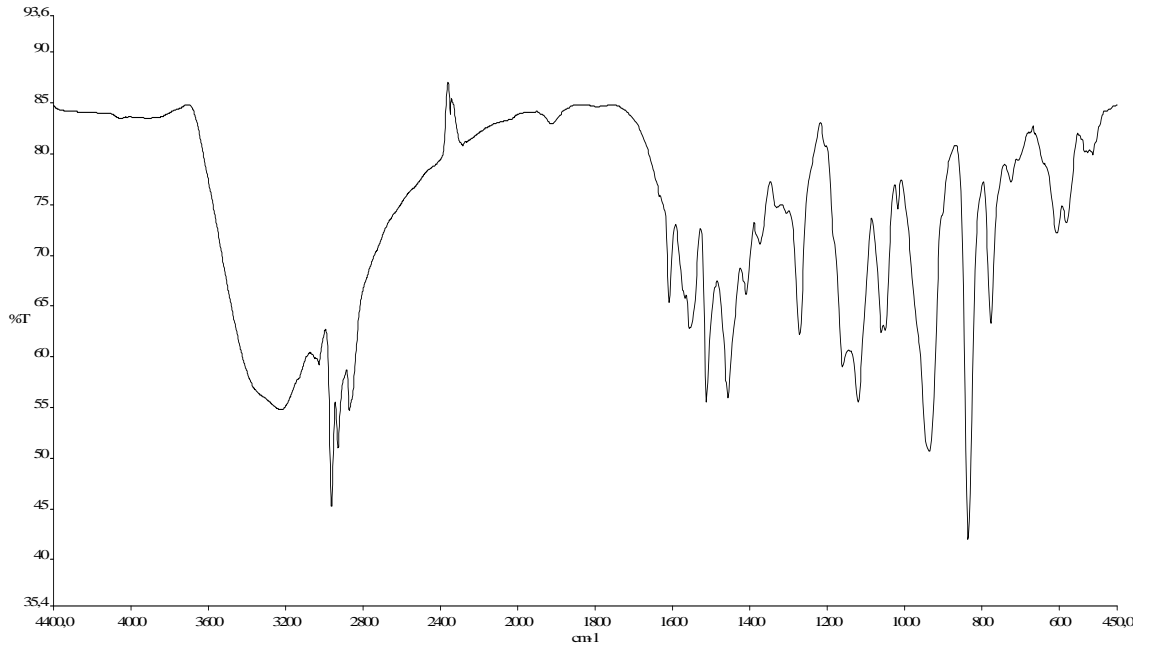
Ek Şekil 2.3. $[(L_2H)_2PhCH_2Co-(DAH)-CoCH_2Ph(L_2H)_2]$ (4) kompleksinin FT-IR spektrumu



Ek Şekil 2.4. $[(L_2H)_2PhCH_2Co-(4,4'-bpy)-CoCH_2Ph(L_2H)_2]$ (8) kompleksinin FT-IR spektrumu

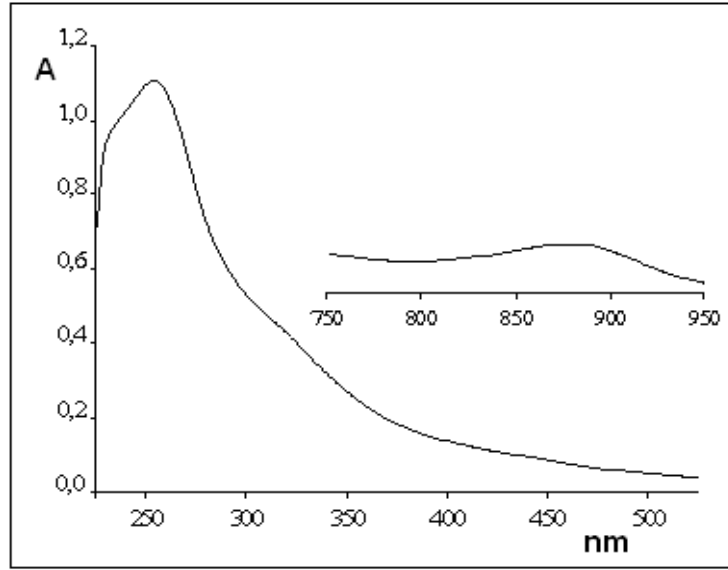


Ek Şekil 2.5. $[(L_1H)_2PhCH_2Co-(TUPA)-CoCH_2Ph(L_1H)_2]$ (**10**) kompleksinin FT-IR spektrumu

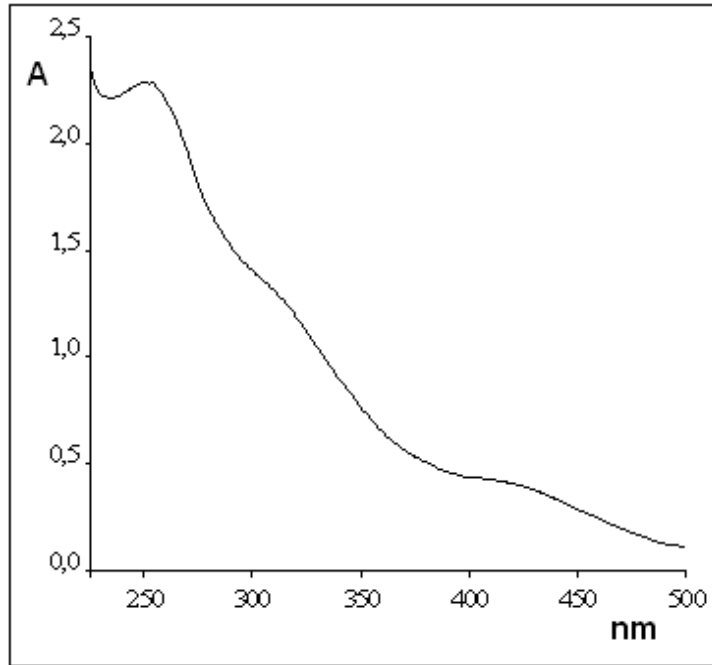


Ek Şekil 2.6. $[(L_2H)_2ClCo-(TUPA)-CoCl(L_2H)_2]$ (**11**) kompleksinin FT-IR spektrumu

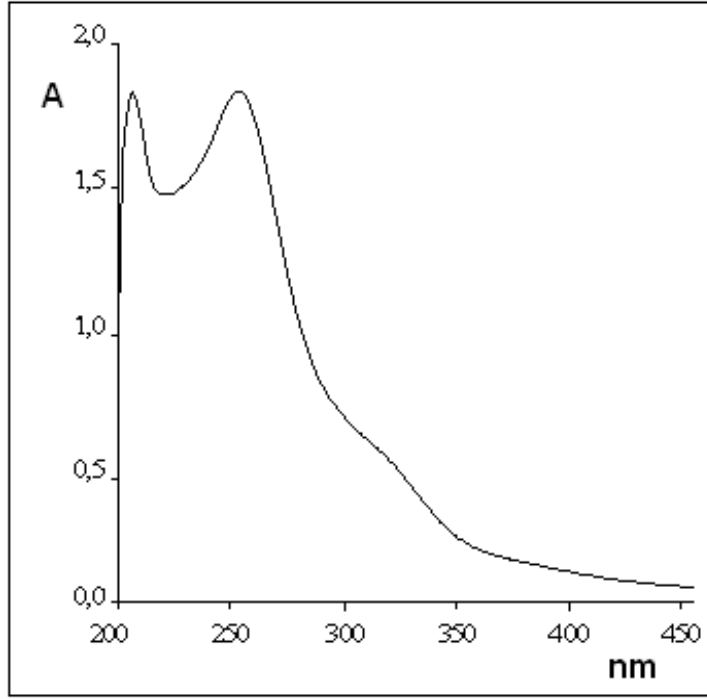
EK 3 Sentezlenen Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları



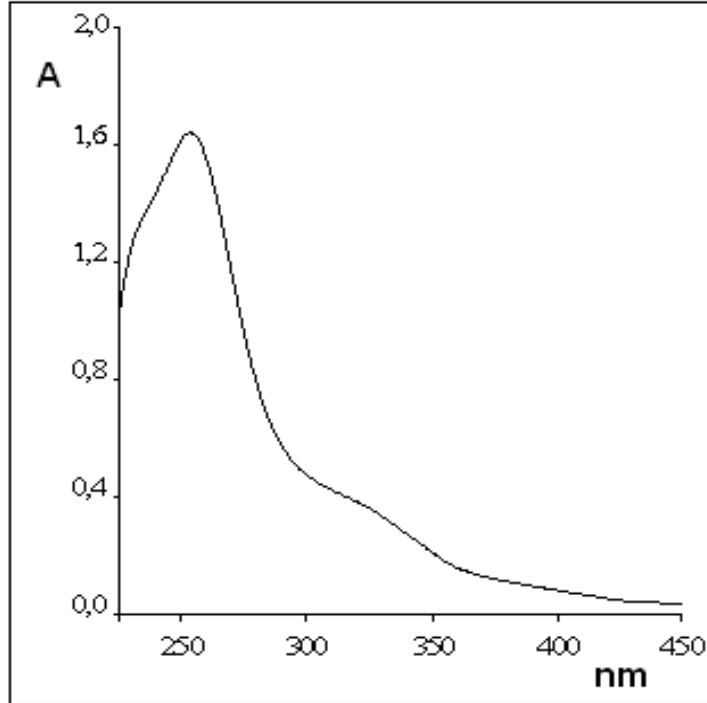
Ek Şekil 3.1. [(L₁H)₂ClCo-(DAH)-CoCl(L₁H)₂] (1) kompleksinin CH₂Cl₂ çözücüsündeki UV-Vis spektrumu



Ek Şekil 3.2. [(L₁H)₂PhCH₂Co-(DAH)-CoCH₂Ph(L₁H)₂] (2) kompleksinin EtOH çözücüsündeki UV-Vis spektrumu

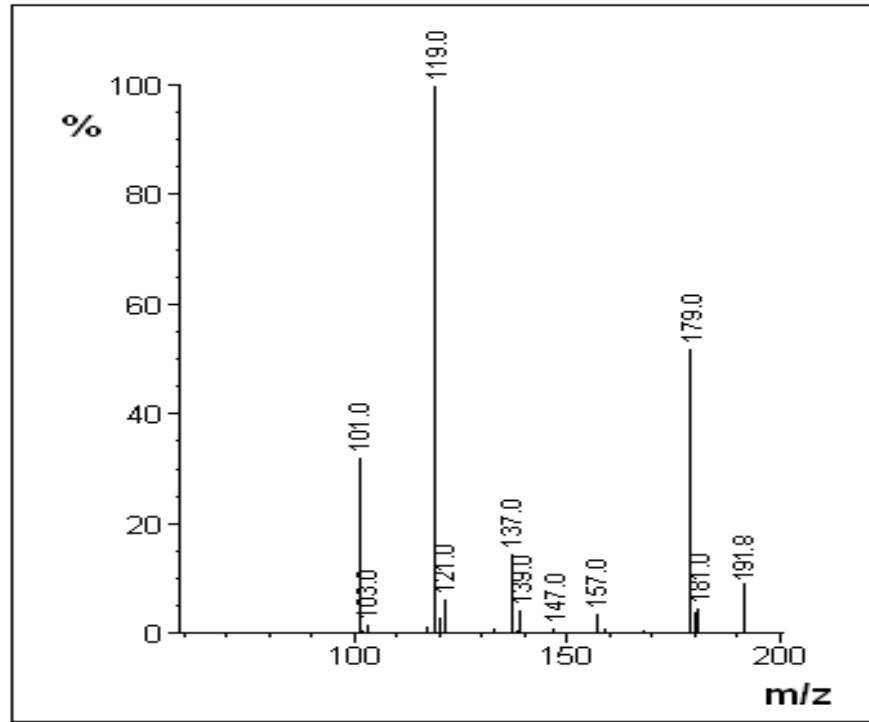


Ek Şekil 3.3. $[(L_1H)_2ClCo-(4,4'-bpy)-CoCl(L_1H)_2]$ (**5**) kompleksinin EtOH çözücüsündeki UV-Vis spektrumu

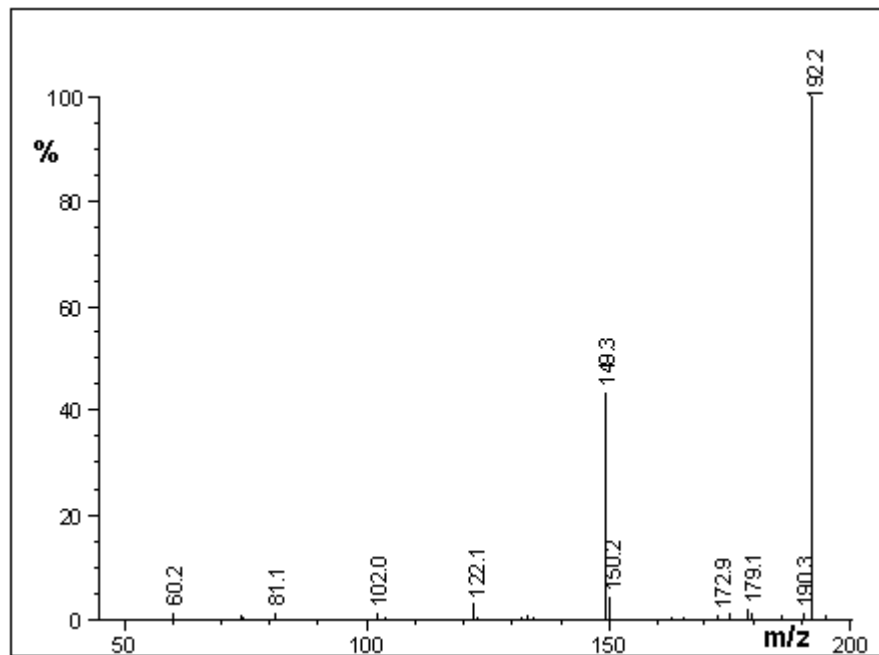


Ek Şekil 3.4. $[(L_1H)_2ClCo-(TUPA)-CoCl(L_1H)_2]$ (**9**) kompleksinin CH_2Cl_2 çözücüsündeki UV-Vis spektrumu

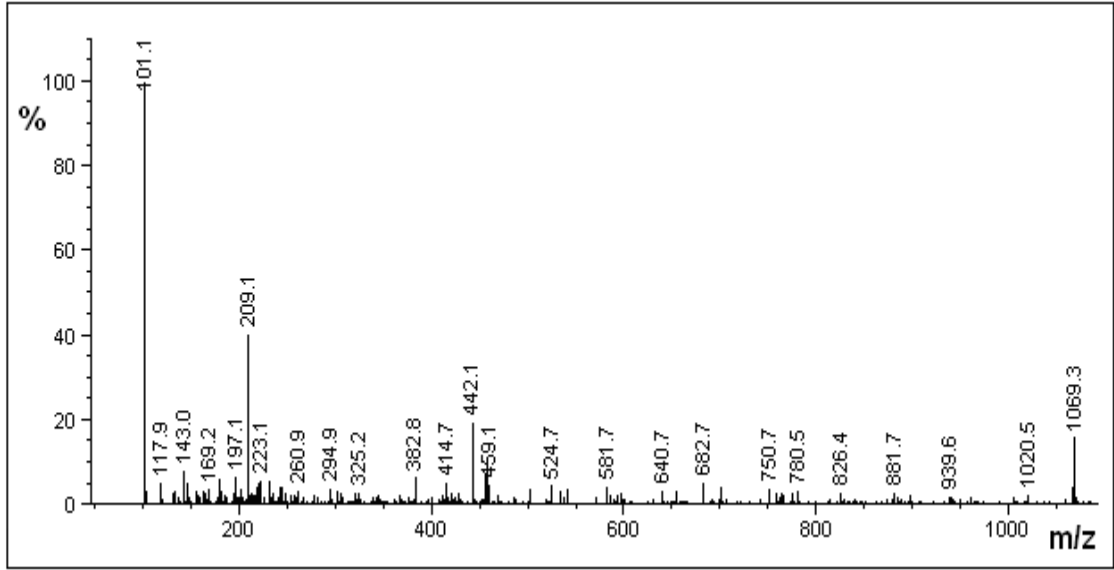
EK 4 Sentezlenen Bileşiklerin LC-MS Spektrumları



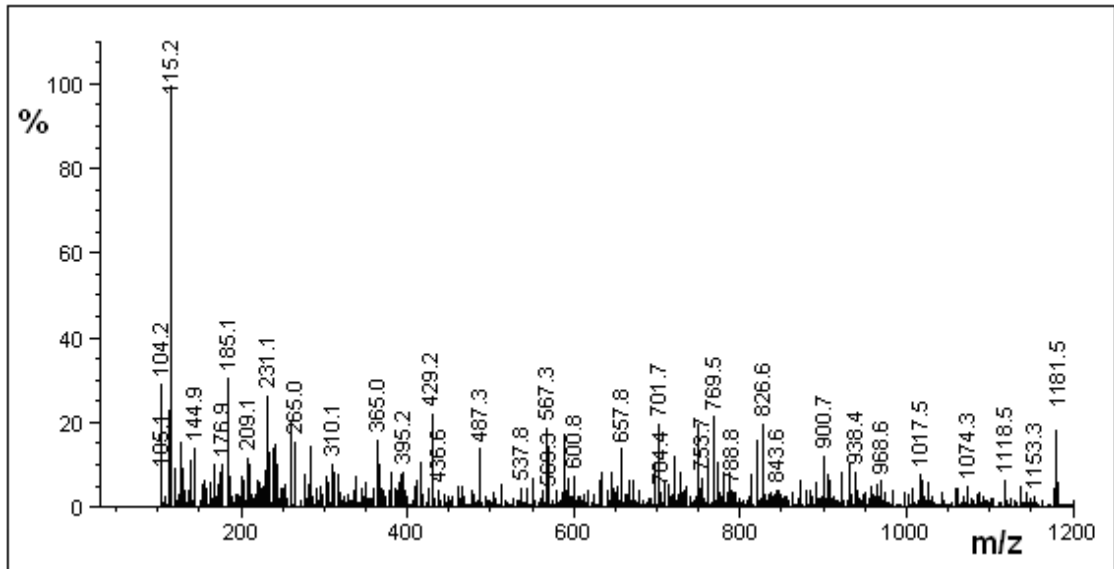
Ek Şekil 4.1. Dioksim (L_1H_2) Ligandının LC-MS Spektrumu



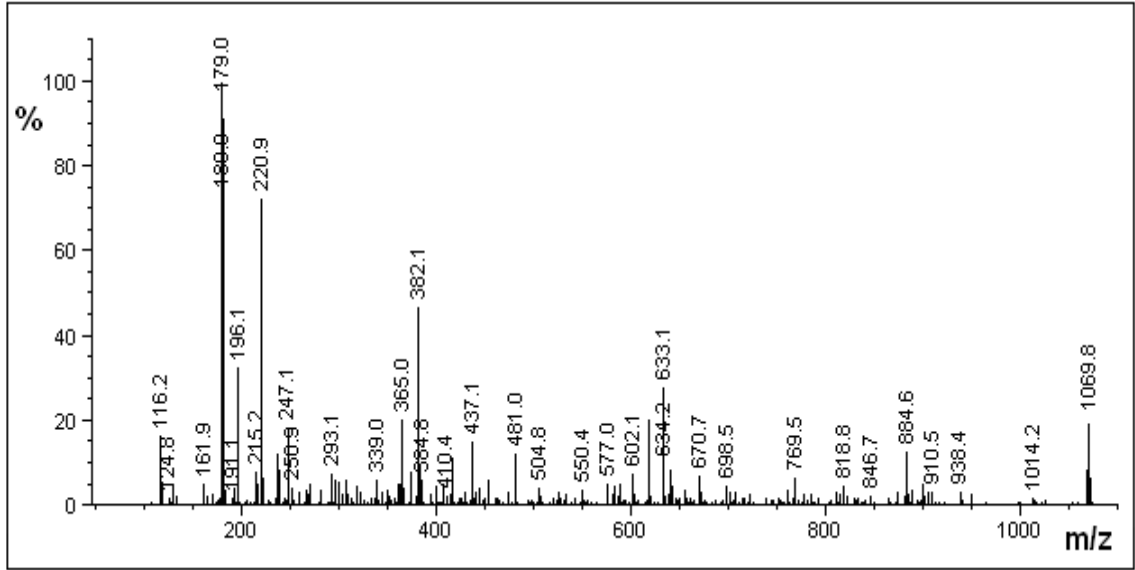
Ek Şekil 4.2. Dioksim (L_2H_2) Ligandının LC-MS Spektrumu



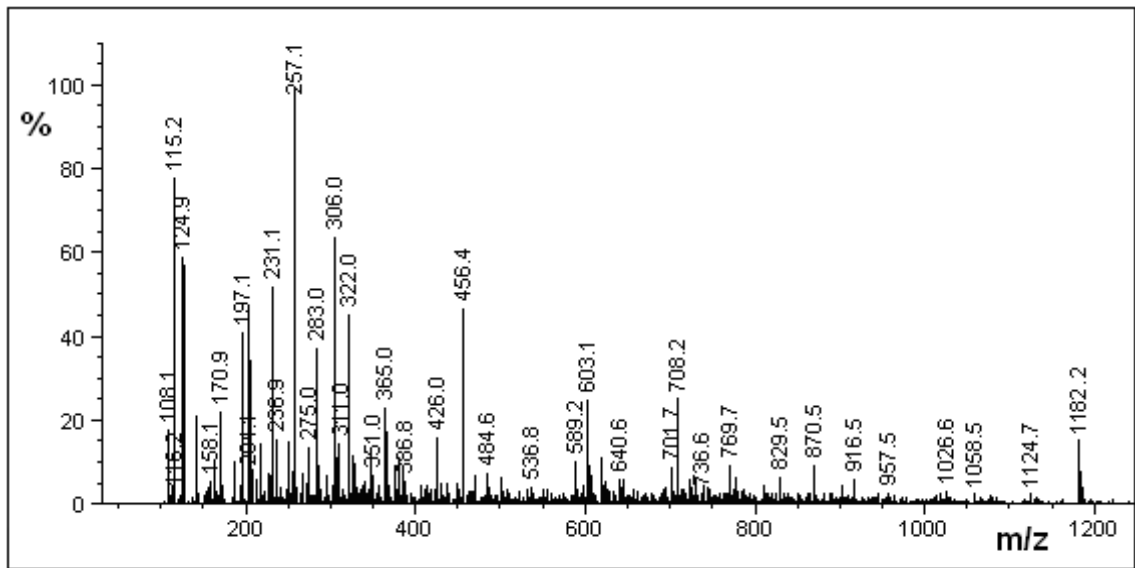
Ek Şekil 4.3. $[(L_1H)_2ClCo-(DAH)-CoCl(L_1H)_2]$ (1) kompleksinin LC-MS Spektrumu



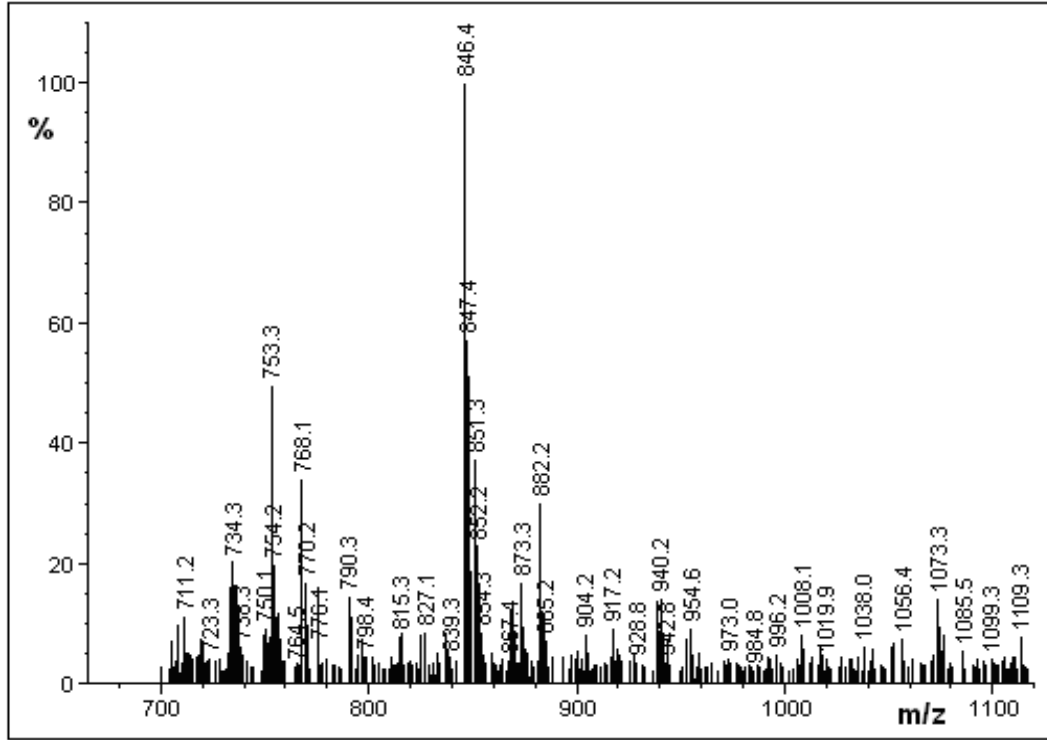
Ek Şekil 4.4. $[(L_1H)_2PhCH_2Co-(DAH)-CoCH_2Ph(L_1H)_2]$ (2) kompleksinin LC-MS Spektrumu



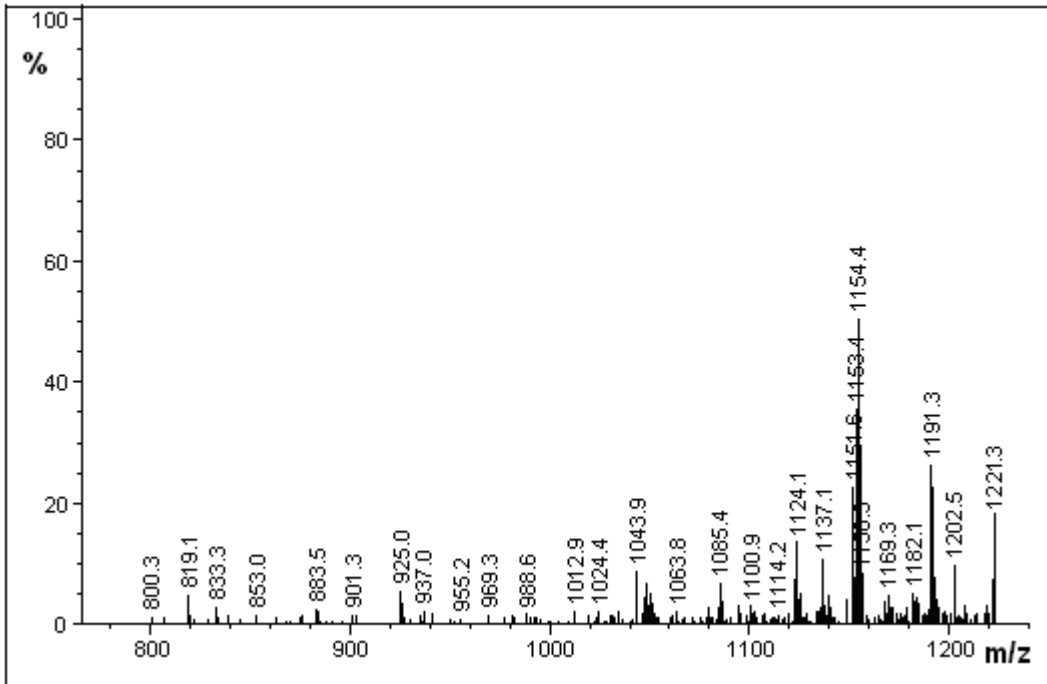
Ek Şekil 4.5. $[(L_2H)_2ClCo-(DAH)-CoCl(L_2H)_2]$ (3) kompleksinin LC-MS Spektrumu



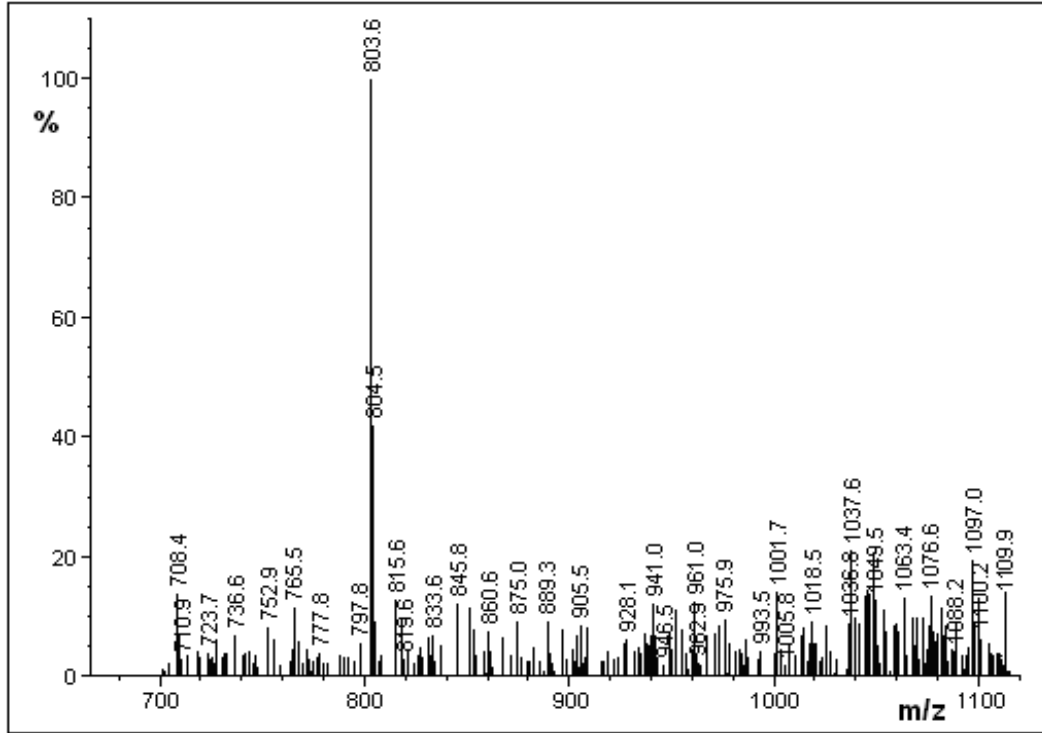
Ek Şekil 4.6. $[(L_2H)_2PhCH_2Co-(DAH)-CoCH_2Ph(L_2H)_2]$ (4) kompleksinin LC-MS Spektrumu



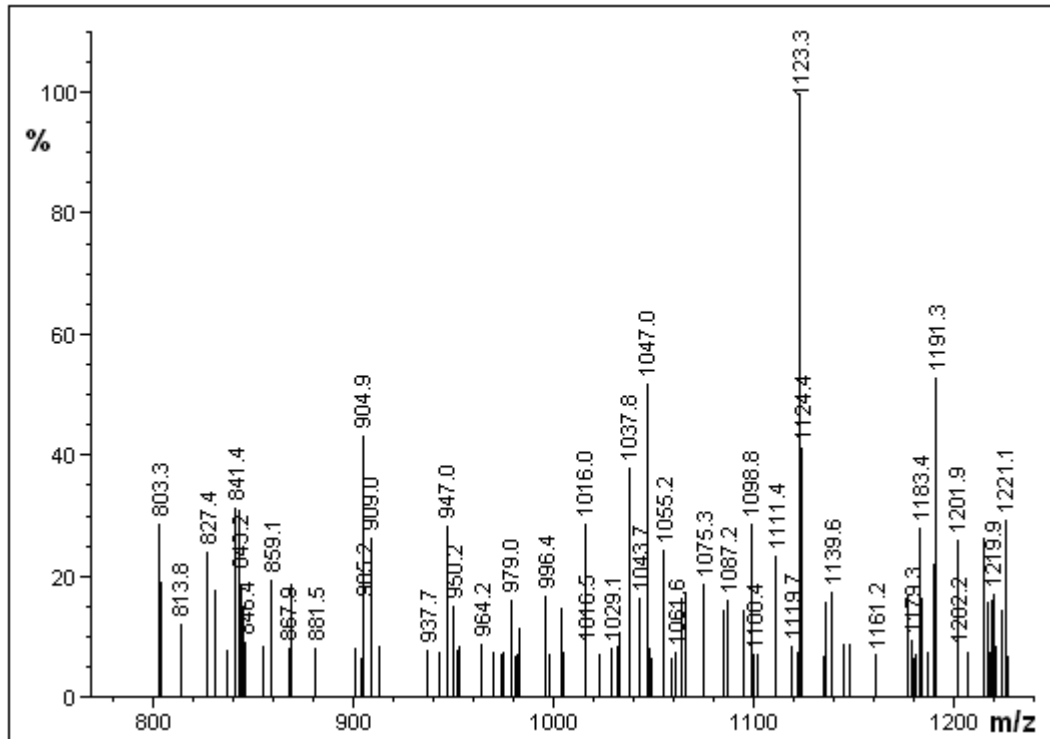
Ek Şekil 4.7. $[(L_1H)_2ClCo-(4,4'-bpy)-CoCl(L_1H)_2]$ (5) kompleksinin LC-MS Spektrumu



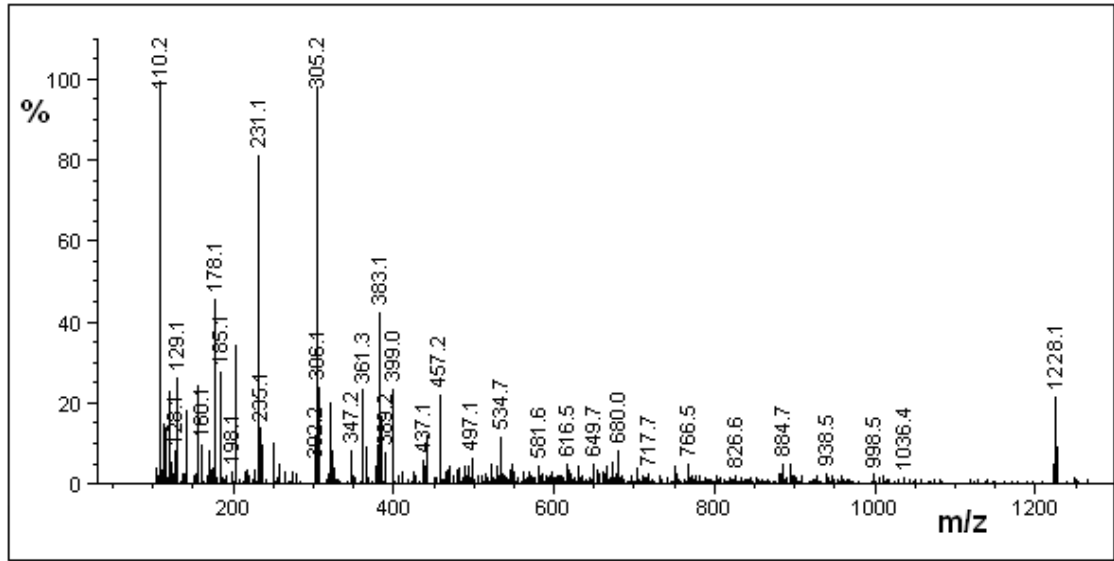
Ek Şekil 4.8. $[(L_1H)_2PhCH_2Co-(4,4'-bpy)-CoCH_2Ph(L_1H)_2]$ (6) kompleksinin LC-MS Spektrumu



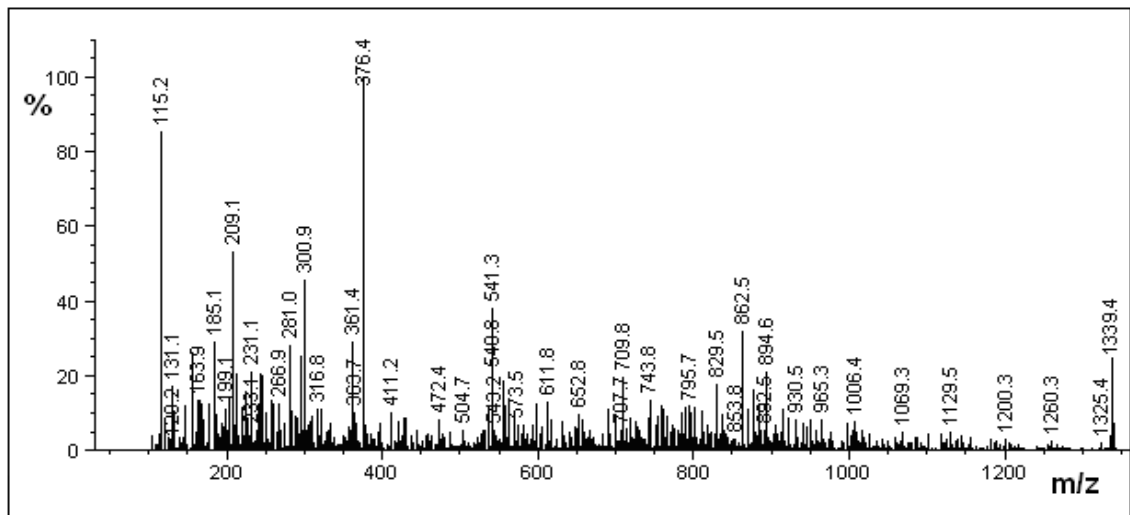
Ek Şekil 4.9. $[(L_2H)_2ClCo-(4,4'-bpy)-CoCl(L_2H)_2]$ (7) kompleksinin LC-MS Spektrumu



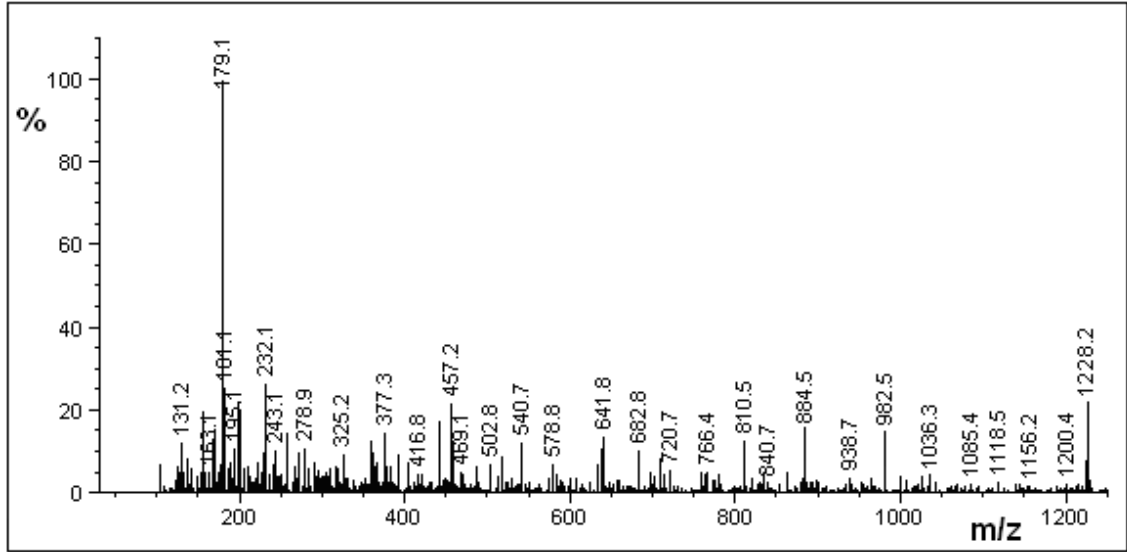
Ek Şekil 4.10. $[(L_2H)_2PhCH_2Co-(4,4'-bpy)-CoCH_2Ph(L_2H)_2]$ (8) kompleksinin LC-MS Spektrumu



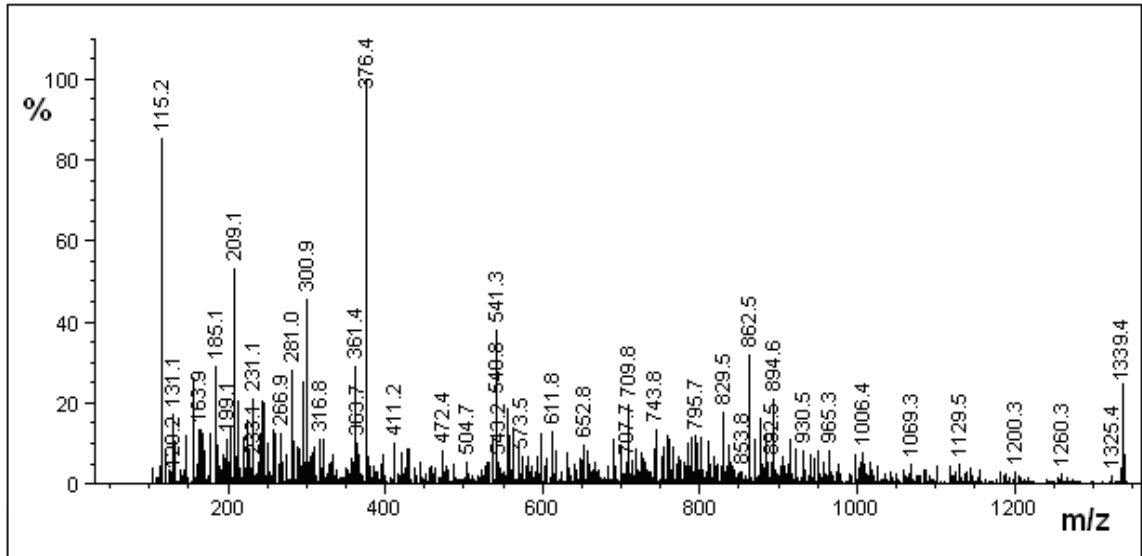
Ek Şekil 4.11. $[(L_1H)_2ClCo-(TUPA)-CoCl(L_1H)_2]$ (**9**) kompleksinin LC-MS Spektrumu



Ek Şekil 4.12. $[(L_1H)_2PhCH_2Co-(TUPA)-CoCH_2Ph(L_1H)_2]$ (**10**) kompleksinin LC-MS Spektrumu



Ek Şekil 4.13. $[(L_2H)_2ClCo-(TUPA)-CoCl(L_2H)_2]$ (**11**) kompleksinin LC-MS Spektrumu



Ek Şekil 4.14. $[(L_2H)_2PhCH_2Co-(TUPA)-CoCH_2Ph(L_2H)_2]$ (**12**) kompleksinin LC-MS Spektrumu